

Controlled intersystem crossing in iron porphycene substituted myoglobin for cyclopropanation reaction: a theoretical study

oLiming Zhao¹, Akira Nakayama², Koji Oohora³, Hiroyuki Meichin³, Takashi Hayashi³, Jun-ya Hasegawa²,

¹ *Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*

² *Institute for Catalysis, Hokkaido University*

³ *Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University*

【Abstract】

In the experiment, it was found that comparing with wild-type myoglobin, iron porphycene base myoglobin has a much higher catalytic efficiency in the cyclopropanation reaction where styrene and ethyl diazoacetate (EDA) were used. Especially, the step that EDA addition to myoglobin to form carbene was found important in this reaction. To figure out the difference of carbene formation process with two different myoglobins we focused on the iron spin state changes along the reaction pathway. Minimum energy intersystem crossing (ISC) points were located with the program package developed by our group. One step further, QM/MM method combined with density functional theory was used to study the protein environment effect.

【Introduction】

In nature, cytochrome P450 is a huge family of enzymes that related to various important oxidative reaction. Because of their vital roles in metabolism reactions, they soon become hot spot in research field since they were first recognized around 60 years ago. ^[1] Not only wild-type cytochrome P450 has attracted researchers' interests, the artificially modified cytochrome also shows high catalytic performance in specific reactions. Hayashi's group has been focusing on developing mutagenesis of heme inside the cytochrome P450 protein for years. Recently, they found the reconstituted myoglobin can accelerate the cyclopropanation reaction than the wild-type myoglobin due to the rapid formation of carbene. ^[2] We employed theoretical method to study the inner mechanism and explain the reason why the formation of carbene species plays an important role in such a reaction.

【Computational details】

All the calculations are based on the natural-type myoglobin (nMb) crystal structure 1YMB and reconstituted myoglobin (rMb) crystal structure 2V1K. In our computational model, to have a better comparison, the metal atom Mn in 1YMB was replaced by Fe since they have similar electronic structure. The sulfate was removed for its far distance to the active region. The hydrogen atoms were added by using Amber tool. Histidine residues were carefully checked with visual software VMD. The Amber tool MCPB.py was used to apply force field to the model system, where RESP charges were calculated at the B3LYP/6-31G* level and TIP3P water model was used. The MM optimizations were carried out with Amber16 program. To reduce the computational cost, after relaxing and heating the system, all the counterions and the solvent water that are further than 10 Å to the QM atoms were removed.

All the QM and QM/MM calculations were carried out by using Gaussian16 program. For the QM calculations, DFT method with uB97D functional were used. ECPs and valence electrons of Fe were represented with SDD. The 6-31g* basis set was adopted for C, H, O, and N. For ONIOM calculations, a two-layer scheme was performed where the QM method was same as QM calculations and amber method was used for MM region. Since EDA and styrene were

used in the experiment as the reactants of cyclopropanation reaction, we also adopted EDA in this work as the source of carbene formation.

【Results and discussions】

At first, only the active sites, iron-based porphyrin and iron-based porphycene where the histidine connected to Fe was replaced by imidazole group, were used as model. We investigated the process that EDA adduction to the porphyrin or porphycene ring to form the carbene. Figure 1 shows the potential energy profiles of this process. Comparing the relative energy of different spin states in each step, several important conclusions can be concluded.

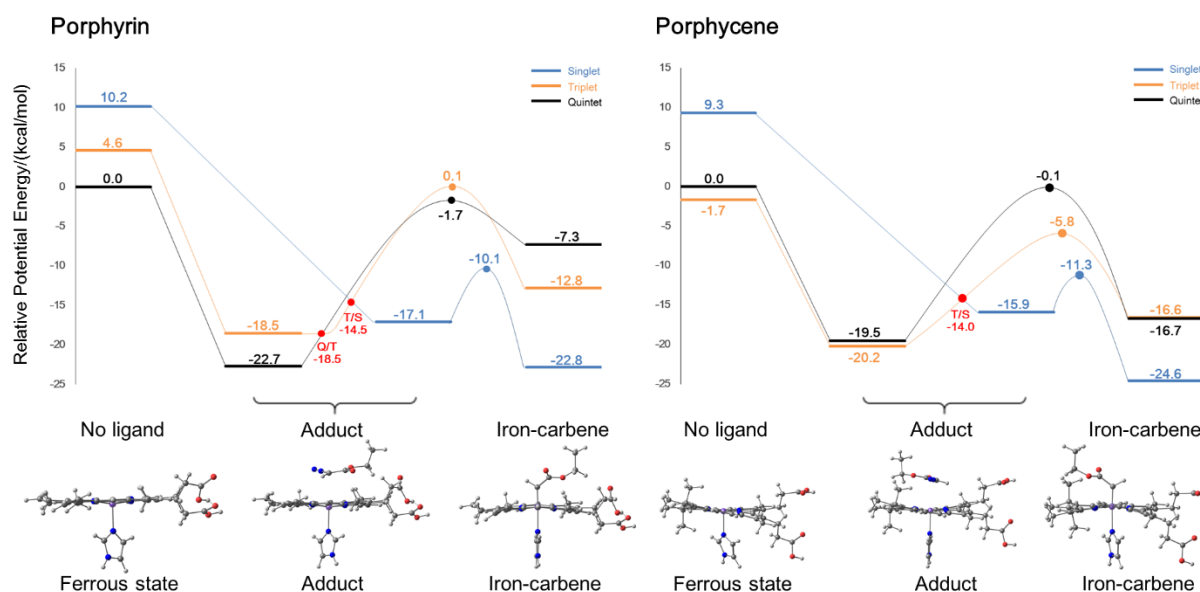


Fig. 1 Potential energy diagrams for the reactions of (left) the native heme-imidazole complex with EDA and (right) the FePc-imidazole complex with EDA. Optimized structures of stable intermediates in different spin states at each step in the reaction are shown below the diagrams.

First, in the case of nMb, the most stable ferrous state is the quintet while the most stable iron-carbene state is the singlet. Two ISC points were found along the reaction pathway. The triplet and quintet crossing point is near the minimum of triplet adduct complex, indicating that the triplet species is efficiently quenched to the stable quintet state of the EDA adduct via a negligible kinetic barrier. In the case of rMb, the most stable state of ferrous state and carbene are triplet and singlet, respectively. Thus, only one ISC point is necessary. After yielding singlet adduct complex, the case of rMb needs a smaller energy barrier to form carbene. These affects suggest that rMb is easier to react with EDA to form carbene.

Next, the protein environment effect was considered. We put the active sites back into the protein environment and optimized the structures in an iterative way. The potential energy profile of nMb shows a similar reaction path to the case that without protein. Two ISC points were found close to triplet adduct minimum and singlet adduct minimum, respectively. For the case of rMb, a little bit different potential energy surface was found where the ISC point of singlet and triplet was found near the triplet carbene minimum. The main conclusion remains same as the case without protein. Then we will figure out how did the protein environment influence the energy surface. Also, we are trying to calculate the free energy surface.

【References】

- [1] Anne M McDonnell, Cathyyen H. Dang. *J Adv Pract Onco.*, 2013 Jul-Aug; 4(4): 263–268.
- [2] K. Oohora, H. Meichin, L. Zhao, M. Wolf, A. Nakayama, J. Hasegawa, N. Lehnert, and T. Hayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 17265–17268 (2017)

モデルベース研究による高分子材料特性解析

¹横浜市大・生命ナノ, ²広大院工

○石元孝佳¹, 大下浄治², 塚田学², 甲斐裕之²

Model-Based Research Toward Innovative Material Design: Prediction of Molecular Weight of Polymers

○Tatayoshi Ishimoto¹, Joji Ohshita², Satoru Tsukada², Hiroyuki Kai²

¹ Graduate School of Nanobioscience, Yokohama-City University, Japan

² Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Toward the design and manipulation of innovative materials, we proposed a new concept as the “model-based research (MBR)”. In the MBR, measurable physical and chemical properties are mathematically modelled by the explanatory parameters obtained by the computer simulation from atomistic point of view. To demonstrate the availability of MBR, we modelled the molecular weight with respect to the H₂O/silane molar ratio of the series of polysilsesquioxanes as an example. The calculated values of geometries, electronic structures, reactivity, and dynamics for bis(triethoxysilyl)methane, ethane, ethylene, and acetylene (BTES–M, –E1, –E2, and –E3) were used as the explanatory parameters. The equation $y = ax^n$ could reproduce the behavior of molecular weight for BTES series. Detailed understanding and discussion was theoretically possible based on the mathematical model of molecular weight because different explanatory parameters were contributed to the each a and n in the equation. We predicted the molecular weight of C₃H₆ and C₆H₄ as a spacer based on the obtained mathematical model. Experimental validation for these polymers clearly showed the possibility of qualitative categorization. Our proposed concept, MBR, is available and powerful tool to analyze the material science toward innovative material design.

【序】 省エネルギー社会の実現や大幅な CO₂ 放出量削減のためには、革新材料の創出を実現することが不可欠であるが、例えば熱マネジメント材料で重要な耐熱性と熱伝導率といった背反する両者の特性を同時に向上させることはもはや勘と経験に頼った従来型の材料開発では限界がある。近年、信頼性の高い開発を効率よく進めるための手段としてモデルベース開発(MBD: model-based development)が浸透しつつある。産業の基盤である材料に対する要求が高度化、多様化する中で、この MB D の概念を材料開発に適用することが出来れば、迅速かつ高効率に既存材料の機能を大幅に上回る革新的な材料設計が実現する。我々は、材料の機能・性質といった本質的・基礎的理解を徹底的に推進するための材料モデルベース研究(材料 MBR: model-based research)という新たな材料開発アプローチを提案している。我々が提案する材料 MBR ではミクロの領域での高度な観測や分子シミュレーションによって原子・分子スケールで材料の機能・特性を徹底的に理解し、数式モデルを構築する。得られた数式モデルに基づき要求性能を満たす高分子材料を提案し、合成、検証する。本研究では、有機-無機ハイブリッド高分子であるポリシルセスキオキサン(PSQ)を例に、ゾルーゲル反応の際に、水の添加量により分子量が異なることに着目し、モデル化を行った。

【方法 (実験・理論)】 本研究では、図 1 に示すような 4 種の PSQ を取り上げ、各 PSQ における種々の構造、電子状態、動特性について解析した。計算には PSQ モノマー

構造を取り上げ、B3LYP/6-31G**において計算を行った。動特性についてはHF/STO-3Gを用いて10000ステップの分子動力学計算を行った。

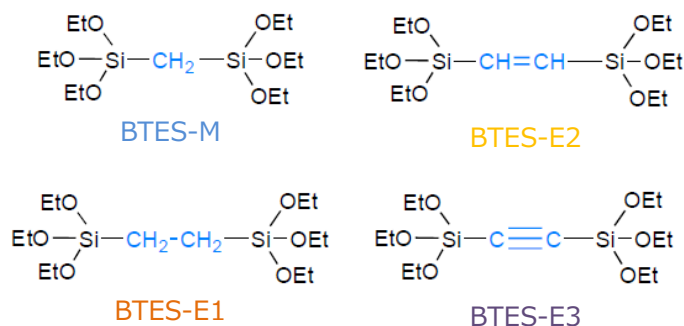


Fig. 1. Monomer structure of bis(triethoxysilyl)methane, ethane, ethylene, and acetylene.

【結果・考察】図2に水の添加量による分子量変化の実験結果および近似曲線を示す。ここでは、 $y=ax^n$ の関数を仮定したが、相関係数が0.9程度の高い値が得られ、近似曲線として適切な式を求めることが出来た。ここで、各PSQモノマーの計算結果と近似曲線に含まれる a と n の間の関係式を求めるために、LASSOを用いた。

モデル化の詳細および他のPSQモノマーにおける分子量変化の予測式については当日報告する。

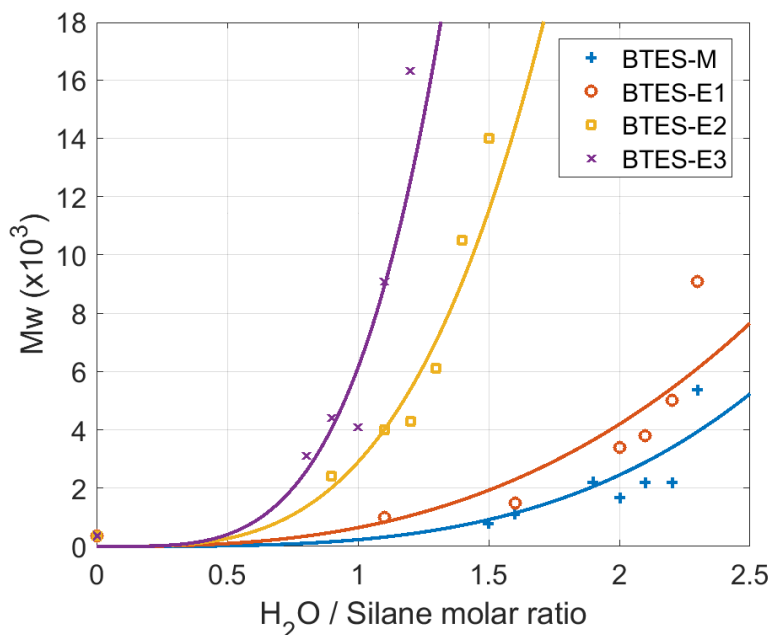


Fig. 2. Regression curves for BTES-M, -E1, -E2, and -E3 obtained by LASSO analysis. Experimental results of molecular weight are also plotted.

【謝辞】

広島大学次世代自動車技術共同研究講座の研究活動はマツダ(株)の支援により行われました。

【参考文献】

- [1] K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Mizuno, and T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **71**, 24 (2014).
- [2] T. Ishimoto, S. Tsukada, S. Wakitani, K. Sato, D. Saito, Y. Mahanishi, J. Ohshita, and H. Kai, *Submitted*.

平面構造材料におけるスピン渦と電流の関係

¹京大院工

○野曾原直之¹, 瀬波大士¹

Relation between spin vorticity and electric current in planar structure materials

○Naoyuki Nosohara¹, Masato Senami¹

¹Department of Micro Engineering, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We study the dynamical local picture of the spin Hall effect based on the quantum spin vorticity theory. The spin Hall effect is one of important effects in the field of spintronics, and this is the phenomenon that the spin current is generated in the direction perpendicular to the electric current due to the spin-orbit coupling, while this can be explained as “generation of the spin vorticity by applied electric field” by the local picture based on the quantum spin vorticity theory. The spin vorticity is the vorticity of the spin angular momentum and is the local physical quantity that is zero when integrated over the whole region. In this study, we calculated the local physical quantity in the steady electric current in planar structure materials of benzene and graphene, and investigate the relation between spin vorticity and electric current.

【序】

スピントロニクス分野において観測・制御技術が発達し、原子スケールの微小領域における物性評価が必要になっている。このような微小領域の研究を行うには空間の各点において局所的な取り扱いをする必要があるが、量子力学では局所物理量の時間発展を正しく記述することができない。局所的な記述を正しく行うには場の量子論に基づいて定義された局所物理量を取り扱う必要がある。

一般座標変換に対する対称性に基づく量子スピン渦理論[1]から導かれる電子の全運動量は動的運動量とスピン渦を含む。スピン渦はスピン角運動量の渦度であり、全空間で積分を行うとゼロになる局所物理量である。この電子のスピン渦に関する研究としてスピンホール効果の局所的描像が提案されている[2]。

スピンホール効果はスピントロニクス分野で重要な効果の一つであり、スピン軌道相互作用によって電流と垂直な方向にスピン流が生じるという現象であるが、スピン流を物理量として定義するには困難な点が存在する。しかし、量子スピン渦理論に基づく局所的描像によってスピンホール効果を「印加電場によりスピン渦が生成する現象」と説明することができる。

本研究では平面構造材料における定常状態のスピン渦と電流の分布を計算し、それぞれの間にもどのような関係があるのかを研究した。

【理論・計算方法】

電子スピン渦度は電子スピン角運動量 $\hat{s}_e = \hat{\psi}^\dagger \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} \hat{\psi}$ の渦度であり、以下の式が成り立つことが知られている。

$$\text{rots}\hat{s}_e = \frac{1}{2} \left(\hat{\psi} \hat{\gamma} (i\hbar \hat{D}_{e0}) \hat{\psi} + h.c. \right) - \hat{\Pi}_e$$

ここで $\hat{\Pi}_e$ は電子動的運動量密度である。

非相対論極限において電流は動的運動量とスピン渦の和に比例する。

$$\vec{j} = \frac{Ze e}{m} (\vec{\Pi} + \text{rots}\vec{s})$$

この式からスピン渦と電流の比例関係が予想され、空間各点においてスピン渦と電流の間に成り立つ式を提案する。

$$\text{rots}\hat{s}(\vec{r}) = \hat{\lambda}(\vec{r}) \hat{j}(\vec{r})$$

$\hat{\lambda}(\vec{r})$ は局所的なテンソルである。

計算対象として一次元炭素鎖を繋げたベンゼン、グラフェンといった平面構造材料を使用し、定常電流下における局所物理量を計算した。バイアス電圧は 0.0[V]から 0.1[V]刻みで 0.5[V]まで増加させた。電子状態計算にはプログラムパッケージ OpenMX[3]を使用し、計算手法を DFT(LSDA-CA),NEGF とした。局所物理量の計算にはプログラムパッケージ QEDynamics[4]を使用した。

【結果・考察】

Fig.1 と Fig.2 にベンゼン、グラフェンにおいてスピン渦と電流の x 成分を積分した値を示す。計算はバイアス電圧と積分範囲を変えて行った。ベンゼン、グラフェン共にスピン渦と電流の積分量が比例関係にあり、積分範囲を z 方向に拡大すると比例係数の絶対値が小さくなることが確認された。

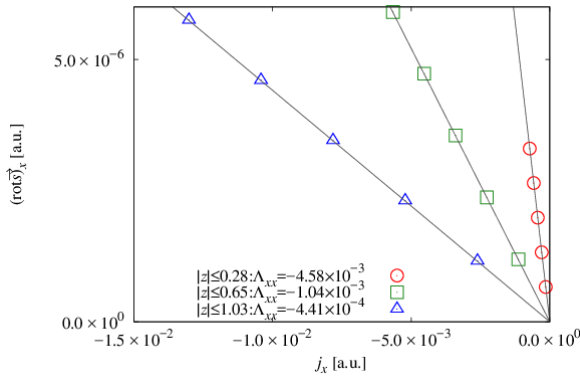


Fig. 1. Integrated value of x component of the spin vorticity and the electric current in benzene

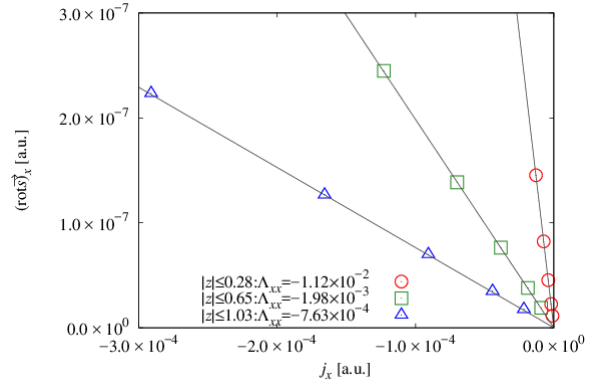


Fig. 2. Integrated value of x component of the spin vorticity and the electric current in graphene

【参考文献】

- [1] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida(2013), pp.235-251.
- [2] M. Fukuda, K. Ichikawa, M. Senami and A. Tachibana, AIP Advances **6**, 025108(2016).
- [3] T. Ozaki et al., OpenMX package, <http://www.openmx-square.org/>.
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<https://github.com/mfukudaQED/QEDalpha>).

水系Liイオン電池用ハイドレートメルト電解液の 電極界面における微視的構造

¹名大院情報, ²京大ESICB, ³CREST-JST

○竹中規雄^{1,2}, 稲垣泰一¹, 長岡正隆^{1,2,3}

Microscopic Structure of Hydrate Melt Electrolyte for Aqueous Li-Ion Batteries on Electrode Surface

○Norio Takenaka^{1,2}, Taichi Inagaki¹, Masataka Nagaoka^{1,2,3}

¹ Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

³ CREST-JST, Japan

【Abstract】 Aqueous Li-ion batteries are quite useful from the aspect of safety, high power, and low cost. Recently, a high voltage aqueous Li-ion battery has been developed by utilizing a novel highly concentrated electrolyte called hydrate melt ($\text{Li}(\text{TFSI})_{0.7}(\text{BETI})_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). However, it was found that the battery performance strongly depends on the selection of electrode materials. To further improve the performance, it is important to elucidate its microscopic origin. In this study, by using the classical molecular dynamics simulation which can control the electrode potential, we have analyzed the microscopic structures of the hydrate melt on the electrode surface, and clarified that both electrode material and electrode potential significantly affect the molecular structures of the hydrate melt near the electrode.

【序】 水系 Li イオン電池は、安全性、高出力化、低コスト化などの観点で非常に有用であるが、従来は、水の還元分解に伴う水素発生が原因で電位窓が狭くなるという問題があった[1]. 近年、ハイドレートメルト ($\text{Li}(\text{TFSI})_{0.7}(\text{BETI})_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と呼ばれる新規の高濃度電解質を利用することにより、高電圧な水系 Li イオン電池が開発された[2]. 実験の解析によると、負極表面に形成される固体電解液相間 (SEI) 膜によって水素発生が抑制されることが、電池性能の改善において重要である[2]. 実際、このような高濃度電解液では、塩の還元分解物が高密度で安定な SEI 膜を形成することが判った[3]. しかしながら、その電池性能は電極材料の選択にも強く依存することが報告されており、さらなる高電圧化にはその微視的起源を解明することが重要である.

【方法】 電池性能の電極材料依存性の起源を調査するため、電極電位を制御可能な古典分子動力学 (MD) 法を用いて電極界面の微視的構造を詳細に解析した. 本研究では、実験[2]で電池性能が低下した白金 (Pt) 電極とハイド

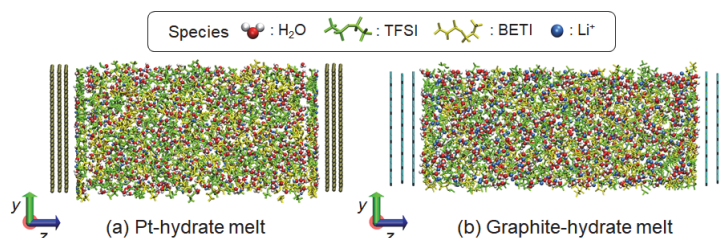


Figure 1. Electrode-hydrate melt interface model systems.

