

効率的な材料スクリーニングのための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

(京大化研) ○志津 功将・梶 弘典

Theoretical Determination of Electronic Transition Rate Constants for High Throughput Materials Screening: Application to Photoexcited Benzophenone

(Institute for Chemical Research, Kyoto University), ○Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji

Decay channel of photo-excited benzophenone (BP) has been studied experimentally and two contradictory mechanisms have been proposed: direct $S_1 \rightarrow T_1$ transition and indirect $S_1 \rightarrow$ intermediate states $\rightarrow T_1$ transition. In this study, we develop a method of theoretically predicting radiative and nonradiative rate constants. The method is based on the excited-state calculation with TD-DFT and rate-constant calculation with the Fermi golden rule. By applying the method to BP, we successfully reproduce all the experimentally obtained rate constants; those of fluorescence, delayed fluorescence, internal conversion, and intersystem crossing of BP. Calculated time evolution of excited states shows that dominant decay channel is indirect $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ transition.

Keywords : Benzophenone; Spin-Orbit Coupling; Vibronic Coupling; Excited-State Population; Ultrafast Intersystem Crossing

代表的な芳香族ケトンである benzophenone (BP)は紫外線吸収剤や三重項増感剤として、生命科学ならびに光化学分野において広く用いられてきた。BP の一重項励起状態(S_1)から三重項状態(T_1)に至る失活過程については、1968 年から実験研究が重ねられ、相反するメカニズムが提案されてきた：直接的な $S_1 \rightarrow T_1$ 遷移および中間状態への高速な遷移を経由する段階的な $S_1 \rightarrow$ 中間状態 $\rightarrow T_1$ 遷移である。

本研究では、蛍光、りん光、内部転換および項間交差の速度定数を高速かつ定量的に計算できる理論手法を開発し、光励起された BP の失活過程に適用した¹。速度定数の計算値は実験値と定量的に一致し(表 1)、ベンゾフェノンの光励起状態は高励起三重項状態 (T_2) を経由して最低三重項状態 (T_1) に失活することが明らかになった。

Table 1. Calculated and experimental rate constants (s^{-1}). ISC, IC, Flu., and Phos. denote intersystem crossing, internal conversion, fluorescence, and phosphorescence, respectively.

Transition	Calc.	Expt.
$S_1 \rightarrow T_1$ ISC	$0.5\text{--}1.4 \times 10^9$	
$S_1 \rightarrow T_2$ ISC	$2.3\text{--}5.7 \times 10^{10}$	$4\text{--}15 \times 10^{10}$ [2]
$S_1 \rightarrow S_0$ IC	$3.3\text{--}3.8 \times 10^6$	$< 10^7$ [3]
$T_2 \rightarrow T_1$ IC	$1.0\text{--}3.3 \times 10^{10}$	
$S_1 \rightarrow S_0$ Flu.	$3.3\text{--}4.5 \times 10^6$	10^6 [3]
$T_1 \rightarrow S_0$ Phos.	$1.9\text{--}5.8 \times 10^2$	10^2 [3]

1) K. Shizu, H. Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 9000-9010. 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.