

## 計算化学的評価

(1. 京大院・工 2. 北大触セ) ○西澤 尚平<sup>1</sup> 長谷川 淳也<sup>2</sup> 松田建児<sup>1</sup>

## Theoretical evaluation of the efficiency of electron tunneling through the molecule by calculating the exchange interaction between organic radicals

(1. Kyoto University 2. CRC, Hokkaido University)

○Shohei Nishizawa<sup>1</sup>, Jun-ya Hasegawa<sup>2</sup>, Kenji Matsuda<sup>1</sup>

## 【序】

近年分子エレクトロニクスと呼ばれる分野が注目を集めている。これは単一分子に電子素子としての機能を付与しようとする試みである。その中でも分子ワイヤは分子回路を構成する上で導線となりえる最も重要な電子素子のひとつである。単一分子の伝導性は分子コンダクタンス  $G$  という物理量で一般に測定され、分子長  $l$  に対して(1)に表現されるように指数関数的に減衰する。

$$G = G_0 \exp(-\beta l) \quad (1)$$

ここで  $\beta$  は分子ワイヤを構成する分子ユニットの構造に依存することが知られている。この量が小さいほど分子 1 個あたり電子が透過しやすいといえ、従って分子ワイヤの性能を代表する物理量といえる。このような分子長に対する指数関数的な振る舞いは電子移動速度定数  $k$  や交換相互作用  $J$  にも見られ、同じ分子ユニットに対して同じ  $\beta$  を有することが実験的に報告されてきた。 $G$  は分子長だけではなく二面角  $\theta$  にも依存し、式(2)で表現されることが報告されている。

$$G = G_0 \cos^2 \theta \quad (2)$$

もし  $J$  と  $G$  が同一の物理現象に立脚しているのならば、 $J$  に対して式(3)および(4)が成り立つと予想される。

$$J = J_0 \exp(-\beta l) \quad (3)$$

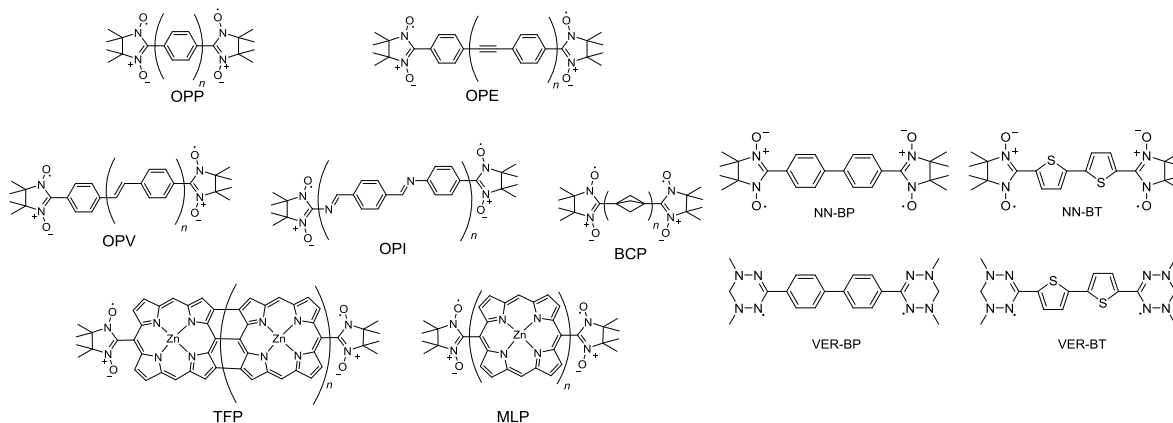
$$J = J_0 \cos^2 \theta \quad (4)$$

我々は、DFT 計算に基づく山口らによる手法を用いて式(3)および(4)が成立するかどうか調査した。

## 【計算方法】

我々は 7 種類の分子ユニットからなるビラジカルを作成し(Figure 1)、分子ユニットを 1 つずつ伸ばさせながら  $J$  を計算し、分子長に対する  $J$  の依存性を調査した。二面角依存性に関しては biphenyl と 2,2'-bithiophene からなる 4 種類のビラジカルを作成し(Figure 2)、二面角を  $0^\circ$  から  $180^\circ$  まで  $15^\circ$  刻みで固定し  $J$  を計算した。Biphenyl に関しては  $C_2$  対称性が存在するので  $0^\circ$  から  $90^\circ$  まで計算を行った。ラジカル種には nitronyl nitroxide(NN)と verdazyl(VER)を用いた。我々は手始めに分子全体を三重項で構造最適化した。次いでその構造で一重項 1 点計算を行い Broken-Symmetry 状態を得た。最後に山口らによって提案された式(5)にて  $J$  を求めた。計算はすべて Gaussian09 プログラムを用いて行われた。

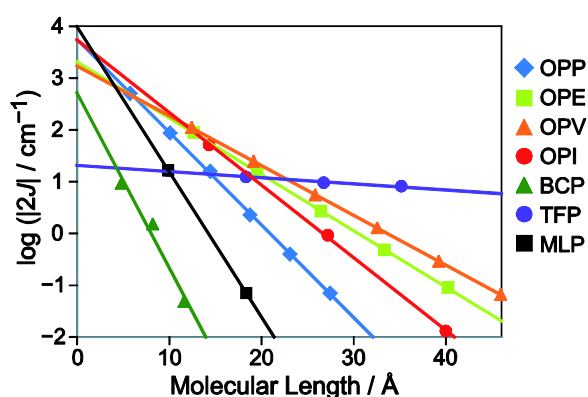
$$J = \frac{E_{BS} - E_T}{\langle S_T^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (5)$$



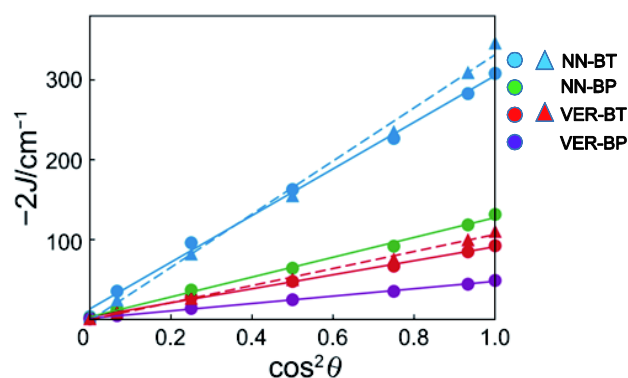
**Figure 1** Biradicals used for investigation of  $\beta$  values      **Figure 2** Biradicals used for investigation of dihedral angle dependence

【結果と考察】

Figure 1 に示される 7 種類の分子ユニット oligo(*p*-phenylene)(OPP), oligo(phenylene ethynylene)(OPE), oligo(phenylene vinylene)(OPV), oligo(phenylene imine)(OPI), bicyclo[1.1.1]pentane oligomer(BCP),  $\beta$ , *meso*- $\beta$ , triply-fused porphyrin oligomer (TFP), *meso, meso*-linked porphyrin oligomer(MLP) に関して  $J$  の  $\beta$  を計算した。計算結果は分子長に対する片対数グラフ上で直線状に乗ったことから、 $J$  は  $l$  に対して式(3)のように指数関数的に振舞うことが示された。(Figure 3) この傾きから  $\beta$  は OPP, OPE, OPV, OPI, BCP, TFP, MLP に対してそれぞれ  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.32 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.77 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.65 \text{ \AA}^{-1}$  と計算され、それぞれの分子に対応する既報の  $G$  の  $\beta$  と良い一致を見せた<sup>1</sup>。また  $J$  は VER よりも NN のほうが大きい、 $\beta$  には影響がないことが示された<sup>2</sup>。Figure 2 に示される 4 種類の分子ユニットに関しては  $J$  が  $\theta$  に対して  $\cos^2 \theta$  に比例することが確認された<sup>3</sup>。またスピン種に依存せず式(4)が成立することも分かった。(Figure 4) これらの計算により  $G$  と  $J$  の  $l$  と  $\theta$  に対する類似性が明らかとなった。この結果は  $G$  と  $J$  がともに  $\pi$ -共役を介した電子のトンネリングにその起源を有することを示唆すると考えられる。



**Figure 3** Length dependence of  $J$



**Figure 4** Dihedral angle dependence of  $J$

Broken line correspond to the range from  $90^\circ$  to  $180^\circ$ .

【引用】

1. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, K. Mastuda *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26280. 2. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *555*, 187. 3. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 530.

