

高強度近赤外パルスによるフラーレン C₆₀ の分子内振動エネルギー再分配過程の制御○山崎 馨¹, 新津 直幸¹, 中村 堯祉¹, 菅野 学¹, 河野 裕彦¹¹東北大院理

k-yamazaki@s.tohoku.ac.jp

C₆₀等のナノカーボンにフェムト秒(fs)オーダーのパルス幅 T_p と 10^{15} W/cm² 程度の強度 I を持つ高強度近赤外パルスを照射すると、構造転位が誘起され炭素フラグメント脱離が起きる。Larrmannらは、適切に整形した高強度近赤外パルス列をフラーレン C₆₀に照射することによって、C₆₀から生成する特定の解離種の収率を選択的に向上させることに実験的に成功した[1]。我々は、振動周期 T_{vib} を持つ C₆₀ のラマン活性な大振幅振動モードを $T_p \approx T_{\text{vib}}/2$ なるパルスを照射することで選択的に励起できることを理論的に示した[2]。さらには非統計的な炭素フラグメント解離が振動励起に引き続いて起きることを動力学計算に基づいて示した[2]。これらの結果は、整形された高強度近赤外パルス列は、分子との相互作用の直後に励起される振動モードだけでなくその後の分子内振動エネルギー再分配(IVR)過程についても制御していることを示唆している。高強度近赤外パルスの波形が IVR 動力学へ与える影響の解明は、より効率的な化学反応の光制御に繋がる。

そこで今回我々は、近赤外フェムト秒パルスの形状を整形することによってどのような振動モードが励起され、その後の分子内振動エネルギー再分配(IVR)過程がどのような影響を受けるかを調べるために、高強度近赤外パルスによって振動励起された C₆₀における *on-the-fly* 古典トラジェクトリ計算を実行した。計算にはレーザー電場によるポテンシャルエネルギー曲面の変形を適切に記述できる時間依存断熱状態法[3]とナノカーボンの反応動力学を高速に計算できる density-functional based tight-binding 法[4]を組み合わせ用いた。

ガウス型パルス($I = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm², 波長 $\lambda = 1800$ nm)の T_p を 70 fs と 30 fs に設定した場合における低振動数モードの振動エネルギーの時間変化を図1の(a)と(b)にそれぞれ示す。 $T_p = 70$ fs の場合には(図1a), C₆₀が偏長・扁平構造を行き来する $h_g(1)$ モード ($T_{\text{vib}} = 140$ fs) が選択的に励起され、その振動は2ピコ秒(ps)以上続いた。この時の全振動エネルギー E_{in} は 10.7 eV であった。一方、 T_p を 30 fs に設定して 10.9 eV の E_{in} が注入された場合には(図1b), C₆₀が I_h 対称性を保ったまま収縮する $a_g(1)$ モード ($T_{\text{vib}} = 60$ fs)が相対的に強く励起され、1 ps 程度で $h_g(2)$ モードとの間の素早い IVR が観測された。このように同程度の E_{in} を注入した場合でも、 T_p を調節して特定の振動モードを選択的に励起することで IVR の動力学を劇的に変えることができる。

参考文献：

- [1] T. Laarmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058302 (2007).
 [2] N. Niitsu, K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012).
 [3] Y. Sato, H. Kono *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019 (2003).
 [4] M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

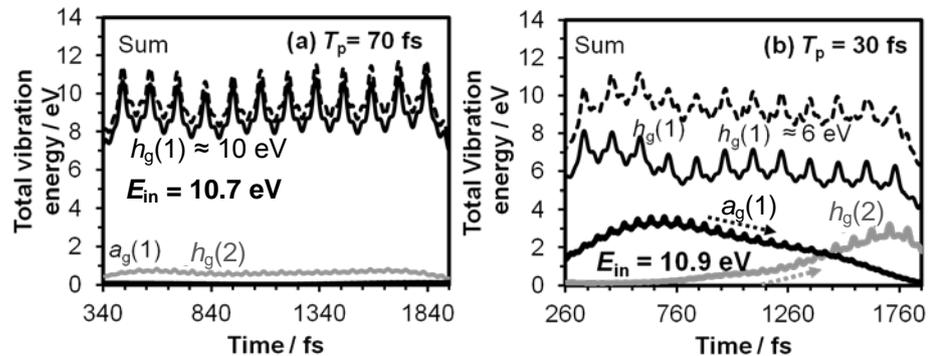


図1: 1つガウス型パルス($I = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm², $\lambda = 1800$ nm)を用いて C₆₀ を振動励起した場合の低振動モードの振動エネルギーの時間変化。(a) $T_p = 70$ fs の場合。 $h_g(1)$ モードが選択的に励起され、他の振動モードへの IVR はほとんど見られない。(b) $T_p = 30$ fs の場合。 $a_g(1)$ モードが相対的に強く励起され、1 ps 程度で $h_g(2)$ モードへの素早い振動エネルギー移動が観測される。

