

2E01 Molecular calculations with the Slater-type orbitals

(No affiliation¹ and Universidad Autónoma de Madrid²)Kazuhiro Ishida,¹ Rafael López,² and Jaime Fernández Rico²

Introduction In recent molecular physics and theoretical chemistry, most people use basis sets consisting of Gaussian-type orbitals (GTO). However, it is well known that GTO, $\exp(-\alpha r^2)$, have, at least, two serious defects; i.e., (a) they have no cusp at $r = 0$ and (b) decay too fast at $r \rightarrow \infty$. In contrast with GTO, the Slater-type orbitals (STO) have the right cusp and long distance behavior. It is clear that STO should be the natural choice for molecular calculations, but the fact that they lead to difficult integrals have seriously hindered their use in this field. Recently, two of us (R.L. and J. F. R) showed that the difficult integrals (which are the four-center electron-repulsion integrals, ERI) can be calculated with using the so-called STO-NG expansion with an enough precision [1]. They developed a computer program named as SMILES2003 for the molecular calculations with using STO as basis functions [2]. The accompanying coordinate expansion (ACE) algorithm developed by one of us (K. I.) is capable to compute such integrals extremely fast [3]. We revised the SMILES2003 to SMILES2007 with using the ACE algorithm for the four-center ERI.

Table I. Speeding up ratio for the individual ERI by the ACE algorithm

ERI type	SMILES 2003	SMILES 2007	Parallel	Total effect
(1s1s 1s1s)	1 .62 ms	992 μ s	117 μ s	14 times faster
(2p2p 2p2p)	20 .8 ms	4 .74 ms	212 μ s	98 times faster
(3d3d 3d3d)	454 ms	18 .6 ms	614 μ s	740 times faster
(4f4f 4f4f)	18 .8 s	50 ms	4 .0 ms	4700 times faster
(5g5g 5g5g)	68 .7 s	84 ms	27 ms	2500 times faster
(6h6h 6h6h)	260 s	236 ms	149 ms	1700 times faster

Computation time was measured with a HITAC sr11000 computer.

The 64 processors were used for the parallel computation

For all four-center computation, the STO-12G expansion is used for 1s-, 2p-, and 3d-type STO, the STO-11G is used for 4f- and 5g-type STO, and the STO-10G is for 6h-type STO.

Table I shows that the speeding-up ratio in the computation time from as in SMILES2003 to as in SMILES2007. The parallel version of SMILES2007 is extremely efficient, as seen in Table I.

Table II shows the total computation time for several molecules with using the parallel version of SMILES2007. We are now tractable to the computation of middle-sized molecules like adenine with the STO as basis functions, as seen in Table II.

Table II. Total computation time of the four-center ERIs over STOs for several molecules

Molecule Basis (# of STOs)	SMILES 2007 single processor	Parallel computation with 64 processors
Methanol CH ₃ OH (18 electrons; C _s)		
VB1 (62 STOs)	79 sec.	3.6 sec. (22 times faster)
VB2 (130 STOs)	990 sec.	35 sec. (28 times faster)
VB3 (244 STOs)	7928 sec.	270 sec. (29 times faster)
Benzene C ₆ H ₆ (42 electrons D _{2h})		
VB1 (150 STOs)	789 sec.	44 sec. (18 times faster)
VB2 (300 STOs)	8699 sec.	410 sec. (21 times faster)
Adenine C ₅ H ₅ N ₅ (70 electrons; C _s)		
VB1 (220 STOs)	19490 sec.	1095 sec. (19 times faster)
VB2 (425 STOs)	201128 sec.	8698 sec. (23 times faster)

The basis set of VB1 is a “triple-zeta + polarization”

The VB2 is a “quadruple zeta + double polarization”

The VB3 is a “quintuple zeta + triple polarization”

We may conclude that we have now an efficient tool to compute molecules with STO.

The next will be the geometry optimization of molecules. We need derivatives of molecular integrals for such purpose. We derive the derivatives of one-electron integrals and present them at the meeting.

References

- [1] J. Fernández Rico, R. López, A. Aguado, I. Ema, and G. Ramírez, *J. Comput. Chem.* 19, 1284-1293 (1998)
- [2] J. Fernández Rico, R. López, I. Ema, and G. Ramírez, *J. Comput. Chem.* 25, 1987-1994 (2004)
- [3] K. Ishida, *J. Chem. Phys.* 109, 881-890 (1998)

2E02

非調和ポテンシャルに対する振動座標の最適化

(イリノイ大学化学科) 八木清, 平田聡

Optimal vibrational coordinates for anharmonic potential

(University of Illinois at Urbana-Champaign) Kiyoshi Yagi and So Hirata

[序] 非調和振動状態計算は、厳密解を与える Full CI 計算を除き、座標系の取り方に依存する。現在、座標系には基準座標が最もよく用いられるが、基準座標が必ずしも厳密解への速やかな収束を与えない。基準座標は 2 次のモード間カップリングを消すが、非調和カップリングを小さくする保証はないからである。例えば、非局在化した基準座標より局在化座標の方が X-H 伸縮振動モード ($X = O, N, C$) の振動状態を良く記述できることが昔から知られている[1,2]。しかし、任意の系に対し最適な振動座標を求める方法はこれまでになかった。

本研究において、我々は vibrational SCF (VSCF) エネルギーを座標変換に対して最小化することで振動座標を求める新しい方法を開発した。この方法では、調和ポテンシャルにより相互作用する振動子に対して基準座標が得られ、一方、相互作用のない非調和振動子 (2 原子分子) の集合に対して各振動子に局在化した振動座標が得られる。すなわち、本方法は 2 つの極限において厳密解が容易に得られる座標系を与える。従って、一般の分子系でも良い座標系が得られることが期待できる。得られた座標を用いて vibrational CI (VCI) 計算を実施し、従来の基準座標に基づく計算よりも速やかに厳密解へと収束することを示す。

[方法] 振動回転相互作用を無視すると、振動ハミルトニアンは基準座標 \mathbf{Q} により以下の式で与えられる、

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + V(\mathbf{Q}), \quad (1)$$

但し f は自由度の数、 $V(\mathbf{Q})$ は Born-Oppenheimer ポテンシャルエネルギー曲面であり、平衡点の周りでのテイラー展開で表す。基準座標を変換し、新しい座標系を定義する、

$$\tilde{Q}_i = \sum_{s=1}^f U_{si} Q_s, \quad (2)$$

但し \mathbf{U} は直交行列である。得られた $\tilde{\mathbf{Q}}$ に対し、全波動関数を 1 座標関数の直積の形で表し、

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^f \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i), \quad (3)$$

変換行列と 1 座標関数を同時に最適化する。1 座標関数と VSCF エネルギーは、

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \left\langle \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V \middle| \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle \right] \phi_{n_i}^{(i)} = \varepsilon_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)}, \quad (4)$$

$$E_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} = \langle \Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} | \hat{H} | \Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} \rangle, \quad (5)$$

により与えられる。VSCF エネルギーは座標に依存するため、これを座標変換に対して最小化することで座標を最適化できる。変換行列に対するエネルギーの最小化は Jacobi sweep アルゴリズムにより数値的に実行できる。アルゴリズムの詳細は当日発表する。

得られた座標を用いて、振動状態計算を実行する。VSCF はあくまで平均場レベルであり、分光学的精度を得るには相関理論へ進む必要がある。本研究では VCI 計算を実行し、基準座標と最適化座標の比較を行った。以下では最適化座標に基づく VCI を oc-VCI と表記する。

[結果] 開発した方法を水 2 量体の分子内振動モードへ適用した。ポテンシャルエネルギー曲面は MP2/cc-pVDZ レベルで 4 次テイラー展開ポテンシャル関数を生成し、振動状態計算に用いた。図 1 に水素結合ドナー水分子の OH 伸縮振動モードを示す。基準座標は水分子の対称・逆対称伸縮振動となる。また、対称伸縮振動はアクセプター水分子が 5%ほど混ざり、非局在化している。一方、最適化座標はドナー水分子の OH 結合へ局在化する。これは OH 伸縮振動の強い非調和性を反映している。

