

令和 5 年 5 月 27 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05423

研究課題名(和文)量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた光化学反応経路を制御する動的因子の解析

研究課題名(英文) Analysis of dynamic factors controlling photochemical reaction pathways using a combination of quantum mechanical and molecular dynamics methods

研究代表者

松原 世明 (Matsubara, Toshiaki)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：60239069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、光異性化反応は、有機材料や天然物合成など、幅広い分野で応用されている。反応は、異なる電子状態間の円錐交差を経由して進行する。この円錐交差での経路選択が反応制御において重要である。本研究では、ブタジエンやアゾベンゼンの光異性化反応において、円錐交差での経路選択を左右する動的因子を解析した。その結果、熱揺らぎやエネルギーの再分配といった動的因子が円錐交差での経路選択に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光異性化反応における反応経路の選択は、異なる電子状態が交差する円錐状の領域で起こる。この反応経路の選択に影響を与える要因を明らかにできたことは、光異性化反応の制御や設計において学術的に重要である。光異性化の選択性を向上させることで、例えば、より高機能な光スイッチの開発が可能になり、医薬品の合成においては生産性の向上が期待でき、社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)： In recent years, photoisomerization has been widely applied to organic materials for optical switches and the syntheses of natural products. This reaction proceeds through a conical intersection between different electronic states, and the selection of the reaction channel at the conical intersection is crucial in controlling the reaction. In this study, we examined the dynamic factors that influence channel selection at the conical intersection for the photoisomerization of butadiene and azobenzene. Our results showed that dynamic factors such as thermal fluctuations and energy redistribution at the conical intersection play a significant role in channel selection.

研究分野：量子力学計算および分子動力学計算に基づく化学反応の解析と理論設計

キーワード：光異性化反応 経路選択 円錐交差 動的因子 反応制御 分子動力学シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

近年、フォトクロミック材料、有機蛍光性色素、分子モーターなど、光化学反応の最先端分野への応用研究が盛んに行われている。熱反応では合成が困難な天然有機化合物の合成においても光化学反応が利用され、創薬分野でも注目を集めている。これらの光化学反応では、**Franck-Condon** 垂直遷移による光励起後に到達する、励起状態や基底状態の異なる電子状態間のエネルギー面の円錐交差が重要な役割を果たしている。これまでは、量子力学的手法によってその円錐交差のエネルギー的位置を求め解析されてきた。最近では、さらに状態間遷移の確率を求めたり、量子力学計算だけでなく、**Adiabatic**な分子動力学法や**Nonadiabatic**な分子動力学法を用いたシミュレーションによって、反応機構の解析が進んでいる。円錐交差では複数の反応経路が存在するため(図1)、どの経路を選択するかは反応制御、反応効率に関わる極めて重要な問題である。しかしながらこれまでは、経路追跡はされているものの、円錐交差通過後のエネルギー面上のどの経路を選択するか、その要因についてはほとんど研究されていない。この経路選択の要因を明らかにすることは、反応設計指針の改善、新規反応や新規物質の開拓、反応理論の構築、そして光化学分野の発展につながる。

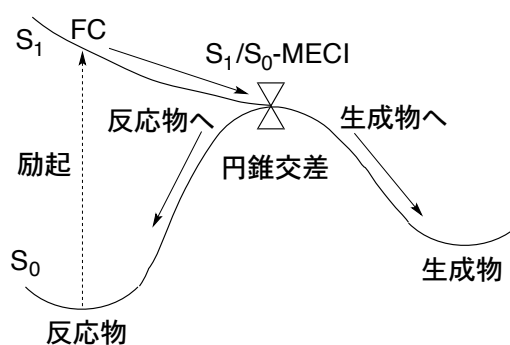


図1. 円錐交差を経由した光反応経路

### 2. 研究の目的

我々は、これまでの研究において、熱運動による動的因子が熱反応の反応制御に重要であることを明らかにしてきた。同様に、光化学反応の場合も動的因子が経路選択の要因として考えられる。そこで、本研究では量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせ、光化学反応の円錐交差における経路選択の要因を動力学的观点から解明する。これにより、反応制御に関する新たな知見が得られると期待される。

