

### 3E05 1,3-シクロヘキサジエンの超高速光開環反応機構に関する理論的研究

(三菱化学科学技術研究センター<sup>a</sup>・CREST-JST<sup>b</sup>・日本原子力研究開発機構<sup>c</sup>)

○小林高雄<sup>a,b</sup>・志賀基之<sup>c</sup>・村上明徳<sup>a,b</sup>・横島智<sup>a,b</sup>・中村振一郎<sup>a,b</sup>

【序】フォトクロミック分子である 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) (Scheme 1) はフォトクロミック材料として有力な候補であるジアリールエテンの主要骨格部分であり、ジアリールエテンのモデル系として、その光化学反応機構を理解することはフォトクロミック材料の分子設計をする上で極めて有用である。近年、Fuss らの実測<sup>1</sup>により、1,3-シクロヘキサジエンが気相中で約 200fs という極めて短い時間内で光開環反応が進行することが報告された。この超高速光開環反応の機構解明に向け、これまでに *ab initio* 量子化学手法を用い多くの理論的研究が報告されてきているが、未だ明解な説明に至っていない。その原因はこれまでに用いられてきた CASPT2//CASSCF(6,6) (6 軌道、6 電子から成る active space を採用) レベル (すなわち、安定構造や minimum energy path (MEP) は CASSCF (6,6) レベルで求め、エネルギーは CASPT2 レベルでの一点計算から求める) によって描かれる 1B( $\pi(\text{HOMO}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO})$ ) 1 電子励起状態のポテンシャル面が定性的に正確ではなく、その不正確な描像に基づき議論してきたからである。従来の CASPT2//CASSCF(6,6) モデル (以後、CAS66 モデルと呼ぶ) では図 1 に示してあるように、CHD の基底状態安定点 (1Ac) から 1B Franck-Condon (FC) 状態に光励起後、「1B FC 点  $\rightarrow$  ( $S_2/S_1$  conical intersection (CI))  $\rightarrow$  2Am (2A 状態の安定点)  $\rightarrow$  ( $S_1/S_0$  CI)  $\rightarrow$  1Ac (or 1Ao)」という反応経路が考えられており、その 1B FC 点から 2Am までの MEP では  $C_2$  対称性が保持されている。この CAS66 モデルの反応経路において最も大きな問題点は、200fs という超高速で光開環反応が進行するにはあまりにも 2Am から  $S_1/S_0$  CI までエネルギー的及び構造的なギャップが大きすぎる点であった。本研究では CASPT2 レベルで安定点の構造最適化を行いポテンシャル曲面を描くこと (CASPT2 モデル) により、CHD の超高速光開環反応を合理的に説明しうる新たなポテンシャル描像を得ることができたので報告する。

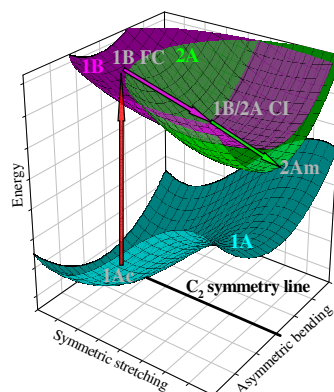
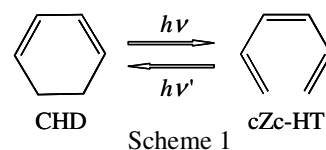


図 1. CAS66 モデルによる CHD ポテンシャル曲面のイメージ

【計算】CHD の光開環反応に関与する基底 (1A) 及び 2 つの励起 (1B, 2A) 状態の安定構造を SA3-CASSCF(2,2), SA3-CASSCF(6,6) 及び MS3-CAS(6,6)PT2 レベルで計算した。また、以下の計算を SA3-CASSCF(2,2) レベルで実行した。

