

1P031 Cycl[3.2.2]azine 類の電子スペクトルに対する軌道振電相互作用解析

(長崎工技セ¹, 長崎総科大²) ○重光 保博¹, 加藤 貴², 山邊 時雄²

【序】近年、ab-initio 電子状態計算に基づいて作成されたポテンシャル曲面から構築した非断熱振電モデルハミルトニアンを直接対角化することによって、振電モード間結合を考慮した複雑な振電プログレッションの理論解析が可能になりつつある。一方、機能性色素の電子スペクトルの裾切れ予測のような実用的見地からは、主要な振電プログレッションの位置と強度情報のみで電子スペクトル形状予測に十分有効な場合も多いと考えられる。本報告では、断熱電子波動関数を用いた従来の摂動論的アプローチ[1]を用いて、周辺 π 共役系化合物 cycl[3.2.2]azine とその誘導体の第1 π - π^* 吸収の振電プログレッションを解析した。振電相互作用行列を各分子軌道からの寄与に分解することにより、直感的理解に便利な軌道振電相互作用解析を用いた[2]。

【手法】線形軌道振電相互作用結合定数 $g_{\gamma i}$ を、一般的な1電子-振動モデルハミルトニアンに対する基準振動の一次微分で定義する。

$$H = H_{el} + H_{vib} = \sum_{\gamma} c_{\gamma}^{\dagger} c_{\gamma} \varepsilon_{\gamma} + \sum_i \hbar \omega_i (b_i^{\dagger} b_i + \frac{1}{2}), \quad g_{\gamma i} \hbar \omega_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\gamma}}{\partial Q_i} \right)$$

このモデルハミルトニアンに対する正準変換により、振電相互作用後の分子軌道エネルギー E_{γ} と振動子強度 $P_{\gamma\gamma'}(E)$ は次のように表現される[1]。

$$E_{\gamma} = \varepsilon_{\gamma} - \sum_i g_{\gamma i}^2 \hbar \omega_i$$

$$P_{\gamma\gamma'}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \gamma | V | \gamma' \rangle \right| \exp\left(-\sum_i (g_{\gamma i} - g_{\gamma' i})^2\right) \rho_{\gamma\gamma'}(E)$$

平衡核間距離において一次微分がゼロになる性質から、

$$\langle 0 | \frac{\partial E}{\partial Q_i} | 0 \rangle = \sum_{\gamma} \frac{\partial \varepsilon_{\gamma}}{\partial Q_i} = \sum_{\gamma} \sqrt{2} g_{\gamma i} \hbar \omega_i = 0$$

従って、Cycl[3.2.2]azine (非縮退系、 C_{2v} 対称) の HOMO-LUMO 励起状態 (1^1B_2) の線形振電相互作用結合定数は、HOMO, LUMO に対する $g_{\gamma i}$ の和(差)で定性的に表現される[2]。

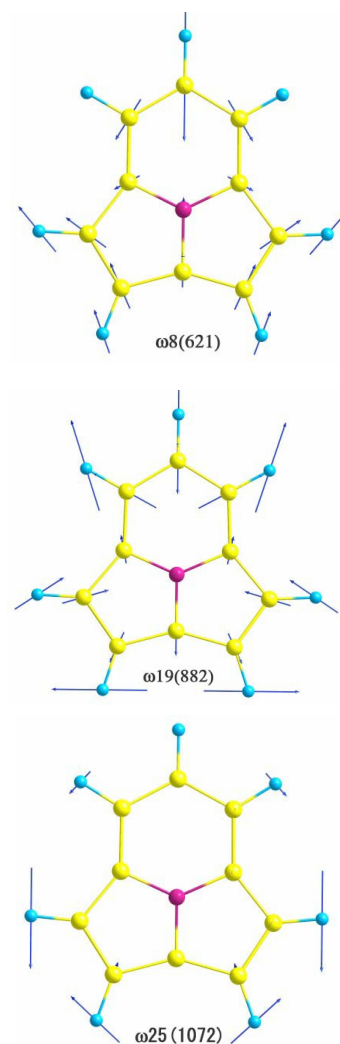
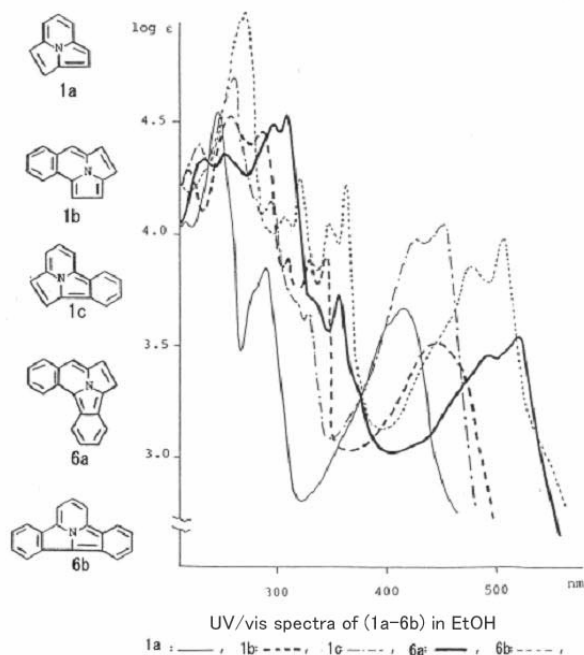
$$g_{B_2}^{(H \rightarrow L)}(\omega_m) = \frac{1}{\hbar \omega_m} \langle B_2 | \frac{\partial E}{\partial Q_m} | B_2 \rangle$$

