

# 1E11

## 周期系に向けたガウス関数遮蔽ハイブリッド汎関数法(Gau-PBE)の開発

(理研・計算科学<sup>1</sup>, 東大院・工<sup>2</sup>)○宋 鍾元<sup>1</sup>, 山下 晃一<sup>2</sup>, 平尾 公彦<sup>1</sup>

### 【序】

近年、環境・エネルギー問題で半導体を用いた太陽電池や固体燃料電池などで用いられる新規材料の開発が緊急に必要とされている。新規材料の固体や表面界面あるいは半導体クラスターのバンドギャップの予測には密度汎関数法(Density Functional Theory : DFT)が用いられているが、局所密度近似(Local Density Approximation : LDA)であっても一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation : GGA)であっても DFT 汎関数によるバンドギャップは実験値を過小評価することがよく知られている。この問題に対してはすでに Scuseria グループにより長距離力である Hartree-Fock(HF) 交換エネルギーをスクリーニングする手法である hybrid 汎関数 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 法[1](HSE)が開発され、既存の汎関数に比べて周期系によるバンド計算が非常に高精度であることが認められている。しかし、HSE は誤差関数を用いる HF 交換積分を使うため、長い Coulomb tail を持つ HF 交換項の積分計算がボトルネックになり、hybrid 汎関数としてバンド計算に用いられるのに大きな障害になっている。本研究では、この問題の解決するために HSE で用いられた誤差関数による HF 交換項のオペレータをガウス型関数に変え、計算時間の短縮や、他の化学的性質の計算精度の向上を図る。

### 【理論】

既存の LC 法[2]、HSE[1]、HISS[3]は、以下のように交換相互作用を短距離部分と長距離部分に分割し、短距離部分は DFT の交換汎関数、長距離部分は(HF 交換積分で記述する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \left(\frac{1}{r_{12}} - O_{12}\right) + O_{12}$$

$$O_{12}^{\text{LC}} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$O_{12}^{\text{HSE}} = c_x \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$O_{12}^{\text{HISS}} = c_x \frac{\text{erfc}(\mu_{\text{SR}} r_{12}) + \text{erfc}(\mu_{\text{LR}} r_{12})}{r_{12}}$$

ここで  $\mu$ 、 $a$ 、 $k$ 、 $c_x$  はそれぞれの汎関数に対して長距離と短距離の HF 交換項の割合を決

めるパラメータであり、 $O_{12}$  はそれぞれの汎関数の HF 交換項で用いられる 2 電子積分オペレータである。図 1 はそれぞれの汎関数での HF 交換項の寄与する割合を表している。HISS は誤差関数を二つ使うことで、高精度の反応障壁の計算もできる汎関数である。図のように、周期系に向けた hybrid 汎関数である HSE と HISS は長距離 HF 交換相互作用が遮られている。今回我々が提案する Gau 法[4]は LCgau 法の長距離 HF 交換を DFT 交換項に取り換えることによって周期系に向けたガウス型関数による hybrid 汎関数を作ることができる。Gau 法での HF 交換項のオペレータは以下のような簡単な形で技術ができる。

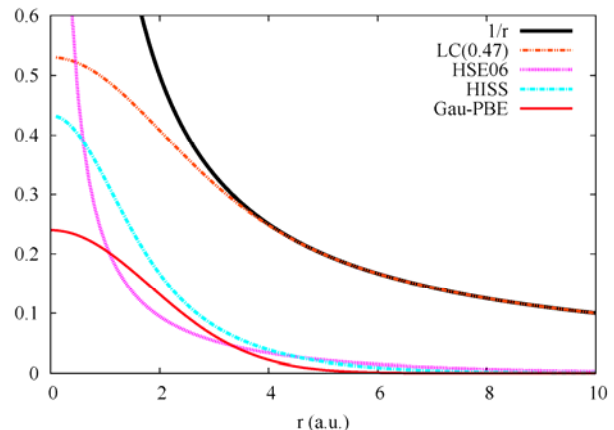


図 1. 様々な hybrid 汎関数による HF 交換演算子の成分

$$O_{12}^{\text{Gau}} = \beta e^{-ar_{12}^2}$$

### 【計算方法】

Gau 法を PBE 交換相関汎関数に適用し、Gau 法のパラメータ  $\alpha$  と  $\beta$  を G2set の原子化エネルギーの二乗平均(rms)誤差と 4 倍の重みをかけた化学反応障壁セット NTB38+NHTBH38 での rms 誤差の和で最少化するように最適化した( $\alpha=0.15$ ,  $\beta=0.24$ )。最適化された Gau-PBE を SC/40 test set のバンドギャップ計算に適用した。計算速度の比較のため、5 つの半導体(C,Si,CSi,BN,BP)のバンド計算にかかる cpu 時間の絶対誤差(MAE)を用いた。これらのすべての計算は周期境界条件とスクリーニング方法を適応した Gau-PBE を Gaussian09 に実装して行った。

### 【計算結果】

表 1 に示すように、Gau-PBE は HSE に比べて、原子化エネルギーを除いて、より高精度な計算結果を与えた。また、周期系のバンド計算でかかった計算時間は約半分短縮できたことを確認できる。HISS と比べても反応障壁計算は同程度でありながら(HISS : 1.7~1.8 kcal/mol)[3]、より高精度でバンド計算ができる(HISS : 0.4 eV 以上)[3]。詳細な分析や様々な系に対する計算結果は当日発表する。

表 1. 様々な汎関数による原子化エネルギーの rms 誤差と反応障壁エネルギーとバンドエネルギーの MAE と 5 つの半導体のバンド計算でかかった平均 cpu 時間。

property	# of data	error	PBE	HSE06	Gau-PBE
Atomization energy of G2 set	(148)	rms / kcal mol <sup>-1</sup>	17.9	6.2	8.8
Barrier height of NTB38 + NHTBH38	(68)	MAE / kcal mol <sup>-1</sup>	9.28	4.31	1.98
Band gaps of SC/40 test set	(33)	MAE / eV	1.2	0.3	0.2
cpu time per 1st cycle of SCF	(5)	MAE / min	14	100	32
cpu time per one single point	(5)	MAE / min	121	448	266

### 【参考論文】

- [1] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, J Chem Phys **118**, 8207 (2003).
- [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, J Chem Phys **115**, 3540 (2001).
- [3] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria and A. Savin, J Chem Phys **127**, 221103 (2007).
- [4] J.-W. Song, K. Yamashita, and K. Hirao, J Chem Phys *submitted*.

## 1E12

局所応答分散力(LRD)法の開殻系および励起状態への展開  
(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) ○五十幡 康弘<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3</sup>

### 【緒言】

密度汎関数理論(DFT)は分子の計算に広く用いられているが, 分散力が重要となる弱い相互作用の記述が困難とされてきた。近年, DFT に対する分散力補正法が複数提案されており, 当研究室でも局所応答分散力(LRD)法<sup>[1,2]</sup>の開発と数値検証を行ってきた。この方法は, 系の電子密度から第一原理的に分散力補正エネルギーを計算するため, 経験的な補正法よりも開殻系や励起状態における弱い相互作用を高精度に記述できると期待される。本研究では, LRD 法を開殻系および励起状態に適用し, その妥当性について検証する。

### 【理論】

LRD 法による分散力補正エネルギーは, 二次の摂動論による分散力エネルギーを多中心多極子展開し, 密度応答関数に局所応答近似を適用することで次式のように得られる。

$$E_{\text{disp}} = -\sum_{nn'} \sum_{aa'} \sum_{bb'} R_{ab}^{-n} R_{a'b'}^{-n'} \Gamma_{nn'}^{aa',bb'}[\rho] f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\rho]) f_{\text{damp}}^{(n')}(R_{a'b'}, [\rho]) \quad (1)$$

式(1)は二中心相互作用( $a = a'$ かつ $b = b'$ )および三中心・四中心相互作用( $a \neq a'$ または $b \neq b'$ )の和で構成される。本研究では, 展開中心は原子核の位置とし, 二中心相互作用については $n+n'=6,8,10$ , 三中心・四中心相互作用については $n+n'=6$ で展開を打ち切った。 $f_{\text{damp}}$ は短距離での発散を回避するためのダンピング関数で, 原子間距離と系の電子密度の両方に依存する。 $\Gamma$ は系の電子密度を用いて得られる項で

$$\Gamma_{nn'}^{aa',bb'}[\rho] = \frac{1}{2\pi} \sum_{tu} \sum_{t'u'} S_{tu}^{ab} S_{t'u'}^{a'b'} \times \int_0^\infty d\omega \alpha_{tt'}^{aa'}(i\omega) \alpha_{u'u'}^{bb'}(i\omega) \quad (2)$$

と与えられる。ここで $t$ と $u$ は多極子展開に現れる添え字で $t=l_1m_1$ ,  $u=l_2m_2$ であり,  $S$ は多極子展開による角度因子である。 $\alpha_{tt'}^{aa'}$ は原子( $a=a'$ )または原子対( $a \neq a'$ )の分極率と解釈される量で, 以下のように与えられる。

$$\alpha_{tt'}^{aa'}(i\omega) = \frac{1}{2} \{ \alpha_{tt'}^{a(a')} (i\omega) + \alpha_{t't}^{a'(a)} (i\omega) \} \quad (3)$$

$$\alpha_{tt'}^{a(a')} (i\omega) = \int d\mathbf{r} w_a(\mathbf{r}) w_{a'}(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \omega^2} \times \nabla R_t(\mathbf{r}) \cdot \nabla R_{t'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}) \quad (4)$$

ここで $w_a$ は空間分割関数,  $\omega_0$ は分散関係の長波長極限,  $R_t$ は体球調和関数である。 $\alpha_{tt'}^{aa'}$ はDFTの数値積分のルーチンを利用して計算可能である。

### 【計算方法】

開殻系に対するLRD法の精度を開殻系と比較するために, 希ガスダイマーと希ガス-ハロゲン原子の相互作用を計算した。また, 励起状態における分子間相互作用として, サンドイッチ型のベンゼン二量体を計算した。組み合わせる交換相関汎関数はLC-BOPとし, 基底関数は二原子分子に対してaug-cc-pVQZ, ベンゼン二量体では6-31++G(d,p)を用いた。基底関数重なり誤差はcounterpoise法により補正した。LRDエネルギーは, DFTまたはTDDFT計算で得られた電子密度からpost-SCF的に見積った。

## 【結果と考察（１）：二原子間の相互作用】

LRD 法を用いて計算した希ガスダイマーおよび希ガス-ハロゲン相互作用の平衡核間距離と相互作用エネルギーをそれぞれ Table 1, 2 にまとめた。比較対象として、経験的な分散力補正法 (DFT-D)<sup>[3]</sup>による計算結果(LC-BOP+D)も掲載した。CCSD(T)法による値を参照値とし、参照値からの差分を括弧内に示した。閉殻系では LRD 法と DFT-D に大きな違いは見られないが、DFT-D は開殻系で平衡核間距離を小さく見積る傾向がある。また、開殻系ではどちらも相互作用エネルギーを参照値に対して過大評価するが、LRD 法の方がその程度は小さい。これらの違いは系の電子状態を分散力補正に反映することの有無が原因と考えられる。また、相互作用エネルギーの過大評価は塩素よりフッ素を含む系で相対的に大きく、分散力補正をスピン密度に依存した形にすることで誤差が減少すると期待される。

Table 1. Equilibrium distances of rare gas dimers and rare gas-halogen interactions (in Å).

