原子数規定パラジウムナノ粒子の合成及び機能

o幸福 卓¹⁾,北澤 啓和¹⁾,アルブレヒト 建¹⁾,田 旺帝²⁾,今岡 享稔¹⁾,山元 公寿¹⁾
 (東京工業大学資源化学研究所¹⁾,国際基督教大学²⁾)

Palladium Nanoparticle Using Phenylazomethine Dendrimer As an Atom Number Controlling Template

(Chem. Res. Lab., Tokyo Tech¹ · ICU²) °KOFUKU, Taku¹; KITAZAWA, Hirokazu¹; ALBRECHT, Ken¹; CHUN, Wang jae²; IMAOKA, Takane¹; YAMAMOTO, Kimihisa¹

1.序論

レアメタルを効率よく利用する技術が求めら れている近年において、その打開案の一つとして 金属ナノ粒子が注目されている。そのような金属 粒子のサイズを制御するための手法として、デン ドリマーが利用されている。デンドリマーはその 骨格に錯形成部位を導入することができ、金属と の錯形成を利用して、金属ナノ粒子合成の鋳型と しての利用が可能である。当研究室で開発したフ ェニルアゾメチンデンドリマー (TPM G4) は内 側のイミン基から放射状段階的に金属ルイス酸 との錯形成を行う。これにより金属の原子数を精 密に制御した金属ナノ粒子の合成が可能となる (Figure 1)。本研究では剛直な構造を持つ TPM G4 と柔軟な構造を持つポリアミドアミンデンド リマー (PAMAM-OH G4) を鋳型として合成し た Pd ナノ粒子鈴木 - 宮浦カップリング反応にお いて、異なる構造を持つデンドリマーを用いるこ とによる触媒能の比較を行った。

2.実験

2-1 TPM G4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂の錯形成挙動

TPM G4 dendrimer (chloroform: acetonitrile=1:1) に対 し、Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ を滴下し、UV-vis タイトレー ションを行った。その結果、4つの異なる等吸収点の シフトが確認できた。また各等吸収点の変化に要した Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の当量数と内層イミン数の一致か ら、内層から段階的に錯形成することが確認できた。

2-2 Pd ナノ粒子の調製

Figure 2 に示すように、TPM G4 及び PAMAM-OH G4 の二種類のデンドリマーに対し て 60 当量のパラジウムを錯形成させた。そして NaBH₄を用いて還元させ、パラジウム原子 60 個 からなる Pd₆₀@TPM G4 及び Pd₆₀@PAMAM-OH G4 を合成した。



Figure 1 TPM G4 による Pd ナノ粒子の合成



Figure 2 TPMG4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ との UV-vis タイトレーション

2-3 TEM による観察

 Pd_{60} @TPM G4 と Pd_{60} @PAMAM-OH G4 の触 媒機能を比較する際に、各々の粒径が異なって いると明確な議論が困難となるため、Pd ナノ 粒子の粒径を TEM を用いて観察しました。得 られた TEM の画像(Figure 3 (a), (c))からそれ ぞれの Pd ナノ粒子の粒径分布を導き出した (Figure 3 (b), (d))。それぞれの粒径を比較した 結果、 Pd_{60} @PAMAM-OH G4 の粒径が Pd_{60} @TPM G4 と同程度のサイズであることが 確認できた。またどの粒径分布も分布の広がり は小さく、サイズ制御がなされていることが判 明した。

2-4 触媒への応用

合成した Pd ナノ粒子の触媒活性の比較を行った。凝集の抑制のため、それぞれの Pd ナノ 粒子をグラファイト化メソポーラスカーボン に担持させた (Figure 4)。Pd ナノ粒子の触媒 機能を鈴木-宮浦クロスカップリング反応に用 いて評価した (Scheme 1)。触媒活性の評価は TOF(turnover frequencies) で行った。その結 果、溶媒の性質によって、触媒活性の優劣が変 化することが判明した (Table 1)。

これらの結果のから、PAMAM-OH G4 はエタ ノールのようなプロトン性の極性溶媒中では、 その骨格が単結合からなるため、周囲の PAMAM-OH G4 の構造が緩み、触媒として機能 しやすくなったと考えられる。また逆に、アセ トンのような非プロトン性の極性溶媒中では、 PAMAM-OH G4 は構造が混み合ってしまい、基 質のアクセスを阻害するため、活性が低下する と考えられる。一方で TPM G4 は剛直な骨格を 持つため、TPM G4 は溶媒による構造変化を受 けにくく、一定の触媒機能を維持していると考 えられる。

3.結果と考察

Pd ナノ粒子を TPM G4 を用いて精密にサイズ を制御することができた。また Pd が TPM G4 に対して段階的に錯形成を行うことが判明し た。そして鈴木クロスカップリング反応に利用 した際に PAMAM-OH G4 と比較すると、非プ ロトン性の極性溶媒中では、TPM G4 の剛直な 骨格と内部空間が触媒として優位に機能して いることが新たに明らかとなった。



Figure 3 二種類の Pd₆₀の TEM 図



Figure 4 Pd ナノ粒子の GMC への担持



Scheme 1 鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応

Table 1 鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応における溶媒と活性の相関

Entry	滚越	TOF [atom (Pd) ^{.1} h ^{.1}]			
Lintry	冶來 —	Pd _{so} @TPM G4	Pd ₆₀ @PAMAM-OH G4		
1	EtOH	13475	18463		
2	DMF	1381	327		
3	Acetone	440	71		
4	Acetonitrile	5939	3269		
5	THF	3171	315		

環状白金・チオール多核錯体の合成及び物性評価

(東工大資源研)〇石原健太郎,土屋翔吾,今岡享稔,山元公寿 Synthesis and Properties of Pt - thiolate multi nuclear complexes

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology) OK. Ishihara, S. Tsuchiya, T. Imaoka, and K. Yamamoto

【序】金属・チオラート錯体は表面化学、クラスター 化学、錯体化学分野においてその構造の多様性から 注目されている。当研究室では金属、有機カチオン が段階的に集積可能である独自のデンドリマー、フ ェニルアゾメチンデンドリマー (DPA) をテンプレ ートとし、構成原子数を1原子レベルで精密に制御し た白金クラスターの合成に成功している。さらに合 成されたサブナノ白金クラスターは構成原子数1原 子の違いが物性に大きな違いとなって現れることが 当研究室の最近の研究で明らかとなってきた[1]。そ こでより詳細な構造、物性の解明を目的として私達 はこれまで様々な手法を用いてDPA外での金属ク ラスターの保護を試みてきた。白金クラスターの配 位子保護もクラスターの保護を目的とした研究の一 環である。しかしサブナノ白金クラスターに対して 直鎖チオールを配位させると、その配位力の大きさ、 配座特性から錯体となることが明らかとなってい る。本研究では白金と直鎖チオールを用いたd8電子 構造を有する平面型錯体を構成単位とした環状錯 体、環状白金-チオール多核錯体 [Pt(C8H17S)2]n(n =5~12)の精密な合成及び単離に初めて成功した。 これらの物質の詳細な物性について評価していった 結果、一部の金属核数を有する錯体について他の環 状白金-チオール多核錯体と異なる分光学的特性を 有していることが明らかとなった。そこで私達はこ の特異的な分光学的特性を有する環状白金・チオー ル多核錯体([Pt(C₈H₁₇S)₂]n)の構造評価、更なる物 性解明を検討した。



ppm

Fig.1 [Pt $(C_8H_{17}S)_2$]_n (n = 5 ~ 12) $\mathcal{O}(a)$ MALDI – TOF – MS 及び(b)¹H NMR.

【実験と解析】白金(II) 錯体を前駆体としてオクタンチオール (C₈H₁₇S) をアセトニトリル混 合溶液系中に加え、加熱下で反応を行うことにより環状白金・チオール多核錯体 ([Pt (C₈H₁₇S)₂]_n) を合成した。合成した試料について再沈、遠心分離操作 (KUBOTA 3400, 10min, 10000rpm) に て粗精製を行った後、サイズ分離カラムクロマトグラフィー (SEC/ H2.0+H2.5, chloroform) に て精製し、リテンションタイムの異なる各成分[Pt (C₈H₁₇S)₂]_n (n = 5 ~ 12) をそれぞれ抽出・単離 した。単離した試料についてそれぞれ¹H NMR, ¹³C NMR, TOCSY (Bruker, Avance III 400), MALDI-TOF-MS (AXIMA - CFR – plus, SHIMADZU), 単結晶 X 線回折 (Bruker APEXII CCD

area detector)を用いて構造評価を行った。構 造が明らかとなった各種環状白金-チオール多 核錯体について UV-vis 測定(UV - 3600, SHIMADZU)を用いて物性評価を行った。

【結果と考察】合成した環状白金・チオール多核 錯体 ([Pt (C₈H₁₇S)₂]n) の混合物についてサイ ズ分離カラムクロマトグラフィーを用いて分 離しようと試みた結果、粒子径の違いによるリ テンションタイムの差が生じ、分離できること が明らかとなった。分取した各成分について MALDI-TOF-MS を用いて測定した結果、[Pt (C₈H₁₇S)₂]n が n = 5 ~ 12 の範囲で金属核数ご とに単離できることが明らかとなった (Fig.1(a))。各生成物について¹H NMR を用いて 構造評価を行った結果、核数の偶奇に伴う直鎖 チオールの a, b 位プロトンの遮蔽の違いに由来 する axial、equatorial のピーク分裂の挙動が確 認された(Fig.1(b))。また得られた[Pt (C8H17 S)₂]n (n = 5 ~ 12) について UV-vis 測定を行い、 その挙動について観察した。その結果 n = 5 の み吸収端が長波長に存在し、HOMO-LUMO ギ ャップが他の核数の [Pt (C₈H₁₇S)₂]n と比較 し、極めて小さいことが明らかとなった (Fig.2)。このことを確認するために [Pt (CH₃S)₂]n (n = 5~12)について密度汎関数法を

た。その結果、核数 n = 5 について特異的な HOMO、LUMO 準位が見られた (Fig. 3)。

用いた DFT 計算 (B3LYP /LANL2DZ)を行っ

[1] T. Imaoka, Angew. Chem, **2015**, 54, 1 - 7



Fig.2 [Pt (C₈H₁₇S)₂]_n (n = 5 ~ 12) の UV-vis 測定.



Fig.3 密度汎関数法を用いた[Pt (CH₃S)₂]_n(n=5 ~ 8)の構造計算(B3LYP /LANL2DZ).

シクロオクタテトラエン単分子反応における遷移状態スペクトルの

理論解析

(埼玉大学大学院 理工学研究科)○鴇崎千裕 吉田崇彦 高柳敏幸

Theoretical analysis of the transition-state spectrum of the cyclooctatetraene unimolecular reaction

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.) Ochihiro Tokizaki, Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

化学反応の理解において遷移状態の情報はとても 重要であり、これを測定する方法として光電子脱離分 光法は有用な手段である。この方法は安定なアニオン に光照射し、余剰電子を脱離させる方法である。アニ オンポテンシャルエネルギー曲面上の極小点から電 子が垂直遷移し、その遷移した位置と中性分子ポテン シャルエネルギー曲面上の鞍点、すなわち遷移構造の 位置が近いとき、得られる光電子スペクトルは遷移状 態の情報を含む。このように反応の遷移状態を観測す る分光法は、遷移状態分光法と呼ばれている。

Lineberger らが行った電子脱離分光の実験に、シ クロオクタテトラエン(COT、分子式 C₈H₈)の単分子 異性化反応の光電子スペクトルを測定したものがあ る^[1]。反応のポテンシャルエネルギー曲面の概略図 とスペクトルを Fig. 1 に示す。中性 COT の最安定 構造は平面ではなく桶型構造(D_{2d})をしている。この D_{2d} 構造は平面である D_{4h} 遷移状態を経由し、等価 な D_{2d} へ環反転する。また D_{4h} 構造は D_{8h} 遷移状態 を経由し単結合と二重結合を交代する。等価な D_{4h} 構造が 2 つあることから環反転反応は 2 つあり、そ

れぞれが独立していることがわかる。また D_{2d} 構造 は 4 つ存在する。COT アニオン(C $_8H_8$)の安定構造 は D_{4b} 構造であり、これは中性 COT の反応における





遷移状態構造(*D*_{4h},*D*_{8h})と近い。そのためスペクトル中のピークは結合交代反応に帰属できると予想される。Linebergerらはスペクトル中の電子結合エネルギーが低くブロードなピークは COT の一重項基底状態、高エネルギー側の鋭いピークは COT の三重項状態であると帰属した。本研究

の目的はこれらのスペクトルを定量的に説明することである。

我々はこの反応について *ab-initio* 計算に基づくポテンシャルエネルギー曲面を中性 COT と COT アニオンについて作成し、量子波束計算によるフランクコンドン因子の算出からスペクトル シミュレーションを行った。COT 単分子反応を記述するためには、結合交代と2つの環反転を表 す座標が必要である。そのため *D*_{8b}構造の振動解析から得た基準振動を3つの座標として用いて ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。先の研究より CASSCF(8e,8o)が結合交代と環反転反応 のバリアの高さを正確に与えることが分かっているため^[2]、CASSCF(8e,8o)/cc-pVTZ を用いて計 算を行った。

Fig.2 にシミュレーションしたスペクトルと Lineberger らの実験スペクトルを比較した。ここ

では実験値の電子結合エネルギーを E_b 、理 論値を $E \ge U$ 、 $E_b = A + E$ を用いてスペク トルをシフトさせている。A値は 1.308 eV とし、シミュレーションスペクトルと実験 スペクトルの最も強いピークの位置を合わ せた。Fig. 2 よりスペクトルがよく一致して いることが分かる。ここで用いた 3 自由度 モデルはCOT単分子反応をリーズナブルに 記述することができると考えられる。

Fig. 3に3つのスペクトルピークに位置に 相当する波動関数の確率密度を示す。 Q_1 は 結合交代の反応座標、 Q_2 、 Q_3 は環反転の反 応座標に対応している。波動関数は E =-0.209 eVでは D_{4h} 構造付近に存在している が、E = -0.044 eV、E = -0.002eVでは D_{8h} 遷移状態付近にも広がり、 Q_1 方向にノード が現れていることが分かる。そのためこれ ら 3 つのピークは結合交代方向に沿った振 動準位に関連していると言える。このこと は Lineberger らの帰属が正しいことを示し ている。

三重項状態の結果については当日報告する。



Fig. 2 計算スペクトル(黒)と実験スペクトル(赤)



Fig. 3 スペクトルピークにおける波動関数の確率 密度 (Q₃=0)

文献

[1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, Science, 272 (1996) 1456.
[2] A. Schild, P. Paulus, J. Comp. Chem. 34 (2013) 1393.

