

## 1,2-ブタジエンの超高速失活過程に関する理論的研究

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 北大院工<sup>3</sup>, JST CREST<sup>4</sup>)○佐藤壮太<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2,4</sup>, 飯窪亮<sup>3</sup>, 藤原丈久<sup>3</sup>, 関川太郎<sup>3</sup>, 武次徹也<sup>2</sup>

## Theoretical study on ultrafast relaxation process of 1,2-butadiene

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup>)○Sota Satoh<sup>1</sup>, Yu Harabuchi<sup>1,2</sup>, Ryo Iikubo<sup>1</sup>, Takehisa Fujiwara<sup>1</sup>, Taro Sekikawa<sup>1</sup>,Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

s\_satoh@eis.hokudai.ac.jp

【研究背景】1,2-ブタジエンは紫外光照射により光解離を示す基礎的な系として知られている。過去の研究により、1,2-ブタジエンは光励起後、解離することなく超高速無輻射失活し、解離過程は光失活過程の余剰エネルギーによって基底状態で行われると考えられている。そのため、基底状態への失活後の解離機構に着目した研究がなされてきた[1]。一方で、光励起後の超高速失活過程について着目した理論研究はほとんど無く、その機構は明らかになっていない。

近年、関川らにより、1,3-ブタジエンの2光子吸収による光励起後の時間分解イオン化スペクトルが測定された[2]。これと同様の実験を1,2-ブタジエンについても行ったところ、失活後のイオン化スペクトルピーク位置に変化が見られなかったことから、1,2-ブタジエンが、励起状態で解離することなく高速失活する様子が確認できた[3]。また、励起直後に励起分子に由来するスペクトルピークを観測した。さらに、基底状態への失活後、スペクトルのピーク強度が振動する様子が観測され、これは分子の振動励起に起因すると考えられた。しかし、励起状態における1,2-ブタジエンの運動は未解明な部分が多く、実験スペクトルの起源を解明するのは困難であった。そこで本研究では、1,2-ブタジエンの超高速失活過程の解明を目指し、理論計算に基づき詳細に解析した[3]。

【計算手法】1,2-ブタジエンに対し、第一励起状態( $S_1$ )のポテンシャル曲面の解析と *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算を行った。計算レベルは CASPT2/cc-pVDZ とし、活性空間は  $\pi/\pi^*$  軌道2セットを含む4電子4軌道とした。ポテンシャル曲面(PES)の解析では、フランク-コンドン構造から the avoiding model function (AMF) 法を用いて最急降下経路を計算した。AIMD 計算の時間幅は0.2 fs で最大で400 fs とし、50本の古典軌道を流した。また初期構造のサンプリングにはボルツマン分布を用いた。電子状態計算には Molpro2010 を用い、併用して、円錐交差構造と  $S_1$  の極小構造の最適化及び最急降下経路計算には GRRM11 プログラムを、AIMD 計算には当研究室で開発した SPPR プログラムをそれぞれ用いた。

【計算結果】まず、基底状態の1,2-ブタジエンの安定構造を求め、垂直励起エネルギーを計算した。1,2-ブタジエンの励起状態と基底状態を結ぶ交差領域を調べた結果、3つの最小エネルギー円錐交差(MECI)構造が見つかり、それぞれの構造の形から *cis*, *linear*, *trans* と命名した(図2参照)。交差領域の相対エネルギーを計算し比較したが、それぞれの MECI 構造にエネルギー的な差はほとんどなく、エネルギー的にどれが有利な失活経路であるかは解らなかった。これに対し、 $S_1$  フランク-コンドンの構造からの最急降下経路計算を行ったところ *linear*

