

ピラジンにおける超高速分子内無輻射遷移の理論的研究 — 電子状態と振動解析 —

(新潟大院・自然¹, 阪府大院・理², 東北大院・理³)

○伊藤 悠太¹, 小関史朗², 河野 裕彦³, 藤村勇一³, 島倉紀之¹

【序論】

生体を構成するピリミジン塩基の骨格であるピリミジンは、ピラジン (Figure 1) の異性体である。そのため、ピラジンの研究は、ヘテロ環式構造を有する生体分子の研究の先駆けとして円錐交差を経由した超高速分子内無輻射遷移に関して有用な情報を与えてくれる。

ピラジンの超高速分子内無輻射遷移について、これまで実験的にも理論的にも、多くの研究がなされてきた。Seidner ら¹は UHF 法によって、Woywod ら²は CASSCF 法により基底状態の平衡構造における基準振動計算を行い、MRCI 法によりポテンシャルエネルギー曲線 (基底状態と 2 つの励起状態(S₁,S₂)を考慮) を求め、S₁-S₂ 状態間の円錐交差について非断熱結合項とポテンシャル曲面の観点から報告している。また、Werner ら³は、TDDFT を用い 5 状態 (¹A_g, ¹B_{3u}(¹nπ*), ¹B_{2u}(¹ππ*), ¹B_{2g}(¹nπ*), ¹A_u(¹nπ*)) を考慮したピラジンの超高速光ダイナミクスについて報告している。しかし、動的電子相関を十分に考慮したピラジンの超高速分子内無輻射遷移の研究は未だ行われていない。

今回、我々は、CASSCF 法、CASPT2 法、及び MRCI 法を用い、動的電子相関を含めた量子化学計算を行うことにより、ピラジンの超高速分子内無輻射遷移のメカニズムについて調べたので報告する。

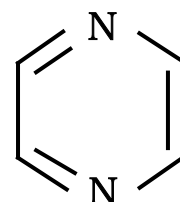


Figure 1. ピラジン

【計算方法】

ピラジンの基底状態 (¹A_g)、及び励起状態 (¹B_{3u}, ¹B_{2u}, ¹B_{2g}, ¹A_u) の平衡構造の決定は CASPT2/6-311++G(d,p)で行った。活性空間として、2 つの n 軌道 (窒素の non-bonding 軌道)、3 つの π 軌道、3 つの π* 軌道の 10 電子 8 軌道 (CASPT2 (10,8)) を選択した。この計算においては、D_{2h} 対称性を課した。4 つの励起状態への垂直励起エネルギーの計算は CASPT2(10,8)/6-311++G(d,p) 及び MRCI(10,8)/6-311++G(d,p)で行った。垂直励起エネルギーの計算では、全く内殻固定を行わない計算と、炭素原子と窒素原子の 1s 軌道の電子のみ内殻固定を行い、それ以外の電子について動的電子相関を考慮した 2 種類の計算を行った。

得られた基底状態及び 4 つの励起状態の平衡構造における振動解析は CASPT2 (10,8)/6-311++G(d,p)で行った。¹A_g, ¹B_{3u}, ¹B_{2u}, ¹B_{2g}, ¹A_u の 5 状態に対し、基底状態の平衡構造を基準とし、振動解析によって得られた基準座標に沿って CASPT2(10,8)/6-311++G(d,p)でポテンシャルエネルギーを計算し、ポテンシャル曲面を求めた。全ての計算は MOLRO パッケージを用いて行った。

【結果と考察】

Table 1 に基底状態の平衡構造 (D_{2h}) での垂直励起エネルギーを示す。CASPT2 法では、E(¹B_{3u}), E(¹B_{2u})が実験値よりも低くなっている。5 つの電子状態の順番は、CASSCF 法では S₀ (¹A_g), S₁ (¹B_{3u}), S₂ (¹B_{2u}), S₃ (¹B_{2g}), S₄ (¹A_u)であるが、CASPT2 法では S₀ (¹A_g), S₁ (¹B_{3u}), S₂ (¹A_u), S₃ (¹B_{2u}), S₄ (¹B_{2g}), MRCI 法では S₀ (¹A_g), S₁ (¹B_{3u}), S₂ (¹B_{2u}), S₃ (¹A_u), S₄ (¹B_{2g})である。着目す

