

### 3P110

#### AIMD-WKB 法の開発と電子励起状態におけるトロポロン分子内プロトン移動によるトンネル分裂計算への適用

(北大院総化<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 物材機構<sup>3</sup>) ○佐藤 彩<sup>1</sup>, 原 渕 祐<sup>2</sup>, 大谷 優介<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

AIMD-WKB approach to tunneling splitting due to proton transfer in the excited state of tropolone

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>) ○Aya Satoh<sup>1</sup>, Yu Harabuchi<sup>1</sup>, Yusuke Ootani<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

**【序論】**プロトン移動では核の量子性に由来するトンネル効果が重要な役割を果たす。実験的には、トンネル効果は速度論的同位体効果や対称二重井戸ポテンシャルにおける零点準位の分裂として観測されるが、理論的にトンネル効果を扱う場合には、プロトン移動以外の自由度をどのように考慮するかが一つのポイントとなる。また、図1に示すようにプロトン移動を伴う互変異性では電子励起状態において一般に活性化障壁が下がるため、トンネル効果の寄与が大きくなる。励起状態におけるプロトン移動過程について、分子系の全自由度を考慮したトンネルダイナミクスを調べることのできる第一原理動力学計算手法の開発が求められている。

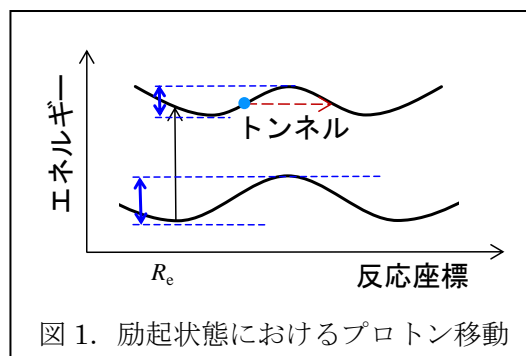


図1. 励起状態におけるプロトン移動

当研究室では最近、分子動力学計算に基づきトンネル分裂を半古典的に見積もる Makri-Miller の方法を *ab initio* 分子動力学(AIMD)プログラムに実装し、アンモニア及びマロンアルデヒドの電子基底状態におけるトンネル分裂計算に適用して実験値と良い一致を得ることに成功した[1]。本発表ではこの手法を電子励起状態に拡張し、トロポロン(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)の励起状態におけるプロトン移動(図2)に伴うトンネル分裂計算へと適用する。分光実験により、トロポロンの第一電子励起状態における振動基底状態のトンネル分裂値は 18.9 cm<sup>-1</sup>と報告されており、同位体効果や他の振動モードの励起の効果など詳細な実験報告がある[2]。一方理論研究では、トンネルに直接関係する 2~3 自由度に制限した座標空間の中での量子力学計算によりトンネル分裂値を議論した報告がある[3]。また、トロポロンの電子基底状態に対し、Makri-Miller 法に基づき経験的ポテンシャル関数を用いた全自由度トンネル動力学計算も報告されている[4]。本発表では、全自由度を考慮した AIMD 計算によりトロポロンの励起状態におけるトンネル分裂値を計算し、トンネル経路への依存性や重要な自由度に関する知見を得ることを目的とする。

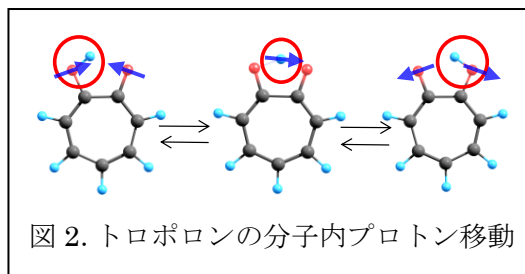
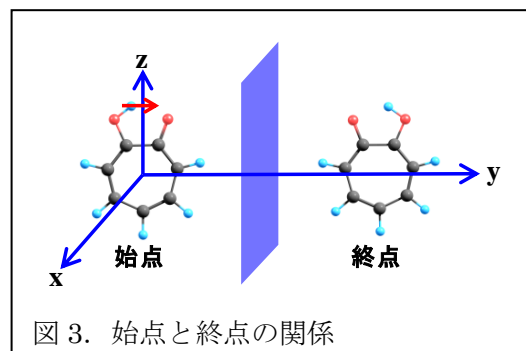


