

4C03 2 発色団分子 2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン (NMTHIQ) の S_1 状態の計算

(名大院理) 金丸信明

【序】筆者等 [1] は表題分子の電子スペクトルを測定し、下から S_1^N ($3s \leftarrow n_N$), CT ($n_N \pi^*$), S_1^π 吸収等を明らかにした。また 3 種類の π , n_N , aN 蛍光を見出した。 aN 蛍光は当初極性の大きいアセトニトリル溶液についてのみ観測されたが、後の時間分割スペクトルの測定により他の溶媒でも見出された [2]。溶媒効果は小さいものの THIQ についても同様の知見を得た事を報告した [1]。両 N 蛍光は 2 conformers に依るとした。しかし Bera 等 [3] は THIQ の aN 蛍光を“再発見”しそれを CT 蛍光に帰属した。彼等は自身のデータ (Figs. 1,2) の中に有る S_1^N , CT 吸収及び n_N 蛍光を見落している！そこで理論計算を行い、実験データのみに基づく以前の帰属の再検討を試みた。現在使用可能な励起状態に関する計算プログラムは基本的には孤立分子に対するものなので、先ずは無極性溶媒 (ヘキサン、 n -H) のデータの説明を念頭に計算を行った。即ち表題の示唆する S_1^N の事である。(L_b , L_a , CT も候補たり得た。) また NMTHIQ (not THIQ!) の n -H 溶液にのみ見られた異常に長い progression を示す $S_1^N \leftarrow S_0$ 吸収 (Fig. 2a of [1]) の説明もしなければならない。

【方法】系が大きい (24 原子) のので簡便な GAUSSIAN 98 の CIS を採用した。又 Rydberg 状態を想定した上でのこれに対応する最適な基底関数系として 6-31G(d,p) (C, H) と 6-311G(d,p) (N) の組み合わせ (Gen) を用いた。先ずは可能な限りの stationary points を捜し出す事から始めた。極小点は half-chair equatorial (eq) 又は half-chair axial (ax) のみだった (half-boat never found)。一方遷移状態 (TS) には平面構造 (C_s) も有った。しかしこの粗い計算結果のみでは溶液のデータを議論できない。そこで $3s \leftarrow n_N$ 吸収帯の溶媒効果：気相 \rightarrow 無極性溶媒 (絶縁体ではあるが伝導帯を持つ) に対する 0,0 帯の $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ の赤方シフト等を考慮して議論する。

【結果】先ず stationary points (極小点 & TS) 及びそれ等からの vertical (de)excitation (VE/VD) の終状態に対応するエネルギー (cm^{-1}) 値のリストを示す：

$S_0(\text{eq})$	$\equiv 0$;	$S_0(\text{ax})$	740;	$S_0(\text{TS}^a_e)$	2750,	$S_0(C_s)$	4880;
$v^0L_b(\text{eq})$	1100;	$v^0L_b(\text{ax})$	1870;	$v^0L_a(\text{eq})$	6430;	$v^0L_a(\text{ax})$	9010;
$v^0CT'_b(\text{ax})$	9900;	$v^03s(\text{eq})$	37530;	$S_1(L_b, \text{eq})$	49050;	$S_1(L_b, \text{ax})$	49740;
$S_1(L_a, \text{eq})$	49990;	$S_1(L_a, \text{ax})$	50160;	$S_1(\text{TS}^a_b, \text{eq})$	51380;	$S_1(3s, \text{eq})$	51730;
$S_1(\text{TS}^a_e, L_b)$	51770;	$S_1(\text{TS}^a_b, \text{ax})$	52410;	$S_1(\text{TS}^a_e, L_a)$	52760;	$S_1(3s, C_s)$	53420;
$S_1(L_b, C_s)$	53890;	$S_2(L_x, C_s)$	54980;	$S_3('CT', \text{ax})$	61310;	$v^1CT'_s(\text{ax})$	~ 68400 ;
$v^13s_N \leftarrow n_N(\text{ax})$	78400;	$v^13s's(\text{ax})$	~ 78700 ;	$v^1L_b(\text{eq})$	50100;	$v^1L_a(\text{eq})$	51400;
$v^1B_b(\text{eq})$	66400;	$v^1B_a(\text{eq})$	66800;	$v^1CT'_s(\text{eq})$	~ 74200 ;	$v^13s's(\text{eq})$	~ 77400 ;
$v^13s_N \leftarrow n_N(C_s)$	75100.						

