

QM/MM 法による金(I)-イソシアニド錯体の吸収・発光に対する結晶効果の研究

(京大福井謙一研究セ) ○青野 信治、榊 茂好*

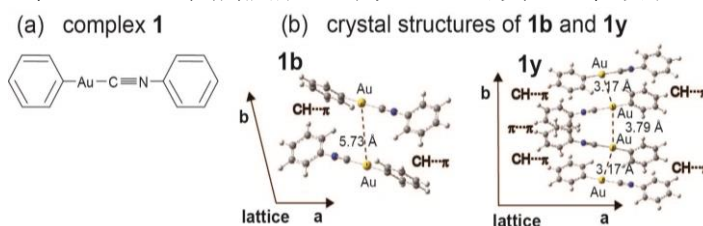
QM/MM study of gold(I)-isocyanide complex:

Influence of molecular crystal on absorption and emission spectra

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Shinji Aono and Shigeyoshi Sakaki*

【序】 金(I)-イソシアニド錯体は複数の単結晶構造を持ち、熱や光照射でなく機械的刺激によって相転移を起こし、各々の単結晶構造で異なる発光色を示す事から分子科学的にも、また材料化学的にも興味深い系である。phenyl(phenyl-isocyanide) Gold(I)錯体 **1** は、溶媒中から高速で結晶化させると単結晶構造 **1b** が、ゆっくり結晶化させると単結晶構造 **1y** が生成する事が実験的に報告されている (Scheme 1) ¹。 **1b** では最小単位格子が2個の分子から構成されているのに対し、**1y** では16個の分子 (Scheme 1bにおいてc軸方向に更に3層存在) から構成されている。特に **1b** では PhNC 基と Ph 基の平面角 τ が 70 度ほど捻じれた単量体から構成されるのに対し、**1y** では PhNC 基と Ph 基がほぼ並行な単量体から構成されている。また **1b** では隣り合う分子間の Au-Au 距離は 4.7~5.7Å と長く、PhNC 基と Ph 基は CH- π 相互作用しているのに対し、**1y** では隣り合う分子間の Au-Au 距離は 3.2~3.7Å と短く、PhNC 基と Ph 基の CH- π 相互作用に加えて、PhNC 基の π - π 相互作用も存在している。

吸収・発光スペクトルのピーク位置は、これらの単結晶構造の間で大きく異なり、吸収スペクトルにおいて **1y** は **1b** よりも 1.0 eV、発光スペクトルにおいて **1y** は **1b** よりも 0.3 eV 以上低エネルギー側へのシフトが観測されている ¹。本研究では、QM/MM 法で結晶効果を考慮し、気相、溶液、結晶中での比較・検討を行い、この原因の究明を試みた。



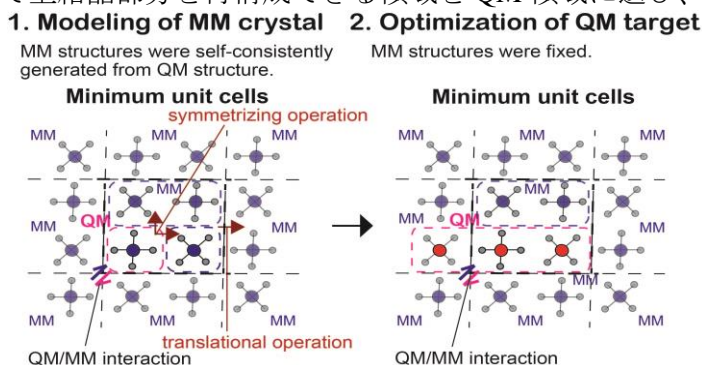
Scheme 1: 金(I)-イソシアニド錯体の構造

【方法】 構造最適化には B3LYP-D3 汎関数による DFT 法を用い、吸収エネルギーは B3LYP 汎関数による TDDFT 法で求め、発光エネルギーは B3LYP-D3 汎関数を用いた 3 重項-1 重項のエネルギー差で求めた。Au の原子価電子には(2111111/411/2111/1)基底を用い、内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置き換え、f 軌道の分極関数を 1 つ加えた。他の原子については 6-31++G** 基底を用いた。CHCl₃ 中の溶媒効果は 3D-RISM 法、結晶効果は周期境界条件に基づく QM/MM 法によって考慮した ²。

本研究の QM/MM 法に基づく結晶中の構造決定は、次のように構築されている (Scheme 2)。まず、基底状態結晶を点電荷と LJ パラメータを用いてモデル化した。ここで、対称操作と格子ベクトルによる並進操作を用いる事で全結晶部分を再構成できる領域を QM 領域に選び、計算された RESP 電荷を MM 領域に再分布させる事で自己無撞着的に MM 領域の点電荷と構造を決めた ²。これによって得られた基底状態結晶中での吸収エネルギーを求めた。

基底状態結晶の MM モデルは固定したまま、式(1)のエネルギー E_{crystal} が最少となるように反応中心部分の 3 重項状態の構造を決定して、発光エネルギーを求めた。

$$E_{\text{crystal}} = E_{\text{QM}} + E_{\text{QM/MM}} = \langle \Phi_{\text{QM}} | \hat{H}^{\text{gas}} | \Phi_{\text{QM}} \rangle + (E_{\text{ES}} + E_{\text{LJ}}) \quad (1)$$



Scheme 2: QM/MM 法による結晶中の 3 重項構造の決定

本研究では、格子ベクトルと基底状態結晶の Au 原子の位置を実験結果に固定した。

またスペクトルに対する結晶内部と結晶表面の結果を調べるため、結晶内部で定めた構造について、スラブモデルを適用し、結晶表面での吸収・発光スペクトルを求めた。

【結果と考察】 基底状態の単量体では、平面角 τ に対する気相中のエネルギー、 CHCl_3 中の自由エネルギーはほぼ一定であり、常温では自由回転していると考えられる。TDDFT 計算の結果、Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への LLCT 励起が最低励起状態となるが、その振動子強度は平面角 τ に強く依存している (図 1)。また最低励起エネルギーは気相中で 3.2-3.3 eV、 CHCl_3 中で 3.7-3.8 eV と後者の方が 0.5 eV 高い。これは、錯体 **1** の PhNC 基は中性であるのに対して Ph 基はアニオン性であるので、より強い CH- π 相互作用の溶媒和が Ph 基に生じ、この溶媒和によって Ph 基の π 軌道が相対的に安定化するため、Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への LLCT 励起などの励起エネルギーは CHCl_3 中でより高くなる事による。

結晶中の **1b** と **1y** についても、四量体を QM 領域とした計算を行った (図 1)。**1b** での、4.1 eV の第一ピークは Ph 基の π 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への分子内および分子間 LLCT 励起であるが、気相中の分子内 LLCT 励起に比べて 0.8 eV ほど高い。これは、Ph 基が隣り合う 2 つの分子の PhNC 基と CH- π 相互作用している事が原因である。実際、CH- π 相互作用が 1 つしかない結晶表面の場合は、この LLCT 励起は 3.7 eV に計算される。実験結果では 3.9 eV に大きなピークがある他、3.5 eV にショルダーと 3.2 eV に小さな吸収が観測されているが、これらは CH- π 相互作用を 1 つ、あるいは全く持たない分子の存在を示唆している。

1y での結晶中と結晶表面で計算された 3.2 eV、3.1 eV の第一ピークは Au の d 軌道から PhNC 基の π^* 軌道への MLCT 励起であり、実験値 2.9 eV に対応している。**1y** では隣り合う分子の Au-Au 距離が短いので、anti-bonding combination 型の d 軌道が生じ、そのエネルギーが相対的に高くなるため、 π - π^* 型 LLCT 励起よりも MLCT 励起が低く、**1b** とは異なる励起状態となる。

また、気相、 CHCl_3 中の単量体の 3 重項状態は、PhNC 基の π - π^* 局所的励起構造が求まった。この π - π^* 局所的励起は基底状態と電荷分布が大きく変化しておらず、発光エネルギーは気相、 CHCl_3 中ともに 2.72 eV であり、環境の影響を受けない。二量体も検証したが、 π - π^* 局所的励起よりも anti-bonding combination 型 Au の d 軌道から bonding combination 型 PhNC 基の π^* 軌道への MLCT 励起構造が安定であった (図 2)。 π - π 相互作用構造は、CH- π 相互作用構造よりも気相中で 3 kcal/mol 安定であり、発光エネルギーも前者が 1.95 eV、後者が 2.45 eV となり、発光エネルギーは Au-Au 距離だけでなく、2 つの PhNC 基の向きにも大きく依存する。

1b では、周囲の分子の配向性のため MLCT 型 3 重項構造を二量体間で作る事ができず、PhNC 基の π - π^* 局所的励起構造からの発光エネルギーが 2.72 eV に求まった。一方、**1y** では MLCT 型 3 重項の CH- π 相互作用構造を二量体間で作り、両側の隣り合う二量体も近付く事で、その発光は 2.38 eV に求まった。

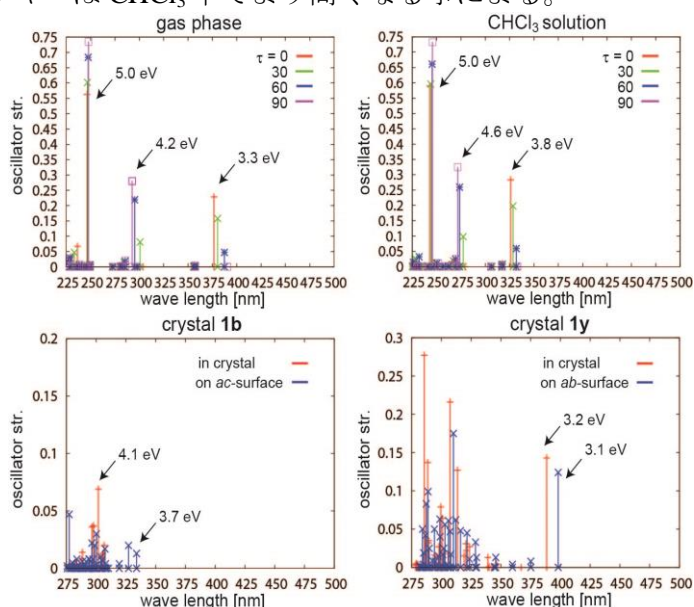


図 1 : 気相、溶液、結晶中の励起エネルギーと振動子強度

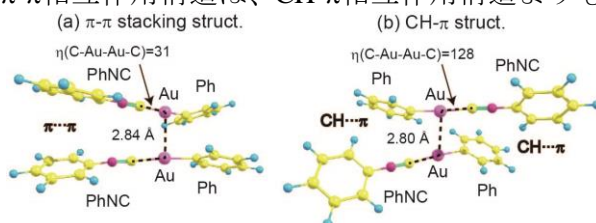


図 2 : MLCT 型 3 重項の 2 つの安定構造

[1] H. Ito et al., *Nat. Commun.* 2013, 4, **2009**; T. Seki, K. Sakurada, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12828.
 [2] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77.

