

第一原理分子動力学計算によるジエタノールアミン水溶液中での二酸化炭素の反応の自由エネルギー解析

¹関西電力技研, ²コメニウス大理, ³スロバキア科学アカデミー

○窪田善之¹, Tomáš Bučko^{2,3}

Ab initio free-energy calculations on reaction of carbon dioxide in diethanolamine aqueous solution

○Yoshiyuki Kubota¹, Tomáš Bučko^{2,3}

¹Research and Development Center, The Kansai Electric Power Company, Inc., Japan

²Department of Physical and Theoretical Chemistry, Comenius University in Bratislava, Slovakia

³Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia

【Abstract】 The reaction between carbon dioxide (CO₂) and aqueous diethanolamine (DEA) has been investigated using *ab initio* free-energy calculations to understand the complicated reaction mechanism. The standard *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations observed the proton extraction from an intermediate DEA zwitterion (DEAZW) by DEA only when DEAZW and DEA approached each other. The blue moon ensemble technique predicted the barrier-free proton extraction from DEAZW by DEA, and estimated the free-energy barrier of 16kJ mol⁻¹ for the proton extraction from DEAZW by water molecule. The highest free-energy barrier for the CO₂ absorption process was found to be the formation of DEAZW. The overall free-energy difference reproduced the available experiments. The experimentally estimated kinetic data were compared with the transition state theory (TST) rate constants and diffusion-controlled rate constants. For the CO₂ binding, the TST rate constant reproduced the experimental value within the statistic error of *ab initio* free-energy. The proton transfer from DEAZW to DEA was explained by the diffusion-controlled reaction.

【序】

ジエタノールアミン (DEA) は、モノエタノールアミン (MEA) と同様に二酸化炭素 (CO₂) の吸収液開発時のベンチマーク溶媒としてよく使われている。DEA は2つのエタノール側鎖を有しているため CO₂ 吸収速度が MEA より幾分遅いことが知られている。反応速度の研究から、MEA の見かけの反応速度定数は MEA 濃度の1次に比例するのに対して、DEA のそれは DEA 濃度の1.2~1.5次に比例することが示されている。この反応次数の違いは、律速段階の違いによるものとして考えられている。¹

本研究では、第一原理分子動力学 (AIMD) 計算を使って水溶液中の DEA と CO₂ の各素反応での自由エネルギー障壁を調べる。得られた自由エネルギー障壁から反応全体の自由エネルギー変化を予測し、さらに遷移状態理論と拡散に基づく反応速度定数を計算し、利用可能な実験値と比較する。

【方法 (理論)】

全ての計算は Vienna *ab initio* simulation package (VASP) を使って、Born–Oppenheimer 分子動力学計算によりカノニカル *NVT* アンサンブルで実行された。温度は Nosé–Hoover 熱浴により 300 K に制御された。MD の時間ステップは 1 fs とした。電子状態計算は密度汎関数理論計算により実行された。イオンのポテンシャルは PAW 法を、交換相関項は一般化勾配近似を、van der Waals 相互作用は Grimme の DFT–D2 を用い

た。DEA 水溶液は、希薄溶液として溶質分子を各 1 分子と水約 100 分子を繰り返し立方体セル内に入れて構築された。反応の自由エネルギーはメタダイナミクスとブルームーン・アンサンブル法により計算された。

【結果・考察】

DEA と CO₂ の反応全体の自由エネルギープロファイルは Fig. 1 に示される。最も高い自由エネルギー障壁は、DEAZW 生成であることがわかった。自由エネルギー的には、TS3 を経由した DEAZW から水への水素移動より TS2 を経由した DEAZW から DEA への水素移動が好まれることがわかる。反応全体の自由エネルギー変化は、平衡定数から見積もられる実験値を概ね再現した。²

Table 1 は実験と遷移状態理論 (TST) と拡散による速度定数を示す。TST の速度定数は、*ab initio* 自由エネルギーから Eyring 方程式を通して見積もられた。拡散による速度定数は入手可能な拡散係数の実験値から Smoluchowski の式を通して見積もられた。DEAZW 生成過程については、TST の速度定数が拡散のそれより小さく、*ab initio* 自由エネルギーの誤差の範囲内で実験値に近いことがわかった。DEAZW から DEA への水素移動については、拡散の速度定数が TST のそれより小さく、実験値に近かった。DEA 種の低い濃度と立体効果のため、この過程では拡散が律速になっていると考えられる。他方、DEAZW から水への水素移動は、拡散による寄与はないため、TST の速度定数と実験値が比較された。TST の速度定数は実験値を大幅に過大評価した。この不一致に関しては、当日、詳細に議論される。

【参考文献】

[1] G. F. Versteeg and M. H. Oyevaar, *Chem. Eng. Sci.* **44**, 1264–1268 (1989).

[2] Y. Kubota and T. Bucko, *J. Chem. Phys.* submitted.

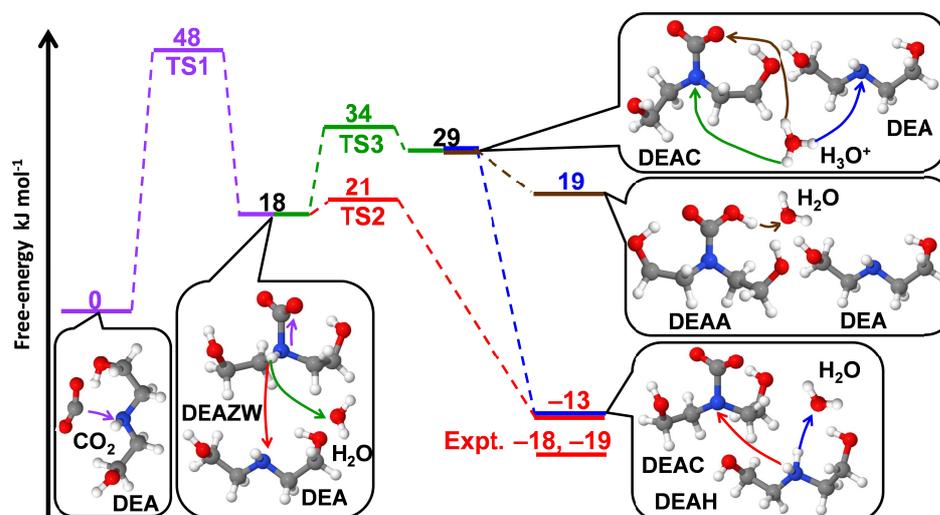


Fig. 1. Free-energy profile for reaction of CO₂ in DEA aqueous solution at 300 K.

Table 1. Experimental and computed kinetic data at 300 K.

		$k_{\text{DEAZW}}^{\text{a}}$	$k'_{\text{B,DEA}}^{\text{b}}$	$k'_{\text{B,H}_2\text{O}}^{\text{c}}$
Expt.		803-5121	218-2420	0.10-1.95
Calc.	TST	5522-136463	$3.74 \cdot 10^7$ - $5.09 \cdot 10^{10}$	$2.04 \cdot 10^5$ - $2.77 \cdot 10^8$
	Diffusion	$4.89 \cdot 10^6$	2442	—

^aRate constant for formation of DEAZW ($\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$).

^bRate constant relevant to the proton extraction from DEAZW by DEA ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$).

^cRate constant relevant to the proton extraction from DEAZW by H₂O ($\text{l}^2 \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$).

分子内間相互作用解析

産総研・CD-FMat

○Dmitri G. Fedorov

Analysis of intra- and intermolecular interactions

○Dmitri G. Fedorov

*Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials (CD-FMat),
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

【Abstract】 Abstract in English (ca. 150 words).

Interactions in the fragment molecular orbital method can be computed between molecules and subsystems (fragments of a molecule). These interactions can be decomposed into several components, that depend on the quantum-mechanical method used. The values for several theories, RHF, DFT, DFTB, RHF, MP2 and CCSD(T) are compared for water clusters. The method is applied to analyze protein-ligand interactions in solution.