表 1 に VCI 計算の結果を示す。VCI-(n) は量子数を n 個まで励起を許した VCI 計算である。基準座標と最適化座標による VCI-(8) は 0.1 cm^{-1} の精度で一致し、従って、benchmark 計算となる。表 1 から明らかなように、基準座標を用いた VCI-(1) は VCI-(8) と比較し大きな誤差を生じている。特に、OH 逆対称伸縮振動は誤差が大きく、 ν_5 と ν_6 の誤差はそれぞれ $54.0, 115.0 \text{ cm}^{-1}$ である。一方、最適化座標を用いた oc-VCI-(1) は精度が格段に改善し、絶対平均誤差は 37.5 から 4.6 cm^{-1} まで減少した。oc-VCI-(1) の CI 次元は系の大きさに対して線形であるため、大規模な分子系に対して非常に有効な方法である。

[結論] 振動状態計算において、座標系をどのように選べば良いか、という古くからの大きな問題を解決した。VSCF エネルギーを最小化することで、座標は適切に局所化する。詳細は当日発表するが、座標が局所化することにより、ポテンシャルエネルギー曲面はコンパクトな形へ変換され、VSCF 波動関数が VCI 計算の良い出発点となる。そのため、座標を最適化することで、相関レベルの振動状態計算は厳密解へより速い収束を示す。座標を最適化することで、振動状態計算の適用範囲が大きく広がる。

[参考文献]

1. M. S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
2. B. R. Henry, *Acc. Chem. Res.* **10**, 207 (1977).

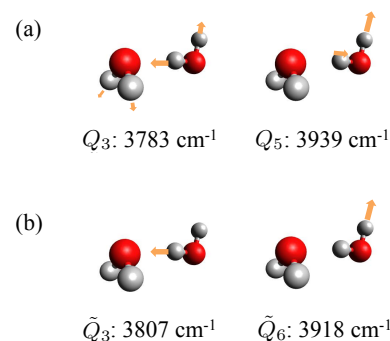


図 1. 水 2 量体の水素結合ドナー水分子の OH 伸縮振動モードと調和振動数。
(a) 基準座標と (b) 最適化座標。

表 1. VCI-(1), oc-VCI-(1), および VCI-(8) による水 2 量体の分子内振動モードに対する基本振動数 (cm^{-1})。括弧内に VCI-(8) からの誤差, MAD に絶対平均誤差を示す。

	VCI-(1)		oc-VCI-(1)		VCI-(8)
ν_1	1603.3	(6.6)	1602.3	(5.6)	1596.7
ν_2	1645.5	(5.7)	1644.6	(4.8)	1639.8
ν_3	3640.4	(21.1)	3621.7	(2.4)	3619.3
ν_4	3715.6	(22.7)	3695.1	(2.1)	3692.9
ν_5	3836.8	(54.0)	3788.4	(5.6)	3782.8
ν_6	3909.6	(115.0)	3801.5	(6.9)	3794.6
MAD	37.5		4.6		

Na クラスターのプラズモン励起における集団性とラマン増強機構への寄与
 (分子研¹, 総研大², 国立台湾大³) 安池 智一^{1,2}, 野田 真史¹, 信定 克幸^{1,2}, 林 倫年³

Collectivity of plasmonic excitations in sodium clusters and its relation to Raman enhancement
 (IMS¹, GUAS², NTU³) T. Yasuike^{1,2}, M. Noda¹, K. Nobusada^{1,2}, M. Hayashi³

【序】金属ナノ粒子は一般に可視領域に著しく強い吸収を持ち、それはバルク金属におけるプラズマ集団振動からの類推によって粒子内の局在プラズモン励起に起因すると考えられている。局在プラズモンの強い光応答特性は、表面増強ラマン分光へ応用され単一分子分光を可能にするなどその有用性に注目が集まっている [1]。一方で、構成原子数が数個から数十個であるような金属クラスターにおいても、プラズモンに対応する励起状態の存在が知られてきた [2]。この状態への遷移双極子モーメントは著しく大きく、和則の観点から粒子内のほとんどの電子がその励起に関与するとされている。本研究では、小さな Na クラスターにおけるプラズモンに対応する励起状態について、励起の集団性に注目した解析を行い集団性の発現メカニズムを明らかにする。さらに、プラズモン励起波長近傍での近共鳴ラマンとしてのクラスター表面増強ラマン効果について、プラズモン励起による電子運動と分子振動の関連の観点から議論を行う。

【Na クラスターにおけるプラズモン励起】密度汎関数理論 (DFT) に基づく実空間グリッド法計算プログラムに Kohn-Sham 基底状態に対する周波数領域の線形応答理論を実装し、励起状態および光吸収スペクトルの計算を行った。Na 原子はノルム保存擬ポテンシャルによって 3s 電子のみを露に取り扱い、交換相関汎関数には Perdew-Zunger の局所密度近似を用いた。直線状の Na_n ($n = 6, 10, 14$) に対して得られた吸収スペクトルを図 1 に示す。図示したエネルギー領域には $n = 6, 10, 14$ に対してそれぞれ 40, 63, 84 の双極子許容状態が存在するが、光吸収に関与する状態はごく少数に留まっていることが分かる。また、クラスターの構成原子数を増やすと、灰色で示したクラスター全体に非局在化した双極子的な遷移密度を持つ Σ , Π 励起の遷移モーメントが原子数に比例して大きくなることを見て取れる。さらにクラスターサイズを大きくするとこの傾向はより顕著になることが知られ [3], Σ , Π 励起は連続的にバルクプラズモンへと繋がると考えられる。遷移モーメントの集中現象は、対応する励起における電子運動の集団性を示唆する。

【プラズモン励起状態における集団性】各励起状態における particle-hole および hole-particle 対の励起振幅 X_{ia}, Y_{ia} から、各励起空間における遷移密度行列を

$$\mathbf{T}_{i,a}^x = \frac{X_{ia}}{\sum_{ia} X_{ia}^2}, \quad \mathbf{T}_{i,a}^y = \frac{Y_{ia}}{\sum_{ia} Y_{ia}^2}$$

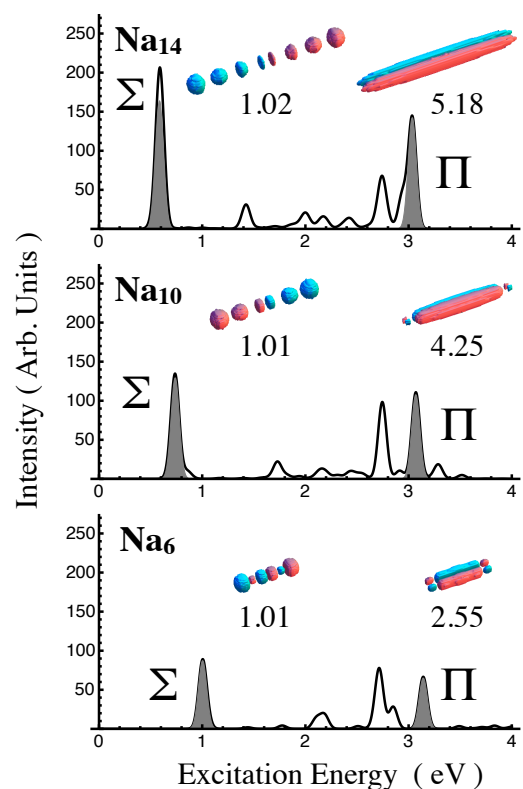


図 1: 吸収スペクトルと遷移密度 (図中数字は集団性指標)

で定義する． \mathbf{T} 行列の非ゼロ特異値を並べたベクトル λ は自然軌道表示の励起演算子ベクトルと見なすことができる [4]． λ に於ける有効励起対の数 $n^* = 1/\sum_i |\lambda_i|^4$ は励起の集団性の指標として有用である． Na_{14} の Σ , Π 励起に対する n^* は (2つの励起空間での重み平均として) それぞれ 1.02, 5.18 となり, これらの双極型運動は集団性の観点において大きく異なることが分かった． Σ 励起の大きな遷移モーメントは集団運動の結果ではなく, 一つの励起電子対が分子軸に沿った長距離に渡る双極型運動をすることにその原因がある．一方で Π 励起においては, 励起電子対の大部分が関与した集団的な運動によって遷移モーメントの集中が起きている． Π 励起の集団性は, 縮重した複数の素励起が同程度の強さで結合することによって生じる [5]．

