

## AIOの $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移のバンド強度における フランク-コンドン因子化の破れ

(大分大) 本城信光

【序】 フランク-コンドン因子はバンド(分子の電子スペクトルの振動構造を構成する要素であり、回転線の集まりからなる)の相対強度の説明に使われる。分子の電子遷移のバンド強度を表す式はコンドン近似を用いるとフランク-コンドン因子に比例する。このフランク-コンドン因子化はコンドン近似における仮定——電子遷移モーメントの核座標への依存性は無視できる——が妥当なことを前提としている。

AIO分子の $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移のバンド強度に対する非経験的計算の結果[1]によると、この遷移の電子遷移モーメントは核間距離の変化にともなって大きく変動する。 $F^2\Sigma^+$ 状態と $A^2\Pi$ 状態それぞれの振動量子数の範囲を以前[1,2]よりも広げてバンド強度とフランク-コンドン因子を計算し、その結果を用いてフランク-コンドン因子化の妥当性を調べた。

【方法】 分子振動計算、振動波動関数の重なり積分の計算、核間距離 $R$ の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、および $\mu(R)$ に関する $F^2\Sigma^+$ 状態(振動量子数 $v'$ )と $A^2\Pi$ 状態(振動量子数 $v''$ )との間の遷移行列要素の計算には、以前[1,2]と同じ方法を用いた。配置間相互作用計算[1,3]と $\mu(R)$ 計算にはALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。

【結果・考察】 (1)  $F^2\Sigma^+ v' - A^2\Pi v''$  遷移に対するフランク-コンドン因子(FCF)の結果を図1(a)に、バンド強度(au)の結果を図1(b)に示す。円の面積は値の大きさを表す。

FCFの分布には、0-0バンドを挟んで、 $v''$ -プログレッションの $v' \geq v''$ 域と $v' < v''$ 域のそれぞれにあるFCF極大(ただし0-0バンドの10%以上のFCF)を与えるバンドの連なりとして、コンドン放物線がある(図1(a))。バンド強度の分布の場合、 $v' < v''$ 域の $v'=3-16$ にはバンド強度極大(ただし0-0バンドの10%以上のバンド強度)を与えるバンドの連なりはない(図1(b))。

$v'=5-16$ の各 $v''$ -プログレッションにある $v' \geq v''$ 域のFCF極大バンドに対する $v' < v''$ 域のその相対強度は、相対FCFのほうが相対バンド強度より10倍以上大きい。

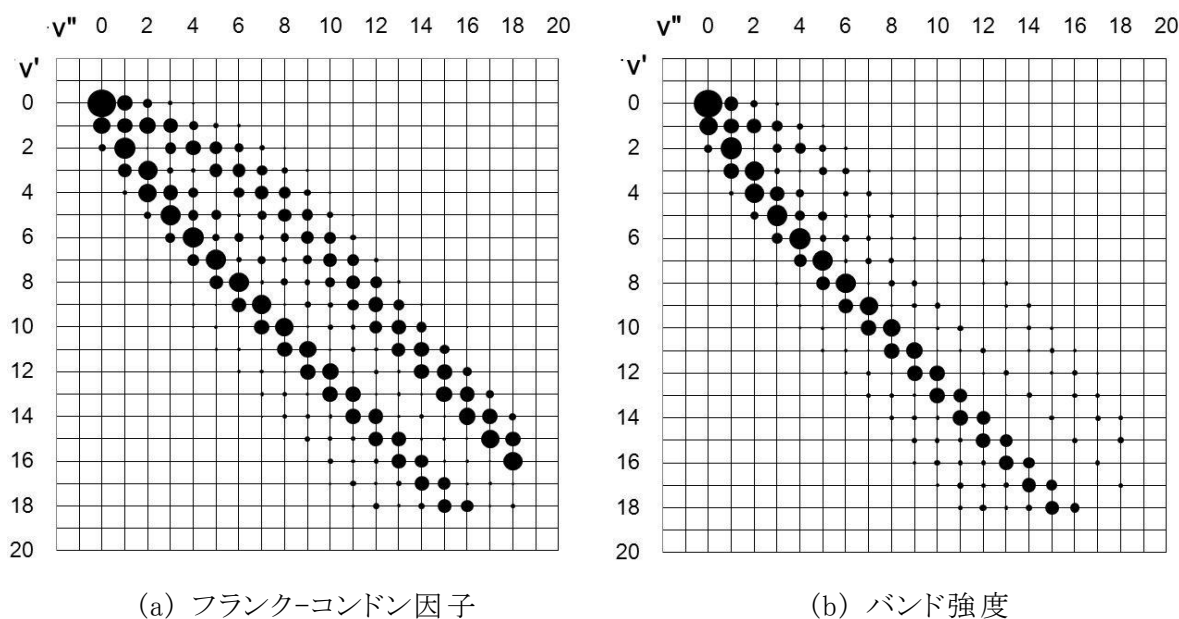


図1.  $F^2\Sigma^+ - v' - A^2\Pi - v''$  遷移の強度分布。円の面積は値の大きさを表す

(2)  $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$  遷移の  $v' = 1-16$  の  $v''$ -プログレッションでは、 $v' \geq v''$  域にあるFCF極大を与えるバンドのほとんどがバンド強度の極大も与える。一方、 $v' < v''$  域にあるFCF極大バンドの多くがバンド強度の極大を与えない。バンド強度がフランク-コンドン因子に比例するとする因子化の近似は、多くの  $v''$ -プログレッションの  $v' < v''$  域で、強度極大を与えるバンドの説明には妥当でない。

(3) 電子遷移モーメントの核間距離依存性を無視できるとする仮定が妥当でなければフランク-コンドン因子化の近似は成り立たない。電子遷移モーメントのふるまいが遷移行列要素に及ぼす効果を、核間距離の区間による遷移行列要素への寄与のちがいにも注目して調べ、フランク-コンドン因子化の近似を成り立たなくさせる仕組みを考察する。

【参考文献】 [1] N.Honjou, Computational and Theoretical Chemistry 978 (2011) 138.

[2] 本城信光, 第4回分子科学討論会, 3P110 (2010).

[3] N.Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.

[4] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.

## 2P-102

### ジシラシクロブテン類の有機小分子挿入反応の量子化学的解明

(東京工業大学<sup>1</sup>, 倉敷芸術科学大学<sup>2</sup>, 長崎総合科学大学<sup>3</sup>) 林 慶浩<sup>1</sup>, 大津 駿<sup>1</sup>,  
山田 亮<sup>1</sup>, 棗田 貴文<sup>1</sup>, 石川 満夫<sup>2</sup>, 山邊 時雄<sup>3</sup>, 川内 進<sup>1</sup>

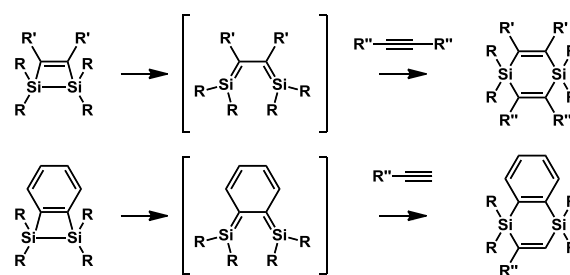
### Quantum chemical study of small organic molecules insertion reaction to disilacyclobutens

(Tokyo Tech.<sup>1</sup>, Kurashiki Univ. Sci. Arts<sup>2</sup>, Nagasaki Inst. App. Sci.<sup>3</sup>)

Yoshihiro Hayashi<sup>1</sup>, Shun Otsu<sup>1</sup>, Ryo Yamada<sup>1</sup>, Takafumi Natsumeda<sup>1</sup>, Mitsuo Ishikawa<sup>2</sup>,  
Tokio Yamabe<sup>3</sup>, Susumu Kawauchi<sup>1</sup>

#### 【序論】

Scheme 1 に示したようにジシラシクロブテンはアセチレンと 225 °C、18 時間、収率 31% で反応し、ジシラシクロヘキサジエンを与え[1]、ベンゾジシラシクロブテンもアセチレンと 250 °C、24 時間、収率 67-89% で反応し、ベンゾジシラシクロヘキサジエンを与える事が知られている[2]。これらの反応



機構は、それぞれ開環体である 1,3-ジシラシクロブタジエン、オルトキノジシラン中間体を生じた後、Diels-Alder 反応によって生成物を与えると考えられてきた。この反応機構について吉澤らによる理論計算が報告されている[3]。計算結果はジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーが 46.7 kcal/mol であるのに対し、ベンゾジシラシクロブテンとアセチレンの反応の活性化エネルギーは 64.3 kcal/mol であった。両者の差は大きく、実験的には似た反応性を持つという報告と矛盾しており、Diels-Alder 反応とは異なる反応機構により反応が進行している可能性が示唆される。本研究では量子化学計算により、以上の反応について Diels-Alder 反応とは異なる反応機構を探索したので報告する。

#### 【計算方法】

計算モデルとして、Scheme 1 の R をメチル基としたジシラシクロブテン(1)、ベンゾジシラシクロブテン(2)を用い、アセチレンとの反応を探索した。計算手法には代表的密度汎関数法、B3LYP, CAM-B3LYP, ωB97X-D の 3 種類を用い、基底関数は 6-311G(d,p)を用いた。安定構造と遷移状態構造の最適化構造について振動計算を実行し、安定構造は虚の振動モードがないこと、遷移状態構造は反応座標に対応した唯一の虚の振動モードを持つ事により確認した。また、それぞれの構造について波動関数の安定性を確認し、不安定性を持つ場合は broken-symmetry 法を用いた計算により、一重項ビラジカル状態での構造最適化計算を行った。電子密度解析には Natural Population Analysis を用いた。プログラムは Gaussian 09 を用いた。

## 【結果と考察】

以下に $\omega$ B97X-D を用いた結果を中心に述べる。

まず、**1** と **2** がそれぞれ開環体 (**1a**, **2a**) となり、Diels-Alder 反応によって生成物 (**1b**, **2b**) を与える経路を探索した。(Figure 1) ただし **2a** にアセチレンが付加する遷移状態 (**TS-2b**) は  $\omega$ B97X-D と CAM-B3LYP では得られず、B3LYP でのみ見つかった。この経路の活性化エネルギーは **1** では 53.49 kcal/mol、**2** では 70.90 kcal/mol であった。特記すべき点は、開環体 **2a** の波動関数は不安定性を持つ事である。そのため開殻計算を行ったところ一重項ビラジカル状態が安定となった。これは **2a**

では $\pi$ 共役が伸びることによる安定化よりもベンゼン環がひずむことによる芳香族性の不安定化が大きいと考えられる。

次に **2** から一重項ビラジカル開環体 (**2c**) を経て、片方のケイ素へアセチレンが付加し (**2d**) となり閉環して **2b** を与える経路を探索した。**2c** は **2a** に比べて 12.97 kcal/mol 安定であった。この経路の活性化エネルギーは 58.29 kcal/mol であり、これは Diels-Alder 反応より 12.61 kcal/mol 低かった。

これらの反応経路では依然反応障壁が高いため、閉環体のまま反応する経路を探索したところ、これまで報告されていない新規反応機構を見出した。この反応経路では Si-Si 結合へアセチレンが直接挿入 (**TS1-1e**, **TS1-2e**) して 5 員環構造 (**TS2-1e**, **TS2-2e**) を形成し、6 員環構造 (**1e**, **2e**) へ転位した後、さらに転移 (**TS3-1e**, **TS3-2e**) して **2b** を与える。この経路の活性化エネルギーは **1** と **2** どちらの場合も 32 kcal/mol の同様の値であった。いずれも開環体を生じる経路に比べて障壁が大きく低下している。このことは **1** と **2** の実験結果にも合致する。さらに、**TS1-1e**, **TS1-2e** ではアセチレンはトランス-ベント構造をとり負電荷 (-0.474e) をもつため、この反応機構は電荷移動が駆動力であると言える。

## 【参考文献】

- [1] T. J. Barton and J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7746-7751
- [2] M. Ishikawa *et al.*, *Organometallics* **1991**, 10, 3173-3176
- [3] K. Yoshizawa *et al.*, *Organometallics* **1999**, 18, 4637-4645

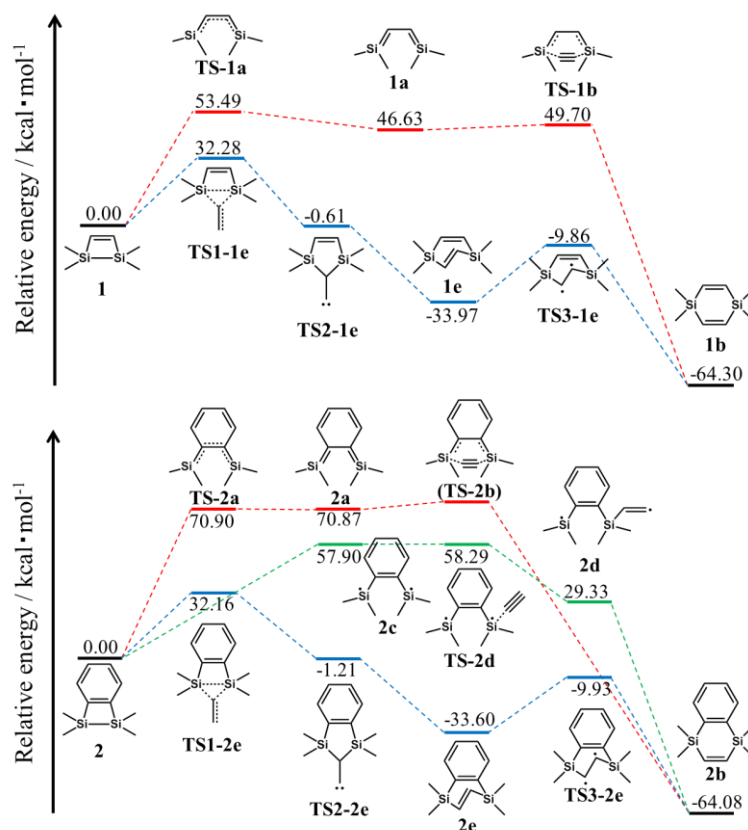


Figure 1 Energy profile for the reaction of disilacyclobutene and benzodisilacyclobutene with acetylene in  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)

## 密度汎関数法による非線形光学応答量の計算

(岐阜大学<sup>1</sup>, 豊技大院工<sup>2</sup>, 理研・AICS<sup>3</sup>) 神谷宗明<sup>1</sup>, 関野秀男<sup>2</sup>, 中嶋隆人<sup>3</sup>

## Nonlinear optical property calculations by the time-dependent density-functional method

(Gifu Univ.<sup>1</sup>, Toyohashi Sci. Tech. Univ.<sup>2</sup>, RIKEN AICS<sup>3</sup>)Muneaki Kamiya<sup>1</sup>, Hideo Sekino<sup>2</sup> and Takahito Nakajima<sup>3</sup>

## 【序】

非線形光学材料の物質設計の指針として、分子の非線形光学定数の理論的予測は多くの興味を持たれている。理論的に非線形光学定数を高精度に計算するためには、電子相関の考慮や動的な効果である入射光の振動数依存性の考慮が特に重要となる。近年様々な *ab initio* 高精度電子相関法による計算が試みられているが、その計算機負荷により現状においては計算できる系が限られてしまっている。ここで時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関を取り込むことが可能なため非線形応答量計算において期待されている。特に長距離交換相互作用を補正した汎関数は TDDFT 法の問題である共役  $\pi$  電子系のような系で見られた分極率、超分極率の過大評価が改善されることが報告されている[1]。しかしながら TDDFT による入射光依存性を考慮した非線形応答量を計算するプログラムは数多くの項を含み非常に煩雑となるため、今日までそれほど多くは実装されておらず、非線形光学定数の理論計算の大きな妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関ポテンシャル高階微分を計算するプログラムの自動実装プログラムの開発を行い、TDDFT による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を求めるプログラムの実装を行った。

## 【理論】

時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は外部電場に対する  $n$  次の密度行列、 $D^{(1)}$ ,  $D^{(2)}$ ,  $D^{(3)}$  等を用いることにより

$$\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}], \quad \beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}], \quad \gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}], \quad \dots$$

として計算される[2]。更に  $2n+1$  則より  $D^{(2n+1)}$  は  $n$  次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$F^{(n)}C^{(0)} + F^{(n-1)}C^{(1)} + \dots + F^{(0)}C^{(n)} = SC^{(n)}\varepsilon^{(0)} + SC^{(n-1)}\varepsilon^{(1)} + \dots + SC^{(0)}\varepsilon^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}C^{(n)}$$

を解くことによって求められる  $n$  次の波動関数  $C^{(n)}$  から計算される。 $n$  次の Kohn-Sham 行列は一電子積分  $h_{pq}^{(1)}$ 、二電子積分  $g_{pqrs}$  を用いて

$$F_{pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \delta_{n0}h_{pq} + g_{pqrs}D_{rs}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)_{rs} + v_{xc,pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

と定義される。ここで  $v_{xc}^{ab\dots n}$  は  $n$  次の交換相関ポテンシャルであり、

$$v_{xc,pq}^a(\omega_a) = f_{xc,pqrs}(\omega_a) D_{rs}^a(\omega_a)$$

$$v_{xc,pq}^{ab}(\omega_a, \omega_b) = f_{xc,pqrs}(\omega_a + \omega_b) D_{rs}^{ab}(\omega_a, \omega_b) + g_{xc,pqrst}(\omega_a, \omega_b) D_{rs}^a(\omega_a) D_{tu}^b(\omega_b)$$

のように、交換相関汎関数の高階微分である交換相関カーネル  $f_{xc}$ ,  $g_{xc}$  等と  $n$  次の電子密度より計算される。ここで時間依存 Hartree-Fock 方程式との違いはこの交換相関ポテンシャルであるが、これらの項は密度行列に対して非線形であるので、 $2n+1$  則を適用したときに交換相関ポテンシャルに由来する煩雑な項を計算する必要があるが、すべての項を実装してあるプログラムは少ない[3]。そこでこれらの交換相関汎関数の高階微分項を自動で導出し、コードにするプログラムの開発を行った。

### 【実装】

交換相関カーネルは基底関数を用いた表現では、

$$[f_{xc}(\omega_a)]_{\kappa\lambda\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\lambda(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_a) \chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')$$

$$[g_{xc}(\omega_a, \omega_b)]_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\tau} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega_a, \omega_b) \chi_\kappa(\mathbf{r}') \chi_\lambda(\mathbf{r}') \chi_\sigma(\mathbf{r}'') \chi_\tau(\mathbf{r}'')$$

と書ける。この積分計算はKohn-Sham行列に対する部分積分した表現[4]

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[ \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \left( 2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \right] d\mathbf{r}$$

と同様の操作をすることにより、系統的に項を導出することができる。そこで交換相関カーネル項の導出、プログラムの実装を行う自動実装プログラムの開発を行った。次に、密度汎関数法に用いられる汎関数は煩雑であるが、足し算、掛け算、指数といった連続な初等関数の組み合わせのみで書かれている。また微分演算は演算の性質上、もとの式と共通の項が生成される。そこでこれらの重複をなくすように最適化する自動実装プログラムの開発も行った。これらの自動実装プログラムの詳細、それによって実装された非線形応答量の計算結果は当日発表する。

### 参考文献

[1] H. Sekino, Y. Maeda and M. Kamiya, *Mol. Phys.* **103**, 2183 (2005); M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **122**, 234111 (2005); H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 014107 (2007)

[2] H. Sekino and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **85**, 976 (1986)

[3] B. Jansik, P. Salek, D. Jonson, O. Vahtras and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **122**, 054107 (2005); A. Ye and J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **125**, 234101 (2006); A. Ye, S. Patchkovskii and J. J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **127**, 074104 (2007)

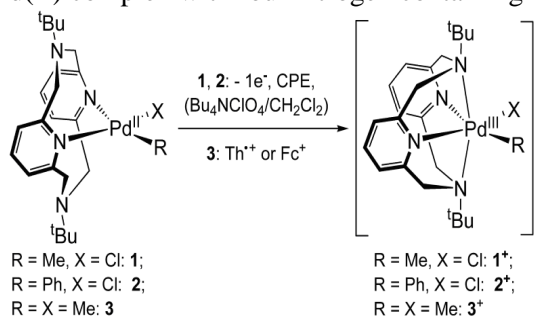
[4] J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 557 (1994)

## 2P-104

### Comparative Theoretical Study of Reactivities of Pd (II), Pd (III), and Pd(IV) Complexes towards C-C and Si-Si bond reductive elimination reactions

(Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University) Milind Deshmukh, Shigeyoshi Sakaki

**[Introduction]** The activation of small molecules by transition metals is of fundamental importance in recent organometallic chemistry. One of the typical examples is C-H bond activation reaction of alkanes and aromatics. This reaction is difficult by conventional organic reagents in general. However, the activation of C-H bond has been achieved by many transition metal complexes. During the past few decades, palladium (Pd) has gained much attention as a one of the most versatile and efficient transition metal catalysts for wide range of C-C coupling and C-H functionalization. Though Pd(0) and Pd(II) chemistries have been extensively studied, much less is known about the Pd(III) complex until the recent studies by Ritter et al.<sup>1</sup> and Sanford et al.<sup>2</sup> They reported that the dinuclear Pd(III) complexes play important role as a key intermediate in the oxidative functionalization of C-H bond. Though several such dinuclear Pd(III) complexes have been structurally characterized, no mononuclear Pd(III) complex has been known till the recent report by Khusnutdinova et al.<sup>3</sup> These authors succeeded in the synthesis of mononuclear organometallic Pd(III) complexes starting from Pd(II) complex with four nitrogen containing ligands shown in Scheme 1.



**Scheme 1: Synthesis of Pd(III) Complexes**

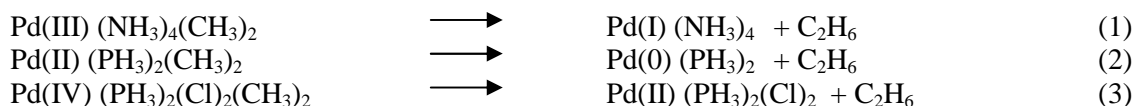
In this work, we wish to report theoretical investigation on the electronic structure of one of the Pd(III) complexes (3<sup>+</sup>, where R=X=Me) mentioned in Scheme 1, in comparison to the Pd(II) and Pd(IV) complexes. As the first step toward understanding the reactivity of Pd(III) complex, the C-C and Si-Si reductive elimination reactions are investigated. The reactivities of these Pd-complexes for such reactions are discussed with the electronic structures of these complexes.

**[Computational Details]** Geometry optimization was carried out with B3PW91 functional. Two kinds of basis set system (BS-I and BS-II) were employed. For H, C, N, P, and Cl, 6-31G\* were used in BS-I and cc-pVTZ basis sets were used in BS-II. The (311111/22111/411) basis set for Pd-atom was used in both BS-I and BS-II, where its core electrons were replaced by Stuttgart-Dresden-Born (SDD) ECP. To test the suitability for DFT functionals, calculations of model systems were carried out at various levels of theory. The reaction energies and population were calculated with basis set III (BS-III), where (311111/22111/411/11) basis sets was used for Pd atom with SDD ECP and cc-pVTZ basis sets for H, C, N, P, and Cl atoms.

### [Results and Discussion]

First, we investigated the electronic structure of the Pd(III) complex. In this complex, the d<sub>z</sub><sup>2</sup> orbital is SOMO. In the other possible electron configuration, the dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> is SOMO. However, the latter electron configuration is much less stable than the former by 53.05 kcal/mol in the DFT calculation of the real complex and 17.85 kcal/mol in the calculations of model complex. Considering this result, we investigated the former electron configuration hereafter.

To find out suitable DFT functional, model reactions 1 to 3 shown below were considered.



The reaction energies and activation barrier in these reactions were computed with various DFT functionals and were compared with CCSD(T) values. Only B3PW91 and M06L functionals reproduce the trend in the reactivities obtained at CCSD(T) level. Here, we used B3PW91 and M06L functionals for studying the reactivity in the real Pd-complexes shown in reaction 7 to 9.

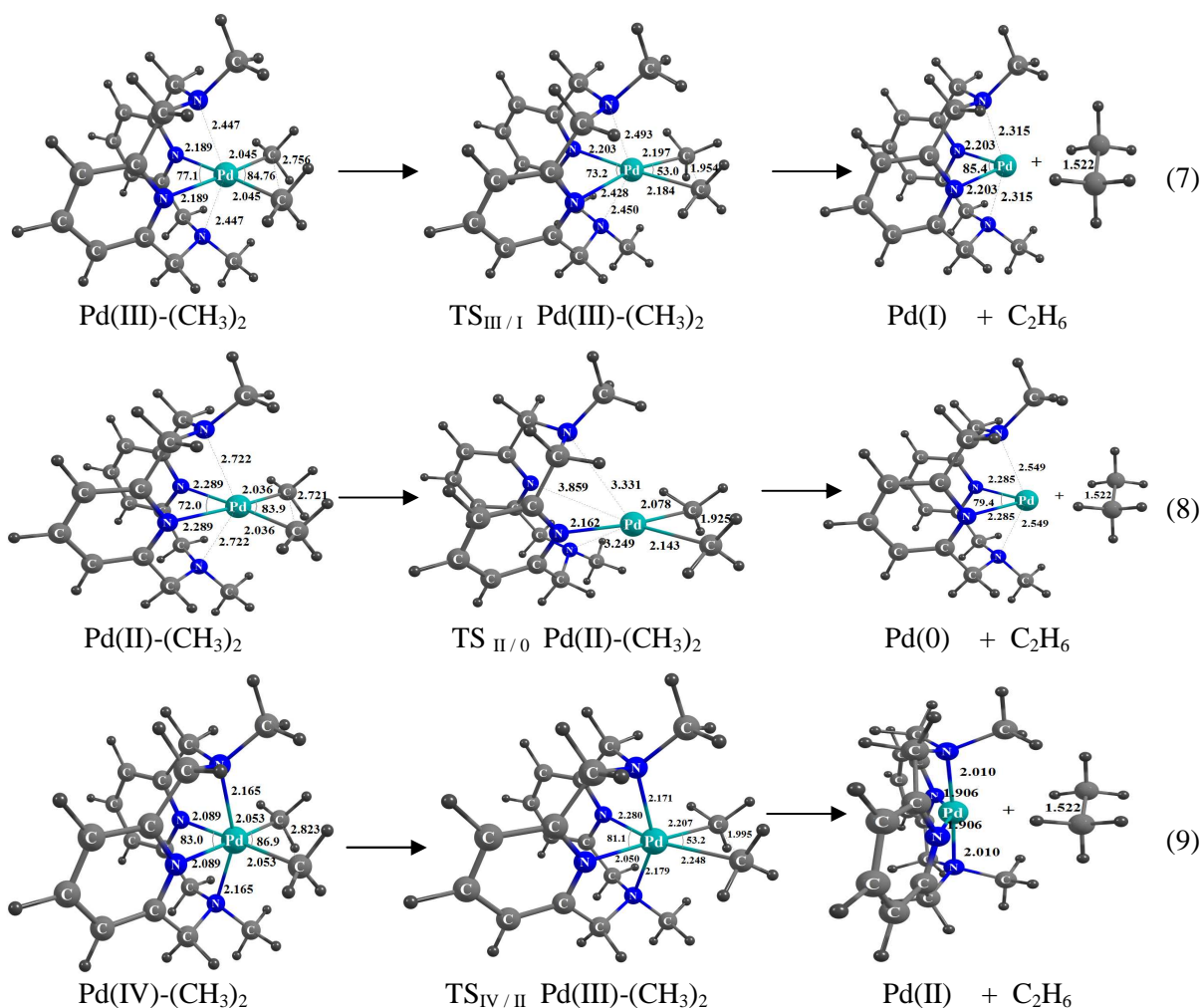


Table 1: Reaction energies, activation barrier, Pd-CH<sub>3</sub> and Pd-SiH<sub>3</sub> bond energies for reaction 7 to 12

Level of theory	Pd(III) → Pd(I) (7)			Pd(II) → Pd(0) (8)			Pd(IV) → Pd(II) (9)		
	E <sub>a</sub>	ΔE	Pd-CH <sub>3</sub> BE	E <sub>a</sub>	ΔE	Pd-CH <sub>3</sub> BE	E <sub>a</sub>	ΔE	Pd-CH <sub>3</sub> BE
B3PW91	28.5	-7.0	43.3	41.1	5.6	49.7	33.4	-10.4	41.7
Level of theory	Pd(III) → Pd(I) (10)			Pd(II) → Pd(0) (11)			Pd(IV) → Pd(II) (12)		
	E <sub>a</sub>	ΔE	Pd-SiH <sub>3</sub> BE	E	ΔE	Pd-SiH <sub>3</sub> BE	E <sub>a</sub>	ΔE	Pd-SiH <sub>3</sub> BE
B3PW91	16.6	28.5	51.1	21.8	56.5	65.1	23.1	20.7	47.2

As can be seen in Table 1, the reductive elimination of C-C bond from the Pd(III) and Pd(IV) complexes is exothermic, whereas that for Pd(II) is slightly endothermic. The activation barrier increases in the order Pd(III) < Pd(IV) < Pd(II) and the exothermicity decreases in the order Pd(IV) > Pd(III) > Pd(II). The exothermicity and small activation barrier suggest that the C-C bond elimination reactions would occur easily from Pd(IV) and Pd(III) centers. Interestingly, the reactivity of Pd(III) is close to that of Pd(IV). The Pd-CH<sub>3</sub> bond energies are correlated to reaction energies of above reactions, as expected. For instance, smaller Pd-CH<sub>3</sub> bond energy in the Pd(IV) complex is in agreement with the relatively large exothermicity of the reaction 9.