【序】

相互作用は、分子系に於ける現象を解明するに不可欠な情報である。第一原理量子化学法を用いると、全系の物性を得られるが、それを系の部分に分ける為、工夫が必要である。解析法は一つに限らず、様々ある。ここでは、フラグメント分子軌道法(FMO)[1,2]を用いた解析法を挙げる。FMO法では巨大分子がフラグメントに分割され、フラグメントとその多量体の量子化学計算から全系のエネルギーとその解析微分等は得られる。FMO法で使われる多体展開は解析法の元に成る。エネルギーに限らず、電子密度や双極子モーメント等は、フラグメントの物性と相互作用に因む成分に分けられる。ここでは、主にエネルギーの解析に集中する。

【理論】

多体展開

示量性の物性 \mathcal{A} の M 体展開は

$$\mathcal{A}^M = \mathcal{A}^0 + \sum_{m=1}^M \Delta^m \mathcal{A} \quad (1)$$

ここでは、相互作用をしないフラグメントの物性 \mathcal{A}^0 に m 体寄与 $\Delta^m \mathcal{A}$ を足す。例えば、水の集合体を考えると、 \mathcal{A}^0 は相互作用しないそれぞれの水分子のエネルギーの和で、 $\Delta^1 \mathcal{A}$ は、全系の静電場中で得られた分極による寄与である。 $\Delta^2 \mathcal{A}$ は、それぞれの水分子の二量体内相互作用寄与 $\Delta \mathcal{A}_{IJ}$ を足した値である。同様に、 $\Delta^3 \mathcal{A}$ は水三量体内の三体補正である($\Delta \mathcal{A}_{IJK}$ の和)。 $\Delta \mathcal{A}_{IJ}$ は例えば、 I と J 分子の水素結合エネルギーを表し、 $\Delta \mathcal{A}_{IJK}$ は二つの水素結合 I, J と J, K の相互作用である。

この多体展開で独立の状態($m=0$)と分極した状態($m>0$)は使われる。普通の量子化学計算では、相互作用した状態のみ計算される。式1を書き換えると、独立な状態が要らなくなる。

$$\mathcal{A}^M = \mathcal{A}^0 + \Delta^1 \mathcal{A} + \sum_{m=2}^M \Delta^m \mathcal{A} = \mathcal{A}^0 + \mathcal{A}^1 - \mathcal{A}^0 + \sum_{m=2}^M \Delta^m \mathcal{A} = \mathcal{A}^1 + \sum_{m=2}^M \Delta^m \mathcal{A} \quad (2)$$

この式は、FMOで普段使われる展開になる。 $M=2$ 、エネルギー $\mathcal{A} = E$ の場合、

$$E^2 = E^1 + \Delta^2 E = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta E_{IJ} \quad (3)$$

ΔE_{IJ} はフラグメント I と J の相互作用である。

ΔE_{IJ} は、構造に依存する為、動力学で均して、 $\langle \Delta E_{IJ} \rangle$ を得られる。水と中蛋白質の様な柔らかい分子系では、構造の平均値は有用である[3]。

相互作用の解析

FMO 法では、 ΔE_{IJ} は分極したフラグメント間の相互作用である。フラグメントとしては、分子（水分子等）と残基（一つの分子の部分）を使える。 ΔE_{IJ} は独立なフラグメントの結合エネルギーでは有らず、分極したフラグメント間の相互作用である。結合エネルギー（独立状態から計る）と相互作用（分極した状態から計る）の違いは、 $\mathcal{A}^1 - \mathcal{A}^0$ から成る分極エネルギーである。

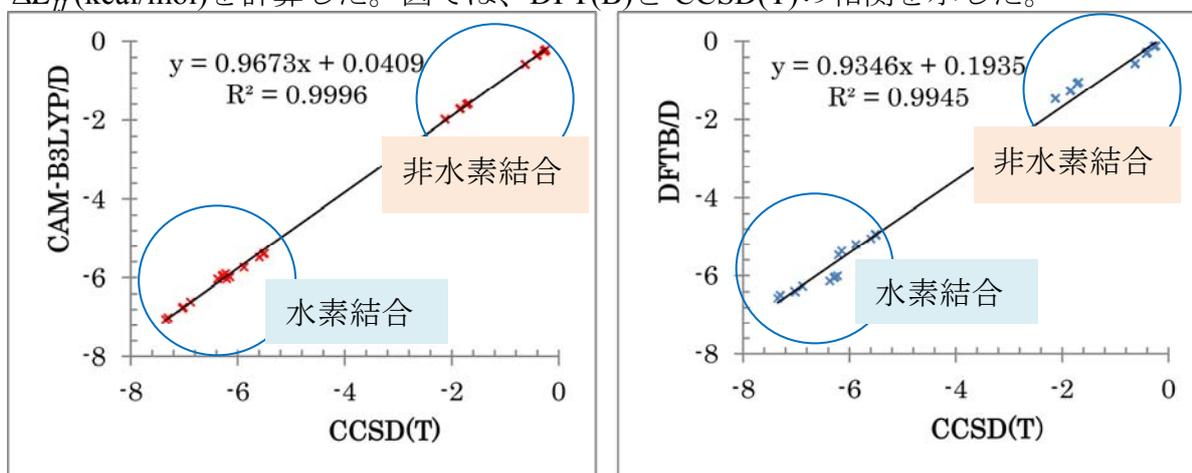
ΔE_{IJ} を物理学的成分に砕く事も出来る。その成分は量子化学理論によって異なる。例として、DFT-D/PCM を挙げる。

$$\Delta E_{IJ} = \Delta E_{IJ}^{\text{ES}} + \Delta E_{IJ}^{\text{EX}} + \Delta E_{IJ}^{\text{CT+mix}} + \Delta E_{IJ}^{\text{RC}} + \Delta E_{IJ}^{\text{DI}} + \Delta E_{IJ}^{\text{BS}} + \Delta E_{IJ}^{\text{SOLV}} \quad (4)$$

フラグメント間の相互作用を静電(electrostatic, ES)、交換反撥(EX, exchange-repulsion)、電荷移動と混成項(charge transfer+mix, CT+mix)、残余相関(remainder correlation, RC)分散力(dispersion, DI; Grimme 手法等で算出)、基底関数の補正(basis set, BS)と溶媒遮蔽(solvent screening, SOLV)に分ける。ここでは、全ての電子相関を分散力と残余に分け、基底関数の BS 補正は、二つの基底関数を用い、その差を表す（或いは、HF-3c に依る手法で計算[4]）。

【結果・考察】

幾つかの水の集合体を DFTB3(3ob), DFT, MP2, CCSD(T) (aug-cc-pVDZ) で ΔE_{IJ} (kcal/mol) を計算した。図では、DFT(B) と CCSD(T) の相関を示した。



(H_2O)₈ の計算時間(1台/24コア) : 0.01分(DFTB)、4.8分(DFT)と137.4分(CCSD(T))。

その他、蛋白質を残基に分けて、蛋白質とリガンドの解析を挙げる。FMO で得られる相互作用は創薬に役立つ情報として使われる。

【参考文献】

- [1] D. G. Fedorov, WIREs, Comp. Mol. Sc. 7 (2017) e1322.
- [2] <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>.
- [3] D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Phys. Chem. A 122 (2018) 1781-1795.
- [4] D. G. Fedorov, J. C. Kromann, J. H. Jensen, Chem. Phys. Lett. 706 (2018) 328-333.

分子軌道にもとづく包括的な反応解析ダイアグラム

¹山梨大燃研, ²ジャイプラカシュ大, インドカラグプール工科大学³
 ○常田貴夫¹, シン ラマン・クマール², チャタライ プラティム・クマール³

Diagrams for comprehensive molecular-orbital-based chemical reaction analyses

○Takao Tsuneda¹, Hanako Sendai², Jiro Hyogo³

¹Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, Japan

²Jagdam College, Jai Prakash University, Chapra, Bihar-841301, India

³Indian Institute of Technology Kharagpur, 721302, India

【Abstract】 Based on first-ever quantitative orbital energies of long-range corrected density functional theory (LC-DFT), we developed an orbital-based reaction analysis theory called “reactive orbital energy theory (ROET)” and its diagram called “reactive orbital energy diagram (ROED)”, which enable us to perform orbital-based reaction analyses for all kinds of chemical reactions. The ROED is constructed on the basis of the ROET, in which conceptual density functional theory is expanded in terms of orbital energies. This ROET can specify the reactive orbital pairs contributing to the reaction and can determine if the reaction process is initially driven by charge transfer (CT) or by structural change (dynamics). We applied LC-DFT combining with a van der Waals functional to the ROET calculations and found that more than 70% of the typical reactions are CT-driven. The ROEDs also show that even the well-accepted frontier orbital diagram of a Diels-Alder reaction is doubtful.

【序】 化学反応と分子軌道との関係性に新たな光が当たりつつある. 反応の分子軌道にもとづく解析法としてフロンティア軌道論をはじめとする反応軌道論があるが, 触媒反応など一般的反応はフロンティア軌道 (HOMO・LUMO とその前後) では進行せず, フロンティア軌道ダイアグラム (Fig. 1) で議論できる例は非常に少ない.

しかし最近, 実験で分子軌道トモグラフィによる分子軌道イメージングが可能になり, 理論で我々が開発してきた長距離補正 (LC) 密度汎関数法 (DFT) [1,2] が史上初めて占有・非占有軌道エネルギーを同時に定量的に再現できることが分かった[3]. これら実験・理論での進展は, 分子軌道が仮想的存在ではなく, 有機電子論で経験的に立証されているように反応で重要な役割を果たすことを示唆する.

