

3P011

1-ナフトール - アンモニアクラスターの  
励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の理論的研究

(東工大資源研) ○清水俊彦、芳川俊平、宮崎充彦、藤井正明

Theoretical study on the size dependence of excited state proton transfer in  
1-naphthol-ammonia clusters

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Shunpei Yoshikawa, Mitsuhiro  
Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】

気相孤立状態の溶媒和クラスターにおける電子励起状態プロトン移動反応の反応機構を解明することを目的に、1-ナフトール - アンモニアクラスター ( $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 0-5$ )) の励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応のサイズ依存性について、時間依存密度汎関数法による理論化学研究を実施した。

最低励起一重項状態  $S_1$  への電子励起で溶液の酸性度が著しく上がる1-ナフトール - アンモニア系は、これまで ESPT 反応のモデルとされてきたが、励起状態の分子構造についてはいまだに明らかになっていない。また、1-ナフトール - アンモニアクラスターは、数個のアンモニア分子があるだけで ESPT 反応が起こるが、ESPT 反応を起こすのにアンモニア分子が何個必要かというサイズ依存性については、20 年以上の議論に関わらず未だに確定していない。Cheshnovsky や Leutwyler、および Fischer らのグループは、ブロードな蛍光スペクトルが現れることから、4 個以上のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こることを結論づけた<sup>[1-3]</sup>。一方、Zewail らのグループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個以上のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した<sup>[4]</sup>。その後、Dedonder-Lardeux らは、クラスターの蒸発について研究を行い、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子のサイズは 5 個であると結論づけ、依然として明確な結論に至っていない。これらの実験はそれぞれ異なる分光学的手法を用いていることから、サイズ依存性について異なる結果が得られている可能性がある。

一方、この問題について理論計算により現象の機構を解明し ESPT 反応のサイズ依存性の解釈ができると考えられるのであるが、1-ナフトール - アンモニアクラスターの ESPT 反応について、これまでに量子化学計算による構造決定を行った研究はわずかであり<sup>[5]</sup>、実験結果を裏付ける報告は一つも見当たらない。そこで本研究では、1-ナフトール - アンモニアクラスターの構造と ESPT 反応のサイズ依存性について、最新の量子化学計算法を用い、実験との対応可能な理論振動スペクトルの結果も踏まえて新たな知見を得ることを試みた。

【計算】

計算については、DFT 法を励起状態に拡張した時間依存密度汎関数理論 TD-DFT (M062X/cc-pVDZ) により電子励起状態の  $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 0-5$ ) の分子構造の最適化を行った。 $S_1$  での構造最適化のための初期構造としては、DFT(M062X/cc-pVTZ)での理論計算により決定した  $S_0$  状態での平衡構造を用いた。得られたすべての安定構造に対して基準振動計算を行ない、各構造が安定構造であることを確認するとともに、赤外吸収強度を見積もることで、振動スペクトルを求めた。0 K での全溶媒和エンタルピーは、スケール因子として 1-NpOH

の  $\nu_{\text{OH}}$  の実験値と計算値の比 0.948 を用いることで零点振動補正をして計算した。

### 【結果と考察】

理論計算により、1-ナフトール-アンモニアクラスターの  $S_1$  状態では、 $n = 3$  まではナフトールからアンモニアへプロトン移動していない non-ESPT 体が最安定構造となり、 $n = 4$  および 5 ではプロトン移動した ESPT 体が最安定構造となることがわかった。図に  $n = 4$  の  $S_1$  状態の場合について、最も安定な ESPT 体 (VIa)、および得られた構造異性体の中で ESPT 体よりはエネルギーが高いものの non-ESPT 体の中で最安定な異性体 (VIb) の二つの最適化構造と理論スペクトルを示す。

両者の振動スペクトルは大きく異なっていることから、IR Dip 分光法による実験でこのサイズの電子励起状態の赤外スペクトルが得られた場合、幾何構造を決定し、ESPT 反応のサイズ依存性の解釈を可能にするものと考えられる。