レートメルトとの界面のモデル系へ本手法を適用した. また、参照系として、黒鉛電極との界面のモデル系に対しても同様の解析を行った (Figure 1).

【結果・考察】 電圧がかかっていない状態に対応するゼロ電荷電位 (PZC) における電解液の数密度分布を Figure 2 に示す. その結果, 黒鉛表面と比較して白金表面には Li^+ (青色) が強く吸着することが分かった. これは, 白金電極と電解液間の強い van der Waals 引力に由来しており, 電極材料の違いが電極近傍の電解液の分子配置に大きな影響を及ぼすことを明確に示している.

次に, Figure 3 は, 電極電位に応じた電極近傍の電解液の積算分子数変化を示している. 本解析において, 積算分子数は, 電極表面から 5 Å の範囲内で算出された. van der Waals 力の小さい黒鉛界面では, 電極電位の増大に伴って Li^+ (青色) は単調に減少し, アニオン (緑色, 黄色) は単調に増加した. 一方, 白金界面では, 電極電位が負の場合に TFSI (緑色) が増加したが, 正の場合には BETI (黄色) が増加した. また, 水分子 (赤色) は +1 V でピークを示した.

さらに, 電極近傍 (5 Å 以内) における水分子の角度分布を, 白金界面および黒鉛界面それぞれで比較した (Figure 4). その結果, 白金界面では, 水分子は電極面に対して垂直な状態が優位となるのに対して, 黒鉛界面では平行な状態が優位になることが分かった. 実際, 白金電極近傍では, 水分子が Li^+ とアニオンとの間で架橋構造を形成しており, このような架橋構造の形成によって垂直な特異的配向を示したと考えられる.

本解析により, 電極近傍のハイドレートメルトの分子構造が, 電極材料と電極電位それぞれに対して強く応答し, 大きく変化することが明らかとなった. 特に, 白金負極への Li^+ の強い吸着が, SEI 膜形成を阻害するように働くのではないかと考えられる.

【参考文献】

- [1] H. Kim, *Chem. Rev.*, **114**, 11788 (2014).
- [2] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nature Energy*, 16129 (2016).
- [3] N. Takenaka, T. Fujie, A. Bouibes, Y. Yamada, A. Yamada, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 2564 (2018).

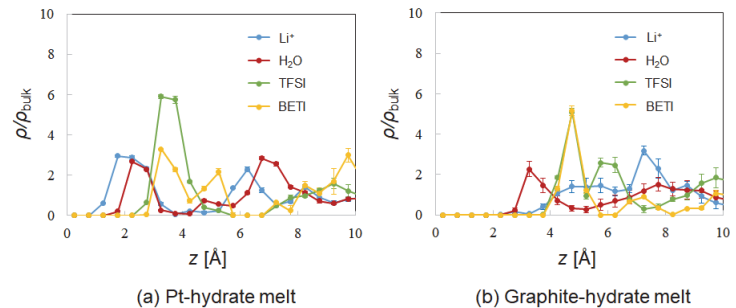


Figure 2. Number density distributions of electrolyte at PZC.

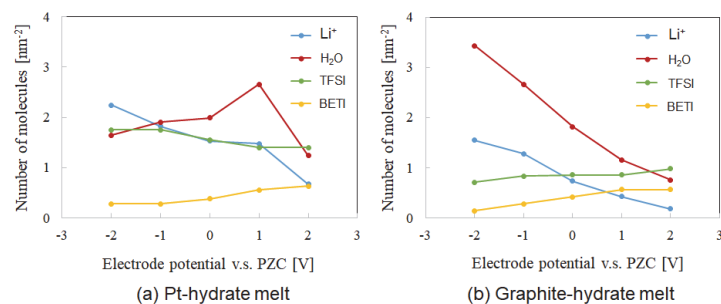


Figure 3. Changes in integrated numbers of molecules near the electrode surface depending on the electrode potential.

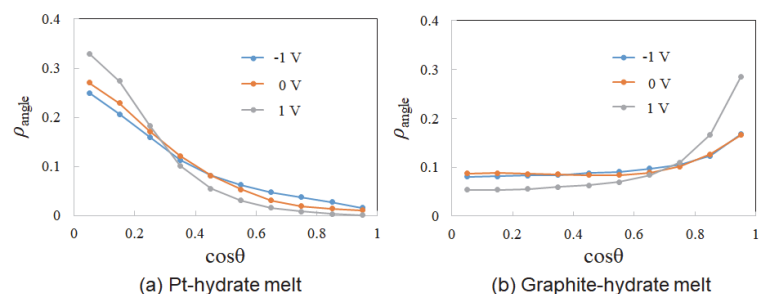


Figure 4. Angular distributions of water molecules near the electrode surface depending on the electrode potential.

**Improving the elongation method:
the intermediate electrostatic field for DNA and proteins via genetic
algorithms**

○Denis Mashkovtsev¹, Wataru Mizukami¹, Jacek Korchowiec^{1,2}, Anna Stachowicz-Kuśniercz²,
Yuriko Aoki¹

¹ *Department of Molecular and Material Sciences, Kyushu University, Japan*

² *Department of Chemistry, Jagiellonian University, Poland*

[Abstract]

Quantum chemical methods are computationally expensive, especially for large molecules. Therefore, a number of approximate reduced-scaling methods are proposed. In this work Elongation, one of such methods, based on simulating the polymerization process, is considered. In view of the linearity of the polymerization process during the simulation of the growing chain, not all fragment-fragment interactions are included. A possible improvement is the introduction of atomic charges in the places of the following fragments for the inclusion of electrostatic interactions. For this purpose, Charge Sensitivity Analysis, a QSAR/QSPR method, is considered. Because of its structure analytical procedure cannot be used for parametrization; thus the genetic algorithm was utilized with the fitness-function based on a comparison of atomic charges in molecules from a training set with the reference charges, calculated by several quantum chemical methods. Finally, obtained models were tested in calculations via Elongation on several peptides and DNA chains.

[Introduction]

Quantum chemical methods theoretically allow one to calculate properties of any many-electron system with any desired accuracy. However, in practice, computational costs with an increase in the size of the system grow so tremendously that calculation of properties is possible only for systems consisting of several hundred atoms. In this case, a significant part of molecules of biological interest, the simulation of which is necessary for an understanding of processes in living beings and *de novo* drug-design, are left behind. Such a state of affairs challenges the creating of reduced-scaling quantum chemical methods. The main approach in existing solutions is the division of the entire systems into fragments. In this work, Elongation is considered, one of such methods, based on simulating the polymerization process [1]. In this method, only a small part of a molecule, called active, is treated. During the calculation, the active part is moving along polymer chain, so the first fragment is being deleted to frozen part, and next fragment is being added to the active part. However, in this process, every fragment is influenced only by already considered fragments. Therefore, a reproducibility of the electronic structure decreases. A possible improvement is the introduction of intermediate electrostatic field (IEF), i.e. introduction of atomic charges in the places of the following fragments for the inclusion of electrostatic interactions. However, accurate calculation of atomic charges leads to loss of benefits from fragmentation of the system, therefore it is required to utilize approximate methods. One of such methods, Charge Sensitivity Analysis (CSA), is considered [2]. CSA is based on electronegativity equalization principle and allows one to obtain atomic charges knowing only the structure of the molecule and its total charge. However, preliminary CSA has to be parametrized. This is a typical optimization problem, but the mathematical basis of CSA does not allow to find parameters via any analytical procedure. For this reason, parametrization was carried out by the genetic algorithm, heuristic method based on evolution process.

[Methods]

Derivation of parameters for CSA was performed via the genetic algorithm using the concept of Darwinian evolution with full elitism approach to building a new generation. Evolution was 500 generations long; every generation consisted of 20000 individuals. Final parameters were averaged on 5 evolution cycles. Parents were chosen from a tournament on 3 random individuals. Probabilities of crossover, individual and allele mutation were 1.0, 1.0, and 0.7. The training set consisted of 287 small molecules with 6 atom types: H, C, N, O, P, and S. Testing set consisted of 27 molecules. All molecules in both sets were optimized at the B3LYP/6-31G(d) level of theory in Gaussian 16. Thereafter, reference atomic charges using 4 techniques (NPA, MK, CM5, APT) with different theoretical basis were carried out in a single point calculation on the same level of theory. Obtained parameters were used for calculation of atomic charges in 4 biopolymers: 2 peptides (α -helix built by glutamic acid and alanine: *gluala*, PDB: *2m0w*) and 2 DNA chains (DNA chain with random sequence: *randDNA*, PDB: *1ap1*). Considered biopolymers were calculated via the Elongation method with and without IEF via the Hartree-Fock method with 6-31G basis set in GAMESS 2012 package. Electronic energies of biopolymers obtained from the full-molecule calculation on the same level of theory were used as a reference.

[Results and Discussion]

Coefficients of linear correlation between atomic charges calculated via CSA and reference atomic charges (RAC) obtained via different calculation techniques are presented in **Table 1**. Comparison of r^2 for training and testing sets shows that correlation coefficients are similar and obtained parameters, in general, reproduce charges. However, low values of r^2 , especially for MK, indicate poor transferability of charges, but bigger values for the testing set than for training set can be also evidence of a too small number of degrees of freedom in the model, i.e. 12 parameters are not

Charge model used for RAC	r^2 for training set	r^2 for testing set
NPA	0.8800	0.9162
MK	0.8068	0.8137
CM5	0.8924	0.9034
APT	0.9085	0.9195

Table 1. Coefficients of linear correlation between CSA charges and RAC

enough for utilized sets.

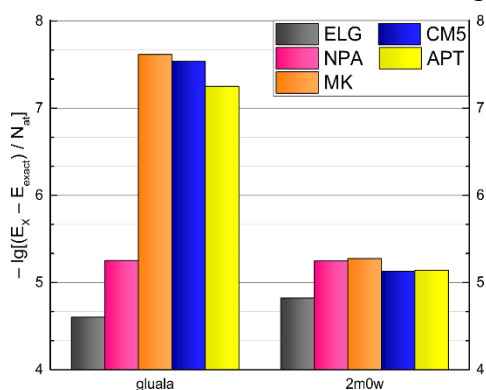


Fig. 1. Negative logarithm of per atomic difference in electronic energies via Elongation w/o and w/ IEF and for full-molecule

Results for DNA chains will be discussed during the presentation.

[References]

- [1] A. Imamura et al., *J. Chem. Phys.* **95**, 5419 (1991).
- [2] A. Stachowicz et al., *J. Mol. Model.* **17**, 2217 (2011).

密度汎関数強束縛法に基づく
ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア特性の研究

¹早大院先進理工, ²早大理工総研, ³京大ESICB

○浦谷 浩輝¹, 周 建斌², 中井 浩巳^{1,2,3}

**A density-functional tight-binding study of
charge carrier properties in perovskite photovoltaics**

○Hiroki Uratani¹, Chien-Pin Chou², Hiromi Nakai^{1,2,3}

¹ Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.

² Waseda Research Institute for Science and Engineering

³ ESICB, Kyoto Univ.

【Abstract】 Lead halide perovskites (LHPs) are attracting interest for photovoltaic applications because of their high performance. While the high photovoltaic performance stems from characteristic properties of charge carriers in LHPs, e.g. extremely long diffusion length, underlying mechanism of such properties is still debated. One of the most controversial issues is role of organic cations in LHPs; the organic cations might reorient under the existence of charge carriers to stabilize them, like solvation process of ions in solutions. Since spatial scale of this phenomenon is expected to be beyond reach of conventional first-principles technique such as Kohn–Sham density-functional theory, we employ divide-and-conquer type density-functional tight-binding (DC-DFTB) method, which is a linear-scaling semiempirical quantum chemical calculation technique capable of fully quantum simulations for systems consisting of thousands of atoms. Taking advantage of this method, we evaluated effect of organic cation orientation on spatial distribution and energetics of a negative charge carrier.

【緒言】

ペロブスカイト太陽電池は鉛ハライドペロブスカイト (LHP) を光吸収に用いる太陽電池である。最もよく用いられる LHP として、有機カチオン (CH_3NH_3^+ ; MA^+) を含む MAPbI_3 がある。LHP における電荷キャリアは、高いエネルギーを保持したまま長距離を移動できる他、再結合による失活が起こりにくく、これらの特性がペロブスカイト太陽電池の高い光電変換効率をもたらしている。しかし、そのような特性が現れるメカニズムについては未だ議論がある。

有力な仮説として、LHP に含まれる有機カチオンの役割に着目したものがある。LHP に含まれる有機カチオンは、結晶中の空隙に閉じ込められていながら容易に回転することができる。有機カチオンの配向変化により、溶液中におけるイオンの溶媒和と似たメカニズムで電荷キャリアが安定化されている可能性が指摘されており [1]、それを示唆する実験結果も得られている [2]。

ペロブスカイト太陽電池の高い性能の要因を解明し、今後の改良指針を得るためには、「溶媒和」を受けた電荷キャリアの構造やエネルギー的安定性をはじめとする諸性質の理解が求められる。これらには実験的に得ることが困難な情報も含まれるため、理論計算に相補的な役割が期待される。しかし、この現象は数 nm 程度の空間的スケールを持つと予想されることから、Kohn–Sham DFT をはじめとする伝統的な第一原理計算手法は計算コスト面から適用不可能である。

そこで本研究では、線形スケールな半経験的量子化学計算手法である分割統治型密度汎関数強束縛 (DC-DFTB) 法を用いることで当該現象のシミュレーションを試みた。結果として、 MA^+ の配向により負電荷キャリアが局在する様子が観察でき、それによるエネルギー変化を評価できた。

【計算方法】

MAPbI_3 の立方晶単位セルを各辺方向14倍に拡大したスーパーセル(32,928原子)を作成し、含まれる MA^+ の配向を変化させることで以下2種類のモデル構造を得た。

モデル1: 電荷キャリアの「溶媒和」がない状態のモデル: MA^+ をランダムに配向させることにより作成。

モデル2: 電荷キャリアの「溶媒和」がある状態のモデル: 電荷キャリアをセル中心に存在する点電荷、各 MA^+ を点電気双極子とそれぞれみなし、電荷—双極子相互作用エネルギーに基づく Boltzmann 分布に従うよう確率的に MA^+ を配向させて作成。

これらのモデル構造を用い、系に負電荷キャリアが存在する状況を再現するため全電荷を-1としてDC-DFTB計算を実行した。計算は当研究室で開発されたDC-DFTB-Kプログラム[3]を用いて行った。

【結果と考察】

モデル1,2について、計算で得られたスピン密度(負電荷キャリアの空間的分布を表す)を図1,2にそれぞれ示した。これらの図から、 MA^+ をランダムに配向させた場合(モデル1)は負電荷キャリアがセル全体に非局在化するが、「溶媒和」を模した配向とした場合(モデル2)はセル中心に局在する結果が得られた。しかし、系の全エネルギーと MA^+ の配置エントロピーから室温における自由エネルギー差を計算したところ、モデル2はモデル1に比べて2.85 eV不安定となった。このことから、電荷キャリアの「溶媒和」は有機カチオンの配向変化の効果だけでは自発的に起こらないことが示唆された。

本計算では有機カチオンの配向のみを変化させているが、電荷キャリアの局在化には無機骨格の構造変化が大きく寄与することがこれまでに報告されている[4,5]。今後、DC-DFTBに基づく分子動力学シミュレーションにより、無機骨格の構造変化と有機カチオンの配向変化の両方を含むダイナミクスを追跡を試みる予定である。

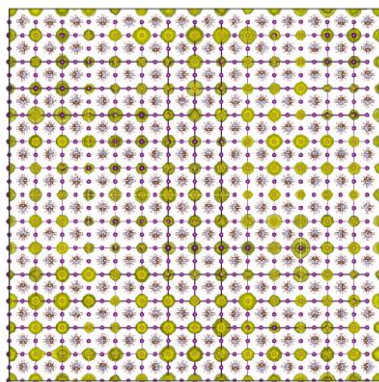


Fig. 1. Electron spin density distribution with random MA^+ orientation.

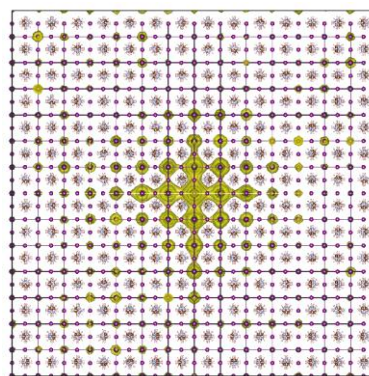


Fig. 2. Electron spin density distribution with "solvation-like" MA^+ orientation.

【参考文献】

- [1] X.-Y. Zhu and V. Podzorov *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4758 (2015).
- [2] H. Zhu, K. Miyata, *et al.* *Science* **353**, 1409 (2016).
- [3] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai *J. Comp. Chem.* **37**, 1983 (2016).
- [4] K. Miyata *et al.* *Sci. Adv.* **3**, e1701217 (2017).
- [5] H. Uratani and K. Yamashita *J. Phys. Chem. C* **121**, 26648 (2017).

相対論効果を考慮した複素基底関数法による 光イオン化断面積の理論計算

慶大院理工

○古橋直人, 藪下聡

Theoretical calculations of photoionization cross sections with complex basis function method including relativistic effects

○Naoto Furuhashi, Satoshi Yabushita

Graduate School of Department of Chemistry, Keio University, Japan

【Abstract】 There have been a few theoretical studies that treated inner-shell photoionization cross sections with relativistic and multipole field effects included. In this study, we applied the complex basis function method to solve the inhomogeneous Dirac equation and tried to calculate photoionization cross sections from the imaginary part of the frequency dependent polarizability. Fairly accurate continuum wave functions and the cross sections for the $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ and $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ channels of various hydrogen-like atoms were obtained. We investigated the relativistic and multipole field effects on the cross sections. In the case of the $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ cross section of Hg^{79+} , multipole fields reduced the cross sections significantly. As the photoelectron has a higher velocity, the relativistic wave function largely deviates from the nonrelativistic one. Therefore, as the energy of incident photons increases, the ratio of cross sections of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ to $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ deviates from the nonrelativistic value 2. This interesting result is expected to have a large effect on the angular distribution of the photoelectrons as well.

【序】 分子の内殻からの光イオン化が様々な手法で観測されるようになった。一方、そのような状況で顕著になる、相対論や多重極場の効果に関する理論計算はあまり行われていない。相対論を含む議論において内殻スピノールの大成分と小成分は異なる軌道角運動量とパリティを持つため、光電子の角度分布には顕著な影響が予想される。本研究では、そのような目的意識のもと、時間依存摂動論から導かれる非同次 Dirac 方程式の連続状態の解を、複素数軌道指数を持つ複素基底関数法によって表現し、振動数依存分極率の虚部から光イオン化断面積の計算を試み、多電子系に適用可能な計算手法の開発を目指した。

【理論】 原子・分子への光照射によって誘導される 1 次摂動波動関数 $\Psi^{(1)}$ は、相対論の場合も非相対論の場合と同様に、時間依存の摂動論により

$$(E_0 + \omega - H_0)\Psi^{(1)} = c\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \Phi_0 \quad (1)$$

の非同次 Dirac 方程式を満たす。ここで Φ_0 および E_0 は束縛始状態とその固有エネルギー、 \mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャル、 ω は入射光子のエネルギーである。光イオン化断面積 $\sigma(\omega)$ は振動数依存分極率 $\alpha(\omega)$ を用いて、次式で表される。

$$\sigma(\omega) = (4\pi/\omega c) \text{Im} \alpha(\omega) \quad (2)$$

ここで振動数依存分極率 $\alpha(\omega)$ は、(1) 式の非同次 Hamiltonian の行列要素で表される。

$$\alpha(\omega) = \langle \Phi_0 | c\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3)$$

【計算方法】 1 電子系の水素様原子について、 Φ_0 を表現する基底関数として even-tempered 実数 STO を用い、 $\Psi^{(1)}$ を表現する基底関数として even-tempered 実数 STO と複素 STO を用い、(1) の線形方程式を解き、(2),(3) に基づき $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$, $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ チ

チャンネルのイオン化断面積を計算した。(3)の計算では、 \mathbf{A} を平面波展開する際に、多重極の効果も取り入れた。

【結果・考察】 Table 1 に Hg^{79+} について得られた断面積を示した。また、多重極場による影響を見積もるために電気双極子のみを考慮した断面積も示した。Exact は比較のために、正確な始状態、終状態の波動関数^{[1][2]}、および Grant による行列要素の計算手法^[3]を用いて評価したものである。全てのエネルギー領域において計算値は Exact と概ね一致した。電気双極子のみを考えたときに比べ、多重極を考慮することで断面積は顕著に減少した。つまり、多重極は遷移を制限することが分かる。Figure 1 に、 $\omega=7000$ a.u.における $\Psi^{(1)}$ に含まれる連続状態を表現する大成分動径波動関数を示した。非相対論的な解析解(NR Exact^[4])との差異は明瞭で、また原点近傍で Exact と良く一致した。例えば $\omega=7000$ a.u.では放出された光電子の速度は光速の 54%にもなり、Lorentz 収縮によりその動径関数は非相対論のものとは比べて原点寄りに収縮する。振動数依存分極率(3)は、束縛始状態と $\Psi^{(1)}$ の内積で表現されるため、始状態関数が有限の振幅を持つ領域で $\Psi^{(1)}$ が正しく評価されていれば、 r の大きい領域の詳細には依存しない^[5]。

Figure 2 に光イオン化断面積の終状態 j 依存性を $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2} / 1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ の比として示した。非相対論では終状態の縮重度を反映し、この比は 2 になるが、相対論では $kp_{1/2}$ と $kp_{3/2}$ で、大成分の動径関数の振る舞いが異なり、さらに小成分の対称性も異なるため、比は 2 からずれる。特に光電子のエネルギーの増大とともに終状態小成分の振幅は大きくなるため、その断面積の比は 2 から大きくずれることが分かる。

Table 1. Photoionization cross sections for Hg^{79+} atom $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$

Photon energy ω (a.u.)	Cross sections (b) (multipole transition)	Cross sections (b) (electric dipole transition)	Exact ^{[1][2][3]} (b) (multipole transition)	R.E. (%)
4000	264.227	362.875	264.473	-0.093
5000	133.421	195.085	133.383	0.028
6000	74.609	115.574	74.393	0.291
7000	44.573	73.135	44.738	-0.369
8000	28.659	48.999	28.543	0.405
9000	19.084	34.015	19.108	-0.128
10000	13.370	24.550	13.316	0.400

b means barn of the unit and 1 b is equal to 10^{-24} cm². R.E. stands for relative error.

