

1P-126

ギ酸二量体の電子励起状態に関する高精度な分子軌道計算

(名工大院・工) 陳東輝、志田典弘

Ab initio calculations of the formic acid dimer in the electronic states with high accuracy

(Nagoya Institute of Technology) Touki Chin, Norihiro Shida

【序】電子励起状態における多重水素移動反応は、生体内の化学反応やシグナル伝達等を理解する上で重要な問題である。ギ酸二量体の電子励起状態における2重水素移動反応は、このような問題のプロトタイプとして、実験及び理論で幅広く研究されている。一般的に二量体分子の S_1 状態は、分子全体が励起した状態と片側の分子だけが励起した状態の2つの候補が考えられ、そのエネルギー準位は非常に近接することが予想される。そしてこれら2つの状態は、反応経路の途中で複雑に交差する可能性も考えられる。過去の研究では、ギ酸二量体の電子励起状態における平衡構造の S_1 、 S_2 状態は電荷移動(CT)型の $n-\pi^*$ 遷移であることが報告されている^[1-2]。しかしながらこれらの計算は、波動関数に C_{2h} の対称性を仮定した計算であり、対称性の破れた片側のギ酸だけが励起した状態の可能性については考慮されていない。また参照している分子構造も平衡構造のみであり、水素移動反応の反応経路中での状態の交差や波動関数の変化についても言及されていない。そこで本研究では、ギ酸二量体の電子励起状態に着目し、平衡構造と遷移状態における低い方から数個の電子励起状態をCAS-SCF及びMR-MP法で求め、水素移動反応時の電子励起状態を詳細に検討した。またこれらの計算では、波動関数に対称性を仮定した計算(C_{2h})としない計算(C_s)の両方を行い、片側励起の可能性や両側励起との相対的な安定性についても検討した。

【計算方法】まず最初にCIS計算を行い励起状態の大まかな様子を確認し、次にこの結果をもとにCAS-SCF計算を行い、最後にMR-MP法で動的電子相関の補正を加えた。CAS-SCFの計算には、(8電子6軌道($2\sigma 4\pi$))及び(4電子4軌道($2\sigma 2\pi$))の2種類の活性空間を定義し、複数個の励起状態の比較については前者を、対称性の有無の比較については後者を用いた。基底関数には、6-311G++(d,p)を用いた。片側励起計算については、最初に片側のギ酸に局在化した初期軌道を準備して計算を行った。計算プログラムには、GAMESS及びMOLPROを用いた。

【結果】表1、2は、対称性を仮定した中での平衡構造と遷移構造での励起エネルギーを示したものである。

表1. 平衡構造励起エネルギー

状態	対称性	E(eV) (原点を基底状態とする)
S_1	Bg	7.40
S_2	Au	7.42
S_3	Ag	11.68
S_4	Bu	12.18

表2. 遷移構造励起エネルギー

状態	対称性 (*平衡構造の対称性)	E(eV) (原点を基底状態とする)
S_1	B2g(*Bg)	9.47
S_2	B1u(*Au)	9.94
S_3	Au(*Au)	10.13
S_4	B3g(*Bg)	10.58

表より S_1 、 S_2 状態のエネルギーがかなり近接しており、特に平衡構造ではその差は 0.02 eV しかないことがわかる。また波動関数の対称性より S_1 、 S_2 状態は、平衡構造→遷移構造で状態交差を起こすことなくスムーズにつながっていることがわかる。それに反し S_3 、 S_4 状態では、更に高い励起状態と状態交差を起こし平衡構造と遷移構造で異なる対称性の解が得られた。

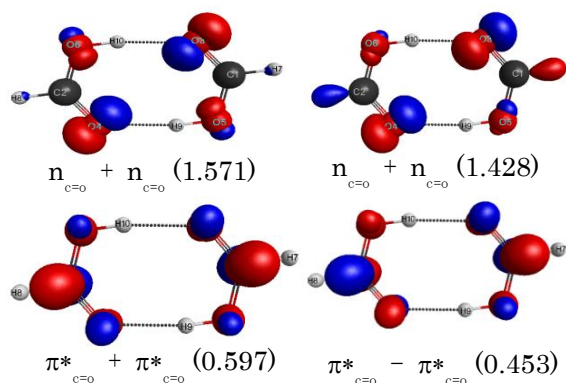


図 1. 平衡状態の S_1 状態自然軌道

表 3. 平衡構造のエネルギー(a.u.)

状態	Cs	C _{2h}
S_0	-377.674782	-377.675093
S_1	-377.408930	-377.402018
S_2	-377.399488	-377.401911

表 4. 遷移構造エネルギー(a.u.)

状態	Cs	D _{2h}
S_0	-377.644979	-377.645094
S_1	-377.332063	-377.332241
S_2	-377.319295	-377.319484

表 3、4 は、波動関数に $C_{2h}(D_{2h})$ 対称性を仮定し両側のギ酸が均等に励起した状態と、 C_s に対称性を落とした時のエネルギーの絶対値を示したものである。平衡構造、遷移状態ともに、両者のエネルギー値は非常に近接していることがわかる。特に平衡状態 S_1 状態では、 $C_{2h}(D_{2h})$ 対称性よりも C_s 対称性の方はエネルギーが低くなっており、対称性の破れた励起状態の存在の可能性が示唆される。図 3、4 は、この時の π^* 軌道を表したものである。図より、 C_s 対称性の計算では、 C_{2h} 対称性の時とは違い、 π^* 軌道が左側のギ酸にのみ確率振幅を持つ片側励起の状態であることがわかる。講演では、これらの詳細、及び MR-MP 計算の結果や反応経路に沿っての電子状態の解析結果について報告する。

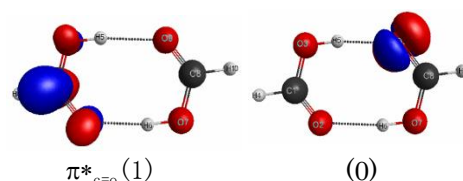


図 2. C_s 対称性での S_1 状態の π^* 軌道 $\pi^*_{c=o}$

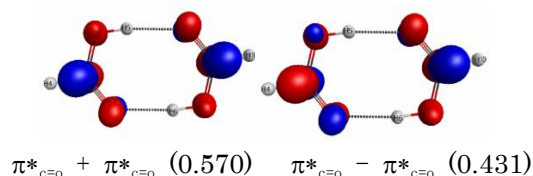


図 3. C_{2h} 対称性での S_1 状態の π^* 軌道

【参考文献】

- (1) U.Lourderaj, K.Giri and N.Sathyamurthy, J.Phys. Chem.A, 2006, **110**, 2709
- (2) Alvaro Cimas, Otilia Mo, Manuel Yanez, Nazario Martin and Ines Corral, Phys.Chem.Chem. Phys., 2010, **12**, 13037