Application of DFT+U with Magnetic Exchange Method to the Analysis of Redox and Magnetic Properties of Cathode Materials of Li- and Na-ion Batteries

(ESICB, Kyoto University, Kyoto, * Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Kyoto **) O Maxim Shishkin * and Hirofumi Sato **

Introduction

The first principles modelling of electrochemical properties of Li- and Na-ion batteries has proven to be quite instrumental for further advancements in battery technology. A challenging aspect of such modelling is the need for accurate description of electronic structure and energetics of transition metal compounds, which are commonly used as cathode materials of Li- and Na-ion batteries. Indeed, application of a widely used DFT+U approach [1] heavily depends on adequate U parameters, capable to provide accurate description of energetics, electronic structure and magnetic properties of materials that contain transition metal ions. In this contribution we present the linear response method, where U parameters of DFT+U scheme are evaluated computationally, relying on a definition of U as a double derivative of a total energy over localized electron density [2,3]. The U parameters are calculated iteratively, ensuring agreement of the U value, obtained by linear response method with the value of U, used in DFT+U calculations [3]. Moreover, we further extend DFT+U framework by adding a magnetic exchange term, which accounts for interactions between the electrons of the opposite spins. Our calculations show that inclusion of magnetic exchange is necessary for evaluation of redox and magnetic properties of sulphate based cathodes in a good agreement with experiment.

Theoretical framework

We have employed a rotationally invariant form of Hubbard term [1]:

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{l\sigma} \text{Tr}[n^{l\sigma} (1 - n^{l\sigma})]$$

where $n^{l\sigma}$ is a density matrix of l^{th} ion and σ is a spin state of respective projectors.

U parameters are evaluated using linear response approach [2,3] as

$$U = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{II}$$

where χ_0^{-1} and χ^{-1} are the inverted matrices of non-interactive and polarized linear response functions, explicitly defined in [2,3]. U in the above expression is equal to the diagonal element of the difference of the inverted linear response matrices.

The magnetic exchange contribution is further added to the Hubbard term as:

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{l\sigma} \text{Tr}[n^{l\sigma} (1 - n^{l\sigma})] + \frac{J}{2} \sum_I \text{Tr}[m^I (m^I - 1)]$$

where m is a magnetic moment and J is a magnetic exchange parameter. We have found that for sulphates, magnetic exchange contribution is necessary to bring both redox potentials and magnetic moments of Fe to a reasonable agreement with experiment.

Results

We have calculated average redox potentials of seven well characterized cathode materials, using established expression [4]

$$\phi = - \frac{E(\text{LiMO}_2) - E(\text{MO}_2) - E(\text{Li})}{e}$$

where ϕ is a redox potential, $E(\text{LiMO}_2)$ and $E(\text{MO}_2)$ are enthalpies of formula units of intercalated and deintercalated compounds, $E(\text{Li})$ is an enthalpy of a Li atom in Li bulk and e is the charge of an electron.

The evaluated DFT and DFT+U redox potentials of seven well characterized materials are presented in Fig. 1. A clear improvement of calculated values is observed when DFT+U is employed as compared to the local DFT. On the other hand, for sulfate materials (Fig. 2) DFT+U calculations provide quite overestimated values of redox potentials. Moreover, we find that both DFT and DFT+U calculations provide magnetic moments of Fe of intercalated structure that are by about $0.4 \mu_B$ higher than those found experimentally [5]. As a remedy, we show that when magnetic exchange contribution is included, both redox potentials (Fig. 2) and magnetic moment of Fe can be brought to a much better agreement with experiment.

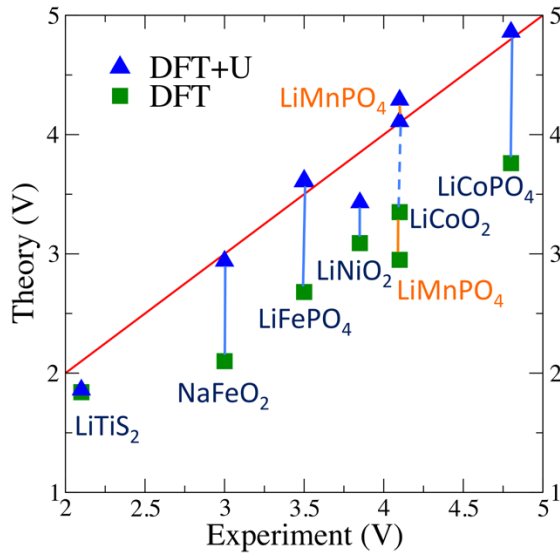


Fig.1 Comparison of DFT and DFT+U evaluated redox potentials with respective experimental values.

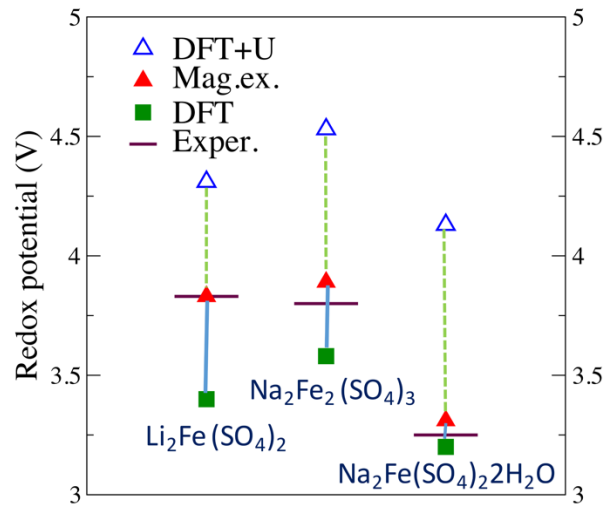


Fig.2 Redox potentials for sulfate materials. Addition of magnetic exchange contribution results in a reasonable agreement with experiment.

References

- [1] S. L. Dudarev et al, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [2] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
- [3] M. Shishkin and H. Sato, Phys. Rev. B **93**, 085135 (2016).
- [4] K. Aydinol et al, Phys. Rev. B **56**, 1354 (1997).
- [5] M. Reynaud et al, Inorg. Chem. **52**, 10456 (2013).

振電相互作用制御に基づく新規 EL 発光機構の理論設計

(京大院工¹・京大 ESICB²) ○佐藤 徹^{1,2}**Theoretical design for a novel mechanism of electroluminescence
based on the control of vibronic couplings**

(1Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.; 2ESICB, Kyoto Univ.)

○Tohru SATO^{1,2}

【序】 蛍光 EL 素子において、発光機構として一重項励起状態からの蛍光が利用される。しかし蛍光 EL では、電流励起により生成した励起子のうちおよそ 25%の一重項励起子が発光に利用されているにすぎない。りん光 EL 素子では、生成した励起子のうちの 75%の三重項励起子を利用したりん光過程が使われる。最近、有機 EL 素子の発光機構として熱活性型遅延蛍光(TADF)が注目されている[1]。これは T_1 励起子の熱励起による逆系間交差(RISC)によって生じた S_1 状態からの蛍光を利用するものであり、一重項励起子と三重項励起子の両方が使われていることになる。TADF 機構の発現には、 S_1 - T_1 のエネルギーギャップが小さいことが必要である。ドナー-アクセプター連結系ではこのエネルギーギャップの原因である交換積分が小さい。この設計指針に従い、多くの分子が設計され高効率な TADF の発現が確認されている。

佐藤らは対称性による禁制を利用して、 T_1 よりエネルギー的に高い位置にある高次三重項状態 $T_n(n>1)$ を経由した逆系間交差による EL 素子の発光機構を提案している[2]。

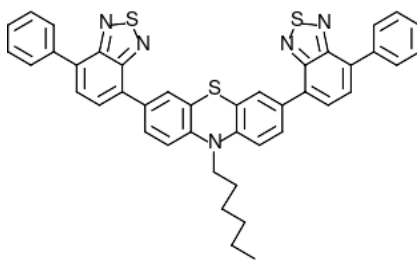


図 1: Structure of phenothiazine-benzothiadiazole (PTZ-BZP).