	LC-BOP+LRD	LC-BOP+D	CCSD(T)
He <sub>2</sub>	2.96 (-0.02)	2.99 (0.01)	2.98
Ne <sub>2</sub>	3.09 (-0.01)	2.95 (-0.15)	3.10
Ar <sub>2</sub>	3.78 (0.00)	3.71 (-0.07)	3.78
NeF	2.94 (-0.02)	2.72 (-0.24)	2.96
ArF	3.10 (-0.09)	2.97 (-0.22)	3.19
HeCl	3.28 (-0.06)	3.08 (-0.26)	3.34
NeCl	3.34 (-0.03)	3.19 (-0.18)	3.37
ArCl	3.56 (0.08)	3.50 (0.02)	3.48

Table 2. Interaction energies of rare gas dimers and rare gas-halogen interactions (in cm<sup>-1</sup>).

	LC-BOP+LRD	LC-BOP+D	CCSD(T)
He <sub>2</sub>	10.1 (2.7)	10.0 (2.7)	7.3
Ne <sub>2</sub>	38.1 (9.4)	44.8 (16.1)	28.7
Ar <sub>2</sub>	124.0 (27.1)	129.9 (33.0)	96.9
NeF	63.5 (25.7)	100.4 (62.6)	37.8
ArF	144.3 (66.5)	201.6 (123.8)	77.8
HeCl	48.3 (19.3)	61.3 (32.3)	29.0
NeCl	91.3 (34.2)	115.3 (58.3)	57.1
ArCl	213.3 (42.6)	244.6 (73.8)	170.8

## 【結果と考察（２）：ベンゼン二量体】

ベンゼン環の平面間距離  $R$  を変化させたときの第一励起状態のポテンシャル曲線を Figure 1 に示す。LRD 法の適用によって、相互作用エネルギーが大幅に増加したことがわかる。分散力補正された結合エネルギー(0.56 eV)、分子間距離(3.1 Å)は CASPT2 法による計算値(0.42 eV, 3.05 Å<sup>[4]</sup>)や実験値(>0.36 eV<sup>[5]</sup>, 3.0-3.6 Å<sup>[6]</sup>)に近い値となり、励起状態でも分散力補正が重要である可能性が示唆された。

当日は励起状態の水素結合に LRD 法を適用した結果や、自己無撞着な取り扱いについて述べる予定である。

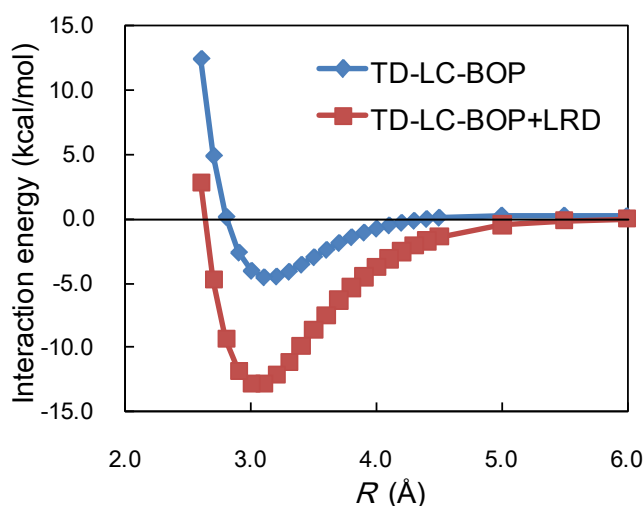


Figure 1. Potential energy curves of the first excited-state sandwich benzene dimer by TDDFT calculations.

[1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009).

[2] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194101 (2010).

[3] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).

[4] T. Rocha-Rinza, L. DeVico, V. Veryazov, and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 268 (2006).

[5] F. Hirayama and S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1939 (1969).

[6] T. Forster, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **8**, 333 (1969).

## 1E13

### 長距離交換相互作用補正 TDDFT による吸収スペクトルの計算と その物理的要因の解析

(キヤノン(株) 解析技術開発センター) 河田功、新田浩也

【緒言】色材の性能は、その吸収スペクトルによって決定される。吸収スペクトルは色材の励起状態を反映しており、正確な吸収スペクトルの予測のためには、高精度励起状態計算が不可欠である。励起状態の計算においては、低コスト、高精度の点で時間依存密度汎関数法 (TDDFT) が良く用いられているが、通常良く用いられる汎関数 (純粋 GGA 汎関数や hybrid 汎関数) では、電荷移動型 (CT) 励起や、アセン系の  $L_a$  型励起を精度よく予測できないことが報告されている。これらの問題は、通常の汎関数が長距離の交換相互作用を適切に記述できないことにあると考えられている。常田氏らにより開発された長距離交換相互作用補正 (LC) 法[1]はこの記述を改善するものであり、上記対象の計算でその有効性が実証されている[1],[2]。しかしながら、多くの計算による検証はその数値結果のみを基にしたものが多く、上記対象において LC 法による「補正効果」は具体的にどこに現れ、結果としてスペクトルの何を改善するかという詳細な要因については殆ど触れられていない。

そこで、本研究では LC 法による吸収スペクトルの計算に加え、対応する励起状態について、軌道および電子密度のレベルから解析することで、そのスペクトル生成の物理的な要因を明らかにし、励起状態の性質の理解を深めることを目的とする。

【計算および解析】基底状態の構造最適化は、MP2/6-31g\* レベルで行った。この基底状態の構造を用いて TDDFT による励起状態の計算を行った。このとき汎関数は LC 汎関数として LC-BLYP、比較のために、純粋 GGA、hybrid 汎関数としてそれぞれ BLYP, B3LYP を用いた。また、参照として、高精度 post-Hartree-Fock 法である SAC-CI による計算も行った。用いた基底は 6-31g\* である。これらの電子状態計算はすべて市販ソフトである Gaussian03[3]および Gaussian09[4]を用いて行った。さらに、軌道および電子密度のレベルの解析として、自然遷移軌道[5] (NTO: Natural Transition Orbitals)、遷移密度 (TD: Transition Density) および電荷差密度 (CDD: Charge Difference Density) [6]を用いた解析を行った。これらの計算は、分子軌道データに対するポスト処理として、内製コードを用いて行った。TD ( $\rho^T$ ) はスペクトル強度に直接関係のある量であり、基底関数  $\chi(r)$  を用いて

$$\rho^T(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (1)$$

と表される。ここで、行列  $Q$  は  $i$  番目の占有軌道から、 $a$  番目の仮想軌道への遷移に対応する遷移ベクトル  $T_{ia}$  および LCAO 係数  $c$  を用いて、

$$Q_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i \in \text{occ.}, a \in \text{virt.}} T_{ia} (c_{i\mu} c_{a\nu} + c_{a\mu} c_{i\nu}) \quad (2)$$

と表される。このとき、スペクトルの吸収強度を表す遷移モーメント  $\mu$  は、TD を用いて、以下のように計算される。

$$\mu = e \int r \rho^T(r) dr \quad (3)$$

また、CDD ( $\Delta\rho$ ) は遷移に伴う空間的な電子密度変化を表したものであり、

$$\Delta\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^n \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (4)$$

と表される。ここで、行列  $P$  は、以下のように記述される。

$$P_{\mu\nu}^n = \sum_{a \in \text{virt.}} \sum_{i, j \in \text{virt.}} T_{ia} T_{ja} c_{i\mu} c_{j\nu} - \sum_{i \in \text{occ.}} \sum_{a, b \in \text{virt.}} T_{ia} T_{ib} c_{a\mu} c_{b\nu} \quad (5)$$

上式において、第一項は占有軌道からの電子遷移に伴い生成される正孔(hole)の分布を表し、第二項は、仮想軌道への電子遷移に伴い生成される電子(electron)の分布を表す。

【計算結果】計算対象は、分子内 CT 性の励起状態を持つ分子として N-Phenylpyrrole、アセン系分子として Naphthalene および Pentacene を取り上げ、各種汎関数を用いた TDDFT および SAC-CI による計算を行い、低励起状態を求めた。それぞれの系について、LC-BLYP による計算は、SAC-CI 計算による励起スペクトルを良く再現することが分かった。下の図 1 は、各種汎関数による計算で得られた N-Phenylpyrrole の(a)局所励起 (LE) 性の励起状態および(b)CT 性励起状態における TD (左) および CDD(右)を示している。図中 E は励起エネルギー、f は振動子強度を表している。また、黄土色および紫色の分布はそれぞれ、励起により電子が減少した部分(hole)と、増加した部分 (electron) を示している。LE 性励起状態では、3つの汎関数について TD および CDD の分布に大きな違いは見られず、TD は分子全体に密に分布しており、それぞれ高い振動子強度 (0.441, 0.473, 0.423) が得られる。一方、CT 性励起状態では、CDD の分布には3つの汎関数について大きな違いは見られないが、TD の分布には本質的な違いがみられる。LC-BLYP の結果では TD は他の汎関数の結果に比較してより密に分布しており、その結果高い振動子強度 (0.299) が達成されていることが分かる。NTO の結果を含めたより詳細な解析結果およびアセン系分子の結果は当日報告する。

