

## 射影勾配法による円錐型交差 hyperline の探索

(筑波大院数理) ○隅田 真人, 高橋 央宜, 齋藤 一弥

【序論】光化学反応過程を議論する際, 同じスピン多重度をもつ二つの状態が縮退した点は, 効率的な無放射遷移を可能にするため重要である. そのような縮退点では縮退を解く二つの内部自由度 (gradient difference vector, GD; derivative coupling vector, DC)が存在する. この自由度に関する変位に対して, ポテンシャルエネルギー曲面 (potential energy surface, PES) が円錐形になることから, 縮退点は円錐型交差 (conical intersection) と呼ばれる. しかし, GD と DC が張る面に直交する  $n-2$  次元の空間では縮退が解けることは無い ( $n$  は分子の内部自由度の数). つまり, 縮退点は独立した一点ではなく連続した空間を形成する. この縮退空間を本講演では hyperline と呼ぶ. hyperline 上の最もエネルギーの低い点 (lowest energy degeneracy point, LEDP) での円錐型交差は, 光化学, 光物理過程を議論する上で重要視されてきた. 事実, LEDP での構造を求めるいくつかのアリゴリズムが開発されている. その中でも射影勾配法[1]は計算コストの面からも手軽であり, 広く用いられてきた. しかし, 近年, いくつかの分子について, 垂直励起構造から始まる励起状態反応経路が, LEDP からかなり離れたところで hyperline に到達することが示されている. このため, hyperline を探索し, 光化学反応における役割を明らかにすることが必要となる. 本講演では射影勾配法に基づいて, hyperline を結合長, 結合角, 二面角に対して探索する簡便な手法を報告する.

【方法】射影勾配法では, 次のエネルギー勾配  $\mathbf{g}^{\text{CIO}}$  を用いる.

$$\mathbf{g}^{\text{CIO}} = \mathbf{g}^{\text{proj}} + \mathbf{g}^{\text{diff}} \quad (1)$$

$\mathbf{g}^{\text{proj}}$  と  $\mathbf{g}^{\text{diff}}$  は次のように定義される.

$$\mathbf{g}^{\text{proj}} = \mathbf{P} \frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{q}} \quad (2)$$

$$\mathbf{g}^{\text{diff}} = 2(E_1 - E_0) \frac{\mathbf{x}_1}{\sqrt{\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_1}} \quad (3)$$

ここで,  $E_1$  と  $E_0$  はそれぞれ, 上の状態と下の状態のエネルギーである.  $\mathbf{q}$  は核座標,  $\mathbf{x}_1$  は GD であり,  $\mathbf{P}$  は GD と DC の自由度を分子の内部自由度  $n$  から引き抜き,  $n-2$  次元の空間に射影する演算子である.  $\mathbf{g}^{\text{proj}}$  は, 上の状態に対して  $n-2$  次元の空間で構造最適化する役割を担う. 一方,  $\mathbf{g}^{\text{diff}}$  は二つの状態のエネルギー差をゼロにする効果を持つ. しかし, ある自由度を制限した下で(1)式を用いて構造最適化を行うと, 二つのエネルギーが縮退した点に収束しないことがある. これは実際に縮退した点が無いというわけではなく, 次の理由による.

(1)の勾配から, 制限した自由度を引き抜く射影演算子を  $\mathbf{P}_{\text{con}}$  とし,  $\mathbf{g}^{\text{CIO}} = \mathbf{0}$  となる点では

$$\mathbf{P}_{\text{con}} (\mathbf{g}^{\text{proj}} + \mathbf{g}^{\text{diff}}) = \mathbf{0} \quad (4)$$

が成り立つ. このとき,  $\mathbf{g}^{\text{diff}}$  が制限された自由度と重なりを持つと,

$$\mathbf{P}_{\text{con}} (\mathbf{g}^{\text{proj}} + \mathbf{g}^{\text{diff}}) = \mathbf{P}_{\text{con}} \mathbf{g}^{\text{proj}} + \mathbf{P}_{\text{con}} \mathbf{g}^{\text{diff}} = \mathbf{0} \quad (5)$$

つまり,  $\mathbf{g}^{\text{proj}} = -\mathbf{g}^{\text{diff}} \neq \mathbf{0}$  である.  $\mathbf{g}^{\text{diff}} \neq \mathbf{0}$  ( $E_0 \neq E_1$ ) なので, 縮退点に収束しない (制限した自由度の値が LEDP での値に一致する場合を除く). そこで, この射影勾配法の欠点を避けるために, 次のような勾配  $\mathbf{g}_\alpha$  を考える.

$$\mathbf{g}_\alpha = \alpha \mathbf{g}^{\text{proj}} + \mathbf{g}^{\text{diff}} \quad (6)$$

$\alpha$ は初期値が1であるスケール因子である。(6)式において $\alpha \rightarrow 0$ とすると、 $\mathbf{g}_\alpha \rightarrow \mathbf{g}^{\text{diff}}$ となる。したがって、 $\alpha$ を徐々に小さくしながら、多段階の構造最適化を行えば、内部自由度を制限した hyperline 上の最適化が可能になる。実際には、次のような二段階の最適化を行ったところ、hyperline のスキャンには十分であることが分かった。

