

# スピン反転を含む反応経路の自動探索と量子ダイナミクス

(埼玉大学理学部基礎化学科) 高柳 敏幸

電子メール tako@mail.saitama-u.ac.jp

化学反応、すなわち分子構造が変化する過程において、電子のスピン状態が変化することはよく知られている。光化学の分野では歴史的な経緯から「項間交差」と呼ばれているが、無機化学分野では金属錯体を対象とした「スピנקロスオーバー」と呼ばれている。また、非相対論の枠組みでは、反応過程でスピン状態は常に保存するため、「スピン禁制反応」と呼ばれることもある。いずれにして、スピンの向きがポテンシャルエネルギー曲面のどこかで反転するという意味ではすべて同じ現象であり、相対論によって初めて理解できる現象である。

スピン反転を含む反応の機構を知るには、スピンが保存した反応経路だけでなく、異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー曲面間の交差点(最小エネルギー交差点, **Minimum Energy Crossing Point = MECP**)の情報が必要となる。最近、我々のグループでは、反応経路を自動的に探索できる **GRRM** 法と、異なるスピン状態を混合させる有効ハミルトニアン行列を組み合わせて、スピン反転を含む反応経路を自動的に探索する方法を開発した[1]。基本となるアイデアは極めて単純である。異なる2つのスピン状態のエネルギーを対角項に、それらを混合するスピン軌道相互作用定数を非対角項に代入してできる行列をつくり、その行列から得られる最低固有エネルギー値を使って **GRRM** 計算を行うのである。これによって、スピン状態が変化する反応経路を自動的に探索することが可能となる。さらに、我々の方法では、スピン反転構造は通常の遷移状態に相当するため、調和振動解析が適用でき、結果としてスピン状態が変化する固有反応座標が計算できるという特徴もある。我々はこの方法を遷移金属原子を含むいくつかの反応に適用し、その有用性を検討してきた[2-4]。また、スピン反転の動力学的機構を理解するために、量子波束ダイナミクス計算[5]も行っている。講演では、我々の研究成果を中心に紹介する予定である。

[1] T. Takayanagi, T. Nakatomi, *J. Comput. Chem.*, **39**, 1319-1326 (2018).

[2] T. Nakatomi, S. Koido, Y. Watabe, T. Takayanagi, *Int. J. Quantum Chem.*, **119**, e25908 (2019).

[3] M. Kawano, S. Koido, T. Nakatomi, Y. Watabe, T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.*, **1155**, 31-37 (2019).

[4] T. Takayanagi, K. Saito, H. Suzuki, Y. Watabe, T. Fujihara, *Organometallics*, **38**, 3582-3589 (2019).

[5] Y. Watabe, T. Miyazaki, T. Takayanagi, Y. Suzuki, *J. Phys. Chem. A*, **123**, 5734-5740 (2019).