

帰属と発光スペクトルの量子収率に関する考察

(阪市大院理) ○古藤輝明・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

【序】近年、ダイオキシンの光化学や分光学における進展は著しく、電子の励起状態への関心が高まってきているが、高い毒性のために安全かつ簡便に実験を行うことが困難である。したがって、理論計算によって励起状態における電子構造や反応機構を調べることがますます重要になりつつある。しかしながら、これまで報告されてきたものの多くは基底状態に関するものであり、励起状態計算に関する研究は数少ない。我々の知る限りでは半経験的計算や DFT 計算を用いた例が若干あるのみでこれまでに *ab initio* 計算が行われたことはない。

【方法】本研究では、これまでポルフィリンなど様々な分子の電子的励起状態計算に広く応用されている Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction (SAC-CI)法[1]を用いて、非置換 dibenzo-*p*-dioxin (DD)、2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD)、octachloro-dibenzo-*p*-dioxin (OCDD)の3つのダイオキシンの1重項励起状態への垂直励起エネルギーおよび遷移確率を計算し、D. J. Funk らにより測定されている電子吸収スペクトル[2,3]の帰属を試みた。それぞれの化合物について B3LYP/6-31G*レベルで構造最適化を行い、 D_{2h} の構造を得た。このことは X 線構造解析の結果と一致している。SAC-CI 計算は基底関数として炭素、水素、酸素に対して Chipman の DZP+diffuse 拡張基底[4]および塩素に対して Dunning DZP を用いて、各既約表現ごとに6個の状態を求めた。

【結果】主な遷移に関わる MO は全て π 性であった。HOMO と HOMO-1 軌道では、ともに塩素原子上の MO 係数が比較的大きい値であった。一方、非占有軌道では塩素原子上の MO 係数は小さい値であった。また構造上、酸素の non-bonding 軌道に電子が多く分布する MO は、軌道エネルギーが非常に低く(-16.4~-18.1eV)、遷移に関与しないことがわかった。

Figure 1 に DD、TCDD、OCDD の UV スペクトルを示す。3つ、あるいは4つのバンド (A~D) が観測されており、計算から求められた吸収波長は 0.3eV 以内の誤差で実験値に一致していた。電子スペクトルの各バンドについての帰属を行った結果、例えば、TCDD については、302nm (4.10eV)に観測される弱いバンド A は、 $4b_{2g}$ (HOMO-1) $\rightarrow 4a_u$ と $5b_{3u}$ (HOMO) $\rightarrow 5b_{1g}$ の逆位相の線形結合で表され、307nm (4.04eV)にピークをもつ $1B_{2u}$ 状態であると帰属できた。220nm 付近の吸収のうち低エネルギー側 (5.57eV) に観測されるバンド B については、 $4b_{2g} \rightarrow 4a_u$ と $5b_{3u} \rightarrow 5b_{1g}$ の同位相の線形結合で表され、221nm (5.60eV)にピークをもち、かつ振動子強度の値(0.8323)が大きい $2B_{2u}$ 状態であると帰属できた。さらに 220nm 付近の吸収のうち高エネルギー側 (5.73eV) に観測されるバンド C については、3つの $\pi \pi^*$ 性の電子遷移 $4b_{2g} \rightarrow 6b_{3u}$ 、 $5b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$ 、 $4b_{2g} \rightarrow 7b_{3u}$ が寄与していて、218nm (5.69eV)にピークをもつ $1B_{1u}$ 状態であると帰属できた。また、200nm (6.18eV)に観測されるバンド D については、3つの $\pi \pi^*$ 性の電子遷移 $4b_{2g} \rightarrow 6b_{3u}$ 、 $5b_{3u} \rightarrow 5b_{2g}$ 、 $5b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$ が寄与しており、201nm (6.17eV)にピークをもつ $1B_{1u}$ 状態であると帰属できた。Gasilovich らによる半経験的計算による帰属は実験にあうように平行シフトした計算値に基づいており、吸収の観測されないところに許容遷移が存在する ($1B_{1u}$ 状態が 275nm 付近に得られた)など実験との不一致が見られたが、SAC-CI による計算値は 0.3eV 以内の誤差で実験値をよく再現していた。さらに高いエネルギー領域については計算結果から 197、185、157 nm

