

# 非断熱 *ab initio* 分子動力学計算による シクロヘキサジエン/ヘキサトリエン間の光異性化反応の解明

○太田亜由美, 小林理, Sebastian O. Danielache, 南部伸孝

(上智大院理工)

**[研究背景]** 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) / 1,3,5-*cis*-ヘキサトリエン (HT) 間の光異性化反応は、ジアリールエテン類・フルギド類などのフォトクロミック分子やビタミン D の光異性化反応の反応中心として注目されてきた。数多くの研究が行われる一方、理論的研究においては Jacobi 座標などの 2 自由度近似モデルが用いられてきた。本研究では全自由度モデル (42 自由度) を用い、第 1 励起状態 ( $S_1$ ) 上での分子振動の解明や分岐比 (CHD : HT) 並びに緩和時間の決定を行った。また、第 2 励起状態 ( $S_2$ ) への光励起を想定したケースへも同様に、励起状態ダイナミクス・分岐比の解析を行った。

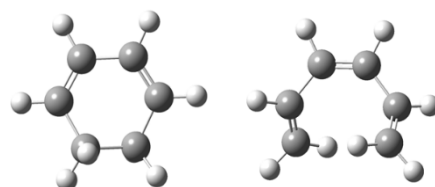


図 1. 1,3-シクロヘキサジエン(left), 1,3,5-*cis*-ヘキサトリエン(right)

**[方法]** CHD/HT 間光異性化反応は無輻射過程であり、非断熱遷移が緩和過程を決定する大きな役割を果たす。そこで、Zhu-Nakamura 理論[1]を用いた Trajectory Surface Hopping 法[2] (ZN-TSH) に基づく非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行った。CHD の基底状態 ( $S_0$ ) での平衡構造に基づく振動解析から求めた零点振動の範囲で発生させた構造を用い、振動している分子の光励起を考慮する。電子状態計算には CAS(8,8)PT2/cc-pVDZ を適用した。

**[結果]**  $S_1$  状態への励起では分岐比 (CHD : HT) は 60 : 40 となり、先行研究とよく一致する。一方で、 $S_2$  状態への励起では 70 : 30 と偏った分岐比が得られることが新たに示唆された。 $S_1$  状態への光励起後の  $S_1$  Population の時間変化 (図 2 赤丸) と Fitting した緩和曲線 (図 2 青線) との差分をフーリエ変換することにより、 $S_1$  状態上での分子振動解析を行った。結果、実験

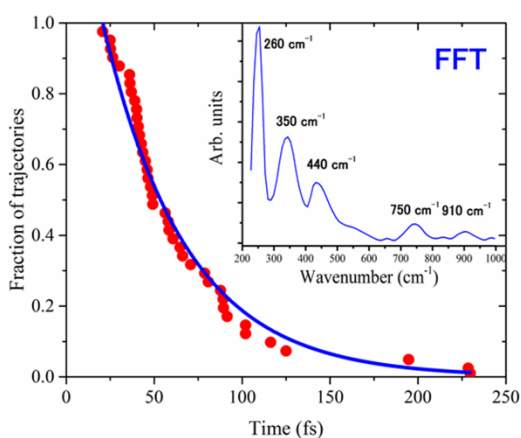


図 2. シミュレーションより得られた  $S_1$  状態 Population 変化(赤丸)と緩和曲線(青線), 並びにフーリエ変換から得られた振動数(右上)

データ[3]と共通する分子振動が観測された。また、 $S_1/S_0$  CoIn 付近における非断熱結合ベクトルの解析より、先の分子振動解析でも観測された C-C 伸縮振動が非断熱遷移に関わっていることが分かった。[4]

**[Reference]** [1] H. Nakamura, Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications, 2nd Edition(World Scientific, Singapore, 2012). [2] J. C. Tully, R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, 55, 562 (1971). [3] K. Kosma *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 172 (2009). [4] A. Ohta *et al.*, *Chem. Phys.*, 459, 45 (2015).