

RPMD を用いたヘリウムクラスター中の銀原子の光励起反応

○関悠佑、吉田崇彦、高柳敏幸、志賀基之

(¹埼玉大院・理工、²JAEA)

Ring-polymer molecular dynamics study of photoexcitation of the silver atom in helium clusters

○SEKI, Yusuke¹, YOSHIDA, Takahiko¹, TAKAYANAGI, Toshiyuki¹, SHIGA, Motoyuki²

(¹Saitama University, ²JAEA)

多くの化学反応は凝縮相中で起きているため、溶媒分子の動きを考慮した化学反応シミュレーションを実行することが求められている。通常のシミュレーションでは溶媒の運動は古典力学で扱われているが、本来は溶媒の運動も量子力学で取り扱うことが望ましい。しかし、すべての原子を量子的に扱うことは簡単ではない。我々は、溶質に対しては量子ダイナミクス法を用い、溶媒についてはリングポリマー分子動力学法(RPMD)[1]を用いることで、溶媒と溶質分子のすべての運動を量子的に取り扱う方法を提案してきた。本研究では、 Ag-He_n クラスターの光励起ダイナミクスについての応用例を報告する。ヘリウムは、量子的ゼロ点振動の振幅が極めて大きいために、極低温でも固体にならない。しがたって、ヘリウムの運動は古典力学では全く記述できない。ヘリウムクラスター（またはヘリウム液滴）中には様々な原子や分子を取り込むことができるため、これまで多くの実験研究が行われている。

本研究では、100個あるいは500個のHe原子からなるクラスター中のAg原子の光励起反応($5p^2P_J \leftarrow 5s^2S_{1/2}$)の実時間シミュレーションを行った。Ag原子の電子状態については時間依存の波動方程式を解き、He原子の運動にはRPMDを用いている。このとき、Agの $2P$ 励起状態は、スピン軌道相互作用を考慮したハミルトニアンを用いている。AgHeのポテンシャル曲線はFig. 1のようになっている。実際の計算では、まず基底状態($X^2\Sigma^+$)の AgHe_n

クラスターについて、温度1Kの経路積分分子動力学法(PIMD)を100万ステップ行い、量子的な熱平衡構造(量子分布)を求めた。次にPIMD計算で得られたいくつかの構造と運動量を初期条件として、3つの励起状態にそれぞれ励起し、実時間ダイナミクスのシミュレーションを行った。RPMDでは、一つ原子を P 個のビーズ粒子で表現することで、核の量子性を記述しており、次式のような仮想的なポテンシャルを用いて運動方程式を解く。

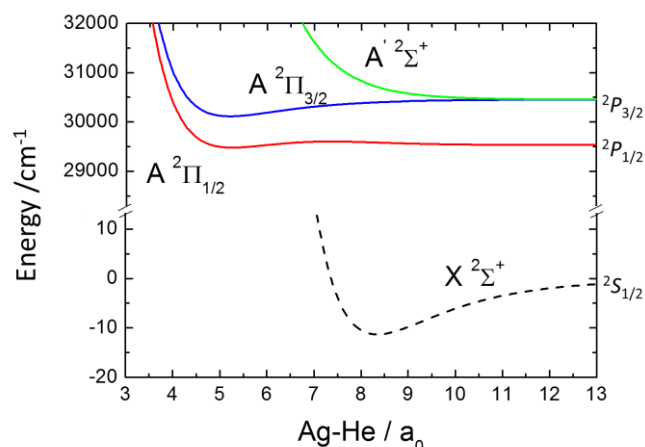


Fig. 1. AgHeの基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線

$$V_{eff} = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{Pm_i}{2\beta^2 h^2} (R_{i,s} - R_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P V(R_{1,s} \dots R_{N,s}) \quad (1)$$

また、銀原子の励起状態ダイナミクスについては、次のような非断熱的な時間依存シュレーディンガー方程式を解く。

$$i\hbar \frac{d\mathbf{c}(t)}{dt} = \left\{ \sum_{k=1}^n \left\langle \frac{1}{P} \sum_s^P \mathbf{H}_{el}(R_{k,s}(t) - R_{Ag,s}(t)) \right\rangle + \mathbf{V}_{so} \right\} \mathbf{c}(t) \quad (2)$$

ここで $\mathbf{c}(t) = \{c_i(t)\}$ は時間に依存する係数であり、 \mathbf{H}^{el} は励起状態を記述する 3×3 の行列である。詳しくは述べないが、銀原子は、ヘリウム原子の各ビーズからの平均的な相互作用を受けていると仮定して、シミュレーションを行っている。

100 個の He 原子からなるクラスターのシミュレーションでは、3 つの状態のうち、どの状態に励起を行っても、He 原子が蒸発するダイナミクスが得られた。これに対して、500 個の He 原子からなるクラスターでは、He 原子の蒸発は抑えられ、銀原子がクラスター中を拡散した (Fig. 2)。このことは、ヘリウム液滴のダイナミクスを記述するには、100 個のヘリウム原子では不十分であることを示している。このような拡散現象は実験でも見出されており [2]、ヘリウムの量子性に由来している。銀原子の拡散の速度も、実験とおおまかに一致している。計算結果の詳細については、当日発表する予定である。

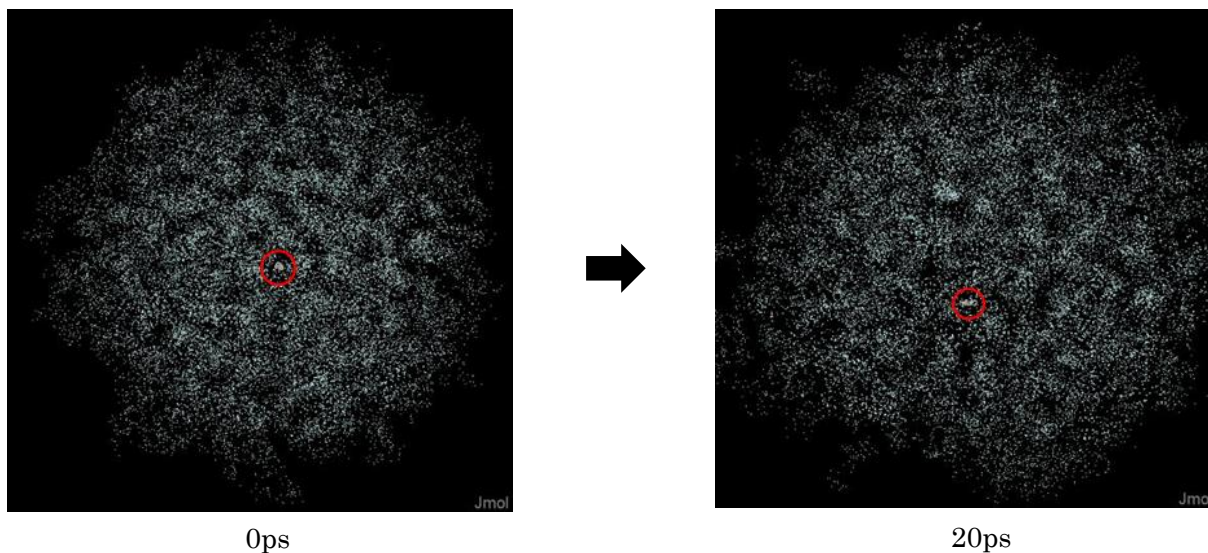


Fig.2. $A^2\Sigma^+$ に励起させたときの 0ps と 20ps におけるスナップショット

[1] S. Habershon, D.E. Manolopoulos, T.E. Markland, T.F. Miller III Ann. Rev. Phys. Chem., 64 (2013), p. 387

[2] D. Mateo, A. Hernando, M. Barranco, E. Loginov, M. Drabbels, M. Pi, Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 2013, 18388

1P142

金属クラスターの触媒活性を決める電子物性のデータ科学的探索
(北大院理¹, 京大 ESICB², JST さきがけ³, 北大院総化⁴, NIMS GREEN⁵,
JST-CREST⁶) ○岩佐豪^{1,2}, 小林正人^{1,2,3}, 佐藤貴暁⁴, 高敏^{1,2}, 高木牧人⁴,
Andrey Lyalin⁵, 前田理^{1,2,6}, 武次徹也^{1,2,5}

Informatics study for correlation between electronic properties and catalytic activities of metal nano-clusters

(Hokkaido Univ.,¹ Kyoto Univ. ESICB,² JST-PRESTO,³ NIMS GREEN,⁴
JST-CREST⁵) ○Takeshi Iwasa^{1,2}, Masato Kobayashi^{1,2,3}, Takaaki Sato¹,
Min Gao^{1,2}, Makito Takagi¹, Andrey Lyalin⁴, Satoshi Maeda^{1,2,5},
and Tetsuya Taketsugu^{1,2,4}

数個から数十個程度の原子から成るナノクラスターは、元素、サイズ、電荷、あるいは構造や環境に依存して様々な物性や反応性を示すため、新規な材料や触媒の源泉として期待されている。ただし、クラスターの反応性は構造異性体を含めた様々な因子に左右されるため[1]、触媒活性の決定的因子の解明が極めて困難である。そこで、本研究ではデータ科学的な手法を用いることで、ナノクラスターの構成元素の性質や得られたナノクラスターの電子物性と触媒活性の間の相関を調べ、決定的な因子の解明および新たな触媒設計の指針を立てることを目的とする。今回は銅クラスターCu₁₃の3種類の構造異性体によるNO解離の触媒活性を対象とした結果を報告する。

