

量子化学計算によるスクアレン分子の無輻射遷移過程の研究

(慶大院・理工) ○小澤仁嗣、八代和徳、山本琢磨、藪下聡

Theoretical study of the nonradiative transition process of the squaraine molecule
(Keio Univ. Science and Technology) ○Hitoshi Ozawa, Kazunori Yashiro, Takuma Yamamoto, Satoshi Yabushita
・序

Bis[4-(dimethylamino)phenyl]squaraine(以後スクアレン分子と略す)は、長波長領域に蛍光を

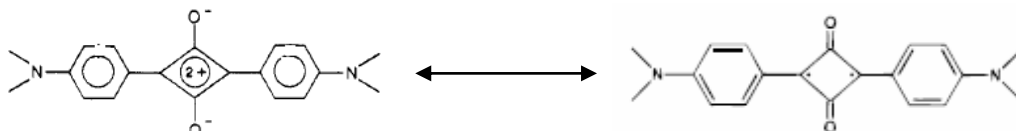


図1. スクアレン分子の構造式^{[1],[2]}

発する色素である。この分子については、複数の実験研究者により異なった形状の蛍光スペクトル、及び無輻射遷移の顕著な温度依存性などが観測されている^{[1],[2]}。そしてその励起緩和機構は、実験研究者による解明が試みられたにも関わらず、未だに詳細はわかっていない。

我々は、量子化学計算によるこの分子の励起緩和機構を解明することを試みてきた。これまで、PCM法を用いた第1励起状態の平面→ねじれ構造の反応熱の溶媒極性依存性の計算から、第1励起状態ではこの分子の内部回転は起こらないことを示した。また、CASSCF法、MRMP2法による平衡構造、及びDuschinsky効果を含めたFranck-Condon因子を用いた吸収・蛍光スペクトルの理論計算から、この分子の蛍光スペクトルの起源が B_{3u} 励起状態の平面構造からのものであることを示した。本研究では、量子化学計算によるこの分子の無輻射遷移過程の解明を試みる。特にこの分子の無輻射遷移過程の可能性として、 B_{3u} 励起状態とエネルギー的に近接する B_{3g} 励起状態を経由するもの、及び B_{3u} 励起状態からのJortnerの理論あるいはMarcus理論的な電子移動反応の2通りを考え^{[3],[4]}、それぞれの検討を行う。その結果、この分子の無輻射遷移過程は、Marcus理論的な分子内電子移動反応である可能性が高いことを示す。

・ B_{3g} 励起状態の検討

まず、 B_{3g} 励起状態を量子化学計算で検討した。この励起状態は、真空中の計算(LC-TDBOP/6-31G(D))では第1励起状態であるが、溶液中(PCM-LC-TDBOP/6-31G(D))では第2励起状態となり、その第1励起状態である B_{3u} 状態とのエネルギー差は約0.4~0.5eVである。また、 B_{3u} 励起状態の方が B_{3g} 励起状態よりも溶媒効果を強く受けるため、溶液中では B_{3u} 励起状態から B_{3g} 励起状態経由の無輻射遷移は、活性化エネルギーが高く起こらないと考えられる。

・Marcus電子移動理論を応用した B_{3u} 励起状態からの無輻射遷移過程

次に、 B_{3u} 励起状態からの電子移動反応が起こる可能性を考えた。 B_{3u} 励起状態では、基底状態からの電子励起の際に、置換基部分から中央4員環へ-0.08e~-0.2eの電子移動が起こり、さらに再配向エネルギー(溶質と溶媒の両方を含む)の溶媒極性依存性が大きい。

まず電子移動反応が、Jortnerの理論に従って溶媒とスクアレン分子の両方の振動モードの寄与によって起こる場合を考え、数値計算による検討を行ったところ、スクアレン分子の振動モードが寄与した電子移動反応は起こらないことが分かった。この原因は、この溶質分子の基底状態と励起状態の構造のずれは非常に小さく、そのHuang-Rhys因子の総和は小さいため、相対的に

