

1 初めに

完全気体の状態方程式は希薄な気体について本質的部分をよく表している。これに対し球形分子からなる固体の特徴を表す簡単な式を提案する。それは0Kでの固体のポテンシャルエネルギーを使うものである。またこの固体の式の拡張形と合わせて三相の間の相転移を議論できる液体の式としてファンデルワースル式のパラメータを与える。

2 0Kにおける固体のポテンシャルエネルギー

レナード・ジョーンズ関数を仮定する。 ϵ と σ は定数である。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

FCC格子を仮定し、最近接分子間に相互作用を限定すると、0KにおけるN原子系のポテンシャルエネルギーの最小値は次式でかける。

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma, \quad E_{p\min} = 6Nu(r_0) = -6\epsilon N$$

体積が変化したときは一様に膨張収縮すると考えて次の式で表す。

$$\frac{E_p(V, 0K)}{\epsilon N} = 12 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^4 - \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^2 \right], \quad v \equiv \frac{V}{N}$$

3 固体の内部エネルギー

内部エネルギーは運動エネルギーの平均値と上の E_p との和で書く。

$$U(V, T) = \frac{3}{2} NkT + E_p(V, 0K)$$

4 固体の圧力

圧力と内部エネルギーは次の熱力学関係式を満足する必要がある。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

我々は次の簡単な式を採用する。

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial E_p(V, 0K)}{\partial V} \right)_T$$

5 固体のエントロピー

U と p の状態方程式が与えられたので、熱力学の標準的手順で等温可逆膨張によるエントロピー変化と等積加熱に伴う ΔS の式を求め十分大きな体積で $T\varepsilon/k$ での S の値を基準に選び S は次の式で表すことができる。

$$S(V, T) = Nk \ln \left(\frac{V}{N\sigma^3} \right) + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T}{\varepsilon/k} \right)$$

6 固体と気体の相平衡

ほかの熱力学関数は標準的手順で定義できる。与えられた温度に対して次の式を数値的に解けば、固体と気体の相平衡を求めることができる。

$$p(V_s, T) = p_g(V_g, T), \quad G(V_s, T)/N = G_g(V_g, T)/N$$

圧力とギブズエネルギーが低温では、固体分岐と気体分岐を持つため、この式は解を持つ。固体アルゴンの昇華蒸気圧を求めた結果、同じ温度で実験値の 1/10 程度の値を得た。ビリアル式に基づき、圧力の相互作用項に温度依存性を入れると実験値に近い値を得る。

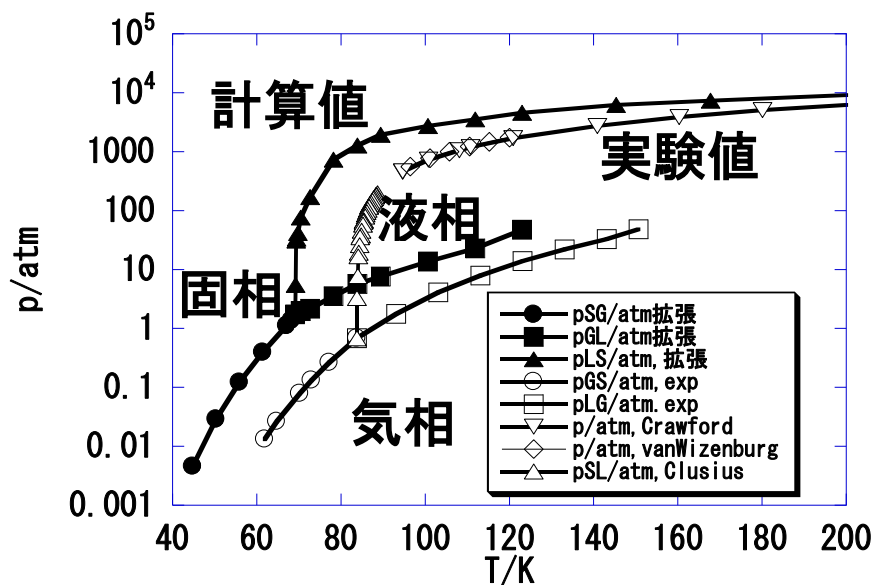
7 完全液体の状態方程式

液体の特徴を表す簡単な式を完全液体の状態方程式と呼ぶ。今回はファンデルワールス式でパラメータを次のようにとった。

$$a = 4\varepsilon, \quad b = \sigma^2$$

8 三相平衡の圧力—温度図

以上の状態方程式はアルゴンのレナード・ジョーンズパラメータを適用すると合理的な相平衡を与える。



Ar の三相平衡図

文献

片岡洋右、山田祐理、“物理化学演習”，三共出版、2011

【緒言】自由エネルギーの分子論的背景を知ることが、化学過程を理解する上で本質的な役割を果たす。触媒反応の経路選択やタンパク質の機能発現が溶媒の種類や混合比と関わっている例¹を始めとして、多くの化学過程は溶液内で進行する。つまり、溶液内で自由エネルギーの分子論を精度よく議論することが可能な枠組みを構築する意義は大きい。この取り組みにおいて肝要なのは、多くの溶媒分子が相互に関与して決まる溶媒和自由エネルギー(SFE)を如何に正確に見積もるかである。

分子性液体の積分方程式理論²はSFEを与える枠組みの一つであり、解析的なSFEの表式を有する。そのため分子シミュレーションと異なり、統計平均を得るためのサンプリングを必要とせず、はるかに効率的にSFEを計算できる利点を持つ。一方で、HNC closureを用いた表式(1)は、実験値に対してSFEを過大評価する欠点がある。この原因は、溶媒分子の排除体積が不正確に見積られていることと関係している³。

