

## トランスアゾベンゼンの光異性化反応に関する理論的研究

(秋田大工学資源) ○天辰禎晃

【序論】アゾベンゼン(AZB)の光異性化反応は光記録や光スイッチなど光機能性材料の観点から大いに興味を持たれている。また、フェムト秒レーザー分光の実験や高精度の理論計算による基礎的研究も多くなされているが、実験結果に対する解釈において未だに議論のあるものも少なくない。そこで、本発表においては、非経験的分子軌道法により、トランス-AZB(tAZB)の光異性化反応のうち、 $S_1(n-\pi^*)$ 励起後の光異性化過程に関する理論的検討を行い、それに基づいて新たな反応モデルの提案を行う。

【計算方法】12電子11軌道のCASSCF法により、tAZBの安定構造や円錐交差(CIX)を求めた。次に、これらの重要配座を結びつけるポテンシャル面の計算をした。なお、基底関数はDZPである。

【計算結果】 $S_0$ 状態の安定構造( $S_0$ -geometry)は $C_{2h}$ 対称性を有する構造に最適化された。 $S_0$ と $S_1$ のCIX( $S_1/S_0$ -CIX)はCNNCの捩れ角 $\tau$ が $91.4^\circ$ とほぼ垂直的に捩れており、かつ2つのCNNの角度が非対称( $134.9^\circ, 120.4^\circ$ )な領域に存在している。また、 $S_1/S_0$ -CIXは電荷移動状態とジラジカル状態のポテンシャル面の交差領域に対応していることも分かった。そこで、どのようにして $S_0$ -geometryから $S_1/S_0$ -CIXへ至るのかということを検討した。図1は $\tau$ に関する2種類のタイプのポテンシャル面をプロットしたものである。 $S_1(S_0GM)$ は $\tau$ の捩れに対してほとんどエネルギー的な安定化が見られず、また、 $\tau \sim 90^\circ$ の領域での $S_0$ とのエネルギー的な近接もない。一方、 $S_1(CIX)$ は $\tau$ の捩れとともに安定化し、 $\tau \sim 90^\circ$ の領域で $S_0(CIX)$ と近接している。さらに、 $S_1(S_0GM)$ と $S_1(CIX)$ の $\tau = 180^\circ$ におけるエネルギー差が大きい。以上から、tAZBは $S_1(n-\pi^*)$ 励起後、まずCNNの非対称化が起き、これによって $\tau$ の捩れが起き易くなり、 $S_1/S_0$ -CIXへ至る(図1においてA→B→D)と考えられる。

次に $\tau$ の捩れが空間的に阻害されている場合のtAZBの緩和経路について考察した。図2はCNNの一方の角度 $\alpha$ に関するポテンシャル面である。 $S_1(INV)$ と $S_0(INV)$ に関しては、 $\alpha$ が大きな領域においてもポテンシャル面の近接がないことが分かる。これはいわゆる“反転”経路が現実的な経路ではないことを示唆する。一方、 $S_1(TOR/INV)$ と $S_0(TOR/INV)$ に関しては、 $\alpha$ の大きな領域でポテンシャル面の近接が見られる。そこで、この領域でCIXを求めたところ、一方のCNN部分がほぼ直線構造をとり、それと結合するベンゼン環部分の芳香族性が消失し、キノイド構造になっていることが分かった。このCIXを経て緩和する経路は、“フェニル捩れ/反転”経路ということが出来るが、 $\tau$ の捩れが空間的に阻害されている場合のtAZBの緩和経路として従来提唱されてきた“協奏的反転”経路に比べて、エネルギー的に低い経路であることが分かった。また、 $S_1(n-\pi^*)$ 励起後の幾何学的変化として起きることがCNNの非対称化ということも考え合わせると、“フェニル捩れ/反転”経路の方がより現実的な経路であると考えられる。

【結論】 tAZBの $S_1(n-\pi^*)$ 励起後の光異性化過程に関して、 $\tau$ の振れが空間的に阻害されていない場合には、いわゆる回転経路によって緩和することが再確認された。しかし、本検討によって、 $S_1$ への励起後、CNNの非対称化がまず起き、これに続いて $\tau$ の振れによって $S_1/S_0$ -CIXへ至るといった詳細な異性化過程が明らかとなった。一方、 $\tau$ の振れが空間的に阻害されている場合には、協奏的反転経路よりもフェニル振れ/反転経路の方がエネルギー的にも安定な経路であることが分かった。

