

4E02

一次元開殻分子集合体の二光子遷移特性についての理論研究

(阪大院基礎工*、奈良高専・物質化学工学科**)

○岸亮平*、松下尚之*、齋藤真和*、米田京平**、中野雅由*

Theoretical study on the two-photon transition properties of
open-shell one-dimensional molecular aggregates

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *,

Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College**)

○Ryohei Kishi*, Naoyuki Matsushita*, Michika Saito*, Kyohei Yoneda**, Masayoshi
Nakano*

【序】近年、光機能材料の設計指針として分子の開殻性に注目が集まっている。我々はこれまでに、開殻分子系のジラジカル因子 y と電子励起特性の相関関係を理論的に明らかにし、開殻性に基づく三次非線形光学 (NLO) 物質の新規設計指針を構築してきた¹⁾。これらの予測は実在の縮環開殻ジフェナレニル分子 (IDPL)²⁾における二光子吸収特性の著しい増大という実験結果により実証された³⁾。一方、開殻分子からなる分子集合系においては、共有結合的分子間相互作用⁴⁾における開殻性と光応答との関係も興味深い。近年我々は、フェナレニルラジカルの π スタック型集合体において面間距離 R に対する y と静的 γ 値の依存性を議論し、中間の y を示す R の領域において静的第二超分極率 (γ) が著しく増大することを理論的に予測した⁵⁾。本研究では、これら開殻分子集合体における共鳴三次 NLO 効果の一種である二光子吸収 (TPA) 特性を、励起状態計算に基づく励起エネルギー、遷移モーメントと仮想遷移過程の解析から議論する。



図 1. フェナレニル多量体の構造 (d, d_1, d_2 は面間距離)

【計算】モノラジカル種であるフェナレニルのダイマーおよびテトラマーを検討した (図 1)。構造は単体フェナレニル分子を UB3LYP/6-31G*法により構造最適化し、アンチ型に配向させ面間距離を変化させた構造を用いた。一重項基底および励起状態の波動関数は、フェナレニルの SOMO から構成される活性軌道空間 (CAS(2e,2o)および CAS(4e,4o)) を考慮した状態平均(SA-)CASSCF/6-31G*レベルで求め、励起エネルギーは XMCQDPT2 法により算出した。次に、ダイマーでは 3 個、テトラマーでは 10 個の SA-CASSCF 状態を用いて、2 次摂動論に基づく次式

$$\sigma^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^3\omega^2}{c^2n^2} \left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle g(2\omega), \quad g(2\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{fg}}{(\omega_{fg} - 2\omega)^2 + (\Gamma_{fg})^2} \quad (1)$$

により二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ を算出した。ここで $M_{fg}^{(2)}$ は二光子遷移行列要素であり、

$$\left\langle \left| M_{fg}^{(2)} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{15} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^{x,y,z,x,y,z} (M_{\alpha\alpha} M_{\beta\beta}^* + 2M_{\alpha\beta} M_{\alpha\beta}^*), \quad M_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{\langle f | \mu_{\alpha} | k \rangle \langle k | \mu_{\beta} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} + \frac{\langle f | \mu_{\beta} | k \rangle \langle k | \mu_{\alpha} | g \rangle}{\omega_{kg} - \omega - i\Gamma_{kg}} \right] \quad (2)$$

である。 g, k, f はそれぞれ摂動論の始状態、中間状態、終状態を表し、 μ は遷移双極子演算子を、 $\hbar\omega_{ng}$ は状態 n の励起エネルギーを表す。 $g(\omega)$ はスペクトル形状関数であり、 Γ_{ng} は線幅を表す。本研究では $\Gamma_{ng} = 0.1$ eV、媒質の屈折率は $n = 1$ とした。

【結果】 図2にダイマーにおける TPA スペクトルの面間距離依存性を示す ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$)。距離 d が短くなるにつれて、ピーク位置の短波長シフトおよび、ピーク強度の増強が得られた。得られた $\sigma^{(2)}$ のピーク値 (\sim 数百 GM) は縮環共役型ジフェナレニル化合物 (IDPL) の第一ピーク値³⁾とも比較可能な値である。本系では長軸方向の分子サイズが小さいにも関わらず、二光子共鳴条件 ($\omega = \omega_{fg}/2$) で大きな $\sigma^{(2)}$ を示しているが、これには式(1)中の ω^2 の寄与が関係していると考えられる。 $\sigma^{(2)}$ の増大のためにはサイズの大きな共役分子系で遷移モーメントを増大させる設計が知られているが、一般に共役長の増大により励起エネルギーが低下し、ピーク値で ω_{fg}^2 が小さくなるため、 $\sigma^{(2)}$ を小さくする効果もある。一方、本開殻分子集合系では励起エネルギーの低下が小さく、かつ中間の開殻性に起因した励起状態間の遷移モーメント増大により、 $M_{fg}^{(2)}$ が増大し、大きな $\sigma^{(2)}$ が見込まれる。 d の減少に伴うピーク値増大も同様に ω_{fg}^2 の増大で説明できる。これらの結果は、静的 γ 値に比べて小さな開殻因子領域で TPA ピークの増大が顕著になるという以前の結果とも一致する⁵⁾。 $M_{fg}^{(2)}$ が更に大きなテトラマー系においては、ダイマー系よりもさらに1桁以上の $\sigma^{(2)}$ の増大が予想され (図3)、特に結合交替のないテトラマー系において $\sigma^{(2)}$ の増大が顕著であった。講演では、閉殻分子の集合系との比較や、系の各状態の電子構造と二光子遷移過程との関係の解析についても議論する予定である。

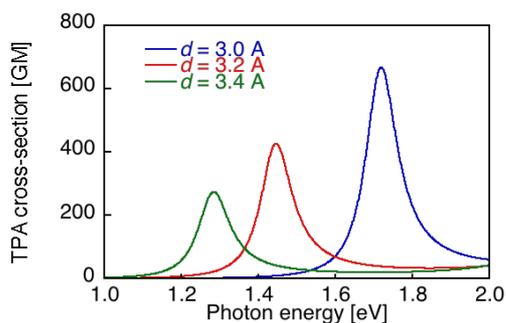


図2. ダイマーの TPA スペクトル

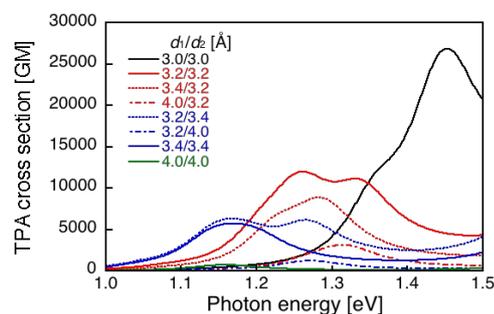


図3. テトラマーの TPA スペクトル

【参考文献】 1) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113-1-9 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001-1-4 (2007). 2) T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564-6568 (2005). 3) K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544-3546 (2007). 4) K. Goto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1619-1620 (1999). S. Suzuki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2530-2531 (2006). Z. Mou et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 18009-18022. (2014). 5) K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **35**, 11129-11136 (2014). 5) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **131**, 114316-1-7 (2009).

QM/MM 法による Ru(II)-SO₂ 錯体の結晶内異性化反応の理論的研究

(京大福井謙一研究セ) ○青野 信治、榊 茂好*

Isomerization of Ru(II)-sulfur dioxide complex in crystal;

Theoretical study with QM/MM approach

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki*

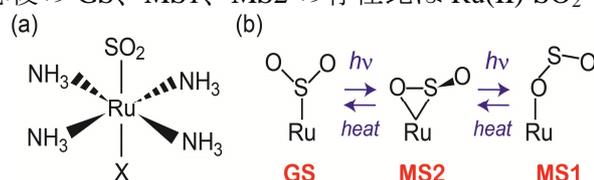
【序】 分子科学的にも結晶内での分子の振る舞いは興味深い。d⁶ 金属の Ru(II) と SO₂ から構成される八面体型錯体 [Ru^{II}(NH₃)₄(SO₂)X]Y は (X はトランス位の配位子、Y は対イオン)、基底状態において SO₂ の S 原子が Ru(II) に配位した η¹ 型の安定構造 (GS 構造) を持つ。この結晶に低温中で可視光を照射すると光異性化反応が起こり、GS 構造から S=O 結合が Ru(II) に配位した η² 型の準安定構造 (MS2 構造) および O 原子が配位した η¹ 型の準安定構造 (MS1 構造) へ変化する。光反応後に温度を上昇させる事により、逆に MS1 構造から MS2 構造へ、MS2 構造から GS 構造へ異性化させる事が可能であり、この錯体は分子デバイスへの応用が期待されている (Scheme 1) [1]。光異性化反応後の GS、MS1、MS2 の存在比は Ru(II)-SO₂ 錯体のトランス位の配位子 X の種類や対イオン Y の種類や温度に大きく依存する[1]。従って、この反応に対するトランス位の配位子や、周囲の分子からの影響を明らかにする事は分子デバイスの設計・制御の上でも重要である。