パルス伝播効果を含めた最適制御シミュレーションの開発

(東北大院・理) 〇中島 薫、大槻 幸義、河野 裕彦

Development of optimal control simulation including

pulse-propagation effects

(Tohoku Univ.) OKaoru Nakashima, Yukiyoshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

[序] 最適制御法は、系を目的の状態に遷移させる最適なレーザー電場を変分法により導出する。 しかし、従来の最適制御法ではレーザーパルスの伝播効果はあまり考慮されてこなかった。その ため、パルスエネルギーの吸収や分散によるパルス変形が大きな場合には制御の達成度合いが著 しく低下する[1]。また近年、Bucksbaum らにより、ストークス光によって分子の特定の振動モ ードを励起する研究が報告された。この結果には、レーザーの自己位相変調が分子の非線形過程 の制御に重要な役割を果たしていると考えられるが、主要な機構は完全に解明されていない[2]。 これらの先行研究を背景として、本研究は、パルス伝播効果を陽に含めた最適制御シミュレーシ ョンの開発を行うことを目的とする。特に、レーザーパルスが分極相互作用を通して分子と非線 形に相互作用する系を取り扱う。

[理論] CO 分子の整列制御を例とする。レーザーの伝播方向をx軸、偏光方向を z 軸に取る。x=0 での直線偏光、周波数ω(= 800 nm)の入射パルスの複素包絡線関数をε(0,t)と表す。CO 分子を剛体回転子として近似する。ωが回転遷移の周波数に比べて非常に大きいため、ωの1周期に渡ってサイクル平均をとったハミルトニアンでCO 分子のダイナミクスが記述される。

$$H = B\hat{f}^2 - \frac{1}{4}\{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\cos^2\theta + \alpha_{\perp}\}\varepsilon(x, t)\varepsilon^*(x, t)$$
(1)

Bは回転定数、 \hat{J} は角運動量演算子、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ はそれぞれ分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成 分、 θ は分子軸とレーザー電場の偏光ベクトルのなす角である。分子はレーザーと分極相互作用の みを通して相互作用する。また、分子と電磁場からなる全系は以下の Maxwell-Liouville 方程式 に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) = [H,\rho(x,t)]$$
 (2)

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\varepsilon(x,t) = \frac{ikN}{\epsilon_0}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\mathrm{Tr}\left(\cos^2\theta\,\rho(x,t)\right)\varepsilon(x,t) \quad (3)$$

ここで、電場の包絡線は時空間的にゆっくり変化するという近似を用いた。伝播距離xに対して、 $\rho(x,t)$ は分子の密度演算子、kはレーザーパルスの波数であり、 ϵ_0 は真空での誘電率、Nは媒質の 密度を表す。COの分子軸をレーザーパルスの偏光ベクトルに平行に揃えることを制御目的とする。 制御目的の達成度合いを、全空間での積分を取った以下の汎関数で評価する。

 $F = \frac{1}{M} \int_0^M dx \operatorname{Tr} \left(\cos^2 \theta \, \rho(x, t_{\rm f}) \right)$ (4)

 t_f は制御の終時刻、M は媒質の長さである。(4)の汎関数に対して、分子と電磁場が(2),(3)式に従い時間発展することを拘束条件として、変分法により、最適パルスの設計方程式を得る。(2)のラ グランジュ未定乗数 $\xi(x,t)$ から、終時刻条件 $\xi(x,t_f) = \cos^2 \theta$ と運動方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\xi(x,t) = [H,\xi(x,t)] - \frac{2i\hbar k}{\epsilon_0}N\{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\cos^2\theta\}\mathrm{Im}\{\zeta(x,t)\varepsilon(x,t)\}$$
(5)

を得る。また、(3)のラグランジュ未定乗数 $\zeta(x,t)$ の境界条件 $\zeta(x,t_f) = \zeta(x,0) = \zeta(M,t) = 0$ と偏微分 方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\zeta(x,t) = \zeta(x,t)\frac{ik}{\epsilon_0}N\{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\operatorname{Tr}(\cos^2\theta\,\rho(x,t))\} + \frac{i}{\hbar}\operatorname{Tr}\{\xi^*(x,t)[-\frac{\delta H}{\delta\varepsilon},\rho(x,t)]\}$$
(6)

を同様にして得ることができる。実際のシミュレーションでは、(2),(3),(5),(6)を連立させて解く事 で、最適な入射パルスの包絡線ε(0,t)=-λζ*(0,t)を得る(λ:探索パラメータ)。これらは非線形の連立方 程式であるため、共役勾配法等での繰り返し計算を必要とする。なお、数値計算において、時間はCOの

回転周期 $T_{\rm rot} \equiv \frac{\hbar}{2B} \cong 8.7 \, \text{ps}$ を単位に表す。

[準備評価] 準備評価として、従来の最適制御法[3]により得られた $t_f = T_{rot}$ とした CO 分子の整列

制御の最適パルスを長さ約2mmの媒質に入 射した場合の伝播効果を見積もった。回転温 度0K,媒質の密度を10²⁴m⁻³と仮定した。結 果は図1,2のようになる。パルス波形はほと んど変化せず、従来の伝播を考慮しない最適 制御を用いても高い達成度合いを得られる ことがわかった。この結果は、媒質の密度を 変えても変化しない。これらのことから、非 共鳴回転ラマン遷移を通じてレーザーパル スと相互作用する媒質にパルスを伝播させ た場合、媒質から放出されるストークス光の 影響によりパルスは位相変調を受けるが、共 鳴媒質を通過する際の吸収や分散に比べて 極めて小さく、制御度合いは低下しないこと が確認された。

当日の発表では、上述の最適化アルゴリズム をメタノール分子の振動ラマンモードの選択 的励起に適用し、シミュレーション結果を発 表する予定である。

[1]N. Wang and H. Rabitz J. Chem. Phys. 104, 22 (1996)

[2]T. C. Weinacht *et al.*, *J. Phys. Chem.* A **103**, 10166 (1999)

[3] H.Abe and Y.Ohtsuki, *Phys. Rev A* **83**, 053410 (2011)





図2:各位置でのパルスの強度スペクトル

曲線座標を利用した二極小ポテンシャルを持つ分子の VSCF-CI 計算 (首都大学東京 理工学研究科) 〇岩瀬 響,橋本 健朗

VSCF-CI calculation of double well systems using the curvilinear coordinate (Tokyo metropolitan Univ.) OHibiki Iwase, Kenro Hashimoto

【序】近年、VSCF-CI 法が非調和振動解析に広く用いられている。この方法では一般に基準 座標を利用して振動モードを分割する。しかし、多極小ポテンシャルを持つ分子ではポテン シャル関数の振動モード間の結合が強く、精密な振動解析は困難である。本研究では、基準 座標を曲線座標に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標 Q_k は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, ..., Q_f)$ の二次交差項がゼロである ように定義される。また、一般にVの原点における一階微分係数がゼロになるように定める。

$$V(Q_1, \dots, Q_f) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f V_{kk} Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k,l,m=1}^f V_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots$$
(1)

fは振動自由度数、 V_{kk} 及び V_{klm} はポテンシャル関数の原点における二階、三階微分係数である。非調和項 V_{klm} が振動モード間の結合を表す。振動の Schrödinger 方程式は振動角運動量を無視すると式(2)のように表され、VSCF 法ではその解を単モード関数の積、式(3)で近似する[1]。

$$\left(\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f}\frac{\partial}{i\partial Q_{k}}g^{kl}\frac{\partial}{i\partial Q_{l}}+V\right)\Phi_{vib}=E\Phi_{vib} \qquad (2) \qquad \Phi_{VSCF}=\prod_{k=1}^{f}\phi_{k(Q_{k})} \qquad (3)$$

式(2)のg^{kl}は計量テンソルで、基準座標においては単位行列である。ポテンシャル関数の三次 交差項が存在する場合、VSCFの近似精度が悪くなる。そこで、本研究では式(4)で表される 曲線座標S_kを用いて振動モード間の結合が小さくなるような座標系を求めた。

$$Q_{k} = S_{k} + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^{f} Z_{lm}^{k} S_{l} S_{m}, \qquad Z_{lm}^{k} = 0 \ (k \neq l \cap l \neq m \cap m \neq k)$$
(4)

この曲線座標系 S_k の計量テンソルは、 S_k の一次式で近似すると対角行列になる。計量テンソルが対角行列である座標系において、ポテンシャル関数が(5)式のように表されると変数分離可能である場合がある。座標系 S_k において、(5)式が一次で成立する為には(6)式が必要であると分かった。

$V = \sum_{k=1}^{f} g^{kk} V_{k(S_k)}$	(5)	$Z_{ll}^{k} = -Z_{lk}^{l} = \frac{V_{kll}}{V_{ll} - V_{kk}} \ (k \neq l)$	(6)	$Z_{kk}^{k} = \sum_{l \neq k}^{f} Z_{ll}^{k}$	(7)
--	-----	---	-----	---	-----

ここで、調和振動数 V_{kk} , V_{ll} が縮重、擬縮重している場合は $Z_{ll}^{k} = 0$ とする。係数 Z_{kk}^{k} は式(5)の成立とは関係しない。そこで式(7)のように定め、曲線座標系 S_{k} への変換のヤコビアンの一階微分係数をゼロにした。

【結果】図1にNH₃分子の座標変換前後のポテンシャル曲面(PES)及びVSCFとVCIの波動 関数を示した。ポテンシャル関数はCCSD(T)/aug-cc-pvtzで計算して多項式に最小二乗フィッ トし、Watsonの振動ハミルトニアン[2]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。 NH 伸縮 S_1 と縮重伸縮モード S_3 は擬縮重しているとみなし、 $Z_{33}^1 = Z_{11}^3 = 0$ とした。VSCFの単 モード波動関数はDVR[3]を用いた。



図 1. (上) 左から、基準座標における NH 伸縮 Q_1 と傘反転 Q_2 の面上の PES 及び伸縮の基音 振動の VSCF、VCI 波動関数。(下) 左から、曲線座標における NH 伸縮 S_1 と傘反転 S_2 の面上 の PES 及び伸縮の基音振動の VSCF、VCI 波動関数。

NH₃分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標系においてはこの二つの極小を結ぶ PES の 谷線は Q_1, Q_2 面上で大きく曲がっている。この為に NH 伸縮と傘反転に大きいモード結合があ り、VCI 波動関数は VSCF 波動関数に比べ谷線に沿って大きく歪む。一方、曲線座標におけ る傘反転の軸 S_2 は基準座標における PES の谷線に近く、二つの極小点がほとんど S_2 軸上に乗 る。この為 VCI 波動関数の歪みは小さくなり、VSCF でも良い近似となる。

NH3 分子の曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF 及び VCI の振動数の計算結果を表1に示した。基準座標を用いると VSCF の傘反転の振動数は 50%以上の非常に大きい誤差を生じる。曲線座標を用いる事で著しく改善し、誤差は 10%以内に収まった。他のモードの基音振動数は VSCF レベルでも誤差およそ 3%以内であり、曲線座標系の有用性を示している。

		宙殿	基準座標		曲線座標			
		天歌	VSCF		VSCF		VCI	
トンネル分裂		0.793	0.020		0.468		0.567	
傘反転	v_2^+	932.43	1473.84	58.1%	997.98	7.03%	964.29	3.42%
	v ₂	968.12	1475.18	52.4%	1021.59	5.52%	990.34	2.29%
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1.32%	1652.01	1.58%	1630.27	0.25%
	v_4^-	1627.37	1647.76	1.25%	1652.48	1.54%	1631.16	0.23%
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	-3.86%	3388.39	1.57%	3339.72	0.11%
	v ₁	3337.11	3207.36	-3.89%	3388.86	1.55%	3340.96	0.12%
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3.24%	3547.02	3.00%	3454.12	0.30%
	v ₃	3443.99	3555.15	3.23%	3547.49	3.01%	3457.01	0.38%

表 1. NH3分子の振動数(cm⁻¹)

【参考文献】

[1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. 107(24), 22 (1997)
[2]James K. G. Watson, Mol. Phys. 15(5), 479 (1968)

[3]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 43, 1515 (1965)

