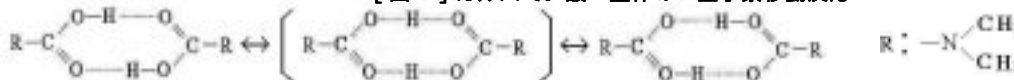


化学反応とポテンシャルエネルギー曲面の トポロジーについての理論的研究

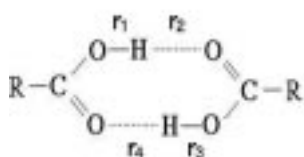
(名工大院工) 志田 典弘、石川 博敏

【背景・目的】我々は昨年の本討論会で、カルバミン酸 2 量体 (CAD) の 2 重水素移動反応 (図 1) に関する量子ダイナミクスの結果を報告した。

【図 1】カルバミン酸 2 量体の 2 重水素移動反応



この系では、水素結合を有する 2 つの水素がそれぞれ反対側のカルバミン酸側へ移動する。そこで我々は、この系に対して内部座標 ($q_1 \sim q_4$) を用いた最小エネルギー曲面で 4 次元の反応曲面 (図 2) を定義し、時間依存の Schrödinger 方程式を解く事により、その反応ダイナミクスを詳細に解析した。



【図 2】内部座標

$$\begin{aligned} q_1 &= (r_1 - r_2) + (r_3 - r_4) \\ q_2 &= (r_1 + r_2) + (r_3 + r_4) \\ q_3 &= (r_1 - r_2) - (r_3 - r_4) \\ q_4 &= (r_1 + r_2) - (r_3 + r_4) \end{aligned}$$

【図 3】PES

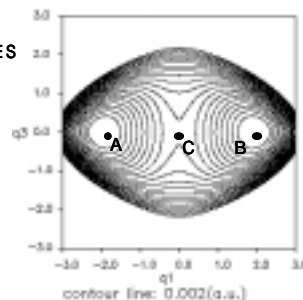


図 3 は、この反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を q_1, q_3 の関数として表したものである。ここで座標 q_1 は水素移動全体の進行度を表し、座標 q_3 は 2 つの水素移動の非同期性を表している。また図中の A, B はそれぞれ反応系と生成系に対応した 2 つの局所安定点を表し、C は鞍部点として定義される遷移状態を表している。これら 3 点は $q_3=0$ の直線上に並んでいるが、これらを直線的に結んだ A-C-B の経路は、2 つの水素が同期しながら反対側に移動する反応経路に対応する。PES にはこれ以外の停留点は存在せず、伝統的な反応経路の解釈では、この経路が CAD の唯一の反応経路と見なされる。図 4 は、左側の局所安定点に局在化した量子波束の時間発展の様子である。これは、量子論に基づく実際の反応ダイナミクスに対応する。

【図 4】波束の時間発展

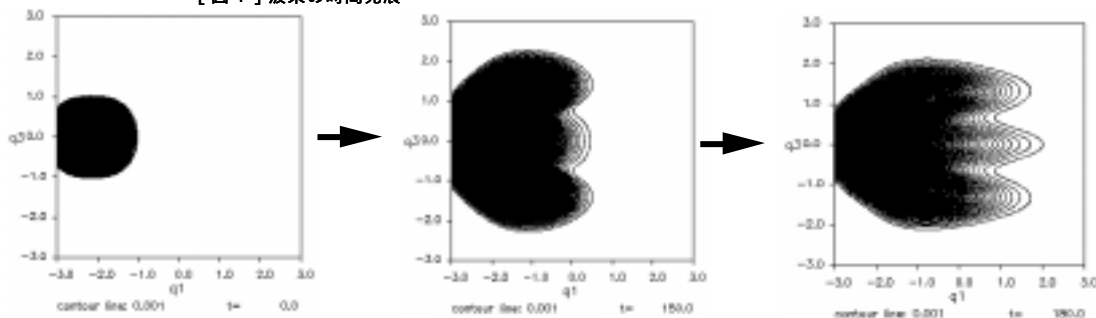


図 4 を見ると、量子波束が伝播する様子より、 $q_3=0$ の直線上の経路以外にも $q_3 = \pm 1.5$ 付近を経

由する2種類の異なる反応経路がある事が見てとれる。しかしながらこれら2本の新しい反応経路は、これまでの反応経路の概念からは説明できない。そこで本研究では、これら2本の新しい反応経路の詳細や由来について検討し、それをポテンシャル曲面の一般的な形状と結び付けて検討した。

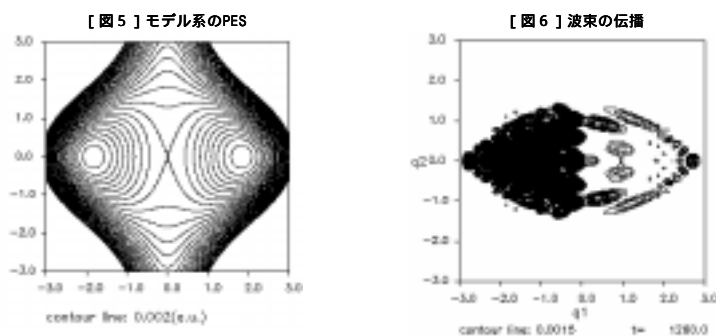
【モデル系】我々は、このように異なる3箇所より量子波束が伝播するダイナミクスの由来が、図3のような q_1, q_3 の PES の形状によるものと推測した。そこでこの問題を単純化し、以下のようモデル系を考え、CAD の時と同等の解析を行った。

$$\hat{H}(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right) + V(q_1, q_2)$$

$$V(q_1, q_2) = \sum_i C_i q_1^{l_i} q_2^{m_i}$$

i	l_i	m_i	C_i
1	0	2	0.001195
2	2	0	-0.010111
3	2	2	0.042604
4	4	0	0.001470

図5は、このモデル系の PES を表したものであり、定性的には図3と同じ2極小を持つ形状の PES である事がわかる。図6は、この系における量子波束の時間発展のスナップショットである。図4と同じように $q_3=0$ と $q_3=\pm 1.0$ 付近の異なる3箇所より量子波束が伝播している様子がわかる。特にこのモデル系では、 $q_3=0$ の経路よりも $q_3=\pm 1.0$ 付近を回り込む経路の方が優勢となる。



【考察】我々は、このような経路が出現する理由を次のように考えた。図5は2極小型の PES だが、座標原点から離れるにつれ2極小型が次第に歪んで行く。そして q_1 や q_3 が大きな領域では、単極小型の PES の形状となる(図7)。その結果、2極小型の PES を通る直線的な経路($q_3=0$)と、単極小型の部分に相当する $q_3=\pm 1.0$ 付近を回り込む経路が出現すると考えた。更に我々は、図7の境界線を数学的に定義する一つ方法として、図8のような PES の変曲線(ヘッセ行列の固有値が0となる点を結んだ閉曲線)を考案した。



講演では、このような考え方と反応経路との対応について、数値計算の結果を含め詳細に報告する。

多成分反応の遷移構造の自動的な系統探索

○前田 理¹, 駒川 晋輔², 内山 真伸^{2,3}, 諸熊 奎治^{1,4}
 京都大学¹, 理化学研究所², 東京大学³, エモリー大学⁴

【序論】固有反応経路が定義されて以来[1]、様々な化学反応の反応経路が量子化学計算によって明らかにされてきた。固有反応経路は、ポテンシャル表面上の遷移構造を出発点とし、質量加重された座標空間において積分された最急降下経路である。これを計算するには遷移構造を先に求めておく必要があり、様々な遷移構造探索法が開発されてきた[2, 3]。

ここで、化学反応を $A \rightarrow X$ 型と $A+B \rightarrow X$ 型の二種類に分類する。前者は安定構造から安定構造への異性化反応や安定構造が分解する解離反応を含む。一方後者には二つ以上の反応物が関わる合成反応が含まれ、また、触媒反応($A + \text{Cat.} \rightarrow X$)もこちらに含まれる。

これまでに、 $A \rightarrow X$ 型の反応経路を自動探索する方法が様々な研究者によって開発されてきた[2, 3]。最近、Global Reaction Route Mapping (GRRM)法によって[4]、 $A \rightarrow X$ 型の反応経路を系統的に自動探索することが可能となった。一方、 $A+B \rightarrow X$ 型の反応経路を系統的かつ自動的に予測できる方法はこれまで存在しなかった。それに準じたことができる唯一の方法としてフロンティア軌道論があり[5]、分子軌道の重なりから反応しやすい分子配向を予想できる。しかしながら、量子化学計算のポテンシャル表面上の遷移構造を予測する機能はなく、また、起こり得る多数の反応を副生成物に至るものも含めて系統的に予測することもできない。本研究では、 $A+B \rightarrow X$ 型の反応経路を系統的に自動予測できる方法を提案する。

【方法】本手法では、反応物同士を人工的な *force* によって押し付け合う[6]。このとき、反応しない方向から *force* が加わった場合には、反応性の高い配向へと分子が自動的に回転できるようにし、反応が起こる分子配向（以下、反応性配向と呼ぶ）を自動的に検出する。そのような操作を行うために、次の原理を提案する。「一定の人工的な *force* によって分子同士を押し付け合ったとき、最も安定な分子配向において反応性が極大となる。」この原理に基づいて以下のモデル関数を提案し、その極小点として反応性配向を得た。

$$F = E + \alpha \frac{\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[\frac{(R_i + R_j)}{r_{ij}} \right]^p r_{ij}}{\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[\frac{(R_i + R_j)}{r_{ij}} \right]^p} \quad (1)$$