本研究では光異性化反応後の熱異性化過程について注目し、まず単分子レベルでのトランス位の配位子効果を調べる為に配位子 X が Cl、H₂O、pyridine の場合に対して遷移状態構造を最適化し、そのエネルギー変化を求め、気相中と水中での違いについて比較・検討した。また X=pyridine、Y=2Cl・H₂O の場合に対して QM/MM 法を用い、結晶中での遷移状態構造とポテンシャルエネルギー変化を求め、気相中、水中、結晶中の異性化反応を比較し、結晶効果を検討した。

【方法】 構造最適化には B3PW91 汎関数による DFT 法を用い、エネルギー変化は CCSD(T) 法で求めた。Ru の原子価電子には(311111/22111/411)基底を用い、内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置き換えた。また S 原子には 6-311G++(2df, 2pd)基底、C、N、O、Cl 原子には 6-311+G 基底、H 原子には 6-31+G 基底を用い、O、Cl 原子には diffuse 関数を加えた。水中の溶媒効果は 3D-RISM 法、結晶効果は周期境界条件に基づく QM/MM 法によって考慮した [2]。

本研究での QM/MM 法に基づく結晶中の構造決定は、次のような二段階で構築されている (Scheme 2)。第一段階として反応中心以外の部分を点電荷と LJ パラメータを用いてモデル化した。ここでは対称操作と格子ベクトルによる並進操作を用いる事で全結晶部分を再構成できる最小限の領域 (参照領域) を QM 領域として選び、計算された RESP 電荷を MM 領域に再分布させる事で自己無撞着的に MM 領域の構造と点電荷を決定した [2]。第二段階として、このように定めた MM 領域を固定化し、式(1)のエネルギー E_{crystal} が最少となるように反応中心部分の構造最適化を行った。

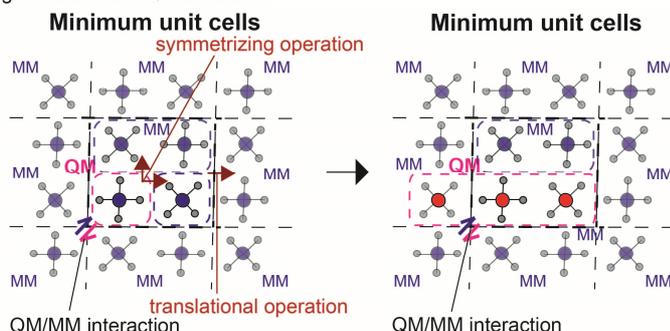
$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + (E_{\text{ES}} + E_{\text{LJ}}) \quad (1)$$

Scheme 1: Ru(II)-SO₂ の異性化反応

1. Modeling of MM crystal 2. Optimization of QM target

MM structures were self-consistently generated from QM structure.

MM structures were fixed.



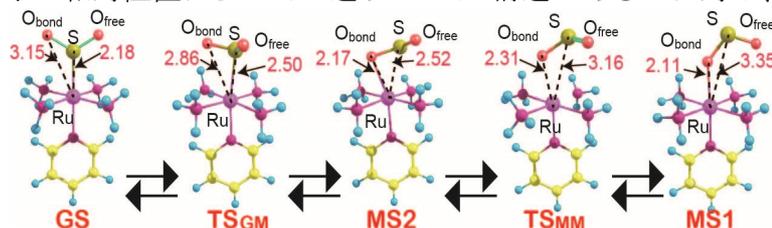
Scheme 2: QM/MM 法による結晶中の構造決定

ここで MM 領域を固定した条件下では MM 分子の内部エネルギーと MM-MM 間の相互作用エネルギーが一定であると見做すと、変化量 $\Delta E_{\text{crystal}}$ は反応中心 (QM 領域) の構造変化に伴う全結晶のポテンシャルエネルギーの変化量に相当する事になる。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)(\text{pyridine})](2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ の場合、第一段階として、単量体を QM 領域に選び、MM 領域は全て GS 構造、全て MS1 構造、全て MS2 構造であると仮定した 3 通りのモデルを構築した。第二段階として、QM 領域には異性化反応を起こす単量体とそれに隣接する 2 つの単量体の合計 3 分子を選び、MM 領域の構造と電荷分布は固定した条件下で、結晶中での構造変化とエネルギー変化 $\Delta E_{\text{crystal}}$ を計算した 1 (式(2))。本研究では、実験結果から 100K、120K、140K の格子ベクトルを引用した。

$$E_{\text{crystal}}^{\text{CCSD(T)}} \cong E_{\text{crystal}}^{\text{CCSD(T)}}(\text{QM: monomer}) - E_{\text{crystal}}^{\text{B3PW91}}(\text{QM: monomer}) + E_{\text{crystal}}^{\text{B3PW91}}(\text{QM: trimer}) \quad (2)$$

【結果と考察】 MS1 から GS への異性化反応では GS 構造と MS1 構造の間に MS2 構造が存在する。気相中と水中では O_{free} 原子の相対位置によって 2 通りの MS2 構造があるのに対し、結晶中では Cl 原子が NH_3 配位子間に存在する為、一意的に MS2 構造が定まる。比較の為、後者に対応する気相中での構造変化と、気相中、水中でのエネルギー変化を図 1 と図 2 に示した。



気相中のエネルギー E_{gas} 及び水中での自由エネルギー ΔA の変化は大きく異なり、またトランス位の配位子 X の種類によっても大きく異なる (図 2)。気相中において、トランス位の配位子 X が中性の H_2O や pyridine の場合は、MS1 構造と GS 構造のエネルギー差は僅かであるのに対し、アニオン性の Cl の場合は MS1 構造が 14 kcal/mol 以上も不安定となる。この相違は配位子 X の種類による Ru-SO₂ 結合エネルギーの変化や X の電子供与・逆供与性や電荷の違いによると考えられ、詳細な検討が必要である。

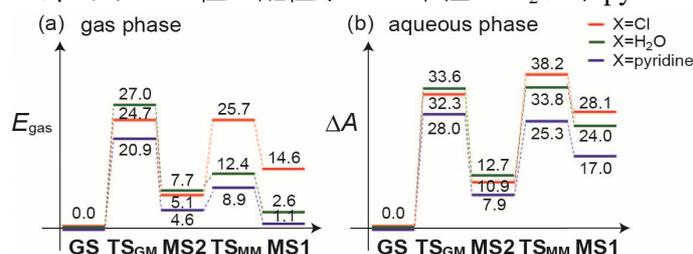


図 2: 気相中での E_{gas} および水中での ΔA の変化

水中では配位子 X の種類による自由エネルギー変化の違いは小さいが、 $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$ 、pyridine の場合でさえ MS1 構造が GS 構造よりも 17 kcal/mol 以上も不安定となり、エネルギー変化は気相中と大きく異なる。これは異性化反応に伴う内部エネルギーの変化だけでなく、反応中心と周囲の分子の相互作用エネルギーの変化も重要であることを示唆する。

結晶中でも同様のエネルギー変化の相違が見られ、3 通りの結晶モデルいずれにおいても、MS1 構造が GS 構造よりも大きく不安定化する (図 3)。MS1 → MS2 のエネルギー障壁

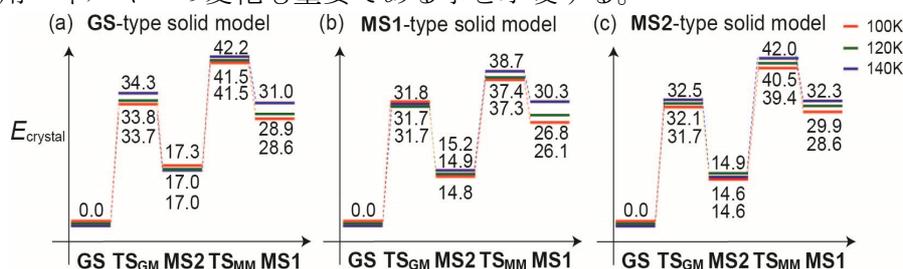


図 3: 結晶中での E_{crystal} の変化

は MS2 → GS の障壁より低く、この点は低温では MS1 から MS2 までの異性化しか起こらないという実験結果に一致する。前者は周囲分子や格子ベクトル(温度)にも依存し、温度上昇と共に障壁が低くなる点は MS1 → MS2 が起こり易くなる事を示唆する。詳細は当日発表する。

- [1] (a) A. Y. Kovalevsky, K. A. Bagley, and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9241; (b) A. Y. Kovalevsky, K. A. Bagley, J. M. Cole, and P. Coppens, *Inorg Chem.* **2003**, 42, 140; (c) S. O. Sylvester, J. M. Cole, and P. G. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11860; (d) A. E. Phillips, J. M. Cole, T. d'Almeida, and K. S. Low, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1204.
 [2] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77.

