

(阪市大院理) ○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・鈴木修一・岡田恵次・北川勝浩・工位武治

【序論】 ニトロキシドは安定な中性ラジカルであり、分子磁性体構築におけるスピンサイトとして、また近年では NMR における動的核スピン分極や、分子内の電子スピンを量子ビットとして用いる分子スピン量子コンピュータの開発^[1]など、幅広く研究が行われている分子系である。一般にニトロキシドラジカルでは窒素および酸素原子上に大きなスピン密度を有するため、炭化水素ラジカルとは異なり大きなスピン軌道相互作用を示す。このことは、ニトロキシドラジカルの g_{iso} 値がおおよそ 2.006 程度と、自由電子の g 値よりも大きいことからわかる^[2]。一方で、ニトロキシドビラジカルの零磁場分裂テンソル (**D** テンソル) の解析では、摂動二次の項であるスピン軌道項はしばしば無視され、摂動一次の項であるスピン-スピン双極子項のみが考慮される場合がほとんどであった。最近、我々は **D** テンソルのスピン軌道項を精度よく計算する手法として、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提唱し^[3-5]、有機分子においてもスピン軌道項が無視できない場合が数多くあることを見出し

てきた。今回我々は Figure 1 に示すニトロキシドビラジカル **1-4** について **D** テンソル計算を行ったので報告する。

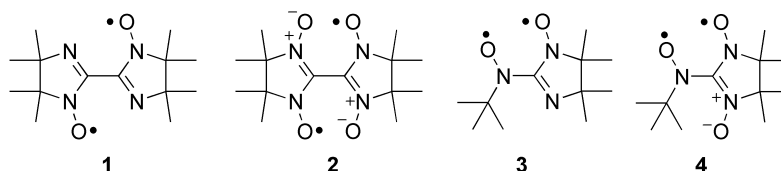


Figure 1. 計算対象としたニトロキシドビラジカル分子

【計算条件】 分子構造は U-BP86/6-31G*法により、三重項状態について構造最適化を行った。**D** テンソルのスピン軌道項 (**D**^{SO} テンソル) 計算はハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を用い、基底関数は cc-pVDZ を用いた。スピン-スピン双極子項 (**D**^{SS} テンソル) は McWeeny-Mizuno の式に RO-BP86/cc-pVDZ スピン密度を代入して求めた。また、スピン軌道項については、比較のために U-BP86/cc-pVDZ および U-B3LYP/cc-pVDZ レベルでの計算も行った (coupled-perturbed 法、Pederson-Khanna 法、QRO 法)。

【結果と考察】 零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$) および E ($E = (D_{xx} - D_{yy})/2$) の計算値および実験値を Table 1 に示す。なお、全ての分子で **D**^{SS} テンソルと **D**^{SO} テンソルの主軸は一致していないため、 D^{SS+SO} 値は D^{SS} 値と D^{SO} 値の単純な和にはならない。ラジカルサイトとしてニトロニルニトロキシドを含まない **1** および **3** では、 D の計算値は実験値を 10% 以下の誤差で再現している一方、ニトロニルニトロキシドを含む **2** および **4** では、 D^{SS+SO} 計算値は絶対値を過大評価する傾向があることが分かる。特に **4** では実測との一致が悪く、計算は E 値を一桁程度大きく見積もっている。**4** では、**D** テンソルに対するスピン軌道項の寄与は 15% 程度であることから、主なエラーはスピン-スピン双極子項に由来すると考えられる。これまでの研究から、McWeeny-Mizuno の式を用いる **D**^{SS} テンソル計算では、不対電子が π 共役に非局在化した系で誤差が大きくなることが分かっており^[4,5]、ニトロニルニトロキシドの方がイミノニトロキシドよりも π 共役が広がっていることと矛盾しない。

Table 1. 零磁場分裂パラメータ D , E の計算値および実験値

Molecule	D^{SS} /cm ⁻¹	D^{SO} /cm ⁻¹	D^{SS+SO} /cm ⁻¹	$ D(\text{Exptl.}) $ /cm ⁻¹	E^{SS} /cm ⁻¹	E^{SO} /cm ⁻¹	E^{SS+SO} /cm ⁻¹	$ E(\text{Exptl.}) $ /cm ⁻¹
1	-0.0337	+0.0063	-0.0376	0.0394 ^[6]	-0.0003	+0.0005	+0.0026	0.0011 ^[6]
2	-0.0207	+0.0071	-0.0259	0.0201 ^[6]	-0.0001	-0.0030	-0.0030	0.0005 ^[6]
3	-0.0590	+0.0151	-0.0668	0.0639 ^[7]	-0.0089	+0.0005	-0.0037	0.0050 ^[7]
4	-0.0342	-0.0035	+0.0353	0.0250 ^[7]	-0.0102	-0.0006	-0.0110	0.0016 ^[7]

Table 2 には D^{SO} 値に対する各スピン多重度からの寄与をまとめた。興味深いことに、全ての分子で一重項からの寄与と三重項からの寄与が同程度の絶対値で、異なる絶対符号を持っており、それが打ち消しあっていることが分かる。こ

のことは、ニトロキシドビラジカルの \mathbf{D} テンソル計算において、異なるスピン多重度を等しい精度で記述することが非常に重要であることを示している。 \mathbf{D}^{SO} テンソルに大きな寄与をする励起状態は、ニトロキシド部位のローンペアから SOMO への励起であり、SOMO→SOMO スピン反転励起が支配的であったナイトレン化合物^[4,5]とは大きく異なった結果である。なお、**1** のみ一重項状態からの D^{SO} 値への寄与が負、三重項状態からの寄与が正となっているが、これは D^{SO}_{zz} 軸の向きが異なるためであり、2つのニトロキシドを結ぶ方向を Z 軸とするような共通の軸をとれば全ての分子で主値の符号は一致する。

また、ORCA プログラムを用いて DFT 法での \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を行った。結果は Table 3 に示す。なお、比較を容易にするため、 \mathbf{D}^{SS} テンソルは全ての分子で、RO-BP86/cc-pVDZ 計算値を用いている。Table 3 より、DFT 法では D^{SO} 値の絶対値も絶対符号もスピン軌道項計算に用いる手法に大きく依存しており、用いる交換相関汎関数によって D^{SO} 値の符号が反転する場合もある。このような傾向は、ニトロキシドビラジカルだけでなく、オリゴナイトレン系でも報告されている^[8]。3種の計算手法の中では、PK法を用いた場合に D^{SS+SO} 値は実験値に最もよい一致を示すが、我々のハイブリッド法とは定性的に異なる \mathbf{D}^{SO} テンソルを与えており、DFT 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を行う際は注意が必要である。

【参考文献】

- [1] (a) Sato, K. et al. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3739–3754. (2) Yoshino, T. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 449–453.
 [2] Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy for Organic Radicals*, Wiley VCH: 2001.
 [3] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369–373.
 [4] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3146–3151.
 [5] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970–6980.
 [6] Ullman, E. F.; Boocock, D. G. B. *Chem. Commun.* **1969**, *20*, 1161–1162.
 [7] Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908–15910.
 [8] Misochko, E. Y.; Korchagin, D. V.; Bozhenko, K. V.; Chapyshev, S. V.; Aldoshin, S. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 064101.

Table 2. D^{SO} 値に対する各スピン多重度からの寄与

Molecule	$D(S-T)/\text{cm}^{-1}$	$D(T-T)/\text{cm}^{-1}$	$D(Q-T)/\text{cm}^{-1}$
1	-0.1849	+0.1811	+0.0061
2	+0.2144	-0.2141	+0.0068
3	+0.2997	-0.3059	+0.0054
4	+0.3192	-0.3083	+0.0028

Table 3. DFT 法により求めた零磁場分裂パラメータ

Molecule	Method	Functional	D^{SO}/cm^{-1}	D^{SS+SO}/cm^{-1}
1	CP	BP86	-0.0424	-0.0697
		B3LYP	-0.0505	-0.0797
	PK	BP86	+0.0045	-0.0292
		B3LYP	+0.0045	-0.0338
	QRO	BP86	+0.0518	-0.0344
		B3LYP	+0.0318	-0.0471
2	CP	BP86	+0.1121	+0.1223
		B3LYP	+0.1124	+0.1227
	PK	BP86	-0.0061	-0.0166
		B3LYP	-0.0158	+0.0254
	QRO	BP86	-0.1264	+0.1265
		B3LYP	+0.0868	-0.0145
3	CP	BP86	+0.1557	+0.1718
		B3LYP	+0.1795	+0.1956
	PK	BP86	-0.0107	-0.0636
		B3LYP	-0.0130	-0.0581
	QRO	BP86	-0.1938	+0.2274
		B3LYP	+0.1328	+0.1732
4	CP	BP86	+0.1474	+0.1499
		B3LYP	+0.1597	+0.1623
	PK	BP86	-0.0077	+0.0349
		B3LYP	+0.0208	+0.0511
	QRO	BP86	+0.1653	+0.1954
		B3LYP	+0.1179	+0.1472