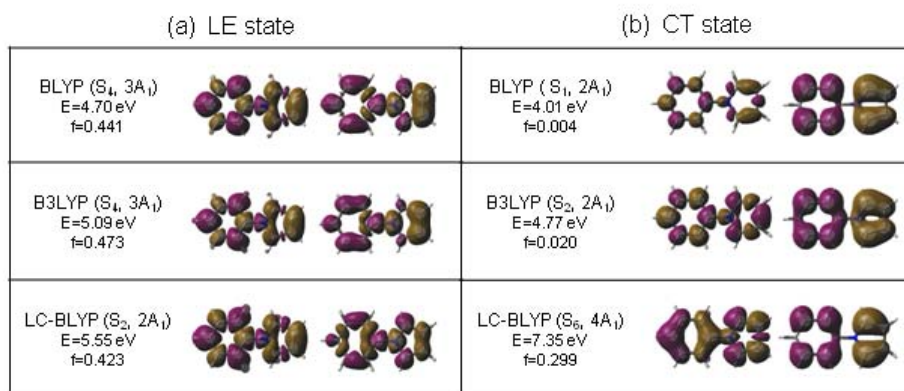


図 1 .N-Phenylpyrrole の(a)LE 性励起状態および(b)CT 性励起状態における TD(左)および CDD(右)

- [1] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, J. Chem. Phys. **120**, 8425 (2004).
- [2] R. M. Richard, J. M. Herbert, J. Chem. Theory Comput. **7**, 1296 (2011).
- [3] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [4] Gaussian 09, Revision A.1. M. J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] R. L. Martin, J. Chem. Phys. **118**, 4775 (2003).
- [6] M. Sun, P. Kjellberg, F. Ma and T. Pullerits, Chem. Phys. Lett. **401**,558 (2005).

## 1E14 Pentacene/C<sub>60</sub>の局所励起・電荷移動励起エネルギー：

### 長距離補正密度汎関数法に基づくアプローチ

○南拓也<sup>1</sup>、Frédéric Castet<sup>2</sup>、中野雅由<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup>ISM Université de Bordeaux)

【序】 持続可能な社会の実現に向けた新たなエネルギー源として太陽電池が注目を集めている。特に有機太陽電池は作製法が比較的容易で安価に大量生産が可能であることから、次世代の太陽電池として期待されている。有機太陽電池において光から電気へとエネルギーを変換するためには、光吸収による電子-ホール対の生成の後、ドナー(D)/アクセプター(A)界面のポテンシャル差による電子-ホール分離を経て自由電荷を生成させる必要がある。すなわち、D/A 界面での電荷分離機構の解析には界面近傍の励起状態の電子構造、特に電荷分離の推進力である局所励起状態と D/A 間電荷分離励起状態との間のエネルギー差を定量的に予測することが重要である。有機太陽電池で扱われる比較的大規模な分子集合体の励起状態計算には、計算コストの少ない密度汎関数法 (DFT) が有用であるが、その結果の信頼性は汎関数に大きく依存するためその適用には十分な注意を要する。近年、交換相互作用を以下の式のように短距離、長距離成分に分割し、長距離電子間の交換相互作用を Hartree-Fock 交換項で扱う長距離補正密度汎関数 (LC-DFT) 法が提案され、電荷移動励起エネルギーの半定量的な予測が可能となった[1]。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

しかし、一般に近似汎関数には delocalization error が存在することが知られている。これは、非整数電子系のエネルギーが整数電子系のエネルギーに対して線形依存性を示す、 $E(N + \delta) = (1 - \delta)E(N) + \delta E(N + 1)$ [2]という条件を満たさないことに起因している。近年、LC-DFT 法の range separating parameter ( $\mu$ ) をこのエネルギー線形条件を課して最適化することで、非経験的にパラメータを最適化する方法が提案されている[3]。本研究では、有機太陽電池として用いられるペンタセン/C<sub>60</sub>の局所励起状態と電荷分離励起状態を各種量子化学計算 (CIS, TD-B3LYP, TD-LC-BLYP) により計算した結果を、実験値から推測した励起エネルギーと比較し、delocalization error free 条件を課して最適化された TD-LC-BLYP 法の適用性について議論する。

【計算手法とモデル】ペンタセンと C<sub>60</sub>のモノマーを各々B3LYP/6-31G\*\*により構造最適化した。Delocalization error の解析のため、無限遠に離れた荷電ダイマーモデル(R-R)<sup>±</sup>を考慮し、電荷の非局在化状態と局在化状態との間のエネルギー差、 $\Delta E_{\text{DE}} = E(\text{R}^{0.5\pm} - \text{R}^{0.5\pm}) - E(\text{R}^{\pm} - \text{R})$ を求める。エネルギーの線形依存性より  $\Delta E_{\text{DE}}$  がゼロに等しいとき delocalization error free 条件が満たされるため、 $\mu$  に対する  $\Delta E_{\text{DE}}$  の変化を計算することで、最適  $\mu$  値を非経験的に決定できる。ペンタセン/C<sub>60</sub>モデル複合体として、D/A 界面で予想される分子配向を再現するように、C<sub>60</sub>に対してペンタセンの長軸が垂直に配向した構造を考慮した (図 1)。ペンタセンの吸収波長は太陽光のピーク波長にほぼ一致することから、この系ではペンタセンが光を吸収した後 D/A 界面で電荷分離が生じると考えられる。したがって、

本研究では、電荷分離を引き起こす推進力となるペンタセンの局所励起エネルギーとペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギーの間のエネルギー差に注目する。励起エネルギーの参照値として、ペンタセンの局所励起エネルギーに関しては気相中のペンタセンの励起エネルギーの実験値 (2.312 eV) [4]を採用し、ペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギーは以下の式により推測した。

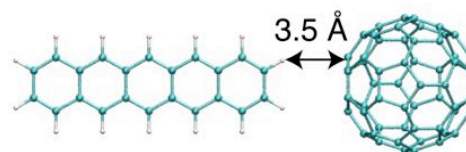


Fig. 1. Pentacene/C<sub>60</sub> モデル

$$\omega_{CT}^{\text{estimate}} = \left( IP_{\text{pentacene}} - EA_{C_{60}} \right) + \sum_{\substack{i \in \text{Pentacene} \\ j \in C_{60}}} q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \quad (2)$$

第三項はペンタセン上のホールと C<sub>60</sub>上の過剰電子との間のクーロン引力であり、*i*番目の原子上電荷 *q<sub>i</sub>*を CIS/6-31G(d)で求めた電荷分離励起状態の natural charge を用いて計算した。IP<sub>pentacene</sub>と EA<sub>C<sub>60</sub></sub>はそれぞれ気相中の実験値 (6.589 eV, 2.683 eV) [5][6]を採用し、第三項の寄与を加えて最終的に電荷分離励起エネルギーを  $\omega_{CT}^{\text{estimate}} = 2.479 \text{ eV}$  と推測した。

**【結果】** 図2に  $\Delta E_{DE} (= E(R^{0.5\pm} - R^{0.5\pm}) - E(R^{\pm} - R))$  の  $\mu$  依存性を示す。ペンタセン二量体と C<sub>60</sub>二量体のカチオンとアニオン全てにおいて、 $\mu = 0.20$  近傍で電荷非局在状態と局在状態のエネルギーが一致しており、ペンタセン/C<sub>60</sub>の HOMO と LUMO に関しては、LC-BLYP( $\mu = 0.20$ )法が delocalization error free 条件を近似的に満たすことを示している。Table 1 にペンタセンの局所励起エネルギー(LXP)とペンタセン/C<sub>60</sub>間の電荷分離励起エネルギー(CTX)、及びそれらの差(CTX-LXP)を示す。CTX-LXP 値について実験値に基づく推測値 (estimate value) と比較すると、CIS 法は 1 eV 程度過大評価する一方、TD-B3LYP 法は逆に過小評価して定性的にも再現しない。TD-LC-BLYP 法においても同様に、通常用いられるパラメータ ( $\mu = 0.33, 0.47$ ) は CIS 法同様 1 eV 程度過大評価しており、逆に小さなパラメータ( $\mu = 0.00, 0.10$ )を用いた場合、励起状態の順序が逆転してしまう。これらに対して、delocalization error free 条件を満たす TD-LC-BLYP( $\mu = 0.20$ )法は、CTX-LXP 値をやや過大評価するものの、CTX および LXP の値を比較的良く再現しており、従来法よりも結果が改善されることが判明した[7]。ここで提案した方法は  $\mu$  値を非経験的に決定できるため、任意の DA 系の局所励起および電荷分離励起のエネルギーを高精度に予測することができると期待される。

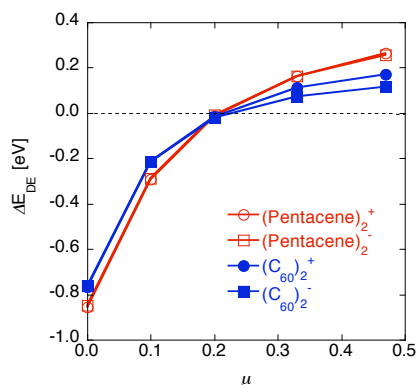


Fig. 2. Delocalization error vs.  $\mu$

Table 1. Excitation Energies [eV] in the Pentacene/C<sub>60</sub> Model Complex

Method	$\mu$	LXP	CTX	CTX-LXP
Estimate value	---	2.312	2.479	0.167
CIS	---	2.898	4.192	1.294
TD-B3LYP	---	1.946	1.087	-0.859
TD-LC-BLYP	0.47	2.604	3.997	1.393
	0.33	2.500	3.668	1.168
	0.20	2.258	2.950	0.691
	0.10	1.903	1.724	-0.179
	0.00	1.662	0.390	-1.272

**【参考文献】** [1] Y. Tawada et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004). [2] J. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982). [3] T. Stein et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2818 (2009). [4] E. Heinecke et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 906 (1998). [5] N. Gruhn et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7918 (2002). [6] X-B Wang *J. Chem. Phys.* **123**, 051106 (2005). [7] T Minami et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1725 (2011).