① 1B FC 点からの MEP ②  $S_1/S_0$  CI minimum (CImin) ③  $S_1/S_0$  CImin からの MEP

さらに、実測の光開環反応時間 (200fs) と直接比較するために 1B FC 点からの非断熱分子動力学計算を trajectory surface hopping (TSH) 法を用い実行した。

全ての計算において基底関数は 6-31G\* を採用した。電子状態計算に用いたプログラムは MEP 計算は MOLCAS6.4、それ以外は全て MOLPRO2006 である。

【結果】表 1 に SA3-CASSCF(6,6) 及び MS3-CAS(6,6)PT2 レベルで最適化した 1B 状態 ( $C_2$  対称性が崩れる場合は 1B と A 状態が混合するため、この表現は厳密には正しくないが電子状態への主たる寄与が 1B 由来であるために便宜上この表現を用いている) の安定点 (1Bm) の構造を示している (構造パラメ

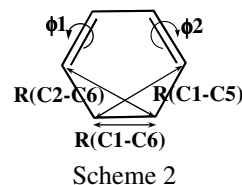


表 1: SA3-CASSCF(6,6) 及び MS3-CAS(6,6)PT2/6-31G\* レベルでの 1Bm の構造

Method	$\Delta E(1B-1A)$ [kcal/mol]	R(C1-C6) [Ang]	R(C1-C5) [Ang]	R(C2-C6) [Ang]	$\phi 1$ [degree]	$\phi 2$ [degree]
SA3-CASSCF(6,6)	81.1 (40.3) <sup>b</sup>	2.07	2.68	2.68	-15.0	-15.0
MS3-CAS(6,6)PT2 <sup>a</sup>	1.2	2.15	2.44	2.87	-9.3	-22.5
SA3-CASSCF(2,2)	10.1 (5.8) <sup>b</sup>	2.17	2.52	2.84	-13.1	-14.7

<sup>a</sup>最適化途中の結果であるが、ほぼ収束した構造

<sup>b</sup>( )内の値はMS3-CAS(6,6)PT2によるエネルギーの1点計算値

一タに関しては Scheme 2 を参照)。SA3-CASSCF(6,6)レベルの 1Bm(1Bm(CAS66))は  $C_2$  対称性を保持しているが、MS3-CAS(6,6)PT2 レベルの 1Bm(1Bm(PT2))は  $C_2$  対称から大きくずれている。CAS66 モデルによる描像とは異なり、CASPT2 モデルでは 1Bm における 1B と 1A との間のエネルギー差 ( $\Delta E(1B-1A)$ ) は 1.2kcal/mol とかなり小さな値となっており、この近傍に conical intersection(CI)が存在していると考えられる。一方、SA3-CASSCF(2,2)レベルで 1Bm(1Bm(CAS22))を求めたところ 1Bm(PT2)とかなり近い ( $C_2$  対称からずれた) 構造を示した。このことは SA3-CASSCF(2,2)レベルでの計算は MS3-CAS(6,6)PT2 レベルの計算と定性的には近い結果を与えることを示唆している。さらに、表2に示してあるように SA3-CASSCF(2,2)レベルでの  $S_1/S_0$

表2: SA3-CASSCF(2,2)/6-31G\*レベルでの  $S_1/S_0$  CIminの構造

Method	$\Delta E(CI-1Bm)$ [kcal/mol]	R(CI-C6) [Ang]	R(CI-C5) [Ang]	R(C2-C6) [Ang]	$\phi_1$ [degree]	$\phi_2$ [degree]
SA3-CASSCF(2,2)	1.1	2.11	2.33	2.85	-10.3	-27.5