最近 Ma らは、図 1 に示す phenothiazine-benzothiadiazole (PTZ-BZP) を用いた蛍光 EL 素子における高効率な外部量子効率を報告している[3]。この高効率な発光は単純な蛍光過程では説明できず、また T_1 状態は蛍光状態からエネルギー的に低いところにあるため、 T_1 からの逆系間交差では説明できない。彼らは S_1 状態に接近した T_3 状態の関与する機構によりこれを説明している[3]。

T₃状態から S₁状態への RISC は、T₃状態から T₁状態への無輻射遷移と競合するので、無輻射遷移の原因となる非対角振電相互作用の大きさが問題となる。本研究では、PTZ-BZP において T₃より下の三重項状態との非対角振電相互作用が小さいため、このような機構での発光の可能であることを示す。

【計算】B3LYP/6-31G(d,p) レベルで TD-DFT 法により PTZ-BZP の各励起状態の構造最適化を行った[4]。これらの計算には Gaussian09 Rev. D.01 を用いた。振電相互作用定数ならびに振電相互作用密度解析 [5-7]は自作プログラムにより行った。

【結果と考察】T₃最適化構造において、S₁-T₃のエネルギー差は-84 meV のマイナスギャップであった。また、T₂最適化構造において、S₁-T₂のエネルギー差は 66 meV であった。したがって、T₃と T₂から S₁への RISC の可能性が考えられる。

得られた振動モードごとの非対角振電相互作用定数は、T₃-T₂間で最大で 1.3×10^{-4} a.u.、T₃-T₁間で最大で 7.3×10^{-4} a.u.、T₂-T₁間で最大で 6.0×10^{-5} a.u.であった。これらは有機分子の非対角振電相互作用としては比較的小さな値である。このような小さな振電相互作用定数が得られる理由について検討するため、振電相互作用密度解析を行った。非対角振電相互作用は波動関数の間の重なり密度によって支配される。T₃と T₂の間と T₂と T₁の間の重なり密度は著しく小さいことが分かった。これは、2つの BZP フラグメントに由来する擬縮退した電子状態に由来する。

このような擬縮退した電子状態を利用した高次三重項状態を経由する RISC を可能にする分子設計指針を一般的に議論する。

- [1] 総説として, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 060101 (2014).
- [2] T. Sato et. al, *J. Mater. Chem.* **C 3**, 870 (2014).
- [3] L. Yao et. al, *Angew. Chem.* **126**, 2151 (2014).
- [4] T. Sato, *J. Comp. Chem. Jpn.* **6**, 189 (2015).
- [5] T. Sato et. al, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).
- [6] T. Sato et. al, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013).
- [7] M. Uejima et. al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14244 (2014).

3F14

炭素ドーピングによる h-BN 表面活性領域拡大に関する理論的研究

(¹北大院理, ²京大 ESICB ³ NIMS, GREEN) ○高 敏^{1,2}, 王奔¹, 足立 将¹, Lyalin Andrey³,
武次徹也^{1,2,3}

Large active area of h-BN Monolayer induced by carbon doping

(¹Hokkaido Univ., ²Kyoto Univ., ESICB ³ NIMS, GREEN) ○ Gao Min^{1,2}, Wang Ben¹, Adachi
Masashi¹, Lyalin Andrey³, Taketsugu Tetsuya^{1,2,3}

The catalytic reactions with molecular oxygen have attracted lots of interests due to its various crucial industrial chemical processes, such as selective oxidation and epoxidation, exhaust gas emission control for automotive applications, oxygen reduction reaction in fuel cells, and so on. Extensive efforts are devoted to the development of effective catalytic materials for oxygen activation. Currently, most of the industrially used catalysts are based on precious transition metals (Pt, Pd, Ru, etc.). Therefore, the development of effective, cheap and environment friendly catalysts based on the nonprecious abundant elements is an emerging task for commercial market. Recently, we have demonstrated theoretically [1] and proved experimentally that even inert and catalytically inactive materials, h-BN can be functionalized to become active catalysts at nanoscale [2]. Our findings open new and yet unexplored routes to design effective catalyst based on materials that have never before been considered for catalytic applications.

In the present work, we performed a systematic theoretical investigation of the catalytic activity of the C doped h-BN monolayer toward a reaction with molecular oxygen reactant. It is demonstrated that C doping into B position on the h-BN monolayer ($C_B@h\text{-BN}$) produces n-type semiconductor material with noticeable catalytic activity in the large area extended far away from the C impurity [3]. The adsorption energy of O_2 on $C_B@h\text{-BN}$ decreases slowly as shown in Fig. 1a with the increasing in distance from the C impurity, while O_2 remains to get electron from $C_B@h\text{-BN}$ (Fig. 1b) and highly activated. It is shown that a small energy gap between the occupied defect level and the

bottom of the conduction band leads to functionalization of the large area around the defect. Therefore, to design effective BN-based catalyst using atomic doping one should introduce occupied defect states in a close vicinity of the bottom of the conduction band.

To investigate the catalytic activity of $C_B@h\text{-BN}$, the oxygen reduction reaction [3] and oxidation reactions of CO and C_2H_4 are considered. All these reactions can occur even at the sites far from the doped C atom. Such effects were not observed for $h\text{-BN}$ monolayer doped with different atoms such as B, N, Al, Si, Ge, Ni, Pt, Pd, and Au where O_2 adsorbs only in the close vicinity of the dopant. Therefore, even small concentration of C dopants can functionalize the large surface area of $h\text{-BN}$ monolayer, making it a promising catalytic material.

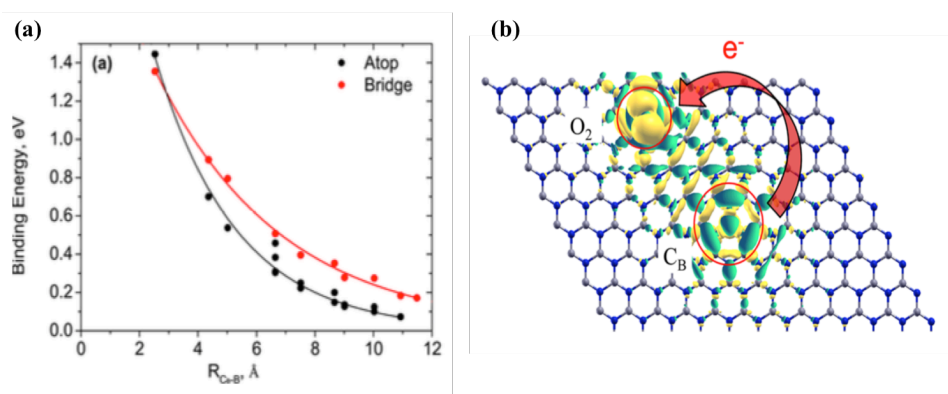


Fig. 1 (a) Dependence of the binding energy and on the adsorbed O_2 as a function of distance R_{C_B-B} between the C_B dopant center and the active site for O_2 adsorption on $C_B@h\text{-BN}$. (b) Isosurface of the electron density difference induced by interaction of O_2 molecule with the $C_B@h\text{-BN}$ surface, i.e. $\rho_{\text{tot}}(O_2/C_B@h\text{-BN}) - \rho_{\text{tot}}(O_2) - \rho_{\text{tot}}(C_B@h\text{-BN})$.

[1] Lyalin A.; Gao M.; Taketsugu T. *Chem. Rec.* **2016**, in press.

[2] Uosaki, K.; Elumalai, G.; Noguchi, H.; Masuda, T.; Lyalin, A.; Nakayama, A.; Taketsugu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6542–6545.

[3] Gao M.; Adachi M.; Lyalin A.; Taketsugu T. *J. Phys. Chem. C* **2016**, in press (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12706)

新規切頭正四面体形炭化水素への水素貯蔵に関する理論的研究

(東海大理) 石川 滋

Theoretical Study of Hydrogen Storage in a Novel Truncated Tetrahedron
Hydrocarbon

(Tokai Univ.) Shigeru Ishikawa

【序】燃料電池を輸送手段の動力源として使用するには、高密度で水素を貯蔵できる装置が必要である。現在、数百気圧に耐える高圧水素タンクが開発され実用化されているが、いずれ、より低圧で働く水素貯蔵材料にとって代わられるとの見込みがある。水素貯蔵材料は、水素化物や水素貯蔵合金などの化学吸着材料とナノカーボンや金属有機構造体などの多孔質物質に代表される物理吸着材料に大別される。物理吸着材料は吸着力が小さいので、極低温でも実用的な貯蔵密度を達成できていないが、化学吸着材料に比べ水素貯蔵/放出過程を制御しやすい利点がある。我々は、水素貯蔵に適したナノカーボンの形状とサイズを理論的に見積もり、大きな水素吸着力が得られることをすでに報告している [1, 2]。さて、物理吸着によって水素貯蔵密度を増加させるには、単位体積あたりの吸着サイト数を増やす必要があり、そのためには、吸着サイトは水素吸着に適した形状とサイズを保ちながら出来る限り近くに配置されねばならない。このことは多面体の空間充填問題に関係する。本研究では、このような配置が可能な吸着サイトとして、正四面体と組み合わせることで3次元空間を充填できる切頭正四面体の形状をもつ新規炭化水素分子を提案し、これへの水素貯蔵を理論的に検討した。

この分子は、4つのベンゼン環とこれらを炭素1、3、5位で架橋する6つのビニレン基から成り、分子式 $C_{36}H_{24}$ をもつ。B3LYP/cc-pVT レベルで安定構造を探索したところ、分子は T_d 対称性のもとで、虚数振動モードなしで最適化された。得られた分子構造を図1に示す。ビニレン基間の距離で測った分子空洞サイズは 8.0Å であった。分子は C_3 軸に水平な4つの正三角形の開口部をもち、開口部