# 1E16

## 開殻一重項金属-金属結合系の第二超分極率に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○福井仁之, 井上雄大, 重田育照, 中野雅由

E-mail: hfukui@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は量子化学に基づき、新規な非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案している。特に、一重項ジラジカル分子系に注目し、「中間のジラジカル性を有する開殻一重項分子系の第二超分極率( $\gamma$ )は、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較し著しく増大する」ことを見出し、その増大機構の解明および開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。

一方、金属-金属直接結合を有する遷移金属二核錯体は結合次数 3 を超える分子として長年注目を集め、実験、理論の両分野から多くの研究がなされている[3]。遷移金属間の多重結合は図 1 に示すような d 軌道間の相互作用に由来しているが、錯体中の結合距離では d-d 相互作用が弱いために、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$  軌道それぞれがジラジカル性を持つ一重項マルチラジカル錯体であることが量子化学計算から示唆されている。この種の錯体では配位子の種類により金属-金属結合距離と有効結合次数が変化することが知られており、それに伴うジラジカル性の変化も期待される。

金属-金属結合を有する遷移金属二核錯体は安定な一重項マルチラジカル性を示す化合物として非常に興味深い錯体であるが、その NLO 物性に着目した研究は少なく、特に、開殻性 (マルチラジカル性) との相関に焦点を当てた研究は皆無である。そこで本研究では、この種の錯体の三次 NLO 物性 (静的 $\gamma$ ) を開殻性の観点から検討し、その発現機構を解明する[4]。

【モデル系・計算手法】 実際の錯体では、金属-配位子間の電荷移動や金属-金属結合の開殻性に対する配位子の影響など、配位子に起因した $\gamma$ への効果は無視できないが、本研究では金属-金属結合の開殻性と $\gamma$ の相関に焦点を当てるため、配位子のない遷移金属二核系をモデル系として扱う。典型的な遷移金属二核錯体である Cr(II)二核錯体は電子相関の強い系として知られており、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$  軌道それぞれが中程度以上のジラジカル性を有すると期待されることから、Cr(II)-Cr(II)系をモデル系として選び、そのジラジカル性と静的 $\gamma$ の相関を検討した。また、比較対象として電子相関の弱い Mo(II)-Mo(II)系も取り扱う。Cr(II)、Mo(II)の電子配置はそれぞれ[Ar](3d)<sup>4</sup>(4s)<sup>0</sup>、[Kr] (4d)<sup>4</sup>(5s)<sup>0</sup>であるため、Cr(II)-Cr(II)系と Mo(II)-Mo(II)系はともに一つの  $d\sigma$  結合、二つの同等な  $d\pi$  結合、一つの  $d\delta$  結合を形成する。

本研究では、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$  軌道のジラジカル因子 $[\gamma(dX), X = \sigma, \pi, \delta]$ を UHF 法で得た自然軌道の HOMO- $i$  及び LUMO+ $i$  の占有数から算出する[5,6]。ここで、ジラジカル因子は 0 から 1 の値をとり、0 と 1 はそれぞれ閉殻、完全ジラジカルに対応する。静的 $\gamma$ の結合軸方向成分は、有限場法に基づき、UCCSD 法で求めた外場存在下でのエネルギーから算出される。本研究では各軌道のジラジカル性と $\gamma$ との相関を詳細に解析するため、 $\gamma$ を  $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$  軌道の寄与 $[\gamma(dX), X = \sigma, \pi, \delta]$ に分解する。これらの値は、

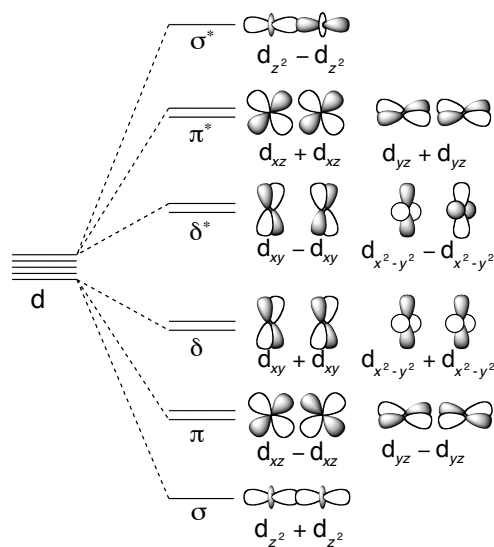


図 1. d-d 相互作用

UCCSD 法で得られる一電子縮約密度の電場による 3 階微分を用いて算出される[7]。これらの計算では、Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論的基底関数 SDD を使用した。

**【結果】**図 2 に Cr(II)–Cr(II)系における、 $y(dX)$ と $\gamma(dX)$  および系の $\gamma$ の結合距離( $R$ )依存性を示す。ここで、 $\gamma(d\pi)$ は等価な二つの  $d\pi$ 軌道のうちの一方の寄与のみを表している。また、図中の色を付けた領域は実在系の結合距離の範囲を表している。 $y(dX)$ は結合距離が長くなるにつれて増大するが、 $R > 1.6 \text{ \AA}$  では、どの  $R$ においても  $y(d\delta) > y(d\pi) > y(d\sigma)$  という傾向が得られた。 $\gamma(dX)$ の  $R$  依存性に注目すると、 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ は  $R$  の増加とともに増大し、最大値に達した後、減少することが明らかとなった。 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ が最大に達する時の  $y(d\sigma)$ と  $y(d\pi)$ の値はそれぞれ 0.776 と 0.576 であり、ある軌道の $\gamma$ に対する寄与はその軌道のジラジカル性が中程度の時に大きくなることが示唆された。 $\gamma(d\sigma)$ と $\gamma(d\pi)$ はそれぞれ中程度の  $y$  で最大値に達するが、そのときの値は $\gamma(d\sigma) \gg \gamma(d\pi)$ である。実在系の結合距離の範囲内では、 $d\sigma$ 軌道の寄与が系の $\gamma$ に対して主寄与であることが明らかとなった。この結果は、Cr(II)–Cr(II)結合を持つCr(II)二核錯体は” $\sigma$ -dominant”の三次 NLO 系であることを示唆している。

Mo(II)–Mo(II)系でも Cr(II)–Cr(II)系と同様の結果が得られたが (図 3)、同じ  $R$  で比較した場合  $y(dX)$  が Cr(II)–Cr(II)系よりも小さいこと、 $\gamma(dX)$ が最大値に達する  $R$  は Cr(II)–Cr(II)系よりも大きいことが判明した。また、実在系の結合距離では  $d\pi$ や  $d\delta$ 軌道の寄与が大きいことも明らかとなり (図 4)、Mo(II)二核錯体は” $\pi$ -dominant”または” $\delta$ -dominant”の三次 NLO 系であることが示唆された。以上の結果は、従来の $\pi$ -dominant な有機 NLO 系には見られない特性であり、結合様式とその開殻性に基づく新たな非線形光学物性発現機構が提案できる。結果の詳細は当日報告する。

**【参考文献】** [1] M. Nakano et al., J. Chem. Phys. **125**, 074113 (2006). [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033001 (2007). [3] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Multiple Bonds between Metal Atoms; F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Eds.; Springer: New York, 2005. [4] H. Fukui et al., J. Phys. Chem. Lett. 10.1021/jz2007897 (2011). [5] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990, p.727. [6] S. Yamanaka et al., J. Mol. Structure **310**, 205 (1994). [7] M. Nakano et al., Theor. Chem. Acc. 10.1007/s00214-010-0871-y (2011).

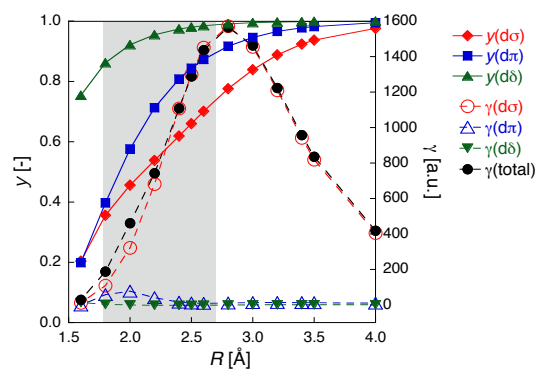


図 2. Cr(II)–Cr(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$ ,  $\gamma$ の関係

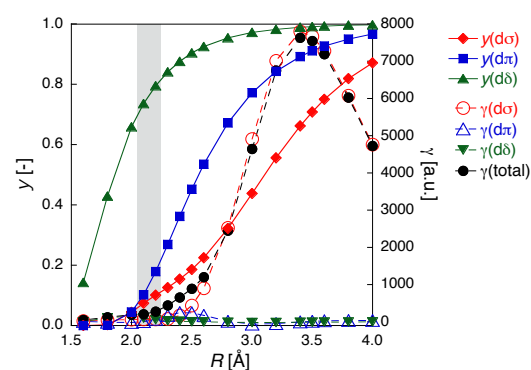


図 3. Mo(II)–Mo(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$ ,  $\gamma$ の関係

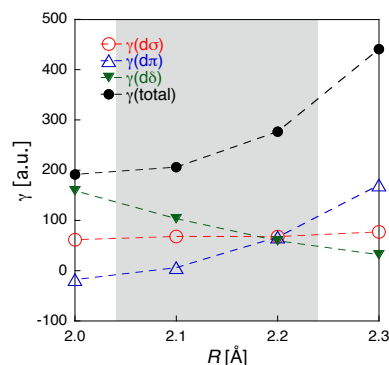


図 4. Mo(II)–Mo(II)系の結合距離( $R$ )と  $y$

1E17

## 六角形グラフェンナノフレークの開殻性と三次非線形光学特性の アンチドット構造依存性に関する理論研究

(阪大院基礎工)

