

1P092

分子間プロトン移動反応における透熱ポテンシャル

(金沢大院・自然) ○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

Diabatic Potential for Intermolecular Proton Transfer

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

[序]

プロトン移動反応のような化学反応の理論的取り扱いのひとつとして、ポテンシャルエネルギー曲面の作成が挙げられる。多くの研究では、Born-Oppenheimer 近似に基づき、ある核配置に対して、量子化学計算による全電子エネルギーを求めることによって断熱ポテンシャルエネルギー曲面が作成される。一旦、断熱ポテンシャルが得られれば、種々の方法により散乱断面積や反応速度定数、また反応経路などの解析が可能となる。一方、断熱ポテンシャルとは別に透熱ポテンシャルから化学反応を理解しようとする研究もなされている。断熱系ではなく、透熱ポテンシャルは量子化学計算からは一意的に決定できず、一般的にある種の近似が必要ではあるが、断熱表現では考慮しにくい電子励起状態との非断熱相互作用をあらわにポテンシャルに含めることができ、運動方程式の観点からは取り扱いが容易となる。

透熱ポテンシャルは核の運動に対して電子状態が変化せず、その物理的性質は同じであるため、原子価結合(VB)波動関数を用いることによって作成することができる^[1]。特に、Empirical Valence Bond(EVB)法^[2]は溶液系での化学反応を記述する方法として用いられており、ab initio MD に比べて計算コストを格段に抑えることができる点から多くの研究がなされている。透熱系として2状態 VB 波動関数 ϕ_1 と ϕ_2 を考えると、断熱波動関数 Ψ は、

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (1)$$

と書くことができ、この時 $|\phi_1\rangle$ は始原系に対する VB 波動関数を表し、 $|\phi_2\rangle$ は生成系に対する VB 波動関数を表す。断熱ポテンシャルは透熱系のポテンシャル行列を対角化することによって求めることができ、それぞれは

$$V^{\text{ad}} = \frac{V_{11}^{\text{di}} + V_{22}^{\text{di}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{V_{11}^{\text{di}} - V_{22}^{\text{di}}}{2}\right)^2 + V_{12}^{\text{di}2}} \quad (2)$$

によって関係づけられる。ここで、 V_{11}^{di} 、 V_{22}^{di} は透熱ポテンシャル、 V_{12}^{di} は透熱系での非断熱相互作用となる。EVB 法ではこれらのポテンシャルを決定する必要があり、透熱ポテンシャルを量子化学計算から直接的に求める方法もある。しかしポテンシャル上での化学反応の解析や動力学計算を行う上では、解析的な関数を用いる方が便利である。そこで、本研究では V_{11}^{di} 、 V_{22}^{di} としては化学結合を仮定した Morse ポテンシャル、 V_{12}^{di} としてはガウス関数^{[3],[4]}を用いることによって分子間プロトン移動反応における透熱ポテンシャルの作成方法を検討する。また、得られたポテンシャルからプロトン移動反応における化学結合描像に関する知見を得ることを目的とする。

[計算・理論]

プロトン移動反応系としてイミダゾールとアンモニアを取り上げ、水素結合軸の分子間伸縮運動とプロトン移動に対する二次元の断熱ポテンシャルを計算した。断熱ポテンシャル計算には

DFT を用い、汎関数を B3LYP、基底関数として Aug-cc-pVDZ を選択した。

今回用いた透熱系におけるポテンシャル行列関数として、それぞれ以下に示すように、対角要素は Morse ポテンシャル、非対角要素はガウス関数を用いた。

$$V_{11}^{\text{di}}(x) = D(e^{-2k(x+x_0)} - 2e^{-k(x+x_0)} + 1) \quad (3)$$

$$V_{22}^{\text{di}}(x) = D(e^{2k(x-x_0)} - 2e^{k(x-x_0)} + 1) \quad (4)$$

$$V_{12}^{\text{di}}(x) = Ae^{-bx^2} \quad (5)$$

量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル曲面と、(2)式を比較することにより各透熱系での最適なパラメータを求めた。

[結果・考察]

Fig.1 にイミダゾール間のプロトン移動における一次元の断熱ポテンシャル、透熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.1 より $|x|$ が大きいところでは、透熱ポテンシャルと断熱ポテンシャルが一致しており、プロトンが窒素に近い位置ではプロトンは始源系か生成系側に結合していることがわかった。また、 $x=0$ だけでなく非断熱相互作用が広い範囲にわたって分布していることから、プロトンの始源系と生成系との結合の混ざり合いは、遷移状態だけでなく広い範囲にわたって起こっていることがわかった。

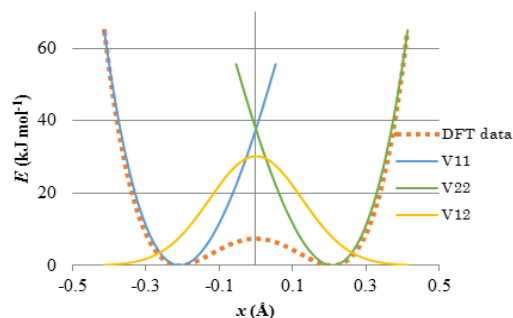


Fig.1 イミダゾール間のプロトン移動における断熱ポテンシャルおよび透熱ポテンシャル

Fig.2 に二次元における断熱ポテンシャルと得られた透熱ポテンシャルを用いて変換した断熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.2 の(a)と(b)が一致を示していることから今回の透熱ポテンシャルの作成が妥当であることがわかった。また、今回透熱ポテンシャルを記述するのに必要となった参照点の数は断熱ポテンシャルのそれと比べて約 1/10 であり、より少ない参照点の数でポテンシャルを決定することができ、本研究における透熱ポテンシャルの作成は正確かつ有用な方法であることがわかった。

詳細な解析の結果およびアンモニアの結果等は当日ポスターにて発表する。

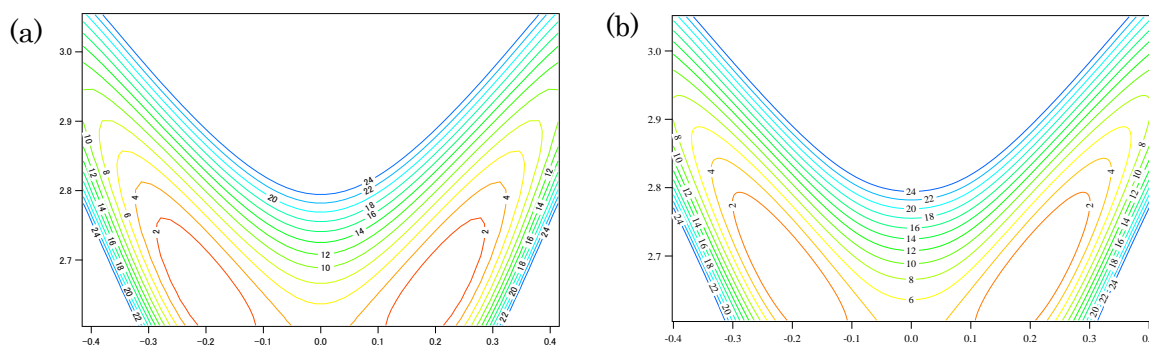


Fig.2 イミダゾール間のプロトン移動における(a)DFT 計算による断熱ポテンシャルおよび(b)透熱ポテンシャルから導出した断熱ポテンシャル

[参考文献]

- [1] V. Voorhis, et al, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **61**, 1, (2010). [2] J. Lobaugh, et al, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2056, (1996). [3] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* **94**, 5884, (1990). [4] Y. Kim, et al, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6, (2000).

