

2P068

o-ベンゾキノンの励起状態およびイオン化状態に関する理論的研究

(首都大院理*, 京大院工**) 本田 康*, 波田雅彦*, 中辻 博**

【序】キノン類は電荷移動系の電子受容体としてよく知られる重要な分子である。*p*-benzoquinone (*p*-BQ) と *o*-benzoquinone (*o*-BQ) はともに最も単純なキノンであり、さまざまなキノン類の電子構造や機能を研究する際の、参照分子として重要であると考えられる。特に、これらの分子が関わる化学反応には光が関与する場合も多いため、励起状態の電子構造には多くの興味もたれている。*p*-BQとそのイオン化・アニオン化状態の電子状態はこれまでさかんに研究されており、我々も SAC-CI 法を用いてさまざまなスペクトルの帰属を行ってきた [1]。一方、*o*-BQ については、生体系において *p*-BQ ほど広範囲で見出されるわけではないためか、電子状態についての報告は実験的研究、理論的研究ともに *p*-BQ に比べると極めて少ない。イオン化スペクトルの帰属が行われているのは最低エネルギーの4つの状態に対してのみであるし、中性励起状態の帰属も統一的な見解が得られているとは言い難い。またアニオン化状態に至っては、一切の帰属が報告されていない。そこで本研究では精密な基底・励起状態の理論である SAC/SAC-CI 法を用いて *o*-BQ の各種スペクトルの帰属を行うとともに、*p*-BQ との比較・考察を行った。

【計算方法】計算方法は、SAC/SAC-CI SD-R 法であり、一電子および二電子励起演算子のみを linked term として考慮した。SAC/SAC-CI 計算では 1s core orbital とそれらの counter unoccupied orbital のみを frozen とし、あとは全て active space として扱った。linked term の選択レベルとしては LevelThree ($\lambda_g = 1 \times 10^{-6}$, $\lambda_e = 1 \times 10^{-7}$) を用いた。基底関数は、Huzinaga-Dunning の (9s5p/4s)/[5s3p/3s] に Huzinaga の分極関数と Dunning のアニオン関数を加えたものを用いた。また、イオン化スペクトルの計算以外の計算には、ベンゼン環の中心に Dunning の 3s, 3p, 3d Rydberg 関数も加えた。*o*-BQ の分子構造には、MP2/[7s5p2d/3s1p] による構造最適化計算によって得られたものを採用した。全ての計算は、Gaussian 03 を用いて行われた。

【結果と考察】Table 1 に *o*-BQ の分子軌道エネルギーと nature を、Table 2 に SAC-CI 法により計算されたイオン化状態のエネルギーと nature を示した。また Fig. 1 に、計算されたイオン化スペクトルを実験スペクトルとともに示した。Fig. 1 からわかるように、計算されたイオン化スペクトルは実験スペクトルと非常に良い一致を示しており、精密な帰属を行うことができた。イオン化スペクトルにおける最初の4つのバンドは、Koopmans の定理によると π, n, π, n の順であるにもかかわらず (Table 1), SAC-CI 計算では n, π, n, π と帰属され (Table 2), *p*-BQ と同様にこの分子でも電子相関が重要であると予想される。(この帰属は、Schang らによる MINDO3 計算 [2] と一致している。) また我々の計算によると、観測されたイオン化スペクトルの全てのバンドは一電子イオン化配置でほとんど記述され、いわゆる shake-up 過程の影響は小さいことがわかった。これまで未帰属であった 13 eV 以上のバンドは、低エネルギー側からそれぞれ π, σ, n, π, n と帰属され、また、その上のエネルギー領域のイオン化状態の存在を明らかにした。(これらの帰属は全て σ イオン化)

次に、一重項励起状態の計算では、実験的に観測されている5つの状態を、低エネルギー側からそれぞれ $n-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$, $\pi-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ と帰属した。この帰属もまた SECI 計算から得られる順序と異っており、この分子における電子相関の重要性を示している。アニオン化状態の計算では、断熱電子親和力が 1.63 eV と計算され、実験値である 1.62 eV と極めて良い一致を示した。また、アニオン基底状態から 3.54 eV, 3.95 eV 上に形状共鳴状態が、2.11 eV, 2.61 eV, 3.16 eV 上に Feshbach 共鳴状態がそれぞれ計算された。*o*-BQ アニオンの励起スペクトルは報告されていないが、1,2-naphthoquinone アニオンの励起スペクトルの結果から類推すると、この計算結果は reasonable といえる。

[1] Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3838.