○ 米田京平、元村脩人、井上雄大、乾智也、重田育照、中野雅由

【緒言】非線形光学 (NLO) 物性は将来のエレクトロニクス、フォトンクスにおける非常に重要な基本物性の1つであり、より高い特性をもつNLO物質の機構解明や物質設計を目指した研究が実験・理論両面から数多く行われている。しかしながら、従来研究対象とされてきたNLO物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。近年我々は新規NLO物質として、未開拓領域である開殻分子系に着目し、その構造-特性相関の解明を進めてきた。特に、一重項ジラジカル分子系に関しては、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率  $\gamma$  が開殻性の指標であるジラジカル因子 ( $y$ ) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系において、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ  $\gamma$  が著しく増大すること、が明らかになった[1]。

一方、単層グラファイトであるグラフェンが、新たな電子デバイスの基本物質として注目され、中でも有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) の物性の構造やサイズ依存性が近年盛んに研究されている。GNFのジグザグ端に不対電子が局在分布することが理論研究により予測されている[2]が、これはジグザグ端を持つGNFが開殻分子系であることを示唆している。実際、我々のこれまでの研究より、いくつかのGNFが一重項開殻状態を持つこと、中間ジラジカル因子を持つGNFが  $\gamma$  の増大を示すことが計算から確認された[3]。GNFの開殻性がジグザグ端の長さに強く依存することはよく知られているが、我々はジグザグ端の長さが同程度の系であっても、幾何構造の変化によってマルチラジカル性も含めた開殻性が大きく変化し、それに伴い  $\gamma$  が特異な変化を示すことを理論的に予測した[4]。これらの結果から、開殻性をもつGNFは、化学修飾により顕著な特性制御が可能な新規NLO物質として非常に興味深い対象であると考えられる。

近年、アンチドット (欠損) 構造を持つGNFが、外縁部だけでなくアンチドットのジグザグ端に由来する開殻性を発現することが予測され、またいくつかのGNFにおいて、アンチドット部分のサイズの変化により系の磁気特性が大きく変化することが報告されている[5]。そこで本研究では種々のサイズのアンチドット構造を有する六角形GNF (HGNF) を対象とし、量子化学計算によりその開殻一重項状態におけるジラジカル因子やスピン分極、第二超分極率  $\gamma$  を計算・解析し、それらのアンチドット構造依存性について検討した。

【計算方法】図1に考慮した各GNFの構造を示す。各分子はUB3LYP法により構造最適化を行い、ジラジカル因子および第二超分極率  $\gamma$  の計算は、LC-UBLYP法にて行った。ジラジカル因子を自然軌道解析による非占有軌道  $LUMO+i$  ( $i=0,1,\dots$ ) の占有数  $n_{LUMO+i}$  と定義し、系

の開殻性を複数のジラジカル因子  $y_i$  に基づき解析した。また  $\gamma$  の値は電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。今回用いた LC-UBLYP 法に関してはこれまでの研究により、より高精度な計算手法である UCCSD(T)法の結果を半定量的に再現することが確かめられている。全ての計算において、基底関数は 6-31G\*を用いた。

【結果と考察】一重項状態における各分子の  $y_i$  と  $\gamma$  の計算結果を表 1 に示す。HGNF はその構造対称性から HOMO、HOMO-1 が縮退するため  $y_0 = y_1$  となり、また全分子において  $i \geq 2$  の  $y_i$  はほぼ 0 近い値となった。これらの系においては、アンチドットのサイズが増大する

ごとに系のジラジカル因子が交互に増減を示すことが判明した。また、それに伴い  $\gamma$  値にも著しい変化が見られた。特に中間開殻性を有する分子 **c** ( $y_0 = y_1 = 0.658$ ) は、アンチドット構造に起因する  $\pi$  電子数の減少にも関わらず、より閉殻に近い分子 **a** ( $y_0 = y_1 = 0.315$ ) に比べて、1.7 倍近い  $\gamma$  値の増大を示した。以上の結果から、GNF 系の開殻性と  $\gamma$  値がアンチドット構造に対し顕著な依存性を示すことが明らかになり、アンチドット構造制御に基づく新たな NLO 物質の設計および物性制御指針が得られた。

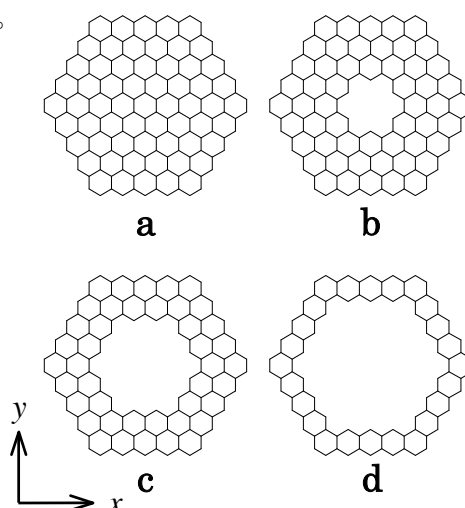


図 1. 六角形グラフェンナノフレークの構造。b-d が Antidot 型。

表 1. 各分子（一重項）のジラジカル因子  $y_i$  [-] と第二超分極率  $\gamma_{yyyy}$  [ $\times 10^4 \text{a.u.}$ ]

分子	$y_0 = y_1$	$\gamma$
<b>a</b>	0.315	285
<b>b</b>	0.180	205
<b>c</b>	0.658	487
<b>d</b>	0.000	144

【参考文献】[1] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007) [2] J. Hachmann, J. J. Dorando et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 134309 (2007), D.-E. Jiang, S. Dai et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 332 (2008) ; *J. Chem. Phys.* **127**, 124703 (2007) [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **489**, 212 (2011) [4] K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2010); *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011). [5] B. Hajgató, M. S. Deleuze, K. Ohno, *Chem. Eur. J.* **12**, 5757 (2005).

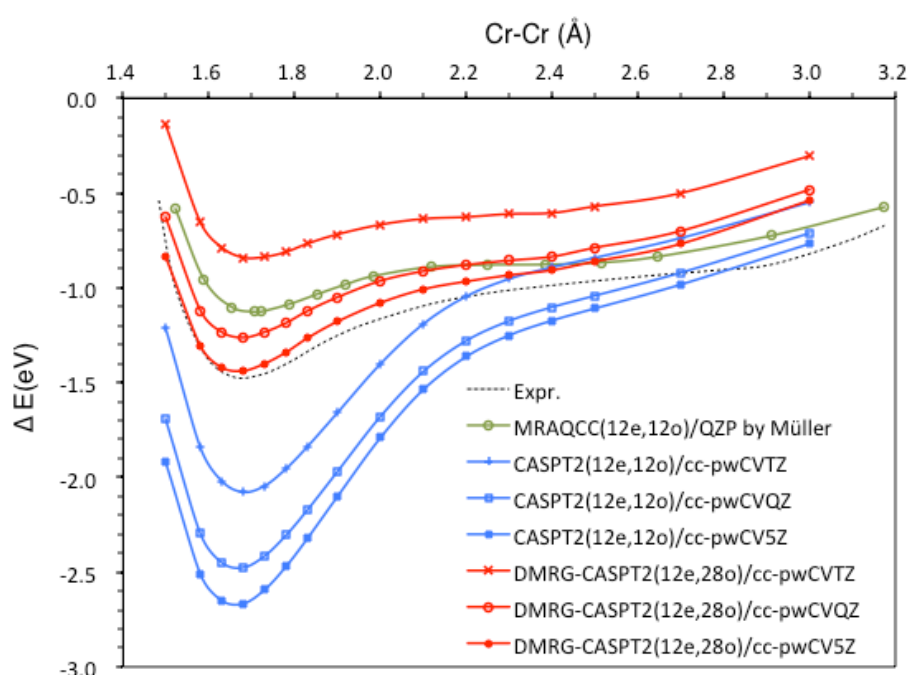
[序] 遷移金属化合物の電子状態は, 金属  $3d$  軌道のエネルギー準位が接近することから多数の電子配置が競合する複雑な電子状態となる. このように大きな静的電子相関を持つ系に対しては, 単参照理論 (密度汎関数法や Hartree-Fock 法を零次近似とする電子相関理論) により計算結果の正確性・信頼性を担保する事は難しい. 現在, これら系に対する高精度計算においては active 軌道内の完全電子配置により波動関数を構成する CASSCF 法が一般的に用いられているが, CASSCF 波動関数は active 軌道の数に対して複雑さが指数関数的に増大するため, 精度を確保するのに必要な active 空間を設定することが難しいという問題にしばしば直面する. 我々は, この波動関数の指数関数的複雑さの問題を解決し, 単核から多核錯体にわたり高精度な電子相関理論を確立せんと, 新たな波動関数モデルとして以下の行列積状態 (MPS) 波動関数に基づく波動関数理論を開発してきた<sup>1-3</sup>

$$|\Psi^{\text{MPS}}\rangle = A_{i_1}^{n_1} A_{i_1 i_2}^{n_2} \cdots A_{i_{k-2} i_{k-1}}^{n_{k-1}} A_{i_{k-1}}^{n_k} |\psi^{n_1} \psi^{n_2} \cdots \psi^{n_k}\rangle$$

MPS 波動関数は密度行列繰り込み群 (DMRG) 法において用いられる試行関数であり, 系の電子状態に内在する low entanglement 性を上手く利用することで, 少数の繰り込み多体基底で大きなサイズの active 空間における静的電子相関を効率よく取り込む事が可能となる. 上記の静的電子相関の問題に加え, 遷移金属の電子状態においては狭い空間に多数の電子が詰め込まれる事による動的電子相関も重要である. そのため本研究では MPS 波動関数を参照関数とした多参照 2 次摂動法を開発した. 摂動の一次波動関数に内部縮役基底を用いている点や零次ハミルトニアンに一般化 1 電子 Fock 演算子を用いる点など CASPT2 法との共通点から本方法を DMRG-CASPT2 法と呼ぶ. 従来の CASPT2 法のボトルネックの一つは参照関数から高次縮役密度行列(RDM)を算出する部分であるが, DMRG-CASPT2 法では MPS 波動関数のコンパクトな表現を利用することで高次 RDM を効率的に計算することが可能である. 以上の開発により多核金属錯体など複数の金属中心を含む遷移金属化合物の高精度計算が可能になると考えられる.