マイクロ波パルスによる量子演算の実装のための縮約ダイナミクス最適制御 (東北大院・理) 新井健太,〇大槻幸義

Reduced-dynamics optimal control for implementing quantum gates with microwave pulses

(Tohoku Univ.) Kenta Arai, OYukiyoshi Ohtsuki

【序】量子重ね合わせ状態を積極的に利用する量子技術は,量子シミュレータが製品化され るなど一段と重要性を増している。一方,究極のゴールの1つである量子コンピュータに関 しては,様々な系が量子ビットの候補として提案され,精度やデコヒーレンスなど基本的な 性質が研究されている。課題の1つに量子ビットの増加に伴うスペクトルの複雑化があげら れる。すなわち,高精度でのユニタリ変換の実現に向けたチャレンジである。そのため実験 に加え,実装シミュレーションによる演算の評価が重要になっている。特に,最適制御法は 汎用的な手法であり,分子を利用した量子ビットを中心に種々の系に適用されている。

全量子ビットにおいて,特定の量子ビットSに対するユニタリ変換 Ws を実行するパルスを 考える。なお,系S以外の周辺の量子ビットに関しては,パルス設計に影響を与える量子ビ ット(系Bとよぶ)だけを考えることにする。実際の演算は,パルス照射下でのユニタリな 時間発展演算子で実現される。最適制御法では,時間発展演算子と目的の演算の差が最小に なるようにパルス設計を行う。しかし,系Sと系Bは互いに相互作用しており,時間発展演 算子は系Sと系Bの部分に分割することはできない。一方,演算 Ws は系Sにのみ作用する。 両者が作用する空間の次元の違いを埋めるために,従来法では系Bに作用する演算 W_Bも陽 に導入する。結果として,全系に対する変換 W= W^S⊗W^B(直積)を考慮することになり,量 子ビット数の増加に伴い指数的に計算量が増加してしまう。すなわち,従来法にはスケーラ ビリティに問題があった。

本研究では、スケーラビリティの問題を解決するために、系SとBの時間発展を縮約ダイ ナミクスで記述することを提案する。これにより部分系(系S)の空間内で、Wsのみに着目 したパルス設計が可能になり、スケーラブルな実装シミュレーションができる[2]。具体例と して、光格子中に捕捉された冷却 KCs分子(回転状態)[3]を用いるスケーラブルな量子コン ピュータに適用する。実際の分子パラメータを用いたミリ秒シミュレーションにより、整形 パルスにより高精度の演算が可能であることを示す。

【理論】説明を簡単にするために全量子ビットは系S+Bからなるとする。縮約ダイナミクスを記述するために密度演算子形式を用いる。リウヴィル空間表示を用いて全系の時間発展演算子をG(t,0)で表す。系S,系Bに対する演算を別々に取り扱うためには、着目する演算を直積 W= W^S & W^B ではなく和で表す必要がある。そのため全系の時間発展演算子において、系B(系S)の自由度に関するトレース(対角和)をとり、系S(系B)の縮約時間発展演算子でもふBの初期状態 $|\rho_B^0\rangle$ に依存してしまうことである。この依存性を除くために我々は、縮約時間発展演算子の組 $\{G_{m_B}^S(t,0) = \langle \langle 1_B | G(t,0) | m_B m_B \rangle \rangle$

用いることを提案する[2]。ただし、状態 $|m_B\rangle$ は系Bの量子ビットの論理基底を表す。同様に、系Bに関する縮約時間発展演算子の組 $\{G^B_{m_s}(t,0)=\langle \langle l_s | G(t,0) | m_s m_s \rangle \rangle \}$ も導入できる。

系S,系Bそれぞれに対する時間発展の記述法が決まったので、それぞれの演算 Ws と W_B を実行するパルスを別々の最小化問題として設計できる。ただし、従来法とは異なり非ユニ タリな時間発展を取り扱う必要があるので我々の開発したシミュレーションアルゴリズムを 適用した [4]。

【結果】光格子中に捕捉された冷却 KCs分子(回転状態)[3]を例に報告する。KCs分子を剛体回転子でモデル化する。光格子中に捕捉された分子を個別に操作するため、不均一な静電場を印加する。静電場中での回転基底・最低励起状態を論理基底|0〉,|1〉とする。3量子ビットを考え、中央を系S両端の2量子ビットを系Bとみなす。本要旨では典型例として、系Sにはアダマール変換、系Bは自由時間発展(パルスの影響を積極的に除く)を紹介する。なお、静電場印加に伴う隣接量子ビット間のシュタルク・シフト差および隣接量子ビット間相互作用が~136 kHz および~1 k Hz になるよう光格子間距離を選んだ。



演算時間として 735 μs を仮定した。これは量子ビット 間相互作用の逆数から見積られる時間に近い値である。こ のような長時間ダイナミクスをシミュレーションするた めにパルスそのもではなく包絡線設計の方程式に変換し てから最適制御問題を解いた。図1(a)に包絡線の実部・ 虚部を,(b)に包絡線から導かれるパルスを示した。非常 に簡単な形のパルスが最適解として得られた。演算誤差 を見積ると論理基底に依らず,いわゆる閾値である 10⁴ 以下に抑えられている。また,系Bの分布もほぼ完全に 自由時間発展に従っている(誤差は5×10⁻⁵以下)。

図 1:アダマール変換を実行する(a) 最適パルスの包絡線, (b) (a)から求め た最適パルス, (c) 初期状態が論理基 底 |0) の場合の分布の時間変化。

詳細は当日報告するが,演算時間をこの半分程度350 μsにすると,非常に複雑なパルスが得られる。これは, 量子ビット間相互作用により論理基底が隣接基底に非 局在化しているためである。すなわち,局在した結果 を得るには,複雑な重ね合わせ状態を生成する必要が ある[2]。

【参考文献】

- [1] J. P. Palao and Kosloff, Phys. Rev. Lett. 89, 188301 (2002).
- [2] K. Arai and Y. Ohtsuki, submitted.
- [3] D. DeMille, Phys. Rev. Lett. 88, 067901 (2002).
- [4] Y. Ohtsuki, New J. Phys. 12, 045002 (2010).

AIOのD² Σ⁺—A² Π 遷移の理論バンド強度分布における

電子遷移モーメントのR依存効果

(無所属) 〇本城信光

R dependence effect of electronic transition moment on theoretical band strength distribution for $D^2 \Sigma^+ - A^2 \Pi$ transition of AlO

(no affiliation) ONobumitsu Honjou

【序】AIO 分子の $D^2 \Sigma^+ v' - A^2 \Pi v''$ 遷移では核間距離 Rの変化にともない電子遷移モ ーメント関数 $\mu(R)$ が変動する。この変動が D-A 遷移のバンド強度分布に及ぼす影響は明 らかでない。 D-A 遷移のバンド強度分布における電子遷移モーメントの R 依存の効果を非 経験的計算の結果をもとに調べた[1]。

D—A 遷移では 11 バンドが既観測である。それらの D 状態の振動量子数は v'=0-5 である。我々の計算によればバンド強度の大きいほうから 10 個のバンドのうち 5 個が未観測である[1,2]。それらの v'は 8、9、11、13 のいずれかであり、 $D^2 \Sigma^+$ の二重井戸のエネルギー障壁 近くの準位である。このエネルギー障壁は 4.0a。付近での $F^2 \Sigma^+$ との交差回避で生じる[3]。 4.0a。付近では μ (*R*)は humpをもつ。電子遷移モーメントの *R* 依存はエネルギー障壁近くの v'に関係するバンドのバンド強度に影響を及ぼしているのかもしれない。この *R* 依存の効果 を中心に吟味した。

【方法】分子振動計算、振動波動関数の重なり積分の計算、電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、および $\mu(R)$ に関する D² Σ^+ 状態(振動量子数 v')とA² П状態(振動量子数 v'')との 間の遷移行列要素 $\mu_{v'v'}$ の計算には、以前[4,5]に用いたのと同じ方法を用いた。配置間 相互作用計算と $\mu(R)$ 計算には ALCHEMY II プログラムシステム[6]を用いた。

【結果と考察】(1) バンド強度分布における電子遷移モーメントの R 依存の効果を調べる 対象として、v"-プログレッションの Franck-Condon 因子 (FCF) 極大を与えるバンド(以下、 FCF 極大バンドと略)を選んだ。これらのバンドは FCF 分布とバンド強度分布をともに代表 する。

比 $r_{v'v''}$ は、v'=8、9、11-18 の $r_{v'v''}>1$ (<1)の FCF 極大バンドに対して 1.276-1.559 (0.619-0.841)を与える。

(2) 比 $r_{v'v''}$ を遷移行列要素のモデル[5]を用いて分析した。このモデルでは各バンドのバンド強度決定に重要な R域をそのバンドの R-centroid で代表する。そのうえで、バンドの遷移行列要素をそのバンドの R-centroid における電子遷移モーメント $\mu(R_{v'v'})$ と重なり積分 $\eta_{v'v''}$ の積で表す: $\mu_{v'v''}^{\text{model}} = \mu(R_{v'v'}) \times \eta_{v'v''}$ 。このモデルは 0-0 バンドを基準とする比を $r_{v'v''}^{\text{model}} = [\mu(R_{v'v'})/\mu(R_{00})]^2$ で与える。モデルから見積もった比をもとに、バンド強度分布における電子遷移モーメントの R依存効果の説明を試みた。

(参考文献)

- [1] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 1054 (2015) 1.
- [2] 本城信光, 第5回分子科学討論会, 2P117 (2011).
- [3] N.Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.
- [4] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 978 (2011) 138..
- [5] N.Honjou, Comput. Theor. Chem. 1027 (2014) 186.
- [6] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfield, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.

1P088 複雑分子系の異性化反応ネットワークに埋め込まれた時間階層構造の解読

(1北大 生命科学院,2北大 理,3北大 電子研,4埼玉大情報メディア基盤センター)

<u>○永幡 裕¹</u>, 前田 理², 寺本 央^{1,3}, Chun-Biu Li³, 堀山 貴史⁴, 武次 徹也² 小松崎 民樹^{1,3}

Deciphering timescale hierarchy in reaction networks

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.², Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.³, Information Technology Center, Saitama Univ.⁴)

<u>○Yutaka Nagahata</u>¹, Satoshi Maeda², Hiroshi Teramoto^{1,3}, Chun-Biu Li³, Takashi Horiyama⁴, Tetsuya Taketsugu², Tamiki Komatsuzaki^{1,3}

【序】化学反応は分子構造の変化や結合乖離、電子状態の変化を通して理解されてきた。分子構造の変化はポテンシャルエネルギーベイスン(以下ベイスンと略記)間の遷移とするのが遷移状態理論に基づく記述である。近年開発された反応経路自動探索アルゴリズムは、この構造変化を素反応とした複雑な異性化反応ネットワークの第一原理計算による抽出を可能とした[1]。しかしながら、高々数原子分子であっても百数十の分子構造、数百の素反応とした反応ネットワークが得られていると報告が複数されており[2]、得られたネットワークから直接系を理解するのは困難が想定される。他方で、実験を通して複雑な異性化反応ネットワークを得ることはほとんど無い。例えば、早い反応は見えなくなり複数のベイスンが1つの状態として見えている超状態となる状況が考えられる。我々は、観測の解像度に応じた見え方の階層[3]を可視化することが、第一原理計算と実測結果を橋渡しし、分子系のより体系的な理解が深まるのではないかと考えた。本研究では、平衡状態における超状態間の"往来が最小"となるネットワーク上の遷移状態を定義し、その階層的な関係を解析した。

【理論】多段階で逐次的に反応が起きる場合、律速段階 に着目することが多い。こうした考えに基づき Krivov, Karplus[4]はネットワーク上の律速段階:始態・終状態を 指定した際の「反応速度の総和」が最小となるネットワー クの二分割を元に可視化する手法を提案した。しかしな がらこの手法では、分割した際の境界の反応速度のみ に着目しているため、超状態の"広さ"が考慮されていな かった。我々は「反応速度」に代わり、平衡状態における 超状態間の"往来が最小"となるネットワークの遷移状態 を正・逆反応の「反応速度定数」により定義した。

$\partial \operatorname{argmin}_{S \subset \mathcal{V}} [\max\{k[S|S^c], k[S^c|S]\}]$

Vは全状態、Sはその部分集合で超状態候補、 $k[S|S^c] = \sum_{i \in S, j \in S^c} k_{ij} [X_j] / \sum_{j \in S^c} [X_j] ([X_j] は状態jの濃$ $度、<math>k_{ij}$ はjからiへの反応速度定数)は $S^c(Sを除くVの集$ 合)からSへの反応速度定数、 $\operatorname{argmin}_{S \subset V} f(S)$ はf(S)が最 小となるS、 ∂S はSと S^c との間にある TS の集合に相当。





【結果と考察】我々は、計算レベル CCSD(T)/jun-cc-pVTZ//M062X/6-311+G(2d,p)で C₅H₈O の Claisen 転位反応における平衡点と鞍点上の構造を求め、得られた異性化反応ネットワークに対して 「反応速度定数」を元に遷移状態を抽出し、その結果を数値的に求めた超状態の速度定数、律速 段階の速度定数並びに、迅速平衡近似と比較した(図2)。数値結果と我々の結果は高精度で一致 し、律速段階は前指数因子、活性化エネルギー共に合わず、迅速平衡近似では前指数因子が大き く異なった(詳細は講演で述べる)。律速段階に着目した近似は1ステップで反応が進行するとした 仮定をおいているのに比べ、我々は超状態内の広さを考慮したため、超状態内でのふらつき、つま りエントロピー的な補正をしたことが前指数因子の補正と対応すると考えられる。



