

高次元アルゴリズムによる N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドにおける 閉環反応の理論的研究

(城西大理¹, 城西大薬²) ○寺前裕之¹, 小宮 和朗¹, 島野 洋佑², 高山 淳², 坂本 武士²

Theoretical study on ring closure reaction of N-methoxy-N-prenylbenzamide using Hamiltonian algorithm

(Faculty of Science¹ and Faculty of Pharmaceutical Sciences², Josai University)

○Hiroyuki Teramae¹, Kazuaki Komiya¹,
Yousuke Shimano², Jun Takayama², Takeshi Sakamoto²

【はじめに】 高次元アルゴリズムは一般的な最適化手法で、分子構造の最適化に応用した場合には擬似的な分子動力学法を用いた最適化手法となる。今回は高次元アルゴリズムを使用して、表題化合物のカチオン中間体の構造を調べたので報告する。

我々は、超原子価ヨウ素化合物を用いるベンズアリニド誘導体の酸化的脱芳香化反応によって、2-アザスピロ環の合成を行ってきた。またN-メトキシベンズアミドの窒素にプレニル基を導入した化合物 ($R_1 = \text{OMe}$) を出発物質として同様の環化反応を検討してきた。今回はこの環化反応を理論的に取り扱う。

近年、生理活性を有する2-アザスピロ環化合物が数多く発見されている。ナイトレニウムイオンを用いた1-アザスピロ環化合物の合成例は多数報告されているが、フェノール類の脱芳香型酸化反応を利用した2-アザスピロ環合成の報告例は少ない。そこで、比較的合成が容

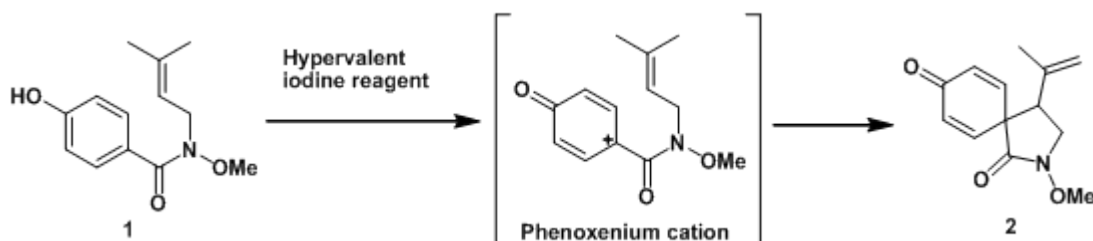


図1 N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドの反応過程

易であるアミド化合物を出発物質として、スピロ環化反応の検討が行われている[1]。

表1に示すように、アリル基の側鎖 R_1 、 R_2 にMe基が置換したプレニル化合物1を出発物質とした場合に、環化体生成物が得られるが、他の場合には生成物が得られない[1]。しかしながら、このような置換基の違いがどのように環化反応に影響を及ぼしているのかは不明である。

表1. 置換基の違いと収率

Entry	R_1	R_2	R_3	yield(%)
1	Me	Me	H	54
2	H	H	H	28 ^a
3	H	H	Me	12 ^a
4	H	Me	H	8 ^a

^a出発物質の回収率

そこで本研究では、N-メトキシ-N-プレニルベンズアミドの側鎖であるアリル基の置換基を、表1にあるように置換し、高次元アルゴリズムを用いた分子軌道計算により図1括弧内のカチオン中間体であるPhenoxenium cationにおける置換基効果を検討した。

【計算方法】汎用分子軌道計算プログラムGAMESSおよびGaussian09を使用し、高次元アルゴリズムで得られたHF/3-21Gレベルの最適化構造を基にしてさらにHF/6-311G**、MP2/6-311G**レベルでの構造最適化を行った。高次元アルゴリズムの部分のプログラムはオリジナルコードでGAMESSプログラムと組み合わせて使用した。

高次元アルゴリズムによる最適化の手順としては、まず化学式から分子力場法などを用いて適当な初期座標を作成しておき、それを元に20000回程度の非経験的繰り返し計算を行って、100回毎に構造をスナップショットとして取り出し、その構造からさらに分子構造最適化をGaussian09などを用いて行う。繰り返し計算が20000回であれば重複を含めて200個の構造が得られることになる。

【結果と考察】高次元アルゴリズムによる構造最適化を行ったところ、図2に示したように、生成物が得られるR₁、R₂にMe基、R₃にHを持つプレニル化合物1のカチオン中間体であるPhenoxenium cation 1は、スピロ[4.5]環構造である閉環構造を安定構造として持ち、さらにそれ以外にも4員環構造を持つスピロ[3.5]環構造も局所安定構造を持つが、スピロ[3.5]環構造で最小エネルギー構造の全エネルギーはHF/3-21Gで-775.90945 a.u.、MP2/6-311G**で-783.000158 a.u. となり、スピロ[4.5]環構造で最小エネルギーの構造の全エネルギーであるHF/3-21Gで-775.92545a.u.、MP2/6-311G**で-780.021045 a.u. と比べると高く不安定なことがわかり、スピロ[4.5]環構造が最安定構造であった。