相対論的拡散モンテカルロ法の開発

(理研・計算科学研究機構) ○中塚温、中嶋隆人

【序】並列計算に適した高精度電子相関理論である拡散モンテカルロ (DMC) 法の相対論的拡張を行った。超並列計算機の効率的な利用は、計算科学における共通の課題となっている。特に計算化学においては、Hartree-Fock 法、Kohn-Sham 密度汎関数法などの SCF 計算と、電子相関を扱う post-Hartree-Fock 法の、それぞれに効率的な並列化が必要とされ、様々な手法が研究されている。我々は、並列化効率の高い電子相関手法である量子モンテカルロ (QMC) 法を、相対論効果を含む形に拡張することで、広範な元素に適用可能な高並列電子相関手法を開発してきた。二成分近似相対論法である zeroth-order regular approximation (ZORA) 法の spin-free 部分から局所エネルギーを導くことで、変分モンテカルロ (VMC) 法の枠内で相対論効果を含んだ波動関数最適化、エネルギー計算が可能になった。しかし VMC 法の問題点として、しばしば利用される Jastrow-Slater 型波動関数が必ずしも十分な変分空間を与えず、電子相関の取り込みが不十分であることがある。拡散モンテカルロ (DMC) 法は波動関数を直接得るのではなく、ウォーカーの生成・消滅を含む拡散シミュレーションによって厳密な固有値を得る手法であり、多くの場合 VMC 法より高精度に電子相関を取り込める。今回我々は、ZORA 法に基づく相対論的 QMC 法の DMC 法への拡張を行った。

【理論】 spin-free ZORA ハミルトニアンを以下のように定義する。

$$H^{\text{ZORA}} = \sum_i \left[\mathbf{p}_i \frac{c^2}{2c^2 - V_i^{\text{ext}}} \mathbf{p}_i + V_i^{\text{ext}} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

このハミルトニアンに対する固有値方程式 $H^{\text{ZORA}}\Phi = E^{\text{ZORA}}\Phi$ に対し、左から試行関数 Ψ_T

をかけ、節固定近似下での密度関数 $\rho = \Psi_T^* \Phi > 0$ に対する方程式に変形して、密度関数 ρ についての以下の式を得る。

$$\tilde{H}^{\text{ZORA}} \rho = \left[\sum_i \vec{\nabla}_i \left\{ - (A_i \vec{\nabla}_i) + 2 (A_i \mathbf{F}_i) \right\} + E_L^{\text{ZORA}} \right] \rho = E \rho$$

この有効ハミルトニアン \tilde{H}^{ZORA} に対する、短時間近似の下で Green 関数が ZORA-DMC 法での操作に対応する。 \tilde{H}^{ZORA} には、運動量演算子と位置演算子の積が含まれるため、拡散前の電子座標から計算可能な Green 関数を得るには、非相対論 DMC 法で用いられる Suzuki-Trotter 展開の打ち切りによる近似に加え、Taylor 展開の低次で打ち切る近似が必要となる。ただし、これらの近似による誤差は、どちらもタイムステップ τ の 2 乗のオーダー

であり、 $\tau \rightarrow 0$ の外挿を行うことで補正できる。得られた近似 Green 関数を以下に示す。

$$G(\mathbf{R}'; \mathbf{R}) \cong \prod_i \left[(4\pi A_i \tau)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{4A_i \tau} \left((\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i) - (\mathbf{B}_i + 2\mathbf{C}_i) \tau \right)^2 \right\} \right] \times \exp(-\tau E_L^{\text{ZORA}})$$

ここで $A_i = c^2 / (2c^2 - V_i^{\text{ext}})$, $\mathbf{F}_i = \nabla_i \Psi_T / \Psi_T$, $\mathbf{B}_i(\mathbf{R}) = \nabla_i A_i(\mathbf{R})$, $\mathbf{C}_i(\mathbf{R}) = A_i(\mathbf{R}) \mathbf{F}_i(\mathbf{R})$ で、拡散係数が電子によって異なる点が、非相対論 DMC 法との大きな違いである。

【結果】 ZORA-DMC 法を実装し、原子・分子系に対しテスト計算を行った。RHF もしくは ROHF で得た Slater 行列式に、1s 軌道のみ相対論的カスプ補正を行った試行関数を用い、1ステップに全電子を同時に動かした。以下に希ガスおよび二原子分子の結果を示す。

表 1. 全エネルギー(単位:Hartree)/相関エネルギー Δ (単位:mHartree)

	HF	Z-DMC	Δ (corr+basis)	Ref(NR)
Ne	-128.830308	-129.2049(4)	374.6(4)	376.1(1)
Ar	-530.298887	-530.963(5)	664(5)	666.5(2)
LiH	-7.988545	-8.072563(64)	84.1(1)	82.8
HF	-100.235474	-100.5877(37)	352(4)	388
LiF	-107.161509	-107.5999(17)	438(2)	-
H ₂ O	-76.109345	-76.5415(16)	432(2)	-
HCl	-462.663301	-463.50(4)	840(40)	-
Cl ₂	-924.213616	-925.83(4)	1620(40)	-

ZORA 厳密解の文献値がなく直接の比較は難しいが、非相対論 DMC 法と同程度に電子相関を考慮可能であった。更に、より重い原子に対するテストとして Cu 原子(²S)とそのカチオン(¹S)、及び CuH 分子(核間距離: 1.463 Å)に対する ZORA-DMC 計算を行った。

表 2. Cu を含む系の全エネルギー(Hartree)

	HF	dE(HF)	ZMC	error	dE(ZMC)
Cu+	-1662.859161	0.000	-1666.157	0.04	0.000
Cu	-1663.101072	-0.242	-1666.449	0.04	-0.292
CuH	-1663.666214	-0.807	-1667.032	0.07	-0.875

特に Cu のイオン化エネルギーに関しては、実験値-0.284 Hartree に対し、-0.292(11) Hartree と良い一致を示している。相関エネルギーについては非相対論 DMC 法、相対論効果に関しては Dirac-Fock 法を用いた Caffarel らの値は-0.279(11) Hartree であり、ZORA-DMC 法が電子相関効果と相対論効果を同時に良く取り込んでいることがわかる。

理論の詳細、他の計算結果については当日発表する。

1E03

2 成分相対論的分子理論に基づいた EPR g テンソルの計算

(理研・計算科学研究機構) 中嶋隆人

目的

電子スピン共鳴 (EPR, ESR) は有機分子や遷移金属化合物中の不対電子を検出する分光法として幅広く利用されている。その理論計算は実験で得られた結果を補い解釈するためのアプローチとして重要になってくる。重原子を含む分子に対して高精度な EPR 計算を実現するためには、十分な電子相関効果を含むだけでなく、相対論効果、とりわけ、スピン-軌道 (SO) 相互作用を考慮することが重要になる。本研究では、高精度な EPR g テンソル計算を実現するための新しい計算アプローチを提案する。

理論

EPR の g テンソルは、磁場 \mathbf{B} による有効 Zeeman 相互作用によるエネルギー分裂の関係、

$$\Delta E = E_+ - E_- = \mu_B \mathbf{B} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \quad (1)$$

によって定義される。ここで、 $\mu_B (=1/2c)$ は Bohr 磁子で、 $\tilde{\mathbf{S}}$ は有効スピンである。 E_+ と E_- はそれぞれ縮重 Kramers 状態 Ψ_+ と Ψ_- のエネルギー固有値である。有効スピン $\tilde{\mathbf{S}}$ の定義には任意性があるので、式(1)から g テンソルを一意に決めることはできない。そこで本研究では、次に定義される G テンソルを対角化することにより、G テンソルの主値と主軸を決定することで、g テンソルの主値と主軸を計算する。

$$G_{pq} = \frac{1}{2m^2 \mu_B^2} \frac{\partial^2 (\Delta E)^2}{\partial B_p \partial B_q} \quad (2)$$

m は α スピンと β スピンの電子数の差である。G テンソルは実験においても g テンソルの主値と主軸を決定するために用いられている。 ΔE は \mathbf{B} に関して一次であると近似し、さらに $\partial E_- / \partial B_p = -\partial E_+ / \partial B_p$ の近似を使うと、

$$G_{pq} = \sum_r \left[\frac{4c}{m} \frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_p} \right] \left[\frac{4c}{m} \frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_q} \right] \quad (3)$$

となる。ここで、 $E_+(J_r)$ はスピン量子化軸を $r (=x, y, z)$ としたときの Kramers 状態 Ψ_+ のエネルギーである。

$$E_+(J_r, \mathbf{B}) \cong E_+(J_r, 0) + \sum_{p=x, y, z} B_p \left\langle \Psi_+(J_r, 0) \left| \frac{\partial H(J_r)}{\partial B_p} \right| \Psi_+(J_r, 0) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= E_+(J_r, 0) + \sum_{p=x,y,z} B_p \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{OZ} | \Psi_+(J_r, 0) \rangle \\
&\quad + \sum_{p=x,y,z} B_p \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{SZ} \sigma_p | \Psi_+(J_r, 0) \rangle
\end{aligned} \tag{4}$$

であるから,

$$\frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_p} = \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{OZ} | \Psi_+(J_r, 0) \rangle + \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{SZ} \sigma_p | \Psi_+(J_r, 0) \rangle \tag{5}$$

となる. ここで, h_p^{OZ} と h_p^{SZ} は, それぞれ軌道 Zeeman とスピン Zeeman 演算子である. つまり, \mathbf{G} テンソルの各成分はスピン量子化軸 q の $\partial E_+ / \partial B_p$ を計算することで得られ, \mathbf{g} テンソルは得られた \mathbf{G} テンソルを対角化することで決定される. このとき, \mathbf{g} テンソルの主軸は \mathbf{G} テンソルの主軸と一致し, \mathbf{g} テンソルの主値は \mathbf{G} テンソルの主値の平方根で与えられる.

本研究では $\partial E_+ / \partial B_p$ を計算するために, 変分的に SO 相互作用を考慮したスピン分極型 2 成分相対論的分子理論に用いる. 2 成分相対論的分子理論に基づいた電子 \mathbf{g} テンソルの計算に関しては, これまでにいくつかのアプローチが提案されているが, 今回提案するアプローチの特徴は, スピン分極効果を含みながらも主軸を自動的に決定することができ, 非対称分子にも適用できる点にある. また, 電子相関効果を密度汎関数法に加え, MP2 摂動法のレベルで考慮することができるのも特徴である.

