

氏 名 伊 藤 正 勝

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第250号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Electronic Structure and Nonadiabatic Dynamics  
in the Photoisomerization of Polyenes

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 吉原 經太郎  
教 授 岩田 末廣  
教 授 齋藤 修二  
助 教 授 青柳 睦  
教 授 平尾 公彦（東京大学）  
教 授 大峰 巖（名古屋大学）

## 論文内容の要旨

ポリエンの光異性化は、視覚過程とも関係し、生物的にも化学的にも最も重要な反応の1つであり多くの実験的、理論的研究が行われてきた。特に最近のフェムト、ピコ秒時間分解レーザー spektroskopie の発展にともない、反応ダイナミックスの詳細な情報が得られるようになってきた。また、大規模MCSCF法、CI法により電子相関を考慮して、異性化経路に沿ったポテンシャルエネルギーを計算することが可能になってきている。しかし、反応に関与する $\pi$ 結合は複数あり、多次元的な取り扱いが、光異性化ダイナミックスを理解するために不可欠となる。本研究では、このダイナミックスを取り扱うために、多次元での電子状態変化のモデルにもとづくハミルトニアンを開発し、半古典動力学シミュレーションにより状態遷移、エネルギー緩和を解析した。

光異性化反応を理解するために、関与する3つの電子状態 $1^1Bu$ 、 $2^1Ag$ と $1^1Ag$ の性質を知る必要がある。実験と電子状態計算の結果から、光学許容の $1^1Bu$ 状態へ励起されたポリエン分子は、数十フェムト秒という極めて短い時間のうちに、ほぼ平面構造を保ったままで、最低励起状態の $2^1Ag$ 状態に内部転換を起こし、この状態で異性化反応を経て基底状態 $1^1Ag$ に失活するまでの比較的長い時間を過ごすと考えられている。従って、最低励起状態( $2^1Ag$ )、基底状態( $1^1Ag$ )の2つのポテンシャルエネルギー面、その間の非断熱カップリングが異性化のダイナミックスを主にコントロールしていると考えられる。

彼らは、これらの電子状態を原子価結合(VB)法の描像により記述するモデルハミルトニアンを構築した。まず、 $\pi$ 、 $\sigma$ 電子を分離し、 $\pi$ 電子はVB型のモデルハミルトニアンで、 $\sigma$ 結合は分子力学法に似たポテンシャル関数で記述できると仮定した。次に、異性化に伴う $2^1Ag$ 、 $1^1Ag$ 状態の変化は、CASSCF波動関数によって扱おうと、イオンのVB構造の重み変化も無視できないが、Heisenberg型ハミルトニアンでのスピン間相互作用がイオンのVB構造からの寄与を繰り込むと考え、中性VB構造のみで記述した。つまり、VB型波動関数のスピンカップリングで電子状態を表現し、スピン間相互作用として表現した $\pi$ 結合が異性化により変化するため、状態変化が起こるとした。

隣接スピン間の相互作用のみを考えた単純なHeisenberg型モデルとab-initio計算で、ポリエン分子 $C_nH_{2n+2}$  ( $n=2, 3, 4$ )のCASSCF計算によるポテンシャル面の特徴を定性的に再現できる。すなわち、 $2^1Ag$ 状態において、平面構造は $C_4H_6$ 、 $C_6H_8$ は不安定であるのに対し、 $C_8H_{10}$ は安定である。2つのポテンシャル面はCC結合が2つまでのCC結合がどんなやり方でねじれても非断熱遷移が起こるのに十分なほど近づかないが、特定の組合せの3つのCC結合が90°までねじれると、 $2^1Ag$ 、 $1^1Ag$ 状態は同じ規約表現に属するにもかかわらず縮退する。その結果、蛍光寿命 $C_4H_6$  (<測定限界)、 $C_6H_8$  (~1ps)で短く、 $C_8H_{10}$  (100ns)で長い事を説明している。

特に、s-trans butadieneについては、種々の分子配座に対してCASSCF/DZ+d計算(4軌道、4電子)を行い、非線形最小自乗法によりHeisenberg型モデルのパラメーターを決定したところ、様々な異性化経路に沿ったポテンシャルエネルギー面の起伏、非断熱カップリングの変化が、このHeisenberg型モデルで十分に定量的な精度で再現できることが明らかになった。またこれらポテンシャルエネルギー面、非断熱カップリングの特徴は、Heisenberg型 $2 \times 2$ ハミルトニアンを介して、 $\pi$ 電子のスピン間相互作用の異性化経路に

沿った変化で容易に説明する事ができる。

このHeisenberg型モデルを電子状態の記述に用い、半古典動力学シュミレーションにより非断熱遷移を含むトラジェクトリー計算を行い、異性化の速度、非断熱遷移の確率、異性化に伴う分子内エネルギー緩和の機構を解析した。このシュミレーションでは、電子状態は量子論的に、分子配座は古典座標として扱い、系の時間発展はsurface hopping、断熱状態のスイッチと、その時の速度補正はTullyのアルゴリズムを用いた。

