

1P101

2次元 THz-ラマン分光の 非マルコフ・ブラウン振動子モデルによる解析

(京大院・理*) ○池田龍志*, 伊藤広伸*, 谷村吉隆*

Analyzing 2D THz-Raman spectroscopy with non-Markovian Brownian oscillator model

(Graduate School of Science, Kyoto Univ. *)

Okeda Tatsushi*, Ito Hironobu*, Tanimura Yoshitaka*

【序】 近年液体の分子間相互作用の測定のために 2次元 THz-ラマン分光が開発された.[1] これは 3 次の非線形光学効果によるものであり, 2つの THz パルスと 1つのラマンパルスを用いてポンプ・ポンプ・プローブの多次元分光を行う. この際にパルスの順番からラマン-THz-THz (RTT) 応答関数, TRT 応答関数, TTR 応答関数の 3つの分類があり, 水について RTT, TRT 応答関数を得る実験と MD 計算が行われている.[1, 2, 3] 非線形性の強いラマンパルスを 1回しか用いないので RRR 応答関数を得る 2次元ラマン分光に比べて解析が容易だろうと予測されているが, 分子振動領域の複雑さのために MD 計算からピークの由来を同定することは困難であり, モデルによる計算が必要とされている.

我々は今回我々は系をポテンシャル上にある 1つの振動子に単純化し, ポテンシャルの非調和性と熱浴との結合, THz パルス・ラマンパルスの効果をパラメータとして RTT, TRT, TTR 応答関数についての計算を行った. これは 2次元ラマン分光について同様の 1振動子近似をした先行研究で MD 計算の傾向を再現することが示されていたためである.[4] この結果, 水の MD 計算のスペクトルの傾向が再現され, 1振動子モデルでのピーク解析を行うことができた.

【理論】 系を 1つの振動子に近似し, その振動子は THz 活性・ラマン活性の両方を持つとする. 場との相互作用を含めた全ハミルトニアン \hat{H}_{Total} は $E(t)$ をパルスの電場として

$$\hat{H}_{\text{Total}} = \hat{H} - E(t)\hat{\mu}(\hat{q}) - E(t)^2\hat{\alpha}(\hat{q})$$

という形で表現される. $\hat{\mu}(t)$, $\hat{\alpha}(t)$ はそれぞれ系の双極子モーメント・分極率の演算子である.

3 次の THz-ラマン分光の各々の応答関数は以下のように表現される.

$$R_{\text{RTT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle \langle [\hat{\mu}(t_1 + t_2), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\alpha}(0)] \rangle \rangle$$

$$R_{\text{TRT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle \langle [[\hat{\mu}(t_1 + t_2), \hat{\alpha}(t_1)], \hat{\mu}(0)] \rangle \rangle$$

$$R_{\text{TTR}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle \langle [[\hat{\alpha}(t_1 + t_2), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\mu}(0)] \rangle \rangle$$

ただし, $\hat{\mu}(t)$, $\hat{\alpha}(t)$ はハイゼンベルグ表示である. これを変形し, 古典極限をとると,

$$R_{\text{RTT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \sigma_2 \mathcal{G}(t_2) \frac{\partial \sigma_1}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \left(\mathcal{G}(t_1) \frac{\partial \sigma_0}{\partial q} \frac{\partial W_{\text{eq}}}{\partial p} \right)$$

となる ($\sigma_i = \mu$ or α). ここで, W は位相空間上の分布関数であり, \mathcal{G} は系の時間発展演算子である. \mathcal{G} の計算を位相空間表示の縮約階層型運動方程式 [4] を積分することで行う. この手法では熱浴を調和振動子熱浴とすることで, 熱浴との結合強度を任意とした厳密解を得ることができる.

縮約階層型運動方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W^{(n)}(q, p; t) = & \left(-\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial U(q; t)}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} - n\gamma \right) W^{(n)}(q, p; t) \\ & + n\gamma \zeta (V_{LL} + V_{SL}q) \left(p + \frac{m}{\beta} \right) W^{(n-1)}(q, p; t) + (V_{LL} + V_{SL}q) \frac{\partial}{\partial p} W^{(n+1)}(q, p; t) \end{aligned}$$

$W^{(n)}(q, p; t)$ は $n = 0$ のとき位相空間上の分布関数 W に一致するものであり $n \neq 0$ のものは熱浴の記憶効果による補助分布関数となる。 β は逆温度, ζ は熱浴との結合強度, γ は熱浴のノイズの相関時間の逆数を表す。また, V_{LL} と V_{SL} は系と熱浴の結合の関数形のパラメータであり, 相互作用ハミルトニアンに対して

$$H_I = -\hat{\mathbf{X}}[V_{LL}\hat{q} + V_{SL}\hat{q}^2]$$

という関係がある ($\hat{\mathbf{X}}$ は熱浴の集合座標)。

【結果】 計算の詳細は当日に述べるが, 図 1 で示すように MD による水の THz-ラマン分光の計算の傾向を再現することができている。 TRT シグナルに現れている $t_1 = t_2$ 上の正のピークはエコーピークと呼ばれ, このピークを用いることで γ , すなわち熱浴の相関時間 (の逆数) の効果を観測できる。 また RTT, TRT の双方に現れている t_2 方向に伸びたピークは振動子のポテンシャルを調和ポテンシャルとした場合には現れず, 非調和性の効果となっていることが分かった。

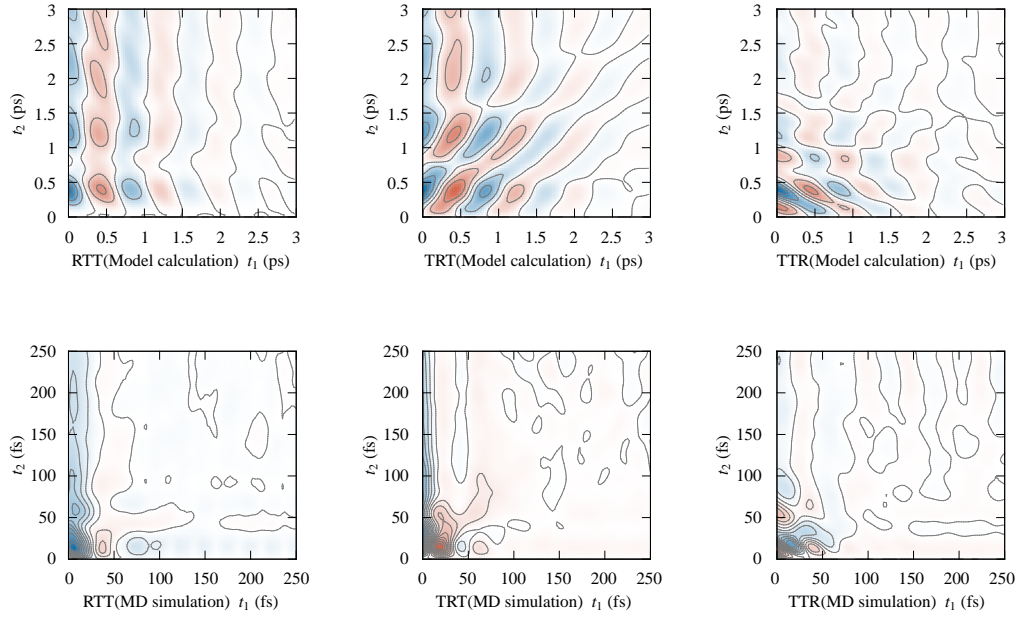


図 1 モデル計算 と MD シミュレーションの比較

- [1]: P. Hamm, J. Savolainen, J. Chem. Phys. **136**, 094516 (2012)
- [2]: J. Savolainen, S. Ahmed, P. Hamm, PNAS, **110**, 20402 (2013)
- [3]: H. Ito, T. Hasegawa, Y. Tanimura (subsubmitted)
- [4]: Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 082001 (2006)

1P102

環境依存発光を示すアセン類縁体の消光経路探索

(京大・福井謙一記念研究センター) ○鈴木聡 諸熊奎治

Exploration of quenching pathway of multiluminescent acene

(Kyoto University FIFC) Satoshi Suzuki, Keiji Morokuma

【序】山口らによって合成された分子 **1-3** は、柔軟なサイクロテトラオクタエン(COT)部分が剛直なアセンで修飾された構造を持ち、基底状態ではV字構造を安定構造とする[1]。この分子の特徴は、一種類の分子の蛍光波長を、環境に応じてコントロールできることである。すなわち、ポリマーマトリクス中では青、溶液中では緑、結晶中では赤の発光をする。また、蛍光挙動はアセン長にも依存し、アセン部分がフェニレンの場合には液相でも固相でも発光しないのに対し、アントラセンになると液相、固相いずれの場合でも発光を示す。環境依存蛍光現象は蛍光と内部転換による消光の速度の競合に起因すると考えられる。すなわち、消光の経路が環境に依存して変化し、消光が起こりやすく、あるいは起こりにくくなることが環境依存性の起源であると予想される。蛍光は S_1 状態の安定構造付近で、内部転換は円錐交差(CI)付近で起こりやすいので、Franck-Condon 状態から到達しうる安定構造及び CI を探索することで蛍光、消光の経路を推定し、環境依存消光現象の原理を探ることができる。

