

フル分子動力学法による様々な液体分子の 二次元テラヘルツ-ラマンシグナルの計算と解析

(京大院・理¹, UHH,MPSD,CFEL²) ○伊藤広伸¹, 長谷川太祐^{2,1}, 谷村吉隆¹

Calculating two-dimensional THz-Raman signals for various molecular liquids

(Kyoto Univ. Science¹, UHH,MPSD,CFEL²) ○Hironobu Ito¹, Hasegawa
Taisuke^{2,1}, Yoshitaka Tanimura¹

【序】 多次元振動分光法は1993年にY. TanimuraとS. Mukamelにより理論モデルに基づき提案され、[1]液体のダイナミックスの均一性と不均一性、ポテンシャルの非調和性、非調和モードカップリング、振動緩和過程を検出することができる。その有用性から非マルコフ型ブラウン振動モデルなどの理論モデルや分子動力学法による計算や実験による2次元ラマン分光法が活発に行われてきた。しかしながら、実験による2次元ラマン分光法から観測される5次のシグナルは、より低次のカスケードシグナルの混入のため実験的な観測が困難であり、今までに二硫化炭素、ベンゼン、ホルムアミドのような大きな分極率を持つ液体分子しか観測されていない。

近年P. Hammらにより、液体の分子間振動の挙動を観測するための新しい分光法である2次元テラヘルツ-ラマン分光法が提案された。[2, 3]この振動分光法は3次の非線形光学効果によるものであり、2次元ラマン分光法の実験的観測の難点となっていた低次のカスケードシグナルの混入を抑えることができ、彼らは2次元ラマン分光法では観測することができなかった液体水の2次元シグナルを実験的に得ることに成功した。[4]我々はこの結果を受け、種々の液体分子の2次元テラヘルツ-ラマンシグナルの計算を行い、2次元ラマンシグナルの計算結果や非マルコフ型ブラウン振動モデルとの比較・解析により、その有用性を確認したので報告する。

【計算、結果】

物理学的な見地から多次元振動シグナルは双極子モーメント μ や分極率 Π によって表現される応答関数から定義され、2次元ラマン分光シグナルは分極率 Π のみと相互作用から表現される応答関数

$$R_{2DR}^{(5)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \Pi(0)] \rangle \quad (1)$$

から求められる。一方、2次元テラヘルツ-ラマン分光シグナルは系が双極子モーメント

μ や分極率 Π と相互作用する順番によって決定され、

$$R_{RTT}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\mu(t_1 + t_2), \mu(t_1)], \Pi(0)] \rangle, \quad (2)$$

$$R_{TRT}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\mu(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \mu(0)] \rangle, \quad (3)$$

$$R_{TTR}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\Pi(t_1 + t_2), \mu(t_1)], \mu(0)] \rangle \quad (4)$$

のように順にラマン-テラヘルツ-テラヘルツ、テラヘルツ-ラマン-テラヘルツ、テラヘルツ-テラヘルツ-ラマンシグナルをそれぞれの応答関数を通じて観測することが出来る。

図 1 は我々が分子動力学法により計算した液体水の 2 次元テラヘルツ-ラマン分光シグナルであり、Hamm ら計算した結果とよく似ている。[2,3] 図 1 の (I) では時刻 $-t_1 = t_2$ の方向に分極率の非線形性から生じるシグナルが強く寄与し、明確なエコーが観測され、(II) では時刻 t_2 方向へ伸びるポテンシャルの非調和性から生じるシグナルが強く観測される。2 次元ラマン分光法では、この非線形性と非調和性から生じるシグナルは、いずれも強く観測されるが、2 次元テラヘルツ-ラマン分光法では、これらの寄与を分離することができ、実験から得られるシグナルの解析も容易になると考えられる。各種液体のシグナルの計算結果や具体的な詳細は当日発表する。また、当日はテラヘルツ-テラヘルツ-ラマンシグナルの計算結果も報告する予定である。

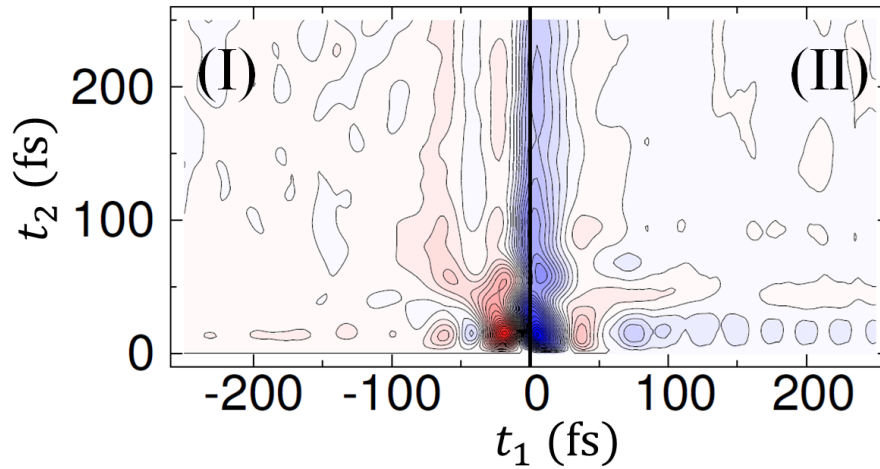


図 1: 室温における液体水の (I) 2 次元テラヘルツ-ラマン-テラヘルツ (II) 2 次元ラマン-テラヘルツ-テラヘルツシグナル

【参考文献】

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- [2] P. Hamm and J. Savolainen, *J. Chem. Phys.* **136**, 094516 (2012).
- [3] P. Hamm, J. Savolainen, J. Ono, Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **136**, 236101 (2012).
- [4] J. Savolainen, S. Ahmed, and P. Hamm, *PNAS* **110**, 20402 (2013).

1P112 ピリジンの超高速緩和過程における溶媒効果に関する理論的研究

(京大院理¹, 分子研²) 中野勝博¹, 森俊文², 林重彦¹, 加藤重樹¹

Theoretical study on solvent effects in ultrafast decay processes of pyridine

(Kyoto Univ.¹, IMS²)

Katsuhiko Nakano¹, Toshifumi Mori², Shigehiko Hayashi¹, Shigeki Kato¹

現在我々が注目している化学過程の一つとして、ピコ～サブピコ秒のオーダーで起こる分子の電子励起状態からの無輻射緩和過程がある。これは例えば DNA の光安定性の要因とみなされるなど生物学的にも重要な現象である。また通常の化学過程は溶液中でみられるものが多く、そこでは溶媒効果により気相中とは異なる現象が起こる事が多い。本研究の目標はこのような光励起分子の無輻射緩和過程のメカニズムやその溶媒効果を明らかにすることである。

この超高速の無輻射緩和過程を理論的に説明する上で重要となるのが円錐交差 (CI) である。CI とは異なる電子状態の断熱ポテンシャル面が交差する部分で、非断熱カップリングの値も非常に大きくそこを経由することで超高速緩和を実現している。CI は通常シームを形成しており、特にこのような緩和過程を特徴づけているといわれるのがエネルギーが最小となる CI(MECI) である。また溶液中では溶媒の自由度が大きすぎるため、ポテンシャル面の代わりにそれを縮約した自由エネルギー面で考える必要がある。ここでは溶質分子の各サイト上にかかる静電ポテンシャルを溶媒和座標とした線形応答自由エネルギー (LRFE) を用いた。我々はこの LRFE 面上で MECI を探索する方法を以前開発し、そこでは電子状態計算には MS-CASPT2 法を、溶媒和効果の計算には RISM-SCF 法を用いた。[1]

