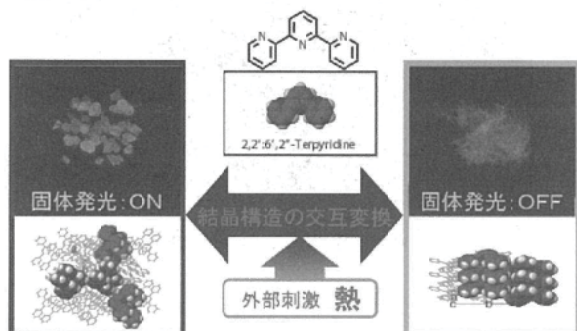


光機能性化合物の分子設計に基づく光エレクトロニクス部材の開発

工業材料科 主任研究員 重光 保博
 長崎大学 環境科学部 教授 富永 義則
 東京大学生産技術研究所 教授 荒木 孝二

テルピリジンの分子結晶は、2つの異なったモルフォロジー間遷移に伴いその発光特性が著しく異なる興味深い性質を有する。この性質を応用すれば、有機結晶を用いた可逆的光スイッチ素子を作成することが可能となり、将来の大容量光記憶素子の基盤材料としての実用化が見込める。本報告では、この可逆的光スイッチ特性の動作原理を理論的に解明した。

1. 緒言



現行の無機エレクトロニクス材料の一層の微細化と高性能化をめざして、機能性色素をはじめとする有機材料を用いた分子エレクトロニクス技術が模索されている。特に、分子集合体の光特性制御は、有機光デバイスへの応用の観点から活発な研究が行なわれている。

複数のピリジン環が2,6-位で結合した2,2'-ビピリジン(bpy)や2,2':6',2''-テルピリジン(tpy)などのオリゴピリジル化合物は、金属キレートや超分子構成ユニットとして幅広く利用されており、オリゴピリジル金属錯体の光機能性についても多くの研究が行われている。いっぽう、オリゴピリジル誘導体単独では興味深い光特性を示すものは少なく、蛍光性化合物としては注目されてこなかった。我々は、蛍光性オリゴピリジル誘導体の探索過程で、tpyの結晶系の違いに由来する顕著な蛍光特性の差異を見出し、この特性を利用した有機固体発光材料の可逆的のヒートモード on/off スwitchingを提案している [1]。すなわち、加熱によって結晶形が可逆的に変化し、お互いの発光強度に10倍の差が生じる。この性質をうまく活用すれば、新しいタイプの光ディスクを開発できる可能性があ

る。しかし、この蛍光特性差異の原因については不明である。本報告では、量子化学計算によって得られた情報(励起状態準位、振動子強度、自由エネルギー変化)を用いて、振電相互作用を通じた $S_1 \rightarrow S_0$ 無輻射失活速度の比較を行い、この蛍光特性差異の解釈を試みた。

2. Tpyの蛍光特性と分子構造

Tpyは各種溶媒中ではほとんど蛍光を示さない。Tpyの固体状態は、針状結晶(tpy-N)、板状結晶(tpy-P)、アモルファス(tpy-Am)の3形態を取り、このうちtpy-Pが顕著に強い蛍光を示し、tpy-Nとtpy-Amは蛍光を示さない。ヘキサンで再結晶することで、tpy-N/tpy-P両形態を可逆的に遷移させることができ、蛍光 on/off スwitchingが実現される。X線構造解析によると、中央のピリジン環に対して両端のピリジン環が、同旋方向(tpy-N)、逆旋方向(tpy-P)に僅かに捻れており、さらにtpy-P結晶中には捻れ角が異なる2つの分子構造(tpy-P-1, tpy-P-2)が混在している。

	吸収極大波長 (nm)	発光極大波長 (nm)	量子収率	発光寿命 (ns)
 針状結晶	305	353	<0.01	0.8
 板状結晶	308	365	0.2	4.5
アモルファス	305	348	<0.01	
溶液 (in cyclohexane)	279	335	0.003	

3. 理論および計算手法

Fermi 黄金律に基づいて、励起状態からの無輻射遷

移過程を、inverted region からの電子移動過程として記述する [2][3]。分子内 (間) 振動エネルギーが熱揺らぎに比べて充分小さい古典領域では、無輻射遷移速度はよく知られている Marcus 式に帰着する (V_{ij} は始状態と終状態との共鳴積分 (electronic coupling)、 λ は再配置エネルギー、 ΔG^0 は始状態と終状態の自由エネルギー差を表す)。

$$k_{classical} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

再配置エネルギーは、分子内振動寄与と分子間振動寄与 (媒体や結晶場のフォノン) の和に分割される。

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$$

蛍光特性の違いは、(1) 電子的要因 (electronic coupling 項 V_{ij}) (2) 原子核振動の重なり (Franck-Condon 因子) の 2 つが考えられるが、tpy-N と tpy-P の構造差異は非常に小さく、(1) の差異は無視できると考えられる。そこで (2) について解析を行った。Franck-Condon 項中の再配置エネルギーと自由エネルギー変化が、無輻射遷移速度に強く影響する。

