Title	分子の電子・振動状態が関与する遷移モーメントの高精度計算による、光応答性の研究
Sub Title	Optical response properties by highly accurate calculations of transition moments for molecular electronic and vibrational states
Author	藪下, 聡(Yabushita, Satoshi)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2020
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2019.)
JaLC DOI	
Abstract	分子の電子・振動状態の詳細は、可視・紫外光や赤外光に対する応答を観測することで調べられてきた。近年分子の励起スペクトルと遷移モーメントを理論的に定量的に評価することでこの応答性を予測するが可能になりつつある。本研究では、申請者が開発してきた理論手法のさらなる発展・応用研究を行った。 ICN分子の光解離反応は古くから詳細に調べられてきたが、スピン軌道分裂した複数の励起状態への遷移双極子モーメント（TDM）の正確な評価は、コヒーレント励起（１電子同時励起）が顕著なこともあり、従来は大変困難であった。本研究では、既存の実験結果を分析し、さらにそのTDMの計算方法依存性と核座標依存性を調べた結果、従来、垂直成分しか含まれないとみなされた5A'状態へのTDMが、非コンドン効果により、例えば248nmにおいて、15～20%も平行成分を含むこと、4A'状態へのTDMがその分だけ過大評価されていたこと、などの問題点を明らかにした。 分子の電子密度は核座標の変化に敏感な物理量であり、化学反応性の議論で中心的な役割を果たす。ROH分子は置換基Rの違いで酸にもアルコールにもなるが、その違いは双極子モーメント関数（DMF）の振る舞いに顕著に現れる。我々はDMFをOH基の核間距離の関数として見たとき、その傾きM1が酸性度に、M2が電子的な軟らかさに相関する傾向を見出している。本研究では、密度汎関数法における線形応答の考え方を用いて、それらの性質を電子密度の分子構造依存性という観点から詳細に調べた。その結果、M1はOH伸縮振動に伴って電子がH原子核に追従できない程度であるという描像を定量的に表現できた。また電子密度変化の評価には、電子間相互作用をSCF的に含めることが本質的であることを明らかにした。本研究では、電子密度変化の核座標依存性に注目することで、従来の共鳴構造や点電荷などを用いた定性的な議論を定量化することが可能であることを示した。 Electronic and vibration states of a molecule have been studied by observing the response to applied electric and magnetic fields onto the molecule. Recently, their theoretically prediction becomes possible. For that purpose, it is necessary to quantitatively evaluate the excitation spectra and the transition moments of the molecule. In this study, we have further developed and applied our theoretical method in anticipation of such a research direction in the near future. ICN is one of the few simple triatomic molecules whose photodissociation mechanisms have been thoroughly investigated. In this work, we have studied the geometry dependence of TDMs to lowerlying excited states and found a pronounced bending angle dependence in the parallel component of the TDMs to 5A' and 3A', both of which should be zero at a linear geometry by symmetry and thus have been previously ignored. We estimated that the parallel component of TDM to 5A' has a contribution of 15-20% to the total absorption cross-section at 249 nm at room temperature. The electron density of a molecule is a physical quantity that is sensitive to changes in molecular structure.The nature of ROH molecules vary greatly depending on the substituent R, and the difference is noticeably reflected in the behavior of their dipole moment functions (DMFs). The DMFs are characterized by the two quantities, M1 (slope) and M2 (curvature) as functions of the OH bond distance. We have found that M1 correlated with acidity, and M2 correlated with softness. In this work, we investigated these characteristics analytically using the linear response function in conceptual DFT. With the linear response function, we obtained the M1 values that are consistent with the well-known concept of electron-cloud incomplete following in the OH stretching vibrations. The SCF effect due to electron repulsion interactions play an important role in discussing electron density changes of the OH stretching vibration. Differences between alcohols and acids have been qualitatively explained traditionally by their resonance structures and point charge models. In this study, we have shown that their quantitative explanation becomes possible using the linear response concept in conceptual DFT by analyzing the change in electron density.
Notes	
Genre	Research Paper

2020 年 3 月 31 日

2019 年度　学事振興資金（個人研究）研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	教授	補助額	300 （A） 千円
	氏名	藪下 聡	氏名 （英語）	Satoshi Yabushita		

研究課題（日本語）
分子の電子・振動状態が関与する遷移モーメントの高精度計算による、光応答性の研究

研究課題（英訳）
Optical response properties by highly accurate calculations of transition moments for molecular electronic and vibrational states

１．研究成果実績の概要

分子の電子・振動状態の詳細は、可視・紫外光や赤外光に対する応答を観測することで調べられてきた。近年分子の励起スペクトルと遷移モーメントを理論的に定量的に評価することでこの応答性を予測するが可能になりつつある。本研究では、申請者が開発してきた理論手法のさらなる発展・応用研究を行った。