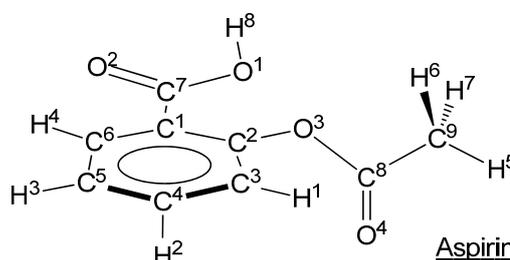
分散力補正第一原理計算と
弱い水素結合のテラヘルツ帯伸縮振動

○高橋 まさえ¹

¹東北大院農

masae@cir.tohoku.ac.jp

弱い水素結合は、分子性結晶の形成や生体物質の高次構造維持とその機能に重要な役割を果たす。しかし、理論計算において水素結合を取り扱う際に、水素結合や van der Waals 結合などの非共有結合相互作用が純粋な密度汎関数理論計算では取り込まれていないことが、長い間根本的に問題であった。水素結合は双極子間相互作用の一種であり、弱い水素結合は、特に、誘起双極子間の分散相互作用の寄与が大きいことが知られている。近年、van der Waals 力に代表される分散力に関する研究が急ピッチで進み、極最近、弱い水素結合を良く記述する分散力補正第一原理計算が開発された。本研究では、我々の最近の分散力補正第一原理計算を用いた研究[1]を基に、アスピリン結晶 Form I について計算した結果を報告する。



アスピリン結晶は、カルボキシル基間 $\text{OH}\cdots\text{O}$ とアセチル基間 $\text{CH}\cdots\text{O}$ の中心対称二量体が交互に繋がる一次元鎖 Form I と、 2_1 螺旋軸に沿った鎖間 $\text{CH}\cdots\text{O}$ カテマーを形成する Form II の結晶多形が報告されている。両者の結晶構造の違いは非常に僅かであるために、この結晶多形の有無については議論が分かれている。これらの多形は、分子間を結ぶ弱い水素結合の組み合わせの違いによって特徴付けられている。これらの弱い水素結合は結晶構造解析で得られる原子間距離をもとに提唱されている。しかし、水素結合形成の有無について、直接的検証はまだ行われていない。

結合形成の検出に、伸縮振動は良い指標である。弱い水素結合の伸縮振動はテラヘルツ領域に観測される。結合が弱く、実験的には、この振動は低温にすることで観測可能である。計算結果は 4 K で測定したアスピリン結晶 Form I のテラヘルツスペクトルと比較した。4 K で測定したテラヘルツスペクトル ($30\sim 200\text{ cm}^{-1}$) には 12 本の明瞭なピークが観測されている。格子定数、原子座標とも全最適化した構造での振動数とその強度の計算結果は、テラヘルツ領域にある振動吸収について実験のスペクトルをあいまいさなく再現した。一次元鎖を結ぶ弱い水素結合は、単位胞内にある 2 つの二量体間の並進モードとして観測される。得られた並進モードのうち、弱い水素結合を形成するモードは相対的に強い吸収を示した。今回の計算で、 c 軸方向に隣接する 2 つの鎖の $\text{H}^6\cdots\text{O}^4$ 間に新たな弱い水素結合形成による伸縮振動を見いだした (図 1)。 $\text{H}^6\cdots\text{O}^4$ 間距離は van der Waals 半径程度で、 H^6 は O^4 のほぼ sp^2 孤立電子対面内に位置していた。また、Form II の X 線結晶解析の結果から、Form II でも $\text{H}^6\cdots\text{O}^4$ 間距離は van der Waals 半径程度であることがわかり、Form II でも c 軸方向に隣接する 2 つの鎖の間に弱い結合が形成している可能性がある。

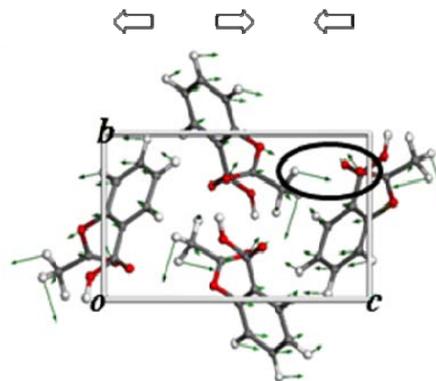


図 1. 弱い水素結合の伸縮振動を含む一次元鎖間並進モード。

[1] M. Takahashi, et al. Chem. Phys. Lett. 531, 98 (2012).