本研究が対象とする系はピリジン (図 1) の $^1\pi\pi^*$ 状態からの無輻射緩和である。ピリジンは最も単純なヘテロ芳香族分子でありながら、振電相互作用やスピン軌道相互作用の効果が大きく様々な緩和経路が考えられる。またベンゼンと違い $^1\pi\pi^*$ 状態の近くに $^1n\pi^*$ 状態があることも緩和過程の複雑さの一因となっている。過去の実験ではまず気相中のスペクトルが観測され $S_1(^1n\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.99 eV であった [2]。また系間交差収率についても S_1 状態に励起した場合は 0.5、 S_2 状態に励起した場合は 0.02 と実験的に確認された。さらに溶液中において $^1\pi\pi^*$ 状態へ遷移した後、二成分型の緩和が観測されこの時次の五つの事実が確認された。

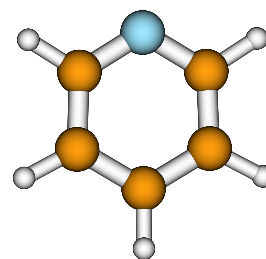


図 1 ピリジン

- 緩和の第一成分はアセトニトリル溶液中と水溶液中ではほぼ同じ速さである。
- 緩和の第二成分はアセトニトリル溶液中より水溶液中の方が速い。
- 緩和の第一成分の割合はアセトニトリル溶液中の方が大きい。
- ポンプ光の波長を $^1n\pi^*$ 遷移に相当するものに变化させると、緩和の第一成分の割合

が減少する。

- 溶質分子を $^1n\pi^*$ 状態のないピリジニウムイオンにすると緩和の第二成分が消失する。

過去の理論ではこれらの実験事実も踏まえ次のような緩和経路が提案された [3]。

- 緩和の第一成分ははじめ S_2 状態の平衡構造へと緩和しそこから遷移状態、MECI を経由してプレフルベン型へと異性化する経路。
- 緩和の第二成分はまず MECI を経由して S_1 状態に遷移した後、 $T_1(^3\pi\pi^*)$ 状態への系間交差、または S_0 状態への内部転換や上記のプレフルベン型以外へと異性化する経路。

このうち前者については CASSCF レベルの計算で確認されたが、後者については具体的な計算はされなかった。そこで我々はまず参照として気相中での緩和過程を MS-CASPT2 法を用いて調べた。その結果、前者の速い緩和の経路については以前の研究結果とほぼ同じ結論となった。ただしプレフルベン型より安定なヒュッケル型構造がありそちらへ異性化する経路が計算結果から示唆された。また後者の遅い緩和の経路については S_1 状態から T_1 状態への系間交差が主な経路で、 S_0 状態への内部転換はほぼ起こり得ないことが分かった。

今回は溶液中でのピリジンの、特に緩和の第二成分に相当する緩和経路での溶媒効果について調べる。手法としては上記の LRFE 面上で平衡構造や MECI などの構造最適化を行い、その自由エネルギープロファイルから緩和機構を説明する。まずアセトニトリル溶液中について計算を行ったところ、気相中とほぼ同じような緩和経路であることが確認された。水溶液中については現在計算を行っているところであり、当日はその結果に基づきアセトニトリル溶液中との違いを中心に議論を行う予定である。

参考文献

- [1] T. Mori, K. Nakano and S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **133**, 064107, (2010)
- [2] Z. L. Cai and J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8389-8408, (2000)
- [3] M. Chachisvilis and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7408-7418, (1999)

スクアレニ(SQ-DMA)分子の溶液内無輻射遷移過程の理論的研究

(慶大院・理工) ○小澤仁嗣、八代和徳、山本琢磨、藪下聡

Theoretical study of nonradiative transition process
of SQ-DMA in solution

(Keio University Graduate School of Science and Technology)

○Hitoshi Ozawa, Yashiro Kazunori, Yamamoto Takuma, Yabushita Satoshi

1. 序

図1のスクアレニ(SQ-DMA)分子は、長波長領域(550~750nm)に蛍光を発する色素である。

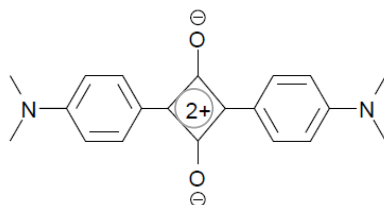


図1. スクアレニ分子の双極イオン対構造

この分子の輻射遷移過程および無輻射遷移速度の温度依存性は、吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命、量子収率の測定など、主に実験的手法により解析されてきたが[1]、その詳細は不明確なままである。特に興味深い点は、この無輻射遷移速度に強い溶媒極性依存性、特にエタノール溶媒中において顕著な温度依存性が見られることである[1]。一般的にトンネル的内部転換による無輻射遷移速度は温度依存性が小さいことから、この分子の場合は、内部回転などの大きな構造変化か、電子移動反応が付随して起きている可能性がある。我々は量子化学計算により、 S_1 状態はねじれ構造で $n \rightarrow \pi^*$ 型のTICT(twisted-intramolecular charge transfer)励起状態になること、従来の考えとは異なり、平面 \rightarrow ねじれ構造の反応熱は溶媒極性が高くなるほど吸熱的となること、さらに、励起エネルギー、振動子強度および吸収・蛍光スペクトルの理論計算から、輻射遷移過程の発光起源は平面 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型の B_{1u} 励起状態であることを示した[2]。本研究ではさらに無輻射遷移に電子移動反応が関与する可能性を報告する。

スクアレニ分子の基底状態は、図1に示す双極イオン対の電子構造が支配的で、ジラジカル性は小さい。このため、この分子の CO^- 部分に溶媒が水素結合を形成する可能性が挙げられる。そこで、溶媒からスクアレニ分子にEDPT(electron-driven proton transfer)[3]が起こり、この過程が無輻射遷移速度の温度依存性、溶媒依存性に関係している可能性に着目し、クラスターモデルを用いて理論的な検討を行った。

2. 計算方法

計算方法にはB3LYP/6-31G(D) (励起状態はTDDFT)を用いた。さらに、ポテンシャルエネルギー曲線(PES)の計算では、プロトン移動(PT)型の構造(図2 $\lambda=0$)をpenalty-constrained optimization法[4]で決定したのち、溶質内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型LE(locally excited)状態の最適化構造(図2 $\lambda=1$ 、水素結合型の構造)まで線形に構造変化させた。

3. 計算結果

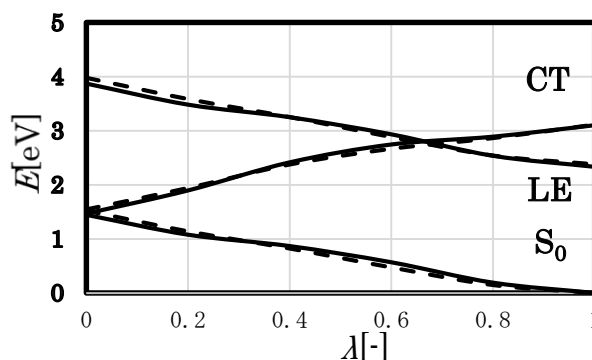
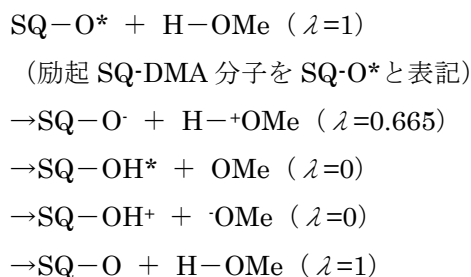


図2. MeOH 溶媒 1 個（実線）と 2 個（破線）の PES ($\lambda=1$, 0 は水素結成型と PT 型)

メタノール（およびエタノール）溶媒分子 1 個、2 個の PES の検討（図2）から、アルコール酸素の p 軌道から溶質の π^* 軌道(LUMO)への CT 状態が存在すること、LE-CT 状態間（図2 $\lambda=0.665$ ）及び S_0 -CT 状態間（図2 $\lambda=0$ ）においてポテンシャル交差が起こることがわかった。LE 状態の内部転換速度が CT 状態との非断熱相互作用によって速められることは又賀らによって提案され[5]、その後、多くの場合これらの交差点は円錐交差であることが議論されている[3]。

