

# P02

## トリメチルアミン-*N*-オキシドの特異的な溶媒和についての理論化学的研究

○蔵本 裕哉<sup>1,2</sup>, 赤瀬 大<sup>1,2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>広島大 QuLiS

yuya-kuramoto@hiroshima-u.ac.jp

**【序】** トリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO, 図 1) は浸透圧調節物質として知られており、サメなどの海洋生物の体内に存在するが、この浸透圧調節のメカニズムは未だ明らかになっていない。これまでの研究で、TMAO は水溶液中で水分子と強く相互作用し、特異的な溶媒和構造をとることが分かっている。この特異性は、溶媒が水の場合だけに限られるのかどうかを確かめるため、本研究では溶媒としてジクロロメタン (DCM) と水を用いる。溶媒の特性の違いが、溶質—溶媒間の相互作用や溶媒和構造にどのような影響を与えるのかを量子化学計算を用いて明らかにする。

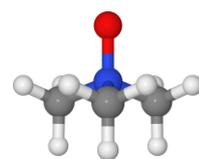
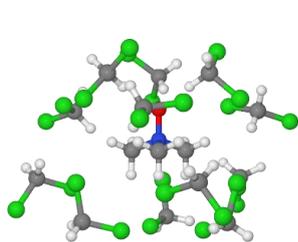


図 1. TMAO ( $C_{3v}$ )

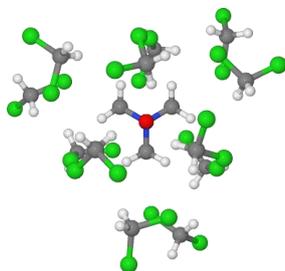
**【手法】** TMAO と  $n$  個の溶媒分子によるクラスター (TMAO- $n$  solvent) について、構造最適化と基準振動解析を行うことにより安定構造を見出した。使用した計算レベルは、MP2/aug-cc-pVDZ および M05-2X/6-31G\* であり、プログラムは Gaussian09 である。また、これらの安定構造に対して相互作用エネルギーと Bond Critical Point (BCP) を計算した。BSSE 補正には counterpoise 法を用いた。さらに、クラスター構造における溶質と溶媒、それぞれの双極子モーメントの和とクラスター構造全体の双極子モーメントの差を induced dipole moment (IDP) と定義した。

**【結果と考察】** TMAO-12DCM、TMAO-12H<sub>2</sub>O<sup>[1]</sup>それぞれの安定構造を図 2 と図 3 に示す。TMAO と周囲の溶媒分子間の距離は水の方がジクロロメタンよりも小さく、TMAO が 12 個の水分子をより強く引き付けていることが分かる。これらのクラスター構造における相互作用エネルギーは、水の方がジクロロメタンよりも大きく、相互作用による安定化が大きい。IDP も水の方がジクロロメタンよりも大きい。すなわち、溶媒和形成による電子構造への影響は水の方が大きい。しかし、TMAO の酸素原子に配位する溶媒分子に着目すると、水、ジクロロメタン、ともに大きな相互作用による安定化があることが分かった。この O $\cdots$ H における BCP の電荷密度は、水、ジクロロメタンともに、水の二量体間の水素結合に匹敵する。

TMAO とその酸素原子に配位する溶媒分子との相互作用は、水とジクロロメタンに大きな違いはない。しかし、水の場合は、その TMAO との水素結合の影響が他の水分子へも及ぶのに対し、ジクロロメタンの場合は、その影響はほぼその分子だけに限られる。



(A)



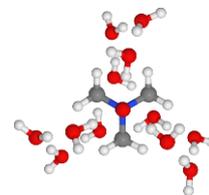
(B)

図 2. TMAO-12DCM ( $C_3$ )の

(A) front view (B) top view



(A)



(B)

図 3. TMAO-12H<sub>2</sub>O<sup>[1]</sup> ( $C_3$ )の

(A) front view (B) top view

### 【参考文献】

[1] H. Doi, Y. Watanabe, M. Aida, *Chem. Lett.*, **43**, 865-867 (2014).

## Quantum chemical study on the electronic properties of oligoacenes and their isomers

○于 楊<sup>1,2</sup>, 赤瀬 大<sup>1,2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 広大院理, <sup>2</sup> 広島大 QuLiS

yuyang0203@hiroshima-u.ac.jp

[Introduction] As organic semiconductor-based devices became hot topic, interest has been directed toward light-emitting diodes, field-effect transistors, photovoltaic devices, and so on.<sup>1</sup> Organic molecular crystals, such as the oligoacenes (i.e., naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, and hexacene) and their isomers often serve as typical systems to help us to understand the electronic and optical phenomena in  $\pi$ -conjugated electroactive materials.<sup>2-4</sup> It was recognized that geometries play an important role in the performance of devices. To make more applicable in various devices, understanding and further controlling crystal structural properties of  $\pi$ -conjugated molecules is the first principal. Oligoacenes are a series of polyaromatic hydrocarbons that are composed of benzene rings in linear. As a kind of carbon nanosheet, oligoacenes are increasingly used in the field of electronics and photonics. For all the possible structures of naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, and hexacene, we evaluate the electronic properties of isomers of these structures.

[Method] The calculations of the total energies and the HOMO-LUMO gaps require the ground-state optimized structures. For this demand, the geometry optimizations were carried out at the MP2 level with 6-31G basis set using the Gaussian 09 program.<sup>5</sup> All the obtained geometries were confirmed as local minima.

[Results] In Fig.1 we show all the possible structures of pentacene isomers. In Fig. 2, we compared the HOMO-LUMO gaps of pentacene isomers. We can conclude that the linear arrangement of pentacene (isomer 1) has the smallest HOMO-LUMO gap.

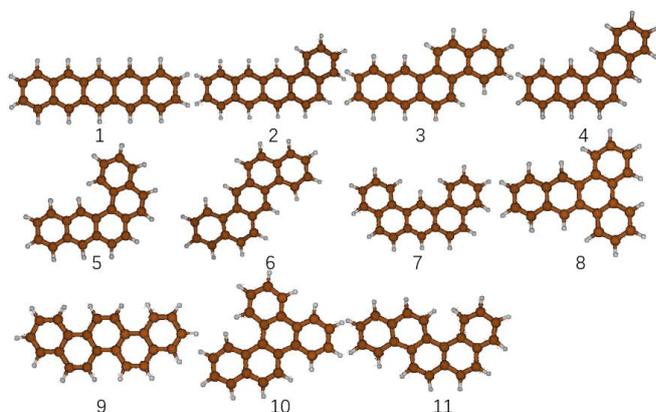


Fig.1 All the possible structures of pentacene isomers

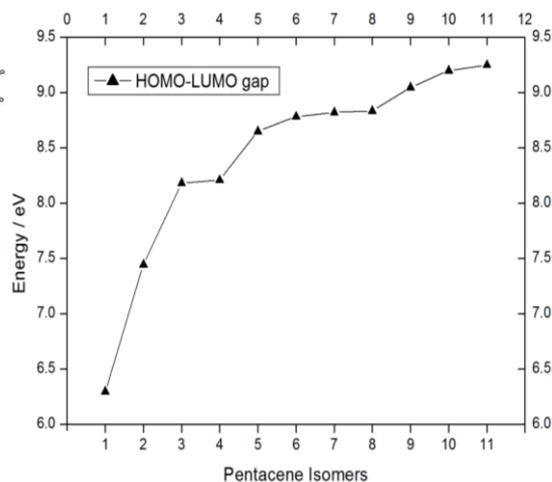


Fig.2 The HOMO-LUMO gaps of pentacene isomers

## [Reference]

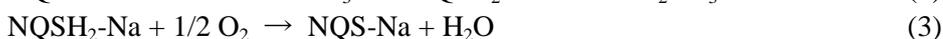
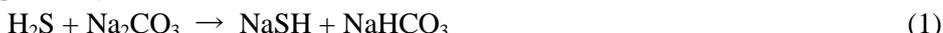
- [1] Bao, Z.; Locklin, J.; Organic Field-Effect Transistors; CRC Press: Boca Raton, **2007**.
- [2] Wilson, M. W. B.; Rao, A.; Clark, J.; Kumar, R. S. S.; Brida, D.; Cerullo, G.; Friend, R. H. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 11830.
- [3] Van Dijk, L.; Spano, F. C.; Bobbert, P. A. Chem. Phys. Lett. **2012**, 529, 69.
- [4] Smith, M. B.; Michl, J. Chem. Rev. **2010**, 110, 6891.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

## 工業プロセスにおけるキノン化合物の酸化還元及び分解反応に関する理論的研究

○樽見 望都<sup>1</sup>, 松崎 洋市<sup>1</sup>, 鈴木 公仁<sup>1</sup><sup>1</sup>新日鐵住金・先端研

tarumi.7h8.moto@jp.nssmc.com

【緒言】製鉄所コークス炉からの排出ガスには有用なエネルギー成分の他、硫化水素等の不純物が含まれる。硫化水素を除去し固体の硫黄として回収する工業プロセスでは、1,4-ナフトキノン-2-スルホン酸ナトリウム(NQS-Na)と1,4-ジヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸ナトリウム(NQSH<sub>2</sub>-Na)を用いた下記の主反応からなるタカハックス法が広く利用されている<sup>[1]</sup>。



プロセス中で式(2), (3)が繰り返されることにより、式(1)でアルカリ溶液に吸収されたSH<sup>-</sup>を酸化し単体の硫黄とする。式(2), (3)でNQSとNQSH<sub>2</sub>はSH<sup>-</sup>による還元とO<sub>2</sub>による酸化を交互に受け、再利用されるため、触媒と呼ばれている。

【律速過程の機構解明】式(2), (3)の律速過程は、それぞれ1つ目の水素原子(電子およびプロトン)移動である<sup>[2]</sup>。電子とプロトンの移動が一段階(同時)反応の場合の活性化エネルギーと二段階反応(電子移動→プロトン移動またはプロトン移動→電子移動)の場合の中間体の相対エネルギーを比較した結果、一段階反応が有利であることが分かった。また、電子とプロトンそれぞれの授受を担う軌道を検討した結果、電子とプロトンが同時に空間的に独立に移動するプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer; PCET)であることが明らかとなった。一部のPCET反応では非断熱的に反応が進行することが知られている<sup>[3]</sup>ため、本系における断熱近似の妥当性の確認を目的に、モデル系における励起状態計算を行ったところ、遷移状態構造における基底-励起状態間のエネルギー分裂が大きいことが確認された。以上より、本系の律速過程は断熱的なPCET反応であることが明らかとなった。

【分解反応の経路特定】0.1 mol/L NQSH<sub>2</sub>-Na水溶液をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によりpHを9.0に調整し、O<sub>2</sub>を吹込んだ水溶液のLC/MS分析から、触媒とは一致しないm/z値173と253のピークが検出された。これらのピークはアルカリ条件下でのみ検出されているため、OH<sup>-</sup>と触媒であるNQSとの反応を量子化学計算により考慮した結果、式(2), (3)よりも小さな活性化エネルギーを経て、2種類の分解生成物が生成されることが明らかとなった(図1)。また、それら分解生成物の電離した質量数は実験で得られたm/z値と一致しており、推定した分解反応が妥当であることを示唆している。いずれの分解生成物も式(2), (3)と同様にキノン部分における酸化還元反応が生じるため、それらの反応の活性化エネルギーを算出した。その結果、元のNQSが最も小さい活性化エネルギーを有しており、本研究において解明した分解反応が触媒作用の劣化に関与していることが示唆された。

【参考文献】[1] K. Izutsu, Y. Tsuru, H. Uchida, M. Ito, *The Aromatics*, **28**, 162 (1976). [2] 樽見望都, 松崎洋市, 鈴木公仁, 第10回分子科学討論会, 2P127, (2016). [3] S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8860 (2015).

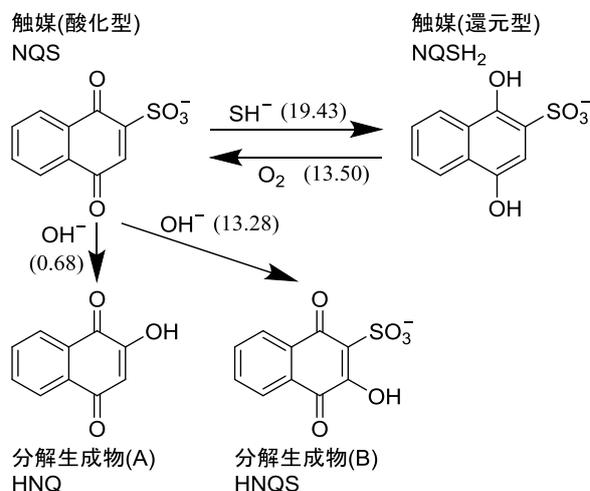


図1 NQSの分解反応(括弧内の数字は活性化エネルギー[kcal/mol])

## アニオンの複合体中の水素結合におけるプロトン化学シフトの溶媒・温度効果

○太田 幸宏<sup>1</sup>, 志賀 基之<sup>2</sup><sup>1</sup>RIST 神戸センター, <sup>2</sup>原子力機構

yota@rist.or.jp

溶液中において水素結合を含む複合体は、そのプロトン配置が周辺環境に応じて容易に変動するため、構造的に柔軟である。その構造は様々な化学反応において重要な役割を果たすため、理論と実験の両面から活発な研究が行われている。Koeppelら[1]は、紫外/可視光領域分光法と核磁気共鳴 (NMR) 分光法を組み合わせた実験により、photoactive yellow protein 中に典型的な複合体、[AHX] (AH: フェノールなど、HX: カルボン酸/無機酸) について、プロトン H の配置を調べた。彼らは誘電率が異なる様々な溶媒中で測定された化学シフトのデータに基づき、誘電率の減少に伴い H が X 側に移動することを観測した。これは水溶液中における複合体構成分子の酸解離定数から予測される挙動とは対照的である。加えて、溶媒の種類を変えず、温度制御による誘電率変化についても同様な傾向が確認された。こうした観測結果に基づき、溶媒極性に応じたプロトン移動のシナリオが提案された。本発表では、溶媒の極性と温度の変化が化学シフトに与える影響を理論的に調べ、この提案されたシナリオを考察する。

本発表では、ジクロロ酢酸-塩素イオン複合体 ( $A=CHCl_2COO$ ,  $X=Cl$ ) を考察する (図 1)。この複合体の特徴として、プロトン移動に関する互変異性がないことが挙げられる。この単純さは、シナリオの本質を検証するために適する。また、温度制御のみで誘電率を変化させた実験データがあるため、溶媒極性と温度効果のどちらが実験結果にとって主要かを判別することにも適する。

NMR 遮蔽テンソルを GAUSSIAN 09 [2]を利用して計算する。その計算には Gauge-Independent Atomic Orbital 法を用いる。化学シフト評価の参照値として tetramethylsilane に対する計算値を用いる。溶媒効果は polarizable continuum model (PCM) で扱い、実験にあわせて誘電率を変化させる。温度効果を取り込むため、基準振動方向の変位に対する NMR 遮蔽テンソルの変化を評価する。こうして、調和近似の範囲で温度依存性(振動補正)を考慮する。構造最適化を MP2/6-31G\*\* レベルで実施し、基底関数を 6-31++G\*\*、

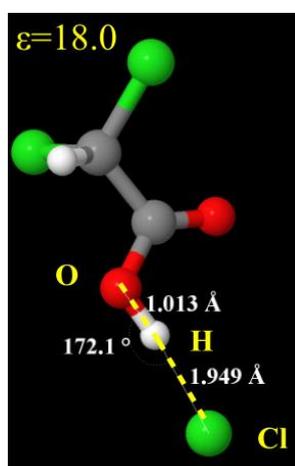


図 1: ジクロロ酢酸-塩素イオン複合体 (MP2/6-31G\*\*)。PCM の静的誘電率を 18.0 とした。

6-311++G\*\*、aug-cc-pVTZ と変え、化学シフトを評価する (aug-cc-pVTZ のみ B3LYP、残りは MP2)。計算の結果、振動補正なしで、実験におけるプロトン化学シフトの誘電率依存性を、基底関数に依らず定性的に再現した。加えて、原子間距離と bond order の解析から、誘電率の減少に伴う Cl<sup>-</sup>イオン側へのプロトン移動を確認した。こうして、上記シナリオと無矛盾な結果を見出した。しかし、6-31G\*\* で 1.4 ppm、6-311++G\*\* で 0.6 ppm 程度の定量的な差異が見られた。興味深いことに、この差異は振動補正により軽減することがわかった。講演では、非調和補正に関する結果についても報告したい。

[1] B. Koeppel *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 7533-7566.

[2] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

## Azides および Nitrile Imines 置換体における擬 Jahn-Teller 項の評価

○小関史朗<sup>1</sup>, 豊田東雄<sup>2</sup>, 村松隆<sup>2</sup>, 麻田俊雄<sup>1</sup>, 松永仁城太<sup>3</sup><sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup> 宮教大, <sup>3</sup> Long Island U.

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序論】分子が最安定構造において必ずしも高い対称構造を有さないことは、Jahn-Teller 効果、擬 Jahn-Teller 効果によって解釈される。これらの考察は主に定性的なものが多く、定量的なものは少ない。本研究シリーズでは、非断熱行列要素を用いて擬 Jahn-Teller 効果に現れる相互作用項(vibronic contribution (VC)) を評価し、擬 Jahn-Teller 変形の難易さを検討するとともに primary force constant を求めた。共役系における擬 Jahn-Teller 変形に対して、本研究手法が有用であることを示し、それらの結果を報告した(ref.1)。本研究では、燃料や触媒などに用いられる azides および nitrile imines 置換体 (Figure 参照) における擬 Jahn-Teller 変形について計算を行い、系統的に解析したので報告する(refs.2,3)。

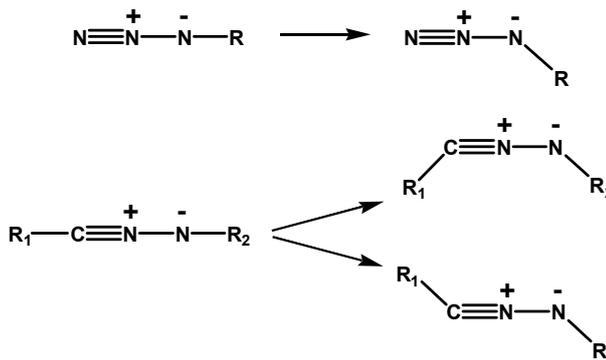


Figure. Geometrical deformation of azides and nitrile imines. R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Li, BeH, BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN, CCH, Ph, NH<sub>2</sub>, OH, F.

【計算方法】線形構造を有する azides および nitrile imines における変形はπ軌道とσ軌道の相互作用により誘起される。従って、multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法に用いる active space に相互作用するπ軌道とσ軌道の両方を含める必要がある。しかしながら、原子価空間に含まれるσ軌道をすべて含めた MCSCF 計算は一般に実行不可能である。それゆえ、本研究では、occupation restricted multiple active space (ORMAS)を用いた MCSCF 計算を実行し、非断熱行列要素を求めた。それらを用いて VC 項を求め、構造変形の難易さおよび primary force constant を求めた。なお、計算方法の詳細については当日報告する。すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS (ref.4)を用いて行った。

【結果と考察】親分子(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H)である hydrogen azide と formonitrile imine が線形構造 (C<sub>∞v</sub>) を有する場合、それぞれ1つ (i1195 cm<sup>-1</sup>) および2つ (i1280 and i596 cm<sup>-1</sup>) の虚数振動数を有するπモードが現れる。これらは末端の N-H および C-H 結合の変角運動 (C<sub>∞v</sub> → C<sub>s</sub>) である。擬 Jahn-Teller 理論に従えば、これらの変形は基底状態とΠ状態との相互作用(VC)によって導かれるものであり、formonitrile imine においては、C<sub>s</sub> 構造からさらに C<sub>1</sub> 対称のねじれ構造に変形することが明らかになった。本計算により、最も変形に寄与する VC 項は基底状態と最低Π状態との相互作用によるものであり、-115.90 (hydrogen azide), -131.71 および-0.12 (formonitrile imine) J/m<sup>2</sup>であった。振動解析から得られる力の定数 (-109.78 (hydrogen azide), -124.60 および-28.50 (formonitrile imine) J/m<sup>2</sup>) と比較できるものであり、本計算が妥当であることを示すことができた。なお、最低Π状態への垂直励起エネルギーはそれぞれ 11.04, 9.78 eV であった。置換体に関する詳細な結果は当日報告する。

【文献】(1) S. Koseki, A. Toyota, T. Muramatsu, T. Asada, N. Matsunaga. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 10207. (2) A. Toyota, T. Muramatsu, and S. Koseki. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10775. (3) A. Toyota, T. Muramatsu, and S. Koseki. *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 2298. (4) M. W. Schmidt *et al.* *J. Comp. Chem.*, **1993**, *14*, 1347.

## 開殻一重項分子系のジラジカル性およびイオン性因子について

○中野 雅由, 福田幸太郎, 伊藤聡一, 松井啓史, 永海 貴識, 高椋章太,

西垣佑亮, 渡部晃希

阪大院基礎工

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

最近の合成技術や物理化学測定技術の進歩や理論モデルに基づく解析により、開殻一重項分子系は、その特異な電子状態に基づく優れた物性を示すことが明らかとなり、将来のオプトエレクトロニクスやスピントロニクス等への応用の観点から盛んに研究されるようになってきている<sup>1)</sup>。これらの特異な物性の起源である開殻一重項性は、中間及び強電子相関により特徴付けられる。例えば、ポリアセンのような多環芳香族炭化水素(PAH)は、そのサイズが大きくなるにつれてより狭いバンドギャップをもつ一重項開殻基底状態をもち、三重項状態はそれより僅かにエネルギーの高い励起状態である。これらの系では不対電子はジグザグ端に分布し、それに起因する高い反応性のために長いオリゴアセンの合成は困難であることが知られている。一方、固体中では、開殻性をもつ分子は、共有結合性の強い分子間相互作用を示す傾向があり、結果として集合系全体にわたって高い導電性を示す物質が見出されている。また、近年では、中間の開殻性を有する分子が二光子吸収を含む高い非線形光学効果応答を示すこと<sup>2a-c)</sup>や開殻集合系が一重項分裂を起こしやすい励起状態の相対エネルギー配置をもつことも理論的に明らかにされている<sup>2d)</sup>。このように様々な物性に関して開殻性に基づく設計が可能であることが判明してきたが、開殻性そのものは観測量ではなく、理論により定義される指標でありその定義に依存する。元々、開殻性の定義は、水素分子のような2電子2軌道モデルでの基底状態の波動関数に含まれる2電子励起配置の重みの2倍として定義された<sup>3a)</sup>。これは、LUNO（最低非占有自然軌道）の占有数に対応するものであり、現在、ジラジカル因子の定義として一般に用いられているものである。もちろん、用いる電子状態計算の近似レベル等によりこの値は変化するが、full CIの場合のジラジカル因子を厳密な値として考えることができる。この値をよく再現するものとして、簡便な計算法であるスピン非制限Hartree-Fock (UHF) の自然軌道の占有数を用いて、perfect-pairingタイプのスピン射影を行ったジラジカル因子が山口により提案されており、現在広く使われている<sup>3b)</sup>。また、これらの不対電子の数やその空間分布を表す方法として、奇電子数と奇電子密度の定義が高塚らにより導入され<sup>3c)</sup>、後にHead-Gordonにより改良された<sup>3d)</sup>。これらジラジカル因子や奇電子数およびその空間分布は、開殻性を有する系の電子状態やその開殻性に関する解析に役立ってきたが、その適用は共有結合性が主寄与の基底状態に限られていた。そこで本研究では、2電子2軌道モデルに基づく共有結合（中性）成分とイオン成分の寄与に基づく、励起状態も含む任意の電子状態に適用可能な新たなジラジカル性及びイオン性因子とそれらの密度の新しい定義を提案する。2サイトモデル系において従来のジラジカル因子との関係を議論し、いくつかの実在の開殻一重項分子系とそれらに非対称性を導入した系等についてもこれらの因子とその空間分布について検討し、電子状態の特徴を議論する<sup>4)</sup>。

## 文献

- 1) (a) Lambert, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756. (b) Sun, Z.; Wu, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4151.
- 2) (a) Nakano, M. et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885. (b) Nakano, M. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001. (c) Nakano, M. Champagne, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236. (d) Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145.
- 3) (a) Hayes, E. F.; Siu, A. K. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2090. (b) Yamaguchi, K. In *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; Carbo, R., Klobukowski, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; **1990**; pp 727. (c) Takatsuka, K.; Fueno, T.; Yamaguchi, K. *Theor. Chim. Acta.* **1978**, *48*, 175. (d) Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 508.
- 4) Nakano, M. et al. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 861.

