

3P121

多極小、解離型ポテンシャルを持つ分子の精密振動解析

(首都大院・理工) ○間宮 正輝, 岩瀬 響, 北山 清章, 橋本 健朗

Precise vibrational analysis of multi-minima and dissociative systems

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Masaki Mamiya, Hibiki Iwase, Kiyooki Kitayama,

Kenro Hashimoto

【序】 Van der Waals 錯体、クラスターや振動で活性化する分子は、分子科学の重要な研究対象である。電子・振動スペクトルの構造から分子構造や反応の知見が得られるが、自由度数の多さや、多極小、前期解離など複雑なポテンシャルエネルギー面(PES)が主な原因で、高精度な振動解析や予測は難しい。そこで、振動 SCF 法(VSCF)と、Fourier-Grid-Hamiltonian (FGH) 法あるいは FGH-Hartree 法を組み合わせた分割統治型振動計算法による問題解決を試みている。

【方法】 VSCF では、全振動波動関数を単モード関数の Hartree 積 (式 1) で近似し、モードごとのシュレーディンガー方程式 (式 2) に分けて解く。各モードの Hamiltonian に他モードの波動関数から求まる実効ポテンシャルが現れるので、SCF を行う。CI, MP n などにも展開できる。

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \prod_{I=1}^N \varphi_{n_I}(\xi_I) \quad (\text{式 1})$$

$$\left[\hat{T}(\xi_1) + \hat{V}_1(\xi_1) + \left\langle \prod_{\substack{K=1 \\ K \neq I}}^N \varphi(\xi_K) \middle| \hat{V}_2(\xi_1 \dots \xi_N) \middle| \prod_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \varphi(\xi_J) \right\rangle \right] \varphi(\xi_1) = \varepsilon_1 \varphi(\xi_1) \quad (\text{式 2})$$

通常単モード関数は、大域的関数である調和振動子の波動関数(HOB)で展開する。波動関数の成分が解るので実験スペクトルの解釈がしやすい反面、多極小 PES や高振動励起状態の問題への適用は難しい。FGH は、格子点や小領域に局在化した基底関数を置いて数値的にシュレーディンガー方程式を解く方法の一つで、基底に Dirac の Delta 関数(DDF)を用いる。多極小や高振動準位も解けるが、高精度化には格子点数を多くとる必要がある。単純法では 3 次元が実用的な限界と思われるが、Hartree 積の近似を使えば FGH で扱える自由度を大きくできる。

そこで、PES を基準座標の多項式で近似し、他モードとの結合や非調和性が小さいモードには VSCF/HOB、ポテンシャル曲面が複雑なモードには FGH-Hartree 法を用いた。VSCF/HOB 法で、ハミルトニアン行列要素計算は、Hermite 多項式の漸化式を用いて精密化と高速化を図った。

単純な N_f (自由度数)次元の FGH では、1 自由度あたり格子数(N_G)の N_f 乗個($N_G^{N_f}$)の PES データを要し、4 次元以上ではこの回数電子状態計算を行うことすら現実的でない。たとえ $N_G^{N_f}$ 個のデータが用意できても実効ポテンシャルの計算に要するコストは $O(N_f \times N_G^{N_f})$ となり、 NH_3 ($N_f=6$)で N_G がわずか 31 でも 6×31^6 に達する。これに対し予め PES が項数 N_t 個の式で表されていると、対応するコストは $O(N_f \times N_t \times N_G)$ とできることを見出して、高速計算に活かした。

【結果】 初めに H_2O で Hartree 積による近似の効果、VSCF と FGH-Hartree の精度を検討した結果を示す。PES は MP4/aug-cc-pVTZ のエネルギーを、安定構造を原点とし基準座標で 3 モー

	調和	VSCF0 ^a	VSCF	ΔVSCF	FGH-H ^b	FGH-CI ^c	3DFGH ^d	実験値
v ₁	3794	3711	3688	3677	3695	3623	3628	3657
v ₂	1638	1625	1581	1577	1581	1574	1573	1595
v ₃	3910	4003	3856	3745	3889	3740	3755	3756

^a各モードの高次項のみ考慮. ^bFGH-Hartree 法. ^c配置数は 10³. ^d3 次元 FGH 法

ド交差まで考慮し 6 次の関数で近似した。表 1 に基本振動数の計算結果を示した。3DFGH は、31³個の格子点を使って 3次元 FGH 法でまともに解いた結果で、実験値とよく一致している。

VSCF では、各モード 10 個の HOB 基底を用いた。VSCF0 はモードごとに高次項 (非調和性) のみ考慮し 1 回の対角化で計算した結果である。VSCF0 から VSCF への変化が、交差項の効果によるものである。非対称伸縮の振動数が VSCF0 で調和より高くなり、VSCF で下がる。対称伸縮と変角振動の非調和性のため OH 距離の期待値は PES 極小の値より長く、伸びた位置での非対称伸縮の PES の曲率が小さくなるのが、実効ポテンシャルを通じて現れている。ΔVSCF は励起準位で最適化したエネルギーを用いて計算した振動数で、実験値と約 1%の誤差に収まっている。

FGH-Hartree では各モードに 125 点の格子点を取った。VSCF と FGH-Hartree はほぼ同じ結果を与える。CI で非対称伸縮の振動数が大幅に改善され、3D-FGH や実験値とよく一致した。

次に NH₃ の傘反転を考慮して、二極小問題に取り組んだ。PES は遷移状態を原点として、MP2/aug-cc-pVDZ のエネルギーを基準座標の最大 14 次の関数で表した。2 モードの交差項は取り込んだが、3 モード以上の交差は全て無視した。表 2 に傘反転モードの (v₂) の振動数を倍音まで含めて、また他のモードは基本振動数を示した。FGH-Hartree と CI は各モード 125 点の格子点を用いた。また CI で考慮した配置は傘反転に 9、残りは各モード 3 の合計 9×3⁵である。PES の精度から 1cm⁻¹以下を議論できないが、FGH-Hartree でもv₂のトンネル分裂を出すことができる。FGH-CI で値も大幅に改善される。他のモードの基本振動数も含めて絶対値の実験との一致は満足できるものではないが、主な原因は PES にあるので、現在改良に取り組んでいる。表 2 の Hybrid は、原点で PES が極大になっている傘反転の 1 モードのみを FGH で扱い、他のモードには HOB を用いた VSCF の結果である。HOB は安定構造ではなく、遷移状態での調和振動子の波動関数を用いている。比較対象は FGH-Hartree で、互いに似た結果となっており、さらに CI で比較するためプログラム開発を進めている。

v ₂	実験値	FGH-H	FGH-CI	Hybrid		実験値	FGH-H	FGH-CI	Hybrid
0-	0.66	1.24	1.98	1.20	v ₁	3336	3283	3216	3280
1+	932.24	1355	983	1360					
1-	968.08	1365	1049	1366	v ₄	3444	3709	3625	3640
2+	1597.4	2496	1730	2501					
2-	1910	2617	2289	2571	v ₅	1628	1454	1430	1453

3P122

バッキングラムポテンシャルを用いた多環芳香族炭化水素の結晶構造探索

(電通大院情理工) ○伊藤遼、山北佳宏

Buckingham potential imposed crystal structure search of polycyclic aromatic hydrocarbons

(University of Electro-Communications)

○Ryo Ito and Yoshihiro Yamakita

【序】

多環芳香族炭化水素(PAH)には高い電子の移動度があることが報告されており、有機デバイスへの利用や基礎研究がなされている。優れた導電性はペンタセン、テトラセン、ペリレン、ルブレレンなどの PAH で確認されている。結晶構造は物性に大きく影響を及ぼすため、実験で得られた結晶構造を理論的に裏付けることが必要不可欠である。しかし、計算対象とする原子数が多いため第一原理計算では長い計算時間が必要となる。また、格子定数だけでなく分子配向の自由度も考慮する必要がある、無機結晶と比較して複雑な計算を要する。このような問題があり、結晶構造を自動探索できるアルゴリズムは未開発である。これまで我々は、原子間距離のみに依存した経験的なポテンシャルであるバッキングラムポテンシャルを用い、格子定数と空間群を実験値に固定してモンテカルロ法による分子配向の最適化計算を行い、実験を良好に再現することを示してきた。この様な結果から、バッキングラムポテンシャルを用いて PAH 分子の結晶多形を得られると考えられる。しかし、格子定数の自由度は 6、分子配向の自由度は 1 分子につき 3 であるので、配向を最適化する分子数が N のとき、最適化する自由度は全部で $3N+6$ となり、モンテカルロ法よりも効率的な計算を行う必要がある。そこで本研究では、モンテカルロ法で分子配向を最適化した後に最急勾配法を用いて結晶構造全体の最適化計算を行った。モンテカルロ法では最安定な分子配向しか探索できなかったが、これにより格子定数の最適化が実行可能になったことに加え、準安定構造も得られるようになった。

【計算】

分子間相互作用の計算は、式(1)で与えられるバッキングラムポテンシャルで行った。 A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} の組は CC, CH, HH 間についてとった定数で、文献[1]のIVを用いた。最急勾配法の計算は、格子エネルギー U の解析的一次導関数 $\partial U/\partial a \sim \partial U/\partial c$, $\partial U/\partial \alpha \sim \partial U/\partial \gamma$, $\partial U/\partial \theta_{A1} \sim \partial U/\partial \theta_{Cn}$ (N は単位格子中の分子数)を用い、分子の重心の Wyckoff position を固定して実施した。ここで、 $a \sim \gamma$ は格子定数、 $\theta_A \sim \theta_C$ は慣性主軸周りの回転角である。分子骨格は予め Gaussian 03 で構造最適化した構造に固定して用い、第 3 近接格子までの相互作用を計算した。これ以上範囲を大きくしても、計算時間は大幅に増えるが、 U の変化は 3 %未満であることを確認した。モンテカルロ計算では、X 線結晶構造解析により決定されている格子定数[2]に固定したまま分子配向のみ安定構造探索を行い、そこから最急勾配法で格子定数と分子配向を一度に最適化した。

$$E_{ij}(r) = A_{ij}r^{-6} + B_{ij}\exp(-C_{ij}r); \quad i, j = C, H \quad (1)$$

【結果と考察】

図1に最急勾配法により最適化されたペンタセンの結晶多形を示した。構造②は実験的に確認されている構造[3]を良好に再現している。ペンタセンの格子エネルギー U は -158.1 kJ/molと実測されており[4]、誤差3 kJ/mol以内の精度で再現することができた。表1は最急勾配法で最適化後の格子エネルギー U および最急勾配法でのモンテカルロ法からの U と格子定数の変化量を示している。分子配向はあらかじめモンテカルロ法で安定構造探索を行ったため、 ΔU は主に格子定数の変化による寄与であると考えられる。 $|\Delta U|$ は構造②で最小となり、格子定数の変化は、大きくても格子軸に関して約0.2 Å、軸角に関して約0.01°であった。これは、最急勾配法による計算の前後で結晶構造がほとんど変化せず、実験的に得られた格子定数を良好に再現していることを示している。つまりモンテカルロ法と最急勾配法を組み合わせると、格子定数をこの程度の精度で実験を再現できると考えられる。

本研究の計算では構造①が最安定で、実験を再現している構造②は2番目に安定と計算された。構造①は構造②の分子の重心間距離を比較するとその差は0.85 Åである。構造②と他の構造を比較すると、この差は1.52~4.35 Åで、構造②と分子の重心間距離に近い値のときに安定になる傾向が確認された。

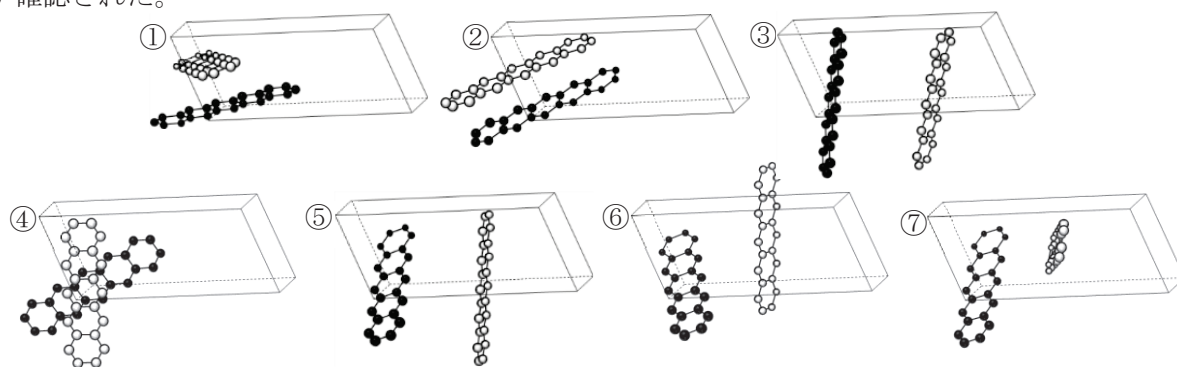


図1. 本研究で計算されたペンタセンの結晶多形

表1. 最急勾配法による格子エネルギーと格子定数の変化

	U / kJmol^{-1}	$\Delta U / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta a / \text{Å}$	$\Delta b / \text{Å}$	$\Delta c / \text{Å}$	$\Delta\alpha / \text{deg}$	$\Delta\beta / \text{deg}$	$\Delta\gamma / \text{deg}$	Wyckoff position
①	-164.6	-9.3	-0.176	-1.016	0.085	0.021	0.010	0.021	c
②	-161.5	-0.5	-0.225	-0.216	-0.157	0.008	-0.001	-0.001	e
③	-155.3	-5.7	-0.175	-0.483	-0.391	0.059	0.003	0.016	b
④	-154.6	-31.5	0.596	-0.981	-0.699	0.040	0.040	0.090	d
⑤	-149.6	-3.1	-0.330	-0.247	-0.170	0.005	-0.011	0.002	f
⑥	-147.4	-2.4	-0.239	-0.348	-0.091	0.011	-0.012	0.000	g
⑦	-145.6	-4.0	-0.320	-0.333	-0.192	0.007	-0.011	0.000	h

【引用】

- [1] D. E. Williams, J. Chem. Phys., **45**, 3770 (1966).
 [2] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, Acta Cryst., **15**, 289 (1962).
 [3] H. Yoshida and N. Sato, Phys. Rev. B, **77**, 235205 (2008).
 [4] N. Wakayama and H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **40**, 2267 (1967).

軽金属を用いた中間的な吸着力をもつ水素吸着分子の理論的探索

(東海大理) ○坂本 章、石川 滋

Theoretical search of the adsorbent molecules for hydrogen with a middle adsorption force using light metals

(Tokai Univ.) ○Akira Sakamoto, Shigeru Ishikawa

【序】一般に分子間力は、(1) 遠距離から働く古典的なクーロン力に由来する引力、(2) 近距離で働きはじめる量子論から導かれる化学結合にあずかる引力、(3) ごく近距離で働くパウリの原理に基づく斥力の三つに分類される。(1) の力には配向力、誘起力、分散力などがあり、(2) の力には電荷移動力と交換力がある。(3) の力は交換斥力と呼ばれ、閉じた電子殻同士が接近するに従って著しく増大する。分子の固体表面への吸着には、(1) と (2) の力に基づく二つの機構があり、それぞれ物理吸着ならびに化学吸着と呼ばれている。これらの吸着エネルギーの典型的な大きさは、物理吸着で 0.2 eV、化学吸着で 2 eV ほどである。近年、燃料電池駆動車の実用化に向けて、軽量で高密度の水素貯蔵材料が求められている。物理吸着材料では、水素分子の吸着力が 0.05–0.1 eV と小さいため、大容量貯蔵のためには高圧かつ極低温が必要であり、一方、化学吸着材料では、大きな化学結合エネルギーや活性化エネルギーに由来する熱化学上ならびに速度論上の課題がある。そこで本研究では、(1) と (2) の力を組み合わせて、それらの中間の力で水素分子を吸着する系の実現性を理論的に検討した。選んだ相互作用系はカチオン–閉殻分子である。この系の分子間力は、遠距離ではカチオンが分子に及ぼす誘起力が支配的で、近距離では分子からカチオンへ電子が移動することで電荷移動力が働く。電荷移動のし易さは、カチオンの電子親和力と分子のイオン化エネルギーに依存する。手始めに簡単な系を選んで、その分子間力の成分を分子軌道法で解析した。カチオンには Li^+ と Be^{2+} 、分子には He と H_2 を選んだ。

【理論】金属カチオンと 2 電子閉殻系分子の相互作用エネルギーを、単純ヒュッケル法で求めた。カチオンの LUAO と分子の HOMO のエネルギー差を $\Delta\alpha$ 、共鳴積分を β とすると、相互作用エネルギーは、 $\Delta\alpha \gg -\beta$ のとき、 β の 2 次までとると

$$\Delta E = 2 \left[-\frac{\beta^2}{\Delta\alpha} - \left(1 - \frac{\beta^2}{\Delta\alpha^2} \right) \gamma \right] \quad (1)$$

と表される。ここで $-\gamma$ は 1 電子あたりの誘起力である。式(1)の第 1 項は電荷移動力を表し、第 2 項は誘起力を表している。カチオンの LUAO には、電子密度で $2\beta^2/\Delta\alpha^2$ だけの電荷移動があるので、その分カチオンの正電荷は減少し誘起力は弱められるが、相互作用エネルギー全体の大きさは β の増加とともに増加する。このことを表現するために、電荷移動によって生じた共有結合の強さを Mayer の結合次数をつかってはかることにする。結合次数 B は、 β の 2 次までとると

$$B = \frac{4\beta^2}{\Delta\alpha^2} \quad (2)$$

となる。これを式(1)に代入して、

$$\Delta E = -\frac{\Delta\alpha}{2}B - 2\gamma \quad (3)$$

を得る。ここで、 $\Delta\alpha - \gamma \approx \Delta\alpha$ とした。相互作用エネルギーの大きさは、カチオンと分子の接近によって誘起力と電荷移動力によって増加することがわかる。

