

かご型ホスフィン配位子SMAPが空気酸化されにくい理由に関する理論的研究

北大院理¹, 北大院総化²

○住谷陽輔¹, 坂智尋², 市野智也¹, 前田理¹

Theoretical study on the air-stability of a caged trialkylphosphine ligand (SMAP)

○Yosuke Sumiya¹, Chihiro Saka², Tomoya Ichino¹, Satoshi Maeda¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

²Graduate School of Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

【 Abstract 】 Oxidation mechanisms of trimethylphosphine (Me_3P) and a caged trialkylphosphine (SMAP; silicon-constrained monodentate alkylphosphine) were elucidated using density functional theory calculations. Me_3P is flammable in air, whereas SMAP is air-stable. We discussed the difference of air-stability based on their oxidation mechanisms. Me_3P reacts with oxygen and generates Me radical and Me_2PO radical. Each radical species forms a catalytic cycle capable of promoting a reaction between Me_3P and oxygen. In case of SMAP, the caged structure is broken and a biradical is generated. The biradical is formed since the caged structure connects two radical parts. A cage closure reaction proceeds from the biradical intermediate, and the radical sites quickly disappear; this prevents the radical catalytic cycles to occur efficiently. Therefore, we concluded that the caged structure prevents the radical catalytic cycles and contributes to the high air-stability of SMAP. We hope that these results will be a hint for synthesis of a new air-stable phosphine ligand.

【序】ホスフィン類は、リン原子上に非共有電子対をもち、遷移金属に対する配位子として利用される。特にトリメチルホスフィン(Me_3P)は高い求核性や塩基性を示し、水や様々な有機溶媒に溶けるため、様々な用途に利用される。しかしながら、 Me_3P は空気中に放置すると酸化され、自然発火することもあることから、取り扱いには注意が必要である。

一方、Silicon-constrained Monodentate AlkylPhosphine^[1] (SMAP)などのかご型のホスフィン(図 1)は、 Me_3P と対照的に空気中や酸素を含む溶液中でも酸化されないという特徴を有する。さらに SMAP は、立体的にも電子的にも Me_3P と類似しており、コンパクトな配位環境と高い電子供与性をもつ。Si 固体表面上に固定化された SMAP は Silica SMAP と呼ばれ、遷移金属と 1:1 錯体を形成する。Silica SMAP は反応点周りに広い空間を確保できるため、サイズの大きな基質でも接近できる。以上で述べたように、SMAP は Me_3P の欠点を克服し、様々な化学変換に応用されている。

上記のような Me_3P と SMAP の空気中での安定性の違いについて興味もたれている。なぜ、かご型構造をもつホスフィンは空気中で安定なのだろうか？この問いに答えるため、本研究では Me_3P と SMAP(図 1, R=Me)の酸化反応経路を DFT 計算により探索した。

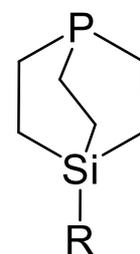


Fig. 1. SMAP

【計算方法】本研究における反応経路の計算には、反応経路自動探索法の1つである単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法^[2]を用いた。また、SC-AFIR法では、非断熱遷移経路も探索できる。これを用いて、1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲面間の項間交差(ISC)経路も探索した。得られた遷移状態構造に対しては固有反応座標(IRC)計算を行った。電子状態計算には Gaussian09 を用いて、汎関数にはスピン非制限の B3LYP+D3、基底関数には 6-31+G(d,p)を用いた。

【結果・考察】アルキルホスフィンの酸化反応については、ラジカル連鎖反応による機構が提案されているが^[3]、ラジカルが形成する開始段階についてはあまり検討されていない。そこで、ラジカル種が生成する全酸化機構を調べるため、 Me_3P と O_2 の反応経路を探索した。このとき、2回の項間交差を経て、2種のラジカル(Me ラジカルと Me_2PO ラジカル)が生成する経路が得られた。各ラジカル種は Me_3P と O_2 の反応を促進する触媒として機能する。 Me ラジカルによる触媒サイクルは図2のように表せる。 Me_2PO ラジカルの場合も同様の触媒サイクルが描ける。2種のラジカルが生成する経路の活性化自由エネルギーは大きく、室温で 131.8 kJ/mol であったが、ラジカル触媒サイクル中のエネルギー障壁は低く、少量のラジカル種によって十分に速くサイクルは進む。以上により、ラジカル種の生成する機構を含めた Me_3P の酸化反応機構の全貌を解明できた。

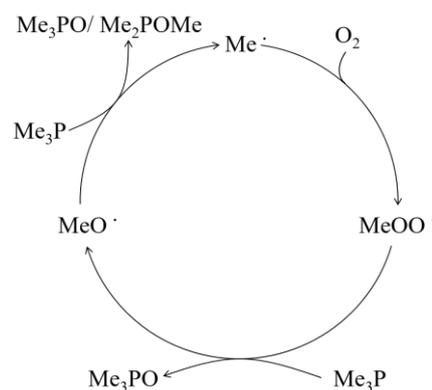


Fig. 2. Me radical catalytic cycle

SMAP と O_2 の反応でも、 Me_3P の場合と同様に、2回の項間交差を経て図1(b)のラジカルが生成した。この経路の活性化自由エネルギーは 132.9 kJ/mol であった。図3の分子は、分子内に2か所のラジカル部位をもつビラジカルとなっている。SMAP はかご型構造であるため、2つのラジカル部位は同一分子内に繋ぎとめられている。そのため、分子内でかごが閉じる反応が、それぞれのラジカル部位を利用したラジカル触媒サイクルと競合することになる。競合し得る各経路の活性化自由エネルギーを比較すると、分子内でかごが閉じる反応の選択性が 99.99%以上となった。従って SMAP の場合、ラジカル触媒サイクルは進行しない。そのため、SMAP の酸化反応はラジカルを使わない経路しか進行せず、非常に緩やかな反応(年単位)となる。この結果は、実験事実を矛盾なく説明できる。

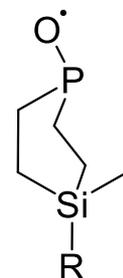


Fig. 3. Biradical

以上により、 Me_3P と SMAP の酸化反応経路を明らかにした。また、SMAP のかご型構造はラジカル同士を結び付ける鎧(かすがい)のような役割を果たしており、 Me_3P のようなラジカル触媒サイクルが起きないようにしていることを見出した。これが、SMAP の空気中における安定性の起源である。本研究結果は、空気中で安定なホスフィン配位子を設計する際の指針になると期待される。反応機構の詳細とエネルギープロファイルは当日報告する。

【参考文献】

- [1] A. Ochida, K. Hara, H. Ito, M. Sawamura, *Org. Lett.* **5**, 2671 (2003).
 [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).
 [3] S. A. Buckler, *Org. Biological. Chem.* **22**, 3093 (1962).

水酸化マグネシウムの脱水反応シミュレーション

¹TherMAT, ²産総研CD-FMat○下堂靖代^{1,2}, 土田英二^{1,2}, 石田豊和^{1,2}**Ab initio simulations of dehydration reactions for magnesium hydroxide**○Yasuyo Shimodo^{1,2}, Eiji Tsuchida^{1,2}, Toyokazu Ishida^{1,2}¹ Thermal Management Materials and Technology Research Association, Japan² Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 To realize a low-carbon society, the thermal storage technology has been an important target as a means of reusing waste heat. The reaction system, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, which is at equilibrium around 200°C-300°C, is one of the promising heat input/output materials. This system is in the early stages of commercialization, and is required to increase the reaction rates in both directions, so as to be practically used.

In this study, the first-principles molecular dynamics simulations were carried out for the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ system with several surfaces to understand the heat input mechanism, that is, the dehydration process of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Then, we expect useful knowledge for developing improved materials based on $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with high reactivity.

【序】 低炭素社会の実現に向けて、現在、大量に廃棄されている熱を再利用するため、物質の物理/化学変化を利用した蓄熱技術の展開が期待される。特に、化学蓄熱は効率性の高い技術として有望視され、操作条件に適した反応系をもつ材料の研究開発が進められている。操作温度域 200°C~300°C で平衡状態にある $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ 系は汎用性が高く、重要な対象の一つである。しかしながら、この反応系は吸熱/発熱ともに長い反応時間を要する、反復利用により転化率が低下するなど、反応性の向上が実用化に向けた課題の一つとなっている[1]。これらに対する策を講じるには、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水 (吸熱) / MgO の水和 (発熱) 反応機構を理解することが先決である。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応は、工業的にも重要であるため、これまで速度論、形態論などの見地から数多くの研究がなされている。反応時の条件が生成物の構造や特性に大きく影響することはよく知られているが、その転化過程については、脱水経路、中間相の存在、構造など未だ曖昧な部分が残されている。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形状は、六方晶系 ($a=3.148 \text{ \AA}$, $c=4.779 \text{ \AA}$) で、(0001)面を表層、(1 $\bar{1}$ 00)面を側面とする板状の結晶である。Masini らは、これらの面と(1000)面を表面にもつバルクモデルの脱水状態について理論的に検討し、最も開けた(1000)表面が脱水に有利であると推察している[2]。また、Churakov らは、metadynamics 法により(1 $\bar{1}$ 00)表面における脱水経路を見出しているが[3]、主に表面を成す原子について設定された集団変数に基づく結果であることは否定できない。そこで、本研究では、通常の第一原理分子動力学 (FPMD) シミュレーションにより、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応機構の解明に取り組んでいる。ここでは、種々の表面をもつバルクモデルを対象に、構造変化や水分子の生成頻度を解析した。

【方法 (理論)】 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 計算モデルには、Fig.1.に示した三層から成るバルクモデル (計 180 原子) を基に、(0001), (1 $\bar{1}$ 00), および(1000)面を表面とする三種のスラブモデルについて、それぞれ真空層厚 20 \AA を含めたスーパーセルを用いた。

原子運動の温度は、反応を加速させる目的で 1200 K に設定し、Nose-Hoover 法により 20 ps (0.5 fs \times 40,000 steps) 程度の FPMD を実行した。ここで、電子状態計算には、

DFT PBE 交換相関汎関数を用い、内殻電子は擬ポテンシャルで置き換え、価電子は擬基底関数により展開した。また、k 点のサンプリングは Γ 点のみとした。

なお、本計算では、第一原理シミュレーションパッケージ OpenMX (Ver. 3.8) を採用し、PC クラスタ (Intel Xeon 3.3 GHz, 16 cores \times 32 nodes) 上で実行した。

【結果・考察】シミュレーション開始から 20 ps 経過後のスナップショットを Fig.2. に示した。(0001)表面モデルは、層間距離 4.9~5.8 Å で伸縮を繰り返し、水分子の生成には至らなかった。(1 $\bar{1}00$), および(1000)表面モデルにおいては、それぞれ水分子の生成から脱離に至るまで確認されたが、その過程は両者で全く異なるものであった。前者では、水分子はバルク内部の二層間から生成し、拡散、プロトン移動を経て、最終的にバルク表面から脱離した。一方、後者では、シミュレーション開始から 5 ps 程で層構造は失われ、表面付近に移動した水酸基間で水分子は生成し、脱離した。

Fig.3.は、1.1 Å, あるいは 2.0 Å の距離内に二つ以上の水素原子が存在する酸素原子の数を時間経過 1 ps 毎に平均したものである。青は水素結合を形成している水酸基の数、赤は生成した水分子の数に相当する。(1 $\bar{1}00$)表面モデルに比べ、(1000)表面モデルは、水分子を生成する機会に恵まれ、生成頻度や安定性も高いことが示された。

以上より、Mg(OH)₂ の脱水反応は、結晶の表層を成す(0001)面ではなく、側面の(1 $\bar{1}00$)面から主に進行するものと考えられる。本研究では、(1 $\bar{1}00$), および(1000)表面モデルともに、先に報告されたものとは異なる脱水経路が見出された。(1000)表面モデルでは層構造を失うことにより効率的な脱水機構が存在する可能性が示唆された。

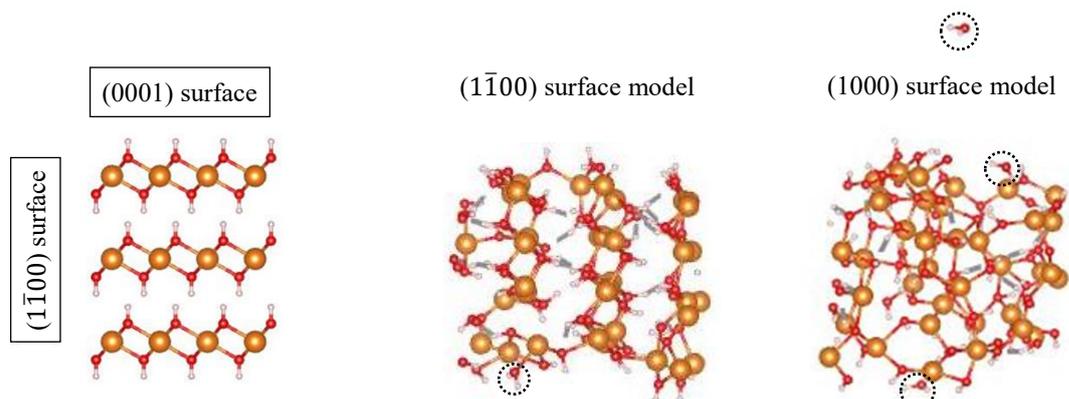


Fig. 1. Mg(OH)₂ bulk model, with (1000) surface on paper.

Fig. 2. Snapshots after 20 ps FPMD simulations in Mg(OH)₂ system with (1 $\bar{1}00$) and (1000) surfaces, showing side views of supercells with surfaces perpendicular to paper. Dotted circles indicate produced H₂O molecules.

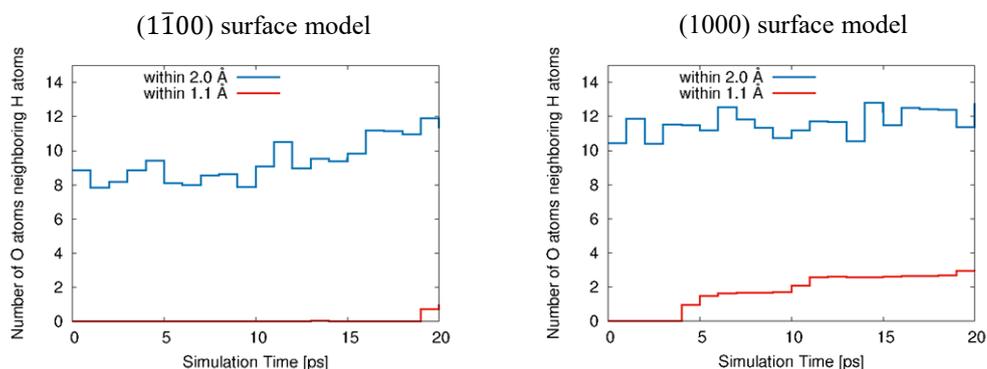


Fig. 3. Number of oxygen atoms neighboring more than two hydrogen atoms within 1.1 or 2.0 Å.

【参考文献】

- [1] Y. Kato *et al.* *Appl. Therm. Eng.* **16**, 853(1996).
- [2] P. Masini *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 4133 (2002).
- [3] S. V. Churakov *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11567 (2004).

FMOを用いた水溶性ナノキューブの安定性に関する理論的研究

¹京セラ株式会社, ²九大院理学研究院

○増子貴子¹, 吉田紀生², 中田浩弥¹

The study of stability for water-soluble nanocube based on the FMO

○Takako Mashiko¹, Norio Yoshida², Hiroya Nakata¹

¹ KYOCERA Corporation

² Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Hiraoka *et al.* synthesized a water-soluble gear-shaped amphiphile molecule (**1**), six of which self-assemble into a hexameric cubic-shaped structure, nanocube (**1₆**), in aqueous solution (Figure 1)[1]. Previous experimental works reported that these nanocubes have high thermal stability, and the stability changes by a slight difference in substituents[2]. In order to elucidate the mechanism formed to hexameric capsule, we analyzed the stability for **1₆** based on the fragment molecule orbital (FMO) method[3] implemented in GAMESS-US[4]. Solvent effect was considered with PCM, SMD, and 3D-RISM.

【序】 歯車状両親媒性分子からなる水溶性のナノキューブは三重πスタッキングにより一義的に立方体に自己集合することが実験的に示されている[1]。図1に示す通り、この歯車状両親媒性分子はヘキサフェニルベンゼンの1, 3, 5位にピリジニウム、2, 4, 6位にメチル基が導入されている構造から、1位のピリジニウムを一か所だけベンゼン、あるいはピリジンに置換した分子（それぞれ順にBM、PMと示す）、更に1位にピリジンを導入した上で全てのメチル基を三か所とも脱メチル化させた分子（BDとする）では安定性が異なることが実験的に分かっている。[2]（BMとPMに比べてBDの安定性が低い。）しかしながら、このナノキューブは分子量が大きいため、通常の量子化学計算手法では計算コストが高く、最安定構造の決定が難しい。そこで、我々はFragment Molecular Orbital (FMO)法[3]を用いて、構造最適化を行い、構造エネルギー、溶媒和自由エネルギーおよび相互作用エネルギーを量子化学的に算出した。

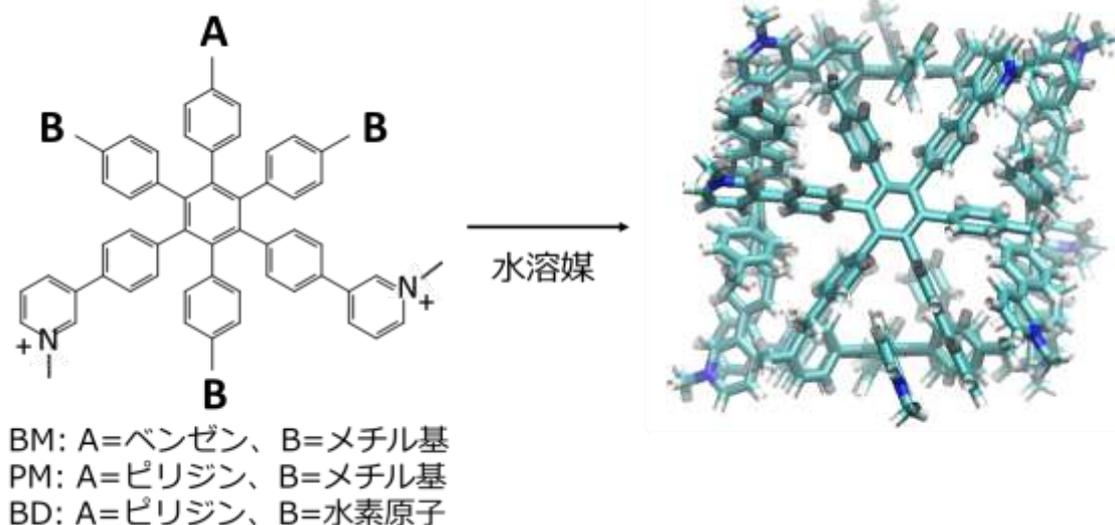


Fig. 1. Hexameric capsule formed six water-soluble gear-shaped amphiphile molecules.

【方法】構造最適化計算には、GAMESS-US[4]に実装されている FMO-DFTB3 を用いた。DFTB 法では電子間相互作用の積分部分をパラメータ化するため、計算コストを抑えることができる。また、FMO 法[3]では対象系をフラグメントにわけ、フラグメント単体およびフラグメントペアの計算のみから、全体のプロパティを算出するため、小さな計算を複数回実行するだけでよく、計算コストを大きく減らすことが可能となる。したがって、FMO-DFTB3 法を用いることで、精度よく大規模系の最適化計算が可能となる。今回の計算では DFTB3 を用い、パラメータには 3ob パラメータセット [5]を用いた。その時、H-X dumping 関数の dumping 指数[6]は 4.0 とした。また、FMO 法では歯車状両親媒性分子一分子を一つのフラグメントとした。溶媒効果には PCM 法を用いた。

以上の最適化計算で得られた構造を用いて、DFT 計算での一点計算を実行した。この時、基底関数には 6-31G(d)を、溶媒効果として PCM 法、SMD 法、3D-RISM 法を用いた。これらの結果から凝集エネルギー、フラグメント間相互作用および溶媒和自由エネルギーを算出した。

【結果・考察】

FMO-DFTB3 法にて構造最適化計算し、凝集エネルギー（(六量体のエネルギー) - (単量体のエネルギー) × 6）を算出した（図 2）。Grimme の dispersion[7]の有無で最適化計算した結果をそれぞれ DFTB と DFTB+D と示し、DFTB+D での最適化構造からエネルギーを算出する際 dispersion が入っていないものには(nodisp)、入っているものには(disp)と示している。dispersion の効果を入れないと構造のエネルギーは不安定化し、いれると PM, BM, BD の順で構造が安定化することが分かった。更に、BM と PM

よりも BD がより不安定化することも分かった。これらの傾向は実験値を定性的に再現している。これらの結果からこの六量体構造の安定化には dispersion の効果が重要であり、それがなければ凝集しにくい可能性があることが分かった。

当日はこれら構造に関する詳細の議論や、他の計算手法・溶媒条件で行った結果の詳細の報告を行う。

【参考文献】

[1] S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13223-13225 (2010). [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, and S. Hiraoka*Commun. Chem. **1**, 14 (2018). [3] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.*, **313** 701-706 (1999). [4] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [5] M. Gaus, A. Goez, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 338 (2013). [6] M. Suenaga, *J. Comput. Chem. Jpn.* **7**, 33 (2008). [7] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 2006, **27**, 1787-1799. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. J. Krieg, *Chem. Phys.* 2010, **132**, 154104.

