

シンプルモデルを用いた二次元系における巨大分子の 拡散係数のシステムサイズ依存性

¹九大院理

○長尾正明¹, 秋山良¹

Basic Cell Size Dependence of Diffusion Coefficient for Macromolecule in a two-dimensional Lennard-Jones Fluid.

○Masaaki Nagao¹, Ryo Akiyama¹

¹ Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】

We examined basic cell size dependence of diffusion coefficient for macromolecule in a two-dimensional Lennard-Jones fluid by using molecular dynamics simulation. Diffusion coefficients for various macromolecule has been calculated. Those are not so easy because motion of macromolecule causes a flow of solvent molecules. The hydrodynamic effect is important in the calculation because this flow affects long range and the convergence of system size dependence is slow. Actually, the diffusion coefficient becomes larger as the basic cell size increases. In the present study, basic cell size dependence was analyzed for a two-dimensional simple model and we found appropriate scaling.

【序】

生体膜面上では、膜タンパク質が脂質二重層の間に浮かんでおり、膜面上を拡散している。この膜タンパク質は、様々な物質を運搬する役割を担っており、生体内で重要な働きをしている。ここでは、輸送係数の一つである巨大分子の拡散係数のシステムサイズ依存性について調べた。

しかし、分子動力学法を用いた拡散係数の計算には問題がある。分子動力学法を用いた溶媒分子の拡散係数の計算はこれまでに数多く行われてきたが、分子のサイズ比が異なる場合は流体力学効果により、拡散係数は実際の値より小さく見積もられてしまう。そこで、この課題を解決するために、線形化した流体の方程式と線形応答理論を用いた。[1]これは、三次元系で複数のシステムサイズにおいて拡散係数を求め、縦軸に拡散係数、横軸にシステムサイズの一辺の逆数を取り、外挿することで直線関係を得ることができるというものである。横軸の値が0のところではシステムサイズは無限大となり、無限系における拡散係数を直線の切片から求めることができる。今回我々は、巨大分子の拡散係数のシステムサイズ依存性を二次元のシンプルモデルを用いて確かめた。そして、三次元系におけるこの手法が、二次元系にも拡張することが可能か、分子動力学シミュレーションを行い確かめた。

【方法 (実験・理論)】

次のようなモデルを考えた。二次元系における液体の充填率($\phi=0.45$ 程度)となるように円盤状小分子を配置し、1分子だけ小分子の4倍の直径を持つ巨大分子を配置した。小分子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用い、巨大分子-小分子間の相互作用には Kihara ポテンシャル[2]を用いた。今回のシミュレーションのために二次

元系の分子動力学シミュレーションプログラムを作成した。速度 Verlet 法で時間積分を行い、温度は Nose-Hoover 法を用いて制御した。閉じた膜面は周期境界条件で模擬し、複数のシステムサイズでシミュレーションを行った。巨大分子の速度データより、速度-速度相関関数を求め、拡散係数を算出した。

【結果・考察】

以上のモデルを用いて、各システムサイズにおける速度-速度相関関数を求めると Fig.1 のようになった。拡散係数と速度-速度相関関数の関係は次の(1)式で結ばれる。

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_L(0)v_L(t) \rangle dt \quad (1)$$

この(1)式を用いて適当な値を時間積分の上端の値とし、区分求積法により拡散係数を求めた。縦軸に拡散係数、横軸にシステムサイズの一边の逆数を取ることによって Fig.2 を得た。このグラフで直線関係が得られたので、三次元系だけでなく、二次元系でも同様の手法が有効であると考えられる。細胞膜やオルガネラの膜は閉じた膜であり、その面積は $(100\text{nm})^2 \sim (10\mu\text{m})^2$ 程度である。これは流体力学効果によって有限サイズ効果が重要になり始めると予想されるサイズである。このグラフからもそのことが予想される。

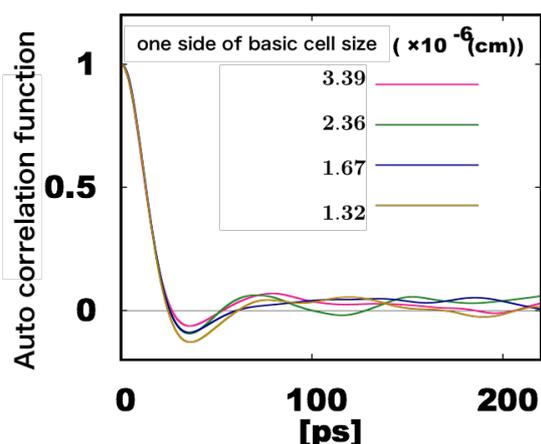


Fig.1 Auto correlation function of each basic cell size

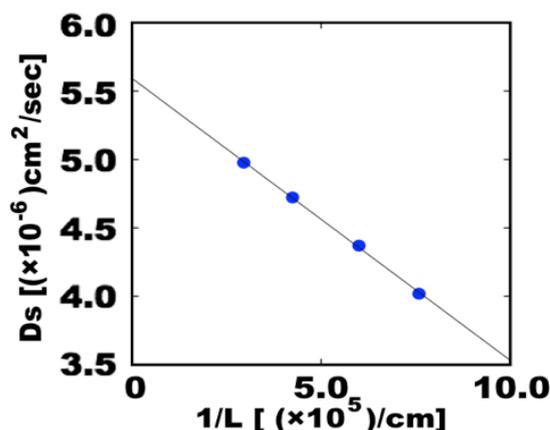


Fig.2 Diffusion coefficient of each basic cell size

【参考文献】

- [1] M.Fushiki et al. System size dependence of the diffusion coefficient in a simple liquid Phys. Rev. E 68, 021203, 2003
- [2] Ken Tokunaga, and Ryo Akiyama Basic cell size dependence of displacement for a solvation motor in a Lennard-Jones solvent J. Comp. Chem. Jpn., 17, 80-84 (2018)

非断熱 *ab initio* 分子動力学によるシクロヘキサン溶媒中での
1,3-シクロヘキサジエンと1,3,5-*cis*-ヘキサトリエンの光異性化反応

¹上智大院理工, ²横浜市立大院

○森脇 健太¹, 太田 亜由美¹, 小林 理², Danielache Sebastian¹, 南部 伸孝¹

Study of photoisomerization reaction between 1,3-cyclohexadiene and
1,3,5-*cis*-hexatriene in cyclohexane solution phase using

Nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics with PME-ONIOM scheme

○Kenta Moriwaki¹, Ayumi Ohta¹, Osamu Kobayashi², Sebastian O. Danielache¹,
Shinkoh Nanbu¹

¹ Department of Materials and Life Sciences, The Sophia University, Japan

² Department of Nanosystem Science, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Photochromic molecules attract great interest in many fields of photochemistry, biochemistry and material science. Photoisomerization process between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*hexatriene (HT) is often featured as a simple model system in studies for photomechanisms of large photochromic molecules. To observe solvent effect in nonpolar solvent, the *ab initio* molecular dynamics simulation based on ZN-TSH was performed on PME-ONIOM hybrid model. In addition, to consider the effect of molecular vibration for the energy transfer, we used the model whose cyclohexane solution has fixed bond length. The results for MD simulations shows that the energy relaxation in the fixed cyclohexane is slower than in the normal cyclohexane.

