

# カーボンアロイ触媒による CO 酸化反応の 第一原理シミュレーション

(阪大院工) 井関 信太郎, 稲垣 耕司, 森川 良忠

【序】近年、窒素やホウ素をドーピングした炭素材料が燃料電池における  $O_2$  還元触媒として高い反応性を持つことが報告され、Pt に代わる電極触媒として注目を浴びている[1]。さらにこのドーピングした炭素材料は CO 酸化等の反応に対しても有効であることが指摘されている。グラフェンシートにはアームチェア端とジグザグ端と呼ばれる 2 種類の典型的な端が存在する。このジグザグ端ではフェルミレベル付近に準位ができ、特殊な電子状態を持つ。この特殊な電子状態を持つグラフェン端の隣の C 原子が N 原子に置き換わることによって高い触媒作用を発現している可能性があることが指摘されている[2,3]。本研究ではこの特殊な電子状態が CO 酸化に対しても触媒作用があるか調べた。

【計算】本研究では、全ての計算は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算パッケージ「STATE(Simulation Tool for Atom Technology)」を用いて行った。交換相関エネルギーは一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内核部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。計算モデルは下図 1 のように、 $4 \times 4$  のグラフェンシートを用い、先端の C 原子の一つを N 原子に置き換えたモデルを図 1 に示した。このグラフェンシートに  $O_2$  を吸着させ CO を酸化するかを調べ、またその活性化障壁を Blue Moon 法を用いて調べる。

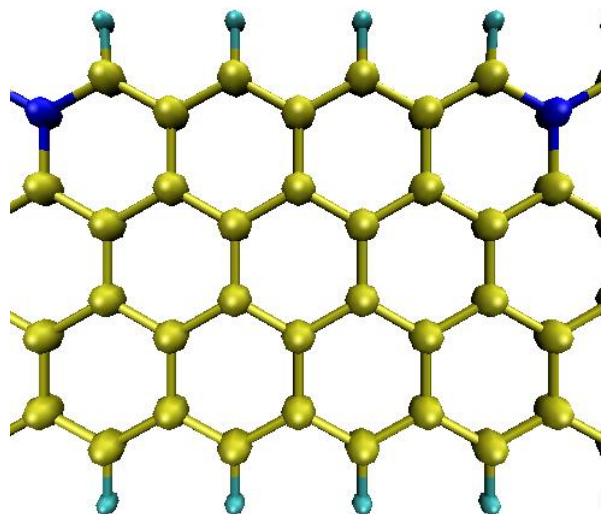


図 1 N原子をドーピングしたグラフェンシート. 水色, 黄色, 青色の球はそれぞれ水素, 炭素, 窒素原子を表す。

【結果と今後】まずN原子をドーピングしたグラフェンシートの計算をし、フェルミレベル付近に準位が存在することを確認した。次に、 $O_2$ の吸着させ方を考え、安定な二つの状態のトータルエネルギーを比較した。結果(b)の方がより安定だと分かった。

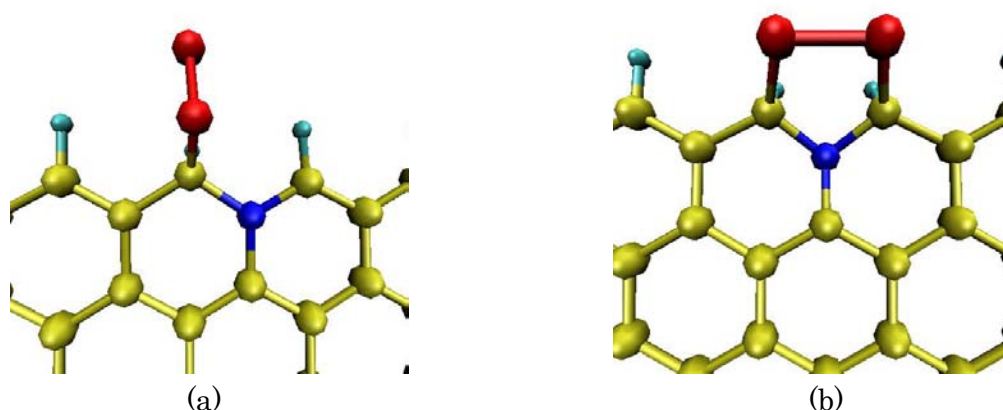


図2  $O_2$ 吸着状態

次にCOの酸化について、まず(a)の場合を調べた。COを接近させると、グラフェンシートに吸着していたO原子と結合し、 $CO_2$ になり離れて行った。この時の活性化障壁は計算中である。

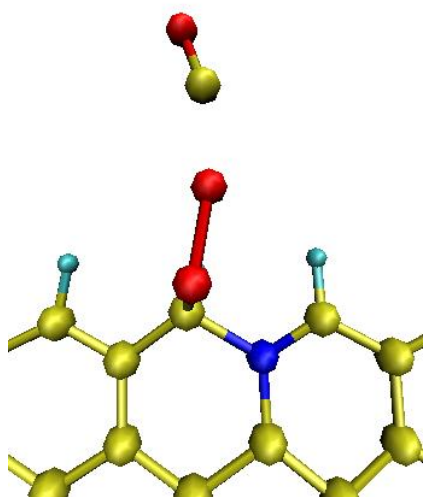


図3 CO接近

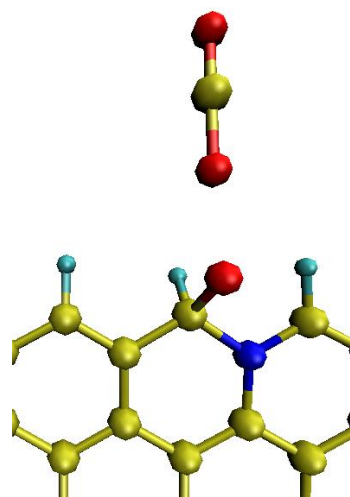


図4  $CO_2$ 生成

さらに、(b)を初期構造とした $CO_2$ の生成プロセスやN原子の他にB原子等をドーピングして、どのように活性化障壁が変化するかを調べていく。講演では、これら一連の反応過程の活性化障壁や電子状態の変化について詳しく報告する。

#### 【参考文献】

- [1] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, Carbon, **45** 1847 (2007).
- [2] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, J. Phys. Chem. C, **112**, 14706 (2008)
- [3] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, S. Miyata J. Phys. Chem. C, **114**, 8933 (2010).

## 第一遷移系列金属イオンアンモニア配位体における配位子交換反応

(岐阜大学・地域科学<sup>(1)</sup>、名工大院・工<sup>(2)</sup>)○ 和佐田裕昭<sup>(1)</sup>、和佐田(筒井)祐子<sup>(2)</sup>、橋本智裕<sup>(1)</sup>

第一遷移系列元素は、第二および第三遷移系列の対応元素と比べて地球上に比較的多く存在する。また、酵素の活性中心になるなど興味深い対象である。第一遷移系列元素の特徴は、原子価  $d$  軌道の広がり小さいなどの原子価  $d$  軌道の特異性に由来すると考えられる。これは、第二および第三遷移系列元素の場合と全く異なって、内殻（例えば、第二遷移系列元素の場合には、 $4d$  価電子軌道の内側に存在する  $3d$  内殻電子軌道）に  $d$  電子が存在しないからである。このため、第一遷移系列元素を含む配位化合物では、配位子との結合、安定な酸化状態やスピン多重度などの様々な性質が、第二、第三遷移系列元素の対応化合物と異なる場合が起こってくると考えられる。

本研究で対象としている第一遷移系列元素のイオンを中心とする溶媒和化合物の溶媒交換反応の性質について取り上げてみると、次のような傾向があることが知られている。すなわち、周期表の左方に位置する第一遷移系列元素イオンを中心とする溶媒和化合物では会合的機構で溶媒交換反応が起こり、周期表の右方に移るにしたがって会合的交替機構、交替機構、解離的交替機構、解離的機構というように反応機構が移り変わって行く。下図はこの変化の様子を模式的に示したものである。

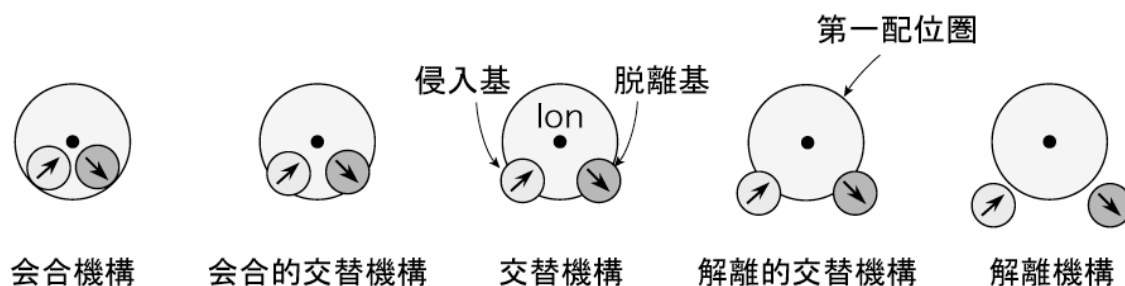


図 配位子交換反応の反応機構の推移

本研究では、第一遷移系列元素イオンの溶媒和化合物の溶媒交換反応の反応機構を解明するための一環として、アンモニア交換反応を取り上げ、第一遷移系列元素の二価カチオンの六アンモニア和物におけるアンモニア交換反応を、非経験的分子軌道法を用いて扱う。

我々のこれまでの研究によって詳細な知見が得られている水交換反応の場合、会合的機構の進行の可否を決定しているのは、歪んだ五角両錐構造をした七配位状態である。そこで、

中心金属イオンに七個のアンモニア分子が配位したモデル化合物を設定する。モデル化合物を取り扱う手順は、(1) 各モデル化合物の七配位構造を決定し、(2) その構造がポテンシャル曲面上でどのような性質を持つかを調べ、(3) 電子状態との関係を明らかにするといったものである。モデル配位化合物の構造決定には、RHF 法、UHF 法、B3LYP 法および MP2 法を用いる。配位化合物の配位中心の金属イオンには、Wachters の DZ 基底関数に 4p 関数を追加したものを使用する。配位子の炭素原子、窒素原子、酸素原子には Huzinaga-Dunning の DZP 基底関数を、水素原子には DZ 基底関数を使用する。分子軌道法計算および結果の解析には Gaussian03、Gaussian09、MolCat、VibAnal、MOPlot および MOView を使用する。

下表には、これまでの研究で得られた各種の七配位モデル化合物の性質の概略をまとめた。各七配位モデル化合物について、GR はエネルギー極小点、TS は遷移状態、TS2 は二次の鞍点、SH は肩構造であることを意味する。×のものについては、現在までのところ七配位状態の構造が得られていない。

表 第一遷移系列金属イオン七配位体の安定性

	Ca(II)	Sc(II)	Ti(II)	V(II)	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
<i>d</i> 電子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCN	GR	GR	GR	TS	GR	GR	GR	GR	TS	TS2	GR
CH <sub>3</sub> CN	GR	GR	GR	TS	TS	GR	TS	GR	TS	TS2	TS2
H <sub>2</sub> O	GR	GR	GR	TS	TS	GR	TS	TS	TS2	TS2	TS2
CH <sub>3</sub> OH	GR	GR	GR	TS	TS2	TS	×	×	×	×	×
NH <sub>3</sub>	GR	GR	GR	TS	TS2	TS	SH?	TS	×	×	×

七配位モデル化合物のポテンシャル面上での安定性に注目すると、シアン化水素和物 > アセトニトリル和物 ≧ 水和物 > メタノール和物 ≧ アンモニア和物という順番で、安定性が変化する傾向が見て取れる。昨年度の研究によって、前周期第一遷移系列元素イオンのメタノール和物に関する結果が確定したことにより、この傾向が一層明確となった。

アンモニア和物が不安定なのは、配位原子が酸素から窒素に変わること、 $\sigma$  反結合性軌道の軌道エネルギーが高くなり、中心原子の 4s 空軌道の軌道エネルギーとのエネルギー差が小さくなるため、遷移密度が生じる場合には、七配位状態が水和物の場合よりも不安定化するためと考えられる。また、上表では、Fe(II) を中心とするアンモニア七配位化合物は肩構造であるとしたが、これに関しては現時点ではやや不明確なので、七配位構造に関する検討を重ねる必要がある。

【参考】(1) H. Wasada, Y. Wasada-Tsutsui, T. Hashimoto, S. Funahashi, Int. J. Quant. Chem, vol. 109, 2208-2226 (2009).

### 3P103

Co-NO 結合の安定性に対する配位環境の影響についての理論的研究

(名工大院・工\*、岐阜大・地域科学\*\*) ○和佐田(筒井)祐子\*、張子正\*、和佐田裕昭\*\*、小澤智宏\*、増田秀樹\*

**【はじめに】**一酸化窒素 NO は CO や O<sub>2</sub> との比較で、電子数と化学的特性や生体での役割との関係について様々な議論がなされている。特に、ヘムなどの金属タンパク質の活性中心との相互作用は、触媒や NO センサーへの応用などの観点から近年、注目を集めている。

配位化合物中の NO は、「あいまいな配位子」として知られている。結合する金属中心の電子状態によって、NO は NO<sup>+</sup> としても NO<sup>-</sup> としても振る舞うからである。このため、NO の不対電子数と金属 M の d 電子数を合計した電子数 {MNO}<sup>n</sup> が用いられている。五配位構造の錯体では、NO の配向と n との関係が Hoffmann により詳細に議論されている。<sup>(1)</sup>

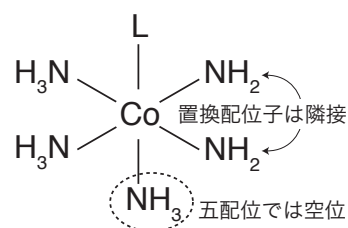
NO は後周期金属との親和性が高いとされ、Fe(II) および Fe(III) との結合エネルギーがヘムやニトリルヒドラーターゼ (NHase) との親和性の指標として計算されている。<sup>(2)</sup> NHase には Co 型があり、NO の高選択性配位が期待されているが、結合エネルギーの計算例は少ない。

本研究では、NO の Co(III) との結合の安定性に対するトランス配位子の存在、共存配位子のドナー性や電荷などの配位環境の影響を、非経験的分子軌道法および密度汎関数法を用いて扱い、分子軌道および密度解析にもとづいて調べた。

**【方法】**各種配位環境下にある Co(III) イオンに対する NO の結合エネルギーを計算し、配位環境の結合エネルギーに対する影響を調べた。結合エネルギーは反応 (1) の反応エネルギーとして定義する。



[Co]<sup>(3-x)+</sup> は [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(HS)<sub>s</sub>(H<sub>2</sub>S)<sub>t</sub>]<sup>(3-m-s)+</sup> (m+n+s+t=4 または 5、m および s、t は 0 または 2) である。構造の模式図を右に示す。NH<sub>2</sub> および HS の導入により電荷の効果、HS および H<sub>2</sub>S の導入により第三周期元素による供与性の効果を評価した。NH<sub>2</sub> および HS は目的化合物と同様に互いに隣接する位置



に導入した。また、L のトランス位の効果を評価した。たとえば、[CoL(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> は典型的な六配位構造であり、[CoL(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> は配位 L のトランス位が空になっている。また、NO は N と O いずれの配位も可能であるので、以下では NO は N での配位、ON は O での配位であるとする。アンモニアの結合エネルギーと比較し、NO の結合特性を調べた。Co のスピン状態は、低スピン、中間スピンおよび高スピン状態とした。

構造最適化および振動解析は B3LYP による密度汎関数法を用いた。Co の基底関数に 6-311G を使い、4p 用の p 型基底関数として Wachters の基底関数を用いた。アンモニアには 6-31G(d)、NO および NH<sub>2</sub><sup>-</sup> に 6-31+G(d) 関数を用いた。また、[CoL(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> について結合エ

エネルギーの汎関数依存性を調べた。電子状態計算は、Gaussian 09 を用いて名古屋大学情報基盤センターの HX600 システムで行った。

**【結果および考察】**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$  および  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]^{3+}$  の構造を図 1 に、Co のアンミン錯体およびアンミン-アミド錯体に対する  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  の結合エネルギーの計算結果 (BSSE 未補正) を表 1 に示す。

表 1 Co のアンミン、アミド混合錯体に対する  $\text{NH}_3$  と  $\text{NO}$  の結合エネルギー。<sup>a</sup>

[Co]	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_3]^+$	$[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]^+$
L				
$\text{NH}_3$	-282.9	-284.9	-78.4	-25.3
$\text{NO}$	-120.5	-169.8 <sup>b</sup>	-26.5	
		-121.8		
ON	-87.3	—	—	—

<sup>a</sup> 単位は kJ/mol。—は安定構造が得られなかったことを示す。

<sup>b</sup> 上の  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  は  $S=1/2$ 、下は  $S=3/2$  である。

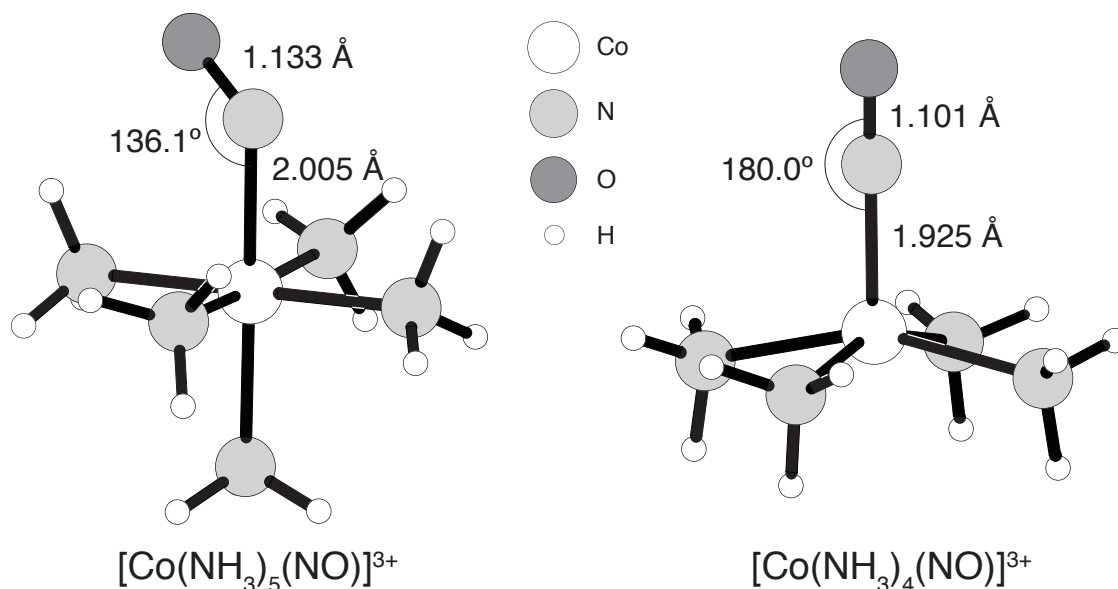


図 1  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$  および  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]^{3+}$  の最適化構造

$\text{NO}$  は N 側で配位しやすいが、結合エネルギーはアンモニアの半分程度である。Rado'n らのヘム Fe(II) の結合エネルギーは五配位型  $-151.9$ 、六配位型  $-58.6$  kJ/mol であるので<sup>(2)</sup>、電荷が異なるが等電子の五配位型はよく似た値になっている。ヘムの結果同様、L のトランス位にアンモニアが入ると、 $\text{NH}_3$  のトランス影響により  $\text{NO}$  の配位結合が著しく弱まる。図 1 に示したように配位結合長が伸びるだけでなく、L 側で強められた反結合性を緩和するために屈曲配位になる。また、 $\text{NH}_2$  が存在すると Co の電荷が中和されて結合が弱くなる。

### 【参考文献】

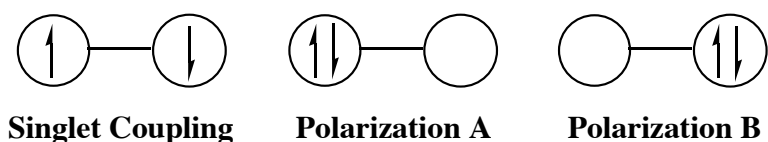
- (1) 大塚齊之助、巽和行「分子軌道法に基づく錯体の立体化学」第 10 章、講談社 (1986)。
- (2) M. Rado'n, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A*, 112, 11824-11832 (2008)。

## &lt;序論&gt;

[2+2+2]反応はその代表反応としてアセチレンからベンゼンを生成する三量体の環化反応として知られており、その有用性が期待されている。アセチレン三量化反応は、1866年に Berthelot によって熱的な反応が発見されて以来、理論的、実験的に多くの研究がされている。Woodward-Hoffmann 則によれば、この反応は典型的な熱的許容の[2+2+2]環状付加反応であり、協奏的反應機構で進行するペリ環状反応である。しかしながら、実際には、反応は極めて発熱的であるにもかかわらず、400°C超の高温という厳しい条件化でも収率が非常に低いことが知られている。これは、反応における衝突確率が低いことに加え、遷移状態におけるエネルギー障壁が非常に高いためであると考えられる。アセチレン三量化反応の反応機構を理論的に解析する試みは多く報告されている。その大部分は  $D_{3h}$  対称性を有する遷移状態を経る反応機構を取り扱い、一部において用いる計算手法及び基底関数によっては、 $D_{3h}$  対称の遷移状態では反応座標に沿った振動と共に非常に小さな虚の振動を示すことが報告されている。この  $D_{3h}$  対称の遷移状態における小さな虚の振動は、反応機構に本質的な影響をしないとされてきた。本研究においては、より正確な反応機構を検討するためこの反応における機構を取り扱った。また、置換基の導入による反応機構の影響についても調べた。一置換アセチレンとしては置換基  $X=NO_2, F, Cl, CN, COH, NH_2, OH, OCH_3$  を取り扱った。

## &lt;計算方法&gt;

計算手法として B3LYP, MPW1K, MP2, CCSD(T), CASSCF 法を、基底関数には、6-31G\*, 6-311G\*, 6-311+G\*\*, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ を用いた。CASSCF 計算では、アセチレンの反応面上の  $\pi$  電子を取り入れた 6 電子 6 軌道及び、全  $\pi$  電子を取り入れた 12 電子 12 軌道により計算を行った。また、反応機構の解析には CiLC-IRC 法を用いた。CiLC 解析法では、1つの結合を以下の3つの項で表すことにより、反応に沿った電子状態の変化を詳細に解析する。



## &lt;結果と考察&gt;

アセチレン三量化反応の各種計算方法における遷移状態の対称性及び、活性化エネルギーを Table 1 に示す。B3LYP 法においては、基底関数の拡大に伴って対称性が不規則に変化している。また、MPW1K とは遷移状態の対称性が異なり、DFT 法では用いる汎関数によって異なる対称性の遷移状態を与えるため、繊細な反応機構の解析には適した手法ではないと考えられる。一方、

計算方法	基底関数	活性化エネルギー [kcal/mol]	対称性
B3LYP	6-31G*	42.09	D <sub>3h</sub>
	6-311+G**	48.73	C <sub>2</sub>
	cc-pVTZ	47.79	D <sub>3h</sub>
	aug-cc-pVTZ	47.97	D <sub>3h</sub>
MPW1K	6-31G*	45.07	C <sub>2</sub>
	6-311+G**	49.30	C <sub>2</sub>
MP2	6-31G*	44.85	D <sub>3h</sub>
	6-311G*	44.32	C <sub>2</sub>
	6-311G**	45.38	C <sub>2</sub>
	6-311+G**	44.23	C <sub>2</sub>
CCSD(T)	6-31G*	50.65	D <sub>3h</sub>
	6-311+G**	51.63	C <sub>2</sub>
CASSCF(6, 6)	6-31G*	68.63	D <sub>3h</sub>
	6-311G*	70.65	D <sub>3h</sub>
	6-311+G**	73.49	D <sub>3h</sub>
CASSCF(12, 12)	6-31G*	71.41	D <sub>3h</sub>
	6-311G*	73.67	D <sub>3h</sub>
	6-311+G**	76.69	D <sub>3h</sub>

間は C2-C3, C4-C5 間より約 0.1Å 短く、段階的要素を持った非同期な遷移状態であると考えられる。IRC 計算の結果、この特異的な C<sub>2</sub> 対称の遷移状態を有する反応機構は、従来考えられていた

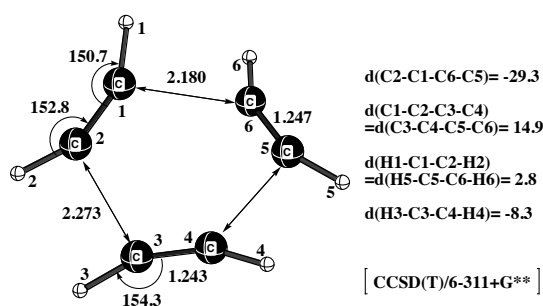


Fig.1 遷移状態構造 (C<sub>2</sub>対称)

3つの C...C 間の σ 結合が平面上で同時に生成する協奏反応機構ではなく、非同期に 3つの σ 結合が生成する Asymmetric な協奏反応機構である事を明らかとした。この C<sub>2</sub> 対称の反応機構をより詳細に解析するため CiLC-IRC 解析を行った結果を Figs.2, 3 に示す。Figs.2, 3 より、この反応ではアセチレン分子内の π 結合の開裂と分子間の σ 結合の生成が全て 0(TS)~0.5 の間で起こり、最初に 1つの C...C 間(C1-C6 間)の σ 結合が生成し、その後わずかに遅れて残り 2つの C...C 間(C2-C3, C4-C5 間)の σ 結合が同時に生成する非同期な協奏反応機構であることがわかった。

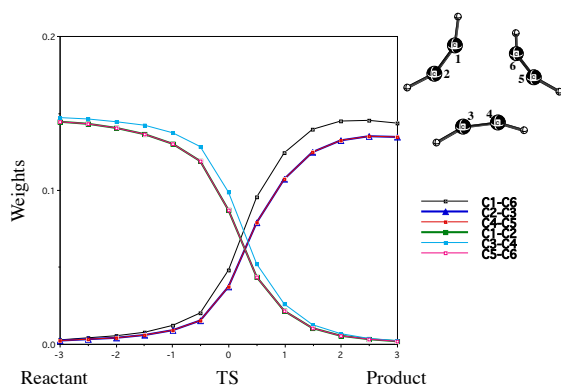


Fig.2 CiLC解析(TOTAL Weights)

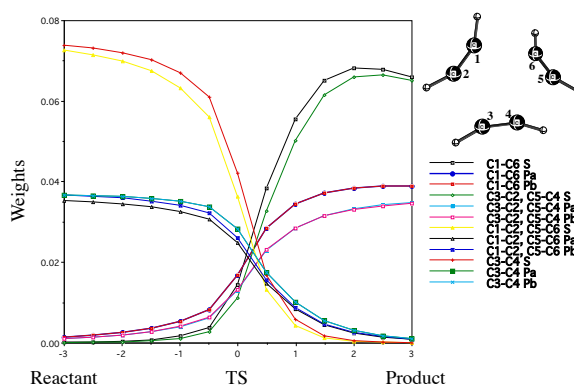


Fig.3 CiLC解析(Singlet coupling, Polarization A, B)

また、一置換アセチレン三量化についても系統的に解析を行い、置換基により協奏反応機構が、Symmetric、又は Asymmetric な反応機構に変化することを明らかとした。



### 3P105

#### 超球面探索法による分子集団構造の予測

#### ～部分構造固定による探索の高効率化～

(東北大院・理<sup>1</sup>, 豊田理研<sup>2</sup>)○長田 有人<sup>1</sup>, 大野 公一<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>

【序】分子クラスターや結晶のような分子集団の構造最適化は非常に興味深い問題である。このような系の多次元ポテンシャル表面は非常に多数の極小点を持つため、グローバルミニマムを効率的に探し出すことが解析の第一歩となるが、非常に多数の自由度のために困難な場合が多い。一方、化学反応経路探索のための超球面探索(SHS)法[1]は、非調和下方歪み(ADD)を化学反応が進行する兆候として検出するアルゴリズムであり、ADDを追跡することによって反応の遷移構造を初期推定なしで探索することができる。したがって、SHS法と固有反応経路(IRC)を下る既存の方法により反応経路ネットワークから非常に効率的に安定構造を探索することができる。また、探索する遷移構造はBell-Evans-Polanyi原理[2, 3]とADDとの関係性から、エネルギーの低い安定構造につながる構造を優先することが可能であり、この特徴を利用してこれまで20 - 30原子程度の分子クラスター集団の安定構造が求められてきた[4]。従来の方法は、全自由度で探索を行う方法であるため、20 - 30原子よりも大きな分子クラスターや結晶構造を扱う場合、効率的なアルゴリズムではあっても膨大な計算負荷を要すると考えられる。そこで本研究では、分子クラスターや結晶構造を構成する単位となる分子の内部座標を凍結し、その重心と配向の座標でSHS法を行うことにより探索の効率化を行った。

