

### 3P119 Linear vibronic coupling model によるポリオキシベンゼンラジカルカチオンの振電相互作用の計算および蛍光挙動の解析

(金沢大理・京工織大工学#) 加藤信彦, 松本大輔, 井田朋智, 遠藤一央, 一ノ瀬暢之#

#### 【序】

一般に有機化合物のラジカルイオンは蛍光を示さないため、その励起状態の動的挙動を発光で調べた研究は少ない。理論的な研究においても吸収スペクトルの振動構造の解析などから励起状態の動的挙動を論じているものが多い。本研究では蛍光性を示すラジカルイオンであるポリオキシベンゼンラジカルカチオン<sup>(1)</sup>の励起状態の動的挙動を Linear vibronic coupling model<sup>(2)</sup>を用いて理論的に解析することを目的とする。第2励起状態までのポテンシャルカーブを調和振動モデルで表わし、ab initio 計算から振電相互作用定数および遷移双極子モーメントを計算しモデルハミルトニアンを決定した。さらに得られたハミルトニアンを用いて、吸収、蛍光のスペクトルの振動構造および無放射遷移を引き起こす promoting mode についての考察を行った。

#### 【計算方法および計算結果】

まず、蛍光性の1,3,5-トリメトキシベンゼンラジカルカチオン(TMB<sup>•+</sup>)および非蛍光性1,3,5-トリメトキシベンゼンラジカルカチオン(DMB<sup>•+</sup>)の基底状態(D<sub>0</sub>)の構造最適化をCASSCF法より行った。活性空間はベンゼン環上のπ、π\*軌道(5電子,6軌道)とした。基底関数は6-31G(d)を用いた。得られた構造で、第

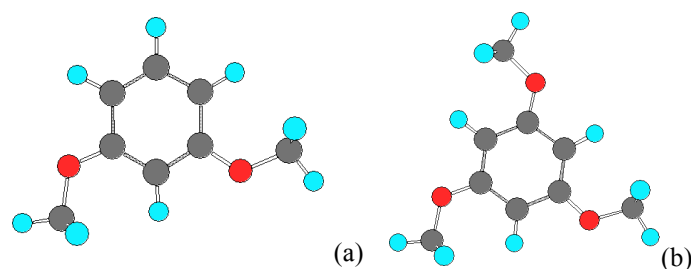


Fig.1 (a)DMB<sup>•+</sup>および (b)TMB<sup>•+</sup>の分子構造

一励起状態(D<sub>1</sub>)および第二励起状態(D<sub>2</sub>)への遷移エネルギーと振動子強度をそれぞれ計算した(Table 1)。実験より得られた吸収スペクトルと計算結果を比較すると DMB<sup>•+</sup>、TMB<sup>•+</sup>ともに D<sub>2</sub> 状態が実質的な励起状態であることが分かった。続いて、発光エネルギーを計算するために D<sub>2</sub> 状態の構造最適化を行った。蛍光スペクトルが観測されている TMB<sup>•+</sup>は D<sub>2</sub> 状態で C<sub>3h</sub> 対称性となり、D<sub>0</sub> 状態と D<sub>1</sub> 状態は縮退していた。このことは TMB<sup>•+</sup>において Jahn-Teller 効果が生じていることを示唆している実験結果を支持している。一方で、DMB<sup>•+</sup>では D<sub>2</sub> 状態から D<sub>0</sub>、D<sub>1</sub> 状態への遷移に対して吸収のときと同程度の振動子強度となり、非蛍光性であるという実験結果を説明することができない。

Table 1 DMB<sup>•+</sup>、TMB<sup>•+</sup>の吸収、発光エネルギーの計算値と実測値(括弧内は振動子強度) 単位: eV

DMB <sup>•+</sup>			TMB <sup>•+</sup>			
calculated			Observed <sup>(1)</sup>	calculated		observed <sup>(1)</sup>
D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>0</sub> D <sub>2</sub>		D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>0</sub> D <sub>2</sub>
1.16 (0.002)		3.21 (0.036)	2.64 (0.047)	0.61 (0.000)		2.85 (0.042)
						2.14 (0.032)
D <sub>2</sub>	D <sub>0</sub>	D <sub>2</sub> D <sub>1</sub>		D <sub>2</sub>	D <sub>0</sub>	D <sub>2</sub> D <sub>1</sub>
2.89 (0.040)		2.16 (0.023)		2.49 (0.043)		2.03 (0.033)

