

1P128

ビフェニルの励起状態と電子スペクトルに関する理論的研究

(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、³京大 触媒・電池元素戦略ユニット)

福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}

Electronic excited states and electronic spectra of biphenyl: a study using many-body wavefunction methods and density functional theory

(¹Institute for Molecular Science, ²Research Center for Computational Science,

³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University)

Ryoichi Fukuda^{1,2,3}, Masahiro Ehara^{1,2,3}

ビフェニル(C₁₂H₁₀)は、2つのベンゼン環を単結合で直接つないだ、重要な基礎骨格であり、その単純な構造と化学的な重要性から、特にフェニル-フェニル結合の回転に関して量子化学計算による研究が多数報告されている。また、ビフェニルの関連分子は、色素や蛍光色素として多くの目的に利用されているため、その励起状態の詳細な研究は応用的にも重要であり、ビフェニルの励起状態に関しては、多くの分光学的実験が報告されている。

ビフェニルの励起状態は、弱く結合したベンゼンの二量体モデルを用いて解析されてきた。そのモデルでは、ベンゼンの最低励起状態である L_b 及び L_a 状態 (α 及び p バンドに相当) の励起子相互作用から、ビフェニルでは4つの最低励起状態が予測される。それらの中では、高いエネルギーの L_a タイプの状態は光学禁制で、低いエネルギーの L_a タイプの状態は強い強度を持つと予測される。この強い L_a 状態が、5 eV 付近に観測される A band に帰属される。そして、2つの L_b タイプの状態は A band に隠れていると考えられ、これらは H band と名付けられた[1]。H band は、極低温のスペクトル、線形及び磁気円二色性スペクトル、二光子吸収スペクトルを用いて研究されてきた。ビフェニルを平面構造 (D_{2h} 対称) と仮定するなら、最低エネルギーの H band は ¹B_{3g}、高い方の H band は ¹B_{2u} に帰属されてきた。

他方で、結晶中やマトリックス中におけるビフェニルの構造の詳細には、未だ不明な点が多く、回転角は、周辺環境から大きな影響を受けると考えられている。結晶中でも、低温では相転移を起こして、非平面構造を取るという報告もある。このように構造が不明確である故、気相中のビフェニルの励起状態の帰属には、未だ議論の余地があり、詳細な計算が求められている。ビフェニルの励起状態に関しては、これまでに幾つかの量子化学計算が報告されている。しかし、導かれる結論は方法論に大きく依存したものとなっている。

本研究では、ビフェニルの励起状態を、多体波動関数法である SAC/SAC-CI 法、CASSCF 法、CASPT2 法で計算し、TDDFT 法の結果と比較し、真空中のビフェニルの電子励起スペクトルの信頼できる帰属を行った[2]。Table 1 に、垂直励起エネルギーの計算結果を示す。SAC-CI 及び CASPT2 の結果によると、偶然縮退した ¹B₂ と ¹B₃ 状態が最低エネルギー状態であり、これらが実験の H band に相当する。強い強度を持つ ¹B₁ 状態はそれらより 0.8–0.9 eV 高いエネルギーを持つ。

Table 1. The vertical excitation energies (eV) of the first series of singlet states for biphenyl.

State	SAC-CI	CASSCF	CASPT2	CIS	PBE0	ωB97XD
¹ B ₁	5.74	6.87	5.64	5.60	5.07	5.33
¹ B ₂	4.90	4.86	4.77	5.88	5.05	5.21
¹ B ₃	4.90	4.86	4.77	5.88	5.05	5.22

一方で、TDDFT の計算結果では、これらの3状態はほぼ同じエネルギーを持ち、そのエネルギー差、どれが最低状態であるかは、用いた構造にも依存する。

Fig. 1 に示したエネルギーダイアグラムからも分かるように、 1^1B_1 状態は、非常に電子相関の影響が大きい。SAC-CI 波動関数を用いた解析によると、この状態は、各々のベンゼン環内での電子移動的な性質を持つ励起であり、 1^1B_1 状態は、電荷分離した、ビラジカル性を強く持つ状態であった。そのために、他の状態と比べて非常に大きな非動的電子相関の効果が見られた。単参照の SAC-CI 法でもこの状態は適切に記述できたが、TDDFT ではこのような効果が、適切に取り込めなかったものと考えられる。