#### [References]

- (a) Powers, D. C.; Geibel, M. A. L.; Klein, J.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17050. (b) Powers, D. C.; Ritter, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 302.
- Deprez, N. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11234.
- (a) Khusnutdinova, J. R.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7303. (b) Khusnutdinova, J. R.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2414.



密度汎関数法による C<sub>60</sub> とアセンの Diels-Alder 反応機構の理論解析(北九大国際環境工<sup>1</sup> 院生<sup>2</sup>) ○川上裕馬<sup>1,2</sup>、野上敦嗣<sup>1</sup>

## 【序】

[C<sub>60</sub>]フラーレンは優れた電子受容体で [4+2]環化付加反応で多様な C<sub>60</sub> 誘導体が生成されており、有機エレクトロニクス分子など応用面からも精力的に研究が進められている<sup>1,2</sup>。環化付加の主要な反応機構である Diels-Alder 反応については C<sub>60</sub> とアセンに対する反応速度の測定実験の報告がありアセン分子同士もしくはアセン・エチレン理論計算との比較を行っているが<sup>3</sup>、C<sub>60</sub> とアセンの Diels-Alder 反応の理論計算はあまり行われていない。そこで本研究では、密度汎関数法を用いて C<sub>60</sub> とアセン分子(ベンゼン、ナフタリン、アントラセン)との Diels - Alder 反応の反応経路計算を実施し、遷移状態、生成物の構造およびポテンシャルエネルギー局面の比較を行った。また、活性化エネルギーの計算精度を検証するため、基底関数、汎関数を変えた計算、溶媒効果を加えた計算を行い、計算精度への影響を調べた。

## 【計算方法】

密度汎関数法計算は Gaussian09 を用いた。C<sub>60</sub> とアセン分子の計算は B3LYP/6-31g(d)を用いて吸着状態と生成物の構造最適化を行い、遷移状態は吸着状態と生成物の構造から opt=(calcfc,qst2)で求めた。最適化された構造の整合性は振動数計算、IRC 計算によって確認した。

活性化エネルギーの計算精度の検証は、B3LYP/6-31g(d)に対して基底関数を 6-311g(d,p)、汎関数を CAM-B3LYP、溶媒効果をトルエンにして計算を行い、各エネルギー値を比較した。

## 【結果と考察】

図 1 に C<sub>60</sub> とベンゼン、ナフタリン、アントラセンの Diels-Alder 反応におけるポテンシャルエネルギー曲面を示す。生成物はベンゼン、ナフタリン、アントラセンの順に安定になり、活性化エネルギーもベンゼン、ナフタリン、アントラセンの順に小さくなる。アントラセンとの活性化エネルギーは 26.2kcal/mol であり、実験で報告されている 59kcal/mol<sup>3</sup>よりも低い。

各アセンと C<sub>60</sub> との遷移状態及び生成物の最適化構造の特徴を表 1 に示す。アセンと C<sub>60</sub> 間で環化する C-C 結合の距離は生成物では 1.60~1.61 とほぼ同じであるが、遷移状態ではベンゼンの 2.03 に対してアントラセンは 2.18 と差が大きくなる。これに対応して結合次数も生成物

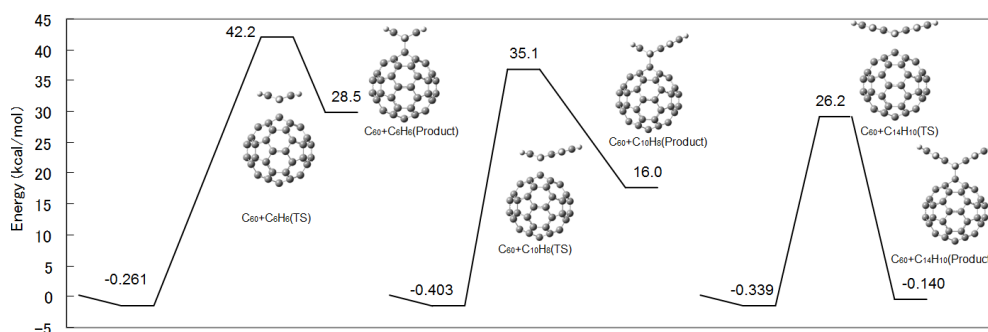


図 1 気相中での(a) C<sub>60</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,(b) C<sub>60</sub>+C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>,(c) C<sub>60</sub>+C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> のポテンシャルエネルギー曲面

表 1 C<sub>60</sub>-アセンの遷移状態及び生成物の最適化構造の特徴

	C <sub>60</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>60</sub> +C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		C <sub>60</sub> +C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
	TS	Product	TS	Product	TS	Product
Distance of C-C between C <sub>60</sub> and acene (Å)	2.032	1.613	2.096	1.605	2.184	1.599
Bond order of C-C between C <sub>60</sub> and acene	0.50	0.90	0.45	0.91	0.39	0.91
Bend angle of acene ① (°)	142.51	126.50	143.93	124.61	146.56	123.35
Bend angle of C <sub>60</sub> ② (°)	103.03	99.81	103.49	99.81	104.06	99.75
Bend angle of C <sub>60</sub> ③ (°)	172.05	168.39	172.60	168.29	173.35	168.28

※①、②、③は図 2 に示す角度、C<sub>60</sub> 単体の角度②は 108°

では差がないが、遷移状態のアントラセンはベンゼンに対して 0.1 以上小さくなる。折れ曲がり角度はベンゼンが 142.5°とアントラセンより 4°湾曲が大きい。遷移状態でベンゼンは C<sub>60</sub> により接近してベンゼン環の湾曲も大きくなるため活性化エネルギーが高いと考えられる。環化に関わる C<sub>60</sub> の 6 員環の変形はナフタレンが他と大きく異なり、アセンのベンゼン環の数に従った系統的な変化はなかった。

表 2 は C<sub>60</sub>-アントラセンに対して基底関数、汎関数、溶媒を代えて計算した結果である。①と②、③、④を比較すると、②は活性化エネルギーが高くなるが、相違は小さい。③では生成物が大きく安定化し、逆反応の活性化エネルギーは高くなったが、正反応の活性化エネルギーは低下した。④は実験と同じトルエン溶媒での計算であるが①との差はない。トルエンの極性が小さいことに対応していると考えられる。今後はもう少し大きな基底関数を用いて計算精度の検討の必要がある。また MP2/6-31g(d)による計算も行ったが、活性化エネルギーが負の値を示した。これは C<sub>60</sub> が HF 法では閉殻での安定解が求まらなかったことが原因である。

本討論会では分子軌道(Woodward-Hoffmann 則)に対する考察も含めて報告をする。

表 2 C<sub>60</sub>-アントラセンの基底関数、汎関数、溶媒効果の相違によるエネルギー値の変化

	Energy(kcal/mol)			
	Adsorption	Activation	Reverse activation	reaction
① B3LYP/6-31g(d)	-0.339	26.2	26.0	-0.14
② B3LYP/6-311g(d,p)	-0.173	27.0	24.9	1.85
③ CAM-B3LYP/6-31g(d)	-1.401	24.0	36.1	-13.58
④ B3LYP/6-31g(d)_scrf=(solvent=toluene)	-0.191	26.0	25.9	-0.08

[参考文献] 1) Akirou Chikama, Hiroyuki Fueno, and Hiroshi Fujimoto., J. Phys. Chem. 1995,99, 8541-8549. 2) Sílvia Osuna, Marcel Swart and Miquel Sola. Phys. Chem. A 2011, 115, 3491-3496. 3). Ginka H. Sarova, Ma´rio N. Berberan-Santos, Chemical Physics Letters 397 (2004) 402-407.

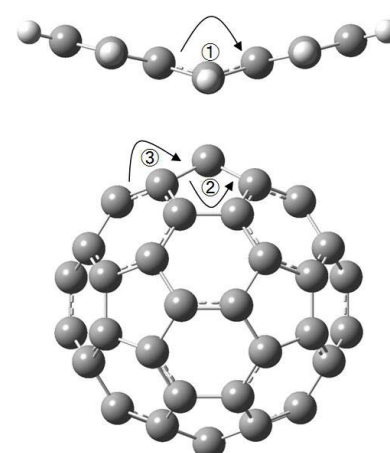


図2. アセン分子の折れ曲がりと C<sub>60</sub>の折れ曲がり

リチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 

## (M=Mn, Fe, Co, Ni)に関する理論的研究

(東大院工) 椿山健太, 工藤友佑, 山下晃一Ab initio study on  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M=Mn, Fe, Co, Ni) as cathode materials of the Lithium ion battery(Univ. of Tokyo) Kenta Tsubakiyama, Yusuke Kudo, Koichi Yamashita

## 【研究背景】

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  はリチウムイオン電池における正極材料として、ポリアニオン構造に起因する安定性に加え、既存の材料を超える高いエネルギー密度を発揮する可能性があると考えられ大きな注目を集めている。既存の材料以上の性能を発揮するには組成式当たり1つ以上のリチウムが反応に関与する必要があり(2電子反応)、遷移金属 M を変え様々な研究が成されているが、結晶構造の乱れやこの2電子反応が困難という報告[1][2]があり未だ実用化には至らない。そこで本研究では第一原理計算によるアプローチから、充放電過程においてリチウムが脱離・挿入する際の結晶構造の変化と安定性、発揮する電気的特性についての予測を立て、またこれらの性能と結晶中の電子状態を関連付けて説明し、新たな材料設計の指針を与えることを目標とした。

## 【モデルと計算手法】

空間群  $Pmn2_1$  型を有する  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  を計算の対象とする。結晶中では M, Si を中心に酸素が4配位した四面体構造が頂点共有によって平面的に広がって層を成し、Li は同様に層間に存在する酸素4つの形成する四面体の中心サイトを占めている。

計算に用いたモデルは単位格子中に組成式の二倍量の原子を含み、結晶中に4つのLiサイトが存在する(図1)。はじめに、先行研究から求められている格子定数を初期値として  $\text{Li}_x\text{MSiO}_4$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) の構造最適化を行い(最適構造の調査)、次にここで得られた各最適構造の全電子エネルギーを用いて、結晶の相分離傾向の予測と起電力の計算を行った(充放電特性の予測)。最後にここまでの計算によって得られている物性と、結晶中の電子状態の関連付けを試みた(電子状態の解析)。以上の内容を、M=Mn, Fe, Co, Ni 及びこれらのうち2種の金属が固溶した系の、計10種の系において検証した。密度汎関数法(DFT)に基づき、計算パッケージ VASP.5.2.8 を用いて計算を行った。PAW法を用い、交換相関汎関数の近似にはGGA-PBE法を採用して遷移金属にはUパラメータを設定し補正を施した。

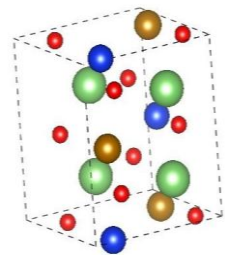


図1 単位格子

## 【結果と考察】

**【最適構造の調査】** 単位格子中の Li 数が 4,3,2,1,0 の場合それぞれについて周期境界条件の下で構造最適化計算を行い、実験データが存在する物質に関しては格子定数の一致を確認した。また、Li 数が少ない場合、結晶には 2 種類の安定構造が存在することが確認され、一方は層状構造を保っているが、もう一方は  $\text{MO}_4$  の四面体が  $\text{MO}_5$  へ転移し結晶構造の乱れを生んでいることが分かった。遷移金属種 M によって、安定構造が異なることも確認した。

**【充放電特性の予測】** 構造最適化計算から得られた全電子エネルギーを用いて、Li が結晶から脱離・挿入する際の充放電特性の予測を行った。

図 2 に示すように、 $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$  は  $x=2$  から  $x=0$  まで一段階的に反応が進行するのに対し、 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$  は  $x=1$  において電圧が大きく変化する二段階的な反応を起こすことが示唆され、その起電力の値も含めて実験から得られている知見との一致を確認した。また、他の遷移金属種に対しても同様の計算を行い、充放電特性の予測を行った。なお、起電力の計算には以下の(1)式を用いた。

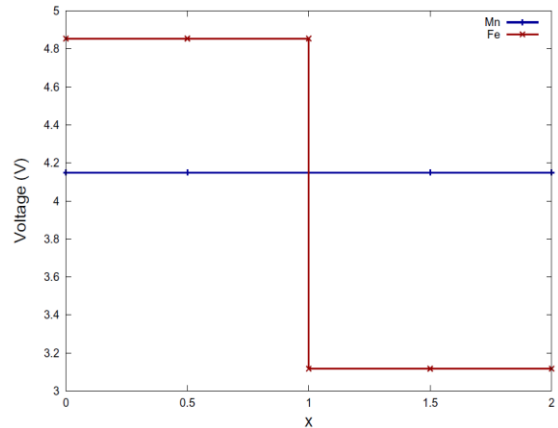


図 2  $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$  の充放電特性

$$V = \frac{E(n) + \Delta n E_{\text{Li}} - E(n + \Delta n)}{\Delta n} \quad n: \text{単位格子中の Li 数} \quad \Delta n: n \text{ の変化量} \quad (1)$$

$E(n)$ : 単位格子中の Li が  $n$  個時のエネルギー

**【電子状態の解析】** 遷移金属種による物性の違いは電子状態、中でも遷移金属種の 3d 電子の状態の違いに起因することが考えられる。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の Li 脱離に伴う DOS の変化から、はじめは Li の脱離に伴って Fe の 3d 軌道の電子が奪われるのに対し、後半の Li の脱離の際には O の 2p 軌道から電子が奪われていることが示唆された (図 3)。また、安定構造の違いと電子状態の相関についても議論を行う予定である。

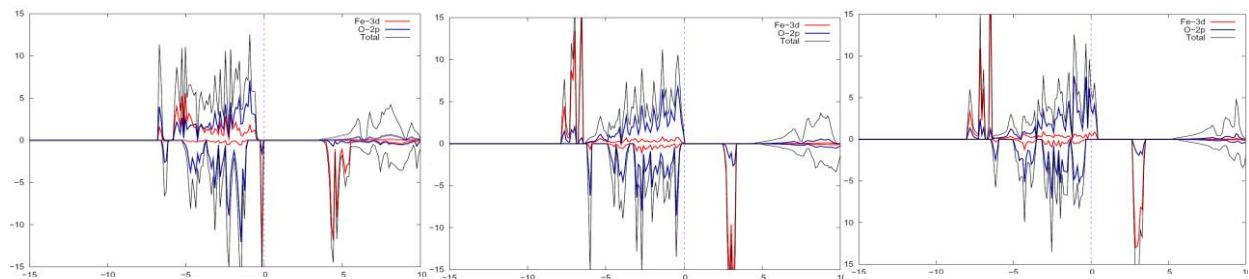


図 3  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,  $\text{LiFeSiO}_4$ ,  $\text{FeSiO}_4$  の DOS

## 【参考文献】

- [1] A.Nyten, A.Abouimrane, M.Armand, T.Gustaffson, and J.O.Thomas *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 156–160
- [2] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 217–222

2P107

## 分子動力学シミュレーションによる $\text{ZnCl}_2$ の構造と動的性質の研究

(京大院・理) 吉宗聖司, 谷村吉隆

### Structural and Dynamical Properties of $\text{ZnCl}_2$ - A Molecular Dynamics Simulation Study

(Graduate School of Science, Kyoto University)

Seiji Yoshimune, Yoshitaka Tanimura

**【序】** 塩化亜鉛(II)( $\text{ZnCl}_2$ )は、温度・圧力によって様々な結晶構造を持つことが知られており、また他の二価金属ハロゲン化物に比べて、融点が低く、融点近くで非常に高い粘性を示し、電気伝導度も低い。さらに、液体状態から急冷することで正四面体的ネットワークを形成しガラスになりやすいという特徴をもつことから、液体状態・共融体の研究が盛んであり、多次元 THz 分光の対象としても注目されている。

本研究では、いくつかのポテンシャルモデルに基づいた MD シミュレーションにより  $\text{ZnCl}_2$  の液体状態(1200K)ならびに急冷法による疑似ガラス状態を作り出し、それぞれの部分動径分布関数と赤外スペクトルを計算し、これらと実験値を比較することによって  $\text{ZnCl}_2$  の構造、動的性質ならびにポテンシャルモデルを考察した。

**【計算方法】**  $\text{ZnCl}_2$  のポテンシャルに関しては、Born-Mayer-Huggins (BMH) ポテンシャル<sup>[1]</sup>を用い、パラメータは WAC モデル<sup>[2]</sup>・HS モデル<sup>[3]</sup>・KDR モデル<sup>[4]</sup>を使用した。クーロン力の部分については、Ewald 法で計算を行った。粒子数は 375 個で、1fs 刻みで速度 Verlet 法により 20 万ステップ時間発展させ、解析を行った。比較する状態は 1200K の液体状態と、それを 100K に急冷した疑似ガラス状態である。

**【結果と考察】** 図 1 に KDR モデルの動径分布関数  $g(r)$ を示す。ガラス状態の方が Zn-Cl間の距離が 2.20 Åに集中しており、より固定された構造を持っているとわかる。また、WAC, HS モデルでは実験値の再現ができなかった Zn-Zn 間の距離も KDR モデルではうまく再現することができた。また Zn-Cl-Zn の角度から、全体として Zn を中心として Cl が正四面体的構造をとることも確認できた。

次に、IR スペクトルと関連<sup>[5]</sup>づけられる総電荷流量相関関数スペクトル  $\alpha(\omega)$ を図 2 (HS モデル) に示す。ガラス状態の 2 つのピークの位置は 5THz( $\sim 166\text{cm}^{-1}$ )、8THz( $\sim 266\text{cm}^{-1}$ )となっている。これは IR スペクトル実験値<sup>[6]</sup> の 2 つのピーク ( $100\text{-}115\text{cm}^{-1}$ ,  $255\text{cm}^{-1}$ )に近い。基準振動解析<sup>[7]</sup>から低振動数側のピークは Cl-Zn-Cl の変角運動であり、高振動数側は Cl-Zn-Cl 間の伸縮運動であるとされている。これらと WAC・HS・KDR モデルのピーク位置の違いから、それぞれのパラメータの違い

いについて考察を行った。高振動数側のピークは $\sigma_{\text{ZnZn}}$  (Zn-Zn イオンサイズパラメータ) と $\sigma_{\text{ClCl}}$ に関連したものであり、低振動数のピークは $\sigma_{\text{ZnCl}}$ に関連したものであることがわかった。当日は、動径分布関数と IR スペクトルの詳しい考察についても述べる予定である。

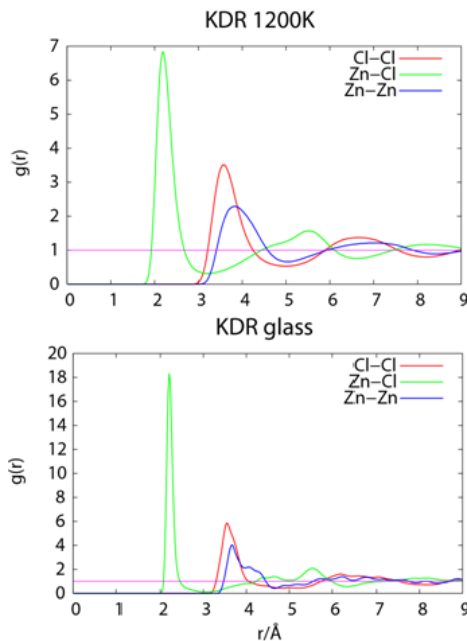


図1 : KDR モデル動径分布関数  $g(r)$   
1200K 液体(上)、疑似ガラス状態(下)

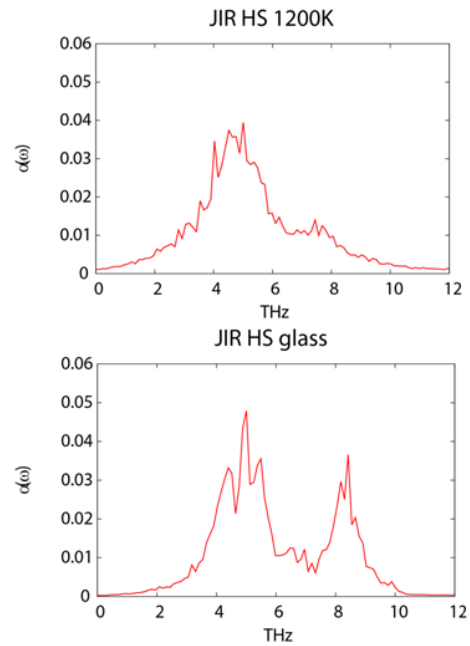


図2 : HS モデル IR スペクトル  $\alpha(\omega)$   
1200K 液体(上)、疑似ガラス状態(下)

### 【参考文献】

- [1] M. P. Toshi and F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 31 (1964)
- [2] L. V. Woodcock, *et al.*, J. Chem. Phys. **65**, 1565 (1976)
- [3] K. Hirao and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids **95-96**, 577 (1987)
- [4] P. N. Kumta, P. A. Deymier and S. H. Risbud, Physica B **153**, 85 (1988)
- [5] S. Huang, *et al.*, J. Mol. Liq. **115**, 81 (2004)
- [6] C. A. Angell, J. Wong, J. Chem. Phys. **53**, 2053 (1970)
- [7] M. C. C. Ribeiro, M. Wilson and P. A. Madden, J. Chem. Phys. **109**, 9859 (1998).

## 並列 FMO プログラム OpenFMO の高性能化

(九大情基セ<sup>1</sup>, 九州先端研<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>) 稲富雄一<sup>1</sup>, 眞木淳<sup>2</sup>, 本田宏明<sup>1,4</sup>,  
高見利也<sup>1,4</sup>, 小林泰三<sup>1</sup>, 青柳睦<sup>1</sup>, 南一生<sup>3</sup>

### Performance Improvement of Parallel FMO Program, OpenFMO

(RIIT Kyushu Univ.<sup>1</sup>, ISIT<sup>2</sup>, RIKEN<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>) Yuichi Inadomi<sup>1</sup>, Jun Maki<sup>2</sup>,  
Hiroaki Honda<sup>1,4</sup>, Toshiya Takami<sup>1,4</sup>, Taizo Kobayashi<sup>1</sup>, Mutsumi Aoyagi<sup>1</sup>, and  
Kazuo Minami<sup>3</sup>

【はじめに】フラグメント分子軌道 (FMO) 法は, タンパク質や DNA, 糖鎖などの巨大生体分子に対する量子化学に基づいた電子状態計算を高速に行うために開発された計算手法である。FMO 法では, 巨大分子を小さなフラグメントに分割して, 各フラグメント (モノマー) やフラグメントペア (ダイマー) に対する小規模電子状態計算を行うことで, 分子全体の電子状態を近似する。各モノマー, ダイマーの電子状態を独立に計算できるため, 複数の小規模電子状態計算を並列に処理できる (疎粒度並列処理)。また, 各小規模電子状態もさらに並列処理 (細粒度並列処理) できるため, FMO 法は大規模並列処理向きの計算手法と考えられており, 現在開発中の「京」コンピュータにおけるターゲットアプリケーションとしても取り上げられている。しかしながら, 1 万~数 10 万並列といった超並列処理時に効率的な FMO 計算を行うためには, 超並列実行を行うための最適化が必須である。

我々は, FMO 法がどの程度までの並列処理に耐え得るのか, という計算機科学的な観点から, 九大などで開発された FMO 計算プログラム OpenFMO の超並列処理に向けた最適化を行っている。昨年度はモノマーやダイマーの電子状態計算の負荷分散に注目した最適化について報告した。今回は, FMO 計算で最も通信コストがかかるモノマー密度行列データの保存, および, アクセス方法について検討したので, その結果を報告する。

【モノマー密度行列データの取り扱い】FMO 計算で行うモノマーやダイマーなどに対する小規模電子状態計算を行う場合には, 周辺モノマーの密度行列データが必要になる。計算を行う各プロセスがすべてのモノマー密度行列データを保存すると入力が大きくなった場合に対応できなくなるため, 大規模入力にも対応するためにはモノマー密度行列データを分散保存して, そのデータに対して効率的にアクセスする必要がある。そのために, 今回は 2 つの方法を検討した。1 つは, 計算に参加している各プロセスに分散して保存する方法である (方法 1, 図 1 参照)。この方法では, データを多くのプロセスで分散保存するため, 入力データに対する scalability が非常に高い。ただし, この方法を用いるためには MPI-2 など実装されている片側通信機構を用いる必要がある。2 つ目は, データ保存のための専用プロセスを用いる方法である (方法 2, 図 2 参照)。この方法では, モノマー密度行列データを保持してワーカプロセスからのアクセス要求に回答することを専門とするストレージプロセス (storage group に属する) と, 計算を専門に行うワーカプロセス (いずれかの worker group に属する) とを分離する。入力データに対する scalability にはストレージプロセスの増減で対応でき, また, MPI-1 でも実装されている 1 対 1 通信だけ

で記述可能である。一方で、ストレージプロセスとワーカプロセスの2種類を記述する必要があるため、コードが複雑になる。

**【結果】** 密度行列の保存方法として前述の2つの方法を実装して、その性能を調べた。その結果を図3に示す。この図はあるモノマーの小規模電子状態計算に対する実行プロファイルで、横軸が時間経過、縦軸が並列処理で用いたプロセスのID（MPIにおけるrank番号）を表している。縦方向の白線は1対1通信を行っていることを示しており、黒色以外の部分は何らかの通信、あるいは同期待ちをしていることを表している。この結果から、MPI-2の片側通信機構を用いた方法1の実装では、大きな通信待ちが発生しており、性能が非常に悪いことが分かる。一方、データ保存専用プロセスを用いた方法2では、通信待ち時間がほとんどなく、効率よく密度行列データにアクセスできていることが分かった。

8000並列での性能評価でも、方法2によるモノマー密度行列データへのアクセス性能が非常に高いことが示された。

**謝辞** 本研究の一部は理化学研究所と九州大学との共同研究で行っている。また、科学研究費補助金基盤研究(C)「超並列フラグメント分子軌道法プログラムライブラリの開発」(課題番号22550015)、および、JST,CRESTの研究領域「ポストペタスケール高性能計算に資するシステムソフトウェア技術の創出」の研究課題「省メモリ技術と動的最適化技術によるスケーラブル通信ライブラリの開発」の支援を受けている。さらに、学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点の公募型共同研究平成23年度採択課題「超並列フラグメント分子軌道法プログラムOpenFMOの性能評価と高性能化」による計算機利用を行っている。

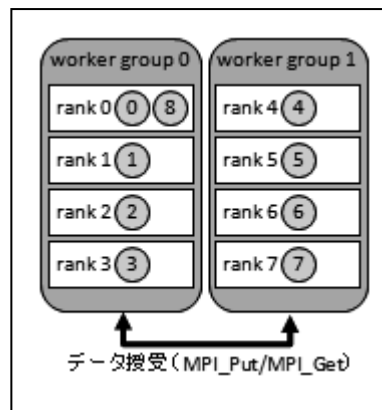


図1:方法1によるモノマー密度行列データの分散保存方法 (ワーカプロセス数=8, モノマー数=9の場合)