## 3E02

NOMO/Propagator 法によるプロトン結合エネルギーの算出

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 京大 ESICB<sup>4</sup>, コロンビア国立大学<sup>5</sup>)

塚本祐介<sup>1</sup>, 五十幡康弘<sup>1</sup>, Jonathan Romero<sup>5</sup>, Andres Reyes<sup>5</sup>, 中井浩巳<sup>1,2,3,4</sup>

Calculation of proton binding energy using NOMO/Propagator method

(Waseda Univ.<sup>1</sup>, Waseda Univ. RISE<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, ESICB<sup>4</sup>, National Univ. of Colombia<sup>5</sup>)

Yusuke Tsukamoto<sup>1</sup>, Yasuhiro Ikabata<sup>1</sup>, Jonathan Romero<sup>5</sup>, Andres Reyes<sup>5</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2,3,4</sup>

### 【緒言】

プロトン結合エネルギーやプロトン親和力は、プロトン解離前後の全エネルギーの差として計算される。特にプロトン親和力は気相における酸・塩基の強さや反応性の指標であり、生体分子やタンパク質などにおいて、プロトンが関連する現象を解析する際にも有用な情報となる。しかし、多数の水素原子を含む生体分子などでは、それぞれのプロトンが解離した状態に対して全エネルギーを計算する必要があるため、膨大な計算が必要となる。本研究では、より効率的に系中のすべてのプロトン解離エネルギーを計算する手法を目指して、核・電子軌道(NOMO)法<sup>[1]</sup>の拡張を試みた。NOMO 法では、Koopmans の定理に基づき、プロトンの軌道エネルギーがプロトン解離エネルギーに近似的に対応する。しかし、Koopmans の定理では実験値を再現することは困難であり、高精度化のためには多体効果と軌道緩和の効果を取り込む必要がある。本研究では、Green 関数法に基づく 2 次摂動型プロトン伝播(PP2)法<sup>[2]</sup>を採用した。さらに大規模化のために、線形スケールリング法の一つである分割統治(DC)法<sup>[3-5]</sup>と組み合わせた。

### 【NOMO/DC-PP2 法】

軌道エネルギーに相関と緩和の効果を取り込むために、Dyson 方程式を考える。Dyson 方程式によって表される Green 関数が極を持つ条件を求めると次の式が得られる。

$$\omega_p = \varepsilon_p + \sum_{PP}^{pe}(\omega_p) + \sum_{PP}^{pn}(\omega_p) \quad (1)$$

$\omega_p$  はプロトン解離エネルギーに対応する値で、 $\varepsilon_p$  はプロトンの軌道エネルギーである。 $\sum_{PP}^{pe}(\omega_p)$  及び  $\sum_{PP}^{pn}(\omega_p)$  は自己エネルギーと呼ばれ、エネルギーに依存した有効ポテンシャルである。 $\sum_{PP}^{pe}(\omega_p)$  はプロトン-電子、 $\sum_{PP}^{pn}(\omega_p)$  はプロトン-他の原子核間の効果をそれぞれ表している。この計算手法のボトルネックは自己エネルギーの計算である。本研究ではこの問題を解決するために、自己エネルギーの計算に DC 法を適用した。

$$\sum_{PP}^{pe(2)}(\omega_p^{DC}) = \sum_{a \in L(\alpha)}^{N_e^{vir}} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{occ}} \frac{\left| \langle I^P a^\alpha | I^P i^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_i^P - \varepsilon_i^\alpha} + \sum_{a \in L(\alpha)}^{N_e^{vir}} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{occ}} \sum_{A \in P}^{N_p^{vir}} \frac{\left| \langle I^P i^\alpha | A^P a^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_A^P - \varepsilon_A^\alpha} \quad (2)$$

$$\sum_{PP}^{pn(2)}(\omega_p^{DC}) = \sum_{A \in L(\alpha)}^{N_n^{vir}} \sum_{J \in L(\alpha)}^{N_n^{occ}} \frac{\left| \langle I^P A^\alpha | I^P J^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_A^\alpha - \varepsilon_J^P - \varepsilon_J^\alpha} + \sum_{A \in L(\alpha)}^{N_n^{vir}} \sum_{B \in P}^{N_p^{vir}} \sum_{J \in L(\alpha)}^{N_n^{occ}} \frac{\left| \langle I^P A^\alpha | B^P J^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_J^\alpha - \varepsilon_A^\alpha - \varepsilon_B^P} \quad (3)$$

ここで  $P$  は注目しているプロトンを表す。また、 $I, J$  はプロトンの占有軌道、 $A, B$  はそれらの仮想軌道を表す。 $i, j$  および  $a, b$  は同様に電子の占有軌道、仮想軌道に対応する。また  $L(\alpha)$  は注目するプロトンを含む局在化領域である。式(2), (3)に示したように、自己エネルギーは MO 積分を

含む。そこで、DC法と同様に部分系  $\alpha$  に分割した Fock 行列から局所的な MO 係数行列を求め、MO 変換することによって計算コストを大幅に減らすことができる。このとき、プロトンの軌道は NOMO 法の独立粒子近似に基づき、すでにブロック対角化されているため、プロトンの部分に関しては通常の電子状態に対する DC 法のように Fock 行列を分割する必要はない。自己エネルギーの表式に  $\omega_p$  が含まれているので、式(1)は Newton-Raphson 法などの反復解法によって解く。本研究では、NOMO/PP2 法および NOMO/DC-PP2 法を GAMESS に実装した。ただし、プロトン-プロトン間の効果は小さいため、今回は考慮していない。

### 【数値検証】

Table 1 に NOMO/PP2 法の数値検証の結果を示す。比較として、Koopmans の定理による NOMO/KT 法の結果、原子核と点電荷として扱う通常の MO/HF 法及び MO/MP2 法の結果、そして、実験値を示す。NOMO 法ではプロトンのみを量子的に扱い、(5s5p5d)原始基底関数を用いている。MO 法ではゼロ点補正を考慮している。

Table 1. Proton binding energies in small molecules (eV).<sup>a</sup>

	NOMO/KT		NOMO/PP2		MO/HF		MO/MP2		Exptl.
HF	22.83	(6.77)	15.96	(-0.10)	16.36	(0.30)	15.94	(-0.12)	16.06 <sup>b</sup>
HCl	23.31	(8.89)	14.12	(-0.30)	14.38	(-0.04)	14.35	(-0.07)	14.42 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> S	25.28	(10.10)	15.64	(0.46)	15.25	(0.07)	15.36	(0.18)	15.18 <sup>d</sup>
HCN	23.77	(8.61)	15.09	(-0.07)	15.12	(-0.04)	15.11	(-0.05)	15.16 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Electronic basis set: aug-cc-pVQZ, Nuclear basis set: even-tempered (5s5p5d)

<sup>b</sup> Ref. [6], <sup>c</sup> Ref. [7], <sup>d</sup> Ref. [8], <sup>e</sup> Ref. [9].

NOMO/KT 法では実験値からの誤差が非常に大きいですが、NOMO/PP2 法によって軌道緩和および多体効果を考慮することで大幅に改善できる。通常の MO 法と比較しても同程度の誤差である。

Table 2 に NOMO/PP2 法と NOMO/DC-PP2 法の計算コストの比較を示す。いずれの場合も DC 法の適用により計算コストとメモリを大幅に削減されている。また、NOMO/PP2 法からの平均絶対誤差も 0.005eV であった。このように NOMO/DC-PP2 法は、生体分子などの大規模系におけるプロトン親和力を効果的に計算できる新しい方法であることが示された。

Table 2. CPU times and memory sizes for NOMO/PP2 and NOMO/DC-PP2 calculations.

		CPU time (s)	Memory (M Byte)
(HF) <sub>20</sub> <sup>a</sup>	NOMO/PP2	12.5	583.9
	NOMO/DC-PP2 (4 Å)	1.4	11.1
(Gly) <sub>10</sub> <sup>a</sup>	NOMO/PP2	114.8	3481.4
	NOMO/DC-PP2 (6 Å)	29.8	31.7
C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> <sup>b</sup>	NOMO/PP2	133.6	6825.0
	NOMO/DC-PP2 (4 Å)	33.0	41.6

<sup>a</sup> Electronic basis set: 6-31G, Nuclear basis set: even-tempered (3s3p3d),

<sup>b</sup> Electronic basis set: 6-31G(d,p), Nuclear basis set: even-tempered (3s3p3d).

