

## 2 P110

### アルゴンマトリックス中のギ酸分子の光解離反応における コンフォメーションメモリー：励起状態 QM/MM-MD シミュレーション (北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大触媒セ<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>)

○新見 佳祐<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>3</sup>

#### Conformational memory in photodissociation of formic acid in Ar matrix: Excited-state QM/MM-MD simulation

(Hokkaido Univ.) ○Keisuke Niimi, Akira Nakayama, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

【緒言】気相中のギ酸分子(HCOOH)に 193 nm の紫外光を照射すると、HCO + OH が主生成物となることが以前から知られている。興味深いことに、ギ酸分子を Ar マトリックス中に閉じ込め、赤外光照射を用いて回転異性体を選択的に制御した上で紫外光を照射した場合、*trans*-HCOOH では CO + H<sub>2</sub>O が、*cis*-HCOOH では CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> が主生成物として生じることが報告されている

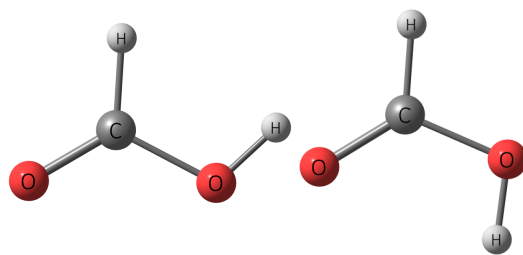


図 1: *cis*-HCOOH(左)と *trans*-HCOOH(右)

(CO/CO<sub>2</sub> 生成比は、*trans*-HCOOH では 5.0、*cis*-HCOOH では 0.42) [1]。このように、反応物の幾何構造に依存し生成物が異なることをコンフォメーションメモリーと呼ぶ。これまでにギ酸分子の光励起後の緩和過程のダイナミクスに関する理論的研究はいくつか報告されているが、コンフォメーションメモリーの再現までには至っていない。例えば、気相中において状態遷移を考慮した MD 計算を行った研究が既に報告されているが[2]、第一電子励起状態(S<sub>1</sub>)のポテンシャル曲面上では異性化障壁が小さいため、失活するまでに幾何構造の情報はほとんど消失してしまい、*cis*-, *trans*-の違いによる CO/CO<sub>2</sub> 生成比の有意な違いは見られず、どちらも CO の方が多く生成している。新たな進展として、近年前田らの成果により、ギ酸分子の光励起後の主要な反応経路が明らかにされた[3]。そこでは、*cis*-HCOOH は 193 nm の光照射により S<sub>2</sub> まで到達可能で、励起後 O-H 結合の解離を伴いながら S<sub>0</sub> まで失活し、CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 生成に至る反応経路が新たに提案された。しかしながら、この反応経路では解離した H 原子は周囲に存在する Ar の影響を受けることが必至であり、実験で観測された CO/CO<sub>2</sub> 生成比を正確に再現するためには周囲の Ar の影響を考慮した動力的なシミュレーションが不可欠である。

本研究では、Ar マトリックスを露わに考慮した QM/MM-MD 法に基づく第一原理計算を行い、ギ酸分子の幾何構造に依存した CO/CO<sub>2</sub> 生成量の関係を定量的に考察し、コンフォメーションメモリーの挙動を明らかにすることを目的とする。

#### 【計算方法】

##### 1. 相互作用ポテンシャル関数の作成

ギ酸分子を構成する C, O, H 原子と Ar 原子間の相互作用ポテンシャルにはモース関数を採用した。

$$V = D_e \left[ \left\{ 1 - \exp(-a(r - r_e)) \right\}^2 - 1 \right]$$

パラメータ  $D_e$ ,  $r_e$ ,  $a$  の値は次のように決定した。まず、ギ酸分子を構成する各原子に対し、5 種類の方向から Ar 原子を近づけ、*ab initio* 電子状態計算を用いて原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を作成した。次にそれらを平均化し、得られたポテンシャル曲線をモース関数でフィッティングした。また、光励起後に解離する H 原子とギ酸分子中の H 原子を区別するため、解離前後で異なるパラメータを使用した。このとき、H 原子と最近接の原子との距離を基準としたスイッチング関数を用いることで、モース関数における 2 種類のパラ

メータを使い分けた。Ar-Ar間のパラメータも同様の手法で定義した。また、*ab initio* 電子状態計算は CCSD(T) / aug-cc-pVTZ を用いた。