反応と軌道との関係性は, 固体バンド計算での触媒反応の解釈などにも利用され, 材料設計に貢献している. しかし, 従来の関係は経験的仮説にすぎず, バンド計算の DFT には

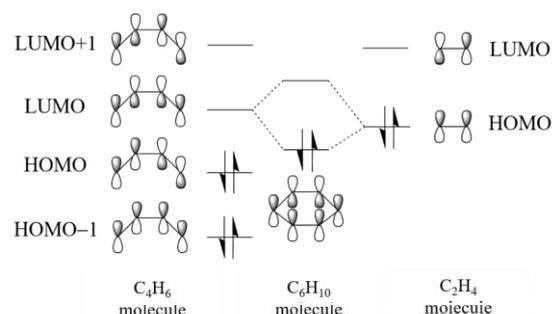


Fig. 1. Frontier orbital diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.

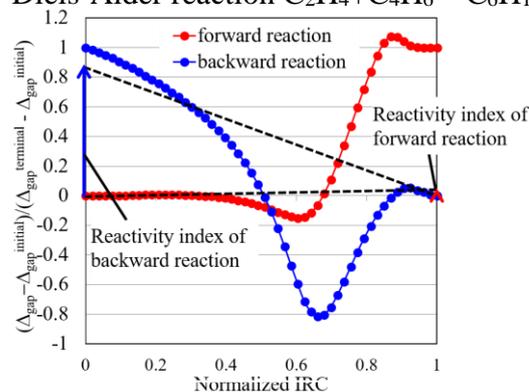


Fig. 2. Normalized reaction diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.

反応計算に必要な定量性がそもそも期待できない。軌道（バンド）エネルギーを定量的に再現できる LC-DFT により触媒反応などの反応と軌道との関係性を明らかにすることは、実用面での意義も大きい。

【理論】我々は、定量的な軌道エネルギーをもとにして分子軌道論を理論的に拡張し、あらゆる化学反応の軌道論的解釈を可能にする新しい反応解析理論である反応軌道エネルギー論[4,5]、およびその解析ダイアグラムである反応性軌道エネルギーダイアグラム[6]を開発してきた。この理論は、フロンティア軌道論を物理的に基礎づける反応軌道論である conceptual DFT を軌道エネルギーについて拡張した理論である。反応軌道エネルギー論にもとづく反応性指標の計算は以下の手順で行なう[4]。

1. LC-DFT 価電子軌道エネルギーを固有反応座標（IRC）上にプロットする。
2. 反応過程で最も上下する軌道エネルギーを与える軌道を反応性軌道対とする。
3. 規格化反応性軌道対のエネルギーギャップを規格化 IRC 上にプロットし、規格化反応ダイアグラム（Fig. 2）を構築する。
4. 初期反応過程における軌道エネルギー差勾配を反応性指標として計算する。反応性指標が 0.25 以下なら電子移動駆動、以上なら構造変化 (dynamics) 駆動とした。

【結果・考察】LC-DFT に van der Waals 汎関数を組み合わせた弱い結合を極めて高精度再現できる計算法（LC+vdW 法）により、基礎的な化学反応の順・逆反応について規格化反応ダイアグラムを構築し、反応性指標を計算した[6]。その結果、順・逆反応とも 71% の反応過程が電子移動駆動であることが分かった。また、大きい反応性指標を与える構造変化駆動の反応過程を見ると、反応は主に恒等反応（反応物と生成物が同じ反応）と環化反応に属することも分かった。ただし、環化反応は、LC+vdW 法を利用しても反応エンタルピーを高精度再現できない特殊な系であり、反応性指標にはさらなる検証が必要である。

また、この理論をもとに反応軌道エネルギーダイアグラムを構築した [6]。

Diels-Alder 反応 $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$ について構築したダイアグラムを Fig. 3 に示す。図より、順反応（赤）の初期過程において、電子はブタジエン C_4H_6 からエチレン C_2H_4 の方向に移動していることが分かる。これは Fig. 1 のフロンティア軌道ダイアグラムと逆方向であり、Fig. 1 の反応過程は本来の反応の逆反応に相当する（ただし、非占有軌道は LUMO ではない）。また、Fig. 3 より、エチレンの HOMO エネルギーはブタジエンの HOMO エネルギーより下であることも分かる。これも Fig. 1 と逆である。さらに Fig. 3 より、非占有軌道は反応には主体的に関与せず、占有軌道を非局在化させる役割を担っていることも示唆されている。以上より、反応軌道エネルギーダイアグラムは、この Diels-Alder 反応のフロンティア軌道ダイアグラムの間違いを正すことのできる信頼性の高い反応ダイアグラムを与えることが分かった。

【参考文献】

- [1] T. Tsuneda, K. Hirao, WIREs Comput. Mol. Sci. **4**, 375 (2014).
- [2] 常田貴夫, 「密度汎関数法の基礎」 (講談社, 2012) .
- [3] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, K. Hirao, J. Chem. Phys. **133**, 174101 (2010).
- [4] T. Tsuneda, R. K. Singh, J. Comput. Chem. **35**, 1093 (2014).
- [5] T. Tsuneda, S. Maeda, Y. Harabuchi, R. K. Singh, *Computation* **4**, 23 (2016).
- [6] T. Tsuneda, R. K. Singh, P. K. Chattaraj, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 14211 (2018).

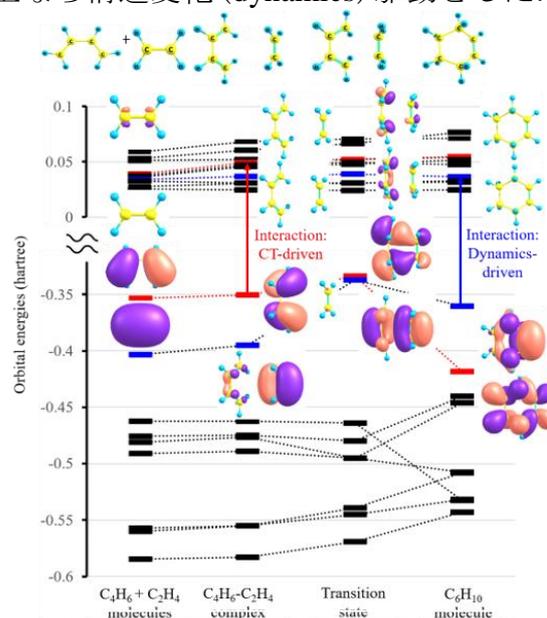


Fig. 3. Reactive orbital energy diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.

開殻性に基づく新奇光機能性物質の理論設計

¹大阪大院基礎工, ²分子研

○中野雅由^{1,2}

Theoretical Design of Novel Optical Functional Materials Based on Open-Shell Character

○Masayoshi Nakano^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

【Abstract】 In this talk, I introduce a theoretical design concept for novel optical functional systems, i.e., nonlinear optical (NLO) and singlet fission (SF) materials, based on open-shell character. Open-shell character y , which is well defined in quantum chemistry, is a chemical index ($0(\text{closed-shell}) \leq y \leq 1(\text{pure open-shell singlet})$) indicating “bond weakness” or “electron correlation”. It is theoretically found that NLO properties including two-photon absorption (TPA) are significantly enhanced in the intermediate y region. Subsequently, in collaboration with experimentalists, we have found that atmospherically persistent diradicaloids, bisphenalenyl molecules, exhibit gigantic TPA absorptions, which verified our design guideline. This pioneered a new research field “open-shell NLO materials”. As another example, a diradical-character-based design guideline for efficient SF molecules is introduced. According to this guideline, we have found terylene as a novel SF candidate, which has been found to be good SF systems by recent experiments.

【序】 最近、開殻一重項性を有する新しい物性の発現や新奇物質の設計や創製が盛んに行われるようになってきた[1]。本講演においては、これまで我々のグループで進めてきた、「開殻一重項性をもつ分子系」の電子状態、構造、物性についての「開殻性」に基づく理解、特に、非線形光学 (NLO) [2]と一重項分裂 (SF) [3]に関する光物性と開殻性の相関およびそれに基づく具体的な分子及び分子集合系の理論設計について幾つかの例を挙げて紹介する。

【開殻性に基づく光機能性物質の設計概念】 「開殻性」とは、量子化学で定義される電子状態を特徴づける化学指標の1つであり、結合の弱さ（電子相関の強さ）を表す。一般に、「開殻性」は、自然軌道の占有数により定義され（最低非占有自然軌道 (LUNO) $+i$ の占有数を「ジラジカル因子」 y_i とする）、0（閉殻）から1（完全開殻）までの値をとる[4]。我々は、2サイトからなる一重項2電子2軌道モデルに基づき、各電子状態の励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子依存性を解明した。一方、ジラジカル因子は、物理量ではないが、基底状態の電子状態に関する量であり、化学構造や従来の化学概念（例えば、共有結合性、イオン性、共鳴構造、芳香族性など）に基づいて定性的に理解しやす

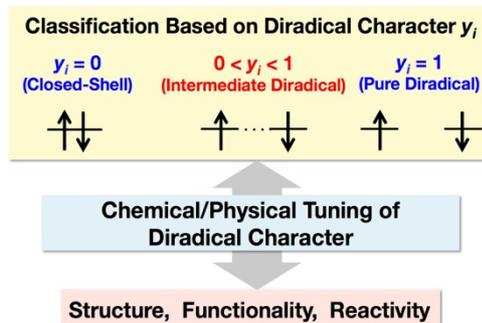


Fig. 1. Diradical-Character-Based Design for Functional Molecular Systems.

