

3級芳香族アミンの蛍光性発現と振電相互作用

○松本潮¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

3級芳香族アミンの一つであるトリフェニルアミンの蛍光量子収率は6%であるが、トリビフェニルアミンでは37%であり、蛍光量子収率の値が飛躍的に向上することが知られている [1]。蛍光量子収率の値が向上した理由を突き止めることができれば、新規蛍光材料の設計指針になることが期待できる。蛍光量子収率の値が向上した理由として、トリビフェニルアミンでは無輻射失活が抑制された可能性が考えられる。無輻射失活は振電相互作用により引き起こされ、非対角振電相互作用定数の大きさによって支配されている。

本研究では、断熱状態における非対角振電相互作用定数の値を比較し、トリフェニルアミンはわずかしか蛍光を発しないがトリビフェニルアミンでは強い蛍光を発する理由を振電相互作用密度解析により明らかにする。さらに、電子状態の違いが非対角振電相互作用定数にどのような影響をもたらすかを議論する。

【方法】

n 番目の励起 S_n 状態 (発光状態) における電子波動関数を $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ で表す。分子の電子ハミルトニアンを H とし、電子座標と核座標を \mathbf{r}, \mathbf{R} とする。非対角の振電相互作用定数は次式で定義される [2]。

$$V_{mn,\alpha} = \left\langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \right) \right| \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{R}_0 は発光状態における平衡核配置を表す。非対角の振電相互作用定数が重要な理由は、内部転換の速度定数に二乗で含まれているからである。非対角振電相互作用定数の解析には、振電相互作用密度を用いた。振電相互作用密度 η は励起 S_n 状態と励起 S_m 状態間の重なり密度 $\rho_{nm}(\mathbf{r})$ とポテンシャル導関数 $v_\alpha(\mathbf{r})$ の積で表され、振電相互作用の局所的描像を与える。非対角の振電相互作用定数は振電相互作用密度と次の関係にある。

$$V_{mn,\alpha} = \int \rho_{nm}(\mathbf{r}) v_\alpha(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \eta_{mn,\alpha}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2)$$

本研究では、トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの基底状態と励起 S_1 状態における構造最適化を行った。汎関数および基底関数はそれぞれ B3LYP および 6-31+G* を用いた。計算は Gaussian 09, Revision D.01 を用いた。

【結果】

電子状態計算の結果から、Franck-Condon 状態におけるトリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの S_0 - S_1 遷移は、両者ともに HOMO-LUMO 遷移であった。トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの HOMO は、酷似していることが分かった。一方で、LUMO は両者で異なっており、トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンは異なる励起 S_1 状態をもつことが分かった。また、トリビフェニルアミンはトリフェニルアミンに比べ、非対角振電相互作用が抑制されていることが分かった。これは、トリフェニルアミンでは3個のフェニル基に重なり密度が非局在するのに対して、トリビフェニルアミンでは1個のビフェニレン基に重なり密度が局在するためである。

参考文献

[1] C. Quinton, *et. al.*, *RSC Adv.* **4**, 34332 (2014).[2] T. Sato *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013).