

1P127

電子励起状態における自由エネルギー一面の構築: RISM-TDDFT 法

(京都大学福井謙一記念研究センター) 嶺澤 範行

Free energy profiles for electronically excited states: RISM-TDDFT approach

(Kyoto Univ. FIFC) Noriyuki Minezawa

【序】 溶液内分子の自由エネルギーを評価することは、化学反応をはじめとする分子の動的過程を理解する上で重要な知見を与える。特に光化学反応では、分子の電子励起状態を記述することが要求されるため、静的および動的電子相関を考慮した量子化学計算を行う必要がある。現在 QM/MM-MD 法が自由エネルギーを計算する手法として広く用いられている。しかし、精度の良い電子状態計算を長時間のサンプリングと組み合わせて行う場合、計算コストが莫大になる。

RISM-SCF 法は電子状態計算と RISM 積分方程式理論を組み合わせた方法で、溶液内自由エネルギーの計算に幅広く適用されてきた。この方法の利点は、(1)長時間のサンプリングを必要としないため計算コストが小さいこと、(2)変分原理に基づいており自由エネルギーが極小であることである。本研究では、RISM-SCF 法の拡張として、溶液内分子の電子励起状態における自由エネルギー計算を行う手法を考える。そこで、LR-RISM-TDDFT 法を導入する。すなわち、線形応答(Linear Response)の枠内で、RISM と時間依存密度汎関数法(TDDFT)を組み合わせた方法である。TDDFT 法は計算コストの面で優れ、電子励起状態をある程度定量的に記述できることが知られている。したがって、RISM との組み合わせは、溶液内における電子励起状態の自由エネルギーを効率よく計算するための自然な拡張である。また、LR-RISM-TDDFT 法の解析的な自由エネルギー微分法を導入することで、自由エネルギー一面の構築も可能である。

【方法】 LR-RISM-TDDFT 法の導出の詳細は当日に報告する。Solvated Fock 演算子の電子密度依存を考慮して、TDDFT の方程式を修正した。下図に LR-RISM-TDDFT 法の計算の流れをまとめた。線形応答を用いるため、RISM-SCF の計算は、基底状態に対してだけ行うことになる。

【結果】 テストとして、アセトンの $n\pi^*$ 励起状態を計算した。電子状態計算は B3LYP 汎関数および cc-pVDZ 基底関数を用いた。溶媒は水(SPC モデル)である。最適化構造を表にまとめた。比較として、気相および誘電体モデルの計算結果も示した。面外角が誘電体モデルよりも若干大きな値を示しており、水素結合のような局所的な溶質-溶媒間の相互作用の重要性を示唆している。

【考察】 今回導入した LR-RISM-TDDFT 法により、大規模分子の自由エネルギー面の探索が可能となった。しかし問題点として、線形応答の妥当性があげられる。それは右図から明らかなように、溶媒和構造が励起状態の電子分布に基づくものではないことである。これを解決するためには、励起状態の電子密度をあらわに求め、それに対して RISM-SCF 法を適用しなければならない。余裕があれば、この特定の励起状態(state specific)の電子密度を考慮した SS-RISM-TDDFT 法についても言及したい。

図: LR-RISM-TDDFT 法

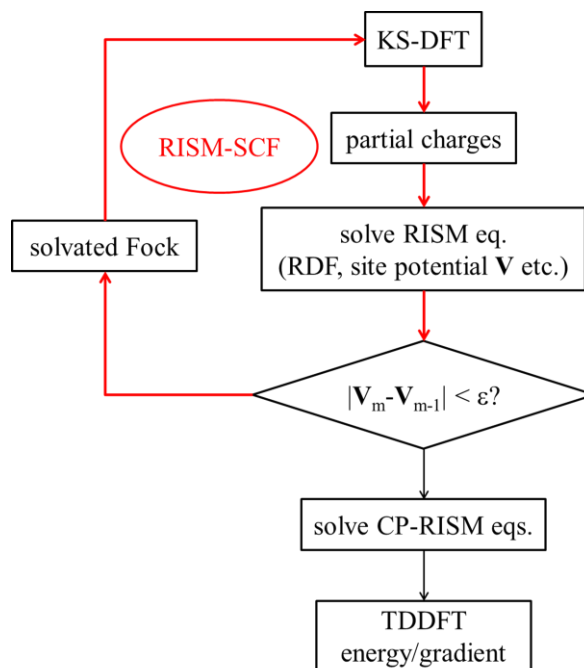


表: アセトンの $n\pi^*$ 励起状態の最適化構造 (TD-B3LYP/cc-pVDZ)

	Gas	PCM	RISM
$r(\text{CO})/\text{\AA}$	1.316	1.316	1.309
$r(\text{CC})/\text{\AA}$	1.508	1.513	1.521
$\angle \text{CCC}$	120.2	119.8	117.8
$\angle \text{CCO}$	114.9	114.6	114.5
$\angle \text{O-CCC}$	32.3	33.7	36.5
Dipole/D	1.85	2.35	2.32