【理論と計算手法】分子 **1-3** の S_0/S_1 CI 探索を以下の手順で行う。 S_0/S_1 CI は必ずしも FC 領域近傍に存在しないうえ、基底状態の安定構造と異なり推測が難しい。しかも S_1 状態の記述のために CASSCF や TDDFT 等の比較的時間のかかる計算を行う必要があるため、広範囲にわたる探索を行いにくい。そこで、 S_0/S_1 CI と、 S_0/T_1 ポテンシャル交差の最小点(MSX)がしばしば似た分子構造を持つことに着目し、まず S_0/T_1 MSX を探索する。 T_1 状態は S_1 状態と異なり SCF により容易に計算できるので、 S_0/T_1 MSX を広い範囲にわたって自動探索することは比較的簡単である。次に、 S_0/T_1 MSX のうち比較的エネルギーが低いものを初期推測としてその近傍の S_0/S_1 CI を探索すれば消光に関与しうる経路が推定できる。

MSX の探索には SMF 法[2]を ADDF 法[3]と組み合わせて行った。SMF 法では二状態のエネルギーから決定される評価関数の極小点を決定することで MSX を探す。ADDF 法はポテンシャルエネルギー面の極小点付近で調和近似からの外れ(ADD)が大きい方向を追跡することで TS や他の平衡構造を効率よく探すことができる。分子 **1** のモデルとしてイミド部分を水素原子に置き換えた炭化水素分子 **1'** を考え、**1'** の基底状態の安定構造を初期推測とし MSX 探索を行った。決定された MSX 構造から、ADD の大きなモード 10 個について他の MSX 構造を探した。これらの中から比較的エネルギーの低い S_0/T_1 MSX を **1**, **2**, **3** の MSX の初期推測とし、MSX の構造最適化、及び

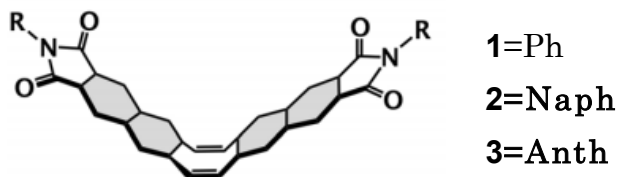


図 1)分子 1-3

S_0/S_1 CI の構造最適化を行った。電子状態計算は GAMESS に実装されている DFT 及び SF-TDDFT により B3LYP/3-21G レベルで行い、構造最適化は GRRM で行った。

【計算結果と考察】SMF 法と ADDF 法の組み合わせにより得られた **1'** の MSX のうち、COT 部分の変形に由来するもの(COT 環のねじれ、C-H の面外への変角、五員環への環縮小)が低いエネルギーを持つ傾向があった。これらの構造を元に **1**, **2**, **3** の MSX,CI を計算したところ、**1'** の MSX に類似した構造が主に得られたが、**1** に関しては **1'** には見られなかった平面状の MSX が示唆された。図 2 に、得られた **1** の MSX,CI のうち、低いエネルギーを持つものの一部を示した。**1** の FC 領域から T1 状態、S1 状態の構造最適化を行うといずれの場合も平面状の局所安定構造が得られた。これは FC 状態から平面状の安定構造を経由してバリアレスに S_0 状態に失活する経路となり得る。一方で五員環への環縮小を起こす反応経路については、平衡構造、MSX ともにかなり低いエネルギーをもつものの、バリアがあると推測される。

発表当日は他のとりうる経路についても、アセン長に起因する電子状態の違いと関連づけて議論する。

【参考文献】

- [1] C.Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, and S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 2193 – 2200
- [2] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* 113(8), 1704-1710 (2009).
- [3] S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 381(1-2), 177-186 (2003).

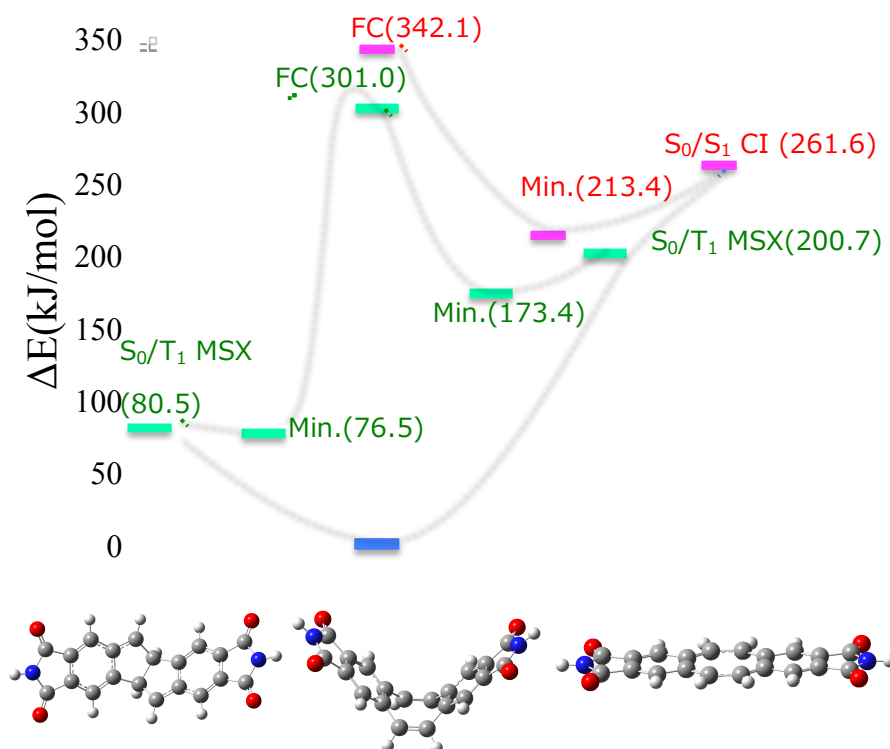


図 2) 分子 **1** のポテンシャルエネルギー面の模式図

1P103

液体ギ酸の酸素 K 端に対する選択的軟 X 線発光の理論研究

(広島大院・理*, 理研/SPring-8**, 広島大・ISSD***)

○西田尚大*, 徳島高**, 堀川裕加**, 高橋修***

A theoretical study on selective oxygen k-edge soft x-ray emission of liquid formic acid

(Hiroshima Univ.*, RIKEN/SPring-8**, Hiroshima Univ. ISSD***)

○Naohiro Nishida*, Takashi Tokushima**, Yuka Horikawa**, Osamu Takahashi***

【序】ごく最近軟 X 線発光分光の発展により大型放射光施設 SPring-8 では液体状態での軟 X 線発光スペクトルが得られている。軟 X 線発光スペクトルとは、分子中の特定原子上に局在化する内殻電子を励起した後の緩和過程時に放出する光の強度を表すスペクトルでありこのスペクトルから分子の価電子状態密度分布を知ることができる。一例として、液体酢酸での 2 酸素端($O_{C=O}$, O_{OH})を選択的に励起した際の軟 X 線発光スペクトルが観測されている[1]。そこで本研究では最初に最も簡単なカルボン酸である液体ギ酸から得られる実験スペクトルを得た後、理論計算により理論スペクトルを算出し実験スペクトルの再現を図ることを目標とした。理論計算によるスペクトルの再現が成功すれば液体状態におけるギ酸分子の電子状態を推定することができ、さらに各酸素端を励起した際の緩和過程時に生じるダイナミクスについての知見を得ることができる。特定波長の軟 X 線を分子に照射すると緩和過程時のダイナミクスにおいて位置選択的な結合解離が起こることが分かっており、本研究でもそのようなダイナミクスが確認された。

【実験手法】実験には SPring-8 BL17SU a-branch HEPA(High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) [2] を用い、液体試料と真空を仕切る窓材には NTT-ATN 社製の Si_3N_4 薄膜(150nm 厚)を用いた。液体試料は液体セル内で常に循環させることで、照射ダメージを受けたサンプルからの信号の影響を防いでいる。測定サンプルはギ酸とアセトニトリルを混合し 2mol/l ギ酸溶液となるよう調製した。