1P093

イオン-分子反応の全体像を捉える実験と量子化学計算との比較(II) CF₃⁺ + CO 反応における定量的考察

(九州大基幹) 古屋謙治

Comparison of entire pictures between experiment and quantum chemistry calculation in ion-molecule reactions (II). Quantitative estimate in the CF₃⁺ + CO reaction

(Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ.) Kenji Furuya

【序論】超球面探索法¹は化学反応の全体像をくまなく捉えることのできる画期的な方法であり、急速な進展を遂げている。そこで得られる様々な反応経路のうちどれが優先的に起こり得るかを検討するためには、反応断面積もしくは反応速度の定量的な評価が必要となる。一方で、イオンビームガイドを用いたイオンと中性種との衝突反応実験では、生成物イオンを全てトラップして検出できること、絶対反応断面積を得られることから、設定した衝突エネルギー範囲内で起こる反応の全貌を知ることができる。

我々はCF₃⁺とCOとの衝突反応に関して、イオンビームガイド実験とGlobal Reaction Route Mapping (GRRM) 計算の双方を実施してその結果を比較し、GRRM 計算で得られたいくつかの反応経路が実際には観測されないことを見出した²。本研究では、その理由を定量的に説明することを試みる。

【実験と計算結果の比較と定性的解釈】イオンビームガイド法による実験結果を図 1 に示す。得られたデータのフィッティングにより、しきい値として FCO⁺: 2.39 ± 0.05 eV、CF₂⁺: 6.40 ± 0.20 eV、CF⁺: 7.48 ± 0.15 eV を得た。ただし、CF₂⁺についてはCF₃⁺とN₂との衝突反応実験でも観測されたため、このイオンの生成は衝突誘起解離に由来すると考えられる。

図 2 には GRRM 計算で得られたエネルギーダイアグラムの一部を示す。平面構造を有する CF₃⁺に対して垂直な軸上を、CO の C もしくは O 側から接近する場合の経路のみ描いている。

実験から得られた FCO⁺生成のしきい値は、図 2 においてEQ0、TS0を経てEQ1からCF₂ + FCO⁺への直接解離のしきい値と、CF⁺生成のそれはEQ1からCF⁺ + F + FCO への直接解離の

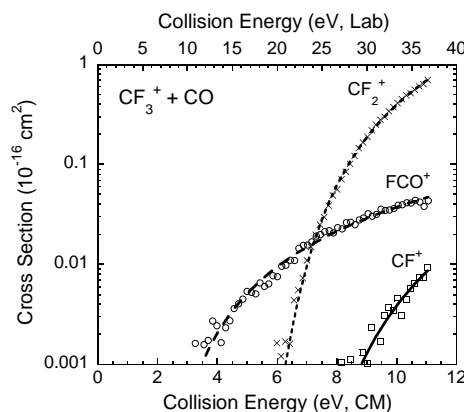


図 1. CF₃⁺ + CO 衝突反応のイオンビームガイド実験で得られた絶対反応断面積

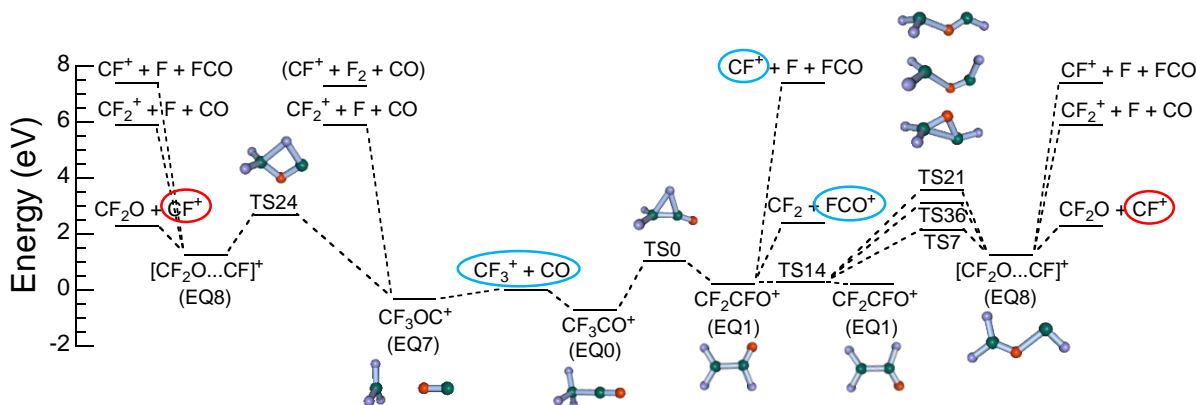


図 2. GRRM 計算によって得られたエネルギーダイアグラムの一部

しきい値と非常に良く一致した。しかしながら、図2ではEQ0、TS0、EQ1からさらにTS36を経てEQ8に至り、そこからCF⁺を生成するか、もしくは、EQ7からTS24、EQ8を経てCF⁺を生成する経路も存在する。これらの経路をたどった場合、予測されるしきい値は前者では3.1 eV、後者では2.7 eVであり、実験で得られたしきい値7.48 ± 0.15 eVよりはるかに低い。

なお、CF₃⁺平面内においてCOのC側からFへの接近によって進む反応では、COによるF⁺の引き抜き反応が進行し得る。しかし、その場合にはTSがCF₂ + FCO⁺生成のエネルギーより高く位置しているため、無視してよい。

実験結果を説明するには次の2つのことを示すことができれば良いだろう。

- 1) COのO側からCF₃⁺のCに接近して進行する反応の速度は、COのC側から接近する反応に比べて無視できるほど小さい。
- 2) EQ1からTS36へ向かう経路は、IRCからわずかでも逸れるとまっばらCF₂ + FCO⁺へと向かっていく。

定性的には、上記1)については図3に示したCOのHOMOの広がり具合から説明できそうだし、2)についてはTS36へ至る経路の途中でC-C間の距離がかなり大きくなるために実際にはそのまま解離してFCO⁺を生成してしまうと説明できそうである。しかし、それらを定量的に説明するためには、図1から大雑把に判断して1)、2)とも数10倍の違いを要する。

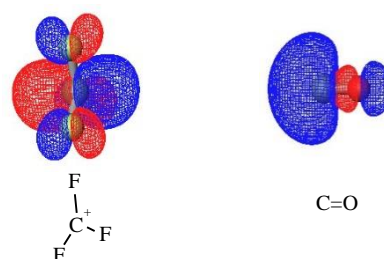


図3. CF₃⁺のLUMO(左側)とCOのHOMO(右側)

【定量的考察】

上記1)の評価

図3に示したCOのHOMOについてC側とO側の波動関数の係数の2乗を比較したところ、C側のそれは8倍大きいに過ぎない[HF/6-311+G(3df)レベルでの計算]。よって、他の原因も考える必要がある。

EQ0とEQ7を無視し、CF₃⁺とCOとの衝突でTS0もしくはTS24を経由して反応が進むと考え、遷移状態理論による反応速度の比を見積もってみる。反応系からみた活性化エネルギーはそれぞれ、1.014 eV、2.685 eVであるから、求める比は[(TS0の振動分配関数)/(TS24の振動分配関数)] × exp(+1.67/RT)から得られる。この大きさは温度をどう捉えるかによって随分違った値となる。衝突エネルギーに相当する温度を取るならば、求める比は1から大きく外れない。

上記2)の評価

図4には、上記2)を説明するためのポテンシャルエネルギー局面の例を示している。IRCは点線で示すように定められるが、実際には破線で示すような反応経路をたどって直接解離し、まっばらFCO⁺を生成してしまうと予想している。TS36へ向かわずにCF₂ + FCO⁺へ向かう割合は温度に依存するが、それをどのようにして定量的に評価すべきか、検討を進めている。

【参考文献】

1. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.
2. 古屋謙治, 分子科学討論会 2011, 4P001.

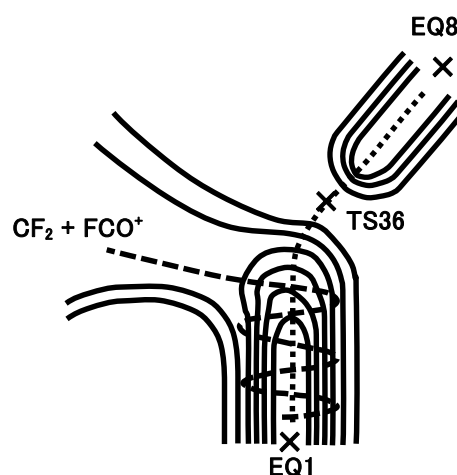


図4. 上記2)に対応するポテンシャルエネルギー曲面の概略図

1P094

擬交差領域における電子ダイナミクスと電子配置のエネルギー解析

(東北大院理) ○佐藤悠介、大村周、菅野学、河野裕彦

Electron dynamics of molecules in the avoiding crossing region:
Energy exchange among electron configurations
(Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○Yusuke Sato, Shu Ohmura, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序】イオン結合性分子の解離反応や不飽和結合を含む有機分子の異性化反応など多くの化学反応において、ポテンシャルエネルギー曲面の擬交差領域で起きる非断熱遷移が重要な役割を果たすことが知られている。しかしながら、非断熱遷移の前後では、原子核の運動に伴い電子状態が急激に変化するため、その機構を明らかにするには原子核のダイナミクスだけでなく、電子のダイナミクスも詳細に解析しなくてはならない。

我々は、これまで電磁場と相互作用している分子の動的な電子状態を評価する手法として、電子エネルギー期待値を各電子配置に分配し、さらにその各配置のエネルギーを各分子軌道に分配して、軌道間のエネルギー交換を評価する手法を開発した。この手法を H_2 分子の光イオン化[1]や LiH 分子の高次高調波発生[2]に適用し、各分子軌道における電子ダイナミクスやイオン化確率と、その軌道に分配されたエネルギーとの間に相関があることを見出した。電磁場と相互作用する分子の電子ダイナミクスを考える上でこの手法が有用であることを示している。本要旨では主に配置エネルギーの理論について記述する。