【Pyrazine-Na クラスタにおけるプラズモン励起と分子振動の相関】 金属ナノ粒子と同様に小さな Na クラスタに吸着した場合にも, 分子は孤立分子に比べて非弾性ラマン散乱の強度が著しく増大する．直線 Na_4 クラスタの末端にピラジンの窒素原子が吸着した仮想的な構造を考え, Σ 励起に近共鳴な励起光を照射した際の電子の時間発展を, 実空間 DFT 法によって追跡した． Na_4 の長軸方向を x とし, 入射光は x 方向の直線偏光とした．図 2(a) はこのときの誘起双極子の x 成分の時間発展 $d_x(t)$ (青は全体, 赤はピラジン部分の寄与) で, Na_4 のプラズモン励起によってピラジン部にも同位相の誘起双極子モーメントが生じていることが分かる．対応する遷移密度の ω 成分 $\Delta\rho^\omega(\mathbf{r})$ [図 2(b), ω は入射光の角振動数] を見ると, これは Σ モードのプラズモン運動の空間分布と重なる位置にピラジンが吸着したためであることが理解できる．つまり, ピラジンの分子振動は Na クラスタのプラズモンの電子運動と空間的に相関し得る．非弾性ラマン散乱の強度は分極率の基準振動微分に比例し, これは例えば xx 成分について以下のように書き直すことができる．

$$\frac{\partial\alpha_{xx}(\omega)}{\partial Q_i} \sim \int \left(\Delta\rho_{Q_i^{(0)+\epsilon Q_i}}^\omega(\mathbf{r}) - \Delta\rho_{Q_i^{(0)-\epsilon Q_i}}^\omega(\mathbf{r}) \right) x d\mathbf{r}$$

右辺被積分関数の括弧内は平衡点から基準振動 Q_i の方向に $\pm\epsilon Q_i$ ずらした構造で求めた遷移密度の ω 成分の差であり, この差遷移密度分布によってラマン散乱の強度が決まる．図 3(a),(b) はそれぞれ増強モード, 非増強モードに対する差遷移密度分布であり, 増強モードではクラスタ全体に非局在化していることが分かる．つまり, ある振動モード方向の構造変化がプラズモンの電子運動に大きな影響を与える場合にそのモードは著しい増強を受けると理解することができる．吸着分子の振動モードに対するプラズモン励起の敏感な応答性は, プラズモン励起がクラスタ全体に非局在化していることに起因している．

【参考文献】 [1] Y. Fang, N.-H. Seong, D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388. [2] C. Yannouleas, R. A. Broglia, *PRA* **44** (1991) 5793. [3] J. Yan, Z. Yuan, S. Gao, *PRL* **98** (2007) 216602. [4] I. Mayer, *CPL* **437** (2007) 284. [5] T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, *PRA* **83** (2011) 013201.

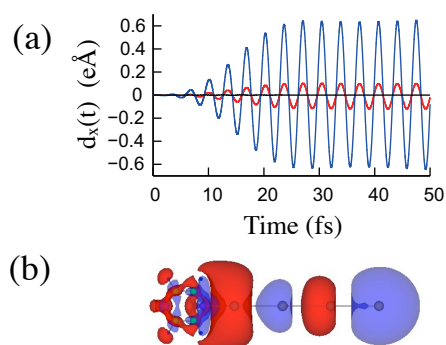
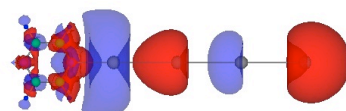


図 2: (a) 誘起双極子の時間発展 (b) 対応する遷移密度

(a) Enhanced mode



(b) Non-Enhanced mode



図 3: 基準振動方向の変化に伴う遷移密度の変化 (a) 増強モード: 1557 cm^{-1} (b) 非増強モード: 1260 cm^{-1}

周期的分子性結晶に対する QM/MM 法の開発 :

SCF 点電荷による結晶効果のモデル化

(京大福井謙一研究セ¹⁾ 青野 信治¹、榊 茂好^{1*}

Proposal of QM/MM method for Periodic Molecular Crystal :

Consideration of Crystal Effects by SCF point charge

(Fukui Institute, Kyoto Univ.¹⁾ Shinji Aono¹, Shigeyoshi Sakaki^{1*}

【序論】 理論化学における重要な課題の1つに、溶媒や結晶といった周囲の環境からの影響を考慮して注目する分子の構造や電子状態を検討する事が挙げられる。特に近年、分子デバイスの開発に対する要請を背景に、結晶およびアモルファスなど固体中での電子励起や発光、スピン状態などの分子の性質が実験、理論双方で研究対象として多くの興味を持たれている。

周期的分子性結晶を扱う際に有用な手法として、主に次の2つの理論的手法が挙げられる。1つは周期的密度汎関数理論であり、もう1つは QM/MM 法である。前者においては、注目する分子に周期的並進操作を施す事で無限サイズの結晶を直接計算する事ができ、特に注目する分子とその周囲からの集団的な影響を等価な計算レベルで記述できる点が長所に挙げられる。しかしながら密度汎関数理論に基づくため、多参照性が求められる電子励起状態などの記述において原理的に限界がある。一方、後者は周囲の分子集団を古典的モデルによって記述する点において、注目する分子に掛る結晶効果の記述精度に限界があるが、注目する分子の励起状態に対して高精度な電子状態計算を適用する事が原理的に可能である点が長所として挙げられる。

本研究では周期的分子性結晶中での励起状態の理論化学研究を目標として、今回まず QM/MM 法の枠組みにおいて、基底状態下での結晶分子の構造および格子ベクトルの最適化法を開発した¹⁾。この周期的分子性結晶の最適化を、水分子が O サイト向きで Pt 金属に配位した $\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ および水分子が H サイト向きで Pt 金属に水素結合した $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{N-glycine}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ という2つの系へ適用し (図1)、また孤立したクラスター系での最適化構造と比較して、得られた構造と電子状態の違いについて検討した。

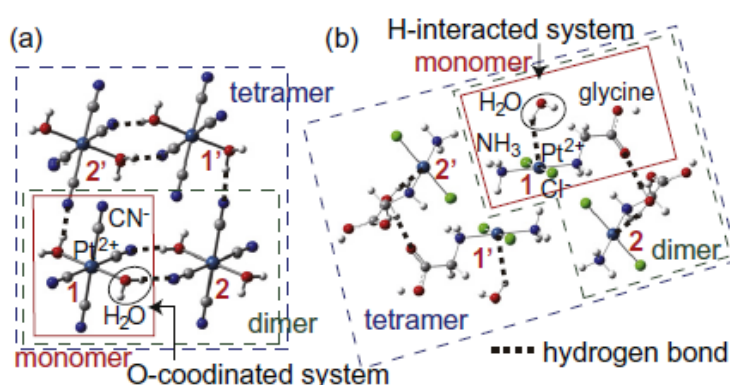


図1 基本単位格子内の分子構造 (a) $\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C_2 対称性)

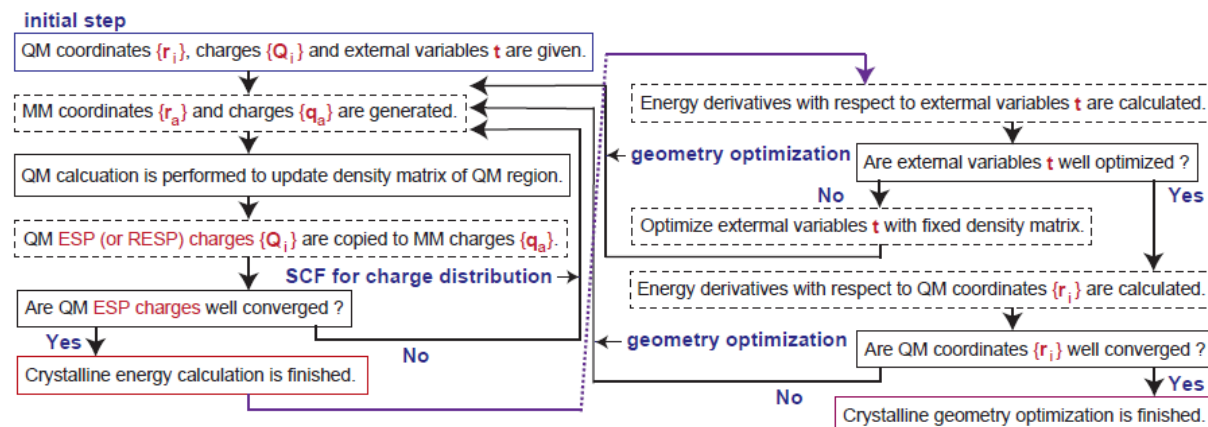
(b) $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{N-glycine}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_i 対称性)