電子状態計算は TURBOMOLE を使い、RI-BP86/def-SV(P)レベルで行った。図1に今回の研究対象としたCu₁₃クラスター異性体の構造、および球面調和関数に射影した状態密度を示す。C₂およびC_s対称性の構造は、Basin-hopping (BH)法による構造探索で得た。BH計算には Atomic Simulation Environment を利用し、初期構造としてI_hの正二十面体構造を用いた。図1より、C_sおよびC₂クラスターはエネルギー的に縮退しており、その電子状態も酷似している。また GRRM プログラムに実装されている AFIR 法[2]を用いて求めた、C_sとC₂間の構造転移の障壁が

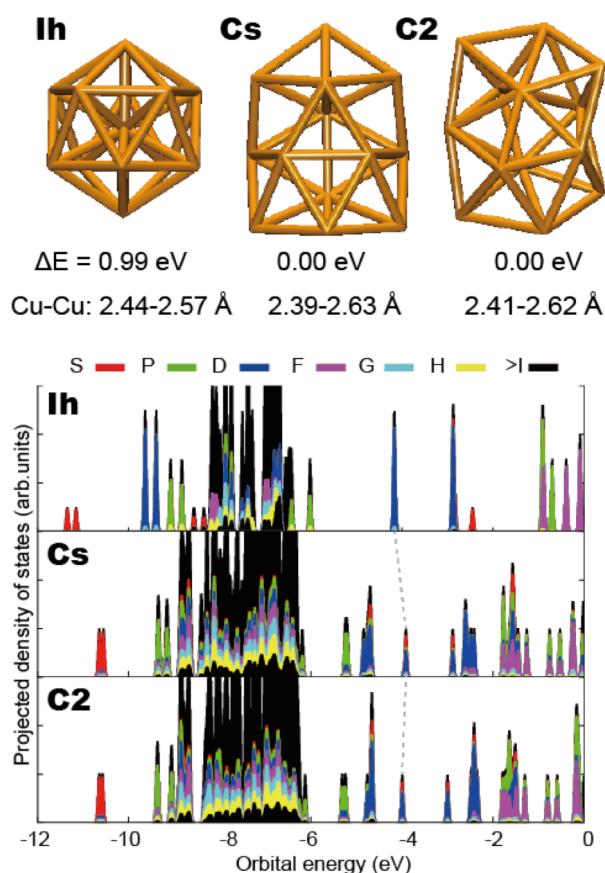


図1. (上段) Cu₁₃クラスターの安定構造、全エネルギー差、Cu-Cu 結合距離。(下段) 球面調和関数に射影した状態密度。HOMO を点線で示す。

0.3 eV 程度であったため、室温程度であればこれらの安定構造間の相互変換が起こりうると考えられる。電子状態はそれぞれのクラスターの HOMO はどれも軌道角運動量が 2 の D 対称性の分布を持つことがわかる。およそ -10 eV 辺りの S 軌道および -6 eV あたりに P 軌道の間は 3d 軌道のバンドが存在する。ただし C_s と C_2 構造には S 対称性の分布も混ざっており、これらのクラスターの反応には SD 混成的な超原子軌道が関与すると予測される。

図 2 にこれら 3 つの安定構造に対する NO 吸着解離経路を示す。吸着構造および反応経路の探索にも AFIR 法 [2] を用いた。過去の金クラスターの研究 [1] と同様に、反応障壁は構造異性体によって不規則に変化することが分かった。もっとも低い反応障壁は C_s クラスターの 1.18 eV であり、もっとも高い反応障壁は I_h クラスターの 1.75 eV であった。また C_s と C_2 クラスターは孤立状態では縮退しており、その電子状態も非常に似ているにもかかわらず、障壁には 0.36 eV の差がある。これは化学反応には電子状態と幾何構造が協奏的に変化するため、わずかな違いが結果として反応障壁の無視できない違いとして現れたと考えている。Cu₁₃ 触媒を実現した場合、NO 解離は障壁の低い C_s クラスターを経由して解離に向かうと考えられる。

最後に、NO 解離反応の反応障壁の違いを決定づける因子を求めるため、上に示した 3 つの遷移状態に加えてそれぞれの構造において見つかった総計 12 個の遷移状態構造に対して、スパースモデリングの手法を用いたデータ解析を行った。説明変数には、結合距離、HOMO-LUMO ギャップエネルギー、自然電荷、マリケン電荷、電気モーメント、ワイバーク結合指数を用い、エネルギーとの相関を検討した。当日は、上記の詳細に加えて、他の物理量の導入、およびデータ解析のアルゴリズムの検討結果も含めて報告する。

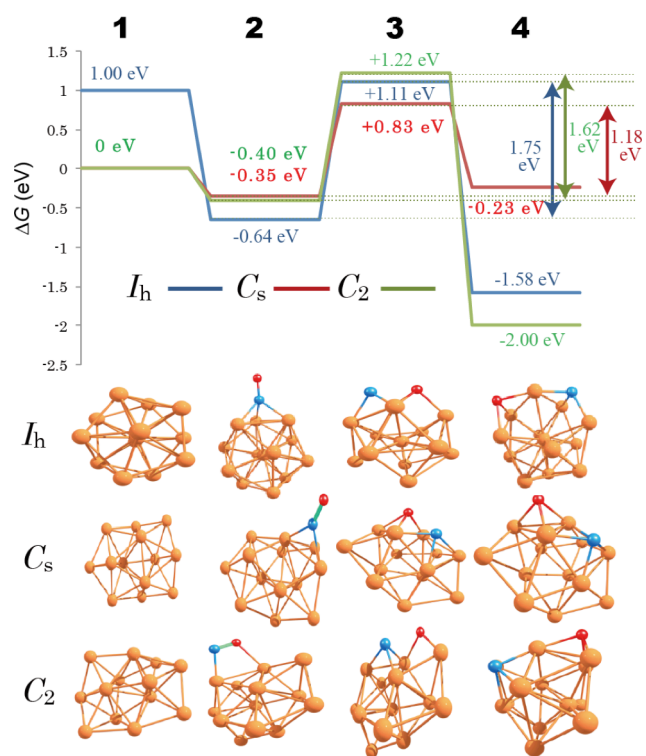


図 2. (上段) 各対称性の Cu₁₃ 上での NO 吸着解離経路のエネルギー図及び (下段) 反応経路上の (1) 初期、(2) 最安定、(3) 遷移状態、(4) 解離状態の分子構造。

[1] M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. C 119, 11120 (2015).

[2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013); S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).

1P143

2核金属錯体の最適化分子構造におけるスピン混入誤差

(阪大院基礎工) ○北河 康隆, 宮城 公磁, 浅岡 瑞稀, 寺本 玲奈,
名取 圭紀, 中野 雅由

Spin contamination error in optimized molecular geometry of dinuclear metal complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Yasutaka Kitagawa,
Koji Miyagi, Mizuki Asaoka, Rena Teramoto, Yoshiki Natori, Masayoshi Nakano

【序】強い電子間相互作用から局在スピンが出現するような強相関電子系において、様々な興味深い物性が発現することは、以前より知られている。物性物理の分野においては、バンド計算において DFT+U などの計算手法が発達し、理論面からもこれまでに種々の報告がなされている。他方、単一分子においても電子相関により開殻性が出現し、それが様々な分子物性へとつながっていることが明らかになっている。これらを開殻分子と呼び、近年では分子機能の観点から、盛んに量子化学理論に基づいた研究が進められている。従来これらの系では、複数の電子配置を考慮した完全活性空間 (Complete Active Space: CAS) 法が動的電子相関補正のための摂動法とともに適用されてきた (CASPT2 など)。しかしながら、複数の遷移金属原子を有する複核錯体などでは大きな CAS 空間が必要となり、その計算が容易ではない。近年では DMRG 法などにより、巨大な計算が可能となっており、詳細な電子状態解析も報告されているが、¹ その根底をなす分子構造の最適化に関しては、現段階では密度汎関数 (DFT) 法で行われることが多い。開殻分子の構造最適化の場合、 α と β 電子に異なる軌道を与える Broken-Symmetry (BS) 法と DFT 法とを併用した BS-DFT 法が、その低い計算機コストから盛んに適用されている。しかし、本計算法では、高スピン状態が低スピン状態に混入するスピン混入誤差が生じる。当研究グループでは以前より、山口らによる近似スピン射影 (Approximate spin projection: AP) 法に基づきこのスピン混入誤差を除いた構造最適化を提唱してきた。^{2,3} また近年では、他のスピン射影法による構造最適化も提案されている。⁴ しかし、BS-DFT 法で最適化された構造にはどの程度の誤差が含まれているのか、その定量的議論は十分ではない。そこで本研究では、特に静的電子相関が強い遷移金属2核錯体に着目し、BS 法で最適化した分子構造に含まれるスピン混入誤差を、AP 法と比較することにより定量的に議論した。

【理論背景】本研究では、山口らのハイゼンベルグモデルに基づくAP法を用いた。AP法では、BS

法による低スピン (LS) 状態と高スピン (HS) 状態のエネルギー、そして $\langle \hat{S}^2 \rangle$ を用いて、スピン混入を近似的に取り除いた低スピン状態のエネルギー ($E_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) が得られる。^{2,3}

$$E_{\text{APBS}}^{\text{LS}} = aE_{\text{BS}}^{\text{LS}} - bE^{\text{HS}}, \text{ 但し } a = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}, \quad b = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \quad (1)$$

(1)式より、近似スピン射影後のエネルギー勾配 ($\mathbf{G}_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) は

$$\mathbf{G}_{\text{APBS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \{a(\mathbf{R})\mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - b(\mathbf{R})\mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R})\} + \frac{\partial a(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \{E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R})\} \quad (2)$$