【序】

フォトクロミック分子は光化学や生化学, 材料科学などの多くの分野において強い関心を集めている. 1,3-シクロヘキサジエン(CHD) と 1,3,5-*cis*ヘキサトリエン (HT) との光異性化プロセスは, 巨大なフォトクロミック分子の単純なモデルとして利用されることがよくある. この光異性化反応の溶媒中での反応シミュレーションは, particle mesh Ewald 法と ONIOM 法及び, Zhu-Nakamura TSH 法を用いた非断熱 *ab initio* 分子動力学で実験結果をよく再現している^[1]. これによると, 極性溶媒を用いた場合は, CHD に分極が起こりほぼ極性分子としてふるまうため, 極性分子と同じように第一溶媒和圏ができる. この結果, CHD の周りが真空状態となり, エネルギー移動の起こらない気相と似たような反応の傾向を示している. 非極性溶媒の場合, 溶媒和圏が形成されず, 分子間のエネルギー移動が発生しながら異性化すること考えられるため, エネルギー緩和時間が遅くなることが予測できる.

【方法 (実験・理論)】

本研究では, 非極性溶媒下における励起状態の CHD のエネルギー緩和に関する要素を探るため, 各原子間の距離が一定に保たれたシクロヘキサン分子と, 通常のシクロヘキサン分子それぞれを CHD の周りに 172 分子配置した周期境界条件モデルを作成し, 人為的に溶媒の結合長を固定して PME-ONIOM-非断熱 *ab initio* 分子動力学計算

を行った。ヘキサン溶媒の結合長の固定については、Rattle法を使用した。QM領域の計算レベルはSA-CASSCF(8,8)/cc-pVDZで、MM領域はparticle mesh Ewald和法を用いて電荷の効果を取り入れて分子力学計算を行い、これらのエネルギーをONIOM法で補正し、系全体のエネルギーを算出した。電子状態が近接した際にはZhu-Nakamura公式^[2]を用いた非断熱遷移確率に基づいて電子状態間をホップさせるZN-trajectory surface hopping(ZN-TSH)法を適用した。この条件下で、CHDを S_1 状態に励起させ、時間発展を行った。

【結果・考察】

表に S_1 状態への励起後の生成分岐比(CHD:HT)を示す。シクロヘキサン溶媒の計45個の軌道の生成比はCHD:HT=24:21となった。一方、分子長を固定したシクロヘキサン溶媒の軌道(計31個)の場合、生成比はCHD:HT=28:3とCHDに偏った結果が得られた。

Table 1. CHD:HT branching ratio of the products

光励起	シクロヘキサン	シクロヘキサン(分子長固定)
$S_1 \leftarrow S_0$	5.33:4.67	9.04:0.96

図1および図2に各溶媒条件下の S_1 への光励起後、その状態にとどまっている古典軌道の割合の時間経過を示す。黒点はシミュレーションにおいて S_0 軌道に遷移が起こった各時刻を表しており、 S_1 にとどまる軌道の数は時間とともに減少している。赤い曲線は、ある励起状態の全寿命 $t_{state,total}$ は緩和が起こるまでの時間 t_{lat} と減衰定数 t_{dec} の合計として、各点を関数

$$P(t) = -\frac{t - t_{lat}}{t_{dec}}$$

に対してフィッティングを行った結果である。シクロヘキサン溶媒の t_{dec} は78.54、分子長を固定したシクロヘキサン溶媒の t_{dec} は87.45となり、後者のほうが緩和時間が長いという結果になった。

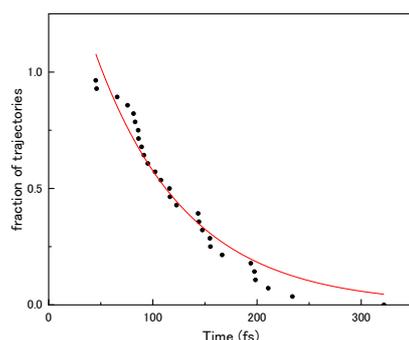


Fig. 1. Fraction of trajectories in S_1 after photoexcitation to S_1 in cyclohexane solvent

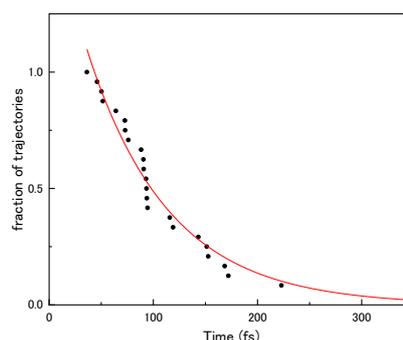


Fig. 2. Fraction of trajectories in S_1 after photoexcitation to S_1 in cyclohexane with fixed bond length solvent

【参考文献】

- [1] O. Kobayashi, A. ayumi, S.O. Danielache, S. Nanbu, *Chem.Phys.*, **485**, 45 (2017).
 [2] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition(World Scientific, Singapore, 2012)

4P023

低過電圧で進行するマンガン電気触媒による CO₂ 還元反応: DFT 計算によるルイス酸存在下での反応プロセスの解明

¹カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 九大, ²FIFC, 京大
○伊勢川美穂¹, Akhilesh K. Sharma

CO₂ Reduction Using Manganese Electrocatalyst in the Presence of Lewis Acid at Low-Overpotential: A DFT Study on the Reaction Mechanism

○Miho Isegawa¹, Akhilesh K. Sharma²
¹ *I²CNER, Kyushu University, Japan*
² *FIFC, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 We performed density functional theory calculations to elucidate the reaction mechanism of CO₂ reduction by Manganese electrocatalysts using Mg²⁺ at low-overpotential (1.6 V). The calculated reduction potential suggested that the one-electron reduction of Mn complex accompanies with the removal of solvent and the second electron reduction is facilitated by the coordination of Mg²⁺ to Mn. The CO₂ binding to the Mn center occurs only after the second electron reduction. The generated Mn-CO₂ complex is stabilized by Mg²⁺ coordination to the two oxygens in the CO₂, leading to the formation of complex MnCO₂-Mg²⁺ which has been trapped in the experimental study. The second CO₂ binding into the MnCO₂-Mg²⁺ complex is followed by the C-O bond cleavage forming CO and carbonate. The C-O bond cleavage is the rate determining step in the whole catalytic cycle. The computational results suggested two critical contributions of Mg²⁺; (1) increasing the reduction potential by binding to the Mn complex, and (2) making lower the activation barrier of C-O bond cleavage than the Brønsted acid. The obtained knowledge should be helpful in designing of efficient homogeneous catalysts for CO₂ reduction and exploring the acid which promotes the catalytic process.

【序】 二酸化炭素は温室効果ガスであり、気候変動及び海面上昇の原因の一つと考えられている。大気中の CO₂ レベルの増加は、化石燃料の燃焼及び多岐にわたる産業プロセスによって促進されている。CO₂ は最大限に酸化された形の炭素のためにより安定な分子種であり、CO₂ の燃料及び有用な化学物質への変換は、多大なエネルギーを消費するプロセスである。従って、CO₂ の電子還元を効率的かつ選択的に促進させる触媒の開発が要求されている。

電気化学的還元は、光駆動による還元と並び CO₂ を CO に変換する有用な方法の一つであるが、均質触媒による CO₂ の電気化学的還元は、2つの主要な困難を有する。第1に、たとえ高い電極電位が印加されたとしても、依然として反応は速度論的に遅い。第2に、高い印加電位の下で溶媒の分解などの望ましくない反応が起こる。したがって、より低い電位での CO₂ 削減を選択的かつ効果的に進めるロバストな電気触媒の開発が課題である。さらに、産業用途には自然界に豊富な金属と無毒な溶媒を使用することが重要である。

