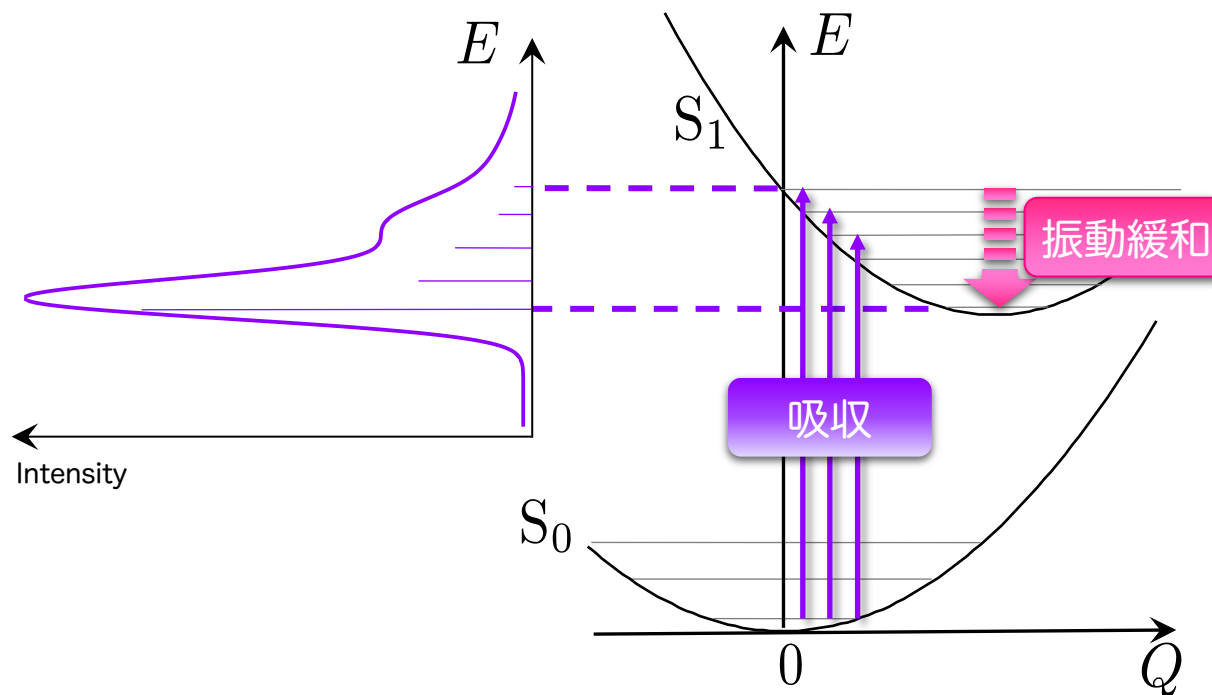

受託分子設計サービス： 技術内容のご紹介

1. 吸収スペクトル



- ・ 吸収や発光した分子は、振電相互作用により振動緩和や内部転換を引き起こす
- ・ 振電相互作用解析を用いることで発光分子への様々な応用が可能に²

⇒

吸収・発光スペクトルの線形制御:

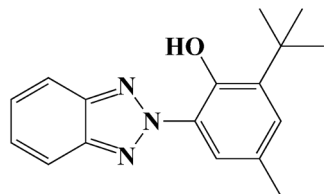
振動構造を考慮した複雑なスペクトル計算と制御が可能

従来技術では不可能であった振動状態の帰属と制御が可能

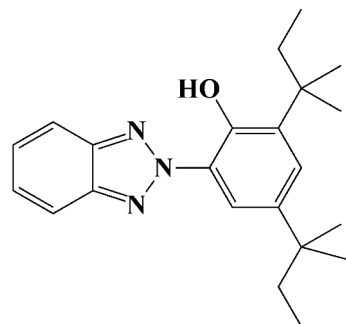
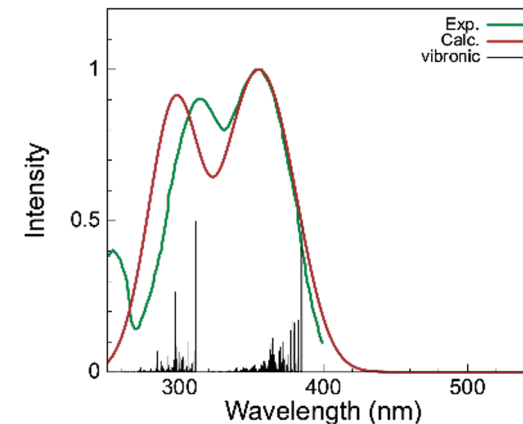
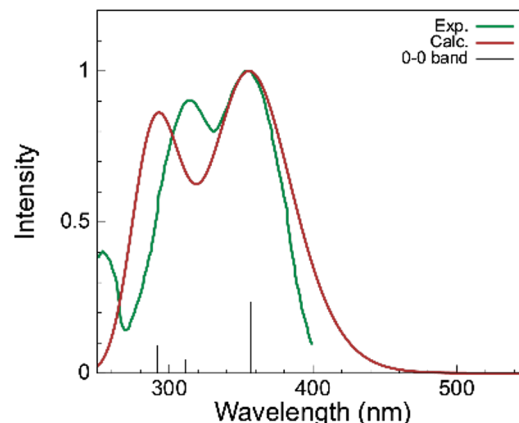
1-1. 紫外線吸収剤の吸収スペクトルの解析・帰属

従来技術（振電相互作用考慮せず）

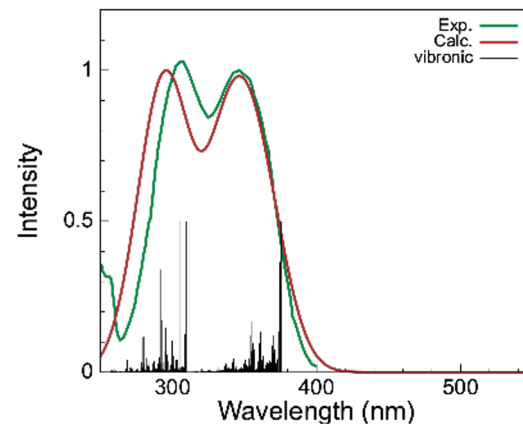
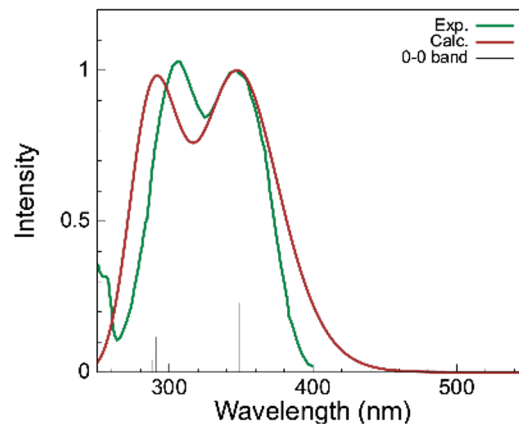
当社技術（振電相互作用を考慮）