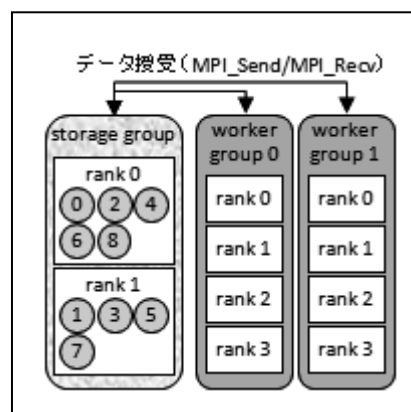


図2:方法2によるモノマー密度行列データの分散保存方法 (ワーカプロセス数=8, ストレージプロセス数=2, モノマー数=9の場合)

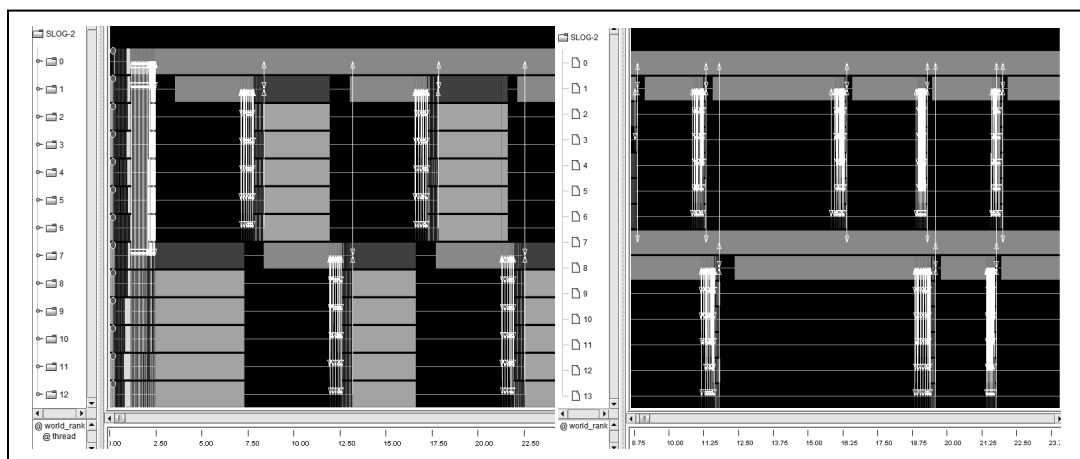


図3:モノマー電子状態計算の実行プロファイル(抜粋)  
(左)方法1(MPI-2の片側通信利用) (右)方法2(データ保存専用プロセス利用)



## 2P109

### 電場勾配テンソル計算による ZnO 結晶にドーパされた In の局所構造解析

(金沢大院・自然) 川村 祐史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

#### Local structure analysis of In-doped ZnO crystal by EFG tensor calculation

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

Yuji Kawamura, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

#### 【序論】

現在、日常的に利用されている液晶パネル等には透明電極が不可欠である。その材料として一般的に、高い電気伝導性と透明性を持つ酸化インジウムスズ(ITO)が用いられている。しかし、ITOの主成分であるInは希少金属であり、高価で残存埋蔵量が乏しいことから、代替物となりうる無機または有機物質の研究が盛んに行われている。

ITO代替材料の候補の一つであるZnO結晶(図1)は、高い透明性を持ちながら伝導性を有するn型半導体であり、埋蔵量が豊富で比較的安価である。また、ドーパする不純物の種類や量によって電気伝導性が変化する性質を持ち、ZnO薄膜にInを1%前後添加することで高い透明性を維持しながら抵抗率が下がるといった研究結果が報告された<sup>(3)</sup>。よって、InをドーパしたZnO結晶(In-doped ZnO)はITOの代替物として十分期待でき、高電気伝導性の解明のためIn核の局所構造情報を得ることはきわめて重要であると考えられる。

近年、In-doped ZnO に対し、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする摂動角相関法による測定<sup>(4)</sup>が行われた。その結果In核近傍でバルクの伝導性とは異なる局所場の電気伝導異常が観測され、結晶中のIn核が特異な環境下にあることが示唆された。さらに我々は、In核の環境を明らかにするため、1 at.% In-doped ZnOの $^{115}\text{In}$  NMR測定を行い、そのスペクトル解析から $^{115}\text{In}$ の環境が2種類以上存在することを明らかにした。また、大きな非対称パラメータを得たことから、 $^{115}\text{In}$ 核が通常のZnO結晶中のZn核とは大きく異なった電場勾配下に存在していることを解明した(図2)。

そこで本研究では、In核位置における電場勾配テンソルを密度汎関数法(DFT)によって計算し、NMR測定から得られた四極子結合定数( $e^2qQ/h$ )や非対称パラメータ( $\eta$ )と比較することで、ZnO結晶中におけるIn核の局所構造の解析を目的とする。

#### 【計算】

はじめに確認のため、ZnO結晶中にドーパされたIn核がZnO結晶中のZn核に置換された状態に類似した局所構造を取っていると仮定し、計算を行った。

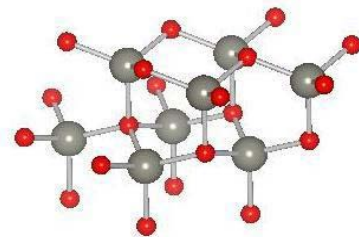


図1 ZnOの結晶構造<sup>(1),(2)</sup>

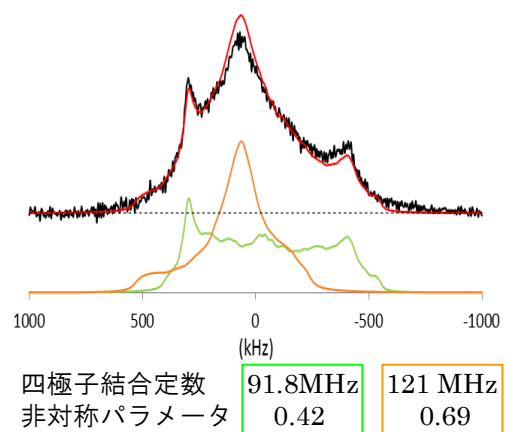


図2  $^{115}\text{In}$  NMR スペクトルと解析結果

ZnO 結晶は 293 K で空間群  $P6_3mc$ , 格子定数  $a = b = 3.2494 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2038 \text{ \AA}$  と報告されている<sup>(2)</sup>。これらの結晶パラメータから、39 原子(Zn:19 個 O:20 個)によって構成される ZnO 結晶モデルを作成した。また、 $\text{In}^{3+}$ 原子をモデル中心に位置する Zn 原子と置換した(図 3 参照)結晶モデルを作成した。

中心位置における原子について DFT による電場勾配テンソル計算を行い、非対称パラメータと四極子結合定数を求めた。計算は全て ADF 2012 を用い、LDA として VWN、GGA として PBE<sub>x</sub>/VWN、ハイブリッド汎関数として MPW1PW と B3LYP を使用した。また、全ての計算において基底関数として TZP を選択した。

### 【結果】

各関数による中心位置原子の電場勾配テンソルの主値  $V_{11}$ ,  $V_{22}$ ,  $V_{33}$  (a.u.)、非対称パラメータ  $\eta$  および四極子結合定数  $e^2qQ/h$  (MHz) の計算結果を下表にまとめる。

表 1 中心位置の  $^{67}\text{Zn}$  核におけるそれぞれの計算結果

汎関数	$V_{11}$	$V_{22}$	$V_{33}$	$\eta$	$e^2qQ/h$
VWN	-0.033	-0.033	0.067	0.00	2.35
PBE <sub>x</sub> /VWN	-0.033	-0.033	0.066	0.00	2.34
MPW1PW	-0.034	-0.034	0.068	0.00	2.41
B3LYP	-0.033	-0.033	0.067	0.00	2.36

表 2 MPW1PW による中心を  $^{115}\text{In}$  核に置換したモデルでの計算結果

中心核	$V_{11}$	$V_{22}$	$V_{33}$	$\eta$	$e^2qQ/h$
$^{115}\text{In}$	-0.244	-0.244	0.487	0.00	92.7

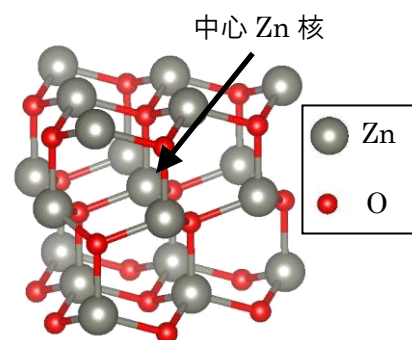


図 3 ZnO のモデル結晶内の中心位置<sup>(1), (2)</sup>

ZnO 結晶における  $^{67}\text{Zn}$  NMR の測定結果は  $\eta = 0$ ,  $e^2qQ/h = 2.40 \pm 0.02 \text{ MHz}$  と報告されている<sup>(5)</sup>。よって計算値は MPW1PW による結果が最もよく一致した。さらに  $^{115}\text{In}$  核を置換したモデルにおいて MPW1PW による  $\eta$  の計算結果は 0 であるため、ドーブされた In 核は ZnO 結晶中に均一に分散し置換している構造ではないことが確認された。

当日のポスターでは、ZnO モデル結晶中で In 核近傍の様子を変化させたモデルなどの計算結果と実験から得られた値を比較していき、In-doped ZnO 中の In 核近傍の局所構造を考察する。

### 【参考文献】

- (1) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 653.
- (2) K. Kihara, G. Donnay, *The Canadian Mineralogist.*, 1985, **23**, 647.
- (3) B. JOSEPH, et al., *Bull. Mater. Sci.*, 2005, **28**, 487.
- (4) W. Sato, et al., *Phys. Rev. B.*, 2008, **78**, 045319.
- (5) Gang Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.

## 電子移動を伴う水素移動反応に関する理論的研究

(東大院・工) 黒木 彩香, 牛山 浩, 山下 晃一

## Theoretical studies on electron coupled hydrogen transfer reaction

(Univ. of Tokyo) Ayaka Kuroki, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

## 【はじめに】

分子の波動関数を表現する方法には、原子価結合法 (valence bond(VB)法) と分子軌道法 (molecular orbital(MO)法) というふたつのモデルが存在する。これらふたつの大きな違いは、MO は実在するのに対し、VB 法で基本とするボンドが原子価という一定の公理に基づいて生み出された考え方のツールであるという点である。この差が起因した VB 法の限界がみられる例として、共鳴理論が挙げられる。マロンアルデヒドも共鳴構造式を用いて表現される分子のひとつである (図 1)。この分子では分子内プロトン移動反応が起こり、そのメカニズムは、まず OH の共有結合が切れ、水素結合を形成していたもう一方の酸素の非共有電子対へと電子を運びながらプロトンが移動し、新たな共有結合を形成すると説明されている。同時に、分子骨格は結合の組み換えではなく電荷の移動が起こると言われている<sup>[1]</sup>。しかしながら、どのように電荷が移動するのかといったより踏み込んだ議論をするためには、MO 法での解釈が不可欠であり、Ehrenfest 分子動力学法 (Ehrenfest MD) を用いて電子の時間発展を追うことにより、動的な解釈が可能となる。近年では MO の直接観測が報告されており<sup>[2]</sup>、フロンティア軌道論をはじめ、MO 法は化学反応のメカニズムを考えるスタンダードな手法のひとつとなった。化学反応のメカニズムをダイナミクスで解析し、MO 法に基づいて考察することにより、単純かつより深く理解できるようになると期待できる。

本研究では、マロンアルデヒドの基底状態分子内プロトン移動反応について、Ehrenfest MD を用い電子の時間発展から反応メカニズムの考察を行った。

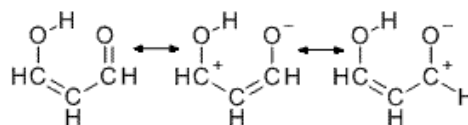


図 1. マロンアルデヒドの共鳴構造式

## 【計算方法】

Ehrenfest MD では、全波動関数を核と電子の波動関数の積

$$\Psi_{\text{total}} = \Phi(\mathbf{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t) \quad (1)$$

で近似し、時間依存の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2)$$

に代入することにより得られる、核と電子それぞれの従う方程式を連立して解く。両方程式について核を古典近似すると、核の自由度と電子の自由度双方の情報が核の運動にも電子の運動にも組み込まれる式を得る。電子波動関数を配置状態関数によって展開

$$\Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = C_1(t) \begin{pmatrix} - & - \\ \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + C_2(t) \begin{pmatrix} \uparrow & - \\ - & - \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + C_3(t) \begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ - & - \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + \dots = \sum_I C_I(t) \Phi_I \quad (3)$$

し、配置間相互作用法 (CI 法) に基づいて電子状態の記述する<sup>[3]</sup>と、原子核と電子を記述する方程式は以下のようなになる。

$$M_k \frac{\partial P_k}{\partial t} = - \sum_{I,J} C_I^*(t) \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J}}{\partial R_k} C_J(t) - \sum_{I,J,L} C_I^*(t) \left[ -\mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J} \left\langle \Phi_L \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right. \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_I \left| \Phi_L \right. \right\rangle \mathcal{H}_{\text{el}}^{L,J} \right] C_J(t) \quad (4)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I(t) = \sum_J \left( \mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J}(R(t)) - i\hbar \sum_k \dot{R}_k(t) \left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right. \right\rangle \right) C_J(t) \quad (5)$$

式(4),(5)を連立して解くことにより、核とそれに追従するように運動する電子の時間発展を表現する。これにより、移動する電子の量や方向、反応に関与する軌道の時間変化を追うことができる。なお、基底関数は STO-6G とした。

### 【結果】

マロンアルデヒドのプロトン移動の活性化エネルギーは酸素原子間距離に依存し、酸素原子間距離が小さくなるときに反応が起こりやすいことが知られている<sup>[4]</sup>。一方の酸素原子を O<sub>1</sub>、もう一方の酸素原子を O<sub>2</sub> とし、その間で移動する水素原子 H との距離 O<sub>1</sub>-H、O<sub>2</sub>-H および酸素原子間距離 O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> の時間変化をプロットすると (図 2)、トラジェクトリ中でプロトンの運動と酸素原子の運動との比較的強いカップリングがみられるような、酸素原子間距離に依存するパスがみつかった。

酸素の 2p 軌道は、2p<sub>x</sub> が炭素との σ 結合を形成し、2p<sub>y</sub> は非共有電子対で占有、2p<sub>z</sub> が π 軌道を形成している。図 2 に示したトラジェクトリ中での各 AO のポピュレーションの時間変化を調べると、プロトン移動の前に酸素 O<sub>1</sub> の 2p<sub>x</sub> 軌道の電子が増加し、逆に O<sub>2</sub> の 2p<sub>x</sub> 軌道の電子が減少して大小関係が入れ替わるという変化が見られた。それに対し、π 軌道を形成する 2p<sub>z</sub> 軌道はほぼ増減がなかった。この結果は、プロトン移動において π 軌道ではなく σ 軌道の切断が寄与していることを意味する。このように、Ehrenfest MD によって MO 法に基づいた解析を行うことで、AO に着目したより深い議論が可能となる。詳細は当日報告する。

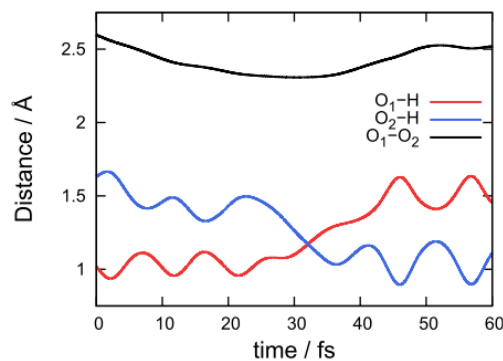


図 2. 酸素原子とプロトン、および酸素原子間の距離の時間変化

- [1] X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin, and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5065 (1998)
- [2] L. Gross, *Nature Chem.* 3, 273 (2011)
- [3] M. Amano and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* 122, 084113 (2005)
- [4] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, and R. C. Haddont, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3161 (1976)

## 大規模分子系における環境の熱運動の効果に関する理論研究

(神奈川大・理) 浅井早織, 神田篤人, 松原世明

## Theoretical study on the new environmental effects induced by the thermal motion in the large molecular system

(Kanagawa Univ.) Saori Asai, Takuya Teshima, Toshiaki Matsubara

【緒言】 酵素は、活性サイトにおいて、温和な条件下でも反応を効率よく行うことができる。その原因をつきとめるための糸口として、我々は、巨大分子系を反応部分と環境部分に分割し、環境部分の反応部分に及ぼす新たな効果に着目している。反応座標の振動モードが示唆するように、大規模分子の反応部分は、反応に直接関与する原子とその周辺に局在化しているので、環境部分と反応部分に分割する考え方は妥当であろう。近年、盛んに行われている、ONIOM 法を代表するハイブリッド QM/MM 法などのマルチスケールシミュレーションによるタンパク質の解析は、このような考え方で行われている。これまで、基質が酵素の活性サイトポケット内で周囲のアミノ酸残基の環境の効果によって、反応し易い不安定な状態になることはイメージされてきたが、環境の効果の具体的なイメージは、明確にされていない。我々は、分子系全体の熱振動を考慮し、反応性を左右する新たな効果として、環境部分が反応部分のエネルギーの揺らぎを増幅させる効果に着目している。この効果を取り込んだ新たな化学反応理論を構築することを目的とし、エネルギーの揺らぎへの環境の熱運動の効果を簡単なモデル分子を用い、我々が開発した ONIOM-分子動力学法(MD)法<sup>1-3)</sup>により解析している。

【計算方法】 モデル分子として、図 1 の簡単な分子を用いた。酵素の活性サイトとそうでないものを想定し、**1** および **2** のそれぞれについて環境が異なる **a** と **b** を採用した。ここで、解析するエネルギーの揺らぎは分子の自由度に依存するので<sup>4,5)</sup>、緻密な解析を行うために、**a** と **b** は同じ自由度にした。置換基は、**a** では n-Bu、**b** では t-Bu である。立体的な混み具合は **b** の方が大きい。図 1 の ONIOM 法による構造最適化の結果が示すように、環境の立体反発によって **b** の方がエネルギー的に不安定化している。ここで、C=C を中心部分、その他は環境部分とした。この **a** と **b** の間で環境の熱運動の効果を ONIOM-MD 法により比較した。ONIOM-MD シミュレーションは、ONIOM(HF/3-21G:MM3)レベルでエネルギーを計算し、温度一定(300 K)で、1 ステップを 1 fs とし、100 ps 行った。また、MM-MD シミュレーションは、エネルギーは MM3 力場を用いて計算し、同様に行った。

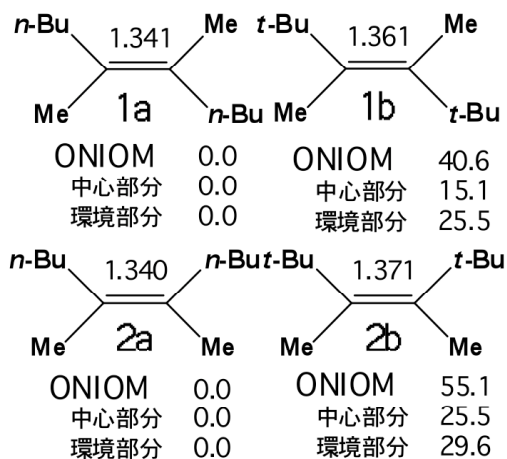


図 1. ONIOM(HF/3-21G:MM3)レベルでのモデル分子 **1**, **2** の最適化構造(Å)と相対エネルギー(kcal/mol)

【結果と考察】 **1** および **2** のそれぞれについて、環境の異なる **a** と **b** の間で中心部分に及ぼす環境の熱運動の効果を比較した。まず、分子のポテンシャルエネルギーの平均値と揺らぎの理

論値を計算し、ONIOM-MD シミュレーションの結果が理論値と一致していることを確認した。その中で、問題としている中心部分 C=C のポテンシャルエネルギーの揺らぎについては、嵩高い t-Bu 基をもつ **b** の場合は理論値より約 2 倍大きいことが分かった。図 1 にモデル分子 **2** の場合について示してあるように、n-Bu 基をもつ **a** の場合はエネルギーの揺らぎは理論値と一致するが、t-Bu 基をもつ **b** の場合は **a** の場合よりもエネルギーの揺らぎは大きく増加していることが分かる。この結果は、これまでの理論式から説明できない環境の効果の存在を示唆している。

次に、MM-MD シミュレーションを行った後、ONIOM-MD シミュレーション同様の解析を行った。その結果、ONIOM-MD シミュレーション同様の結果を得た。このことから、中心部分のエネルギーの揺らぎの増加は、分子を分割する ONIOM-MD 法の人工的産物ではないと考えられる。

さらに、どの領域でエネルギーの揺らぎの増加が生じるのか、中心部分の範囲を変えて調べた。その結果、図 3 に示すように、中心部分の領域を広げると、t-Bu 基の場合に増大していたエネルギーの揺らぎは小さくなり、理論値に近づくことが分かった。一方、n-Bu の場合は、もともと理論値に近く、中心部分の領域を広げてもさほど変化はなかった。これによって、中心部分のある領域でエネルギーの揺らぎが明らかに増大していることが確認できた。また同時に、中心部分（反応部分）の領域は、エネルギーの揺らぎと反応性を関連付けて議論していく際、反応性の評価の精度を左右する重要な因子であると言える。

今後は、実在酵素で解析を行うとともに、化学反応理論へのエネルギーの揺らぎの具体的な導入を考えていく必要がある。当日は、エネルギーの揺らぎが大きくなる原因の議論や化学反応理論を用いてのエネルギーの揺らぎと反応性との関係の議論をもう一つのポスター発表である 2P113 と併せて行いたい。

#### 【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 3) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- 4) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 5) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

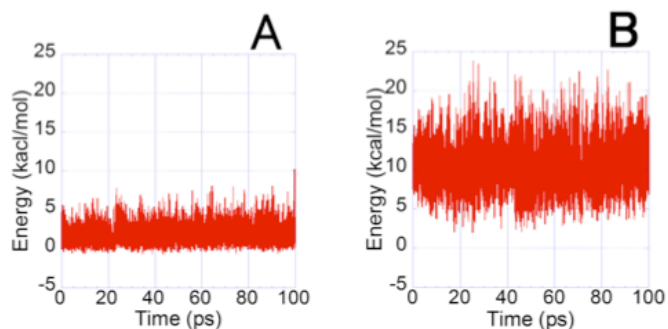


図 2. ONIOM-MD 法による **2** の中心部分 C=C のエネルギー変化. A: **2a**, B: **2b**.

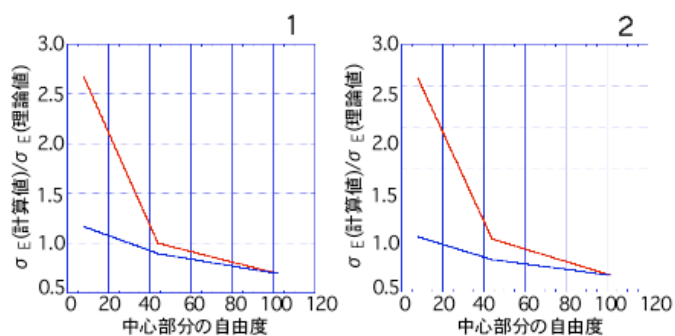


図 3. **1** および **2** の中心部分を広げた時のエネルギーの揺らぎ  $\sigma_E$  の計算値と理論値の比の変化. 青:n-Bu, 赤:t-Bu.

## 溶液内水素移動反応のトンネリング効果： ユビキノール-ビタミン E の抗酸化反応

(京大院理) 稲垣 泰一、山本 武志

### Tunneling effects in solution-phase hydrogen transfer reaction: Antioxidant reaction of ubiquinol and vitamin E

(Kyoto University) Taichi Inagaki and Takeshi Yamamoto

【序論】水素移動反応は生体内反応でよく見られ、その重要性は広く認識されている。実験室での反応と比べれば、生体内反応は比較的低い温度 ( $\sim 310$  K) で進行しなければならない。従って、生体内反応にはトンネリング効果が重要になってくることが予想される。溶液内実験[1]において、エタノール中でのユビキノール-10 (UbiqH) とビタミン E 誘導体 (5,7-diisopropyl tocopheroxyl radical; Toc) (図 1) の間の水素移動反応が生体膜中の抗酸化反応のモデルとして調べられ、そこでは非常に大きな速度論的同位体効果 (KIE,  $KIE > 20$ ) が確認された。この大きな値は実験においては水素のトンネリング効果が原因であると主張されているが、KIE より他の結果はなく、詳細な反応メカニズムも明らかにされていない。よって理論研究がこの実験結果を支持することで、生体内反応のメカニズムにおいてトンネリング効果が重要であることを示すことができる。

そこで、本研究では UbiqH-Toc のエタノール中での水素移動反応のメカニズム、反応速度を理論的に調べ、トンネリング効果の重要性を調べることにした。

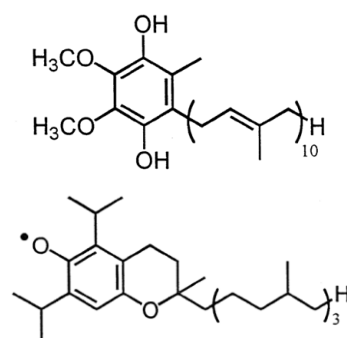


図 1. UbiqH (上)、Toc (下)

【計算方法】 UbiqH と Toc の反応メカニズムを調べるため電子状態計算には DFT 法 (MPW1K、M06-2X) を、溶媒効果の記述には 3D-RISM 法を用いた。速度定数は平衡溶媒和と断熱的電子移動反応を仮定し、遷移状態理論を基にした variational transition state theory with multi-dimensional tunneling (VTST/MT) 法によって算出した。ここではトンネリング効果は透過係数の形で速度定数に寄与し、透過確率は半古典的に評価した。

【結果・考察】 まず、反応の静的性質を調べるため、溶媒自由度を統計平均して得られる自由エネルギー面上での溶質構造の主な停留点 (水素結合錯体、遷移状態など) を決定した。これによりこの反応はわずかな吸熱反応であることがわかった。またこの自由エネルギー面上

での Minimum Free Energy Path (MFEP) 計算では遷移状態周辺ではほぼ水素原子のみが動く“トンネリング領域”が存在し、そこではかなり“薄い”自由エネルギー障壁になっていることが確認できた。

次に速度定数を遷移状態理論によって計算した。透過係数（トンネリング効果）を考慮していない結果では実験値に比べ、10,000 倍近くも小さい速度定数となった。変分型遷移状態理論によっても速度定数を算出したが、速度定数はほぼ変わらなかった。透過係数なしの速度定数から得られた KIE の値は ~6 程度で、これはほぼ振動ゼロ点エネルギーの差から生じているものであることを考えると妥当な値である。

透過係数の算出には small-curvature tunneling (SCT) 法を使用した。この方法は MFEP を参照した effective なトンネリング経路を使用している。軽水素における透過係数は 1,000 を越える値が得られ、この反応のトンネリング効果はかなり大きいことが示された。そして透過係数を含めた速度定数は実験値と非常によく合うことが確認された。透過係数を含めた速度定数から得られた KIE の値は 8~12 の値となり、透過係数を考慮することで KIE の値は大きくなった。しかし実験値と比べると計算値はいまだに過小評価している。この不一致は SCT 法では考慮されていない large-curvature (corner-cutting) tunneling effect によるものだと考えられる。というのは、UbiqH-Toc の系の水素移動反応はいわゆる“heavy-light-heavy”型の反応であるからである。従って corner-cutting の効果を取り入れることにより KIE の値は実験値にさらに近づくと考えられる。

当日は、上の結果の詳細に加え、corner-cutting の効果について議論する予定である。

表 1. TST 速度定数  $k^{\text{TST}}$ 、透過係数  $\kappa$ 、VTST/MT 速度定数  $\kappa \times k^{\text{TST}}$  の計算結果。

速度定数の単位： $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、実験値： $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (298.15 K)

$T(\text{K})$	MPW1K			M06-2X		
	$k^{\text{TST}}$	$\kappa$	$\kappa \times k^{\text{TST}}$	$k^{\text{TST}}$	$\kappa$	$\kappa \times k^{\text{TST}}$
288.15	$3.3 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^3$	1.43	5.5	$2.1 \times 10^3$	$1.13 \times 10^4$
298.15	$7.1 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^3$	2.06	8.6	$1.4 \times 10^3$	$1.23 \times 10^4$
308.15	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^3$	2.91	13.1	$1.0 \times 10^3$	$1.34 \times 10^4$

表 2. それぞれの要素ごとの KIE の計算結果。実験値：21.6 (298.15 K)

$T(\text{K})$	MPW1K			M06-2X		
	KIE( $k^{\text{TST}}$ )	KIE( $\kappa$ )	KIE(total)	KIE( $k^{\text{TST}}$ )	KIE( $\kappa$ )	KIE(total)
288.15	6.67	1.85	12.34	5.99	1.53	9.16
298.15	6.28	1.89	11.87	5.71	1.56	8.91
308.15	5.99	1.92	11.50	5.42	1.59	8.62

【参考文献】 [1] S. Nagaoka, Y. Nishioku, K. Mukai, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 70-74 (1998).