- [1] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2002).
- [2] M. Díaz-Tinoco, J. Romero, J. V. Ortiz, A. Reyes, and R. Flores-Moreno, *J. Chem. Phys.* **138**, 194108 (2013).
- [3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **127**, 074103 (2007).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044103 (2008).
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114108 (2009).
- [6] Q. Hu and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **124**, 074311 (2006).
- [7] Q. Hu, T. Melville, and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **119**, 8938 (2003).
- [8] R. Shiell, X. Hu, Q. Hu, J. Hepburn, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4339 (2000).
- [9] Q. Hu, Q. Zhang, and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **124**, 074310 (2006).

### 3E03

## テトラセン二量体のシングレットフィッションにおける 二電子励起状態に関する振電相互作用の研究

(阪大院基礎工) ○伊藤 聡一、 中野 雅由

## Vibronic coupling effect on doubly excited state in singlet fission of tetracene dimer

(Osaka University) ○Soichi Ito and Masayoshi Nakano

### 【序論】

近年、有機太陽電池の光電変換効率を向上させるための一つの方法として、シングレットフィッション(singlet fission; SF)が注目を集めている[1]。SFは、量子ドットなどにおいて知られる、多重励起子生成の一種であり、光吸収により生成した励起子がより低いエネルギーをもつ複数の励起子へと分裂する過程である。SFの特徴としては、(i)主に有機化合物(の集合体)中で起きる光過程であること、(ii)最終生成物が二つの三重項励起子であること、などが挙げられる。(ii)の過程は近似的に以下のように表される。



ここで、二つの分子 A、B からなる二量体を考え、 $S_1S_0$ は分子 A 上の一重項励起子、 $D$ は分子 A と B 上にそれぞれ三重項励起子が存在し、かつそれらが相互作用して全体で一重項となっている状態(二電子励起状態)、 $T_1 + T_1$ は分子 A と B にある三重項励起子がそれぞれ独立に振る舞っている状態を示す。SFは一重項励起子から最終的にスピン状態の異なる三重項励起子を生成する過程であるにもかかわらず、その生成速度は数十 fs-数百 ps と非常に速いことが知られている[1]。これは SF が中間状態として  $D$ 、すなわち二つの三重項励起子が結合してできた一重項の状態、を介して起きるため、実質的にスピン許容遷移であるためである。また、SF が発熱的または等熱的に起きるためには、励起状態のエネルギーに関する条件  $E(D) - E(S_1S_0) < 0$  または  $\sim 0$  が成り立つことが必要であると考えられている[1, 2]。 $D$ 状態のエネルギーはしばしば独立した三重項励起子二つ分のエネルギー $2E(T_1)$ で近似される[1, 2]。

先に述べたように、SFは非常に高速な過程であるため、電子と原子核の運動(特に分子内振動)が関連し合った複雑なダイナミクスを示す可能性がある[3]。そこで本研究では、SFの初期過程に関わっていると考えられる、分子二量体における  $S$  状態(分子 A または B 上に一つの一重項励起子が存在する状態)および  $D$  状態の二つの状態に特に着目し、これら二状態間の遷移に関する分子振動の効果を量子化学計算により算出し、議論する。分子振動の効果を評価するため、この二状態間の遷移に関連する振電カップリング $\kappa_i^{(n)}$ および $\lambda_i^{(mn)}$ を算出した。ここで、 $m, n$ は透熱表示(diabatic representation)での電子状態  $S$  または  $D$  を表し、 $i$ は基準振動モードを表す。振電カップリングは核座標の変位に対するテイラー展開の係数として定義される[4]。

$$\kappa_k^{(n)} = \left( \frac{\partial H_{nn}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \quad (2)$$

$$\lambda_k^{(mn)} = \left( \frac{\partial H_{mn}}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 \quad (3)$$

ここで、 $Q_k$ は  $k$  番目の基準振動モードに沿った無次元変位の大きさを表す。微分は基底状態の安定構造に対する変位としてとる。

### 【計算】

モデル系として、実験的にも SF が起きることが確認されているテトラセンの二量体を考える。簡単のため、配向は $\pi$ 軌道が完全に重なった face-to-face 構造を仮定する。このとき、系の  $D_{2h}$  対称性により、固有状態  $S(1B_{1g})$  と  $D(2A_g)$  は透熱状態となる。分子間距離は光励起後に変動する可能性があるため[3]、4.2、4.5、5.0Å の三種類を考慮する。分子の構造、および振動モードは真空中の単分子に対して spin-flip TDDFT(BHLLYP)/6-311G\* レベルで求めた。励起状態の電子状態計算には complete active space self-consistent field (CASSCF)/6-31G\*法により求めた。振電カップリングは、各固有状態のエネルギーを振動モード方向に対する核座標変位の数値差分を行うことにより算出した。

### 【結果】

テトラセン二量体(分子間距離 4.2Å)において、S-D 状態間のエネルギー差は  $E(D)-E(S) = -0.442\text{eV}$  であり、S から D への遷移にはこのエネルギー差が障壁になると考えられる。さらに、この系における振電カップリングの計算結果を Table 1, 2 に示した。各カップリングについて、それが最も大きいものから三つの振動モードについてのみ載せている。 $\kappa_k^{(m)}$  は S、D 状態のエネルギー(対角項)を変化させる項であるが、その効果の大きさは各状態のエネルギーの勾配差に対応する  $\Delta\kappa_k = |\kappa_k^{(S)} - \kappa_k^{(D)}|$  で評価することができ、これが大きいと核座標の変位による S-D 状態間のエネルギー交差が起きやすいことを表す。Table 1 にあるように、1200–1600 $\text{cm}^{-1}$  の炭素-炭素の高速な伸縮振動(Figure 1a)において数百 meV 程度のカップリング  $\Delta\kappa_k$  を持つため、これらの状態間のエネルギー差は分子振動により非常に大きな影響を受けることが明らかになった。また一方で、S-D 状態間の遷移を表現する非対角項  $\lambda_k^{(SD)}$  は振動モードによって変化し、0–30meV 程度であった。これは、振動の効果を考慮しない場合の非対角項である電子カップリングの典型的な大きさ(< 5meV [5])よりもずっと大きい。また、その振動モードは  $\Delta\kappa_k$  が大きい振動モードより低い振動数を持った伸縮振動であった(Figure 1b)。これらの結果は、エネルギー障壁がある場合にも振動の効果によりエネルギー差の変化、および非対角項の増大が起きることにより S-D 状態間の遷移、すなわち SF が効率的に起きる可能性を示唆していると考えられる。分子間距離に対する依存性、結晶中での配向における結果は当日報告する。

Table 1. Vibrational frequencies and diagonal part of vibronic couplings

Mode $k/\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\kappa_k =  \kappa_k^{(S)} - \kappa_k^{(D)} $ [meV]
57/1271	192
65/1455	320
72/1623	191

Table 2. Vibrational frequencies and off-diagonal part of vibronic couplings

Mode $k/\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_k^{(SD)}$ [meV]
10/169	19
25/640	32
52/1193	14

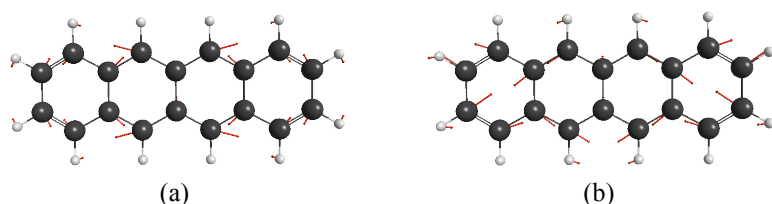


Figure 1. Normal modes of tetracene: (a) 65-th ( $1455\text{cm}^{-1}$ ) mode, (b) 25-th ( $640\text{cm}^{-1}$ ) mode.

【参考文献】 [1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] (a) Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) Ito, S. et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19729. (c) Minami, T. et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2133. [3] Zimmerman, P. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19944. [4] Köppel, H. et al. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59. [5] Chan, W.-L. et al. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321.