ここで、 E はポテンシャル表面、 α は人工的な *force* の大きさ、 A と B は反応物分子、原子 i と j はそれぞれ A と B の構成原子、 r は原子間距離、 R は共有結合半径、 p ($= 6$) は任意の整数である。式(1)では、右辺第二項の r_{ij} 項によって i と j の間に人工的な *force* を加えている。また、 r_{ij} 項には、 ij 間の距離が近いほど大きくなる重み関数がかかっており、近接した原子同士のみが力加わるようになっている。最初にどの原子同士に力が加わるか（初期 *force* の向き）は分子の初期配向によって決まるが、 F の極小化によって、分子間反発 (E の増加) を軽減するように自動的に分子配向は変化し、最終的に、初期配向に最も近い反応性配向に収束する。反応物 C が存在する三分子反応の場合、 $A-C$ 間および $B-C$ 間の力に対

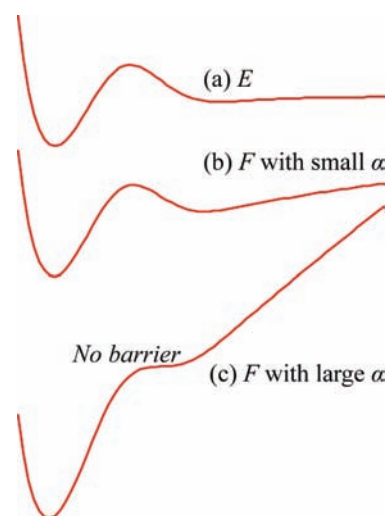


図 1、(a)ポテンシャル曲線 E 、(b) α が小さい場合の F 、および、(c) α が大きい場合の F

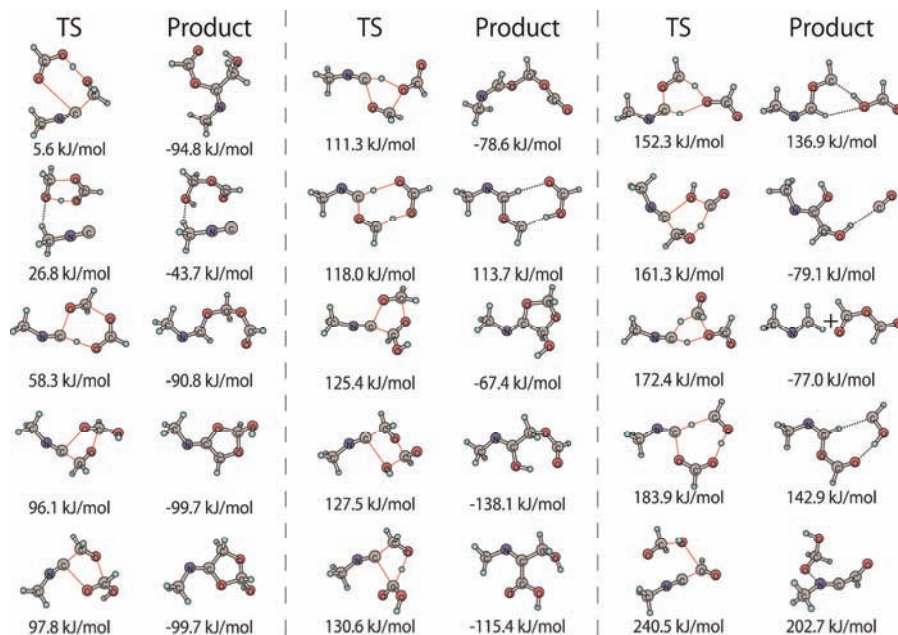


図 2、本手法によって得た、HCOOH、HCHO、および、CH₃NC:の三成分反応経路

応する二項を式(1)に追加し、 a は 1/3 倍にする。四分子以上でも同様である。

A と B が共に原子の場合、式(1)は単純に $F = E + ar_{AB}$ となる。この場合に F がどのようなかを図 1 に示す。図 1(a)は A と B の間のポテンシャル曲線、(b)と(c)はそれぞれ弱い *force* および強い *force* を加えた場合の F である。 E 上には明確なポテンシャル井戸は存在しないが、(b)では井戸が現れている。さらに(c)では障壁が消失し、 F の極小化によって生成物を直接得ることができる。従って、一度反応性配向が見つければ、*force* を徐々に増加して行って人工的に反応を起こさせ、生成物を得ることができる。さらに、その時に辿った構造変化に沿ったポテンシャル曲線の極大点が近似的な遷移構造となっており、それを初期構造とする構造最適化計算によって、遷移構造も得ることができる。この操作を、ランダムに発生させた様々な初期構造から繰り返し行えば、A+B→X 型反応経路を系統的に自動探索できる。

【応用】最も基本的な多成分反応である Passerini 反応を解析した。Passerini 反応は、R₁COOH、R₂CHO、および、R₃NC:の三成分を、室温以下の不活性溶媒中（無極性溶媒が好まれる）において高濃度で混合することにより、R₃-NH-C(O)-CHR₂-O-CR₁O が生成する反応である[7]。今回、HCOOH と HCHO、HCOOH と CH₃NC:、HCHO と CH₃NC:を混合する計算に加えて、これら三成分を同時に混合する計算も行った。図 2 に、三成分を同時に混合したときに得られた反応経路を示す(左上から障壁の低いものを順に示した)。最も障壁の低い経路の生成物は、この反応の中間体として提案されているものである。また、二番目および三番目の生成物は、この反応の副生成物に対応する。さらに、障壁の高いものまで含めて、系統的に様々な反応経路を自動探索することができた。B3LYP/6-31G レベルでの計算時間は、インテル Xeon プロセッサ x5670 (6-core)を 2CPU 用いて約二日間であった。

【結論】コンピュータの中で分子を混合し、反応経路を自動探索することが可能となった。

- [1] K. Fukui, J. Phys. Chem. **74**, 4161 (1970).
- [2] H. B. Schlegel, J. Comput. Chem. **24**, 1514 (2003).
- [3] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed., Wiley, Chichester, 2007.
- [4] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004).
- [5] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, J. Chem. Phys. **20**, 722 (1952).
- [6] S. Maeda and K. Morokuma, J. Chem. Phys. **132**, 241102 (2010).
- [7] L. Kürti and B. Czako, 富岡清監訳, 人名反応に学ぶ有機合成戦略, 第 5 刷, 東京, 化学同人, 2009.

超球面探索法を用いた結晶構造予測(3)

(和歌山大システム工¹、和歌山大院システム工²、京大・福井研究センター³、豊田理研⁴)

○山門英雄¹、時子山宏明²、前田理³、大野公一⁴

【序】任意の原子や分子が、どのような結晶構造をとるかを、その結晶多形まで含めて一般的に予測することは結晶構造予測 (Crystal Structure Prediction: CSP) 問題と呼ばれ、今日でも完全な解決はなされていない。我々は昨年度¹⁾⁴⁾、この問題を解決するための道筋の一つとして、2004年に大野、前田によって開発された超球面探索法(SHS法: Scaled Hypersphere Search algorithm)と *ab initio* 計算を適用することを提唱し、その有効性を提示した。SHS法は、反応座標中での平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)を、非常に効率よく芋蔓式に探索していくことが可能な手法である。今回、本手法を原子や分子の結晶構造に適用することについての研究の進展現状を報告する。

【方法】本研究では、SHS法を固体構成要素の原子座標に対してと同様に、結晶の格子ベクトルに対しても適用することにより、結晶全体としての平衡構造や遷移構造を探索することを実現している。昨年報告したように¹⁾、結晶の1周期内に含まれる原子数が N の場合、SHS法の参照調和関数として、 $(3(N+3)-6)$ 個の基準座標とそれらの固有値を用いており、ここで差し引いている座標の数6は、 N 原子集団の並進及び結晶格子も含む系全体の回転に対応している。また構造変化の追跡(IRC追跡)や構造最適化計算においても同様な座標系を用いている。計算には部分的に、自然科学研究機構・岡崎共通研究施設・計算科学研究センターの電子計算機を使用している。

【結果】 図1に、単位格子内に初期構造として炭素原子を4個置いて出発することにより、これまでに見つけることのできた平衡構造(EQ0~EQ7)と遷移構造(TS0~TS6)を示す。この計算では、全エネルギーの計算に Gaussian03(周期的境界条件適用可能)を用いている。また、計算方法/基底関数としては、SVWN5/STO-3Gを用いた。また求めたEQ構造について、B3LYP/STO-3Gを用いて単位格子当りのエネルギーの精密化を行った値を、括弧内に入れて示す。横軸は反応座標(構造変化)、縦軸は単位格子あたりのエネルギーに対応する。図1では、EQとTSについて、単位格子と4つの炭素原子の配置、及びEQについて周期性を考慮して原子を増やした図も参考のため併記している。平衡構造として、ダイヤモンド(EQ6)や実在するグラファイト(EQ7)が見つかり、本手法の有効性が確認できよう。

