4P093

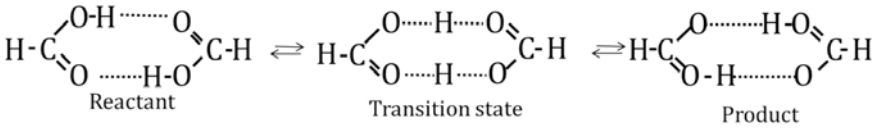
CASPT2、MRCI 法によるギ酸２量体の電子励起状態に関する理論的研究

(名工大院・工)　○陳東輝、志田典弘

Theoretical study of the electronic excited states in Formic Acid Dimer by the CASPT2 and MRCI methods

(Nagoya Institute of Technology)　○Touki Chin,　Norihiro Shida

【序】多重水素移動反応(MPT)は、生体内の化学反応やシグナル伝達等に重要な役割を演じている。多くの場合、このような反応には電子励起状態が関与している。昨年我々は、多重水素移動反応のプロートタイプとしてギ酸二量体(FAD)を選び、電子励起状態の特性を MR-MP 法で解析し、その結果を本討論会で報告した。



しかし FAD の電子励起状態は大変に難しく、定量的な解析、特に反応障壁や反応経路等、MPT に直接関与する物性の定量的解析は不充分であった[1]。これは過去の研究に於いても同様で、FAD の電子励起状態に関する理論研究そのものが極めて数が少なく、それらの研究も平衡構造における励起エネルギー等の解析に限られていた[2]。そこでこの研究では、昨年度の研究を発展させ、（１）FAD の電子励起状態を精度良く計算する方法の検討、（２）平衡構造(EQ)と遷移状態(TS)の分子構造、相対的なエネルギー、電子状態の特性の解析、（３）反応経路の解析やその途中での状態交差の可能性、（４）分子構造と電子状態に対称性を主題として研究を行った。

【計算方法】MPT の解析では、ポテンシャル曲面上の全ての分子構造で同程度の計算精度が必要となる。しかし昨年度の研究で、MR-MP 法のような低次の摂動法はこのような計算に不向きなことが解った。そこでこの研究では、MR-CI 法を主な計算法として採用し、CAS-PT2 法、CAS-SCF 法を補助的に併用した。MR-CI 法と CAS-PT2 法の参照状態には、CAS-SCF 法の結果を用いた。CAS-SCF の計算には、(8 電子 6 軌道(4σ2π)) 及び (12 電子 10 軌道(6σ4π)) の 2 種類の活性空間を用いた。基底関数には Dunning の aug-cc-pVnZ を用い、計算プログラムには MOLPRO を用いた。

【結果】図１は、基底状態の EQ と TS における励起状態の垂直励起エネルギーと対称性に基づく相関を点線で表したものである。この計算には、それぞれ C_{2h},D_{2h} 対称性を仮定した CIS 法を用いた。図１より、第一、第二励起状態(S_1,S_2)以降の励起状態(S_3〜)では、EQ→TS の反応経路中で状態交差を起こしていることがわかる。

［図１］垂直励起エネルギー

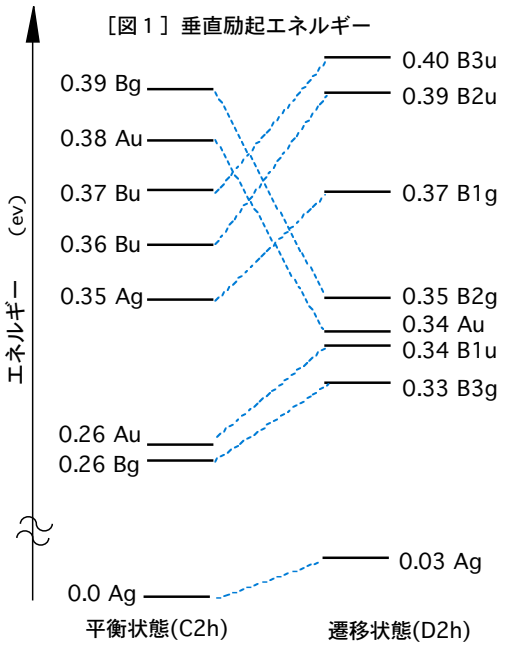
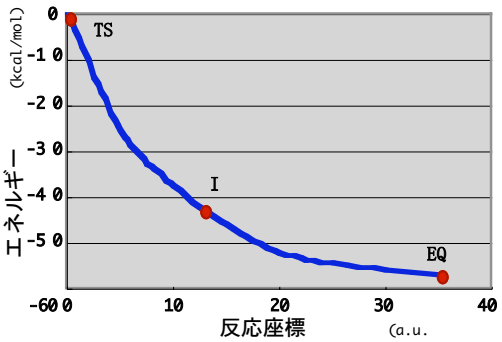