### 3E04

## ビナフチル骨格をもつ *N*スピロ型キラル相間移動触媒 による不斉アルキル化反応に関する研究： 密度汎関数法に基づいた配座解析

(九大先導研) ○蒲池高志、吉澤一成

Theoretical study on enantioselective alkylation by binaphthyl chiral phase-transfer catalysts  
(Kyushu Univ. IMCE) ○Takashi Kamachi, Kazunari Yoshizawa

#### 【緒言】

医薬品や生理活性を有する天然物には非天然のアミノ酸が数多く存在し、非天然のアミノ酸合成は医薬品開発において重要な位置を占めている。グリシン誘導体 **2** の不斉アルキル化による光学活性アミノ酸合成は、キラル相間移動触媒を用いた不斉合成のなかで最も有用な反応のひとつである。図1のように、丸岡らはビナフチル骨格をもつ *N*スピロ型キラル相間移動触媒 **1** をこの反応

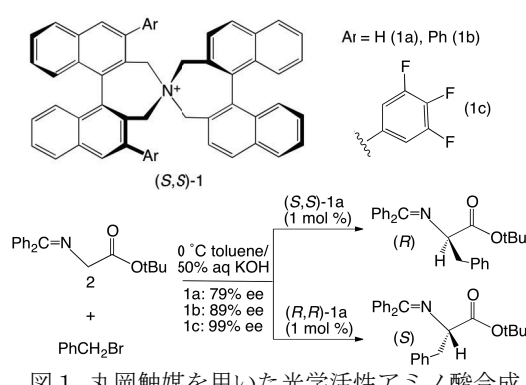


図1 丸岡触媒を用いた光学活性アミノ酸合成

に適用し、ビナフチル骨格の 3,3' 位に置換基を有する **1c** が 99% ee とほぼ完璧なエナンチオ選択性で生成物を与えることを見出した[1]。本研究では密度汎関数法に基づく配座解析により、その高いエナンチオ選択性の起源を明らかにした。

#### 【計算手法】

この触媒は反応物と水素結合などの弱い相互作用で結合しているため、この反応の遷移状態には多数の可能な配座が存在する。この中から選択性の発現に重要となる安定な配座を決定するため、以下の手順で密度汎関数法に基づく配座解析を行った。(1)MacroModel プログラムを用いて 1436 の初期構造を生成した。OPLS2005 力場の計算で最安定構造から 20 kcal/mol 以内の配座を採用した。(2)半経験的分子軌道法のひとつである PM6-DH+法で再度構造最適化しところ、最安定構造から 10 kcal/mol 以内に 154 の配座が得られた。(3)水素結合や van der Waals 力などの弱い相互作用を正確に評価可能な B97-D/SV(P) の計算レベルで、これらの構造について再度構造最適化(4)最後に最安定な 20 配座について、より高精度な B97-D/TZVP 法で遷移状態の探索を行った。1~3 の計算では結合が生成する C...C 間の距離を、実際の遷移状態に近い 2.7 Å に固定した。

#### 【結果】

図2に最安定な遷移状態の構造を示す。この遷移状態からは実験で観測されているように、*R* 体の生成物が得られる。この構造を詳細に解析したところ、主にふたつの要因により、遷



移状態のエネルギーが低下していることが判明した。最も重要な要因は静電相互作用であり、正電荷をもつ触媒のア  
ンモニウム中心と負電荷をもつ脱離する Br およびグリシ  
ン誘導体 **2** のカルボニル酸素間の距離が近い配座ほど安  
定であった。第2の要因として、置換基と脱離する Br お  
よびグリシン誘導体 **2** の窒素間に非古典的水素結合が図  
3のように形成されることが挙げられる。置換基のない  
**1a** やフェニル基をもつ **1b** では、エナンチオ選択性が大  
幅に低下しており[2]、置換基のフッ素原子により、この  
水素結合が強くなることで選択性が向上したものと考え  
られる。

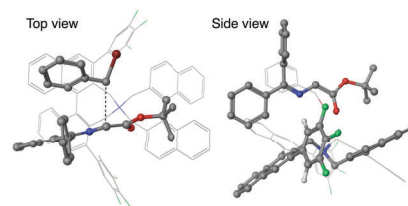


図2 最安定な遷移状態の構造

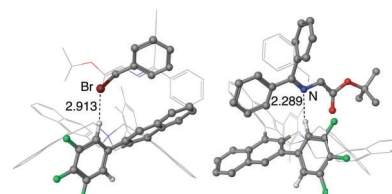


図3 置換基との非古典的水素結合

図4では、*R* 体と *S* 体の生成物を与える最安定な遷移状態の構造を比較した。生成物の立  
体配座が反転するため、グリシン誘導体 **2** と臭化ベンジルの位置が入れ替わっている。Top  
view に示すとおり、*S* 体が生成する遷移状態ではグリシン誘導体 **2** と臭化ベンジルがおよそ  
45 度回転した形となっている。この回転のため、脱離する Br と触媒のア  
ンモニウム中心と  
の距離が長くなる。また、置換基と脱離するグリシ  
ン誘導体 **2** の窒素間の水素結合が失われている。こ  
のため、*S* 体を生成する遷移状態のエネルギーは *R*  
体のそれに比べて 5.3 kcal/mol 不安定であり、*R* 体  
が選択的に生成することになる。Side view に示すと  
おり、*S* 体を生成する遷移状態ではビナフチル骨格  
部位とグリシン誘導体 **2** のフェニル基が接近してい  
るため立体反発があり、これを避けるため回転する  
ことが明らかとなった。このように、DFT 計算に基  
づいた配座解析により、高い選択性の起源や、その  
発現に重要な要因が明らかになった[3]。本手法は次  
世代有機分子触媒の合理的設計の役立つもの期待さ  
れる。

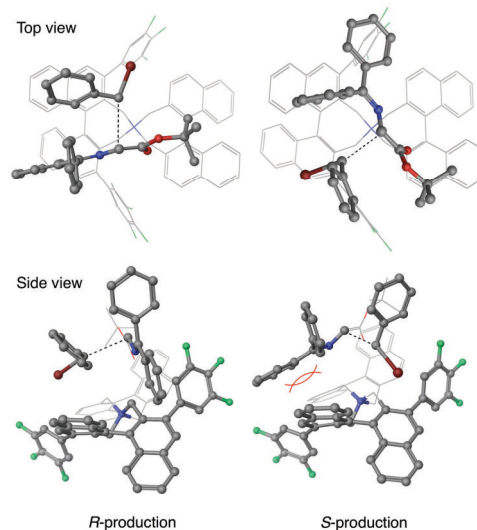


図4 *S* 体の生成の遷移状態に見られる立  
体反発

#### 【参考文献】

- 1) Shirakawa, S.; Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4312.
- 2) Kano, T.; Lan, Q.; Wang, X.; Maruoka, K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 556.
- 3) Kamachi, T.; Yoshizawa, K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 472.



### 3E05

鉄(II)錯体の励起状態におけるスピン状態変化ダイナミクスの  
動力学シミュレーション研究  
(名大院・情報科学) ○井内 哲、古賀 伸明

A molecular dynamics simulation study of spin state change in Fe(II) complex  
(Graduate School of Information Science, Nagoya University)  
○Satoru Iuchi, Nobuaki Koga

鉄(II)錯体の励起状態は多様なスピン状態を有し、光照射によるスピントロクロスオーバー現象などで注目されている。しかし、複雑で高い状態密度の励起状態において、内部変換、項間交差、振動緩和が競合することが多く、緩和ダイナミクスの詳細がよくわかっていない。そのため、近年では基本的な鉄錯体に対して時間分解の実験が行われ、励起状態で起こるスピン状態変化の機構や時間スケールに対する基本的な議論が続いている[1]。例えば、トリスビピリジン鉄(II)錯体 ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  図1) の光励起後のダイナミクスでは、光励起1重項電荷移動励起状態から、サブピコ秒オーダーかつ量子収率~100%で、5重項状態 ( $^5\text{T}_2$ ) に緩和する。この緩和過程において、エネルギー的に中間にある複数の励起状態を経由しているか否かといった基本的な議論が続いている[2]。

このような緩和ダイナミクスを明らかにするため、高精度量子化学計算を用いた研究も行われてきている。例えば、基底状態 ( $^1\text{A}_1$ ) と5重項状態 ( $^5\text{T}_2$ ) の構造を結ぶ一次元座標 (図2参照) に対して、CASPT2 計算を用いてポテンシャルエネルギー面を得るタイプの研究である[3]。このタイプの研究では、ポテンシャルエネルギーの差、電子状態がクロスするポイント、スピン軌道相互作用などに対して信頼性の高い情報を得ることができる。しかし、一次元座標のみの考察ではダイナミクスの議論が不十分と考えられる。動力学シミュレーションを行えば、その問題を解決できるが、一般的に遷移金属錯体の電子励起状態の計算には、大きな active space を基にした多参照摂動計算が必要であることが知られており、on-the-fly

