

水素結合二量体における励起状態二重プロトン移動の 非同期・協奏反応経路

弘前大院・理工

○山崎祥平

Asynchronous-Concerted Reaction Path of the Excited-State Double Proton Transfer in a Hydrogen-Bonded Dimer

○Shohei Yamazaki

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Japan

【Abstract】 Potential-energy profiles along IRC paths are calculated for the excited-state double proton transfer (ESDPT) in the heterodimer of 6H-indolo[2,3-b]quinoline (6HIQ) and 7-azaindole (7AI) as well as the homodimer of 7AI using the TDDFT method. For each dimer, the calculated excited-state IRC exhibits a single transition state along the reaction path of ESDPT, which suggests the concerted mechanism rather than the stepwise mechanism. The transfer of two protons is observed in separate parts of the IRC. In other words, the concerted ESDPT is likely to proceed asynchronously in the 6HIQ/7AI heterodimer as well as in the 7AI homodimer. The IRC paths are also calculated with the CIS method. As a result, two transition states are found for the ESDPT of each dimer, which suggests the stepwise mechanism. The discrepancy between TDDFT and CIS suggests that dynamical electron correlation plays a critical role to determine the reaction path of ESDPT in hydrogen-bonded dimers.

【序】 水素結合を介した励起状態プロトン移動反応は、多くの分子で見られる普遍的な光化学反応である。中でも典型的、かつ精力的に研究されてきたのが、7-アザインドール (7AI) 分子のホモ二量体 (Fig. 1 左) における励起状態二重プロトン移動 (ESDPT) 反応である。実験 [1] および理論 [2] の研究から、7AI ホモ二量体では、一段階の反応で両方のプロトンが移動する協奏的機構で ESDPT が進行すると結論付けられている。

一方、6H-indolo[2,3-b] quinoline (6HIQ) と 7AI のヘテロ二量体 (Fig. 1 右) の実験研究では、当初、プロトンが1個ずつ移動する段階的機構で ESDPT が起こると提案された [3]。だが後の計算 [4] によると、CIS 法による構造最適化ではプロトン1個が移動した中間体を得られるが、より高精度の EOM-CCSD 法でエネルギーを再計算すると対応するエネルギー極小が消えてしまう。よって、これまでの結果からは ESDPT の機構を確定できない。

本研究では、6HIQ/7AI ヘテロ二量体における ESDPT 反応の機構をより明確に決定するため、CIS 法の代わりに TDDFT 法を用いて、励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲線の計算を実行した。また、予測される反応機構が計算手法によって変化する原因を検証するために、CIS 法でも同様の計算を実行して結果を比較した。

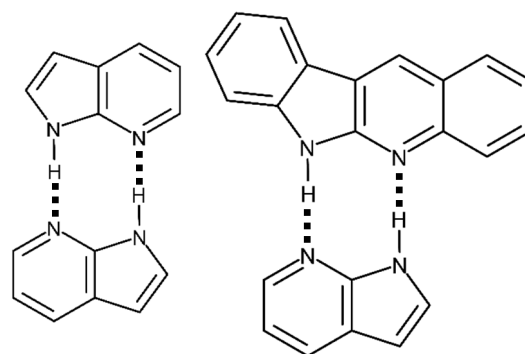


Fig. 1. Molecular structure of 7AI homodimer (left) and 6HIQ/7AI heterodimer (right).

【方法 (理論)】 6HIQ/7AI ヘテロ二量体と 7AI ホモ二量体の ESDPT 反応について、 S_1 状態 (局所励起状態) における IRC 計算を、TDDFT 法・CIS 法の二通りの方法を用いて実行した。TDDFT 法の交換相関汎関数には、CAM-B3LYP を採用した。特に、汎関数に対する CAM (Coulomb-attenuating method) のような長距離補正は、電荷移動状態についてエネルギーの過小評価を避け、ESDPT 反応の機構について妥当な予測を行うために必要である [2a]。TDDFT と CIS のいずれについても、基底関数として Sapporo-DZP-2012 を使用し、GAMESS を用いて計算を実行した。