約30年前、ルイス酸 (Mg²⁺) は、電気化学的 CO₂ 還元において触媒効率を増加させ

ることが報告されている[1]. また近年、Kubiak らは独自に開発した Mn 電気触媒 [Mn (mesbpy) (CO)₃ MeCN] (mesbpy = 6,6'-dimesityl-2,2'-bipyridine) [5]を用いて、Mg²⁺存在下での CO₂還元プロセスを再考した[6]. 彼らは、犠牲 Mg 固体アノードから供給される Mg²⁺の存在下では、弱酸 (トリフルオロエタノール) 添加時と比較して CO₂還元速度が 10 倍増加することを示した。

【計算】

本研究では、DFT 計算を用いて、Mg²⁺イオンの存在下で Mn 触媒による CO₂の CO への電気化学的変換のメカニズムの詳細を明らかにすることを目的とした。反応過程を明らかにするために、我々は DFT 計算に基づいて酸化還元ポテンシャルと熱力学的/速度論的データを算出した。また、赤外分光電気化学 (IR-SEC) により予測された中間体を確認するために CO 伸縮振動の周波数を計算し実験値と比較した。

【結果】

Mg²⁺イオンの存在下での Mn 電極触媒による CO₂を COに変換する反応機構の詳細が、DFT 計算に基づいて解明された。計算結果から、Mn 錯体の電子還元過程と化学反応過程の両方において、Mg²⁺が重要な役割を果たすことが明らかにされた。

Mn 錯体の最初の電子還元は axial 位の溶媒脱離を伴い起こる。ここで Mg²⁺の寄与はない。一方、第 2 の電子還元は還元電位の高い Mn-Mg 錯体の形成で可能となる。生成された 2 電子還元種において、CO₂は η¹-型で Mn 中心に結合する。次に、Mg²⁺は CO₂の 2 つの酸素に配位し、実験で予測されたかなり安定な Mn-CO₂Mg 錯体が形成される。第 2 の CO₂結合プロセスでは、Mg-O および C-O 結合が同時形成され、Mn-CO₂Mg よりもエネルギー的に高い複合体 (Mn-CO₂MgCO₂) が形成される。この不安定な錯体において分子内相互作用が起こり、結果として、C-O 結合が開裂しテトラカルボニル Mn 錯体が形成される。第二触媒サイクル以降における還元過程として、Mg²⁺イオンがテトラカルボニル Mn 錯体の CO に配位し、第一電子還元が起こる。第 2 の電子還元は、COMg の脱離に続く Mn-Mg 錯体の形成で可能となる。

本系では Mg²⁺が助触媒でなく共基質として作用し安定な MgCO₃の生成するため、Mg²⁺の使用は CO₂低減のための触媒系を構築するのに理想的ではないと考えられる。しかし、Mg²⁺は明らかに C-O 結合開裂の障壁を低下させ Mn 錯体と相互作用することで Mn 錯体の電子還元を加速する。従って、この DFT 研究で明らかにされた Mg²⁺イオンの触媒サイクルにおける寄与は、CO₂還元のための新規酸の探索、さらに適格な触媒システムの設計に役立つことが期待される。

【参考文献】

- 1 A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. Dubois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer and G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6621-6658.
- 2 P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. Rogelj, G. P. Peters, J. G. Canadell, R. Knutti, G. Luderer, M. R. Raupach, M. Schaeffer, D. P. Van Vuuren and C. Le Quere, *Nature Geoscience* 2014, **7**, 709-715.
- 3 M. R. Allen, D. J. Frame, C. Huntingford, C. D. Jones, J. A. Lowe, M. Meinshausen and N. Meinshausen, *Nature* 2009, **458**, 1163-1166.
- 4 M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 8455-8466.
- 5 M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 5460-5471.
- 6 M. D. Sampson and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 1386-1393.

硫酸イオンの水溶液中における光化学反応の理論的研究

¹上智大院理工, ²横浜市立大院理,
○相馬初美¹, 太田亜由美¹, 小林理², 南部伸孝¹

Theoretical study of the photodissociation reaction of sulfate ion in water solution

○Hatsumi Soma¹, Ayumi Ohta¹, Osamu Kobayashi², Shinkoh Nanbu¹

¹ Department of Chemistry, Sophia University, Japan

² Department of Chemistry, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Photolysis of SO_4^{2-} in water after excitation to the second and fourth excited states (S_2 and S_4) was studied by an on-the-fly *ab initio* molecular reaction dynamics (MRD) simulation based on Particle Mesh Ewald summation with ONIOM model (PME-ONIOM). SA-CASSCF/MIDI4* basis set was employed to describe the electronic structure of SO_4^{2-} (QM part); the water solution was treated at MM level. At the photoexcitation to S_2 , the two different dissociation channels, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{SO}_3^{2-}(^1\text{A}_1)$ and $\text{O}(^2\text{P}) + \text{SO}_3^{-}(^1\text{A}_1)$, were found. But the vertical excitation energy was 9.96 eV, which means that the photolysis might not happen by solar-flux. On the other hand, we found dispersion function for basis set plays an important role to reduce the excitation energy by 5.30 eV. Therefore, on-the-fly *ab initio* MRD are going to be re-executed at aug-cc-pVDZ basis set. We will discuss the result at that level.

【序】

古大気では火山噴火によって大気中に放出された SO_2 や H_2S は、光化学反応や酸化還元反応を繰り返し、最終的に硫黄化合物や元素状の硫黄として地表や海底などの堆積岩中に保存される。近年、Farquhar^[1]らの研究を発端に、24.5 億年以前では堆積岩中に硫黄同位体の質量非依存性同位体分別 (MIF) 効果が見られることが分かってきており、原始地球大気の進化や生命進化を解明の観点から注目されている。古大気における硫黄含有化合物の大気循環のモデルとしては、Kasting^[2]らによって提唱されたモデルが支持されているが、それら一つ一つの化学反応の中には仮説に基づいたものも多くある。本研究では、その中でも硫黄化合物が水に溶けて発生する硫酸イオン (SO_4^{2-}) に着目し、 SO_4^{2-} の光化学反応を理論的に解明することを目的とする。

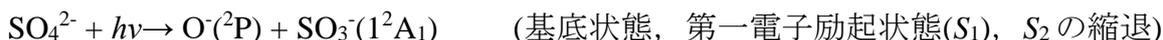
【方法 (実験・理論)】

本研究では、海水中を想定した計算を行うため、 SO_4^{2-} 一分子と Na^+ 二分子の周りに溶媒として水分子を配置したモデルを用い、PME-ONIOM-非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行った。光励起させる SO_4^{2-} (QM 部) に対しては、基底関数に藤永らが提案する MIDI4* 関数^[3]を用いた完全活性空間無撞着場 (CASSCF) 法によって電子状態計算を行い、 Na^+ と水分子 (MM 部) に対しては particle mesh Ewald 和法^[4]を用いて電荷の効果も適切に取り入れた分子力学計算を行った。これらの計算結果を、ONIOM 法^[5]に従って補正し、系全体のエネルギー等を算出し古典軌道の時間発展を行った。2つの電子状態が近接した際には、朱-中村公式^[6]を用いた非断熱遷移確率に基づき電子状態間

をホップさせる ZN-古典軌道ホップ (TSH^[7]) 法を適用した。古典軌道計算の初期条件は乱数を発生して決定する。本研究では各々10個の初期条件を用い、SO₄²⁻を第二、四電子励起状態(S₂, S₄)に垂直励起させたMRDシミュレーションを行った。

