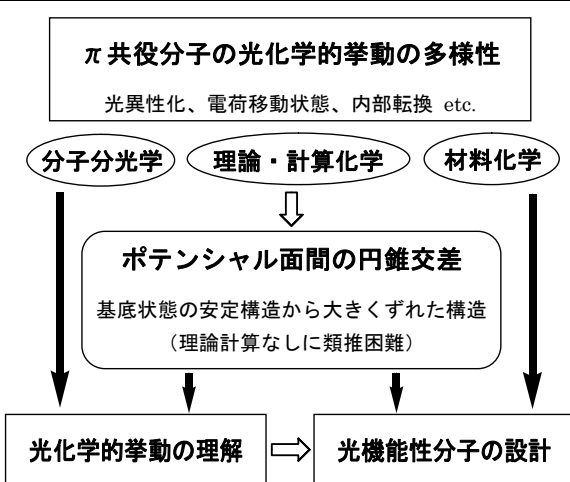


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-4. $\pi$ 共役分子の電子励起状態

概要（200字以内）

$\pi$  共役分子の光化学的挙動は多様性に富み、実験、理論の両面から興味をもたれている。その多様性の一因としてポテンシャル面間の円錐交差 (CIX) がある。近年、理論計算による  $\pi$  共役分子の光化学過程に対する描像が多く提唱されているが、いずれの CIX も基底状態の安定構造から大きくずれた構造であり、理論計算なしには類推困難なものである。今後は、CIX の情報が光機能性分子の設計においても重要になると期待される。



現状と最前線

電子励起された  $\pi$  共役分子は、シストランス光異性化、振れ型分子内電荷移動 (TICT) 状態の生成、内部転換など多様な光化学的挙動を示す。それゆえ、分子分光学、材料化学、生物物理学など広範な研究分野にわたり、実験、理論を問わず、大いに興味をもたれている。その多様性の一因として、理論計算の立場からは、電子状態の性質が異なる複数のポテンシャル面が関与していることを挙げることができ、その中で最も重要な課題の一つがポテンシャル面間の「円錐交差」(CIX) の問題である(1)。

CIX は、Gaussian03 などのプログラムパッケージにおいても最適化ルーチンが装備されているため、既に多くの CIX に関する報告があり、交差の形態によって peaked CIX と sloped CIX に分類が可能であるが、いずれの形態の場合も、CIX の幾何学的構造に関して共通していることは基底状態の安定構造とは大きく異なっていることである。例えば、フェニルアセチレンの  $S_2-S_1$  の内部転換は 100fs 以下の超高速で進行することが報告されているが、その CIX は図1に示したように、基底状態の構造とは全く異なっている。すなわち、ベンゼン環部分はその芳香族性が消失したキノイド構造に、また、アセチレン部分はアレン型の構造になっており、理論計算なしには類推困難な構造である。このように、理論計算による CIX の情報とフェムト秒時間分解レーザー分光などの実験的知見により、ここ数年、 $\pi$  共役分子の光化学的挙動に関する描像が仮説的なものから検証可能な実体的なものになりつつある。共役ポリエン類の内部転換、核酸塩基やレチナールなどの生体分子の

光化学的挙動などがこれに相当するものであるといえよう。

しかし一方で、数値計算で求めた CIX が現実の反応系におけるものに対応しているか否かという疑問があることも事実である。

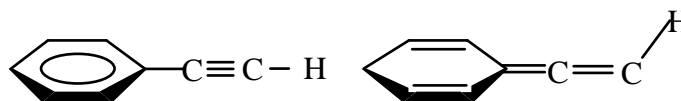


図 1 フェニルアセチレンの基底状態の安定構造（左）と  $S_2-S_1$  の内部転換における CIX（右）

これは、CIX の計算が報告され始めた 10 年ほど前から一般論として指摘されていたことであるが、対象とする  $\pi$  共役系の規模が大きくなるにつれてその問題が顕在化している。例えば、光スイッチや光捕集機能素子などへの応用の観点からも期待されるアゾベンゼンの光異性化反応については、アゾ基のねじれが空間的に制限された環境下でも光異性化反応は起きるが、その CIX として、少なくとも 3 つの構造が報告されており、実験的知見に対する合理的な描像が確立したとはいえない状況である。このような問題に対する解決法として、*ab initio* molecular dynamics 計算を行うことにより非断熱遷移の起きる領域の構造と比較することや、極限的反應座標解析によって反応系—円錐交差—生成系が一義的に連結可能か否かの検証などがあるが、計算規模の増大のため、 $\pi$  共役分子の光化学的挙動を対象とした研究例は限られているのが現状である。

以上のように、理論計算による CIX の情報は若干の問題点を有しながらも、 $\pi$  共役系の光化学的挙動に対する実体的な描像の確立において今後さらに重要になると思われる。それに加えて、CIX の情報は化学修飾や  $\pi$  電子共役分子を含む超分子系の構築による光機能性の増大や発現などのための分子設計において重要な指針を与えるようになることも期待される。

参考文献 (1) "CONICAL INTERSECTIONS" Advanced Series of Physical Chemistry Vol.15, edited by W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel, World Scientific (2004).

#### 将来予測と方向性

##### 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・高周期元素不飽和結合を含む化合物の電子励起状態に関する解明とそれをもとにした新規な光機能性材料の理論設計
- ・円錐交差の最適化プログラムの高速化

##### 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

- ・ $\pi$  電子共役分子を含む新規な光機能性を有する超分子系の理論設計  
例 レチナールーロドプシン系などを模倣した光機能性の超分子系など

#### キーワード

$\pi$  共役分子、電子励起状態、光化学反応、円錐交差、分子設計

(執筆: 天辰禎晃)