【方法】SHS法では、任意の安定構造から反応が起こる方向を指し示す兆候であるADDを仮想的な調和ポテンシャルエネルギーと実際のエネルギーとの差として検出する。SHS法を行うためには、ポテンシャルエネルギーのヘシアンから、分子振動の基準座標を求める必要がある。本研究では、分子集団の構造を考える際に、共有結合などの堅い部分を凍結し、相互作用の弱い軟らかい部分を変数とする取り扱いを行った。つまり、クラスターや結晶を構成する単位となる分子の内部座標は凍結し、その単位分子の相対位置と配向を変数とする。そのため、従来のようにそのまま分子振動の基準座標を用いることはできない。しかし、SHS法は、一般の数値最適化問題への応用も可能であり[5](一般化超球面探索法)、質量加重した基準座標を用いなくとも、ヘシアンを対角化して得た座標によりSHS法は十分なパフォーマンスを得ることができる。そこで、本研究では単位分子の重心座標と配向角(オイラー角)の変数に対するヘシアンを対角化して定義できる分子座標でSHS法を行った。SHS法が搭載されたGRRMプログラム[6]ではGaussianなどの量子化学計算プログラムから勾配とヘシアンを得ている。一般に量子化学計算プログラムでは分子の直交座標についての勾配とヘシアンが得られるため、本研究では、重心と配向の分子座標に変換する必要がある。次のように改良を加え重心と配向の座標に対する勾配とヘシアンを得た。(1)量子化学計算プログラムで直交座標に対する勾配とヘシアンを得る。(2)重心と配向の座標に対する直交座標の変分ベクトル(または行列)を差分法で求める。(3)直交座標に対する勾配とヘシアンに(2)の変分行列を作用させ、重心と配向に対する勾配とヘシ

アンを得る。

【結果・考察】従来の SHS 法では、水の 8 量体クラスタの最安定構造を求める研究が既に行われている[4]。この探索では座標を凍結せず、追う反応経路の本数を制限しているため、探索の自由度は  $3 \times 24 - 6 = 66$  変数である。一方、本研究では、分子集団の振動自由度が  $3 \times 8 - 6 = 18$ 、単位分子ごとの配向の自由度が  $3 \times 8 = 24$  であるため、探索の自由度は 42 であり、20 変数の削減になる(表 1)。参考のために、SHS 法で全面探索を行ったときの計算時間と自由度の関係を表 2 に示した。4 原子系(6 自由度)と 5 原子系(9 自由度)の時間を比較すると、それぞれ約 10 時間と 80 時間であるため、自由度が 2/3 になれば計算時間は 1/8 になる。つまり、1 カ月単位の計算が 2~3 日になり、1 年単位の計算が 1~2 カ月となるという大幅な計算時間の短縮が見込める。そこで、テスト計算として水の 2 量体クラスタの構造を RHF/6-31G で探索した。探索の自由度は従来法で 12 変数、凍結した座標で 7

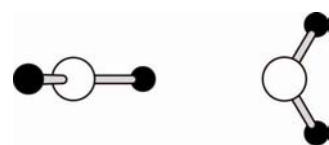


図 1. 水の 2 量体クラスタのグローバルミニマム

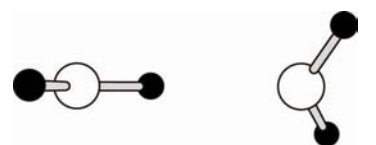


図 2. ADD の方向に座標を動かして得られた構造

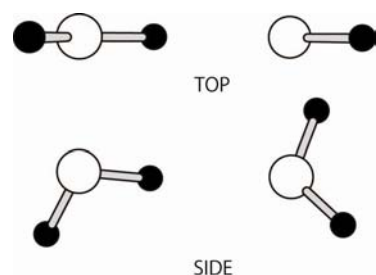


図 3. 水 2 量体の遷移構造

変数となるが、安定構造(図 1)の周囲で ADD を探したところ、ADD の数は、それぞれ 60 個、15 個という結果になった。得られた ADD の 1 つの指し示す方向に座標を動かしたところ、図 2 のような構造がどちらの場合でも得られた。水の 2 量体クラスタを RHF/6-31G で現在のデフォルトのパラメータ値で完全探索すると、遷移状態として水分子がねじれた構造が得られる(図 3)。図 2 で示した ADD の示す方向は、ほとんどの成分が水分子の回転(ねじれ)であるため、このまま ADD を追跡する図 3 で示した遷移状態に到達すると考えられる。分子内の自由度を凍結しても、重要な ADD を見落とさずに、大幅な計算負荷の軽減が可能であることが確認できた。さらにサイズの大きな水クラスタに対する適用結果および解析的な勾配、ヘシアンを用いた場合の計算コストの評価の詳細は当日発表する。

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.

[2] Bell, R. P. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1936**, *154*, 414.

[3] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1333.

[4] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.

[5] 大野、長田、前田 第 4 回分子科学討論会、1E15

[6] [http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/ohnok/GRRM\\_HOME.HTM](http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/ohnok/GRRM_HOME.HTM)

表 1 従来法と分子内座標を凍結した場合の自由度

	(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>	(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>	(H <sub>2</sub> O) <sub>15</sub>	(H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub>
従来法	66	84	129	172
分子内座標凍結	42	54	84	114

表 2 系の自由度と GRRM プログラムによる反応経路全探索の計算時間(1CPU)

原子数	自由度	構造数	計算時間
3	3	3	1 h
4	6	14	10 h
5	9	43	80 h

### 3P106

熱付加反応によるシラシクロプロペン生成機構に関する理論的研究  
 (九大先導研<sup>1</sup>, 倉敷芸科大<sup>2</sup>) ○近藤芳行<sup>1</sup>, 塩田淑仁<sup>1</sup>, 田中宏昌<sup>1</sup>, 仲章伸<sup>2</sup>, 石川満夫<sup>2</sup>,  
 吉澤一成<sup>1</sup>

【緒言】不安定な Si=C 結合を有するシレン化合物は、その反応性の高さから新規有機ケイ素化合物合成のための鍵中間体として利用されている。シレンを用いた反応例として、石川らは様々なアセチレンとアシルシランとの熱反応を報告している。この反応では、アシルシランがシレン(1)に異性化した後、シレンとアセチレンの反応によって四員環構造をもつシラシクロブテン中間体が得られる(図1)。シラシクロブテン中間体はアセチレンの置換基の種類に依存して、骨格構造の大きく異なる生成物を与える[1]。しかし、シラシクロプロペン(2)を生成する反応では、図1に示すようなシラシクロブテン中間体が確認されておらず、その反応機構は明らかではない[2]。

一方、2 をブタジエン存在下で加熱することで、図2に示す反応が起こることも報告されている。これは反応過程でシリレン種が生成したことを示唆している。そこで本研究では、まずシレンがシリレンに異性化した後、アセチレンとの[2+1]付加環化によりシラシクロプロペンを生成する反応機構を提案し、密度汎関数法を用いて理論的に検討した。また、従来の反応例から考えられるシラシクロブテン中間体を經由する機構についても検討した。

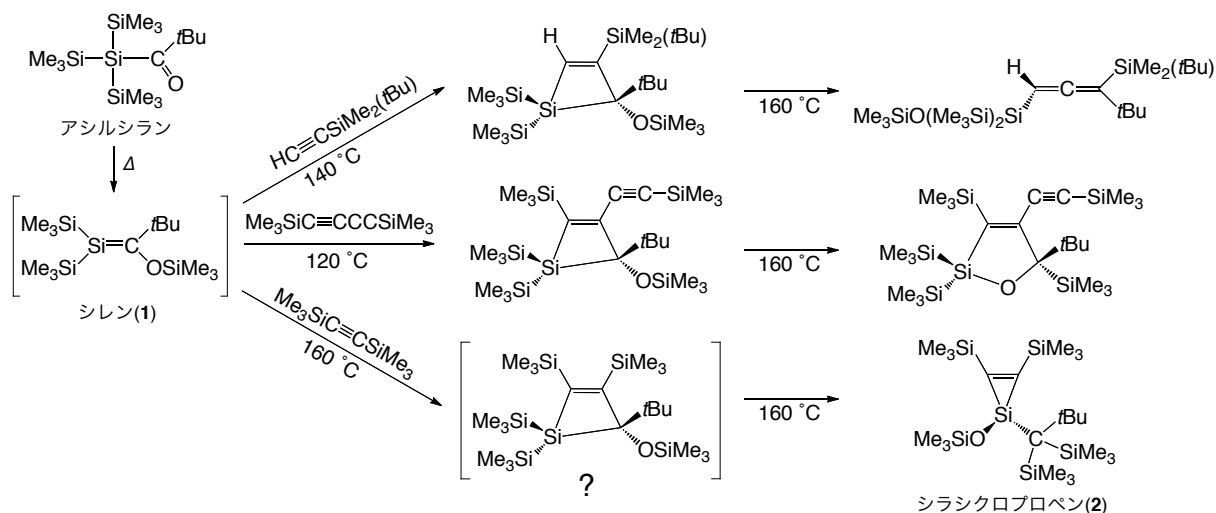


図1. アシルシランと置換基の異なるアセチレンの熱反応.

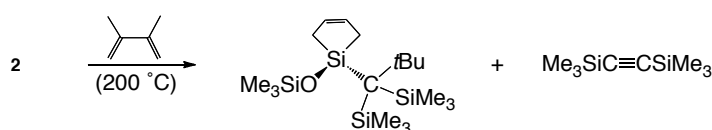


図2. 2 とブタジエンの熱反応によるシリレン付加体の生成.

【計算方法】構造最適化，振動解析には密度汎関数法の一つである B3LYP 法を用いた．基底関数は 6-31G\*とし，総電荷は 0，スピン多重度は原則として閉殻一重項とし，必要な場合には開殻一重項も検討した．また，閉殻系だけでなく，開殻系も検討した．計算プログラムには Gaussian03 を用いた．

【結果】シレン(1)からシリレン(6)への異性化は図 3 に示すように四段階で進行する．はじめに，1 のシレン Si 上の SiMe<sub>3</sub> 基が隣接した C 上に転移し，4 を与える．次に，C 上の O が Si と結合した三員環中間体 5 が生じる．C-O 結合が開裂し，3 の異性体である 6 が得られる．最後に，Si 上の SiMe<sub>3</sub> 基が隣の C 上に転移し，シリレン(6)を与える．このシリレンはアセチレンと[2+1]の付加環化反応を起こし，最終生成物であるシラシクロプロペン(2)が得られる．シレン—シリレン異性化において，律速段階の活性化エネルギーは 31.1 kcal/mol であり，160 °C で起こる反応としてエネルギー的に妥当な経路といえる．

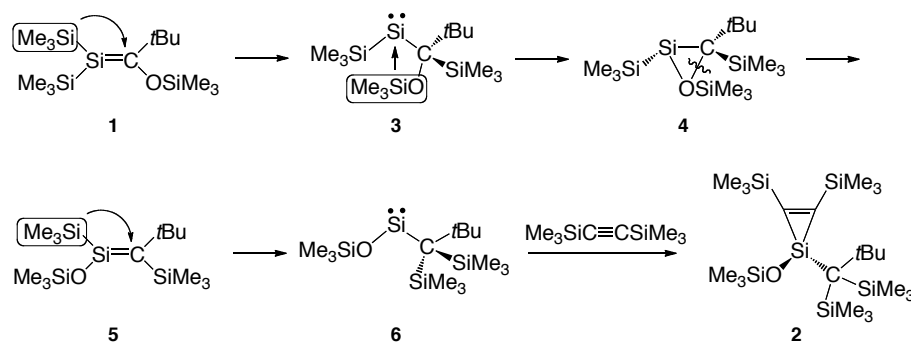


図 3. シレン—シリレン異性化を経由するシラシクロプロペン生成機構.

また，シラシクロブテンを生成する機構(図 4)を検討したところ，律速段階の活性化エネルギーが 28.1 kcal/mol であった．この値は図 3 に示した反応経路のそれに近く，2 の生成がシラシクロブテン中間体を経由している可能性も考えられる．そこで，シラシクロブテンからシラシクロプロペンに至る反応経路についても比較検討した．

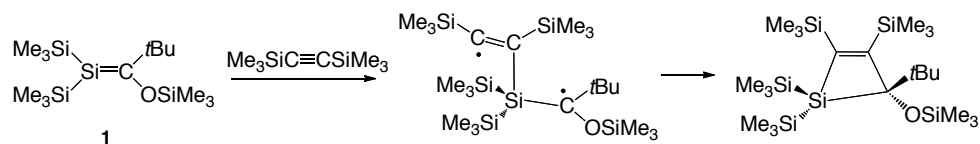


図 4. シラシクロブテンの生成機構.

【参考文献】[1]Naka, A.; Senba, N.; Motoike, S.; Fujimoto, H.; Miura, T.; Kobayashi, H.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5641.

[2]Naka, A.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 4921.

## チタン化合物上における分子解離の理論的考察

(日大理工) ○今村 賢司、佐甲 徳栄

【序】 固体表面を用いた化学反応は触媒化学、宇宙科学、また材料科学等に应用できる裾野の広い基礎研究分野である。表面反応で注目すべき反応機構の一つとして、分子の低障壁解離過程が挙げられる。触媒の酸化還元反応で重要な  $O_2$  や  $N_2$  の解離は、気相中においては 5 eV 以上の活性化障壁を越える必要がある一方、固体表面上では圧倒的に低い障壁で解離する。

近年、今村らは密度汎関数理論計算によって Ti を蒸着した Ag(100) 上において、 $O_2$  と  $N_2$  がそれぞれ無障壁ならびにほぼ無障壁 (~0.09 eV) で解離することを見出した [1,2]。一方、この解離過程において、吸着分子の配向および表面-吸着分子間の電子状態の変化が解離機構とどのように関連しているかについては、表面金属原子の複雑な電子構造のため、未だ解明されていない。この固体表面における低障壁分子解離のメカニズムを明らかにするためには、d 電子が関与する複雑な表面-吸着分子の電子状態について、励起状態を含めた精密かつ詳細な解析が必要である。

そこで本研究では、Ti 化合物表面における分子解離の最も簡単なモデルとして、「 $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$ 」モデル反応系に着目した。この系については、Multireference Configuration Interaction (MRCI) [3] および Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) [4] を用いて基底状態および低励起状態のポテンシャルエネルギー曲面が計算されているが、本研究では特に、「Ti 原子の存在によって  $O_2$  のポテンシャル曲線がどのような変化を受けるか」という点に着目し、Ti- $O_2$  間の空間配置を変化させてポテンシャルエネルギー曲線および電子構造の変化を調べた。

【理論モデルおよび計算方法】  $Ti + O_2$  モデルの原子配置を図 1 に示す。吸着分子の配向は、Ti と  $O_2$  の重心を結ぶ直線が  $O_2$  の分子軸となす角  $\theta$  によって指定される。本研究では特に、T 型構造 ( $\theta = 90^\circ$ ) および直線構造 ( $\theta = 180^\circ$ ) に着目し、Ti と  $O_2$  との距離  $R_{TiO}$  ( $1.0 \text{ \AA} \leq R_{TiO} \leq 5.0 \text{ \AA}$ ) に対して O-O 間の結合距離の最適化およびポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。

基底関数は Ti, O に対して Wachters+f(14s11p6d3f)/[8s6p4d1f] および D95V(d)(9s5p1d)/[3s2p1d] をそれぞれ用いた。計算方法としては、CI singles and doubles (CISD) 法ならびに CASSCF 法を用いた。CISD および CASSCF はそれぞれ Gaussian03 ならびに GAMESS プログラム上で実行した。CASSCF では valence の 10 軌道に対して 10 電子の割り振りを行った。また、CASSCF (10,10) 参照関数を用いて、MR-second order Møller-Plesset (MRMP2) 法を適用し、動的相関を取り込んだ計算を行った。

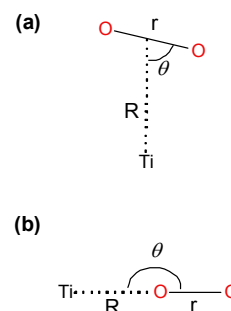


図 1:  $Ti + O_2$  モデルの原子配置。  
(a) T 型構造 ( $\theta = 90^\circ$ ),  
(b) 直線構造 ( $\theta = 180^\circ$ ).

**【結果および考察】** 直線構造 1 重項基底状態( $^1\Sigma^+$ )において、Ti - O<sub>2</sub> 間距離  $R_{\text{TiO}}$  を変化させた場合に、全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  および O<sub>2</sub> 平衡核間距離  $r_{\text{O}_2}$  が変化する様子を図 2 に示す。図の赤線が示すように、Ti - O<sub>2</sub> 間距離を小さくしていくと、エネルギーは単調に減少し、 $R_{\text{TiO}} = 1.6 \text{ \AA}$  で極小点に達した後増加に転じることが示された。またこのとき O-O 結合距離 (青線) は、エネルギーの極小付近までは緩やかに変化し、その後急激に増大することが示された。

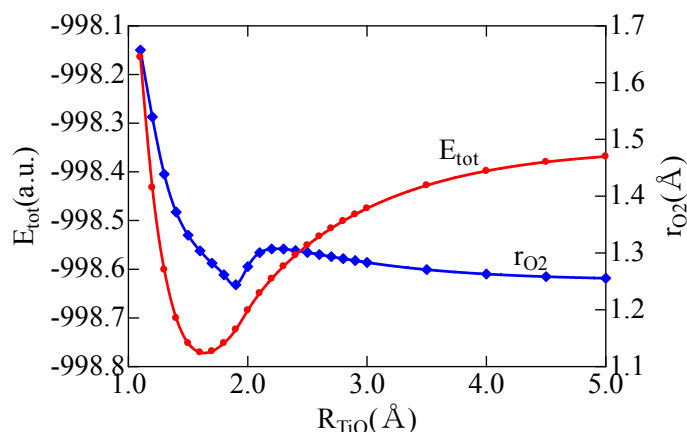


図 2: Ti - O<sub>2</sub> 直線構造の 1 重項基底  $^1\Sigma^+$  状態における全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  (a.u.) (赤) および O<sub>2</sub> 結合距離  $r_{\text{O}_2}$  (Å) (青). CISD レベル.

これらの  $E$ - $R$  曲線の結果に基づき、特徴的な Ti - O<sub>2</sub> 間距離において O<sub>2</sub> の解離曲線を計算したものを図 3 に示す。直線構造における O<sub>2</sub> の解離エネルギー  $D_e$  は、 $R_{\text{TiO}} \geq 1.9 \text{ \AA}$  ではほぼ一定値  $D_e \sim 2.7 \text{ eV}$  となるが、 $R_{\text{TiO}}$  が  $1.9 \text{ \AA}$  より小さくなると、 $D_e = 1.9 \text{ eV}$  ( $R_{\text{TiO}} = 1.5 \text{ \AA}$ ),  $D_e = 1.3 \text{ eV}$  ( $R_{\text{TiO}} = 1.3 \text{ \AA}$ ) となり、解離エネルギーが著しく減少すること、すなわち、O-O 結合が軟化することが示された。一方、T 型構造で同様の計算を行ったところ、 $R_{\text{TiO}}$  が小さくなるにつれ、 $D_e$  が大きく

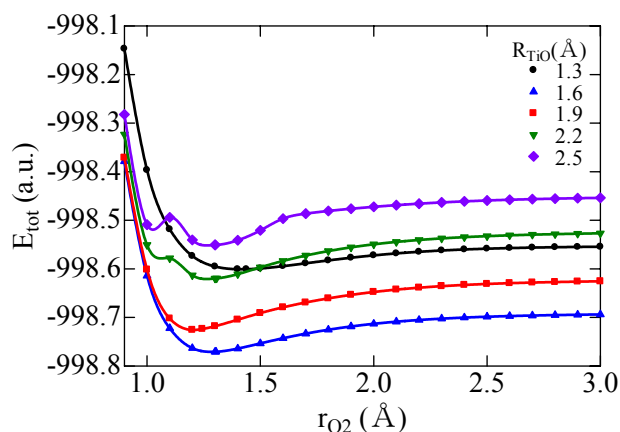


図 3: Ti-O<sub>2</sub> 直線構造の 1 重項基底  $^1\Sigma^+$  状態における吸着 O<sub>2</sub> の解離曲線. CISD レベル.

なること、すなわち結合が硬化することが示された。以上の結果から、Ti 蒸着表面上における O<sub>2</sub> の解離は、T 型構造ではなく直線構造を経由して起こることが理論的に示唆された。

### 【参考文献】

- [1] K. Imamura, H. Kaneko, K. Ozawa, K. Edamoto, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** (2009) 7.
- [2] (a) 今村, 枝元, 第 89 日本化学会春季年会 (2009) 2E4-02; (b) 今村, 枝元, 第 29 回表面科学学術講演会 (2009) 1P17Y.
- [3] H. Sakurai, S. Kato, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 4350.
- [4] K. H. Kim, Y. S. Lee, J.-H. Moon, Y. Kim, G.-H. Jeung, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8385.

### 3P108 スピン射影密度に基づく開殻分子系の奇電子密度および超分極率の計算解析法の開発

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・産総研<sup>3</sup>) ○中野 雅由<sup>1</sup>, 福井 仁之<sup>1</sup>, 南 拓也<sup>1</sup>, 岸 亮平<sup>1</sup>, 久保 孝史<sup>2</sup>, 鎌田 賢司<sup>3</sup>, 太田 浩二<sup>3</sup>

**【序】** 最近、開殻分子系の示す電氣的、磁氣的、光学的な特異な物性が実験・理論両面から注目を集めている[1]。しかしこれらの特徴を備えた実在系はサイズも大きく、擬縮重軌道を数多く持つため、既存の理論計算化学的手法を用いて信頼できる結果を得ることは困難な状況である。本研究では、大サイズの実在系に適用可能なスピン非制限の分子軌道法および密度汎関数法から求められた自然軌道と占有数を用いた解析に基づき、スピン射影によるスピン混合効果を取り除く方法を開発する。この方法は、これまで適用が困難であった共役マルチラジカル系も取り扱え、開殻の程度を表すジラジカル因子に対応する奇電子密度分布や奇電子数、さらに(超)分極率などの光学物性の計算と解析を可能にすると期待される。いくつかの開殻分子モデルを取り上げ、スピン混合補正の効果の汎関数による依存性についても検討する。またナノグラフェン系の奇電子密度や超分極率をジラジカル因子ごとの寄与に分解し、マルチラジカル性が奇電子分布や超分極率へ及ぼす効果を解明する。

**【自然軌道の寄与への分解と奇電子密度】** 開殻分子系において閉殻を構成しない電子を奇電子と呼ぶが、これらの電子の占める自然軌道の占有数は0と2の間の値をもつ。理論化学に基づき定義される奇電子数や奇電子密度は、開殻分子系の開殻性(ジラジカル因子)とともに開殻性の直観的、空間的な理解に大変役立つ。Head-Gordon[2]により定義された自然軌道 $k$ の奇電子密度および奇電子数は

$$D_k(\mathbf{r}) = \min(2 - n_k, n_k) \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}), \quad n_k^{\text{odd}} = \text{Tr} D_k(\mathbf{r}) = \min(2 - n_k, n_k) \quad (1)$$

と表される。これらの軌道すべてに対する総和が全体の奇電子密度と奇電子数を表す。一重項開殻分子系をスピン非制限のHFやDFT(UHFやUDFT)で取り扱う場合、式(1)に基づいてジラジカル因子を

$$y_i \equiv \frac{1}{2} \text{Tr} [D_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + D_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} (n_{\text{HOMO}-i}^{\text{odd}} + n_{\text{LUMO}+i}^{\text{odd}}) \quad (2)$$

と定義する。また、 $y_i$ に対応する奇電子密度を次のように定義する。

$$D^{y_i}(\mathbf{r}) \equiv D_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + D_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

一方、物理量の計算に必要な一電子縮約密度は、次のようにかける。

$$d(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N/2-1} [n_{\text{HOMO}-i} \phi_{\text{HOMO}-i}^*(\mathbf{r}) \phi_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + n_{\text{LUMO}+i} \phi_{\text{LUMO}+i}^*(\mathbf{r}) \phi_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r})] \equiv \sum_{i=0}^{N/2-1} d^{y_i}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

ここで、 $d^{y_i}(\mathbf{r})$ は、ジラジカル因子  $y_i$  に対応する一電子縮約密度を表す。

【占有数に対するスピン射影】 占有数に対する Perfect-pairing-type のスピン射影スキーム [式(5)][3]を適用する。

$$n_{\text{HOMO}-i}^{\text{SP}} = \frac{(n_{\text{HOMO}-i}^{\text{U}})^2}{1 + (S_i^{\text{U}})^2} \equiv 2 - y_i^{\text{SP}}, \quad n_{\text{LUMO}+i}^{\text{SP}} = \frac{(n_{\text{LUMO}+i}^{\text{U}})^2}{1 + (S_i^{\text{U}})^2} \equiv y_i^{\text{SP}}. \quad (5)$$

ここで、 $S_i^{\text{U}}$ は、corresponding orbital の重なり積分、 $y_i^{\text{SP}}$ は山口らにより定義されたスピン射影したジラジカル因子[3]である。式(1)の定義による奇電子密度の計算にこのスピン射影占有数[式(5)]を用い、奇電子密度のトレースによりジラジカル因子[式(2)]を求めると、この式(5)のジラジカル因子に一致する。すなわち、 $y_i^{\text{SP}}$ に対応する近似スピン射影奇電子密度分布が式(3)を用いることで得られる。また、式(4)の占有数部分にこのスピン射影占有数を用いると、近似スピン射影一電子縮約密度が得られる。これを用いることで、様々な近似スピン射影 (ASP) 一電子プロパティを求めることができる。例えば、第二超分極率  $\gamma_{abcd}$  は、一電子縮約密度の電場による3階微分量 ( $\gamma$ 密度) を用いて以下の式で与えられる[4]が、この一電子縮約密度に近似スピン射影一電子縮約密度を用いると、近似スピン射影  $\gamma_{abcd}$  が求められる。

$$\gamma_{abcd} = -\frac{1}{3!} \int r_a d_{bcd}^{(3)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=0}^{N/2-1} \left( -\frac{1}{3!} \int r_a d_{bcd}^{y_i(3)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \equiv \sum_{i=0}^{N/2-1} \gamma_{abcd}^{y_i} \quad (6)$$

図1に  $p$ -キノジメタンモデル[1]を用いた  $\gamma$  (長軸方向成分) のジラジカル因子依存性に対する LC-UBLYP( $\mu=0.47$ ) (a)と ASP-LC-UBLYP( $\mu=0.47$ )の結果(b)を高精度な UCCSD(T)の結果とともに示す。スピン射影により、小さいジラジカル因子領域では  $\gamma$  の過大評価が補正され、大きなジラジカル因子領域では過小評価が補正される。結果として、近似スピン射影により定量的にも UCCSD(T)の結果をよりよく再現することがわかる。詳細は当日報告する。

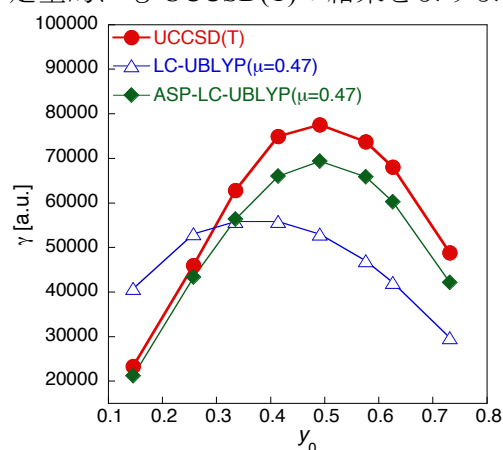


図1.  $p$ -キノジメタンモデルにおける  $\gamma$  のジラジカル因子 ( $y_0$ ) 依存性。基底関数 6-31G\*+ $p$ ( $\zeta=0.0523$ )。

### 【参考文献】

- [1] A. Shimizu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5482 (2009); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] M. H-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 508 (2003). [3] K. Yamaguchi (1990) In: Carbo R, Klobukowski M (eds) *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, Elsevier, Amsterdam, p 727. [4] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **103** 4175 (1995).