## $\pi$ ラジカル多量体の非線形光学物性への静電場印加効果

○松井 啓史, 渡部 晃希, 中野 雅由

阪大院基礎工

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

非線形光学(NLO)現象は将来の光エレクトロニクスへの多様な応用が期待されることから、理論・実験の両面から盛んに研究されてきたが、高効率な NLO 現象の実現には大きな NLO 物性を有する分子材料の設計が課題となっている。以前の我々の研究により、系の一重項開殻性( $y$ )と第二超分極率( $\gamma$ )の間に、中間的な  $y$  ( $0 < y < 1$ )を有する系が同程度のサイズの閉殻系( $y = 0$ )や完全開殻系( $y = 1$ )に比べて顕著に大きな  $\gamma$  を示すという相関が明らかとなった[1]。加えて、理論モデルによる更なる解析から、開殻系への非対称性の導入が、系の第一超分極率( $\beta$ )および  $\gamma$  のさらなる増大をもたらすことが予測されている[2]。しかしながら、この理論モデルによる予測が実在分子系でどの程度有効であるかを包括的に検討した例はまだない。また、マルチラジカル系に対する  $y$  及び非対称性と NLO 物性の相関の検討も未だなされていない。そこで本研究では、分子間距離によって  $y$  を制御できると期待される  $\pi$  ラジカル多量体に対して静電場を印加により非対称性を導入することで、 $y$  - 非対称性 - NLO 物性の間の相関を包括的に分子系に対して検討すると同時に、静電場印加による NLO 物性の制御を検討した。

$\pi$  ラジカル分子としてはサイズが小さく実験的に合成・結晶化されている[3]、1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA, 図 1)を採用した。構造については単量体についてのみUMP2/6-311+G\*レベルで最適化を行い、分子面間距離を  $d$  だけ離れたものを多量体の構造として採用した。 $y$  は LUNO の占有数と定義して LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-31+G\*を用いて計算した。 $\beta$  および  $\gamma$  については LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-31+G\*を用いて算出した。

図 2 に DTDA 二量体について NLO 物性の印加した静電場の強度に対する依存性を示す。DTDA 二量体の NLO 物性は印加する静電場の強度に対して顕著な依存性を示した。また、NLO 物性の静電場強度に対する変化の度合いは、分子間距離が大きいほど急激であることも明らかとなった。この傾向は過去の理論モデルに予測と一致しており、理論モデルの分子系における有効性を示している。加えて、NLO 物性が電場印加により急激に変化したことから、NLO 物性を静電場印加によって制御できる可能性も示された。詳細は当日報告する。

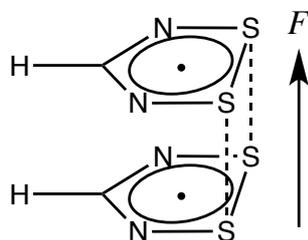


図 1. DTDA 二量体。図中に静電場  $F$  の印加方向も示す。

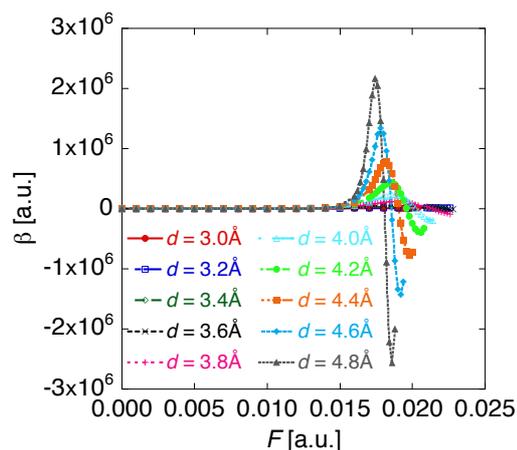


図 2 DTDA 二量体における  $\beta$  の静電場強度依存性。

### 参考文献

- [1] M. Nakano *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; M. Nakano *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236; M. Nakano *et al.*, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2016**, *6*, 198; M. Nakano, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 27.  
 [2] M. Nakano *et al.* *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306.  
 [3] A. W. Cordes *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232.

## 環状チアジラジカル二量体の第二超分極率と 励起特性に対する電場印加効果の理論研究

○渡部 晃希, 松井 啓史, 伊藤 聡一, 中野 雅由

阪大院基礎工

koki.watanabe@cheng.es.osaka-u.ac.jp

レーザーなどの強い光の照射下では、従来の弱い光によって生じる線形な分極に加えて、電場の高次の項に比例する非線形分極が無視できなくなる。この現象は、超高速スイッチや大容量三次元メモリなど将来の光エレクトロニクス材料に応用できると期待されている。これらの実現のためには、三次 NLO 現象の起源である第二超分極率  $\gamma$  の値が大きい材料の開発が必要不可欠となる。中野らはこれまでに、対称 2 電子 2 軌道モデルにおける VCI(valence configuration interaction)法による解析から、化学結合の弱さに対応する指標であるジラジカル因子  $y$ [1]と  $\gamma$  との間に中間ジラジカル性の場合に  $\gamma$  が最大になるという相関を発見し、これに基づき新たな NLO 分子設計の指針を提案してきた[2]。また、非対称系に拡張したモデルの解析から、 $\gamma$  が電荷の非対称性と相関し、開殻系に対する非対称性の導入によって  $\gamma$  の絶対値がさらに増大することも予測されている[3]。一方、より具体的な三次 NLO 材料の創製を目指した分子設計指針を探索するにあたって、これらの理論モデルが実際の分子の特性をどの程度表しているかを検討することは非常に重要である。しかし、現在見出されている実在の非対称開殻分子系は未だ少なく、理論モデルの詳細な検討はなされていない状況にある。

この検討を行うには  $y$  と非対称性を操作できる系が必要になる。そこで本研究ではパンケーキ結合と呼ばれる共有結合的な分子間相互作用を持つ系の一種である 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA)二量体(Fig. 1)を考え、積層方向に電場を印加したものを非対称系ジラジカルモデルとして採用した。そして、 $\gamma$  を SOS(summation over states)法を用いて解析し、励起特性の寄与を明らかにすることで、非対称開殻系の理論モデルの有効性の検討を行い、実在の新規非対称開殻系の設計を行う。

Fig. 2 に各  $d$  における  $\gamma$  の電場依存性を示す。印加する電場強度を増加させるに従って、 $\gamma$  の値がまず正の極大値を取り、その後負の極小値を取り、最後にもう一度正の極大値を取るという変化をすることが明らかとなった。さらに、 $d$  を大きくする (より大きな開殻性を持つ)につれて、この  $\gamma$  の変化がより顕著になることも判明した。これらの特徴は理論モデルから得られた予測を定性的に再現しており、この理論モデルの実在分子系における妥当性が明らかとなった。詳細は当日報告する。

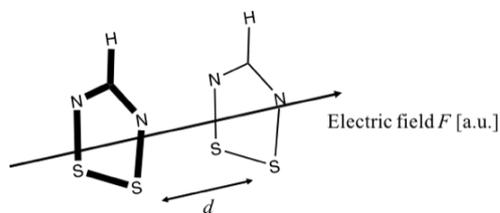


Fig. 1. DTDA 二量体の構造

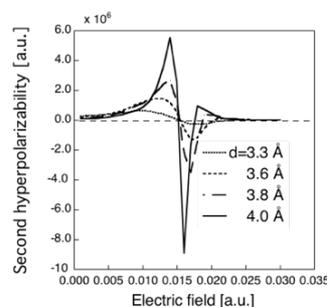


Fig. 2. 各  $d$  における  $\gamma$  の電場依存性

[1] E. F. Hayes et al. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2090 (1971)[2] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007), M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005), M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015)(perspective).[3] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)

Ir(III)(ppy)<sub>n</sub>(dpm)<sub>3-n</sub> 錯体の配位種が光特性に及ぼす影響に関する理論研究

○名取 圭紀, 青木 笙悟, 北河 康隆, 中野 雅由

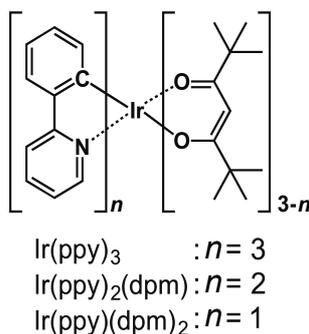
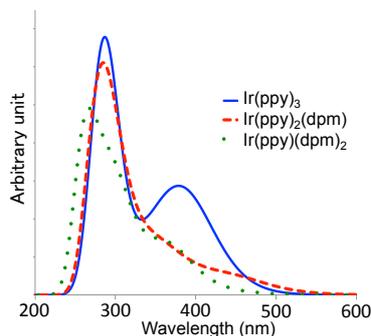
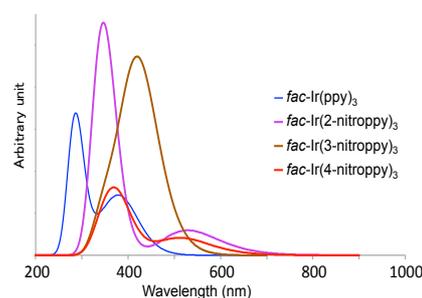
阪大院基礎工

yoshiki.natori@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、薄膜型ディスプレイ材料として、有機 EL 素子が広く利用されつつある。その材料としてリン光性発光で高発光収率を示す Ir(III)錯体が特に注目されている。その Ir(III)錯体の中で発光に起因する配位子に phenylpyridine (ppy) を用いた 3 配位体 Ir(ppy)<sub>3</sub> は高い発光量子効率を示すことが知られている<sup>1)</sup>。また、2 配位体でジケトナート (dipivaloylmethane: dpm) 配位子を有する Ir(ppy)<sub>2</sub>(dpm) は溶媒に対する溶解性が優れている<sup>2)</sup>。どちらも高い発光効率を示すが、配位種による構造と光特性の関係に関する具体的な知見は報告されていない。また、光特性に対する置換基効果に基づく具体的な設計指針もない。そこで、本研究では、異性体を含む Ir(III)(ppy)<sub>n</sub>(dpm)<sub>3-n</sub> 錯体において、配位子種と置換基が光特性に与える効果とその原因について、DFT および TD-DFT 計算を用いて電子状態レベルで詳細に解明した。

【方法】本研究で対象とした Ir モデル錯体の構造を Fig.1 に示した。各 Ir モデル錯体は ppy と dpm との配位数を変化させることにより構築した。それぞれのモデル錯体において S<sub>0</sub> 状態の分子構造を B3LYP/6-31G\* レベルで最適化し、その後、TD-B3LYP/6-31+G\* により S<sub>1</sub> から S<sub>30</sub> 状態まで計算し、吸収スペクトルを求めた。溶媒効果は IEFPCM 法で近似し、すべての計算でメタノール溶媒を仮定した。

【結果】Fig.2 にそれぞれのモデル錯体で得られた UV-Vis スペクトルを示した。各モデル錯体の中で 3 配位体 : *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> が約 287 nm で最も強い吸収、かつ、鋭いピークを示した。この吸収は ppy 配位子の π-π\* 遷移 (LLCT) に起因していると考えられる。このピークは、ppy の配位数の減少につれ、吸収強度の減少、およびブロード化がみられ、さらに短波長シフトすることが明らかになった。また、MLCT に起因する第 2 のピーク (約 378 nm) においても同様の傾向が見られた。これは Ir と ppy の広く非局在化した軌道から ppy の軌道への遷移を示していると考えられる。その原因を分子軌道解析により明らかにした。以上の結果より、配位種の変化により、光吸収が受ける影響を詳細に説明することに成功した。また、置換基に電子求引性・電子供与性官能基を用いた場合の傾向についても確認したので、報告する。

Fig.1 Framework of Ir(III)(ppy)<sub>n</sub>(dpm)<sub>3-n</sub>.Fig.2 Calculated UV-Vis absorption spectra of Ir(III)(ppy)<sub>n</sub>(dpm)<sub>3-n</sub>.Fig.3 Calculated UV-Vis absorption spectra of *fac*-Ir(III)(*x*-nitroppy)<sub>3</sub>.

- 1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrowa, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl.*, **75**, 4 (1999).
- 2) S. Ikawa *et al.* *Dyes and Pigments* **95**, 695 (2012).

## 分岐構造を持つポリマー系における吸水能の自由エネルギー解析

○半田 和也, 松林 伸幸

阪大院基礎工

handa-ka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】高分子は我々の日常生活に密接に関わっている。高分子の構造は多様で、例えば分岐構造に応じて柔軟性や引き裂き強度などの物理的性質を変化させることが可能である。

本研究では polyethylene 内に存在する短鎖分岐が polyethylene の吸水能に及ぼす影響を解析した。ポリマー分子は構造の細かな設計が困難で分岐構造が意図せず分子内に生成される。この分岐構造が polyethylene の重要な性質である疎水性に及ぼす影響を明らかにしたい。直鎖の polyethylene と短鎖分岐を持つ複数の polyethylene に対して分子動力学(MD)シミュレーションを行い、エネルギー表示溶液理論を用いて水の溶解自由エネルギー $\Delta G$ を算出し、その値を比較することで短鎖分岐の有無による  $\Delta G$  への影響を解析した。またポリマー構造論の考え方の一つであるセグメント化を  $\Delta G$  の実用計算に導入した。

【計算手法】短鎖分岐を持つ分子として poly[ethane-co(oct-1-ene)]と poly[ethane-co(hex-1-ene)]の2種類の骨格に対して分岐部分の質量比を変化させた分子を用意して、ポリマー分子を溶媒とした純溶媒系とその溶媒に溶質として水1分子を加えた溶液系を作成しMD計算を行った。平衡化を行った後、レプリカ交換MD法を用いて、圧力1 bar 温度298, 311, 325, 340, 357, 374, 392, 411, 431, 452, 474 及び498 K のレプリカで4 ns の計算を行い、エネルギー表示法を用いて  $\Delta G$  を計算した。

大きなポリマー分子に対してポリマーを概念上のセグメントで区切ることで、自由エネルギー計算の効率化を図った。その際の最適セグメントサイズを決定するため、エネルギー表示の計算時に、セグメントの大きさを変化させながら $\Delta G$ の計算を行い、最適なセグメントの大きさを検証した。

【結果】Table 1 は計算を行った直鎖の polyethylene と各質量比の分岐を持つ分子のそれぞれの  $\Delta G$  の値を示したものである。分岐を持つポリマー系での  $\Delta G$  値は直鎖の  $\Delta G$  値とほとんど変化が見られず、短鎖分岐による自由エネルギーへの影響はほぼ無いことがわかった。

Figure 1 は主鎖部分のセグメントの大きさを変化させて  $\Delta G$  値を計算した結果をプロットしたものである。二つの分岐を持つ骨格の系において、ともに  $\Delta G$  値が5重合体を一つのセグメントとしたところからセグメント化していないときの値とほぼ等しくなっている。このセグメントサイズは、直鎖の場合に求められたものと同じである。短鎖分岐は  $\Delta G$  計算のセグメント設定に影響を与えないことが示唆される。

	分岐部分 の wt%	$\Delta G$ [kcal/mol]
直鎖の polyethylene	0.0	0.5
poly[ethane-co(oct-1-ene)]	6.89	0.4
	22.2	0.5
poly[ethane-co(hex-1-ene)]	7.4	0.5
	17.6	0.6
	31.0	0.5

Table 1:分岐部分の質量比を変化させた系ごとの  $\Delta G$  値 (95%エラーは0.1 kcal/mol 以下)

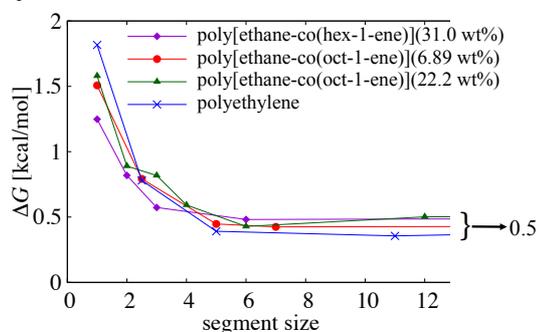


Figure 2:各系のセグメントサイズごとの  $\Delta G$  値(矢印の先の数字はセグメントを導入していない場合の値)

## 水の過冷却過程における水素結合破断の理論解析：

## 2次元反応座標系で遷移状態理論が破綻する例とその原因の追求

○菊辻 卓真<sup>1</sup>, 金 鋼<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup><sup>1</sup> 阪大院基礎工,

kikutsuji-ta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

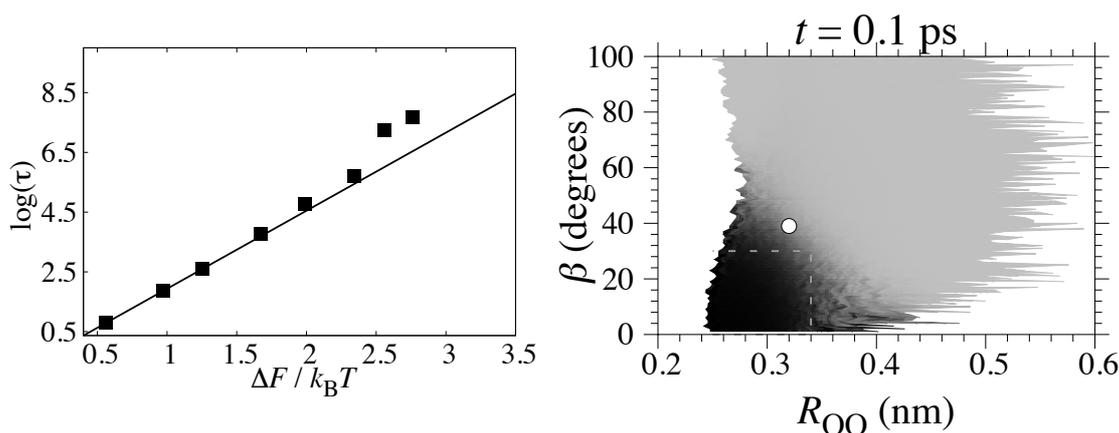
水素結合は水の高い融点や 4°C で最大となる密度などの様々な特異性の主な原因として考えられている。また過冷却状態にすると水素結合ネットワークによる四面体構造が際立ち、液液相転移などの異常性と相関があると議論されている。そこで本研究は水素結合の動的構造の温度依存性を解析するために、分子動力学(MD)シミュレーションにより、水分子の古典的水モデルである TIP4P の分子間の距離、角度を変数とする分布関数とその時間変化を解析した。

角度・距離を変数とする 2次元自由エネルギー曲面上には、水素結合定義域とそれ以外の低エネルギー範囲をつなぐ鞍点が存在しており、各温度での鞍点の自由エネルギー値によって水素結合寿命時間がボルツマン分布  $\tau \propto \exp(\Delta F/k_B T)$  で与えられることが見出された(左図)。

また水素結合ペアの分布関数の時間変化を解析すると、上記の鞍点以外の範囲を通過して結合が破断していくことが見られ、その効果が低温になるほど顕著になることがわかった(右図)。

特に水素結合ペアが結合範囲から隣接した破断範囲に遷移する割合を見ると、角度方向に遷移するものは距離方向に遷移するものに比べて短時間で多い。このことは水素結合が角度変化により短時間領域で多く破断する一方で、長時間では拡散による破断の影響が強くなることを意味している。

またそれぞれの時間差は温度が低温になるほど大きくなり、過冷却液体において水素結合している水分子の並進と回転運動は異なる時間スケールで行われていることがわかった。このことは水分子の運動機構が過冷却状態で著しく変化していることを意味している。



左:水素結合寿命  $\tau$  と鞍点自由エネルギー値の関係

右:温度 200K における角度と距離の分布関数。  $t=0$  ps と  $t=1$  ps における比率をプロットしている (○は鞍点位置を示す)

## 参考文献

- [1] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. 126, 204107 (2007)
- [2] P. Gallo, and M. Rovere, J. Chem. Phys. 137,164503 (2012)

## A DFT Insight into Core-shell Preferences for Bimetallic Pt<sub>42</sub>M<sub>13</sub> (M=Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, and Ir) Nanoclusters

○Jing Lu,<sup>1</sup> Kazuya Ishimura,<sup>2</sup> and Shigeyoshi Sakaki\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry (FIFC), Kyoto University, Takano-Nishihiraki-cho 34-4, Sakyou-ku, Kyoto 606-8103, Japan

<sup>2</sup>Institute for Molecular Science (IMS), Okazaki 444-8585, Japan

Sakaki.shigeyoshi.47@st.kyoto-u.ac.jp

**Introduction:** Transition metal alloyed Pt-based core-shell structures open a new way to reduce Pt content with keeping Pt catalytic activity. A number of efforts have been focused on the binary Fe-Pt, Co-Pt, Ni-Pt, Cu-Pt, Pd-Pt, and Ru-Pt nanoclusters.<sup>1</sup> In this study, the determining factors for forming core-shell structure of bimetallic alloy nanoclusters Pt<sub>42</sub>M<sub>13</sub> (M = Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, and Ir) are systematically explored using density functional theory.

**Computational:** Geometry optimizations of Pt<sub>42</sub>M<sub>13</sub> clusters (Scheme 1) were performed, using VASP with PBE functional. SMASH and Gaussian09 program were also used to perform single point calculations with PBE and B3LYP functional.

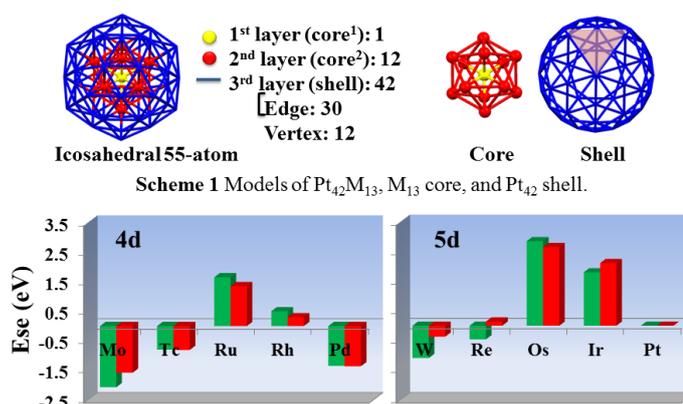
**Results and Discussion:** The calculated segregation energy shows that M-core and Pt-shell structure (named M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>, hereafter) is preferred in the cases of M = Ru, Rh, Os, and Ir, as shown in Figure 1. For the combinations of Mo-Pt, Tc-Pt, W-Pt, and Re-Pt, however, the segregation energies are -2.07 eV, -0.81 eV, -1.09 eV, and -0.46 eV, respectively, indicating that M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> structure (M = Mo, Tc, W, and Re) is not stable. For the 4d metals, the segregation energy increases as going from Mo to Ru and then decreases as going from Ru to Pd. Though the same trend is found for the 5d metals, the value shifts to more positive (or less negative).

