

3P054

cis-stilbene の励起ダイナミクスに関する理論的研究

(北大院理* , お茶大院人間文化**) 武次徹也* , 高浪一樹* , 渡邊由美子**

【序】 基底状態の *cis*-あるいは *trans*-スチルベンに紫外線を照射して励起させると *cis-trans* 異性化反応が起こる。スチルベンは光化学の研究において典型ともいえる分子であり、理論的研究もこれまでにいくつか報告されているが、スチルベンサイズの分子に対して励起状態のポテンシャル曲面を精度良く再現する理論手法を適用することはコスト的に困難であったため、反応過程全体を詳細に検討した理論的研究はほとんどないと言ってよい。実際の反応過程は早くから概説されてきたものよりも複雑な側面をもっており、その解明のためにはこれまで制限されがちであったさまざまな自由度間、あるいは電子状態間の相互作用などについても考慮する必要がある。我々は、多配置波動関数に基づく電子状態計算と全自由度を考慮した *ab initio* 分子動力学シミュレーションの手法を適用し、スチルベンの *cis-trans* 異性化反応に関する励起ポテンシャル曲面と励起ダイナミクスの相関について詳細な理解を得ることを目的とした研究を行っている。最近、石井らは *cis*-スチルベンに対して 10 フェムト秒オーダーの極短パルスにより分子の光応答を時間分解測定し、約 150 fs 周期 (220cm^{-1}) で信号がビートする様子を見出した¹⁾。この信号ビートの原因は、光励起直後の原子核の運動に由来する電子状態の変化を表すものと議論されている。今回は、特に *cis*-スチルベンの励起直後のダイナミクスを解明することを目的として行った理論計算について報告する。

【方法】 *cis*-スチルベンの基底状態に対し、 C_2 点群の制約の下 MP2/DZP レベルで構造最適化ならびに基準振動解析を行い、得られた構造に対して、状態平均 CASSCF(SA-CASSCF)法および CASPT2 法により低励起状態の励起エネルギーと波動関数のキャラクターを調べた。*Ab initio* 分子動力学シミュレーションを行うためには計算コストを可能な限り軽減する必要があるが、同時に電子状態間の相対エネルギーを少なくとも定性的に再現する精度を持った手法を適用することが要求される。動力学計算に用いる手法を吟味することも念頭におき、CASSCF 計算の active space および状態平均に含める状態数を変えながら励起状態の計算を行い、その依存性を調べた。Active space として π 性の軌道をすべて考慮すると 14 電子 14 軌道となるが、コスト的に計算が不可能であったため、(6,6), (8,8), (10,10)の3種類の active space を試みた。励起エネルギーについては実験値ならびに Roos らによる理論値²⁾ が報告されているので、それらの値を参照しながら各計算条件における計算精度を検討した。次に、*cis*-スチルベンの励起直後のダイナミクスに関する知見を得ることを目的として、Franck-Condon 領域の励起ポテンシャル曲面の形状を調べた。基底状態に対する計算は Gaussian03 で行い、励起状態に対する計算には MOLPRO を用いた。

【結果と考察】 *cis*-スチルベンに対する、active space ならびに状態平均に含める状態数を変えた試行的な SA-CASSCF/CASPT2 計算により、考慮すべき電子状態は C_2 点群のもと 1A, 2A, 1B, 2B の 4 状態であることがわかった。遷移モーメントの大きさから 1A → 2B の励起が最も重要であり、そのキャラクターは真ん中の CC 部分に局在化した HOMO から LUMO への一電子励起であることが示された。一方 2A, 1B 状態はフェニル基部分の励起が複数寄与した多配置性の強い状態であり、基底状態からの遷移モーメントは非常に小さい dark state にあたる。2B 状態への励起エネルギーは、SA-CASSCF(10,10)に基づく CASPT2 計算で 4.25 eV と見積もられ、実験値 (4.48 eV) に近い値となった。一方、SA-CASSCF(10,10) レベルでは励起エネルギーはかなり高めに見積もられ、6.48 eV となった。この結果は、基底状態と励起状態における動的電子相関の寄与の違いを意味しており、動的電子相関は励起状態に対してより重要であることを示唆している。また、励起状態間の相対エネルギーについては、1B, 2A 状態はそれぞれ 2B 状態より 0.24 eV および 0.09 eV 低い準位に位置することがわかった。すなわち、石井らの実験で報告された電子状態の変化は、2B-2A 間の振電相互作用によるものと考えられる。核のどのような動きが信号のビートと結びつくかを調べるために、2B, 2A 状態間の非断熱結合ベクトル方向、ならびに基底状態の基準振動解析により得られた低振動数モードの方向に関する励起ポテンシャル曲面上のエネルギー変化を調べた。結果の詳細については当日報告する。

【参考文献】

- 1) K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, Chem. Phys. Lett., **398**, 400 (2004).
- 2) V. Molina, M. Merchan, B. O. Roos, Spectrochimica Acta Part A, **55**, 433 (1999).