

1. 序論

断熱電子波動関数を用いた摂動論的アプローチ [1] を用いて、周辺 π 共役系化合物 cycl[3.2.2]azine 誘導体の振電プログレッションを解析した。振電相互作用行列を各分子軌道からの寄与に分解することにより、直感的理解に便利な軌道振電相互作用解析を用いた [2]。

2. 手法

線形軌道振電相互作用結合定数 $g_{\gamma i}$ を、一般的な 1 電子-振動モデルハミルトニアンに対する基準振動の 1 次微分で定義する。

$$H = H_{el} + H_{vib} = \sum_{\gamma} c_{\gamma}^{\dagger} c_{\gamma} \varepsilon_{\gamma} + \sum_i \hbar \omega_i (b_i^{\dagger} b_i + \frac{1}{2})$$

$$g_{\gamma i} \hbar \omega_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\gamma}}{\partial Q_i} \right)$$

このモデルハミルトニアンに対する正準変換により、振電相互作用後の分子軌道エネルギー E_{γ} と振動子強度 $P_{\gamma\gamma'}(E)$ は次のように表現される [1]。

$$E_{\gamma} = \varepsilon_{\gamma} - \sum_i g_{\gamma i}^2 \hbar \omega_i$$

$$P_{\gamma\gamma'}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \gamma | V | \gamma' \rangle \right| \exp\left(-\sum_i (g_{\gamma i} - g_{\gamma' i})^2\right) \rho_{\gamma\gamma'}(E)$$

平衡核間距離において一次微分がゼロになる性質から、

$$\langle 0 | \frac{\partial E}{\partial Q_i} | 0 \rangle = \sum_{\gamma} \frac{\partial \varepsilon_{\gamma}}{\partial Q_i} = \sum_{\gamma} \sqrt{2} g_{\gamma i} \hbar \omega_i = 0$$

Cycl[3.2.2]azine (非縮退系、 C_{2v} 対称) の HOMO-LUMO 励起状態 (1^1B_2) の線形振電相互作用結合定数は、HOMO, LUMO に対する $g_{\gamma i}$ の和 (差) で定性的に表現される [2]。

$$\begin{aligned} g_{B_2}^{(H \rightarrow L)}(\omega_m) &= \frac{1}{\hbar \omega_m} \langle B_2 | \frac{\partial E}{\partial Q_m} | B_2 \rangle \\ &= |g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m)| + |g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m)| \\ &\quad (g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m) \text{ と } g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m) \text{ が同符号の場合}) \\ &= \left| |g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m)| - |g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m)| \right| \\ &\quad (g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m) \text{ と } g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m) \text{ が異符号の場合}) \end{aligned}$$

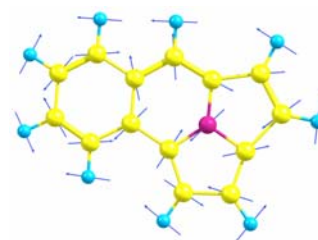
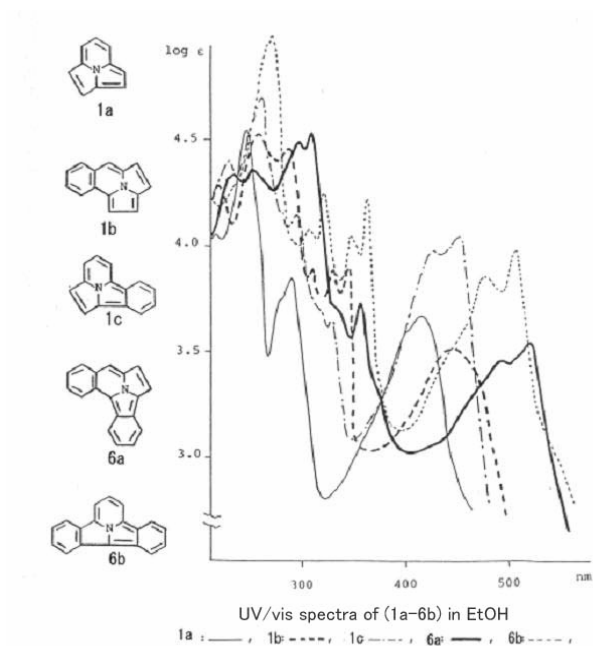
$g_{\gamma i}$ は断熱ポテンシャルの基準振動に対する数値微分によって求めた。 $g_{\gamma i}$ の算出は HF/6-31G*, その他の電子状態計算は MS-CASPT2/ANO-S レベルで行なった。

計算には Gaussian03 Rev. C (Windows version) と MOLCAS ver. 5.3 を使用した。

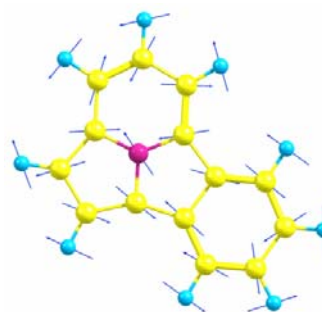
3. 結果と考察

Cycl[3.2.2]azine の電子スペクトル (エタノール中室温) では $1^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ 吸収にブロードニングが観測される [3]。ブロードニングに関与する可能性がある $\pi-\pi^*, n-\pi^*$ 吸収が MS-CASPT2 レベルで見いだせないことから、振電相互作用に由来する吸収と考えられる。 1^1B_2 と結合する全対称振動のうち、HOMO と強く結合する振動モードは、 ω_8 (621cm^{-1}), ω_{30} (1279cm^{-1}), ω_{34} (1399cm^{-1}), LUMO と強く結合する振動モードは、 ω_{19} (882cm^{-1}), ω_{25} (1072cm^{-1}), ω_{41} (1667cm^{-1}) であり、線形振電相互作用結合定数への寄与は HOMO, LUMO に対する $g_{\gamma i}$ が異符号かつ絶対値が大きい場合に大きくなるため、最終的に、 ω_8 (621cm^{-1}), ω_{19} (882cm^{-1}), ω_{25} (1072cm^{-1}) が振電吸収に関与すると考えられる。