本研究ではこの手法を核ダイナミクスを含む化学反応に応用し、原子核の運動と結合した電子状態の変化を考える。擬交差を経由する具体的な反応として NaH 分子の光解離反応を取り上げる。電子状態及び電子配置に分配されたエネルギー（配置エネルギー）の時間変化を評価し、電子配置同士のエネルギー交換の観点から擬交差における非断熱ダイナミクスの解析を試みた。

【理論】原子核の運動は古典的に扱い、核座標を $R(t)$ で表す。核座標 $R(t)$ における電子波動関数 $\Psi(t; R(t))$ をスレーター行列式 $\{\psi_I(R(t))\}$ で多配置展開する。

$$\Psi(t; R(t)) = \sum_I C_I(t) \psi_I(R(t)) \quad (1)$$

$C_I(t)$ は展開係数である。電子ハミルトニアン \hat{H}_e に関する時間依存 Schrödinger 方程式に(1)式を代入し、 $C_I(t)$ について形式的に解くと次式を得る。

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_I(t) = \left(\sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \hat{H}_e | \psi_J \rangle - i\hbar \sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \dot{\psi}_J \rangle \right) C_I(t) \quad (2)$$

ここで、スレーター行列式と $C_I(t)$ の位相決定の任意性から、括弧内の第2項が純虚数になるようスレーター行列式を選ぶことができる。そして、第1項の実部を I 番目の電子配置の擬似的なエネルギー $\{E_I(t)\}$ として定義する。

$$E_I(t) \equiv \text{Re} \sum_J \frac{C_J}{C_I} \langle \psi_I | \hat{H}_e | \psi_J \rangle \quad (3)$$

この量は、 $C_I(t)$ の位相変化の大きさを表す。定常状態における波動関数の位相変化との類推から、 $E_I(t)$

は配置関数に分配された瞬間的なエネルギーと解釈できる。また、この配置エネルギーを用いると全電子エネルギー期待値は次式で書かれ、電子エネルギー期待値を各配置に分配するという特徴を表せる。

$$E(t) = \sum_I |C_I(t)|^2 E_I(t) \quad (4)$$

定常状態では全ての配置エネルギー $\{E_I(t)\}$ が縮退するが、非断熱的な電子状態の変化により縮退が解け、電子配置間のエネルギー交換を評価することができる。

今回の計算では核座標 $R(t)$ と展開係数 $C_I(t)$ の時間発展は半古典 Ehrenfest 法[3]を用いて計算した。半古典 Ehrenfest 法では、核座標 $R(t)$ は状態平均された Hellmann-Feynman 力を受けて Newton の運動方程式に従い運動する。展開係数 $C_I(t)$ は時間依存 Schrödinger 方程式から導かれる運動方程式に従って時間発展し、非断熱カップリング項により非断熱遷移が起こり複数の電子状態が混ざり合う。

【結果】 計算手法及び基底関数として SA-CASSCF (2,9)/6-31G**, 活性軌道として $(4\sigma, 5\sigma, 6\sigma, 7\sigma, 8\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y, 3\pi_x, 3\pi_y)$ を使い、NaH 分子の基底状態から 6 つの断熱状態を考慮した。その断熱ポテンシャル曲線を図 1 に示す。初期時刻に平衡核間距離から第 4 励起状態 E に垂直励起が起き、その後解離する反応を仮定した。第 4 励起状態 E の断熱ポテンシャルの勾配に沿って核間距離が伸びた後、主に、図 1 の○で囲んだ擬交差において、非断熱遷移が起きて複数の電子状態が混ざり合う。35 fs に核間距離が約 7 Å に達した。次に、このダイナミクスにおける主要な 2 つの電子配置 $([(4\sigma)^2], [(5\sigma)^2])$ の分布変化、及び配置エネルギー（電子エネルギー期待値からの相対値）を図 2 上段・中段に示す。○で囲んだ擬交差を通過する 10 fs あたりから電子配置の分布に変化が起き、それに伴い電子配置間でエネルギーを交換し始める。また、一方の配置の分布が増えると、その配置エネルギーも増えている様子が変わり、配置のエネルギーが電子状態の変化を記述する良い指標であることがわかった。図 2 下段には、分子の全双極子モーメントの時間変化を示した。イオン結合性の電子配置 $[(4\sigma)^2]$ のエネルギーが増大すると全双極子モーメントも大きくなり、配置のエネルギーと分子中の電子ダイナミクスに相関があることを示している。さらに本研究では、分子軌道ごとにエネルギーを分解し、それらの電子ダイナミクスとの相関も調べた。詳細は当日に述べる。

[1] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004).

[2] S. Ohmura et al., J. Chem. Phys., submitted.

[3] H. -D. Meyer and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **70**, 3214 (1979).

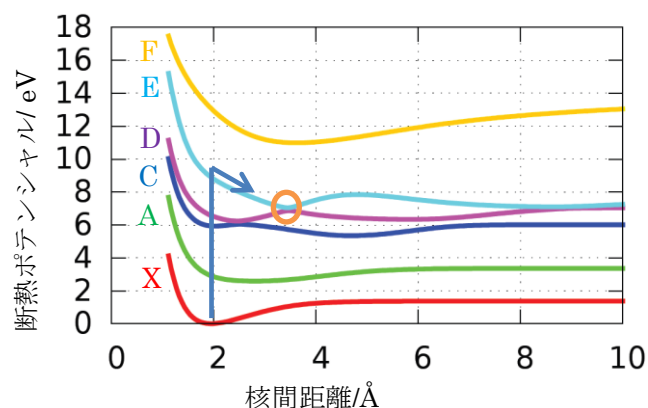


図 1 NaH 分子の断熱ポテンシャル曲線。計算レベルは SA-CASSCF(2,9)/6-31G**。

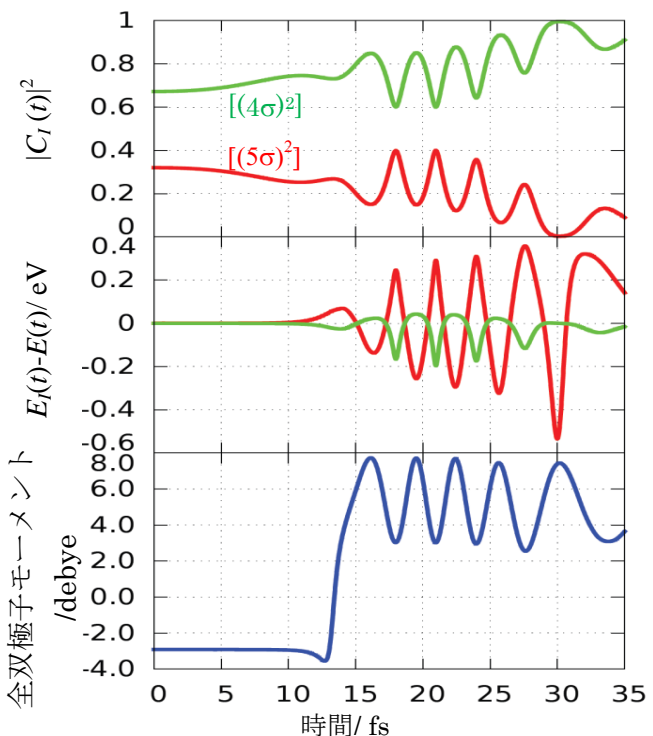


図 2 種々の量の時間変化：主要な二配置の分布変化（上段）主要な二配置の擬配置エネルギー $E_I(t)$ の電子エネルギー期待値 $E(t)$ からの相対値（中段）全双極子モーメント（下段）

1P95

***n*-アルカンと OH ラジカルの反応における Multistructural 効果**

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

Multistructural effects on the reaction between *n*-alkanes and OH radicals

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

[研究背景]

近年、多数の立体配座を考慮した反応解析が注目されており、選択性・反応性の評価において重要であることが指摘されている^[1-3]。例えば、*n*-アルカンは狭いエネルギー範囲に多数の回転異性体を持ち、温度変化に伴ってそれらの安定性の順序が変化する。OH ラジカルによる H 原子の引き抜き反応では、OH ラジカルと *n*-アルカンの多数の異性体がそれぞれ異なる方向から反応するため、非常に多くの遷移状態 (TS) 構造が存在する。反応解析の信頼性を向上するには、全ての局所平衡構造と、それらを繋ぐ TS を求める必要がある。