3P109

## 800 nm +400 nm レーザーパルスを組み合わせた

### 動的配向制御の最適化シミュレーション

(東北大院・理) ○中嶋克宏, 阿部弘哉, 大槻幸義, 河野裕彦

【序】 分子を空間的に整列・配向させることで、化学反応における立体効果の解析や高次高調波の発生制御など、様々な応用が期待されている。分子整列・配向の制御法として断熱的な方法と非断熱的な方法がある。前者は静電場、または回転周期より十分長い時間幅のレーザーを照射し、分極ポテンシャルを誘起することにより電場の存在下で整列・配向を保持する。一方、後者は回転周期よりも短い時間幅のレーザーパルスで照射し、回転波束を生成し、分子を整列・配向させる。コヒーレンスが保たれている限り、周期的なタイミングで回転波束の局在化(リバイバル)がおり、電場が存在しない条件での整列・配向が可能となる。以下では非断熱条件下での配向制御に絞って議論を行う。

整列制御とは異なり、配向制御を行うには空間的に非対称な相互作用が必要である。しかし、回転運動の周期はレーザー電場の振動周期に比べて非常に長いため、多くの場合、非対称な相互作用は時間平均化され消えてしまう。そこで、静電場を利用して対称性を破ることで、配向制御を行った実験が報告されている[1,2]。しかし、静電場は配向制御以外のダイナミクスに影響を与える可能性があり応用上望ましくない。

一方、基本波とその第二高調波を組み合わせたレーザーにより、静電場を用いずに配向させる手法が理論的に提案されている。昨年、800 nm と 400 nm の2つの波長領域から成るレーザーパルスを用いて、わずかではあるが CO 分子を配向制御した実験が報告された[3]。これを踏まえ本研究では、3次の分極相互作用まで取り入れた最適制御シミュレーションを行い、800 nm + 400 nm 波長領域での異核二原子分子(CO)の配向制御機構を数値的に解析する。

【理論】 CO 分子の基底電子状態における振動と回転(回転周期  $T_{\text{rot}}=8.64$  ps)について考える。レーザー電場  $\mathbf{E}(t)$  と相互作用する分子のハミルトニアンを次のように表す。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \boldsymbol{\mu}(r) \cdot \mathbf{E}(t) - \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\alpha}}(r) \cdot \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) - \frac{1}{6} \tilde{\boldsymbol{\beta}}(r) \cdot \mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t)\mathbf{E}(t) \quad (1)$$

ここで、 $\hat{H}_0$  は電場との相互作用を含まないハミルトニアン、 $r$  は核間距離、 $\boldsymbol{\mu}(r)$  は永久双極子モーメント、 $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}(r)$  は分極率、 $\tilde{\boldsymbol{\beta}}(r)$  は超分極率である。電場  $\mathbf{E}(t)$  は直線偏光であるとする。

偏光軸と分子軸のなす角を  $\theta$  とし配向度合を次のような  $\cos\theta$  の期待値で評価する。また、整列度合は  $\cos^2\theta$  の期待値で評価する。

$$F = \langle \psi(t_f) | \cos\theta | \psi(t_f) \rangle \quad (2)$$

$F$  の電場  $\mathbf{E}(t)$  に関する変分をとることにより、 $F$  を最大化するような最適電場を求める。ここで、 $t_f$  は制御終時刻、 $|\psi(t)\rangle$  は核の波動関数である。最適制御シミュレーションには、非線形相互作用を含む場合でも単調収束が保証された対称分割アルゴリズム[4]を用いる。

【結果と考察】 配向制御シミュレーションの結果を示す。温度 0 K、 $t_f = 2T_{\text{rot}}$  とした。図 1(a)は最適制御電場、図 1(b)は  $\cos\theta$ 、 $\cos^2\theta$  の期待値、図 1(c)は回転量子数  $J$  が偶数[奇数]である状態の分布の総和の時間変化を示す。終時刻において  $F=0.85$  の配向度合が得られた。図 2 の強度スペクトルから、最適制御電場には 800 nm と 400 nm を中心とする成分が多数含まれることが分かる。これらの振動数成分は  $J=0$  と  $J=1$  のエネルギー差に相当する間隔で等間隔に現れており、回転状態を励起する多数の誘導ラマン過程(図 3)に対応している。配向制御に必要な奇数の回転量子数を持つ状態は、電場との 3 次の相互作用により生成する(図 3(b))。また、最適制御電場は主に 2 つのパルスで構成されており、配向度合が回復するタイミングに合わせてパルスを照射することで配向度合を高めている。回転波束のリバイバルにより、パルス照射後も周期的に高い配向度合が得られている。

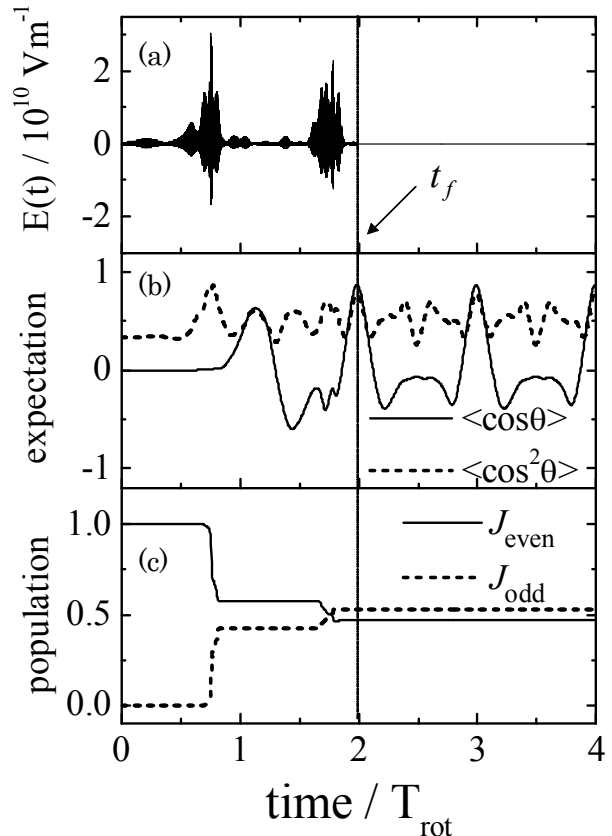


図 1. CO 剛体回転子の配向制御シミュレーション

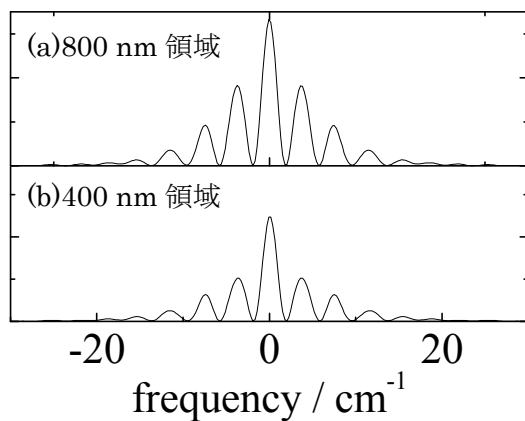


図 2. 最適制御電場の強度スペクトル  
横軸は中心波長(a)800 nm,(b)400nm  
からの差を表す

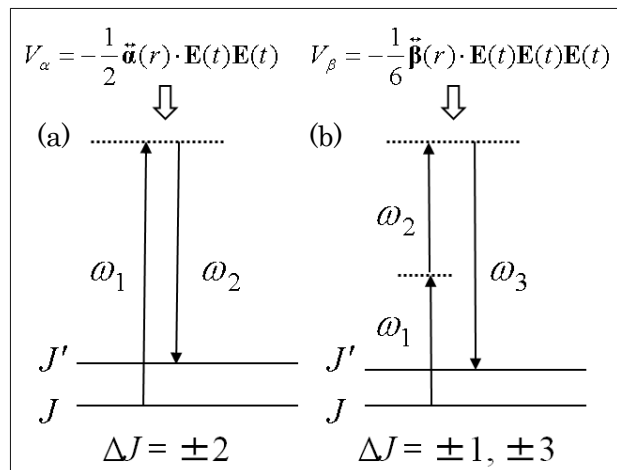


図 3. 誘導ラマン過程による回転励起

- [1]A. Goban *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 013001 (2008).
- [2]O. Ghafur *et al.*, *Nat. Phys.* **5**, 1225 (2009).
- [3]S. De *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 153002 (2009).
- [4]Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A.* **77**, 033414 (2008).

A10の  $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移の理論バンド強度

(大分大) 本城信光

【序】 A10分子の発光分光実験[1]では $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移は二つの電子状態の基底振動状態間(0-0バンド)だけが観測された。ほかのバンドが観測されなかった理由は明らかでない。一方、理論計算[2, 3]によれば $D^2\Sigma^+$ と $F^2\Sigma^+$ 状態の交差回避がF状態のポテンシャル極小近くでおきる。この交差回避とF-A遷移の分光強度との関係は明らかでない。理論バンド強度は未観測バンドの観測可能性の検討や、交差回避と電子遷移の分光強度との関係の解明に役立つかもしれない。今回、A10分子のX、B、D、 $F^2\Sigma^+$ 電子状態の分子振動と電子構造の非経験的計算による研究[3]を踏まえて、F-A遷移の相対バンド強度分布を理論計算により予測した。

【方法】 A10に対する配置間相互作用(CI)計算および核間距離 $R$ の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ の計算にはALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。分子振動計算は以前と同じ方法[5]を用いた。ポテンシャル関数はCI計算により得たものを使った。各電子状態に対して分子振動計算を行い、振動項値と振動波動関数を求めた。さらに二つの電子状態の電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ に関する振動始状態 $v'$ と振動終状態 $v''$ との間の遷移行列要素(以下、遷移行列要素と略) $\mu_{v'v''}$ の値を得た。

【結果・考察】 (1)  $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移におけるバンド強度の比(遷移行列要素 $\mu_{v'v''}$ の2乗比)について理論値の正確さを推定した。 $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移には理論値と直接比較できる実験値はないが $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 遷移にはあることから、この推定はB-X遷移の理論値と実験値の差をもとにおこなった。表1にB-X遷移のバンド強度の比の理論値と実験値[6]を示す。理論値は実験値と0.08以内で一致する。B-X遷移と同じ方法で計算したF-A遷移のバンド強度の比もこれと同じくらいの正確さと見積もった。

(2) 図1に $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移の相対バンド強度分布(横軸は波長表示の遷移エネルギー(単位はnm)、縦軸は相対バンド強度)を示す。ここで相対バンド強度は、強度を計

算した $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移のバンドのうち0-0バンドの強度が最大であることから、 $v' - v''$ バンドのバンド強度と 0-0のバンド強度との比  $(\mu_{v'v''} / \mu_{00})^2$  とした。 $v' = v'' + 1$  シークエンスの1-0、2-1、3-2バンドの強度は0-0バンドのそれぞれ42%、60%、48%である。これらのバンドの観測可能性についてF-A遷移とB-X遷移の相対バンド強度と振動子強度の計算結果をもとに考察した。

(3) F状態とD状態との交差回避とF-A遷移のバンド強度分布との関係を、電子遷移モーメント関数  $\mu(R)$  とバンド強度の計算結果をもとに考察した。

表1.  $B^2\Sigma^+$ の振動状態 $v'$ と $X^2\Sigma^+$ の振動状態 $v''$ および $u''$ の間の遷移におけるバンド強度の比(遷移行列要素 $\mu_{v'v''}$ の2乗比  $(\mu_{v'v''} / \mu_{v'u''})^2$ )

$(\mu_{v'v''} / \mu_{v'u''})^2$	理論値	実験値 [6]
$(\mu_{10} / \mu_{00})^2$	0.282	0.295(16)
$(\mu_{11} / \mu_{10})^2$	0.810	0.771(33)
$(\mu_{20} / \mu_{10})^2$	0.153	0.178(11)
$(\mu_{21} / \mu_{11})^2$	0.909	0.838(16)
$(\mu_{22} / \mu_{20})^2$	0.179	0.145(13)
$(\mu_{23} / \mu_{20})^2$	0.625	0.618(53)

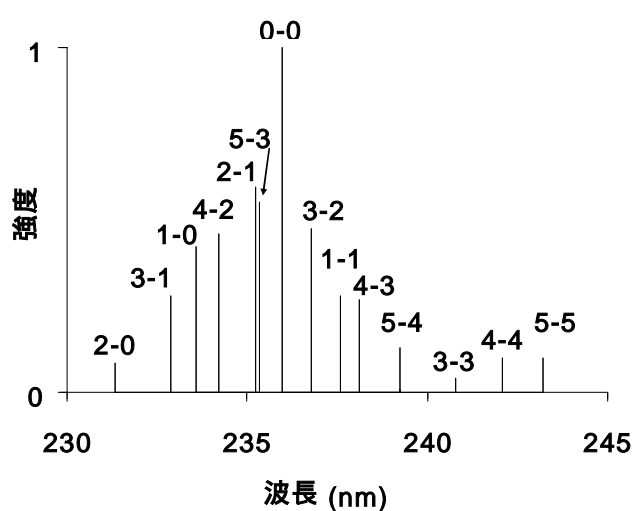


図1.  $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移の相対バンド強度分布: 横軸は波長表示の遷移エネルギー、縦軸は0-0とのバンド強度比  $(\mu_{v'v''} / \mu_{00})^2$

【参考文献】 [1] M. Singh, J. Phys. B 6 (1973) 521.  
 [2] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud and P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) 458 (1999) 61.  
 [3] N. Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.  
 [4] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.  
 [5] H. Tatewaki, N. Honjou, and H. Moriyama, Chem. Phys. Lett. 404 (2005) 318; N. Honjou, Chem. Phys. 344 (2008) 128.  
 [6] N. Sato, H. Ito and K. Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 10.

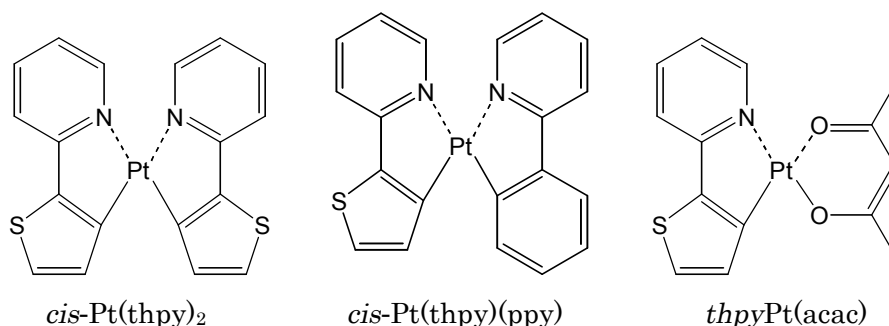


### 3P111

赤色系発光材料に用いられる白金錯体の発光メカニズムに関する理論的解析  
( 阪府大院理<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup> ) ○鍵田侑希<sup>1</sup>, 麻田俊雄<sup>1,2</sup>, 小関史朗<sup>1,2</sup>

#### 【序論】

近年、照明やディスプレイに応用可能な次世代デバイスとして有機 EL 素子が注目されている。有機 EL 素子は自発光、高輝度、軽量かつ薄型と機能性を備えている。また、赤・緑・青色の三原色を組み合わせることでフルカラー表示が可能となる。そのため、三原色のそれぞれについて発光色素の開発が精力的に行われてきた。赤色系燐光発光材料としては Pt(II)錯体の報告が多い。例えば、*cis-bis*-[2-(2'-thienyl)pyridine] platinum (*cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub>) は溶液中あるいは EL 素子中で 580 nm 付近に燐光発光ピークを持つことが知られている。本研究の目的は、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> を親分子とし、一方の thpy を ppy や acac に置換することによる発光波長の変化を調査し、さらに配位子への置換基導入による影響を理論的に解析することである。



#### 【計算方法】

*cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub>, *cis*-Pt(thpy)(ppy), thpyPt(acac)の基底状態の構造を R-B3LYP/SBKJC+p により、最低三重項状態の構造を RO-B3LYP/SBKJC+p 法により最適化した。multi-configuration self-consistent field (MCSCF)の活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの π\*軌道を含めた。基底状態および最低励起三重項状態の metal-to-ligand charge-transfer (MLCT)および ligand-centered (LC)を含めた 10 状態について平均化 MCSCF を実行した。この MCSCF 法によって求めた分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC) matrix を作り、それを対角化することにより spin-mixed states を求めた。なお、SOC 法の external space には、MCSCF Fock operator の固有値の低いものから順に 30 軌道を含めた。

#### 【結果と考察】

各錯体の S<sub>0</sub> と T<sub>1</sub> における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、T<sub>1</sub> の時の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子を thpy から ppy や acac に変化させても thpy 配位子の構造に変化はほとんど起きず、Pt と配位子間の結合距離、配位子の平面が変位することで配位子間の反発を回避していると考えられる。

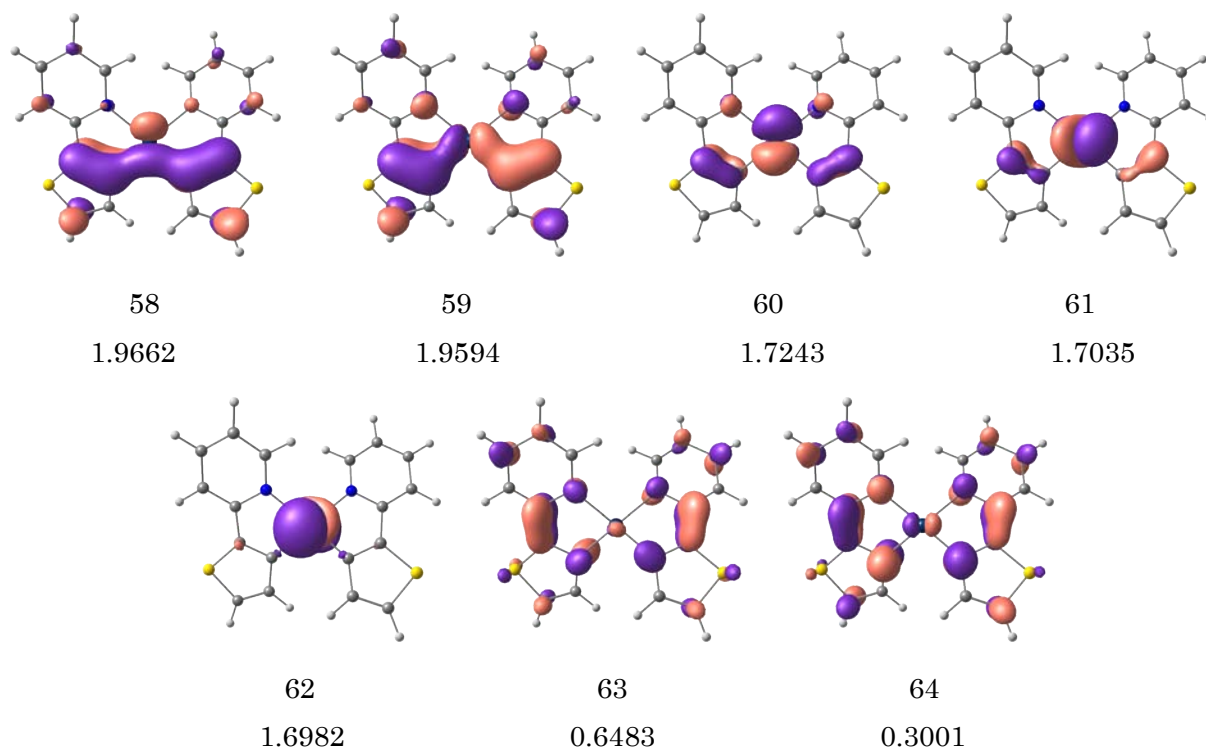


図 *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub>における MCSCF 自然軌道 下段の数字は occupation number

上図は MCSCF の自然軌道である。58~62 までの軌道は Pt の d 軌道と配位子の  $\pi$  軌道が混合した占有軌道、63, 64 は配位子の  $\pi^*$  軌道が主な非占有軌道である。

右表は *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性についてまとめたものである。

SM1~SM3, SM4~SM6 はそれぞれ T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> の sublevel を主成分とする。SM2 は SM1 よりも大きな遷移モーメントを有し、発光は SM2 から起きていると考えられる。SM7 は S<sub>1</sub> の割合が大きく、蛍光に対応する。これらの結果は実験値と良く一致している。配位子置換および配位子への置換基導入による影響については当日発表する。

表 *cis*-Pt(thpy)<sub>2</sub> の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー  $\Delta E$  [cm<sup>-1</sup>], 遷移モーメント [eÅ] および特性

	$\Delta E$ [cm <sup>-1</sup> ]	TDM [eÅ]	character	coefficient
SM0	0		S <sub>0</sub>	1.00
SM1	17239	0.0185	T <sub>1</sub>	0.84
			T <sub>2</sub>	0.04
			T <sub>3</sub>	0.12
SM2	17240	0.2076	T <sub>1</sub>	0.84
			T <sub>2</sub>	0.04
			T <sub>3</sub>	0.12
SM3	17512	0.2064	S <sub>2</sub>	0.07
			T <sub>1</sub>	0.93
SM4	18956	0.5527	S <sub>1</sub>	0.17
			T <sub>2</sub>	0.59
			T <sub>3</sub>	0.24
SM5	19412	0.1177	T <sub>1</sub>	0.05
			T <sub>2</sub>	0.83
			T <sub>3</sub>	0.12
SM6	19602	0.2757	S <sub>2</sub>	0.05
			T <sub>1</sub>	0.03
			T <sub>2</sub>	0.90
SM7	20232	0.2631	S <sub>1</sub>	0.41
			T <sub>2</sub>	0.33
			T <sub>3</sub>	0.26

### 3P112

気相及びI-PVA フィルム中ポリヨウ素の励起エネルギーと遷移モーメントに関する理論的研究  
(慶大院理工) ○今井 章裕、小鷲 聡美、藪下 聡

#### 【序】

LCD (液晶表示装置) に使われているヨウ素をドーブしたポリビニルアルコール(I-PVA)フィルムは、一軸延伸した PVA フィルムにヨウ素を吸着配向させたもので、ヨウ素分子は PVA 分子鎖と錯体を形成し、ポリヨウ素を生成する。このポリヨウ素は直線性が高く、延伸方向に振動する可視光はよく吸収するが、それと垂直方向に振動する光は透過するために、直線偏光が効率よく取り出せるとされている。<sup>[1]</sup>ここでは遷移モーメントが分子軸に平行である平行遷移の光吸収が強く起こることが仮定されている。I-PVA 錯体中には、 $I_1^-, I_3^-, I_5^-$  が含まれるとされ (含有量 (重量比) の例、 $[I_1^-]:[I_3^-]:[I_5^-]=64:21:15$ <sup>[1])</sup>、その UV-Vis スペクトルにおいて 2.1 eV, 4.1 eV のピークは  $I_5^-$ 、2.6 eV, 3.5 eV のピークは  $I_3^-$ 、5.9 eV のピークは  $I_1^-$  に帰属されている。<sup>[1]</sup>本研究では、I-PVA フィルムの偏光特性のメカニズムを解明すべくポリヨウ素の励起エネルギーと遷移モーメントについて計算する。

#### 【計算・理論】

励起エネルギーと遷移モーメントを、COLUMBUS プログラムを用いて、 $I_3^-$  はスピン軌道配置間相互作用 (SOC)法、 $I_5^-$  は縮約スピン軌道配置間相互作用 (COSOC)法により求めた。4d までを内殻、5s5p 軌道を原子価殻とする Christiansen らの相対論的有効内殻ポテンシャル<sup>[2]</sup>を用い、基底関数は [4s4p1d1f] とした。 $I_3^-, I_5^-$  とも CI 計算に使用した一電子分子軌道は、5s 原子軌道からなる  $\sigma$  軌道は閉殻とし、5p 原子軌道からなる分子軌道として、 $I_3^-$  では 9 つの軌道に 16 電子を、 $I_5^-$  では 15 個の軌道に 26 電子を入れ、平均状態 SCF 法により決定した。また、構造最適化は Gaussian 03 を用いて MP2 計算により行った。また、miki らのモデル<sup>[3]</sup>を参考にポリヨウ素を 4 つの syndiotactic 型 PVA 鎖が囲むモデルによりポリヨウ素の構造最適化を行った。PVA 中の炭素原子とポリヨウ素中の I 原子との最近接距離を 5.1 Å とした。計算は ONIOM(MP2/4s4p1d1f:B3LYP/LanL2DZ) とした。

#### 【結果・考察】

構造最適化した結果、 $I_3^-$  は直線構造を取り、 $I_5^-$  は V 字型構造の方が直線構造より 3.75 kcal/mol 安定であった。気相中での  $I_3^-, I_5^-$  の吸収強度の強い励起エネルギーを求めると、 $I_3^-$  では 4.64, 3.74 eV となり、 $I_5^-$  の V 字型構造では 4.34, 3.62 eV、直線構造では 3.99, 3.15 eV となり、いずれも I-PVA フィルム中の 2.6 eV ( $I_3^-$ ), 2.1 eV ( $I_5^-$ ) の低エネルギーピークとはかけ離れた結果となった。このことから I-PVA フィルム中での  $I_3^-, I_5^-$  は PVA 分子と錯体を形成し、気相中とは異なる構造をとっていると考えられる。そこで、I-PVA フィルムのモデルから求めたポリヨウ素の構造と気相中の構造を表 1 に示した。EXAFS の解析結果<sup>[4]</sup>によると、 $I_3^-$ -PVA の構造が  $d_{12} = 2.91 \text{ \AA}$ 、 $I_5^-$ -PVA の構造が  $d_{12} = 2.93 \text{ \AA}$ ,  $d_{23} = 2.80 \text{ \AA}$  の直線分子とされている。

表 1 を見ると、I-PVA フィルムのモデルで最適化された結合距離は気相中とあまり変わらず、 $I_5^-$  の中央の結合角は気相中では  $104.7^\circ$  であったのに対して、 $135.4^\circ$  と大きくなっているが、このモデルでは、 $I_5^-$  が PVA 中では直線構造をとっていることは示せなかった。次に、EXAFS の解析結果を元に励起エネルギーと遷移モーメントを求めて、その主たるピークの励起エネルギーと遷移モーメントを表 2 に示す。(括弧内は I-PVA フィルムの実験値) また、高エネルギー側のピーク、低エネルギー側のピークのそれぞれの状態に対し  $d_{12}, d_{23}$  をそれぞれ 0.05 Å 刻みで変化させた時の励起エネルギーの変化を調べたものを図 2~4 に示す。表 2 に示した平行遷移 ( $\Omega = 0_g^+ \rightarrow 0_u^+$ ) の遷移モーメントの値は、他の垂直遷移 ( $\Omega = 0_g^+ \rightarrow 1_u$ ) の値 ( $\mu^2 \leq 0.1$ ) に比べ非常に大きいことが分かり、平行遷移が起こりやすいという結果が得られた。いずれのピークも図 5, 6 に示した HOMO  $\rightarrow$  LUMO 励起に対応する  $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u (I_3^-)$ ,  $4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g (I_5^-)$  を主に含んでいる。この平行遷移の遷移モーメント  $\langle 3\sigma_u | z | 3\sigma_g \rangle, \langle 5\sigma_g | z | 4\sigma_u \rangle$  ( $z$  軸は分子軸方向) は、これらの HOMO と LUMO と  $z$  座標の積の体積積分で表現され、その被積分関数は最も外側のヨウ素原子の領域で同符号の大きな値を持つ。このため、HOMO  $\rightarrow$  LUMO 励起強度は非常に強い。また、 $1^1\Sigma_{0+g}^+ \rightarrow 3^1\Pi_{0+u}$  の遷移はスピン禁制遷移であるが、強いスピン軌道相互作用のために、励起状態で三重項の配置

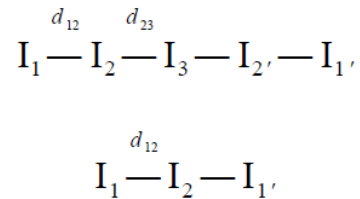


図 1. ポリヨウ素の構造パラメータの定義



関数に一重項の配置関数が混ざり、さらに基底状態の配置関数にも三重項の配置関数が混ざることによる強度借用が起こり許容遷移となっている。計算値と実験値の誤差に関しては、ポリヨウ素の構造に関して不明確な点が多いことが挙げられる。実際、図 2~4 を見ると励起エネルギーは I-I 間結合距離に非常に敏感で、I-I 間結合距離とともに励起エネルギーは小さくなることがわかった。図 2~4 に関して、図 5,6 から、 $I_3, I_5$  共に  $d_{12}$  の値が大きくなるにつれて、反結合性軌道である LUMO のエネルギーが下がるからと考えられる。

表 1. 気相中と I-PVA フィルムのモデルで最適化されたポリヨウ素の構造パラメータ

system	1-2	2-3	$\angle 2-3-2'$ ( $\angle 1-2-1'$ )	$\angle 1-2-3$
$I_5$ - 気相(linear)	2.791 Å	3.076 Å	180.0°	180.0°
$I_5$ - 気相(bent)	2.811 Å	3.043 Å	104.7°	178.8°
$I_3$ - 気相	2.923 Å	—	180.0°	—
$I_5$ - PVA (linear)	2.785 Å	3.053 Å	180.0°	180.0°
$I_5$ - PVA (bent)	2.800 Å	3.019 Å	135.4°	175.9°
$I_3$ - PVA	2.937 Å	—	180.0°	—

