

Ab initio 拘束分子動力学法によるアゾベンゼンの 光異性化機構の解明 2: $S_2(\pi\pi^*)$ 状態

(北大院理) ○佐藤 公則, 大谷 優介, 野呂 武司, 武次 徹也

【緒言】アゾベンゼン及びその誘導体は *cis-trans* 光異性化を示す典型的な分子であり、光化学の基礎的観点からだけでなく、光誘導スイッチ[1]、大容量イメージ蓄積装置等の工業的応用において高いポテンシャルを有する点からも重要な分子である。工業的応用における

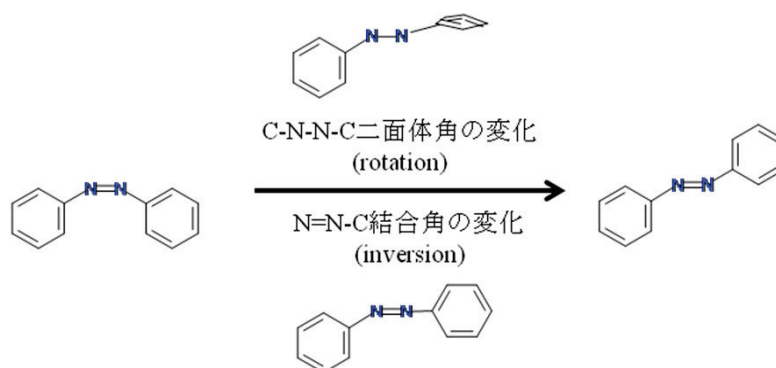


図1 アゾベンゼン光異性化の2つの反応経路

る機能はアゾベンゼン部分の *cis-trans* 光異性化に基づいており、その機構解明は重要な意義を持つ。実験研究では、異性化経路として $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起では NN-C 結合角が変化することによる *inversion*、 $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起では N=N 結合軸に対するフェニル基の回転による *rotation* により反応が進行すると考えられてきた(図 1)[2]。Fujino らにより行われた *trans* アゾベンゼンに対する時間分解ラマン分光法を用いた実験では、NN 伸縮振動数を測定した結果 S_0 、 S_1 状態における振動数がほぼ同じであったことから、光異性化反応を通して NN の二重結合が保持されており、 S_1 励起状態を経由する光異性化反応においては平面構造を保持する結果となっている[3]。また、 S_2 状態から S_1 状態への緩和の量子収率がほぼ 1 となったことから $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起においても S_1 にすぐに落ち $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起と同じ異性化経路をたどると結論している[4][5]。理論研究では、 $S_1(n\pi^*)$ 励起では長らく *inversion* の経路が有利であるとされてきたが、Ishikawa 等により $S_1(n\pi^*)$ 状態のポテンシャル曲面(PES)の *rotation* に沿った経路上に S_0 、 S_1 の円錐交差が見出され、*rotation* の経路の優位性が報告された[6]。その後、アゾベンゼンの光異性化経路について多くの理論計算 (CASSCF / CASPT2 / TDDFT) が行われたが、 $S_1(n\pi^*)$ 、 $S_2(\pi\pi^*)$ いずれの励起状態においても *rotation* の経路が有利であると報告されている。さらに最近では、半経験的分子軌道法や DFT 法に基づく励起状態のポテンシャル曲面上の動力学計算も行われているが、 S_1 状態については *inversion* の経路ではなく *rotation* の経路にそって反応が進行する様子が報告されている。

本研究では、アゾベンゼンの $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起後の反応過程に対し、CASSCF レベルで状態遷移をあらわに考慮した *ab initio* 分子動力学 (AIMD) シミュレーションを行う。RATTLE 法の適用により反応に関与しないと考えられるフェニル基の CH 結合長を平衡構造の値に拘束した励起ダイナミクス計算を行い、 $S_2(\pi\pi^*)$ 励起後の反応経路をダイナミクスの観点から解明することを目的とする。

【計算方法】 アゾベンゼンに対し、CASSCF-CASPT2 / DZP レベルで *cis*, *trans* 構造、励起エネルギーを計算する。CASSCF の active space は π, π^* 軌道に N の非結合性軌道(n)を 2 つ加えて 6 電子 4 軌道とし(図 2)、状態平均には 5 状態を含める。引き続き、 $S_2(\pi\pi^*)$ への垂直励起後のダイナミクスを AIMD 計算により追跡する。電子状態計算には MOLPRO2006 を使用し、状態遷移を考慮した ab initio 拘束分子動力学プログラムは独自に開発したものをを用いる。電子状態間の遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用し、原子核の時間発展には Velocity Verlet, RATTLE 法を適用する。初期条件は、*cis* 体の基底状態における平衡構造近傍において 300 K の条件下で各基準振動の座標と運動量を生成する。AIMD 計算を通して time step を長く取るために、RATTLE 法によりフェニル基の C-H 結合長を固定する。

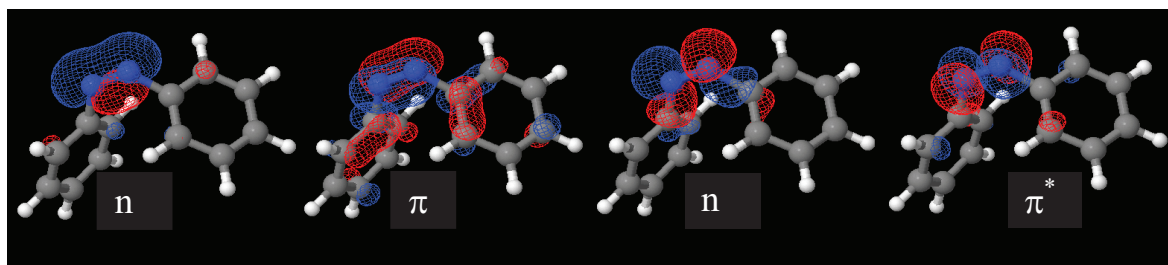


図 2. CASSCF 計算の active space

【結果】 *cis* 構造における垂直励起エネルギーは、 $S_1(n\pi^*)$ に対して 3.43 eV (CASSCF)、2.41 eV(CASPT2)、2.82 eV (実験)、 $S_2(\pi\pi^*)$ に対して 6.95 eV (CASSCF)、4.68 eV(CASPT2)、4.77 eV (実験) となり、CASSCF レベルでは 特に $\pi\pi^*$ 励起エネルギーが過大評価されることが示された。 $S_1(n\pi^*)$ に直接励起した場合と、 $S_2(\pi\pi^*)$ にいったん励起した後に $S_1(n\pi^*)$ に遷移して反応する場合には異性化の量子収率が異なるという実験報告があるが、両者の違いをシミュレーションにより明らかにするためには CASPT2 レベルでの AIMD 計算が不可欠となる。本研究では、 $\pi\pi^*$ への励起後のダイナミクスに焦点を絞りシミュレーションを行う。AIMD 計算の結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] Rau, H. In *Photocromism, Molecules and Systems*, 1990; Vol. 1, Chapter 4, pp165-192.
- [2] Rau, H.; Lueddecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1616.
- [3] Fujino, T.; Tahara T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4203.
- [4] Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8123.
- [5] Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1031.
- [6] Ishikawa, T.; Noro, T.; Shoda, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7503.