

Theoretical Study on Photodissociation Reactions and Photoisomerization Reactions

— Analyses of Nonadiabatic Transitions and Photochromic Reactions —

(光分解反応および光異性化反応に関する理論的研究

—非断熱遷移およびフォトクロミック反応の解析—)

浅野 由花子

論文の内容の要旨

本論文は、 Cl_2 と Br_2 の光分解反応における非断熱遷移過程、およびジチエニルエテンの光異性化反応、特にフォトクロミック反応の機構について、電子状態の振る舞いの詳細を調べた理論的研究を述べたものである。

第1章では、現代の科学技術における「理論化学」の役割と、光によって誘起される反応と電子励起状態との関わりについて述べた。また、光分解反応における非断熱遷移過程、ジチエニルエテンのフォトクロミック反応について述べ、著者が本研究に着手した経緯と本研究の意義について示した。

第2章では、 Cl_2 の光分解反応における、異なった解離極限に相関する状態間の非断熱遷移過程に関する研究について記した。 Cl_2 の非交差型の非断熱遷移にRosen-Zener-Demkovモデルが適用できることを示し、負の異方性パラメーター $\beta(\text{Cl}^*)$ をもつ $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ が生成するのは、主に $2\text{nd } \Omega = 1_u(\text{C}^1\Pi_u)$ 状態から $3\text{rd } \Omega = 1_u(^3\Sigma^+_{1u})$ 状態への動径結合型の非断熱遷移によることを明らかにした。また、このモデルにより、分岐比 Cl^*/Cl 、 $\beta(\text{Cl}^*)$ 、生成物 Cl^* の全角運動量 $J = 1/2$ のorientationにおける量子力学的干渉効果について、実験結果の波長依存性を再現することができた。

第3章では、 Cl_2 および Br_2 の光分解反応における、同じ解離極限に相関する状態間の非断熱遷移過程に関する研究について記した。5つの $\Omega = 1_u$ の状態間の非断熱相互作用を含めた半古典的な計算により、 $2\text{nd } \Omega = 1_u$ 状態から $1\text{st } \Omega = 1_u(\text{A}^3\Pi_u)$ 状態への非断熱遷移の振る舞いが Cl_2 と Br_2 で異なるのは、換算質量よりも電子的な効果の違いによることを明らかにした。

第4章では、1,2-bis(2-methyl-5-Phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene(分子1)と1,2-bis(2-methyl-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene(分子2)のフォトクロミック閉環反応における、結晶中と溶液中での量子収率に関する研究について記した。結晶中の構造は、分子1では反応性であるが、分子2では非反応性であり、それぞれの量子収率は、1.0および0.0となることを示した。一方、溶液中においては、分子1では非反応性異性体も共存し、量子収率が0.59に減る。また、分子2では、ポテンシャルが浅いために、熱振動により、反応性異性体への構造変化が起き、量子収率が0.35に増えることを明らかにした。

第5章では、ジチエニルエテン類のモデル系を用いて、フォトクロミック開環反応における円錐交差(conical intersection, CI)の役割について記した。ジチエニルエテンのCIの構造を初めて決定し、開環反応は、開環体側の2A状態と1A状態との間の(2A/1A)CIを経由して進行することを示した。また、その量子収率は、閉環体を生成する閉環体側の2A/1A CIを経由する比率と、開環体側の2A/1A CIにおける開環体と閉環体の分岐比によって決まることを示唆した。

以上