階、赤は迅速平衡近似。



さらにネットワーク内の性質を調べるため、得られた超状態それぞれに対して、速度定数から遷移状態を求める操作を繰り返し行い、時間階層構造を得た(図3)。特筆すべき点として、超状態 1-5, 6-10, 11-15, 16-23 において分子が類似した部分構造をとっていることが確認され特に 1-5, 6-10 は*n*-π 共役によって安定化していることが示唆された(図4分子構造上の灰色部分)。得られた階層構造の 数値的な妥当性については紙面の都合上割愛し、講演中に述べる。



図4 CsHsO クライゼン転位反応の異性化反応ネットワークと開発したアルゴリズムを用いた解析結果の概略

【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013)
- [2] http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/
- [3] T. Sultana, et al., J. Chem. Phys. 139, 245101 (2013)
- [4] S. V. Krivov and M. Karplus, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 101, 14766 (2004)

遷移金属錯体のマトリックス振動分光における
 特異的希ガス効果の理論的解明(2)
 (北大院理¹, 理研²) 小野ゆり子¹、八木 清²、武次徹也¹

Theoretical study of the rare gas matrix effects in vibrational spectroscopy of transition metal complexes (2) (Hokkaido Univ., RIKEN) Yuriko Ono, Kiyoshi Yagi, Tetsuya Taketsugu

【序論】 我々はこれまで、M-CO (M = Ni, Pd, Pt) について高精度 ab initio 計算と非調和振動計 算に基づきポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動準位を求め、マトリックス赤外分光 法による測定結果との比較を行ってきた。その結果、伸縮振動モードの振動数v(M-C), v(C-O) の計算値は実験値と良い一致を示すが、変角振動モードの振動数v(M-C-O)の計算値は NiCO で約 10%、PdCO, PtCO で約 55% 実験値を過小評価した。この不一致の原因を模索する過程 で Ar-NiCO に対する量子化学計算を行ったところ、Ar が NiCO に約9 kcal/mol のエネルギー で結合し、Ni-C-O変角振動数が約10%青方遷移して実験値と良い一致を示すことを見出した [1]。PdCO, PtCOも同様にArと化合物を形成して変角振動数が10%程度シフトするが、依然 として実験値は計算値の約2倍となる結果が得られた[2]。一方、岡林らは2011年にmmW(光 源変調型マイクロ波分光器)により NiCO, PdCO, PtCO の変角振動の振動数を測定し、PdCO, PtCO についてはそれぞれ 270, 412 cm⁻¹と報告している[3]。高精度 ab initio 計算による報告値 は岡林らの実験値に極めて近く、希ガスマトリックス中での測定値が何を測っているのかを 明らかにする必要がある。この現象を理解するために、高精度 ab initio 計算により得られる ポテンシャル曲面から、振動 SCF (VSCF) 法及び振動 Configuration Interaction (VCI) 法を用 いて振動数と強度を求めることにした。昨年の討論会において、VCI の結果を報告している が、強度異常の現象について更に解析を進めたので、ここに報告する。

【計算】PtCO, PdCO, Ar-PtCO, Ar-PdCO 分子に対して CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルで構造最 適化及び基準振動解析を行い、続いてポテンシャル曲面を作成して、非調和性・モード間カ ップリングを考慮した VSCF/VCI 計算を行った。振動スペクトルの強度算出に関しては双極 子曲面が必須であるが CCSD(T)レベルの計算は困難であるため、同じ座標でレベルを CCSD に落として計算を行った。VSCF/VCI 計算では基準振動の 3 モードカップリングまでを含め たところ、VSCF 方程式を解く上で必要となる核座標の grid の総数は 3 原子分子で約 4600 点、 4 原子分子で約 37000 点となった。すべての grid で電子状態計算を行い、得られたエネルギ ー及び双極子モーメントを用いて振動準位ならびにスペクトル強度を計算した。また、各対 象分子に対し、振動準位のエネルギー差から基本振動数、倍音、結合音を求めた。電子状態 計算には MOLPRO2012 を用い、grid 生成および VSCF/VCI 計算には八木が開発した SINDO プログラムを用いた。

【結果】VCI 計算より得られた PtCO, Ar-PtCO の振動スペクトルおよび Ar マトリックス単離実験で測定された PtCO の振動スペクトルを Figure に示 す。Pt-C-O 変角振動の振動数について、 基本振動数は 412 cm⁻¹、倍音は 825 cm⁻¹となったが、強度について倍音は 基音の約 2/3 であり、倍音の強度とし ては異常に大きい。Ar-PtCO の場合、

基本振動数v(Pt-C-O)は 454 cm⁻¹と



Figure. IR spectra of PtCO and Ar-PtCO by VCI method.

10%程度青方遷移したが、同時に強度が非常に弱くなり、一方倍音準位は 911 cm⁻¹と計算されたが、その強度は基音の約 4000 倍と非常に大きくなった。倍音の振動数は、Ar マトリックス分光実験で PtCO のv(Pt-C-O)として報告された 916 cm⁻¹とも近く、実験では Ar-PtCO に由来する変角振動の倍音準位が観測されたと推定される。CI 係数から判断すると、ArPtCO の 2v(Pt-C-O)には他の振動準位からの混合は見られず、フェルミ共鳴ではないことが確認された。Pt-C-O 変角振動の基音と倍音の強度異常の原因を探るために、各基準座標に沿った双極子モーメントを調べた。一般に、振動状態が $n'' \rightarrow n'$ と遷移した場合の吸収係数及びその (μ_X) n_{0} , 成分は次式で表される。

$$B_{n^{n}n^{n}} = \frac{8\pi^{3}}{3h^{2}} \left[\left| \left(\mu_{X} \right)_{n^{n}n^{n}} \right|^{2} + \left| \left(\mu_{Y} \right)_{n^{n}n^{n}} \right|^{2} + \left| \left(\mu_{z} \right)_{n^{n}n^{n}} \right|^{2} \right] , \quad \left(\mu_{X} \right)_{n^{n}n^{n}} = \int \psi_{n^{n}} \mu_{X} \psi_{n^{n}} d\tau$$

各振動モードの遷移強度について調べたところ、Ar が PtCO に結合することにより(µx)n'n'は 1/100 程度に減少することが確認され、これが希ガスの結合により変角振動の強度が著しく減 少する直接の原因であることがわかった。解析の詳細は当日発表する。

【参考文献】

[1] Y. Ono and T. Taketsugu, Chem. Phys. Lett., 385, 85 (2004).

[2] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, Chem. Phys. Lett., 484, 139 (2010).

[3] T. Okabayashi, T. Yamamoto, E. Y. Okabayashi, and M. Tanimoto, J. Phys. Chem. A, 115, 1869 (2011).

オルトフェニレン分子の電子励起状態 (日女大・理)〇深堀 菜穂,峯木 夏帆,平岩 千明,村岡 梓

Electronic excited states of ortho-phenylene molecules (Japan Women's Univ.) ONao Fukabori, Kaho Mineki, Chiaki Hiraiwa, Azusa Muraoka

【序】螺旋分子が有する光学活性モードの反転機能を解明し応用することで,分子スイッチ や分子マシーンなどの実現に向けた,螺旋構造の反転過程の時間スケールを制御できる超分 子錯体が注目されている.本研究では,*ab initio* MO 計算を用いて,螺旋分子が有する様々な 基礎物性(光学活性モード)を明らかにし,さらに分子論的観点から螺旋反転反応ダイナミ クスに着目することにより,新規な有機エレクトロニクスへの展開を目的とする.

我々が着目しているオルトフェニレン誘導体分子(以下 OP 分子)は push-pull 型分子であ ることから,光励起により分子内電荷移動を起こすことが考えられる.そこで,新規な光応 答機能材料としての可能性を考え,励起状態の性質を調べることを目的とする.

有機青色 LED は、高い三重項エネルギーを必要とするため、量子効率を高めるためには、 高い三重項エネルギーをもつホストマテリアルの開発が重要である.たとえば、カルバゾー ル、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンといった、高い三重項エネルギーをもつ物質が注 目されており、近年、OP 分子を添加したカルバゾールが≈ 2.5 eV に 3 重項状態を持つことか ら、有機物質青色 LED のホスト物質の新規物質、光機能発現物質への展開・開発が行われて いる[1-3].そこで本研究では、ホストマテリアルの開発を目指し、オルトフェニレン分子の 励起状態の物性特性に着目した.

【オルトフェニレン誘導体分子】

螺旋構造を持つ OP 分子は, UV-Vis 法, 円偏光二色性分光法, *ab initio* 計算[4, 5, 6]によって, 反転障壁エネルギーが他の螺旋分子が数 kcal/mol に対し≈ 15 kcal/mol と大きいのにもか

かわらず,タイトな螺旋構造を形成し溶液中で迅速な螺旋反転 を繰り返す. DFT 計算を用いて OP 分子の螺旋構造の基本最少 構造である4量体(以下4-OP)の螺旋反転反応経路の解明した. オルト位の複数のベンゼン環が π - π 相互作用により高次構造を 構築し,タイトな螺旋構造を形成しながら数個の局所構造及び 遷移構造を経由することで,活性化エネルギー的に反転反応を 起こし得る螺旋反転経路を突き止めた.このことにより,OP 分 子は π - π 相互作用によって高密度に組織化し,含まれる多数の 電子の再配置を繰り返しながら構造変遷すること, π 電子の出 し入れによって制御可能である「螺旋分子」であると提案した.

【オルトフェニレン誘導体分子励起状態】

図1は4量体4OP-H分子のB3LYP/6-31G(d)レベルで計算した 吸収スペクトルである. Hartley グループによる実験報告(図1 上段)と比較すると、よく再現できていることより今回はこの 汎関数で議論を続ける.

図2に励起状態オルトフェニレン分子の吸収スペクトルと分



4 量体オルトフェニレンの 吸収スペクトル(上段:実 験値[4], 下段:計算値 B3LYP/6-31G(d)レベル) 子軌道を示す. 末端を電子求核基である NO₂ で置換 した 4OP-NO₂ 分子に着目する. 4OP-NO₂ 分子は, (4A) \rightarrow (TS1) \rightarrow (4B) \rightarrow (TS2) \rightarrow (4C) \rightarrow (TS3) \rightarrow (4A')と, 形を変えて複数の遷移構造と局所構造を経 て反転反応する[6]. この経路に従い,各構造の励起 状態を計算した. 基底,励起状態間で構造の大きい 変化は見られない. 分子軌道をみてみると,局所安 定構造の HOMO は,中心の 2 分子に. 遷移構造の HOMO は,隣接する芳香環同士のねじれが解けた 2 分子に局在化している. いずれの構造においても, LUMO は末端に局在化している.

各構造の吸収スペクトルの形状において、 ≈ 200 ~ 350 nm に吸収スペクトルを持ち、2 分子に局在 した軌道から末端分子に局在した軌道へ励起が見 られた.中でも TS2 が特異である.また、最も強い 振動子強度について解析すると、TS2 のみ分子内電 荷遷移が確認できた.TS2 のエネルギーは、遷移構 造の中で一番安定である.次にこれらの基底状態、 励起状態のエネルギー準位を示す(図3).励起状態 のエネルギー準位は、基底状態と異なり、4C とね じれが開いた構造が最安定構造であること、反転経 路が非対称である.つまり、基底状態と励起状態と では反転経路が異なること、非対称に反転すること が予想される.



図3 基底状態と励起状態のエネルギー準位

[1] D. R. Lee, C. W. Lee, J. Y. Lee, J. Mater. Chem., 2014,
2, 7256 [2]C. W. Lee, Y. Im, J-A.Seo, J. Y. Lee, Chem.
Comm., 2013, 49, 9860 [3] Y. Agata, H. Shimizu, J. Kido,
Chem. Lett., 2007, 36, 316 [4] S. M. Mathew, C. S Hartley,
Macromolecule, 2011, 44, 8425 [5] E. Ohta, H. Sato, S.
Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M.
Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K.
Yamashita, T. Aida, Nature Chem., 2010, 3, 68 [6] A.
Muraoka, Chem. Phys. Lett., 2013, 582, 44.



