

動的電子相関を考慮した溶液内励起状態化学反応の理論的研究

(京大院・理) ○森 俊文, 中野 勝博, 加藤 重樹

【序論】 光の照射などが引き金となって起こる励起状態化学反応は、化学的・生物学的な観点から重要な反応が数多く存在し、そのためこれらの機構を明らかにすることは、現在の化学における最も大きな課題の一つである。さらに、近年注目されているフェムト秒オーダーで進行する化学反応の多くでは、2つのエネルギー面間の遷移が非常に効率的に起こる円錐交差点が関与することが知られており、理論的手法によりこれを調べることは非常に重要である[1]。これらの問題を扱う上で、特に $\pi\pi^*$ 励起状態などでは動的電子相関が重要な役割を果たすことが知られているが、従来のstate averaged CASSCF (SA-CASSCF) 法などによる手法ではこの効果を十分に取り込むことは困難であった。また、これらの反応は多くの場合、溶媒中やタンパク質中など“環境”の影響を強く受けることが知られているが、その効果を取り扱う手法も確立しているとは言い難い。特に、タンパク質中と比べて“環境”の揺らぎが大きい溶液内を取り扱うことは困難であった。

そこで、本研究では、動的電子相関を考慮に入れた方法により、(1) 円錐交差点を効率的に探索する方法の開発、(2) 溶液内分子の光化学反応を記述する方法論の開発、を行った。

【方法論】 本研究では、動的電子相関を考慮して励起状態を記述することが出来るmulti-state CASPT2 (MS-CASPT2) 法により最小エネルギー円錐交差点の最適化を行う方法の開発を行った。具体的には、MS-CASPT2法によるgradient difference (\mathbf{g})およびinterstate coupling (\mathbf{h}) ベクトルの定式化を行い(式1)、これを用いて円錐交差点を求める方法を開発した[2]。

$$\mathbf{g} = \mathbf{u}^{\alpha'\dagger} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{R}_a} \mathbf{u}^{\alpha'} - \mathbf{u}^{\beta'\dagger} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{R}_a} \mathbf{u}^{\beta'}, \quad \mathbf{h} = \mathbf{u}^{\alpha'\dagger} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{R}_a} \mathbf{u}^{\beta'} \quad (1)$$

また、反応中心の周りの“環境”について全自由度を考慮したエネルギー面を考慮することは不可能であるため、平衡分布をとることにより自由エネルギー面によって溶液内反応を記述する方法を用いた。さらに、励起状態反応ではしばしば平衡分布からのずれが重要となるが、これを記述するために、“環境”から反応中心が受け

る“場” (\mathbf{V}')を定義し、場の揺らぎに対してガウス分布を仮定することで、(式2)によって表される非平衡自由エネルギーを定式化した。

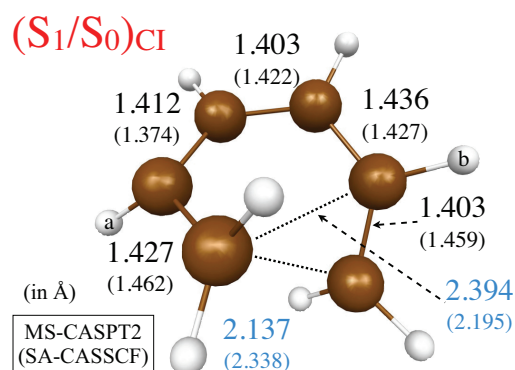
$$F(\mathbf{R}_u, \mathbf{V}') = \left\langle \Psi(\mathbf{V}') \left| \hat{H}_0 + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{V}' \right| \Psi(\mathbf{V}') \right\rangle - \mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{V}' + \Delta\mu_0 + \frac{1}{2\beta} \Delta\mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\sigma}_0^{-1} \cdot \Delta\mathbf{V} \quad (2)$$

このようにして定義される自由エネルギーを計算するために、本研究では、溶液内分子の周りに存在する溶媒の平衡分布および揺らぎの程度を表すcovariance matrix ($\boldsymbol{\sigma}$)を求める方法として、液体の統計力学理論と電子状態理論を組み合わせたRISM-SCF法を用いた。さらに、この方法に対してもMS-CASPT2法を組み合わせることで、動的電子相関を考慮して溶液内励起状態反応を記述する方法を確立した。

【結果】我々は、これらの方法を、(1) シクロヘキサジエンの光開環反応における円錐交差点の最適化および、(2) 気相中およびメタノール中でのレチナール・プロトン化シッフ塩基のモデル分子に対して適用した。

シクロヘキサジエンの反応では、これまで S_2/S_1 および S_1/S_0 の2つの円錐交差点が見つかったが、これらについてSA-CASSCFおよびMS-CASPT2法により最適化を行ったところ、動的電子相関の影響により構造や非断熱カップリングなどが大きく異なることが分かった(図)。これらの結果は、シクロヘキサジエンのダイナミクスに動的電子相関が重要な役割を果たしていることを示唆している。

また、これらの方法を用いて、我々はいくつかのレチナール・プロトン化シッフ塩基のモデル分子についての気相中およびメタノール溶液中での計算を行い、動的電子相関の影響や溶媒による影響などを調べた。本発表ではこれらの詳細についての報告を行う。



(図) 最小エネルギー円錐交差点の構造

参考文献

- [1] D.R. Yarkony, Acc. Chem. Res. **21**, 511 (1998)
 [2] T. Mori, S. Kato, Chem. Phys. Lett. **476**, 97 (2009)