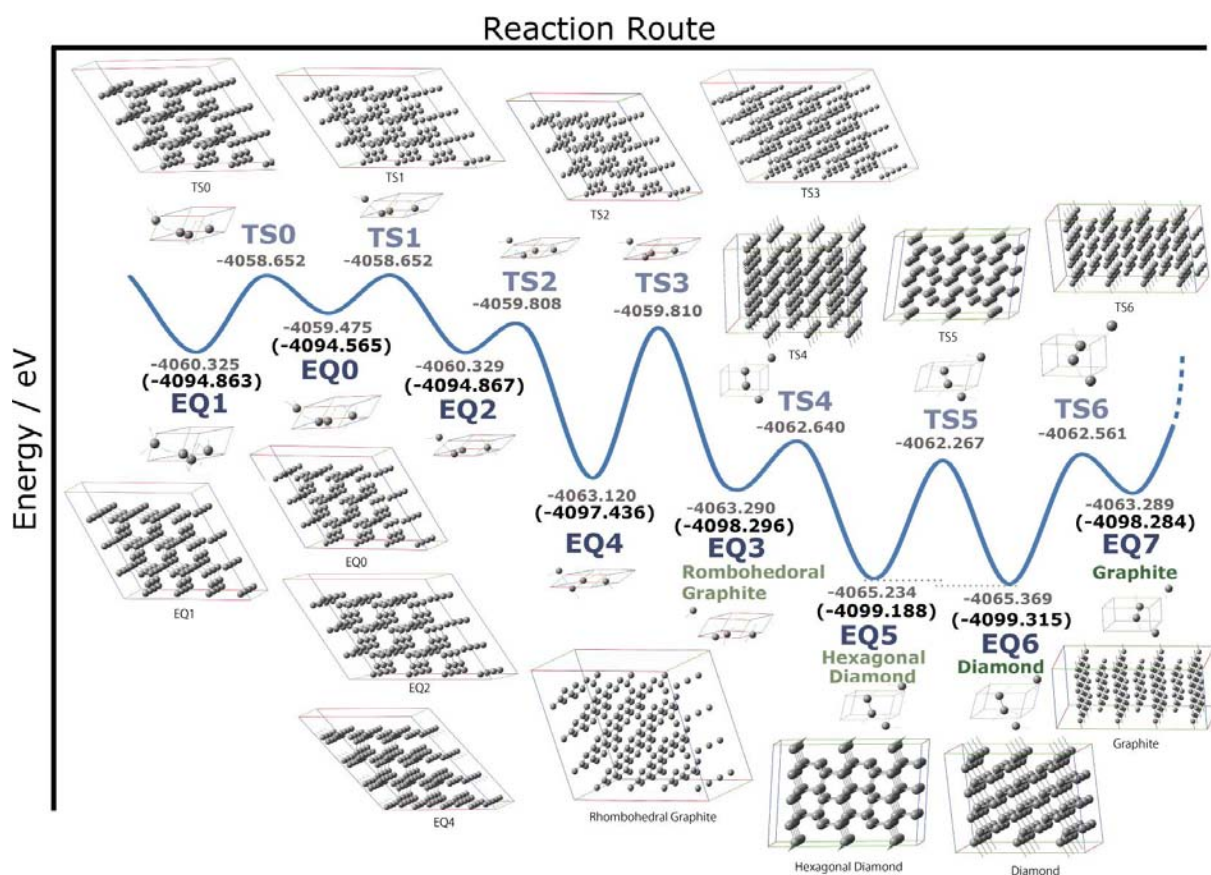


図1. 炭素原子の集団がつくる結晶構造の予測
(4C/unit; EQ0~EQ7 と、TS0~TS6 について)

【結論】結晶構造予測問題解決へのアプローチとして、SHS法が非常に有力な手法であることがわかった。改善すべき課題としては、現在上記の計算にかなりの時間(数ヶ月オーダー)を要しており、計算時間の短縮策を検討する必要がある。その方策としては、高性能大規模計算システムの利用、高速計算アルゴリズムの開発などが考えられる。現在は、多種の原子・分子の結晶に本手法を適用していくことを目的として、Gaussina03で行っている計算部分を、DFTB+⁵⁾に置き換える作業を進めており、動作確認を行っている。講演当日には、その結果も含めて報告する。

(また、本手法の窒化ホウ素の結晶構造への適用については、4P032(ポスター)での報告を予定している。)

[参考]

- 1) 山門、時子山、前田、大野、分子科学討論会 2009、2P133
- 2) 山門、時子山、前田、大野、化学反応経路探索シンポジウム('09.9.25、豊田理研)
- 3) H.Yamakado, H.Tokoyama, S.Maeda and K.Ohno, APCTCC-4(21-23 Dec. 2009, Port Dickson, Malaysia) abstract, PP54
- 4) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第90春季年会、2010年、3E1-42
- 5) B.Aradi, B.Hourahine and Th.Frauenheim, *J. Phys. Chem.A*, 2007, 111(26),5678

1E15 超球面探索法の一般化 基本特性及び適用性の検討

(豊田理研¹ 東北大院理² 京大白眉センター³) 大野公一¹ 長田有人² 前田理³

【序】永らく化学反応経路の全面的自動探索は4原子以上では全く不可能とされてきたが[1]、我々は超球面探索法によってこれが可能になることを示し[2]、さまざまな問題に応用してきた。しかし、超曲面上の安定点(EQ)や鞍点(TS)の探索に関し、超球面探索法がどのような特性をもつのか、どのような応用・拡張が可能かなど、検討の余地がある。今回は、超球面探索法を一般化するとともに、その基本特性及び適用性を検討した結果を報告する。

【Generalized Scaled Hypersphere Search Method (GSHS 法)】

超曲面上に存在する EQ や TS を予備知識なしに自動探索することを考える。EQ や TS では、勾配 (1次微分) がすべて 0 であり、Hessian (2次微分) の固有値 Λ_i が、EQ では全部正、TS では1つだけ負で他は全部正である。

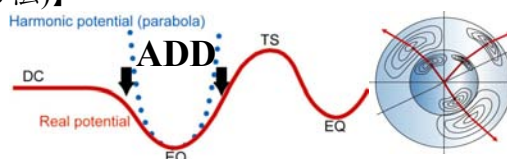


図1 ADDと超球面探索(SHS)法

複数個の EQ の間に TS が存在すると、一方の EQ から他方の EQ へと移動するにつれ、非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion, ADD)が発生する (図1)。そこで、ADD が極大となる方向を、超球面上での実際の関数値の極小として検出し、超球面の大きさを拡大しながら追跡すれば、EQ の周囲の TS を自動的に探り当てることができると期待される。しかし、これを通常の座標空間で行うと、うまく行かない。なぜならば、一般に超曲面の Hessian には異方性があり、超球面上での関数値が最小となるのは、Hessian の最小固有値の固有ベクトルの方向になり、ADD の極大に対応しないからである。

そこで、Hessian の固有ベクトル Q_i を固有値 Λ_i の平方根でスケールし、 $q_i = \Lambda_i^{-1/2} Q_i$ を新たな座標として導入すると、EQ の周囲は2次微分までの範囲で完全に等方的な超曲面となる。このようにスケールした座標を用いて超球面探索を行えば、ADD が極大となる方向に沿った探索が可能になる。これが2004年に報告した Scaled Hypersphere Search(SHS)法である[2]。ただし、これまで SHS 法による化学反応経路探索では、Hessian の固有ベクトルとして原子の質量の効果を含む基準座標を用いてきた。ここでは、Hessian の固有ベクトルをそのまま用いて、ADD を追跡するアルゴリズムを Generalized Scaled Hypersphere Search (GSHS)法とよぶことにする。GSHS 法は、原子集団のポテンシャル超曲面に限らず、一般的な多変数関数の EQ や TS の探索にも適用できることが期待される。

【GSHS 法の適用性の検討】

空間に2個の極小点が存在するときに、一方から他方の点を、GSHS 法で自動探索できるかどうかを調べるため、1つの頂点を中心に単調かつ等方的に減衰して水平になる窪み関数 $F(r)$ を、中心位置をずらして2個重ね合わせてつくった3次元空間の曲面に GSHS 法を適用した。中心間距離 R で2個の $F(r)$ を合成し、1点から出発して、2つの極小点 (EQ) を鞍点 (TS) を経由して自動検出できたかどうかを、表1にまとめて示す。窪み関数としては、距離 r の2乗を指数にもつ Gauss 型(e^{-ar^2})、距離の4乗を指数にもつ QuadExp 型(e^{-ar^4})、距離の2乗を分数の分母にもつ Lorentz 型($a/(a+r^2)$)の3種類を採用し、半値幅と頂点の高さはすべて同一とした。距離 R や r には、窪み関数の半値幅(FWHM)を1としてスケールした値を用いた。

中心間距離 R が小さすぎると、2つの窪みが融合し極小(EQ)が1つになる。極小(EQ)が2つ存在しても、窪み同士が殆ど融合し、TS と EQ の高低差が 10^{-3} 以下になると、2つ目の極小は見つからない。 R が小さ過ぎる融合領域(Merging Zone)とは異なり、窪み同士が分離でき相互自動探索可能な領域の下限は、Gauss 型では $R=0.86$ 、Lorentz 型では $R=0.60$ であった。両者の違いは、Gauss 型の方が Lorentz 型より頂点が平らなので2つの窪みが融合しやすいためと考えられる。