$$= |g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m)| + |g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m)| \quad (g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m) \text{ と } g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m) \text{ が同符号の場合})$$

$$= \|g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m)\| - \|g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m)\| \quad (g_{B_2}^{(HOMO)}(\omega_m) \text{ と } g_{B_2}^{(LUMO)}(\omega_m) \text{ が異符号の場合})$$

$g_{\gamma i}$ は断熱ポテンシャルの基準振動に対する数値微分によって求めた。 $g_{\gamma i}$ の算出は HF/6-31G*, その他の電子状態計算は MS-CASPT2/ANO-S レベルで行なった。

【結果】Cycl[3.2.2]azine の電子スペクトル（エタノール中室温）では $1^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ 吸収にブロードニングが観測される[3]。ブロードニングに関与する可能性がある $\pi-\pi^*, n-\pi^*$ 吸収が MS-CASPT2 レベルで見いだせないことから、振電相互作用に由来する吸収と考えられる。 1^1B_2 と結合する全対称振動のうち、HOMO と強く結合する振動モードは、 $\omega_8 (621\text{cm}^{-1})$, $\omega_{30} (1279\text{cm}^{-1})$, $\omega_{34} (1399\text{cm}^{-1})$, LUMO と強く結合する振動モードは、 $\omega_{19} (882\text{cm}^{-1})$, $\omega_{25} (1072\text{cm}^{-1})$, $\omega_{41} (1667\text{cm}^{-1})$ であり、線形振電相互作用結合定数への寄与は HOMO, LUMO に対する g_{γ_i} が異符号かつ絶対値が大きい場合に大きくなるため、最終的に、 $\omega_8 (621\text{cm}^{-1})$, $\omega_{19} (882\text{cm}^{-1})$, $\omega_{25} (1072\text{cm}^{-1})$ が振電吸収に関与すると考えられる。Cycl[3.2.2]azine より大きな周辺 π 共役系を有する縮環誘導体についても同様な解析を行なっている。



State	SA-CASSCF		LS-CASPT2		MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	ΔE	ω	ΔE	ΔE	$\log \epsilon$
$1^1A_1(g,s)$				0.72			
$2^1A_1(\pi-\pi^*)$	5.63	2×10^{-6}	4.33	0.71	4.13		
$3^1A_1(\pi-\pi^*)$	6.14	0.0057	5.53	0.71	5.38	5.56	4.6
$4^1A_1(\pi-\pi^*)$	6.55	0.30	5.22	0.70	5.73		
$1^1B_2(\pi-\pi^*)$	3.75	0.088	2.98	0.72	2.92	3.05	3.6
$2^1B_2(\pi-\pi^*)$	5.88	0.0036	4.50	0.70	4.61	4.41	3.8
$3^1B_2(\pi-\pi^*)$	6.54	0.189	5.39	0.71	5.44		
$4^1B_2(\pi-\pi^*)$	7.69	0.123	5.81	0.70	5.89		

Computed vertical excitation energies (eV), oscillator strengths of cycl[3.2.2]azine

【参考文献】

- [1] C.Duke, N.Lipari, L.Pietronero, *J.Chem.Phys.*, 65(3), 415 (1976)
- [2] T.Kato, K.Yoshizawa, T.Yamabe, *J.Chem.Phys.*, 113(6), 2188 (2000)
- [3] Y.Tominaga, Y.Shiroshita, A.Hosomi, *Heterocycles*, 27(9), (1988)