本研究では、反応経路自動探索 (GRRM/SC-AFIR) 法^[4]により全ての反応物・生成物・中間体・TS からなる反応経路ネットワークを構築し、反応速度解析シミュレーションによって各異性体構造の分岐比を計算するコードを開発した。このコードは、多数の立体配座をもつ反応系の解析において特に有用であり、遷移状態理論に基づく速度解析シミュレーションによって反応性を予測することが可能である。

[計算手法]

単純かつ回転異性体を多く有する反応例として、*n*-アルカン (C1-C4) と OH ラジカルの反応を選んだ。反応経路ネットワークの構築には、GRRM/SC-AFIR 法を B3LYP/6-31G* レベルで用いた。次いで、得られた反応経路に対して B3LYP+D3^[5]/6-311++G(2d,p) レベルで再構造最適化を行った。得られた全素過程について反応速度定数を計算し、全ての速度式を連立して数値的に解くことによって各分子種の濃度の時間発展を追った。

[適用例]

図 1 に、*n*-ブタンが OH ラジカルと多様なコンフォメーションを持つ反応前クラスターを形成し、結合組み換えを経て解離していく反応経路のネットワークを示す。この反応では、14 個の反応前クラスターが見つかり、各構造に依存して第 1 級の炭素または第 2 級の炭素から水素が引き抜かれた。また、*n*-アルカン (C1-C4) の反応経路ネットワークは炭素鎖の伸長に伴い拡大した。このネットワークの効果 (Multistructural 効果) が反応速度解析に与える影響について調べるために、(a) 反応物の解離状態・*n*-アルカンと OH ラジカルが近づく際の TS・反応前クラスター・水素原子の引き抜きに関する TS・反応後クラスター・クラスターが解離する際の TS・生成物の解離状態のそれぞれ最安定な構造を 1 つずつ抜粋し、それらで構築された反応経路に対して速度式を立ててシミュレーションした結果と、(b) 全反応経路に対して速度式を立ててシミュレーションを行った結果を比較した。*n*-ブタンについて、1 ns までの時間発展シミュレーションの結果を図 2 に示す。図 2 では、(a) に比べて (b) の方が短い時間発展

で反応物の濃度がゼロになった。この結果は、Multistructural 効果が反応速度を増加させたことを示唆する。また、緑線・青線で書かれた二種類の生成物の生成比も(a)と(b)とで異なる値が得られた。以上より、立体配座を多数持つフレキシブルな分子の反応性を評価する際には、Multistructural 効果を考慮することが重要であると考えられる。Multistructural 効果についての考察は当日報告する。

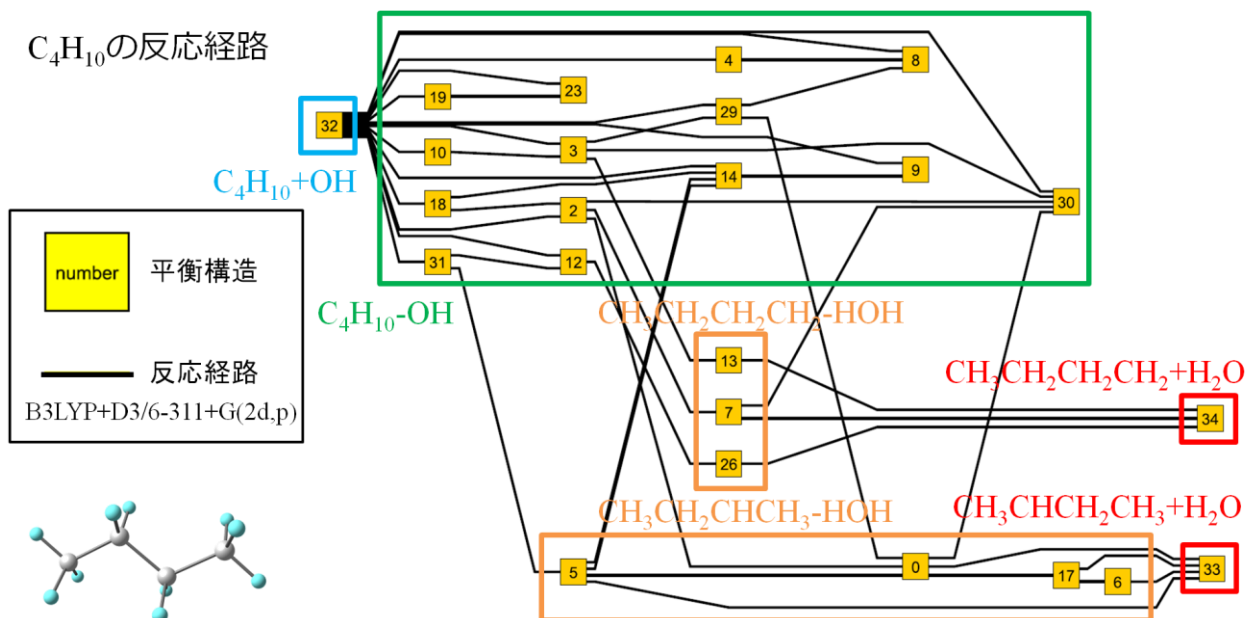


図 1. n -ブタン+OH ラジカルの反応経路ネットワーク

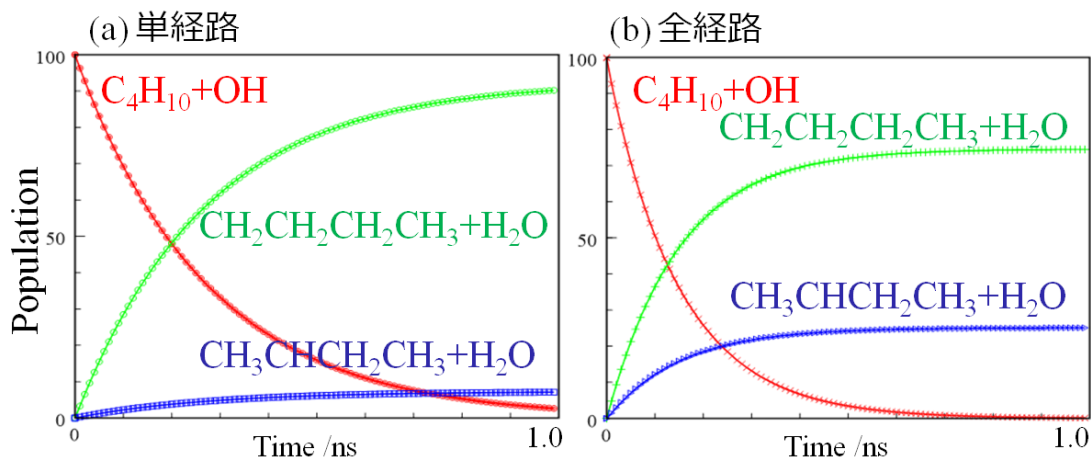


図 2. n -ブタン+OH ラジカルの速度解析シミュレーション

- [1] M. Hatanaka, S. Maeda and K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. 9, 2882 (2013).
- [2] P. Seal, E. Papajak and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. 3, 264 (2012).
- [3] P. Seal and D. G. Truhlar, J. Am. Chem. Soc. 136, 2786 (2014).
- [4] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).
- [5] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).

非直交軌道を用いた初期関数による FC-LSE 計算

(量子化学研究協会) ○黒川 悠索, 中辻 博

FC-LSE calculations from the initial functions based on the non-orthogonal orbitals

(QCRI) ○Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】任意の系におけるシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論として Free Complement (FC) 法が提案されている [1, 2]。order n の FC 波動関数 $\psi^{(n)}$ は order n までの完員関数 $\{\phi_i\}$ の線形結合 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ と定義される。ここで完員関数系 $\{\phi_i\}$ は、任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ を用いて、 $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ \left[1 + g(H - E) \right]^n \phi^{(0)} \right\}$ として得られ、この右辺を展開した時に現れる線形独立な関数からなる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては積分法 (変分法) とサンプリング法の二つが提案されているが、いずれの方法でも order n が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。その収束の速さは初期関数の精度に依存するため、できるだけ正確な解に近い初期関数を用いることが重要である。これまで原子の計算において、Hartree-Fock (HF) 型軌道を初期関数に用い、内殻などの二重被占軌道は α 電子と β 電子で同じ軌道を用いてきた。本研究では、これらの軌道を in-out correlation を考慮して最適化することにより初期関数の改良を試みた。これにより、FC-LSE-iExg 計算に有利な効果をもたらされると期待される。

【方法と結果】 まずは原子の計算を行った。波動関数の形を

$$\psi = \hat{A} \left| \phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_n(N) (\alpha\beta - \beta\alpha) (\alpha\beta - \beta\alpha) \dots \alpha\alpha \right| \quad (1.1)$$