となる。³ このスピン射影後のエネルギー勾配を用いて構造最適化を行った。

【結果】 上述の通り、本研究では静的電子相関が強い、遷移金属2核錯体のうち、特にCr(II)、Cu(II)の2核錯体に着目した。ここでは紙面の都合上、図1に示した Cr(II)2核錯体 ($\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体 (1)) に関して述べる。本錯体は形式的に4重結合を有する金属2核部位を内包しているが、強い電子相関からスピン分極した電子状態が BS 法より得られる。本錯体において、様々な汎関数を用い BS 法と AP 法で構造最適化を実行した結果を表1にまとめた。汎関数によらず、BS 法では 3-5%程度の誤差を有していることがわかる。この差は、例えば Cr(II)間の磁氣的相互作用について誤った結果を導く場合がある。詳細は当日報告する。

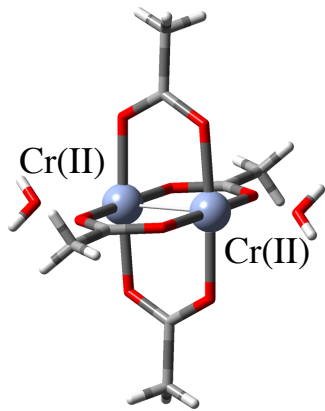


図1 $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体 (1)

表1 最適化された錯体(1)の Cr 間距離^{a)}とスピン混入誤差 Δ ^{a)}

	$R_{\text{Cr-Cr}}(\text{BS})$	$R_{\text{Cr-Cr}}(\text{AP})$	$\Delta(\text{BS-AP})$
M062X	2.531	2.482	0.049
BHandHLYP	2.521	2.476	0.045
M06	2.435	2.367	0.068
PBE0	2.426	2.358	0.068
mPW1PW91	2.427	2.358	0.069
B3LYP	2.407	2.331	0.076
O3LYP	2.370	2.283	0.087
TPSSh	2.337	2.248	0.089
LC-wPBE	2.446	2.383	0.063
CAM-B3LYP	2.449	2.379	0.070
HSE2PBE	2.424	2.352	0.072

In Å

References:

1. Y. Kurashige, G.K.-L. Chan, T. Yanai, *Nature Chem.*, **2013**, 5, 660.
2. (a) K. Yamaguchi, Y. Yoshioka, T. Takatsuka, and T. Fueno, *Theor. Chim. Acta.*, **1978**, 48, 185, (b) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K.N. Houk, *Theor. Chim. Acta.*, **1988**, 73, 337, (c) K. Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 210, 201, (d) S. Yamanaka, M. Okumura, M. Nakano, K. Yamaguchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, 310, 205.
3. (a) Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 445, (b) T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 456, 76, (c) Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 483, 168.
4. (a) R. Schutski, C. A. Jiménez-Hoyos, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140, 204101, (b) 上島, 北浦, 天能, 第 19 回 理論化学討論会(2B18) **(2016)**.

金触媒調製過程における塩素除去に関する理論研究

(産総研¹, 京大・触媒電池², 大阪大院・理³) ○多田 幸平¹, 古賀 裕明², 近藤 勇大³, 安渡 佳典³, 林 亮秀³, 川上 貴資³, 山中 秀介³, 田中 真悟¹, 奥村 光隆^{2,3}

Theoretical investigation for Cl-removal during preparation processes of Au catalysts (AIST¹, ESICB², Osaka Univ.³) ○Kohei Tada¹, Hiroaki Koga², Yudai Kondo³, Yasunori Ato³, Akihide Hayashi³, Takashi Kawakami³, Shusuke Yamanaka³, Shingo Tanaka¹, Mitsutaka Okumura^{1,2}

【序】適切な担体上に高分散に担持された微小な金クラスターは優れた触媒となる^[1,2]。高活性な金触媒の調製において、塩素除去は非常に重要なプロセスである^[2-5]。酸化物担持金触媒調製の焼成段階において塩素の共存があると、金は酸化物上で大きく凝集してしまい高活性な金触媒が得られない^[2,3]。塩素共存下において金が凝集するのは、塩素によって金クラスターの高分散化に重要な金固定化サイトが消失するためである^[5-7]。本研究では、高活性な金触媒を得るために必要不可欠な塩素除去プロセスについて密度汎関数理論を用いて検討した。

【計算手法】周期系の計算は、PBE 汎関数を使用し平面波基底による展開を行った。孤立系の計算は、PBE0 汎関数を使用し、金の基底関数に SDD、その他の元素の基底関数に 6-31+G(d,p)を使用した。計算プログラムには STATE と Gaussian09 を使用した。

【結果と考察】ルチル型 TiO₂ 表面の酸素欠陥サイトは金クラスターの固定化サイトとして機能するが、金よりも優位に塩素によって占有されてしまう^[6,7]。この酸素欠陥サイトを占有した塩素の水素による除去を検討した結果、Fig. 1 に示した 2 つの安定構造が得られた。Fig. 1 に示した 2 つの構造のエネルギー差は 37.2 kcal/mol であり、このことは酸素欠陥に吸着された塩素を水素によって除去することは通常の調製条件下では困難であることを示唆している。

塩素は担体上だけでなく、金クラスター上にも残留することが考えられる。そこで、H と Cl が吸着した金クラスターからの HCl 脱離をモデル反応として、金クラスターからの水素による塩素除去を検討した^[4]。Fig. 2 には、n=1-6 のモデルにおける活性化障壁をまとめた。この結果から、金原子数に対する偶奇性を示しながらも活性化障壁は金原子数が増えるにつれて高くなることがわかる。

金クラスターの金原子数無限大の極限として、金表面からの HCl 脱離を検討した。塩素が吸着された Au(001)面の最安定構造を Fig. 3 に示した。Fig. 4 は Fig. 3 の表面上を水素原子が拡散する際のポテンシャルエネルギー曲面である。Fig. 4 の結果から、Au(001)面からの HCl 脱離の障壁は少なくとも 30 kcal/mol 以上であると考えられる。

以上の結果から、水素による塩素除去は速度論的に困難な反応であり、進行させるには昇温が必須であるといえる。また、担体に吸着された塩素よりも金表面上の塩素の方が除去し

やすく、金原子数が少ない金クラスター上の塩素の方がより除去されやすいことが明らかとなった。このことは、塩素除去が金触媒の早い段階で行われた方が効果的であることを理論的に説明している。

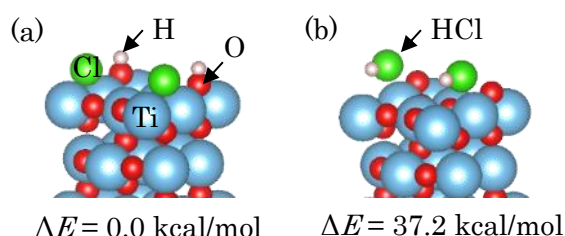


Fig. 1 (a) (H+Cl)/TiO₂の最安定吸着構造、(b) HCl/TiO₂の吸着構造 (HCl 脱離の中間構造)。

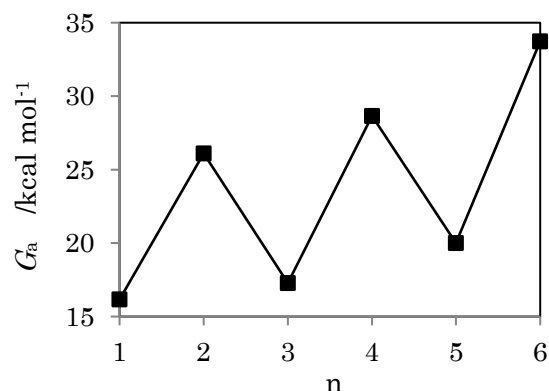


Fig. 2 HAu_nCl モデルクラスター (n=1-6) からの HCl 脱離の活性化自由エネルギー (T = 573.15 K)。

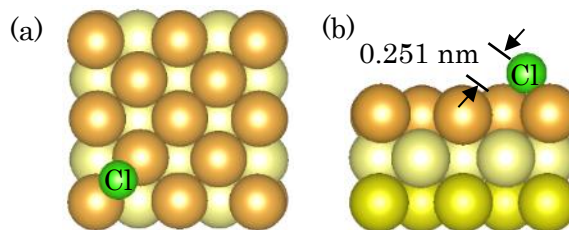


Fig. 3 Cl を吸着した Au(001)面の最安定構造。(a) 上面図、(b) 側面図。

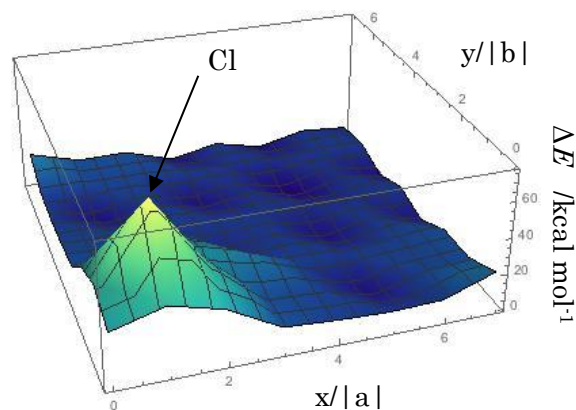


Fig. 4 Cl 吸着 Au(001)面上での H 原子拡散のポテンシャルエネルギー曲面。

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115** (1989) 301
- [2] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, and M. Okumura, *Adv. Catal.*, **55** (2012) 1
- [3] M. Haruta, *Cattech*, **6** (2002) 3
- [4] K. Tada, K. Sakata, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Chem. Phys. Lett.*, **579** (2013) 94
- [5] M. Okumura and M. Haruta, *Catal. Today*, **259** (2015) 81
- [6] K. Tada, K. Sakata, S. Yamada, K. Okazaki, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Mol. Phys.*, **112** (2014) 365
- [7] K. Tada, H. Koga, A. Hayashi, Y. Kondo, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Appl. Surf. Sci.*, *submit*

