

1,2-ブタジエン励起緩和過程の振動マッピング解析

¹北大院・総合化学, ²北大・触媒研, ³北大・WPI-ICReDD, ⁴北大院・理
○小西里緒¹, 堤拓朗¹, 高敏², 小野ゆり子³, 原潤祐⁴, 武次徹也^{1,3,4}

【研究背景】 AIMD 法は、原子に働く力を電子状態計算により求めながら Newton の運動方程式を数値的に解くことで、全自由度が考慮された古典軌道を得る方法であり、様々なタイプの化学反応へと適用されているが、自由度間のエネルギー移動などダイナミクスを調べる汎用的な解析手法が整備されていない。本研究では、古典軌道に沿った原子座標・速度を基準座標表示に変換し、各振動自由度のエネルギーを見積もることによりエネルギー移動を議論する AIMD 振動マッピング法を開発する。応用として、励起状態から無輻射的に基底状態に緩和した 1,2 ブタジエンへと適用し、二光子吸収による分光実験データ[1]を参照してダイナミクスを議論する。

【解析手法】 古典軌道に沿った時刻 t の分子座標及び速度を基準振動モードにマッピングする。 N 原子分子に対し参照点となる平衡構造で基準振動ベクトルを求め、荷重座標における変位が最小になるように x - y - z 軸を決め、速度ベクトルも回転して座標軸を合わせ、基準振動ベクトルと内積を取ることで基準座標と共役運動量を求める。各振動モードのエネルギーは調和近似で求めることができるが、非調和性によるずれがあることを考慮し、各振動モードの 2 周期にわたる運動エネルギーの平均値に基づきモードエネルギーを見積もる。モードエネルギーの時間変化を調べることでよりモード間エネルギー移動を議論する。

【結果と考察】 古典軌道に沿って振動マッピングを行う汎用プログラムを作成し、1,2 ブタジエンの励起状態から基底状態への減衰後のダイナミクスの解析へと適用した。電子状態計算には CASPT2 を用い、Molpro プログラムを使用した。1,2-ブタジエンを S_1 状態に垂直励起させて CASPT2 レベルで AIMD 計算を行い、基底状態との円錐交差構造で止めた 50 本の古典軌道の座標・速度データがあるので[1]、これらを初期条件として基底状態での AIMD 計算を行った。励起状態 AIMD 計算では C-C-C 部分が *cis*, *trans*, *linear* 形をとる 3 つの失活経路が得られていたので[1]、基底状態に緩和後の AIMD 古典軌道について、各失活経路ごとに平均を取りエネルギー移動の違いを調べた。励起状態では多くの古典軌道が *linear* の円錐構造で終端したため、*linear* については初期エネルギー分布を基にいくつかのグループに分類し、グループごとにエネルギー移動の様子を比較した。AIMD 計算では、初期段階でアレン末端に対応する CH_2 が回転する様子が見られ、その動きに対応する振動モードが強く励起されていることが分かった。

【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 (2015).