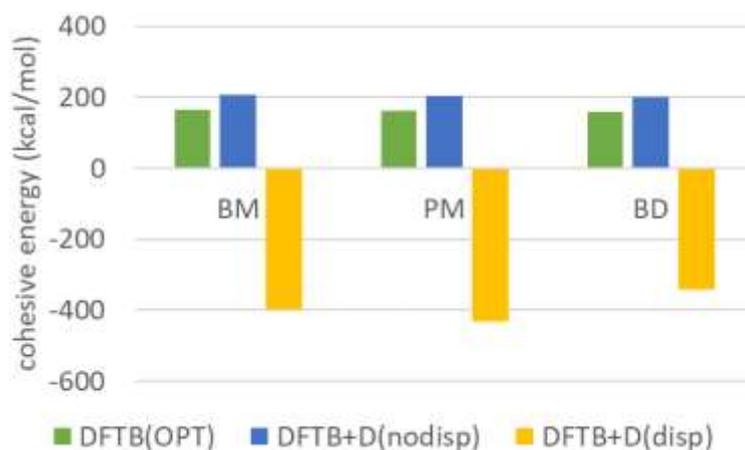


Fig. 2. Cohesive energy (kcal/mol) from monomer to hexamer. DFTB(OPT) energy is the optimized structure by DFTB without dispersion effect. DFTB+D energy is the optimized structure by DFTB with Grimme's dispersion[7]. The "nodisp" and "disp" mean the energy evaluation without the dispersion and with the dispersion for DFTB+D optimized structure.

ハロゲン結合の部分的共有結合性と THzスペクトル強度増大の関係の理論的解析

¹静岡大工
○鳥居 肇¹

Theoretical analysis on the relation between the partially covalent nature of halogen bonding and the THz spectral intensity enhancement

○Hajime Torii¹

¹ *Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Faculty of Engineering, and Department of Optoelectronics and Nanostructure Science, Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, Japan*

【Abstract】 It has been suggested, for a few example cases, that halogen-bond formation is detectable by measuring the THz spectra. This is because of the spectral intensity enhancement occurring upon halogen-bond formation. Therefore, it is important, for fully utilizing the information contained in the spectra, to relate the extent of this spectral intensity enhancement with the structural and other properties of the halogen bond and the molecules involved therein. In the present study, the electronic structural origin of this spectral intensity enhancement is analyzed theoretically. It is clarified that the generation of the intermolecular charge flux (the modulation of the intermolecular partial charge transfer by a molecular vibration) is the main origin of the spectral intensity enhancement. The correlation with the extent of the intermolecular partial charge transfer per se and the resultant partially covalent nature of halogen bonding will also be discussed.

【序】 化合物中において炭素原子等との共有結合に与るハロゲン原子が近接分子の部分負電荷を持つ原子と引力的に相互作用する「ハロゲン結合」は、その強い指向性を含めて、ハロゲン原子内の電子分布の異方性に由来する電気四重極子 [1] による静電相互作用として、概ね説明できるが [2]、分極の効果や部分的共有結合性を含めた性質の詳細について、十分に理解が得られているとは言えない状況である。例えば、O₂N-Cl...NH₃ 系について、ハロゲン結合形成に伴う N-Cl 結合長の減少と N-Cl 伸縮振動の高振動数シフトが、交換斥力によるものと議論されている [3]。しかし、この議論の妥当性については、十分に検討する必要がある。また、ハロゲン結合の諸性質を分光学的手法により解析する可能性をさらに探るべきと考えられる。例えば、C₆F₅-I...NC₃H₄CH₃ 系について、THz 領域の分光測定によるハロゲン結合形成の検出可能性が、議論されている [4]。

本研究では、これらの問題について、理論的解析を行った。

【方法・結果・考察】

1. Pentafluoriodobenzene (C₆F₅I) の C-I 伸縮振動 (~200 cm⁻¹) に見られるハロゲン結合形成による赤外強度増大のメカニズムの解析

電子密度 [$\rho^{(el)}(\mathbf{r})$] とその C-I 伸縮振動座標 (Q) による微分 [$\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q$] の、ハロゲン結合形成による変化 [$\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ および $\delta\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q$] を、以前の研究 [5] と同様の手順により計算し、C-I 伸縮の振動数および赤外強度との相関の程度を検討した。

計算は ω B97XD/def2SVP レベルでおこなった。結果を図 1 に示す。 C_6F_5I 孤立分子の C-I 伸縮の赤外強度が 1 km mol^{-1} 程度であるのに対し、ハロゲン結合形成により最大で 19 km mol^{-1} 程度にまで増大するが、図 1 (d) に示すように、その主要因は分子間の電荷フラックス (分子間の部分的電荷移動の分子振動による変調) である。例えば、図 1 (d) 右端の値 $\sim 2 \times 10^{-4} a_0^{-1} m_e^{-1/2}$ に、 C_6F_5I 分子の環中央とハロゲン結合受容原子の典型的な距離 $\sim 6 \text{ \AA}$ を掛けて単位換算すると、双極子微分は $\sim 0.465 \text{ D \AA amu}^{-1/2}$ となり、 1 km mol^{-1} から 16 km mol^{-1} 程度までの赤外強度増大を説明する。そして、図 1 (a,b) に示すように、赤外強度増大は $\delta\rho^{(el)}$ のハロゲン結合中点における累積積分値ともよく相関しており、その相関の程度は振動数よりも良い。このことは、この赤外強度増大が、ハロゲン結合の部分的共有結合性の程度の良い指標となっていることを示唆する。

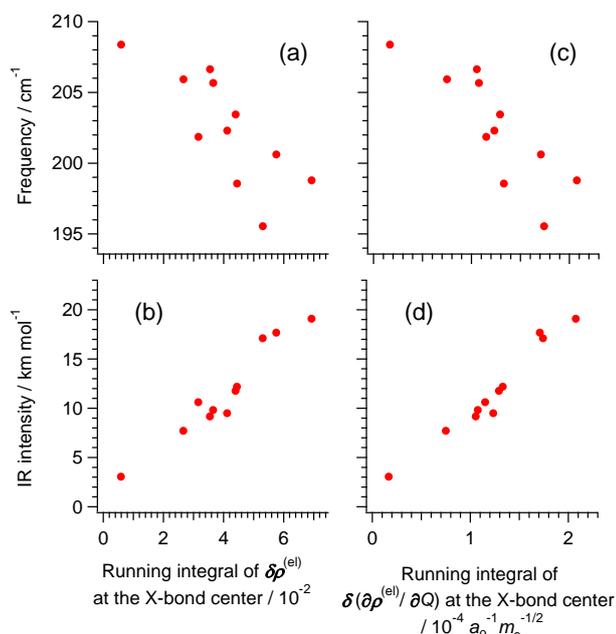


Fig. 1. Correlation of the frequency and the IR intensity of the C-I stretching mode of C_6F_5I to the running integrals of $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ and $\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q)$ at the halogen-bond center calculated for the complexes of C_6F_5I with trimethylamine, 4-methylpyridine, acetonitrile, trimethylphosphine, ethyldiynephosphine, dimethylether, *N*-methylacetamide, dimethylthioether, and *N*-methylthioacetamide.

2. $O_2N-Cl\dots NH_3$ 系における N-Cl 結合長の減少のメカニズム

$O_2N-Cl\dots NH_3$ 会合体の構造と振動モードを ω B97XD/6-31+G(2df,p) レベルで計算したところ、確かに O_2N-Cl 孤立分子と比べて、N-Cl 結合長は減少し [1.833 から 1.816 \AA], N-Cl 伸縮は高振動数シフトしていたが [419.6 から 424.1 cm^{-1}], NH_3 分子を CHelpG 電荷で置換して Cl...N 距離を固定する条件で計算を行っても、結合長の減少と N-Cl 伸縮の高振動数シフト (むしろ程度が大きい) が得られる [1.805 \AA および 441.5 cm^{-1}]. この結果は、これが会合体においても主として分子間静電相互作用により起こっていることを示唆する。N-Cl 伸縮の双極子微分ベクトル $\partial\boldsymbol{\mu}/\partial Q$ を計算すると、(N-Cl の伸びに対して) Cl \rightarrow N の向きを向いており、 NH_3 との会合体形成により掛かると考えられる電場 \mathbf{E} とは逆向きであって $\partial V/\partial Q [= -(\partial\boldsymbol{\mu}/\partial Q)\mathbf{E}]$ が正符号となることから、説明がつく。

N-Cl 伸縮の赤外強度は、 NH_3 とのハロゲン結合形成により、 57.7 km mol^{-1} から 0.6 km mol^{-1} にまで大幅に減少するが、これは分子間電荷フラックスの効果 (電子密度の移動の向きとして NH_3 から Cl) が、元々の双極子微分と打ち消し合うためと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **119**, 2192 (2003). [2] P. Politzer and J. S. Murray, *ChemPhysChem* **14**, 278 (2013). [3] V. Oliveira, E. Kraka, and D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 33031 (2016). [4] V. Vasylyeva *et al.*, *CrystEngComm* **18**, 2247 (2016). [5] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **133**, 034504 (2010).

分子ワイヤを介した非弾性電子トンネリングに関する理論的研究 (3)

新日鐵住金先端研
○松崎洋市

Theoretical Study on Inelastic Electron Tunneling through Molecular Wire

○Yoichi Matsuzaki

Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,
Japan

【Abstract】 Contributions of inelastic channels to the electron-tunneling process in donor-bridge(wire)-acceptor systems, ZnP-COPV n -C₆₀, have been theoretically investigated. The golden-rule rate constants were evaluated on the basis of the quantum chemical calculations of vibronic couplings and Franck-Condon weighted density of states. We show that the rigid COPV bridge does not have any advantage over the flexible OPV bridge regarding the strength of vibronic coupling, and hence, the contribution of inelastic channels. We found that the inelastic/elastic ratio of rate constants amounts to 0.1-0.3 in these systems. The quantum nature of intramolecular vibrations of donor and acceptor suppress the inelastic effects on the tunneling rate.

【序】 D-B-A 系 (D:ドナー、B:ブリッジ、A:アクセプター) のトンネリング電子移動において、電子からブリッジ格子振動へエネルギー移動が伴う場合を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。格子振動の励起エネルギー分だけ終状態のポテンシャル面が底上げされるため、マーカスの逆転領域にある電子移動反応は非弾性効果によって加速される。表面分光法への応用の他、嗅覚の『振動説』では、本効果を利用した振動数による匂い分子の識別が提案されている[1]。明確な単一分子構造を持つ D-B-A 系としては、ZnP (ドナー) と C₆₀ (アクセプター) を剛直な COPV n で架橋した超分子 (図 1) で非弾性電子トンネリングの寄与が示唆されている[2]。本研究では、これまで皆無であった D-B-A 系の非弾性電子トンネリングに関する定量的な評価を、[2]の超分子系を対象に検討する。

【計算方法・結果】 黄金則の速度定数において電子移動積分がブリッジの振動状態に依存する場合を考える。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\kappa} |\langle i; 0 | \hat{T} | f; \kappa \rangle|^2 \rho(E_{f; \kappa} - E_{i; 0}) \quad (1)$$

i, f は電子系の始状態 D^+BA^- と終状態 DBA 、 $\kappa (= 0, 1, 2, \dots)$ はブリッジ格子振動の終状態、 ρ はドナー (D)、アクセプター (A)、溶媒系の Franck-Condon の重み付き状態密度である。超交換機構 ($\hat{T} = \hat{V}\hat{G}\hat{V}$, $\hat{G} = (E_{tun} - \hat{H})^{-1}$) を適用し、ユニット間の軌道準位の関係から中間状態 m は DB^+A^- に限定した。非弾性過程は上記 κ が励起状態の場合であり、振動励起が起こる原因としては下記(i)、(ii)が考えられる。

(i) 中間状態の振電相互作用

今回は、中間状態 m の振電相互作用 $W = \langle m | \partial H / \partial Q_a | m \rangle_i$ による振動励起に注目し、 W による摂動展開[3]を用いて非弾性過程の寄与を計算した。その結果、非弾性過程は弾性過程の 25~40% に達すると予測された[4]。ただし、反応前後でブリッジの平衡構造は変化しないと仮定したため、関与する振動は対称モードに限定された。

(ii) 終状態の振電相互作用

ZnP-OPV1-C₆₀ について始状態 D⁺BA⁻ と終状態 DBA の構造最適化計算によると、反応前後でブリッジ部分に有意な構造変化が認められた。これは、D/A 系がブリッジに及ぼす電場が変化するためであり、実際、ブリッジ単体の長軸方向に 0.007 a.u. の静電場を印加することにより構造変化を良く再現できた。その様な構造変化は非対称モードの励起による非弾性過程を誘起するため、嗅覚の検討[1]と同様、Condon 近似 (\hat{T} がブリッジの振動状態に依存しない) の枠内でその寄与を評価した。

$$\langle i; 0 | \hat{T} | f; \kappa \rangle \cong \langle i | \hat{T} | f \rangle \langle 0^i | \kappa^f \rangle = \frac{V_{im} V_{mf}}{E_{tun} - E_m} \langle 0^i | \kappa^f \rangle \quad (2)$$

単体の COPV1 と OPV1 について、電場 on/off 状態の平衡構造を CAM-B3LYP/6-311++G(2df,2p) で最適化して Huang-Rhys 因子 (図 2) を求め、それを用いて(2)式の FC 因子 $\langle 0^i | \kappa^f \rangle$ を計算した。(1)式の ρ は、前回と同様 D/A の分子振動を量子力学で、溶媒分子の配向を古典力学で扱う方法により計算した。その結果、速度定数の非弾性項と弾性項の比 $k_{ET}^{inela} / k_{ET}^{ela}$ は、COPV1 が 0.07、OPV1 が 0.23 と、(i)の影響と同レベルの大きさであり、非弾性過程による劇的な速度増加は見られなかった。前回報告した通り、D/A の高振動数モードの影響が一因である[4]。また、COPV1 と OPV1 の差は低振動数モードの Huang-Rhys 因子に起因している (図 2)。当日は(i)、(ii)を同時に考慮した計算についても報告する予定である。

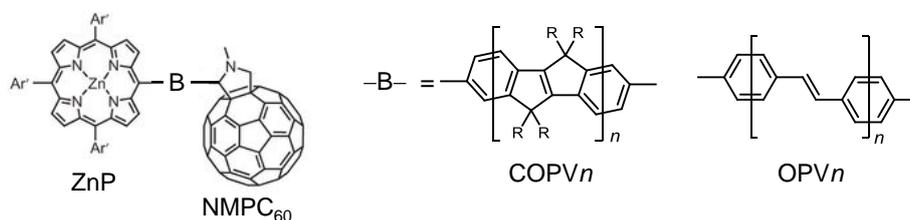


Figure 1. Molecular structures of D-B-A systems.

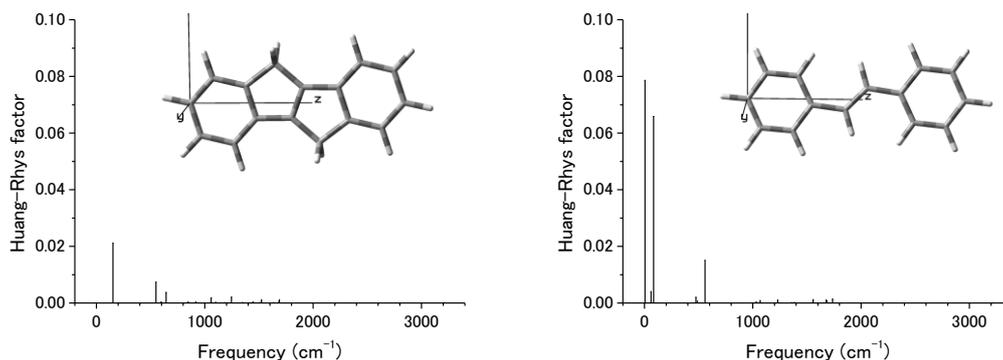


Figure 2. Calculated Huang-Rhys factors associated with applied electric field.

【参考文献】

- [1] A. M. Stoneham, L. Turin, J. C. Brookes, A. P. Horsfield, "Quantum Effects in Biology", (Cambridge University Press, 2014), pp. 264-276.
- [2] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nature. Chem.* **6**, 899 (2014).
- [3] S. S. Skourtis, D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15511 (2004).
- [4] 松崎, 第11回分子科学討論会, 2P105 (2017).

カーボンナノベルト系の開殻性、芳香族性および 非線形光学特性の理論研究

阪大院基礎工

○山根正暉, 岸亮平, 當波孝凱, 岡田健治, 永海貴識, 中野雅由

Theoretical Study on Open-Shell Nature, Aromaticity, and Nonlinear Optical Properties of Carbon Nanobelts

○Masaki Yamane, Ryohei Kishi, Takayoshi Tonami, Kenji Okada,
Takanori Nagami, Masayoshi Nakano
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Relationship among geometric features, electronic structures and third-order nonlinear optical (NLO) properties of carbon nanobelts (CNBs) are investigated by using the density functional theory (DFT) method. A CNB composed of five- and six-membered rings (IF-CNB, 42π), which involves repeating indenofluorene (IF) units, is expected to exhibit both multiradical character and relatively strong aromaticity, while that composed only of six-membered rings (CNB, 48π) is shown to be a closed-shell weak antiaromatic species. Open-shell electronic structure of IF-CNB is shown to be closely related to its *p*-quinodimethane (*p*QM)-like substructures and several geometric features of the system. Third-order NLO properties of open-shell IF-CNB is expected to be enhanced more than three times as large as those of the closed-shell CNB. These results indicate the possibility of further multi-functionalizations of belt-shaped hydrocarbons by fusing five-membered rings.

【序】 一重項開殻分子は、その特異な電子状態と外場応答性から、近年様々な分野で注目を集めている。一重項開殻分子は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つため、反芳香族性との関係から盛んに研究されている。例えばインデノフルオレン (IF, 20π , Fig. 1b) とその拡張系では、*p*-キノジメタン (*p*QM, Fig. 1a) 骨格に由来する開殻性を示し、中央の五員環領域における開殻性と反芳香族性、三次非線形光学 (NLO) 特性の間に空間的な相関が見出されている[1]。一方、2017年に合成されたカーボンナノベルト (CNB, Fig. 2a) は、(6,6)アームチェアカーボンチューブ (CNT) の部分構造であることから CNT のボトムアップ合成の端緒となるだけでなく、そのベルト状構造に由来した電子状態が注目を集めている[2]。CNB は、中央の六員環では局所的な芳香族性を示すが、分子全体では 48π 電子系となるため、Hückel 則に基づく分類からは反芳香族化合物となる。開殻性と芳香族性はともに物理量ではないが、対応する指標は系の安定性や物理化学的特性などと相関があり、新規な物性制御のための分子設計指針を与える。本研究では、IF と CNB の構造をもとに、五員環と六員環からなるベルト状化合物 (IF-CNB, Fig. 2b) を新たに提案する。これは、IF を曲面に沿って周期的に繰り返した構造

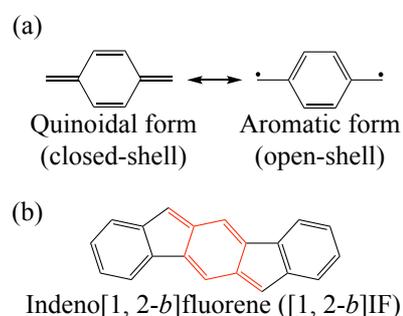


Figure 1. Quinoid/aromatic resonance forms of *p*-quinodimethane (*p*QM) (a), indeno[1,2-*b*]fluorene ([1,2-*b*]IF) (b).

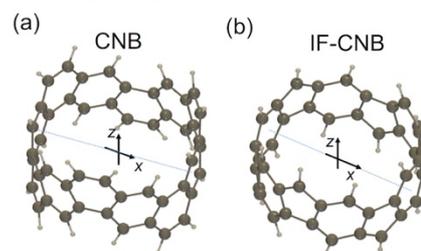


Figure 2. Structure of carbon nanobelt (CNB) synthesized by Povie et al. (a), and that of IF-CNB (b).

