

【序】 分子内の単結合間の捩れ振動は、分子の構造やダイナミクスの研究において重要な役割を果たす。我々は以前、2-vinylanthracene (2VA) や 9-phenylanthracene (9PA) における捩れポテンシャルを *ab initio* MO 計算により検討した [1, 2]。本研究では、9-vinylanthracene (9VA) (Figure 1) の捩れ振動に注目する。9VA の捩れ振動は、9PA の場合とは異なり、一次元の捩れポテンシャルを用いてうまく説明できないことが LIF スペクトルの結果より指摘されている [3]。

【計算】 基底状態には RHF 法、励起状態には CIS 法を用い、構造最適化ならびに最適化構造に対するエネルギーの 2 次微分の計算を実施した。基底関数には、Dunning-Hay らの (9s5p/4s)/[3s2p/2s] 縮約基底関数に加え、C 原子に 6d 型分極関数 ( $\alpha=0.75$ )、H 原子に *p* 型分極関数 ( $\alpha=1.00$ ) を含めた関数系を用いた。まず、 $S_0$  状態の最適化構造を求め、CIS 法ならびに TDDFT 法により垂直励起エネルギーを見積もったのち、CIS 法により  $S_1$  状態の最適化構造を求めた。TDDFT 法では、交換・相関汎関数に B3LYP 汎関数形を用いた。

次に、 $S_0$ ,  $S_1$  状態それぞれの最適化構造に対して、GF 行列法と質量換算 Hessian 行列の対角化による通常的手法との二つの方法により基準振動解析を実施した。最後に、Kupka-Cribb ら [4] の方法に従いフランク・コンドン係数を求めた。計算の際、zero-order axis-switching 近似 [5] を考慮した。

【結果および考察】 (1) 基底状態の安定構造 アントラセンとビニル基の間の捩れ角とみなされる二面角  $\phi(C_2-C_1-C_9-C_{11})$  は  $69.9^\circ$  であった。これは、2VA の *s-cis* 形での二面角  $30.7^\circ$  (RHF/DZP レベル) や *s-trans* 形の平面構造 (RHF/DZP レベル) に比べると平面からのずれが大きい。アントラセンの 2 の位置と比較すると、9 の位置ではアントラセンとビニル基の水素原子間の核間距離が短くなるため、立体的な反発が原因で捩れ角が大きくなったと考えられる。基底状態の安定構造における捩れ角に関して、分極率を用いた実験 [6] では  $60 \pm 10^\circ$ 、X 線結晶解析 [7] では  $56.15^\circ$  (123K),  $58.4^\circ$  (293K) とそれぞれ報告されており、計算結果は実験結果に概ね一致した。

(2) 励起状態の安定構造 CIS 法、TDDFT 法ともに、第一励起 ( $S_1$ ) 状態 (4.29eV(CIS 法), 3.31eV(TDDFT 法)) は、HOMO から LUMO への一電子励起が主成分であり、アントラセンの  ${}^1B_{1u}$  状態に相当する電子状態であるのに対し、第二励起 ( $S_2$ ) 状態はアントラセンの  ${}^1B_{2u}$  状態に相当する電子状態であった。9VA の  $S_1$  状態はアントラセンの  ${}^1B_{1u}$  状態に相当する電子状態であるとして、CIS 法を用いて安定構造を求めた。アントラセンとビニル基の間の結合長  $r(C_1-C_9)$  は  $1.472\text{\AA}$  であり、基底状態での結合長 ( $1.496\text{\AA}$ ) に比べて短い。また、二面角  $\phi(C_2-C_1-C_9-C_{11})$  は  $47.4^\circ$  であり、基底状態よりも平面に近づこうとすることがわかった。これらの結果は、2VA での結果と同じ傾向であり、アントラセンとビニル基の間の結合における HOMO と LUMO の位相の違いから、HOMO から LUMO へ一電子励起した  $S_1$  状態では  $\pi$  結合が強まったためと考えられる。しかし、Mayer の表式に基づく結合次数は、基底状態では 0.95、 $S_1$  状態では 0.98 であり、若干励起状態の方が大きくなっているものの大きな差異はみられなかった。

