

TSUBAME 共同利用 平成 26 年度 学術利用 成果報告書

結晶構造中における有機蛍光色素の光物性  
Optical Properties of Organic Fluorescence Dyes in Crystal Structure山本典史  
Norifumi Yamamoto千葉工業大学工学部生命環境科学科  
*Department of Life and Environmental Science, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*  
<http://www.le.it-chiba.ac.jp>

有機蛍光分子は、鮮やかな発光性・多彩な色調可変性など、機能性色素としての優れた特性を持つため、エレクトロルミネッセンス素子・色素増感型太陽電池などの様々な用途が期待されている。このような有機蛍光色素分子を実際に材料として利用する場合、密に凝集させた固相薄膜としてデバイス化する必要がある。この場合、液相中では強い発光性を持つ分子が、固相中では蛍光量子収率が著しく減少してしまうことがある。一方、希薄溶液中では発光しないが、濃縮溶液中や微粒子中では強く発光する有機蛍光分子も報告されている。さらに分子結晶中では、結晶構造の違い(結晶多形)によって全く異なる発光効率・発色性・光感受率を示すことがある。発光材料の光物性を意図的に制御して、用途に応じた機能性材料を自在に設計するためには、固相における発光プロセスを解析するための新たな方法が不可欠である。そこで、本研究では、結晶構造中における有機蛍光色素の光物性を理論的に予測するための方法の確立を目指した研究に取り組んでいる。

Organic fluorescence dyes have retained research interests in functional pigment schemes. The superior performance of some classes of the dyes arises as a benefit from their unique optical characteristics such as high luminosities, color-rendering properties, and photochemical responses. The functional pigments have attracted much attention for industrial applications to electroluminescent devices, sensors, and dye sensitized solar cells. In most cases, the organic fluorescence dyes are commonly used as solid films in their practical applications. An obstacle to these practical applications is the aggregation-caused quenching (ACQ) effect: the emission of fluorescence dyes is weakened in the solid state in comparison to in dilute solutions, due to aggregation of molecules in the condensed phase. Recently, however, the opposite effect termed the aggregation-induced emission (AIE) was discovered; i.e., some classes of luminescent organic compounds are non-emissive in dilute solutions but become highly luminescent when these are aggregated in concentrated solutions or nanoparticles. In molecular crystal phases, polymorphs, the ability of a solid material to exist in more than one crystalline state, is also an important phenomena of fluorescence dyes, because the polymorphism can affect optical properties. And also, in general, photochromic reactions, a reversible transformation of a chemical species between two forms having different optical properties upon photoirradiation, rarely occur in molecular crystals due to steric effects; however, some compounds which undergo photoisomerization reactions in crystal phases were found. Thus, the intermolecular interactions in condensed phases are indispensable knowledge for designing useful functional pigments by controlling optical processes. In this study, we have studied the optical properties of organic fluorescence dyes in condensed phases using the quantum chemistry calculations.

Keywords: optical property, polymorphs, organic fluorescence dye, quantum chemistry calculation

## 背景と目的

有機蛍光分子は、鮮やかな発光性・多彩な色調可変性など、機能性色素としての優れた特性を持つため、エレクトロルミネッセンス素子・色素増感型太陽電池などの様々な用途が期待されている。このような有機蛍光色素分子を実際に機能性材料として利用する場合、密に凝集させた固相状態としてデバイス化する必要が

ある。しかし、液相中では強い発光性を持つ分子が、固相中では蛍光量子収率が著しく減少してしまうことが多々ある。一方、希薄溶液中では発光しないが、濃縮溶液中や微粒子中では強く発光する有機蛍光分子も報告されている。さらに、結晶構造の違い(結晶多形)によって全く異なる発光効率・発色性・光感受率を示すこともある。発光材料の光物性を意図的に制御して、用

途に応じた機能性材料を自在に設計するためには、固相中における発光プロセスを詳細に解析するための新たな方法が不可欠である。そこで本プロジェクトでは、結晶構造中における有機蛍光色素の光物性を理論的に予測するための方法の確立を目指した研究に取り組んでいる。

今年度は、典型的なフォトクロミック分子のひとつであるジアリールエテン類の光物性を明らかにすることを目的として基礎的研究に取り組み、その誘導体によって異なるフォトクロミック機構についての知見を得た。

