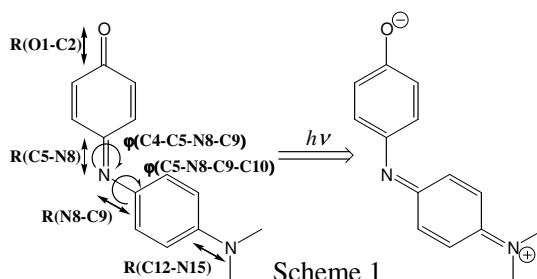


2D15 超高速電子励起状態緩和を示す有機色素の光励起ダイナミクスに関する理論的研究：フェノールブルーを例として

(三菱化学科学技術研究センター^a・CREST-JST^b・日本原子力研究所^c) ○小林高雄^{a, b}・志賀基之^c・村上明徳^{a, b}・中村振一郎^{a, b}

【序】ソルバトクロミズムを示す有機色素の1つであるフェノールブルー(PB)は S_1 状態への光励起により aniline 部(HOMO)から quinoneimine 部(LUMO)に電子移動し、分極が増大すると考えられている (Scheme1)。また、これまでに報告された pump probe(PP)過渡吸収測定によると光励起から 200~300fs 程度という超高速で電子励起状態緩和を示すことが知られている¹⁾。一方、理論計算からはこれまでにソルバトクロミズムすなわち垂直励起エネルギーの溶媒依存性に関して連続誘電体モデルに基づき議論されてきたが、光励起後の電子励起状態緩和やダイナミクスに関する報告は成されていない。本研究では *ab initio* 非断熱分子動力学法などを用い、孤立系 (真空中) PB の S_1 状態への光励起後の無輻射失活ダイナミクスを追跡する。



【計算】以下の4項目について計算を行った。いずれも孤立系での計算である。

(1) 垂直励起エネルギー：2状態の state-averaged (SA2)-CASSCF(2elec,2orb)及びそれを reference にした MS-CAS(2,2)PT2 レベルで計算を行った。また、比較のため TDDFT(B3LYP)及び SAC-CI レベルでも計算を行った。基底関数は 6-31G*を用いた。構造は MP2/6-31G*レベルで最適化したものを用いた。

(2) S_1 Franck Condon (FC)状態からの minimum energy path (MEP) : SA2-CASSCF(2,2)/6-31G(+d on O and N atoms)レベルで計算を行った。

(3) S_1/S_0 conical intersection (CI) minimum (S_1/S_0 CImin) : SA2-CASSCF(2,2)/6-31G(+d on O and N atoms)レベルで最適化を行った。

(4) S_1 FC 状態からの *ab initio* 非断熱分子動力学：半古典的非断熱分子動力学計算には trajectory surface hopping 法を用い、hopping algorithm には Tully の fewest switching (TFS) algorithm²⁾を採用した。*Ab initio* 電子状態計算には SA2-CASSCF(2,2)/6-31G(+d on O and N atoms)を用いた。初期速度は0 (初期運動エネルギー0) として計算した。

計算には Molpro2002, Molcas6, Gaussian03 を用いた。

【結果】

(1) 垂直励起エネルギー：Table 1 に計算結果をベンゼン中での λ_{max} の実測と併せて示した。

Table 1: Calculated and experimental vertical excitation energies (eV) of phenol blue^{a)}

State	SA2-CASSCF (2,2)	MS-CAS(2,2) PT2	TDDFT (B3LYP)	SAC-CI (level2)	Expt. ^{b)}
S_1 (HOMO→LUMO)	3.35	2.17	2.26	2.35	2.16
S_2 (n (O)→LUMO)			2.52	2.70	

^{a)} 6-31G* basis was used. The geometry was optimized at the MP2/6-31G*level.

^{b)} Ref.1. λ_{max} in benzene.

SA2-CASSCF レベルではよく知られているように ionic state である HOMO→LUMO 状態への励起エネルギーを過大に見積もっているが、MS-CASPT2 により動的電子相関を考慮すると値が改善し、TDDFT(B3LYP)や SAC-CI レベルと近い結果が得られており、またベンゼン中での λ_{max} と近い値となっている (但し、溶媒効果を考慮していないので直接には実測 λ_{max} との比較できない)。また、TDDFT 及び SAC-CI レベルの計算結果では酸素の lone pair からの n →LUMO 励起は HOMO→LUMO 励起よりも 0.3eV 程度上に存在しており、HOMO→LUMO 励起が最低励起(S_1)状態になっていることが確認された。

(2) S_1 FC 状態からの MEP: Figure 1 に計算結果を示した。 S_1 FC 状態を出発した MEP は barrierless に S_1/S_0 CI へ至ることが明らかになった。また MEP に沿った構造変化に注目すると、MEP の初期段階で R(O1-C2), R(C5-N8)が長く、R(N8-C9), R(C12-N15)が短くなり、 S_1 状態ではまさに Scheme 1 右に示したような双対イオン構造の VB 共鳴構造に対する重みが増大したことを反映している。MEP の後半では2つの2面角が大きく変化し、 ϕ (C4-C5-N8-C9)は約 10° から 90° へと大きく変