閉殻系および開殻系 Elongation 法の展開と 機能性ナノワイヤへの応用

(九大院総理工¹, JST-CREST²) ○青木百合子^{1,2}, 水上 渉¹, 折本 裕一¹, Liu Kai¹

Development of closed- and open-shell elongation method and its applications to functional nanowires
(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Yuriko Aoki^{1,2}, Wataru Mizukami¹, Yuuichi Orimoto¹, Liu Kai¹

【序】近年の高性能スーパーコンピュータをもってしても、精密な量子化学計算による大規模系の計算は依然として容易ではなく、高分子・表面・固体への適用性は限られている。基底関数を用いて周期性境界条件の下で周期系を扱う手法は発展してきたが、特に π 電子非局在化系や重原子を含む系において大きな基底関数を要する場合には演算困難となる。よって、周期系については主に平面波基底が広く用いられているが、局所的現象を扱う場合には Repeated slab model で回避しているのが現状である。そこで我々は非周期系に注目し、従来法（既存の量子化学計算法で全系をまともに扱う通常計算）と同じ計算条件下で同じ結果を与え、従来法では扱い困難な複雑系を扱うための方法として Elongation (ELG) 法を開発してきた[1, 2]。本方法は高分子を念頭にした方法であったが、近年、三次元系用にも拡張し[2, 3]、重金属が含まれる系にも相対論効果を導入して高精度で従来法を再現することを確認している。さらに、本計算方法は、高分子や固体のもつ様々な物性（導電性、強磁性、非線形光学特性など）を抽出するための物性計算法を組み合わせることにより、機能材料設計に向けた実用化を試みている。そのため、閉殻系のみならず開殻系にも適用しうるように開発を進めている。非局在化系の NLO 特性を高効率および高精度で評価する ELG Finite Field (ELG-FF) 法や有機磁性を予測するための Minimized Mixing ELG (MMELG) 法を構築したので、比較的大きめのナノワイヤへの適用を通してその妥当性を紹介する。

【方法】ELG 法では、高分子重合を模倣して小さな高分子の電子状態計算から出発するが、その正準軌道 (CMO) の形を特定の領域に局在化するように変換し、直交化原子軌道 (OAO) 基底の密度行列を用いて作成した領域軌道 (RO) を介して領域局在化分子軌道 (RLMO) を作成することが基本にある。小さなオリゴマーに反応分子が接近することを想定し、オリゴマー側の軌道を、反応分子から遠く離れた部分に局在化した Frozen RLMO と反応分子に近い Active RLMO に分ける。次に Active RLMO のみを反応分子と相互作用させる。系の伸長毎に末端部のみの SCF を繰り返し行なうことにより $O(N)$ 計算時間が達成される。開殻系については、開殻軌道部分が系とともに増大するため、その部分のみを Minimized Mixing Molecular Orbital (MMMO) localization 法で扱うことにより、効率的に特定の領域への局在化が実現できることを示した [4, 5]。

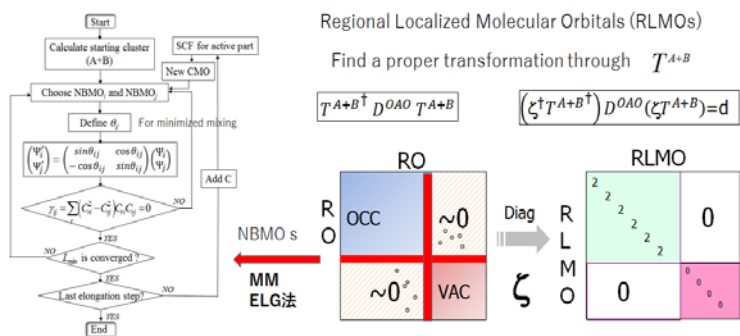


図1 開殻系用 MMMO 局在化法と RLMO 法のハイブリッド法

【結果】まず、閉殻系として DNA に対して計測した従来 (CONV) 法と ELG 法の計算時間を図 2 に示す。各タスク別では、CONV 法では Initial Guess に多くの時間を要しているのに対し、ELG 法では前ステ

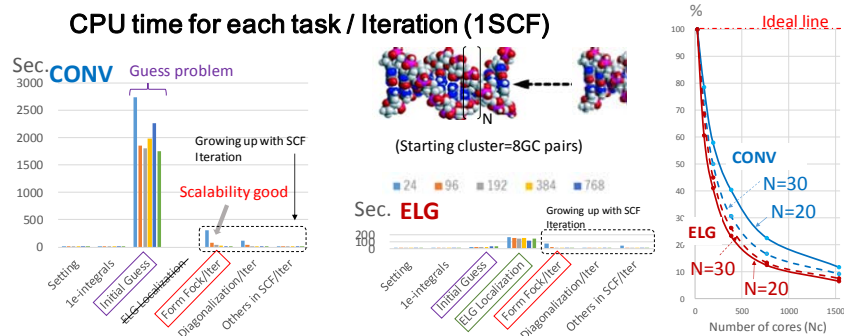


図 2 DNA に対する SCF あたり計算時間 左: CONV 法と中央: ELG 法、右: Scalability の比較

ップで得られた電子状態を Initial Guess に用いるため、その部分の計算時間は少ないが、局在化部分が他のタスクに比べて相対的に計算時間を要している。なお、ELG 法の SCF 回数は少なく安定しているため、全体の計算時間は、使用するコア数が少なければ少ないほど ELG 法の有利性は高くなる。逆に、そのことが Scalability を落とす要因となっている (図 2 右)。しかし、DNA のサイズが大きくなれば ELG 法は有利に、CONV 法は不利に働く傾向にあるため、むしろ大規模系における ELG 法の Scalability 優位性は期待できる。

閉殻系に対しては、構造最適化や電子相関効果の一部導入は終えており、導電性や NLO 特性などを評価する手法も導入している。図 3 には、ポルフィリンワイヤに対し、ポルフィリン環間の様々な角度 (θ) で計算した二次超分極率 (γ) を示す。従来法、従来の ELG 法、非局在化 π 軌道を取り込んだ Orbital-shift (OS-ELG) 法それぞれに対して、 γ 値の環 (unit) 数依存性を示しているが、従来法では θ の減少と共に非局在性が大きくなり、4 units より系が大きくなると SCF の収束が得られなくなるのに対して、OS-ELG 法においては、従来法の値を再現しつつ、系が大きくなっても引続き問題なく収束していることを示している [6]。

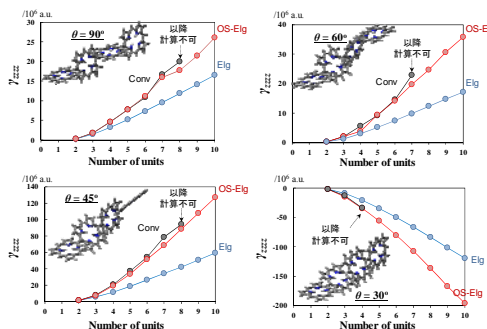


図 3 ポルフィリンワイヤの γ と unit 数の関係

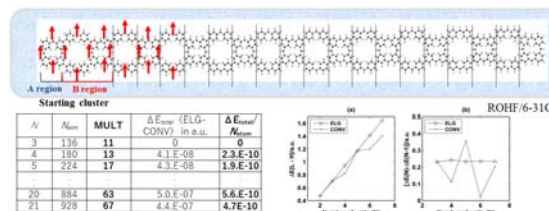


図 4 Rajca モデルの最高スピン状態の開殻系 ELG 法による計算

一方、ELG 法の開殻系への拡張の第一歩として、Rajca モデルの最高スピン状態に適用したところ、従来法による計算との誤差は $\sim 10^{-10}$ au/atom とほぼ完璧な一致を示した (図 4 左下表)。また溶媒効果として ELG 法に PCM 法を導入した ELG-PCM 法による高スピン安定性の unit 数依存性を示す (図 4 右下グラフ)。PCM 法による従来法 (CONV-PCM) 法の結果にはふらつきが存在するが、ELG-PCM 法においては安定した解が得られている。ここでの低スピン型は閉殻系としたので、高スピン型の誤差がほぼゼロであったことから CONV-PCM 法の閉殻低スピン型の計算に問題があることを示唆している。本手法に Spin-restrained DFT 法を導入し、任意の中間スピン状態を自由自在に得ることが可能となるよう現在展開中である。

[1] A. Imamura, Y. Aoki, K. Maekawa, J. Chem. Phys., 95, 5419 (1991) [2] Y. Aoki, F. L. Gu, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 7640 (2012) [3] K. Liu, Y. Yan, F. L. Gu, Y. Aoki, Chem. Phys. Lett., 560, 66 (2013) [4] X. Zhu, Y. Aoki, J. Comput. Chem., 36, 1232 (2015) [5] X. Zhu, Y. Aoki, Chem. Phys. Lett., 637, 143 (2015) [6] F. L. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, B. Kirtman, "Calculations on nonlinear optical properties for large systems. The elongation method", SpringerBriefs in Molecular Science.