化学反応における環境の熱運動の効果に関する理論研究

(神奈川大・理) 小川耕平, 手島拓哉, 松原世明

Theoretical study on the new environmental effects induced by the thermal motion in the chemical reaction

(Kanagawa Univ.) Kohei Ogawa, Takuya Teshima, Toshiaki Matsubara

**【緒言】** 近年、我々は、化学反応の反応性を議論するためには、環境の熱運動の効果を検討する必要があると考え、我々が開発した ONIOM-分子動力学(MD)法を有機金属錯体や酵素に応用し、環境の熱運動が分子の反応性に影響を及ぼしている可能性を示唆してきた<sup>1-3)</sup>。2P111 の要旨で述べたように、大きな分子ほどこの効果は重要であると考えられる。当研究室では、この環境の熱運動の効果が、反応性を左右する新たな因子の可能性があると、この効果を取り込んだ新たな化学反応理論を構築することを目的として研究を行っている。反応座標の振動モードが示唆するように、大規模分子の反応部分は、反応に直接関与する原子とその周辺に局在化している。したがって、化学反応を正確に議論するには、反応部分と環境部分に分割するのが適切であると考えられる。そこで我々は、ONIOM-MD 法を用い、まず簡単な反応系について解析を行っている。モデル反応として、次のような有機金属錯体反応を用いている。



この反応は置換基 R が嵩高いほど進行し易い。ONIOM 法により、置換基が Me、Ph 基である場合に比べ t-Bu 基の場合では、出発物質はエネルギー的に不安定でありエネルギー障壁は小さくなること示された。さらに ONIOM-MD 法により、t-Bu 基の場合、熱振動の効果も大きいことが分かった。反応部分(cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)のエネルギーの揺らぎは、Me、Ph 基の場合に比べ t-Bu 基の場合に2倍に大きくなっていることが分かった。しかしながら、理論的に示されるように<sup>2)</sup>、エネルギーの揺らぎは自由度にも依存する。したがって、t-Bu 基のように原子数が増加すると、理論的にエネルギーの揺らぎも増加することになる。そこで、置換基 R は自由度が同じで嵩高さの異なる n-Bu と t-Bu を採用し、ホスフィン配位子の置換基の熱運動が反応部分のエネルギーの揺らぎに与える影響を正確に解析した。

**【計算方法】** まず、cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R=n-Bu, t-Bu) を ONIOM 法で構造最適化し、置換基の立体効果を調べた。分子の cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> を反応部分とし、置換基 R を外側の部分に含め、ONIOM(HF:MM3)レベルで計算した。次に、置換基の熱運動の効果を調べるために、分子動力学シミュレーションを行った。ONIOM-MD 法を用い、温度一定(300K)で、1ステップを1 fs とし、100 ps 行なった。

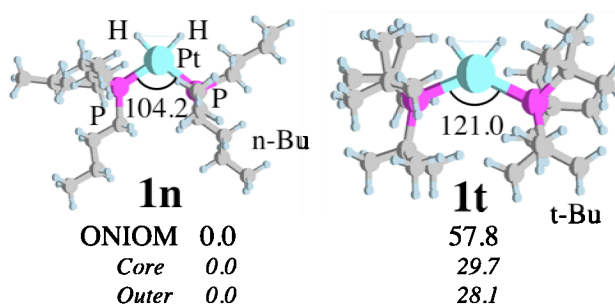


図 1. ONIOM 法による cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(R=n-Bu, t-Bu)の最適化構造(degree)および相対エネルギー(kcal/mol)

**【結果と考察】** ONIOM 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の最適化構造および相対エネルギーを図 1 に示す。 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合を比較すると、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の立体効果は大きく、そうでない  $\text{n-Bu}$  基の立体効果は小さいことが分かった。 $\text{n-Bu}$  の場合よりも  $\text{t-Bu}$  の場合は、立体効果によって、 $d(\text{Pt-P})$ は平均で  $0.087 \text{ \AA}$ 伸び、 $\angle\text{P-Pt-P}$  は  $16.8^\circ$  大きくなっている。また、立体効果によって、 $\text{t-Bu}$  の場合の方が分子全体で  $57.8 \text{ kcal/mol}$  不安定だった。

次に、 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合について、最適化構造を初期構造とし ONIOM-MD 法により分子動力学シミュレーションを行った。まず、 $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )のポテンシャルエネルギーの平均値と揺らぎの理論値を計算し、ONIOM 分子動力学シミュレーションの結果が理論値と一致していることを確認した。ただし、図 2 に示すように、中心部分( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ )のポテンシャルエネルギーの平均値および揺らぎともに嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合に理論値よりも大きく、特に揺らぎについては理論値の約 2 倍大きかった。分子全体の温度は一定なので、分子全体のエネルギーの揺らぎは理論値と一致する。それにもかかわらず、反応部分のこの局所的なエネルギーの揺らぎが増大することは極めて興味深い。

これには、これまで考慮されていなかった熱運動の効果が反映されていると考えられる。そこで、中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加に何が寄与しているのか明らかにするために、中心部分が環境部分から受ける力を解析し、 $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の場合の間で比較した。その結果、図 3 に示すように、環境部分から受ける力の平均値と揺らぎは、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が明らかに大きかった。このことが中心部分のエネルギーの揺らぎの増加に寄与していることは間違いなさそうである。一方、

中心部分の運動エネルギーについては  $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の間で明らかな違いは見られなかった。また、中心部分の原子の座標の変化は  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が若干大きかったが、特定の構造パラメータには明らかな差が見出せなかった。原子の座標の変位は複雑なので、エネルギーの揺らぎと同様の差が必ずしも反映されるとは限らないと考えられる。このような、反応部分のエネルギーの揺らぎを増加させる置換基の熱運動の効果は、反応性を左右する新たな因子の可能性があり。当日は、化学反応理論を用い反応性との関係を議論したい。

#### 【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 2) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 3) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

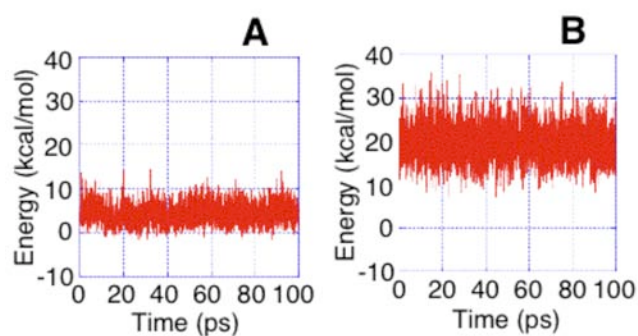


図 2. ONIOM-MD 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の反応部分  $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$  のエネルギー変化. A:  $\text{R}=\text{n-Bu}$ , B:  $\text{R}=\text{t-Bu}$ .

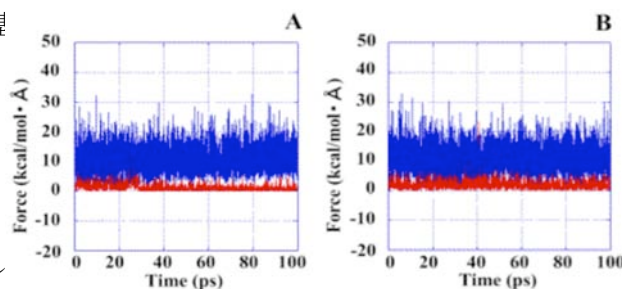


図 3.  $\text{Cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の中心部分 ( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ )の 2 つの H(A, B)が環境部分から受ける力の経時変化. 赤:  $\text{n-Bu}$ , 青:  $\text{t-Bu}$ .

## 2P-114 多環芳香族炭化水素のシングレットフィッションに 関する励起エネルギーの量子化学計算

(阪大院基礎工) 伊藤 聡一、南 拓也、中野 雅由

### Quantum chemical calculations of excited states related to singlet fission of polycyclic aromatic hydrocarbons

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Soichi Ito, Takuya Minami, Masayoshi Nakano

【序】シングレットフィッション (SF) は古くから知られている光物理化学現象の一つであるが、近年有機太陽電池への応用が示唆され、SF を示す新規物質系の探索やその機構解明を含め、理学的・工学的見地から再び注目を集めている[1]。SF は、一重項励起状態  $S_1$  に光励起された分子が、近くの分子と相互作用し、この二分子がともに三重項励起状態  $T_1$  となる現象である。SF が発熱的に起き、かつエネルギーロスを少なくするための条件は、近似的に以下のように表せる[1]。

$$2E(T_1) - E(S_1) \sim 0 \text{ or } < 0 \quad (1)$$

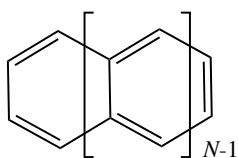
ここで、 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$  はそれぞれ分子の一重項、三重項第一励起エネルギーを示す。量子化学計算により条件式(1)を適切に評価することは SF の分子設計に非常に重要であるが、その理論的検討のためには、一重項、三重項励起エネルギーをバランス良く再現できる計算法が必要である。また、(1)を満たし SF を起こすことが知られている分子は、ポリアセン、カロテノイド、ポリエンなど、比較的サイズの大きな分子であるため、高精度ではあるが計算コストの高い *post-Hartree-Fock*(HF)法を適用することが困難である。そこで本研究では、ポリアセン  $C_{4N+2}H_{2N+4}$  ( $N = 2 - 5$ )(Scheme1)を対象分子とし、 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ の大きさやサイズ依存性について、計算コストの低い時間依存密度汎関数(TDDFT)法や一電子励起配置間相互作用(CIS)法の適用性について検討する。また多配置波動関数理論である完全活性空間配置間相互作用(CASCI)法の結果との比較も行う。

#### 【モデル分子と計算手法】

ポリアセンの構造最適化は UB3LYP/6-311G\*法により行った。 $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ と SF 条件(1)を TDDFT 法、TDDFT/TDA(Tamm-Dancoff 近似)法、CIS 法、CASCI 法により評価した。なお、考慮した励起エネルギーは基底状態からの垂直励起エネルギーである。交換相関汎関数には BLYP、LC-BLYP 汎関数の二種類を用いた。さらに、LC-BLYP 汎関数に関しては、光学遷移計算用として広く用いられている領域分割パラメータ ( $\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$ ) の他に、最近 Baer らによって提案された、分子ごとにパラメータを最適化する tuned LC-BLYP 法についても検討した[2]。また、基底関数依存性は、TDDFT、TDDFT/TDA、CIS において STO-3G、6-31G、6-31G\*、6-31+G\*、6-31++G\*、6-311G\*、6-311+G\*、6-311++G\*を用いて検討した。またこの結果に基づき CASCI 法には 6-31G\*を用いた。

【結果と考察】ここでは 6-311++G\*基底関数を用いた TDDFT の結果について述べる。Fig. 1 に  $E(S_1)$ 、 $E(T_1)$ 、及び tuned LC-BLYP の領域分割パラメータ  $\mu^{\text{tuned}}$  の分子サイズ( $N$ )依存性を示す。高精度計算の参照値として、 $T_1$  については MRMP2/cc-pVDZ( $N = 3, 4$ ) [4], cc-pVTZ( $N = 5$ )

[5]、 $S_1$ については completely renormalized(CR)-EOMCCSD(T)/POL1 [6]の文献値も示す。まず、各サイズの $\mu^{\text{tuned}}$ はデフォルト値  $0.33 \text{ bohr}^{-1}$  より小さくなることがわかった。 $E(S_1)$ については、 $N > 2$  では BLYP は文献値より小さい値を与え、LC-BLYP および tuned LC-BLYP は文献値をよく再現する。これは分割パラメータ $\mu$ の導入によって、BLYP などの既存の汎関数の問題の一つである H-L(最高占有軌道-最低非占有軌道)ギャップの過小評価 (delocalization error) を改善したことが理由として考えられる。また、 $T_1$  は、H-L 励起が主配置でかつ電子相関の効果が大きくないので、 $N = 2 - 4$  では、tuned LC-BLYP および BLYP は文献値と良く一致する。しかし、ペンタセン( $N = 5$ )では、一重項基底状態を持つことが知られているにも関わらず、LC-BLYP は負の  $E(T_1)$ を与える。これは  $N$  が増大するにつれて、占有・非占有軌道エネルギーが擬縮重となり、基底一重項状態における静的相関の寄与が増大するにも関わらず、既存の汎関数ではこれを十分に記述できないこと (静的相関誤差) に起因する。この誤差は既存の純粋 DFT 汎関数よりも HF の方が大きいので、今回の方法の中で HF 交換項の比率が最も大きな LC-BLYP( $\mu = 0.33$ )が定性的にも誤った結果を与えたと考えられる[3]。大きなサイズのポリアセンは開殻性をもつ (静的相関が増大する) ことが知られており、BLYP 及び tuned においても  $N$  が大きくなると同様の問題が生じると予想される。静的相関問題の根本的な解決には多配置波動関数の方法を用いる必要があるが、この問題が大きく影響しない中程度の大きさまでの系では tuned LC-BLYP が(1)式の評価に有用であると期待される。基底関数依存性、CASCI など静的相関を取り込んだ計算手法との比較については当日報告する。



Scheme 1. ポリアセン  $C_{4N+2}H_{2N+4}$  ( $N = 2 - 5$ )

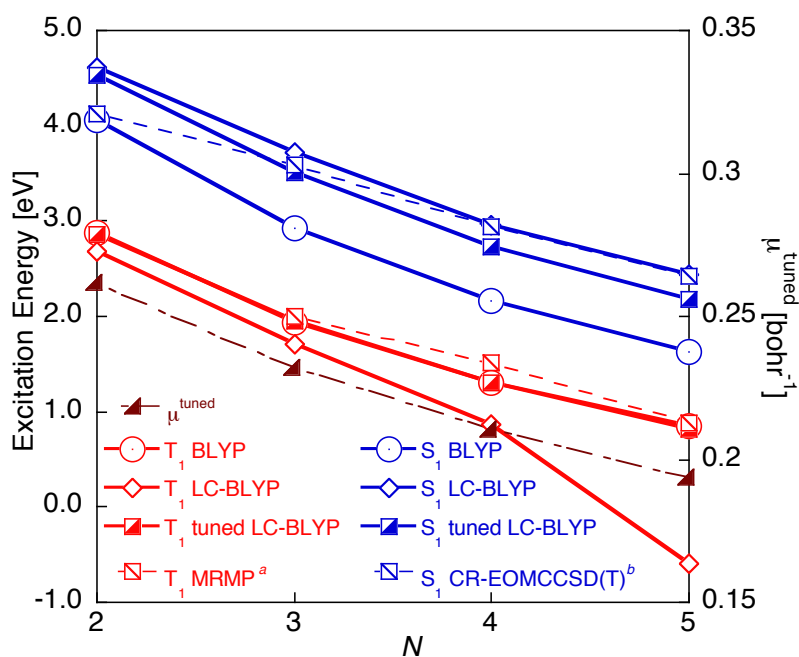


Figure 1. ポリアセン  $C_{4N+2}H_{2N+4}$  の一重項、三重項励起エネルギー $[E(S_1), E(T_1)]$ の分子サイズ( $N$ )及び汎関数依存性(使用基底関数: 6-311++G\*)。文献値:  $a$  ( $N = 3, 4$ ) [4],  $a$  ( $N = 5$ ) [5],  $b$  [6]。

【参考文献】 [1] M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] R. Baer et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 85. [3] Aron J. Cohen et al. *Science* **2008**, *321*, 792. [4] Y. Kawashima et al. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 49. [5] P. Zimmerman et al. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 648. [6] K. Lopata et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3686.

2P-115

## フルオレン骨格をもつ開殻一重項縮環共役炭化水素の

### 非線形光学応答についての理論的研究

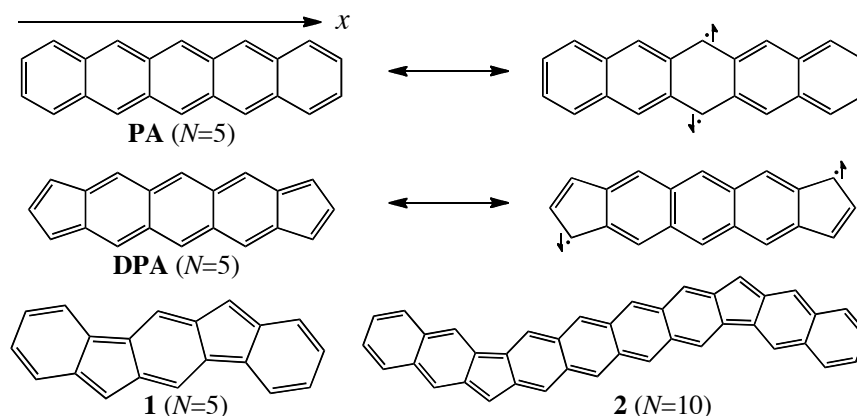
(阪大院基礎工) 福田 幸太郎、米田 京平、南出 秀、岸 亮平、中野 雅由

#### Theoretical study on the nonlinear optical properties of open-shell singlet condensed-ring conjugated hydrocarbons with fluorene structures

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Kotaro Fukuda, Kyohei Yoneda, Shu Minamide, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【序】非線形光学 (NLO) 効果は超高速光スイッチや三次元メモリなど将来の光エレクトロニクスへの応用が期待される重要な現象であり、優れた NLO 物性を有する化合物の探索が実験、理論の両面から盛んに行われている。これまでに当研究室では新しい NLO 系として開殻一重項化合物に注目し、三次 NLO 効果の微視的起源である第二超分極率  $\gamma$  と開殻性の間に強い相関関係があり、中間的な開殻性を有する化合物が顕著な  $\gamma$  の増大を示すことを理論的に明らかにした[1]。開殻性は量子化学計算によって求められるジラジカル因子  $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ,  $y = 0$ : 閉殻,  $y = 1$ : 完全ジラジカル) を用いて評価することができる。我々はこの新しい原理に基づき、量子化学計算を用いて、優れた NLO 物性を有する化合物の設計を行ってきた[1]。

最近、我々は開殻一次元共役系の例として、polyacene(PA)の両端を cyclopentadienyl 環へ置き換えた dicyclopenta-fused acene(DPA)を検討し、長軸方向の  $\gamma$  が短鎖領域で PA に比べ飛躍的に増大することを報告した[2]。DPA では両端の五員環にスピン分極が発生し、 $\pi$  電子共役の方向である長軸方向に開殻性を示すため、短軸方向にスピン分極が生じる PA に比べて  $\gamma$  の著しい増大が生じたと考えられる。しかし、両端の五員環に起因する  $y$  は縮環数  $N \sim 10$  でほぼ 1 に達し、また PA に見られる短軸方向のスピン分極が生じるため、より長鎖領域( $N \geq 10$ )



Scheme. Compound structures

では  $\gamma$  の増大率が低下し、同サイズの PA と同程度の  $\gamma$  を与えることがわかった[2]。これは今までの閉殻共役鎖分子では見られない特異な鎖長依存性である。そこで我々は DPA 構造を持つユニットを鎖状につなぐことで、よりサイズ依存性に優れた NLO 物性を持つ系が設計できると考え、Scheme に示すような繰り返し構造を有する鎖状縮環共役炭化水素(**1**, **2**)の検討を行った。本研究ではスピン非制限密度汎関数法を用いて  $\gamma$  を算出し、そのユニット構造の違いによる  $\gamma$  の鎖長依存性および  $y$  との相関について考察を行った。

【理論計算】系の構造最適化は U/RB3LYP 法で行い、長軸 ( $x$  軸) 方向成分の  $\gamma$  ( $=\gamma_{xxxx}$ ) を LC-UBLYP 法を用いた有限場法により求めた。また、 $y$  には LC-UBLYP 法による自然軌道の占有数を採用した。基底関数には 6-31G\* を用いた。以上全ての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】計算により得られた  $\gamma/N$  の鎖長依存性を Figure 1 に示す。DPA が短鎖領域 ( $N < 10$ ) において大きな  $\gamma$  を示すのに対し、化合物 **1** は長鎖領域で大きな  $\gamma$  を示し、その増加傾向はより大きな鎖長域にまで見られた。一方、**2** は鎖長を伸ばしても増加量が小さく、PA と同程度の  $\gamma$  を有することがわかった。次に  $y$  の鎖長依存性を Figure 2 に示す。DPA は短鎖領域で急に  $y$  が増大し、 $N \sim 10$  で 1 近くとなり飽和するのに比べ、**1** では長鎖領域でもまだ中間的な  $y$  を持ち、増加傾向に飽和は見られなかった。また、**2** は同程度の鎖長を持つ **1** よりも大きな  $y$  を有し、完全開殻状態に近い。以上の結果から、**1** が示す  $\gamma/N$  の非常に大きな鎖長依存性は、広い鎖長域に亘って中間的なジラジカル性を維持していることに起因すると推測される。構造とこれらジラジカル性の大きさや鎖長依存性との相関及び他の化合物についての結果は当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074113; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 174; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114316.  
 [2] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.

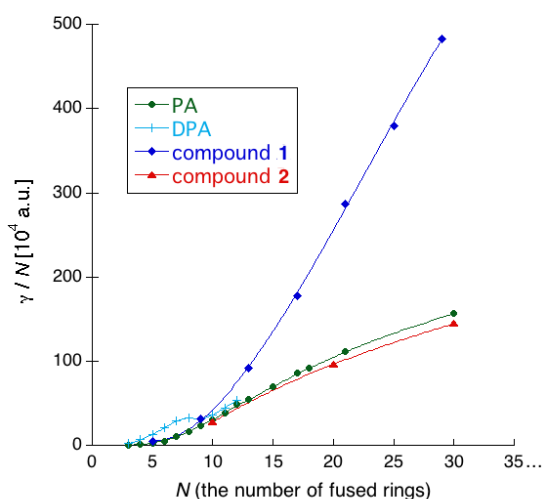


Figure 1. Size dependences of  $\gamma$  values per the number of fused rings ( $N$ ) for PA, DPA, **1** and **2**

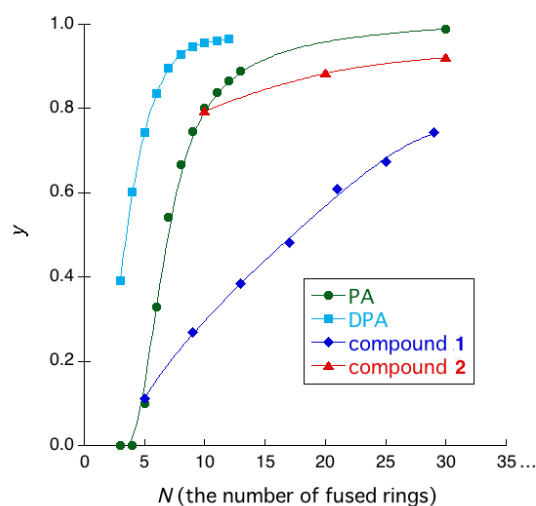


Figure 2. Size dependences of diradical character  $y$  for PA, DPA, **1** and **2**

2P116

## RISM-SCF 法によるメロシアニン類の 励起スペクトルに対する溶媒効果と溶媒和構造

(九大院理) 田中佑一, 吉田紀生, 中野晴之

### RISM-SCF study of solvent effect on excitation spectra and solvation structure of merocyanines

(Kyushu Univ.) Yuichi Tanaka, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano

#### 【序論】

メロシアニンは分子内に窒素原子や酸素原子などのヘテロ原子を持つ分子で、色素として用いられている。このヘテロ原子の存在による極性のため、メロシアニンは気相中と溶液中で電子状態が大きく異なり、溶液中で励起スペクトルが変化するソルバトクロミズムを示す。また、励起スペクトルは溶媒の種類によっても変化する。よって、溶媒分子がメロシアニンの電子状態に与える影響を調べることは興味深い。

そこで本研究では、直鎖状のモデル系メロシアニンである streptopolymethinemerocyanine (SPMC, 図 1) の溶液中での励起スペクトルを時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 法および Reference Interaction Site Model (RISM)-SCF 法によって求め、スペクトルの鎖長依存性、溶媒依存性、および溶媒和構造を系統的に調査した。対照分子として、直鎖状シアニン (streptopolymethinecyanine; SPC)、直鎖状ポリエン (acyclic polyene; AP) についても同様の計算を行い、これらとの比較も併せて行った。

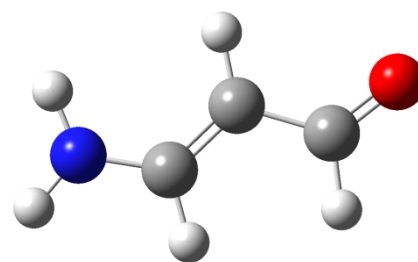


図 1. SPMC(C3)

#### 【計算方法】

計算を行った分子は SPMC(C3~C15), SPC(C3~C15), AP(C2~C16) である。C(数字)は分子に含まれる炭素原子の数を表す。分子の形状から、SPMC と SPC は炭素数が奇数、AP は炭素数が偶数となる。また、SPMC と AP は中性分子、SPC は 1 価のカチオンとして計算した。基底関数は cc-pVDZ、汎関数は主に LC-BOP を用いた。構造は孤立状態で構造最適化したものを現状では使用している。この構造を用いて、さらに TD-DFT 計算および RISM-SCF 計算を行った。溶媒として、水、メタノール、アセトニトリルを用いた。

#### 【結果と考察】

AP の孤立状態の  $\pi \rightarrow \pi^*$  励起エネルギーの実験値を基に、数種類の汎関数を用いて汎関数依存性を調査したところ、汎関数に LC-BOP, LC-BLYP を用いたときに実験値とよい一致が得られたため、LC-BOP を用いることにした。

図 2 に孤立状態の SPMC の励起スペクトルを示した。炭素数が増加すると、励起スペクトルがレッドシフトする。また、炭素数が増加するにつれて、レッドシフトの度合いが小さくなる。この傾向は溶液中または SPC や AP でも見られる。

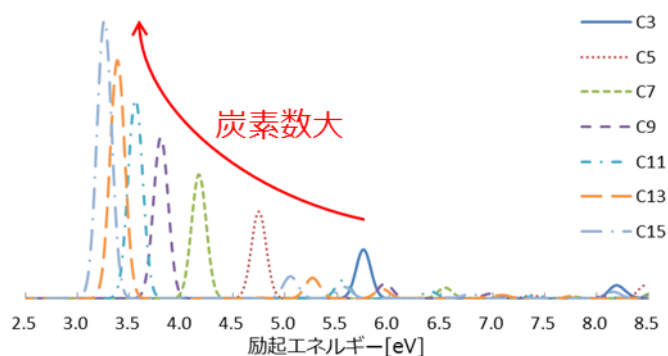


図 2. 孤立状態の SPMC の励起スペクトル

図 3 に SPMC の  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO-LUMO 遷移) 励起エネルギーを示した。この遷移は図 2 においてそれぞれの炭素数で最大のピークを示した遷移である。炭素数が小さいときはそれぞれの溶液中での励起エネルギーに違いが見られるが、炭素数が大きくなるにつれてその違いはほとんどなくなる。なお、前述のようにここでは汎関数として LC-BOP を用いているが、汎関数の(孤立状態の)励起エネルギーに対する信頼性と、溶媒効果に対する信頼性は異なる可能性がある。そのため、溶媒効果に対する汎関数依存性も併せて調査中である。

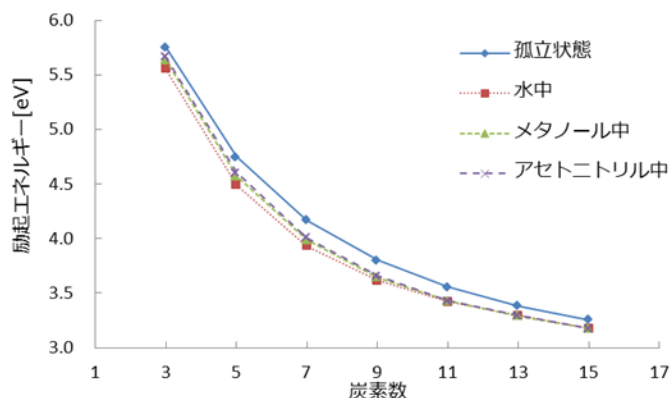


図 3. SPMC の  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO-LUMO 遷移) 励起エネルギー