に対応し、 p QM 骨格に由来する開殻性を持ちながら、同時に分子全体では 42π 電子となり芳香族性化合物に特有の諸性質を示すことが期待される。本研究では、量子化学計算を用いて CNB、IF-CNB の開殻性と芳香族性、三次 NLO 特性の相関を明らかにし、非平面ベルト状化合物の開殻性に基づく電子構造と物性制御の新規分子設計指針を構築することを目的とする。

【方法 (実験・理論)】 各系の構造最適化を RB3LYP/6-311G*レベルで行った。開殻性の指標となるジラジカル因子 y_i (0 [閉殻] $\leq y_i \leq 1$ [完全開殻])は i 番目の非占有自然軌道(LUNO + i) の占有数で定義し、分子レベルの三次 NLO 特性を特徴づける静的第二超分極率のテンソル成分 γ_{xxxx} (x 軸方向成分)は、全エネルギーの外部静電場に対する差分に基づく有限場法を用いて算出した。これらの電子状態計算は LC-(U)BLYP/6-31+G*レベルで行った。また、芳香族性は gauge-including magnetically induced current (GIMIC) 法を用いて、非局在化した π 電子に由来する磁場誘導環電流から評価する。GIMICに必要な無摂動および磁場摂動電子密度を LC-(U)BLYP/6-311+G**レベルで計算し、円環に対して垂直な方向 (z 軸) に磁場を印加したときの誘導電流密度を可視化した。

【結果・考察】 構造最適化の結果、CNB、IF-CNB ともに D_{3d} の最も高い対称性で安定構造を有することが分かった。ジラジカル因子 y_i と γ_{xxxx} の計算の結果を Table 1 に示した。CNB は閉殻である一方、IF-CNB は y_0 と y_1 が縮退した中間テトララジカル性を示すことがわかった。LC-RBLYP レベルで算出した分子軌道準位の解析から、CNB では HOMO-LUMO ギャップが大きく開く (6.7 eV) のに対して IF-CNB では HOMO-LUMO ギャップが狭く (4.3 eV)、HOMO と HOMO-1、LUMO と LUMO+1 がそれぞれ縮退していることに起因していると考えられる。この IF-CNB のフロンティア軌道の縮退様式は代表的な芳香族化合物であるベンゼンのものと同様である。また、磁場誘導電流密度 (Fig. 3) の解析から、CNB は全体として弱い反芳香族的であると予測される一方、IF-CNB は全体で時計回りの強い反磁性環電流を示しており、芳香族化合物に特徴的な磁場応答を示す。これは、IF-CNB が 42π 電子系であることに加えて、ベンゼンと同様な縮退様式のフロンティア軌道が起因していると考えられる。 γ_{xxxx} の値を比較すると、IF-CNB の方が CNB より 3.6 倍大きな γ_{xxxx} の値を持ち、より大きな三次 NLO 物性を示す可能性があることが明らかになった。これは、IF-CNB の中間的な開殻性に起因するものと考えられる。以上の結果から、IF-CNB は芳香族性と開殻性を併せ持ち、優れた NLO 特性を示す開殻芳香族分子の一例であると期待される。IF-CNB の電子状態の詳細な解析は当日報告する。

【参考文献】

- [1] K. Fukuda *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 10620 (2015).
 [2] G. Povie *et al.* *Science* **356**, 172 (2017).
 [3] M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).

Table 1. Results of diradical characters y_i and static second hyperpolarizability tensors, γ_{xxxx} for CNB and IF-CNB.

Compound	y_0	y_1	y_2	γ_{xxxx} [10^3 a.u.]
CNB	0.000	0.000	0.000	58.6
IF-CNB	0.387	0.387	0.127	213

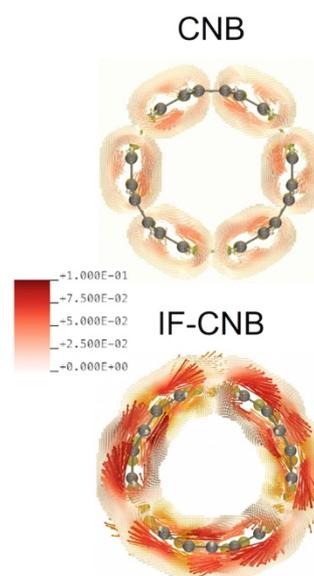


Figure 3. Magnetically induced current (MIC) density vector plots of CNB and IF-CNB evaluated on the plane perpendicular to the z -axis and 1 Å above the center of mass. Diatropic currents rotate clockwise, while the paratropic ones anticlockwise. The values in the color bar are given in a.u. The current vectors are scaled with a factor of 30 \AA a.u.^{-1} , where $1 \text{ a.u.} = 100.63 \text{ nA T}^{-1} \text{ \AA}^2$.

固有反応座標に基づく $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ 反応の理論的研究

¹北大院総化, ²九州大基幹, ³北大院理
○織田耕平¹, 堤 拓朗¹, 古屋謙治², 武次徹也^{1,3}

Theoretical study of $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ reaction based on IRC

○Kohei Oda¹, Takuro Tsutsumi¹, Kenji Furuya², Tetsuya Taketsugu^{1,3}

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

² Faculty of Arts and Science, Kyushu University, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) [1] is defined as a steepest descent pathway in mass-weighted coordinates on the potential energy surface, which connects reactant and product minima through a transition state (corresponding to a first order saddle point). The molecular system follows the IRC if the system has an infinitely damped velocity, but in the actual situation, the system does deviate from the IRC due to a kinetic energy. If the IRC has a bifurcation nature or a large curvature on the way, the dynamical effect becomes essential [2]. In this study, we investigate the reaction pathways for the collision reaction of CF_3^+ and CO which was studied experimentally by a guided ion beam study [3]. As to the F_2CCFO^+ isomerization, the IRC has a large curvature region before the transition state, indicating that the molecular system possibly deviates from the IRC before reaching the transition state.

【序】 化学反応素過程を理解する上で固有反応座標 (IRC) [1]は重要な役割を果たしている。IRC は素反応に含まれる一組の反応物、遷移状態構造、生成物をつなぐポテンシャルエネルギー超曲面上の最小エネルギー経路であり、IRC に沿ったエネルギー変化や構造変化から反応素過程の直観的描像を得ることができる。しかし実在の分子系が反応を起こすときには必ずしも IRC に従って進んでいくわけではなく、運動エネルギーによって IRC から逸れる可能性があるため、化学反応の理解には静的な IRC 計算に加え、動力学効果の考慮が不可欠である[2]。イオンビームガイドを用いたイオンと中性種の衝突反応実験は、生成されたすべてのイオン種をトラップできるため化学反応の全体像を知ることのできる実験的手法であり、IRC 計算による反応描像と矛盾なく一致することが期待される。しかし、 CF_3^+ と CO を衝突させたイオンビーム実験では、IRC 計算による反応描像と矛盾する結果が得られた[3]。すなわち、両分子の衝突エネルギーを徐々に増大させていったときに、低い反応障壁を有する IRC でつながれた生成物が観測されず (Fig. 1. 青線)、エネルギー的により不利な IRC でつながれた別の生成物が観測された (Fig. 1. 赤線)。本研究では、動力学効果によって IRC に基づく反応描像が破綻すると想定される $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ 衝突反応について IRC に基づく詳細な検討を行う。

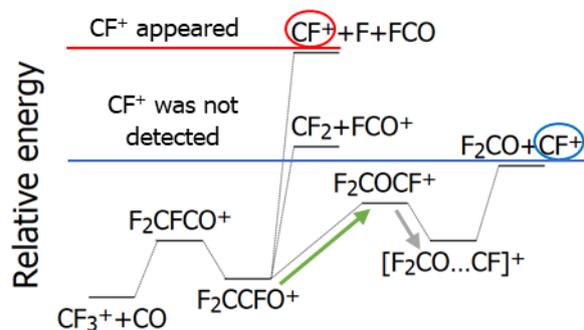


Fig. 1. The potential energy profile from $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ collision. The frequencies and curvatures of both green and gray arrows are indicated in Fig. 3.

【方法】 動力学効果が重要となる要因として、経路分岐を伴う IRC の不安定性 (Fig. 2a) や IRC の急激な曲がり (Fig. 2b) が指摘されている[2]。これらの要因は、IRC に直交した振動座標方向の力の定数 λ と荷重座標空間における IRC 経路の曲率の解析によって議論することができる。本研究では、 $\text{CF}_3^+ - \text{CO}$ 衝突反応系で生じる反応素過程の中で、動力学効果により実際の反応経路が IRC から逸れると考えられる F_2CCFO^+ 異性化過程を対象として IRC 計算および IRC に沿った基準振動解析を行った。本反応には様々な解離生成物が含まれるため、電子状態計算にはスピン非制限 DFT 法である UB3LYP 法を適用し、基底関数には 6-31+G(d)を用いた。量子化学計算は GAMESS プログラムを使用した。IRC 経路の曲率は、IRC 計算で得られる接線ベクトル $\mathbf{v}(s)$ を反応座標 s について差分することにより曲率ベクトル $\mathbf{v}^{(1)}(s)$ を求め、その大きさを求めることにより決定した。

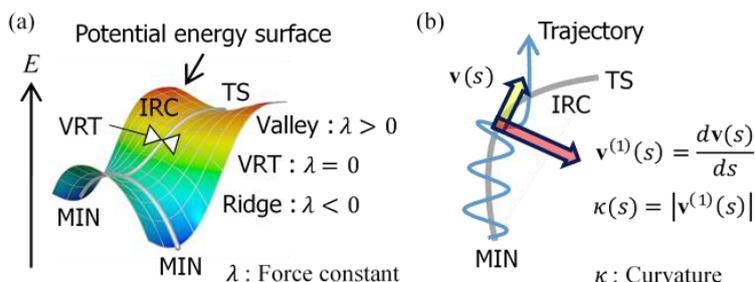


Fig. 2. Schematic illustrations : (a) the bifurcation of the IRC and the force constant of the vibrational mode perpendicular to the IRC and (b) the curved IRC and the trajectory of the molecular systems deviating from the IRC.

【結果・考察】 F_2CCFO^+ の異性化反応の IRC に沿った基準振動解析の結果 (Fig. 3a)、IRC に直交した方向の力の定数 λ が正から負となる谷-尾根遷移点 VRT が確認され、IRC に沿って反応経路の分岐が生じることが示されたが、この分岐は非全対称振動座標に関するものであり、異なるタイプの生成物構造に分岐する分岐経路は見られなかった。また、Fig. 3b に示すように本 IRC には遷移状態の手前に大きく曲がる領域があることが示された。すなわち、IRC に沿ってポテンシャル曲面を登っていく過程で分子系は IRC からそれぞれ別の解離経路 $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$ に至る可能性が示唆された。

本発表では、 F_2CCFO^+ の異性化反応について、IRC のより詳細な解析と IRC から分岐して発生する可能性のある解離経路の詳細について報告する。

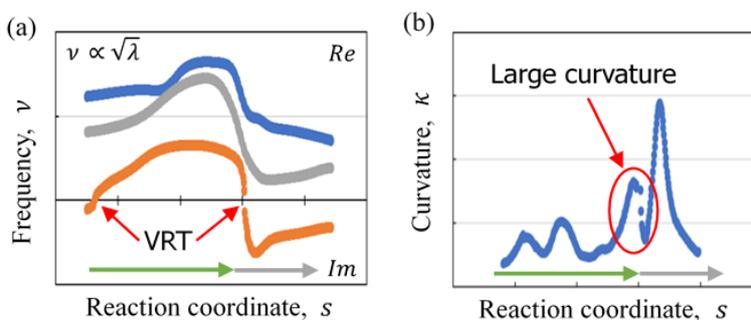


Fig. 3. Two analyses on the IRC of the F_2CCFO^+ isomerization : (a) the frequencies of the molecular vibrations along the IRC and (b) the Curvature of the IRC. (Green and gray arrows correspond to Fig. 1.)

【参考文献】

- [1] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 258 (2015).
- [3] 古屋謙治, 第5回分子科学討論会, 4P001 (2011).

密度汎関数法を用いた反応経路自動探索における分散力補正の効果

¹東北大院理, ²量子化学探索研究所○岸本直樹¹, 大野公一^{1,2}

Effect of dispersion force correction on automated reaction route exploration using density functional theory

○Naoki Kishimoto¹, Koichi Ohno^{1,2}¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan² Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan

【Abstract】 Effect of dispersion force correction on automated reaction route exploration was examined by DFT calculations at the theoretical level of B3LYP with 6-31G(d) basis set and Grimme's dispersion with the original D3 damping function (GD3). Results of equilibrium structures, transition structures, and dissociation channels were compared with the results of the 2nd-order perturbation theory (MP2) with the aug-cc-pVDZ basis set. For stable conformers, results by B3LYP with/without dispersion forces are consistent with the MP2/aug-cc-pVDZ result, which is also the case with the result by DFTBA calculation except for the energy order. For higher-energy isomers, B3LYP exploration results in clusters, which was not obtained with the dispersion force correction. The exploration by the B3LYP method can be thought that the energy range of the obtained isomers is wide. However, the dispersion force correction suppresses the generation of clusters, which is in common with the MP2/aug-cc-pVDZ method.

【序】 電子相関効果を入れた計算が可能になるため、密度汎関数法 DFT は化学反応経路の量子化学計算においても有力な方法として盛んに用いられている。よく使われている混成汎関数 B3LYP は長距離相互作用に欠点があることが知られており、少し離れた相互作用が重要なケースにはあまり向いていない。一方、Post SCF 法の一つである 2 次の摂動法 (MP2) は分散力など電子相関由来の相互作用も計算できるために信頼度は高いが、ポテンシャル面上の反応経路探索に用いるには高コストである。そこで本研究では、分散力補正を入れた DFT 法を用いた反応経路探索法で得られた結果を比較することで、化学反応経路探索に適した計算方法を検討した。

【方法】 DFT 計算は量子化学計算プログラム Gaussian09 [1]を用いた。基底関数には分極関数を加えた 6-31G(d)を用い、分散力は Grimme の半経験的方法 (GD3) [2]で補正した。計算では必要があれば波動関数を非制限にする Stable=OPT オプションを用いた。反応経路の探索には GRRM14 [3]の非調和下方歪み追跡法 (ADDF) を用い、glycine (NH₂CH₂COOH) の最安定な構造 (立体配座) の周辺のみを限定的に探索した。

【結果と考察】 Fig. 1 に示したように、B3LYP では 200 kJ/mol 以上のエネルギーの高いクラスターが異性体として得られたが、分散力補正を入れた場合には、エネルギーが高い異性体は 200 kJ/mol 以下の COC 三角構造を含む分子であった。よって、最安定な立体配座の周辺では、B3LYP で様々な異性体を広いエネルギー範囲で探索することができたのに対して、分散力を補正することで polyvalent な結合を形成して安定化した平衡構造を探索することはできたが、クラスターは計算されなかった。

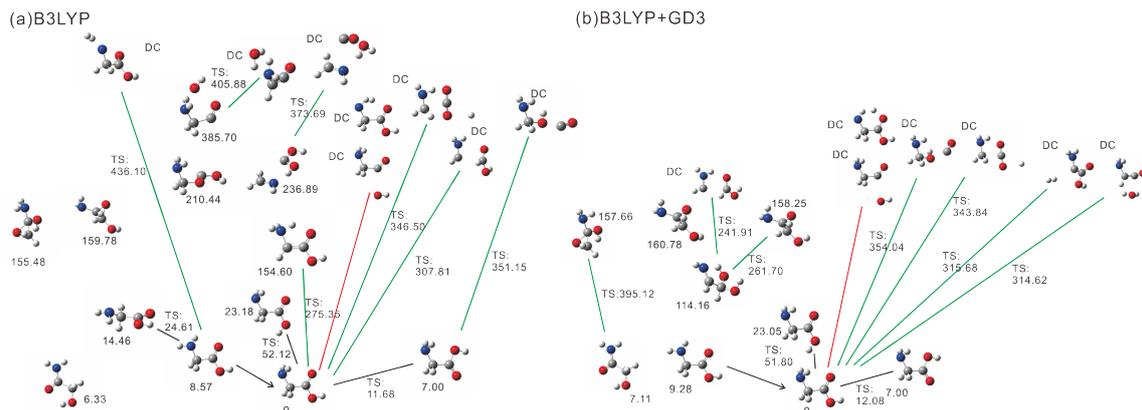


Fig. 1 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by (a) B3LYP/6-31G(d) and (b) B3LYP+GD3/6-31G(d) (in kJ/mol).

glycine の安定な配座異性体のエネルギーを比較すると、B3LYP に分散力補正を入れてもあまり変化はない。MP2/aug-cc-pVDZ (Fig. 2) と比べるとどちらも 4 kJ/mol 程度高い異性体が見られる。遷移状態や解離経路に関しても、B3LYP に分散力補正を入れてもエネルギーはあまり変化しない。しかし、Fig. 2 の 224.98 kJ/mol の異性体 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ は、B3LYP では得られたが、分散力補正を入れたときにはこの異性化経路は得られなかった。以上のように、エネルギーの高い領域は計算方法に依存してかなり結果が異なっている。

半経験的な tight-binding DFT 方法である DFTBA の結果も Fig. 3 に示すが、安定な異性体のエネルギーの順序が正しくなく、また、エネルギーの高い異性体や解離経路が他の計算方法の結果とはかなり違って計算されたが、低コストで計算できるので安定な異性体の経路探索に利用する場合には有用である。講演では、長距離相互作用をパラメーターで補正した半経験的汎関数 ωB97X などについても、分散力を加えた結果について議論する。

【参考文献】

- [1] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Revision D.01 (2013).
- [2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).
- [3] S. Maeda, Y. Hrabuchi, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, Global Reaction Route Mapping (GRRM) Program, Ver. 14.01 (2014).

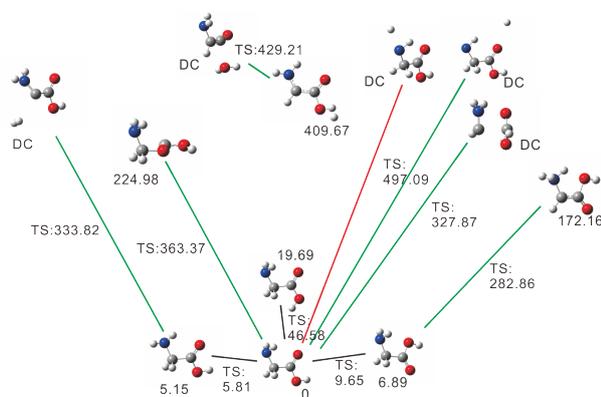


Fig. 2 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by MP2/aug-cc-pVDZ (in kJ/mol).

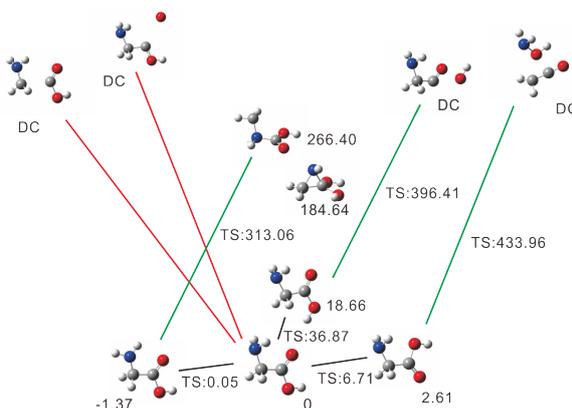


Fig. 3 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by DFTBA (in kJ/mol).

多成分量子力学CI-NEB法の拡張と応用計算

¹岐阜大院・工, ²北大院・理, ³横浜市大・生命ナノ
○杉浦啓太¹, 鈴木机倫², 立川仁典³, 宇田川太郎¹

Implementation of efficient algorithm to MC_QM-CI-NEB method and its application

○Keita Sugiura¹, Kimichi Suzuki², Masanori Tachikawa³, Taro Udagawa¹
¹*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Japan*
²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*
³*Quantum Chemistry Division, Graduate School of Science, Yokohama City University, Japan*

【Abstract】 Recently, we have developed the MC_QM-CI-NEB method to analyze chemical reactions including the nuclear quantum effect (NQE) of proton. However, our MC_QM-CI-NEB method requires a huge number of force calculations. Therefore, it is necessary for an improvement of the efficiency in the MC_QM-CI-NEB calculation to apply the chemical reactions in large systems, such as enzymatic reactions. In this study, we have tried to improve the efficiency of our MC_QM-CI-NEB method by applying adaptive NEB approach and free-end NEB method. Results of some application on model systems are also discussed.