い量である。そこで、これらの励起状態が関係する光物理化学現象をジラジカル因子により記述することで、例えば、その物性と構造との相関を従来の化学概念を用いて容易に理解することができ、さらに関連する新物性の発見や制御およびそれらを実現する新奇分子系の設計が容易になると期待される。これが「開殻性に基づく設計概念」の特徴である (Fig. 1 参照)。

【開殻性に基づく非線形光学系と一重項分裂系の理論設計】 三次非線形光学効果の分子レベルの物性である第二超分極率 γ (二光子吸収や第三高調波発生の起源) の y_0 依存性を明らかにし、「中間 y_0 領域で γ が極大値を取る」という構造-特性相関を得た (Fig. 2a) [2]。また、この実在系として、久保らにより合成された安定なジフェナレニル分子系 (Fig. 2a) [1] が中間 y_0 を持ち通常より一桁以上 γ が増大することを量子化学計算により明らかにした。この結果に基づき、鎌田による二光子吸収測定が行われ、世界最大級の二光子吸収断面積が得られ、我々の理論の妥当性が証明された[2]。これが端緒となり、世界中で様々な開殻分子系が合成され、その特異な光物性の研究が盛んに行われるようになってきている。もう1つの例であるシングレットフィッシュン(SF)は、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光化学過程であり、近年、太陽電池の光電変換効率向上の観点から盛んに研究が行われている。我々は、Michlらにより提案された SF 分子設計のためのエネルギー整合条件 ($2E(T) - E(S_1) \sim 0$ or < 0 ; $2E(T_1) - E(T_2) < 0$) [3]を満たす系が、「比較的小さい y_0 と遥かに小さい y_1 をもつ」ことを明らかにし、 y_0 - y_1 マップ上へのプロット (Fig. 3a) を用いて当時未検討のテリレン分子を候補系として提案した (Fig. 3b)。後にこの系が高効率 SF を示すことが実験により示され[2]、我々の設計指針の有用性が実証された。

以上の設計原理は、炭化水素分子系だけでなく、金属-金属多重結合系、高周期典型元素を含有する系など幅広い化学種に適用可能であり、さらにジラジカルを越えたマルチラジカル分子系やパンケーキ結合を有する開殻分子集合系、非対称電荷分布をもつ開殻系、異なるスピン多重度をもつ系へ対象系を拡大しており、「開殻性を基軸とする新奇光磁気機能性物質設計」の研究が急速に進展している[1-3]。

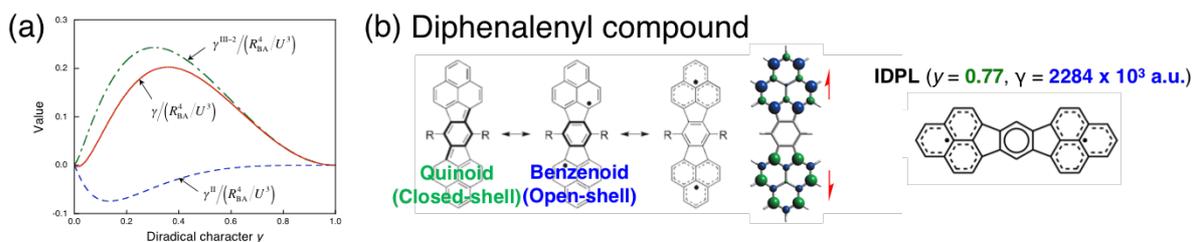


Fig. 2. (a) Variation of dimensionless γ as a function of y_0 . (b) Diphenalenyl diradicaloid (IDPL).

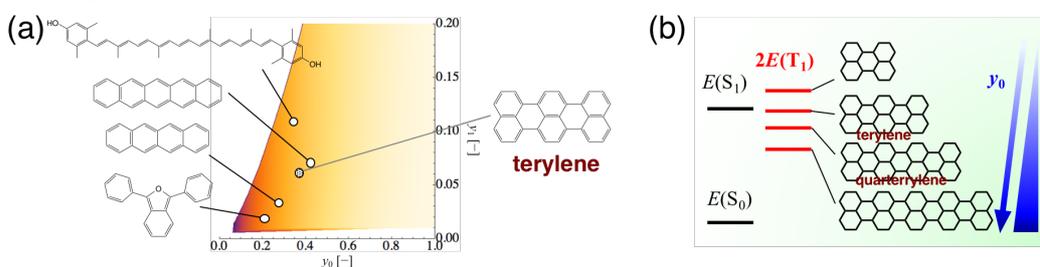


Fig. 3. (a) y_0 - y_1 map for energy level matching conditions. (b) Excitation energies for rylene.

【参考文献】 [1] M. Abe, *Chem. Rev.* **113**, 7011 (2013); T. Kubo, *Chem. Lett.* **4**, 111 (2015); Z. Sun *et al. Acc. Chem. Res.* **47**, 2582 (2014). [2] M. Nakano *et al. J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015); *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 198 (2016); *Chem. Rec.* **17**, 27 (2017). [3] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010); T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012); S. Ito *et al. J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **34**, 85 (2018); D. Casanova, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00601 [4] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 330 (1975).

テリレンの高効率シングレットフィッションを目指した 振電相互作用設計に関する理論研究

¹阪大院基礎工, ²分子科学研究所

○永海貴識¹, 伊藤聡一², 當波孝凱¹, 岡田健治¹, 中野雅由^{1,2}

Theoretical Study on the Design of Vibronic Coupling toward Efficient Singlet Fission in Terrylenes

○Takanori Nagami¹, Soichi Ito², Takayoshi Tonami¹, Kenji Okada¹, Masayoshi Nakano^{1,2}

¹Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

²Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 Singlet fission (SF) is a photophysical process, where a singlet exciton splits into two triplet excitons, and has attracted much attention due to its potential to improve photoelectric conversion efficiency in organic solar cells. Recently, several studies reported that vibronic coupling (VC) affects SF efficiency significantly in addition to the excitation energy matching and the electronic couplings. On the other hand, by VC density (VCD) analysis, we can further explore the microscopic origin of VC in terms of chemical structure, because VCD represents spatial contribution to VC by partitioning into electron density and potential derivative contributions. In this study, using VCD analysis, we investigate the relationship between the VC nature and chemical structures for terrylene, where efficient SF has been predicted and observed recently. Since SF is expected to be contributed by several different exciton states, we conduct VCD analysis for each exciton state.

【序】 シングレットフィッション (singlet fission, SF) は π 共役分子などの色素集合系において、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光物理化学現象であり、有機太陽電池の光電変換効率向上の可能性から、近年盛んに研究されている。特に、SF過程に関係する励起エネルギー準位に基づいた弱開殻性を有するSF色素単分子の設計や、色素間の電子カップリングに基づいた分子配向の設計について、次々と新しい知見が得られている[1]。これらの知見に加え、SF過程での電子状態変化とそれに伴う原子核振動緩和との相互作用、すなわち振電相互作用 (vibronic coupling, VC) が、SF効率に大きな影響を与えることが報告されており、特にVCの増大はSF速度を向上させる可能性が示唆されている[2]。他方、近年提案されたVC密度[3]により、VCに対する空間的寄与の解析が可能となり、SFにおけるVCと化学構造との関係をより詳細に議論することができるようになった[4]。本研究では、前述の弱開殻性 (エネルギー整合) 条件から高効率SF分子と提案されたテリレン[1b]について、SFに関係するエキシトン状態におけるVC密度の解析を行う。また、テリレン骨格の炭素原子の一部を窒素原子に置換した分子 (7,8,15,16-tetraazaterrylene, TAT) も対象とし、化学修飾による電子状態変化がVCに与える影響について検討し、SF効率向上のためのVCの設計指針について議論する。

