

4E15

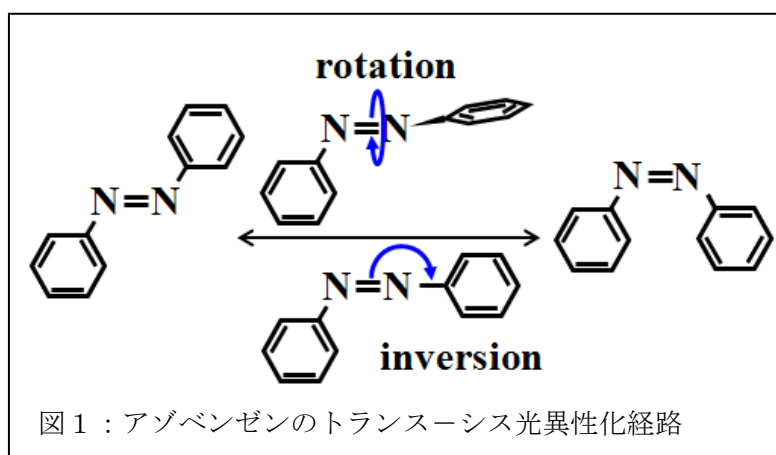
トランスアゾベンゼン $n\pi^*/\pi\pi^*$ 励起による光異性化反応機構に関する理論的研究

(¹ 北大院総合化学、² 北大院理) 原渕祐¹・関奈々美¹・石井萌²・中山哲²・野呂武司²・武次徹也²

Theoretical study on photoisomerization mechanism of *trans*-azobenzene
(Hokkaido Univ.) Yu Harabuchi, Nanami Seki, Moe Ishii, Akira Nakayama, Takeshi Noro,
Tetsuya Taketsugu

【緒言】

アゾベンゼンはシス-トランス光異性化を示す典型的な分子であり、その光化学特性がナノスケール光デバイスとして利用可能であることから、基礎的観点からだけではなく工業的応用においても大きな可能性を有し、理論・実験両方面より多くの研究が行われている。初期の実験研究からは、



$S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起では NNC 結合角が反転することによる inversion、 $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起では NN 結合周りのフェニル基の回転による rotation と異なる機構で反応が進行すると考えられてきた(図1)[1]。Fujino らは、時間分解ラマン分光実験[2]と過渡吸収スペクトル[3]に基づき、トランスアゾベンゼンは $S_2(\pi\pi^*)$ 励起後~110 fs という超高速で平面構造の $S_1(n\pi^*)$ に失活し、 $S_2(\pi\pi^*)$ 励起と $S_1(n\pi^*)$ 励起ではどちらも同様の経路を辿ることを示唆した。また、基底状態と $S_1(n\pi^*)$ 状態において NN 伸縮の振動数がほとんど変化しないことから、トランスアゾベンゼンの光異性化反応では、NN の二重結合性が保持され平面構造が保たれると報告している[2]。一方理論研究では、反応に関わる励起状態のポテンシャル曲面の解析[4]においても *ab initio* 分子動力学計算[5]においても、トランスアゾベンゼンの光異性化反応では $n\pi^*$ 励起 $\pi\pi^*$ 励起ともに平面構造が崩れて反応が進行する rotation の経路が有利であると報告されている。また、 $\pi\pi^*$ 励起後の光異性化過程では、2電子励起状態 $\pi^2\pi^{*2}$ が重要な役割を担うと報告されている[6]。

本研究では、トランスアゾベンゼンに対し、電子基底状態および $S_1(n\pi^*)$ 状態における構造最適化と振動解析を行い、実験により測定された NN 伸縮の振動数と光異性化反応経路を理論計算の立場から吟味することを目的とした。また、 $S_2(\pi\pi^*)$ 励起後の反応機構については、CASPT2レベルの電子状態計算により最急降下経路を計算することで、これを議論した。