本研究では、この過大評価を改善するための一般的な補正法を開発する。相関関数を求める手続きとして、近年横川らによって考案されたMC-MOZ理論⁴を採用し、ベンチマークとして水、クロロホルム、ベンゼンの溶液(いずれも室温)に適用し、従来法との比較検討を行った。

【方法】MC-MOZ/HNC理論では、SFE($\Delta\mu^{\text{HNC}}$)は次式で与えられる。

$$\Delta\mu^{\text{HNC}} = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \sum_s \rho_s \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{2} h_s^2 - c_s - \frac{1}{2} h_s c_s \right) \quad (1)$$

ここで、添え字 s は溶媒分子サイトを、 h_s , c_s はそれぞれ全相関関数、直接相関関数を表す。 T は温度、 ρ_s は溶媒の数密度である。溶媒分子の排除体積による効果を補正するcore repulsive bridge (CRB)関数 e^{b_s} を加えると、

$$\Delta\mu^{\text{CRB}} = \Delta\mu^{\text{HNC}} + \frac{1}{k_{\text{B}}T} \sum_s \rho_s \int d\mathbf{r} (h_s + 1)(e^{b_s} - 1) \quad (2)$$

$$e^{b_s} = \prod_{s' \neq s} w_{ss'} * e^{-\frac{P_{ss'} u_s^{\text{R}}}{k_{\text{B}}T}} \leq 1 \quad (3)$$

と書ける³。 $w_{ss'}$ は溶媒の分子内相関関数、 u_s^{R} は溶質-溶媒間の斥力ポテンシャルをそれぞれ表す。 \mathbf{P} はすべての要素が1に等しい行列である。 $h_s + 1 > 0$ かつ $e^{b_s} - 1 < 0$ なので、式(2)右辺第2項(CRB補正項)は必ず負に寄与する。式(3)はダンベル状の溶媒分子に対して正確な表式だが、それ以上複雑な分子構造の溶媒では近似的である。

\mathbf{P} は非対角要素がすべて1であり、サイト s 以外のすべての溶媒サイトが、 s のCRB関数に寄与する。そのため複雑な構造の溶媒分子では、排除体積が過大評価される。そこで、 s と共有結合(CB)した溶媒サイトの寄与のみを取り込むことで、この補正を試みる。まず、 \mathbf{P} を単位行列 \mathbf{E} とそれ以外(\mathbf{Q})に分ける。

$$\mathbf{P} = \mathbf{E} + \mathbf{Q} \quad (4)$$

\mathbf{Q} を無視すると式(3)の右辺は1となり、式(2)は式(1)に一致する。つまり、CRB補正項は \mathbf{Q} によって表現されている。次に、共有結合したサイトの寄与のみを取り込む行列 \mathbf{Q}^{CB} を定義する。

$$Q_{ss'}^{\text{CB}} \equiv \begin{cases} 1 & s \text{ と } s' \text{ が 共有結合} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (5)$$

以下では、 \mathbf{Q} を \mathbf{Q}^{CB} によって置き換えた効果(CB-CRB補正)を水溶液(TIP3P, 32溶質分子)、クロロホルム溶液(OPLS, 14溶質分子)、ベンゼン溶液(OPLS, 12溶質分子)に適用して検討した。

【結果と考察】Fig.1は水(A)、クロロホルム(B)、ベンゼン(C)、それぞれの溶液におけるSFEの計算値を実験値と比較したものである。縦軸は、計算値を、横軸は実験値をそれぞれ表す。各図の実線は傾き1の直線であり、この直線に近いほど実験値との差が小さいことを意味し、上にあれば過大評価、下にあれば過小評価にそれぞれ対応する。

水溶液(A)では、CRB補正項のないHNCの結果(丸)はすべての溶質分子に対して実線よりも上に位置し、実験値を過大評価している。この平均自乗誤差 ΔErr は、11.8kcal/molである。CRB補正(中抜き四角)後は、 $\Delta\text{Err}=4.0\text{kcal/mol}$ に減少し、Monte Carlo(三角)と同程度に実験値と一致している。

CB-CRB補正(灰色四角)は、CRB補正(中抜き四角)とほぼ同じ結果を与えている。両者の違いは、水素原子の斥力ポテンシャルの取り込み方だけなので、水素原子の寄与は重要でないことを示している。水分子の構造では溶質分子は水素原子とコンタクトする前に、酸素原子との斥力を感じるためである。

クロロホルム(B)とベンゼン(C)の溶液でも、HNCの結果(丸)は実験値を過大評価した。しかし、 $\Delta\mu^{\text{CRB}}$ (中抜き四角)はどちらの溶液でも実験値を大きく過小評価し、適切に補正されていない。 ΔErr は6.8kcal/mol (クロロホルム)と、32.0kcal/mol (ベンゼン)であり、特にベンゼン溶液は実験値との一致が悪い。

一方で、これらの溶液に対するCB-CRB補正(灰色四角)は、CRB補正の過小評価を大幅に改善した。クロロホルム溶液で $\Delta\text{Err}=2.5\text{kcal/mol}$ 、ベンゼン溶液で $\Delta\text{Err}=4.5\text{kcal/mol}$ であり、いずれも実験値によく一致する結果を得た。

【まとめ】CRB関数は水溶液では $\Delta\mu^{\text{HNC}}$ を適切に補正できるが、クロロホルムやベンゼンの溶液では著しく過小評価することを明らかにした。ベンゼン溶液の方が実験との一致が悪く、溶媒分子のサイズが大きくなるにつれて、 ΔErr が増加する傾向を示唆している。一方で、本研究で開発されたCB-CRB補正は、実験値と精度のよい一致を達成した。

【参考文献】 [1] (a) N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh, N. Shibata, H. Sato, M. Miura, *J. Org. Chem.*, **76**, 13 (2011). (b) T. Takamuku, Y. Kyoshoin, H. Noguchi, S. Kusano, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9270 (2007). [2] A. Kovalenko, F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 237 (1998). [3] A. Kovalenko, F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2793 (2000). [4] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **130**, 064111 (2009). [5] (a) H. A. Carlson, T. B. Nguyen, M. Orozco, W. L. Jorgensen, *J. Comp. Chem.*, **14**, 1240 (1993). (b) N. A. McDonald, H. A. Carlson, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 563 (1997). [6] (a) C. H. Reynolds, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **35**, 738 (1995). (b) C. J. Cramer, D. J. Truhlar, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **6**, 629 (1993).