 $(4A) \rightarrow (TS1) \rightarrow (4B) \rightarrow (TS2) \rightarrow (4C) \rightarrow (TS3) \rightarrow (4A') と形を変えて、複数の遷移構造と局所構造を経て、反転反応する.$

ポリインの π_{g} + π_{u} 結合音吸収強度のローカルモード描像による理論解析

(慶大院¹・東工大院²) ○露木雅文¹、金森英人²、藪下聡¹

Theoretical analysis of $\pi_g + \pi_u$ combination bands of polyynes using local-mode model (Keio Univ.¹, Tokyo Tech.²) OMasafumi Tsuyuki¹, Hideto Kanamori², Satoshi Yabushita¹

【序】 直線分子ポリイン H-[C=C]_n-Hは宇宙空間に おける様々な有機物の前駆体と予想されるが回転遷 移が禁制のため、その観測のために振動遷移に関 する情報は重要である。特にポリインの $\pi_{g}+\pi_{u}$ 結合音 の吸収強度は、他の基音と同程度の値を示し、さら に炭素鎖長 n に応じて増加すると実験的に知られて いるが、その系統的な理解は得られていない。本研 究ではローカルモード描像の CCH 変角振動を用 い、この結合音の吸収強度の n 依存性を論じる。



【理論と計算方法】[2.3,4]

$$\begin{split} &\pi_g + \pi_u 結合音吸収は, 直線分子 (D_{\infty h} 点群) ポリインの \pi_g 変角振動と \pi_u 変角振動の同時基音励起による。 そ$$
 $の積分吸収強度[km/mol 単位]は<math>A_{\pi_g + \pi_u} = 2.51 \tilde{v}_{\pi_g + \pi_u} \left| < \phi_{\pi_g}^{\nu=1} \phi_{\pi_u}^{\nu=1} |\mu| \phi_{\pi_g}^{\nu=0} \phi_{\pi_u}^{\nu=0} > \right|^2$ であり, $\pi_g + \pi_u$ 結合音の 吸収波数 $\tilde{v}_{\pi_g + \pi_u}$ [cm⁻¹単位]と遷移モーメント< $\phi_{\pi_g}^{\nu=1} \phi_{\pi_u}^{\nu=1} |\mu| \phi_{\pi_g}^{\nu=0} \phi_{\pi_u}^{\nu=0} >$ [Debye 単位]を計算すれば良い。

基準振動解析では $\tilde{v}_{\pi_g+\pi_u} = \tilde{v}_{\pi_g} + \tilde{v}_{\pi_u}$, 遷移モーメントは $\pi_g \ge \pi_u$ の振動波動関数の積から計算できる。波動関数の対称性は $\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$ であり, 光学活性な Σ_u^+ にはz(分子軸方向成分)が属するので, μ_z のみが遷移モーメントに寄与する。そこで, 基準座標 $Q_{\pi_g} \ge Q_{\pi_u}$ で μ_z を展開すると

$$\mu_{z}\left(Q_{\pi_{g}},Q_{\pi_{u}}\right) = \frac{\partial\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{g}}}Q_{\pi_{g}} + \frac{\partial\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{u}}}Q_{\pi_{u}} + \frac{1}{2}\frac{\partial^{2}\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{g}}^{2}}Q_{\pi_{g}}^{2} + \frac{1}{2}\frac{\partial^{2}\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{u}}^{2}}Q_{\pi_{u}}^{2} + \frac{\partial^{2}\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{g}}\partial Q_{\pi_{u}}}Q_{\pi_{g}}Q_{\pi_{u}} + \cdots = \frac{\partial^{2}\mu_{z}}{\partial Q_{\pi_{g}}\partial Q_{\pi_{u}}}Q_{\pi_{g}}Q_{\pi_{u}}$$

とQ_{ng}とQ_{nu}の積を含む項のみ非ゼロであるため,基準座標では2次元以上のポテンシャルエネルギー関数(PEF) と双極子モーメント関数で振動状態計算を行う必要がある。本研究では GAMESS プログラムで電子状態計算 に B3LYP/6-311++G(3df,3pd),振動状態計算に PT2-VSCF(Vibrational Self-Consistent Field)法を用いた。

一方,振動座標をユニタリ変換し,炭素鎖の左端と右端のローカル CCH 変角振動q_l, q_rを振動座標とすると

$$\mu_z(q_r,q_l) = \frac{\partial \mu_z}{\partial q_r} q_r + \frac{\partial \mu_z}{\partial q_l} q_l + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l + \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r q_l + \dots = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l^2 + \dots$$

 $q_r \wedge q_l c$ 単独で含む項のみが非ゼロの値となる。また,振動波動関数は $\phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} \simeq \psi_r^{v=2} \psi_l^{v=0} - \psi_r^{v=0} \psi_l^{v=2}$ と倍音ローカル変角振動で近似できる。炭素鎖両端のローカルな CCH 変角($q_l \ge q_r$)は縮重しているため、ローカルモード描像では 1 次元振動問題として $\pi_g + \pi_u$ 結合音を扱える。振動座標が 2 次元の VSCF 法よりも 1 次元のローカルモード計算のほうが計算コストおよび精度の両面で有利である。本研究では電子状態計算に Gaussian09 RevD.01 の B3LYP/6-311++G(3df,3pd)を用い、ローカルモード計算を Grid 法で行った。

【結果と議論】

ローカルモード計算の結果は実験値の傾向をよく再現(図 2 参照)し, PT2-VSCF よりも良い結果といえる。ローカルモード計算では炭素鎖長 n に対して波数は 1214 [cm⁻¹]に収束し, 吸収強度は線形的に増大する。





波数が n に対して収束傾向にあるのは、qに関する PEF が CCH 周辺の局所的な構造だけに依存するためである。一方、n に対する吸収強度の線形性は $\mu_z(q)$ に基づく。 $\mu_z(q)$ はほぼ 2 次関数で近似でき(図 3 参照)、その 2 次の係数 M_2 は $-\sqrt{n}$ に比例する(図 4 参照)。これが吸収強度の線形性の原因である。



図 4 を説明するため、AIMAll プログラム^[9]で Bader の AIM (Atoms in Molecules) 法^[10]による Atomic Dipole $\mu_{z,a}(q)$ と Atomic Charge Dipole $\mu_{z,c}(q) \sim 0$ 分割 $\mu_z(q) = \mu_{z,a}(q) + \mu_{z,c}(q)$ を行った(図 5)。 $\mu_z o n$ 依存性 は原子電荷に基づく双極子モーメントである $\mu_{z,c}$ に主に由来する。これは、nの増加に応じて HOMO-LUMO エネルギー差が減少し、核座標変化への応答として電子密度が歪みやすくなること、また炭素原子数の増加に 伴い移動可能な電子数の増加を反映した結果と考えられる。

従来,ローカルモード描像は主に XH の倍音伸縮振動に用いられてきたが,以上のように倍音変角振動に も有用な情報を与えることが本研究で分かった。





1P092 水溶液中におけるグルコシドの熱分解反応の理論的解析

(千葉工業大学) 〇安藤 祥樹, 尾上 薫, 山本 典史

Theoretical Study of Thermal Degradation of Glucoside in Water (Chiba Institute of Technology) • Yoshiki Ando, Kaoru Onoe, Norifumi Yamamoto

背景

グルコシド類は、植物性バイオマスの主成分であるセルロースを高温で熱分解して得られ る生成物である。グルコシド類をさらに熱分解するとレボグルコサンが生成される:



Methylglucoside

Levoglucosan

レボグルコサンは抗生物質やバイオプラスチックの原料などに用いられる有用な物質である ため、その生成過程は天然資源利用における重要な課題として注目されており、多数の研究 成果が報告されている。たとえば Hosoya らは、孤立系における量子化学計算および調和近 似に基づき、レボグルコサンの生成に伴うエネルギー変化を解析している[1]。しかし、 水溶液中におけるグルコシドの反応過程については、これまでのところ、詳細なメカニズム が明らかになっていない。

本研究では QM/MM 自由エネルギー摂動(Free Energy Perturbation; FEP)法 [2] に基づき, 微視的溶媒効果を考慮する解析手法を用いることで, 水溶液中におけるレボグルコサンの生成反応についての理論的解析に取り組んだ。

方法

量子化学計算およびストリング法 [3] を用いて、メチルグルコシドからレボグルコサンが 生成する反応過程について、最小エネルギー経路(Minimum Energy Path; MEP)を決定し た。量子化学計算には DFT-B3LYP/6-31G(d,p) 法を用いた。始状態と終状態の最適構造をそ れぞれ求めた後、両者を繋ぐ経路を16の離散点で表し、ストリング法にしたがって次の手 順を繰り返すことでMEPを探索した:1)各点でエネルギー勾配を求め、forceの方向と大 きさにしたがって適度に動かす、2)各点を等間隔に揃える。量子化学計算には Gaussian 09を用いた。ストリング法には in-house で実装したプログラムを用いた。

MEP に沿った自由エネルギー変化はQM/MM-FEP 法を用いて算出した。溶液中における
 反応系として、1個の溶質分子を QM 領域、2863個の水分子を MM 領域(Amber 力場)と
 する QM/MM モデルを構築した。MEP の各点において QM 領域を束縛した 20 ns MD 計算
 (T = 300K)を実行し、QM/MM-FEP 法の手続きで自由エネルギー変化を求めた。

結果

MEP に沿った自由エネルギー変化($F_{tot} = E_{QM} + F_{int}$)について,QM 部分のみで見積もったエネルギー変化(E_{QM})とあわせて図1(a)に示す。さらに,QM 溶質と MM 溶媒の分子間相互作用から見積もられる自由エネルギー変化(ΔF_{int})について,構造変化(ΔF_{steric})および電荷変化(ΔF_{charge})に分割した結果を図1(b)に示す。



図1. 最小エネルギー経路に沿った (a) 自由エネルギー変化, (b) 自由エネルギー成分

図2には、メチルグルコシドを出発点とするレボグルコサン生成反応について、MEP上の各点における構造変化を示す。



図2. 最小エネルギー経路に沿った構造変化(RC = 0.0, 0.2, 0.5 (TS), 0.7, 1.0)

以上の結果から、メチルグルコシドの分解反応は、44 kcal/mol の活性化自由エネルギー を経て進行し、分解生成物であるレボグルコサンおよびメタノールを生成することが明らか となった。このとき、生成自由エネルギーは 7 kcal/mol であった。さらに、水溶液中にお ける活性化自由エネルギーの値は、QM 部分のみで見積もったエネルギー変化と比較する と、溶質-溶媒間相互作用によって 3 kcal/mol 程度小さくなっていることが分かった。自由 エネルギーを構造変化および電荷変化に由来する成分に分割して解析することで、遷移状態 付近において溶質-溶媒間の静電的相互作用がより大きくなるが活性化自由エネルギーの低 減に寄与していることが明らかとなった。

参考文献

- [1] Hosoya, T., et al., J. Org. Chem., Vol. 74, p. 6891 (2009)
- [2] Zhang, Y., et al., J. Chem. Phys., Vol. 112, p. 3483 (2000)
- [3] E, W. et al., *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 052301 (2002)

酢酸水溶液から得られる軟 X 線発光スペクトルの pH 依存性についての研究 (広島大院・理¹,山口大院・理²,理研 SPring-8 センター³,広島大・ISSD⁴) 〇西田尚大¹,堀川裕加²,徳島高³,高橋修⁴

pH dependence analysis of X-ray emission spectra for aqueous acetic acid (Hiroshima Univ.¹, Yamaguchi Univ.², RIKEN SPring-8 Center³, Hiroshima Univ. ISSD⁴) ONaohiro Nishida¹, Yuka Horikawa², Takashi Tokushima³, Osamu Takahashi⁴

【序】分光学的な手法による物質の価電子の構造の解明は主に固体,気体に限られてきたが,近年で は軟X線分光法の発展に伴い液体状態における分子の価電子状態の観測も可能となってきた。そ の代表例として,大型放射光施設 SPring-8 では軟X線発光分光(XES)による液体状態での軟X線 発光スペクトル(XES スペクトル)が得られている。軟X線発光は,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よって放出される軟X線預光による電子状態の観測を溶 液中の分子の価電子状態密度分布を知ることができる。軟X線発光による電子状態の観測を溶 液中の分子の電離の観測に用いた例として酢酸分子の観測がある。この観測は,液体酢酸における 2 つの酸素(O_{C=0},O_{OH})の選択的励起による XES スペクトルの違い[1]を応用したもので,水溶液中 においてはpHの値が大きいときは電離が起こり,酢酸イオンとなるためO_{C=0}端励起から得られる XES スペクトルの形状が大きく異なることが報告されている[2]。本研究では酢酸水溶液を対象と した電離反応を第一原理分子動力学計算(ab initio MD 計算)から再現し, ab initio MD 計算から得 られた電離前と後のスナップショットを元に XES スペクトルの算出を行うことで,理論的にもこ の現象を確認することに成功した。