## 2. シミュレーションの条件

1348 個の Ar 原子からなる fcc 結晶格子の中心にギ酸分子を埋め込み、周期境界条件のもと QM/MM-MD シミュレーションを行った。電子状態計算レベルは SA4-CASSCF(4,4)/6-31+G\* とした。考慮した電子状態は  $S_0$ 、 $S_1[n(O) \rightarrow \pi^*(CO)]$ 、 $S_2[n(O) \rightarrow \sigma^*(OH)]$ 、 $S_3[\pi(CO) \rightarrow \pi^*(CO)]$  の 4 状態である。MD 計算の時間発展には Velocity-Verlet 法を用い、電子状態の非断熱領域では Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用した[4]。Monte Carlo 法で 80 K から 8 K までアニーリングを行い、系の最適な初期配置を設定した。時間幅は 0.1 fs とし、初期速度として実験条件と同じ 8 K に相当する運動エネルギーを系に与えた。電子状態計算には全て Molpro2008 プログラムを使用した。

**【結果】** 固体 Ar 中の *cis*-HCOOH に対し  $S_2$  まで励起後、 $CO_2 + H_2$  生成に至るトラジェクトリの典型例を図 2 に示す。この例では、7.3 fs で  $S_1$  に遷移し、22.3 fs で  $S_0$  に遷移した。 $S_2$  への励起直後から OH 距離が伸び、約 30 fs で H 原子が完全に解離した。解離した H 原子はギ酸分子から遠ざかろうとするものの周囲の Ar に阻まれ、ギ酸分子の周辺に滞在し続けた。その間、137 fs で HCOO からさらに 2 つ目の H 原子が解離した。2 つの H 原子が固体 Ar により形成される空間内に閉じ込められたまま、Ar と衝突を繰り返しながらエネルギーを失い、最終的に 673 fs で  $H_2$  分子が生成した。この結果は、固体 Ar によるカゴ効果が *cis*-HCOOH から  $CO_2 + H_2$  が生成する反応において大変重要であることを示している。最終的な CO/ $CO_2$  生成比の算出も含めた詳細な結果については当日報告する。

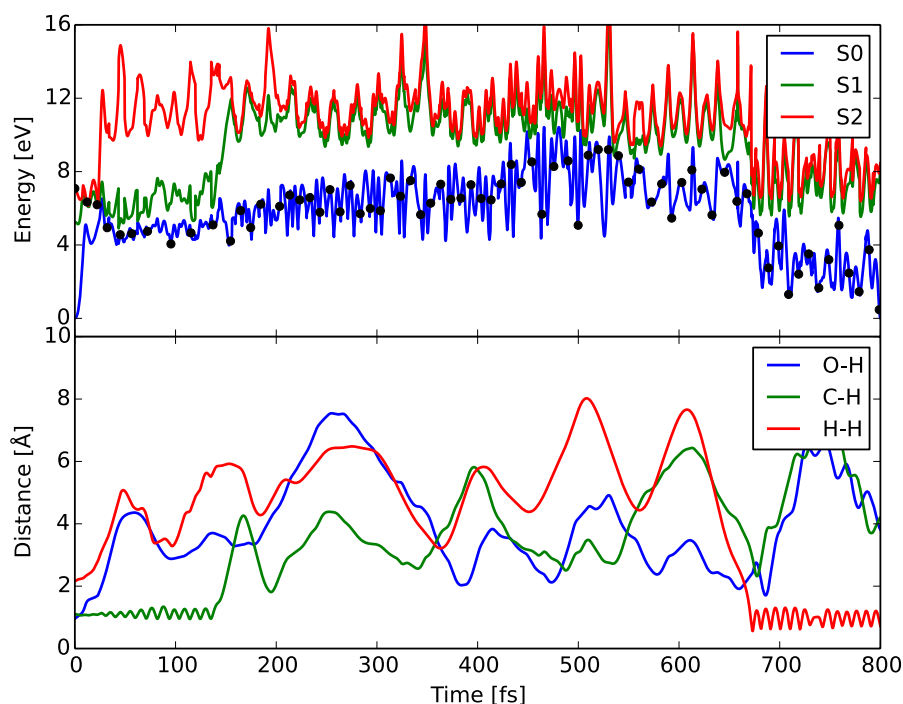


図 2: *cis*-HCOOH の QM/MM-MD シミュレーションの結果。(上段) ギ酸分子の  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$  のポテンシャルエネルギー (eV)。 $t = 0$  の  $S_0$  のエネルギー値を基準とし、黒点は、古典軌道が滞在している電子状態の位置を示す。(下段) O-H、C-H、H-H の原子間距離 (Å)。

## 【参考文献】

- [1] L. Khriachtchev, E. Macoas, M. Pettersson, and M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10994 (2002).
- [2] E. Martínez-Núñez, S. Vázquez, G. Granucci, M. Perisco and C. M. Estevez, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2836 (2005).
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1900 (2012).
- [4] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).