【計算手法】まず平衡状態における液体ギ酸を再現するため、OPLS-AA 力場を用いた 1000 分子での NPT-アンサンブル下の分子動力学計算をタイムステップ 0.2fs として 20 ps 間行った。この分子動力学計算には分子動力学ソフトウェアパッケージ Gromacs により行った。続いてこの分子動力学計算によって得られた平衡状態の内の 1 つのトラジェクトリーに対しクラスター状に特定分子数をランダムに構造サンプリングし、このクラスターの中心上にあるギ酸 1 分子の 2 酸素端のいずれかに内殻正孔状態を再現する基底関数 IGLO-III を組み込んだ上、タイムステップを 0.25 fs とした 40 fs 間の内殻正孔動力学計算を行った。そしてこの計算によって得られた 0~20 fs 間のトラジェクトリーの構造ごとに発光強度を求めた。これらの計算には密度汎関数プログラム deMon2k を使用した。最終的な軟 X 線発光スペクトルの計算には、各時間のトラジェクトリーで得られた線スペクトルとしての発光エネルギーとその強度を実験スペクトルに似せるため $O_{C=O}$ 、 O_{OH} 端励起によるそれぞれの理論スペクトルで半値幅を共に 0.2eV とした Gauss 型関数でそれぞれコンボリューションを行い適当な発光エネルギーでの発光強度を連続的に求めることができるようにした。続いて内殻正孔動力学計算から得られたタイムステップごとの発光強度を酸素端の内殻正孔寿命時間($\tau = 4.1$ fs)に基づく指数関数型の減衰曲線を用いて時間に

ついでに重みをつけたスペクトルの積算を行い、最終的1つのクラスターに対する理論スペクトルを得た。この操作を約100通りのサンプリングした構造に適用し、個々のクラスターで得られたスペクトルの平均を取ったものを理論計算による軟X線発光スペクトルの理論スペクトルとして実験スペクトルと比較した。

【結果と考察】図1に16分子を構造サンプリングした1クラスターについてクラスター中心上の2酸素端のどちらかに基底関数IGLO-IIIを組み込んだ時に得られたスペクトルの時間変化を示す。共に0~7.5 fs 間にかけて低エネルギー側へのピークシフトが起きていることが分かる。これはいずれの内殻正孔動力学計算でも近接する他のギ酸分子との分子間相互作用によってO-Hの結合解離が起きていることが確認されたことからO-Hの結合解離によるピークシフトであると考えられる。7.5 fs以降のO_{C=O}端励起時の内殻正孔動力学計算では内殻正孔状態を再現したクラスター中心上にあるギ酸分子全体が振動するような構造変化が確認され、それに伴うスペクトルの変化は図1に見られるように少ない。一方、O_{OH}端励起時にはC-O結合が解離するダイナミクスが確認され、それに伴いスペクトルのピークは低エネルギー側へシフトすることが図1から確認できる。図2に最終的に得られた2酸素端での理論スペクトルと実験スペクトルとを比較したものを示す。ともに理論スペクトルは実験スペクトルをよく再現していることが分かる。以上の結果からO_{OH}端励起時に得られる実験スペクトルの方がO_{C=O}端励起時のものよりもブロードとなる理由としてO_{OH}端励起時にC-Oの結合解離が起きたためである、ということが本研究での内殻正孔動力学計算と理論スペクトルの結果から示唆される。

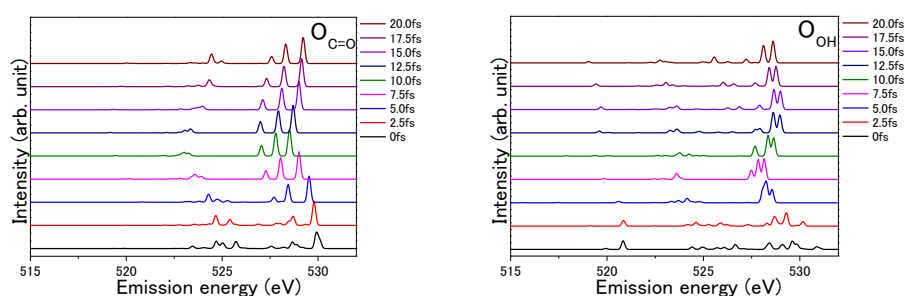


図1：16分子クラスターでの2酸素端における軟X線発光スペクトル（理論スペクトル）

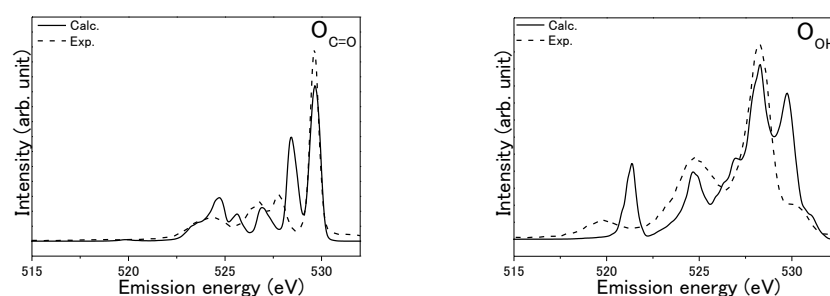


図2：最終的に得られた2酸素端における理論スペクトル(実線)と実験スペクトル(破線)

【参考文献】

- [1] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, and S. Shin
Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1679 (2009)
- [2] T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, and S. Shin
Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006)

1P104

量子化学計算と有効フラグメントポテンシャル法による イオン液体中の分子間相互作用の研究 (お茶大院人間文化創成科学) ○黒木菜保子, 森寛敏

A theoretical study on intermolecular interactions in ionic liquids by means of
quantum chemical calculations and effective fragment potential (EFP)

(Ochanomizu Univ.) Nahoko Kuroki, Hirotohi Mori

概要 不揮発性, 高安定性, 高耐熱性などの特性をもつイオン液体は, 工業的に重要な溶媒である. これらイオン液体のマクロな性質は, 液体中の分子の運動を司る分子間相互作用により決まる. 従って, その溶液構造の分子レベルでの理解が求められ, 理論的には, 主に古典分子動力学計算による研究が行われてきた [1]. イオン液体では電荷移動相互作用など量子的な相互作用が重要であると考えられるが, 従来の研究ではイオン液体の相互作用成分を詳細に検討した例は未だ少ない. 本研究では, 量子化学計算と有効フラグメントポテンシャル法を用いてイオン液体の分子間相互作用について調査するとともに, 分極相互作用を記述可能な有効フラグメントポテンシャル (EFP2) 力場 [2] の適用可能性を探ったので報告する.

計算方法 本研究では, 環境負荷が少ないアミノ酸から構成されたイオン液体をターゲットとして推進した. 具体的には, エチルメチルイミダゾリウムカチオン (emim^+) と, 最小のアミノ酸であるグリシンアニオン (gly^-) から成るイオン液体に注目し, 一对の分子ペアについて相互作用の計算を行った. 各イオンの構造について, 図 1 に示す. 図 1 の静電ポテンシャル図に示すように, emim^+ と gly^- は, emim^+ のイミダゾリウム環の正電荷をもつ H 原子と, gly^- の負電荷をもつカルボニル基で相互作用する. そこで, 系 (emim^+)(gly^-) の相対的な位置関係を系統的に発生させた 216 個の初期構造を準備し, それらについて MP2/aug-cc-pVDZ レベルの量子化学計算で, 基底関数重なり合わせ誤差 (BSSE) を考慮しつつ構造最適化を行った. 続いて, 構造最適化の結果得られた 30 個の異性体構造について, CCSD(T), MP2/aug-cc-pVXZ//MP2/aug-cc-pVDZ (X=D,T,Q) レベルの LMO-EDA 計算 (Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis [3]) を

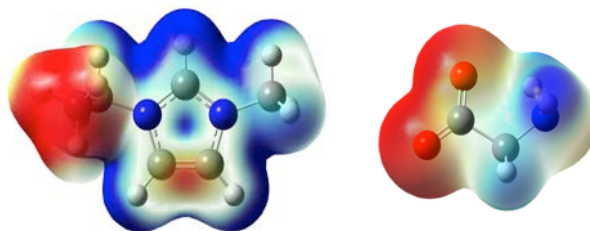


図 1 : emim^+ と, gly^- の静電ポテンシャル図

実施し、 gly^- と emim^+ の相互作用エネルギーを、静電相互作用 (ES)・交換反発相互作用 (EX)・分極相互作用 (POL)・分散相互作用 (DISP) に分割した。一方、 emim^+ と gly^- のそれぞれについて、MP2/aug-cc-pVDZ レベルの量子化学計算で構造最適化を行い、それらの構造を用いて EFP2 力場を作成した。最後に、量子化学計算の結果得られた分子対の最適化構造について、作成した EFP2 力場を用いて emim^+ と gly^- の分子間相互作用を計算し、イオン液体系での EFP 力場の分子間相互作用記述能力を調査した。

