

4P117

蛍光・リン光量子収率に対する理論的アプローチ：

多環芳香族炭化水素への応用

(北大院・理¹、JST CREST²)○原 祐^{1,2}、齊田 謙一郎^{1,2}、前田 理^{1,2}、武次 徹也^{1,2}

Theoretical study on fluorescence and phosphorescence quantum yields: Application to polycyclic aromatic hydrocarbons.

(Hokkaido Univ.¹, JST CREST²) ○Yu Harabuchi^{1,2}, Kenichiro Saita^{1,2}, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【研究背景】

光スイッチ、蛍光プローブ、光増感作用など、光化学反応には幅広い応用があり、その効率的設計へ向け、反応機構の研究が盛んに行われている。光励起した分子は、円錐交差(CI)や項間交差(SX)を通じた無輻射過程と、蛍光やリン光を伴う輻射過程により基底状態に失活する。図 1(a)に示すように、光励起後、到達可能な CI 領域または、緩和可能な SX 領域が存在している場合、分子は基底状態または、三重項状態へと無輻射失活することができる。一方、図 1(b)に示すように、交差領域へと至る経路に高いエネルギー障壁がある場合、分子が交差領域に達する頻度が減少し、蛍光過程の相対的な重要性が増す。

分子の蛍光過程について理論的に議論するためには、フランクコンドン(FC)領域近傍のすべての最小エネルギー円錐交差(MECI)構造と、三重項状態への失活

経路に対応する一重項・三重項状態間の最小エネルギー項間交差(S_1/T_n -MESX)を調べるのが重要な第一歩となる。同様に、リン光量子収率を議論する場合には、三重項状態・基底状態間の MESX(T_1/S_0 -MESX)を求める必要となる。しかし、MECI・MESX 構造は、通常の分子の安定構造とは大きく異なる場合が多く、初期構造の推定が困難である。また、分子の発光過程を議論する場合には、すべての交差領域へのエネルギー障壁が高いことを示す必要が有るため容易ではない。

2009 年に、一枚のポテンシャル曲面上の遷移状態構造と安定構造を系統的に自動探索するために開発された非調和下方歪追跡(ADDF)法と、電子状態間の交差領域で極小となるモデル関数によって探索を行う Seam Model Function (SMF)法を用いることにより、5 原子程度の系に対する MECI・MESX 構造の系統的な自動探索が可能になった[1]。2013 年には、Spin Flip(SF)-TDDFT 法[2]、SMF 法、ADDF 法を組み合わせることにより、10 原子程度を含む分子系に対する S_0/S_1 -MECI 構造の自動探索が可能になった[3]。続く 2014 年には、SF-TDDFT 法、SMF 法、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[4]を組み合わ

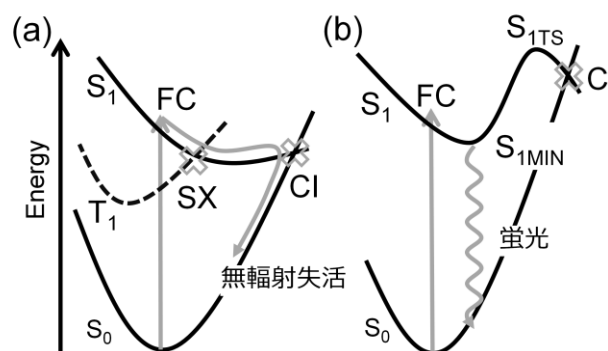


図 1. ポテンシャルエネルギー曲面の概念図。(a) 無輻射失活が重要な場合。(b) 蛍光過程が重要な場合。

せることにより、FC 領域近傍の S_0/S_1 -MECI 構造のみを探索する手法が開発された[5]。これにより、研究室規模の計算機を用いた場合でも 40 原子を超える系に対して、自動的・網羅的な S_0/S_1 -MECI 構造探索が行えるようになった。また、最近では、TDDFT 法、SMF 法、SC-AFIR 法組み合わせることで、 S_0/S_1 以外の状態間の MECI・MESX 構造の系統探索も可能になり、一重項/一重項間、一重項/三重項間、三重項/三重項間のすべてのタイプの交差探索が可能になった。

本研究では、多環芳香族炭化水素(PAH)に対し、MECI・MESX 交差探索手法を適用し、「芳香環の数の増加により蛍光量子収率が増加する傾向」について、無輻射失活経路のエネルギー障壁から蛍光量子収率の違いを議論した。

【計算結果】

図 2 に示す 5 つの PAH の結果より、得られた自由エネルギー障壁 ($G_{S1TS} - G_{S1MIN}$)(横軸)と蛍光量子収率の実験値 [6](縦軸)の間に明確な相関があることが明らかとなった。phenanthrene では、 S_{1MIN} が最適化できなかったため、図 2 から除外している。また、PAH の系列では、遷移状態構造と MECI 構造の性質、FC 領域と S_{1MIN} の性質が類似しており、FC 領域と MECI 構造とのエネルギー差($E_{Lowest-MECI} - E_{FC}$)も蛍光量子収率と相関を持つことが示した。

PAH では、サイズが大きくなると、 π 軌道が広がることにより $\pi-\pi^*$ 状態のエネルギーが安定化される。そのため、PAH のサイズが大きくなるに従って E_{FC} や E_{S1MIN} が低くなる。一方で、MECI 構造のエネルギーレベルは、PAH のサイズに依存せずほぼ変化しないことが明らかとなった。以上の性質から、大きな PAH ほど、CI 領域が相対的に不安定化し、蛍光量子収率が高くなることを突き止めた。この結果より、蛍光量子収率と励起状態エネルギー障壁の関係が、PAH の系で成り立つことを示した。また、図 2 に示すように、PAH では、安定な MECI 構造における構造変化が 1 つのベンゼン環に局在しており、このことが、MECI 構造のエネルギーが PAH のサイズに依存しない理由であることを突き止めた[7]。

当日は、 S_1/T_n -、 T_1/S_0 -MESX の結果に基づき、リン光量子収率についても議論する。

【Reference】

- [1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3433.
- [2] Shao, Y. H.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807.
- [3] Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T.; Minezawa, N.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4116.
- [4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.
- [5] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050.
- [6] Kagaku Binran (Kisohen 1) 5th ed., The Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo, **2004**.
- [7] Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Maeda, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *in press*.

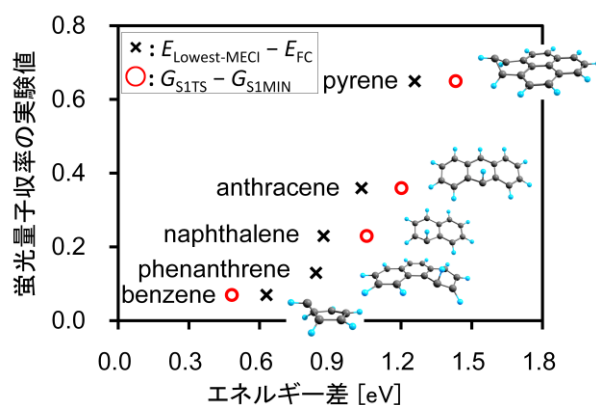


図 2. 蛍光量子収率の実験値[6]と励起状態におけるエネルギー障壁との相関。