Table 1. 基底状態のエネルギーを基準とした、基底状態の平衡構造における 4 つの励起状態への垂直励起エネルギー。core は内殻固定をした軌道の数である。単位は eV。

method \ state	¹ A _g	¹ B _{3u}	¹ B _{2u}	¹ B _{2g}	¹ A _u
CASSCF	0.00	4.38	4.76	5.32	5.74
CASPT2 (core:6)	0.00	3.80	4.81	5.12	4.43
CASPT2 (core:0)	0.00	3.80	4.80	5.11	4.43
MRCI (core:6)	0.00	4.17	4.99	5.47	5.02
MRCI (core:0)	0.00	4.20	5.00	5.47	5.07
Exp. ⁴	0.00	3.94	4.89	—	—

べき点は、CASPT2法では S_2 状態が 1A_u であるのに対し、CASSCF法、MRCI法では S_2 状態は $^1B_{2u}$ であることである。これまでの多くの実験的、理論的研究から、 S_2 状態は B_{2u} と考えられており、このことから、CASPT2法は動的電子相関を過大に見積もっていると考えられる。Table 1には、CASPT2法とMRCI法において、C原子とN原子の1s軌道以外にある電子の電子相関を考慮した場合(core:6)と内殻固定をせず全ての電子について電子相関を考慮した場合(core:0)の垂直励起エネルギーを示している。各計算法ともcore:6とcore:0で垂直励起エネルギーに大きな差はないことから、ポテンシャルエネルギー曲面を考える際は、計算コストを考慮し、前者(core:6)を採用した。

CASPT2法によって構造最適化した基底状態及び4つの励起状態の各平衡構造での振動解析の結果、 $^1B_{2u}$ 状態において、2つの虚数振動数が確認された。Figure 2(a), (b)にその虚数振動モードを示す。(a)に示したのは b_{1g} 対称性を持つ振動モード(v_{10a}), (b)に示したのは a_u 対称性を持つ振動モード(v_{16a})である。どちらも面外変角を伴い、 $v_{10a}(b_{1g})$ では C_{2h} 対称性、 $v_{16a}(a_u)$ では C_2 対称性へと対称性が低下する。 $v_{10a}(b_{1g})$ は $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{3u}$ 状態のカップリングを引き起こす基準振動として報告されている²。一方、今回虚数振動数として確認された $v_{16a}(a_u)$ については未だ十分に研究がなされていない。 $v_{16a}(a_u)$ は $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{2g}$ 状態のカップリングを引き起こす可能性がある。

