

多参照摂動法による芳香族二量体の電子状態計算

(豊田中研¹, JST-CREST²) ○白井聡一^{1,2}, 谷孝夫^{1,2}, 兵頭志明¹, 稲垣伸二^{1,2}

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】有機シリカハイブリッドメソ多孔材料(Periodic mesoporous organosilica, PMO)[1]は、規則正しい細孔構造および有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有し、有機基に応じた多彩な物性・機能を発現しうる新規の材料である(Fig. 1)。PMOの機能化において、有機基の配列構造や相互作用の解析は重要である。PMOの蛍光スペクトルは特徴的であり、有機基の種類や材料作製の条件によって、有機基に由来する単量体蛍光か、エキシマー(励起二量体)蛍光のいずれかが現れる。これらのスペクトルは有機基配列構造に関する情報を与えていると考えられるが、スペクトルの情報のみから有機基間の距離や配向、エキシマーの構造を定量的に推定するのは難しい。もし、これらのスペクトルを理論的に再現できれば、有機基配列構造をより詳細に推定可能となる。さらに応用を進め、有機基の種類や配向の違いによるスペクトル変化について系統的な解析を可能とすれば、PMOの物性制御・高機能化に関する指針につながる。そこで本研究では、芳香族二量体の基底・励起状態における相互作用、エキシマー構造および蛍光スペクトルの理論計算による再現・解析を目的とした。

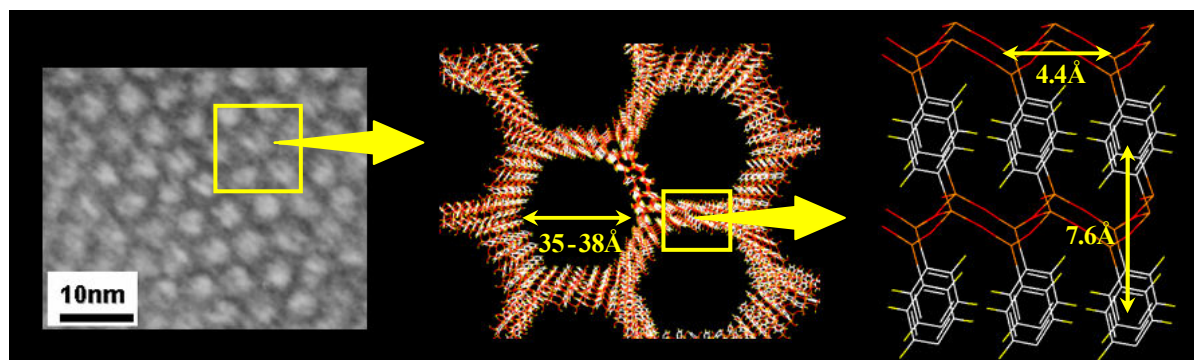


Fig. 1 TEM image and structural models of periodic mesoporous benzene-silica.[1(b)]

【計算の詳細】エキシマーに関する理論的研究は、主に半経験的方法[2]やCIS[3]を用いて行われてきた。高精度計算の例は少ないが、TDDFT[4]やCASPT2[5]によるベンゼン二量体の計算が最近報告されている。本研究では、PMOに導入される様々な有機基の相互作用をバランスよく記述しつつ、実験と直接比較可能な定量的精度でスペクトルを求める必要がある。これらの要件を満たす理論として、多参照擬縮退摂動論(MCQDPT)(単状態の場合はMRMPに相当)[6]を用いた。典型的な芳香族であるベンゼンおよびピレンの二量体を対象とした。2つの分子を、平行に面と面を向けあうように重ねて二量体モデルを構築し、対称性をベンゼン二量体は D_{6h} 、ピレン二量体は D_{2h} とした(Fig. 2)。各分子構造は基底状態について最適化した値で固定し、分子間距離のみを変化させた。各二量体について分子間距離 r を $r=2.4\sim 10.0\text{\AA}$ の範囲で変化させてポテンシャルカーブを作成し、カーブ極小付近を放物線近似して最低励起状態(S_1)の平衡分子間距離 r_e を求めた。ベンゼン二量体については同様に基底状態(S_0)の r_e も求めた。エキシマー蛍光は S_1 の r_e における S_1-S_0 遷移に相当すると考えられる。ベンゼン二量体では 12π 電子 12π 軌道(各分子の 6π 電子 6π 軌道)、ピレン二量体では 8π 電子 8π 軌道(各分子のHOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1)をactive電子・軌道として参照空間を構成した。すべての計算にGAMESS[7]を用いた。