表 2.  $I_3, I_5$  の励起エネルギーと遷移モーメント

$I_3$ - PVA		() 内は実験値 <sup>[1]</sup>	
励起状態	励起 E (eV)	遷移 M	$\mu^2$ (a.u.)
$0.78^3 \Pi_{0+u} (1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u) - 0.46^1 \Sigma_{0+u}^+ (3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u)$	3.79 (2.6)	7.31	(3.8)
$0.74^1 \Sigma_{0+u}^+ (3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u) + 0.48^3 \Pi_{0+u} (1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u)$	4.70 (3.5)	13.5	(8.5)
$I_5$ - PVA			
$0.64^3 \Pi_{0+u} (2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g) + 0.48^1 \Sigma_{0+u}^+ (4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g)$	2.98 (2.1)	19.8	(37)
$0.66^1 \Sigma_{0+u}^+ (4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g) - 0.43^3 \Pi_{0+u} (2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g)$	3.75 (4.1)	26.9	(13)

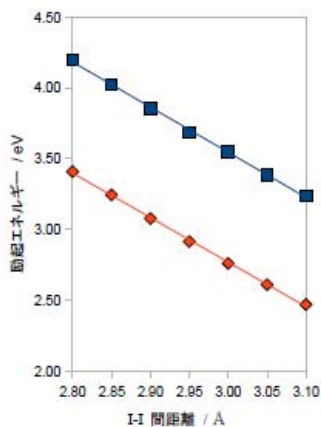


図 2.  $I_5$  の  $d_{12}$  変化と励起 E

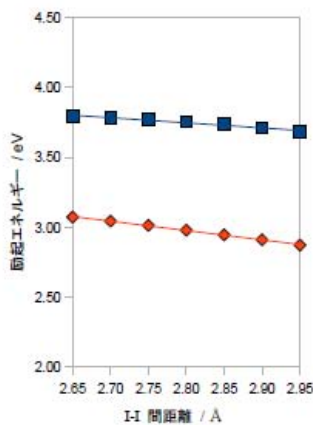


図 3.  $I_5$  の  $d_{23}$  変化と励起 E

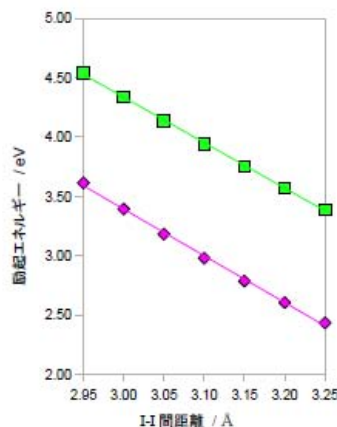


図 4.  $I_3$  の  $d_{12}$  変化と励起 E

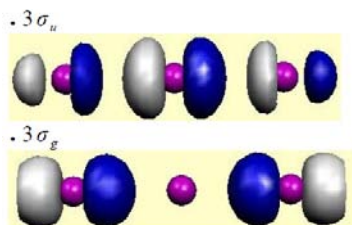


図 5.  $I_3$  の  $3\sigma_g$  と  $3\sigma_u$

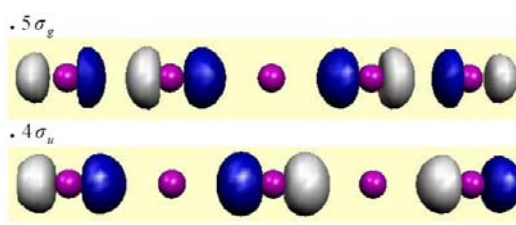


図 6.  $I_5$  の  $4\sigma_u$  と  $5\sigma_g$

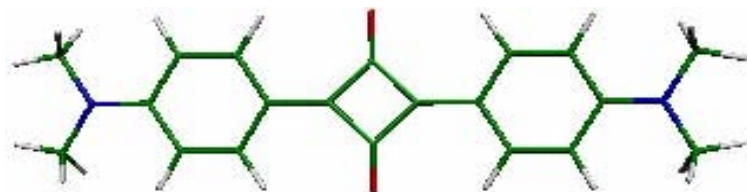
- [1]T. Yokoyama, K. Kaneyuki, H. Sato, H. Hamamatsu and T. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).  
 [2]L. A. LaJon, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2812 (1987).  
 [3]T. Miki, K. Oishi, S. Nagamatsu, T. Akatsuka, T. Konishi, T. Itatani and T. Fujikawa, *J. Phys. Conference*, **190**, 012117 (2009).  
 [4]T. Fujikawa, *SIS Letters*, **11**, 2 (2010).

## TDDFT 法を用いた蛍光分子 SQUARAININE の解析

(慶大院理工) ○小澤仁嗣、八代和徳、藪下聡

## 1. 序

図 1 に示す squaraine 分子は、長波長領域(660~750nm)に蛍光を発する色素で、生体分析、色素増感太陽電池などに応用されている。



この squaraine 分子において Law

は、置換基を変化させ蛍光挙動を調べる実験から、低波数側の蛍光 ( $\gamma$  蛍光) は、中央 4 員環部分が内部回転することにより生じる TICT(twisted intramolecular charge transfer) 励起状態からの発光であるとしている一方で[1]、Rettig らは溶媒をさまざまに変化させたときの蛍光スペクトルおよび放射速度、量子収率の変化の観察により、それを平面構造の励起状態の振電相互作用によるスペクトルの肩であると帰属した[2]。近年、既存の汎関数を使った TDDFT 法では CT(charge-transfer)状態の励起エネルギーを定量的に見積もることが出来ないことが指摘され、長距離相互作用を考慮した TDDFT 法である LC-TDDFT(long-range-correction TDDFT)法が開発され、CT 状態に対して励起エネルギーをかなり定量的に与えることが出来るようになった。また、TICT を起こす代表的な分子である DMABN 分子の研究が LC-TDBOP 法を用いて行われ、その励起エネルギーの実験値とよく対応する理論値を与えることがわかっている[3]。本研究では、Law のモデルの検討の際には、各 squaraine 分子のねじれ構造を LC-TDBOP 法で量子化学計算し、それらの双極子モーメント、振動子強度、励起エネルギー、分子軌道の計算結果から、TICT 状態の有無およびモデルの成否を検討するという方法を行った。また、Rettig のモデルの検討の際には、各振動モードにおける基底状態および励起状態の平衡構造の差を計算し、その結果から振電相互作用の大きさおよび Franck-Condon 因子の値を決める Huang-Rhys 因子の計算を行い、その結果から、蛍光スペクトルを計算し、実験値との比較を行うという方法を行った。また、基底状態の計算では LC-BOP 法を用い、励起状態の計算では  $\mu$  として標準的な値である 0.33 を用いた LC-TDBOP 法を用いた。量子化学計算はすべて GAMESS 2009 を用い、基底関数は 6-31G(D)を用いた。

## 2. Law のモデルの検討

各 squaraine 分子のねじれ構造の双極子モーメント、振動子強度、分子軌道を LC-TDBOP 法で量子化学計算した結果、 $C_{2v}$  対称性を持つ 4 種類のねじれ構造において第 3 励起状態が TICT 状態であることがわかった。この 4 種類の構造のうち、有限な遷移モーメントを持ち  $\gamma$  蛍光を発する可能性のあるものは、図 2 に平面構造およびねじれ構造とともにそれぞれの LUMO を示したものである。LUMO を示したのは、4 種類のねじれ構造の第 3 励起状態の記述には、占有軌道から LUMO への 1 電子励起配置の寄与が最も大きいからである。図 2 から、ねじれ構造の LUMO は、acceptor 領域に局在化していることがわかる。

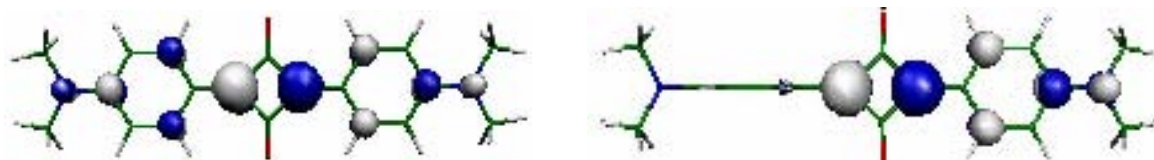


図 2. squaraine 分子の平面構造およびねじれ構造の LUMO

また、 $D_{2h}$  対称性を持つ 3 種類のねじれ構造の場合は、双極子モーメントの値は 0 となるが、いずれも第 3 励起状態を記述する軌道が LUMO で、それも図 2 のように acceptor 領域に局在化していた。詳細は当日に掲載する。

### 3. Rettig のモデルの検討

Rettig のモデルの検討に関しては、電子励起状態の零点準位から電子基底状態へ遷移がおこるとして蛍光スペクトルを (1) 式のように表現して計算した。

$$f^*(\nu) = \frac{f(\nu)}{\nu^3} = C \sum_{m=0}^{\infty} |\langle 0|m \rangle|^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Omega} \exp\left(-\frac{\{h\nu - (E_{j0} - E_{im})\}^2}{2\Omega^2}\right) \quad (1)$$

また、(1) 式の Franck-Condon 因子は、(2) 式のように Huang-Rhys 因子を用いて計算した。Huang-Rhys 因子は、基底状態と励起状態の異なる振動状態間の重なりを表す因子であり、この値が大きいほど振電相互作用が大きいことを意味している。

$$|\langle 0|m \rangle|^2 = \frac{S_l^m}{m!} \exp(-S_l) \quad (2)$$

各振動モードの Huang-Rhys 因子は、平面構造の squaraine 分子を LC-TDBOP 法で振動解析し、各振動モードにおける基底状態の平衡位置と励起状態の平衡位置の差を用いて求めた。そして、Huang-Rhys 因子が大きい振動モード(65 番目)を選び、その振動モードにおける Huang-Rhys 因子を用いて蛍光スペクトルの計算を行った (図 3)。また、励起エネルギーの計算は TDBLYP 法によった。

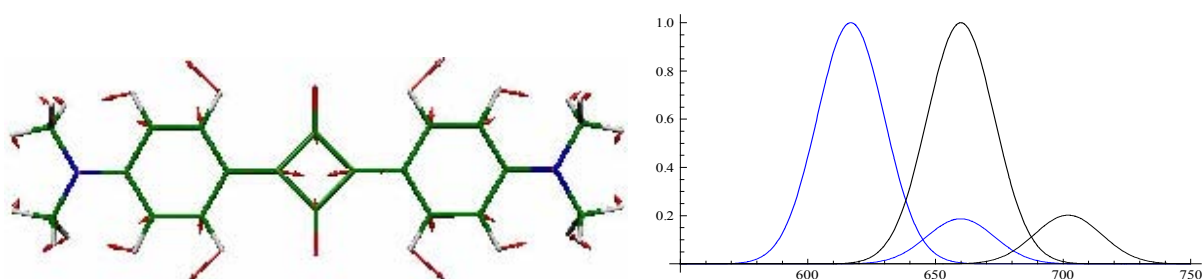


図 3. 65 番目の振動モードおよび  $\beta, \gamma$  蛍光スペクトルの計算結果

励起エネルギーは真空中での計算値を用いたため実験結果との一致は良くないが、 $\gamma$  蛍光の高さは良く再現できた。詳しい結果および議論は当日に掲載する。

[1] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5184.

[2] W. Rettig, *J. Phys. Chem. A.*, 1997, **101**, 9673.

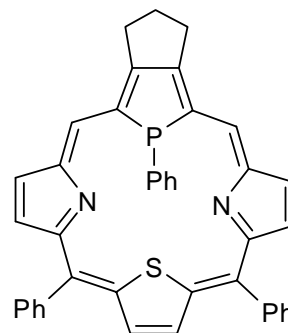
[3] M. Chiba, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 034504.

## リン含有ポルフィリンの励起スペクトルに関する理論的研究

(九大・院理<sup>1</sup>, 京大・院工<sup>2</sup>) 藤重 慎也<sup>1</sup>, 川島 雪生<sup>1</sup>, 中野 晴之<sup>1</sup>, 中淵 敬士<sup>2</sup>, 中嶋 誠<sup>2</sup>, 俣野 善博<sup>2</sup>

## 【序】

ポルフィリンやその類似化合物はヘモグロビンなどの基本骨格であり、生体内で重要な役割を担っている。また豊富な吸収放射特性をもつ大環状芳香族化合物であり美しい色彩をもち、安定な金属錯体も多くつくる。このような性質をもつポルフィリンは機能性材料や分子デバイスとしても利用される。その多くは金属錯体として利用されている。この様々な分野での有用性からポルフィリンは実験、計算の両面で多くの研究がされてきた。物性を制御し機能を最大限に発揮させる官能基の導入がより優れた機能性を付与するために重要であり、置換基が構造や励起スペクトルにどのような変化が及ぼすか知ることが必要である。また金属錯体の存在、利用から金属導入の物性に及ぼす効果の系統的理解も期待されている。

図1. <sup>3</sup>-P,N<sub>2</sub>,S-Hybrid Porphyrin

近年、図1に示すようなリンを含むポルフィリンが俣野らによって合成された<sup>[1]</sup>。本研究ではこのリン含有ポルフィリンを中心に、フリーベースのポルフィリンから一部を置換したものや金属を導入した系について理論計算を行い、その構造や芳香族性や励起スペクトルの変化についてリン置換することによる特性を明らかにする。またリンや金属導入による効果を電子的な効果と構造的歪みの効果に分けて考える。

## 【計算法】

図1の合成されたポルフィリン系と周辺置換基をはずしたフリーベース系及び中心に金属を導入した系とそのモデル系を対象分子として計算した。環内部についてはNH、PH、PPh、S、O等で置換したものを対象とした。構造最適化についてはB3LYP交換相関汎関数を用いた密度汎関数法(DFT)芳香族性の指標となるNICS値についてはGIAOを用いたRHF法により計算した。また励起スペクトルの計算は時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いた。基底関数には、構造最適化と励起スペクトルの計算には6-31G(d,p)を、NICS値計算には6-31+G(d)、金属にはLANL2DZを使用した。

## 【結果と考察】

構造最適化の結果を図2に示す。a)はフリーベースのポルフィリン、b)はNHをそれぞれPPhとSで置換したもの、c)は中心にPdを導入したもの、d)はRhを導入したものである。環の横からみたものを示している。環内部に大きな原子が入ることにより環の形状が変化し、フリーベー

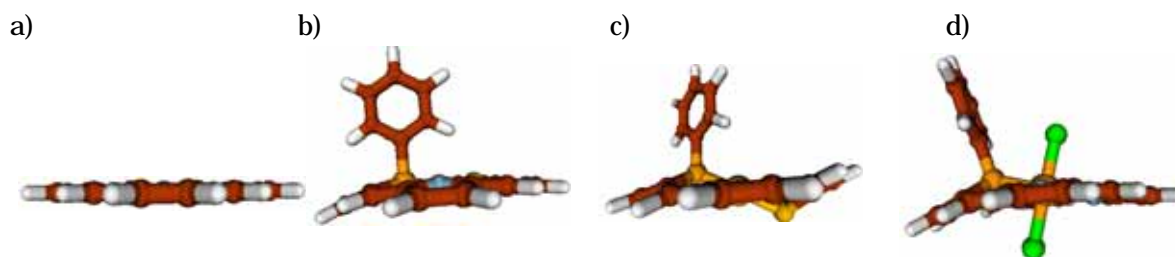


図2. 様々なポルフィリンの最適化構造

スのポルフィリンにおける環の平面性はリン置換することによって失われて歪む。また金属を導入することにより構造の崩れは大きくなり、その歪み方は Rh 系と Pd 系で方向が異なる。エネルギーの比較により金属の導入のしやすさの検討も行った。

芳香族性の指標として NICS 値の計算をした。NICS 値は環電流の大きさを反映している。図 3 の 、 、 、 の各位置について計算を行った。本要旨では具体的な数値は示さずに傾向のみ示す。ポルフィリン環全体の中心位置ではフリーベースのポルフィリンは高い芳香族性を示す。この環全体の芳香族性はリン置換をするとやや減少する。

しかし五員環化合物ホスホールとして存在しているときは

芳香族性が低いにもかかわらずポルフィリン環に入ったときは高い水準は維持しておりその芳香族性は保たれていると考えられる。また、フリーベースのポルフィリンでは芳香族性は 、 位置では高く、 位置では小さいために図 3 に示す 18 電子共役系があることを確認でき、この傾向はリン置換しても変わらない。よってリン置換することによる構造的変化、電子的変化にもかかわらず共役系は保たれていることを示している。さらに金属を導入した系についての NICS 値を見ると、環の中心部分で芳香族性を示す Rh 等の 18 系と中心部分の芳香族性を示さない Pd 等の 20 系が確認された。

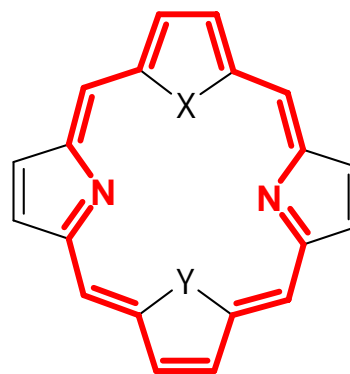


図 3. ポルフィリンの 18 電子共役系

図 4 は TD-DFT 計算により求めたフリーベース系の励起スペクトルである。図からわかるようにフリーベースのポルフィリンの長波長側の Q 帯、短波長側の B 帯に対応する主吸収帯はリン置換や周辺置換基の付与によってレッドシフトする。レッドシフトの大きさは PH 置換よりも PPh 置換の方が大きく、周辺置換基によってさらにレッドシフトする。これらの吸収帯は HOMO-LUMO 近辺の 4 つの軌道間での遷移が主であるが、主吸収帯の他にリン置換によって新たにリンの孤立電子対からの遷移  $n \rightarrow \pi^*$  が主である吸収帯が弱い強度であらわれている。この吸収帯は環の歪みにより大きく変化するのに対して、主吸収帯は環の電子的な効果に大きく影響を受ける。これは、4 つの軌道の軌道エネルギーは歪みによってほとんど変化しない一方でリンの孤立電子対の軌道エネルギーが変化することから説明できる。

図 5 に金属を導入した系の一部について励起スペクトルを示してある。金属を導入した系ではいずれも導入していない時よりもレッドシフトした。また 18 系の Rh については 4 軌道モデルに対応する吸収帯が見られるのに対し、20 系の Pd では見られなかった。

当日は、リン含有ポルフィリンの構造、芳香族性、励起スペクトルの詳細や置換基効果、構造的歪みの効果、金属の効果について発表する。

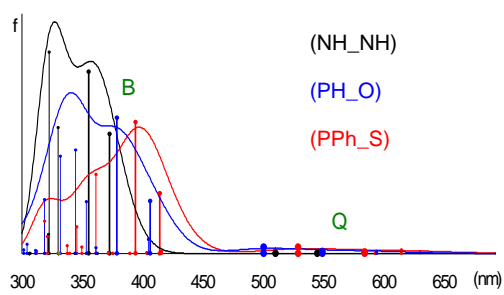


図 4. ポルフィリンの励起スペクトル

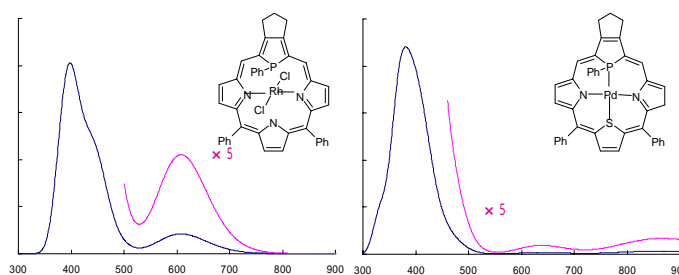


図 5. Rh 系(左)と Pd 系(右)の励起スペクトル

[序] 気相中でランダムな方向を向いている分子を空間固定座標に揃えることができれば、立体化学が関係する反応機構の詳細を明らかにし、高い生成物選択性を実現することができる。これまでの研究により、レーザー照射終了後の無摂動環境下で、極性直線分子や極性対称コマ分子を理論的に実験室配向させることができた。そこで本研究では、より運動法則の複雑な極性分子である極性非対称コマ分子を対象として、未だ成功例のない上記のような共鳴的な配向制御を可能にするレーザー場の設計を行った。この際、従来の大域的な制御理論<sup>[1]</sup>を利用した設計手法に比べて計算時間を短縮できる局所最適化理論を適用した。

[理論] 双極子モーメント  $\boldsymbol{\mu}$  を持つ極性非対称コマ分子とレーザー電場  $\mathbf{E}(t)$  の双極子相互作用  $V_1(t)$  は、次式のようになる<sup>[2]</sup>。

$$V_1(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu} = -\begin{pmatrix} u_x(t) & u_y(t) & u_z(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Xy} & \Phi_{Xz} \\ \Phi_{Yx} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Yz} \\ \Phi_{Zx} & \Phi_{Zy} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$(\equiv V_x u_x(t) + V_y u_y(t) + V_z u_z(t))$$

ここで、 $u_F(t)$  は  $\mathbf{E}(t)$  の空間固定座標軸  $F (\in \{X, Y, Z\})$  への射影成分、 $\mu_g$  は  $\boldsymbol{\mu}$  の分子固定座標軸  $g (\in \{x, y, z\})$  への射影成分、 $\Phi_{Fg}$  は  $F$  軸の  $g$  軸に対する方向余弦である。シュレディンガー方程式は、

$$\partial_t |\psi(t)\rangle = -i \left( H_0 + \sum_{F=X,Y,Z} V_F u_F(t) \right) |\psi(t)\rangle. \quad (2)$$

ここで、 $H_0$  は無外場条件下のハミルトニアンである。対象となる分子は、3 軸配向演算子  $\Phi (\equiv (\Phi_{Xx} + \Phi_{Yy} + \Phi_{Zz})/3)$  の期待値が大きいほど、実験室系に配向する。そこで  $\langle \Phi \rangle$  を最大にする状態  $|\chi\rangle$  を求め、レーザー照射後の目標状態とする。すなわち、最終時刻で  $|\chi\rangle$  となる自由回転波束  $|\chi(t)\rangle$  を用いて評価関数  $y(t) = |\langle \chi(t) | \psi(t) \rangle|^2$  を設定し、局所最適化理論を適用することにより  $y(t)$  を単調増加させるレーザー場  $u_F(t) = \text{Im}[\langle \psi(t) | \chi(t) \rangle \langle \chi(t) | V_F | \psi(t) \rangle]$  を得る。

本研究では原則として上記の理論を適用することで非対称コマ分子を空間固定座標軸に揃える。しかしながら、対称性の観点から 4 種類に分類できる極性非対称コマ分子の中には  $\pm x$  軸および  $\pm y$  軸が物理的に等価となり、 $\mu_x = \mu_y = 0$  となるような分子が存在する。このような分子は、双極子相互作用によるトルクが  $z$  軸射影成分を持たないため、 $z$  軸周りに運動する回転波束を形成できず、 $x, y$  軸を空間固定  $X, Y$  軸に揃えることができない。そこで、分極率  $\boldsymbol{\alpha}$  を介したレーザー電場との相互作用  $V_2(t)$  を利用して  $z$  軸周りの回転波束を形成する手法をとる。このときの  $V_2(t)$  は、

$$V_2(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}(t) / 2$$

$$= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} u_x(t) & u_y(t) & u_z(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Xy} & \Phi_{Xz} \\ \Phi_{Yx} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Yz} \\ \Phi_{Zx} & \Phi_{Zy} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Yx} & \Phi_{Zx} \\ \Phi_{Xy} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Zy} \\ \Phi_{Xz} & \Phi_{Yz} & \Phi_{Zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x(t) \\ u_y(t) \\ u_z(t) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

なお、 $\pm x$  軸と  $\pm y$  軸を区別できないこのような分子は、3 軸配向演算子  $\Phi$  の代わりに 1 軸配向 2 軸配列演算子  $\Xi (\equiv (\Phi_{Xx}^2 + \Phi_{Yy}^2 + \Phi_{Zz}^2)/3)$  を用いて空間に対する指向性を評価する。

[結果] 4種の極性非対称コマ分子のうち±x軸および±y軸が区別できる対称性に属するFNO分子について、基底状態から純回転遷移を利用して目標状態 $|\chi\rangle$ を得ることを想定した。図1より、FNO分子では、慣性モーメントテンソルの対角化より定まるa,b,c軸と分子の対称性より定まるx,y,z軸が(a,b,c)=(x,y,z)で対応していることが確認できるため、x,y,z軸周りの回転定数はA,B,Cとして対応させることができる(cf. H<sub>2</sub>O分子: (-c,b,a)=(x,y,z))。そこで、FNO分子の各種パラメータをまとめると以下ようになる。

$$\begin{cases} A = 92666 \text{ MHz} \\ B = 11254 \text{ MHz} \\ C = 10012 \text{ MHz} \end{cases} \begin{cases} \mu_x = 1.690 \text{ D} \\ \mu_y = 0.1370 \text{ D} \\ \mu_z = 0 \end{cases} \quad (4)$$

上記パラメータを用いて、局所最適化理論を適用したところ、図2~3のような計算結果が得られた。図2は制御レーザー照射下での3次元配向度 $\langle\Phi\rangle$ の時間発展を表している。被制御状態の最終時刻 $t = 9.7 \text{ ns}$ における配向度は0.53790であり、目標状態の最大配向度0.53935をほぼ実現している。図3はZ軸正方向へ進行する制御レーザー場として設計された $\mathbf{E}(t)$ の時間変化を示している。レーザー強度は終時刻で0となるように設計しているため、外場の切れた環境で配向済み極性非対称コマ分子を得る本研究の目標が達成されている。さらに、振動数を解析すると、 $\mathbf{E}(t)$ は目標状態を得るために必要な回転遷移に相当する角振動数成分を持つことが明らかとなり、共鳴的な機構で配向制御がなされていることが確認できた。

また、FNO分子とは異なる対称性を持つ残り3種の極性非対称コマ分子についても、制御レーザー場の設計によって、空間に対して最も高い指向性を示す状態へと導くことができた。

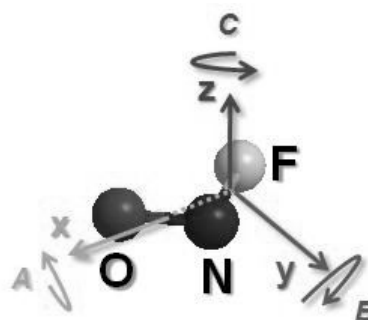


図1. FNO分子の模式図

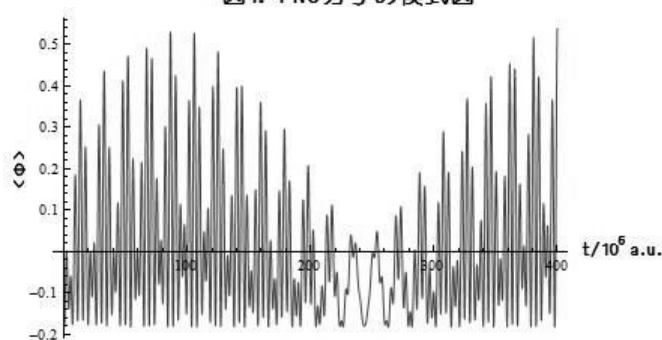


図2. 3次元配向度の時間発展

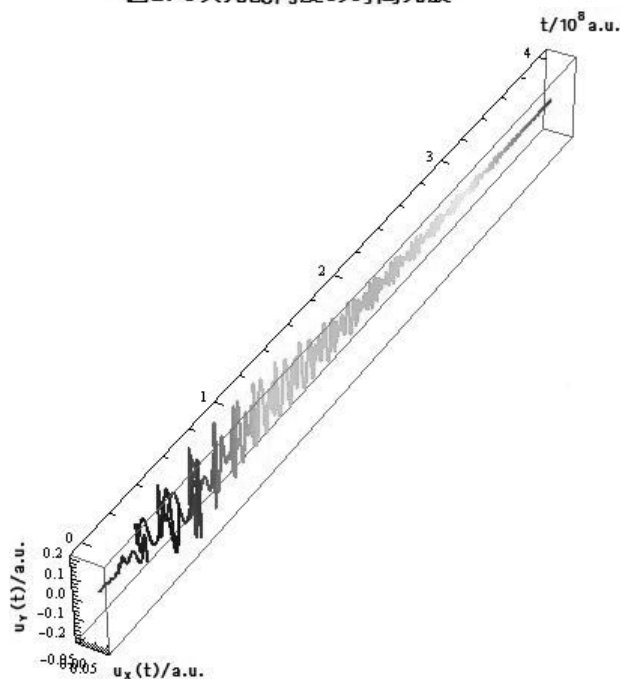


図3. レーザー場の時間発展

- [参考文献] [1] Salomon, J., Dion, C.M., Turinici, G.: *J. Chem. Phys.*, **123**, 144310 (2005)  
 [2] Takemoto, N., Yamanouchi, K.: *Chem. Phys. Lett.*, **451**, 1 (2008)