結果

ここでは, 過去報告された \mathbf{g} テンソル計算で実験結果を再現できていないふたつの分子 SnH_3 と TiF_3 の計算結果を実験値とともに表に示す. 相対論効果は 3 次 Douglas-Kroll 法により考慮した. MP2 法の計算結果は実験値との一致が非常に良い. 当日は理論の詳細とあわせ, その他の分子に対する \mathbf{g} テンソルの計算結果を紹介する予定である.

表: SnH_3 , TiF_3 分子の \mathbf{g} テンソルの計算値 (ppt)						
	HF	BP86	LC-BLYP	MP2	Other calc.	Exptl.
SnH_3 (垂直)	13.1	30.3	30.5	18.4	42.7	23.0
TiF_3 (xx, yy)	-156.2	-40.8	-77.3	-128.7	-79.7	-123.7

参照軌道を用いた分子軌道の局在化法：励起状態への応用

(京大院工) ○長谷川 淳也、河津 励、松田 建児

【序】視物質^[1a]、蛍ルシフェリン^[1b]、蛍光蛋白質^[1c]などの光機能性蛋白質における励起エネルギー準位の制御機構（カラーチューニング・メカニズム）について、QM(SAC-CI)/MM(AMBER)計算に基づいた研究を行ってきた。これらの系では、蛋白質の効果を静電相互作用として記述することで、十分本質的な議論が可能であった。蛍光蛋白質の研究においては、色素周辺の蛋白質の電子構造を考慮した計算も行い、蛍光エネルギーは約 0.1 eV 程度低下するが、相対的なエネルギー準位には影響しないことを確認している^[1c]。ところが、バクテリオロドプシン M 中間体の研究^[1d]では、色素周辺の電子構造の効果により、蛍光エネルギーが約 0.25 eV 低下するという結果を得た。蛋白質の電子状態が励起状態のエネルギー準位に及ぼす効果は、機能発現機構の観点からも研究する価値があると考えられる。

蛋白質の励起状態を電子構造レベルで解析する際、蛋白質の電子状態をアミノ酸残基やペプチド結合などを単位とすると化学的直観において理解しやすい。従って、そのような構造単位に一電子軌道を局在化することが好ましい。更には、そのような構造単位の分子軌道として、我々が日頃見慣れた形状の軌道を用いると理解が容易である。これまで分子軌道を局在化する方法は多数報告されているが、事前に定義した領域に、事前に定義した形状に局在化できる方法は余り知られていない。Corresponding orbital transformation (COT)変換^[2a]

$$\sum_{j,k} V_{i,j}^\dagger \langle \phi_j^{RMO} | \phi_k^{CMO} \rangle W_{k,l} = \langle \bar{\phi}_j^{RMO} | \bar{\phi}_k^{CMO} \rangle = \delta_{i,j} \quad (1)$$

を用いると参照軌道(RMO, $\{\phi_i^{RMO}\}$)と canonical molecular orbital (CMO, $\{\phi_i^{CMO}\}$)を双直交化できるが、変換後の軌道が変化するので RMO に対応する形状の分子軌道を得ることが困難である。

そこで本研究では、ポテンシャル面の不連続性を消去するために開発された minimum orbital deformation (MOD)法^[2b]と Pipek-Mezey(PM)法^[2c]を組み合わせる分子軌道の局在化法^[2d]を提案する。更には、得られた局在化軌道を用いて励起状態を計算し、波動関数が簡素化できること^[2d]、蛋白質内励起エネルギー移動の解析^[2e]、色素の励起に伴う蛋白質の電子構造の応答を解析する際に有用であることを示す。

【計算スキーム】最初に全系の CMO と部分系の RMO の重なり積分を計算し、特異値分解により RMO と重なりのある空間 $\{\chi_j\}$ とそれに直交する空間に分割する。前者は、MOD 法

$$\langle \phi_i^{RMO} | \chi_j \rangle W_{j,k} = \langle \phi_i^{RMO} | \phi_k^{MOD} \rangle, \quad \mathbf{W} = (\bar{\mathbf{M}}^\dagger \bar{\mathbf{M}})^{-1/2} \bar{\mathbf{M}}^\dagger, \quad [\mathbf{M}]_{i,j} = \langle \phi_i^{RMO} | \chi_j \rangle \quad (2)$$

を用いて RMO との重なりが最大になるような MO へと変換し、後者については PM 法を用いて局在化 MO に変換する。PM 法は σ - π 軌道間の混合をしないので、以下の計算例が示すように、PM 法を適用する領域を適切に定義すれば化学的直観に合う軌道を計算できる。

【結果と考察】 Fig. 1a に示されたモデルペプチド分子での計算例を示す。破線が各フラグメントの境界である。フラグメント 1-3 については参照軌道を使用して MOD 法を、その他の部分は PM 法を用いて局在化した。Fig. 1b-e に本方法で得られた局在化軌道を示す。用いた参照軌道は

四角の枠内に示した。全系に非局在化する CMO と対照的に、参照軌道によく一致するように全系の分子軌道が局在化したことが分かる。また、PM 法を用いて局在化した部分についても、ペプチド結合に局在した非共有電子対や π 軌道が得られた^[2c]。

次に、得られた局在化軌道を用いて、励起状態の計算 (CIS/D95) を行った。CMO を用いると、局所励起や電荷分離が混合したような一見複雑な電子構造が得られる (Fig. 2a)。一方、局在化軌道を用いると、あるアミノ酸残基の局所励起であることが明らかになる。即ち、非局在化した CMO を用いると、局所的な励起状態を記述する為に、軌道の回転を表現する電子励起配置が必要となり、波動関数が複雑化することがわかる。

本方法を用いた励起エネルギー移動についての研究も行っている^[2d]。孤立系として計算した参照軌道を用いることでドナー・アクセプターの定義が明確であり、領域に局所的な一電子基底を用いるので化学的な解析が容易になる^[2d]。

また、イントロで述べたバクテリオロドプシンの M 中間体について、脱プロトン化シッフ塩基(DPSB)から 3 Å 圏内に入るアミノ酸を含んだモデル (Fig. 3a) を構築し、局在化軌道を用いて励起状態計算 (CIS/6-31G*) を行った。励起配置 ($i \rightarrow a$) を、 i, a が属する fragment 毎にタイプ分けし、各タイプ毎に係数の最大値をプロットした (Fig. 3b)。その結果、DPSB の局所励起の次に重要になるのは、DPSB との CT 励起や各フラグメントの局所励起であることが分かった。特に、DPSB 近傍に存在する TYR176, TRP82, TRP173 (Fig. 3a) の寄与が現れている。他方でアミノ酸残基間の CT 遷移は殆ど寄与していないことが分かる。

- [1] (a) K. Fujimoto, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, BCSJ 82 (2009) 1140. (b) N. Nakatani, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, JACS 129 (2007) 8756. (c) J. Hasegawa, T. Ise, K. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki, and Y. Shiro, JPC B 114, (2010) 2971. (d) K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, PCCP 12 (2010) 13107.
 [2] (a) A. T. Amos and C. G. Hall, Proc. R. Soc. London, A263 (1961) 483. (b) K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, CPL 356 (2002) 1. (c) J. Pipek, P. G. Mezey, JCP 90 (1989) 4916. (d) J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyota, K. Matsuda, Chem. Phys. Lett. 508 (2011) 171. (e) T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, submitted, 分子科学討論会 2011, 2P113.

Fig. 3 バクテリオロドプシンの第一励起状態の CIS 波動関数の成分解析。(a) 計算モデル。(b) 各励起タイプにおける最大の係数値。

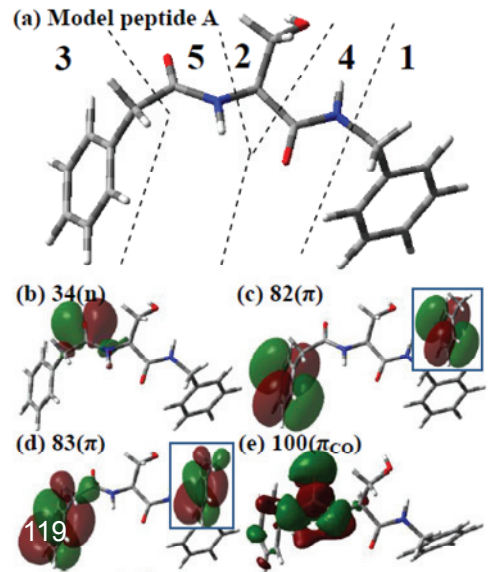
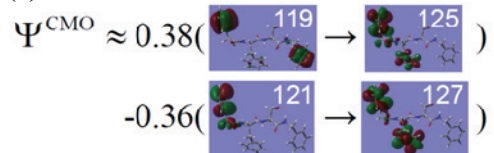


Fig. 1 (a) モデルペプチドの構造と fragment への分割。(b-e) 本方法による局在化軌道。四角枠内は各 fragment において用いられた参照軌道。

