

## 核・電子軌道(NOMO)法における振動波動関数の解析

中井 浩巳<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup> 早大先進理工, <sup>2</sup> 早大理工研, <sup>3</sup> JST-CREST

nakai@waseda.jp

【緒言】我々の研究室では、これまでボルン・オッペンハイマー(BO)近似に基づかず電子波動関数と原子核波動関数を同時に決定する核・電子軌道(NOMO)法を開発してきた[1]。そして、高精度化に向けて一体近似(HF) [2,3]のみならず、配置間相互作用(CI) [4]、多体摂動論(MBPT)、結合クラスター(CC) [5]、密度汎関数理論(DFT) [6]など種々検討してきた。また、並進・回転運動の除去(TRF) [7]についても提案した。最近では、露わに核-電子座標を含んだガウス関数(ECG)を用いた手法[8]も開発した。関連した理論研究は、国内外のいくつかのグループでも展開されている(たとえば、[9-14])。しかし、それらの多くは主にエネルギーの観点からのみ精度の検証が行われてきた。そこで本研究では、NOMO法の結果から振動波動関数を見積る解析手法を検討し、各種NOMO計算の精度を検証することとした。

【理論】NOMO/HF波動関数は、電子・原子核波動関数( $\Phi_0^e, \Phi_0^n$ )を用いて次式で与えられる。

$$\Psi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \Phi_0^e(\mathbf{x})\Phi_0^n(\mathbf{X}) \quad (1)$$

$\Phi_0^e(\mathbf{x})$ と $\Phi_0^n(\mathbf{X})$ は、分子軌道(MO)および核軌道(NO)の反対称化積(対称化積)で表される。さらに、MOおよびNOはガウス型基底関数で展開される。

$$\phi_i^e(\mathbf{r}_p) = \sum_P \sum_{\mu \in P} c_{\mu i}^e \chi_{\mu}^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0), \quad \phi_i^n(\mathbf{R}_P) = \sum_{\mu \in P} c_{\mu i}^n \chi_{\mu}^n(\mathbf{R}_P; \mathbf{R}_P^0) \quad (2)$$

一方、調和振動子の(基底状態)波動関数は、基準振動に対するガウス関数の積で表される。

$$\Psi_0^{\text{HO}} = \prod_i N_i \exp\left(-\frac{2\pi^2 c \tilde{\nu}_i}{h} Q_i^2\right) = \left(\prod_i N_i\right) \exp\left(-\sum_i \frac{2\pi^2 c \tilde{\nu}_i}{h} Q_i^2\right) \quad (3)$$

本研究では(1)式と(3)式を繋ぐべく、NOMO波動関数の原子核(空間)座標を軌道中心の回りに展開し、得られた2次形式より基準座標と基準振動数を見積ることとした。

【結果と考察】表1に、 $\text{H}_2$ 分子に対するTRC(並進・回転混入), TF(並進除去), TRF, ECG-NOMO計算から見積った零点振動エネルギー(ZPE)を示す。また、ZPEの見積りには全エネルギー差 $E_{\text{ED}}^{\text{ZPE}}$ 、運動エネルギー $E_{\text{KE}}^{\text{ZPE}}$ 、そして本研究の基準振動数 $E_{\text{NM}}^{\text{ZPE}}$ の3通りの手法を用いた。

$$E_{\text{ED}}^{\text{ZPE}} \approx E^{\text{NOMO}} - E^{\text{MO}}, \quad E_{\text{KE}}^{\text{ZPE}} \approx \langle \Psi^{\text{NOMO}} | \hat{T}^n | \Psi^{\text{NOMO}} \rangle, \quad E_{\text{NM}}^{\text{ZPE}} \approx (1/2)h\nu \quad (4)$$

エネルギー的な観点( $E_{\text{ED}}^{\text{ZPE}}, E_{\text{KE}}^{\text{ZPE}}$ )からはTRC, TF, TRF, ECG-NOMOという順に精度が向上しているが、波動関数( $E_{\text{NM}}^{\text{ZPE}}$ )では異なる挙動を示す。TF, TRF-NOMO法ではハミルトニアンから並進・回転の効果を取り除いているが、波動関数は全自由度(3N次元)を含むため、非物理的な挙動をしている。ECG-NOMO法は、エネルギー・波動関数いずれも信頼性の高い結果を与えることは興味深い。

Table 1. Zero-point energies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{H}_2$  estimated by TRC, TF, TRF, and ECG-NOMO methods. Ratios wrt the experimental value are given in parentheses.

	$E_{\text{ED}}^{\text{ZPE}}$	$E_{\text{KE}}^{\text{ZPE}}$	$E_{\text{NM}}^{\text{ZPE}}$
TRC-NOMO	17965.3 ( 828%)	8202.5 ( 378%)	2441.1 ( 112%)
TF-NOMO	13085.0 ( 603%)	6078.7 ( 280%)	4703.4 ( 217%)
TRF-NOMO	6357.0 ( 293%)	3131.9 ( 144%)	5733.6 ( 264%)
ECG-NOMO	4486.3 ( 207%)	2293.8 ( 106%)	1485.0 ( 68%)

【参考文献】 [1] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* (Review), **107**, 2849 (2007). [2] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437 (1998). [3] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**, 511 (2002). [4] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 118 (2001). [5] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1119 (2003). [6] Y. Imamura, H. Kiryu, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29**, 735 (2008). [7] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164101 (2005). [8] M. Hoshino, H. Nishizawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **135**, 024111 (2011). [9] Y. Shigeta, Y. Ozaki, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, K. *Int. J. Quant. Chem.*, **69**, 629 (1998). [10] T. Kreibich, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2984 (2001). [11] M. Tachikawa, *Chem Phys Lett.*, **360**, 494 (2002). [12] S.P. Webb, T. Iordanov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4106 (2002). [13] T. Ishimoto, M. Tachikawa, U. Nagashima, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2677 (2009). [14] T. Shimazaki, M. Kubo, *Chem. Phys. Lett.*, **525-526**, 134 (2012).

## 開殻 APSG 波動関数を参照とした多体摂動計算

樽見 望都<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大高等研, <sup>3</sup>早大理工研, <sup>4</sup>JST-CREST

moto.tarumi@asagi.waseda.jp

【緒言】 反対称化強直交ジェミナル積(APSG)波動関数<sup>[1]</sup>は、電子対の波動関数であるジェミナルによって構築される。それにより、静的電子相関を効率良く取り込むことが可能である。我々は、開殻部分に一電子軌道を用いることにより、APSG 波動関数を開殻系へと適用可能な表式に拡張してきた<sup>[2]</sup>。本研究では動的電子相関を取り込むために、Møller–Plesset 型の多配置摂動(MP-MCPT)理論<sup>[3]</sup>を用いることで、更なる高精度化を図った。

【理論】 開殻 APSG 波動関数は、ジェミナル  $\psi$  と一電子軌道  $\phi$  を用いて表される。

$$\Phi_{\text{APSG}} = \hat{A} \left[ \psi^1(x_1, x_2) \cdots \psi^{N_c/2}(x_{N_c-1}, x_{N_c}) \phi_1(x_{N_c+1}) \cdots \phi_{N_o}(x_{N_c+N_o}) \right] \quad (1)$$

ここで  $\hat{A}$  は反対称化演算子であり、 $N_c$  と  $N_o$  はそれぞれ閉殻部分と開殻部分の電子数である。MP-MCPT 法では、多配置摂動計算に用いる Fockian を

$$\hat{F} = \sum_{mm} \left( h_{mm} + \sum_k^{\text{occ}} \langle mk || nk \rangle \right) m^+ n^- \quad (2)$$

と定義する。ここでの占有軌道  $k$  は主配置(便宜上 HF 配置と呼ぶ)における占有軌道を示している。1 次の波動関数は HF 配置に対する励起配置  $V_1$  の線形結合で記述されるものとし、その結合定数  $t_k$  は連立方程式

$$\sum_{K \in V_1} \langle L | \hat{F} - E^{(0)} | K \rangle t_k = - \langle L | \hat{H} | \Phi^{(0)} \rangle + \frac{c_L}{c_{\text{HF}}} \langle \text{HF} | \hat{H} | \Phi^{(0)} \rangle \quad (L \in V_1) \quad (3)$$

によって得られる。ここで  $E^{(0)}$ 、 $\Phi^{(0)}$  はそれぞれ 0 次のエネルギーと波動関数であり、係数  $c_L$  は 0 次の波動関数における配置  $L$  の振幅である。今回は 0 次の波動関数として式(1)の開殻 APSG 波動関数を用い、2 次のエネルギーを求めた。

$$E^{(2)} = \frac{1}{c_{\text{HF}}} \sum_{K \in V_1} \langle \text{HF} | \hat{H} | K \rangle t_k \quad (4)$$

【結果・考察】 表 1 に各手法における CF 分子の平衡核間距離  $R_e$ 、調和振動数  $f$ 、解離エネルギー  $D_0$  を示した。ここで  $f$  は  $R_e$  と  $\pm 0.5$  pm の 3 点を用いた有限差分法で算出し、 $D_0$  は零点振動エネルギーを考慮している。摂動補正を加えることにより、APSG 法の結果から大きく改善していることがわかる。

Table 1. Equilibrium distances  $R_e$ , harmonic vibrational frequencies  $f$ , and dissociation energies  $D_0$  of CF molecule (6-311G\*).

Method	$R_e$ [pm]	$f$ [cm <sup>-1</sup> ]	$D_0$ [eV]
UHF	125.9 (-1.3)	1393 (+85)	3.23 (-2.44)
UMP2	127.6 (+0.4)	1332 (+24)	5.39 (-0.28)
CASSCF(7,6)	127.6 (+0.4)	1332 (+24)	4.69 (-0.98)
MRMP2(CASSCF(7,6))	128.1 (+0.9)	1301 (-7)	4.75 (-0.92)
APSG	128.5 (+1.3)	1279 (-29)	4.28 (-1.39)
<b>MP-MCPT(APSG)</b>	<b>127.7 (+0.5)</b>	<b>1290 (-18)</b>	<b>5.56 (-0.11)</b>
Expt. <sup>[4]</sup>	127.2	1308	5.67

[1] W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3640 (1964).

[2] M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.

[3] M. Kobayashi, Á. Szabados, H. Nakai, and P. R. Surján, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 2024 (2010).

[4] K. Hurbert and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure 4. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, pp. 138-139 (1979).

## 領域分割・スピンスケーリングを用いた RPA 関連エネルギーの開発と数値検証

○鈴木 健生<sup>1</sup>, 今村 穰<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST

kensei\_chemie@toki.waseda.jp

**【緒言】** van der Waals (vdW)力等の弱い相互作用は生体系や自己組織化などで重要な役割を果たす。しかし、一般的に密度汎関数理論(DFT)ではその記述が悪いとされ、その問題に対して経験的で低コストである DFT-D 法などが提案されている。それに対し、波動関数理論(WFT)による弱い相互作用を記述する方法として乱雑位相近似(Random phase approximation; RPA)が挙げられる。RPA は非経験的であり、より本質的な計算手法として量子化学の分野で精力的に研究が進められている。我々はこれまでに、RPA の短距離関連エネルギーにおける反平行スピン・平行スピンの記述が非物理的であることを報告し、その記述を改善する SSS-RPA (Short-range spin scaling-RPA)<sup>[1]</sup>を提案してきた。本研究では、RPA 関連のスピンの記述を検証し、新たなスピンスケーリングのアプローチによる RPA 関連エネルギーの開発を目指した。

**【理論】** RPA の関連エネルギーは以下のように得られる。

$$\Delta E^{\text{RPA}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle \tilde{t}_{ij}^{ab} \quad (1)$$

ここで、 $\langle ij || ab \rangle$ は反対称化された2電子積分であり、 $i, j$ は占有軌道を、 $a, b$ は非占有軌道を表す。 $\tilde{t}_{ij}^{ab}$ はリング近似を用いて決定する。MP2の場合は、 $\tilde{t}_{ij}^{ab}$ を摂動的に決定する。関連エネルギーに対するスピンスケーリングは以下のように表現することができる。

$$\Delta E^{\text{corr}} = c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{opp}}^{\text{corr}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{para}}^{\text{corr}} \quad (2)$$

$\Delta E_{\text{opp}}^{\text{corr}}$ ,  $\Delta E_{\text{para}}^{\text{corr}}$ はそれぞれ反平行スピンと平行スピンの寄与であり、Grimme らが提案した SCS-MP2<sup>[2]</sup>では  $c_{\text{opp}} = 6/5$ ,  $c_{\text{para}} = 1/3$ の値を用いる。これと同様に、RPA 関連エネルギーの短距離に対しスピンスケーリングを行った SSS-RPA は以下のように表現することができる。

$$\Delta E^{\text{SSS-RPA}} = \Delta E_{\text{LR}}^{\text{RPA}} + c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{SR,opp}}^{\text{RPA}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{SR,para}}^{\text{RPA}} \quad (3)$$

ここで、LR/SR は誤差関数を用いてクーロン演算子を領域分割した長距離/短距離相関項を示す。 $\Delta E^{\text{SSS-RPA}}$ では、長距離相関項として RPA の長距離成分を用い、短距離相関項として RPA の短距離成分を反平行・平行スピンの寄与に分割し、それぞれスケールした項を用いる。

**【数値検証】** G2 セットの閉殻分子の RPA の短距離関連エネルギーが、SCS-MP2, CCSDT のそれぞれの短距離関連エネルギーを再現するように、最小二乗法を用いて  $c_{\text{opp}}, c_{\text{para}}$  を決定した。SCS-MP2 では  $c_{\text{opp}} = 1.865$ ,  $c_{\text{para}} = 0.212$ , CCSDT では  $c_{\text{opp}} = 1.663$ ,  $c_{\text{para}} = 0.546$  となった。これらを用いて、分子群の RPA, SSS-RPA(SCS-MP2, CCSDT)の関連エネルギーを計算すると、CCSDT からの平均絶対誤差はそれぞれ 45.7, 7.87, 5.05 mhartree となり、どちらも RPA 関連エネルギーの大幅な改善に成功していることがわかる。次に、Fig.1 に相互作用エネルギーの CCSD(T)からの誤差を示す。対象分子はそれぞれ  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  の二量体で、基底関数は 6-311++G\*\*, 構造は CCSD(T)/cc-pVQZ で最適化されたものを用いている。結果より、それぞれ SSS-RPA は弱い相互作用においても RPA の改善に成功している。

[1] 鈴木健生, 今村穰, 中井浩巳, 第5回分子科学討論会(2011), 1P126.

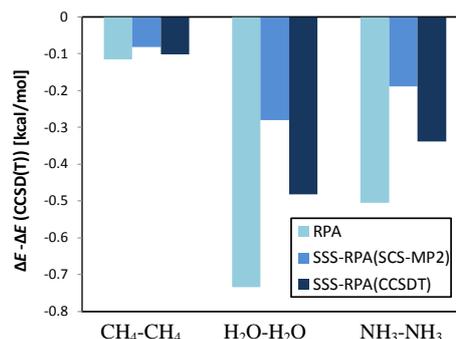
[2] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003).

Fig.1 Deviations of interaction energies from CCSD(T) values with BSSE corrections

## 金属内包シリコンケージクラスターのヘテロ二量体・三量体の電子物性

○岩佐 豪<sup>1,2</sup>, 中嶋 敦<sup>1,2</sup><sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO

iwasa@ncassembly.jst.go.jp

【序】遷移金属原子を内包したシリコンケージクラスター  $M@Si_{16}$  ( $M=Sc, Ti, V^+$ ) が気相中で特異的な安定性を有することが見出され[1], その要因が高い対称性の幾何構造と閉殻電子構造に起因することが明らかにされている. 最近では, この  $M@Si_{16}$  クラスターの超原子的な振る舞いが, ナノメートルスケールにおける集積制御の構成要素として注目を集め, 同一種のクラスターの集積構造とその電子物性が理論計算によって明らかにされている[2]. 光・電子デバイスへの応用を考慮すると, 異なる種類のクラスターによる集積構造間の界面の構造と電子物性の解明が必要である. 本研究では, アルカリ様の  $VSi_{16}^+$  とハロゲン様の  $ScSi_{16}$  から構成されるヘテロ二量体  $ScSi_{16}-VSi_{16}$  と, その間に希ガス様の  $TiSi_{16}$  を挿入したヘテロ三量体  $ScSi_{16}-TiSi_{16}-VSi_{16}$  の電子物性を調べた.

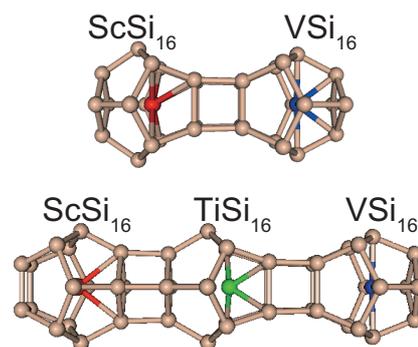


図1. ヘテロ二量体  $ScSi_{16}-VSi_{16}$  と三量体  $ScSi_{16}-TiSi_{16}-VSi_{16}$  の最適化構造.

