

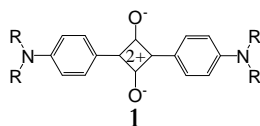
3P052

## Squaraineの励起状態に関する理論的考察

(慶大院理工<sup>\*</sup>) 八代和徳<sup>\*</sup>, 鈴木孝治<sup>\*</sup>, 藪下聡<sup>\*</sup>

【序】Squaraine(1)は近赤外領域に蛍光を発する色素であり、太陽電池、光記録媒体や生体分析など光機能材料として幅広く応用されている。このように汎用性の高い色素でありながら、基礎的な物性は良く知られておらず、どのような励起状態が存在するのかについても議論は分かれている。

Squaraineは基底状態と第一励起状態がともに高い分極性を示す、Donor - Acceptor - Donor型(D-A-D型)の色素である。N,N-ジアルキル部分が電子ドナー性、そして中央のC<sub>4</sub>O<sub>2</sub>リングが電子アクセプター性を有している。



Squaraineをさまざまな極性の溶媒に溶かし、その蛍光スペクトルの変化を観測する実験<sup>(1)</sup>から、3つの蛍光スペクトル(α, β, γ)が観察されている(Fig. 1.)。このことから、3つの安定な励起状態が存在すると予想されている。この色素が強いソルバトクロミック性を有することから、3つの励起状態のうち1つは中央C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-ベンゼン結合の内部回転によって、色素骨格の一部がねじれてintramolecular charge transfer(以下ICT)がおこった励起状態だと考えられている。また温度と置換基を変化させて蛍光スペクトルの挙動を調べる実験から、あとの2つの励起状態はそれぞれ構造緩和した励起状態、色素と溶媒が複合体を作った励起状態であると予測されている<sup>(1)</sup>。したがってこれら3つの励起状態から3つの異なる発光スペクトルが出るであろう。しかしこの3つの正確な励起状態は分光学的に得ることが困難であり、励起状態の安定構造やICT状態の構造については想像の域を脱していない。そのため本研究ではSquaraineの励起状態、特に色素骨格がねじれて起こると予測されているICT励起状態を理論化学的手法により解明することを目的としている。

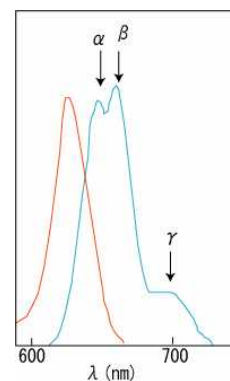


Fig. 1. Squaraineの塩化メチレン中での吸収(赤)および蛍光(青)スペクトル

### 【方法】

Squaraineの励起状態での挙動を調べるために、Bis(4-dimethylaminophenyl)squaraineを選んだ。構造とエネルギー計算はGaussian03プログラムを用いて行った。平面構造(D<sub>2h</sub>対称性を持った)のSquaraineは、基底状態、励起状態ともに全ての構造パラメータを最適化した。平面からねじれた構造をもったSquaraineでは、それらのパラメータはポテンシャルエネルギーカーブを描く上で大きな影響をもたらすものではないと考え、最適化せずに計算を行った。

基底状態ではその挙動を調べるために、密度汎関数法B3LYP(基底関数6-31G(d))を用いた。励起状態では、一電子励起配置間相互作用法CIS(Direct)/6-31G(d)を用いて第一励起状態の最適化を行い、励起エネルギーはZindo法を用いて求めた。

基底状態での溶媒効果を調べるためにKlopman溶媒和モデル<sup>(2)</sup>を採用した。溶媒和エネルギーは

$$E_{\text{sol}} = -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[ \sum_A \frac{Q_A^2}{R_{\text{eff}}} + \sum_{B \neq A} \sum \frac{Q_A Q_B}{R_{AB} + R_{\text{eff}}} \right]$$