結果と考察 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ レベルのエネルギー分割解析結果と EFP2 の結果を表 1 に示す。各エネルギー成分とも *ab initio* VS EFP2 で概ね一致し、トータルの相互作用エネルギーも EFP2 レベルで良く再現された。相互作用成分の内、最大の成分は静電相互作用であったが、本系では予想どおり分極相互作用の影響も大きく、その大きさは静電相互作用の 20% 以上を占めることが分かった。分散相互作用については、全相互作用に対する割合は小さいものの EFP2 の結果が *ab initio* の結果に比して過大評価をしており、現在その要因を調査中である。当日は、他異性体構造の結果も含め、EFP2 力場によるイオン液体系の相互作用記述能力を詳細に議論する。

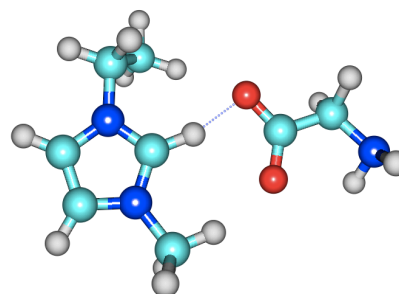


図 2 : $(\text{emim}^+)(\text{gly})$ の安定構造

表 1 系 $(\text{emim}^+)(\text{gly})$ の安定構造についてのエネルギー分割解析 (単位 kcal mol^{-1})

エネルギー成分	<i>ab initio</i>	EFP2
静電相互作用 (ES)	-109.0	-110.8
交換反発相互作用 (EX)	36.7	40.6
分極相互作用 (POL)	-25.1	-22.9
分散相互作用 (DISP: MP2)	-1.5	-9.1
(DISP: CCSD(T))	-2.6	
計	-98.9, -99.9	-102.1

参考文献

- [1] L. S. B. Marta, A. P. C. Joao, R. B. G. Jose, *Current Phys. Chem.* **4**, 151 (2014).
- [2] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011).
- [3] P. Su, H. Li, *J. Chem. Phys.* **131**, 014102 (2009).

謝辞

本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝致します。

1P105

励起状態 QM/MM-MD シミュレーションによる クマリン 120 蛍光スペクトル溶媒依存性の解析

(北大院総化¹, 北大院理², 北大触媒セ³)

○佐藤 貴暁¹, 岡井 昌幸¹, 原 渕 祐², 中山 哲³, 武次 徹也²

Photophysical process of coumarin-120 by QM/MM-MD simulation
(Hokkaido Univ.)○Takaaki Sato, Masayuki Okai, Yu Harabuchi, Akira Nakayama,
and Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

クマリン誘導体の一つであるクマリン 120 は蛍光物質として知られており、蛍光波長と蛍光量子収率は顕著な溶媒依存性を示すことから、その性質の解明に向けて精力的に研究が行われている。2003 年に Pal らにより、様々な溶媒中におけるクマリン 120 の吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率、励起寿命が測定された[1]。その結果から、クマリン 120 は無極性溶媒中では蛍光をほとんど示さないのに対し、極性溶媒中では高い蛍光量子収率を示し、さらに蛍光波長の大きなレッドシフトが起こることが明らかになっている。また溶媒のプロトン性の有無も蛍光波長、蛍光強度に影響を与えることが報告された。これらの分光学的性質の溶媒依存性は、光励起緩和過程に関与する 2 種類の励起状態、すなわちアミノ基がピラミッド型をとる局所励起型(locally excited state: LE)とアミノ基が平面型を取る分子内電荷移動型(intramolecular charge transfer state: ICT) (Fig.1 参照) への溶媒効果と関連付けて議論されている。

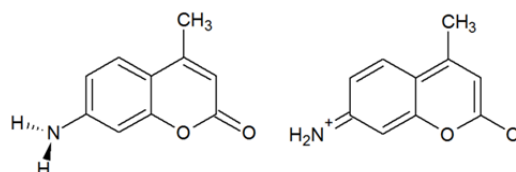


Fig.1. クマリン 120 の励起状態: LE(左); ICT(右)

本研究では、クマリン 120 の電子励起に係わる分光学的性質の溶媒依存性を理論的に解明するため、溶媒の影響を露わに取り込んだ QM/MM 法に基づく分子動力学 (QM/MM-MD) 計算を行い、プロトン性溶媒や極性溶媒が光励起緩和過程に与える影響を議論する。

【計算手法】

まず気相中のクマリン 120 について、光緩和過程に関与する電子状態のポテンシャルエネルギー曲面の様子を調べるため、基底状態・励起状態における平衡構造および電子

状態間の円錐交差 (CI) 点を CASSCF(6,6)/6-31G(6-31G*), CASPT2(6,6)/cc-pVDZ レベルで求めた。次に、溶媒としてヘキサン、アセトニトリル、メタノール、水を考慮し、溶媒中でのクマリン 120 の光緩和過程に対する QM/MM-MD シミュレーションを行った。QM 領域のクマリン 120 には、基底状態については MP2 法、励起状態については CASSCF(6,6) を適用し、基底関数は 6-31G とした。また、MM 領域である溶媒分子については、水には SPC/F、ヘキサン、アセトニトリル、メタノールには AMBER の力場を用いた。一辺 24 Å の立方体セル内にクマリン 120 を 1 分子、溶媒は水 450 分子、ヘキサン 53 分子、アセトニトリル 149 分子、メタノール 200 分子を配置した。MD 計算のタイムステップは 0.5 fs とし、量子化学計算には MOLPRO2010 を用いた。

【結果】

Fig.2 に、クマリン 120 の気相中における光緩和過程のポテンシャルエネルギー曲線の概略を示す。Fig. 2 に示すように、クマリン 120 の第一励起状態(S_1)は LE 状態であり、第二励起状態(S_2)は ICT 状態であることが分かった。また、基底状態から S_1 , S_2 励起状態への振動子強度は $f_{s_0 \rightarrow s_2} > f_{s_0 \rightarrow s_1}$ であり、気相中ではクマリン 120 は ICT 状態へ励起されやすいことがわかった。さらに S_2 状態での最安定構造は S_1 - S_2 間の CI とエネルギー的に近接しているため、ICT に励起されたクマリン 120 は CI を経由して S_1 へ遷移すると考えられる。

S_1 遷移後の MD シミュレーションの結果から得られた各種溶媒中でのエネルギーや振動子強度の時間変化から、極性溶媒、プロトン性溶媒がクマリン 120 に与える影響を調べ、吸収スペクトルと蛍光スペクトルを計算し、実験値との比較も行った。

計算の詳細については当日報告する。

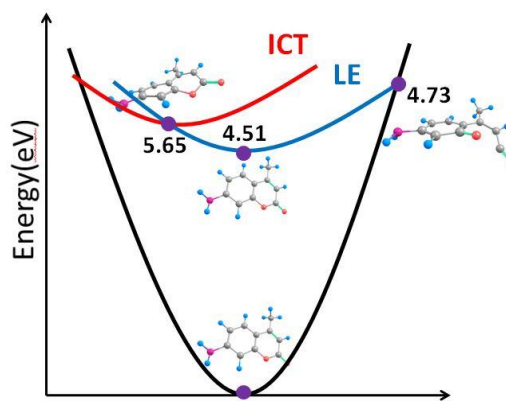


Fig.2. クマリン 120 の光緩和過程に関わるポテンシャル曲線の概略図

【参考文献】

[1] H. Pal, S. Nad, and M. Kumbhakar, *J. Chem. Phys.* **119**, 443 (2003).