【計算】今回は  $D_{4d}$  対称性をもった単量体同士が 4 回対称をもつように二量化・三量化した構造 (図1) を TURBOMOLE6.3 を用いて B3LYP/def-SV(P) の計算精度で最適化した. 得られた構造に対して, 一点計算並びに吸収スペクトルの計算を Gaussian09 を用いて CAM-B3LYP/6-31G(d,p) の計算精度で行った.

【結果】図2(a)に示すように, 二量体の内殻の軌道は超原子様の S, P, D などの性質をもつ. また, 占有・非占有のフロンティア軌道がそれぞれ  $VSi_{16} \cdot ScSi_{16}$  に局在していた(図2(b)). 吸収スペクトルでは, 1.5 - 2.5 eV の範囲, また 3.5 eV 付近で  $VSi_{16}$  から  $ScSi_{16}$  への電荷移動状態を示した. 双極子モーメントの大きさは, 二量体では 7.63 D であり, 三量体では 15.6 D と  $TiSi_{16}$  を挟むことで増大した. 三量体では各単量体に局在する軌道の数が増えた. 一方, 三量体の吸収スペクトルを解析したところ, 電荷移動状態はあまり強く見られなかった. 当日は単量体の光励起による多量化の可能性についても報告する.

[1] K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998 (2005).

[2] M.B. Torres, E.M. Fernandez, and L.C. Balbas, *J. Phys. Chem. C* **115**, 335 (2011).

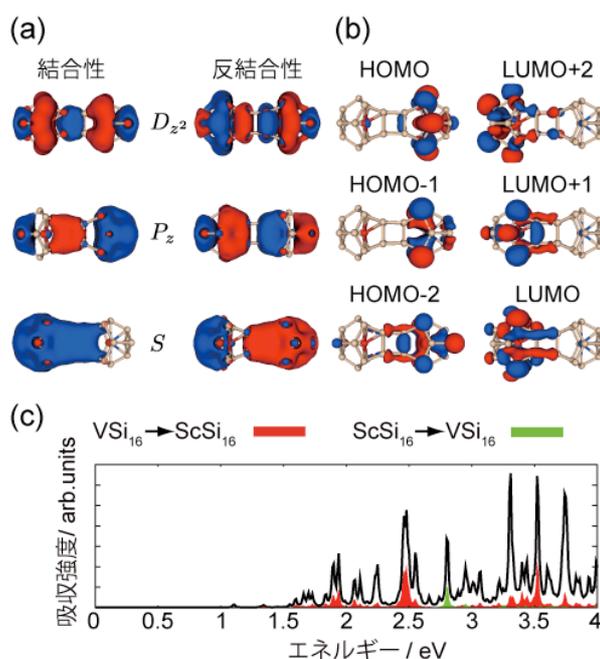


図2. ヘテロ二量体の(a)内殻軌道, (b)フロンティア軌道, および(c)吸収スペクトル.

電極ナノギャップ中の  $C_{60}$  がもたらす電気伝導スイッチング機構に関する理論的研究

○河合 宏樹, 大戸 達彦, 山下 晃一

東大院工

kawai@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

**[序]** ナノギャップで隔てられた金属電極間に単一分子を補足させた系には、トランジスタやダイオードとしての性質を示すものがあり、それらは単分子電子デバイスとして知られている[1]。そのような分子サイズのデバイスは、ナノテクノロジーの発展に貢献するものとして大きく期待されているが、その機能が発現するメカニズムは非常に複雑であるため、実験及び理論の両面から盛んに研究されている。電圧や光など、外部からの刺激によってコンダクタンスの値を変化させる単分子電子デバイスは分子スイッチと呼ばれており、Ag ナノギャップ間に  $C_{60}$  ひとつが補足された系 (Ag- $C_{60}$ -Ag) は、そのひとつとして報告されている[2]。この系は電圧の印加によって、コンダクタンスの高い Hi 状態と低い Lo 状態の間をスイッチする。その原因は、Ag 電極に吸着している  $C_{60}$  分子の配向が変化することであると考えられているが、どのような Ag 表面構造に対して、どういった配向の間を変化するのは明らかになっていない。また、そのようなスイッチングが電圧に誘起される原因についても、未だ明確な説明はされていない。そこで本研究では、Ag- $C_{60}$ -Ag 系のスイッチング機構について第一原理計算手法を用いて調べた。

**[計算方法と結果]** まず、Ag4 層に  $C_{60}$  を吸着させたスラブモデル (図1) について、DFT 計算により最適構造及び吸着エネルギーを求めた。実験によってスイッチングが確認された Ag- $C_{60}$ -Ag での Ag 電極は、極低温中で急冷蒸着法によって作成されているので、Ag 電極表面は乱雑なアモルファス構造であると考えられる。よって Ag 表面のモデルとして、最安定な(111)面のみではなく、(100)面も考えることとした。計算の結果、(100)面上のモデルがより大きな吸着エネルギーを示し、 $C_{60}$  が安定に吸着していることが分かった。また  $C_{60}$  の配向として、 $C_{60}$  の六員環と五員環の間にある C-C 結合 (5:6) と、ふたつの六員環間にある C=C 結合 (6:6) のそれぞれが Ag 表面を向いているモデルを比較すると、後者のほうが強く吸着していることが分かった。さらに、非平衡グリーン関数 (NEGF) 法を用いてその  $I$ - $V$  曲線を計算し比較したところ、実験で観測されたようなコンダクタンスの違いは(100)面上のモデルのみにおいて再現された。これらのことから、実験で観測された系においては、 $C_{60}$  はアモルファス Ag 表面での(100)面ライクなサイトに吸着し、その配向を変えていることでスイッチしていることが示唆された。

電圧の印加によって  $C_{60}$  の配向が変化する原因として、電場がもたらす力、電流による  $C_{60}$  の振動励起、 $C_{60}$  の帯電の影響などが考えられる。当日は、これらの可能性について、electron-phonon カップリング計算の結果などを用いて検証した結果について発表する。また、Ag 表面に欠陥の存在するモデルについても同様に論じる予定である。

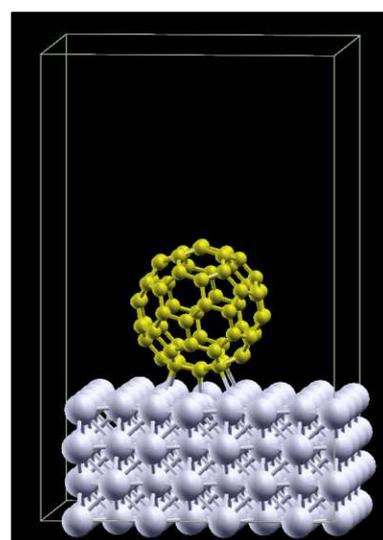


図1 Ag4 層と  $C_{60}$  のスラブモデル

[1] H. Song, M.A. Reed, and T. Lee, *Adv. Mater.* **23**, 1583 (2011)

[2] A.V. Danilov, P. Hedegård, D.S. Golubev, T. Bjørnholm, S.E. Kubatkin, *Nano Lett.* **8**, 2393 (2008)

## ウレア基修飾オリゴフェニル化合物系のアニオン認識による

## 電子状態および分子構造変化に対する理論的研究

○屋内一馬<sup>1</sup>, 島田 遼太郎<sup>2</sup>, 瀧瀬 啓太<sup>2</sup>, 堺井 亮介<sup>3</sup>,佐藤 敏文<sup>2</sup>, 覚知 豊次<sup>2</sup>, 佐藤 信一郎<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 北大院工, <sup>3</sup> 旭川高専

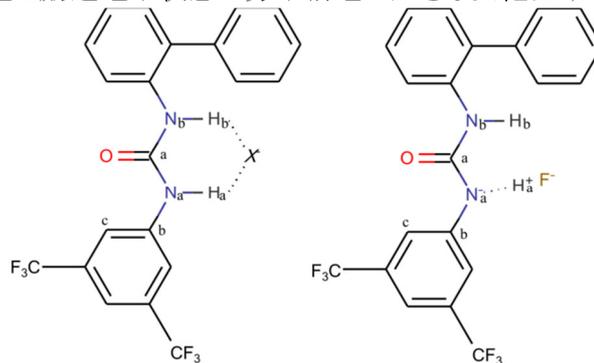
yanai@nlm-mc.eng.hokudai.ac.jp

【緒言】近年、目視による簡便かつ迅速な測定が可能な蛍光アニオンセンサー分子が注目されている。塩素アニオン配位で増光、フッ素アニオン配位で消光という興味深い実験結果が得られているウレア基修飾ポリフェニル化合物蛍光アニオンセンサーの消光増光メカニズムを明らかにするために、本研究では、DFT法及びTDDFT法を用いて、基底電子状態および励起電子状態の構造最適化計算を行った。ウレア基がアニオン、特にフッ素アニオンを認識した際の蛍光強度変化については、いくつかの実験報告がなされており、そのメカニズムが検討されているが、明確な答えはまだ得られていない。

【計算方法】計算には、DFT法とTDDFT法を用い、モデル分子 B-1X<sup>-</sup> (X<sup>-</sup>=free, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) について構造最適化計算を行った。また、基底関数としては cc-pVDZ を基本的に用い、水素結合部位の原子については aug-cc-pVDZ を用いた。

【結果と考察】B-1X<sup>-</sup> について構造最適化計算の結果得られた分子構造のパラメーターの一部を Table 1 に示す。B-1 と B-1Cl<sup>-</sup> では、基底電子状態と励起電子状態で分子構造の大きな変化はみられなかった。対照的に B-1F<sup>-</sup> では、(1)フルオロキシレン(FX)基側の N<sub>a</sub>-H<sub>a</sub> および H<sub>a</sub>-X 結合長が大きく変化すること、(2)FX 基が基底電子状態ではウレア基と同一平面であるのに対して励起電子状態では約 10 度ねじれる構造をとることが分かった。H<sub>a</sub>-F 距離は基底電子状態では 1.35 Å、励起電子状態では 0.99 Å であった。真空中の H-F の距離は 0.92 Å であるので、励起電子状態では H<sub>a</sub>-F 結合が生成していると考えられる。言い換えると、励起電子状態では N<sub>a</sub> から F への

プロトン移動反応が起きている。このプロトン移動により、N<sub>a</sub> 原子は大きく負に帯電していることも計算から確認された(基底電子状態でのマリケン電荷が -0.20 であるのに対して励起電子状態では -0.46)。励起電子状態において、FX 基が N<sub>a</sub>-C 結合まわりでねじれる構造変化は、ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果から擬ヤーン・テラー(pJT)効果が原因であると推察された。B-1F<sup>-</sup> における消光現象は、励起直後の発光性の状態から非発光性の電子状態へ、pJT に関わる振電相互作用を介して無輻射遷移するためと考えられる。



**Scheme 1.**  
B-1F<sup>-</sup> in the ground state(a) and excited state(b).

**Table 1.** Calculated parameters in the ground state and the excited

X <sup>-</sup>	Ground state				Excited state			
	C <sub>a</sub> -N <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> -C <sub>c</sub> /degrees	N <sub>a</sub> -H <sub>a</sub> /Å	H <sub>a</sub> -X <sup>-</sup> /Å	N <sub>a</sub> charge density	C <sub>a</sub> -N <sub>a</sub> -C <sub>b</sub> -C <sub>c</sub> /degrees	N <sub>a</sub> -H <sub>a</sub> /Å	H <sub>a</sub> -X <sup>-</sup> /Å	N <sub>a</sub> charge density
Free	3.69	1.01	-	-0.16	3.10	1.01	-	-0.17
F <sup>-</sup>	0.31	1.11	1.35	-0.20	<b>10.10</b>	<b>1.54</b>	<b>0.99</b>	<b>-0.46</b>
Cl <sup>-</sup>	4.31	1.04	2.03	-0.12	0.82	1.06	1.97	-0.16

# 1P07

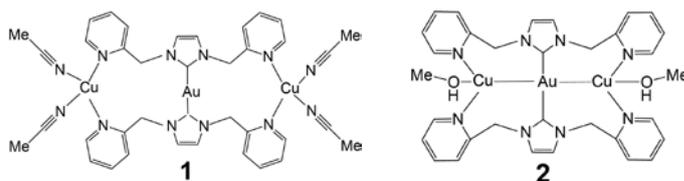
## Au(I)-Cu(I)相互作用を含む多核金属錯体の発光メカニズムと 金属間相互作用

○塚本 晋也<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>1</sup> <sup>1</sup>京大福井謙一研究セ

stsukamoto@fukui-kyoto-u.ac.jp

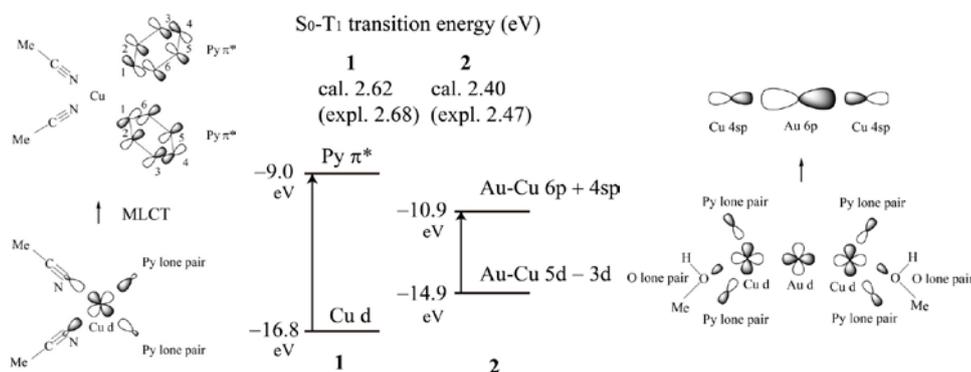
**[背景及び目的]** 最近、Au(I)-Cu(I)対を含む三核錯体[Au(im(CH<sub>2</sub>Py)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CuL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**Scheme 1. 1**; L=MeCN, **2**; L=MeOH)が合成され、MeOH、MeCN ガス雰囲気酸化で発光スペクトルのピークがそれぞれ 462nm(青), 520nm(緑)と異なることが報告された[1]。Au(I)-Cu(I)対を持つ vaporchromic 錯体は、この錯体が初めての合成例である。本研究では発光メカニズムと Au(I)-Cu(I)相互作用を調べることを目的に、DFT 法と SCS-MP2 法を用いて基底状態、励起状態の分子構造と燐光の帰属、Au-Cu 相互作用の評価を行い、MeOH、MeCN 雰囲気中でリン光が異なる理由を解明した。

**[計算方法]** S<sub>0</sub>と T<sub>1</sub>状態について Au-Cu 距離を SCS-MP2 法で評価し、それ以外は B3PW91 汎関数を用いた DFT 計算で構造最適化した。基底関数は、Au と Cu 原子の内殻電子を Stuttgart ECP で置き換え 2f 分極関数を加えたものを用い、その他の原子には 6-31G(d), O 原子には 6-31+G(d)を用いた(BSI)。S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub>励起エネルギーは、配位子に cc-pVDZ, O 原子に aug-cc-pVDZ を用いて(BS II)、B3PW91 汎関数で評価した。



Scheme 1

**[結果と考察]** SCS-MP2 で最適化した **1, 2** の Au-Cu 距離は実験値を良く再現した (**1**; cal. 4.631 Å, expl. 4.591 Å, **2**; cal. 2.767 Å, expl. 2.792 Å)。錯体 **1** の発光は Cu d → Py π\*遷移 (MLCT)と帰属され、錯体 **2** の発光は Au-Cu 5d-3d antibonding MO から Au-Cu 6p-4sp bonding MO への遷移と帰属された (Scheme 2)。**1, 2** の S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub>遷移エネルギーは実験値と良く一致した (**1**: cal. 2.62 eV, expl. 2.68 eV, **2**: cal. 2.40 eV, expl. 2.47 eV)。Scheme 2 に示すように、**2** では S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub>遷移が anti-bonding MO → bonding MO 遷移であるため、**1** に比べて emission peak が red shift する。Au-Cu 相互作用は SCS-MP2 法で 0.89 kcal/mol と評価されたが (BSSE 補正後)、Au-Au 相互作用(6-12 kcal/mol) と比較すると著しく小さい。Au-Cu 相互作用が弱く、NHC 分子が柔軟であるため、ガス分子の吸着により **1** と **2** の構造は容易に相互変換する。詳細な議論は当日発表する。



Scheme 2

**[参考文献]** [1] Strasser, C. E. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 10009.

塩化水素および硫化水素への電子付加による  
共有結合性ダイマーラジカルアニオンの形成

○山口 真

技術研究組合 FC-Cubic

m-yamaguchi@fc-cubic.or.jp

【序】液体やクラスターと電子との反応が溶液や電極、気相での反応として非常に重要なことは論をまたない。溶媒和電子や dipole bound state、ラジカルアニオン生成、解離性電子付加などは、非常によく研究されているが、ダイマーラジカルアニオン生成の報告は少ない。Raukらは、気相クラスターアニオン $(\text{HCl})_n^-$ の寿命が長い原因が安定な XH-HX 型のダイマーラジカルアニオンの生成によることを分子軌道計算に基づき指摘した。彼らが示した分子軌道(図1)によれば、2つの HCl 分子の  $\sigma^*$  軌道に不対電子が非局在化して H-H 間の結合が安定化し、 $D_{\text{oh}}$  対称性の構造をとるが、このとき g-u 軌道間の遷移が強い光吸収を示すと予測されることから、最適化構造を求め遷移波長と強度を計算し、分光測定の可能性を検討した。

【計算方法】計算には主に GAMESS と COLUMBUS を用いた。aug-cc-PVTZ 基底関数で基底状態の構造最適化と基準振動解析を行い、TDDFT および MRCI 法により励起エネルギーおよび振動子強度を計算した。

【計算結果】表1に $(\text{HCl})_2^-$ の主な計算結果を示す。最適化構造は  $D_{\text{oh}}$  対称性で、H-H 距離は  $\text{H}_2^+$  の値(1.052 Å)に近く、 $\text{Cl}^--\text{H}_2^+-\text{Cl}^-$  的な構造になっている。基準振動数はすべて実数で、 $900\text{cm}^{-1}$  付近の HCl の非対称伸縮振動が著しく大きい赤外吸収係数を示した。 $^2\Sigma_u^+$  状態は H-Cl 結合が解離的で、この状態への遷移は  $\lambda_{\text{max}} \approx 270\text{nm}$  の比較的強いブロードな光吸収を示すと予測された。液体 HCl のパルスラジオリシスでは、 $\text{Cl}_2^-$  より速く減衰する  $\lambda_{\text{max}} = 300\text{nm}$  の強い過渡吸収が観測されたが<sup>2)</sup>、今回の計算結果はこれとよく一致しており、 $(\text{HCl})_2^-$  の生成の可能性が示唆された。

さらに同様の計算を $(\text{H}_2\text{S})_2^-$ に対して行ったところ、S-H-H-S がほぼ直線的に配列した  $C_2$  対称性の最適化構造が得られ、基準振動はすべて実数値を示し、MRCI 計算では  $\lambda_{\text{max}} = 423\text{nm}$  の吸収が予測されたことから、液体  $\text{H}_2\text{S}$  のパルスラジオリシスで観察される  $\lambda_{\text{max}} = 380\text{nm}$  の HSSH の吸収<sup>3)</sup>に  $(\text{H}_2\text{S})_2^-$  の吸収が重なっている可能性が示唆された。

【文献】1)Rauk et al., *J.Phys.Chem.A* **106**,400(2002). 2)Zhigunov et al., *High Energ. Chem.* **12**, 21 (1978). 3)Marignier et al., *Radiat. Phys. Chem.* **59**, 237 (1978).

