

課題名 (タイトル) :

分子の特性を引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究

利用者氏名 : 横島 智

所属 : 和光研究所 基幹研究所 戒崎計算宇宙物理研究室

ムーアの法則の限界が指摘される中、さらに高い計算能力を得るためには、分子エレクトロニクスを実現することは極めて重要な課題である。それには、一つ一つの分子が周囲の環境の中でどのように振舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行なえるようにしなければならない。また、このような問題は、エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たすと考えられる光合成の仕組みの解明などにおいても共通した課題である。本研究では、分子の励起状態ダイナミクスが特定の環境のなかでどのように変化するかを理解し、ひいては上記のような課題の解明していくことが目的である。

本年度は昨年度に引き続きジアリールエテンの励起状態について調べた。近年、蛍光色素つきジアリールエテンにおいて三重項を経由した閉環反応を示唆する実験結果が得られており、その機構を探るためあらためて単体の蛍光色素つきジアリールエテンの励起状態について調べた。

実験では蛍光色素を励起したときに閉環反応がおきており、その量子収率が 10 倍異なる 2 つの構造異性体を得られている。これを量子化学計算により解析した。

具体的には Gaussian 03 を用いて CIS により蛍光色素つきジアリールエテンの第一励起状態における最安定構造を求め、その構造でのスピン軌道相互作用を GAMESS の GUGA/CIS により計算した。さらに三重項状態におけるポテンシャル面を調べ閉環反応の反応障壁を得た。

計算結果は実験結果をよく説明するものであった。すなわち、光励起後の一重項の第一励起状態が構造緩和したとき、そのエネルギー準位はジアリールエテンに局在した三重項の励起準位とほぼ同じエネルギーをもち、スピン軌道相互作用による項間交差を促進していると考えられる。このとき、2 つの構造異性体における量子収率の差はスピン軌道相互作用の大きさの違

いにより説明できることがわかった。

さらに、三重項に遷移後の閉環反応の反応障壁は 10kcal/mol 程度になり、基底状態の反応障壁に比べ小さい。この点からも一度ジアリールエテンに局在する三重項状態に遷移した後は閉環反応がおきる可能性が高いことがわかった。

以上、実験結果をうまく説明できたわけであるが、今後の課題としては、さらに周囲の環境を取り入れたときにこの結果がどのように影響を受けるかを調べる必要がある。また、こうした計算から得られた知見や方法論を分子エレクトロニクス、あるいは光合成の仕組みの解明などに活かしていきたい。

## 平成 21 年度 RICC 利用研究成果リスト

### 【国際会議、学会などでの口頭発表】

発表者名：横島智、篠田恵子、小林高雄、中村振一郎、深港豪、入江正浩

講演題名：蛍光色素と結合したジアリールエテンの閉環反応における三重項の効果

会議名：第 70 回応用物理学会学術講演会

発表年月日：2009 年 9 月 10 日

場所：富山大学

### 【その他】

学会でのポスター発表

発表者名：篠田恵子、横島智、小林高雄、中村振一郎、深港豪、入江正浩

講演題名：蛍光色素を置換基にもつジアリールエテンの閉環反応における三重項の介在について

会議名：2009 年光化学討論会

発表年月日：2009 年 9 月 17 日

場所：桐生市民文化会館

発表者名：篠田恵子、横島智、小林高雄、中村振一郎、深港豪、入江正浩

講演題名：蛍光色素と結合したジアリールエテンの閉環反応における三重項の効果

会議名：日本物理学会 2009 年秋季大会

発表年月日：2009 年 9 月 26 日

場所：熊本大学黒髪キャンパス