### 3P116

## 実空間密度汎関数理論に基づく Car-Parrinello 分子動力学法の実装

(兵庫県立大学<sup>1</sup>、CREST-JST<sup>2</sup>、東京大学<sup>3</sup>、筑波大学<sup>4</sup>)  
重田育照<sup>1,2</sup>、小泉健一<sup>3</sup>、神谷克政<sup>1,2</sup>、岩田潤一<sup>2,4</sup>、押山淳<sup>2,3</sup>

**[序]** 近年、ナノスケールにおける興味深い系の物性や反応、例えばナノ界面の電子構造、生体内物質や超分子化学などで起こる化学反応が研究対象として盛んに研究されており、理論計算、特に第一原理計算のターゲットも1千~1万あるいはそれ以上の原子数からなる系へと広がりを見せている。実際、我々は並列効率の非常に優れた実空間密度汎関数理論(RSDFT)を用いて、1万原子のSiワイヤーの第一原理計算を筑波大学T2K上で行い、その1点計算に2週間程度と、現実系の計算が手の届く所に来ている[1]。しかし粒子数の増大に伴い、系の物性を記述する為には、単一の構造だけでなく統計力学的な配置(エントロピー)の寄与も重要となってくる。そのような統計力学的な寄与を考慮に入れる為には、通常、分子動力学(MD)やモンテカルロ(MC)シミュレーションが用いられる。古典MDが扱える系の規模としては最大で数億原子からなる系の計算例があるが、化学反応や先のナノスケールの現象は古典的力場関数では精度よく記述できない場合が多く、第一原理に基づいた分子動力学法の実現が必須である。しかし、取り扱える系のサイズは数百原子と激減する。

1985年にCarとParrinelloは、古典MD法と密度汎関数理論とを巧みに組み合わせた第一原理分子動力学法(CPMD)を提唱した[2]。それ以来今日までの25年ほどの間に、種々の基底やアンサンブルに対する拡張系CPMD法が提案され、多様な系に適用されてきた。実空間差分法に基づくCPMD法はSchmidtらによって初めて実装されたものの[3]、精度をコントロールするのが難しく、その適用例が極めて少ない。そこで我々は、RSDFT法に基づくCPMD法を周期系・非周期系の両方のコードに対して実装し、テスト系としてSi結晶やC<sub>60</sub>分子の動力学に適用した。

**[計算結果]** 図1は、Siの結晶(単位格子長  $a=20.522\text{\AA}$ 、単位セル内に64原子配置)のNVT分子動力学の計算結果(T=300K)である。用いた交換相関汎関数はLDA Ceperley-Alder、メッシュ長は  $dx\sim 0.43\text{\AA}$  ( $E_{\text{cut}}\sim 54\text{ Ry}$  に相当) 時間刻み  $dt=0.1\text{fs}$  である。保存量である擬エネルギーの誤差は最大約  $1.6\times 10^{-7}\text{ a.u./atom}$  であり、非常に高い精度でエネルギー保存が成り立っている。この結果は、本実装における速度ベルレ法を用いた能勢・フーバー



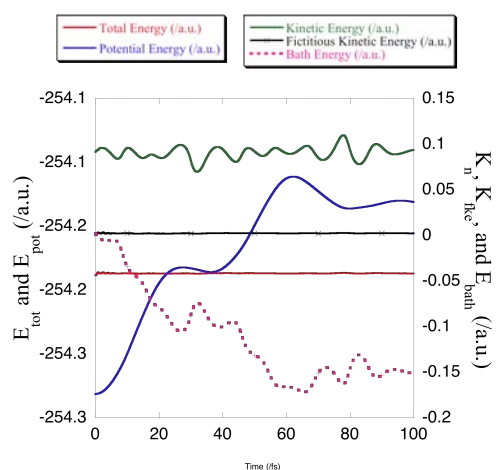


図1 エネルギー変化(Si<sub>64</sub>:  $\Gamma$ 点計算)

熱浴法が、ベルレ法に基づく 2<sup>nd</sup> generation

thermostat を使った Schmid らの実装でのエネルギー保存性よりも優れている事を示している。64 原子の場合 Xserve 2.8 GHz 8core で 0.1ps 当たり約 12 時間と、第一原理 MD としては許容範囲の計算時間である。より小さなカットオフでも十分ダイナミクスが安定である事も確認している。

次に、より粗いメッシュ長での、さらに大きな

系の計算例を示す。Si の結晶(単位格子長  $a=30.78\text{\AA}$ 、単位セル内に 216 原子配置)の NVT 分子動力学の計算結果( $T=500\text{K}$ )である。用いた汎関数は LDA、メッシュ長は  $dx \sim 0.85\text{\AA}$  と非常にメッシュの粗い計算例である。この程度のメッシュ長は Schmid らの報告例にはない。図2に擬エネルギーの誤差の時間-仮想電子質量依存性を示す。 $dt=0.05\text{fs}$  では仮想質量が軽い時にエネルギードリフトが見られるが、適切な仮想質量を用いる事により安定したダイナミクスを得る。 $dt=0.1\text{fs}$  では軽い時にエネルギー保存が破綻するものの、 $\mu > 400 \text{ a.u.}$  以上では非常に安定しており、誤差は最大約  $2 \times 10^{-6} \text{ a.u./atom}$  とエネルギー保存が非常に良い。その他の詳細は当日報告する。

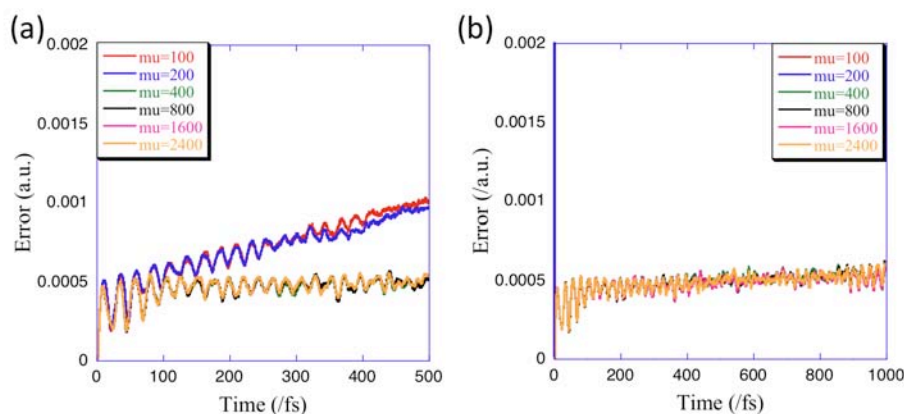


図 2 誤差の時間刻み-仮想質量依存性 (Si<sub>216</sub>:  $\Gamma$ 点計算) (a)  $dt=0.05 \text{ fs}$ , (b)  $dt=0.1\text{fs}$

## 文献

- [1] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).
- [2] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [3] R. Schmidt, J. Comp. Chem. 25, 799 (2004).

QM/MM法による青色発光材料の開発  
を目的としたイリジウム錯体の平衡構造  
およびスペクトル解析に関する理論的研究

(<sup>1</sup>阪府大院理、<sup>2</sup>RIMED、<sup>3</sup>JST-CREST) ○浜村秀平<sup>1</sup>、麻田俊雄<sup>1,2,3</sup>、小関史朗<sup>1,2</sup>

【序論】 Ir 錯体はカルバゾール誘導体などに数 wt% ドープすることで発光材料として用いることができる。また、配位子を変えたり、置換基を導入すれば発光波長を変える事が可能である。中でも tris-(2-phenylpyridine)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) は項間交差を経由した後、三重項励起状態からの放射遷移確率が高いことから、良好な量子収率が得られる<sup>1</sup>。そこで 4,4'-N,N'-dicalbazole-biphenyl (CBP) にドープすることで緑色発光材料として用いられている。本研究では、新たな Ir 錯体の分子設計を行うことを目的として、熱揺らぎを考慮するため、量子力学計算(QM)と力場計算(MM)を組み合わせた QM/MM 法による分子動力学(MD)シミュレーションを用いて CBP 中における  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の理論的解析を行った。更に新たな青色発光材料の設計を行うために、bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (FIrpic) の配位子に電子吸引性置換基や電子供与性置換基を導入し、発光スペクトルの予測を行った。FIrpic は青色発光材料として用いられている錯体である。

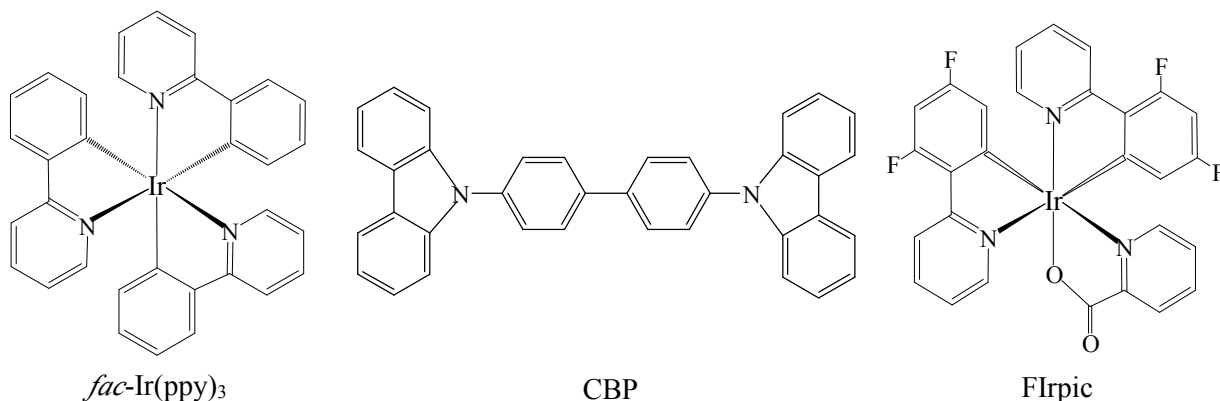


図1  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  と CBP、FIrpic の構造

【計算方法】 QM 計算には DFT (B3LYP)法、MM 計算には Amber99 力場を用いた。1 分子の  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  の周囲に 548 分子の CBP を配置した構造を基本セルとし、MD シミュレーションを以下の順に実行した。①定圧、温度 300K、5nsec の MM-MD。②定積、温度 300K、6psec の QM/MM-MD。QM/MM-MD シミュレーション中に現れる複数の構造をとりあげ、Ir 錯体とその周辺の CBP との結合エネルギーを解析した。更に、吸収および発光スペクトルを計算し実験結果と比較検討した。これらの計算には、

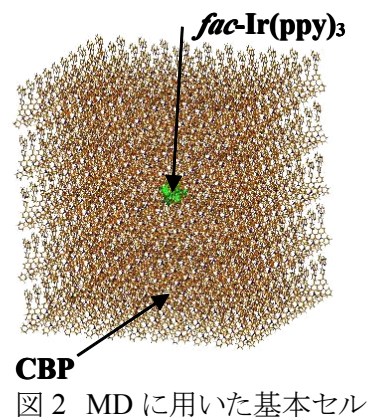


図2 MD に用いた基本セル

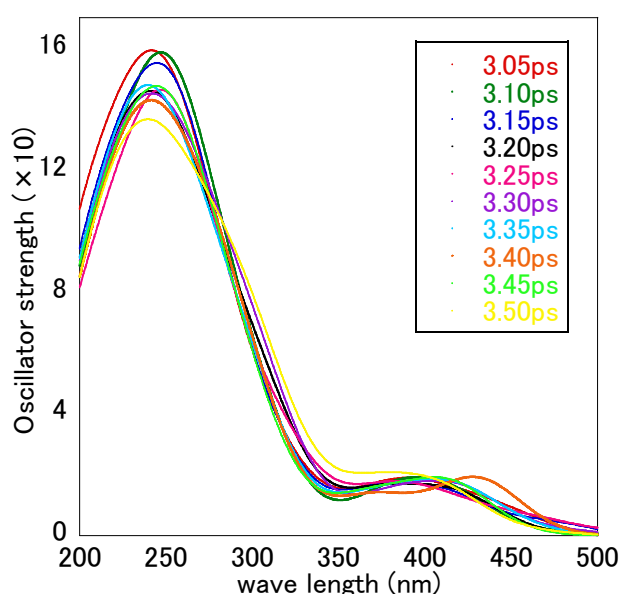
LanL2DZ 基底関数による MP2、TD-DFT および CASSCF 波動関数を用いた。また新たな青色発光錯体を設計するために、Flrpic およびその誘導体について基底状態の構造最適化を B3LYP/LanL2DZ 法で行った。

【結果と考察】 シミュレーションの構造から、アモルファス層中の Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子の周りには 11 個前後の CBP が配位していることが明らかになった。また Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP が parallel displacement(PD)型および T-shape 型の配向を有するときに、分子間相互作用が大きく、全エネルギーが安定化している<sup>2</sup>ことが明らかになった。そこでまず、Ir(ppy)<sub>3</sub> と CBP の分子間相互作用が Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造および吸収波長に与える影響を解析した。シミュレーション結果から、Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造の変化は、主にフェニルピリジン環のねじれに帰着される。B3LYP/LanL2DZ 法で構造最適化した Ir(ppy)<sub>3</sub> を用いて吸収波長の計算を行い解析した結果、400nm 付近において実験値<sup>3</sup>に類似したピークが得られたが、長波長側におけるショルダーは再現できなかった。シミュレーションから得られた Ir(ppy)<sub>3</sub> の幾何学的構造を用いて同様の計算を行った結果、構造最適化した Ir(ppy)<sub>3</sub> と比べてややレッドシフトしショルダーにピークを持つ構造<sup>4</sup>が出現した。(図 3) このことから実験のスペクトルに見られるショルダーは熱揺らぎによるフェニルピリジン環のねじれが原因であると考えられる。また相互作用の強い分子対について吸収波長の計算を行った結果、相互作用の弱い分子対に比べて 400nm 付近におけるスペクトルにより大きな変化が見られた。これは Ir(ppy)<sub>3</sub> の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が CBP の  $\pi$  軌道と相互作用することで影響を受けた事が原因と考えられる。以上より、構造の熱揺らぎやホスト分子との分子間相互作用によって、Ir 錯体の HOMO、LUMO 近辺の分子軌道が強い影響を受け、スペクトルが変化することが明らかになった。現在、MD 中の構造を用いて d- $\pi^*$ 遷移を考慮した CASSCF 計算による発光スペクトルの計算を実行中である。詳細は当日報告する。

青色発光材料の開発を目的として、Flrpic を基に電子吸引性または電子供与性の置換基を導入することにより、分子設計を行う。その

準備段階として、B3LYP/LanL2DZ により置換基が HOMO, LUMO 近傍の分子軌道に与える影響を解析した。現在 d- $\pi^*$ 遷移を考慮した CASSCF 法を用いて発光スペクトルを計算中である。詳細は当日報告する。

図 3 MD の 3~3.5psec における Ir(ppy)<sub>3</sub> の吸収スペクトル



[1] A. Endo *et al. Chem. Phys. Lett.*, **460** (2008) 155-157

[2] T. Janowski and P. Pulay *et al. Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 27-32

[3] N. Ide *et al.*, *Thin.Solid.Films*, **509** (2006) 164-167.

[4] 第 3 回分子科学討論会 3P137

## 多核遷移金属錯体のための QM/QM'法の開発

(阪大院理) ○北河康隆・齋藤徹・片岡祐介・中西康之・川上貴資・  
山中秀介・奥村光隆

【序】 現在、ユニークな構造および物性を有する様々な多核遷移金属錯体が報告されている。このような錯体群は、その物性発現メカニズムの解明という自然科学的興味のみならず、デバイス開発の観点からも盛んに研究されている。これらの研究には、量子挙動の解明など量子化学／理論化学に課せられた課題も多い。しかしながら多核金属錯体の量子化学計算では、擬縮退したバレンス軌道の静的電子相関効果を取り入れなければならない。当研究グループでは、従来の CAS 法等に代わる手法として AP 法を開発して来た。AP 法は、少ない計算機コストで静的電子相関効果を取り入れることができるので、多核遷移金属錯体など巨大擬縮退系には有利な手法である。しかしながら、高スピン状態 (HS) および低スピン BS 状態 (BS LS) という2つの解が必要であること、さらに HS 状態を用いるため、(特に巨大な $\pi$ 電子共役を含む系の場合) その結果に過剰なスピン分極効果などが含まれる場合があること、などの問題が生じる。そこで、本研究ではこれを解決するための一つの試みとして、スピン制限 (Spin-restricted) 法と AP 法あるいは BS 法との組み合わせを行った。具体的には ONIOM 法を参考にして、2つの QM 法すなわち、spin-restricted (R) 法と spin-unrestricted (U) 法を組み合わせた QM/QM'法を実行した。

【理論】 ONIOM 法では、エネルギーは以下のように求められる。

$$E_{ONIOM} = E_{low}^{large} - E_{low}^{small} + E_{high}^{small} \quad (1)$$

ここで、low および high は手法の精度、そして large、small は layer のサイズである。本研究では、このアイデアを spin symmetry にそのまま適用し、  
図 1 に示したように2つのレイヤーで AP (or

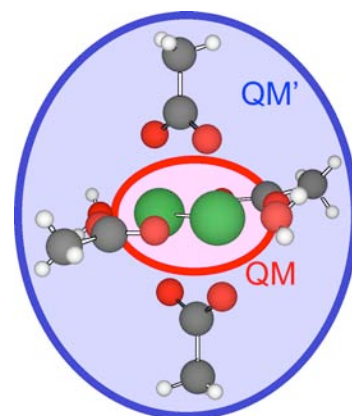


図 1  
QM/QM'法の概念図。QM 部分は U 法に QM'部分は R 法に対応する。

U)DFT 法と (QM 部分) R (or RO)DFT 法 (QM'部分) とをつなぐことを試みた。

$$E_{QM/QM'} = E_{RDFT}^{QM'} - E_{RDFT}^{QM} + E_{AP \text{ or } UDFT}^{QM} \quad (2)$$

図に示したように、QM (U 法) の部分には、静的電子相関が強い部分、QM' (R 法) の部分には、閉殻で記述できる配位子などを含めた。

### 【結果・考察】

上述の方法を、図 1 に示した  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  錯体へと適用した。この錯体は中心部に、形式上は 4 重結合をもつ Cr(II)のダイマーを有する。しかし、非常に強い静的電子相関効果により、BS 法では、ほぼ局在した  $s=4/2$  の 2 つの局在イオン (スピンサイト) として記述される。本研究では、上述の手法を用い、2 つのイオン間の磁氣的相互作用を求めた。磁氣的相互作用の計算には HS と LS のエネルギーが必要であるが、QM/QM'法のエネルギーを以下のように定義した。

$$E_{QM/QM'}(LS) = E_{RDFT}^{QM'} - E_{RDFT}^{QM} + E_{UDFT}^{QM} \quad (3)$$

$$E_{QM/QM'}(HS) = E_{RODFT}^{QM'} - E_{RODFT}^{QM} + E_{RODFT}^{QM} \quad (4)$$

この定義より、X 線構造解析の座標を仮定し計算したエネルギーを表 1 にまとめた。これらの値を山口の式

$$J = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{LS}} \quad (5)$$

に代入して、 $J$  値を算出すると、 $J(\text{Full QM})=-520\text{cm}^{-1}$ 、 $J(\text{QM/QM}')=-609\text{cm}^{-1}$  となった。このことから、QM/QM'法は有効な近似となる可能性があることがわかった。当日は、QM 領域の大きさに関してや、QM/QM'法に基づいた構造最適化についても述べる。

表 1  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  の計算されたエネルギー /a.u.

Method	QM'		QM	
	HS	LS	HS	LS
R (or RO) BH&HLYP	-3153.954726 (20.0000)	-3153.752919 (0.0000)	-2085.32517 (20.0000)	-2085.100580 (0.0000)
UBH&HLYP	-3153.958214 (20.0122)	-3153.996774 (3.7500)	-2085.66652 (20.0003)	-2085.688471 (3.8755)

$\langle S^2 \rangle$  values are in parentheses

## *Ab initio* 経路積分分子動力学法を用いた銀水和クラスターの解析

(横浜市大院<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup>) ○小泉 亮人<sup>1</sup>, 志賀 基之<sup>2,1</sup>, 立川 仁典<sup>1</sup>

【序論】水は様々な金属と水和クラスターを形成することが知られている。金属イオンの水和機構を理解することは、単なる物理化学的な興味だけでなく、多くの生体分子の構造や機能の解明にとっても大変重要である[1]。近年、銀水和クラスター $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ について、IR スペクトル分光法を用いた実験[2]や *ab initio* 分子軌道法を用いた理論計算[3,4]が報告されている。これにより、第一水和圏だけからなる  $n = 1, 2, 3$  の水和構造は明らかとなったが、第二水和圏を形成しはじめる  $n = 4$  以降の構造はまだ解明されていない。第二水和圏における水分子どうしの柔らかい水素結合は大きな揺らぎをともなうため、理論解析にはその効果を適切に考慮した手法が不可欠である。

そこで本研究では、 $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  に対して、温度効果および核の量子効果を考慮することのできる *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[5]を適用した。また、得られた核配置を用いて、各 OH 伸縮の local モードを算出した。

【計算方法】二段階の計算過程を経て、OH 伸縮の local モードを算出した。一段階目に、PIMD 計算を行った。そこでは、 $N$  体の量子粒子(原子核)を  $N \times P$  体の古典粒子(ビーズ)として扱うことで原子核の量子性を表現している。PIMD 法の計算条件は、温度 300 K、ビーズ数 16、電子状態を MP2/6-31G(d)レベル(Ag 原子は def2-SVP)で評価し、10000 steps の熱平衡状態に達した後、40000 steps の核配置をサンプリングした。二段階目に、PIMD 計算でサンプリングした核配置から数千配置を選び、各配置で OH 結合方向の一次元ポテンシャル曲線を作成した。その上で核の波動関数を解き、OH 伸縮の local モードを算出した。

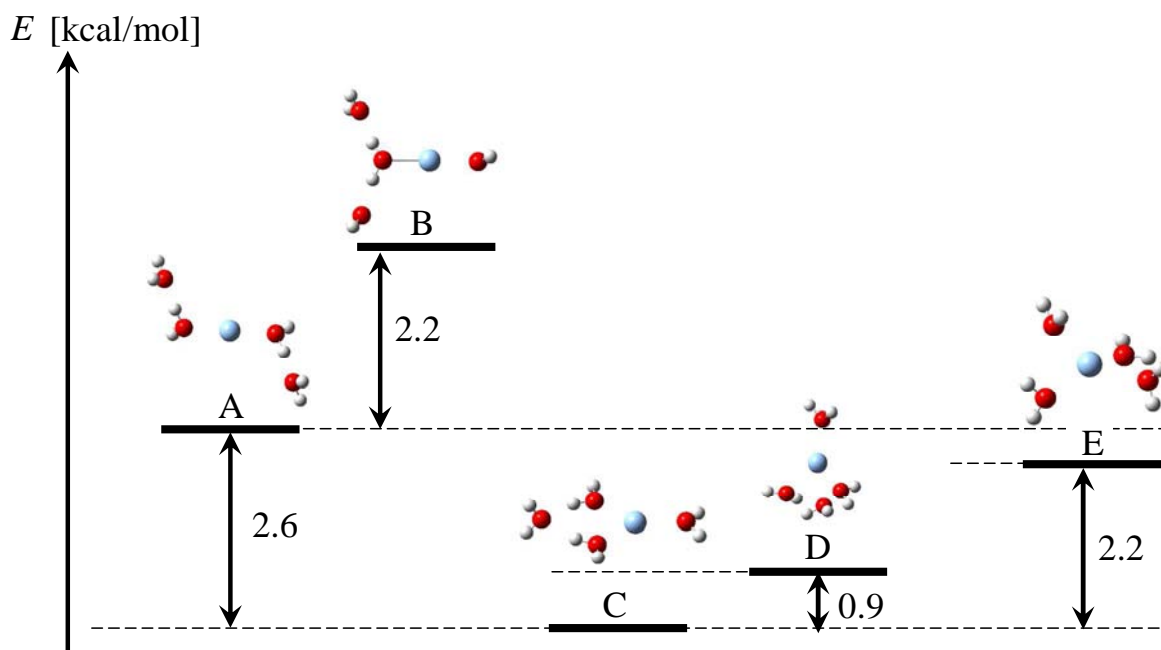


Fig.1. Various equilibrium structures of  $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  at MP2/6-31G(d) (def2-SVP for Ag atom).

## 【結果と考察】

図1に、MP2/6-31G(d) (Ag原子はdef2-SVP) レベルで得られた  $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  の平衡構造を示す。縦軸は相対エネルギーを表す。これまでの理論計算で報告されていたように[3,4]、第一水和圏に水分子を三つ持ち、第二水和圏にダブルアクセプターの水分子を持つ平衡構造Cが最安定である。

次に、Cの構造を用いて *ab initio* PIMD 計算を行った。図2に PIMD 計算で得られた代表的な構造のスナップショットを示す。図2上の数字は原子同士を区別するために便宜上記した。図1における平衡構造Cのように、第一水和圏に水分子を三つ持ち、第二水和圏に水分子を一つ持つ構造を取りやすいことが分かる。なお、構造Cから構造Dへの障壁の高さは4.1 kcal/molあるため、本PIMD計算では構造Cのみの分布が得られたものと考えられる。

PIMD 計算により得られた分布から数千配置を抽出し、各OH伸縮のlocalモードを算出した。図3に水素結合を持つO3H9とO2H7の分布を示す。横軸は振動数( $\text{cm}^{-1}$ )、縦軸は分布強度を表す。O3H9のモードは $3440\text{cm}^{-1}$ 近傍に、O2H7のモードは $3400\text{cm}^{-1}$ 近傍にピークを持つことが分かる。O3H9とO2H7に関する基準振動解析の振動数は、対称伸縮 $3622\text{cm}^{-1}$ 、逆対称伸縮 $3651\text{cm}^{-1}$ であるため、O3H9とO2H7のlocalモードは大きくレッドシフトしていることが分かる。これはOH伸縮のポテンシャルの非調和性に起因する。一方、実験でこれらのモードに相当すると考えられる振動数は $3380\text{cm}^{-1}$ 近傍にピークを持つ[2]。本手法を用いることにより、スケールファクターを用いることなく、OH伸縮の振動数を再現できることが分かった。その他詳細は、当日ポスターにて発表する。

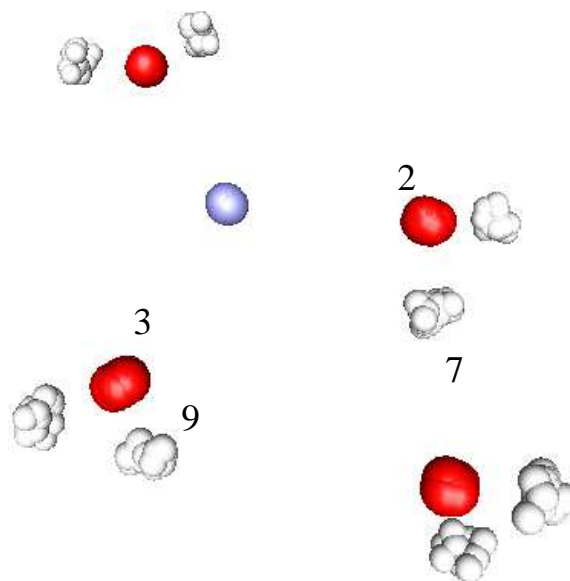


Fig.2. Snapshot of  $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  obtained by PIMD calculation.