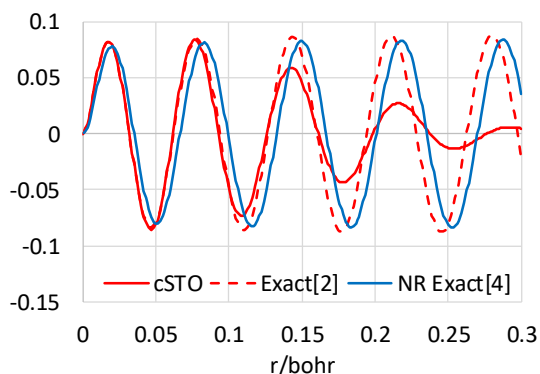


Figure 1. Large component continuum radial wave function of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ at $\omega=7000$ a.u.

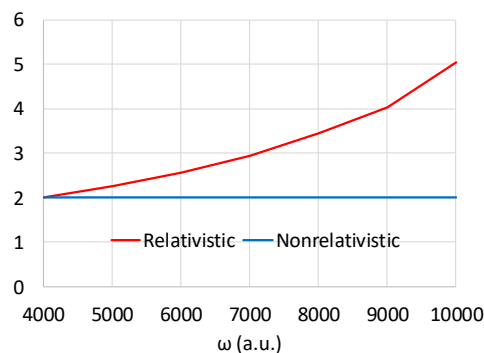


Figure 2. Ratio of photoionization cross sections of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ to $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$

【参考文献】

- [1] W. Gordon, *Z. Phys.*, **48**, 11 (1928) [2] M. E. Rose, *Phys. Rev.*, **51**, 484 (1937) [3] Grant I P, *Adv Phys.*, **19**, 747 (1970) [4] H. A. Bathe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms*; Berlin: Springer-Verlag (1957) [5] R. Matsuzaki, S. Yabushita, *J. Comput. Chem.* **38**, 910 (2017)

クラス C β -ラクタマーゼとセファロチンとの複合体における 脱アシル化反応の反応経路最適化に関する理論的研究

¹阪府大院理, ²RIMED

○澤田望実¹, 麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

Reaction path optimization of deacylation process from acyl-enzyme intermediate of class C β -lactamase and cefalotin

○Nozomi Sawada¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}

¹Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

²The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED),
Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 The reaction path optimization for the chemical reactions is important. For small molecules, it is easy to find transition states and corresponding intrinsic reaction coordinates. However, due to the huge degree of freedom, TSs are difficult to find for large molecules. In order to optimize reaction paths within a short computational time, fast path optimization (FPO) method was already proposed^[1]. In this study, the reaction paths optimization of the deacylation process from acyl-enzyme intermediate of class C β -lactamase and cefalotin has been performed by the FPO method. It is confirmed that the FPO method is a powerful tool to optimize reaction paths even for large molecular systems.

【序】 化学反応を理解するためには、その反応経路を明らかにすることが重要な課題である。小さな分子であれば遷移状態 (TS) を求め、そこから反応経路を得ることも可能であるが、一般に自由度の増加に伴い、こうした手続きは困難となる。これまでに、反応経路を高速に最適化する手法として、fast path optimization (FPO) 法^[1]を提案し、20 原子程度の小分子の反応に対して、有効であることを確認した。しかし、酵素反応を取り扱う際に必要となるような高い自由度をもつ系に対しては、これまで検討していなかった。

そこで本研究では、クラス C β -ラクタマーゼとセファロチンとの複合体における脱アシル化反応に注目し、活性中心周辺の 111 原子からなるモデル構造に対して、FPO 法を用いて反応経路最適化を試みた。

【方法】 FPO 法では、 N 個の構造から構成される初期反応経路から最適化を行う。はじめに、生成物と反応物 (1 番目と N 番目) の構造を最適化し、続いてそれらの構造を固定して、中間構造を最適化する。具体的には、1 番目の構造から N 番目の構造に向かう単位ベクトルを

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1|} \quad (1)$$

とするとき、 $\hat{\mathbf{s}}$ によって修正された力

$$\mathbf{F}_i^{\text{FPO}} = \mathbf{F}_i^\perp - (\mathbf{F}_i^\perp \cdot \hat{\mathbf{s}}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (2)$$

を用いて最適化を行う (Fig. 1). ここで, \mathbf{F}_i^\perp は i 番目の構造 ($2 \leq i \leq N-1$) における力の垂直成分

$$\mathbf{F}_i^\perp = \mathbf{F}_i - (\mathbf{F}_i \cdot \hat{\mathbf{t}}) \cdot \hat{\mathbf{t}} \quad (3)$$

であり, $\hat{\mathbf{t}}$ は経路に対する接線ベクトルで, ここでは improved tangent^[2] を用いた. 中間構造の間隔が不均一になる場合は, spline 補間により等間隔に再配置する^[1].

今回, モデル構造として活性中心周辺のセファロチン, 2つの水分子及び9つ (Ser64, Lys67, Gln120, Tyr150, Asn152, Asn289, Lys315, Ala318, Arg349) のアミノ酸残基の一部からなる 111 原子について, 周辺アミノ酸残基の配置に対して拘束条件を課して反応経路最適化を行った (Fig. 2). 計算には B3LYP/6-31G(d,p) を使用した.

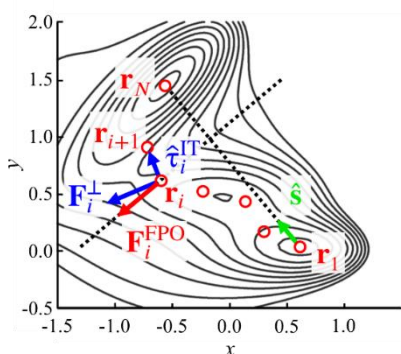


Fig. 1. Schematic illustration of required components to derive FPO projected forces.

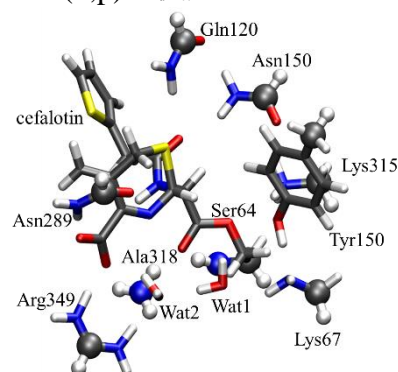


Fig. 2. Model structure. Atoms represented by balls were fixed during the optimization.

【結果・考察】 FPO 法を用いて最適化して得られた反応経路に沿った構造変化を Fig. 3 に示した. 対応するエネルギープロファイルを Fig. 4 に示した. Lys67 と Tyr150 の両残基が協奏的に一般塩基として作用し, 水分子を活性化させることで, 加水分解反応を開始していることが示せた. 四面体型中間体を形成する際の TS1 (24.94 kcal/mol), 脱アシル化する際の TS2 (30.50 kcal/mol), Ser64 のヒドロキシル基がプロトンを受け取る際の TS3 (13.71 kcal/mol) の 3 つの TS が存在した. 当日は, FPO 法による最適化の過程の詳細や周辺アミノ酸残基がエネルギープロファイルに与える影響についても検討した結果を発表する.

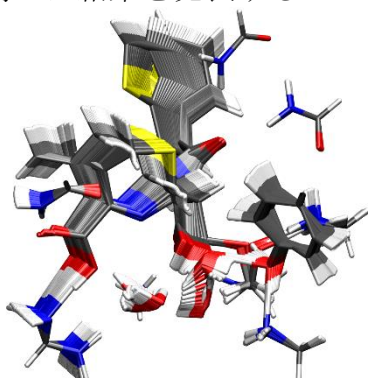


Fig. 3. Structural changes along the optimized reaction path.

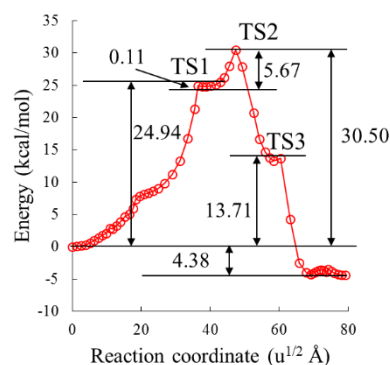


Fig. 4. Energy profile of the reaction.

【参考文献】

- [1] Asada, T.; Sawada, N.; Nishikawa, T.; Koseki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 699, 255–260.
 [2] Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113 (22), 9978–9985.

メチルアミンの真空紫外光解離過程における 非断熱非経験的分子ダイナミクス

¹上智大院理工

○高久ゆりか¹, 南部伸孝¹

Non-adiabatic *ab initio* Molecular Dynamics on Ultra-violet Photodissociation of Methylamine

○Yurika Takaku¹, Shinkoh Nanbu¹

¹ Department of Materials and Life Science, Sophia University, Japan

【Abstract】 The *ab initio* molecular dynamics simulation incorporating the Zhu-Nakamura TSH method on the dissociation reaction after photoexcitation of methylamine in the S_1 state. We adopted CASSCF method for *ab initio* part, aug-cc-pVDZ as the basis function, 8e10o for the active space. As a result, four paths were obtained for 89 trajectories; dissociation of N-H bond, dissociation of C-N bond, dissociation of C-H bond, and no bond dissociation. Dissociation of N-H bond was the most frequent, accounting for 80% of the total, and was classified into two depending on whether vibration of dissociated H fragment exist or not, and the ratio of no vibrations to those with vibration was about 0.39. In the N-H dissociation path, the time when the energy of the ground state (S_0 state) rises coincides with the time at which dissociation occurs, so the S_0 state was considered to be involved in dissociation.

【序】 メチルアミン(CH_3NH_2)はアンモニア(NH_3)の誘導体で NH_3 と類似した電子状態を持つと考えられている。 NH_3 分子の N-H 結合(σ 結合性を持つ)の紫外光解離過程における特徴は、全対称変角振動に伴う反応経路に沿って電子励起状態(S_1)と電子基底状態(S_0)の二つのポテンシャルエネルギー曲面が近接して生じる円錐交差付近で起きる非断熱遷移である[1]。 CH_3NH_2 分子も N 原子に対して C-N 結合及び N-H 結合の二つの σ 結合をもち同様に紫外光解離するとされるが、詳細な解離メカニズムや NH_3 分子との光物理特性の差異については不明である。Onitsuka[1]らによる実験研究では反応収率などが議論されている。一方、理論研究では Morokuma[2]らにより S_1 や T_1 状態に関するエネルギー相関図を決定することで複数の反応経路が提案されているが、反応収率や生成物の分岐比などは確認がなされていない。本研究では、実験にて行われる気層中での観測に対応するように孤立メチルアミン分子の光解離反応について非断熱分子動力学に基づく理論計算を実施し、その反応メカニズムを解明することを目的とする。

【方法 (理論)】基底関数及び活性空間条件を変化させながら CASSCF 法及び CASPT2 法により基底 S_0 状態及び励起 S_1 , T_1 状態のエネルギー及び電子状態計算を行い, そこから実験値をよく再現する最適の活性空間と基底関数を決定した。次に古典軌道の時間発展を, 基底関数 aug-cc-pVDZ, タイムステップ 1.00 fs, 最大時間 400 fs, 初期条件は乱数発生により決定し, S_1 状態に垂直励起したシミュレーションを行った。2 つの電子状態が近接した際には, Zhu-Nakamura 公式を用いた非断熱遷移確率に基づき電子状態間をホップさせる Zhu-Nakamura-古典軌道ホップ法を適用した。

【結果・考察】

最適な基底関数は aug-cc-pVDZ, 活性空間は 10 個の電子を 8 軌道に配置するものであった。古典軌道の時間発展については, 初期条件のいくつかについて結合の解離が見られた。結合の解離の種類は 4 種類得られ, N-H 結合の解離, C-H 結合の解離, C-N 結合の解離, 解離結合なしであった。Figure 1 に示した初期条件の場合では, S_0 への緩和過程において S_1 励起後に T_1 状態を経由する経路をとり, N-H 結合の解離が見られた。Table 1 に, 得られた経路の解離生成比を示した。N-H 結合の解離が最も多く, 先行実験研究[1]で得られている値をよく再現した。各解離について見ると, N-H 結合の解離においては解離時に S_0 状態のエネルギーに上昇が見られたことより, これが解離に関わっていると考えられた。C-N 結合の解離では, 解離が起こる際にポテンシャルエネルギーが上昇することから, 熱的解離であった可能性があった。結合が解離しないときは, ポテンシャルエネルギーに変化がなかった。N-H 結合解離における S_1 状態からの緩和寿命は, 211.4 fs と算出された。その時の時間と S_1 状態にいる確率の対数をとったものとの関係を Figure 2 に示す。

Table 1. Generation ratio.

With or without vibration of H fragment	N-H bond		C-N bond	C-H bond	No bond	Total
	With	Without	-	-	-	-
Number	19	53	1	2	15	89
Ratio / %	21.35	59.55	1.12	2.25	16.85	100

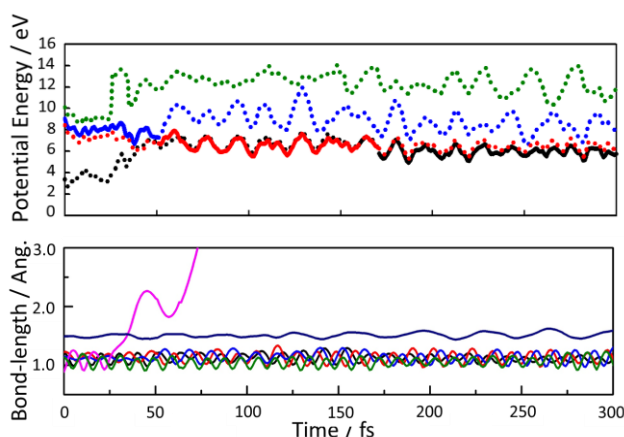


Fig. 1. Time variation of potential energy and bond-length.

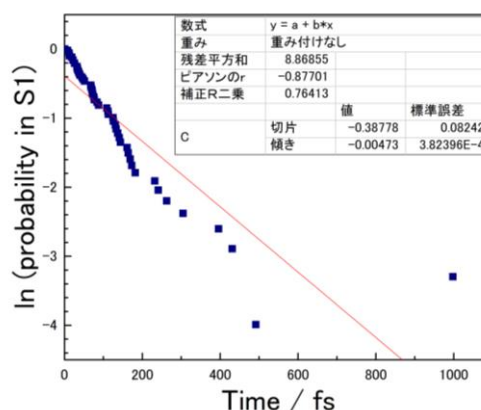


Fig. 2. Time variation of ln (probability)

【参考文献】

- [1] Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Goto, H. Kohguchi, *J. Phys. Chem. A*, 120 (43), 8584–8589 (2016).
 [2] H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, 117 (28), 5757–5764 (2013).

CO分子と水クラスター間の吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性

¹横浜市立大学, ²横浜国立大学
○桑畑和明¹, 大野かおる²

Size dependence of water cluster on the interaction between the cluster and CO molecules

○Kazuaki Kuwahata¹, Kaoru Ohno²

¹ Department of Materials System Science, Yokohama City University, Japan

² Department of Physics, Electrical and Computer Engineering, Yokohama National University, Japan

【Abstract】 In the previous theoretical research, the adsorption and diffusion of atoms or molecules were investigated with molecular force field. Molecular force field assume that the total interaction energy between adsorbed species (H, CO, HCl) and ice surface is equal to the sum of the interaction energies between adsorbed species and each water molecules. However, there is no proof that such assumption would be hold. We have prepared clusters composed of 1 to 8 water molecules and ice surface, and adsorbed CO molecules on these clusters and ice. The interaction energies between the CO and the whole water cluster (V_{total}) are compared with that of the sum between the CO and each water molecules ($\sum_i V_i$).

【序】 氷表面における化学反応は気相反応に比べて衝突確率が高く、反応熱を効率よく逃がすことができるなどの理由により星間分子雲における分子生成の重要な反応場となる。氷表面において化学反応が進行するには、反応に寄与する原子・分子が氷表面へ吸着し、拡散する過程が必要になる。そこで過去の理論計算において、氷表面へのH原子やCO、HCl分子の吸着、拡散する過程が分子力場を用いて調べられてきた^[1,2]。分子力場は計算コストが低いために、氷表面のような大きな系の計算に優れている。分子力場を用いた場合の相互作用は各原子・分子からの相互作用の総和として形式化されており、過去の氷表面における研究でも吸着した分子と氷の相互作用 (Fig. 1における V_{total}) は分子と各水分子との相互作用の総和 ($\sum_i V_i$) として計算されてきた。しかし、この仮定が成り立つ根拠はない。特に氷表面のような多数の水分子からなる系ではファンデルワールス力の多体効果が大きくなり、単純に各分子からの相互作用からの総和から大きく異なる可能性がある。本研究では数個の水分子からなるクラスターまたは氷表面に分子 (CO) を吸着させて、クラスターや氷の大きさや構造に対する V_{total} と $\sum_i V_i$ を比較する。 V_{total} の $\sum_i V_i$ からの変化分は分子力場に対するファンデルワールス力の多体効果の補正項として提案する。

$$V_{\text{total}} \stackrel{?}{=} V_1 + V_2 + \dots$$

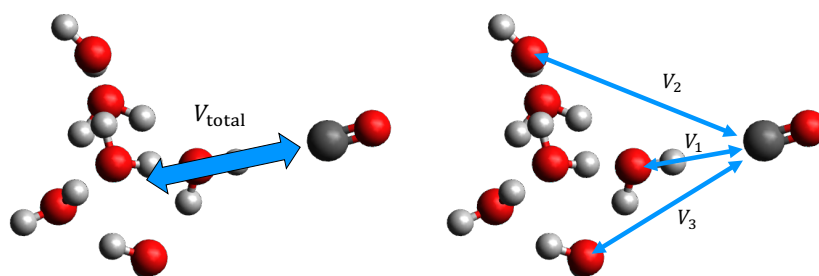


Fig. 1. Schematic diagram of this research.

【方法 (実験・理論)】 本研究では 2 個から 8 個の水分子からなるクラスターと 32、44、56 個の水分子からなる氷モデルを作成した。水クラスターは MP2/6-311++G(d,p) または PBE/6-311++G(d,p) により各水分子の個数において最安定になる構造のクラスターを作成し、吸着エネルギーが最も高くなる場所に CO 分子を配置した、構造最適化を行った。氷モデルでは 8 個の水分子を含む単位格子を周期境界条件の下で最適化し、スーパーセル法により水分子が 32、44、56 個になるように取り出し周期境界条件を外した後に CO 分子を吸着させた。このモデルでは 2 層の bilayer からなっており、CO 分子が吸着していない方の bilayer を固定して構造を最適化した。本研究ではファンデルワールス力の多体効果を水クラスターまたは氷に対する CO 分子の吸着エネルギー (V_{total}) と各水分子と CO 分子の吸着エネルギーの総和 ($\sum_i V_i$) の比で比較した。

【結果・考察】 Table 1. は MP2 で計算した場合の 2 個から 8 個の水分子からなるクラスター表面に吸着した CO 分子の相互作用の比率 ($V_{\text{total}}/\sum_i V_i$) および各クラスターの双極子モーメントである。Table より用意した全てのクラスター表面において V_{total} が $\sum_i V_i$ より大きくなった。 $V_{\text{total}}/\sum_i V_i$ が大きい場合はクラスター水分子 1 個の双極子モーメント (2.19 D) に比べて大きくなっていることがわかる。これはクラスター内の水分子が双極子モーメントを誘起し、 V_{total} を大きくしたと考えられる。

Table 1. The rate of the interaction and the dipole moment for each water cluster composed of 2 to 8 water molecules.

水分子数	2	3	4	6	8
$V_{\text{total}}/\sum_i V_i$	1.16	1.04	1.03	1.10	1.08
双極子モーメント (D)	3.30	1.01	0.0	2.79	0.0

【参考文献】

- [1] Al-Halabi, A., Fraser, H. F., Kroes, G. J., & van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.*, **422**, 777 (2004)
 [2] Kroes, G. J., & Clary, D. C., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7079 (1992)

炭化水素系イオン交換膜の分子動力学による特性解析

¹福井大院工, ²東北大・流体研, ³福井大院工

○幸田啓太郎¹, 徳増崇², 福島啓悟³

Molecular dynamics simulations of hydrocarbon-based proton exchange membrane

○Keitaro Kouda¹, Takashi Tokumasu², Akinori Fukushima³

¹ Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan

² Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan

³ Faculty of Engineering, University of Fukui, Japan

【Abstract】

Development of proton exchange membranes used in polymer electrolyte fuel cells is very important to realize hydrogen society. The technological need for the membrane is low cost, thermally stable and good ionic conductivity membrane. For alternative materials, hydrocarbon-based proton exchange membrane is receiving a lot of attention since it is more inexpensive than mainstream fluoride-based proton exchange membrane. Therefore, in this study, we analyze the characteristics of the hydrocarbon-based proton exchange membrane using molecular dynamics simulations. We designed new molecules, benzene sulfonyl sulfonic acid (BSSA), and analyzed its oxonium conductivity by evaluating RDF and MSD. As the results by comparing BSSA with benzene sulfonic acid (BSA), the diffusion coefficient of oxonium ion in BSA was higher than BSSA and better performance for ion conducting.