【計算手法】まず平衡状態における酢酸水溶液の構造を得るために,OPLS-AA 力場を用いた NVT-MD 計算をタイムステップ 0.1 fs として 100 ps 間行った。この MD 計算は 1.0 mol/L の酢酸水溶 液とするため、セルの大きさを1辺11.82 Åとして分子数を酢酸1分子,水52分子とした。この MD 計算には分子動力学ソフトウェアパッケージ GROMACS を用いた。続いてこの MD 計算に よって得られた最後のスナップショットを初期構造として ab initio MD 計算をさらにタイムステ ップ 0.2 fs として 20 ps 間行った。この ab initio MD 計算には VASP を用いた。20 ps 間の ab initio MD 計算の間に酢酸が電離反応を起こすことは非常に稀である。そこで,この ab initio MD 計算にはメタダイナミクス法を適用する事で電離反応を生じさせた。次に電離を起こす前と後の それぞれのスナップショットから酢酸分子を中心に水 40 分子の構造サンプリングを行った。そ してクラスタの中心にある酢酸1分子の0c=0端又は酢酸イオンの0c-0-端に内殻正孔状態を生成 し、タイムステップを 0.25 fs とした 20 fs 間の内殻正孔動力学計算を行った。この計算によって得 られた 0-20 fs 間の構造変化に対応して発光強度を求めた。これらの計算には密度汎関数プログ ラム deMon2k を使用した。XES スペクトルの計算には、発光のエネルギーには得られた線スペク トルとしての発光エネルギーを用い、その強度分布については実験スペクトルを模して半値幅を 0.2 eV とした Gauss 型関数でそれぞれコンボリューションを行うことで,発光スペクトルを模した 発光強度のエネルギー分布を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τ(= 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ての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 タに対する理論スペクトルを得た。この操作を約 20 通りの酢酸,酢酸イオンの水分子クラスタ構 造に適用し,個々のクラスタ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 XES 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にメタダイナミクス法を用いた ab initio MD 計算から得られた酢酸,酢酸イ オンの水分子クラスタ構造を初期構造として酢酸の0c=0端,酢酸イオンの0c-0-端励起から得られ た理論スペクトルと pH を 1.04, 13.2 とした酢酸水溶液において励起エネルギーが 532.1 eV の時 に得られた実験スペクトルを示す。又,クラスタ中の励起サイトを持つ分子と分子間相互作用を形 成している水分子の0fsと20fs時における構造の一例を図1中に示す。実験スペクトルでは酢 酸から得られるOc=o励起のスペクトルはシャープな外形となる一方で,酢酸イオンから得られる 0_{c-0}-端励起のスペクトルはブロードな外形を示している。理論スペクトルはこれらの特徴をよ く捉えているため、メタダイナミクス法を用いた ab initio MD 計算から得られた電離前後のスナ ップショットは実際の酢酸水溶液の状態を良く再現しており,かつ内殻正孔動力学計算は内殻正 孔状態からの緩和過程による分子のダイナミクスを忠実に再現していることが分かった。酢酸の 場合での 20 fs 時のクラスタ中の3分子構造を見るとプロトンの転位が起きており、この現象は多 くのクラスタ構造で確認された。この内殻正孔状態からの緩和過程時に起こるプロトンの転位は 既に電離が起きている酢酸イオンでは起こらないため、この現象により0c=o励起のスペクトルは シャープな外形となることが考えられる。この理論計算から内殻正孔状態からの緩和過程におい てプロトンのダイナミクスが XES スペクトルの外形を決める大きな要因となることが確認され た。当日の講演ではメタダイナミクス法についての詳細と、この理論計算により得られた各酸素端 励起から生じる分子のダイナミクスやスペクトルの時間変化についての詳細を説明する。



図 1:0_{C=0},0_{C-0}-端励起による実験,理論スペクトルとクラスタ中の励起サイトを持つ分子と分 子間相互作用を形成している水分子の 0 fs と 20 fs 時における構造の一例

【参考文献】

- [1] T. Tokushima et al., PCCP 11 (2009) 1679.
- [2] Y. Horikawa et al., PCCP 11 (2009) 8676.

OH 基の振動に伴って生じる酸とアルコールの分子内電荷分布の変化に関する理論研究 (慶大院理工)〇保坂遼、露木雅文、佐々木貴雅、藪下聡

Theoretical study on the intramolecular charge density migration caused by the OH stretching vibrations of some acids and alcohols

(Keio Univ.) oRyo Hosaka, Masafumi Tsuyuki, Takamasa Sasaki, Satoshi Yabushita

【序】分子物性を議論する上で不可欠な物理量の一つに分子内電荷分布が挙げられる。特に原子ごとの電荷を評価する量子化学的手法として、Mullikenの密度解析法^[1]や Bader の Atoms in Molecules(AIM)法^[2]など多くの方法が知られている。しかし、これらの方法を用いて得られる電荷は観測可能量と直接関係する訳ではない^[3]。赤外吸収強度A(v)は観測可能量の一つであり、分子振動に伴って生じる分子内電荷分布の変化をその双極子モーメント関数(DMF) $\mu(\Delta R)$ の変化を通して表現する。特に酸やアルコール(ROH と記す)のOH 基の吸収強度には、基音($\Delta v = 1$)の場合は置換基 R の電気的性質に顕著に依存する一方、倍音($\Delta v \geq 2$)の場合は R の性質にほとんど依存しない(Universal Intensity Concept^[4](UIC))という性質があり興味深い^[5]。本研究では理論計算により、最適構造の ROH において OH 間結合距離を、 R_e から ΔR だけ変化させた際に生じる電荷の偏り $q(\Delta R)$ や $\mu(\Delta R)$ の変化の ΔR 依存性をlocal mode 描像で調べ、それらの置換基依存性を議論する。特に以前の研究^[6]で評価が不十分であった低級/高級アルコール間、酢酸(AcOH)/トリフルオロ

酢酸(TFA)間の酸性度の差に対する置換基効果なども Morse 関数近似で はなく、数値的振動波動関数を用いて議論する。さらにその結果に対し、電 荷平衡法や概念的密度汎関数(CDFT)法を用いた解釈を与える。

【計算・議論】

*Gaussian09*で B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による一点計算を行い、12種類の ROH における $\mu(\Delta R)$ の3成分を求めた。特に高次の赤外吸収強度 A(v)には O-H 軸(z)方向 ($\mu_z(\Delta R)$ と記す)以外に、それに直交する $\mu_x(\Delta R)$ も寄与することが分かっている^[7]。そこで $\mu(\Delta R)$ の3成分を含む低次倍音吸収 強度を忠実に再現する DMF の有効方向(θ_{eff} , ϕ_{eff})^[7]を sum-rule^[7]から決

定し、1成分の DMF $\mu_{eff}(\Delta R)$ とした(図1)。Local Mode 描象に基づき Grid 法を用い、 ΔR 毎の $\mu_{eff}(\Delta R)$ とエネルギーの計算値から振動波動関数 ψ_{v} と遷移振動数 \tilde{v}_{0v} を決定した。

分子 A の DMF を $\mu_{eff}^{A}(\Delta R) = \sum_{n=0} M_n^A \Delta R^n \& \Delta R \circ 6$ 次 の多項式で展開し、その 0→v遷移の遷移モーメントd^A₀に対 する置換基依存性を評価した。 $\psi_v \& \mathcal{E} \circ \Delta R^n$ の行列要素の 置換基依存性は非常に弱いため、それを無視して、 $\vec{I_v} = (\langle \psi_0 | \Delta R | \psi_v \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^2 | \psi_v \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^3 | \psi_v \rangle, \cdots) \& k$ 記し、 さらに $\vec{M}^A = (M_1^A, M_2^A, M_3^A, \cdots) \& k$ 定義する $\& d_{0v}^A$ は、 $d_{0v}^A = \langle \psi_0 | \mu_{eff}^A(\Delta R) | \psi_v \rangle = \sum_{n=1} M_n^A \langle \psi_0 | \Delta R^n | \psi_v \rangle = \vec{M}^A \cdot \vec{I_v} =$ $| \vec{M}^A | | \vec{I_v} | \cos \Theta \& fi fi 2 \circ O \circ \langle D \wedge I \rangle$ A $O \vec{M}^A \& fi c$ 置ベクト



図1 ROHの座標



図2 $\overline{M} - \overline{I}_v$ の相関

ルとし、それらを補間する近似直線を M_n 直線、また $\mathbf{y} = \frac{\langle \psi_0 | \Delta R^2 | \psi_v \rangle}{\langle \psi_0 | \Delta R^1 | \psi_v \rangle} x \epsilon \vec{I_v}$ 直線とよぶ。分子依存性がほとんど 見られない $\vec{I_v}$ 直線は MeOH の値を用いてプロットした。 M_n 直線と $\vec{I_v}$ 直線を図2に示すが、今回の 12 種類の ROHのデータが以前のデータを補間するように、黒実線にそって分布した。また、 $\vec{I_v}$ 直線も、以前の Morse ポテ ンシャルを用いたときと同様の振舞いを示した。つまりv毎に比較すると、v=1 の $\vec{I_1}$ 直線は、基音励起の特徴を 示してほぼ M_1 軸に平行で M_n 直線となす角度は小さいため置換基依存性は強い。一方、v = 2 以上の $\vec{I_v}$ 直線 のn = 1,2 の成分は互いに逆符号で、後者は前者の 3 倍近い値を持つ。このため、倍音吸収遷移の $\vec{I_v}$ 直線は M_n 直線と90°に近い交差角度 Θ で交わり、 $(\vec{M}^A - \vec{M}^B) \cdot \vec{I_v} \approx 0$ となるため、強度の置換基依存性は弱い。この M_n 直線と $\vec{I_v}$ 直線の関係は、CH 結合でも SH 結合でも見られた。つまりある分子群が UIC の振舞いを示すとき には、それらの DMF の展開係数である $M_1 \ge M_2$ の間に、線形の関係が期待できる。以下この線形性について 考察を加えた。

議論の単純化のために点電荷モデルを用い $\mu_{eff}(R) = q(R)R$ とおき、両辺をRで微分し、 $d\mu_{eff}/dR = q + q'R, d^2\mu_{eff}/dR^2 = 2q' + q''R$ を得る。これら2式で $R = R_e$ と置いたものが $M_1 \ge 2M_2$ である。さらにq'を消去することで、 $M_1 \ge M_2$ の間の線形関係式 $M_2 = M_1/R_e + \{q''(R_e)R_e/2 - q(R_e)/R_e\}$ を得る。この傾きは $1/R_e$ であり、OH 結合距離を原子単位系で表現して得る約 0.5 の傾きは、図2の直線の傾きとよく対応する。この説明における $M_1 = q(R_e) + q'(R_e)R_e$ を用いると、 M_1 は原子上の電荷qと電荷易動度q'の寄与を含み、また $q'' \approx 0$ の近似範囲内において $M_2 = q'(R_e)$ と解釈できる。OH 軸の極性は 0 と H の電気陰性度差および置換基 R の電気的性質に依存し、通常は $0^{\delta-} \dots H^{\delta+}$ のような電荷の偏りqを持つ。また $\Delta R \to \infty$ の解離極限で水素原子は中性になるため、 $-\Re iq' < 0$ であるが、qが ΔR の変化に依らず一定、即ち $q' \cong 0$ であれば H 上の電荷は正に分極したままであるため、 $\mu_{eff}(\Delta R)$ は ΔR に対し正の大きな傾きを持ち直線的に振る舞う。高い酸性度を有する硝酸や TFA などの ROH 群にこの傾向が見られた。一方、酸性度の弱いアルコールなどの ROH 群では、 ΔR が大きくなるにつれ 0 上の負電荷が H 上に流れ込むためq' < 0となり、酸性度の高い ROH 群に比べ $\mu_{eff}(\Delta R)$ の正の傾きが小さくなった。以上の議論から、 M_1 は酸・塩基性度、 M_2 は電荷易動度を表現し、後者は硬さ・軟らかさに関係した化合物特性を反映すると解釈できる。

次に M_1 、 M_2 と置換基 R の関係を考察する。電子求引基 R を有する ROH 群の場合、O 上の電子が隣接す る R に求引されるため R_e における O-H 間の電荷の偏りqは大きく、さらにRを伸ばしても O から H への電子移 動は起こりにくい。従って M_1 の値が大きく、 $|M_2|$ の値は小さくなる。一方、電子供与性 R を有する ROH 群の場 合、O 上に隣接する R から電子が供与されるため R_e における O-H 間の電荷の偏りqは小さく、さらにRを伸ばし た際に O から H への電子移動は起こりやすい。従って、 M_1 の値は小さく、 $|M_2|$ の値は大きくなる。つまり上で述 べた M_1 と M_2 の間の線形関係式に結びついた UIC の化学的理由の本質は、置換基 R が OH 基の伸縮に伴っ て DMF に及ぼす変化の様子によることが分かった。以上の内容は、原子核の位置の変化(外部ポテンシャル の変化)が電子密度の変化に及ぼす影響を、分子軌道法の枠内では Coupled-Perturbed Hartree-Fock 法を 用いて、あるいは摂動論的には Bader の理論^[8]を使って、さらには化学ポテンシャルや Hardness の概念に基 づく Parr と Pearson の CDFT 法をつかって精密化できる。このように OH 基をはじめとする XH 基の基音・倍音 吸収強度はその分子の様々な化学的性質を反映することが理解できる。

【参考文献】[1] R.S.Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. [2] R.F.W.Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. [3] G.Zerbi *et.al. J. Mol. Struct.* **2010**, *976*, 342. [4] M.S.Burbery *et.al. J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768. [5] H.Takahashi *et.al. J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5491. [6] K.Takahashi *et.al. J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11092. [7]K. Takahashi *et.al. J.Phys.Chem. A* **2005**, *109*, 4242. [8] R.F.W.Bader. *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1164.