一段階目: 構造に制限を課し、(1)式の勾配  $\mathbf{g}^{\text{C}10}$  を用いて構造最適化。得られた構造のエネルギーが縮退していなければ、次の二段階目を行う。

二段階目: 構造の制限はそのまま、(3)式の  $\mathbf{g}^{\text{diff}}$  のみ用いて再度構造最適化。

【計算】レチナールプロトン化シッフ塩基 (RPSB) の最小モデル分子であるペンタ-2,4-ジエニミニウム (PDI) とフルベンについて上記方法を適応した。計算は GAUSSIAN 98 に含まれる状態平均 CASSCF 法を用いた。両分子とも、active space は6電子6軌道を用いた。基底関数は PDI に 6-31G\*, フルベンには cc-pVDZ を用いた。

【結果】PDI の光異性化 (図 1) について、C1-C2-C3-C4 の二面角 ( $\theta$ ) に沿って第一励起状態 ( $S_1$ ) PES を一次元スキャンした結果を図 2 に示す。この計算は、 $S_1$  と  $S_0$  が離れている領域では通常の構造最適化を行い、縮退領域については上記方法を用いて行った。スキャンは Z-PDI ( $\theta = 0^\circ$ ) の  $S_1$  状態の  $C_s$  平面最適化構造から始め、E-PDI ( $\theta = 180^\circ$ ) の  $S_1$  状態  $C_s$  平面最適化構造まで行った。

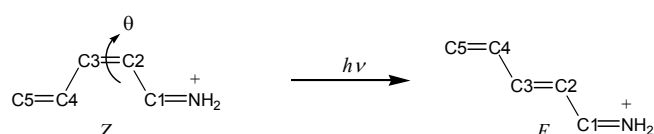


図 1: RPSB のモデル分子 PDI の光異性化反応。C1-C2-C3-C4 の二面角を  $\theta$  と定義する。

$\mathbf{g}^{\text{C}10}$  のみを用いて求まる LEDP の構造は  $\theta = 90^\circ$  付近の構造であるが、図 2 に示したように、 $\theta = 45^\circ$  付近から  $S_1$  状態が  $S_0$  状態と交差する。このことから、 $S_1 \rightarrow S_0$  の遷移が、 $\theta = 45^\circ$  前後から可能であると言える。この結果は、Weingart らによるダイナミクス計算の結果[2]ともほぼ一致する。当日は、フルベンの環外メチレン基の回転に対する hyperline 探索の結果も報告する。

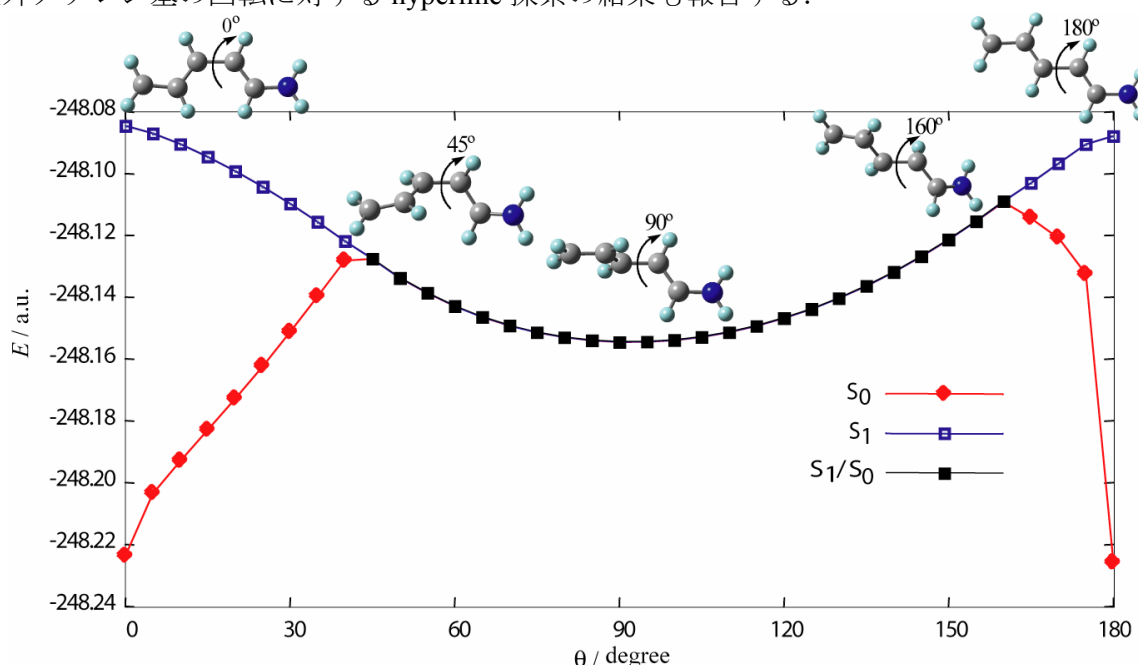


図 2: PDI の  $S_1$  PES を  $\theta$  に沿ってスキャンした結果。

[1] M. J. Bearpark, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 269 (1994).

[2] O. Weingart, A. Migani, M. Olivucci, M. A. Robb, B. Buss, and P. Hunt, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4685 (2004).