【序】 水素原子は様々な分子中に存在し、水素移動反応や水素結合を介して重要な役割を担う。近年、例えば生体分子の機能発現に関わる低障壁水素結合のように、水素原子核自身の量子性が重要となる興味深い現象も注目されるようになってきた。我々は、水素原子核のような軽い原子核を電子と同様量子力学的に取り扱うことで、原子核自身の量子性を電子状態に直接反映することができる多成分量子力学 (MC_QM) 法[1]を開発してきた。さらに、MC_QM-climbing image-nudged elastic band (MC_QM-CI-NEB) 法を開発し、種々の化学反応における原子核の量子効果を解析可能とした[2,3]。しかしながら NEB 法では、反応経路上に発生させた複数のイメージ全てに対する計算が必要であり、酵素反応のような大きな系中の反応を解析するには計算の高速化が必要不可欠である。そこで本研究では、MC_QM-CI-NEB 法に、効率的に遷移状態構造 (TS) を求めることができる Zhang らの Adaptive NEB [4]法および Free-end NEB [5]法を実装し、MC_QM-CI-NEB 法の高速化を達成することで適用範囲の拡張を目的とした。

【Adaptive NEB 法のアルゴリズム】 NEB 法では始点 (反応物) \mathbf{R}_0 と終点 (生成物) \mathbf{R}_N の間に発生させた $N + 1$ 個の仮想的なバネでつないだイメージを、バネを考慮した力 (\mathbf{F}_i^{NEB}) を用いて最適化することで TS と反応経路を得る。

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i \parallel - \nabla V(\mathbf{R}_i) \perp \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_i \parallel = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\mathbf{t}}_i \quad (2)$$

$$\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\mathbf{t}}_i \hat{\mathbf{t}}_i \quad (3)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{t}}_i$ には Henkelman らの improved tangent を用いた[6]。CI-NEB 法では、最も高いエネルギーを持つイメージに対してはバネを導入せず、ポテンシャル面を登る力

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = \nabla V(\mathbf{R}_{i_{max}}) - 2\nabla V(\mathbf{R}_{i_{max}}) \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \quad (4)$$

を導入することにより、二回微分の計算なしに遷移状態構造を得ることが可能である。Adaptive NEB (ANEB) 法では、各イメージにかかる力は CI-NEB 法と同様、式(1)~(4)により評価しながら、解析中の反応経路を“ズームアップ”していくことで、実際に計算する反応経路長を短縮し、必要な力の計算の回数を削減する。

ANEB 法は以下のアルゴリズムで実装した。

Step 1. \mathbf{R}_0 と \mathbf{R}_N の間に 3 つのイメージを内挿し、それぞれのイメージにかかる力を式(1)~(4)により評価し、反応経路を最適化する。

Step 2. 最も高いエネルギーを持つイメージとそれに隣接する 2 つのイメージを抜き出し、それぞれの間に 1 イメージずつ内挿する。

Step 3. それぞれのイメージにかかる力を式(1)~(4)により評価し、最適化する。

Step 4. Step 2, 3 の手続きを繰り返す。

各ステップの計算では、両末端のイメージは最適化せずに固定し、間の 3 個のイメージのみを式(1)~(4)の力を用いて最適化した。今回の計算では、Step 2~3 の手順を 4 回繰り返した。最初の 3 回の繰り返し計算では、各イメージに対する収束基準は 0.0025 hatree/bohr とした。4 回目の繰り返し計算では、最も高いエネルギーを持つイメージのみ収束基準のみを、0.001 hatree/bohr とした。

【結果・考察】 例として水素移動反応($\text{NH}_2\text{CHCHCHCH}_2 \rightarrow \text{NHCHCHCHCH}_3$)の TS を求めるまでに要した力の計算の回数を比較した。反応物と生成物をそれぞれ始点、終点とした 33 イメージの CI-NEB 法による TS と ANEB 法による TS の原子間距離を図 1 に示した。Step 2~3 の手順を 3 回繰り返した後、収束基準を 0.001 hatree/bohr とした反応経路を最適化することで、33 イメージによる CI-NEB 法により求めた TS を精度良く再現した。表 1 には CI-NEB 法と ANEB 法による力の計算の回数を示した。CI-NEB 法では TS を求めるのに 5282 回の計算を要したのに対し、ANEB 法では、僅か 140 回の計算で TS が求まった。当日は他の系に対する結果も議論する。

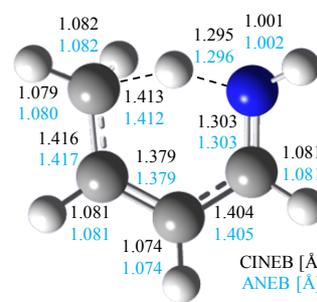


図 1. CI-NEB 法および ANEB 法による TS の原子距離

表 1. 力の計算の回数

CINEB	ANEB
5282	140

【参考文献】 [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998). [2] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem* **16**, 3156 (2015). [3] K. Sugiura, M. Tachikawa, T. Udagawa, *RSC Adv.* **8**, 17191 (2018). [4] P. Maragakis, S. A. Andreiev, Y. Brumer, D. R. Reichman, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **117**, 4651 (2002). [5] J. Zhang, H. Zhang, H. Ye, Y. Zheng, *J. Chem. Phys.* **145**, 094104 (2016). [6] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).

アルミニウムナノワイヤの電気伝導における化学結合の理論的研究

¹京大院工

○松永隼治¹, 瀬波大士¹

Theoretical study of chemical bond of aluminum nanowire in electrical conduction

○Shunji Matsunaga¹, Masato Senami¹

¹ Department of Micro Engineering, Kyoto University, Japan

【Abstract】

We have studied the nature of chemical bonds by the electronic stress tensor density and the electronic kinetic energy density which are local physical quantities of rigged quantum electrodynamics (Rigged QED) theory. In this work, we study the chemical bonds of aluminum nanowire, which is a good hydrogen storage material, by calculating the local physical quantities. In addition, we also focus on the effect of electronic current on the chemical bonds, especially Al-H bonds. In a previous work by our group, we calculated the electronic structure of aluminum clusters under the existence of the electronic current, but there were some problems because the effect of electrodes were not considered properly. In this work, we calculate the electronic states more correctly by the calculation based on non-equilibrium Green's function method.

【序】

これまで我々は Rigged QED[1]の局所物理量である電子ストレステンソル密度や運動エネルギー密度を用いて化学結合に関する研究を行ってきた。本研究では水素貯蔵材料として期待されているアルミニウムナノワイヤを計算対象として、密度汎関数法を用いた電子状態計算を行い、局所物理量を計算する。特に水素貯蔵材料が抱える水素の吸着、脱着の問題に着目して、アルミニウムと水素の化学結合性について議論する。さらに電流による水素の吸着、脱着の制御という観点から電気伝導における計算も行い、電流が化学結合性に及ぼす影響について考察する。

先行研究[2]にてアルミニウムクラスターを対象に電流存在下の電子状態が計算されているが、以前のプログラムはクラスターを対象としていたこともあり、電極との接合の効果を取り入れられていなかった。さらには電流が流れた場合の効果を調べるために、たとえ絶縁体であろうとも、必ず電流が流れる仕様になっていた。このような問題点があったため、本研究では非平衡グリーン関数 (NEGF) 法に基づいた計算で電極の効果を調べなおすことで、電流存在下の電子状態をより正確に計算する。

【理論・計算方法】

電子ストレステンソル密度 τ_e^{skl} は電子ストレステンソル密度演算子に対し、非相対論的近似を適用し、静電ハミルトニアン¹の定常状態で期待値をとることで次のように書ける。

$$\tau_e^{SkL}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \cdot \sum_i v_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right].$$

ここで $\psi_i(\vec{r})$ は自然軌道を、 v_i は占有数を表す。 τ_e^{SkL} を対角化して得られる3つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) ($\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$) および固有ベクトルによって金属結合性や共有結合性を特徴付けることができる。

運動エネルギー密度 n_{Te} は運動エネルギー密度演算子を静電ハミルトニアン H_0 の定常状態で期待値をとることによって得られ、以下のように定義される。

$$n_{Te}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i v_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r})].$$

n_{Te} は正と負の両方の値をとり得る物理量である。正負の境界面は Electronic interface と呼ばれ、原子や分子の表面を定義することができる。

また、電子ストレステンソル密度 τ_e^{SkL} から導かれるエネルギー密度 ϵ_{Te}^S と、 τ_e^{SkL} の発散である電子テンション密度 τ^{Sk} から結合次数 b_e が定義される。結合次数 b_e は $\tau_e^{Sk} = 0$ となるラグランジュ点におけるエネルギー密度を水素分子のエネルギー密度で規格化することで定義される[3]。

計算対象をアルミニウムナノワイヤとし、先行研究[4]と同じモデルを使用した。電子状態計算はプログラムパッケージ OpenMX[5]を使用し、局所物理量の計算はプログラムパッケージ QEDynamics[6]を使用した。

【結果・考察】

Al-H 間の結合軸上における、ゼロバイアスでのエネルギー密度 ϵ_{Te0}^S に対するバイアス電圧印加時のエネルギー密度 ϵ_{TeV}^S の比を図1に示す。結合軸上のエネルギー密度の変化を調べることで結合次数の変化がわかる。図よりバイアス電圧が増加するにしたがって、Al と H 間の結合次数が減少し、結合が弱まっていく様子を読み取れる。しかし、その変化は ϵ_{Te0}^S の1%にも満たず、少なくとも 0.5V 程度の電圧では化学結合に与える影響は小さいと言える。

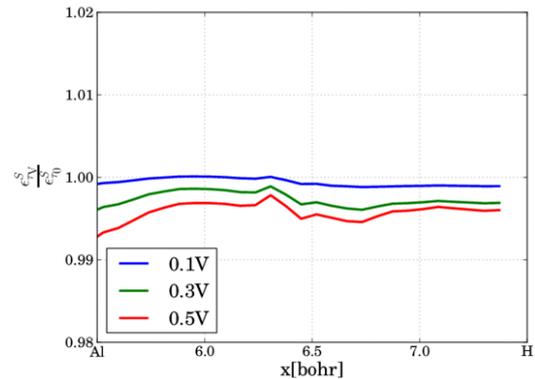


Fig. 1. The ratio of energy density on the bond axis between Al and H.

【参考文献】

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] K. Ichikawa, Y. Ikeda, R. Terashima, A. Tachibana, Materials Science Forum Vols. 706-709, pp 1539-1544(2012).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model. 13, 651 (2007).
- [4] A. Fukushima, K. Doi, M. Senami, and A. Tachibana, J. Power Source. 184, 60 (2008).
- [5] T. Ozaki et al., OpenMX package, <http://www.openmx-square.org/>.
- [6] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <https://github.com/mfukudaQED/QEDalpha>.

分子動力学シミュレーションによる アルコール単分子膜/水溶液界面での酸解離定数の決定

¹富山大学大学院 理工学研究部, ²東北大学大学院理学部, ³京都大学・ESICB

○吉田 俊将¹, 森田 明弘^{2,3}, 石山 達也¹

Determination of pKa in alcohol monolayer/solution interface by molecular dynamics simulation

○Toshimasa Yoshida¹, Akihiro Morita^{2,3}, Tatsuya Ishiyama¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

² Graduate School of Science, University of Tohoku, Japan

³ University of Kyoto, ESICB, Japan

【Abstract】

In this study, acid dissociation constant at surfaces or interfaces of aqueous solution, pK_a s, is considered by molecular dynamics (MD) simulation. The recent experimental surface-sensitive sum frequency generation (SFG) spectroscopic measurement revealed that 0.03 M NaOH aqueous solution at hexadecanol monolayer/aqueous solution interface drastically changes interfacial molecular structure in comparison with the monolayer/pure water interface. We first demonstrate that this drastic change of interfacial structure can be explained by deprotonation of hydroxy group of hexadecanol by MD simulation with polarizable model. Our goal is to find pK_a s of hexadecanol at hexadecanol monolayer/NaOH aqueous solution interface by assuming several deprotonation ratio in classical MD simulation and by finding a deprotonation ratio reproducing the measured SFG spectrum. To achieve this goal, we first develop polarizable model of hexadecanol and water that well reproduce radial distribution function (RDF) of hydrated hexadecanol monomer calculated by ab initio MD simulation. On the basis of the developed model, we carry out MD simulation, and determine pK_a s of hexadecanol at the interface.

【序】

「界面とバルクの酸解離定数は同じと考えてよいのか？」この問題は、界面での分子構造を理解する上で重要になる。2016年、Weiらは界面敏感な和周波発生(SFG)分光実験により、Hexadecanol単分子膜/純水界面に対して、純水を比較的低濃度(0.03M)のNaOH水溶液にすることにより界面構造が劇的に変化することを報告した[1]。論文[1]では、バルクと界面でのhexadecanolの酸解離定数は同じと仮定され、界面構造の変化はOH⁻の単分子膜への特異的な吸着に起因するものと議論された。しかし、溶媒環境が著しく異なるバルクと界面では、必ずしも pK_a が同じであるとは限らない。今回、電子分極効果を考慮した古典MD(CMD)シミュレーションにより、OH⁻の単分子膜への特異的な吸着は生じないことが明らかとなった。本研究の最終目的は、CMDシミュレーションでいくつか脱プロトン化率を仮定したHexadecanol単分子膜/NaOH水溶液界面の構造とSFGスペクトルを計算し、実験で報告されたSFGスペクトルを最もよく再現する脱プロトン化率を同定することにより、界面での酸解離定数 pK_a を決定することである。そのために、まずhexadecanolと水の分極モデルの開発を行った。分極モデルでは、Coulomb相互作用を点電荷として扱くと「polarization catastrophe」なる不安定化が生じることはよく知られている。この問題に対する1つの解決法として、電荷分布 ρ を点電荷ではなく、以下に示すようなGauss分布とする

ことにより近距離相互作用を damp させる方法がしばしば用いられる[2]。

$$\rho_{ai}(\mathbf{r}) = \frac{Q_{ai}}{(2\pi\xi_{ai}^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai}|^2}{2\xi_{ai}^2}\right] \quad (1)$$

ここで、 Q_{ai} は分子*i*のサイト*a*の電荷、 \mathbf{r}_{ai} はその位置ベクトル、 ξ_{ai} は電荷分布の幅を表すパラメータである。今回の要旨では、パラメータ ξ の値を決めるために、*ab initio* MD (AIMD)シミュレーションと、(1)式を用いた CMD シミュレーションを行い、hexadecanol/水の動径分布関数(RDF)を計算することにより、AIMD の RDF を最もよく再現する ξ のセットを決定したプロセスについて報告する。

【計算方法】

AIMD シミュレーションは CP2K パッケージを用いて、BLYP/TZV2P+GTH 擬ポテンシャル+Grimme D2 分散力補正のレベルで行った。3次元周期境界条件のもと hexadecanol (1分子)と H₂O (128分子)からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件(温度 300K, 圧力 1atm)で 4ps の平衡化計算を行った。また、それぞれ初期構造の異なる 8本のトラジェクトリーに対して、合計 320ps の統計平均を行った。分極モデルには Drude Oscillator モデルを用い、CMD シミュレーションには GROMACS (Ver. 5.1) パッケージを用いた。

【結果・考察】

Fig. 1(a)に AIMD 計算で求められた水の水素と水の酸素間 (赤線)、水の水素と Hexadecanol の酸素間(青線)の RDF を示す。第一ピークに大きな違いがみられないことから、それぞれの酸素が水素と同等に配位することが分かる。次に、CMD における RDF のパラメータ ξ 依存性を調べた。純水において $\xi \rightarrow 0$ の極限(点電荷)で計算を行ったところ、polarization catastrophe が生じることを確認した。そこで、水の酸素に付属する Drude サイト(Fig. 2)に対し ξ を変化させて RDF を計算したところ、 $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ が最適な値であることがわかった。水に対する ξ をこの値に固定し、hexadecanol を溶媒和させた CMD 計算を行ったところ、水酸基に対して $\xi \rightarrow 0$ の極限(点電荷)にした場合に polarization catastrophe が生じることを確認した。そのため、水酸基の酸素に付属する Drude サイト(Fig. 2)に対し $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ を与えた。そのときの RDF の結果を Fig. 1(b)に示す。分極相互作用の不安定性は避けられるものの、水の水素と Hexadecanol の酸素間(青線)の第一ピークの位置が AIMD 計算の結果と比べて小さくなることがわかる。これは、CMD における水と Hexadecanol の相互作用が比較的強いことを示している。そこで、Hexadecanol の酸素に付属する lone pair サイトに対しても $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ を与えた。そのときの RDF の結果を Fig. 1(c)に示す。このとき、AIMD 計算の第一ピークの傾向を CMD 計算でよくとらえていることがわかる。発表当日は、この分極モデルを用いた界面構造、SFG スペクトル、pK_as の決定に関して議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Wen et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15224
- [2] P. T. Kiss et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 5513–5519
- [3] V. M. Anisimov et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1927–1946
- [4] G. Lamoureux et al. *Chem. Phys. Lett* **2006**, *418*, 245–249

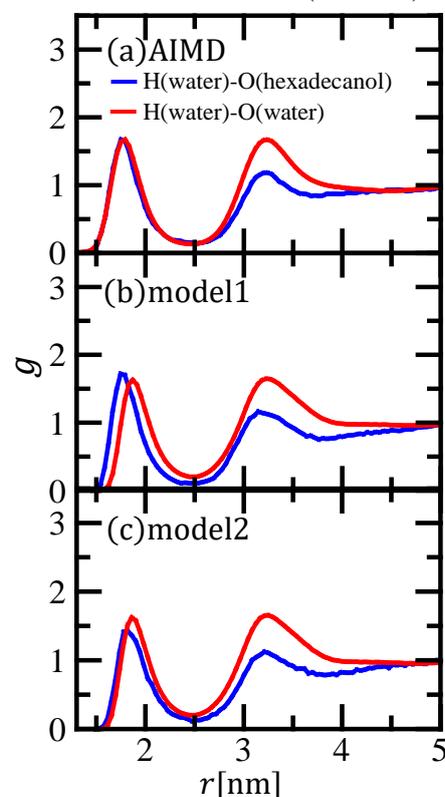


Figure 1. RDFs of hydrogen in water and oxygen in water or hexadecanol.

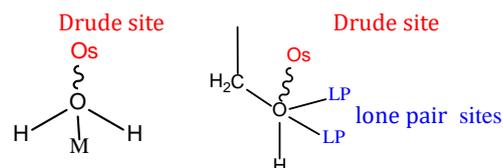


Figure 2. Drude polarizable model of terminal group of hexadecanol(right)[3] and water(left)[4].

メソポーラス有機シリカ上に形成された $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の 電子状態に対する細孔表面の影響

(豊田中研)

○白井 聡一, 脇 稔, 前川 佳史, 山田 有理, 稲垣 伸二

Effects of Pore-Surface Properties on the Electronic States of $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ Formed on Periodic Mesoporous Organosilica.

○Soichi Shirai, Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Yuri Yamada, Shinji Inagaki

Toyota Central R&D Labs., Inc.

【 Abstract 】 Periodic mesoporous organosilica with 2,2'-bipyridine organic groups (BPy-PMO) is a promising candidate for a platform of novel catalysts and photocatalysts because various metal complexes can be formed on its pore surface. The metal complexes formed on the pore surface of BPy-PMO are discretely fixed and one complex does not contact with other complexes unlike that in a bulk solid. In the air, the interactions between the metal complex and solvent molecules are also absent unlike solution. To examine the effects of these unique structural environments, we analyzed the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excitation of $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ formed on BPy-PMO (Re-BPy-PMO). The MLCT wavelength (λ_{MLCT}) of Re-BPy-PMO in the air was unexpectedly short and close to that of $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ in toluene. Trimethylsilylation which converts SiOH groups on the pore surface to SiOSiMe_3 groups resulted in a red-shift of λ_{MLCT} . Detailed mechanisms of these experimental observations were explored by utilizing quantum chemical calculations.

【序】 メソポーラス有機シリカは規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を併せ持つ多孔材料である。細孔壁の有機基は、対応する前駆体から材料を合成することにより任意に選択でき、有機基に由来する機能を細孔に付与できる。2,2'-ビピリジン有機基とするメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) は、細孔表面における金属錯体形成が可能なることから、メソ構造との組み合わせによる新規な触媒・光触媒のプラットフォームとなることが期待されている[1] (Figure 1)。BPy-PMO 上の錯体は、細孔壁上に離散的に固定され、バルク固体中のように錯体同士が接していないと考えられる。また、空気中では、溶媒との相互作用も無い。これらの特異な構造的環境が錯体に与える影響を評価するため、本研究では、BPy-PMO 上に $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を形成した Re-BPy-PMO[2] の金属・配位子間電荷移動 (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 励起の吸収波長を詳細に解析した。

【方法】 [実験] Re-BPy-PMO およびその細孔表面 SiOH 基を SiOSiMe_3 基に変換(トリメチルシリル化)した Re-BPy-PMO-TMS を合成し、UV/Vis スペクトル拡散反射を測定した (Figure 2)。比較として $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ 溶液(トルエン, アセトニトリル)も測定した。

[計算] $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ および $\text{Re}\{5,5'-(\text{SiX}_3)_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (X=OH, OSiMe₃) を計算した。

X=OH, X=OSiMe₃をそれぞれ Re-BPy-PMO, Re-BPy-PMO-TMS のモデルとし、以下 XOH, XOTMS と表記する。B3LYP を汎関数とする DFT 計算による構造最適化後、M06-2X を汎関数とする TDDFT 計算により励起状態の λ_{MLCT} を求めた。基底関数系として Re に def2-TZVP、その他の元素に def2-SVP を用いた。Re(bpy)(CO)₃Cl も計算し、比較した。PCM を用い、溶媒を考慮した計算も行った。

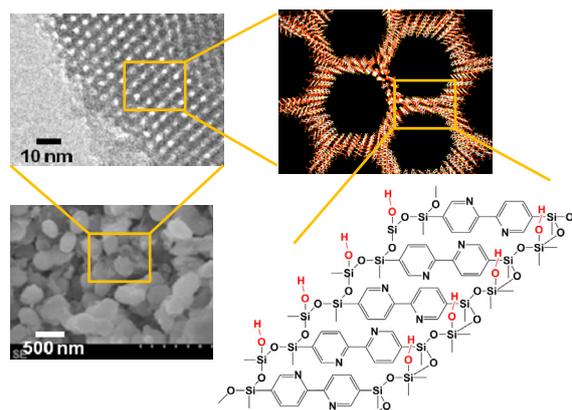


Figure 1. Schematic images of BPy-PMO.