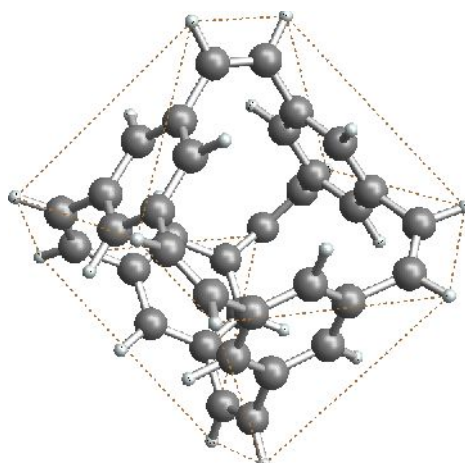


図1 切頭正四面体型炭化水素 $C_{36}H_{24}$ の最適化構造

の水素原子間距離は 3.2 Å であった。

この分子への水素吸着過程を、水素分子と炭化水素分子の相互作用系を MP2/cc-pVT で構造最適化して調べた。相互作用エネルギーは水素分子の基底関数を完全系に外挿して求めた。図 2 に、水素分子が開口部の C_3 軸に沿って移動し、この炭化水素分子内に吸着される過程を示す。水素分子と炭化水素分子の重心間の距離が 5.4 Å のとき、水素分子は開口部の外側に、 -27 meV の吸着エネルギーで吸着された。水素分子と炭化水素分子の重心間の距離が 2.2 Å に接近すると、吸着の遷移状態に達した。開口部のサイズが小さいためエネルギー障壁は高い値を示した。障壁の高さは孤立系から測って 730 meV であった。遷移状態を経て水素分子は -140 meV の吸着エネルギーで炭化水素分子のほぼ中心に吸着された。この吸着エネルギーの大きさは、黒鉛表面への水素吸着よりも約 3 倍大きく [3]、より室温に近い温度で、穏和な圧力での水素貯蔵を可能にする。

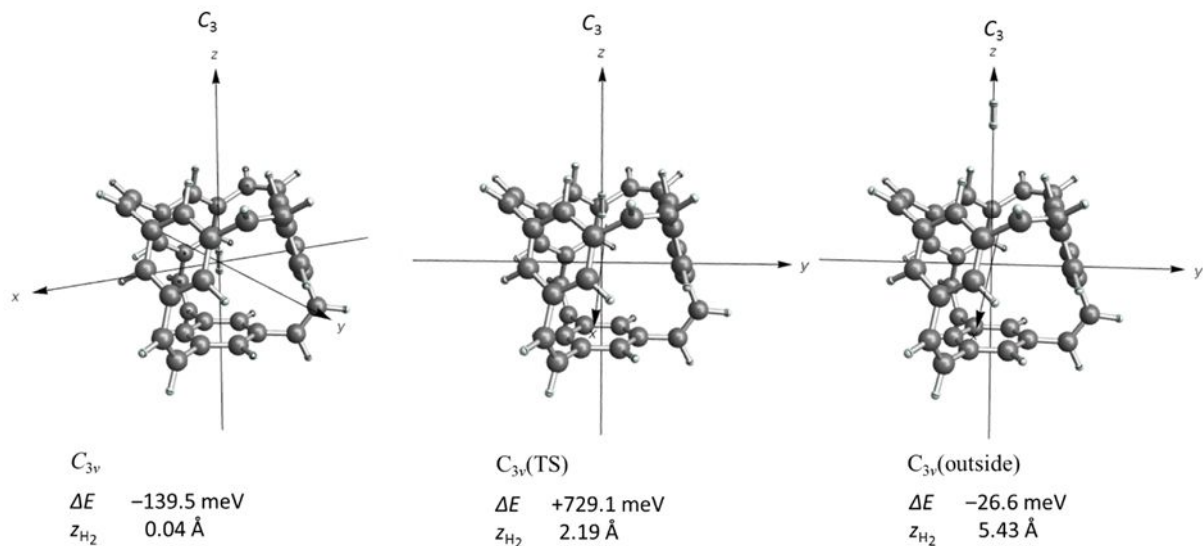


図 2 切頭正四面体型炭化水素 $C_{36}H_{24}$ のへの水素分子吸着。相互作用系は C_3 対称性のもと、MP2/cc-pVT レベルで構造最適化した。 ΔE は孤立系からのエネルギー変化で、水素分子の基底関数を完全系に外挿して求めた。 z_{H_2} は水素分子と炭化水素分子の重心間の距離を表す。左、炭化水素分子内側への吸着構造；中央、遷移状態；右、炭化水素分子外側への吸着構造。

参考文献

- [1] Ishikawa, S; Yamabe, T. Appl. Phys. A . 2014 , 114 , 1339.
- [2] Ishikawa, S; Yamabe, T. Appl. Phys. A . 2015 , 119 , 1365.
- [3] Mattera, L et al ., Surf. Sci. 1980 , 93 , 515.

3F16

金/チタニア触媒上での CO 酸化反応に対する水分子の働きについての理論的研究

(¹大阪大院・理、²京大 ESICB、³産総研) ○近藤 勇大¹、古賀 裕明²、多田 幸平³、
川上 貴資¹、山中 秀介¹、奥村 光隆^{1,2}

Theoretical Investigation of the Role of Water Molecule to CO Oxidation Reaction on the Au/TiO₂ Catalyst

(¹Graduate School of Science, Osaka Univ., ²ESICB, Kyoto Univ., ³AIST) ○Yudai Kondo¹,
Hiroaki Koga², Kohei Tada³, Takashi Kawakami¹, Shusuke Yamanaka¹,
Mitsutaka Okumura^{1,2}

【背景、目的】

金は通常では化学的に不活性な原子種であるが、微粒子化することによって非常に高い触媒活性を持つことが知られている (図 1)。その中でも TiO₂ 表面にこの金微粒子を担持した Au/TiO₂ 触媒は、CO の酸化反応に対して優れた活性を持ち、室温以下でも触媒作用を示すことが報告されている。CO 酸化反応についてはこれまでも理論計算によって様々な特性が明らかにされてきた^{[3],[4]}。そのうちの一つに、水分子が系に添加されることによって触媒活性が大幅に向上するという特性がある (図 2)。しかし、添加された水分子がどのように触媒反応に影響を与えているかについては未だ明らかとなっていない。この影響について調べるために、本研究では金ロッドを表面に担持させた TiO₂ 触媒モデルに対して量子力学計算を行い、触媒表面で水分子がどのように反応に関与しているのかについて検討を行った。

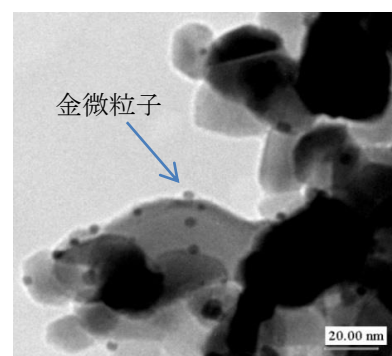


図 1 TiO₂ 上に担持された金微粒子^[1]

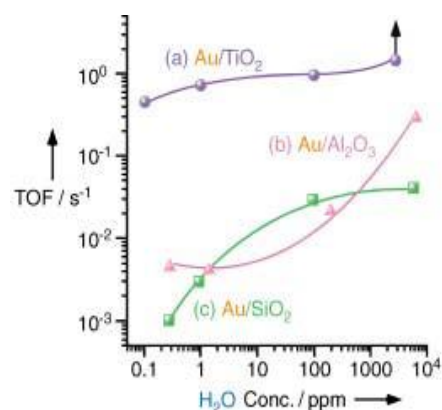


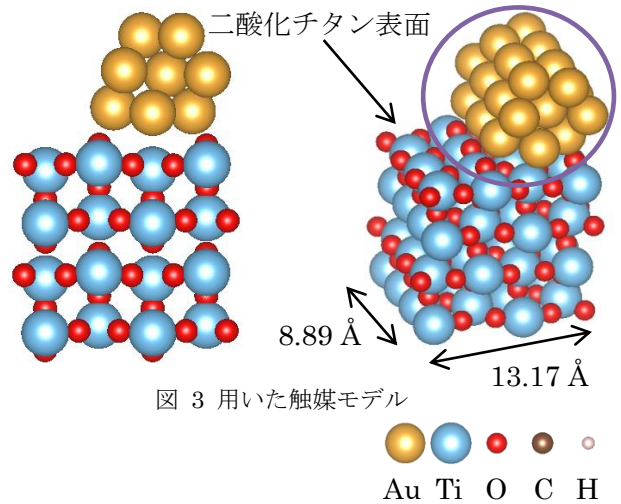
図 2 水の添加量と触媒回転頻度との関係^[2]

【計算手法】

ルチル型 TiO₂ の(110)面に金ナノロッドモデルを担持させた Au/TiO₂ 触媒モデルを計算モデルとして使用した。触媒モデルのサイズとして、2x3x1 のものと 2x4x1 のものを用いた (図 3, 2x3x1)。平面波基底を用い、交換相関汎関数として GGA-PBE を採用した。内核電子は PAW によって取り扱った。計算プログラムは VASP (The Vienna Ab initio simulation package) を使用した。

【結果、考察】

触媒表面上に水分子が吸着し、それが開裂することで、表面上に吸着した酸素分子が活性化され、この活性化反応で生じた OOH 種によって CO 酸化反応が促進されるのではないかと考えた。この仮説に基づき、まず表面上で水分子が酸素分子を活性化する際の反応について計算を行った。そうしたところ、活性化反応による安定化が 0.15 eV、反応障壁が 0.10 eV であると求められた (図 4)。よって、この触媒モデル表面では水分子が酸素を十分に活性化させられるということが分かった。当日は、水分子の役割について、この OOH 種がいかに関与しているかについての考察を中心に発表を行う予定である。