【計算方法】 本研究における QM/MM 法は周期的分子性結晶の基本単位格子を QM 領域、あるいは基本単位格子内に対称性がある場合は対称操作を行う事で基本単位格子を再現できるような QM 領域を選ぶ事とした。これは注目する QM 領域に対して並進および対称操作を行う事で周期的分子性結晶全体を再構成できるからである。また QM 領域以外の結晶部分を MM 領域と見做し、QM エネルギー E_{QM} と QM/MM 相互作用エネルギー $E_{\text{QM/MM}}$ の 1/2 の和 (式(1)) を変分原理によって最小化するように、注目する QM 領域の電子波動関数 Φ_{QM} を決定する。

$$E_{\text{crystal}} \propto E_{\text{QM}} + \frac{1}{2} E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + \frac{1}{2} (E_{\text{ES}} + E_{\text{LI}}) \quad \text{式(1)}$$

本研究は式(1)において QM/MM 相互作用を静電項と Lennard-Jones 項の和で表現し、特に静電項に

含まれる MM 分子電荷に関しては QM 分子電荷（本研究では ESP 電荷）と並進および対称操作を介して等価になるように Fock 行列を定めた。QM および分子 MM 電荷を SCF 法で求め、更に解析的 gradient を用いて分子座標と格子ベクトルおよび対称操作に関する最適化を行った¹。(Scheme)



Scheme：周期的分子性結晶における分子電荷 Q 、分子座標 r 、格子および対称操作 t の決定

この基底状態下の結晶分子および格子の構造最適化法を B3PW91 汎関数による DFT レベルで上記の Pt 錯体へ適用した。Pt は 60 個の内殻電子を Hay-Wadt ECP に置き換えて (11111/11111/111/1) 基底を、その他の原子には 6-31++G**基底を用いた。Lennard-Jones 変数には AMBER および SPC モデルの値を用いた。

【結果】 テトラシアノ錯体、グリシン錯体での基本単位格子は 4 分子により構成されているものの、対称性を持つため独立な分子は、図 1 に示した 1、2 の 2 分子である。またテトラシアノ錯体の 1、2 間には水配位子の H サイトと CN 配位子の N サイトを介した水素結合が 2 つ、1、2' 間には 1 つ存在し (図 2)、グリシン錯体の分子間では水分子の H サイトとグリシンの COOH 基の O サイトおよび水分子の O サイトとグリシンの COOH 基の H サイトを介した水素結合が存在する (図 3)。孤立したテトラシアノ錯体の単量体では最適化構造は結晶構造中と一致するが、二量体、四量体では Ow(1A)-Hw 距離 (図 2) が伸び、プロトン移動性が現れる。一方、結晶を考慮した QM/MM 計算ではプロトン移動性は現れない。また、孤立したグリシン錯体の単量体では水分子が Cl 配位子と NH₃ 配位子の間で水素結合を作り、結晶構造中と大きく異なる。二量体、四量体となるに従って結晶構造に近づくが、水分子の相対位置や Pt(1)-Pt(1') 距離は依然として結晶構造中とは異なる。結晶を考慮した QM/MM 計算によって得られた最適化構造はこれら 2 つの錯体共に実験結果を再現し、本 QM/MM 法は周期的分子結晶中の基底状態をとる分子のモデル化に有用と考えられる。

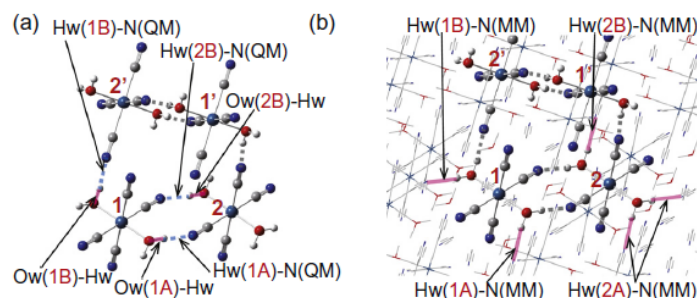


図 2：テトラシアノ錯体 (a) 基本セル内 (b) 基本セル間水素結合

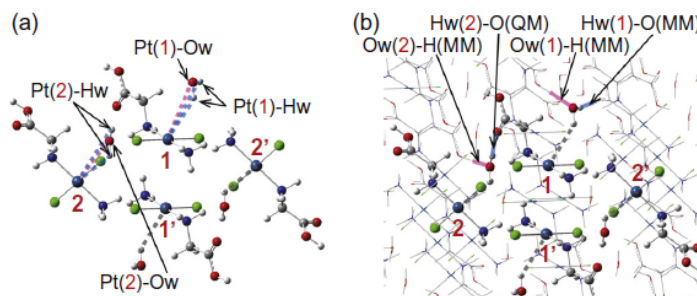


図 3：グリシン錯体 (a) 水分子の相対位置 (b) 分子間水素結合

[1] : S. Aono, S. Sakaki, Chem. Phys. Lett. **2012**, 544, 77

[2] : C. Mühle, J. Nuss, M. Jansen, Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. **2009**, 224, 9.

[3] : S. Rizzato, J. Berges, S. A. Mason, A. Albinati, J Kozelka, Angew. Chem. **2010**, 49, 7443.

分子錯体形成における電荷移動項と分散項の競合・共同効果

(慶大・理工、豊田理研) 岩田末廣

Cooperative and Competitive Roles of Charge-Transfer Terms in Molecular Cluster Formation

(Keio Univ., Toyota Phys. Chem. Res. Inst.) Suehiro Iwata

序 この十年ほどの間、多くの閉殻分子(原子)から構成されているクラスターの結合エネルギーを「基底関数の不均衡」に伴う誤差を避けながら効率よく精度高く計算する理論の構築とプログラム開発を進めてきた。不均衡に伴う誤差は、一般的には BSSE(basis set superposition error)とまとめて呼ばれている。しかしながら、一電子基底関数の不均衡(Orbital basis inconsistency, OBI)と多電子関数の不均衡(Configuration basis inconsistency, CBI)という二つの性質の異なる不均衡からなっており、当然のことながら、適切に克服する理論手法には違いがある。これまでの研究で[1]、局所射影分子軌道法(LP MO)による1電子励起3次摂動論(3SPT)によって、非常に時間のかかる Counterpoise 手順を使わずに、BSSE を含まない結合エネルギーを計算すること出来るまでに至った。分子間相互作用で重要な分散項(dispersion)の計算には多電子関数を多くのスレーター関数の重ね合わせで表さなければならず、CBIを考慮しなければならない。最近利用されている近似法は、構成分子(原子)の周波数依存分極率から見積もる方法であるが、CBIがないけれども、分子軌道に重なりがある領域との接続法に論理的な問題があり、経験的なパラメータの導入が避けられない。LP MOに基づく摂動法(PT)では、被占軌道も励起軌道もクラスターを構成する個々の分子に局在している。その結果、励起電子配置を選別することによって、CBIを避けることが出来る。

方法 LP MO PT では、分子クラスターの波動関数を次のように展開する。

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \dots) = \sum_{\mathbf{X}} \sum_{a,r \in \mathbf{X}}^{LE} |a_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{X}}\rangle A_{a,r} + \sum_{\mathbf{X} \neq \mathbf{Y}} \sum_{a \in \mathbf{X}, r \in \mathbf{Y}}^{CT} |a_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{Y}}\rangle A_{a,r} + \sum_{\mathbf{X} \neq \mathbf{Y}} \sum_{a,r \in \mathbf{X}, b,s \in \mathbf{Y}}^{Disp} |a_{\mathbf{X}} b_{\mathbf{Y}} \rightarrow r_{\mathbf{X}} s_{\mathbf{Y}}\rangle A_{ab,rs} + \sum_{\mathbf{X}} \sum_{a,b,r,s \in \mathbf{X}}^{intramol} |a_{\mathbf{X}} b_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{X}} s_{\mathbf{X}}\rangle A_{ab,rs}$$

摂動法によって係数 A を求めることによって、各項からの寄与を計算することが出来る。さらに、CT(電荷移動)と分散項は分子対 $\mathbf{X}-\mathbf{Y}$ に、LE(局在励起)と分子内相関項は各分子 \mathbf{X} に分割して計算することが出来る。相互作用項の各項は「観測量」ではなく、したがって成分分割は一義的ではなく、その方法、用いる多電子波動関数、一電子基底関数に強く依存する。したがってその意味づけには常に注意を払い、また、論文間の比較にも制限がある。