図2. R₁、R₂にMe基、R₃にHを持つPhenoxenium cationの安定構造とMP2/6-311G** エネルギー

置換されていないPhenoxenium cation 2では、スピロ[4.5]環構造を安定構造として持たず、4員環構造を持つスピロ[3.5]環構造が局所安定構造として得られたが、その他には出発物質であるPhenoxenium cationのみが得られた。それぞれのMP2エネルギーは-704.595868 a.u. および704.593102 a.u.である。

R₃にMe基が置換したPhenoxenium cation 3では、スピロ[4.5]環構造を持つ中間体は得られなかったが、4員環構造を持つスピロ[3.5]環構造と6員環構造を持つスピロ[5.5]環構造を持つ中間体が局所安定構造として得られた。それぞれのMP2エネルギーは-743.811710 a.u. および-743.833569 a.u. であった。最安定構造はより複雑なトリシクロ環構造でMP2エネルギーは-743.849178 a.u. であった。

R₂にのみMe基を置換したPhenoxenium cation 4では、5員環を持つスピロ[4.5]環構造およびスピロ環が一部壊れた構造が局所安定構造として得られたが、最安定構造は3と同じくトリシクロ環構造であった。それぞれのMP2エネルギーは-743.811145 a.u.、-743.808936 a.u.、-743.829188 a.u. であった。

以上のようにカチオン中間体の最安定構造がスピロ[4.5]環構造を持つPhenoxenium cation 1のみが環化体生成物が得られることがわかった。

【参考文献】[1] 島野 洋祐, 小玉 健太郎, 石原 友梨, 岩井 恵子, 玄 美燕, 高山 淳, 坂本 武史、日本薬学会第134年会, 2014年 3月, 熊本

ナノスケール情報伝達

(豊橋技科大) ○関野 秀男

Propagation of Quantum Information in Nano Scale

(Toyohashi Univ of Tech) Hideo Sekino

【序論】粒子が実空間あるいは位相空間上の存在確率として表現され、その時間発展が隣接ノードへのランダムな移流・拡散として定義されるとき、その長波長限界で古典的移流・拡散方程式が導出される。電子や光子などの量子では、スピンやキラリティのような内部自由度を導入し、その時間発展を内部自由度依存移流・拡散とするととき、

$$U = \exp(i\theta(\sigma_x \cos \phi + \sigma_y \sin \phi) - ib) = \begin{pmatrix} \cos \theta & i \sin \theta e^{-i\phi} \\ i \sin \theta e^{i\phi} & \cos \theta \end{pmatrix} e^{-ib}$$

その長波長限界でシュレーディンガー方程式やディラック方程式のような基礎量子方程式が導出される[1,2]。例えば Hadamard Walk (HW)

$$i \frac{\partial \Psi^{(\pm)}}{\partial t} = H \Psi^{(\pm)} \approx \left((b - \frac{\pi}{2}) \pm \left(\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \right) \Psi^{(\pm)} \text{ (for } \phi = 0 \text{)}$$

や Time Dependent Schrodinger Walk (TDSW)

$$i \frac{\partial \Psi^{(\pm)}}{\partial t} = H \Psi^{(\pm)} \approx \left((b - \frac{\pi}{2}) \pm \left(\frac{\pi}{2} - \theta - \frac{1}{2} \tan \theta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \right) \Psi^{(\pm)} \text{ (for } \phi = 0 \text{)}$$

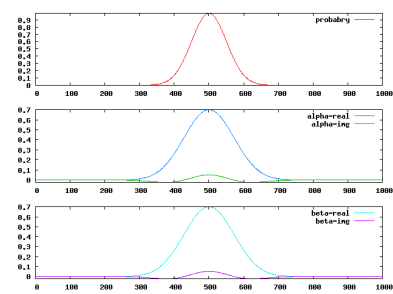
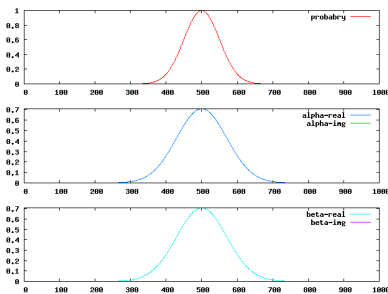
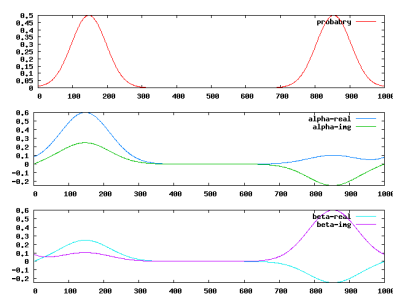
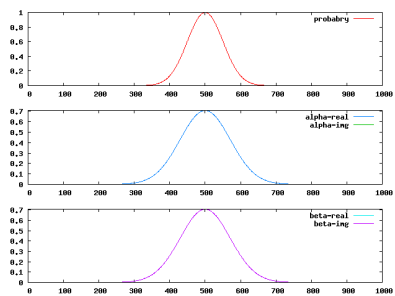