The cohesive energies of pure Ru<sub>13</sub>, Rh<sub>13</sub>, Os<sub>13</sub>, and Ir<sub>13</sub> in the core structure are larger than that of Pt<sub>13</sub>. The larger cohesive energy is favorable for the M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> structure. On the other hand, the cohesive energy of Pd<sub>13</sub> is smaller than that of Pt<sub>13</sub>, leading to the instability of the Pd<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> structure. The distortion energy and root mean square displacement of icosahedral M<sub>13</sub> are small in M = Ru, Rh, Os, and Ir. The small distortion means that the icosahedral M<sub>13</sub> is stable. Also, the distortion energy of the Pt<sub>42</sub> surface in the M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> cluster is lower than that in the Pt<sub>55</sub> cluster, which also contributes to the stability of Pt<sub>42</sub> shell. These three factors are important for stabilizing the M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> core-shell structure.

In the cases of metals in group VI and VII, the optimized structure of isolate M<sub>13</sub> is significantly different from icosahedral structure, indicating that the icosahedral M<sub>13</sub> (M = Mo, Tc, W, and Re) is unfavorable. The instability of icosahedral M<sub>13</sub> core is the major reason why these metals do not have M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> structure.

NBO charge (at the PBE/LANL2DZ level) indicate that the charge transfer (CT) occurs from Pt *d* orbital to M in the M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> (M = Ru, Rh, Os, and Ir). Compared with the 4d<sup>7</sup> and 5d<sup>6</sup> configurations of Ru and Os in the ground states, the *d* orbital populations of Ru and Os in the Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> and Os<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> increase by 2.49 e and 3.19 e, respectively. These results suggest that the large CT of *d* orbital from Pt to M and metal with incompletely occupied *d* orbital are favorable for the M<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> core-shell structure.

**Reference:** (1) L.-L. Wang and D. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14023.



**Figure 1** Calculated segregation energy ( $E_{se}$ ) of M<sub>13</sub>Pt<sub>42</sub>. Green color means  $E_{se}^1$  ( $E_{se}^1 = E[(PtM_{12})Pt_{41}M^{edge}] - E[(M_{13})Pt_{42}]$ ) and red color means  $E_{se}^2$  ( $E_{se}^2 = E[(PtM_{12})Pt_{41}M^{vertex}] - E[(M_{13})Pt_{42}]$ )

## CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Adsorptions in a Flexible Metal-Organic Framework: A Combined Study of Cluster Model and Periodic Boundary Computational Methods

○Jia-Jia Zheng<sup>1,2</sup>, Shinpei Kusaka<sup>1</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>1,3</sup>, Susumu Kitagawa<sup>1</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>WPI-iCeMS Kyoto Univ., <sup>2</sup>FIFC Kyoto Univ., <sup>3</sup>Dept. Appl. Chem. Nagoya Univ.

jzheng@icems.kyoto-u.ac.jp

**Introduction:** Flexible metal-organic frameworks (MOFs), which undergo structural transformations in response to external stimuli such as gas adsorption, have attracted great attention in recent years. In particular, gas separation and gas storage by a flexible MOF is interesting. Recently, a flexible Mn(II)-based MOF, [Mn(bdc)(dpe)], (H<sub>2</sub>bdc = 1,4-benzenedicarboxylic acid, dpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene), was synthesized and demonstrated to exhibit different adsorption behaviours for CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, as follows; the gate-opening type adsorption occurs for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> but does not for CO<sub>2</sub>, which leads to the excellent gas-separation ability.<sup>1</sup> Theoretical study on gas adsorption in this MOF is important to understand the selectivity of one gas molecule to other similar one. Also, it is challenging to estimate accurately the interaction energy between gas molecule and MOF, because the post-HF calculation must be employed to incorporate dispersion interaction but it is difficult for MOF.

In this work, we theoretically investigated CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorptions in this flexible MOF using a hybrid method combining periodic DFT (PBE-D3) for infinite system and SCS-MP2 for cluster model to disclose the reasons for the difference in adsorption behavior between CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and the gate-opening mechanism.

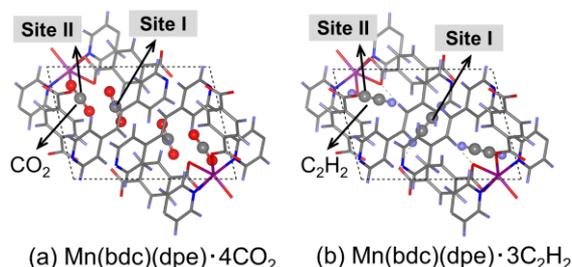
**Computational Methods:** Geometry optimization was carried out using PBE+D3 functional with periodic boundary condition as implemented in the VASP program. Binding energies of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> were calculated with Eq (1).

$$\text{BE}^{\text{SCS-MP2:PBE-D3}} = \text{BE}^{\text{PBE-D3}} + \text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{H-G}) - \text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{H-G}) + \text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{G-G}) - \text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{G-G}) \quad (1)$$

where  $\text{BE}^{\text{PBE-D3}}$  is the binding energy calculated with the crystal structure,  $\text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{H-G})$  and  $\text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{H-G})$  are interaction energies between gas molecule and cluster models calculated by SCS-MP2 and PBE-D3 methods, respectively, and  $\text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{G-G})$  and  $\text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{G-G})$  are gas-gas interaction energies.

**Result and Discussion:** In Mn(bdc)(dpe), two asymmetrical adsorption sites (I and II) were found for both CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Figure 1). However, the adsorption structures of these two gas species are different, which agree with their adsorption amounts (4 and 3 molecules per unit cell for CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, respectively). The calculated CO<sub>2</sub> binding energies (BEs) for sites I and II decrease in the order I > II, suggesting that CO<sub>2</sub> adsorption occurs first at the site I. The PBE-D3 method overestimates the CO<sub>2</sub> binding energy at the site I but the SCS-MP2:PBE-D3-calculated value (−6.98 kcal mol<sup>−1</sup>) agrees well with the experimental result (−6.98 ~ −7.21 kcal mol<sup>−1</sup>). These results suggest that SCS-MP2 correction is of considerable importance to investigate correctly the adsorption behaviour. In the adsorption of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, the calculated BEs suggest that adsorption at the site II (−5.19 kcal mol<sup>−1</sup>) is more favourable than that at the site I (−3.08 kcal mol<sup>−1</sup>). The smaller BE of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> arises from the larger deformation energy of framework, suggesting that a larger structural transformation of Mn(bdc)(dpe) occurs upon C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorption. In addition, calculations based on a supercell consisting of two unit cells suggest that initial CO<sub>2</sub> adsorption tends to be homogeneous whereas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorption is inhomogeneous. Details of the gate-opening mechanism and the reasons for the difference in adsorption behaviour between CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> will be discussed in the presentation.

1. Foo, M. L.; Matsuda, R.; Hijikata, Y.; Krishna, R.; Sato, H.; Horike, S.; Hori, A.; Duan, J.; Sato, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3022.



(a) Mn(bdc)(dpe)·4CO<sub>2</sub> (b) Mn(bdc)(dpe)·3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
Figure 1. Optimized adsorption structures of CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Mn(bdc)(dpe).

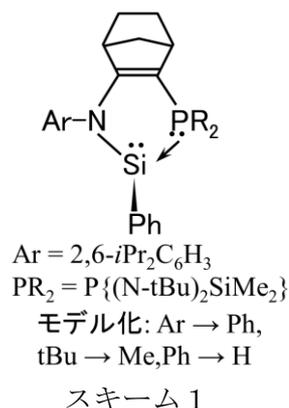
ルイス塩基安定化シリレン分子を用いた  
可逆的 Si-Si(H)結合生成反応の機構解明と制御

○中垣 雅之<sup>1</sup>, Ricardo Rodriguez<sup>2</sup>, 加藤 剛<sup>2</sup>, 榎茂好<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大福井セ, <sup>2</sup>トゥールーズ大ヘテロ化研

nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】ケイ素化合物は最近、遷移金属錯体類似の反応性を示すことが報告され注目されている。例えば、ルイス塩基によって安定化されたシリレン(スキーム 1)は、室温においてフェニルシランの可逆的な S-H 結合の切断・再生反応を行う<sup>1</sup>。これは遷移金属における酸化付加・還元脱離反応に類似しており触媒反応などへの応用も期待されている。ルイス塩基による始原系の安定化が可逆性に寄与していると定性的に説明されているが、どのような機構で進行するのか、何故、反応障壁が低く、又、可逆反応であるのかなど詳細な解明は行われていない。本研究では、理論計算により反応機構と電子的過程を明らかにし、電子構造の観点から反応の理解を深め、効率的な分子設計の提案を目的とする。



【計算方法】シリレンは大きな置換基を持つことからスキーム 1 に示すようにモデル化した。構造最適化には B3LYP-D3 法を、エネルギーの評価には SCS-MP2 法を用いた。基底関数は DFT には 6-31G\*を用い、SCS-MP2 法には 6-311G\*\*を用い、SiH<sub>3</sub>Ph に diffuse 関数を加えた。また、溶媒効果は PCM 法で考慮した。

【結果及び考察】複数の反応経路を検討した結果、図 1 に示す遷移状態を経る反応経路が得られた。溶媒効果を加えた反応障壁は 25.6 kcal/mol であり、室温で起こるといふ実験結果と矛盾しない。Si-Si 結合長は 2.348Å と生成物の結合長(2.359Å)に非常に近い。一方解離する水素原子はシランケイ素からは 1.715 Å、シリレンケイ素からは 1.972 Å に位置しており、シリレンケイ素との結合は形成されていないことから Si-Si 結合生成は Si-H 結合生成に先行して起こる。また P 原子は生成物ではシリレンケイ素からは解離するが、遷移状態での Si-P 結合長(2.285 Å)は反応物(2.334 Å)よりも短い。

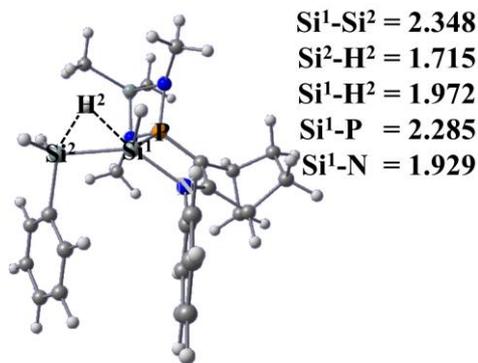
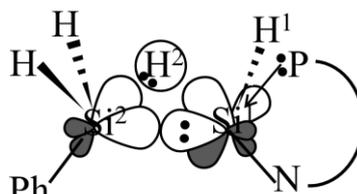


図 1 遷移状態構造

始原系における Si-P 結合エネルギーは 18kcal/mol であり、この Si-P 結合の存在のため Gibbs 反応エネルギーは 6 kcal/mol になる。ルイス塩基を持たない通常のシリレン分子では遷移状態で解離した水素原子はシリレンケイ素の空の 3p 軌道と相互作用する。一方、ルイス塩基を持つシリレンではケイ素の 3p 軌道はルイス塩基が配位しているため、水素原子は N-Si σ\*軌道と相互作用する(スキーム 2)。この結果、P-Si 結合の背面を水素原子が通る遷移状態は N-Si 結合の背面を通る遷移状態よりも 6.7 kcal/mol 不安定である。当日は P-Si, P-N 結合の強さを変化させたモデル計算の結果についても報告する。



スキーム 2

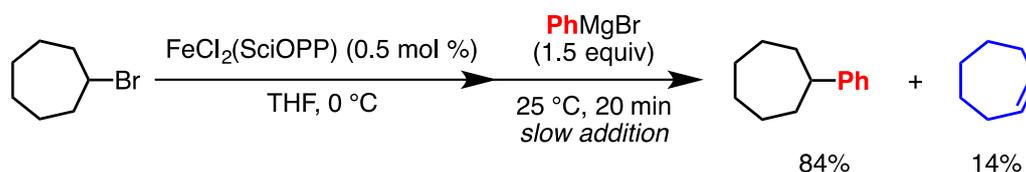
[1] R. Rodriguez et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14355 (2016).

## Computational Insights on Mechanism Iron-SciOPP-Catalyzed Alkyl–Aryl Coupling Reaction

○[Akhilesh K. Sharma](#)<sup>1</sup>, Sho Nakajima<sup>2</sup>, W. M. C. Sameera<sup>1,3</sup>, Masaharu Nakamura<sup>2</sup>, and Keiji Morokuma<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, <sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>3</sup> Department of Chemistry, Hokkaido University, sharma.akhileshkumar.2x@kyoto-u.ac.jp

Cross coupling reactions are important tools for synthesis of commercially important compounds. Recently, the Fe-catalyzed coupling reaction has gained importance due to economic and ecological advantages.<sup>1</sup> Although considerable progress has been made in Fe-catalyzed cross-coupling reactions, mechanistic understanding of these reactions still lags behind.<sup>2</sup> Fe-bisphosphine, -amine and -NHC complexes have been used extensively for C-C coupling reactions. To gain mechanistic insight we have computationally studied Fe-SciOPP-Catalyzed Kumada-Tamao-Corriu coupling between alkyl-halides and aryl Grignard reagents.<sup>3</sup> Using DFT method the mechanism of coupling product and byproduct formation is explored. It will help in reducing the byproduct yield. The different oxidation states and spin states for Fe-catalyzed C-C bond formation step are explored. In the poster the details of the results obtained by computational study will be presented.



### References

- (1) Bauer, I.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170.
- (2) (a) Hatakeyama, T.; Hashimoto, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Seike, H.; Takaya, H.; Tamad, Y.; Ono, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674. (b) Bedford, R. B. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1485. (c) Cassani, C.; Bergonzini, G.; Wallentin, C.-J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1640.
- (2) (a) Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y.-i.; Okada, Y.; Itoh, T.; Hashimoto, T.; Kawamura, S.; Ogata, K.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1030.

## 凝集誘起発光を示すアルキルアミノアレンにおける発光挙動の理論化学的解析

○鈴木 聡, 諸熊奎治

京大 福井センター

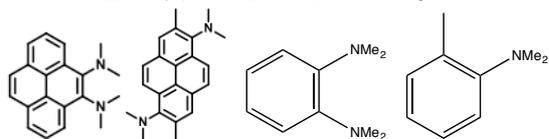
suzuki.satoshi.8v@kyoto-u.ac.jp

**[序論]**凝集誘起発光 (AIE) は液相中で発光しない分子が凝集により発光量子収率を劇的に高める現象であり、テトラフェニルエチレン (TPE) が代表的な骨格として知られている[1]。その原理としてフェニル基の回転が周辺からの立体的な制約により抑制されると考えられてきた。

TPE 骨格を持たない AIE 分子として佐々木らによってアルキルアミノ基を導入したアントラセン類が報告された[2]。この分子では TPE とは異なる分子変形が重要になっていると考えられる。無輻射失活はポテンシャルエネルギー曲面の交わる円錐交差、特に最低エネルギー円錐交差 (MECI) で起こる確率が高いので、液相中での MECI を計算し凝集時と比較することで凝集による発光性の変化が議論できると考えられる。我々は MECI 付近ではアントラセン骨格の大きな歪みをアミノ基の回転による共役で補償し、エネルギーが垂直励起状態より大ききさがっており、これが液相中でこの分子が発光しづらい原因であることを示した[3]。また、ONIOM による計算から凝集時に MECI が大きく不安定化し無輻射失活が起こりにくくなることもわかった[4]。

最近新たにピレン骨格の特定の位置にアルキルアミノ基を導入した分子 **1** は AIE 特性を示すのに対し、**2** は溶液中でも発光し AIE 特性を持たないことがわかった[5]。このことから、適当な芳香族炭化水素の適当な位置をアルキルアミノ基で置換すれば AIE 特性を示すのではないかと予想される。そこで、モデル化合物としてアルキルアミノ基で二置換されたベンゼン、ナフタレン(AAB, AAN と呼ぶ)と、アルキルアミノ基とメチル基を持つベンゼン、ナフタレン(MAB, MAN と呼ぶ)を考え、失活過程を議論する。モデル化合物の失活過程から重要な反応座標がわかれば一般の芳香族化合物への応用は容易に可能であると期待できる。

**[計算結果]**AAB, MAB の MECI を(10e,8o)CASSCF/6-31G で最適化した。得られた MECI と  $S_1$  フランクコンドン状態の間に遷移状態があることが示唆されたので、 $S_1$  面上での極小点と遷移状態の探索を TD-B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。CASSCF の計算は GAMESS, TDDFT 計算は Gaussian16 を用いて行った。AAB, MAB の PES は似通っており、どちらもフランクコンドン状態からアルキルアミノ基に置換された炭素位置における ring-puckering mode に沿って MECI に到達するということがわかった。違いとして、MAB の場合に比べて AAB の方が遷移状態が低く、AAB の方が光りにくいと考えられる。これは変位するアルキルアミノ基の隣のもう一つのアルキルアミノ基が遷移状態を安定化しているからだとわかった。同様に AAN と MAN の比較からも AAN の方が光りにくいと考えられる。同様にして分子 **1** においても隣接するアルキルアミノ基が遷移状態を安定化し、溶液中で発光しにくくなっていることが AIE 特性の原因だと予想される。

分子 **1**分子 **2**

AAB

MAB

[1] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 5361-5388[2] Sasaki, S.; Igawa, K.; Konishi, G., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 5940-5950[3] Sasaki, S.; Suzuki, S.; Sameera, W. M. C.; Igawa, K.; Morokuma, K.; Konishi, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 8194-8206

[4] 鈴木、諸熊 第 19 回理論化学討論会(2016)

[5] Sasaki, S.; Konishi, G., to be submitted

## 分子動力学法による水の分子間振動の 3 次元赤外・ラマン分光解析

○梅原一起, 谷村吉隆 (京大院理)

京大院理

[umehara@kuchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:umehara@kuchem.kyoto-u.ac.jp)

水の多様な性質は水素結合によるものであり、静的な性質のみならず動的な性質にも大きな影響を及ぼしている。そのため水の分子間相互作用の解明は重要な課題だと考えられる。しかし、水素結合ネットワークは常に揺らいでいて非常に複雑であり、振動が非調和的でしかも低振動領域の振動モードが密集しているため解析が困難であることから今まで十分な解析が行われてこなかった。近年、その解析手段として多次元振動分光法が注目を浴びている。シグナルの大部分が調和的振動からの寄与である 1 次元振動分光法では解析に限界がある一方で、多次元振動分光法は、非調和的振動、振動モードモードカップリング、振動モードのエネルギー移動及び緩和過程など複雑なダイナミクスを追うことができる。水の分子間振動には  $300\text{cm}^{-1}$  以下に並進振動、 $400\sim 1000\text{cm}^{-1}$  に稗動振動が存在し、いずれもが水の挙動を知る上で重要だと考えられている[1]が、並進振動を十分に励起しない赤外パルスのみを用いた多次元振動分光法では並進振動に関する十分なスペクトルを得ることはできなかった。そこで、本研究では常温水に対し、赤外パルスに加えて赤外パルスよりも並進振動を励起することができるラマンパルスを使った 3 次元振動分光法で MD による理論解析を行った。実験においては近年のレーザー技術の進歩により赤外 (THz) 領域や非線形ラマン分光[2]が行われるようになってきており、本研究の結果はそれらの実験に先立つものである。結果、図 1 に示すように稗動モードだけではなく並進モードのスペクトルが強く出現した。また、双極子モーメントや分極率を永久項と誘起

項にそれぞれ分離して計算することで各振動モードとそれらのカップリングのシグナルの分離を図った。

図 2 に並進モードのシグナルのみを分離したものを示す。図 1 では並進モードのシグナルが稗動モードのシグナルの裾野の影響を受けていて形が歪められているが、図 2 では並進モードの高速なスペクトル拡散の様子がはっきりと分かる。さらに、水の並進モードに関するエネルギー緩和や移動の時間スケールをシグナルの強度変化を追うことで決定した。

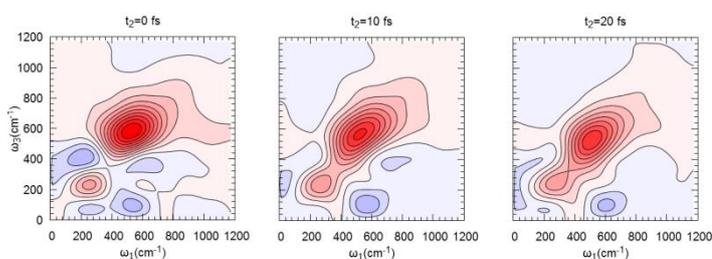


図 1: 7 次のラマン分光法によるスペクトルの時間変化

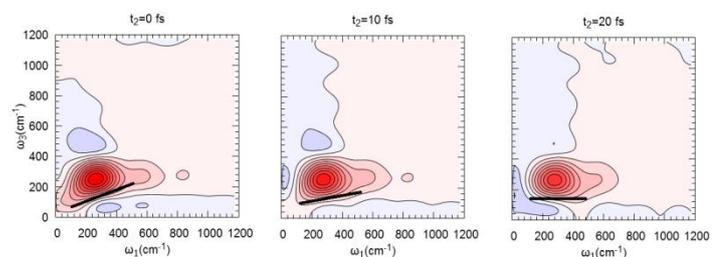


図 2: 7 次のラマン分光法における並進モードの分離及びその時間変化

[1]: T Yagashi, S Saito, Acc. Chem. Res. **42**, 1250(2009).[2]: H. Frostig, et.al, Nat. Photonics, **9**, 339(2015).

# P36

## 場の量子論によるキラル分子の電子カイラリティーに関する理論的研究

○伊藤 圭人<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

ito.keito.68c@st.kyoto-u.ac.jp

QED (Quantum ElectroDynamics, 量子電磁力学) は荷電粒子と光子の相互作用を扱う場の量子論である。我々は QED に基づき定義された局所物理量を用いて、原子・分子系の微小領域の物性評価を行っている [1]。量子力学は全空間の期待値を扱うため、物理量の局所的な寄与は失われてしまう。一方、場の量子論を用いると空間の各点での物性評価を行うことができ、全く新たな観点から微小領域の局所的描像を調べられる。

場の量子論において、電子スピンの運動方程式は、立花により提唱されている量子電子スピン渦理論 [2] によって以下の形に導かれる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}_e(x) = \hat{t}_e(x) + \hat{\zeta}_e(x) \quad (1)$$

スピン角運動量密度  $\hat{s}_e$ 、スピントルク密度  $\hat{t}_e$ 、およびツェータ力密度  $\hat{\zeta}_e$  は以下のように定義される。

$$\hat{s}_e = \frac{\hbar}{2} \hat{\psi}^\dagger \Sigma^k \hat{\psi}, \quad \hat{t}_e = -\varepsilon_{ijk} \hat{\tau}_e^{\Pi ij}, \quad \hat{\zeta}_e = -\partial_k \hat{\phi}_5 \quad (2)$$

ここで、 $\hat{\Sigma}$  は  $4 \times 4$  パウリ行列である。 $\hat{\phi}_5$  はツェータポテンシャルと呼び、次のように表される。

$$\hat{\phi}_5 = \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}^\dagger \gamma_5 \hat{\psi}, \quad \gamma_5 = i\gamma^0 \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \quad (3)$$

電子スピンの運動方程式は、電子スピンのスピントルクによって駆動し、さらにツェータ力によって補われもすることを表している。定常状態においてもスピントルク密度とツェータ力密度は存在し、両者が互いに拮抗し局所的に釣り合っている。スピントルクは量子力学におけるハイゼンベルクの運動方程式に現れるトルクに対応するが、ツェータ力は局所的な効果を表し量子力学では記述できない量である。

ツェータポテンシャルは右手型電子と左手型電子の密度差に比例するため、分子の構造や対称性に関連した性質を持つ。分子軌道スピノルが  $n$  回回転対称性を持つならばツェータポテンシャルも  $n$  回回転対称性を持ち、分子軌道スピノルが鏡映対称性を持つならばツェータポテンシャルは鏡映面に対して符号が逆転する。

キラル分子は自身と鏡像を重ね合わせることのできない性質 (キラリティー) をもつ分子である。キラル分子のカイラリティー密度を全空間で積分すると 0 でない値が得られ、分子のカイラリティーの違いにより電子のカイラリティーが異なることが確認できる。局所物理量であるツェータポテンシャルはカイラリティー密度と比例関係にある。ツェータポテンシャルを調べることでカイラリティーの局所的描像が得られる。本研究では分子全体における空間各点でのカイラリティーに着目し、キラル分子の構造と電子カイラリティーの関係について調べる。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 943, 138 (2010).
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. 50, 669-688 (2012).

