

3P100 MS-CASPT2 法を応用したピリジンの超高速緩和過程に関する理論的研究
(京大院理¹, スタンフォード大²) 中野勝博¹, 森俊文², 林重彦¹, 加藤重樹¹

Theoretical study on ultrafast decay processes of pyridine
using MS-CASPT2 methods
(Kyoto Univ.¹, Stanford Univ.²)

Katsuhiko Nakano¹, Toshifumi Mori², Shigehiko Hayashi¹, Shigeki Kato¹

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方法が MS-CASPT2 法でも利用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。

本研究が対象とする系はピリジン (図 1) の ${}^1\pi\pi^*$ 状態からの無輻射緩和である。ピリジン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 ${}^1\pi\pi^*$ 状態の近くに ${}^1n\pi^*$ 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 $S_1({}^1n\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2({}^1\pi\pi^*)$ 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 ${}^1\pi\pi^*$ 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。

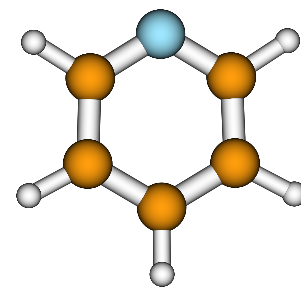


図 1 ピリジン

- 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 ${}^1n\pi^*$ 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 $^1n\pi^*$ 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]。

- 緩和の第一成分ははじめ S_2 状態の平衡構造へと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。
- 緩和の第二成分はまず MECI を経由して S_1 状態に遷移した後、 $T_1(^3\pi\pi^*)$ 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。

まず、前者の速い緩和の経路については以前の研究結果とほぼ同じ結論となった。ただしプレフルベン型より安定なヒュッケル型構造がありそちらへ異性化する経路が計算結果から示唆された。また後者の遅い緩和の経路については S_1 状態から T_1 状態への系間交差が主な経路で、 S_0 状態への内部転換はほぼ起こり得ないことが分かった。現在他の異性体への経路を計算中であり当日はその結果と合わせてより詳細な議論を行う予定である。

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)