また、メタノール溶媒分子 2 個の PT 型構造の CT 状態（溶媒→溶質）を図3に示す。



図3. CT 状態の励起元軌道（左）と励起先軌道（右）（溶媒→溶質、PT 型構造）

この構造から、2 個の溶媒のうちの 1 個は溶質の（上側） CO^- 部分に水素結合し、もう片方は、他方（下側）の CO^- との間で PT 反応を起こすことがわかる。

スクアレン分子に対する溶媒効果としては、水素結合を形成する溶媒からの寄与が最も強いと考えられる。しかし図2, 3の計算結果は、水素結合している（上側の）溶媒は spectator 的で PT 反応の PES に強い影響は及ぼさないこと、つまり溶媒分子 1 個の場合の計算でも、この分子の EDPT 過程の PES をほぼ正確に表現できることを意味している。また、エタノール分子 1 個においても、図2のように活性化エネルギー（LE と CT の交差点）の低い PES となり、メタノールの場合と同様、速い内部転換が示唆される。なおエタノールの活性化エネルギーの計算値 0.298eV は、実験値の 0.17eV を過大評価するが、この誤差は、LE-CT 間の交差点の構造最適化を行っていないためと考えられる。またトンネル的内部転換ではなく Marcus 型電子移動反応であることから、その速度に大きな温度依存性が現れることが理解できる。

さらに、ジクロロメタン 1 個を溶媒とした場合、活性化エネルギー 約 0.8eV はエタノールの場合よりかなり高く、溶媒極性と活性化エネルギーの間に負の相関が示唆される。以上、この分子の無輻射遷移過程は、主に溶媒分子 1 個により引き起こされる EDPT 過程に起因し、それが無輻射遷移速度の大きな温度依存性、溶媒極性依存性の原因となっていると考えられる。

- [1] C.Cornelissen-Gude et. al. *JPCA*. **1997**, *101*, 9673.[2] H.Ozawa et. al. *J. Sol. Chem.* in press.
[3] A.L.Sobolewski et. al. *JPCA* **2007**, *111*, 11725.[4] B.G.Levine et. al. *JPCB* **2008**, *112*, 405.[5] N.Mataga et. al. *JPC* **1993**, *97*, 8222.

調和溶媒和モデル(HSM)による CO₂ 化学吸収法の熱力学計算(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴)○寺西慶¹, 石川敦之¹, 中井浩巳¹⁻⁴Thermodynamic calculation of CO₂ chemical absorption process
by harmonic solvation model(HSM)(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³,
ESICB, Kyoto Univ.⁴)○Kei Teranishi¹, Atsushi Ishikawa¹, Hiromi Nakai¹⁻⁴

【緒言】

CO₂ 化学吸収法は、混合ガス中の CO₂ を塩基性吸収液により選択的に分離・回収する技術であり、大規模排出源における CO₂ 排出削減技術として期待されている。現在、塩基性吸収液として 2-aminoethanol (MEA) が広く用いられているが、CO₂ 回収時に要するエネルギーの更なる削減に向け、アミンの研究・開発が行われている。それらの研究・開発において、量子化学計算によるアミン-CO₂ 系反応の理論的検討は有力な手法の 1 つと考えられている。

量子化学計算により化学反応を検討するうえで、エンタルピーや Gibbs エネルギーといった熱力学量を正しく算出することが最も重要な課題といえる。しかし既存の計算法では理想気体モデル(IGM)に基づくため気相の熱力学量は高精度に与えられるが、溶液状態は正しく計算できない。

当研究室では、最近、溶液状態の熱力学量を正しく算出する方法として調和溶媒和モデル(HSM)を提案した。このモデルの有用性は、今までに H₂O、CO₂ やエタノールといった小分子の反応に対して明らかにされてきた。本発表では、HSM を用いて、アミン-CO₂ 系反応の熱力学量の検討を行った。

【熱力学量計算】

ギブスエネルギーの計算には電子エネルギー、内部エネルギー項およびエンタルピー項が必要になる。HSM では、並進・振動・回転の内部エネルギーおよびエンタルピーを以下のように得る。

$$E_{\text{trans/rot/vib}}^{\text{HSM}} = fRT \sum_i^{3N} \frac{h\nu_i}{k_B T} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\exp(-h\nu_i/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \right\} \quad (1)$$

$$S_{\text{trans/rot/vib}}^{\text{HSM}} = R \sum_i^{3N} \left[\frac{(h\nu_i/k_B T) \exp(-h\nu_i/k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} - \ln \{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)\} \right] \quad (2)$$

ここで式(1)における f はスケーリングファクターである。

さらに基底関数外挿法を用いることで、高精度な電子エネルギー E_{elec}^{∞} を見積った式(2))。 E_{HF}^{∞} および E_{CCSD}^{∞} はそれぞれ Feller[1] および Helgaker ら[2] の外挿の式から得た式(3))。ここで E_{HF}^X および E_{CCSD}^X は HF/aug-cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q}$)、CCSD/aug-cc-pVXZ ($X = \text{D, T}$) の電子エネルギーを表

す。また a, b は定数で、 X は基底関数に対応する基数である(D: 2, T: 3, Q: 4, ...)。 $E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ は CCSD/aug-cc-pVDZ と CCSD(T)/aug-cc-pVDZ の電子エネルギー差から得る(式(4))。

$$E_{\text{elec}}^{\infty} = E_{\text{HF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} \quad (3)$$

$$E_{\text{HF}}^{\infty} = E_{\text{HF}}^X - a \exp(-bX) \quad (4)$$

$$E_{\text{CCSD}}^{\infty} = E_{\text{CCSD}}^X - aX^{-3} \quad (4)$$

$$\Delta E_{\text{CCSD}}^{\infty} = E_{\text{CCSD}}^{\infty} - E_{\text{HF}}^{\infty} \quad (5)$$

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} = E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{D}} - E_{\text{CCSD}}^{\text{D}}$$

【アミン-CO₂系反応の熱力学量の検討】

実際の反応では、Figure 1のようにCO₂は40 °C程度でアミンと自発的に反応し溶液に吸収され、120 °C程度に加熱することで吸収液から放散する。Figure 2にIGMおよびHSMで計算したMEA-CO₂系反応におけるGibbsエネルギー変化を示す。IGM (Fig. 2 (a)) では、40 °CでCO₂が吸収される反応は自発的に進まない。一方HSM (Fig. 2 (b))では40 °CではCO₂が吸収されカルバメートが生成する吸収反応、また120 °Cでは炭酸イオンからCO₂が生成する放散反応の双方が自発的に進み、実験傾向と一致する。発表当日はMEA以外のアミンに対してもHSMで計算した熱力学量を議論する。

[1] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6104 (1992).

[2] T. helgaker, W. Klopper, H. Koch and J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).

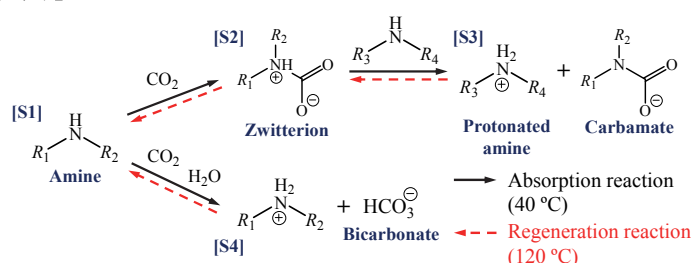


Figure 1. Reaction mechanism of absorption and regeneration processes of CO₂ in amine solution.