【結果】MP2/cc-pVTZ 計算によって ΔE と結合次数を求めた。誘起力相互作用 (-2γ) は、距離が R だけ離れた電荷 q のカチオンと分極率 α の分子との間の相互作用 $-q^2\alpha/2R^4$ によって求め、点電荷計算と比較した。 ΔE からこれを差し引いて、共有結合性の相互作用 $\Delta E + 2\gamma$ を求めた。図1に $\text{Li}^+\text{-He}$ 系の ΔE と -2γ を R の関数として示す。 ΔE は R が 3.65Bohr (1.93Å) のとき最小値-70 meVをとる。誘起力は点電荷計算から求めた値とよく一致し、 ΔE の約半分を占めていることがわかる。図2に $-(\Delta E + 2\gamma)$ を結合次数に対してプロットして示す。極小値近くでは交換斥力の寄与が大きくなるので、 R の範囲は 9.44 Bohr (5.0 Å)から 4.72 Bohr (2.5 Å)までとした。この範囲で結合次数は R の減少に伴って 0.002 から 0.042 まで増加し、極小値では 0.10 となった。この結合次数の値は 1 よりかなり小さいので、電荷移動による誘起力の減少は無視できる。図2から、 $-(\Delta E + 2\gamma)$ は結合次数に比例して増加することがわかる。直線の傾きから $\Delta\alpha$ を求めると、0.88 eV となった。この値は ΔE の 10 倍以上であり、 $\Delta\alpha \gg -\beta, \gamma$ とみなせる。以上のことから、結合次数の小さい場合に、式(3)の近似がよくあてはまると結論できる。

誘起力と電荷移動力の組み合わせにより、物理吸着と化学吸着との中間の分子間力が得られる系があることが分かった。電荷移動力は分子間力を強めるだけでなく、フロンティア軌道相互作用を通じて分子吸着の選択性を与える。従って、ここで扱った分子間相互作用は、水素貯蔵の問題だけではなく、触媒や酵素反応、分子認識などに深い関わりをもつ。

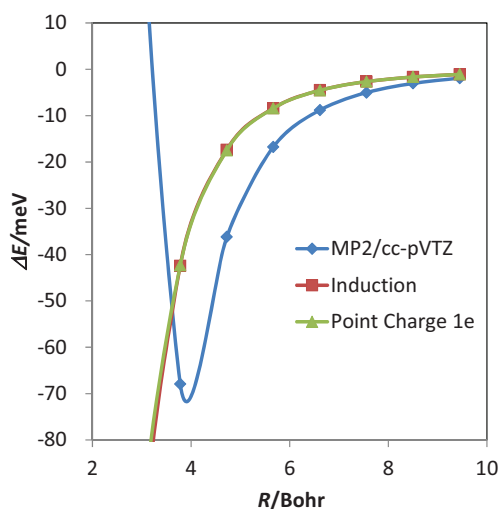


図1 $\text{Li}^+\text{-He}$ 相互作用エネルギー

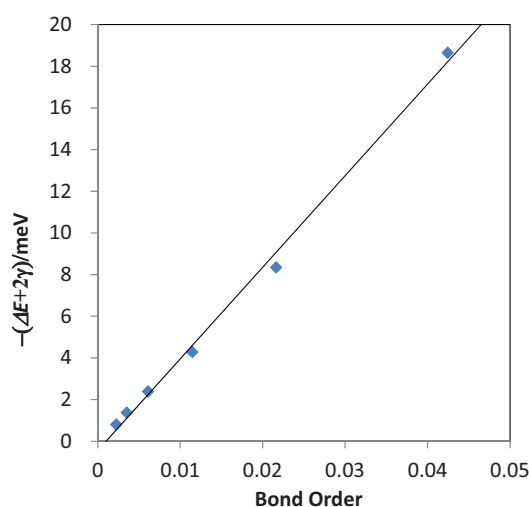


図2 $-(\Delta E + 2\gamma)$ vs Bond Order

第一原理分子動力学計算による フェロセン自己組織化単分子膜の酸化還元電位の評価

(阪大院・基礎工¹, 阪大院・工²)

○秋山 純人¹, 兼田 有希央¹, 横田 泰之¹, 稲垣 耕司²,
森川 良忠², 福井 賢一¹

First-Principles Molecular Dynamics Study on Redox Potential Evaluation of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayer

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹,

Graduate School of Engineering, Osaka Univ.²)

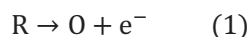
○Sumito Akiyama¹, Yukio Kaneda¹, Yasuyuki Yokota¹, Koji Inagaki²,
Yoshitada Morikawa², Ken-ichi Fukui¹

【序】 特定の局所環境におかれた物質の酸化還元電位を求めることは、基礎研究のみならず、蓄電デバイスの性能向上においても重要である。溶液中のイオンの酸化還元電位は溶媒の配位数や電荷状態の変化による再配向に強く影響を受けることが知られており、Marcus によってその影響が理論的に導かれている^[1]。

0 価 \leftrightarrow +1 価の酸化還元反応を起こすフェロセン(Fc)の誘導体を他のチオールの自己組織化単分子膜(SAM)中に分散して吸着させた電極を用いると、周囲を取り囲む分子鎖の長さや官能基の種類に応じて酸化還元電位が変化することが知られており^[2]、本研究では第一原理分子動力学計算と Marcus 理論を用いて、この依存関係について理論的に評価することを目的とした。

【計算方法と理論】 計算モデルとして、Fc で終端したブタン(Fc-SAM)の周りにそれぞれ直鎖ブタン(Fc_C4)、直鎖ヘプタン(Fc_C7)、先端にヒドロキシル基を有するブタノール(Fc_OH)を配した3種類の SAM に対応するユニットセルに対し、順に 50, 46, 50 個の水分子を加えた系を準備した(Fig. 1)。全ての分子動力学(MD)計算は周期境界条件の下、平面波基底関数、擬ポテンシャル法に基づいた DFT 計算コード STATE-Senri を用いて行い(温度 300 K)、交換相関エネルギーには一般化勾配近似(GGA)を用いた。

ユニットセル全体が還元系(R)から酸化系(O)に変化する一電子酸化の半反応を



と表す。ここで N 原子系の原子座標を \mathbf{R}^N として、垂直エネルギーを以下のように定義する。

$$\Delta E(\mathbf{R}^N) = E_O(\mathbf{R}^N) - E_R(\mathbf{R}^N) \quad (2)$$

式(2)の E_O と E_R はそれぞれ酸化系と還元系における電子基底状態の全エネルギーである。Marcus 理論を用いると次の関係式が得られる(Fig. 2)^[3]。

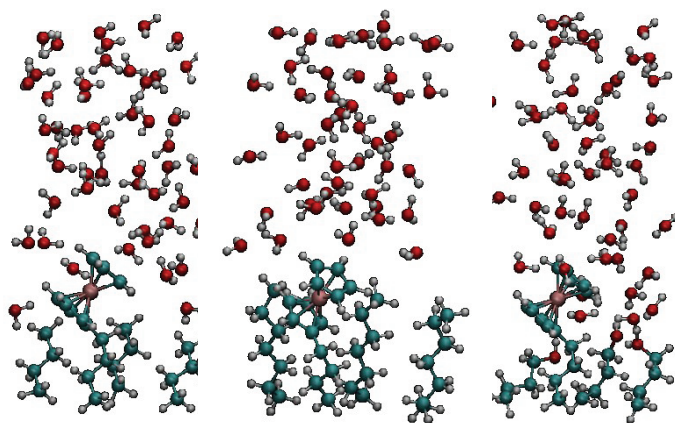


Fig. 1. 各系の構造の MD 中のスナップショット (左から Fc_C4, Fc_C7, Fc_OH)。白は水素、赤は酸素、緑は炭素、紫は鉄原子を表している。

$$\Delta A = (\langle \Delta E_R \rangle + \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (3)$$

$$\lambda = (\langle \Delta E_R \rangle - \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (4)$$

ここで $\langle \theta \rangle$ は物理量 θ のアンサンブル平均、 ΔA は式(1)の自由エネルギー差、 λ は再配向エネルギーである。

具体的には、MD から得られた原子座標のもと電荷のみ変化させて電子状態計算を行い、垂直エネルギー、 ΔA 、 λ を求めた。

【結果と考察】 各系で 2 ps 以上の MD を行い、水の動径分布関数や表面垂直方向の原子密度解析から MD が適切な条件下で行われているかを検討した。

Fc がアルキル鎖に囲まれた Fc_C₇ において酸化系と還元系における中心鉄原子-水分子間距離の変化が最も小さく、Fc が水に囲まれたその他の 2 つの系でより大きな変化が見られた (Table 1)。対応するように、Fc 周りで誘電率の低い構造をもつ Fc_C₇ の再配向エネルギー λ が最も小さな値となっており (Table 2)、再配向による安定化が起こりにくいことを表している。一方、 ΔA の値はアルキル鎖が長くより疎水的な Fc_C₇ が Fc_C₄ よりも小さくなり、実験事実と異なる結果となった。Fc_C₇ では再配向による安定化が起こりにくいことと Fc 周りでの水が少ないために垂直エネルギーが小さくなり、式(3)より ΔA も小さくなる傾向が見られた。一方、より疎水的な環境では Fc の酸化還元電位が対アニオンによって大きく影響を受けることが報告されており^[4]、よって今回の系では本来の電気化学測定における最安定状態を再現できていない可能性が考えられる。

さらに一連の計算では全系の温度は 300 K に設定しているものの、水分子と SAM 部分を構成する二つの原子群にわけて各系で温度分布の時間変化を見てみると、Fc_C₄ と Fc_OH で水部分の温度が高く、逆に SAM 部分の温度が低くなっていることがわかった。これによって、Marcus 理論の前提となる基底状態付近の適切な座標位置でのエネルギーとは異なる可能性があり、それが実験との相違となったとも考えられる。Fc_C₄ の系で水、SAM 部分それぞれを設定温度でアニールすると Fc-SAM の傾き角の変化が見られた。現在これで得られた構造を初期構造として再び自由エネルギー計算を行っており、Table 2 の値と比較して考察する予定である。

Table 1. Fe 原子と O 原子及び H 原子の最近接距離(Å)

	Red state		Ox state	
	R(Fe-O)	R(Fe-H)	R(Fe-O)	R(Fe-H)
Fc_C ₄	4.78	4.18	4.49	4.34
Fc_C ₇	4.99	4.50	4.94	4.75
Fc_OH	4.42	3.80	4.27	4.13

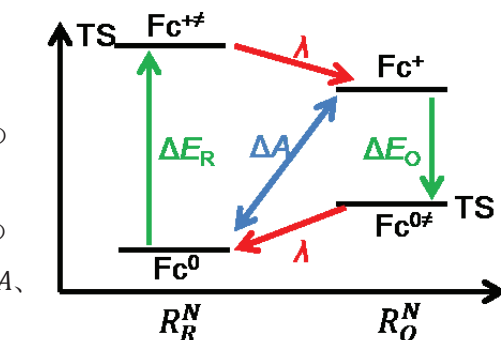


Fig. 2. Franck-Condon 原理に基づく酸化還元半反応のエネルギーダイアグラム

Table 2. 自由エネルギー差(ΔA)と再配向エネルギー(λ)(eV)

	Fc_C ₄	Fc_C ₇	Fc_OH
ΔA	1.86	1.74	1.54
ΔA vs. FcC ₄	-	-0.13	-0.32
ΔA vs. FcC ₄ Exp ^[2]	-	0.25	-0.13
λ	0.72	0.64	0.74

【参考文献】

- [1]. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [2]. S. E. Creager, G. K. Rowe, *J. Electroanal. Chem.* **291**, 420 (1997).
- [3]. Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik and I. Tavernell, *J. Chem. Phys.* **122**, 234505 (2005).
- [4]. G. K. Rowe, S.E. Creager, *J. Phys. Chem.* **98**, 5500 (1994).

メソ多孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の構造解析

(豊田中研¹, ACT-C², 岡山大院医歯薬³, 名大院理⁴, 分子研⁵, 名大物国セ⁶)○白井聡一^{1,2}, 前川佳史^{1,2}, 脇稔³, 邨次智^{4,5}, 唯美津木^{5,6}, 稲垣伸二^{1,2}

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】 メソ多孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) は規則正しい細孔構造と、有機基が均一かつ密に分布した細孔壁を有する新規な多孔質材料である (Figure 1(a))。細孔壁に組み込む有機基は、対応する有機シラン前駆体を原料として用いることにより、任意に選択可能である。最近、この特徴を活かし、金属配位子を有機基とする PMO が合成された[1][2]。このような PMO の細孔表面には、錯形成により様々な物性を付与できることから、細孔構造との組み合わせによる多彩な機能の発現が期待できる (Figure 1(b))。ここで、細孔表面における錯形成の副次的効果として、近傍の有機基・シリカ骨格の影響を受けた錯体が、均一系と異なる歪んだ構造をとる可能性がある。分子構造の歪みは、電子状態の変化につながり、歪みの無い構造とは異なる物性を与え得る。我々は、この歪みを制御することにより、新奇な高活性触媒・光触媒の創生に取り組む。その一環として、本研究ではピピリジン (bpy) を有機基とする PMO (BPy-PMO) の細孔表面に形成された Ru 錯体のモデルについて量子化学計算を行い、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) の結果と比較することにより、その構造を推定した。

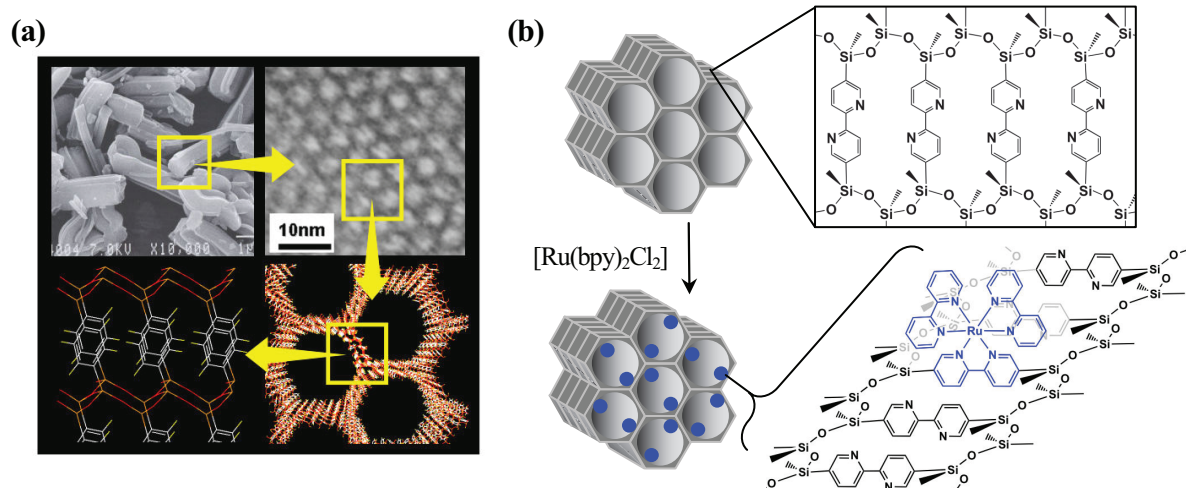


Figure 1. (a) TEM and schematic images of PMO. (b) Schematic image of BPy-PMO with Ru complexes on the pore wall surfaces.

【計算の詳細】 PMO 細孔壁の一部を切り出した構造に相当する対称性の高いクラスターモデル (Figure 2(a)) を構築し、その構造を最適化した。次に、3 個の bpy をシリカ骨格部位を含めてクラスターから切り出し、生じる未結合手を水素原子で終端して BPy-PMO 細孔表面のモデルとした (Figure 2(b))。最後に、中央の bpy (細孔壁 bpy) に $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ を配位させて細孔表面 Ru 錯体のモデル (Figure 2(c)) とし、構造を最適化した。その際、骨格部位の Si 原子位置を固定し、シリカ骨格の剛直性を近似的に考慮した。計算手法として B3LYP を用いた。基底関数系として Ru, C, N, H 原子に Lan12dz, Si, O 原子に 6-31G(d) を用いた。同レベルの計算法を用いて $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を計算し、構造を比較した。中心金属である Ru と Ru 第一配位圏の N 原子および Ru 第二配位圏の C 原子との原子間距離を、歪みを評価するパラメータとした。全ての計算は、Gaussian09 を用いて行った。

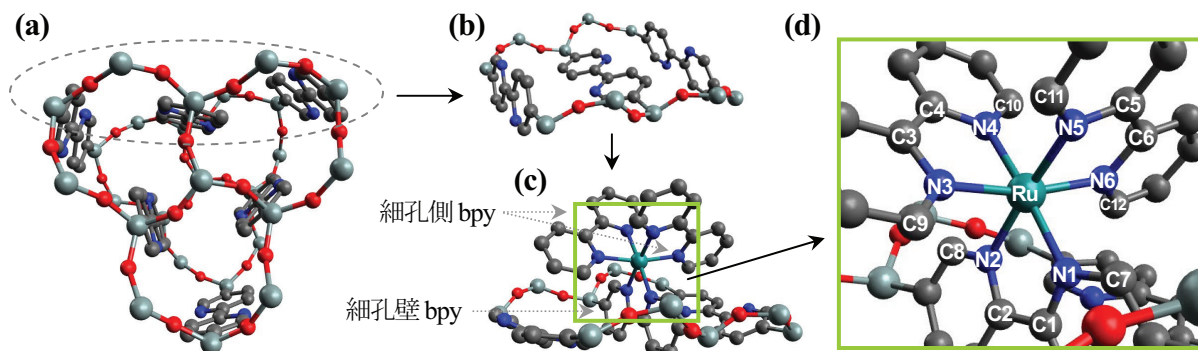


Figure 2. Construction of the model of Ru complex on the pore-wall surface; (a) a large model with C_3 symmetry, (b) a model of pore-wall surface, (c) model of Ru complex on the pore-wall surface and (d) atom IDs.