図 4 に SPMC(C3)の酸素原子(O)、窒素原子(N)と水の水素原子(H(水))、メタノールのヒドロキシ基の水素原子(H(メタノール))の動径分布関数  $g(r)$  を示した。図中の数字はそれぞれの動径分布関数のピークの位置を示す。O と H(水)、H(メタノール)の動径分布関数ではそれぞれ 1.40, 1.72 Å に大きなピークが見られる。また、N と H(水)、H(メタノール)の動径分布関数でもそれぞれ 1.56, 1.90 Å に小さなピークが見られる。これらはいずれも水素結合によるものと考えられる。ピークの位置が水よりもメタノールの方が大きいのは、溶媒分子の酸素原子に結合しているのが水では水素原子 2 個である一方、メタノールでは水素原子とメチル基で、メチル基が水素原子よりも大きく、SPMC の酸素原子、窒素原子に近づきにくいからであると解釈される。

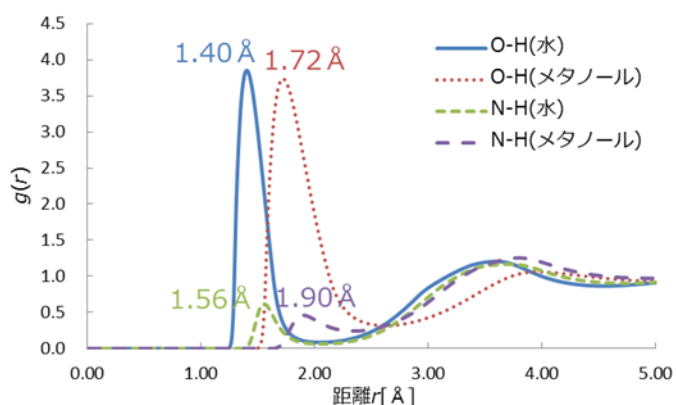


図 4. SPMC(C3)の動径分布関数  $g(r)$

その他の結果の比較については当日行う。



2P117

## CeX (X = H, F)分子の電子構造と化学結合に関する理論的研究

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>)

近藤 有輔<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>

### Theoretical study on the electronic structure and chemical bond of the CeX (X = H, F) molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University<sup>1</sup>,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University<sup>2</sup>)

Yusuke Kondo<sup>1</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>2</sup>, Takeshi Noro<sup>2</sup>

[序]

ランタノイド化合物は、発光材料、磁性材料、水素吸蔵材料などの機能性材料として有用であり、多くの実験に基づく研究が報告されているが、ランタノイド元素そのものの電子構造は開殻で複雑であり、全電子を考慮した *ab initio* 計算は少ない。本研究では CeX (X = H, F) 分子の電子構造と化学結合に着目し、全電子をあらわに考慮した電子状態計算を行った。

[方法]

Ce 原子は内殻の 4f と 5d 軌道が開殻であるので N 殻から P 殻までの多数の電子の電子相関を考慮する必要がある。また、Ce は重原子でありスピン-軌道相互作用をはじめとする相対論の効果を無視できない。そこで本研究では、電子相関と相対論効果をともに考慮した Sapporo 基底関数(Ce: Sapporo-DK-TZP-2012; H,F: Sapporo-TZP)を用い、状態平均 MCSCF、MRPT2、そしてスピン-軌道相互作用 CI を行なった。また、一電子分子積分は Douglas-Kroll 近似を用いて相対論の効果を考慮した。使用したプログラムは MOLPRO2010 である。

CeX(X=H, F) の電子構造を  $Ce^+([Xe]4f5d6s)$ 、 $X^-$  (閉殻)とすると、 $Ce^+$  に由来する  $^4P$ ,  $^4D$ ,  $^4F$ ,  $^4G$ ,  $^4H$  から派生する状態が基底状態と低い励起状態に関与すると考えられる。そこでこれらの状態から生じる 35 状態を状態平均 MCSCF で求めた。35 個の状態は、 $^4\Sigma^+$  が 3 個、 $^4\Sigma^-$  が 2 個、 $^4\Pi$  が 5 個、 $^4\Delta$  が 4 個、 $^4\Phi$  が 3 個、 $^4\Gamma$  が 2 個、 $^4H$  が 1 個である。 $\Sigma$  以外の状態は計算された MCSCF エネルギーは完全に縮退して得られた。これらの状態に対して  $Ce(4d,4f,5s,5p,5d,6s)$ 、 $H(1s)$  と  $F(2s,2p)$  の電子相関を MRPT2 によって見積もり、この値を用いて MCSCF 波動関数を基底とするスピン-軌道相互作用ハミルトニアンに対角要素を補正した後、対角化して最終的に  $35 \times 4 = 140$  個の解を得た。核間距離(3.6 au-4.2 au)の 7 点の計算から分光定数(平衡結合長、調和振動数、解離エネルギー、励起エネルギー)を求め、実験値および過去の計算との比較を行った。また、得られた分子軌道を解析し結合様式を調べた。

[結果]

CeF の 140 個の解はすべて 2 重に縮退した 70 個の準位であり、約 2 eV の範囲に位置している。基底状態と 9 個の低い励起状態の分光定数の結果を表に示す。

表: Sapporo-DK-TZP による CeF(10 状態)の分光定数

No.	Sym ( $\Omega$ )	$R_e$ (bohr)		$T_0$ (eV)		$D_e$ (eV)		$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )
	Calc.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.
1	3.5	3.837	3.871	0.000	0.000	6.51	6.03	591.3
2	2.5	3.822		0.090		6.42		579.3
3	4.5	3.834	3.868	0.119	0.087	6.40		581.4
4	0.5	3.844		0.120		6.39		670.6
5	1.5	3.841		0.157		6.36		620.4
6	3.5	3.823		0.194	0.186	6.32		566.6
7	1.5	3.836		0.195		6.32		634.2
8	0.5	3.839		0.222		6.29		568.1
9	2.5	3.838		0.242		6.27		594.3
10	2.5	3.838		0.250		6.26		585.3

計算値と実験値との差の絶対値は、基底状態において、 $R_e$  で 0.034 bohr、 $D_e$  で 0.48 eV であり、 $\Omega = 4.5$  の励起状態においては、 $R_e$  で 0.034 bohr、 $T_0$  で 0.0032 eV、 $\Omega = 3.5$  の励起状態の  $T_0$  で 0.006eV と、良好な結果を得た。過去に行なわれた舘脇等<sup>1)</sup>の計算と比較すると、基底状態と  $\Omega = 4.5$  の励起状態の実験との一致という点では少し劣っているが、彼等の計算では大きく実験値からずれていた  $\Omega = 3.5$  の励起エネルギーでは大きな改善が得られた。スピン-軌道 CI の解のベクターを見ると、基底状態は  $^4H$ 、 $\Omega = 4.5$  の励起状態は  $^4T$  を主成分として持つ。

CeH の結果は当日報告する。

1) H.Tatewaki, S.Yamamoto, Y.Watanabe, H.Nakano, J.Chem.Phys. 128, 214901(2008)

2P-118

## 多参照摂動法と原子価結合法によるシラベンゼン類の励起状態の解析

(九大院理、京大福井謙一研究セ\*、横浜市大院生命ナノ\*\*) 二宮幸造、中垣雅之\*、川島雪生\*\*、中野晴之

### Excited states studies of silabenzenes by multireference perturbation theory and modern valence bond method

(Kyushu Univ., Fukui Institute for Fundamental Chemistry Kyoto Univ.\*, Yokohama City Univ.\*\*) Y. Ninomiya, M. Nakagaki\*, Y. Kawashima\*\*, and H. Nakano

#### [序論]

含高周期 14 族芳香族化合物であるシラベンゼン類<sup>[1]</sup>は、ベンゼンの骨格炭素を同族の高周期元素であるケイ素に置き換えた分子類であるが、Tbt 基などの嵩高い保護基がない場合には常温で不安定であり、その性質や電子状態の理解はベンゼンと比較すると進んでいるとは言えない。本研究では、その電子状態、特に、励起状態を多参照摂動法と現代原子価結合法を用いて明らかにすることを目的とする。

特に、同族のケイ素による系統的な置換により、電子状態がどのように変化していくかが興味深く、実験値、計算値ともに数多くあるベンゼンを参照としてその特徴を調べた。具体的には、多配置理論である RASSCF 法と GMC-QDPT 法を用いて、励起状態の電子状態を詳細に調べ、さらに、現代の原子価結合法である CASVB 法を用いて結合描像を解析した。

#### [計算法]

$\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{H}_6$  ( $n=0\sim 6$ ) に対して密度汎関数法(交換相関汎関数: B3LYP)を用い構造最適化を行った。引き続き多配置 SCF 法の 1 つである RASSCF 法を用い励起状態の情報を得た。電子状態は基底状態を含め下から 7 つ取った。さらに多参照摂動法である GMC-QDPT 法<sup>[2]</sup>を用いて高精度な励起エネルギーを求めた。参照 active 空間には 6 個の  $\pi$  電子、12 個の  $\pi$  軌道から構成される空間(RAS(6,12))を用いた。同時に、各励起状態における化学結合描像を得るために CASVB 計算<sup>[3]</sup>を行った。基底関数として GMC-QDPT 計算には aug-cc-pVTZ、それ以外の計算には cc-pVTZ を用いた。

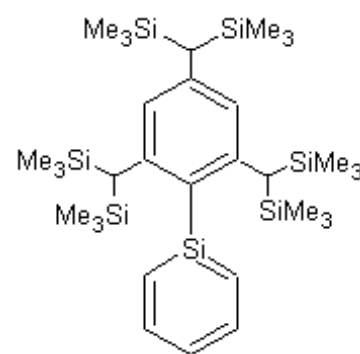


図 1. Tbt-silabenzene の構造

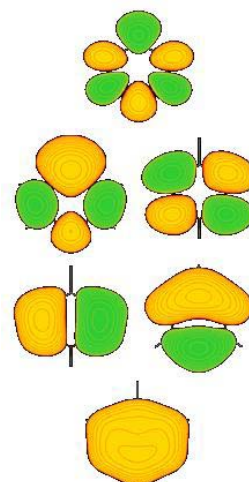


図 2. シラベンゼンの 6 つの  $\pi$  軌道

## [結果と考察]

図2にベンゼン(以降 C6 と略記)とシラベンゼン(以降 Si1 と略記)の励起スペクトルを示す。GMC-QDPT 法の励起エネルギーは実験値をよく再現し、置換したケイ素の数が増えるにつれ小さくなる。これは、高周期元素の置換によって HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなることの反映である。図3から、Si1 では C6 の  $1^1E_{1u}$  状態に対応するピークは分裂していること、 $1^1B_2$ 、 $2^1A_1$ 、 $4^1A_1$  状態では新たにピークが生じることが分かる。

RASSCF 法では、軌道描像、すなわち、どのような励起から各状態の波動関数が構成されるかが理解できる。その構造から軌道描像に対応関係があると予測できる C6 と Si1、さらに、 $n=5$  と  $n=6$  のとき(以降それぞれ Si5 と Si6)の結果を比較する。C6 の  $1^1E_{1u}$  状態の一方と Si1 の  $2^1B_2$  状態では、ともに HOMO-2 から LUMO+1 への一電子励起と HOMO-1 から LUMO+2 への一電子励起が主な構成要素であるというように対応付けを行うと、Si1、Si5、Si6 に対して C6 の電子状態との対応付けが可能となった。つまり、4つの分子の軌道描像は同じであると言える。

一方、CASVB 法では、異なる視点で波動関数を見ることができる。化学結合描像の結果を分子ごと(C6、Si1、Si5、Si6)に比較した(対称性: $C_{2v}$ )。一番重みの大きいものでは、 $1^1A_1$ 、 $1^1B_2$ 、 $3^1B_2$ 、 $4^1A_1$  の状態で描像が一致し、それ以外の状態では描像が異なる部分があった。図4には C6 と Si1 の  $2^1A_1$  状態における主な結合描像を示している。C6 ではイオン型、Si1 ではデュワー型の結合描像であり、差異が明確に見て取れる。また C6 と Si6 では  $2^1A_1$  状態においても描像は一致していた。結論として、結合描像から、軌道描像では区別されない分子ごとの電子状態の小さな差異を見ることができることがわかった。

当日、これらの詳細や他の励起状態に対する解析についても報告する予定である。

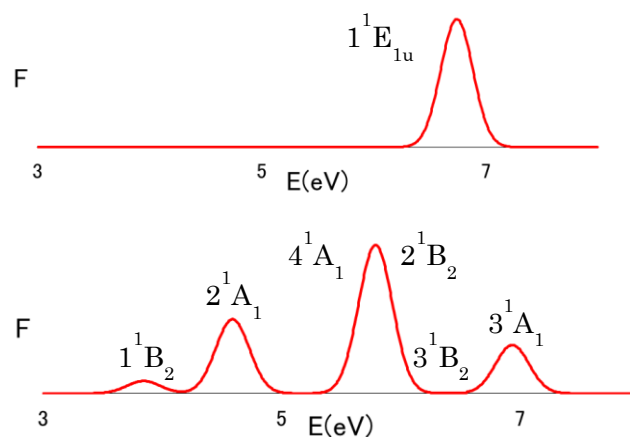


図3. C6(上)と Si1(下)の励起スペクトル

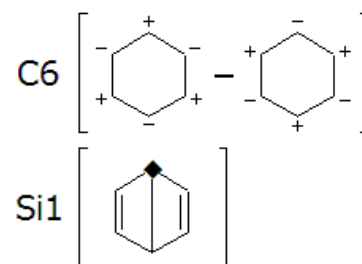


図4.  $2^1A_1$  状態の C6 と Si1 の valence-bond 描像

- [1] N. Tokitoh, K. Wakita, T. Matsumoto, T. Sasamori, R. Okazaki, N. Takagi, M. Kimura, and S. Nagase, *J. Chinese Chem. Soc.* **55**, 487–507 (2008).
- [2] H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* **23**, 1166–1175 (2002); R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 164–169 (2007).
- [3] K. Hirao, H. Nakano, and K. Nakayama, *J. Chem. Phys.* **107**, 9966–9974 (1997)

## Ru 触媒による水の分解反応に関する理論的研究

(京大院工) 横井勇人, 佐藤啓文

## Decomposition of water by Ru catalyst: theoretical study

(Kyoto Univ.) Hayato Yokoi, Hirofumi Sato

## 【序】

近年、水を分解する触媒 (図 1) が Kohl らにより報告された<sup>1</sup>。反応は中性条件下で進み、まず **1** に水が付加し **2** を生成する。さらに **2** に水が付加し水素が発生し **3** を生じる。ここで **3** に光を当てることで過酸化水素ができ、さらにこれが酸素と水に分解されると実験では示唆されており、その結果 **4** を経由すると考えられている。最後に **4** の H が移動し **1** ができサイクルは完結する。この反応機構を特定し理解することは、水を分解する新たな触媒を創出する上での基礎にもなる。Li らにより **2** から **3** の水素発生過程において、リガンドの H が直接 Ru 上の H と反応し水素が発生する機構や Ru 上の H と水が反応し水素が発生する機構など様々な水素発生機構について報告されている<sup>2</sup>。しかしながらどの反応機構も活性化エネルギーが高く、他に妥当な反応機構が存在すると考えられる。そこで **2** から **3** への反応メカニズムの解明を目的に量子化学計算に基づいて研究を行った。

## 【計算方法】

計算パッケージは Gaussian03, Gaussian09 を、計算方法は DFT(B3LYP)を、基底関数は cc-pVDZ を、Ru に ECP として SDD を、水の溶媒効果を取り込むために PCM 法を用いた。また錯体はエチル基やターシャールブチル基はメチル基に置き換えたモデルを用いた。

## 【結果と考察】

**2** から **3** への新たな反応機構として、Ru 上の CO に OH が移動して COOH を形成した後分解される機構を発見した。具体的には COOH 形成過程、H<sub>2</sub> 発生過程、COOH 分解過程、の3つの過程により構成される。

まず COOH 形成過程では Ru 上の OH が Ru と CO の間に来る遷移状態(2cts)を経て CO 上に移動する反応が起こる。この時 CO-OH 間距離は 3.077 Å、1.636 Å、1.428 Å、と反応の進行に伴い結合が形成されている

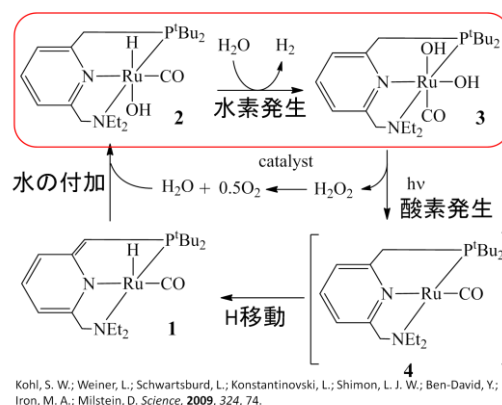


図 1: Ru による水の分解反応

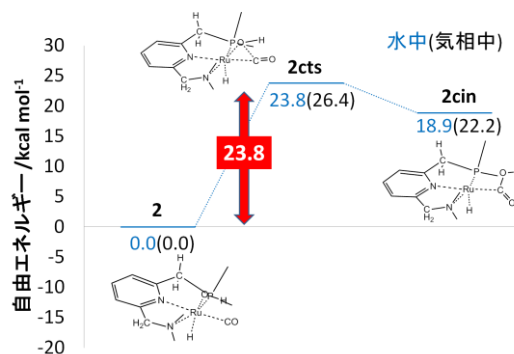


図 2: COOH 形成過程の自由エネルギー変化

ことがわかる。この過程の活性化エネルギーは気相中で 26.4 kcal/mol、水中で 23.8 kcal/mol だった (図 2)。

次に H<sub>2</sub> 発生過程ではエクアトリアルにあった COOH がアキシアルに、アキシアルにあった H がエクアトリアルに移動し、アキシアルにできた空のサイトに水が配位する(2'pre)。そして Ru 上の H と水の H から水素を生成する。

OH の解離、H<sub>2</sub> の生成、Ru-OH 結合の形成、が同時に起こる。このとき Ru-O(H<sub>2</sub>O) は 2.375 Å、2.300 Å、2.172 Å、H(Ru)-H(H<sub>2</sub>O)は 2.678 Å、0.952 Å、0.878 Åと変化し、結合の形成の後 H<sub>2</sub> が解離する。COOH と H 移動の活性化エネルギーは気相中で 8.9 kcal/mol、水中で 10.1 kcal/mol、H<sub>2</sub> 生成の活性化エネルギーは気相中で 8.6 kcal/mol、水中で 11.7 kcal/mol だった (図 3)。

最後に COOH 分解過程では Ru-C(COOH)軸周りに COOH が回転する。その後 CO と OH に解離する遷移状態(2''dcts)を経て OH が Ru 上に移動する。CO-OH 間距離は 1.400 Å、1.602 Å、2.864 Å、Ru-OH(COOH)間距離は 2.800 Å、2.446 Å、2.089 Åと変化する。COOH の回転に必要な活性化エネルギーは気相中で 3.0 kcal/mol、水中で 3.4 kcal/mol、CO と OH の解離に必要な活性化エネルギーは気相中で 3.8 kcal/mol、水中で 13.3 kcal/mol だった (図 4)。

上記の全反応過程で最も大きな活性化エネルギーを要するのは COOH 形成であり、水中で 23.8 kcal/mol だった。これは先行研究の活性化エネルギーよりも 8.2 kcal/mol 小さかった。

### 【結論】

2 から 3 への反応について新たな反応経路を見出した。まず Ru 上の OH が CO 上に移動し COOH を形成する。次に H と COOH のコンフォメーションが変化し、空のサイトに水が配位する。この時、水の H と Ru 上の H 間で結合が形成し H<sub>2</sub> が発生する。最後に COOH が Ru-C 軸周りに回転し、COOH の OH が Ru 上に移動することで 3 になる。この反応における最も大きな活性化エネルギーは従来の反応に比べ 8 kcal/mol 以上低いことがわかった。

### 【引用文献】

1. S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science*, **324**, 74 (2009).
2. J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Soc.*, **131**, 13584 (2009).

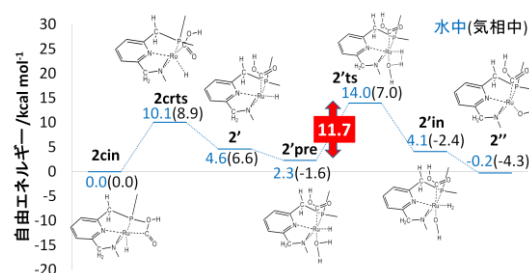


図 3:H<sub>2</sub> 発生過程の自由エネルギー変化

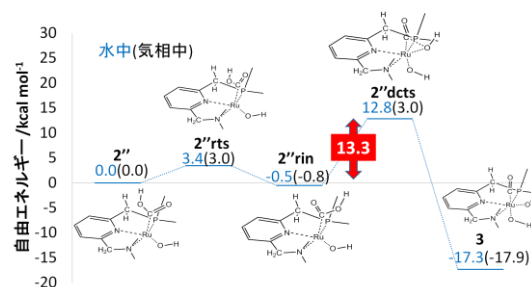


図 4:COOH 分解過程の自由エネルギー変化

## 有機ラジカルを配位子とする Co(II)錯体の磁性に関する理論的研究

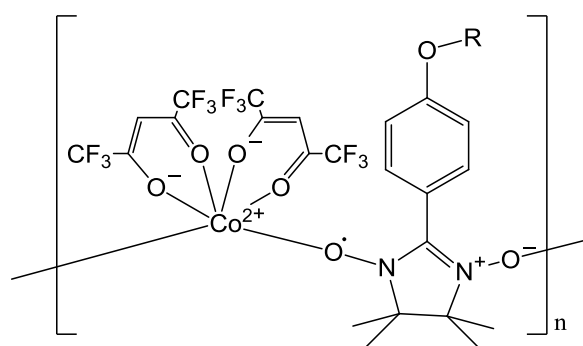
(京都大学) 野口純樹, 佐藤啓文, 中尾嘉秀

## Theoretical Study on Magnetism of Co(II) Complex with Organic-Radical Ligands

(Kyoto Univ.) Junki Noguchi, Hirofumi Sato, Yoshihide Nakao

## 【序】

単一次元鎖磁石(Single Chain Magnet, SCM)は新たなナノサイズ磁石として近年合成が行われ、量子コンピュータなどへの応用が注目されている材料である。中でも、Scheme 1 に示すような有機ラジカル配位子を架橋部に有する  $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]$  (NN = nitronyl nitroxide) は、Co( $S = 3/2$ )と架橋配位子 NN( $S = 1/2$ )間にスピン相互作用が働くことによって、大きなスピン多重度を持つことが知られている。特に R = Bu とした一次元鎖は 2 回らせん軸を持ち、80 K 以下で大きな磁化率上昇が見られる。保磁力は 6 K で 53 kOe と非常に大きいことが明らかにされている<sup>[1]</sup>。本研究ではこの一次元鎖の持つ磁性、及びラジカル架橋配位子が及ぼす影響を理論計算から明らかにすることを目的とする。

Scheme 1.  $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]_n$  の構造

## 【計算方法】

基底関数は Co に SDD の ECP と基底関数を、その他の原子に cc-pVDZ を用いた。計算方法は B3LYP 法を用い、Gaussian 09 で計算を行った。 $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]_n$  の一部分を切り出したモデル **1** ( $n = 1, R = \text{Bu}$ )、**1'** ( $n = 1, R = \text{H}$ )、**2'** ( $n = 2, R = \text{H}$ ) に対して、それぞれ初期構造として X 線構造を用いて H 原子のみを構造最適化した。一次元鎖の Co 側の末端には水分子をキャップし、その H 原子も同様に最適化した。この時のスピン状態は、Broken-Symmetry 法を用いて実験の結果から最安定であることが予測されている電子状態( $S_{\text{Co}} = 3/2, S_{\text{NN}} = -1/2$ )とした。得られた構造で様々なスピン状態での一点計算を行って、2 つの局所スピン間のスピン結合定数  $J$  をハイゼンベルグハミルトニアン  $H = -2\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  で評価した。

## 【結果と考察】

Bu 基を H 基に置き換えた **1'** モデルを使った計算の妥当性を調べるために **1** と **1'** の一点計算の結果を比較した(Table 1)。U と D はそれぞれアップスピンとダウンスピンを表しており、Co と NN 配位子の局所スピンの順に記載している。

Table 1. 1, **1'** の各スピン状態の  $\Delta E, \langle S^2 \rangle$ 

	スピン状態	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle S^2 \rangle$
<b>1</b>	UD	0	3.00
	UU	717	6.04
<b>1'</b>	UD	0	3.00
	UU	721	6.04

低スピン状態と高スピン状態のエネルギー差から金属 - 架橋配位子間のスピン結合定数  $J_{\text{Co-NN}}$  を見積もったところ、**1** では  $-236 \text{ cm}^{-1}$  となり、強い反強磁性相互作用が働いていることが分かった。また、**1'** の計算結果は **1** とよく一致しており、 $J_{\text{Co-NN}}$  の値も  $-237 \text{ cm}^{-1}$  となり近い値が得られたことから、Bu 基は分子のスピン状態にほとんど影響をあたえず、これ以降は、計算コスト削減のために H 基に置き換えた。

Fig. 1 には **1'** の DFT 計算で得られた一電子占有の自然軌道のうち、金属と NN 配位子間の相互作用がある軌道を示した。Co イオンは NN 配位子の  $\pi$  共役面からずれており、Co-O-N の角度は 125 度であるため、2 つの軌道は 1 電子占有される Co の  $3d_{22}$  軌道と NN 配位子の  $\pi$  軌道から生じる結合性と反結合性軌道になっている。それぞれの占有数は 1.21, 0.79 で、Co と NN 配位子は弱い共有結合性を持っており、2 つの局所スピンが反平行になると考えられる。NN 配位子の持つラジカル電子は  $\pi$  共役面全体に分布しており、両端の Co の持つ局所スピンと強く相互作用する。

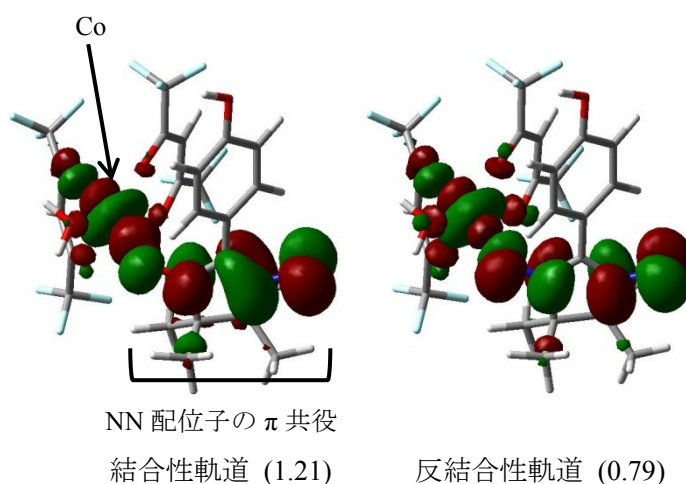


Fig. 1. **1'** の金属と配位子が相互作用した自然軌道

※( )内は占有数

**2'** についての計算結果を Table 2 に示す。スピン状態は結合順に Co, NN, Co, NN の局所スピンのアップダウンを表しており、それぞれのスピン状態のエネルギー差から見積もられる  $J_{\text{Co-NN}}$  は  $-266 \text{ cm}^{-1}$  であった。この値は **1'** の計算から得られた  $J_{\text{Co-NN}}$  と同じ傾向を示しているが、単量体での計算よりも  $29 \text{ cm}^{-1}$  程度小さくなった。2 つ隣の局所スピン同士、つまり Co-Co 間、NN-NN 間のスピン結合定数も計算したところ、 $J_{\text{Co-Co}} = -37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{NN-NN}} = +37 \text{ cm}^{-1}$  となった。これらは  $J_{\text{Co-NN}}$  の値に較べて十分小さく、Co と NN 間にある弱い共有結合による反強磁性相互作用のみが一次元鎖の磁性を支配していると思われる。

単量体ごとの磁気異方性がバルク全体のもつ異方性に及ぼす影響は大きいことが予想されるため、バルクが示す磁性の起源を明らかにする上で、単量体の示す異方性が重要と考えられる。より高精度の CASCI 計算による考察については当日報告する。

## 【文献】

[1] N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 24.