[2] P. Schang, R. Gleiter, A. Rieker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 629.

Table 1
Orbital energies and natures of HF orbitals of *o*-BQ

MO number	orbital symmetry	orbital energy [eV]	nature
<i>Occupied Orbitals</i>			
16	9 a ₁	-20.537	σ^+
17	10 a ₁	-19.418	σ^+
18	8 b ₂	-19.334	σ^-
19	9 b ₂	-18.161	σ^-
20	11 a ₁	-17.629	n^+
21	10 b ₂	-16.650	n^-
22	1 b ₁	-16.181	π^+
23	12 a ₁	-15.919	σ^+
24	1 a ₂	-14.173	π^-
25	11 b ₂	-13.417	n^-
26	2 b ₁	-12.929	π^+
27	13 a ₁	-11.493	n^+
28	2 a ₂	-9.892	π^- (HOMO)
<i>Unoccupied Orbitals</i>			
29	3 b ₁	-0.202	π^{+*} (LUMO)

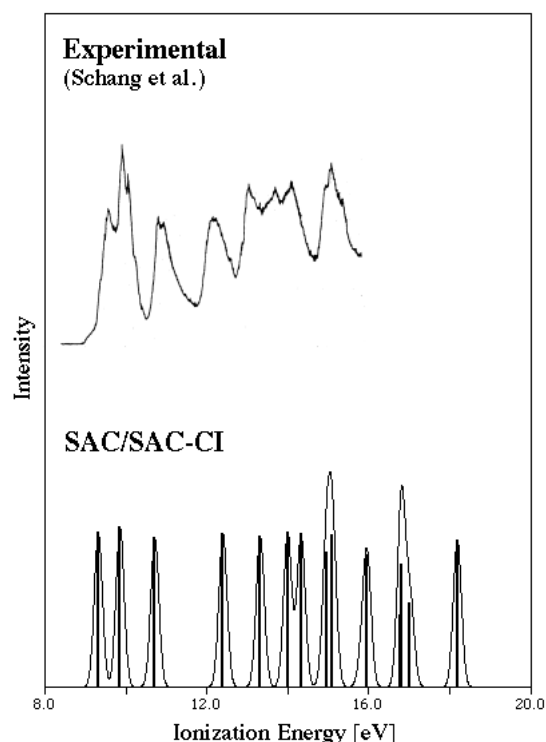


Fig. 1. SAC-CI ionization spectrum compared with the experimental spectrum by Schang et al. [2]

Table 2 Energies and natures of the ionized states of *o*-BQ

states	main configurations	SAC-CI			exptl.[2]		MINDO/3[2]
		nature	IP [eV]	intensity	IP [eV]	IP [eV]	
1 ² A ₁	0.95(27)	n^+	9.32	0.913	9.60, 9.6	9.18	
1 ² A ₂	0.97(28)	π^-	9.85	0.947	9.98, 9.99	9.84	
1 ² B ₂	0.93(25)	n^-	10.71	0.880	10.88, 11.0	10.84	
1 ² B ₁	0.95(26)	π^+	12.39	0.907	12.16, 12.3	12.25	
2 ² A ₂	0.94(24)	π^-	13.32	0.894	13.0		
2 ² A ₁	0.94(23)	σ^+	13.99	0.912	13.7		
2 ² B ₂	0.93(21)	n^-	14.33	0.906	14.1		
2 ² B ₁	0.89(22)-0.33(28-29,24)	π^+	14.95	0.794	(15.0)		
3 ² A ₁	0.93(20)	n^+	15.10	0.891	15.1		
3 ² B ₂	0.82(19)-0.39(27-29,28)	σ^-	15.95	0.778			
4 ² A ₁	0.83(17)-0.39(28-29,25)	σ^+	16.81	0.723			
4 ² B ₂	0.61(18)+0.55(28-29,27)	σ^- , ($\pi-\pi^{+*}+n^+$)	16.81	0.421			
5 ² B ₂	0.65(18)-0.44(28-29,27)	σ^- , ($\pi-\pi^{+*}+n^+$)	17.02	0.493			
5 ² A ₁	0.92(16)	σ^+	18.19	0.868			