【結果および考察】 Ru 配位 bpy に関する原子間距離の計算値を Table 1 に示す。第一・第二配位圏ともに、Ru と細孔壁 bpy の原子 N1, N2, C7, C8 との原子間距離が $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対して増大している。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の bpy および細孔壁 bpy の分子構造の概念図を Figure 3 に示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ では弓なりの構造なのに対し、細孔表面 Ru 錯体では直線的な構造となっており、C7, C8 との距離増大がより大幅となる。EXAFS により求められた第一・第二配位圏の原子数を Table 2 に示す。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対し、細孔表面錯体では原子数が減少する傾向があり、特に第二配位圏では顕著である。配位原子数の減少は、配位圏にある原子のうちの幾つかが $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に比べて Ru より遠ざかっていることを示唆するため、実験結果は計算と定性的に整合している。以上より、Ru 錯体の上下方向(細孔壁に対して垂直の方向)に歪んだ分子構造が予測された。原子間距離の増大は、歪みが細孔側配位子と細孔壁との反発的相互作用に起因することを示唆する。この反発的相互作用を利用し、さらに大幅な歪みを誘起する分子設計に着手している。また、電子状態に対する歪みの影響の理論的予測も進めており、当日併せて発表する。

【参考文献】

- [1] Waki, M.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Inagaki, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11667.
 [2] Waki, M.; Mizoshita, N.; Maegawa, Y.; Hasegawa, T.; Tani, T.; Shimada, T.; Inagaki, S. *Chem. -Eur. J.* **2012**, 18, 1992.

Table 1: Calculated inter-atomic distances for the first (CS1) and second coordination sphere (CS2). Differences from those of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ are in parenthesis.

	CS1		CS2
	inter-atomic distance (Å)		inter-atomic distance (Å)
Ru-N1	2.129 (+0.029)	Ru-C1	2.976 (+0.008)
Ru-N2	2.134 (+0.034)	Ru-C2	2.976 (+0.008)
Ru-N3	2.109 (+0.009)	Ru-C3	2.970 (+0.002)
Ru-N4	2.101 (+0.001)	Ru-C4	2.972 (+0.004)
Ru-N5	2.099 (-0.001)	Ru-C5	2.970 (+0.002)
Ru-N6	2.108 (+0.008)	Ru-C6	2.968 (+0.000)
		Ru-C7	3.144 (+0.049)
		Ru-C8	3.150 (+0.055)
		Ru-C9	3.106 (+0.011)
		Ru-C10	3.095 (+0.000)
		Ru-C11	3.092 (-0.003)
		Ru-C12	3.107 (+0.012)

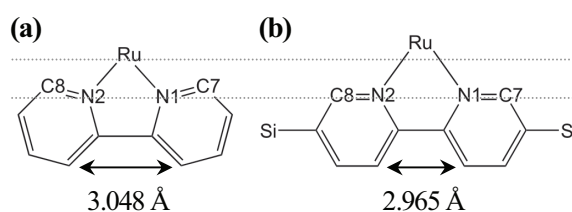


Figure 3. Schematic image of the molecular structure of bpy ligands in (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and (b) the Ru complex on the pore-wall surface.

Table 2: Number of atoms in the first (CS1) and second coordination sphere (CS2) determined by EXAFS.

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Complex on the pore wall
CS1	6.0 ± 1.1	5.8 ± 0.3
CS2	11.5 ± 5.0	9.6 ± 1.4

3P126

金属表面における飽和炭化水素の物理吸着に関する理論的研究

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴)

塚本祐介¹, 五十幡康弘¹, 中井浩巳^{1,2,3,4}

Theoretical study on the physical adsorption of saturated hydrocarbons on the metal surface

(Waseda Univ.¹, Waseda Univ. RISE², JST-CREST³, ESICB⁴)

Yusuke Tsukamoto¹, Yasuhiro Ikabata¹, Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】

金属表面における飽和炭化水素の脱水素反応や生成反応などの金属触媒反応は、様々な有機化合物の工業的製法となっている。このような金属触媒反応メカニズムを理論的に理解するためには、第一段階である飽和炭化水素の金属表面への物理吸着過程を捉えることが重要である。物理吸着では、吸着安定化の主要因が分散力であると考えられる。平面波基底に対する密度汎関数理論(DFT)計算で通常用いられる交換相関汎関数では、分散力を記述することが困難である。

本研究室では、分散力を補正する手法として局所応答分散力(LRD)法^[1,2]を開発・拡張し、ガウス基底を用いた DFT 計算でその有効性を確かめてきた^[3,4]。本研究では、この LRD 法を平面波基底の DFT 計算に拡張し、金属表面における飽和炭化水素の物理吸着過程に応用する。特に、吸着構造を計算するために、平面波基底 DFT 計算パッケージである Quantum ESPRESSO に LRD 法に対する構造最適化計算を実装した。

【理論と実装】

周期系における LRD 法による分散力エネルギーは以下のように計算される。

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{n \geq 6} \sum_a \sum_{\mathbf{T}} \sum_b 'C_n^{ab\mathbf{T}}[\rho] R_{ab\mathbf{T}}^{-n} f_{\text{damp}}^{(n)}([\rho], R_{ab\mathbf{T}})$$

ここで、 $C_n^{ab\mathbf{T}}$ は原子間 ab 間の分散力係数であり、電子密度 ρ の汎関数である。 n は分散力係数の次数を表し、実際の計算では 6, 8, 10 まで打ち切る。また、 $\mathbf{T} = n_1\mathbf{p} + n_2\mathbf{q} + n_3\mathbf{r}$ (n_i は整数, $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{r}$ は格子ベクトル)であり、注目する単位格子から考慮する周りの単位格子までのベクトルである。原子 a は注目する単位格子内の原子であり、原子 b は \mathbf{T} によって並進操作を施し、相互作用距離が 20 bohr までの単位格子を考慮する。 Σ' (プライム)は $\mathbf{T} = \mathbf{0}$ のときに $a = b$ を除くことを表している。 R は原子間の距離であり、 $R \rightarrow 0$ で分散力エネルギーが発散するのを防ぐために、ダンピング関数 f_{damp} が乗じられる。

【金属表面における n -ブタンの物理吸着】

n -ブタンが Cu(111), Au(111), Pt(111)に吸着する系に対して、構造最適化計算を行った。表面のモデルは、真空層を 20Å, 金属を 4 層としたスラブモデルとし、 n -ブタンの吸着構造は、実験で得られている Pt(111) の結果^[5]を他の金属に対しても適用した(Fig. 1(a)の単位格子)。構造最適化は n -ブタンのみとし、平面波基底の波動関数と電子密度のカットオフはそれぞれ 36 Ry と 400 Ry とした。 k 点は Monkhorst-Pack 法によって $4 \times 6 \times 1$ でサンプリングし、ウルトラソフト擬ポテンシャルと revPBE 汎関数を用いた。また、比較として先行研究の結果(PBE 汎関数で構造最適化し、vdW-DF2 汎関数で表面-吸着子間距離を決定)^[6]も合わせて Table 1 に示す。

本研究(revPBE+LRD)による吸着エネルギーは、どの金属表面においても実験値から 0.05 eV 以内で一致した。しかし、Cu(111)に関しては構造最適化によって分子面と表面が並行にならないという結果が得られた。これは、吸着子間距離が近いために生じた歪みであると考えられる。そこで、この歪みが生じないと考えられる $\sqrt{7}\times 3$ の単位格子(Fig. 1(b))についても計算し、結果を括弧内に示した。その結果、人為的な歪みも生じず、実験値と同様に $\text{Cu} \approx \text{Pt} > \text{Au}$ という吸着エネルギーの関係を再現することができた。一方、先行研究^[6]の吸着エネルギーは、Cu(111)に関しては吸着子間相互作用による不安定化によって過小評価しており、また他の金属表面に関しては過大評価する傾向が見られる。結果として大小関係は $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Cu}$ と実験と異なる結果を与えた。

表面-吸着子間距離に関しては、本研究の吸着距離は $\text{Au} > \text{Cu} \approx \text{Pt}$ となっており、相互作用が強い方が距離が短いことがわかる。一方、先行研究^[6]では金属の種類によらずほぼ一定の距離を与える。以上の結果から、本研究で開発した revPBE 汎関数と LRD 法を組み合わせた方法により、物理吸着エネルギーおよび吸着距離が適切に記述可能であると確認された。

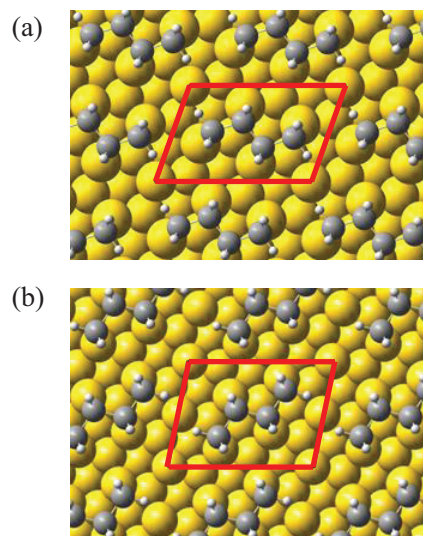


Fig. 1. Adsorbed unit cell structure of (a) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ and (b) $\sqrt{7}\times 3$.

Table 1. Adsorption energies and distances of *n*-butane on metal surface. (Calculated adsorption distance is defined as an average of distances from metal surface to each carbon atom in *n*-butane.)

	Adsorption energy (eV)			Adsorption distance (Å)	
	revPBE+LRD	Ref. 6	Expt.	revPBE+LRD	Ref. 6
Cu(111)	0.47(0.53 ^a)	0.37	0.51 ^[7]	3.76(3.52 ^a)	3.76
Au(111)	0.45	0.52	0.42 ^[8]	3.79	3.78
Pt(111)	0.52	0.61	0.53 ^[9]	3.54	3.74

^a $\sqrt{7}\times 3$ unit cell is used.

- [1] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 244104 (2009).
- [2] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **133**, 194101 (2010).
- [3] Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **556**, 386 (2013).
- [4] Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 124106 (2012).
- [5] L. E. Firment, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 2901 (1977).
- [6] K. Lee, Y. Morikawa, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **82**, 155461 (2010).
- [7] R. Z. Lei, A. J. Gellman, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **554**, 125 (2004).
- [8] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9266 (1998).
- [9] S. L. Tait, Z. Dohnálek, C. T. Campbell, B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* **125**, 234308 (2006).

二次電池におけるキャリアイオンの脱溶媒和に関する理論的研究
(早大先進理工¹, 東大院工², 京大 ESICB³, 早大理工研⁴, JST-CREST⁵)

○大越昌樹¹, 山田裕貴^{2,3}, 山田淳夫^{2,3}, 中井浩巳^{1,3-5}

Theoretical Study on De-Solvation Properties of
Career-Ions in Secondary Batteries

(Grad. Sch. of Adv. Sci. and Eng., Waseda Univ.¹, Grad. Sch. of Eng., Univ. of Tokyo²,
ESICB, Kyoto Univ.³, Res. Inst. for Sci. and Eng., Waseda Univ.⁴, JST-CREST⁵)

○Masaki Okoshi¹, Yuki Yamada^{2,3}, Atsuo Yamada^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,3-5}

【緒言】Li イオン二次電池(LIB)は携帯型デバイスの電源として広く使われている。最近では、電気自動車やスマートグリッドなどのシステムにおける活用も注目を集めている。このような大規模なシステムのための LIB には、高エネルギー密度だけでなく、高パワー密度も要求される。すなわち、急速な充放電反応が必要である。

LIB の電池反応における律速段階は、溶液から極板への Li イオンの挿入であり、実験により得られる反応の活性化エネルギーと密度汎関数理論(DFT)計算により得られる溶媒和エネルギーには良い相関があることが知られている^{1,2}。しかしながら、広汎な溶媒に対する溶媒和エネルギーの系統的な調査は報告されていない。また、最近では LIB の代替として Na イオン二次電池や Mg イオン二次電池も注目されており、Na イオンや Mg イオンに関する考察も必要である。

本研究では、DFT 計算を用いて Li, Na, Mg の各イオンの 27 種類の有機溶媒に対する溶媒和エネルギーを算出し、エネルギー分割法によって解析した。また、溶媒の主基・双極子モーメント・静電ポテンシャル(ESP)・化学的硬度に対する依存性を検討し、静電ポテンシャル及び化学的硬度が溶媒和エネルギーと良い相関を示すことを見出した。

【計算方法】溶媒として、環状 carbonate 5 種、直鎖 carbonate 2 種、環状 ether 3 種、sulfolane 誘導体 2 種、直鎖 nitrile 5 種、amide 4 種、直鎖 nitro 2 種と、 γ -valero lactone (GVL)、ethylene sulfite (ES)、DMSO、trimethyl phosphate (TMP)の合計 27 種を検討した。キャリアイオンとして、Li⁺, Na⁺, Mg²⁺を検討し、合計 81 種類の溶媒和構造を B3LYP/cc-pVDZ レベルで最適化した。溶媒和エネルギーは、次式に従って定義した。

$$\Delta E = E[\text{Li}^+] + E[\text{solvent}] - E[\text{complex}] \quad (1)$$

$E[\text{Li}^+]$, $E[\text{solvent}]$, $E[\text{complex}]$ はそれぞれ、孤立した Li イオン及び溶媒と、溶媒和構造における零点補正されたエネルギーである。ここで、電子エネルギーは B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで計算した。

また、溶媒-イオンの相互作用エネルギーを局所分子軌道エネルギー分割(LMO-EDA)法³を用いて解析した。溶媒和構造において、金属カチオンと溶媒分子をそれぞれモノマーと定義し、モノマー間相互作用エネルギーを次式のように、静電相互作用、交換、反発、分極、分散の寄与に分割した。

$$E_{\text{int.}} = E_{\text{ES}} + E_{\text{X}} + E_{\text{rep.}} + E_{\text{pol.}} + E_{\text{disp.}} \quad (2)$$

ESP は、各溶媒分子について電子密度が $0.04 \leq \rho \leq 0.05$ であるような点において、最も卑な値を採用した。化学的硬度は次式に従って、各溶媒の中性での安定構造に対して算出した。ここで、中性での電子数を N とした。

$$\eta = (E(N+1) + E(N-1) - 2E(N)) / 2 \quad (3)$$

【結果と考察】図1にPC分子の(a)等電子密度($\rho = 0.05$)面上のESPと、(b) Li との溶媒和構造を示す。ESPが最も卑なカルボニル基の酸素原子でLiと結合することがわかった。同様の結果は、他の全ての溶媒・イオンの組み合わせについて得られた。

図2にLiイオンにおける活性化エネルギーの実験値¹²と本検討で算出した溶媒和エネルギーの計算値を示す。絶対値は大きく異なるが、傾きが1.15、決定係数が0.97と非常に良い相関が得られた。

図3にLiイオンの溶媒和エネルギーに対するNaイオン及びMgイオンの溶媒和エネルギーの相関を示す。Liイオン(破線)と比較して、Naイオンではルイス酸性が弱いために、溶媒和エネルギーは40–70 kJ/mol 小さい。一方で、Mgイオンではジカチオンに起因して340–560 kJ/mol 大きい。また、Mgイオンでは決定係数がNaの0.96に対し0.83に低下した。これは一部の溶媒で構造ゆがみを伴う2配位構造をとったためである。

図4にLMO-EDAによるLiイオンの溶媒和構造における相互作用エネルギーの分割結果を示す。横軸は溶媒和エネルギーである。交換相互作用と反発項は和をとり、交換反発項として示す。静電相互作用と分極相互作用が溶媒和エネルギーと線形の相関を示した。さらに、溶媒和エネルギーの大小は、溶媒の主基によって概ね理解できることがわかった。平均値では nitro < ether < ES < nitrile < 直鎖 carbonate < 環状 carbonate < GVL < sulfolane < amide < DMSO < TMP < di-nitrile の順となった。個々の溶媒では順序の入れ替わりも見られた。

さらに、環状 carbonate 5種について、化学的指標に基づく詳細な検討を行った。表1に、これらの分子の溶媒和エネルギーと、ESP及び化学的硬度、双極子モーメントとの相関を示す。vinylene carbonate (VC)で分子内の二重結合による化学的硬度の過大評価が見られたが、いずれも良い相関を示した。本知見は、溶媒の物性のみから溶媒和エネルギーを予測できることを示唆している。当日は他の溶媒種の詳細な解析についても報告する。

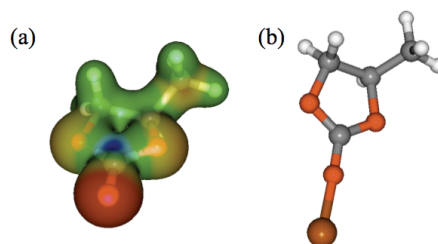


Fig. 1 (a) ESP and (b) solvating structure of PC.

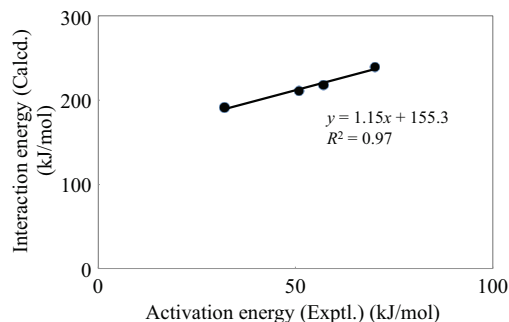


Fig. 2 Correlation between activation energy and solvation energy.

