

(エモリー大¹、豊田理研²、京大福井センター³) 前田 理^{1,2}、大野 公一²、諸熊 奎治^{1,3}

【序】 光反応の理論解析では、励起状態のポテンシャル面(PES)上での結合組み換え反応、低い励起状態または基底状態への非断熱遷移、および、非断熱遷移後の PES 上での結合組み換え反応を考慮する必要がある。このとき、結合組み換えがどの励起状態で起こるかは反応によって異なるため、光エネルギーより低い全ての状態を調べる必要がある。各 PES 上での結合組み換えは、PES 上の一次鞍点である遷移状態(TS)構造を求めることによって解析できる。また、交差領域内でエネルギー的に最も実現し易い点である交差領域内エネルギー極小点(MSX)構造が非断熱遷移の最も起こり易い構造として求められてきた。従って、光エネルギーより低い全ての状態に関する TS 構造と MSX 構造を系統探索する必要がある。

TS 構造と MSX 構造は構造最適化計算によって求められる。しかし、励起状態の TS や MSX の構造は通常分子構造とは大きく異なる場合が多く、それらの初期推定は基底状態の構造最適化計算の場合よりも一般に難しい。信頼できる解析を行うには十分多くの初期推定を系統的に考慮しなければならず、膨大な計算コストを要する。本研究では、基底状態の PES 上の TS 構造を系統的に自動探索するために開発してきた GRRM(Global Reaction Route Mapping)法[1]を、励起状態の TS 構造および MSX 構造の系統探索に応用した。

【GRRM 法】 GRRM を行うには、極小点から TS 構造へと PES を上る手法と TS から別の極小点へと PES を下る手法が共に必要である。TS から PES を下ることは固有反応経路(IRC)追跡によって可能であるが[2]、上ることは不可能であった。極小点から一次鞍点へと向かう方向では、ポテンシャルは調和近似から下方に歪む。我々はこの特徴に着目し、非調和下方歪追跡(ADDF)によって極小点から TS へと PES を上ることができることを見出した。これにより、ADDF と IRC 追跡を組み合わせた GRRM が可能となった[1]。

【GRRM 法の光反応解析への応用】 GRRM 法は励起状態の PES にもそのまま適用可能であるように思えるが、励起状態の PES 上にはより低い状態とのコニカルインターセクション(CI)による微分の不連続領域が存在し、PES に直接適用することは出来ない(より高い状態との CI による不連続領域も存在するが、それらは一般に TS よりも高い領域にあり、反応経路探索では問題とならない)。特に、エネルギー的に低い CI 同士を結んでいる TS は、PES への GRRM 法の直接応用では発見することが出来ない。そこで、CI 領域を滑らかな連続関数に変換し、尚且つ、それ以外の領域では PES とほぼ等価になるようなモデル関数(1 式)を導入した。

$$V = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) + \frac{1}{2} \left[(E_1 - E_2)^2 + 4 \left\{ \frac{\alpha}{2} \exp \left[- \left(\frac{E_1 - E_2}{\alpha} \right)^2 \right] \right\}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$E_1 \geq E_2$ の場合、この関数上での多くの TS と極小点は E_1 に対応する PES 上のものとはほぼ等価で、その PES 上での再最適化によって簡単に真のものが得られる。また、いくつかの極小点は PES 上の極小点ではなく MSX 構造と良く似ているが、これは 1 式の関数値とポテンシャルエネルギー値の差からすぐに判別できる。任意のパラメータ α は、経験的に、励起エネルギー

ギーの 1/10 程度が適当である。

一方、MSX 探索では 2 式のようなモデル関数に GRRM 法を応用した。

$$V = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) + \frac{(E_1 - E_2)^2}{\beta} \quad (2)$$

第 1 項は二枚の PES の平均値、第二項はエネルギー差の二乗値であり、この関数上での極小点は MSX 構造の良い近似となる。このモデル関数への GRRM 法の応用によって近似的な MSX 構造を系統探索し、それらを MSX 最適化法[3]によって再最適化すれば真の MSX 構造が多数得られる。任意のパラメータ β は、やはり励起エネルギーの 1/10 程度が適当である。

