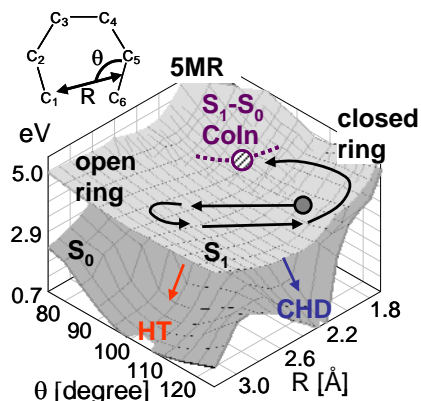


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-5. 励起状態反応

概要（200字以内）

電子状態理論・計算機能力の進展により、励起状態のポテンシャル面の形状・円錐交差などが精度よく求められるようになってきた。Zhu-Nakamura 理論などによる、励起状態から基底状態への状態変化の確率の評価、古典・量子動力学計算により、励起状態反応の詳細が明らかにできるようになってきた。さらに、レーザー制御の方法が提案されている。光機能分子の機能発現に対する、理論からの提案が現実味を帯びつつある。



シクロヘキサジエン→ヘキサトリエンの異性化

現状と最前線

電子状態理論・計算機能力の進展により、基底状態ばかりでなく励起状態のポテンシャル面上の重要な点・領域である円錐交差が効率よく求められるようになり、また、ポテンシャルの全体的な形状も精度よく求められるようになってきている。これには、多配置 SCF (MCSCF) 法の一つである完全活性軌道 SCF (CASSCF) 法および多参照配置 CI (MRCI) 法・多参照の多体摂動論の進展の寄与が大きい。

その一方で、基底・励起状態間の遷移を含む原子核の運動については、古典トラジェクトリホッピング法・波束動力学などで扱われるようになってきた。遷移の取扱において、衝突エネルギーの全域にわたり正しい結果を与える Zhu-Nakamura 理論の開発の寄与は大きい。このような理論・計算手法の進歩などを背景として、今や反応の詳細を理論的に明らかにできるばかりでなく、レーザー制御のシミュレーションも可能となっている。

ここでは、光機能分子のジアリールエテンのモデル系である、シクロヘキサジエン (CHD) —ヘキサトリエン (HT) 系を例にして現状を説明する。CHD は光励起により、 1^1B 状態に励起された後、 2^1A 状態へ遷移したのち、 1^1A 基底状態へ戻る。基底状態に戻る遷移の際に、約半分が HT に異性化し、あとの約半分は CHD へ戻る。この遷移の際に重要な役割を果たすのが 5 員環構造に対応する円錐交差である。

図1にこのCHD-HT系の概略および2次元ポテンシャル面を示す。原子核の運動を波束で表現すると、 1^1B-2^1A 間の円錐交差付近での遷移後、概要の図に示したように、 2^1A ポテンシャル面上で開環・閉環構造を経たのち、今述べた5員環構造に対応する 2^1A-1^1A 円錐交差付近で基底状態へ遷移する。Zhu-Nakamura理論に基づき、円錐交差での状態遷移を見積もり、波束動力学で反応を追跡して反応時間スケールは約・分岐比を見積もると、実測と一致する値が得られた。

さらに、得られたポテンシャル面を用いてレーザー制御による、HT生成の収率の向上を試みることができる。制御スキーム2つを図2に示した。図2左側は2次振動数チャープによる状態間遷移を利用してHT生成収率を向上させるスキーム、右側はCHDに 2^1A-1^1A 円錐交差方向への運動量を増加させることによるスキームである。動力学計算で確認すると、どちらのスキームもHT収率に寄与することが示せた。

ここで示した例は一例であるが、他にも視覚に重要なロドプシン中のレチナールなど生体分子の光過程にも、ab initio計算と動力学計算が適用され、実験でわかっている動的挙動が確認される一方で、実験で確認なメカニズムの推定が行われている。

光励起からの遷移のほか、その後の分子自身・周囲の構造変化のシミュレーションなどの取扱いなどと連携して、さらなる発展が期待される分野である。

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
光機能分子の置換基効果の詳細の動力的解析・光機能分子の光励起後の構造変化までのシミュレーション
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
光励起をトリガーとして起こる生体内酵素反応の第一原理的なシミュレーション

キーワード

励起状態・ダイナミクス・光機能分子・レーザー制御

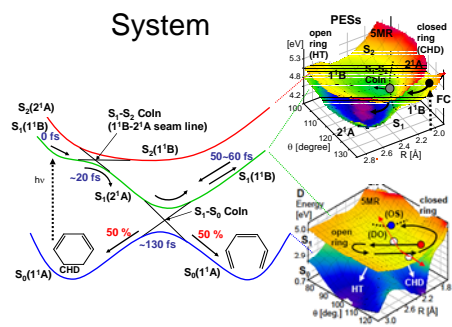


図1 シクロヘキサン (CHD) —ヘキサトリエン (HT) 系

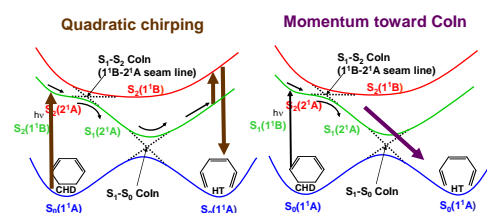


図2 CHD-HT系のレーザー制御

(執筆: 石田 俊正)