

共役ポリエンの光異性化反応の
化学修飾による制御に関する理論的研究

○市川 滉貴¹, 高塚 和夫^{1†}

¹ 東大院総合文化

ichikawa@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

【序】励起状態が関与した化学反応動力学の制御は、選択的な光化学反応を達成する上で重要である。近年、高強度レーザー場を用いた化学反応制御方法が注目されており、様々な制御方法が提案されている[1]。その光学制御の中でも、Arasaki と Takatsuka は、レーザー場によって対称性の破れを誘起し、動的に通過する交差領域をシフトさせる制御方法を発見した[2]。この光学制御方法を化学修飾に応用することによって、より穏やかな条件下で交差領域を変化させることができると予測されるが、未だ報告例は存在しない。そこで本研究では、非断熱電子動力学計算を用いて、化学修飾によって動的に通過する交差領域を制御することが可能か否かを調べた。

【計算方法】本研究では、s-trans-1,3-butadiene 誘導体における E-Z 光異性化反応の選択性に着目した。そして 17 種類の誘導体に対して、配置状態関数を基底とした半古典 Ehrenfest 法を用いて、非断熱電子動力学計算を行った。本手法は、電子波束の時間依存シュレディンガー方程式(Eq.(1))及び原子核の古典的な運動方程式(Eq.(2))からなる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I = \sum_J \left[H_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{IJ}^k + Y_{JI}^{k*}) \right] C_J, \quad (1)$$

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = - \sum_{I,J,K} C_I^* (X_{IK}^k H_{KJ}^{(el)} - H_{IK}^{(el)} X_{KJ}^k) C_J - \sum_{I,J} C_I^* \frac{\partial H_{IJ}^{(el)}}{\partial \mathbf{R}_k} C_J. \quad (2)$$

ただし、 C_I は配置状態関数の係数、 \mathbf{R} は核座標、 $H_{IJ}^{(el)}$ は電子ハミルトニアン^(el)の行列要素、 X_{IJ}^k 及び Y_{IJ}^k は一次及び二次の核座標微分結合であり、 M_k は原子核の質量を表す。

【結果】まず、密度推定法を用いた軌跡解析の結果、図 1 の 3 種類の置換基を用いることで、動的に通過する交差領域を制御し、異性化反応の選択性を制御できることが明らかになった。ここでは、交差領域における電子動力学の解析の結果、交差領域の制御には、置換基によって biradical 性と zwitterionic 性を制御することが本質的に重要である(図 2)。詳細は講演において発表する。

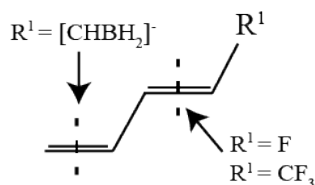


図 1. 交差領域の移動に起因する選択性を持つ誘導体。矢印は異性化した二重結合の位置。

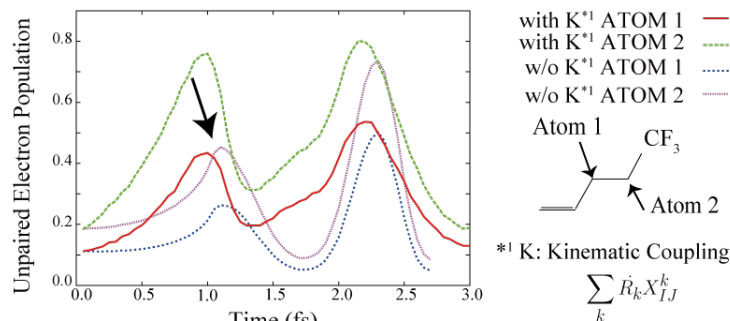


図 2. CF₃ 分子の交差領域における不對電子分布の時間発展。

†現在の所属: 京大福井センター

- [1] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki "Chemical Theory beyond Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions" (World Scientific, 2015).
[2] Y. Arasaki and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1239 (2010).