(a) CMO を用いた場合



(b) LMO を用いた場合

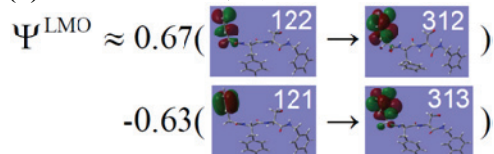
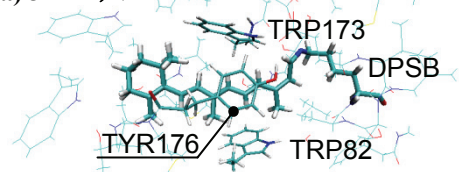
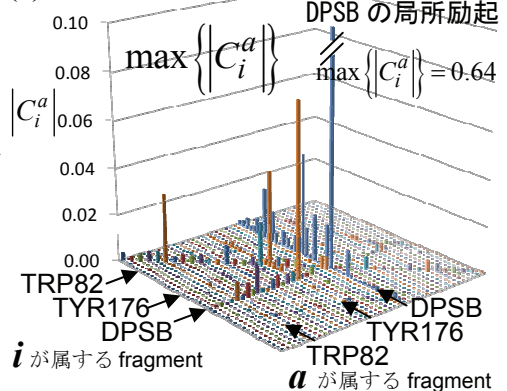


Fig. 2 モデルペプチドの第一励起状態における CIS 波動関数の主配置。(a) CMO と (b) LMO を用いた場合。

(a) 3 Å モデル



(b) 各励起タイプにおける最大係数値



XFELの時間構造測定の実現に向けた多重内殻イオン化状態の理論的研究
 (早大先進理工¹, 理研播磨研究所²) ○今村 穰¹, 初井 宇記²

【緒言】

X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた新しいレーザー科学が始まりつつある。例えば、XFELでは、従来の光源では観測されなかった多重内殻イオン化が起こる[1]。多光子過程であり複雑な振る舞いを示す多重内殻イオン化過程を理解・制御するためには、理論的なアプローチからの知見は必要不可欠である。これまで、発表者らは、窒素分子の3価のイオン状態の安定性に関して理論的研究を行い、これまで発見されていない準安定な励起状態を報告[2]した。去年の本学会においてもアニリン、ピリジン分子の多重イオン化状態の価電子励起に関して報告[3]を行ない、内殻軌道 N1s から2電子がイオン化すると、ピリジン分子の価電子励起エネルギーは変化が極めて少ないが、アニリン分子では可視光吸収帯まで大幅に長波長シフトすることを理論的に示した。しかし、アニリン分子で起こりうる C1s 電子のイオン化等の過程に関しては十分に検討を行っておらず、XFEL の時間構造測定の実現には体系的な検討が必要であった。そこで、本研究では、XFEL による多重内殻イオン化の経路に関して理論的に検討を行う。具体的には、C1s の多重内殻イオン化に関して調べ、時間構造測定の実現可能性を検討する。

【アニリン分子の多重内殻イオン化状態】

密度汎関数理論(DFT)に基づく Δ SCF 法を用いて多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数としてすべての原子に対し cc-pVDZ および六員環の中心に aug-cc-pVDZ の分散関数を用いた。分極状態およびリドベルグ状態を精度良く記述するため汎関数として LC-BLYP を用いた。対象はアニリン分子とし、O1s および C1s の内殻軌道から電子がイオン化した場合を検討する。ただし、C1s は、アミノ基と結合している炭素 1s 軌道を指す。表 1 に Δ SCF 法で得られたアニリン分子の軌道エネルギーを示した。比較のため中性状態の軌道エネルギーも示した。表中の Ry はリドベルグ軌道を表す。

中性分子の場合は、24, 25 番目は、 π 軌道であり、26 番目の軌道は π^* 軌道である。一方、27, 28 番目の軌道は、Rydberg 軌道となる。次に、イオン化した状態に関して考える。C1s⁻¹ 状態では、中性状態と比較すると全体的に軌道エネルギーが安定化することがわかる。また、 π^* 軌道が 27 番目になり、より局在している軌道のイオン化による安定化が大きいたことが示唆される。N1s⁻¹ 状態でも、全軌道において中性の場合と比較し安定化が確認できる。しかし、C1s⁻¹ 状態の場合と比較すると π および π^* 軌道の安定化が少ないことがわかる。また、28 番目の軌道は、 σ^* 軌道となる。C1s⁻² 状態では、C1s⁻¹ 状態よりも安定化が大きくなり、Rydberg

Table 1 Orbital energies (OEs) and their types of neutral and cationic states of aniline molecule in eV.

Orbital No.	Neutral		C1s ⁻¹		N1s ⁻¹		C1s ⁻²		N1s ⁻²	
	Type	OE	Type	OE	Type	OE	Type	OE	Type	OE
1	N1s	-386.03	N1s	-392.38	N1s	-448.68	N1s	-497.76	N1s	-398.82
2	C1s	-275.48	C1s	-328.23	C1s	-281.84	C1s	-288.02	C1s	-366.66
24	π	-9.25	π	-15.25	π	-14.07	π	-19.37	π	-21.55
25(HOMO)	π	-7.87	π	-14.28	π	-14.06	π	-19.01	π	-20.78
26(LUMO)	π^*	2.20	π^*	-4.79	π^*	-3.63	π^*	-11.69	σ^*	-12.12
27	Ry	2.56	π^*	-3.60	π^*	-2.73	π^*	-11.09	σ^*	-9.55
28	Ry	2.78	Ry	-1.80	σ^*	-2.72	σ^*	-8.17	π^*	-7.04

軌道の代わりに分子全体に分布する σ^* 軌道が 28 番目の軌道となる。N1s² 状態でも、基本的な振る舞いは N1s¹ 状態の場合と類似している。-NH₂ 基に局在する σ^* 軌道が安定化し 26, 27 番目の軌道となることがわかる。以上から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和が確認できる。

【アニリン分子の多重内殻イオン化状態からの価電子励起】

Δ SCF 法を用いて得られたアニリン分子の 2 価のカチオン状態(O1s², C1s²)から Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論(TDDFT/TDA)計算を行った。 Δ SCF 法で用いた基底関数・交換相関汎関数をここでも採用した。表 2 にアニリン分子の一重項価電子励起状態の励起エネルギーおよび振動子強度を示した。参考のため中性の価電子励起状態の結果も載せた。まず、中性分子での価電子励起状態を検討する。 π 軌道から π^* 軌道への励起エネルギーは 5.15 eV であり、Rydberg タイプの軌道への励起はそれより高い 5.82, 6.13, 6.67eV となる。すべての遷移が許容遷移であり、3 番目の遷移は特に大きな強度をもつ。これは、励起に関わる軌道が主に 6 員環に広がる軌道であり、対応する双極子積分が大きくなるためと考えられる。

次に多重イオン化した状態からの価電子励起を検討する。C1s 軌道から二重イオン化した場合には、全体的に中性分子よりも励起エネルギーが長波長シフトの傾向を示す。これは、表 1 からわかるように占有軌道の方が非占有軌道より内殻空孔の影響により安定化するためと考えられる。しかし、 π 軌道から π^* 軌道への最低励起においても、励起エネルギーは、4.27, 5.12 eV であり、可視光領域までは長波長シフトしないことがわかる。また、低励起状態には、Rydberg タイプ軌道、 σ^* 軌道への励起は現れなかった。これは、生成された内殻正孔は、6 員環に分布が少ない Rydberg 軌道、 σ^* 軌道を大きく安定化しないためと考えられる。

N1s 軌道から二重イオン化した場合は、中性のみならず C1s からのイオン化と比較しても全般的に励起エネルギーが小さいことがわかる。また、すべての励起が σ^* 軌道への遷移である。これは N1s 軌道に形成された空孔により σ^* 軌道が安定化されるためと考えられる。特に、第 1, 2 励起では、可視光領域の励起エネルギーになっていることがわかる。振動子強度は全般的に小さいことがわかる。これは、 π 軌道と σ^* 軌道とが主に分布する空間が異なるためと考えられる。

以上の検討から、XFEL で C1s から二重イオン化が起きた場合でも長波長シフトするが N1s の場合の異なり可視光吸収帯まではシフトしないことがわかった。これは、C1s の正孔が占有・非占有軌道を比較的同等程度安定化させたためと考えられる。この正孔と軌道との相互作用の関係は一般的と考えられることから、多様な物質における新奇多重イオン化状態に関し、価電子励起エネルギーの予測を今後可能とする。更に、当日の発表では、XFEL の時間構造測定の実現可能性についても議論する。

Table 2 Excitation energies (eV) and oscillator strengths of neutral and cationic states of aniline molecule.

Neutral			C1s ²			N1s ²		
Main transition	$\Delta\epsilon$	f	Main transition	$\Delta\epsilon$	f	Main transition	$\Delta\epsilon$	f
25(π)-26(π^*)	5.15	0.0442	25(π)-26(π^*)	4.27	0.1425	25(π)-26(σ^*)	3.30	0.0011
25(π)-28(Ry), 25(π)-27(Ry)	5.82	0.0099	24(π)-26(π^*)	5.12	0.1894	24(π)-26(σ^*)	3.58	0.0016
25(π)-27(Ry), 25(π)-28(Ry)	6.13	0.1403	22-26(π^*)	6.02	0.0000	25(π)-27(σ^*)	3.81	0.0082
25(π)-29(Ry)	6.67	0.0069	21-26(π^*)	6.12	0.0017	24(π)-27(σ^*)	4.04	0.0002

[1] L. Young *et al.*, Nature, 466, 56 (2010).

[2] 今村穰, 初井宇記, 第 13 回理論化学討論会(札幌), 1P08 (2010).

[3] 今村穰, 初井宇記, 第 4 回分子科学討論会(豊中), 2P118 (2010).