【計算方法】

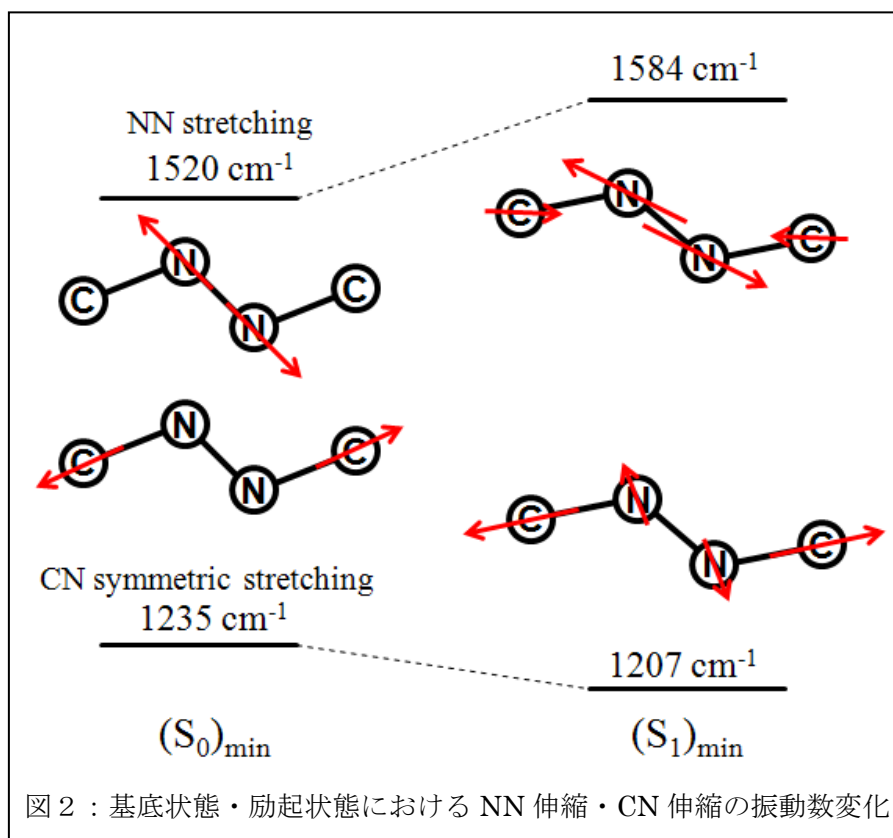
構造最適化と調和振動解析の *ab initio* 計算には MP2, QCISD(T), CASSCF, CASPT2 法を適用し、DFT/TDDFT 計算では、B3LYP, CAMB3LYP 法を用いた。基底関数には Sapporo-DZP、Sapporo-DZP+diffuse を用いた。また、ポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動数を見積

もるため、B3LYP(CAMB3LYP)/6-31G*計算に基づき4次力場(QFF)を生成し、cc-VSCF計算を行った。 $S_2(\pi\pi^*)$ 励起後の最急降下経路計算は、CASSCF(6,4)/DZPを参照関数とするCASPT2法を用い、 $\pi\pi^*$ 状態から $n\pi^*$ 状態への超高速失活過程について議論した。DFT計算とCASSCF計算にはGAMESSを用い、CASPT2とQCISD(T)計算にはMOLPRO2010を用いた。

【計算結果】

全ての計算手法で、 $n\pi^*$ 状態の平面極小構造における振動数は、NN伸縮の振動数が基底状態平衡構造よりも高くなるという結果が得られた。 $n\pi^*$ 励起に伴いN原子の孤立電子対から電子が励起するため、CNN結合角が広がり、更にCN結合が短くなる一方、NN結合長はほとんど変化しない。図2にCASPT2計算の結果を示すが、この構造変化に伴い、CN対称伸縮振動の振動数がいったん増加し、同じ対称性のNN伸縮振動モードと混合してNN対称伸縮振動の振動数を増加させることが明らかとなった。

当日は、振動解析の結果と $\pi\pi^*$ 励起状態からの最急降下経路計算の結果の詳細を報告し、それらの結果を踏まえたうえでトランスアゾベンゼンの光異性化反応機構について議論する。



【参考文献】

- [1] H. Rau and E. Luddeke, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1616 (1982).
- [2] T. Fujino and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4203 (2000).
- [3] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8123 (2001).
- [4] T. Ishikawa, T. Noro, and T. Shoda, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7503 (2001).
- [5] Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **131**, 194306 (2009).
- [6] I. Conti, M. Garavelli and G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5216 (2008).