表面へと吸着した H₂O と O₂ H₂O の H 原子が移動 反応性の高い OOH が金の上で生成

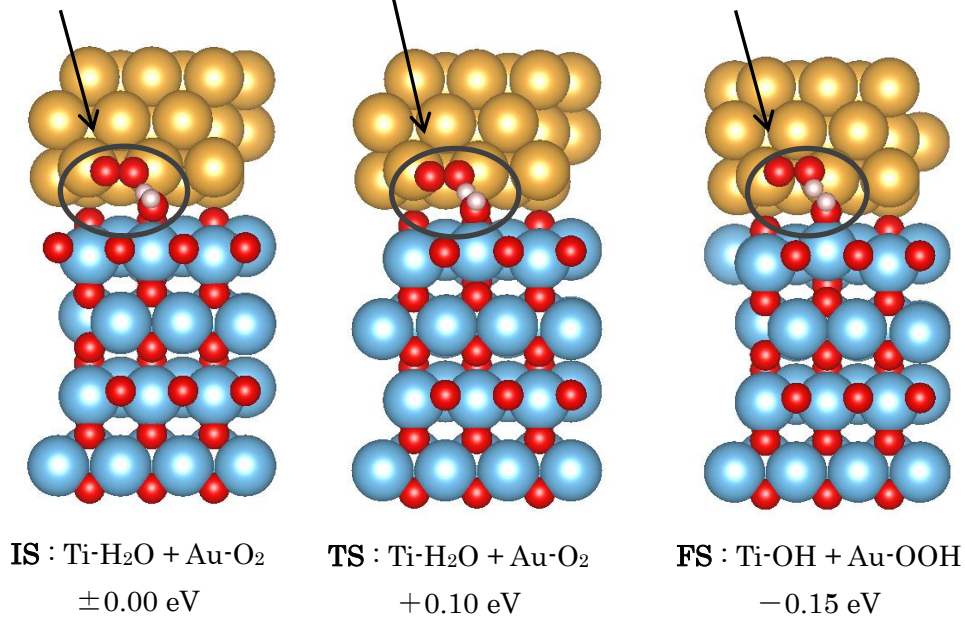


図 4 水分子の活性化反応の初期構造(IS)、遷移状態構造(TS)、終構造(FS)

【引用文献】

- [1]: I.X.Green, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(30), 12717-12723(2012).
- [2]: M. Date, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129-2132(2004).
- [3]: H. Koga, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **610-611**, 76(2014).
- [4]: H. Koga, et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **13**, 129(2015).

3F17

三中心多重金属結合を持つクロム(II)三核錯体の構造と電子状態

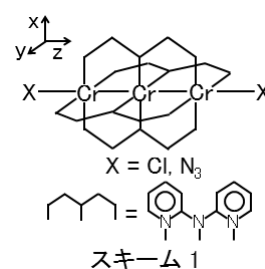
(1. 京大福井謙一研セ, 2. 北大触媒研) ○中垣雅之¹, 中谷直輝², 長谷川淳也², 榊茂好¹

Electronic Structure and Bonding Nature of Trinuclear Cr(II) Complex

(1. FIFC, Kyoto University 2. ICAT, Hokkaido University)

○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Jun-ya Hasegawa², Shigeyoshi Sakaki¹

【緒言】ジピリジルアミン(dpa)を配位子として金属-金属結合を有する三核錯体は古くから知られている (スキーム 1)。Cr(II)の三核錯体は axial 位の X 配位子が、Cl の場合は 2 つの Cr-Cr 結合が等価な対称構造が¹、N₃ では一方が長くもう一方が短い非対称構造が²報告されている。三核錯体における金属結合は多中心結合であり、その結合性や電子・スピン状態は金属間多重結合をもつ二核錯体とは大きく異なると考えられる。しかし、これまでの二核錯体の多くの研究で多重金属結合における多参照性の重要性が報告されてきたが、この三核錯体では密度汎関数法による研究のみが行われ、多参照性計算を考慮した理論研究は行われておらず、電子状態や結合性の理解は十分でない。



本研究では、多参照理論に基づいた DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いて多中心多重金属結合を有する錯体の電子状態の解明を試みた。

【計算方法】構造最適化には DFT(B3PW91)法を用い、エネルギー計算には DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いた。また局在化軌道(LMO)を用いた CASCI 法によりスピン分布及び結合次数に関する解析を行った。CASSCF の活性空間にはエネルギーの高い d_{x²-y²} 軌道を除く d 軌道(12 電子 12 軌道)を用いた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。その他の原子には、密度汎関数法では cc-pVDZ を用い、CASPT2 法では N 及び Cl 原子には DZP を C 及び H 原子には DZ 基底を用いた。

【結果及び考察】DFT 法による構造最適化を行った結果、Cl 錯体、N₃ 錯体の双方で 2 つの Cr-Cr 結合長の長さが等しい対称な安定構造が得られた。その結合長はそれぞれ 2.464Å 及び 2.461Å であり、対称構造を持つ Cl 錯体の実験値 2.365Å よりも約 0.1Å 長い。Cl 錯体において Cr-Cr 結合長を変化させたポテンシャル曲線を図 1 に示す。DMRG-CASSCF 法では DFT 法よりも結合長が過大評価されたが、DMRG-CASPT2 法では 2.41Å 付近で極小になり、実験値に近い結果が得られた。N₃ 錯体について、実験値を起点に各 Cr-Cr 結合長を変化させたポテンシャル曲線を検討したが (図 2)、DFT 法及び CASSCF 法では非対称構造は非常に不安定であった。しかし、DMRG-CASPT2 法では一方の Cr-Cr 結合が他方の結合よりも 0.24 Å 短い非対称構造が得られた。この非対称構造は対称構造よりもごく僅かに(0.9 kcal/mol)不安定であった。

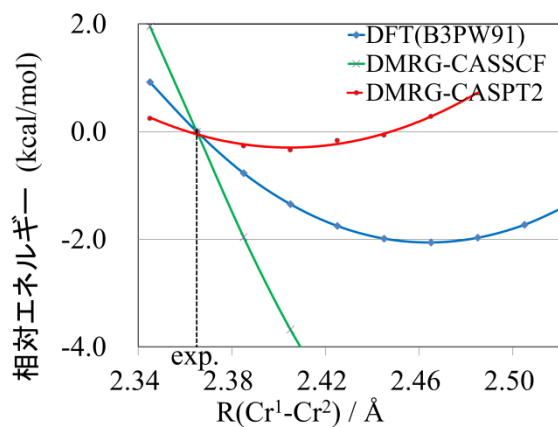


図 1. Cl 錯体の対称構造の Cr-Cr 結合長ポテンシャル曲線。

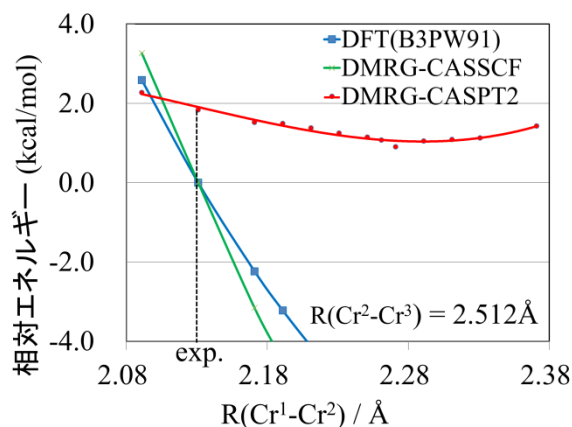
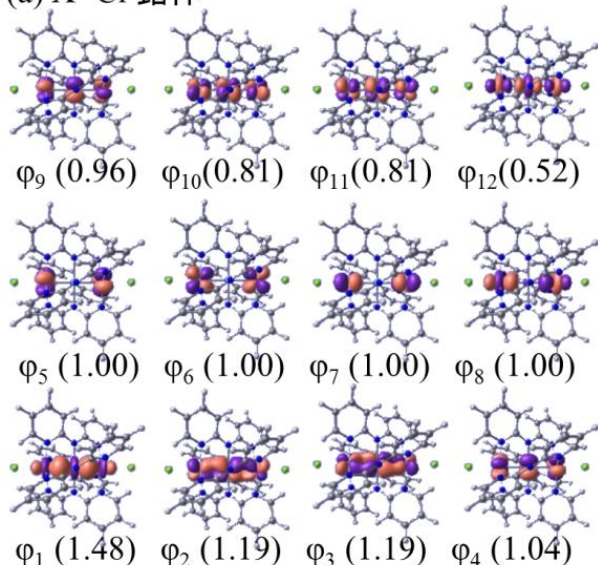


図 2. N₃ 錯体の非対称構造の Cr-Cr 結合長ポテンシャル曲線。

Cl 及び N₃ 錯体の CASSCF 自然軌道を (図 3) では σ 型と δ 型が 1 つ、 π 型が 2 つの計 4 つの結合性軌道の存在が示された。また三核錯体では二核錯体とは異なり、中心の Cr 原子の軌道を含まない非結合性 MO が 4 つ存在する。対称構造である Cl 錯体では結合性 MO は 3 つの Cr 原子に非局在化し、非結合性 MO は両端に現れる (図 3a)。一方、非対称構造である N₃ 錯体では結合性軌道は結合距離の短い Cr¹-Cr² 側に局在化し、非結合性軌道は主に結合距離の長い方の末端の Cr³ 原子に局在化している (図 3b)。局在化軌道を用いた CASCI 法を行い、対称構造における各金属原子のスピンドensityを求めたところ、Cl 錯体では、末端の Cr^{1,3} 原子は 3.27 のスピンドensityを、中央の Cr² 原子は末端 Cr とは逆向きのスピンドensity 2.55 をもち、系全体として 5 重項をとる。また、非対称構造の N₃ 錯体においても、末端の Cr³ (3.61) だけでなく多重結合に参与する Cr¹ (2.74) 及び中央の Cr² (-2.36) にも大きなスピンドensityが見られる。これらの値は二核錯体の反結合性軌道の占有数から見積もられるラジカル性 (2.09) よりも相当程度大きく、Cr-Cr 間多重結合が連結した Cr 三核錯体は興味深い電子状態をもつことが示された。