1E06

[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ウレア基修飾ビフェニルおよびターフェニル系の アニオンセンシングにおける蛍光出力機構に関する理論的研究

(北大工¹・北大院工²) ○屋内一馬¹・島田遼太郎²・瀧瀬啓太²・覚知豊次²・佐藤信一郎²

【緒言】現在、アニオン分析には主に機器分析法が用いられている。たとえば、イオンクロマトグラフィー法は質量分析法と組み合わせることで複数の無機アニオンをいっせいに識別かつ定量することが可能であるため広く用いられている。しかしながら、機器分析法は測定機器自体が高価であることや前処理が煩雑で時間がかかるといった欠点がある。そこで、溶液中の微量なアニオンに応答して色彩変化を起こす比色アニオンセンサーが目視による簡便かつ迅速な分析を可能とする点で大きな注目を集めている。比色アニオンセンサーはアニオンを捕捉するレセプターと信号出力部位を連結することで構成される。我々はこれまで種々の比色アニオンセンサーを開発してきたが^[1]、今回、高感度化を目指して信号出力として蛍光を用いる蛍光アニオンセンサーポリマー**poly-1**を合成した。**poly-1**は種々のアニオン種を捕捉検出可能であり、アニオン種に応じて蛍光強度が変化することを見出した。**poly-1**のTHF溶液にF⁻とCl⁻を加えた時の蛍光スペクトル変化を示す(**Fig. 1**)。アニオン濃度が高いときに、F⁻を加えたときには消光しCl⁻を加えたときには増光するという興味深い結果が得られた。(アニオン濃度が低い時にはF⁻,Cl⁻共に増光した。)本研究では、いくつかのモデル分子系(**Chart 2**)に対して *ab initio* 分子軌道法により蛍光の増光・消光機構の検討をおこなった。

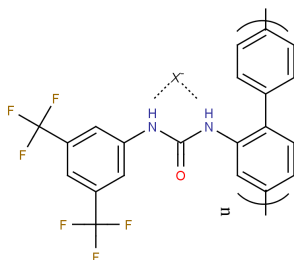


Chart 1 Poly-1

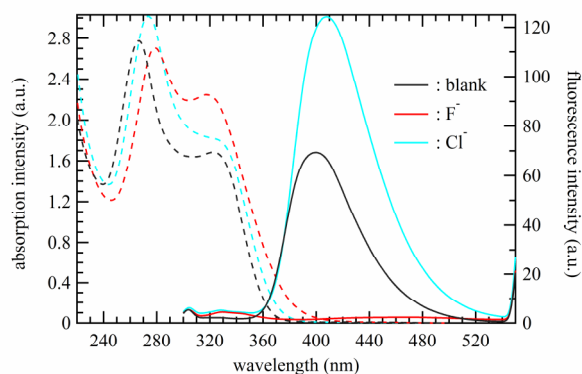
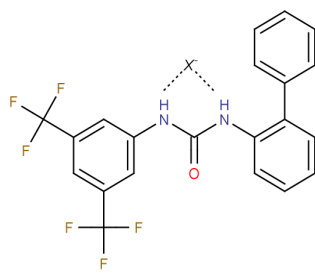
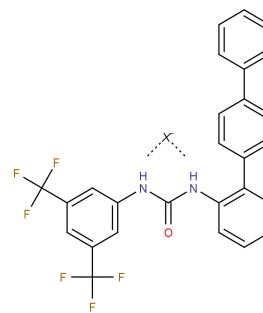


Fig. 1 Absorption (dashed line, [**poly-1**] = 100 unit-M) and fluorescence (solid line, $\lambda_{exc} = 278$ nm, [**poly-1**] = 0.1 unit- μ M) spectra of **poly-1** in THF at 25 °C with TBAF (red) and TBACl (blue) ([anionic guest] = 1mM

【方法】 B-1X⁻, T-1X⁻ (X=free, F, Cl⁻)(**chart 2**)の2種類のモデル分子系について B3LYP/6-31+G(d)レベルで構造最適化計算をおこなった。



B-1X⁻



T-1X⁻

Chart 2 Structures of [3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] urea groups-functionalized biphenyl and terphenyl. (X⁻=free, F⁻, Cl⁻)

【結果と考察】 **Fig. 3** 及び **Fig. 4** は、**B-1X⁻**及び **T-1X⁻**(X⁻=free, F⁻, Cl⁻)の空軌道(UMO1~4)のエネルギーダイアグラムである。**B-1X⁻**(X⁻=free, F⁻, Cl⁻)では配位状態が変化しても軌道の交替は起こらず、一方、**T-1X⁻**では配位状態に応じて UMO の軌道の入れ替えがおこなることがわかる。変化が起きた **T-1X⁻**について、詳しくみると、(1) **T-1** と **T-1F⁻**,**T-1Cl⁻** 間で UMO1 と UMO2 の準位が交替し、(2) **T-1** と **T-1F⁻**および **T-1F⁻**と **T-1Cl⁻**間で UMO3 と UMO4 の準位が各々交替した。

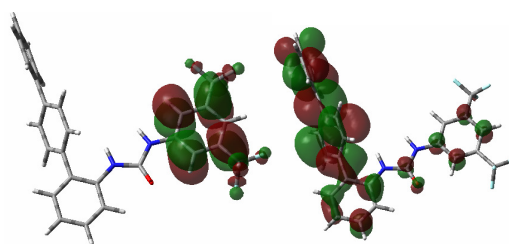


Fig. 2 UMO1 (left) and UMO2 (right) of **T-1**

Table1 に **T1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻)の UMO1~4 の計算結果を示した。UMO1 ではトリフルオロフェニル基上に軌道が局在し(**Fig. 2**)、UMO2 ではターフェニル基上に軌道が局在していた。アニオン濃度が低い時に F⁻、Cl⁻ともに増光したのは、発光量の異なる UMO1 と UMO2 のエネルギー準位の交代によるものと考えられる。アニオン濃度が高いときに F⁻添加により消光した原因を解明するために、TDDFT 法による励起電子状態の計算、およびウレア基が 2 個置換されたモデル分子系についての計算を現在おこなっている。

Table 1 The MO energies of **T1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻) in the ground state obtained by B3LYP/6-31+G(d) calculations.

	UMO1 / eV	UMO2 / eV	UMO3 / eV	UMO4 / eV
T-1	-1.72	-1.66	-1.39	-1.06
T-1F⁻	0.844	1.13	1.33	1.44
T-1Cl⁻	0.761	0.973	1.27	1.28

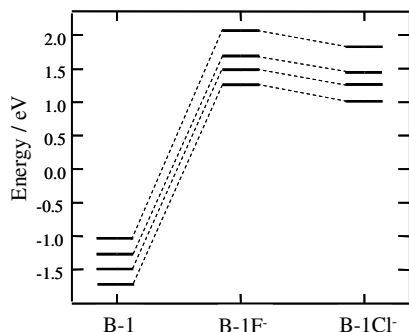


Fig. 3 The energy level diagram for **B-1X⁻** (X⁻=free, F⁻, Cl⁻).

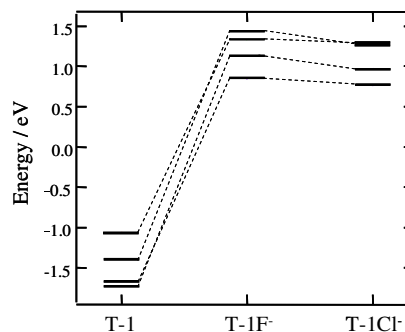


Fig. 4 The energy level diagram for **T-1X⁻** (X = Free, F⁻, Cl⁻).

[1] R. Kakuchi, Y. Tago, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi: *Macromolecules* **42**, 4430(Jul,2009).
R. Sakai, S. Okada, R. Kakuchi, M. Ziabka, S. Umeda, K. Tsuda, T. Satoh, T. Kakuchi: *Macromolecules* **43**, 7406(2010).

レーザー場誘起の多電子ダイナミクスにおける 自然軌道のエネルギー交換

(¹東北大院理, ²東大院理, ³大阪府大院理)

○河野 裕彦¹, 加藤 毅², 小山田 隆行¹, 小関 史朗³

【序】高強度近赤外光を原子・分子に照射すると、イオン化によって放出された電子がレーザー電場で揺さぶられ親イオンに再接近し、軟X線領域の高次高調波を発生する。現在では、この広いスペクトルを持つ高次高調波を利用して100 アト秒以下のパルス幅を持つ光が作り出されている。これは電子の運動を捕らえることができる時代が近づきつつあることを意味している。

時間に依存した外場と分子中の電子との非摂動的相互作用が引き起こす動力学過程の理論的記述は、分子分光のみならず化学反応などを理解する上でも極めて有用である。電磁場と電子との1体の相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーは、多電子間のエネルギー交換を経て、振動などの自由度に流れていく。このような1体の相互作用から多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかには、電子間の相互作用、つまり、電子相関が深く関わっている。最近、近赤外レーザーによるイオン化において、一つの電子が連続的に多光子を吸収してイオン化するか、多くの電子がエネルギーを交換しながらイオン化するかを直線偏光と円偏光を使って区別する実験が報告され[1]、理論面からもこのような多電子間あるいは軌道間のエネルギー交換を定量化する手法の開発が必要とされている。

【Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法の開発】本研究では、多電子系ダイナミクスを評価するために、時間 t に依存するSlater 行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ で展開された多配置波動関数 $\Phi(t)$ を用いた[2]。

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

ここで、 $C_I(t)$ は配置間相互作用係数であり、Slater 行列式のなかの分子軌道 $\{\phi_k(t)\}$ も時間とともに変化させる (M は配置の数)。 $\{\phi_k(t)\}$ に対しては、イオン化の連続状態を記述できるようにグリッド基底を採用した。(1)式をDirac-Frenkel の時間依存の変分原理に代入すると、 $C_I(t)$ と $\{\phi_k(t)\}$ が従う運動方程式が求まる。このMCTDHF 法では、 $\{\phi_k(t)\}$ も時間発展させるので、少ない電子配置で多電子系の時間発展を効率的に近似できる。