電子状態計算による

リガンドフリーの鈴木-宮浦クロスカップリングの律速段階

(阪大院工¹, 原子力機構量子ビーム², 琉球大学理³) ○ 平川 皓朗¹, 浦元 優太¹, 武田 篤哉¹, 三村 大輔¹, 池田 隆司², 柳澤 将³, 稲垣 耕司¹, 森川 良忠¹

Finding the rate-determining step of ligand-free Suzuki-Miyaura cross coupling reaction by using first-principles electronic structure calculation

Osaka Univ.¹, JAEA², Univ. of Ryukyus³ ○ Teruo HIRAKAWA¹, Yuta URAMOTO¹, Atsuya TAKEDA¹, Daisuke MIMURA¹, Takashi IKEDA², Susumu YANAGISAWA³, Kouji INAGAKI¹ and Yoshitada MORIKAWA¹

[序論]

鈴木-宮浦クロスカップリング反応はアリル基同士の C-C 単結合を穏やかな条件で形成する非常に有用な反応で、薬品・液晶を代表として幅広い産業で用いられている。この反応はアリル基を含む有機ホウ素化合物とハロゲン化アリアルが Pd 触媒を介してアリル基同士がクロスカップリングする反応である。(図 1 参照) この反応は大まかに三段階に分けられており反応開始から酸化的付加段階、トランスメタル化、そして還元的脱離からなる。この反応の反応効率を高めるために、実験・理論の双方から反応機構の解析が試みられてきた。しかし、これまでの研究では複数の反応機構が提唱されており、未だ統一的な描像の確立には至っていない。従来の理論的研究の問題として計算コストを削減するために溶媒効果を連続媒質モデルによって近似をしているために溶媒分子が反応に直接に関与する反応機構を表現することが難しいことが挙げられる。一方、これまでの多くの先行研究では鈴木-宮浦クロスカップリング反応の酸化的付加段階に律速段階が存在すると主張されている。本研究では、理論計

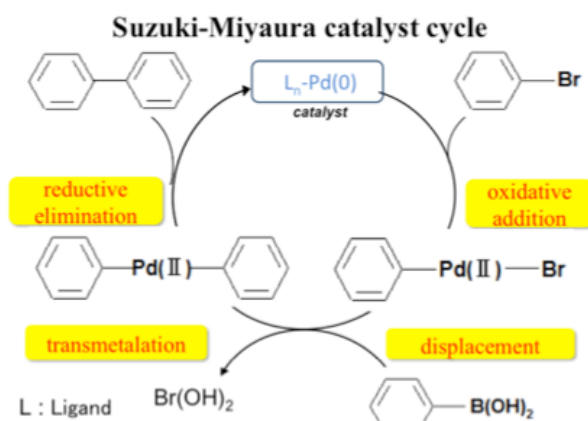


図 1 鈴木-宮浦クロスカップリング反応

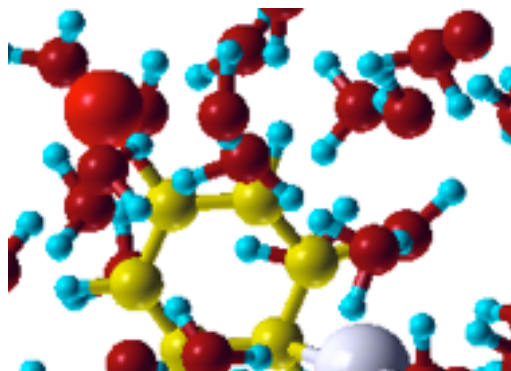


図 2 水溶媒中の酸化的付加段階の反応系

算を用いて酸化的付加段階について溶媒分子をあらわに取り込んだ反応系について反応機構の解析を行う。用いる溶媒は水溶媒、ハライド原子は臭素原子、そして塩素原子である。これらの反応がそれぞれ起こったときの自由エネルギー変化を計算し、比較検討する。

[計算手法]

理論計算には密度汎関数法と平面波基底を用いた電子状態計算プログラムである STATE-Senri を用いた[1]。まず溶媒分子 (H₂O) を原子としてあらわに取り入れた系である PhBr、Pd、H₂O 溶媒分子で構成された系を構築する(図 2 を参照)。

[結果・考察] 酸化的付加段階では主要な二経路が提唱されている (図 3 参照)。この系に対して matadynamics 法[2]を適用して、二次元の座標の関数 (図 4 参照) として表現される自由エネルギーポテンシャル面上で concerted 反応がおこることを確認した。この後 metadynamics 法で見つかった二次元座標空間上で表現される反応座標に沿うよう拘束した bluemoon ensemble (BME) 法を適用し[3]、BME に設定した座標を関数とした concerted の反応経路上の 1 次元の自由エネルギーポテンシャル面を得た。しかしながら、BME の拘束に得られた反応経路は metadynamics 判明した遷移状態を越えた付近から metadynamics とは異なった反応経路となり、またその反応系路上の原子構造は途中で大きな乖離を引き起こしたため反応経路として適切ではない可能性がある。一方で、Metadynamics 法で得られた酸化的付加段階の活性化障壁高さと BME 法で得られた同段階の活性化障壁高さがほぼ同じ値になったことを確認し、これに関しては信頼性が高いと考えられる。最終的に metadynamics 法と BME 法、反応物の PhBr, PhCl の組み合わせから 4 通りの自由エネルギー変化を得た。

[1] Y. Morikawa, K. Iwata, and K. Terakura, Appl. Surf. Sci.,

169–170, 11–15(2001).

[2] M. Sprik and G. Ciccotti, J. Chem. Phys., **109**, 18, 7737(1998).

[3] Laio A, Parrinello M. , Proc. Natl. Acad. Sci. USA **12562–12566**, 99(2002)

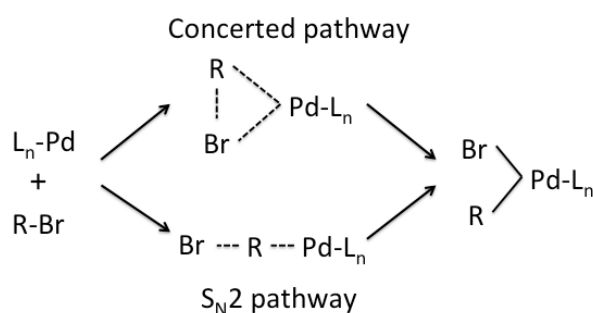


図 3 酸化的付加段階の二経路

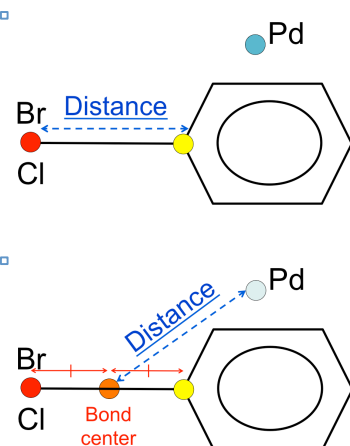


図 1 Metadynamics 及び BME で拘束した二次元座標

それぞれ”Distance”と書かれている距離が拘束の対象となる座標である。

高次高調波発生における複数活性軌道描像

—電子配置と分子軌道のエネルギー解析—

東北大院理¹, 横浜市大院生命ナノ², 東大院理³, 大阪府大院理⁴)○大村周¹, 河野裕彦¹, 小山田隆行², 加藤毅³, 中井克典³, 小関史朗⁴

Analysis of high-order harmonic generation from activated orbitals

using the characteristic energies of electron configurations and orbitals

(Tohoku Univ.¹, Yokohama City Univ.², The Univ. of Tokyo³, Osaka Prefect. Univ.⁴)○S. Ohmura¹, H. Kono¹, T. Oyama², T. Kato³, K. Nakai³, S. Koseki⁴

【序】波長 $\lambda \sim 800$ nm、光強度 $I > 10^{12}$ W/cm²の近赤外強レーザー場に分子がさらされると、(i)トンネルイオン化、(ii)電場の反転による電子波束の再加速、(iii)親イオンとの再結合を経て高次の振動数の光を生成する。これが高次高調波発生で、アト秒スケールで起こる現象である[1]。高次高調波のスペクトルはイオン化した軌道の情報を反映しており、分子軌道イメージングなどの応用が期待されている[2]。高次高調波発生を記述する理論として、電子が独立に運動する single-active-electron model が広く用いられてきたが、近年複数軌道からの高次高調波発生が観測され[3]、軌道間の結合の効果などが議論されている[4]。そこで本研究では、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を用いて得られた結果を軌道間の遷移を含む多段経路に分解し[6]、高次高調波発生における軌道間の結合の効果調べた。さらに電子配置のエネルギーと軌道の化学ポテンシャル[7]を定義し、これらのエネルギー交換によってカップリングが生じていることを明らかにした。

【理論】高強度レーザー場中の電子ダイナミクスを高精度に求めるために、我々は MCTDHF 法を開発してきた。この手法では電子波動関数 $\Phi(t)$ を電子配置 I のスレーター行列式 $\Phi_I(t)$ で

$$\Phi(t) = \sum_I^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

と展開する。ここで M は展開に使う I の数、 $C_I(t)$ は $\Phi_I(t)$ の配置間相互作用 (configuration interaction, CI) 係数である。(1)式を Dirac-Frenkel の時間依存変分原理に代入すれば $\Phi_I(t)$ を構成する時間依存分子軌道 $\{|\varphi_i(t)\rangle\}$ と CI 係数の運動方程式が得られる。本研究では得られた時間発展軌道を自然軌道 $\{ |j(t)\rangle \}$ に変換している。自然軌道を用いると、一体の演算子である電気双極子演算子 \hat{d} の期待値 $d(t)$ を軌道ごとに分解できる。トンネルイオン化から再結合に至るまでの軌道間の結合を調べるために $d(t)$ を初期状態 $\{ |j'(0)\rangle \}$ に射影して

$$d(t) \approx \sum_j \sum_{j'} \text{Re}[n_j(t) \langle j'(0) | \hat{d} | j(t) \rangle \langle j(t) | j'(0) \rangle] \quad (2)$$

