

## 2P109

### Pathway Analysis for Long-Range Electronic Couplings Using ORMAS CI Method (京大院・理) ○西岡 宏任, 安藤 耕司

[序] 電子移動(ET)の反応速度  $k_{DA}$  は、Marcus の理論から Electronic Coupling( $T_{DA}$ )の自乗に比例する形で求められる。

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{DA}|^2 (\text{FCWD})$$

ここで(FCWD)は熱平均された Frank-Condon 因子である。長距離 ET 反応では、電子がトンネル移動する Bridge の電子状態が  $T_{DA}$  を介して ET 反応に大きな影響を与える。従って、Donor、Acceptor に加えて、Bridge の構造も考慮して、電子状態計算から  $T_{DA}$  の値を高精度で求めることが重要な研究課題となる。さらに、電子のトンネル移動経路やそれら経路間の量子干渉効果を明らかにすることが、ET 反応現象の理解だけでなく ET 系の設計にも重要となる。

従来の Koopmans の定理(KT)に基づいたトンネル経路解析の研究[1,2]では、反結合性軌道を通るトンネル経路は Hartree-Fock(HF)波動関数の提供する質の悪い virtual 軌道によって形成されることから、その信頼性に問題があることが指摘されてきた。また、HF-KT の取扱いでは、電子配置の変化に伴う軌道緩和の効果や静的電子相関の効果が生じるトンネル経路解析に考慮されていない。

そこで我々は、多配置(MC)SCF 法によって得られる最適化された分子軌道を局在化し、それらの局在化分子軌道から結合性軌道や反結合性軌道を経由するトンネル経路中間状態の電子配置関数を構成して、配置間相互作用による経路解析を行った。一連の手続きは電子状態計算パッケージ GAMESS[3] に実装されている Occupation restricted multiple active space (ORMAS) CI 法[4]を利用することで効率よく実行することができる。この要旨では、Butane-1,4-diyil anion をモデル ET 系として、CH<sub>2</sub> 端の lone pair から生じる  $\pi$  軌道(Donor, Acceptor 軌道)間の電子トンネル移動経路を解析した結果を報告する。

[方法] まず、DFT の B3LYP 法、6-311+G\*基底関数系を使用して、Butane-1,4-diyil neutral triplet に対し  $C_{2h}$  の点群の対称性を保持させたまま構造最適化を行った。CH<sub>2</sub> 端は鏡像面  $\sigma_h$  に垂直になるようにとった。次に得られた構造に対して、系の電荷を anion とし 3-21G\*基底関数系を使用した MCSCF 計算を行った。炭素の 1s 軌道から構成される 4 つの分子軌道を frozen occupied core orbital とし、価電子 25 個、active 軌道 24 に対して MCSCF 計算を行うが、その際に active 軌道を HOMO-12 から HOMO までの 13 個の軌道の組(group 1)と LUMO から LUMO+10 までの 11 個(反結合性軌道の数)の軌道の組(group 2)の 2 つに分け、group 1 には 24 個もしくは 25 個、group 2 には 0 個もしくは 1 個の価電子が占有できるとした ORMAS CI 法を用いた。この計算では、2730 個の Slater 行列を考慮していることになる。

次に MCSCF 計算で得られた分子軌道を Edmiston-Ruedenberg の方法[5]で局在化する。得られた局在化分子軌道を用いて、ORMAS CI 計算を再度行う。その際に考慮される電子配置には、図 1 に示したように、Donor、Acceptor の電子配置  $|\Phi_D\rangle, |\Phi_A\rangle$  に加え、一個の正孔が結合性軌道に生じる電子配置(Type I)、一個の電子が反結合性軌道に励起する電子配置(Type II)、結合性軌道に正孔が反結合性軌道に電子が占める電子配置(Type III)など、重要な電子トンネル移動の中間状態がすべて生成されている。これらの電子配置間の相互作用をストックし、超交換機構モデルによる経路解析に使用する。