表１は、S_1 と S_2 に対応した EQ,TS をいろいろな方法で求め、その時のエネルギーを比較したものである。S_1,S_2 共、反応障壁(BA)は基底状態(S_0)に比べてかなり大きくなる。また各方法で BA も大きく異なる。特に CAS-PT2 法は他の方法に比べ BA が極端に小さくなり、昨年度の MR-MP 法と同様、このような問題に摂動法を適用することの危険性が示唆される。

［表１］各計算法でのS1,S2のエネルギーと反応障壁

電子状態	方法	平衡状態(a.u.)	遷移状態(a.u.)	反応障壁(Kcal/mol)
S_0	HF	-377.618212	-377.590490	17.4
S_1	CAS	-377.392254	-377.301967	56.6
	CASPT2	-378.506041	-378.479563	16.6
	MRCI	-378.274049	-378.211680	39.1
S_2	CAS	-377.391021	-377.288777	64.1
	CASPT2	-378.518522	-378.462677	35.0
	MRCI	-378.272076	-378.195933	47.8



［図２］反応経路と自然軌道

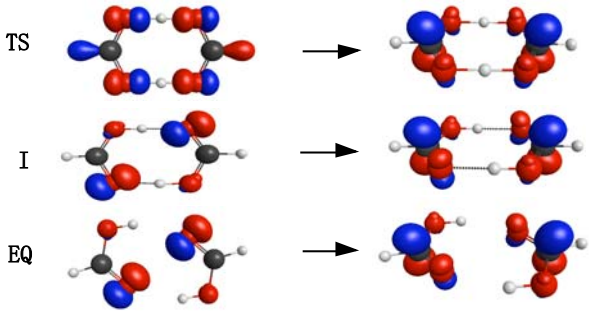


図２は、CAS-SCF 法で求めた S_1 の反応経路と電子状態の変化を自然軌道で表したものである。図１の相関図で予想された通り、S_1 の反応経路は TS→EQ と滑らかに繋がり、それと共に電子状態も滑らかに変化して行く。また自然軌道の形状からもわかるように、S_1 の電子状態は主に O 原子の非占有軌道(n)から C 原子を中心とした反結合性軌道(π*)への励起であることがわかる。

［表２］Cs対称性の基でのS1のエネルギーと反応障壁

電子状態	方法	平衡状態(a.u.)	遷移状態(a.u.)	反応障壁(Kcal/mol)
S_1	MRCI	-378.2993153	-378.220166	45.8

表２は、表１の S_1 の MR-CI 法で得られた EQ,TS に対して、電子状態を Cs 対称性まで落として再計算した時のエネルギーである。この対称性の基では、２つのギ酸の対称性が破られた非対称な電子状態が記述可能となる。表２の結果は、対応する表１の結果と比較して、明らかに有為のエネルギー低下がみられる。これは FAD の励起状態が、左右比対称の電子状態であることを示唆している。更に解析を進めたところ、このような非対称な電子状態では EQ,TS が平面構造からずれることが確認された。

［図３］S1の平衡構造

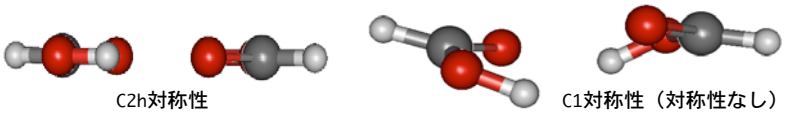


図３は、C_{2h} 対称性と C_1 対称性（対称性なし）の基で求めた S_1 の EQ を比較したものである。EQ は、もはや平面構造ではなくなる。講演では、これらの詳細、及び S3 以降の高励起状態についても報告する。

[1] 陳　東輝、志田　典弘、分子科学討論会　2013、1P126

[2] Alvaro Cimas, Otilia Mo, Manuel Yanez, Nazario Martin and Ines Corral, Phys.Chem.Chem. Phys.,2010,**12**,13037, U.Lourderaj,K.Giri and N.Sathyamurthy, J.Phys. Chem.A, 2006, **110**, 2709-2717