(a) X=Cl 錯体



(b) X=N₃ 錯体

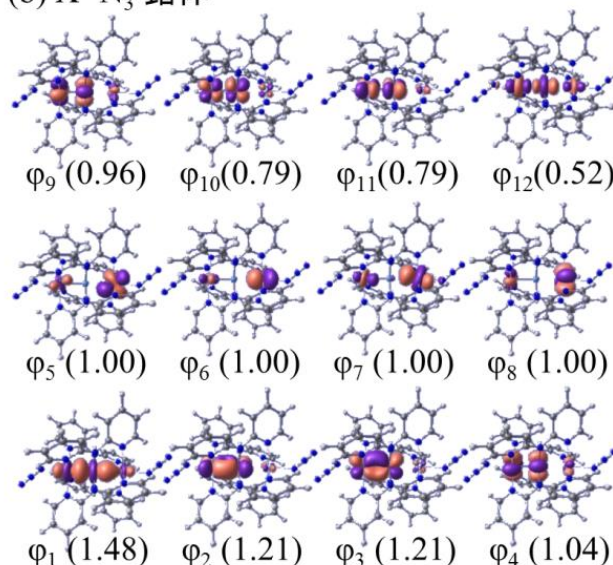


図 3. (a) Cr₃(dpa)₄Cl₂ 及び (b) Cr₃(dpa)₄(N₃)₂ の CASSCF 自然軌道。括弧内は占有数を表す。

- [1] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, and I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223.
 [2] Y. Turov, J. F. Berry, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8153.

3F18

ピンサー型 Hf 錯体を用いたオレフィン重合反応における 対アニオンの活性点占有挙動

(名大院・情報科学¹, JST-CREST², 京大 ESICB³)

○松本 健太郎¹, K. S. Sandhya^{1,2}, 高柳 昌芳^{1,2},
古賀 伸明^{1,2}, 長岡 正隆^{1,2,3}

Active site occupation behavior by counter anion in olefin polymerization reaction catalyzed by pincer Hf complex

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, JST-CREST²,
ESICB, Kyoto University³)

○K. Matsumoto¹, K. S. Sandhya^{1,2}, M. Takayanagi^{1,2},
N. Koga^{1,2}, M. Nagaoka^{1,2,3}

【序論】ピンサー型錯体的一种である (pyridylamide)Hf(IV) 錯体 **1** は近年、オレフィン重合反応の触媒として注目を集めており、触媒反応機構の実験的研究が行われている。^{1,2} これらの研究によれば、錯体 **1** は図 1 のような活性化を経て触媒活性を示す。錯体 **1** は助触媒 $B(C_6F_5)_3$ **2** によって Me 基を引き抜かれてカチオンとなる。カチオンは配位不飽和な Hf 原子を持っており、これが活性点となって反応が進行する。一方で、助触媒は Me 基を引き抜くことで対アニオン **4** となる。対アニオン **4** はカチオンの活性点との間に引力性相互作用を持つため、活性化で生じるイオン対 **3** では、対アニオン **4** が活性点を占有した構造が安定である^{2,3} (図 2)。従って、活性種であるカチオンの性質のみならず、アニオンの挙動も触媒活性に影響を及ぼすと考えられる。実際、用いる助触媒に依存して活性が変化することが実験的に報告されている^{4,5}。以上から、イオン対の構造と振舞いが触媒の活性を決める重要な因子であると考えられるが、その微視的な描像は明確ではない。そこで本研究では分子シミュレーションを用いて、溶液中でのイオン対の振る舞いを解析した。

【方法】まず、密度汎関数法 (DFT) を用いて活性種であるカチオンの構造と、カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の引力性相互作用を調べた。汎関数には M06 を使い、基底関数は H、C、N、O 原子には 6-31G(d,p)、Hf 原子には有効内殻ポテンシャル基底関数 LANL2DZ と f 軌道を用い

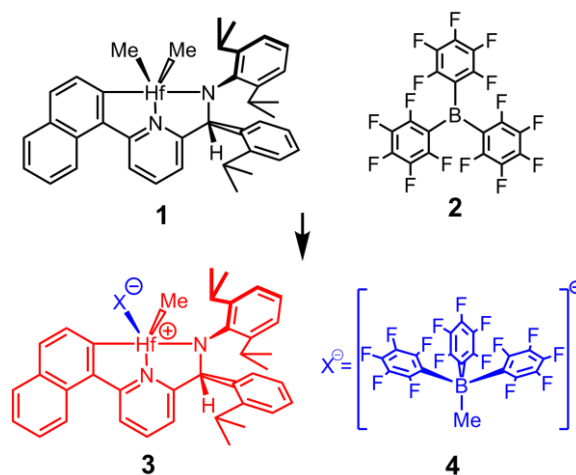


図 1 : (Pyridylamide)Hf(IV)錯体 **1** の助触媒 **2** による活性化機構

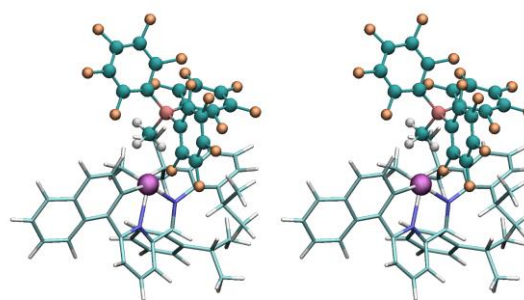


図 2 : 分子力場計算で得られたイオン対の安定構造のステレオビュー

た。DFT 計算の結果に基づいて、汎用力場 GAFF (general AMBER force field) をもとにパラメータを調製することで、カチオンの分子内力場と、カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の分子間力場を開発した。そして、1 対のイオン対 **3**、モノマーとしてエチレン 60 分子、溶媒としてヘプタン 140 分子からなるモデル系を構築し、分子動力学 (MD) 計算とレプリカ交換 (REMD) 計算を行った。MD 計算では 400 K、1.4 MPa の NPT アンサンブルを用いて 1.2 マイクロ秒のトラジェクトリを計算し、解析した。また、REMD 計算では 392K から 800K までの 34 のレプリカを用意し、1 ピコ秒ごとのレプリカ交換を 50,000 回行った上で、400 K におけるトラジェクトリを解析した。

【結果と考察】 MD 計算で得られたトラジェクトリを解析した結果、図 3 に示す機構でカチオンの活性点から対アニオン **4** が解離することを見出した。まずメチル基と F 原子を介して対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (図 3 (a)) から、F 原子のみで配位した構造 (図 3 (b)) への変化が起こる。その後、エチレンが活性中心に配位しつつ、対アニオン **4** が Hf 原子から解離し (図 3 (c))、解離状態 (図 3 (d)) が生じる。この機構では、活性点から対アニオン **4** が解離することによる不安定化エネルギーが、モノマー配位による安定化エネルギーで補償され、解離が促進される。また、REMD 計算の結果から、図 3 に示す機構が対アニオン **4** の活性点からの解離の主要な機構であることが示された。さらに、Me を用いて対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (a) からは解離が生じないことから、Me 基を有さないアニオンを用いる場合には、解離がより容易に生じ、触媒活性が向上すると推定できる。この推定は、対アニオンとして Me 基を有さない $[B(C_6F_5)_4]^-$ を用いると、より低温・短時間で重合反応が進行するという実験結果と整合している^{4,5}。当日の発表では力場の開発を含め、図 3 の過程の詳細な解析結果を報告する。

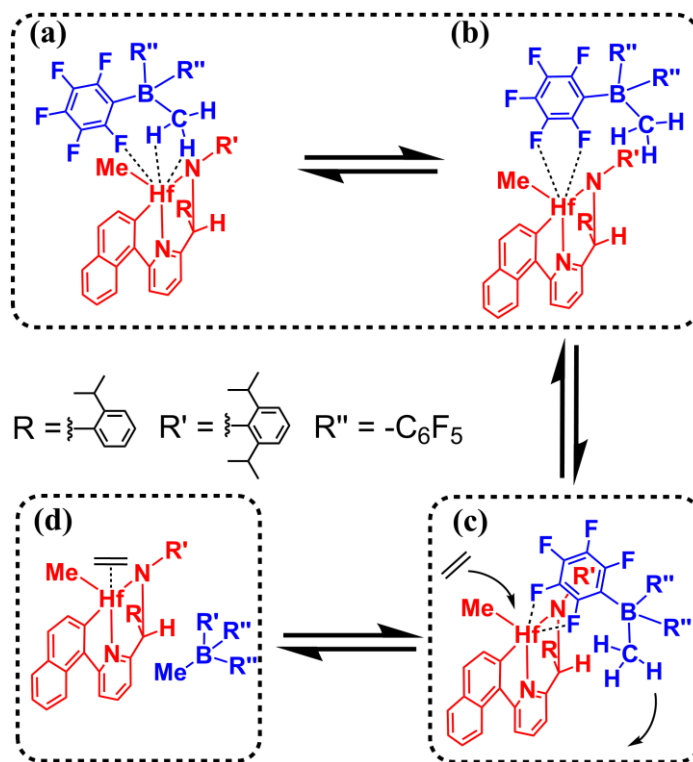


図 3 : モノマーの配位と協同的に、活性点から対アニオンが解離する様子の模式図

さらに、Me を用いて対アニオン **4** が Hf 原子に配位した構造 (a) からは解離が生じないことから、Me 基を有さないアニオンを用いる場合には、解離がより容易に生じ、触媒活性が向上すると推定できる。この推定は、対アニオンとして Me 基を有さない $[B(C_6F_5)_4]^-$ を用いると、より低温・短時間で重合反応が進行するという実験結果と整合している^{4,5}。当日の発表では力場の開発を含め、図 3 の過程の詳細な解析結果を報告する。

【参考文献】

- [1] Froese, R.D.J.; Hustad, P.D.J.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (25), 7831-7840.
- [2] Zuccaccia, C.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Froese, R.D.J.; Vosejпка, P.C.; Hustad, P.D.; Macchioni, A., *Organometallics* **2009**, *28* (18), 5445-5458.
- [3] Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P.D.; Stevens, J.C.; Vosejпка, P. C.; Abboud, K.A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10354-10368.
- [4] Domski, G.J.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W., *Macromolecules*, **2007**, *40* (9), 3510-3513
- [5] Busico, V.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Rongo, L.; Talarico, G.; Macchioni, A.; Zuccaccia, C.; Froese, R.D.J.; Hustad, P.D., *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4369-4373.