Metadynamics of polyalcohol dehydration in water

(¹Japan Atomic Energy Agency; ²Institute for Molecular Science ; ³Departament de Química-Física i CERQT, Universitat de Barcelona) ○Ruiz-Barragan, Sergi^{1,2}; Ribas-Ariño, Jordi³; Shiga, Motoyuki¹

Introduction. The best selection of the solvent is an important challenge in the design of “Green Chemistry” synthesis [1]. Since water is non-toxic, easily tractable due to its non-volatility, and a chemically abundant substance, the stereoselective organic reactions in aqueous solutions is an appropriate choice in terms of green chemistry. In this direction, the dehydration of polyalcohols are one of the prototypical organic reactions taking place in water. This reaction is sensitive to thermodynamic environments, such as the temperature and the pressure, as well as the acidity [2-4]. A particular example of dehydration of polyalcohols is 2,5-hexanediol. Usually, this dehydration takes place with strong acids, but the stereoselectivity can be lost in function of the acid used [3]. Recently, high-temperature and high-pressure conditions with a mild acid have been reported to be highly stereoselective [4]. These experimental findings suggest different reaction mechanisms, i.e. the stereoselective SN₂ reaction via the concerted process between the creation of OC bond and the breaking of CO bond, or the nonselective SN₁ reaction via the carbocation intermediate on breaking the CO bond first (Figure 1). The aim of the present work is to clarify the complete mechanism of the 2,5-hexanediol in acidic water from the theoretical view point and to understand the role of the water. For this purpose, the free energy landscape of the reaction in water was obtained with *ab initio* Car-Parrinello metadynamics simulation [6]. Here, *ab initio* string method [5] and metadynamics simulation of a cluster model was used to select and test the appropriate reaction coordinates for this reaction.

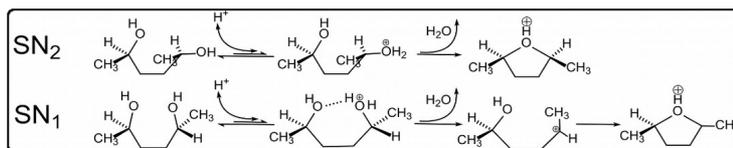


Figure 1. Reaction mechanisms of 2,5-hexanediol

Method. Metadynamics[6] is a general method to obtain the free energy landscape of complex many-body systems along a set of reaction coordinates, called collective variables (CV). Based on the Lagrangian expressed as

$$L = L_{\text{sys}} + \sum_{\alpha=1}^{N_s} \frac{1}{2} \mu_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}(t)^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_s} \frac{1}{2} k_{\alpha} [S_{\alpha}(R(t)) - s_{\alpha}(t)]^2 + V(t, [s]) \quad (1)$$

one solves the coupled equations of motion between the system of interest and a dynamic variable that travel within the space of CV's. The first term of the equation gives the Lagrangian of the system (L_{sys}). The second term is the kinetic energy of the CV's. By setting large CV masses, the stiff harmonic potential in the second term is able to drag the reaction coordinates of the system adiabatically in accordance with the CV's. A unique feature of metadynamics is the third term, $V(t, [s])$. This makes the CV's move on the bias potential, i.e. the sum of Gaussian hills whose centers are added along the history of its own trajectory. In this way, the metadynamics efficiently explores the space of reaction coordinates until the bias potential completely fill the reactant well. The bias potential thus obtained is approximately the negative sign of the free energy surface.

String method [5] is an efficient algorithm to find the minimum energy path (MEP, or intrinsic reaction coordinate) that interconnects the reactant and the product. The path is described in terms of discrete “images” along the path. From an initial guess, the images are optimized by iterating the two-step procedure: A steepest descent optimization for all images (step 1) and the rearrangement to make all neighboring images equidistant in mass weighted coordinates (step 2).

Results. Before running metadynamics simulations, the string method was used to obtain the MEP's of the SN₁ and SN₂ mechanisms. There, we used a model system with 2,5-hexanediol, six water molecules and an extra proton. The MEP was calculated with two different *ab initio* methods, MP2/def2-SV(P) and PBE/def2-SV(P), using TURBOMOLE [7]. The results for the SN₂ are in Figure 2 and 3. The activation energies of the two mechanisms have a large difference, being the SN₂ more favorable (SN₂=39 kcal/mol, SN₁=62 kcal/mol at PBE/def2-SV(P) level). However, the deprotonation

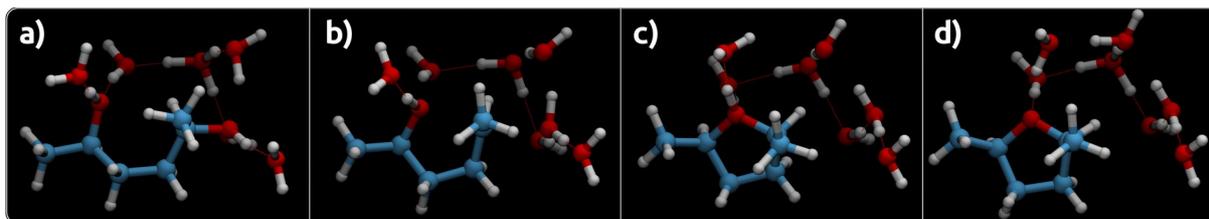


Figure 2. Structures obtained with string method for SN₂ mechanism: reactive (a), TS (b), intermediate (c) and product (d).

mechanisms are similar: the protonated product is meta-stable intermediate (point 50 in Figure 3). From the reactant to TS the protonated intermediate is not observed within this resolution. On the other hand, the MEP gives an important information on the necessary CV's for the reaction. First, the main difference between SN₁ and SN₂ is the dihedral angle of the outgoing alcohol. While in SN₁ the reaction proceeds at $\sim 90^\circ$, in SN₂ it takes place at $\sim 175^\circ$. Later, the protonation and the change in the distance of the alcohols and the reactive carbon are the principal changes for the reaction (Figure 2). For this reason, three CV's were selected in the metadynamics: the difference in the OC and CO distances, the proton coordination number of the oxygen atom of the outgoing alcohol and the dihedral angle. These were checked with the model system in *ab initio* metadynamics, using TURBOMOLE for the potential energy (PBE/def2-SV(P)), which resulted in a free energy barrier of 35 kcal/mol similar to the result of string method.

Next, *ab initio* metadynamics has been carried out with CPMD[6] at 523 K for a system composed of a hexandiol molecule, 70 water molecules and a proton in a cubic box with the side length of 14.93 Å, to mimic the experiments performed in mild acidic solution at 523 K and 20 MPa [4]. The calculation is based on PBE functional and the ultrasoft pseudopotential with the plane wave cutoff of 25.0 Ryd. The results show that the meta-stable protonated alcohol is formed before the main reaction occurs at around 20 kcal/mol. Later the concerted process occurs, forming the meta-stable protonated cyclic ether, in a similar way as in the string method and the previous metadynamics with the model system. The water environment is fundamental in the bond breaking.

References.

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chemical Society Reviews*, 39, 301-312 (2010)
 [2] S. Hunter, C. Ehrenberger, P. Savage, *J. Org. Chem.*, 71, 6229-6239 (2006)
 [3] A. Molnár, K. Felföldi, M. Bartók, *Tetrahedron*, 37, 2149 (1981)

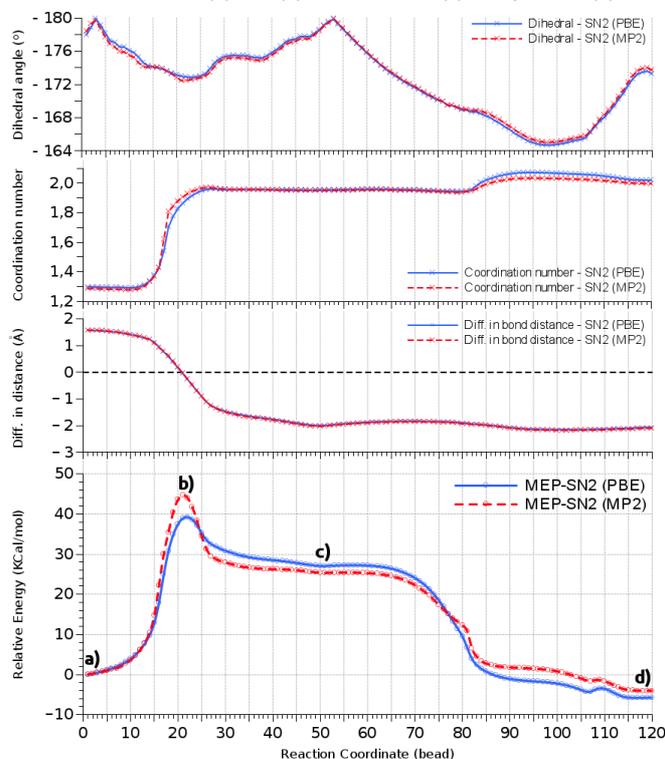


Figure 3. The evolution of the energy and the 3 CV's for the SN₂ mechanism obtained by the string method with two different *ab initio* methods. The structures of Figure 2 are marked in the energy profile.

