

1E14 Franck-Condon 領域近傍の最小エネルギー円錐交差構造の

系統的自動探索：光機能性分子の設計に向けて

(北大院・理¹、京大・福井センター²)

○原渕 祐¹、前田 理¹、武次 徹也¹、諸熊 奎治²

Automated search for minimum energy conical intersection geometries near the Franck-Condon region : toward the theoretical design of photo-functional molecules

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ.²) ○Yu Harabuchi¹, Satoshi Maeda¹,

Tetsuya Taketsugu¹, Keiji Morokuma²

【研究背景】

光化学反応は、光スイッチ、蛍光プローブ、光増感剤など、幅広い応用が期待されており、その反応機構の解明を目指し実験・理論を問わず様々な研究がなされている。未知の系について、光励起後に発光するか無輻射失活するかを理論的に議論するためには、光励起後の分子が電子状態間交差領域へ到達可能か否かを調べる必要がある。そのため、交差領域内でエネルギー的に最も実現しやすい最小エネルギー円錐交差(MECI)構造を Franck-Condon (FC)領域近傍において系統的に調べることは、光化学反応の理論予測に向けての第一歩といえる。しかし、MECI 構造は通常の分子の安定構造とは大きく異なる場合が多く、初期構造の推定が一般に困難である。

近年、一枚のポテンシャル曲面上の遷移状態構造と安定構造を系統的に自動探索するために開発された非調和下方歪追跡(ADDF)法を用いることにより、CASSCF 法や CASPT2 法に基づき 5 原子程度の系については MECI 構造の系統的な自動探索が可能になった[1]。しかし、CASSCF 法は電子相関の見積もりが不十分であり、CASPT2 法は精度が高い反面計算コストが高いため、興味の持たれる系への適用は困難であった。2013 年、我々は Spin Flip(SF)-時間依存密度汎関数法(TDDFT)[2]と ADDF 法を組み合わせることにより、10 原子程度を含む分子系に対する S_0/S_1 -MECI 構造の自動探索を可能にした[3]。SF-TDDFT 法は、三重項配置を参照配置として励起状態を記述する TDDFT 法であり、基底状態と励起状態の交差領域でもポテンシャル曲面を連続的に描くことが可能である。しかし、SF-TDDFT 法では三重項状態も解として得られ、HOMO、LUMO 以外の軌道が関係する励起状態については配置の不足から一重項・三重項・五重項状態の混合状態として解が得られるため、一重項状態のみを追跡することが困難であるという欠点があった。従来の計算では、混合状態を含む複数のポテンシャル曲面の組に対して状態間交差構造の探索を行う必要があり、さらに、ADDF 法がポテンシャル二次微分の計算を必要とするため、過度な計算コストが要求されていた。

本研究では、更に大きな分子系に適用可能な FC 領域近傍の S_0/S_1 -MECI 自動探索法を目指し、単成分(SC-)人工力誘起反応(AFIR)法[4]、Seam Model Function (SMF)法、SF-TDDFT 法を効果的に組み合わせた計算手法を新たに開発した。

【計算手法】

1. SC-AFIR 法を用いた自動探索：AFIR 法は、フラグメント間に適切な人工力を加えることでそれらを反応させる方法である。近年、二分子以上の反応物からなる分子間反応の解析を目的とする多成分(MC)-AFIR 法が分子間反応の解析において有用であることが示された[5]。

AFIR 関数は、フラグメント間の距離、フラグメントを押し付ける力の上限変数によって定義され、この関数上で構造最適化計算を行うことで、様々な障壁を乗り越えて系統的にエネルギー極小点を探索することが可能となる。2014 年には、系の結合パターンから自動的にフラグメントを定義し、得られた全フラグメントペアに対して AFIR 法を用いる単成分(SC)-AFIR 法が開発され、AFIR 法に基づく分子内の安定構造の自動探索が可能となった[4]。

2. SMF 法と分岐面更新法を用いた円錐交差の最適化: ポテンシャル交差空間へと SC-AFIR 法を適用するために SMF 法を利用した[1]。SMF 法は、2 つの異なる電子状態である状態 1、状態 2 に対し、両状態のエネルギー差が小さくかつエネルギーの平均値が低い構造で極小になる関数を用いる。そのため、この関数曲面上での安定構造の系統的探索は、 S_0/S_1 -MECI 構造の近似構造の自動探索に対応する。本研究では、SMF 法と SC-AFIR 法によって S_0/S_1 -MECI 近似構造を計算し、得られた近似構造を非断熱結合ベクトルを計算せずに円錐交差を正確に決定することのできる分岐面更新法を用いて最適化する[6]。

3. T_{SF} -index 法を用いた SF-TDDFT による S_0/S_1 -MECI 構造の探索: 本研究の初期の試行計算から、FC 領域からの交差探索を行った場合、 S_0/T_1 の交差ばかりが得られ、目的とする S_0/S_1 -MECI がほとんど得られないことが明らかとなった。そこで、SF-TDDFT 法で解として得られる三重項状態を除く最も低い 2 状態に対して探索を行う T_{SF} -index 法を導入した。 T_{SF} -index は、HOMO-LUMO の 2 電子 2 軌道に関する CI 係数の二乗和と $\langle S^2 \rangle$ との和として定義され、この値が大きい電子状態を除くことで、効率的に S_0/S_1 -MECI を探索することが可能となる。

【計算結果】

開発した S_0/S_1 -MECI 自動探索手法をブタジエン、チミン、クマリンに適用し、これまでに報告例のない構造を含む多数の S_0/S_1 -MECI 構造を得た。当日は、手法の詳細と現在進めている大きな系の状態間交差探索に関する取り組みについても報告する予定である。

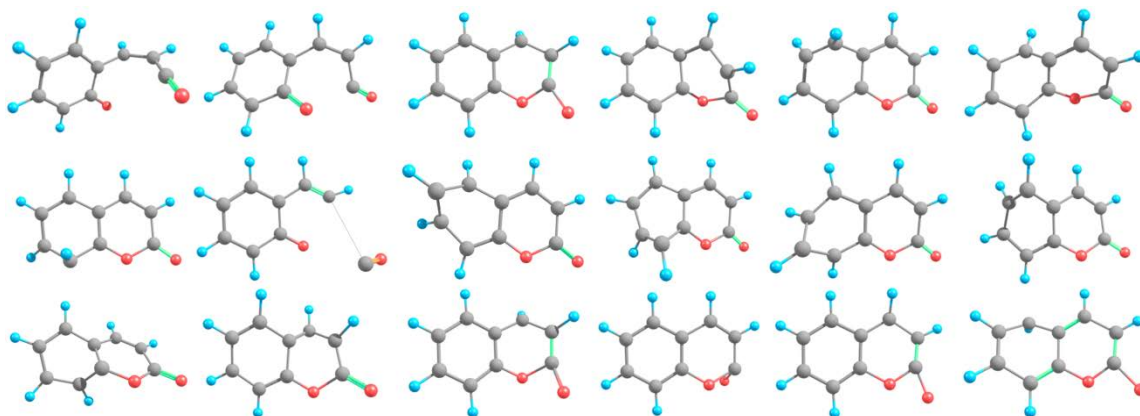


図 1. MECI 自動探索計算で得られたクマリン分子の S_0/S_1 -MECI 構造

【Reference】

- [1] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1704.
- [2] Minezawa, N.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12749.
- [3] Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T.; Minezawa, N.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4116.
- [4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.
- [5] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335.
- [6] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1538.