[遷移金属における二重殻効果] 遷移金属錯体の CASPT2 計算においては, active 空間に中心金属由来の軌道として  $4s3d$  軌道を入れただけでは十分な精度が得られず,  $4p4d$  軌道を追加する事で大幅に結果が改善することが多々ある. これは  $3d$  軌道の「二重殻効果」と呼ばれ, Andersson と Roos によるニッケル原子の励起エネルギー計算

以来広く知られるようになった。Active 軌道に  $3d4d(+4s4p)$  軌道を入れるとすると金属単核だけで 10~14 軌道となるため、二核以上の分子に対して二重殻効果を考慮した CASPT2 計算が行われた事は無い。本発表では  $\text{Cr}_2$  の解離ポテンシャル曲線を例に、DMRG-CASPT2 法により二重殻効果を考慮した大きな active 空間を用いることで CASPT2 法の計算結果がどのように改善されるかを示す。 $\text{Cr}_2$  の解離ポテンシャル曲線は CASPT2 法を用いた Roos らの研究 (1992 年) 以来、最も困難な問題の一つとなっており、MRCI や MRAQCC などより高レベルな電子相関理論を用いた大規模な計算がなされているが、今回 DMRG-CASPT2 法により零次波動関数を改善する事で、現時点で最も高い精度の結果を得る事ができた。



三核以上の多核金属錯体に対しては active 軌道に  $3d$  軌道を入れることすら難しく、多参照理論を用いた高精度計算はほぼ未開拓の状況にある。これらの問題に対する最近の研究についても発表する予定である。

<sup>1</sup> Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 234114.

<sup>2</sup> W. Mizukami, Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 091101.

<sup>3</sup> Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, *submitted*.

## 近似スピン射影法とスピン制限法の併用による 2核錯体の構造最適化

(阪大院理)○北河康隆・斎藤徹・片岡祐介・安田奈都美・畑ヶ宇宙・  
川上貴資・山中秀介・奥村光隆

**【序】**多核遷移金属錯体は、d 電子の強い電子間相互作用から局在スピンが出現するケースが多く、また様々な興味深い物性が実験研究より報告されている。 $\alpha$  と  $\beta$  電子に異なる軌道を与える Broken-Symmetry (BS) 法と密度汎関数 (DFT) 法とを併用した BS-DFT 法は巨大な多核錯体へと適用可能であるが、高スピン状態が低スピン状態に混入するスピン混入誤差が生じる。当研究グループでは、補正法として AP 法を開発して来た[1]。AP 法は、エネルギーやその微分成分からスピン混入誤差を除き、構造最適化やスピン多重度間のエネルギー差を少ない計算機コストで見積も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 (HS) 状態および低スピン BS (BS LS) 状態という2つの解が必要であることなどから、さらに巨大な錯体を計算するには、もう一段階の近似が有効と考えられる。我々は、この問題の解決策として、ONIOM 法を利用した、スピン制限 (R) 法と AP 法との2階層 QM/QM' 計算 (AP/R 法) を提案してきたが、本研究では、この AP/R 法を比較的大きな Cr<sub>2</sub>核錯体へと適用し、構造最適化を実行した。

**【理論】**ONIOM 法では、エネルギーは以下のように求められる。

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

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、2つのレイヤーで AP-DFT 法と R-DFT 法とをつなぐことを試みた。

$$E_{\text{AP/R}} = E_{\text{R-DFT}}^{\text{large}} - E_{\text{R-DFT}}^{\text{small}} + E_{\text{AP-DFT}}^{\text{small}} \quad (2)$$

### 【結果・考察】

上述の方法を、図 1 に示した Cr<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C(CHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 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、上述のエネルギーの定義からエネルギー勾配を見積もり、2つの Cr イオンの座標を構造最適化した。汎関数は B3LYP を使用した。最適化された構造を表1に示した。実験値に対して、R 法では静的電子相関が考慮されておらず Cr 間距離を過小評価する。一方、HS 状態(9重項:S=4)では結合次数が 0 になることから、Cr 間距離は非常に長くなる。BS 法ではこの HS 状態の混入によるスピン混入誤差が生じることから、Cr 間距離がやはり過大評価されてしまう。AP 法により射影することで Cr 間距離は約 0.21Å短くなり、これが構造におけるスピン混入誤差を表す。また、AP/R 法はほぼ AP 法と

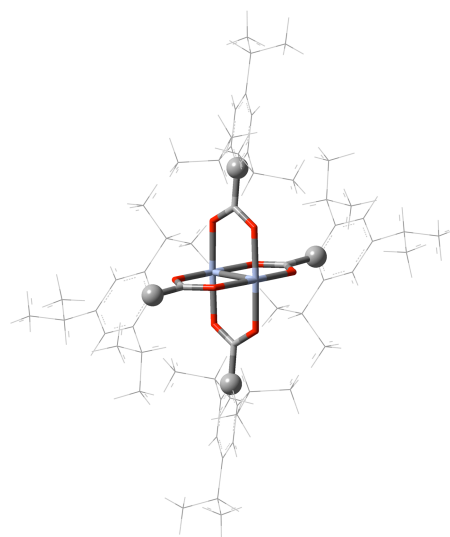


図1 計算した  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CHMe}_2)_3)_4$  錯体。AP 法は tube で表示されている部分に適用した。Ball で示したリンク部分の炭素を水素で terminate した。

よい一致を示した。表2に各々の手法で得られた最適化構造でのエネルギーをまとめた。BS 法は近似的に静的電子相関が取り入れられているため、R 法に比べ安定化し、AP 法では HS 状態を除くのでさらに安定化する。こちらも AP/R 法は AP 法と良い一致を示した。これらの結果から、(1)スピン混入誤差が大きな  $\text{Cr}_2$  錯体でも無視できず、その補正が必要である、(2) AP/R 法では AP 法と良い一致を示し、その有効性が示された、の2点が結論として得られた。

表1 R 法、BS 法、AP 法および AP/R 法による最適化構造<sup>a)</sup>

	Cr1-Cr2	Cr-O <sup>b)</sup>
R	1.764	1.996
BS	2.530	1.990
(HS)	(2.835)	(2.008)
AP	2.409	1.986
AP/R	2.419	1.987
Exptl.	1.966	1.987

a) Å b) 平均値

表2 R 法、BS 法、AP 法および AP/R 法の全エネルギーと R 法とのエネルギー差

	Total Energy <sup>a)</sup>	R 法との差 <sup>b)</sup>
R	-5179.226465	0.0
BS	-5179.337203	69.5
AP	-5179.345894	74.9
AP/R	-5179.344555	74.1

a) a.u. b) kcal mol<sup>-1</sup>

## Reference

[1] Y. Kitagawa, T. Saito *et al. Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *442*, 445–450.



## FeCO の Low-spin/high-spin 状態の電子状態と振動構造

(産総研<sup>1</sup>, お茶大理<sup>2</sup>, Wuppertal 大学<sup>3</sup>) ○平野 恒夫<sup>1,2</sup>, 長嶋 雲兵<sup>1</sup>, Per Jensen<sup>3</sup>

FeCO は、かつて Fe を含む星間分子候補として注目されて研究の始まった分子であるが、理論計算では基底電子状態である low-spin の  $^3\Sigma^-$  が、励起状態である筈の high-spin 状態  $^5\Sigma^-$  より高く計算されてしまうことで知られている分子であり、基底関数の作成や計算方法の妥当性に関するベンチマーク分子として位置づけられてきた。<sup>a,b</sup> 基底状態 (low-spin) の  $^3\Sigma^-$  FeCO は、 $\sigma$  donation/ $\pi$  back-donation で知られている興味のある分子である。<sup>b</sup> 我々は、この分子に関して、既に 3 度に涉って報告<sup>c,e</sup> をしている。3 次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) から求めた分子定数は前回 (2008 年) の本討論会で報告している。<sup>e</sup>

今回の計算方法 MR-SDCI+Q\_DK3 は、基底関数と相対論効果の取り込み方が異なるだけで、前回<sup>e</sup> と同じである。まず Fe に由来する「擬縮退」を考慮に入れるために、Fe ( $^3F$ ) の MCSCF 自然軌道 (NO) と CO ( $^1\Sigma^+$ ) の MCSCF NO を merge して FeCO の初期 CASSCF NO とし、no-core, full valence の CASSCF を行った後、full-valence の MR-SDCI+Q (Davidson の補正) 計算を行った。相対論効果は DK3 ハミルトニアンを用いて取り込んだ。CPU コストの関係で  $13\sigma$  は active space から外したが、active space から生成する各 CSF からの 1, 2 電子励起を考慮することによって  $8\sigma$ ,  $9\sigma$ ,  $10\sigma$  からの core-valence 動的電子相関を取りこんだ。基底関数としては、Fe, C, O に対して Roos の 5ZP ANO-RCC を用いた。計算は MOLPRO 2010.1 で行った。

$^3\Sigma^-$  の平衡構造は、 $r_e(\text{Fe-C}) = 1.7247 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1587 \text{ \AA}$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O}) = 180^\circ$ 、 $^5\Sigma^-$  の平衡構造は、 $r_e(\text{Fe-C}) = 1.8429 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1521 \text{ \AA}$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O}) = 180^\circ$ 、励起エネルギー ( $^5\Sigma^- \leftarrow ^3\Sigma^-$ ) =  $1.29 \text{ kcal/mol}$  (実験値  $3.25 \text{ kcal/mol}$ <sup>f</sup>) と計算され、前回同様に  $^3\Sigma^-$  の構造はよく実験値<sup>g</sup> を再現している。 $^5\Sigma^-$  に関する実験値の報告はないが、ほぼ同精度で予測出来ているものと考えられる。

