

1A1b

反応経路自動探索法による励起状態ローミング機構の解明

○前田 理¹、武次 徹也¹、Hongyan Xiao²、諸熊 奎治^{2,3}

¹ 北大院理、² 京大福井謙一研究セ、³ エモリー大化学

smaeda@mail.sci.hokudai.ac.jp

ローミング機構は、2004年、ホルムアルデヒド分子(HCHO)の光解離においてその重要性が示された[1]。HCHOでは、無輻射緩和後の電子基底状態でラジカル対 $\text{HCO}\cdots\text{H}$ が生成し、これらの再結合によって $\text{H}_2 + \text{CO}$ へと分解する。この発見の後、様々な気相反応において同様の分子内再結合反応が見出され、ローミング機構と呼ばれ注目されている。

光反応におけるローミング機構の解析の困難は二つある。一つ目は、部分解離および再結合の遷移状態が非常に見つけにくいこと、二つ目は、どの電子状態が関与するか十分に分かっていないことである。本研究では、反応経路自動探索法である GRRM 法[2]と AFIR 法[3]によって光解離反応経路を系統探索した。このとき、これらをポテンシャル交差空間および励起状態ポテンシャル面へと適用するために、SMF 法および AMF 法を使用した[4]。さらに、CASPT2 法のポテンシャル面に基づいて円錐交差を決定するために、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できる分岐面更新法[5]も使用した。

NO_3 ラジカルの光解離では、励起波長が 585-595 nm の非常に狭い領域で $\text{NO} + \text{O}_2$ が生成する。最近 North らは、高振動励起された O_2 とされていない O_2 を生成する二種類の経路が存在することを見出した。しかし、それらのメカニズムは全く分かっていなかった。そこで、反応経路自動探索法によって二重項第三電子励起状態までのポテンシャル面を系統解析した結果、二つの経路はどちらも第一電子励起状態における $\text{NO}_2\cdots\text{O}$ 対の生成を経る励起状態ローミング機構によって説明することができた[6]。このとき、高振動励起された O_2 は電子励起状態での $\text{NO}_2\cdots\text{O}$ 対において円錐交差を通して非断熱遷移し、電子基底状態での再結合によって生成する。一方、振動励起されていない O_2 は電子励起状態で直接再結合することによって生成する。この予測は、生成する NO ラジカルの半占軌道の向きと NO 分子回転との相関を実験的に観測することによって確認された[7]。

電子励起状態におけるローミング機構は NO_3 において初めて見出されたが、他の系でも存在する可能性がある。ギ酸分子の光解離経路を系統探索した結果、同機構を示唆する結果が得られ、過去の実験結果を説明することができた[8]。結果については当日報告する。

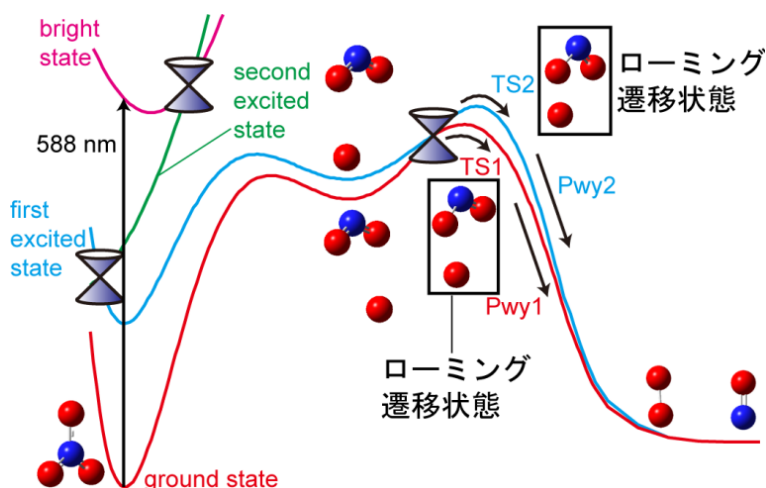


図 1、 NO_3 光解離の励起状態ローミング機構

- [1] Townsend, D.; et al. *Science* **2004**, 306, 1158. [2] Ohno, K.; Maeda, S. *Mol. Sci.* **2011**, 5, A0042. [3] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 2335. [4] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Adv. Phys. Chem.* **2012**, 2012, 268124. [5] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 1538. [6] Xiao, H.-Y.; Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 934. [7] Grubb, M. P.; et al. *Science* **2012**, 335, 1075. [8] Maeda, S.; et al. to be submitted.

