

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, 山本拓磨, 藪下聡

Quantum chemical study on the fluorescence spectrum of squaraine molecule

(Keio Univ. • Science and technology) Hitoshi Ozawa, Kazunori Yashiro, Takuma Yamamoto, Satoshi Yabushita

・序

スクアレン分子は、長波長領域（630nm～750nm）の蛍光スペクトルを持つ色素分子で、生体分析、色素増感太陽電池などに応用されている。Law は、この蛍光スペクトルが3つのピーク（短波長側から α 、 β 、 γ 蛍光）をもつことを観測し、 α 蛍光は溶媒和されていない平面構造からの発光、 β 蛍光は溶媒和されている平面構造からの発光、 γ 蛍光はTICT(twisted intramolecular charge transfer)励起状態からの発光と帰属した。我々は、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法を用い、この分子のねじれ構造の励起状態の理論計算から、実際にTICT励起状態は存在するが、 S_1 状態ではなく、その励起エネルギーは実験値に比べて高すぎることを、さらにTICTの原因となる内部回転に必要な反応熱の計算から、TICT励起状態の関与を否定した。他方 Rettig らは、この蛍光スペクトルがシングレットであると主張し、長波長側の蛍光スペクトルの肩は、溶媒和されている平面構造の0-n遷移によるものと帰属した。Rettigらのモデルにしたがうと、平面構造の吸収、蛍光スペクトルのストークスシフト(SS)の大きさが重要な意味を持つが、(PCM)-(TD)BOP/6-31G(D)法でこの大きさを評価したところ、実験値をかなり過大評価した。このため、まずMRMP2/6-31G(D)法、CASSCF(11,10)/6-31G(D)法を用いた一連の計算により、スクアレン分子の平面構造の基底電子状態はジラジカル構造(図1右)よりも双極イオン対構造(図1左)が支配的であることを確認した。次に、SSの過大評価は、密度汎関数法が、電子基底状態と励起状態における平衡構造の違いを過大評価していると考え、MRMP2/6-31G(D)法を用いて中央四員環部分の構造最適化計算を行ったところ、基底状態と励起状態の平衡構造の違いは、密度汎関数法で評価した場合よりも大幅に減少し、実験結果と対応することが分かった。今回は、この一連の研究結果を発表し、更にこの構造を用いた吸収・蛍光スペクトル、無輻射遷移速度の温度依存性の検討を行う。

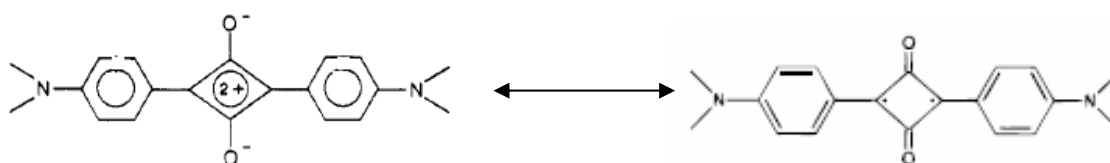


図1. スクアレン分子の構造式[1],[2]

・構造最適化計算

電子基底状態(A_g)、最低励起状態(B_{1u})の平衡構造を(TD)BOP/6-31G(D)法、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法、MRMP2/6-31G(D)法で最適化した場合の、中央四員環部分の結合パラメータ及び励起エネルギーを表 1 に示す。ここで R_1, R_2 は図 2 のように定義した。MRMP2 法では、四員環以外の部分は、

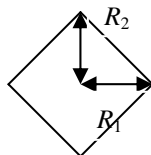


図 2. 中央 4 員環部分の結合パラメータ (置換基は省略)

(TD)BOP/6-31G(D)法の平衡構造に固定し、 R_1, R_2 をともに 0.01 \AA ずつずらしたポテンシャルエネルギー面のスキャンにより極小点を決定した。さらに基底状態の平衡構造における垂直励起エネルギー ΔE_{abs} 、励起状態の平衡構造における垂直励起エネルギー ΔE_{emi} 、およびそれらの差から評価した SS を示す。

表 1. 基底状態(A_g)、励起状態(B_{1u})の構造最適化計算

(最初の R_1, R_2 が基底状態の、次の R_1, R_2 が励起状態の構造パラメータ。SS: ストークスシフト)

計算方法	$R_1[\text{\AA}]$	$R_2[\text{\AA}]$	$R_1[\text{\AA}]$	$R_2[\text{\AA}]$	$\Delta E_{\text{abs}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{emi}}[\text{eV}]$	SS [eV]
(TD)BOP/6-31G(D)	1.047	1.065	1.073	1.034	2.14	1.98	0.16
LC-(TD)BOP/6-31G(D)	1.023	1.050	1.055	1.032	2.42	2.27	0.15
MRMP2/6-31G(D)	1.029	1.054	1.042	1.031	1.97	1.89	0.08
実験値	—	—	—	—	1.97	1.91	0.06

表 1 を比較すると、基底状態ではいずれも $R_1 < R_2$ である。また、励起状態ではいずれも $R_1 > R_2$ となるが、MRMP2 法では、 R_1 の値が小さくなり、 R_1 と R_2 の値が近くなるのが分かる。さらに密度汎関数法のものに比べ、MRMP2 法の垂直励起エネルギーから求めた吸収・蛍光スペクトルのピーク位置および SS の値は実験値とよく対応した。以上のことから、スクアレン分子の基底状態と励起状態の構造のずれ方が、相関エネルギーの評価方法の違いに大きく依存していることを示すことができた。今後、吸収・蛍光スペクトルの計算と無輻射遷移確率の温度依存性の計算などでは、密度汎関数法よりも相関エネルギーを実質的に含む計算方法で検討を行う予定である。

量子収率及び蛍光寿命の測定から、温度が上がるにつれて無輻射遷移確率は増加することが観測されている。我々はこれまで温度依存型 Engleman-Jortner の式を用いて、無輻射遷移確率の大よその値を評価してきたが、温度依存性など定量的な振る舞いは再現できていない。今後は無輻射遷移確率を、CASSCF(11,10)/6-31G(D)法で非断熱相互作用項の計算を行い、フェルミの黄金律を直接用いて、無輻射遷移確率を評価する予定である。

・参考文献

[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).