【序】

燃料電池は水素と酸素を電気化学的に反応させ、発電を行うエネルギーシステムである[1]。固体高分子形燃料電池(PEFC)はイオン伝導性を有する高分子膜(イオン交換膜)を電解質として用いる燃料電池の一種である。イオン交換膜として最も広く使われている DuPont 社の Nafion というフッ素系イオン交換膜は、製造コストがかかることや熱的安定性が低いという懸念があるため燃料電池の普及に対しての課題となっている。そのため、今までのフッ素を使ったイオン交換膜と同程度のイオン伝導率を保ったまま低コストで加工がしやすく、かつ熱的に安定で耐久性のある膜構造の開発が求められている。そこでフッ素を使わない炭化水素系のイオン交換膜はより安価に作ることができることから注目されているが、いまだフッ素系高分子膜と同程度のイオン伝導率をもつ膜構造は見つかっていない。そのため本研究では炭化水素系イオン交換膜である benzene sulfonyl sulfonic acid (BSSA) についての特性を評価するため、BSSA の元となった分子である benzene sulfonic acid (BSA) を比較の対象とし、2つの膜構造を研究の対象とする [2]。分子シミュレーションを用いてイオン伝導性に関する解析を行い、結果を比較し評価する。

【計算方法】

Fig.1 に炭化水素系イオン交換膜の構造を示す。両者の違いはベンゼン環とスルホ基の間に挿入された SO₂ 基の有無であり、BSSA は BSA の構造に SO₂ を付け改良した形となっている。イオン交換膜内部においてプロトンは水和した状態でスルホ基の影響を受けて移動している為、プロトンの運動に大きな影響を与える側鎖の一部のみをモデル化し計算を行う。イオン伝導に十分なレベルの水和した状態が必要なため系の中に BSSA(BSA)を 10 個、オキソニウムイオンを 10 個、水分子を 3000 個とした。ま

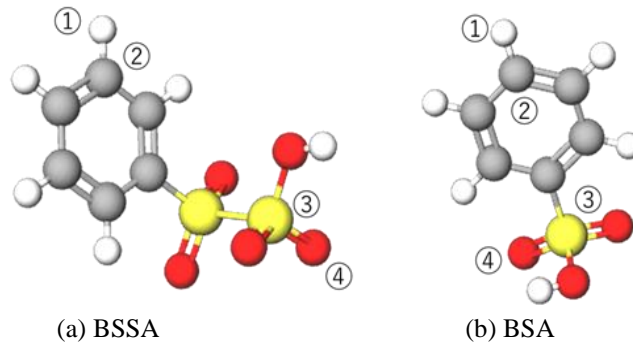


Fig.1 Models used in this study. ①:H, ②:C, ③:S, ④:O

た BSSA(BSA)は全て電離した状態とした． 原子間相互作用は Coulomb 力及び Lennard- Jones (LJ) Potential を使用した． LJ potential 及び Coulomb 力のカットオフはともに 10\AA とした． 水分子には SPC/E モデルを使用した． すべての分子を系に加えたあと， 圧力 0.1MPa ， 温度 300K で圧力， 温度一定で平衡状態になるまで NPT アンサンブルを用いて計算を進める． その後 NVE アンサンブルで平均二乗変位(MSD)及び動径分布関数(RDF)の計算を行う． すべての計算は LAMMPS を用いて行った．

【結果・考察】

最初にオキソニウムイオンの拡散係数を求めた． ただし Grothuss 機構は考慮しない． 拡散係数はアインシュタインの関係式を用いて MSD から求める． MSD の結果を Fig.2(a)に示す． オキソニウムイオンの拡散係数はグラフの直線部分の傾きに相当する． そのため $20\text{ps}\sim 60\text{ps}$ の間のグラフの傾きから拡散係数を算出すると BSSA で $0.96\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ， BSA で $1.04\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ であった． 拡散係数の違いはスルホ基周辺の水構造の違いにあると考えられるので， RDF を用いてスルホ基周辺の水の構造を評価する． RDF の結果を Fig.2(b)に示す． この図は BSSA と BSA についてスルホ基内の S 周りの水分子の分布を RDF によって解析したものである． BSA のピークが高くなっていて， かつその後の下振れが大きい． BSA の水分子の局在化が大きいことがわかる． RDF の結果から BSA のほうが BSSA よりもスルホ基の周りに水分子が局在化しているという結果となった． これは BSA がより親水性があり， 分子構造的に水和されやすいことが考えられる．

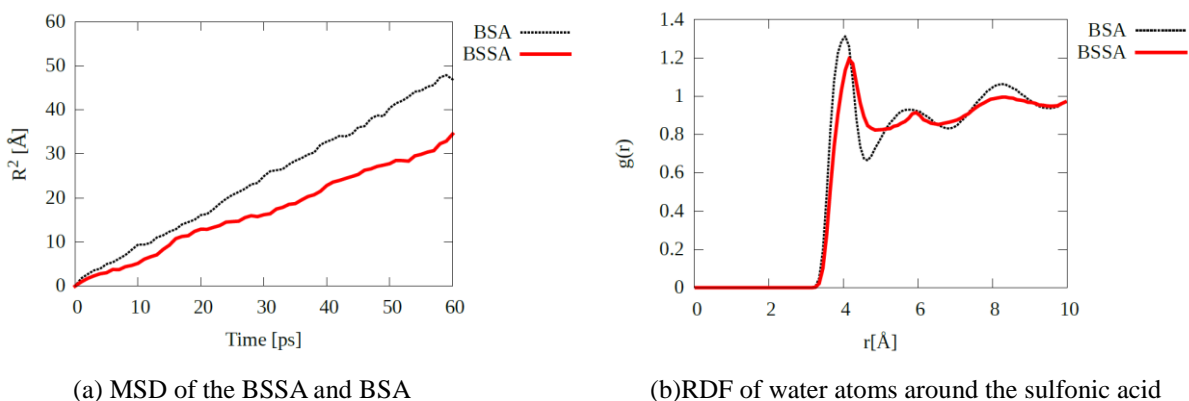


Fig.2 Analysis results of MSD and RDF

【参考文献】

- [1] Keiichi Yamamoto, Yusuke Fujita, Eiichi Yasumoto, Yasushi, Sugawara, *Multiscale Simulation for Fuel Cell*, Panasonic Technical Journal Vol.63 No.1 (2017).
- [2] Akinori Fukushima, Hironori Sakai, Takashi Tokumasu, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1121,44-48 (2017)

Regioselectivity of sp^3 C–H borylation of N-heterocycles catalyzed by cooperation of iridium(III) boryl complex and Lewis acid.

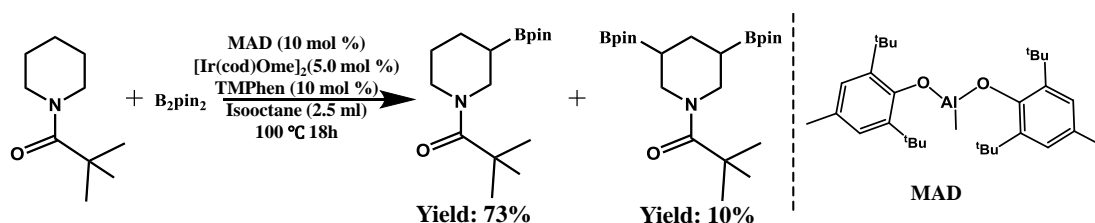
○Rong-Lin Zhong,¹ Yoshiaki Nakao,² Shigeyoshi Sakaki¹

¹Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Nishi-hiraki-cho 34-4, Takano, Sakyo-ku, Kyoto 606-8103, Japan.

²Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan.

[Abstract] Borylation of β sp^3 C–H bond of N-heterocycles catalyzed by the cooperation of iridium(III) boryl complex and Lewis acid was experimentally succeeded. DFT calculation reveals that B–C reductive elimination is the rate-determining step and the activation energy of β C–H borylation is lower than these of α and γ C–H bond borylations. This regioselectivity arises from that carbon sp^3 orbital is lower in energy at the β position than that at the α and γ position, which leads to a larger stabilization energy in β -TS of B–C reductive elimination. Lewis acid accelerates the reaction because Lewis acid lowers the sp^3 orbital energy to increase the stabilization energy in the TS of B–C reductive elimination.

[Introduction] Recently, sp^3 C–H borylation of N-heterocycles catalyzed by the cooperation of iridium(III) boryl complex and Lewis acid was experimentally succeeded.^[1] In this reaction, the weaker α C–H borylation did not occur but the only β C–H borylation occurred. It is also interesting that the similar γ C–H borylation did not occur. A bulky Lewis acid MAD (see Scheme 1) accelerated the reaction more effectively than $AlMe_3$. Up to now, the fundamental understanding of β -selectivity and the role of Lewis acid have not been presented yet. In this theoretical study, we elucidated the reason of the β -selectivity and the effect of Lewis acid.



Scheme 1. Regioselectivity of C–H borylation of N-heterocycle.

[Methods]

All geometry optimizations were performed by B3PW91-D3 functional, where the Stuttgart-Dresden-Bonn basis set was employed for Ir with the effective core potentials for core electron of Ir and the 6-31G(d) basis sets for other atoms. Single-point calculations were performed using ω B97XD, and better basis set system, in which two f polarization functions were added to Ir and 6-311+(d, p) basis sets were used for other atoms. Solvation effect (isooctane) was evaluated with polarizable continuum model (PCM), where the geometries optimized in gas phase were employed. All discussions were presented based on the Gibbs energy, where the translation entropy in solution was corrected by the method of Whiteside et al.^[2]

[Results and Discussion]

The Gibbs energy profile of the full catalytic cycle of β C–H borylation was presented in Figure 1. Four elementary steps are involved in the catalytic cycle; α C–H bond coordinated Ir(III)tris(boryl) complex **3A** is the resting state. The C–H activation step starts from β C–H

interacting adduct $\beta\text{-4A}_{\text{eq}}$ through transition state $\beta\text{-TS}_{4/5}\text{A}_{\text{eq}}$; the Gibbs activation energy (ΔG^{\ddagger}) of this step is $28.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. The B–C reductive elimination occurs through $\beta\text{-TS}_{6/7}\text{A}_{\text{eq}}$; the ΔG^{\ddagger} is $29.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Compared with equatorial β C–H bond borylation, axial β C–H bond (see the parentheses in Figure 1) is less reactive with a higher ΔG^{\ddagger} ($38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Catalytic cycle completed by the regeneration of active catalyst, which consists of two steps, namely the oxidative addition of B_2pin_2 and reductive elimination of HBpin . These two steps would occur easily through two lower energy barriers. The ΔG° of the full catalytic cycle is $-6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the rate-determining step is the B–C reductive elimination. On the other hand, the ΔG^{\ddagger} of B–C reductive elimination step of α and γ C–H borylation is $37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $34.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, which is higher than that of β C–H borylation. These results are consistent with the experimental results that the β C–H borylation was successfully performed but α and γ C–H borylation were not. The β carbon sp^3 orbital is lower in energy than that at α and γ carbon sp^3 orbital, which leads to a larger stabilization energy in TS of B–C reductive elimination. AlMe_3 and MAD lowers the sp^3 orbital energy by 0.7 eV and 1.01 eV , respectively to increase the stabilization energy in TS of B–C reductive elimination and decrease the barrier by $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. These results suggest that Lewis acid can accelerate the reaction and MAD is better than AlMe_3 , which is consistent with experimental results.

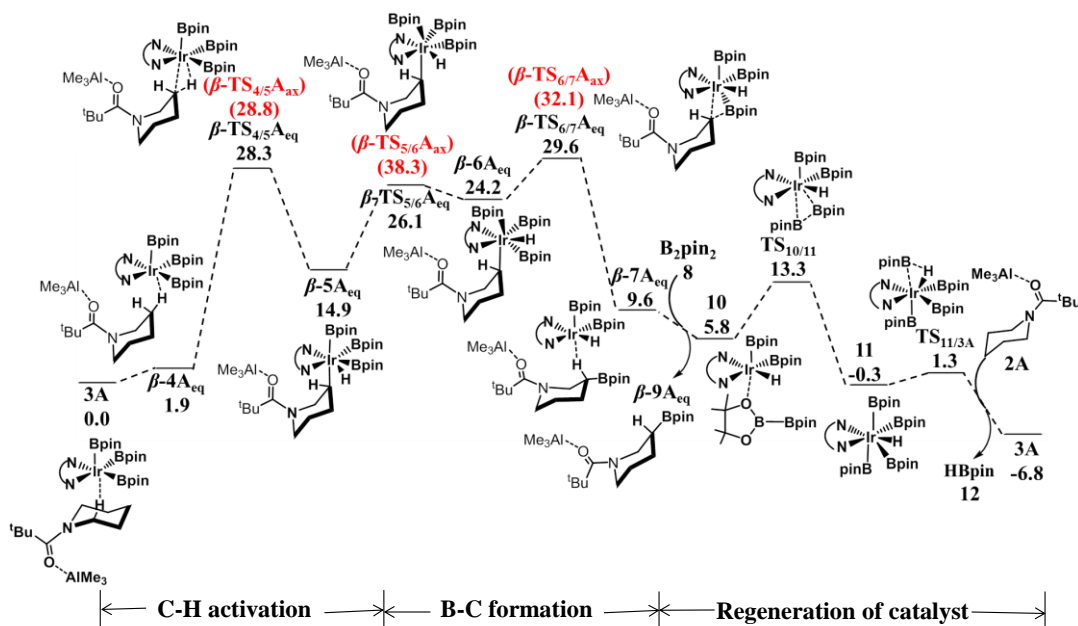


Figure 1. Full catalytic cycle of β equatorial (axial is shown in parentheses) C–H borylation with AlMe_3 .

[References]

- [1] N. Uemura, L. Yang, K. Semba, Y. Nakao, to be published.
- [2] Mammen, M.; Shakhnovich, E. I.; Deutch, J. M.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **63**, 3821 (1998).

イオン液体による金電極電位シフトの理論的解析

¹名大院・情報, ²京大ESICB, ³CREST-JST
○稲垣 泰一¹, 竹中 規雄^{1,2}, 長岡 正隆¹⁻³

Theoretical analysis of Au electrode potential shift by ionic liquid

○Taichi Inagaki¹, Norio Takenaka^{1,2}, Masataka Nagaoka¹⁻³

¹Department of Informatics, Nagoya University, Japan

²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

³Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology (JST), Japan

【Abstract】 Potential of zero charge (PZC) is essential in electrochemistry to understand an electrode-electrolyte interface. We reveal the mechanism on the negative potential shift from work function to PZC observed experimentally in the Au/ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: [BMIM][TFSA]) system by using a computational approach combining classical molecular simulations and first-principles calculations. The resultant potential shift is shown to be in good agreement with the experimental one, and the electron redistribution at the Au/IL interface is found to play an essential role for the shift. The detailed analyses based on electron density change and density of states indicate that the electron redistribution corresponds to the electron transfer not only from the anionic TFSA but also from cationic BMIM molecules to the Au electrode surface. The unique observation is understood to originate from the interfacial structure where the IL molecules are in very close to the electrode surface via the dispersion interaction.

【序】 ゼロ電荷電位(PZC)は、電極が正味の電荷を持たない状況での電極電位として定義され、電極表面での現象を理解するために非常に重要な値である。これまで、金属電極/水系においては電極金属の仕事関数由来の電位から負の電位シフトが起こることによってPZCが得られる、と実験的に示されてきた。その負の電位シフトは、その後、界面水分子から電極表面への電子移動によって生み出されている、と理論研究により理解された[1]。近年では、イオン液体を電解液として用いる新規な電気化学デバイスが注目され、多くの電極/イオン液体界面の研究が行われている。電極電位に注目すると、イオン液体系においても水系と同様な負の電位シフトが実験的に報告されている。その結果に従うと、水系と同様な電子移動機構がイオン液体系に対しても期待されるが、Buchnerらの理論研究[2]は金属/イオン液体系におけるそのような電子移動を支持していない。よって、イオン液体系における電位シフトの詳細な機構は未だ明らかになっていない。そこで、本研究では実験的に約1.0 Vの負の電位シフト(絶対電極電位において4.1~4.5 VのPZC)が見られているAu/イオン液体(ビス(トリフルオロメタン sulfonil)アミド 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム: [BMIM][TFSA])系[3]に注目し、その機構を解明するため第一原理計算によって界面電子構造の解析を行った[4]。

【方法】 本研究では、「電位シフトは系内に生じる複数の界面電位変化を足し合わせることで得られる」という考えに基づき、電位シフト $\Delta\Psi$ とその結果として得られるPZCを計算した。ここでは次の3つの界面における電位変化を考慮した

$\delta\Psi/e$: 電極-真空界面, イオン液体分子の吸着による電極表面の構造歪みの寄与、

$\delta\phi_{\text{ele}}$: 電極-イオン液体界面, イオン液体分子の吸着による界面電子構造変化の寄与、

$\delta\phi_{\text{ori}}$: イオン液体-真空界面, イオン液体の配向の寄与。

これらの寄与と仕事関数 Ψ を用いて、PZC は $\Psi/e + \Delta\Psi$ として算出した。

イオン液体の構造は Figure 1 の電極/イオン液体系を用いて古典分子動力学計算でサンプルし、PBE 汎関数と分散力のエネルギー補正を用いて構造最適化した後、界面電子構造を決定した。

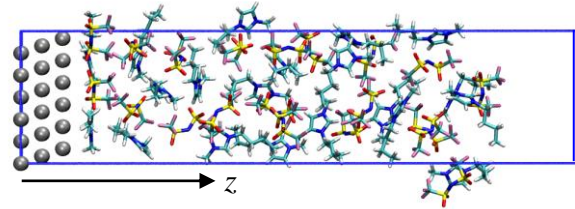


Figure 1. Au/IL interfacial model system.

【結果・考察】 計算された Au の仕事関数、それぞれの電位変化の寄与、最終的な PZC の値を Table 1 に示す。この表から電位シフトは -0.95 V となり、それから得られる PZC は実験 ($4.1\sim 4.5$ V) と非常に良い一致を示すことがわかった。また、各寄与の大きさを比べると、電極-イオン液体界面での電子構造変化の寄与 ($\delta\phi_{\text{ele}}$) が特に大きいことが明らかとなった。これは、イオン液体の Au 表面への吸着による電子再分配(分極効果)が負の電位シフトに重大な影響を与えていることを示唆している。

Table 1. Computed work function, three contributions to the potential shift, and resultant PZC (V).

Ψ_{Au}/e	$\delta\Psi/e$	$\delta\phi_{\text{ele}}$	$\delta\phi_{\text{ori}}$	PZC
5.28	-0.14	-0.74	-0.07	4.33

界面の電子構造の変化をより詳細に調べるために、電子密度変化と電子状態密度(DOS)を計算した。ここでは、より明確な理解を得るために表面に 1 イオンペアを置いた系を使用した。Figure 2 は、イオン液体分子の吸着による電子密度変化を z 座標に沿って示している。イオン液体側の領域では分子に関わらず電子密度は減少し、電極側では分子吸着面に依存するが全体では増加している。また、Figure 3 は BMIM の占有分子軌道(MO)と非占有 MO に射影した DOS を示している。占有 MO へ射影した DOS はフェルミ準位を超えたエネルギー領域に染み出している。このような結果はカチオンを含むイオン液体から電極表面への電子移動があることを示唆している。当日は、方法と結果をより詳細に議論し、電子移動の起源が分散力によるイオン液体分子と電極表面の接近にあることを報告する。

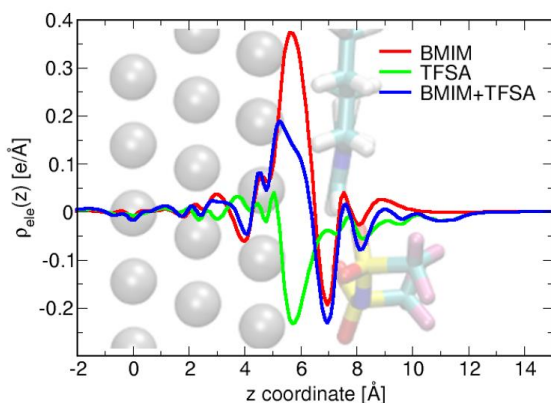


Figure 2. Electron density changes upon IL adsorption associated with BMIM (red) and TFSA (green). Blue curve is the sum of them.

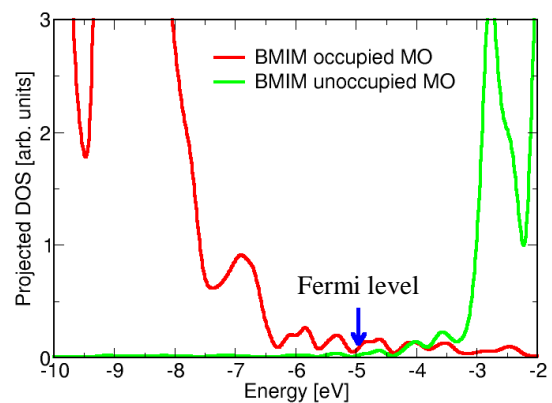


Figure 3. MO projected DOSs. Red and green curves show the contributions from BMIM occupied and unoccupied MOs, respectively.

【参考文献】

- [1] 例えば、J. Le *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **119**, 016801 (2017) など。 [2] F. Buchner *et al.* *ACS Nano* **7**, 7773 (2013). [3] K. Motobayashi *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3110 (2013). [4] T. Inagaki *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* submitted for publication.

電子状態に基づくマテリアルズ・インフォマティクスによる 色純度に優れた発光材料の探索

¹お茶大・院人間文化創成科学, ²お茶大・基幹研究院, ³JST さきがけ
○寺島千絵子¹, 森寛敏^{2, 3}

Materials Informatics of compounds for Organic Light Emitting Diode with high-color purity

○Chieko Terashima¹, Hirotooshi Mori²

¹ Department of Chemistry & Biochemistry, Ochanomizu University, Tokyo, Japan

² Faculty of Core Research, Natural Science Division,
Ochanomizu University, Tokyo, Japan

³ Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs,
Japan Science and Technology, Japan

【Abstract】 Organic light emitting diode (OLED) is known to have advantages to make a display, e.g. thin structure, lightweight, fast response, and high contrast. Adachi *et al.* at Kyushu Univ., Japan, have introduced an idea to utilize thermally activated delayed fluorescence (TADF) for OLED [1]. Since TADF materials do not need any heavy metal, TADF materials have attracted many researchers' interest. However, TADF materials has been considered not to suitable for developing OLED display because of its low-color purity. The object of our study is to search a new class of TADF-OLED materials with high-color purity. Recently, Hatakeyama *et al.* reported a novel design of TADF-OLED with high-color purity using doubly resonance electronic structure [2]. In this poster, we will introduce a strategy for finding doubly resonance TADF-OLED molecules by Materials Informatics.