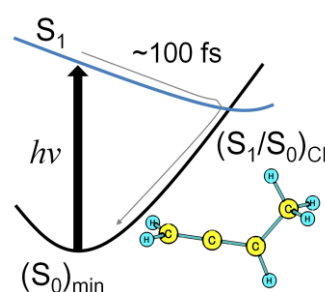


図1. 1,2-ブタジエンの光失活過程の概念図

の構造に到達した。**linear** における  $S_1$  の極小構造を図 2 に示す。

続いて、第一励起状態のポテンシャル曲面を調べるために、アレン部分の角度と末端の  $\text{CH}_2$  の内部回転に対応する内部座標をそれぞれ固定し、数値を変化させて各点で構造最適化計算を行い第一励起状態の 2 次元ポテンシャル曲面を作成した。ポテンシャル曲面から、第一励起状態のフランクコンドン領域はちょうどエネルギー的に高い位置に存在しており、**cis**, **linear**, **trans** それぞれ

の交差領域付近にはエネルギー降下経路が存在することがわかった。以上より最急降下経路は **linear** へ到達するが、第一励起状態における 1,2-ブタジエンの動的な効果を検証するためには、ダイナミクス の考慮が必要であることが示唆された。

AIMD 計算より、光励起後 3 つの安定領域それぞれに古典軌道が到達する結果が得られた。古典軌道の解析から分岐比、最も有利な失活経路、交差到達時間について調べたところ、分岐比は、**cis** : **linear** : **trans** = 4 : 88 : 8 となり、最急降下経路計算が到達した **linear** 方向の失活経路が動力学的にも最も有利なことがわかった。さらに、交差到達時間の平均を取ったところおよそ 150 fs 程となり実験結果を定性的に再現した。

AIMD 計算において最も有利と予想された失活経路である **linear** の極小構造において、励起分子のイオン化エネルギーを計算したところ、実験値と非常に良い一致を得たため、実験的に得られたスペクトルを励起分子のスペクトルと帰属した。さらに、AIMD 計算の各古典軌道において分子の運動を吟味したところ、アレン部分の折れ曲がり振動と末端  $\text{CH}_2$  の内部回転運動が励起状態からの緩和過程で活性化されることがわかった。これら 2 つのモードの基底状態における振動数を計算したところ、アレン部分の折れ曲がりに対応する振動数が実験で得られたスペクトルピーク強度の振動数を非常によく再現した。そのため、実験で得られたスペクトルピークの振動は励起状態で活性化された分子の振動励起によるものであると結論付けた。

1,2-ブタジエンの失活経路について **cis**, **linear**, **trans** の 3 つの経路があることを明らかにした。さらに、AIMD 計算と最急降下経路計算を行うことで、有利な失活経路は **linear** であることがわかった。実験で得られたデータについて、励起直後に観測されたスペクトルピークは励起状態の分子によることがわかった。また、励起失活後スペクトルピーク強度が振動していたことについて、励起失活後の分子の振動励起に起因していることを明らかにした。

#### 【参考文献】

- [1] H. Y. Lee, V. V. Kislov, S. H. Lin, A. M. Mebel and D. M. Neumark, *Chem. Eur. J.*, **3**, 9 (2003).
- [2] A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1760 (2014).
- [3] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463 (2015).

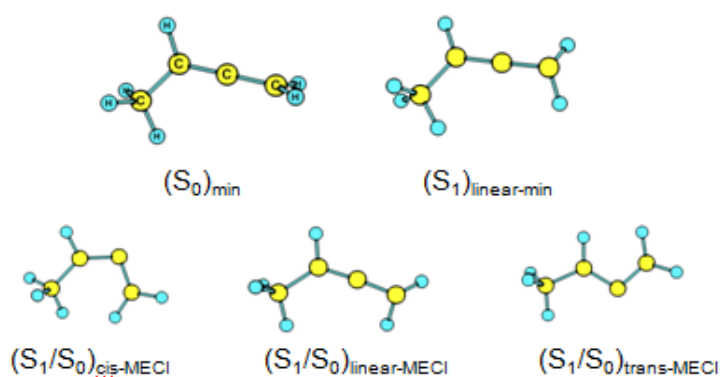


図 2. 1,2-ブタジエンの光緩和過程における主要な構造