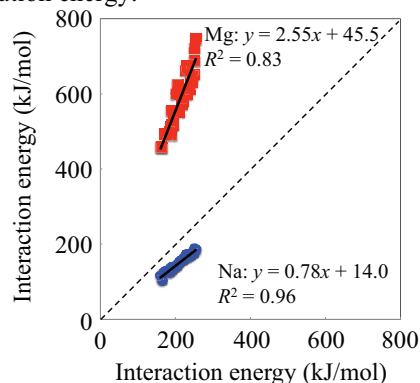


Fig. 3 Correlation between interaction energies of Li, Na, and Mg ions.

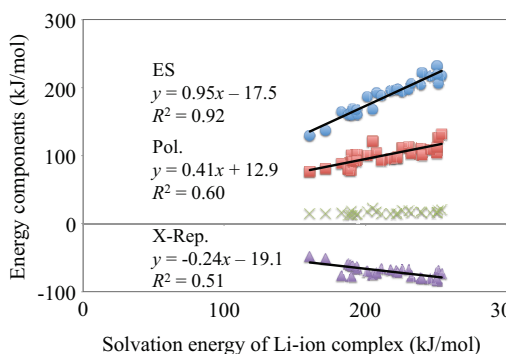


Fig. 4 Correlation between solvation energy and energy components.

Table 1. Correlation between properties of solvents and solvation energies.

		Li	Na	Mg
ESP (kJ/mol)	Gradient	0.68	0.55	0.93
	Intercept	145.85	98.47	418.54
	R^2	0.96	0.96	0.93
Chemical hardness w/o VC (eV)	Gradient	-67.68	-55.02	-141.64
	Intercept	591.18	460.70	1352.20
	R^2	0.99	0.99	1.00
Dipole moment (Debye)	Gradient	28.75	23.49	61.84
	Intercept	57.33	26.06	225.45
	R^2	0.91	0.91	0.92

[1] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2151 (2005).

[2] Y. Yamada, F. Sagane, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14528 (2009).

[3] P. Su and H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).

計算化学による有機電解液の特性予測

(太陽誘電株式会社,¹ 早大先進理工,² 早大理工研,³ 京大 ESICB,⁴ JST-CREST⁵)○渥美照夫,¹ 續木武男,¹ 岩崎誉志紀,¹ 石田克英,¹ 大越昌樹,² 海寶丈彰,² 中井浩巳^{2,3,4,5}

Predictions of the properties of organic electrolytes solution using computational chemistry
(TAIYO YUDEN CO., LTD.,¹ Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,² RISE, Waseda Univ.,³ ESICB, Kyoto Univ.,⁴ CREST, JST Agency⁵)

○Teruo Atsumi,¹ Takeo Tsuzuki,¹ Yoshiki Iwazaki,¹ Katsuei Ishida,¹ Masaki Okoshi,² Takeaki Kaiho,² Hiromi Nakai^{2,3,4,5}

[緒言]

リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタといった電子デバイスに用いられる有機電解液には、高い機能性と安定性を併せ持つことが求められる。具体的には、電子デバイスの低抵抗化のために低粘度であり、高容量化のために高誘電率で溶質を溶かしやすく、さらに水や電気に対して安定、すなわち加水分解、電気分解しにくいという特性が必要となる。こういった条件を満たす有機分子を計算化学により予測し、合成・実験前に候補スクリーニングが出来れば、大幅に開発効率を向上することが可能になる。

本研究は、古典分子動力学シミュレーション(古典 MD)および量子化学計算により、有機溶媒の密度・粘度・誘電率・耐加水分解性・耐電気分解性を予測することを目的とした。

[計算結果]

電子デバイスでよく用いられている図 1 に示す有機分子を計算対象とし、各物性値を求めた。

1. 密度・粘度

古典 MD により密度 ρ および粘度 $[\eta]$ を求めた。プログラムは Gromacs 4.5.5 を、ポテンシャルは GAFF[2]を用い、NPT アンサンブル($T=300\text{K}$)の条件でシミュレーションを実行した。得られた計算結果と実験値を表 1 に示す。

これから実験値に対して密度、粘度が、それぞれ 1.5~6%, 1~12%の誤差で求められることが分かった。

2. 誘電率

次に、溶媒の比誘電率 ϵ を、Onsagar の式(1)により求めることを試みた。

$$\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k_B T} \quad (1)$$

[μ : 双極子モーメント, n : 屈折率, M : 分子量]

ρ は古典 MD の結果(表 1)を用い、 T は 300K とした。 μ は、真空中の 1 分子の量子化学計算

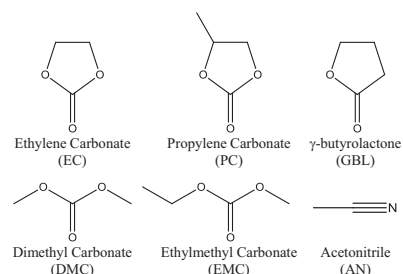


Figure 1. Structures of organic solution.

Table 1. Density ρ (g/L) and viscosity (cP).

	Density		Viscosity	
	calc.	expl.	calc.	expl.
EC	1301	1320	2.09	1.9
PC	1180	1200	2.69	2.5
GBL	1063	1129	1.37	1.5
DMC	1042	1070	0.61	0.6
EMC	980	1010	0.72	0.7
AN	742	786	0.39	0.35

(Gaussian 09, B3LYP/aug-cc-pVTZ)より求めた。 n は、同様の量子化学計算で求めた分極率 α を Lorentz-Lorenz の式(2)に代入し決定した。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad (2)$$

表 2 に ϵ の計算結果と実験値を示す。EC は計算により過小に見積もられているが、これは分子配向による影響を取り込めていないためだと思われる。EC 以外の溶媒については、実験値を概ね再現することができた。

Table 2. Dielectric constant ϵ .

	calc.	expl.
EC	73.0	90
PC	60.9	65
GBL	45.9	42
DMC	2.1	2.8
EMC	2.3	2.9
AN	43.2	37.5

3. 耐加水分解性・耐電気分解性

分解性を予測するために、電気分解、加水分解の反応経路を構築し、そのエネルギーを量子化学計算(Gaussian 09, B3LYP/aug-cc-pVTZ, 溶媒効果は Polarizable Continuum Model 法により考慮)により求めた。例として、PC の電気分解と加水分解のエネルギーダイアグラムをそれぞれ図 2, 3 に示す。

電気分解は、PC が炭素電極から電子を受け取る過程を初期反応とし、炭素電極の化学ポテンシャルを 115.3kcal/mol(=5eV)、電極への印加電圧を 0, -1.5, -3V とした。いずれの電圧条件でも、初期の電子授受が障壁となり、その後は CO₂ 発生まで分解が進行する。また、印加電圧が低いほど障壁の高さも低くなり、分解は促進される。

加水分解は、水の電離で生じる H⁺, OH⁻との反応で進行し CO₂ が発生する経路を構築した。また、水の初期状態を H₂O, H₂O+H⁺, H₂O+OH⁻の 3 種類とし、それぞれ、中性条件(N), 酸性条件(A), 塩基性条件(B)に対応するとした。反応経路は、中性条件と酸性条件は同じだが、塩基性条件では別の経路が有利と見積もられた。また、中性条件、酸性条件、塩基性条件の順に、経路のエネルギーが安定化しており、PC の加水分解は、酸・塩基共に促進するが、その効果は塩基の方が強いと予想された。

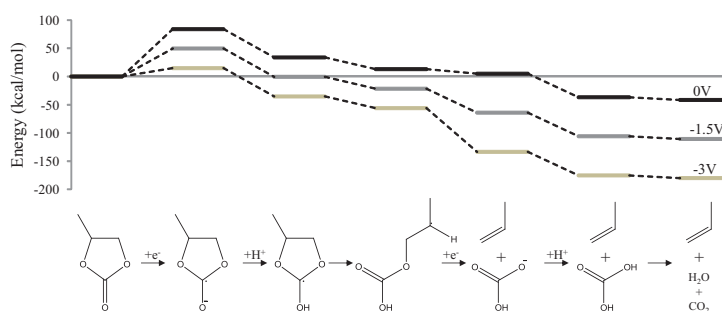


Figure 2. Energy diagrams of electrolysis reaction of PC with applied voltage of 0, -1.5, and -3V.

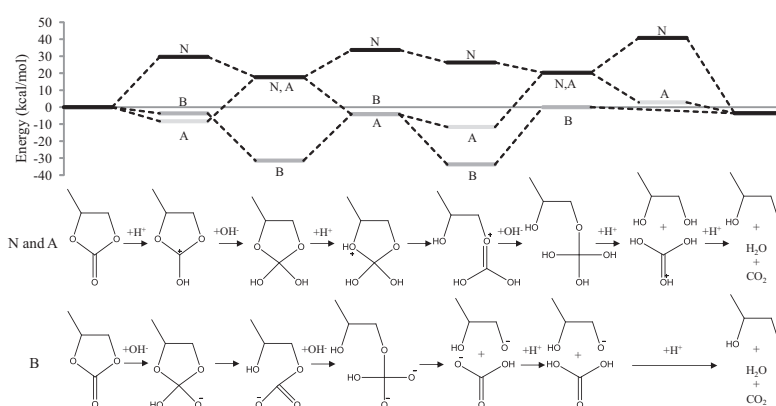


Figure 3. Energy diagrams of hydrolysis reaction of PC in neutral (N), acid (A), and basic (B) condition.

発表当日は、他溶媒について分解性の検討を行い比較した結果を示す。

[1] Palmer, Phys. Rev. E 49 (1994) pp 359-366. [2] Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., Kollman, P. A. and Case, D. A., J. Comput. Chem., Vol. 25, 1157 (2004).

閃亜鉛鋅型 GaN の光吸収特性における電子-フォノン相互作用の影響

(東大院・工¹, Institut Laue Langevin², Istituto di Struttura della Materia of the National Research Council³, European Theoretical Spectroscopy Facilities (ETSF)⁴)

○河合 宏樹¹, 山下 晃一¹, Cannuccia Elena², Marini Andrea^{3, 4}

The effect of electron-phonon interaction on the optical properties of zinc-blende GaN

(School of Engineering, The University of Tokyo¹, Institut Laue Langevin², Istituto di Struttura della Materia of the National Research Council³, European Theoretical Spectroscopy Facilities (ETSF)⁴)

○Hiroki Kawai¹, Koichi Yamashita¹, Elena Cannuccia², Andrea Marini^{3, 4}

【序】半導体デバイス材料として広く使われている窒化ガリウム GaN は、最安定構造のウルツ鋅型の他、準安定構造として閃亜鉛鋅型をとる。閃亜鉛鋅型 GaN (*zb*-GaN) は、ウルツ鋅型とは異なり内部電場を持たないことから、ヘテロ構造や超格子の設計においてより望ましい材料であるとされている[1]。近年、格子不整合が小さく高純度な *zb*-GaN の合成が可能になるに伴い、その物性の詳細な理解に注目が集まっている。

実験的に *zb*-GaN の誘電関数及びバンドギャップが調べられている一方で、第一原理計算による理論的な解析には、精度の面で未だ問題が残されている。Carvalho らは、LDA や GGA よりも精確な格子定数を与える AM05 交換相関汎関数を用いた DFT 計算によって構造最適化を行い、その構造について、HSE 汎関数による DFT 計算及び GW 近似を用いてバンドギャップを計算した[2]。しかし、その結果は 3.427 eV と、実験値の 3.295 eV ($T=10$ K) [3]に比べてやや過大評価されており、このような差が生じる原因については未だ議論の余地が残されている。

通常、バンド構造の計算は Born-Oppenheimer 近似、すなわち原子核は固定されているという描像のもとで行われる。しかし、多体摂動論に基づき電子-フォノン相互作用によるバンドエネルギーの補正を考慮した場合、例えば絶対零度であろうと、その零点振動がバンド構造にもたらす影響は無視できないことが、ダイヤモンドやポリアセチレンなどの系において報告されている[4]。そこで、本研究では *zb*-GaN における電子-フォノン相互作用の影響を調べ、実験結果との詳細な比較を行うこととした。

【理論】電子-フォノン相互作用を考慮するため、Born-Oppenheimer 近似における電子のハミルトニアンを原子核座標について Taylor 展開した、以下のハミルトニアンを考える。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (1)$$

\hat{H}_0 は、原子核が最安定点にあるときのハミルトニアンであり、 \hat{H}_1 及び \hat{H}_2 は、それぞれ原子核座標に対する一次及び二次微分の項である。 \hat{H}_1 及び \hat{H}_2 のそれぞれに対する最低次の自己エネルギーは、Fan term 及び Debye-Waller (DW) term と呼ばれるもので、それぞれ以下のように書き下される。

$$\Sigma_{nk}^{Fan}(\omega, T) = \sum_{n'q\lambda} \frac{|g_{nn'k}^{q\lambda}|^2}{N_q} \left[\frac{N_{q\lambda}(T) + 1 - f_{n'k-q}}{\omega - \varepsilon_{n'k-q} - \omega_{q\lambda} - i0^+} + \frac{N_{q\lambda}(T) + f_{n'k-q}}{\omega - \varepsilon_{n'k-q} + \omega_{q\lambda} - i0^+} \right] \quad (2)$$

$$\Sigma_{nk}^{DW}(T) = \frac{1}{N_q} \sum_{q\lambda} \Lambda_{nnk}^{q\lambda, q-\lambda} (2N_{q\lambda}(T) + 1) \quad (3)$$

q 、 λ はそれぞれフォノンの運動量、モード番号を表し、 $g_{nn'k}^{q\lambda}$ 及び $\Lambda_{nnk}^{q\lambda, q-\lambda}$ は一次及び二次の電子-フォノンカップリング行列である。 $N_{q\lambda}(T)$ は Bose-Einstein 分布関数であり、この項によって温度依存性が導入される。

準粒子の描像に基づけば、無摂動のバンドエネルギー ε_{nk} は Dyson 方程式を通して以下のように補正される。

$$E_{nk}(T) = \varepsilon_{nk} + Z_{nk}(T) [\Sigma_{nk}^{Fan}(\varepsilon_{nk}, T) + \Sigma_{nk}^{DW}(T)] \quad (4)$$

ここで、 $Z_{nk}(T) = \left(1 - \frac{\partial \text{Re} \Sigma_{nk}^{Fan}(\omega, T)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\varepsilon_{nk}} \right)^{-1}$ は renormalization factor と呼ばれ、自己エネルギーが動的であることに由来する項である。自己エネルギーを静的であるとする近似 $Z_{nk}(T) = 1$ は、On Mass Shell (OMS) 近似と呼ばれる。式(2)に示した Fan term は複素数であることから、この補正は実部がバンドのエネルギーシフトを与えるのみではなく、虚部としてバンドの寿命の逆数を与える。この寿命は、吸収スペクトル計算の結果に大きな寄与をもたらすものである。

【結果】 計算及び実験による、*zb*-GaN における対称性の高い k 点 (Γ 、L、X) におけるエネルギーギャップを表 1 に示す。計算結果は、LDA、LDA+G₀W₀、HSE+G₀W₀、及び HSE+G₀W₀ の結果に OMS 近似による電子-フォノン相互作用の補正項を加えたものを示す。LDA 及び LDA+G₀W₀ は、全ての k 点においてギャップを過小評価している一方で、HSE+G₀W₀ は先述の通り過大評価していることが分かる。しかし、電子-フォノン相互作用による補正を HSE+G₀W₀ の結果に加えることで、実験値との一致は大きく改善されている。零点振動によるギャップの補正は 0.1 eV 以上であり、実験値との厳密な比較を行うためには無視できないものであることが分かる。当日の発表においては、電子-フォノン相互作用の効果を含めたバンド構造に対して

Bethe-Salpeter equation (BSE) を解いて求めた複素誘電関数から、電子-フォノン相互作用が吸収スペクトルにもたらす影響について示す。また、その温度依存性についても議論する予定である。

表 1 *zb*-GaN のエネルギーギャップ(eV)

	Γ	L	X
LDA	2.231	5.952	6.034
LDA+G ₀ W ₀	3.239	7.117	7.105
HSE+G ₀ W ₀ [2]	3.427	7.707	7.755
HSE+G ₀ W ₀ +OMS	3.300	7.517	7.624
Exp ($T=10\text{K}$)[3]	3.295	7.33	7.62

【参考文献】 [1] C. Mietze *et al. Phys. Rev. B* **83**, 195301 (2011) [2] L.C.de Carvalho *et al. Phys. Rev. B* **84**, 195105 (2011) [3] M. Feneberg *et al. Phys. Rev. B* **85**, 155207 (2012) [4] E. Cannuccia and A. Marini, *Phys. Rev. Lett* **107**, 255501 (2011)

3P130

ジシアノメチレン化合物と TiO_2 がつくる界面錯体に関する理論的研究

(東大院・工*、東大・先端研**) ○下田 裕平*、城野 亮太*、
永田 衛男**、藤沢 潤一**、瀬川 浩司**、山下 晃一*

Theoretical study of the surface complex of dicyanomethylene compounds and TiO_2

(The University of Tokyo*, The University of Tokyo (RCAST) **)

○Yuhei Shimoda*, Ryota Jono*, Morio Nagata**,
Jun-ichi Fujisawa**, Hiroshi Segawa**, Koichi Yamashita*

