

TSUBAME 共同利用 平成 25 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。しかしながら、気相中や溶液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。また、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り、固体中における光物性の発現を予測できないことが問題であった。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。

Optical properties of polymorphs of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) are analyzed by quantum chemistry calculations. It has been found that the electronic spectra of the two crystal forms of HPBI, Form α and β , were significantly different from each other. In the fluorescence excitation (FE) spectra of Form α and β , the $S_1 \leftarrow S_0$ transitions of the keto and enol forms were observed. In FE spectra of Form β , an additional band was observed, which was assigned to the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of a non-planar form. In this study, we investigated the detail of $S_1 \leftarrow S_1$ transition from the non-planar form of HPBI based on quantum chemistry calculations. First, we revealed the minimum energy paths (MEPs) from the planar enol form to the non-planar form of HPBI in the electronic ground and excited states by using the string method. Then, we computed the $S_1 \leftarrow S_1$ transition energies of HPBI along the MEPs.

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、気相中や溶液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。また、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り、固体中における光物性の発現を予測できないことが問題であった。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、典型的な有機蛍光色素分子のひとつである 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) 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、結晶多形によって異なる発光機構について知見を得た。

概要

HPBI は、X 線結晶構造解析の結果から、2種類の結晶構造(α 型と β 型)を形成することが明らかになっている。 α 型は、隣接する HPBI の分子面が平面的に配列した構造を取り、 β 型は隣接する HPBI の分子面

が垂直に配列する構造である。これらの2つの構造では、いずれも、結晶中で一次元的な分子間水素結合を形成する。さらに、HPBI は、Enol 型から Keto 型への励起状態プロトン移動(ESIPT)が生じる代表的な分子である。関谷らは、HPBI の蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルを測定した結果、 β 型結晶は α 型結晶と比較して著しく弱い蛍光強度を持つことを報告している[1]。さらに、 β 型結晶の蛍光励起スペクトル中では、 α 型結晶には観測されないピークが観測されている[1]。結晶多形によって異なるこのような光物性は、機能性色素としての興味深い特徴を持つものの、メカニズムの分子論的詳細は明らかではなかった。HPBI の β 型結晶が弱い蛍光強度を持つ機構として、Enol 型を励起後、励起 Keto 状態を経由し、分子間電荷移動(ICT)状態を生成後に無輻射遷移によって失活する経路の存在が指摘されている。そこで本研究では、HPBI の光物性を明らかにすることを目的として、Enol 型から ICT 状態に至るまでの反応経路(最小エネルギー経路)を明らかにした。

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[2]。ストリング法については、原著論文の他に、山本による解説[3]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 \mathbf{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 $V(\mathbf{R})$ で表す。この $V(\mathbf{R})$ の座標微分 $\nabla V(\mathbf{R})$ 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)繋いだ任意の経路 ψ をまずは準備する。この任意の経路 ψ をエネルギー勾配 $\nabla V(\mathbf{R})$ 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

$$(\nabla V)_{\perp}(\psi) = 0$$

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 ψ 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

$$(\mathbf{f})_{\perp}(\psi) = -(\nabla V)_{\perp}(\psi)$$

にしたがって経路全体を少しずつ動かせばよい。以上が MEP を求めるための基本的なアイデアである。

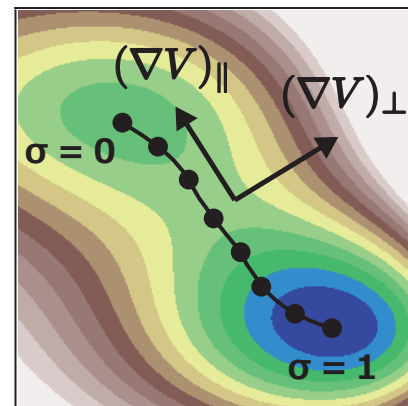


図1. ストリング法を用いた最小エネルギー経路探索

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シンプルであり、実装も簡単である。本研究では、量子化学計算の代表的なプログラム(Gaussian 09)とストリング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た。

結果および考察

孤立状態の HPBI が Enol 型から Keto 型を経由して ICT 型に至る最小エネルギー経路について、3つの電子状態(一重項基底状態 S_0 、一重項励起状態 S_1 、三重項励起状態 T_1)におけるエネルギー変化を図2に示す。