(6.29、6.70、7.87 eV)にそれぞれ $3B_{2u}$, $4B_{1u}$, and $5B_{1u}$ 状態に帰属できるバンドが観測されるという予測

ができた。

DD についても次のように帰属できた。

• **Band A** (4.26 eV) : $2b_{2g}$ (HOMO-1) $\rightarrow$ $2a_u$, $3b_{3u}$ (HOMO) $\rightarrow$ $3b_{1g}$, $3b_{3u} \rightarrow 4b_{1g}$ の線形結合で表され、291nm (4.26eV)にピークをもつ $1B_{2u}$ 状態

• **Band B** (5.47 eV) : $2b_{2g} \rightarrow 2a_u$, $3b_{3u} \rightarrow 3b_{1g}$, $3b_{3u} \rightarrow 4b_{1g}$ の線形結合で表され、215nm (5.77eV)にピークをもつ $2B_{2u}$ 状態

• **Band C** (5.57 eV) : $2b_{2g} \rightarrow 4b_{3u}$, $2b_{2g} \rightarrow 5b_{3u}$, $3b_{3u} \rightarrow 4b_{2g}$ の線形結合で表され、213nm (5.81eV)にピークをもつ $1B_{1u}$ 状態

OCDD についても次のように帰属できた。

• **Band A** (4.10 eV) : $4b_{2g}$ (HOMO-1) $\rightarrow$ $4a_u$, $5b_{3u}$ (HOMO) $\rightarrow$ $5b_{1g}$ の逆位相の線形結合で表され、307nm (4.04eV)にピークをもつ $1B_{2u}$ 状態

• **Band B** (5.57 eV) : $4b_{2g} \rightarrow 4a_u$, $5b_{3u} \rightarrow 5b_{1g}$, $4b_{1g} \rightarrow 6b_{3u}$ の線形結合で表され、221nm (5.60eV)にピークをもつ $2B_{2u}$ 状態

• **Band C** (5.73 eV) : $4b_{2g} \rightarrow 6b_{3u}$, $4b_{2g} \rightarrow 7b_{3u}$, $5b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$ の線形結合で表され、218nm (5.69eV)にピークをもつ $1B_{1u}$ 状態

• **Band D** (6.18 eV) : $4b_{2g} \rightarrow 6b_{3u}$, $5b_{3u} \rightarrow 5b_{2g}$, $5b_{3u} \rightarrow 6b_{2g}$ の線形結合で表され、201nm (6.17eV)にピークをもつ $2B_{1u}$ 状態

【まとめ】SAC-CI 法によって、ダイオキシンの UV スペクトルを、非経験的な MO 計算によって始めて帰属した。いずれの化合物についても、以前に Gasilovich らにより行われた半経験的計算に比べてスペクトルの再現性もよく、合理的な帰属を行うことができた。主要な吸収帯は全て $\pi\pi^*$ 遷移に帰属され、酸素、あるいは塩素原子の非結合軌道が主に関わっている遷移は今回計算した約 8 eV までの励起エネルギーの範囲にはなかった。蛍光とりん光の量子収率に関する考察を行うために、三重項状態に関する研究を行っているが、この結果については当日報告する。

【文献】

- [1] H. Nakatsuji, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2053; H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362.
- [2] M. B. Ryzhikov, A. N. Rodionov, A. N. Stepanov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1989**, 63, 1378.
- [3] D. J. Funk, R. C. Oldenborg, D. - P. Dayton, J. P. Lacosse, J. A. Draves, T. J. Logan, *Appl. Spec.* **1995**, 49, 105.
- [4] D. Chipman, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 76, 73.

