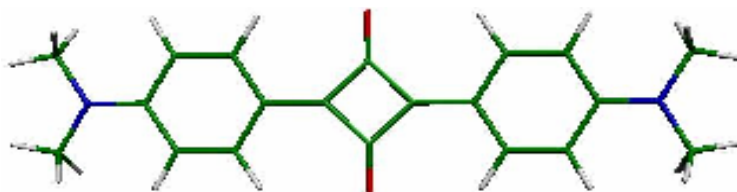


TDDFT 法を用いた蛍光分子 SQUARAININE の解析

(慶大院理工) ○小澤仁嗣、八代和徳、藪下聡

1. 序

図 1 に示す squaraine 分子は、長波長領域(660~750nm)に蛍光を発する色素で、生体分析、色素増感太陽電池などに応用されている。



この squaraine 分子において Law

は、置換基を変化させ蛍光挙動を調べる実験から、低波数側の蛍光 (γ 蛍光) は、中央 4 員環部分が内部回転することにより生じる TICT(twisted intramolecular charge transfer) 励起状態からの発光であるとしている一方で[1]、Rettig らは溶媒をさまざまに変化させたときの蛍光スペクトルおよび放射速度、量子収率の変化の観察により、それを平面構造の励起状態の振電相互作用によるスペクトルの肩であると帰属した[2]。近年、既存の汎関数を使った TDDFT 法では CT(charge-transfer)状態の励起エネルギーを定量的に見積もることが出来ないことが指摘され、長距離相互作用を考慮した TDDFT 法である LC-TDDFT(long-range-correction TDDFT)法が開発され、CT 状態に対して励起エネルギーをかなり定量的に与えることが出来るようになった。また、TICT を起こす代表的な分子である DMABN 分子の研究が LC-TDBOP 法を用いて行われ、その励起エネルギーの実験値とよく対応する理論値を与えることがわかっている[3]。本研究では、Law のモデルの検討の際には、各 squaraine 分子のねじれ構造を LC-TDBOP 法で量子化学計算し、それらの双極子モーメント、振動子強度、励起エネルギー、分子軌道の計算結果から、TICT 状態の有無およびモデルの成否を検討するという方法を行った。また、Rettig のモデルの検討の際には、各振動モードにおける基底状態および励起状態の平衡構造の差を計算し、その結果から振電相互作用の大きさおよび Franck-Condon 因子の値を決める Huang-Rhys 因子の計算を行い、その結果から、蛍光スペクトルを計算し、実験値との比較を行うという方法を行った。また、基底状態の計算では LC-BOP 法を用い、励起状態の計算では μ として標準的な値である 0.33 を用いた LC-TDBOP 法を用いた。量子化学計算はすべて GAMESS 2009 を用い、基底関数は 6-31G(D)を用いた。

2. Law のモデルの検討

各 squaraine 分子のねじれ構造の双極子モーメント、振動子強度、分子軌道を LC-TDBOP 法で量子化学計算した結果、 C_{2v} 対称性を持つ 4 種類のねじれ構造において第 3 励起状態が TICT 状態であることがわかった。この 4 種類の構造のうち、有限な遷移モーメントを持ち γ 蛍光を発する可能性のあるものは、図 2 に平面構造およびねじれ構造とともにそれぞれの LUMO を示したものである。LUMO を示したのは、4 種類のねじれ構造の第 3 励起状態の記述には、占有軌道から LUMO への 1 電子励起配置の寄与が最も大きいからである。図 2 から、ねじれ構造の LUMO は、acceptor 領域に局在化していることがわかる。

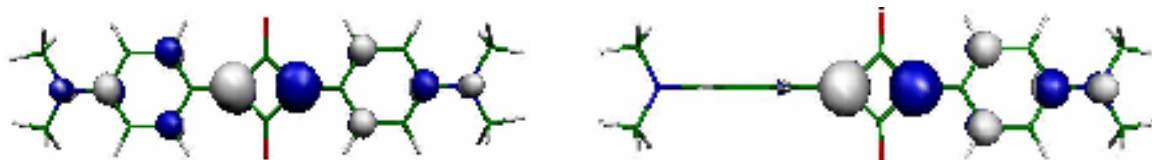


図 2. squaraine 分子の平面構造およびねじれ構造の LUMO

また、 D_{2h} 対称性を持つ 3 種類のねじれ構造の場合は、双極子モーメントの値は 0 となるが、いずれも第 3 励起状態を記述する軌道が LUMO で、それも図 2 のように acceptor 領域に局在化していた。詳細は当日に掲載する。

3. Rettig のモデルの検討

Rettig のモデルの検討に関しては、電子励起状態の零点準位から電子基底状態へ遷移がおこるとして蛍光スペクトルを (1) 式のように表現して計算した。

$$f^*(\nu) = \frac{f(\nu)}{\nu^3} = C \sum_{m=0}^{\infty} |\langle 0|m \rangle|^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Omega} \exp\left(-\frac{\{h\nu - (E_{j0} - E_{im})\}^2}{2\Omega^2}\right) \quad (1)$$

また、(1) 式の Franck-Condon 因子は、(2) 式のように Huang-Rhys 因子を用いて計算した。Huang-Rhys 因子は、基底状態と励起状態の異なる振動状態間の重なりを表す因子であり、この値が大きいほど振電相互作用が大きいことを意味している。

$$|\langle 0|m \rangle|^2 = \frac{S_l^m}{m!} \exp(-S_l) \quad (2)$$

各振動モードの Huang-Rhys 因子は、平面構造の squaraine 分子を LC-TDBOP 法で振動解析し、各振動モードにおける基底状態の平衡位置と励起状態の平衡位置の差を用いて求めた。そして、Huang-Rhys 因子が大きい振動モード(65 番目)を選び、その振動モードにおける Huang-Rhys 因子を用いて蛍光スペクトルの計算を行った (図 3)。また、励起エネルギーの計算は TDBLYP 法によった。

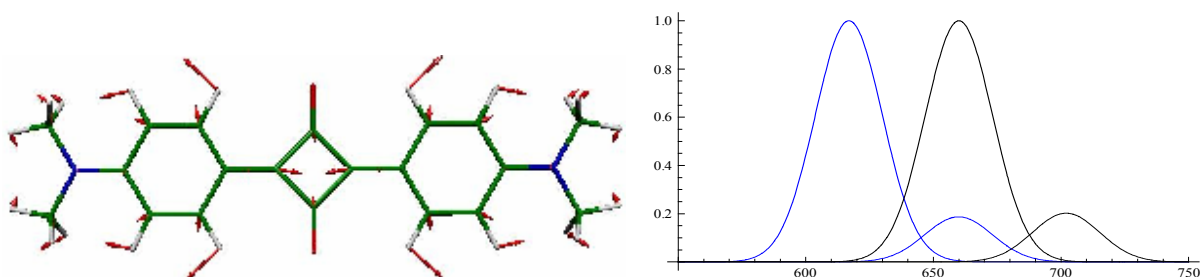


図 3. 65 番目の振動モードおよび β, γ 蛍光スペクトルの計算結果

励起エネルギーは真空中での計算値を用いたため実験結果との一致は良くないが、 γ 蛍光の高さは良く再現できた。詳しい結果および議論は当日に掲載する。

[1] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5184.

[2] W. Rettig, *J. Phys. Chem. A.*, 1997, **101**, 9673.

[3] M. Chiba, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 034504.