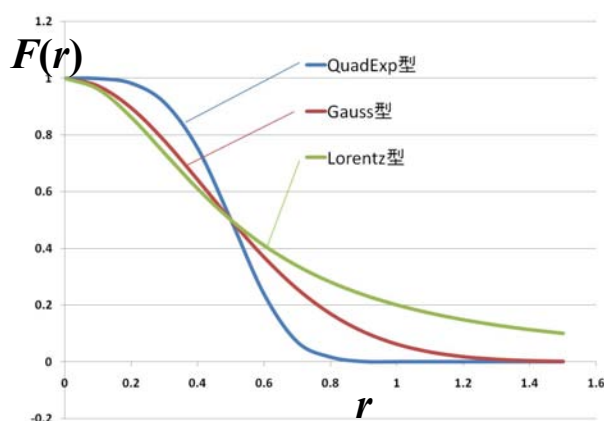


図2 窪み関数 $F(r)$ の r 依存性

中心間距離 R が大きくなり過ぎると、一方の窪み関数の中心位置における他方の関数値が非常に小さくなるため、一方の極小から他方を探索できなくなる。 R が大き過ぎて窪み同士が絶縁する領域(Isolating Zone)とは異なり、窪み同士が相関し相互自動探索可能な領域の上限は、Gauss 型では $R=2.86$ 付近であるのに対し、Lorentz 型では、Gauss 型の限界より約3倍遠く離れた $R=8.60$ でも TS を経由して他の極小を見つけることができた。この違いは、同じ半値幅でも Gauss 型より Lorentz 型の方がはるか遠くまで裾が広がっているためである。

QuadExp 型(e^{-ar^4})は、図2のように頂点付近が極端に平らであり、中心間距離 R が半値幅(FWHM=1)以内では、極小が1点になるか2つの窪みがほぼ融合する。また、 $R>1$ では、一方の中心における他方の関数値が 10^{-5} 以下になり、一方の窪みに対する他方の影響が小さ過ぎる。現実の超曲面では稀であろうが、QuadExp 型のように3次以下の項が完全に欠落した非常に特殊な場合には、GSHS 法による探索が機能しなくなる恐れのあることがわかった。

表1 中心間距離 R の2つの窪み関数の和からなる3次元曲面に対するGSHS法の適用性

窪み関数	相互自動探索可能な領域	相互自動探索不能な領域	
Gauss 型	$0.86 \leq R \leq 2.86$	$R < 0.86$	$2.86 < R$
Lorentz 型	$0.60 \leq R \leq 8.60$	$R < 0.60$	$8.60 < R$
QuadExp 型	—	全領域	

【結論】 Hessian の固有値がすべて正である窪み同士が、互いに明瞭に分離されているとともに、一方の窪みの影響が他方の中心位置まで十分に到達していれば、Hessian の固有値と固有ベクトルを利用する一般化超球面探索法(GSHS)法によって、一方から他方へと鞍点を経て自動探索できることがわかった。相互自動探索可能な窪み間距離の範囲は、窪みの底の形が平坦でなく、窪みの裾(端)がより遠方に到達するほど、広くなることがわかった。

[1] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley (1999).

[2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

1E16

ランタノイド三八ロゲン化物の hypersensitive 遷移に関する理論的研究

(慶大院理工) 畑中 美穂・藪下 聡

【序】ランタノイド(Ln)系の $4f^N$ 準位間の光学遷移(f-f 遷移)による発光・吸収は、パリティ禁制のためその振動子強度は微弱であるが、可視領域にシャープなピークを持つため、レーザー光源やバイオセンサーとして広く利用されてきた。それにも関わらず、その f-f 振動子強度は、伝統的な結晶場理論を発展させた Judd-Ofelt (JO) 理論^[1]に基づいて議論されるのみで *ab initio* 計算はほとんど例がない。JO 理論によると、Ln の f-f 遷移は、 $4f^N$ 状態に $4f^{N-1}5d$ 準位が一部混入することで許容になるとされており、その振動子強度 f は以下のように 3 つのパラメータ τ_λ を用いて表わされる。

$$f = \sum_{\lambda=2,4,6} \tau_\lambda \frac{\omega_{FI}}{2J+1} \left\langle \Psi_F(2S'+1 L_{J'}) \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi_I(2S+1 L_J) \right\rangle^2 \quad (1)$$

ここで、 ω_{FI} は励起エネルギー、 $U^{(\lambda)}$ は λ 階の既約テンソル演算子を表し、周囲の環境の影響は τ_λ に集約される。(1)の τ_λ を半経験的に決定することで、多くの Ln 系の f-f 振動子強度を定量的に評価できるが、他方、理論計算で求めた τ_λ では、矛盾した結果になることも報告されている。その最たる例が、ランタノイド三八ロゲン化物 LnX_3 系の "hypersensitive 遷移" である。hypersensitive 遷移とは、f-f 遷移のうち、振動子強度が環境の変化に対して敏感に変化するものを指す。例えば気相中の NdL_3 分子の hypersensitive 遷移の振動子強度は、結晶や溶液中の Nd^{3+} に比べて、100 倍程度大きな値を持つことが知られている^[2]。

元来 JO 理論による(1)式の τ_2 には静的な結晶場による奇のパリティ成分だけが考慮される。上記の問題の解明のために、配位子の分極型励起を考慮した動的結合 (DC) モデル^[3]が提唱された。このモデルの場合は、JO 理論による(1)式の τ_2 を、値のずっと大きな hypersensitive 遷移の敏感さを表現する (2)式の $\tau_2(\text{dc})$ で置き換えて振動子強度を評価することになる。

$$\tau_2(\text{dc}) = \frac{28}{5} \left\langle 4f \left| r^2 \right| 4f \right\rangle^2 \sum_{m=0}^3 (2 - \delta_0^m) \left| \sum_L \alpha(L) R_L^{-4} C_{-m}^3(L) \right|^2 \quad (2)$$

ここで $\alpha(L)$ は配位子 L の分極率、 R_L は Ln と配位子の核間距離を表す。さらに我々は、*ab initio* 計算による f-f 振動子強度の解析により、配位子の分極型励起に加えて、配位子から Ln への電荷移動 (LMCT) 配置の寄与も無視できないことを示してきた^[4]。*Ab initio* 計算による f-f 遷移の遷移双極子モーメント (TDM) の結果は本来、 $\mathbf{M}_{FI}(\text{ab}) = \mathbf{M}_{FI}(\text{JO}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{DC}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT}) + \dots$ のように表現される。この時、(1)式の τ_2 は、 $(\mathbf{M}_{FI}(\text{JO}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{DC}) + \mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT}) + \dots)^2$ に比例する量を表現するため、*ab initio* 計算から(1)式にしたがって逆算した τ_2 の値は、各励起成分の TDM の相対位相にも依存し、DC と LMCT の寄与の間の干渉を含むことになる。

そこで、本研究では (i) hypersensitive 遷移の機構は全ての Ln で共通しているのか、(ii) ω_{FI} , f の *ab initio* 計算値から(1)式より逆算した $\tau_2(\text{ab})$ と、DC モデルから得られる $\tau_2(\text{dc})$ を比較することで、 $\tau_2(\text{dc})$ に含まれる量を *ab initio* 計算で算出して、 τ_2 を定量的に見積もることが可能かどうかを検証する。

【計算方法】 LnX_3 (Ln = Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; X = Cl, Br, I) には、Sakai らのモデル内殻ポテンシャル^[5]を用い、Ln の $4f^N$ を参照関数とし、 Ln^{3+} の $4f^N 5s^2 5p^6$ 及び X^{-3} の $(ns^2 np^6)_3$ からの 1 電子励起のみを考慮したスピン軌道 CI 計算を行った。振動子強度 f の計算は、GUGA を用いた遷移密度行列計算プログラムを COLUMBUS に実装して行った。また、 $\tau_2(\text{dc})$ 中の r^2 の期待値は Ln^{3+} の $4f^N$ の状態平均 SCF で、 X^- の分極率は RHF 法で計算した。

【結果】 LnI₃ の hypersensitive 遷移の振動子強度を表 1 に、 τ_2 の *ab initio* 計算値 $\tau_2(\text{ab})$ と DC モデルによる計算値 $\tau_2(\text{dc})$ を図 1 に示す。主に Ln 収縮を反映して $\tau_2(\text{dc})$ は原子番号と共に単調に減少するが、 $\tau_2(\text{ab})$ は、概ね原子番号と共に減少するものの、EuX₃ で特に小さな値を持ち、TbX₃ で再び大きくなるという異なる振る舞いが見られた。そこで、この原因を探るため、DC モデルでは考慮されていない、つまり $\tau_2(\text{dc})$ には含まれない LMCT、MLCT 配置の混入の効果に着目した。

遷移双極子モーメントに支配的に寄与する配置は？

まず、遷移双極子モーメント(TDM)を次式にしたがって、分子軌道基底から原子軌道基底を用いた表記に変換し、どの原子軌道を含む項が最も大きく TDM の値に寄与するかを調べた。

$$\mathbf{M}_{FI} = \sum_{i,j}^{MO} \langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \Psi_F | \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} | \Psi_I \rangle = \sum_{r,s}^{AO} \langle \phi_r | \mathbf{r} | \phi_s \rangle \langle \Psi_F | \sum_{\sigma} a_{r\sigma}^+ a_{s\sigma} | \Psi_I \rangle \quad (3)$$

その結果、いずれの LnX₃ についても、主配置 ($4f^N$) と配位子の分極型励起の配置 ($4f^{N-1} X_3 X_3^*$) の間の TDM の寄与 $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$ が最も大きいこと、LMCT 配置の寄与は僅かながらあるが、MLCT 配置の寄与は更に小さく無視できることが分かった。