密度汎関数強束縛法を用いた高速な QM/MM 計算理論の開発

(分子研¹, 総研大²) ○ 西澤宏晃¹, 奥村久士^{1,2}

Development of rapid QM/MM approach based on the density-functional tight-binding method

(IMS¹, Sokendai²) ○ Hiroaki Nishizawa¹, Hisashi Okumura^{1,2}

【緒言】数値計算を用いた生体分子の解析には、分子力場 (MM) による古典分子動力学 (MD) が広く用いられる。ときに生体内では金属イオンが重要な役割を果たすことがあるが、分子力場を用いた計算では生体分子と金属イオンの相互作用を充分に取り込むことができない。このような系を取り扱う手法として精度と計算コストのトレードオフから、一部分を量子力学 (QM) 的に取り扱う QM/MM 計算が注目されている。しかし周期境界条件下での QM あるいは QM/MM 計算では計算コスト上の問題が生じる。Coulomb 項は減衰が非常に遅く、通常、数値的にも正しい結果が得られないことが知られている。そこで Coulomb 項の計算には Ewald の方法 [1] が用いられるが、実空間と逆格子空間の計算コストは反比例の関係にあり、QM/MM 計算を用いて MD シミュレーションを行う際には律速となる。本研究では古典 MD 計算において広く用いられる particle mesh Ewald (PME) 法 [2] を QM 計算に適用し、高速な QM/MM 計算手法の開発を行う。QM 計算には低い計算コストで比較的良好な精度が得られる密度汎関数強束縛 (DFTB) 法 [3] を採用した。さらに本手法を生体分子へ適用し、数値的検証も併せて行う。[4]

【理論】DFTB/MM 法の全エネルギーを以下のように表す。

$$E_0^{\text{DFTB/MM}} = E_{\text{short}}^{\text{DFTB}} + E_{\text{coul}}^{\text{DFTB}} + E_{\text{coul}}^{\text{DFTB/MM}} + E_{\text{LJ}}^{\text{DFTB/MM}} + E^{\text{MM}} \quad (1)$$

右辺はそれぞれ、DFTB の短距離相互作用のエネルギーと Coulomb エネルギー、DFTB/MM の Coulomb エネルギーと LJ エネルギー、MM のエネルギーである。軌道係数 \mathbf{C} と軌道エネルギー ϵ を得るために、Fock 行列 \mathbf{F} と重なり行列 \mathbf{S} を用いて、以下に示す DFTB 方程式を解く。

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC} \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{T} を並進ベクトルとして、

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + S_{\mu\nu}(\Omega_{I\exists\mu} + \Omega_{J\exists\nu}) \quad (3)$$

$$\Omega_I = \frac{1}{2}\rho^{\text{DFTB}}(\mathbf{R}_I) + \frac{1}{2}\rho^{\text{MM}}(\mathbf{R}_I) + \Omega_{\text{short}} \quad (4)$$

$$\rho^{\text{DFTB(MM)}}(\mathbf{R}_I) = \sum_J^{\text{QM(MM)}} \Delta q_J \zeta_{IJ}^{\text{DFTB(MM)}} = \sum_{\mathbf{T}}^{\text{QM(MM)}} \sum_J \frac{\Delta q_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J + \mathbf{T}|} \quad (5)$$

である。 ρ は Coulomb 項の寄与であり、この計算は Ewald の方法により実空間 (ρ_{real})、逆格子空間 (ρ_{recip})、自己相互作用 (ρ_{self}) の 3 つに分割して行う。ここで ρ_{recip} は以下のように表される。

$$\rho_{\text{recip}}(\mathbf{R}_I) = \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp[-\pi^2 |\mathbf{m}|^2 / \alpha^2]}{|\mathbf{m}|^2} \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{R}_I] S(-\mathbf{m}) \quad (6)$$

\mathbf{m} は逆格子ベクトル、 V は単位格子の体積、 α は Ewald の方法の収束を決定するパラメータである。 $S(\mathbf{m})$ は構造因子として定義される。ここで ρ_{recip} に PME を適用するために、新たに

$$\tilde{S}(\mathbf{m}) = \exp[-2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{R}_I] \quad (7)$$

を定義する。これを用いて PME と同様の手続きをとることで、

$$\rho_{\text{recip}}(\mathbf{R}_I) \approx \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} \tilde{Q}(m_1, m_2, m_3) \cdot (\theta * Q)(m_1, m_2, m_3) \quad (8)$$

$$\tilde{Q}(k_1, k_2, k_3) = M_{n_b}(u_1 - k_1)M_{n_b}(u_2 - k_2)M_{n_b}(u_3 - k_3) \quad (9)$$

と求めることができる。ここで、 K_1, K_2, K_3 は各並進ベクトルのグリッドの数、 $M_{n_b}(x)$ は $0 \leq x < n_b$ の区間でのみ値を持つ B-spline 関数である。

【結果と考察】本手法 (PME/PME) を A β (1-16) 2 分子、亜鉛イオン、水 12,954 分子からなる系に適用し、従来法 (Ewald/Ewald) と比較した。構造は図 1 に示す構造を用いており、古典 MD を 300 K で 90 ns 行うことで決定した。DFTB 計算には 3ob パラメータ、MM 計算には AMBER parm99SB を使い、A β (1-16) 分子と亜鉛イオンを QM 領域、水分子を MM 領域として DFTB/MM 計算を行った。Ewald 計算のパラメータ α は、Ewald/Ewald では計算コストが最小となる $\alpha = 0.03278 \text{ \AA}^{-1}$ 、PME/PME では $r_{\text{cut}} = 14.0 \text{ \AA}$ で $\text{erfc}(\alpha r_{\text{cut}})/r_{\text{cut}}$ が $10^{-9}/a_0 \text{ \AA}^{-1}$ (a_0 は Bohr 半径) となる $\alpha = 0.2810 \text{ \AA}^{-1}$ を用いた。PME 計算のパラメータは $K_1 = K_2 = K_3 = 64$, $n_b = 8$ とした。

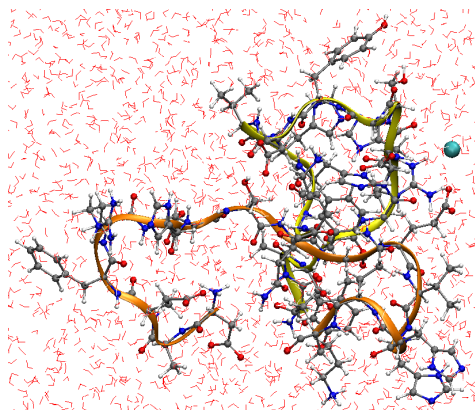


図 1 対象とした系の構造

表 1 に Ewald/Ewald と PME/PME を用いたときの、 ρ^{MM} と ζ^{DFTB} の計算時間を示す。PME/PME では SCC サイクルごとに $\rho_{\text{recip}}^{\text{DFTB}}$ を求めるため、 $\zeta_{\text{recip}}^{\text{DFTB}}$ の計算は行わない。 $\rho_{\text{recip}}^{\text{DFTB}}$ の計算時間は SCC 計算時間の差で 0.005 s と求められる。Ewald の方法で用いるパラメータ α は、値が大きいときは実空間、小さいときは逆格子空間の計算時間が削減される。PME/PME では大きい α を用いているため、Ewald/Ewald に比べて実空間の計算時間 ($\rho_{\text{real}}^{\text{MM}}$, $\zeta_{\text{real}}^{\text{DFTB}}$) が削減されていることがわかる。一方、逆格子空間での計算時間 ($\rho_{\text{recip}}^{\text{MM}}$, $\zeta_{\text{recip}}^{\text{DFTB}}$) は Ewald の方法では計算時間が増加する。しかし PME では畳み込みを行うことで、長距離の寄与を計算する必要がなくなるため、PME/PME では Ewald/Ewald よりも小さい計算コストで ρ_{recip} を求めることができた。本手法の適用により、従来法に比べて Coulomb 項の計算を 169.4 倍高速化することに成功した。表 2 には Coulomb エネルギー、DFTB/MM の電子エネルギーと Mulliken 電荷の Ewald/Ewald からの平均絶対誤差を示した。両者を比較するとわかるように、Mulliken 電荷を平均絶対誤差 10^{-6} 以下で求めることができた。また、DFTB/MM の電子エネルギーも $10^{-6} E_h$ 以下の誤差で求めることに成功した。当日は力の計算と MD 計算の結果も併せて報告する。

