

ピレン骨格をもつ柔軟な光機能分子の電子構造と光物性の解明

Electronic structure and optical properties of flapping molecules bearing pyrene wings

京都大学大学院 理学研究科化学専攻 集合有機分子機能研究室 山角 拓也

研究成果概要

独立した分子単位として力に応答して蛍光色変化を示すフォースプローブは、高分子鎖にかかる応力集中を分子レベルで解明する新たな技術として期待されている。当研究室では、張力により分子のコンフォメーションがV字型から平面型になることで蛍光スペクトル変化を示す独自のフォースプローブ(FLAP)を開発している。

こうしたFLAPのフォースプローブとしての機能は、共有結合の開裂ではなく分子のコンフォメーション変化に基づくため、破断応力の小さいゲルの局所応力解析にも利用できると期待される。しかし、従来のアントラセン骨格を基盤としたFLAPは、溶媒の存在下では励起状態でも自発的に平面化してV字型由来の蛍光帯が観測されないため、ゲル中では利用できなかった。この問題を解決するため最近溶媒存在下でもV字型由来の蛍光帯を示すピレン型FLAPを新たに開発することに成功した。蛍光スペクトル及び蛍光寿命測定の結果からピレン型FLAPは、溶液中で励起状態(S_1)においてV字型と平面型が平衡となっていると考えられる。

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、ピレン型FLAPの溶液中における励起状態構造変化の挙動を明らかにするため Gaussian 16 を使った TD-DFT 計算を行った。汎関数および基底関数の条件検討の結果、PBE0/6-31+G(d)を用いた場合に、実験結果を概ね再現することが明らかとなった。

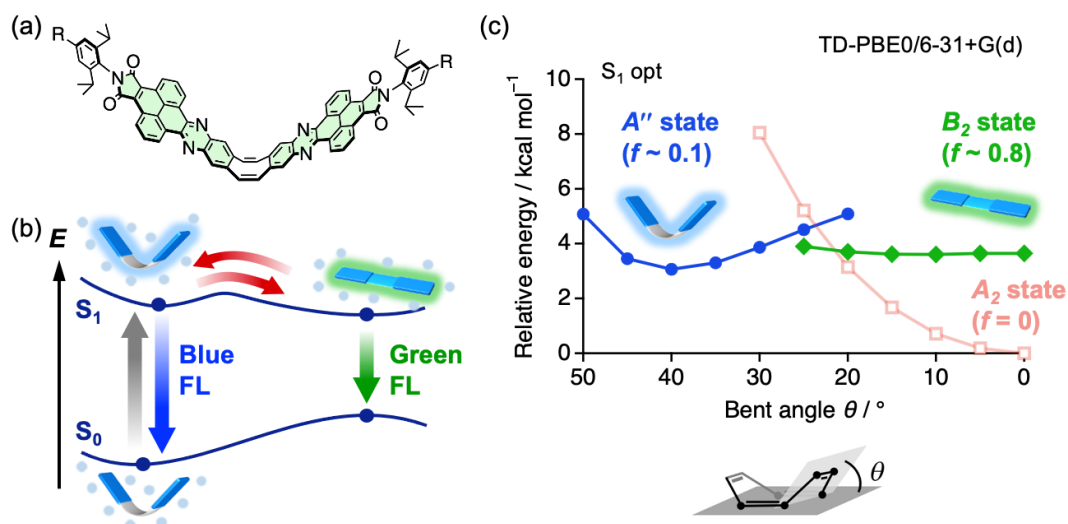


Figure. (a) Chemical structure of pyrene-based FLAP. (b) Excited-state energy diagram of pyrene-based FLAP expected from fluorescence spectra. (c) Calculated excited-state energy diagram of pyrene-based FLAP.