

1P034 9,10-ジメチルアントラセンのメチル基の内部回転運動に関する理論的研究

(九大院理) 中垣雅之 中野晴之

【序】芳香族化合物のメチル基の内部回転は、理論的・分光学的に広く研究が行われ、置換位置や分子の電子状態によってその内部回転ポテンシャルが大きく異なることが知られている。著者らはこれまでに、メチル基の置換位置の異なる3つのメチルアントラセン(MA)について内部回転ポテンシャルの研究を行った[1,2]。その結果、1MA及び2MAではこれまで報告された他の分子と同様に、電子スペクトルに観測されるバンドは1次元ポテンシャルで再現することができる。また、電子状態間のポテンシャル障壁の違いは、中井らにより提案された* *超共役による軌道エネルギーの変化で説明することができる[3]。一方、9MAの電子スペクトルに観測される低振動領域のバンドは1次元ポテンシャルモデルでは再現できない。9MAでは、メチル基の内部回転運動が隣接する水素原子との反発によって骨格の面外振動と大きく相関している。そのため、振動状態の記述にはこれらの振動モードの間の相関をあらわに取り込んだモデルが必要である。

MAにおけるメチル基の置換位置と内部回転運動の関連性から、9MAと同様の位置に2つのメチル基をもつ9,10-ジメチルアントラセン(DMA)では、同様の立体的な反発がメチル基の内部回転運動の理解に重要であると考えられる。また、骨格振動との相関を介して2つのメチル基の内部回転ポテンシャルが強く相関されることが期待される。そのためDMAのメチル基の内部回転を含む分子振動は非常に複雑であると予想される。

本研究ではDMAに関して、量子化学計算を用いて電子状態とメチル基の内部回転ポテンシャルの関係を明らかにするとともに、メチル基の内部回転運動を含む低波数振動の固有状態に関する知見を得ることを目的とする。

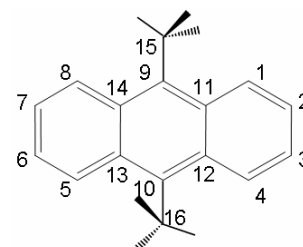


図1 DMAの構造式

【計算方法】DMAの3つの電子状態(S_0 , S_1 及び D_0)に関して構造最適化及び振動数解析を行った。また、それぞれのメチル基の水素原子と芳香環のなす角(θ_1 , θ_2)を変数とし、構造最適化を行い2次元のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。 S_0 状態と D_0 状態にはHF法、 S_1 状態にはCIS法を用い、基底関数には6-31G(d,p)を用いた。

また、基底状態に関して、いくつかの特徴的な初期条件から *ab initio* MDを行うことで、内部回転エネルギーの緩和に関する考察を行った。エネルギー及び力の計算にはHF法を用い、動力学計算にはVerlet法を用いた。時間幅は1fsで行った。

【結果と考察】基底状態の最安定構造を図2に示す。いずれの電子状態においても、図2と同様に2つのメチル基の水素原子が同じ方向でアントラセン平面に対し垂直に向いた構造が最も安定である。また、アントラセン骨格の4つの二面角($\angle(C_{14}C_9C_{11}C_1)$, $\angle(C_{11}C_9C_{14}C_8)$, $\angle(C_{13}C_{10}C_{12}C_4)$, $\angle(C_{12}C_{10}C_{13}C_5)$)を基に、骨格の面外への歪みの評価を行った(表1)。骨格の水素原子とメチル基の水素原子の反発に由来する構造の歪みは、最も小さな S_0 状態でも 5.6° である。反応固有座標(IRC)では内部回転運動と同時に骨格の歪みの反転も同時に起こる必要があるため、歪みの大きさがIRC及び実際の反応経路に直接影響する。



図2 S_0 状態の安定構造

ポテンシャルエネルギー曲面を図3に示す。 S_0 状態では極小付近でのポテンシャルエネルギーの増加が小さく、ポテンシャル曲面の広い領域に波動関数が分布していると予想される。一方、 S_1 状態では極小付近で急激にエネルギーが増加しているため、内部回転運動そのものが制限されていることも考えられる。

得られたポテンシャルを関数でフィッティングした結果, 主に 3 つの成分で表現することができた. 1 つはそれぞれのメチル基の独立したポテンシャル項 $\cos(6\theta_1)$, $\cos(6\theta_2)$ であり, 残りの 2 つは互いのメチル基が相関した項 $\sin(3\theta_1)\sin(3\theta_2)$ 及び $\cos(3\theta_1)\cos(3\theta_2)$ である. 各電子状態でのポテンシャルパラメータの値を表 1 に示す.