【研究背景】

色素増感太陽電池とは、透明な導電性ガラス板に二酸化チタン粉末を焼付け、色素を吸着させた電極と導電性ガラスの対極から構成され、電解質溶液の酸化還元反応を伴う電子の移動から電力を得る太陽電池の一種である。光電極側では、太陽光によって光励起した色素分子の電子が酸化チタンの伝導帯(CB)へ移動することで、色素は酸化状態、酸化チタンは還元状態の電荷分離状態となる。特に、酸化チタンと色素分子の界面においては、光エネルギーによって電子が色素分子へ直接遷移すると、酸化チタン CB へ電子が即座に流れることで電荷分離状態となるため、光励起から電荷分離状態へ段階で変化する。これは色素から酸化チタンへの電子移動反応の活性化エネルギーに由来するエネルギー損失を減らせるため、光エネルギーから電気エネルギーへの変換効率向上に向けて、有望な光電池として注目に値する。

当研究室では、酸化チタン表面上での吸着状態において、上記の一段階の電子移動の機構が起こると考えられる有機分子を対象として、量子化学計算の理論的手法を用いて、分子レベルから物性解析を行ってきた。7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)と酸化チタンとの界面錯体構造では、TCNQのHOMO-LUMO遷移を介さず、TCNQのLUMOよりも低いエネルギー準位の酸化チタンのCBへ直接的に遷移する直接的電荷移動遷移によって、可視-近赤外領域(400-1000 nm)の広範囲に吸収帯をもつことを確認した¹。本研究では酸化チタン表面上での吸着状態において、直接的電荷移動遷移が起こると考えられる、ジシアノメチレン化合物の物性解析を行うことを目的とする。対象分子は、5,5,6,6-tetracyanothiophenequinodimethane (TCNTQ) (Fig. 1-a)、および2,5-bis(dicyanomethylene)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene (TCNTTQ) (Fig. 1-b)とした。

本研究ではTCNTQ、TCNTTQと、当研究室で開発したアナターゼ型の酸化チタン(101)面のナノクラスター $\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}\text{H}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{-OH}$ ($\text{Ti}_{14}\text{-OH}$)との界面錯体モデル

$[\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}\text{H}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{-O-C}(\text{CN})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{SC}(\text{CN})_2]^-$ ($[\text{Ti}_{14}\text{-O-TCNTQ}]^-$)、

$[\text{Ti}_{14}\text{O}_{28}\text{H}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2\text{-O-C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{C}(\text{CN})_2]^-$ ($[\text{Ti}_{14}\text{-O-TCNTTQ}]^-$)について計算した。

【計算条件】

計算パッケージは量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いた。構造最適化、振動数計算には DFT、励起状態計算には Time-Dependent DFT の手法を用いて、LC- ω PBE/6-31G(d) レベルで行った。

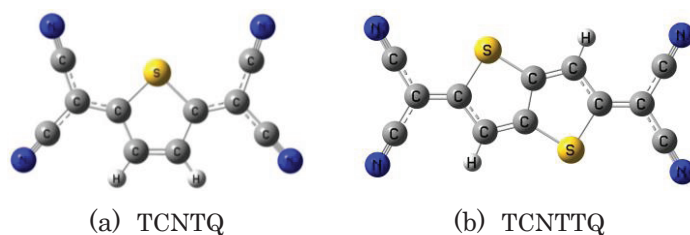


Fig. 1 (a) TCNTQ、(b) TCNTTQ の最適化構造

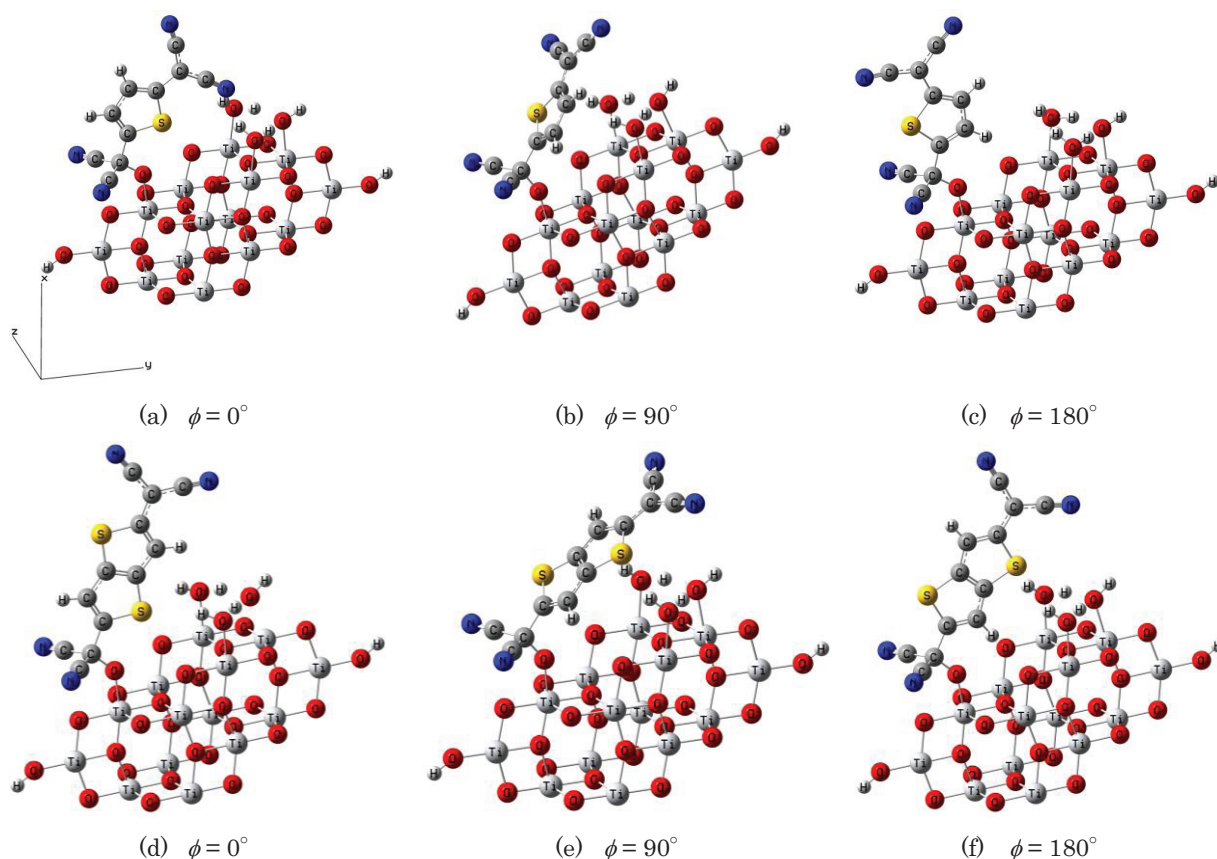


Fig. 2 [Ti14-O-TCNTQ]- (a-c)、[Ti14-O-TCNTTQ]- (d-f) の最適化構造

【結果と考察】

Fig. 2 に O-C-C(thiophene)-S(thiophene) の二面角 (ϕ) を固定した際の [Ti14-O-TCNTQ]- (a-c)、[Ti14-O-TCNTTQ]- (d-f) の最適化構造を示す。 $\phi = 0^\circ$ 、 90° 、 180° で固定した構造最適化計算では、TCNTQ では (a) $\phi = 0^\circ$ 、TCNTTQ では (e) $\phi = 90^\circ$ が最も低いエネルギー値を示した。TCNQ では酸化チタン表面上に吸着した水分子が脱水素化した酸素アニオンから TCNQ のジシアノメチレン基への求核付加反応による化学吸着状態として、O-C-C(benzene)-C(benzene) の二面角が 90° の最安定構造を得ており、[Ti14-O-TCNTQ]- のみ異なる結果となった。これは TCNTQ の非吸着側のジシアノメチレン基の一方のシアノ基が、酸化チタン表面に存在する水分子と水素結合することによる安定化が原因であると考えられる。当日は [Ti14-O-TCNTQ]-、[Ti14-O-TCNTTQ]- の振動数スペクトル、吸収スペクトルの結果を報告する。

【参考文献】

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

3P131

低温における単層カーボンナノチューブの熱コンダクタンスについての理論的研究

(東大院・工) ○畑 智行, 河合 宏樹, 大戸 達彦, 山下 晃一

Chirality Dependence of Quantum Thermal Transport in Carbon Nanotubes at Low Temperatures: A First-Principles Study

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo)

○Tomoyuki Hata, Hiroki Kawai, Tatsuhiko Ohto, and Koichi Yamashita

【研究背景】

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は室温付近でも、1 μm という長い平均自由行程を持つことから、ナノスケールの熱電素子としての利用が注目されている。SWCNT を熱電素子として利用する上では、そのナノ構造が熱伝導特性にどのような影響を与えるのかを精査する必要があり、実験、理論の両面から研究がなされてきた。

近年、極低温において、SWCNT の熱コンダクタンスが一定となる温度領域(0~40K)、量子化プラトーが観測された[1]。Landauer 公式と zone-folding model から作成した phonon band を用いた計算により、理論的にも量子化プラトーは確認できた[2]が、その温度幅は最大でも 20K ほどで、実験結果との乖離が問題視されている。

また、モデルによる phonon バンド計算などから SWCNT の鎖長依存性や半径依存性が評価されているが、カイラリティ依存性は存在しないとされてきた。しかし、graphene シートの熱伝導度がシートの方向により大きく影響を受けることが、第一原理計算により発見されたことから[3]、SWCNT のカイラリティ依存性についても、より厳密な手法による評価が必要であると考えられる。

【目的】

上述の研究背景を受けて、本研究では第一原理的に SWCNT の熱コンダクタンスを計算し、低温での量子化プラトーの温度幅の再現を図るとともに、実験との乖離の原因を考察する。また、カイラリティ依存性についても、第一原理計算に基づいた、より厳密な評価を行う。カイラリティには半径依存性の影響を可能な限り排除すべく、半径の近い(3, 3)、(5, 0)、(4, 2)を採用した(表 1)。

表 1 : SWCNT の構造情報と第一光学モードの比較

	直径	周期長	第一光学モード	カップリング
	(Bohr)	(Bohr)	(meV)	(meV)
(3, 3)	7.97	70.21	19.96	2.36
(5, 0)	7.75	72.38	16.74	4.70
(4, 2)	8.04	64.33	15.75	6.24

【手法】

本研究では密度汎関数法と非平衡 Green 関数法(NEGF)を用いて、熱コンダクタンスの計算を行った。まず、SWCNT の force constant matrix を既存の密度汎関数法パッケージを用いて計算した。次に、NEGF に基づいた phonon transport プログラムを開発し、それを用いて force constant から透過係数、及び熱コンダクタンスを計算した[4]。

【結果と考察】

I カイラリティ依存性

熱コンダクタンスの計算結果を、先行の結果[5,6]と共に図 1 にまとめた。室温以上で SWCNT(3, 3)と(4, 2)がよく一致している一方で、(3, 3)の低温部分での二次曲線的な立ち上がりや(5, 0)の 150K 以上での抑制された挙動など、カイラリティ依存性が存在することが分かった。透過係数から(3, 3)が低温部分で曲率を持つのは、低温での光学モードが伝導に寄与し始める温度が、他の二つと比較して遅いことに起因していることが分かった。これは、(3, 3)の第一光学モードの励起エネルギーが高いことに起因していると考えられる(表 1)。また、(5, 0)における熱コンダクタンスの 150K 付近からの抑制は、透過係数が 50-70meV 付近で大きく減少することに起因することが分かった。

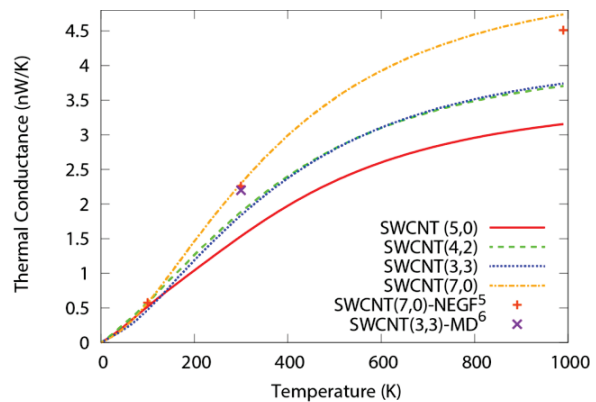


図1:熱コンダクタンスの温度依存性

II 量子化プラトーの温度幅

量子化プラトーの温度幅を、実験結果[1]及びモデル計算の結果と比較した(図 2)。第一原理による結果は、モデル計算と比較して温度幅が長くなり、実験結果と比較しても整合性の高いものとなった。また、カイラリティに依存してプラトーの温度幅が大きく異なることを発見した。実験と同様の半径を持ち、適切なカイラリティの SWCNT を選ぶことで、実験を再現できる可能性を示唆できた。

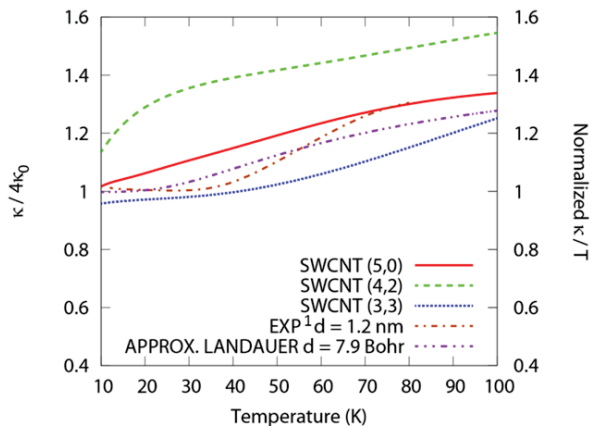


図2:量子化プラトーの温度幅

【参考文献】

- [1]J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J. E. Fischer, Appl. Phys. A **74** 339 (2002).
- [2]T. Yamamoto, K. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **96** 255503 (2006).
- [3]Z. W. Tan, J.-S. Wang, C. K. Gan, Nano Lett. **11** 214 (2011)
- [4]T. Hata, H. Kawai, T. Ohto, K. Yamashita, J. Chem. Phys. **139** 044711 (2013)
- [5]N. Mingo, D. A. Stewart, D. A. Broido, and D. Srivastava, Phys. Rev. B **77** 033418 (2008)
- [6]T. Yamamoto, S. Konabe, J. Shiomi, S. Maruyama, Appl. Phys. Express **2** 095003 (2009)

3P132

塩素吸着金クラスターからの水素による塩素除去に関する理論的研究

(阪大院・理) 多田 幸平, 植田 洗生, 林 祥生, 坂田 晃平, 山中 秀介, 北河 康隆, 川上 貴資, 奥村 光隆

【序】金を粒径 5nm 以下で金属残化物に担持したものは金担持触媒と呼ばれる。金担持触媒には、例えば-70°Cの低温でも一酸化炭素の酸化反応に対して活性を示すといった、他の貴金属担持触媒には見られない特異な触媒活性が見出されている。金を粒径 5nm 以下で金属酸化物に担持するには、中和や水素ガスによる還元により塩素を除去するか前駆体として塩素を含まない金化合物を用いなくてはならない。このような、金担持触媒調製時における塩素による金粒子の凝集促進はよく知られたことであるが、その詳細な機構についての明快な説明は未だなされていない。そして、塩素による金微粒子凝集機構を正しく理解するためには、塩素が除去されることにより凝集がおこらなくなること、塩素が脱離していく機構も調べる必要がある。そこで本研究では、水素による塩素除去機構に着目し、反応の初期段階で生成すると考えられる HAu_nCl モデルクラスターからの HCl 分子脱離を密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算で取り扱った。

【計算手法】計算プログラムには Gaussian09 を用いた。金の基底関数には SDD を使用した。塩素と水素の基底関数には、6-31+G** を用いた。交換・相関汎関数には PBE0 を用いた。

【結果と考察】 HAu_nCl ($n=1\sim 6$) モデルクラスターからの、 HCl 脱離の反応パスを図 1 に示した。いずれのモデル反応においても、最も障壁の高い遷移状態は、最後の遷移状態、つまり、 H-Cl 間の結合を形成する遷移状態であった。その、 $T=598.15\text{ K}$ における活性化自由エネルギーの値は、16.16 kcal/mol; $n=1$, 26.15 kcal/mol; $n=2$, 17.52 kcal/mol; $n=3$, 28.16 kcal/mol; $n=4$, 20.70 kcal/mol; $n=5$, 33.93 kcal/mol; $n=6$ と求まった。このように、活性化障壁には偶奇性があり、金原子数が奇数個であるモデルクラスターからの方が、 HCl が抜けやすいことがわかる。この偶奇性は、最も安定な吸着構造 (図 1 中の Ini) の安定性を反映したものであると考えられる。そして、 n が大きくなるにつれて活性化障壁は高くなっており、これは、水素による塩素除去は金触媒の調製の初期段階で行うべきであることを示している。また、図 1 に示した反応はいずれも吸熱反応であり、その活性化障壁が室温では超えにくい高さであることから、水素を用いて塩素を除去するには、昇温が必要であることが理論的に示された。