トリフルオロメタンスルホン酸水和物の IR スペクトルの AIMD シミュレーション (技術研究組合 FC-Cubic¹, 産総研²) 〇山口真¹、大平昭博^{1,2}

AIMD simulation of IR spectra of trifuoromethanesulfonic acid hydrates

(FC-Cubic¹, AIST²) OMakoto Yamaguchi¹, Akihiro Ohira^{1,2}

【背景と目的】固体高分子型燃料電池のプロトン伝導膜に用いられる Nafion などのフッ素化スル ホン酸アイオノマー膜は、室温の真空排気処理ではスルホン酸基あたり1個の水分子が残り、IR スペクトルはブロードで強い吸収ピークを 2800cm⁻¹付近に示す¹⁾。このスペクトルは、有機溶媒 中のトリフルオロメタンスルホン酸の一水和物や²⁾、低温の基板に堆積した硫酸の一水和物の IR スペクトル³⁾と非常によく一致しており、これらのモデル系の IR スペクトルを再現することで、 スルホン酸アイオノマーの低含水率下のプロトンの水和構造を解明することを目指している。

スルホン酸の一水和物はモノマーでは酸が解離しないが⁴⁾、ダイマー化することで解離状態が 安定となりうることは既に指摘されていた⁵⁾。我々は DFT 計算による構造最適化と基準振動解析 を行い、2 つのスルホナートに水素結合で架橋したヒドロニウムイオンの OH 伸縮振動が 2800cm⁻¹ 付近に大きく低波数シフトし、非常に強い吸収を示すという結果を得た⁶⁾。また、ピークのブロ ードな形状の再現を AIMD シミュレーションで試みたが、孤立したダイマーの計算では酸が非解 離の構造が安定となってしまい、IR スペクトルを再現するに至らなかった⁷⁾。そこで、X 線回折 により結晶構造が既知の硫酸水和物について AIMD シミュレーションを行い、硫酸の一および四 水和物の IR スペクトルを再現することができた⁸⁾。今回はこれらの知見をもとにトリフルオロメ タンスルホン酸水和物の有機溶媒中の IR スペクトルを再現することができたので報告する。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.6)を用いた⁹。PBE0 ハイブリッド汎関数と 6-31G*基底 関数を用い、周期境界条件なしで構造最適化および第一原理 MD 計算 (NVT アンサンブル、300K、 ステップ幅 0.5fs)を行い、各原子および Wannier 関数の軌跡から Travis コード¹⁰⁾を用いて IR スペ クトルを得た。

【計算結果】CP2K の最新版からは Self-consistent continuum solvation モデルで溶媒効果が考慮でき るようになったので、これを用いて一水和物ダイマーの構造最適化および AIMD シミュレーショ ンを行った。その結果、実験で用いられたジクロロエタン相当の誘電率(ε=10)を設定した場合、溶 媒効果なしの場合とは異なり、酸解離状態が維持されることがわかった。しかし、ヒドロニウム イオンの3本の OH 結合のうち、スルホナートと水素結合した2本と、していない残りの1本の 交換は予想に反してほとんど進行せず、前者は低波数シフトしたブロードな吸収を示すが、後者 は実測の IR スペクトルにはないシャープな吸収を高波数側に示した。この結果および昨年の硫酸 一水和物の結果、さらには Eigen カチオンの IR スペクトル¹¹⁾などから、3000cm⁻¹以上に強い吸収 帯がないという特徴を再現するには、ヒドロニウムイオンの3本の OH 結合がすべて常に水素結 合を形成していることが重要と考えられる。原理的には1個のスルホナートの3本の SO 結合に 対して1個のヒドロニウムイオンが水素結合する構造も可能ではあるが¹²⁾、水素結合が大きく屈 曲するため現実ではない。また、上記の結果からダイマーでも水素結合しない OH が生じてしま うことから、図1に示すような四量体の構造を仮定したところ、溶媒効果なしで最適化構造が得 られ、AIMD シミュレーションでもヒドロニウムイオンが安定に存在した。 さらに、この四量体に対し て水分子をさらに 2 個ないし 4 個加えたクラスターの構造 最適化および AIMD シミュレ ーションを同様に行った。こ れはスルホン酸あたりの水分 子数 λ にして 1.5 および 2 に相 当する。添加された水分子は ヒドロニウムイオンと水素結 合を形成して Zundel 型カチオ ン($H_5O_2^{-}$)となり、この構造は



図1 トリフルオロメタンスルホン酸水和物四量体の最適化構造 (左) λ=1 (右) λ=2

AIMD シミュレーションを通じて安定に存在した。これまで行ったシミュレーションの条件(300K、 5ps)では、例えば λ =2 の場合には個々の Zundel カチオンは独立して存在し、Zundel カチオンの解 離や $H_7O_3^+$ カチオンの生成などは認められなかった。

IR スペクトルのシミュレーションの結果を図2に示す。一水和物(λ =1)では 2900 cm⁻¹付近 に中心をもつブロードなピークが現れ、実験結果の特徴をよく再現している。 λ =2ではこのピー クは完全に消失し、Zundelカチオンに特徴的なOH伸縮ピークが3000cm⁻¹以上に現れるとともに、 OH 変角振動ピークも 1700cm⁻¹付近から高波数側に裾を引いて強く現れている。 λ =1.5 では H₃O⁺ と H₅O₂⁺が並存しており、スペクトルも両者のピークが現れている。このように有機溶媒中のト リフルオロメタンスルホン酸および Nafion 膜の水和の程度の変化に伴う IR スペクトルの変化が 再現できたことから、Nafion 膜中でもスルホン酸が凝集した類似の構造が形成されていると推測 されるが、これは Nafion 膜で以前から提唱されているスルホン酸のクラスターネットワークモデ ル¹³⁾を支持する材料となる可能性がある。

【文献】¹⁾ Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995).²⁾Stoyanov et al., JPCA, 108, 9310 (2004). 3) Nash et al., PCCP, **2**, 4933 (2000).⁴⁾Fiacco et al., JACS, 123, 4504 (2001).⁵⁾Arrouvel et al. THEOCHEM, 718, 71 (2005).⁶⁾第 6 回 分子科学討論会、2P094 (2012).⁷⁾第 7 回分子科学討論会、4P120 (2013).⁸⁾第 8 回分子科学討論会、2P093 (2014).⁹⁾www.cp2k.org.¹⁰⁾www.travis-analyzer.de.¹¹⁾Headrick et al., Science, **308**, 1765 (2005).12)Kurniawan

et al., Comput.Theor.Chem.,**982**, 30 (2012).13)Gierke et al., ACS Symp. Ser. **180**, 283 (1982).

【謝辞】本発表は経済産業省資源 エネルギー庁および国立研究開発 法人新エネルギー・産業技術総合 開発機構の固体高分子形燃料電池 利用高度化技術開発事業の「普及 拡大化基盤技術開発/触媒・電解 質・MEA内部現象の高度に連成し た解析、セル評価」によるもので ある。計算の一部は東北大学サイ バーサイエンスセンターの大規模 科学計算システムで実施した。



図2 トリフルオロメタンスルホン酸水和物四量体の IR スペクトル

凝集系における励起状態の溶媒効果に関する理論的研究

(¹北大院総化、²北大触セ) 〇屋内一馬、長谷川淳也

【緒言】

溶媒効果は、ソルバトクロミズムのような色調の問題だけでなく、太陽電池における変換効率を決定する重要な要因である。その起源は、環境由来の古典的な静電相互作用が支配的と考えられているが、量子的な分子間相互作用も無視できない影響を及ぼすことが明かになっている^[1]。また、誘起電子移動反応系において、初期状態と終状態のエネルギー差(駆動力)は、電子移動反応速度を決める因子の一つである。高い電荷分離(CS)



図 1. 有効フラグメントポテンシャル (EFP) 分子。黒い点は、分極点を表わす。

状態を得られる光合成反応中心では、その状態のポテンシャルエネルギー面 (PES) に周辺環 (タンパク質) 由来の量子的相互作用が影響すると示唆されている^[2]。しかしながら、CS 状 態における分極エネルギーを計算した報告例は、ほとんどない。

他方で、溶媒効果のモデルである有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法^[3]は、計算速度 が速く、かつ精度良く溶質-溶媒及び溶媒-溶媒の分子間相互作用が取り込める (図1)。EFP 法は、溶質-EFP と EFP-EFP の分子間相互作用を、(i) クーロン項 +(ii) 分極項 +(iii) 残り の項の一電子ハミルトニアンで記述する。

$$V_{el} = \sum_{k=1}^{K} V_k^{\text{Elec}}(\mu, s) + \sum_{l=1}^{L} V_l^{\text{POL}}(\mu, s) + \sum_{m=1}^{K} V_m^{\text{Rep}}(\mu, s) \quad (1)$$

ここで、µは EFP 分子の番号、s は QM 分子の座標、(k,l,m) は展開点のラベルである。 そこで、本研究は、(i) 全分極エネルギーにおける特定の寄与を分割できるように、プログラ ムを修正し、(ii) CS 状態における分極効果の基礎的知見を与えることを目的とした。 【計算方法】

(1)式において、 $V_l^{POL}(\mu, s)$ は、EFP 分子上の各分極点における分極エネルギーである。 $l \in EFP$ 分子ごとに積算することで、QM 分子の電子の電場に起因する分極エネルギーを算出した。また、QM 分子の核の電場は、

$$F_{s,l} = \sum_{l} \sum_{s} \left(\frac{r_l - r_s}{R_{s,l}^3} \right) Q_s \quad (2)$$

と表わせる。ここで、 r_l, r_s は、それぞれ EFP 分子の分極点の座標とQM 分子の核座標で、 R はその距離である。 Q_s は、QM 分子の核電荷である。核の電場による分極エネルギーに ついても、電子の場合と同様に、lを EFP 分子ごとに積算した。

応用計算では、基底・励起状態のモデルとして、Ne-Ar・Na⁺-Cl⁻を、それぞれ選んだ。ま

ずは、分極エネルギーへ与える 影響が少ないと考えられる溶 媒の配置や溶媒-溶媒間の相互 作用といった効果を排除する 目的で、QM+1EFP 系のシンプ ルなモデルを計算した(図2)。 図2 に示したモデルは、予備計 算を行い、分極エネルギーが最 大となるよう、EFP 分子を配置 させた。分極エネルギーを種々 の分子間距離についてプロッ



図 2. HF/6-31G(d) レベルで計算した (a) Ar-Ne model と (b) Na-Cl model_o

トした。分子間距離として、EFP

分子の O 原子と QM 分子の Ne(あるいは Na) 間距離を用いた。

【結果】

計算結果を 図3 に示す。図3(a) は、Ar-Ne model 及び Na-Cl model の分極エネルギーで ある。図 3(a) から、Na-Cl model の分極エネルギーは、Ar-Ne model と比べて、QM 分子の 近傍では、著しく安定化に寄与することが分かった。この安定化の起源を検討する目的で、3 ~4Åの点を 1/R³ (R: Na-O 間距離) でフィッティングした (図 3(b))。この Fitting 曲線は、 2.7 Å 付近まで Na-Cl model の PES と良い一致を示す。しかし、2.7 Å より接近するにつれ、 Na-Cl model との解離が大きくなることが分かった。これは、Na-O の距離が非常に近い時、 分極エネルギーを古典モデルで記述できないことを示唆している。当日は、上述した系以外 についても、議論する予定である。



図 3. X-O 距離に対する分極エネルギー (X = Ne or Na atom)。 (a) Ar-Ne model と 3Na-Cl model の分極エネルギー、(b) Na-Cl model において、3.0 Å 以降の点を、1/R でフィッティングした曲線。

【参考文献】

^[1] J.-y. Hasegawa, T. Ise, K. J. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki and Y. Shiro, The Journal of Physical Chemistry B 2010, 114, 2971-2979. [2] M. A. Thompson and M. C. Zerner, Journal of the American Chemical Society 1991, 113, 8210-8215. [3] D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, J Phys Chem A 2010, 114, 12739-12754.

コバルト錯体による触媒的窒素固定反応機構に関する理論的研究 (九大先導研^{*}, 京大 ESICB^{**}, 東大院工^{***}) 〇松尾裕樹^{*}, 田中宏昌^{**}, 今吉隆治^{***}・中島一成^{***}・西林仁 昭^{***}・吉澤一成^{***}

Theoretical Study of Co-catalyzed conversion of dinitrogen into silylamine (IMCE, Kyushu Univ.^{*}; ESICB, Kyoto Univ.^{**}; School of engineering, The University of Tokyo^{***}) •Yuki Matsuo^{*}, Hiromasa Tanaka^{**}, Ryuji Imayoshi^{***}, Kazunari Nakajima^{***}, Yoshiaki Nishibayashi^{***}, Kazunari Yoshizawa^{*}

[序]

窒素-アンモニア変換(窒素固定)は産業的に極めて重要なプロセスであり、エネルギー節 約の観点から温和な条件下で反応を進めるための触媒の開発が求められている。遷移金属錯 体を用いた触媒的窒素固定反応の例はごく限られており[1]、いずれもモリブデン錯体が採用 されている。我々は、鉄錯体を触媒とした、アンモニア等価体であるシリルアミン N(SiMe₃)₃の合成法を開発し、理論計算をもとに反応活性種および触媒機構を提案した[2]。 さらに最近西林らは、コバルトセンやコバルトカルボニルなどの単純なコバルト錯体が、温 和な条件下、ジメトキシエタン (DME)中で窒素分子をシリルアミンに変換する触媒として 働くことを見出した。また、添加剤として 2,2-ビビリジン (bpy)を加えることで触媒活性が 向上し、コバルト原子あたり最大 48 当量のシリルアミンを生成することが分かっている。こ れはコバルト錯体による触媒的窒素固定の最初の例である。反応機構推定に繋がる実験的情 報がほとんど得られていないことから、本研究では反応活性種および触媒サイクルを理論的 に検証した[3]。

$$N_2$$
 + 6Me₃SiCl + 6Na
 $\xrightarrow{Cat. = \underbrace{c_0}_{Co}}$

DME, bpy (additive), rt $2N(SiMe_3)_3$ + 6NaCl

[計算方法]

計算プログラムに Gaussian09 を利用した。また、異なるスピン状態間のエネルギー差を 適切に見積もるため、計算理論に B3LYP のパラメータを変更した B3LYP* を用いた。また、 基底関数系に 6-31G* を用い構造最適化および振動解析を行った。続いて、 6-311+G** 基底 を用いたエネルギーー点計算によりエネルギープロファイルを作成した。全ての反応熱およ び活性化エネルギーには零点エネルギーによる補正を加えた。

[結果および考察]

活性コバルト化学種の推定に関して、実験的に以下の3点が分かっている。(1)触媒反応 における反応活性種は均一系の錯体である。(2)異なるコバルト錯体が同様の反応を触媒し、 系中に共通して存在する化学種はNa,Me₃SiCl,DME(溶媒)のみである。(3)bpyの添加によ り触媒活性が向上する。以上より、トリメチルシリル SiMe₃,DME,bpyを配位子の候補とし、 コバルトと窒素分子の結合エネルギーを基準に活性種の構造を検討した。その結果、図2に 示すコバルト三価錯体 [Co(SiMe₃)₃(bpy)(N₂)](1)が最大のCo-N₂結合エネルギー 13.2 kcal/mol を有し、反応活性種としてふさわしいことが分かった。続いて、Iを反応活性種とした窒素 -シリルアミン変換反応機構を探索した。触媒反応は、最初に活性種の末端窒素に対して一個 目のシリルラジカルが付加する。続いて、末端窒素へのシリルラジカルのさらなる付加反応お よびコバルトからのシリル基の転移反応によりIIIが生じ、コバルトに配位しているシリル 基が窒素へ転移すると同時にヒドラジン化学種(SiMe₃)₂NN(SiMe₃)₂が脱離してVが生成す る。ヒドラジン化学種は活性な反応溶液中でシリルラジカルと反応しシリルアミンとなる。 その後、Vにシリルラジカルと窒素分子が付加してIが再生する。この触媒反応の律速段階 は窒素への二個目のシリル基の転移反応であり、このときの活性化エネルギーは12.2 kcal/molと低く、室温においても十分進行可能であることが分かった。



図 2. 反応活性種 I の最適化構造.水 素原子は省略.