α -, β -, γ -シクロデキストリンの分子内及び分子間相互作用に関する理論化学的研究

○赤瀬 大^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}, Sotiris S Xantheas³

¹広島大院理, ²広島大 QuLiS, ³PNNL

dai-akase@hiroshima-u.ac.jp

【序】シクロデキストリン(CD)は α -D-グルコースの環状オリゴ糖である。最も一般的なシクロデキストリンはグルコース6,7,8量体である α -, β -, γ -シクロデキストリン(Fig. 1)でドーナツのような分子形状をしており、中心の空洞に様々なゲスト分子を包接する。これらのシクロデキストリンはその包接作用により水への溶解度の低いゲスト分子の溶解度を高めたりゲスト分子を化学反応から保護したりすることから食品や医薬品などの分野で広く利用されている。シクロデキストリンの包接機能を制御するためにはシクロデキストリンの分子内相互作用、シクロデキストリン-ゲスト分子・溶媒分子との分子間相互作用の理解が必要である。しかしながら、比較的大きな分子であるため非経験的分子軌道法による系統的な研究は少ない。本研究では、非経験的分子軌道法を用いて α -, β -, γ -シクロデキストリンのモノマー及びダイマーの様々な異性体の構造最適化をおこないその分子内および分子間相互作用と異性体の安定性について考察する。

【方法】構造最適化は気相中でおこない、DFT(B3LYP, ω B97X-D)と基底関数 6-31G(d,p)を用いた。いくつかの構造異性体についてはMP2法による構造最適化もおこなった。モノマーについては、結晶構造を初期構造とした対称性をもたない構造異性体と様々な分子内相互作用ごとに構築した対称性の高い構造異性体を考慮に入れ、 α -, β -, γ -シクロデキストリン分子についてそれぞれ32, 15, 22種の構造を計算した。ダイマーにおいては、分子間水素結合を多く形成できる head-to-head, head-to-tail, tail-to-tail の3つのタイプのダイマーを考慮し、38, 30, 34種の構造異性体を計算した。計算プログラムは、Gaussian 09 及び NWChem を用いた。

【結果と考察】モノマーでは、 α -, β -, γ -シクロデキストリンすべてで結晶構造から構築した対称性をもたない構造異性体よりも対称性の高い構造異性体のほうが安定であり、一級 OH 基(-CH₂OH)が homodromic な水素結合ネットワークを形成する構造異性体のポテンシャルエネルギーが最も低い。しかしながら、Gibbs エネルギー($T = 298$ K)を比較すると、 γ -シクロデキストリンでは homodromic な水素結合ネットワークをもたない別の構造異性体の方が安定になることが分かった。これは、homodromic な水素結合をもつ構造異性体では、シクロデキストリンの大きさとともに水素結合距離が長くなり水素結合が弱くなるためである。また、ダイマーの安定性はモノマー部分の安定性に支配され、相互作用エネルギーはモノマーのコンフォメーションに依存しないことが分かった。相互作用エネルギーは、head-to-head \approx head-to-tail > tail-to-tail という傾向があり、tail-to-tail タイプではモノマーの歪みエネルギーが大きい。相互作用エネルギーの大きさは head-to-head と head-to-tail のタイプで約 250 kJ/mol (ω B97X-D)であった。

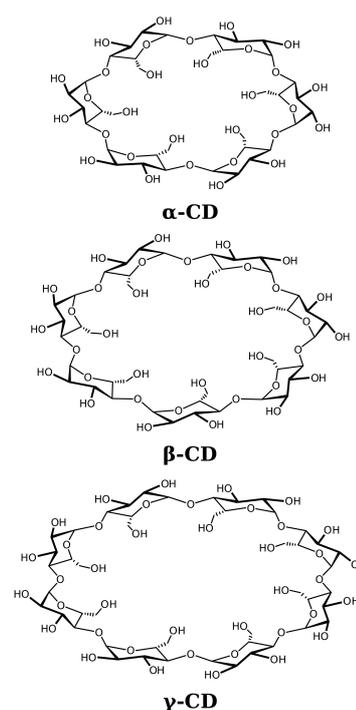


Fig. 1. Chemical structures of CD molecules

第一原理 $O(N)$ 計算プログラム CONQUEST における局所軌道の最適化手法の開発○中田 彩子¹, D. R. Bowler², 宮崎 剛¹¹ 物材機構, ² ロンドン大