## 概要

フォトクロミズムは、分子に光を照射することで可逆的に色の変化が起こる現象である。ジアリールエテン類は、熱可逆、高感度、高繰り返し耐久性を有する優れたフォトクロミック化合物であり、様々な誘導体が開発されている[1]。ジアリールエテン類は cis-エチレンの両端にアリール環をもち、紫外(UV)光照射によって開環体から閉環体に変化し、可視(Vis)光を照射することでふたたび開環化する。たとえば 1,2-bis(2,4-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene の閉環体は 534 nm に吸収極大を持つ赤色の化合物であるが、Vis 光を照射することで無色化する[1]。最近、このフォトクロミック技術を利用して、光に反応して色が消える赤色の瞬間接着剤も開発されている[2]。ジアリールエテン誘導体 (1,2-bis(2-ethyl-1-benzothiophene-1,1-dioxide-3-yl)perfluorocyclopentene; **de2**) は、閉環体では 1,4-dioxane 中で 414 nm に吸収極大を持つ黄色の化合物であり、蛍光量子収率は  $\Phi_F = 2.2$  である。このように、1,2-bis(2-alkyl-1-benzothiophene-1,1-dioxide-3-yl)perfluorocyclopentene 類の蛍光量子収率は高くないことが知られていたが、近年、**de2** の benzothiophene-1,1-dioxide 基の 6 および 6'位をフェニル環で置換した誘導体 (1,2-bis(2-ethyl-6-phenyl-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene; **de5**) では蛍光量子収率が  $\Phi_F = 0.87$  ( $\lambda_{max} = 456$  nm) となり、劇的に向上することが報告されている[3]。しかしながら、ジアリールエテン化合物のフォトクロミック特性の改善をもたらすこのような置換基効果について、その分子機序の詳細は明らかではなかった。ジアリールエ

テン誘導体 **de2** および **de5** が異なるフォトクロミック特性を持つ原因として、UV および Vis 光照射後の励起状態緩和過程が顕著に異なることが予想される。そこで本研究では、**de2** および **de5** のフォトクロミック過程を明らかにすることを目的として、それぞれの誘導体の開環・閉環反応の反応経路(最小エネルギー経路)について、ストリング法を用いて明らかにした。

ストリング法は最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; MEP) を探索する手法である[4]。ストリング法については、原著論文[4]の他に、山本による解説[5]も参考になる。本稿では、ストリング法を用いて MEP を求める基本的な概略を紹介する。 $N$  原子系について原子個々の空間配置を  $R$  で表し、この座標系にしたがって変化するポテンシャルエネルギーを  $V(R)$  で表す。この  $V(R)$  の座標微分  $\nabla V(R)$  は  $3N$  次元ポテンシャルエネルギー曲面上の地点  $R$  でのエネルギー勾配である。MEP を求めるために化学反応の始原系と生成系の 2 点を適当に(たとえば直線的に)繋いだ任意の離散化した経路  $\psi(\sigma_i)$  をまずは準備する。 $\psi(\sigma_i)$  は配置空間内の 2 点をつなぐ  $M$  個の点列となり、各点は特定の原子配置  $R^{(i)}$  に対応する。離散化した経路上の各点  $\psi(\sigma_i) = R^{(i)}$  をレプリカと呼ぶ。この任意の経路  $\psi$  をエネルギー勾配  $\nabla V(R)$  にしたがって最適化することで MEP を求めることにしよう。定義から、最適化した経路が MEP となるためには

$$(\nabla V)_\perp(R^{(i)}) = 0$$

を満たす必要がある。ここで  $(\nabla V)_\perp$  は経路に対して垂直な方向のエネルギー勾配の成分である。したがって経路  $\psi$  を MEP に近づけるためには、経路に対して垂直方向に作用する力

$$(f)_\perp(R^{(i)}) = -(\nabla V)_\perp(R^{(i)})$$

にしたがって経路全体(レプリカ)を少しずつ動かせばよい。実際の手順では、 $(f)_\perp$  を求める操作は必要ではなく、下記の手続きで MEP を探索する:

- 各レプリカをエネルギー勾配  $\nabla V(R^{(i)})$  にしたがって少し動かす
- 等間隔となるようにレプリカを並べ直す
- 上記を収束するまで繰り返す

これまでに様々な MEP 探索法が提案されているが、ストリング法は計算の手続きがとてもシンプルであり、

実装も簡単である。

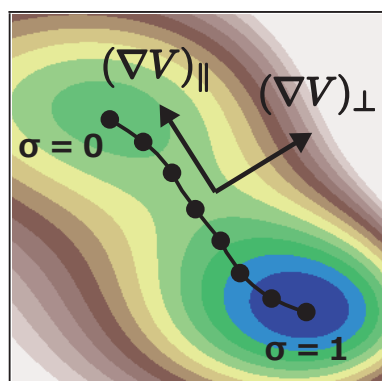


図1. スtring法を用いた最小エネルギー経路探索

本研究では、量子化学計算の代表的なプログラム (Gaussian 09) と string 法のアルゴリズムを組み合わせることで、種々の化学反応の最小エネルギー経路を探索するための基盤を構築している。

ジアリールエテンの2つの誘導体 de2 および de5 のそれぞれの開環体と閉環体について、密度汎関数法 (DFT) を用いて最適化構造を解析した。汎関数には長距離補正と分散補正を含む wB97-XD 汎関数、基底関数には 6-31G(d,p) を用いた。励起状態については、Tamm-Dancoff 近似を導入した時間依存 DFT を用いて解析した。

## 結果および考察

ジアリールエテン誘導体 de2 が開環体から閉環体に至る MEP について、 $S_0$  状態および  $S_1$  状態におけるエネルギー変化を図2、構造変化を図3に示す。