ICN 分子の光解離反応は古くから詳細に調べられてきたが、スピン軌道分裂した複数の励起状態への遷移双極子モーメント（TDM）の正確な評価は、コヒーレント励起（１電子同時励起）が顕著なこともあり、従来は大変困難であった。本研究では、既存の実験結果を分析し、さらにその TDM の計算方法依存性と核座標依存性を調べた結果、従来、垂直成分しか含まれないとみなされた 5A’ 状態への TDM が、非コンドン効果により、例えば 248nm において、15～20%も平行成分を含むこと、4A’ 状態への TDM がその分だけ過大評価されていたこと、などの問題点を明らかにした。

分子の電子密度は核座標の変化に敏感な物理量であり、化学反応性の議論で中心的な役割を果たす。ROH 分子は置換基 R の違いで酸にもアルコールにもなるが、その違いは双極子モーメント関数（DMF）の振る舞いに顕著に現れる。我々は DMF を OH 基の核間距離の関数として見たとき、その傾き M1 が酸性度に、M2 が電子的な軟らかさに相関する傾向を見出している。本研究では、密度汎関数法における線形応答の考え方を用いて、それらの性質を電子密度の分子構造依存性という観点から詳細に調べた。その結果、M1 は OH 伸縮振動に伴って電子が H 原子核に追従できない程度であるという描像を定量的に表現できた。また電子密度変化の評価には、電子間相互作用を SCF 的に含めることが本質的であることを明らかにした。本研究では、電子密度変化の核座標依存性に注目することで、従来の共鳴構造や点電荷などを用いた定性的な議論を定量化することが可能であることを示した。

２．研究成果実績の概要（英訳）

Electronic and vibration states of a molecule have been studied by observing the response to applied electric and magnetic fields onto the molecule. Recently, their theoretically prediction becomes possible. For that purpose, it is necessary to quantitatively evaluate the excitation spectra and the transition moments of the molecule. In this study, we have further developed and applied our theoretical method in anticipation of such a research direction in the near future.

ICN is one of the few simple triatomic molecules whose photodissociation mechanisms have been thoroughly investigated. In this work, we have studied the geometry dependence of TDMs to lowerlying excited states and found a pronounced bending angle dependence in the parallel component of the TDMs to 5A’ and 3A’, both of which should be zero at a linear geometry by symmetry and thus have been previously ignored. We estimated that the parallel component of TDM to 5A’ has a contribution of 15-20% to the total absorption cross-section at 249 nm at room temperature.

The electron density of a molecule is a physical quantity that is sensitive to changes in molecular structure.The nature of ROH molecules vary greatly depending on the substituent R, and the difference is noticeably reflected in the behavior of their dipole moment functions (DMFs). The DMFs are characterized by the two quantities, M1 (slope) and M2 (curvature) as functions of the OH bond distance. We have found that M1 correlated with acidity, and M2 correlated with softness. In this work, we investigated these characteristics analytically using the linear response function in conceptual DFT. With the linear response function, we obtained the M1 values that are consistent with the well-known concept of electron-cloud incomplete following in the OH stretching vibrations. The SCF effect due to electron repulsion interactions play an important role in discussing electron density changes of the OH stretching vibration. Differences between alcohols and acids have been qualitatively explained traditionally by their resonance structures and point charge models. In this study, we have shown that their quantitative explanation becomes possible using the linear response concept in conceptual DFT by analyzing the change in electron density.

３．本研究課題に関する発表

発表者氏名（著者・講演者）	発表課題名（著書名・演題）	発表学術誌名（著書発行所・講演学会）	学術誌発行年月（著書発行年月・講演年月）
Satoshi Yabushita, Tatsuhiko Kashimura	Quantum Interference Effects in ICN photodissociation reaction	Ninth conference of the Asia-Pacific Associaton of Theoretical and Computational Chemists (APATCC2019)	Oct 1, 2019
藪下　聡, 鹿志村達彦	ICN 分子の遷移双極子モーメントの非コンドン効果：実験結果の再解釈	第 13 回分子科学討論会	2019 年 9 月 18 日
久賀谷有人, 露木雅文, 藪下聡	線形応答関数を利用した ROH 類分子の OH 伸縮振動における双極子モーメント関数の核座標微分量の理論解析	第 13 回分子科学討論会	2019 年 9 月 19 日

Tatsuhiko Kashimura, and Satoshi Yabushita	Importance of the Parallel Component of the Transition Moments to the 1Pi1 (5A’) and 3Pi1 (3A’) Excited States of ICN in the Â-band Photodissociation	Journal of Physical Chemistry A123, 4000-40013.	May, 2019