【結果・考察】 実験の結果、Re-BPy-PMO はトルエン中の Re(bpy)(CO)₃Cl に近い λ_{MLCT} を示した。また、Re-BPy-PMO-TMS の λ_{MLCT} は Re-BPy-PMO より長波長となった (Table 1)。それに対し、計算 (Table 2) では、XOH は Re(bpy)(CO)₃Cl より長波長、XOTMS は XOH より短波長となった。シリカ骨格は、有機基に対して電子求引性置換基として振る舞いと予測される[3]。Re(bpy)(CO)₃Cl の λ_{MLCT} は、電子求引基を bpy 配位子に導入すると長波長化する。また、溶媒極性が低いほど λ_{MLCT} は長波長となるため、溶媒の無い環境下 (空气中) ではより長波長となると考えられる。計算結果 XOH > Re(bpy)(CO)₃Cl はこれらの予測と対応するが、実験結果 (Re-BPy-PMO \approx Re(bpy)(CO)₃Cl in toluene) とは矛盾する。また、計算による序列 XOH > XOTMS は、Re-BPy-PMO-TMS の方が Re-BPy-PMO より λ_{MLCT} が短波長となることを示唆するが、これも実験結果とは矛盾する。以上より、 λ_{MLCT} の変化は置換基効果とは整合せず、異なる機構の存在が示唆された。現在、追加実験および細孔壁表面のクラスターモデルを用いた計算を行い、その機構の解明を図っている。

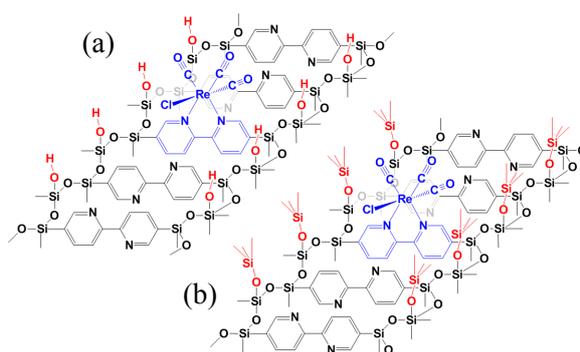


Figure 2. Schematic images of pore surfaces: (a) Re-BPy-PMO and (b) Re-BPy-PMO-TMS.

Table 1. Experimental λ_{MLCT} values (nm).

material	λ_{MLCT}
Re-BPy-PMO	403
Re-BPy-PMO-TMS	416
Re(bpy)(CO) ₃ Cl	in toluene 403
	in acetonitrile 371

Table 2. Calculated λ_{MLCT} values (nm).

material	λ_{MLCT}
Re(bpy)(CO) ₃ Cl	
without PCM	436.2
with PCM (toluene)	387.7
with PCM (acetonitrile)	347.9
Re{5,5'-(SiX ₃) ₂ bpy}(CO) ₃ Cl	
XOH (X=OH)	448.5
XOTMS (X=OSiMe ₃)	410.2

【参考文献】

- [1] Waki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (10), 4003–4011.
- [2] Waki, M. et al. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24 (15), 3846–3853.
- [3] Shirai, S. et al. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116 (41), 10194–10202.

分子動力学を用いたイオン液体の熱特性の評価

¹福井大院工, ²福井大院工
○松本寛生¹, 福島啓悟²

Evaluation of Thermal Characteristics of Ionic Liquids Using Molecular Dynamics

○Hiroki Matsumoto¹, Akinori Fukushima²

¹ Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan

² Faculty of Engineering University of Fukui, Japan

【Abstract】 An ionic liquid is a salt having a liquid phase at room temperature and is attracted much attention as a functional liquid due to its adjustable properties by a combination of a cation and an anion. However, since the design guide for desirable ionic liquids are not clarified, it is difficult to design ionic liquids according to the intended use. Therefore, a purpose of this study is the accumulation of fundamental physical properties of ionic liquids and obtain a basic insight to design the intended ionic liquid. Especially, and studied on thermodynamic properties with few reports among fundamental physical properties. As a results of an analysis of thermodynamic properties of ionic liquids by molecular dynamics simulation, it is revealed that dependence of thermal conductivity on the length of the side chain of cations is low.

【序】 イオン液体は、常温常圧下で液体状態である塩の総称であり、構成する陽イオンと陰イオンの組み合わせを変えることにより、性質が異なるイオン液体が設計可能なことから、機能性液体として多方面の分野での利用が期待されている。しかし、イオン液体は精製にコストがかかることや、陽イオンと陰イオンの組み合わせによる特性の変化の規則性も解明には至っておらず利用目的に応じたイオン液体の設計を効率的に行うことが困難である。そこで本研究では、イオン液体の設計を最終目的としてイオン液体の基礎物性を集積し、イオンの組み合わせによる物性変化に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。基礎物性の中でも特に、熱容量や熱伝導率といった熱物性に注目する。本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて様々な陽イオンと陰イオンの組み合わせの熱物性値の評価を行い、解析から得られる結果により、イオン液体に用いられる陽イオンと陰イオンが熱物性値に関してもたらす影響の考察を行う。

【方法 (実験・理論)】

本研究では、陽イオンと陰イオンの組み合わせを変えて、熱伝導率を評価する。解析対象とするイオン液体の陽イオンは、1,3-Dimethylimidazonium ([DMIM]⁺), 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([EMIM]⁺), 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]⁺)の3種類とし、陰イオンはCl⁻, BF₄⁻及びPF₆⁻の3種類とする。計算系は1辺200Åの立方体内に陽イオン及び陰イオンをそれぞれ500個ランダムに配置して構成する。分子間相互

作用として、Lennard-Jones potential及びcoulomb potentialを用いる。[1] Coulombポテンシャルの計算にはEwald法を用い減衰係数は0.1とした。また、Lennard-Jones, coulomb力のカットオフはともに9.8Åとする。分子内相互作用として、Bond, Angle 及びtorsion potentialを用いる。[1] 境界条件には周期境界条件を採用する。最初に定常状態を作成するためにNPTアンサンブルを用いて体積を変化させる。この時圧力は0.1MPaとし、温度はCl⁻を用いた場合は400K, BF₄⁻, PF₆⁻を用いた場合は300K とする。体積が一定になったらNVTアンサンブルで1000ps計算を行い、その後NVEシミュレーションを100ps計算する。熱伝導率の計算にはGreen-Kuboの公式を用いた。

【結果・考察】

最初に BF₄⁻を用いて実験値との比較を行う。陰イオンに BF₄⁻を用いた場合の熱伝導率の実験値[2]を Fig.1(a)に示す。実験値との誤差は 3.8~6.8%であった。報告者によって誤差が出ている現状では妥当な結果であると判断できる。また、陽イオンの側鎖長に関わらず熱伝導率の値に変化が見られないという傾向も実験値と同様なものである。この傾向の原因として熱伝導率を全熱流に関する比例係数 L_{qq} と、全電荷流に関する比例係数 L_{zz} 及び全熱流及び全電荷流に関する比例係数 L_{qz} からなる2つに分けて考える。その結果を Fig.1(b)に示す。Fig.1(b)から、イオン液体における熱伝導率は側鎖長に対する依存性が低いのではなく、熱伝導率を決定する要素である熱流束、全電荷流による比例係数が、側鎖長に依存性を示しているが、計算による結果として数値の見かけ上一定となっていることが考えられる。

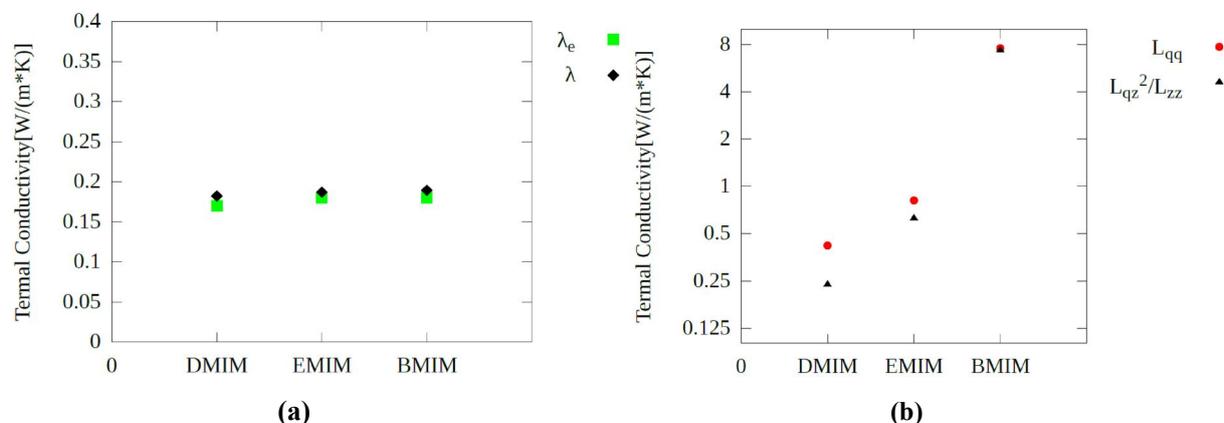


Fig. 1 Simulation results of thermal conductivity. **(a)** Experimental value and analysis result of thermal conductivity of BF₄⁻. **(b)** Analysis result of conditional thermal conductivity

【参考文献】

- [1] Cornell WD, Cieplak P, Bayly CI, Gould IR, Merz KM Jr, Ferguson DM, Spellmeyer DC, Fox T, Caldwell JW, Kollman, "A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, Organic Molecules". J. Am. Chem. Soc. 117: 5179-5197, (1995)
- [2] Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. Thermochem. Acta 425(1-2), 181-188, (2005)

BCハイブリッド格子構造の探索

¹和歌山大院・システム工, ²和歌山大・システム工, ³量子化学探索研究所
 ○沖 卓人¹, 高田谷 吉智¹, 山門 英雄², 大野 公一³

Search for BC hybrid structure

○Takuto Oki¹, Yoshitomo Kodaya¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno³

¹ Graduate school of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

² Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

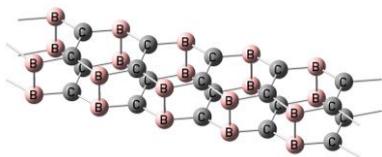
³ Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan

【Abstract】 New structures consisting of carbon four-membered rings which are different from carbon nanotubes and fullerenes have been found by quantum chemical calculation. Furthermore, it is known that new CN hybrid structures can be found by incorporating nitrogen atoms into these carbon structures. This kind of search is also possible in the hybrid structure of carbon and boron. Therefore, in this study, we have searched for new BC hybrid structures and confirmed their existence according to structural optimization calculation by VASP.

【序】 近年、カーボンナノチューブやフラーレンとは異なる、炭素の四員環を連ねた新しい構造である Prism-Carbon tube, Prism-Carbon sheet の存在が量子化学計算によって予想されている[1-4]。さらに、これらの炭素構造に窒素原子を組み合わせたような新規の CN ハイブリッド構造が探索されることが知られている[5]。同様のことは炭素とホウ素のハイブリッド構造についても可能であると考えられる。そこで、本研究では VASP を用いた構造最適化計算によって、新規な BC ハイブリッド構造を探索し存在を確認した。

【計算方法】 $[(B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ 、 $[(C_2B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ のような周期構造(**Fig.1**)について VASP[6]を用いた構造最適化計算を行い、これらの構造が平衡構造の一つであることを示す。計算には一般化勾配近似型の PBE 汎関数を使用し、内殻軌道の近似に PAW 法[7]を選択した。用いる平面波の設定として k 点を逆格子空間内に Monkhorst-pack $16 \times 2 \times 2$ と取り、エネルギーカットオフを 600 eV とした。今回の計算では VASP で単一のチューブ構造を取り扱うため、複数のチューブ間に十分な距離をとるようにして真空領域を与え、チューブ間の相互作用を無視できるようにした。

$[(B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$



$[(C_2B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$

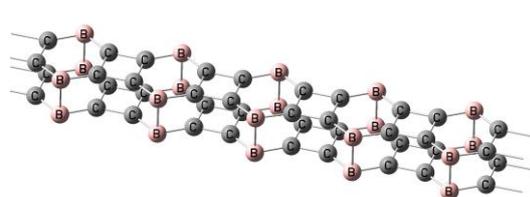


Fig.1 BC hybrid structure

【結果・考察】 $[(B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ 、 $[(C_2B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ について構造最適化を行った結果、それぞれの構造は形を崩さずに計算が収束した。よって、これらの構造が平衡構造の一つであることがわかり、これらの構造の存在が示唆される。**Fig.2** に計算から得られた結合長を示す。

通常分子では、C-C 結合長は主に 1.54 Å 程(単結合の場合)、C-B 結合長は主に 1.56 Å 程であるが、今回計算した BC ハイブリッド構造では一部の結合が実験値より長くなる傾向がみられる。特に c, d で示した方向の結合(以下、面間の結合と表記)は、a, b で示される方向の結合(以下、面上の結合と表記)に対して 0.1-0.3 Å ほど長くなっている。これは面間の結合が他の結合手に対して結合角 86-94°をなすため、結合をつくる混成軌道のうち p 軌道の寄与が大きくなり、結合が伸びると考えられる。伸びた結合は本来の長さの結合に比べて結びつく力が弱いことを示しており、 $(B_8C_2)_2$ 、 $[(B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ 、 $[(C_2B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ は、自然に存在する物質に比べて高いエネルギーを内包する高エネルギー物質であることが考えられる。

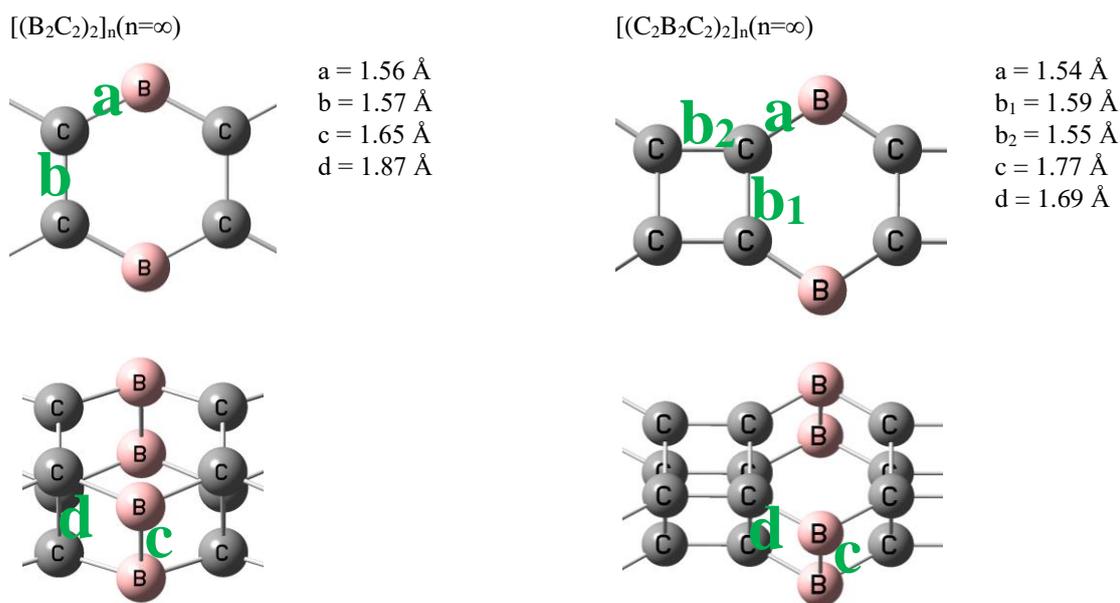


Fig.2 $[(B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ 、 $[(C_2B_2C_2)_2]_n(n=\infty)$ bond length

【参考文献】

- [1] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **44**, 712 (2015).
- [2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.* **633**, 120 (2015).
- [3] K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* **635**, 180 (2015).
- [4] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem., Phys. Lett.* **639**, 178 (2015).
- [5] 山門 英雄、大野 公一 日本化学会 第 98 回春季年会 2018、2PC-189.
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [7] P.E.Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994).

光捕集複合体の励起状態の高精度モデリング

¹琉大理, ²分子研, ³総研大
○東雅大¹, 齊藤真司²

Accurate Modeling of Excited States of Light-Harvesting Complexes

○Masahiro Higashi¹, Shinji Saito^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Biology and Marine Science, University of the Ryukyus, Japan

² Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Japan

【Abstract】 In light-harvesting complexes, fast and efficient excitation energy transfer is accomplished by optimizing the excitation energies and their fluctuations of pigments. However, the detailed molecular mechanism is still unclear. In this study, we developed a new efficient method for generating accurate potential energy functions of a molecule in condensed phase by combining the molecular mechanics force field with the modified Shepard interpolation. We applied the method to analysis of the excitation energies in the light-harvesting complexes using the density functional properly describing the excited-state properties of pigments in solutions. The calculated excitation energies and their fluctuations of pigments are in good agreement with the experimental results. It was found that the protein controls the excitation energies by changing the surrounding environments. The present results are expected to provide new insights into the efficient excitation energy transfer in light-harvesting complexes.

【序】 光合成系において反応中心に光エネルギーを伝達する役割を担う光捕集複合体は、多くの色素分子を内包する。光捕集複合体は、この色素分子の励起エネルギーの大きさと揺らぎを最適化することで、高速・高効率な励起エネルギー移動を達成している。しかし、このように複雑に相関している系について、タンパク質の微細な構造や揺らぎの役割を実験結果だけから理解することは難しい。一方、理論計算においても、色素分子の励起状態が密集して揺らいでいるために、それを適切に記述する量子化学計算手法を用いる必要がある。また、タンパク質の構造や揺らぎの役割の解析には、従来の手法では非常に多くの構造で高コストな量子化学計算を行わなければならない。現在の計算機環境でもほぼ不可能である。そこで本研究では、溶液中の色素分子の励起状態の性質を適切に記述可能な量子化学計算手法[1]と色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを効率的に解析可能な手法(Molecular Mechanics with Shepard Interpolation Correction, MMSIC 法) [2]を開発し、これらの手法を用いて光捕集複合体中の異なる環境に置かれた色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを解析した。

【方法 (実験・理論)】 本研究では、光捕集複合体として実験・理論の両面で古くから広く研究されてきた光捕集アンテナである Fenna-Matthews-Olson (FMO) 複合

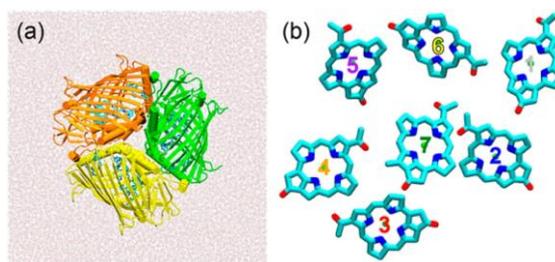


Fig. 1. (a) FMO 複合体の全体図. (b) FMO 複合体に含まれる 7 つの色素.

体に着目する。FMO 複合体は 3 量体からなるタンパク質であり、1 つのサブユニットに 7 つの色素バクテリオクロフィル(BChl) *a* を含む(Fig. 1)。 *Prosthecochloris aestuarii* 由来の FMO 複合体では、この 7 つのサイトのうち、BChl 3 の励起エネルギーが最も低く、BChl 5 の励起エネルギーが最も高いことが実験的に知られている。しかし、これまでの分子シミュレーションによる計算ではこの傾向を再現できていなかった。本研究では、QM/MM 法の QM 領域に溶液中の BChl *a* 色素の吸収エネルギーを再現するようにパラメータを調整した CAM-B3LYP 汎関数[1]を使用した。また、分子力場と修正 Shepard 法を組み合わせ、効率的に色素の基底状態と励起状態のポテンシャル関数を生成可能な MMSIC 法を開発した。なお、MD シミュレーションの MMSIC 法の平均誤差は、基底状態と励起状態ともに約 1 kcal/mol と非常に小さく、また計算時間を 100 万分の 1 以下に短縮した。

【結果・考察】 MMSIC 法を用いて、6 ナノ秒の MD シミュレーションを行い、各色素の励起エネルギーの分布を計算した(Fig. 2)。周囲の環境により、励起エネルギーの分布が異なり、特に BChl 2 や BChl 5 の分布が他の 5 つの色素と比べて広がっていることが分かる。また、7 つ全ての色素について、ほぼ定量的に励起エネルギーの大きさを再現することに成功した。さらに、色素の励起エネルギーの揺らぎの大きさを表すスペクトル密度も定量的に再現することにも成功し(Fig. 3)、周囲の環境によって揺らぎが異なることを明らかにした。詳細な解析の結果、励起エネルギーの大きさや揺らぎを決める要因がサイトによって異なり、色素の構造の歪みや周囲のタンパク質の環境の違いによることも判明した。これらの結果は、光捕集アンテナ中の励起エネルギー移動ダイナミクスに大きな影響を与えるものであり、本研究で初めて明らかになったものである。さらに当日は、異なる菌種由来の FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの違いや励起状態間のカップリングの解析についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Higashi *et al.* *J. Phys. Chem. B* **118**, 10906 (2014).
 [2] M. Higashi and S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 4128 (2016).