CImin は 1Bm(CAS22)と近い構造を取っており(さらに 1Bm(PT2)とはかなり近い構造を取っている)、またエネルギーも 1Bm(CAS22)より僅かに 1.1kcal/mol 高いだけであり、SA3-CASSCF(2,2)レベルでも CASPT2 モデルによる描像と同様、1Bm から  $S_1/S_0$  CImin に容易に到達できるであろうことが示された。以上の結果より、CHD の光化学反応経路を計算する上で SA3-CASSCF(2,2)レベルの計算は CASPT2 モデルと定性的に同様な結果を与えるものと考え、MEP や非断熱分子動力学計算には SA3-CASSCF(2,2)を用いることとした。図2に 1B FC 点からの MEP 計算結果を示した。1B FC 点を出発した MEP は 0.48au 近傍まで  $C_2$  対称を保持しているが、その後対称性を崩しながら 1Bm まで至った。(MEP 上で  $C_2$  対称性が崩れ始める点を 1Bi と呼ぶ。)従って、CHD は光励起後 1Bm (近傍)までは速やかに到達すると考えられる。先に示したように 1Bm と  $S_1/S_0$  CImin はエネルギー的にも構造的にも極めて近い関係にあることから、1Bm 近傍に到達した CHD はその後高い確率で  $S_1/S_0$  CI

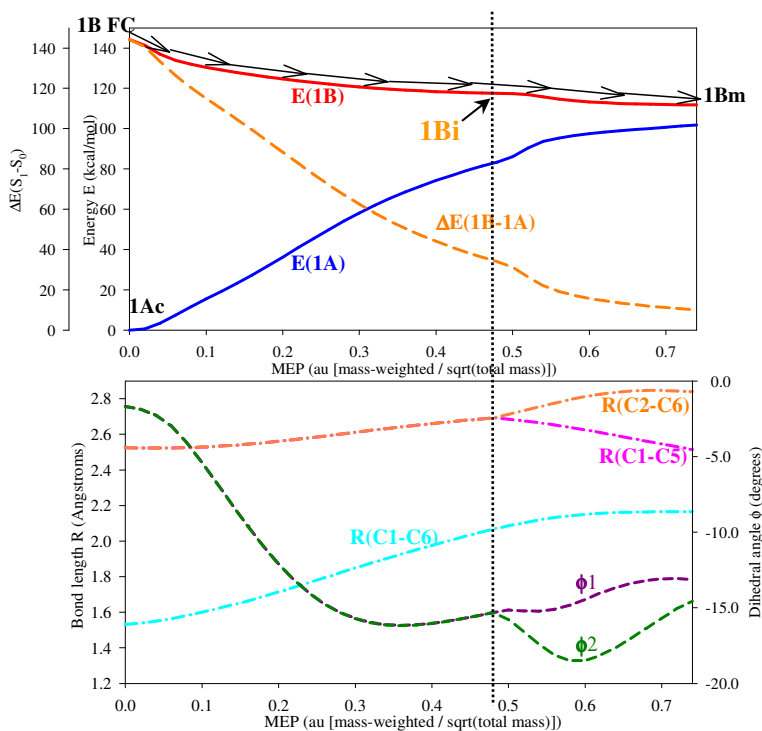


図2. SA3-CASSCF(2,2)レベルでの 1B FC 点からの MEP 計算結果。上図は MEP に沿ったエネルギー変化、下図は構造変化を示している。

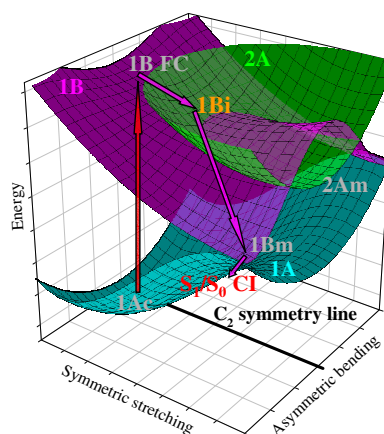


図3. CASPT2 モデルによる CHD ポテンシャル曲面のイメージ

なお、 $S_1/S_0$  CImin からの MEP 計算や 1B FC 点からの非断熱分子動力学計算などの他の結果の詳細については当日報告する。