

シクロヘキサジエンの光異性化の波束動力学による研究

(分子研¹, 九州大², 京都大³) 田村宏之¹, 南部伸孝², 石田俊正³, 中村宏樹¹

【序】光照射により可逆的に構造が変化する分子はフォトクロミック分子と呼ばれ、光記録、スイッチなどとしての利用が可能である。ジアリールエテンは光照射によって開環・閉環反応を起こすことが知られており、光スイッチとして利用するために光異性化の反応収率の制御に関心が集まっている[1,2]。シクロヘキサジエン(CHD)-ヘキサトリエン(HT)分子(図1A)はジアリールエテンの反応中心と類似の光化学的特性を持つことから、その異性化反応がフォトクロミズムのモデル系として研究されている(図1B)。励起状態寿命や反応収率はフォトクロミズムの効率を支配するので、それらを決定する因子を明らかにすることが必要である。光異性化反応は複数の電子状態間のポテンシャル交差(Conical Intersection: CoIn)および擬交差(図2A)すなわちシームラインでの非断熱遷移を伴うため、反応機構を解析するためには電子と核の運動を量子力学的に扱う必要がある。本研究では、CHD/HT光異性化を *ab initio* 量子化学計算に基づいた非断熱波束動力学で検討した。

【方法】CHD/HT分子の基底状態と励起状態の断熱・透熱ポテンシャル面を *ab initio* 計算によって求めた[3]。CASSCF法で最適化した分子構造についてMRCI法でエネルギー計算を行った。2次元のJacobi座標(図2B)のグリッド上で *ab initio* ポテンシャルを計算した。透熱表現のもとで時間依存連立シュレーディンガー方程式を数値的に解いて波束動力学を計算した。CHDの電子基底状態のポテンシャル面上で求めた振動基底状態の核波束を初期状態とし、光励起から非断熱遷移を経て基底状態の生成物に至る動力学を計算した。

【結果と考察】CHDは基底状態(S_0)で C_2 対称性を持ち(1^1A 電子状態)、第1(S_1)および第2(S_2)励起状態では 1^1B および 2^1A 電子状態を持つ(図1B)。CHDへの光照射により、まず $S_1(1^1B)$ へ励起される(図1B)。励起後のフランク-コンドン領域から S_1 ポテンシャル面を下りながら開環が進み、 1^1B - 2^1A 状態が交差するシームラインを越えると S_2 と S_1 の電子状態がスイッチする(図2

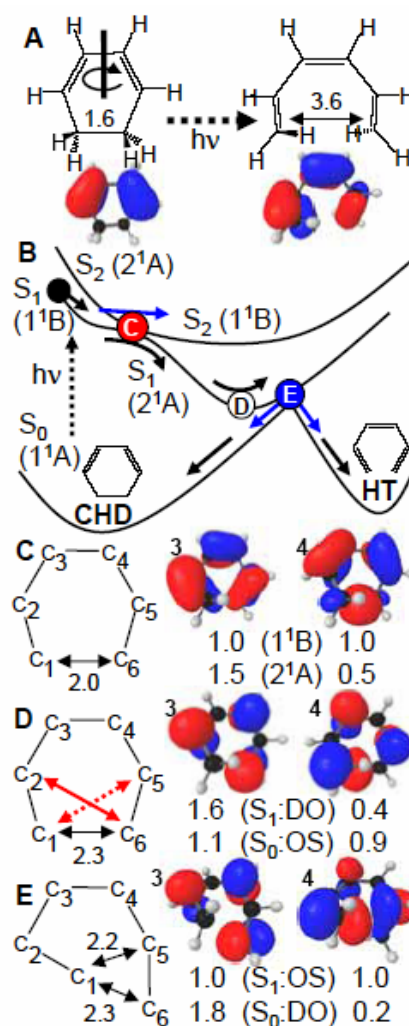


図1 (A)CHD(左)とHT(右)の分子構造と最高被占準位(HOMO)。 (B)CHD/HT光異性化のスキーム。 (C) S_1 - S_2 CoIn、(D) S_1 Min.、(E) S_1 - S_0 CoInの構造とHOMO、最低空準位(LUMO)、および各状態における占有数。

C)。光励起から 15~25fs 後、 1^1B-2^1A シームラインで波束が S_2 と S_1 に分岐する。つまり、 S_1 上での 1^1B から 2^1A への電子状態変化と、電子状態の性質を保持した S_1 (1^1B) から S_2 (1^1B) への非断熱遷移に反応経路が分岐する。 S_2 ポテンシャル面の開環領域は不安定なため、 S_2 へ遷移した波束は再び閉環方向へ戻り、120~150fs 後に 1^1B-2^1A シームラインで 2 回目の遷移が起こる。気相での光イオン化による測定では 1^1B から 2^1A への状態変化は光励起から 53fs 後に観測される[4]。 $S_2(1^1B)$ へ遷移する経路は、大きな 1^1B-1^1A 遷移双極子を生かして、基底状態へのレーザーダンピングによる反応収率の向上に利用できる可能性がある。