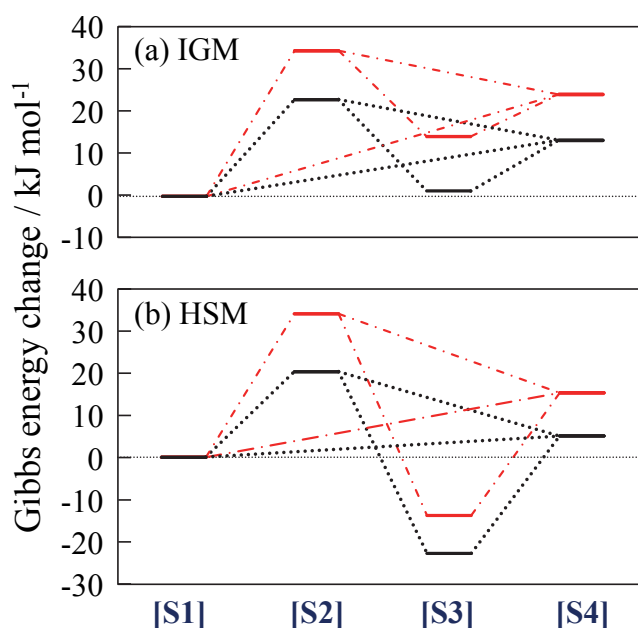


Figure 2. Energy diagram of absorption/regeneration processes of CO₂ in MEA solution, calculated by (a) IGM and (b) HSM.

(東大院新領域¹,産総研・JST さきがけ²、岩手大工³)

○佐々木岳彦¹,山口有朋²,白井誠之³

GRRM study on the behavior of sorbitol in high temperature water

(Univ. Tokyo, AIST・JST, Iwate Univ.)

○Takehiko Sasaki¹, Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai³

＜序＞ 非可食バイオマス資源を有用な化学物質に転換することはサステナブルテクノロジーを確立する観点から重要である。セルロースを加水分解して得られるグルコースを水素化するとソルビトールが得られる。ソルビトールの化学変換法を検討することはセルロース由来のバイオマス資源転換に道を開くという点で重要である。白井、山口らにより高温水中(523-573 K)で、酸触媒を添加しない条件で、ソルビトールの環化脱水反応が進行し、1分子の水分子が脱離した生成物アンヒドロソルビトール(AHSO)が得られることが見出された[1]。5員環エーテルに対応する1,4-AHSOと2,5-AHSOへの生成速度が大きく、6員環エーテルに対応する1,5-AHSOは生成速度が

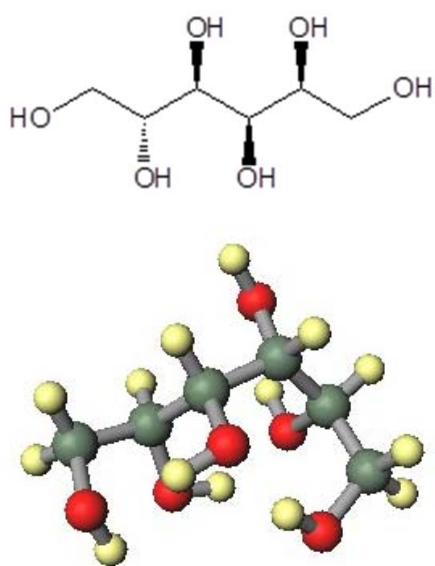


図1 ソルビトールの構造式と真空中の最安定構造

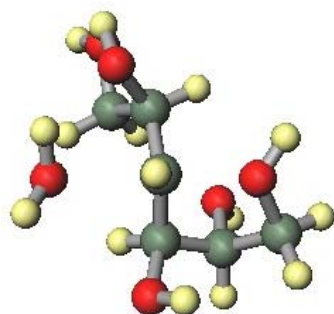
比較的小さい。最も収率が大きいのが1,4-AHSOである。また、1,4-AHSOからさらに1分子脱水したイソソルビドの生成も検出されたが、この生成速度は1,4-AHSOの生成速度よりも小さかった。これらの反応は、電離して存在しているプロトンがソルビトールの水酸基に付加して、環化反応と脱水反応が S_N2 型遷移状態を経由して、協奏的に進行するという仮説で説明することができる。本研究では、この結果を、計算化学的に解析するために行った。

＜方法＞ 超球面探索法(SHS法)[2]を採用し、非調和下方歪み[3]を探索することで反応経路を効率的に、かつ網羅的に探索することができる

GRRMからGaussian09計算を行うことで、ソルビトールの高温水中での挙動の研究を行った。水の誘電率を取り入れ、基底関数は6-31G、汎関数はB3LYPを使用した。プ

ロトンが付加したソルビトールのコンフォメーションの分布を求め、生成物ごとの脱水反応経路の検討を行った。

＜結果と考察＞ GRRM を用いることで、有機分子のコンフォメーション分布を効率的



に求めることができる。真空中のソルビトールについて、ソルビトール分子のコンフォメーションを求めたところ、図 1 に示す構造が最安定構造として求められた。ソルビトール分子中の 6 個の水酸基のうち、5 個の水酸基が相互に水素結合を行い、安定化されている。

また、水中の条件でもほぼ同様の安定構造が求められた。さらに、系内で電離したプロトンが付加した条件での安定構造も、同様に求められた。また、各脱水生成物に至る反応経路 (水中) を検討した。図 2 a は、

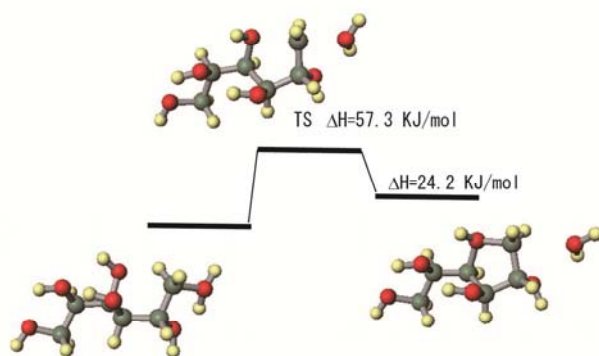


図 2 プロトンの付加したソルビトールから 1,4-AHSO に至る遷移状態の構造 (a、上段) と反応経路図 (b、下段)

1,4-AHSO 生成について求められた遷移状態である。1 位の水酸基にプロトンが付加しており、4 位の水酸

基の酸素原子側から 1 位の炭素原子を攻撃して、 sp^2 混成となり、 S_N2 型の遷移状態となっている。図 2 b に脱水過程の始状態、遷移状態、終状態を示す。活性化エンタルピーは 57.3 kJ/mol、反応熱は 24.2 kJ/mol の吸熱過程と求まった。これらは他の脱水生成物の中で最も反応の進みやすい条件となっている。発表当日において、コンフォメーション分布と組み合わせた反応速度比較を示す。

＜参考文献＞

- [1] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato and M. Shirai, Green Chemistry, 13, 873 (2011).
- [2] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004))
- [3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006))

1P116

一般化した超球面探索法を用いた芳香族炭化水素の結晶構造予測

(和歌山大院・システム工¹,和歌山大・システム工²,量子化学探索研究所³,東北大院理⁴)

○高田谷 吉智¹,山門 英雄²,大野 公一^{3,4}

Crystal structure prediction of aromatic hydrocarbons by using the Generalized Scaled Hypersphere Search Method

(Graduate school of systems engineering, Wakayama Univ.¹, Faculty of systems engineering, Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Graduate school of Science, Tohoku Univ.⁴) ○Yoshitomo Kodaya¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

【序】結晶構造の予測は、製薬・医薬など多くの分野で必要とされている。結晶多形を探索する方法は数多く試みられているが、完全な方法はまだ確立されてはいない。我々は、結晶多形の探索を量子化学計算で可能にすることを目的に研究を進めている。今回は、分子形状を固定し、一般化した超球面探索法を用いてベンゼン・アントラセンの結晶構造の探索を試みた。