Sumisorb300



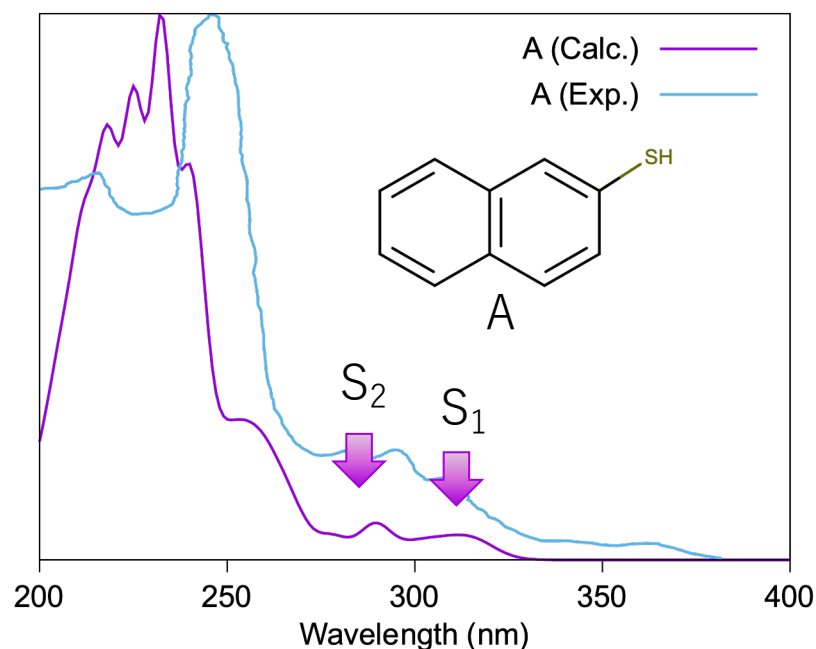
Sumisorb350



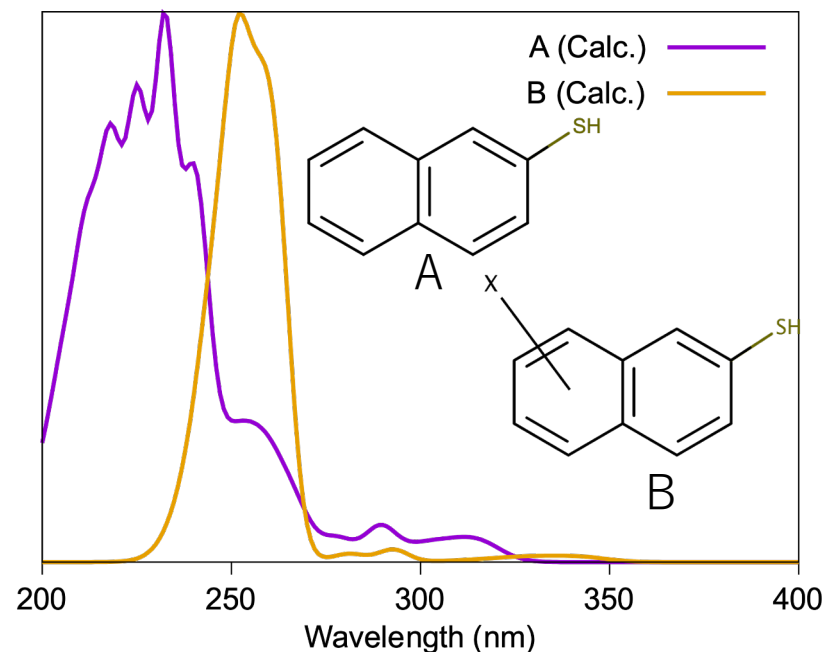
振電相互作用を考慮することにより、長波側裾切れの再現性が向上

1-2. スペクトル線形の制御

振電相互作用解析に基づき、化学修飾によりスペクトル線形を制御



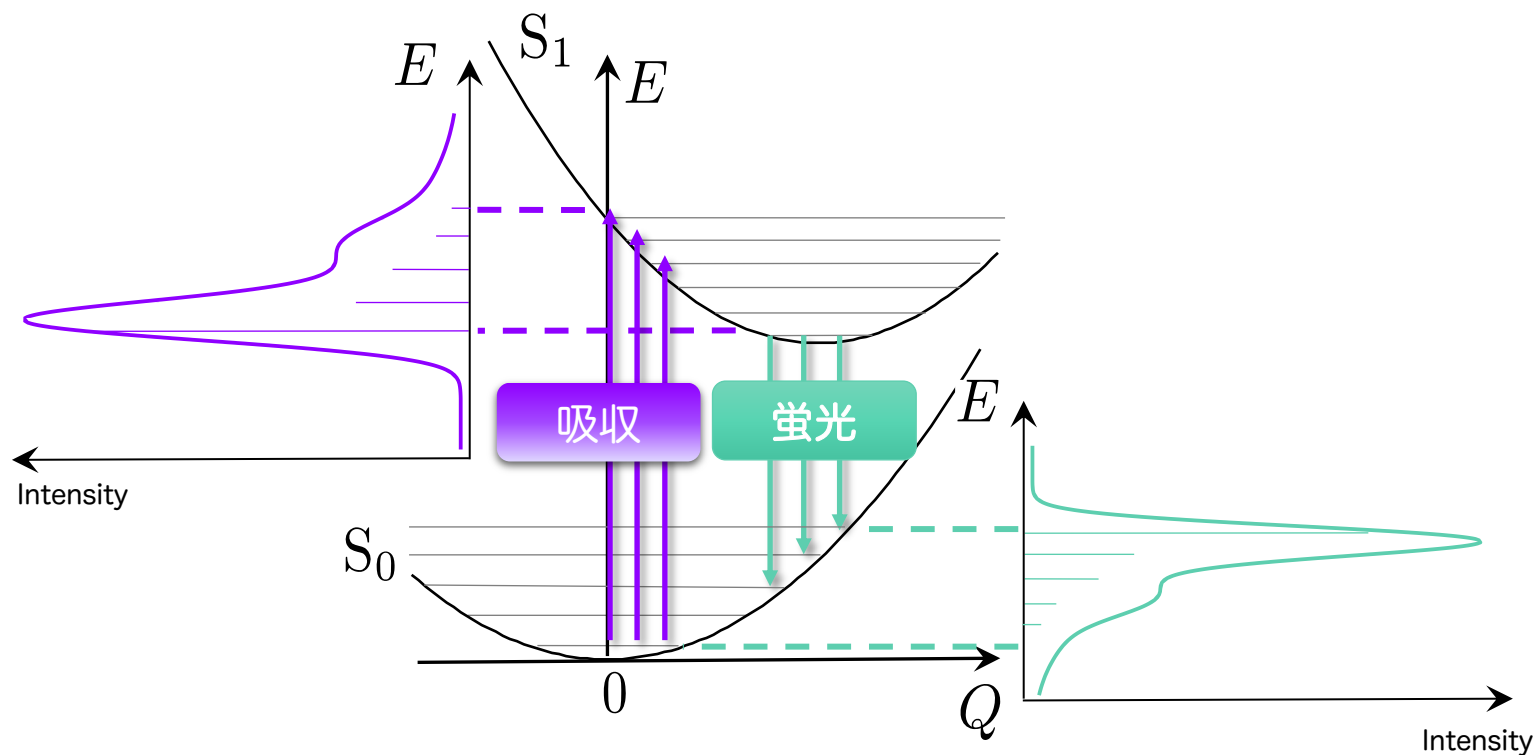
2-naphthalenethiol(A) の計算と実験³の比較



計算により得られた吸収スペクトル:
2-naphthalenethiol(A)と誘導体(B)