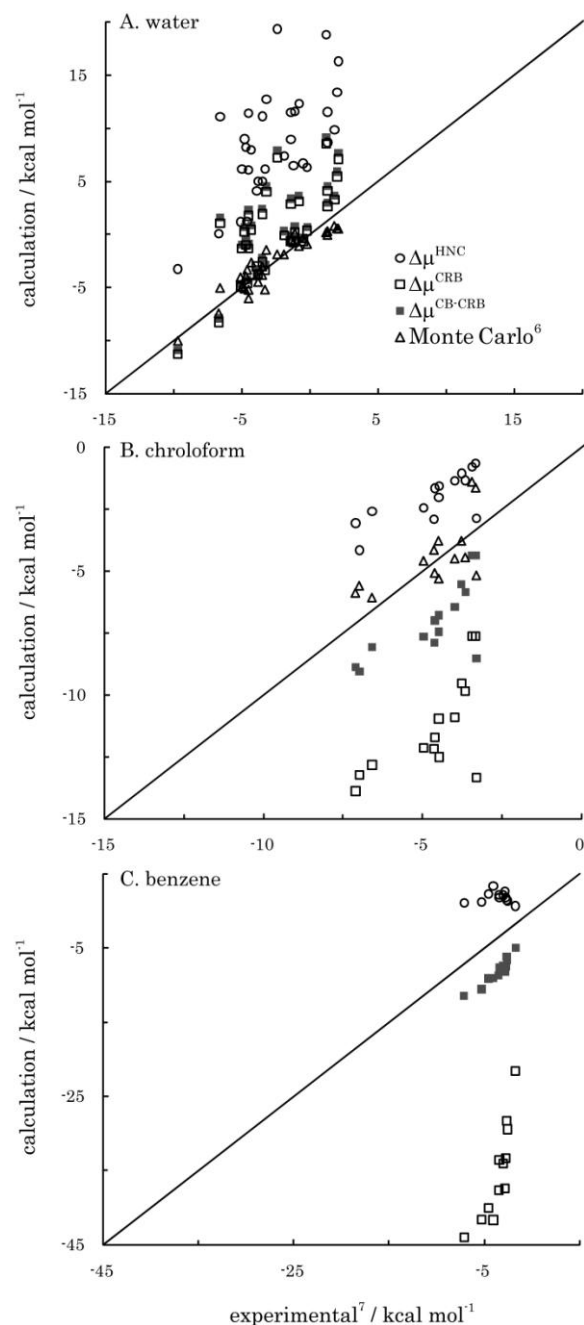


Fig.1 SFE の計算値と実験値の比較。A は水溶液、B はクロロホルム溶液、C はベンゼン溶液をそれぞれ表す。

分子動力学法を用いた

メタンの SDS ミセルへの可溶化自由エネルギープロフィール計算

(名大院工*、姫路獨協大**) ○藤本和士*、吉井範行**、岡崎 進*

【緒言】

我々は以前の研究で水、メタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの可溶化自由エネルギーを分子動力学計算により求めた[1,2]。その結果、水はほとんど可溶化しないこと、また、アルカンの可溶化自由エネルギーは炭素数が増えるに従い直線的に減少していくことを明らかにした。しかしながら、これらは、ミセルの外と内の自由エネルギー差であり、アルカンの取り込み過程の分子論は議論できない。そこで、我々はメタンの SDS ミセルへの可溶化自由エネルギープロフィールを求め、可溶化の取り込み過程の分子論について検討した。

【自由エネルギー計算】

SDS ミセルとメタンの距離 r が r_1 から r_2 へ変化するときの自由エネルギー差は熱力学的積分法を用いて以下の式より求めることができる。

$$\begin{aligned}\Delta G(r_1 \rightarrow r_2) &= \int_{r_1}^{r_2} \frac{dG}{dr} dr \\ &= \int_{r_1}^{r_2} \left\langle \frac{dV}{dr} \right\rangle dr \\ &= - \int_{r_1}^{r_2} \langle F(r) \rangle dr\end{aligned}$$

V は系のポテンシャルエネルギーである。平均力 $\langle F(r) \rangle$ を分子動力学計算により直接求めることで自由エネルギープロフィールを作成する。

【計算条件】

60 個の SDS 分子で構成されるミセルを用いた[3]。基本セルあたり、SDS 分子 60 個、水分子 8360 個、メタン 1 分子の系とした。ポテンシャルモデルとして水分子には TIP4P、その他の分子には CHARMM27 を用いた。圧力、温度を Andersen、Nosé-Hoover の方法を用いて 0.1 MPa、300 K に制御した。長距離力計算には Particle Mesh Ewald 法を使用した。水素に関連する結合長を SHAKE/ROLL、RATTLE/ROLL 法により拘束し、SDS ミセル-メタン間の距離は SHAKE、RATTLE 法により拘束した。時間刻み幅 1 step あたり 2 fs とした。また、メタン分子との比較のために、同条件で水分子の SDS ミセル核中への移行の自由エネルギープロフィール計算も行った。