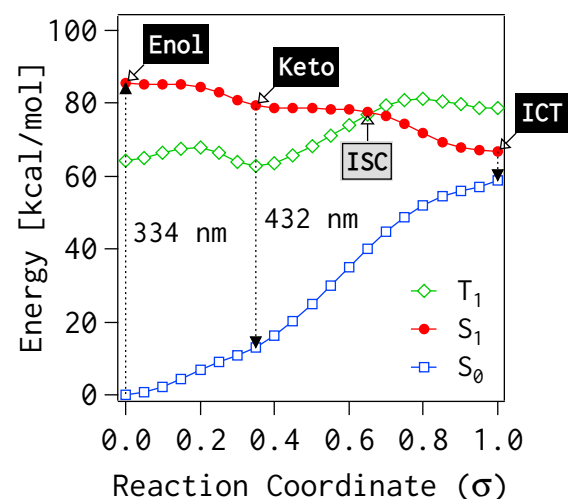


図2. MEP に沿った HPBI のエネルギー変化

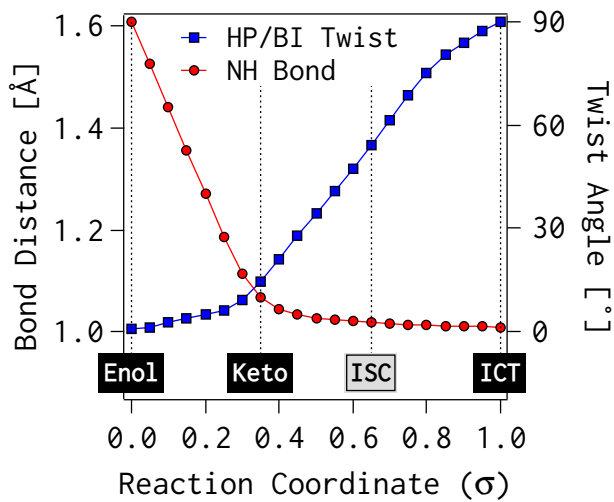


図3. MEPに沿ったHPBIの構造変化

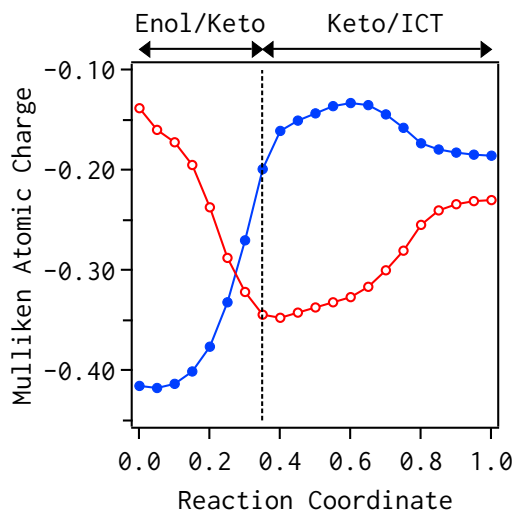


図4. MEPに沿ったHPBIの部分電荷の変化

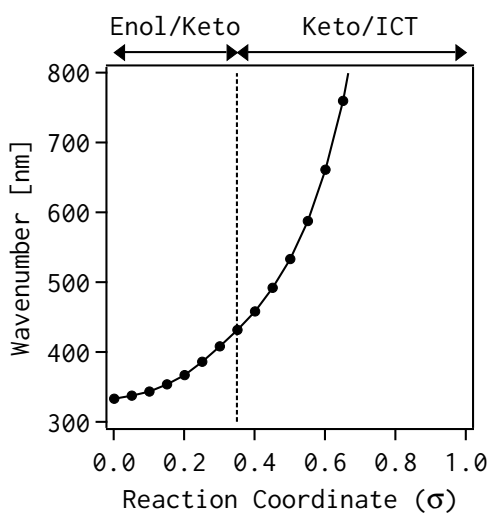
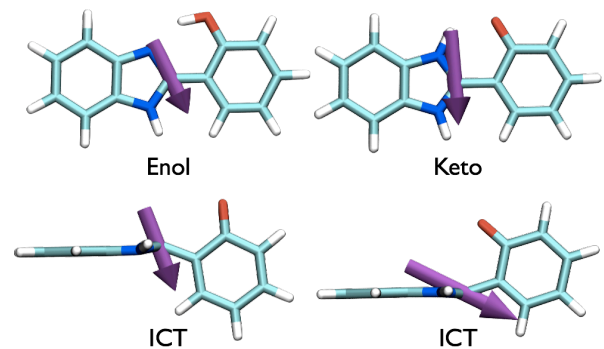
図5. MEPに沿ったHPBIの $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移エネルギーの変化

図6. HPBIの構造変化

MEPに沿ったHPBIのポテンシャルエネルギー、分子構造、部分電荷、 $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移エネルギーの変化を解析した(図2~5)。その結果、隣接する分子面が平行に配列した α 型結晶においては、分子同士が互いに密にスタッキングしているために、hydroxyphenyl (HP)環と benzimidazole (BI)環のねじれによる ICT 状態の生成は困難だと考えられる。一方、隣接する分子同士が垂直に配列した β 型結晶においては、HP環とBI環がねじれやすく、ICT状態を生成して無輻射遷移する割合が多いと推測される。以上のことから、HPBIの β 型結晶の蛍光強度が α 型結晶と比較して弱くなるメカニズムには、結晶構造の違いによる分子間相互作用の違いが大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

まとめ、今後の課題

HPBI分子を対象として、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。最小エネルギー経路に沿った $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移エネルギーの変化などから考察した結果、結晶構造の違いによる分子間相互作用の違いがHPBIの光物性を左右することが明らかになった。

今後の課題として、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] H. Konoshima, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 14, p. 16448 (2012)
- [2] W. E et al., Phys. Rev. B., Vol. 66, p. 052301 (2002)
- [3] 山本 典史, アンサンブル, Vol. 16, p. 42 (2014)