Electron transfer in complexes of Buckyball and a molecular catcher
(Japan Women's Univ.) Chiaki Hiraiwa, ○Azusa Muraoka

【序】

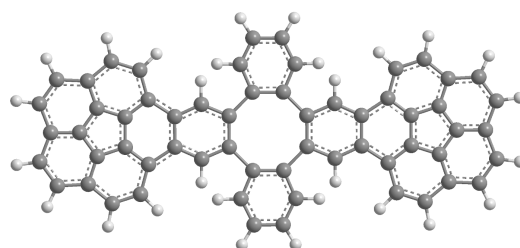
π 共役化合物は、 π 電子に由来した光吸収や発光特性を示し、分子間相互作用とキャリア発生を制御することで、電気を流すことが可能であることから、エレクトロニクス分野で活用されている。芳香環 π 共役高分子が導電性や発光性など電氣的・光学的に特有の性質を示すため、有機 EL 素子などの表示素子、非線形光学材料など、従来無機半導体が主役であったデバイスへの応用にも期待がもたれている。

バッキーボールは、フラーレン部分構造の一部に相当し、おわん型 π 共役炭素化合物である。近年のクロスカップリング反応や、方向族 C-H 結合の直接官能化などの反応がたくみに利用されて、選択的に導入された置換基を起点として、コランヌレン、スマネンから、おわん型 π 共役骨格を拡張したバッキーボールの液相合成が報告されている。また、Sygula によってコランヌレンを 2 つ連結した分子クリップが合成され、溶液中でも高い会合定数や、 π - π 相互作用によって C_{60} 分子を包接し、Buckycatcher/ C_{60} 複合体分子を形成することが報告されている[1-3]。 π 共役化合物の電気を流すことができるという利点を組み合わせると、共役系高分子からなる高性能な有機光起電力デバイスが実現できると期待できる。

本研究では、 π 共役系拡張バッキーボールのうちのひとつ $C_{60}H_{28}$ は、Buckycatcher/ C_{60} 複合体分子を形成することが分かっている。そこで、Buckycatcher 分子 ($C_{60}H_{28}$) に着目した。さらに、フラーレン系アクセプタ分子として知られている $PC_{60}BM$ と Buckycatcher の複合体を考える。Buckycatcher/ $PC_{60}BM$ 複合体の構造の探索、光励起に伴う構造変化を決定することにより、複合体の分子間の電荷移動のメカニズムの解明を目的とする。

【バッキーボール分子 ($C_{60}H_{28}$)】

分子クリップ (スキーム 1) $C_{60}H_{28}$ 構造を汎関数 wB97XD、基底関数 6-31G(d)レベルで構造最適化を図 1 に示す。4 種類の構造を見つけた。構造(a)は、コランヌレン部分が $\approx 138^\circ$ で湾曲し、分子中央部 C_6H_5 を中心にして 138.4° にねじれた S 字構造をしている。構造(b)-(d)は、コランヌレン部分が $\approx 122^\circ$ と構造(a)よりも緩やかに湾曲し、2 つのコランヌレンが向かい合うようにして分子の中央部が 9.9 \AA で開いている。これら 4 つの構造のうち最安定構造は(d)だったが、構造(b)-(d)間のエネルギー差は 0.001 eV 未満と僅かであり、ポテンシャルが浅いことが予想される。また、構造(d)の分子軌道を見てみると、図 2 に示すように、HOMO は分子全体に電子が分布しているが、LUMO はコランヌレン部分に局在化している。コランヌレン分子間に作用する π - π 相互作用によって、コランヌレンが向かいあう構造の方がより安定性が高いと考えられる。



スキーム 1

分子クリップ型 ($C_{60}H_{28}$)

【Buckycatcher/PC₆₀BM 複合体分子の電荷移動】

π 共役系拡張バッキーボールのうちの一つである C₆₀H₂₈ は C₆₀ を包括する、Buckycatcher/C₆₀ 複合体分子を形成する。この特徴を生かし、C₆₀ の代わりに PC₆₀BM を包括させて Buckycatcher/PC₆₀BM 複合体に着目することで、有機光起電力デバイスへの応用を目指す。以後、分子クリップ C₆₀H₂₈ 安定構造 (図 1) を Buckycatcher と呼ぶ。

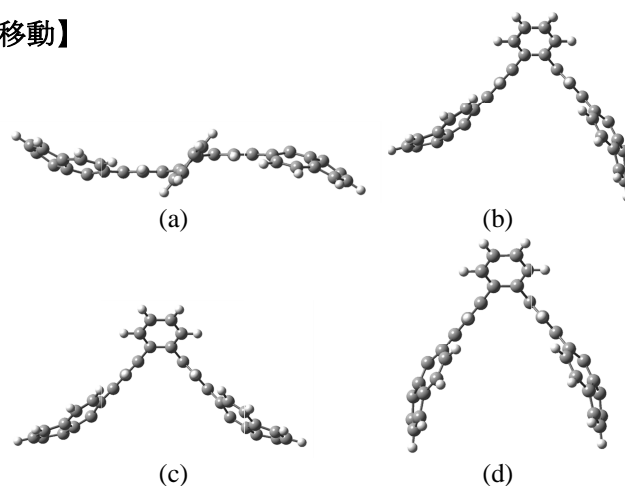


図 1 C₆₀H₂₈ 安定構造

まず Buckycatcher 構造(c)(図 1)と PC₆₀BM の複合体に着目する。Buckycatcher 構造(c)の分子中央部 C₆H₅ から $\approx 5.64 \text{ \AA}$ 、コランヌレン部より $\approx 3.25 \text{ \AA}$ の分子間距離に PC₆₀BM が位置する。この複合体の分子軌道を見てみると、HOMO、LUMO どちらも電子は PC₆₀BM に局在化していることから、電荷移動が起こりにくい。これに対し、Buckycatcher 構造(d)と PC₆₀BM 複合体分子の分子軌道(図 3)は、HOMO は Buckycatcher の片方のコランヌレン部分に局在化している。この理由に、PC₆₀BM の側鎖や 2 つのコランヌレン部分が上下非対称であることが考えられる。一方 LUMO は PC₆₀BM に局在化している。このことから、Buckycatcher 構造(d)/PC₆₀BM 複合体分子は電荷移動型であることと考えられる。

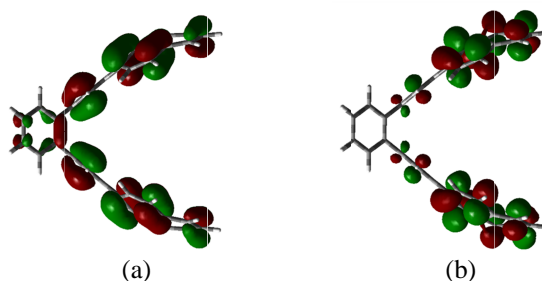


図 2 バッキーキャッチャー分子の分子軌道
(a) HOMO (b) LUMO

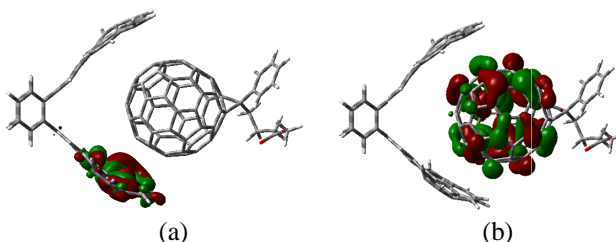


図 3 Buckycatcher / PC₆₀BM 複合体の分子軌道
(a) HOMO (b) LUMO

次に Buckycatcher 構造(d)/PC₆₀BM 複合体分子の CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルで、

TD-DFT 計算を行い、吸収スペクトルを確認した。この複合体分子のスペクトルは、359.55nm で振動子強度が著しく大きい。これは HOMO-5 \rightarrow LUMO 遷移に相当し、コランヌレン部分 (Buckycatcher) から PC₆₀BM への電子遷移が見られた。

この Buckycatcher に含むコランヌレン部分が外側へ開脚、内側に湾曲しているかといったコランヌレン部分の構造に伴って電子状態が異なり、ドナー/アクセプタ電荷移動に重要と考えられる。当日はこの結果に併せて電荷分離過程の考察も報告する予定である。

[1] T. L. Bahers *et al.*, *J. Chem. Theor. Comp.*, **7**, 2499 (2011)

[2] Y. Zhao *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2816 (2008)

[3] A. A. Voityuk, M. Duran, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 1672 (2008)

ハロゲン化物イオン-水クラスター中の
水-水間水素結合の強さに対する負イオンの影響
(慶大理工、千葉工大工) ○石橋 千晶, 岩田 末廣, 松澤 秀則

Effects of an anion on the hydrogen bond
between water and water in the halide ion-water cluster
(Keio University, Chiba Institute of Technology)

○Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa

【序】我々は分子間相互作用のエネルギーを高精度で見積もることができる局所射影分子軌道摂動 (LPMO PT) 法を用い、電荷移動理論を適用してハロゲン化物イオン-水クラスター $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl; n=3-7$)¹⁾ のイオン-水間の水素結合の強さと、周囲の水分子の水素結合ネットワークの関係や、水クラスター $(H_2O)_n$ ($n=8, 20, 24$)²⁾ の水-水間の水素結合の強さを理論的に解析してきた。今回はハロゲン-水クラスター $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl; n=3-7$) の水-水間の水素結合に対するイオンの影響を、電荷移動(CT)理論により解析し、水素結合を定量的・定性的に説明したので報告する。

【計算方法】 $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl; n=3-7$) クラスターの構造最適化は、Gaussian 09 プログラムを用いて、MP2 / aug-cc-pvdz で行った。その後、安定構造におけるイオン-水および水-水間の分散項および電荷移動 (CT) 項を LPMO PT 法によって計算した。