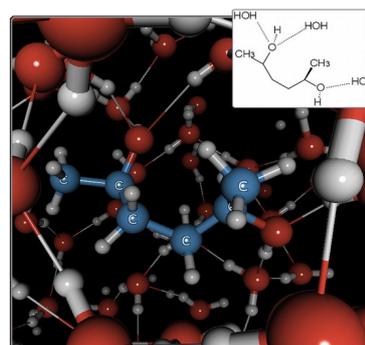


Figure 4. Snapshot and scheme of metadynamics of dehydration.

- [4] A. Yamaguchi, et al., *ACS Catalysis*, 1, 67-69 (2010)
 [5] W. E. W. Ren, and E. Vanden-Eijnden, *J. Chem. Phys.*, 126, 164103 (2007).
 [6] A. Laio, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99, 12562-12566 (2002)
 [7] F. Karlsruhe, TURBOMOLE V6.1 (2009) Copyright (C)

4E05

Maxwell-Schrödinger 連立方程式に基づく新規最適制御パルス設計法の提案：

疑 1 次元単一電子量子ドットの最適制御

(日本大学理工学部*) ○竹内嵩*, 大貫進一郎*, 佐甲徳栄*

A novel scheme for designing light-control pulse by coupled Maxwell-Schrödinger equations:

Optimal control for a quasi-one-dimensional single-electron quantum dot

(College of Science and Technology, Nihon University)*

○Takashi Takeuchi*, Shinichiro Ohnuki*, Tokuei Sako*

【序】光による電子状態操作を行う「最適制御パルス」の設計は、実験・理論計算の両面で活発に研究がなされている[1,2]. これまでに提案された最適制御パルス設計法は、光により励起された電子が生成する局所的な電磁場(近接場)の効果を無視してきた. この近接場の効果を適切に取り扱うためには、電子系から電磁場へのフィードバックを取り入れた理論モデルおよび計算方法を用いる必要があり、近年著者らが開発した Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法[3,4]はこの要請を満たす. 本稿では Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法を用いて、最適制御パルスの設計における近接場の影響を明らかにし、近接場による入射光パルスの局所的修正を顧慮した新規最適制御パルス設計法を提案する.

【理論モデル】Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法[3,4]では、光を Maxwell 方程式、電子を Schrödinger 方程式で記述し、時間依存量子波束から求めた分極電流密度を Maxwell 方程式の電流項に代入することによって、近接場による入射光パルスの局所的修正を反映させる. 本研究では、連立方程式：

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})^2 \psi + q\varphi \psi + V\psi, \quad (3)$$

$$\mathbf{J} = q \left\{ \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{m} |\psi|^2 \mathbf{A} \right\}, \quad (4)$$

に対し時間領域有限差分(FDTD)法[3,4]を用いて、図 1 に示すアルゴリズムに則って逐次計算を行った. なお、ここでは Lorentz ゲージを採用している.

近接場の影響を考慮しない従来の設計方法[2]では、次の 2 式を用いて制御パルスの設計を行う：

$$E_z^{(ic)} = -2 \frac{E_0}{m} \text{Im} \langle \tilde{\psi} | Wqz | \tilde{\psi} \rangle, \quad (5)$$

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \tilde{\psi} + V\tilde{\psi} - qE_z^{(ic)} z \tilde{\psi}. \quad (6)$$

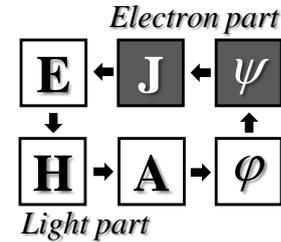
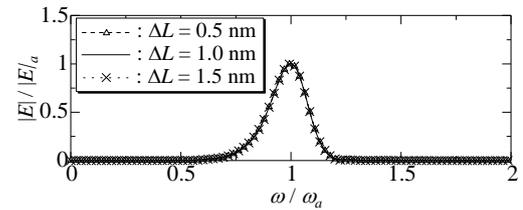
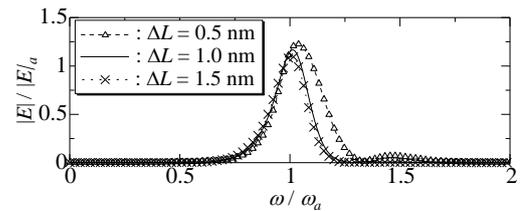


図 1. Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法のアルゴリズム.



(a) 従来法による設計



(b) 提案法による設計

図 2. 制御パルスのスペクトル分布.

ここで、 $\tilde{\psi}$ は長さゲージを用いて表した波動関数である。著者らの提案する新規設計手法[3]では、この従来法と Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析法を組み合わせ、制御パルス設計を行う。

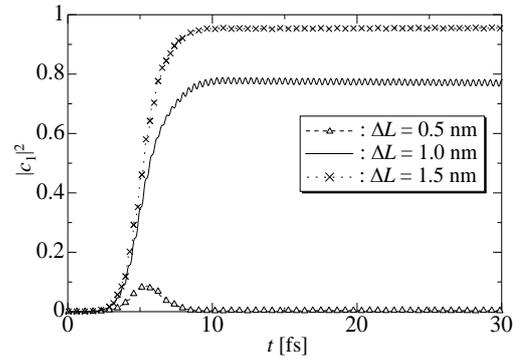
【計算結果と考察】モデル系として、ナノスケールの細管内に拘束された z 軸方向にのみ自由度を持つ擬1次元単一電子を考える。ここで、細管の x, y, z 軸方向に対する各辺の長さ L_x, L_y, L_z をそれぞれ $L_x = L_y = \Delta L, L_z = 2.0$ nm とし、波動関数は次の規格化条件を満たすよう設定した：

$$\Delta L^2 \int_{-1\text{nm}}^{1\text{nm}} |\psi|^2 dz = 1. \quad (7)$$

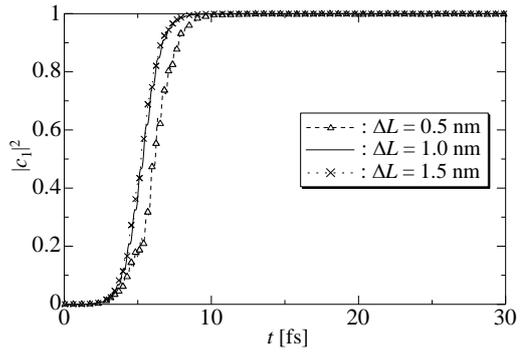
基底状態から第1励起状態への遷移を制御対象として、 $\Delta L = 0.5, 1.0, 1.5$ nm の3パターンについて、それぞれ制御パルス設計および制御効率を検討した。

図 2(a) に、従来の手法にて設計した制御パルスのスペクトル分布を示す。ここで、図中における ω_a ならびに E_a は、制御系の共鳴角周波数および $\Delta L = 1.0$ nm の場合について設計したパルスの最大値振幅を表す。この図より、従来の設計法では、 ΔL の変化、すなわち電子密度の変化に対して、同一の制御パルスを与えることが分かる。一方、図 2(b) は著者らの提案した設計手法を用いて得られた制御パルスのスペクトル分布である。ここでは ΔL の変化に応じ、異なったスペクトル分布が得られていることが分かる。これは、波動関数の規格化条件が変わることによって電子密度が変化し、それによって、近接場による局所的修正の効果が変化したことがスペクトルに現れている。

従来法および新規法で設計したパルスの制御性能を検証するため、Maxwell-Schrödinger 方程式混合数値解析を用いて、目的状態確率密度の時間応答解析を行った。図 3(a) は、従来のパルスを単一電子に照射した際の結果である。この図より、各解析の最終的な制御精度は、 $\Delta L = 1.5$ nm では約 95%、 $\Delta L = 1.0$ nm では約 80%、 $\Delta L = 0.5$ nm ではほぼ 0% となり、 ΔL が小さくなるにつれ制御精度が著しく悪化する傾向が示された。制御精度の悪化は近接場の影響が増大したことに起因しており、この傾向は単一電子の電荷密度が $q|\psi|^2$ として表せることと定性的に一致する。図 3(b) に、我々の手法を用いて設計した制御パルスの目的状態確率密度を示す。ここでは $\Delta L = 0.5, 1.0, 1.5$ nm の全ての場合に対して、ほぼ 100% の制御精度が達成されていることが確認出来る。この結果は、提案手法を用いて設計したパルスが近接場の影響に応じて適切に変化したことを示している。



(a) 従来法による制御パルスを照射



(b) 提案法による制御パルスを照射

図 3. 目的状態確率密度の時間応答。

[1] D. Meshulach and Y. Silberberg, Nature **396**, 239 (1998).