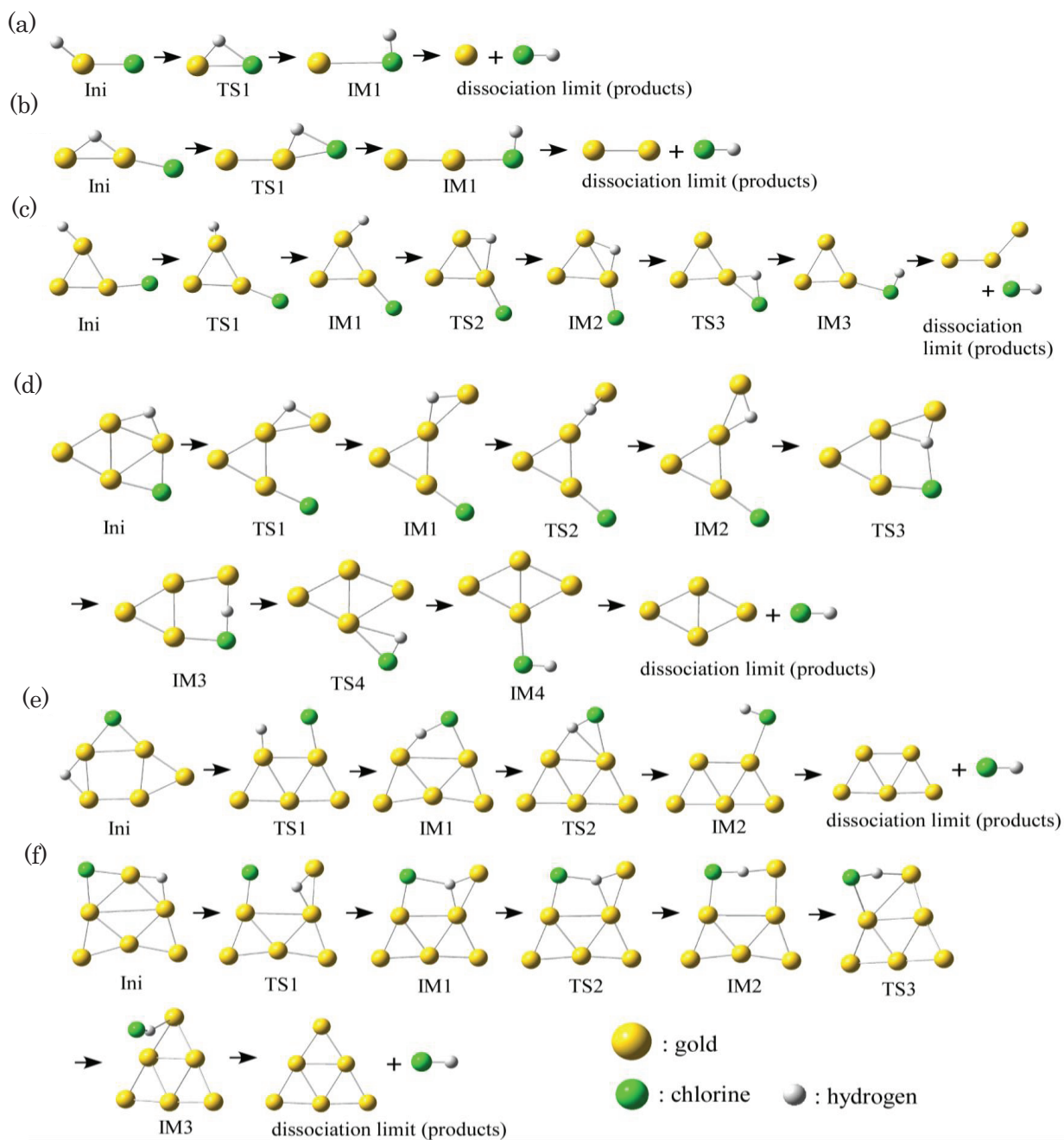


図1 HAu_nCl ($n=1\sim 6$) モデルクラスターからの、 HCl 脱離機構の反応パス。(a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$, (d) $n=4$, (e) $n=5$, (f) $n=6$ 。

3P133

単分子磁石 $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ のゼロ磁場分裂に関する理論的研究

(阪大院理)

○吉村 翔平, 木下 啓二, 川上 貴資, 北河 康隆, 山中 秀介, 奥村 光隆

Theoretical study of the zero-field splitting of the single-molecule magnet $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$

(Osaka Univ.)

○S.Yoshimura, K.Kinosita, T.Kawakami, Y.Kitagawa, S.Yamanaka, M.Okumura

【序】

単分子磁石は、低温領域においてはひとつの分子というきわめて小さな単位で古典磁石のような挙動を示すため、量子コンピューターや分子メモリー等への応用が期待されている。単分子磁石のこのような挙動は、単分子磁石内に磁化容易軸が存在し(強い一軸性の磁気異方性をもち)、電子スピンの起因する磁気モーメントがその方向に向きやすいことと、そのスピン反転の速度が小さい(磁化緩和時間が長い)ことに起因する。この中でもこれまでに最も注目・研究されてきた系は世界で初めて合成された単分子磁石である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ である。図1に示す

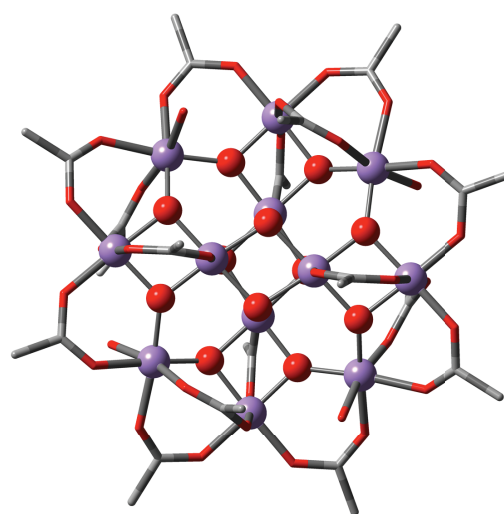


図1 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ は、中心部の $\text{Mn}^{4+}(S=3/2)$ からなる部位と周辺部の $\text{Mn}^{3+}(S=2)$ からなる部位が反強磁性的に結びついており、分子全体では $S=10$ という大きな磁気モーメントを有している。

今回は、単分子磁石 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ について、ゼロ磁場分裂定数 D を第一原理計算により計算することでその磁気異方性を見積もり、その単分子磁石特性について考察を行ったので、報告する。また、併せて異種金属として $\text{Cr}^{3+}(S=3/2)$ や $\text{Fe}^{3+}(S=5/2)$ で Mn^{3+} を置換した系についても第一原理計算による D 値の計算を行い、単分子磁石の動作機構やその分子設計の指針に関する考察も行ったので、これも併せて報告する。

【理論】

ゼロ磁場分裂は以下のハミルトニアンにより記述される。

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2]$$

3P133

ここで D 、 E 値が軸方向、平面方向のゼロ磁場分裂定数である。ゼロ磁場分裂は一次の摂動項であるスピンスピン項と二次の摂動項であるスピナー軌道項に起因する。スピンスピン項の寄与については、以下のような McWeeny-Mizuno の式にスピン密度行列を代入することで求められる。^[1-2]

$$D_{kl}^{(SS)} = \frac{g_e^2}{4} \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\tau} \{P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} P_{\kappa\tau}^{\alpha-\beta} - P_{\mu\kappa}^{\alpha-\beta} P_{\nu\tau}^{\alpha-\beta}\} \langle \mu\nu | r_{12}^{-5} \{3r_{12,k} r_{12,l} - \delta_{kl} r_{12}^2\} | \kappa\tau \rangle$$

また、スピナー軌道項の寄与については、Pederson、Khanna らの方法では以下のような式を用いて得られる。^[3-4]

$$\begin{aligned} D_{kl}^{\alpha\alpha} &= -\frac{1}{4S^2} \sum_{i_\alpha, a_\alpha} \frac{\langle \psi_i^\alpha | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\alpha \rangle \langle \psi_a^\alpha | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\alpha \rangle}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\alpha} \\ D_{kl}^{\beta\beta} &= -\frac{1}{4S^2} \sum_{i_\beta, a_\beta} \frac{\langle \psi_i^\beta | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\beta \rangle \langle \psi_a^\beta | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\beta \rangle}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\beta} \\ D_{kl}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{4S^2} \sum_{i_\alpha, a_\beta} \frac{\langle \psi_i^\alpha | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\beta \rangle \langle \psi_a^\beta | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\alpha \rangle}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} \\ D_{kl}^{\beta\alpha} &= \frac{1}{4S^2} \sum_{i_\beta, a_\alpha} \frac{\langle \psi_i^\beta | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\alpha \rangle \langle \psi_a^\alpha | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\beta \rangle}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \end{aligned}$$

【計算】

今回は代表的な単分子磁石である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 及び様々な異性体について、その巨大な磁気異方性の起源を明らかにし、単分子磁石の設計指針を検討するために種々の計算を行った。

全ての量子化学計算は密度汎関数により行い、交換相関汎関数には B3LYP 汎関数を用いた。基底関数には、金属原子とそれらに直接結合している O 原子については def2-TZVP を、その他の原子に関しては SV を用いた。ゼロ磁場分裂定数の計算については、スピンスピン項については McWeeny-Mizuno の式に自然軌道のスピン密度行列を代入することで求めた。またスピナー軌道項に関しては、Pederson-Khanna による手法(PK 法)に基づいて行った。磁気異方性の見積もりには、分子内のスピン反転の際のエネルギー障壁に相当する $\Delta E = |D|S^2$ を用いた。結果の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] R. McWeeny, Y. Mizuno, *Proc. R. Soc. London*, **1961**, *259*, 554
- [2] M. Shoji, et al, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2708
- [3] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 9566
- [4] R. Takeda, et al, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2238

3P134

線形応答関数による塩素原子吸着金クラスターの電子構造解析

(大阪大院・理¹, 豊田理化学研究所², 大阪大学・蛋白研³) ○植田 洗生¹, 多田 幸平¹, 小見 恭平¹,
山中 秀介¹, 川上 貴資¹, 北河 康隆¹, 中村 春木³, 山口 兆², 奥村 光隆¹

Analysis of electronic structure of chlorine adsorbed gold clusters based on linear response function

(Osaka Univ¹, TOYOTA Research Institute²) ○Koki Ueda¹, Kohei Tada¹, Kyohei Komi¹,
Shusuke Yamanaka¹, Takashi Kawakami¹, Yasutaka Kitagawa¹, Haruki Nakamura¹,
Kizashi Yamaguchi², Mitsutaka Okumura¹

【序】金の粒径が5nm以下の超微粒子を金属酸化物に担持したものは金超微粒子担持触媒と呼ばれる。金超微粒子担持触媒は低温でもCO酸化触媒として高い活性を示すなど、他の貴金属担持触媒には見られない特異な触媒活性を有している。金を超微粒子として金属酸化物に担持させるには塩素を含まない前駆体を用いるか、中和や水素ガスによる水素還元等の塩素除去操作を行う必要がある。塩素が残留する調製法で作られた金担持触媒は金粒子径が大きくなり、触媒活性が低下する。このような塩素による金粒子の凝集促進はよく知られているが、その詳細な機構についての明快な説明は未だなされていない。特に本研究では水素による塩素除去機構に着目し、塩素が吸着した金クラスターにClがアタックしHClが脱離する分子脱離反応を仮定し、Au_n分子モデルの塩素吸着および水素吸着位置の相関をいくつかのAu_n, Au_nClモデル分子の線形応答関数で見る事により、塩素および水素の吸着状態の予測を試みた。

【解析手法】線形応答関数には、Kohn-Sham密度汎関数理論の解を使用し、仮想的な摂動 $\delta v(\mathbf{r})$ に対する密度揺動 $\delta\rho(\mathbf{r}')$ 、

$$\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r})$$

を一次の摂動論の範囲で計算した。この線形応答関数は担持や置換による相互作用のような環境の変化を $\delta v(\mathbf{r})$ で、それに対するクラスターの電子構造の変化を $\delta\rho(\mathbf{r}')$ で表す。金クラスターの線形応答関数を見る事で、塩素が吸着した場合の密度変化とそれによる次の水素吸着可能サイトを予想する。

計算プログラムとして、構造最適化計算には、Gaussian09を用いた。線形応答関数は、本研究室で書いたコードを拡張版GAMESSに実装し、計算を行った。金の基底関数にはLANL08(f)を塩素および水素の基底関数には6-31G**を用いた。

【結果】Au₄, Au₅, Au₆の最安定構造を求め、金クラスターに塩素が1つ吸着したモデルクラスターと、さらに水素が1つ吸着したモデルクラスターを計算し、Au₄, Au₅, Au₆に対して線形応答解析を行った。また同様に塩化物イオンと水素イオンが吸着するモデルについても計算した。得られた結果の一部であるAu_n, Au_nCl, HAu_nCl (n=3-6)の安定構造を図1~図3に示す。

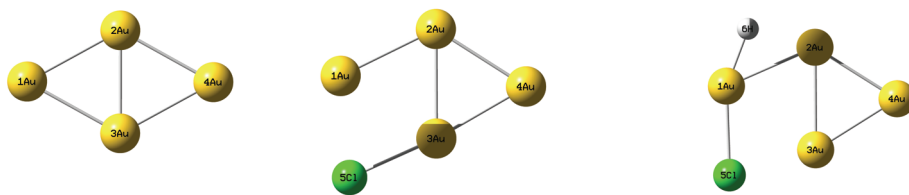


図 1 Au_4 , Au_4Cl , HAu_4Cl の最安定構造

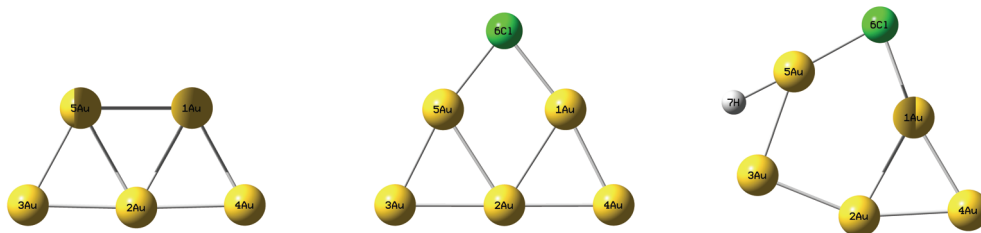


図 2 Au_5 , Au_5Cl , HAu_5Cl の最安定構造

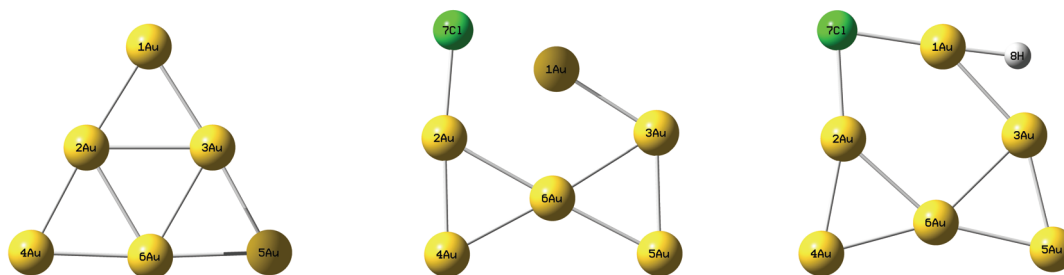


図 3 Au_6 , Au_6Cl , HAu_6Cl の最安定構造

塩素と水素の吸着による構造変化は、 Au_4 は小さいものだったが、 Au_5 , Au_6 には構造変化が見られた。次に Au_4 の線形応答関数を図 4 に示す。

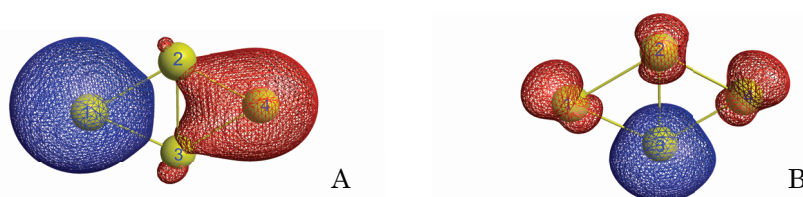


図 4 Au_4 の線形応答関数(A,B)

線形応答関数のプロットにおいて閾値は 0.01 を用いた。そのため等値面 $\delta\rho(\mathbf{r}') = -0.01$ が青、 $\delta\rho(\mathbf{r}') = +0.01$ が赤を表している。塩素原子の接近のような電子に対する引力ポテンシャルが摂動の場合、 $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}) < 0$ は電荷密度の増加を表し、 $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}) > 0$ は電荷密度の減少を表す。図 4 の A は金原子 1 に摂動を加えることにより金原子 4 に大きく揺動、ここでは分極が発生することを示す。図 4 の B は金原子 3 に加えた摂動により金原子 1, 2, 4 に分極が発生するということ分かる。

3P135

スピン及び結合次数に対する線形応答関数に基づく QM/MM 境界問題への理論的アプローチ

(大阪大学*, NEC**) ○山中秀介*, 中田一人**, 北河康隆*, 川上貴資*, 山口 兆*, 奥村光隆*, 中村春木*

A theoretical approach for QM/MM boundary problems based on
spin density and bond-order versions of linear response functions

(Osaka Univ.*, NEC**) ○Shusuke Yamanaka*, Kazuto Nakata**, Yasutaka Kitagawa*, Takashi Kawakami*, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura *, Haruki Nakamura*

【序】

量子力学古典力学(QM/MM)混合法は、酵素系の化学反応や励起状態を取り扱う標準的な方法として応用計算において一定の成功を納めている。そのコアとなる QM 法の電子状態理論計算は、化学的精度(0.1~1kcal/mol)の範囲内で活性化障壁を、半定量的な精度(0.1eV)で分光スペクトルも再現できるほど成熟している。ただ、活性部位の周囲の蛋白質、水、脂質等の効果を取り入れるために採用している古典力場の近似、特にその部分の電子構造を点電荷で置き換えてしまう事による人工的な分極が、QM/MM 計算の精度を落とす原因となっている(QM/MM 境界問題)。この問題に対して QM/MM 境界の取り扱いを工夫する事で誤差発生を抑える事を目的とし、擬ポテンシャル法やキャップ原子法等、古典点電荷で置き換える方法に対する工夫が数多くなされてきたが未だ解決をみていない。

