

2P116

SF-TDDFT 法による溶液内分子の最小自由エネルギー交差点の探索

(京大福井セ) ◯嶺澤 範行

Optimizing Minimum Free Energy Crossing Points in Solution:

A Spin-Flip TDDFT Approach

(FIFC, Kyoto Univ.) ◯Noriyuki Minezawa

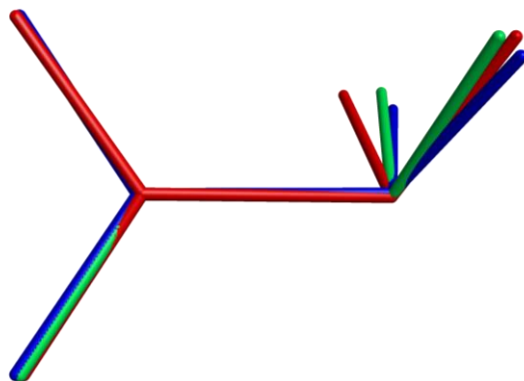
溶液内における分子の光化学反応を理解する上で、電子励起状態の自由エネルギー面は重要な知見を与える。自由エネルギーの極小点や反応経路、および自由エネルギー面の交差点は反応機構を特徴づける上で重要な役割を果たしている。特に、自由エネルギーの交差領域は、溶液内における無輻射過程を理解する上で重要である。そこで、気相中における円錐交差の探索のように電子相関を取り入れた精密な電子状態計算に加えて、溶媒効果を考慮した手法が求められる。

本研究では、線形応答自由エネルギー[1-3]と SF-TDDFT 法[4]を組み合わせ、自由エネルギーの交差点を探索する手法を開発した。まず、電子励起状態の記述として SF-TDDFT 法を採用した。SF-TDDFT 法は、三重項 ($S=1, M_S=1$) を参照系としてスピン反転励起を考えており静的電子相関を取り入れることが可能である。そのため、孤立系や溶媒和クラスターにおける S_0/S_1 の円錐交差を記述できることを過去に報告した[5-7]。さらに、溶媒効果を取り入れるため RISM-SCF 法を参照系とする線形応答自由エネルギーを導入した。その特徴として、(1) 励起状態の電子密度を反映した溶媒和構造が得られること、および (2) 非平衡自由エネルギーが核座標だけでなく溶媒和座標にあらわに依存した形をしていることが挙げられる。

計算は、GAMESS に実装されている SF-TDDFT 法および分岐面更新法[8]を用いた。テスト計算の結果として、エチレン分子の twisted-pyramidalized 型の交差を示した。溶媒の極性が強く

なるにつれ、 $\angle\text{C-C-H}$ が大きく、すなわち、水素原子移動の程度が小さくなっていることがわかる。これは、極性溶媒との相互作用により、分子内における構造ゆがみが溶液中では必要ないことを示唆している。

さらなる適用例については、当日発表する予定である。



エチレン分子の交差領域における分子構造
赤: 孤立系、緑: アセトニトリル溶液、青: 水溶液

参考文献

1. S. Yamazaki and S. Kato, J. Chem. Phys. **123**, 114510 (2005).
2. M. Higashi, S. Hayashi, and S. Kato, J. Chem. Phys. **126**, 144503 (2007).
3. T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, J. Chem. Phys. **133**, 064107 (2010).
4. Y. Shao, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, J. Chem. Phys. **118**, 4807 (2003).
5. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Phys. Chem. A **113**, 12749 (2009).
6. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Phys. Chem. A **115**, 7901 (2011).
7. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Chem. Phys. **137**, 034116 (2012).
8. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. **6**, 1538 (2010).