Hypersensitive 遷移の終状態の波動関数に対する LMCT 配置の混ざり具合は？

次に、hypersensitive 遷移の終状態の波動関数への LMCT 配置の混入率と $\tau_2(\text{ab})$ の相関を調べた。終状態に含まれる LMCT 配置のうち、始状態の主配置 ($4f^N$) から 1 電子励起で表される LMCT 配置 ($4f^{N-1} X_3 Ln^*$) だけが、TDM に寄与する。そこでまず、(i) MO 基底の遷移密度行列の中から、TDM の値に支配的な寄与を与えるブロックである二電子占有軌道 × (活性軌道+空軌道) の部分を取り出して特異値分解を行い、ブロック内を標準形(広義の対角形)に変換し、0 でない行列要素を二電子占有軌道の個数だけに減らす。(ii) 始状態における二電子占有 X₃ 軌道から終状態における空 Ln 軌道に移動した電荷の量を見積もる、という解析方法によって、LMCT 準位が特に低い EuX₃ でその重みが大きくなること、その重み大きい遷移ほど、 $\tau_2(\text{ab})$ が小さくなること、つまり $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$ は $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$ に対して逆位相であることが分かった。

ここから言えることは？

LnX₃ の hypersensitive 遷移の TDM を、DC 機構由来の寄与 $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$ と、LMCT 由来の寄与 $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$ に分けると、(i) $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$ が最も大きな値を持ち、(ii) $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$ は $\mathbf{M}_{FI}(\text{DC})$ の逆位相になっていて、(iii) LMCT 準位の低い EuX₃ 系で、特に $\mathbf{M}_{FI}(\text{LMCT})$ の効果が大きく働くことが分かった。

以上から、 $\tau_2(\text{dc})$ に含まれる各パラメタに *ab initio* 計算値を代入しても、LMCT 配置の混入の効果が大きい分子系では、定性的な τ_2 の振る舞いすら予測することができないということが分かった。

表 1: LnI₃ の振動子強度 $f \times 10^6$

Ln $4f^N$	Transitions	f	Exptl. [2]
Pr $4f^2$	$^3H_4 \ ^3F_2$	74.9	40.0
Nd $4f^3$	$^4I_{9/2} \ ^4G_{5/2}$	444.0	530.0
Ho $4f^{10}$	$^5I_8 \ ^5G_6$	358.5	500.0
Er $4f^{11}$	$^4I_{15/2} \ ^2H_{11/2}$	67.9	95.5
	$^4I_{15/2} \ ^4G_{11/2}$	237.9	-
Tm $4f^{12}$	$^3H_6 \ ^3H_4$	14.7	10.7
	$^3H_6 \ ^3F_4$	32.6	25.3

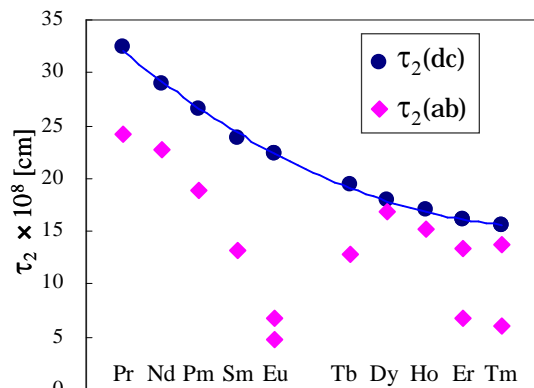


図 1: LnI₃ の τ_2

(図 1 で 1 つの Ln に 2 種のプロットがあるものは、hypersensitive 遷移が 2 種類あり、それぞれの f から τ_2 を求めた)

【参考文献】 [1] (i) B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750. (ii) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511. [2] D. M. Gruen, *et al. Adv. Chem. Ser.* **71** (1967) 102. [3] S. F. Mason, *et. al., Mol. Phys.* **30**, 1829 (1975). [4] M. Hatanaka, *et. al, J. Phys. Chem. A* **113**, 12615 (2009). [5] Y. Sakai *et al., J. Mol. Struct. (Theochem)* **451** (1998) 143.

Photochemical and Electrochemical Switching of Diarylethenes

Aleksandar Staykov and Kazunari Yoshizawa

IMCE, Kyushu University, Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

A combined theoretical and experimental study was performed on diarylethenes¹ and diarylethene-capped sexithiophenes² aiming the better understanding of the electrochemical and photochemical ring-opening and ring-closing mechanisms. Theoretical calculations, based on the DFT and TDDFT, suggested that the spatial distribution and the occupancy of the frontier orbitals determines and controls the diarylethenes' ring-opening and ring-closing upon photoirradiation, oxidation, and reduction.³ Optimized geometries, potential energy surfaces (PES), and activation energies between the open-ring and closed-ring forms were calculated for diarylethenes in ground state, excited states, mono- and dications. Analysis of the frontier orbitals was employed to understand the cyclisation and cycloreversion of diarylethenes and to predict and explain the switching properties of diarylethene-capped sexithiophene wires. The TDDFT data were verified with experimentally measured UV/Vis spectra. The DFT calculations estimated open-shell ground states of diarylethene-capped sexithiophene dications which were verified with EPR spectroscopy and the broadening of the peaks in the EPR spectra were explained with the calculated singlet-triplet splitting. The good agreement of experiments and theory allowed the understanding of switching behavior of diarylethenes in solutions, in metal break junctions, in monolayers on metal surfaces, and as a part of complex organic wires.

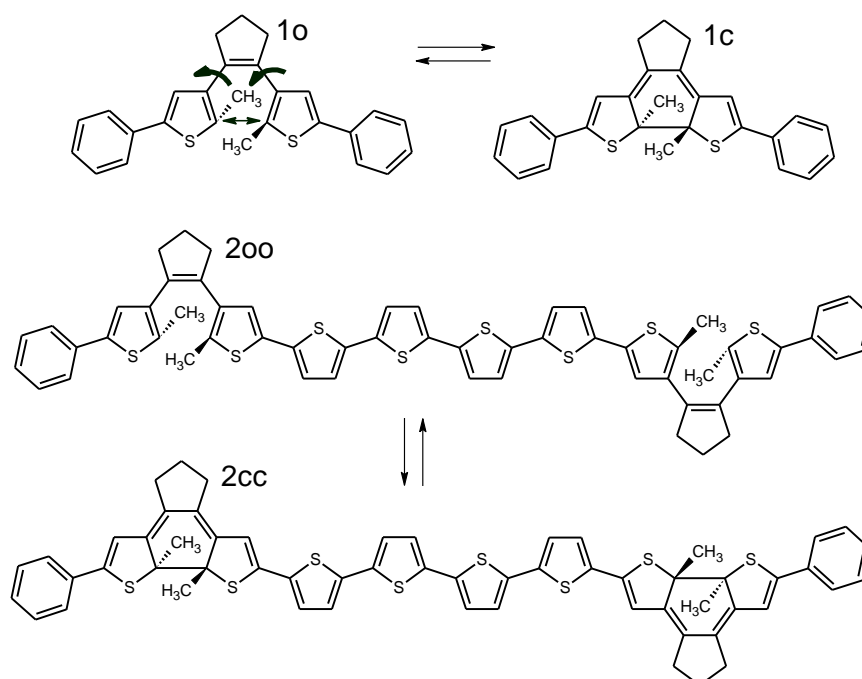


Figure 1. Investigated diarylethenes and diarylethene-capped thiophene wires.

An overview of the various different experimental data was made and a unified theory backed up by experimental evidences, which allows us to predict easily the switching properties of diarylethenes from the spatial distribution of their frontier orbitals was suggested. Both, the photochemical and electrochemical ring closings, are results of bonding interaction along the reaction coordinate within the LUMO and HOMO-1, respectively. The photochemical and electrochemical ring openings result from thermal distortions along torsion angles, which are favored by the anti-bonding interactions within the LUMO and HOMO-1, respectively. Thus, the right occupation of these orbitals can lead to the desired ring cyclization and cycloreversion. On the other hand the attachment of the diarylethenes to metal surfaces or complex organic molecules alters either the spatial distribution of the frontier orbitals or the probabilities for electron excitations to the desired excited states and in this way modifies significantly the switching properties. The suggested orbital control rule for control of switching properties can be applied to complex systems such as diarylethenes in mechanically controllable break junction and diarylethenes as a part of organic oligomeric wires. We performed calculations of PES of ground, cationic, and excited states with DFT and TDDFT. The theoretical studies are calibrated and compared with experimental UV/Vis and EPR spectra. We believe that our orbital rule will provide the experimentalists with additional tool for more effective molecular design of nanometric scale devices.

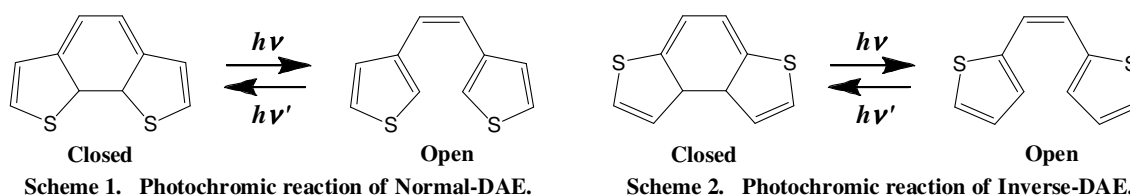
References:

1. Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
2. Areephong, J.; Hurenkamp, J. H.; Milder, M. T. W.; Meetsma, A.; Herek, J. L.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 721.
3. Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3826.