とした。ここで \hat{A} は反対称化演算子である。各軌道は原子軌道(AO)の線形結合で、

$$\phi_n(1) = \sum_{i=1}^{M_n} C_i^{(n)} \exp\left(-\alpha_i^{(n)} r_1\right) r_1^{m_i^{(n)}} x_1^{a_i^{(n)}} y_1^{b_i^{(n)}} z_1^{c_i^{(n)}} \quad (1.2)$$

とする。HF の場合、軌道は直交しているので、 $\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}$ であるが、今はこの直交性は必ずしも仮定しない。また、 α 電子と β 電子必ずしも同じ軌道を占有するとは仮定しない。

まず He 原子の場合、波動関数を $\psi = \hat{A} \left[\phi_a(1) \phi_b(2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \right]$ とし、軌道 ϕ を $\phi_a(1) = \exp(-\alpha_1 r_1)$ 及び $\phi_b(2) = \exp(-\alpha_2 r_2)$ とした。もし $\alpha_1 = \alpha_2$ を仮定するとその最適な値は $\alpha_1 = \alpha_2 = 27/16 = 1.6875$, $E = -2.847\ 656$ au となることが知られているが、これを仮定せずに最適化すると $\alpha_1 = 1.1885310\dots$, $\alpha_2 = 2.1831707\dots$, $E = -2.875\ 661$ au となった。つまり、in-out correlation の効果により 1 つの 1s 電子は軌道指数で約 0.5 だけ内側へ、他方の電子は約 0.57 だけ外側へ広がったことが分かる。Hartree-Fock 極限が $E = -2.861\ 680$ au なので、この効果により

約 14 mhartree 改善されている。しかし Exact のエネルギーは $E=-2.903\ 724$ au であるので、これにはまだ 28 mhartree 足りない。とは言え、1/3 の改良を in-out correlation で達成している。

表 1. 軌道指数を最適化した各原子のエネルギー (au)

	He	Li	Be	B
Clementiの最小基底[3]	-2.847656	-7.417898	-14.556740	-24.498370
最適化された非直交軌道	-2.875661	-7.443607	-14.581498	-24.522963
Hartree Fock極限[4]	-2.861680	-7.432726	-14.573020	-24.529050
HF極限との差	-0.013981	-0.010881	-0.008478	0.006087
Exact	-2.903724	-7.478060	-14.667360	-24.653910

	C	N	O	F
Clementiの最小基底[3]	-37.524075	-54.268899	-74.540362	-98.942114
最適化された非直交軌道	-37.551039	-54.295116	-74.670060	-99.228529
Hartree Fock極限[4]	-37.599160	-54.400910	-74.809360	-99.409290
HF極限との差	0.048121	0.105794	0.139300	0.180761
Exact	-37.691000	-54.589200	-75.067300	-99.733800

次にその他の原子についても同様に非直交軌道($M_n=1$)を用いて、軌道指数を最適化した。結果を表 1 に示す。Clementi らによる最小基底関数の計算の場合[3]、 α 電子と β 電子は同じ軌道を占有するが、この制約をなくし、異なる軌道を占有させた。原子番号が小さいときは、HF 極限よりも低いエネルギー得られたが、原子番号が大きくなるにつれて HF 極限よりも悪くなった。その理由の一つとして、C 原子や O 原子において、1 重被占の軌道は in-out correlation の効果がないため、最適化によるメリットをほとんど受けないということが挙げられる。そこで C 原子(sp^3

表 2. 初期関数を改良した C 原子(sp^3 配置)のエネルギー

	Energy
Clementiの最小基底	-37.5240747
最適な 非直交軌道	-37.5510388
Clementi 6s4p基底を用いたHF	-37.5991596
Clementi 6s4p + 非直交(1s,2s)	-37.6096490
FC-LSE (order=2)	-37.7773736
FC-LSE (order=3)	-37.7100185
estimated Exact	-37.6910000

配置)について、 $2p_x, 2p_y$ 及び $2p_z$ 軌道を Clementi らの 6s4p 基底[4]による HF 軌道に置き換え計算を行った。するとエネルギーは $E=-37.609\ 649$ au となった。全ての軌道を Clementi らの 6s4p 基底を用いた時の HF エネルギー (事実上の HF 極限)は $E=-37.599\ 160$ au であるので[4]、約 10 mhartree の

改善が見られた。

HF 軌道を用いたとき、1s 電子の密度と 2s 電子の密度の重なり ($\langle \rho_{1s} | \rho_{2s} \rangle$) は約 0.285 であるのに対し、single exponent で最適化された非直交軌道の場合この重なりは 0.0399 しかない。このことは、非直交軌道を用いたほうが 1s 電子と 2s 電子の反対称化の効果が少ないことを示している。特に非直交軌道を用いて分子の計算を行うと、このメリットは大きくなると期待される。最後に、得られた関数を初期関数とし、FC-LSE 計算を行った。Order=3 においてエネルギーは $E=-37.710019$ au と求まり、Exact のエネルギーとの差は約 19 mhartree と求まった。発表当日は、これ以外の原子の初期関数の計算、FC-LSE 計算について発表予定である。

Reference: [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000), H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [3] E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963) [4] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data. Nuc. Data Tabl. **14**, 177 (1964)

大規模系のための高精度機能設計システム-ELG 法-の開発と応用

(九大院・総理工¹, JST-CREST²)○青木 百合子^{1,2}, Liu Kai¹, Zhu Xun¹, 筒井 亮太¹, 折本 裕一¹Development of ELG method for highly accurate molecular design and its applications to large systems (Kyushu Univ.¹, JST-CREST²)○Yuriko Aoki^{1,2}, Liu Kai¹, Zhu Xun¹, Ryota Tsutsui¹, Yuuichi Orimoto¹

【序】以前から開発してきた Elongation (ELG) 法に構造最適化や開殻系の計算手法を導入するとともに、非線形光学特性計算、エネルギーバンドや局所状態密度などの機能設計のための計算ルーチンを導入することによりさらに発展させている。三次元系に対しても Linear scaling 化を実現するべく AO-cutoff 法を導入することにより高速化し、計算精度も従来法による全系計算との誤差は 10^{-8} au/atom を保ちつつ、絡み合い高分子等三次元系に適用可能であることを確認している。これらの最近の発展状況といくつかの応用例について報告する。

【方法】3D-ELG 法を Linear Scaling 化するためには、一次元系の場合に対して行った AO-cutoff 法を二・三次元系用の 3D-ELG 法に導入することは必須である。一次元系の場合の AO-cutoff は Elongation 法の基盤となっている領域局在化分子軌道 (RLMO) の係数がゼロになった領域に対して一度 cut するとその部分は永遠に cut されたままであるが、二・三次元系においては反応ポイントの場所により cut される部分が移動する (図 1)。つまり、反応部 (固有値問題に含める部分) が元の Frozen 部に構造的に接近すると、一旦 Frozen した部分も固有値問題に含める必要があるが、それに伴って、Frozen 部については AO-cutoff の対象とする部分も変化する。

【結果】まず、側鎖の大きな擬一次元系として有機 EL 高分子モデルに対して、本方法 (ELG) と全系をダイレクトに扱う従来法 (CONV) について計算時間の比較を示す (図 2)。従来法では N^4 のオーダーで計算時間が増大するのに対し、ELG 法では Linear scaling 性が達成されている。側鎖が非常に大きなモデルであるにもかかわらず、本方法のオーダー N としての性能が実証された。図 3 に、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含む BN ヘテロナノチューブ (BNNT) に適用した場合の、従来法と ELG 法の計算時間の比較を示す。チューブの末端から伸長していく場合、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ が含まれる部分にさし掛かると多くの計算時間が必要となるが、従来法では、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ の部分を過ぎ去った後も全系を扱うために、常