表1  $(\text{HCl})_2^-$  の計算結果

	計算方法	MP2	LCBLYP	CAS
最適化構造	R(H-Cl) (Å)	1.641	1.669	1.696
	R(H-H) (Å)	0.988	0.990	0.974
	R(Cl-Cl) (Å)	4.270	4.328	4.366
$^2\Sigma_g^+ \rightarrow ^2\Sigma_u^+$ 遷移	計算方法	TDDFT	TDDFT	MRCI
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	268	267	279
	f	0.66	0.47	0.57

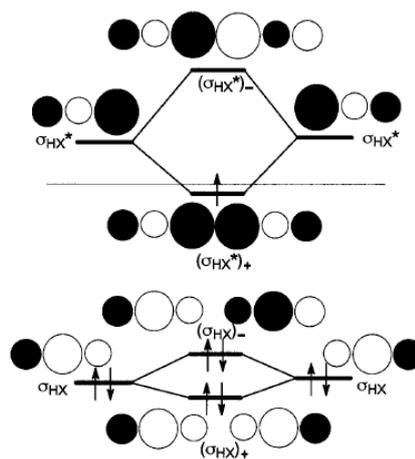


図1  $(\text{HCl})_2^-$  の分子軌道準位<sup>1)</sup>

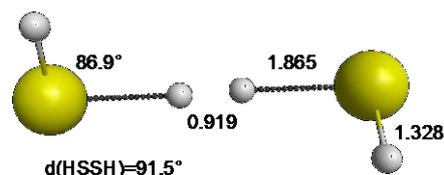


図2  $(\text{H}_2\text{S})_2^-$  の最適化構造 (CASCF)

<謝辞>本発表は経済産業省資源エネルギー庁および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「燃料電池先端科学研究事業」によるものである。

## DC-SAC-CI 法による光活性タンパクの励起状態計算

○吉川 武司<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大高等研, <sup>3</sup>早大理工研, <sup>4</sup>JST-CREST

t.yoshikawa@asagi.waseda.jp

【緒言】有機発光材料や光活性タンパク質などの反応性や物性の発現機構を解明するためには電子の励起状態を理解することが重要となる。理論的な手法の中でも SAC/SAC-CI 法は高精度な励起状態理論の1つで生体高分子などへの応用も盛んに行われており、反応中心部のみを切り出したモデルを用いて光合成反応中心の電子移動メカニズムを理論的に解明することに成功している。一方で、光活性イエロータンパク(PYP)における励起エネルギーの大きなレッドシフトなど、切り出しモデルの計算では十分に説明されていない現象も存在する。しかし、従来の励起状態計算では系が大きくなるにつれて計算コストが大幅に増加するため、全タンパクを含んだ大規模系に対して励起状態計算を適用することは容易ではない。本発表では様々な電子状態理論に応用し、大幅な高速化に成功してきた分割統治(DC)法<sup>[1]</sup>に基づいて励起状態計算の高速化を行い、PYP におけるレッドシフトの要因に対して適用したので、報告する。

【理論】DC法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系の周りのバッファ領域を含めた局在化領域で部分系 $\alpha$ の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。まず基底状態の SAC 計算を行うために、すでに開発されている DC-CCSD 法と同様のアプローチを採用する。さらに、DC法に基づく励起状態計算としては、励起中心(EC)となる部分系を指定し、その領域で SAC-CI 計算を行う手法を提案する。

$$\langle \Phi_0^{\text{EC}} | H - E_{\text{SAC-CI}}^{\text{EC}} | \Psi_{\text{SAC-CI}}^{\text{EC}} \rangle = 0$$

【結果】新たに開発した DC-SAC-CI 法を用いて PYP の最低励起エネルギーの検討を行った。モデル系として励起中心である4-ヒドロキシケイ皮酸(HC4)の第1配位圏に存在するアミノ酸のみを切り出した C1 モデルを構築した。表1に量子化学的に取り扱った原子と基底関数(BS)の数とそのときの HOMO-LUMO ギャップを示す。量子的に扱う原子数が増加するほど、HOMO-LUMO ギャップは小さくなり HF レベルでもレッドシフトを確認することができた。表2に DC法と ONIOM法を用いて計算した水溶液中の HC4 および C1 モデルと全タンパク質の最低 $\pi$ - $\pi^*$ 励起エネルギーを示す。通常法を用いて計算した水溶液中の HC4 における誤差は 0.15eV と小さく、SAC-CI 法は高精度に励起エネルギーを再現することを確認した。DC法と ONIOM法における EC 領域として、レッドシフトの大きな要因である①Cys69 とのチオールエステル化と②Tyr42, Glu46, Thr50 の水素結合系の形成による HC4 の脱プロトン化とそれに伴うカウンターイオン(Arg52)を含む領域を選択した。C1 モデルにおいて、ONIOM法と DC-SAC-CI 法ともに励起エネルギー誤差が 0.5 eV 以上と大きく、モデル化では大きなレッドシフトを再現することはできなかった。しかし、DC計算では EC 領域の外側の C1 領域も量子化学的に取り扱っているため、ONIOM法に比べて DC法の方が実験値により近い結果を与えている。最後に、全タンパク計算において、DC法での誤差は 0.1 eV と非常に小さく、実験値を高精度に再現することに成功した。このことから、この大きなレッドシフトを再現するためには①と②の効果だけではなくタンパク全体が EC に及ぼす量子論的效果が重要であることが明らかとなった。

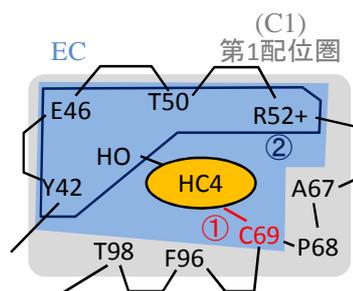


図1 PYP の模式図

表1 HC4の次元数と HOMO-LUMO ギャップ[eV]

Model	原子数	BS 数	ギャップ
水溶液中	23	141	9.706
C1	ONIOM	36	270
	DC	211	1224
PYP	1930	10793	7.158

表2 HC4の最低 $\pi$ - $\pi^*$ 励起エネルギー[eV]

Method	水溶液中	C1	PYP
SAC-CI	4.523	-	-
ONIOM-SAC-CI	-	3.49	3.18
DC-SAC-CI	-	3.29	2.89
Exptl. [3]	4.37	-	2.78

[1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.

[2] T. Yoshikawa, M. Kobayashi and H. Nakai, in press *Int. J. Quantum Chem.* DOI: 10.1002/qua.24093.

[3] M. Yoda, H. Houjou, Y. Inoue and M. Sakurai, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9887 (2001).

## 鉛原子を含む5員環化合物のNMRスペクトルに関する量子化学的研究

○河村 俊秋<sup>1</sup>, 阿部 穰里<sup>1</sup>, 斎藤 雅一<sup>2</sup>, 波田 雅彦<sup>1</sup><sup>1</sup>首都大院理工, <sup>2</sup>埼玉大院理工

kawamura-toshiaki@ed.tmu.ac.jp

【諸言】 鉛原子を含む5員環化合物 dilithioplumbole の合成とその芳香族性が報告されて注目を集めた<sup>1)</sup>。また、dilithioplumbole の類似化合物として、plumbole に THF もしくは Py、NHC が配位した化合物も報告されている。これらの化合物は非共有電子対を有する THF/Py/NHC が、鉛原子の空軌道に配位することによってπ電子が(4n+2)個に近くなるため、芳香族性の発現が期待される。本研究では、これらの化合物の芳香族性に関する検討、及び、<sup>207</sup>Pb と <sup>13</sup>C の NMR 化学シフトの解析を行った。更に、これら分子物性に対する相対論効果についても検討した。

【計算方法】 計算対象分子は図1の化合物(1),(2),(3)である。分子構造は計算による最適化構造を採用した。計算方法はDFT法であり、汎関数としてB3LYPを用いた。Pb-NMRの計算には、露わに相対論効果を取り入れる必要があるため、zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。基底関数は通常のガウス型ではなく、スレーター型関数を採用した(表1下部aに詳細を掲載)。以上の方法によってNMR遮蔽定数、NICS、核スピンスピンカップリング定数を計算した。

【計算結果・考察】 表1に<sup>207</sup>Pbと<sup>13</sup>C化学シフト、その各成分、及び、実験値を示す。Pb化学シフトに関しては、実験値の再現は不十分だが、相対論効果が極めて大きいことが示された。<sup>13</sup>C(α)と<sup>13</sup>C(β)の計算値は実験値をおおよそ再現している。<sup>13</sup>C(α)と<sup>13</sup>C(β)の相違は、相対論効果に由来するSpin-Orbit(SO)項であることが確認できる。また、核スピンスピンカップリング定数は計算値J=-1165Hzに対して実験値J=1049Hzである。非相対論計算ではJ=-395Hzであり、相対論効果が必須であることが解る。

表1.化合物(1)~(3)の<sup>207</sup>Pbと<sup>13</sup>Cの遮蔽定数σと化学シフトδ(ppm)<sup>a,b)</sup>

		σ non-relativistic			δ <sup>calc.</sup>	σ relativistic				δ <sup>calc.</sup>	δ <sup>exptl.</sup>
		反磁性項	常磁性項	Tot.		反磁性項	常磁性項	SO項	Tot.		
化合物(1)	Pb	10073.7	-5075.4	4998.4	652.1	9945.2	-6522.8	889.7	4312.1	3566.0	5193.5
	C(α)	257.3	-245.8	11.5	170.1	256.3	-256.8	-43.1	-43.6	225.6	223.1
	C(β)	252.3	-251.9	0.4	181.2	252.2	-250.7	-12.6	-11.1	193.2	179.2
化合物(2)	Pb	10073.8	-5228.4	4845.4	805.0	9943.8	-6569.2	1073.4	4447.9	3430.1	
	C(α)	256.0	-249.4	6.6	175.0	258.9	-261.0	-46.6	-48.7	230.8	216.8
	C(β)	251.9	-247.2	4.8	176.8	252.0	-245.7	-12.2	-5.9	188.0	
化合物(3)	Pb	10073.3	-4735.6	5337.7	312.7	9945.0	-6211.6	1299.8	5033.2	2844.9	1793.1
	C(α)	256.1	-261.1	-5.0	186.6	255.4	-272.7	-29.7	-47.0	229.1	201.9
	C(β)	251.8	-248.3	3.5	178.1	251.7	-247.5	-12.6	-8.4	190.5	172.4
TMPb	Pb	10077.5	-4427.1	5650.4		9949.8	-5331.5	3259.8	7878.1		
TMS	C	257.6	-76.0	181.6		257.4	-76.2	0.8	182.1		

a)基底関数: PbにTZ2P、5員環内のCと配位部分にTZP、HにDZ、その他にDZP

b) δ<sup>calc.</sup>(Pb) = σ<sup>Tot.</sup>(TMPb) - σ<sup>Tot.</sup>(Pb), δ<sup>calc.</sup>(C) = σ<sup>Tot.</sup>(TMS) - σ<sup>Tot.</sup>(C)

1) M. Saito, M. Sakaguchi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, M. Hada, Science, 328, 339, (2010)

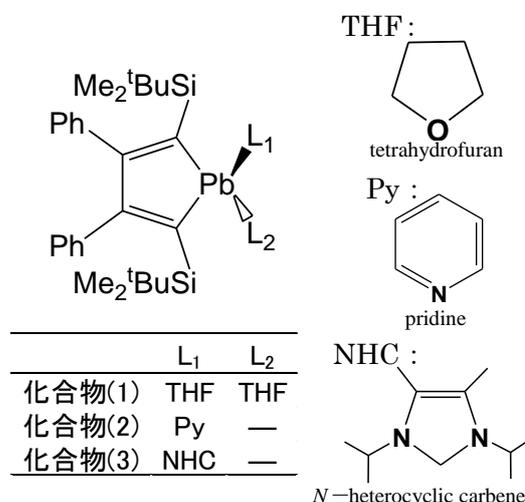


図1. 計算対象分子モデル Plumbole(左) 配位分子(右)

## CeF 分子の電子構造と化学結合に関する理論的研究

○近藤 有輔<sup>1</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

y.kondo@mail.sci.hokudai.ac.jp

## [序]

ランタノイド化合物は、発光材料、磁性材料、水素吸蔵材料などの機能性材料として有用であり、多くの実験に基づく研究が報告されているが、ランタノイド元素そのものの電子構造は開殻で複雑であり、全電子を考慮した *ab initio* 計算はきわめて少ない。本研究では CeF 分子の電子構造と化学結合に着目し、全電子をあらわに考慮した電子状態計算を行った。

## [方法]

Ce の電子配置は  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^15s^25p^65d^16s^2$  であり、内殻の *4f* と *5d* 軌道が開殻である。このため、電子状態計算では、N, O, P ( $n = 4, 5, 6$ ) 殻の電子まで電子相関を考慮する必要がある。また、Ce のような重原子を含む系では、スピン - 軌道相互作用をはじめとする相対論の効果を見逃すことができない。そこで本研究では、電子相関と相対論効果とともに考慮した Sapporo 基底関数を用い、電子相関を多参照摂動論により見積もり、相対論の効果は Douglas-Kroll 近似およびスピン - 軌道相互作用計算によって考慮し、基底状態を含む 22 状態の分光定数(平衡結合長、調和振動数、解離エネルギー、励起エネルギー)を求めた。基底関数のレベルや電子相関を考慮する軌道の範囲を変えて分光定数に対する影響を調べ、実験値および過去の計算との比較を行なった。また、得られた分子軌道を解析し、結合様式を調べた。

## [結果]

二倍基底 Sapporo-DK-DZP を用いたときの分光定数の結果を表に示す。N 殻の電子相関を段階的に取り入れ、それらの効果を調べた。C-1 では *4f* 副殻のみ、C-2 では *4f* と *4d*、C-3 では *4s*、*4p* を含む N 殻すべての電子相関を考慮した。また、Basis set superposition error (BSSE) の影響も調べた。すべての分光定数の計算値に対し、電子相関を考慮する範囲を大きくすると単調に実験値に近づき、C-3 では実験値との差は  $R_e$  で 0.002 bohr となり、実験値をよく再現する。また、解離エネルギーは内殻の電子相関の取り方に対してほぼ一定で実験値と一致する。また、BSSE による分光定数の変化は小さい。励起状態および Sapporo-DK-TZP および QZP による結果は当日報告する。

表: Sapporo-DK-DZP による CeF 基底状態の分光定数

N 核電子相関	$R_e/\text{bohr}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$T_0/\text{eV}$	$D_e/\text{eV}$
C-1	3.877	592.4	0.109	6.06
C-1 + BSSE	3.883	604.4	0.110	6.06
C-2	3.874	594.4	0.104	6.03
C-2 + BSSE	3.876	590.5	0.104	6.02
C-3	3.873	594.5	0.099	6.03
C-3 + BSSE	3.875	588.7	0.100	6.03
Exp.	3.871		0.087	6.03