QED に基づく時間依存性ハミルトニアンを用いた  
時間発展シミュレーションについての研究

○高橋俊貴<sup>1</sup>, 伊藤圭人<sup>1</sup>, 市川和秀<sup>1</sup>, 立花明知<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

takahashi.toshiki.78m@st.kyoto-u.ac.jp

歴史上最も早く構築された場の理論である量子電磁力学 (QED) は物理学史上最も精密な理論とされ、 $g$  因子の理論値を求めることやラムシフトの予言等、その他様々な物理量、物理現象が QED によって説明されてきた。QED に基づく計算の多くは、無限の過去と無限の未来で定義された漸近場を用いた、共変的摂動論によって行われている。しかし、そのような摂動論を用いた方法は系の時間発展を時々刻々と追うことには適していない。摂動論によって得られる結果は、無限の過去から無限の未来への遷移に過ぎないのである。場の演算子を時々刻々と追うには非摂動的な方法が必要不可欠となる。特に、場の理論である QED のハミルトニアンは時間に依存し、演算子と状態ケット (波動関数) のそれぞれの時間発展を考慮する手法が必要である。これは「双対コーシー問題」と呼ばれている。[1] まずは場の演算子 (各時空点で定義されたハイゼンベルク演算子) を求め、それを用いてその瞬間の QED ハミルトニアンを決定し、同時にその場を基底としたときの展開関数として波動関数が時々刻々求まる。こうすることで、ある瞬間瞬間の粒子の動きを捉えることができるのである。

本研究グループではそのような QED に基づく量子現象の時間発展を計算するシミュレーションプログラムパッケージ、QEDynamics[2] を開発してきた。本発表では先行研究 [3, 4] では考慮されていなかった光子の運動項や遅延ポテンシャルの影響を新たに加えた時間依存性の QED ハミルトニアンを用いて、電子及び光子からなる系の時間発展を計算した。それらの項を取り入れたハミルトニアンは、その密度演算子が以下のように表される。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{QED}}(x) = & \frac{1}{8\pi} \hat{E}_T^2(x) + \frac{1}{8\pi} \left( \vec{\nabla} \times \hat{A}(x) \right)^2 - \frac{1}{c} \hat{j}(x) \cdot \hat{A}(x) + \frac{1}{2} \hat{\rho}(x) \hat{A}_0(x) \\ & + c \hat{\psi}(x) \left( -i\hbar \gamma^k \partial_k + m_e c \right) \hat{\psi}(x), \end{aligned} \quad (1)$$

計算結果として、ハミルトニアンについては、その時間変化を示した後、上記の項を含めていなかった先行研究との比較を行った。また、具体的な物理量として、ある点での電子電荷密度の、その計算に必要な波動関数及び場の演算子について双対コーシー問題と対応させながら、計算方法及び計算結果を述べる。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Math. Chem. **54**, 661 (2016).
- [2] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana  
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014).
- [4] M. Fukuda, K. Naito, K. Ichikawa, and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **116**, 932 (2016).

## 実験から得られるフォースカーブから平面基板上的溶媒・コロイド粒子の数密度分布を求める分析理論：

### 粒子間動径分布関数と OZ-HNC を用いる新手法

○橋本 康汰, 天野 健一, 西 直哉, 作花 哲夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大院工

hashimoto.kota.27z@st.kyoto-u.ac.jp

固液界面において液体分子やコロイド粒子は層状の構造を取る。特に液体分子の場合はこの構造を溶媒和構造と呼ぶ。溶媒和構造やコロイド粒子の数密度分布の解明は、固液界面における濡れ性や化学反応の理解に重要である。以降、液体分子とコロイド粒子を区別せず共に「粒子」と表現する。

原子間力顕微鏡(AFM)と表面力測定装置(SFA)による測定結果から数密度分布を計算する手法が天野・橋本ら[1,2]によって開発されている。AFM を用いると液中で基板と探針の間に働く力が測定できる。また、SFA を用いると液中で直角に交差した円柱形の固体基板間に働く力を測定できる。これらの力を基板—探針間、または円柱—円柱間の距離ごとにプロットしたグラフをフォースカーブと呼ぶ。このフォースカーブの中には基板上における粒子の数密度分布の情報が含まれており、本研究ではその情報を定量的に求める事を目的としている。

上記の手法[1,2]では、まずフォースカーブの力を平面—平面間の圧力に変換する。次に平面—粒子間の二体ポテンシャルを設定し、さらに Kirkwood の重ね合わせ近似を用いることで、基板上の数密度分布を求める。この手法の欠点として、平面—粒子間二体ポテンシャルの設定の難しさと、粒子のバルク数密度が比較的高い時に Kirkwood の重ね合わせ近似の精度があまり良くない事が挙げられる。そこで、平面—粒子間二体ポテンシャルの代わりに比較的求めやすい粒子—粒子間動径分布関数を用い、さらに Kirkwood の重ね合わせ近似の代わりに精度の良い Hyper-Netted Chain (HNC) 近似を用いた新手法を開発した。この手法ではまずフォースカーブから HNC 近似を用いて単位面積当たりの平面—平面間の間接相関関数を求める。平面—平面間の Ornstein-Zernike(OZ)方程式より、間接相関関数は平面—粒子間二体分布関数と平面—粒子間直接相関関数の積分方程式となる。さらに平面—粒子間の OZ 方程式より、平面—粒子間二体分布関数と平面—粒子間直接相関関数の関係が粒子—粒子間動径分布関数を用いて表される。Picard による反復計算法をこの二つの方程式に用いる事で平面—粒子間二体分布関数が求められる。ところで、この手法では液体を挟み込んだ 2 つの表面の平面—粒子間ポテンシャルが同じでなければならない。そこで、この手法を 2 つの表面材質が同じ条件下で測定された SFA によるフォースカーブ[3]に適用した。図 1 はヘプタン/水/AOT 系におけるマイカ—マイカ表面間のフォースカーブを、マイカ上の AOT 逆ミセルの数密度分布に変換した結果である。この結果から逆ミセルの表面過剰量は  $1.28 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  と求めることが出来た。今後は他の SFA の実験結果や、探針と基板が類似した材質である場合の AFM の実験結果などに適用し、固液界面におけるコロイド粒子や液体分子の構造について定量的に研究していく予定である。

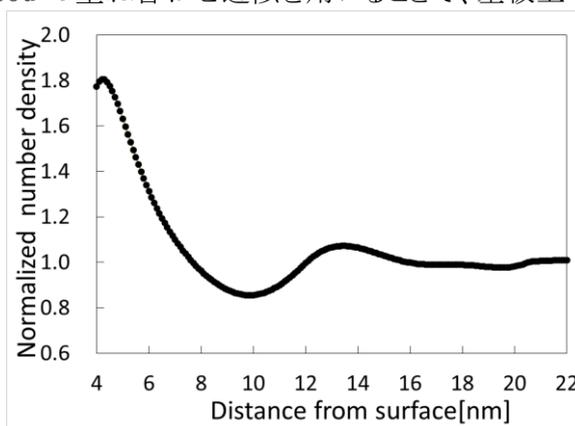


図 1 マイカ上の AOT 逆ミセルの規格化数密度分布。バルク数密度は  $1.06 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$ 。

[1] K. Amano et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 15534 (2016).

[2] K. Hashimoto and K. Amano, arXiv : 1507.06137 (2015).

[3] J. Parker, P. Richetti and P. Kekicheff, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 12 (1995).

脂質膜を志向した分子性二次元流体のための積分方程式理論

○矢木 智章<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大 ESICB

yagi.tomoaki.76@st.kyoto-u.ac.jp

**【緒言】** 脂質二重膜や Lagmuir-Blodgett 膜などの物質中では分子は配向秩序を持った状態で二次元空間に閉じ込められている。すなわちこれらの物質は、その構成分子が二次元方向の運動のみが許された二次元流体であるとみなすことができる。本研究では、分子性二次元流体を扱うための積分方程式理論の開発を行った。

**【理論】** 分子性二次元流体のモデルとして、分子が  $xy$  平面を並進運動し、 $z$  軸周りのみ回転運動する系を考える(図 1)。この系に対して Ornstein-Zernike の式は、

$$h(\mathbf{r}_{12}, \theta_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}, \theta_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 \langle c(\mathbf{r}_{13}, \theta_{13}) h(\mathbf{r}_{32}, \theta_{32}) \rangle_{\theta_3}$$

と書ける。 $h, c, \rho$  はそれぞれ分子間の全相関関数、直接相関関数、数密度である。分子間の相関  $h, c$  は分子間の相対的配向を表す  $\theta$  の関数であり、これが上式の取り扱いを難しくしている。この困難を解消するため、相互作用点モデルを用いて、分子間相関を相互作用点間の関数で表すようにした。詳細は省略するが、相互作用点間の相関関数についての Ornstein-Zernike の式を、

$$h_{\alpha\gamma} = \sum_{\mu\nu} \omega_{\alpha\mu} * c_{\mu\nu} * \omega_{\nu\gamma} + \rho \omega_{\alpha\mu} * c_{\mu\nu} * h_{\nu\gamma}, \quad \omega_{\alpha\gamma}(r) = \int d\mathbf{r} e^{-\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} J_0(kl_{\alpha\gamma})$$

として導いた。ここで、 $\omega$  は分子内相関、 $l$  は  $xy$  平面に射影した相互作用点間の距離、 $J_0$  は零次のベッセル関数、 $*$  は畳み込み積分を、また添字のギリシャ文字は分子の各相互作用点を表している。

**【結果】**  $xy$  平面に対して平行な等核二原子分子よりなる Lennard-Jones 二次元流体に対して相互作用点間の動径分布関数の計算を行った。図 2 に PY 近似及び HNC 近似を用いて今回開発した理論から得られた動径分布関数と分子動力学(MD)法及びモンテカルロ(MC)法から得られた結果を比較して示す。積分方程式より得られた動径分布関数は、分子シミュレーションから得られた結果と概ね一致している。当日は脂質膜を志向したモデルについての計算結果も合わせて報告する。

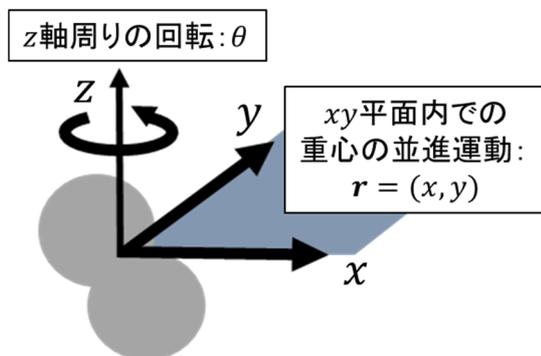


図 1.分子性二次元流体のモデル

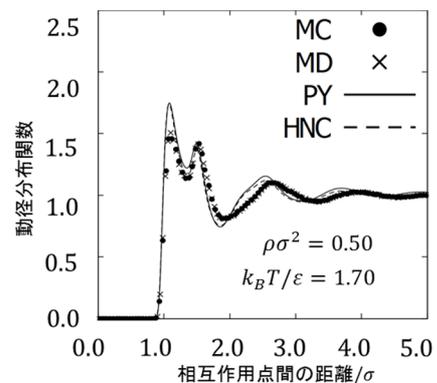


図 2.相互作用点間の動径分布関数

**【参考文献】**

[1]J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986)

## 金属微粒子上の NO 二量化反応に関する理論研究

○高木 望<sup>1</sup>, 石村 和也<sup>2</sup>, 福田 良一<sup>1</sup>, 江原 正博<sup>1,2</sup>, 榎 茂好<sup>1,3</sup><sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>京大 FIFC

takagi@esicb.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 稀少金属の減量・代替を指向した新規触媒の開発が活発におこなわれ、汎用金属に貴金属を微量加えた混合金属触媒が CO 酸化や NOx 還元に対して、単一貴金属触媒と同等以上の高活性を示すことが報告され、興味を持たれている。新規な触媒の効率的な設計のためには、金属微粒子の構造や電子状態、分子の吸着特性、触媒反応のメカニズムと電子的プロセスに関する理論的な理解が必要不可欠である。本研究では、金属微粒子上の NO-CO 反応、特に NO の二量化過程に着目し、Cu 微粒子(Cu<sub>38</sub>)およびコアシェル型 Cu-M 混合金属微粒子(Cu<sub>32</sub>M<sub>6</sub>)における相違点について考察をおこなった。

【計算方法】 理論計算には、DFT(B3LYP)法と CASSCF 法を用い、Cu には Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を、C, N, O のは Huzinaga-Dunning の double- $\zeta$  基底に  $d$  分極関数を 1 つ加えたものを用いた。計算は、Gaussian09、SMASH、GAMESS プログラムパッケージを使用した。

【結果と考察】 金属微粒子上の NO-CO 反応では、N-O 結合の解離過程が含まれていると考えられている。しかし、NO の解離吸着は、Cu<sub>38</sub> および Cu<sub>32</sub>Ru<sub>6</sub> 微粒子上では大きなエネルギー障壁(> 80 kcal/mol)をもつことが示された。そこで、NO + NO の共吸着構造 **3** および **5** から、N-O 結合の解離より先に N-N 結合が形成される過程を検討したところ、11 kcal/mol の活性化障壁で N-N 結合が形成され、Cu 表面上に ONNO 型の NO 二量体構造を有する安定な中間体 **6** を発熱的に生成することが示された(Figure 1)。この安定な NO 二量体構造は短い N-N 結合をもち(R(N-N) = 1.443 Å)、気相中の実験で報告されている NO 二量体の構造(R(N-N) = 2.263 Å)とは大きく異なっている。NO 二量体構造の電子構造解析により、Cu 表面から ONNO へ大きな電荷移動が起

こっていることが示された。また、気相中の NO 二量体は多配置性の電子構造を有するが、金属微粒子上では、この電荷移動により多配置性が消失する。この電荷移動は、N-N 間に結合性で N-O 間では反結合性の相互作用をもつ軌道( $\phi_{35}$  in Figure

2) へ電子を供給することにより、N-N 結合の形成と安定化に大きく寄与している。以上の結果は、気相中と金属微粒子上では NO 二量体の電子構造が大きく異なることを示している。同様の反応過程について、混合金属微粒子との比較を当日報告する。

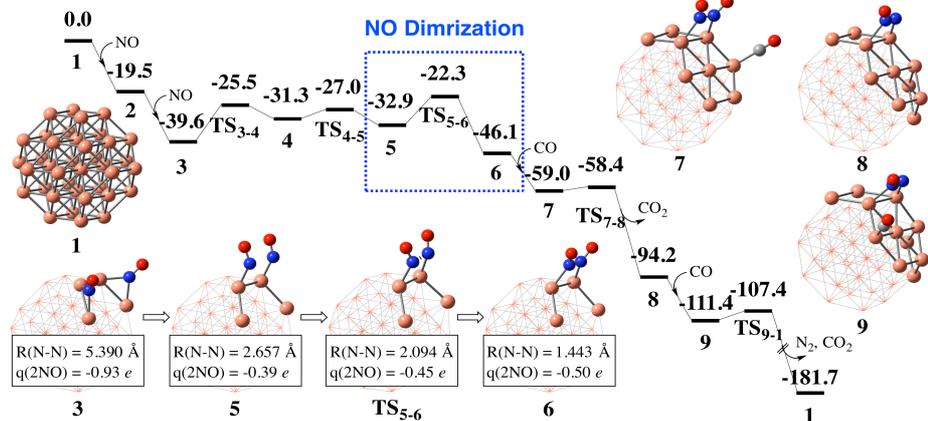


Figure 1. Potential energy surface (in kcal/mol) of NO-CO reaction ( $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ ) on Cu<sub>38</sub> cluster.

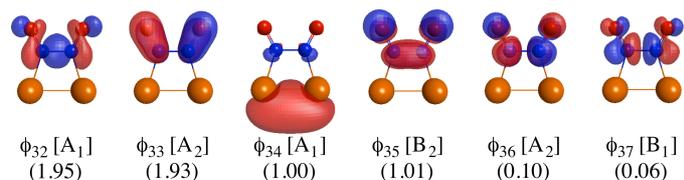


Figure 2. Natural orbital and occupation number of ONNO-Cu<sub>2</sub> at the CASSCF(16,14) method suggesting the charge transfer significantly occurs from  $\phi_{34}$  (Cu 4s orbitals) to  $\phi_{35}$  (N-N bonding and N-O anti-bonding orbital).

過冷却水におけるずり応力と液体構造のカップリング

○山口 毅

名大院工

yamaguchi.tsuyoshi@material.nagoya-u.ac.jp

粘性係数は、液体の流動性やその中に溶解した溶質分子の運動性を支配する動的な物理量であり、粘性係数を微視的な液体構造やダイナミクス観点から理解することは、実用的にも学術的にも重要な問題である。また、中間散乱関数で記述される微視的ダイナミクスと粘弾性緩和の関係は、過冷却液体の遅いダイナミクスの起源と関連して、近年盛んに研究が行われている。本研究では過冷却水を例にとり、ずり応力と過渡的液体構造の相互相関を分子動力学 (MD) シミュレーションから直接評価することによって、粘性係数を支配する液体構造を抽出すると共に、そのダイナミクスと中間散乱関数の比較を行った。

過渡的液体構造の記述子として、波数空間での二体密度関数  $\rho_{\alpha}^*(\mathbf{q})\rho_{\gamma}(\mathbf{q})$  ( $\alpha, \gamma$  はサイトを表す添字) を用いた。この二体密度関数の統計平均は部分構造因子  $\chi_{\alpha\gamma}(\mathbf{q})$  に対応する。ずり応力の  $xz$  成分  $P_{xz}^{(s)}$  と二体密度関数の相互相関関数  $\rho_{\eta, \alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, t)$  を

$$\rho_{\eta, \alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{q^2}{q_x q_z} \left\langle \delta\rho_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}) e^{iL P_{xz}^{(s)}} \right\rangle \quad (1)$$

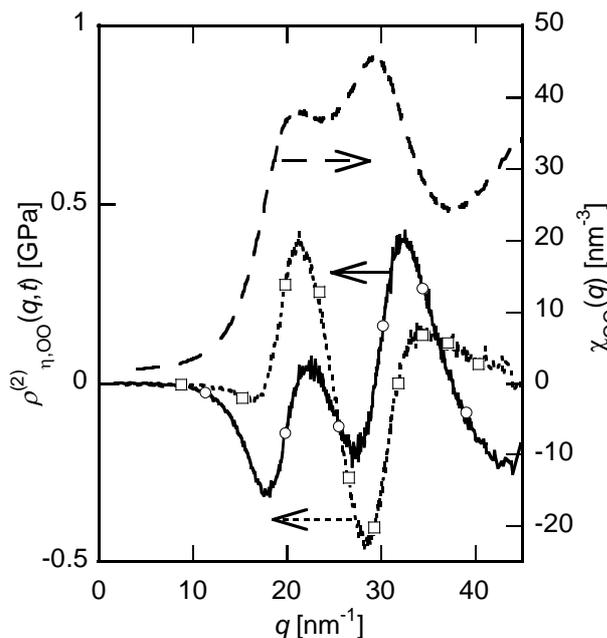


図 1 300 K における水の酸素原子間の部分構造因子 (破線) および、時刻  $t=0$  (実線+○)、 $t=0.1$  ps (点線+□) での  $\rho_{\eta, \alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, t)$

大きく変化し、 $20 \text{ nm}^{-1}$  の正のピークと  $30 \text{ nm}^{-1}$  の負のピークで特徴付けられる。静水圧下の X 線構造解析実験からは、加圧によって  $20 \text{ nm}^{-1}$  のピークは増加、 $30 \text{ nm}^{-1}$  のピークは減少することが知られており [1]、ずり変形における圧縮軸方向の構造変化は、静水圧での構造変化と対応している。 $\rho_{\eta, \alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, t)$  は  $t > 0.1$  ps においては  $t = 0.1$  ps の形状を保ったまま、その振幅が減少している。

当日は、両ピーク位置での中間散乱関数の時間変化との比較、および温度変化についても報告する予定である。

[1] A. V. Okhulkov and coworkers, *J. Chem. Phys.* **100**, 1578 (1994).

で定義し計算した。ずり変形は一軸圧縮と一軸膨張の重ね合せで記述できるが、線形応答理論に基づけば、 $\rho_{\eta, \alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, t)$  は瞬間的に液体にずり変形が与えられた際の圧縮軸方向の部分構造因子の応答に対応する。

MD シミュレーションは GROMACS 5.1.2 を使い、一気圧、300, 260, 240, 230 K の 4 温度で行った。水のモデルとしては TIP4P/2005 を採用した。各温度で 1 ns の平衡化の後、100 ns のトラジェクトリから相関関数を評価した。

図 1 に 300 K における酸素原子間の部分構造因子および相互相関関数を示す。水の構造因子は、 $20 \text{ nm}^{-1}$  と  $30 \text{ nm}^{-1}$  の二つのピークの存在によって特徴付けられる。 $t = 0$  における過渡応答は、部分構造因子の微分系でほぼ表され、液体構造が瞬間的に一軸圧縮・膨張を受けていることが分かる。一方  $t = 0.1$  ps では二体密度の過渡応答は

## メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された錯体間の電子移動と光触媒活性に関する理論的研究

○白井 聡一, 脇 稔, 稲垣 伸二 (豊田中研)

shirai[at]mosk.tytlabs.jp ([at]は@)

**【緒言】** メソ多孔有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica, PMO)は規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を併せ持つ多孔材料の一種である[1]。最近、合成されたピピリジン系有機基を有する PMO (BPy-PMO)は、細孔表面に異なる金属錯体を直接固定できることから、錯体間の機能連動を利用した高度な固体反応場を構築するための土台として注目されている[2]。代表的な光増感剤である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (PS) と光触媒作用を有する  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$  (Cat) とを BPy-PMO 細孔表面に形成した Ru-Re-BPy-PMO による  $\text{CO}_2$  光還元反応において、PS による光増感効果が見られたことから、PS-Cat 間の電子移動が示唆された。溶液中とは異なり、錯体は細孔表面に固定されるため、電子移動効率は PS と Cat との位置関係(距離)に依存すると考えられる。そこで本研究では、細孔表面に PS, Cat が形成された構造をモデル化し、量子化学計算と一般化 Mulliken-Hush 法 (GMH) とを組み合わせて、錯体の位置関係と電子移動効率との相関を解析した。

**【計算の詳細】** 第一原理計算を用いて作成した細孔表面モデルに PS と Cat とを 1 個ずつ形成した 3 つのモデル (Figure 1) について、構造最適化後、1 個の電子を加えて励起状態計算を行った。次に、PS-Cat 間の電子移動に対応する励起状態について物性値を求め、GMH の式にそれらを代入して電子的カップリング  $V_{\text{DA}}$  を求めた。計算手法として DFT を用い、構造最適化には B3LYP、励起状態計算には CAM-B3LYP を用いた。基底関数系として、Ru, Re には def2-TZVPP、それ以外の元素には def2-SVP (構造最適化) および 6-31G(d) (励起状態計算) を用いた。励起状態計算では PCM を用い、アセトニトリルを溶媒として考慮した。

**【結果および考察】** 計算の結果、いずれのモデルにおいても  $\alpha$ -HOMO および  $\alpha$ -LUMO は錯体の配位子に対応するピピリジン上に現れた (Figure 2, ただし、B6 の軌道を例として表示)。そこで、これらの軌道間の電子遷移を錯体間の電子移動と解釈し、 $\alpha$ -HOMO $\rightarrow\alpha$ -LUMO を主配置とする励起状態を解析した。その結果、3 種のうち、B6 の  $V_{\text{DA}}$  が最も高く、他のモデルでは 1 桁以上小さい値となった (Table 1)。すなわち、PS と Cat とが Si-O-Si で結合した B6 において電子移動が効率的に生じると予測され、この構造が光触媒活性に支配的に寄与していることが示唆された。Ru 錯体と Re 錯体とをアルキル鎖で連結した超分子型錯体光触媒[3]の構造との類似性も、本計算結果と整合する。この結果を踏まえ、錯形成が細孔表面のランダムな位置で起こると仮定した場合に、形成される B6 の割合を予測するシミュレーションに取り組んでいる。その実験結果との対応とを合わせ、当日発表する。

[1] (a) Inagaki, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. (b) Inagaki, S. et al. *Nature* **2002**, 416, 304.