1E18 ジアリールエテンの光開環反応機構に関する理論的研究

((株) 三菱化学科学技術研究センター^a・日本原子力研究開発機構^b・(株) 地球快適化インスティテュート^c) ○小林高雄^a・志賀基之^b・横島智^c・中村振一郎^{a,c}

【序】新規な光機能分子素子への応用が期待されているフォトクロミック分子であるジアリールエテン(DAE)に関しては、これまでにそのフォトクロミック反応機構に関する基礎的な研究が数多くなされている。我々もこれまでに量子化学的手法を用いて、DAEのフォトクロミック反応機構解明を試みてきた。DAEのフォトクロミック反応はシクロヘキサジエン(CHD)–ヘキサトリエン(HT)間の光開環・閉環反応と同型の電子環状反応であり、波長の異なる光照射により閉環体と開環体間で互いに可逆的に異性化し、その(4+2) π 電子系のDAEの光開環・閉環反応はWoodward-Hoffmann則に従い同旋的に進行する (Scheme 1,2 参照)。



この電子環状反応を量子化学的手法で追跡する上での難しさとしては、以下の2点が挙げられる。

1. 光開環・閉環反応の途中で軌道相関的に π (HOMO)と π^* (LUMO)の入れ替わりが生じ、反応中間領域の基底状態を表現するには最低でも2配置が必要になる。
2. 動的電子相関の考慮しなければ励起状態の安定点や円錐交差(Conical Intersection(CI))点の構造やエネルギーを定性的にすら表現できない。(例えば、動的電子相関を考慮しなければ、反応に関与する $1B(\pi(HO) \rightarrow \pi^*(LU))$ 状態と $2A(\pi^2(HO) \rightarrow \pi^*(LU))$ 状態のエネルギー相対関係を誤ってしまう。)

これまで行われてきたDAEのフォトクロミック反応機構に関する理論計算では、主に動的電子相関を考慮していないCASSCFレベルで構造を求め、その構造でエネルギーをCASPT2レベルで1点計算されてきた(CASPT2//CASSCF法)。しかし、この手続きはCASSCFとCASPT2レベルで構造が大きくは異なる場合にのみ適用可能で、DAEの電子環状反応の場合は反応で中心的な役割を演ずる S_1 状態の安定点であるペリサイクリックミニマム(S_{1_PMIN})の構造やCI点の構造がCASSCFとCASPT2レベル大きく異なっているため、CASPT2//CASSCF法の適用は反応機構を追跡する上では適切でない。従って、これまでの記述されてきた反応機構が正確でない可能性がある。本研究ではCASPT2レベルで基底・励起状態の安定点やミニマムCI(CI_{P_MIN})点の構造を求め、光開環反応機構のより詳細な解明を試みる。

【計算】計算対象としてモデル系(無置換体の)DAEの3-チエニル(Normal)体(Scheme 1)と2-チエニル(Inverse)体(Scheme 2)を採用した。構造はMS3-CAS(2,2)PT2レベル(π (HOMO)と π^* (LUMO)をactive軌道とする3状態平均の(SA3)-CASSCF(2,2)波動関数を参照空間とした3状態CASPT2)で求め、さらにエネルギーに関してはMS7-CAS(10,10)PT2レベル(参照空間として全ての $\pi\pi^*$ 軌道と開裂CC結合の $\sigma\sigma^*$ 軌道をactive軌道とした7状態CASPT2)で求め、基底関数は6-31G*を用いた。用いた計算プログラムはMolpro2006及びMolcas6である。

【結果と考察】 Figure 1 及び 2 にそれぞれ Normal-DAE と Inverse-DAE の CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベルの開裂 CC 結合長($R(C_1-C_6)$)方向に沿ったポテンシャルエネルギー面(PES)を示す。この PES に基づき、閉環体の基底状態($1A_c$)から $1B_{c,FC}$ (Franck-Condon(FC)) 状態へ光励起後の光開環反応機構を考える。まず、Normal/Inverse 体の PES 計算結果で確認すべきな特徴は $S_{1_P_{MIN}}$ と S_1/S_0 CI が構造的・エネルギー的に極めて近い (Normal 体) あるいは一致している (Inverse 体) ことである。いずれにしても $S_{1_P_{MIN}}$ 近傍に到達後、速やかに S_1/S_0 CI 近傍を通って基底状態に非断熱遷移が可能であることを示している。このことを踏まえて Normal/Inverse 体に共通の主たる光開環反応経路を考えると以下ようになる。

「 $1B_{c,FC}$ 状態に光励起→速やかに $1B/2A$ CI_C を通り $2A$ 状態に遷移→ $S_{1_P_{MIN}}$ 近傍に到達→ S_1/S_0 CI 近傍に到達し→基底状態に非断熱遷移した後、開環体を生成あるいは閉環体に戻る」

次に、Normal-DAE と Inverse-DAE の PES の違いについて考える。 π 共役長に起因して、Normal-DAE 閉環体の励起状態のエネルギーは Inverse-DAE 閉環体のそれと比較して低く、逆に Normal-DAE 開環体の励起状態のエネルギーは Inverse-DAE 開環体のそれと比較して高い。このことに関連して、以下の違いが見られる。

「 $S_{1_P_{MIN}}$ や S_1/S_0 CI_{P_{MIN}} の位置が Normal-DAE では $R(C_1-C_6)=1.7-1.8 \text{ \AA}$ であるのに対して、Inverse-DAE では $R(C_1-C_6)=1.9-2.0 \text{ \AA}$ である。すなわち、Inverse-DAE は Normal-DAE と比較して、 $R(C_1-C_6)$ が 0.2 \AA 程度長い領域で基底状態に非断熱遷移すると共に開環体・閉環体への分岐が生ずる。このことから、光開環量子収率は Inverse-DAE の方が Normal-DAE より高いと期待されるが、実測もそのような傾向にある[1].」}

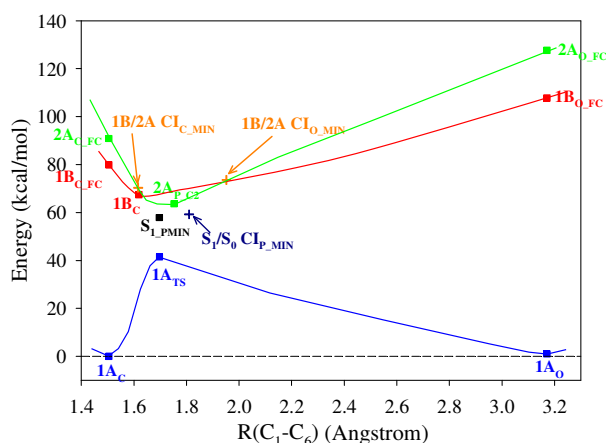


Figure.1 開裂 CC 結合長に沿った Normal-DAE の PES (CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベル)

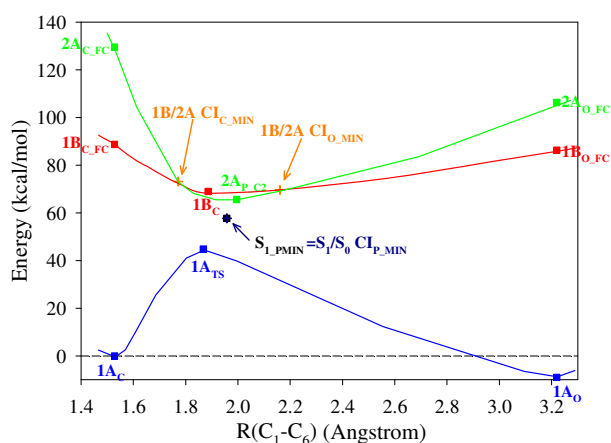


Figure.2 開裂 CC 結合長に沿った Inverse-DAE の PES (CAS(10,10)PT2//CAS(2,2)PT2 レベル)

その他、 $1B_{c,FC}$ からの数十 fs オーダーの CAS(2,2)PT2 断熱ダイナミクスの計算結果などに関しては当日報告する。

【参考文献】

[1] K. Uchida and M. Irie, *Chem. Lett.*, 969 (1995).

1E19

励起状態 P I O 法による吸収スペクトル解析 (キヤノン (株) 解析技術開発センター) 河田功、新田浩也

【緒言】色材の性能は、その吸収スペクトルによって決定される。吸収スペクトルは色材の励起状態を反映しており、吸収スペクトルの成り立ちを理解することは励起状態の成り立ちを理解することに等しい。分子軌道法では、励起状態は占有軌道と仮想軌道間の電子遷移によって記述されており、励起状態を理解するためには、電子遷移の行われる分子軌道の構成要素の解析が重要となる。分子軌道の最も基本的な構成要素は、原子軌道である。しかしながら、原子数が 20 個以上ある分子などでは、原子軌道単位で分子軌道の構成を解析しても、分子軌道の本質的な理解が得られないことが多い。そこで、分子を 2 つの部分 (A , B) に分割し、該分子の分子軌道を、A および B の分子軌道の線形結合に分解して解析する方法がある。福井、古賀、藤本によって提案された P I O (Paired Interacting Orbitals) 法[1]はその一つであり、中嶋等によって自然軌道を用いた形にも拡張されている[2]。この手法では分子軌道の構成を A および B の対になった分子軌道の組み合わせと見ることができ、化学的な性質の理解に有効な知見が得られる。本研究では、上記 P I O 法を T D D F T や C I S による励起状態計算に対応した形に拡張し、励起状態を構成する遷移軌道の理解を深めることを目的とする。

【計算方法】 P I O 法では、対象とする分子系を部分 A (分子軌道 ϕ_i^A) と部分 B (分子軌道 ϕ_j^B) の 2 つに分割し、それらの間の P I O (相互作用軌道 $\tilde{\phi}_i^A, \tilde{\phi}_j^B$) を計算する。P I O は、相互作用行列 P の特異値分解により得られる特異値 γ と、ユニタリ行列 V により以下のように計算される。

