

QM/MM 法による極性溶媒中における

含ホウ素ジラジカル化合物の分極率に関する理論的研究

(阪大院基礎工¹, 阪大院理²) ○窪田和樹¹、高橋英明¹、福井仁之¹、南拓也¹、米田京平¹、岸亮平¹、久保孝史²、中野雅由¹

1. 緒言 我々は、新規な NLO (Nonlinear optics) 物質として一重項開殻分子を提案してきた。これらの分子はその開殻の程度を表すジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$) によって特徴づけられる。これまでの研究から、我々は一重項ジラジカル分子のジラジカル因子が中間的な値を持つときに分極率や第二超分極率が最大になることを理論的に予測している[1,2]。本研究では一重項ジラジカル NLO 分子が電子供与性の極性溶媒中に存在する場合について、QM/MM法をはじめとする量子化学計算によって NLO 分子のジラジカル性及び分極率に対する溶質-溶媒間相互作用の影響を考察する。

新規の一重項ジラジカル NLO 分子のモデルとして含ホウ素ジラジカル分子 (CH_2BHCH_2) を考え、代表的な極性溶媒として水を採用した。本研究で課題とするのは、以下の2点である。すなわち、(1) 溶質のホウ素原子への水分子の電子供与による含ホウ素化合物のジラジカル因子の変化、および (2) 含ホウ素化合物を極性溶媒中に置いたときの電子構造と分極率の変化、である。溶媒分子の電子供与能と溶媒の極性を制御パラメータとして、含ホウ素化合物のジラジカル性、ひいては(超)分極率を制御する可能性を検討する。

2. 計算の内容と方法 本研究で用いる含ホウ素ジラジカル分子 (CH_2BHCH_2) は、図1のようなジラジカル構造と双性イオン構造の二つの共鳴構造をもつ。上記(1)を検討するために、図2のように溶質分子のホウ素原子に非共有電子対をもつ水分子を真上から配向させたモデルを考える。この配向では、ホウ素原子の空の p 軌道が水分子の非共有電子対からの電子供与を受けることによってジラジカル性が增大することが予想される。電荷の移動度やジラジカル因子を R の関数として計算する。(2)の課題については、溶媒を分子論的に扱い、かつ、その熱力学条件を再現するために、我々が開発したハイブリッド型の第一原理分子動力学法 (QM/MM 法)[3]を採用する。極性溶媒の影響によって、図1の双性イオン構造が安定化される可能性や(1)の電荷移動が促進されることが考えられる。また、各 R の値における、 x, y , および z 軸方向の溶液中の分極率を分子動力学シミュレーションの統計平均によって計算し孤立系の分極率と比較する。

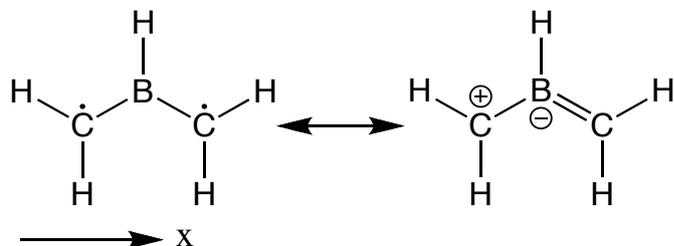


図1. 含ホウ素ジラジカル分子の共鳴構造

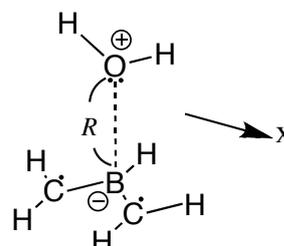


図2. 水分子を配向させた系(孤立系)

3. 計算条件

上記(1)の検討においては、Ab initio 分子軌道(MO)法[UHF/6-31G*]によりジラジカル因子の値を計算した。ここで、ジラジカル因子 y は以下の式で定義される。但し、 n_H , n_L は自然軌道 Ψ_{HOMO} , Ψ_{LUMO} の占有数を表し、 T はそれらの軌道の重なりである。

$$y = 1 - \frac{2T}{1 + T^2} \quad T = \frac{n_H - n_L}{2}$$

孤立系の分極率は密度汎関数法(DFT)[UBLYP/6-31G**+pd]により決定した。ジラジカル因子と孤立系の分極率の計算は Gaussian03 を用いて実行した。また、極性溶媒中での含ホウ素化合物の QM/MM 計算においては、その電子状態を、実空間グリッドを基底とする密度汎関数法により決定し、交換相関項には BLYP を用いた。溶媒は TIP4P モデルで記述した 498 個の水分子で構成した。溶媒の密度、温度はそれぞれ $\rho=1.0\text{g/cm}^3$ 、 $T=300\text{K}$ とした。溶液中の計算においては開殻の程度を Spin contamination で記述した。分極率の計算は孤立系、溶液系共に Finite Field 法によって行なった。