【方法】一般化した超球面探索法[1]は、多変数関数についてのヘシアン行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールすることにより、調和ポテンシャルと実ポテンシャルの差の大きい経路を優先的に追うことで、極小値を芋づる式に探索することが可能な方法である。今回、空間群 P1 を仮定し、変数は、ベンゼン・アントラセン結晶の格子ベクトル(a, b, c)、(α , β , γ)、分子の配向を示すオイラー角(ϕ , θ , ϕ)とし、ユニットセル内の原点に重心がある分子以外の分子配置は、現実の X 線構造と同様に、ベンゼンについてはそれぞれ ab, bc, ca 面の中心に、アントラセンについては ab 面の中心に配置した。この場合、ベンゼンが 18 変数、アントラセンが 12 変数となる。また、重心がユニットセルの原点にある分子以外の分子について重心を移動させる計算も現在進めており、変数は(x, y, z)とし、この場合、ベンゼンが 27 変数、アントラセンが 15 変数となる。初期構造は、ベンゼン・アントラセン結晶ともに、全ての探索において格子軸長は 10.0 Å、格子角度は全て 90.0° とし、分子配向を示すオイラー角は任意の値とした。格子エネルギーは、原子間距離 r_{ij} と経験的なパラメーター A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} で表現されるバッキンガムポテンシャルを用い、次式(1)で計算した。パラメーター値は文献[2]のセット IV を用いた。探索途中はユニットセルの第一近接まで相互作用を考慮し、最終的に C-C 間は 6.0 Å、C-H 間は 5.5 Å、H-H 間は 5.0 Å で打ち切り、格子エネルギーの値とした。

$$E = \sum (A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij}e^{-C_{ij}r_{ij}}) \quad (i,j=C,H) \quad \cdots (1)$$

【結果】 まず、ベンゼン結晶について構造最適化を行ったところ、得

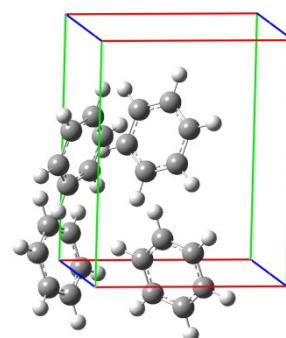


図 1 実験的に知られているベンゼン結晶(正方晶系)
7.39 Å × 9.42 Å × 6.81 Å [3]
E = -17.01 kcal/mol [2]

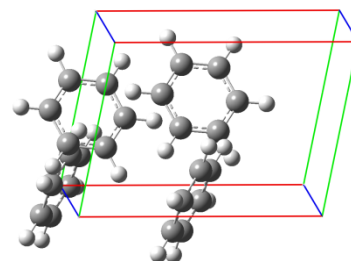


図 2 構造最適化で得られたベンゼンの結晶構造
8.79 Å × 6.42 Å × 8.77 Å
101.3°, 80.7°, 78.7°
E = -16.68 kcal/mol

られた結晶構造は図2に示すように、実験的に知られている格子の軸長や角度[3]とは大きく異なる結果となった。得られた構造をもとに全面探索を行った結果、構造最適化で得られた構造を含み独立な結晶構造が現在までに3つ得られている。図3にユニットセルの体積に対するベンゼン結晶の格子エネルギーを示す。アントラセン結晶についても分子の重心を固定した探索を行い、構造最適化で得られた結果を図4に示す。実験的に知られているアントラセンの結晶学的データは(a, b, c)=8.44 Å×6.00 Å×11.12 Å、(α , β , γ)=90.0° , 125.6° , 90.0°、V=458.4 Å³[4]、E=-37.79 kcal/mol[2]であり、得られた構造と比較すると、概ね一致する結果となった。この構造をもとに全面探索を行った結果、今のところ、独立した5つの構造が得られた。また、構造最適化で得られた構造であるEQ0のエネルギー値より実験的に知られている構造のエネルギー値に近い構造であるEQ1・5, EQ2・3の2つが得られている。格子定数を比較すると、EQ0の方がより現実の結晶構造に近い結果となった。エネルギー値が図5にユニットセルの体積に対するアントラセン結晶の格子エネルギーを示した。また、ベンゼン・アントラセンについて、分子の重心を移動させた探索についても計算が進んでいる。

【結論】 今回、ベンゼン・アントラセン結晶についてバッキングラムポテンシャルを用い、一般化した超球面探索法で変数を格子ベクトル、分子の配向を示すオイラー角とし、分子の重心を固定した探索を行い、ベンゼン・アントラセンの結晶構造について芋づる式に探索が行うことが可能であることを示した。ベンゼン結晶については、実験的に知られている結晶構造とは大きく異なる結晶構造が得られ、独立な構造が現在までに3つ得られている。アントラセン結晶については、構造最適化で得られた結晶構造について実験的に知られている結晶構造に近い構造を再現でき、その構造をもとに全面探索を行った結果、独立な構造が現在までに5つ得られている。

【引用文献】

- [1] 大野公一、長田有人、前田理 分子科学討論会 2010、1E15
- [2] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3770 (1966)
- [3] G. E. Bacon, N. A. Curry, and S. A. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **279**, 98(1964)
- [4] R. Mason, *Acta Cryst.* **17**, 547 (1964)

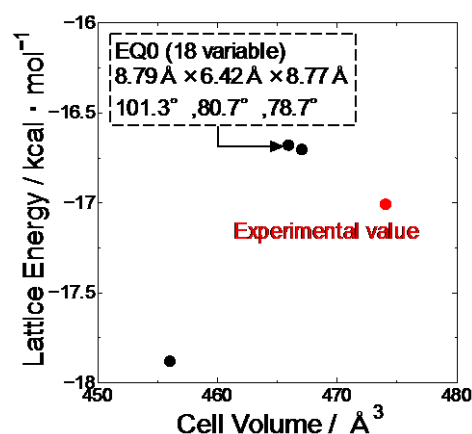


図3 ベンゼン結晶の格子体積に対する格子エネルギー

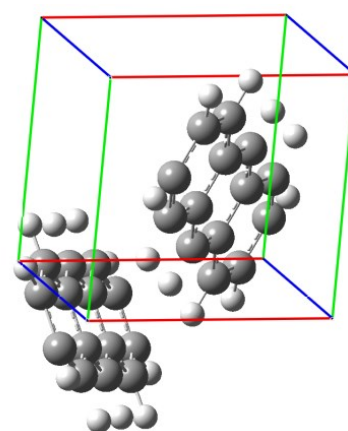


図4 構造最適化で得られたアントラセンの結晶構造

8.22 Å×6.04 Å×11.02 Å

91.9° , 55.7° , 91.6°

E = -36.83 kcal/mol V = 455.1 Å³

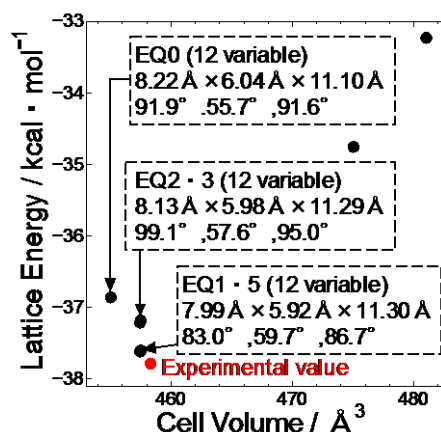


図5 アントラセン結晶の格子体積に対する格子エネルギー

PPV 電荷再結合過程のダイマー構造の解析

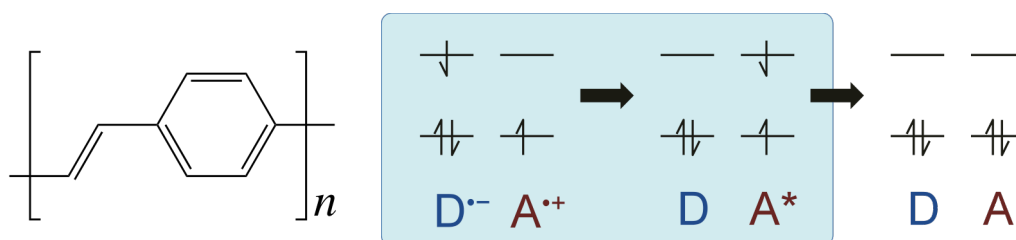
(筑波大院・化) ○相川 小春、守橋 健二

Theoretical analysis of dimer conformation on the charge-recombination process for poly-*paraphenylenevinylene*