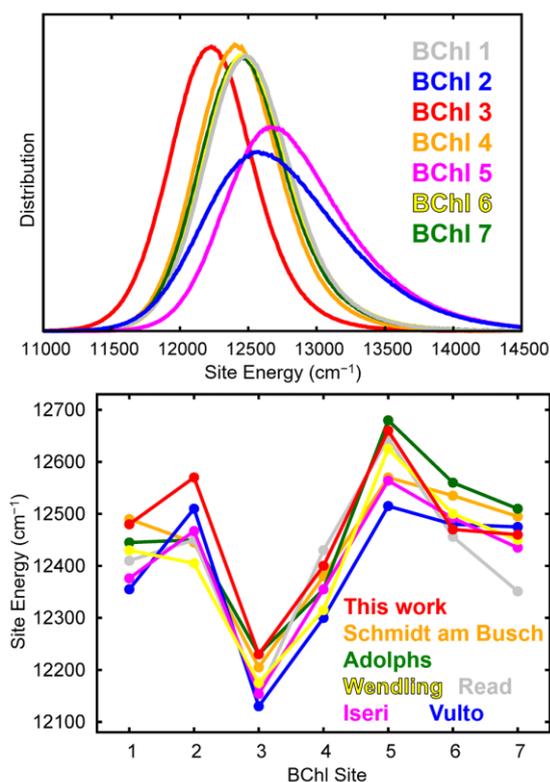


Fig. 2. FMO 複合体中の 7 つの BChl 色素の励起エネルギーの分布(上)と実験スペクトルのフィッティングにより得られた結果との比較(下)。

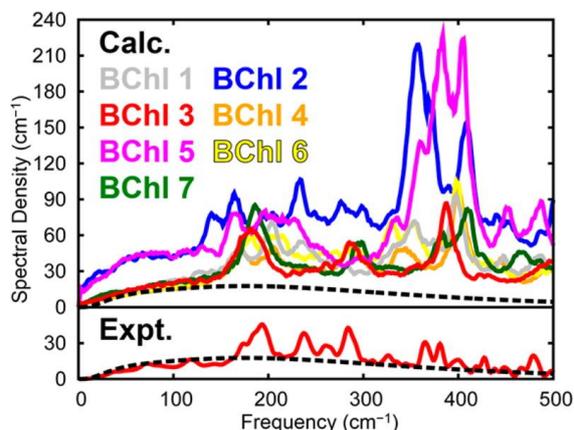


Fig. 3. 計算により得られたスペクトル密度と実験値との比較。

励起エネルギーの大きさや揺らぎを決める要因がサイトによって異なり、色素の構造の歪みや周囲のタンパク質の環境の違いによることも判明した。これらの結果は、光捕集アンテナ中の励起エネルギー移動ダイナミクスに大きな影響を与えるものであり、本研究で初めて明らかになったものである。さらに当日は、異なる菌種由来の FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの違いや励起状態間のカップリングの解析についても議論する予定である。

シトクロム *c* の多量体形成におけるアニオンの影響に関する理論的研究

¹琉大院理工, ²九大院理, ³奈良先端大, ⁴琉大理
 ○根木秀佳¹, 吉田紀生², 廣田俊³, 東雅大⁴

Theoretical Study on Anion Effects on Oligomer Formation of Cytochrome *c*

○Hideyoshi Motoki¹, Norio Yoshida², Shun Hirota³, Masahiro Higashi⁴

¹ *Chemistry, Biology, and Marine Science, Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, Japan*

² *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan*

³ *Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan*

⁴ *Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Faculty of Science, University of the Ryukyus, Japan*

【Abstract】 Cytochrome *c* (cyt *c*) forms oligomers by successive domain swapping, where the C-terminal helices are replaced by the corresponding helices of other cyt *c* proteins, and loses its electron transfer function. The amount of oligomer formation depends on the chaotropic and kosmotropic nature of the anions. However, the detailed mechanism is still unclear. We have been studying the thermodynamic stability of the domain-swapped dimer of cyt *c* by using the molecular dynamics (MD) simulation and the three-dimensional reference interaction-site model (3D-RISM) theory. In the present study, we investigated the anion effects on the stability of dimer. We calculated the enthalpy difference in aqueous solution, 1 M NaCl solution, and 1 M NaNO₃ solution. The calculated results are in reasonable agreement with the experimental ones. It was found that structural change induced by the anion plays an important role in the stability of dimer.

【序】 シトクロム *c* は、シトクロム *bc₁* 複合体からシトクロム *c* オキシターゼに電子を伝達するヘムタンパク質であり、多量化することでその電子伝達の機能が失われることが知られている。近年の研究から、シトクロム *c* は互いの C 末端ヘリックスを交換するドメインスワッピングにより多量化することが明らかになった (Fig. 1) [1]。また、多量体の形成にはアニオンの種類と濃度に依存することも明らかになっている [2,3]。しかし、これらの詳細な理由は明らかになっていない。

これまで我々は、この多量体形成のメカニズムを目指して、分子動力学シミュレーション (MD) と液体の積分方程式 (3D-RISM) 理論を用いてシトクロム *c* の単量体と二量体の熱力学安定性について解析を行ってきた [4,5]。これまでの研究で、周囲の水溶媒が二量体の安定化に重要であることを明らかにしている。本研究では、さらにアニオンの影響を解明するために、様々な溶媒中のシトクロム *c* の単量体と二量体の熱力学的安定性の解析を行った。

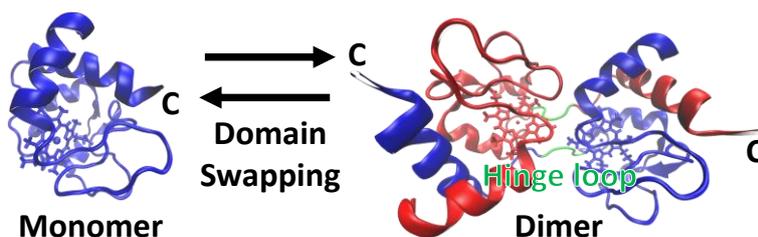


Fig. 1. Domain swapping of cytochrome *c*.

【計算方法】 本研究では、単量体と二量体のシトクロム *c* の初期構造はそれぞれの X 線結晶構造(PDB code: 1HRC, 3WUJ)から作成した。MD シミュレーションでは、単量体では 2 個、二量体では 1 個のシトクロム *c* を一辺が 110 Å の立方体のボックスに配置し、系を中性にするために Cl⁻ イオンを加えた水溶媒、1M NaCl 溶液および 1M NaNO₃ 溶液を用意した(Fig. 2)。分子力場として、タンパク質に Amber ff99SBildn を適用し、ヘムに Amber GAFF を用いた。単量体と二量体の構造でそれぞれ 100 ns 平衡化、10 ns サンプルングの MD シミュレーションを初期条件を変えて 10 回行った。3D-RISM では、MD シミュレーションで得られた 5000 個の構造から水分子とイオンを取り除き、MD シミュレーション中と同じ条件(水溶媒では水のみ)で Kovalenko-Hirata closure を用いて溶媒和エンタルピーの計算[6]を行った。

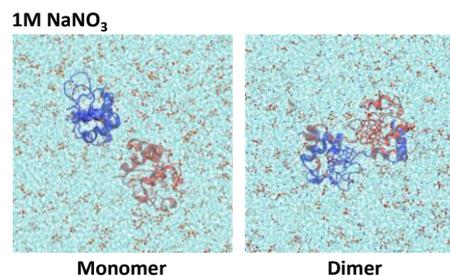


Fig. 2. MD simulation systems.

Table 1. Enthalpy data of cytochrome *c* (in kcal/mol).

solvent	$\Delta H(\text{Expt})$	$\Delta H(\text{Calc})$	ΔE_{prot}	ΔH_{solv}	$\Delta H_{\text{solv}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta H_{\text{solv}}^{\text{cation}}$	$\Delta H_{\text{solv}}^{\text{anion}}$
H ₂ O	40.0	14.4	557.5	-543.1	-543.1		
1 M NaCl	27.5	9.0 (10.0) ^a	574.9	-565.9	-65.0	3336.5	-3839.4
1 M NaNO ₃	16.5	0.6 (2.7) ^a	713.9	-713.3	-156.9	3099.6	-3658.3

^a Solvation enthalpy was calculated with aqueous solution.

【結果・考察】 まず、サンプルングで得られたそれぞれの構造に対して、タンパク質の構造エネルギー E_{prot} 、溶媒和エンタルピー H_{solv} の和としてエンタルピー $H = E_{\text{prot}} + H_{\text{solv}}$ を計算した。単量体と二量体のエンタルピー差 $\Delta H = H^{\text{dimer}} - H^{\text{monomer}}$ は、全ての溶媒で正となり、単量体がわずかに安定となった(Table 1)。また、溶媒を比較すると、水溶媒、NaCl 溶液、NaNO₃ 溶液の順に二量体が安定化する結果になった。これらの結果は、実験結果[1,3]と定性的に一致する。二量体の安定化には溶媒和エンタルピーが重要であり、溶媒和エンタルピーの分割によりアニオンの溶媒和が大きく寄与していることが明らかになった。また、タンパク質の構造エネルギーはほとんどが静電相互作用エネルギー E_{ES} に起因しており、溶媒によって単量体、二量体の両方の静電相互作用エネルギーが大きく異なった(Table 2)。さらに、NaCl 溶液や NaNO₃ 溶液でのサンプルングで得られた構造で水のみで溶媒和エンタルピーを計算したが、もともとの溶媒での計算結果とほとんど変化しなかった。これらの結果は、アニオンによりタンパク質の構造が変化することが二量体の安定化に重要であることを示している。

Table 2. Electrostatic interaction energies (in kcal/mol)

	ΔE_{ES}	$E_{\text{ES}}^{\text{monomer}}$	$E_{\text{ES}}^{\text{dimer}}$
H ₂ O	580.3	-15562.8	-14982.5
1 M NaCl	562.8	-15163.2	-14600.4
1 M NaNO ₃	705.3	-15183.5	-14478.2

【参考文献】

- [1] S. Hirota *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 12854 (2010).
- [2] M. S. Deshpande *et al.* *Biochemistry*, **53**, 4696 (2014).
- [3] 竜崎 美智子, 奈良先端科学技術大学院大学 修士論文 (2014).
- [4] N. Yoshida, M. Higashi, H. Motoki, and S. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **148**, 025102 (2018).
- [5] 根木 秀佳, 吉田 紀生, 廣田 俊, 東 雅大, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **17**, 8 (2018).
- [6] S. Chong and S. Ham, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 7636 (2012).

トリスビピリジン鉄(II)錯体の電荷移動励起状態とd-d励起状態を記述するモデルハミルトニアンの開発

名大院情報

○井内哲, 古賀伸明

A model electronic Hamiltonian to study charge transfer and d-d excited states of the iron(II) tris(bipyridine) complex

○Satoru Iuchi, Nobuaki Koga

Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Ultrafast electronic relaxation dynamics of iron(II)-tris(bipyridine) complex ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) has been attracted much interest to understand light-induced spin crossover phenomena. In this complex, after photo-excitation, the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) singlet excited states relax to the lowest d-d quintet state in ultrafast timescale. For use in molecular dynamics simulations to study such ultrafast relaxation dynamics, we have been developing a model electronic Hamiltonian which can describe all the d-d excited states of $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in computationally cheap fashion. In this study, this model electronic Hamiltonian is extended to describe MLCT excited states besides d-d states. The parameters in model electronic Hamiltonian are determined mainly by using DFT calculations results. The accuracy of model Hamiltonian thus developed is examined by comparing potential energies with those from wavefunction-based electronic structure calculations in other studies.

【序】 トリスビピリジン鉄(II)錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) は、金属の d 軌道から配位子の π^* 軌道への電荷移動に由来する metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) 状態が可視光領域に比較的強い吸収強度をもつ。さらに、d-d 遷移に由来する複数の d-d 励起状態も存在する。このため、1 重項の基底状態から MLCT 励起状態に光励起した後、スピン状態変化を伴う超高速緩和が起こる[1]。

このような状態密度の高い励起状態の中で起こる緩和過程の詳細を調べることは、基礎的な意義だけではなく、その基礎知見が例えばスピン変化を利用した光スイッチや記録材料などの応用面でも重要になる可能性を秘める。そのため、鉄(II)錯体の基本的なものの一つとして、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の超高速緩和の詳細は、種々の時間分解分光実験で調べられてきている[1]。理論計算では、高精度な量子化学計算に基づいて、d-d 励起状態および MLCT 励起状態のポテンシャルエネルギー面の調査[2]や、項間交差の遷移速度の評価が行われてきている[3]。

我々は非断熱遷移も考慮した分子動力学シミュレーションを用いて、この緩和過程の詳細を理解することを目指している。しかし、CASPT2 などの高精度量子化学計算を用いながらシミュレーションを行うことは、その莫大な計算コストから現状では非現実的である。TDDFT を用いると、記述できる励起状態が限定されてしまう。そこで、量子化学計算の代わりに錯体の励起状態を低コストで計算できる近似的な方法として、これまでに $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の d-d 励起状態を計算できるモデルハミルトニアンを開発してきた[4]。本研究では、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の光励起後の緩和過程の全容を明らかにすることを目指して、開発してきたモデルハミルトニアンを基に、さらに MLCT 励起状態も同時に簡便に計算できる方法を提案する。

【方法 (理論)】 $(3d)^6$ の電子配置に加えて、 $(3d)^5(\pi^*)^1$ の電荷移動電子配置を表すスレーター行列式を基底にして、モデルハミルトニアンを構築する。ハミルトニアン行列要素は物理化学的描像に基づき、適切な関数形で表現する。関数内のパラメータは、モデルハミルトニアンを対角化した時に得られるポテンシャルエネルギーが、参照データとなる量子化学計算結果を妥当に再現するように決定する。本研究では、DFT 計算で決定した 1 重項基底状態と 5 重項 d-d 状態の構造を内挿・外挿した構造に対して、7 重項 MLCT 状態の DFT 計算を行い、その結果を主な参照データとして利用した。DFT 計算には、TPSSh 汎関数と TZVP 基底関数を用いた。

開発したモデルハミルトニアンを対角化すると、d-d ならびに MLCT 励起状態のエネルギーが同時に決定できる。波動関数は $(3d)^6$ ならびに $(3d)^5(\pi^*)^1$ を表すスレーター行列式の線形結合で書かれるため、モデルの枠組み内という制限つきながらも、原子に働く力やスピン多重度、スピン軌道相互作用や非断熱相互作用の行列要素が解析的に計算可能である。したがって、緩和過程の詳細を直接的に調べる動力学シミュレーションが可能になる。

【結果・考察】 Fig. 1 は本研究で試行的に決めたパラメータを用いて計算したポテンシャルエネルギー曲線である。横軸は 1 重項基底状態と 5 重項 d-d 状態の構造の内挿/外挿である。このパラメータを用いると、参照データである ${}^7\text{MLCT}$ の DFT 計算結果を妥当に再現することを確認できた。同様の座標を横軸にとった CASPT2 のポテンシャルエネルギー曲線[2]と比較すると、 ${}^1\text{MLCT}$ 、 ${}^3\text{MLCT}$ および ${}^5\text{MLCT}$ のポテンシャルエネルギー曲線の特徴が似ていることがわかる。今後、パラメータやモデルハミルトニアンの性質を詳細に検討する必要があるものの、これらの結果は、d-d 励起状態と MLCT 励起状態を同時に妥当に記述する簡便なモデルハミルトニアンを構築できることを強く示唆している。

結果の詳細およびモデルハミルトニアン行列要素の関数形やパラメータなどの詳細は当日に発表する予定である。

【参考文献】

- [1] C. Bressler *et al.* *Science*, **323**, 489 (2009); W. Zhang *et al.* *Nature*, **509**, 345 (2014); G. Auböck and M. Chergui, *Nat. Chem.* **7**, 629 (2015).
 [2] C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011).
 [3] C. Sousa, C. de Graaf, A. Rudavskiy, R. Broer, J. Tatchen, M. Etinski, and C. M. Marian, *Chem. Eur. J.* **19**, 17541 (2013); C. Sousa, M. Llunell, A. Domingo, and C. de Graaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2351 (2018).
 [4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012); S. Iuchi and N. Koga, *J. Chem. Phys.* **140**, 024309 (2014); S. Iuchi and N. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4789 (2016).

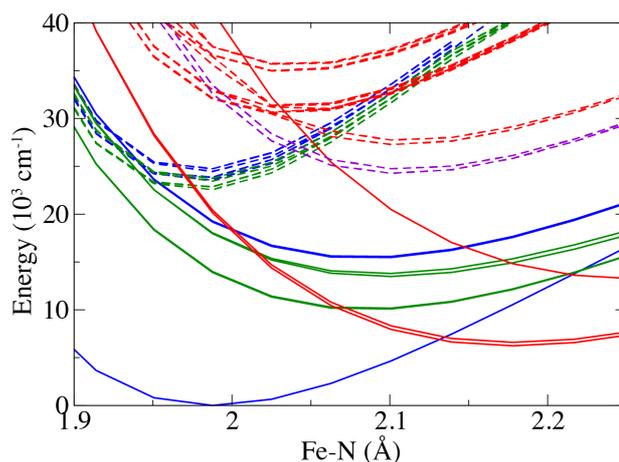


Fig. 1. Potential energy curves of low-lying d-d (solid line) and MLCT (dashed line) states computed by the model Hamiltonian along the linear interpolation between the lowest singlet and quintet state structures. Blue, green, red, and violet lines denote singlet, triplet, quintet, and septet states, respectively.

分子シミュレーションから得られるアモルファス構造における 電荷移動度の新規計算手法

¹阪府大院理, ²RIMED
○麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

Efficient successive conduction model to evaluate carrier mobility in the model amorphous phase.

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

¹Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

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

【Abstract】 Hole mobilities for 12 molecules in the model amorphous phase prepared by molecular dynamics simulation were evaluated using the proposed efficient successive conduction (SC) model based on the continuity equation with no adjustable parameter, which could qualitatively reproduce experimental results in a reasonable computational time. Using the SC model, the relationships between hole mobilities and molecular structures were evaluated for the molecular design to control mobilities in the amorphous phase. The SC model assisted by molecular dynamics simulations was demonstrated as a useful approach for evaluating hole mobilities for a wide range of molecules in the amorphous phase. It was confirmed that molecular interactions with only a few neighboring molecules, the high concentration of molecules with significant contributions to the mobility, and small reorganization energies are important factors for increasing hole mobilities. It is indicated that small reorganization energies tend to be obtained from rigid molecules. In addition, molecules with a large S between HOMOs in contact molecular pairs are also good indicators for having a high hole mobility, which is related to short intermolecular distances between adjacent molecules.

【序】 有機半導体は有機エレクトロニクスの基本材料であり、その開発研究は従来、“全件合成による探索”に依ることが多かった。しかし、この手法では研究開発の質や生産性において限界があり、日本は世界的な競争力を失いつつある。この現状を打破し、日本が有機エレクトロニクスを先導するためには、実用向きの塗布型有機半導体の効率的な研究開発が急務である。近年、Marcus 理論を用いて計算した二分子間の電荷移動速度定数を、アモルファス層で観測される電荷移動度の実験値と関連付けるための理論 Successive Conduction(SC) モデルを提案した^[1]。本研究では SC モデルを 12 種類の有機分子に適用し、ホール移動度に対する実験値との比較検討を行った結果について発表する。

【方法 (理論)】

力場 General Amber Force Field を用いて 12 種類の有機分子について 1000K への昇温過程と 300K への冷却過程の分子動力学シミュレーションを実行し、モデルアモルファス構造を作成した。得られたパッキング構造からランダムに分子を選択し、target molecule とした (Fig. 1a)。Target 分子から 6.0Å 以内に近接原子をもつ分子との分子

間で電荷移動積分 t を計算したのちに Marcus 理論に基づいて当該分子間のホール移動速度定数 k を算出した (Fig. 1b,c). Stokes-Einstein の式を用いることで、target molecule ごとに局所的な電荷移動度 μ_i が算出できる一方、分子毎に異なる環境をとるため揺らぎが非常に大きくなる。そこで、段階的に分子間で電荷が移動する SC モデルを提案した。SC モデルによると、実験的に観測可能なホール移動度 $\bar{\mu}'$ は次式で得られる。

$$\bar{\mu}' = \left(\prod_{i=1}^k \mu_i \right)^{1/k}$$

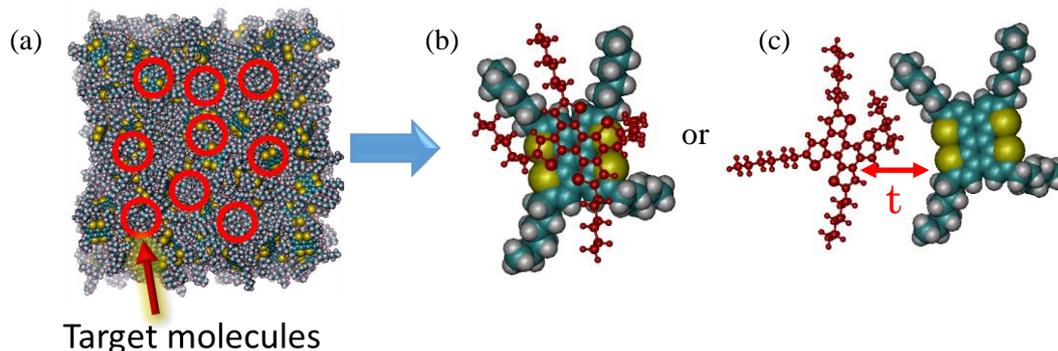


Fig. 1 Computational approach. (a) Model amorphous phase. (b) stacking molecular pair. (c) parallel displaced molecular pair.