と表す。 $n_j(t)$ は $|j(t)\rangle$ の占有数である。(2)式右辺の各項は、 $|j'(0)\rangle$ から $|j(t)\rangle$ の連続成分に遷移し、高次高調波発生により $|j'(0)\rangle$ に戻る $j'_0 \rightarrow j_i \rightarrow j'_0$ という経路を表している。それぞれをフーリエ変換すれば経路ごとの高調波スペクトルを求めることができる。

(2)式のように、単一の軌道だけでなく異なる軌道同士が結合する経路が生成される原理を調べるために電子配置 $\Phi_I(t)$ の特性エネルギー $E_I(t)$ と自然軌道 j の化学ポテンシャル $\mu_j(t)$ を導入する。 $E_I(t)$ は単位時間あたりの $C_I(t)$ の位相変化として定義され、ハミルトニアン $\hat{H}(t)$ の行列要素 $H_{IJ}(t) = \langle \Phi_I(t) | \hat{H} | \Phi_J(t) \rangle$ と $\{C_I(t)\}$ を用いて

$$E_I(t) = H_{II}(t) + \text{Re} \left[\sum_J \frac{C_J}{C_I} H_{IJ}(t) \right] \quad (3)$$

と書くことができる。左辺第一項が平均場的なエネルギー、第二項が電子相関を表している
と解釈できる。軌道の化学ポテンシャルは $\mu_j(t) \equiv \partial E(t) / \partial n_j(t)$ と定義され、 $\{E_I(t)\}$ から計算
できる。時刻 t の全電子エネルギー $E(t)$ は

$$E(t) = \sum_I |C_I(t)|^2 E_I(t) = \sum_j n_j(t) \mu_j(t) \quad (4)$$

と $\{E_I(t)\}$ や $\{\mu_j(t)\}$ の和で表すことができる。 $\{E_I(t)\}$ と $\{\mu_j(t)\}$ は固有状態においてそれぞれ
縮退しているが、外場があると縮退が解けて、配置、あるいは軌道に特有のふるまいを示す。

【結果と考察】MCTDHF 法を LiH 分子に適用して数値シミュレーションを行った。3 軌道 (1σ 、
 2σ 、 3σ) 9 配置を用い、波長 $\lambda=1522$ nm、
ピーク光強度 $I_{\text{peak}} = 3.0 \times 10^{12}$ 、 8.2×10^{12}
 W/cm^2 の 2 サイクル電場を仮定して計算した。得られた双極子モーメントを(2)式にした
がって分解し各項のスペクトルを求めた。
 $I_{\text{peak}} = 3.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の場合は
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ という単一軌道のみを
遷移する経路が支配的 (>99%) であった。
一方 $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の場合、それに
加えて $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ という異なる軌
道間でカップリングした経路が重要となる
ことがわかった。図 1 に $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12}$
 W/cm^2 の場合の全スペクトル (黒点線)、
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ のスペクトル (赤線)、
および $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ のスペクトル (緑
線) を示した。また、半古典計算によって
得られるカットオフエネルギー $\text{IE} + 3.17U_p$
の位置を比較のため示した。ここで IE 、は
イオン化エネルギー、 U_p はボンデロモーテ
ィブポテンシャルである。低次の領域では
 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ が支配的であるが、カ
ットオフエネルギー付近の高次の領域では
 $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ も重要となっ
てくることを示している。

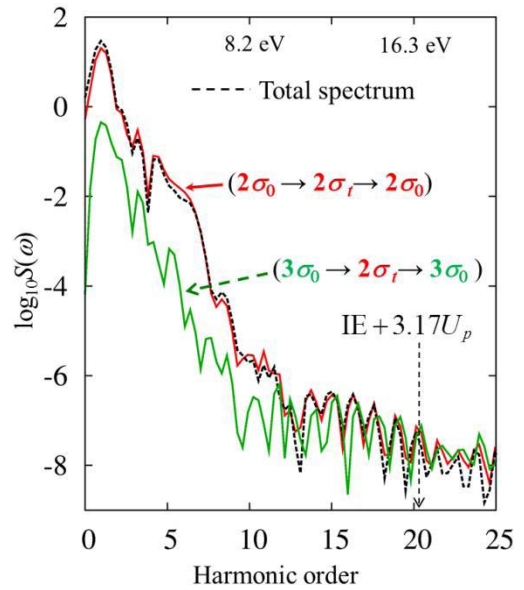


図 1 。 $I_{\text{peak}} = 8.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の近赤外 2 サイ
クルパルスの場合の LiH の高調波スペクトル
(パワースペクトル $S(\omega)$ の常用対数)。全スペ
クトル (黒点線)、 $2\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 2\sigma_0$ のスペ
クトル (赤線)、 $3\sigma_0 \rightarrow 2\sigma_i \rightarrow 3\sigma_0$ のスペク
トル (緑線) を示した。高次の領域において異
なる軌道間で結合した経路の寄与が大きくな
っている。

異なる軌道間で結合した経路が生じる原理を調べるため、 $\{E_I(t)\}$ と $\{\mu_j(t)\}$ を計算し解析を
行った。その結果、電場存在下での軌道間のエネルギー交換に、(3)式左辺の第二項で表され
る相関項も寄与していることがわかった。これらのエネルギーが元の値に戻る時刻と双極子
モーメントが元に戻る時刻がほぼ一致しており、多電子ダイナミクスを解析するうえで非常
に有用であることを明らかにした。詳細は当日発表する。

【参考文献】 [1] P. B. Corkum, PRL **71**, 1994 (1993) [2] J. Itatani et al., Nature **432** (2004) 867 [3] B.K. McFarland et al.,
Science **322**, 1232 (2008) [4] A.E. Boguslavsky et al., Science **335**, 1336 (2012) [5] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett.
392, 533 (2004); J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008) [6] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. **1** 013087 (2014) [7]
T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009); T. Kato et. al., Prog. Theor. Phys. Suppl. **196** 16 (2012)

溶液における分子内電荷移動: 状態固有の溶媒和効果

(京大福井セ) ○嶺澤 範行

State-specific Solvation Effects on Intramolecular Charge-Transfer State Formation in Solution

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Noriyuki Minezawa

溶液における分子の光化学反応を理解する上で、電子励起状態の自由エネルギー面は重要な知見を与える。自由エネルギーの極小点や反応経路、および自由エネルギー面の交差点は反応機構を特徴づける上で重要な役割を果たしている。溶液における光化学反応を理解するためには、電子励起状態の詳細な記述と溶媒効果の適切な評価を取り入れる必要がある。

私は過去に TDDFT 法と積分方程式 (RISM) を組み合わせた手法を導入した[1]。この方法では、線形応答の溶媒和を仮定している。すなわち、平衡状態にある電子基底状態を参照系として励起状態の自由エネルギーを記述する。励起エネルギーは参照系の情報のみで与えられ、励起状態の情報を一切必要としない。これは、長所であると同時に短所でもある。励起状態における溶媒和効果は、励起状態の電子密度を反映したものであるべきである。

本研究では、線形応答自由エネルギー (LRFE) の表式 [3,4] を導入した[2]。

LRFE-TDDFT 法では、励起状態の電子密度と溶媒和座標を self-consistent になるように解く (図 1)。いわば、状態依存を明示的に考慮した溶媒和モデルに対応する。

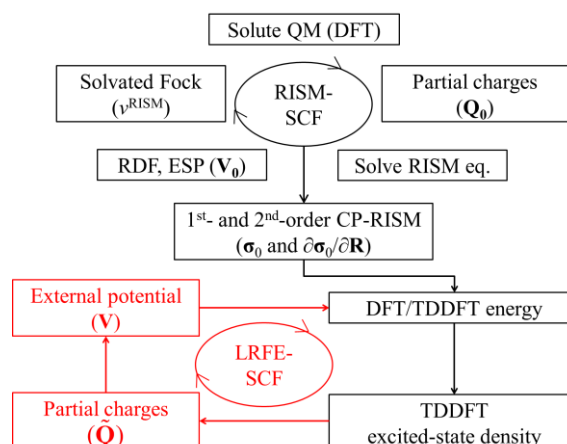


図 1: LRFE-TDDFT 法の計算スキーム

これら2つの溶媒和モデルの比較として、*(N-pyrrolo)benzonitrile* (PBN) のアセトニトリル溶液における分子内電荷移動反応の自由エネルギーを計算した (図 2)。典型的なドナー・アクセプター分子系であり、ねじれ角を反応座標として選んだ [5]。図から明らかなように、線形応答の溶媒和モデルは吸熱的反応を与えるの