NAKATA.Ayako@nims.go.jp

オーダー N 法第一原理計算は大規模系を高精度に取り扱うための有力な手法である^[1]。我々の開発しているプログラム CONQUEST では、密度行列最小化法に基づいて計算を行う際に密度行列の局所性を利用することでオーダー N を実現しており、密度行列計算における切断半径を調節することで計算の精度やコストを制御できる。最近では百万原子を越える系に対する第一原理計算も可能であることを示している^[2]。

CONQUEST では有限要素基底、擬原子軌道(PAO)基底の二種類の実空間基底を用いることができる。これらの基底関数は、線形結合を取ることでより少数の基底関数へと縮約することができる。CONQUEST では、この線形結合係数を系内の各原子上でその都度最適化することによって、精度を維持しながら基底の数を減らすことが可能である。こうして作られた基底は同じ元素であっても環境により線形結合係数が異なる局所軌道となっており、CONQUEST ではサポート関数と呼んでいる。

本発表では、これまで各原子上の PAO を用いてシングルサイトで構成していたサポート関数を、近接原子上の PAO も含むマルチサイトな形で作成する手法(マルチサイト法)を開発する。その際、最近 Rayson らによって提案された、各原子における切断半径内の分子軌道を少数の原子基底に射影することによって線形結合係数を決定する方法を導入する^[3]。これにより、各サイトの化学結合に一層対応した係数を決定することができ、より高精度なサポート関数を作ることができる。

元々の triple- ζ + polarization(original_TZP)基底、従来の方法で single- ζ (SZ) + polarization へと最適化したシングルサイトサポート関数(singlesiteSF_SZP)、及び今回のマルチサイト法で SZ に縮約したマルチサイトサポート関数(multisiteSF_SZ)を用いて bulk Si の計算を行った。マルチサイト法では、サポート関数の半径及び射影する分子軌道の切断半径を、ともに 8 及び 17 bohr に設定した。汎関数は Perdew-Zunger LDA を用いた。計算されたエネルギーと単位胞体積の関係を Fig. 1 に示す。平衡構造における格子定数(図中の縦線)は、TZP の 5.369 Å に対し、マルチサイト法では半径 8 及び 17 bohr の場合にそれぞれ 5.370 及び 5.368 Å となった(実験値は 5.430 Å)。また、体積弾性率に関しても、マルチサイト法では半径 8 及び 17 bohr で 99.01, 101.69 GPa であり、TZP の 100.32 GPa を 1.5% 程度の誤差で再現している。以上から、マルチサイト法では最少のサポート関数の数で TZP 基底に非常に近い結果を再現できることが確認された。

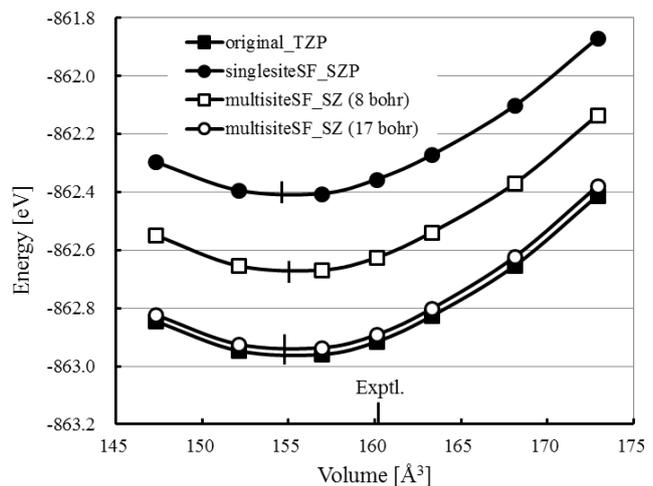


Fig. 1. Energy-volume curve for bulk diamond silicon. Vertical lines correspond to the equilibrium volumes obtained by fitting to the Birch–Murnaghan equation of state.

[1] D. R. Bowler and T. Miyazaki; Rep. Prog. Phys., 75, 036503 (2012).

[2] D. R. Bowler and T. Miyazaki; J. Phys.: Condens. Matter, 22, 074207 (2010).

[3] M. J. Rayson and P. R. Briddon; Phys. Rev. B, 80, 205104 (2009).