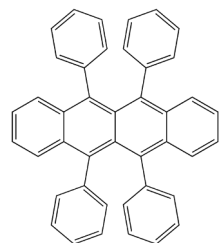
- ・ 2-Naphthalenethiol(A)のUV吸収スペクトルにおける長波長側の弱い吸収を抑制する分子Bの理論設計に成功
- ・ 振電構造を含めて計算し、実験スペクトルにおける長波長側の弱い吸収を帰属(→ S_1 と S_2)
- ・ 理論的考察に基づいて置換基Xを導入
→ 長波長側の弱い吸収を抑制され、より急峻なピーク波形

2. 蛍光スペクトル



吸収スペクトル同様に蛍光スペクトルも同様の線形制御:
振動構造を考慮した複雑なスペクトル計算と制御
従来技術では不可能であった振動状態の帰属と制御

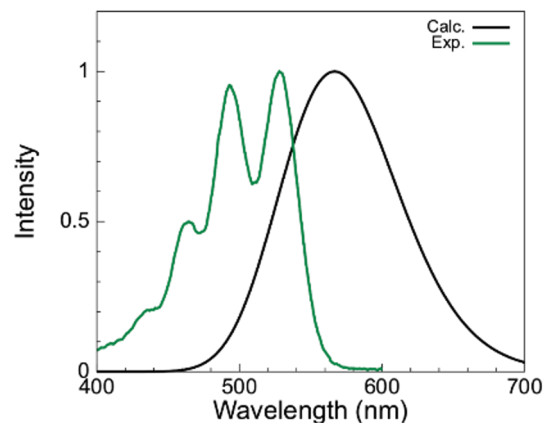
2-1.発光材料の吸収・蛍光スペクトルの解析・帰属



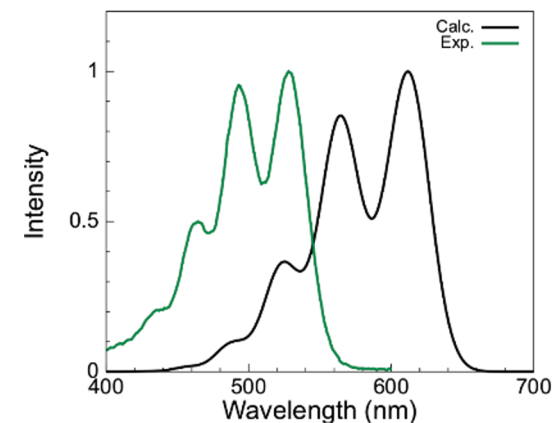
Rubrene

吸収スペクトル

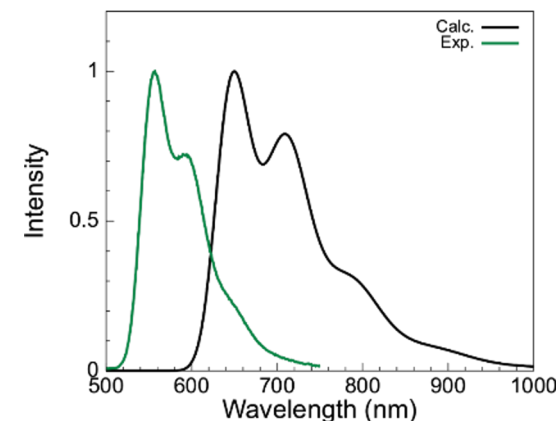
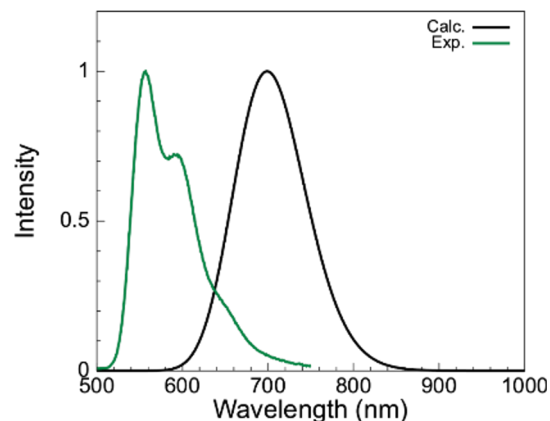
従来技術（振電相互作用考慮せず）