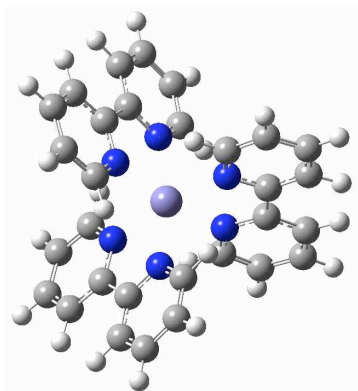


図1 : トリスビピリジン鉄(II)錯体  
(bpy: 2,2'-bipyridine, 中心: Fe, 青: N)

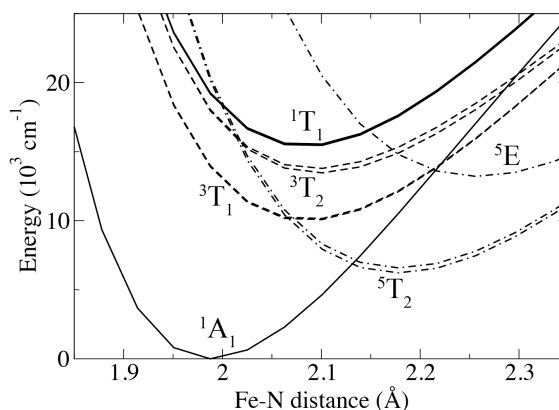


図2 : モデル有効ハミルトニアンを用いて計算した、 $^1\text{A}_1$  と  $^5\text{T}_2$  状態の安定構造を内挿した経路に対するポテンシャルエネルギー曲線[5]。

の非断熱動力学シミュレーションは非現実的である。

このような背景のもと、発表者らは、動力学シミュレーションによって基本的な鉄錯体の励起状態ダイナミクスを解明することを目指している。そのため、複数のスピン・励起状態のポテンシャルエネルギー面を、分子力場程度の計算コストで同時記述する方法を開発してきた[4,5]。具体的には、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対して、d-d 状態(図2の  ${}^1\text{A}_1$ ,  ${}^5\text{T}_2$ ,  ${}^3\text{T}_1$ ,  ${}^3\text{T}_2$ ,  ${}^1\text{T}_1$ )のポテンシャルエネルギー面およびスピン軌道相互作用をバランスよく記述するモデル有効ハミルトニアンを開発し、以下のことを明らかにしてきた[5]。

- ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$  の緩和：  ${}^5\text{T}_2$  と  ${}^1\text{A}_1$  のポテンシャルエネルギーが等しい seam surface 上に拘束したシミュレーションを行い、ポテンシャルエネルギー面の形状と、スピン軌道相互作用の変化を解析した。その結果、 ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{A}_1$  の緩和には、スピン状態変化に伴って6つの Fe-N の長さが同時に伸縮する構造変化だけでなく、いくつかの他のモードも緩和過程に寄与していることが示唆された。
- 光励起状態  $\rightarrow {}^5\text{T}_2$  の緩和：実験結果を基にした機構の一つとして、光励起後に電荷移動励起状態から  ${}^5\text{T}_2$  状態へ直接緩和する機構が議論されている[2]。その洞察を得るため、Franck-Condon 領域付近を初期状態にして  ${}^5\text{T}_2$  状態のシミュレーションを行ったところ、実験で観測される vibrational wavepacket と同程度の時間スケールで、 ${}^5\text{T}_2$  状態と  ${}^3\text{T}_1$  状態とのクロッシングがみられた。この結果は3重項状態が緩和に関わっていることを強く示唆する。

当日は、さらに以下の事柄にも言及したい。

- 鉄錯体が有する比較的大きなスピン軌道相互作用のため、励起状態ではスピン状態が強く混合していることも示唆される。その洞察を得るため、シミュレーションから得られたトランジェクトリー沿いにスピン混合状態の解析を行っている。
- 最近、電子状態計算と golden rule を用いて各励起状態から起こりうる項間交差の時間スケールが計算されている[6]。それを参照しながら、本研究では、動力学シミュレーションと golden rule を組み合わせた解析を行っている。

[1] M. Chergui, *Dalton Trans.* **41**, 13022 (2012).

[2] Ch. Bressler *et al.*, *Science* **323**, 489 (2009); W. Zhang *et al.*, *Nature* **509**, 345 (2014).

[3] C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011); B. Ordejón, C. de Graaf, and C. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13961 (2008).

[4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012).

[5] S. Iuchi and N. Koga, *J. Chem. Phys.* **140**, 024309 (2014).

[6] C. Sousa *et al.* *Chem. Eur. J.* **19**, 17541 (2013).

### 3E-06

## 五員環を含む縮環共役分子系の開殻性と第二超分極率に関する 理論的研究

(<sup>1</sup>阪大院基礎工、<sup>2</sup>奈良高専物質化学工学、<sup>3</sup>ナミュール大)

○福田 幸太郎<sup>1</sup>、廣崎 裕多<sup>1</sup>、米田 京平<sup>2</sup>、Benoît CHAMPAGNE<sup>3</sup>、中野 雅由<sup>1</sup>

### Theoretical study on open-shell nature and second hyperpolarizabilities of condensed-ring conjugated systems involving five-membered rings

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, NNCT, <sup>3</sup>LCT, University of Namur) ○Kotaro Fukuda<sup>1</sup>, Yuta Hirosaki<sup>1</sup>, Kyohei Yoneda<sup>2</sup>, Benoît Champagne<sup>3</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

【序】非線形光学 (NLO) 現象は外部電場に対する応答として生じる分極の非線形項に起因する現象で、三次元メモリなど将来の光エレクトロニクスへの応用が期待されている。我々はこれまでに、開殻性と NLO 特性との間に強い相関関係が存在すること、そして特に中間的な開殻性を持つ系で NLO 特性が増大すること ( $y$ - $\gamma$  相関、ここで第二超分極率 $\gamma$ は分子レベルの三次 NLO 特性を示す) を理論的に明らかにし[1]、一重項開殻性を指針とした新しい NLO 物質設計指針の提唱、及び具体的な分子系の設計を行ってきた。一重項開殻性は、量子化学計算によって算出されるジラジカル因子  $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ;  $y = 0$ :完全閉殻、 $y = 1$ :完全開殻) により定量的に表すことができ、分子が有する幾何構造やサイズ、構成元素の違いに応じて大きく変動し、その共鳴構造の寄与に基づいて予測することができる。例えば、パラキノジメタン (PQM) 骨格はキノイド構造 (閉殻) と Clar のセクステットで安定化した開殻構造であるベンゼノイド構造 (開殻) の二つの共鳴構造を描くことができ、これらの寄与を変化させることで開殻性の制御が可能となる (Figure 1)。

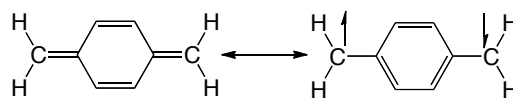


Figure 1. Resonance structures of PQM

一方、インデノフルオレンは3つの六員環と2つの五員環が交互に縮環した分子系であり、近年その構造異性体の合成が盛んに報告されている (Figure 2) [2]。これらの分子系はその幾何構造の違いにより、パラ、メタ、そしてオルトキノジメタン (PQM、MQM、OQM) 骨格を部分的に有する構造とみなせ、それぞれの開殻共鳴構造がセクステットを持つベンゼン環の存在によって安定化することから、基底状態において開殻性を持つことが予測されている [2b]。実際に、MQM 骨格を含む *meta* 系は中間的な開殻性を持つ一方、*para-1*、*para-2* 系、及び *ortho* 系がほぼ閉殻系であることがわかっている。こうした幾何的な構造の違いが開殻性に大きな影響を及ぼすという事実から、我々が提唱する  $y$ - $\gamma$ 相関に基づいて、様々な NLO 特性

を示す縮環系の設計が可能であると考えられる。そこで本研究では実在系である種々の幾何構造を持つインデノフルオレンを対象とし、その幾何構造が開殻性、第二超分極率  $\gamma$  に与える影響を検討する。

**【理論計算】**系の構造最適化は RB3LYP 汎関数を用いて行った。一重項開殻性及び静的第二超分極率( $\gamma_{zzzz}$ )は LC-UBLYP ( $\mu = 0.33$ ) 汎関数を用いて有限場 (Finite Field) 法により算出した。いずれの計算に関しても基底関数は 6-311+G\*\*を用いた。以上全ての計算には Gaussian 09 を用いた。