【結果・考察】

計算から得られたホール移動度と実験値を比較した結果を Fig. 2 に示した。相関係数は 0.88 であり、実験値の傾向を再現することに成功した。CBP については、計算結果は実験値よりも 1 桁以上異なる結果となったが、再配置エネルギーを得るために現在は真空の単分子から算出しており、パッキングによる構造の束縛の影響が含まれていない。今後、これらについては検討する予定である。高い移動度を持つ分子は比較的リジッドな構造をしていて、再配置エネルギーが小さいこと、また、HOMO間の重なり積分が極端に大きなパッキング構造をとることが重要である。計算の効率や収束性の利点について当日発表する。

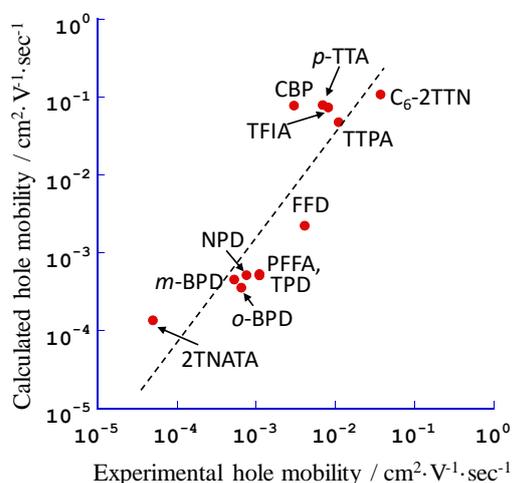


Fig. 2. Comparison of hole mobilities between calculated values by cam-B3LYP/6-31G(d) levels and experimental ones. The correlation coefficient is 0.88.

【参考文献】

- [1] T.Asada and S.Koseki, *Org.Elec.* **53**, 141-150 (2018).
 [2] A.Yamamoto, Y.Matsui, T.Asada, M.Kumeda, T.Motoki, K.Takagi, Y.Suenaga, N.Kunihiko; E.Ohta, H.Sato, S.Koseki, H.Naito, and H.Ikeda, *J.Org.Chem.* **81**, 3168-3176 (2018).

特異値分解によって得られる自然摂動軌道による分極率の解析

首都大院理

○宮本優弥, 波田雅彦

Analysis of polarizability by natural perturbation orbital (NPO) obtained by singular value decomposition (SVD)

○Masaya Miyamoto, Masahiko Hada

Department of Science, Tokyo metropolitan University, Japan

【Abstract】

We developed natural perturbation orbital (NPO) which is proper to an external field and applied it to surface enhanced Raman scattering (SERS) of Ag_nCO ($n=2, 8, 20$). We found that the intensity of SERS became larger by increasing cluster size of Ag_n and interaction of the Ag cluster and CO was similar among these clusters while the number of nodes in the orbital of the Ag clusters changed.

【序】

分極率は外部電場に対する応答物性の1つで、量子化学計算によって得られる分子軌道はその傾向を解釈する上で非常に便利である。しかし、一般に軌道の外場に対する応答は複雑で解釈は困難である。

そこで本研究では外場に対して適切な軌道である自然摂動軌道 (NPO) を開発した。さらに、本手法を用いて、分極率の座標微分であるラマン散乱、具体的には、Ag クラスタに吸着した CO 分子の表面増強ラマン散乱 (SERS) を対象にその増強機構のクラスタサイズ依存性を検証した。

【理論・計算方法】

外場に対して 1 次の占有軌道 $\psi_a^{(1)}$ は 0 次の仮想軌道 $\psi_r^{(0)}$ によって以下のように展開される。

$$\psi_a^{(1)} = \sum_r^{virt} U_{ra}^{(1)} \psi_r^{(0)}, \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{U}^{(1)}$ は変換行列で、その要素は展開係数を表す。自然摂動軌道は $\mathbf{U}^{(1)}$ を特異値分解する軌道のユニタリ変換によって得られる。

$$\tilde{\psi}_a^{(1)} = \lambda_a \tilde{\psi}_{a+N_{occ}}^{(0)}, \quad (2)$$

ただし、 λ_a は特異値である。これにより、分極率テンソル成分は以下のように書ける。

$$\alpha_{\rho\sigma} = 2 \sum_a^{occ} \langle \tilde{\psi}_a^{(0)} | \mu_\sigma | \tilde{\psi}_{a+N_{occ}}^{(0)} \rangle \lambda_a. \quad (3)$$

ラマン散乱の強度はラマン散乱テンソルの二乗に比例し、非共鳴条件下では Placzek の分極率近似によって以下のように近似できる。

$$a_{\rho\sigma} \cong \langle f | \alpha_{\rho\sigma} | i \rangle \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0, \quad (4)$$

ただし、 Q_k は基準座標である。

Ag クラスタとして $\text{Ag}_2(\text{D}_{\infty\text{h}})$ 、 $\text{Ag}_8(\text{D}_{2\text{d}})$ 、 $\text{Ag}_{20}(\text{Td})$ を採用し、構造最適化および静的分極率の計算を行った。計算手法はそれぞれ、 $\text{B3LYP/LanL2DZ}(\text{Ag}),6\text{-}311\text{G}^*(\text{C},\text{O})$ 、 $\text{CAM-B3LYP/LanL2DZ}(\text{Ag}),6\text{-}311+\text{G}^*(\text{C},\text{O})$ を用いた。CO 伸縮に対応した基準座標に対する分極率の微分は変位を 0.001 \AA とした 3 点近似で求めた。

【結果・考察】

Ag_nCO ($n=2, 8, 20$)および CO のラマン散乱テンソルの二乗を Figure1 に示す。これを見ると、Ag クラスタが大きくなるにつれてラマン散乱の強度がより増幅されていることが分かる。 Ag_nCO ($n=2, 8, 20$)において主要な寄与を持つのは yy 成分である。

次にラマン散乱テンソルの yy 成分に寄与するカップリングを見るために NPO による解析を行った (Figure2)。これを見ると、 yy 成分に寄与するカップリングは一つで特異値が最も大きいカップリングであることが分かる。

最後にカップルする軌道対を Figure3 に図示した。これを見ると、Ag クラスタと CO との間の相互作用は類似しており、クラスタサイズが大きくなるにつれて Ag クラスタの軌道の節の数が増えることが分かった。

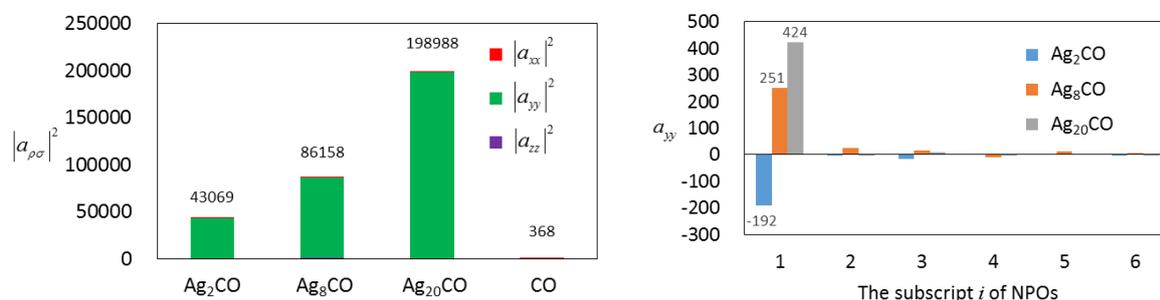


Figure1. Square of Raman scattering tensors for Ag_nCO ($n=2, 8, 20$) and CO
Axes of external electric fields are selected as principle axes of polarizability tensors.

Figure2. NPO analysis of yy component of Raman scattering tensors for Ag_nCO ($n=2, 8, 20$)
NPOs are sorted by descending order for singular values and showed only 6 orbitals.

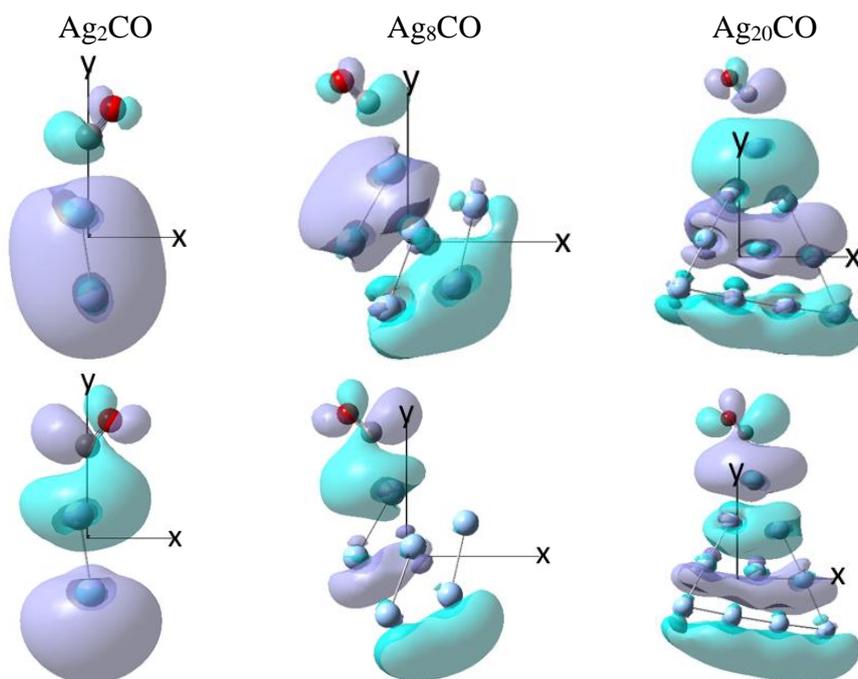


Figure3. Most contributed NPOs of Ag_nCO ($n=2,8,20$): occupied orbitals (top) and virtual orbitals (bottom)

ベンゼン類縁体の平面性について
～エネルギー要素解析及びヘキサシラベンゼンの平面化戦略～

群馬大院理工
中村泰司, ○工藤貴子

The Planarity of the Heteroatom Analogues of Benzene: Energy Component Analysis and the Strategy for the Planarization of Hexasilabenzene

Taiji Nakamura, ○Takako Kudo
*Division of Pure and Applied Science, Graduate School of Science and Technology,
Gunma University, Japan*

【Abstract】 There are various non-planar heteroatom analogues of benzene - cyclic 6π electron systems - and among them hexasilabenzene (Si_6H_6) is well-known as the typical example. To determine the factors to control their planarity, quantum chemical calculations and the energy component analysis have been performed. As a result, it was shown that the energy components mainly controlling the planarity of benzene and hexasilabenzene are different. For hexasilabenzene, electron repulsion energy was found to be significantly important for the planarity. Furthermore, the discussion suggested in the present study - the Repulsion Dominant (RD) model - was succeeded to consider the Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier (CGMT) model for the heavier group 14 analogues of ethylene from another point of view. Based on the quantitative results, some strategies for the planarization of hexasilabenzene are suggested. Finally, it was revealed that planarization of hexasilabenzene is possible by introducing a substituent with a strong π -accepting ability such as boryl group ($-\text{BH}_2$) as the π -electron repulsion on the silicon skeleton decreases.

【序】 ベンゼンが平面構造を有する代表的な芳香族化合物であるのとは対照的に、その骨格炭素をすべてケイ素に置換したヘキサシラベンゼン(Si_6H_6) は、椅子型の非平面構造をとることが理論計算で予想されているものの、その不安定性により合成・単離の実現には未だ至っていない。^[1] ヘキサシラベンゼンは Hückel 則を満たすにも拘らず非平面構造であるため、高周期環状 6π 電子系の平面性に関する議論は、芳香族性の概念をヘテロ元素化合物にまで拡張する上でも非常に重要である。量子化学計算を手法とした本研究では、化合物の全エネルギーをハミルトニアン各项に対応するエネルギー要素に分解して比較することにより、ベンゼンとヘキサシラベンゼンの平面性の差異を生じさせている要因について、既存のモデル^{[2],[3]}とは異なる視点から考察を行った。さらに、ケイ素以外のヘテロ元素も含めたベンゼン類縁体^[4] に対しても同様のエネルギー要素解析を行い、各ベンゼン類縁体の平面性を支配している機構の解明を目指した。また、これらの結果を基に平面構造を持つヘキサシラベンゼンの分子設計を試みた。

【方法】 計算は主に MP2/cc-pVTZ レベルで行い、構造最適化と振動解析により平衡構造を求めた。また、計算レベルと基底関数系依存性を調べるために、MP2 に加えて B3LYP 及び CCSD レベルに対して cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q, 5}$) の基底関数系を用いた比較を行った。さらに、電荷分布や結合特性を調べるために NBO 解析を行った。プログ

ラムは Gaussian09 及び GAMESS を用いた。

【結果・考察】13-15 族元素を含む様々な平面及び非平面のベンゼン類縁体について、六員環骨格の平面性を変化させながらエネルギー要素解析を行った。化合物の全エネルギー(TE)は、ハミルトニアン各項に対応する電子-核間エネルギー(NE)、電子間反発エネルギー(EE)、核間反発エネルギー(NN)、電子運動エネルギー(KE)に分解することが可能である。解析により、ベンゼンの TE は NE の影響を強く受けるのに対し、ヘキサシラベンゼン及びヘキサゲルマベンゼンの TE は反発項である EE 及び NN の影響を強く受けることから、ベンゼンの平面性を支配している主要因子は電子-核間エネルギー項であるのに対し、ヘキサシラベンゼンやヘキサゲルマベンゼンでは、電子間反発及び核間反発エネルギー項であるという相違点が明らかとなった。この 14 族高周期ベンゼンにおける反発項支配モデルは、ジシレン($\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$)などの高周期元素から成る不飽和化合物の非平面性の議論にも適応可能であり、CGMT モデルによる重元素エチレンのトランスベント構造の説明とも整合する。また、 π 電子数を増減させた場合の平面性に対する反発項の応答性の比較により、反発項支配モデルが適用されるヘキサシラベンゼンなどの環状 π 電子系の平面性は、特に π 電子間反発による影響が強いことが示唆された。これより、 π 電子受容能を有する置換基を導入して六員環骨格上の π 電子密度を低下させることにより、平面型ヘキサシラベンゼンの分子設計を試みた。ヘキサシラベンゼン及びヘキサゲルマベンゼンにおいて、置換基の π 電子受容能に対する平面性の増加には線形相関がみられ、Figure 2 の x 切片以上の π 電子を置換基が受容できれば完全な平面化が実現することが示された。

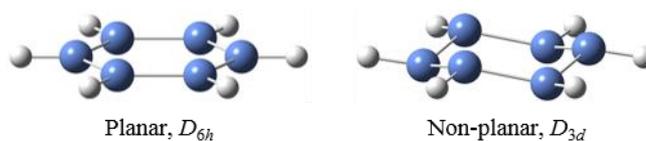


Figure 1. The energy component analysis was carried out for the geometries obtained by the partial geometry optimization between the planar and non-planar conformations.

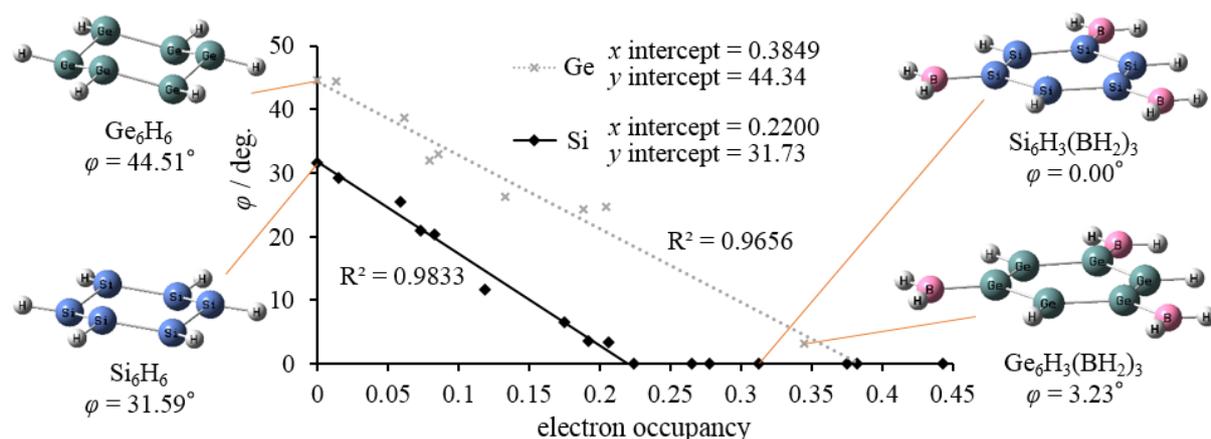


Figure 2. Planarity of the six-membered framework (ϕ) against the electron occupancy of LP* or σ^* of the substituents in various hexasilabenzene and hexagermabenzene analogues at the MP2/cc-pVTZ levels. (ϕ is the dihedral angle constituting of the four consecutive atoms of the six-membered ring skeleton.)

【参考文献】

- [1] T. Nakamura, T. Kudo, *Comput. Theor. Chem.* **1123**, 61 (2018).
- [2] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **90**, 998 (1986).
- [3] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5303 (1987).
- [4] N. Matsunaga, T. R. Cundari, M.W. Schmidt, M. S. Gordon, *Theor. Chim. Acta* **83**, 57 (1992).

オリゴアセンの光励起電子スピン偏極機構の理論的研究

¹京大院理

○松澤優太¹, 倉重佑輝¹

Theoretical study on the mechanism of photo-induced electron spin polarization of oligoacene molecules

○Yuta Matsuzawa¹, Yuki Kurashige¹,

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We have investigated a mechanism of electron spin polarization induced by photoexcitation of pentacene molecules. For this purpose, we calculated accurate energy profiles of the low-lying triplet states with the DMRG-CASPT2 method. We also calculated the spin-orbit coupling (SOC) to evaluate the efficiencies of the transitions between S₁ and the substates of the low-lying triplet states T_m^μ for each orientation μ (μ = x, y, z). It is suggested that most likely path of ISC is transition from S₁ to x component of T₂ substates, which is consistent with experimental observations that substate |x⟩ is selectively populated. These results indicate that the spin-selective transition from S₁ to T₂^x state is the origin of photo-induced electron spin polarization of pentacene.

Besides, we have implemented a DMRG-SOCI method, in which relativistic Hamiltonian including SOC effect is diagonalized in CAS space with the DMRG method, in order to evaluate the lifetime of the spin polarization. We have calculated the zero field splitting of a tetranuclear cobalt cluster compound with the DMRG-SOCI method. The resulting D-value is in good agreement with the experimental value.

光照射により励起されたペンタセンはS₁状態から項間交差などを経てT₁状態へと緩和する。このときT₁の3つのサブレベルのうち、分子短軸方向のスピン射影演算子の固有値0の固有状態T₁^xが選択的に生成し電子スピン偏極を引き起こすことが知られている[1]。この現象は動的核偏極法[2]やレーザー[3]など応用が進められる一方、なぜ選択的にT₁^x状態が生じるのかそのメカニズムは明らかになっていない。本研究ではS₁状態とエネルギー的に近接するT_m状態への項間交差においてスピン選択的な遷移が起こるという仮説を立て、T_m状態の同定とT_m状態のサブレベルも含め、スピン軌道相互作用に基づく状態間の結合強度の見積りから電子スピン偏極の起源を解析した。またスピン軌道相互作用を精密に予測し、スピン偏極寿命の解析を行うために DMRG法を用いて CAS 空間の相対論ハミルトニアンを対角化する DMRG-SOCI 法を開発した。実装と計算には量子化学計算ソフトウェア ORZ を用いた[4]。

一重項から三重項状態への項間交差を引き起こす状態間要素の $H_{nm} = H_{nm}^{(1)} + H_{nm}^{(2)}$ は、非相対論的電子ハミルトニアンの固有状態を基底とする場合、次の式で近似される。

$$H_{nm}^{(1)} = \langle {}^1\Phi_n(q, 0) | H_{SO}(0) | {}^3\Phi_m(q, 0) \rangle \langle \Lambda_n | \Lambda_m \rangle$$

$$H_{nm}^{(2)} = \sum_{ki} (\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_i \rangle \langle {}^3\Phi_i | \partial / \partial Q_k | {}^3\Phi_m \rangle + \langle {}^1\Phi_n | \partial / \partial Q_k | {}^1\Phi_i \rangle \langle {}^1\Phi_i | H_{SO} | {}^3\Phi_m \rangle)_{Q_k=0} \langle \Lambda_n | Q | \Lambda_m \rangle$$

$H^{(1)}$ はスピン軌道ハミルトニアンによる始状態と終状態の直接(direct)相互作用を表し、 $H^{(2)}$ は中間状態 Φ_i を介した vibronic SO 相互作用を表す。まず RAS-SI 法により式中のスピン軌道相互作用因子を計算した。また、各状態のエネルギー準位については

全 π 軌道を active 軌道とする DMRG-CASPT2 法を用いて計算した。エネルギー準位の結果から T_1 , T_2 , T_3 状態をそれぞれ 1^3B_{2u} , 1^3B_{1g} , 1^3B_{3u} に同定した。Direct 項の $\langle^1\Phi_n|H_{SO}|^3\Phi_m^x\rangle$ は分子対称性から T_1 , T_2 , T_3 のいずれについても小さく、遷移に対して主要な寄与をするのは $H^{(2)}$ の項と考えられる。直接項 $\langle^1\Phi_n|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$ および $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$, $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^\mu\rangle$ のうち0でないものをエネルギー準位と共に Table 1 に示した。エネルギー準位の結果から、 S_1 に近接した 1^3B_{1g} が T_m と考えられ、 $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ の計算結果からも、 T_2 への遷移では $1B_{2g}$ 状態を中間状態とする因子 $\langle^1\Phi_i|H_{SO}|^3\Phi_m^x\rangle$ が大きい値をもっており、 $|x\rangle$ 状態へのスピン偏極が起きるといふ実験事実と矛盾しない。今後はスピン偏極において主要な役割を果たす振動モードについて更に解析をすすめる。

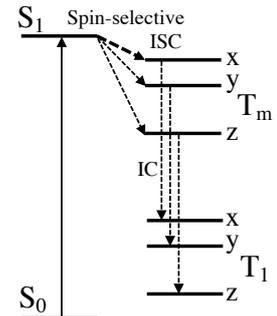


Fig. 1. Path of the electronic spin polarization of pentacene.

