

課題名 (タイトル) :

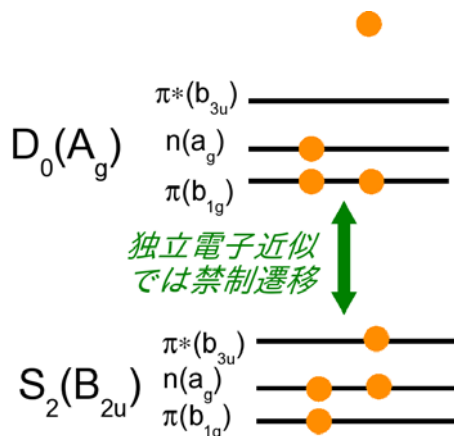
ピラジン励起状態の光イオン化微分断面積の計算

利用者氏名 : 鈴木 喜一

所属 : 和光研究所 基幹研究所 鈴木化学反応研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

生体分子の電子励起状態の内部転換過程の解明は、光合成や DNA の光による損傷過程などで特に重要である。励起状態の研究手法として、理研の鈴木化学反応研究室で行われている時間分解光電子画像法では、分子軸を整列させた上で光イオン化微分断面積 (光電子角度分布) を測定でき、これまでにない強力な手法であると考えられている [1]。最近の、ピラジン分子の研究により光電子角度分布の解釈には、電子相関が重要であることが、明らかにされた [2]。論文 [2] で観測された、光電子の内、運動エネルギーが 0.9 eV 以上のものは、エネルギー的にピラジン S_2 状態から、ピラジンイオン D_0 状態へのイオン化でなければならない。一方で、 S_2 と D_0 は下図のような電子配置 (横線が軌道準位、丸が占有電子) のようになっている。この電子配置で考えると、遷移には、二電子以上の移動が必要であり、光学禁性遷移である。つまり、電子相関を考慮し、複数の電子配置により S_2 または D_0 の波動関数を記述する必要がある。 S_2 と D_0 の対称性の違いから、イオン化に関与する軌道は D_{2h} 点群での b_{2u} 型の軌道である。



有電子) のようになっている。この電子配置で考えると、遷移には、二電子以上の移動が必要であり、光学禁性遷移である。つまり、電子相関を考慮し、複数の電子配置により S_2 または D_0 の波動関数を記述する必要がある。 S_2 と D_0 の対称性の違いから、イオン化に関与する軌道は D_{2h} 点群での b_{2u} 型の軌道である。

[1] Ying Tang, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio and Toshinori Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 073002 (2010)

[2] Takuya Horio, Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392-10393 (2009)

2. 具体的な利用内容、計算方法

束縛状態について電子相関の考慮した計算には、GAMESS パッケージを使った。そこで、イオンコアの $(N-1)$ 電子波動関数 (Φ_f)、中世状態の N 電子波動関数 (Ψ_f) をそれぞれ計算した。一方、連続状態は光電子を一電子波動関数 (ψ) で近似し、多重散乱法で求める。そこから、遷移双極子行列要素を次の式で求める。

$$\int (\hat{A} \Phi_f \psi) z \Psi_f d\tau$$

\hat{A} と z は反対称化演算子と双極子演算子である。この積分は、最終的に 3 次元の数値積分に帰着される。その値を利用して光イオン化微分断面積が得られる。

3. 結果

$D_0 \leftarrow S_2$ 遷移に関して、光電子異方性因子 $[\beta_2(E)]$ を光電子のエネルギーの関数として計算した。電子相関を考慮し、全ての π^* 軌道を含めた complete active space configuration interaction (CASCI) レベルで計算した。得られた $\beta_2(E)$ は、エネルギーとともに減少し 0.7 eV 以上で負であった。これは、実験で得られた負の $\beta_2(E)$ と矛盾しない。なお、 b_{2u} 型の軌道は、分子面に関して対称な、 σ 型の軌道である。 σ 型の軌道について光電子異方性因子が負になることは、比較的にまれな現象である。

電子配置を調べたところ、 D_0 の主配置 $[3b_{2u}^2, \pi^2, n]$ に $[3b_{2u}, \pi, n^2, \pi^*]$ が最も多く混合していた。この配置が原因で、 S_2 の主配置からイオン化した場合、イオン化に関与する軌道は $3b_{2u}$ 軌道である。ピラジンについて、 $3b_{2u}$ 軌道からのイオン化を調べた研究は過去にはないが、対応するベンゼンの $1b_{2u}$ 軌道の光電子異方性因子は測定されている。その光電子異方性因子も負であることが分かっている [Baltzer et al., *Chem. Phys.* **224**, 95 (1997)]。

一方、 $D_0 \leftarrow S_2$ 遷移の積分断面積は $D_1 \leftarrow S_2$ 遷移の積分断面積にたいして、1/50 であった。これは実験 [2] から予想される約 1/5 と大きな違いがある。

4. まとめ

ピラジンの励起状態に関して、微分断面積を計算したところ、光電子異方性因子は実験と矛盾しないが、積分断面積に関しては、違いが見られた。

5. 今後の計画・展望

$D_0 \leftarrow S_2$ 遷移の積分断面積に実験との違いがあるのは、電子相関を含めた計算 (CASCI) に問題がある可能性がある。CASCI は電子相関を考慮するという意味では最低レベルの計算である。今後は、考慮する電子配置を増やすことが重要である。

6. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況 (どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか) や、継続して利用する際に行う具体的な内容

ピラジンの $D_0 \leftarrow S_2$ 遷移に関しては、 $3b_{2u}$ 軌道が関与した電子相関が重要であることがわかった。しかし、得られた結果において、積分断面積の実験値との違いが大きい。これは、電子相関の記述が不十分であるからだと思われる。これからは、電子相関を含めるレベルを CASCI から、1-2 電子励起 CI (SDCI)、多配置 1-2 電子励起 CI (MRSDCI) へ上げて計算を行う。得られた結果を、実験と比較することにより多重散乱法という理論の検証も行う。

7. 利用研究成果が無かった場合の理由

現時点では、 $3b_{2u}$ 軌道が重要であることがわかっている。しかし、それまでは $3b_{2u}$ 軌道は比較的エネルギーの低い軌道であり、摂動論的な描像ではあまり重要だとは思っていなかった。その間、 $3b_{2u}$ 軌道を除いて、電子相関のレベルを上げる方向 (CASCI → SDCI → MRSDCI 等) で、計算を進めてきた。それらの計算に時間を割いてきたことが、研究成果が出すに至らなかった理由である。