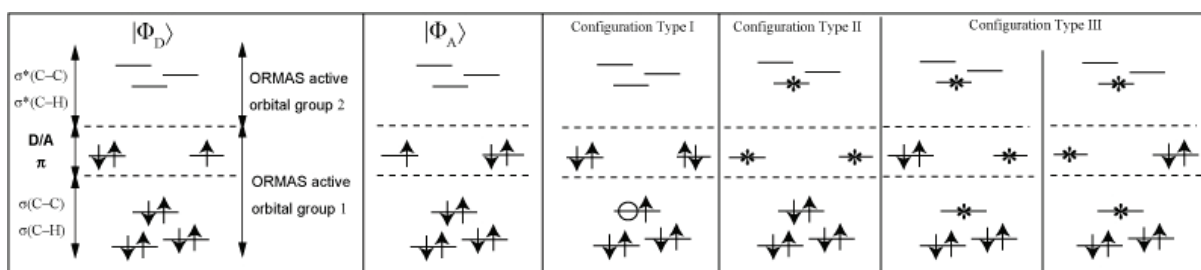


図 1: ORMAS-CI 法で生成された中で電子移動に主要な役割を果たす電子配置(\*は一つの軌道に一つの電子が占め、二重項のスピン対称性を満たす電子配置を表わす)

[超交換機構モデル] Electronic Coupling の値は、CI 計算から得られた基底状態と第一励起状態のエネルギー差の半値  $\Delta/2$  として求めることができる。一方、トンネル経路解析には、次の高次の超交換機構理論モデルを用いる。[6, 7]

$$T_{DA} = T_{DA}^{1st} + T_{DA}^{2nd} + T_{DA}^{3rd} + T_{DA}^{4th} + \dots = V_{DA} + \sum_{K2} \beta_{K2}^{2nd} + \sum_{K3} \beta_{K3}^{3rd} + \sum_{K4} \beta_{K4}^{4th} + \dots$$

$$= V_{DA} + \sum_J \frac{V_{DJ}V_{JA}}{E_{tun} - E_J} + \sum_J \sum_{K(\neq J)} \frac{V_{DJ}V_{JK}V_{KA}}{(E_{tun} - E_J)(E_{tun} - E_K)} + \sum_J \sum_{K(\neq J)} \sum_{M(\neq K)} \frac{V_{DJ}V_{JK}V_{KM}V_{MA}}{(E_{tun} - E_J)(E_{tun} - E_K)(E_{tun} - E_M)} + \dots \quad (1)$$

ここで下付き添字  $D, A$  は Donor と Acceptor の電子配置  $|\Phi_D\rangle, |\Phi_A\rangle$ 、 $J, K, M$  は電子移動中間体の電子配置を表す。 $E_J$  と  $V_{JK}$  は配置関数で展開した Hamiltonian の行列要素の対角項と非対角項である。 $E_{tun}$  はトンネル遷移をしている際の系のエネルギーでありパラメータとして与える。

**【結果と議論】** 表(1)には、(1)式で  $\beta_K^{th} > 10^9$  hartree を満たす経路を考慮し 6 次の項まで計算した結果をまとめた。 $\Delta/2$  の計算結果 16.5 millihartree (mh) と超交換機構モデルから計算した  $T_{DA}$  の結果は良く一致しており、(1)式の摂動論を用いた経路の議論が妥当であることを示している。2 次の項  $T_{DA}^{2nd}$  が最も大きく寄与しており、奇数次の項と偶数次の項はその符号から destructive な干渉を起こしていることが分かる。表 2 には、 $T_{DA}^{2nd}$  の中で各中間状態を通る経路の総和に分割した結果を示した。Type I と Type 2 の経路の寄与はほぼ等しく、その符号から constructive な干渉を起こしている。Type III を経由する経路は、2 次の項への寄与は小さいが、3 次以降については大きな影響を持つ。図 2 では、中間状態として Type I の配置、Type II の配置を通る 2 次の経路の中で最も大きなものとその主要な局在化分子軌道を示した。C2-C3 間の結合性軌道を通して正孔が移動する経路と C2-C3 間の反結合性軌道を通して電子が移動する経路が主要トンネル経路となっている。過去の HF-KT を用いた研究[1]においても同じ 2 つの主要トンネル経路が得られている。しかし、伝播する相互作用の大きさ  $\beta$  は反結合性軌道を通る経路が結合性軌道を通る経路より大きく、総和としても反結合性軌道の経路がドミナントになっている。我々の解析では、主要トンネル経路の大きさは結合性軌道を通る経路の方が大きく、2 次の項の総和としては結合性、反結合性の経路が同程度の寄与をしている。また、結合性、反結合性が混合した経路も 3 次以降の項を介して大きく寄与することなど、新たな結果が得られた。

