

4P105

PCM 法と有限場法による超分極率の計算手法の開発

(阪大院基礎工*, 阪大院理**) ○乾 智也*, 井上 雄大*, 奥野 克樹*, 岸 亮平*, 重田 育照*, 久保 孝史**, 中野 雅由*

【序】我々はこれまでの研究から、開殻 1 重項分子系の 3 次非線形光学応答量 (超分極率 γ) について開殻の程度を表すジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$) との間に「 y が中間領域で γ が最大値をとる」との一般的な関係を明らかにしてきた[1]。実際には光応答量は溶液中で測定されることが多く、単一分子としての振る舞い

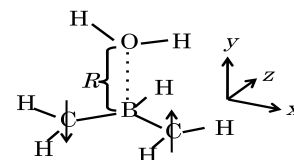


図 1. 水分子を配向させた系

ばかりではなく、溶媒と相互作用することによる変化を考慮に入れる必要がある。溶媒効果を取り込む幾つかの近似法が提案されている。なかでも計算コストが低く大規模系への展開が可能な方法として Polarizable Continuum Model (PCM)があるが、光学応答量に対するその近似の妥当性を検討・評価し、必要であれば改良を行うことは非常に重要である。特に図 1 に示した一重項開殻分子 $\text{BH}(\text{CH}_2)_2$ のホウ素の空の 2p 軌道に水分子の酸素の孤立電子対が配位したモデル系では、ホウ素-酸素間距離 (R) の減少に伴い y が増大し (図 2)、その結果、超分極率 γ_{xxxx} が大きく減少することが判明した[1,2]。一方、この系において、周りの水分子の効果を取り込むため PCM 法を用いた計算を行うと、Finite Field (FF) 法による (超) 分極率は気相のそれに比べ過剰に増大 (特に中間 y 領域) するという欠点をもつことがわかった[2]。

本研究では、超分極率 γ の PCM 溶媒依存性と、計算法依存性を明らかにし、QM/MM 法の結果と比較することで、PCM 法による (超) 分極率の過大評価の原因を解明する。通常の PCM 法では FF 法と組み合わせて超分極率を算出する場合に電場による影響を受けた電子密度を参照して溶媒のポテンシャルが決定されるが、これは電子励起に起因する超分極率などの測定条件である電子の速い応答には対応しない。そこで静電場存在下の計算において、電場を印加していない電子密度を参照する新たな PCM 法 [field-free PCM (FFPCM)] を開発し、その適用性を検討する。

【計算】分子の構造最適化は密度汎関数法 (DFT) (B3LYP/6-31G*) を用いて、 $\text{BH}(\text{CH}_2)_2$ と水分子についてそれぞれ独立に行い、その構造を固定して分子間距離 R を変化させ、種々の計算を行った。気相中および溶液中 (PCM 法、QM/MM 法) において電子状態計算 [LC-UBLYP ($\mu=0.33$)/6-31G*] を実行し、 γ_{xxxx} は FF 法により算出した。また、PCM 法における溶媒を換え、同様の計算を行った。QM/MM 法では、まず溶質分子、水分子に対してそれぞれ修正 MM3 力場、TIP-3P 力場を用い、全水分子数を 1593 とし、300K の NVT アンサンブルのもと、立方格子 (格子定数 $a = 36.342$) に周期境界条件を用いた古典分子動力学計算を実行し、水分子の軌跡を求めた。このとき時間刻み幅 2fs、トータル時間 2ps とし、分子動力学計算プログラム TINKER4.3 を用いた。次に、得られた軌跡のうち 10 点の構造をサンプルとして採用し、MM 系を点電荷とした電子状態計算を実行した。電子状態計算には Gaussian09 および GAMESS を用いた。