【結果と考察】

図 1 に SDS ミセルの数密度プロフィール、平均力および自由エネルギープロフィールを示した。図 1(b)において正の力はミセルから排除する力(斥力)であり、負の力はミセル内に取り込む力(引力)である。図 1(b)のメタンの平均力を見ると、 $r = 2 \text{ nm}$ 付近において大きな引力が働いており、この力によって、メタンがミセル内に取り込まれることがわかった。平均力を

SDS ミセルの疎水基、親水基、ナトリウム、水相からの寄与に分解して解析を行った結果、メタン分子への引力は水相からくる疎水性相互作用によるものであることがわかった。一方で、水分子は $0.5 < r < 2 \text{ nm}$ の範囲において、斥力が働いておりミセルに取り込まれない。メタンの時と同様の解析を行った結果、水分子が取り込まれない原因はミセルの疎水基との相互作用によるものであることがわかった。また、図 1(a)から明らかなように、SDS ミセルの重心付近は低密度である。この低密度領域に可溶化分子を追いやるために、メタン、水分子ともにミセル重心付近で引力が働いている。図 1(c)に平均力を積分した自由エネルギープロフィールを以前の我々の結果[1]と松林らの分布関数理論による結果[4]と共に示した。メタンの SDS ミセルへの取り込み過程において大きなエネルギー障壁は見られなかった。さらに、ミセル内において自由エネルギーはほぼ一定であるが、上述の引力に対応して中心付近の自由エネルギーが熱エネルギー程度わずかに低いことも示されている。これは平均力の時と同様に、ミセル中心の炭化水素密度が低いことを反映した振る舞いであると思われる。結局、メタンはミセル中に障壁なく取り込まれ、局在化することなく動き回れることが分かった。一方で、水分子はミセル内において不安定であるため、水分子のミセル内への取り込みは行われなことがわかる。ただし、メタンと同様に、ミセル重心付近はわずかに安定である。その他詳細については当日議論する。

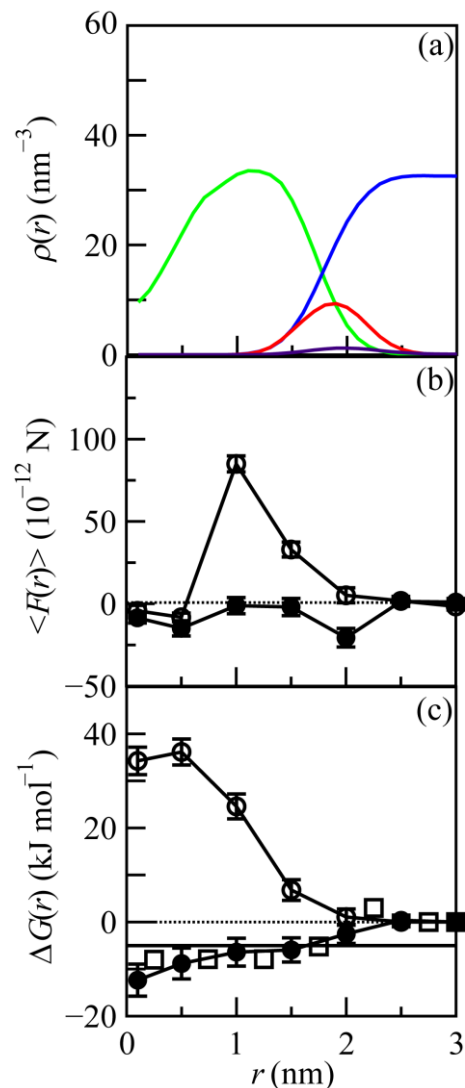


図 1 (a) SDS ミセルの数密度プロフィール。—: 疎水基、—: 親水基、—: ナトリウム、—: 水。(b) メタン(●)および水(○)にかかる平均力。(c) メタン(●)および水(○)の自由エネルギープロフィール。—は以前の我々の結果、□は松林らの計算結果。

参考文献

- [1] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **133**, 074511 (2010)
- [2] N. Yoshii and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 096101 (2007)
- [3] N. Yoshii, K. Iwahashi, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 184901 (2006)
- [4] N. Matubayasi, K. K. Liang, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **124**, 154908 (2006)

3E05

量子古典混合系近似に基づいた分子動力学シミュレーションによる 無極性溶媒中の分子内プロトン移動反応の反応機構

(名大院工) ○小嶋秀和、山田篤志、岡崎 進

【緒言】

プロトン移動は様々な系で起こる反応であり、溶液、生体系や燃料電池の電解質内等で起こっている。これらの反応に対しては、プロトンの質量が軽いため量子効果が重要であると考えられている。本研究グループはこれまでに、量子古典混合系近似の枠組みにおいて、反応の自由度を量子

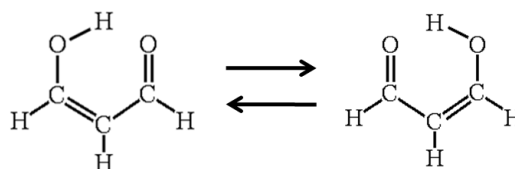


図 1. マロンアルデヒドの
分子内プロトン移動反応

化した分子動力学法の開発を行ってきた[1, 2]。本研究はこの計算手法を用いて量子性の反応ダイナミクスに対する寄与を明らかにするとともに、溶媒種による反応機構の相違を系統的に検討する事を目的とする。ここでは溶液中におけるマロンアルデヒド(図 1)の分子内プロトン移動反応の系を用いる。マロンアルデヒドは分子内プロトン移動反応のモデル系として多くの研究が行われ、気相中絶対零度におけるトンネル移動による反応機構の詳細が明らかにされてきた。この系に対して、熱揺らぎや溶媒との相互作用が影響する溶液中における反応機構を検討することは興味深い。これまでに、同手法によるプロトン性極性溶媒である水中でのマロンアルデヒドのプロトン移動反応の解析を、量子性と溶媒効果に着目して行ってきた。今回は無極性溶媒である Ne 溶媒中における反応機構を解析し、水中の結果と比較する。