【理論・対象モデル】 本研究では、電子ハミルトニアンにおける対角項、すなわちSF

に関するエネルギー準位に関する振電相互作用である Holstein coupling に注目する。透熱エキシトン電子状態 m と振動モード α との振電相互作用の大きさ V_{α}^m (VC constant, VCC) は、VC 密度 $\eta_{\alpha}^m(\mathbf{r})$ の空間座標 \mathbf{r} に関する積分値として次式(1)で表される[3]。

$$V_{\alpha}^m = \int d\mathbf{r} \eta_{\alpha}^m(\mathbf{r}), \quad \eta_{\alpha}^m(\mathbf{r}) = \Delta\rho^m(\mathbf{r}) \times v_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\rho^m(\mathbf{r})$ は状態 m と参照状態（ここでは基底状態）との電子密度差であり、 $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ は核-電子ポテンシャルの振動モード α 方向に関する座標微分である。 $\eta_{\alpha}^m(\mathbf{r})$ はこれらの積として定義され、電子状態 ($\Delta\rho^m(\mathbf{r})$) と原子核振動 ($v_{\alpha}(\mathbf{r})$) それぞれの寄与に分けた解析が可能である。SF モデルの電子状態 m として、テリレンおよび TAT の二量体 (Fig. 1) の SF 始状態 S_1S_0 、カチオンとアニオンからなる中間遷移電荷移動状態 CT、終状態 (TT) を仮定し、SF に寄与する電子カップリングの値が大きくなる、分子長軸方向に 1.2 Å ずらして重ねた slip-stack 配置にて、単量体の振動モードの重ね合わせとして近似した VC 密度および VCC を算出した。

【結果・考察】 Fig. 2(a), (b) にテリレン、TAT の各 CT 状態における VCC の計算結果をそれぞれ示す。テリレンでは $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ の低振動数領域において顕著なピークが見られ、一方 TAT では低振動数領域だけでなく、高振動数領域 ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) においても VCC の値が増大していることがわかり、芳香環内窒素原子置換が SF 速度増大に有利な化学修飾であることが示唆される。VC 密度による VCC の解析の一例として、高振動数領域におけるある C-C 伸縮振動モード (Fig. 2(a), (b) 中矢印、テリレン: 1576 cm^{-1} , TAT: 1606 cm^{-1}) の VC 密度を Fig. 2(c), (d) にそれぞれ描画する (単量体カチオンのみ示す)。Fig. 2(c) では分子全体に分布が広がっているが、Fig. 2(d) の TAT では末端ナフタレン部位に VC 密度が局在しており、さらに、窒素原子置換による $v_{\alpha}(\mathbf{r})$ の変化がこのような局在性の違いに起因していることが判明した。詳細は当日報告する。

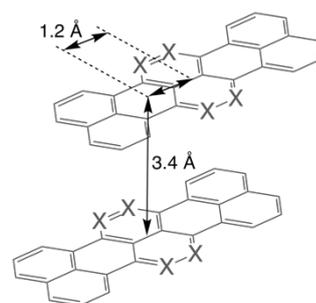


Fig. 1. Dimer model of terrylene (X = CH) and TAT (X = N).

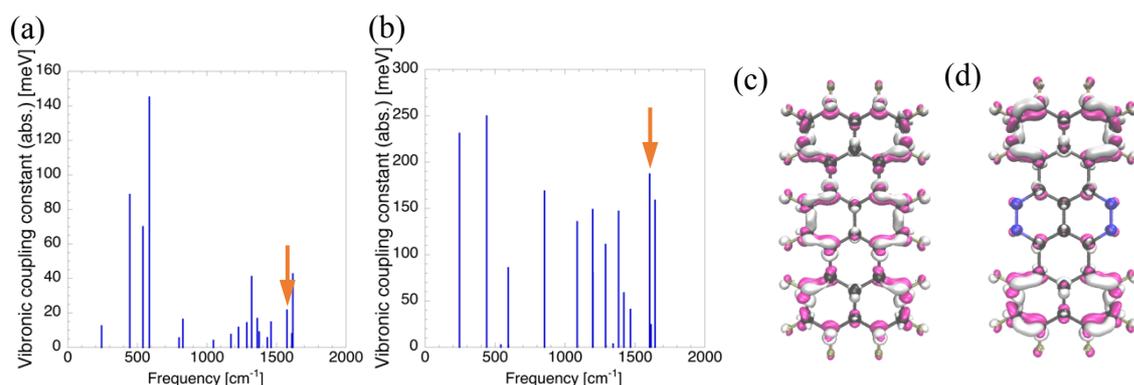


Fig. 2. Absolute values of VCC in CT states for (a) terrylene and (b) TAT, VCD in the cationic states of the monomer for (c) terrylene at 1576 cm^{-1} and (d) TAT at 1606 cm^{-1} with isosurface of 5×10^{-5} a.u. (indicated by arrows in Fig. 2(a) and 2(b), respectively).

【参考文献】

- [1] (a) M. B. Smith, J. Michl *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). (b) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). (c) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **34**, 85 (2018).
- [2] M. Nakano, S. Ito, T. Nagami, Y. Kitagawa, T. Kubo, *J. Phys. Chem. C* **120**, 22803 (2016).
- [3] T. Sato et al. *J. Phys. Conference Series* **428** 012010 (2013).
- [4] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4972 (2015).

狭バンドギャップ高分子の設計に適したキノイド性指標の開発

東工大物質理工

○林 慶浩, 佐々木 遼馬, 川内 進

Development of Quinoidal Index for Designing of Narrow-Bandgap polymers

○Yoshihiro Hayashi, Ryoma Sasaki, Susumu Kawauchi

School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 An index based on energetics for designing narrow-bandgap polymers was developed. It is known that a conjugated polymer having an intermediate structure between an aromatic type and a quinoid type monomer unit exhibits a narrow-bandgap. In this study, a simple index for designing narrow-bandgap polymers was developed by evaluating the stability of quinoid form of monomer units with an isodosmic reaction. Since this index can be calculated only from monomer calculation, it can be calculated more easily and faster than conventional index based on the bond alternation that requires PBC calculation. In addition, this index can be uniquely determined for polymers containing heterocyclic rings and polycyclic units which are difficult to evaluate with conventional indexes. Furthermore, this index can be applied to copolymers, and it was also possible to select the suitable combination of monomers to design narrow-bandgap copolymers.

【序】 高分子半導体の性能はそのバンドギャップに強く依存する。狭バンドギャップ高分子の設計指針の一つに、芳香環型とキノイド型の中間的構造を目指すアプローチが提案されている[1-3]。これは、このような構造は結合交替が小さく、結合交替が小さいほど狭バンドギャップを示すことによる。例えば Fig. 1 に示す poly(isothianaphthene) は狭バンドギャップ (1.0 eV) 高分子であり、芳香環型とキノイド型の中間的な構造である [2]。この設計指針に基づく高分子設計のために、結合交替に基づく指標が提案されている[3]。

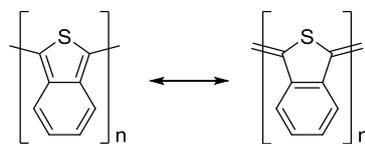


Fig. 1. Chemical and resonance structure of poly(isothianaphthene).

本研究では、分子構造そのものではなく、モノマーのイソデスミック反応を用いた簡便なバンドギャップ予測指標を提案する[4]。このような指標は、結合交替の構造に基づく評価が難しかった複素環を含んだ高分子や多環の高分子に対しても一意に決めることができる。また、この指標を共重合体のバンドギャップ予測に適用することができれば、狭バンドギャップを発現するために最適なモノマーの組み合わせを選ぶことも可能となる。

【方法】 バンドギャップ予測の指標として Fig. 2 に示すイソデスミック

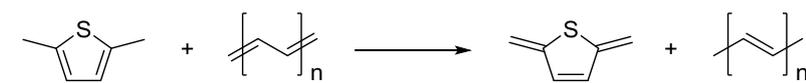


Fig. 2. Isodesmic reaction of a dimethylated monomer with oligo-acetylene

反応のエネルギー変化を用い、これをキノイド化安定エネルギー (QSE) と定義した。QSE が正值であれば、高分子化したときに芳香環型構造をとり、負値であればキノイド型構造をとると考えられる。計算には Gaussian 09 を用い、QSE の計算には ω B97X-D/6-311G(d,p)、バンドギャップの PBC 計算には B3LYP/6-31G(d,p) を用いた。

【結果・考察】 268 種のホモポリマーのバンドギャップの計算値を、QSE に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。QSE = 0 付近でバンドギャップは最低となった。QSE = 0 の状態は芳香環型とキノイド型の中間的な構造であることを示している。すなわち、QSE = 0 付近では結合交替が小さくなり狭バンドギャップとなったと考えられる。

QSE とホモポリマーのバンドギャップの関係を単環の高分子と多環の高分子を分けてプロットしたところ、多環の高分子のほうが同程度の QSE でもより狭バンドギャップとなった。このことから QSE にはサイズ効果があることが示唆された。

そこで、モノマーの π 電子数を用いて、QSE のサイズ効果を補正した。Fig. 4 に様々なホモポリマーのバンドギャップの計算値をサイズ補正済み QSE (QSE_{sc}) に対してプロットした。QSE と比較して QSE_{sc} は高分子のバンドギャップの計算値との間の相関が改善された。このことから、QSE からバンドギャップを予測するにはサイズ補正が重要であることが分かった。

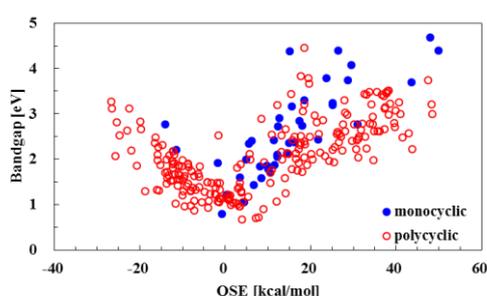


Fig. 3. Correlation between QSE and a bandgap in 268 homopolymers.