【結果・考察】

各 S-O 結合長の時間変化を解析すると、S₂, S₄ 励起後のどちらにも O 原子の解離が見られた。S₂ 励起では励起後約 15.0 fs, S₄ 励起では励起後約 30.0 fs 後 O 原子が解離した。QM 部分のポテンシャルエネルギーの時間変化の解析から、二つの光解離経路が存在することが示唆された。S₂ 励起では、9つの古典軌道が励起後約 20.0 fs 後、下記に示したような二つの光解離経路が現れた。



S₄ 励起では、4つの古典軌道が励起後約 25.0 ~35.0 fs 後に一つに縮退した。この解離経路は S₂ 励起の S₀ ~S₂ の縮退と同じであった。

しかし、本計算から得られた垂直励起エネルギーは S₁ でも 10.6 eV と大きく、この光励起が太陽光によって引き起こされるかは明らかでない。そこで、異なる基底関数を用いて垂直励起エネルギーの確認を実施した(Table 1)。基底関数 MIDI4*での S₂, S₄ の結果は、各々9.96 eV, 10.5 eV であった。これに対して、基底関数 aug-cc-pVDZ での S₂, S₄ の結果は各々5.30 eV, 6.67 eV と値が下がり、垂直励起エネルギーの安定化が見られた。この値は、現在観測されている太陽光スペクトルからの推測となるが、太陽光でも光解離が引き起こされると考えられる。

基底関数 aug-cc-pVDZ での S₂ 励起後、MIDI4*同様にエネルギーは一つに縮退するが、35.0 fs 後の O 原子の解離は見られず一つの S-O 結合が大きく伸縮した。

Table 1. Vertical excitation energy that calculated by CASSCF method / eV

State	Basis function			
	MIDI4*	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ
S ₁	9.76	9.56	9.13	5.14
S ₂	9.96	9.76	9.26	5.30
S ₃	10.5	10.4	9.73	5.37
S ₄	11.1	10.8	10.3	6.67

【参考文献】

- [1] J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens, *Science*, **289**, 756-758 (2000).
- [2] J. F. Kasting, *Science*, **293**, 819-820 (2001).
- [3] Y.Sakai, H.Tatewaki, S.Huzinaga, *J. Comput. Chem.*, **2**, 108 (1981).
- [4] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).
- [5] L.W.Chung, W.M.C.Sameera, R.Ramozzi *et al. Chem. Rev.*, **115**, 5678-5796 (2015)
- [6] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition(World Scientific, Singapore, 2012)
- [7] J. C. Tully, R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, **55**, 562 (1971)

電解質溶液中の負に帯電した生体分子間の相互作用に 多価陽イオンが与える影響

九大院理

○末松安由美, 秋山良

Effect of multivalent cation on interactions between negatively charged biomolecules

○Ayumi Suematsu, Ryo Akiyama

² *Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

【Abstract】

Negatively charged biomolecules immersed in an electrolyte solution, such as cytoplasm, interact each other. The effective interaction depends on not only electrolyte concentration but also the charge of cation. In our previous studies the biomolecules have been modeled as the large anionic particles. However, effective potential calculated using the model did not agree with the experimental results qualitatively. We assumed that the effective attractive interaction between biomolecules attributed the effective interaction between oxygen atoms in the dissociated carboxylic acidic groups on the surface of biomolecules. Our calculation results by using HNC-OZ indicated that only multivalent cations mediated a strong effective attraction between O-sized anions at a certain concentration. The concentration dependence for multivalent cations concluded as follow. The effective interaction turned from repulsive to attractive as the electrolyte concentration increased, and the effective attraction decreased when more electrolyte was added. These behaviors agreed with experimental results for reentrant condensation of acidic proteins in various electrolyte solutions.

【序】

電解質溶液中の負に帯電した生体分子は、電解質の価数および濃度によって実効的な相互作用が変化する。Zhang ら[1]は、多価カチオンを含む電解質溶液の濃度を上げていくとタンパク質がリエントラントな凝集挙動を示す実験を報告している。つまり電解質溶液濃度を上げていくとタンパク質が一度凝集し、再度溶解するリエントラントな挙動を示す。この挙動は電解質に多価カチオンが含まれない場合には見られない。秋山らはこのリエントラントな相挙動に対し、生体分子を負に帯電した巨大粒子としてモデル化した計算を行った[2]。彼らの積分方程式理論による計算では、巨大荷電粒子間の実効相互作用は濃度が上がるにつれて斥力、引力、また斥力と変化し、リエントラントな相挙動を再現した。ところが、この実効相互作用の変化は多価カチオンが含まれない場合にも起こったため、実験とは違った結果となった。また田村ら[3]は自由体積理論を用いて同様のモデルでの自由エネルギーの計算を行った。その結果、実効相互作用の遠距離での斥力テールが大きいため相分離を起こすことが難しいと考えられることを報告している。これらの研究から、リエントラントな相挙動のメカニズムを解明するのに、生体分子を巨大荷電粒子としてモデル化することが不十分であることが明らかになった。

【方法 (実験・理論)】

本研究では、電解質中のタンパク質の酸性残基に含まれる酸素 O に注目する。適切な電解質濃度ではこの酸素が引力パッチとしてはたらくと考え、その酸素-酸素粒子間相互作用を見積もる事とした。モデルとして、酸素サイズ程度の負に帯電した剛体球を用いる。また、イオンについても同様にマグネシウムイオンおよび塩素イオンの大きさの荷電粒子としてモデル化する。

荷電粒子間相互作用の計算には積分方程式理論(HNC-OZ)を用い、カチオンの価数依存性を調べる。積分方程式理論を用いることで、粒子の大きさや価数、多体相互作用も考慮することができる。各カチオンの価数ごとに電解質濃度を変化させて、粒子間相互作用がどのように変化するかを調べる。

【結果・考察】

Fig.1 に電解質中に含まれるカチオンが 1 価および 2 価の場合の平均力ポテンシャルを示す。1 価の場合 (Fig.1 (a))、電解質濃度が増加すると引力はどの距離においても平均力ポテンシャルは単調に減少した。一方 2 価の場合 (Fig.1 (b))、濃度が $1 \times 10^{-1} \text{M}$ までは単調に減少するが、1M の場合は再度増加した。また、会合時の安定性は 1 価の場合に比べて大きい。また、濃度が上がるにつれて遠距離での斥力テールが消えていくこともわかった。

結果から、2 価のカチオンの場合には相互作用がリエントラントな振る舞いをし、1 価の場合にはそれが起こらないことが示された。また、凝集を阻害すると考えられていた斥力も多価カチオンが含まれていればかなり小さくなることが示された。

本発表のポスターでは、粒子の表面間距離がゼロの場合の平均力ポテンシャルが濃度によってどのように変化するか、またそのカチオンの価数依存性の変化についても議論を行う。さらにカチオンを、イットリウムを想定したサイズとモデル化した場合についてもマグネシウムイオンの場合と同様に計算した結果を示す。マグネシウムイオンサイズの場合と比較して、平均力ポテンシャルがどのように変化するかについても議論を行いたいと考えている。

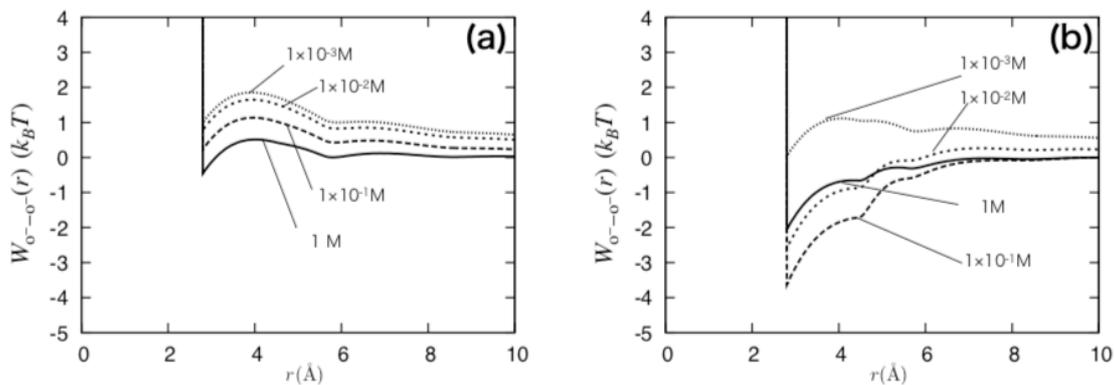


Fig. 1. Potential of mean force between macroanions in electrolyte solution. (a) Cation in solution is monovalent, (b) Cations in solution is divalent.

