

1P019 縮環シクラジン類の電子スペクトルに対する軌道振電相互作用解析

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

【序】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 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_{γ} 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し、平衡核間距離において一次微分がゼロになる性質を用いると、Cycl[3.2.2]azine (非縮退系、 C_{2v}) 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_{γ} の和(差)で定性的に表現される[2]。

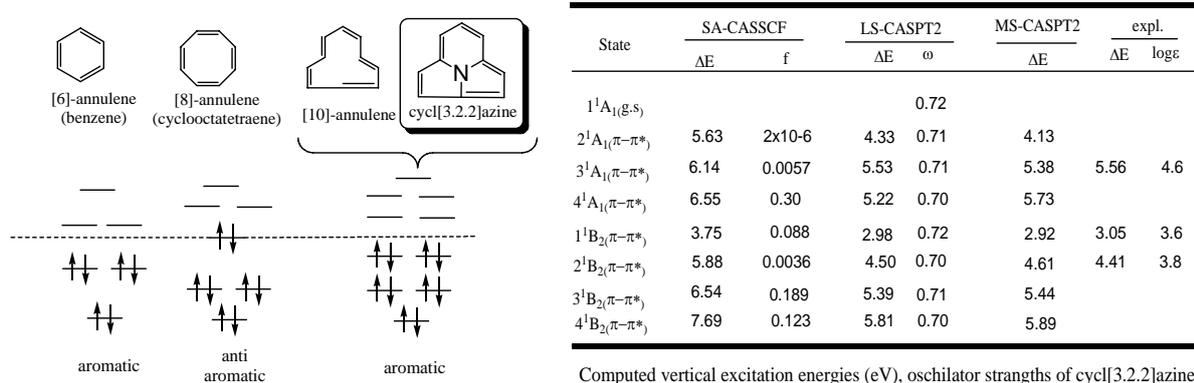
$$g_{B_2}^{(H \rightarrow L)}(\omega_m) = \frac{1}{\hbar \omega_m} \langle B_2 | \frac{\partial E}{\partial Q_m} | B_2 \rangle$$

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

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

g_{γ} 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_{γ} 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]。ブロードニングに關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} が異符号かつ絶対値が大きい場合に大きくなるため $\omega_8(621\text{cm}^{-1}), \omega_{19}(882\text{cm}^{-1}), \omega_{25}(1072\text{cm}^{-1})$ が振電吸収に關与すると考えられる。



【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)