### 3. 研究の方法

「研究成果」で述べる、ブタジエンとアゾベンゼンの2つの光異性化反応において意義ある結果が得られた。それぞれの反応について、量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた計算手法を用い解析を行った。この手法では、量子力学的手法により分子の電子状態を記述してエネルギーを計算し、その情報をもとに分子動力学法により分子の運動をシミュレーションする。量子力学的手法には、**CASSCF**法を用いた。分子動力学法による分子の動きの時間発展は**Verlet**法を用い、エネルギー一定でシミュレーションを行った。分子の初期構造と原子核の初速度は、**Wigner** サンプリングにより得た。

### 4. 研究成果

#### 1. ブタジエンの光異性化反応

*s-cis*-1,3-ブタジエンの光異性化反応について解析を行った。この異性化反応は、*s-cis*-1,3-ブタジエンが  $S_2$  状態に励起され、 $S_2/S_1$ -円錐交差とそれに続く  $S_1/S_0$ -円錐交差を介して起こる(図2)。 $S_1/S_0$ -円錐交差で分岐した複数の反応チャンネルによって、トランス体およびシス体、シクロブテン、ビシクロブタンおよびメチレンシクロプロピルジラジカルが生成する。これらの生成物は、ある一定の割合で生成することが実験的に知られている。これらの生成物が一定の割合で生成する理由を動力学観点から調べた。生成物の割合は2番目の  $S_1/S_0$ -円錐交差においてどの反応チャンネルを選択するかで決まるため、 $S_1/S_0$ -円錐交差に着目した。

全ての異性化生成物は、**C-C-C-C** 二面角を変えながら生成する。量子力学計算による最適化構造では、出発のシス体ではその角度は  $33^\circ$  であるが、最初の  $S_2/S_1$ -円錐交差では、ほぼ

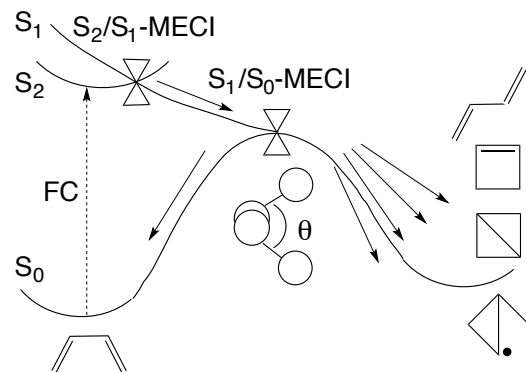


図2. ブタジエンの光異性化反応のエネルギープロフィール

0° に減少する。そして、2 番目の  $S_1/S_0$ -円錐交差では、再び 50° に増加する。その後は、生成物により、さらに増加したり減少したりする。しかしながら、実際は分子は熱運動しているので、分子動力学シミュレーションにより 2 番目の  $S_1/S_0$ -円錐交差における C-C-C-C 二面角の分布を調べた。その結果、熱揺らぎによりその角度はかなり広範囲に分布していることが分かった。したがって、 $S_1/S_0$ -円錐交差での C-C-C-C 二面角の許容範囲が一番大きいトランス体の生成割合が一番大きくなる。許容範囲が二番目に大きいシス体の生成割合は、二番目に大きい。 $S_1/S_0$ -円錐交差での C-C-C-C 二面角がある角度に限定されているシクロブテン、ピシクロブタンおよびメチレンシクロプロピルジラジカル生成割合は非常に小さい。そこで、1,3-ブタジエンの代わりに 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを使用し、生成物の割合がどのように変わるか調べた。重いメチル置換基が付加されたことで C-C-C-C 二面角の熱揺らぎが小さくなり、 $S_1/S_0$ -円錐交差でその角度は 75° 前後に限定される。その結果、トランス体の生成割合は減少し、シス体の生成割合は増加した。また、 $S_1/S_0$ -円錐交差での C-C-C-C 二面角の許容範囲がほぼ 75° 付近に限定されるピシクロブタンおよびメチレンシクロプロピルジラジカル生成割合は増加した。一方、許容範囲が 50° 付近に限定されるシクロブテンの生成割合にあまり変化は見られなかった。