## 2 成分相対論的結晶軌道法の開発

○河東田 道夫<sup>1</sup>, 中嶋 隆人<sup>1</sup><sup>1</sup>理研 AICS

mkatouda@riken.jp

【序】相対論効果は金や白金などの重原子を含むバルク固体や固体表面の化学現象や物性に対して重要な役割を果たすため、これらの系を対象とした電子状態計算を行う際には相対論的電子状態理論による取扱いが必須となる。これまでに相対論的電子状態理論として 4 成分 Dirac 法といった 4 成分相対論的電子状態理論、あるいは Douglas-Kroll (DK) 法や Zero-order regular approximation (ZORA) 法といった 2 成分相対論的電子状態理論が開発されている。特に電子の振舞いが重要となる化学の問題を取り扱う際には、電子状態と陽電子状態を分離して電子状態のみを取り扱う 2 成分相対論的電子状態理論が広く用いられている。

また、周期構造をもつ固体や表面の電子状態計算においては、1 電子軌道として平面波基底を用いた密度汎関数 (DFT) 法やガウス基底のような局在化軌道を逆格子空間へフーリエ変換した Bloch 基底を用いた Hartree-Fock 法や DFT 法といった結晶軌道法が開発されている。特に重原子系においては内殻の電子に対する相対論的効果の寄与が重要となるため、内殻の電子状態の記述に適した結晶軌道法による取扱いが有効であると期待される。

本研究では、周期構造を持つ重原子系の化学現象・物性を取り扱うことを目的として、2 成分相対論的電子状態理論を結晶軌道法に適用した相対論的結晶軌道法の開発を行った。

【方法】相対論的ハミルトニアンとして 1-3 次 DK 法、Relativistic elimination of small components (RESC) 法、ZORA 法、Infinite-order regular approximation (IORA) 法を適用した 2 成分相対論的結晶軌道法の開発を行った。今回の研究では、相対論的ハミルトニアンは 2 電子項の寄与は無視し、1 電子スピンフリー項および 1 電子スピン依存項 (スピン-軌道相互作用項) の寄与のみを考慮した。スピン依存項の寄与を考慮して Hartree-Fock および DFT 計算を行うために PBC-SO-SCF 法の開発も行った。局在化軌道にはガウス関数を用いた。

【結果】今回開発した 2 成分相対論的結晶軌道法のテスト計算として、1 次元周期構造を持つハロゲン化水素 HF、HCl、HBr に対して RHF 計算を行った。相対論的ハミルトニアンとして 1 電子スピンフリー項の寄与のみを考慮した。基底関数は cc-pVDZ を用いた。参照セルとして中心セルの周囲 10 セルを頭に取り扱った。第 1 ブリルアンゾーン内のサンプリング点数は 21 点とした。表 1 に 2 成分相対論的結晶軌道計算より得られた単位セルあたりの全エネルギーを示す。ハロゲン原子が F、Cl、Br と高周期の重原子となるに従って非相対論と相対論のエネルギー差が大きくなり、特に Br の場合には相対論効果は無視できない大きさとなった。発表当日にはスピン依存項の寄与も考慮した計算結果についても議論を行う予定である。

表 1. 2 成分相対論的結晶軌道 RHF/cc-pVDZ 計算により得られた 1 次元周期構造を持つハロゲン化水素 HF、HCl、HBr の単位セルあたりの全エネルギー [Hartree]

Relativistic Hamiltonian	HF		HCl		HBr	
	$E^{\text{RHF}}$	$\Delta E(\text{NR-Rel sf})$	$E^{\text{RHF}}$	$\Delta E(\text{NR-Rel sf})$	$E^{\text{RHF}}$	$\Delta E(\text{NR-Rel sf})$
Non Rel. (NR)	-99.998 656		-460.061 868		-2572.906 424	
DK1	-100.090 109	-0.091 453	-461.522 877	-1.461 009	-2604.067 242	-31.160 817
DK2	-100.090 090	-0.091 434	-461.522 053	-1.460 185	-2604.000 352	-31.093 928
DK3	-100.090 090	-0.091 434	-461.522 051	-1.460 182	-2604.000 052	-31.093 628
RESC	-100.090 102	-0.091 446	-461.522 786	-1.460 917	-2604.058 000	-31.151 576
ZORA	-100.223 147	-0.224 491	-462.986 606	-2.924 738	-2630.148 761	-57.242 337
IORA	-100.090 278	-0.091 622	-461.527 647	-1.465 779	-2604.366 718	-31.460 294

## 局所的な電気伝導特性の計算のための伝導状態の電子構造計算手法について

○池田 裕治, 瀬波 大土, 立花 明知\*

京大院工

ikedayuji.25u@st.kyoto-u.ac.jp

ナノ材料においては、界面や内部構造の不均一性が物性に与える影響が大きくなる。そのため、これまでマクロな平均化された量として扱われてきたような物性量は、ナノ材料に対しては適切な評価手法ではなく、代替となる評価手法が必要とされる。そのような手法として、Rigged QED[1,2]において以下のように定義される局所電気伝導率 $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ 及び $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の解析がある。

$$\begin{aligned}\hat{j}(\vec{r}) &= \hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})\hat{D}(\vec{r}) \\ &= \hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}) \\ &= \hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}).\end{aligned}$$

我々はこれまで $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ 及び $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の解析を、主に次世代半導体デバイスに使用されるようなナノ材料に対して行ってきた。局所電気伝導率の計算には、非平衡状態である電気伝導状態の電子構造を求めることが必要となる。本研究では電気伝導状態を coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF)方程式を用いて摂動的に得る手法を開発した。具体的には、平面波様の関数を Gauss 型基底関数に射影し、それを最高被占軌道の摂動成分として扱う。その他の占有軌道の変分については CPHF 方程式を用いて決定する。そのようにして得た伝導状態の電子構造を $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ 及び $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の計算に利用する。

今回は(110)成長方向を持つシリコンナノワイヤーについての結果を示す。図1にナノワイヤーモデルを示す。図2及び図3に、図1のモデルの $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ 及び $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の最小固有値及び固有ベクトルの射影をそれぞれ示す。両結果で、複素固有値を持ち回転的な応答をする領域が存在することが分かる。このような応答は局所的な解析で初めて明らかとなる。また、シリコン間結合周辺で $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ が正の固有値を持つに対し、 $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ は負の固有値を持つことが分かる。定義式より、このような領域では局所誘電率 $\hat{\epsilon}(\vec{r})$ の効果により大きな分極が生じており、 $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の負の固有値はその効果を反映していることが分かる。

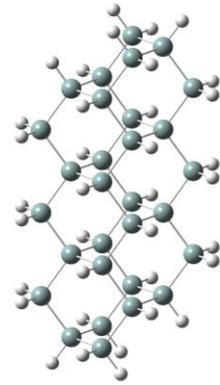


図1. シリコンナノワイヤーモデル

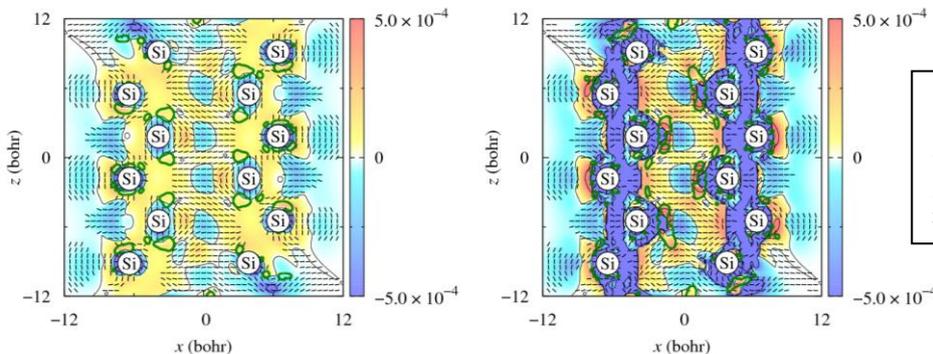


図2.  $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r})$ の最小固有値

図3.  $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ の最小固有値

黒線分：  
固有ベクトルの射影  
紫（緑）等高線：  
正（負）の虚部を持つ  
複素固有値の領域

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005).

[2] A. Tachibana, J. Mol. Struct.:THEOCHEM 943, 138 (2010).

\*akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

## 電子ストレステンソルによる金属結合の理論的研究

埜崎 寛雄<sup>1</sup>、市川 和秀<sup>1</sup>、立花 明知<sup>1</sup><sup>1</sup> 京大院工

nozaki.hiro.76e@st.kyoto-u.ac.jp

本研究で用いる電子ストレステンソル [1] とは、一般に用いられる応力テンソルとは異なり、物質内部において電子に作用している力と関連付けされるものである。この電子ストレステンソルは、スピンドル構造 [2] という特徴的な構造を有することで知られている。これは原子間の引っ張り応力を意味するものであり、この構造を有する化学結合の共有結合性を示すものである。このスピンドル構造に対する典型的な例として、水素分子の基底状態に対する計算を行った結果を図 1 に示す。白点で示した水素原子の間に、紡錘状の固有ベクトルを見て取ることが出来る。対して、図 2 に示したリチウムクラスター中においては、このような構造は見られない。

このように、近年、以下に示す式 1 によって与えられる電子ストレステンソルに対し、その 3 つの固有値の結合領域における符号や縮退の程度、そして固有ベクトルの向きなどが、金属結合性の有無と関連を有する事が示唆されている。そこで本研究では、炭化水素とリチウムなどの金属クラスターに対し、この電子ストレステンソルの計算を行う。そして得られた結果を比較する事を通じ、金属結合性というものが、電子ストレステンソルによってどの様に理解されるかを述べる。

$$\tau^{Skl}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[ \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right]. \quad (1)$$

ここで、 $\hbar$  は換算プランク定数、 $m$  は電子の質量であり、 $\psi_i$  は自然軌道、 $\nu_i$  はその占有数である。

また、発表においては、複数の等核二原子分子に対する電子ストレステンソルを計算し、その固有値の縮退等からそれら分子における結合の金属結合性を議論する事も予定している。

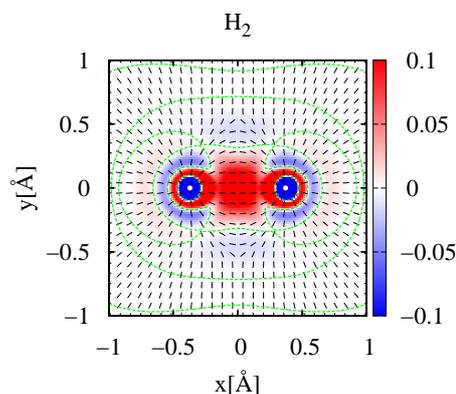


図 1 H<sub>2</sub> 分子のストレステンソルに対する最大固有値と、それに対応する固有ベクトルを示した図。水素原子を白点で示す

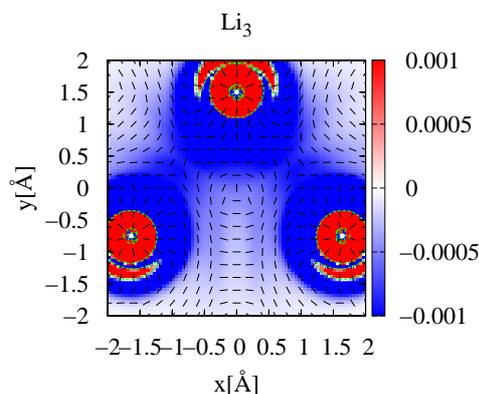


図 2 リチウムクラスター (Li<sub>3</sub>) に対する電子ストレステンソルの最大固有値と、それに対応する固有ベクトルの図。Li 原子は白点で示す

## 参考文献

[1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**,8 (2001).

[2] A. Tachibana, International Journal of Quantum Chemistry, **100**, 981 (2004).

## アセチレン類三量体による[2+2+2]反応機構 に関する理論的研究

加藤 祥平, ○酒井 章吾

岐阜大学工

sakai@gifu-u.ac.jp

(緒言) [2+2+2]反応はペリ環状反応の1つであり、アセチレン三量化によるベンゼン生成反応は[2+2+2]反応の典型的な反応である。この反応は、1866年に Berthelot らによって発見されて以来、理論、実験の両面から盛んに研究されている。Woodward-Hoffmann 則によると、この反応は典型的な熱的許容の[2+2+2]環状付加反応であり、環化に伴い協奏的に3組のC-C結合が生成し、反応が進行すると考えられている。しかしながら、極めて発熱的な反応( $\Delta H^\circ = -143\text{kcal/mol}$ )であるにもかかわらず、実験的には400°C超の高温の厳しい反応条件化でも収率が極めて悪い事が知られている。これは、アセチレン3分子からベンゼンを形成する際の遷移状態( $D_{3h}$ 対称)において非常に高い反応障壁を要するためであると考えられている。また、詳細な反応機構の解明を目指し、現在までに数多くの理論的研究が報告されている。それらの大部分は  $D_{3h}$ 対称で進行する反応機構を扱っているが、計算手法によっては、遷移状態の構造は  $D_{3h}$ 対称と異なっている可能性が指摘されており、その反応機構に関しての問題点が残る。そこで本研究では、アセチレン三量化反応における正確な遷移状態構造を明らかとし、その反応機構を解明するため、種々の計算手法、基底関数を用いて理論的に解析を行った。また、置換基の導入による反応機構の影響についても調べた。

(計算方法) 計算方法は、密度汎関数法としてB3LYP, MPW1K, M06、また分子軌道法としてMP2, CCSD(T), CASSCF, MRMP2法を、基底関数には、6-31G(d), 6-311G(d), 6-311G(d, p), 6-311+G(d, p), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZを用いた。CASSCF計算では、アセチレンの反応面上の $\pi$ 電子を取り入れた6電子6軌道及び、全 $\pi$ 電子を取り入れた12電子12軌道により計算を行った。反応機構の解析にはCiLC-IRC法を用いた。

(結果及び考察) アセチレン三量化反応の各種計算方法における遷移状態の対称性及び、活性化エネルギーをTable 1に示す。DFT法において、B3LYP法は基底関数の拡大に伴い遷移状態の対称性が不規則に変化しており、その正確性には疑問が残る。一方でMPW1K, M06法においては、全ての基底関数で $C_2$ 対称の遷移状態が求まった。*ab initio* MO法では、MP2法、CCSD(T)法共に6-31G(d)基底関数を用いた場合に $D_{3h}$ 対称性の遷移状態が求まったものの、基底関数の拡大に伴い遷移状態の対称性は $C_2$ に収束した。多配置な手法であるCASSCF法では全ての基底関数において $D_{3h}$ 対称の遷移状態が求まった。従って、MPW1K, M06法, MP2, CCSD(T)の様電子相関を考慮した手法を用いる事で $C_2$ 対称の真の遷移状態が求まると考えられる。これらの反応機構の解析及び置換基効果については当日発表する。

Table 1. 各計算方法における遷移状態の活性化エネルギー及び、対称性

計算方法	基底関数	活性化エネルギー [kcal/mol]	対称性	虚の振動の個数
B3LYP	6-31G(d)	42.09	$D_{3h}$	1
	6-311G(d,p)	47.45	$D_{3h}$	1
	6-311+G(d,p)	48.73	$C_3$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	cc-pVTZ	47.79	$D_{3h}$	1
	aug-cc-pVTZ	47.97	$D_{3h}$	1
MPW1K	6-31G(d)	45.07	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311G(d,p)	48.54	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311+G(d,p)	49.30	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	cc-pVTZ	48.62	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	aug-cc-pVTZ	48.60	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
M06	6-31G(d)	41.35	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311G(d,p)	46.44	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311+G(d,p)	46.41 (40.64)	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	cc-pVTZ	48.11	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	aug-cc-pVTZ	47.90	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
MP2	6-31G(d)	44.85	$D_{3h}$	1
	6-311G(d)	44.32 [47.18]	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311G(d,p)	45.38 [48.37]	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	6-311+G(d,p)	44.23 [47.30]	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :4)
	cc-pVTZ	40.04 [44.12]	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
	aug-cc-pVTZ	37.99 [42.01]	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :3)
CCSD(T)	6-31G(d)	50.65	$D_{3h}$	1
	6-311G(d,p)	52.56	$D_{3h}$	3
	6-311+G(d,p)	51.63 (41.42)	$C_2$	1 ( $D_{3h}$ :4)
CASSCF(6, 6)	6-31G(d)	68.63 (42.12)	$D_{3h}$	1
	6-311G(d)	70.65 (42.89)	$D_{3h}$	1
	6-311+G(d,p)	73.49 (41.36)	$D_{3h}$	1
CASSCF(12, 12)	6-31G(d)	71.41 (40.23)	$D_{3h}$	1
	6-311G(d)	73.67 (40.67)	$D_{3h}$	1
	6-311+G(d,p)	76.69 (39.12)	$D_{3h}$	1

※[]内はMP4、()内はMRMP2におけるエネルギー値

# 1P16 イミダゾールのプロトン移動におけるポテンシャル曲面

○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

金沢大院自然

yhori10@stu.kanazawa-u.ac.jp

[序]

Nafion は、プロトン伝導度が 0.1 S/cm オーダーと高い伝導度を示す材料であり、固体高分子型燃料電池の電解質として注目されている。しかし、電極上の触媒は発電効率の面から高温での動作が要求されるのに対し、Nafion 膜中のプロトン伝導性は水分子に依存するため、高温低湿環境下における伝導度が著しく低下するという欠点がある。そこで、膜中の溶媒である水分子の代替物としてイミダゾールが挙げられており、現在イミダゾールを用いたプロトン伝導膜の設計ならびにプロトン伝導機構に関する研究が注目されている。

