

電子励起状態における第一原理シミュレーション： スチルベンの *cis-trans* 異性化反応

(お茶大院物質科学) 渡邊 由美子, 武次 徹也

【序】

スチルベン ($C_6H_5CH=CHC_6H_5$) には *cis* および *trans* の立体異性体があり (Fig. 1)、*trans* 体の方がわずかに安定であることが知られている。基底状態の *cis* あるいは *trans* スチルベンに紫外線を照射して励起させると *cis-trans* 異性化反応が起こり、*trans* 体 / *cis* 体が共存する状態になる。この反応は光化学における重要な反応のひとつであり、いくつかの理論研究もなされているが、そのメカニズムはあまり明らかにされていない (Fig. 2 は反応のエネルギー概念図)。そこで本研究では、電子状態計算と *ab initio* 分子動力学シミュレーションにより、スチルベンの *cis-trans* 異性化反応と励起状態ダイナミクスの相関について理論的にアプローチしていく。

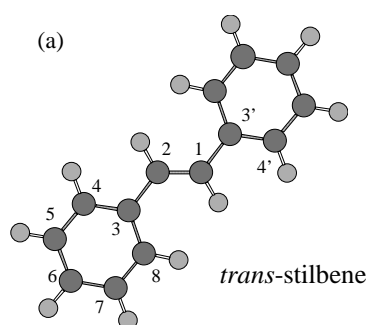


Fig. 1

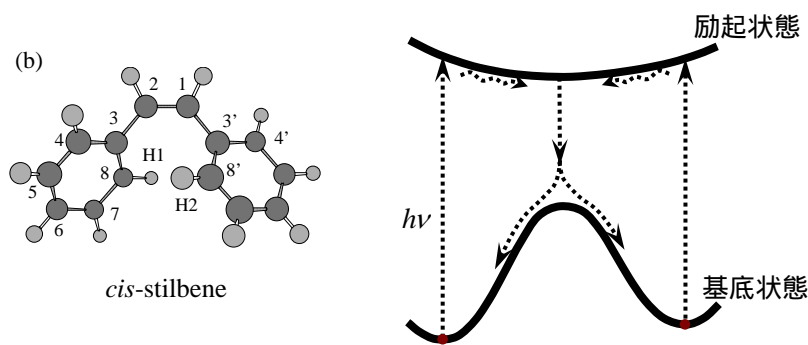


Fig. 2

【計算】

基底状態 [1A 状態] まず *cis* および *trans* スチルベンの基底状態 (C_2 群 [既約表現 A, B] のもとで対称性 A) における安定構造の最適化計算を CASSCF(2,2)/STO-3G, 6-31G レベルでおこなった。その結果、*cis* 体はフェニル基の面が中央の C=C 結合と平行にはならず (二面体角 C1-C2-C3-C8 が値をもつ) に非平面構造 (対称性 C_2) をとるのに対し、*trans* 体は平面構造 (C_{2h}) になることが示された。*cis-trans* 異性化反応は二面体角 C3-C2-C1-C3' (これを D1 と定義する) の変化、すなわち中央の C=C 結合の回転によって特徴づけられる。そこで対称性を C_2 に保ったまま、得られた *cis* および *trans* の安定構造間で D1 の値を変化させたいくつかの点でエネルギー計算をおこない、基底状態における遷移状態構造を予測することにした。計算結果をプロットすると、D1 が直角になるあたりでエネルギーが最大となり、その近傍に遷移状態が存在することが示唆された。

励起状態 [1B 状態 (HOMO-LUMO 1 電子励起)] *cis-trans* 異性化反応には HOMO-LUMO 間の電子励起が関与することを示す報告がある^{1),2)} ことから、まず HOMO-LUMO 1 電子励起状態 (C_2 群のもとで対称性 B; 1B 状態) の計算から着手することにした。*trans*-スチルベンが垂直励起したときを想定し、基底状態の *trans* 体を初期構造として 1B 状態における構造最適化計

算を CASSCF(2,2)/STO-3G, 6-31G レベルでおこなった結果、特に大きな構造変化はみられず、得られた構造を再び基底状態に落として最適構造を計算すると初期構造に戻った。一方、基底状態の *cis* 体を初期構造とした計算の場合、*cis-trans* 異性化の反応座標である二面体角 D1 はやはりあまり変化しなかったが、水素原子 H1 と H2 (Fig. 1 (b)参照) がそれぞれの属するフェニル基の面外方向に互いに反発し合うようにとび出た構造になった (Fig. 3 (a))。この構造で基底状態に落として構造最適化をしたところ、基底関数 STO-3G を用いたときは *cis* 体には戻らずに 4a, 4b-dihydrophenanthrene (DHP; Fig. 3 (b)) になり、6-31G を用いたときは元の *cis*-スチルベンに戻った。以上のことから、1B 状態については DHP 生成への関与の可能性はみられたものの、スチルベンの異性化反応への関与は確認できなかった。

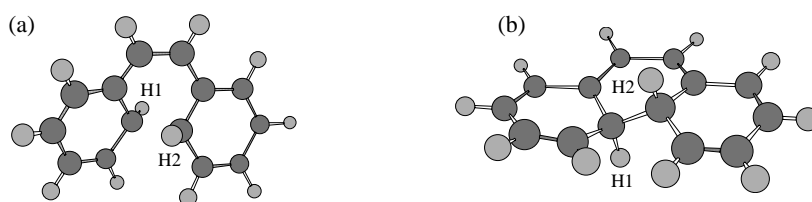


Fig. 3

励起状態 [2A 状態(HOMO-LUMO 2 電子励起)] CASSCF(2,2)法において、HOMO-LUMO 2 電子励起は 2A 状態 (C_2 群条件下) をよく記述する。そこで、1A, 1B, 2A の 3 状態を考慮に入れた SA3-CASSCF(2,2)/STO-3G, 6-31G レベルで 2A 状態における構造最適化計算をおこなった。初期構造を *cis* 体とした場合、ちょうど *trans* 体と *cis* 体の中間のような構造 (D1 がほぼ直角; Fig. 4) が 2A 状態の安定構造であるという結果になった。初期構造を *trans* 体とした場合の計算はまだ結果が出ていないが、経過をみるとこちらも D1 が大きく変化してきており、直角に近い値になっている。以上のことから、*cis-trans* 異性化反応にはこの 2A 状態が大きく関与していると考えられる。

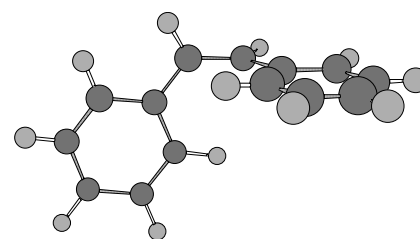


Fig. 4

反応に関与する励起状態とその状態における安定構造が得られたので、その構造で垂直に基底状態に落としたときの反応経路計算をおこなってまずスタティックな立場から反応を調べ、さらにはダイナミクス計算によって *cis/trans* 分岐比などについても明らかにしていくが、その詳細については当日報告する。

References

- 1) Y. Amatatsu, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 364 (1999).
- 2) Y. Dou and R. E. Allen, *J. Chem. Phys.*, **119**, 10658 (2003).