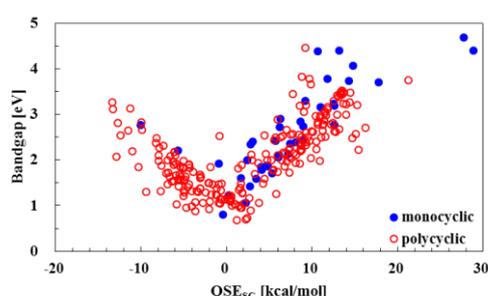


Fig. 4. Correlation between size-corrected QSE (QSE_{sc}) and a bandgap in 268 homopolymers.

さらに、QSE と QSE_{sc} を交互共重合体へ拡張した。交互共重合体の QSE (QSE_{co}) 及び QSE_{sc} (QSE_{sc,co}) は、構成するモノマーの QSE 及び QSE_{sc} の平均値であると仮定した。Fig. 5 に様々な交互共重合体のバンドギャップの計算値を QSE_{co} と QSE_{sc,co} に対してプロットした。交互共重合体においては QSE_{co} 及び QSE_{sc,co} が 0 付近で最も狭バンドギャップとなった。この結果から、狭バンドギャップの交互共重合体を設計するには、QSE_{co} が 0 付近になるようモノマーを組み合わせるといふ、狭バンドギャップ高分子設計のための指針が得られた。軌道や機械学習による解析の詳細は当日発表する。

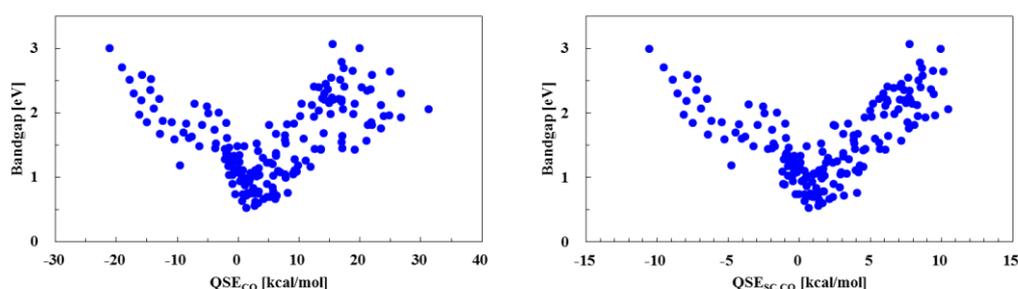


Fig. 5. (left) Correlation between QSE_{co} and a bandgap of the 179 alternate copolymers. (right) Correlation between QSE_{sc,co} and a band gap of the alternate copolymers.

【参考文献】

- [1] Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.*, **17**, 115-121 (1987).
- [2] Lee, Y. S.; Kertesz, M. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, **21**, 163 (1987).
- [3] Bérubé, N.; Gaudreau, J.; Coité, M. *Macromolecules*, **46**, 6873-6880 (2013).
- [4] 大槻 恒太, 林 慶浩, 川内 進 *J. Comput. Chem., Jpn.*, **16**, 123-125 (2017)

ニッケル(II)-キノノイド錯体のスピン転移を伴う ベイポクロミズムの理論研究：結晶中の分子選択性

¹京大福井謙一研セ, ²北大院理

○中垣雅之¹, 青野信治¹, 吉田将己², 小林厚志², 加藤昌子², 榊茂好¹

Theoretical study of vapochromism and spin transition of Nickel(II)-quinonoid complex: Selectivity of molecule in crystal

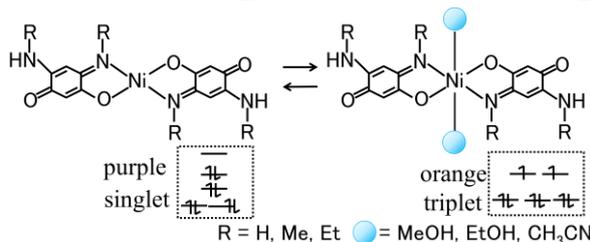
○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Shigeyoshi Sakaki¹

¹ *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

² *Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*

【Abstract】 Nickel(II) complex with methylamino quinonoid ($[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Me}})_2]$) induces color change by methanol coordination in crystal, which comes from spin transition from singlet to triplet. This spin transition does not occur by other volatile organic compounds (VOCs). The similar ethylamino quinonoid analogue ($[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Et}})_2]$) cannot induce it. DFT optimization provided different coordination structure for these two Ni complexes in crystal: methanol coordinates to Ni atom and makes hydrogen bond with quinonoid ligand of neighboring Ni complex in $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Me}})_2]$ crystal but only hydrogen bond is formed in $[\text{Ni}(\text{HL}^{\text{Et}})_2]$. CASPT2 calculation reproduced absorption peak of square planar Ni complex in CH_2Cl_2 solution and blue shift of visible region absorption by methanol coordination in crystal.

【序】近年、加藤らのグループによりキノノイドを配位子として持つ Ni 錯体にメタノール分子が吸着することで結晶が変色するベイポクロミズム現象が報告された (Scheme 1) [1]。これはメタノール分子が配位することにより Ni 原子が 1 重項から 3 重項へスピン転移を起こすためであり、磁性化学の点からも興味深い。このスピン転移はメチルアミノ基(NHR; R=Me)をもつキノノイド錯体で起こるが、エチルアミノ基(R=Et)をもつ錯体では観測されない。また、メタノール以外の揮発性分子(VOC)ではスピン転移は起こらない。本研究では結晶効果を取り込んだ電子状態計算により、ベイポクロミズムを誘起する因子について検討を行い、吸収スペクトル及びその変化について定量的な再現を試みた。



Scheme 1

【計算方法】側鎖の異なるアミノ基を持つ3つのキノノイドの Ni 錯体に関して、キノノイド配位子のみの場合と VOC 2 分子が配位した場合について結晶構造及び分子構造の最適化を行った。結晶構造の最適化は平面波基底と PBE-D3 汎関数を用いた密度汎関数法で行った。気相及び QM/MM 法を用いた結晶中の Ni 錯体の構造最適化には B3LYP*-D3 汎関数を用いた。励起エネルギーの計算には CASPT2 法を用いた。活性軌道には σ 型の 2 電子占有軌道である $d_{x^2-y^2}$ 軌道を除く Ni 原子の 4 つの d 軌道と 10 個の π 軌道を用いた(18 電子 14 軌道)。Ni 原子の内殻電子は 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 cc-pVDZ を用いた。

【結果・考察】孤立系の計算では、アミノ基の違いに関わらず Ni 原子とメタノール及びエタノール 1 分子あたりの結合エネルギーは 12.4-14.0 kcal/mol であり大きな違いは見られなかった。一方、結晶中においては構造や結合エネルギーに顕著な違いが

見られた。メチルアミノ基とメタノールの組み合わせでは、Ni 原子は孤立系と同様の 6 配位構造をとる。このメタノール分子は同時に隣接する錯体のキノノイド配位子と水素結合を形成する(Figure 1a)。エタノール分子では配位子との水素結合は形成されるが、Ni-O の距離は 2.73Å と非常に長く(Figure 1b)、結合エネルギーは 3.0 kcal/mol と弱く、Ni のスピン状態は 1 重項のままである。この結果は、エタノールではベイポクロミズム現象が観測されなかった実験結果と一致する。エチルアミノ基錯体では、メタノールが Ni に配位した構造と配位子と水素結合を形成した構造の 2 つが得られたが、後者の方がより安定であった(Figure 1c)。R=Et 錯体では VOC を含まない結晶において隣接錯体間の配位子-配位子間の分子間相互作用が大きく、Ni 原子への配位による構造変化はその相互作用を減少させてしまうため不利になると考えられる。

吸収波長に関して平面 4 配位錯体及び配位子自身のジクロメタン溶液中での吸収スペクトルが報告されている[2]。DFT 法では用いる汎関数によって結果が大きく異なる。励起エネルギーについては BLYP 等の Pure functional は過小評価する傾向が見られるが、実験値に比較的近い。配位子と Ni 錯体の励起エネルギーの差は Hybrid functional がよい結果を与えた(Table 1)。CASPT2 法は、配位子と Ni 錯体共に 0.15eV 以内の誤差で励起エネルギーを再現した。結晶中の励起エネルギーはメタノール配位により 2.56 eV から 2.66 eV へと短波長側にシフトした。これは結晶の色から予想されるシフトの方向と一致する。結晶効果は 4 配位錯体(0.02 eV)よりも 6 配位錯体で大きい(0.11 eV)。6 配位錯体では隣接する Ni 錯体に配位するメタノールが配位子と水素結合するためと考えられる。