当社技術（振電相互作用を考慮）



蛍光スペクトル

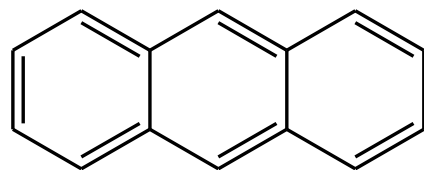


複雑な振動構造を示す吸収及び蛍光スペクトル形状を再現
 吸収も蛍光も一つの遷移に由来

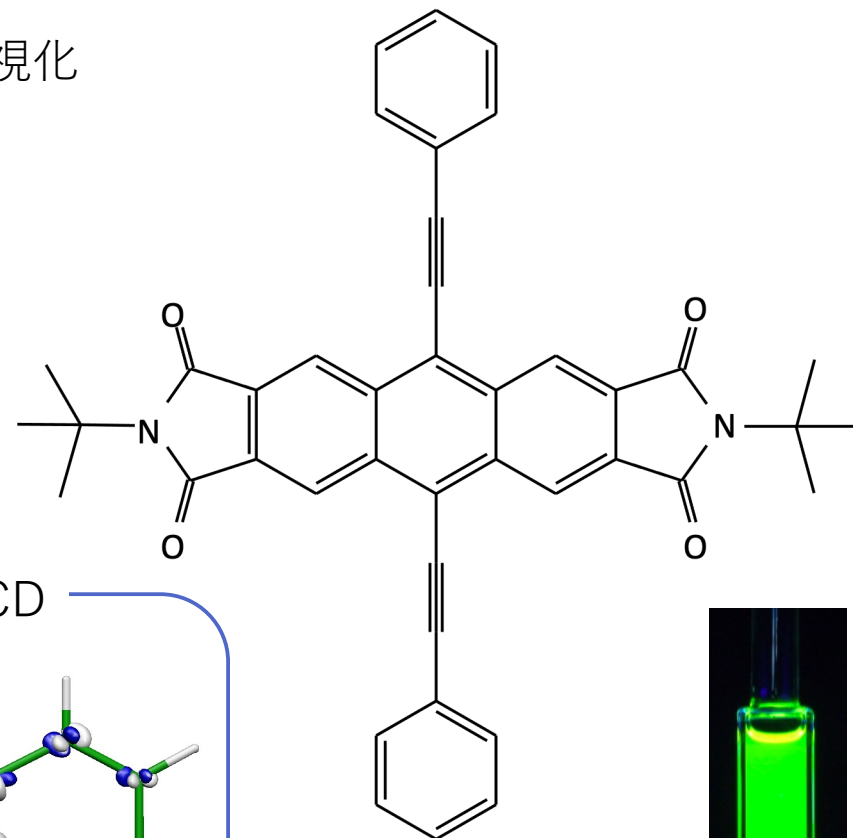
2-2. 蛍光材料の開発

VCD理論: 機能発現の阻害要因が分子内で可視化

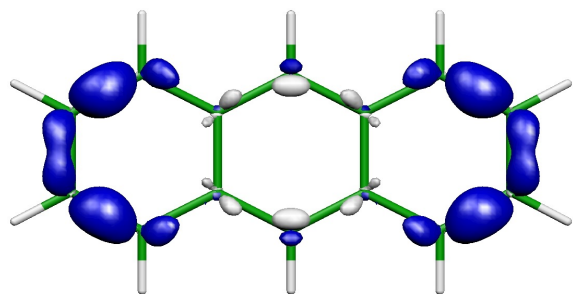
従来技術にはない発光効率やスペクトル線形の制御理論・技術



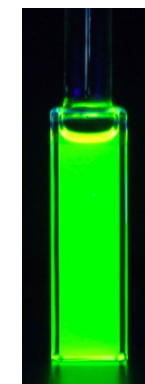
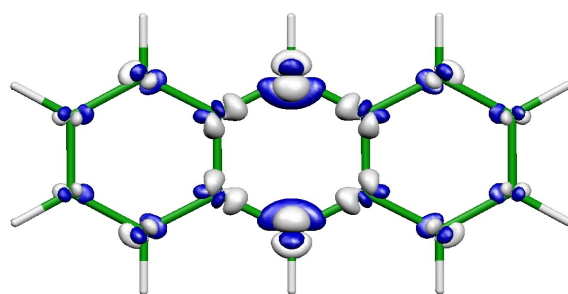
アントラセン
PLQY=30%



対角VCD

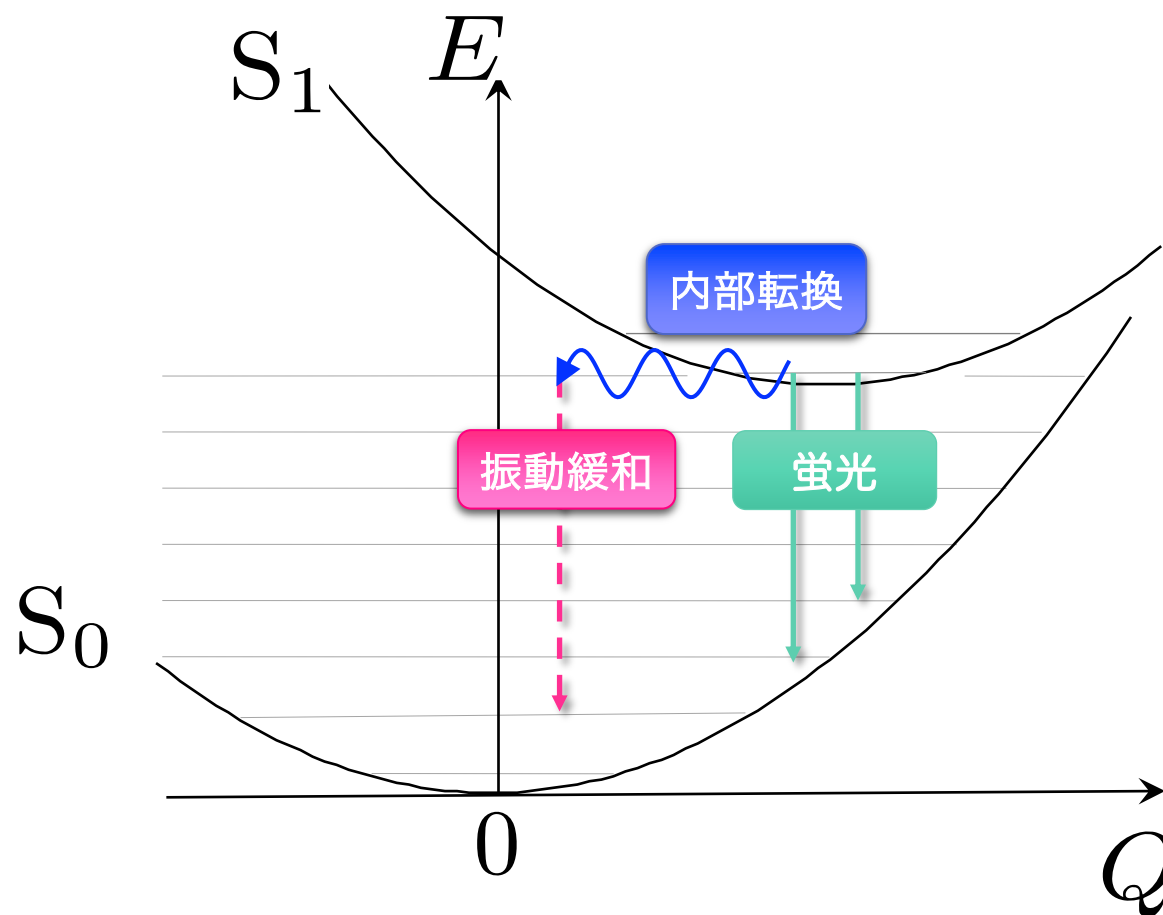


非対角VCD



アントラセンからピンポイント設計でより発光性材料に⁵(PLQY: 30% → 96%)

3. 輻射・無輻射遷移速度定数



3-1. ラジカル発光分子の内部転換速度定数計算

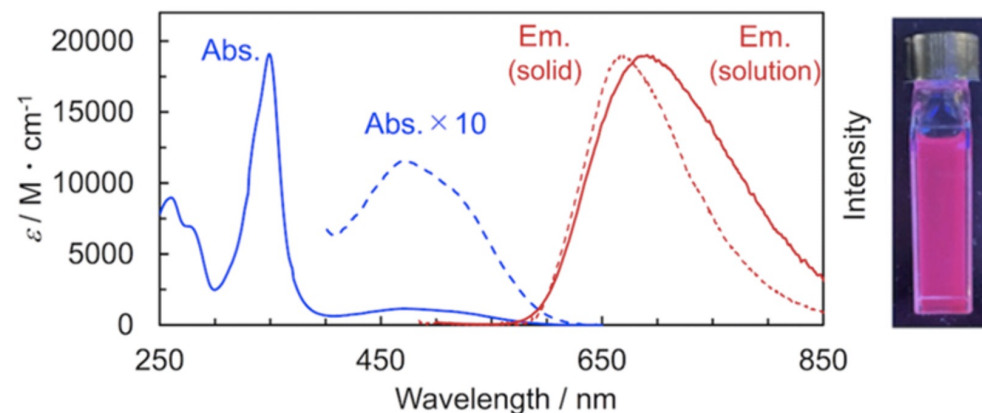
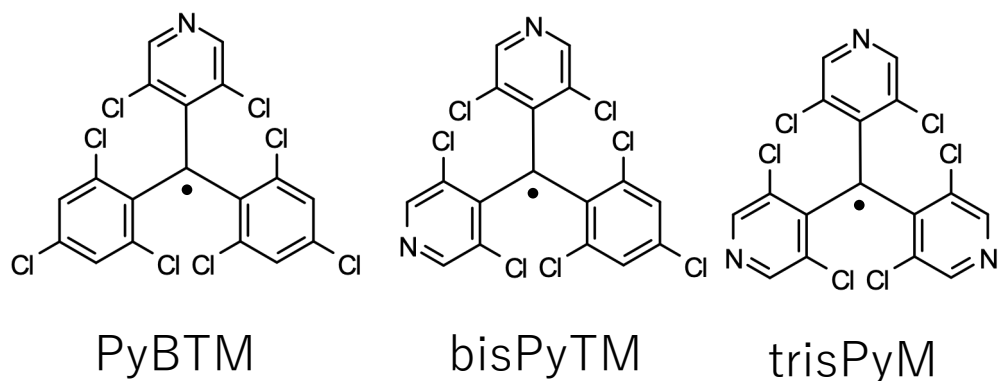


Fig: Absorption and emission spectra of trisPyM in CH_2Cl_2 solution at room temperature (RT), and in the solid state at 79 K. Photo graphs of trisPyM in CH_2Cl_2 solution at RT.

