

ピラジンの超高速電子緩和過程に関する Ab initio 量子動力学的研究

(東北大院理¹, 新潟大学理², 大阪府大院理³)
菅野 学¹, 島倉紀之², 伊藤悠太², 小関史朗³, 河野裕彦¹, 藤村勇一¹

Ab initio quantum dynamical study on
ultrafast nonradiative transition pathways of pyrazine

(Tohoku Univ.¹, Niigata Univ.², Osaka Prefecture Univ.³)
Manabu Kanno¹, Noriyuki Shimakura², Yuta Ito², Shiro Koseki³, Hirohiko Kono¹, Yuichi Fujimura¹

【序】 DNA や RNA の主な発色団である核酸塩基は 200 – 300 nm の紫外光を強く吸収する一方、光化学反応や突然変異を起こしにくいことが知られている。近年の実験[1]から気相中の核酸塩基の励起寿命はフェムト秒からピコ秒であることが明らかになり、これは一般の分子内緩和（ナノ秒）と比べて非常に短い。この事実から核酸塩基は超高速無輻射遷移によって光化学反応を効率的に抑制することが示唆され、円錐交差がこの超高速電子緩和の要因であると提案されている。

ピラジン $C_4H_4N_2$ (次頁図 1a) はヘテロ芳香環を有する生体分子のプロトタイプとして古くから注目され、円錐交差を経由した超高速電子緩和を起こす典型例として盛んに研究されてきた。ピラジンには $\pi\pi^*$ 性の光学許容 S_2 ($^1B_{2u}$) 状態と $n\pi^*$ 性の光学禁制 S_1 ($^1B_{3u}$) 状態の間に円錐交差が存在する。従来の解析の殆どはこれらの間の非断熱遷移のみを仮定するものであった。しかし、最近になって Werner らが行った時間依存密度汎関数法と surface hopping 法を組み合わせた on the fly 計算[2]から、緩和の初期段階では S_1 以外の $n\pi^*$ 状態 (1A_u や $^1B_{2g}$) への非断熱遷移が支配的である可能性が示唆された。その後、鈴木らの時間分解ポンプ・プローブ光電子画像分光実験[3]によって S_2 状態の励起寿命が測定されたが、得られたスペクトルの解析は従来の 2 状態 (S_1 と S_2) モデルに基づくものであった。また、Werner らは上述の on the fly 計算を用いて時間分解光電子スペクトルを評価したが、イオン化に対する S_1 以外の $n\pi^*$ 状態の大きな寄与は確認されなかった[4]。

S_2 状態と 1A_u や $^1B_{2g}$ などの $n\pi^*$ 状態の間に円錐交差が存在するか否か、もし存在するならばそれがピラジンの超高速電子緩和にどのように寄与するか、といった問題は未だ明らかになっていない。基本的に古典力学に立脚する on the fly 計算は全ての原子核の自由度を考慮できるという点においては有用な手法であるが、非断熱的に結合した電子励起状態上のコヒーレントな量子ダイナミクスを適切に記述することはできない。超高速電子緩和の初期段階においては少数の振動モードが本質的に重要であり、量子力学的な取り扱いが可能と考えられる。そこで、我々は Ab initio 量子力学計算によるアプローチからピラジンの超高速電子緩和に対する S_1 以外の $n\pi^*$ 状態の寄与を調べた。具体的には、高精度の多配置電子相関理論を用いて励起状態の断熱ポテンシャル曲面を計算し、それらの間の円錐交差を探索した。更に、 S_1 以外の $n\pi^*$ 状態を含めた量子核波束動力学シミュレーションを行い、超高速電子緩和過程においてそれらの円錐交差が果たす役割を解明することを目指す。

【方法】 量子化学計算プログラム MOLPRO を使用し、基底関数を 6-311++G(d,p)としてピラジンの電子状態計算を行った。まず、活性空間を 3つの π 軌道、3つの π^* 軌道、および窒素原子に由来する 2つの n 軌道から成る 10 電子 8 軌道に選んだ CASSCF 法を用いて構造最適化や基準振動

解析を行った。次に、CASSCF 配置関数を参照関数とする 1, 2 電子励起 MRCI 法によって各励起状態への垂直励起エネルギーを評価し、実験値と比較検討した。これらの結果を基に適切な振動自由度を決定し、2 次元励起状態ポテンシャル曲面を計算して円錐交差を探索した。