これら二種類のモデル関数への GRRM 法の応用によって、励起状態の TS 構造と MSX 構造を系統探索することが可能となった。

【結果】 図 1 に、GRRM 法によって得た H_2CO と HCOH の S_0 、 S_1 、および、 T_1 状態の PES とそれらの PES 間の MSX 構造の相関図を示す[4]。本研究で 4 つの MSX 構造が新しくこの領域に見出され、これまで不明であった低い光エネルギーでの S_1 への励起後の S_0 への無輻射緩和過程[5]のメカニズムについて、 T_1 の PES から S_0/T_1 -MSX を経由することでこれが可能であることが示された。当日は、より高い励起状態が関与する C_2H_n ($n=2, 3$) の光解離反応や、より大きな分子の光異性化反応への応用についても報告する予定である。

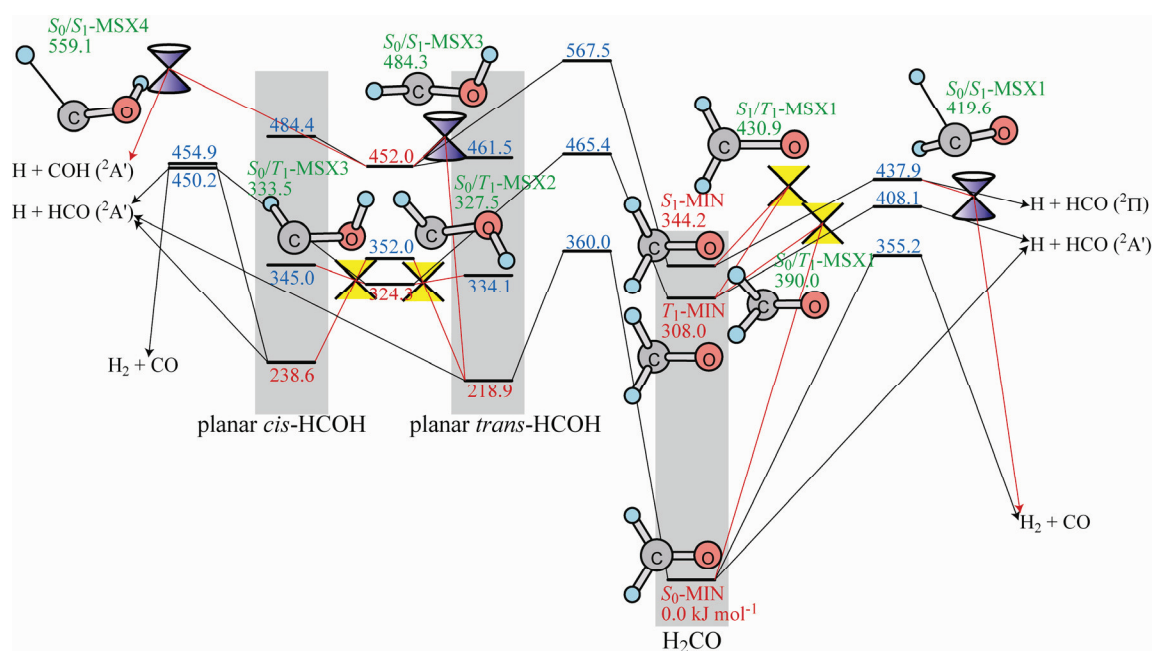


Fig. 1. A new topology of S_0 , S_1 , and T_1 potential energy surfaces and their crossings for H_2CO and HCOH (CASPT2/aug-cc-pVDZ) [4].

- [1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.
- [2] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.; Ishida, K.; Morokuma, K.; Komornicki, A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2153.; Page, M.; McIver, Jr., J. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922.; Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [3] Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *119*, 371.; Manaa, M. R.; Yarkony, D. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5251.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269.; Levine, B. G.; Coe, J. D.; Martínez, T. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 405.; Sicilia, F.; Blancafort, L.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 257.
- [4] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1704.
- [5] Green, Jr., W. H.; Moore, C. B.; Polik, W. F.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 591.