

2P-118

## 多参照摂動法と原子価結合法によるシラベンゼン類の励起状態の解析

(九大院理、京大福井謙一研究セ\*、横浜市大院生命ナノ\*\*) 二宮幸造、中垣雅之\*、川島雪生\*\*、中野晴之

### Excited states studies of silabenzenes by multireference perturbation theory and modern valence bond method

(Kyushu Univ., Fukui Institute for Fundamental Chemistry Kyoto Univ.\*, Yokohama City Univ.\*\*) Y. Ninomiya, M. Nakagaki\*, Y. Kawashima\*\*, and H. Nakano

#### [序論]

含高周期 14 族芳香族化合物であるシラベンゼン類<sup>[1]</sup>は、ベンゼンの骨格炭素を同族の高周期元素であるケイ素に置き換えた分子類であるが、Tbt 基などの嵩高い保護基がない場合には常温で不安定であり、その性質や電子状態の理解はベンゼンと比較すると進んでいるとは言えない。本研究では、その電子状態、特に、励起状態を多参照摂動法と現代原子価結合法を用いて明らかにすることを目的とする。

特に、同族のケイ素による系統的な置換により、電子状態がどのように変化していくかが興味深く、実験値、計算値ともに数多くあるベンゼンを参照としてその特徴を調べた。具体的には、多配置理論である RASSCF 法と GMC-QDPT 法を用いて、励起状態の電子状態を詳細に調べ、さらに、現代の原子価結合法である CASVB 法を用いて結合描像を解析した。

#### [計算法]

$\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{H}_6$  ( $n=0\sim 6$ ) に対して密度汎関数法(交換相関汎関数: B3LYP)を用い構造最適化を行った。引き続き多配置 SCF 法の 1 つである RASSCF 法を用い励起状態の情報を得た。電子状態は基底状態を含め下から 7 つ取った。さらに多参照摂動法である GMC-QDPT 法<sup>[2]</sup>を用いて高精度な励起エネルギーを求めた。参照 active 空間には 6 個の  $\pi$  電子、12 個の  $\pi$  軌道から構成される空間(RAS(6,12))を用いた。同時に、各励起状態における化学結合描像を得るために CASVB 計算<sup>[3]</sup>を行った。基底関数として GMC-QDPT 計算には aug-cc-pVTZ、それ以外の計算には cc-pVTZ を用いた。

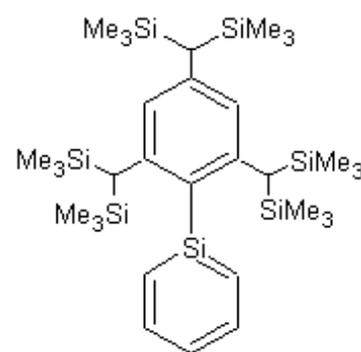


図 1. Tbt-silabenzene の構造

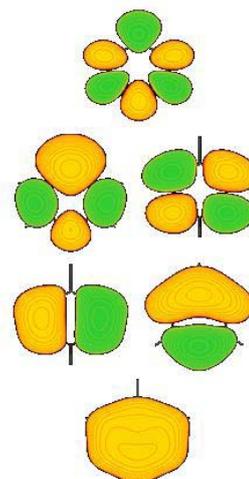


図 2. シラベンゼンの 6 つの  $\pi$  軌道

## [結果と考察]

図2にベンゼン(以降 C6 と略記)とシラベンゼン(以降 Si1 と略記)の励起スペクトルを示す。GMC-QDPT 法の励起エネルギーは実験値をよく再現し、置換したケイ素の数が増えるにつれ小さくなる。これは、高周期元素の置換によって HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなることの反映である。図3から、Si1 では C6 の  $1^1E_{1u}$  状態に対応するピークは分裂していること、 $1^1B_2$ 、 $2^1A_1$ 、 $4^1A_1$  状態では新たにピークが生じることが分かる。

RASSCF 法では、軌道描像、すなわち、どのような励起から各状態の波動関数が構成されるかが理解できる。その構造から軌道描像に対応関係があると予測できる C6 と Si1、さらに、 $n=5$  と  $n=6$  のとき(以降それぞれ Si5 と Si6)の結果を比較する。C6 の  $1^1E_{1u}$  状態の一方と Si1 の  $2^1B_2$  状態では、ともに HOMO-2 から LUMO+1 への一電子励起と HOMO-1 から LUMO+2 への一電子励起が主な構成要素であるというように対応付けを行うと、Si1、Si5、Si6 に対して C6 の電子状態との対応付けが可能となった。つまり、4つの分子の軌道描像は同じであると言える。

一方、CASVB 法では、異なる視点で波動関数を見ることができる。化学結合描像の結果を分子ごと(C6、Si1、Si5、Si6)に比較した(対称性: $C_{2v}$ )。一番重みの大きいものでは、 $1^1A_1$ 、 $1^1B_2$ 、 $3^1B_2$ 、 $4^1A_1$  の状態で描像が一致し、それ以外の状態では描像が異なる部分があった。図4には C6 と Si1 の  $2^1A_1$  状態における主な結合描像を示している。C6 ではイオン型、Si1 ではデュワー型の結合描像であり、差異が明確に見て取れる。また C6 と Si6 では  $2^1A_1$  状態においても描像は一致していた。結論として、結合描像から、軌道描像では区別されない分子ごとの電子状態の小さな差異を見ることができることがわかった。

当日、これらの詳細や他の励起状態に対する解析についても報告する予定である。

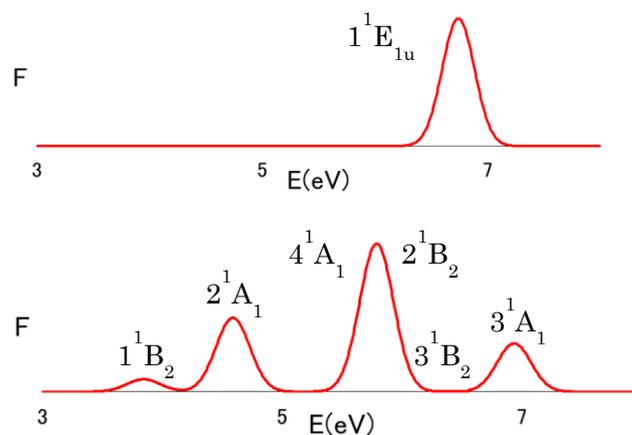


図3. C6(上)と Si1(下)の励起スペクトル

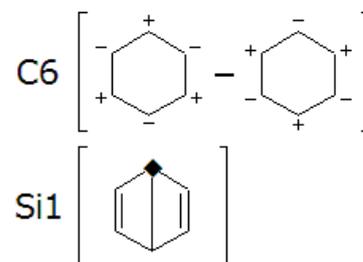


図4.  $2^1A_1$  状態の C6 と Si1 の valence-bond 描像

- [1] N. Tokitoh, K. Wakita, T. Matsumoto, T. Sasamori, R. Okazaki, N. Takagi, M. Kimura, and S. Nagase, *J. Chinese Chem. Soc.* **55**, 487–507 (2008).
- [2] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* **23**, 1166–1175 (2002); R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 164–169 (2007).
- [3] K. Hirao, H. Nakano, and K. Nakayama, *J. Chem. Phys.* **107**, 9966–9974 (1997)