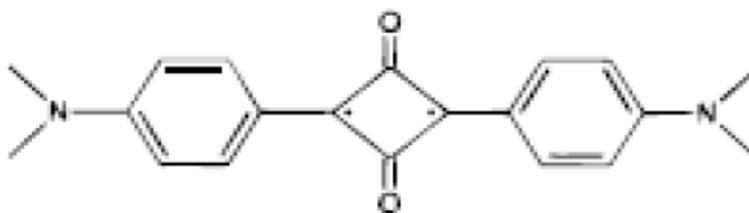


## 量子化学計算によるスクアレン分子の蛍光スペクトルの研究

(慶大院・理工) ○小澤 仁嗣、八代 和徳、藪下 聡

## 1. 序

図 1 に示すスクアレン分子は、長波長領域(660~750nm、 $13300 \sim 15200\text{cm}^{-1}$ )に蛍光を発する色素で、色素増感太陽電池などに応用されている。この分子において



Law は、3 種類の異なった蛍光

図 1. Bis[4-(dimethylamino)phenyl]squaraine 分子の構造式[2]

スペクトルが存在することを観測し、短波長側から順に  $\alpha$  蛍光、 $\beta$  蛍光及び  $\gamma$  蛍光と名づけた[1]。そして、蛍光の置換基依存性を調べ、 $\alpha$  蛍光は、溶媒和されていない分子の平面構造の励起状態からの発光、 $\beta$  蛍光は、溶媒和された分子の平面構造の励起状態からの発光、 $\gamma$  蛍光は、溶媒和された分子の中央 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た[1]。一方 Rettig らは、この分子の蛍光スペクトルがシングレットであることを観測し(図 3 実線参照)、蛍光スペクトルの溶媒依存性および輻射速度、量子収率の変化の観察により、長波長領域の蛍光スペクトルは、平面構造の励起状態からの 0-n 遷移であると帰属した[2]。

我々は、量子化学計算により、この分子の蛍光スペクトルを調べてきた。これまで、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法を用いて前記の蛍光スペクトルを帰属し、クラスターモデルによる溶媒和エネルギーの計算及び平面構造とねじれ構造との間の反応熱の計算から、長波長側  $\gamma$  蛍光は TICT 励起状態を含めたねじれ構造の励起状態からの発光ではないこと、また、Huang-Rhys 因子を用いた蛍光スペクトル及び輻射速度定数の計算及び Engleman-Jortner の式を用いた無輻射速度定数の計算から、 $\gamma$  蛍光は、平面構造の励起状態からの 0-1 遷移の可能性を示した。

しかし、これらの研究には 2 つの問題があった。1 つ目は、光吸収に対応する真空中の励起エネルギーの計算値(LC-TDBOP/6-31G(D)法)が実験値と良く一致しないことである。また、2 つ目は、無輻射遷移の機構、特にその速度の温度依存性が不明確なことである。

今回は、これらの問題を解決するため、MRMP2/6-31G(D)法[3]を用いてこの分子の平面構造の計算を行い、励起エネルギーを求めた。その際、CASSCF 法の活性空間は 11 軌道、10 電子とした。さらに、これらの計算により基底状態のジラジカル性を求め、図 1 の電子構造の表現の妥当性および DFT 法のような単参照の計算方法の妥当性を調べ、また蛍光スペクトルを再度検討した。

## 2. 励起エネルギー計算

これまでの LC-TDBOP/6-31G(D)法による振動子強度の計算から、 ${}^1A_g$  (基底状態)と  ${}^1B_{3u}$  との間の遷移強度が顕著に大きいことから、光吸収、Law が観測した  $\alpha$  蛍光と  $\beta$  蛍光、及び Rettig が観測した蛍光スペクトルのピーク部分は、この状態間の遷移によるものであると結論している。この電子遷移の主配置は HOMO-LUMO 遷移であり、図 2 に HOMO と LUMO の Kohn-Sham 軌道の図(構造は LC-BOP/6-31G(D)法で求めた基底状態の平衡位置)を示す。

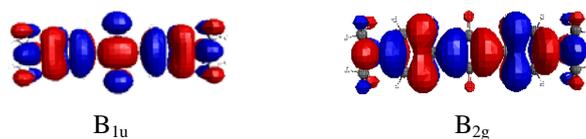


図 2. スクアレン分子の HOMO と LUMO

この平衡位置において  ${}^1A_g$  と  ${}^1B_{3u}$  の状態間の励起エネルギーを MRMP2/6-31G(D)法を用いて計算した結果を表 1 に示すが、MRMP2 法では、実験結果を良く再現し、その帰属が正しいことがわかる。

表 1. 光吸収による  ${}^1B_{3u}$  の励起エネルギーの計算結果

計算方法	励起エネルギー[eV]
LC-TDBOP/6-31G(D)	2.42
MRMP2/6-31G(D)	2.05
実験値[2]	1.97

### 3. スクアレン分子のジラジカル性と蛍光スペクトルの検討

さらに、CASSCF 法及び MRMP2 法において基底状態のジラジカル性を求めた結果、3%~5%と小さく、図 1 に記した電子構造は必ずしも正しくないと結論できた。さらに DFT 法のような単参照の方法でもこの分子の基底状態の電子状態は表現可能であること、表 1 の LC-(TD)BOP 法に含まれる励起エネルギーの誤差は別の理由に帰されるものであることなどが分かった。LC-TDBOP/6-31G(D)で振動解析計算を行って得た蛍光スペクトルの相対強度（波数  $2000\text{cm}^{-1}$  以下の振動モードの 0-1 遷移を考慮）を図 3 に示す。（励起エネルギーは PCM-LC-TDBOP/6-31G(D)で計算、実線は実験の蛍光スペクトル[2]）

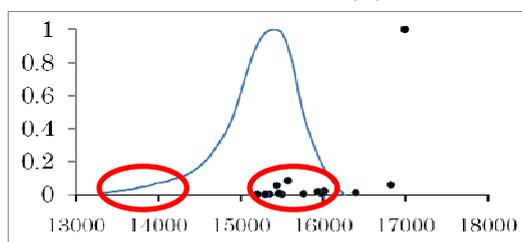


図 3. 蛍光スペクトルのバンドの計算値（横軸は波数 $[\text{cm}^{-1}]$ ）

黒丸は 0-0 遷移を 1 としたときの 0-1 遷移の相対強度  $f$  であり、これは(1)式で計算を行った。

$$f_l(\nu) = C_f S_l \exp(-S_l) \quad (1)$$

ここで  $C_f$  は規格化定数、 $S_l$  は振動モード  $l$  の Huang-Rhys 因子で、基底状態と励起状態の平衡位置のずれによって生じた 2 つの電子状態の異なる振動状態の混合を表す。表 1 で示した励起エネルギーの過大評価に起因して、図 3 の理論のピーク位置は実験からかなりずれているが、赤丸で示したピーク位置の長波長側に見られる蛍光スペクトルの肩の部分の相対強度については、計算値は実験値と対応するため、その成因は 0-1 遷移のバンドの広がりによるもので、Rettig のモデルを支持する結果と考えられる。しかしながら、多参照の手法を用いた計算でないと、蛍光スペクトルや輻射遷移速度の評価の精度は期待できないため、その定量的な計算を検討中である。

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

[2] C. Comelissen-Gude, W. Rettig and R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 9673, (1997).

[3] K. Hirao, *Chem. Phys. Letters.*, **201**, 59, (1993).