そこで、DMB<sup>+</sup>では D<sub>2</sub> 状態からの内部転換により蛍光が失活されると考えて、D<sub>2</sub>-D<sub>0</sub>、D<sub>2</sub>-D<sub>1</sub> の状態間の非断熱相互作用定数を Linear Vibronic Coupling(LVC)モデルを用いて計算し、内部転換の速度に関する考察を行った。内部転換速度は分子のハミルトニアン<sup>1)</sup>の非断熱相互作用行列要素中における電子状態間の coupling 項の大きさにより評価することができる。LVC モデルのハミルトニアン行列は次式で表わされる。

$$H_{nn} = T_N + V_0(\mathbf{Q}) + E_n + \sum_s \kappa_s^{(n)} Q_s \quad H_{nn'} = \sum_s \lambda_s^{(n,n')} Q_s$$

ここで、状態間の coupling 定数を求めるために、分子の基準座標に沿ったポテンシャルカーブの微分値が必要となる。そこで D<sub>2</sub> 状態に対して最適化された座標を用いて基準振動解析を行い、基準振動数(ω<sub>s</sub>)と normal mode(Q<sub>s</sub>)を求めた。得られた normal mode を基準振動数でスケールした dimensionless normal coordinate Q<sub>s</sub>'=(ω<sub>s</sub>)<sup>1/2</sup>Q<sub>s</sub> を用いて D<sub>0</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub> の断熱ポテンシャルカーブを計算し、次式から相互作用定数 λ を決定した。

$$\lambda_s^{(n,n')} = \left\{ \frac{1}{8} \left| \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} (V_i(\mathbf{Q}) - V_j(\mathbf{Q}))^2 \right| \right\}_{Q_0}^{1/2} \quad (i \ j)$$

ここで V<sub>i</sub>(Q)は各電子状態の断熱ポテンシャルカーブである。Q<sub>0</sub> は D<sub>2</sub> 状態の平衡構造に対応する。Fig.2 にメトキシ基の変角振動(511.09cm<sup>-1</sup>)に対応する mode に沿ったポテンシャルカーブを示す。Fig.2 より D<sub>2</sub> 状態と D<sub>1</sub> 状態は交差しており、このとき<sup>(1,2)</sup>が大きければこの mode は promoting mode となっている。| V<sub>ij</sub>(Q)|<sup>2</sup>=|V<sub>i</sub>(Q)-V<sub>j</sub>(Q)|<sup>2</sup> に対して Q<sub>s</sub>=Q<sub>0</sub>=0 における 2 次微分から<sup>(0,2)</sup>と<sup>(1,2)</sup>をそれぞれ求めると<sup>(0,2)</sup>=0.264、<sup>(1,2)</sup>=0.370 (eV 単位)となり、比較的大きな値をもつことが分かった。よって、この mode は内部転換を引き起こす promoting mode となっている可能性がある。

当日は他の mode に対する coupling 定数の計算結果や、他のポリオキシベンゼンラジカルカチオンとの比較を行った結果についても報告する。

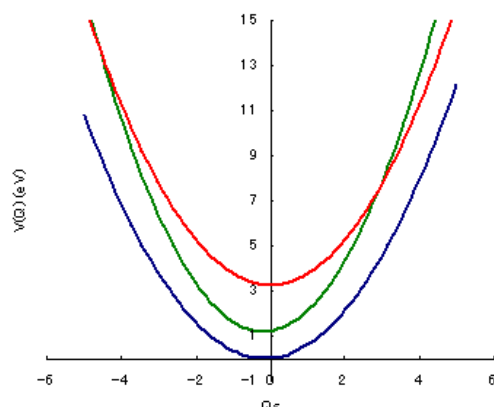


Fig.2 メトキシ基の変角振動の基準座標に沿った断熱ポテンシャル

- (1) N.Ichinose, T.Tanaka, S.Kawanishi, T.Suzuki, and K.Endo *J.Phys.Chem.A*, **103**, 7923 (1999)  
 (2) H.Köppel, W.Domcke, and L.S.Cederbaum, *Adv.Chem.Phys.* **57**, 59 (1984)