**【結果】**各構造におけるジラジカル因子  $y$ 、静的第二超分極率の配向平均 $\gamma_s$ 、長軸成分 $\gamma_{zzzz}$  の値を示す (Table 1)。過去の結果と同様に、*meta* 系のみが中間的な開殻性を持ち、*para*、*ortho* 系はほぼ閉殻系であることがわかった。これらの開殻性の違いは共鳴構造における閉殻構造、開殻構造の持つ Clar のセクステット数の違いによる相対安定性の差から予想される開殻性の大小と定性的に一致する。また、第二超分極率を比較すると、中間的な開殻性を持つ *meta* 系がほぼ閉殻である *para-1*、*para-2* 及び *ortho* 系に比べて大きな配向平均 $\gamma_s$  値を持ち、我々の提唱する  $y$ - $\gamma$  相関に一致する結果となった。さらに、 $\gamma$  の方向成分で比較すると、主に長軸方向成分である  $\gamma_{zzzz}$  の値が著しく異なっており、配向平均 $\gamma_s$  に主に寄与していることが判明した。これらの結果は MQM を部分的に含む構造を持つインデノフルオレン骨格が優れた NLO 特性を持つことを示すだけでなく、開殻性が複数の励起状態のエネルギーと遷移プロパティに関係することから、縮環系の幾何構造を変化させることによる開殻性の制御に基づく様々な光学特性を有する新しい機能性物質の設計指針の提案へとつながることが期待される。

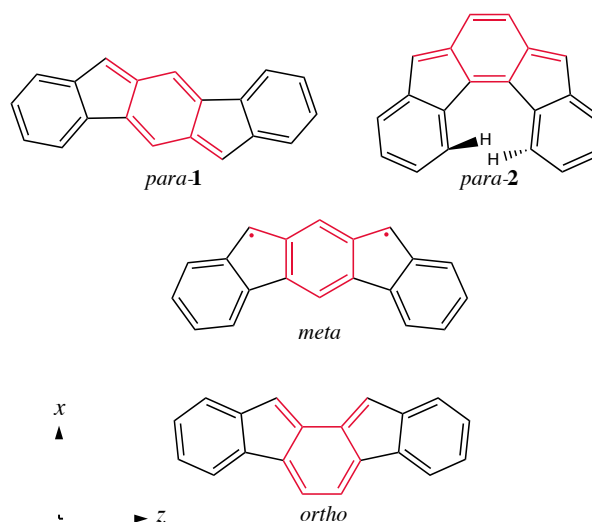


Figure 2. Model structures

Table 1. Diradical character  $y$  and second hyperpolarizabilities  $\gamma_s$  and  $\gamma_{zzzz}$  for each system

System	$y$	$\gamma_s$ [a.u.]	$\gamma_{zzzz}$ [ $10^3$ a.u.]
<i>Para</i>	<b>1</b>	0.072	70000
	<b>2</b>	0.021	33000
<i>Meta</i>	0.597	93000	410
<i>Ortho</i>	0.079	52000	232

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).
- [2] D. T. Chase et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127-1130. (b) A. Shimizu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076-6079.

3E07

## 開殻分子からなる多層型分子集合体の 光応答特性についての理論研究

(阪大院基礎工\*、奈良高専・物質化学工学科\*\*)

○岸亮平\*、森田啓介\*、米田京平\*\*、中野雅由\*

Theoretical study on the optical response properties of multi-layered molecular aggregates  
composed of open-shell compounds

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. \*,

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology\*\*)

○Ryohei Kishi\*, Keisuke Morita\*, Kyohei Yoneda\*\*, Masayoshi Nakano\*

**【序】**近年、非線形光学 (NLO) 材料の設計指針として分子の開殻性に注目が集まっている。開殻性の程度はジラジカル因子  $y$  [ $0(\text{閉殻}) \leq y \leq 1(\text{開殻})$ ]によって定量的に評価できる。我々は、2 サイトモデルに基づいて、開殻分子系の  $y$  と分子レベルの三次 NLO 特性を表す第二超分極率  $\gamma$  との相関 ( $y$ - $\gamma$ 相関) 明らかにした[1]。この相関に基づき、ジフェナレニル分子を始めとする開殻多環式芳香族炭化水素系における二光子吸収特性の著しい増大という実験が報告された[2]。

一方ジフェナレニル分子系では、多量体を形成した際の各モノマー上の不対電子を介した共有結合的分子間相互作用の効果も興味深い。実際、固体結晶中のジフェナレニル分子系 (IDPL) では、分子面間距離 (3.137 Å) が通常の C-C 原子間 van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回ることが実験的に明らかとなり、強い共有結合性の分子間相互作用の存在が示唆される[3]。以前に我々は、この系の分子間の  $\pi$  共役電子カップリングが系の静的  $\gamma$  値を増大させる機構を見出した[4]。さらに近年、モノラジカル種であるフェナレニルが層状の分子集合体を形成した場合の面間距離  $R$  に対する  $y$  と静的  $\gamma$  値の依存性を議論し、中間の  $y$  を示す  $R$  の領域において静的  $\gamma$  値が著しく増大することを見出した[5]。このような増大は閉殻分子系からなる集合体では見られなかったことから、各モノマー上の不対電子を介した共有結合的分子間相互作用が静的  $\gamma$  値の増大に寄与していると考えられる。本研究では、これら開殻分子からなる集合体における構造-光応答特性相関を、励起状態計算に基づく励起エネルギー、遷移モーメントと仮想遷移過程の解析から議論する。

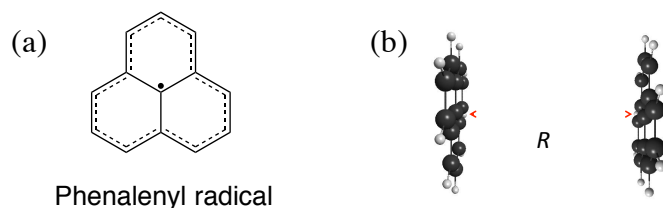


図 1. フェナレニル分子 (a) およびアンチ型のダイマー構造 (b)

【計算】まず、最も単純な分子集合体モデルとして、単体でモノラジカル種であるフェナレニル分子のダイマーを検討した。分子構造は単体のフェナレニル分子を UB3LYP/6-31G\*法によって最適化したものを用い、各モノマーの構造は固定し、アンチ型に配向させ距離  $R$  のみを変化させた (図 1b)。開殻分子系の光応答に対する仮想遷移過程において、重要な寄与を与えると考えられる一重項基底状態 ( $S_0$ ) および第一 ( $S_1$ )、第二 ( $S_2$ ) 励起状態の波動関数を状態平均(SA-)CASSCF/6-31+G\*レベルで求め、励起エネルギーは単状態 NEVPT2 法により算出した。また、ジラジカル因子  $y$  は  $S_0$  状態の CASSCF 波動関数から得られた最低非占有自然軌道 LUNO の占有数として求めた。

【結果】まず、分子面間の開殻性に強く関わる軌道である HOMO と LUMO を CAS 空間としてとった場合[CAS(2,2)レベル]について検討する。図 2 にジラジカル因子  $y$  の  $R$  依存性を示す。本系の開殻性は、検討した面間距離の範囲 ( $2.5 \text{ \AA} \leq R \leq 6.0 \text{ \AA}$ ) で閉殻から完全開殻まで変化した。図 2 に  $S_1$ 、 $S_2$  の励起エネルギー  $E_{S1}$ 、 $E_{S2}$  の結果を示す。これより、どちらも  $R$  の増大に伴い一度低下した後上昇する結果が得られた。また、両者は  $R \sim 4.0 \text{ \AA}$  以降ではほぼ同じ値を取る結果が得られた。図 3 には  $S_0$ - $S_1$  間および  $S_1$ - $S_2$  間の遷移モーメントの大きさ  $|\mu_{S_0-S_1}|$ 、 $|\mu_{S_1-S_2}|$  についてもそれぞれ示した。 $|\mu_{S_0-S_1}|$  は  $R = 3.0 \text{ \AA}$  付近までは大きな変化は見られないが、その後  $R$  の増大に伴い減少して 0 に向かって収束する結果が得られた。一方、励起状態間の  $|\mu_{S_1-S_2}|$  については、 $R$  に対してほぼ線形に増大する結果が得られた。以上の結果は、 $H_2$  の結合解離過程における励起エネルギーと遷移モーメントの変化[1]と同様の傾向を示しており、共有結合性の分子間相互作用が本系の低励起状態間の遷移特性に強く影響することを示している。以上の状態間を経由する仮想遷移過程の解析や計算手法の依存性の詳細は当日報告する。