【序】有機 EL デバイスの発光特性の改良において、発光層における内部量子効率を向上することは重要課題である。発光層に用いる材料分子として、電気励起により生成される励起子のうち、75% を占める T₁ 励起子を、重元素を用いずに発光エネルギーとして取り出せる熱活性遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)

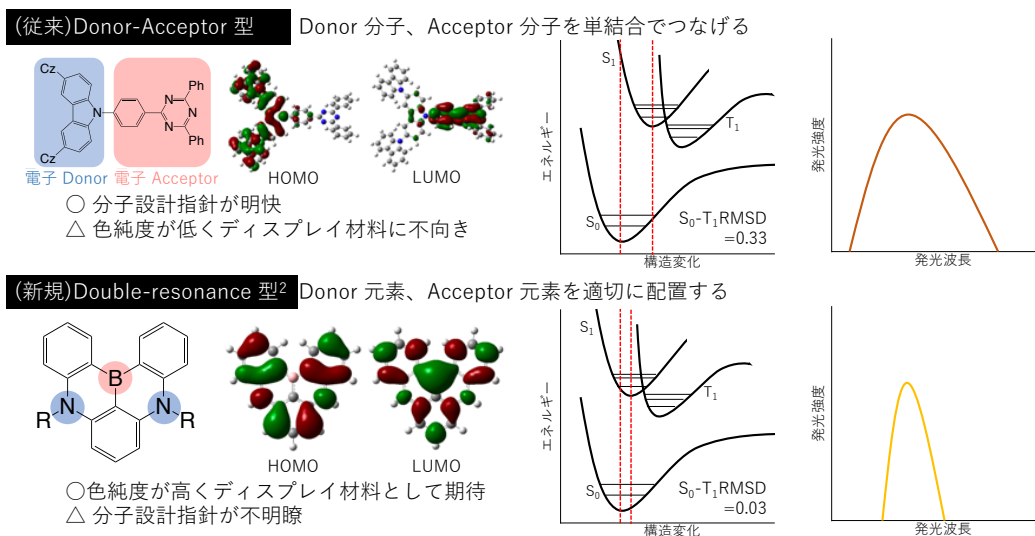


Fig. 1. Donor-Acceptor and double resonance type TADF materials and their properties.

を起こす分子が注目されている。TADF を起こすには S_1 - T_1 エネルギー差を縮めるため、HOMO/LUMO を分離する分子設計が必須である。これまで多く報告されてきた TADF 分子は、電子 Donor 分子と電子 Acceptor 分子を単結合でつなぐ設計指針 (Donor-Acceptor 型) で見出されてきた。この分子設計では、電子励起に伴う構造変化が大きくなることが知られている。構造変化が大きいと発光波長が幅広となり、色純度の低い発光となる。そのため、Donor-Acceptor 型の TADF 分子ではディスプレイ材料に不向きとされている。その背景下、2016 年に畠山らは Donor 元素、Acceptor 元素となるホウ素 (B)、窒素 (N) 元素を適切に置換した Double-resonance 型環状化合物 DABNA が、色純度の高い TADF 型発光を起こすことを報告した [2]。本研究ではこの報告を参考に、色純度の高い TADF 型発光を起こす分子のスクリーニングを行った。今回は、簡単な 2 環骨格を持つ分子の発光特性の検討、及びより多環な分子のスクリーニングに向けた機械学習について報告する。

【方法】 図 2 に一例を示したような、5, 6, 7 員環を組み合わせた 4 種類の代表的な 2 環骨格から発生させた分子群 29277 個、および 4 種類の代表的な 3 環骨格から発生させた分子群 2122762 個について検討した。まず、B3LYP, CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルの量子化学計算で Cs 対称性の縛りをかけ、 S_0 状態の構造最適化を行った。この時、虚数振動の見られなかった、つまりは平面構造が安定であった分子を π 共役系分子とみなし、同レベルでの T_1 状態の構造最適化、および得られた T_1 安定構造における TD-B3LYP, TD-CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルでの S_1 状態の一点エネルギー計算を行った。続いて、その分子が平面構造であるか否かを予測する識別器を作成した。識別器の作成には決定木、support vector machine (SVM) の二種の手法を採用した。特徴量には元素の分布関数を用いた。

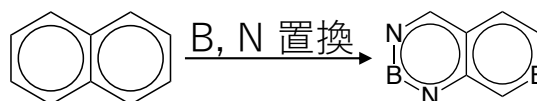


Fig. 2. Example of candidate structures

【結果・考察】 先行研究で報告された DABNA 分子は π 共役系である平面構造の分子であった。また、平面構造を保つ環骨格を持つ分子は電子励起に伴う構造変化が小さく、色純度の高い発光が期待できることを確認している。そこで、ここでは分子が平面構造かの検討の結果について報告

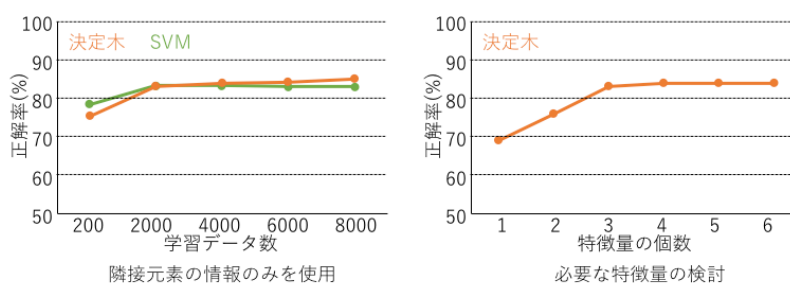


Fig. 3. Dependency of accuracy to the number of data learned (left) and descriptor (right)

する。元素分布の内、隣接元素の情報を特徴量として用いた識別器、また、特徴量の必要範囲を検証した。その結果、用いていた 6 つの特徴量のうち、重要なものから NN, BB, CB 結合に関する 3 つの特徴量のみで十分正解率が収束していることが分かった。発表では、TADF 発光に関わる S_1 - T_1 エネルギー差の予測についても報告する。

【参考文献】

[1] H. Uoyama *et al.* *Nature* 492, 2012, 234-240. [2] T. Hatakeyama *et al.* *Adv. Mater.* 28, 2016, 2777-2781.

【謝辞】

本研究は、TSUBAME 若手・女性利用者支援制度の支援を受けて推進いたしました。ここに感謝いたします。

Ag_nおよびCu_nクラスター(n = 2, 5, 7, 38)による NO解離吸着とNO二量化反応に関する理論研究

¹京大ESICB, ²京大FIFC, ³分子研

○高木望¹, 中垣雅之², 石村和也³, 福田良一¹, 江原正博^{1,3}, 榊茂好^{1,2}

Theoretical study of dissociative adsorption and dimerization of NO on Ag_n and Cu_n clusters (n = 2, 5, 7, 38).

○Nozomi Takagi¹, Masayuki Nakagaki², Kazuya Ishimura³, Ryoichi Fukuda¹,
Masahiro Ehara^{1,3}, Shigeyoshi Sakaki^{1,2}

¹ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

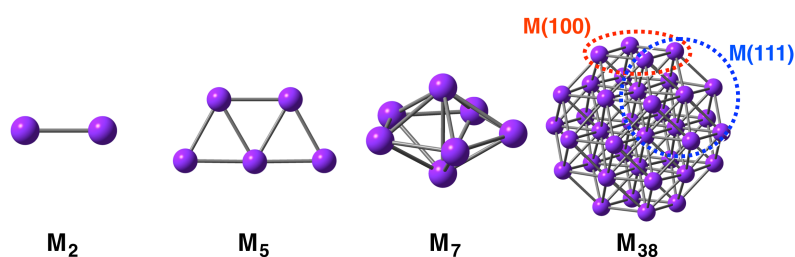
² Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

³ Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 It is experimentally reported that NO dimer is formed on coin metals such as Ag and Cu but dissociative NO adsorption occurs on Rh and Ru interestingly. In this work, we investigated NO dimerization on Ag_n and Cu_n (n = 2, 5, 7, and 38) clusters by CASSCF, MRMP2 MP2-MP4, CCSD(T), and DFT with various functionals. Though many DFT functionals including standard B3LYP underestimate the activation barrier (E_a), ω B97X presents similar activation barrier to CCSD(T). CASSCF natural orbital analysis clearly shows that charge transfer occurs from the metal frontier orbital to the bonding couple of the NO π^* MOs. The size effect of metal clusters on NO dimerization is also investigated. The E_a decreases in the order Ag₂ >> Ag₃₈ ~ Ag₇ ~ Ag₅, which is explained by the frontier orbital energy of these clusters.

【序】 ロジウムを用いた不均一触媒上における NO 還元反応の重要な素過程は N-O 結合の切断であり、NO の解離吸着を経て進行していると考えられている。一方、銀や銅などでは、NO の解離吸着は起こらず、NO の二量化反応が進行することが報告されている[1]。このような NO 解離吸着や NO 二量化は、活性分子と金属微粒子の相互作用に起因するものであり、理論計算による反応過程の電子論的解明は分子科学的に興味深く、その知見は新規な触媒な開発研究のためにも重要である。特に、気相中の NO 二量体は小さな結合エネルギー($D_0 = 2$ kcal/mol) [2]と多参照性の電子配置[3]をもつことが知られており、金属微粒子上の NO 二量体と気相中のそれとの相違は電子構造の点からも興味深い。本研究では、Ag および Cu クラスター上の NO 解離吸着と NO 二量化反応について、エネルギー変化、電子的過程、クラスターのサイズ効果に着目して検討をおこなった。

【計算方法】 理論計算は、DFT(B3LYP)法で最適化した構造を用い、CASSCF, MRMP2, MP2-MP4, CCSD(T)法、および種々のDFT汎関数でNO二量化のエネルギー変化と電子構造を検討し



Scheme 1. Schematic representation of investigated metal clusters

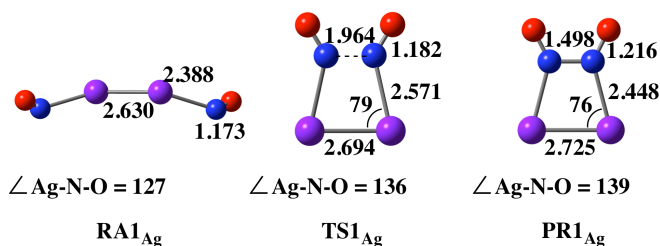


Figure 1. Geometry changes in NO dimerization by Ag_2 cluster.

た。基底関数は Ag, Cu 原子には Stuttgart (SDD)基底を、N, O 原子には cc-pVTZ 基底を用いた。計算プログラムには、*GAMESS*, *Gaussian09* および *SMASH* を使用した。

【結果・考察】 Ag_2 での NO 二量化反応は、反応物(RA1_{Ag})から、生成物寄りの遷移状態(TS1_{Ag})を経て、生成物(PR1_{Ag})を与える (Figure 1)。活性化障壁、反応熱ともに MP2 から MP4, CCSD(T)になるに従って収束する傾向を示し、気相中の NO 二量体と異なり、単参照の波動関数で記述できることを示唆している。CASSCF 計算による自然軌道の解析から、Ag の 5s 軌道からなる Ag-Ag σ 結合 $\phi_{\text{s(Ag-Ag)}}$ から 2 つの N-O の π^* 軌道からなる N-N 結合性軌道 $\phi_{\text{b}(\pi^*-\pi^*)_{\text{in}}}$ へ電荷移動(CT)が occurring ことが示された (Figure 2)。この CT により、 $\phi_{\text{b}(\pi^*-\pi^*)_{\text{in}}}$ が安定化、反結合性軌道である $\phi_{\text{a}(\pi^*-\pi^*)}$ が不安定化されるため、 Ag_2 上の NO 二量体では多参照性がなくなると理解できる。種々の DFT 汎関数で NO 二量化のエネルギー変化を検討したところ、汎関数に対する依存性が大きかった。ほとんどの汎関数は活性障壁を過小評価するが、特に GGA 型汎関数で過少評価が大きい。Long-Range-Corrected 汎関数では活性障壁が大きくなるが、 ωB97X 汎関数は CCSD(T)に近い結果が示された (Table 1)。これは、二量化過程において、金属からの NO への大きな CT 性が重要であるためと考えられる。 ωB97X 法を用いた M_5 , M_7 , M_{38} クラスタ上での NO 二量化反応の検討から、クラスタサイズが大きくなると、二量化は発熱的に進行することが示された。クラスタのサイズ効果および NO の解離吸着に関する詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] N. Takagi, K. Ishimura, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Sakaki, *submitted*.
- [2] Wade, E. A., Cline, J. I., K. Lorenz, T., Hayden, C., Chandler, D. W. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4755.
- [3] Taguchi, T., Mochizuki, Y., Ishikawa, T., Tanaka, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*.

Table 1. Energy changes (in kcal/mol) in NO dimerization on Ag_2 cluster.

	PA1_{Ag}	TS1_{Ag}	PR1_{Ag}
MP2	0.0	+10.2	-8.0
MP3	0.0	+16.3	-1.4
MP4(D)	0.0	+17.7	0.0
MP4(SD)	0.0	+19.8	+3.8
MP4(SDQ)	0.0	+23.3	+6.6
MP4(SDTQ)	0.0	+21.0	+2.3
CASSCF(16e,14o)	0.0	+26.1	+27.0
MRMP2(16e,14o)	0.0	+27.8	+2.8
CCSD(T)	0.0	+20.5	+4.6
B3LYP	0.0	+12.5	+8.3
B3LYP-D3	0.0	+10.4	+6.6
B3PW91	0.0	+11.7	+4.3
PBE1PBE	0.0	+12.3	+2.6
TPSSh	0.0	+9.8	+5.7
M06	0.0	+9.1	+2.6
LC-BLYP	0.0	+32.1	+3.4
ωB97X	0.0	+20.3	+7.1
ωB97XD	0.0	+16.3	+5.2
BLYP	0.0	+6.4	+9.8
PW91PW91	0.0	+4.2	+3.2
PBEPBE	0.0	+4.2	+3.1
TPSSTPSS	0.0	+6.7	+6.1
M06L	0.0	+4.0	+2.4

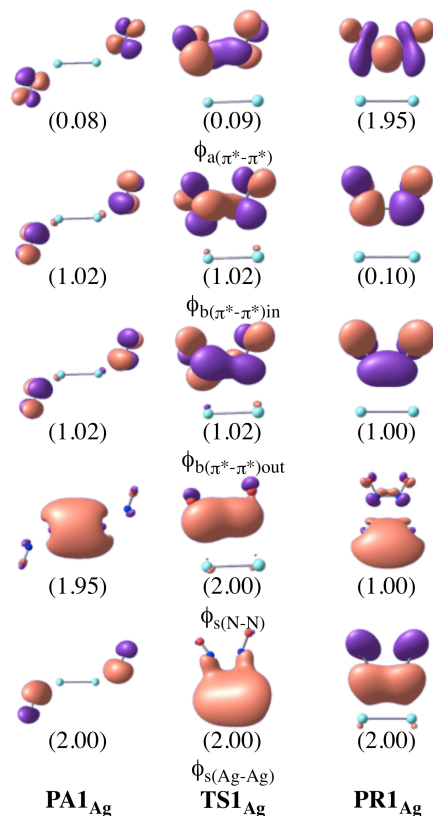


Figure 2. Change in several important natural orbitals by CASSCF calculation.

^{a)} Occupation number is in parenthesis.

太陽電池設計に向けた非断熱分子動力学シミュレーションの実装

¹理化学研究所計算科学研究センター

○嶺澤範行¹, 中嶋隆人¹

Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation toward Understanding of the Mechanisms of Photovoltaic Solar Cells

○Noriyuki Minezawa¹, Takahito Nakajima¹

¹RIKEN Center for Computational Science, Japan

【Abstract】 Organic photovoltaic solar cells (OPV) are environmentally friendly energy materials which can convert the abundant solar energy to electric energy. The photogenerated electron-hole pair, so-called exciton, plays an essential role in determining the power conversion efficiency of OPV materials. The exciton dynamics such as diffusion, migration, and recombination, however, remains unclear. Thus, it is highly desirable to observe directly the microscopic dynamics occurred on the interface between the donor and acceptor molecules. It is necessary to take explicitly into accounts the interaction between the exciton and surrounding molecules because the charge separation depends critically on the surrounding media. Thus, we develop the Tully's fewest switch surface hopping simulation in the framework of quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) approach. We implement the energy and analytic energy gradient at the linear-response time-dependent density functional/MM level of theory to the program package NTChem and exemplify the nonadiabatic simulation for the candidate donor molecule of OPV.

【序】 太陽電池は、ほぼ無限に存在する太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる有用な分子装置である。なかでも有機薄膜太陽電池は、材料の多様性や加工の容易さから将来が有望視されている。変換効率を左右するのは、光吸収にともない生成する励起子の電荷分離過程である。本研究の目標はコンピューターシミュレーションの手法をもちいて、(1) 励起子の生成・消滅のダイナミクスを解析し、(2) 変換効率を高める因子を特定し、(3) 太陽電池の理論設計 (太陽電池シミュレータ) を実現することである。

その第一歩として、太陽電池の基本的な反応機構を解明することを目指す。特に光吸収により生成した励起子のダイナミクスに注目する。励起子の拡散やドナー・アクセプター界面における電子移動、あるいはその緩和過程が問題となる。また、励起子の再結合は変換効率を下げる要因となりうる。電荷分離状態は、ホール (正電荷) と電子 (負電荷) が無限遠に離れるため、周囲の分子との (静電) 相互作用が重要となってくる。

昨年度、我々は時間依存密度汎関数法 (TDDFT) にもとづく非断熱分子動力学シミュレーションを実装した。本研究では、その拡張として分子力場 (MM) との統合を目指す。特に、TDDFT/MM 法による非断熱分子動力学シミュレーションを実現する。

【方法】まず、分子力場のパラメータとしてプログラムパッケージ TINKER[1]を採用した。電子状態計算プログラム NTCChem[2]に実装されている TDDFT 法のエネルギーおよび解析的なエネルギー微分を計算するルーチンと TINKER を結合した。非断熱遷移をとりあつかうアルゴリズムとして、Tully の Surface Hopping 法[2]を採用した。

【結果・考察】計算例として、色素増感型太陽電池でよく用いられているクマリン分子を示す。非置換クマリンには、分子環が開く反応経路上に円錐交差が存在し、蛍光を発しない無輻射遷移の緩和過程として示唆されている[4]。テスト計算として水 300 分子に水和させたクマリン分子のシミュレーションをおこなった。結果を Fig. 1 に示す。過去の孤立したクマリン分子の計算と同様に、エーテル結合の解離が見られる。クマリン分子のカルボニル酸素原子と水分子の水素原子間で水素結合が存在し、シミュレーションの時間内では少なくともひとつは結合が維持されている。

今後の課題として、太陽電池の候補分子について実際にシミュレーションを行い、実用上の課題および計算手法の展開を検討していきたい。

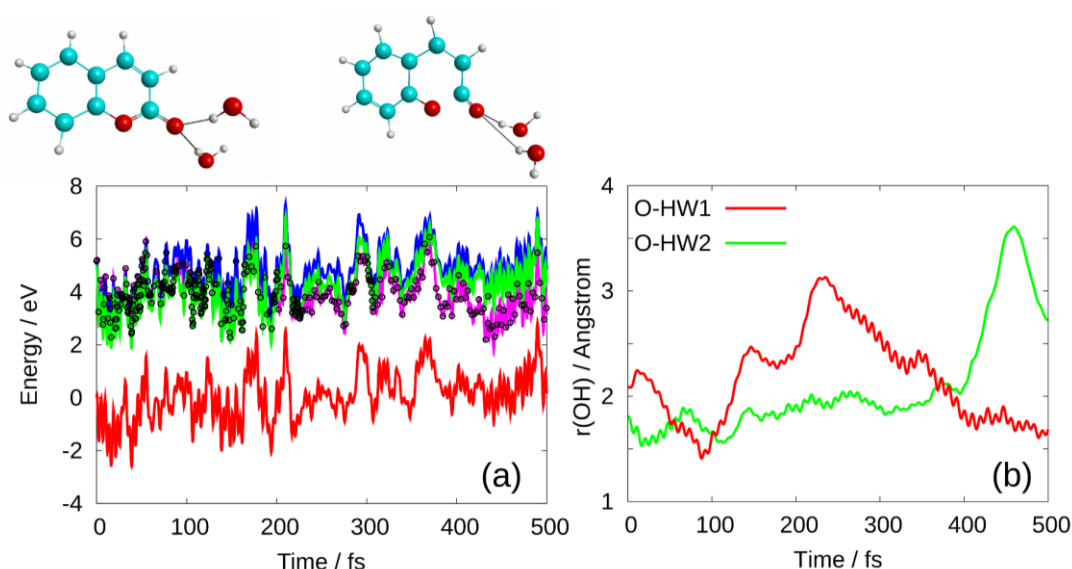


Fig. 1. Representative trajectory of hydrated coumarin: (a) energy profile and (b) bond lengths between carbonyl oxygen and water hydrogen atoms.

【謝辞】本研究は、文部科学省ポスト「京」重点課題5「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」の一環として実施し、結果の一部は理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである（課題番号：hp180216）。

【参考文献】

- [1] J. A. Rackers, M. L. Laury, C. Lu, Z. Wang, L. Lagardère, J.-P. Piquemal, P. Ren, J. W. Ponder, TINKER 8: A Modular Software Package for Molecular Design and Simulation. 2018.
- [2] T. Nakajima *et al.*, Int. J. Quantum. Chem. **115**, 349 (2015).
- [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [4] Y. Gan *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 12094 (2017).

負圧領域の氷の相図

¹岡山大院, ²岡山大基礎研

○松井貴宏¹, 平田雅典¹, 矢ヶ崎琢磨², 松本正和², 田中秀樹²

Phase diagram of ice under negative pressure

○Takahiro Matsui¹, Masanori Hirata¹, Takuma Yagasaki², Masakazu Matsumoto²,
Hideki Tanaka²

¹ Graduate School of Natural Science, Okayama University, Japan

² RIIS, Okayama University, Japan

【Abstract】

Recently, the thermodynamic stability of extremely low-density ice phases was investigated by Huang et al, using molecular simulations. They found two ice phases stable at deeply negative pressures. Due to the pV term in the Gibbs energy, a sparse ice phase is more stable than a denser ice phase under negative pressure. Therefore, if we find an ice structure which is less dense than the previously reported two low density ices, it can be the most stable ice at deeply negative pressure. We adopt zeolite structures as templates of low-density ices and evaluate the stability of them using MD simulations, and find a zeolite ice structure can occupy a wide area of the phase diagram in the deeply negative pressure region. We also find even lower density ices by appropriate geometric manipulation to zeolite ices. These structures, called aeroice, are more stable than zeolite ices in the deeply negative pressure region. We determine phase the diagram of ice containing these structures.