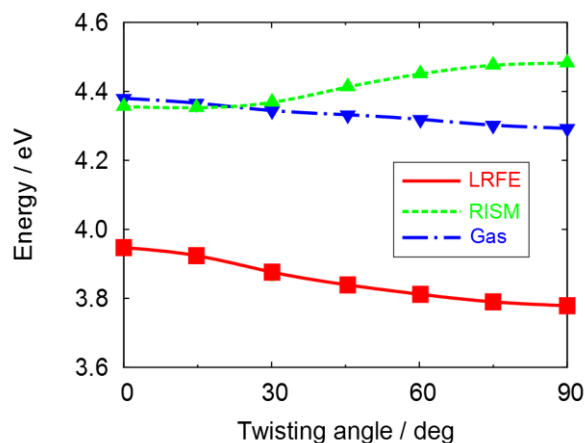


図 2: 励起状態の自由エネルギープロファイル

に対し、本研究の LRFE-TDDFT 法は発熱的反応を示した。気相のポテンシャル曲線から類推すると、後者のほうが物理的に適当な描像を与えていると考えられる。

この2つの自由エネルギー曲線が定性的に異なる原因について、当日発表する予定である。

参考文献

1. N. Minezawa, *J. Chem. Phys.* **138**, 244101 (2013).
2. N. Minezawa, *Chem. Phys. Lett.* **608**, 140 (2014).
3. S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 114510 (2005).
4. T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **133**, 064107 (2010).
5. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chem. Rev.* **103**, 3899 (2003).

HMB/TCNE 錯体の電荷移動に関する理論的研究

(京大院・工^{*}, 京大 ESICB^{**}) ○坂本 純一^{*}, 佐藤 啓文^{*,**}

Theoretical study of charge transfer excitation in HMB/TCNE complex

(Graduate school of Engineering, Kyoto University^{*},Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto university^{**})○Junichi Sakamoto^{*}, Hirofumi Sato^{*,**}

【緒言】

ドナー分子とアクセプター分子からなる電荷移動 (CT) 錯体は、溶液中において近赤外領域に強い電子吸収帯を持つことが特徴的である。これは CT 錯体が光を吸収しドナー分子からアクセプター分子へ電子が移動することで錯体を形成することに由来する。このような CT 錯体における分子間相互作用は、その振動スペクトルなどを通して調べることができる。特にドナー分子が hexamethylbenzene (HMB), アクセプター分子が tetracyanoethylene (TCNE) の組み合わせからなる HMB/TCNE 錯体の研究は古くからおこなわれており、その一例として Myers らは、ブラウン振動子モデルに基づき共鳴ラマンスペクトルと各種振動モードの再配向エネルギーを関連付けている。^[1] 本研究では CT 錯体を構成する二分子間の相互作用を種々の量子化学法を用いて計算するとともに、液体の統計力学理論を組み合わせることで微視的な溶媒和を考慮した上で、溶液内における分子間相互作用に関する理解を深めることを目指す。

【計算方法】

C_{2v} 対称となるように HMB, TCNE を重ね、面間距離 r を変化させて得られた構造 (図1) に対してそれぞれ構造最適化, エネルギー計算を行った。基底状態の計算には DFT (LC-BLYP, M06-2X, CAM-B3LYP) と MP2 を、励起状態の計算には TDDFT を用いた。基底関数は、6-31+G (d,p) を用いた。また基底状態, CT 励起状態に対し CASSCF 計算を行った。active space には、HMB から 6 つの π 軌道を、TCNE から 2 つの π 軌道を選択した

(CASSCF(8e,8o))。なお MP2, DFT 計算には Gaussian 09 を、CASSCF 計算には GAMESS を用いた。

【結果】

HMB/TCNE 錯体の基底状態, 励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。実線と破線はそれぞれ基底状態と励起状態を表している。基底状態の曲線からは、MP2 ではエネルギーが長距離 (4.0-5.0 Å) まで安定化されていることが分かる。MP2 では安定化エネルギーは

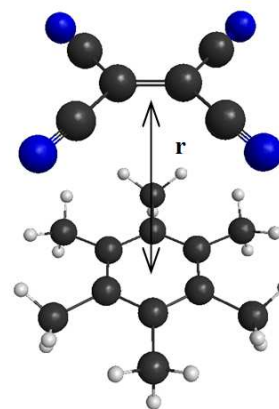


図 1 計算に用いた HMB/TCNE 錯体

-23.8 kcal/mol で、この値は先行研究^[2] (CCSD(T) /6-311+G(2d,p)) で得られた安定化エネルギー -25.4 kcal/mol に近い値だった。DFT, CASSCF では MP2 よりも安定化エネルギーを 10.0 kcal/mol 程度かそれ以上過小評価している。この結果は、これらの汎関数を用いた DFT 計算と CASSCF 計算では分散力が十分に記述できないためであると考えられる。図には示していないが、HF 計算の結果は CASSCF 計算の結果とほぼ一致した。基底状態における最安定な面間距離は実験値^[3] の 3.1 Å に対し、MP2 と M06-2X では約 3.2 Å, LC-BLYP では約 3.3 Å, CAM-B3LYP では約 3.4 Å, CASSCF では約 3.7 Å であった。LC-BLYP, M06-2X, CAM-B3LYP レベルにおける最安定構造での垂直励起エネルギーはそれぞれ 3.2 eV, 2.5 eV, 2.4 eV であるのに対して実験値は 2.6 eV であった。励起状態にもエネルギー極小点ができる原因の一つは、光吸収により電荷移動が起こり、それぞれ正負に帯電したドナー分子とアクセプター分子の間にクーロン力が働くためである。

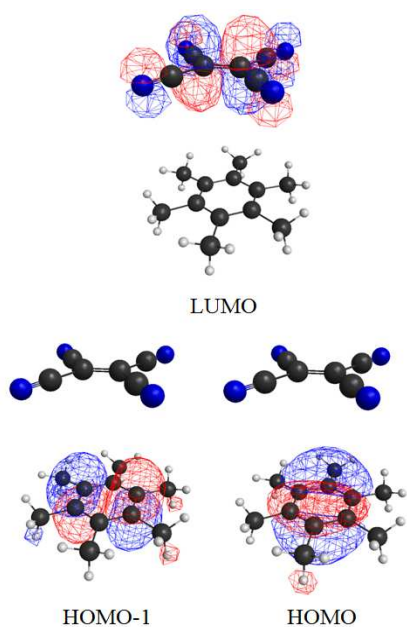


図 2 電荷移動に関与する分子軌道

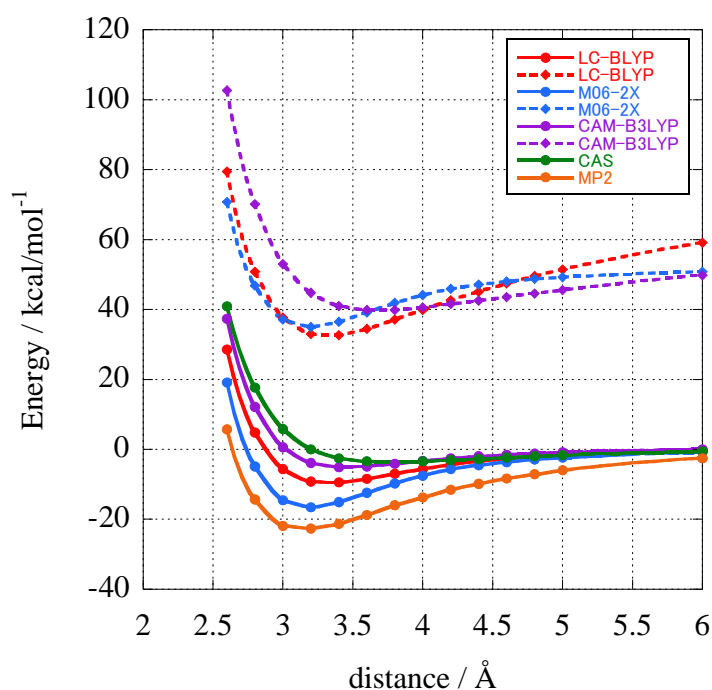


図 3 HMB/TCNE 錯体の
ポテンシャルエネルギー曲線

[1] Kulinowski, K.; Gould, I. R.; Myers, A. B. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9017.