現在では、応用計算においてはリンク原子法などの比較的簡素な QM/MM 境界取り扱いを採用し「QM 領域を十分大きく取る」事で精度保証をするというのがコンセンサスとなっている。問題はこの『十分大きく取る』の文言の基準であり、我々は QM/MM 境界工夫よりもこの境界設定を問題とした。言い換えるなら、従来の研究が分極誤差

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' (\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}')) \delta v(\mathbf{r}') \quad (1)$$

の右辺被積分関数第二因子 QM/MM モデリングによる誤差 $\delta v(\mathbf{r}')$ をいかに小さくするか、という問題設定であるのに対し、我々は QM/MM モデル化の影響がどこまでの程度伝播するかを第一因子 $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta v(\mathbf{r}')$ を計算する事で調べ、QM/MM 境界設定のガイドラインを与える事を目的とし研究を進めてきた[1]。例えばアラニントリペプチド系の α ヘリックス構造(分子動力学計算アンブレラサンプリング+WHAM 法による Potential of Mean Force の極小構造代表点)に対して B3LYP/ 6-31G**計算+線形応答関数解析を実行し、線形応答関数 ± 0.001 の閾値では水素結合を介した伝播が見られたもののそれは結合先の NH 基または CO 基にとどまり、 ± 0.01 の閾値では誤差伝播はペプチド平面内に局在する事を示した。アラニンジペプチド系や、グルタチオン系でも同様の結果を得ており、これらの結果はポリペプチド系に適用可能であると考えられる。

上記式(1)では仮想的な電場 $\delta v(\mathbf{r}')$ に対する密度揺動 $\delta\rho(\mathbf{r})$ を考えていたが、本研究ではこれを拡張し、結合次数の揺動 δP_{ij} (i と j は QM 領域内の隣接サイト)

$$\delta P_{ij} = \int d\mathbf{r}' (\delta P_{ij} / \delta v(\mathbf{r}')) \delta v(\mathbf{r}') \quad (2)$$

仮想的な磁場 $\delta v_m(\mathbf{r}')$ に対するスピン密度揺動 $\delta\rho_m(\mathbf{r})$

$$\delta\rho_m(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' (\delta\rho_m(\mathbf{r}) / \delta v_m(\mathbf{r}')) \delta v_m(\mathbf{r}') \quad (3)$$

を解析可能とした。計算例としてミオグロビンの中心イオン Fe(III)に摂動を与えた場合の密度

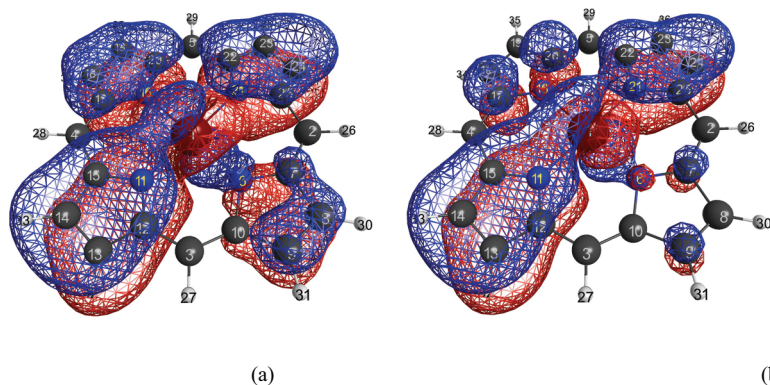


Fig. 1. Fe(III)に摂動を与えた場合の(a)密度、(b)スピン密度揺動。閾値は0.01。

度およびスピン密度揺動を Figure 1 に示す。揺動は広くポルフィリン環上に非局在化し、「ポルフィリンが鉄イオンの電荷およびスピンの変化に対する緩衝領域になっている」という生物無機化学で良く知られた事実を反映している。揺動伝播の非対称性はミオグロビンの pdb 構造(2cmm)の非対称性に起因して

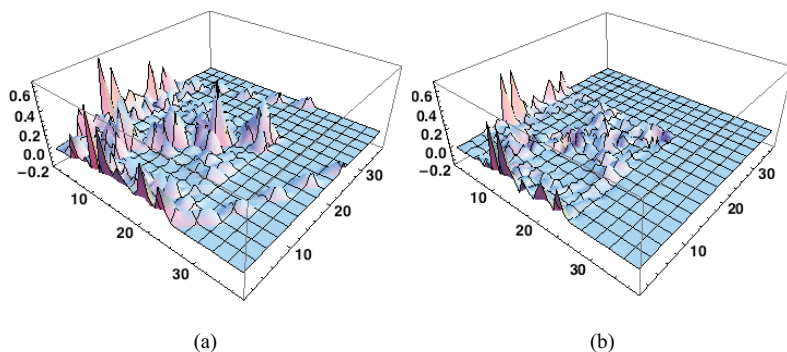


Fig. 2. サイトでの(a)密度および(b)スピン密度線形応答関数プロット。index27 以降が水素であり、スピンの方は水素上への伝播がこの解像度だとほぼなく(平坦)、スピン揺動が鉄イオンの d 軌道とポルフィリンの π 軌道の d- π 相互作用に起因し、 π - σ 相互作用では伝播が小さい事が分かる。結合次数に関する結果や詳細、他の生体関連分子系に対する結果は当日発表する予定である。

【参考文献】

1. S. Yamanaka, et al. AIP Conf Proc 1504 (2012) 916; K. Ueda, S. Yamanaka, K. Nakata, M. Ehara, M. Okumura, K. Yamaguchi, H. Nakamura, Int J Quantum Chem. 113 (2013) 336; S. Yamanaka et al. J. Phys. Conf. Proc. submitted.
2. S. Yamanaka, et al. J. Phys. Soc. Jpn. sup. submitted.

ELG法による擬一次元金属錯体の高圧下I-M-I遷移の超効率的定量解析

(九大院・総理工¹, JST-CREST²)○Liu Kai¹, 折本 裕一¹, 青木 百合子^{1, 2}

Highly efficient analyses of I-M-I transition in quasi-1D metal complexes by elongation method

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki^{1, 2}

The one-dimensional (1D) d^8 transition metals systems, $[M(\text{dmg})_2]$, $M=\text{Ni}$, Pd and Pt , $\text{dmg}=\text{Bis}(\text{dimethylglyoximato})$] have attracted a lot of attentions for their interesting electrical and optical properties. For example, the $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system (structure shown in Fig. 1(a)) based on molecular stacking units exhibits insulator-to-metal-to-insulator (IMI) transition [1] at high pressure with potential applications of pressure switch devices. For the further development of this kind of metals, we carefully examined the nature of this transition from the stand point of electronic structures .

The structure of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$, is a d^8 -square-planar complex with Pt-Pt distance of 3.26 Å in the direction of stack at normal pressure (shown in Fig. 1(b)). However, the distance of this metal bond (Pt-Pt) between two units will decrease when the pressure increases. Considering the stacking behaviors of the $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system, we developed the elongation (ELG) method [2] including the relativistic effects by third order Douglas-Kroll (DK3) to theoretically simulate the chain stacking process for heavy metal included systems and examine the orbital energy gaps changes along with the increasing of unit size at different distance of metal bond. The different distance of metal bond represents the situation of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system at different pressure.

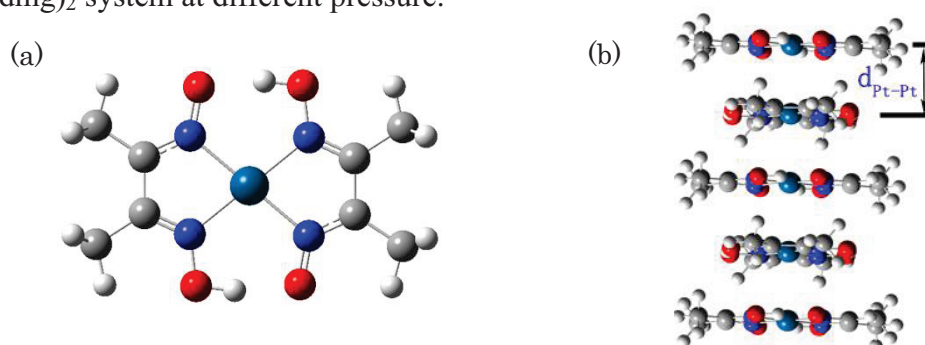


Fig. 1 The structure of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$. (a). For one Unit, (b) For the stacking structure.

The orbital energy gaps of 16 units of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system, calculated by ELG with DK3 correction at mini basis set of HF level, become narrow as the chain elongates (shown in Fig. 2). Meanwhile, the orbital gap also decreases, if the distance of metal bond decreases. In other words, when the pressure increases, the electrical conductivity of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system is

enhanced because of the narrowing orbital energy gaps.

In order to more accurately investigate the details of this gap changes, 8 units of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ are calculated by mPW1PW91 method with large basis set. The LanL2DZ basis set is employed to include the relativistic effect for metal atoms, and 6-31G(d,p) for the rest atoms.

The orbital energy gap of 8 units of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ will decrease as the pressure increases. However, when the distance is less than 2.6 Å, the energy gap becomes large again (shown in Fig. 3). This energy gaps changes are very similar to the experiment data. When the pressure of the system increases, the $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system indicates the IMI transition. The orbital shape of the HOMO and LUMO is also compared as the metal bond changes for the distance of metal bond is equal to 2.3 Å, 2.6 Å, and 3.2 Å. The result shows that at normal pressure (3.2 Å) the transition is attributed to dz^2 to dp_z . While when the pressure increases, the transition is changed to dp_z to dz^2 , at the same time, because of the small energy gap, the material shows the metallic properties. When the pressure is increasing, the transition changes back again. However, the orbitals involving the transition become less. This change of orbital transition clearly explains the experiment phenomenon. Under the pressures, the orbital transition arises the IMI transition of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ systems. This findings will also guide us for the further material design and properties improvement.

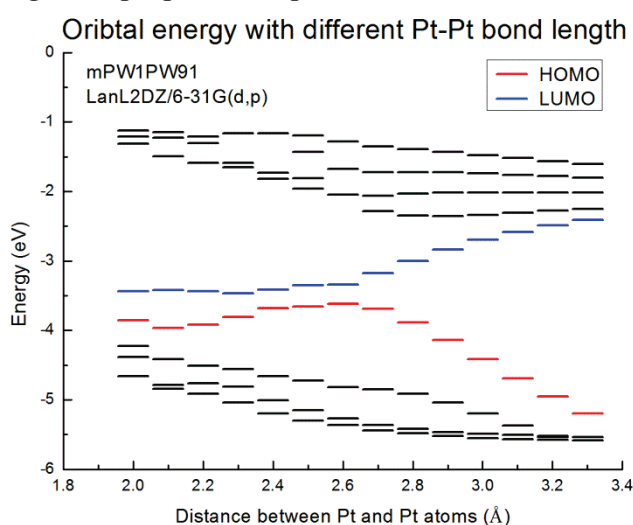


Fig. 3 The orbital energy gaps of 8 units of $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ system.

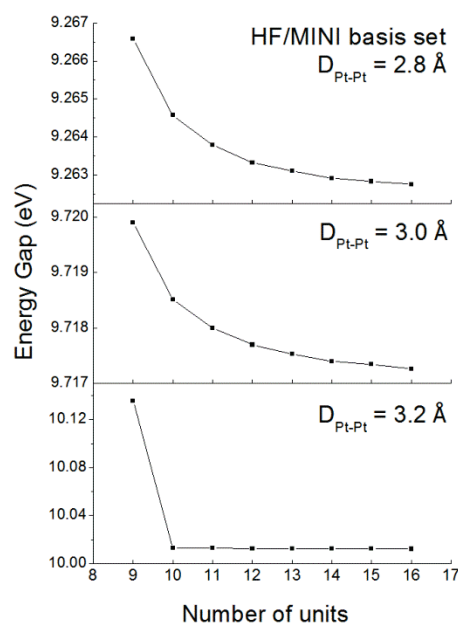


Fig. 2 The orbital energy gap changes by ELG method with DK3 approximation.

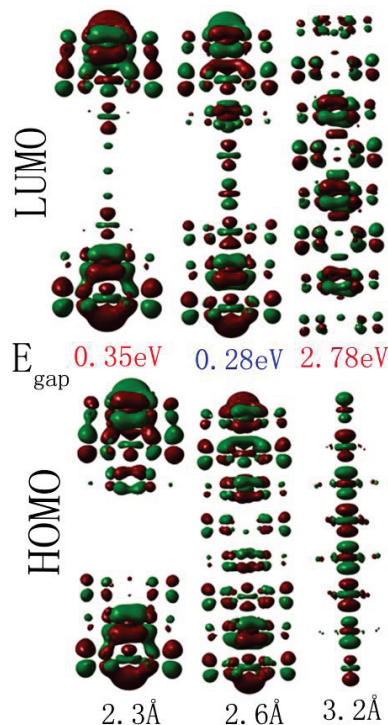


Fig. 4 The orbital shape of HOMO and LUMO.

[1] Takeda, K.; Shirotani, I.; Yakushi, K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 912.

[2] Imamura, A.; Aoki, Y.; Maekawa, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5419.

ELG 法による含金属 BN/C ヘテロナノチューブの電子状態と機能解析

(九大院・総理工¹, 九大情基セ², JST-CREST³)○筒井亮太¹, Liu Kai¹, 折本裕一¹, 本田宏明², 青木百合子^{1,3}

Functional properties and electronic states of metal included BN/C heteronanotubes by Elongation method

(Kyushu Univ¹., RIIT, Kyushu Univ²., JST-CREST³)○Ryota Tsutsui¹, Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Hiroaki Honda², Yuriko Aoki^{1,3}

【序】カーボンナノチューブ(Carbon NanoTubes: CNTs)や窒化ホウ素ナノチューブ(Boron Nitride NanoTubes: BNNTs)などのナノチューブはナノオプティクスやナノ電子デバイスなどの様々な分野から注目されている材料であり^[1], その電子状態に基づく機能解析が盛んに行われてきた。しかし、その多くはチューブの一部を切り出したクラスター計算や周期境界条件を課したバンド計算であり、チューブへの不規則なドーピングや金属の複雑な配位パターンの効果などを検証する事は困難であった。一方でナノチューブは長さが μm オーダーにも達する巨大系であり、全電子をあらわに取り扱うような量子化学の手法は計算資源の面で問題がある。我々の研究グループが開発してきた Elongation(ELG)法^[2]はこのような問題を解決し巨大系を計算するための手法である。本手法では適当なサイズの出発クラスターを用意し、これにモノマーユニットを次々と付加していく(Fig.1)。各々のステップにおいて、正準分子軌道(Canonical Molecular Orbitals: CMOs)のユニタリー変換を行い、付加ユニットに近い Active 領域と付加ユニットから離れた Frozen 領域に軌道を局在化させて領域局在化軌道(Region Localized Molecular Orbitals: RLMOs)を作る。付加ユニットは Active 部分としか相互作用しないため常に一定の領域の HF 方程式を解けばよく、従来法では到達不可能な巨大系の計算が可能になる。また ELG 法は分子(超)分極率を計算する方法の一つである

Finite-Field 法と結合されており(ELG-FF 法^[3])、対称な 5 点の電場の下でエネルギー計算を行う事によって非線形光学(Non-Linear Optics: NLO)特性を見積もる事ができる。本研究では ELG-FF 法を用いて、非周期的に金属を内包したヘテロナノチューブの(超)分極率に関する考察を行う。

【計算】 Li_2 を内包した(6,0)-BNNT を計算対象として ELG-FF 計算を行った。付加ユニットは偶数番目を $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ 、奇数番目を $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{Li}_2$ として交互に付加させた。FF 法における電場の刻み幅は $\Delta E_z = 0.001$ a.u. と設定し、 -0.002

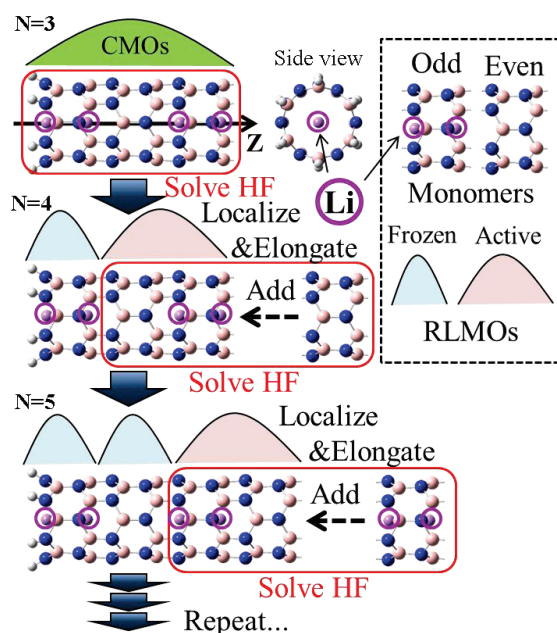


Fig.1 Elongation 法の手続き
(分子: (6,0)-BNNT- Li_2)

a.u.から 0.002 a.u.までの 5 点の電場の下で RHF/STO-3G レベルでエネルギー計算を行った。得られた電場の下でのエネルギーから以下の式を用いて伸長方向 (z 方向) における二次の超分極率 γ_{zzzz} を算出した。

$$\gamma_{zzzz} = \{-6W(0) + 4[W(+\Delta E_z) + W(-\Delta E_z)] - [W(+2\Delta E_z) + W(-2\Delta E_z)]\} / \Delta E_z^4 \quad (1)$$