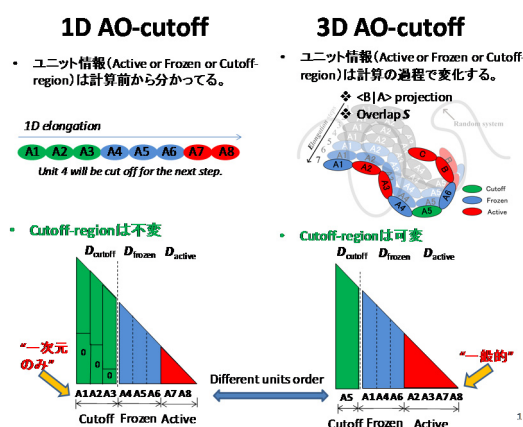


図 1 一次元系の AO-cutoff と二・三次元系の AO-cutoff の比較

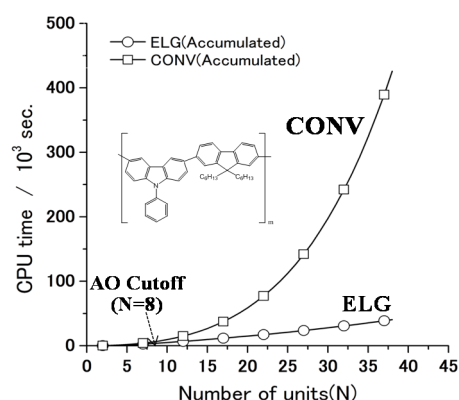


図 2 有機 EL 高分子モデルの計算時間の比較

に $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ が計算に含まれることになり、計算時間は膨張し続ける。これに対し、ELG法では、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ の部分を過ぎ去ると、SCF計算から $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ がなくなるため、急に計算時間が減少するという大きな利点を見出している。

次に、三次元モデル系への適用例を示す。絡み合い高分子としてポリエチレン鎖が巻いている系に適用した結果を図4に示している。ELG法に必要な積分数はほぼ一定数（従来法のように系とともに増大しない）で、高精度（誤差 $\sim 10^{-8}$ au/atom）を保持していることが分かる。また、各ステップでの計算時間は従来法より高速で、反応末端が戻ってきて Frozen 部と再度相互作用するときに、多少増大が見られるが、ほぼ $O(N)$ は達成している。ELG法において、全体がまだ一定になり切っていないのは、AO-cutoffの対象とするかどうかを判断するために系全体の相互作用の大きさ（重なり積分）を評価するためのスクリーニングが必要であり、各Elongationステップで余分ともいえる計算時間を使っているためである。スクリーニングの仕方を工夫すれば、限りなく一定に近づくものであり、さらに改善の余地はある。

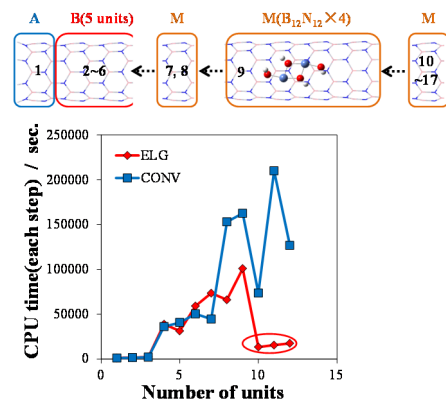


図3 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含むBNヘテロナノチューブに対する計算時間の比較

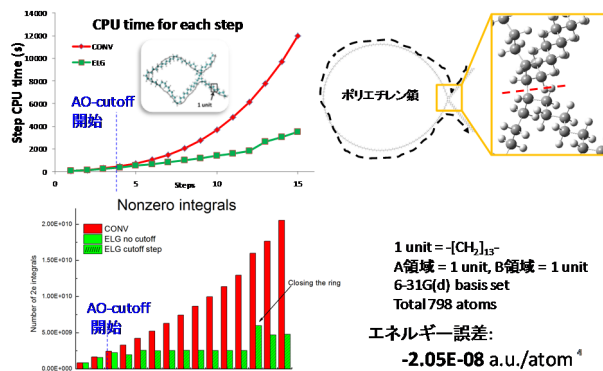


図4 絡み合い高分子モデル系の計算時間と積分数

さらに、Elongation法におけるRLMOを基底とした構造最適化(ELG-OPT)法を基礎として、より効率性を高めた方法論であるELG-Terminal-Fix-Optimization(ELG-TF-OPT)法を含金属BNNTに応用した例について述べる。BNNTにおいては各ステップで最適化を行うと伸長の途中であるにもかかわらず攻撃モノマー(M領域)があたかも末端であるかの様に最適化されて構造が変化してしまうために計算の効率が低下してしまう。そこで伸長中はM領域を最適化領域に含めず、目標ステップまで伸長した時初めてM領域まで含めて最適化を行う。チューブ半径の異なる(6,0)、(10,0)、(12,0)-BNNTに Li_2 を1ユニットおきに内包させたモデルに対してELG-TF-OPT法を適用した場合の従来法の構造最適化との比較を行った結果を図5に示す。(6,0)- Li_2 に対しては両者で同じ構造を与え、エネルギーの一致も良好であるが、(10,0)、(12,0)-BNNTに対しては、同じ勾配収束の閾値のもとで、従来法が規則的に整列した構造からの変化を示さなかったのに対し、ELG-TF-OPT法では、さらに構造変化をしてさらなる安定構造に落ち着いた。さらに厳しい閾値を用いると、従来法でも、ELG-TF-OPT法による安定構造には到達するもののELG-TF-OPT法の高効率な構造最適化が確認できた。

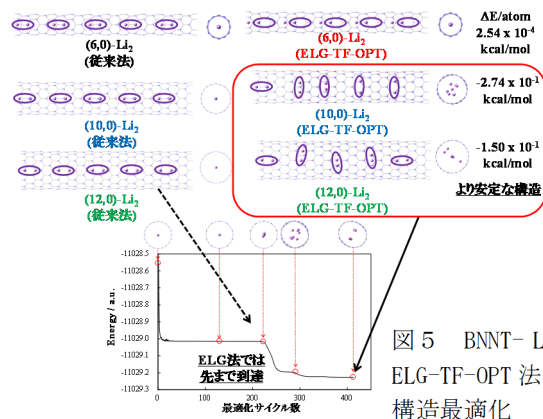


図5 BNNT- Li_2 系のELG-TF-OPT法による構造最適化

1P098

分子系に対する新しい半大域ポテンシャル関数と振動準位の精密計算

(理研・杉田理論分子科学¹, ブリストル大学・化²) O水上 渉¹, Tew David²

Accurate molecular vibrational energy level calculations with new semi global potential energy surfaces

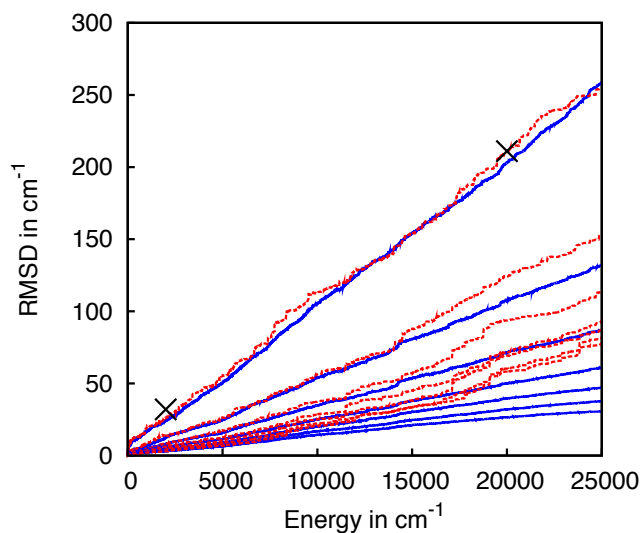
(RIKEN¹, Univ. Bristol²) OWataru Mizukami¹, David P. Tew²

【序】近年電子状態理論の発展により、様々な分子のエネルギーを化学的精度で求めることが可能となってきた。こうした信頼性の高い電子状態理論の適用可能領域はアルゴリズムの更なる進歩に伴って今後増々拡大していくと予想される。しかしながら、これは1点計算に限った話である。化学反応などのダイナミクスを記述する際には多数の構造に対応するエネルギーやその微分が必要となってくるが、それらを全て電子状態計算から直接求める事は難しい。そこで比較的少数の電子状態計算から解析的な多次元ポテンシャル曲面を構築する方法が重要となってくる。我々は、LASSO (the least absolute shrinkage and selection operator) [1] と呼ばれる方法を用い、少数の電子状態計算から分子の(半)グローバル・ポテンシャルを生成する強力な方法を開発した。[2,3] その手法の概要とパフォーマンス、応用例を示す。

【方法】本手法は解析的なポテンシャル関数を、電子状態計算により用意したデータセットにフィットさせることで生成する。まず、原子間距離の変化に対するエネルギー変化を Morse 関数でフィットし、これを零次関数とする。分子系の漸近的な振る舞いはこの零次関数によって満たされる。そして、化学的に重要な低エネルギー領域の記述改善を各原子間距離に関する 1~3 次元のグリッド上に配置したガウス型関数によっておこなう。多数のガウス型関数から必要な関数の選択とその係数決定を LASSO と呼ばれる正則化線形回帰によっておこなう。正則化により過学習が回避されるとともに、ほとんどのガウス型関数の係数がゼロとなるため、高次元ポテンシャル関数を非常にコンパクトな形で得る事ができる。さらに精度のコントロールも容易となっている。

