

1P102

環境依存発光を示すアセン類縁体の消光経路探索

(京大・福井謙一記念研究センター) ○鈴木聡 諸熊奎治

Exploration of quenching pathway of multiluminescent acene

(Kyoto University FIFC) Satoshi Suzuki, Keiji Morokuma

【序】山口らによって合成された分子 **1-3** は、柔軟なサイクロテトラオクタエン(COT)部分が剛直なアセンで修飾された構造を持ち、基底状態ではV字構造を安定構造とする[1]。この分子の特徴は、一種類の分子の蛍光波長を、環境に応じてコントロールできることである。すなわち、ポリマーマトリクス中では青、溶液中では緑、結晶中では赤の発光をする。また、蛍光挙動はアセン長にも依存し、アセン部分がフェニレンの場合には液相でも固相でも発光しないのに対し、アントラセンになると液相、固相いずれの場合でも発光を示す。環境依存蛍光現象は蛍光と内部転換による消光の速度の競合に起因すると考えられる。すなわち、消光の経路が環境に依存して変化し、消光が起こりやすく、あるいは起こりにくくなるのが環境依存性の起源であると予想される。蛍光は  $S_1$  状態の安定構造付近で、内部転換は円錐交差(CI)付近で起こりやすいので、Franck-Condon 状態から到達しうる安定構造及び CI を探索することで蛍光、消光の経路を推定し、環境依存消光現象の原理を探ることができる。

【理論と計算手法】分子 **1-3** の  $S_0/S_1$  CI 探索を以下の手順で行う。 $S_0/S_1$  CI は必ずしも FC 領域近傍に存在しないうえ、基底状態の安定構造と異なり推測が難しい。しかも  $S_1$  状態の記述のために CASSCF や TDDFT 等の比較的時間のかかる計算を行う必要があるため、広範囲にわたる探索を行いにくい。そこで、 $S_0/S_1$  CI と、 $S_0/T_1$  ポテンシャル交差の最小点(MSX)がしばしば似た分子構造を持つことに着目し、まず  $S_0/T_1$  MSX を探索する。 $T_1$  状態は  $S_1$  状態と異なり SCF により容易に計算できるので、 $S_0/T_1$  MSX を広い範囲にわたって自動探索することは比較的簡単である。次に、 $S_0/T_1$  MSX のうち比較的エネルギーが低いものを初期推測としてその近傍の  $S_0/S_1$  CI を探索すれば消光に関与しうる経路が推定できる。

MSX の探索には SMF 法[2]を ADDF 法[3]と組み合わせて行った。SMF 法では二状態のエネルギーから決定される評価関数の極小点を決定することで MSX を探す。ADDF 法はポテンシャルエネルギー面の極小点付近で調和近似からの外れ(ADD)が大きい方向を追跡することで TS や他の平衡構造を効率よく探すことができる。分子 **1** のモデルとしてイミド部分を水素原子に置き換えた炭化水素分子 **1'** を考え、**1'** の基底状態の安定構造を初期推測とし MSX 探索を行った。決定された MSX 構造から、ADD の大きなモード 10 個について他の MSX 構造を探した。これらの中から比較的エネルギーの低い  $S_0/T_1$  MSX を **1**, **2**, **3** の MSX の初期推測とし、MSX の構造最適化、及び

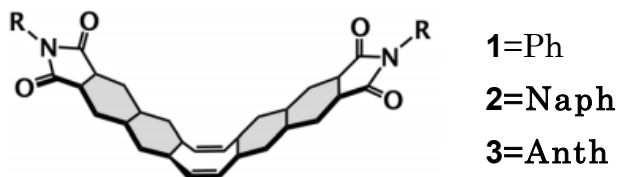


図 1)分子 1-3

S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub> CI の構造最適化を行った。電子状態計算は GAMESS に実装されている DFT 及び SF-TDDFT により B3LYP/3-21G レベルで行い、構造最適化は GRRM で行った。

【計算結果と考察】SMF 法と ADDF 法の組み合わせにより得られた **1'** の MSX のうち、COT 部分の変形に由来するもの(COT 環のねじれ、C-H の面外への変角、五員環への環縮小)が低いエネルギーを持つ傾向があった。これらの構造を元に **1**, **2**, **3** の MSX,CI を計算したところ、**1'** の MSX に類似した構造が主に得られたが、**1** に関しては **1'** には見られなかった平面状の MSX が示唆された。図 2 に、得られた **1** の MSX,CI のうち、低いエネルギーを持つものの一部を示した。**1** の FC 領域から T<sub>1</sub> 状態、S<sub>1</sub> 状態の構造最適化を行うといずれの場合も平面状の局所安定構造が得られた。これは FC 状態から平面状の安定構造を経由してバリアレスに S<sub>0</sub> 状態に失活する経路となり得る。一方で五員環への環縮小を起こす反応経路については、平衡構造、MSX ともにかなり低いエネルギーをもつものの、バリアがあると推測される。

発表当日は他のとりうる経路についても、アセン長に起因する電子状態の違いと関連づけて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] C.Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, and S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 2193 – 2200
- [2] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* 113(8), 1704-1710 (2009).
- [3] S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 381(1-2), 177-186 (2003).

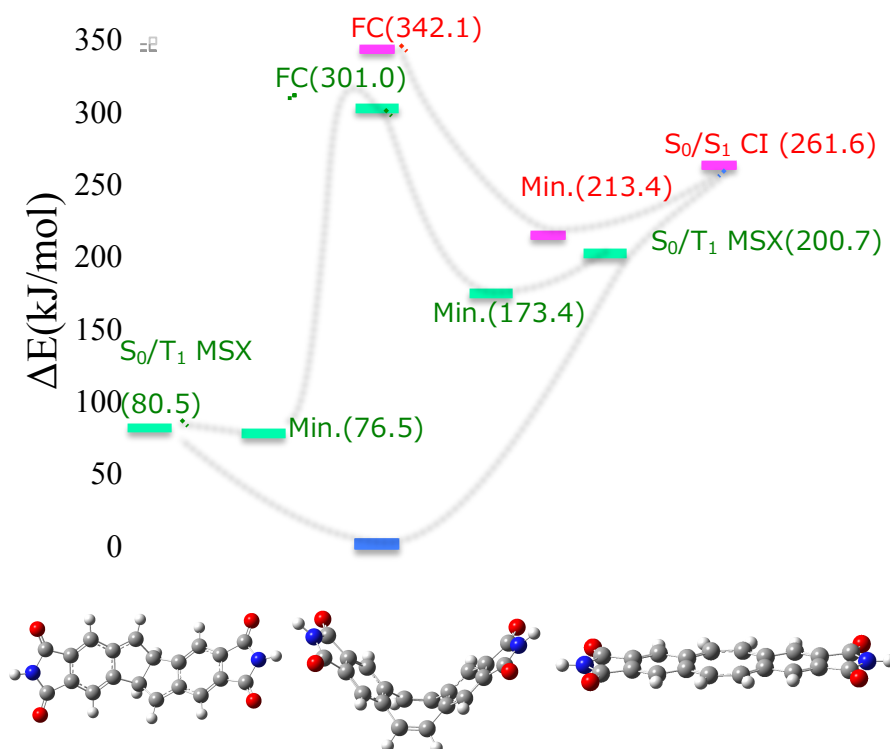


図 2) 分子 **1** のポテンシャルエネルギー面の模式図