

有機結晶系におけるプロトン-電子結合移動と 磁氣的相互作用に関する理論的研究

¹分子研, ²計算科学研究センター, ³京大ESICB, ⁴総研大

○伊藤聡一^{1,2,3,4}, 江原正博^{1,2,3,4}

Theoretical study of correlations between proton-coupled electron transfer and magnetic coupling in organic crystals

○Soichi Ito^{1,2,3,4}, Masahiro Ehara^{1,2,3,4}

¹ Institute for Molecular Science

² Research Center for Computational Science

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University

⁴ Sokendai (The Graduate School for Advanced Studies)

【Abstract】 Proton can easily move between molecules or functional groups owing to its small mass. Hydrogen bonds due to interaction between proton and functional groups characterize molecular structures, chemical reactions and physical properties in biological systems and functional materials. It is also known that proton motion can cause an electron transfer, called proton-coupled electron transfer (PCET). Roles of PCET in condensed phase are being focused on because of its interesting electronic and magnetic properties such as metallic conductivity and spin liquid behavior [1,2]. Unfortunately, only a few theoretical researches have been done for clarifying how PCET is related to such electronic and magnetic properties. Here we investigate model PCET systems and their electronic structures and magnetic properties under aggregation.

【序】 プロトンは最も軽い原子核であり、水素結合を介して容易に分子や官能基の間を行き来することができるため、生体系および物質系において特徴的な構造や化学反応、物性を示す。また、プロトンが行き来するに伴って電子移動が引き起こされる(または電子移動に伴ってプロトンが移動する)ことがあり、これをプロトン-電子結合移動(proton-coupled electron transfer, PCET)と呼ぶ (Figure 1)。Figure 1 の D から A への電子とプロトンの移動に伴い、スピンは A から D へ移動する。これを活用して、近年、結晶系において PCET と強相関電子状態を共に示す物質が複数報告され、その導電性や磁気特性とプロトン移動との関連に特に興味を持たれている[1,2]。一方で、PCET 系の集合体 (結晶など)における複数のプロトンの運動の相互関係、上記物性との関連は十分に解明されていない。本研究では、量子化学計算により PCET 系集合体の電子状態を求め、そのプロトン移動障壁、および磁氣的相互作用の集合構造による変化について明らかにすることを目的とする。

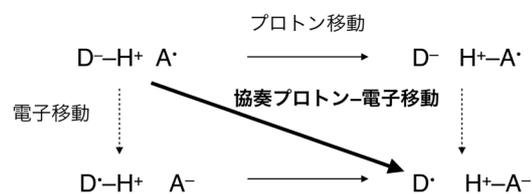


Figure 1. PCET 過程の例。横の矢印はプロトン、縦の矢印は電子の移動を表し、斜めの矢印はこれらの協奏過程を示す。

【モデル・方法】 PCET のモデルとして、Figure 2 に示すフェノール/フェノキシル二量体および六量体を考慮する。この二量体は全体で中性で、一つのラジカル電子を持つ。それぞれの中心のプロトン移動に伴い、電子が同方向へ移動し、見かけ上スピンの逆方向へ移動する。ここでは、PCET を特徴付ける値として、プロトンの移動障壁

と電子移動積分 H_{ab} に着目する。 H_{ab} は二つの分子間での電子移動のしやすさを表し、波動関数の重なりに比例する。反応座標をプロトン移動座標として、これに沿ってポテンシャルエネルギーおよび電子移動積分 H_{ab} を計算した。Constrained density functional theory (CDFT)を用いて B3LYP/6-31G**によりこれを計算した。構造は二量体を C_{2h} に固定し、プロトン移動の遷移状態として ω B97X/aug-cc-pVTZ により最適化した。六量体はこの構造を用いて *o*-位の炭素が重なるように配置した。構造最適化は Gaussian09 で、CDFT 計算は SMASH2.2.0 に実装してそれぞれ行なった。

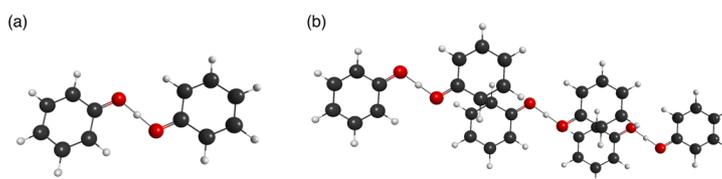


Figure 2. Molecular structures of phenol/phenoxyl model dimer (a) and hexamer (b).

【結果・考察】

モデル二量体の透熱状態(Diabatic 1, 2)および断熱状態(D_0 , D_1)のプロトン移動座標に対するポテンシャル曲線を Figure 3 に示す。二つの透熱状態はそれぞれ、Figure 2 の二量体の片側および他方にラジカル電子が存在する二つの状態を表し、断熱状態はそれらの重ね合わせに対応する。二つの透熱状態は片方の酸素原子と σ 結合を作るようにしてそれぞれのエネルギー極小点を持つ。透熱状態では安定点から遷移状態構造までのエネルギー差は 36 kcal/mol であった。一方、断熱状態では重ね合わせ(=電子の非局在化)によって遷移状態が大きく安定化し、同エネルギー差は 7.5 kcal/mol であった。透熱状態と断熱状態のポテンシャル曲線が大きく異なることは、プロトンの移動が電子移動と強く相関していることを示唆している。比較のため、CDFT でない通常の DFT 計算(UB3LYP/6-31G**)により断熱ポテンシャル曲線を計算したところ、エネルギー障壁は 2.9 kcal/mol と CDFT の半分以下に見積もられた。典型的な OH 伸縮振動のゼロ点振動エネルギーは $\sim 3500/2 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 5 \text{ kcal}$)であるため、後者の計算結果はプロトンが両モノマー間で非局在化していることを示している。これは過去の研究[3]と定性的に異なり、自己相互作用誤差によるものと考えられる。一方で CDFT ではこの誤差を抑え、障壁はゼロ点振動エネルギー以下である。多量体の結果も含めた詳細は当日報告する。

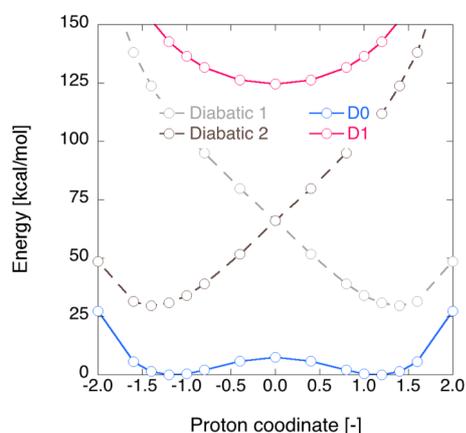


Figure 3. Potential energy curve for the model dimer along the proton transfer normal mode coordinate. Gray and brown broken lines indicate the two diabatic states, blue and red solid lines do the lowest and second lowest doublet adiabatic states, respectively.

【参考文献】

- [1] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi et al. *Nat. Commun.* **4**, 1344 (2013).
- [2] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi et al. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [3] A. K. Harshan, E. Yu, A. V. Soudackov, S. Hammes-Schiffer *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13545 (2015).