【高強度近赤外光による分子のイオン化】ピーク強度 10^{14} W/cm² 程度の近赤外光と相互作用するH₂分子のイオン化を調べた。9つの分子軌道を考慮して、81個のSlater行列式の時間発展を求めた。偏光軸が分子軸 z と平行な場合、 z 軸に沿って大振幅の往復運動をするが(偏光面に垂直な方向にも広がっている)、最も空間的に広がる自然軌道は $2\sigma_g$ 軌道であり、最も大きい占有数を持つ $1\sigma_g$ がこれに続いている。係数 $C_I(t)$ の大きさも考慮すると、 $1\sigma_g$ の連続状態成分がイオン化に最も大きく寄与していた。分子軸と平行な偏光では、 $1\pi_g$ や $1\pi_u$ などの π 軌道からのイオン化確率は軌道の各lobeからのイオン化の波の間の相殺的干渉のために小さく、分子軌道の“個性”がその電子ダイナミクスに強く反映している。本MCTDHF 法によっ

て、束縛状態とイオン化を記述する連続状態とを同等に扱うことが可能となった。

【自然軌道間のエネルギー交換】多配置波動関数 $\Phi(t)$ から得られる各時刻での自然軌道 $\phi_j(t)$ に対しては、レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ からの1体相互作用で直接得られるエネルギー $S_j(t)$ をユニークに定義できる。

$$S_j(t) = \int_0^t \mathcal{E}(t') \cdot d\mu_j(t')/dt' \quad (2)$$

μ_j は ϕ_j の双極子モーメントである。

次に、電磁場と電子との1体の相互作用から多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかを定量化する。(1)式を使うと、外場と相互作用する系の全エネルギー $E(t)$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E(t) &= \langle \Phi(t) | \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle \\ &= \sum_I^M |C_I(t)|^2 \left[\langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_I(t) \rangle \right. \\ &\quad \left. + C_I(t)^{-1} \sum_{I'(\neq I)}^M C_{I'}(t) \langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_{I'}(t) \rangle \right] \quad (3) \end{aligned}$$

第1項は各軌道に対する平均場近似エネルギーの和で、第2項は軌道間の対相関エネルギーの和で表されるので、 $E(t)$ を「電子相関エネルギーを含んだ瞬間的な自然軌道 $\phi_j(t)$ の時間依存化学ポテンシャル $\varepsilon_j(t)$ 」に次のように分割できる[3]。

$$E(t) = \sum_j^{N_o} w_j(t) \varepsilon_j(t) \quad (4)$$

ここで、 $w_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数、 N_o は軌道の数である。図1に示されているように、 $\varepsilon_j(t)$ と $S_j(t)$ を比較することによって軌道間のエネルギーの交換を解析できる。近赤外光によるイオン化では、 $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ を満たすアクセプタ軌道（例えば、 H_2 では、図1に示されている $2\sigma_g$ 軌道）に分類される軌道が分子のイオン化において重要であることがわかった。 $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ を生み出す他軌道とのエネルギーの交換は電子相関、つまり、(3)式第2項による。

[1] I.V. Hertel et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023003 (2009).

[2] T. Kato and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **128**, 184102 (2008).

[3] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys.* **366**, 46 (2009).

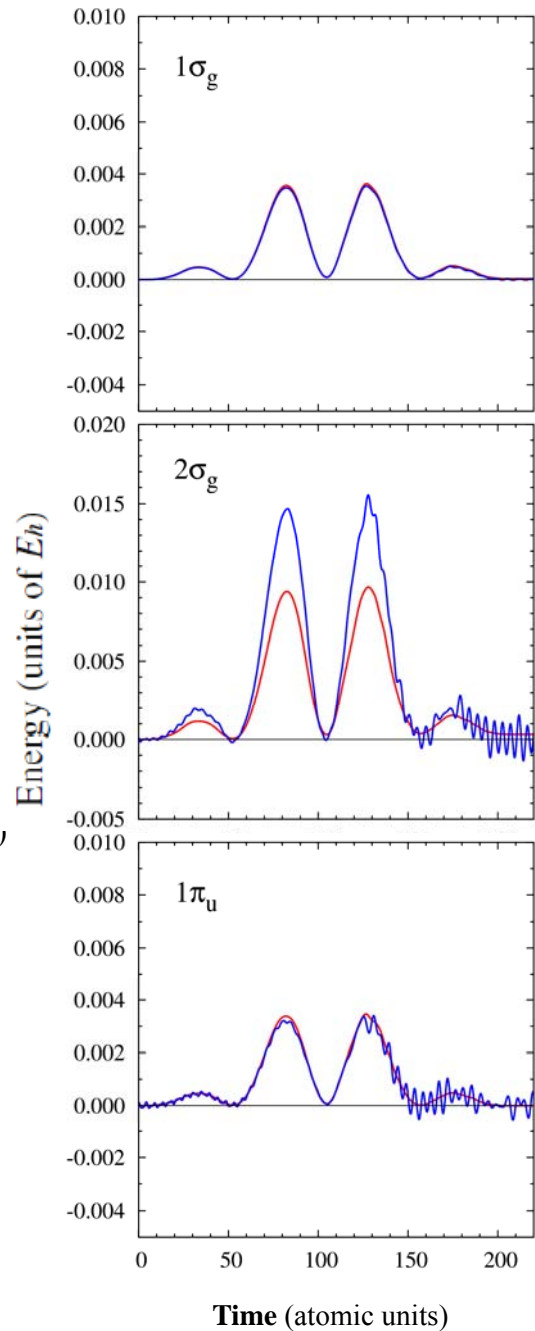


図1 ピーク強度 10^{14} W/cm^2 、波長 760 nm の 2 サイクルパルスから H_2 の自然軌道 $\phi_j(t)$ に入ったエネルギー $S_j(t)$ (赤線) と $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t) = \varepsilon_j(t) - \varepsilon_j(0)$ (青線)。時間の原子単位は 0.024 fs。 $1\sigma_g$ の場合、両者はほとんど重なり、他の軌道とのエネルギー交換が小さい。

1E08

分子動力学シミュレーションによる π 共役系高分子 PPV の

励起移動ダイナミクス

(名大院・工¹, テキサス大学²) ○山田 篤志¹, Peter J. Rossky²

【序】 電界発光や半導体の性質を持つ π 共役系ポリマーは有機デバイス材料として注目されており、その中の代表的な分子の PPV (poly-p-phenylenevinylene) (図 1) は多くの研究・開発が行われてきた。このポリマーは光の吸収によりエキシトン(励起電子とホールペア)を生成し、 π 共役鎖上を移動する。この励起エネルギー移動のメカニズムの解明は学術的な分野においても興味深い。従来研究されてきた励起エネルギー移動反応は、光合成の光捕集系 LH2 のような発色団が空間的に明確に分離された系で議論されてきた。一方、PPV ではポリマー鎖のコンフォメーションが熟揺らぎし、特にベンゼン環同士をつなぐ一重結合に大きなねじれを生じる。このねじれにより π 共役が切断され、長いポリマー鎖が”subunit”と呼ばれるいくつかのブロックに分離される。この subunit が一つの発色団として機能しポリマー鎖上の subunit 間で励起エネルギーの incoherent なホッピング移動が起こるというメカニズムが提案されている。これは従来の系とは異なる新しいタイプの励起エネルギー移動と考えられている。しかしながら、この”subunit”は曖昧な概念である上に、分子構造の特にダイナミクスを考慮した描像は明らかにされていない。本研究では、PPV の電子励起状態の分子動力学シミュレーションを実行することにより、励起エネルギー移動の描像および π 共役ポリマーの分子運動との相関を解析する。

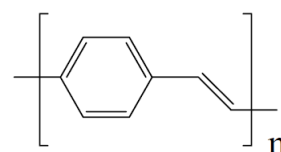


図 1 PPV

【計算】 PI/QCFF 法を用いて第一励起状態のシミュレーションを行った。この方法では、 π 電子に対しては半経験的な分子軌道計算を行い、 σ 電子には経験的ポテンシャル関数を適用する。励起状態の計算には CIS 法を用いた。真空中の 20 unit(20 個のベンゼン環)の PPV (原子数 278)を用意し、電子基底状態による常温での平衡化を 20 本の軌跡に対して行った後、第一励起状態の計算を NVE アンサンブルでそれぞれ 500 fs 行った。

【結果】 PPV の励起状態の軌跡から 4 種類の典型的なエキシトンの振る舞いが得られた。図 2 にその典型例を示す。

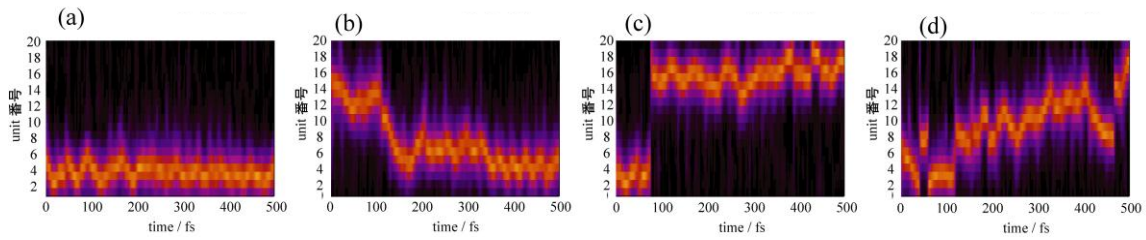


図 2 励起後 500 fs のエキシトン(赤・紫色部分)の時間発展の例。横軸は時間(fs)、縦軸はポリマーの unit 番号。

(a)の例ではエキシトンが同じ位置に留まっているが、(c)ではある位置から別の位置へ突然エキシトンがジャンプした。これまでモデルとして考えられてきた subunit 間のエキシトンの遷移が、分子シミュレーションにより同様な振舞が再現された。(b)ではエキシトンが連続的にポリマー上を移動した。(d)では、エキシトンの連続的な移動と不連続なジャンプの組み合わせによる振る舞いが見られた。このように、ポリマー上のエキシトンのダイナミクスは、subunit 間のホップ機構に加えて、subunit そのものが時間依存してポリマー上を移動する機構の2つのメカニズムがあることが得られた。特に後者の subunit、すなわち発色団そのものの領域が時間依存するという励起エネルギー移動のメカニズムは、従来のように発色団をある分子に固定した描像とは異なる。

