

S₀-S₁遷移に伴う電気双極子の変化

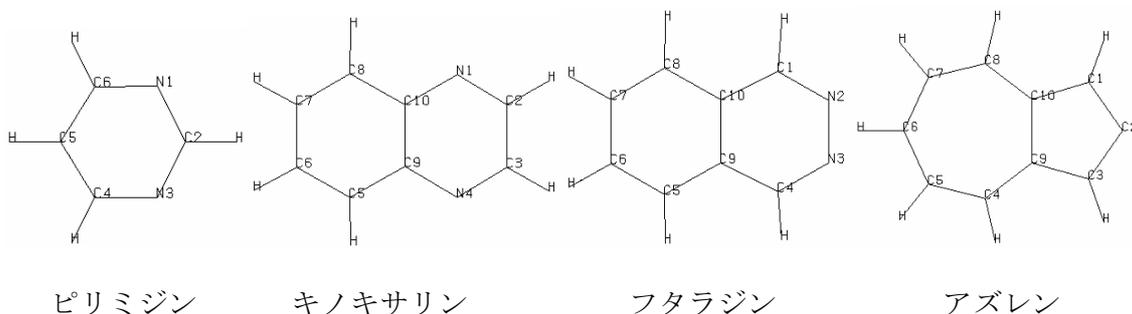
(東農大、北大電子研) ○竹下幸一、大田信廣

【はじめに】

ピリミジンやアズレンは、基底状態から第一励起一重項状態への遷移(S₀-S₁遷移)に伴って、電気双極子の符号が変化することが知られている。分子のこのような性質を利用し、励起光と外部電場を制御することにより、分子モーターの設計が可能と考えられる。

本研究の目的は、理論計算を用いて、分子モーターの素材を探るために、ピリミジンやアズレン以外のS₀-S₁遷移に伴って電気双極子の符号が変化する分子を見出すことにある。

【方法】本研究では、ピリミジン、キノキサリン、フタラジン、アズレン及びその F、Cl、NH₂、CN 置換体に関して、S₀、S₁状態の電気双極子を計算した。下図に、ピリミジン、キノキサリン、フタラジン、アズレンの分子の分子構造と、置換体の位置を示すための炭素原子の番号付けを示す。



探求する置換体は、その分子構造がC_{2v}の対称性を保持するものに限定した。ピリミジンの置換体では、C₂またはC₅位置での、各々の一置換体に関して計算を行った。キノキサリンとフタラジンの置換体では、C₆とC₇位置での二置換体に関して計算を行った。アズレンの置換体では、一置換体としてC₆位置で、二置換体として、C₁とC₃、C₄とC₈、またはC₅とC₇位置での三種類の置換体に関して計算を行った。

理論計算には、基底関数として、6-31G及び6-31G**の二種類を用いた。電子状態の計算には、MCSCF法を用いた。双極子能率の計算には、S₀状態に関しては最適化分子構造を、S₁状態に関して垂直励起と最適化分子構造での値を求めた。計算には、GAMESSプログラムを使用した。

【結果と考察】はじめに、 S_1 電子状態の決定を行うため、垂直励起エネルギーの計算を行った。その結果、ピリミジン及びその置換体は 1B_1 状態、キノキサリン及びその置換体は 1B_1 状態、フタラジン及びその置換体は 1A_2 状態、アズレン及びその置換体は 1B_2 状態となった。また、それらの主な電子配置は、ピリミジン及びその置換体は $b_2 \rightarrow a_2$ 、キノキサリン及びその置換体は $a_1 \rightarrow b_1$ 、フタラジン及びその置換体は $b_2 \rightarrow b_1$ 、アズレン及びその置換体は $a_2 \rightarrow b_1$ である。

下表に、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化する分子と、双極子能率の値、及び垂直励起エネルギーを示す。これらの値は、基底関数として $6-31G^{**}$ を用い、 S_1 状態は垂直励起電子状態のものである。

物質名	双極子能率 (Debye)		垂直励起エネルギー (eV)
	S_0	S_1	
5-フルオルピリミジン	-0.82	1.07	4.51
5-クロルピリミジン	-0.55	1.28	4.59
2-アミノピリミジン	-0.36	1.42	4.45
キノキサリン	-0.21	0.29	4.19
6, 7-ジフルオルフタラジン	-2.44	2.07	4.12
6, 7-ジクロルフタラジン	-2.15	2.50	4.05
アズレン	-1.54	0.69	0.77
4, 8-ジフルオルアズレン	-1.88	0.41	0.69
4, 8-クロルアズレン	-1.53	0.26	0.42

上記の分子のみが、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化した。これは、いずれの基底関数でも、また S_1 の最適化分子構造においても、同じ傾向を示した。ピリミジンは、 S_0-S_1 遷移に伴って電気双極子の符号が変化的ことが知られているが、この計算では同符号であった。

S_0-S_1 遷移に伴って双極子能率の値が比較的大きく変化する分子は、6, 7-ジフルオルフタラジンと6, 7-ジクロルフタラジンである。しかし、これらの S_1 電子状態は 1A_2 状態であり、 S_0-S_1 遷移は非許容遷移である。