【結果および考察】 $X^-(H_2O)_n$ ($X=F, Cl; n=3-7$) クラスターの安定構造を求めた後に、これらのクラスター内における水素結合対ごとの CT 項を調べた。図 1 に $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=3-7$) クラスター内で、 Cl^- イオンに配位している水同士の水...O 間距離 $R(O...O)$ と、CT 項の相関を示す。図 1 ではクラスター内の Cl^- イオンに配位している水分子は、 Cl^da (d は水分子が他の水分子へ水素を供与し、 a は他の水分子から水素を受容していることを示す) と表記している。これまでの研究から、水素結合の強さを決める要因は CT 項で、CT 項が大きいと、水素結合が強い傾向にあることがわかっている。図 1 の中で CT 項が最も大きい水素結合対は $Cl^da \leftarrow daCl$ タイプの -7.69 kJ mol^{-1} である。次に大きい CT 項をもつ水素結合は $Cl^da \leftarrow daaCl$ タイプであり、 $-5.45 \sim -2.74$ kJ mol^{-1} の範囲に

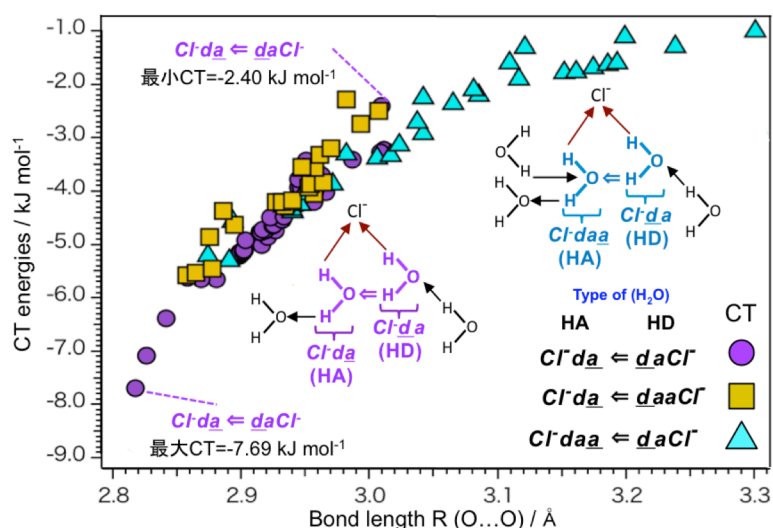


図 1 $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=3-7$) の Cl^- に配位している水分子間の結合距離と CT 項の相関

分布する。 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ タイプの CT 項は $-1.0\ \text{kJ mol}^{-1}$ と、小さいエネルギー領域まで分布している。このように、水素結合距離と CT 項の大小関係は、水素結合を形成している水分子を水素供与体と水素受容体に分け、さらにそれぞれと近接水分子との水素供与(d)および水素受容(a)の関係で分類することで、明らかにできる。この水-水間の水素結合に電荷移動理論³⁾を適用すると、水素受容体(電子供与体)のイオン化ポテンシャル(I.P.)と水素供与体(電子受容体)の電子親和力(E.A.)、およびCT量に以下の関係があることがわかる。

- 1) 水素受容体の I.P. が小さく、水素供与体の E.A. が大きい場合、CT 量は大きくなる。
- 2) 水素受容体の I.P. が大きく、水素供与体の E.A. が小さい場合、CT 量が小さくなる。

図1の $Cl\ dq \leftarrow daaCl$ タイプでは、水素受容体 $Cl\ dq$ が Cl^- と近接水分子に水素を供与(電子を受容)しており、負に帯電するため I.P. が小さくなっている。また、水素供与体 $daaCl$ は、2つの近接水分子から水素を受容(電子を供与)して、正に帯電するため E.A. が大きくなる。その結果、水-水間の水素結合で I.P. の小さい水分子が水素を受容し、E.A. の大きな水分子が、水素を供与するため、これらの水-水間の水素結合では CT 量が多くなるため、CT 項が大きいと考えられる。一方、 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ タイプでは、水素受容体 $Cl\ daq$ は、 Cl^- と近接水分子1個に水素を供与(電子を受容)するが、1個の近接水分子に電子を供与しているため、I.P. が大きくなる。また水素供与体 $daCl$ は、1個の近接水分子から水素を受容(電子を供与)するが、 Cl^- に水素を供与(電子を受容)するため、E.A. は小さくなり、その結果 $Cl\ daq \leftarrow daCl$ の CT 項は小さくなる。

次に水-水間の水素結合に対する“ Cl^- の影響”を調べた。図2に $Cl\ da \leftarrow daCl$ タイプの a) 最大 CT 項 ($-7.69\ \text{kJ mol}^{-1}$) と b) 最小 CT 項 ($-2.40\ \text{kJ mol}^{-1}$) の水素結合様式を示す。このタイプで水-水間の CT 項が大きくなるためには、 $Cl\ da$ から Cl^- へ水素供与(電子受容)が小さくなり、水素供与体の E.A. が大きくなれば良い。 Cl^- と水素供与体間の CT 項は、a) の $-1.05\ \text{kJ mol}^{-1}$ が b) の $-8.12\ \text{kJ mol}^{-1}$ よりも小さく、したがって a) の方が水素供与体の E.A. が大きい。この原因は、水分子の Cl^- イオンへの配位数が関係すると考えられる。a) では Cl^- イオンに6個の水分子が配位しており、1本

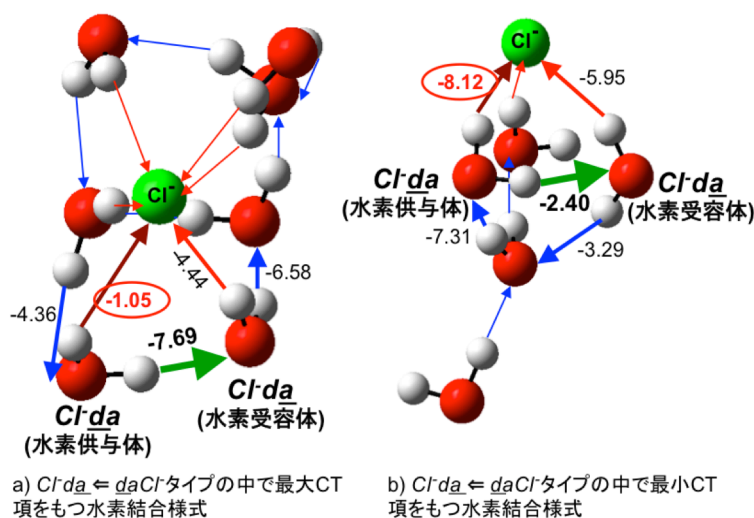


図2 $Cl\ da \leftarrow daCl$ タイプの a) 最大 CT 項をもつクラスター
b) 最小 CT 項をもつクラスター

結合上の数値は CT エネルギー (kJ mol^{-1}) を示し、緑矢印は注目する $Cl\ da \leftarrow daCl$ 結合、赤矢印は Cl^- と水間の結合、青矢印は水分子間の水素結合を示す。

1本の Cl^- イオン-水間の水素結合の CT 項が小さくなる。一方、b) では、 Cl^- イオンに配位している水分子は3個と少ないため、 Cl^- イオン-水間の水素結合の CT 項が大きく、水素供与体の E.A. が小さい。

【参考文献】

- 1) Ishibashi, C.; Iwata, S.; Onoe, K.; Matsuzawa, H. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (40), 10241-10253.
- 2) Iwata, S.; Akase, D.; Aida, M.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Phys. Chem.* **2016**, *18*(29), 19746-19756.
- 3) Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (3), 811-824.

ポリマー固定化金ナノクラスター触媒における

構造と活性相関に対する理論的研究

(阪大院・理) ○安渡佳典, 林亮秀, 川上貴資, 山中秀介, 奥村光隆

Theoretical study of correlations between structures and catalytic activities in Polymer-stabilized Au Nano-cluster Catalysis

(Osaka Univ.) ○Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】ポリマー保護金クラスターには、常温常圧条件で水中の溶存酸素を用いてアルコール類を選択的に酸化する性質がある (Fig. 1)。また、接合する保護高分子を変更することで触媒活性が大きく変化する。その理由として金クラスター表面への基質の拡散が、保護ポリマーによる表面被覆率と相関がある可能性が示唆されている。そこで本研究では活性のわかっている 2 種類のポリマー保護金クラスターを対象に、表面被覆率の違いを、MD シミュレーションから得られた構造データをもとに評価した。

【計算】比較対象となる保護ポリマーは、2種類である (Fig. 2)。PVP (ポリビニルピロリドン) で保護した金クラスターは、PAA (ポリアリルアミン) で保護した場合よりも触媒活性が TOF で約 10 倍高いことが実験により示されている^[1]。また、理論計算の先行研究によると、Au₁₃ クラスターにはポリマーが 4 本まで吸着可能であることが示唆されている^[2]。これをふまえてポリマー体積を一定とした 4 種類の被覆形態 (Table 1) で場合分けして、保護ポリマーの安定構造を、PVP 被覆と PAA 被覆についてそれぞれサンプリングした。サンプリング手法としては温度レプリカ交換分子動力学法を用い、温度範囲は 300~500 K、レプリカ数は 32、時間刻みは 2 fs、レプリカ交換の時間間隔は 1.5 ps、交換回数は 7500 回とした。但し、最初 1000 回のトラジェクトリーデータは、解析には用いないものとした。ここで、金クラスター重心から距離 R の球表面面積 $S(R)$ を定義 (Fig. 3) し、この球表面 $S(R)$ 上でポリマーと交わりのある部分の面積を算出した。これにより、金クラスター重心から距離 R の球表面領域 $S(R)$ でのポリマーによる被覆率 $p(R)$ と、ポリマーが占めている面積 $S_p(R)$ を求めることができる。この計算を得られた各構造データに対して実行し、 R の各値に対応する $p(R)$ 及び $S_p(R)$ の平均値をそれぞれ求めた。また、得られた被覆率にポリマーの共吸着状態の存在比をかけて期待値を計算することで、全被覆パターンを考慮した平均的な表面被覆率も算出した。 (Fig. 4)

