

4P054 非経験的分子軌道法によるダイオキシンの蛍光量子収率に関する考察
- 励起状態における構造緩和について -

(阪市大院理) 古藤輝明, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治

【序】近年分光学的手法を用いた異性体の同定法や光分解反応の研究が活発になされており、ダイオキシン類の励起状態に関する関心がこれまでに高まりつつある。その一方で、励起および吸収スペクトルの帰属、緩和過程に關与する電子的励起状態の電子構造と分子構造に關してはいまだ完全な理解に至っていない。ダイオキシン分子の励起状態における電子構造と分子構造の正確な理解のために実験的手法とあわせて非経験的理論計算を行う

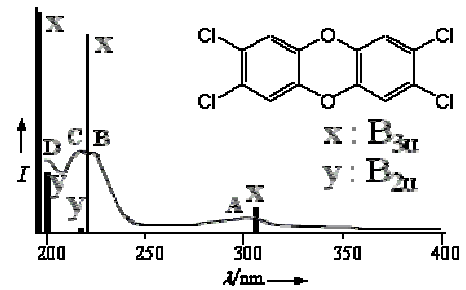
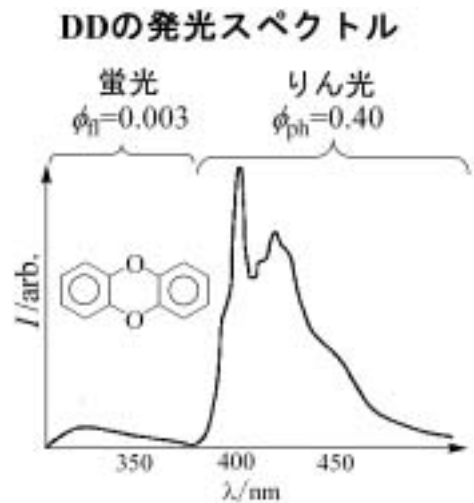


図1. TCDDの実験スペクトルとSAC-CI計算による理論スペクトル

ことの有用性はあきらかだが、これまで非経験的分子軌道計算が活用された例は少ない[1,2]。

最近我々は symmetry adapted cluster configuration interaction (SAC-CI) 法[3]による代表的なダイオキシン化合物の一重項励起状態の計算とUVスペクトルの詳細な帰属について報告し、主な吸収帯が $\pi\pi^*$ 状態に帰属されることとともに、約4 eVの最低許容励起状態付近のエネルギー領域には $n\pi^*$ 状態が存在しないことを指摘した[4]。2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) のUVスペクトルの帰属を右上図に示す。

Ryzhikov らによれば Dibenzo-*p*-dioxin (DD) の蛍光の量子収率 (0.003) は等電子系 9,10-dihydroanthracene (DHA) (0.26) に比べ非常に小さい。右下図に DD の発光スペクトルを示す。DD が示す低い蛍光量子収率については、これまで酸素原子の孤立電子対に由来する $n\pi^*$ 状態を介した速い系間交差を仮定することによって説明されてきた[5]。しかし、先述のように SAC-CI 計算の結果から低エネルギー $n\pi^*$ 状態の存在は疑わしい。我々は基底状態の分子構造における一点計算に基づき、DD においては観測される許容一重項 $\pi\pi^*$ 状態より低エネルギーの禁制一重項 $\pi\pi^*$ 状態が存在しており、これらの状態への緩和によって蛍光量子収率が低下している可能性をすでに指摘している[4]。今回あらたに DD の励起状態における構造緩和の影響について一電子励起配置間相互作用 (CIS) 法および SAC-CI 法を用いて検討したので報告する。



参考文献: M.B.Ryzhikov, A.N.Rodionov, A.N.Stepanov
Zh.Fiz.Khim. 1989, 63, 2515.

