

4P003

芳香族分子における配座異性体の Franck-Condon シミュレーション (青山学院大・理工) 磯崎 輔, 鈴木 正

Franck-Condon Simulation for the Conformers of Aromatic Molecules (Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】

フレキシブルな置換基をもつ分子には、原子の空間的な配置の違いによる配座異性体が存在する。その構造の安定性は分子内の相互作用に依存し、光物理過程、光化学過程といったダイナミクスとも密接に関与する。また、高分子や生体関連分子などの、巨大分子におけるダイナミクスとも関連する。配座異性体の多様性は分子機能の多様性を生み出し、分子レベルでの理解が必要である。分子はポテンシャル曲面内におけるエネルギー極小をつなぐ経路に沿って、絶えず構造の変化を起こす。構造変化の起こりやすさは置換基の柔軟性に依存する。それぞれのエネルギー極小に対応する配座異性体の分子構造を明らかにすることは、ポテンシャル曲面の解明につながる。

孤立気相中における実験では配座異性体がしばしば観測される。異性体で電子遷移エネルギーはそれぞれ異なる。スペクトルに観測された振動構造の詳細な解析から、分子構造を帰属することができる。しかしながら、その分子構造の同定には困難が生じる場合も多い。本研究では、いくつかの芳香族分子について、配座異性体の Franck-Condon シミュレーションを行った。実験で得られた電子スペクトルとシミュレーションの比較を行い、配座異性体の分子構造同定の際の有用性を検討した。

【実験】

吸収、発光スペクトルの Franck-Condon シミュレーションを行った。S₀, S₁ 状態における最適化構造、調和振動数計算結果から、電子遷移に伴う振動状態間の遷移確率を見積もった。遷移双極子モーメントのテイラー展開の零次項である Franck-Condon 項を求めた (Franck-Condon 近似)。S₀ 状態の構造最適化計算では ωB97XD を、S₁ 状態では CIS, TD-ωB97XD をそれぞれ用い、いくつかの基底関数と組み合わせて行った。計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】

シミュレーションにより、実験で観測されたスペクトルの振動構造をうまく再現できた例として、1-アミノテトラリンを挙げる。異性体選別した吸収スペクトルに相当する UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定からは 4 種類の異性体が観測された。一方、量子化学計算では NH₂ 基がアキシアル (A-C)、エクアトリアル (D-F) に配座した異性体に対して、それぞれ NH₂

基の配向が 120° 異なる6種類の異性体の存在が示唆された (Fig. 1). 吸収, 発光スペクトルの Franck-Condon シミュレーションを行ったところ, その振動構造に違いがみられた (Fig. 2). 芳香環骨格系の振動については異性体でほとんど違いはないが, 特に, NH_2 基の関与する低波数振動は Duschinsky 回転の影響もあり, その波数, 強度に違いが大きく現れた. 測定されたスペクトルと比較検討したところ, それぞれの異性体の分子構造を同定することができた.

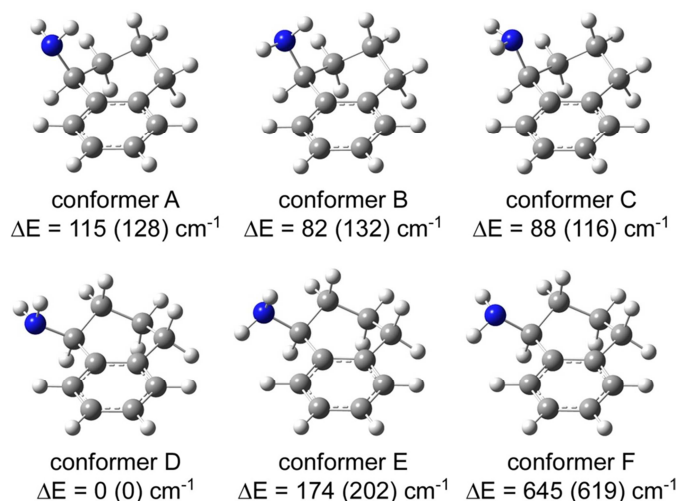


Fig. 1 Fully optimized structures of the six conformers of 1-aminotetralin calculated at the $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVTZ}$ level.