実際は、500-2000 cm^{-1} 程度の振動数が promoting mode として振電相互作用を通じた無輻射失活に寄与することが知られており、Marcus 式を修正する必要がある。分子内振動については量子的に、分子間振動については古典的に扱い、鞍点法を用いて Huang-Rhys 展開を打ち切る近似を行うと、半古典的無輻射遷移速度は以下の式に帰着する [3]。

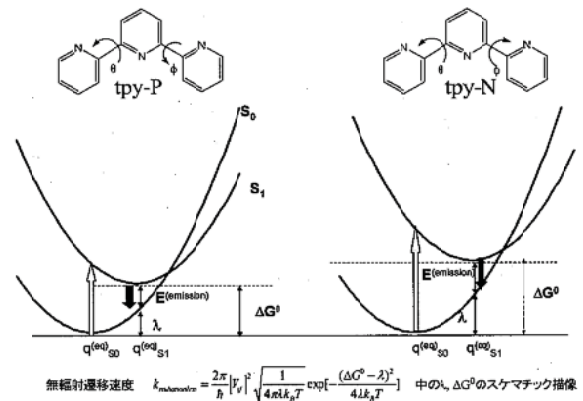
$$k_{L.T.\text{singlet}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi|\Delta G^0 - \lambda| k_B T}} \exp\left[-S - \gamma_0 m + \left(\frac{\gamma_0 + 1}{\hbar\omega_m}\right)^2 \lambda_{out} k_B T\right]$$

式中の各パラメーターを求めるための量子化学計算には、AM1-SDCI, CIS/6-31G(d), TD-DFT/6-31G(d) を用いた。

4. 結果および考察

電子的要因に関して、tpy-P/tpy-N の振動子強度の比較を行ったが、有意な差は見いだせなかった。また、tpy-P/tpy-N の S_1 状態における隣接三重項状態とのエネルギー差を比較したが、これも有意な差を見いだすことはできず、スピン軌道相互作用に関与する electronic coupling 項の差異も無視できると考えられ

る。この結果は、tpy-P/tpy-N の分子構造の差異が非常に小さく、両者の電子状態に質的差異がないことの当然の帰結である。次に、Franck-Condon 項の差異を調べるため、tpy-P/tpy-N の再配置エネルギー (λ) と自由エネルギー変化 (ΔG) を算出した。その結果、tpy-P の蛍光強度が tpy-N より大きくなるためには ($\lambda, \Delta G$) が特定の関係を満たす必要があり、 S_1 - S_0 遷移エネルギーロスを再配置エネルギーで補償できる場合にのみ、この関係が満たされることが明らかとなった。tpy-P/tpy-N では分子構造差異が小さいため分子内振動寄与に差異は見られず、結晶場フォノンとの相互作用の差異を考慮に入れる必要がある。数値シミュレーションの結果、結晶場フォノンに由来する再配置エネルギーが tpy-P と tpy-N で 0.6eV 程度の違いがある場合、実験と一致する無輻射遷移速度比が得られた。実際、分子内振動寄与と分子間振動寄与は同オーダー程度であり [4][5]、分子個性と結晶状態の両方が光物性に反映している可能性がある。以上の結果から、tpy-P/tpy-N の蛍光特性の違いは、両者の電子的要因 (electronic coupling) の違いではなく、分子内 (間) 振動 (Franck-Condon 因子) の違いに由来していることが示唆された。



Tpy-N, tpy-Pの 無輻射遷移速度比			
	tpy-P_1	tpy-P_2	tpy-N
$E^{(emission)}$ (実測値:eV)	3.40	3.40	3.51
ΔG^0 (計算値:eV)	3.75	3.75	3.86
λ (計算値:eV)	0.349	0.349	0.348
S ($\hbar\nu=1500\text{cm}^{-1}$ を仮定)	1.88	1.88	1.88
m ($\hbar\nu=1500\text{cm}^{-1}$ を仮定)	20.1	20.1	20.8
γ_0 (計算値)	1.67	1.65	1.70
$k(nr)_{(Plate)} / k(nr)_{(Needle)}$	5.93	8.76	1

参考文献

- [1] T.Mutai, H.Sato and K.Araki, *Nature Mater.* 4, 685 (2005)
- [2] K.M.Omberg, P.Chen, T.J.Meyer, *Adv. Chem. Phys.*, 106, 553 (1999)
- [3] J.Jortner, M.Bixon, *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.*, 99, 296 (1995)
- [4] J.L.Bredas, D.Beljonne, V.Coropceanu, J.Cornil, *Chem. Rev.*, 104, 4971 (2004)
- [5] V.Coropceanu, J.Cornil, D.A. da Silva Filho, Y.Olivier, R.Silbey, J.L.Bredas, *Chem.Rev.*, 107, 926 (2007)