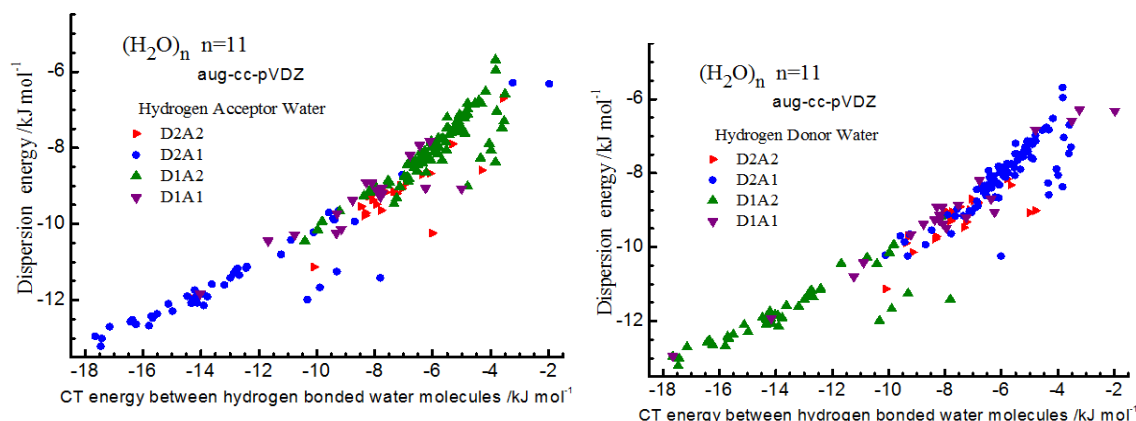


図1 電荷移動項と分散項。H授与とH供与型分子の型による分類

計算結果 水クラスター内の水素結合系に適用する。本報告で計算する系の構造は、MP2/aug-cc-pVDZによって最適化されている。クラスター内分子の構造も最適化してあるが、counterpoise 補正は適用されていない。ほとんどは Xantheas とその共同研究者によって報告されているクラスターである。

図1は、水クラスター(H₂O)₁₁の11個の異性体(10kJ/mol以内)の中の水分子対の電荷移動項 E_{CT} と分散項 E_{disp} の関係を示している。顕著なことは、強い結合(両項が-10kJ/molより強い)とき、両項はほとんど直線的な関係を持っている。絶対値の値も-10kJ/mol程度で逆転している(縦軸と横軸の尺度が異なることに注意)。クラスター内の水分子は、水素供与結合している水素の数 m と水素授与している水素の数 n で分類することが出来る(D m D n)。左図では各水素結合対を水素授与分子のタイプで、右図では水素供与分子のタイプで区別して色づけしてある。D2A1水分子が水素授与し、D1A2水分子が水素供与している時、強い水素結合が形成されていることが明らかになる。このことは、OH伸縮振動数の低周波数移動やOH結合距離の計算値で知られていたことではあるが、LP MO PT計算によって明瞭に示すことが出来た。 E_{CT} の値は、水素結合の強さの尺度になり、水素結合の有無の判断にも利用できる。クラスター全体の結合エネルギーへの寄与では、遠距離相互作用であるDispersion項が最大で、ついで本報告の定義での電荷移動項、ついで静電的な(分極を含む)相互作用となっている。図1から明らかなように、全体としては電荷移動項とDispersion項は共同してクラスター形成に寄与しているが、異性体毎に詳しくみると、大小に差があり、競合して異性体間エネルギーの差をつくっている。図2に異性体X434の主要水素結合に対する両項の値を示す。D1A3タイプの水分子をもつ特異な構造となっている。

水クラスターの異性体の数は、水分子の数とともに急速に大きくなる。例えば、 $n=11$ では、区別可能なdigraph(水素結合を方向性もつ矢印で表す)は460,066,726と数え上げられている。もちろんポテンシャルエネルギー曲面上の極小値は少なくはなる。極小構造の探索にはいろいろな手法が用いられている。安定な異性体の構造と、その中に見いだされる水分子のタイプ、水素結合対のタイプとの相関を調べ、表にした。相対エネルギーの順はMP2とLP MO 3SPT+Dispでは一部異なるが、その差は一つを除いては1kcal/mol以内である。

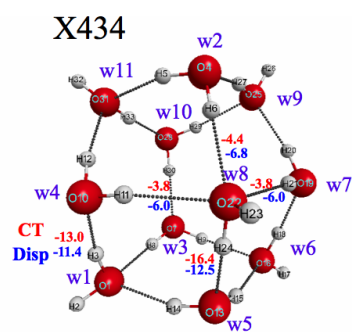


図2 最安定異性体。

W8はD1A3

[1]Iwata, *J.Phys.Chem.A* 114 (2010) 8697; [2] Iwata, *PCCP* 14 (2012) 7787

Cluster	The number of HBs	Relative/kJ mol ⁻¹ aug-cc-pVDZ		H donor - H acceptor	the number of waters			
		MP2	3SPT+ Disp		D1A2-D2A1	D1A1	D2A1	D1A2
X434	17	0.00	0.00	5	0	6	5 ^b	0
X515	16	1.45	-1.38	4	1	5	5	0
X443	16	1.70	-2.07	3	2	4	4	1
X551	16	2.69	-2.85	4	1	5	5	0
PX318 9	16	3.04	5.91	3	2	4	4	1
PI1226	16	3.94	6.68	4	1	5	5	0
X4412	16	6.26	-0.67	2	3	3	3	2
PI2476	16	6.32	10.60	3	3	3	3	2
PX420 5	16	7.69	10.74	3	2	4	4	1
PI2877	17	7.81	9.15	2 ^a	2	3	3	3

2E06

分極モデルを用いる分子動力学法と溶液理論の結合による 溶媒和自由エネルギーの計算

(東北大院・理) 鈴岡大樹、高橋英明*、石山達也、森田明弘

Computation of the solvation free energies by the molecular simulations
with a polarizable force field combined with a theory of solutions
(Graduate School of Science, Tohoku University)

Daiki Suzuoka, Hideaki Takahashi*, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【はじめに】 凝縮系の化学反応の経路を理論的に予測するには、その過程に伴う自由エネルギー変化を計算することが本質的に重要である。反応の自由エネルギーや活性化自由エネルギーは熱力学サイクルによって、反応物や生成物、遷移状態の溶媒和自由エネルギーから計算可能である。最近、溶質-溶媒間相互作用ポテンシャルの分布関数を基本変数とする分布関数理論（エネルギー表示の理論（ER法））が開発された[1]。ER法によれば、溶液系と純溶媒系におけるエネルギー分布関数を用いて、効率良くかつ正確に溶媒和自由エネルギーが計算できる。

溶液において溶質が大きく電荷分極する系では溶媒の分極が強く誘起されるので、溶質の溶媒和自由エネルギーが著しく変化する。したがって、溶質だけでなく溶媒の電荷分極を自由エネルギー計算に取り入れる必要がある。本研究では、古典的分極モデルに基づく分子シミュレーションとER法を結合した新規な方法（MM_{pol}-ER法）を開発し、その有効性を検証した[2]。

【方法論と計算の詳細】 オリジナルのER法は溶質-溶媒間相互作用が二体的であることを前提として構築された理論である。従って、分極モデルに基づく分子シミュレーションに直接適用することはできない。MM_{pol}-ER法においては、ある中間状態を導入して溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を二体的な相互作用による寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と残りの多体的な寄与 $\delta\mu$ に分割する。

$$\Delta\mu = \Delta\bar{\mu} + \delta\mu \quad (1)$$

ここで導入する中間状態とは、溶質-溶媒分子のみが二体的に相互作用するような系である。純溶媒系からこのような中間状態に変化する際の自由エネルギー変化が $\Delta\bar{\mu}$ である。 $\Delta\bar{\mu}$ の計算には通常のER法を直接適用することが可能である。一方、この中間状態から、すべての分子が分極力場によって相互作用する溶液系に変化する際の自由エネルギー変化が $\delta\mu$ である。 $\delta\mu$ はQM/MM-ER法[3,4]での多体の寄与の取り扱いを、分極する溶媒の系に拡張することで簡潔かつ厳密に計算される。具体的には、溶液系と中間状態の全相互作用エネルギーの差によって定義される分極エネルギー η をエネルギー座標として導入する。すると、溶液系と中間状態の η の分布関数 $P(\eta), P_0(\eta)$ によって、溶媒の分極電荷にตอบสนองして溶質の電荷が揺らぐことによる自由エネルギー変化 $\delta\mu$ が次のように厳密に定式化される。

$$\delta\mu = \int d\eta \left[k_B T \ln \left(\frac{P(\eta)}{P_0(\eta)} \right) + \eta \right] W(\eta) \quad (2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 $W(\eta)$ は規格化された任意の重み関数である。また、 $\delta\mu$ は原理的には η に依らず一定となるので、(2)式の右辺の角括弧内を $R(\eta)$ と定義し、