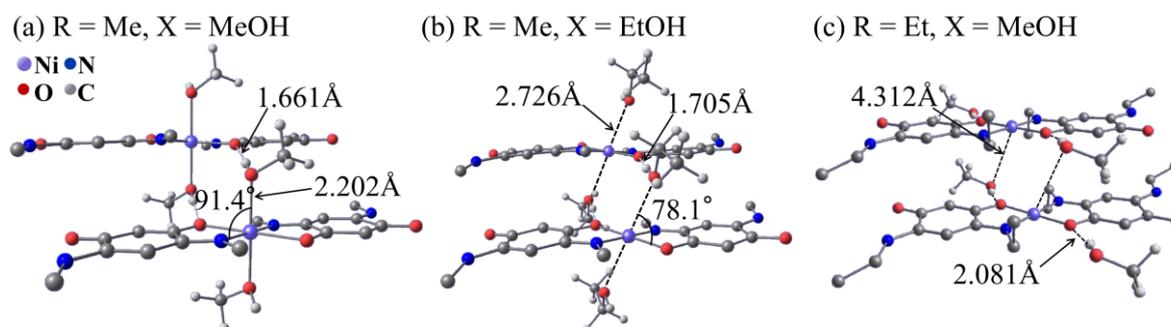


Figure 1 . Optimized structure in crystal calculated by QM/MM method.[3]

Table 1. Excitation energies (eV) to the lowest excited state with large oscillator strength^{a)} calculated by DFT method with various functionals and CASPT2 method.

	H_2L^{Me}		$[Ni(HL^H)_2]$			$[Ni(HL^H)_2] \cdot (2MeOH)$		
	gas	solution	gas	solution	crystal	gas	solution	crystal
B3LYP	4.037	3.811	2.896	2.802	2.833	3.425	3.350	3.379
BLYP	3.716	3.470	2.017	1.937		2.445	2.383	
LC-BLYP	4.620	4.432	4.159	3.990		4.511	4.325	
M06	4.120	3.908	3.097	3.032		3.674	3.584	
M06L	3.959	3.704	2.191	2.100		2.697	2.651	
CASPT2	3.325	3.637	2.535	2.516	2.556	2.553	2.450	2.662
exp. ^[2]		3.54		2.38				

a) $f > 0.1$ for DFT and $f > 0.01$ for CASPT2

【参考文献】 [1] P. Kar *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2345–2349.

[2] P. Braunstein *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12246–12256.

[3] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77–82.

開殻一重項分子系におけるFaraday効果の理論的研究

阪大院基礎工

○高椋章太, 中野雅由

Theoretical Study on Faraday Effect in Open-Shell Singlet Systems

○Shota Takamuku, Masayoshi Nakano

*Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University*

【Abstract】 In previous studies, we have investigated the relationship between the electronic structure, especially open-shell singlet nature, and the nonlinear optical properties. From the results, we obtain the design guideline “intermediate open-shell nature” for enhancing the nonlinear optical properties based on the strong correlations between the diradical character (y) and the excitation properties. Such excitation properties are also known to relate with the Faraday effect, which is a kind of magneto-optical phenomena. Then, we achieve a speculation that we can also control Faraday effect and construct a design guideline for Faraday effect based on the diradical character. To verify this speculation, we conducted quantum chemical calculations for Verdet constant (V), which is the property for the Faraday constant, using a stretched H_2 model. It is found that the V also correlates with y and the magnitude of V has a maximum in the intermediate diradical character region.

【序】

Faraday 効果は磁気光学効果の一つであり、光エレクトロニクスへの応用が期待されている現象である。これらを実現するには大きな Faraday 効果を示す(Verdet 定数(V)の大きさが大きい)物質が必要であり、無機固体を中心として探索が進められてきた。特に近年では、高分子や液晶分子において大きな V を有する物質の報告[1]がなされるようになったが、分子レベルでの構造-特性相関は未だ十分に解明されていない。

近年、我々は電子状態の開殻性を基にした、高活性な非線形光学材料の分子設計指針を提案してきた[2]。開殻系の電子状態を特徴付ける指標としてジラジカル因子 y (閉殻の電子状態で $y = 0$ 、完全に結合が解離した完全開殻の電子状態で $y = 1$) を用い、2サイトジラジカルモデルの解析から、 y は励起エネルギーや励起プロパティと強く相関することがわかった。これを基に y と非線形光学特性 (分子レベルでは超分極率) の相関が解明され、 y が中間的な値をもつ領域で高い非線形光学特性を示すという新しい設計原理が得られた。Verdet 定数も分子の励起特性と関係するため、非線形光学特性の場合と同様に開殻性による設計指針の構築が期待される。

そこで本研究では、Verdet 定数と開殻性との関係を明らかにすることを目的とし、 y を閉殻から開殻領域まで変化できる H_2 解離モデルを用い、開殻性と Verdet 定数の相関を量子化学計算を用いて検討した。

【計算方法】

H₂分子の原子間距離(R)を 0.3–4.0 Å の領域で変化させることで y を変化させる。各距離における y および Verdet 定数を、Full-CI/aug-cc-pVQZ 法により算出した。Verdet 定数は入射する光のエネルギーに依存するため、本研究では 0.5–3.5 eV の間で入射光エネルギーを変化させて値を算出した。計算には DALTON を用いた。

【結果・考察】

Figure 1 は各原子間距離におけるジラジカル因子 y の値を示す。平衡核間距離付近($R \sim 0.75$ Å)で $y = 0.021$ のほぼ閉殻であり、そこから R の増大とともに y は増大し、 $R = 4.0$ Å で $y = 0.977$ のほぼ完全開殻の電子状態へと変化することがわかった。これは原子間距離の伸長に伴って結合的な相互作用が弱まっていくことと対応している。

Figure 2 は各入射光エネルギーにおける $|V|$ の R 依存性を示したものである。得られた結果から、全ての入射光エネルギーにおいて、 $R < 1.9$ Å の領域では R の増大とともに $|V|$ が単調に増大すること、 $R = 1.9$ Å で $|V|$ が極大値をとり、 $R > 1.9$ Å においては R の増大とともに $|V|$ が単調に緩やかに減少することが明らかとなった。開殻性との関係をより詳細に調べるため、各入射光エネルギーにおける $|V|$ の y 依存性をプロットした (Figure 3)。この結果からも明らかのように、閉殻領域から y が増大するにつれて $|V|$ が増大し、中間的な開殻性を有する領域($y = 0.353$)において極大を取り、それ以降 y の増大に伴って $|V|$ が緩やかに減少することがわかった。ほぼ閉殻の領域である平衡核間距離付近 ($R = 0.75$ Å, $y = 0.021$) での $|V|$ に比べて、 $|V|$ の極大値は 5 倍程度の増大がみられ、入射光エネルギーが 3.5 eV のときに 5.8 倍程度と最も大きな増大を示した。これより、Verdet 定数がジラジカル因子 y と相関し、中間的な開殻性を有する領域で極大値を取ることが明らかとなった。詳細な機構の解析結果については当日報告する。

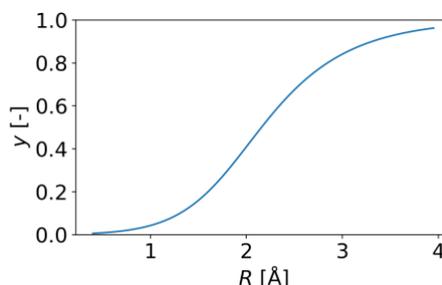


Figure 1. Relationship between diradical character y and inter atomic distance R .

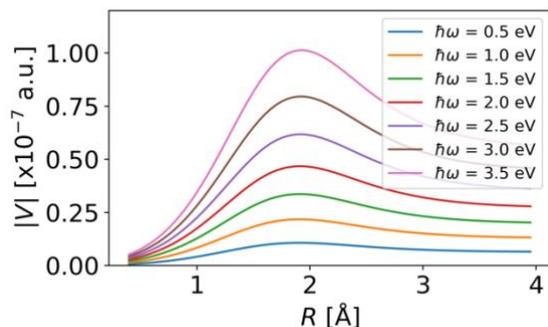


Figure 2. Dependence of inter atomic distance R and Verdet constant V in each induced light energy.

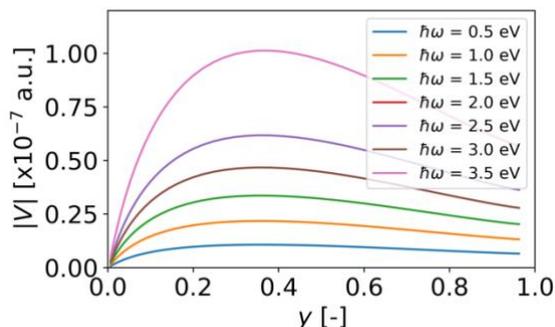


Figure 3. Dependence of diradical character y and Verdet constant V in each induced light energy.

