

時間依存密度汎関数理論に基づく円錐交差最適化法の開発：

円錐交差網羅探索への応用

○原 祐^{1,2}、前田 理^{1,3}

(北大院理¹、JST さきがけ²、NIMS³)

光反応における円錐交差 (CI) の重要性は広く知られており、CI 領域の中で最もエネルギー的に有利な点である最小エネルギーCI (MECI) 構造は、光反応の理論解析においては CI 領域の代表構造として求められる。過去に、MECI 構造を計算することで、内部転換過程を伴う様々な光反応が議論されてきた。また最近では、基底状態と励起状態間の最小エネルギーCI (S_1/S_0 -MECI) 構造を探索し、光励起後の内部転換経路を系統的に求めることで、分子の発光についても議論されている[1]。

時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) は、電子励起状態を簡便かつ低コストで取り扱うことができる手法であり、中規模程度の大きさの分子にも適用可能である。しかし、TDDFT 法は基底状態を参照状態とするため、 S_0/S_1 が縮退する領域では、参照状態が入れ替わるためにポテンシャル曲面が非連続になるという欠点がある。そのため、TDDFT 法は S_1/S_0 -MECI 構造の最適化には利用できないと考えられてきた[2]。

本研究では、TDDFT を用いて S_0/S_1 -MECI の近似構造を最適化する方法を開発した。 S_0/S_1 -CI 近傍の TDDFT ポテンシャル曲面の非連続性を回避するために、過去にランタノイド化合物の高スピン状態の光反応を記述するために開発された Energy Shift (ES) 法[3,4]を用いた。本研究では、図 1 に示すように、ES 法を用いて S_1 のエネルギーを低エネルギー側にシフトすることで、ポテンシャル曲面が連続な領域で 2 状態が交差するようにポテンシャル曲面を改変し、この改変されたポテンシャル曲面間の交差点を勾配射影 (GP) 法によって最適化することで S_0/S_1 -MECI の近似構造を得た。

本手法を用いて求めたベンゼンおよびナフタレンの近似 S_0/S_1 -MECI 構造とそのエネルギーは、高精度多参照理論によって求めた S_0/S_1 -MECI 構造とエネルギーを良く再現した。さらに、ES/TDDFT 法による近似 S_0/S_1 -MECI 構造の最適化と、GP/単成分人工力誘起反応法[5]によるポテンシャル交差点自動探索を組み合わせることで、過去の研究で報告された S_0/S_1 -MECI 構造を得た。手法と結果の詳細は当日発表する。

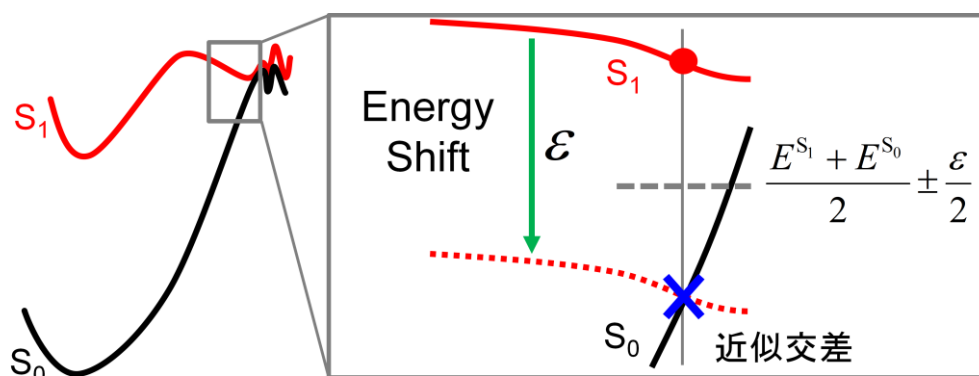


図 1. ES/TDDFT 法による近似交差構造最適化の概念図

【引用文献】

- [1] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 22561 (2015).
- [2] B.G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, T.J. Martinez, *Mol. Phys.*, 104, 1039 (2006).
- [3] M. Hatanaka and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 4184 (2014).
- [4] M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *Chem. Sci.*, 8, 423 (2017).
- [5] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 674, 141 (2017).