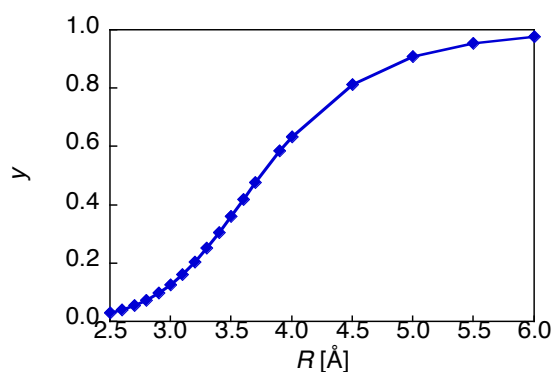


図 2. ジラジカル因子の  $R$  依存性

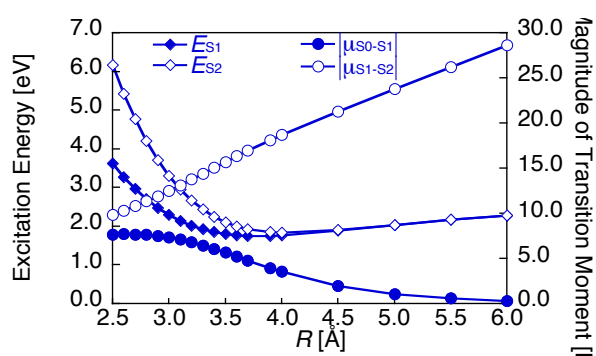


図 3. 励起エネルギー、遷移モーメントの  $R$  依存性

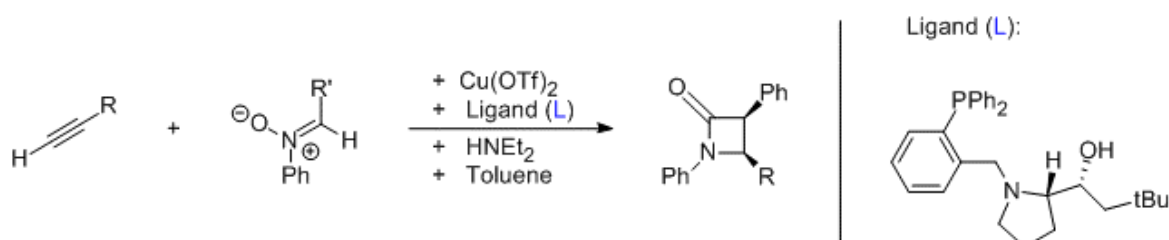
【参考文献】[1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005). [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [5] K. Yoneda et al., *Chem.–Eur. J.* DOI:10.1002/chem.201402197 (2014).



# Mechanistic insights into the asymmetric Kinugasa reaction of nitrones with terminal alkynes by copper catalysis

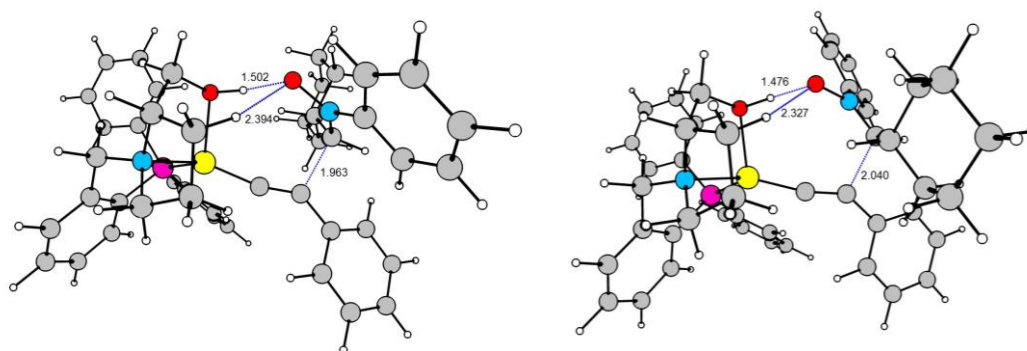
(Ibaraki Univ.<sup>\*</sup>, Hokkaido Univ.<sup>\*\*</sup>) ○Martin Christoph Schwarzer<sup>\*</sup>, Ryosuke Konno,<sup>\*</sup> Takaoki Ishii,<sup>\*\*</sup> Hirohisa Ohmiya,<sup>\*\*</sup> Seiji Mori<sup>\*</sup> and Masaya Sawamura<sup>\*\*</sup>

Directionalized hydrogen bonds often play a key role in stabilizing transition states and therefore are a very important element in developing new catalysts for asymmetric synthesis. This study focuses on the reaction of nitrones with terminal alkynes, which can be controlled by copper catalysis utilising prolinol-based hydroxy amino phosphane ligands to selectively form a 1-(*R*)-2-(*S*)- $\beta$ -lactam (Scheme 1).

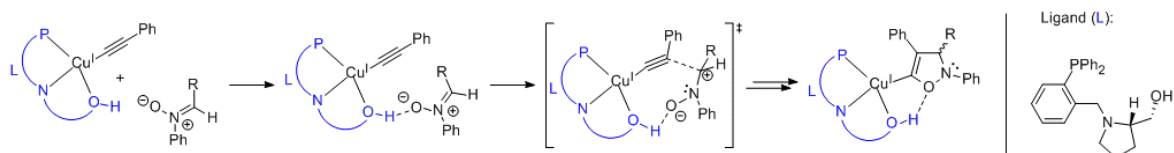


*Scheme 1 Reaction of substituted nitrones with terminal alkynes via copper catalysis.*

The initial stereoselective carbon-carbon bond formation has been investigated with the density functional BP86 and the basis set def2-SVP. For the purpose of this study, the system has been truncated to generate a more suitable model and speed up the calculations, i.e. the neopentyl moiety of the ligand has been replaced by a hydrogen atom.



*Figure 1 Molecular geometries of the lowest lying R- (left) and S- transition states (right). Bond lengths are given in Å. Gaussian09 BP86/def2-SVP.*



Scheme 2 Schematic representation of the formation of the five membered ring intermediate.

Based on our previous work,<sup>[1]</sup> from the initially considered 320 possible conformations of the reaction system, a subset of 80 states has been treated to the full extent. These converged into six pathways for each stereochemistry. From the remaining possible conformations, which have been expected to be much higher in energy, some paths have been treated representatively. The most energy efficient pathway leads to *R* stereochemistry and has an activation barrier of  $\Delta G^{298K} = 17.8$  kcal/mol relative to the resting state. The lowest lying transition states *S* stereochemistry has a slightly higher barrier of  $\Delta G^{298K} = 19.2$  kcal/mol (Figure 1). Employing transition state theory, this energy difference can be translated to a *R/S* ratio of 9:1 or 83% ee. The results are in good agreement with experimental findings of an *R/S* ratio of 8:2 or 60% ee at -40 °C for this system.<sup>[2]</sup>

The optimized geometries provide valuable insights into the mechanism of this reaction and explain the reason for the stereo selectivity of this reaction. Intramolecular O–H···O hydrogen bonding (*R*: 1.502 Å; *S*: 1.476 Å) plays a key role into stabilising the transition state conformations. A notable secondary interaction arises from a non-classical C–H···O hydrogen bond (*R*: 2.394 Å; *S*: 2.327 Å). This is supported by an analysis in terms of the quantum theory of atoms in molecules, which reveals bond paths for these interactions.

For steric reasons the *S* transition state is slightly disfavored, because of the interactions between the cyclohexyl moiety and the phenyl moiety of the acetylene.

The reaction mechanism of this first stereo selective step can be described as a pseudo [3+2] cycloaddition, where the first carbon-carbon bond formation is the rate determining step, while the carbon-oxygen bond formation occurs without a barrier (Scheme 2).

The model system has been verified against a variety of other density functionals and a different basis set has been tested. Grimme's dispersion treatment has also been employed. The influence of the solvent toluene has been treated with the polarizable continuum model. The used methodology for the model system has been confirmed stable to these variations. BP86/def2-SVP performs reasonably well. The study has also been extended to include the original ligand with the neopentyl moiety. In addition to this a CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> substituted ligand has been investigated. Only marginal changes in the predictions have been found. The model system has also been extended to include different substituted acetylene reactants.