図 3. [Co(SiMe₃)₃(bpy)]を活性種とした触 媒的 N(SiMe₃)₂ 合成の反応機構.

[引用文献]

(a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003). (b) K. Arashiba, Y. Miyake, Y.
 Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011). (c) J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature*, **501**, 84 (2013).
 M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **3**, 1254 (2012).
 R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.*, **21**, 8905 (2015).

経路積分分子動力学法を用いた

ミューオニウム化アセトンの解析

(横浜市立大学*, 分子研**) ○大場優生*, 河津励*,**, 立川仁典*

Path integral molecular dynamics study on muoniated acetone radical.

(Ykohama City Univ.*, IMS**)○Yuki Oba*, Tsutomu Kawatsu *.**, Masanori Tachikawa*

【序】 正ミューオン(µ⁺)の質量はプロトンの約1/9 であり、その量子揺らぎはプロトンよりも大き い。また、ミューオニウム(Mu)は1個のµ⁺と1個 の電子から成る原子様構造体[1]であり、分子と 結合してミューオニウム化分子を形成すること が知られている。ミューオニウム化分子のµ⁺をプ ローブとして、不安定な化学種の分子内磁気構 造を知ることができる。Percivalらによる測定で は、Muがアセトンに結合したミューオニウム化 アセトンラジカル(Mu化体,図1)の、Muに対する



図 1: ミューオニウム化 アセトンの分子構造

電子と原子核とのカップリングを表す超微細結合定数のプロトン換算値A μ' は 365 Kにおいて10.27 MHzと報告されている[2]。本研究では熱揺らぎの効果や μ +の 軽さによる量子効果を取り入れることができる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を 用いて、A μ' を再現すること、そして実験では分かっていないミューオニウム化 アセトンの構造を決定することを目的とした。

【計算詳細】Mu化体とH化体のPIMD計算を行った。本計算ではMu化体およびH 化体に対してビーズ数は64および16とした。粒子間ポテンシャルの計算レベルに はO3LYP/6-31+Gを用い、温度は300 Kとした。step数および時間刻みはMu化体、 H化体でそれぞれ95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step)とした。 【結果と考察】表1に本研究で得られた A_{μ}' の値を示した。先行の理論研究では-5.8 MHzと報告されている[3]が、この計算では熱揺らぎの効果や μ +の軽さによる量子効果を考慮しておらず、Mu化体とH化体の区別をつけていない。一方で我々の結果はMu化体のMuおよびH 化体のHに対する $A\mu'$ の期待値がそれぞれ32.1 MHzおよび3.97 MHzとなり、実験値の大小関係を定性的に再現することができた。Mu 化体の $A\mu'$ がH化体の $A\mu'$ よりも大きくなった理由を解明するために、Muの電荷分布とMuと酸素原子との結合長の相関関係を解析した。図2のような、縦軸を電荷の分布、横軸を結合長の分布としたグラフから、Muの大きな量子効果によってMuがアセトンの酸素原子から部分的に中性解離し、Muまわりの電子密度が増大したためであることが分かった。

以上により、Muの超微細結合定数の再現には、µ⁺の量子効果と熱揺らぎの効果による構造の揺らぎの取り込みが必要な場合があることが分かった。

表	1:	本研究お	よ	び実験で得	B	れた	A_{μ}
---	----	------	---	-------	---	----	-----------

	Mu化体	H化体
実験値	$10.27^{[2]}$	$1.51^{[4]}$
本研究	32.1	3.97



図 2: Muの Mulliken 電荷および
 Muと酸素原子の間の結合長に対する2次元分布

[1] P. W. Percival, Radiochemica Acta, 26 1 (1979).
[2] P. W. Percival, J. Brodovitch, and K. Ghandi, B. M. McCollum, and I. McKenzie, J. Am. Chem. Soc., 127 13715 (2005).
[3] R. M. Macrae, I. Carmichael, Physica B, 326 81 (2003).
[4] H. Zeldes, and R. Livingston, J. Chem. Phys., 45 1946 (1966).

Mechanistic Studies of Co-polymerization via ZnR2-mediated

Chain shuttling between Zr and Hf Catalysts

K. S. Sandhya^{*1,2}, N. Koga^{1,2}, M. Nagaoka^{1,2}

¹Department of Complex Systems Science, Graduate School of Information Science,

Nagoya University, ²JST-CREST

*kssandhyap@gmail.com

Introduction

Chain shuttling co-polymerization is a method of producing olefin block co-polymers with desired properties using dual catalysts *via* a chain shuttling agent. Arriola¹ *et al.* reported the first olefin block co-polymers with alternative semicryatalline and amorphous segments having precisely adjusted architecture prepared by the changing concentration ratio of 1-alkene and ethylene. The role of chain shuttling agent (CSA), ZnEt₂ in this reaction, is to transfer the polymer chains between two catalysts which generate hard or soft polymers. These high performance polymers show excellent elastomeric properties due to low glass transition temperature and high melting temperature and they can be used as commercial thermoplastic polymers. The overall mechanism of the reaction is shown below.



Figure 1. The proposed mechanism of chain shuttling reaction reported by Arriola *et al.* Blue circle and red triangle represent two catalysts. Green square represents ZnEt₂. Hard and soft polymers are indicated by the blue and pink tails of the catalysts and CSA, respectively.

Up to our knowledge, no complete reaction profile has been proposed except the reaction mechanism of the propagation step of Hf complex by the same group.² In this regard, we have studied the complete reaction mechanism of propagation by Zr catalyst and Hf catalyst including the ligand exchange or transmetallations. We proposed a general pathway for the reaction which is given below using DFT (M06/LANL2DZ and 6-31G(d)) methods.



Scheme 1. Proposed mechanism in this study.

Results and Discussion

We observed that the insertion of ethylene with the Zr catalyst as a model propagation step is thermodynamically more favorable compared to that of 1-octene with the Hf catalyst. There are four reaction pathways for the ethylene insertion with the Zr catalyst dependent on the structure of the Zr complex. We also investigated four reaction pathways for the 1-octene insertion with the Hf catalyst in which 1-octene attacks to the Hf complex from different directions. Though the corresponding activation barriers are between 7 and 12 kcal/mol for the ethylene insertion with the Zr catalyst, those of 1-ocetene insertion with the Hf catalyst, are between 19 to 28 kcal/mol. The current studies also indicate that Hf catalyst can rearrange to another catalyst by insertion of ethylene into the Hf-C(naphthyl moiety in the pincer ligand) bond with an activation barrier of 1 kcal/mol which can much more effectively catalyze the propagations. During the transmetallation process between the catalyst and ZnEt₂ it is also suggested that a four-membered intermediate exists with high stability. All the other possibilities of the reaction can be seen in the poster.

Conclusions

In the chain shuttling reaction mechanism, we have proposed all possibilities for the propagations of catalysts as well as the selectivity of monomers using DFT method. We observed that *in situ* formed Hf complex can also catalyze the propagation process. Moreover, the four-membered ring intermediates between catalyst and $ZnEt_2$ *via* transmetallation process are also studied. We believe that our work could understand the possibilities of reaction mechanism in depth insight.

References

1. D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, Science, 2006, 312, 714

2. R. D. J. Froese, P. D. Hustad, R.L. Kuhlman, T. T. Wenzel, J. Amer. Chem. Soc. 2007, 129, 7831.

塩化スズが触媒するプロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応に おける理論的研究

(上智大院理工) ○中村瑞穂、秋山 綾香、高島 壮大、塚本 一興、 鈴木 教之、増山 芳郎、南部 伸孝

Theoretical study of the SnCl₂-catalyzed nucleophilic substitution reaction of propargyl alcohol derivatives

(Sophia Univ.) ∘Mizuho Nakamura, Ayaka Akiyama, Soudai Takashima, Kaduoki Tsukamoto, Noriyuki Suzuki, Yoshiro Masuyama, Shinkoh Nanbu

【序】

有機合成化学においてフリーデルクラフツ反応は最も古く、効果的な芳香族置換反応で知ら れている。一般的なフリーデルクラフツ反応ではハロゲン化アルキルやハロゲン化アシルと 芳香環を反応させ、求核置換反応を起こす。この反応では副生成物にハロゲン化水素を発生 してしまうため、環境に有害であるという問題点がある。しかし、反応物にハロゲン化物で はなくアルコールを用いることによって、副生成物が水となるので先程あげたような問題点 が解消される。反応物にアルコールを用いたフリーデルクラフツ反応として、1-フェニルプ ロパルギルアルコール誘導体への塩化スズ(II)触媒求核置換反応がある。この反応ではプ ロパルギル位で求核攻撃が起こり、アルキン化合物が生成することを報告されている[1]。そ の反応ではヒドロキシ基の酸素に塩化スズ(Ⅱ)が配位することで、その脱離を促進する。 それに対して、1位にチオフェン-2-イル基を導入したプロパルギルアルコール誘導体では、 チオフェンの硫黄とヒドロキシ基酸素に塩化スズ(Ⅱ)がキレートした錯体の形成が予想さ れる。また求核置換反応には SN1 反応と SN2 反応の 2 種類の反応が存在する。1-フェニルプ ロパルギルアルコール誘導体への求核置換反応はヒドロキシ基の脱離とアニソールによる求核 攻撃の2段階で反応が進行する SN1 反応であると報告されていて^[1]、SN2 反応はヒドロキシ基の 脱離とアニソールの求核攻撃が1段階で進行する反応である。そこで本研究では、1-フェニル-2-ブチン-1-オールならびに1-チエニル-2-ブチン-1-オールへのアニソールの S_{N1} 型求核 置換反応をモデルとして、上記2種の錯形成から位置選択性(すなわちプロパルギル化また はアレニル化)および、反応のエネルギー相関に違いが生じるかを理論的に研究することを 目的とした。

【理論計算】

計算方法は、制限付き Hatree-Fock 方程式を自己無撞着場(SCF)となるよう計算を実施した

後、電子相関エネルギーを考慮するために Møller-Plesset (MP) 摂動法における二次の摂動エ ネルギー (MP2)を求める方法を用いた。また溶媒効果を考慮する場合は、分極連続体 (PCM) モデルを使用した SCRF 法を用いた。この方法を用い、ポテンシャルエネルギーを求めると ともに構造最適化および遷移状態探索を行った。基底関数はスズに対しては Stuttgart 大学が 開発した内核 28 軌道を、相対論効果を考慮した Dirac-Fock 方程式を基に決定した擬ポテンシ ャル関数 ECP28MDF を用い、他の原子に対しては Dunning らが開発した cc-pVDZ 関数を用 いた。これらの理論計算には量子化学計算プログラムの Gaussian09 と Molpro2012 を用いた。 【結果と考察】

1-フェニル-2-ブチン-1-オールの1位のヒドロキシ基が脱離することで生成されるカチオン(1-フェニル-2-ブチリウム)の電子密度を求めると、1位の炭素よりも2位の炭素の方が電子密度が高くなっていた。実際の実験ではプロパルギル位で求核攻撃が起こり、プロパルギル体を生成されることが報告されている⁽¹⁾が、2位の炭素の電子密度が高いことからアレニル位で求核攻撃が起こり、アレニル体が生成される可能性もあると考えられた。 Gaussian09を用いて理論計算を行った塩化スズ(II)が触媒する1-フェニル-2-ブチン-1-オールとアニソールの求核置換反応により相当するプロパルギル化体が生成する反応のエネルギー相関図を図1に示す。赤線で示されているのが真空中での計算結果で、青線示されているのがニトロメタン溶媒中での計算結果である。この結果より溶媒効果により、エネルギーが下がると予想された。これまでの計算結果では零点振動補正をしていないため、実際の実験に比べてエネルギーが高くなっていると考えた。



図1 プロパルギル体が得られる反応のエネルギー相関図

【参考文献】[1] Yoshiro Masuyama, Miki Hayashi, Noriyuki Suzuki, Eur. J. Org. Chem., 14, 2914-2921(2013)