【結果】本手法の適用例として マロンアルデヒドに対する結果を示す。マロンアルデヒドは9原子からなり、分子内プロトン移動反応を研究するためのモデル系として広く用いられている。この系の21次元のポテンシャル関数を先述した方法で生成した。ポテンシャル関数をフィットするためのデータセットは、最安定状態から 25,000 cm^{-1} 程度のエネルギー領域に関して 16410 点のランダムな構造を生成し、そのエネルギーを求めることで用意した。CCSD(T)(F12*)/def2-TZVPP の相関エネルギーと HF/QZVPP のエネルギーから、各点のエネルギーは算出した。このデータセットのうちラ

ンダムに 1653 点を取り除き、ポテンシャルの精度を見るためのコントロールセットとした。生成したポテンシャル関数の誤差を図に示す。赤線と青線は、データセット及びコントロールセット、それぞれに対する累積 RMS 誤差を示している。各色7つの線が存在するが、それぞれ精度の異なるポテンシャルの結果である。粗い物から順に 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1791 個のガウス型関数が使用されている。図中の×で示したものは、これまで本系に対して最も高精度であった 1597 個のパラメータを用いた Bowman らが開発したポテンシャルの誤差である。[4] LASSO を用いた我々のポテンシャルは僅か 250 個のパラメータ(ガウス型関数とその係数)のみでこの精度に到達していることが見て取れる。我々は最終的に 1791 個のパラメータを使う事で、電子状態計算に対する誤差を 0.3% 程度に抑えた極めて高精度なポテンシャル関数の生成に成功した。



また、我々は生成したポテンシャルの精度を確かめるために、振動基底状態のトンネル分裂の計算も実行した。マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応は量子効果が強く現れることが知られており、実験的には 21.586cm^{-1} という大きなトンネル分裂として観測されている。本系に関しては古くから多くの計算研究がおこなわれているが、トンネル分裂はポテンシャル曲面と量子ダイナミクス計算双方の精度に非常に鋭敏であり、現在でも難しい問題である。別の視点から見れば、量子ダイナミクスの計算手法及びポテンシャル関数の精度を確認するためのベンチマークとしてこの問題は適している。ここでは、量子ダイナミクス計算手法による誤差を出来る限り小さくするために、Fixed node diffusion Monte Carlo を使用した。試行波動関数としては、各極小領域の VSCF 波動関数を重ね合わせたものを用いた。さらに Coriolis Coupling も考慮するため Cartesian 座標を使用した。我々が得た結果は $21.0(3)\text{cm}^{-1}$ となり実験値と優れた一致を見せた。なお、Manthe らは、前述した Bowman らのポテンシャル関数でのトンネル分裂は $23.5(5)\text{cm}^{-1}$ 程度と見積もっていることも付記したい。[5] 当日は蟻酸などの系に対する振動準位の計算結果も示す予定である。

【参考文献】

- [1] R. Tibshirani, J. Royal Statist. Soc. B. **58**, 267 (1996)
- [2] W. Mizukami and D.P. Tew, J. Chem. Phys. **139**, 194108 (2013)
- [3] W. Mizukami, S. Habershon and D.P. Tew (submitted)
- [4] Y. Wang, B.J. Braams, J.M. Bowman, S. Carter and D.P. Tew, J. Chem. Phys. **128**, 224314 (2008)
- [5] T. Hammer and U. Manthe, J. Chem. Phys. **136**, 054105 (2012)

一次元ナノ構造体の光誘起電気伝導

(日大理工) ○佐甲徳栄

Laser induced conductivity in one-dimensional nanostructure

(CST, Nihon Univ.) ○Tokuei Sako

【序】分子鎖や量子ドット等によって架橋された擬 1 次元ナノ構造体の電気伝導は、ナノデバイスを構成する基本素子の性能を特徴付ける物性として、近年大きな注目を集めている [1]. 現在、均一にナノスケールの構造体を作りこむ技術が開発途上にあるため、作成された個々のナノ構造体は、サイズ・形状・電極との接合状態にばらつきを持ち、この不均一さのために、それらの電気伝導の I-V 特性もばらつきを持つという問題点がある. この「性能のばらつき」を前提に、ナノ構造体に目的の動作を実行させる方法として、確率共鳴を用いた方法が提案されている [1]. これは、ナノ構造体に外部からノイズを印加することによって応答の閾限界をクリアし、信号を取り出すという方法である. 本研究ではこの外部からノイズを与えるという発想に基づき、ノイズを外部電磁場と見立て、パルス電磁場照射条件化において、擬 1 次元ナノ構造体にどのような過渡的な電流が生じるかを理論計算により調べた.

【理論モデル・計算方法】本研究では、巨大な振動子強度によって光と強く結合することができる量子ドットに着目し [2], 次式で定義される電極と接合した複数の一次元単一電子量子ドット鎖を考察した:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \sum_{\alpha=1}^M V_{\alpha}(z) - E_0 z + E(t) z, \quad (1)$$

$$V_{\alpha}(\mathbf{r}) = -D_{\alpha} \exp\left[-\frac{\omega_{\alpha}^2}{\sqrt{2D_{\alpha}}}(z - z_{\alpha})^2\right]. \quad (2)$$

式(1)において、右辺第 2 項は M 個の量子ドットの閉じ込めポテンシャル, 第 3 項は電極間の電位差による静電ポテンシャル, 最終項は長さゲージによる光電場と電子との相互作用ポテンシャルを表す. 量子ドットの個々の閉じ込めポテンシャルは、式(2)で表されるガウス型の引力ポテンシャルを用いた [3]. 図 1 に、電極の両端に電圧が印加された場合の 3 個の量子ドットからなる 1 次元鎖のポテンシャルエネルギーの一例を示す. 一番左端の井戸に初期電子波束を置き、パルスレーザー光が照射された場合における過渡的な電流を、鎖の

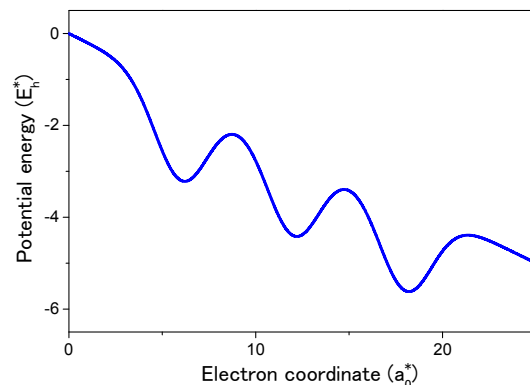


図 1. 電圧が印加された 3 個の量子ドット鎖のポテンシャルエネルギー. 横軸・縦軸は有効原子単位系でのボーア半径 a_0^* およびハートリーエネルギー E_h^* を単位として表している.

右端から流れ出る電子の確率密度として計算した。電子波束の時間発展は、確率密度の保存の精度が高いシンプレクティック・インテグレーター法[4]を用いて計算を行った。

【結果】図2に電子波束の時間発展の一例を示す。図2が示すように、レーザー場が照射される前($t=0$)においては、電子波束はトンネル効果によって少しずつ右端から染み出していくが、レーザー場が照射されると($t=85t_0^*$, $98t_0^*$), レーザー電場によって電子波束は偏光方向に強制振動し、大きな過渡電流として電極から流れ出る。

図3に電子波束の時間発展から計算した過渡電流のレーザー周波数依存性を示す。図に示された電流値のベースラインは零点よりも上側に位置しており、この電流のDC成分は、レーザー場が照射されない場合におけるトンネル電流成分を表している。この図の例では、レーザーパルスの中心周波数が $\omega=0.7$ のときに、レーザー光と単一量子井戸は共鳴を起こす。実際図の過渡電流の結果が示すように、この周波数において最大の過渡電流が生成している。また、電子波束が個々の井戸内で強制振動をする際の振動数が現れている。当日は、照射するレーザーパルス光の中心周波数および振幅と電気伝導の関係を議論する。