$n = 4$  の  $S_0$  状態では non-ESPT 体が ESPT 体に比べて 10 kcal/mol 以上も安定であるのに対し、 $S_1$  状態では逆転し、ESPT 体の方が non-ESPT 体に比べ 7 kcal/mol 程度安定となり、この点では  $n = 4$  が最小のサイズという説を支持する。一方、 $n = 4$  の基底状態の構造は non-ESPT 体なので、Franck-Condon 因子の制約により  $S_1$  励起では最初に non-ESPT 体が生じるはずであり、ポテンシャル形状によっては  $n = 4$  で反応しないことも考えられるため、ここでは即断できない。講演では、 $n = 5$  以上の結果を含め、サイズ依存性について論じる予定である。

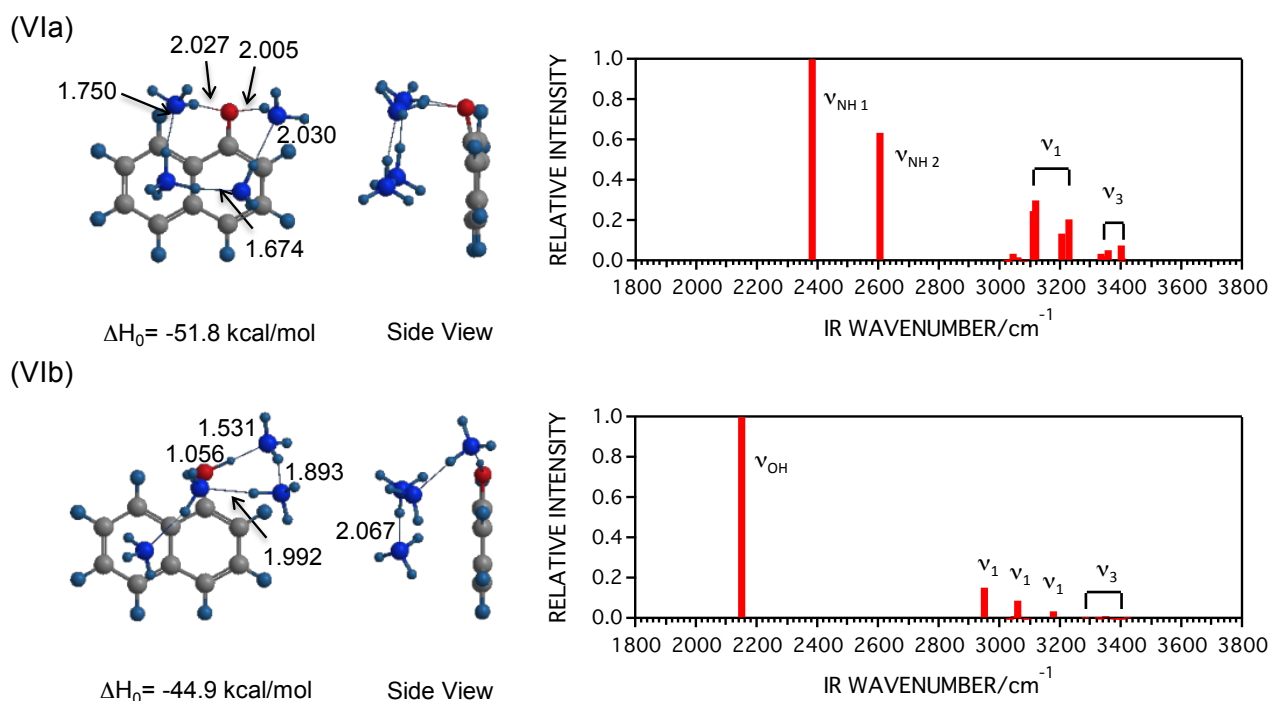


図 1-NpOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の  $S_1$  状態の計算による幾何構造と振動スペクトル

### 【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 191 (1998)
- [3] R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002)
- [4] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [5] W. Siebrand and M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 153 (2000)