Table 2. **2'** の各スピン状態の  $\Delta E$ ,  $\langle S^2 \rangle$

スピン状態	$\Delta E (\text{cm}^{-1})$	$\langle S^2 \rangle$
UDUD	0	7.91
UDDU	505	3.97
UUUD	1635	12.94
UUUU	2397	20.08



2P121

## 遷移金属二核錯体のジラジカル性と第二超分極率に対する 配位子効果の理論的研究

(阪大院基礎工) 井上雄大、山田大志、重田育照、中野雅由

Theoretical study on the ligand effects on the diradical character and the second hyperpolarizability of dinuclear transition metal complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Yudai Inoue,

Taishi Yamada, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】我々は、新たな非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案し、「中間のジラジカル性を有する開殻一重項分子系の第二超分極率( $\gamma$ )は、閉殻分子系や完全開殻分子系に比べて著しく増大する」という原理を量子化学を用いて明らかにし、これに基づく開殻非線形光学材料の設計を行っている[1,2]。

最近、我々は開殻系として縮環共役炭化水素系だけでなく、金属-金属結合を有する一重項多核遷移金属錯体に注目している。この種の錯体では d-d 軌道相互作用により多重結合が形成されるが、その実質的な結合次数は形式的なものより小さいことが知られており、開殻一重項性を示すことが示唆される。以前我々は、金属-金属結合の開殻一重項性が三次 NLO 物性に及ぼす効果を検討するため、配位子のない様々な遷移金属二核系において結合の開殻性と静的 $\gamma$ の相関を検討した[3]。この系は図 1 に示すような d-d 軌道相互作用により  $dX$  軌道( $X = \sigma, \pi, \delta$ )を形成し、それぞれの軌道がジラジカル性を示す。各軌道のジラジカル性と系の  $\gamma$  及び各軌道の寄与を検討した結果、系の  $\gamma$  は金属間の結合距離に著しく依存し、大きな  $\gamma$  を示す結合距離領域では中間ジラジカル性をもつ  $d\sigma$  軌道が主寄与であることが明らかになった。

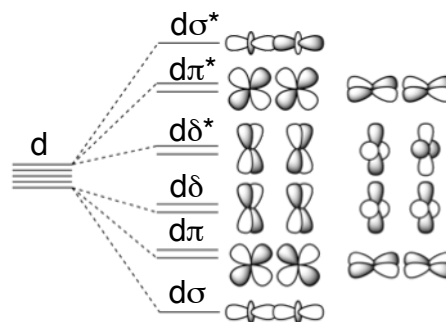


図 1. d-d 軌道相互作用図

一方、これまでに検討された遷移金属錯体では金属-配位子間の電荷移動効果が NLO 物性の増大に寄与することが指摘されており、同様にこれらの効果は金属-金属結合のジラジカル性にも大きく影響することが予想される。そこで本研究では遷移金属二核錯体モデルについて、配位子のない系との比較を通して、金属-配位子間の相互作用がジラジカル性や第二超分極率  $\gamma$  に及ぼす効果を明らかにする。

【モデル系・計算手法】本研究では一つの  $d\sigma$  結合、二つの同等な  $d\pi$  結合を持ち形式的に 3 重結合を形成する  $\text{Re(IV)}_2$  系とこの系に 8 つの F 原子がエクアトリアル位に配位した  $\text{Re(IV)}_2\text{F}_8$  錯体を検討する。

Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 錯体の構造最適化には B3LYP 法を用いた。また d 軌道における開殻性の指標となるジラジカル因子 $y(dX)$ 、 $X = \sigma, \pi$ は PUHF 法による自然軌道の占有数から、系の静的  $\gamma$  の結合軸方向成分は UCCSD 法で求めた外部電場存在化でのエネルギーから有限場法により算出した。これらの計算において、Re 原子に対しては Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論的基底関数 SDD を使用し、F 原子には 6-31G\*を用いた。そして様々な金属核間結合距離( $R$ )において  $y$  と  $\gamma$  を算出した。ただし、Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 錯体の場合は金属-配位子間の距離、角度は錯体の構造最適化で得られた平衡構造での値で固定し、金属核間距離のみ変化させた。

**【結果と考察】**図 2、図 3 にそれぞれ Re(IV)<sub>2</sub>、Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> の  $y$  と  $\gamma$  の金属核間距離( $R$ )依存性を示す。考慮した核間距離領域では両系ともに  $y(d\pi) > y(d\sigma)$  であるが、配位子が存在することで  $d\sigma$ 、 $d\pi$  の両ジラジカル性が低下することが判明した。これは配位子-金属間の相互作用による、配位子から金属-金属結合への電子移動が原因であると考えられる。配位子なしの場合と同様に、 $d\sigma$  軌道のジラジカル因子が中程度の領域で  $\gamma$  の増大が見られたが、錯体系では同じ核間距離でのジラジカル性の低下に伴い、最大の  $\gamma$  値を与える核間距離は 3.0Å から 3.6Å に伸び、その結果、 $\gamma$  の最大値も配位なしの場合 (2550a.u.) から約 7 倍の 17357a.u. に達した。図 4 に Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> における  $\gamma$  の最大値を与える  $R = 3.6\text{\AA}$  での  $\gamma$  密度図を示す。この図からもエクアトリアル位に配位子をもつ錯体の  $\gamma$  に対する主寄与は中間ジラジカル性をもつ  $d\sigma$  軌道であることがわかる。詳細は当日報告する。

**【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**, 033011 (2007). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012).

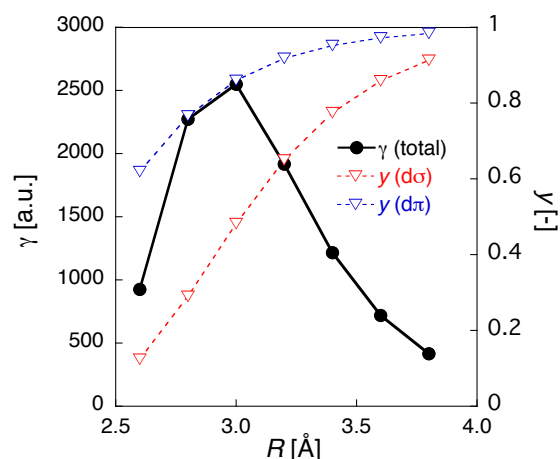


図 2. Re(IV)<sub>2</sub>系における  $y(dX)$  と  $\gamma$  の  $R$  依存性

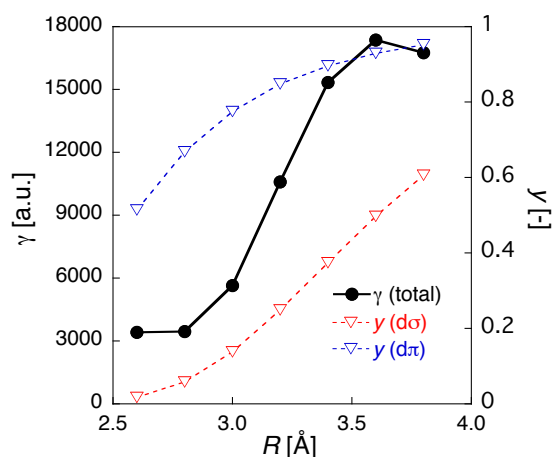


図 3. Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 錯体における  $y(dX)$  と  $\gamma$  の  $R$  依存性

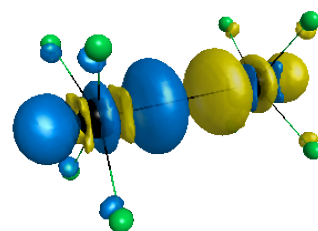


図 4. Re(IV)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 錯体における  $R = 3.6\text{\AA}$  での  $\gamma$  密度図 (青：負の  $\gamma$  密度、黄色：正の  $\gamma$  密度)

## 大きな系に適用可能な励起状態計算に関する理論的考察

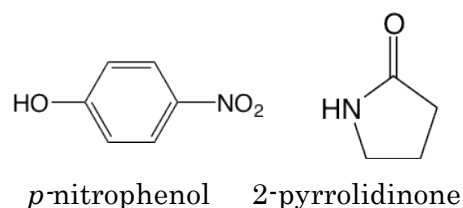
(名大院理) 臼井 孝介, 横川 大輔, イレ ステファン

## Theoretical study of excited states valid for large systems

(Nagoya Univ.) Kosuke Usui, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle

【序】クロミズムを示す分子は、外部刺激に応答して電子状態、光物性を変化させるため、分子材料として魅力的である。近年は情報記録材料やスイッチング材料としての利用が試みられている。一方、理論の分野では量子化学計算を利用した分子の励起状態計算の手法が広く用いられるようになってきた。量子化学計算を利用した分子デザインや解析は、実験効率の向上、分子合成のモチベーションとして非常に価値が高い。しかし、精度と計算コストのジレンマから、これまではモデル系を扱うことが多かった。そこで本研究ではプローブとして利用可能な『ソルバトクロミズム分子』に着目し、より実在に近い系の励起状態計算を行った。具体的には量子力学、統計力学的手法を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法[1]により、溶媒構造を含めた議論を試みた。

【方法】モデル分子として *p*-nitrophenol (PNP) とそのアニオン(PNP<sup>-</sup>)を採用した。気相 (GAS) に加え、RISM-SCF-SEDD 法を用いて H<sub>2</sub>O (W) 中、2-pyrrolidinone (PYR) 中で構造最適化、エネルギー



計算を行った。Cs(PNP<sup>-</sup>は C<sub>2v</sub>)対称の下、B3LYP / 6-31G(d)で構造最適化を行い、基底関数 aug-cc-pVDZ の CASSCF(10, 12)に動的電子相関を考慮した MRMP2 法で一点計算を行った。計算パッケージは GAMESS を用いた。

【結果と考察】PNP の基底状態、励起状態計算から励起エネルギー  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  (表 1)を算出した。表 2 の双極子モーメントと対応させてみると、W 中の双極子モーメントは S<sub>0</sub> から S<sub>1</sub> にかけて大きく変化しているが、 $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  は 3 つの系でほぼ同じだった。この結果からは溶媒効果が  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  にどう影響するかは判断できなかった。そこで式

表 1. ( kcal/mol )

	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{dist}$	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{gas/sol}$	$\Delta \Delta \mu_{S_0 \rightarrow S_1}$
GAS	101.57			
PYR	101.77	-13.46	12.38	1.29
W	102.39	0.51	0.24	0.07

表 2. ( Debye )

	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>
GAS	4.37	4.39
PYR	5.54	5.73
W	6.24	7.41

(1)にしたがってエネルギーの分割を行い、溶媒効果を解析した。

$$\Delta E_{S0 \rightarrow S1} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist} + \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol-gas} + \Delta \Delta \mu_{S0 \rightarrow S1} + \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas} \quad \dots \quad (1)$$

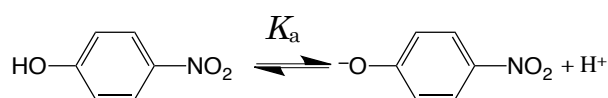
ここでは”構造/状態”という表記を使い、(例:  $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas}$  は S0、S1 のそれぞれに対して溶媒中で構造最適化を行い、その構造を使った気相中、つまり溶媒を考慮しない状態で一点計算したときの S1-S0 間のエネルギー差を表す) 式(1)右辺の各項を

$$\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas} - \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas/gas}, \quad \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol-gas} = \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/sol} - \Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{sol/gas}, \quad \Delta \Delta \mu_{S0 \rightarrow S1} = \Delta \mu_{S1} - \Delta \mu_{S0},$$

$\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas}$  (気相中での励起エネルギー) と定義した。式(1)右辺の第 1~3 項の計算値を表 1 に示す。PYR 中では  $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{dist}$  が大きい、その分を  $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}^{gas/sol}$  でほぼ相殺している。W 中については PYR 中と比べて全体的に変化が小さい。以上から  $\Delta E_{S0 \rightarrow S1}$  の値は各系でほぼ同じであるため溶媒効果を評価できないが、エネルギーの各成分を見ると溶媒によって寄与は大きく異なるという結果を得た。

PNP には平衡(Scheme 1)が存在する。

実験で PNP, PNP<sup>-</sup> はそれぞれ 317nm、405nm に吸収を持ち、pH が平衡を支



Scheme 1

配する。そこで W 中で pH による吸収特性変化の再現を試みた。Boltzmann 分布から  $K_a = \exp(-\beta \Delta G)$ 。Shields らの報告[2]に従い  $G_{sol}(\text{H}^+) = -269.0 \text{ kcal/mol}$  を利用すると、 $pK_a$  は 5.8 (実験値: 7.2) となった。水中で PNP、PNP<sup>-</sup> の吸収波長を計算し、それぞれ 279nm、644nm を得た。

Gauss 関数を用いてそれぞれの pH に対応する吸収スペクトル(図 1)を描いた。実験値と比べて吸収波長の差が大きいのは課題だが、PNP と PNP<sup>-</sup> の吸収波長の位置関係と pH 変化に伴う吸収強度の変化を再現できた。

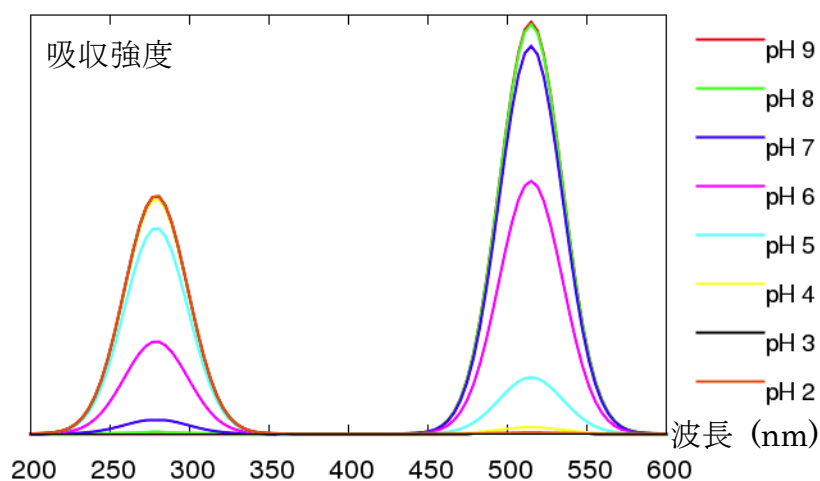


図 1. pH 変化に対する吸収スペクトル

【参考文献】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, J. Chem. Phys. **126**, 244504 (2007).
2. Matthew D. Liptak, Kevin C. Gross, Paul G. Seybold, Steven Feldgus, and George C. Shields. J. Am. Chem. Soc. **124**, 6421 (2002)

2P-123

## **An examination of exchange-correlation functionals in solid-state calculations**

(Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi) A. Chutia and T. Tsuneda

### **[Introduction]**

Density functional theory (DFT) raises the stakes in quantum chemistry in predicting and designing reactions and materials, because sophisticated exchange-correlation functionals have been developed for investigating large and complicated systems. However, conventional functionals represented by PBE have still been used in many solid state calculations, because these functionals tend to give even better band gaps for semi-conductors than those of sophisticated functionals with much less computational time. Kresse et al. actually suggested that LDA and GGA functionals slightly underestimate the band gaps of semi-conductors, while long-range corrected (LC) LDA functional significantly overestimate these band gaps.<sup>1</sup> However, note that LDA and GGA functionals always significantly underestimate the band gaps of insulators that are accurately reproduced by LC functionals. This appears to indicate that LC functionals lack something to give accurate band gap energies of semi-conductors and error cancellation causes the better band gaps for LDA and GGA functionals. In this study, we investigate the barrier gap energies of solids thoroughly by calculating them with various functionals, basis sets, and calculation models to make clear the reason for the band gap behaviors.

### **[Computational details]**

The Kohn-Sham calculations of solid state properties are performed using DMol<sup>3</sup> and the development version of Gaussian09 (G09), and Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) programs. DMol<sup>3</sup> calculations are carried out using DNP (double numerical plus polarization) basis set with various types of functionals and 20×20×20 Monkhorst-Pack like *k*-point grids. To further extend this work to study the LC functionals, we also perform preliminary calculations using the development version of G09 program. Pure LDA and GGA calculations are performed using SVWN and SPW LDA, BOP, BLYP, BP, BP(VWN), PBE and PW91 GGA and semi-empirical HCTH exchange-correlation functionals. All the calculations on G09 program are performed using 6-31G and SDDALL basis sets. We also examine band calculations with plane wave basis set on the VASP program.

## [Results and discussion]

Figure 1 displays the deviations of band gap energies calculated on DMol<sup>3</sup> program from the experimentally-predicted values. As previously suggested, the figure shows that LDA and GGA functionals slightly underestimate band gap energies. However, we found that there are

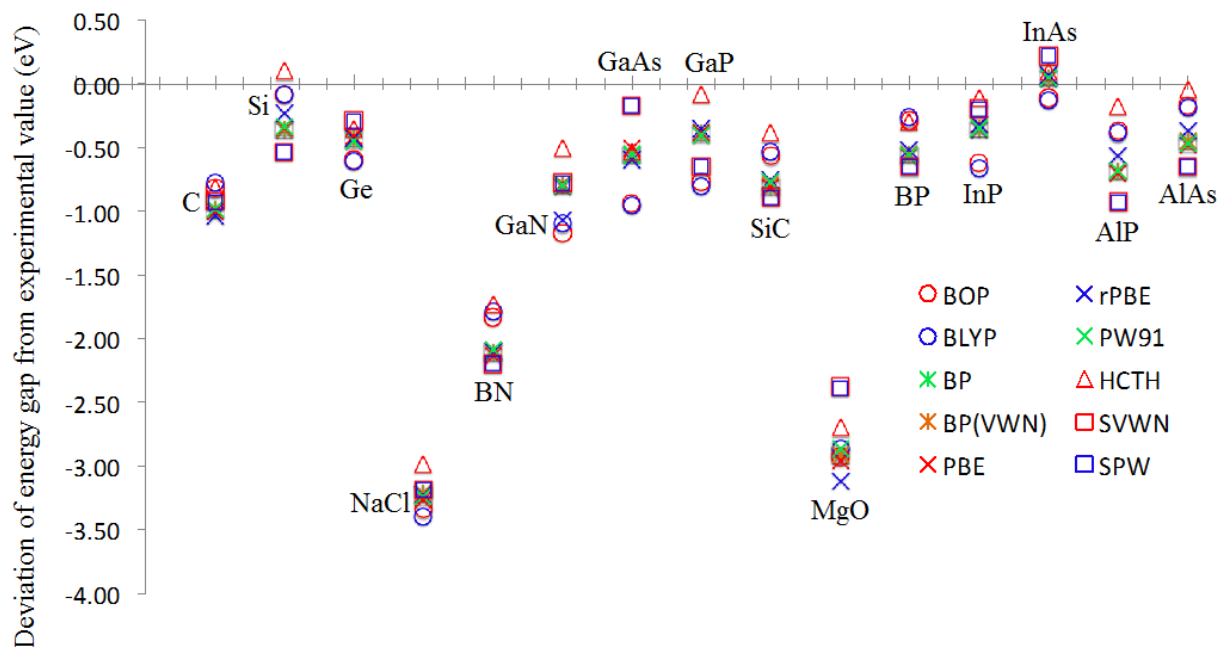


Fig. 1. The deviation of the band gap energies of various crystals calculated on Dmol<sup>3</sup> in eV. systematic differences in the errors of the small band gaps for Ge and Sn crystals and Ga and In alloys: Functionals using PW91, PBE, and LDA correlation functionals provide better band gaps than others. The difference between them comes from exchange interactions, which are included as “parallel-spin correlation” in these correlation functionals.<sup>2</sup> That is, exchange interactions significantly affect band gap energies for near-degenerate bands. We therefore suppose that the near-degeneracy effects neglected in conventional functionals may be partly compensated by exchange interactions in LDA, PBE and PW91 correlation functionals, while these correlation functionals are usually used in band calculations. This result suggests the significance of near-degeneracy effects in solid state bands. We will further discuss the characteristics of band gap energies and other solid state properties in the presentation.

## [References]

1. I. C. Gerber, J. G. Angyan, M. Marsman, and G. Kresse, J. Chem. Phys. 127, 054101, 2007.
2. 「密度汎関数法の基礎」常田貴夫著 (講談社) .

## 高分子化合物の陽電子ドップラー拡がり測定に関する理論的解析

(横浜市立大学) 小柳 勝彦、北 幸海、立川 仁典

### Theoretical analysis of positron Doppler broadening measurement of polymers

(Yokohama City University) Katsuhiko Koyanagi, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【はじめに】

陽電子は、電子と同質量、同スピン、そして正電荷(+1)を持っている。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅をする前に、原子・分子に吸着される陽電子複合体の形成反応や、電子と陽電子から成る水素様原子であるポジトロニウム(Ps)の形成など、様々な反応を起こすことが実験的に知られている[1]。また、陽電子ドップラー拡がり測定および陽電子対消滅寿命測定は、陽電子と電子との対消滅 $\gamma$ 線のスペクトルと対消滅寿命を測定することで、物質中の空孔近傍の化学的環境を直接解析可能な手法であり、主に材料科学分野において既に数多くの実験的研究が行われている。

近年、佐藤らは様々な高分子化合物に対して、その高分子に含まれる元素の種類によって、Sパラメータと $o$ -Ps存在比の相関関係が異なることを報告した[2]。ここで、Sパラメータとは、対消滅 $\gamma$ 線の全スペクトル領域とSパラメータ領域の比で与えられる量であり、対消滅電子の持っていた運動量を反映している。すなわち、Sパラメータが大きいものは、対消滅電子の運動量が大きいことを示している。図1に佐藤らによって測定された、Cグループ(組成にC原子、H原子のみを含む高分子化合物群)、Oグループ(組成にO原子を含む高分子化合物群)、Fグループ(組成にF原子を含む高分子化合物群)に対するSパラメータと $o$ -Ps存在比の相関関係を示した。彼らはSパラメータの大きさは $S(F) < S(O) < S(C)$ となることを報告しているが、このような包含元素によるSパラメータの変化に関する理論的詳細は未だ明らかになっていない。

そこで本研究では、高分子化合物に対するドップラー拡がり測定における、Sパラメータの包含元素依存性の詳細を明らかにすることを目的に、第一原理計算による理論的解析を行った。具体的には陽電子が、最外殻電子のみならず全ての価電子とも相互作用するという仮定の下、分子軌道法を用いて得られた価電子帯の軌道エネルギーの平均値および、各軌道における電子の運動エネルギーの平均値についてSパラメータとの相関関係を解析した。

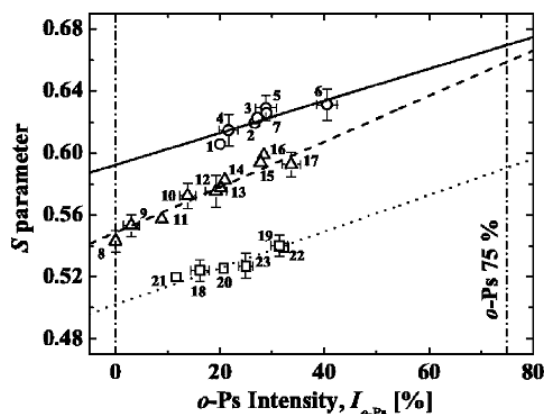


図1 Sパラメータと $o$ -Ps存在比との相関関係、○:Cグループ、△:Oグループ、□:Fグループを示している[2]

## 【方法】

高分子化合物のモデル分子を設計し、それらの価電子帯の軌道エネルギーの平均値および、各軌道における電子の運動エネルギーの平均値を解析した。高分子の重合度や立体配座によって各平均値に大きな変化は見られないことを確認し、単量体の各平均値についてSパラメータとの相関関係を解析した。本研究において計算はHF/6-31G(d)レベルで行った。

## 【結果】

図2に佐藤らによって測定されたSパラメータと、対応するモデル分子の分子軌道(価電子帯)における電子の運動エネルギーの平均値( $KE_{ave}$ )との相関関係を示した。図中で◇印はCグループ、△印はOグループ、□印はFグループを示している。

グループ間に対して $KE_{ave}$ とSパラメータの関係に着目すると、まず平均運動エネルギーの順序は $KE_{ave}(C) < KE_{ave}(O) < KE_{ave}(F)$ という傾向が得られた。これは、価電子帯の軌道エネルギーの平均値に対しても同様の傾向であった。一方、佐藤らの報告によるSパラメータの傾向は $S(F) < S(O) < S(C)$ であり、 $KE_{ave}$ が小さい分子は大きなSパラメータを持つということがわかる。電気陰性度の高い元素が包含されることで価電子の束縛エネルギーが高くなり、その結果として生じる運動エネルギーの増大が、各グループに特徴的なSパラメータを与えていると考えられる。一方、グループ内では、Sパラメータと $KE_{ave}$ の間に強い相関関係は見られないため、同じ元素を含む高分子化合物のSパラメータの違いを明らかにするためには、陽電子の対消滅率等を考慮したより詳細な理論的解析が必要不可欠であると考えられる。

その他詳細は当日発表を行う。

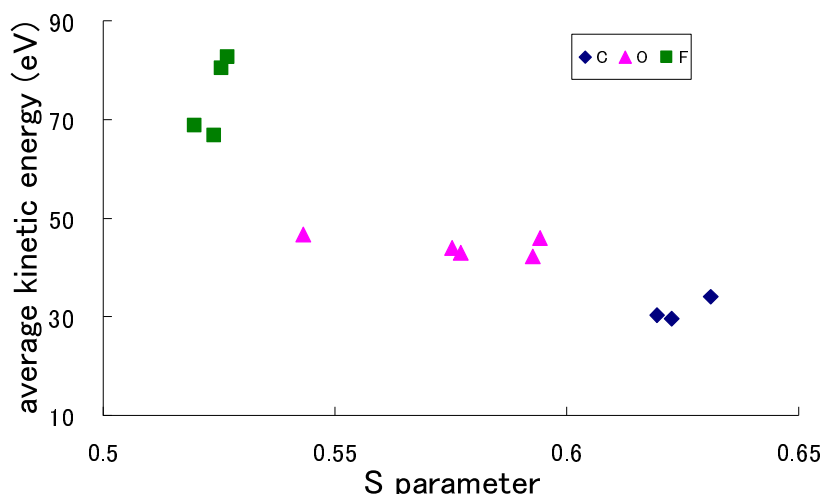


図2 Sパラメータと価電子帯の電子の運動エネルギーの平均値との相関関係、◇:Cグループ、△:Oグループ、□:Fグループを示している。

## 【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学, 日本アイソトープ協会 (1993). [2]K. Sato *et al*, Phys. Rev B, **71**, 012201 (2005).



