

# 光スイッチ機能分子の反応制御

(分子研<sup>1</sup>, 九大・情報基盤セ<sup>2</sup>, 京大・福井センター<sup>3</sup>)

田村 宏之<sup>1,\*</sup>, 南部 伸孝<sup>2</sup>, ○石田 俊正<sup>3</sup>, 中村 宏樹<sup>1</sup>

【序】ジアリールエテンのように、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]。このような過程では、ポテンシャルエネルギー曲面間の交差による非断熱遷移が重要な役割をしていることが多い。従って、非断熱遷移を制御することによって、機能の効率を高めることが可能となる。本研究では、二次チャープパルスおよびある方向への運動量付加[2,3]により、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シクロヘキサジエン(CHD、閉環)ーヘキサトリエン(HT、開環)系における反応制御を波束動力学により調べた。その結果、(1) 二次チャープレーザーパルスを用いると、初期光励起およびポンプ・ダンプ過程において効率よく遷移を起こして開環型のHTを多く生成可能なこと、(2) 閉環型のCHDの五員環への変形方向に大きな運動量を与えると、開環型のHTへの遷移を促進することができることを示した[4]。なお、ある方向への運動量付与は仮想的なものではなく、二次チャープパルス列や半古典最適化理論を用いて理論的にデザイン可能であることはすでに指摘している[2]。

【計算】ポテンシャル面はすでに報告した *ab initio* MRCI 計算によるものを用いた[5]。座標系は図1に示した2次元座標系を用いた。*Ab initio* 計算から得られたポテンシャル面上の波束の発展は透熱表現の下で行い[6]、レーザー場中では、Floquet の定理に基づき、波束の時間発展を追った[4]。

2 次チャープレーザーパルスの振動数は、次の式で表される：

$$\omega(t) = \alpha_{\omega}(t - t_c)^2 + \beta_{\omega} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha_{\omega}$ ,  $\beta_{\omega}$ ,  $t_c$  は掃引速度、最小(最大)振動数、中心時間である。Zhu-Nakamura公式[7]で評価される遷移確率が1に近くなるようにパラメータ  $\alpha_{\omega}$ ,  $\beta_{\omega}$  の範囲を決定した。

【結果】

## (1) 二次チャープレーザーパルスによるポンプ・ダンプ機構の適用

通常、CHDへの光照射により、まず  $S_1(1^1B)$  へ励起され、 $S_1$  ポテンシャル面を下りながら開環が進み、 $1^1B-2^1A$  状態が交差して、大部分が  $2^1A$  ( $S_1$ ) 状態へ遷移する。図2では、 $2^1A$  状態遷移後の波束の運動を矢印で模式に示している。さらに、 $2^1A-1^1A$  の円錐交差を通過する前に、HTの基底状態の構造に近い形となる。この付近でポンプ・ダンプスキームを適用する。図3にポンプ・ダ

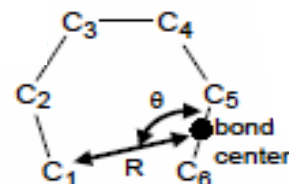


図1 用いた座標系 R,  $\theta$

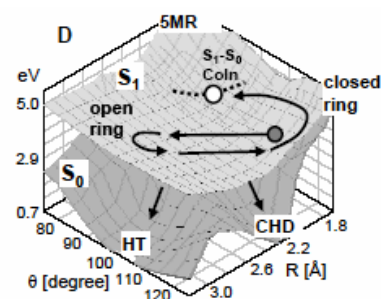


図2 反応制御のないときの  $S_1$  上での波束の運動

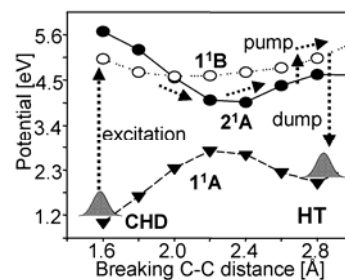


図3 ポンプ・ダンプスキーム

ンプスキームを示した。すなわち、 $2^1A(S_1)$ から $1^1B(S_2)$ 状態へポンプを行い、基底状態との遷移双極子の大きい $2^1A(S_1)$ 状態から $1^1A(S_0)$ 状態へダンプする。

図4に $3.5\text{TW}/\text{cm}^2$ の二次チャープパルスを適用したときの波束のpopulationの変化と用いたレーザー振動数の時間変化を示した。図4Aから、基底状態 $S_0(1^1A)$ から励起状態 $S_1(1^1B)$ への遷移は80%以上の効率で行えることがわかる。また、図4Bから $2^1A(S_1)$ から $1^1B(S_2)$ 状態へのポンピングは60%の効率で行われ、最終的に、HTの $1^1A(S_0)$ 状態を40%の効率で生成できることがわかった(図4C)。この効率はレーザー強度を強くするにつれ上昇し、 $14\text{TW}/\text{cm}^2$ では55%にまで上昇することもわかった。