[2] Waki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4003.

[3] Tamaki, Y. et al. *Faraday Discuss.* **2012**, 155, 115.

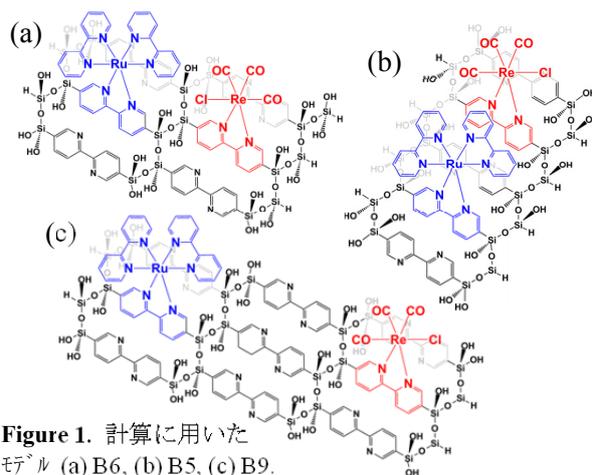


Figure 1. 計算に用いたモデル (a) B6, (b) B5, (c) B9.

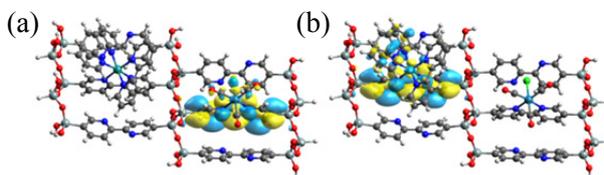


Figure 2. B6 の分子軌道 (a)  $\alpha$ -HOMO, (b)  $\alpha$ -LUMO.

Table 1. 励起エネルギー  $\Delta E$ , 遷移双極子モーメント  $\mu_{12}$ , 始状態の双極子モーメント  $\mu_1$ , 終状態の双極子モーメント  $\mu_2$ , 双極子モーメントの変化  $\Delta\mu_{12}$  および電子的カップリング  $V_{\text{DA}}$  の計算値

パラメータ(単位)	B6	B5	B9
$\Delta E$ (eV)	1.5530	1.3141	2.0568
$\mu_{12}$ (Debye)	0.7239	0.0730	0.0861
$\mu_1$ (Debye)	77.9749	4.4772	156.7024
$\mu_2$ (Debye)	53.4614	52.4705	41.5078
$ \Delta\mu_{12} $ (Debye)	24.5135	47.9933	115.1946
$V_{\text{DA}}$ (eV)	<b>0.0180</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0006</b>

液体ホルムアミドにおける分子の並進・回転運動に伴う  
電子の振舞いとテラヘルツスペクトル形状の解析

○鳥居 肇

静岡大教育

torii.hajime@shizuoka.ac.jp

凝縮相系の低振動数領域のスペクトル (THz, ラマン) は, 系のダイナミクスが直接関わるものであるが, スペクトル形状から正確な情報を得るためには, 強度生成メカニズムに対する正しい理解が不可欠である。以前の研究 [1,2] では, 液体の水において, 分子の並進運動に伴い分子間で電子密度の移動 (分子間電荷フラックス) が起こり, それが THz スペクトル形状に大きく影響することを示した。本研究では, 2つの水素結合供与サイトと1つの水素結合受容サイトをもつ分子のもう1つの例として, ホルムアミドの場合をとりあげる。

3種の2量体について, 分子並進・回転に関わる双極子微分の水素結合形成による変化を B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算したところ, 水素結合方向の成分が主であることが分かった。水の場合 [3] とは異なり, 典型的な水素結合状態にある分子でも, 分子回転に関わる双極子微分が水素結合形成によって増大する。電子密度微分を見てみると (一例を図1に示す), 双極子微分の増大が分子間電荷フラックスに由来していることが分かる。

そこで, 6種の30量体について, 分子並進・回転に関わる双極子微分の水素結合形成による変化を計算し, 水の場合 [2] と同様の分子間電荷フラックスモデルでの再現を試みた。結果を図2に示す。モデルによる再現が良好であることが分かる。

このモデルを用いて, MD との組み合わせにより THz スペクトルの計算を行ったところ, 実測 [4] の形状の特徴を良く捉えた結果を得ることができた。

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636–6643 (2011). [2] H. Torii, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1219–1227 (2014). [3] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **117**, 2044–2051 (2013). [4] K. Itoh and T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 86–99 (1972).

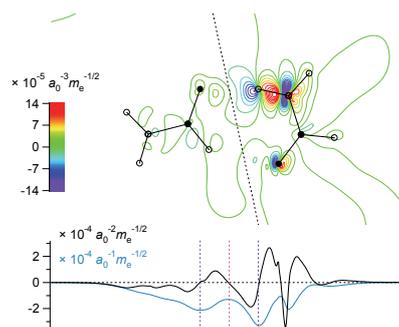


図1:ホルムアミド2量体における分子回転に関わる電子密度微分 (一例)

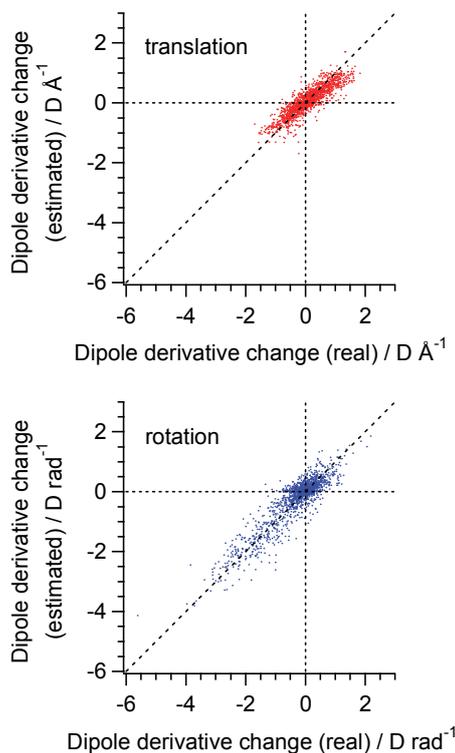


図2:ホルムアミドの6種の30量体について計算した, 分子並進・回転に関わる双極子微分の水素結合形成による変化の, DFT 計算の値と分子間電荷フラックスモデルによる値の相関

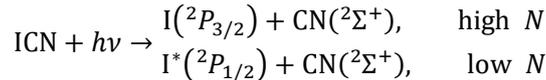
ICN 分子の A バンド光解離生成物 CN の回転微細構造準位分布の非統計性に関する  
理論的研究

○鹿志村 達彦<sup>1</sup>, 太田 悠介<sup>1</sup>, 池崎 智哉<sup>1</sup>, 藪下 聡<sup>1</sup>

慶大院理工

kashimura@sepia.chem.keio.ac.jp

ICN分子のA-Band( $\lambda \cong 230 - 310$  nm)励起による光解離反応には、次の2つの解離チャンネルが存在し、生成物CNの回転準位 $N$ の分布に顕著なチャンネル依存性が知られている。



さらに、CNの各回転準位 $N$ はSpin-Rotation Coupling(SRC)によって $F_1 = N + \frac{1}{2}, F_2 = N - \frac{1}{2}$ の微細構造準位分裂を示すが、 $\text{I}^*$ チャンネルとも、 $F_1, F_2$ 準位の分布 $P(F_1), P(F_2)$ の比は非統計的であり、そのズレの大きさを示す指標 $f(N) = [P(F_1) - P(F_2)]/[P(F_1) + P(F_2)]$ は、回転量子数 $N$ と励起波長 $\lambda$ に強く依存する<sup>[1],[2],[3]</sup>。この現象は、光励起により複数のポテンシャル曲面にde Broglie波が生じ、それらが干渉することに起因する<sup>[2]</sup>と考えられているが、詳細は不明である。そこで、CN分子を剛体回転子とみなし( $r$ =一定)、ICNの電子状態 $|\Phi^{\text{el}}\rangle$ とCNの回転波動関数 $|NM_N\rangle = Y_{NM_N}(\theta, \phi)$ の直積 $|\Phi^{\text{el}}\rangle \otimes |NM_N\rangle$ を基底とし、ICN分子の解離軸方向の運動エネルギーを除いたハミルトニアン

$$H^{\text{dyn}} = H + \frac{1}{2MR} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R = H^{\text{el}} + N^2/2\mu r^2 + \mathbf{I}^2/2MR_{\text{I-CN}}^2$$

の固有値問題を解き、その固有状態 $|\Psi_K^{\text{dyn}}\rangle = \sum_N C_{NK} |\Phi^{\text{el}}\rangle \otimes |NM_N\rangle$ であるDynamical State(DS)<sup>[4]</sup>を断熱状態とし、この光解離問題の詳細を調べた。 $H^{\text{el}}$ は電子ハミルトニアンであり、 $N$ はCNの回転角運動量、 $\mathbf{I}$ はIとCNの重心の相対運動の軌道角運動量である。この断熱状態の扱いにより、Jacobi座標におけるCNの変角 $\theta$ は、通常断熱近似における電子座標のように積分されているため、自由度3の3原子分子の光解離問題を2原子分子の光解離問題のように扱うことができる。しかし、Franck-Condon領域においてはポテンシャルの異方性が強く、 $\partial\Psi_K^{\text{dyn}}/\partial R_{\text{I-CN}}$ が大きいため、DSの非断熱行列要素を次のように数値微分によって計算し、考慮した。

$$\langle \Psi_{K'}^{\text{dyn}} | \partial\Psi_K^{\text{dyn}} / \partial R_{\text{I-CN}} \rangle = \lim_{\Delta R \rightarrow 0} \sum_N C_{NK'}(R_{\text{I-CN}}) C_{NK}(R_{\text{I-CN}} + \Delta R) / \Delta R$$

さらに、Bandら<sup>[5]</sup>にしたがい、解離の漸近領域における角運動量の再結合に起因する非断熱遷移に着目した。分子領域でCNのスピンの角運動量 $\mathbf{S}$ は、Iのラジカル電子との強い交換相互作用により、Iの全角運動量 $\mathbf{j}$ と結合する。他方、解離極限で $\mathbf{S}$ はSRCにより $N$ と結合する。計算により、 $R_{\text{I-CN}}$ とともに急激に減少する交換相互作用のエネルギーがSRCのエネルギーと拮抗する領域において、 $3A'$ と $4A'$ のDS間、 $3A''$ と $4A''$ のDS間にRozen-Zener-Demkov型の非断熱遷移が生じることが分かった。半古典論を用いると $F_1, F_2$ 準位の確率振幅を次のように得ることができる。

$$\begin{bmatrix} C(F_2, N) \\ C(F_1, N) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -e^{-i\delta} \\ e^{i\delta} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\phi_{3A'}}^{\text{DS}} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_{4A'}}^{\text{DS}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{3A'}^{\text{DS}}(N) \\ \mu_{4A'}^{\text{DS}}(N) \end{bmatrix}$$

$P(F_1) = |C(F_1)|^2, P(F_2) = |C(F_2)|^2$ より、指標 $f(N)$ の理論表式は次式となる。

$$f(N) = \frac{2\mu_{3A'}^{\text{DS}}(N)\mu_{4A'}^{\text{DS}}(N)}{[\mu_{3A'}^{\text{DS}}(N)]^2 + [\mu_{4A'}^{\text{DS}}(N)]^2} \sin\left(\phi_{4A'}^{\text{DS}} - \phi_{3A'}^{\text{DS}} - \delta - \frac{\pi}{2}\right)$$

ただし $\mu_{3A'}^{\text{DS}}(N)$ は $3A'$ DSへの遷移モーメント、 $\phi_{3A'}^{\text{DS}}$ は $3A'$ DSのde Broglie波の作用積分の位相で、 $3A'$ 状態のものも同様である。 $\delta$ は非断熱遷移による付加的な位相である。 $\phi_{4A'}^{\text{DS}}, \phi_{3A'}^{\text{DS}}$ は励起波長や最終的な回転量子数 $N$ に依存するため、 $F_1, F_2$ の分布比に非統計的振る舞いが観測されることになる。

[1] I.Nadler *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **82**, 3885 (1985).[2] H.Joswig *et al.*, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, **82**, 79(1986).[3] J.F.Black *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **92**, 3519(1990).[4] H.Nakamura, *Phys.Rev.A.*, **26**, 3125(1982)[5] Y.B.Band *et al.*, *Adv.Chem.Phys.*, **61**, 1(1985).

Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の負イオン光電子スペクトルに関する理論的研究

中條 恵理華, 増田 友秀, 古舘 駿貴, ○藪下 聡

慶大院理工

yabusita@chem.keio.ac.jp

【序】ランタノイド系列 (Ln=La-Lu) の錯体はその 4f 電子に起因する特殊な電子状態を形成し、磁性体や光学材料など様々な機能材料に用いられている。近年、八員環炭化水素のシクロオクタテトラエン (COT) を配位子とするサンドイッチ型錯体 Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の負イオン光電子分光実験が中嶋らにより報告された<sup>[1]</sup>。この負イオン錯体は、Ln=Eu, Yb を除き、形式電荷が COT<sup>2-</sup>-Ln<sup>3+</sup>-COT<sup>2-</sup> の強いイオン結合性を持ち、その HOMO は COT 部分に局在化した閉殻 e<sub>2u</sub> 軌道である。特に興味深い点は、Ln の種類によって光電子スペクトルのピーク分裂様式が異なることで、これは、従来は無視されてきた Ln4f 軌道と配位子の軌道の間の相互作用が実験的に観測されたことを示唆する。一般に、Ln 錯体の電子状態は、開殻 4f 電子間の交換相互作用 > スピン軌道(SO)相互作用 > 配位子場 と、大きさのかなり異なる摂動の組み合わせにより複雑化し、そのスペクトルは電子状態理論の格好の対象である。本研究では、この光電子スペクトルを解析し、その帰属を行った。

【計算方法】配位子場分裂によって生じる多数の擬縮重状態を同時に求めるため、状態平均の CASSCF 法および(SO)-MCQDPT2 法を用いた。活性軌道は Ln の 4f 軌道と COT の価電子軌道 π e<sub>2u</sub>, π e<sub>2g</sub> の計 11 軌道とし、Ln には 5s, 5p, 4f を価電子とする Cundari らの ECP と基底関数 (6s6p3d7f)/[4s4p2d2f] を<sup>[2]</sup>、COT には主に D95 (d) 基底関数 (C 原子に (9s5p1d)/[4s2p1d]、H 原子に (4s)/[2s]) を用いた。ピーク強度は、始状態 Ψ<sub>i,anion</sub> と終状態 Ψ<sub>f,neut</sub> の間の Dyson

amplitude  $I = \sum_i \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \left| \langle \Psi_{f,neut} | a_{i\sigma} | \Psi_{i,anion} \rangle \right|^2$  の計算値を使って評価した。

【結果と考察】計算から、以下の事柄が分かった<sup>[3]</sup>。(i)負イオン錯体は(4f)<sup>n</sup>(π e<sub>2g</sub>)<sup>4</sup>(π e<sub>2u</sub>)<sup>4</sup>、中性錯体は(4f)<sup>n</sup>(π e<sub>2g</sub>)<sup>4</sup>(π e<sub>2u</sub>)<sup>3</sup>を主配置とする。(ii)負イオン錯体の垂直脱離エネルギー(VDE)の Ln 依存性は、いわゆる Ln 収縮を伴う構造の違い、および強いイオン結合性に起因する分子内静電相互作用が組み合わさった結果である。(iii) Ln の 4f 軌道と配位子の π 軌道は小さな重なり積分しか持たないが、m<sub>f</sub>=±2 の 4f<sub>e<sub>2u</sub></sub> 軌道と HOMO である π e<sub>2u</sub> は 0.02-0.05 程度の値を持ち、このことが X ピーク分裂の主原因である。図 1 に一例として MCQDPT2 法により求めた Tb(4f<sup>8</sup>)錯体の Dyson amplitude を使って理論的に模擬した結果を示す。この負イオン錯体の基底状態は 4f 電子配置として [4f]<sup>7</sup>(4f<sub>a<sub>2u</sub></sub>)<sup>1</sup> (高スピン半閉殻に余分の電子が 4f<sub>o</sub> を占有) を持ちスピン S=3 である。一方光電子スペクトルに HOMO からの脱離ピークを与える中性錯体は Dyson amplitude の表式から、4f 部分は負イオンと共通で COT 部分は (π e<sub>2u</sub>)<sup>3</sup> の電子配置を持つ状態に限定され、錯体全体として X ピークの S=5/2, X' ピークの S=7/2 のスピン状態が対応する。図 1 上部に 2 重縮重の 4f<sub>e<sub>2u</sub></sub> と π e<sub>2u</sub> の電子配置を示すが、S=5/2 では、(4f)<sup>7</sup>(π e<sub>2u</sub>)<sup>4</sup> の形式電荷 Ln(IV)の配置との混合が生じ安定化するのに対し、S=7/2 では、Pauli 禁制により安定化しない。この違いが 0.2eV 程度のピーク分裂の原因であることが分かった。(iv)SO 相互作用を含めることで、ほとんどの Ln において分裂エネルギーは若干減少し、X/X' のピーク強度比は実験値に近づいた<sup>[4]</sup>。

[1] N.Hosoya *et al.*, *JPCA*, 118 (2014) 3051; [2] T.R.Cundari *et al.*, *JCP*, 98 (1993) 5555; [3] E.Nakajo *et al.*, *JPCA*, 120 (2016) 9528; [4] E.Nakajo *et al.*, submitted.

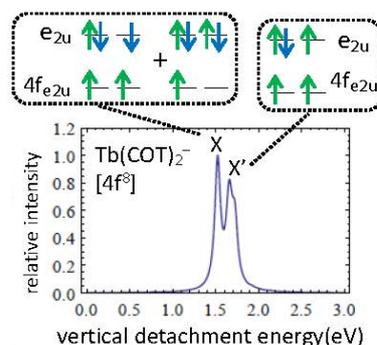


図 1 Tb(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup> の理論光電子スペクトルと e<sub>2u</sub> 対称軌道の電子配置

## 演算子の行列積表現を利用した密度行列繰込み群と並列化

○中谷 直輝

首都大院理工

naokin@tmu.ac.jp

密度行列繰込み群 (DMRG) は強相関係のスピンのしくは電子状態を取り扱うための有効なツールとして、物性物理分野を中心に広く利用されている。DMRG の基本的なアイデアは、多体波動関数を行列積として表現することで波動関数の情報を効率的に圧縮するというものであり、その波動関数は行列積状態 (MPS) とも呼ばれる。

$$|\Psi\rangle = \sum_n A[1]^{n_1} \cdots A[i]^{n_i} \cdots A[k]^{n_k} |n_1 \cdots n_i \cdots n_k\rangle$$

同様の考え方は多体演算子に対しても応用でき、その表現は行列積演算子 (MPO) と呼ばれる。

$$\hat{O} = \sum_{mm'} W[1]^{n_1 m_1} \cdots W[i]^{n_i m_i} \cdots W[k]^{n_k m_k} |n_1 \cdots n_i \cdots n_k\rangle \langle n'_1 \cdots n'_i \cdots n'_k|$$

このような波動関数の MPS 表現と演算子の MPO 表現を利用した DMRG のアルゴリズムは第 2 世代の DMRG とも呼ばれ、DMRG に基づく計算アルゴリズムの一般化とコーディングの際の複雑さを回避することを可能にする。

さて、従来の DMRG では繰込み演算子のインデックスに基づいて並列化が行われていたが、MPO 表現では演算子を 1 つのオブジェクトとして扱うため、繰込み演算子のインデックスはカプセル化されていて、同様の戦略では並列化を行うことができない。そこで本研究では、ハミルトニアンを 2 電子積分のインデックスに基づいて分割し、分割された演算子毎に MPO オブジェクトを独立に生成することで、「原理的に」超並列が可能な第 2 世代 DMRG アルゴリズムの開発を行った。

従来の DMRG アルゴリズムでは、 $\mathcal{O}(k^2)$  の繰込み演算子をメモリ上に記憶しておく必要がある。ここで、2 電子積分の 4 つのインデックスの内 1 つを固定し、残り 3 つのインデックスのみを考えると、必要な繰込み演算子の数は  $\mathcal{O}(k)$  になる。MPO 表現の次元 (M) は繰込み演算子の数と等しいため [1]、このような積分インデックスの分割を行うことで、 $\mathcal{O}(k)$  次元の MPO が  $\mathcal{O}(k)$  だけ現れる (図・左)。それぞれの MPO は独立であるため、従来の DMRG の並列化において必要であった  $\mathcal{O}(M^2 k)$  のプロセス間通信を削減できる。現在までのところ、高い並列化効率は達成できていないが (図・右)、複雑な通信がないので、ロードバランスの最適化の問題が大きいと考えられる。

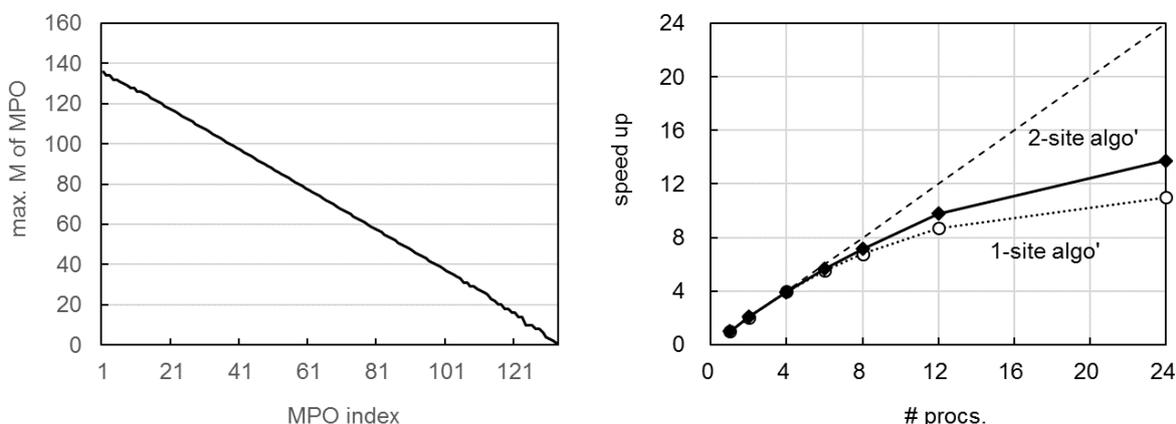


図: C<sub>34</sub>H<sub>20</sub> (オクタセン) 分子を用いたベンチマーク計算。(左) 各 MPO の最大 M (降順)、(右) 並列化効率 [1] G. Chan, A. Kaselman, N. Nakatani, Z. Li, S. R. White, *J. Chem. Phys.* **145**, 014102 (2016).