【結果と考察】

得られた計算結果から、触媒活性の高い Au:PVP の方が金クラスターの表面被覆率が低くなることが確認できた。また、金クラスターに対するポリマーの面積分布 $S_p(R)$ を調べることで、

金クラスター表面 (Fig. 4, 5.09Åの位置) から約2Åまでの分布状況で最大被覆率が確定することもわかった。金表面から約2Åまでの領域の被覆率は、ポリマーの吸着点数が増えるにしたがって増大することが示唆され、ポリマー側鎖の高さには関係が無いことが明らかとなった。今回の計算では、Au₁₃クラスターを用いた計算に基づく共吸着存在比から表面被覆率を算出するとともに、吸着点数も最大4点としている。そのため、Au₅₅クラスターにおけるAu:PVPとAu:PAA間の被覆率の差が実際の値よりもやや小さい値になっていると考えられる。しかし、Au₅₅での共吸着点数等の差異がAu₁₃より大きくなれば、被覆率の差異も大きくなるものと考えられる。

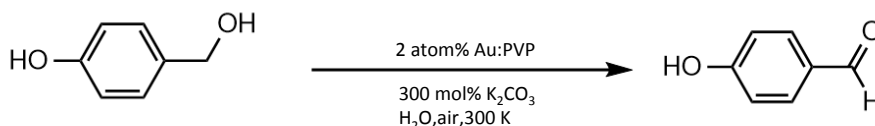


Figure 1. ポリマー保護金クラスターを用いた空気酸化反応例 [1]

Table 1. ポリマーの被覆条件

被覆本数	1本	2本	3本	4本
1本あたりの長さ	36量体	18量体	12量体	9量体

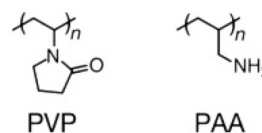


Figure 2. 調査対象の保護ポリマー

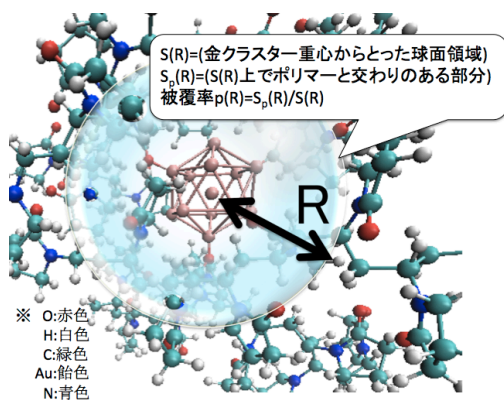


Figure 3. 被覆率の定義

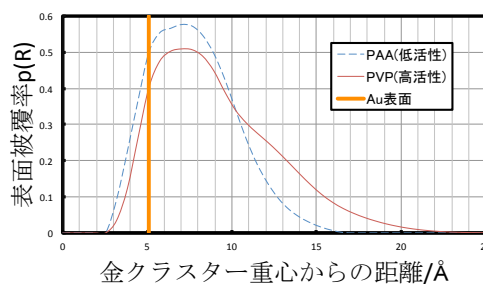


Figure 4. 動径方向にプロットした表面被覆率

【参考文献】

- [1] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7086-7093
- [2] Kohei Sakata, Yoshinori Ato, Kohei Tada, Hiroaki Koga, Shusuke Yamanaka, Takashi Kawakami, Toru Saito, and Mitsutaka Okumura, *Chem. Lett.* 2016, 45, 344-346

量子化学計算を用いた Pt 錯体の ^{195}Pt -NMR のケミカルシフト予測(トヨタ自動車¹, 豊田中研²) ○石倉舞子¹, 白井聡一², 杉本剛¹, 大庭伸子², 佐藤直希¹, 加藤仁志¹, 諸星圭¹Prediction of ^{195}Pt -NMR chemical shift in Pt complex by ab initio calculation.(Toyota Motor Corp.¹, Toyota Central R&D Labs., INC.²) ○Maiko Ishikura¹, Soichi Shirai², Tsuyoshi Sugimoto¹, Nobuko Ohba², Naoki Sato¹, Hitoshi Kato¹ and Kei Morohoshi¹.

【序】 燃料電池電極触媒や排気ガス浄化用触媒において希少金属である Pt が使用されている。その使用量の低減を図る上で、触媒製造過程における Pt 薬液中に含まれる Pt 錯体の構造解明が重要である。Pt 錯体の構造解析の手段として、IR、MS、XAFS、 ^{195}Pt -NMR 等が挙げられる。このうち ^{195}Pt -NMR は、特別な前処理なく非破壊で測定でき、かつ配位子の種類による感度の差が小さいため、溶液中に混在する Pt 錯体の解析に有用と考えられる。しかしながら、関連する錯体の既存データが乏しいため、ピークの帰属に量子化学計算の活用を検討している。重原子である Pt のケミカルシフトの高精度計算には相対論的効果の考慮が重要だが、相対論的量子化学計算は一般的にコストが高く系統的検討を行うには長時間の計算が必要となる。そこで本研究では、非相対論的計算の活用を図り、その計算条件を探索した。

【計算の詳細】 Cl^- 、 Br^- 、 H_2O 、 NH_3 および NO_2^- を配位子とする 11 種の Pt 錯体について、密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT) を用い、核磁気遮蔽定数 σ を GIAO (Gauge-Invariant Atomic Orbitals) 法を適用して計算した。ケミカルシフト δ は、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の σ を基準として求めた。基底関数系として Pt に SARC-ZORA、それ以外の原子に 6-31+G(d) を用いた。構造最適化と δ の計算は、同じ汎関数及び基底関数系を用いて行った。計算には量子化学計算ソフト Gaussian09 を使用した。ここでは、次の 2 点について評価した。

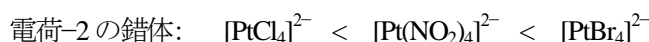
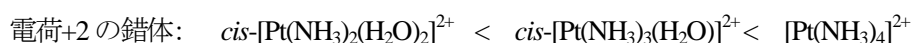
- ① 汎関数依存性を調べるために、先行研究¹⁻⁴⁾で使用された B3LYP、B3PW91、PBEPBE を用いて計算を行った。溶媒和モデルとして CPCM を使用し、水の影響を考慮した。
- ② 溶媒和モデルに対する依存性を調べるために、CPCM、IEFPCM、SMD を用いて $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 及び $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の計算を行った。その際の汎関数には B3LYP を使用した。

【結果および考察】 ① σ は汎関数によって数百～数千 ppm のオーダーで変化し、非常に大きな汎関数依存性を示した (Table 1)。これらの σ に基づいて計算した δ を Table 2 に示す。Pt(IV) 錯体についてはいずれの汎関数を用いても実験値をほぼ定量的に再現できたのに対し、Pt(II) 錯体の δ は実験値とは大きく異なり、汎関数による差も大きい。そこで定性的な傾向が合っているのか調べるために、Pt(II) 錯体の δ についてそれぞれの $\delta([\text{PtCl}_4]^{2-})$ からの差を比較した (Table 2 括弧)。その結果、3 種類の汎関数のうち B3LYP と B3PW91 では計算値と実験値とに比較的良い相関がみられたが、実験値に近い錯体同士では序列を誤って評価する場合

Table 1. Pt(IV) および Pt(II) 錯体の ^{195}Pt 核磁気遮蔽定数 σ (ppm) の計算値

complex	B3LYP	B3PW91	PBEPBE
Pt(IV)			
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	-4882	-4406	-3445
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	-1706	-1232	-572
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	-110	+336	+693
Pt(II)			
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-4047	-3227	-2304
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	-3092	-2356	-879
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$	-2421	-1692	-1211
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-2726	-2013	-1269
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	-1714	-1071	-475
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	-1750	-1117	-808
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1487	-813	-264
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	-1222	-327	+658

が見受けられた。錯体として同じ電荷を有する Pt(II)錯体同士を比較すると、 δ の序列は



となり実験と一致した。よって、電荷の異なる錯体が混在していなければ、計算を用いてピークの帰属は可能と考えられる。

Table 2. Pt 錯体の ^{195}Pt NMR ケミカルシフト δ (ppm) の計算値^a および実験値^b

complex	B3LYP ^a	B3PW91 ^a	PBEPBE ^a	Exptl. ^{a,b}
Pt(IV) $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	+3176	+3173	+2873	+3300
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	0	0	0	0
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	-1595	-1568	-1265	-1860 ^c
Pt(II) $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2341 (+955)	+1995 (+871)	+1732 (+1425)	-1567 (+47)
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	+1386 (0)	+1124 (0)	+307 (0)	-1614 ^c (0)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]^+$	+716 (-670)	+460 (-664)	+639 (+332)	-1980 (-366)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+1020 (-366)	+781 (-343)	+697 (+390)	-2070 (-456)
$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	+8 (-1378)	-161 (-1285)	-97 (-404)	-2187 (-573)
$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$	+44 (-1342)	-115 (-1239)	+236 (-71)	-2214 (-600)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-219 (-1605)	-420 (-1544)	-308 (-615)	-2576 (-962)
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	-484 (-1870)	-905 (-2029)	-1230 (-1537)	-2615 ^c (-1001)

^a括弧内はそれぞれの $\delta([\text{PtCl}_4]^{2-})$ からの差 ^b参考文献[5] ^c本研究において実測

② $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ では溶媒とモデルによる σ の変化がほぼ無いのに対し、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ では SDM を用いた場合に大幅に高磁場側に振れた (Figure 1)。 $\text{Pt}(\text{II})$ 錯体は平面四配位構造をとり、分子面の上下の空間が空いている (Figure 2)。そのため Pt と溶媒が接する状態にあり、溶媒とモデルの違いが強く現れた可能性がある。Autschbach らは、第一原理分子動力学を用い、 $\text{Pt}(\text{II})$ 錯体の水和構造を精密に考慮した計算を行うことにより実験値に近い δ が得られることを指摘している。^[6,7] このことから、予測の精度をさらに向上するには、相対論的効果の考慮に加え、錯体近傍の水分子をあらわに扱うモデルを用いる必要があると考えられる。