【参考文献】

- [1] S. Vandendriessche *et al. Chem. Mater.* **25**, 1139 (2013); C-H Lim *et al. Nano. Lett.* **16**, 5451 (2016); P. Wang *et al. J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6501 (2018).
 [2] M. Nakano *et al. Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015).

開殻分子からなる1次元無限系の光応答特性についての理論研究

¹阪大院基礎工

○岸亮平¹, 當波孝凱¹, 山根正暉¹, 岡田健治¹, 中野雅由¹

Theoretical Study on the Optical Response Properties of Infinite One-Dimensional Systems Composed of Open-Shell Molecules

○Ryohei Kishi¹, Takayoshi Tonami¹, Masaki Yamane¹, Kenji Okada¹, Masayoshi Nakano¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Unique covalent-like intermolecular interactions between open-shell molecular species are expected to affect the physico-chemical properties in their aggregates or in solid-state like molecular crystals. In the present study, we focus on the nonlinear optical response properties of infinite one-dimensional systems composed of open-shell singlet diphenalenyl diradical molecules by the band-structure calculations combined with the nonlinear response theories based on the broken-symmetry density functional theory method. After the examination of numerical accuracy, we discuss effects of intermolecular interactions on the nonlinear optical properties of infinite one-dimensional open-shell molecular crystals.

【序】

近年、開殻性を有する分子の物質材料への応用に対する期待が高まっている。従来から知られている高スピン分子をユニットとする分子磁性材料に関する研究に加え、特に近年一重項開殻系の有する特異な物性を活用する研究が盛んに行われてきた。我々は、これまで一重項開殻分子系の電子構造と光学応答特性の關係に着目し、中間ジラジカル性を持つ分子系の三次非線形光学 (NLO) 特性が、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較して著しく増大すること、およびその増大機構を解明した[1]。一方、NLO 材料としての応用を考える上では、単分子レベルでの性質が、集合系やマクロ系における NLO 特性の増大につながるかを検討することが重要である。本研究では、開殻分子からなる分子性結晶を対象とし、ユニット数 $N \rightarrow \infty$ の 1 次元無限系の NLO 特性について議論する。このような系は実際に結晶が得られており、例えばジフェナレニルラジカル分子 IDPL (Fig. 1) は、結晶相で 1 次元 slipped-stacking 型針状結晶を形成することが知られている [2]。隣り合う分子間のフェナレニル環同士は、3.1~3.2 Å 程度の小さな π - π スタッキング距離を持ち、共有結合性の分子間相互作用が示唆される[2,3]。このことから、マクロな NLO 特性における開殻分子特有の分子間相互作用に由来する増大が期待される[3]。

N の増大に伴うユニットあたりの NLO 応答量の収束性は、一般に分子間相互作用が強い場合には良くないと予想され[4]、 N 量体のクラスタ計算の結果を用いた外挿法による予測には大きな N での計算が必要となり容易ではない。そこで、結晶の周期性を考慮したバンド構造計算による物性予測が重要となる。最近、Broken-symmetry DFT 法による開殻系のバンド構造計算と (非) 線形応答理論に基づく (超) 分極率計算法が、バンド構造計算プログラム CRYSTAL17 に実装された[5]。しかし具体的な開殻系への応用は、フェナレニルモノラジカルの π スタック型 1 次元無限系のみにとどまり [5]、IDPL のような分子内の π 共役の方向と周期性の方向が一致するような系での適用性や構造-特性相関については未解明である。そこで本研究では、バンド構造計算プログラムによる超分極率計算の適用性について検討し、開殻分子からなる分子性結晶の NLO 特性について議論する。

【方法】

本研究では、1次元無限系での計算を、CRYSTAL17を用いたバンド構造計算により行う。この際、静的（非）線形光学応答量はcoupled-perturbed Kohn-Sham (CPKS) 法に基づく解析微分法により算出する。CRYSTAL17のバンド構造計算では、Gauss型AO基底と組み合わせたBloch関数を用いて結晶軌道を展開するため、GaussianのようなGauss型AO基底を用いた有限系の計算と同じレベルでの比較が可能である。本研究では、単分子では中間の開殻性を持ち、結晶相で1次元slipped-stacking型針状結晶を形成することが知られているIDPL誘導体 (Fig. 1a, 1B) [2]の三次NLO特性を検討する。ここでは、側鎖フェニル基を水素で置き換えたモデル系 (Fig. 1a, 1A; $y = 0.685$ at the LC-UBLYP/6-31G* level) を採用した。単量体の構造最適化をRB3LYP/6-311G*レベルで行い、slipped-stacking型N量体モデルIDPL(N)は、向かい合うフェナレニル環が中心炭素原子を揃えて平行になるよう配置し、面間距離 D を調整することで構築した (Fig. 1b)。得られた構造をもとに、 γ について、Gaussian 09を用いたN量体のクラスタ計算 ($N = 1 \sim 11$) における結果と、CRYSTAL17を用いた無限系 ($N \rightarrow \infty$) の結果を比較した。クラスタ計算では、 γ はCPKS法で解析的に求めた低次の応答量の外部電場に対する数値差分から算出した。バンド構造計算では、1ユニットセルあたり1分子となるように設定し (Fig. 1b)、1次元方向以外の方向には500 Åの大きさを持つユニットセルを用いた。また、 k 点のサンプリングは既往の研究の設定を採用した[5]。以上の計算はLC-UBLYP ($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)レベルで種々のAO基底関数系を用いて行った。すべての計算において、超分極率はB-conventionによる定義[6]を用いた。

【結果・考察】

無限系での計算結果を検証するために、まずはSTO-3G基底関数系で面間距離 D を3.1 Åとした場合についてN量体のクラスタ計算の結果を比較した。Fig. 2にIDPL(N) ($N = 1 \sim 11$)の x 軸方向成分の第二超分極率 γ_{xxxx} から求めた $\Delta\gamma_{xxxx}(N) \equiv \gamma_{xxxx}(N) - \gamma_{xxxx}(N-1)$ のN依存性を示す。この結果より、 $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$ は $N = 8$ 前後から徐々に収束していく様子が見られた。 $N = 1 \sim 11$ の範囲で $\Delta\gamma_{xxxx}(N) = a - b \exp(-cN)$ の関数形でフィッティングした結果 (Fig. 2)、外挿値 $\Delta\gamma_{xxxx}(N \rightarrow \infty)$ は $5.90 \times 10^6 \text{ a.u.}$ と予想された。一方、バンド構造計算から直接算出した単位ユニットあたりの γ_{xxxx} は $5.86 \times 10^6 \text{ a.u.}$ となり、両者の相対誤差は1%以内となった。よって、選択したユニットセルの設定や k 点のサンプリングは、本計算レベルにおいては十分妥当であると考えられる。

モノマーでの計算結果は $1.00 \times 10^6 \text{ a.u.}$ であり、LC-UBLYP/STO-3Gレベルの計算では、1次元無限系の形成により6倍程度の単位ユニットあたりの γ_{xxxx} 値の増大が得られる結果となった。一方、Table 1に示す $N = 1 \sim 3$ でのクラスタ計算の結果から、基底関数の選択により、絶対値とともに増大率や収束性も変化すると考えられる[5,7]。当日はバンド構造や基底関数依存性などについても議論する予定である。

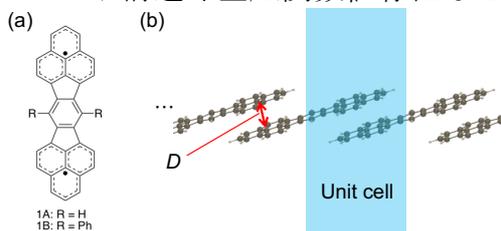


Fig. 1. Structures of IDPL derivatives (a) and IDPL slipped stacking model (b).

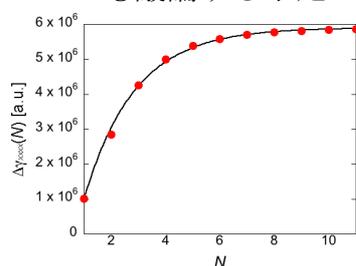


Fig. 2. N dependence of $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$ (plots) and its fitting curve (line) at the LC-UBLYP/STO-3G level.

Table 1. Basis set dependence of $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$ [10^6 a.u.].

N	STO-3G	6-31G*
1	1.00	1.55
2	2.84	6.06
3	4.25	11.3

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001; M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3126.
[2] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6564. [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 454, 97.
[4] H. Matsui et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 6779. [5] S. Salustro et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6756.
[6] A. Willets et al., *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590. [7] K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 11129.