表 1 ρ, ζ, DFTB の計算時間 [秒]

	Ewald/Ewald	PME/PME
$\rho_{\text{real}}^{\text{MM}}$	18.504	0.171
$\rho_{\text{recip}}^{\text{MM}}$	25.157	0.069
$\zeta_{\text{real}}^{\text{DFTB}} + \zeta_{\text{self}}^{\text{DFTB}}$	0.124	0.015
$\zeta_{\text{recip}}^{\text{DFTB}}$	0.164	-
SCC 計算	1.280	1.285
$\rho_{\text{recip}}^{\text{DFTB}} + \rho^{\text{MM}}$	43.949	0.260

表 2 Coulomb エネルギー、電子エネルギー [E_h] と Mulliken 電荷の Ewald/Ewald との平均絶対誤差

	Ewald/Ewald	PME/PME
$E_{\text{coul}}^{\text{DFTB/MM}}$	-3.641034	-3.641034
$E_{\text{coul}}^{\text{DFTB}}$	-14.502066	-14.502057
$E_{\text{elec}}^{\text{DFTB/MM}}$	-701.211465	-701.211464
$\Delta(\Delta q_I) [\times 10^{-3}]$	-	0.000164

- [1] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **369** (1921) 253.
- [2] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 8577.
- [3] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7260.
- [4] H. Nishizawa, H. Okumura, *J. Comput. Chem.*, *submitted*.

金属・配位子系における自己集合反応の理論研究

(京大院工*, 名大院・情報科学**, 京都大学 ESICB***)

○松村 祥宏*, 井内 哲**, 佐藤 啓文*,***

Theoretical study on self-assembly in metal-ligand system

(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*, Graduate School of Information Science, Nagoya Univ.**, ESICB, Kyoto Univ.***)

○Yoshihiro Matsumura*, Satoru Iuchi**, Hirofumi Sato*,***

【序論】 自己集合では分子が自発的に組み上がっていき、一意的な分子集合体が高効率に生成する。これは生体系・ナノマテリアルに共通した現象である。集合体の構成要素となる分子の種類や溶媒環境が規定されたときに、どのような中間体を経て反応が進行していくのか、あるいは、進行しないのかを理解することが重要であるが、そのための枠組みは存在せず、現象の理解は未だ非常に限られている。特に多種多様で過渡的である中間体は実験による観測が困難なため、構成要素と最終生成物をつなぐ形成過程に関してはほとんどわかっていない。

自己集合に理論的にアプローチすることもまた容易ではない。秒から分スケールあるいはそれ以上の長時間スケールで起こる現象であるため、直接的な分子シミュレーション計算は実行できない。長時間スケールの問題に対しては、反応のエネルギー面を安定構造と遷移状態で特徴づけ、統計論に基づいて議論する方法が有効である [1]。しかし、自己集合系のような分子多体系では、エネルギー面が非常に複雑化し、こうしたアプローチも容易ではない。このような問題は、凝縮系における構造形成において一般的なものであり、挑戦的な課題である。

近年、東京大学の平岡グループは、金属-配位子系の自己集合反応における中間体の平均組成の時間発展を追跡する新たな実験手法を開発した [2]。構成分子の種類を様々に変えて、系統的に自己集合の時間発展が調べられており、理論と実験を突き合わせた議論が可能になってきている。

そこで、本研究では、Figure 1

に示す正八面体金属カプセルの自己集合反応を理論的に研究した [3]。配位子 L, Xともに反応部位はピリジン（基）なので、この系で起こる反応は基本的にはすべてピリジン交換反応といえる。それにもかかわらず、反応に関与する集合体によって反応が進む速度に違いが生じる結果が実験的に示唆されており、分子の多体効果が重要である。分子モデルを構築し、反応メカニズムを調べることで、そのような効果を分子論的に明らかにした。

【分子モデル】 金属-配位子間の結合を適切に記述し、かつ、自己集合体の多数の構造のエネルギー計算を比較的簡便に実行するために、自己集合体のモデルハミルトニア

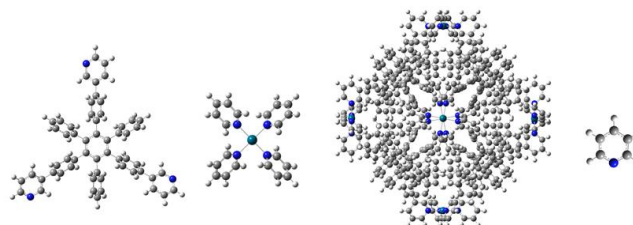


Figure 1: Self-assembly of octahedron coordination capsule, $[M_6L_8]^{12+}$. Tridentate ligand (L), Pd ion (M^{2+}), Pyridine (X).

ン H_{tot} を導入した [4].

$$H_{\text{tot}} = H_{M^{a+}} + H_{M^{a+}-Y}^{\text{ES}} + H_{M^{a+}-y}^{\text{EX}} + H_{M^{a+}-y}^{\text{CT}} + H_{Y-Y} + H^{\text{Aux}}$$

右辺の第一項は、孤立金属イオン M^{a+} の項である。また、 Y は配位子 (L または X) を表し、 y は Y 中の反応部位であるピリジン (基) を表す。第二項は M^{a+} と Y の静電相互作用、第三項および第四項は $M^{a+}-y$ 間の交換反発項および電荷移動項である。第五項の配位子同士の相互作用および分子内相互作用には、古典力場 GAFF を用いる。第六項は補助関数であり、 M^{a+} と配位子中の N 原子間の短距離斥力を補正した。パラメータは、錯体 $[MX_4]^{2+}$ の量子化学計算を参照して決定した。

【結果と考察】 $[Pd_6L_8X]^{12+}$ の分子内配位子交換反応のエネルギープロファイルを Figure 2 に示す。また、各状態の構造における $Pd^{2+}-N$ 配位結合のトポロジーを Figure 3 に示している。配位子交換が起こる反応中心を抜き出したものである。そこで、 N_X , N_L はそれぞれ配位子 X , L 由来の N 原子であることを意味しており、破線は実線と比べて結合が弱く、結合距離が比較的長いことを表している。

Figure 2 のエネルギープロファイルは、**Prec 0** のエネルギーを基準にとったものである。Figure 3 に示すように、**Prec 0** は3つの N_L と1つの N_X と4配位している Pd^{2+} に対して、その他の N_L が比較的弱く配位している構造である。ピラミッド型に近い構造であるが、 $[Pd_6L_8X]^{12+}$ が有する分子内の拘束のためこの比較的弱く配位する N_L は N_X 側に拘束される。これら N_L および N_X と対に位置する N_L の3つが関与する2通りの反応経路がみついている。Figure 2 において、**Prec 0** を基準に **TS 1L**, **Prec 1L** と左に進行する経路では、 N_L 同士が交換する。一方、**TS 1X**, **INT 1X** と右に進行する経路では、 N_L と N_X が交換する。**TS 1X** と **INT 1X** は結合のトポロジーは変化ないが (Figure 3), $Pd^{2+}-N_X$ の距離が 0.36 \AA 増加している。**INT 1X** のエネルギーは 24.9 kcal/mol と比較的高いが、最終的な前駆体と考えられる安定な **Prec F** (-5.1 kcal/mol , Figure 3) がみついている。

エネルギー障壁は、左に進行する経路よりも右の方が 5.8 kcal/mol 大きく非対称である。最も基本的な過程 $[MX_4]^{2+} + [X] \rightarrow [MX_4]^{2+} + [X]$ は対称であり、障壁は 17.4 kcal/mol と、左に進行する経路よりさらに 4.7 kcal/mol 小さい。このように、 $[Pd_6L_8X]^{12+}$ が有する分子内の拘束のために障壁が大きくなり、非対称になる。

【参考文献】 [1] D. J. Wales, *Energy Landscapes*, Cambridge University Press (Cambridge) 2003. [2] S. Hiraoka, *Chem. Rec.*, **15**, 1144, (2015). [3] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167, (2014). [4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.*, **136**, 064519, (2012).

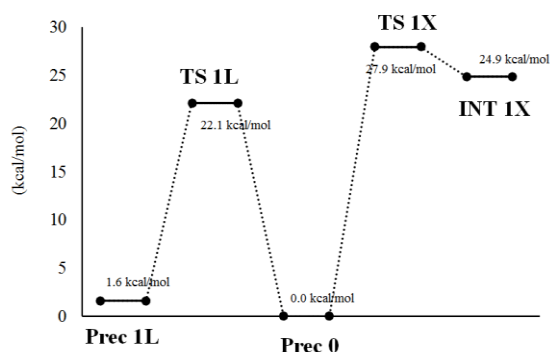


Figure 2: Energy profile of intra-molecular reaction process of $[Pd_6L_8X]^{12+}$.

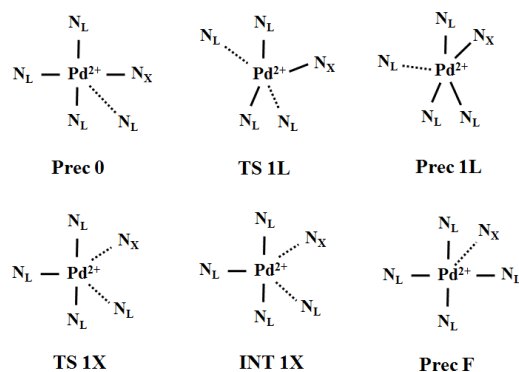


Figure 3: Topology of $Pd^{2+}-N$ bond of reaction center in $[Pd_6L_8X]^{12+}$.