

## 1Ba02

### 非断熱遷移を考慮した半古典的分子動力学計算に基づいた フォトクロミック反応量子収率に関する理論的研究

((株) 三菱化学科学技術研究センター<sup>a)</sup>・原研<sup>b)</sup>・九大院工<sup>c)</sup> ○小林高雄<sup>a)</sup>・  
志賀基之<sup>b)</sup>・村上明徳<sup>a)</sup>・諫田克哉<sup>a)</sup>・入江正浩<sup>c)</sup>・中村振一郎<sup>a)</sup>

【序】これまでに我々はフォトクロミック分子であるジチエニルエテンを対象とし、*ab-initio* 分子軌道法計算 (特に CASSCF 法) を用い、そのフォトクロミック反応に関して以下の2点を明らかにしてきた。

1. 閉環体 2A 状態(2Ac)と開環体 2A 状態(2Ao)のエネルギー差が開環量子収率と相関を示した。
  2. 量子収率決定に重要な役割を果たすと考えられる Conical Intersection (CI)を見出した。
- 本研究では特に量子収率決定の重要な因子の1つである CI から生成物へ至る分岐比に注目する。この分岐比をより正確に議論するためには、CI 近傍での非断熱遷移を考慮した分子動力学 (MDNT)計算を行う必要がある。本研究ではその第1歩の試みとしてジアリールエテンの簡単なモデル系を対象として、半古典的 MDNT 計算を実行する。

【計算】計算対象はジアリールエテンのモデル系としてcyclohexadiene (CHD)/di-s-cis-Z-hexatriene (cZc-HT)を採用した。半古典的分子動力学計算において、非断熱遷移はTullyのsurface hopping (fewest switch algorithm)法<sup>1)</sup>により考慮した。電子状態はCASSCF(6 軌道, 6 電子)(全ての  $\pi$  電子、valence- $\pi$   $\pi^*$  軌道をactive-spaceに含めた) レベル、基底関数はSTO-3Gを用いて計算した。電子状態計算にはMOLPRO2000を用いた。動力学計算は初期座標として $S_1/S_0$  Conical Intersection (CI) を出発とし、初速度としてCIを中心とした (gradient difference (GD)及びderivative coupling (DC) ベクトルで張られる) 2次元のbranching space内の円の8方向に全運動エネルギーの大きさが 15kcal/molになるように与え、GDベクトル方向を0degに取った。初期状態として $S_1$ と $S_0$ の両状態からの動力学計算を行った。非断熱遷移は $S_1$ からの動力学計算にのみ考慮し、 $S_0$ からの計算には非断熱遷移を考慮しない通常のBorn-Oppenheimer動力学を適用した。

【結果】Fig.1 に一例として branching space 内の 270deg 方向に初速度を与え、 $S_1$  状態から MDNT 計算を行った結果を示す。 $S_1/S_0$  CI における  $S_1$  状態を出発にして最初は CI を中心にして核振動し、約 20fs で  $S_0$  状態に非断熱遷移し、その後、約 40fs 程度で CHD に至っている様子が示されている。同様な計算を初速度方向を変えて行った結果、生成物として CHD、cZc-HT だけでなく methylenecyclopenten diradical (MCPD)も得られた。その生成物の初速度方向による分布のうち  $S_1$  状態を出発にした結果を Fig.2a に、 $S_0$  状態を出発にした結果を Fig.2b に示す。Fig.2a 及び Fig.2b に示されているとおり、 $S_0$  及び  $S_1$  状態を出発にした生成物の分布が異なり、CI からの分岐比には CI 近傍での  $S_1$  状態における核振動状態が影響を及ぼすことが示唆された。

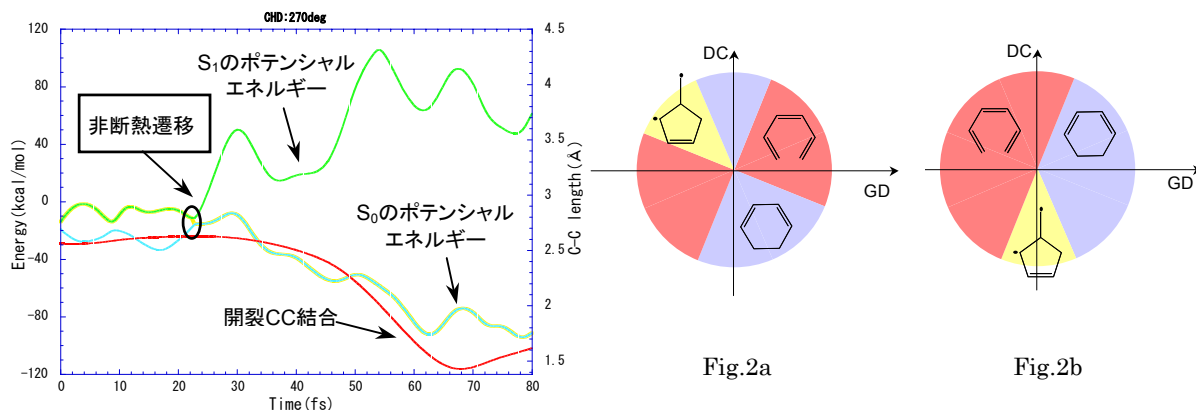


Fig.1:  $S_0$ ,  $S_1$  断熱ポテンシャルエネルギー  
及び開裂 CC 結合長の時間発展

Fig.2a

Fig.2b

1) J.C. Tully, J. Chem. Phys., 93, 1061 (1990).