【結果と考察】気相中、溶液中（PCM 法、QM/MM 法）のジラジカル因子 γ および超分極率 γ_{xxxx} を分子間距離 R の関数として図 2 に示す。QM/MM 法では気相中とほとんど変わらない結果を与えるのに対し、PCM 法では、溶媒の誘電率が大きくなるにつれて、 γ の極大値も大きくなり、大きな誘電率ではある値に収束していくことがわかる。 $R = 3.0 \text{ \AA}$ の時、非常に小さな誘電率 ($\epsilon = 1.8819$) を持つ *n*-hexane を溶媒とした場合でも気相中の約 1.7 倍、溶媒を水 ($\epsilon = 78.3553$) とした場合にはおよそ 4 倍になっていることがわかる。これらの結果から PCM 法と FF 法を併せて用いると、非極性溶媒を用いた場合でさえ、 γ を過大評価する傾向があることがわかる。また、 ϵ と γ の関係を知るために $R = 3.0 \text{ \AA}$ での γ を $1/\epsilon$ に対してプロットした。結果を図 3 に示す。図 3 よりそれらの間には反相関があることが読み取れる。これは PCM 法での γ の増大が溶媒からのクーロン場に関係しており、 γ に対する外部電場効果[3]と同じ起源であることを示している。また、溶媒に関係なくほぼ同じ中間領域で γ は極大値をとっており、我々の構造-特性相関と一致する。また、気相中と溶液中（PCM 法）との間で γ は殆ど変化が見られず、これは直接配位する水分子以外の周りの溶媒分子が開殻性に殆ど影響を与えていないことを示している。従って、PCM 法による γ の過大評価は溶媒のモデル化に起因するものであると結論づけられる。一方 FFPCM 法を用いて γ を算出した結果を図 4 に示す。図からわかるように FFPCM 法では通常の PCM 法のような γ の過大評価は現れず、QM/MM 法と非常によく一致した結果を与える。以上の結果から本提案の FFPCM 法は溶液中の γ など電子の仮想励起に起因する高次光学応答量を評価するのに有用であることが判明した。

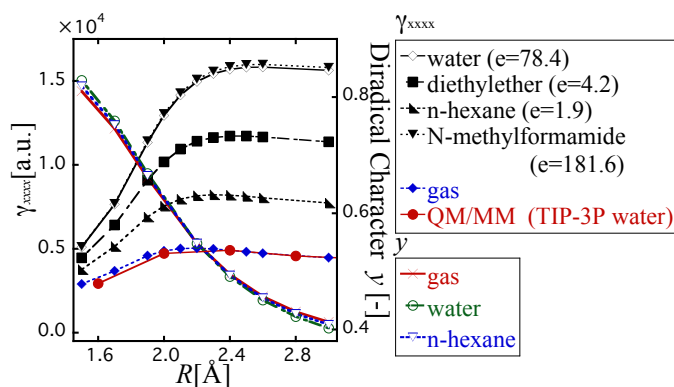


図 2. γ, γ の分子間距離 R 依存性

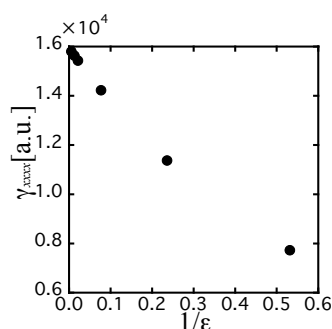


図 3. PCM における γ の誘電率依存性

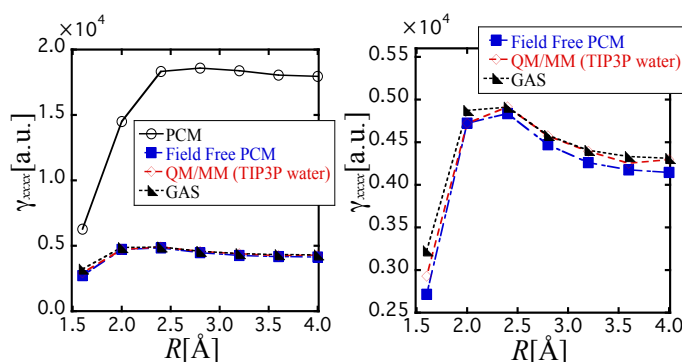


図 4. FFPCM による超分極率 γ の R 依存性

【参考文献】 [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kubota et al. *Chem. Phys. Lett.* **477**, 309 (2009); 窪田ら、日本化学会第 90 春期年会講演予稿 (2010) (1H9-33). [3] M. Nakano et al., *J.Chem.Phys.* **133**, 154302 (2010)