エキシトンの領域とポリマーのコンフォメーションとの相関を調べるため、図 3(a)に縦軸をポリマーのユニット番号としてエキシトンの領域(ピンク色)とベンゼン環の間の一重結合のねじれ角(白色：平面に近い状態($\cos\phi \geq 0.92$)、青色：ねじれた状態($\cos\phi < 0.92$))を示す。エキシトン領域は概ねポリマーの平面部分にあることが得られた。

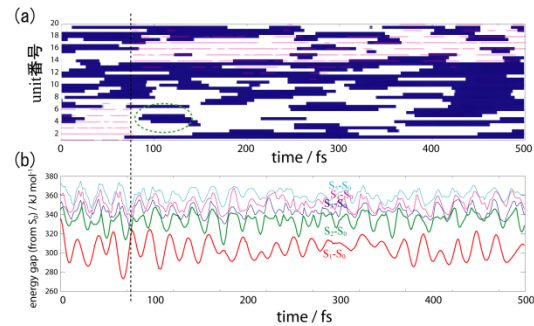


図 3

これより、subunit はポリマー上の平面領域に相当することが確認でき、さらにその領域に生成されたエキシトンが熱揺らぎによる平面領域の変化とともに移動する描像が得られた。また、約 80 fs での不連続なエキシトンのジャンプ前後において、ジャンプ前のエキシトン領域に生じた捻じれたコンフォメーション(点線の緑色の丸で囲まれた青色部分)により、他の平面領域へエキシトンがジャンプしていることが得られた。図 3(b)に各励起状態と基底状態とのエネルギーギャップの時間発展が示されている。ジャンプの起きた 80 fs では、 S_2 と S_1 が接近しポテンシャル交差が起きていることがわかる。この時に電子状態の性質が変わりエキシトンの領域が変化していることが得られた。

1E09 Photo-excited Non-adiabatic Dynamics in Nano Materials

(京大院理¹, University of Washington², University of Rochester³)

○金賢得¹, Madrid Angie B.², Prezhdo Oleg V.³

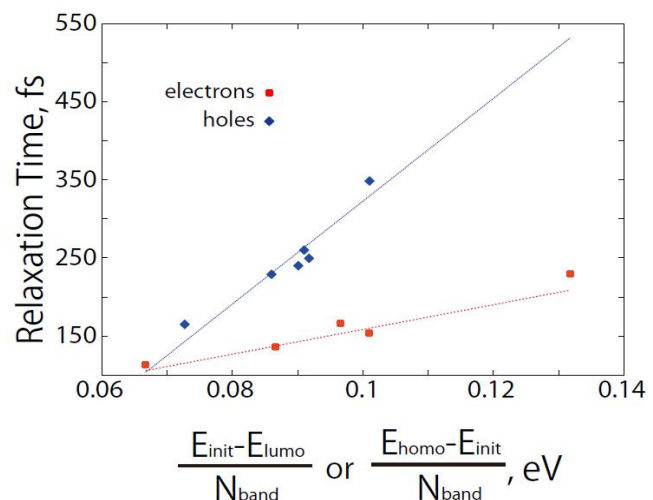
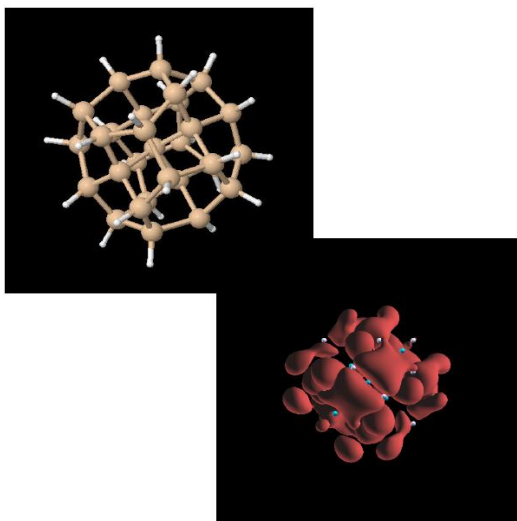
【Symmetric Band Structures and Asymmetric Electron and Hole Nonadiabatic Dynamics in Si and Ge Quantum Dots】

ナノスケールの半導体素子である量子ドットに閉じ込められた電子-正孔ペアは、従来のバルク半導体が示さなかった新しい物性を示すと期待されており、現在も多くの基礎的・応用的研究がおこなわれている。量子ドットの次世代光デバイスとしての可能性は、電子・正孔とフォノンの相互作用による励起エネルギーの散逸過程で決まるといってよい。本研究では、太陽電池素子として圧倒的シェアを誇るSiとGe量子ドットについて、光励起後の電子・正孔とフォノンとの相互作用によるエネルギー散逸過程を時間依存第一原理シミュレーションにより初めて考察した。

[1]

その結果、量子ドット内の状態密度がバルクのそれとは定性的に異なり、価電帯と電導帯でほぼ等しくなることを示し、しかもその対称な状態密度にも関わらず電子が正孔よりずっと高速で緩和することを発見した。このような状態密度からは計れない非自明な緩和過程は、時間依存第一原理計算によってその緩和ダイナミクスに注目したからこそ発見することができたと言える。我々は、この非対称な緩和が量子ドットとその表面を覆う水素原子との結合振動モードが電子とより強くカップリングしやすいことに起因することも突きとめた。さらに、励起エネルギー半減期から見積もられた電子・正孔の緩和速度がフォノン結合強度の二乗ときれいな比例関係にあることを見出し、新しいタイプのフェルミの黄金則が満たされていることを示した。

本研究によって、量子ドットの産業化へ向けて、従来のサイズ・形・組成の変更によってだけでなく、表面原子の操作によっても電子・正孔緩和ダイナミクスをコントロールできる可能性があることが示された。

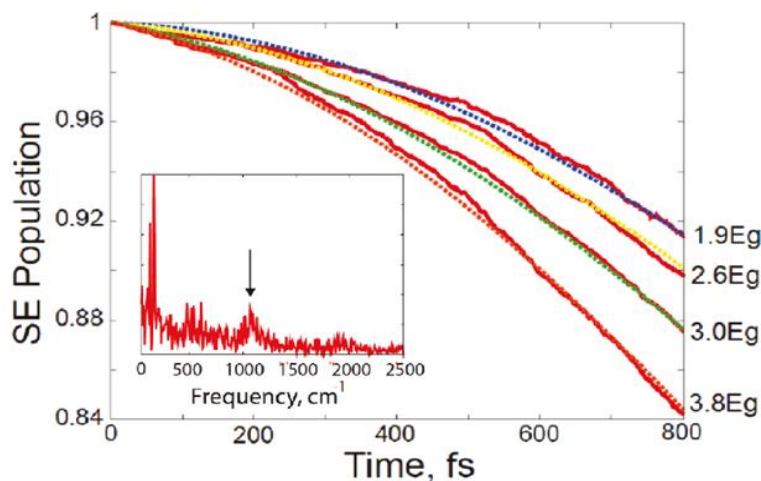
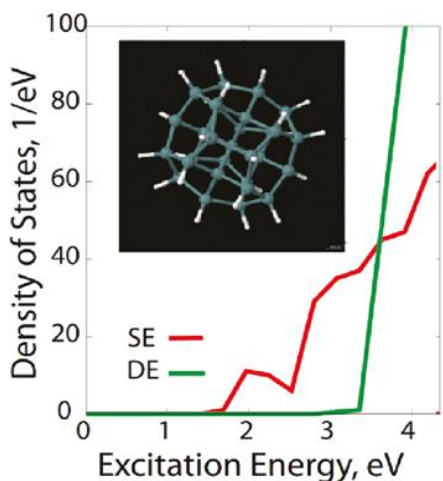
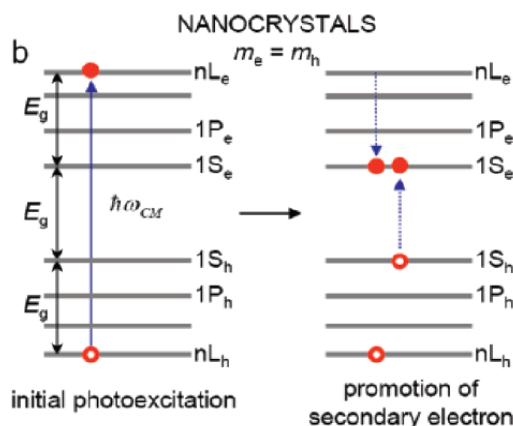


【Multi Exciton Generation and Recombination Dynamics in Ge Quantum Dot】

量子ドット内に高エネルギー励起子が生成されると、フォノンとの相互作用によって励起エネルギーの大部分は熱として散逸される。[1] しかし、右図のように高エネルギー励起子がある余剰エネルギーを使ってまた別の励起子を生み出すことができれば、エネルギー熱散逸は回避され、また同時に複数のキャリアを生み出すことができる。(MEG過程) 反対に複数の励起子が合体し1つの高エネルギー励起子が形成される

