

# AIMD 計算による 1,2-ブタジエン光励起失活過程の理論的研究

(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>, 原潤祐<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>2,4</sup>

**【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で無輻射失活し、解離は失活過程による余剰エネルギーによって基底状態で起こ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、1,2-ブタジエンの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ことが確認された[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が観測された。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(PES)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。PESの解析では、Franck-Condon 構造から avoiding model function 法を用いて最急降下経路を計算した。AIMD 計算では時間幅を0.2 fs、最長時間を400 fsとし、50本の古典軌道を流した。電子状態計算には Molpro2010 を用い、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 を、AIMD 計算には当研究室で開発した SPPR をそれぞれ用いた。

**【結果】** 1,2-ブタジエンの  $S_1$  状態の PES の解析から、Franck-Condon 領域から到達可能な3つの安定領域が存在し、各領域に  $S_0$ ,  $S_1$  の交差構造が存在することが明らかになった。また、AIMD 計算から光励起後3つの安定領域それぞれに到達する古典軌道が得られた。古典軌道の解析から、3つの領域への分岐比、最も有利な失活経路、交差領域への到達時間を調べた。AIMD 計算から最も有利と予想された失活経路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が得られ、実験で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。1,2-ブタジエンの基底状態における振動モードと励起状態における分子運動の比較から、実験的に得られた失活後のスペクトル強度の振動が励起状態の運動に起因することを突き止めた。

## 【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).

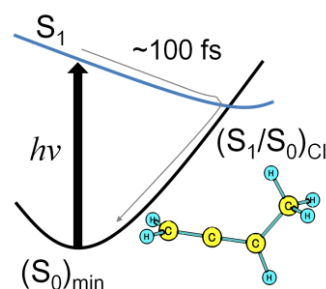


図 1. 1,2-ブタジエンの光励起失活過程の概念図