

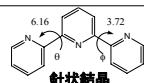
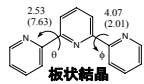
○ 重光保博¹、北条博彦²・務台俊樹²・荒木孝二²¹長崎県工業技術センター(〒856-0026 長崎県大村市池田 2-1303-8)²東京大学生産技術研究所(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

【緒言】

近年、発光性有機固体が数多く報告され、有機エレクトロニクス材料への応用観点から注目を集めている。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ヒートモード on/off スwitching を提案している [1]。しかし、この蛍光特性差異の原因については不明である。蛍光特性の違いは、(1)分子構造差異に由来する発光遷移の電子的要因 (2)無輻射遷移過程の関与 の2つが考えられる。前回の報告では、(2)について Marcus 理論に基づくモデル解析を行った。本報告では、この考察を進め、分子間相互作用(lattice phonon)が関与する分子間再配置エネルギーと蛍光特性の相関について解析した。

【実験的知見：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:2構造の混合)、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 線構造解析の結果、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)に僅かに捻れているが、両者の構造差は小さい。

	吸収最大波長 (nm)	発光最大波長 (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	

【理論・計算手法】

S_1 寿命がナノ秒オーダーであることから、 S_1 からの失活は円錐交差シームを経由した超高速失活ではなく、PES 間の混合を通じた無輻射失活と考えられる。この場合、遷移確率はFermi黄金律で表現され、励起状態からの無輻射遷移過程を、Marcus inverted regionからの電子移動過程として記述することができる [2]。構造差が小さいと考えると電子結合項の差は無視することができ、Franck-Condon項中の再配置エネルギーと自由エネルギー

一変化が無輻射遷移速度を支配する。実際に、tpy-P/tpy-Nの振動子強度と、 S_1 状態における隣接三重項状態とのエネルギーギャップには有意な差が見られない。今回、再配置エネルギーへの寄与を分子内と分子間に分け、以下の温度依存項を考慮した表現を用いた。

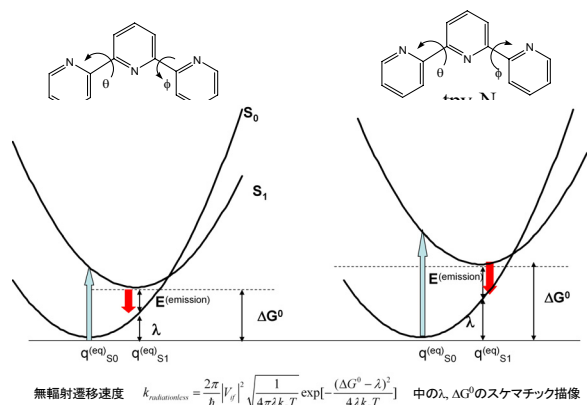
$$k_{nonrad} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{\hbar\omega(\Delta G^0 - \lambda_{out})}} \exp[-S_m - \gamma m + (\frac{\gamma+1}{\hbar\omega_m})^2 \lambda_{out} k_B T]$$

再配置エネルギーの算出は CIS/6-31G(d)レベルで行い、無輻射遷移速度の tpy-N/tpy-P 相対値を求めた。

【結果および考察】

無輻射失活への関与として、分子内振動と分子間振動が考えられる。分子内振動については、結晶内の構造拘束のため、N-ヘテロ環化合物で観測されている励起状態での面外変角振動モードが promoting/accepting mode として近接 $n\pi^*/\pi\pi^*$ 励起状態の混合を引き起こすと考えられる(proximity effect)。分子間については、 $\pi-\pi$ スタッキングに基づく格子振動の寄与が考えられる。

前回の解析では、tpy-N/tpy-P 相対値を再現するためには、再配置エネルギー(λ)と自由エネルギー変化(ΔG)が特定の関係を満たす必要があることを明らかにしたが、その分子論的根拠は明らかでなかった。今回、小さい分子間再配置エネルギーを誘起する低周波数に対して、実験を再現する tpy-N/tpy-P 相対値が得られることが明らかになり、温度依存項と分子間再配置エネルギーの両方を考慮することが必要であることを明らかにした。



【参考文献】

- [1] T.Mutai, H.Sato and K.Araki, *Nature Mater.* 4, 685 (2005)
 [2] (a) K.M.Omberg, P.Chen, T.J.Meyer, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 106, 553, (1999), (b) J.Jortter, M.Bixon, *Ber.Bunsen-Ges.Phys.Chem.*, 99, 296, (1995)