

2P140 トランス-スチルベン S_1 状態の非真性共鳴ラマンスペクトルと CASSCF 法を用いた解析

(埼玉大理¹・富士写真フィルム²・埼玉大³)

田中文芸¹・坂本章¹・河戸孝二²・古屋和彦²・田隅三生³

【序】密度汎関数法や分子軌道法を用いて赤外・ラマンスペクトルを計算することは広く行われているが、ほとんどの場合基底状態の分子に限定されており、電子励起状態分子の過渡ラマンスペクトルを強度まで含めて量子化学計算で予測した報告はこれまでにほとんどない。我々はこれまでにトランス-スチルベン(tSB)と tSB のオレフィン水素二つを重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_2)、二つのベンゼン環の水素を全て重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_{10})、全ての水素を重水素で置換した同位元素置換体(tSB- d_{12})、オレフィン炭素を ^{13}C で置換した同位元素置換体(tSB- $^{13}\text{C}_2$)の合成を行い、それらの電子励起一重項 S_1 状態の過渡ラマンスペクトルを非真性共鳴条件下で測定するとともに、有限電場法を適用した CIS 計算に基づく計算ラマンスペクトルとの比較・検討を行ってきた[1]。しかし、CIS 法では CC 伸縮、C-Ph 伸縮、ベンゼン環 CH 面内変角が主に混ざった $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の振動モードやベンゼン環がケクレ的な振動をする振動モードを強度まで含めてうまく再現することはできなかった。基底状態における振動解析の再検討を HF 法を用いて行った結果、同様の傾向が見られたので、CIS 法で S_1 状態のラマンスペクトルを再現できない主な理由は、CIS 法が HF 法を基礎に一電子励起の組合せで S_1 状態を表現している点にあることがはっきりと分かった[2]。そこで、本研究ではトランス-スチルベンの電子基底 S_0 状態と電子励起一重項 S_1 状態について CASSCF 法を用いて振動解析を行い、実測スペクトルとの比較・検討を行った。

【計算】tSB とその同位元素置換体の S_1 状態を対象として、 C_{2h} 対称を仮定した構造最適化および振動数計算を、Gaussian98 プログラムを用いて CIS/6-311+G(d,p) レベルで行った。また、tSB とその同位元素置換体の S_0 状態を対象として、 C_2 または C_{2h} 対称を仮定した構造最適化および振動数計算を、Gaussian03 プログラムを用いて HF/6-311+G(d,p) レベル(C_2 対称)と B3LYP/6-311+G(d,p) レベル(C_{2h} 対称)で行った。さらに、tSB の S_0 、 S_1 状態を対象として、 C_{2h} 対称を仮定した構造最適化および振動数計算を Gaussian03 プログラムを用いて CASSCF(10,10)/6-311+G(d,p) レベルで行った。計算振動数は、それぞれ単一の因子 0.9126(CIS)[3]、0.9133(HF)、0.9785(B3LYP)、0.9296(CASSCF, S_0)、0.9255(CASSCF, S_1) を用いてスケールリングを行った。CIS/6-311+G(d,p) レベルについては有限電場法[4]を適用し、RASLD2 プログラム[5]を用いてラマン散乱テンソルとラマン強度の計算を行った。

【結果と考察】計算された tSB の結合長を表 1 に、振動数を表 2 に示す。まず、CASSCF(10,10)/6-311+G(d,p) レベルで計算されたトランス-スチルベン S_0 状態の計算結果について考察する。B3LYP 法、HF 法、CASSCF 法でそれぞれ計算された結合長(表 1)を比較してみると、CASSCF 法で計算された結合長は実測スペクトルと非常に対応の良かった B3LYP 法で計算された結合長と近い値を示すものが多かった。次に S_0 状態における振動数(表 2)を比較してみると、CC 伸縮、C-Ph 伸縮、ベンゼン環 CH 面内変角が主に混ざった $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の振動モード(実測：1640, 1595, 1573 cm^{-1})は、電子相関を取り入れていない HF 法ではうまく再現できなかった(1693, 1633, 1605 cm^{-1})が、CASSCF 法では大きな改善が見られた(1657, 1598, 1584 cm^{-1})。ベンゼン環がケクレ的な振動をしている振動モードについても、実測 1290 cm^{-1} に対して HF 法の 1221 cm^{-1} から CASSCF 法の 1240 cm^{-1} へと若干の改善が見られた。以上の結果から、 S_0 状態の結合長と振動数については、HF 法から CASSCF 法に計算方法をかえて電子相関を取り入れることで実測との対応が大幅に改善することが分かった。

次に、CASSCF(10,10)/6-311+G(d,p) レベルで計算されたトランス-スチルベン S_1 状態の計算結果について考察する。CIS 法と CASSCF 法でそれぞれ計算された結合長(表 1)を比較してみると、CASSCF 法で計算された結合長は CIS 法での結合長から大きく変化するものが多い。分子構造(結合長)が変化したことから、CIS 法で実測との対応が悪かった $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