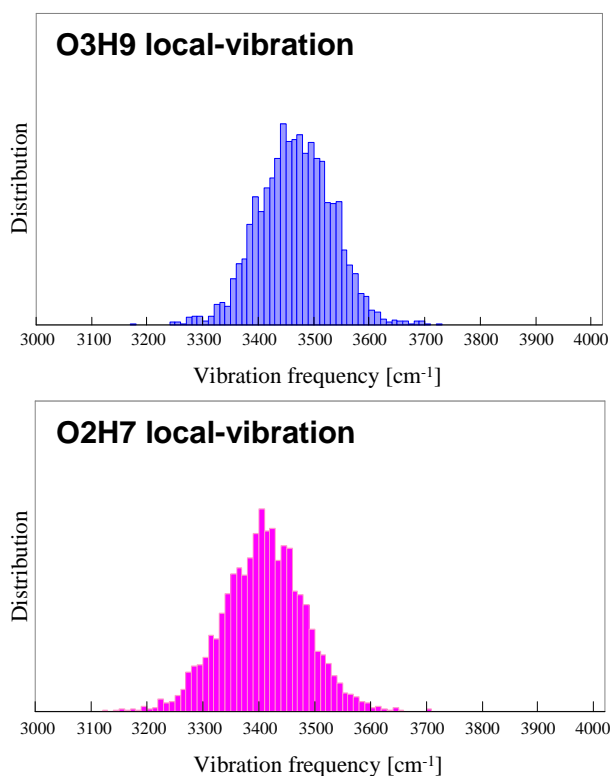


Fig.3. Distributions of local mode for hydrogen-bonded O3H9 and O2H7.

[1] J. S. Rao, T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski, and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12944 (2008). [2] T. Iino, K. Ohashi, K. Inoue, K. Judai, N. Nishi, and H. Sekiya, *J. Chem. Phys.* **126**, 194302 (2007). [3] E. C. Lee, H. M. Lee, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **119**, 7725 (2003). [4] D. Feller, E. D. Glendening, and W. A. de Jong, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1475 (1999). [5] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008)

*Ab Initio* Dynamics Simulation of the Molecular Gyroscope  
(分子ジャイロスコープの第一原理動力学シミュレーション)

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Tokushima Bunri University.)

○Anant B. Marahatta<sup>1</sup>, Kunihito Hoki<sup>1</sup>, Wataru Setaka<sup>2</sup> and Hirohiko Kono<sup>1</sup>

I. **Introduction:** The synthesized molecular rotors, which are expected to have unique functions of framed molecular tops, have been receiving attention as a fundamental element of nanotechnology. Molecular gyroscopes with bridged  $\pi$ -electronic systems as a rotator, crystalline solids with internal rotors have many interesting physicochemical properties. For example, a dipolar unit in the crystal can be reoriented by conserving its volume under the influence of external stimuli [1]. Recently, an X-ray crystallography of the first silicon-based molecular gyroscope which has a phenylene rotator encased in three long siloxaalkane spokes has been presented (Fig. 1) [2]. In this case, the rotator is supposed to rotate facily and repeatedly. To probe its rotational dynamics, molecular dynamics simulation has been performed for the first time. The notable results explored currently are reported herein.

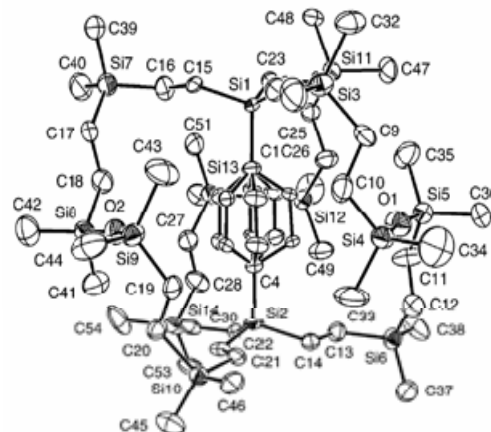


Fig.1. X-ray crystallography of a molecular gyroscope at 223 K [2]. Three positions around the 1,4-axis of the central phenylene are indicated.

II. **Method:** For the determination of the molecular packing structure and the dynamics of this molecular gyroscope, the Density Functional based Tight Binding (DFTB) method [3] implemented in DFTB+ program package is employed [4]. In accordance with the experimental condition of this crystalline molecular solid, a periodic boundary condition (PBC) is imposed. By using the force constants obtained from the DFTB method, the motions of all nuclei are evaluated based on the classical mechanics with a constraint on the volume and shape of the unit cell.

III. **Results and Discussions:** The X-ray geometry of the unit cell is almost reproduced by the DFTB except the flexible Si-O-Si angles of the siloxaalkane spokes. The way the energy of a molecular system varies upon the phenylene rotation is specified by its potential energy surface. At first, the validity of the DFTB method which could produce the similar features of the potential energy surface as that of DFT (B3LYP) calculation is confirmed in reference to the isolated siloxaalkane gyroscope. The potential energy surface derived by the DFTB under PBC is found to be asymmetric, which exhibits directional as well as Ratchet motion. Furthermore, the rotational

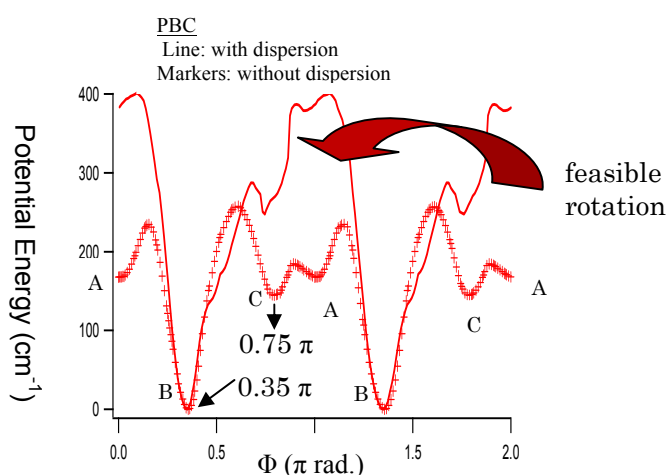


Fig.2. Potential energy as a function of the dihedral angle ( $\Phi$ )



heights of  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$  are observed with and without van der Waals interaction respectively (Fig. 2). Similarly, the appearance of the three stable positions as in X-ray crystallography (Table 1) and the relation of the two degenerate positions by  $180^\circ$  flip are other notable features. DFTB/MD simulations without dispersion at high (1200K, 800K) and at low temperatures (300K, 600K) are performed to understand the flipping dynamics. At all temperatures, the initial angle of rotation is one of the local minima at around  $\Phi = 0$ . At 1200K, the phenylene rotator at first goes to a more stable position at around  $1.75\pi$  in  $\sim 500$  fs and is followed by  $1.4\pi$  flipping and reaches the most stable position ( $\sim 0.35\pi$ ) in  $\sim 35$  ps. At 800K, the time required for the  $1\pi$  flipping is  $\sim 55$  ps.

Table 1: X-ray stable structures

Position of the rotator	Angle $\Phi$ ( $\pi$ )	
	Experiment <sup>2</sup>	theory
First	0	0
Second	0.28	0.35
Third	0.58	0.75

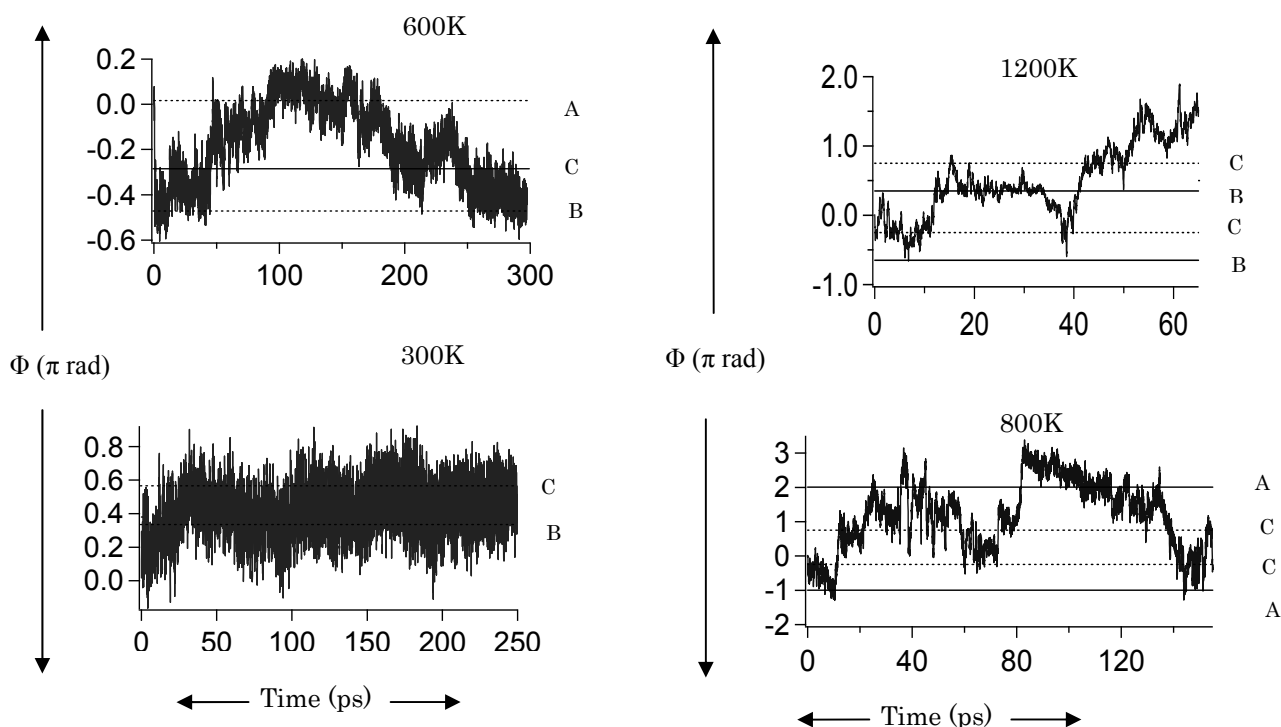


Fig.3 The rotational angle of phenylene as a function of time at different temperatures

At 600K, the trajectory reaches to one of the local minima ( $\sim 1.75\pi$ ) from the global minimum ( $\sim 1.35\pi$ ) via the initial position in  $\sim 180$  ps. Similarly, at room temperature the rotator flips to one of the local minima ( $\sim 0.75\pi$ ) from the global minimum in  $\sim 50$  ps. The rotational height calculated from the flipping rates is  $300 \text{ cm}^{-1}$  which is consistent with the height observed at the potential energy surface.

**IV Conclusion:** The comparatively low rotational barrier, which is highly demandable, signifies one of the promising architectures for the synthesis of the crystalline free rotor. The facile phenylene flipping within the cage of the siloxaalkane spokes at low as well as high temperatures indicates the gyroscopic behavior.

- [1] Garcia-Garibay et al. *JACS*, **124** (2002) 7719. [2] W. Setaka et al. *Lett.* **36** (2007) 1076. [3] D. Porezag et al. *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12947. [4] B. Aradi et al. *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 5678. [5] C. Köhler et al. *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 085333.

## QM/MM 法における QM 電子分布を再現する点電荷分布評価法

(名大院・情報科学<sup>1</sup>、阪府大院・理<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>)

○山田健太<sup>1,3</sup>、小谷野哲之<sup>1,3</sup>、岡本拓也<sup>1,3</sup>、麻田俊雄<sup>2,3</sup>、古賀伸明<sup>1,3</sup>、長岡正隆<sup>1,3</sup>

### [序]

溶媒分子群を MM 領域、溶質分子を QM 領域として扱う QM/MM-MD 計算は、溶媒中の溶質分子の振る舞い、および、その電子状態を Full MM-MD 計算よりも高い信頼性で表現することが可能である。このシミュレーションにおける溶質分子のダイナミクスを解析するとき重要となるものが、QM-MM 原子間相互作用の理解であり、そのためには各原子間のクーロン相互作用の評価が必要となる。多くの MM 計算では電荷は一定であり容易に原子間相互作用を見積もることができるが、QM 計算では電子は分布として扱われ、そのままでは QM 原子上の有効電荷は決定されず、原子間相互作用を見積もることができない。このため、多くの電荷評価法が提案されてきたが、そのなかでも、QM 分子による静電ポテンシャルの再現を通して、その分子の電荷分布を表す QM 原子上の有効電荷(Potential-derived charges, PD 電荷、たとえば Merz-Kollman-Singh(MKS)電荷[1])を決定する方法がよく使われている。この方法では、静電ポテンシャルをサンプリングする点(データポイント)が QM 分子の周囲にほぼ一様に配置され、それぞれがサンプリングに対して同じ重みをもっている。そのようなデータポイントを使用して QM 電荷分布を評価するときには、その分布の特異的な描像・形状をならしてしまいう可能性があり、このならされた電荷分布を記述するような有効電荷を与えることになる。

### [理論]

そこで、われわれは「溶媒原子、つまり、MM 原子からは、どのように QM 電荷分布が見えるか」というスタンスから電荷評価法(CHarges from Interaction Energy and Forces(CHIEF)法)を開発してきた。この方法では、配置するデータポイントの座標は MM 原子の座標と同じにしている。こうするとデータポイントの分布密度は QM 分子の周囲で一様ではなくなり、QM 電荷分布を評価するとき、QM 分子-MM 原子間相互作用に比例した適切な重みをサンプリングにつけることになる。その結果、上記のように PD 電荷では表しきれない、QM 電荷分布を適切に記述する QM 原子上の有効電荷を決定することができると考えられる。CHIEF 法では、既存の PD 電荷評価法と同様にラグランジュの未定乗数法を用いている。すなわち、目的関数、および、ラグランジュ関数  $L(\{q_i\}, \lambda)$  を定義し、この関数の極小値を与える解として、QM 原子上の有効電荷  $\{q_i^{\text{CHIEF}}\}$  を求める。

今回発表する方法は、以前の方法[2]に対し、以下の2点に関して使用する目的関数を見直したものである。CHIEF 法で点電荷によって再現される物理量は、QM 分子によって生じる力と QM-MM 領域間のクーロン相互作用エネルギーであるが、これらの異なる物理量間にお

ける、再現に関する優先度のバランスに修正を加えた。また、たとえば極性溶媒中の溶質分子における無極性官能基のように、官能基とその周囲のデータポイントとの間の距離が大きくなる場合、その官能基の原子上の有効電荷の決定に対し数値的不安定性が出てきてしまう。これを防ぐためにペナルティ関数を目的関数に組み込んだ。

## [計算方法]

CHIEF 法の適用例として、周期境界条件を課した一辺 23.8 Å の立方体の基本セル内に、溶質分子としてメタノール 1 分子、その周囲に溶媒分子として TIP3P 水分子 449 個を配置して、温度を 300K に制御した NVT 一定で実行した *ab initio* QM/MM-MD 計算の結果を用い、メタノール分子の原子上の電荷を求めた。ただし、*ab initio* 計算は、RHF/6-31+G(d,p) 法で行い、TIP3P 水分子は SHAKE 法と RATTLE 法により拘束した。数値積分の時間刻みは 1.0fs とし、50.0ps の熱平衡化計算ののち、6.0ps のサンプリング計算を行った。この研究では、Amber と Gaussian パッケージを使用して *ab initio* QM/MM-MD シミュレーションを行うためのインターフェイス (AG-IF) [3]を使用した。

## [結果・結論]

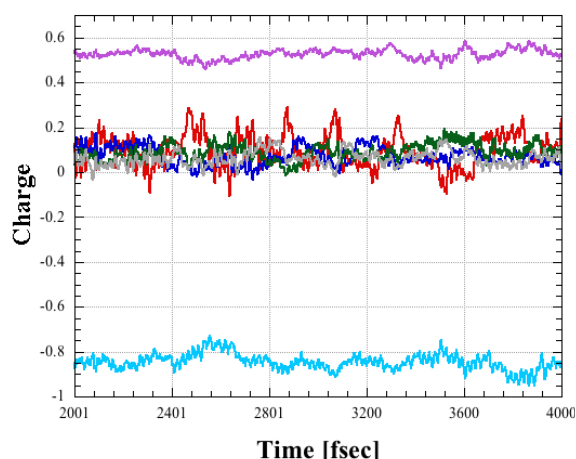


図 1. 水溶液中 MeOH の CHIEF 電荷 (一部) ;  
紫:OH 基の H 原子、水:OH 基の O 原子、  
赤:Me 基の C 原子、青・灰・緑:Me 基の H 原子

水溶液中のメタノールの原子上に割り当てられた、CHIEF 法による電荷の変化を図 1 に示した。以前の結果[2]と比較すると、目的関数の見直しによって、特にメチル基に対し、数値的に安定な電荷が得られるようになった。CHIEF 電荷は QM 電荷分布をよく記述しており、この電荷を使えば、信頼できる QM-MM 原子間相互作用を見積もることが可能になる。この詳細は当日報告する予定である。

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(CREST)「凝集反応系マルチ

スケールシミュレーションの研究開発」の支援のもとに行われた。

## [参考文献]

- [1] (a) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129.  
(b) Besler, B. H.; Merz Jr., K. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431
- [2] 山田、麻田、長岡、古賀 第 2 回分子科学討論会、福岡、2008/9/24-9/27、4E10
- [3] Okamoto, T.; Yamada, K.; Koyano, Y.; Asada, T.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Comput. Chem.*, in revision.
- [4] Yamada, K.; Koyano, Y.; Okamoto, T.; Asada, T.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Chem. Theory Comput.*, to be submitted.

### 3P122 GO法を用いた電子励起状態における分子動力学計算

(東大院理, 東北大院理<sup>†</sup>) 中井 克典, 加藤 毅, 河野 裕彦<sup>†</sup>, 山内 薫

【序】 分子のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を知ることは化学反応を理解する上で欠かすことができない。そのため、化学反応に重要な局所 PES を構築することを目的とした研究が行われてきた [1-4]。特に分子動力学 (MD) 計算で得られるトラジェクトリを元に参照点を定めて、参照点上での PES 情報を保存することにより局所 PES を再構築する方法は非常に効率的であることが示されている [1]。

我々は Eckart, Werner が報告した局所 PES の再構築方法 [4] を元に、量子化学計算を分子固定デカルト座標系で規定された格子点上でのみ行い、保存される PES の情報量を抑える Geographical Orienteering (GO) 法を開発してきた [5]。

本発表では、GO 法を電子励起状態上の分子運動に適用した結果を報告する。また、計算の正確さを犠牲とすることなしに計算時間の短縮を計るため、新たに GO 法に加えた改良点についても報告する。この方法では均一な精度を保った局所 PES がトラジェクトリに沿って構築されるため、局所 PES を完全に構築し終える以前のトラジェクトリも議論の対象として使う事ができる。また、GO 法は格子を使うため保存した PES データの高速な検索が可能であり、効率の良い局所 PES 再構築と、均一な正確さを持つ並列 MD 計算が実行できる。

【GO法の改良】 GO法では原理的には量子化学計算ステップで電子状態を指定することで、任意の電子状態における MD 計算、ならびに局所 PES の構築が可能である。しかし、これまでの GO 法では、PES の見積りに参照点からの 2 次のテイラー展開を利用するためヘシアン計算が必要であり、電子励起状態の局所 PES 再構築のためには、長時間にわたる量子化学計算ステップが利用上の問題となった。

今回のアルゴリズムの改良点の要は、量子化学計算ステップにおいては、解析的微分ルーチンの整備されている一次微分までを計算するに留めることにある。この事により長時間にわたる量子化学計算ステップを避けることができる。一方で、MD の計算精度を保つため、PES 再構築のための参照点数は複数とした。具体的には、IMLS 補間を用いることで PES 勾配の連続性を保証した。参照点としては、中心となる格子点から、第 3 層までの格子点を利用した。

上記の改良点の確認のため、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を用いて電子基底状態の PES 構築を行った。量子化学計算ステップでは Gaussian09 の B3LYP/6-31G(d) を用いた。テイラー展開法に比べ、多点参照の IMLS 法を用いることで、PES をより滑らかに補間することができる。従来の GO 法で用いた格子間隔を 2 倍としても、従来法と同程度の PES の連続性、MD 計算における全エネルギーの保存 ( $\Delta E < 1.0 \times 10^{-4} E_h$ ) が達成できることがわかった。格子サイズを  $a$  倍にできると、自由度  $n$  の系を対象とするとき、全量子化学計算ステップ数 ( $\propto n^2$ ) を  $\sim 1/a^n$  に削減できる。したがって、メタノールのような多自由度を持つ分子を対象とするとき、補間法の改良は、より効率的な計算時間の短縮を実現する。

次に  $\text{H}_2\text{O}$  の一重項第一電子励起状態を対象とした計算を行った。MD 計算で得られた全エネルギー (緑) とポテンシャルエネルギー (赤) の時間変化を図 1 に示す。初期条件は電子基底状態の最安定構造、初期運動エネルギーはゼロとした。全エネルギーの誤差は  $\Delta E < 1.0 \times 10^{-4} E_h$  であった。

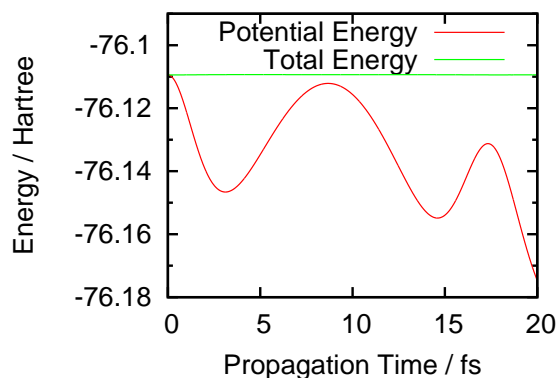


図 1: H<sub>2</sub>O の一重項第一電子励起状態上での MD 計算で得られた全エネルギー (緑) とポテンシャルエネルギー (赤) の時間変化 . 量子化学計算ステップでは Gaussian09 の TD B3LYP/6-31G(d) を用いた .

IMLS 補間を一回計算する際に新たに必要となった量子化学計算ステップ数を図 2 に示す . 9 格子点程度の量子化学計算で 1 回の IMLS 補間が実行されていることが分かる .

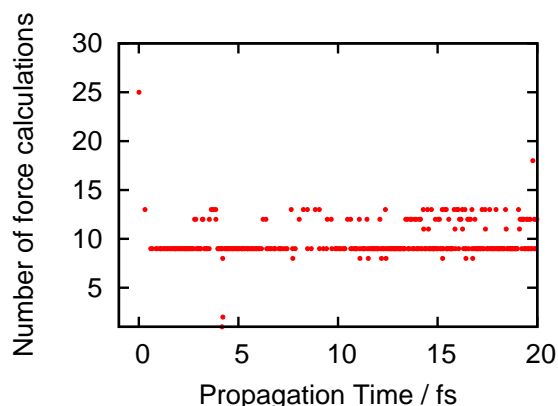


図 2: IMLS を実行した時刻と量子化学計算ステップ数 .

IMLS 補間は自由度  $n$  の系を扱う場合 ,  $M = 2n^2 + 2n + 1$  個の格子点の PES 情報を参照する . H<sub>2</sub>O では  $n = 3$  ,  $M = 25$  である . しかし 25 回の量子化学計算ステップが必要なのは情報が全く保存されていない最初の時刻だけである . これは分子の変形に沿って PES を連続的に構築していくため , 参照点の PES 情報は複数 (最大 7) 回の IMLS 補間で再利用されているためである .

GO 法では MD 計算に必要となる格子点の抽出 , ならびに量子化学計算ステップを完全に独立に行えるため , 並列計算での待ち時間はゼロである . したがって , GO 法はグリッドコンピューティングによる局所 PES 構築に適したアルゴリズムである .

**【参考文献】** [1] J. Ischtwan, M. A. Collins, J. Chem. Phys. 100 (1994) 8080; M. A. Collins, Theor. Chem. Acc 108 (2002) 313. [2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 277; S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 109 (2005) 5742; K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 8933. [3] T. Ishida, G. C. Schatz, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3558; T. Tanaka, et al., J. Chem. Phys. 109 (1998) 4281; R. Dawes, et al., J. Chem. Phys. 126 (2007) 184108. [4] F. Eckert, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 208. [5] 中井克典 他 , 第 2 回分子化学討論会 2E17; K. Nakai et al., in preparation.

還元型シトクロム  $c_3$  の全電子密度汎関数計算  
(東大生研) ○平野敏行, 上村(西野)典子, 佐藤文俊

【緒言】硫酸還元菌から抽出されるシトクロム  $c_3$  は、1分子中に4個の  $c$  型ヘムを含む電子伝達タンパク質である。シトクロム  $c_3$  はこの複核ヘムを利用し、生体内で電子のリザーバーとして、またプロバイダーとして働き、非常に複雑な電子伝達機能を実現している。他のシトクロム類と比較して非常に低い酸化還元電位を示す[1]ことも特徴の一つである。このような4つのヘム鉄の混合原子価状態を制御し、特異な物性を示すシトクロム  $c_3$  の機能には、ヘムを支持する周辺タンパク質が深く関与することが報告されている[2-5]が、その詳細な機構は明らかになっていない。本研究では、シトクロム  $c_3$  理論解析の第一弾として、シトクロム  $c_3$  の複雑な酸化還元種の一つである完全還元型の全電子密度汎関数計算を行い、酸化還元電位における周辺タンパク質の効果を明らかにすることを目的とした。

【モデル・方法】図1にシトクロム  $c_3$  の分子の計算構造を示した。NMR スペクトル解析で得られた、硫酸還元菌宮崎株から抽出された還元型シトクロム  $c_3$  の構造(PDB ID:1IT1)を用いた[5]。電子状態計算には、RI 法に基づくガウス型基底密度汎関数(DF)計算プログラム ProteinDF [6, 7] を用いた。基底関数には DZVP 基底、交換相関汎関数には B3LYP[8]を用い、 $d^6$  低スピン鉄完全還元型 RKS 計算を行った。SCF 計算における初期値の作成は、QCLO 法[9]に基づき段階的に行った。

【結果・考察】還元的状態下では、最もヘム1が電子受容的、ヘム3が電子供与的になり、電子の授受をヘム1、ヘム3で行っている可能性が指摘されている[10]。実験的に得られた酸化還元電位に対して、仮の指標として、全電子

DF 計算から得られた4つのヘム鉄周りのエネルギー準位を比較した。表1に実験によって得られた還元的状態での微視的酸化還元電位[1]と、①各ヘムと上下配位子からなる単体モデル、②ヘム及びその周辺タンパク質を含む部分モデル(図2)におけるDF計算結果から、各ヘムの鉄を主成分とする最も高い軌道エネルギーを表1に示した。③のタンパク質全体のモデルは現在計算中である。ヘム単体における計算(①)で、すでにエネルギー準位に差が見られるものの、周辺タンパク質を付加した②のモデルでは、その順序、差の大きさともに大きな変化が見られた。これらの結果は、周辺タンパク質がヘム鉄の電子状態に大きく作用していることを示している。DF 計算における、各ヘムの鉄を主成分とするエネルギー準位の順序は、実験から得られた微視的酸化還元電位と必ずしも一致していない。これは②のモデルでは周辺タンパク質の効果

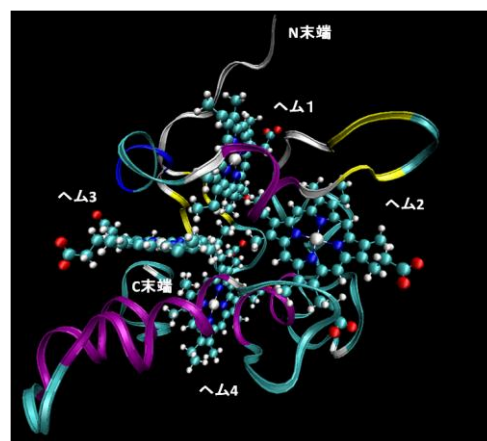


図1 シトクロム  $c_3$  の分子図  
ヘム部分はボール&スティック、  
タンパク質はリボンで表示した。

を部分的に取り入れることができたものの、シトクロム  $c_3$  の複雑な電子状態をシミュレーションするには、不十分であることも示唆している。タンパク全体を量子化学的に扱ったモデル(③)の計算結果が期待される。

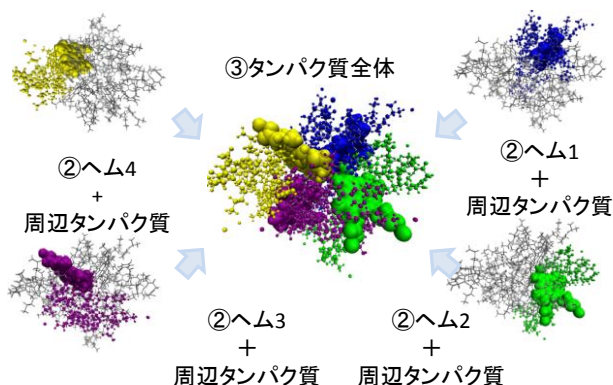


図2 各部分モデルの立体構造  
計算構造は色付けしており、ヘムはVDWモデル、タンパク部分はCPKモデルで表示している

	① ヘム単体 (eV)	② ヘム+周辺タンパク質(eV)	③ タンパク質全体(eV)	微視的酸化還元電位(mV/NHE) [1]
ヘム 1	-4.479	-6.201	(計算中)	-293
ヘム 2	-4.080	-4.501	(計算中)	-315
ヘム 3	-4.398	-6.018	(計算中)	-344
ヘム 4	-4.743	-5.073	(計算中)	-308

表1 各ヘムの鉄の3d軌道のうち最も高いエネルギーを持つ軌道の軌道エネルギーと還元的状態下の時の微視的酸化還元電位

#### 【参考文献】

- [1] H. Akutsu, Y. Takayama, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 171 (2007).
- [2] Y. Takayama, ND. Werbeck, H. Komori, K. Morita, K. Ozawa, Y. Higuchi, H. Akutsu, *Biochemistry*, **47**, 9405, (2008).
- [3] K. Ozawa, Y. Takayama, F. Yasukawa, T. Ohmura, M. A. Cusanovich, Y. Tomimoto, H. Ogata, Y. Higuchi, Akutsu H. *Biophys J.*, **85**, 3367 (2003).
- [4] Y. Takayama, E. Harada, R. Kobayashi, K. Ozawa, H. Akutsu, *Biochemistry*, **43**, 10859, (2004).
- [5] E. Harada, Y. Fukuoka, T. Ohmura, A. Fukunishi, G. Kawai, T. Fujiwara, H. Akutsu., *J Mol Biol.*, **319**, 767 (2002).
- [6] F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 645 (2001).
- [7] H. Kashiwagi, H. Iwai, K. Tokieda, M. Era, T. Sumita, T. Yoshihiro, F. Sato, *Mol. Phys.*, **101**, 81 (2003).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [9] N. Nishino, T. Hirano and F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106 (2007).
- [10] N. Yahata, T. Saitoh, Y. Takayama, K. Ozawa, H. Ogata, Y. Higuchi, H. Akutsu, *Biochemistry*, **45**, 1653 (2006).