【参考文献】

- [1] F. Zhang *et al.* *Proteins*. **78**, 3450–7 (2010)
- [2] R. Akiyama and R. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 123602 (2011).
- [3] 田村雄大, 末松安由美, 吉森明, 秋山良: 物理学会秋季大会2017ポスター

4P026

遷移状態理論から解析する過冷却水中における水素結合破断：透過係数の温度依存性と活性化エネルギーの物理的実態

¹阪大院基礎工

○菊辻卓真¹, 金鋼¹, 松林伸幸¹

Transition state theory analysis of hydrogen-bonds breakage in supercooled water: temperature dependence of transmission coefficient and physical implication of activation energy

○Takuma Kikutsuji¹, Kang Kim¹, Nobuyuki Matubayasi¹

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University

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

In supercooled water below the melting temperature, tetrahedral structures of hydrogen-bond(H-bond) net-works become remarkable. The dynamics of water at low temperature was very slow and believed difference for one at high temperature, however the effect from decreasing temperature to structure transition represented H-bond to dynamics was elusive. In this study, we examined how H-bond breaking processes change in supercooled water with decreasing temperature using molecular dynamics (MD) simulations. We calculated the water systems with supercooled process by using TIP4 model. MD simulations were performed in the NVE ensemble at temperatures from 300 K to 190 K. From analysis, we found transition state theory for H-bond was broken and reason of these was derived that the transition pathway of H-bond was branched off two ways, which was hidden the general used distribution maps and we found by using new analysis for distribution map, temporal development of distribution map.

【序】

水分子の短時間での運動は、水素結合によって形成されたネットワーク構造の破断を伴うことが知られており、これらの破断のメカニズムはバルク中と結晶構造では異なる。私たちは過冷却水において水素結合の破断が、常温のバルク水中で生じることが知られている回転プロセスと、過冷却状態になるにつれ顕著になる並進プロセスの 2 つのプロセスが存在することを確認した。

本研究では 2 つのプロセスが特に低温で透過係数へどのように影響動を与えるのか、力学(MD)シミュレーションを古典的水モデルである TIP4P に対して計算を行い、水素結合ネットワークの揺らぎと破断プロセスの関係について解析した。

【方法 (実験・理論)】

本研究では GROMACS を用いて MD シミュレーションをおこなった。TIP4P モデル 1000 分子を 300 K~200 K の各温度において NVT 一定条件下で十分に平衡化し、その後 100 ns 間 NVE 一定条件下で計算をおこなった[1]。得られた分子軌道から、分子間の OH および OO 間距離・O-OH おおび O-HO 角度の組み合わせに対する分布関数を計算し自由エネルギー曲面を得た。またこの自由エネルギー曲面から水素結合範囲を定義した [2]。さらに水素結合の時間相関関数を用いて水素結合の緩和時間を導いた。

【結果・考察】

水素結合の定義を、水 2 量体の OO 間距離 0.35 nm、O-OH 角度 30 度以下として、水

素結合形成・破断プロセスを解析した。水分子の回転・並進方向に対して遷移空間領域を設定し、それらの空間へ遷移した水素結合の時間変化を示した。このように低温においては水素結合の破断プロセスが異なる時間領域で起こることが確認できた。この時間変化において、ピーク値を持つ時間は水素結合領域から各遷移空間への移動を決定づけていると考えられ、これらの時間を各遷移空間への移動の緩和時間として特徴付けた。自由エネルギー局面から求めた活性化エネルギーを、この各遷移空間への緩和時間と水素結合の緩和時間に対して Arrhenius プロットしたものを Fig.2 に示す。このように回転方向への遷移の緩和時間は直線関係を示しており Arrhenius 的振る舞いをしてきたが、並進方向への遷移の緩和時間は水素結合の緩和時間と同じような振る舞いをしてきたことが確認できた。このことから水素結合の破断プロセスのデカップリングは低温側によって生じ、透過係数の温度依存性は並進運動によりもたらされていることが確認できた。

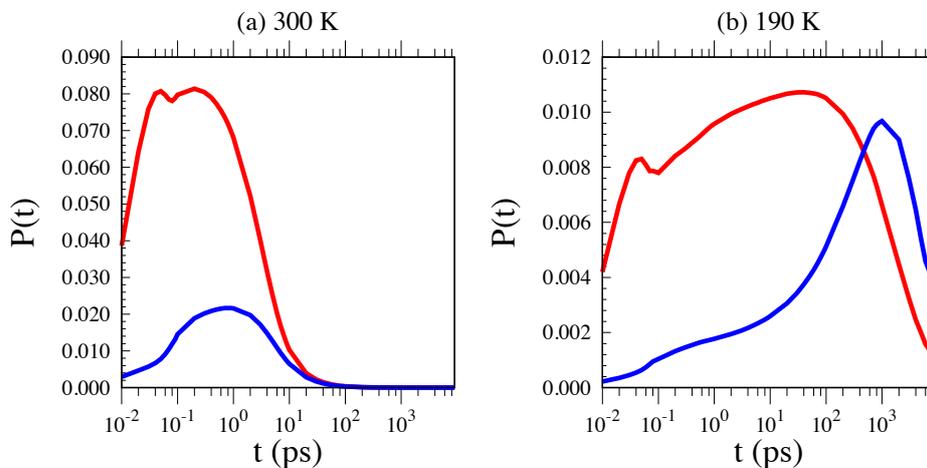


Fig. 1: Time evolution of normalized populations for Hydrogen bonding breakage regions at temperatures of 300 K (a) and 190 K (b). red shows breakage with rotational motion $P_R(t)$, blue shows that with translational motion $P_T(t)$.

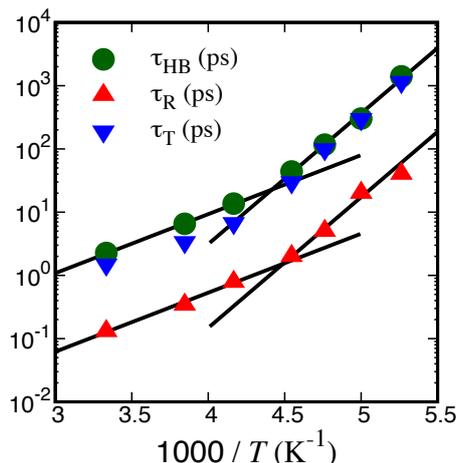


Fig. 2: Temperature dependence of the maximum times in $P_R(t)$ and $P_T(t)$ as denoted by τ_R and τ_T , respectively. Comparisons with τ_{HB} are also shown. The straight lines represent Arrhenius behavior $\exp(E_A/k_B T)$ in the high and low temperature ranges with activation energies with $E_A = 17.9$ and 39.6 kJ/mol.