電子状態が 2^1A に変化した後、 S_1 電子波動関数は非対称になり (図 1D) S_1 ポテンシャル極小点 (S_1 Min.) では C_2 対称から少しずれた分子構造をとる。ここで、 S_1 および S_0 電子状態では、閉殻 2 電子占有 (doubly occupied: DO) および開殻 1 重項 (open singlet: OS) 配置がそれぞれ支配的である。 S_1 では C_1-C_5 原子間斥力が C_2-C_6 間より小さくなるため (図 1D の矢印) 5 員環 (5MR) 方向のポテンシャル勾配 (図 2D の赤い矢印) が緩やかになる。分子が 5 員環方向のシームラインを通過すると DO が OS より安定になり電子状態の性質がスイッチするので (図 1E) ここで S_1-S_0 非断熱遷移が起こる。 1^1B から 2^1A に電子状態が変化した後の分子運動を図 2D の黒い矢印で示す。光励起から S_1-S_0 遷移が起こるまでの時間の計算値は実験値 (130fs[4]) と良く一致する。気相の実験で観測される超高速 S_1-S_0 遷移は、フランク-コンドン領域からの余剰運動エネルギーと 5 員環方向の浅いポテンシャル勾配に起因することが、電子状態計算と波束動力学から分かった。初期の S_1-S_0 遷移では HT 方向へ向かう波束の運動量の影響のため、基底状態の HT の生成比率が高くなる。一方、波束が群速度を失った後の遷移による HT:CHD 比率 (反応収率) はシームライン上の CoIn が CHD-HT 間の S_0 ポテンシャル尾根上にあるためほぼ 5:5 になる (溶液中の実験値は 6:4) 。つまり、遷移が起こる CoIn の位置とシームラインを通過する波束の運動量が反応収率を支配しているので、これらを制御することにより反応収率を向上できる可能性がある。

5 員環方向の S_1-S_0 CoIn の他に図 3 に示す不安定な S_1-S_0 CoIn も見つかっている。これらの CoIn は CHD/HT 光異性化では重要でないが、最適な分子設計やレーザー制御等によって特定の CoIn への波束の到達量を増加させることにより、反応収率を制御できる可能性がある。

[1] M. Irie, Chem. Rev. **100**, 1685 (2000).[2] M. Murakami et. al., JACS,**126**,14764 (2004). [3] H. Tamura et. al., CPL, **401**, 487-491 (2005). [4] W. Fuß et. al., JCP, **112**, 8347 (2000).

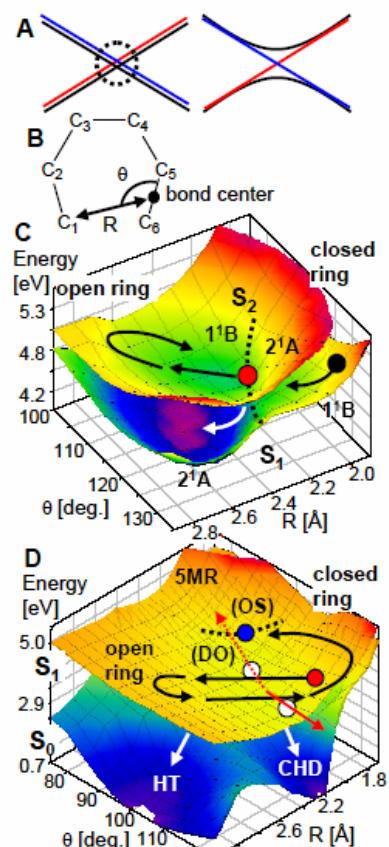


図 2. (A)シームラインの概念図: CoIn(左)、擬交差(右)。黒線:断熱ポテンシャル、赤/青線:電子状態の性質 (B) 2次元 Jacobi 座標。(C) S_1-S_2 および(D) S_1-S_0 ポテンシャル面。黒丸:フランクコンドン領域、白丸: S_1 Min.、赤丸: S_1-S_2 CoIn、青丸: S_1-S_0 CoIn、点線:シームライン。

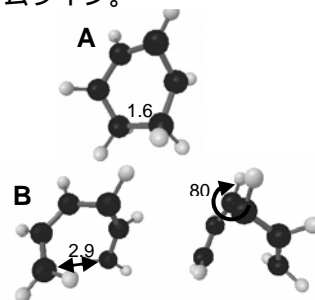


図 3. (A)歪んだ CHD 型および(B)ねじれ開環型 CoIn の分子構造。