

非断熱 *ab initio* 分子動力学によるシクロヘキサン溶媒中での  
1,3-シクロヘキサジエンと1,3,5-*cis*-ヘキサトリエンの光異性化反応

<sup>1</sup>上智大院理工, <sup>2</sup>横浜市立大院

○森脇 健太<sup>1</sup>, 太田 亜由美<sup>1</sup>, 小林 理<sup>2</sup>, Danielache Sebastian<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup>

Study of photoisomerization reaction between 1,3-cyclohexadiene and  
1,3,5-*cis*-hexatriene in cyclohexane solution phase using

Nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics with PME-ONIOM scheme

○Kenta Moriwaki<sup>1</sup>, Ayumi Ohta<sup>1</sup>, Osamu Kobayashi<sup>2</sup>, Sebastian O. Danielache<sup>1</sup>,  
Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials and Life Sciences, The Sophia University, Japan

<sup>2</sup> Department of Nanosystem Science, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Photochromic molecules attract great interest in many fields of photochemistry, biochemistry and material science. Photoisomerization process between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*hexatriene (HT) is often featured as a simple model system in studies for photomechanisms of large photochromic molecules. To observe solvent effect in nonpolar solvent, the *ab initio* molecular dynamics simulation based on ZN-TSH was performed on PME-ONIOM hybrid model. In addition, to consider the effect of molecular vibration for the energy transfer, we used the model whose cyclohexane solution has fixed bond length. The results for MD simulations shows that the energy relaxation in the fixed cyclohexane is slower than in the normal cyclohexane.

【序】

フォトクロミック分子は光化学や生化学, 材料科学などの多くの分野において強い関心を集めている. 1,3-シクロヘキサジエン(CHD) と 1,3,5-*cis*ヘキサトリエン (HT) との光異性化プロセスは, 巨大なフォトクロミック分子の単純なモデルとして利用されることがよくある. この光異性化反応の溶媒中での反応シミュレーションは, particle mesh Ewald 法と ONIOM 法及び, Zhu-Nakamura TSH 法を用いた非断熱 *ab initio* 分子動力学で実験結果をよく再現している<sup>[1]</sup>. これによると, 極性溶媒を用いた場合は, CHD に分極が起こりほぼ極性分子としてふるまうため, 極性分子と同じように第一溶媒和圏ができる. この結果, CHD の周りが真空状態となり, エネルギー移動の起こらない気相と似たような反応の傾向を示している. 非極性溶媒の場合, 溶媒和圏が形成されず, 分子間のエネルギー移動が発生しながら異性化すること考えられるため, エネルギー緩和時間が遅くなることが予測できる.

【方法 (実験・理論)】

本研究では, 非極性溶媒下における励起状態の CHD のエネルギー緩和に関する要素を探るため, 各原子間の距離が一定に保たれたシクロヘキサン分子と, 通常のシクロヘキサン分子それぞれを CHD の周りに 172 分子配置した周期境界条件モデルを作成し, 人為的に溶媒の結合長を固定して PME-ONIOM-非断熱 *ab initio* 分子動力学計算

を行った。ヘキサン溶媒の結合長の固定については、Rattle法を使用した。QM領域の計算レベルはSA-CASSCF(8,8)/cc-pVDZで、MM領域はparticle mesh Ewald和法を用いて電荷の効果を取り入れて分子力学計算を行い、これらのエネルギーをONIOM法で補正し、系全体のエネルギーを算出した。電子状態が近接した際にはZhu-Nakamura公式<sup>[2]</sup>を用いた非断熱遷移確率に基づいて電子状態間をホップさせるZN-trajectory surface hopping(ZN-TSH)法を適用した。この条件下で、CHDを $S_1$ 状態に励起させ、時間発展を行った。

#### 【結果・考察】

表に $S_1$ 状態への励起後の生成分岐比(CHD:HT)を示す。シクロヘキサン溶媒の計45個の軌道の生成比はCHD:HT=24:21となった。一方、分子長を固定したシクロヘキサン溶媒の軌道(計31個)の場合、生成比はCHD:HT=28:3とCHDに偏った結果が得られた。

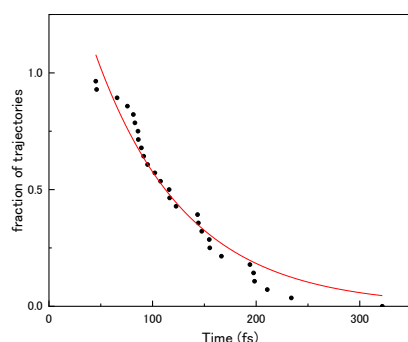
**Table 1.** CHD:HT branching ratio of the products

光励起	シクロヘキサン	シクロヘキサン(分子長固定)
$S_1 \leftarrow S_0$	5.33:4.67	9.04:0.96

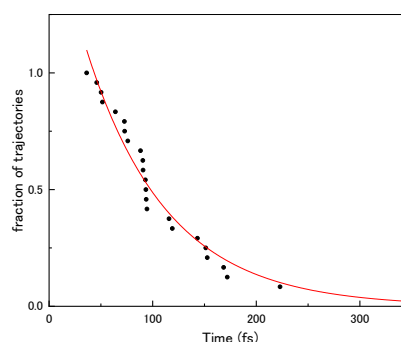
図1および図2に各溶媒条件下の $S_1$ への光励起後、その状態にとどまっている古典軌道の割合の時間経過を示す。黒点はシミュレーションにおいて $S_0$ 軌道に遷移が起こった各時刻を表しており、 $S_1$ にとどまる軌道の数は時間とともに減少している。赤い曲線は、ある励起状態の全寿命 $t_{state,total}$ は緩和が起こるまでの時間 $t_{lat}$ と減衰定数 $t_{dec}$ の合計として、各点に関数

$$P(t) = -\frac{t - t_{lat}}{t_{dec}}$$

に対してフィッティングを行った結果である。シクロヘキサン溶媒の $t_{dec}$ は78.54、分子長を固定したシクロヘキサン溶媒の $t_{dec}$ は87.45となり、後者のほうが緩和時間が長いという結果になった。



**Fig. 1.** Fraction of trajectories in  $S_1$  after photoexcitation to  $S_1$  in cyclohexane solvent



**Fig. 2.** Fraction of trajectories in  $S_1$  after photoexcitation to  $S_1$  in cyclohexane with fixed bond length solvent

#### 【参考文献】

- [1] O. Kobayashi, A. ayumi, S.O. Danielache, S. Nanbu, *Chem.Phys.*, **485**, 45 (2017).  
 [2] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition(World Scientific, Singapore, 2012)