【計算方法】

量子古典混合系計算における量子状態の時間発展は、反応物と生成物に分けられた化学反応の描像の振動波動関数に対する時間依存のシュレディンガー方程式を数値的に解く [2] ことにより得た。量子-古典系間の相互作用には Surface Hopping 法を用い、状態間遷移は fewest switches アルゴリズムにより決定した。マロンアルデヒドには IRC に沿った反応経路に零点振動エネルギー補正を加えた有効 1 次元ポテンシャルのモデルを採用した。この時、八木ら [3] の分子軌道計算(MP2/6-31G**)のデータを用いた。分子間相互作用には OPLS-AA のモデルを用いたが、マロンアルデヒドにおいては、LJ パラメータが反応物から生成物へ直線的に変化するモデルを採用した。分子間相互作用の計算は 12 Å でカットオフした。周期境界条件下の各辺 28 Å の単位セル中にマロンアルデヒド 1 個と Ne721 個を配置した系に対し、NVE アンサンブルによる量子古典混合近似および完全古典近似の分子動力学シミュレーションをそれ

ぞれ実行し、各 4.5ns の軌跡を得た。

【結果】

量子古典混合シミュレーションで得られた反応の軌跡の例を図 2 に示す。4000fs 付近で振動励起が起こり、4220fs 付近でトンネル移動反応が起こっている。軌跡データの統計的な解析を行った結果、Ne 溶媒中の反応ポテンシャル曲線は対称型の double-well ポテンシャルに近い形で揺らいでいた。これは大きなポテンシャルの変形を示した水中の場合と異なり、溶媒分子の違いにより反応ポテンシャル曲線が大きく異なることを示している。反応においては、量子古典混合系の方が完全古典系よりも反応速度が大きかった。その最も大きな要因はトンネル移動効果であり、量子性の寄与が大きいことが示された。また熱活性反応は完全古典系よりも量子古典混合系の方により多く起こった。これは零点振動の寄与であると考えられる。これらの反応機構の傾向は水溶液中での結果とは異なり、両者の反応メカニズムの差が得られた。

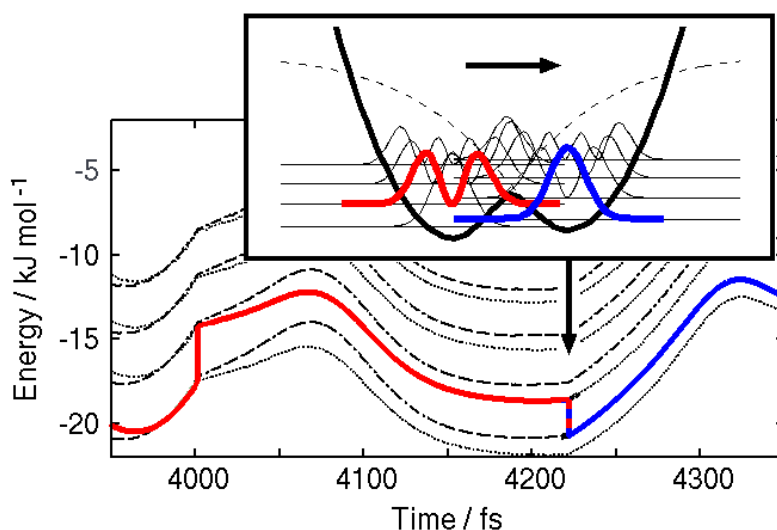


図 2. 量子古典混合計算によるトンネル移動反応の例。点線と破線の黒線はそれぞれ反応物と生成物側の振動エネルギー準位の軌跡を、実線は各時間の占有状態 (赤は反応物状態、青は生成物状態)を表わしている。挿入図には反応時のポテンシャルカーブとその振動固有状態を表わしている。ここでの色付きの実線は遷移前および遷移後の占有状態を示しており、図中の矢印の方向に反応が進行している。

[1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006).

[2] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **128**, 044507 (2008).

[3] K. Yagi et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).

溶液中における 10-Hydroxybenzo[h]quinoline の
励起状態分子内プロトン移動に関する理論的研究

(分子研¹, 学振 PD², 総研大³) ○東 雅大^{1,2}, 斉藤 真司^{1,3}

近年、分光技術の進歩により、非常に速い励起状態反応に付随するコヒーレントな振動状態を直接観測することが可能になった。その 1 つの例として、シクロヘキサン中における 10-Hydroxybenzo[h]quinoline (10-HBQ) の励起状態プロトン移動反応(ESIPT)が挙げられる。この系は、約 20 fs で ESIPT を起こし、その後いくつかのモードで緩和時間の異なるコヒーレントな振動が観測されることが知られている([1]、図 1)。しかし、そのダイナミクスの詳細はよく分かっていない。一方、このような現象を理論的に取り扱うことは、近年計算機環境が劇的に進歩したにも関わらず、未だ非常に困難である。その理由として、励起状態の電子状態計算コストが非常に高いために、信頼出来る計算精度と十分な統計平均を両立することが非常に困難なことが挙げられる。