(Univ. of Tsukuba) ○AIKAWA Koharu, MORIHASHI Kenji

【序論】

poly-*paraphenylenevinylene* (PPV) は有機 EL 材料として用いられる化合物である。実際に用いられる際には蒸着法やプリンティング法により薄膜を作製し、電極から電子・ホールを注入することで動作する（注入型有機 EL）。PPV は高分子ポリマーであり、作製された薄膜はアモルファス状となる。注入型有機 EL の発光原理は注入された電子・ホールが移動していき出会ったときに電子移動を生じ、励起状態を形成する（図 1）。



SCHEME 1: PPV

図 1: 注入型有機 EL の発光過程

本研究では電荷再結合過程（図 1 中の青い網掛け部分）について、速度定数 k およびドライビングフォース $-\Delta G^\circ$ 、再配向エネルギー λ 、カップリング行列要素 H_{ab} を見積もる。電荷分離状態・励起状態のモデル系として Donor、Acceptor とした二分子のダイマー系を用いた。

また、アモルファス状態での発色団同士の配向は多様かつ重要な因子である。速度定数やその他パラメータへの配向の影響を調べるため、本研究ではダイマーに任意の傾き・ズレを与えて変化を見た。その結果、Acceptor の回転は速度定数を上昇させ Donor の回転は速度定数を低下させること、Acceptor を回転させた場合と Donor を回転させた場合でズレを与えた時の速度定数の変化や Acceptor 側の MO に違いがあることが分かった。

【手法】

PPV は大きすぎるため、モデル系として PPV のユニット数が $n=3$ である OPV3 を用いた。OPV3 を始状態・終状態での Donor、Acceptor の電子状態にして構造最適化を行い、その構造を配置することでダイマーを作成した。配向は Donor か Acceptor どちらか一方の分子を慣性主軸（図 2）の x 軸にそって任意の大きさの回転、 x, y 軸にそってズレを与えた。

始状態である電荷分離状態 ($D^{\bullet-} \dots A^{\bullet+}$: 電荷密度 2.0 の制約) と終状態である励起子状態 ($D \dots {}^3A^*$: スピン密度 2.0 の制約) の電子状態は Constrained DFT (CDFT; Wu and Voorhis, 2006) を用いて再現した。なお、励起子状態は一重項励起状態が電荷・スピンの制約で再現できないため三重項励起状態を用いた。

【結果】

x 軸に沿って Donor を回転させた場合と Acceptor を回転させた場合 (図 3) では大きな違いが現れた。Acceptor 回転では角度が大きくなるほど速度定数は上昇し 90° の回転では 10^7 s^{-1} のオーダーに達した。一方で Donor 回転では速度定数は回転角が大きくなるほど急速に低下し、 50° 以上では 10^{-100} s^{-1} を下回った。パラメータを見るとこの違いには ΔG^\ddagger が最も大きな寄与を示しており、電荷分離状態のエネルギーの違いによることがわかった。

さらに Donor または Acceptor に 45° の回転を与えたまま x 軸または y 軸に対してズレを加えた場合の変化 (図 4) を見た。 x 軸に沿った移動ではそれほど劇的な変化はなかったものの、Donor と Acceptor で逆の位相を持つ周期的な変化が見られた。また y 軸に沿って移動させた場合では特に Donor の回転がある場合に $10^{-20} - 10^{-130} \text{ s}^{-1}$ と劇的な変化がみられた。また、Donor を回転させてずらした場合は移動距離によって Acceptor 側の MO に変化が見られ、 -2.0 \AA では Acceptor MO と Donor MO は同位相が面するのに対して 0.0 \AA 以上では逆位相が面し MO の形状も対称性の低いものとなっていた。

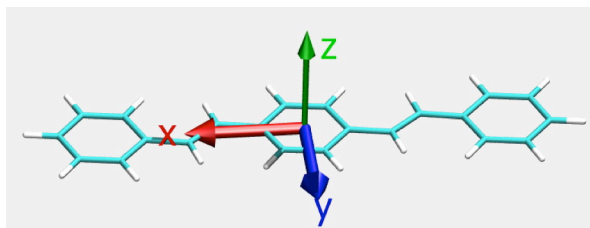


図 2: OPV3 の慣性主軸

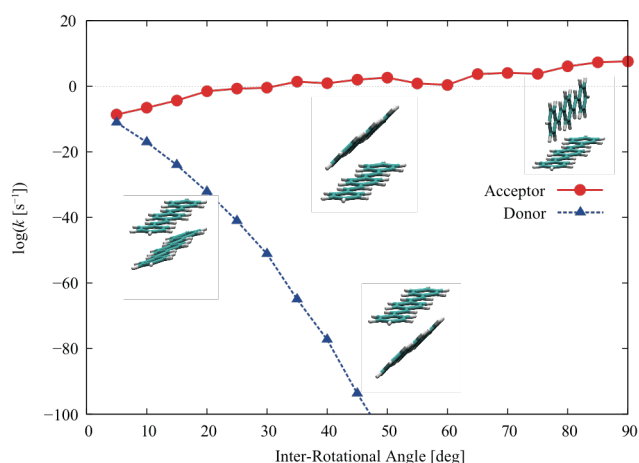


図 3: Donor と Acceptor 分子を回転させた時の速度定数の変化。青三角が Donor、赤丸が Acceptor の回転。

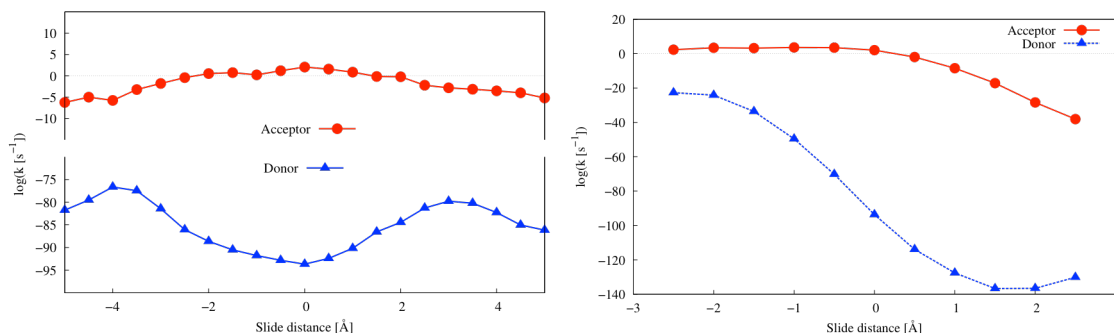


図 4: Donor または Acceptor に 45° の回転を与えた状態で x 軸にそって移動させた場合 (左) と y 軸にそって移動させた場合 (右)。青三角が Donor、赤丸が Acceptor に回転が与えられている場合。

1P118

CDFT 計算を用いた有機半導体の正孔移動度の予測

(筑波大院・化) ○嘉瀬功一, 守橋健二

The hole-mobility prediction of organic semiconductors using CDFT calculation

(Dept. of Chemistry, Univ. of Tsukuba) ○Kase Kouichi, Morihashi Kenji

[序]

有機半導体分子の1つであるルブレンの正孔移動度 μ は $15.4\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値をとるのに対し、テトラセンの場合には $0.14\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値となり、両者の μ 値は大きく異なる。また、ルブレン・テトラセンの骨格のベンゼン環が1つ減ったジフェニルアントラセン(DPA)・アントラセンの正孔移動度 μ はそれぞれ $3.7\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$, $10^{-3}\sim 1\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ である。

本研究では、ルブレン(1)及びテトラセン(2)、DPA(3)及びアントラセン(4)について正孔移動度の計算を行い、それらの値の比較を行った。

[計算方法]

X線構造解析から得られた1~4の結晶構造を元にして、3以外の3種類の分子についてはP-, T1-, T2-の3種類のダイマーを決定した。3については、P1-, P2-, T1-, T2-の4つのダイマーを考えた。そして、片方の分子をドナー(カチオン)、もう片方の分子をアクセプター(中性分子)とした。