1A2b

ポルフィリンにおけるソルバトクロミックシフトの起源

○福田 良一, 江原 正博

分子科学研究所, 計算科学研究センター

fukuda@ims.ac.jp

【背景】 溶媒中の色素では、気相中と比べ光遷移エネルギーが変化する。このエネルギーシフトをソルバトクロミックシフト(solvatochromic shift)と言う。多くの例外があるが、一般に、 $n-\pi^*$ 励起は浅色シフト(短波長シフト)、 $\pi-\pi^*$ 励起は深色シフト(長波長シフト)と言われる。 $n-\pi^*$ 励起のシフトについては、溶質—溶媒間の静電相互作用で説明されるが、 $\pi-\pi^*$ 励起に関しては、量子力学の摂動論による考察が古くから行われているが[1]、実際に数値計算を行うには、近似やパラメータの導入が必要で、得られるモデルに関しては最近でも議論が続いている[2]。本研究では、ポルフィリンの $\pi-\pi^*$ 励起の非極性溶媒中でのソルバトクロミックシフトのメカニズムについて、SAC-CI法[3]とTDDFTを用い、PCM(polarizable continuum model)と実際に溶媒分子を置いた explicit solvation model で考察を行った。

【理論】 PCMで電子励起を扱う場合、励起エネルギーの計算方法としてstate-specific(SS)とlinear response(LR)の方法がある。これらでは、考慮される溶媒効果の起源に違いがあり、SSの場合は励起状態と基底状態間の溶質—溶媒相互作用の違いが考慮され、

$$\Delta G_{0 \rightarrow i}^I = \Delta E_{0 \rightarrow i}^{(0)} - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\mu}_{ii} - \boldsymbol{\mu}_{00}) \cdot \mathbf{g}(\boldsymbol{\mu}_{ii} - \boldsymbol{\mu}_{00}) \quad (1)$$

LRの場合は、基底・励起状態間の遷移能率と溶媒との相互作用が、主要項として含まれる[4]。

$$\omega_i^I = \Delta E_{0 \rightarrow i}^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot \mathbf{g} \boldsymbol{\mu}_{0i} \quad (2)$$

この項は、多体摂動論から導かれる溶質—溶媒間の分散力の一部と対応する。

【結果】 フリーベースポルフィンは、対称性から双極子モーメントを持たず、そのソルバトクロミックシフトは単純な静電相互作用では説明できない。光吸収スペクトルでは、1.9 eVと2.4 eVに2本のQ-bandが、3.3 eVにB-bandが観測される。溶液中では、2本のQ-bandの分裂幅が減少し、B-bandは深色シフトする。この傾向は、溶媒の極性と相関しない。

SS PCMの計算では、観測されるソルバトクロミックシフトは全く説明できず、静電的な相互作用がその起源ではないことが分かった。LR PCMの計算では、B-bandの深色シフトが再現され、詳しい考察から、分散力のうち平均場で記述できる部分がシフトの主な起源である事が分かった。Q-bandの分裂幅の減少は、explicit solvationによるSAC-CI法で一部が再現され、また静的分極率の計算結果などから、双極子—誘起双極子相互作用及び分散力がシフトの起源であるという結果を得た。

最近では、QM/MM計算が行われているが[5]、ポルフィリンの $\pi-\pi^*$ 励起では分散力が重要であり、極性溶媒中でもソルバトクロミックシフトは通常のQM/MMでは再現できない。さらに、極性のある色素や電荷移動を伴う $\pi-\pi^*$ 励起ではSS PCMの効果が重要であり[3,4]、計算対象に合わせた適切なモデルの選択が不可欠である。

1. Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. jpn* **9**, 594 (1954); H. C. Longuet-Higgins and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **27**, 192 (1957); E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957).
2. T. Renger, B. Grundkötter, M. El-A Madjet, and F. Müh, *Proc Natl Acad Sci USA* **105**, 13235 (2008).
3. R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (2010); R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, and R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (2011).
4. R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **122**, 104513 (2005); S. Corni, R. Cammi, B. Mennucci, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **123**, 134512 (2005).
5. P.-D. Fan, M. Valiev, and K. Kowalski, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 205 (2008); N. Govind, M. Valiev, L. Jensen, and K. Kowalski, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6041 (2009).

溶媒和電子と電荷移動反応の超高速光電子分光

○鈴木 俊法, 堀尾 琢哉, 鈴木 喜一, 足立 俊輔

京大院理, 理研, JST-CREST

Suzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

我々は、水溶液の化学を電子レベルで解明するために、超高速光電子分光を液体に展開する研究を進めている。2010年に、溶液中の $\Gamma(\text{aq})$ からバルク溶媒への電荷移動反応(CTTS)に初めて適用し、水和電子の電子束縛エネルギー(eBE)を 3.3 eV[1]、メタノール・エタノール中での溶媒和電子の eBE を 3.1 eV と報告した[2]。測定された水和電子の eBE は、Bowen らや Neumark らが水クラスター負イオンの eBE を会合数無限大に外挿した値とほぼ一致した。しかし、Landmann, Rossky, Turi らが論じたように、クラスターに束縛された電子は表面局在状態であって必ずしもバルクの溶媒和電子とは異なる可能性があり、eBE の一致が偶然である可能性は否定できない。また、アルコール中の溶媒和電子の eBE がクラスターの外挿値 2.6 eV よりも大きいという事実は、クラスター負イオンの eBE を使ってバルク液体中の溶媒和電子の性質を推定する方法論が成立しないことを示している。その原因としては、電子状態や温度の差が考えられる。

本研究では、実験装置の性能を飛躍的に高め、eBE を再測定した[3]。具体的には、100 kHz のレーザーシステムと直線/磁気ボトル光電子エネルギー分析器を開発し、信号強度を3桁以上高めた。液体ビームの流動帯電に関する補正も従来以上に慎重に行った。その結果、水和電子の eBE は 3.4 eV、アルコール中の溶媒和電子は 3.3 eV と求まり、基本的に2010年の結果を再現した。得られた eBE は Schwartz らの提案した非局在化電子のモデルを支持せず[4]、従来通り、水素結合の欠陥に束縛された cavity model を示唆する。また、S/N 比が格段に向上した結果、溶媒和電子の光電子スペクトルはほぼ完全な Gauss 関数であることが判明した。これは、溶媒和電子の可視光吸収スペクトルが非対称 (Lorentzian-Gaussian) であることや、クラスターの光電子スペクトルが非対称であるとされていることとは異なっている。(文献におけるクラスターの光電子スペクトルの解析はやや曖昧である。)

CTTS 反応における光電子スペクトルの時間発展については、電子とヨウ素原子の contact pair および solvent separated state を仮定して行った速度論的解析を既に報告した[5]。今回、過去の溶液の過渡吸収分光で採用されたように、中間体を一つと仮定した拡散方程式による解析を行い、実験結果を再現した。ただし、拡散モデルでは電子とヨウ素の相互作用ポテンシャルを Lennard-Jones 型で近似し、その深さや幅を最適化しているため、いわば再現ができてしまう問題もある。理論的な解析が望ましい。光励起直後の溶質近傍の水和状態の高速変化(親水性→疎水性)については、MD シミュレーションの他、X 線を用いた超高速 NEXAFS 測定も検討の価値がある。

[1] Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuno, Y.I. Suzuki, T. Suzuki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 3653-3655.