化し、それに追従して $\phi(\text{C5-N8-C9-C10})$ は約 40° から 0° へと変化し S_1/S_0 CIへと近づいていった。

(3) S_1/S_0 CImin : Figure2 に S_1/S_0 CImin を中心とした branching plane (gradient difference (GD)と derivative coupling (DC)ベクトルで張られる平面)内における S_1/S_0 ポテンシャル面と S_1/S_0 CIminの構造を示した。 S_1/S_0 CIminの構造は $\phi(\text{C4-C5-N8-C9})=73.8^\circ$, $\phi(\text{C5-N8-C9-C10})=-0.3^\circ$ で quinoneimine 部と aniline 部がほぼ垂直となっていることが特徴的である。また branching plane 内のポテンシャル面の形状から、この CImin は DC 方向に sloped 型の CI であることが示された。

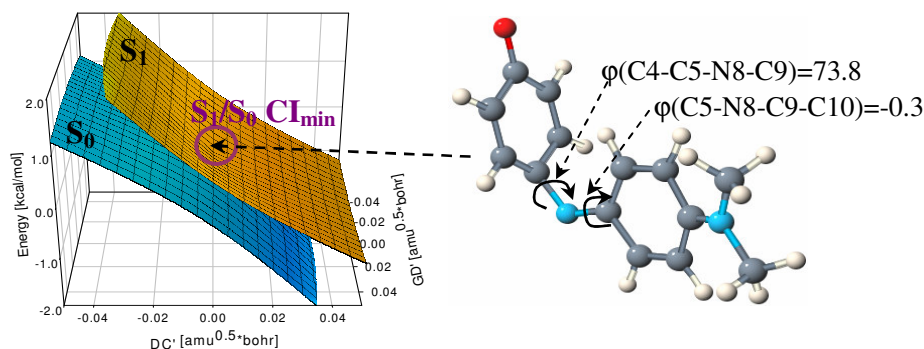


Figure2 : S_1/S_0 CImin を中心とした branching plane 内における S_1/S_0 ポテンシャル面 (左) と S_1/S_0 CImin の構造 (右)

(4) S_1 FC 状態からの *ab initio* 非断熱分子動力学 : 初期条件として初期速度 0 (初期運動エネルギー 0) で S_1 FC 状態を出発した TFS trajectory 計算をこれまでに数本走らせた内の 1 つを Figure3 に示した。 S_1 FC 状態を出発したこの trajectory は約 110fs で surface switch し、すなわち S_1 から S_0 状態へ遷移し、200fs 近傍で S_0 状態の安定点付近に到達した。この結果は PP 過渡吸収測定¹⁾による PP 信号減衰の最も早い成分である 200~300fs に比べて少し短いものの実測は溶媒中で行われたものであり、真空中の計算に比べて、溶媒・PB 間の相互作用に起因して (安定点近傍の) 基底状態の回復が遅くなっているものと考えられる。また、構造の時間変化に関しては S_1 FC 状態から S_0 状態へ遷移するまでは MEP 計算結果と同様な傾向である。 S_0 状態へ遷移した後 Figure3 に示した trajectory に関しては、 $\phi(\text{C4-C5-N8-C9})$ はさらに大きくなり、 $\phi(\text{C5-N8-C9-C10})$ はさらに小さくなったが、逆の傾向の trajectory もこれまでに得られている。

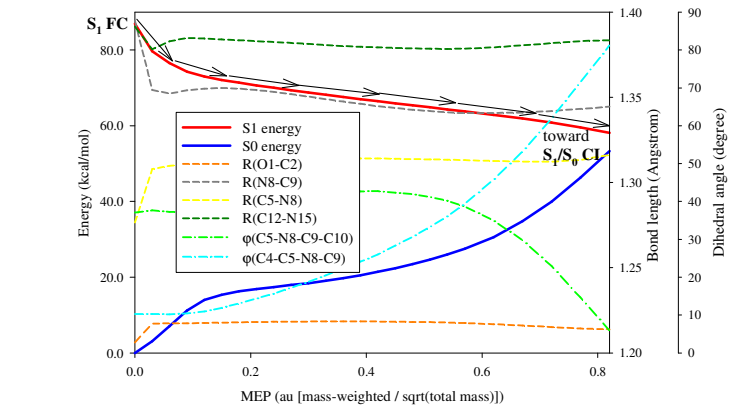


Figure 1 : S_1 FC 状態からの MEP 計算

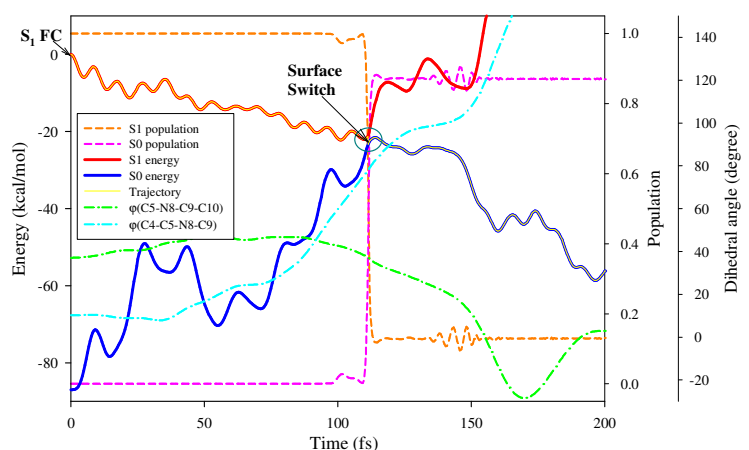


Figure3 : S_1 FC 状態からの *ab initio* 非断熱分子動力学計算による TFS trajectory

References: 1) Y. Nagasawa, *et al.* J. Mol. Liquids **90**, 295 (2001). 2) J.C. Tully, J. Chem. Phys., **93**, 1061 (1990).