

大きな系に適用可能な励起状態計算に関する理論的考察

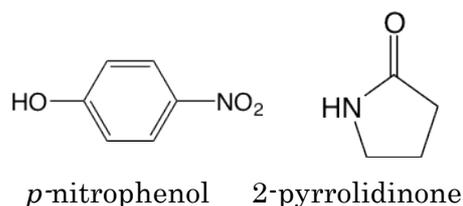
(名大院理) 臼井 孝介, 横川 大輔, イレ ステファン

Theoretical study of excited states valid for large systems

(Nagoya Univ.) Kosuke Usui, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle

【序】クロミズムを示す分子は、外部刺激に応答して電子状態、光物性を変化させるため、分子材料として魅力的である。近年は情報記録材料やスイッチング材料としての利用が試みられている。一方、理論の分野では量子化学計算を利用した分子の励起状態計算の手法が広く用いられるようになってきた。量子化学計算を利用した分子デザインや解析は、実験効率の向上、分子合成のモチベーションとして非常に価値が高い。しかし、精度と計算コストのジレンマから、これまではモデル系を扱うことが多かった。そこで本研究ではプローブとして利用可能な『ソルバトクロミズム分子』に着目し、より実在に近い系の励起状態計算を行った。具体的には量子力学、統計力学的手法を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法[1]により、溶媒構造を含めた議論を試みた。

【方法】モデル分子として *p*-nitrophenol (PNP) とそのアニオン(PNP⁻)を採用した。気相 (GAS) に加え、RISM-SCF-SEDD 法を用いて H₂O (W) 中、2-pyrrolidinone (PYR) 中で構造最適化、エネルギー



計算を行った。Cs(PNP⁻は C_{2v})対称の下、B3LYP / 6-31G(d)で構造最適化を行い、基底関数 aug-cc-pVDZ の CASSCF(10, 12)に動的電子相関を考慮した MRMP2 法で一点計算を行った。計算パッケージは GAMESS を用いた。

【結果と考察】PNP の基底状態、励起状態計算から励起エネルギー $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$ (表 1)を算出した。表 2 の双極子モーメントと対応させてみると、W 中の双極子モーメントは S₀ から S₁ にかけて大きく変化しているが、 $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$ は 3 つの系でほぼ同じだった。この結果からは溶媒効果が $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$ にどう影響するかは判断できなかった。そこで式

表 1. (kcal/mol)

	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{dist}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{gas/sol}$	$\Delta \Delta \mu_{S_0 \rightarrow S_1}$
GAS	101.57			
PYR	101.77	-13.46	12.38	1.29
W	102.39	0.51	0.24	0.07

表 2. (Debye)

	S ₀	S ₁
GAS	4.37	4.39
PYR	5.54	5.73
W	6.24	7.41

(1)にしたがってエネルギーの分割を行い、溶媒効果を解析した。

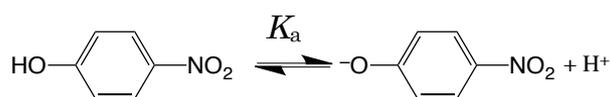
$$\Delta E_{S0 \rightarrow S1} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist} + \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol-gas} + \Delta \Delta \mu_{S0 \rightarrow S1} + \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas} \quad \dots \quad (1)$$

ここでは”構造/状態”という表記を使い、(例: $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas}$ は S0、S1 のそれぞれに対して溶媒中で構造最適化を行い、その構造を使った気相中、つまり溶媒を考慮しない状態で一点計算したときの S1-S0 間のエネルギー差を表す) 式(1)右辺の各項を

$\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas} - \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas/gas}$, $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol-gas} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/sol} - \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas}$, $\Delta \Delta \mu_{S0 \rightarrow S1} = \Delta \mu_{S1} - \Delta \mu_{S0}$, $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas}$ (気相中での励起エネルギー) と定義した。式(1)右辺の第 1~3 項の計算値を表 1 に示す。PYR 中では $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist}$ が大きい、その分を $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas/sol}$ でほぼ相殺している。W 中については PYR 中と比べて全体的に変化が小さい。以上から $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}$ の値は各系でほぼ同じであるため溶媒効果を評価できないが、エネルギーの各成分を見ると溶媒によって寄与は大きく異なるという結果を得た。

PNP には平衡(Scheme 1)が存在する。

実験で PNP, PNP⁻ はそれぞれ 317nm、405nm に吸収を持ち、pH が平衡を支



Scheme 1

配する。そこで W 中で pH による吸収特性変化の再現を試みた。Boltzmann 分布から $K_a = \exp(-\beta \Delta G)$ 。Shields らの報告[2]に従い $G_{sol}(\text{H}^+) = -269.0 \text{ kcal/mol}$ を利用すると、 pK_a は 5.8 (実験値: 7.2) となった。水中で PNP、PNP⁻ の吸収波長を計算し、それぞれ 279nm、644nm を得た。

Gauss 関数を用いてそれぞれの pH に対応する吸収スペクトル(図 1)を描いた。実験値と比べて吸収波長の差が大きいのは課題だが、PNP と PNP⁻ の吸収波長の位置関係と pH 変化に伴う吸収強度の変化を再現できた。

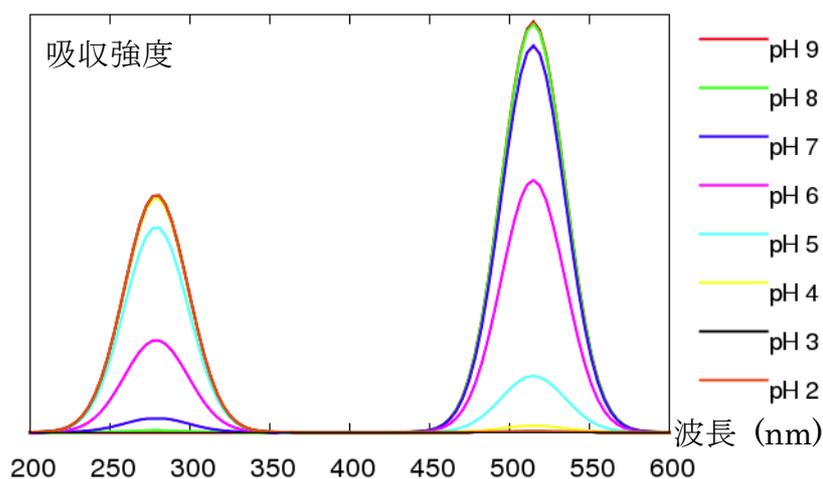


図 1. pH 変化に対する吸収スペクトル

【参考文献】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, J. Chem. Phys. **126**, 244504 (2007).
2. Matthew D. Liptak, Kevin C. Gross, Paul G. Seybold, Steven Feldgus, and George C. Shields. J. Am. Chem. Soc. **124**, 6421 (2002)