MEG過程はフォノンによる熱散逸を増大させる。この様にMEG/MER過程は量子ドットにおける励起ダイナミクスを支配し、エネルギー効率を大きく左右する重要な現象であり、現在盛んな研究が行なわれているが、未だにそのメカニズムや効率については議論が続いている。

発表者は、多励起子基底で展開した時間依存シュレディンガー方程式を直接効率的に解くアルゴリズムを開発することで、MEG/MER過程の数値実験を行なうことに初めて成功した。[2] 我々の数値実験手法は、Nonadiabaticカップリングを非摂動的に扱いながら、MEG/MER過程をリアルタイムで追うことができ、しかも両方の過程を同時に記述することができる。詳細な解析の結果、Ge量子ドットにおいて、MEG過程の効率が初期エネルギーに比例する事、MEG過程は主にMulti Excitonの最低エネルギー状態がゲートウェイとなって発生している事を見出した。またバンドギャップ以下の励起でも、フォノンエネルギーにアシストされてMEG過程が起こりえることを発見した。現在はSiやdefect付加など他の様々な種類の量子ドットやナノチューブなど他のナノ半導体素子におけるMEG/MER過程を追究している。(投稿済、及び投稿準備中)



【参考文献】

- [1] [Kim Hyeon-Deuk](#) and Oleg V. Prezhdo, *Nano Lett.* **11** 1845(2011)
- [2] [Kim Hyeon-Deuk](#), Angeline B. Madrid and Oleg V. Prezhdo, *Dalton Trans.* **45** 10069 (2009); selected as Special Issue “Solar Energy Conversion”; Dalton Transactions' Most Highly Rated Articles

【序】近年, 分子とバルク金属・半導体からなる界面における電子移動の問題は, 太陽電池や光触媒などの光機能界面の効率向上の観点からその重要性が増している。吸着分子の電子状態は, バルク金属・半導体の持つフェルミエネルギー近傍の連続的なエネルギー帯と相互作用して有限寿命の共鳴状態となる。界面現象において重要な電子移動の速度はこの寿命の逆数に対応し, 共鳴状態の複素エネルギー固有値の虚部から求めることができる。従来, 表面吸着分子系に対する量子化学的なアプローチとして, バルク表面の一部をクラスターとして切り取って吸着分子との合成系の電子状態計算をするクラスターモデル (Conventional Cluster Model; CCM) が用いられてきたが, CCM のハミルトニアンはエルミートであり複素エネルギー固有値を持つ共鳴状態を解として持ち得ない。そこで我々は, クラスター末端で外向波境界条件を課すことでクラスターを開放系として扱う開放系クラスターモデル (Open-boundary Cluster Model; OCM) を提案し, その有用性を簡単なモデル系を用いて示してきた [1]。本研究では, 実空間グリッド表示の密度汎関数法に基づく電子状態計算プログラムに OCM を実装し, Cs/Cu(111) 系へ適用する。

【OCM アプローチに基づく第一原理計算の概要】

(1) 外向波境界条件の導入 外向波境界条件は吸収ポテンシャル法 [2] によって導入した。これにより, 解くべき Kohn-Sham 方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] - iv_{\text{abs}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

は純虚数のポテンシャル $-iv_{\text{abs}}(\mathbf{r})$ を含み, 軌道エネルギーは複素数 $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ となる。固有ベクトルは c-積 $(\psi_i|\psi_j) = \int \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ に関して規格直交となる。通常のエルミートノルムは $\langle \psi_i|\psi_i \rangle \geq 1$ となるため, 全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ も c-積で定義するのが自然である。また, 物理量の実部と虚部はそれぞれ期待値とゆらぎを表現するという Berggren [3] の解釈に従い, Kohn-Sham Fock 演算子の構築に必要な電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \text{Re} \{ \psi_i(\mathbf{r})^2 \} \quad (2)$$

と定義した。ここで f_i は軌道 i の占有数であり, 複素数の軌道エネルギー $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ と化学ポテンシャル μ から

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \frac{\gamma_i}{(\epsilon - \epsilon_i^r)^2 + (\gamma_i/2)^2} \quad (3)$$

によって計算される。(3) 式から分かるように, OCM の基底状態は非整数占有数で規定される。

(2) 励起状態計算 励起状態は, (1)–(3) 式によって定められた基底状態に対する線形応答の計算によって求められる。非整数占有数を持つ状態に対する線形応答理論の拡張は容易に行うことができ, 得られた表式は Jørgensen [4] によってグラドカノニカル Hartree-Fock 状態について導出されたものと本質的に等価である。

【Cs/Cu(111)系の励起状態についてのベンチマーク計算】励起状態に関する複数の実験研究があるCs/Cu(111)系について、ベンチマーク計算を行った。CsはCu(111)に対してon topサイトで吸着することから、最小モデルとしてCsCu二原子分子を考えることができる。CsCuに対する予備的な結果については昨年の討論会で報告した。本研究ではCsCu₁₃（表面第一層に7個、第二層に6個の合計13個のCuで表面を表現）についての計算と合わせて励起スペクトルおよび電子移動速度について議論する。Cs, Cuは擬ポテンシャルを用いてそれぞれ6s, 4s電子のみを露に扱い、交換相関汎関数V_{xc}には局所密度近似を用いた。Fig. 1a, 1bはそれぞれ、計算で得られたCsCu, CsCu₁₃の吸収スペクトルである。CsCu

にはA, B, C, Dの4つ, CsCu₁₃にはE, Fの2つの強いピークが存在する。Fig. 1aの囲みの中の軌道はピークA, Bの励起に關与する軌道で、励起A, Bはほぼ $\phi_{occ} \rightarrow \psi_a, \phi_{occ} \rightarrow \psi_b$ の一電子励起で記述される。つまり、CsCuの最もエネルギーの低い強い励起は、基板CuからCs 6sp σ 軌道への励起であり、過去の多くの実験や簡単なモデルポテンシャルを用いた理論計算の帰属と一致する。しかしながら励起エネルギーは実験値の3.0 eVよりやや低く、実験[5]では強いピークは2つ(3.0 eVおよび4.1 eV)しか観測されておらずスペクトルの再現性からも疑問が残る。一方、CsCu₁₃のスペクトルは実験とほぼ同じ位置に2つの強いピークを持つ。Fig. 2に示された励起Eの遷移密度分布(Total)は複雑な形状をしているが、主配置の成分PI, PIIに分けてみると、PIはCs回りの動径モードと表面垂直モードが結合した基板Cuの励起、PIIは基板CuからCs 5d σ への励起からなっていることが分かる。過去の帰属とは異なるが、基板励起の寄与は低被覆率でもピークが観測されることと符合し、Cs 5d σ の寄与も過去に実験的な指摘がある[5]。また、Eについての電子移動に起因する寿命は41 fsで、実験値の50 fs[6]と定量的な一致が得られたことから、OCMに基づくCsCu₁₃の励起状態計算の信頼性は高いと考えられる。以上、CsCu₁₃の様な小さなクラスターを用いながらも、Cs/Cu(111)の励起状態の性質を定量的に再現することに成功し、OCMに基づく第一原理計算の有効性が実証されたと考えられる。

【参考文献】[1] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB **76** (2007) 235401.; CPL **457** (2008) 241.; PRB **80** (2009) 035430. [2] T. Gonzalez-Lezana et al., JCP **120** (2004) 2247. [3] T. Berggren, PL **33B** (1970) 547. [4] P. Jørgensen, JCP **57** (1972) 4884. [5] D. A. Arena et al., PRB **56** (1997) 15404. [6] S. Ogawa et al., PRL **82** (1999) 1931.

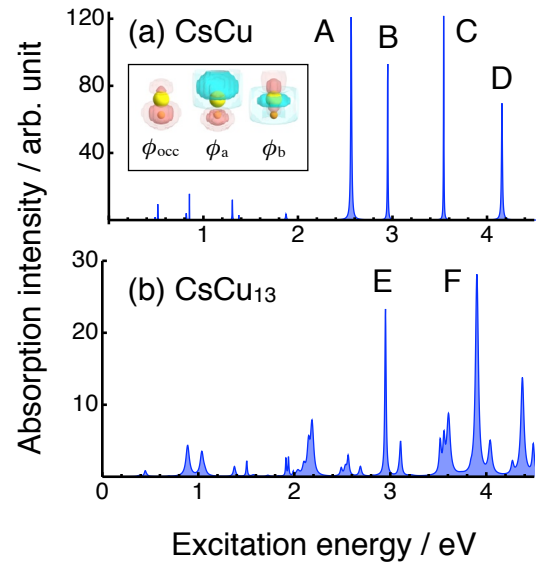


Fig.1 : Photoexcitation spectra for (a) CsCu and (b) CsCu₁₃

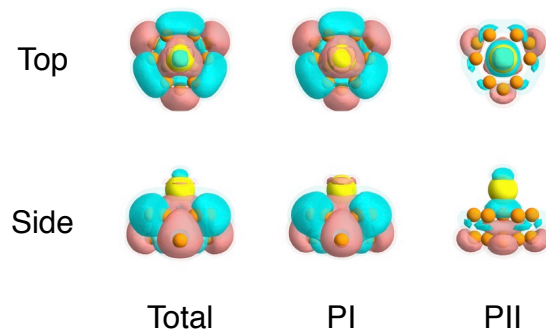


Fig.2 : Transition densities for the excitation E of CsCu₁₃