[2] H.A. Shen, N. Kurahashi, T. Horio, K. Sekiguchi, T. Suzuki, *Chemistry Letters*, 39 (2010) 668-670.

[3] T. Horio, H. Shen, S. Adachi, T. Suzuki, *Chemical Physics Letters*, (2012).

[4] R.E. Larsen, W.J. Glover, B.J. Schwartz, *Science*, 329 (2010) 65-69.

[5] Y.-I. Suzuki, H. Shen, Y. Tang, N. Kurahashi, K. Sekiguchi, T. Mizuno, T. Suzuki, *Chemical Science*, 2 (2011) 1094-1102.

1A4a

超多体半古典力学の構築

○高塚 和夫¹, 高橋 聡¹

¹東大院総合文化

kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

序

分子内の電子は、まさに波動力学によって適切に記述されるスケールを持っているが、原子核は電子の 4-5 桁大きい質量のため、分子サイズに比べてかなり短い波長しかもたない。その結果、量子論においても理論的扱いがきわめて難しく、かといって古典系でもない、という半古典力学系が現出する。偏微分方程式論では、このように「短波長領域の解」を解析する理論を漸近理論と呼び、シュレディンガー方程式以前から存在している。「半古典力学」を最も必要としており、また最大の受益者は分子科学者のはずであるが、いまだに我々が満足して使うことができる実時間多体半古典力学は完成しておらず、むしろ MD (Molecular Dynamics 法) におけるように古典力学だけが頼りであることは、周知の事実である。

もちろん、W. Miller をはじめとする優れた研究者らによって、経路積分あるいは van Vleck determinant を拠り所に、半古典力学を作る営みが続けられているが、(1) 量子論と古典論の接続において「発散」が出現する、(2) 量子効果を記述するために必要な不安定性行列が多次元系への展開を強く阻む、(3) 短波長性の反映として現れる振動積分に対して停留位相近似を使うため (結果は美しい)、それによって失われる (折り込まれてしまう) 量子論的情報の回復が絶望的に難しい、などの陰しい困難に見舞われている。しかし、これらの困難は、「量子論を量子論たらしめているものは何か」あるいは、「量子効果の階層性の存在」ということを反映しており、ワクワクするほど興味深い。

最近の化学動力学の発展は、半古典力学に新たな要求を突き付けている。一つは、タンパクの動力学への応用に期待されるような多次元性への展開であるが、もう一つは、非断熱電子動力学から現れる non-Born-Oppenheimer 軌道 (ニュートン力学の解にはなっていない) の量子化である[1]、強い電磁場 (レーザー場) 中の化学動力学への対応が必要になっている。レーザー場中でも、原子核の波長が長くなるわけではないので、より難しい状況の中で短波長の問題を考えなければならないのである。

我々は、Miller らとは異なった (しかし、十分にそれとの関係性がわかる) 方法論で、多体半古典力学を構築している。技術的な詳細には、多くの自由度や工夫の余地が残っているが、理論の骨格において一定の最終結果が得られたので、それを報告したい。

理論の要約

- 1) Action Decomposed Function [2] を基礎として Lagrange の流体 (位相流) 形式を展開する。
- 2) 軌道近傍の「運動量ベクトル場の勾配(divergence)」を使って発散のメカニズムを明らかにし、簡単な幾何学的意味とそれに付随する量子位相の必要性を明らかにする。また、不安定性行列からの脱却を行い、超多体論へと進む道筋を明示する。
- 3) 発散を回避するための量子力学的メカニズム (量子拡散) を明らかにし、その数値的取り扱い方法を提案する。

[1] “Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields” Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93-156, (2009); “Fundamental Approaches to Nonadiabaticity: Towards a Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm” Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka, *Chemical Reviews*, **112**, 499-542 (2012).

[2] “Global Representation of Maslov-type Semiclassical Wavefunction and Its Spectrum in a Small Number of Classical Trajectories.” K. Takatsuka and A. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1404-1407 (1997).