## PbS 量子ドットにおけるパッシベーションに関する理論的検討

○村田 レオ, 今村 穰, 波田 雅彦

首都大理工

murata-reo@ed.tmu.ac.jp

## 【はじめに】

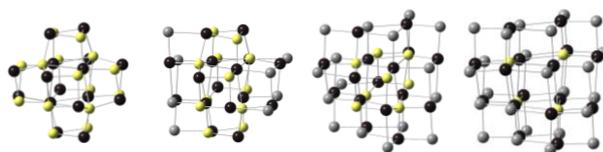
近年、コロイド量子ドットの光電変換効率が著しく向上しており、次世代太陽電池材料のひとつとして期待されている。量子ドットの特徴は、ドットサイズを制御することにより最適な光吸収波長を得ることが可能な点にある<sup>1)</sup>。最近では、更なる効率向上を図るため、量子ドット表面を配位子で覆うパッシベーション（不動態化）の実験が活発に行われている。一方、量子ドットのパッシベーションに着目した理論的研究は現在まで極めて少なく、新規材料の開発に必要な基礎的な知見が不足している。そこで、本研究ではパッシベーションされた量子ドットの電子物性を再現する信頼性の高い計算モデルを構築し、そのモデルにおける電子状態などについて解析を行った。具体的には、幾つかの PbS 量子ドットモデルの第一原理計算を実行し、実験的傾向の再現性を検討した。

## 【計算モデル・計算方法】

量子ドットモデルとして  $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$  を採用し、1 個の  $\text{S}^{2-}$  が 2 個のハロゲン  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  に置き換わることをパッシベーションと仮定した。パッシベーションの進行に応じた 3 つのモデルを図 1 に示す。各モデルに対して密度汎関数理論(B3LYP)の計算を実施した。基底関数として Pb と I には LanL2DZ、Cl, Br, S には aug-cc-pVDZ を用いた。全てのモデルの構造をエネルギー的に最適化した後に電子的特性を解析した。

## 【結果】

$\text{Br}^-$  をパッシベーションに用いた場合の軌道エネルギー変化を図 2 に示した。パッシベーションの進行に伴い、HOMO-LUMO ギャップが 1 eV 以上広がる。この現象は Pb-S-Pb 結合が Pb-Br 結合と置き換わったためと考えられる。Cl をパッシベーションに用いた場合にも、HOMO-LUMO ギャップが最大で 1 eV 以上広がった。I の場合は、HOMO-LUMO ギャップの増加は最大 0.37 eV であり、Cl、Br に比べて狭くなった。これらのモデルを用いて光吸収スペクトルを求めたところ、全てに共通して表面準位が関わる遷移は消失し、吸収端が高エネルギーシフトしている様子が確認できた。以上の結果は、実験で観測されるパッシベーションによる光吸収波長の変化と概ね矛盾せず、妥当な量子ドットモデルを用いて実験結果の再現に成功した。当日は、量子ドット間のキャリア移動に関しても議論を行う予定である。



$\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$   $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{Br}_8$   $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{Br}_{16}$   $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$   
 図 1  $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$  の臭素パッシベーションのモデル  
 黒色、灰色、白色の球は、鉛、臭素、硫黄を表す。

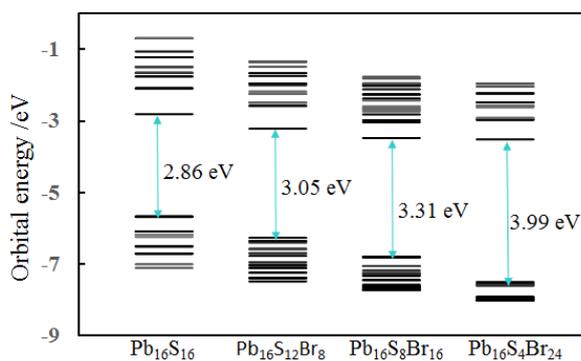


図 2 各構造における軌道エネルギー

1) I.J. Kramer and E.H. Sargent, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 863-882.

## FMO 計算に基づくマルチスケールシミュレーション手法の開発と先導的応用

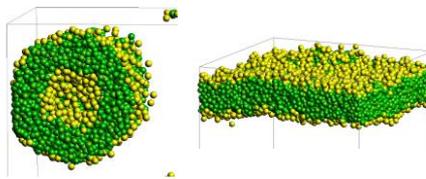
○奥脇 弘次<sup>1</sup>, 土居 英男<sup>1</sup>, 望月 祐志<sup>1,2</sup>, 小沢 拓<sup>3</sup>, 泰岡 顕治<sup>4</sup>

(1.立教大理, 2.東大生研, 3.(株)JSOL, 4.慶大理工)

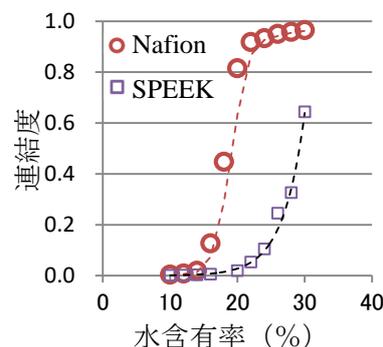
okuwaki@rikkyo.ac.jp

【序】高分子材料において、メソ領域の構造が物性に大きく関わることが知られている。メソ領域の構造を予測する際、散逸粒子動力学(DPD)[1]といった粗視化粒子を用いたシミュレーションが有用であるが、成分間の相互作用を示すパラメータ( $\chi$ )の精確な算定が大きな課題となっている。我々は、高分子を構成する基本単位間の相互作用エネルギーから算出する手法[2]に着目し、相互作用エネルギーをフラグメント分子軌道法プログラム ABINIT-MP[3]により算定すると共に、一連の評価法の改良を行った (J-OCTA[4]の機能と連携)。その結果、単純な二成分混合系での相転移上部臨界温度が実験値と良好な一致を示し、更に高分子電解質膜を例にチャンネル構造を再現したことを、2016年の本討論会で報告した[5]。この非経験的なパラメータ算定について、より汎用性を持った算定法として確立させることを目的とし、パラメータの問題が顕著な脂質膜などの系へ展開を行った。

【脂質への展開】生体内で脂質膜は二重膜構造をとり、膜に嵌入したタンパク質が分子を認識し透過することで複雑な機能を保っている。近年、こうした脂質膜・膜タンパク質の人工的な創製によるナノバイオデバイスの可能性が研究されている。しかし、脂質は結晶構造がとれないために、シミュレーションのパラメータ設定は長年課題とされてきた。そこで今回、リン脂質の一種である POPC 膜の構造を対象にパラメータ算定、DPD シミュレーションを行った。その結果、脂質濃度に応じてベシクル、二重膜が生成され(右図)、二重膜の膜面積、膜厚[6]は実験値と良好な一致を示した。更に当日は、デバイスの基盤となるシリカ表面に膜を展開したシミュレーションについても報告する。



【高分子電解質膜のパールコレーション挙動解析】高分子電解質膜は燃料電池のイオン交換膜として使用される。本研究ではテフロン骨格で側鎖末端にスルホン酸を有し、燃料電池膜に一般的に使われる Nafion と、芳香族炭化水素骨格にスルホン酸を持ち、代替品として期待される SPEEK 系の膜を扱った。膜としての機能にはプロトン移動が直結すると考えられるため、水クラスタの連結度が膜の機能を示す有効な指標になる。そこで先行論文[7]を元にパラメータを算定、DPD シミュレーションを行い、二種の膜での水クラスタの連結挙動の違いを検証した(右図)。Nafion は水含有量 20%程度で連結率が一気に上昇しているのに対し、SPEEK では 30%程度から上昇する。伝導度の実測値[8]での臨界指数は Nafion が 10%、SPEEK では 30%となっており、分子構造の違いに起因する膜の連結浸透挙動の差を、経験的な値を用いないパラメータ算定から示すことに成功した。



【謝辞】本研究開発は文科省 FS2020 プロジェクトからの支援を受けている。

[1] Groot et al., J. Chem. Phys. 107 (1997) 4423. [2] Fan et al., Macromolecules 25 (1992) 3667. [3] Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 10310. [4] <http://www.j-octa.com/> [5] 奥脇ら, 第 19 回理論化学討論会<2P11> [6] Kučerka, N.; Nieh, M.-P.; Katsaras, J. Biochim. Biophys. Acta 1808 (2011) 2761. [7] Yamamoto et al., Polymer J. 6 (2003) 519. [8] X. Wu, X. Wang, et al., J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 49(2011)1437.

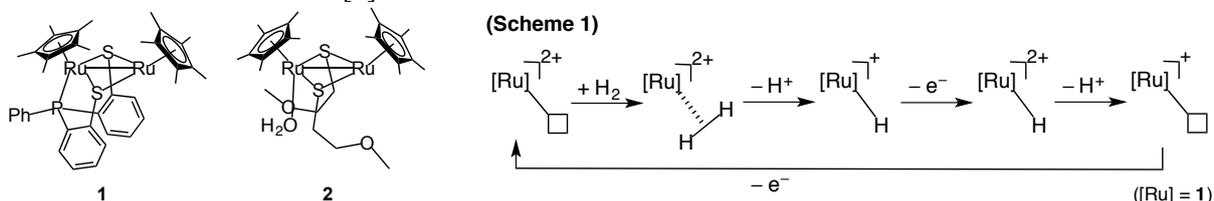
ペンダントエーテルを有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた  
水素分解反応に関する DFT 計算

○坂田 健<sup>1</sup>, 菊池 将馬<sup>1</sup>, 結城 雅弘<sup>2</sup>, 中島 一成<sup>2</sup>, 西林 仁昭<sup>2</sup>

<sup>1</sup>星薬大, <sup>2</sup>東大院工

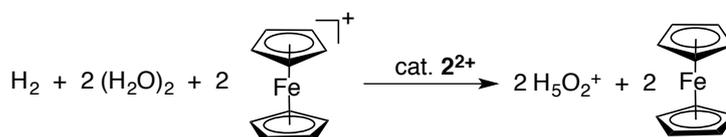
sakata@hoshi.ac.jp

西林らは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体 ( $1^{2+}$ ) を用いることにより、水やメタノールといったプロトン性溶媒中で水素分子の酸化反応が触媒的に進行することを見いだした。この水素分子酸化反応に対して、水素分子がまず Ru 原子に配位したのち、プロトンと電子が交互に脱離することで進行する一連の反応機構 (**Scheme 1**) が提案され、DFT 計算からもその妥当性が確認されている [1]。



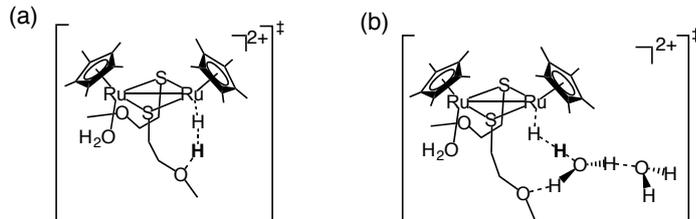
最近、さらなる触媒の高活性化を目指し、硫黄架橋部位にペンダントエーテル部位を導入した錯体 ( $2^{2+}$ ) が新規に合成され、高い触媒活性を有することが明らかになった [2]。そこで本研究では、新たに導入されたペンダントエーテル部位の効果を明らかにすることを目的として、次のモデル反応系に関して、IEF-PCM レベルで溶媒効果を考慮した B3LYP レベルの DFT 計算により検討をおこなった (**Scheme 2**)。

(Scheme 2)



まず、ペンダントエーテル上の酸素原子が求核剤として直接プロトンを引き抜く経路について検討した (**Scheme 3(a)**)。その結果、活性化エネルギーは高い (8.9 kcal/mol) ことがわかった。それに対して、エーテル部位と水素結合した水分子がプロトンを引き抜く経路 (**Scheme 3(b)**) では、活性化エネルギーが低い (2.6 kcal/mol) ことがわかった。Ru 原子から二つ目のプロトンが脱離する際も同様の傾向であった。このことから、ペンダントエーテル部位は、Ru 原子に配位したプロトンを直接引き抜くために用いられるのではなく、溶媒である水分子がプロトンを引き抜く際の補助的な役割を担っているものと考えられた。

(Scheme 3)



【参考文献】

1. Yuki, M.; Sakata, K.; Hirao, Y.; Nonoyama, N.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4173–4182.
2. Yuki, M.; Sakata, K.; Kikuchi, S.; Kawai, H.; Takahashi, T.; Ando, M.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1007–1012.

## インフォマティクスを用いた交換相関汎関数の開発

○櫛嶋 拓朗<sup>1</sup>, 五十幡 康弘<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2</sup>, 影山 椋<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

f.number-g.ratio@ruri.waseda.jp

【緒言】Kohn-Sham 密度汎関数理論 (KS-DFT) における交換相関汎関数の表式やパラメータは、基礎物理条件を満たし、実験や高精度計算を再現するように決定される。しかし、多くの基礎物理条件を満足する汎関数形の導出や、汎関数に含まれる全パラメータの同時最適化は困難である。本研究では、これらの問題を解決するためにインフォマティクスに注目する。これにより、大量のデータから汎関数を開発する手法を確立し、KS-DFT の高精度化および適用範囲の拡大を目指す。

【方法】本稿では、機械学習 (ML) による回帰から、交換汎関数を構築する。Fig. 1 にその概要を示す。電子密度  $\rho$ , 密度勾配  $|\nabla\rho|$ , 運動エネルギー密度  $\tau$  を入力情報, Hartree-Fock (HF) 交換エネルギー密度を出力情報としてデータベース化し、その関係を再現する汎関数を ML によって構築する。HF 交換エネルギー密度は、式(1)である。

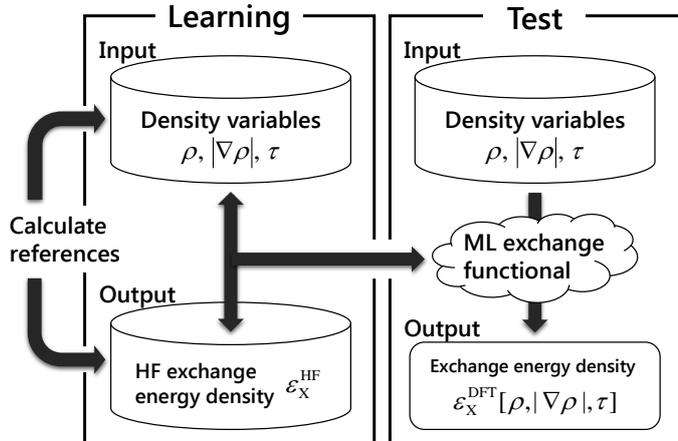


Fig. 1. Procedure of developing ML density functionals.

$$\varepsilon_X^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \sum_{i,j} \left\{ \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \right\} d\mathbf{r}_2 \quad (1)$$

$i, j$  は占有軌道の番号,  $\sigma$  は電子のスピン,  $\varphi$  は空間軌道を表す。厳密交換の HF 交換エネルギー密度を学習することで、基礎物理条件を満足した交換汎関数が構築できると考えられる。

【数値検証】学習とテストに用いたデータセットは、W4-08 set<sup>[1]</sup> (104 分子) である。Table 1 に、本手法により開発した ML 交換汎関数の HF 交換エネルギーからの平均絶対誤差 (MAE) と最大絶対誤差 (MaxAE) を示す。比較対象として、Slater<sup>[2]</sup>, PBE<sup>[3]</sup>, B88<sup>[4]</sup>, B3LYP<sup>[5]</sup>, TPSS<sup>[6]</sup>の結果も併せて示す。ML 交換汎関数は MAE, MaxAE のどちらも既存の汎関数より小さな値を与えた。

Table 1. MAE and MaxAE of exchange energy for the test set (hartree).

Functional	MAE	MaxAE
Slater	2.327	7.274
PBE	0.300	1.511
B88	0.244	1.310
B3LYP	0.284	1.304
TPSS	0.237	1.218
ML	0.216	1.074

[1] Karton, A. Tarnopolsky, J. F. Lamere, G. C. Schatz, and J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12868 (2008).

[2] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).

[3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[4] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

[5] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

[6] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2008).

ユニタリー変換を用いた二成分相対論法におけるゲージ原点非依存な  
核磁気遮蔽定数計算手法の開発

○速水 雅生<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2,3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

m\_h\_below\_f@akane.waseda.jp

【緒言】重原子化合物において NMR 核磁気遮蔽定数のような磁場が関与する分子物性では、相対論効果は非常に重要である。そのため高精度な相対論的手法による計算理論の開発は不可欠である。より広範囲の分子系に対して磁気的分子物性計算を実現するため、これまでに様々な二成分相対論法に基づく計算手法が開発されてきた。しかし、Douglas-Kroll-Hess (DKH) 法などのユニタリー変換に基づく二成分相対論法では、次の点から高精度な計算手法は未確立である<sup>[1]</sup>。まず、Resolution of Identity (RI) 近似を用いるため、一部の行列要素が消失する。次に、四成分 Dirac ハミルトニアンを二成分化するユニタリー変換と磁場におけるゲージ原点依存性を取り除くために用いるゲージ因子が非可換なことである。本研究では、これらの問題点を解決すべく、無限次 DKH (IODKH) 法<sup>[2]</sup>をベースとした計算手法の開発を行った。【理論】本研究ではゲージ依存軌道 (GIAO) を用いた分子軌道を次のようにゲージ原点を含む因子  $f_g$  とそれ以外  $f_\mu$  に因数分解した表式で定義する。 $\hat{U}$  は任意のユニタリー変換である。

$$\psi_i(r) = f_g \hat{U} \sum_{\nu}^{AO} C_{\nu i} f_{\nu} \phi_{\nu}(r) = f_g \hat{U} \tilde{\psi}_i \quad (1)$$

このとき添え字  $g$  はゲージ原点を含むことを意味する。核磁気遮蔽定数は外部磁場  $B$  と核磁気モーメント  $\mu$  のエネルギー微分であり、式(1)を用いた表式は次のよう変形される。

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \sum_i^{occ} \frac{d^2}{dB_{\alpha} d\mu_{\beta}^I} \langle \tilde{\psi}_i | \hat{U}^{\dagger} f_g^{\dagger} \hat{H}_g^{4c} f_g \hat{U} | \tilde{\psi}_i \rangle = \sum_i^{occ} \sum_{k,k'}^{RI} \frac{d^2}{dB_{\alpha} d\mu_{\beta}^I} \langle \tilde{\psi}_i | k \rangle \langle k | \hat{U}^{\dagger} \hat{H}_o^{4c} \hat{U} | k' \rangle \langle k' | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (2)$$

$\hat{H}_g^{4c}$  はゲージ原点を含んだ四成分ハミルトニアンであり、ゲージ因子  $f_g$  によってゲージ原点は座標原点  $O$  に置換される。また RI 近似による射影を用いる。このハミルトニアン  $\hat{H}_o^{4c}$  の IODKH 変換から得られる二成分ハミルトニアンとその微分から得られる外部磁場・核磁気モーメント、その両方の一次・二次微分ハミルトニアンを用いて核磁気遮蔽定数を得る。

【数値検証】Table 1 に RI 空間を広げた場合の希ガス原子の核磁気遮蔽定数を示す。(+)M は、基底関数に  $N$  個上の角運動量を持つ関数までを加えて展開したことを意味する。参照値として四成分相対論法による計算値<sup>[3]</sup>を示す。RI 空間を広げることで本手法による値が大きく改善された。Table 2 には  $x$  軸上の HF 分子の平行移動による核磁気遮蔽定数の変化を本手法 (GIAO) と従来の共通ゲージ原点 (CGO) で比較した結果を示す。本手法は平行移動による変化が従来法よりも小さく、ゲージ原点依存性が改善された。

Table 1. Nuclear shielding constants (ppm) for noble gases using different augmented RI spaces.

Atom	(+0)	(+1)	(+2)	Ref. (4c)
He	39.97	39.98	59.91	59.91
Ne	391.26	523.39	555.64	557.06
Ar	920.78	1177.51	1268.85	1270.02
Kr	3268.15	3510.92	3581.34	3564.37

Table 2. Nuclear shielding constants (ppm) of F in HF molecule placed on different coordinates of  $x$  axis.

Method	$x=0.0$	$x=1.0$	$x=10.0$	$x=100.0$
GIAO	415.04	415.09	415.51	419.72
CGO	414.68	414.92	417.10	438.96

[1] T. Yoshizawa and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, **618**, 132 (2015). [2] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002). [3] J. Seino and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, **132**, 174105 (2010).

## 高濃度電解液におけるイオン拡散に関する理論的研究

○大越 昌樹<sup>1,4</sup>, 周 建斌<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1-4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

m\_okoshi@aoni.waseda.jp

**背景・目的:** Na イオン二次電池(SIB)は、Li イオン二次電池(LIB)の代替として有望である。最近、LIB に対して見出された高濃度電解液[1]は、電気化学的安定性が極めて高い、キャリアイオン濃度が高く電極反応が高速である、などの特長を有する。一般に、高濃度電解液では粘性が高く、キャリアイオンの伝導度の向上は重要な課題のひとつである。高濃度領域においては、キャリアイオンに配位していない free の溶媒が極めて少なく、通常の希薄溶液における vehicular 型のイオン拡散は困難であると予想される。本研究では、SIB 用高濃度電解液におけるイオン拡散を、理論的に検討した。

**計算方法:** Dimethoxy ethane (DME;  $C_4H_{10}O_2$ ) 溶媒中に Na の bis-fluorosulfonyl-amide anion (FSA;  $N(SO_2F)_2^-$ ) 塩が 10%, 40% 含まれる系を対象とした。各濃度における密度は古典 MD 法から決定し、それぞれ全分子数が 220 分子(3388 原子)、215 分子(2924 原子)のユニットセルを構築した。分割統治型密度汎関数強束縛法に基づく分子動力学(DC-DFTB-MD)シミュレーション[2]を行った。DFTB 法には、有機分子に対して開発された 3ob パラメータを改良して用いた。また、DFT-D3 法に基づいて分散力補正を行った。3 次元周期的境界条件を課して、NVT アンサンブル( $T=298.15$  K)による 10 ps の平衡化ののち、NVE アンサンブルで 20 ps の本シミュレーションを行った。

**結果・考察:** Na は O 原子によっておよそ 6 配位され、濃度 10% では DME によって 4 配位、FSA によって 2 配位された構造となった。40% では DME, FSA のそれぞれが 3 配位した(図 1)。Free な DME および FSA は、濃度 10% ではそれぞれ 77%, 6% であったのに対し、40% では著しく減少し、11%, 0% となった。高濃度化によって DME の拡散係数は

およそ 1/4 に減少した一方で、Na および FSA では半分程度にとどまった(表 1)。高濃度条件での Na の拡散経路として、配位子交換反応を新たに見出した(図 2)。Na 1 原子あたりの配位子交換反応速度は、濃度 40% で  $0.019$  ( $ps^{-1}$ ) と、濃度 10% ( $0.010$   $ps^{-1}$ ) のおよそ 2 倍となった。

[1] Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406 (2015).