電子状態の計算には当研究室で開発した制約密度汎関数(CDFT)プログラムを用い、汎関数及び基底関数にはB3LYP/6-31G(d)を使用してエネルギーの一点計算を行った。さらにマーカス式のパラメーターをCDFT計算から求めた正孔移動速度定数を導出し、 μ の値を得た。また、各ダイマー中のモノマーの構造はB3LYP/6-31G(d)により最適化したものを用いた。

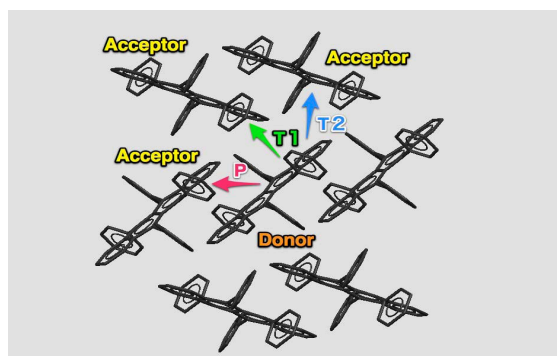


図 2 1 の正孔移動チャネル

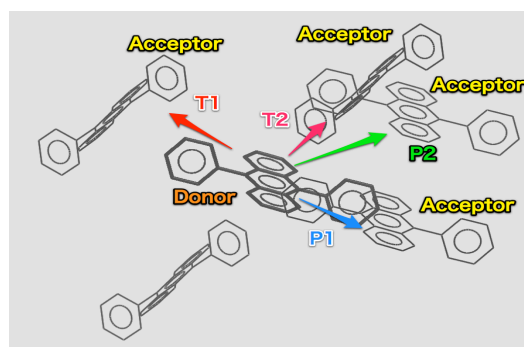


図 2 3 の正孔移動チャネル

[計算結果]

1~4 の各ダイマーの速度定数 (s^{-1}) は表 1 のようになった。

表 1 1~4 の移動度 μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) と各正孔移動チャネルにおける速度定数 (s^{-1})

	μ	P1	P2	T1	T2
1	22.5	1.109×10^{14}		1.928×10^{12}	6.143×10^{14}
2	0.08	3.411×10^{12}		1.426×10^{-31}	4.041×10^{-23}
3	20.6	1.235×10^{13}	9.782×10^8	5.229×10^{14}	3.088×10^{10}
4	1.26	5.354×10^{13}		1.134×10^{-20}	5.835×10^{-40}

上記の表 1 より, 1 の場合には T1-のみオーダーが他に比べ小さくなっており, P-よりも T2-の方が正孔移動速度定数は大きくなっている。一方, 2 の場合は P-に比べ T1-及び T2-の値がかなり小さくなっており, 4 も類似した傾向を示している。また, 他の 3 つの分子と異なり P1-, P2-, T1-, T2-の 4 種類のダイマーを持つ 3 では, P1-の方が P2-よりも大きな速度定数の値を示している。

また, 移動度 μ の値を実験値と比べてみると, アントラセンは両者がほぼ一致しており, テトラセンは値を過小評価しているのに対し, ルブレン・DPA では値を過大評価している。

この理由について考えてみると, 実際の系では電子移動反応に関与するダイマーの周りに他の分子が多く存在しているのに対し, 本研究では周りの分子を無視しているためである, という点があげられる。

1P119

潜熱蓄熱材としての糖アルコールの理論的物性解析

(産総研・ナノシステム、未利用熱エネルギー技術研究組合)

○ 稲垣 泰一、石田 豊和

Theoretical analysis of sugar alcohols as latent heat storage material

(NRI, AIST, Thermal Management Materials and Technology Research Association)

○ Taichi Inagaki and Toyokazu Ishida

【序】

効率的で経済的な蓄熱材は産業界だけでなく我々の日常生活でも重要な役割を果たす。より進んだ省エネ・省 CO₂ 社会のために、現在これまで以上の蓄熱密度を持つ蓄熱材が求められている。物質の融解/凝固の際の潜熱を利用した蓄熱材として、安全性と高い蓄熱密度の観点から近年特に注目されているのが糖アルコールである。炭素数 6 のマンニトールやソルビトールがその例である(図 1)。両者は立体異性体の関係にあり、2 位の炭素に付く OH 基と水素の配置が異なるのみである。それにも関わらず、これらの融点、融解潜熱は大きく異なることが実験的に知られている[1]。マンニトールは約 440 K という高い融点を持つがソルビトールは 70 K も低い約 370 K で融解する。また、融解潜熱としてマンニトールは 290 kJ/kg の熱を蓄えることができるが、ソルビトールでは、それより大幅に減少し、170 kJ/kg だけである。このような立体異性体間の熱物性の違いは炭素数 4 の糖アルコールであるエリスリトールとスレイトールの間でも確認されている。これらの熱物性の違いを分子・原子レベルで理解することは、より多くの熱を蓄えることができる新規蓄熱材の開発に有用な情報を与えてくれるはずである。

そこで本研究では、古典的 MD シミュレーションによって、複数の糖アルコール(マンニトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール)の融点、融解潜熱を計算し、これらの分子の融点、融解潜熱を決定している起源を調べる。

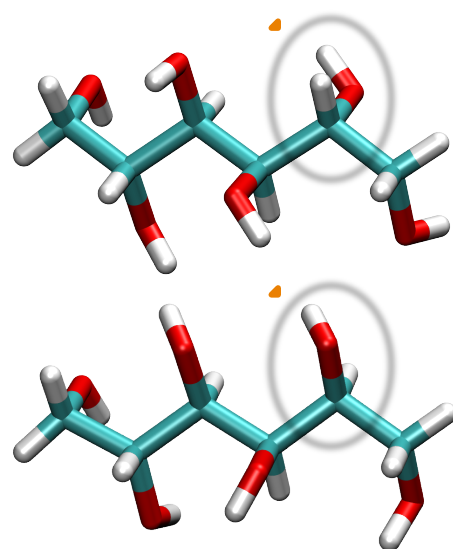


図 1. マンニトール(上)とソルビトール(下)。

○で囲んだ所のみが互いに異なる。

【計算方法】

糖アルコールの融点は direct heating method で決定した。つまり、結晶構造を初期配置としたそれぞれ温度の異なる MD シミュレーションを独立に実行し、 t 時間を固体のまま安定に存在し続けた最も高い温度を融点とした(今回は $t = 2$ ns)。系の状態(固体 or 液体)の判別は、各温度間での系の体積変化やエンタルピー変化、そして各 MD シミュレーションより得られたトラジェクトリを確認することで行った。融解潜熱は融解エンタルピーで定義される

ため、求められた融点での固体-液体間のエンタルピー差で評価した。古典的 MD シミュレーションは NPT アンサンブルで行われ、AMBER99 の力場と Waard らによって決定された原子電荷[2]を使用した。

【結果・考察】

図 2 にマンニトールとソルビトールの温度-エンタルピー(T-H)曲線を示す。T-H 曲線において「飛び」が見られる点が融点である。マンニトール(赤線)では 400 K、ソルビトール(緑線)では 370 K が融点と決定された。実験結果と比較すると、マンニトールのほうが高い融点を持つという定性的な一致が確認できた。また融解潜熱は T-H 曲線における「飛び」のギャップに対応し、マンニトール、ソルビトールでそれぞれ 223.8 kJ/kg、156.6 kJ/kg となった。こちらも融点と同様にマンニトールのほうが大きな融解潜熱を持つという実験と一致する傾向を得ることができた。

融解潜熱は、融点における固体-液体間の系のポテンシャルエネルギー差で非常によく近似できる。従って、融解潜熱やその分子種依存性の起源を議論する際に、全ポテンシャルエネルギーを分子内エネルギーと分子間エネルギーに分割することは有効である。この分割により、マンニトールとソルビトールの

融解潜熱は主に分子間エネルギーの変化に由来することがわかった。これは融解に伴って分子間水素結合が減少するためと考えられる。一方、マンニトールとソルビトールの融解潜熱の違いは、融点の差と固体状態の分子内エネルギーの差が寄与していることがわかった。固体と液体の熱容量(固体状態と液体状態のそれぞれの T-H 曲線の傾き)の差から、融解潜熱は融点が低いほど小さくなる傾向にあることが示された。またソルビトールの固体状態は分子内の静電反発により不安定化されていることも示された。従って、融点が低いことと固体状態の不安定さが、ソルビトールの融解潜熱がマンニトールよりも小さいことの原因であると考えられる。

解析の詳細とエリスリトール、スレイトールの結果は当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] G. Barone, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 75-79 (1990).
- [2] H. de Waard, et al., *J. Phys. Chem. B* **114**, 429-436 (2010).