イミダゾール間でおこるプロトン伝導機構は、プロトン移動と分子の再配向運動の 2 ステップからなる Grotthuss mechanism が提唱されている。プロトン移動に関してその局所的なダイナミクスには量子効果が強く影響するため、分光学的にその運動を直接観測するのは困難である。一方、理論計算では種々のアプローチが提案されており、その一つとしてプロトンが受ける相互作用を断熱的なポテンシャルエネルギー曲面(PES)として計算し、プロトンの運動を解析する手法がある。

本研究では、イミダゾール-イミダゾール間のプロトン移動に注目し、密度汎関数法(DFT)によってモデル分子上の PES 計算を行う。得られた結果から、遷移状態理論を用いたプロトン移動に対する速度定数を求め、PES からプロトン移動および分子運動に関する知見を得ることを目的とする。

[計算]

イミダゾール-イミダゾールの安定状態、遷移状態の構造最適化を行い、プロトン移動のエネルギーバリアを計算した。これらの構造を基に、モデル分子の変位構造に対する全エネルギー計算を行うことでプロトン移動に関する PES を求めた。

DFT として B3LYP を使い、基底関数として Aug-cc-pVDZ を選択した。すべての計算は Gaussian03 で行った。

[結果・考察]

安定状態と遷移状態のエネルギー差からプロトン移動のエネルギーバリアは 2.69 kJ/mol となった。また、遷移状態理論を用いて反応速度定数を求めると、 $2.5 \times 10^{13}$  /s になった。従って、プロトン移動の相関時間は 40 fs 程度であると見積もられた。

図 1 にイミダゾール二量体における水素結合軸の伸縮運動とプロトン移動に対する PES を示す。この PES の最小エネルギー経路を考えると、イミダゾール間の大振幅振動と N-H 間の分子内振動が同期するモードによってプロトン移動が促進されると考えられる。一方、PES 計算から、イミダゾール-イミダゾール間の水素結合軸に対するねじれ運動と変角運動は、プロトン移動を促進するモードではないことがわかった。ただし、ねじれ運動は、伸縮運動や変角運動に比べて緩やかなポテンシャル曲率を示すことから、イミダゾールの再配向運動においては、支配的な運動モードであると考えられる。

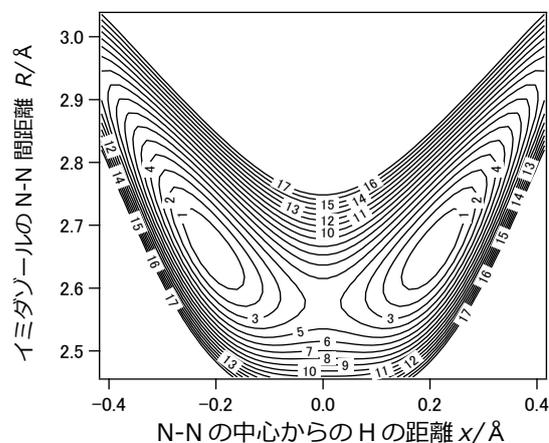


図 1 イミダゾールの N-N 間および N-H 間距離に対する PES。

## 量子化学探索の効率化と超並列化

○大野公一

豊田理研

ohnok@m.tohokku.ac.jp

**序** ポテンシャル表面上に散在する化学構造（平衡構造 EQ, 遷移構造 TS）を量子化学計算に基づいて調べあげること（量子化学探索）は、4原子以上では不可能とされていた[1]が、ポテンシャルの非調和下方歪み(ADD)に着目することで可能になり[2]、自動探索プログラム GRRM[3, 4]が開発され、さらに昨年の本討論会で、並列アルゴリズムを搭載した GRRM11 について報告した[5]。今回は、GRRM11 では node 内に限定されている並列化を、node 間に拡張する超並列化 GRRM の開発状況について報告する。

**従来の GRRM プログラム** 化学反応経路自動探索プログラム GRRM は、平衡構造 EQ の周囲の反応経路の自動探索（1点周り探索）を繰り返しながら EQ, TS, IRC 及び解離反応経路(DC)を芋づる式に探索する自動解析プログラムであり、1点周り探索を直列で繰り返す（非並列）GRRM1.22 と、1つの node 内で1点周り探索を複数同時に進行させる（並列）GRRM11 がリリースされている（問合せ先 ohnok@m.tohoku.ac.jp）。

**超並列 GRRM 法** 超並列化 GRRM 法では、複数の node（計算機）を利用して GRRM の並列探索を行う。並列化において、各過程の計算時間と比べて並列処理のためのデータ通信時間が無視できることが重要である。GRRM 法の場合、並列化の対象である各 EQ 1点周りの探索に要する計算時間は、図1に示すように、原子数10以上で100時間以上に達する。そこで1点周り探索を同時に利用可能な多数の node でそれぞれ行わせ、1点周り探索の投入と結果の集約を親プロセスが管理する超並列 GRRM を開発した。

並列化 GRRM では、図2のように、親プロセスは、1点周り探索に着手済みの EQ を登録した Done List と全体の探索結果をまとめた Total EQ List 等を管理し、各子プロセスは、自分が探索した構造の List だけを管理する。

GRRM11 では、各子プロセスが自己の EQ List 中から1点周り未着手の EQ を全体の Done List を参照して選び出しながら非並列の GRRM 探索を続け、親プロセスは子プロセスの進捗の監視と全体リストの更新を全部の子プロセスが終わるまで続ける。

超並列 GRRM では、各子プロセスを1点周り探索1回だけ(FirstOnly)に限定することで、親子間のデータのやり取りを最初と最後だけにし、子プロセスの途中で親子間のデータ通信をまったく行わないことで探索を効率化する。子プロセスの途中でデータ通信を行わないため、子プロセスに任意の node（計算機）を利用することができ、GRRM の並列度を飛躍的に高めることができる。

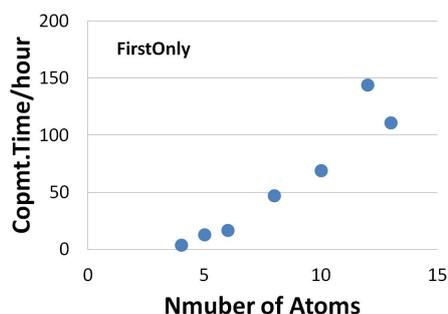


図1. 1点周り探索時間と原子数

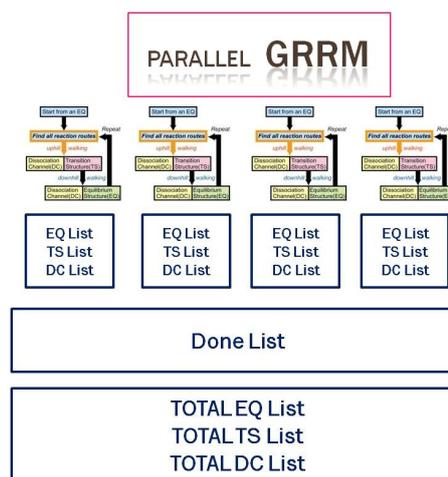


図2. GRRM の並列化  
(超並列 GRRM では、親子間のデータ通信を最初と最後に限定)

[1] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 1999 Wiley. [2] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277. [3] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5742. [4] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8933. [5] 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第14回 理論化学討論会（岡山）2D1b (2011).

## 1. 序論

近年、強レーザー場 ( $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 800nm, 42fs) によって炭化水素のほとんどの化学結合が切れる新しいタイプの解離反応が見いだされた。Kong らの論文[1]では、メタン、エチレン、*n*-ブタン、1-ブテンが多光子吸収で基底状態から超励起状態に励起してから、解離を起こし、 $\text{H}(n=3 \rightarrow 2)$ 、 $\text{CH}(A^2\Delta, B^2\Sigma^-, C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ 、 $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ の蛍光を観測したことが報告されている。超励起状態とはイオン化エネルギーよりも高いエネルギーを持つ励起状態である。メタンについては超励起状態からの解離経路が調べられている[1]、[2]。

強レーザー場での分子解離ダイナミクスは Mulliken のいう「Charge resonance state」が関係している可能性がある[3]。「Charge resonance state」とは、励起状態で結合距離が伸びると遷移モーメントが大きくなる状態である。言い換えると、ある結合の距離が伸びると、結合に関与している原子の電荷の偏りが大きくなって状態である。

本研究の目的は、エチレン分子に対して非経験的分子軌道法を用いて、解離ダイナミクスを理論的に説明することである。いままでは基底関数 cc-pVDZ を用いて計算を行っていた。今回は基底関数を aug-cc-pVTZ とし、CASSCF 法、MRCI 法で解離ダイナミクスの入口となるエチレンの電子状態を求めた。

## 2. 計算方法

エチレン分子の基底状態は点群  $D_{2h}$  で計算した。垂直励起エネルギーを計算するとき用いた活性空間は、 $\sigma$  軌道  $\times 5$ 、 $\pi$  軌道  $\times 1$ 、 $\sigma^*$  軌道  $\times 4$ 、 $\pi^*$  軌道  $\times 2$  の分子軌道を含む、12 電子 12 軌道(12,12)である。解離ダイナミクスを追うので、基底状態の結合性軌道と対応する反結合性軌道で構成される分子軌道を活性空間として選んだ。実験でエチレン分子に与えている垂直励起エネルギーは、15eV 程度であると考えられている[2]。そこで、考慮する状態は基底状態から 15eV 程度の垂直励起エネルギーを持つ励起状態と基底状態の 33 状態とした。33 状態の重みは等しくとった。考慮した 33 状態の中に、超励起状態で大きな遷移モーメントをもつ状態が 8 状態見つかった。その 8 状態の平衡点を点群  $C_{2v}$  のもと CASSCF 法で求めた。

## 3. 計算結果

点群  $D_{2h}$  において、CASSCF 法で最適化したエチレン分子の基底状態の平衡構造を図 1 に示す。実測値は CC 間の結合距離が 1.339 Å、CH 間の結合距離が 1.087 Å、 $\theta$  が 121.3、 $\alpha$  が 117.4 である[4]。CASSCF 法による計算値は、実験値に近い値を示している。垂直励起エネルギー、励起状態の平衡点、ポテンシャルエネルギー図は、当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] F. Kong, et al., J. Phys. Chem., 125 (2006) 133320  
 [2] K. Liu, D. Song, and F. Kong, Laser Physics., 19 (2009) 1640  
 [3] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7 (1939) 20  
 [4] 化学便覧 基本編 II 15 章 p.656

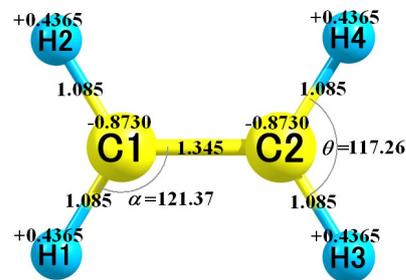


Fig. 1 基底状態を 33 状態平均 CASSCF(12, 12)/aug-cc-pVTZ で構造最適化したときの平衡構造。結合している原子間の数値は結合距離(Å)を表す。また  $\theta$  は HCC、 $\alpha$  は HCH の角度を表す。原子上の数値は炭素原子の電荷、水素原子の電荷を示す。

## 強レーザー場中におけるジメチルエーテルの 超高速水素マイグレーションの理論的研究

○荒井 雄太<sup>1</sup>, 島倉 紀之<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>新潟大理

b2sm5003@s.tohoku.ac.jp

[序論] 強レーザーと分子の相互作用によってさまざまな現象が起きることが確認されている。その現象の1つに超高速水素マイグレーションがある。これは、強レーザーによって分子内で水素原子が高速に転移する現象である。

本研究では超高速水素マイグレーションのメカニズムを解明することを目的とし、ジメチルエーテルについて量子化学計算を行った。

[計算方法] ジメチルエーテルの中性分子、1価カチオン、2価カチオンについて CASSCF 法を用いて構造最適化を行った。1価、2価カチオンの構造最適化を行うときの初期構造には、計算で得られた中性分子の構造を用いた。水素原子が炭素原子付近から酸素原子付近に移動するときのポテンシャルエネルギー曲線を作成した。計算方法は CASSCF 法、基底関数系は 6-311G\*、活性空間は中性、1価、2価の順に 12 電子 10 軌道、11 電子 10 軌道、10 電子 10 軌道を用いている。これらの計算には全て MOLPRO パッケージを用いている。

[結果と考察] 中性分子と 1 価カチオンの最適化された構造を比較すると大きな違いはなかった。Fig.1 は最適化された 2 価カチオンの構造である。炭素原子上の水素原子 2 つが脱離して水素分子が生成することがわかる。さらに解離が起こり  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{HCO}^+$  イオンが生成することも確認できる。これらのイオンは TOF-MS の実験で確認されている。

Fig.2 にポテンシャルエネルギー曲線を示す。縦軸はエネルギー(eV)である。横軸は C-O 結合と、その中点から炭素原子上の水素原子 1 つと結ぶ線とのなす角である。また、もう一方の O-C 結合が伸びたときのポテンシャルエネルギー曲線も示している。



Fig.1 最適化された2価カチオンの構造

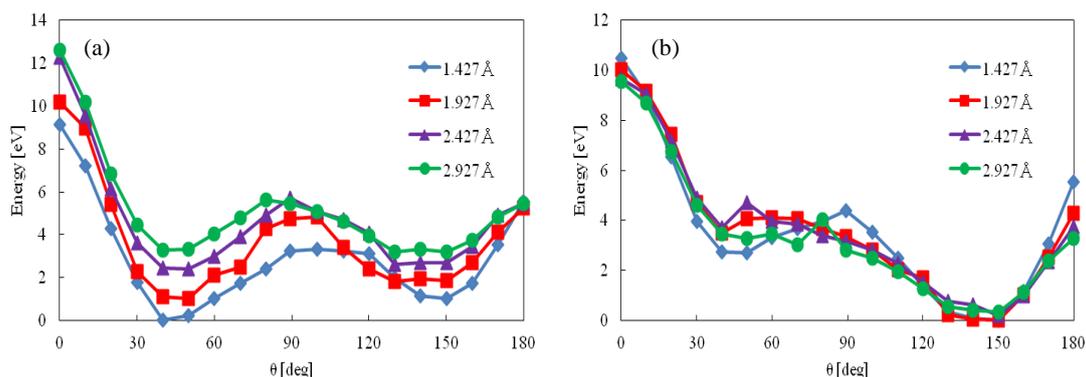


Fig.2 (a) 1 価カチオン、(b) 2 価カチオンのポテンシャルエネルギー曲線

Fig.2(a), (b)のどちらも  $\theta = 90^\circ$  付近にポテンシャル障壁が確認できる。O-C 結合距離が伸びるにつれ障壁の大きさは小さくなっている。また、水素原子が炭素原子付近から酸素原子付近に移動することで1価カチオンはエネルギー的に損をしており、2価カチオンは得をしている。以上のことから水素マイグレーションは、分子の構造変化が起きて2価カチオンになることで起きやすくなると考えられる。

## ポリヒドロキシフラーレンの脱水反応に関する理論的研究

○池田旭伸<sup>1</sup>, 新津直幸<sup>1</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>2</sup><sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>名古屋大理

one.of.university.students@gmail.com

【序】水酸化フラーレンにレーザーを照射すると、低強度( $<10^2$  W/cm<sup>2</sup>)でも高熱を持ち衝突や連続的な崩壊を経て、カーボンナノチューブや多層のフラーレンになることが知られている(図1)[1]。カーボンナノチューブは優れた強度や弾性を持ち、構造により伝導性が変化するため、高強度材料や半導体などへの応用が期待されており、この反応はナノチューブの新しい合成法として興味深い。フラーレンや他の官能基を持つ誘導体では同じ反応は見られない。この反応の初期段階を調べるため、レーザーによって加熱されたポリヒドロキシフラーレンの挙動を探った。

【手法】テトラヒドロキシフラーレン(C<sub>60</sub>(OH)<sub>4</sub>)のナノ秒ダイナミクスをDFTB(Density-Functional based Tight-Binding)法により求めた。初期条件として、構造最適化されたC<sub>60</sub>(OH)<sub>4</sub>に30, 35, 40, 45 eVの熱エネルギーを与え、初期段階の反応として予想される水の脱離反応について調べた。

【結果と考察】隣り合った水酸基において、一方の水酸基から水素原子が移動し、水が脱離していく様子が複数のトラジェクトリで見られた。生成物としては6員環と6員環を結ぶ単結合上に酸素が倒れこむエーテルと、5員環を結ぶ二重結合上に倒れこむエポキシドが得られ、生成比は5:3であった。その運動エネルギーと反応時間からアレニウスプロットをつくり、活性化エネルギーを求めた。図2はその結果を示したものである。傾きから、活性化エネルギーがエーテルにおいて2.0 eV、エポキシドにおいて1.4eVであることが読みとれた。切片の頻度因子からも生成比を説明でき妥当である。また、B3LYP/6-31G\*\*を用いて遷移状態計算を行い、エーテルにおいて2.32 eV、エポキシドにおいて2.21 eVの活性化エネルギーであることを確認した。

C<sub>60</sub>からのC<sub>2</sub>脱離の活性化エネルギーは約10 eVであることが知られており[2]、得られた値はこれに比べて十分に小さい。このことから、実験においても反応の初期段階として脱水が起きていることが予想される。

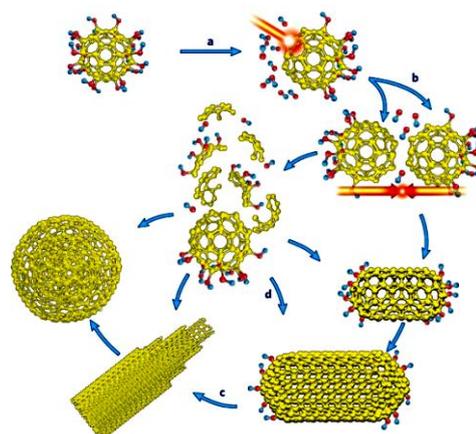


図1 ポリヒドロキシフラーレンからナノチューブへの反応過程

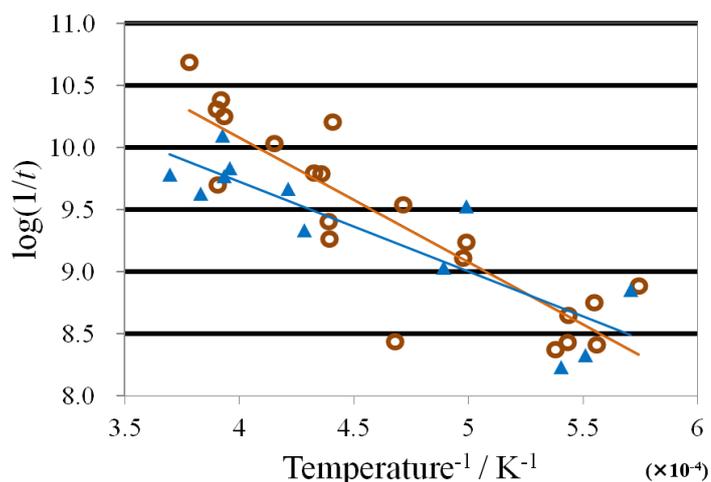


図2 水の脱離に関するアレニウスプロット

○:生成物がエーテルの場合  
▲:生成物がエポキシドの場合

[1] V. Krishna, N. Stevens, B. Koopman, and B. Moudgil, *Nature Nanotechnology* **5**, 330 (2010).