(3) 基準振動解析 低振動モードに注目した結果、基底状態では振動数が  $67\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_{S0,1}$ 、 $S_1$  状態では振動数が  $100\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_{S1,2}$  と  $144\text{cm}^{-1}$  の  $\nu_{S1,4}$  が捩れ振動に対応することがわかった (Figure 2)。GF 行列法の結果を用いて基準座標を分子内座標の変位により表すと、 $\nu_{S0,1}$  の基準座標はほぼ捩れ角の変位で近似できるのに対し、 $\nu_{S1,2}$ 、 $\nu_{S1,4}$  については、いずれも捩れ角の変位の寄与が大きいものの、アントラセン骨格の面外変角の成分も無視できないことがわかった。これは、安定構造における議論同様、水素原子間の反発の結果と考えられる。

(4) フランク・コンドン係数 いずれの電子状態においても基準振動が微小振幅運動であると仮定し、Kupka-Cribb らの方法により求めたフランク・コンドン係数を二乗し、 $S_0$  状態の零点振動準位から  $S_1$  状態の各振動準位への励起の強度を見積もった。Figure 3 に  $0^0_0$  バンドを 1 としたときの相対強度を表したグラフを示す。このとき、 $0^0_0$  バンドは基底状態の零点振動準位から  $29,887\text{cm}^{-1}$  の位置にある。Figure 3 より、大きな値をもつものは  $S_0$  状態の零点振動準位から  $S_1$  状態の  $\nu_2$ 、 $\nu_4$  の各振動準位への励起に相当するものであることがわかった。Barbara らの実験結果に示されるとおり、励起状態では捩れ振動に相当する振動モードが二つ存在し、かつこれらの振動準位への励起が強い強度をもつことにより、LIF スペクトルは複雑なものになるということが *ab initio* 計算からも明らかになった。

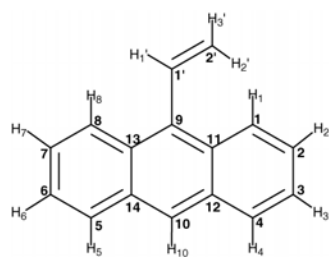


Figure 1 9VA

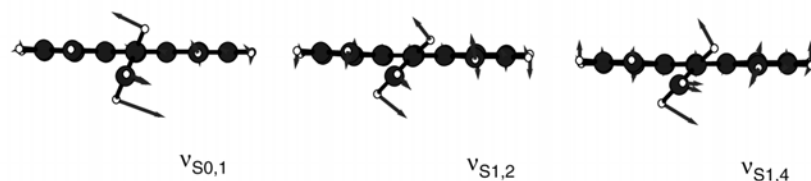


Figure 2 捩れ振動モード

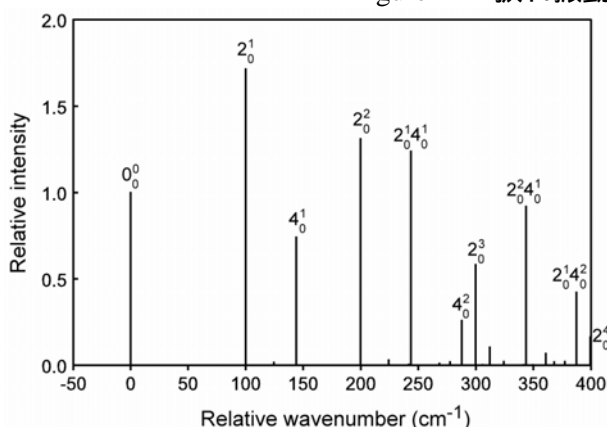


Figure 3  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移の相対強度

【参考文献】 [1] K. Sakata, N. Kometani, K. Hara, Chem. Phys. Lett. 344 (2001) 185. [2] K. Sakata, K. Hara, Chem. Phys. Lett. 371 (2003) 164. [3] D. W. Werst, A. M. Brearley, W. R. Gentry, P. F. Barbara, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 32. [4] H. Kupka, P. H. Cribb, J. Chem. Phys. 85 (1986) 1303. [5] G. M. Sando, K. G. Spears, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 5326. [6] R. LeFevre, L. Random, G. Ritchie, J. Chem. Soc. B (1975) 775. [7] N. Yasuda, H. Uekusa, Y. Ohashi, Acta Cryst. C56 (2000) 1364.