

2P012

時間依存密度汎関数法による 1-ナフトール - アンモニア クラスターの励起状態計算

－励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性－

(東工大資源研) ○清水俊彦、宮崎充彦、芳川俊平、藤井正明

Excited state calculations on 1-naphthol-ammonia clusters by TD-DFT method

- Size dependence on excited state proton transfer -

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Mitsuhiko Miyazaki, Shunpei Yoshikawa, 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-NpOH-(NH₃)_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。

1-ナフトールは最低励起一重項状態 S₁ への電子励起で酸性度が著しく上がると言われており、アンモニアとの分子クラスターは 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は、20 年以上の議論に関わらず未だに確定していない。Cheshnovsky と Leutwyler はブロードな蛍光スペクトルの出現から、4 個のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こると結論し、Fischer グループも寿命測定から同じ結論を得た^[1-3]。一方、Zewail グループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した^[4]。その後、Dedonder-Lardeux らは、クラスターの蒸発を考慮し、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子数は 5 個であると結論したが、依然としてサイズ依存性に関して結論は確立していない。その原因は、これらの実験がそれぞれ異なった分光学的手法を用いていることであり、サイズ依存性に関して異なる結果が得られている可能性がある。

一方、ESPT に対する理論的研究は 2000 年に CIS/6-31+G*レベルの理論計算により ESPT の最小個数が 4 個と報告されているが^[5]、近接した電子状態を有するナフトールクラスターに対する計算としては現在の水準から見て不十分であり、結論は確定していない。そこで、本研究では最新の励起状態に対する量子化学計算を用いてこの問題の解決を試みている。昨年度は n = 4 から励起状態でプロトンがアンモニア側へ移動した構造が現われ始め、n ≥ 5 ではプロトン移動体がより安定になることを報告した。本年度は、プロトン移動の閾サイズ近傍の n = 3~5 において、より徹底的な構造探索を進め、同時に実験条件を考慮して ESPT を起こす最小溶媒分子数に関して議論する。

【計算】S₀ 状態については、DFT 法 (M06-2X/cc-pVTZ) により分子構造の最適化を行なった。S₀ の構造探索における初期構造として、1 - ナフトールの OH 基を中心にアンモニアが水素結合ネットワークを形成する構造を選定することにより構造最適化を行った。電子励起状態については、S₀ 状態で得られた安定構造を初期構造として、時間依存密度汎関数理論 TD-DFT

法 (M06-2X/cc-pVDZ) により L_b 及び L_a それぞれについて構造最適化を行った。得られた電子励起状態の最適化構造はそのエネルギーをより正確に見積もるため、CISD/aug-cc-pVDZ 法により 1 点エネルギー計算を行った。すべての計算は Gaussian 09 を利用した。

【結果と考察】 1 - ナフトールでは接近して存在する二つの電子励起状態である S_1 (L_b) と S_2 (L_a) の両状態の順序および反応性がプロトン移動反応の鍵を握るとされていることから、 S_1 (L_b) のみならず S_2 (L_a) にも安定構造探索の範囲を広げた。

実験との対応を考えると、 S_0 状態の安定構造からの電子励起状態への垂直遷移のエネルギーを考える必要がある。そこで S_0 状態、 L_b 状態および L_a 状態でそれぞれ最適化した構造において、 L_b および L_a への垂直遷移のエネルギーを計算した。ここで、励起状態同士のエネルギー関係を考えるために、 L_b 状態で最適化した構造 (L_b -opt) での基底状態と L_a 状態のエネルギーを計算する必要がある。同じく、 L_a 状態での最適化構造 (L_a -opt) に固定して基底状態と L_b 状態のエネルギーも計算する必要がある。この計算で得られた基底状態からの相対エネルギーは、 S_0 状態での最適化構造の最安定構造からの絶対エネルギーを与える。これらのエネルギーの比較を $n=3-5$ のすべての構造で行った。この内、 $n=4$ の場合について、得られた 8 個の構造異性体について S_0, L_b, L_a 状態のエネルギーを最安定な異性体 IVa の S_0 に対してプロットしたものを図に示す。 $n=4$ の S_0 状態では最安定構造 IVa と次に安定な構造 IVb の間には 0.4 kcal/mol のエネルギー差がある。さらに、最安定構造 IVa と 3 番目に安定な構造 IVc の間には 0.7 kcal/mol のエネルギー差がある。従って、分布はほとんど IVa と IVb に集中していると考えるのが妥当である。これらの垂直遷移で生成するのは L_b 状態であり、 L_a, L_b 共に構造は non-ESPT 体である。従って光励起では、Franck-Condon 因子の制約により最初に non-ESPT 体が生成されると考えられる。励起状態で可能な他の構造を探索すると、図に示す様に PT 体がより安定であるが、そのためにはクラスターが最初に異性化する必要がある。従って、 $n=4$ で ESPT を起こすには異性化バリアを超えられる十分な過剰エネルギーが必要であり、オリジン付近への励起では ESPT が起きないと考えられる。講演では、 $n=3-5$ の結果を含め、サイズ依存性について論じる予定である。

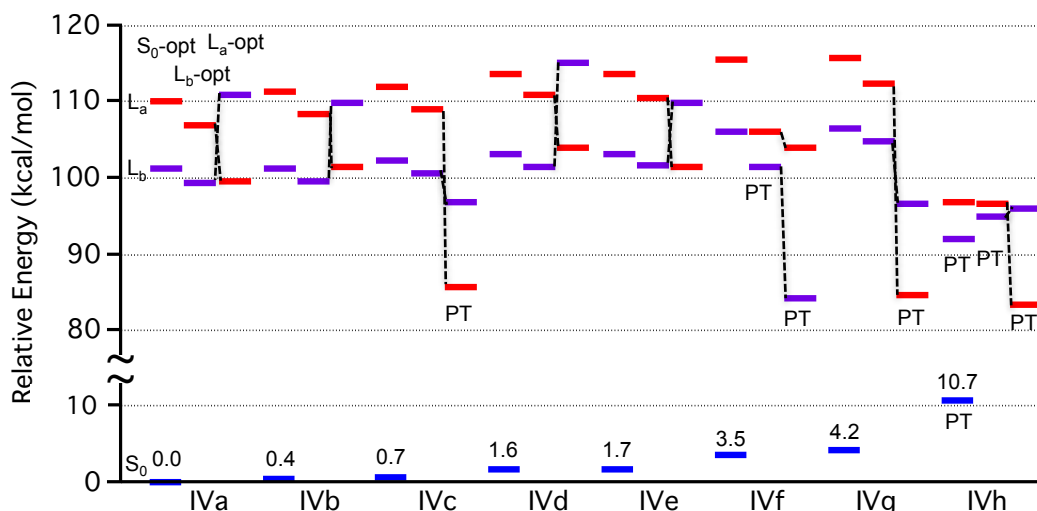


図 1-NpOH-(NH₃)₄ クラスターにおける異性体の励起状態エネルギー準位の比較

【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)