

3P099

スチルベンの光異性化ダイナミクスへの置換基効果に関する理論的研究

(北大院・総合化学¹、北大院・理²・JST CREST³)

○山本梨奈¹、原渕祐^{2,3}、武次徹也²

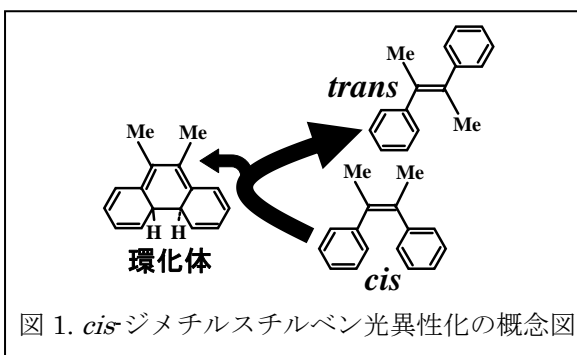
Theoretical study of substituent effects on the photoisomerization dynamics of stilbene

(Hokkaido Univ.¹, JST CREST²)

○Rina Yamamoto¹, Yu Harabuchi², Tetsuya Taketsugu¹

【研究背景】

スチルベンは、紫外光照射により *cis* 体から *trans* 体への異性化及び環化反応を示す基礎的な分子であり、光ナノデバイスへの応用を目指し、実験・理論を問わず様々な研究がなされている。分光実験により、スチルベンは *cis* 体励起後、超高速で失活し、*cis* : *trans* : 環化体 = 55 : 35 : 10 で異性化することが示された[1]。また理論研究からその詳細な機構が



明らかになってきている[2]。近年、図 1 に示すジメチルスチルベンも同様の光反応が起こると示された。時間分解蛍光スペクトルの実験から[3]、スチルベンとジメチルスチルベンの蛍光過程は、2つの異なる波長の過程(*cis**: 620 nm 付近、垂直構造状態: 330 nm 付近)に分類された。実験的に *cis** と帰属された過程の蛍光寿命は、*cis*-スチルベン(0.92 ps)よりも、*cis*-ジメチルスチルベン(0.2 ps)で大幅に短くなると報告された。実験的に垂直構造状態と帰属された過程の蛍光寿命は、*cis*-ジメチルスチルベンで 19 ps となり、*cis*-スチルベン(0.3 ps)に比べて大幅に長くなることが示された。これらの結果から、メチル基が付くことで、励起状態での反応ダイナミクスが大幅に変わることが示唆されている[3]。一方で、計算コストの限界から現在までにジメチルスチルベンの光励起過程に対する理論研究は行われておらず、*cis** と垂直構造状態という2つの蛍光成分が、励起状態のどのような座標領域の運動に対応するのか、また、メチル基置換が反応機構に及ぼす効果については議論されてこなかった。

【計算詳細】

本研究では、*cis*-ジメチルスチルベンの光異性化反応に対しポテンシャル曲面の解析と spin-flip (SF)-TDDFT[4]に基づく分子動力学(MD)シミュレーションを適用し、*cis*-スチルベンへの計算結果と比較することで置換基効果と反応ダイナミクスの違いの解明を目指す。SF-TDDFT 法は S_0 , S_1 のポテンシャル交差領域にも適用可能なので、MD 計算にも適用でき、両者を組み合わせることで効率的計算が可能となる。しかし SF-TDDFT 計算では一重項、三

重項、混合状態が同時に得られ、各状態のエネルギーが近接する領域で目的の状態を判別することは難しくなる。そこで本研究では、三重項状態を除外する効率的アルゴリズム T^{SF}-index 法[5]を新たに導入し、SF-TDDFT/MD 計算に適用した。

【結果】

cis-ジメチルスチルベンでは、図2の点線で示すようにフランク・コンドン構造からの最急降下経路が環化方向へ向かうことがわかった。スチルベンでは最初は *twist* 方向に向かう結果が得られていたが、ジメチルスチルベンでは一貫して環化方向に向かっており、この違いは水素とメチル基の重さの違いによるものと推測された。MD 計算においても垂直

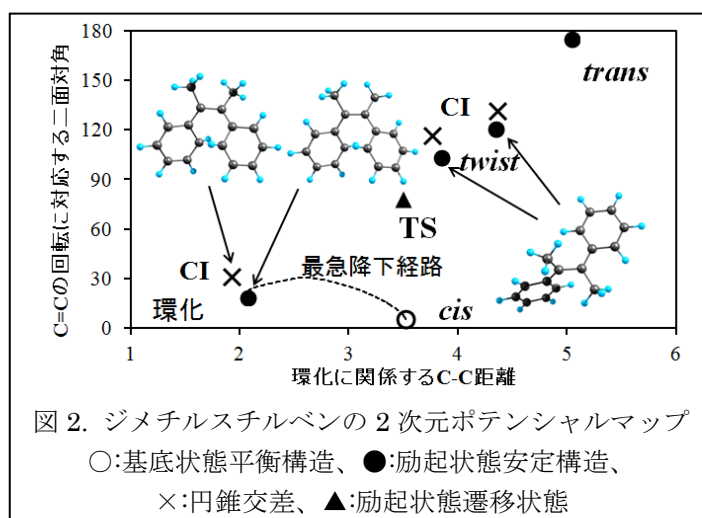


図2. ジメチルスチルベンの2次元ポテンシャルマップ
○:基底状態平衡構造、●:励起状態安定構造、
×:円錐交差、▲:励起状態遷移状態

励起後多くの古典軌道が初期から環化方向へ向かう結果が得られた。この結果は、スチルベンの MD 計算で得られた多くの古典軌道が *twist* 側に進んだことと対照的である[2]。

励起状態における構造最適化計算を行ったところ、環化体の極小構造と円錐交差構造は非常によく似た構造であり、環化方向では交差に到達しやすいことが予測される。一方で、*cis* と *trans* の中間の領域 (*twist*) に存在する極小構造と円錐交差構造の構造は大きく異なることがわかった。スチルベンでは *twist* 領域における円錐交差と極小構造はよく似た構造であったが[2]、ジメチルスチルベンでは励起状態安定構造がスチルベンの場合と大きく異なり、極小構造と円錐交差構造が座標空間上で離れていることが明らかとなった。このことから、ジメチルスチルベンでは、*twist* 側の極小構造に到達した分子は、 S_0/S_1 -の円錐交差に到達しにくいことが予想される。分子構造の比較から、この励起状態の極小構造の違いが、メチル基とフェニル基の立体反発から起こることを突き止めた。MD 計算においても *twist* の領域へ向かう古典軌道が得られたが、交差に到達するものはごくわずかであり、多くの古典軌道が *twist* 極小構造付近で長時間運動し続ける様子が見られた。

当日は、スチルベンとジメチルスチルベンの結果の比較から、①*cis**の蛍光寿命が短くなる機構、②環化体生成比の変化、③垂直構造状態の分子構造と長寿命となる機構について、置換基が光異性化反応に及ぼす影響を議論する。

【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **118**, 11987 (2014).
- [3] F. Berndt, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [4] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).
- [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 12050 (2014).