Fig. 2 に、実験の UV 吸収スペクトル、SAC-CI により計算した UV 吸収と CD スペクトルを示す。SAC-CI のスペクトルは、実験スペクトルのピーク位置を、およそ 0.4 eV ほど過大評価しているが、相対的なピーク位置や強度、全体的な形状は良く再現している。この差は、2 電子励起までを含むクラスター展開法の典型的な誤差であり、絶対値は 3 電子励起以上を含めることで改善されると考えられる。また、Valence-Rydberg の混合が重要で、それにより中程度の強度を持つ状態が A band と C band の間に多数計算された。

基底状態でフェニル基の回転障壁は非常に小さいため、無置換ビフェニルの CD スペクトルは観測されていないが、計算によると、H band と A band では、CD は逆符号を持つ。これは、置換ビフェニルで観測された CD スペクトルの符号と一致した[4]。低エネルギー状態の CD ピークが逆符号を持ち、ピーク位置が回転角に敏感であることから、ビフェニル骨格の CD ピークは、分子内コンフォメーションのプローブとして有用である。

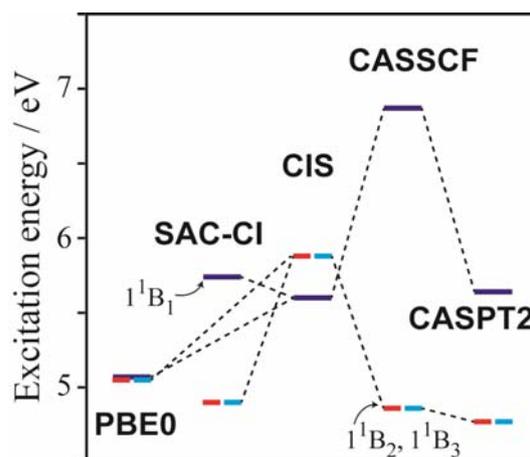


Fig. 1. Vertical excitation energies of the first series of singlet states.

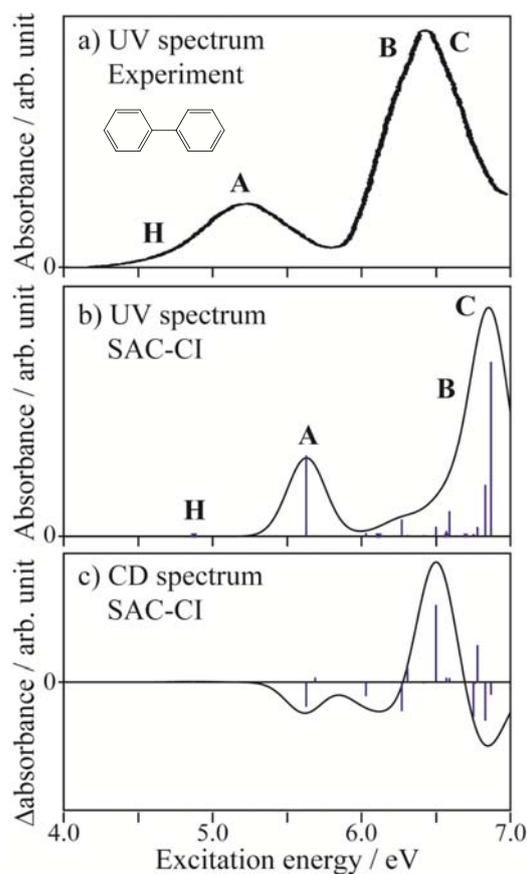


Fig. 2. UV spectra of biphenyl: a) experimental absorption spectra in vapor phase[3] b) SAC-CI absorption spectrum c) SAC-CI CD spectrum.

[1] J. Sagiv, A. Yogev, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6861 (1977); J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **19**, 101 (1951); H. Suzuki, in *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic press, Chapter 12 (1967).

[2] R. Fukuda, M. Ehara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press.

[3] T. G. McLaughlin, L. B. Clark, *Chem. Phys.* **31**, 11 (1978).

[4] C. L. Nesloney, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5836 (1996).