2P125

## 量子モンテカルロ法による 極性分子の陽電子複合体に関する理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) 山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

### Quantum Monte Carlo study of positronic polar molecule

(Yokohama City Univ.) Yurika Yamada, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

#### 【序】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突することにより対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅へ至るまでに、原子や分子のイオン化および励起、ポジトロニウム(陽電子と電子の一時的な束縛状態)の形成、そして陽電子複合体(陽電子と原子・分子から成る一時的な束縛状態)の形成等が起こりうると示唆されているが、その基礎的性質は十分に理解されていない。しかし、陽電子複合体の寿命は非常に短いため、物質中における陽電子の振る舞い(特に陽電子複合体の詳細)を実験から明らかにすることは困難であり、その解明に対しては第一原理計算等を用いた理論的解析が期待されている。

Crawford は 1.625 debye 以上の双極子モーメントを持つ極性分子は、その双極子場に陽電子を一つ吸着可能であることを理論的に示唆している[1]。ホルムアルデヒド分子( $\text{CH}_2\text{O}$ )は、この閾値以上の双極子モーメント(2.85 debye)をもつため、陽電子複合体の形成が予測されているが、その実験的証拠はこれまで報告されていない。一方、Strasburger は配置間相互作用(CI)法に基づいた理論的解析により、ホルムアルデヒドの陽電子親和力 (PA, 陽電子の束縛エネルギー) を報告している[2]。しかしながら、小規模な CI 計算では陽電子複合体に特有の多体効果(電子-陽電子相関)を高精度に評価することが困難であるため、定量的に信頼できる PA を得るためには、より高精度な第一原理法による解析が必要不可欠である。

陽電子複合体の諸性質を精密に解析可能な手法としては explicitly correlated Gaussian (ECG) 基底関数を用いた変分計算、および量子モンテカルロ (QMC) 法が知られている。ECG 計算は  $[\text{H}; e^+]$  等の小さな系に対して変分的に最も精密な結果を与えるが[3]、その莫大な計算コストのため、適用範囲は極めて小規模な系に限られている。一方、QMC 法は ECG 計算と同程度の計算精度を有しながらも、その計算コストは ECG 計算と比較して小さく、大規模な陽電子複合体へも適用可能である。そこで本研究では、ホルムアルデヒド分子の陽電子吸着能を精密に予測することを目的に、QMC 法による陽電子親和力の理論的解析を行った。

#### 【計算手法】

ホルムアルデヒド分子の陽電子親和力は次式より算出した：

$$\text{PA}(\text{CH}_2\text{O}) = E(\text{CH}_2\text{O}) - E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$$

ここで、 $E(\text{CH}_2\text{O})$ および  $E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$ はそれぞれホルムアルデヒド分子およびその陽電子複合体

の変分エネルギーである。本研究では、変分モンテカルロ (VMC) 法および拡散モンテカルロ (DMC) 法という二種類の QMC 法により、これら変分エネルギーの精密算定を行った。まず、ホルムアルデヒド分子の構造最適化を CCSD/aug-cc-pVTZ レベルにおいて行い、この分子の平衡構造を決定した。また、ホルムアルデヒド分子への陽電子の吸着による構造変化は非常に小さいと仮定し、陽電子複合体に対しても同一の平衡構造を用いた。QMC 計算における試行波動関数は Slater-Jastrow 型とし、Slater part の生成には Hartree-Fock (HF) 法 (電子基底: aug-cc-pVTZ, 陽電子基底: 12s9p3d1f GTFs) を用いた。Jastrow 因子には二体項 (電子-電子、電子-核、電子-陽電子、陽電子-核項) および三体項 (電子-電子-核項) を導入し、変分パラメータは分散最小化法により最適化を行った。

## 【結果】

Table 1 にホルムアルデヒド分子およびその陽電子複合体の変分エネルギー、そしてホルムアルデヒド分子の陽電子親和力を示した。HF 法による PA は、Strasburger が報告している CI 計算と定性的には同じであるが、定量的には非常に過小評価している。従って、陽電子親和力の算定に対しては、相関効果 (特に電子-陽電子相関) を取り込むことが非常に重要である。一方、VMC 計算は一般的に CI 法よりも良い変分エネルギーを与えるが (回収した相関エネルギーの量が CI 法よりも大きい)、陽電子親和力の値は定性的にも誤っている。これは用いた試行波動関数の“拙さ”に起因しており、Jastrow 因子による相関エネルギーの回収が不十分であったために生じたと考えられる。同様の結果が HCN 分子に対しても報告されているが [4]、DMC 計算による相関エネルギーの精密評価により改善可能である。

DMC 法を用いたより精密な解析結果は当日発表を行う。

**Table 1** ホルムアルデヒド分子とその陽電子複合体の変分エネルギー、および陽電子親和力 (PA)

	$E(\text{CH}_2\text{O})$ [hartree]	$E(\text{CH}_2\text{O}; e^+)$ [hartree]	PA(CH <sub>2</sub> O) [eV]
HF	-113.913989	-113.914008	0.00053
VMC	-114.3494(17)	-114.3446(18)	-0.13(7)
CI <sup>a</sup>			0.0186

<sup>a</sup>: Ref. [2]

## 【参考文献】

- [1] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [2] K. Strasburar, Struct. Chem. **15**, 415 (2004). [3] J. Mitroy, Phys. Rev. A **73**, 054502 (2006). [4] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009).

## 2P-126

### DFT study of colorimetric fluoride ion sensing by the heterodinuclear main-group/transition-metal complexes through allosteric coordination

(Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University) Wei Guan, Shinichi Yamabe, Shigeyoshi Sakaki\*

#### [Introduction]

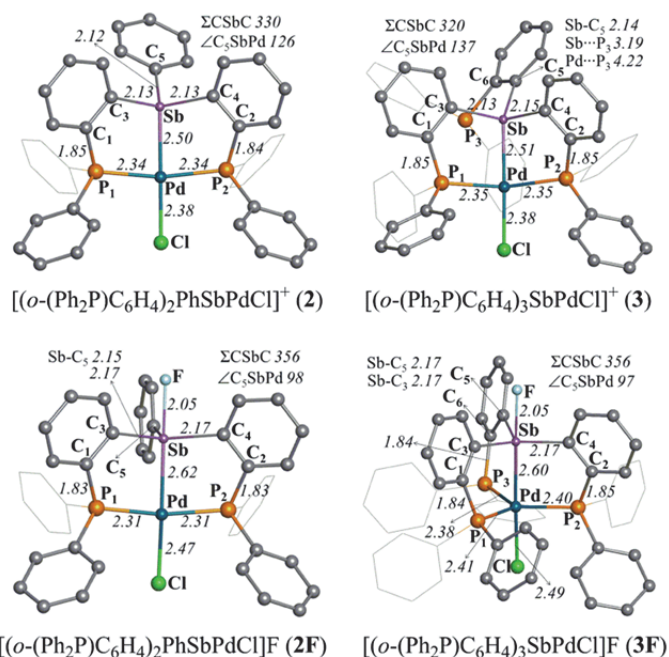
Fluoride anion plays a crucial role in biological process and daily life. However, excessive intake will lead to dental and skeletal fluorosis and even osteosarcoma. Taking into account these adverse effects of fluoride anion, the recognition and sensing of fluoride anions are necessary. For a potential fluoride chemosensor, such factors as large ion affinity, high selectivity, visible photophysical response, and hydrolytic stability must be satisfied. Recently, Wade et al. synthesized and characterized a dinuclear stibine–palladium complex  $[(o\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbPdCl}]^+$  with high selectivity and visual recognition for  $\text{F}^-$  anion.<sup>1</sup> Although the colorimetric fluoride sensing properties have been investigated by X-ray diffraction, NMR spectroscopy, and UV/vis spectra, there are several important questions: What is the origin of high selectivity for  $\text{F}^-$  anion? What role does the transition-metal play in sensing  $\text{F}^-$  anion? What is the sensing mechanism that really controls the observed color change process? With these questions, we will present systematic DFT calculations on a series of selected and designed heterodinuclear main-group/transition-metal complexes  $[(o\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{M}^1\text{M}^2\text{Cl}]^+$  ( $\text{M}^1 = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{M}^2 = \text{Pd}$  and  $\text{Pt}$ ); see Figure 1.

#### [Computational methods]

All calculations were performed with the Gaussian09 program package at the DFT level in both gas phase and dichloromethane solvent, where the PBE0 hybrid functional was used throughout. The nature of each stationary point was verified by harmonic vibrational frequency calculation. Two kinds of basis set system were employed here. In basis set I (BS-I), (541/541/211/1) and (21/21/1) basis sets were employed with Los Alamos ECPs for transition metals (Pd and Pt) and main group heavy atoms (As, Sb and Bi), respectively. For C, H, O atoms, 6-31G(d) were employed, and 6-31+G(d) were used for P and halogen (F, Cl, Br) atoms. All of the TDDFT calculations were carried out with a larger basis set system (BS-II). In BS-II, (5311/5311/211/1) basis set was employed for Pd and Pt with the same Los Alamos ECPs, while aug-cc-pVTZ was used for main group atoms (As, Sb, Bi) with relativistic ECPs. cc-pVDZ basis sets were used for C, H, and O atoms, and aug-cc-pVDZ basis sets were employed for P and halogen atoms.

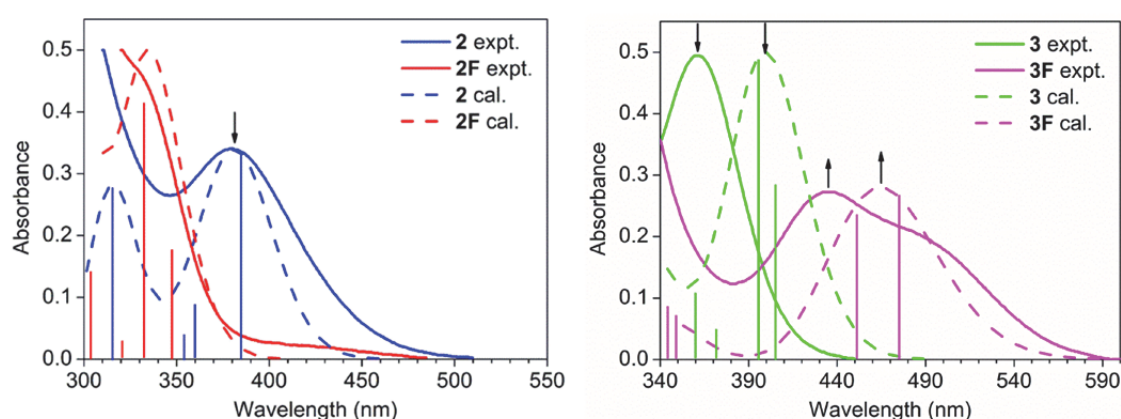
#### [Results and Discussion]

In complexes **2** and **3**, the Pd center takes a four-coordinate planar structure, in which the three-coordinate Sb center interacts with the Pd center. In the fluoride ion-capturing process, the Sb center changes to a five-coordinate system, indicating that the Sb takes hypervalent electronic structure (**2F** and **3F** in Figure 1). In addition, the Pd center of **3F** becomes five-coordinate



**Figure 1.** Optimized structures and selected geometric parameters of **2**, **2F**, **3** and **3F** calculated at PCM( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/PBE0/BS-I level (bond lengths and angles in angstroms and degrees, respectively). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

trigonal-bipyramidal structure by one more coordination of phosphine P<sub>3</sub>. Complex **3** presents a strong capturing ability for F<sup>-</sup> anion;  $\Delta E = -15.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, where  $\Delta E$  represents the potential energy change by the F<sup>-</sup>-adduct formation (Table 1). It is noted that this kind of hetero-dinuclear compound possesses higher selectivity for F<sup>-</sup> anion than such other anions as Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup> (Table 1). Cooperation between the intramolecular acid-base interaction (M<sup>1</sup>⋯P<sub>3</sub>) and coordination interaction (M<sup>2</sup>⋯P<sub>3</sub>) controls the change of coordination structure at the M<sup>2</sup> center, which plays a crucial role in the colorimetric response for F<sup>-</sup> anion (Figure 2). For instance, the conversion of **2** to **2F** decreases the absorption band around 380 nm but provides a new peak around 330 nm, as experimentally observed<sup>1</sup> (Figure 2). The conversion of **3** to **3F** quenches the absorption band around 400 nm, but provides a new absorption peak around 475 nm. This is assigned as Pd-based ligand-field transition (LFT:  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  and  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ ); in our calculations, these two excitations occur at nearly the same energy. It is noted that a five-coordinate **3F** induces intense LFT, which is important for hyperchromic effect. Besides, the introduction of heavy-main-group element Bi causes bathochromic shift in the absorption spectra, while the replacement by late-transition-metal Pt makes the spectra blue shift.



**Figure 2.** Comparison of experimental and calculated absorption spectra of systems **2** and **3** upon binding F<sup>-</sup> anion by PCM(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/TD-PBE0/BS-II level. Experimental data see ref. 1.

We tried to understand theoretically the sensing performance of such complexes for hydrated fluoride at different extents [F<sup>-</sup>⋯(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n = 1-3) instead of a naked F<sup>-</sup> anion. In the presence [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup> and the phenyl ligands around F<sup>-</sup> anion, the maximum number of water molecules interacting with F<sup>-</sup> anion is 2. The strong interaction between water molecules and F<sup>-</sup> anion makes the F<sup>-</sup> anion-capturing process of **3** gradually difficult. However, the F<sup>-</sup> adduct formation is exothermic, indicating that **3** also possesses good ability for F<sup>-</sup>-capturing from aqueous solution. The presence of two water molecules leads to the formation of four-coordinate complex without P<sub>3</sub> coordination, which makes colorimetric sensing of **3** for hydrated fluoride become not obvious.

**Table 1.** Proposed anionic capturing reactions and the reaction energies ( $\Delta E$ , in kcal mol<sup>-1</sup>) calculated at PCM/PBE0/BS-II/PCM/PBE0/BS-I level (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as solvent).

	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	reaction	( $\Delta E$ )
(1)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]F → <b>3F</b> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-15.5
(2)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]F → <b>3F</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-13.8
(3)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]Cl → <b>3Cl</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	6.0
(4)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]Br → <b>3Br</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	4.3
(5)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]CN → <b>3CN</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-9.9
(6)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]SCN → <b>3SCN</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	3.1
(7)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]F·H <sub>2</sub> O → <b>3F·H<sub>2</sub>O</b> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-14.0
(8)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]F·2H <sub>2</sub> O → <b>3F·2H<sub>2</sub>O</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-11.5
(9)	Sb	Pd	[ <b>3</b> ]BMe <sub>4</sub> + [NMe <sub>4</sub> ]F·3H <sub>2</sub> O → <b>3F·3H<sub>2</sub>O</b> <sup>a</sup> + [NMe <sub>4</sub> ]BMe <sub>4</sub>	-11.6

<sup>a</sup> Four-coordinate structure around Pd.

#### [Reference]

1. Wade, C. R., Ke, I.-S., Gabbai, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 478–481.

## 2P127

### B,N ドープしたカーボンナノリボンの酸素還元反応に関する量子化学計算

(<sup>1</sup> 北大院総合化学、<sup>2</sup> 北大院理) 山下 貴司<sup>1</sup>、Gao Min<sup>2</sup>、Andrey Lyalin<sup>2</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>

### Quantum chemical calculations of oxygen reduction reaction on the carbon nanoribbon doped with nitrogen and boron

(Hokkaido Univ.) Takashi Yamashita, Gao Min, Andrey Lyalin, and Tetsuya Taketsugu

#### 【研究背景】

PEFC (固体高分子形燃料電池) などの燃料電池の電極触媒では主に白金が用いられているが、白金は高価であり、更に微量の一酸化炭素存在下で容易に活性を失ってしまうなどのデメリットを持つ。加えて燃料電池のアノードとカソードを比較した場合、反応速度はカソード側の方が圧倒的に遅く、アノードに比べカソードでの反応には多くの白金触媒が必要となるため、カソード側の電極触媒の開発が課題となっている。そこで現在、白金触媒の代替触媒として注目を集めているのがカーボンアロイ材料である。カーボンアロイ材料には、ナノチューブや二次元の周期構造を持つグラフェンに窒素をドーピングしたものが含まれる。これらの材料が酸素還元能を示す要因として、ドナーやアクセプターとなる原子のドーピングやカーボンダイマー欠陥などが鍵を握ると考えられ、第一原理シミュレーションに基づく理論計算も行われているが<sup>[1][2]</sup>、詳細なメカニズムは未解明である。

本研究ではカーボンアロイ触媒の反応機構への洞察を得ることを目的とし、一次元の周期構造をもつカーボンナノリボンについて一部の炭素を窒素やホウ素に置換したモデルを想定して、酸素分子が吸着して最終的に水分子まで還元される過程を理論計算によりアプローチする。

#### 【計算方法】

ベンゼン環 3 つ分の幅を持つカーボンナノリボンについて、端の炭素原子を窒素原子に置換した系と炭素原子 2 つを窒素原子とホウ素原子に置き換えた系を想定し、周期境界条件により一次元の周期性を考慮した DFT 計算により構造最適化を行い、酸素分子の吸着過程を調べた。ドーピングした窒素原子の周辺に吸着させ、吸着構造、吸着エネルギーの比較を行い、さらに Bader 電荷解析法により各原子の正味電荷とスピン密度を調べた。DFT 法の汎関数には GGA/Wu-Cohen、基底関数には数値局在基底 (DZP) を用い、計算プログラムは SIESTA を利用した。

#### 【結果と考察】

Ikeda らの計算により、酸素分子は窒素原子の隣の原子に強く吸着する傾向があると報告されているので、酸素分子を窒素原子の周辺に近付けて構造最適化計算を行ったところ、

窒素ドーピングしたカーボンナノリボンについて図に示すような2つの構造が得られた。図(a)では酸素分子の一方の酸素原子が窒素の隣の炭素に吸着し、OO結合は弱く活性化され(分子状吸着)、図(b)では酸素分子は強く活性化され、各酸素原子が別の炭素原子に架橋して吸着している(解離吸着)。孤立した酸素分子の結合長 $1.24 \text{ \AA}$ は、分子状吸着では $1.34 \text{ \AA}$ 、解離吸着構造では $1.50 \text{ \AA}$ まで伸び、吸着エネルギーはそれぞれ $0.15 \text{ eV}$ 、 $1.34 \text{ eV}$ と計算された。酸素分子のスピン多重度は3重項であるが、分子状吸着構造でBader電荷解析法により正味電荷とスピン密度を計算したところ、ナノリボンから $\text{O}_2$ の反結合性軌道に $0.59$ の電子が移動して結合を活性化していること、スピン密度は $0.74$ (3重項ではスピン密度2)となることがわかった。酸素分子が窒素ドーピングのナノリボンに吸着する場合は、ナノリボンのスピン多重度は2重項となるので、系全体のスピン多重度は2重項と4重項の状態が吸着過程に関与することになる。酸素分子がナノリボンに近づく過程の各スピン状態のポテンシャル変化、分子状吸着構造から解離吸着構造に至る反応経路など、計算結果の詳細については当日報告する。

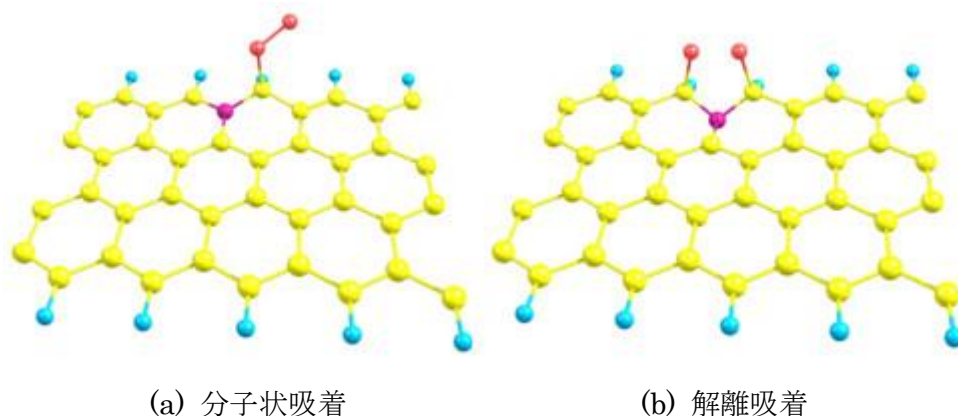


図. 窒素ドーピングカーボンナノリボンに対する酸素の吸着構造

#### 【参考文献】

- [1] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, and M. Oshima, J. Ozaki, J. Phys. Chem. C, **112**, 14706 (2008).
- [2] T. Ikeda, M. Boero, S. Huang, K. Terakura, and M. Oshima, J. Ozaki; S. Miyata, J. Phys. Chem. C, **114**, 8933 (2010).

## GAMESSに実装された分割統治(DC)量子化学計算法のハイブリッド並列化 (早大高等研<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>) ○小林正人<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>2,3,4</sup>

### 【緒言】

並列計算は現在の計算機アーキテクチャにとって欠かすことのできない高速化技術となっている。計算の並列化は、OpenMP などを用いたスレッド並列化と MPI などを用いたプロセス並列化に大別することができる。我々は分割統治(DC)量子化学計算法を GAMESS パッケージに実装してきた[1-3]。GAMESS には Distributed Data Interface (DDI)という独自のプロセス並列インターフェースが用いられており、DC プログラムもこれを用いて並列化されている。さらに DC-MP2 計算に対しては、Generalized DDI (GDDI)を用いた二段階並列計算法を提案しており、その高い並列計算パフォーマンスが実証されている[4]。しかし、配布されている GAMESS はスレッド並列化は施されていない。『京』のような巨大なスーパーコンピュータで有意な計算を実行するためには、2 つの並列化技法を組み合わせたハイブリッド並列による効率的な実装が必要である。これまでも GAMESS もしくはこれに付随するフラグメント分子軌道(FMO)法のハイブリッド並列化に関する報告がある[5,6]が、本発表では、特に DC-MP2 計算に注目し、そのハイブリッド並列化の試みについて報告する。

### 【DC-MP2 エネルギー計算のハイブリッド並列化】

DC-MP2 法では、部分系の MO を用いて以下の式で部分系  $\alpha$  の相関エネルギーを求める。

$$\Delta E_{\text{MP2}}^{\alpha} = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu i}^{\alpha*} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle [2\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} - \tilde{t}_{ij,ba}^{\alpha}] \quad (1)$$

ここで  $S(\alpha)$  は部分系  $\alpha$  の中央領域に属する AO の集合である。有効二電子励起係数  $\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha}$  も部分系の MO を使って下式より求める。

$$\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = -\frac{\langle a^{\alpha} b^{\alpha} | i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle}{\varepsilon_a^{\alpha} + \varepsilon_b^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} - \varepsilon_j^{\alpha}} \quad (2)$$

(1)式で  $\mu$  に関する部分和を取除けば、すでに GAMESS に実装されている MP2 計算のプロセス並列アルゴリズム[7,8]をそのまま流用して部分系の相関エネルギーを算定することが可能である。さらに、DC-MP2 法では全系の相関エネルギーは下式で与えられる。

$$\Delta E_{\text{DC-MP2}} = \sum_{\alpha} \Delta E_{\text{MP2}}^{\alpha} \quad (3)$$

(3)式で部分系ごとの計算は互いに独立に実行することが可能である。この性質を利用した手法が、二段階並列アルゴリズム[4]である。

OpenMP によるプログラムのスレッド並列化は、梅田ら[6]による実装に基づいて行った。具体的には、二電子積分の計算は shell quartet と呼ばれる四重ループを演算コアごとに分担する形で行った。また積分変換部分は、分散メモリを利用する DDI アルゴリズム[7]とメモリ利用量を減らしてディスクを使用する IMS アルゴリズムに対して OpenMP 化を行った。DDI アルゴリズムでは、演算コアが担当する二電子積分インデックスの排他的制御が困難であったため、ATOMIC ディレクティブを利用したメモリの競合回避を行った。行列演算は、可能な限りスレッド並列化された BLAS ライブラリを利用するものを書き換えた。

### 【OpenMPによるスレッド並列化の効率】

まず、今回 OpenMP 並列化した 2 つの MP2 計算アルゴリズムの並列パフォーマンスを検証した。図 1 は PC 1 ノード[CPU: Xeon X5650 (2.66 GHz)×2, メモリ: 24 GB]を用いてポリエン C<sub>30</sub>H<sub>32</sub> の DC-MP2 計算を行った時の実計算時間を、用いたスレッドの数に対してプロットしたものである。プログラムは Intel Fortran Compiler 12.0.2 を用い、O2 最適化オプションでコンパイルした。1 スレッドでは DDI、IMS の両アルゴリズムの実行時間はほとんど同じであるが、スレッド数を増やすと IMS アルゴリズムの方が高速になることが

わかる。これは DDI アルゴリズムにおいて ATOMIC ディレクティブによるメモリの競合回避が性能を大きく低下させているためであると考えられる。IMS アルゴリズムを用いることで、6 スレッド並列程度で計算時間を半分程度まで減少させることができている。しかしスレッド数をさらに大きくしても改善はほとんどみられないことがわかった。

### 【ハイブリッド並列計算のパフォーマンス】

次に、DC-MP2 法の二段階並列アルゴリズムと組み合わせたハイブリッド並列による大規模計算の結果を示す。表 1 にポリエン C<sub>300</sub>H<sub>302</sub> の DC-MP2 計算を 144、288、及び 576 プロセスを使用して実行した時の実

計算時間を示す。積分変換部分は IMS アルゴリズムを用い、全プロセスを 18 プロセスごとにグループ化して二段階並列計算を行った。ノード間並列に用いる DDI ライブラリは、MPI と ARMCI を用いて実装した[6]。数千スレッド程度の並列計算でも、ストロングスケールで 80% 程度の実行効率を出しており、効果的な実装が行えていることが確認された。

**謝辞** GAMESS/FMO ハイブリッド並列コードをご提供いただいた梅田宏明氏に感謝いたします。

- [1] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.* **8**, 1 (2009).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97-127.
- [3] M. Kobayashi and H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7629 (2012).
- [4] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **32**, 2756 (2011).
- [5] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, and S.-a. Hyodo, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1075 (2010).
- [6] 梅田宏明, 佐藤三久, 分子科学討論会 2010 大阪, 1P094.
- [7] G.D. Fletcher, M.W. Schmidt, and M.S. Gordon, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 267 (1999).
- [8] K. Ishimura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **27**, 407 (2006).

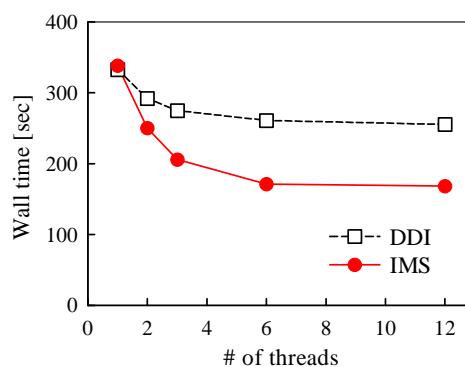


Fig. 1. Wall-clock time for DC-MP2 calculations of C<sub>30</sub>H<sub>32</sub> with respect to the number of OpenMP threads (6-31G).