[2] S. Matt, O. Echt, P. Scheier, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 194(2001).

## 光励起炭素クラスターの解離ダイナミクス

○中村 堯祉, 新津 直幸, 菅野 学, 河野 裕彦

東北大院理

b1sm5046@s.tohoku.ac.jp

**【緒言】** 高強度のレーザーパルスと相互作用するフラーレン $C_{60}$ において、イオン化と解離などの反応過程が競合することが実験的に知られており、その割合は光子エネルギーやパルス長によって制御することができる。例えば、波長800 nm程度の近赤外レーザーパルスを用いた場合、パルス長が5 psでは様々な解離生成物が得られる。パルス長が25 fsと短い場合は12価までの多価カチオンが生成し、解離は抑制される[1]。一方、X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた場合は価電子軌道から電子がイオン化され、その後の電子再配置によってオーグメントイオン化が起こり、多価イオン化すると考えられている。イオン化後の余剰振動エネルギーにより解離が起こる。近赤外レーザー励起の場合とは異なり、XFELでは親カチオンの余剰エネルギーを見積もることができる。本研究では、XFELにより高い余剰エネルギーを持った $C_{60}$ がどのようにして小さなフラグメントまで解離するかを調べた。また、我々はフラーレンの解離により生成するフラグメントの一つとして $C_9^+$ を対象にとり、これらのクラスターがさらなる解離に至るまでのダイナミクスを調べた。

**【手法】** XFELによる励起を想定して8、10、12 価の $C_{60}$ を構造最適化し、40~120 eVの初期エネルギーをクラスター全体に与え、解離時間・解離パターン・解離後の生成物のエネルギー等を調べた。同様に直線・環状 $C_9^+$ についても構造最適化を行い、初期エネルギーを与え分子動力学(MD)計算を行い解離パターンの特定等を行った。これらのダイナミクス計算には密度汎関数緊密結合(Density-Functional Tight-Binding; DFTB)法を用いた。

**【結果・考察】** ここでは中間で生成していると考えられる $C_9^+$ の解離について報告する。余剰エネルギーを17 eVと仮定した時の直線・環状 $C_9^+$ の解離生成物とその生成比をTable 1に示した。どちらの場合も $C_3$ の解離が最も多く、次いで

Table 1: 直線・環状 $C_9^+$ からのフラグメント生成比

		解離生成物	
		直線 $C_6^+ + C_3$	直線 $C_7^+ + C_2$
親イオン	直線 $C_9^+$	62%	17%
	環状 $C_9^+$	57%	20%

で $C_2$ や $C_4$ の解離が見られた。これは中性解離物 $C_3$ が安定であるためと考えられており、他の炭素クラスター( $C_8 \sim C_{10}$ )が解離する際にも $C_3$ が多く生成することが実験でも明らかとなっている[2-4]。またFig.1に各フラグメントのエネルギーを示した。通常DFT計算においても直線 $C_6^+ + C_3$ のエネルギーが最小となり、エネルギーの低い生成物が得られやすいことが分かる。さらに、解離前に部分的なループが生成し、再び結合が切れることにより原子の並びが変化することがあった。直線 $C_9^+$ において、変形が起こらない場合は解離に数十 fs~数百 fs、起こる場合は数 psを要した。環状 $C_9^+$ においてはより長い時間を要した。環状クラスターでは2ヶ所の結合を切らなくてはならない点を考慮するとこの結果は妥当である。当日の発表では、直線・環状 $C_9^+$ の活性化エネルギーや、解離のプロセスが異なることによる解離比の違い等についても議論する。また、 $C_{60}$ からの解離に関しても同様に報告する。

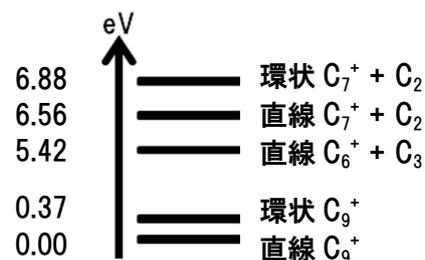


Fig. 1 DFTBによる炭素クラスターのエネルギーダイアグラム

[1] I. V. Hertel et al., *Adv. At.Mol. Opt. Phys.* **50**, 219 (2005).[2] M. E. Geusic et al., *J. Chem Phys.* **86**, 3862(1987).[3] S. W. McElvany et al., *J. Chem Phys.* **86**, 715(1987).[4] K. Koyasu et al., *Chem. Phys. Lett.* **523**, 54(2011).

## 分子整列制御を利用するレーザー同位体分離の最適化シミュレーション

○中島 薫<sup>1</sup>, 中嶋 克宏<sup>1</sup>, 大槻 幸義<sup>1</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大院理

blindness@m6.gyao.ne.jp

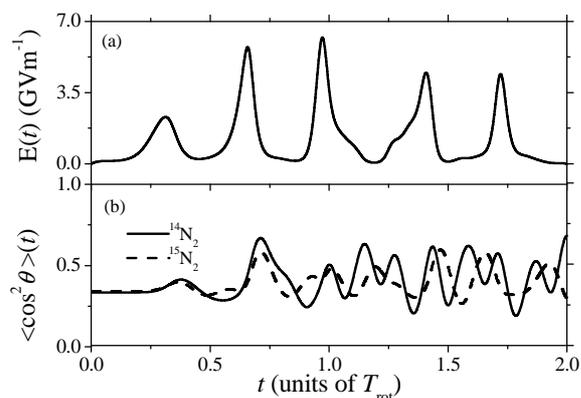
【序】 同位体は物理的・化学的に極めて似通った性質を示し、それらを分離することは基礎から応用まで広く興味を持たれている。分離の最初のステップは同位体のごくわずかな違い（同位体シフト）を増幅していくことである。近年、量子干渉を利用した同位体シフトの増幅法が提案されている。例えば、レーザーパルスで分子の電子励起状態に振動波束を生成する方法では、同位体間の質量の違いによる振動周期のずれを波束の空間的な位置のずれとして増幅する[1]。しかし、共鳴遷移を利用することからレーザーの発振波長の制限や、同位体シフトが質量数に依存するために重元素への適用が困難といった難点が存在する。

一方、回転波束を利用する方法では、同位体シフトは質量差だけに依存するため、重元素への応用が議論されている[2]。そこで本研究では、 $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ 混合気体を具体例として、回転準位の多光子遷移の観点から確率振幅を通じて同位体シフトを効率的に増幅していく方法[3]を議論する。

【結果】 波長約 800 nm の直線偏光レーザーパルスを想定し、分子は分極を通してレーザーパルスと相互作用する。レーザーパルスの光振動数が回転遷移振動数よりも非常に大きいことから、相互作用はパルスの包絡線関数で表わされる（光振動数に関するサイクル平均）。

$^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ 混合気体にパルスを照射し、一方の同位体を偏光ベクトルの方向に揃え（整列）、他方を偏光ベクトルに垂直な面に揃える（反整列）ことを制御目的にする。分子軸と偏光ベクトルとのなす角を  $\theta$  と表せば、それぞれ  $\cos^2\theta$  と  $\sin^2\theta$  の期待値を同時に最大にする電場として、最適な同位体分離パルスを定義できる。変分法によりパルス包絡線の設計方程式を導き、それを数値的に解くことでレーザーパルス形を求める [4]。

図 1 には  $T=0\text{ K}$  における、 $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$  の同位体分離シミュレーションの結果を示す。制御時間として 2 回転周期を仮定した（回転周期,  $T_{\text{rot}}$  は最低の回転遷移エネルギーの逆数として定義され,  $T_{\text{rot}}=9\text{ ps}$  である）。なお、実験との対応を考え、核スピン異性体（非平衡気体を仮定）を陽にシミュレーションに取り入れた。(a) 最適パルスは 5 つのパルス列から成る。前半の 3 つのサブパルスは、ラマン遷移で複数の回転準位間を結びつけるのに有効に使われる（周波数ネットワーク機構[4]）。一方、後半の 2 つのサブパルスは同位体シフトを増幅し、 $^{14}\text{N}_2$  を整列、 $^{15}\text{N}_2$  を反整列させると解釈できる。



## 【参考文献】

- [1] I. Sh. Averbukh et al., *Phys Rev. Lett.* **77**, 3518 (1996)  
 [2] H. Akagi et al., *Appl. Phys. B* **95**, 17 (2009)  
 [3] Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, *Chem, Phys.* **338**, 285 (2007)  
 [4] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev A* **83**, 053410 (2011)

図 1 (a) 最適パルスの包絡線関数.

(b)  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{15}\text{N}_2$  の整列度合いの時間変化をそれぞれ実線, 破線で示す.

# 1P23

チミン分子の溶液内超高速無輻射失活に関する理論的研究:

## 励起状態 QM/MM-MD シミュレーション

○新井 岳<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 山崎 祥平<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理

a-gaku@mail.sci.hokudai.ac.jp

### 【研究背景】

DNA 塩基は紫外領域に吸収帯を持つが、高効率な無輻射失活経路を有しており、この性質は DNA 塩基の光安定性として知られている。近年の精力的な研究により、この失活過程はピコ秒のオーダーで起こり、ポテンシャル曲面の円錐交差点が重要な役割を果たしていることが分かっている。気相中の単分子塩基の失活過程に関しては実験的にも理論的にも多くの知見が得られてきたが、溶液内や DNA 骨格内での失活過程に関しては、周囲の環境が励起寿命に及ぼす影響等、未だ十分に理解はされていない。本研究では、水溶液中でのチミン分子を対象として、励起状態 QM/MM-MD シミュレーションを行い、周囲の溶媒分子が失活過程に与える影響を議論する。

### 【計算手法】

チミン分子に対して、気相中(QM)と水溶液中(QM/MM)で MD シミュレーションを行った。QM 領域として取り扱うチミン分子の量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては SA-CASSCF(4,4)を参照関数とした CASPT2 法を用いた。基底関数はすべて Sapporo-DZP を用いた。また、MM 領域である水分子には SPC/F の力場を使用した。水溶液中での計算では、一辺 16 Å の立方体セル内にチミン 1 分子と水 122 分子を配置した。

### 【結果】

チミンの光励起緩和過程には、2つの励起状態  $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$  の関与がこれまでに示唆されているが、本発表では明状態である  $\pi\pi^*$  状態のみを経由した過程に焦点を当てる。基底状態で温度一定 ( $T = 300 \text{ K}$ ) の MD シミュレーションを行い、系を平衡化させた後、一定時間間隔で座標と運動量を取り出し、励起状態での QM(QM/MM)-MD シミュレーションを行った。MD シミュレーションでは計算コストの観点から CASPT2(4,4)を用いているが、トラジェクトリに沿っていくつかの点で CASPT2(12,9)の計算を行ったところ、 $\pi\pi^*$  状態に関しては CASPT2(4,4) で十分な精度が得られていることがわかった。

代表的なトラジェクトリの結果を下図に示す。気相中では、励起直後は  $\pi\pi^*$  と  $n\pi^*$  状態は近接しているが、 $\pi\pi^*$  状態での運動時にはすぐに  $n\pi^*$  状態が 1 eV 程不安定化されることがわかり、その後、C5-C6 結合のねじれを伴う基底状態との円錐交差点に到達することが示された。また、水溶液中では  $\pi\pi^*$  状態が安定化し、 $n\pi^*$  状態が不安定化されることが分かった。これは、 $\pi\pi^*$  のみが溶液中の失活過程に重要であり、 $n\pi^*$  状態は関与しないことを示唆している。トラジェクトリ数を増やして統計的な解析を行った結果については当日報告する。

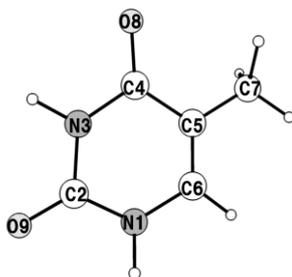


図: チミン分子

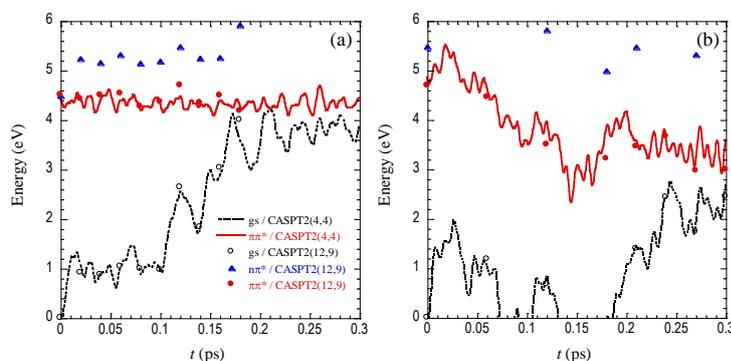


図: 励起後のエネルギー変化。(a) 気相中の QM-MD シミュレーション (b) 水溶液中での QM/MM-MD シミュレーション

## リモネンエポキシド加水分解酵素の分子動態

○米澤 康滋<sup>1,2</sup><sup>1</sup>近大高压蛋白研, <sup>2</sup>阪大蛋白研

yonezawa2ipr@gmail.com

エポキシド加水分解酵素は広範な生物種に存在する普遍的な酵素である。エポキシド加水分解酵素の機能は生体内の解毒作用、代謝およびシグナル伝達制御であり、様々な医学・工業の応用分野から注目されている。これまでエポキシド加水分解酵素群は $\alpha/\beta$ 構造に属し、共通の酵素メカニズムを有していると考えられて来た。ところが最近発見されたエポキシド加水分解酵素であるリモネン-1,2-エポキシド加水分解酵素はこれまでの $\alpha/\beta$ 構造に属せず、さらに今までのエポキシド加水分解酵素とは異なる酵素メカニズムを有する事が、理論および実験から明らかとなって来た。

リモネン-1,2-エポキシド加水分解酵素は、*Rhodococcus erythropolis* DCL14株のリモネン分解経路に関わる酵素として単離された。リモネン-1,2-エポキシド加水分解は湾曲 $\beta$ シート構造を成しリモネン-1,2-エポキシドをリモネン-1,2-ジオールに加水分解する。これまでの一般的に知られていたエポキシド加水分解酵素が、一般酸触媒2ステップで酵素反応を行うのに対してリモネン-1,2-エポキシド加水分解酵素は、1ステップで酵素反応を行う事が構造に基づく実験的考察から初めに提案され、後に理論的に検証されている。従来知られているエポキシド加水分解の活性部位は、二つのアスパラギン酸とヒスチジンから構成されており、プロトン化したアスパラギン酸が求核攻撃をされると考えられている。一方、リモネン-1,2-エポキシド加水分解の活性部位はアルギニンと二つのアスパラギン酸およびチロシンで構成されている Asp-Arg-Asp トライアードを形成している。