図 1.a 初期確率分布 (上図が HW, 下図 TDSW)

図 1b 時間発展後の確立分布 (上図が HW, 下図 TDSW)

図 1 に初期確率分布 (1a) に幅 (ガウシアン分布) をもたせたアダマールウォーク(HW)とシュレーディンガーウォーク(TDSW)による時間発展後 (1b) の確率分布を示す。上から total 確率分布, left-, right chirality の確率強度分布である。実空間拡散である HW では分布が左右に分離するが、純虚数拡散である SW では確率強度の虚数部分の時間発展が遅く、total 確率も分離せず拡散し自由粒子のシュレーディンガー方程式解と一致する。

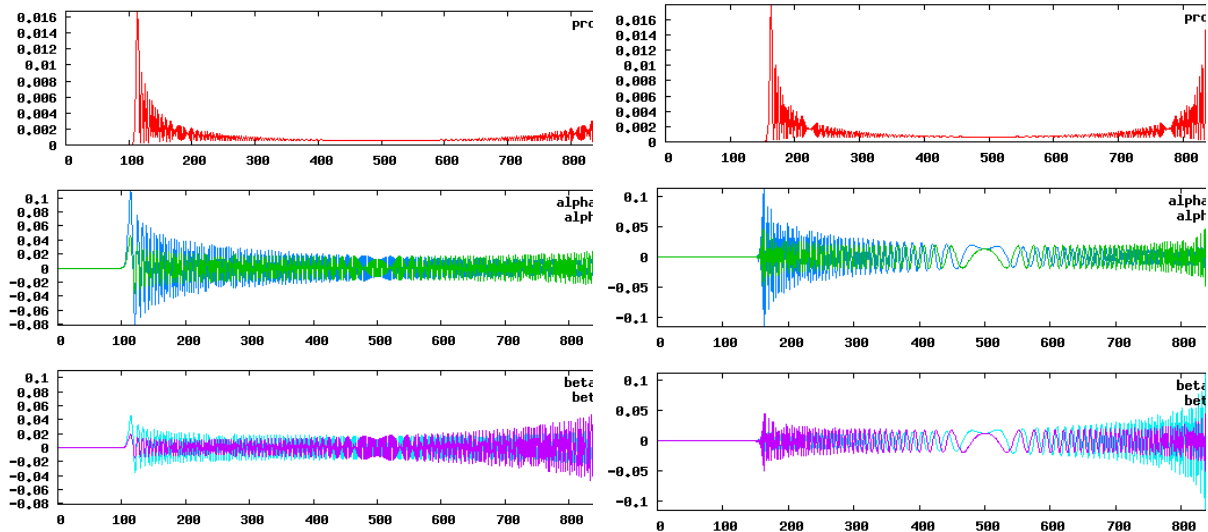


図 2 デルタ関を初期値にした確率分布時間
発展(HW)

図 3 デルタ関を初期値にした確率分布時間
発展(TDSW)

図 2、図 3 に初期分布の幅が狭い (デルタ関数) 場合の確率分布の時間発展を示す。HW, TDSW とともに量子ウォーク特有の振動する確率分布の時間発展が得られ、情報伝達も古典ランダムウォークより速いことが分かる。これらのことから、キラリティーのような内部自由度依存の拡散が真に非古典的振る舞いをするためには、情報の空間的閉じ込めが必要であることが分かる。ナノスケール空間での情報の閉じ込めの問題と外部からの情報擾乱の影響についての議論は発表時にに行う。

【参考文献】

- [1] 9. “A Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk”, Hideo Sekino, Masayuki Kawahata and Shinji Hamada, J. Phys. Conf. Ser., 352, 012013, 1-7 (2012)
- [2] “Solution of the Time Dependent Schrödinger Equation and the Advection Equation via Quantum Walk with Variable Parameters”, Shinji Hamada, Masayuki Kawahata, Hideo Sekino, J. Quantum Info. Science, 3 (No. 3), 107-119 (2013)

ホウ素クラスターを媒体とした

外場駆動化学反応改変と電子動力学

(東大院総合文化、CMSI、TCCI) ○米原文博、高塚和夫

Field assisted chemical reaction and electron dynamics

involved with highly degenerate excited states of boron clusters

(Univ. Tokyo, CMSI, TCCI) ○Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka

背景 擬縮重電子励起状態の関わる非断熱光化学過程は、様々な化学機構の中において重要な役割を果たしている。複雑な量子構造に起因して、発現する機構も多彩であり、基礎科学的な関心から多く研究が行われてきた[1]。特に、規則性と複雑性が共存する擬縮重電子励起状態の階層構造に導かれる化学機能の発見と制御を志向し、光、原子核と電子の非断熱相互作用を介し化学過程に強く影響する電子の量子動力学を明らかにしていくことが求められている。

動機 発表者は、ホウ素クラスターの価電子欠損性に起因して発現する、電子励起状態の高擬縮重性と特異的電子揺らぎに着目している。擬縮重電子状態間の複雑な非断熱結合を通じて生みだされる、非定常な電子波束が提供する化学的機能に興味を持ち、化学動力学の観点から研究を行っている。

これまで、非断熱動力学の理論開発と応用計算を通じ、基礎知見の集積を進めてきた[2, 3, 4, 5]。

励起状態の電子活性に関して次の知見を得ている[5]。1) 高励起状態ほど多くの不對電子を持つ事。2) 電子揺らぎは低励起状態で大きい事。3) 高い状態密度を持つ高励起状態では速やかな状態拡散に伴い不對電子揺動が抑制される事。仮に、実験で励起状態の高さ分布の中心を制御でき更に、光電子情報に含まれる、不對電子からの信号を捉える事が可能になれば[6]、反応活性指標としての揺らぎを励起状態の高さに応じて見積もることができ、擬縮重励起状態化学の開拓にとり有用な知見を期待できる。

クラスターの高擬縮重励起状態の提供する反応活性について知る為、時間変動外場の印加に応じたクラスターの電子励起応答について調査を進めてきた。不對電子動力学のレーザー場応答について、採用した理論模型の下 A) 電子構造の立体特性に応じたレーザー分極依存性 及び B) 誘起された不對電子相関量の励起状態依存性 に関して顕著な傾向を見出している[5]。これを受け今回は、反応性と不對電子活性度の相関を見る為に、クラスターと分子の反応動力学を扱うことにした。

内容 化学反応性の変化に有利な外場と、変化時における不對電子の動力学の特徴に焦点を当てた。高擬縮重状態における電子非断熱性の増強及び、複雑で活性の高い電子波束の発生を見込んで[3, 4, 7]、振電運動に非共鳴なレーザー場を用いた。ホウ素クラスターと水素分子の反応を取り上げ、非断熱動力学にはTDCISD-SET法[3, 4, 5]を用いた。

今回は、遷移状態点近傍からの逆走軌道上の点から拾い上げた、基底状態では非反応性、励起状態では反応性を示す初期軌道点に限定して、動力学のレーザーパラメーターに対する依存性を調べた。レーザー場には、パルス場、連続場を用意して、周波数、強度、分極方向、ピーク中心時刻に違いを持たせた。また、反応進行に伴い不對電子結合密度に特徴的な振る舞いが見出され、これを考察する目的で簡易密度行列模型を考案した。

結果 主な主張は次のとおりである。；

不對電子を効率よく誘起させるレーザーの照射により、反応性を上げる事ができる。

これは次の結果と解析から導いた。

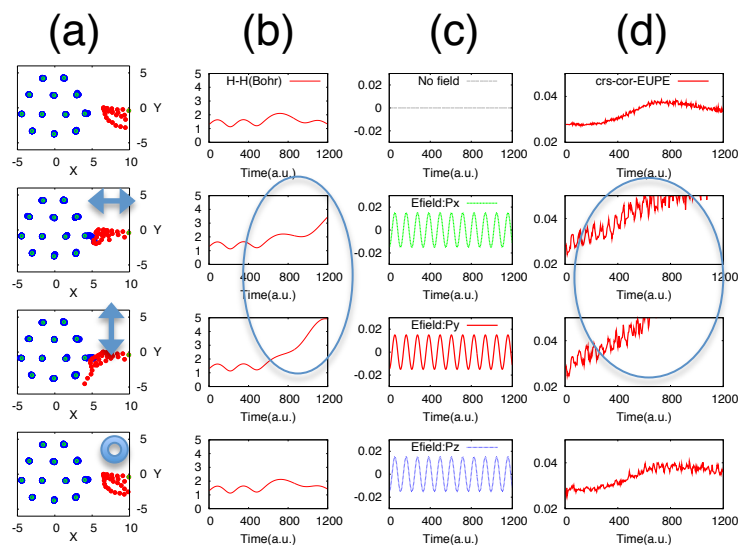
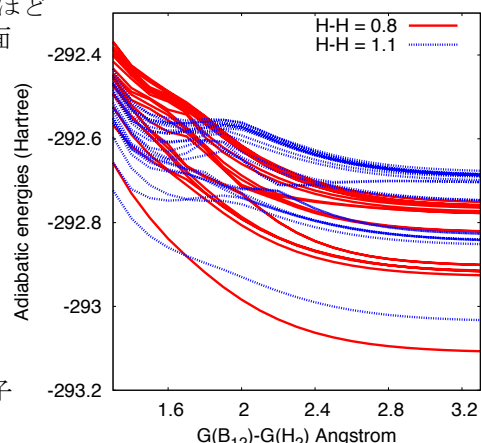
- (1) 不對電子揺らぎは、擬縮重励起状態への光遷移の増大につれ大きくなる。
- (2) 楕形状のホウ素クラスターでは、励起状態における結合パターン数の多い擬平面に対して平行な分極方向をもつレーザー場の照射により不對電子が効率よく活性化される。これに呼応した形で水素吸着反応が促進される。
- (3) 低周波数のレーザーの照射により、電子非断熱性、不對電子活性と反応性が促進される。
- (4) 高密励起状態での電子動力学は、速い状態占有数拡散に特徴付けられる一方で、揺らぎに関連する遷移結合ネットワークに疎密構造が存在する。
- (5) 不對電子結合密度の正負値空間分布から次を読み取る事ができる。
 - (i) 化学結合の変化が活発な領域
 - (ii) ジラジカル性、双イオン共鳴性の分別