有効モード近似法を開発
→
ラジカル発光分子に適用

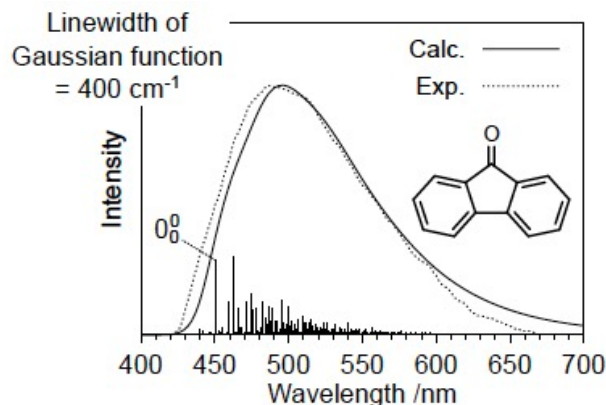
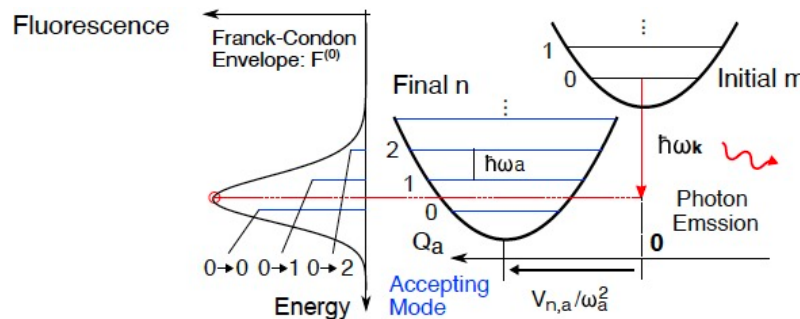
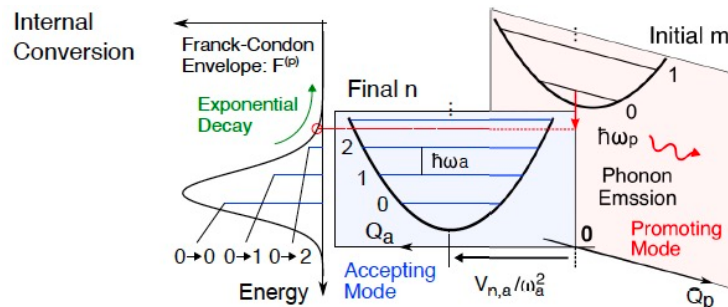
ラジカル発光分子の内部転換速度定数

	$k_{IC}/10^{-8}\text{s}^{-1}$	
	Calc.	Exp.
PyBTM	1.7	1.5
bisPyTM	2.6	2.8
trisPyM	2.8	3.3

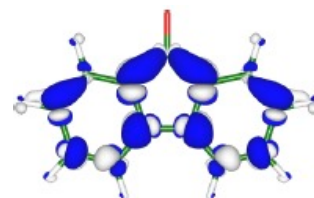
実験で得られた内部転換速度定数と定量的に一致⁶。

(6) S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 4329 (2021).

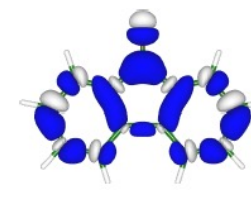
NEW! 3-2. 内部転換における速度定数の計算と解析



トルエン中の9-フルオレノンの蛍光スペクトルと計算(B3LYP/6-31G(d,p))による蛍光スペクトル



促進モード

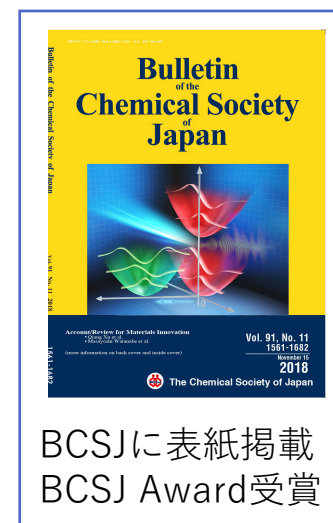


受容モード

Table: Calculated rate constants of fluorescence k_F and internal conversion k_{IC} of 9-fluorenone in toluene solvent⁶.

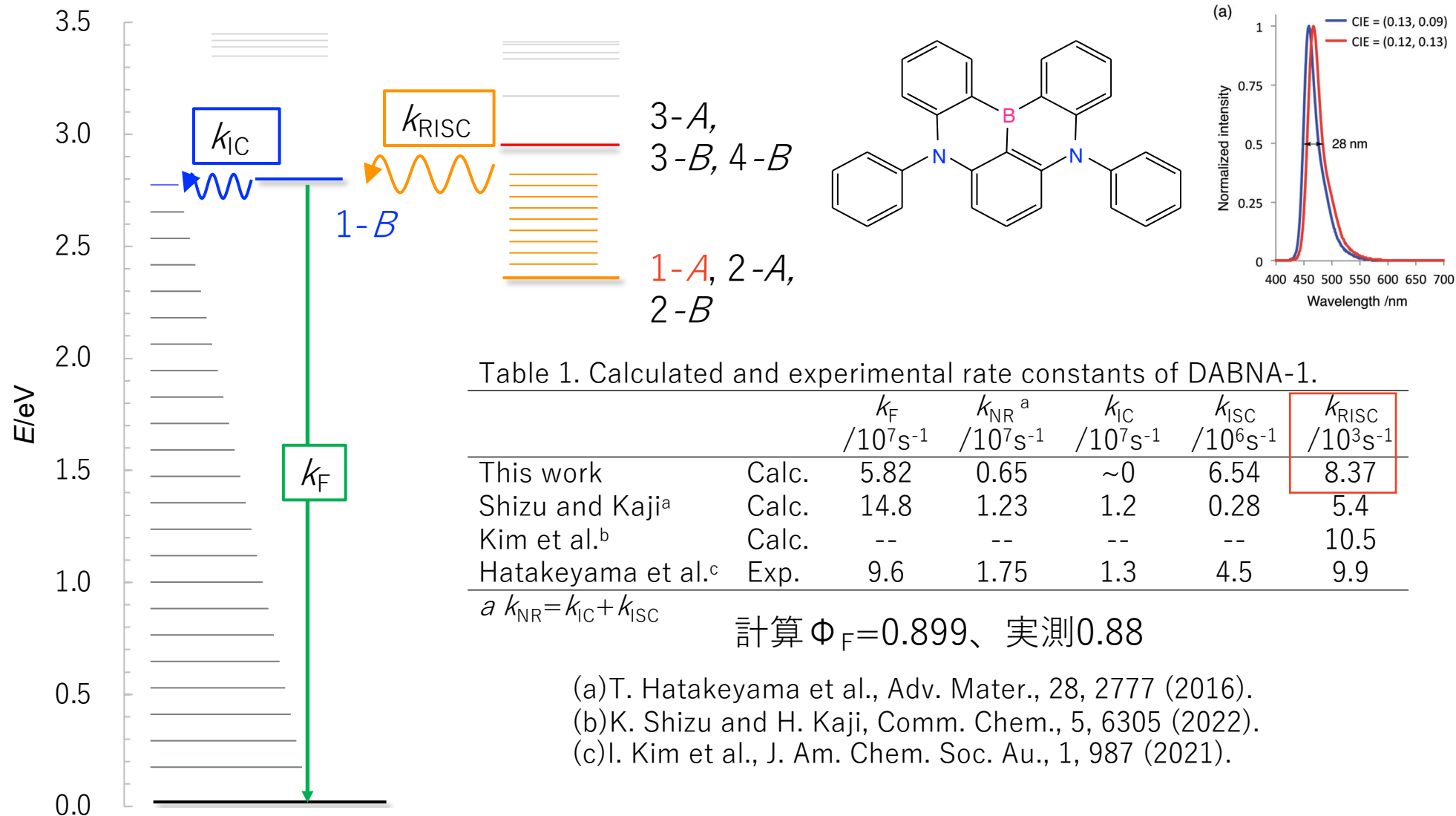
Rate Constant	Calc.	Exp.
$k_F / 10^6 \text{ s}^{-1}$	3.0	2.7 ^a , 3.2 ^b
$k_{IC} / 10^7 \text{ s}^{-1}$	8.8	8.6 ^a , 3.7 ^b