$^{-1}$ 領域における CC 伸縮, C-Ph 伸縮, ベンゼン環 CH 面内変角の3つの振動の混ざり方も変化すると考えらる. そこで, S_1 状態における計算振動数(表2)を CIS 法と CASSCF 法で比較してみると, CASSCF 法での振動数は CIS 法での振動数から大きく変わっているが, 実測との対応について良くなったとは言えない. CIS 法で実測 ($1557, 1521 \text{ cm}^{-1}$) を再現できなかった $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域の振動モードは, CASSCF 法でもいぜんとして対応が悪い (CIS: $1633, 1561, 1535 \text{ cm}^{-1}$, CASSCF: $1785, 1632, 1492 \text{ cm}^{-1}$). 特に, CASSCF 法で 1785 cm^{-1} に計算されたモードは実測では観測されておらず, CIS 法 (1633 cm^{-1}) よりも 100 cm^{-1} 以上も高波数側へ計算されてしまった. CASSCF 法での 1785 cm^{-1} バンドがラマン強度をほとんど持たない可能性もあるが, オレフィン CC 伸縮振動の寄与が大きいモードであるため, ラマン強度が小さい可能性は高くないと考えられる. このような CASSCF(10,10)レベルにおける S_1 状態の計算の不具合は, tSB の 14 個の電子うち 10 個(分子軌道からオレフィン部分の 2 個と 2 つのベンゼン環部分の 8 個と考えられる)しか電子相関に取り入れていないため, ベンゼン環部分の構造と振動をうまく表現できていないためと今のところ考えている. 今後, CASSCF(10,10)レベルでのラマン強度の計算を有限電場法を用いて行うとともに, CASSCF(14,14)レベルでの構造最適化と振動数計算を行い, S_1 状態における振動数の不一致が改善されるかどうか検討する予定である.

[1] 田中, 河戸, 坂本, 古屋, 田隅, 2004 年分子構造総合討論会(広島), 1P062. [2] 田中, 河戸, 坂本, 古屋, 田隅, 2005 年日本化学会第 85 春季年会, 2G2-12. [3] H. Watanabe, Y. Okamoto, K. Furuya, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3318(2002). [4] A. Komornicki and J. W. McIver, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2014 (1979). [5] H. Torii, A. Ishikawa, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **413-414**, 73 (1997).

表 1. トランス - スチルベン (S_0 と S_1) の CC 結合長

bond	bond length / Å				
	S_0			S_1	
	B3LYP	HF	CASSCF	CIS	CASSCF
$r(C_a C_{a'})$	1.345	1.327	1.346	1.409	1.444
$r(C_a C_1)$	1.466	1.478	1.478	1.407	1.391
$r(C_1 C_2)$	1.407	1.395	1.404	1.429	1.461
$r(C_2 C_3)$	1.389	1.382	1.388	1.378	1.373
$r(C_3 C_4)$	1.397	1.387	1.395	1.388	1.423
$r(C_4 C_5)$	1.393	1.384	1.378	1.405	1.453
$r(C_5 C_6)$	1.392	1.385	1.391	1.365	1.333
$r(C_6 C_1)$	1.406	1.392	1.398	1.427	1.473

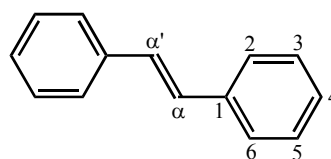


表 2. トランス - スチルベン (S_0 と S_1) の計算振動数

sym.		frequency / cm^{-1}				
		S_0			S_1	
		observed [2]	calculated		observed [1]	calculated
		HF	CASSCF		CIS	CASSCF
a_g	1640	1693	1657	-	1633	1785
	1595	1633	1598	1557	1561	1632
	1573	1605	1584	1521	1535	1492
	1492	1507	1515	-	1469	1447
	1446	1456	1454	-	1431	1398
	1340	1345	1360	-	1343	1387
	1328	1325	1330	-	1285	1342
	1290	1221	1240	1237	1237	1257
	1193	1178	1194	1178	1179	1193
	1183	1183	1178	-	1155	1159
	1157	1099	1109	1152	1128	1085
	-	1075	1060	-	1074	1036
	1027	1023	1021	-	994	968
	998	988	992	-	970	904
	867	856	854	844	842	805
	641	638	643	619	621	604
	617	618	622	587	598	576
	291	258	277	288	279	276
	204	180	200	190	201	197

Watanabe, Y. Okamoto, K. Furuya, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3318(2002).

[4] A. Komornicki and J. W. McIver, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2014 (1979). [5] H. Torii, A. Ishikawa, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **413-414**, 73 (1997).