詳細(1, 2に限定) 今回採用した初期条件では、励起状態ほどクラスターは水素分子を吸収し易い。右図のポテンシャル曲面形状がこれを示唆する。(横軸はクラスターと水素分子の重心間距離で、縦軸は断熱ポテンシャルエネルギー。水素原子間距離0.8 Å (赤)、1.1 (青) 各々に対し、基底状態を含め20番目の状態まで表示した。他の自由度は参照構造での値に固定。水素分子はクラスター面に垂直に配向し、縁側から近づく。) 水素原子間距離が長くなると、励起状態では薄い反応障壁と結合側に井戸が出現し、接近に伴い単調にポテンシャルが増大する基底状態と定性的に異なる傾向を示す。励起状態が早期障壁を持つ様子も見てとれる。これらは、既に得た知見である、

(a) 不対電子量は励起状態ほど多い事実[5]及び、(b) 不対電子はクラスターの外側に向かって張り出す事実 と符合する。

上述の密な励起状態群の特性を獲得できれば、反応性の上昇を見込める。

不対電子量の増加を促進するレーザーの照射によって、クラスターの反応活性は大きくなる。下図にこれを示す。外場による電子揺らぎの増大と反応性の顕著に相関する様子が、衝突反応にあわせて、連続レーザー場を異なる分極方向で印加した例を通じ表されている。波長は800nm、強度は電場振幅で0.015原子単位、強度で 7.875×10^{12} (W/cm²)。 (a) はB₁₂(青)とH₂(赤)の古典軌跡(水素分子は右から衝突、転回点でZ軸方向を向く)、(b) は水素原子間距離、(c) はレーザー電場、(d) は不対電子の原子サイト分割量の交差相関を表している。(a)を除いて、横軸は原子単位で表した経過時間。上の段から順に、場を印加していないもの、横方向(X)、縦方向(Y)、紙面垂直方向(Z)に場をかけたケースに対応する。B₁₂と場との相対配向を(a)中の両矢印と矢頭丸印で示している。クラスターはXY面に平行であり、今の動力学時間スケールではこの傾向は変化しない。二、三段目に示した、クラスター面に沿うX, Y方向の分極に限り、水素分子の結合解裂とB-H結合生成が起こっており、その際に、顕著に不対電子揺らぎが増大していることが見える。他のケースを含め、詳細は当日発表する。



- [1] V. May and O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular system*, Wiley-VCH
- [2] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (2012)
- [3] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012)
- [4] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, (2015) World Scientific
- [5] 分子科学討論会 2014, 1E19, 米原丈博、高塚和夫
- [6] K. Takatsuka, *J. Phys. B*, **47**, 124038 (2014)
- [7] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)

4E14

単分子伝導に対するスピン分極とアンカー部位の効果に関する理論研究

(*阪大院基礎工, †筑波大院数理, ‡阪大院理) ○竹林拓*, 北河康隆*, 重田育照†, 奥村光隆‡, 中野雅由*

Theoretical study of the effects of spin-polarization and anchor position
on single-molecular conductivity

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, †Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ‡Graduate School of Engineering Science, Osaka University)○Taku Takebayashi*, Yasutaka Kitagawa*, Yasuteru Shigeta†, Mitsutaka Okumura‡, Masayoshi Nakano*

