

1,2-ブタジエンの電子励起緩和による振動励起機構の解析

(北大院総合化学¹, 北大院理²)

○佐藤壮太¹, 原渕祐², 小野ゆり子², 武次徹也²

近年の計算機性能の向上により、原子に働く力を *ab initio* 電子状態計算または DFT 計算により求め、Newton の運動方程式を解くことにより、結合解離や結合生成を伴う化学反応過程のダイナミクスを追跡することのできる *ab initio* 分子動力学(AIMD)法が様々なタイプの化学反応へと適用されるようになり、実在分子系の化学反応ダイナミクスを調べる実用的手法として確立してきた。AIMD 計算では、分子の全自由度があらわに考慮されるため、最初に想定していない生成物が得られたり、重要な役割を果たす自由度が明らかになるなどのメリットがあり、反応分岐比や寿命など時間の関わる情報を得ることもできる。本研究では、AIMD 計算で得られる古典軌道上の点のデカルト座標と基準振動を定義する平衡構造のデカルト座標の差の二乗和を最小化することにより座標軸を決め、AIMD 古典軌道を基準座標表示に変換して各自由度へのエネルギー分配の議論を可能にする、より汎用的な振動マッピングによる AIMD 古典軌道解析手法を開発する。

本手法を 1,2-ブタジエンの励起状態から基底状態への緩和機構のダイナミクスへと適用する。図 1 に概念図を示す。本系については実験グループとの共同研究を進めており、実験では、1,2-ブタジエンの時間分解イオン化スペクトルを測定することにより、励起状態から基底状態に緩和後、HOMO バンドに対応するスペクトルピークが約 200 cm^{-1} で振動することが示されている[1]。一方、1,2-ブタジエンの基底状態における振動解析計算から、アレン部分の変角振動に対応する振動モードが約 200 cm^{-1} の振動数を持つことが示された。

励起状態 AIMD 計算で得られた分子の構造変化も併せて考慮することにより、実験で見られたスペクトルピークの振動はこの変角振動に由来するものと結論づけたが、この議論は最初を選択した 2 つの内部自由度による古典軌道の解析に基づいており、全自由度を考慮したより定量的な議論が必要である。

そこで今回は、1,2-ブタジエンの S_1 - S_0 状態の交差領域の構造から出発した基底状態に対する AIMD 計算を行い、古典軌道に沿って振動マッピング解析を行って分子の電子励起緩和に由来する振動励起の様子を議論する。詳細な結果は当日発表する。

【参考文献】

- [1] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463-2468 (2015).

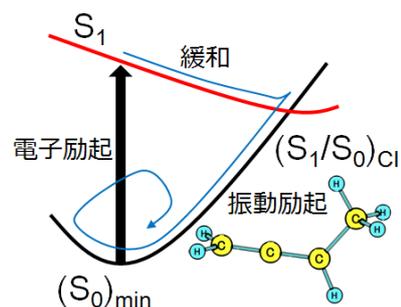


図 1. 1,2-ブタジエンの電子励起緩和過程の概念図