

## 2P125 溶液内分子の円錐交差についての理論的研究

(京大院理) 中野勝博, 加藤重樹

近年、実験技術の向上によりサブピコ秒スケールの化学過程が観測されるようになった。その中でも注目されるのが、従来であればより遅いスケールで起こるとされた光励起分子の無輻射緩和である。これは例えば DNA の光安定性の要因とみなされるなど生物学的にも重要な現象である。また通常の化学過程は溶液中でみられるものが多く、そこでは溶媒効果により気相中とは異なる結果が生じるため非常に興味を集めている。

この超高速無輻射緩和の原因となるのが円錐交差 (CI)[1] である。CI とは異なる断熱電子状態間のエネルギー差がゼロになる部分で、そこを経由することで超高速緩和を実現している。CI は通常シームを形成しており特に化学過程に關与するのがエネルギーが最小の CI(MECI) である。それをポテンシャル面上で探索する手法はすでにあるが、溶液中の場合問題となるのが溶媒の自由度の多さである。そのためポテンシャル面の代わりに溶媒の自由度を縮約した自由エネルギー面で考える必要がある。過去の研究で溶質分子の各サイト上にかかる静電ポテンシャル  $V$  とそれに類似した LJ ポテンシャル  $U$  を溶媒和座標とした線形応答自由エネルギー (LRFE)[2] が開発された。その LRFE を計算する時にサイトポテンシャルの共分散行列  $\sigma$  を計算する必要があり、そのために RISM-SCF 法を用いた。

しかしこの LRFE の場合、線形応答理論におけるゼロ次近似に溶質-溶媒間の相互作用が考慮されていないので近似が悪くサイトポテンシャルの平衡値と LRFE 最小の時のポテンシャルの値が大きくずれるという問題がある。これまでの研究でこれを解決するためゼロ次に溶質との相互作用を含んだ形の LRFE の導出を行った (式 1)。

$$F_{\text{neq}}^{J-I}(\mathbf{R}_u, \mathbf{V}', U') = E_u^J(\mathbf{R}_u, \mathbf{V}') + \Delta Q_{J-I}^T \mathbf{V}' + \bar{Q}_I^T \langle \mathbf{V} \rangle_I + \varepsilon^T \langle \mathbf{U} \rangle_I \\ + \frac{\beta}{2} (\bar{Q}_I^T \quad \varepsilon^T) \sigma_I \begin{pmatrix} \bar{Q}_I \\ \varepsilon \end{pmatrix} + \frac{1}{2\beta} (\Delta \mathbf{V}_I'^T \quad \Delta \mathbf{U}_I'^T) \sigma_I^{-1} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{V}_I' \\ \Delta \mathbf{U}_I' \end{pmatrix} \quad (1)$$

但し  $\Delta Q_{J-I} \equiv Q_J - \bar{Q}_I$ ,  $\Delta X_I' \equiv X' - \langle X \rangle_I$  ( $X' = \mathbf{V}', U'$ ) で  $\bar{Q}_I, \langle X \rangle_I$  はそれぞれ参照となる電子状態  $I$  についての平衡電荷、平衡ポテンシャルである。 $J$  は対象となる電子状態である。この式では電荷の変化に対するサイトポテンシャルの線形応答関係を仮定している。この仮定により例え複数の電子状態を考える時でも実際に RISM-SCF 法に使われる電子状態は一つでいいことになり、計算コストの低下を可能にした。

応用例としてはチミン (図 1) が挙げられる。これは DNA の四つの塩基のうちの一つで紫外光に対して安定性を持ち、その原因として超高速緩和機構が存在する。気相の場合は  $\pi\pi_1^*$  状態へ遷移した後、biexponential 型で緩和する。溶液中の場合も似たような結果だが次の三つが実験により確認されている。

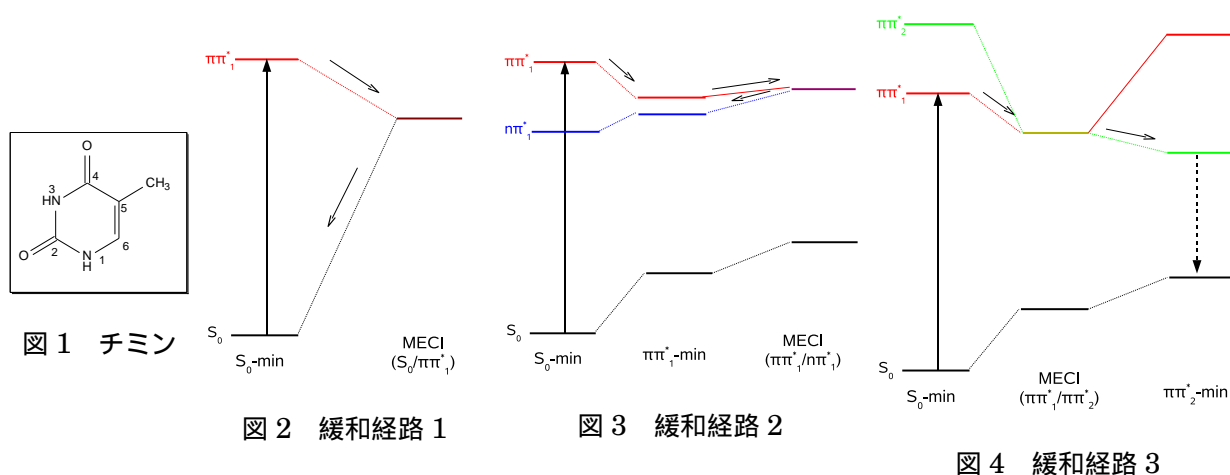
- 緩和の第一成分はアセトニトリル溶液中と水溶液中ではほぼ同じ速さで、しかも気相中とほぼ同じオーダーである。
- 緩和の第二成分はアセトニトリル溶液中より水溶液中の方が速い。

- しかし平均の緩和時間でみるとアセトニトリル溶液中の方が速い。

過去の理論研究では気相中については詳しく計算が行われてきたが、溶液中では DFT/PCM レベルの計算しか行われなかった [3, 4]。そこで今回はより高精度な手法として RISM-SA5-CASSCF/MRMP と LRFE を用いて計算を行った。まず比較のため気相中について計算した。その結果 CASSCF レベルでは  $\pi\pi_1^*$  状態からの緩和経路は次の三つが考えられた。

1.  $S_0$ - $\pi\pi_1^*$  MECI を経由して基底 ( $S_0$ ) 状態へ緩和する経路 (図 2)
2. まず  $\pi\pi_1^*$  状態の平衡構造へ緩和したあと、 $\pi\pi_1^*$ - $n\pi^*$  MECI を経由して  $n\pi^*$  状態へ緩和する経路 (図 3)
3.  $\pi\pi_1^*$ - $\pi\pi_2^*$  MECI を経由して  $\pi\pi_2^*$  状態の平衡構造へ緩和してから  $S_0$  状態へ緩和する経路 (図 4)

当日は LRFE のテスト計算の結果とチミンの気相中での MRMP レベルの結果や溶液中での緩和過程について発表する予定である。



## 参考文献

- [1] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 511-518, (1998)
- [2] S. Yamazaki, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **123**, 114510, (2005)
- [3] S. Perun, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13238-13244, (2006)
- [4] T. Gustavsson, Á. Bányász, R. Improta *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 607-619, (2006)