ここで $W(E)$ は電場 E における全エネルギー、 ΔE_z は電場刻み幅である。

【結果】 Fig.2 に各々の電場における ELG 法と従来 (CONV) 法の誤差を示した。誤差

$\Delta E/\text{atom}$ は伸長に従って僅かに増加するものの徐々に一定値に収束する傾向が見られた。また 10 ユニット目までの伸長で誤差は最大 $4.5 \times 10^{-7} \text{a.u./atom}$ であり、ELG 法は CONV 法の電子状態を高い精度で再現していると言える。Fig.3 に式(1)によって求められた二次の超分極率 γ_{zzzz} の比較を示した。ELG 法と CONV 法の誤差は最大で 5.1% であり、超分極率の観点でも高い精度を示している事から ELG 法は NLO 特性の解析において有効な手法であると言える。 γ_{zzzz} の傾向を見ると全体としてチューブの伸長に従って増加する傾向がある。また、奇数番目のユニット (Li₂ 内包) が付加する場合と偶数番目のユニット (チューブのみ) が付加する場合で傾向に変化が現れている。この変化を解析するためにユニット付加に伴う γ_{zzzz} の変化量 $\Delta\gamma_{zzzz}$ をプロットし Fig.4 に示した。Li₂ を内包したユニットが付加するとき (図中赤の領域) γ_{zzzz} は大きく正に変化し、チューブのみが付加するとき (図中青の領域) γ_{zzzz} はほとんど変化していない事がわかる。またどちらの場合でもチューブの伸長に従ってその効果は徐々に一定値に収束する傾向が見られている。当日は違ったカイラリティのチューブや一次の超分極率 β_{zzz} についても考察を行う。

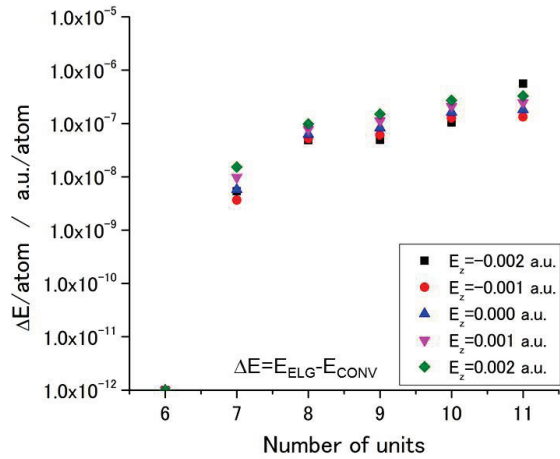


Fig.2 各電場での ELG 法と CONV 法の誤差

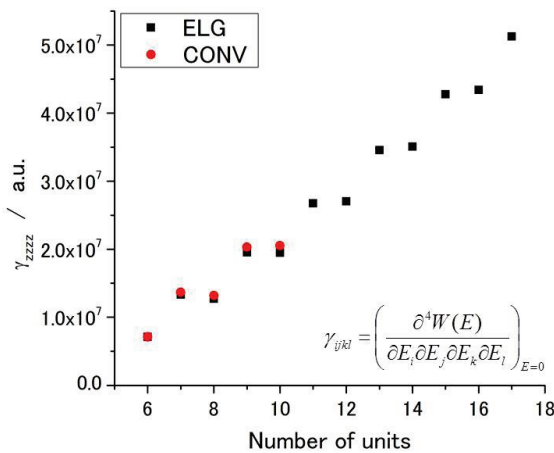


Fig.3 超分極率 γ_{zzzz} の計算結果

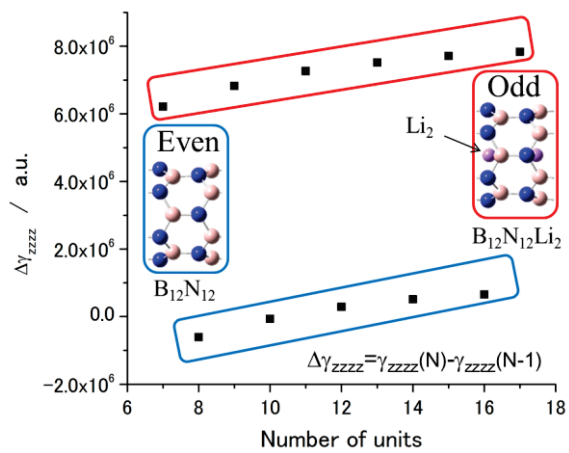


Fig.4 超分極率 γ_{zzzz} の変化量(ELG 法)

【参考文献】

- [1] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, and C. Zhi, *Adv. Mater.*, **19**, 2413-2432 (2007)
- [2] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419-5431 (1991).
- [3] F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, **101**(10), 1487-1494 (2003)

Open-shell ELG 法の開発と新規磁性材料設計への応用

(九大院・総理工¹, JST-CREST²)○Zhu Xun¹, Liu Kai¹, 折本 裕一¹, 青木 百合子^{1, 2}

Development of open-shell elongation method and its application to ferromagnetic material design

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Zhu Xun¹, Liu Kai¹, Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki^{1, 2}**1. Introduction**

Conventional (CONV) ab initio method has problem in treating huge systems as big time scale. Many linear scaling schemes including elongation (ELG) method¹ have been proposed during the last decades. Most linear scaling methods are still limited to closed-shell systems. It is very desired to extend the initial closed-shell ELG method to be able to treat open-shell systems such as organic molecule-based ferromagnets, which have many advantages and applications.^{2, 3} We investigated the accuracy and efficiency of the developed open-shell elongation method for high-spin nonbonding butadiene radicals at the level of restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF). Furthermore, we investigated the organic ferromagnetism using high-spin stability index L_{ij}^{\min} based on the nonbonding molecular orbitals (NBMOs) obtained by ELG at the level of ROHF.

2. Method**2.1. Open-shell elongation method**

A target system is divided into N units and each unit is assumed to have an unpaired electron with up spin (see Fig. 1). The eigenvalue problem of a starting cluster consisting of A and B parts is solved to initiate the elongation method. Canonical MOs of the starting cluster is localized into A_1 part and B part. Next, an attacking monomer M is added, and the eigenvalue problem of B and M is solved. After that, the $B+M$ part is localized into A_2 part and B part. The procedure is repeated until the desired system size is reached. Cutoff technique can be included to speed up the calculations. As the eigenvalue problem is only solved for the $B+M$ part, if the coupling between A_1 and $B+M$ part is below threshold, A_1 part can be ignored during the self-consistent-field process without introducing big error in the next step. Finally, the total energy is calculated including the cutoff part.

2.2. High-spin stability index L_{ij}^{\min}

As it is still a challenging problem to obtain the exact energy difference between the lowest spin state and the highest spin state for a system with degenerate NBMOs, a high-spin stability index L_{ij}^{\min} was proposed for quick design of organic ferromagnets.⁴ Based on the

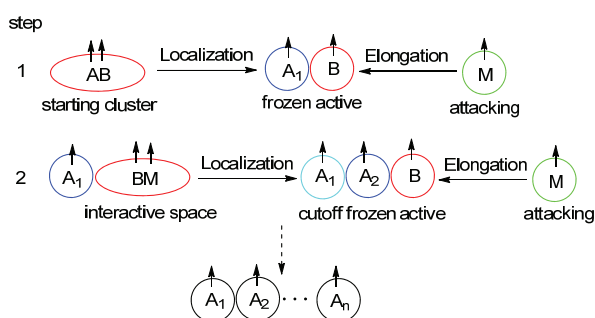


Figure 1. Flowchart of open-shell elongation method

NBMOs obtained by ELG method at the level of ROHF, we can obtain L_{ij}^{\min} as following:

(1) Perform unitary transformation on NBMOs in iterative way as

$$\begin{pmatrix} \psi'_i \\ \psi'_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta & \cos\theta \\ -\cos\theta & \sin\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i \\ \psi_j \end{pmatrix}, \quad (1)$$

where θ is the transformation parameter and the optimized θ generates the L_{ij}^{\min} value that is the minimum overlap of coefficients of NBMOs. As L_{ij}^{\min} varies with θ , θ should be optimized in iterative way, and the detailed process of obtaining θ can be seen in Ref. 4.

(2) Calculate the L_{ij}^{\min} value^{4,5} as

$$L_{ij}^{\min} = \sum_{j>i} \sum_r (C'_{ir} C'_{jr})^2, \quad (2)$$

where L_{ij}^{\min} corresponds to the minimum energy difference between the lowest spin (L) state and the highest spin (H) state, that is, $\Delta E(L-H) = E(L) - E(H)$.

3. Results and discussion

We have performed calculations for model 1 in Fig. 2 at the ROHF/6-31G level of theory. The distance between two units is 6 Å for the test. The number of units in the starting cluster is 10, and 5 units are added each time. The first cutoff calculation started from 25 units. The threshold of density matrix is 10^{-8} . The deviation of energy (per atom) from the conventional calculation is shown in Fig. 3a. The largest deviation is 1.90×10^{-8} a.u. per atom. As shown in Fig. 3b, the CPU time of elongation method is faster than that of conventional method when the system is big enough. We have also performed ELG calculations at the level of ROHF/6-31G(d) for model 2 in Fig. 2 to obtain L_{ij}^{\min} , the number of units in the starting cluster is 6, and 1 unit is added each time. $\Delta E(L-H)$ obtained by conventional method at the ROHF/6-31G(d) level can indicate the level of ferromagnetism. As shown in Fig. 4, $\Delta E(L-H)$ increases with L_{ij}^{\min} , which means L_{ij}^{\min} can indicate the degree of high-spin stability.

It indicates that the combination between open-shell elongation method and L_{ij}^{\min} index is promising for huge systems and quick design of organic ferromagnet.

- [1] Imamura, A.; Aoki, Y.; Maekawa, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5419-5431.
 [2] Crayston, J. A.; Devine, J. N.; Walton, J. C. *Tetrahedron* **2000**, 56, 7829-7857.
 [3] Barone, V.; Boilleau, C.; Cacelli, I.; Ferretti, A.; Monti, S.; Prampolini, G. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 300-307.
 [4] Aoki, Y.; Imamura, A. *Int. J. Quantum. Chem.* **1999**, 74, 491-502.
 [5] Zhu, X.; Aoki, Y. *Curr. Phys. Chem.* **2013**, 3, 99-112.

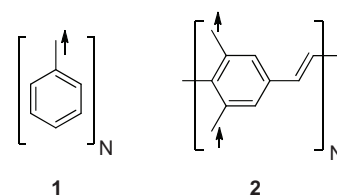


Figure 2. Selected models. Black arrows are unpaired electrons with up spin

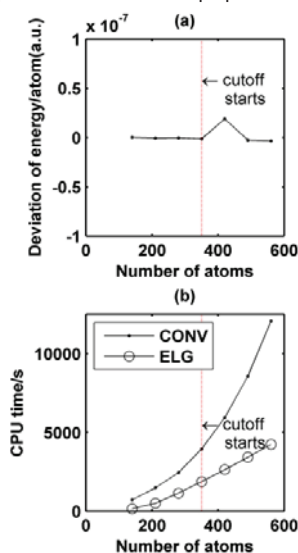


Figure 3. Comparison of energy and CPU time between ELG and conventional methods at the level of ROHF/6-31G for model 1

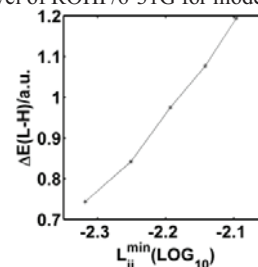


Figure 4. Variation of $\Delta E(L-H)$ with L_{ij}^{\min} for model 2

NLO 分子スイッチの超分極率増大に関する Through-Space/Bond

軌道間相互作用解析

(九大院・総理工¹, JST-CREST²)○Jiang Lizhi¹, 折本 裕一¹, 青木 百合子^{1, 2}

Through-space/bond interaction analysis on NLO properties enhancement of molecular switches

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Jiang Lizhi¹, Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki^{1, 2}

Recently, the nonlinear optical materials with controlled switching properties draw a lot of interests, because such kinds of materials are good candidates for optical information storage devices, and photoresponsive materials, as well as biosensors. A good NLO switch should exhibit an enough large difference of the response between the two states. To date, a variety of the NLO switches have been designed and investigated experimentally and theoretically [1-2]. There are several kinds of the molecular switches, of which, the transformation can be caused by the acidochromes or photochromes, and so on. In this work, we focus on the acidochromic induced tunable NLO switches, closed form (CF) and open form (OF) of (10-ethenyl-indolino[2,1-b]oxazolidines), as shown in Fig. 1. When the pHs of the environments change, the structures of the acidochromic compounds are tuned. The transformation of the structures can be detected by comparing the absorption spectra. Although the designs and investigations of the mechanisms are increasing, the further deep investigations of the mechanism are still on the way.

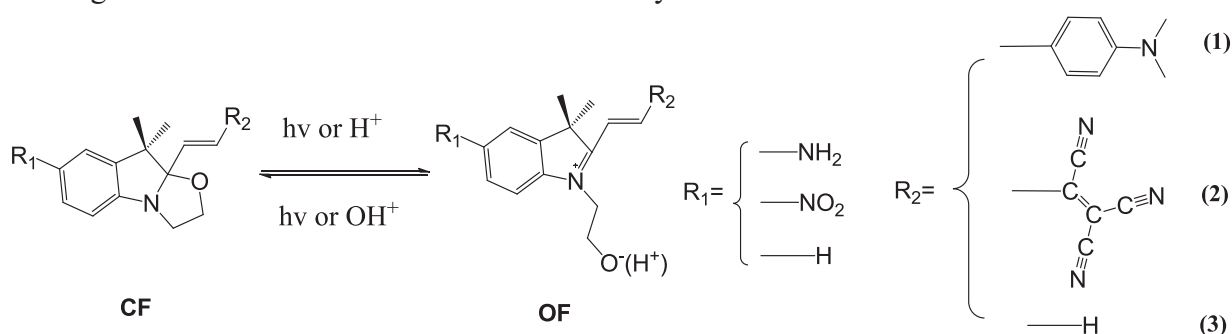


Fig. 1 The switching procedures of target molecules (10-ethenyl-indolino[2,1-b]oxazolidines).

This mechanism of the switchable properties can be examined through orbital interaction perspective. The concept of through space/bond (TS/TB) orbital interaction which was originally proposed by R. Hoffmann, et al.[3], is very useful in demonstrating the mechanism of the stereoelectronic effects and charge transfer. Our group developed the TS/TB orbital interaction analysis in ab initio level[4], in this analysis, the interactions between orbitals are

estimated quantitatively. The procedure of the TS/TB orbital interaction analysis in *ab initio* level is by modifying the exponent α of the Gaussian-type orbitals ($\exp(-\alpha r^2)$) in the basis-sets. In the procedure, the estimation of the interaction between hydrogen-like atoms A and B was considered as an example (Fig. 2(a)). AOs r and s belong to atoms A and B, respectively. The absolute magnitude of the exponents in the Gaussian-type functions related to the interaction between r and s should be increased gradually until orbital overlap is completely eliminated. And the π - π interaction is deleted as shown in Fig. 2(b). The finite-field(FF) method has been applied for the (hyper)polarizabilities calculations. All the molecules are optimized at HF/6-31G(d), and the polarizability and first hyperpolarizabilities are also calculated at HF/6-31G(d) in GAUSSIAN 09.

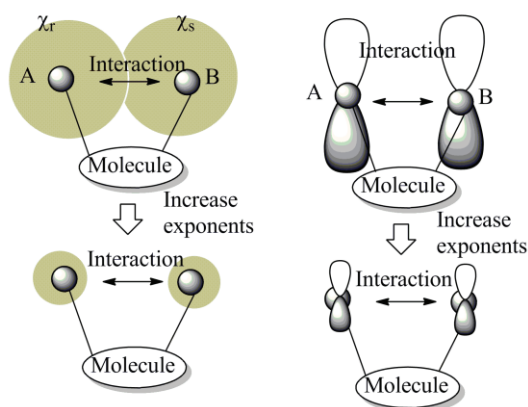


Fig. 2 The procedure of TS/TB orbital deletion.

For the OF system as shown in Fig. 3, the first hyperpolarizability β is 6300.49 au. The β of the CF is 712.99 au. The ratio of the β between OF and CF is 8.84 (OF/CF). The big ratios of the hyperpolarizabilities between CF and OF suggest that these kinds of molecules will be a good candidate for the molecular switches.

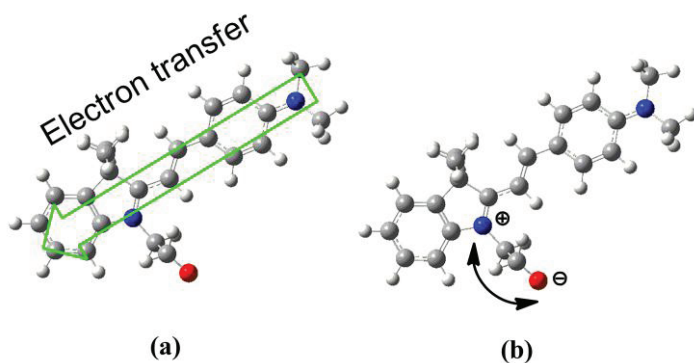


Fig. 3 (a) The electron transfer along the backbone of OF, (b) electron interaction between the anion and cation in the OF.

There are two assumptions of the effects that cause the big difference of the hyperpolarizabilities between CF and OF. One of the factors causing the large hyperpolarizability of OF may be from the electron transfer (see Fig.3(a)), another one may be come from the interaction between the cation and anion formed after the ring is open (see Fig.3(b)).

The mechanism of the enhancement of the hyperpolarizabilities of OF molecules is analyzed by evaluating the TS/TB orbital interactions. The investigations are still on the way.

[1] Nenon, S.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 204107.

[2] Sanguinet, L.; Pozzo, J. L.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Castet, F.; Ducasse, L.; Champagne, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11139.

[3] Hoffmann, R.; Imamura, A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499.

[4] Orimoto, Y.; Aoki, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *92*, 355.