【序】

最近、Huangらにより分子シミュレーションを用いて圧力が負の状況下での氷の相図が報告された¹。彼らは新しい2つの構造を発見し、深い負圧下で最も安定な構造であると示した。しかしながら、この研究はあらゆる可能な構造を考慮したものではなく、さらに安定な構造が存在する可能性がある。本研究では分子動力学シミュレーションにより、新しい構造がないかを調べ、新たな相図を作成する。

【方法】

ギブスエネルギーの圧力項のために、深い負圧下では密度の低い構造がより安定となる。本研究では、密度の低いゼオライトとSpace Fullereneの構造をもとに氷の構造を作った。ゼオライトのネットワーク構造は水と同じ四面体構造なので、Si原子を酸素原子に置き換え、適切に水素原子を配置することで新しい水の結晶構造の候補とすることが可能である。これらの構造の熱力学量を分子動力学シミュレーションを用いて調べた。さらに、相図を作成するため、調査した中で密度の低い安定な構造について、自由エネルギーを基準振動解析により計算した。

【結果・考察】

図 1 は今回評価した構造のポテンシャルエネルギーとモル体積の関係である³。図から、ゼオライトの ITT 構造の氷が Huang らが安定としていた FAU や RHO 構造のいずれの氷よりも密度が低いことがわかり¹、深い負圧下での氷の相図の領域を占めることがわかった。それでは、この ITT 構造よりも密度の低い氷は存在するのだろうか。ゼオライトの FAU, RHO, ITT 構造には、多面体が角柱によって連結されていて、大きな穴を持つという特徴がある。このような角柱の氷構造は機械的に安定であり、またカーボンナノチューブ中ならば熱力学的にも安定で²、実験的に生成することも可能である。ゼオライト構造の角柱部分を延長することによって任意に密度を低くすることが可能である。このような構造を我々はエアロアイスと名付ける。図 2、3 に自由エネルギー計算から求められた、負圧領域での氷の相図を示す。図 2 は、比較的安定なゼオライト氷と氷 1h の相図であり、ITT 構造が以前安定とされていた構造よりもさらに安定だということがわかる。図 3 はエアロアイスも考慮した相図であり、ゼオライトの構造が出現しない結果となった。エアロアイスはエントロピーの寄与を無視できる極低温では、他の結晶構造に比べて圧倒的に自由エネルギー的に有利であり、負圧での準安定相の中で最も安定の構造となる。負圧下でのエアロアイスは、他の構造より調和近似のもとで熱力学的に安定であることはわかったが、非調和性が大きくなる高温領域での安定性については、まだ明らかではない。今後は、MD シミュレーションによりエアロアイスの機械的安定性を調査する。

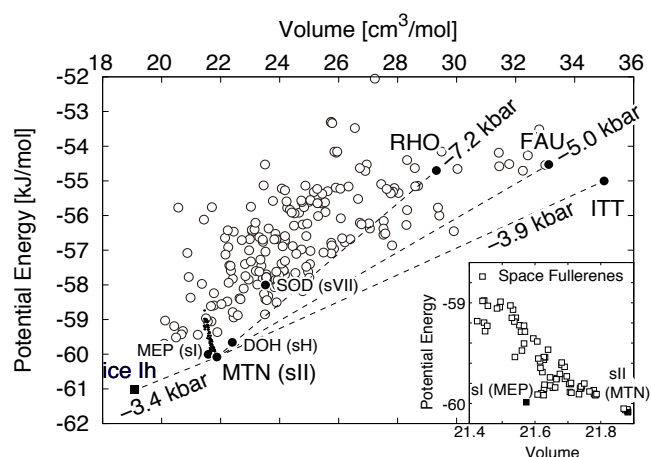


Fig 1. Potential Energy against molar Volume of Zeolite ice Structure

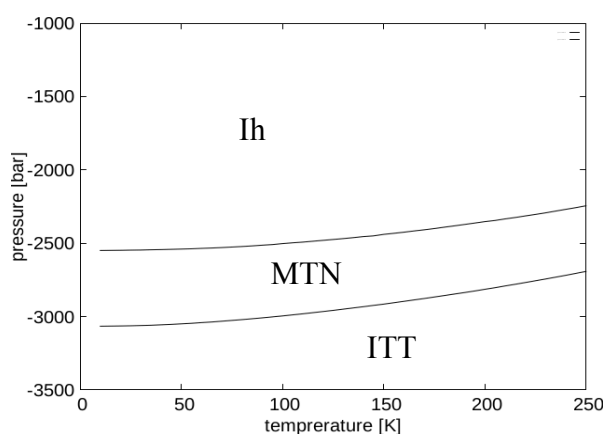


Fig 2. Phase diagram of ices under negative pressure.

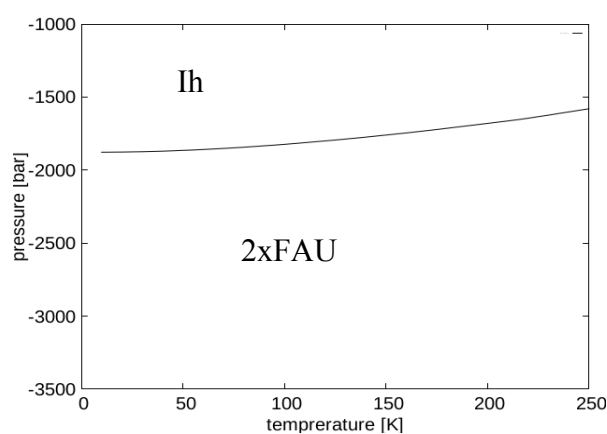


Fig 3. Phase diagram of ices under negative pressure considering an aroice phases, 2xFAU.

【参考文献】

- [1] Y.Huang, C. Zhu, L. Wang, J. Zhao, and X.C. Zeng, Chem. Phys. Lett. **671**, 186 (2017)
- [2] K. Koga, H. Tanaka, X. C. Zeng. Nature. **408**. 564-567 (2000)
- [3] T. Matsui, M. Hirata, H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki. J Chem. Phys. **147**. 091101 (2017)

一電子励起演算子を用いた低コストな多配置多状態SCF

神戸大院システム情報

○土持崇嗣

Low-scaling multi-configuration/multi-state SCF via single excitation operators

○Takashi Tsuchimochi

Graduate School of System Informatics, Kobe University, Japan

【Abstract】 Simple low-scaling methods are developed to treat multi-configuration wave functions based solely on single excitation operators. In the regular configuration interaction singles (CIS), a Hartree-Fock (HF) wave function is the natural choice for singly excited states. However, due to the Brillouin theorem, the CIS space cannot mix with the reference HF state, and hence neither of the ground and excited states is optimal. Here, we consider a more general approach: we propose to construct the CIS space from a completely arbitrary Slater determinant, and allow full optimization of the variational space with respect to the target state(s). This permits us to obtain a lower-energy ground state described as a multi-configuration wave function, along with excited states of interest.

【緒言】 電子状態理論におけるデファクトスタンダードである Moller-Plesset 摂動論や Coupled-cluster 法などは単体のスレーター行列式で表される Hartree-Fock (HF) 波動関数を出発点としている。このような単配置に根ざした理論は一般的な閉殻系分子に対して非常に大きな成功を収めてきた。しかしながら単配置理論は開殻系分子など複数の行列式が重要となる多配置 (MC) 問題には適用が困難である。また、多くは State-Specific な単状態理論でもあるため、擬縮退系に対しては取扱が難しい。多配置・多状態を包括的に取り込む方法として、活性空間内で完全対角化を行う CASSCF 法が一般的に用いられるが、活性空間の取扱はもちろん、軌道最適化における分子積分変換によって計算コストが HF と比較して飛躍的に上昇する。そこで本研究では一電子励起演算子のみに基づいた、低コスト多配置多状態 SCF の可能性を探る。

【理論】 最も簡便な励起状態計算法である Configuration Interaction Singles (CIS) では HF 行列式 $|\Phi_0\rangle$ からの一電子の仮想軌道への置換を取った $|\Phi_i^a\rangle$ を CI 基底として用い波動関数を展開する。このとき Brillouin の定理から、 $|\Phi\rangle$ は $|\Phi_i^a\rangle$ と Hamiltonian を通して直交であり、CIS 波動関数には含まれない。しかしながら、軌道の最適化を考慮した一般的な optimized-CIS (oCIS) の ansatz は $|\Psi\rangle = e^{\kappa} \sum_{\mu \in 0, ai} c_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle$ となり $|\Phi_0\rangle$ を露わに含むため、その基底エネルギーは常に HF よりも低くなることが保証される (多配置)。また、CIS では二電子励起状態の記述ができない上、一電子励起状態に対しても State-Specific であり励起エネルギーを過大評価しやすいが、一方 oCIS では基底状態並びにいくつかの一電子・二電子励起状態が Hamiltonian を通して相互作用するため、これらを同時に求めることが可能であると期待できる (多状態)。なお、関連した手法として、CIS の Hamiltonian を異なるスピン磁気量子数 M_s の空間で対角化する Spin-Flip (SF) CIS があるが、SFCIS では M_{s+1} の参照 HF 行列式のどの軌道に不対電子を占有させるかに任意性が現れる [1]。しかしながら oSFCIS では同様に軌道・CI 係数の同時

最適化を行うことにより、この任意性を取り除くことができると考えられる。

最後に、本手法では多くの場合スピンの対称性を破ることが予想される。そこで $|\Psi\rangle$ にスピン射影演算子をかかけた spin-extended CIS (ECIS) 及び SFECIS (SFECIS) を用いた[2]。これによる計算コストの増加は線形であり、またいずれも一電子近似であるため、計算スケーリングは N を系のサイズとしたとき $O(N^4)$ を保つ。

【結果】 本手法を HF 分子のエネルギー曲線に対して適用した結果を Fig. 1 に示す。軌道最適化及びスピン射影を行うことにより、より多くの相関エネルギーが得られることが分かる。また、通常のスピン射影 HF (SUHF) と比較し、oSFCIS と oECIS ではエネルギーが大きく改善した。特に oECIS は全ての一電子励起配置を取り込むことにより、CASSCF(6e, 8o)と同程度の動的相関を低コストで得ることに成功した。

一重項-三重項分裂エネルギーの計算を NH, OH⁺, O₂, NF 分子に対して行った (Table 1)。各スピン状態を State-Specific に求めた場合、厳密解からの平均絶対誤差 (MAE) は SUHF で 12.8 kcal/mol であるのに対し、oECIS 及び oSFECIS では誤差が半減した。さらに各スピン状態の軌道を同時に最適化した場合 (State-Average), 全ての手法において結果の改善が見られた。

最後に、CH⁺分子の ¹Π, ¹Δ, ¹Σ⁺ に対する励起エネルギーの計算結果を Table 2 にまとめる。HF から出発する CIS では二電子励起状態である ¹Δ は得られない上、¹Σ⁺ については励起エネルギーを大きく過大評価している。通常 ECIS も同様の過大評価が見られるが、これは軌道が基底状態に対してのみ最適であるためである。そこで基底状態と励起状態の State-Average 計算を行うことにより軌道のバイアスを平均化した oECIS では、励起エネルギーが大きく改善され、CIS や ECIS よりも妥当な結果が得られた。以上の結果から、一電子近似の枠組みの中で本手法の基底・励起状態への有効性が確認された。

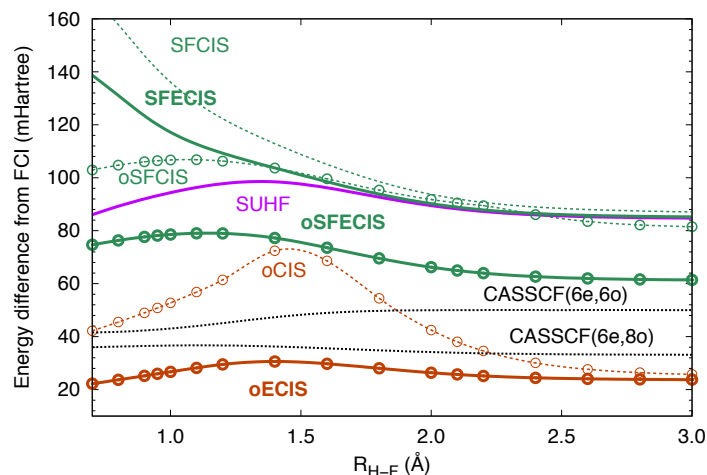


Fig. 1. HF potential curves computed with several methods.

Table 1. Singlet-Triplet gap errors from the FCI values (kcal/mol) for representative open-shell molecules.

	State-Specific			State-Average		
	SUHF	oECIS	oSFECIS	SUHF	oECIS	oSFECIS
MAE	12.8	6.3	5.9	5.2	2.6	4.2

Table 2. Single and double excitation energies of CH⁺ from X ¹Σ⁺ (eV).

State	CIS	ECIS	SFECIS	oECIS	oSFECIS	FCI
¹ Π	2.93	3.19	3.11	2.88	2.56	3.23
¹ Δ	–	13.26	6.64	6.88	6.85	6.96
¹ Σ ⁺	13.75	12.2	7.65	7.54	7.75	8.55

【参考文献】

[1] A. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 375-384 (2001).

[2] T. Tsuchimochi and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **142**, 124103 (2015); *ibid.* **143**, 144114 (2015).

機械学習による電子密度最適化のための 運動ポテンシャル汎関数の開発

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³JSTさきがけ, ⁴京大ESICB
○影山 椋¹, 清野 淳司^{2,3}, 藤波 美起登¹, 五十幡 康弘², 中井 浩巳^{1,2,4}

Development of machine-learned kinetic potential functional for density optimization

○Ryo Kageyama¹, Junji Seino^{2,3}, Mikito Fujinami¹, Yasuhiro Ikabata², Hiromi Nakai^{1,2,4}
¹ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan
² Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan
³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Japan
⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】

In the orbital-free density functional theory (OF-DFT), total energies of atoms and molecules are expressed as a functional of information related to the electron density. Recently, we have developed the semi-local machine-learned kinetic energy density functional (KEDF), which is constructed to reproduce the Kohn-Sham (KS) kinetic energy using the machine learning. The deviations from the KS kinetic energies in atoms and molecules are less than those of the conventional KEDF. In addition, we have showed that the functional can adequately represent the chemical bonding. In this presentation, we develop the kinetic potential (KP), which is a derivative of kinetic energy in terms of electron density, for self-consistent field calculations to obtain atomic and molecular electron densities. The accuracies in KP as well as the total energies with the converged densities will be discussed.

【序】

Orbital-free 密度汎関数理論 (OF-DFT) では、軌道を用いずに系の全エネルギーを電子密度に関する汎関数で表す。我々はこれまで運動エネルギー項に着目し、Kohn-Sham (KS-) DFT 計算で得た電子密度の情報と運動エネルギー密度の関係を機械学習 (ML) により結びつけることで、運動エネルギー密度汎関数 (KEDF) を構築する手法を開発した[1]。この手法は既存のすべての汎関数よりも小さな誤差で KS-DFT の運動エネルギーを再現し、化学結合も表現できることを示した[2]。これまでは KS-DFT 計算により与えられた電子密度の情報を用いてきたが、本研究では基底状態の電子密度を運動ポテンシャル (KP) を用いて自動的に決定する手法を開発した。

【OF-DFT における電子密度最適化】

OF-DFT では次の Euler-Lagrange 方程式に基づく非線形方程式を自己無撞着場 (SCF) 計算で解き、電子数一定の拘束条件の下で基底状態の電子密度を最適化する。

$$\left[\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi = \mu \varphi \quad (1)$$

ここで T は運動エネルギー、 ρ は電子密度であり、 $\delta T[\rho]/\delta \rho$ は KP を示す。 v_{eff} は有効ポテンシャル、 μ は化学ポテンシャルである。また φ は電子密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ であり、次のように Gauss 基底関数 χ で展開した。

$$\varphi = \sqrt{\rho} = \sqrt{N_{\text{ele}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{basis}}} C_i \chi_i \quad (2)$$

N_{ele} は電子数、 N_{basis} は基底関数の数である。この計算アルゴリズムは KS-DFT と類似しているため、GAMESS の KS-DFT における SCF アルゴリズムを拡張し実装した。

【ML-KP の構築】

式 (1) を解くためには ML により得られた運動エネルギーに対応する KP を用いる必要がある。本研究では運動エネルギー汎関数と同様に、次の KS 運動エネルギーに対する KP を参照値として、ML により KP を構築した[3]。

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}[\rho]}{\delta \rho} \approx \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \left(-\frac{1}{2} \varphi_i \Delta \varphi_i - \varepsilon_i \varphi_i^2 \right) / \rho + \varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

ε_i 、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ はそれぞれ i 番目の占有軌道および HOMO の軌道エネルギーを表す。また N_{orb} は占有軌道の数である。ML における記述子として、実空間を区切る微小体積 (グリッド点) 毎に、電子密度に対する 3 次までの勾配と近接核電荷からの Coulomb ポテンシャルを用い、目的変数である (3) との間の回帰を行った。KS-DFT の計算条件には SVWN/STO-2G を用いた。ML には隠れ層 2 層のニューラルネットワークを用いた。

【結果】

Be 原子における ML で構築した KP を Figure 1 に示す。ここで SCF 収束過程の様々な電子密度での運動エネルギーおよび KP を表現するため、基底関数の係数を様々に変化させて学習データを作成した。データ数は 66,273 である。比較として参照となる KS-DFT、従来の汎関数である Thomas-Fermi (TF)、von Weizsäcker (vW)、およびその混合である TF+1/5vW (TF5vW)、TF+1/9vW (TF9vW) の結果も示す。この結果、従来の汎関数による KP が KS と異なる挙動を示す一方で、ML は KS を再現することが確認された。He、Be に対して、これらの KP を用いた SCF 収束後における全エネルギーの、KS に対する誤差を Table 1 に示す。この結果、He で vW と KS の誤差が 0 となった。このことは単一軌道系で vW と KS が厳密に等価となる事実と矛盾せず、実装された最適化手法の妥当性を示唆している。また、ML は、Be で従来の汎関数よりも誤差が小さい結果を与えることが確認された。

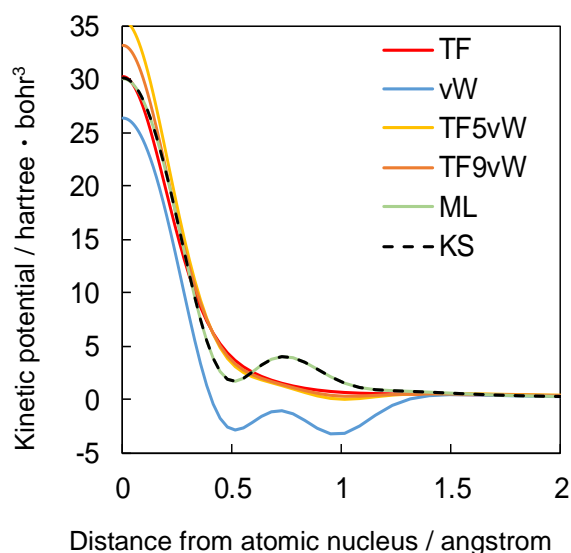


Fig. 1. The kinetic potential in Be atom.

Table 1. The deviations of OF-DFT from KS-DFT in total energy (in hartree) of He and Be atoms.

	TF	vW	TF5vW	TF9vW	ML	KS
He	-0.162381	0.000000	0.308574	0.111698	0.000651	(-2.676575)
Be	-1.170030	-1.510434	0.972643	0.086762	-0.014457	(-13.761901)

【参考文献】

- [1] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 241705 (2018).
- [2] 清野淳司, 影山暲, 藤波美起登, 五十幡康弘, 中井浩巳, 第21回理論化学討論会(岡崎), P28 (2018).
- [3] R. A. King and N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5049 (1964).

Free Complement法によるCH分子のポテンシャルカーブの計算

¹量子化学研究協会・研究所○黒川 悠索¹, 中嶋 浩之¹, 中辻 博¹Study on the potential energy curve of the CH molecule
by the Free Complement method○Yusaku I. Kurokawa¹, Hiroyuki Nakashima¹, Hiroshi Nakatsuji¹¹Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

【Abstract】 The purpose of our study is to develop the Free Complement (FC) method, which was proposed as a general method to solve the Schrödinger equation exactly. In this theory, the wave function is expressed as a linear combination of complement functions (cfs), and they are generated from any initial wave function. The initial wave function in this study is constructed based on the Chemistry Formula Theory (CFT) wave function, which was proposed by Nakatsuji recently. We have applied the FC-CFT-variational method to CH molecule. We could obtain accurate potential curves of CH molecule in the ground and excited states including the valence excited states and the Rydberg states. Now we are developing the FC-Variational method to be reliable, fast, and applicable to a larger molecule.