あくまでも孤立分子の実験を説明・予測するものである。(a, b), (a, e) は其々 (L_a , L_b), (ax, eq) を意味する。 v^0 , v^1 は其々 VD, VE に於ける Franck-Condon (FC) maximum に対応する。(ax, C_s については一部を省略した。)

このリストから次のことが言える：

(1) S_0 では eq が安定。(極性溶媒であるアセトニトリルにおいてのみ ax が観測され、且つ aN

蛍光の強度が溶媒の極性に依存するという実験事実に対応している。後述)

- (2) VD, VE に関する energy values と(adiabatic transitions に対応する optimized) 0-point energies との差は遷移に伴う構造変化を反映している。特に注目すべきは $3s_N \leftarrow n_N$ 状態の構造が基底状態や他の励起状態の構造とは大きく異なっている点である。尚これらの波動関数は Opt の出発点としての役割も担った。
- (3) 上記と関連して、 $3s_N \leftarrow n_N$ 状態では N 原子近辺の結合が特に loose であり、又関連する基準振動モードの振動数が非常に低い (large-amplitude modes) ことが判明している。又、 $3s \rightarrow a/b$ の転移は事実上 barrierless だった。
- (4) S_1 状態の多次元ポテンシャル曲面は複雑であり、少なくとも5つの(近接していない)極小点が所属している。(これが n-H 溶液での long progression の原因。後述)
- (5) 序で述べた溶媒効果を考慮すれば S_1^N が最も低いと判定できる(後述)
- (6) この計算結果のみから言える事は、第一に S_{10} が S_1^π (L_b) 状態に帰属される事である。従って(室温の)溶液で観測された $S_{10}^\pi \rightarrow S_{10}^N$ IC は孤立状態では有り得ない事になる。
- (7) 高い'CT'状態は単純な $n_N \pi^*$ 状態ではなく $3p \leftarrow n_N$ や $\pi \pi^*$ 状態が混ざったものである。この計算結果も実験事実(溶媒効果等)に基づいて帰属された CT 状態 [1] を正当化できない。
- (8) 特に ax の VE では $3s_N \leftarrow n_N$ 状態は上記より遥かに高い。

【考察】前節の CIS の計算では実験事実を旨く説明できないことが分かった。残念乍ら溶媒の誘電率を考慮する SCRf は CIS にも対応していない。そこで半経験的手法を取り入れる事にした。n-H 溶液での $3s$ 状態を $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 低いとしてみたところ全てが旨く説明できた：

- (1) 前節の(5)。
- (2) 前節の(4)。溶媒の極性を更に大きくすればこの現象は消える。
- (3) 前節の(7)の様に第2吸収帯を CT 状態に帰属する事の正当化は困難となった。これに代わるべきものとしては次の2つが考えられる：
 - (3-1) 実は $3s$ の FC 状態。
 - (3-2) La/CT 状態。この状態は普通極性溶媒中の芳香族アミン等についてのみ考えられているのだが、Rydberg (CTTS) 状態の寄与も含めれば n-H 溶液でも有り得ない訳ではない。この問題の決着の為の新たな実験・プログラムの開発(単に励起状態を取扱えるだけではなく電子が誘電体の中に分布する事を許容しなければならない：無論 MS_n ($n \gg 10$) 会合体 (M: 溶質分子, S: 溶媒分子; van-der-Waals cluster) を直接計算しても良い。)が渴望される。
- (4) 特に AN 中で顕著に見られた $S_1^{aN} \leftrightarrow S_0$ bands は(3-2)、前節の(8)から判断して $3s_N \leftarrow n_N$ 状態ではなく CTTS ($3s_N \leftarrow n_N$) 性を多く含んだ CT ($n_N \pi^*$, $3p \leftarrow n_N$) 状態に帰属すべきである。(彼等 [3] は正しかった?!?) 又 0,0 帯の位置の溶媒効果が小さいのは3種類の遷移の競合によるものと解釈せざるを得ない。(DMABN 等の TICT 状態の場合の事態を連想させられる。)

【まとめ】前節(3)で述べたように、更に多くの研究が実験・理論両面に渡り望まれる。

References

- [1] N. Kanamaru and J. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 6441.
- [2] N. Kanamaru, *J. Lumin.*, **96** (2002) 5.
- [3] P. K. Bera, A. Chakraborty, M. Chowdhury, *Chem. Phys. Lett.*, **277** (1997) 57.