

スチルベン誘導体の励起状態ポテンシャル曲面とダイナミクス

(北大院・総合化学¹、北大院・理²)

○山本梨奈¹、原渕祐²、前田理²、武次徹也²

【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 a に示すジメチルスチ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から、スチルベンとジメチルスチルベンの蛍光過程は、2つの異なる波長の過程に分類され、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ている[4]。また、図 b-d に示す *trans*-アミノスチルベン誘導体についての実験では、二重結合の回転を阻害する構造の導入により蛍光量子収率を制御可能であることと、特定の誘導体において顕著な溶媒依存性が示唆されている[5]。一方、計算コストの限界からジメチルスチルベン・アミノ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、まずジメチルスチルベンに対してポテンシャル曲面の解析と SF-TDDFT に基づく AIMD 計算を行い、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。また、アミノスチルベンに対しては、当研究室で開発中の円錐交差自動探索法と遷移状態探索手法[6]を併用し、ポテンシャル曲面の解析を行った。骨格が異なる分子同士を比較することで、その光励起過程における蛍光量子収率の骨格依存性の解明を目指した。また PCM により、実験的に示唆された溶媒依存性についても検討した。

【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い、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[7]。アミノスチルベン誘導体では、分子によりその安定な円錐交差は異なり、骨格の違いによって無輻射失活過程が抑制される機構があることがわかった。当日は、ジメチルスチルベン光異性化ダイナミクスに加え、*trans*-アミノスチルベン誘導体の光励起過程における骨格依存性と蛍光量子収率溶媒依存性について詳細に議論する。

【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, A.L. Dobryakov, M. Quick, R. Mahrwald, N.P. Ernsting, D. Lenoir, S.A. Kovalenko, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [5] J.S. Yang, K.L. Liau, C.M. Wang, C.Y. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12325 (2004).
- [6] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chemical Record* (2016). DOI:10.1002/tcr.201600043
- [7] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, T. Taketsugu, *submitted*.

