

## 溶液内電子状態間交差に対する理論的アプローチ: RISM-SCF 法の適用

(京大院理) 山崎祥平、加藤重樹

### 【序論】

多くの光化学反応において、円錐型交差 (conical intersection) が励起分子の起こす非断熱過程の経路として機能することが近年の研究で明らかにされている。例えば、レチナール分子の光異性化反応やスチルベン・アゾベンゼン等のフォトクロミック反応について、電子状態計算による円錐型交差の探索やそれらを含む反応経路の理論的解析等が行われている。しかし、上記のものも含め、円錐型交差についての理論的研究は孤立分子の反応に対するものが中心であり、溶液内反応における円錐型交差について調べた例は数少ない。これは、溶媒分子の無数の自由度を含む系において溶質分子の複数個の電子状態を取り扱うことが計算時間等の面で非常に困難になるからである。本研究では、RISM-SCF 法を用いて溶媒の自由度についてのモデル化を行うことにより、溶媒の存在下における円錐型交差をより効率よく探索するための理論的手法を提案する。

### 【方法】

溶液内分子における円錐型交差は一般に非平衡溶媒和の下で起こるため、溶媒の平衡からの揺らぎを溶媒和座標として含めた「溶液のポテンシャルエネルギー」を考える。具体的には、溶媒分子が溶質分子の相互作用点に対して作る静電ポテンシャル ( $V$ ) 及びレナードジョーンズポテンシャル ( $U$ ) を溶媒和座標として選び、一個の溶質分子と無数の溶媒分子からなる系のエネルギーをその 2 次の項までの和で定義する[式(1)]。この定義は、溶媒のポテンシャルがガウス分布に従うこと、つまり溶質の摂動に対する溶媒のポテンシャルの応答が線形であると仮定することに対応している。

$$E_I(\mathbf{R}, \mathbf{V}, U) = \langle \Psi_I | \hat{H} + \sum_a^N \hat{Q}_a V_a | \Psi_I \rangle + W_{\text{int}}^{IJ}(\mathbf{U}) + \frac{1}{2\beta} (\mathbf{V} \quad \mathbf{U}) \boldsymbol{\sigma}^{-1}(\mathbf{R}) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{U} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{R}$  は溶質分子の座標、 $N$  は溶質分子の相互作用点の数である。式(1)の第一項は状態  $I$  における溶質分子のエネルギーと溶質・溶媒間の静電相互作用エネルギーの和であり、これらは State-Averaged (SA) CASSCF によって計算する。第二項は溶質・溶媒間のレナードジョーンズ相互作用エネルギー ( $U$  について 1 次) であり、第三項は溶媒の揺らぎによるエネルギー変化に対応している。第三項に現れる  $\boldsymbol{\sigma}$  は溶媒ポテンシャルの共分散行列、つまりポテンシャル揺らぎの相関を表す行列であり、RISM-SCF 法を用いればこれを解析的に計算することができる[1]。

このエネルギーを用いることで、溶液内分子の円錐型交差について構造最適化による探索を行うことが可能である。孤立分子の場合は既に効率的な探索法[2]が提案されているため、これを溶液内分子の場合に拡張する。式(1)を用いることの利点は、RISM-SCF 法によって溶媒の自由度を減らして計算コストを抑えることができる上に、非平衡溶媒和や非断熱遷移といった、円錐型交差において本質的な要素を失わない点にある。

### 【計算】

上記の手法の妥当性を検討するために、水中の  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  についての計算を行う。 $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  は、気相中でねじれ構造において  $S_0$  状態と  $S_1$  状態が交差することが過去の理論計算によって知られており、円錐型交差を経由するシス-トランス光異性化反応の最も簡単なモデルと捉えることができる。また、元々一価の陽イオンであること、さらにねじれ構造において起こるいわゆる“sudden polarization”によって2つの状態間で双極子モーメントが大きく異なることから、極性溶媒の影響を大きく受けるものと予想される。

分子のねじれ角 ( $\theta$ ) に対する  $S_0$  及び  $S_1$  状態の気相中におけるエネルギープロファイルを図1に示す。これは過去の計算とよく合ったものになっている。また、分子の構造を  $C_{2v}$  ( $\theta=90^\circ$ ) に拘束した上で気相中の円錐型交差についての構造最適化を行ったところ、図2のような構造が得られた。当日は、気相中における円錐型交差のより詳細な探索の結果及びその周辺のエネルギー曲面、そしてそれらに対する溶媒和の影響について議論する予定である。

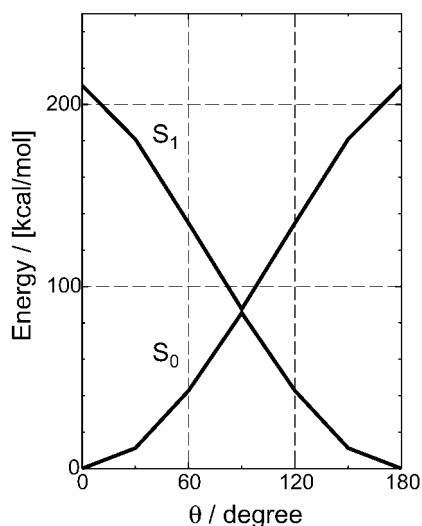


図 1: 気相中における  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  のエネルギープロファイル

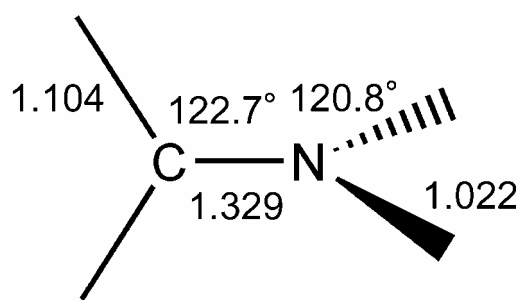


図 2:  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  の円錐型交差における構造 (気相中、 $C_{2v}$  に拘束。長さの単位は Å)

### 参考文献

- [1] K. Naka, A. Morita and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **110**, 3484 (1999)  
 [2] M. J. Bearpark, M. A. Robb and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 269 (1994)