【方法】励起状態における分子構造は Chipman の DZP + diffuse 基底関数 (以下 Chipman と省略する) を用いた CIS 法のレベルで最適化し、引き続いて振動数計算も行った。分子構造計算の対象は基底状態の構造 (D_{2h}) における一点計算から、エネルギーの低い三つの励起状態 $1B_{1g}$ (禁制), $1A_g$ (禁制) および $1B_{3u}$ (許容) を選んだ。特に、基底状態からの電子的遷移が許容であり実験で観測される最低励起状態である $1B_{3u}$ 状態については SAC-CI/d95(d) (Huzinaga-Dunning DZP) レベルの構造最適化もあわせて行い、電子相関の効果について検討した。電子的基底状態の安定構造は SAC 法によって計算した。SAC および SAC-CI レベルで

の最適化においては基底関数を d95(d)、活性空間を非水素の 1s 軌道および軌道エネルギーの最も高い 20 軌道を除いた 206 軌道とし、初期構造としてそれぞれ B3LYP/6-31G(d)および CIS/Chipman の最適化構造を用いた。すべての計算において Gaussian 03 プログラム [6]を使用した。

【結果】SAC/d95(d)レベルの計算により DD の電子的基底状態の安定構造として D_{2h} の平面型構造が得られた。より正確な励起エネルギーを求めるため、この構造における一点計算を SAC-CI/Chipman で行った結果、 $1B_{1g}$ 、 $1A_g$ 、 $1B_{3u}$ 状態 (すべて $\pi\pi^*$) への垂直励起エネルギーとして 4.10、4.18、4.26 eV が得られた。許容遷移については UV スペクトルの最大吸収波長 (4.26 eV) に非常に近い。

($1B_{3u}$ 状態) 最近、光学的に観測される $1B_{3u}$ 状態はベンゼン環の間の二面角が約 170° の折れ曲がった構造をとるとの実験報告があるが[1]、今回の CIS/Chipman の計算レベルでは虚の振動数を持たない安定構造として D_{2h} の平面型構造が得られた。垂直励起エネルギーが 5.72 eV であるのに対して断熱励起エネルギーは 5.55 eV であり、構造緩和によるエネルギー低下は 0.17 eV となった。CIS 法では励起エネルギーは過大評価されるので SAC-CI/d95(d)による構造最適化計算と引き続く SAC-CI/Chipman 一点計算により断熱励起エネルギーを計算したところ実験値 4.19 eV に近い 4.06 eV が得られた。同じ計算レベルでの垂直励起エネルギーとの差は 0.20 eV と CIS 法による値に近く、この状態の構造緩和にともなうエネルギー変化に対して電子相関の効果はあまり大きくない。

($1B_{1g}$ および $1A_g$ 状態) CIS/Chipman レベルでは、 $1B_{3u}$ より低エネルギーにある 2 つの $\pi\pi^*$ 励起状態の安定構造は非平面型である。 D_{2h} での $1B_{1g}$ 状態のエネルギーは構造変化に伴って 0.42 eV 下がり、2 つのベンゼン環を逆方向に捻ったような D_2 構造 ($1B_2$ 状態) を取る。 $1A_g$ 状態については C_s の対称性を持った構造が求められ、構造緩和により 0.18 eV のエネルギー低下が見られた。また D_{2h} 平面型構造の拘束の下での構造緩和によるエネルギー低下を、完全な最適化を行って対称性が低下することによる効果を比較すると、平面性からのずれによるエネルギー低下は 2 つの状態ともに約 0.03 eV と相対的に小さいことがわかった。CIS/Chipman レベルでは三つの状態の中で $1B_{1g}$ 状態の構造緩和によるエネルギー低下が最も大きく、光学許容の $1B_{3u}$ 状態より低エネルギー域にこの禁制 $\pi\pi^*$ 状態のポテンシャル極小が存在している。 $1B_{3u}$ 以外の状態に対する SAC-CI 法による構造最適化、断熱励起エネルギー、および DD の蛍光量子収率と観測されているスペクトルに対する理論的解釈についての詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] M. Baba, Y. Tatamitani, S. Kasahara, and H. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108(8), 1388-1392.
- [2] S. Hirokawa, T. Imasaka, Y. Urakami, *THEOCHEM* **2003**, 622, 229-237.
- [3] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362-364.
- [4] 古藤輝明, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治, 分子構造総合討論会, **2003**, 4Ba02.
- [5] M. B. Ryzhikov, A. N. Rodionov, A. N. Stepanov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1989**, 63, 1378-1380.
- [6] Gaussian 03 (Revision B.01), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.