[2] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).

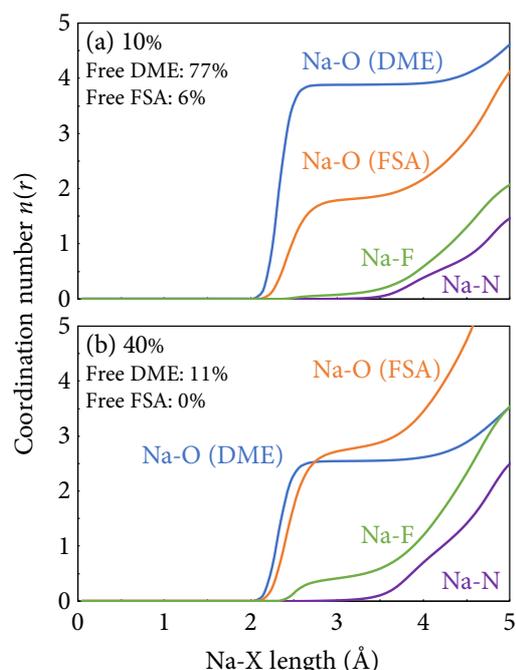


Figure 1. Coordination numbers of O, F, and N atoms to Na ion.

Table 1. Diffusion coefficients of DME, FSA, and Na in dilute (10%) and concentrated (40%) systems ( $10^{-10}$   $m^2/sec$ ).

Molar ratio	DME	FSA	Na
10%	25.8	7.6	7.2
40%	6.8	3.3	3.2

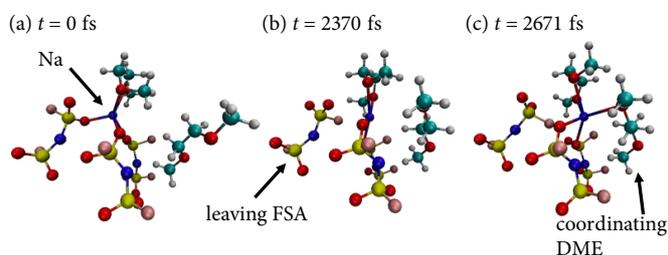


Figure 2. Snapshots of sodium ion diffusion accompanying ligand exchange reactions.

○Qi Wang<sup>1,3</sup>, Yasuhiro Ikabata<sup>1</sup>, Junji Seino<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>, Yoshiaki Shoji<sup>5</sup>, Takanori Fukushima<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB, <sup>5</sup>東工大化生研

qi-wang@aoni.waseda.jp

**[Introduction]** The room-temperature phosphorescence has attracted intensive attention in both theoretical and experimental studies. Phosphorescence occurs via spin-forbidden transitions, which is in general very inefficient in the absence of heavy atoms. Thus, the phosphorescence in heavy-metal-free molecules is very interesting. Recently, the phosphorescence of arylboronic esters has been experimentally observed with a long lifetime in the solid state at room temperature.<sup>[1]</sup> To facilitate the room-temperature phosphorescence, strong intersystem crossing between the singlet and triplet states is necessary. In this presentation, the phosphorescent mechanism for phenylboronic acid pinacol esters is discussed with the quantum chemistry calculations.

**[Calculation detail]** DFT and TDDFT calculations were performed to investigate the phosphorescence properties of the arylboronic esters. The lowest triplet state ( $T_1$ ) molecule geometries were optimized using unrestricted SCF method with long-range corrected functional of  $\omega$ B97X-D and the basis set of 6-311G(d,p). The spin-orbit coupling (SOC) constant is calculated using a multireference perturbation method.

**[Results and discussion]** First, the phosphorescence wavelengths of arylboronic esters **1** and **2** were calculated according to the corresponding  $T_1$  geometries. The phosphorescent properties and the frontier orbitals of arylboronic esters were compared with the non-substituted benzene molecule **3**. The results are in good agreement with the experimental values.

To investigate the intersystem crossing process between singlet and triplet states, the SOC constant was calculated for arylboronic esters. The SOC value of planar **3** and nonplanar prefulvene **3** were 0 and  $0.18 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. However, the SOC value of nonplanar **2** ( $2.13 \text{ cm}^{-1}$ ) is significantly larger. The structural deformation at the  $T_1$  state due to the boron functionality is responsible for nonzero SOC and results in facilitating the phosphorescent process.

On the other hand, the corresponding reorientation energies between singlet and triplet states were also calculated for further estimation of the intersystem crossing rate. The results will be shown in detail in the poster.

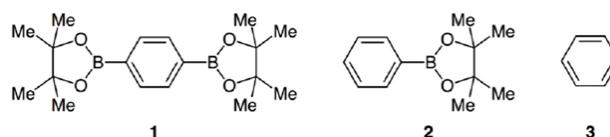


Fig. 1. Molecular structures of 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester (**1**), phenylboronic acid pinacol ester (**2**), and benzene (**3**).

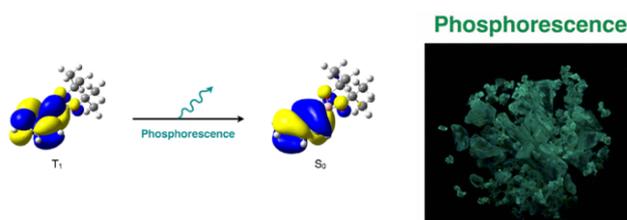


Fig. 2. Schematic illustrations of phosphorescence emission process and Kohn-Sham orbitals of **2** in the  $T_1$  and  $S_0$  states.

Table 1. The phosphorescent energy  $\Delta E(T_1-S_0)$  (in eV), wavelength  $\lambda_{\text{calcd}}$  (in nm), and experimental peak wavelength of phosphorescence spectra  $\lambda_{\text{exp}}$  (in nm).

	$\Delta E(T_1-S_0)$	$\lambda_{\text{calcd}}$	$\lambda_{\text{exp}}$
<b>1</b>	2.855	434	460, 500
<b>2</b>	2.607	476	465
<b>3</b> (Planar)	3.306	375	337
<b>3</b> (Pefulvene)	1.585	782	—

[1] Y. Shoji, Y. Ikabata, Q. Wang, D. Nemoto, A. Sakamoto, N. Tanaka, J. Seino, H. Nakai, and T. Fukushima *J. Am. Chem. Soc.* **139** (7), 2728–2733, (2017).

## 第一原理計算に基づくペロブスカイト型太陽電池の動作機構および性能向上指針に関する研究

○浦谷 浩輝, 山下 晃一

東大院工, JST-CREST

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

### 【背景】

ペロブスカイト型太陽電池 (PSC) は光電変換効率が高く、またその向上も著しい<sup>1</sup>ことから次世代の太陽電池として注目を集めている。PSC を構成するペロブスカイトは一般式  $ABX_3$  で表される組成を持ち、A としては  $CH_3NH_3^+$  などの有機カチオンが、B としては Pb が、X としては I や Br 等のハロゲンがそれぞれ多く用いられる。PSC の性能に大きく関わる過程として、(1) 光により生成した励起子がキャリア (ホールおよび電子) に解離する **キャリア解離**、および、(2) キャリアが再度結合し熱として失われる **キャリア失活** がある。

(1) **キャリア解離** については、HOMO に相当する価電子帯上端 (VBM) および LUMO に相当する伝導帯下端 (CBM) が空間的に分離していることが重要となる。

(2) **キャリア失活** については、PSC の粒界や層間界面に生じる欠陥にキャリアが捕捉されることが失活の主要な原因であることが指摘されている。<sup>2,3</sup>

### 【目的】

- (1) VBM-CBM 分離を支配する因子を特定する。
- (2) キャリア失活の原因となる欠陥種を特定し、それが生成しにくくなる条件を明らかにする。

### 【方法および結果】

(1) 極性を持つ有機カチオン ( $CH(NH_2)_2^+$ ;  $FA^+$ )、極性を持たない有機カチオン ( $C(NH_2)_3^+$ ;  $GA^+$ )、極性を持たず構造も等方的な無機カチオン ( $Cs^+$ ) をそれぞれ含むペロブスカイトについて、第一原理 MD 計算により構造ゆらぎと VBM-CBM 分離との関係を調べた (図 1)。その結果、無機骨格 ( $PbI_3$ ) の構造歪みが VBM-CBM 分離の支配的要因であり、先行研究<sup>4</sup>で指摘された有機カチオンの極性の寄与は比較的小さいことが示唆された。

(2) 欠陥を含む表面モデル (スラブモデル) を用いて欠陥の持つ電子準位 (図 2) および欠陥生成エネルギーの第一原理計算を行い、キャリア失活の原因となっている欠陥種を特定した。<sup>5</sup> さらに、異なる化学的条件のもとでの欠陥生成エネルギーを比較することにより、そのような欠陥種が生成しにくくなる条件を提示した。<sup>5</sup>

### 【文献】

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [2] Q. Chen et al. *Nano Lett.* **14**, 4158-4163 (2014).
- [3] N. K. Noel et al. *ACS Nano* **8**, 9815-9821 (2014).
- [4] J. Ma and L.-W. Wang, *Nano Lett.* **15**, 248-253 (2015).
- [5] H. Uratani and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 742-746 (2017).

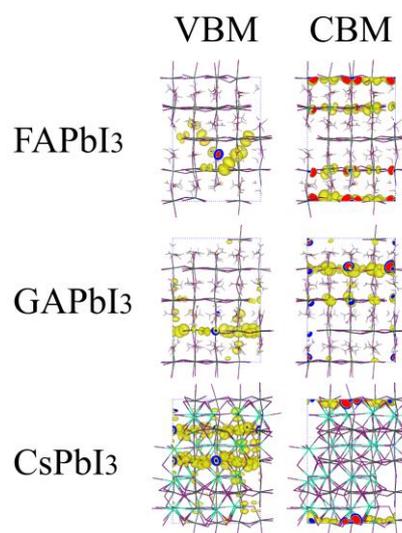


図 1. 各種ペロブスカイトの MD スナップショットにおける VBM-CBM 分離の様子

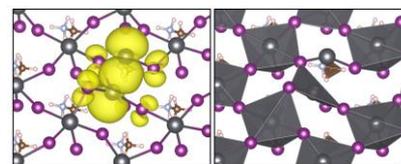


図 2. 欠陥を含む表面構造 (右) と対応する欠陥準位 (左) の例

## 抗原抗体界面における塩橋安定性の分子動力学計算による研究

○岡島 亮<sup>1,2</sup>, 山下 雄史<sup>2</sup><sup>1</sup>東大院総合文化, <sup>2</sup>東大先端研[okajima@mns2.c.u-tokyo.ac.jp](mailto:okajima@mns2.c.u-tokyo.ac.jp)

【背景】抗体は異物(抗原)と特異的かつ親和的に結合し、最終的に体内から排除される。そのため、抗体の抗原認識は重要な素過程であると考えられる。抗原抗体間に働く相互作用は、X線結晶構造解析によって得られる複合体構造から理解される。例えば、抗原抗体界面に存在する塩橋は重要な寄与をしている。この塩橋は、強い静電相互作用によって形成された構造であり、抗原抗体間の結合を強める役割がある[1]。しかしながら、X線結晶構造解析では生体中(水中)での構造を知ることは難しい。一方、分子動力学(MD)シミュレーションでは水中での構造やダイナミクスなどを知ることができる。本研究では、MDシミュレーションを用いて水中での抗原抗体界面の塩橋の安定性について研究する。

【方法】本研究では、Hen Egg-white Lysozyme (HEL)とその抗体 HyHEL-10との界面に形成される塩橋(図1)に着目し、水中での構造安定性をMDシミュレーションにより解析した。さらに、この安定性がどのような要因によってなっているのかを調べるために、数アミノ酸から成る縮約モデル系を作り、解析した。この縮約モデル系では、HyHEL-10/HEL複合体界面で塩橋を形成している Lys, Asp 残基や、これらの残基と強く相互作用している周囲のアミノ酸残基を、抗原抗体界面を部分的に再現するように構築した。

【結果】結晶構造において、HyHEL-10/HEL複合体の界面には Lys97<sup>Y</sup>-Asp32<sup>H</sup>と Lys97<sup>Y</sup>-Asp99<sup>H</sup>の二つの塩橋が存在する。MDシミュレーションの結果、この二つの塩橋のうち Lys97<sup>Y</sup>-Asp32<sup>H</sup>は水中でも安定だが、Lys97<sup>Y</sup>-Asp99<sup>H</sup>は水中では不安定であることが分かった(図2)。さらに、縮約モデル系による解析の結果、Lys49<sup>L</sup>, Asp32<sup>H</sup>, Tyr33<sup>H</sup>, Asn97<sup>H</sup>, Trp98<sup>H</sup>, Asp99<sup>H</sup>, Lys97<sup>Y</sup>の7つのアミノ酸残基が、その主鎖構造と Tyr33<sup>H</sup>, Trp98<sup>H</sup>の側鎖を HyHEL-10/HEL複合体の構造を再現した状態で存在すると、複合体での塩橋の安定性が再現されることが分かった。

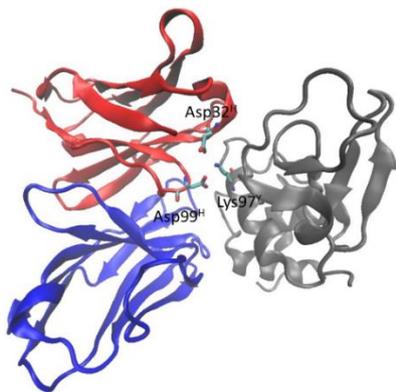
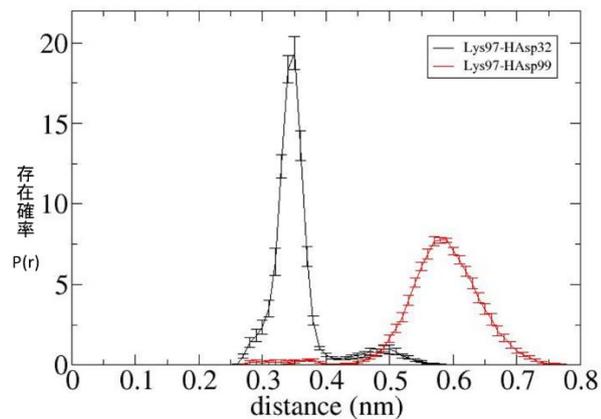


図1. HyHEL-10/HEL複合体の構造

図2. Lys側鎖のNH<sub>3</sub>とAsp側鎖のCO<sub>2</sub>間距離の分布

## 【参考文献】

[1] K. Tsumoto *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 271, 32612 (1996)

## 炭素電極担持 Rh ポルフィリン錯体の電子状態解析

○多田 幸平, 前田 泰, 山崎 眞一, 田中 眞悟

産総研・電池技術

k-tada@aist.go.jp

家庭用固体高分子型燃料電池 (PEFC) において、改質ガス中の CO はアノード用触媒として使用される白金を被毒して出力低下を引き起こす。従来、ルテニウムとの合金化によってこの問題に対処してきたが、さらなる白金量の低減と触媒寿命向上のために、より優れた CO 除去方法が求められている。一方、Rh ポルフィリン系錯体は CO を電気化学的に酸化することができる ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ )<sup>1)</sup>。そのため、Rh ポルフィリン系錯体を炭素電極や白金、白金-ルテニウム合金、白金-ルテニウム担持炭素電極などに担持することによって、触媒毒であった CO を白金周囲から酸化除去できるようになるだけでなく電子も取り出せるようになる。だが、その詳細な機構に関しては不明な点が多かった。本研究では、Rh ポルフィリン系錯体による CO 酸化機構の解明と新規錯体触媒の設計を行うべく、「炭素電極に担持されていない Rh ポルフィリン系錯体 (図 1)」と「炭素電極上に担持されている状態の Rh ポルフィリン系錯体 (図 2)」の電子状態を、密度汎関数理論を用いて検討した。これにより、(1) 錯体自身の持つ触媒作用と (2) 錯体/界面相互作用による影響の 2 つに分けて解析を行った。

Rh ポルフィリン系錯体のモデルとしては、X 線構造解析<sup>2)</sup>が行われている [Rh(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin)(CO)(Cl)] 錯体 (図 1) を用いた。計算プログラムには、Gaussian 09 (炭素電極に担持されていないモデルの構造最適化と電子状態解析に使用)、VASP (炭素電極に担持されているモデルの構造最適化に使用)、Phase (炭素電極に担持されているモデルの電子状態解析に使用) を併用した。

炭素電極に担持されていないモデルの計算結果を図 3 に示した。Rh ポルフィリン系錯体は閉殻一重項状態を基底電子配置として持ち、CO からの  $\sigma$  供与と CO への  $\pi$  逆供与が強く起きていることがわかった。このことは、ポルフィリン環によって CO が活性化されていることを意味している。

炭素電極に担持されている Rh ポルフィリン系錯体を計算するために、原子間力顕微鏡により錯体と炭素電極間の距離を見積もり<sup>3)</sup>、その構造を元にモデルを構築して電子状態計算を実施した。この結果に関しては、当日発表を行う。

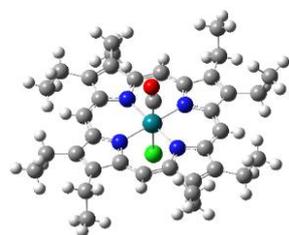


図 1  
[Rh(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin)(CO)(Cl)] 錯体

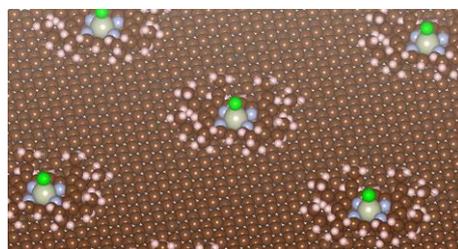


図 2  
炭素電極に担持された Rh ポルフィリン系錯体の計算モデル。

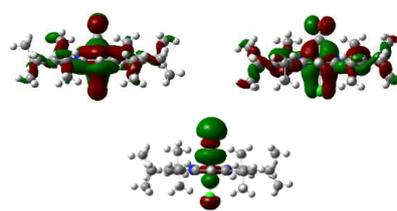


図 3  
Rh ポルフィリン系錯体に配位した CO への  $\pi$  逆供与の軌道 (上段) と CO からの  $\sigma$  供与の軌道 (下段)。

1) S. Yamazaki, T. Ioroi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 3120 (2006)

2) S. Yamazaki, T. Ioroi et al., *Dalton Trans.* 44, 13823 (2015)

3) Y. Maeda et al., *under preparation*

## 最適非共鳴レーザーパルス誘起の断熱ポテンシャル曲線を利用した IBr 光解離の制御

○田代 智大, 吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦 (東北大院理)

東北大院理

tomohiro.tashiro.p1@dc.tohoku.ac.jp

【序】反応物分子同士が近づくと、互いに強い静電場を及ぼし合い、電子分布の変化が誘起され、化学結合の切断・生成が起きる。レーザーパルスを用いれば同程度の制御された強電場を直接分子に印加できる。特に、非共鳴パルス誘起の分極相互作用を利用する場合、振動数やフランク・コンドン領域の制限を受けないためにさまざまなダイナミクスに適用が期待される。例えば、回転ラマン散乱を利用すれば分子整列を制御することができる。また、光化学反応における非断熱遷移に対しては、分極相互作用を通して誘起される光誘起ポテンシャル(動的シュタルク効果)による直接の制御が期待される。実際、Sussman 等[1]はポンプパルスを照射して IBr の光解離を誘起した後、遅延時間が制御された非共鳴の強レーザーパルスを照射することで、解離生成物の分岐比の変化を見出した。そこで本研究は、我々が開発した非線形の最適制御シミュレーション[2]を適用し、詳細な機構や最適な制御法を明らかにする。

【理論】 IBr の光解離を図 1 に示した 3 電子状態(X, B, Y)で記述する。まず①共鳴ポンプパルスにより B 状態に振動波束を生成する。これに②非共鳴レーザーパルス  $E(t)$  を照射し、Br または Br\* を選択的に生成する。最適な非共鳴パルスは目的時刻  $t_f$  において B 状態または Y 状態の解離確率  $F$  を最大にするパルスと定義する。

$$F = \langle \Psi(t_f) | W | \Psi(t_f) \rangle \quad (1)$$

ここでターゲット演算子  $W$  を、解離とみなす核間距離を指定する重み関数  $w(r)$  を用いて

$$W = \int dr |Dr\rangle w(r) \langle Dr|, \quad (D = B \text{ または } Y) \quad (2)$$

と表す。変分法により導出されるパルス設計方程式を解き、最適パルス  $E(t)$  と最適な解離ダイナミクスを求める。

【結果】図 2a, 2b に示すように最適パルスはそれぞれ 2 つのサブパルスからなる。一方はポンプパルスと同時に照射され、動的シュタルク効果により X-B 状態間のエネルギー差を調整して励起確率を高める。他方はそれぞれ異なる時刻に照射される。Br\* への解離を促進する場合、B 状態上の波束がポテンシャル交差点を通過する際に、光誘起ポテンシャルの勾配の差を大きくすることで B-Y 遷移を抑制している。また Br への解離を促進する場合、B 状態上の波束の運動を追従して B-Y 遷移を誘起し、目的の解離確率を高める。

### 【参考文献】

- [1] B. J. Sussman *et al.*, *Science* **314**, 278 (2006).  
[2] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

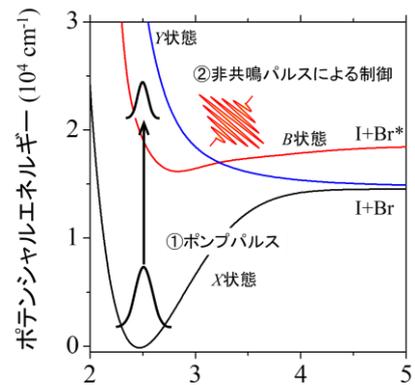


図 1: IBr の透熱ポテンシャル曲線

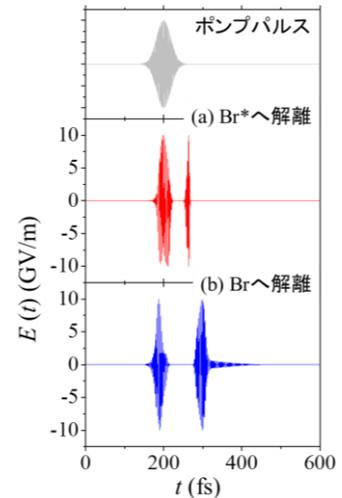


図 2: ポンプパルスと最適パルス(a, b)

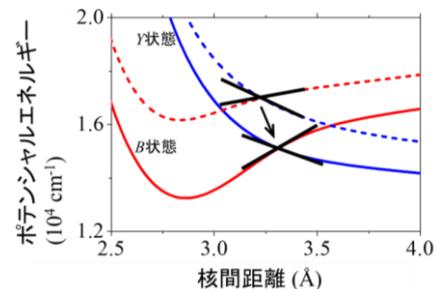


図 3: 光誘起ポテンシャル(実線)