[2] Y. Ohtsuki, H. Kono, and Y. Fujimura, J. Chem. Phys. **109**, 9318 (1998).

[3] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, Phys. Rev. A **91**, 033401 (2015).

[4] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, IEEE J. Quantum Electron. **50**, 334 (2014).

4E06

結合次数の線形応答関数の開発とその応用

(阪大院理 1, 阪大ナノデザイン 2, 阪大蛋白研 3) ○山中 秀介¹, 満田 祐樹¹,
鈴木 那由他¹, 齋藤 徹¹, 川上 貴資¹, 山口 兆², 奥村 光隆¹, 中村 春木³

Development and application of linear response function of bond-orders

(Grad. School of Science, Osaka Univ. 1, Nanodesign center, Osaka Univ. 2, Protein Institute,
Osaka Univ. 3) ○Shusuke Yamanaka¹, Yuki Mitsuta¹, Nayuta Suzuki¹, Toru Saito¹,
Takashi Kawakami¹, Kizashi Yamaguchi², Mitsutaka Okumura¹, Haruki Nakamura³

【序】

量子古典ハイブリッド分子動力学(QM/MM MD)計算による反応解析、触媒・酵素の改変設計は、理論化学の主たる方法論として確立しつつある[1]。QM/MM MD の利点は化学反応が起こる周囲の溶媒、界面、あるいは蛋白場といった環境効果を古典相互作用点モデルの形で取り込み、実際の現象をよりリアルにモデル計算で再現する事が可能になった点である。しかし同時に問題の原因ともなっている。すなわち周囲の効果特に熱揺らぎを MD 計算で取り込む為には 1 万~100 万以上のステップ数が必要となり、膨大な計算量を伴う。

一方、QM/MM MD 計算の膨大な計算量を避け、分子(間)の特性を解析する事で簡便に化学反応を取り扱おうという方向の研究も存在する。フロンティア軌道理論[2]やその密度汎関数理論(DFT)版の後継とも言うべき conceptual DFT[3]がそれである。Conceptual DFT では分子(間)の特性量として Fukui 関数や密度線形応答関数を解析する事で、その分子の反応性(求核・求電子反応に対する反応性、置換基効果等)を議論する。この方向の研究の発展の要(かなめ)の 1 つは、分子の反応特性に対するより良い指標を見つける事である。これに対し我々は最近、線形応答関数 $\delta\rho(\mathbf{r}_1)/\delta v(\mathbf{r}_2)$ の密度を結合次数に置き換える事で、より有効な分子の反応指標となり得るという事を提案してきた。今回はこの『結合次数の線形応答関数』とその応用について発表する。

【方法論】

実は半世紀以上前、結合次数のもととなる密度行列の非対角項の線形応答関数は、Coulson と Longuet-Higgins、Fukui グループによって有機物の π 電子近似のレベルで解析されている[4]。しかしながら我々の知る限り、第一原理計算レベルの結合次数の線形応答関数の解析はこれまで行われていなかった。その為我々は様々な結合次数に対する様々な数値的方法の定式化から行った[5]: 具体的には、結合次数に関しては Mayer の結合次数 B_{ij}^M および Mayer-Salvador のファジー原子版結合次数 B_{ij}^{MS} [6]を採用し、摂動部分に関しては次式の意味で実空間形式と consistent になるような LCAO 形式

$$\int \frac{\delta B_{ij}^X}{\delta v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \sum_{\xi}^{\text{Atomic Orbitals}} \frac{\delta B_{ij}^X}{\delta v(\xi)} \quad (X=\text{Mayer or Mayer-Salvador}), \quad (1)$$

及び、実空間を Becke Fuzzy セルで分割し摂動領域(主に原子)にわたり積分する形式の 2 つを採用している。採用する電子状態理論としては Kohn-Sham(KS)-DFT を想定し、結合次数の線形応答関数の表式 $\delta B_{ij}^X/\delta v(\mathbf{r})$ に関しては、KS 軌道とその軌道エネルギーを用いた摂動論の表式を使い評価

しており[5]、汎用プログラム GAMESS[7]にその計算モジュールを実装し計算を行っている。

【結果】

具体例として、安息香酸の pKa の置換効果の計算例をとりあげる。

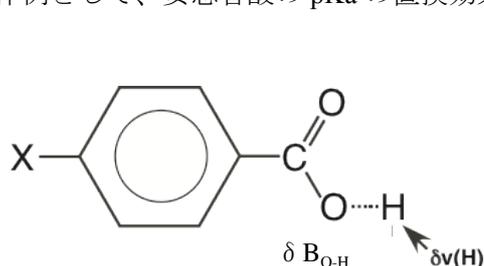


図1 パラ置換安息香酸の酸解離結合次数の線形応答関数の模式図(解離プロトンに摂動を与えた場合)

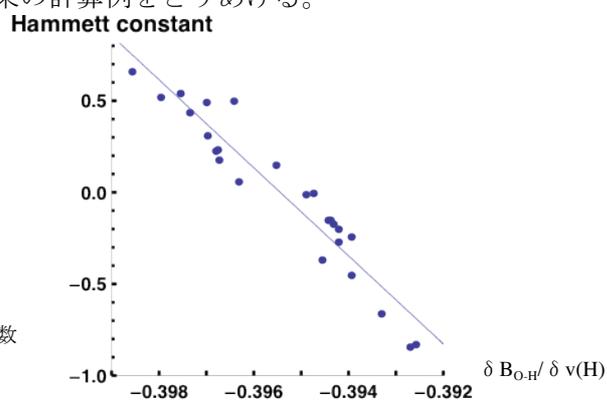


図2 様々なパラ置換安息香酸の結合次数の線形応答関数とハメット定数の相関

図1にパラ置換安息香酸の結合次数の線形応答の模式図を示す。Xが置換基、 δv が摂動を与える場所でこの図ではOH基のプロトンに設定している。この摂動に対して、様々な置換安息香酸に対する結合次数の線形応答関数 $\delta B_{O-H}/\delta v(H)$ をB3LYP/6-311++G**で計算し、ハメット定数[8]との相関を示したのが図2である(この結果は、Mayer結合次数に対するLCAO形式の線形応答関数の計算結果)。この図2から、 $\delta B_{O-H}/\delta v(H)$ とハメット定数の間に良い相関がある事は明白である。ハメット定数は、酸解離の速度定数やpKaに対する置換基効果の良い指標である事から、 $\delta B_{O-H}/\delta v(H)$ も同様に良い指標となっていると推測でき、実際B3LYP/6-311++G**によるpKa計算値[9]とも良い相関を与える。

さらに重要な事は、摂動を与える部位により、ハメット定数やpKaの値と結合次数の線形応答関数の相関の強弱が、大きく異なる(大方の原子に対する場合は相関がほぼなくなる)という点である。この事は、結合次数の線形応答関数が反応機構に関する情報を含む事を含む(この場合だと、カルボキシル基のプロトンに対する求核攻撃で酸解離が起こる事を示唆する)。

その他の計算例や詳細については当日発表する。

【参考文献】

- [1] A. Warshel, M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5612 (1972); A. Warshel, M. Levitt, J. Mol. Biol. **103**, 227 (1976).
- [2] *Frontier Orbitals and Reaction Paths: Selected Papers of Kenichi Fukui* K.Fukui and H.Fujimoto eds. World Scientific(1997).
- [3] P. Geerlings, F. D. Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. **103**, 1793 (2003).
- [4] C.A. Coulson, Proc. R. Soc. A 169, 413 (1939); C.A. Coulson, H.C. Longuet-Higgins, ibid. 191, 39 (1947); K. Fukui, K. Morokuma, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 963 (1960).
- [5] S. Yamanaka et al. Mol. Phys. **103**, 336 (2015).
- [6] I. Mayer, Chem. Phys. Lett 97, 270 (1983); I. Mayer, P. Salvador, ibid. 383, 368 (2004).
- [7] <http://www.msg.ameslab.gov/games>
- [8] D.H. McDaniel and H.C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
- [9] B.E. Ziegler, T.B. McMahon, Comput. Theor. Chem.1008, 46 (2013).