その困難を克服するために、我々は Electrostatically-Embedded Multi-Configuration Shepard Interpolation (EE-MCSI)法[2]を用いた。EE-MCSI 法は、凝縮相中の反応における大域的なポテンシャルエネルギー面を効率良く生成することが可能な手法である。EE-MCSI 法を用いることで、10-HBQ の励起状態での分子動力学(MD)シミュレーションを効率良く行うことが可能となる。MD シミュレーション中における EE-MCSI 法による計算誤差は、参照とした電子状態計算(LC-BOP)と比較して 0.5 kcal/mol と非常に小さかった。10000 本の 10 ps の ESIPT MD シミュレーションから得られた励起状態と基底状態のエネルギー差の振動部分のスペクトルを実験から得られたもの[1]と共に図 2 に示す。スペクトルの形状や各振動モードの緩和時間は実験と良く一致した。さらに、各振動モードがどのように励起されているか、また、溶媒がダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについても調べた。詳細は当日議論する。

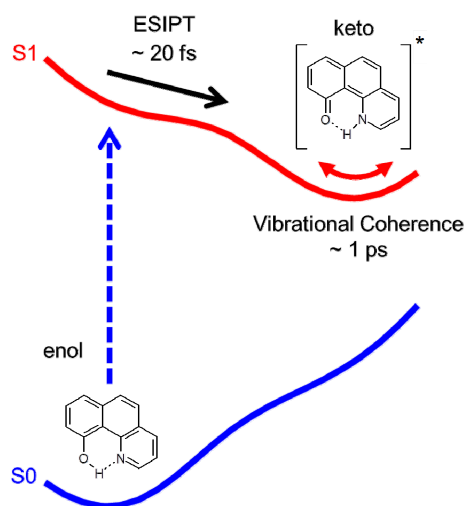


図 1 : 10-HBQ の ESIPT

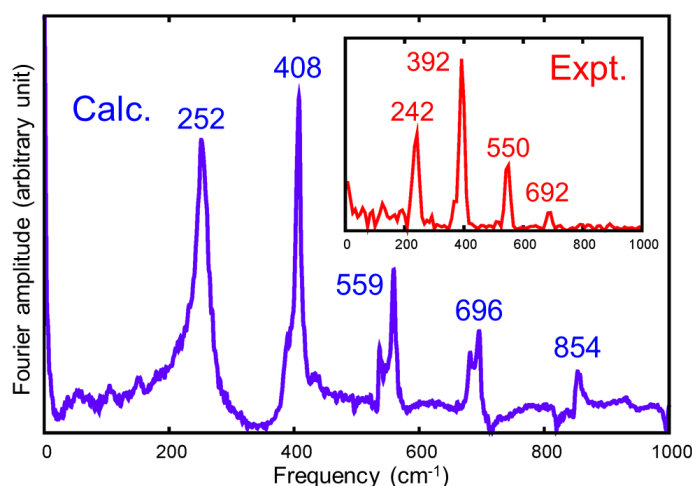


図 2 : シミュレーションから得られたスペクトル

[1] Takeuchi, S.; Tahara, T., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10199

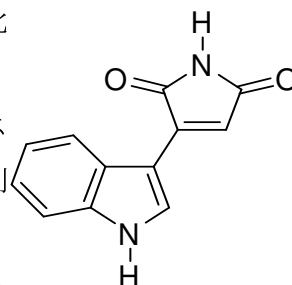
[2] Higashi, M.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 790

3E07

量子化学計算と半古典動力学によるインドリルマレイミド誘導体の光物理過程に関する理論的研究

(¹上智大院理工,²京大福研セ) ○村上龍大¹, W. C. Chung², 石田俊正², 南部伸孝¹

【序】インドリルマレイミド (図 1) の光吸収・発光特性について量子化学計算と半古典動力学計算により検討した。インドリルマレイミド (IM) 誘導体は DMF やアセトニトリル等の極性非プロトン性溶媒中で著しいストークスシフトを伴う蛍光を示し、発光分析試薬や赤色 LED などへの利用が有用視されている。また、IM は DMF とアセトニトリル溶媒中において、発光強度は DMF 中の方がアセトニトリル中より強いことがわかっている [1]。そこで、溶媒中で異なるアニオン種として IM が存在すると想



定してインドール基から脱プロトンした分子 (IM['])、マレイミド基から脱プロトンした分子 (IM^{''}) および両方の部位から脱プロトンした分子 (IM²⁻) の 3 つのアニオン種を考慮し、電子状態計算 (CASPT2/cc-pVDZ) を行った [1]。しかしながら、吸収極大値の相違が 3 つのアニオン種に見られないため、どのアニオン種が発光に大きく寄与するか判断されず、また S₁ 状態の安定構造からの発光を垂直遷移と仮定した場合、理論遷移エネルギーが実験値と大きく異なっている。そこで、*ab initio* 分子動力学 (MD) 法による励起状態動力学計算により、発光・無輻射過程を探索した。

【手法】 3 つのアニオン種に対して、S₀ 状態の振動波動関数をウィグナー分布に仮定し初期構造を決定し、垂直励起で S₁ 状態に遷移させてトラジェクトリ計算を行った。まず乱数により発生させたある初期構造を基に、時刻ゼロにおける Dunning の cc-pVDZ 基底関数を用いた 3 状態平均の CASSCF 法により電子状態計算を行い、原子核に働く力を求め、時間ステップ分 velocity-Verlet 法に基づき原子核を運動させる。このような方法により電子状態計算を“on-the-fly”で実施しながら MD 計算を行った (図 2)。励起状態から基底状態への遷移が予想されるため、Tully の提唱した古典軌道ホップ法 (TSH 法) [2]を用い、