結果として, シミュレーションは振動数に加え, バンド強度に関しても実験と定性的によく一致していた. 発表では, 他の分子についての Franck-Condon シミュレーションの結果も示し, その有用性と, 適用が困難な系について議論する.

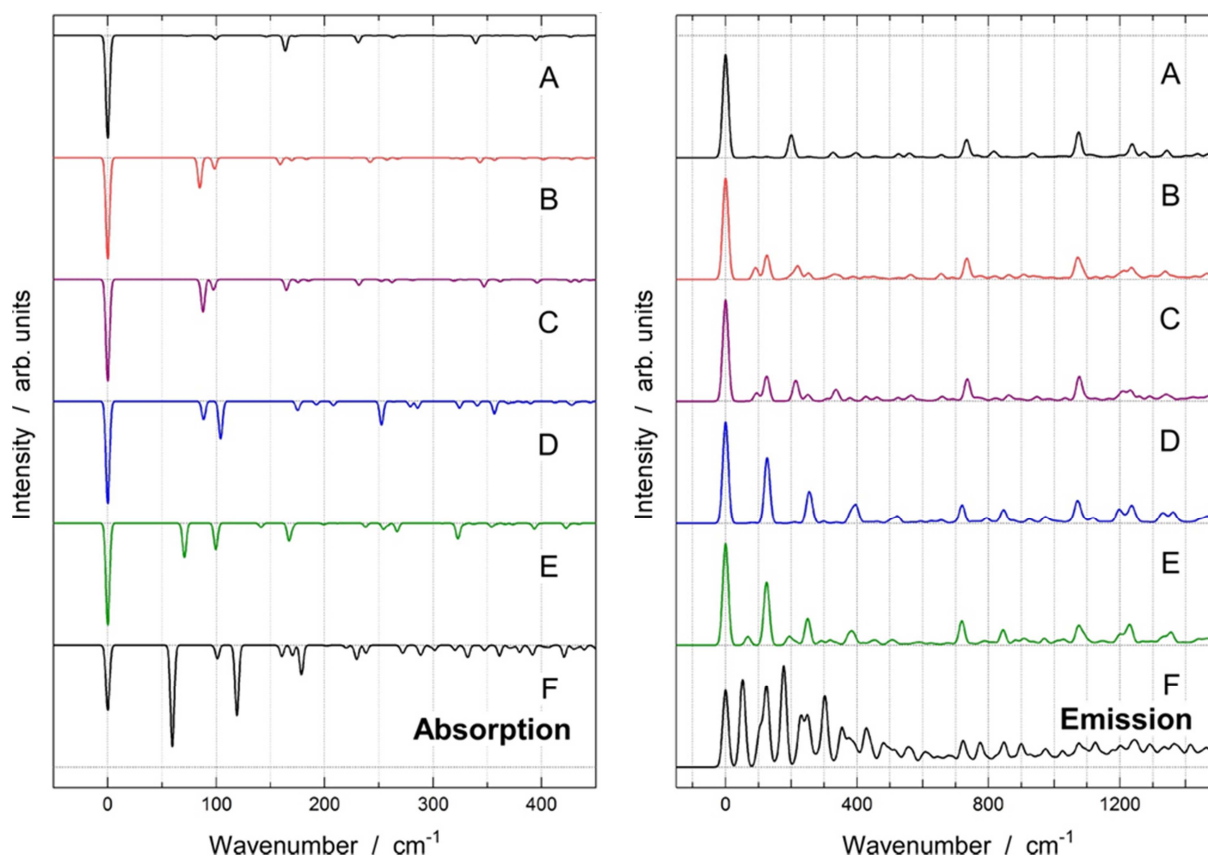


Fig. 2 Simulated absorption and emission spectra of 1-aminotetralin within the harmonic Franck-Condon approximation including Duschinsky rotation. Geometries and vibrational frequencies in the S_0 and S_1 states are calculated at the $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVTZ}$ and CIS/6-311+G(d,p) levels, respectively.