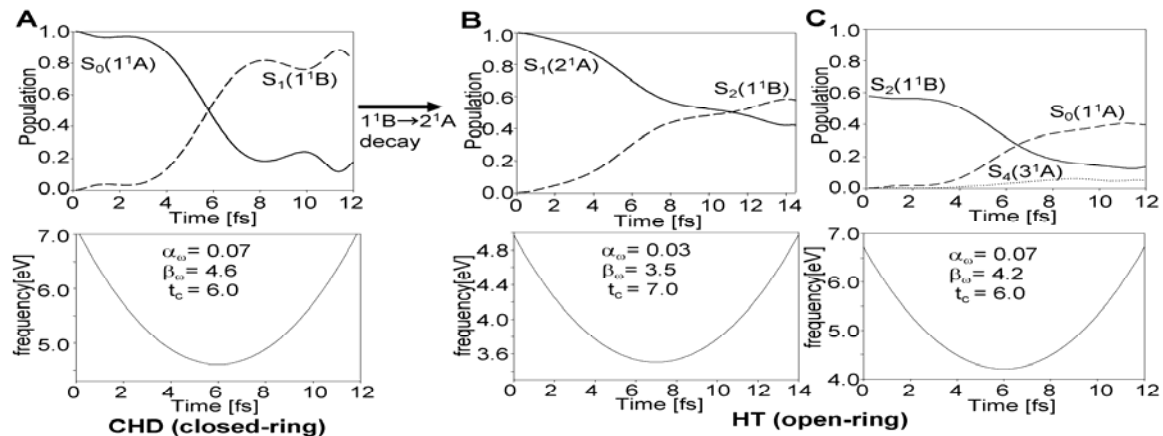


図4 二次チャープパルス適用時の波束 population 変化(上)と用いたレーザー振動数の時間変化(下)

## (2) CHDの五員環変形方向への運動量付加

CHDの五員環変形方向への $6\text{kcal}/\text{mol}$ に相当する運動量を基底状態 $S_0$ で付加したときの波束がCHD 基底状態 $S_0$ から $S_1$ へ励起後に行う運動を図5において矢印で模式的に示した。五員環変形方向への運動量を付加しない場合には、図2のように、波束は開環方向に運動するのに対し、運動量を付加すると、図5のように、直接 $S_1$ - $S_0$ の円錐交差を目指して運動する。この結果、図6Aに示すように、開環のHT型を多く生成するようになる。一方で、運動量付加のない場合(図6B)は、開環HT型と、元の閉環CHD型の生成比は1:1である。

【結語】以上のように、ここでは2つの反応制御の可能性を示した。与えられたポテンシャルのトポロジーに対して、動力学に基づいた適切な制御スキームを提案することにより、望みの反応生成物を得る割合を増やすことができることを光機能性分子のモデルを使って示すことができた。

【文献】[1] M. Irie, Chem. Rev. **100**, 1685 (2000). [2] Zou et al, J. Chem. Phys. **122**, 084112(2005). [3] Kondorskiy et al, J. Theo.Comp. Chem. **4**, 75 (2005). [4] H Tamura et al., J. Chem. Phys. **125**, 034307 (2006). [5] H. Tamura et al., Chem. Phys. Lett. **401**, 487 (2005). [6] H Tamura et al., J. Chem. Phys. **124**, 084313 (2006). [7] C. Zhu, Y. Teranishi and H. Nakamura, Adv. Chem. Phys. **117**, 127 (2001).

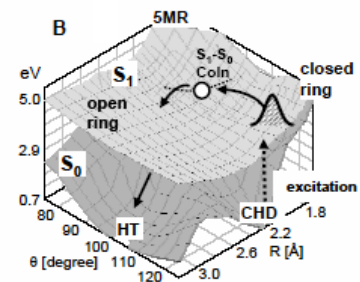


図5 五員環変形方向への運動量付加

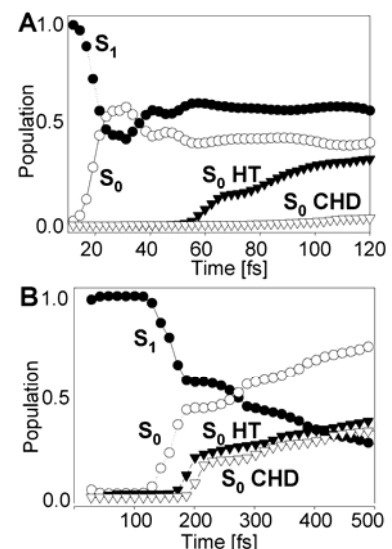


図6 運動量付加の有(A)と無(B)での各状態での population 変化