

ジフェニルアセチレンの光化学的挙動に関する

理論的研究

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃 細川将

【序論】 π 電子共役系を有する分子の光化学的挙動は基礎的な分光学のみならず、光機能性材料などの材料工学的側面からも大いに関心がもたれている。本発表においては、液晶分子の観点からも興味を持たれ、分光学的な研究も数多くありながら、その光化学的描像に関して明確でない点も多いジフェニルアセチレン (DPA : 図 1) の電子励起状態を非経験的分子軌道法により理論的に検討した結果を報告する。

【計算方法】 CASSCF 法により DPA の S_0 の最安定構造を求め、その点における電子励起状態の特徴を検討した。次に D_{2h} の条件下で、 S_1 から S_4 の安定構造、さらに幾何学的制限なしでの S_1 の最安定

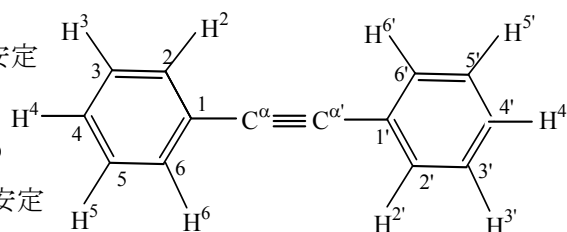


図 1 ジフェニルアセチレン (DPA)

構造を求めた。これらをもとに、フランク-コンドン領域から S_1 の最安定構造に至るまでの電子

状態およびその幾何学的変化について追跡した。また、これらに対しては必要に応じ、MRMP2 法によりエネルギーの補正を行った。なお、CASSCF の規模は予備的 CI 計算から 10 電子 10 軌道で、用いた基底関数は DZP である。

【計算結果】 まず、はじめに DPA の S_0 の安定構造を求め、 D_{2h} の対称性を有していることが分かった。表 1 にはその主な最適化パラメーターを示す。 $C^{\alpha} \equiv C^{\alpha'}$ 結合は三重結合であり、ベンゼン環部分は芳香族ベンゼンのそれに近い。また、それを結びつける結合 C^1-C^{α} ($C^{1'}-C^{\alpha'}$) は通常の C-C 単結合よりも若干短くなっており、ベンゼン環部分と $C^{\alpha} \equiv C^{\alpha'}$ の共役による効果と解釈できる。表 2 にはこの構造における各状態の対称性、性質の帰属と MRMP2 補正後の励起エネルギーを示した。 S_1 およ

表 1 Characteristic optimized parameters of DPA under D_{2h}

び S_2 はそれぞれベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 励起による B_{2u} 、 B_{3g} に帰属できる。このことは、表 1 の S_1 、 S_2 の安定幾何学配置にも反映されている。す

		A_g	B_{2u}	B_{3g}	B_{1u}	A_u
Bond distances (in Å)						
	$R(C^{\alpha}-C^{\alpha'})$	1.204	1.217	1.217	1.260	1.290
	$R(C^1-C^{\alpha})$	1.449	1.409	1.410	1.380	1.382
	$R(C^1-C^2)$	1.402	1.439	1.439	1.432	1.427
	$R(C^2-C^3)$	1.395	1.423	1.423	1.382	1.388
	$R(C^3-C^4)$	1.390	1.387	1.388	1.401	1.393

なわち、 S_1 、 S_2 ともベンゼン環部分が肥大している。一方、遷移強度が第一励起状態圏で大きな B_{1u} を有する S_3 の安定構造は三重結合部分が長くなり、ベンゼン環部分の芳香族性が消失したキノイド構造で特徴付けられる。

これは S_3 が HOMO-LUMO の一電子励起によってよく記述されることを考えれば、その形状によっても合理的に解釈される。 A_u 対称性を有する S_4 は三重結合の面内 π 電子軌道から LUMO への一電子励起によってよく記述される。 S_3 が、いわば、三重結合の面外 π 電子軌道から LUMO への一電子励起によるものであることから、 S_3 と S_4 は類似した電子励起状態として帰属できる。

次に、 S_1 の大域的な安定構造を求めた。その結果、 C_{2h} の対称性を有することが分かった。その主な最適化パラメータを表 3 にまとめた。 $C-C$ 結合が二重結合的な長さになった、トランス屈曲形構造で特徴付けられる。

表 3 Characteristic optimized parameters of DPA in S_1 in A_u under C_{2h}

Bond distances (in Å)					
$R(C^{\alpha}-C^{\alpha'})$	1.357	$R(C^1-C^{\alpha})$	1.425	$R(C^1-C^2)$	1.422
$R(C^2-C^3)$	1.388	$R(C^3-C^4)$	1.404	$R(C^4-C^5)$	1.392
$R(C^5-C^6)$	1.384				
Bond angles (in degree)					
$\alpha(<C^1C^{\alpha}C^{\alpha'})$	127.9				

以上の結果は実験値とも良い一致を示している。実験の励起エネルギーは計算の主遷移 $S_0 \rightarrow S_3$ のそれに近く、また各状態における安定構造で求めた回転定数は実験結果をよく再現していた。また、 S_1 のトランス屈曲形最安定構造を含めて、それぞれの構造での分子内力場の計算を行ったところ、FC 領域における S_0 、 B_{1u} の安定状態、 S_1 の大域的安定構造における振動数が実験のそれをよく再現していることが分かった。なお、 B_{1u} の安定状態は電子励起直後数ピコ秒間過渡的に観測されるものと解釈される。

これらの結果をもとに、FC 領域での S_3 への励起から S_1 の大域的安定構造へ至る反応経路については当日発表する。