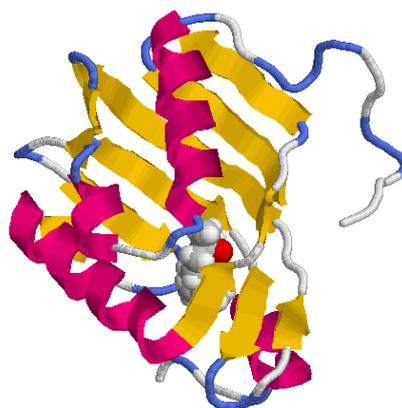


図 Limonene-1,2-Epoxyde hydrolase (リボンモデル) とリモネン分子 (空間充填モデル) の複合体

Himo 等のグループは、リモネン-1,2-エポキシド加水分解特有の立体反応選択性に着目して活性部位-リガンドモデルを使った量子化学計算からその反応経路の詳細を明らかにした。さらにその後別のグループは、溶媒を含むリモネン-1,2-エポキシド加水分解の QM/MM モデルからその反応機構を検証している。

我々は、今までの理論研究であらわに取り扱われてこなかった有限温度での酵素ダイナミクスがこの酵素反応機構に与える影響について分子動力学 (MM) および QM/MM シミュレーション等で研究している。酵素ダイナミクスがどのように酵素反応過程に影響を与えるかは様々な説があり未だに議論が続いている。本研究では、リモネン-1,2-エポキシド加水分解酵素をあらわな水のモデル TIP3P の溶媒に入れた全原子モデルで記述して、分子動力学シミュレーションを実行してその運動性を調べた。その結果、リガンド結合複合体と結合がない場合に構造揺らぎに大きな差異がある事が解った。この効果が、酵素反応機能に及ぼす役割については当日詳しく説明する。

## 分極モデルと溶液理論による溶媒和自由エネルギー計算の方法論とその応用

○鈴岡 大樹, 高橋 英明\*, 石山 達也, 森田 明弘

東北大院理

b2sm5038@s.tohoku.ac.jp

【はじめに】 凝縮系の化学反応の経路を理論的に予測するには、その過程に伴う自由エネルギー変化を計算することが本質的に重要である。近年、溶質-溶媒間相互作用のエネルギー分布関数を基本変数とする分布関数理論(エネルギー表示の理論(ER法)) [1]が開発された。エネルギー表示の理論によれば、分子シミュレーションで構築されるエネルギー分布関数を用いて効率良くかつ正確に溶媒和自由エネルギーが計算できる。

溶液において溶質が大きく電荷分極する系では溶媒の分極が強く誘起されるので、溶媒和自由エネルギーが著しく変化する。したがって、溶質のみならず溶媒の分極を自由エネルギー計算に取り入れる必要がある。しかしながら、ER法は溶質-溶媒間相互作用が二体的であることを前提にして構成されている理論であるので、分極モデルに基づく分子シミュレーションに直接適用することはできない。

本研究では、溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を二つの項に分割することによって、古典的分極モデルに基づく分子シミュレーションをER法と結合する方法(MM<sub>pol</sub>-ER法)を開発した。

【方法】 本方法では、溶液についてある中間状態を導入することによって、全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を二体的な相互作用による寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と残りの多体的な寄与 $\delta\mu$ に分割する。中間状態とは、溶質-溶媒間のみが二体的に相互作用する系であり、従って、 $\Delta\bar{\mu}$ は通常のER法によって計算可能である。では、多体の寄与 $\delta\mu$ はエネルギー表示の枠組みでどのように計算されるか。溶質と溶媒が分極モデルでフルに相互作用する系を溶液系、上で述べた中間状態を参照系として、溶液系と参照系の全相互作用エネルギーの差 $\eta$ をエネルギー座標として導入する。すると、溶液系および参照系の $\eta$ の分布関数によって、溶媒の分極電荷に応答して溶質上の電荷が揺らぐことによる自由エネルギー変化 $\delta\mu$ を厳密に定式化することができる[2]。

本研究では、水およびメタノールの水への溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を計算する。これらの過程について異なる中間状態を経由する二つの経路A,Bを導入し、自由エネルギー変化 $\Delta\mu$ を比較することにより、この方法論の有効性を検証する。今回は溶質および溶媒分子の分極はCRKモデルで記述する。溶質は構造・位置共に固定し、溶媒は内部自由度を持つ499個の水分子で構成した。

【結果】 経路A,Bに伴う自由エネルギー変化 $\Delta\mu$ を表1に示す。比較のために、数値的に厳密な熱力学的積分法(TI法)によって得られた溶媒和自由エネルギーの値と実験値を示した。水およびメタノールの溶媒和自由エネルギーについて、本方法で求められる自由エネルギーが経路にほとんど依らないことが確かめられた。また、これらの値はTI法から得られる値ともよく一致しており、TI法の1/10程度の統計量で同程度の統計誤差を達成する事が分かる。今後、本方法を拡張することによって、溶質を量子化学的に記述する新規な方法(QM/MM<sub>pol</sub>-ER法)を開発する計画である。

	経路 A	経路 B	TI 法	実験値
水	-4.7(±0.2)	-4.6(±0.1)	-5.8(±0.1)	-6.3
メタノール	-3.2(±0.2)	-3.8(±0.4)	-3.1(±0.5)	-5.1

表 1.  
水及びメタノールの  
水に対する溶媒和  
自由エネルギー  
(単位: kcal/mol)

[1] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070 (2000).

[2] H. Takahashi and A. Omi *et al.*, *J. Chem. Phys.* (2012) submitted.

## 相間移動触媒のイオン輸送と界面の微視的構造および電気二重層形成の効果

○吉川 信明<sup>1</sup>, 石山 達也<sup>1</sup>, 森田 明弘<sup>1</sup><sup>1</sup> 東北大院理

kikkawa@s.tohoku.ac.jp

[背景] 相間移動触媒(phase transfer catalyst, PTC)<sup>[1]</sup> — 疎水性 4 級アンモニウムイオン(Q<sup>+</sup>)等, 親水性アニオン(X<sup>-</sup>)を油相側に運搬する触媒 (図 1) — は工業的によく使われる。しかし, その機構についての分子論的研究は数例しか行われていない。PTC はアニオン輸送[Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup>(water)→Q-X(oil)]および目的反応[R-Y+Q-X→R-X+Q-Y]のいずれかに触媒的に作用すると考えられる。論文[2]では PTC の目的反応への影響を中心に考察し, PTC の影響はアニオン輸送に限られると結論している。しかしながら, イオン輸送において PTC がどのように作用するのか分子レベルで調べた研究は見つからない。我々はこれを調べることで PTC 反応の反応性にとって, 電気二重層形成による巨視的なクーロン相互作用と物質輸送時特有の界面構造が重要であることを見出した。

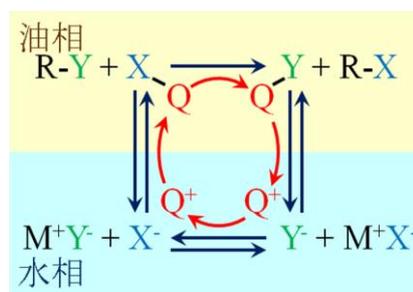


図 1 相間移動触媒反応

[方法] 分子動力学(molecular dynamics, MD)シミュレーションにより, PTC の有無で溶媒構造やイオンの輸送自由エネルギー(transfer free energy, TFE)曲線がどう変化するかを検証した。また, MD で得た TFE 曲線を Poisson-Boltzmann (PB)方程式に代入する方法<sup>[3]</sup>(MD+PB)を用いて, 巨視的なクーロン相互作用を考慮した TFE 曲線を得た。なお, 油相としてクロロホルム, アニオンとして Cl<sup>-</sup>イオン, PTC として tetrabutylammonium (TBA<sup>+</sup>)イオンを用いた。

[結果] 図2にMDのみの場合の TFE 曲線と PB 方程式により巨視的なクーロン相互作用の影響を考慮した場合の TFE 曲線を示す。MD のみの場合と MD+PB の場合で TFE 曲線の形状が大きく異なることが分かる。特に, MD+PB の場合に, 界面近傍で輸送自由エネルギーのピークが見えることは重要である。これは, PTC によるイオン輸送において, アニオンが界面の通過することが律速となることを示すからである。我々はこのほかに界面構造と TFE 曲線との関係も調べており<sup>[4]</sup>, 界面構造の制御が PTC 反応を制御する上で重要であると考えている。

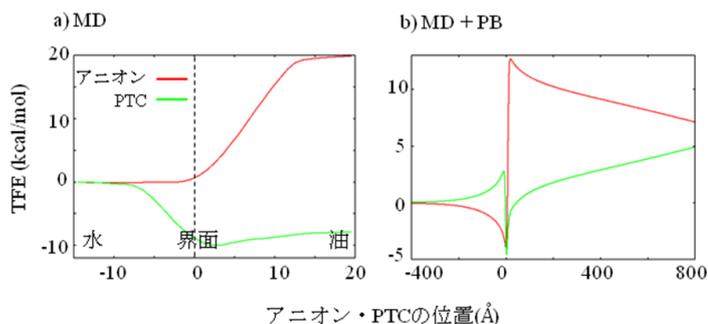


図 2 輸送自由エネルギー曲線

## [参考文献]

- [1] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 195
- [2] K. V. Nelson, I. Benjamin, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 2290
- [3] G. Luo, et. al., *Science* **311** (2006) 216
- [4] N. Kikkawa, T. Ishiyama, A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **534** (2012) 19

## 金属/エポキシ樹脂界面の接着機構に与える水分子の影響

○ 瀬本 貴之、辻 雄太、吉澤 一成

(九大先導研)

tsmt@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

【緒言】接着剤を用いた材料の接合は様々な工業分野で利用されている不可欠な技術である。工業的に最も重要な金属材料の一つであるアルミニウムと、その接着に最もよく用いられる接着剤であるエポキシ樹脂との接着は水素結合に由来すると考えられる[1-3]。材料の接着性は被着材表面の性質に強く依存することが知られており、表面処理は接着強度を向上させるための重要な課題となっている。アルミニウム等の金属は一般に常温、空气中で表面に酸化被膜を形成し、その上に水酸基の層を形成する。更に空气中的水分子を吸着し、数原子層程度の水分子の層を形成する。水分子は接着界面での相互作用、特に水素結合に影響を与えると考えられる。本研究では、アルミニウム/エポキシ樹脂界面の接着機構を量子化学計算によって解明した。また、表面に吸着された水分子の層が接着機構や接着力に与える影響を明らかとした。

【計算方法】アルミニウム表面とエポキシ樹脂からなる接着モデルの構造を量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した。アルミニウム表面のモデルには、水分子層を含むものと含まないものをそれぞれ用いた。計算には GGA-PBE 法を用い、系には周期境界条件を適用した。接着剤分子を最適構造の位置から表面に対して垂直方向に引き離していき、変位  $\Delta r$  に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットをポテンシャル曲線に近似し、その微分から接着力-距離曲線を得た。

【結果及び考察】接着モデルの最適化構造から、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とアルミニウム表面上に存在するヒドロキシル基とが接着界面に存在する水分子層を介して水素結合を形成していることが明らかとなった。接着によるエネルギーの安定化は、水分子層を含むモデルで -16.0 kcal/mol、含まないモデルで -11.2 kcal/mol であった。接着剤分子の接近により表面の水分子が再配列を起こすことで多くの水素結合が形成され、より安定な接着界面が形成されることが明らかとなった。計算により得られた接着力-距離曲線を図 1 に示す。最大接着力はそれぞれ 0.53 nN 及び 0.52 nN であり、大きな差はみられなかった。接着界面に水分子層を含むことで、接着力のピークが長距離方向へとシフトした。これは、接着界面の解離による不安定化が、水分子の再配列によって緩和されるためであると考えられる。これらの結果、被着材表面に吸着した水分子が接着機構や接着による安定化のエネルギー、接着力に重大な影響を与えると考えられる。このことは材料の接着において被着材表面の処理や水分子の取り扱いの重要性を理論的に示している[4]。

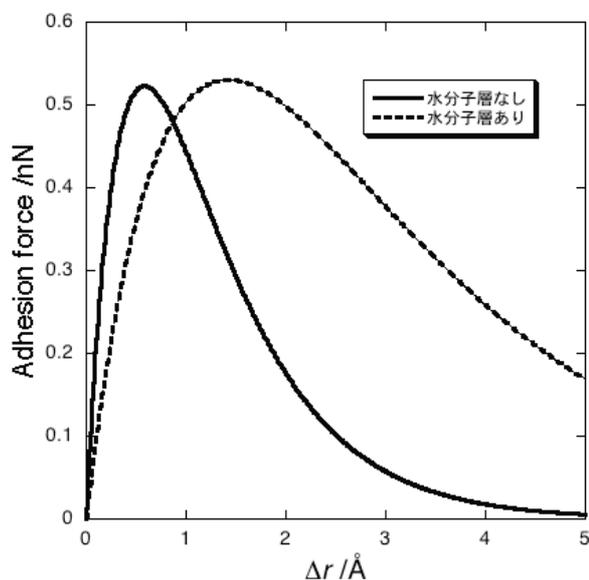


図 1. 接着力-距離曲線。

### 【参考文献】

- [1] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集, **68**, 72 (2011).
- [2] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [3] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, **2012**, *48*, 144.
- [4] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

ニトリルの水和反応における O/Ag、Ag<sub>2</sub>O  
表面の酸素による促進効果に関する理論研究

松本 望、薩摩 篤、○沢邊 恭一

名大院工

sawabe@apchem.nagoya-u.ac.jp

**【緒言】** Ag/SiO<sub>2</sub>触媒を用いたニトリル水和反応は、ニトリル基へのOH<sup>-</sup>の求核攻撃が律速であることが実験でわかった<sup>1)</sup>。この反応はAg表面の酸素(O<sub>SUF</sub>)が存在しなければ進行せず、さらにO<sub>SUF</sub>が増加するにつれて触媒活性が向上することもわかった。この実験事実より、Ag表面の酸素は、H<sub>2</sub>O解離を促進して反応性OH<sup>-</sup>を生成することが示唆された。そこで、本研究では、表面酸素の少ない銀表面(O/Ag,  $\theta_0=1/9$ )と、解離吸着サイトの分極が強いと予想される酸化銀表面(Ag<sub>2</sub>O)を触媒のモデルに用い、H<sub>2</sub>Oの解離促進に対する表面酸素の影響と、解離によって生成した表面OH基の反応性に関して密度汎関数法(DFT)を用いて研究した。

**【計算方法】** 周期境界条件を用いた平面波基底のDFT計算を実行した。計算には30 Ryのカットオフエネルギーを採用し、擬ポテンシャルとしてはVanderbiltのultrasoft型、汎関数はPBEを用いた。表面のモデルとして、Ag(111)表面には5層、Ag<sub>2</sub>O(111)表面には9層のスラブ模型を使用し、プログラムはPWSCFを用いた。酸化銀ではスラブ模型に起因する人工的な静電ポテンシャルを相殺させるため、表と裏の両面を反応に用いた。解離吸着エネルギー $\Delta E_{dis}$ は次式により定義した。

$$\Delta E_{dis} = E(\text{slab} + \text{adsorbates}) - E(\text{slab}) - E(\text{H}_2\text{O molecule})$$

**【結果と考察】** O/Ag表面のO<sub>SUF</sub>吸着位置はfcc hollow(Fig. 1A△)上が最安定であり、この近傍のサイトでH<sub>2</sub>O解離吸着構造を検討した結果、fcc hollow上にOHが2個吸着する構造(Fig. 1A)が得られた。このときの $\Delta E_{dis}$ は-0.81 eVである。生成した2個のOH基の電子状態は全く同一であることから、O<sub>SUF</sub>が存在するAg表面ではH<sub>2</sub>O解離によって2個の同等なOH基が生成される。Ag<sub>2</sub>O表面でのH<sub>2</sub>O解離では、表面配位不飽和Ag<sub>CUS</sub>とO<sub>CUS</sub>上でOH-Ag<sub>CUS</sub>とH-O<sub>CUS</sub>へ不均化解離する構造(Fig. 1B, C)が安定であった。表面Ag<sub>CUS</sub>当たりの被覆量が $\theta_{OH}=0.5$  MLのとき、 $\Delta E_{dis}$ は-0.92 eVとO/Ag表面のときより発熱的となった。一方、 $\theta_{OH}=1.0$  MLのときは $\Delta E_{dis}$ が-0.57 eVと解離熱が減少した。また、H<sub>2</sub>Oの分子状吸着の吸着エネルギーは、-1.13 eV(0.5 ML)および-0.92 eV(1.0 ML)となった。したがって、表面をすべて水で被覆するよりAg<sub>CUS</sub>サイトを残した状態の分子状吸着が最も有利である。このことから、Ag<sub>2</sub>O表面での水和反応では基質の吸着サイトを残した状態で、水の解離反応と分子状吸着との間の平衡反応を経て進行することが示唆される。次に解離反応で生成した表面OH基の反応性について考察する。

O/Ag表面上のOH基のフェルミ準位に対するp-band centerは-4.79 eVであり、Ag<sub>2</sub>O表面上のOH基のp-band centerは-2.94 eVであった。後者の方がフェルミ準位に

近い位置にあるので、Ag<sub>2</sub>O上で生成したOH基の方が反応性が高いといえる。以上の結果から、Ag<sub>2</sub>OはO/Agよりも水和反応に活性な触媒となることが示唆された。そこで予備実験を実施したところ、理論で予測した通りAg<sub>2</sub>O触媒の方が水和反応の活性が高いことを確認した。

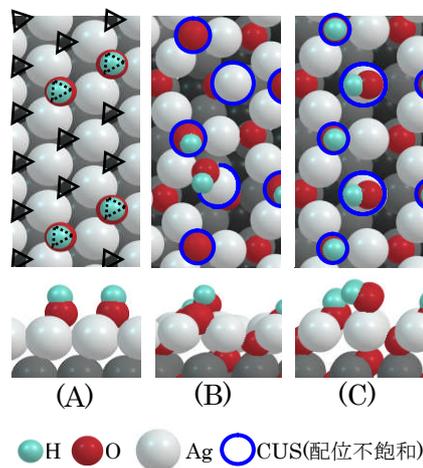


Fig.1 Top and side view of the dissociation of H<sub>2</sub>O on (A)O/Ag(111), (B)Ag<sub>2</sub>O(111) ( $\theta_{OH}=0.5$  ML), (C)Ag<sub>2</sub>O(111) ( $\theta_{OH}=1.0$  ML).