## ヒドロキシルラジカルが誘起する DNA 鎖切断の動力学シミュレーション

○岡田 朝彦, 及川 啓太, 菱沼 直樹, 花崎 浩太, 菅野 学, 河野 裕彦

東北大院理

【序】DNA は光や放射線に晒されると、塩基脱離や鎖切断などの損傷を受ける。鎖切断の中でも、二本の鎖が同じ箇所では二鎖切断は修復が困難な損傷として知られている。高強度フェムト秒近赤外パルスで DNA に照射した実験<sup>[1]</sup>から、一本鎖切断は熱や OH ラジカルによって引き起こされるが、二本鎖切断を引き起こすのは OH ラジカルだけであることが示唆されている。これまでの我々の反応動力学シミュレーションでは、熱は塩基脱離をとともなう一本鎖切断だけを引き起こし、実験と一致する結果が得られている<sup>[2]</sup>。本研究では OH ラジカルが誘起する DNA 鎖切断の反応機構の解明を目的とする。一本鎖 DNA、二本鎖 DNA に OH ラジカルが衝突する反応動力学計算を行った。得られた結果をもとに、鎖切断に至る反応の機構をポテンシャルエネルギーの観点から解析した。

【モデル・手法】一本鎖 DNA のモデルとしてはチミン 4 塩基を有する短鎖 DNA を採用した(図 1)。系全体の電荷が 0 になるように DNA の遠方に Na<sup>+</sup> を配置した。約 310 K の平衡状態にあるこの系にさまざまな運動エネルギーを持った OH ラジカルを衝突させるシミュレーションを行った。原子核の動きを求めるために必要な電子状態計算には、密度汎関数法に近い精度で高速計算が可能な密度汎関数強束縛(DFTB)法<sup>[3]</sup>を用いた。なかでも、水素結合や電荷揺らぎをより正確に記述する DFTB3<sup>[4]</sup>を使用した。

【結果・考察】最も多く見られたのは、5' C (図 2) に結合した H が OH ラジカルに引き抜かれ、直後に P-O 結合が切断する協奏的反応であり、熱による DNA 鎖切断とは異なる機構であった。図 2 に示した解析手法を用いて OH ラジカルの水素引き抜きに伴う P-O 解離エネルギーの変化を調べた。水素引き抜きによって P-O 解離のポテンシャル障壁がなくなり、この切断過程の活性化エネルギーは極めて低いことが分かった(図 3)。また、5' C 結合した H の引き抜きの活性化エネルギー(0.03 eV)に比べ、3' C や 4' C は 0.1 ~ 0.25 eV 高く、5' C からの水素引き抜きが主要であった理由の一つである。塩基からの水素引き抜きは、塩基脱離を起こすが、鎖切断には至らなかった。また、2 つの OH ラジカルを二本鎖 DNA のそれぞれの鎖に衝突させたところ、一本鎖切断と同様の機構で二本鎖切断が起こることが確認できた。この過程ではそれぞれの反応が独立に起こっており、二本鎖の協奏的過程は見られなかった。これらの知見を基に、水環境下にある DNA の動力学シミュレーションを行った。結果は当日発表する。

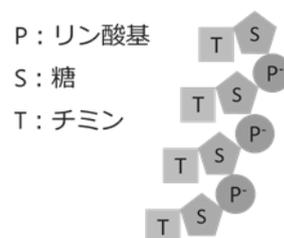


図 1. モデル一本鎖 DNA の模式図。

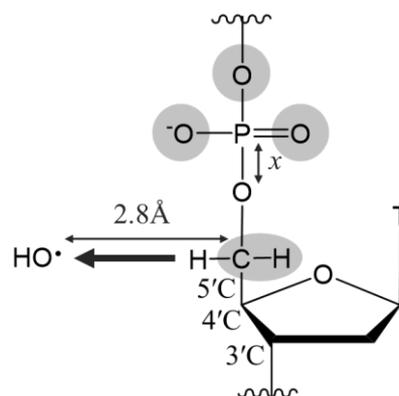


図 2. 水素引き抜きが P-O 結合切断に及ぼす影響。x を変化させて、灰色の丸で囲んだ原子を構造最適化し、水素引き抜き前後でポテンシャルエネルギーを評価した。

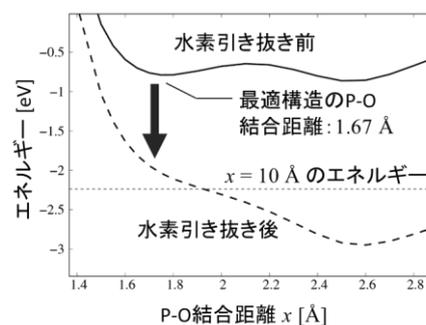


図 3. 水素引き抜きに伴う P-O 解離エネルギーの変化。

[1] A. K. Dharmadhikari et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 138105 (2014). [2] 菱沼直樹ら, 第 19 回理論化学討論会, 口頭発表 1B14. [3] M. Elstner et al., Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998). [4] M. Gaus et al., J. Chem. Theory Comput. **7**, 931 (2011).

第一原理ダイナミクスによる  $\text{NH}_2^+$  の解離性再結合反応に関する理論的研究○小山 拓也<sup>1</sup>, 赤間 知子<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

takuya\_1052@eis.hokudai.ac.jp

解離性再結合 (Dissociative Recombination : DR) 反応とは、



という反応式で表され、カチオン分子が電子を捕獲した際に中性の解離性励起状態への遷移が起こり、その後いくつかの解離生成物を生じる反応である (図1)。DR反応の初期過程は静電力で進行するため、超低温・超低压である星間空間において特に重要とされている。DR反応の電子捕獲プロセスは2種類あるとされ、direct processでは電子捕獲時にカチオンの基底状態から中性の励起状態へ直接遷移が起こるが、indirect processではRydberg状態を経由して遷移が起きると考えられている。

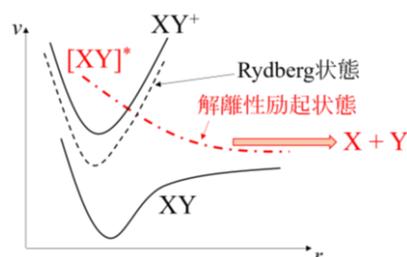


図 1. DR 反応の概念図

当グループではこれまで、非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いて  $\text{HCNH}^{+[1]}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^{+[2]}$ ,  $\text{HD}_2\text{O}^{+[3]}$  の DR 反応に関して理論的研究を行ってきた。本研究では、これまで理論計算による報告のない  $\text{NH}_2^+$  の DR 反応「 $\text{NH}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{NH}_2]^* \rightarrow$  解離生成物」に注目し、AIMD および電子ダイナミクスを用いてその反応メカニズムを解明することを目的とする。先行研究では direct process を仮定した AIMD 計算のみを行っていたが、本研究では indirect process について考慮するために電子捕獲過程に対して電子ダイナミクスを適用する。具体的には、 $\text{NH}_2^+$  による電子捕獲を  $\text{NH}_2^+$  の Rydberg 軌道に電子を付加した電子配置で近似し、これを初期条件として電子ダイナミクス計算を行う。電子ダイナミクス計算により電子捕獲直後の電子状態分布を求め、これを AIMD 計算の初期条件にすることで、 $\text{NH}_2$  の解離過程に対して indirect process を考慮した AIMD 計算を行う。

まず従来の手法と同様に direct process を仮定した AIMD 計算を行い、生成物分岐比を求めたところ、実験による値を定性的に再現することができた。次に、indirect process を考慮するために電子捕獲過程に対して電子ダイナミクス計算を行った。電子ダイナミクス計算から得られるスペクトルを解析することにより、電子捕獲直後の電子状態分布を決定することができるが、こちらは現在解析中である。今後は、スペクトルの解析を進めることで電子状態分布を決定し、得られた分布を用いて  $\text{NH}_2$  解離過程に AIMD 計算を適用することで indirect process による  $\text{NH}_2^+$  の DR 反応の生成物分岐比やその反応メカニズムについて検討する。

[1] T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophysical Journal* **608**, 323 (2004).[2] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 511 (2006).[3] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 191 (2008).

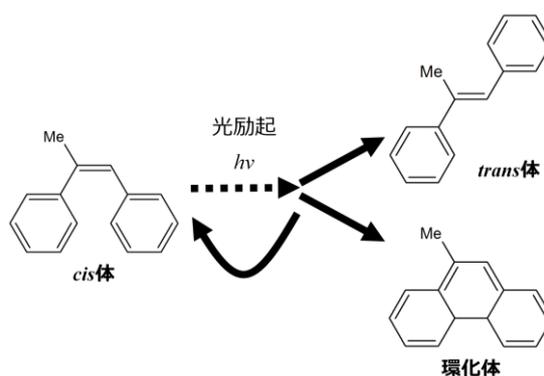
AIMD/spin-flip TDDFT による  $\alpha$ -メチルスチルベンの光異性化ダイナミクスの解明○堤 拓朗<sup>1</sup>, 山本梨奈<sup>1</sup>, 原渕 祐<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理

t.tsutsumi@sci.hokudai.ac.jp

超高速失活過程を有する光励起反応の理論的な解析では、電子基底状態と電子励起状態が交差する円錐交差領域近傍のダイナミクスを理解することが重要である。励起状態ポテンシャルにおける円錐交差領域の計算では、多配置性と動的電子相関が考慮された CASPT2 法が有用であることが知られているが、計算コストが高く適用できる分子系が限られていた。一方、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) は CASPT2 法などの多参照摂動論に基づく手法よりも計算コストが低く、より大きな分子系に対しても適用可能である。しかし、TDDFT は DFT 計算により得られた基底状態を参照状態にすることで励起状態を記述するため、基底状態と第一励起状態が交差する  $S_0/S_1$  領域ではポテンシャルエネルギー曲面が非連続になることが知られている。

このような励起状態ダイナミクスの解析における制約は、参照状態に三重項状態を用いることで  $S_0/S_1$  領域を連続的に記述する Spin-flip TDDFT (SF-TDDFT) により解決される<sup>[1]</sup>。SF-TDDFT では、一電子励起配置を参照状態とすることで、基底状態や一電子励起配置の一重項状態及び三重項状態、二電子励起配置の一重項状態、一重項状態と三重項状態の混ぜ合わせによって生じる混合状態が計算される。ダイナミクスの解析において、ターゲットとする状態は軌道係数や CI 係数に注目することで追跡されるが、一重項状態と三重項状態が近接した領域では各状態に対する係数が近くなり特定の状態の追跡が困難であった。そこで、ターゲットとする状態を追跡する  $T^{SF}$ -index 法を ab initio 分子動力学 (AIMD) 法に導入し、動的電子相関が重要であるスチルベン (SB)、ジメチルスチルベン (DMSB) の光異性化ダイナミクスを明らかにした<sup>[2],[3]</sup>。

本研究では、AIMD/SF-TDDFT 法を用いてスチルベン誘導体の光異性化ダイナミクスにおける置換基効果を解明するために、 $\alpha$ -メチルスチルベン (MSB) に着目し、光励起後の異性化ダイナミクスや失活寿命について SB、DMSB との比較を行った。その結果、失活寿命に関して、SB と DMSB では2つの寿命が逆転するが、MSB では SB、DMSB よりも短くなるという性質が明らかになった。当日は AIMD/SF-TDDFT 法とスチルベン誘導体の光異性化ダイナミクスの詳細について報告する。

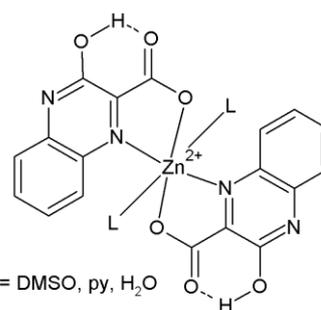
図 1.  $\alpha$ -メチルスチルベンの光異性化反応[1] Y. H. Shao, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807.[2] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11987.[3] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8804.

## Zn(II)錯体の励起状態プロトン移動に由来した発光機構の解明

○蝦名 昌徳<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2,3</sup><sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>京大 ESICB

masa.ebi@sci.hokudai.ac.jp

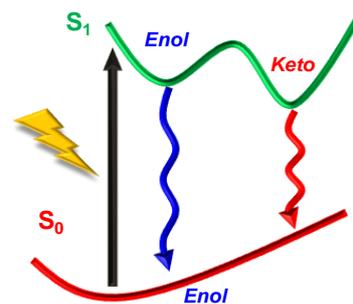
【序論】励起状態プロトン移動 (ESIPT; Excited State Intramolecular Proton Transfer)に伴う異性化反応によって、二重発光が引き起こされることが報告されている。この現象は蛍光を示す有機分子によく見られ、二重発光に基づいた白色光を発することが知られている [1]。また、固体状態だけでなく溶液状態でも同様の現象が見られるが、溶媒の極性や金属イオンの添加によって異性化反応が制御可能であることから、有機 EL 材料やセンサー材料を始めとする幅広い応用が期待されている [2]。一方で、ESIPT 由来の発光を示す金属錯体としては Zn(II)錯体が唯一の報告例である。Zn<sup>2+</sup>に対して hqxc (3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylate) 配位子が 2 分子、溶媒分子 (L = dimethylsulfoxide or pyridine or water) が 2 分子が配位した六配位八面体型の錯体 (Fig. 1) では、ESIPT によるケト・エノール互変異性化が引き起こされる。この異性化反応は溶媒分子を変えることで制御でき、固体状態で [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] は二重発光、[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] はケト体由来の発光、[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] はエノール体由来の発光を示すことが報告がされている [3]。しかしながら、その詳細な発光機構については明らかにされていない。そこで本研究では、ESIPT 由来の発光を示す Zn(II)錯体の励起プロトン移動を対象に理論計算を行い、発光機構と溶媒分子依存性について調べる。

Fig. 1 [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]の構造式

【計算手法】単結晶 X 線構造解析結果が知られている [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] と [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] に対して、B3LYP/SDD(Zn)、cc-pVDZ (H, C, N, O, S) の計算レベルで、Gaussian 09 で時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) に基づき、励起状態の構造最適化を行った。

【結果と考察】[Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] の S<sub>1</sub> 構造最適化を行ったところ、ケト体の発光エネルギーは 2.17 eV となり、実験値 2.35 eV と近い値が得られた。また、S<sub>1</sub> 状態ではエノール体とケト体の安定構造が観測された一方で、基底状態ではエノール体の安定構造しか得られなかった (Fig. 2)。また、2 つの hqxc 配位子が共にケト体へと異性化する安定構造は観測されず、片側が異性化した構造のみが ESIPT 由来の発光に関与することが示唆された。

分子軌道の解析から、発光に関与する S<sub>1</sub> 励起状態は、エノール体では 2 つの hqxc 配位子が関与する ππ\* 遷移 (HOMO-2 → LUMO)、ケト体では異性化した hqxc 配位子が関与する ππ\* 遷移 (HOMO → LUMO) の寄与が大きかった。S<sub>1</sub> 励起状態でエノール体からケト体へと異性化が起きる際、Zn-O (hqxc のケト体) の結合距離が約 0.06 Å 伸び、それに伴って Zn-N (hqxc のケト体) の結合距離が約 0.07 Å 縮むことが分かった。励起状態でのケト・エノール互変異性化に伴う S<sub>1</sub> 励起状態や結合距離の変化については、溶媒分子を pyridine にしても同様な結果が得られた。

Fig. 2 [Zn(hqxc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] の推定ポテンシャル曲線[1] V. S. Padalkar and S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 169.[2] J. E. Kwon and S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3615.[3] K. Sakai et al., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 1989.

## スチレンの Fe 触媒-脱水素ヒドロホウ素化に関する理論的研究：触媒サイクルと速度論シミュレーション

○市野 智也<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1</sup>, Duo Wei<sup>2</sup>, Thomas Dombay<sup>2</sup>, Sylviane Sabo-Etienne<sup>3,4</sup>, Christophe Darcel<sup>2</sup>, Mary Grellier<sup>3,4</sup>, Jean-Baptiste Sortais<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup>Materials and Catalysis, Université de Rennes 1, <sup>3</sup>CNRS, <sup>4</sup>Université de Toulouse  
tichino@eis.hokudai.ac.jp

【序】C(sp<sup>2</sup>)-H 結合ボリル化はアルケンに比べてアレンへの適用例が多く報告されている。Darcel らが開発したスチレンの鉄触媒脱水素ボリル化では、アレンではなくアルケンの C(sp<sup>2</sup>)-H が選択的にボリル化される (図 1(a))。しかしながら、スチレンの脱水素ヒドロホウ素化体 **P1** だけでなく、ヒドロホウ素化体 **P2** と水素化体 **P3** が副生成物として得られる。これらの生成物が得られる反応経路を明らかにするために、人工力誘起反応法 (AFIR 法) を利用した密度汎関数計算で反応機構解析を行った。さらに、生成物の濃度の時間発展を求める速度論シミュレーションで選択率を見積もり、実験値と比較した。

【計算方法】AFIR 法は前田らによって開発された反応経路自動探索法の 1 つであり、有機反応の機構解析に強力なツールである<sup>1</sup>。single-component AFIR 法により素反応の系統的探索を行い、構造およびエネルギー的に最良な経路を見出した。生成物側の安定構造にこの操作を逐次的に行い、多段階反応機構を解析した。安定構造および遷移状態の最終的な構造最適化には、経験的分散力補正した UB3LYP 法を適用し、Fe 原子に SDD 基底を、残りの原子 (H, B, C, O, P) に 6-31G\*基底を割り当てた。全ての計算は、開発者版 GRRM プログラムと Gaussian09 プログラムで実行した。速度論解析では、速度方程式を 4 次の Runge-Kutta 法で数値的に解法し、濃度の時間発展を求めた。速度定数は遷移状態理論に基づき見積もった。

【結果】各生成物が生じる触媒サイクルを明らかにした (図 1(b))。図中の中間体と遷移状態は三重項状態である。触媒 Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> が中間体 **IM1** に変化することで、触媒サイクルが駆動する。HBpin の酸化的付加により生じた **IM3** から、脱水素ヒドロホウ素化とヒドロホウ素化の反応経路に分かれる。スチレン側からヒドリド (H<sup>-</sup>) が引き抜かれることで **P1** が生成する。一方で、Fe 上の H が移動することで **P2** が生成する。水素化は、脱水素型反応により生じた H<sub>2</sub> ガスが **IM1** と反応することで進行する。H<sub>2</sub> の酸化的付加で生成した H による還元で **P3** が生成する。発表当日には、エネルギープロファイルや選択率の実験値を再現した速度論解析結果を示し、選択性の理論的考察を行う。

【参考文献】1 S. Maeda et al., *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2232-2248.

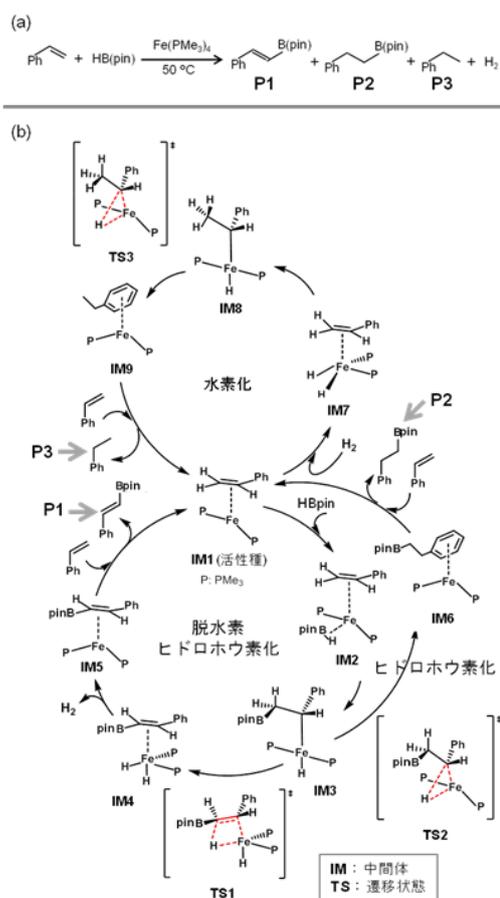


図 1 反応スキーム (a) と触媒サイクル (b).

## 分割統治 Hartree-Fock-Bogoliubov エネルギー勾配法の開発

○小林 正人<sup>1,2</sup>, 児玉 良輔<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup><sup>1</sup>北大院理, <sup>2</sup>JST さきがけ, <sup>3</sup>北大理

k-masato@sci.hokudai.ac.jp

フラグメント分割型の  $O(N)$ 量子化学計算法は、これまで主に単参照の SCF 法や MP2 法などの動的電子相関計算に対して適用されてきたが、CASSCF 法などの静的電子相関計算に適用された例は少ない。我々は最近、分割統治 (DC) 法[1,2]を静的電子相関が有効的に記述できる Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法[3,4]に適用し、大規模系の静的電子相関計算を可能とする DC-HFB 法を提案した[5]。本研究では、DC-HFB 法に対する 2 種類の近似エネルギー勾配の表式を提案し、構造最適化計算の結果から主に精度の観点で両者を比較した。

HFB エネルギーは、密度行列  $\mathbf{D}$  とペア行列  $\mathbf{K}$  で構築される一般化密度行列の汎関数として表される。そのエネルギー勾配は、Hellmann-Feynman 項と密度行列  $\mathbf{D}$  とペア行列  $\mathbf{K}$  の勾配を含む Pulay 項から成り、Pulay 項は Hartree-Fock (HF)エネルギー勾配と全く同様に計算できることが示されている[4]。また、DC 法は (一般化) 密度行列を部分系の (一般化) 密度行列の寄与の和として近似的に取り扱う手法であるため、DC-HF 法で Pulay 項を厳密に取り扱うことは難しいことが分かっている[6]。DC-HF エネルギー勾配の近似式として、通常の HF エネルギー勾配の Pulay 項を DC 的に取り扱う方法(A) [1]と、DC-HF エネルギーを微分して部分系の密度行列の冪等性を仮定する方法(B) [6]が提案されており、方法(B)の近似の精度の方が高いことが知られている。本研究ではこれと同様にして、DC-HFB 法に対して 2 種類のエネルギー勾配表式を導出した。

2 種類の DC-HFB エネルギー勾配を実装し、ペンタデカセンの構造最適化計算で精度の検証を行った。図 1 に、ジグザグ端の C-C 結合長を示す。HFB 法では、中央付近の環ではほとんど結合長に差が見られないが、HF 法では  $0.02 \text{ \AA}$  程度以上の結合交代が生じることが知られている。図 1 の DC 計算では、中央領域に対して左右 4 つの環をバッファ領域に含めている。(A)の DC-HFB エネルギー勾配を用いた場合、通常の HFB 法との間に目に見える誤差が生じているが、(B)の DC-HFB エネルギー勾配は通常法とよく一致していることが確認された。DC-HFB 法においても、方法(B)の近似精度が高いことが数値的に示された。

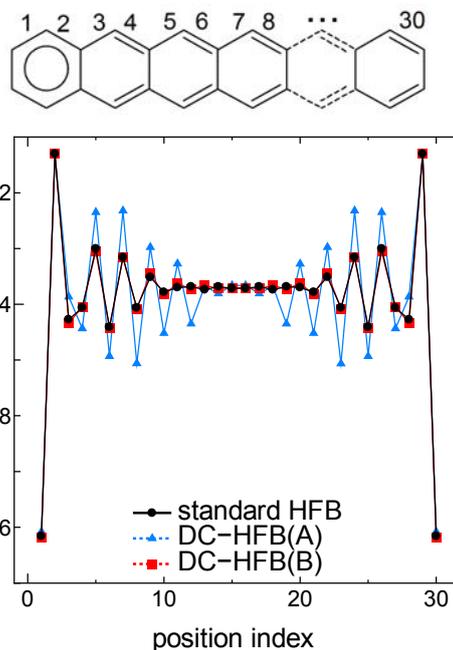


Fig. 1. Optimized C-C bond lengths of the zigzag edge of pentadecacene by the DC-HFB method (6-31G\*\*,  $\zeta = 0.8$ ).

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

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

[3] V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).

[4] M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **140**, 084115 (2014).

[5] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *Chem. Lett.* **45**, 1268 (2016).

[6] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).