

## 超高速光化学的電子環状反応機構に関する新しい観点

(三菱化学科学技術研究センター<sup>a)</sup>・理研<sup>b)</sup>・原研<sup>c)</sup>) ○小林高雄<sup>a)</sup>, 中村振一郎<sup>b)</sup>, 志賀基之<sup>c)</sup>

A New Perspective of Ultrafast Photochemical Electrocyclic Reaction Mechanism

(Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.<sup>a)</sup>, RIKEN<sup>b)</sup>, JAEA<sup>c)</sup>)

○Takao Kobayashi, Shinichiro Nakamura, Motoyuki Shiga

【序】超高速光化学反応機構において、非断熱遷移が重要な役割を果たすことが知られている。これを理論的に理解するにあたり、“静的”なポテンシャルエネルギー曲面(PES) (ここではポテンシャルは断熱ポテンシャルを意味することとする) の情報を使った解析が第一歩である。そこでは、最小エネルギー経路の概念が導入され、それを繋ぐ(特に最小エネルギー)円錐交差(CI)点(エネルギーギャップ( $\Delta E$ )=0)を求めることが常套手段になっている。しかし、非断熱遷移は、本来、“動的”な情報に基づいて理解されなければならない。なぜなら、系が大きな運動量を持っている場合には、遷移は円錐交差点近傍のみで生じるとは限らず、より広範に起こる可能性もあるからである。これは、運動量が PES 上の軌跡を決める運動方程式に関係するほかに、PES 間の遷移確率にも関係しているからである。さらに、ある地点での遷移確率はその地点に滞在する時間に比例する。例えば、2準位モデルにおいて Tully の fewest switches (TFS) アルゴリズムでは時間ステップ  $\Delta t$  の間の状態 2 から状態 1 への遷移(スイッチ) 確率  $p_{21}$  (ここではスイッチを遷移と呼ぶ) は

$$p_{21} = J_{12} \Delta t \quad J_{12} = \frac{\dot{a}_{11}}{a_{22}} = \frac{-2 \operatorname{Re}(c_1^* c_2 \mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12})}{|c_2|^2}$$

( $c_i, a_{ii}$  はそれぞれ状態  $i$  の振幅と分布、 $\mathbf{v}$  は核の速度、 $\mathbf{d}_{12}$  は状態 1,2 間の非断熱結合ベクトル) で与えられるが、軌跡における  $J_{12}$  (単位時間当たりの遷移確率) の出現に関しては分布( $\rho(J_{12})$ )が存在し、軌跡が状態 2 にある場合の  $J_{12}$  地点での遷移確率密度( $P_{21}(J_{12})$ )は、 $\tau_2$  を状態 2 の滞在時間としたとき、 $\rho(J_{12})\tau_2$  を  $J_{12}$  地点における滞在時間と見なすことができ、概ね  $P_{21}(J_{12}) = J_{12}\rho(J_{12})\tau_2$  と見積もることができる。この  $\rho(J_{12})$  により、Massey パラメーター  $\zeta_{21} = |\Delta E_{21} / (\hbar \mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12})|$  が 1 より大きい地点でも遷移確率は高くなる可能性があり、特に  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_{12}$  (1 次の状態間結合  $\mathbf{h}_{12} = \langle 1 | \nabla_{\mathbf{R}} H | 2 \rangle = \Delta E_{21} \mathbf{d}_{12}$ ) 大きい場合は、 $\Delta E_{21}$  がかなりの大きさにまで遷移が生じることになる。また、遷移が起こるとき運動量ベクトルは、その後の軌跡の分岐の仕方に関係するので、最終的な反応の分岐比にまで影響が及ぶ可能性もある。

本研究では、代表的な光化学的電子環状反応の一つである 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) から 1,3,5-ヘキサトリエン (HT) への光開環反応を実例として、非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学計算を行い、以上の動的効果を検証した。その結果、(1) 滞在時間分布と  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_{12}$  が大きいことに起因して、 $\Delta E_{21}$  がかなりの大きさに於いても非断熱遷移確率が生じること (2) 非断熱遷移する際の軌跡の分岐は、遷移する際の分子構造そのものとは相関が小さく、むしろ構造の変化速度と相関していることがわかった。