[2] Mach, P.; Budzak, S.; Medved, M.; Kysel, O. *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1268.

[3] Hanazaki, I. *J. Phys. Chem.*, 1997, **76**, 1982.

1P110

量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた化学反応の理論研究
(神奈川大学・理) ○松原世明

Theoretical study on the chemical reactions by the combination of the quantum mechanical method and the molecular dynamics method
(Kanagawa Univ.) ○Toshiaki Matsubara

【諸言】 近年、コンピュータの演算速度の急速な向上によって巨大分子や複雑な分子が量子力学的手法で計算されるようになった。そのためのさまざまな計算手法も開発され、多重スケールモデルの ONIOM 法もその一つである。さらに我々は、ONIOM 法と分子動力学法を統合したプログラムを開発し¹⁾、露に熱振動を考慮した化学反応の解析を行っている。これまで新たな環境の効果を指摘し、また反応の描像が従来の固定観念とは異なることを示してきた。熱振動を考慮することで化学反応に関する新たな知見が得られ、化学反応の新境地が開拓される可能性が大きい。Si 原子上での求核置換反応を含むいくつかの反応について、エネルギー障壁を越える過程でエネルギーの集中や散逸がどのように起こり反応の駆動力がどのように得られるのか量子化学計算だけでは得られない情報を得るために解析を行っている。今回は、量子力学的手法と分子動力学法を統合したプログラムを用い Si 原子上での求核置換反応について得られた結果を報告する。

【計算方法】 構造最適化は、B3LYP/cc-pVTZ レベルで行い、反応座標は IRC 計算により確認した。エネルギープロファイルの傾向は、より高い B3LYP/aug-cc-pVQZ や CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルでも変わらないことを確認した。熱振動を考慮した分子動力学計算は、QM-MD プログラムにより行った¹⁾。エネルギーは HF/3-21G* レベルで計算し、温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。構造やエネルギープロファイルは、HF/3-21G* レベルでも再現されることを確認した。

【結果と考察】 次の Si 原子上での求核置換反応は、同族の C 原子の場合とは異なる反応機構で



進行する。C 原子の場合は、よく知られた S_N2 反応であり、三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態 [Cl---CH₃---Cl] を経由し 1 段階で進行する。一方、Si 原子の場合は、反応途中の TBP 構造 [Cl---SiH₃---Cl] は平衡構造として存在し、反応は 2 段階で進行する²⁾。図 1 に示すように、Cl の攻撃には、Facial attack と Edge attack の二つが存在し、立体反転する場合と立体保持する場合が混在する。ただし、2つの Cl が eq 位に配置された構造は存在しないため、Edge attack の内の Back attack

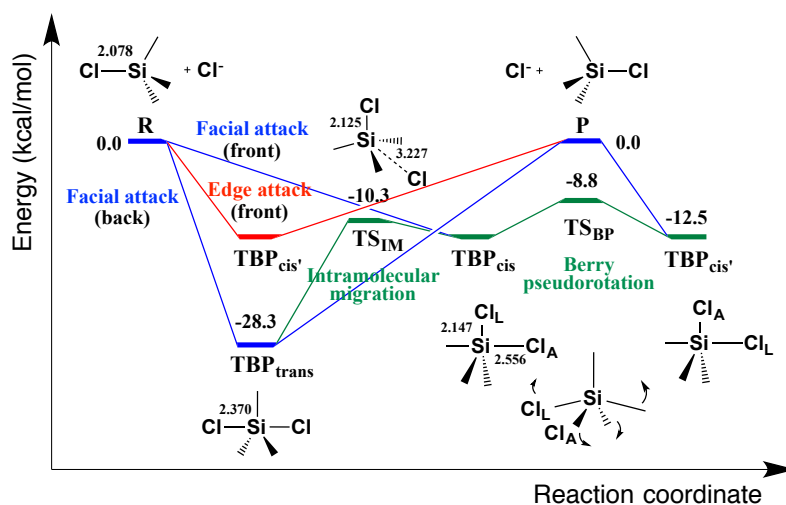


図 1. B3LYP/cc-pVTZ レベルでの Si 原子上での求核置換反応のエネルギープロファイル

は起こらない。五配位中間体生成後は、Intramolecular migration (IM) あるいは Berry pseudorotation (BP) によって異性化が可能である。

図2に示すように、求核攻撃は $\theta=0\sim180^\circ$ 、 $\phi=0\sim360^\circ$ の全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の求核攻撃が確率的に優位である。したがって、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ は TBP_{cis} よりも 15.8 kcal/mol 安定であるが、まず TBP_{cis} が生成し、その後、エネルギー障壁が小さい IM を経てエネルギー的に安定な $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化すると考えられる。結合距離や結合エネルギーに反映されているように、 TBP_{cis} の Si-Cl_{eq} よりも Si-Cl_{ax} の方が相互作用が弱く、 Cl_{ax} が移動して $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化が起こるのは道理的である。入ってきた Cl が ax 位に位置する場合は、置換反応が起こるためには、IM や BP を経由した異性化によって Cl 同士の位置が入れ替わる必要がある。

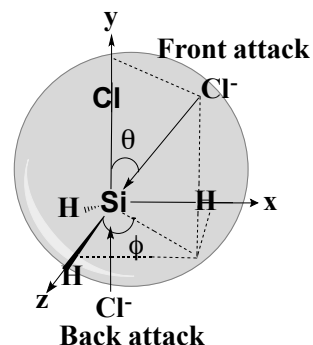


図2. Clの Front attack と Back attack が起こる確率

五配位中間体から Cl が解離する過程において、IM や BP を経由する、もしくは経由しないいく

つかの経路が考えられるが、どの経路を通り解離するのか量子化学計算では判別することはできないので QM-MD 計算を行った。 TBP_{cis} 出発のシミュレーションを行った結果、 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の間で IM により異性化を繰り返し、最終的には $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こることが分かった (図3A)。分子の運動エネルギーの分布を調べたところ、運動エネルギーは、 TBP_{cis} では H

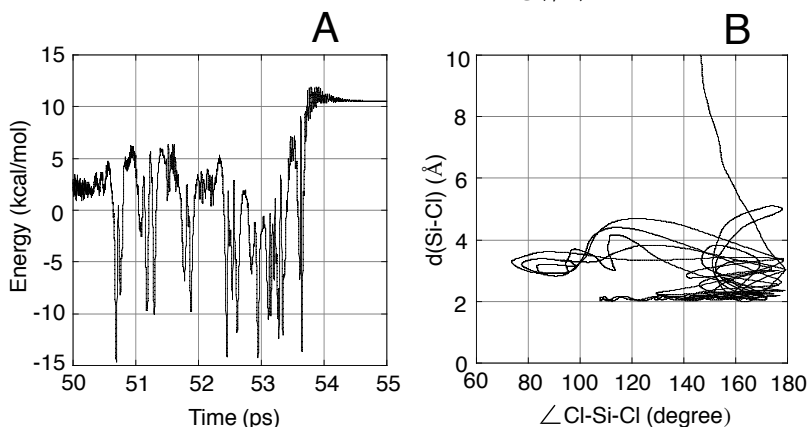


図3. TBP_{cis} 出発の QM-MD シミュレーションのポテンシャルエネルギーの経時変化(A)と $d(\text{Si-Cl})$ vs $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ プロット(B)

原子に集中するが、一方、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ では Cl に集中することが分かった。 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ との間で異性化が起こるとそれにしたがって運動エネルギーの分布も変化した。このことが TBP_{cis} よりも $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こる大きな理由であると考えられる。 TBP_{cis} から $\text{TBP}_{\text{trans}}$ へ異性化する際に発生した熱は Cl 原子上に運動エネルギーとして蓄積されることが分かった。また、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が始まると、角度 $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ は 180° から急激に小さくなることが分かった (図3B)。最小エネルギーの反応座標を辿ろうとするため、 TBP_{cis} のポテンシャルに引っ張られ構造が TBP_{cis} 側に大きく歪むと考えられる。このように熱振動を考慮することで従来の固定観念とは異なる描像は、C 原子の場合の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応についても報告されており^{3,4)} 大変興味深い。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) 渡邊、佐野、松原、第5回分子科学討論会、3P094、2011年9月、札幌。
- 3) M. Sato, H. Yamataka, Y. Komeiji, Y. Mochizuki, T. Ishikawa, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2396-2397 (2008).
- 4) J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester, *Science*, **319**, 183-186 (2008).