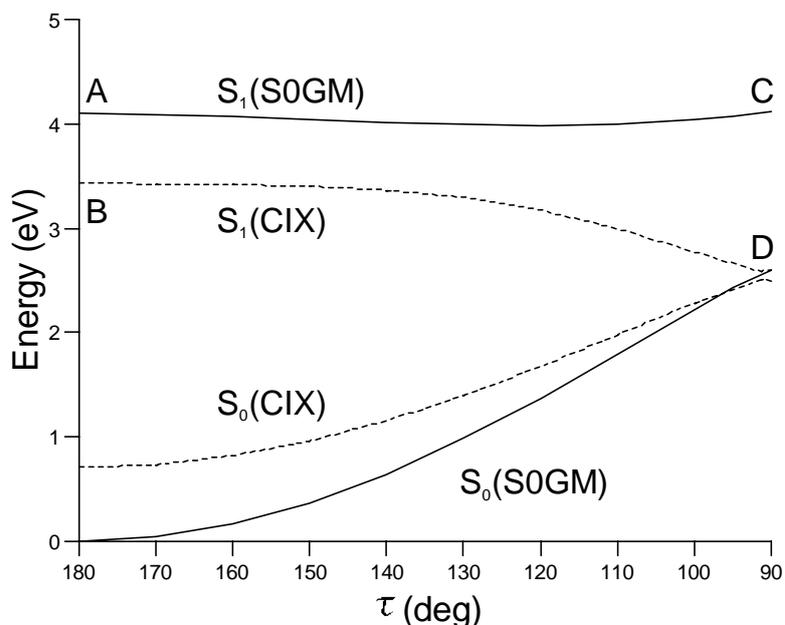


図 1 CNNC 振れ角  $\tau$  に関するポテンシャル面： $\tau$  を除いて、 $S_1(S0GM)$  および  $S_0(S0GM)$  は  $S_0$ -geometry のパラメーターを用いた。また、 $S_1(CIX)$  および  $S_0(CIX)$  は  $S_1/S_0$ -CIX の値を用いた。

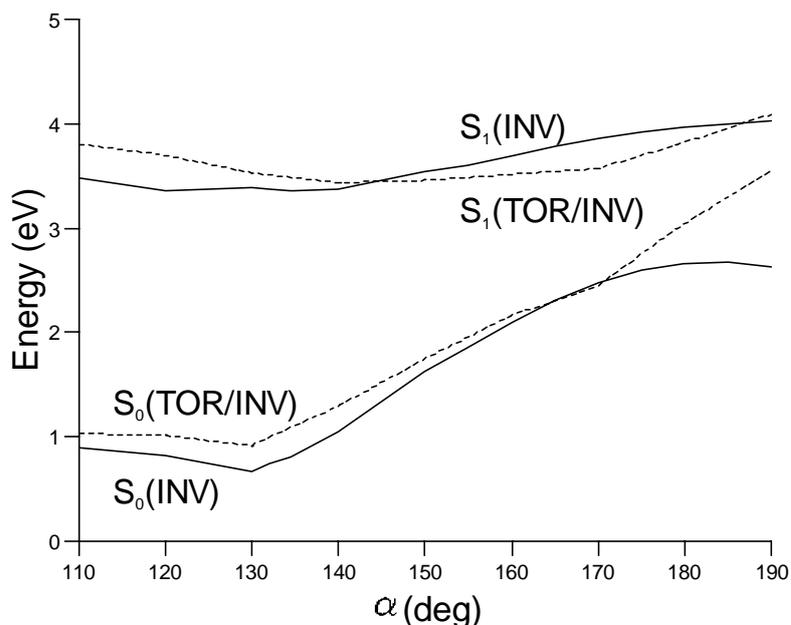


図 2 CNN の角度  $\alpha$  に関するポテンシャル面： $S_1(INV)$  および  $S_0(INV)$  については、各  $\alpha$  に対して  $C_s$  条件下で構造最適化を行った。 $S_1(TOR/INV)$  および  $S_0(TOR/INV)$  については、フェニル基の一つを垂直的に振じた条件下で各  $\alpha$  に対して構造最適化を行った。