## 遷移金属錯体の芳香族性に関する理論的な研究

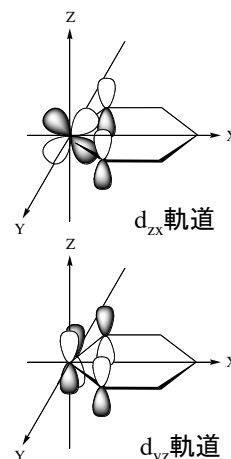
(岐阜大院・工<sup>1</sup>, 岐阜大・工<sup>2</sup>) 片岡潤也<sup>1</sup>, 酒井章吾<sup>2</sup>

Theoretical study on the aromaticity of transition metal complex

(Gifu University) Junya Kataoka, Shogo Sakai

## &lt;序論&gt;

一般的に平面環上の $\pi$ 電子の数が $4n+2$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) 個を満たす化合物は、ヒュッケル則によれば芳香族性を示すとされる。一方で近年、遷移金属を含む環を持つ遷移金属錯体において、キレート配位子の $\pi$ 軌道と遷移金属の $d$ 軌道の共役による芳香族性の可能性に興味を持たれている。例えば、 $xy$ 平面上に遷移金属を含んだ環構造を有する遷移金属錯体では、キレート配位子の炭素の $\pi$ 軌道と共役できる $d$ 軌道は、図1に示したように $d_{yz}$ 軌道と $d_{zx}$ 軌道の2種類考えられる。また、既存のNICSに代表される理論的な芳香族性の評価手法は、単純な一員環化合物の芳香族性の定性的な評価は出来るものの、多環化合物や多配置配位遷移金属錯体については多くの問題がある。

図1. 環の炭素の $\pi$ 軌道と共役することができる $d_{zx}$ 軌道と $d_{yz}$ 軌道

そこで本研究では、共役キレート環( $C_5H_5$ )と $d^1 \sim d^7$ の遷移金属原子 $M$ を含んだ六配位型錯体(図2)の遷移金属-キレート環の芳香族性について調べた。また、キレート配位子以外の配位に $CO, PH_3, NH_3$ を用い、それらの配位子が芳香族性へと与える影響についても解析をした。

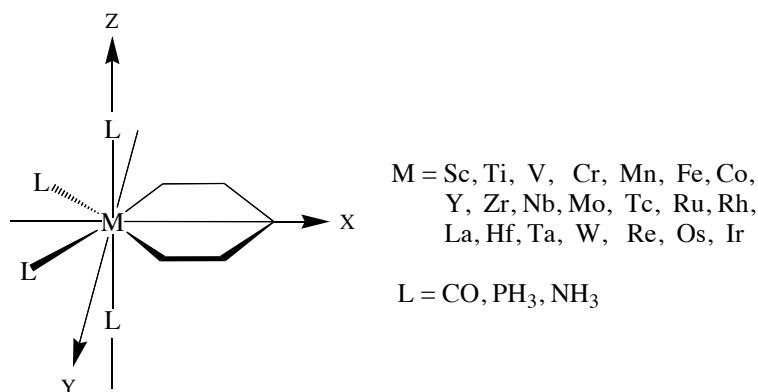


図2. 今回対象とした遷移金属錯体

## &lt;計算方法&gt;

今回対象とした錯体の構造は、(U)B3LYP法を用いて求めた。基底関数は遷移金属原子に対しては有効内殻ポテンシャルLanL2DZ、その他の原子については6-31G\*を用いた。キレート配位子の炭素原子の $\pi$ 軌道と遷移金属原子の $d_{yz}$ 、もしくは $d_{zx}$ 軌道を取り入れたCASSCF計算を行い、環状の芳香族性について解析した。芳香族性は、Index of Deviation from Aromaticity(IDA)を用いて理論的に解析した。また、 $d^5, d^7$ の遷移金属原子では低スピン型、高

スピン型の両方の電子配置を取る可能性についても考慮した。

### <結果と考察>

表1. 遷移金属錯体  $[MC_5H_5(NH_3)_4]$ ,  $[MC_5H_5(NH_3)_4]^+$  の IDA

$[Sc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[V(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Mn(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Ti(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Cr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Fe(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道
1.073	1.669	1.695	-	1.773	-	1.528	-	1.577	-	1.591	36.875
$[Y(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Nb(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Tc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Zr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Mo(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Ru(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道
1.098	-	1.050	-	1.367	-	1.124	1.462	1.160	-	1.063	7.063
$[La(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Ta(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Re(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Hf(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[W(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Os(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道	$d_{zx}$ 軌道	$d_{yz}$ 軌道
0.958	1.568	1.011	-	1.087	-	0.729	-	0.987	-	0.954	-

遷移金属錯体  $[MC_5H_5(NH_3)_4]$ ,  $[MC_5H_5(NH_3)_4]^+$  におけるキレート環の IDA とそれらの d 軌道の寄与の関係について表 1 に示した。今回、対象とした全ての遷移金属錯体の CASSCF 計算において、CAS 空間内に  $d_{yz}$  軌道を取り入れることができないものが多く存在した。求まったものの中で比較すると、 $d_{yz}$  軌道を取り入れた場合よりも、 $d_{zx}$  軌道を取り入れた方が IDA の値が低くなり、高い芳香族性を示すことが明らかになった。また、表 1 の結果から、IDA の値は遷移金属原子の周期が大きくなると低くなる傾向があることが分かった。さらに、いくつかの例外もあるが、多くの錯体において中心遷移金属原子の d 電子数が同じものは酸化数が大きいものほど IDA の値が低くなることが分かった。

表2. 各配位子におけるそれぞれの遷移金属錯体の IDA

Ligand	$[Sc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[V(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Mn(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Ti(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[V(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Fe(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.390	1.342	1.483	1.286	1.308	-
PH <sub>3</sub>	1.412	1.569	1.660	1.387	1.413	-
NH <sub>3</sub>	1.073	1.695	1.773	1.528	1.577	1.591
Ligand	$[Y(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Nb(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Tc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Zr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Mo(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Ru(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.579	0.934	-	0.990	1.087	-
PH <sub>3</sub>	1.414	1.066	1.025	1.055	0.919	-
NH <sub>3</sub>	1.098	1.050	1.367	1.124	1.160	1.063
Ligand	$[La(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Ta(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Re(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Hf(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[W(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Os(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.344	0.848	-	0.920	1.237	-
PH <sub>3</sub>	1.324	0.949	0.840	0.916	0.828	-
NH <sub>3</sub>	0.958	1.011	1.087	0.729	0.987	0.954

同様に、 $d_{zx}$  軌道を取り入れた遷移金属錯体  $[ML_4(C_5H_5)]$ ,  $[ML_4(C_5H_5)]^+$  の配位子 L による IDA の変化を表 2 に示した。表 2 の結果より、こちらにも一部例外があるが、配位子 L が  $CO < PH_3 < NH_3$  の順に IDA の値が低くなる傾向がある。表 1 の傾向と同様に、配位子 L を変化させても、中心遷移金属原子の酸化数が大きいものの方が IDA の値は低くなる。また、 $d^5$  の電子配置の遷移金属原子で配位子 L が CO, PH<sub>3</sub> の場合において、遷移金属原子に配位する配位子の軌道が目的の  $\pi$  共役の軌道と大きく混ざるため記載していない。

## 2P130

### 分子内[2+2+2]反応機構に関する理論的研究

(岐阜大院・工<sup>1</sup>、岐阜大・工<sup>2</sup>) 日江井純一<sup>1</sup>、酒井章吾<sup>2</sup>

### Theoretical study on the intramolecular [2+2+2] reaction mechanism

(Gifu University) Junichi Hiei, Shogo Sakai

#### <序論>

[2+2+2]反応はペリ環状反応の一つであり、アセチレンの三量化に代表される分子間[2+2+2]反応は、現在までに実験的、理論的に多くの研究がなされている。また近年では、分子内[2+2+2]反応についても実験、理論両面から注目されているが、その反応機構に関しては十分な理解が得られていない。そこで本研究では分子内[2+2+2]反応として、図1に示した周囲に付いた環の大きさが異なるトリシクロプロパシクロヘキサン(TPH)、トリシクロブタシクロヘキサン(TBH)からの開環反応をモデルとし、分子内[2+2+2]反応機構について理論的に解析を行った。なお、それぞれの系において、反応物には複数の構造異性体が存在するため、各構造異性体を反応物とする開環反応経路を全て求めた。

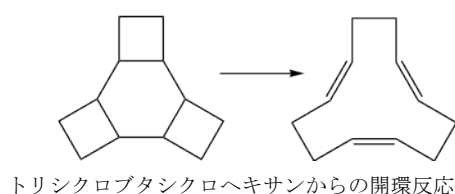
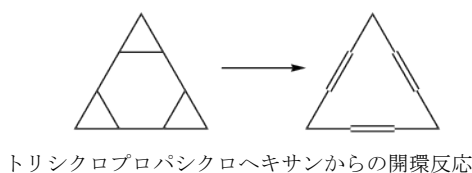


図1. 分子内[2+2+2]反応のモデル

#### <計算方法>

CASSCF(6,6)/6-31G\*法を用いて反応物、生成物および遷移状態の構造を求め、得られた構造は振動数計算を行った。また、求めた遷移状態はIRC法により反応経路を確認した。

#### <結果・考察>

TPH および TBH は中央の六員環に付いた水素の向きによって構造異性体が複数存在するので、中央六員環の各炭素に図2に示すように番号を付けて、各異性体を(1,2) (3,4) (5,6) (各番号にはその炭素に付いた水素の向き、中央六員環に対して上向きなら u、下向きなら d の文字を入れる) として示す。例として図2に示した化合物は(u,d) (u,u) (d,d)として表される。

表1に TPH からの開環反応による活性化エネルギーおよび段階反応または非対称な協奏反応における結合切断位置を示す。表1から反応物における(u,d)又は(d,u)の数が増える場合、反応によって開裂する C-C 結合を形成している炭素に付いている水素が、中央六員環に対して反対の向きにある構造を多く持つ化合物ほど不安定となり、各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー  $\Delta E_r$  が大きくなる。また、そのような化合物からの反応の活性化エネルギーが小さくなるのがわかった。これは開裂する C-C 結合を形成している炭

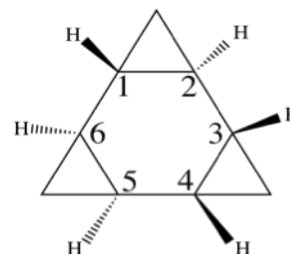


図2. TPH による例

素に付いている水素が、中央六員環に対して反対の向きにある場合の方が同じ向きにある場合に比べて、その結合をとりまく三員環のひずみが大きく、反応物が不安定化し、結合が容易に開裂するためだと考えられる。さらに、同じ数の(u,d) (d,u)を持つ構造異性体間では中

表1. TPHからの開環反応のデータ

反応物	反応物における(u,d)、(d,u)の数	$\Delta E_r^{a)}$	$\Delta E_a^{b)}$	最初に切れる結合
(u,d) (d,u) (d,u)	3	170.46	5.11 <sup>d),e)</sup>	(d,u)
(u,d) (u,d) (u,d)	3	124.13	0.44 <sup>e)</sup>	(u,d)
(d,d) (d,u) (u,d)	2	103.43	23.39 <sup>c),e)</sup>	(d,u)
(d,d) (u,d) (d,u)	2	101.79	7.33 <sup>e)</sup>	(d,d)
(d,d) (u,d) (u,d)	2	91.29	-	-
(d,d) (d,d) (u,d)	1	40.29	-	-
(d,u) (u,u) (d,d)	1	39.58	22.31 <sup>d)</sup>	(d,u)
(u,d) (u,u) (d,d)	1	38.86	16.46 <sup>e)</sup>	(u,d)
(d,d) (d,d) (d,d)	0	7.68	29.44 <sup>e)</sup>	(d,d)
(d,d) (u,u) (u,u)	0	0.00	50.29 <sup>e)</sup>	(u,u)

a) 反応物における各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー(kcal/mol)

b) 活性化エネルギー(kcal/mol)

c) 協奏反応における活性化エネルギー

d) 段階反応における活性化エネルギー

e) TSが負の振動を複数持つ

[-]は構造が求まっていないことを表す

央六員環に対して同じ方向に向いている三員環の数が多いほど、また、C2-C3、C4-C5、C6-C1に付いた水素が中央六員環に対して同じ向きにあるほど不安定化していることがわかった。

次に、表2にTBHからの開環反応による活性化エネルギーおよび段階反応または非対称な協奏反応における結合切断位置を示す。表2からTBHからの開環反応はTPHからの開環反応に比べ、活性化エネルギーが高いことがわかった。これは三員環の方が四員環のよりも環

ひずみが大きく、中央六員環のC-C結合が容易に開裂するためだと考えられる。さらに反応物における構造異性体間のエネルギー差およびそれぞれの異性体からの反応における活性化エネルギーの大きさの違いは、TPHからの開環反応の場合と比べて小さいことがわかつ

表2. TBHからの開環反応のデータ

反応物	反応物における(u,d)、(d,u)の数	$\Delta E_r^{a)}$	$\Delta E_a^{b)}$	最初に切れる結合
(u,d) (d,u) (d,u)	3	48.10	-	-
(u,d) (u,d) (u,d)	3	21.68	39.10 <sup>d)</sup>	(u,d)
(d,d) (d,u) (u,d)	2	22.41	45.65 <sup>d)</sup>	(u,d)
(d,d) (u,d) (d,u)	2	20.71	43.33 <sup>d)</sup>	(u,d)
(d,d) (u,d) (u,d)	2	13.53	-	-
(d,d) (d,d) (u,d)	1	3.06	-	-
(d,u) (u,u) (d,d)	1	2.31	64.12 <sup>d)</sup>	(d,u)
(u,d) (u,u) (d,d)	1	0.53	56.78 <sup>e)</sup>	(u,u)
(d,d) (d,d) (d,d)	0	4.27	59.24 <sup>e)</sup>	(d,d)
(d,d) (u,u) (u,u)	0	0.00	60.28 <sup>e)</sup>	(d,d)

a) 反応物における各構造異性体の中で最も安定な反応物からの相対エネルギー(kcal/mol)

b) 活性化エネルギー(kcal/mol)

c) 協奏反応における活性化エネルギー

d) 段階反応における活性化エネルギー

[-]は構造が求まっていないことを表す

た。これは三員環の炭素骨格が常に平面で剛直なのに対して、四員環は平面からゆがむことができるため、開裂するC-C結合を形成する炭素に付いている水素の中央六員環に対する向きの違いから生じる環ひずみが小さいためだと考えられる。さらにTPHからの開環反応と同様に、同じ数の(u,d) (d,u)を持つ構造異性体間では中央六員環に対して同じ方向に向いている四員環の数が多いほど、さらにC2-C3、C4-C5、C6-C1に付いた水素が中央六員環に対して同じ向きにあるほど不安定化していることがわかった。

## 2P131

密度汎関数計算による第2水和殻を考慮した  
KcsA カリウムチャンネルの金属イオン水和構造の検討  
(三重大院工) 伊藤 瑞紀, 三谷 昌輝, 吉岡 泰規  
A Density Functional Study on Hydration Structures of Metal Ions  
Including Second Hydration Shell in the KcsA Potassium Channel  
(Mie Univ.) Mizuki Itoh, Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】カリウムチャンネルは細胞膜の脂質二重層を貫通するタンパク質であり、金属イオンを透過する細孔を形成している。刺激に応じて閉状態及び開状態を切り替えることにより、イオン半径の大きい $K^+$ イオンを選択的に細胞内から細胞外へ透過し、イオン半径の小さい $Na^+$ イオンはほとんど透過しない。

近年、高 $K^+$ イオン濃度及び低 $K^+$ イオン濃度において、放線菌由来の KcsA カリウムチャンネルの X 線構造 (PDB ID: 1K4C, 1K4D) が報告された [1]。KcsA カリウムチャンネルは 4 つのサブユニットから構成され、選択フィルター・キャビティー・ゲートの機能部位に

区分される (図 1)。金属イオンはゲートからチャンネルに進入し、キャビティーを移動し、選択フィルターを通り抜ける (図 2)。選択フィルターのアミノ酸配列はよく保存されており、金属イオンの選別は選択フィルターの機能であると考えられているが、キャビティーで水和した金属イオンは選択フィルター入口で脱水和されるため、キャビティーでの金属イオンの移動過程も選択性に寄与している可能性がある。

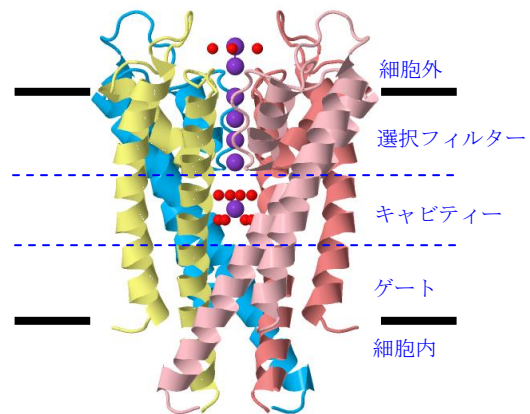


図 1. KcsA カリウムチャンネルの X 線構造 (PDB ID: 1K4C) [1]

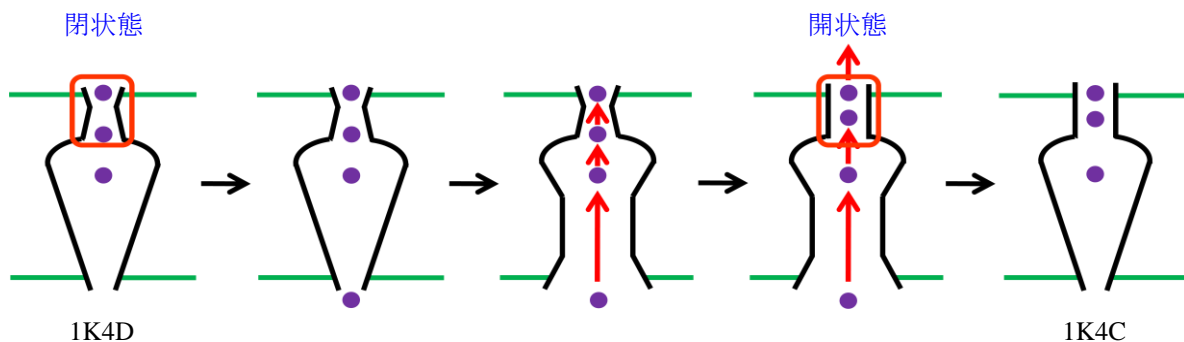


図 2.  $K^+$ イオンの透過に対する KcsA カリウムチャンネルの構造変化

1K4C 構造ではキャビティー内に 8 水和した  $K^+$ イオンが観測されているが (図 1)、水和構造の詳細は不明である。これまでに HF 計算により  $K^+$ イオンと  $Na^+$ イオンの水和構造が検討されており [2]、 $K^+$ イオンの安定位置はキャビティー中央にあるが、 $Na^+$ イオンの安定位置はキャビティー中央にないと結論している。しかしながら、1K4D 構造ではキャビティー中央に  $Na^+$ イオンが観測されている。そこで本研究では、 $K^+$ イオン及び  $Na^+$ イオンについて、DFT 計算により第 2 水和殻の水分子を考慮して、キャビティーでの安定な水和構造を探索した。

【計算】 1K4C 構造からキャビティを構成する T74, T75, I100, F103, G104, T107 の 4 量体を取り出し、水素原子を追加してキャビティのモデル分子とした(図 3)。

$K^+$  イオンの上側に観測された水分子(W1)は、T75 と直接水素結合できる位置にあるが、 $K^+$  イオンの下側に観測された水分子(W2)はチャンネルタンパク質と直接水素結合できる位置にない。そこで、第 2 水和殻として 4 個の水分子(W3)を追加し、安定な結合サイトを検討した。W3 の結合サイトとして、キャビティへ向いた OH 基または CO 基をもつ T107, F103, I100 が考えられ、W3 が水素結合した  $W3 \cdots T107$ ,  $W3 \cdots F103$ ,  $W3 \cdots I100$  をモデル 1, 2, 3 とした(図 4)。

密度汎関数計算は B3LYP 法を適用し、基底関数は 6-31G\* (K, Na, O) と 3-21G (C, N, H) を用いた。図 3 に水色で示した、ペプチド結合を終端する水素原子は、固定して構造最適化を実行した。

【結果と考察】 最初に、得られた水和構造の特徴について述べる。モデル 1-3 に共通して、W1 の 4 個の水分子は水素結合により環構造をとる。モデル 1 では、次の異なる 3 つの構造が可能である：①W2 と W3 の 8 個の水分子間で水素結合

して環構造を形成 ②W2 の 4 個の水分子間は水素結合せず、W3 の 4 個の水分子間で水素結合して環構造を形成 ③W2 及び W3 の 4 個の水分子間で水素結合して、それぞれ環構造を形成。モデル 2 及び 3 では、W2 と W3 の 8 個の水分子間で水素結合して、環構造を形成する。

次に、金属イオンの安定位置について述べる。モデル 1 及び 2 では、金属イオンが W2 の水分子よりも上側に位置する構造と下側に位置する構造の、2 箇所の安定位置が得られた。モデル 3 では、W2 と W3 の水分子が平面配置をとり、金属イオンはその中心に位置する。各水和構造において、 $K^+$  イオンと  $Na^+$  イオンはともにキャビティの中央にある。

最後に、水和構造の相対安定性について述べる。③は最適化中であるが、モデル 1 の 3 つの構造について、 $K^+$  イオンでは③が最も安定であり、 $Na^+$  イオンでは②が最も安定である。各モデルの最安定構造に対する相対エネルギーを比較すると、 $K^+$  イオンはモデル 1 よりモデル 2 が約 25 kcal/mol 不安定で、モデル 3 が約 8 kcal/mol 不安定であり、 $Na^+$  イオンはモデル 1 よりモデル 2 が約 27 kcal/mol 不安定で、モデル 3 が約 1 kcal/mol 不安定である。したがって、W3 の結合サイトは T107 であると考えられる(図 5)。

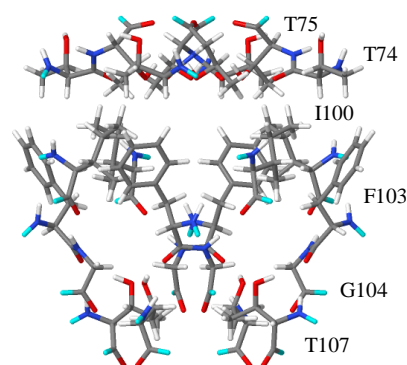


図 3. KcsA カリウムチャンネルのキャビティモデル

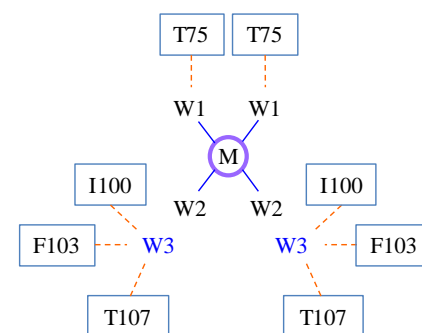


図 4. 金属イオンの水和構造モデル ( $M = K^+, Na^+$ )

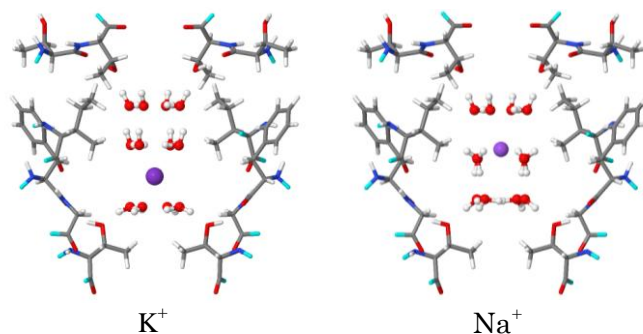


図 5.  $K^+$  イオン及び  $Na^+$  イオンに対する最安定の水和構造

[1] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, R. MacKinnon, *Nature*, **414**, 43–48 (2001).

[2] A. Kariev, M. E. Green, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1293–1298 (2008).

## 2P132

### 量子波束ダイナミクスによるイミダゾール間のプロトン移動シミュレーション

(金沢大院・自然) 堀 優太、井田 朋智、水野 元博

#### Simulation Studies of Proton Transfer between Imidazoles by Quantum Wave Packet Dynamics

(Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology,

Kanazawa University) Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

#### [序]

高プロトン伝導物質であるイミダゾールは、固体高分子型燃料電池の電解質として注目されており<sup>[1]</sup>、現在イミダゾールを用いたプロトン伝導膜の設計ならびにプロトン伝導機構に関する研究が行われている<sup>[2,3]</sup>。イミダゾール間でおこるプロトン伝導機構は、プロトン移動と分子の再配向運動の2ステップからなる Grotthuss-type mechanism が提唱されているが、その局所的なダイナミクスには量子効果が強く影響するため、分光学的にプロトンの運動を観測するのは困難である。一方、量子波束計算は光化学反応やプロトン移動反応のように量子効果が重要な役割を果たす系のダイナミクスをシミュレートするのに有効な方法として注目されており、結果を準古典的に解釈することができるので解析が容易であり広く使われている<sup>[4]</sup>。

そこで、本研究ではイミダゾール間のプロトン移動に注目し、密度汎関数法(DFT)によって得られたポテンシャルエネルギー曲面(PES)上でのプロトン移動の量子波束シミュレーションから、そのダイナミクスを調べる。また、分子の再配向運動に対する PES 計算も行い、局所的なプロトン移動と分子運動との相関を解析する。

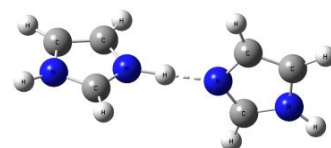


図 1 イミダゾール二量体の相互作用のモデル図

#### [計算]

イミダゾール二量体の安定状態および遷移状態の構造最適化を行った。これらの構造を基に、モデル分子の変位構造に対する全エネルギー計算を行うことでプロトン移動に関する PES を求めた。汎関数は B3LYP を用い、基底関数として Aug-cc-pVDZ を選択した。すべての計算は Gaussian03 で行った。次に、得られた PES 上でのプロトン移動の量子波束シミュレーションを行った。初期波束はガウス型関数を用い、時間に依存するシュレーディンガー方程式に基づき、波束の時間発展の様子を調べた。

#### [結果・考察]

安定状態と遷移状態のエネルギー差からプロトン移動のエネルギー障壁は 2.69 kJ/mol となった。また、遷移状態理論を用いて反応速度定数を求めると、 $2.5 \times 10^{13}$  /s になった。よって、統計力学的観点からプロトン移動の相関時間は 40 fs 程度であると見積もられた。

図 2 にイミダゾール二量体における水素結合軸の伸縮運動とプロトン移動に対する PES を示す。この PES の最小エネルギー経路を解析すると、イミダゾール間の大振幅振動と N-H 間の分子内振動が同期するモードによってプロトン移動が促進されると考えられる。一方、分子再配向運動に対する PES 計算から、イミダゾール二量体の水素結合軸に対するねじれ運動と変角運動は、プロトン移動を促進するモードではないことがわかった。ただし、ねじれ運動は、伸縮運動や変角運

動に比べて緩やかなポテンシャル曲率を示すことから、イミダゾールの再配向運動において支配的な運動モードであると考えられる。

プロトン移動について、水素結合軸の伸縮運動に対する PES の最小エネルギー経路を 1 次元のポテンシャルエネルギー曲面として選択し、量子波束シミュレーションを行った。波束の時間発展の様子を図 3 に示す。初期では右側に局在していた波束が、時間が経つにつれて左側に移っていき、36 fs において左側に局在している様子がわかる。

次に、ポテンシャルの中心をプロトン移動の反応分離面と仮定し、左右安定点におけるプロトンの占有率の時間変化を図 4 に示す。この結果より、初期では右側に占有していたプロトンが時間とともに、左側に移っていき、再び右側に戻るような振動運動していることを確認した。振動の平均周期からプロトン移動の相関時間は 41 fs 程度であると見積もられた。

結果の詳細ならびに 2 次元ポテンシャルエネルギー曲面での波束の運動については当日ポスターにて発表する。

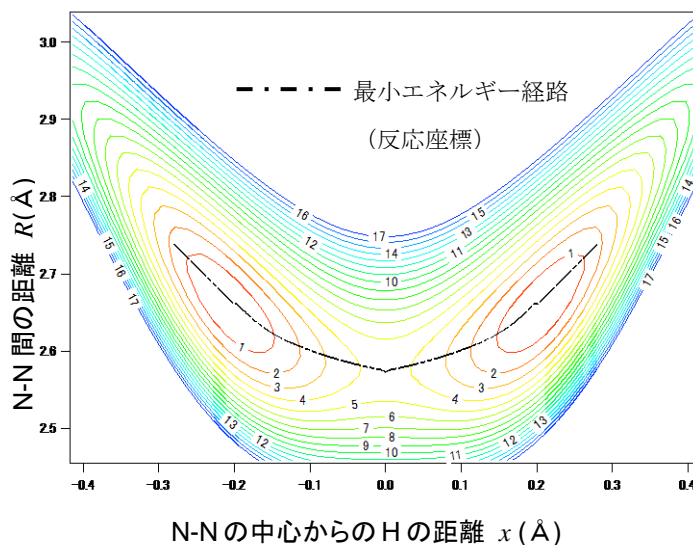


図 2 N-N 間の伸縮運動に対するポテンシャルエネルギー曲面

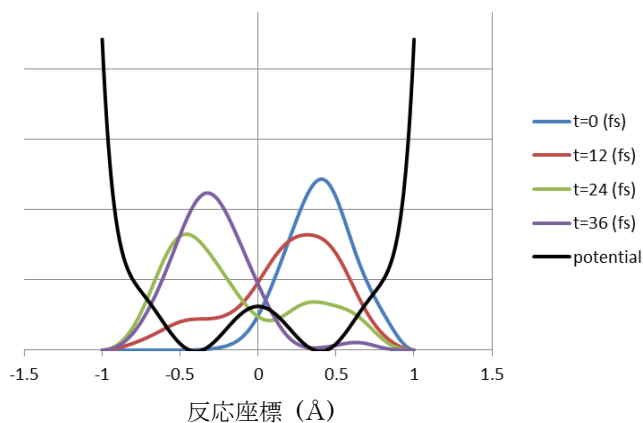


図 3 一次元ポテンシャル上の波束の様子

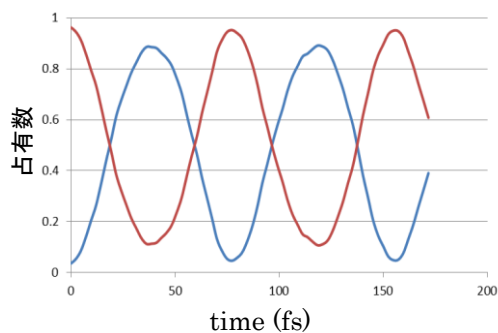


図 4 波束の占有率の時間

## 参考文献

- [ 1 ] K. D. Kreuer, et al, *Electrochimica Acta.*, **43**, 1281, (1998).
- [ 2 ] K. D. Kreuer, et al, *Chem. Rev.*, **104**, 4637, (2004).
- [ 3 ] W. Munch, et al, *Solid State Ionics*, **145**, 437-443, (2001).
- [ 4 ] J. A. Yeazell, T. Uzer, "The Physics and Chemistry of WAVE PACKETS" (John Wiley and Sons, New York, 2009)