【結果および考察】ベンゼン二量体の S_0 および S_1 のポテンシャルエネルギーカーブを Fig. 3 に示す。 S_0 のカーブにおける極小は浅く、有機基間相互作用が弱い。一方、 S_1 の極小は S_0 と比べて顕著に深く、強い相互作用が働くことがわかる。また、平衡分子間距離 r_e は S_0 より S_1 の方が短く、励起に伴う分子同士の接近、つまりエキシマーの形成を唆している。分子間結合エネルギーは S_0 : 1.45 kcal/mol、 S_1 : 10.18 kcal/mol、平衡分子間距離 r_e は S_0 : 3.86 Å、 S_1 : 3.04 Å となった (Table 1)。 S_1 の平衡分子間距離 $r_e=3.04$ Å における S_1 と S_0 とのエネルギー差より蛍光波長を求めた結果は 308.3nm となり、実験値 315nm [8] を精度よく再現した。解離極限における S_0 - S_1 遷移エネルギーは 257.4nm となり、ベンゼン単量体の S_0 - S_1 遷移エネルギーの実験値 253.0nm [9] に近い。つまりポテンシャルカーブの解離極限では、単量体の電子状態が再現されていると考えられる。ピレン二量体の S_1 における平衡分子間距離 r_e は $r_e=3.20$ Å となった。この点における S_0 と S_1 とのエネルギー差から求めたエキシマー蛍光波長は 487.5nm となり、実験値 480nm [10] に近い値となった。蛍光波長の実験値と計算値がよい一致を示したことから、ここで行った計算によって、芳香族有機分子間の基底・励起状態における相互作用をバランスよく記述できていると考えられる。

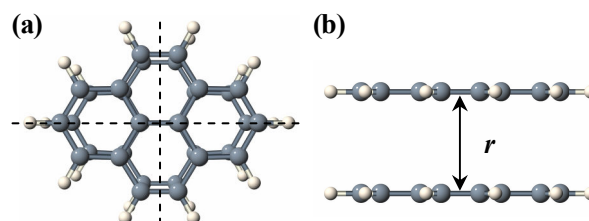


Fig. 2 Pyrene dimer model (a) top view (b) side view (r : intermolecular distance)

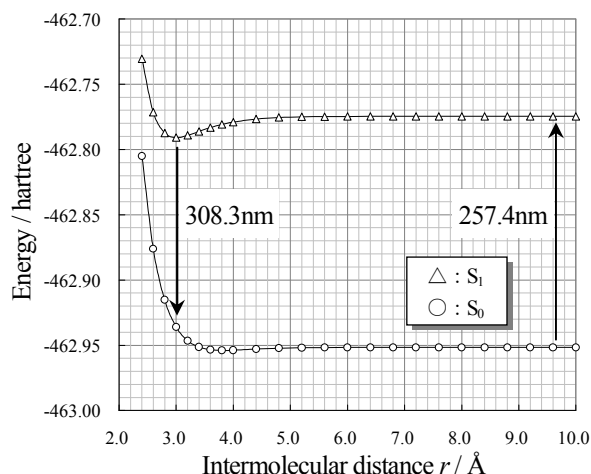


Fig. 3 Potential energy curves of benzene dimer.

Table 1 Equilibrium intermolecular distances r_e and calculated and experimental eximer fluorescence wave lengths λ .

Molecule	State	r_e (Å)	λ (nm)	
			Calc.	Exptl.
Benzene	S_0	3.86		
	S_1	3.04	308.3	315 ^a
Pyrene	S_1	3.20	487.5	480 ^b

a. ref. [8] b. ref. [10]

[1](a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T. Terasaki, O. J. Am. Chem. Soc. 121, 9611(1999) (b)S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, Nature **416**, 304 (2002)

[2] Rovshan G. Sadygov and Edward C. Lim, Chem. Phys. Lett. **225**, 441 (1994)

[3] Allan L. L. East and Edward C. J. Chem. Phys. **113**, 8981 (2000)

[4] Jay C. Amicangelo, J. Phys. Chem. A **109**, 9174 (2005)

[5] B.O. Roos *et al.*, Chem Phys Lett **426**, 268 (2006)

[6] (a)H. Nakano, J. Chem. Phys. **99**, 7983 (1993) (MCQDPT) (b)K.Hirao, Chem.Phys.Lett. **190**, 374 (1992) (MRMP)

[7] M.W.Schmidt *et al.*, J.Comp.Chem. **14**, 1347 (1993)

[8] T. Azumi, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 41, 3131 (1964)

[9] Hiraya and K. Shobatake, J. Chem. Phys. 94, 7700 (1991)

[10] Th. Fröster and K. Kasper, Z. Phys. Chem. (Munich) 1, 254 (1954)