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}_n^A &= \gamma_n^{-1/2} \sum_i \sum_j P_{ij} V_{jn} \phi_i^A \\ \tilde{\phi}_n^B &= \sum_j V_{jn} \phi_j^B\end{aligned}\tag{1}$$

したがって、相互作用行列 P の定義が要となる。本研究では、励起状態の相互作用行列 P を、(C I S) 法や時間依存密度汎関数 (T D D F T) 法、時間依存ハートリーフォック (T D H F) 法に対応した形に組み立てた。

これらの手法では、励起状態は一電子励起配置により記述される。このとき、励起状態 ε は占有軌道 Ψ_a と非占有軌道 Ψ_r のペアの線形結合によって表される。

$$\varepsilon = \sum_{\substack{a \in \text{占有軌道} \\ r \in \text{非占有軌道}}} \gamma_{ar} |\Psi_a\rangle \otimes |\Psi_r\rangle\tag{2}$$

ここで γ_{ar} は励起状態 ε の固有ベクトルである。 Ψ を ϕ_i^A および ϕ_j^B を用いて展開すると、

$$\Psi_k = \sum_{m \in \text{部分Aの分子軌道}} A_{km} \phi_m^A + \sum_{n \in \text{部分Bの分子軌道}} B_{kn} \phi_n^B\tag{3}$$

となる。(1)式における占有軌道 Ψ_a と非占有軌道 Ψ_r を ϕ_i^A 、 ϕ_j^B で展開すると、

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \sum_{\substack{a \in \text{占有軌道} \\ r \in \text{非占有軌道}}} \gamma_{ar} \left[\sum_m A_{am} \phi_m^A + \sum_n B_{an} \phi_n^B \right] \otimes \left[\sum_{m'} A_{rm'} \phi_{m'}^A + \sum_{n'} B_{rn'} \phi_{n'}^B \right] \\ &= \sum_{nm'}^{res1} P_{nm'}^A \phi_m^A \phi_{m'}^A + \sum_{mn'}^{res2} P_{mn'}^A \phi_m^A \phi_{n'}^B + \sum_{nn'}^{res3} P_{nn'}^B \phi_n^B \phi_{n'}^A + \sum_{mm'}^{res4} P_{mm'}^B \phi_m^B \phi_{m'}^B\end{aligned}\tag{4}$$

となる。ここで、相互作用行列 P を以下のように定義する。

$$P_{mm'}^{res1} = \sum_{ar} \gamma_{ar} A_{am} A_{rm'}, P_{mm'}^{res2} = \sum_{ar} \gamma_{ar} A_{am} B_{rm'},$$

$$P_{mm'}^{res3} = \sum_{ar} \gamma_{ar} B_{am} A_{rm'}, P_{mm'}^{res4} = \sum_{ar} \gamma_{ar} B_{am} B_{rm'}$$
(5)

$P_{mm'}^{res1}$ 、 $P_{mm'}^{res2}$ 、 $P_{mm'}^{res3}$ 、 $P_{mm'}^{res4}$ はそれぞれ、部分 A の占有軌道から部分 A の非占有軌道への遷移、部分 A の占有軌道から部分 B の非占有軌道への遷移、部分 B の占有軌道から部分 A の非占有軌道への遷移、部分 B の占有軌道から部分 B の非占有軌道への遷移に対応した相互作用行列である。これらの相互作用行列を用いて励起状態の P I O が得られる。

【計算結果】

例として、ピレン二量体の励起状態を解析した。励起状態計算は T D D F T (MPW1B95/6-31G*) により行った。使用したソフトウェアは Gaussian03 である[3]。その計算結果である分子軌道データに対して、ポスト処理として上記の励起状態 P I O を求めた。図 1 は強い吸収強度を持つ S2 状態の P I O である。これから分かるように、この二量体の配置では、部分 A 内の遷移よりも部分 A と部分 B の間の遷移が主流になっていることが分かる。当日は、P I O の二量体配置の依存性、他の励起状態についての解析、および励起状態の計算手法による違い等の詳細を報告する。

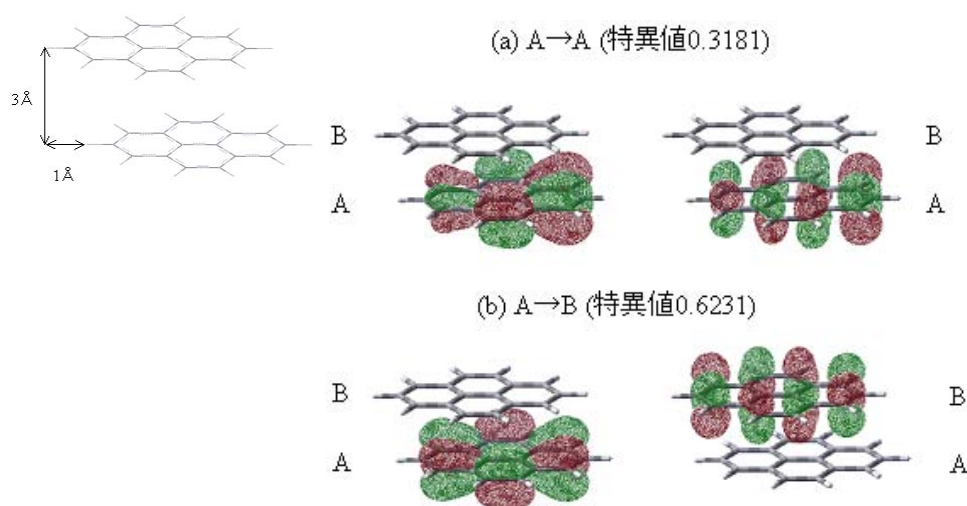


図 1 . ピレン二量体の S 2 状態の P I O

[1] H. Fujimoto, N. Koga, K. Fukui, J.Am.Chem.Soc. 103, 7452 (1981)

[2] 中嶋隆人、平尾公彦 分子科学討論会 2008 講演要旨

[3] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

1E20

フタロシアニン分子の2分子間相互作用に関する理論的研究

(大阪大院・理¹, 大阪大院・工², 大阪大・先端科学イノベーションセンター³)

○安田 泰雅¹, 柳澤 将², 森川 良忠², 萬関 一広³, 柳田 祥三³

フタロシアニンは、光の吸収スペクトルが可視光領域であり耐光性や耐久性に優れ、低コストで生産できるという特性を持った分子である。その為、発光ダイオード、太陽電池、ガスセンサー、薄膜トランジスター等の幅広い応用が期待されている[1]。本研究では、亜鉛フタロシアニン誘導体の分子間相互作用による電子的性質の変化について報告する。フタロシアニン2量体は、分子間相互作用から引き起こされるHOMOとLUMOのDavydov分裂[2]によりバンドギャップが小さくなり、さらに置換基の影響により可視光領域の吸収スペクトルが分裂すること[3]が知られている。これらの性質を利用して光の吸収波長領域を制御し、可視光照射による電子の励起が起りやすいフタロシアニン誘導体を第一原理電子状態計算で予測することが本研究の目的である。

計算方法としては密度汎関数理論を用い、擬ポテンシャルと平面波基底関数を用いたPBE法[4]と、6-31G(d)基底関数を用いたB3LYP法[5]で計算を行った。さらに、分子間相互作用で重要となるファンデルワールス相互作用の補正を取り入れた[6]。初めに、図1と図2のフタロシアニン誘導体より、置換基が光の吸収スペクトルを分裂させバンドギャップを小さくすることを確認した[3]。次に、図2のフタロシアニン誘導体の2量体より、Mulliken population解析を用いて分子軌道間の相互作用を求めた。LUMO同士の相互作用によりLUMOの4重縮退が2重縮退になり、さらにHOMOとLUMOの相互作用によりLUMOの2重縮退が解ける事を明らかにした。二量体を結合している分子間相互作用はファンデルワールス力を中心であり、分子間相互作用による構造の歪みは小さく、分子軌道にほとんど影響を与えないことも明らかにした。

次に、可視光を吸収しやすい構造を探すために、どのような2量体構造が最もバンドギャップが小さくなるかを解析した。図1の置換基の無い2分子のフタロシアニンを平面が向かい合うように3Åの距離を離して配置し、分子を分子面に水平方向で2通りの方向(図1のDirection1とDirection2)に少しずつ移動させた構造を作成した。その構造での全エネルギー(図3)、バンドギャップ(図4)、HOMOとLUMOの分裂の度合い(図5、図6)の関係についてまとめた。一方の方向(Direction2)に移動させた場合は図4から図6で波動関数のノードの位置に対応した振動が見られ、図3と図4を比較することにより不安定な構造ほどバンドギャップが小さくなるという結果が得られた。図4、図5、図6を比較することにより、分子軌道の分裂が大きくなるほどバンドギャップが小さくなる

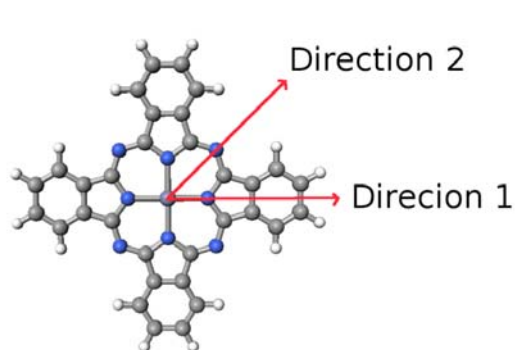


図1 : Zn Phthalocyanine

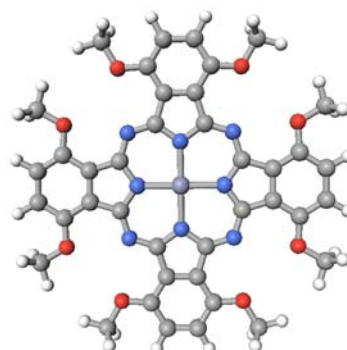


図2 : Zinc 1,4,8,11,15,18,22,25-Octamethoxyphthalocyanine

いう結論も得られた。

さらに、フタロシアニン誘導体の2量体の光吸収スペクトルを計算し、置換基や分子間相互作用によりどのように吸収スペクトルが変化するかを調べ、光励起を起こしやすいフタロシアニン誘導体を探索する。詳細は当日発表する。