$S_2(^1B_{2u})$ 状態に励起した後、基底状態へ緩和する分子内無輻射遷移を考える上で、ピラジンの24個の振動モードのうち重要な振動モードとして、5つの全対称(a_g)振動モード $v_1, v_2, v_{6a}, v_8, v_{9a}$ と $^1B_{2u}$ - $^1B_{3u}$ の vibronic-coupling を引き起こす v_{10a} がある。これらに加え、今回確認された虚数振動モード v_{16a} も考慮し、分子内無輻射遷移の詳細を調べるため、基底状態の平衡構造を基準($Q_{16a}=0$)として、基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を描いた。 v_{6a} と v_{9a} は $n\pi^*$ 励起に、 v_1 と v_{6a} は $\pi\pi^*$ 励起に Condon-active な全対称振動モードである²。また、 $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{3u}$ 状態の vibronic-coupling が Q_{10a} - Q_{6a} 空間でのポテンシャル曲面の交差によって確認されている²。今回、5状態に対し、基準座標 Q_1, Q_{6a}, Q_{9a} に沿ったポテンシャル曲線を描いた所、 $^1B_{2u}$ 状態と他の3つの励起状態とが交差していることが確認された。虚数振動モード v_{16a} が関与すると考えられる $^1B_{2u}$ - $^1B_{2g}$ カップリングについて議論するには、基準座標 Q_{16a} と基準座標 Q_1, Q_{6a}, Q_{9a} で表される空間でのポテンシャル曲面について考える必要がある。そこで、まず基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を、 C_2 対称性を課し、CASPT2法により描いた(Figure 3)。 $Q_{16a}=0$ において B_{2u} 状態が鞍点となっており、 Q_{16a} の方向に座標変化し易い。また、 $Q_{16a}=-17, 17$ 付近で $^1B_{3u}, ^1B_{2u}, ^1A_u$ 状態が交差している。 $^1B_{2u}$ - 1A_u 状態間のカップリングを引き起こす振動モードは b_{2g} 振動モードであり、これに沿った基準座標と、基準座標 Q_{16a} とで表される空間を考えることで、 $^1B_{2u}$ - 1A_u 状態間遷移について議論できる。更なる議論には、非断熱結合項や遷移双極子を考慮する必要があり、現在解析中である。詳細については当日報告する。

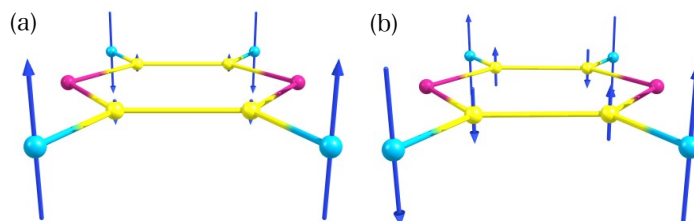


Figure 2. $^1B_{2u}$ 状態の平衡構造における虚数振動モード。(a); $v_{10a}(b_{1g})$, (b); $v_{16a}(a_u)$

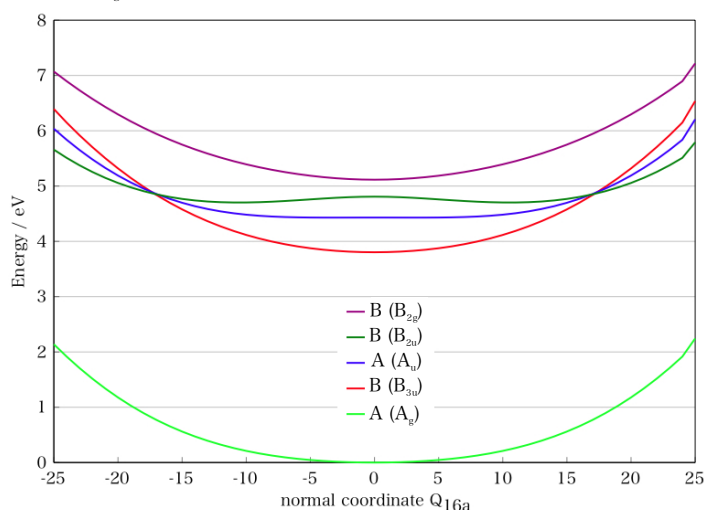


Figure 3. 基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線。 $Q_{16a}=0$ (基底状態の平衡構造)において、下から、 $A(A_g)$, $B(B_{3u})$, $A(A_u)$, $B(B_{2u})$, $B(B_{2g})$ である。A, Bが C_2 対称性での表現、括弧内が D_{2h} 対称性での表現である。

【参考文献】

- 1 L. Seidner, G. Stock, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7 (1992)
- 2 C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2 (1994)
- 3 U. Werner, R. Mitric, T. Suzuki, V. B. Koutecky, *Chem. Phys.*, **349**, 319 (2008)
- 4 K. K. Innes, I. G. Roos, W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492 (1988)