$E_{tun}$	$T_{DA}^{1st}$	$T_{DA}^{2nd}$	$T_{DA}^{3rd}$	$T_{DA}^{4th}$	$T_{DA}^{5th}$	$T_{DA}^{6th}$	$T_{DA}$	$2 T_{DA} /\Delta$	$\sum_J \frac{V_{D,J}V_{J,A}}{E_{tun} - E_J}$		
(h)	(mh)	(mh)	(mh)	(mh)	(mh)	(mh)	(mh)	(ratio)	$J \in \text{TypeI}$	$J \in \text{TypeII}$	$J \in \text{TypeIII}$
-91.937	-2.58	12.9	-7.00	10.3	-0.894	3.17	16.0	0.972	5.30	6.51	1.02
									(mh)	(mh)	(mh)

表1: 超交換機構モデルによる計算結果。 $(\beta_K^{th} > 10^9 \text{ hartree})$ のみ考慮

表2: 2次の項の各中間状態の寄与

**【まとめ】** ORMAS-MCSCF 計算と局在化分子軌道の方法を組み合わせた方法から電子移動反応の主要電子配置関数を構成し、それらの配置間相互作用から超交換機構モデル(1)式によってトンネル経路を解析した。この方法では、MCSCF で最適化された分子軌道を用いるため、反結合性軌道を通る経路について信頼度の高い解析が行われており、また静的電子相関の効果も取り込まれている。Butane-1,4-diyil anion を対象として経路を解析したところ、従来の HF-KT の研究とは異なる結果を得ることができた。他の飽和有機物を Bridge に持つ場合や、分子軌道の局在化方法を変更した場合の結果についてもポスターで報告する。

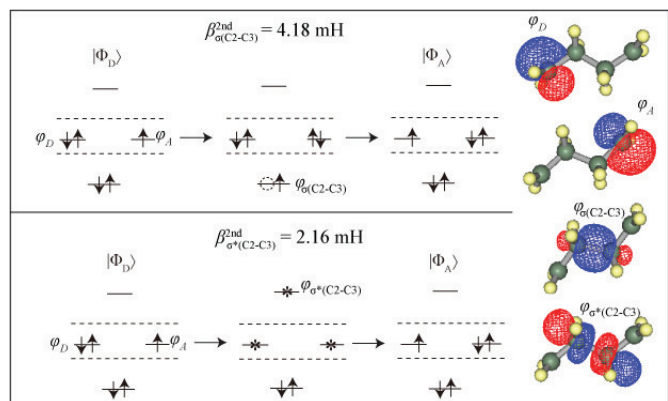


図 2: 主要トンネル経路と局在化分子軌道[8]

- 【文献】**
1. Curtiss, L.A.; Naleway, C.A.; Miller, J.R. *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 387.
  2. Liang, C.; Newton, M.D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2855.
  3. GAMESS, <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>
  4. Ivanic, J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9364.
  5. Edmiston, C.; Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457.
  6. Ratner, M.A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4877.
  7. Hayashi, S.; Kato, S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 2878.
  8. 図 2 中の局在化分子軌道は Winmostar を用いて表示した。千田, 出光技報, 49, 1, 106-111(2006)