このように、生成物の割合は各生成物の  $S_1/S_0$ -円錐交差での C-C-C-C 二面角の許容範囲で理解でき、円錐交差での反応チャンネル選択には C-C-C-C 二面角の熱揺らぎという動的因子が重要であることがわかった。この研究成果は下記の出版論文 1 で発表した。

## 2. アゾベンゼンの光異性化反応

アゾベンゼンの *cis*→*trans* 光異性化反応について解析を行った。この異性化反応は、光メモリーデバイスや光スイッチなどに幅広く応用できることから近年話題の光反応である。 $S_1$  状態に励起されたシス体のアゾベンゼンは、 $S_1/S_0$ -円錐交差を経由してトランス体へ異性化する (図 3)。量子収率は 56% である。しかしながら、図 3 のように架橋構造にすることで量子収率は 80% にまで上昇する。つまり、 $S_1/S_0$ -円錐交差におけるトランス体方向へのチャンネル選択率が上昇する。その理由を解析した。その結果、架橋構造にすることによって反応の自由度以外の振動自由度が減少し、反応の振動モードへのエネルギーの再分配の効率が上がり、円錐交差点においてシス体に戻る経路よりもトランス体生成の経路をより効率的に選択するためであることがわかった。このように、この場合も円錐交差における反応チャンネル選択には動的因子が重要であることがわかった。この研究成果は下記の出版論文 2 で発表した。

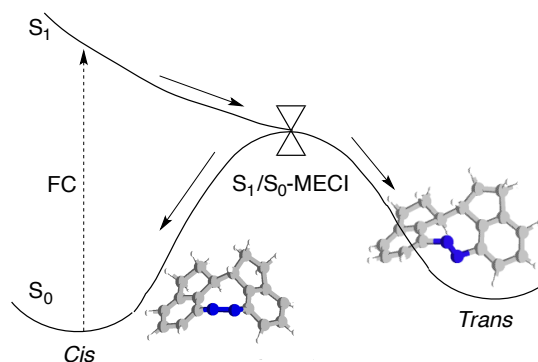


図 3. アゾベンゼンの光異性化反応のエネルギープロフィール

このように、円錐交差において複数の反応チャンネルが存在し、そのチャンネル選択が反応制御に極めて重要である。しかしながら、その要因解明は未だ不完全であり、特に、動力学的観点からの考察はほとんどなされていない。したがって、本研究成果は光反応の反応機構の理解を深め、反応制御や反応設計の観点から光反応の今後の発展に貢献し、より高機能の材料開発につながると期待される。

## < 出版論文 >

[1] T. Matsubara, Dynamic Effects on the Product Distribution of the Photoreaction of *s-cis*-1,3-Butadiene: A Nonadiabatic Molecular Dynamics Study, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 1720-1727 (2021).

[2] T. Matsubara, Dynamic Effects of the Bridged Structure on the Quantum Yield of the *Cis*→*Trans* Photoisomerization of Azobenzene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 17303-17313 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsubara Toshiaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Dynamic effects of the bridged structure on the quantum yield of the <i>cis</i> <i>trans</i> photoisomerization of azobenzene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 17303 ~ 17313
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2cp02418g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshiaki Matsubara	4. 巻 94
2. 論文標題 Dynamic Effects on the Product Distribution of the Photoreaction of s-cis-1,3-Butadiene: A Nonadiabatic Molecular Dynamics Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1720-1727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshiaki Matsubara and Keisuke Shirasaka	4. 巻 7
2. 論文標題 Density Functional Study of sigma Bond Cleavage in P-P Multiple Bond of Phosphinophosphinidene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan -International Edition	6. 最初と最後の頁 2020-0003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2477/jccjie.2020-0003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Toshiaki Matsubara
2. 発表標題 Dynamic Effects on the Photoinduced and Ionization-Induced Reactions
3. 学会等名 Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Toshiaki Matsubara
2. 発表標題 An Insight into the Photoinduced Chemical Reactions from a Dynamical Point of View
3. 学会等名 12th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

松原研究室 <a href="https://www.sci.kanagawa-u.ac.jp/chem/matsubara/">https://www.sci.kanagawa-u.ac.jp/chem/matsubara/</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------