[序] シリコンデバイスのナノ微細加工に限界が示唆されて以来、将来のナノエレクトロニクスを担う候補として単分子伝導が非常に注目されている。また、測定技術の向上により単分子伝導度の測定が可能となり、その成果が多数報告されつつある。一方で、そのメカニズムには未だ不明な点が多く、詳細な解明のための理論研究が必要となっている。我々のグループではこれまで、弾性散乱 Green 関数法を用いて、遷移金属含有人工 DNA 塩基対や金属錯体の電気伝導性の理論研究を行い、特に遷移金属のスピン状態の変化による伝導性の影響を研究してきた[1,2]。他方、我々は分子の一重項開殻性を基にした新奇光機能物質の研究も行っており、従来の閉殻系を遥かに凌駕する非線形光学物性を示すことを明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、一重項開殻性が単分子の電気伝導性に与える効果、すなわち、開殻性に起因するスピン分極が単分子電気伝導特性へどのように影響を与えるかに着目した。さらに、スピン分極と電極（アンカー）位置、そして伝導性との関係も検証した。

[理論計算] 対象系として、両端にチオール基をもつポリアセンと金クラスター電極からなる二つの系(Trans-type, Cis-type)を考慮した(Fig. 1)。ポリアセンは六員環数が 3, 6, 9, 12 のものを対象とし、それぞれ RB3LYP/6-31G*で構造最適化した。金電極との結合は金(111)表面との bridge site を仮定し、Au-S 間距離は 2.39Å、Au-Au 間距離は 2.88Å に固定した。電子状態計算は LC-UBLYP 法を用い、基底関数として 6-31G*(C,H), 6-31+G*(S), LANL2DZ(Au)を採用した。開殻性の指標であるジラジカル因子 y は最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数より求めた。伝導性は上記 DFT 計算により得られた Kohn-Sham 軌道ならびに軌道エネルギーを用い求めたが、その際、Mujica や Luo らによる Site-overlap を用いた方法[4,5]を、開殻系に拡張した中西らによる方法[2]を採用した。

伝導に寄与する準位として HOMO-9 から LUMO+9 までの準位を考慮した。さらに、これらのモデルに約 1.0×10^9 V/m 程度の外部電場 (F) を与えることにより、

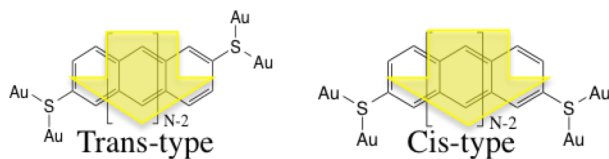


Fig. 1 モデル系(矢印は外場印可方向)

外場に対するスピン分極の影響を考察した。

[結果と考察] ポリアセン単体のジラジカル因子 (y) は六員環数 (N) を増やすにつれ上昇した(Fig. 2)。これは、ポリアセンの鎖長が伸びるにつれ HOMO-LUMO gap が減少し、短軸方向にスピン分極を起こすことが原因であると推測される(Fig. 3)。

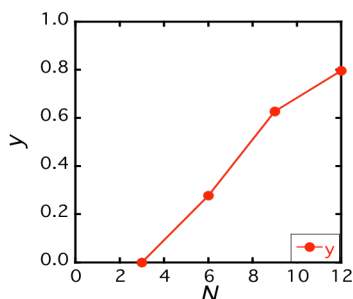


Fig. 2 ジラジカル因子 y

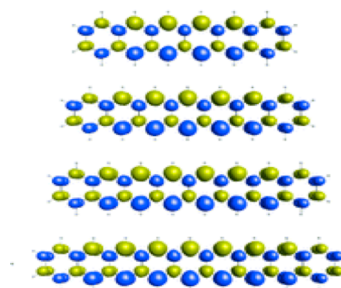


Fig. 3 スピン分極

次に、各ポリアセンに電極をつけて伝導性を計算した。一般的に分子内の電子の透過確率 T は $T \propto \exp(-\beta R)$ に従う形で極板間距離 R に依存して減衰することが知られている[6]。これを対象系に対して適用すると、*trans*-type では $\beta=0.68$ となり、*cis*-type では $\beta=0.20$ となった。また、*trans*-/*cis*-type における外部電場による伝導性の変化を調べたところ、*trans*-type では $\beta=0.48$ に、*cis*-type では $\beta=0.18$ となり、*trans*-type は *cis*-type に比べて外場に対する応答が大きいことが明らかになった。これらを分子軌道の観点から考察すると、*trans*-type ではポリアセンのスピン分極により、左右両末端サイトに局在していた電子分布が、外場により非局在化する傾向にあるのに対し、*cis*-type ではもともと非局在した電子分布を持つため、外場による影響が小さいためと考えられる(Fig. 4)。これらの結果は、ポリアセンの単分子電気伝導の外場制御の可能性を示唆するものと考えられる。

Table 1 減衰定数 $\beta/\text{\AA}^{-1}$

	$F = 0.0 \text{ a.u.}$	$F = 0.002 \text{ a.u.}$
<i>trans</i> -type	0.68	0.48
<i>cis</i> -type	0.20	0.18