トラジェクトリーの解析から、 $2^1Ag$ から $1^1Ag$ への非断熱遷移は3つのCC結合がねじれてそのエネルギー差が小さくなり、さらにCCC結合角の大きな減少することにより引き起こされていることが示された。更に、swarm dynamicsを解析した結果、 $2^1Ag \rightarrow 1^1Ag$ の内部転換は、(1) 励起直後の0.1ps: 励起直後の $\pi$ 電子エネルギーの急激な緩和、(2) 0.1ps~0.7ps: 二重結合まわりのねじれが緩和し、一重結合がねじれ始めるまでの誘導期間、(3) 0.7ps~:  $2^1Ag$ 状態が減衰し始める、といった、3つのステージに分かれることも示唆された。基底状態に遷移してからは、 $\pi$ 電子エネルギーが多くのaccepting modeに分散し、promoting modeであるCC結合ねじれ、CC伸縮、CCC変角のモードに十分に集中しないため状態遷移は不可逆となる。

今までに、モデルハミルトニアン of 構築と非断熱動力学シュミレーションの組合せにより、butadieneの内部転換メカニズムをあきらかにすることができた。一方で、もっと長いポリエンについても、モデルハミルトニアンによる定性的記述が可能となったので、同様の手法の組合せにより光異性化ダイナミクスの一般的な描像に近づくことができると考えている。

## 審査結果の要旨

ポリエンの光異性化は視覚過程とも関係し、生物的にも化学的にも最も重要な反応の1つであり多くの実験的、理論的研究が行われてきた。特に最近の超高速時間分解分光の発展にともない、反応ダイナミックスの詳細な情報が得られるようになってきた。また、大規模MCSCF法、CI法により電子相関を考慮して、異性化経路に沿ったポテンシャルエネルギーを計算することが可能になってきている。しかし、反応に関与するパイ電子結合は本質的に多次元的であり、多次元的な取り扱いが不可欠であるが、そのような研究はいままでなされていなかった。

本論文は、総論の後に大きく2章に分かれ、前半は7節にわたり、多次元での電子状態変化を記述するためのモデルハミルトニアンの開発について記述している。後半は4節にわたって半古典力学シュミレーションにより状態遷移、エネルギー緩和の解析について記述し、全体で120項の英文により構成されている。

1) 光異性化反応で重要な最低励起状態 $2A_g$ 、基底状態 $1A_g$ の2つの一重項状態のポテンシャルエネルギー面、その間の非断熱カップリングを記述するためのモデルスピンハミルトニアン(Heisenberg型ハミルトニアン)を構築した。非経験的電子状態記述法を用い、非線形最小自乗法によりこのHeisenberg型モデルのパラメーターを決定し、様々な異性化経路に沿ったポテンシャルエネルギー面の起伏、非断熱カップリングの変化が、このHeisenberg型モデルで十分に定量的な精度で再現できることを示し、またこれらポテンシャルエネルギー面、非断熱カップリングの特徴の物理的原因を明らかにした。

2) このHeisenberg型モデルを電子状態の記述に用い、半古典力学シュミレーションより非断熱遷移を含む反応経路の計算を行い、異性化の速度、非断熱遷移の確率、異性化に伴う分子内エネルギー緩和の機構を解析した。この解析から、最低励起状態 $2A_g$ 、基底状態 $1A_g$ への非断熱遷移は、3つのCC結合がねじれてそのエネルギー差が小さくなり、さらにCCC結合角の大きな減少することにより引き起こされていることを示した。この非断熱過程に於いて、二重結合まわりのねじれが緩和し、一重結合がねじれ始めるまでの誘導期間の存在と $2A_g$ 状態の減衰の様相などを初めて明らかにした。基底状態に遷移してからは、パイ電子エネルギーが多く $\text{accepting mode}$ に分散し、 $\text{promoting mode}$ であるCC結合ねじれ、CC伸縮、CCC変角のモードに十分に集中しないため状態遷移は不可逆となる様相などがこの研究で初めて明らかになった。

以上、本論文は理論化学の諸手法を総合的に駆使し、ポリエンの光異性化のダイナミックスの本質を明らかにした画期的な研究をその内容としている。この主要な部分は国際学術雑誌に掲載予定で、現在印刷中である。本論文はポリエンの電子状態の新しい計算法を提示すると共にその反応動力学について理論的に明らかにしており、国際的にも最先端の結果をまとめたものである。よって、博士(理学)の学位論文として十分な内容をもつものであると審査員の意見が一致した。

また、申請者は博士論文の内容を約1時間かけて説明した。その後約2時間の口述試験を実施した。研究発表は十分準備されており、高度な内容を示すと共に分かりやすいものであった。多次元電子状態を記述するモデルハミルトニアンの開発やこれを用いた半古典力学シュミレーションによる状態遷移、エネルギー緩和の解析についても要領よく説明

された。非断熱遷移と具体的な分子構造変化との関連や、二重結合のねじれの緩和と、一重結合がねじれ始めるまでの誘導期間の存在などについて討論が集中したが、これらにも要領よく答えることが出来た。

論文は分かりやすい英語で書かれており英語力も十分であると判定された。また公開発表会においても研究内容を簡潔に説明し、また質問に対しても適切に答えることが出来た。従って、最終試験後の委員会においても合格との判定で委員の意見が一致した。