【緒言】 一般の原子・分子に対するシュレーディンガー方程式を正確に解くための理論として、Free Complement (自由完員関数)法が中辻によって提案されている[1-4]。本理論は、まず任意の初期関数 ψ_0 からFC理論に基づいて完員関数系 $\{\phi_i\}$ を生成する。得られた完員関数の線形結合をとり、FC波動関数 ψ_n を得る。この時、初期関数 ψ_0 は任意に選んでも良いが、本研究では最近中辻によって提案されたChemistry Formula Theory (CFT)を基に波動関数を構築した。線形結合係数とエネルギーEの決定方法としては変分法 (Variational法) [1-3]とサンプリング法(FC-LSE) [3-6]の二つが提案されているが、本研究では変分法を用いた。本方法をFC-CFT-V法と呼ぶ。

【方法と結果】 本研究ではFC-CFT-V法をCH分子に適用した。以前の発表[7]では基底状態及びvalence励起状態を対象としたが、本発表ではRydberg励起状態も対象とした。C原子は基底状態は³P(s^2p^2)状態であり、励起状態は(エネルギーの低い順に)¹D(s^2p^2), ¹S(s^2p^2), ⁵S(sp^3)状態があり、続いてRydberg状態の³P(2p3s), ¹P(2p3s)状態が知られている。CFT理論では、これらC原子の電子状態と水素原子の電子状態を掛け合わせあらゆるカップリングを考慮しCH分子の初期関数とする。すなわち

$$\phi_1 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_z h_s + h_s 2p_z) 2p_y], \quad \phi_2 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_y h_s + h_s 2p_y) 2p_x], \quad \phi_3 = \hat{A} [1s^2 2s^2 2p_x^2 h_s],$$

$$\phi_4 = \hat{A} [1s^2 (2s 2p_x + 2p_x 2s) (2p_y h_s + h_s 2p_y) 2p_z], \quad \phi_5 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (3s h_s + h_s 3s) 2p_x]$$

などが初期関数に含まれる配置である。これにより、ポテンシャルカーブは基底・励起状態とも正しく解離することが保障される。しかしこれでは結合領域の記述が不十分であるため、さらにイオン項も含めた。水素原子の励起状態(2s, 2p)は基底状態に比べエネルギー的に十分高いため本研究では含めていない。

このCFT波動関数を初期関数とし、order=2で得られたポテンシャルカーブをFigに示す。なお本研究では、積分困難な完員関数は除き、積分可能な完員関数のみを用いて変分計算した。以前の結果[7]に比べ、Rydberg状態を初期関数に含めた事により、 $F^2\Pi$ 及び $G^2\Sigma^+$ のカーブが改善され正しく分離した。Tableにvalence状態のポテンシャルカーブから得られた分光定数を示す。実験値と比べ、解離エネルギーは過小評価し、平衡核間距離は過大評価する傾向が基底・励起状態ともに見られた。CFT波動関数を解析すると、 $R=5.0\text{bohr}$ において $F^2\Pi$ 状態のメイン配置は

$$A[1s^2 2s^2 (3sh_s + h_s 3s) 2p_x]$$

であった。このことから、この状態はC原子のRydberg電子(3s)とH原子の1s電子が結合を作りそれによりbindingしていることが明らかとなった。その他の解析結果などは当日発表する。

【参考文献】 [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1480 (2012). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [7] 第21回理論化学討論会(岡崎)2L06 黒川, 中嶋, 中辻[8] A. Kalamos, A. Mavridis, and A. Metropoulos, *JCP*, **111**, 9536 (1999)

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構計算科学研究センターの利用により得られたものです。深く感謝いたします。

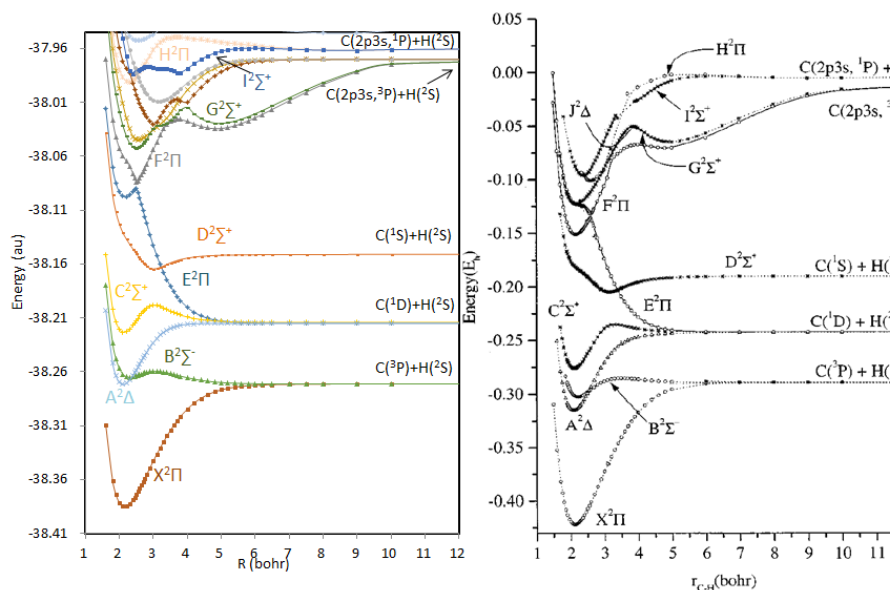


Fig. Potential energy curves of CH molecule in the ground and excited states in the doublet spin state by the FC-variational method (left) and the MR-CISD method [8] (right)

Table Spectroscopic constants of CH molecule by the FC-CFT-V method at order =2.

	Excitation Energy T (eV)	Dissociation Energy D (eV)	Equilibrium Distance R (Å)	Harmonic frequency ω (cm ⁻¹)
$X^2\Pi$ state				
FC-CFT-V	0.0	3.081	1.145	2688.01
(Exptl.)	0.0	3.640	1.120	2860.75
$a^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	0.592	2.490	1.1118	2947.4
(Exptl.)	0.742	[2.723] ^a	[1.0977] ^b	
$A^2\Delta$ state				
FC-CFT-V	3.042	1.563	1.1220	2836.30
(Exptl.)	2.870	2.010	1.1031	2914.10
$B^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	3.221	-0.140	1.2258	1736.13
(Exptl.)	3.231	0.409	1.1640	2246.42
$C^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	4.373	0.246	1.1358	3087.3
(Exptl.)	3.943	0.940	1.1143	2840.2

a: []内は D_0 の値。 b: []内は R_0 の値

Free Complement - Chemical Formula Theoryによる金属間結合の研究

¹量子化学研究協会研究所
○中嶋浩之¹, 黒川悠索¹, 中辻博¹

**Study of the Metal-Metal Bonds
by the Free Complement - Chemistry Formula Theory**

○Hiroyuki Nakashima¹, Yusaku I. Kurokawa¹, Hiroshi Nakatsuji¹
¹Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

【Abstract】 Free Complement - Chemical Formula Theory (FC-CFT) was proposed for solving the Schrödinger equations of atoms and molecules by combining the exact FC theory with a theory that designs the wave function to have the structure of its chemical formula, which is referred to as CFT. In the present study, we applied the FC-CFT-V(variational) to several basic molecules and also the studies of metal-metal bond. In the application to C₂, the reliable potential energy curves for ground and many excited states were obtained. In the application to Cr₂, the characteristic shape of its ground-state potential energy curve was qualitatively reproduced. We will present more high-level calculations in the conference with the detailed analysis of metal-metal bond character.

【序・方法】 Free Complement - Chemical Formula Theory (FC-CFT) は、分子構造式や化学反応式に代表される Chemical Formula に基づき波動関数を構築する Chemical Formula Theory (CFT) [1]を出発に、シュレーディンガー方程式の一般的解法である Free Complement (FC) 理論[2]を適用し、化学者の理解と直感的予言をアシストしつつ正確な予言を導く理論として提案された[1]。CFT では、原子の基底・励起状態を含む atomic states から、原子自身と分子の波動関数を構成する。これを初期関数として FC 理論を適用することで、状態間の直交性とハミルトニアン直交性が満足され、基底・励起状態に対応する波動関数が同時に求まる。本研究では、積分困難な r_{ij} 項を除外し変分法(積分法)で解を求める FC-CFT-V(variational)法を用い、基礎的な分子の基底・励起状態とポテンシャルカーブの計算に応用した。

【結果・考察】 原子の基底・励起状態の準位は、Moore のテーブル(Atomic Energy Levels) [3] として詳細に与えられ、非常に有用である。例えば、C 原子の valence 状態は、35000 cm⁻¹ より低い位置に ³P(s^2p^2) (基底状態)と ¹D(s^2p^2), ¹S(s^2p^2)及び sp^3 配置の ⁵S(sp^3) が存在する。それより高い状態は、60000 cm⁻¹ 以上のギャップがある。そのため、C 原子の化学は、結合に寄与する free electron を持つ ³P(s^2p^2)と ⁵S(sp^3) が特に重要であることが示唆される。これらの atomic states から C₂ 分子の波動関数を構築し、FC-CFT-V($n=1$)により基底・励起状態のポテンシャルカーブを計算した(図 1(左))。重要な lower 4 states: X¹Σ_g⁺, A¹Π_u, B¹Δ_g, B¹Σ_g⁺は、文献(MCSCF + extrapolation)[4]とほぼ一致し、各状態間の関係も正しく求まった。また、図 1(右)に、基底状態の波動関数($n=0$)における各結合配置の amplitude をプロットした。解離極限は C 原子: ³P(s^2p^2)だが、結合位置では ³P(s^2p^2)から構成される 2 重結合配置の寄与は減少し、⁵S(sp^3)から構成される 4 重結合配置の寄与が大きい。しかし、前者も 0.4 程度の寄与があり、実際の結合描像は、4 重結合と 2 重結合の間であることを示している。一方、C₂ 分子の σ back bond が CH 結合に置き換わる C₂H₂ では、 sp^3 の寄与が dominant となった。

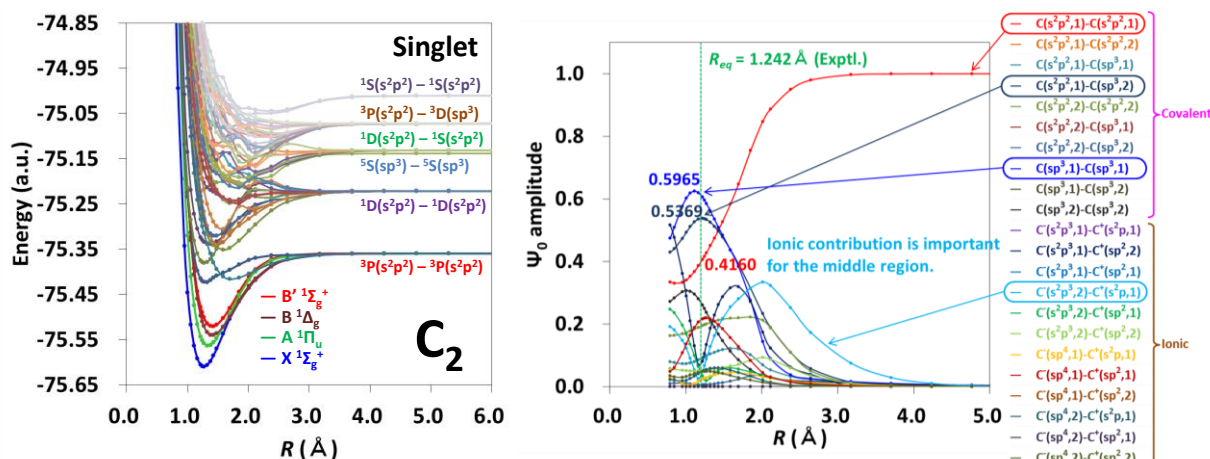


図 1. C_2 分子: 基底・励起状態のポテンシャルカーブ(左)と各結合配置の amplitude の解析(右)

次に、 Cr_2 分子とその金属間結合の研究に応用した。 Cr 原子は、 $^7S(3d^54s)$ (基底状態) と $^5S(3d^54s)$, $^5D(3d^44s^2)$ が $< 8000\text{ cm}^{-1}$ に存在するが、それより上は 20000 cm^{-1} 以上のギャップがある。そのため、まずこれらの 3 つの lower atomic states から Cr_2 分子の波動関数を構築した。 $^7S(3d^54s)$ から構成される 6 重結合配置と $^5S(3d^54s)$, $^5D(3d^44s^2)$ から構成される 4 重結合配置が作られるが、まずは基底状態を対称に、6 重結合配置を初期関数として、FC-CFT-V 法の簡単なテスト計算 ($n=1$ and $n=2$ only for singlet pair on active $3d, 4s$) を行った。図 2 に、基底状態 ($^1\Sigma_g^+$) の結合解離ポテンシャルカーブを示す。実験や DMRG 法等の文献結果[5]と比較すると、特徴的な形状のポテンシャルカーブが定性的に再現され、結合から解離極限 (Cr 原子: $^7S(3d^54s)$) までスムーズに描けている。しかし、現テスト計算では、平衡位置及び結合エネルギーはそれぞれ 1.91 \AA , 19.60 kcal/mol となり、実験値: 1.68 \AA , 35.97 kcal/mol と比べると、平衡位置は僅かに大きく結合エネルギーも過小評価している。現在、より高次の精密な計算を遂行しており、発表当日はより精密な結果と金属間結合の詳細な解析結果を示す予定である。

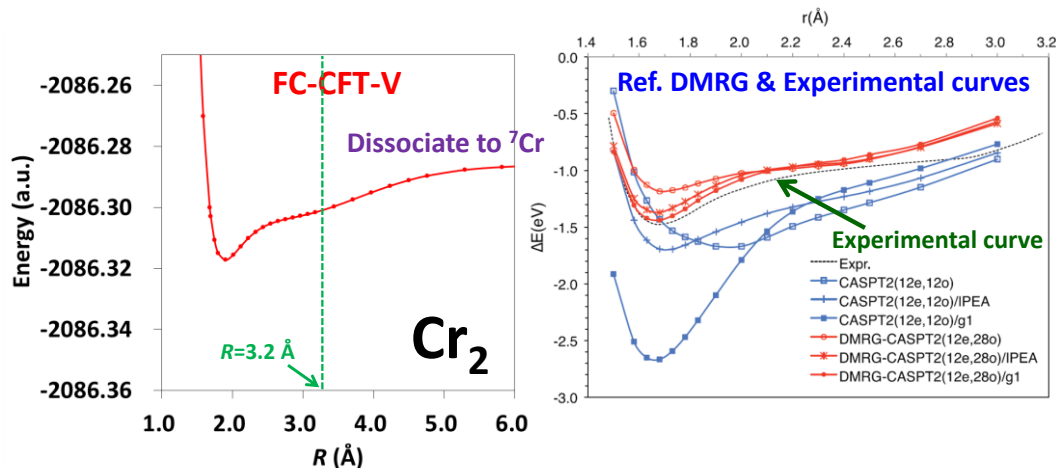


図 2. Cr_2 分子基底状態のポテンシャルカーブ: FC-CFT-V テスト計算と実験, DMRG 法等の比較

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

【参考文献】

- [1] 中辻 博, 第12回分子科学討論会(福岡), 2018. [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004). H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2012). [3] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", NSRDS-NBS 35, Vol. I-III (1971). [4] J. S. Boschen, D. Theis, K. Ruedenberg, and T. L. Windus, Theor. Chem. Acc. 133, 1425 (2014). [5] Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys. 135, 094104 (2011).

[2.2]パラシクロファンの低振動数モードのラマン強度における σ - π 相互作用の効果

¹電通大院情報理工, ²電通大情報理工, ³東北大院理
山北佳宏¹, ○山口慶吾², 大野公一³

σ - π interaction effects in the Raman intensity of low-frequency modes of [2.2]paracyclophane

Yoshihiro Yamakita¹, ○Keigo Yamaguchi², Koichi Ohno³

¹Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

²School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

³Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

[Abstract] [2.2]Paracyclophane (PCP) is the simplest cyclophane which possesses a structure of two benzene rings bridged by two alkyl chains. Non-totally symmetric modes of PCP in a low frequency region, out-of-plane bending mode (O, 155 cm⁻¹) and torsion mode (T, 69 cm⁻¹), display two to three times stronger Raman intensities than the breathing mode (B, 785 cm⁻¹). On the other hand, the totally-symmetric ring-ring mode (R, 231 cm⁻¹) shows significantly weak Raman intensity although the mode changes the distance between two benzene rings substantially. We studied the origin of the strong Raman activities of PCP. Raman intensities based on Placzek's polarizability theory were calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level. The polarizability derivatives of modes O, T were analyzed using the natural charge distribution in a finite electric field in comparison with those of modes B, R. The dominating polarizability derivative components were explained by the changes of intramolecular dipole moments.

[序] 一般にラマン強度は、分子の体積変化の大きい振動で強くなる傾向が知られている。ベンゼンではいわゆる呼吸振動が最も強いラマンバンドを与える。しかし、ベンゼン環2枚がアルキル鎖で架橋された[2.2]パラシクロファン(PCP)では、低波数領域のアルキルねじれ振動 T と環の面外回転振動 O が、呼吸振動 B に比べ 2~3 倍も強いラマン強度を示すことが分かった。つまり、PCP では環どうしの距離が大きく変わる全対称振動 (R, B) よりも、環の回転やアルキル鎖がねじれる非全対称振動 (O, T) でラマン強度が強くなる傾向がある。本研究では、PCP のモード T, O のラマン強度が非常に強い原因を、 σ - π 共役のような電子的相互作用[1]の観点から研究した。

[実験・計算] 室温にて Ar⁺ レーザー (514.5 nm, 60 mW) を励起光とし、ダブルモノクロメーターによってラマンスペクトルを測定した。分極率近似に基づいた基準振動と構造最適化は B3LYP/6-31++G(d,p) レベルで計算し、同レベルで

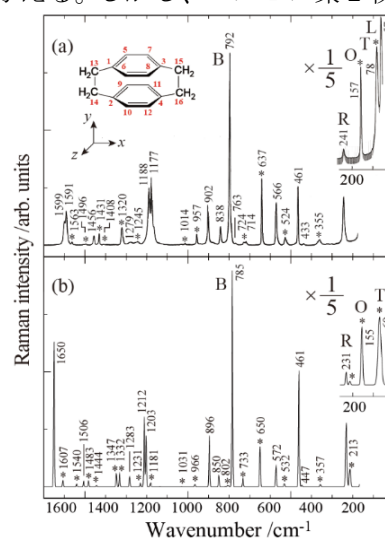


Fig. 1. Comparison between (a) observed and (b) calculated Raman spectra of PCP

ラマン強度を計算した。振動の振幅も考慮したうえで分極率微分から低波数領域でラマン強度が強くなる機構について考察した。体積変化を定量的に見積もるため、ファンデルワールス球による近似を用いた。

【結果・考察】 PCP のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。図中のモード B, R, O, T は、強いラマン強度に関連しており、Fig. 2 にその基準座標を示す。実測ラマンスペクトルで、モード O は呼吸振動 B の 2.4 倍、モード T は 3 倍のラマン強度を示すことが分かった。Fig. 3 には、体積変化とラマン強度の関係を示す。非全対称振動の体積変化の微分係数 dV/dq は対称性の制約でゼロとなるが、実際の電子の拡がりに近似できるファンデルワールス球[2]の動きを振幅に沿って考えるとこのように見積もられる。体積変化を、全対称振動のモード B と比較したとき、非全対称振動のモード T で 10%、モード O で 7% 程度となる。

Table 1 の分極率微分では、O, T の分極率微分が非対角成分 $\Delta\alpha_{xy}$ と $\Delta\alpha_{yz}$ でそれぞれ最大値を示し、呼吸振動 B の対角成分の最大値の 130% を超えることが分かる。分極率に対する電子的な効果は、各原子上の自然電荷分布で解析できる。Fig. 4 には電場で誘起される自然電荷を示す。モード O で分極率微分 $\Delta\alpha_{xy}$ が大きな負の値であるのは、渡環結合部分の σ 軌道が Fig. 2 のように変形したとき、電場 E_y 印加時の誘起双極子モーメントの非対角成分 μ_x が変調される結果であると考えられる。

一方モード T で分極率微分 $\Delta\alpha_{yz}$ が大きな正の値を示すのは、環が x 軸方向のまわりでねじれたとき (Fig. 2)、電場 E_z 印加時の環のアルキルと結合していない部分に由来する誘起双極子モーメント μ_y が変化するためと説明できる。

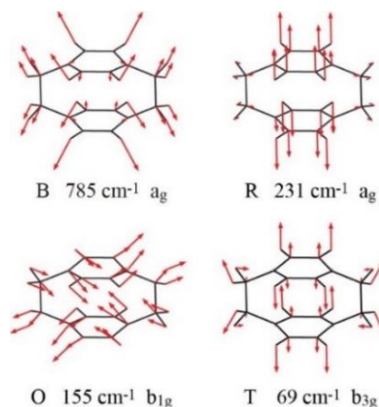


Fig. 2. Calculated dimensionless normal coordinates q .

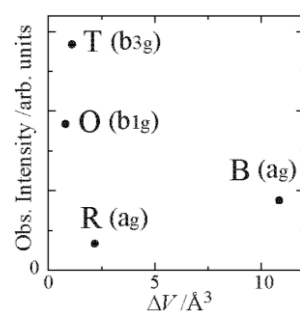


Fig. 3. Plots of observed Raman intensities.

Table 1. Calculated polarizability derivatives ($\Delta\alpha_{ij}$) with respect to the unit variation in normal coordinates (Δq) for B, R, O, and T modes

$\Delta\alpha_{ij}$ ^a	B (a _g)	R (a _g)	O (b _{1g})	T (b _{3g})
xx	<u>0.340</u>	0.116	0.000	0.000
xy	0.000	0.000	<u>-0.462</u>	0.000
xz	0.000	0.000	0.000	0.000
yy	0.334	<u>0.221</u>	0.000	0.000
yz	0.000	0.000	0.000	<u>0.470</u>
zz	0.173	0.135	0.000	0.000

^a In units of $4\pi\epsilon_0 a_0^2 (\text{u cm}^{-1})^{-1/2}$. Largest values in modulus are underlined.

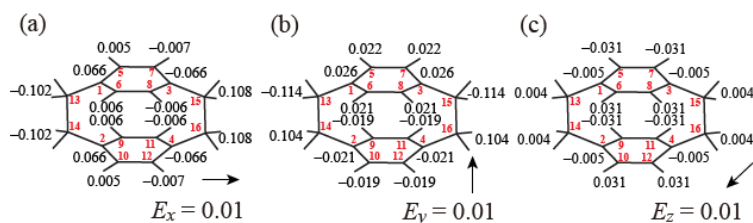


Fig. 4. Changes in atomic charge on carbon atoms by applying electric fields $E_x, E_y, E_z = 0.01$.

[1] K. Ohno, J. Kimura, Y. Yamakita, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 207-219 (2001).

[2] Y. Yamakita, M. Yamauchi, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **322** 189-198 (2000).

不斉希土類*N,N'*-ジオキシド誘導体を触媒とするマイケル付加反応の立体選択制発現機構の解明

¹奈良先端大・物質創成, ²奈良先端大・研究推進機構, ³JST さきがけ

○宮咲喜文¹, 畑中美穂^{1,2,3}

Theoretical Study on Enantioselective Michael Addition Catalyzed by Chiral Rare-Earth Metal / *N,N'*-Dioxide Complexes

○Aya Miyazaki¹, Miho Hatanaka^{1,2,3}

¹ Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

² Institute for Research Initiatives, Nara Institute of Science and Technology, Japan

³ PRESTO/JST

【Abstract】 We focus on the Michael addition catalyzed by the rare-earth metal complex with the chiral *N,N'*-dioxide derivative ligand reported by Wang *et al.* This reaction gave the opposite enantiomer by changing the metal center from Sc³⁺ to Y³⁺. To understand the mechanism, we gathered the transition states (TSs) using an automated reaction path search method called the artificial force induced reaction (AFIR) method. In this presentation, we will discuss the reason of the enantioselectivity based on the TSs of the stereodetermining step.