密度汎関数法計算による環状シロキサン化合物の  
水溶媒中での構造と励起エネルギーの研究

篠原 大明、○工藤 貴子

群馬大院工

tkudo@gunma-u.ac.jp

(序論)

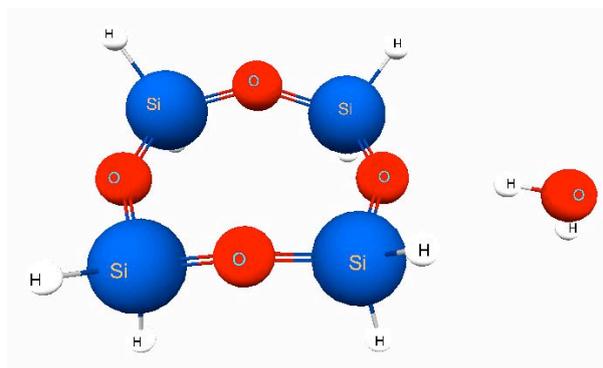
環状・かご状シロキサン化合物は一般には水に不溶なため、水溶媒中での挙動は殆ど知られていない。本研究では、環状シロキサンの一種であるシクロテトラシロキサン、 $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ 、の水溶媒中での光化学的挙動を明らかにするために、まず少数の水分子との水和構造とそれらの構造における最低励起一重項エネルギーについて DFT 計算を行った。さらに汎関数の違いや diffuse 関数が励起エネルギーに及ぼす影響についても研究した。

(計算方法)

本研究では、シクロテトラシロキサンの構造最適化を B3LYP/DZP で行った。また水溶液中での挙動を記述するため、対象分子を囲む広範囲の溶媒効果を PCM 法で考慮した。シクロシロキサンと相互作用する極近傍の水分子は、実際に水分子を作用させた。また、DZP 基底関数に加えて diffuse 関数の有無によりシクロシロキサンと水分子の相互作用や励起の性質にどのような差が生じるか比較した。電子励起エネルギーは TDDFT 計算により求めた。この TDDFT 計算では、長距離補正に優れたものや分散力の補正を考慮したもの等いくつかの汎関数を用いて得られた結果を比較検討した。プログラムは GAMESS を用いた。

(結果と考察)

B3LYP 汎関数を用いてシクロテトラシロキサンの周囲に少数の水分子 (1~20 個程度) を作用させ、その最低励起エネルギーを求めた。シクロテトラシロキサンの酸素原子と水一分子が水素結合している様子を下図に示す。酸素原子は 4 箇所あるので、最近傍の水和構造としてこれら 4 箇所に水分子が配位している構造の探索を試みたが、水分子と同時に水素結合できるのは 3 箇所のみだった。以後、この図のような配位を基本に、水分子同士が水素結合ネットワークを形成するよう水分子の数を増加させていった。



それらの平衡構造では、水分子同士の水素結合長はほぼ通常通りだが、シクロテトラシロキサンと水分子間の水素結合長は通常のものよりやや長めだった。また水分子と作用することでシクロテトラシロキサンの主にシロキサン結合部分に変化が見られた。励起エネルギーは周囲の水分子によって長波長となる傾向が見られた。水分子がごく少数の系 (1~4 個程度) では真空中の場合と比較して励起エネルギーにはあまり変化が見られなかったが、ある程度 (8 個以上) になると水分子を増加させていくにつれて

励起エネルギーは減少して行った。尚、最低励起は HOMO-LUMO 励起が中心である。

diffuse 関数を用いた場合、最低励起エネルギーは diffuse 関数がない系と比べて短波長となり、水分子を増加すると励起エネルギーが長波長シフトする傾向はみられたが、diffuse 関数がない系ほど顕著ではなかった。また diffuse 関数の有無により HOMO-LUMO 軌道エネルギーや電子遷移の中身が大きく変化した。これらの事から、水溶媒系での電子励起を考慮する場合 diffuse 関数の有無が重要であると言える。汎関数の影響については当日発表する。

## 凝集系における分子の励起状態：局在化軌道を用いた分子間相互作用の解析

○長谷川 淳也<sup>1,2,3</sup>, 河津 励<sup>1,3</sup><sup>1</sup>京大福井セ, <sup>2</sup>QCRI, <sup>3</sup>分子研

hasegawa@fukui.kyoto-u.ac.jp

分子の励起状態のエネルギー準位が周辺環境により変化する現象はソルバトクロミズムとして良く研究されてきた。我々はレチナル蛋白質、蛍光蛋白質、蛍ルシフェリンなどの光機能性蛋白質におけるカラー・チューニングの起源について、QM(SAC-CI)/MM(AMBER)計算に基づく研究を行い、周辺環境の静電ポテンシャルが重要な役割を果たすことを明らかにした[1]。他方で、周辺環境の電子状態が無視できない影響を与えることも見出している[1,2]。我々は周辺環境の電子状態に由来する効果を解析するために局在化分子軌道を計算する手法を提案している[3]。一電子軌道をフラグメント（アミノ酸残基やペプチド結合）へと帰属できるので、励起状態の波動関数の解析が明確になった。本研究では、同局在化軌道を用いた解析を行い、凝集系における分子の励起状態の波動関数の構造を明らかにすることを旨とする。

(a)バクテリオロドプシン(bR)及び(b)メタノール溶液中において、レチナル色素の電子励起に伴う周辺分子の電子励起を解析した。約6 Å程度の距離にあるアミノ酸までを考慮したCIS計算を行うと、点電荷モデルと比較してbRでは約0.3 eV、MeOHでは約0.1 eVの赤方シフトが起きる。結果をFig. 1に示す。電子励起をフラグメント単位に分類し、各グループにおいて最大の係数を抽出した。bRでは主配置であるPSBにおける励起に加えて、Tyr185からPSBへのCT（及び逆CT）励起、Tyr185における局所励起が比較的大きな係数を持っている。他方で、MeOH溶液中の場合は、レチナルから各フラグメントへのCT励起が見られるが、bRほど顕著な寄与が無いことが特徴的である。

また、Fig. 1aと1bでは、電子励起の寄与が、RetからフラグメントへのCT励起、その逆のCT励起、エキシトン励起を表わす3つの直線上に偏って分布することが明確に分かる。この状況は他の系でも共通であり、スペクトルシフトを与える周辺電子状態の励起波動関数の構造を示唆していると考えられる。

Fig. 2には、各フラグメントについて励起波動関数のノルムを計算し、Retからの距離に関して、プロットしたものを示す。bRにおいて、距離約4 Å程度の第一溶媒和圏ではCT等の効果が顕著に見られ、軌道間相互作用の重要性が示唆された。それを越える領域ではCTの寄与は減衰し、エキシトンの寄与が相対的に重要になる。Dipole相互作用の長距離性が反映していると考えられる。

Ref. [1] J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and H. Nakatsuji *ChemPhysChem* **12**, 3106 (2011). [2] K. Fujimoto, K. Asai, and J. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13107 (2010). [3] J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyoya, and K. Matsuda, *Chem. Phys. Letters*, **508**, 171 (2011).

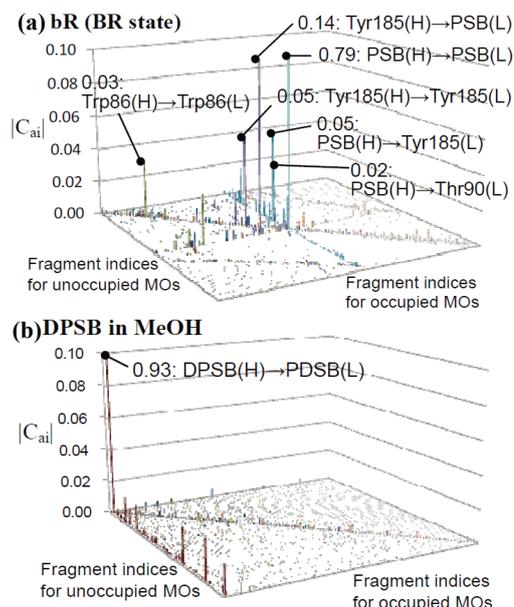


Fig. 1 (a)bR 及び(b)MeOH 中のレチナル色素について、第一励起状態の波動関数をアミノ酸残基毎に分類し、最大の係数をプロットした。

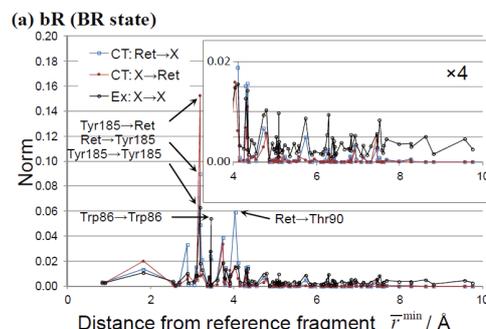


Fig. 2 bR 中のレチナル色素について、励起状態の波動関数を各フラグメントが関与する CT や Ex 状態に分類し、距離に対する依存性を示した。

## 分子クラスターに対する第一原理非調和振動分光計算

○谷 亮輔<sup>1</sup>, 原 洸 祐<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理

r\_tani@ec.hokudai.ac.jp

## 【序論】

多原子分子の振動スペクトルは、調和近似の範囲では平衡構造におけるポテンシャル曲面の二次微分に基づき比較的簡単に見積もることができるが、実測値と定量的比較を行うためにはポテンシャル曲面の非調和性を考慮する必要がある。簡便には電子状態の計算レベルに応じたスケール因子を調和振動数にかけることにより実測値と比較・議論されてきたが、近年の分子振動理論の進展と計算機性能の向上により、第一原理非調和振動分光計算がようやく現実のものとなってきた[1]。実測の基本振動数は振動基底状態と振動励起状態のエネルギー差に相当するので、理論計算で基本振動数を見積もるには振動 Schrödinger 方程式を解いて固有状態を求めればよい。第一原理非調和振動分光計算では、振動 Schrödinger 方程式を解く際の求積点のエネルギーを量子化学計算で求める (direct 法)。direct 法では、非調和性が高精度に取り込まれる一方で多数の構造での量子化学計算が必要となるため、計算コストがネックとなる。コスト削減のための一つの方法として、ポテンシャル曲面を基準座標の四次多項式 QFF(quartic force field)で表現する方法が GAMESS に実装され[2]、広く利用されている。

第一原理非調和振動分光計算の問題点の一つとして、分子クラスターにおける分子間振動モードの振動数の過大評価が知られている。調和振動数は平衡点におけるポテンシャル曲面の二次微分で決まるが、非調和振動分光計算では基準座標表示の求積点を分子系のデカルト座標に変換して量子化学計算を行うため、分子が互いに回転して配向を変えるようなモードにおいても原子を直線的に変位させてしまい、求積点のポテンシャルが過剰に高くなってしまふことが原因とされる。Gordon らは、基準座標を内部座標表示にして各原子の変位を曲線的に取り扱う方法を提案しているが、その適用可能性については十分な議論がされていない[3]。本研究では、分子クラスターに適用可能な低コストな計算手法を確立することを目指し、QFF の展開係数を決める際に内部座標による差分を導入して振動分光計算を行った。

## 【計算・結果】

計算対象として、原子の回転的動きを伴う振動モードを持つ分子  $\text{HNO}_2$  と  $\text{HNO}_3$ 、および分子クラスター  $(\text{H}_2\text{O})_2$  と  $(\text{HF})_2$  を選び、構造最適化計算と基準振動解析を行った。計算レベルは RHF、MP2、基底関数には Sapporo-DZP+dif, TZP+dif を用い、すべての計算は GAMESS で行った。

QFF の展開係数の計算において、内部座標表示の基準座標で求積点の座標を生成することにより原子の曲線的な動きが考慮された QFF が生成されることが期待される。本手法の有効性を議論するために、direct 法による計算とデカルト座標表示を用いた計算も併せて行い、実験値を参照して結果を検討した。結果の詳細については当日発表する。

## 【参考文献】

- [1] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1005 (2000).
- [2] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1383 (2004).
- [3] B. Njagic and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **129**, 164107 (2008).

## マトリックス中における希ガス複合体の振動スペクトルシミュレーション

○新見 佳祐<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 小野 ゆり子<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理

niimi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【緒言】不安定分子種の分光定数を測定する手段として、希ガスの不活性な性質を利用した「希ガスマトリックス単離法」が広く利用されている。近年、対象分子種に対して希ガス原子が特異的に結合を形成する例がいくつか報告されており、この場合にはマトリックス単離法による分光データを見直す必要が生じてきている。分子種に希ガス原子が強く結合した希ガス化合物（複合体）の高精度 *ab initio* 電子状態計算に基づく分光定数の決定は数多くなされているが、周囲のマトリックスの影響も考慮した、より実在に近い環境での計算報告例はほとんどない。

BeO は、希ガス原子(Rg = Ar, Kr, Xe)と強く結合し、希ガス複合体 RgBeO を形成することが以前より報告されている[1]。複合体形成により BeO の伸縮振動スペクトルは大きくブルーシフトすることが量子化学計算により予測され、そのシフト量は XeBeO では  $78\text{cm}^{-1}$ 、ArBeO では  $80\text{cm}^{-1}$  と見積もられた (図1 参照)。しかし、このシフト量は、実際の Xe や Ar マトリックス中で観測されるシフト量(Xe:  $34\text{cm}^{-1}$ , Ar:  $62\text{cm}^{-1}$ ) に対してかなり大きい[2-3]。この差異は、振動数シフトが希ガス複合体形成のみによるものではなく、周囲のマトリックス環境の影響が無視できないことを示唆している。

そこで本研究では、モンテカルロシミュレーションにより、Xe または Ar マトリックス中での BeO の振動数を計算し、(i)希ガス複合体形成と(ii)周囲のマトリックス環境が振動数に与える影響を定量的に議論する。

【計算方法】分子種の振動を量子的に扱い、周囲の希ガス原子を古典的に扱うために、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義し、モンテカルロシミュレーションを行う。

$$H = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(i)} + V_{\text{qm}}(\hat{\mathbf{q}}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{qm-Rg}}(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{R}^{(i)}) + \sum_{i<j}^N V_{\text{Rg-Rg}}(|\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}|) \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}$  は分子種の基準座標と運動量、 $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  は希ガス原子の座標と運動量である。BeO は Be 側で一つの希ガス原子(Rg = Ar, Xe)と特異的に強く結合するため、RgBeO の分子内振動を quantum part とした。上式で必要となるポテンシャルは、すべて CCSD(T)法による *ab initio* 計算により求めた。(1)式の量子自由度( $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}$ )を含む項については、基準座標を用いた PO-DVR 法により、マトリックス環境下での振動エネルギー準位を求めた。(1)式のエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションを行い、振動スペクトルを求めた。

【結果】シミュレーションにより、マトリックスの効果を考慮したところ、気相中の XeBeO と ArBeO の振動数から、それぞれ  $21\text{cm}^{-1}$  と  $8\text{cm}^{-1}$  レッドシフトすることが分かった。BeO からは、それぞれ  $57\text{cm}^{-1}$  と  $72\text{cm}^{-1}$  ブルーシフトしており、実験結果と良い一致を示した (図1 参照)。本研究により、スペクトルシフトを定量的に見積るためには、希ガス複合体形成による効果だけではなく、マトリックス環境による影響も考慮しなければならないことが分かり、また、この BeO の振動分光においては、この二つの効果が競合することが明らかになった[4]。また、別の希ガス複合体 HXeCl についても同様のシミュレーションを行っており、その結果については当日報告する。

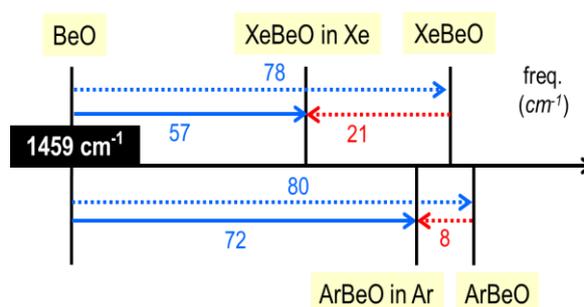


図1: 気相中の RgBeO とマトリックス中の RgBeO の振動数シフト。

[1] A. Veldkamp and G. Frenking, Chem. Phys. Lett. **226**, 11 (1994).

[2] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **116**, 423 (1994).

[3] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Chem. Phys. **100**, 8689 (1994).

[4] A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, J. Chem. Phys. **136**, 054506 (2012).