

#### 4P111 MS-CASPT2 法を用いた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<sup>1</sup>, スタンフォード大<sup>2</sup>) 中野勝博<sup>1</sup>, 森俊文<sup>2</sup>, 林重彦<sup>1</sup>, 加藤重樹<sup>1</sup>

現在我々が注目している化学過程の一つとして、ピコ~サブピコ秒のオーダーで起こる分子の電子励起状態からの無輻射緩和過程がある。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。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明らかにすることである。

この超高速の無輻射緩和過程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經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、特にこのような緩和過程を特徴づけているといわれるのがエネルギーが最小となる 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 法でしか解析的に計算できなかったが、MS-CASPT2 法でも解析的に求めることが出来るようになった [1]。MS-CASPT2 法は静的と動的両方の電子相関効果を含む方法で、これらの効果を考慮することは二つ以上の電子状態について高精度で計算するのに必須である。また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。またベンゼンと違い  $\pi\pi^*$  状態の近くに  $n\pi^*$  状態があることも緩和過程の複雑さの一因となっている。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 4.99 eV 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。

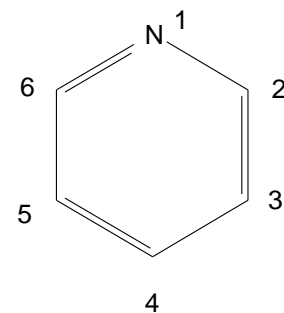


図 1 ピリジン

- 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上記の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、そのエネルギープロファイルから緩和機構を説明する。この計算を行うにあたり注意しなければならないことがある。これまでの CASPT2 レベルの計算では Franck-Condon 領域において  $\pi\pi^*$  状態と  $n\pi^*$  状態の順序が実験と逆であった。これは緩和過程の定性的な説明に影響を及ぼす可能性があり改善する必要がある。そこで様々な計算条件を試した結果、基底関数を cc-pVTZ 以上にすることで実験の順序を再現できることが分かった。この計算条件を用いた実際の計算結果及びそれに基づく議論は当日行う。

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)