

## 【序】

円錐交差 (Conical Intersection; CI) は励起分子が起こす非断熱過程の経路として働くため、その探索は光化学反応の理解のために重要である。孤立分子については *ab initio* 法によるポテンシャルエネルギー計算に基づいた効率的な CI 探索法が提案されており、既に多数の分子に適用されている。一方、溶液内分子の場合には溶媒分子の無数の自由度が存在するため、ポテンシャルエネルギーに基づいた CI 探索は困難となる。我々は非平衡溶媒和の条件下における自由エネルギーに基づいた CI 探索法を開発し、これをいくつかのモデル分子に適用した [1]。

## 【方法】

溶媒が溶質のサイト (原子) に対して作る静電ポテンシャル及びレナードジョーンズポテンシャルを溶媒和座標とし、その 2 次の関数として非平衡の自由エネルギーを定義する。ここで、平衡溶媒和における溶媒のポテンシャルの値が溶質サイトの電荷等の値に対して線形であることを仮定している。この自由エネルギーにおいて、溶媒和座標の 0 次、1 次、2 次の項はそれぞれ溶質分子のエネルギー、溶質溶媒間の相互作用エネルギー、そして溶媒の “self-energy” である。2 次の項を得るためには溶媒のポテンシャル揺らぎを求める必要があるが、本研究ではこれを RISM-SCF 法によって計算する。

定義した自由エネルギーを使い、孤立分子の場合と同様の方法 (Bearpark *et al.*) で CI 探索を行う。つまり、2 つの状態間のエネルギー微分の差と非断熱カップリングのベクトルを計算し、一方の状態のエネルギー微分のベクトルからそれらの成分を射影によって取り除いたものを用いて構造最適化を実行する。このとき、溶質分子の座標だけでなく溶媒和座標に対しても同様の計算を行う。RISM-SCF 法 (溶質分子の電子状態は MCSCF 法で計算) を用いているため、最適化に必要なこれらの微分は CPMSCF 方程式や CP-RISM 方程式によって全て解析的に求めることができる。

## 【計算】

極性溶媒中におけるエチレン及び methaniminium cation ( $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ) に上記の手法を適用した。これらは二重結合のねじれによる *cis-trans* 光異性を起こす最も小さな分子であり、その過程で通過する  $S_0/S_1$  間の CI やその周辺のポテンシャル面について気相中での理論計算がよく行われている。また CI においては、 $S_0$  と  $S_1$  とで分子内の電荷分布が大きく異なるため (一方は covalent 状態、他方は sudden polarization によって生じる ionic 状態)、極性溶媒の影響を大きく受ける。溶質分子の電子状態はいずれも state-averaged CASSCF(12e,8o)/DZP レベルで計算した。

## 適用例 1: エチレン

気相中の CI においては、C=C 結合のねじれに加え、一方の  $\text{CH}_2$  の wagging (pyramidalization) 及びその中の 2 つの CH の非対称化 [hydrogen (H) migration] が起こることが今までの理論研究によって知られており、我々の計算でも同様の結果が得られた [図 1 (a) (b)]。Pyramidalization は

2つのCを非対称化して sudden polarization を起こす役割を果たしており、H-migration は covalent 状態のエネルギーを不安定化して zwitterionic 状態のエネルギーに近づけるために必要となる。(a) (pyramidalized CI) には2つの等価な構造が存在し (wagging の方向が上か下か)、それらをつなぐ crossing seam 上の鞍点が (b) (H-migration CI) に対応する。

一方、水溶液中での CI 探索の結果得られた構造では、pyramidalized 及び H-migration CI のいずれにおいても H-migration が起こらなくなった [図 1 (c) (d)]。これは、zwitterionic 状態が溶質溶媒間の静電相互作用によって大きく安定化されるため、H-migration による covalent 状態の不安定化がなくても 2 状態が交差できるようになるからである。

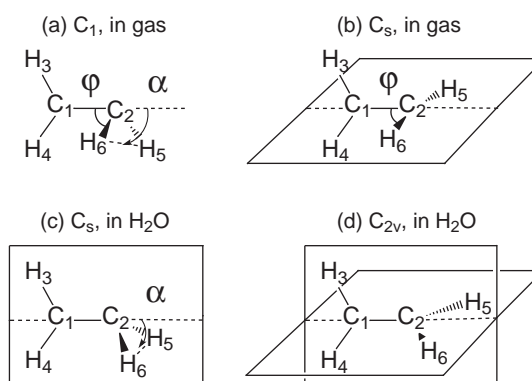


図 1: エチレンの CI 構造。(a) 気相中の pyramidalized CI、(b) 気相中の H-migration CI、(c) 水溶液中の pyramidalized CI、(d) 水溶液中の H-migration CI。

#### 適用例 2: $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$

気相中ではエチレンの場合と異なり、 $\text{C}=\text{N}$  結合のねじれのみで CI が実現される。しかも今回の計算の結果、水溶液中の CI 構造も気相中とほとんど変わらないことが分かった。この結果は以下のように解釈できる。カチオンである  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  はその周囲が溶媒の負電荷 (水の場合 O 原子) に取り囲まれるため、その構造や電荷分布の変化に対して溶質溶媒間の静電相互作用がほとんど変化しない。よって、エチレンの CI で起こるような一方の状態のみの安定化やそれに伴う構造変化が起こらなくなる。実際、CI における covalent 及び ionic 状態での静電相互作用の大きさは基底状態 (平面構造) におけるものほとんど等しくなった。

しかし、crossing seam を CN 間の距離  $R_{\text{CN}}$  に対して計算する ( $R_{\text{CN}}$  を固定して CI 探索を行う) と、分子の対称性を  $\text{C}_{2v}$  に制限したときに溶媒和の影響が大きく現れた (図 2)。つまり、気相中では seam (の minimum 以外の点) のエネルギーを下げるためには溶質分子の対称性が  $\text{C}_1$  になるような変形 ( $\text{NH}_2$  または  $\text{CH}_2$  の pyramidalization) が必要だが、水溶液中ではそれだけでなく溶媒の再配置も重要であることを示している。

#### 【参考文献】

[1] S. Yamazaki and S. Kato, J. Chem. Phys., in press.

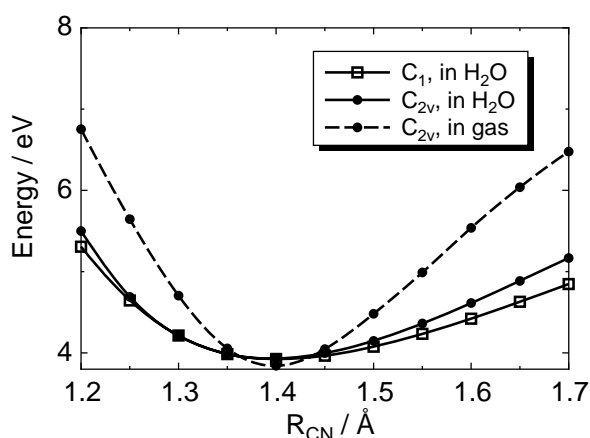


図 2:  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  の crossing seam。エネルギーは  $S_0$  のエネルギー最小点からの相対値。気相中の  $\text{C}_1$  での結果は水溶液中の  $\text{C}_1$  でのものほぼ等しくなる。