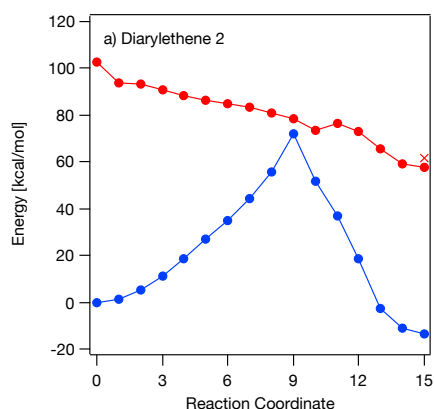


図2. 開環体から閉環体に至る MEP に沿った de2 の  $S_0$  状態 (blue) および  $S_1$  状態 (red) のエネルギー変化

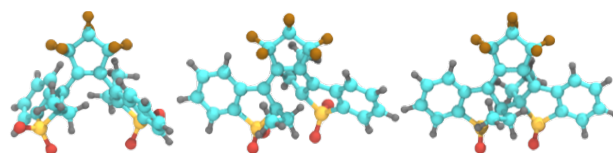


図3. 開環体から遷移状態を經由して閉環体に至る  $S_0$ -MEP に沿った de2 の構造変化

図2に示されるように、de2 では基底状態の閉環反応に対する  $S_0$ -MEP は 72 kcal/mol の顕著なエネルギー障壁をもつ。開環体と閉環体を隔てるこのようなエネルギー障壁により、熱的な開環および閉環反応が阻害される。励起状態では、 $S_1$ -MEP にはエネルギー障壁がなく、開環体が UV 光照射によって励起された後は、閉環反応が自発的に進行する。開環反応の途中、 $S_0$ -MEP と  $S_1$ -MEP は円錐交差 (CI) 点で交差する。CI 点と  $S_1$  閉環体のエネルギー差は 14 kcal/mol 程度であり、閉環体に Vis 光を照射したときの開環反応も比較的起こりやすい。

次に、ジアリールエテン誘導体 de5 が開環体から閉環体に至る MEP について、 $S_0$  状態および  $S_1$  状態におけるエネルギー変化を図4、構造変化を図5に示す。

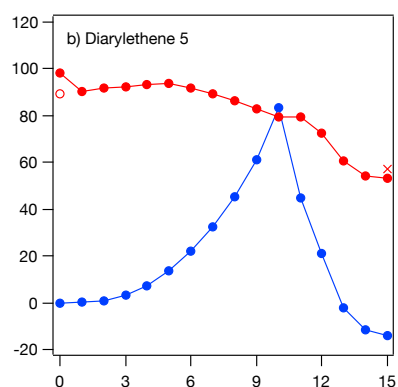


図4. 開環体から閉環体に至る MEP に沿った de5 の  $S_0$  状態 (blue) および  $S_1$  状態 (red) のエネルギー変化

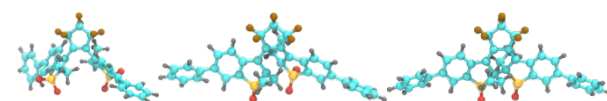


図5. 開環体から遷移状態を經由して閉環体に至る  $S_0$ -MEP に沿った de5 の構造変化

図4に示されるように、de5 においても de2 と同様に、基底状態で閉環反応が起こる場合には 84 kcal/mol の

顕著なエネルギー障壁をもつ。de5 の励起状態では、de2 とは異なり、S<sub>1</sub>-MEP にも 4 kcal/mol 程度のわずかなエネルギー障壁が現れる。したがって de5 では、S<sub>1</sub> 状態においても安定な開環体が存在する (de2 の場合には S<sub>1</sub> 状態では安定な開環体は存在せず、自発的に閉環体に緩和する)。さらに、de5 の場合、CI 点と S<sub>1</sub> 閉環体のエネルギー差は 27 kcal/mol 程度と de2 の場合よりも大きく、閉環体に Vis 光を照射したときの開環反応が起こりにくいことが明らかになった。

#### まとめ、今後の課題

ジアリールエテン誘導体を対象として、励起状態ダイナミクスに係わる最小エネルギー経路の詳細を明らかにした。その結果、励起状態における異性体の安定性の違いがジアリールエテン誘導体のフォトクロミック特性を左右することが明らかになった。

今後の課題として、分子性結晶中で発現するフォトクロミック物性について解析するために、凝集した分子間に働く相互作用を考慮した上で、光励起した状態を精度良く再現する方法を確立する必要がある。このために、現在、「光励起に関わる部分を精度良く扱うためのモデル(QM)」「周囲の分子群との間に働く相互作用を効率的に考慮する近似的なモデル(MM)」の2つの異なる理論モデルを上手く組み合わせる手法(QM/MM法)を用いることによって、有機色素材料の光物性予測を実現する方法の確立を目指している。

#### 参考文献

- [1] M. Irie, Chem. Rev., Vol. 100, p. 1685 (2000).
- [2] 特許第 5242847 号
- [3] K. Uno, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, p. 13558 (2011)
- [4] W. E et al., Phys. Rev. B., Vol. 66, p. 052301 (2002)
- [5] 山本 典史, アンサンブル, Vol. 16, p. 42 (2014)