【参考文献】

- [1] P. Gallo and M. Rovere, J. Chem. Phys. 137, 164503 (2012).
- [2] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. 126, 204107 (2007).
- [3] A. Luzar, J. Chem. Phys. 113, 10663 (2000)

4P027

基本測度理論に基づく自由エネルギー汎関数の改善と界面物性への応用

¹京大院工, ²京大ESICB
○矢木智章¹, 佐藤啓文^{1,2}

An improvement in the free energy functional for molecular liquids based on the fundamental measure theory and its application to the interfacial properties

○Tomoaki Yagi¹, Hirofumi Sato^{1,2}

¹ Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

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

【Abstract】 In the density functional theory (DFT) of classical liquid, the second-order Taylor series expansion of free energy functional so called the hypernetted-chain(HNC) approximation is often used. The HNC approximation, however, overestimates the thermodynamic quantities such as solvation free energy and pressure etc. Fundamental measure theory (FMT) is most successful and most accurate density functional theory for hard sphere fluids. Recently, it has been shown that hard sphere fluids provide the reference system that can be used to improve the free energy functional for realistic molecular fluids. In the present study, we calculate the liquid-vapor coexistence curve of the Lenard-Jones fluid based on the FMT to investigate its applicability to the interfacial properties. The Ornstein-Zernike equation with closures is solved to obtain the direct correlation functions for bulk fluids and the density distribution functions. The coexistence curve obtained from the present study shows quite good agreements with the simulation result except for the high-density region.

【序】 古典液体の密度汎関数理論では、理想気体を参照系として、自由エネルギー汎関数を粒子の局所密度のゆらぎについて2次の項まで Taylor 展開する HNC 近似がしばしば用いられる。しかしながら、HNC 近似は溶媒和自由エネルギーや圧力などの熱力学量を過大評価することが知られており[1]、液体物性を定量的に議論するためには自由エネルギー表式の改善が必要である。一方で、剛体球液体の密度汎関理論である基本測度理論(Fundamental Measure Theory, FMT) では、剛体球の幾何的量を用いて、剛体球液体の自由エネルギー汎関数を定量的に定義することに成功している。近年、FMT に基づいた自由エネルギー汎関数の補正によって、溶媒和自由エネルギーの計算精度が大幅に改善されることが報告されている[2]。本研究では FMT に基づいて Lennard-Jones(LJ) 流体の気液共存曲線を計算し、FMT の界面物性への応用を検討する。

【方法】 LJ 流体のグランドポテンシャルを次式で定義する。

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \Omega_{\text{HNC}}[\rho(\mathbf{r})] + (\mathcal{F}^{\text{HS}}[\rho(\mathbf{r})] - \mathcal{F}_{\text{HNC}}^{\text{HS}}[\rho(\mathbf{r})])$$

ここで Ω_{HNC} と F^{HS} はそれぞれ HNC 近似によるグランドポテンシャル

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{HNC}}[\rho(\mathbf{r})] &= \Omega_{\text{HNC}}[\rho_0] - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r}_1 [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] + \frac{\rho_0}{\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}') - \rho_0] \\ &\quad + \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] [\rho(\mathbf{r}') - \rho_0]\end{aligned}$$

と Kierlik-Rosinberg のスカラー FMT [3] による剛体球流体の固有自由エネルギー汎関数である。 $C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ はバルクでの直接相関関数、 $\rho(\mathbf{r})$ は局所密度、 ρ_0 はバルクでの密度を表す。 グランドポテンシャルを用いると化学ポテンシャル μ と圧力 P は次のように書ける。

$$\mu = \Omega[\rho(\mathbf{r})] - \Omega[\rho_0] + \frac{1}{\beta} (\log \rho_0 \Lambda^3 - 1), \quad P = -\Omega[\rho_0]/V$$

Ornstein-Zernike(OZ)方程式から求めた直接相関関数と局所密度を用いて、温度一定条件で化学ポテンシャルと圧力を計算し、気液平衡条件 $\mu(\rho_l, T) = \mu(\rho_g, T)$ と $P(\rho_l, T) = P(\rho_g, T)$ を満たす密度 ρ_l と ρ_g を各温度で求めた。 OZ 方程式は Kovalenko-Hirata(KH)クロージャーと HNC 近似を FMT のブリッジ項で補正したクロージャー(HNCB)を用いて解いた。

【結果・考察】 LJ 流体についての気液平衡曲線とその直径 $(\rho_l + \rho_g)/2$ を横軸に密度、縦軸に温度で示す(図 1)。実線と破線はそれぞれ KH-OZ 方程式と HNCB-OZ 方程式から得られた直接相関関数と局所密度から計算した結果であり、白丸はシミュレーションの結果 (Ref. 4) を示している。 KH-OZ 方程式では高密度領域を除いてシミュレーションの結果と概ね一致している。 HNCB-OZ 方程式では高密度領域でのシミュレーションとの一致に改善が見られた一方で、臨界点付近では解を得ることができなかった。また表 1 に示すように KH-OZ 方程式から得られた臨界密度及び臨界温度はシミュレーションの結果とよく一致している。当日は、界面物性への応用についても議論する予定である。

【参考文献】

[1] Sergiievskiy et al. *J. Chem. Phys.* 143, 184116 (2015). [2]

M. Levesque et al. *J. Chem. Phys.* 137, 034115 (2012). [3] E. Kierlik et al. *Phys. Rev. A*, 42, 3382 (1990). [4] B.

Smit, *J. Chem. Phys.* 96, 8639 (1992).

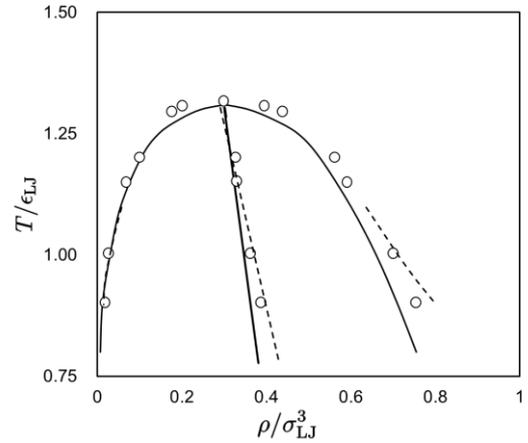


Fig 1. Liquid-vapor coexistence curves in temperature-density plane for Lennard-Jones fluid: solid line, KH-OZ/FMT result; dashed line, HNCB-OZ/FMT result; open circle, simulation result from Ref. 4.

Table 1. The critical density and temperature.

	T_c/ϵ_{LJ}	ρ_c/σ_{LJ}^3
KH-OZ/FMT	1.310	0.301
Simulation(Ref. 4)	1.316	0.304

プロパルギルアルコール 誘導体の求核置換反応における 溶媒効果の理論的研究

上智大院・理工

○飯田幸子, 森脇健太, 秋山綾香, 南部伸孝

Theoretical study of solvent effect in nucleophilic substitution reaction of propargylic alcohols derivatives

○Satiko Iida, Kenta Moriwaki, Ayaka Akiyama, Shinkoh Nanbu
Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

【Abstract】 Nucleophilic substitution reaction of a propargyl alcohol derivative is one of organic synthetic methods for introducing a compound into a carbon skeleton having an alkyne chain. In the previous study, two methods were carried out to incorporate the solvent effect. First, the potential energies were calculated with PCM and electrostatic embedding (EE) models for solvents. However, the results were not reasonable for describing the solvation-dependent product-yield observed in organic synthesis. In this study, we aimed to search Intrinsic Reaction Coordinate(IRC) of this reaction and to reproduce the observed yields depending on solvent types. As the result, we obtained a Transition state (TS) structure. Moreover, we searched IRC from TS to product. On the other hand, we are going to examine the entire reaction route of the nucleophilic substitution reaction of the propargyl alcohol derivative and execute MD simulations by PME-ONIOM model together with free energy evaluation.