4E-07

インデノフルオレン拡張体の開殻性、芳香族性、 光応答物性に関する理論研究

(¹ 阪大院基礎工、² 奈良高専物質化学工学)

○福田 幸太郎¹、永海 貴識¹、米田 京平²、中野 雅由¹

Theoretical study on the open-shell nature, aromaticity and optical response properties of extended indenofluorene systems

(¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ² Department of Chemical
Engineering, NNCT) ○Kotaro Fukuda¹, Takanori Nagami¹, Kyohei Yoneda², Masayoshi
Nakano¹

【序】近年、合成技術の進歩によって様々な開殻一重項性を持つ縮環 π 共役分子系が現実のものとなり、それに伴い開殻一重項系の構造、物性などの特性が詳細に調べられるようになってきた。我々は以前より、非線形光学 (NLO) 物性や一重項分裂などの分子物性に着目して研究を行い、開殻性の指標となるジラジカル因子 y とこれらの物性の間に強い相関が存在することを発見し、開殻性に基いた具体的な物性制御指針の提案及びこれに基づいた具体的な機能性分子の設計を行ってきた[1]。一方、インデノフルオレン系は3つの六員環と2つの五員環が交互に縮環した分子であり、その構造異性体の合成が盛んに報告されている [2]。これらの分子系はその幾何構造の違いにより、パラ、メタ、そしてオルトキノジメタン (PQM、MQM、OQM) 骨格を部分的に有する構造とみなせ、それぞれの開殻共鳴構造がセクステットを持つベンゼン環の存在によって安定化することから、基底状態において開殻性を持つことが予測されていた[2b]。最近、我々はこのインデノフルオレン系列に着目し、その開殻性、芳香族性、NLO 物性に関して理論的に検討し、これらの空間的な寄与に相関が存在することを明らかにした[3]。さらにこの空間相関の理解を深めるため、本研究ではインデノフルオレンに類似した骨格を持つインデノフルオレン拡張体を設計し、開殻性、芳香族性、NLO 物性の相関関係の解明を行うことを目的とする。

【理論計算】系の構造最適化は RB3LYP 汎関数を用い、基底関数として 6-311G*を用いて行った。開殻性及び NLO 物性は LC-UBLYP ($\mu = 0.33$) 汎関数を用い、6-31G*+p ($\zeta=0.0523$) 基底にて算出した。以上すべての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】今回検討したインデノフルオレン拡張体の構造を Figure 1 に示す。本系はインデノフルオレンの中央ベンゼン環をアセンへと拡張したものであり、ここでは全縮環数を N で表すこととする。Table 1 に開殻性及び NLO 物性に関する計算結果を示す。まず各系のジラジカル因子 y に着目すると、最小系である $N=5$ (インデノフルオレンに対応) の場合にほぼ閉殻 ($y=0.074$) である一方、縮環数が上昇するにつれてジラジカル因子が増大し、 N が 6 以上

の領域においては中間的な開殻性を持つことが分かった。次に分子レベルの NLO 物性に着目すると、第二超分極率 γ の長軸方向成分を縮環数で割った値である γ_{zzzz}/N に着目すると、一重項における絶対値は縮環数の増加に沿って増大していく一方、三重項との比を見ると縮環数 $N=6$ で最大をとることが分かった。最後に、 π 電子に関する芳香族性の磁氣的指標となる分子面 1 \AA 上における磁気遮蔽テンソルの二次元マップをほぼ閉殻の $N=5$ と中間開殻である $N=6$ の場合に関して Figure 2 へ示す。これより、特に中央アセン部位が $N=5$ で反芳香族性を示している一方、 $N=6$ で非芳香族的な性質を示している。この芳香族性の変化は鎖長が延びた際に開殻性が増加し、すなわち Figure 3 に示す共鳴構造における中央アセン部位が Clar のセクステットを満たす開殻構造の寄与が増加することから説明でき、以前インデノフルオレン系の構造異性体に関する研究で得られた結果と定性的に一致する。より詳細な解析及び他の拡張系に関する結果は当日報告する。

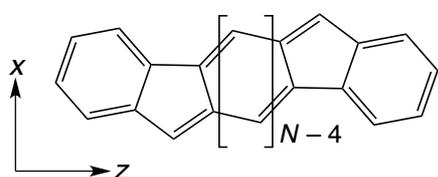


Figure 1. Model structure

Table 1. Diradical character y and second hyperpolarizabilities γ_{zzzz}/N and the ratio of $\gamma^{\text{singlet}}/\gamma^{\text{triplet}}$ for each system

N	5	6	7	8
y	0.074	0.408	0.587	0.691
$\gamma_{zzzz}/N [10^4 \text{ a.u.}]$	5.68	13.7	21.4	30.5
$\gamma^{\text{singlet}}/\gamma^{\text{triplet}}$	1.27	2.25	1.78	1.28

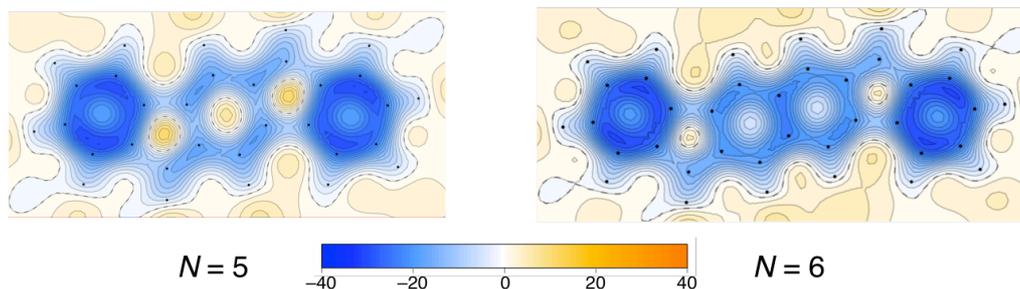


Figure 2. Magnetic shielding tensor $-\sigma_{yy}$ (1 \AA) map for $N=5$ and 6

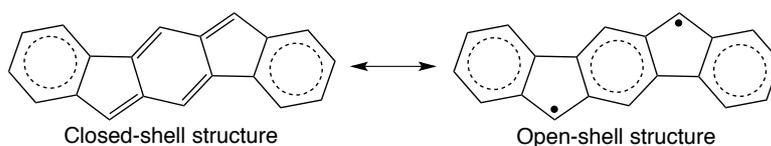


Figure 3. Resonance structures for $N=5$

【参考文献】

[1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013); *Excitation Energies and Properties of Open-Shell Singlet Molecules: Applications to a New Class of Molecules for Nonlinear Optics and Singlet Fission*, Springer, Heidelberg, 2014.

[2] D. T. Chase et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1127-1130. (b) A. Shimizu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6076-6079.

[3] K. Fukuda and M. Nakano *in preparation*.

ケイ素-ケイ素結合を含む共役系の開殻性と
三次非線形光学物性についての理論研究

(阪大院基礎工) ○松井啓史, 福田幸太郎, 永海貴識, 中野雅由

Theoretical study on conjugated Si – Si bonds
on third order nonlinear optical properties

(Osaka University) ○Hiroshi Matsui, Kotaro Fukuda, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年の合成技術の進展により、ケイ素-ケイ素結合を含む安定な化合物が数多く合成されるようになった。ケイ素-ケイ素結合には、 σ 電子が非局在化する σ 共役[1]や、 π 結合における開殻性の存在[2]といった、炭素-炭素結合には見られない特徴が備わっていることが知られている。しかしながら、そのような特徴が分子の物性や機能に与える効果については十分に明らかにされていない。

一方、非線形光学 (NLO) 物性については古くから共役長との相関が指摘されてきた[3]。また近年の我々の研究から、同様なサイズをもつ系において、三次 NLO 物性である第二超分極率 γ と一重項開殻性(y)との間に、中間的な y ($0 < y < 1$) を有する系が閉殻系($y = 0$)や完全開殻系($y = 1$)と比較して顕著に大きな γ を示すという相関が明らかになった[4]。そこで本研究では、ケイ素-ケイ素結合を含む一次元共役系について、 σ / π 結合の y と γ のサイズ依存性について量子化学計算を用いて解明することを目的とする。

【計算手法】検討した一次元系の構造式を図1に示す。構造最適化はRB3LYP/cc-pVDZ、 y の算出はPUHF/cc-pVDZ、 γ の算出は有限場法を用いてLC-UBLYP($\mu=0.33$)/aug-cc-pVDZレベルで行った。 $C_\sigma(N)$ 、 $Si_\sigma(N)$ の構造についてはall-*anti*配座を、 $C_\pi(N)$ 、 $Si_\pi(N)$ の構造についてはall-*trans*型を検討した。座標軸については両端の14族元素を結ぶ直線を z 軸と定義した。