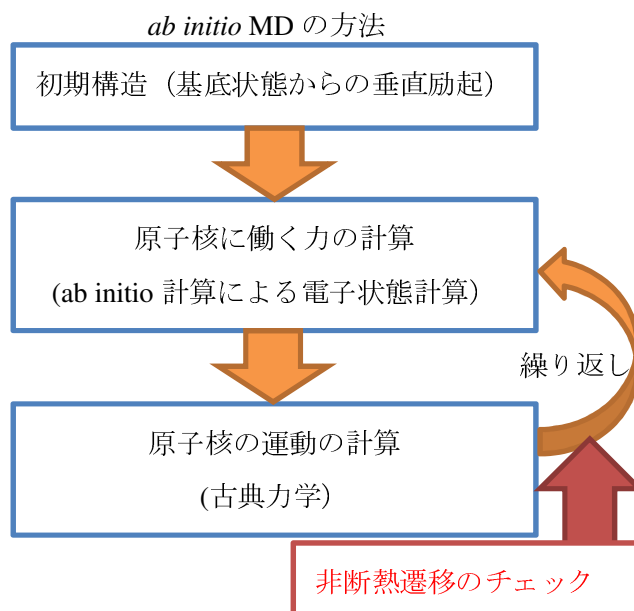


図 2. *ab initio* MD 法の概略模式図

毎ステップ (0.25 フェムト秒) に非断熱遷移が起こるかどうかをチェックしながら、遷移が起こる際には、Zhu-Nakamura の公式を用いて、非断熱遷移を正確に取り扱う。

【結果と考察】 図 3a のように IM' は 20 fs 以内に多くの古典軌道が S_0 状態へ非断熱遷移し、約半数のトラジェクトリが S_1 状態に留まった。図 3b のように IM'' は励起後すみやかに S_0 状態へ非断熱遷移する一方、図 3c のように IM^2 ではほとんど S_1 状態に留まった。これより IM' 及び IM^2 が発光に寄与し、 IM'' は発光に寄与しないことが示唆された。さらに、 IM^2 と IM' のトラジェクトリの S_0 - S_1 状態間の非断熱遷移の数より IM^2 が DMF、 IM' がアセトニトリル溶媒中でそれぞれ支配的であると考察した。ところで、 IM' の S_0 状態の安定構造と S_1 状態の極小点では平面構造だが、 S_1 - S_0 状態間の最もエネルギーの低い位置にある円錐交差における構造は、インドール環とマレイミド環が大きくねじれる。しかしながら、TSH 法により判明した非断熱遷移を起こしたときの非断熱結合ベクトル (図 4a) からわかるように、ベクトルの主な方向はインドール基の 5 員環の伸縮方向である。さらに、非断熱遷移を起こす大きな原因は、脱プロトンしたインドール部位の CN 基の結合長の伸縮である。このことは、 S_1 - S_0 状態間の最低円錐交差に達する (2 面角がねじれる) 前に S_0 状態への非断熱遷移が起こることを強く示唆した。同様に、 IM'' はマレイミド部位の CN 基の結合長の伸縮が非断熱遷移を起こす大きな原因があることが判明した。

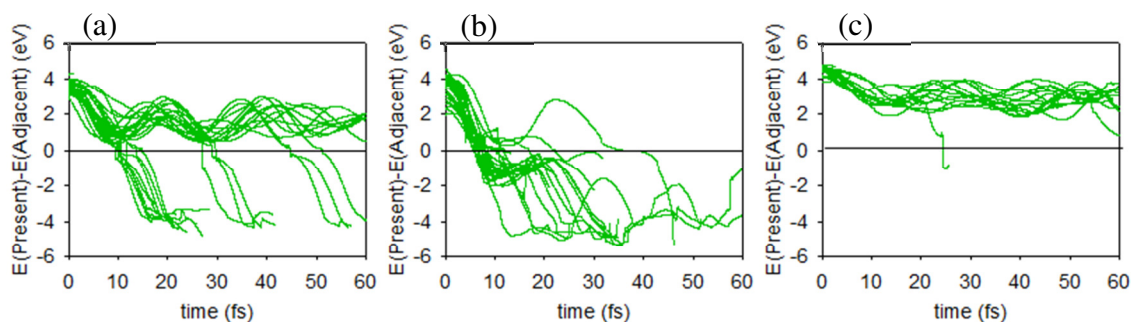


図 3. S_1 状態へ垂直励起後の各トラジェクトリの S_0 - S_1 状態間のポテンシャルエネルギー差の時間変化 (a) IM' (b) IM'' (c) IM^2

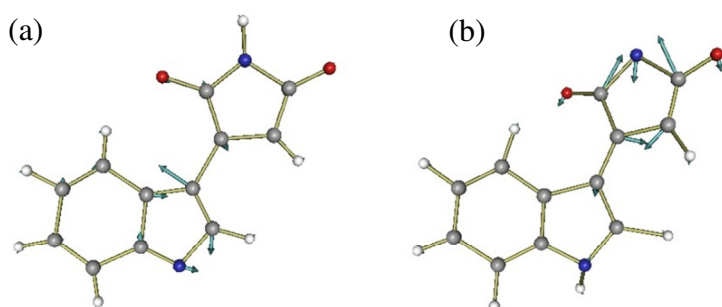


図 4. 基底状態へ非断熱遷移を起こすときの非断熱結合ベクトル (a) IM' (b) IM''

【参考文献】

- [1]. M. Nakazono et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9783-9793(2010).
- [2]. Tully, *J. Chem. Phys.*, **2**, 1061 (1990).