3 次元 PES を基にして、MORBID による回転振動波動関数の期待値として求めた  $r_0(\text{Fe-C})$ 、 $r_0(\text{C-O})$ 、 $\angle(\text{Fe-C-O})_0$  の値は、それぞれ、 $^3\Sigma^-$  に対して  $1.7268$ 、 $1.1624 \text{ \AA}$ 、 $173^\circ$ 、 $^5\Sigma^-$  に対して  $1.8447$ 、 $1.1562 \text{ \AA}$ 、 $171^\circ$  であった。また、 $^3\Sigma^-$  における分子軸への投影長の平均値は Fe-C 結合で  $1.724 \text{ \AA}$ 、C-O 結合で  $1.155 \text{ \AA}$  と計算され、それぞれの実験値<sup>g</sup>  $1.727$ 、 $1.159 \text{ \AA}$  とよく一致している。また、3 次元 PES から求めた  $^3\Sigma^-$  に関する  $B_0$  の予測値は実験値<sup>g</sup> を誤差 0.4% で再現している。

Low-spin ( $^3\Sigma^-$ ) 状態と high-spin 状態 ( $^5\Sigma^-$ ) の違いは、 $3d_0$  と

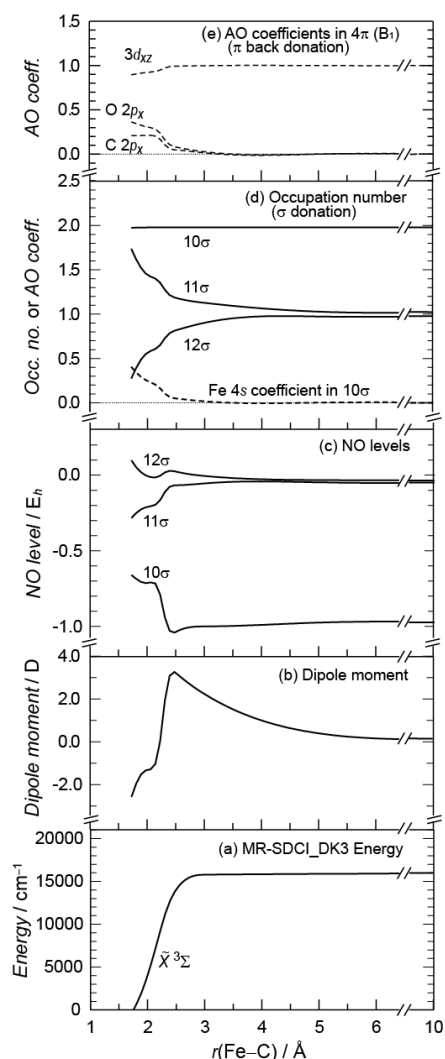


Fig.1 Process of Fe-C bond formation for the  $^3\Sigma^-$  electronic ground state with  $r(\text{C-O})$  fixed to its  $r_e(\text{C-O})$  length of  $1.1587 \text{ \AA}$ .

4s の hybrid として生成する 2 つの軌道 (結合性および反結合性軌道の組) における 2 個の電子の分配の仕方が違うためであり、low-spin 状態では結合性 hybrid 軌道 ( $11\sigma$ ) に 2 個の電子が入るので、結合性および反結合性 hybrid 軌道に 1 個ずつ分かれて電子が入る high-spin 状態よりも動的電子相関が強く、従ってより大きな分極が起っていることが  $^3\Sigma^-$  と  $^5\Sigma^-$  に関する Fe の Mulliken 電荷の値 ( $^3\Sigma^-$ : 0.432,  $^5\Sigma^-$ : 0.395)、Fe-C や C-O の結合長、Fe-C 伸縮振動数  $\omega_3$ 、C-O 伸縮振動数  $\omega_1$  の比較から示された。これらの傾向は、田中らの FeH,<sup>h</sup> および我々の CoH,<sup>i</sup> CoCN,<sup>j</sup> NiCN<sup>k</sup> において指摘されている傾向と一致する。

Low-spin ( $^3\Sigma^-$ ) 状態での Fe-C 結合は、CO の C 端の  $\sigma$ -lone pair から Fe 4s への  $\sigma$ -donation ( $10\sigma$  NO) による配位結合 (coordinate-covalent bond) から成り、Fe  $3d_\pi$  からの  $\pi$ -back-donation ( $4\pi$  NO) で少し補強されている。図 1 に示すように、この配位結合は、Fe-C 結合距離が 3 Å 以下で顕著になり、 $11\sigma$  NO のレベルは下がって 2 個の電子が入り、 $12\sigma$  NO のレベルは上がって主配置では空軌道になる。一方 High-spin ( $^5\Sigma^-$ ) 状態では、 $\pi$ -back-donation は  $^3\Sigma^-$  状態とほぼ同程度であるが、Fe 4s への  $\sigma$ -donation は少なく、従って  $^5\Sigma^-$  状態での Fe-C 結合はイオン結合と考えるのが妥当である。

$^3\Sigma^-$  状態の配位結合は、CO の C 端の  $\sigma$ -lone pair の延長上に Fe 4s が乗っかっている構造をしているので、変角振動で結合角が減少すると Fe 4s は CO の C 端の  $\sigma$ -lone pair の延長から外れるので、配位結合は弱まって Fe-C 結合長が急に伸びることになる (図 2)。この現象は、3 次の力の定数  $k_{021}$  が  $-0.43$  aJ/Å と大きいために、変角により  $\nu_2$  モード (変角) に  $\nu_3$  モード (Fe-C 伸縮) が混ざってくるためである (vibration mixing<sup>l</sup>)。このため、 $r_0$  構造を直線型と近似して通常程度の小振幅振動と考えて解析する実験および摂動論によって求められた変角振動モードの振動回転相互作用定数  $\alpha_2$  は通常期待されるように負の値 (それぞれ、 $-0.000379$ ,<sup>m</sup>  $-0.000350$   $\text{cm}^{-1}$ ) であるが、振動回転のシュレーディンガー方程式を解く MORBID では、変角による Fe-C 結合長の急な伸びを取り込むので、正の値 ( $0.000230$   $\text{cm}^{-1}$ ) による。一方、 $^5\Sigma^-$  状態の Fe-C 結合は本質的にイオン結合なので、このようなことは無く、MORBID から求めた  $\alpha_2$  も負の値 ( $-0.00016$   $\text{cm}^{-1}$ ) になる。 $^3\Sigma^-$  と  $^5\Sigma^-$ 、いずれの場合も、大振幅変角振動になるので、実験および理論解析には注意が必要である。

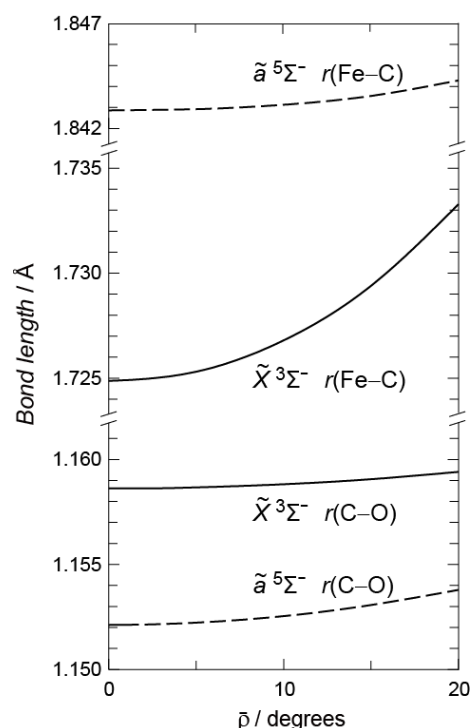


Fig. 2 Changes of bond lengths along the minimum energy path (MEP) of the bending motion.  $\bar{\rho} = 180^\circ - \angle(\text{Fe-C-O})$

<sup>a</sup> A. Ricca and C. W. Bauschlicher, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 314, (2001).

<sup>b</sup> T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, and H. Matsuyama, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 146, (2000).

<sup>c</sup> M. Amano, S.S. Itono, T. Hirano *et al.*, 57th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, RF11, 2002.

<sup>d</sup> 平野 恒夫, 天野 倫子, 糸野 幸子, 長嶋 雲兵, 関谷 雅弘, 田中 皓, 分子構造討論会 2002, 4C01 (2002).

<sup>e</sup> 平野 恒夫, 長嶋 雲兵, Per Jensen, 第 2 回分子科学討論会, 3E18 (2008).

<sup>f</sup> P.W. Villalta and D. G. Leopold, *J. Chem. Phys.* **98**, 7730, (1993).

<sup>g</sup> K. Tanaka, K. Sakaguchi, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).

<sup>h</sup> K. Tanaka, M. Sekiya, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4558 (2001).

<sup>i</sup> M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **126**, 144307 (2007). CoH

<sup>j</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **127**, 014303 (2007). CoCN 2D

<sup>k</sup> T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, P. Jensen, *Chem. Phys.*, **346**, 13 (2008). NiCN 2D

<sup>l</sup> T. Taketsugu, T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6081 (1996).

<sup>m</sup> S. Ikeda, M. Nakashima, A. Sakamoto, M. Hayashi, K. Harada, and K. Tanaka, 61st OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, MJ05, 2006.