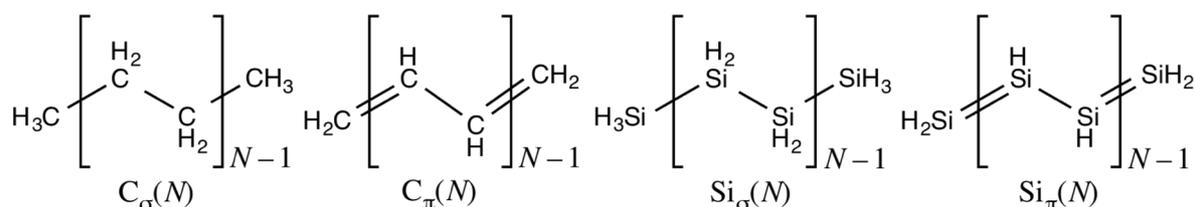


図1. 検討した一次元系の構造式

【結果】各系の γ_{zzzz}/N の鎖長依存性を図2に示す。 γ_{zzzz}/N の値は N の増加につれて、 $C_{\sigma}(N)$ では増加が殆ど見られないのに対して、 $C_{\pi}(N)$ 、 $Si_{\sigma}(N)$ 、 $Si_{\pi}(N)$ では増加した。これは共役長の伸張によるものと考えられる。一方、増加率については $Si_{\pi}(N)$ が $C_{\pi}(N)$ 、 $Si_{\sigma}(N)$ に比較して顕著に大きいことがわかる。 $N \leq 5$ の領域では $Si_{\pi}(N)$ のみが弱から中程度の開殻性を示すのに対して（図3）、他の系は閉殻($y = 0$)であることから、 $Si_{\pi}(N)$ では共役長の伸張に加えて中間的な y をとることが γ_{zzzz}/N の顕著な増大の原因と考えられる。また、 $C_{\pi}(N)$ と $Si_{\sigma}(N)$ については、 $N \leq 4$ の領域では $C_{\pi}(N) < Si_{\sigma}(N)$ であるが $N = 5$ で大小関係が逆転することから、増大率では $C_{\pi}(N)$ が $Si_{\sigma}(N)$ に勝ることが推測される。 γ 密度に基づく詳細な解析は当日報告する。

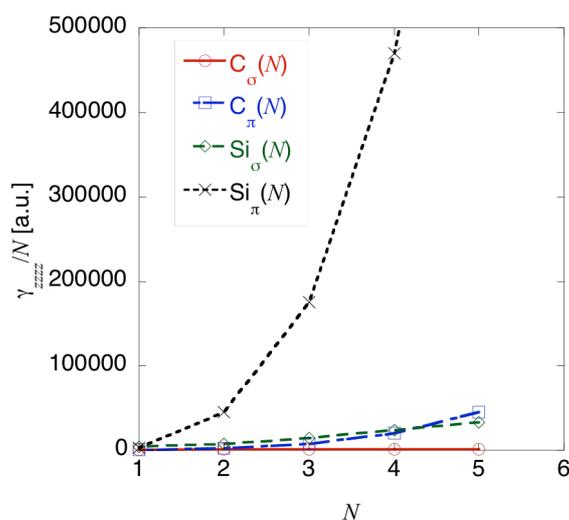


図2. γ_{zzzz}/N の鎖長依存性

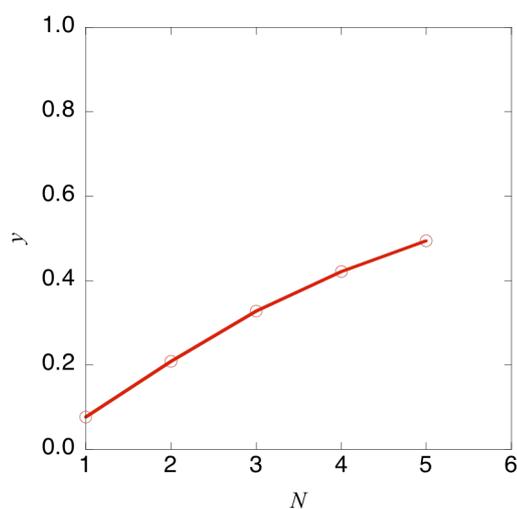


図3. $Si_{\pi}(N)$ の y の鎖長依存性

【参考資料】

- [1] R. Miller *et al.*, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359.
- [2] S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 195, 167.
- [3] J. L Brédas *et al.*, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 243.
- [4] (a) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 885; (b) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001; (c) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 142; (d) M. Nakano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, 38, 244306; (e) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1094.

4E09

シングレットフィッション分子の理論設計: 縮環炭化水素における置換基/ねじれを利用したジラジカル因子の制御

(阪大院基礎工^{*}、阪大院理^{**}) ○伊藤 聡一^{*}、永海 貴識^{*}、久保 孝史^{**}、中野 雅由^{*}

Theoretical design of singlet fission molecules: Controlling diradical character of polyaromatic hydrocarbons by substituting groups or by distorting frameworks

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University^{*}, Graduate School of Science, Osaka University^{**}) ○Soichi Ito^{*}, Takanori Nagami^{*}, Takashi Kubo^{**} and Masayoshi Nakano^{*}

シングレットフィッション(SF)は、分子集合系中において、光励起によって生じた一重項励起子(S₁)が近接した二分子上での二つの三重項励起子(TT)へと分裂する過程である[1]。この現象は無機ナノ粒子系において知られている多重励起子生成と同じく、太陽電池の光電変換効率を向上させる可能性があるとして期待され、近年盛んに研究が行われている。一方、SFを起こすと知られている分子はそれほど多くなく、ほとんどの研究においてテトラセンとペンタセン、およびそれらの誘導体が用いられているのが現状であり、SF過程の基礎的な理解と工学的応用のどちらの観点からも対象分子系の拡大が強く望まれている。本研究では、縮環炭化水素系に着目してエネルギー準位の観点からSF系の理論設計を行うことを目的とする。具体的には、我々が以前から提唱しているジラジカル因子 y_i を基本制御因子として扱い、これを種々の置換基の電子的効果や立体障害によるねじれ効果によって変化させ、適切なエネルギー準位構造を持つ分子を探索し、新奇SF分子として提案する。

SFを起こすために必要な条件の一つとして、「一重項励起子のエネルギー($E(S_1)$)が二つの三重項励起子のエネルギー($2E(T_1)$)と同じかそれよりも高いこと」があげられる。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (1)$$

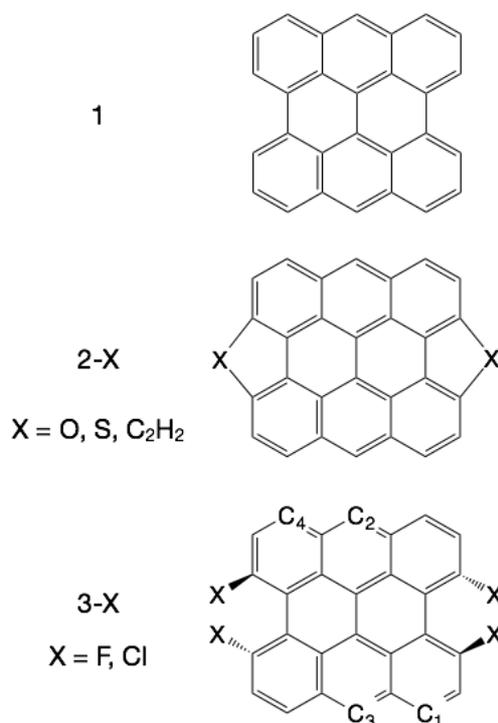
光電変換への利用を考えると、エネルギーロスを少なくするためにこのエネルギー差は0に近いものが理想的である。また、生成した二つの三重項励起子が衝突・再結合して高いエネルギーの三重項励起子($E(T_2)$)となることを防ぐため、

$$2E(T_1) - E(T_2) < 0 \quad (2)$$

も必要とされる。以前の研究において、化学結合の弱さを特徴付けるジラジカル因子($y_i, i = 0, 1, 2, \dots$)を用いて条件(1)(2)を満たす分子が設計可能であることを示した[2, 3]。ジラジカル因子 y_0, y_1, \dots は0から1の間の値をとり、0では完全閉殻、1では完全開殻を表す。これを用いて、条件(1)(2)は、比較的小さなジラジカル性 y_0 と、それより遥かに小さなテトララジカル性 y_1 を持つ分子系において満たされることを示した。一方、縮環炭化水素は多数の芳香環を持ち、その結合様式に依存して多様なジラジカル性を示すことが知られており、SF分子としてジラジカル因子 y_0, y_1 の計算結果に基づいて、Scheme 1 に示すビスアンテン **1** が条件(1)(2)を満たす可能性があるとして提案されている[2]。しかし、そのエネルギー準位についての詳細な解析は未検討であった。

Scheme 1 に示すビスアンテン **1** 及びその置換体 **2-X**、**3-X** において、分子構造を spin-flip 時間依存密度汎関数法(BHLYP/6-311G^{*})を用いて最適化し、ジラジカル因子 y_0, y_1 を近似スピン射影非制限

Hartree-Fock 法(PUHF/cc-pVDZ)、励起エネルギーを non-collinear spin-flip 時間依存密度汎関数法 (PBE50/cc-pVDZ)により算出した (Table 1)。構造最適化の結果、**1** および **2-X** が平面構造をとるのに対して、**3-X** は立体障害によって分子骨格がねじれることがわかった。また、その二面角 $\angle C_1-C_2-C_3-C_4$ (平面のとき 180°) は置換基の原子半径がより大きい **3-Cl** の方が小さい(=ねじれが大きい)ことがわかった。ジラジカル因子 y_0 は **1** が最も大きく 0.47 で、置換基 **X** を導入することでいずれのケースも減少し、そのときの値は $y_0 = 0.20-0.37$ であった。一方 y_1 は y_0 に比べてすべての分子で非常に小さく、0.07 以下であった。また、HOMO-LUMO gap および各励起エネルギーはジラジカル因子 y_0 と関連し、小さい y_0 を持つ分子では大きな HOMO-LUMO gap と励起エネルギー $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ を持つことがわかった。特に、 $E(T_1)$ は $E(S_1)$ に比べ、僅かな y_0 の変化に対して非常に鋭敏に変化する様子が見られるが、これは過去の研究結果とも一致する[2]。条件(1)は **1**、**2-O**、**3-F** において満たされることがわかったが、**1** は比較的大きな y_0 に対応して大きなエネルギー差 -0.52 eV を持つため、光電変換への利用の観点からはエネルギーロスが大きいという問題があると考えられる。また、**2-S** および **3-Cl** はエネルギー差が小さな正の値を持つためやや吸熱的ではあるが、SF を起こす可能性がある。当日はこれらの分子の電子状態について、分子軌道などを用いたより詳しい解析結果を示す。



Scheme 1. Molecular structures of model molecules bisanthene (**1**) and substituted bisanthenes (**2-X** and **3-X**). The definition of a dihedral angle $\angle C_1-C_2-C_3-C_4$ is also shown.