その一定性を確認する。

本研究では、異なる中間状態を経由する二つの経路 A, B を導入し、それらから計算される溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を比較することにより本方法論の有効性を検証する。経路 A では二つの中間状態を導入し、溶媒和自由エネルギーを三つの項に分割する。一方、経路 B では中間状態を一つだけ導入することで溶媒和自由エネルギーを二つの項に分割する。いずれも二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ は一項のみで、残りは多体的な寄与として計算される。

本計算ではベンチマークテストとして、水およびメタノール分子の水への溶媒和自由エネルギーを計算する。また、溶質および溶媒分子の分極は CRK モデル[5]で記述した。溶質の内部座標は固定し、溶媒は内部自由度を持つ 500 個の水分子で構成した。比較のため、数値的に厳密な熱力学的積分法 (TI 法) を用いて溶媒和自由エネルギーを計算した。分子シミュレーションの統計量は TI 法と経路 A が 3 ns、経路 B は 2 ns とした。

【結果】 図 1 に経路 B の多体の寄与の計算に用いた種々の関数を示す。 $R(\eta)$ は $P(\eta)$ と $P_0(\eta)$ の重なりが大きい領域でほぼ一定となっていることが分かる。また、経路 A, B に伴う自由エネルギー変化 $\Delta\mu$ を表 1 に示す。比較のために、TI 法から得られた溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{TI}$ の値をあわせて示した。水およびメタノールの溶媒和自由エネルギーについて、本方法で求められる自由エネルギーが経路にほとんど依らないことが確かめられた。また、これらの値は TI 法から得られる値ともよく一致していることが分かり、本方法論の正確さが確認できた。さらに、誤差論から MM_{pol-ER} 法が TI 法の 1/10 以下の統計量で同程度の統計誤差を達成する事が予測され、これについても実際に確かめられている。今後、本方法を拡張することによって、溶質を量子化学的に記述する新規な方法(QM/ MM_{pol-ER} 法)を開発する計画である。

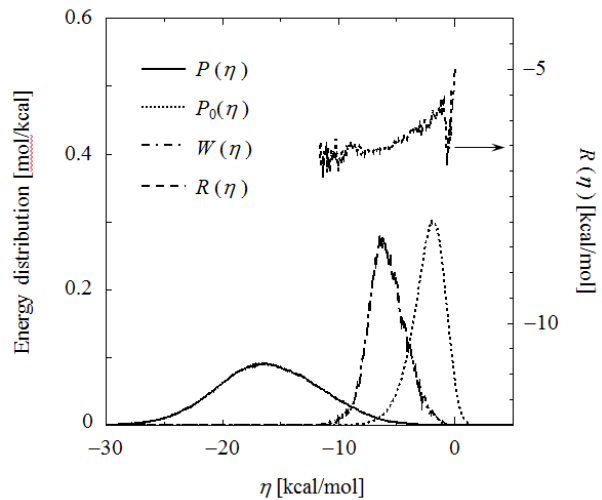


図 1. 経路 B における、溶質と溶媒分子の電荷揺らぎに関わるエネルギー分布関数 $P(\eta)$, $P_0(\eta)$ と重み関数 $W(\eta)$.

表 1. 水およびメタノールの水に対する溶媒和自由エネルギー。括弧内の数値は誤差。(単位: kcal/mol)

Species	Path	$\Delta\bar{\mu}$	$\delta\mu_1$	$\delta\mu_2$	$\Delta\mu$	$\Delta\mu_{TI}$
H ₂ O	A	2.6 (0.0)	-3.9 (0.2)	-4.0 (0.2)	-5.3 (0.4)	-5.7 (1.3)
	B	0.7 (0.1)	-6.5 (0.3)	—	-5.8 (0.3)	
CH ₃ OH	A	2.3 (0.0)	-3.5 (0.2)	-2.2 (0.1)	-3.5 (0.2)	-2.4 (1.1)
	B	0.7 (0.1)	-4.3 (0.2)	—	-3.7 (0.2)	

参考文献 [1] N. Matubayasi *et al.*, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000). [2] D. Suzuoka and H. Takahashi *et al.*, J. Chem. Phys. (2012) submitted. [3] H. Takahashi and N. Matubayasi *et al.*, J. Chem. Phys. **121**, 3989 (2004). [4] H. Takahashi *et al.*, J. Chem. Phys. **136**, 214503 (2012). [5] A. Morita *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 4021(1997).

励起状態と溶媒効果:界面錯体を用いた理論化学的研究

1.東大院・工, 2.CMSI 拠点研究員, 3.東大・先端研
城野 亮太^{1,2}, 藤沢 潤一³, 瀬川 浩司³, 山下 晃一¹

Solvent Effect on Excited States of Surface Complex

1. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

2. Computational Materials Science Initiative (CMSI)

3. Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

JONO, Ryota^{1,2}; Fujisawa, Jun-ichi³; SEGAWA, Hiroshi³; YAMASHITA, Koichi¹

【序】

光誘起電子移動反応は、光合成・光触媒・太陽電池などで主要な反応であり、電荷分離状態の生成が効率に強く影響する。この反応を計算科学的に明らかにすることでより高効率な材料の設計が可能になるが、電荷分離状態について実験を再現し予測する標準的な方法は未知である。

我々は酸化チタンと TCNQ からなる界面錯体が、電荷移動遷移によって可視光から近赤外領域の光を幅広く吸収する新物質であることを実験的に報告し、hybrid 汎関数を用いた密度汎関数計算によって電荷移動遷移を帰属した。[1] その一方で我々は、人工光合成分子を用いた研究で、電荷移動遷移を高精度 *ab initio* 計算と同等の精度で求めるためには長距離補正を施した密度汎関数法(LC-DFT)を用いる必要があることを確認している。[2] 本講演では、界面錯体の可視光領域の吸収を LC-DFT を用いて再現し、溶媒が電荷分離状態に及ぼす効果について報告する。

【方法】

酸化チタンナノクラスターはアナターゼ型の特性を有するように設計した Ti_9O_{18} [1]および $\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}$ を用いた。界面錯体には TiO_2 -TCNQ を用いた。LC- ω PBE は人工光合成分子での計算で最も SAC-CI と励起エネルギーの一致が良かった。そこで、界面錯体について、溶媒を連続誘電体モデル(IEFPCM)で考慮し LC- ω PBE で構造を最適化し、LC- ω PBE を用いて時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による励起状態計算を IEFPCM 環境下で計算した(Fig1a)。また、LC- ω PBE を用いて、真空中で構造最適化および励起状態計算を行った(Fig1b)。さらにアセトニトリル分子を露に配置した系の励起状態計算を行った(Fig1c, Fig1d)。

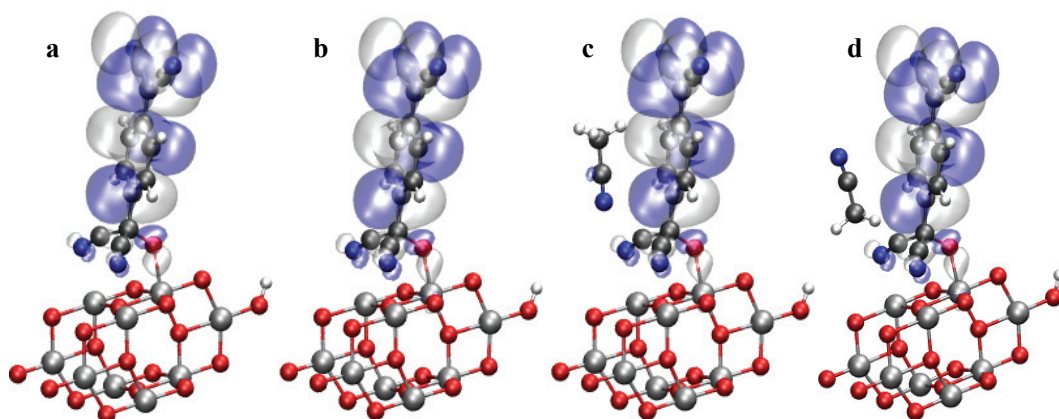


Figure 1 HOMO of TiO_2 -TCNQ at (a) LC- ω PBE+PCM/B3LYP+PCM, (b)LC- ω PBE/LC- ω PBE, and (c)(d) HOMO of TiO_2 -TCNQ + AN at LC- ω PBE/LC- ω PBE level of theory.