失活過程に参与する要因を定量的に明らかにして制御することが可能



BCSJに表紙掲載
BCSJ Award受賞

NEW! 3-3. 系間交差速度定数の計算と解析



4. 化学反応

フロンティア軌道理論

電荷移動 (CT) 相互作用によりエネルギーの安定化を引き起こす
活性化障壁は通常フロンティア軌道の相互作用によって説明される。

電荷移動(CT)、構造緩和なし

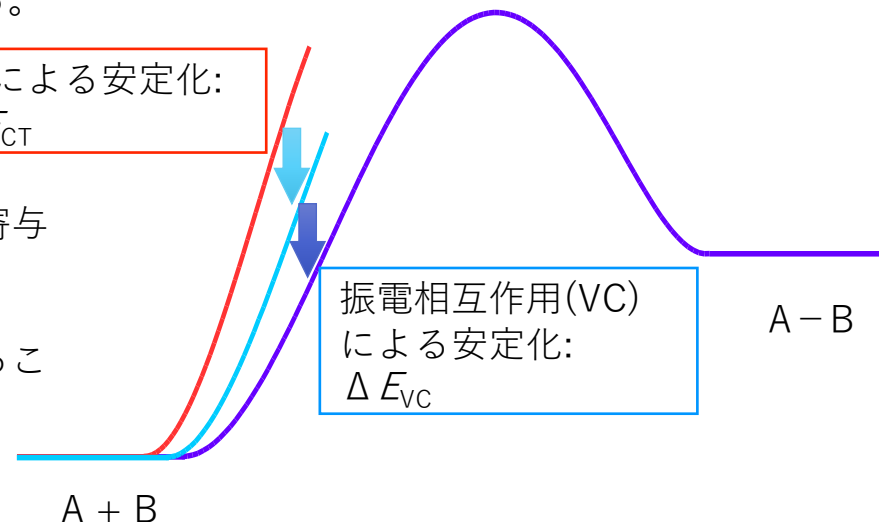
振電相互作用密度 (VCD) 理論

電荷移動 (CT) 相互作用によるエネルギーの安定化に加え、
振電相互作用(VC)による分子構造変形に伴うエネルギー安定化の寄与
が含まれる。

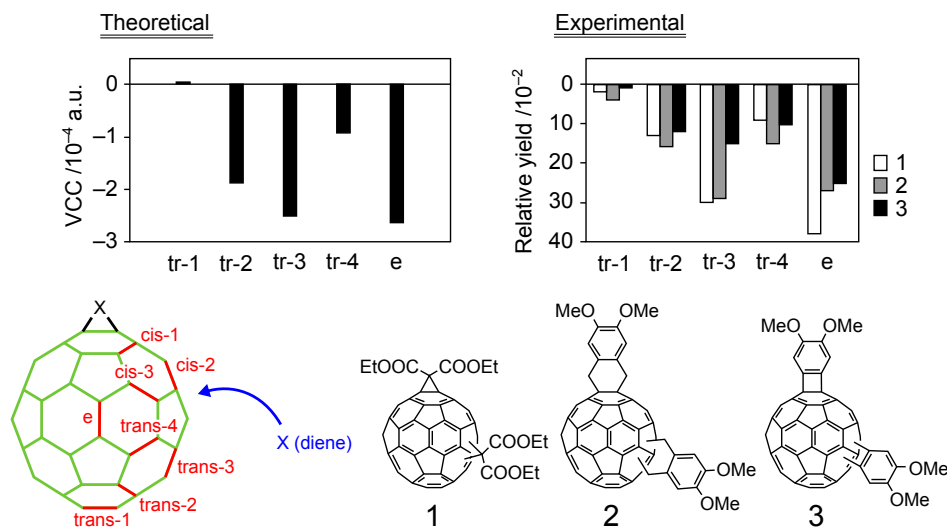
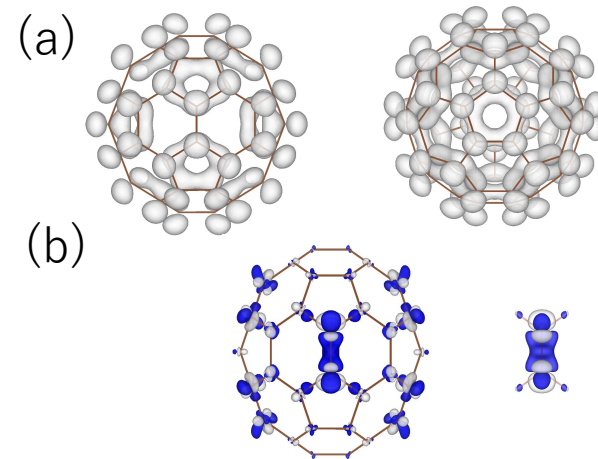
VCDは分子の反応部位を特定し、化学反応の位置選択性を説明するこ
とができる。