【結果・考察】 6HIQ/7AI ヘテロ二量体の ESDPT について計算したポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。TDDFT 計算では、7AI ホモ二量体 [2] と同様、ただ一つの遷移状態 (TS_{TDDFT}) を通り、一段階の反応で二重プロトン移動の完了する経路が得られた (Fig. 2a)。この結果は、この二量体の ESDPT が協奏的機構によって起こることを強く示唆している。また、IRC に沿った構造変化に着目すると、エネルギーが急激に上昇する $-1 \sim 0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ の区間で一個目のプロトンが、エネルギーが急激に下降する $2 \sim 3 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ の区間で二個目のプロトンが移動する。この構造変化は、二重プロトン移動が非同期的に進行することを示している。さらに、 $0 \sim 2 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ の区間においてポテンシャルエネルギーがほぼ一定の値を示すが、ここでは二か所の N-H...N 水素結合について N 原子間の距離の変動が起こっている。

一方、CIS 計算では、過去の理論研究 [4] と同様、プロトンの一個だけ移動した中間体を経る経路、つまり段階的機構を示唆する経路が得られた (Fig. 2b,c)。TDDFT と CIS の間に見られるこの相異から、動的電子相関の取り込みが反応機構の決定に定性的な寄与をもたらしていると言える。

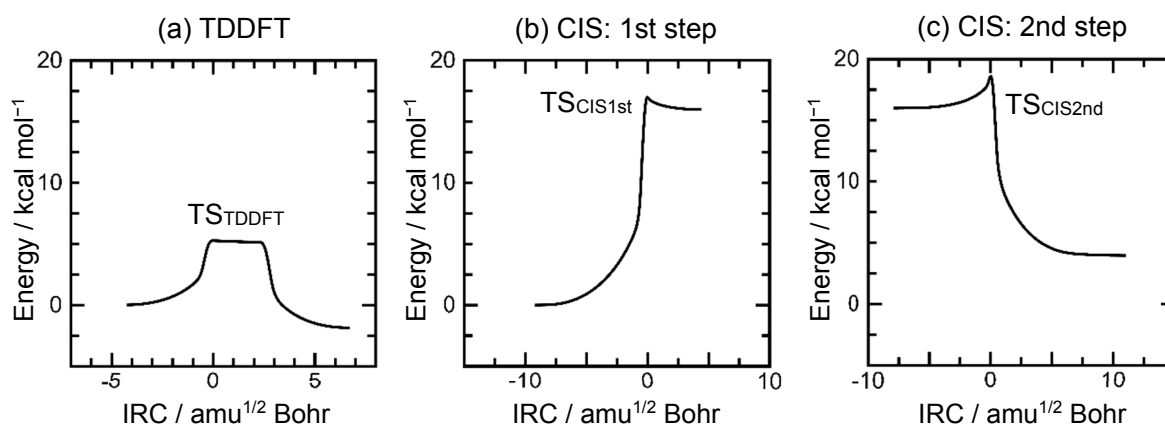


Fig. 2. Excited-state (S_1) potential-energy curves along IRC paths of ESDPT in the 6HIQ/7AI heterodimer calculated at the (a) TDDFT (concerted mechanism) and (b)(c) CIS (stepwise mechanism, first and second SPTs for b and c, respectively) levels. The energy of S_1 minimum at each computational level is set to be zero.

【参考文献】

- [1] (a) S. Takeuchi and T. Tahara, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 5285 (2007); (b) H. Sekiya and K. Sakota, *J. Photochem. Photobiol. C* **9**, 81 (2008).
 [2] (a) X. Yu, S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011); (b) K. Ando, S. Hayashi and S. Kato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 11118 (2011); (c) R. Crespo-Otero, N. Kungwan and M. Barbatti, *Chem. Sci.*, **6**, 5762 (2015).
 [3] W.-T. Hsieh *et al.*, *ChemPhysChem* **9**, 293 (2008).
 [4] W.-P. Hu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 226 (2010).