

アズレンの S_1 - S_0 内部転換過程に関する反応座標解析

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃、幸村陽子

【序論】アズレンは S_2 からの強い蛍光が観測される一方で、 S_1 からはほとんど蛍光を発することなく内部転換によって緩和する。この光化学的な挙動の異常性については実験、理論の両面から多くの研究がなされてきたが、いまだにその詳細は不明である。特にWurzelらのフェムト秒レーザー分光の実験によって、 S_1 からの緩和過程において、低波数の面外運動に由来する強いoscillationが観測されて以来(1)、そのことも含めた合理的なモデルの確立が望まれている。本発表においては、極限的反應座標解析によりアズレンの S_1 - S_0 内部転換の全過程を追跡し、新たなモデルの提案を行う。

【計算方法】10電子10軌道のCASSCF法により、アズレンの S_0 および S_1 状態の安定構造(S_0 -geometry、 S_1 -geometry)、さらに内部転換の起きる円錐交差(S_1/S_0 -CIX)の幾何学構造を求めた。次に、これらの重要配座を結びつける反応座標を計算した。なお、基底関数はDZPを用いた。

【計算結果】図1にアズレンの構成原子の番号付けを、また、表1に重要配座における最適化構造を示した。これより、 S_0 -geometryにおける周辺骨格のCC結合の距離はいずれも芳香族性を有するベンゼンのCC結合に類似しており、 C^3C^3 のtransannular結合はCCの単結合に近い値をとることが分かる。一方、 S_1 -geometryは S_0 -geometry同様、平面構造(C_{2v})ではあるものの、周辺骨格のCC結合はベンゼンのCC結合とは大いに異なり、 C^3C^3 結合は二重結合性をかなり帯びている。 S_1 -geometryの幾何学的特徴は S_1 を記述するのに必要なHOMOとLUMOの形状の違いによって説明できることが分かった。また、 S_1/S_0 -CIXは骨格部分の特徴については S_1 -geometryに類似しているが、その特徴がより強調されている。また、 S_1/S_0 -CIX固有の特徴としてはアズレンの7員環部分が非平面構造となっていることが挙げられる。

図2は、 S_1/S_0 -CIX近傍での7員環部分の非平面性の指標として、二面体角を反応座標の関数としてプロットしたものである。これより、二面体角 $C^5C^6C^5C^4$ は S_1/S_0 -CIX近傍で最も大きな非平面性を示すのに対して、二面体角 $C^5C^4C^3C^3$ と $C^6C^5C^4C^3$ については S_1/S_0 -CIX近傍ではむしろ若干平面性に回帰する傾向があることが分かる。これは S_1/S_0 -CIXの近傍とそれから離れた領域では非平面化に関する動力学的要因が質的に変化していることに起因する。この解釈も含め、アズレンの S_1 - S_0 内部転換過程に関する新たなモデルについては発表当日述べる。

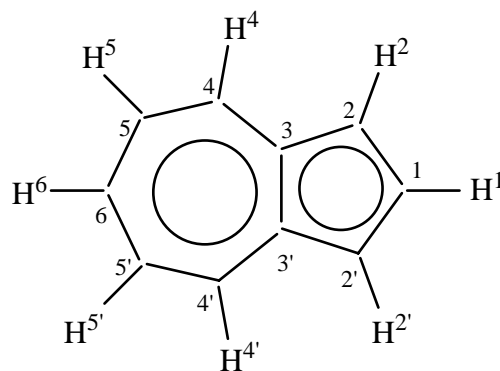


図1 アズレンの構成原子の番号付け

表 1 アズレンの重要配座における最適化構造^{a)}

	S ₀ -geometry	S ₁ -geometry	S ₁ /S ₀ -CIX
<u>Bond distances (Å)</u>			
C ¹ C ²	1.410	1.405	1.401
C ² C ³	1.408	1.464	1.498
C ³ C ⁴	1.396	1.445	1.487
C ⁴ C ⁵	1.404	1.387	1.332
C ⁵ C ⁶	1.404	1.424	1.462
C ³ C ^{3'}	1.498	1.390	1.359
<u>Dihedral angle (degree)</u>			
C ³ C ² C ¹ C ^{2'}	0.0	0.0	-0.6
C ^{3'} C ³ C ² C ¹	0.0	0.0	0.4
C ⁴ C ³ C ² C ¹	180.0	180.0	179.3
C ⁵ C ⁴ C ³ C ^{3'}	0.0	0.0	19.4
C ⁶ C ⁵ C ⁴ C ³	0.0	0.0	-3.2
C ^{5'} C ⁶ C ⁵ C ⁴	0.0	0.0	-26.6

a) Because of a constraint of C_s symmetry, the bond distance of C¹C^{2'} is, for instance, same as that of C¹C². Similarly, the dihedral angle of C^{3'}C²C¹C² is that of C³C²C¹C^{2'} with opposite sign.

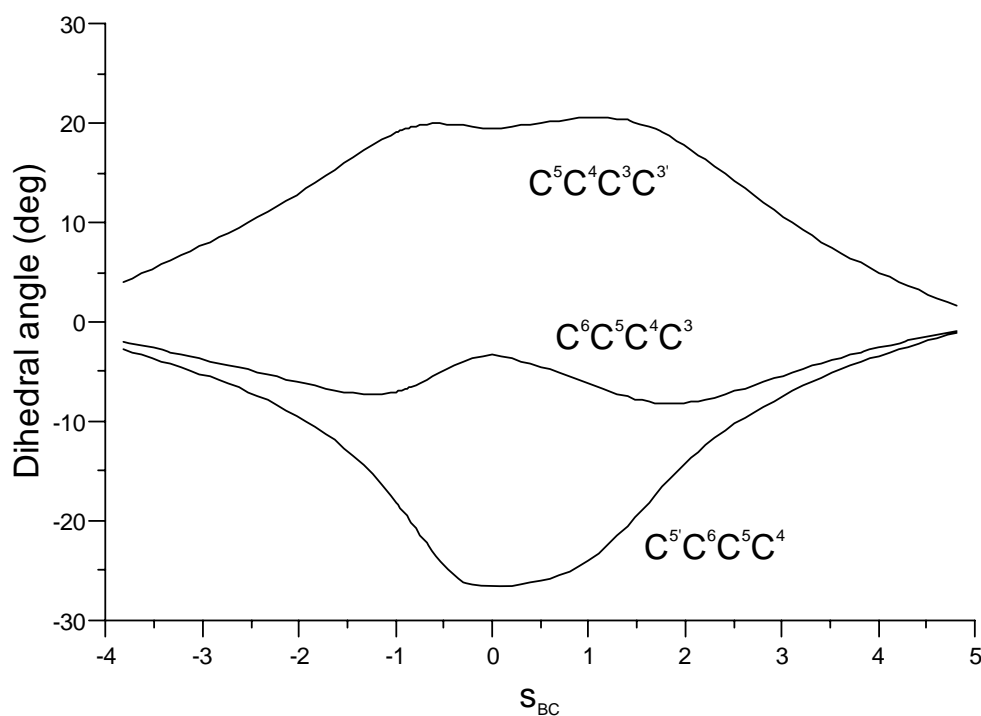


図 2 二面体角の反応座標依存性 ; s_{BC}=0.0 はS₁/S₀-CIXに対応

【参考文献】

- (1) A.J.Wurzer, T.Wilhelm, J.Piel, E.Reidle, Chem.Phys.Lett. 299 296-302 (1999).