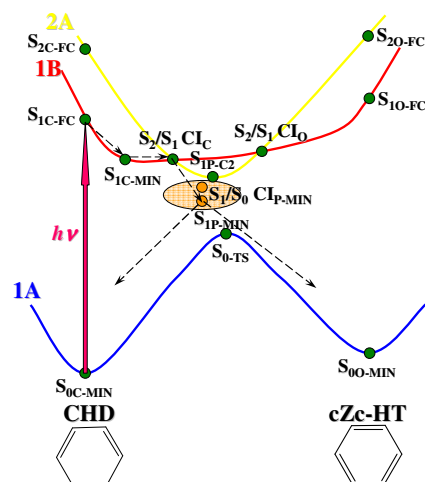


図1 CHDの光開環反応経路に沿った PES

以下、その詳細を述べる。

【計算】CHDは1B( $S_1$ )状態へ光励起すると、 $S_1$ から $S_0$ へ超高速で緩和して200fs程度でcZc-HTが生成することが知られている。ここで、 $S_0/S_1/S_2$  (C2対象制限下では1A(covalent)/1B(ionic)/2A(covalent))の3状態が関与する(図1参照)が、反応経路全域に渡って、covalentとionic2つの性格の状態が混合した3状態のPESの相対エネルギー関係を正確に記述するには、本来であれば動的電子相関を取り込む必要があるため、CASPT2レベルでPESを求める必要がある。しかし、CAS/RASの様々な活性空間を調査した結果、RASSCF(4,4)レベルのPESがMS-CAS(6,6)PT2レベルのPESとの間に、そのトポロジー、ペリ環状反応において重要な点である $S_1$ ペリ環状最小点( $S_{1-PMIN}$ )や最小エネルギーCI点の構造や性格、エネルギー関係において定性的な類似性があることを見出した。RASSCF(4,4)レベルのPES上であれば、CHDの1B Franck-Condon状態からon-the-fly非断熱ダイナミクス計算を行うことが可能であるため、それを実行した。半古典非断熱ダイナミクス法としてはZhu-TruhlarのSCDM(self-consistent decay-of-mixing)法を採用し、初期座標・速度はCHDの $S_0$ 安定点における基準振動モードランダムサンプリングにより発生させ、初期エネルギーとして各モードにその零点振動エネルギーの半分を与えた。基底関数は6-31G\*、電子状態計算にはMolpro2006を用いた。

【結果】図2は $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移(最後の $S_1 \rightarrow S_0$ スイッチ)における $\Delta E_{21}$ と $|\hbar\mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12}|$ (状態1,2をそれぞれ $S_0, S_1$ とする)の値をプロットしたものであるが、概ね反比例関係になっている。これは非対角Hellmann-Feynman式から導かれる関係式 $\hbar\mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12} = \hbar\mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_{12} / \Delta E_{21}$ が成立することによるものであり、 $\hbar\mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_{12} = 25-250(\text{kcal/mol})^2$ である。この分布は予想に反して、遷移の場所には大きな分散があり、Masseyパラメーター $\zeta_{21} \leq 1$ の領域だけでなく、 $\zeta_{21} > 1$ の領域でも遷移が多い。これ原因を調べるべく、図3に示したように $J_{12}$ とMasseyパラメーターの逆数 $\zeta_{21}^{-1}$ はほぼ線型に相関していることから、 $J_{12}$ の代わりに $\zeta_{21}^{-1}$ の関数として、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移した軌跡数と全軌跡の $S_1$ における滞在時間比率( $\rho(\zeta_{21}^{-1})$ )を調べた。その結果が図4である。この結果から、この系に於いては $S_1$ の滞在時間は $\zeta_{21}^{-1}$ が小さくところで極めて長く、 $\zeta_{21}^{-1}$ が大きくなると急速に短くなっており、このことが $\zeta_{21}^{-1}$ が小さい(すなわち $\zeta_{21} > 1$ )地点でも遷移を可能にしていることが明らかになった。さらに、全体的に $\mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_{12}$ の絶対値が大きなことが、比較的大きな $\Delta E_{21}$ での遷移を可能にしている。

また、ここでは紙幅の都合上、結果は示さないが、 $S_0$ へ非断熱遷移する際の「分岐と構造及び構造変化速度との相関」に関しては、非断熱遷移する際の分岐と構造との間に相関はほとんど無いが、分岐と構造変化速度との間には極めて明確な相関があることを見出された。

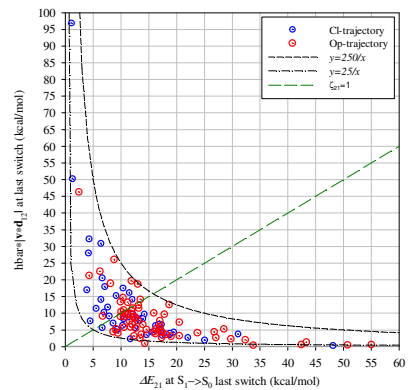


図2  $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における $\Delta E_{21}$ と $|\hbar\mathbf{v} \cdot \mathbf{d}_{12}|$

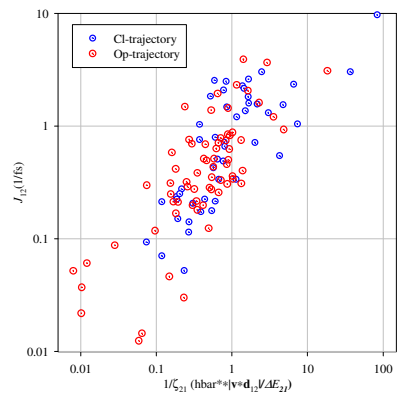


図3  $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移における $J_{12}$ と $\zeta_{21}^{-1}$

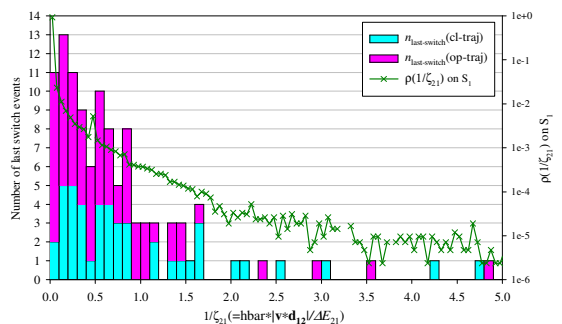


図4  $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移した軌跡数と滞在時間比率の $\zeta_{21}^{-1}$ 依存性