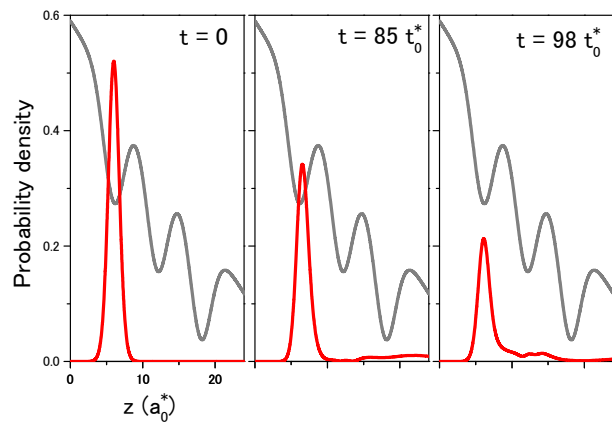


図2. 電子波束の時間変化. t_0^* は有効原子単位の単位時間を表す。

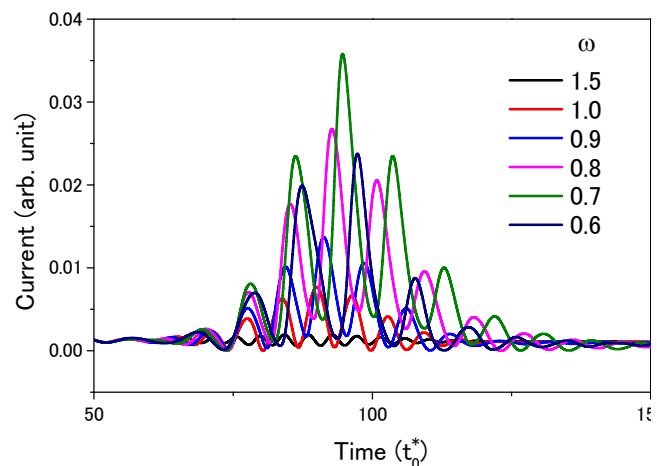


図3. レーザー光によって誘起された過渡電流のレーザー周波数依存性。

[1] 分子アーキテクトニクス : <http://molarch.jp/>

[2] T. Sako et al., Phys. Rev. B **74**, 045329 (2006).

[3] T. Sako et al., Phys. Rev. B **75**, 115413 (2007); J. Phys.: Condens. Matt. **20**, 155202 (2008).

[4] K. Takahashi and K. Ikeda, J. Chem. Phys. **99**, 8680 (1993).

1P100

遷移金属錯体のマトリックス振動分光における
特異的希ガス効果の理論的解明

(北大院理¹, 理研²) 小野ゆり子¹、八木 清²、武次徹也¹

Theoretical study of the rare gas matrix effects
in vibrational spectroscopy of transition metal complexes

(Hokkaido Univ., RIKEN) Yuriko Ono, Kiyoshi Yagi, Tetsuya Taketsugu

【序】第 10 族金属のモノカルボニル化合物 M-CO (M=Ni,Pd,Pt) はいずれも触媒反応で重要な役割を果たす分子であり、これまで多くの研究が報告されているが、単分子精密分光が困難であり、分子構造及び基本振動数のデータが全て揃ったのは最近のことである。我々はこれまで、M-CO (M=Ni,Pd,Pt) について高精度 *ab initio* 計算に基づきポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動準位を求め、マトリックス赤外分光法による測定結果との比較を行ってきた。その結果、振動数 $\nu(\text{M-C})$, $\nu(\text{C-O})$ については計算値は実験値と良い一致を示すが、変角振動モード $\nu(\text{M-C-O})$ については NiCO で約 10%, PdCO, PtCO で約 55% と理論計算と実験で大きな差異があることを示してきた。この不一致の原因を調べる過程で Ar-NiCO に対する量子化学計算を行ったところ、Ar が NiCO に約 9 kcal/mol のエネルギーで結合し、Ni-C-O 変角振動数が約 10% 青方遷移して実験値と良い一致を示すことを見出した。PdCO, PtCO も同様に Ar と化合物を形成して変角振動数がシフトするが、実験値と計算値の大きな不一致は依然として残った[1]。一方、岡林らは 2011 年に mmW(光源変調型マイクロ波分光器) による分光実験により NiCO, PdCO, PtCO の変角振動数を測定し[2]、PdCO, PtCO 変角振動数についてそれぞれ 270, 412 cm^{-1} と報告した。これらの値は、我々が QCISD(T)法で計算した値(266, 406 cm^{-1}) と極めて近い。岡林らは、Ar マトリックス中で測定された M-C-O の変角振動数が倍音である可能性について議論しているが、基音が観測されずに倍音が観測された理由はいまだ不明である。本研究では、希ガスマトリックス振動分光実験の結果を理解するために、高精度 *ab initio* 計算により得られるポテンシャル曲面を生成し、振動 SCF (VSCF) 法及び振動 Configuration Interaction (VCI) 法を用いて振動数と強度を求めることとした。

【計算】 PtCO, PdCO および希ガス化合物 Ar-PtCO, Ar-PdCO に対し、QCISD(T)/Def2-TZVPP, Def2-QZVPP レベルで構造最適化及び基準振動解析を行い、続いてポテンシャル曲面の非調和性・モード間カップリングを考慮した VSCF/VCI 計算を行った。VSCF/VCI 計算では基準振動の 3 モードカップリングまでを含めたところ、VSCF 方程式を解く上で必要となる核座標の grid の総数は 3 原子分子で約 4600 点、4 原子分子で約 37000 点となった。すべての grid で電子状態計算を行い、得られたエネルギー及び双極子モーメントを用いて振動準位ならば

にスペクトル強度を計算した。各対象分子に対し、振動準位のエネルギー差から基本振動数、倍音、結合音を求めた。電子状態計算にはMOLPRO2012を用い、grid生成およびVSCF/VCI計算には八木が開発したSINDOプログラムを用いた。

【結果及び考察】 Figure に VCI 計算に基づき作成した PtCO, Ar-PtCO の赤外吸収振動スペクトルを示す。PtCO の変角振動について、基本振動数は 406 cm^{-1} 、倍音は 814 cm^{-1} となったが、強度について倍音は基音の約 $1/30$ であり、実験において基音と見間違える程の強度はない。一方、Ar-PtCO の場合、基本振動数 $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 448 cm^{-1} と 10%程度青方遷移したが、同時に強度が 0.1 と非常に弱くなる。また、倍音準位は 895 cm^{-1} と計算されたが、その強度は基音の 10 倍と非常に大きくなる (Figure 参照)。倍音の振動数は、Ar マトリックス分光実験で PtCO の $\nu(\text{Pt-C-O})$ として報告された 916 cm^{-1} とも非常に近く、実験では Ar-PtCO に由来する変角振動の倍音の準位が観測されたと推定される。本計算で見出された、「希ガスの結合により基音の強度が減少し倍音の強度が増大する」現象を希ガス効果とよぶことにする。

同族元素を含む PdCO、Ar-PdCO にも本計算手順を適用し、同様の解析を行ったが、PtCO と同様 Ar の付加により $\nu(\text{Pd-C-O})$ の基音の強度が著しく弱まり、同時に倍音の強度が増大する結果が得られた。同族元素である Ni についても同様の現象が期待されるが、NiCO に関しては Ar-NiCO の基音に相当する振動数がそのまま Ar マトリックス分光実験による測定値と一致する。そこで Ar-NiCO についても強度を確認するため同様の計算を試みたが、電子構造における多配置性が強いこと、QCISD(T)法では計算が破綻したことから、DFT 法により同様の計算を試みたところ、NiCO においても希ガス効果が生じることを確認することができた。Ar-NiCO における $\nu(\text{M-C-O})$ の強度は PtCO, PdCO と比較して大きいため、希ガス効果により基音の強度が減少してもなお実験で観測可能な強さであったと考えられる。

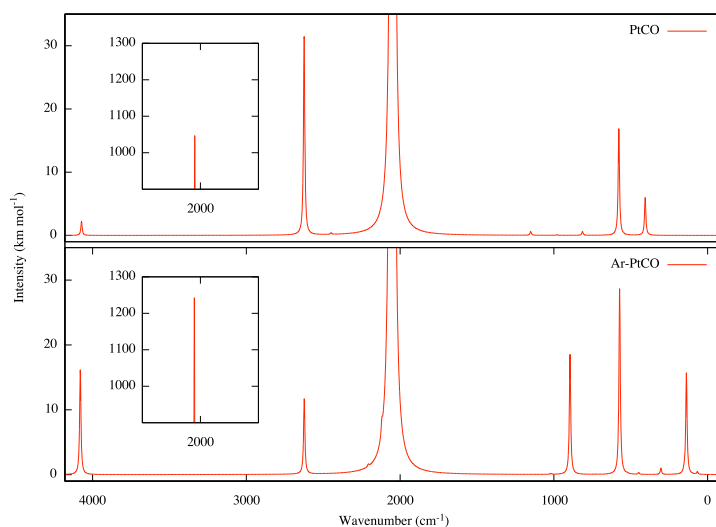


Figure. IR spectra of PtCO and Ar-PtCO by VCI method.

【参考文献】

- [1] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, Chem. Phys. Lett., **484**, 139 (2010).
- [2] T. Okabayashi, T. Yamamoto, E. Y. Okabayashi, and M. Tanimoto, J. Phys. Chem. A, **115**, 1869 (2011).