

非断熱分子動力学によるシクロヘキサジエン/ヘキサトリエンの 溶液内光異性化反応の研究

上智大学 理工

○南部 伸孝

Nonadiabatic *ab initio* MD simulation of photoisomerization between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*-hexatriene (HT) in solution

○Shinkoh NANBU

Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

【Abstract】 The ultra-fast photoisomerization reactions between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*-hexatriene (HT) in both hexane and ethanol solvents were revealed by nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics (*ab initio* MD) with a particle-mesh Ewald summation method and our Own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics model (PME-ONIOM) scheme. Zhu-Nakamura trajectory surface hopping method (ZN-TSH) was employed to treat the ultra-fast nonadiabatic decaying process. The results for hexane and ethanol simulations reasonably agree with experimental data. The high nonpolar-nonpolar affinity between CHD and the solvent was observed in hexane solvent, which definitely affected the excited state lifetimes, the product branching ratio of CHD:HT, and solute (CHD) dynamics. In ethanol solvent, however, the CHD solute was isomerized in the solvent cage caused by the first solvation shell. The photochemical dynamics in ethanol solvent results in the similar property to the process appeared in vacuo (isolated CHD dynamics).

【序】 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) /1,3,5-*cis*-ヘキサトリエン (HT) 間の光異性化反応は、フォトクロミック反応を起こす分子骨格の一つであると共に、超高速光異性化反応としても知られている。この異性化反応の特徴は、無輻射過程（非断熱遷移）を介し電子基底状態へと緩和する。さらに、非断熱遷移時に CHD および HT の生成物への分岐が起こることが知られている。我々はこの反応に対し、孤立系における非断熱分子動力学（Nonadiabatic *ab initio* MD）研究をこれまで実施した[1]。まず、 S_2 および S_1 励起状態へ光励起後（ S_2 の場合は 45 古典軌道、 S_1 の場合は 43 古典軌道）、二つの異なる運動により特徴づけられる円錐交差（ S_2/S_1 は C3-C4-C5 変角振動、 S_1/S_0 は Kekulé タイプ振動）を見出した。さらに、全古典軌道数のうち励起状態に存在する割合が時間に対して減衰することから、減衰曲線を単一指数関数へフィッティングし、励起状態の寿命 $T(\text{state})$ を決定した。それぞれ $T(S_2) = 23$ fs および $T(S_1) = 68$ fs となった。特に決定した減衰曲線からの偏差を、フーリエ変換により得られる周波数スペクトルにより光励起直後の CHD 分子の運動を解析した。最終的には、生成分岐比が S_2 励起では CHD:HT = 70:30、 S_1 励起では 60:40 となった。また、これら S_1 励起の結果は、ほぼ実験結果を再現した。

このような背景のもと、同じ反応を溶液内で観察した場合、どのような差異が現れ

るか、単純に興味を持たれる。そこで本研究では、我々が最近開発した QM/MM 法の一つである諸熊らが開発した our Own N-layered Integrated molecular Orbitals and molecular Mechanics (ONIOM) 理論[2]へ、クーロン相互作用を明示的に取り込む Ewald 総和を応用した PME-ONIOM 法を応用[3,4]し、CHD/HT 光異性化反応において動的溶媒効果が何をもたらすか理論的解明を目的とした[5]。

【理論方法】 PME-ONIOM モデルを用い、Nonadiabatic *ab initio* MD を実施した。溶媒には、ヘキサンおよびエタノールを用いた。溶液の初期構造は、溶質の周りに 304 個の溶媒を分布させ、1 気圧 300 K の条件で NPT アンサンブルのもと、10 ns の古典分子動力学シミュレーションを実施し、決定した。さらに、光を吸収する前の初期運動量のみ Maxwell 分布に従い乱数で与えた。力場には AMBER 力場を用い、原子部分電荷は restrained electrostatic potential (RESP) 法により決定した。

QM 計算には、多状態多参照完全活性空間二次摂動理論 (MS-MR-CASPT2) を主に用い、活性空間を(8e,8o)とした。基底関数には、Dunning らの cc-pVDZ を使った。ただし、QM 計算において、溶媒分子の電荷を置いた Electrostatic Embedding (EE) 法に従う。

非断熱遷移の扱いは、Zhu-Nakamura 公式に従う。この公式は、二つの近接する断熱ポテンシャルエネルギーの値があれば遷移確率を計算することができるが、非断熱遷移を起こす方向を近似的に決めるため、非断熱ベクトルを状態平均 SA-CASSCF により求めた。それぞれの溶液および S_2 さらに S_1 励起状態へ光励起過程に対し、約 35 個の古典軌道を計算し、統計解析を行った。

【結果・考察】 Grote-Hynes 理論[6]では、溶媒による摩擦を、その分子の振動数に依存する形に持ち込み、議論する。そして、断熱 (adiabatic regime) と非断熱 (nonadiabatic regime) の二つの形態を提案している。ただし、先に述べた電子状態間の非断熱遷移の定義とは異なることに注意する。

断熱形態の場合、溶媒の緩和時間が反応座標上の動きより極端に速いため、反応座標上での溶質分子のどんな動きにでも即座に対応する反応である。つまり、Kramers 理論[7]となる。解析の結果、ヘキサン溶液中の CHD から HT への光異性化反応は、これに近い描像と思われる。実際、減衰曲線からの偏差をもとにフーリエ変換から得られる周波数スペクトルを求めると、ヘキサン分子振動に起因する振動周波数が、 1000 cm^{-1} 以下に幾つもピークとして現れる。しかし、溶質である CHD 分子の振動に起因するピークは現れない。溶質-溶媒間にて親和性の強い系では、このような過程が観られるものと思われる。

その一方、非断熱形態の場合、溶媒の緩和時間が反応座標上の動きより極端に遅いため、溶媒は反応座標上での溶質分子の動きに全く追従できない。つまり、溶媒の運動が、効果的に「凍結」したような状態になっている。もちろん、反応はそれに比べて、圧倒的に速い。そして、この形態は、エタノール溶液中の CHD から HT への光異性化反応に当たるものと思われる。減衰曲線から得られる周波数スペクトルを求めると、興味深いことに CHD 分子振動に起因する振動周波数が、 1000 cm^{-1} 以下にピークとして複数現れる。しかし、エタノール分子由来の振動に対するピークは現れない。つまり、水素結合ネットワークによりカゴ効果が現れ、CHD は孤立し、気相の動力学と似た状態が見出されたこととなる。

【参考文献】

- [1] A. Ohta *et al.* *Chem. Phys.*, **459**, 45(2015).
- [2] T. Vreven *et al.* *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 815(2006).
- [3] O. Kobayashi, S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).
- [4] T. Ishida, S. Nanbu, H. Nakamura, *Int. Rev. in Phys. Chem.*, **36**, 229(2017).
- [5] A. Ohta *et al.* *Chem. Phys.*, **485-486**, 45 (2017).
- [6] R.F. Grote, J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2715 (1980).
- [7] H.A. Kramers, *Physica*, **7**, 284(1940).