

AIMD-WKB 法の開発と電子励起状態におけるトロポロン

分子内プロトン移動によるトンネル分裂計算への適用

(北大院総化¹, 北大院理², 物材機構³) ○佐藤 彩¹, 原渕 祐², 大谷優介³, 武次徹也²

【序論】プロトン移動では核の量子性に由来するトンネル効果が重要な役割を果たす。実験的には、トンネル効果は速度論的同位体効果や対称二重井戸ポテンシャルにおける零点準位の分裂として観測されるが、理論的にトンネル効果を扱う場合には、プロトン移動以外の自由度をどのように考慮するかが一つのポイントとなる。また、図 1 に示すようにプロトン移動を伴う互変異性では電子励起状態において一般に活性化障壁が下がるため、トンネル効果の寄与が大きくなる。励起状態におけるプロトン移動過程について、分子系の全自由度を考慮したトンネルダイナミクスを調べることができる第一原理動力学計算手法の開発が求められている。

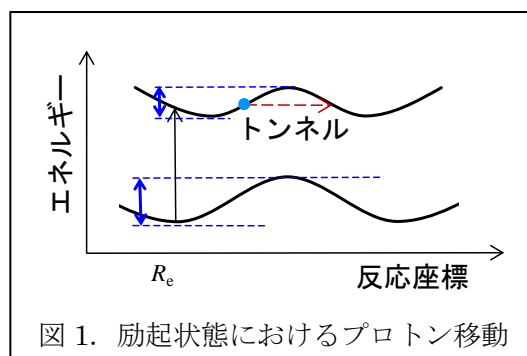


図 1. 励起状態におけるプロトン移動

当研究室では、分子動力学計算に基づきトンネル分裂を半古典的に見積もる Makri-Miller の方法を *ab initio* 分子動力学(AIMD)プログラムに実装し、アンモニア及びマロンアルデヒドの電子基底状態におけるトンネル分裂計算に適用して実験値と良い一致を得ることに成功した[1]。本発表ではこの手法を電子励起状態に拡張し、トロポロン($C_7H_6O_2$)の励起状態におけるプロトン移動 (図 2) に伴うトンネル分裂計算へと適用する。分光実験により、トロポロンの第一電子励起状態における零点状態のトンネル分裂値は 18.9 cm^{-1} と報告されており、同位体効果や他の振動モードの励起の効果など詳細な実験報告がある[2]。本発表では、全自由度を考慮した AIMD 計算によりトロポロンの励起状態におけるトンネル分裂を計算し、トンネル経路への依存性や重要な自由度に関する知見を得ることを目的とする。

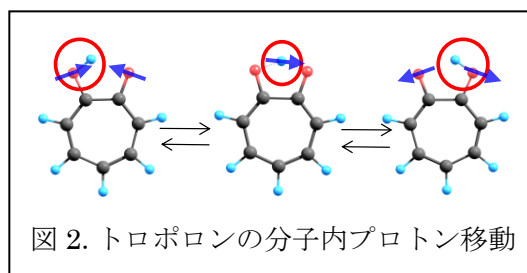


図 2. トロポロンの分子内プロトン移動

【計算】トロポロンの電子基底状態および第一励起状態($\pi\pi^*$ 状態)に対し、MS-CASPT2/aug-cc-pVDZ 法により平衡構造と分子内プロトン移動の遷移状態構造を決定した。続いて電子励起状態における AIMD 計算を実行するためのより低コストな計算手法を検討し、MS-CASPT2 によるエネルギー障壁と反応経路距離をよく再現する LC-BOP に基づく TDDFT 法を用いることとした。固有反応座標(IRC)をトンネル経路と仮定して WKB 近似の下でトンネル分裂値を求めたところ、反応経路の曲がりに起因してトンネル分裂値が実験値の約 1/10 と過小評価されることを確認した。次に AIMD-WKB 法によりトンネル分裂値の計算を行った。トンネル経路については、始点と終点を直線的に線形補間した経路では障壁が高くなりトンネル分裂値が大幅に過小評価されたため、IRC に沿った内部座標変化を参考に、OH と O が近づいてから H が隣の O に移動し、O と OH が離れていく特徴を有する経路となる定義を工夫した。計算結果とトンネル経路に関する議論の詳細は当日報告する。

【参考文献】

[1] Y. Ootani and T. Taketsugu, *J. Comp. Chem.*, **33**, 60 (2012).

[2] H. Sekiya, Y. Nagashima, T. Tsuji, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10311 (1991).