【結果】

Fig1 に示したように、励起状態計算時の LC- ω PBE による最高占有軌道(HOMO)はいずれの構造でも TCNQ に分布していた。一方でその励起スペクトルは Fig2 のようにそれぞれの計算条件で大幅に異なる結果を示した。特に IEFPCM で溶媒を近似した場合、電荷移動遷移は酸化チタン内励起よりも長波長側には観測できなかった。真空中で最適化した構造における吸収は可視光領域で電荷移動遷移を示し、定性的には実験事実と一致した。ここで Fig1c のようにアセトニトリル分子を配置すると、その吸収は短波長側にシフトした。これは電荷移動錯体の持つ双極子とアセトニトリル分子の双極子が、基底状態で安定化・電荷分離状態で不安定化する向きに配置された結果である。一方 Fig1d のように配置した場合はそれぞれの双極子が基底状態では不安定化・電荷分離状態では安定化するような相互作用をするため、長波長側にシフトした。実際の実験環境では溶媒分子は多数存在しており、その構造を一意に特定することはできない。したがって実用的な電荷分離状態の計算を行うためには PCM のような連続誘電体モデルの改良が必要である。

当日は $\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}$ を用いたアナターゼ(101)面の結果、詳細な吸収の帰属、及び他の溶媒についての結果を追加して報告する。

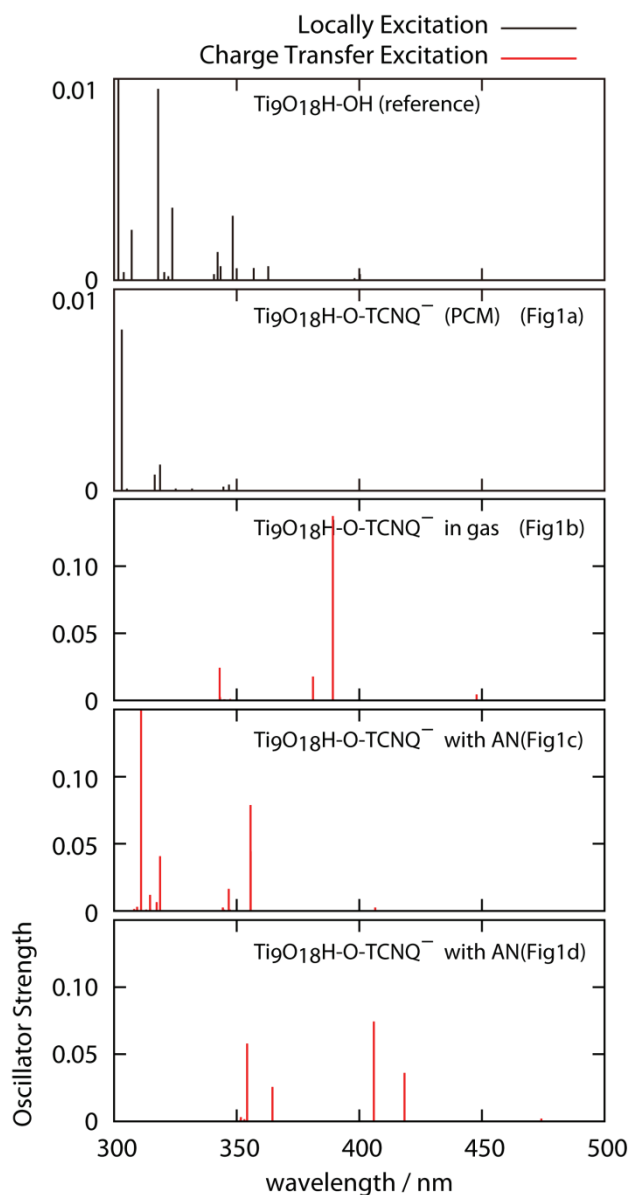


Figure 2 Calculated absorption spectra

[1] R Jono, J Fujisawa, H Segawa, K Yamashita *J.Phys.Chem.Lett* 2, 1167-1170 (2011)

[2] R Jono, K Yamashita *J.Phys.Chem.C* 116, 1445-1449 (2012)

(神戸大院システム情報¹) 藤本和宏¹

Transition-Density-Fragment Interaction Combined with Transfer Integral Approach for
Excitation-Energy Transfer via Charge-Transfer States

(Kobe Univ.¹) Kazuhiro J. Fujimoto¹

【序】 励起エネルギー移動(EET)は分子ペアや分子集合体において観測される現象であり、その特性は植物の光合成に代表されるように生体内での反応において広く用いられている。生体内での EET の本質的理解は、高効率の太陽電池の開発に対しても役立つと考えられている。

EET 機構を解明するために、これまでに数多くの理論的研究が行われてきた。代表的なものとしては、Förster 機構と Dexter 機構が挙げられる。Förster 機構とは分子間の擬クーロン相互作用が起源となる EET であり、Dexter 機構とは分子間における電子スピンの交換によって生じる EET である。これら二つの機構は EET 研究の中核を担ってきたが、1994 年に Harcourt らは電荷移動状態を経由した EET という新たな機構を提案した[1]。Fig. 1 に示すように、Harcourt らの提案した EET は、ドナー分子が励起状態となる始状態とアクセプター分子が励起状態となる終状態以外に、各分子が電荷分離した中間状態を考慮したものである。Förster 機構を取り扱うための高精度な計算手法が近年開発されるようになってきたのに対し[2, 3]、取扱いが複雑な Harcourt らの機構に関する研究は十分に行われていないのが現状である。

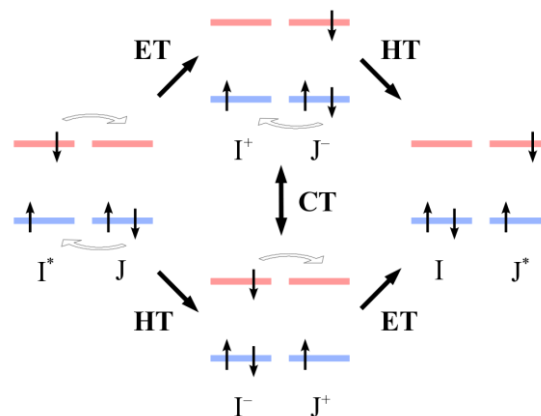


Fig. 1. Schematic illustration of the EET via CT states. Blue and red lines show the HOMO and LUMO of the monomer (I or J), respectively.

【結果】 本研究では、Transition-Density-Fragment Interaction (TDFI)法と Transfer Integral (TI)法を組み合わせた方法を提案し、この方法が電荷移動状態を経由した EET に対して有効であることを示す[4]。TDFI 法は擬クーロン相互作用を記述するために開発された手法であり、これまでの研究においてキサントロドプシンにおける EET[2]やエキシトン結合型の CD スペクトル[3]に対して適用されてきた。そして、従来の研究で多用されてきた双極子・双極子近似や遷移電荷を使用した方法(TrESP 法)と比較して、TDFI 法は劇的に精度を向上させることを示してきた。また、TDFI 法では分子間の self consistency を満たすために DFI 法[5]を採用しているが、この結果、電子的カップリングエネルギーの計算精度が高くなることも示してきた[3]。今回の研究では TDFI 法に二つの改良を加えた。まず、電子のスピン交換相互作用を含めた形に拡張を行った。これにより、

Förster 型の EET 以外に Dexter 型の EET への適用を可能とした。二番目の拡張は、フラグメント分割した遷移密度行列間の重なりに対する補正を加えた。さらに、これら二つの拡張を加えた TDFI 法に TI 法を組み合わせることを試みた(TDFI-TI 法)。本研究では相互作用に対する 3 次の摂動までを考慮した以下の形で電子的カップリングエネルギーの評価を行った。

$$T_{\text{IF}} = T_{\text{Direct}} + T_{\text{Indirect}} = (V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}} + V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}} + V_{\text{Ovlp}}^{\text{TDFI}}) + (V^{\text{TI}(2)} + V^{\text{TI}(3)})$$

ここで、 $V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}}$ 、 $V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}}$ 、 $V_{\text{Ovlp}}^{\text{TDFI}}$ は擬クーロン相互作用、スピン交換相互作用、重なり補正項をそれぞれ示し、各項は TDFI 法によって求めた。また、 $V^{\text{TI}(2)}$ と $V^{\text{TI}(3)}$ は中間状態を経由した相互作用(2 次と 3 次の摂動項)を示し、これらは TI 法によって求めた。