と表現され、 $Q_A$ ,  $Q_B$ は色素分子の原子の電荷であり、 $R_{AB}$ は核間距離、 $R_{\text{eff}}$ は原子Aの有効半径であり、その数値は実験値の平衡定数に合うように定めた。 $\epsilon$ は比誘電率であり、ここでは8.93(塩

化メチレン)としている。そして色素分子と溶媒との間の平衡定数は  $K = \exp(-E_{\text{sol}}/RT)$  により見積もった。また平面構造からねじれ構造への回転緩和速度定数を Einstein-Debye の溶媒緩和モデルを用いて、 $k_{\text{rot}} = \eta V/3k_B T$  と見積もった。Vは Molecular Volume であり、ここでは色素分子を半径 15.98 の球と仮定して計算した。また蛍光量子収率は、基底状態の平衡定数と第一励起状態の振動子強度、回転緩和速度定数を用いて見積もった。

【結果と考察】

1) 中央 C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 環と両側(N,N-ジメチル)ベンゼンの間の結合の回転

中央四員環とベンゼン間のねじれ角の関数として、平面最適化構造を 0° とし、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギーを計算した。Fig. 1.および Fig. 2.にその様子を示した。前者は2つのベンゼン環を逆旋的にねじったものであり、後者は同旋的にねじったものである。そしてそのときの基底状態と第一励起状態間の振動子強度を Table. 1. および Table. 2.に示した。Fig. 1., Fig. 2. からわかるように、真空中ではねじれた状態での安定な励起状態は存在していないことがわかる。またたとえ溶媒中で安定な第一励起状態が存在しても、90° 付近の振動子強度は0であるため、ここからの輻射はおこらないことがわかる。したがって、ねじれ ICT 励起状態は他のねじれ状態である可能性、もしくはベンゼン - ジメチルアミノ基結合間のねじれである可能性が考えられる。

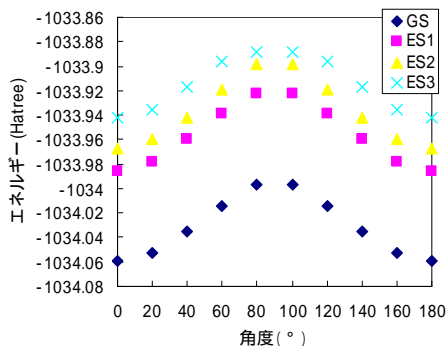


Fig. 1. ベンゼン環の逆旋的回転

Table. 1. 逆旋的回転での振動子強度

角度(°)	20	40	80
振動子強度	1.12	0.95	0.01

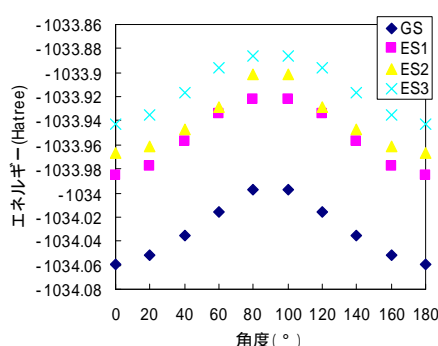


Fig. 2. ベンゼン環の同旋的回転

Table. 2. 同旋的回転での振動子強度

角度(°)	20	40	80
振動子強度	1.11	0.85	0.05

2) 基底状態の溶媒効果と蛍光量子収率

Klopman のモデルを用いて行った 298K での基底状態の溶媒和エネルギーと平衡定数、有効半径は、それぞれ - 1.482 kJ/mol, 1.819, 4.783 であった。また得られた蛍光量子収率は以下の Table. 3. のとおりである。

Table. 3. 励起状態からの発光の量子収率

蛍光バンド	速度定数( $\times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )		量子収率 (exp)	量子収率 (calc)
	放射	回転緩和		
$\alpha$	—	—	0.326	0.357
$\beta$	2.068	1.900	0.323	0.330

【参考文献】

1. Law K. Y., J. Phys. Chem., **1987**, 91, 5184-5193
2. Klopman G., Chem. Phys. Lett., **1967**, 1, 200-202