【序】 求核置換反応における溶媒効果の選択は反応性に与える影響が大きく、実験では重要な問題となっている。プロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応はアルキン鎖を有する炭素骨格に化合物を導入する有機合成手法の一つである。第二級プロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応は触媒にハロゲン化スズを用いることで、アルキン化合物が得られる。特に塩化スズはハロゲン化スズの中で最も高い活性を示し、1-phenyl-2-propyn-1-ol に対する炭素求核剤としてアニソールを選択した各種溶媒中での反応が報告されている^[1]。プロパルギルアルコール誘導体の一種である 1-phenyl-2-butyn-1-ol のアニソールによる求核置換反応も同様の反応機構を経て対応する結果となることが想定される。しかし、先行研究^[2]より連続誘電体モデル用い、Møller-Plesst2(MP2)法エネルギー相関図を作成したところ実験の収率と相反する結果となった。そこで本研究では、固有反応経路を求め、PME-ONIOM モデルに基づく分子動力学計算より得られる自由エネルギーから溶媒種別の収率を再現および溶媒効果の探索することを目的とした。

【計算方法】 最初に IRC 計算より固有反応経路を求めた。量子化学計算プログラムパ

パッケージ Gaussian16 で、1-thenyl-2-butyn-1-ol とアニソール、SnCl₂ を含んだ構造の遷移状態(TS)構造を求め、振動構造解析より TS 構造であるか調べた。そして、IRC 計算で固有反応経路を求めた。最後に、IRC 計算(IRC3)で得られた構造に対して構造最適化を行った。計算手法は、理論レベルを B3LYP, 基底関数を Sn(II)のみ ECP28MDF^[3] とし、その他を aug-cc-pVDZ 関数で行った。環境は Polarizable-continuum model(PCM) のニトロメタンで実行した。次に、エネルギー相関図を作成した。求めた TS 構造と IRC 計算、構造最適化で得られた構造は、振動構造解析よりゼロ点振動を考慮したエネルギーを求め、ポテンシャルエネルギー相関図を作成した。今後、反応物までの固有反応経路を求め、PME-ONIOM モデルに基づく分子動力学計算より得られる自由エネルギーから反応速度定数を算出する予定である。

【結果・考察】 得られた TS 構造(TS)を Fig.1.に示す。

TS 構造は 1-thenyl-2-butyn-1-ol (上部)の不斉炭素の OH 基が SnCl₂(左下)により脱離させられ、アニソール(右下)と結合し、水素との結合が失われた構造が得られた。固有反応経路と先行研究^[2]に該当する反応段階を比較したポテンシャルエネルギー相関図を Fig.2.に示す。4 段階の計算に分けて述べる。1 段階目 TS を初期構造として IRC 計算(IRC1)を行った。この時の TS と IRC1 で得た構造のポテンシャルエネルギーは、1.05 eV の差があった。IRC1 の構造は先行研究より 0.5 eV 高かった。2 段階目は IRC1 を初期構造とし、さらに IRC 計算(IRC2)を行った。IRC1 と IRC2 で得た構造のポテンシャルエネルギーの差は 0.73 eV であった。先行研究との比較では、IRC2 より得た構造の方が 2.01 eV 高かった。3 段階目は IRC2 で得た分子構造は初期構造として IRC 計算(IRC3)を行った。IRC3 で得た構造は、IRC2 から 1.13 eV の差があった。最後の段階では、IRC3 で得られた構造の最適化を行った。IRC3 と最安定構造のポテンシャルエネルギーの差は、0.2 eV の差があり、先行研究の生成物のポテンシャルエネルギーと比較したところ、本研究の方が 0.23 eV 安定した生成物が得られたことがわかった。1.13 eV 本研究では、生成物は先行研究より安定な構造であることがわかったが、TS と IRC1 と IRC2 の構造のポテンシャルエネルギーが高かったため、先行研究と同様に MP2 で計算し再度比較する必要がある。プロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応の全体の反応経路と PME-ONIOM モデルに基づく分子動力学計算については当日議論する。

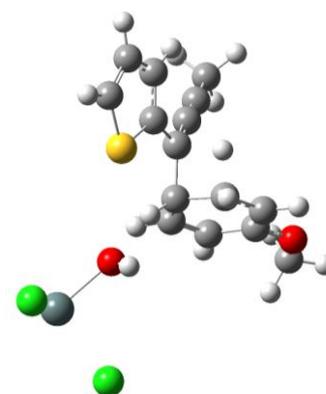


Fig. 1. Transition state structure.

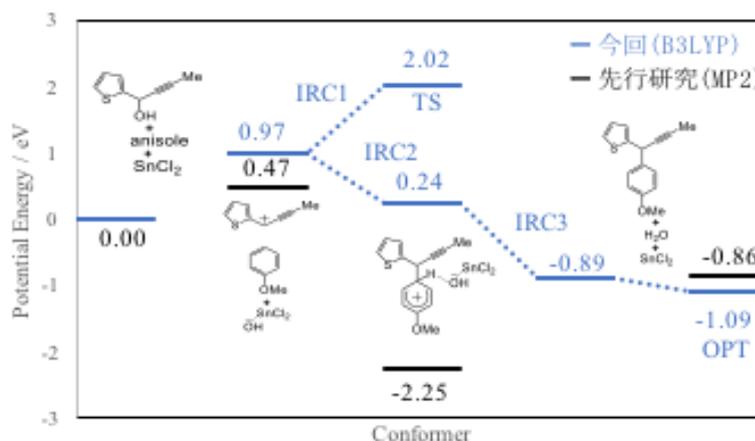


Fig. 2. Potential energy correlation diagram of reaction.

IRC3 と最安定構造のポテンシャルエネルギーの差は、0.2 eV の差があり、先行研究の生成物のポテンシャルエネルギーと比較したところ、本研究の方が 0.23 eV 安定した生成物が得られたことがわかった。1.13 eV 本研究では、生成物は先行研究より安定な構造であることがわかったが、TS と IRC1 と IRC2 の構造のポテンシャルエネルギーが高かったため、先行研究と同様に MP2 で計算し再度比較する必要がある。プロパルギルアルコール誘導体の求核置換反応の全体の反応経路と PME-ONIOM モデルに基づく分子動力学計算については当日議論する。

【参考文献】

- [1] Masuyama, Y.;Hayashi, M.;Suzuki, *N.Eur.J.Org.Chem.*, 2013, 2914-292
 [2] 秋山綾香, 上智大学卒業論文(2015).
 [3] I.S. Lim, H. Stoll, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* 124, 034107 (2006).