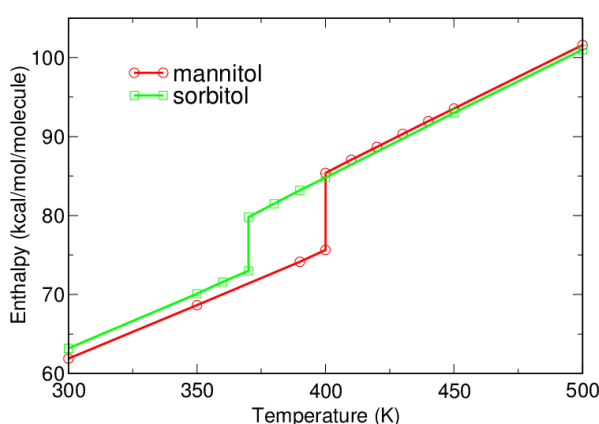


図 2. 温度に対するエンタルピーの変化。

赤：マンニトール、緑：ソルビトール

垂直型および平行型EPR遷移強度によるZFS定数の新しい決定方法

(弘前大院・理工) ○花木 章嗣, 宮本 量

A new method for evaluating the ZFS constants by using transition intensities of the EPR

(Hirosaki Univ.) ○Akitsugu Hanaki, Ryo Miyamoto

【序論】

電子常磁性共鳴法 (EPR) は, 外部磁場中で縮退が解けた電子スピン副準位間の遷移を観測する, 磁気共鳴分光法のひとつである. EPR スペクトルの解析はシミュレーションによって行われることが多い. しかし吸収が広範囲の磁場領域にわたっていて磁場が届かない場合などのように, スペクトルの全体像を完全には観測できない場合には, 解析は困難になる. そこで本研究では, $S \geq 1$ の系において出現するパラメーターであるゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数をより簡単かつ正確に決定する方法の開発を目指す.

【理論】

EPR には, 外部静磁場に対するマイクロ波の振動磁場の方向の違いから, 垂直型 EPR と平行型 EPR がある. 通常の装置は垂直型でありその選択則は $\Delta m_s = \pm 1$ であるが, 禁制遷移の観測を容易にするために平行型が用いられることがあり, この場合の選択則は $\Delta m_s = 0$ である. このように, 垂直型と平行型では選択則が異なるために遷移確率が異なる. このことを利用して ZFS 定数を求めることを試みた.

$S \geq 1$ の系のスピンハミルトニアンは, 次の式で表される.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= g\mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \\ &= g\mu_B (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y + B_z \hat{S}_z) + D \hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)\end{aligned}$$

ここで g は g 因子, μ_B はボーア磁子, D と E は ZFS 定数, B_x, B_y, B_z は磁場の各成分, $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ はスピン演算子の各成分である. $S = 1$ の場合, スピンハミルトニアンの固有関数は, $m_s = +1, 0, -1$ を基底とする線形結合で次のように表すことができる.

$$\Psi_a = a_1|+1\rangle + a_2|0\rangle + a_3|-1\rangle$$

さらに始状態を Ψ_a , 終状態を Ψ_b とすると, 垂直型と平行型の遷移確率は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned}P_{\perp} &\propto |\langle \Psi_b | \hat{S}_x | \Psi_a \rangle|^2 = \frac{|a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_3 + a_3 b_2|^2}{2} \\ P_{\parallel} &\propto |\langle \Psi_b | \hat{S}_z | \Psi_a \rangle|^2 = |a_1 b_1 - a_3 b_3|^2\end{aligned}$$

すなわち、遷移確率は混合係数を通して ZFS 定数に依存することになる。S = 1 のとき、D = 0.05 , 0.10, 0.15 cm⁻¹ の場合の遷移強度比の計算例を図 1 に示す。実験的には、垂直型と平行型の吸収強度比から ZFS 定数を見積もることができると考えられる。

【実験】

S = 1 の系として、ニコチンアミドを軸配位子とした酢酸銅 (II) 二量体，[Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)], [Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)₂], [Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)₂·2H₂O] を合成した。EPR スペクトルは、Bruker EMX-Plus を使用し、室温、X-band で測定した。また共振器として、垂直型と平行型の測定が可能なデュアルモード共振器 (ER4116DM) を使用した。

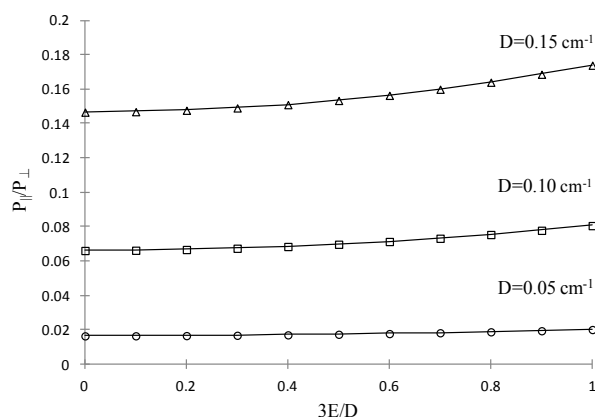


図1. 遷移強度比のZFS定数依存性。

【結果・考察】

[Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)] についての EPR スペクトルを図 2 に示す。さらに、0 ~ 1500 G における実測の吸収強度比から得られた ZFS 定数を、シミュレーションによって得られたパラメータと文献値¹⁾と一緒に表 1 に示す。これより、実測の EPR スペクトル強度比から ZFS 定数を求められることがわかった。さらに、今回のように、あるひとつのピークの強度比によって ZFS 定数を見積もることができるので、広範囲なスペクトルを測定することなく、試料の情報が得られることが示された。

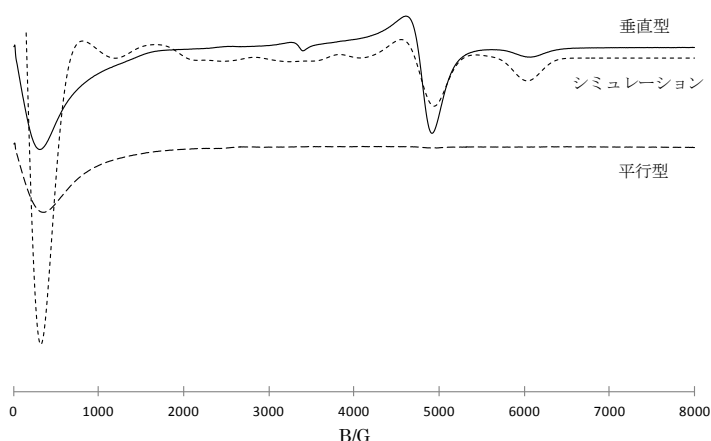


図2. 室温における[Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)]の X-band EPR スペクトル。

表 1. [Cu₂(O₂CCH₃)₄(nia)] のスピンハミルトニアンパラメータ。

	g	g _⊥	D/cm ⁻¹	3E/D
本研究	—	—	0.3835	0.050
図 2	2.366	2.09	0.340	0.050
文献値	2.366	2.09	0.346	0

【参考文献】

1) Bojan, K.; Ivan, L.; Iztok, T.; Primož, Š.; Marko, P.; Franc, P.; Andrew, J. P. W.; David, J. W.; Joachim, S. *Polyhedron* **1999**, *18*, 755-762.