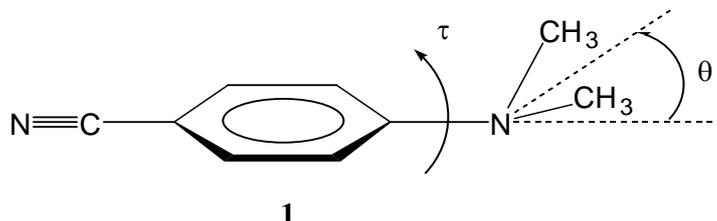


## 1P113 RISM-SCF 法を用いた DMABN 分子の TICT 状態生成過程の解析

(京大院理) 嶺澤範行, 加藤重樹

電荷移動 (CT) は, 光化学反応において基本的な過程の一つである。特に, 電荷が分離した CT 状態に対しては, 溶媒による安定化が期待されるため, その寄与を評価することが非常に重要である。4-(*N,N*-Dimethylamino)benzonitrile (DMABN, **1**) は, 極性溶媒中において dual fluorescence を示し, CT 状態に対応するピークは極性に依存して長波長シフトする。この CT 状態生成の機構については, 理論的にも実験的にも幅広く議論されている。その中でも, Grabowski らが提唱した TICT モデルが広く支持されている。このモデルにおいては, 電子供与基である dimethylamino 基のねじれによってベンゼン環との coupling が失われ, それと同時に電子受容性をもつ benzonitrile 側へ電荷が移動するとされている。しかし, このモデルに従うとしてもまだ説明が不十分な点が多い。例えば, (1) 電荷が移動するために必要な DMABN 分子のねじれの角度はどの程度か, 対称禁制であるが 90 度のねじれが必要か (2) 光励起直後, すなわち CT 状態へ遷移する前段階の構造はどのようなものか (3) DMABN 分子のねじれに対して溶媒分子がどう追随するか, またその過程で CT 状態への遷移に対してどの程度寄与するか などである。



過去にもこの分子について多数の理論計算が行われているが, それらの大部分は気相中での計算である。そのため, それらの結果に基づいて極性溶媒中でのみ観測される CT 状態の生成を議論するには不十分であり, 溶媒効果を明示的に取り入れた計算による検証が必要不可欠である。

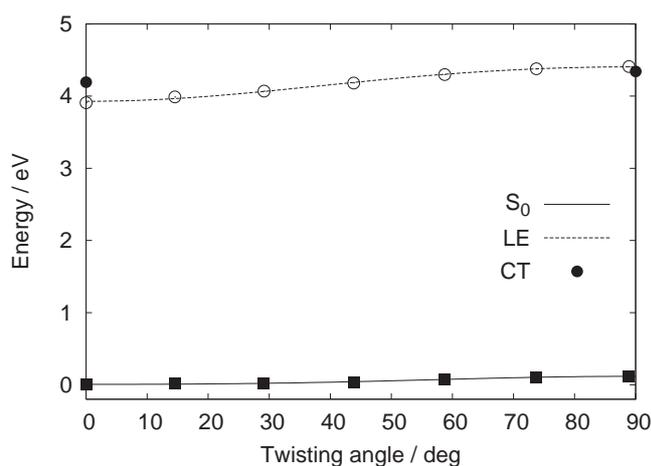
今回, RISM-SCF 法を用いてアセトニトリル溶媒中における DMABN 分子の電子状態計算を行った。DMABN 分子の内部自由度として, TICT モデルに従い dimethylamino 基のねじれ角を扱い, さらに面外角についても考慮した。まず, RISM-CASSCF 法を用いて, 基底状態  $S_0$  及び 2 つの励起状態  $S_1$  (LE) と  $S_2$  (CT) について, この 2 つの自由度を固定しながら構造最適化を行った。同時に, DMABN 分子の双極子モーメントや溶媒和構造も得られた。決定された各構造に対して, 動的電子相関を考慮した multireference Møller-Plesset (MRMP) 法を用いて精密なエネルギー計算を行い, 2次元の自由エネルギー曲面を作成した。また, 実

験との比較のため吸収および蛍光スペクトルの計算を行った結果、良い一致がみられた。最後に、溶媒分子の配向に注目して、2つの励起状態間の“交差”について考察を加えた。この過程では、multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory (MCQDPT) を用いて計算を行い、2つの励起状態の挙動を観察し、次のような結果を得た。(1) 2つの状態間の“交差”は、非常に小さなねじれ角で実現される(2) 2つの状態間のエネルギー差を減少させるためには、ねじれ角の変化が最も有効であり、面外角の変化と溶媒の配向変化による寄与は小さい。

参考までに、気相中におけるポテンシャルエネルギー曲面 (a) と溶液中の自由エネルギー曲面 (b) をねじれ角に対してプロットしたものを以下に示す。溶液中では、溶媒効果によってCT状態が特に安定化され、“交差”が容易に起こることが予想される。

“交差”の問題の詳細については、当日報告する予定である。

(a) Potential Energy Surfaces in Gas Phase



(b) Free Energy Surfaces in Solution Phase