二面角 θ_1, θ_2 依存性を調べることで, 内部回転ポテンシャルに影響を与えている面外振動モードに関して考察を行った. その結果, 骨格の歪みはアントラセンの b_{3u} 及び b_{2g} モード方向に生じており, (θ_1, θ_2) の関数形から $\sin(3\theta_1)\sin(3\theta_2)$ はメチル基の内部回転と面外振動の相互作用の 2 次元ポテンシャルへの射影であることが推察される.

基底状態に関して *ab initio* MD により, メチル基の水素原子のみに内部回転方向の運動エネルギーを与え, その緩和の初期課程について考察を行った. 例として一方のメチル基に 100cm^{-1} の運動エネルギーを与えた場合のトラジェクトリを図 4 に示す. 計算した 2 次元ポテンシャルの障壁よりも高い運動エネルギーを持っているにもかかわらず反応障壁を越えることができず, $100\text{-}400\text{fs}$ の領域では初速をもっていたのとは反対側のメチル基のみが回転している. また, 2 つのメチル基両方に運動エネルギーを与えた場合にも, ポテンシャル障壁の低い領域で回転の方向が逆転するなど, 2 次元のポテンシャル曲面から予想される運動とは大きく異なる. このことから, *ab initio* MD の結果からも 2 つのメチル基の内部回転運動の相関は大きいことが示唆され, また, 骨格の面外振動を伴わない場合の内部回転のポテンシャル障壁が高いことが推察される.

現在, 量子化学計算の結果より得られた関数形を基に多次元のモデルハミルトニアンを構築するとともに, パワースペクトルによるトラジェクトリの解析を検討中である.

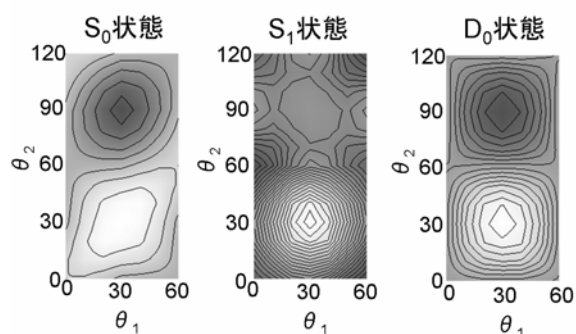


図 3 ポテンシャルエネルギー曲面
(等高線の間隔 10cm^{-1})

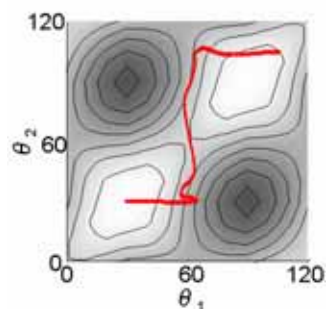


図 4 片方のメチル基のみに運動エネルギー
を与えた場合のトラジェクトリ

表 1 各電子状態での構造及びポテンシャルパラメータ

電子状態	構造の歪み / degree ^a	V_6 / cm^{-1} ^b	A_1 / cm^{-1} ^b	A_2 / cm^{-1} ^b
S ₀	5.6	6	-37	15
S ₁	10.3	-70	-72	23
D ₀	8.1	-4	-82	-4

^a 安定構造での $180^\circ - |\phi|$ の平均値

$$\text{b } V(\theta_1, \theta_2) = \frac{1}{2} V_6 \{ (1 - \cos 6\theta_1) + (1 - \cos 6\theta_2) \} + A_1 \sin 3\theta_1 \sin 3\theta_2 + \frac{1}{2} A_2 (1 - \cos 3\theta_1 \cos 3\theta_2)$$

【参考文献】 [1] M. Nakagaki et al. Chem. Phys. 316 (2005) 178.

[2] M. Nakagaki et al. Chem. Phys. submitted.

[3] H. Nakai, Y. Kawamura, Chem. Phys. Lett. 318 (2000) 298.