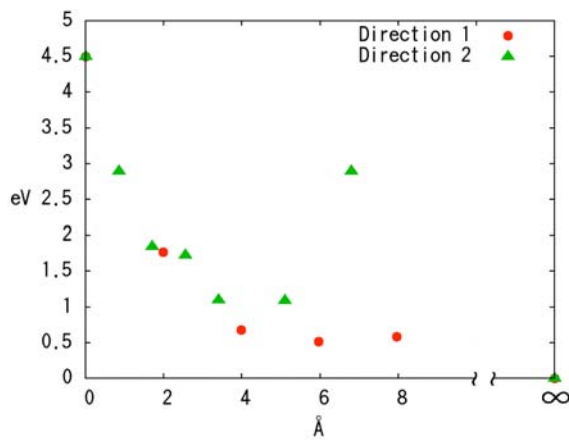


図3：結合エネルギーの変化

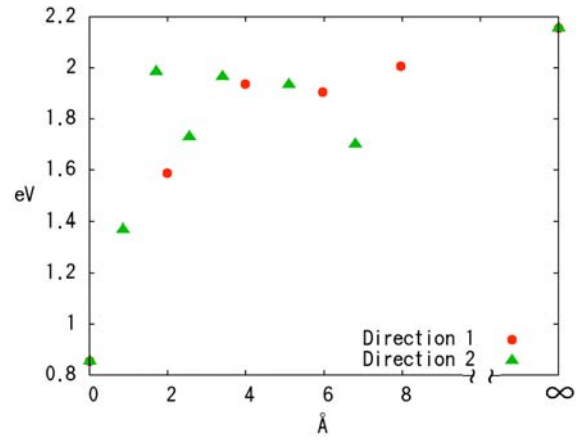


図4：バンドギャップの変化

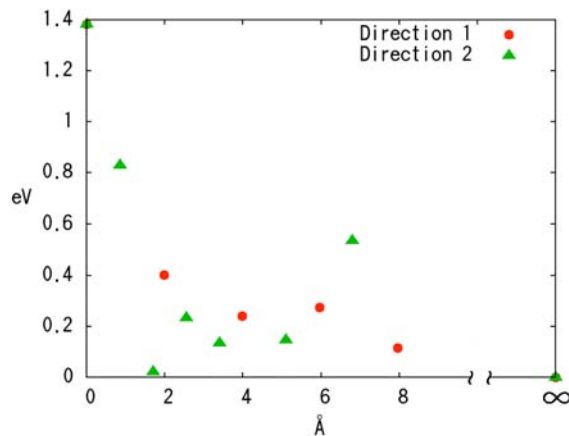


図5：HUMOの分裂の変化

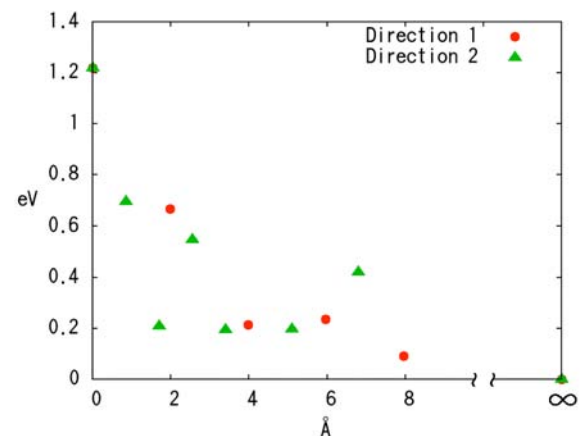


図6：LUMOの分裂の変化

参考文献

- [1] K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard, Applications of Phthalocyanines. The Porphyrin Handbook, vol. 19 (Academic Press, San Diego, 2003).
- [2] Y. Asano et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 4516 (2007)
- [3] N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, and E. A. Luk'yanets, Chem. Eur. J. 9, 5123 (2003)
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996), Erratum: Phys. Rev. Lett., 78, 1396 (1997).
- [5] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [6] S. Grimme, J. Comput. Chem. 27, 1787 (2006).

1E21

小さな分子の内殻二重空孔状態に関する理論的研究

(分子研) ○田代基慶、江原正博、(東北大) 福澤宏宣、上田潔、
(SLAC) C. Buth、(Univ. Heidelberg) N.V. Kryzhevoi、L.S. Cederbaum

1. はじめに

原子、分子や固体などにX線を照射すると原子内殻軌道からの電離が起き、内殻空孔状態が出来ることは古くから知られている。電離に必要なエネルギーは一般に孤立原子とは異なり周辺の環境によって変化するため、X線を利用した分析技術として利用されてきた。上記の過程は通常は一電子電離であるが、X線強度を上げると同一のサイト(原子)から2つの内殻電子が電離した状態(S_i^{-2})が生成するようになる。また、異なるサイトの内殻軌道から電離が起きた状態($S_i^{-1}S_j^{-1}$)も存在しうが、この状態は逐次イオン化によってのみ実現可能であり、数フェムト秒程度とAuger寿命よりも短い時間間隔を持つX線パルスを試料に照射する必要がある。

1986年にCederbaumらは C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 に関するC1s二重空孔状態の計算を行い[1]、異なるサイトから電離が起きる場合($S_i^{-1}S_j^{-1}$)の二電子電離エネルギーはCC間距離などの環境に敏感であることを見出した。この結果は1電子電離エネルギーがあまり変化しないことと対照的である。当時は実験手段が存在しなかったため、内殻二重空孔状態の話は計算のみに留まっていた。

現在日本、アメリカ、ヨーロッパなど世界各地でX線自由電子レーザー(XFEL)施設が稼働中または建設中であるが、これらXFELでは非常に短い時間間隔のX線パルスを生成可能である。したがって、これまでは実現不可能であった $S_i^{-1}S_j^{-1}$ 型の二重空孔状態に関する系統的な実験が今後は可能になると期待されている。一方、磁気ボトルを用いた同時計測技術などの発展により、通常の放射光施設を用いた S_i^{-2} 型の二重空孔状態生成および附随するAuger過程に関する実験も近年可能になった[2]。

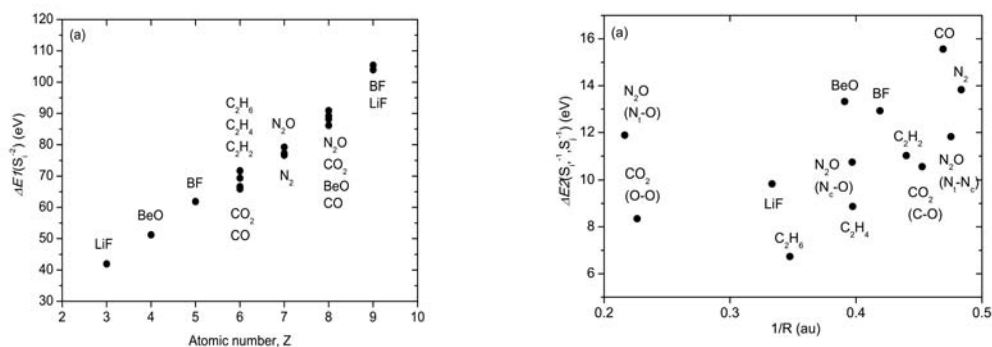
これらの実験結果を予測・解釈するため、今回我々は幾つかの小さな分子に関して内殻二重空孔状態(+関連する状態)の計算を行った[2,3,4]。

2. 計算手法

内殻軌道の電子配置に制限を加えた上でfull-valence CASSCF/cc-pVTZ での計算をmolproで行った。

3. 結果

計算で得られた二電子電離エネルギー(DIE)と一電子電離エネルギー(SIE)の差($\Delta E = \text{DIE}_{ij} - \text{SIE}_i - \text{SIE}_j$)を下図に示す。左図は同一のサイトに二重空孔状態が出来る場合のエネルギー差 $\Delta E1$ を原子番号 Z に対してプロットしたもの、右図は異なる2つのサイトが電離した場合のエネルギー差 $\Delta E2$ をサイト間距離の逆数 $1/R$ に対してプロットしたものである。 $\Delta E1$ と $\Delta E2$ は Z または $1/R$ に依存する静電的な項と電離に伴う緩和・相関を表す項の和で表現される。 $\Delta E1, \Delta E2$ 双方とも単純な Z や $1/R$ 依存からのずれが見られ、内殻二重空孔状態に対する周囲の環境の影響を表していると考えられる。



当日の講演では $S_{1/2}$ 型二重空孔状態の実験結果との比較やサテライト状態についての議論なども行いたい。

参考文献

- [1] Cederbaum, Tarantelli, Sgamellotti et al., J.Chem.Phys. **85** 6513 (1986).
- [2] Tashiro, Ehara, Fukuzawa et al., J.Chem.Phys. **132** 184302 (2010).
- [3] Tashiro, Ehara, Ueda, Chem. Phys. Lett. in press (arXiv:1007.0530).
- [4] Eland, Tashiro, Linusson et al., submitted.