

GRRM 法と SF-TDDFT 法を組み合わせた円錐交差自動探索法の開発

○原渕祐¹、前田理²、武次徹也²、嶺澤範行³、諸熊奎治^{3,4}

北大院総化¹、北大院理²、京大福井セ³、エモリー大⁴

y_harabuchi@mail.sci.hokudai.ac.jp

光反応の理論解析において、円錐交差(CI)領域内のエネルギー極小点(MECI)の構造は、非断熱遷移の最も起こりやすい構造として重要である。光解離または光異性化機構を議論するには、励起光のエネルギーより低い領域の全ての電子状態のポテンシャル曲面上の遷移状態と MECI の構造を系統探索する必要があるが、MECI の構造は分子の安定構造とは大きく異なる場合が多く、初期構造の推定は基底状態の安定構造最適化の場合よりずっと困難である。そのため、MECI 構造を系統的に効率よく探索する計算手法が求められてきた。

近年、一枚のポテンシャル曲面上の遷移状態構造を系統的に自動探索するために開発されてきた GRRM 法[1]または AFIR 法[2]と、CI 領域のポテンシャル曲面を滑らかな連続関数に変換するモデル関数を用いる SMF 法を合わせて用いることにより、CASSCF・CASPT2 法に基づく MECI 構造の系統的な自動探索が可能になった[3]。しかし動的な電子相関を全く考慮しない CASSCF 法では精度がしばしば不十分であり、CASPT2 法ではコストの点から大きな分子系への適用は困難である。一方、TDDFT 法は電子状態が一電子励起配置の線形結合で記述できる場合には非常に強力なツールとなるが、基底状態と励起状態との CI 領域ではポテンシャル曲面が不連続になってしまうため、MECI を TDDFT レベルで最適化することは困難であった。しかし近年、1 重項励起状態に対して高スピン状態(3 重項状態)を参照とするスピン-フリップ TDDFT(SF-TDDFT) 法が開発され、このレベルでの MECI の最適化が可能となった[4]。

本研究では、生体プローブなどで重要となる蛍光・消光団などを含む大きな分子系の MECI 構造の系統的な自動探索を実現するため、GRRM 法[1]および AFIR 法[2]と、GAMESS に実装されている SF-TDDFT 法[4]とを組み合わせた。これらをポテンシャル交差空間へと適用するために SMF 法を利用し[3]、さらに SF-TDDFT 計算で得られるポテンシャル曲面に基づいて MECI を決定するために非断熱結合ベクトルを計算せずに正確な円錐交差を決定することのできる分岐面更新法[5]を使用した。本手法を C_2H_4 と C_4H_6 へと適用した結果、多数の MECI 構造を決定することに成功した。結果の詳細については当日報告する。

【Reference】

- [1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.; Ohno, K.; Maeda, S. *Mol. Sci.* **2011**, *5*, A0042.
- [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335.
- [3] S. Maeda; K. Ohno; K. Morokuma, *Adv. Chem. Phys.* **2012**, *2012*, 268124.
- [4] Y. Shao; M. Head-Gordon; A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807.; N. Minezawa; M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12749.
- [5] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1538.