

# AIMD 計算によるジメチルスチルベンの光励起分岐反応機構に関する理論的研究

(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>、JST CREST<sup>3</sup>)

○山本梨奈<sup>1</sup>、原渕祐<sup>2,3</sup>、武次徹也<sup>2,3</sup>

**【研究背景】** スチルベンは、紫外光照射により *cis* 体から *trans* 体への異性化及び環化反応を示す基礎的な分子である。分光実験により、*cis*-スチルベンを励起すると超高速で失活し、*cis* : *trans* : 環化体 = 55 : 35 : 10 で異性化することが示された [1]。2014 年、我々は spin-flip (SF)-TDDFT [2] を適用することにより *cis*-スチルベンの励起後の AIMD 計算を行い、*trans* 体、環化体への分岐比や励起寿命について定量的議論を行った [3]。近年、図に示すジメチルスチル

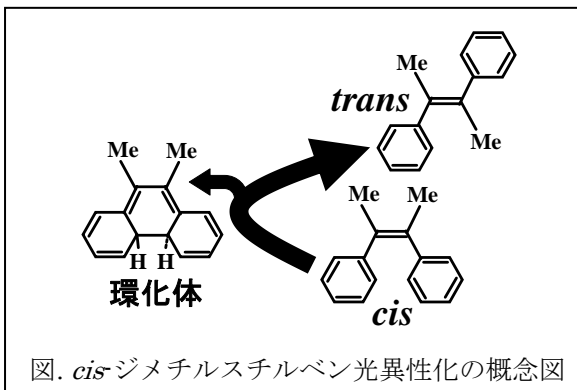


図. *cis*-ジメチルスチルベン光異性化の概念図

ルベンも同様の光反応が起こることが示された。時間分解蛍光スペクトルの実験により [4]、*cis*\* 状態の寿命は *cis*-スチルベン (0.92 ps) よりも、*cis*-ジメチルスチルベン (0.2 ps) で大幅に短くなり、垂直構造状態の寿命は *cis*-ジメチルスチルベンで 19 ps となり、*cis*-スチルベンの 0.3 ps に比べて大幅に長くなることが報告された。これらの結果から、メチル基が付くことで、励起状態での反応ダイナミクスが大幅に変わることが示唆される [4]。一方、計算コストの限界からジメチルスチルベンの光励起反応に対する理論計算は報告がなく、その詳細な機構は明らかになっていない。

**【計算詳細】** 本研究では、*cis*-ジメチルスチルベンの光異性化反応に対し、励起ポテンシャル曲面の解析と SF-TDDFT に基づく AIMD 計算を行い、*cis*-スチルベンの計算結果と比較することで反応ダイナミクスへの置換基効果を解明する。SF-TDDFT 法は  $S_0$ ,  $S_1$  のポテンシャル交差領域にも適用可能な手法であるが、一重項、三重項、混合状態が同時に得られ、各状態のエネルギーが近接する領域では目的の状態を判別することが難しくなる。そこで本研究では、三重項状態を除外する効率的なアルゴリズム  $T^{SF}$ -index 法 [5] を新たに導入し、SF-TDDFT/AIMD 計算を行った。

**【結果】** *cis*-ジメチルスチルベンでは、*cis*-スチルベン同様 Franck-Condon 構造からの最急降下経路が環化方向へ向かうことがわかった。AIMD 計算においても垂直励起後多くの古典軌道が *cis* 体から環化体方向へ向かう結果が得られた。また、*twist* の領域へ向かう古典軌道も得られたが、 $S_0$ ,  $S_1$  の交差点に到達するものはごくわずかであり、多くの古典軌道が *twist* 極小構造付近で長時間運動し続ける様子が見られた。当日は、スチルベンとジメチルスチルベンの結果の比較から、① *cis*\* の蛍光寿命が短くなる機構、② 環化体生成比の変化、③ 垂直構造状態の分子構造と長寿命となる機構について、置換基がスチルベンの光異性化反応に及ぼす影響を議論する。

## 【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).
- [3] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **118**, 11987 (2014).
- [4] F. Berndt, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 12050 (2014).