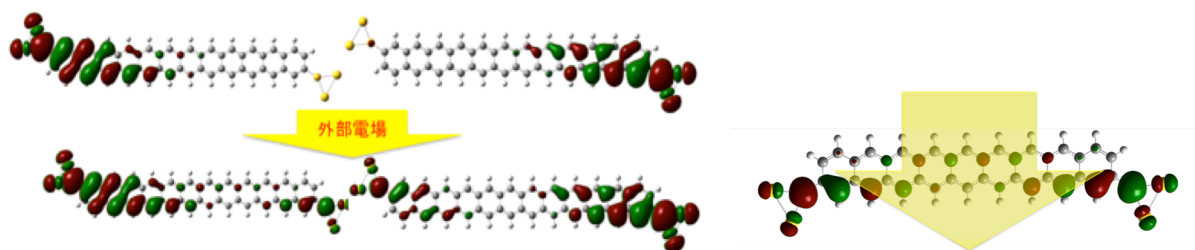


Fig. 4 Trans-type (左) および Cis-type (右) の伝導に寄与する分子軌道

References: [1] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011). [2] Y. Kitagawa et al., *Dalton. Trans.* **42**, 16200 (2013). [3] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [4] V. Mujica et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 10283 (2002). [5] Y. Luo et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 10283 (2002). [6] B. A. Salomonnet et al., *Adv. Mater.* **15**, 22 (2003).

【序】金属有機構造体(MOF)は多孔性の配位ネットワークを持つことから、ガス貯蔵、特定物質の分離材料、触媒材料として期待を集めている。この物質に光を照射し、MOFの骨格周辺に作り出される光近接場を利用することにより、MOFに新規光反応場としての役割を与えることが期待できる。この反応場はMOFの電子構造に強く依存すると考えられるが、第一原理計算を用いて反応場下における分子の光励起ダイナミクスを計算した研究した例は殆どない。そこで我々は光近接場が存在するときの分子の光誘起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、励起ダイナミクスの一例としてMOF-5におけるフッ化ニトロシル分子の二光子励起過程の解析を行った。

【手法】これまで我々は数nm以上の実在系ナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる第一原理計算手法プログラムGCEEDを開発してきたが[1]、このプログラムに周期系を取り扱う機能を実装した。周期系における波動関数の時間発展は実時間・実空間Kohn-Sham方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathbf{A}(t) \cdot \nabla + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

に従う。 m は電子の質量、 V_H はハートリーポテンシャル、 V_{xc} は相関交換ポテンシャル、 V_{ext} はイオンが作るポテンシャルである。 $\mathbf{A}(t)$ はベクトルポテンシャルであり、外場 $\mathbf{A}_{ext}(t)$ と誘起される場 $\mathbf{A}_{ind}(t)$ の和で書かれ、 $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_{ext}(t) + \mathbf{A}_{ind}(t)$ である。光学応答計算とレーザー場印加時の計算で外場の表式は異なるが、いずれの場合も空間的に一様な場とした。光学応答計算では外場として

$$\mathbf{A}_{ext}(t) = A_0 \hat{\mathbf{z}} \theta(t)$$

を与えた。ここに $\hat{\mathbf{z}}$ はz成分のみを持つ単位ベクトルであり、 $\theta(t)$ はステップ関数である。また、レーザー場の表式は

$$\mathbf{E}_{ext}(t) = E_0 \hat{\mathbf{z}} \cos(\omega_0 t) \sin^2(\pi t/T)$$

とした。ここに ω_0 はレーザーの振動数である。 E_0 は入射電場であり、電場 E_0 (V/cm)とレーザー強度 I_0 (W/cm²)には $E_0 = 27.45 \times \sqrt{I_0}$ の関係がある。今回の計算では $I_0 = 10^{12}$ (W/cm²) とした。 T はパルス幅であり30 fsとした。また、Coulombゲージを採用し、 $\mathbf{A}_{ext}(t) = \int \mathbf{E}_{ext}(t) dt$ を計算することで解析的に $\mathbf{A}_{ext}(t)$ を求めた。誘起される場 $\mathbf{A}_{ind}(t)$ の時間発展は

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}(t) = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \mathbf{J}(t)$$

により求まる。ここに $\mathbf{J}(t)$ は電流であり

$$\mathbf{J}(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} \{ \psi_i^*(\mathbf{r}, t) (-i\hbar \nabla) \psi_i(\mathbf{r}, t) - i \frac{e}{\hbar} \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \{ V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{r}' - \mathbf{r} V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \psi_i(\mathbf{r}, t) \}$$