図2. トロポロンの分子内プロトン移動

**【IRC-WKB 計算】**トロポロンの電子基底状態および第一励起状態( $\pi\pi^*$ 状態)に対し、MS-CASPT2/aug-cc-pVDZ 法により平衡構造と分子内プロトン移動の遷移状態構造を決定した。続いて電子励起状態における AIMD 計算を実行するためのより低コストな計算手法を検討し、MS-CASPT2 によるエネルギー障壁と反応経路距離をよく再現する LC-BOP に基づく TDDFT 法を用いることとした。TDDFT 法により固有反応座標(IRC)を計算し、IRC に沿って振動解析を行って各振動モードのゼロ点振動エネルギー(ZPE)を加算し、得られたポテンシャル曲線に基づき WKB 近似の下でトンネル分裂値を求めたところ、トンネル分裂値が実験値

の約 1/10 と過小評価されることを確認した。この過小評価は、IRC の遷移状態前後の曲りに起因するものである。

**【AIMD-WKB 計算】** 次に AIMD-WKB 法によりトンネル分裂値の計算を行う。初期条件についてはマロンアルデヒドの AIMD-WKB 計算[1]で行ったやり方を踏襲し、モード間のエネルギー移動により古典的に反応が起こるのを避けるために自由度の二分を試みた。すなわち、分子内プロトン移動に関する振動自由度には量子力学的な ZPE を与え、それ以外の自由度(以下 bath mode とする)には古典的エネルギー  $kT$  ( $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度)を与え、温度パラメーター  $T$  を変えることで他のモードがトンネル分裂に及ぼす効果を調べた。古典軌道に沿った各点で  $x$ - $z$  平面に関する鏡像の構造を生成し(図 3)、これらの構造をつなぐ 1 次元のトンネル経路を決め、速度のトンネル方向の成分をモニターすることにより古典的転回点を見出し、古典的転回点を始点としてトンネル経路に沿って作用積分を計算し、得られたトンネル振幅を積算したものを多数の古典軌道で平均化して得られたトンネル振幅曲線の傾きを読み取ることでトンネル分裂値を計算する。



トンネル経路の定義であるが、始点と終点をデカルト座標で直線的に線形補間した経路では障壁が高くなりトンネル分裂値を大幅に過小評価されたため、IRC に沿った内部座標変化を参考に、OH と O が近づいてから H が隣の O に移動し、O と OH が離れていく特徴を有する経路となる定義を工夫した (始点→経由点→中点→経由点→終点となるように経由点と中点を導入した)。

現在古典軌道の数を増やしているところであるが、現時点でトンネル分裂値は、0 K で  $27.5 \text{ cm}^{-1}$  (古典軌道 25 本)、10 K で  $27.1 \text{ cm}^{-1}$  (古典軌道 30 本)、30 K で  $27.2 \text{ cm}^{-1}$  (古典軌道 27 本)、50 K で  $33.5 \text{ cm}^{-1}$  (古典軌道 46 本)となり、bath mode のエネルギーが高い程トンネル分裂値が増加する傾向にあることがわかった。計算結果とトンネル経路に関する議論の詳細は当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] Y. Ootani and T. Taketsugu, *J. Comp. Chem.*, **33**, 60 (2012).
- [2] H. Sekiya, Y. Nagashima, T. Tsuji, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10311 (1991).
- [3] M. J. Wojcik, L. Boda, and M. Boczar, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6322 (2000).
- [4] Y. Guo, T. D. Sewell, and D. L. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5040 (1998).