Table 1. Energies of the candidate states for T_m and corresponding SOC matrix elements.

T_m	$\Delta E_{S1}/\text{eV}$	$H_{SO} / \text{cm}^{-1} (^3\Phi_i ^1\Phi_i], \mu=X,Y,Z)$	
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{2u}$	-1.006	Direct	0
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y), 0.025 (1^3B_{3u} , Z)
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{1g}$	0.193	Direct	0
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y), 0.025 (1^3B_{3u} , Z)
		$\langle^1\Phi_i H_{SO} ^3\Phi_m^\mu\rangle$	2.581 (1^1B_{2g} , X), 0.942 (1^1B_{3g} , Y)
$(1^1B_{2u} \rightarrow)1^3B_{3u}$	1.211	Direct	0.025 (Z)
		$\langle^1\Phi_n H_{SO} ^3\Phi_i^\mu\rangle$	0.601 ($^3B_{1u}$, X), 0.143 (3A_u , Y)
		$\langle^1\Phi_i H_{SO} ^3\Phi_m^\mu\rangle$	1.160 (1^1B_{1u} , X), 1.472 (1^1A_u , Y)

単分子磁石の性質を示すことが知られている Co 4核錯体 $[\text{Co}_4(\text{NP}^t\text{Bu}_3)_4]^+$ [5]のゼロ磁場分裂を、主に Co の 3d 軌道からなる 14 軌道を CAS 軌道とした場合と、これに他の Co 3d 軌道および配位子 N 原子の 2p 軌道からなる計 15 軌道を加えた 29 軌道を CAS 軌道とした場合のそれぞれについて DMRG-SOCI 法を用いて計算し、ゼロ磁場分裂パラメータ D を求めた。結果を Table 2 に示す。29 軌道を含む CAS で $M=512$ とした計算では実験値に近い D 値が得られた。今後は本手法を用いたスピン寿命の解析をすすめる。

Table 2. ZFS parameters calculated with DMRG-SOCI method.

Active space	M	D / cm^{-1}
CAS(19 in 14)	512	-2.71
CAS(49 in 29)	128	-6.06
	256	-9.36
	512	-10.90
Expr.		-12.34

【参考文献】

- [1] D. J. Sloop, H. Yu, T. Lin, and S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 8, pp. 3746–3757, 1981.
- [2] K. Takeda. (2009). Triplet state dynamic nuclear polarization. Saarbrücken, Germany: VDM Verlag Dr. Müller.
- [3] J. Breeze, K. J. Tan, B. Richards, J. Sathian, M. Oxborrow, *et al.*, *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–6, 2015.
- [4] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 115, 283–299 (2014).
- [5] Khetpakorn Chakarawet, Philip C. Bunting, and Jeffrey R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (6), 2058–2061.

RNM近似一般化超球面探索法によるケイ素の結晶構造探索

¹和歌山大院システム工, ²和歌山大システム工, ³量子化学探索研究所, ⁴東北大院理
○箕土路祐希¹, 高田谷吉智¹, 山門英雄², 大野公一^{3, 4}

Crystal structure exploration of silicon using the generalized scaled hypersphere search method under the rapid nuclear motion approximation

○Yuuki Midoro¹, Yoshitomo Kodaya¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3, 4}

¹ Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

² Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Japan

³ Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan

⁴ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The scaled hypersphere search (SHS) method developed for an automated reaction pathway search was generalized as the GSHS method to search minima and saddle points of a function of several variables. For a crystal there are $3N+3$ variables, where N is the number of atoms in a unit cell. To reduce the variables we used the rapid nuclear motion (RNM) approximation. Under the RNM approximation, nucleus positions are determined by optimization of an external routine (DFTB+), and the GSHS method can be used with only variables of a unit cell. The GSHS method and RNM approximation were applied to Si₄/unit crystals. Ten structures of Si were discovered by the GSHS method at the DFTB calculation level. Those structures were optimized using the VASP program, and duplicated structures were excluded based on the space group and the relative energy. Finally six essentially different Si allotropes were obtained.

【序】 化学反応経路自動探索のために超球面探索法 (SHS 法) [1]が開発され、様々な分子系に適用されている。SHS 法を多変数関数の極小点と鞍点を探索するよう一般的にしたものを一般化超球面探索法 (GSHS 法) という[2]。GSHS 法で結晶などの周期系を扱う際の変数の数は $3N+3$ となる。ここで RNM 近似[3]を用いると、原子核位置は常に力がかからない位置に保たれ、残りの変数はユニットセルの 6 変数のみになる。この RNM 近似を採用してユニットセルの 6 変数を GSHS で取り扱い、Si₄/unit の結晶構造探索を行った。変数の一部を常に勾配がゼロの位置に保つ方法は分子系では microiteration 法で行われており、microiteration 法は既に SHS 法と組み合わせられている (μ -ADDF 法) [4]。

【方法】 エネルギー計算は DFTB+ の SCC-DFTB 法、パラメーターは pbc-0-3 を用いた。並進ベクトルは a 軸 1 変数($ax, 0, 0$)、 b 軸 2 変数($bx, by, 0$)、 c 軸 3 変数(cx, cy, cz)として扱い、ヘシアンはこの 6 変数に対し微分して求めた。Microiteration 法・ μ -ADDF 法などで用いられている effective ヘシアンは今回使用しなかった。一般化超球面探索法と RNM 近似を用いて Si₄/unit の結晶構造探索を 6 変数で行い、得られた構造について VASP プログラム[5]を用いて再度構造最適化を行い、独立構造の判定を行った。VASP 計算は、汎関数に PBE を使い、エネルギーカットオフは 500 eV で行った。

【結果・考察】 RNM 近似 GSHS 法によって、初期構造 (EQ 0) を含め EQ 0 から EQ 9 までの 10 個の安定構造を得た。EQ 点を VASP で再度構造最適化し、空間群をもとに同一構造の重複を排除すると、6 種類の独立した構造 ($Fd\bar{3}m$, $P6_3/mmc$, $I4/mmm$, $Pmmm$, $Imma$, $Fmmm$) が得られた。6 種類の構造とその相対エネルギー値を Fig. 1 に示す。 $Fd\bar{3}m$ 相と $P6_3/mmc$ 相はともに 4 配位型の構造であり、それぞれがダイヤモンド相とロンズデーライト (六方晶ダイヤモンド) 相である。 $I4/mmm$ 相も 4 配位構造の body-centered-tetragonal (bct) 相で安定な相であることが計算により知られている [6]。 $Pmmm$ 構造は 6 配位構造で、空間群判定の閾値のため $Pmmm$ と判定されたが、この構造はほぼ単純立方構造になっている。 $Imma$ は 4 配位の構造、 $Fmmm$ は 5 配位構造であった。 $Fmmm$ 構造は既に報告されている構造である [7]。

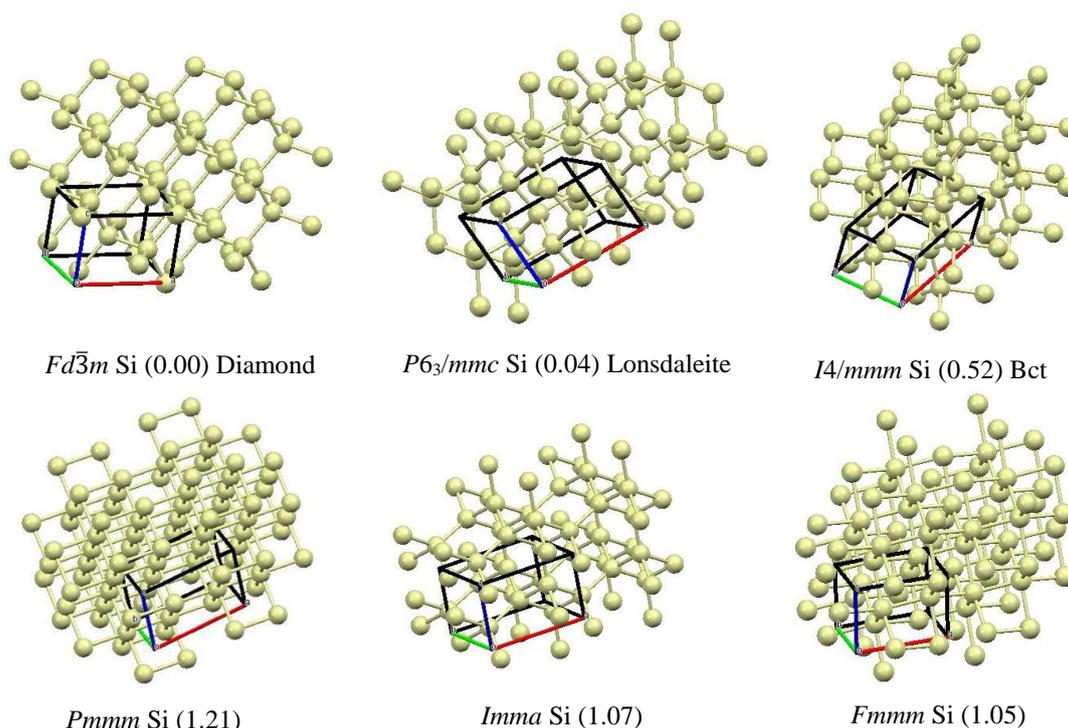


Fig. 1. Six Si allotropes were obtained by the GSHS method with the RNM approximation and re-optimization by VASP. Relative energies (eV) were shown in parentheses with respect to the most stable diamond-Si

【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004); S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005); K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [2] 大野 公一, 長田 有人, 前田 理, 第4回分子科学討論会, 1E15 (2010).
- [3] K. J. Caspersen and E. A. Carter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 6738 (2005).
- [4] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2734 (2009).
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169(1996).
- [6] Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake and A. Oshiyama, *New J. Phys.* **10**, 083001 (2008).
- [7] V. I. Ivashchenko and P. E. A. Turchi, *Phys. Rev. B* **81**, 195213 (2010).

PdクラスターによるC-X結合解離反応の サイズ依存性の理論的研究

¹北大院総化, ²北大触媒研, ³北大院理, ⁴京大ESICB

○岩渕雄太¹, 高敏^{1,2,4}, 武次徹也^{1,3,4}

Size-dependent catalytic activity of Palladium clusters for C-X bond dissociation

○Yuta Iwabuchi¹, Min Gao^{1,2,4}, Tetsuya Taketsugu^{1,3,4}

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

² Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysis and Batteries, Kyoto University, Japan

【Abstract】 The application of heterogeneous catalysts such as metal clusters supported on surface has attracted lots of attention because it is more easily recycled than homogenous catalyst. Recently, extensive studies have been done to develop the heterogeneous catalysts which has higher catalytic ability than the homogenous ones. However, the reaction mechanism for the supported metal clusters is still unclear as the metal clusters possess various isomers. The purpose of this research is to elucidate the catalytic activity of Pd clusters for the C-X bond dissociation, which is the key step in the Suzuki-coupling reaction. All the possible energetical low-lying isomers are considered for dissociation of C-X. The effect of the cluster size, geometry, charge, substituted group etc. are investigated, and the detailed result will be presented in the presentation.

【序】 表面に担持した金属クラスターなどの不均一系触媒は、触媒が反応物と異なる相であるため、反応後の触媒の分離及び再使用が容易であるという利点をもつ。近年、均一系触媒と同等あるいはより高活性・高選択性を示す不均一系触媒の開発が注目を集めている。その一方で、金属クラスターには異性体が多数存在し、触媒活性の支配因子や、反応機構の解明が困難であるといったことが知られている。当研究室では金クラスター触媒による水素解離反応について GRRM(Global Reaction Route Mapping)^[1]を適用し、多数の構造異性体の活性を系統的に解析して必ずしも最安定な構造異性体が最も高い触媒活性を示すわけではないことを明らかにした^[2]。本研究では鈴木-宮浦クロスカップリング反応の反応律速段階として知られる、C-X結合の解離反応に対するPdクラスターの触媒活性をArtificial Force Induced Reaction (AFIR)法により反応経路を網羅的に求め、構造を比較することで触媒活性を解析した。反応経路の探索結果に基づき、それぞれの反応経路における遷移状態のエネルギーが最も低い経路の反応物の構造について構造の解析を行い、構造と反応障壁の相関関係について考察を行

い、触媒活性における Pd クラスターのサイズや構造依存性、反応分子の置換基効果を理論的に調べた。

【方法(理論)】 DFT 計算に基づき、SC(Single Component)-AFIR 法により Pd_n クラスタ (n=3, 4, 7, 8) の構造探索を行い、最も安定なスピン状態と構造を求めた。その結果に基づき、MC(Multi Component)-AFIR 法を用いて Pd クラスタによる C₂H₃X (X = H, Cl, Br, I) における C-X 結合の解離反応経路を探索した。DFT 計算の汎関数には UB3LYP, 基底関数には Lanl2dz(Pd, Br), 6-31G*(C, H) を使用し、Gaussian09 を利用して計算を行った。分子軌道の解析には NBO 法を用いた。

【結果・考察】 Pd クラスタは様々なスピン状態をとる可能性があるため、各クラスタについて複数のスピン状態で計算を行い、より安定になるスピン状態を求めた。Pd_n クラスタ (n=3, 4, 7, 8) の最も安定なスピン状態と、次に安定なスピン状態の構造を Fig. 1 に示す。クラスタ単体では、3 重項状態が最も安定であることが分かった。一方、反応後にスピン状態が変化する可能性を考え分子の吸着構造についても構造探索を行ったところ、1 重項状態が最も安定であることが分かった。これらの結果も踏まえ、MC-AFIR 法を用い、C-X 結合解離反応の反応経路を得た。クラスタのサイズが大きくなるとその反応経路数は増大し、反応障壁は小さくなる。また、反応障壁に影響を与える因子について解析を行い、明らかにした。具体的な詳細については当日報告する。

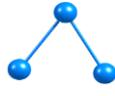
n =	3	4	7	8
				
ΔE (kJ/mol)	1.4	72.9	3.1	36.7
Spin/Symmetry	singlet/D _{3h}	singlet/D _{2d}	singlet/C _s	singlet/D ₂
				
ΔE (kJ/mol)	0.0	0.0	0.0	0.0
Spin/Symmetry	triplet/C _{2v}	triplet/C _{3v}	triplet/C ₁	triplet/C ₁

Fig. 1. The most stable structures and relative energies of Pd_n clusters (n = 3, 4, 7, 8).

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM14 (A Developmental Version) Hokkaido University. 2016
 [2] M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theo. Comp.*, **2014**, 10, 1623-1630

静電ポテンシャル埋め込みクラスターモデルによる表面特性評価

¹京大ESICB, ²京大福井セ

○松井正冬¹, 榊茂好^{1,2}

Investigation of Surface Properties Using Embedded Cluster Model Incorporating Electrostatic Potential

○Masafuyu Matsui¹, Shigeyoshi Sakaki^{1,2}

¹ *Element Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan*

² *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 Embedded cluster models with electrostatic potential obtained by slab model are developed for investigating supported metal catalysts. The electrostatic potential provided by the surface is represented by placing a large number of point charges on atomic positions, where the Bader charges of the slab model are employed. In the other embedded cluster model, the periodic electrostatic potential by the surface is incorporated into calculation through one-electron integral, which is derived using Poisson's equation and Fourier transform in a super-cell approach. The improvement of the external potential by using effective pseudopotential and the structure optimization of the embedded cluster model are investigated in this study. In addition, these embedded cluster models are applied to CO adsorption on Rh₂/Al₂O₃ and Rh₂/AlPO₄ systems to investigate the surface properties of these systems.

【序】担持金属触媒の理論研究では、固体表面での化学反応を高精度に記述する電子状態計算手法が必要となる。しかし、従来用いられてきた表面全体を無限周期系として扱うスラブモデルではハイブリッド汎関数の使用や post Hartree-Fock 計算が困難である。一方で活性点近傍のみを孤立系として扱うクラスターモデルでは表面の影響、特に長距離静電相互作用が取り込まれないなど、各々に問題があった。そこで我々は表面の影響を取り込んだ高精度電子状態計算を可能とする手法として、スラブモデルにより求めた静電ポテンシャルをクラスターモデルに作用させる「埋め込みクラスターモデル (embedded cluster model)」の開発を行ってきた [1]。今回は、外部ポテンシャルの改良と埋め込みクラスターモデルによる構造最適化に関して検討を行い、さらに自動車触媒 Rh₂/Al₂O₃, Rh₂/AlPO₄ への CO 吸着について、金属-表面相互作用により CO 伸縮振動数がどのように影響されるかの検討も行なった。

【方法】 Rh₂/Al₂O₃ と Rh₂/AlPO₄ のスラブモデルはこれまでの研究 [2] で構築したものをを用いた。クラスターモデルは、Rh₂/(Al₂O₃)₁₂, Rh₂/(AlPO₄)₁₅ を各々のスラブモデルの構造から切り出した。静電ポテンシャルへの埋め込みに関しては、有限数の点電荷を用いる方法 (PC 法) と super-cell approach [3] のもとで周期的静電ポテンシャルを用いる方法 (PE 法) を検討した。PC 法では、スラブモデルの原子位置に多数の点電荷を配置し、数百 Å 程度までクラスターを取り囲むことで静電ポテンシャルを表現し、遠距離からの静電相互作用を取り込んだ。点電荷には、スラブモデルで求めた Bader 電荷を用いた。PE 法では、周期的静電ポテンシャルを Poisson 方程式による逆空間で表現し、ガウス基底関数を super-cell approach のもとでフーリエ変換することにより、1 電子積分を評価した。また、静電ポテンシャルのみを考慮した埋め込みクラスター

モデルには、外部ポテンシャルに交換反発を考慮していないことにより、クラスターと周囲のカチオン点電荷との相互作用が過大評価される問題があるが、周囲のカチオンの位置に有効擬ポテンシャル (EPP) を配置することにより改良を試みた。スラブモデルの計算には VASP を、PC 法、PE 法によるクラスターモデルの計算には各々 Gaussian09、Gamess を用いた。

【結果・考察】 スラブモデル、EPP なしの PE クラスターモデル (以下、“クラスター”を省略)、PC モデル、及び EPP 付き PC モデルでの相互作用エネルギー (E_{Int}) を表 1 にまとめた。なお、 E_{Int} は吸着により構造変化した Rh_2 と Al_2O_3 、 Al_2O_3 表面とのエネルギー差である。相互作用エネルギーはいずれの埋め込みクラスターモデルでもスラブモデルと 0.6 eV 程度異なるが、基底関数の違いを考えると、許容される誤差であり、PC モデル、PE モデルともに固体表面を記述する有効な方法であることを示している。EPP を考慮した場合としない場合の相互作用エネルギーは -4.82, -4.77 eV であり、相違は小さい。構造最適化を行ない、吸着安定化エネルギー (Binding energy E_{BE}) を求めた。EPP のある場合とない場合で E_{BE} は -1.46, -2.20 eV となり、EPP のない場合はスラブモデル (-2.41 eV) の値をよく再現した。スラブモデルでは Rh と表面酸素原子との Rh-O 距離は 2 つとも同程度であったが、EPP のない場合、0.1 Å 程度片方が長くなった。しかし、EPP のある場合は同程度であり、構造に関しては EPP の存在は重要である。これは、外部ポテンシャルの改良により、クラスターモデルの末端の **dangling bond** の影響が減少したことによる効果と考えられる。また、スラブモデル、クラスターモデルと同じ計算条件で求めた孤立 Rh_2 の結合距離は各々 2.18, 2.26 Å となり、クラスターモデルの結果は実験値 (2.27 Å) と良く一致していることから、埋め込みクラスターモデルの方が吸着 Rh クラスターの構造予測の信頼性が高いと考えられる。

$\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ への CO 吸着を、スラブモデルと PC モデルで比較した。CO 1 分子が Rh_2 に **bridge** 構造で吸着した場合、CO の伸縮振動数 (ν_{CO}) は、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ のスラブモデルでは 1801, 1850 cm^{-1} , PC モデルでは 1851, 1901 cm^{-1} であり、スラブモデルに比べて PC モデルでは高波数シフトしたが、 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$ の相違は再現された。 Al_2O_3 よりも AlPO_4 の方が高振動数であるのは、 AlPO_4 の方が Rh_2 から表面への電荷移動が大きい [2] ことにより、 Rh_2 から CO への **back donation** が減少したことによると考えられる。Rh-CO 相互作用への金属-表面相互作用の影響についての詳細は、^a; without EPP. ^b; with EPP. 当日発表する予定である。

Table 1. Interaction and adsorption energies (E_{Int} and E_{BE} , respectively; units in eV) of $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ slab and embedded cluster models.

	slab	PE a	PC a b	
E_{Int}	-5.42	-4.84	-4.82	-4.77
E_{BE}	-2.41		-2.20	-1.46

【参考文献】

- [1] M. Matsui, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20242 (2017)
 [2] M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19752 (2015).
 [3] M. Matsui, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19294 (2014).