【序】 希土類錯体を触媒とする反応の一つに、図1のマイケル付加反応がある。この反応は、キラル*N,N'*-ジオキシド誘導体を配位子として用いることで、高収率および立体選択的に生成物が得られることが知られている[1]。この触媒反応は、中心希土類の種類をSc³⁺からY³⁺に変えるだけで生成物のエナンチオ選択性が

逆転するという珍しい特徴を有するが、その機構は未だ明らかにされていない。

反応機構解明に有効な手段として、計算化学による反応中間体や遷移状態(TS)の解析が広く行われている。しかし、希土類錯体触媒系の場合、希土類周りの配位構造が柔軟に変化するため、構造の探索が容易ではない。本研究では、反応経路自動探索(Global Reaction Route Mapping: GRRM)法を用いて反応経路の網羅的探索を行うことで、生成物の立体選択性を決める因子を解明することを

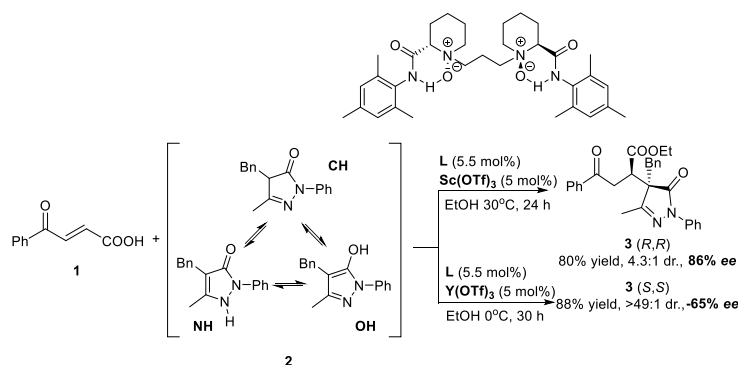


図1. 不斉希土類錯体を触媒とするマイケル付加反応

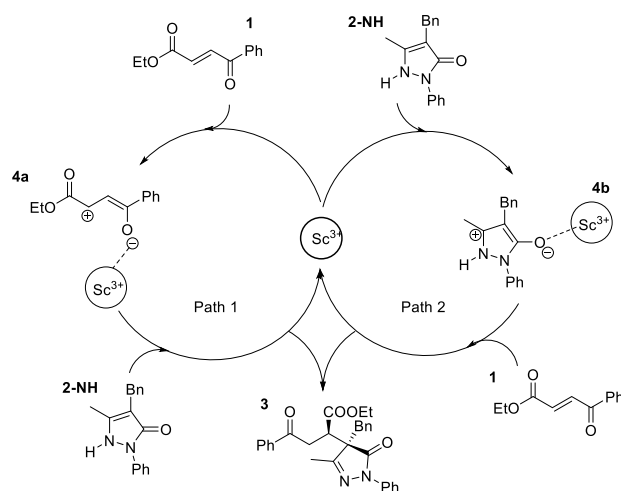


図2. マイケル付加反応の触媒サイクル

目的とする。

【計算方法】本研究では、GRRM の一つである人工力誘起反応(AFIR)法を用いた[2]。図2にマイケル付加反応の二種の触媒サイクルを示す。本反応には、**1**が Sc^{3+} に配位し中間体**4a**を生成した後、**2**との反応によって**3**に至る経路(Path 1)と、**2**が Sc^{3+} に配位し中間体**4b**を生成した後、**1**との反応によって**3**に至る経路(Path 2)の二通りの反応経路が存在し得る(図2)。そこで、本研究では両方の可能性について探索した。

AFIR 法による探索や構造最適化には ONIOM 法を用い、反応中心のみ B3LYP 法、それ以外の部分には MM 法(UFF 力場)で記述した。一点計算には B3LYP-D3 法を用いた。基底関数は Sc には SDD を、その他の原子には cc-pVDZ を適用し、エタノールの溶媒効果を PCM 法によって考慮した。

【計算結果・考察】**2**は三種の互変異性体が存在し得るが、最も自由エネルギーの低い NH 互変異性体のみを考慮した。まず Path 1 において、**1**が Sc^{3+} に配位する過程に反応障壁はなく、反応物と触媒は**4a**を生成することで大きく安定化した。図3(i)に Path 1 の**4a**の構造と構造式を示す。生成物の立体選択性は、立体選択性が決まる TS の直前の安定構造(反応前駆体構造)によって説明できる場合が多くある。しかし**4a**の構造を調べたところ、**1**の周囲には立体的な混雑がないため、**2**が**1**の *Re*, *Si* 面の両方から接近が可能であるとわかった。つまり、反応前駆体構造**4a**の構造からは生成物の立体選択性を説明することができなかった。

次に、実際に立体選択性を決める段階である C-C 結合生成段階の TS に着目した。**4a**の周囲に**2**をランダムに配置して得た 60 種類の初期構造から、AFIR 法を用いて C-C 結合生成段階の TS を探索したところ、(*R,R*)、(*S,S*)、(*R,S*)、(*S,R*)体構造を持つ TS がそれぞれ3、2、3、4種類得られた。得られた TS のうち、最も安定な TS は(*R,S*)体構造を持っていた。しかしこれは(*R,R*)体が主生成物として得られるという実験事実と矛盾している。

そこで、もう一つの経路(Path 2)に着目した。Path 1 と同様に、**2**が Sc^{3+} に配位する過程には反応障壁がなく、**4b**を生成することで大きく安定化した。図3(ii)に**4b**の構造と構造式を示す。Path 1 で得られる**4a**と、Path 2 で得られる**4b**の自由エネルギーを比較すると、**4b**の方が $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であったため、系中の反応前駆体構造は**4b**であると考えられる。**4b**の構造から、**1**が**2**の *Re*, *Si* 面のどちらからも接近可能であり、反応前駆体構造**4b**からは立体選択性を説明できないため、立体選択性は C-C 結合生成段階の TS で決まると推察される。発表では、Path 2 の TS に着目し、この反応のエナンチオ選択性およびジアステレオ選択性を決める因子を考察する。

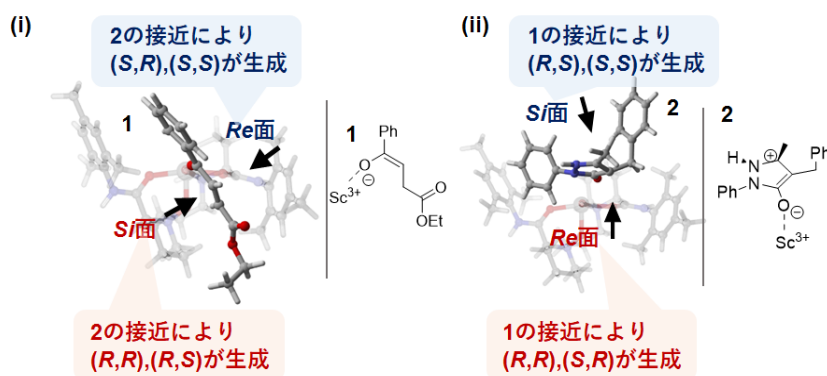


図3. 反応前駆体(i)**4a**、(ii)**4b**の最安定構造と構造式

【参考文献】

[1] Z. Wang, Z. Yang, D. Chen, X. Liu, L. Lin, and X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4928 (2011).

[2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013)

CI 法における遷移双極子モーメントの計算方法：応答量型 vs Hellmann-Feynman 型

¹慶大院理工

○藪下聡¹, 井上知大¹, 鈴木恭臣¹

Computational methods of transition dipole moments within CI method: response-type vs Hellmann-Feynman type

○Satoshi Yabushita¹, Tomohiro Inoue¹, Yasuomi Suzuki¹

¹ Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 Electronic transition dipole moment (TDM) of a molecule is one of the most important physical quantities for understanding its optical properties, therefore its reliable calculation method is highly desired. Various methods have been considered for computing TDM depending on the calculation method of the electronic excited states. The most widely used scheme is what we call the Hellmann-Feynman type (H-F type) method, in which the electronic coordinates are treated as a one-electron operator and the TDM is evaluated as the transition property between the initial and final state wave functions. However, we have sometimes encountered numerical instability with this scheme combined with finite order CI wave functions. In this research, we compare the results with the H-F type method and a response type TDM expression that is obtained from the response of the electronic wave functions to applied weak electric fields.

【序】 分子の電氣的遷移双極子モーメント (TDM) はその光学特性を理解する上で重要な物理量の一つであり、その信頼性の高い計算手法の確立が望まれる。電子励起状態の計算手法に応じて、TDM の計算手法も様々な方法が使用されている。特に 1 電子演算子としての電子座標を、始状態と終状態の波動関数で挟む形式 (Hellmann-Feynman 型 (以下 H-F 型)) が広く用いられてきた。ただしこの形式を有限次の CI 波動関数と併用すると、数値的に不安定な場合がある^[1]。本研究では、分子に強度 ε_x の微小電場を印加し、それに対する電子波動関数の応答から TDM を評価する Response 型 (以下、応答型) の表式^[2]を分析するとともに、これら 2 方法の結果を比較検討する。

【理論】 まず n 個の 1 電子軌道の組 $\{\varphi_i\}$ から構成される配置関数の組を $\{\Phi_m\}$, そのハミルトニアン行列を H_0 とし、準位 J の CI 固有値と固有関数を、 E_J , $\Psi_J = \sum_m C_{mJ} \Phi_m$ と表記する。さらに、強度 ε_x の静電場を x 方向に弱い摂動 $\varepsilon_x M_x$ として印加し、系の応答を考える。ここで M_x は、 x 成分の双極子モーメント行列である。この摂動を加えると、 $H = H_0 + \varepsilon_x M_x$, $\{\varphi_i\}$, $\{\Phi_m\}$, C_{mJ} のいずれも ε_x 依存性を持つことに注意し、行列形式の固有方程式

$$E_I(\varepsilon_x) \delta_{IJ} = \sum_{m',m} C_{m'I}(\varepsilon_x) H_{m'm}(\varepsilon_x) C_{mJ}(\varepsilon_x) \quad (1)$$

を ε_x で微分すると次式を得る。(以下簡単のために (ε_x) は省略)

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = \sum_{m',m} \left\{ \frac{\partial C_{m'I}}{\partial \varepsilon_x} H_{m'm} C_{mJ} + C_{m'I} H_{m'm} \frac{\partial C_{mJ}}{\partial \varepsilon_x} + C_{m'I} \frac{\partial H_{m'm}}{\partial \varepsilon_x} C_{mJ} \right\} \quad (2)$$

CI 固有値問題では、各電場強度において、 $\sum_m H_{m'm} C_{m'j} = E_j C_{mj}$ が成立するので

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = (E_I - E_J) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \sum_{m',m} C_{m'I} \frac{\partial H_{m'm}}{\partial \varepsilon_x} C_{m'J} \quad (3)$$

例えば非断熱行列要素の計算方法^[3]を参考にして、印加電場による 1 電子軌道の緩和を、 $\frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} = \sum_i \varphi_i \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle$ と表記し、 $E_{ij} = a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} + a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta}$ の定義を用いると、(3)の $H_{m'm}$ の微分部分から、いわゆる H-F 項の他に、CI 波動関数における SCF 効果を表現する generalized Brillouin term (GBT) が現れる。

$$\frac{\partial E_I}{\partial \varepsilon_x} \delta_{IJ} = (E_I - E_J) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \langle \Psi_I | M_x \Psi_J \rangle + \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] \Psi_J \rangle \quad (4)$$

上式で $I=J$ と置くと、電場応答量として双極子モーメントを評価するよく知られた計算式^[4]を得る。また $I \neq J$ の場合の上式に含まれる H-F 項を移項して得る、

$$\langle \Psi_I | M_x \Psi_J \rangle = (E_J - E_I) \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} - \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] \Psi_J \rangle \quad (5)$$

において、配置関数の完全性を仮定し、 $\langle \Psi_I | [H_0, E_{ij}] \Psi_J \rangle \approx (E_I - E_J) \rho_{ij}^{IJ}$ と GBT を遷移密度行列で近似すると、応答型 TDM の計算式を得る。

$$\langle \Psi_I | M_x \Psi_J \rangle = (E_J - E_I) \{ \vec{C}_I \cdot \frac{\partial \vec{C}_J}{\partial \varepsilon_x} + \sum_{i,j=1}^n \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial \varepsilon_x} \rangle \rho_{ij}^{IJ} \} \quad (6)$$

【結果】 表 1 に、TmBr₃ 錯体の f-f 遷移強度 (振動子強度) の結果を示す。H-F 型でも応答型でも、ほぼ同じ振る舞いを示している。電子励起は、局在化した 4f 軌道内のものであり、GBT は大きくないためと考えられる。

図 1 に、MR-FOCI と MR-SDCI のスピン軌道 CI 法による I₂ 分子の X-C 状態間 TDM を核間距離の関数として示した。1 電子軌道は、状態平均 SCF 法で決定したが、Tellinghuisen の実験値および Teichteil らの計算値に対して H-F 型の計算法によると、FOCI は過大評価し、SDCI は過小評価する。しかし応答型を使うと、特に平衡核間距離より長い領域では、ほぼ同じ値を与え、上記実験値や過去の計算値とも同じ振る舞いを示す。C 状態は ¹Π_u (π_g → σ_u) の電子配置を主成分として持ち、GBT が大きいための異常な振る舞いと考えている。

Table 1. Oscillator strength f ($\times 10^6$) of TmBr₃ from ³H₆.

	TmBr ₃ H-F	TmBr ₃ response	TmBr ₃ exp
³ F ₄ (HS)	6.40	5.00	12.0
³ H ₅	2.80	2.47	2.7
³ H ₄ (HS)	11.5	9.15	15.3
³ F ₃	0.35	0.39	3.3
³ F ₂	0.04	0.13	
¹ G ₄	3.85	3.39	4.5

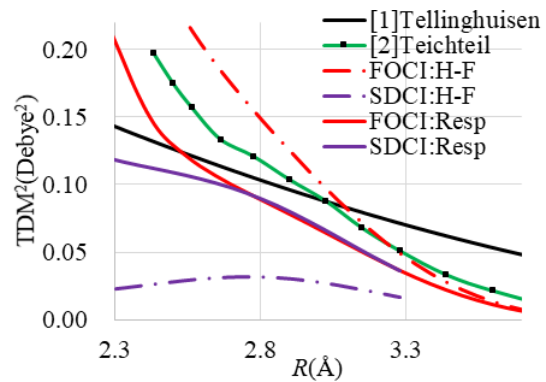


Fig. 1 TDM of the X-C state transition of I₂.

【参考文献】

- [1] 松岡、藪下、第2回分子科学討論会、1P124 (2011).
- [2] S.O. Adamson, A. Zaitsevskii, N.F. Stepanov, *J. Phys. B*, **31**, 5275 (1998).
- [3] B.H. Lengsfeld, P. Saxe, D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **81**, 4549 (1984).
- [4] K. Raghavachari, J.A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **20**, 1067 (1981).

不斉トリアゾリウム塩を触媒とする 開環アルキル化における立体選択性発現機構の解明

¹奈良先端大・物質創成, ²奈良先端大・研究推進機構, ³JST さきがけ

○鎌田 安奈¹, 畑中 美穂^{1,2,3}

Computational study on the stereoselective ring-opening alkylation catalyzed by chiral triazolium salt

○Anna Kamada¹, Miho Hatanaka^{1,2,3}

¹ Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

² Institute for Research Initiatives, Nara Institute of Science and Technology, Japan

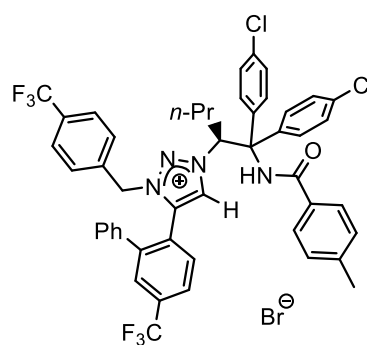
³ PRESTO/JST

【Abstract】

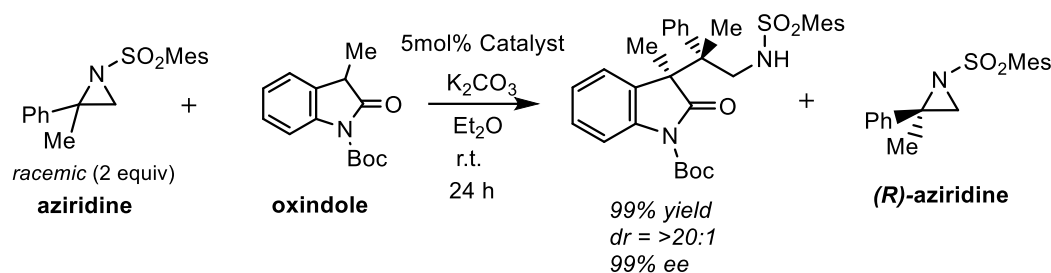
Construction of successive chiral quaternary carbon centers is one of the most fundamental and challenging topics. We focus on the stereoselective ring-opening alkylation of racemic 2,2-disubstituted aziridine with 3-substituted oxindole catalyzed by the chiral 1,2,3-triazolium salt. According to the experimental measurements, (i) (*S*)-aziridine was preferentially consumed, and (ii) two or more 1,2,3-triazolium ions were involved in the stereo-determining step. To gain further insight into the reaction mechanism, we performed the ONIOM calculations combined with an automated reaction path search method, called the artificial force induced reaction (AFIR) method. In this presentation, we will discuss the origin of the stereoselectivity based on the transition states of stereo-determining step.

【序】

不斉合成における最も難しい課題の一つに、連続する不斉四級炭素の構築がある。大井らは、Scheme 1 に示す 1,2,3-トリアゾリウム塩を触媒として用いることで、アジリジン誘導体のオキシインドール化合物に対する不斉開環付加反応によって、連続する不斉四級炭素骨格を高収率、高立体選択的に得ることに成功している。(Scheme 2)^[1] この反応では、反応物としてラセミ体のアジリジン誘導体を用いられているが、(*S*)-体のみが生成物へと変換され、(*R*)-体は未反応のまま回収されることが報告されている。つまり、オキシインドール環の 3 位の炭素上の不斉は、反応物同士の接近方向によって決まるのに対し、アジリジン由来の炭素上の不斉は、(*S*)-体のみが本反応に関与するために生じていると考えられる。また、触媒と生成物の鏡像体過剰率(*ee*)の間に非線形現象が見られたことから、触媒である 1,2,3-トリアゾリウム塩が、少なくとも二分子以上、反応に関与することが示唆されているが、詳細は明らかにされていない。^[1] そこで本研究では、反応経路自動探索(Global Reaction Route Mapping: GRRM)を用いた解析を行うことで、本反応の立体選択性発現機構を明らかにすることを旨とする。



Scheme 1. 1,2,3-トリアゾリウム塩



Scheme 2. アジリジン誘導体とオキシインドール化合物の開環付加反応

【方法】

本研究では、GRRM の一つである人工力誘起反応(artificial force induced reaction: AFIR)法^[2,3]を用いた。まず、触媒である 1,2,3-トリアゾリウムカチオンの周りにランダムに反応物を配置し、それらの間に人工力をかけることで、触媒・反応物の会合体構造を探索した。これに続く開環付加過程についても同様に、会合体同士の間ランダムな初期配置から反応に関わる原子間に人工力をかけることで反応経路を探索した。計算には ONIOM(B3LYP/6-31G*:UFF)法を用い、溶媒効果(ジエチルエーテル)は PCM 法によって考慮した。

【結果・考察】

まず、触媒とオキシインドール化合物の会合体の構造を調べたところ、12 種のコンフォメーションを得た。特に、Figure 1(a)のように、オキシインドールの酸素と、触媒の 3 つの水素の間で水素結合を形成することで安定な会合体を形成することが分かった。この会合体の構造に着目したところ、オキシインドールの Si 面側は、触媒のフェニル基に覆われているため、アジリジンが Re 面からのみ接近可能となっていた。触媒とアジリジンの会合体の場合も、スルホニル基の酸素と触媒の 3 つの水素の間で水素結合を形成することで安定化していた。得られた安定な会合体同士の開環付加過程の反応経路を探索したところ、C-N 結合開裂と C-C 結合形成が協奏的に進行するが、この遷移状態構造における結合長は C-N 結合が 2.55 Å、C-C 結合が 2.11 Å となっており、C-N 結合開裂が C-C 結合形成よりもやや先行することが分かった。発表では、遷移状態の構造を詳しく解説し、立体選択性発現機構について議論する。

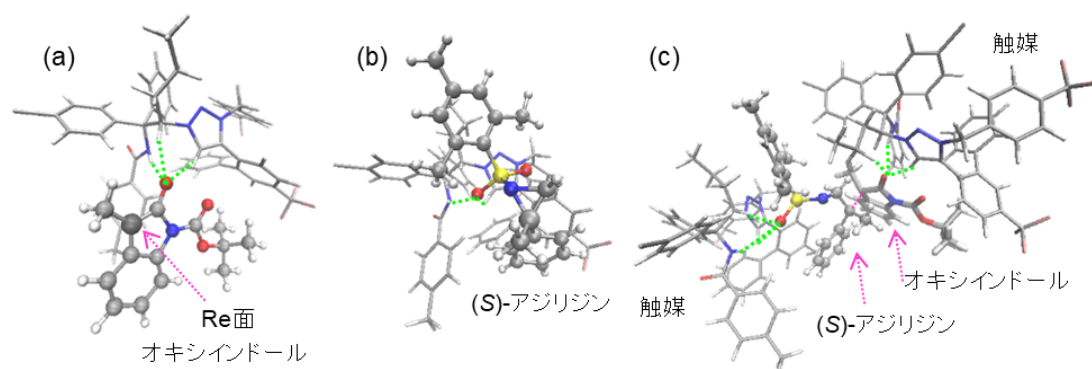


Figure 1. 触媒と反応物((a)オキシインドール、(b)(S)-アジリジン)の会合体構造と (c) C-C 結合形成段階における(近似)遷移状態構造

【参考文献】

- [1] K. Ohmatsu, Y. Ando, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18706 (2013).
- [2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).