4. 結果と考察

含ホウ素化合物への電子供与によるジラジカル性の変化について、図3に分子間距離 R に対するジラジカル因子 y の変化を示した。相互作用のない系 ($R = \infty$) では含ホウ素化合物は中間的なジラジカル因子の値 $y=0.421$ をとり、水分子の接近によりジラジカル因子は単調に増加し、 $R=1.50 \text{ \AA}$ では $y=0.836$ に達する。また、水分子の正電荷も分子の接近にともなって単調に増大し、 $R=1.50 \text{ \AA}$ では 0.30 になる。このことから、水分子の孤立電子対からホウ素原子への電子供与により、図1の共鳴構造のうちジラジカル構造が支配的になることが分かる。次に、溶媒中における含ホウ素化合物の電子構造の変化について、図4に孤立系と溶液系における含ホウ素化合物の spin contamination および水分子の正電荷を分子間距離 R の関数としてプロットした。溶液中では孤立系と比べて水分子の正電荷が明らかに増大することが分かる。これは極性溶媒によりホウ素への電子移動状態が安定化される結果である。また、 α_{xx} の分子間距離依存性を図5に示した。ジラジカル性の増大に伴い、分極率は単調に減少する。また溶液系では孤立系に比べて α_{xx} が減少し、分極率に対する顕著な溶媒効果があることが判明した。これらの結果より、含ホウ素化合物と極性溶媒から成る系の NLO 物性について以下のことが結論できる。すなわち、溶媒分子の電子供与能や溶媒の極性をパラメータとして系のジラジカル性を制御することが可能であり、ひいては(超)分極率の制御が可能であることが示唆された。

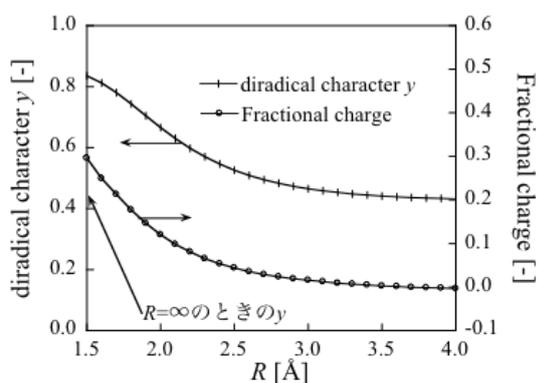


図3. 分子間距離に対する y と水分子の電荷

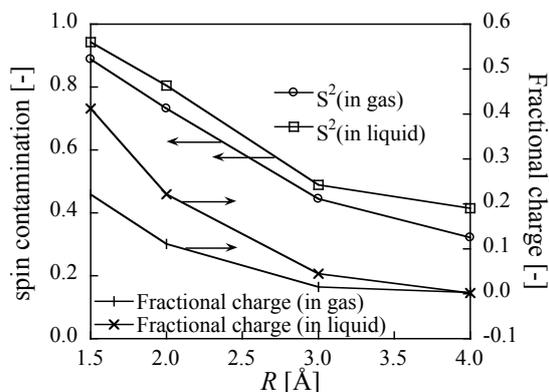


図4. 分子間距離に対する spin contamination と水分子の電荷

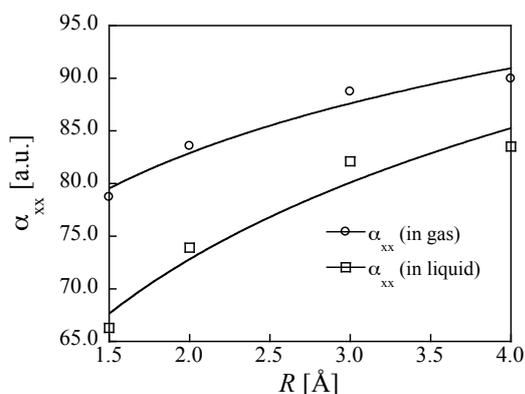


図5. 分子間距離に対する分極率 α

5. 参考文献

- [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005).
- [2] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).
- [3] H. Takahashi et al. *J. Comput. Chem.*, **22**, 1252 (2001).