

材料スクリーニングのための高速かつ定量的な電子遷移速度定数 計算手法の開発とベンゾフェノンの光励起状態への応用

Low-Cost and Quantitative Prediction of Electronic Transition Rate Constants for High Throughput Materials Screening: Application to Photoexcited Benzophenone

京大化研¹, °志津 功将¹, 梶 弘典²

Kyoto Univ.¹, °Katsuyuki Shizu¹, Hironori Kaji²

E-mail: kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

有機材料の光物性は、輻射遷移ならびに無輻射遷移の競合により決まるため、主要な輻射・無輻射遷移について、速度定数を高速かつ定量的に計算することができれば、光物性の高精度理論予測が可能となる。本研究では、TD-DFT法とFermiの黄金律を組み合わせた速度定数計算手法を用いることで、有機材料の光物性を低コストかつ高精度に予測できる理論手法を開発した[1]。この手法を光励起されたベンゾフェノンの失活過程に適用したところ、速度定数の計算値は実験値と定量的に一致し、ベンゾフェノンの光励起状態は高励起三重項状態(T₂)を経由して最低三重項状態(T₁)に失活することが明らかになった。

基底状態(S₀)の構造最適化ならびに振動解析にはB3LYP/6-31G(d)法を用いた。一重項励起状態(S_n)、三重項励起状態(T_n)の構造最適化ならびに振動解析にはTD-B3LYP/6-31G(d)法を用いた。各最適化構造について、TD-B3LYP/6-31G(d)法を用いて遷移速度定数を計算した。Figure 1に、計算した速度定数の計算結果を実験結果[2,3]と合わせて示す。計算値の幅は速度定数を計算したときの最適化構造の違いによる。S₁ → T₂遷移の速度定数は、S₁ → T₁遷移よりも100倍程度速く、S₁ → T₂速度定数の計算値が実測値と定量的に一致している。このことから、実測のS₁ → T_n速度定数はS₁ → T₂の速度定数であることが強く示唆される。S₁ → S₀内部転換、蛍光およびりん光過程について実測値が得られているが、これらすべてに対して計算値と実測値が定量的に一致している。このように、低コストかつ定量的計算を同時に実現する速度定数計算手法の開発に成功した。

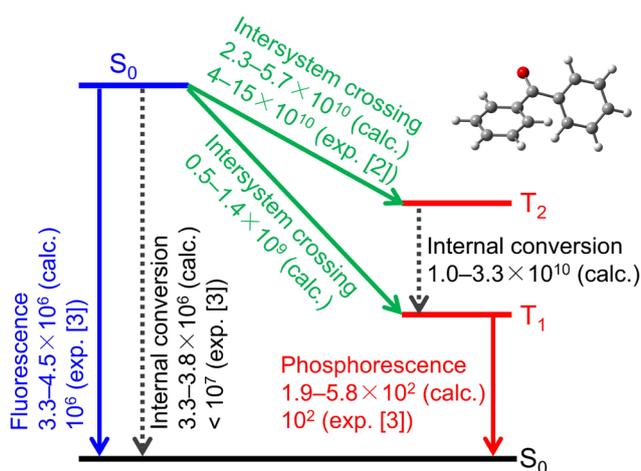


Figure 1. Calculated and experimental rate constants for fluorescence, phosphorescence, intersystem crossing, and internal conversion (s⁻¹).

- [1] K. Shizu *et al.*, J. Phys. Chem. A 2021, 125, 9000.
 [2] R. Katoh *et al.*, Chem. Phys. Lett. 1997, 264, 631; M. Ramseier *et al.*, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3305; S. Aloïse *et al.*, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 224.
 [3] E. H. Gilmore *et al.*, J. Chem. Phys. 1952, 20, 829.