## d8 平面 4 配位型金属錯体と水の相互作用の理論的研究

(1 京大福井謙一研究セ) ○青野 信治<sup>1</sup> 榊 茂好<sup>1\*</sup>

【序論】 金属錯体の化学性質、化学反応を知る上で中心金属の電子状態を知る事は極めて重要である。特に d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体は、配位子の作る平面上の d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 軌道エネルギーが配位子との電子反発によって高くなり、8つの電子は残る4つのd軌道を占有する事が一般に知られている。古くから、この配位子平面に直交する d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の方向での中心金属と他分子との相互作用について理論研究が行われており、水分子との相互作用は最も重要なものの1つと考えられてきた。

d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体が全体として正電荷を持つ場合、z 軸上の水分子は O 原子を中心金属へ向けた構造 (O 配向) をとる事が実験、理論研究から示唆されている<sup>1</sup>。例として [Pt(pyridine)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 結晶などが挙げられるが、これは水素結合が電子的に富んだ領域と正に誘起された部位の静電相互作用に由来するという一般的理解に反しない。一方、全体で中性電荷となる金属錯体の場合、過去の MP2 計算によれば、水分子の H 原子が電子不足の d<sup>8</sup> 中心金属へ向いた構造 (H 配向) がエネルギー的に優位であると予測されており、これは一般的理解とは逆方向の水素結合を意味する。この存在は近年、実際に trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) · H<sub>2</sub>O 結晶における中性子散乱実験で立証された<sup>2</sup>。

これらの実験、理論研究を踏まえて、本研究では正および中性電荷を示す d<sup>8</sup> 平面 4 配位型金属錯体のモデル系として、Pt<sup>2+</sup>を中心金属とした [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> と trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) の錯体に対し、その z 軸上の水分子との相互作用について気相中での2つの配向の違いを明らかにする。更に d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の影響を調べるため、電子分布の広がり小さい Pd<sup>2+</sup> を中心金属とした系に対しても同様に、水分子の2つの配向における相互作用の違いを比較、検討する。また周囲の環境が与える影響についても焦点を置き、3D-RISM-SCF 法によって水溶媒中での振る舞いの違いを検討した。

【計算方法】 金属錯体と z 軸上の水1分子を QM 領域として扱い、水の2つの配向に関して次のように参照構造を決めた。O 配向では水の O 原子が z 軸上に存在するように、また H 配向では H 原子と O 原子が z 軸上に位置するように束縛条件を加えた上で、M06-2X 汎関数による DFT 計算を行い、構造を最適化した。Pt は 60 個の内殻電子を、Pd は 28 個の内殻電子を Hay-Wadt ECP に置き換えた LANL2TZ(ℓ) を基底関数に選び、残る原子は 6-31++G\*\* 基底を用いた。これにより得た金属錯体と水分子の内部座標は固定し、中心金属と水の O 間の距離を変化させる事で気相中のエネルギーおよび水溶媒中の自由エネルギーの振る舞いを調べた。基底関数は水の O と配位子の Cl に aug-cc-pTVZ を、残る配位子に cc-pTVZ を用いて MP2 計算を行い、BSSE を補正した。

3D-RISM-SCF 計算については、溶質の電子密度から溶媒平衡分布を定める際に、溶質周囲の静電ポテンシャルを求める必要があるが、本研究では (1) 式のように溶質周囲の領域では波動関数から直接計算を、溶質から遠く離れた領域では点電荷近似計算を行い、swithing 関数 Sw(x) の導入によって2つを滑らかに繋げる事で、対応する Fock 行列を計算した。

$$V_{es}(\mathbf{x}) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \left[ Sw(\mathbf{x}) \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{x}|} + \{1 - Sw(\mathbf{x})\} \sum_a \frac{Q_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}|} \right] \quad (1)$$

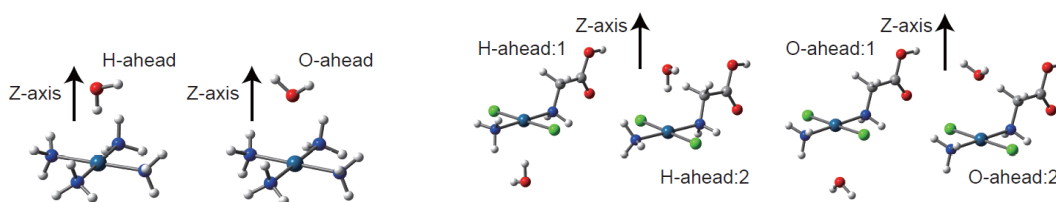


図 1 : [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 及び trans-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(N-glycine) 錯体に対する水の配向性

【結果】 Pt 錯体と水分子の相互作用系に対して得られた H 配向と O 配向の参照構造を図 1 に示す。Glycine 錯体では glycine 部分が面外方向に存在するため、z 軸方向についても 2 つの水の相対位置を考えた。この参照構造に対して、H 配向における解離状態を基準 0 にとった気相中のエネルギー変化は図 2 の通り、水の 2 つの配向構造で大きく異なる結果を得た。まず正に帯電した tetra-ammine 錯体では O 配向の結合エネルギーが Pt で -12.2、Pd で -13.7 kcal/mol と H 配向に比べて非常に大きな安定化を持つ。一方、中性の glycine 錯体では H 配向の結合エネルギーが Pt で -4.2、Pd で -2.7 kcal/mol と O 配向より優位な構造となる事が示され、先の結晶構造で見られる水の配向性に一致する。また Pt、Pd 錯体での結合エネルギーを比較するため、H 配向と O 配向に対して中心金属と水の O 間距離が 3.1、3.4 Å の構造を参照にし、Localized MO エネルギー分割法<sup>3</sup>を用いて表 1 の結果を得た。

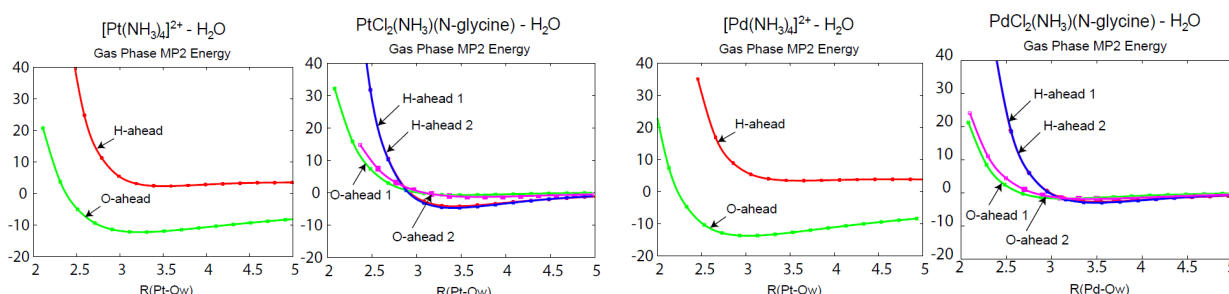


図 2 : 気相中における Pt 及び Pd 錯体と水のエネルギー変化

赤 : H 配向 1、緑 : O 配向 1、青 : H 配向 2、紫 : O 配向 2。 エネルギー基準 0 は H 配向の解離状態。単位 : kcal/mol

中心金属、電荷に依らず、総じて MP2 分散項 (DISP) は H 配向の方が O 配向よりも約 4 kcal/mol の安定化を引き起こしており、また tetra-ammine 錯体における O 配向の大きな結合エネルギーは静電項 (ES) に起因する事が分かった。Glycine 錯体の H 配向では分極項 (POL) および電荷移動項 (CT) の安定化も起こっているが、分散項による寄与が大半を占める。また Pd の  $d_{z^2}$  軌道が Pt 錯体よりも広がり小さい事により、交換反発項 (EX+REP) の不安定化は小さいが、分数值は予想に反して同程度であった。

表 1 : 相互作用エネルギー成分

	Pt-ammine 錯体		Pd-ammine 錯体	
	H 配向	O 配向	H 配向	O 配向
ES	+3.7	-13.3	+6.4	-14.0
EX+REP	+5.9	+5.2	+3.6	+3.2
POL+CT	-3.1	-2.8	-2.7	-2.7
DISP	-4.2	-0.8	-3.7	+0.0
	Pt-glycine 錯体		Pd-glycine 錯体	
	H 配向 1	O 配向 1	H 配向 1	O 配向 1
ES	-3.9	-3.8	-1.1	-4.3
EX+REP	+6.8	+6.0	+4.3	+3.8
POL+CT	-2.4	-1.3	-1.5	-1.0
DISP	-4.9	-1.3	-4.4	-0.6

水溶液中での自由エネルギー変化の比較を図 3

に示すが、気相中 tetra-ammine 錯体においてエネルギー的に不利であった H 配向は、10 kcal/mol 程度の溶媒和自由エネルギーの相対的安定化によって、Pt 錯体の第一溶媒和圏の z 軸方向において同程度に起こり得るという結果が得られた。溶質電荷や溶媒和構造変化などの詳細について発表当日に話す。

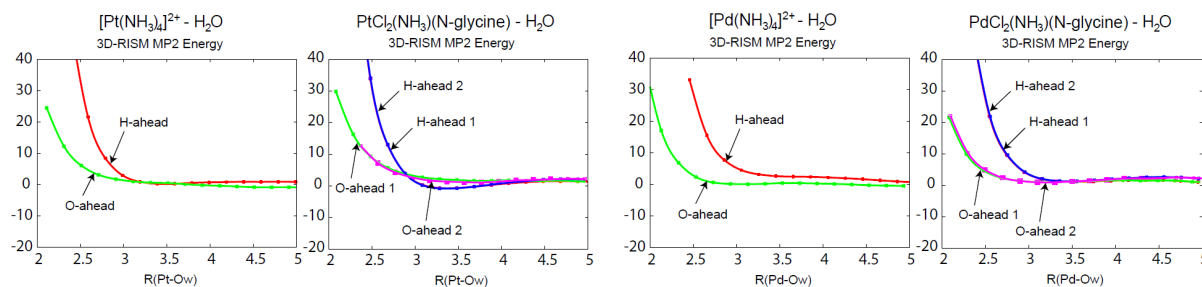


図 3 : 水溶液中での Pt 及び Pd 錯体と水の自由エネルギー変化

赤 : H 配向 1、緑 : O 配向 1、青 : H 配向 2、紫 : O 配向 2。 エネルギー基準 0 は H 配向の解離状態。単位 : kcal/mol

[1] : J. Kozelka, J. Berges, R. Attias, J. Fraita, Angew. Chem. **2000**, 112, 204.

[2] : S. Rizzato, J. Berges, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, Angew. Chem. **2010**, 49, 7443.

[3] : P. Su, H. Li, J. Chem. Phys. **2009**, 131, 014102.