ΔE_{CT} の大小関係が位置選択性を支配
→ Frontier軌道理論

ΔE_{CT} に差がない場合
→ ΔE_{VC} が位置選択性を決定づける



4-1. フラーレンの環化付加反応における反応位置の特定

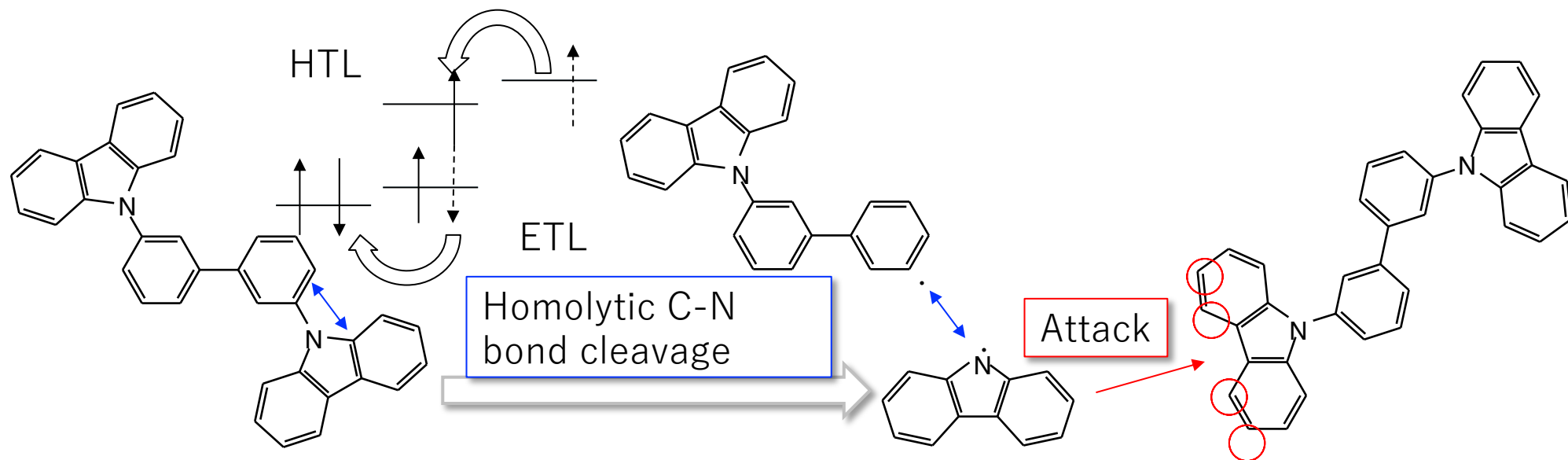
図: フラーレンC₆₀ 二付加体の生成比¹⁰図: (a) フラーレンC₆₀の平均化密度と(b)フラーレンC₆₀とエチレンのアニオン化における振電相互作用密度

フラーレンC₆₀のLUMOは三重縮退しており、しかも分子全体に非局在化
 →フロンティア軌道理論ではC₆₀へのdieneの環化付加反応の反応位置選択性を説明することは不可能だった。

振電相互作用密度解析を用いることで、dieneの環化付加反応の反応位置と生成比率を予測し、実験結果を説明できる⁹。

振電相互作用密度解析を用いることで、**反応位置選択性を制御**した分子設計が可能になります。

4-2. 有機EL素子中での劣化反応解析



駆動劣化前後のOLEDに対するGCIB-TOF-SIMSの分析から、発光層において劣化が生じ、ホスト分子mCBPにカルバゾール(Cz)フラグメントが付加した劣化生成物が生じることを発見。

VCD解析により、劣化に起因する反応部位を特定

→

特定された反応部位は質量分析で推定された劣化物の生成を支持する結果

(東レリサーチセンターとMOLFEXの共同研究)⁹

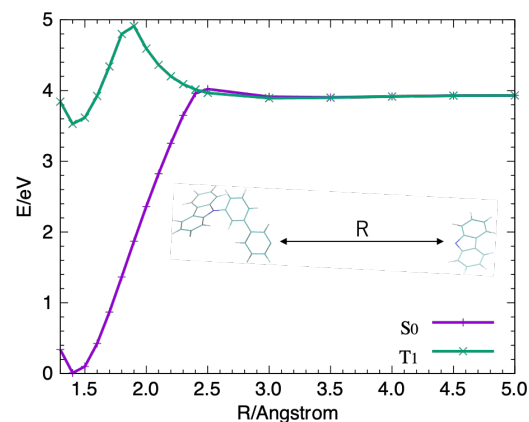


図1: mCBPのCzフラグメントの結合解離に関する断熱ポテンシャル曲線

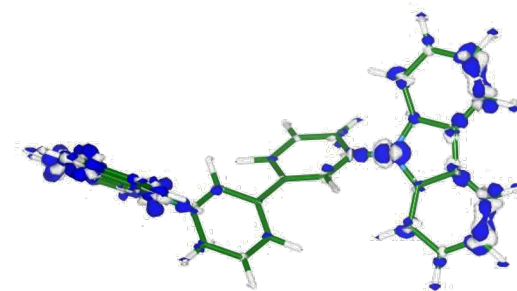


図2: 求核置換反応における振電相互作用密度

4-3. キャリア輸送材料の劣化反応の抑制

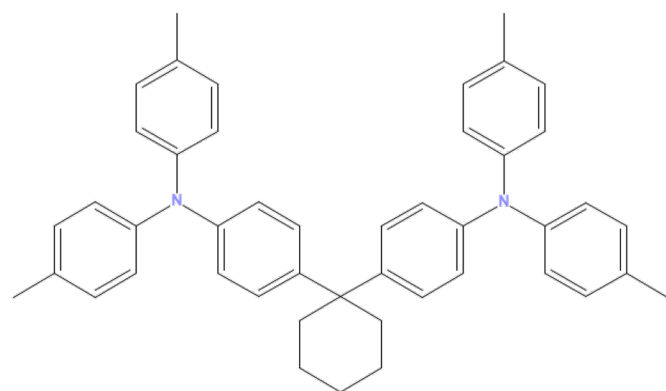


図: ホール輸送材料TAPC
(1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane)