## References:

- [1] Ishii, T.; Watanabe, R.; Moriya, T.; Ohmiya, H.; Mori, S.; Sawamura, M.; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13547.  
 [2] Ishii, T.; Schwarzer, M. C.; Konno, R.; Ohmiya, H.; Mori, S. and Sawamura, M.; *in preparation*.

3E09 異核遷移金属鎖における一重項開殻性と  
 三次非線形光学特性の理論研究：金属種配列効果について  
 (阪大院基礎工)○高椋章太、中野雅由

**Theoretical study on open-shell natures and third-order nonlinear optical properties of heteronuclear transition-metal chains: Metal alignment effects**

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University) Shota Takamuku,  
 Masayoshi Nakano

【序】

我々はこれまでの研究で、対称分子系について基底状態の分子の開殻性の指標であるジラジカル因子( $\gamma$ )と三次非線形光学(NLO)特性の起源である第二超分極率( $\chi^{(3)}$ )との間に強い相関 ( $\gamma$ - $\chi^{(3)}$ 相関)があることを理論的に明らかにした[1]。これらの理論的な解析から、中間開殻性をもつ開殻分子系が従来の閉殻分子系に比べて大きな $\chi^{(3)}$ を示すことを予測し、新しい「開殻分子系の非線形光学物性」の領域を開拓している[1]。また最近、非対称開殻分子系にも理論を拡張し、非対称な電荷分布の導入が  $\gamma$  や $\chi^{(3)}$ に与える影響を明らかにした。その結果、 $\gamma$  が中間的な領域で、非対称開殻分子系の $\chi^{(3)}$ が対称開殻分子系のそれを遥かに上回る可能性があることを見出した[2]。

これらの原理に基づき、我々は実在開殻系の一つとして遷移金属間に多重結合を持つ多核遷移金属系に着目した。図1の二核遷移金属系に示すように遷移金属間の多重結合は d 軌道間の相互作用に由来しており、その相互作用が弱いために開殻性を有する系であることが量子化学計算によって明らかとなっている。我々はこれまでに多核遷移金属錯体において鎖長や系の非対称性が  $\gamma$  や $\chi^{(3)}$ に与える影響を解明してきた。その結果、配位子なしの同核遷移金属鎖における研究から(i)  $d\sigma$  電子が $\chi^{(3)}$ に対して主寄与であり  $d\sigma$ 軌道の開殻性が中間の領域で $\chi^{(3)}$ が極大をとる $\sigma$ -dominant な系であること、(ii) 遷移金属鎖の鎖長増大に対して、 $\chi^{(3)}$ が非線形的に増大することが明らかとなった[3]。また、異なる金属を用いた二核遷移金属系においては(iii) 非対称性の大きな系において $\chi^{(3)}$ が著しく増大すること、が明らかとなった[4]。以上の観点から非対称な電荷分布の導入と鎖長変化が  $\gamma$  や $\chi^{(3)}$ の制御因子であると推測される。これらの制御因子を同時に制御できる系として本研究では異核遷移金属鎖に着目し電荷分布や鎖長変化が  $\gamma$  や $\chi^{(3)}$ に与える影響を解明することを目的とする。

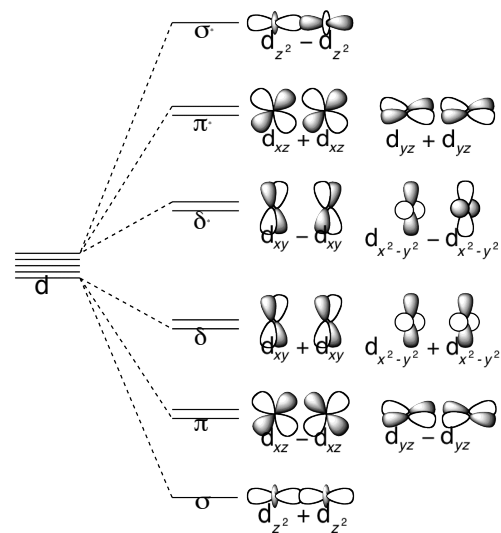


図1. d-d 相互作用

【モデル系・計算手法】

本研究では四核金属における電荷分布が、 $\gamma$  や $\chi^{(3)}$ に対してどのような影響を与えるかを明らかにするために異なる金属を用いて電荷分布を変化させた系を対象とする。具体的には二価の6族遷移金属

Cr(II),Mo(II)を一次元に配列した二核 **a** 及び四核 **b1-b4** の各配列 (表 1)について検討を行った。**b1** における配置を図 2 に示す。隣接する金属原子間距離( $R$ )を一様に伸ばし、各  $R$  での  $d\sigma$ ,  $d\pi$ ,  $d\delta$  の

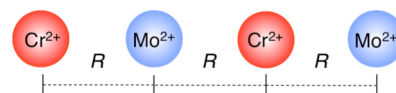


図 2. 異核遷移金属鎖

開殻性を UHF 計算から得た自然軌道の占有数から算出し、静的  $\gamma$  の結合軸成分を UCCSD 計算で得られた外場存在下におけるエネルギーを用いて有限場法により算出した。本研究では各軌道のジラジカル性と  $\gamma$  との相関を詳細に解析するため、 $\gamma$  を  $d\sigma$ ,  $d\pi$ ,  $d\delta$  軌道の寄与  $[\gamma(dX), X = \sigma, \pi, \delta]$  に分解する。これらの値は、UCCSD 法で得られる一電子縮約密度の電場による 3 階微分を用いて算出される[5]。以上の計算では、Stuttgart/Dresden の ECP を用いた擬相対論基底関数 SDD に  $f$  分極関数を加えた SDD( $f$ )基底関数を用いた。

## 【結果】

各系における  $\gamma$  の最大値 ( $\gamma_{\max}$ ) とそのときの原子間距離 ( $R_{\max}$ ) を表 1 に示す。結果から全ての系が  $\sigma$ -dominant な系であること、 $d\sigma$  軌道の開殻性の指標である  $y^{\text{odd}}(d\sigma)$  が 0.5-0.8 といった中間の領域で  $\gamma_{\max}$  をとることが明らかとなった。非対称な配列(**b1,b2**)では  $R_{\max}$  は同程度となり、 $\gamma$  は **a** に対する増大率がそれぞれ 24 倍、32 倍となった。これらの配列では、鎖長増大が  $\gamma$  に対して有効に寄与しないことが三次の分極の空間的寄与を表す  $\gamma$  密度解析から明らかとなった。**b3** では  $R_{\max}$  が他の系に比べて減少したが、これは軌道相互作用の影響による。この小さな  $R_{\max}$  が **b3** が他より小さな  $\gamma_{\max}$  を与える主要因と考えられる。**b4** では  $R_{\max}$  は **a, b1** と同程度であるが、考慮した系中で最大の  $\gamma_{\max}$  を示し、二核から四核にしたときの  $\gamma_{\max}$  の増加率は 44 倍と同核系(32 倍)よりも大きいことがわかった。 $\gamma$  密度解析から **b3, b4** では、金属鎖全体にわたって三次の分極が生じており、電荷分布の偏りが大きい **b4** の方が  $\gamma$  密度が増大することが判明した。**b4** は鎖長増大と電荷分布の偏りの増大が共に有効に  $\gamma$  の増大に寄与したと考察される。

表 1.  $\gamma_{\max}$  と  $R_{\max}$  の計算結果

	配列	$\gamma_{\max} [\times 10^3 \text{ a.u.}]$	$R_{\max} [\text{\AA}]$	$y^{\text{odd}}(d\sigma) [-]$
<b>a</b>	Cr(II)Mo(II)	5.14	3.4	0.826
<b>b1</b>	Cr(II)Mo(II)Cr(II)Mo(II)	121	3.3	0.743
<b>b2</b>	Cr(II)Cr(II)Mo(II)Mo(II)	165	3.4	0.732
<b>b3</b>	Cr(II)Mo(II)Mo(II)Cr(II)	68.0	2.8	0.513
<b>b4</b>	Mo(II)Cr(II)Cr(II)Mo(II)	229	3.4	0.744

## 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.*, **138**, 244306(2013). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2063(2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012); *Chem. Phys. Lett.*, **527**, 11 (2012). [4] T. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.* **579**, 73 (2013). [5] M. Nakano et al., *Theor. Chem. Acc.* **130**, 711 (2011).