TDFI-TI 法の精度を確認するために、エチレン 2 量体を用いたテスト計算を行った。その結果、TDFI-TI 法は以前の擬クーロン相互作用のみしか考慮していなかった TDFI 法と比べて格段に精度が向上することが確認できた(**Table I**)。この結果に基づいて、電子的カップリングエネルギーの分割解析を行った(**Fig. 2**)。その結果、エチレン 2 量体の距離が 3.5 Å 以上の場合では擬クーロン相互作用の寄与が大きく、また距離が狭い場合には電荷移動状態の関与する間接的な相互作用の寄与が大きいことが分かった。さらに、交換相互作用による寄与は非常に小さいことが分かった。

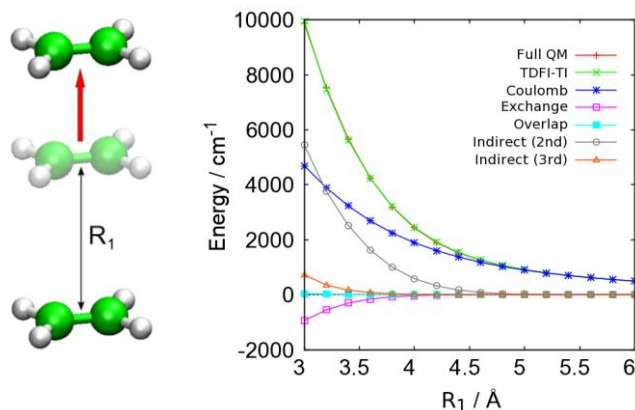


Fig. 2. Electronic coupling energies between two ethylene molecules as a function of intermolecular distance.

本発表では、その他のテスト計算の結果、電荷移動状態と分子軌道の関係、さらに Dexter 機構についても述べる予定である。

Table I. Electronic coupling energies of ethylene dimer (cm^{-1}).

	CIS	TD-rCAM-B3LYP
Full QM	1976	1454
TDFI-TI	1997	1417
TDFI ^a	1649	1097

^a Previous TDFI method [3].

References:

- [1] R. D. Harcourt, G. D. Scholes, and K. P. Ghiggino, *J. Chem. Phys.* **101**, 10521 (1994).
- [2] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [3] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 124101 (2010).
- [4] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [5] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).

2E09

Theoretical Investigation of Proton Conductivity in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells

(Fuel Cell Nanomaterials Centre, University of Yamanashi) Raman K. Singh, Takao Tsuneda,
Kenji Miyatake, and Masahiro Watanabe

Introduction: Nafion (DuPont) is the most used proton exchange membrane in polymeric electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) because of its highly proton conductive properties and excellent chemical and physical stabilities. However, some potential drawbacks such as high production cost, high methanol permeability and poor mechanical stability at high temperatures of these polymers have prompted for development of novel membranes.¹ In quest of alternatives to perfluorinated polymers membranes for automotive applications, multiblock sulfonated poly (arylene ether sulfone)s (SPE) (Fig. 1) containing highly sulfonated hydrophilic component seem to be very promising.¹ The multiblock SPE membranes have shown more developed phase separation between hydrophobic and hydrophilic blocks than that of the random copolymer equivalents. It has been observed that the proton conductivity of SPE-bl-2 membrane is higher than Nafion (NRE212) over a wide range of humidity and at high temperature (>100 °C) but fails at low humidity. The reasons behind the poor proton conductivities of these SPE membranes at low humidity are still unknown and unexplored either experimentally or theoretically, and deserve utmost attention for the future membrane development. This study intends to figure out why Nafion shows higher proton conductivity than those of other hydrocarbon membranes at low humidity.

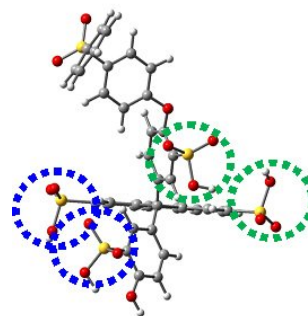


Figure 1: The optimized structure of SPE membrane, in which green and blue dotted circles indicate the separated and paired sulfonic acid groups.

Computational Details: Geometry optimizations and frequency calculations have been carried out by the generalized Kohn-Sham method using long-range corrected Becke 1988 exchange+ Lee-Yang-Parr correlation (LC-BLYP) functional in conjunction with cc-pVDZ basis set without imposing any symmetry restriction and all structures have positive real frequencies. The computations have been performed using GAUSSIAN 09 program.

Results and Discussion: To discuss the state of protons in the hydrated sulfonic acid groups ($-\text{SO}_3\text{H}$), we firstly optimized the geometries of Nafion and SPE models with various number of water molecules, i.e. $-\text{SO}_3\text{H}-(\text{H}_2\text{O})_n$ for $n = 0, 1, 2, \dots, 10$. It was found that the optimized distance between the sulfonic acid group and proton increases sharply from 1.032 to 3.084 Å and 1.037 to 2.084 Å for one to three hydration water molecules in Nafion and SPE, respectively, while the distance between the sulfonic acid group and the closest water

molecule are nearly constant up to eight hydration water molecules for both the membranes. This clearly indicates that minimum three water molecules are needed to detach proton from the sulfonic acid of both the membranes. For SPE, however, we found that the sulfonic acid groups hydrated in pairs (“paired” in Fig. 1) detach no proton even with 12 hydration water molecules (i.e. 6 molecules per group). The presence of such inactive sulfonic acid groups is supported by an IR spectrum study. In addition, we also found that the proton is always located at the edge of the hydration water cluster after the dissociation as supported by a study on *ab initio* molecular dynamics simulations and isotopic-exchange spectroscopy.² Furthermore, we analysed the molecular orbitals of hydrated Nafion and SPE membranes to discuss the proton detachments from the viewpoint of electronic structure. As results, it was noticed that the electron distribution of HOMO drastically changes from the backbone of the chain to the sulfonic acid groups in Nafion as the hydration level increases. This seems to make it easy to dissociate protons and protonated water clusters from the sulfonic acid groups. On the other hand, the HOMO and LUMO of SPE are hardly affected by the hydration.

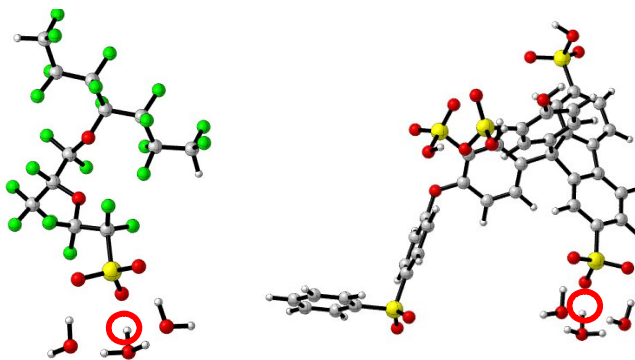


Figure 2: The optimized hydrated structures of Nafion (left) and SPE (right) membrane models, for which the detachment of proton (red circle) requires three hydration water molecules in vacuo.

To investigate the proton conductivity of Nafion and SPE at low humidity in further detail, we calculated the dissociation energies of protonated water clusters from the sulfonic acid groups. As a result, we found that these require more than $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ in vacua. This indicates that protonated water clusters hardly detach from the sulfonic acid groups at low humidity. We, therefore, considered that the proton conductance proceeds through the relay. It was found that the dissociation energies drastically decrease to around 40 kcal mol^{-1} through the relay. We are now exploring the feasibility of this relay.

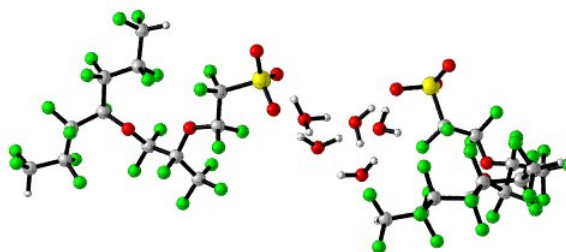


Figure 3: The optimized structure of double Nafion models hydrated in pairs with 5 hydration water molecules. The distance of the sulphur atoms is fixed at the averaged distance given in a previous MD calculation.

References:

1. Miyatake, K.; Bae, B.; Watanabe, M. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1919-1929.
2. Buch, V. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 7342-7347.