である。 Ω はユニットセルの体積であり、 V_{nonloc} は擬ポテンシャルの非局所項である。誘電率 $\epsilon(\omega)$ は $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega$ により求まり、これの虚部 $\epsilon_2(\omega)$ が吸収スペクトルである。ここに、 $\sigma(\omega)$ は伝導度 $\sigma(t) = -J_z(t)/A_0$ を時間でフーリエ変換したものである。MOF-5が作り出す光近接場が存在するときのフッ化ニトロシル分子の光励起ダイナミクスを計算する際には、イオンのポテンシャルはフッ化ニトロシル分子のみとし、MOF-5の計算で得られた時間に依存するハートリーポテンシャルを加えた。また、光近接場の影響を直接見るために $\mathbf{A}_{ext}(t) = \mathbf{0}$ とした。フッ化ニトロシル分子単体の吸収スペクトル計算は孤立系で行われる手法を用いた。

【結果と考察】MOF-5単体の吸収スペクトルを図1に、フッ化ニトロシル分子単体の吸収スペクトルを図2に示す。MOF-5の吸収が4.31eVに、フッ化ニトロシル分子の吸収が8.67eVにあり、フッ化ニトロシル分子の励起がMOF-5の励起のほぼ二光子分に対応する。そこで、MOF-5に4.31eVの周波数をもつレーザー場を与えた。図3にMOF-5に発生した電場を示す。共鳴励起により、MOF-5の骨格の周りに入射電場よりも強い電場が発生していることが分かる。この電場下におけるフッ化ニトロシル分子の光励起ダイナミクスを計算し、HOMOとLUMOの占有数の時間変化を求めた(図4)。これらの結果から電場下においてHOMOからLUMOへの遷移が起こっており、二光子励起が起こっていることが分かる。一方、レーザー強度と周波数の条件を同一にした場合の通常のレーザー光励起では、二光子励起が効率的に起こらないことが分かった。解析結果の詳細は当日発表する。

[1] M. Noda *et. al.*: J. Comput. Phys. **265**, 145 (2014); M. Noda *et. al.*: JPS Conf. Proc. **5**, 011010 (2015); K. Iida *et. al.*: J. Chem. Phys. **142**, 214702 (2015).

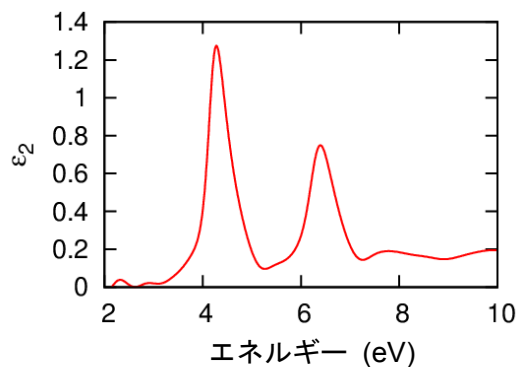


図 1: MOF-5 の吸収スペクトル。

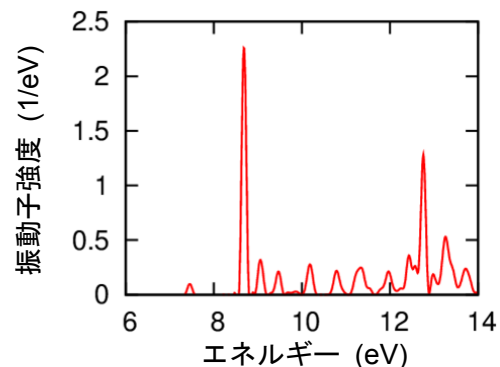


図 2: フッ化ニトロシル分子の吸収スペクトル。

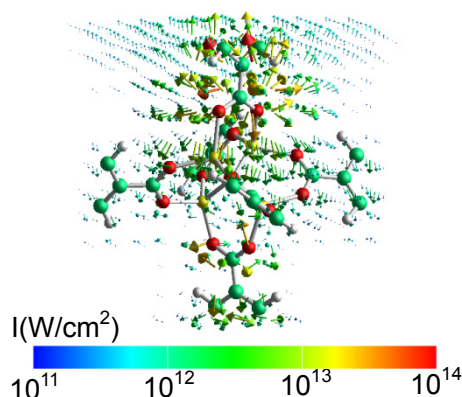


図 3: 16.3fs における、レーザー強度に換算した MOF-5 に発生する電場。

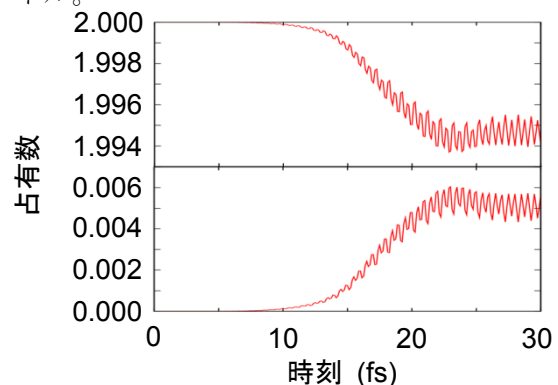


図 4: フッ化ニトロシル分子の HOMO(上)及び LUMO(下)の占有数。