

RISM-SCF及びMRMP法による
励起状態プロトン移動反応の研究

(京大院理) 山崎祥平、加藤重樹

【序】

励起状態プロトン移動反応(ESPT)は化学の分野で最も基本的な反応の1つであり、長年に渡る研究が行われている。ESPTを起こす分子の中でも非常に特徴的な振る舞いを示すものに、1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol (1DMN2) (図1)がある。一般に、ESPTは反応後の状態からの蛍光における非常に大きな Stokes shift によって特徴づけられるが、1DMN2の蛍光スペクトルにおいてはESPTの存在を示すシフトは極性溶媒中においてのみ現れる。即ち、この反応において溶媒は決定的な役割を果たしており、理論的に正しく解析するためには溶媒の効果を考慮した上で精度の高い電子状態計算を行う必要がある。

我々は、1DMN2のアセトニトリル溶液中における分子内ESPT反応についてRISM-SCF法とMRMP法を併用した計算を行い、その自由エネルギー曲線を作成した。さらに、基底状態(S₀)からの励起エネルギー及び励起状態(S₁)からの発光エネルギーを計算し、実験値との比較を行った。

【計算方法】

溶質分子(1DMN2)が状態 (S₀またはS₁)にあるときの系の自由エネルギーは次式によって表される。

$$F_{\alpha} = E_{solute,\alpha}^{(0-1)} + \Delta\mu_{\alpha} + E_{solute,\alpha}^{(2)}$$

ここで、右辺第1項は従来のRISM-SCF法で得られる状態における溶質分子のエネルギー(CASSCFで計算)、第2項は過剰化学ポテンシャルである。また、右辺第3項は溶質分子の動的電子相関エネルギー(2次の摂動エネルギー)であり、RISM-SCF法で決定された溶媒の静電ポテンシャルの存在下でMRMP計算を行うことで得られる。

$$E_{solute,\alpha}^{(2)} = \sum_I \frac{\left| \langle \Psi_{\alpha}^{(0)} | \hat{V} | \Psi_I^{(0)} \rangle \right|^2}{E_{\alpha}^{(0)} - E_I^{(0)}}$$

上式における0次の波動関数およびエネルギー、そして摂動 \hat{V} は全て solvated Fock 演算子の下で得られたものである。

一方、励起エネルギーはS₀状態における溶媒のポテンシャルの下でS₀及びS₁状態のエネルギーをそれぞれMRMP法によって計算し、その差を求めることで得られる。発光エネルギーについては同様の計算をS₁状態の溶媒ポテンシャルの下で行うことで求めることができる。

【結果】

RISM-SCF/MRMP法によって得られたS₀及びS₁状態の自由エネルギー曲線を図2に示す。この自由エネルギー曲線から、1DMN2のESPTが障壁を持たない発熱反応であることが示された。この結果は、実験で得られる蛍光スペクトルから予想される反応機構とよく合っている。さらに、励起及び発光のエネルギーについても実験値をよく再現する結果になった(表1)。

また、比較のために (i) MRMP のみの計算、(ii) RISM-SCF のみの計算、(iii) CASSCF のみの計算を行ったところ、自由エネルギー(またはポテンシャルエネルギー)曲線、励起・発光エネルギーの両方について結果は (i)(ii)(iii) とともに実験と矛盾するものになった。これは、溶媒効果と溶質の動的電子相関の効果の両方が反応に定性的な影響を与えていることを示している。

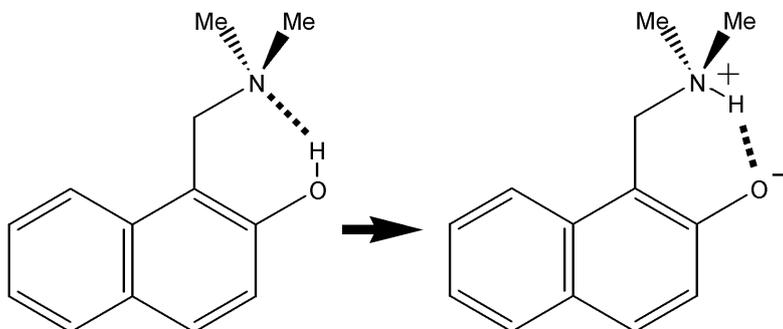


図1 : 1DMN2のESPT

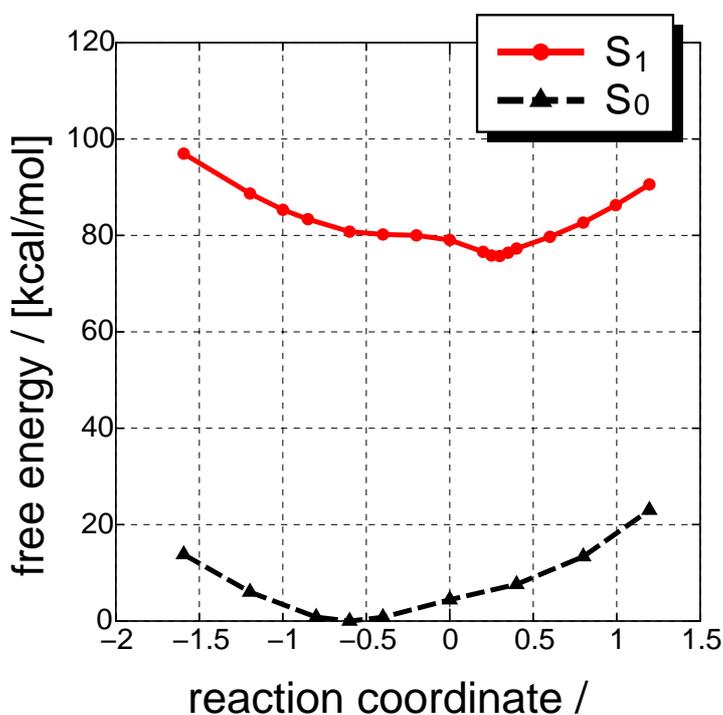


図2 : RISM-SCF/MRMPで得られた自由エネルギー曲線

	励起	発光
RISM-SCF/MRMP	3.77	2.85
MRMPのみ	3.75	3.35, 2.82
RISM-SCFのみ	4.30	3.77, 3.15
CASSCFのみ	4.30	3.76
実験	3.76	2.84

表1 : 励起及び発光エネルギー(単位 : eV)