

1P115 気相中におけるピリジンの超高速緩和過程についての理論的研究

(京大院理¹、スタンフォード大²) 中野勝博¹、森俊文²、加藤重樹¹

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。また最近では直接電子状態の変化を実験的に追跡することが可能となる手法も開発された。理論の分野においても、計算機の発展やアルゴリズムの改良などにより割と大きな分子に対してもより高精度な電子状態計算を実行することが可能となってきた。このような実験と理論両方の発展のおかげで新しい知見が得られるようになった。その中でも特に注目されるのが、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事が多い。その例としてあげられるのは緑色蛍光タンパクの発色団で、これは気相中やタンパクの中では蛍光を発しながら緩和するのに対し、水溶液中では非常に速い無輻射緩和を起こすことが知られている。本研究の目標はこのような光励起分子の無輻射緩和過程のメカニズムやその溶媒効果を説明することである。

この超高速無輻射緩和を理論的に説明する上で重要となるのが円錐交差 (CI) 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、非断熱カップリングの値も非常に大きく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関与するといわれ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には二状態間のエネルギー勾配差ベクトル g と非断熱カップリングベクトル h を計算する必要がある。 h についてはこれまでは SA-CASSCF でしか解析的に計算できなかったが MS-CASPT2 でも解析的に求めることが出来るようになった [1]。この二つのベクトルは CI 付近のダイナミクスを計算する上でも重要な量である。

今回の研究における対象分子はピリジン (図 1) である。これはもっとも単純なヘテロ芳香族分子でありながら、振電相互作用やスピン軌道相互作用の効果が大きく様々な緩和経路が考えられる。過去の実験ではまず気相中のスペクトルが観測され $S_1(n\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.99eV であった [2]。また系間交差収率についても S_1 状態に励起した場合は 0.5、 S_2 状態に励起した場合は 0.02 と実験的に確認された。さらに溶液中において $\pi\pi^*$ 状態へ遷移した後、二成分型の緩和が観測されこの時次の五つの事実が確認された。

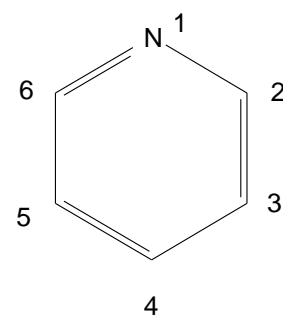


図 1 ピリジン

- 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。
- 緩和の第一成分の割合はアセトニトリル溶液中の方が大きい。

- ポンプ光の波長を $n\pi^*$ 遷移に相当するものに変化させると、緩和の第一成分の割合が減少する。
- 溶質分子を $n\pi^*$ 状態のないピリジニウムイオンにすると緩和の第二成分が消失する。

過去の理論ではこれらの実験事実も踏まえ次のような緩和経路が提案された [3]。

- 緩和の第一成分は S_2 状態から構造緩和しそこから遷移状態、MECI を経由してプレフルベン型へと異性化する経路。
- 緩和の第二成分は S_1 状態から $T_1(^3\pi\pi^*)$ 状態への系間交差、または S_0 状態への内部転換やプレフルベン型以外へと異性化する経路。

このうち前者については CASSCF を用いて確認されたが、後者については具体的な計算はされなかった。そこで本研究では溶液中でのピリジンの緩和過程の参照としてまず気相中での特に緩和の第二成分に相当する緩和経路を明らかにする。手法としては SA-CASSCF/MS-CASPT2 を用いて平衡構造や MECI などの構造最適化を行い、そのエネルギーダイアグラムから緩和機構を説明する。結果については当日報告する。

本研究は京都大学グローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の支援を受けている。

参考文献

- [1] T. Mori and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 97-100, (2009)
- [2] Z. L. Cai and J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8389-8408, (2000)
- [3] M. Chachisvilis and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7408-7418, (1999)