エチレンの光化学反応におけるRydberg状態の研究

～第一原理計算によるダイナミクスと光イオン化スペクトルについて～

(スタンフォード大学) ○森 俊文、Todd J. Martínez

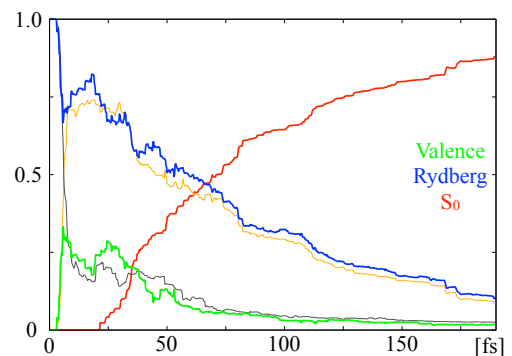
エチレンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 光励起からの超高速失活過程は、光化学反応の最も簡単な例であり、その反応機構およびダイナミクスを理解することは、他のより複雑な光化学反応を調べる基礎としても、非常に重要である。これまでに、実験・理論の両面からこの光反応に関する研究が数多くなされてきており、現在ではその反応機構は大まかには理解されているといえる。一方で、反応のダイナミクスの理解は依然として十分とは言えない。特に、複数の電子状態間の遷移過程 ($\pi\pi^*$ 励起状態の下に存在する(3s-)Rydberg状態の役割)、競合する反応経路の優先順位 (複数ある失活過程のうちどれが主か)、などは明らかになっていない。これに対して、従来の (CASSCF法を用いた) ダイナミクスの手法では、複数の電子励起状態を定性的にも正しく記述出来ないため、これらの問題を扱うことは出来なかった。そのため、より精度の高い電子状態理論を用いて反応のダイナミクスを扱う手法の開発が必要とされている。

本研究ではそのような高精度な電子状態理論を反応ダイナミクスの研究に適用する手法の開発と、それを用いたエチレンの反応ダイナミクスの研究を行った。具体的には、まず摂動論を用いて動的電子相関をCASSCF法に取り込むMS-CASPT2法に着目し、これによって非断熱遷移過程を記述する上で必要となる非断熱カップリングを、MS-CASPT2法によって解析的に計算する手法を開発した。

$$\left\langle \phi_i^{\text{MSPT2}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \right| \phi_j^{\text{MSPT2}} \right\rangle \equiv \sum_{M,N}^{\text{CAS st.}} (E_j - E_i)^{-1} u_M^i u_N^j \frac{\partial H_{MN}^{\text{eff}}}{\partial \mathbf{R}_a} + \sum_{M,N}^{\text{CAS st.}} u_M^i u_N^j \left\langle \phi_M^{\text{CAS}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \right| \phi_N^{\text{CAS}} \right\rangle$$

これを、核の波束も同時に扱うことを可能にした第一原理分子動力学法の一つである ab initio multiple spawning (AIMS)法と組み合わせた。このAIMS-MS-CASPT2法を用いてエチレンの光反応のダイナミクスを調べた。さらに、この結果から求められる波動関数を用いて、光電子スペクトルの計算も行った。

まず、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起後の励起状態の時間変化、特にRydberg状態の割合と、基底状態への減衰

図1: $\pi\pi^*$ 励起後の状態の割合の時間変化

過程を調べた (図 1)。この結果、全体の30%ほどの波束が初期の10 fs程度の間で一度Rydberg状態に移ること、またその波束は50 fs以内にはほぼ $\pi\pi^*$ 状態に戻ることが分かった。また、ここから得られた励起寿命は 90 ± 10 fsであるが、これは実験値 ($\cong 50$ fs) [1,2]とよく合っていると見える。

次に、励起後の構造変化について調べた。特に、この系のようにフェムト秒オーダーでの緩和の際に重要となる、ポテンシャル面の円錐交差を特徴付ける座標としての、pyramidalizationとhydrogen migration座標の時間変化について調べた[3]。その結果、pyramidalizationはC=C周りのねじれの後ではなく、ねじれと同時に徐々に起こること、またhydrogen migrationは

pyramidalizationに付随してある程度は進行するが、水素原子が片方の炭素原子からもう片方の炭素原子に移る ethylidene構造[4]はほとんど現れないことが分かった。

最後に、ダイナミクスの結果得られた波動関数をもとに、光電子スペクトルの計算を行った (図 2)。その

結果、3.5 eV辺りに、Rydberg状態を含まないダイナミクスでは見られなかった、強度が強く、幅の狭いスペクトルが現れた。これは、valence状態と比べRydberg状態の波動関数が広がっていることから、容易にRydberg状態からの光イオン化であると説明できる。また、これにより、本手法からこういった実験と直接比較出来る量を求められるということが示された。

本講演ではさらに、従来のCASSCF法や、MS-CASPT2法と同じく動的電子相関を扱えるMRCI法での結果も用いて、ポテンシャルエネルギー面の精度が反応のダイナミクスに与える影響についても議論する。

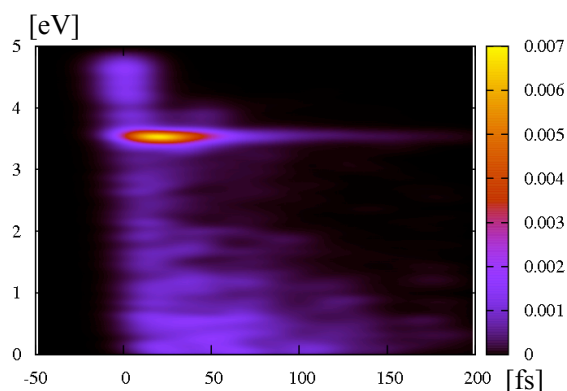


図 2 : 光電子スペクトル

[1] V. Stert *et al.*, Chem. Phys. Lett. 388, 144 (2004)

[2] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss, W. E. Schmid, J. Phys. Chem. A 112, 7514 (2008)

[3] B. G. Levine, J. D. Coe, A. M. Virshup, T. J. Martinez, Chem. Phys. 347, 3 (2008)

[4] M. Barbatti, J. Paier, H. Lischka, J. Chem. Phys. 121, 11614 (2004)