

Title	振電相互作用に関する理論的研究
Author(s)	佐藤, 徹
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2017), 2016: 40-40
Issue Date	2017-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/227972
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

振電相互作用に関する理論的研究
Theoretical Study on Vibronic Couplings

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子理論化学講座 佐藤 徹

【研究成果概要】 蛍光分子の周辺環境は、蛍光量子収率・励起状態寿命・発光波長などの発光特性を決める重要な因子である。[5] ヘリセン誘導体 **1** は、CH₃Cl 溶液中においては蛍光速度定数 k_r と無輻射速度定数 k_{nr} のいずれもが小さく発光しないが、heptane 溶液中においては **2** と同程度の蛍光を示すことが実験により示された。本研究ではこれら [5] ヘリセン誘導体における発光特性の差異について振電相互作用の観点から検討した。

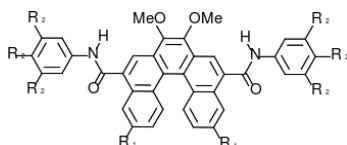


図 1: [5] ヘリセン誘導体. **1**(R₁=H, R₂=C₈H₁₇O), **2**(R₁=MeO, R₂=C₈H₁₇O), **3**(R₁=H, R₂=MeO), **4**(R₁=MeO, R₂=MeO).

B3LYP/6-31G(d) レベルで TD-DFT 法によりヘリセン誘導体 **1** および **2** をそれぞれモデル化した **3** および **4** の各励起状態の構造最適化を行った。これらの計算には Gaussian09 Rev. C.01 を用いた。また、励起状態における振動緩和と内部転換による無輻射過程について検討するため、振電相互作用定数計算と振電相互作用密度解析 [1-3] を行った。振電相互作用定数計算ならびに振電相互作用密度解析は自作プログラムにより行った。

3 の蛍光は HOMO-LUMO 遷移、**4** は NHOMO-LUMO 遷移に帰属された。**3** は Stokes シフトすなわち振動緩和が大きく、S₁ と S₀ の間の Franck-Condon 因子が小さくなり、蛍光過程が抑制されていると考えられる。**3** の対角振電相互作用定数は大きく、このことは **3** が S₁ において大きな振動緩和を示すことと一致している。**3** が電荷移動 (CT) 型の励起であるのに対し、**4** ではヘリセンでの局所励起 (LE) 型の励起である。**3** で蛍光が観測されない原因は、大きな振動緩和により Franck-Condon 因子が低減し、蛍光過程が抑制されていることにある。これは **3** ではヘリセンと置換基の HOMO がエネルギー的に接近しており、ヘリセン由来の軌道がフロンティア準位 (置換基の HOMO 由来) より安定化されていることによる。以上のことから極性溶媒中では **1** の蛍光状態である CT 型励起状態は、大きく安定化され蛍光過程が抑制されていることが示唆された。

[1] T. Sato *et. al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**,758 (2008). [2] T. Sato *et. al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013). [3] M. Uejima *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244 (2014).

【発表論文】 (謝辞あり) (1) Tohru Sato, *J. Comput. Chem. Jpn.* **14**, 189-192 (2016). (謝辞なし) (2) Yohei Hattori, Tetsuro Kusamoto, Tohru Sato, Hiroshi Nishihara, *Chem. Comm.* **52**, 13393-13396 (2016). (3) Takashi Hirose, Natsuki Ito, Hiromu Kubo, Tohru Sato, Kenji Matsuda, *J. Mater. Chem. C* **4**, 2811-2819 (2016). (4) Tohru Sato, Naoki Haruta, Kazuyoshi Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **652**, 157-161 (2016).