Cycl[3.2.2]azine に対してベンゼン環が縮環した **1b**, **1c**, **6a**, **6b** について同様な解析を行なった。共役系が広がるに従い、対応する UV 極大吸収波長は長波長側へシフトする。Cs 対称分子 (**1b**, **1c**, **6b**) と C_{2v} 対称分子 (**1a**, **6a**) を比較して、対称性有無に起因する明確な分裂は観測されていないが、振電相互作用を通じた分裂の可能性について議論する。



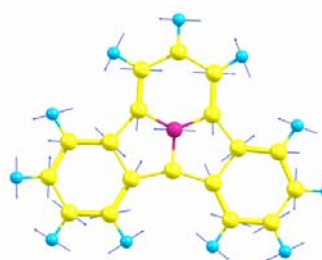
$\omega_{26}(\mathbf{1b} : 1416 \text{ cm}^{-1})$



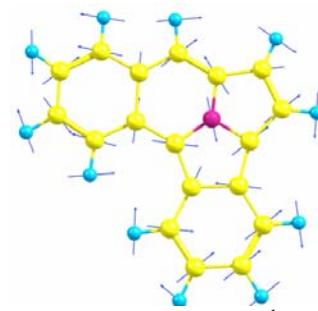
$\omega_{28}(\mathbf{1c} : 1464 \text{ cm}^{-1})$

State	SA-CASSCF		LS-CASPT2		MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	ΔE	ω	ΔE	ΔE	$\log \epsilon$
$1^1A_1(g,s)$				0.72			
$2^1A_1(\pi-\pi^*)$	5.63	2×10^{-6}	4.33	0.71	4.13		
$3^1A_1(\pi-\pi^*)$	6.14	0.0057	5.53	0.71	5.38	5.56	4.6
$4^1A_1(\pi-\pi^*)$	6.55	0.30	5.22	0.70	5.73		
$1^1B_2(\pi-\pi^*)$	3.75	0.088	2.98	0.72	2.92	3.05	3.6
$2^1B_2(\pi-\pi^*)$	5.88	0.0036	4.50	0.70	4.61	4.41	3.8
$3^1B_2(\pi-\pi^*)$	6.54	0.189	5.39	0.71	5.44		
$4^1B_2(\pi-\pi^*)$	7.69	0.123	5.81	0.70	5.89		

Computed vertical excitation energies (eV), oscillator strengths of cycl[3.2.2]azines



$\omega_{35}(\mathbf{6a} : 1421 \text{ cm}^{-1})$



$\omega_{37}(\mathbf{6b} : 1419 \text{ cm}^{-1})$

Calculated linear vibronic coupling constants of Cycl[3.2.2]azines

vibration A_1 mode (cm ⁻¹)	$\omega_5(532)$	$\omega_6(621)$	$\omega_{11}(753)$	$\omega_{15}(882)$	$\omega_{21}(1056)$	$\omega_{22}(1072)$	$\omega_{23}(1140)$	$\omega_{24}(1279)$
$f_{R2}^{(H2A1)}(\omega_n)$	-2.69	-4.08	-0.76	2.17	1.16	-0.73	2.88	-4.95
$f_{R2}^{(L1A1)}(\omega_n)$	-0.15	2.99	-1.87	-4.02	-0.77	2.83	2.50	-2.60
$f_{R2}^{(H \rightarrow L)}(\omega_n)$								
$ f_{R2}^{(H2A1)}(\omega_n) + f_{R2}^{(L1A1)}(\omega_n) $		7.07		6.19	1.93	3.56		
$ f_{R2}^{(H2A1)}(\omega_n) - f_{R2}^{(L1A1)}(\omega_n) $	2.54		1.11				0.33	2.35

(continued)

$\omega_{21}(1350)$	$\omega_{24}(1399)$	$\omega_{25}(1472)$	$\omega_{26}(1504)$	$\omega_{31}(1667)$	$\omega_{32}(3198)$	$\omega_{34}(3226)$	$\omega_{35}(3255)$	$\omega_{36}(3271)$
2.26	-3.24	-2.62	-2.39	-2.73	0.04	-0.29	0.16	-0.35
2.26	-0.44	0.52	-3.13	-6.92	0.20	0.01	-0.59	-0.15
		3.14				0.30	0.75	
0.0	2.80		0.74	4.19	0.16			0.20

参考文献

- [1] C.Duke, N.Lipari, L.Pietronero, *J.Chem.Phys.*, 65(3), 415 (1976)
- [2] T.Kato, K.Yoshizawa, T.Yamabe, *J.Chem.Phys.*, 113(6), 2188 (2000)
- [3] Y.Tominaga, Y.Shiroshita, A.Hosomi, *Heterocycles*, 27(9), (1988)