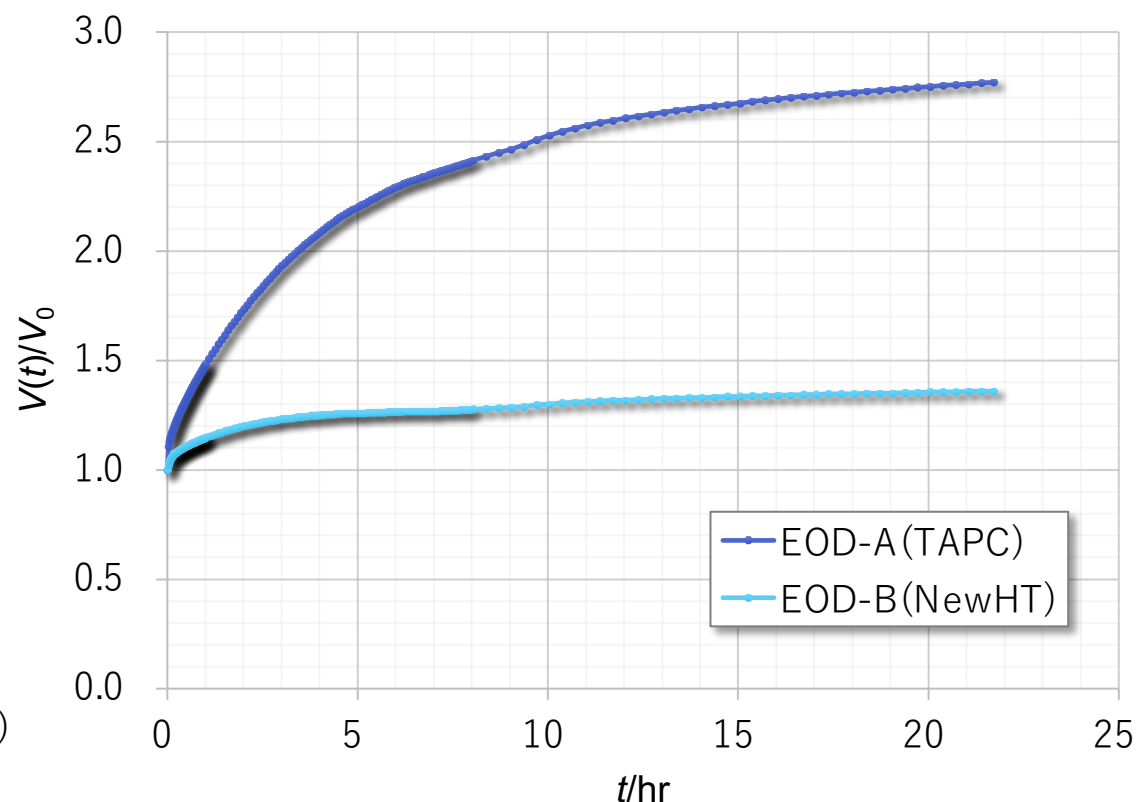


図: 定電流駆動した際の駆動電圧の上昇率

材料劣化の機構を解析し、その材料の機能を維持しつつ劣化を抑制した材料を設計することが可能

5. 光学材料: 屈折率と誘電率の関係

複素屈折率(=屈折率+ i 消光係数)と誘電率・透磁率との関係

$$\tilde{n}^2 = (n + ik)^2 = \varepsilon\mu = \varepsilon_r\mu_r$$

Lorentzモデルによる誘電関数と複素屈折率との関係

$$\tilde{n}^2 = (n + ik)^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega - i\omega\gamma)} = 1 + N\alpha$$

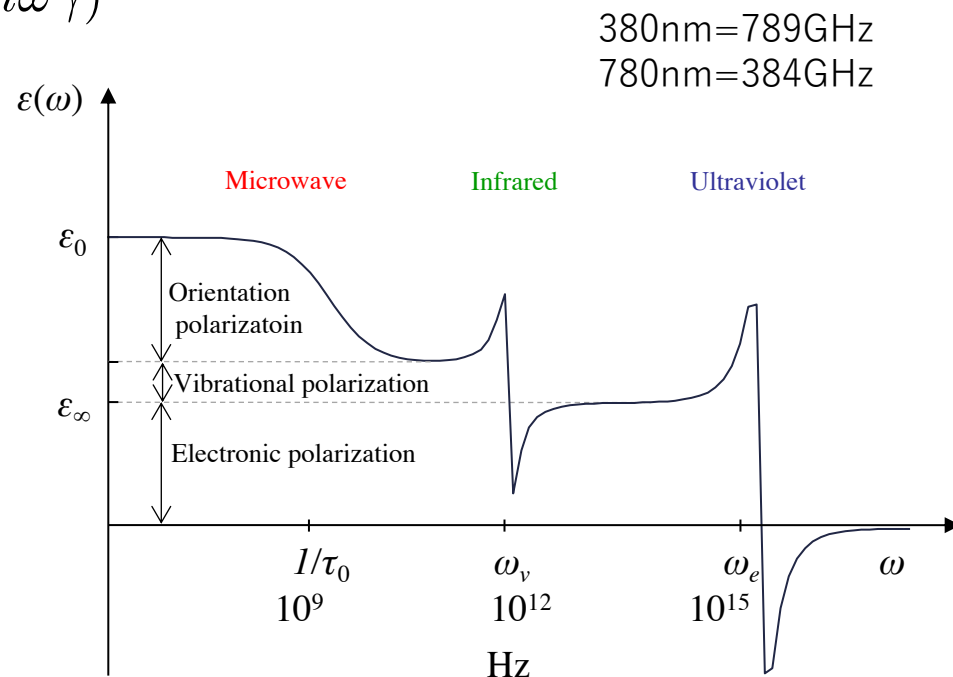
分極率の寄与

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_{ion} + \alpha_e$$

α_e : 電子分極

α_d : 配向分極

α_{ion} : 振動分極

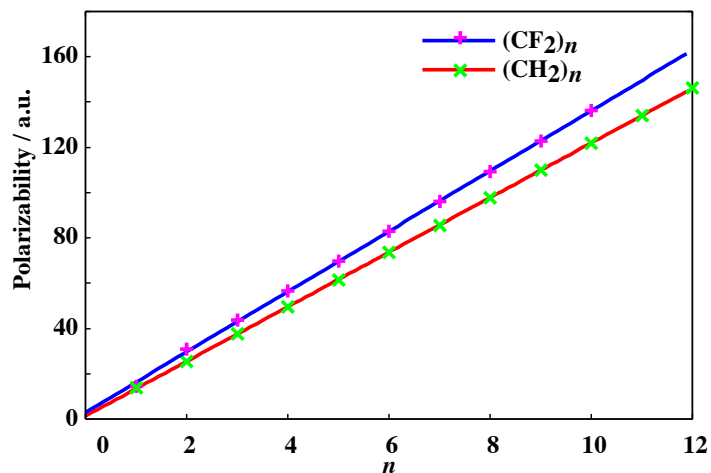


分極率の振動数依存性(波長分散)

光学材料では電子分極率 α_e の制御が重要

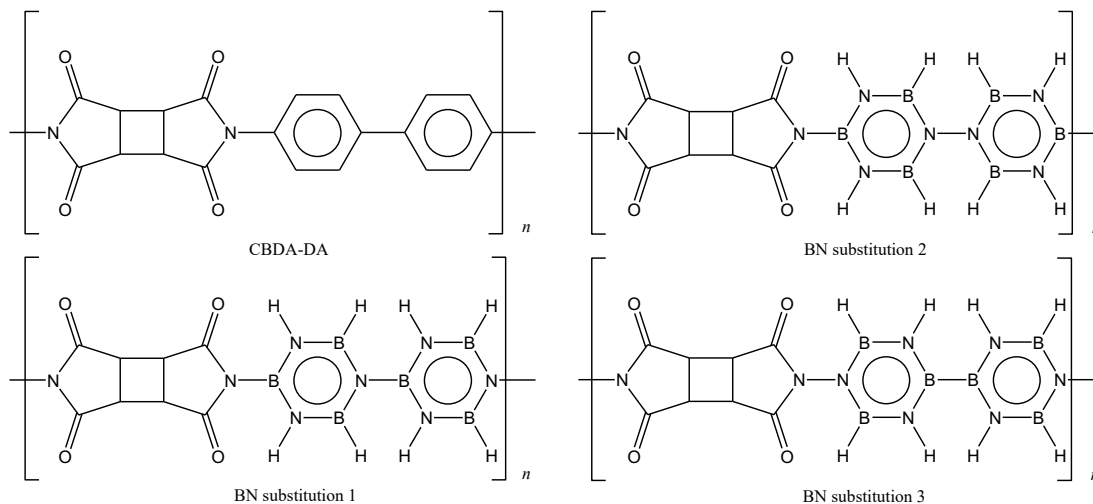
5-1. 低誘電率材料(low-k)の設計

分極率の加索性



ある特定の系の分極率には
加索性が成り立つ

低誘電率材料の理論設計



一電子描像での電子分極率

$$\alpha_e^{rr} = 2 \sum_i \sum_a \frac{|\mu_{ai,r}|^2}{\epsilon_a - \epsilon_i}$$

	ϵ_r
CBDA-DB	3.42
BN置換1	2.53
BN置換2	2.56
BN置換3	3.10