## 積分方程式理論を用いた固液界面の理論的研究 ~2D Polymer RISM 方程式の導出と応用~

(京大院工) ○飯田健二、佐藤啓文

### [緒言]

近年、実験や理論計算から、固液界面の溶媒和において水素結合を代表とする分子レベルの相互作用の重要性が示唆されており<sup>1,2</sup>、分子論的知見が必要とされている。固液界面は、円筒座標で表すと軸方向に特異的な溶媒和構造を形成する。一方、界面には原子が周期的に分布しているため、空間的対称性から、界面の角度方向の溶媒和構造についてはその多くが等価もしくは類似のものとなる。従って、界面の角度方向について平均化した2次元の情報から固液界面の溶媒和構造を理解する事が有用であると考えられる。

本研究は、円筒座標で角度方向を平均化し、2次元で溶媒和構造を記述する新規RISM理論の構築及びそれを用いた固液界面の理解を目的とする。さらにPolymer RISM方程式<sup>3</sup>の枠組みと融合した2D Polymer RISM方程式を導出し、固液界面の溶媒和構造の研究を行った。

### [理論]

界面を構成しているのは、無限に広がる原子からなる溶質であると考えられる。そこでまず、溶質の周りの溶媒分子の分布を考える。溶質・溶媒の相対座標からなる6次元のOZ方程式は以下のように書く事が出来る。

$$h^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = c^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) + \rho^V \int dr_3 d\Omega_3 c^{UV}(r_{13}, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(r_{32}, \Omega_3, \Omega_2) \quad (1)$$

ここで、1, 2は溶質及び溶媒分子のラベルであり $\rho^V$ は溶媒の数密度である。 $c^{UV}$ と $h^{UV}$ はそれぞれ溶質-溶媒間の直接相関関数、全相関関数であり、 $h^{VV}$ は溶媒-溶媒間の全相関関数である。ここで、溶質1のサイト $\alpha$ の位置を原点とし、Fig. 1 に示す円筒座標を定義する。界面に垂直な方向を $z$ 軸とし、軸からの距離を $\rho$ とし、その角度を $\phi$ とする。ここで、溶媒2の配向( $\Omega_2$ )について平均化し、溶質については、 $\phi_1$ のみ平均化した $\rho, z$ 方向2次元の溶質サイト-溶媒サイト間の密度分布を得ることを考える。

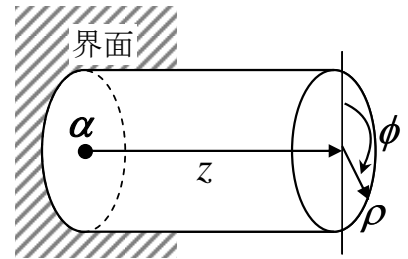


Fig. 1. 円筒座標系の定義

$$h^{UV}(\rho_{\alpha\eta}, z_\eta) = \frac{1}{2\pi\Omega} \iiint d\phi_1 d\Omega_2 h^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \delta(\rho_{1\alpha 2\eta} - \rho_{\alpha\eta}) \delta(z_{2\eta} - z_\eta) \quad (2)$$

ここで、下付き $\eta$ は溶媒分子2のサイトを示す。 $c^{UV}$ が以下の様に分割できると仮定する。

$$c^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{\alpha\eta} \tilde{c}_{\alpha\eta}^{UV}(\rho_{\alpha\eta}, z_\eta) \quad (3)$$

(1), (2), (3)から、円筒座標系での2D RISM方程式が得られる。

$$\mathbf{h}^{UV} = \mathbf{w} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \boldsymbol{\omega} + \mathbf{w} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \mathbf{h}^{VV} \quad (4)$$

ここで\*は畳み込み積分である。行列 $\mathbf{h}^{UV}$ ,  $\mathbf{c}^{UV}$ の要素はそれぞれ(2)式で定義される $(\rho, z)$ を変数とする溶質サイト-溶媒サイト間の2次元全相関関数及びそれに対応する直接相関関数である。行列 $\mathbf{w}$ の要素は、溶質分子の配向に関して $\phi_1$ についてのみ平均化したことに由来する溶質分子の $\rho$ 方向の



サイト間距離を記述する分子内相関関数である。一方、 $\omega$ の要素は、溶媒分子の分子構造を記述する通常のRISMで用いられる1次元分子内相関関数である。

次に、等価なサイト $\alpha$ からなるセル $N$ 個で構成された周期系 $\{\alpha_i\}(i=1, 2, \dots, N)$ について、それぞれのセルの溶媒和構造が完全に等価な場合には、Polymer RISMの導出方法と同様の手順<sup>3</sup>により以下の2D Polymer RISM方程式が得られる。

$$\mathbf{h}^{UV} = \mathbf{W} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \omega + \mathbf{W} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \mathbf{h}^{VV} \quad (6)$$

ここで $\mathbf{W}$ は $\mathbf{w}$ の周期について和を取り平均化したものであり、周期についての和を取る必要があるのは $\mathbf{W}$ のみであるため、計算時間及びコストは溶質の粒子数に実質依存しない。

#### [計算方法]

溶質は原子間距離が1.5 Åのcubicな一層構造とし、Lennard-Jonesパラメータは $\sigma = 1.5$  Å,  $\varepsilon = 0.10$  kcal mol<sup>-1</sup>とした。ClosureにはKovalenko - Hirata Closureを用いた。 $N$ は15×15とした。

#### [結果と考察]

Fig. 2は0.25 mol/LのNaCl水溶液中で溶質原子の個々を $q = -0.042 |e|$ に帯電させたものについて、一つの溶質原子を原点とした水の水素( $H_w$ )の2次元密度分布関数、 $g(\rho, z)$ の値を濃淡で示したものである。 $\rho \approx 0$ にピークが存在した場合、on-topに配位していることを示し、 $\rho \neq 0$ の位置でピークを持つ場合、hollow site若しくはbridge siteに配位していることを示す。 $z$ は界面からの距離であり、配位圏の存在が分かる。 $z = 0$ 付近では、 $\rho < 1$ には溶質原子の存在のために $H_w$ は分布していないが $\rho = 1$ にピークがあり $\rho > 1$ で再び減少する。これは $z = 0$ の平面上に溶質を構成する原子が分布しているためである。丸で囲った $(\rho, z) = (0.8, 0.8)$ の位置Aのピークはbridgeもしくはhollow siteに対し $H_w$ が配位していることを示している。次の $z = 2.2 \sim 3.1$  Åのピークの高さが $\rho$ の値に依存していないことは、界面の方向に一樣に $H_w$ が分布していることに相当する。これは溶質の原子・分子性の影響を殆ど受けていないことに対応する。

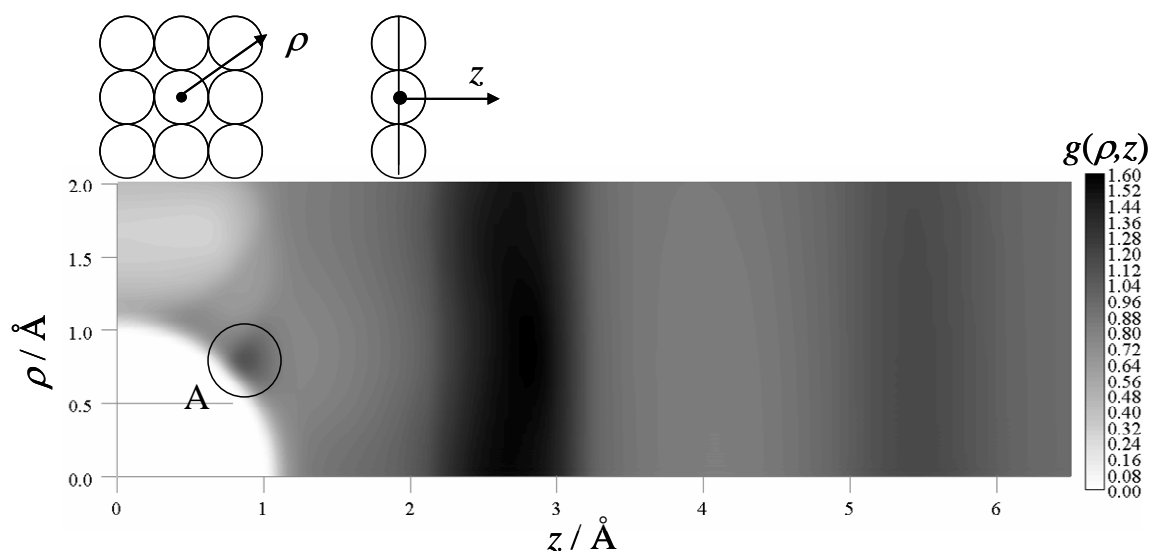


Fig. 2. 溶質の粒子を中心とした $H_w$ の2次元の密度分布、 $g(\rho, z)$

[文献] [1] H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *Faraday Discuss.* **140**, 125 (2008). [2] P. S. Croizier, R. L. Rowley, D. J. Henderson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9202 (2000). [3] D. Chandler, Y. Shingh, D. M. Richardson, *J. Chem. Phys.* **81**, 1975 (1984).

## シトクロム P450cam の化学反応における 環境効果のエネルギー分割解析

(京大福井セ) ○平尾 一、諸熊奎治

【序】金属酵素の強力な触媒機能は、主に金属特有の電子状態と反応中心を取り囲むアミノ酸残基の環境効果によって制御される。これらの因子を詳細に理解することは実験・理論双方にとっての重要課題であるとともに、触媒設計の文脈でも重大な意義がある。本研究で着目した金属酵素のシトクロム P450 (P450 または CYP) は生物界に広く分布するヘム酵素であるが、そのモノオキシゲナーゼ活性は触媒サイクルで生成するオキソ鉄(IV) ポルフィリンカチオンラジカル種、いわゆる compound I (Cpd I) が直接担うと考えられている。Cpd I の分子メカニズムにおいて、鉄の存在がもたらす複数の安定電子状態は反応性の鍵を握っているとみられ、その理論的解明は近年の主要研究課題の一つを形成している [1]。一方、環境効果の理解も同様に重要で、特にそれを直感的に分かりやすい形で理解することには意味があると考えられる。そこで本研究では、ONIOM(QM:MM) の mechanical embedding (ME) scheme 並びに electronic embedding (EE) scheme が有する特性を利用し、P450 反応における環境効果のエネルギー分割解析を試みた。数ある P450 酵素のうち、樟脳の水酸化を司るシトクロム P450cam (P450cam) を扱った (Fig. 1)。

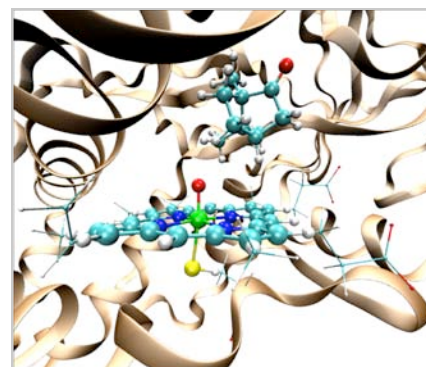


Figure 1. P450cam Cpd I.

【方法と結果】 ONIOM 計算のための QM 領域を定義するにあたり、いくつかの共有結合を切断した。このような場合、系内の領域を Fig. 2a のように分類できる。A は ONIOM で QM 的に扱われる部分、B はそれを取り囲む領域の大部分、C はその他の領域で、切断した共有結合の近傍に位置する。まず、P450cam の X 線結晶構造 (PDB code 1DZ9) から計算のための初期構造を構築した。数段階の分子力学 (MM) 的エネルギー最小化で構造の歪みを取り除いた後、ONIOM(DFT:MM)-ME 法に基づく構造最適化を行い、反応経路上の構造を決定した (Step 1)。Step 1 の計算では、Cpd I に Ref.1 の電荷を割り当て、樟脳の電荷は孤立分子に関して求めた RESP 電荷を用いた。DFT には B3LYP 汎関数、MM には AMBER 力場を用いた。DFT 計算の基底関数には [SDD(Fe), 6-31G\*(others)]を用いた。得られた反応座標上の各構造に対して、一連の追

加計算と解析を行った。まず、分極を伴わない気相 QM 波動関数  $\Psi_0$  から、**A** に属する各原子の RESP 電荷を求めた。得られた電荷を用いて ONIOM-ME 一点計算を行った (Step 2)。次に **B** の点電荷によって分極した QM 波動関数  $\Psi_{\text{pol}}$  に基づいて RESP 電荷を求め、この電荷を用いて ONIOM-EE 一点計算を行った。

エネルギー分割解析では、まず Step 2 の状態を用いて、静電相互作用エネルギー ( $E_{\text{es}}$ ) と van der Waals (vdW) 相互作用エネルギー ( $E_{\text{vdW}}$ ) を計算した。 $E_{\text{es}}$  は、

$$E_{\text{es}} = \sum_{i \in \mathbf{A}} \sum_{j \in \mathbf{B}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + R_{\text{es}} \quad (1)$$

と定義できる。ただし  $R_{\text{es}}$  は **A** と **C** の相互作用を表す項である。 $E_{\text{es}}$  は、ONIOM-ME 計算で得られる波動関数  $\Psi_0$  と周囲の点電荷との相互作用を考慮することで、

$$E_{\text{es}} = [E(\Psi_0^{\text{pc}}) - E(\Psi_0)]_{\text{pc} \in \mathbf{B}} + R_{\text{es}} \quad (2)$$

のように計算することもできるが、これら二種類の静電相互作用エネルギーはほぼ同様の傾向を示した (Fig. 2b)。また  $E_{\text{vdW}}$  は以下の様に定義した。

$$E_{\text{vdW}} = \sum_{i \in \mathbf{A}} \sum_{j \in \mathbf{B}} [A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6] + R_{\text{vdW}} \quad (3)$$

次に Step 2 と 3 の状態に基づいて、分極エネルギー ( $E_{\text{pol}}$ ) を以下の様に定義した。

$$E_{\text{pol}} = E_{\text{ONIOM-EE}} - E_{\text{ONIOM-ME}} \quad (4)$$

このようにして定義した量を反応経路に沿って算出し、P450cam の化学反応に対する各種相互作用項の影響を調べた。方法や結果の詳細については当日議論する。

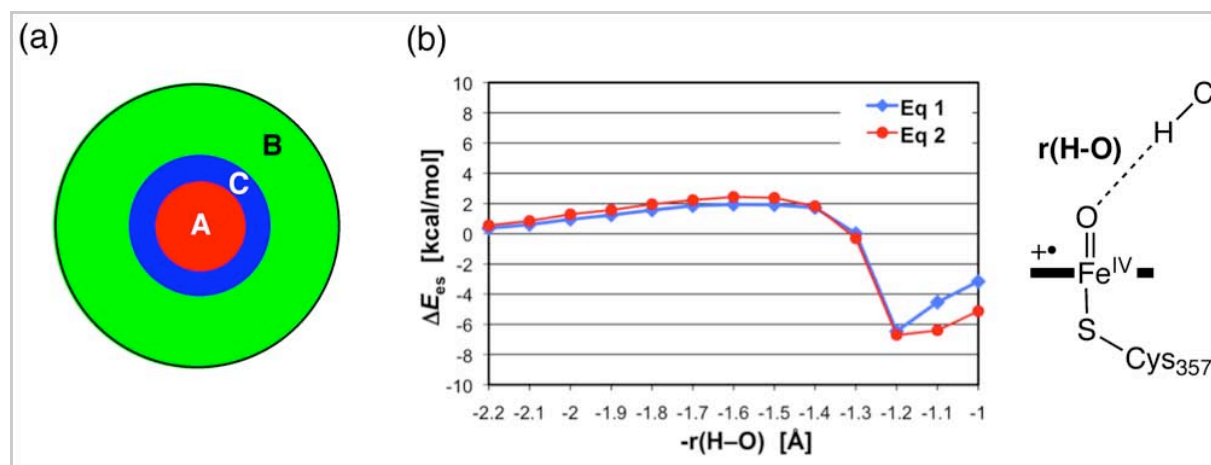


Figure 2. (a) 領域の分類. (b) 水素引き抜きに伴う静電相互作用の変化.

1. Shaik, S.; Hirao, H.; Kumar, D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532-542.
2. Schöneboom, J. C.; Lin, H.; Reuter, N.; Thiel, W.; Cohen, S.; Ogliaro, F.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8142-8151.

### 3P126 cucurbituril のカチオン捕獲に関する分子論的研究: 統計力学と量子化学によるアプローチ

(京大院工) ○城戸 健太郎、佐藤 啓文

【緒言】cucurbituril<sup>1a</sup>(以下 CUC, 図 1) は、6つのグリコールウリルをメチレン基で結んだ樽状の機能性分子である。上下に等価なカチオン捕獲部位(A, A')と、ベンゼンや THF などの有機分子を内包可能な内部空間(B)を持っている。A, A'にはアルカリ金属をはじめ、アルカリ土類や遷移金属などの多価カチオンも捕獲される<sup>1b</sup>。カチオンと有機分子が共存する場合は、Bに内包された有機分子がAとA'に捕獲されたカチオンで蓋をされた構造体となることが提案<sup>2</sup>されている。

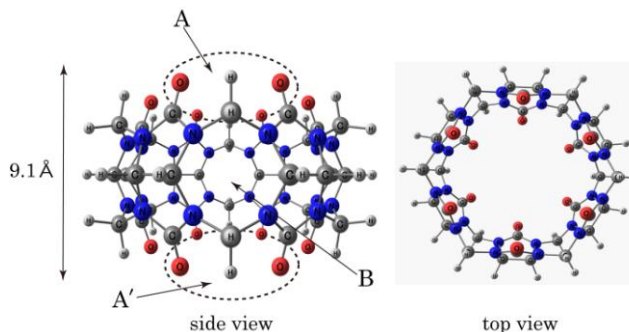


図 1 cucurbituril の化学構造。

一方で、結晶構造では2つのカチオンがA, A'にそれぞれに観測されている<sup>2</sup>が、溶液内ではカチオン交換が非常に速いため、カチオンの分布やその個数などの詳細はほとんど分かっていない。また同様の理由で、A, A'両方にカチオンが存在する状態の検証も難しく、AとA'の捕獲が互いに相関するかといった情報にも乏しい。

こうした現象は多くの分子が協奏的に関与する過程を含み、理論的な検討にはそうした多体の効果を考慮することが必須である。また、捕獲されるカチオンがバルクにも一定濃度で存在するため、溶液の塩濃度も少なからず影響すると考えられる。本研究では、統計力学と量子化学を結合した溶液内の化学過程を分子論的に議論可能な RISM-SCF 法<sup>3</sup>を用いて CUC の Na<sup>+</sup>捕獲を検討する。まず、得られた Na<sup>+</sup>の分布関数から A, A'に存在する個数を決定する。決定された個数を用いて結合定数を評価し、自由エネルギーの観点からも、A, A'の同時占有を議論する。

【方法】CUC とその Na<sup>+</sup>錯体の構造最適化は Hartree-Fock 法で行い、エネルギーは MP2 法によって評価した。すべての原子に TZV(d)基底関数を用いた。

溶媒は室温の硫酸ナトリウム水溶液とし、H<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の3成分からなると見なした。塩濃度は 0.00M, 0.10M, 0.20M, 0.60M, 1.00M を検討した。水分子として水素の半径を 1.0 Åとした SPC モデルを、Na<sup>+</sup>には Aqvist のモデル<sup>4</sup>を採用した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンは点電荷を RISM-SCF 法(B3LYP/TZV(d))で決定し、L-J パラメータに GAFF<sup>5</sup>を用いた。同様に CUC の L-J パラメータにも GAFF を採用した。

分子 *i* の自由エネルギーを  $G_i$  として、結合の自由エネルギーを以下のように定義しておく。

$$\Delta G_1 = G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}} - (G_{\text{CUC}} + G_{\text{Na}^+}) \quad (1)$$

$$\Delta G_2 = G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}_2} - (G_{\text{CUC}\cdot\text{Na}} + G_{\text{Na}^+}) \quad (2)$$

(1)式は A, A'のどちらか一方に、(2)式は A, A'ともに結合した場合にそれぞれ相当する。

RISM-SCF 法では  $G_i$  は解析的に評価できる<sup>3</sup>。

【結果と考察】図 2 は CUC の酸素原子( $O_{cuc}$ ) 付近の  $Na^+$  の動径分布関数(RDF)である。濃度によらず存在する  $2.5\text{\AA}$  の鋭い第 1 ピークは、直接コンタクトした  $Na^+$  に相当し、濃度の増加によって、ピーク幅と高さがやや減少した。 $4.7\text{\AA}$  付近の第 2 ピークも高さが減少した。

領域 A, A' 近傍の空間的分布をさらに明確にするために、A 付近の 6 つのカルボニル基とそれに結合した N 原子(合計 24 原子)からの RDF を使って、 $Na^+$  の空間的な分布関数(SDF)を横川らの方法<sup>6</sup>によって構築した。

図 3 は A 付近の SDF である。CUC の対称性から A' 付近も同じ SDF が得られる。濃度によらず、 $Na^+$  は 6 つの  $O_{cuc}$  が作る円の中心の直上に分布しているが、濃度の増加によって高確率( $SDF > 2$  の領域)で見いだされる範囲は縮小し、 $1.00M$  では対応する領域はなかった。これらの分布は  $O_{cuc}$  との距離から、図 2 に示した RDF の第 1 ピークに相当し、その振る舞いも似ている。

また、各濃度で得た SDF を図 3 内に示すようなボックス内で積分し配位数を求めたところ、濃度に対して単調に増加したが、1 以下だった。従って、A は 1 つより多くの  $Na^+$  を捕獲しない。この結果と A' 付近の等価な分布と併せると、内部空間 B が  $Na^+$  によって蓋をされる描像は、適当であると言える。RDF の第 2 ピークの顕著な減少は、配位数の増加と分布の減少によって電荷密度が高くなり、 $Na^+$  間の反発が強くなるためと解釈できる。

自由エネルギーの観点から議論するために、 $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  を計算した。上記の知見を基に A に 1 つ配位した錯体を  $[CUC \cdot Na]$  と見なした。求めた  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  は  $0.00M$  のとき、それぞれ  $-5.36\text{kcal/mol}$ ,  $-2.05\text{kcal/mol}$  であった。前者は対応する実験値 $-4.71\text{kcal/mol}$ <sup>1b</sup> と良い一致を示した。つまり、A に捕獲される個数は 1 が妥当である。 $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  とともに負値であり、 $Na^+$  が十分な濃度の場合には、自由エネルギーからも A, A' とともに捕獲した状態が存在することを示している。

【参考文献】 [1] (a) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4484 (2005). (b) H.-J. Buschmann, E. Cleve, K. Jansen, A. Wego, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **40**, 117 (2001). [2] Y.-M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9790 (1996). [3] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007). [4] J. Aqvist, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8021 (1990). [5] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004). [6] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **125**, 114102 (2006).