【結果と考察】 CASSCF 法を用いて最適化した電子基底状態 S_0 (1A_g) の平衡構造における MRCI 垂直励起エネルギーを表 1 に示した。 S_1 ($^1B_{3u}$) 状態への垂直励起エネルギーは実験値と約 0.6 eV の差があるが、 S_2 ($^1B_{2u}$) 状態に関しては実験値を良く再現している。また、光学許容 S_2 状態の近傍に $n\pi^*$ 性の S_3 (1A_u) 状態と S_4 ($^1B_{2g}$) 状態の存在が確認され、これらの状態間でポテンシャル曲面の交差が予想される。

まずは $S_2 - S_3$ 状態間の非断熱遷移に着目することとした。これらの状態間の coupling mode は図 1b, c に示した既約表現 b_{2g} に属する基準振動モード v_4, v_5 である。一方、ピラジンの超高速電子緩和における tuning mode は図 1d の全対称 (a_g) 伸縮振動モード v_{6a} であることが実験的に明らかになっている。そこで、 v_4, v_5, v_{6a} のモードに沿った基準座標をそれぞれ Q_4, Q_5, Q_{6a} としたときの $Q_{6a} - Q_4$ 空間および $Q_{6a} - Q_5$ 空間における 2 次元断熱ポテンシャル曲面を計算した。例として、交差が分かり易いように $Q_{6a} - Q_4$ 空間のポテンシャルを透熱化して得られた 2 次元透熱ポテンシャル曲面を図 2 に示した。基底状態の平衡構造において S_1 ($^1B_{3u}$), S_2 ($^1B_{2u}$), S_3 (1A_u) に対応する 3 つの励起状態が互いに交差していることが分かる。特に、 S_2 と S_3 の円錐交差は基底状態の平衡構造の近傍に存在するため、これらの状態間の非断熱遷移がピラジンの超高速電子緩和に寄与する可能性がある。

発表では、 $Q_{6a} - Q_4$ 空間および $Q_{6a} - Q_5$ 空間における 2 次元断熱ポテンシャル曲面上の量子核波束動力学シミュレーションの結果についても報告する。 S_2 状態の励起寿命を算出して鈴木らの実験結果と比較検討し、主に S_3 状態がピラジンの超高速電子緩和に与える影響を議論する。

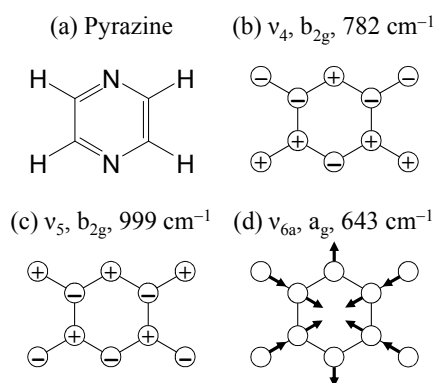


図 1 : (a) ピラジンの分子式。(b) v_4 , (c) v_5 , (d) v_{6a} の基準振動モード。+ と - の印は分子面に垂直な方向への振動を表す。調和振動数は CASSCF 法から得られた計算値。

表 1 : 基底状態の平衡構造における垂直励起エネルギー (単位 : eV)。

| 励起状態 | MRCI | 実験 |
|-----------------------|------|------|
| $^1B_{2g} (n\pi^*)$ | 5.85 | - |
| $^1A_u (n\pi^*)$ | 5.60 | - |
| $^1B_{2u} (\pi\pi^*)$ | 5.02 | 4.89 |
| $^1B_{3u} (n\pi^*)$ | 4.55 | 3.94 |

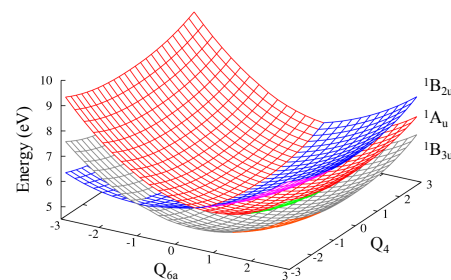


図 2 : v_{6a} と v_4 の基準振動モードに関する 2 次元透熱ポテンシャル曲面。

[1] C. Canuel, M. Mons, F. Piuizzi, B. Tardivel, I. Dimicoli, and M. Elhanine, J. Chem. Phys. **122**, 074316 (2005).

[2] U. Werner, R. Mitrić, T. Suzuki, and V. Bonačić-Koutecký, Chem. Phys. **349**, 319 (2008).

[3] Y. Suzuki, T. Fujii, T. Horio, and T. Suzuki, J. Chem. Phys. **132**, 174302 (2010).

[4] U. Werner, R. Mitrić, and V. Bonačić-Koutecký, J. Chem. Phys. **132**, 174301 (2010).