溶媒の振動の寄与の方が大きいと、低振動数の溶質の振動モードの Huang-Rhys 因子の相対値が大きいことから、中間温度域の振舞い（熱エネルギー $k_B T$ よりも溶質の振動エネルギーの方が大幅に高い場合）が成り立たず、高温極限（Marcus 理論）の振舞いをするためと考えられる。

Marcus 理論によれば、反応自由エネルギー ΔG の溶媒極性依存性は、電子移動反応の活性化エネルギーに、つまりその速度に影響を与える。そこで、この分子の無輻射遷移を、Marcus 理論における逆転領域での分子内電子移動反応とみなすことができるとした。このような解釈の妥当性は、過去にカルバゾール誘導体で報告されている^[5]。このとき、その無輻射遷移速度は次式で与えられる。

$$k_{nr} = (2\pi|V_{DA}|^2/\hbar)(4\pi\lambda_s k_B T)^{-1/2} \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

ここで、 λ_s は再配向エネルギー（溶質と溶媒）、 E_a は活性化エネルギーで、また V_{DA} は電子トンネル行列要素である。初めに、PCM-LC-TDBOP/6-31G(D)で計算された再配向エネルギー（溶質と溶媒）（ジクロロメタンとエタノールで 0.205eV、0.332eV）を用いて活性化エネルギーを Marcus の式 $E_a = (\Delta G + \lambda_B)^2 / (4\lambda_B)$ （調和近似、 ΔG は反応自由エネルギーであり、ほぼ電子励起エネルギー）で評価したところ、実験値をかなり過大評価した。これは、この無輻射遷移過程が弱い電荷分離状態間の電子移動反応であるため、近接溶媒分子のみが反応に大きく寄与し、その結果、誘電飽和の影響が活性化エネルギーに強く生じるためと考えられる^{[6],[7]}。Rettig らのエタノール中アレニウスプロットの実験データと再配向エネルギーの計算値を用いて V_{DA} の値を逆算したところ、約 1kJ/mol であった。そこで、この分子系の V_{DA} が 1kJ/mol で、エタノール中での E_a の実験値が 0.165eV~0.172eVであることを踏まえ、 E_a が 0.17eV と 0.24eV の場合の電子移動反応速度を(1)式を用いて数値計算して図2を得た。

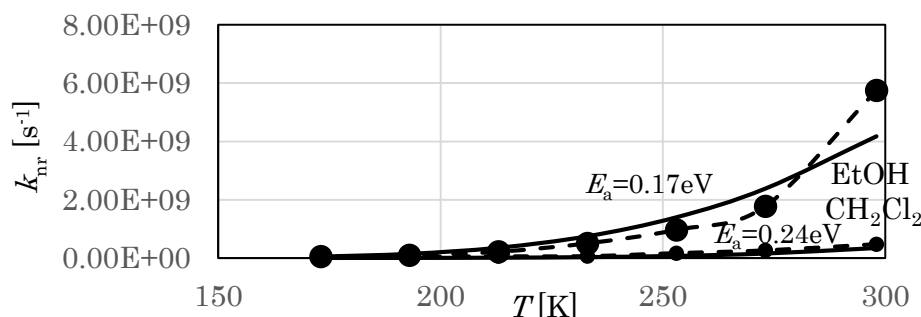


図2. 電子移動反応速度の計算結果（破線が実験値、実線が計算値）

その結果、電子移動反応速度の計算値が、無輻射遷移速度の実験値と同程度の大きさになることがわかった。このことから、この分子の無輻射遷移過程は Marcus 理論的な電子移動反応であり、0.17eV、0.24eV の活性化エネルギーはそれぞれエタノール、及びジクロロメタン中のものに対応する可能性があることがわかった。

[1] Law, K. Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5184.

[2] Cornelissen-Gude, C.; Rettig, W.; Lapouyade, R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9673.

[3] Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.

[4] Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.

[5] Kapturkiewicz, A.; Herbich, J.; Karpiuk, J.; Nowacki, J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332.

[6] Yoshimori, A. and Kakitani, T. *J. Phys. Soc. Jpn* **1992**, *61*, 2577.

[7] Yelle, R. B. and Ichiye, T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4127.