Table 1. Dihedral angle, diradical character, HOMO-LUMO gap, singlet and triplet excitation energies and their differences

Molecule	Dihedral angle [degree]	y_0 [-]	y_1 [-]	HOMO-LUMO gap [eV]	$E(S_1)$ [eV]	$E(T_1)$ [eV]	$2E(T_1) - E(S_1)$ [eV]
1	180	0.47	0.04	1.89	2.39	0.94	-0.52
2-O	180	0.37	0.03	2.35	2.80	1.36	-0.08
2-S	180	0.33	0.03	2.44	2.87	1.52	0.18
2-C₂H₂	180	0.20	0.07	3.02	3.42	2.21	0.99
3-F	160.5	0.40	0.04	2.13	2.52	1.26	0.00
3-Cl	150.8	0.40	0.05	2.14	2.47	1.30	0.13

参考文献

- [1] M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
 [2] T. Minami and M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145.
 [3] Yamaguchi, K. *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; Carbo, R., Klobukowski, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990; p 727.

4E10

分子スピン量子コンピュータのための量子制御： 超微細相互作用を利用した多量子ビットゲート操作の実行

(阪市大院理) ○柴田 大貴, 山本 悟, 中澤 重顕, Hosseini Elham, 杉崎 研司, 丸山 耕司,
豊田 和男, 塩見 大輔, 佐藤 和信, 工位 武治

Quantum control for molecular spin quantum computers: Indirect implementation of multi-qubit quantum gates via hyperfine interactions

(Graduate School of Science, Osaka City University) ○Taiki Shibata, Satoru Yamamoto,
Shigeaki Nakazawa, Elham Hosseini, Kenji Sugisaki, Koji Maruyama, Kazuo Toyota,
Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui

【序論】近年、量子ビットのグローバル制御技術は、量子コンピュータ/量子情報処理技術(QC/QIP)の開発の領域で注目を集めている。量子ビットのグローバル制御は量子コンピュータの制御技術の重要な課題である。これまで我々は量子ビット系として分子スピン系に着目し、パルス電子スピン共鳴(ESR)技術を利用した量子制御の研究を進めてきた[1-7]。

本研究は、任意波形発生装置(AWG)を利用したパルス ESR 法による QC 実験として、実在する単結晶の開殻系分子を想定し、複数の核スピクライアント量子ビットを1つの電子スピンバス量子ビットで間接的に量子制御することを目的とする。今回は1電子スピン-2核スピン系分子を取り上げ、電子スピン量子ビットのみをパルス輻射場で操作して2つの核スピン量子ビット間の量子ゲートを確立するシミュレーション実験を行う。この量子制御に関して、最適な実在分子スピン系を探索する分子構造最適化の観点から、2つの核スピン量子ビット間の量子ゲート操作に必要なマイクロ波 GRAPE パルスを数値計算によって理論的に求めた。GRAPE とは GRadient Ascent Pulse Engineering の略であり、時間とパルス強度を変数とした最適なパルス操作を可能にする。単結晶の1電子スピン-2核スピン系分子として¹³C 標識化されたマロニルラジカル(図 1)およびマレイン酸水素カリウム(KHM)ラジカル(図 2)を採用した。

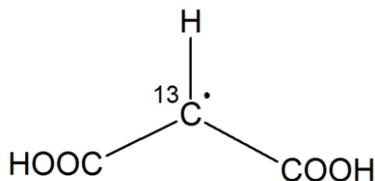


図 1. ¹³C 標識化されたマロニルラジカル

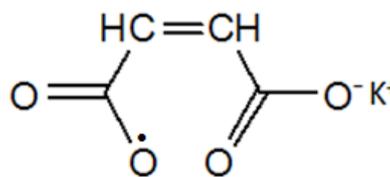


図 2. KHM ラジカル

【結果と考察】以下に示すハミルトニアンを想定し、実在系の1電子スピン・2核スピン系分子の磁気的テンソルを利用して、基本的な量子ゲートである制御 NOT ゲート操作を実行する GRAPE パルスを数値計算によって求めた。

$$H(t) = H_0 + \sum_m f_m(t)H_m \quad \text{式 1}$$

$$H_0 = (\omega_0 - \omega_{\text{MW}})S_z - \gamma_{n1}B_0I_z^1 - \gamma_{n2}B_0I_z^2 \\ + 2\pi(A_{zx}^1S_zI_x^1 + A_{zy}^1S_zI_y^1 + A_{zz}^1S_zI_z^1) + 2\pi(A_{zx}^2S_zI_x^2 + A_{zy}^2S_zI_y^2 + A_{zz}^2S_zI_z^2) \quad \text{式 2}$$

$$H_m = \omega_1S_x \quad \text{式 3}$$

ここで、 $(\omega_0 - \omega_{\text{MW}})$ はオフセット周波数、 ω_1 は輻射場の周波数、 B_0 は静磁場を示し、 γ は磁気回転比、 g と A はそれぞれ g テンソルと超微細構造テンソル、 S と I は電子スピン演算子と核スピン演算子を表している。

ゲート操作の精度とゲート確立に要する全計算時間の観点から、単結晶系分子スピンのスピン構造から最適な条件を得ることを目指し、単結晶に対する静磁場の適切な配向を探索した。また、ハミルトニアンを構成している諸々のパラメータの数値を変えることで、制御 NOT ゲート実行に適した実験条件を探索した。得られた数値結果およびマイクロ波 GRAPE パルスは量子操作実験の実現可能性の観点から評価した。図 3 は KHM ラジカルに対して、ある条件下において全計算時間が $0.5 \mu\text{s}$ でゲート操作の精度 0.99 を実現する GRAPE パルスを示す。講演では、1 電子スピンを介した 2 核量子ビットのグローバル制御に適した実験条件、およびそれらの物理的意味について報告する。

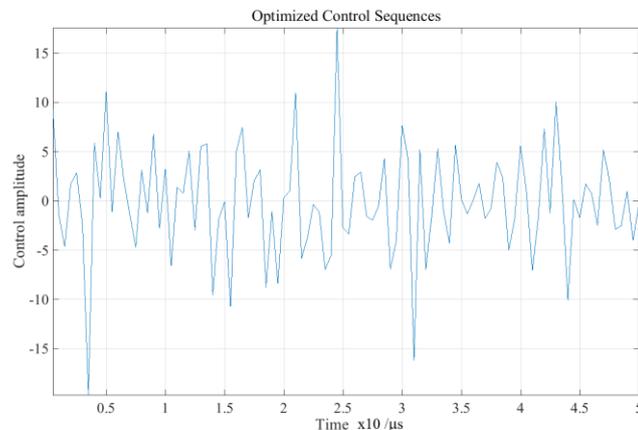


図 3. 計算されたマイクロ波 GRAPE パルス

【文献】

- [1] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui et al., *Int. J. Quantum Inf.* **2005**, 3, 197-204.
- [2] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui et al., *Physica E*, **2007**, 40, 363-366.
- [3] K. Sato, S. Nakazawa, Y. Morita, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3739-3754.
- [4] S. Nakazawa, K. Sato, T. Takui et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 124, 9998-10002.
- [5] S. Yamamoto, S. Nakazawa, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 2742-2749.
- [6] S. Nakazawa, K. Sato, E. Hosseini, T. Takui et al., “*Quantum Computing, Quantum Communication and Quantum Metrology*”, (eds., Y. Yamamoto and K. Semba), *Lecture Notes in Physics, Springer*, **2015**, in press.
- [7] D. Park, T. Shibata, K. Sato, T. Takui et al., *Quantum Inf. Process.* **2015**, 14, 2435-2461.