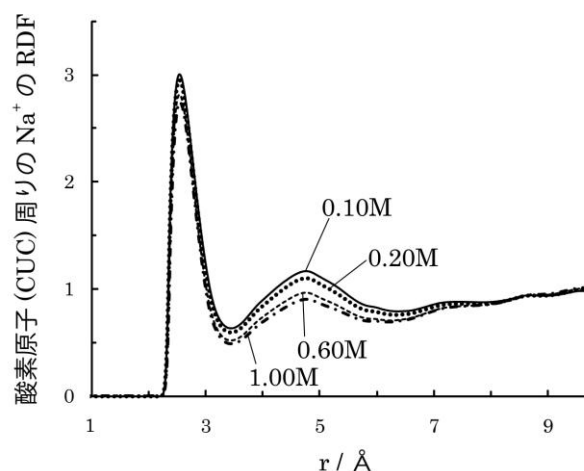


図 2  $O_{cuc}$  付近の  $Na^+$  の RDF。

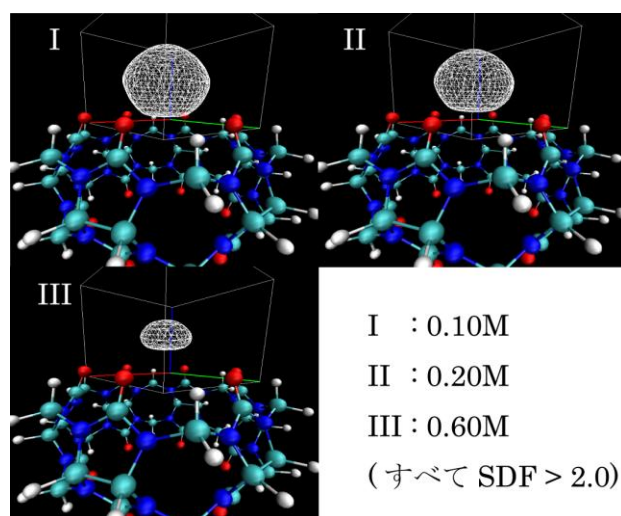


図 3 A 付近の  $Na^+$  の分布(白いメッシュ)。

## 色素増感太陽電池における電子移動過程に関する理論的研究

東大院工 ○伊藤由佳、城野亮太、神坂英幸、山下晃一

## 背景・目的

現在、色素増感型太陽電池を普及させるのに障害となっている課題の1つとして、エネルギー変換効率が薄膜シリコン型と比較して低いことが上げられている[1]。しかし最近、本学の先端科学技術研究センター・工学系研究科応用化学専攻の瀬川研究室で、TCNX 色素(図1)を用いた高効率な太陽電池の合成が報告された[2]。この系では色素の励起状態を経る間接励起だけでなく、色素の電子が直接  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に注入される直接励起も起こっていると考えられている。この直接励起の機構を解明することで、汎用的かつ効率的な太陽電池の開発へつながると期待されている。本研究では色素の電子励起状態、および  $\text{TiO}_2$  伝導バンドとの電子的結合を密度汎関数法により解析することで直接励起の機構を明らかにすることを目的とした。

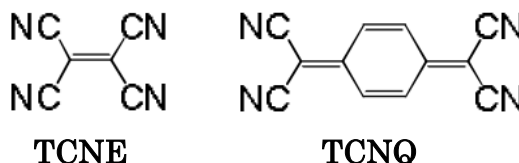


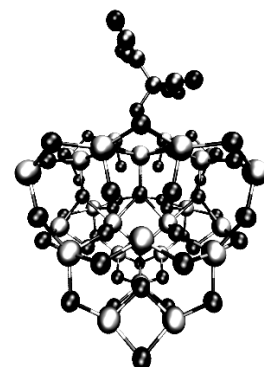
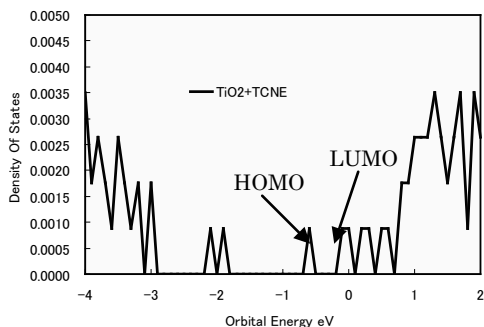
図1 色素分子

## 計算手法

計算には Gaussian09 を使用し、計算手法には密度汎関数法および時間依存密度汎関数法 (B3LYP/LANL2DZ) を用いた。実験より色素分子と  $\text{TiO}_2$  は O 原子を介して結合していると提案されている。

## 結果

$\text{TiO}_2$  系にはバンドギャップを再現するクラスターが提案されている[3]。このクラスターモデルを構造最適化したところ状態密度は図3のようになった。HOMO-LUMO ギャップは 3.02 eV となり、周期境界条件を用いた場合の結果[4]とも一致するためこの  $(\text{TiO}_2)_{26}$  クラスターを  $\text{TiO}_2$  のモデルとして用いることにした。吸着系  $\text{TiO}_2$ +TCNE 系の軌道は、HOMO, HOMO-1, HOMO-2 および LUMO+124, LUMO+125 が主に色素に局在化していた。間接励起(図4)は色素の HOMO から LUMO に電子が励起され  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に遷移することである。まず色素の HOMO から LUMO への励起に

図2  $\text{TiO}_2$ +TCNE系図3  $\text{TiO}_2$ +TCNE系の状態密度

関しては、HOMO, HOMO-1, HOMO-2 と LUMO+124, LUMO+125 は軌道の重なりが存在するため電子の励起は可能であると考えられる。そして、色素の LUMO から  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への遷移については、

LUMO+124, LUMO+125 と  $\text{TiO}_2$  クラスターの LUMO との重なりが存在するため同様に遷移は可能であると考えられる。このようにして、間接励起が起こっていると考えられる。一方、直接励起(図5)は電子が色素の HOMO から直接  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に遷移されることである。HOMO, HOMO-1, HOMO-2 と  $\text{TiO}_2$  クラスターの LUMO には軌道の重なりが存在するため直接励起が起こりうる可能性があると考えられる。

TDDFT 法を用いて、 $\text{TiO}_2$  クラスターのみ、 $\text{TiO}_2$  クラスターに TCNE を吸着させた系での電子励起に伴う遷移強度を計算したところ、図 6,7 のようになった。まず  $\text{TiO}_2$  クラスターのみではピークが 2.8 eV 付近に見られるのに対して、 $\text{TiO}_2$  クラスター+

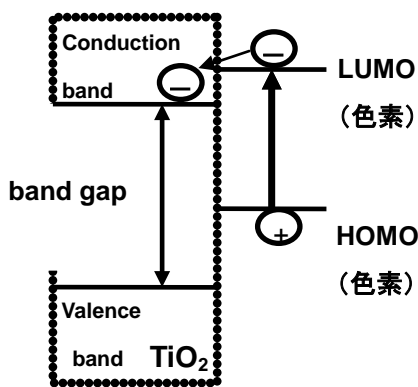


図4 間接励起

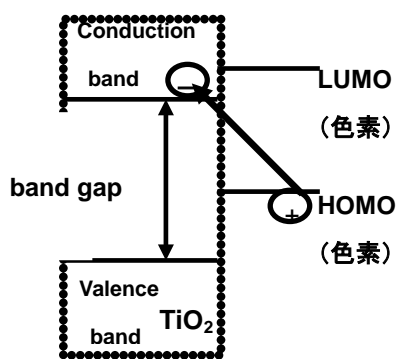


図5 直接励起

TCNE系ではピークが2.3 eV付近へとシフトしたが、これはNstates=99の計算結果であり、高励起遷移の影響が反映されていないためである。特徴的なのは0.8 eV付近に2つの新しい吸収が見られたことである。これらの遷移の性質を表1に示す。これらの吸収は色素のHOMOからTiO<sub>2</sub>クラスターに局在したLUMO+5,LUMO+6,LUMO+7,LUMO+9(図8)への電子移動型遷移、つまり直接励起が比較的高い確率で起きていることを示している。TCNQを吸着させた場合については、当日報告する。

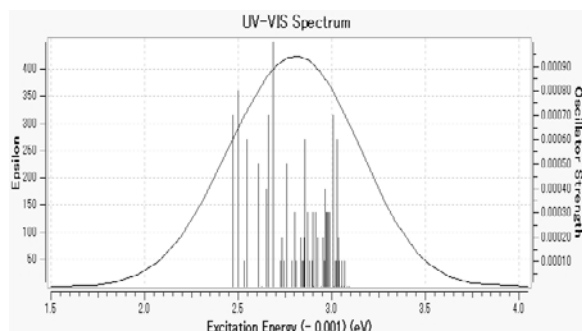


図6 TiO<sub>2</sub>クラスターの遷移スペクトル

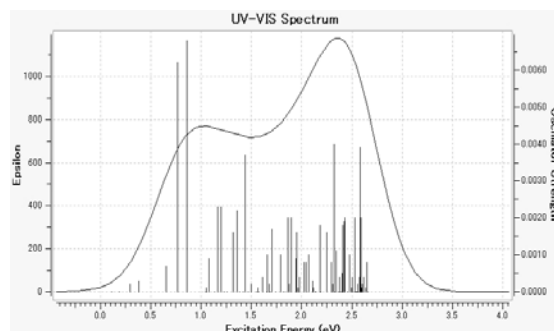


図7 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系の遷移スペクトル

表1 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系の励起エネルギー

エネルギー(eV)	電子励起配置	遷移強度
0.7697	HOMO →LUMO+5	0.0062
0.8580	HOMO →LUMO+5(0.10020),LUMO+6(0.45250), LUMO+7(0.51101),LUMO+9(-0.12592)	0.0068

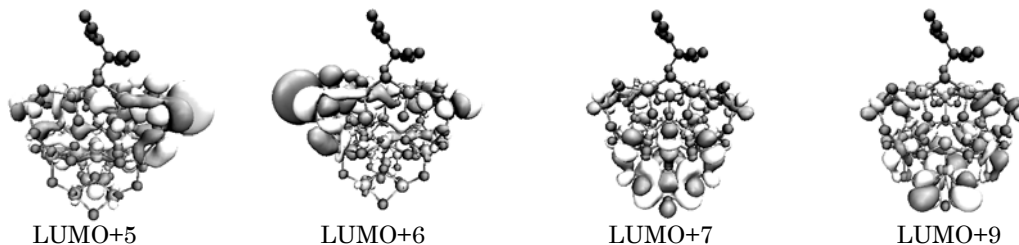


図8 TiO<sub>2</sub>クラスター+TCNE系のKohn-Sham軌道

### 参考文献

- [1] (a) A. Islam et al, Chemistry Letters 34 344 (2005), (b) D.J. Friedman et al, Prog.Photovolt:Res.Appl 9 173 (2001), [2] [http://www.ist.go.jp/sicp/ws2009\\_finland/presentation/wg2\\_02segawa.pdf](http://www.ist.go.jp/sicp/ws2009_finland/presentation/wg2_02segawa.pdf), [3] A.Valdes et al, J.Phys.Chem. C 114 1701 (2010), [4] M.Nilsing et al, J.Phys.Chem. C 111 12116 (2007)

## n 型半導体における光電流のレーザー制御

(慶大院理工) ○鶴岡 歴人、菅原 道彦、藪下 聡

[序] 図 1 に示すような n 型半導体において 2 つのドナー電子状態  $|1s\rangle, |2p_0\rangle$  を重ね合わせた状態から、 $|1s\rangle, |2p_0\rangle$  のそれぞれと目標とする伝導状態とのエネルギー差に共鳴するレーザー場  $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2$  を照射して伝導帯へと励起することにより、外部からの電圧をかけることなく結晶単位格子の  $z$  軸に沿った光電流を流す方法が提案されている<sup>1)</sup>。しかしこの方法はフェルミの黄金律に基づいた計算であり、初期段階の遷移しか考慮していない。そこで本研究ではこの系について時間依存のシュレーディンガー方程式を解き、ダイナミクスを考慮した制御レーザー場の設計を行った。

[理論] 基底として  $|1s\rangle, |2p_0\rangle$ 、波数  $\mathbf{k}$  をもつ伝導状態  $|\mathbf{k}\rangle$  を用い、全波動関数が

$$|\Psi(t)\rangle = c_{1s}(t)|1s\rangle + c_{2p_0}(t)|2p_0\rangle + \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}(t)|\mathbf{k}\rangle \quad (1)$$

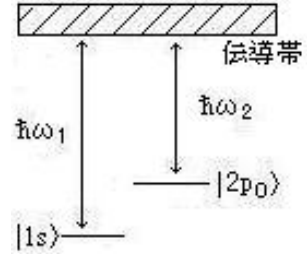


図 1

n 型半導体のエネルギー準位

で表される系に  $z$  軸方向に振動するレーザー場  $E_z(t)$  を照射する場合を考える。(1)式の各係数の時間発展は時間依存のシュレーディンガー方程式

$$d\Psi(t)/dt = [H - \mu_z E_z(t)]\Psi(t) \quad (2)$$

を解くことにより求められる。ただし  $\mu_z$  は双極子モーメントの  $z$  成分である。伝導状態  $|\mathbf{k}\rangle$  の間の直接の相互作用は考慮せず計算を行い、得られた係数から伝導状態における電子の持つ  $z$  軸方向の運動量期待値

$$\langle p_z(t) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} k_z |c_{\mathbf{k}}(t)|^2 \quad (3)$$

を求め光電流の大きさと方向を評価する。

まず運動量の大きな伝導状態の生成に有利な重ね合わせ状態  $|\Psi_i\rangle = c_{1s,i}|1s\rangle + c_{2p_0,i}|2p_0\rangle$  を求めるための計算を行う。初期状態  $|\Psi(0)\rangle = c_{1s}(0)|1s\rangle + c_{2p_0}(0)|2p_0\rangle$  に対して  $\omega_1, \omega_2$  を持つレーザー場

$$E_z(t) = E_0[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)] \quad (4)$$

を照射する場合について係数  $c_{1s}(0), c_{2p_0}(0)$  を変化させ、それぞれの場合について時間発展を計算する。そして  $\langle p_z(t) \rangle$  の変化の振幅から最適な  $|\Psi_i\rangle$  を判断することができる。この  $|\Psi_i\rangle$  を考慮し、局所最適化理論により  $z$  軸の正方向へ伝導状態を得るレーザー場の設計を行う。初期状態を  $|\Psi(0)\rangle = |1s\rangle$  とし、評価指数は次のものを用いる。

$$y(t) = q_{12} S(\langle P_{1s} \rangle, \langle P_{2p_0} \rangle) + \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} \langle P_{\mathbf{k}} \rangle \quad (5)$$

$\langle P_j \rangle$  は状態  $|j\rangle$  への射影演算子の期待値である。第 1 項の  $S$  は  $\langle P_{1s} \rangle, \langle P_{2p_0} \rangle$  の関数であるが、これは求められた  $|\Psi_i\rangle$  を作り出すためのものであり、その影響の大きさをパラメータ  $q_{12}$  で調整する。第 2 項は伝導帯への励起にかかわる項である。運動量の期待値の表式からわかるように  $z$  軸の正方向に大きな運動量を持つためには伝導状態における分布が正の  $k_z$  を持つものに偏るようによければよい。第 2 項においてパラメータ  $q_{\mathbf{k}}$  を  $k_z > k'_z$  のとき  $q_{\mathbf{k}} > q_{\mathbf{k}'}$  となるように指定すれば  $k_z$  の大きな状態の分布を増やすことができる。(5)の表式を具体的に決定した後、評価指数  $y(t)$  を単調増加させるレーザー場

$$E_z(t) = E_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial y(t)}{\partial \langle P_{\mathbf{k}} \rangle} \text{Im} \langle P_{\mathbf{k}} \mu \rangle \quad (6)$$

を計算により求める。



[計算および結果] まず初期条件  $c_{1s}(0), c_{2p_0}(0)$  と  $\langle p_z(t) \rangle$  の時間発展の関係についての結果を示す。行った計算では  $0.1^3 \mu\text{m}^3$  の立方体 Si 結晶において、目標状態を  $\mathbf{k}_+ = (0, 0, 5.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1})$  を持つ  $z$  軸正方向の伝導状態とし、他の伝導状態として  $|\mathbf{k}_+\rangle$  とのエネルギー差が  $\pm 10^{-22} \text{ J}$  であ

り波数ベクトルの異なる合計 82 個の状態を取り入れた。また、電場 (4) の振幅  $E_0$  は  $10^{-3} \text{ V/m}$  とし、回転波近似を適用した。図 2 は  $c_{1s}(0) = 1/\sqrt{2}$ 、 $c_{2p_0}(0) = e^{i\theta}/\sqrt{2}$  として  $\theta$  を変化させた場合、図 3 は  $\theta = \pi/2$ 、 $|c_{2p_0}(0)| = \sqrt{1 - |c_{1s}(0)|^2}$  として  $|c_{1s}(0)|$  を変化させた場合の  $\langle p_z(t) \rangle$  である。これらの結果より、 $\langle p_z(t) \rangle$  の振幅が最大となる初期条件として  $c_{1s}(0) = 1/\sqrt{2}, c_{2p_0}(0) = \pm i/\sqrt{2}$  が得られた。また、 $\langle p_z(t) \rangle$  の変化より、運動量が極大または極小となる時間でレーザー場の照射を停止することにより運動量の大きな伝導状態が得られることが示唆された。

大きな運動量を生じる  $|\Psi_i\rangle$  は  $|c_{1s,i}| = |c_{2p_0,i}|$  のときであるので、(5) の評価指数を

$$y(t) = -q_{12}(|c_{1s}(t)|^2 - |c_{2p_0}(t)|^2) + \sum_{\mathbf{k}_j} q_{\mathbf{k}_j} |c_{\mathbf{k}_j}(t)|^2 \quad (7)$$

とし、(6) のレーザー場を求めた。十分に大きな Si 結晶を考え、伝導状態として

$$\mathbf{k}_j = (k\gamma^{1/2} \sin[\frac{\pi}{4}(j-1)], 0, k \cos[\frac{\pi}{4}(j-1)]), j = 1, 2, \dots, 8 \quad (8)$$

$$k = 5.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1}, \gamma = m_{\perp} / m_z = 0.19 \quad (9)$$

を満たす 8 つを取り入れた。表 1 のパラメータを用いた場合について、得られた制御レーザー場を図 4 に、評価指数  $y(t)$  を図 5 に示す。図 5 を見ると 1 ps 付近で  $y(t)$  の時間発展が変化していることがわかる。 $t < 1$  では (7) の第 1 項が増大することにより  $|\Psi_i\rangle$  が生成される。 $t > 1$  の細かい振動は状態  $|\Psi_i\rangle$  から伝導帯への励起を起こす部分であり、振幅の大きな部分は  $|1s\rangle, |2p_0\rangle$  の相対位相が  $\pi/2$  となる時刻と一致している。伝導状態として (8) を取り入れた系について

図 4 のレーザー場を照射したときの  $\langle p_z(t) \rangle$  の変化を図 6 に示す。

図 6 より、 $z$  軸正方向の運動量を単調増加させるレーザー場が設計されたことが確認できる。

パラメータ	$E_0$	$q_{12}$	$q_{\mathbf{k}_1}$	$q_{\mathbf{k}_2}$	$q_{\mathbf{k}_3}$	$q_{\mathbf{k}_4}$	$q_{\mathbf{k}_5}$	$q_{\mathbf{k}_6}$	$q_{\mathbf{k}_7}$	$q_{\mathbf{k}_8}$
用いた値	$10^6$	$10^{-6}$	6	3	0	-3	-6	-3	0	3

表 1 レーザー場、評価指数のパラメータ

[参考文献]

1) G. Kurizki, M. Shapiro, and P. Brumer, Phys. Rev. B. **39**, 3435 (1989).

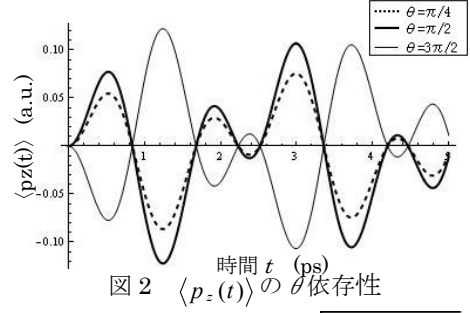


図 2  $\langle p_z(t) \rangle$  の  $\theta$  依存性

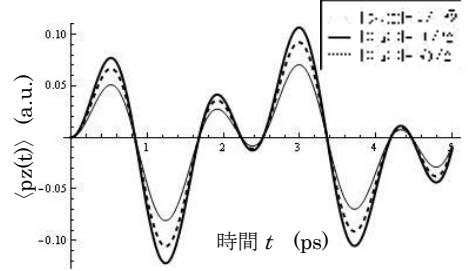


図 3  $\langle p_z(t) \rangle$  の係数依存性

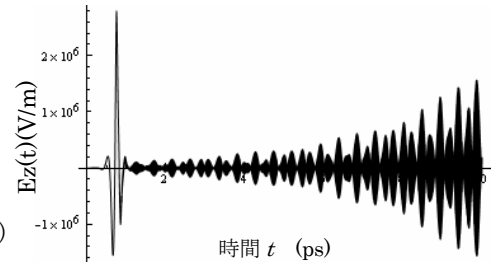


図 4 制御レーザー場

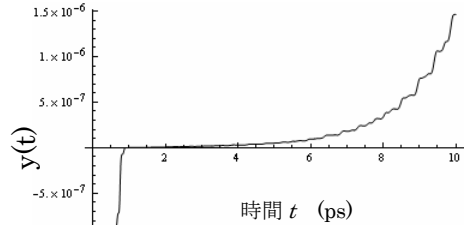


図 5 評価指数  $y(t)$

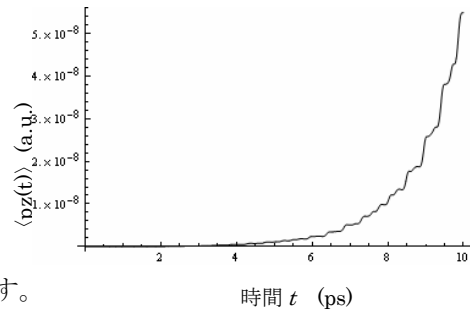


図 6 制御レーザー場中における  $\langle p_z(t) \rangle$

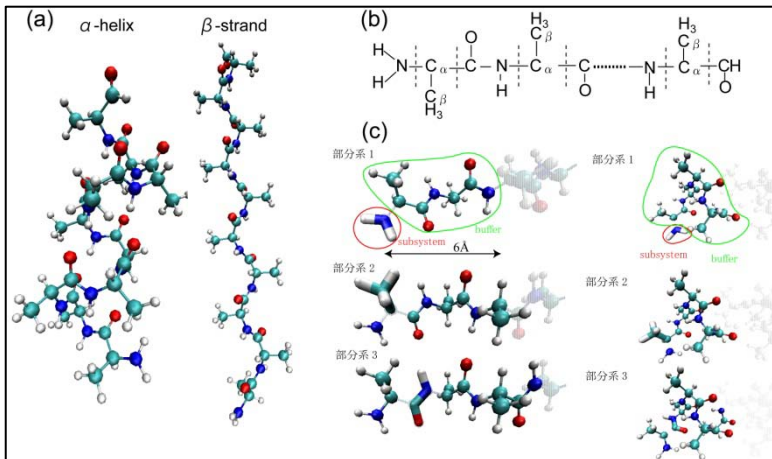
### 3P129

## 分割統治(DC)電子状態計算を用いた蛋白質中電子移動反応のトンネル経路解析 (京大院・理) ○西岡 宏任, 安藤 耕司

**[序]** 蛋白質中の電子移動反応は、光合成や内呼吸などの生体エネルギー変換に重要な役割を果たしている。通常、電子の供与体(ドナー)と受容体(アクセプター)となる cofactor 間の距離は数 Å 以上離れており、電子は蛋白質媒体の電子状態を virtual に用いて長距離トンネル移動する、超交換機構が働いている。そこで、電子がトンネル移動する経路を解析することで、蛋白質媒体が持つペプチド主鎖、芳香環側鎖、水素結合などの構成要素が電子移動反応に果たす役割を明らかにしようとする実験的[1]、理論的[2]研究が盛んに行われている。一方、非経験的量子化学計算に基づく高精度な経路解析は、蛋白質媒体に対する大規模な電子状態計算が必要なため、ほとんど行われていない。そこで我々は、線形コストスケール電子状態計算の一つである分割統治(DC)法[3,4]を用いて、蛋白質中のトンネル経路解析を行った。

**[方法]** 理想的な  $\alpha$ -helix/ $\beta$ -strand 構造を持つアラニンポリペプチドの主鎖中を経由する電子トンネル移動を対象とする。まず、分割統治 Hartree-Fock(DC-HF)または DC 密度汎関数(DC-DFT)計算を実行して、系の密度行列を求める。得られた密度行列から Weinhold の自然原子軌道(NAO)、自然混成軌道(NHO)[5]を求め、これら局在化軌道表示の Fock 行列を構築して次式の Green 関数を計算する。

$$G_{ij}(E_{\text{tun}}) = \langle \varphi_i^{\text{NAO}} | [E_{\text{tun}} \hat{I} - \hat{F}^B]^{-1} | \varphi_j^{\text{NAO}} \rangle, \quad \langle \varphi_i^{\text{NAO}} | \varphi_j^{\text{NAO}} \rangle = \delta_{ij}$$



この Green 関数の行列要素を解析することで、各局在化軌道が電子のトンネル移動を媒介する大きさを評価することができる。

DC 計算では図 1 で示したように各アラニン残基をペプチド結合(NHCO)部と(C<sub>α</sub>H-C<sub>β</sub>H<sub>3</sub>)に分割して部分系とし、バッファサイズを注目する部分系から 6 Å 内の他の部分系に設定した。

図 1 (a)Ala10 の  $\alpha$ -helix と  $\beta$ -strand 構造。(b)DC 法における部分系の取り方。(c) 各部分系に対するバッファ領域のサイズ。

**[結果と議論]** 図 2 は、基底関数 6-31G(d)を用いて N 末端の価電子 2s NAO と主鎖上の重原子の価電子 2s NAO 間の Green 関数行列要素を計算した結果である。通常の HF 計算と DC-HF 計算から得られた Green 関数行列要素は、両方の conformation に対して広い範囲にわたり良く一致していることが分かる。

次に Löwdin の projection method[6]を用いると、bridge の Green 関数行列は次式のように表わすことができる。

$$\mathbf{G}_{PP}(E_{\text{tun}}) = (E_{\text{tun}} \mathbf{I}_{PP} - [\mathbf{H}_{PP} + \mathbf{h}_{PP}(E_{\text{tun}})])^{-1}, \quad \mathbf{h}_{PP}(E_{\text{tun}}) = \mathbf{H}_{PQ} \mathbf{G}_{QQ}(E_{\text{tun}}) \mathbf{H}_{QP}$$

$$\mathbf{G}_{QQ}(E_{\text{tun}}) \equiv (E_{\text{tun}} \mathbf{I}_{QQ} - \mathbf{H}_{QQ})^{-1}$$

$\alpha$ -helix を介した電子のトンネル移動では、主鎖の共有結合のみを使う迂回した経路よりも、水素結合を使ってショートカットした経路が重要になると考えられている。そこで projection method を用いて、水素結合の寄与を以下の方法で調べた。まず  $\alpha$ -helix 構造をとる Ala10 に対して RHF 計算と DC-RHF 計算を実行し、得られた NHOs を図 3(a)に示したように主鎖上重原子の valence NHOs を  $P$  空間に、それ以外の NHOs を  $Q$  空間に分割する。次に  $Q$  空間に含める NHOs を以下の三つのケース

について考えることで、水素結合、側鎖、Rydberg 軌道の寄与などを調べることができる。

- I. All:  $P$ 空間に含めた NHOs 以外のすべての NHOs を  $Q$ 空間に含めた場合。
- II. main chain+Hbond: 水素結合を考慮するように、N-H、C=O の valence NHOs と O 原子の lone pair NHOs のみを  $Q$ 空間に含めた場合。
- III. main chain:  $Q$ 空間に NHO を何も含めない( $h_{pp}=0$ とした)場合。

図 3(b)は、基底関数 6-31G(d)を用いて N 末端 NHO と主鎖上の重原子の valence NHO 間の Green 関数行列要素を計算した結果である。main chain のみを使う迂回した経路(青線)では全体の結果(赤線)を再現できず、 $j$  が 20 を超えた領域で大きく減少している。一方 main chain と水素結合のみ考慮した経路(緑線)は、赤線の  $j$  が 20 を超えた領域でのおおまかな挙動を再現する結果になった。また RHF 計算(実線)と DC-RHF 計算(破線)の結果は、どの場合においても良く一致した。

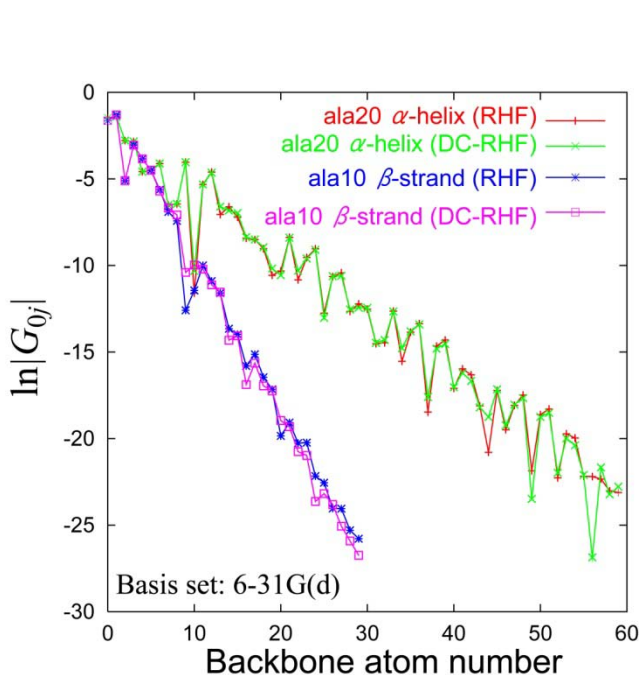


図 2 Calculated values of  $|G_{0j}|$  plotted against the backbone atom number.

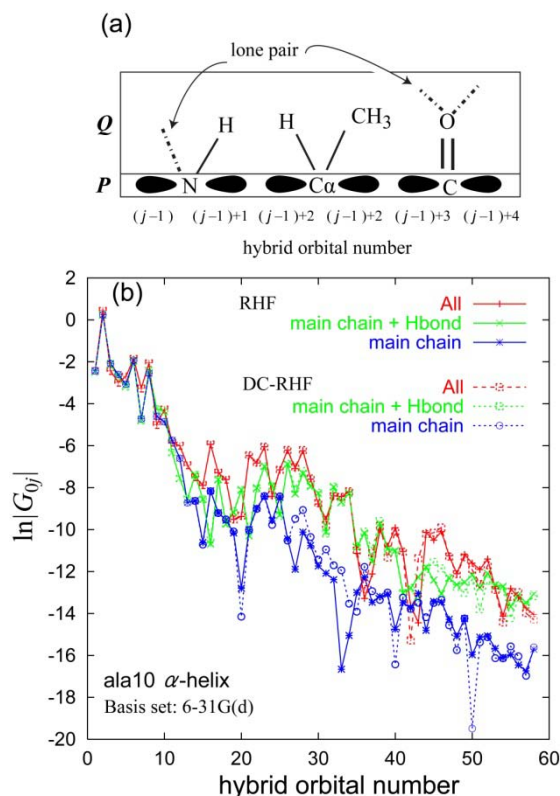


図 2 (a) Subspaces used for the projection method. (b) Calculated values of  $|G_{0j}|$  plotted against the hybrid orbital number.

**【まとめ】** DC 電子状態計算を用いた電子移動反応のトンネル経路解析を行った。理想的な  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -strand 構造を持つアラニンポリペプチドに対してペプチド主鎖を経由する Green 関数行列要素を計算したところ、通常の電子状態計算と DC 電子状態計算の計算結果は広い範囲で良く一致した。これらの検証結果から、通常の電子状態計算では計算コストの問題からトンネル経路解析できない蛋白質中長距離電子移動反応に対して、DC 電子状態計算が適応可能であることが分かった。また、Projection method を用いることで、主鎖中の電子の伝播に対する水素結合やアミノ酸側鎖の寄与を調べた。本講演では、銅蛋白質 azurin などのより現実的な系に対する結果も報告する。

#### 【文献】

1. Winkler *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 192.; Page *et al. Nature*, **1999**, *402*, 47.
2. Nishioka and Kakitani, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 9948.
3. Yang & Lee *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5674.
4. Akama *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2003.; Kobayashi, *et al.*, *J. Comput. Chem. Jpn.* **2009**, *8*, 1.
5. Foster and Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7211.; Reed *et al. J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
6. Löwdin, *J. Math. Phys.*, **1962**, *3*, 969.; Skourtis and Bratan, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 1215.