

スクアレン(SQ-DMA)分子の溶液内無輻射遷移過程の理論的研究

(慶大院・理工) ○小澤仁嗣、八代和徳、山本琢磨、藪下聡

Theoretical study of nonradiative transition process
of SQ-DMA in solution

(Keio University Graduate School of Science and Technology)

○Hitoshi Ozawa, Yashiro Kazunori, Yamamoto Takuma, Yabushita Satoshi

1. 序

図1のスクアレン(SQ-DMA)分子は、長波長領域(550~750nm)に蛍光を発する色素である。

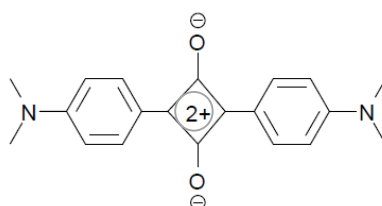


図1. スクアレン分子の双極イオン対構造

この分子の輻射遷移過程および無輻射遷移速度の温度依存性は、吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命、量子収率の測定など、主に実験的手法により解析されてきたが[1]、その詳細は不明確なままである。特に興味深い点は、この無輻射遷移速度に強い溶媒極性依存性、特にエタノール溶媒中において顕著な温度依存性が見られることである[1]。一般的にトンネル的内部転換による無輻射遷移速度は温度依存性が小さいことから、この分子の場合は、内部回転などの大きな構造変化か、電子移動反応が付随して起きている可能性がある。我々は量子化学計算により、 S_1 状態はねじれ構造で $n \rightarrow \pi^*$ 型のTICT(twisted-intramolecular charge transfer)励起状態になること、従来の考えとは異なり、平面 \rightarrow ねじれ構造の反応熱は溶媒極性が高くなるほど吸熱的となること、さらに、励起エネルギー、振動子強度および吸収・蛍光スペクトルの理論計算から、輻射遷移過程の発光起源は平面 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型の B_{1u} 励起状態であることを示した[2]。本研究ではさらに無輻射遷移に電子移動反応が関与する可能性を報告する。

スクアレン分子の基底状態は、図1に示す双極イオン対の電子構造が支配的で、ジラジカル性は小さい。このため、この分子の CO^- 部分に溶媒が水素結合を形成する可能性が挙げられる。そこで、溶媒からスクアレン分子にEDPT(electron-driven proton transfer)[3]が起こり、この過程が無輻射遷移速度の温度依存性、溶媒依存性に関係している可能性に着目し、クラスターモデルを用いて理論的な検討を行った。

2. 計算方法

計算方法にはB3LYP/6-31G(D) (励起状態はTDDFT)を用いた。さらに、ポテンシャルエネルギー曲線(PES)の計算では、プロトン移動(PT)型の構造(図2 $\lambda=0$)をpenalty-constrained optimization法[4]で決定したのち、溶質内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型LE(locally excited)状態の最適化構造(図2 $\lambda=1$ 、水素結合型の構造)まで線形に構造変化させた。

3. 計算結果

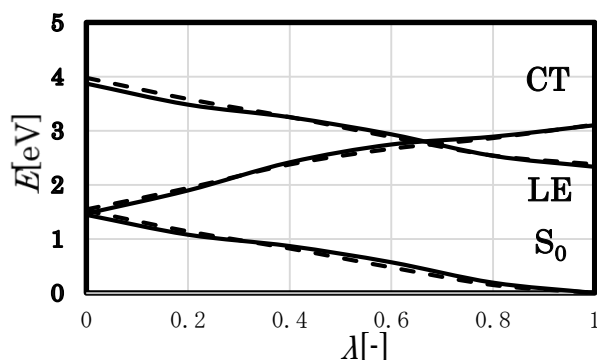
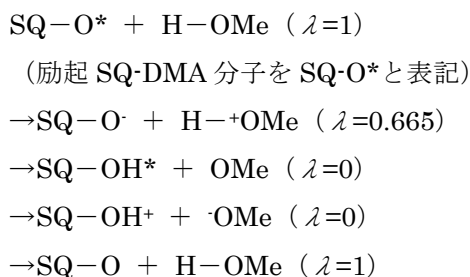


図2. MeOH 溶媒 1 個 (実線) と 2 個 (破線) の PES ($\lambda=1, 0$ は水素結合理型と PT 型) メタノール (およびエタノール) 溶媒分子 1 個、2 個の PES の検討 (図2) から、アルコール酸素の p 軌道から溶質の π^* 軌道(LUMO)への CT 状態が存在すること、LE-CT 状態間 (図2 $\lambda=0.665$) 及び S_0 -CT 状態間 (図2 $\lambda=0$) においてポテンシャル交差が起こることがわかった。LE 状態の内部転換速度が CT 状態との非断熱相互作用によって速められることは又賀らによって提案され[5]、その後、多くの場合これらの交差点は円錐交差であることが議論されている[3]。

また、メタノール溶媒分子 2 個の PT 型構造の CT 状態 (溶媒→溶質) を図3に示す。



図3. CT 状態の励起元軌道 (左) と励起先軌道 (右) (溶媒→溶質、PT 型構造)

この構造から、2 個の溶媒のうちの 1 個は溶質の (上側) CO^- 部分に水素結合し、もう片方は、他方 (下側) の CO^- との間で PT 反応を起こすことがわかる。

スクアレン分子に対する溶媒効果としては、水素結合を形成する溶媒からの寄与が最も強いと考えられる。しかし図2, 3の計算結果は、水素結合している (上側の) 溶媒は spectator 的で PT 反応の PES に強い影響は及ぼさないこと、つまり溶媒分子 1 個の場合の計算でも、この分子の EDPT 過程の PES をほぼ正確に表現できることを意味している。また、エタノール分子 1 個においても、図2のように活性化エネルギー (LE と CT の交差点) の低い PES となり、メタノールの場合と同様、速い内部転換が示唆される。なおエタノールの活性化エネルギーの計算値 0.298eV は、実験値の 0.17eV を過大評価するが、この誤差は、LE-CT 間の交差点の構造最適化を行っていないためと考えられる。またトンネル的内部転換ではなく Marcus 型電子移動反応であることから、その速度に大きな温度依存性が現れることが理解できる。

さらに、ジクロロメタン 1 個を溶媒とした場合、活性化エネルギー 約 0.8eV はエタノールの場合よりかなり高く、溶媒極性と活性化エネルギーの間に負の相関が示唆される。以上、この分子の無輻射遷移過程は、主に溶媒分子 1 個により引き起こされる EDPT 過程に起因し、それが無輻射遷移速度の大きな温度依存性、溶媒極性依存性の原因となっていると考えられる。

- [1] C.Cornelissen-Gude et. al. *JPCA*. **1997**, *101*, 9673.[2] H.Ozawa et. al. *J. Sol. Chem.* in press.
 [3] A.L.Sobolewski et. al. *JPCA* **2007**, *111*, 11725.[4] B.G.Levine et. al. *JPCB* **2008**, *112*, 405.[5] N.Mataga et. al. *JPC* **1993**, *97*, 8222.