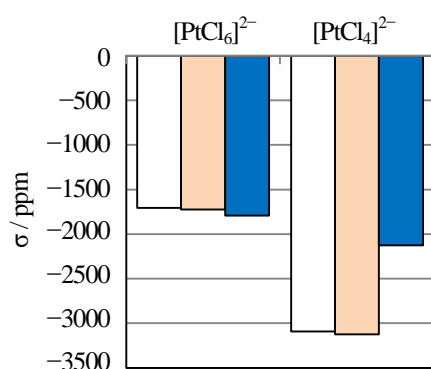


Figure 1. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ と $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の磁気遮蔽定数 σ の計算値の溶媒とモデル依存性 (汎関数は B3LYP, 溶媒とモデルは □: CPCM, ■: IEFPCM, ■: SDM)

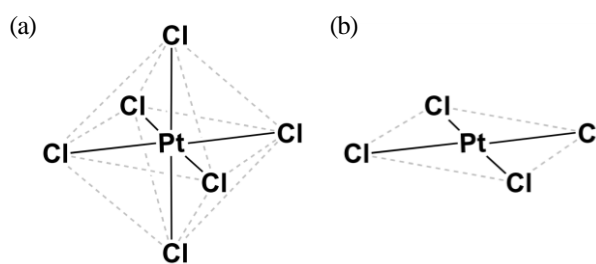


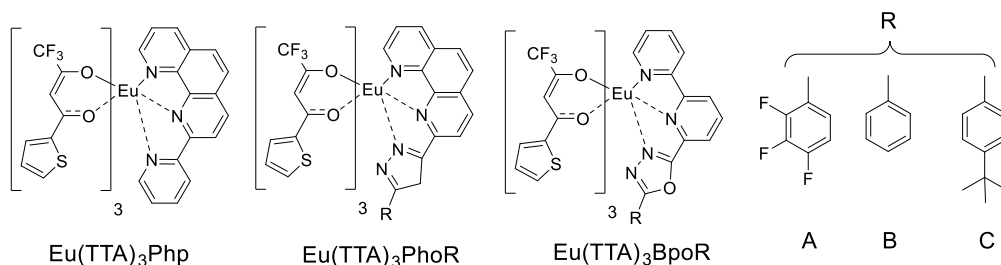
Figure 2. Pt 錯体の分子構造 (a) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

【参考文献】 [1] Tzipis, A. C.; Karapetsas, L. N. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5409. [2] Pawlak, T.; Marek, R. *et al. J.Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 3909. [3] Davis, J. C. *PhD Thesis* University of St Andrew, **2013**. [4] 河村俊秋, 修士学位論文 首都大学東京, **2014**. [5] Levason, W.; Pletcher, D. *Platinum Metals Rev.* **1993**, 37, 17. [6] Truflandier, L. A.; Sitter, K.; Autschbach, J. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1723. [7] Truflandier, L. A.; Sitter, K.; Autschbach, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3472.

Theoretical study of the quenching process of the lanthanide luminescent materials

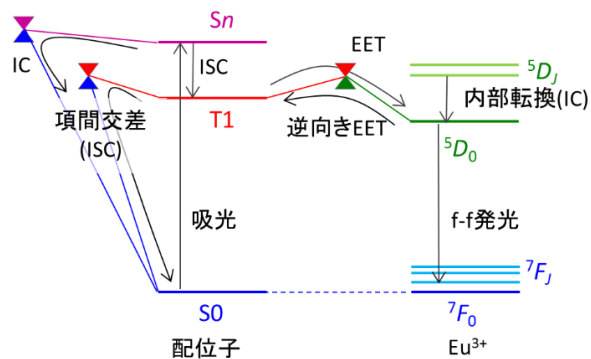
(Kindai Univ・JST PRESTO) ○Miho Hatanaka

【序】有機 EL の赤色発光材料の一つに、 β -ジケトン型配位子 TTA(2-theonyltri-fluoroacetone) を持つ Eu^{3+} 錯体がある。この赤色発光は、 Eu^{3+} の $4f^6$ 準位間(主に $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)の電子遷移(f-f 遷移)に起因する。一般に、f-f 遷移の発光波長は周囲環境や配位子の種類に依存しないため、様々な配位子を持つ Eu^{3+} 錯体が報告されている。 Eu^{3+} 錯体は通常 8~9 配位の錯体を形成するため、多くの場合、 β -ジケトン型配位子以外の補助配位子を含む。例えば、図 1 に示すようなフェナントロリンやビピリジン誘導体を補助配位子として含む場合、補助配位子の種類によって、発光の量子収率が変わることが報告されている。^[1]

図 1: 本研究で着目した Eu^{3+} 錯体

補助配位子によって発光量子収率が変わる理由を明らかにし、より発光量子収率の高い配位子の設計をするためには、発光・消光の機構を明らかにする必要がある。ここで、 Eu^{3+} 錯体の発光・消光過程を、図 2 を用いて簡単に説明する。はじめに配位子が吸光して一重項励起状態(S_n)に至り、配位子の三重項(T_1)状態へ緩和した後、励起エネルギー移動(EET)により、 Eu^{3+} の発光準位 5D_0 に至る。ここで、 Eu^{3+} の発光寿命は比較的長いため、逆向きの EET や配位子の T_1 状態から基底状態(S_0)への緩和が起こるための“ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の交差点領域”が、十分に低エネルギー領域にあれば、消光過程が進行する。つまり、2つの PES の交差点が、消光の反応障壁を決める因子となっている。そこで、本研究では図 1 の Eu^{3+} 錯体について、励起状態やそこから交差点へ至る構造変化を調べることで、発光量子収率が補助配位子によって変化する理由を明らかにする。

【計算】図 2 に示す励起状態を *ab initio* 計算を用いて求めることは困難である。何故ならば、Eu は重原子であるため、相対論的効果を

図 2: Eu^{3+} 化合物の発光・消光過程

露わに考慮する必要があるだけでなく、 Eu^{3+} の4f軌道がほとんど縮退しているために、電子相関の効果も露わに考慮する必要があるためである。これらの問題を回避するため、 Eu^{3+} の励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESを近似的に記述する「エネルギーシフト法」を用いる。^[2] Eu^{3+} の4f電子は外側から閉殻5s・5p電子に囲まれているため、周囲環境の影響をほとんど受けない。そのため、4f⁶励起状態のエネルギー準位は、系に依存せずほぼ一定で、励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESの形状は、基底状態 $^7\text{F}_0$ とほとんど変わらない。つまり、励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESは、基底状態 $^7\text{F}_0$ のPESを励起エネルギー ΔE ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$)の実験値の分だけシフトさせることで記述できる。この近似と、相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)^[3]を組み合わせれば、求めるべきPESは全て、一重項または三重項状態の計算で求めることが可能になる。エネルギーシフト法を利用した計算には、B3LYP-D3法及びBHLYP法を用い、 Eu^{3+} は $1s^2 \cdots 4f^6$ を露わに考慮しないLarge core RECP^[3]を、他の原子はcc-pVDZを用いて記述した。

【結果・考察】まず、図1に示す Eu^{3+} 錯体、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})$ (L=PhoA, PhoB, PhoC, BpoA, BpoB, BpoC)の励起状態を調べたところ、T1状態は、3つのTTAのうち1つに励起が局在化した状態であり、励起エネルギーは補助配位子に依存せず、ほぼ一定であった。また、基底状態とT1状態の交差点においては、TTAのCO結合が分子平面から大きく折れ曲がる構造をしており、交差点のエネルギーも補助配位子には依存しなかった。

補助配位子(L)の上に励起が局在化している三重項状態について調べたところ、L=BpoAの場合、TTAに励起が局在化している三重項状態よりも3.0 kcal/mol 高エネルギー領域にあった。そこで、補助配位子に励起が局在化している励起状態について詳しく調べるため、補助配位子Lを Na^+ に配位させたモデル錯体(Na^+L)について検討した。

その結果、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率の実験値が大きい補助配位子Lほど、 Na^+L モデル錯体におけるT1やS1の安定構造のエネルギーが低かった。また、 Na^+L モデル錯体のS0/T1の交差点や、S0/S1の交差点では、いずれの補助配位子Lの場合も、オキサジアゾール環が大きく折れ曲がる構造をしており、そのエネルギーは、補助配位子Lに依存せず、ほぼ一定であった。

このことから、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率がLによって異なる理由は、以下のように説明できる。 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体は、光吸収によって、TTAだけでなく、補助配位子Lも励起する。この補助配位子Lの励起状態のエネルギーが低いものほど、励起状態から交差点までのエネルギー差、つまり消光の反応障壁が大きくなるので、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率が大きくなるという現象が起こる。以上のことから、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率を高くするためには、補助配位子Lの三重項状態のエネルギーが低いものを用いればよいと分かった。

【参考文献】

- [1] Z. Chen, F. Ding, F. Hao, M. Guan, Z. Bian, B. Ding, C. Huang, *New J. Chem.* **34**, 487 (2010).
 [2] (a) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014). (b) M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *submitted*.
 [3] (a) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989). (b) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).

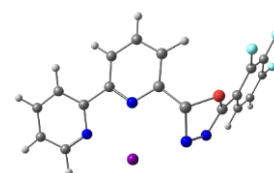


図3 : $\text{Na}^+(\text{BpoA})$ のS0/T1交差点における構