

水素原子移動を伴ったスピン反転機構の研究

埼玉大院・理工

○渡部 祐也, 小井土勝一, 中富大喜, 高柳 敏幸

重原子を含んだ化学反応では, スピン反転 (スピン禁制遷移, Spin-Inversion, SI) がたびたび起こる. スピン反転とは, 二つの異なったスピン状態のポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface, PES) がエネルギー的に近づくことで起こるスピン状態の変化である. 従って, 重原子を含んだ化学反応では複数の異なる電子スピン状態の PES をもつためスピン反転は起こりやすく, 反応においても重要な役割を果たしている[1-2].

[3]

しかし, スピン反転箇所は結合長や角度などの構造から直感的に理解することが難しい. そこで私たちは以前 GRRM と 2×2 の有効ハミルトニアン H_{eff} を用いてスピン反転箇所の自動探索する手法を開発した[3]. 本研究では同様の手法を用いて ${}^{6,4,2}\text{Nb} + \text{C}_2\text{H}_4$ の C-H 結合の活性化反応におけるスピン反転を考慮した反応経路と, スピン反転箇所と分子構造の関係を調べた[4]. 計算レベルは B3LYP, 基底関数は C と H には 6-311++G(3df,3pd) を, 一方で Nb には有効内殻ポテンシャル SDD を用いた. 有効ハミルトニアンの非対角項 χ は 100 cm^{-1} とした.

ここでは反応経路の中で最も特徴的なものを取り上げる. Fig. 1 に Nb-C-C が三員環構造を保ったまま, 反応が進む経路を示した. この経路では三つのスピン反転を通して反応物から生成物へ変化している. このことからスピン反転が反応において密接に関係していることがわかる. また, 二か所目のスピン反転の前後では, 水素原子の移動が見られる. つまり, 構造の変化からスピン反転箇所を理解することができる. 詳細は当日発表する.

$$H_{eff}(Q) = \begin{pmatrix} V_{HS}(Q) & \chi \\ \chi & V_{LS}(Q) \end{pmatrix}$$

Mixed-spin effective Hamiltonian : V_{HS} and V_{LS} are the the potential energy surfaces with high and low spin multiplicities, respectively. χ is spin-orbit coupling parameter.

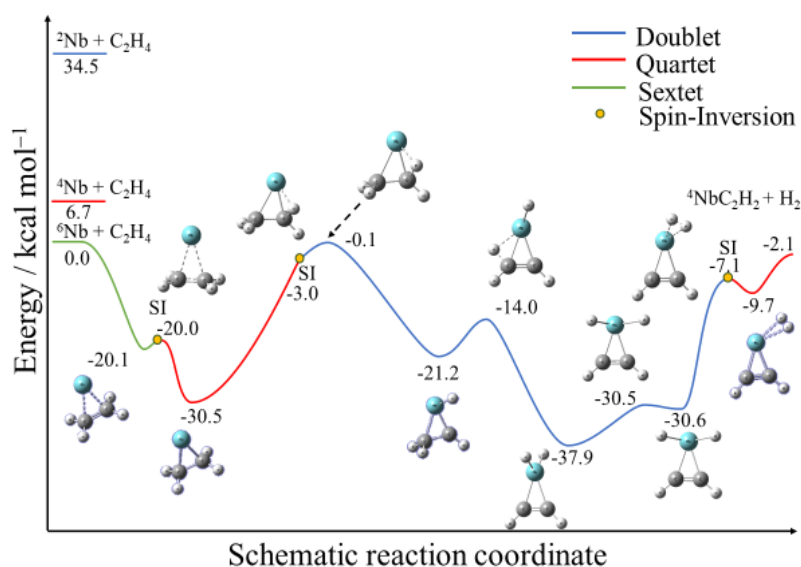


Fig. 1 Schematic representation of the low-energy pathways for the ${}^{2,4,6}\text{Nb} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow {}^4\text{NbC}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ reaction potential energy diagram. The potential energy surfaces were calculated using the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) + SDD level of theory.

参考文献

- [1] S. Shaik, H. Chen, D. Janardanan, *Nat. Chem.*, **3** (2011) 19-27.
- [2] J. Harvey, R. Poli, K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **238-239** (2003) 347-361.
- [3] T. Takayanagi, T. Nakatomi, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 1319-1326.
- [4] M. Kawano, S. Koido, T. Nakatomi, Y. Watabe, T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.*, **1155** (2019) 31-37.