第一原理有効フラグメントポテンシャル分子動力学法による 超臨界流体の物性シミュレーション

¹お茶大基幹研究院, ²JST さきがけ, ³お茶大院人間文化創成科学, ⁴JST ACT-I,
○森 寛敏^{1,2}, 黒木 菜保子^{3,4}

Ab initio effective fragment potential-molecular dynamics simulation of supercritical fluids

○Hirotooshi Mori^{1,2}, Nahoko Kuroki^{3,4}

¹ Faculty of Core Research, Ochanomizu University, Japan

² Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs
Japan Science and Technology, Japan

³ Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Ochanomizu University, Japan

⁴ Advanced Information and Communication Technology for Innovation
Japan Science and Technology, Japan

【Abstract】

Effective fragment potential version 2 - molecular dynamics (EFP2-MD) simulations, where the EFP2 is a polarizable force field based on *ab initio* electronic structure calculations, were applied to predict the static and dynamic liquid properties of compressed liquid. By analyzing the temperature dependency of the radial distribution function, the auto-correlation functions of velocity ($C_v(t)$) and the self-diffusion constant, we clarified that the *ab initio* EFP2 force field can effectively describe the properties of compressed liquids. These descriptions can be performed with at least semi-quantitative accuracy and at a sufficiently low computational cost. In the EFP2-MD protocol, no force field training is required. This training is mandatory when simulating liquid properties with classical MD techniques (especially in extreme conditions with high pressures and temperatures). EFP2-MD is a promising technique for predicting the physicochemical properties of novel functional compressed liquids, including super critical fluid phase properties.

【序】

超臨界流体は、「気体状の溶媒」である。超臨界流体の特異物性は、抽出分離・洗浄などの化学工学から合成化学・創薬にまで亘る広範な分野において応用されており、その物性解明は重要である。超臨界流体の物性をシミュレートするには、超臨界流体に特有な密度揺らぎのモデリングが必須であり、大規模分子系のモデリングが必須となる。そのため、第一原理のレベルで超臨界流体の分子シミュレーションを実施することは、計算コストの観点から困難であった。本講演では、近年我々が応用開発を進めてきた第一原理分子シミュレーション法：有効フラグメントポテンシャル分子動力学法 (EFP2-MD) が、超臨界流体にも半定量的レベルで適用可能であることを紹介する。

【計算方法】

有効フラグメントポテンシャル (EFP2) は、量子化学計算を用いて第一原理的に決定することができる可分極力場である。[4,5] 各分子の電子状態は、分子固定近似の下、多極子展開点と局在化軌道間の相互作用として表現される。これにより量子化学計算と同程度の精度を保ちつつ、分子間相互作用を古典 MD に準ずる速度で高速に計算することができる。

本研究では、aug-cc-pVTZ 基底関数で希ガス (Ar・Kr) の EFP2 力場を作成した。作成した EFP2 力場の精度確認は CCSD(T)/aug-cc-pVT(Q)Z レベルの LMO-EDA 解析 (BSSE 補正あり) により、希ガス二量体の相互作用ポテンシャルを CCSD(T) と EFP2 レベル比較検討することにより行った。続いて、制度が確認された EFP2 力場を用いて EFP2-MD を行なった。EFP2-MD では、8000 分子から構成される基本セルに、三次元周期境界条件を適用した。相互作用カットオフを 10 Å, タイムステップを 1 fs に設定し、NPT アンサンブル (P= 10-90 bar, T= 125-200 K) 適用下で 800 ps に亘る平衡化を行った。次いで 1 ns のサンプリングを行い、解析対象とした。

【結果・考察】

EFP2 で求めた二量体の相互作用ポテンシャルは、Ar・Kr、いずれの場合においても結合領域から乖離領域に亘る広範囲で、0.2 kcal mol⁻¹ 以内の定量的な一致が見られた。この様子は、相互作用エネルギーを、静電・交換反発・分極・分散相互作用の各項に分割した場合でも成立していた。EFP2 力場の作成に必要なのは小分子の波動関数のみであり、パラメトライズを必要としない。近距離から遠距離に亘り EFP2 力場が示す高い精度は、EFP2-MD が超臨界流体のシミュレーションに適していることを示す。EFP2-MD によりどれほどの精度で超臨界物性をシミュレーションできるのか、大規模 EFP2-MD の結果の詳細についてはポスターにて発表する。

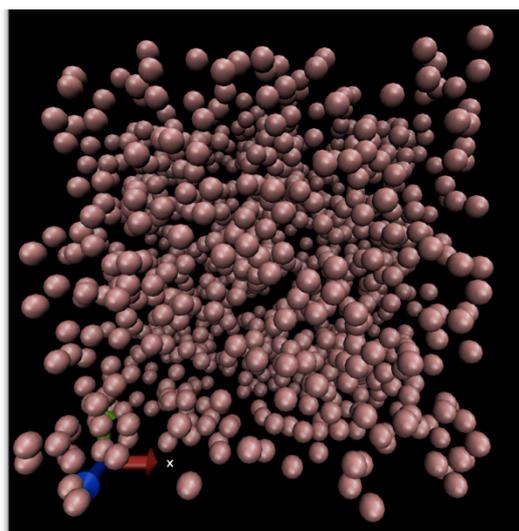


Figure 1 A snapshot from EFP2-MD simulation for scAr.

【参考文献】

- [1] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Lett.* **45**, 1009 (2016).,
- [2] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82 (2018).,
- [3] P.N. Day, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 1968 (1996)., M.S. Gordon, *et al.*, *Chem. Rev.* **112**, 632 (2012).,
- [4] N. Kuroki, and H. Mori., submitted.

【謝辞】 本研究は JST さきがけ (JPMJPR16NC)・ACT-I (JPMJPR16UB), および科研費 (挑戦的萌芽研究 16K13928, 特別研究員奨励費 18J11490) の支援により実施された。また、計算の一部には東工大 TSUBAME の計算資源を使わせて頂いた。

分子内電荷秩序状態を目指した新規ST-STP系導体の合成、構造と物性

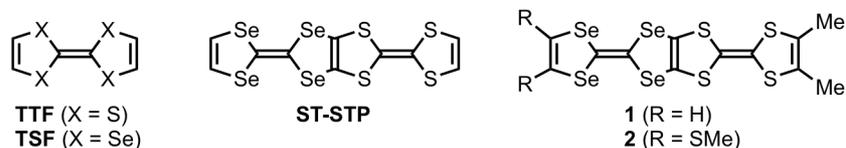
¹愛媛大院理工, ²愛媛大RU:PGeS, RU:OSC○木下直哉¹, 白旗崇^{1,2}, 御崎洋二^{1,2}

Synthesis, structures, and physical properties of molecular conductors based on new ST-STP donors aiming at intramolecular charge-order state.

○Naoya Kinoshita¹, Takashi Shirahata^{1,2}, Yohji Misaki^{1,2}¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan²Research Unit for Power Generation and Storage Materials, and Research Unit for Development of Organic Superconductors, Ehime University, Japan

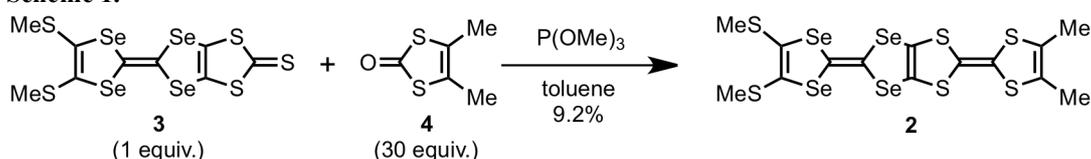
【Abstract】 We have been interested in correlation between physical properties of molecular conductors and intramolecular charge disproportionation of donor molecule in radical cation salts, and have developed various donor molecules. (ST-STP)ReO₄, where ST-STP is a bis-fused donor composed of TTF and TSF, exhibited semiconductive behavior with low conductivity. A positive charge in the ST-STP molecule is localized in the more powerful electron-donating TTF moiety. On the other hand, the salts of ST-STP and its derivative **1** with donor : anion ratio of 2 : 1 exhibited metallic behavior. Remarkable disproportionation of positive charges in the molecule was not observed. In this investigation, we synthesized a new donor **2**, on which electron-withdrawing methylthio groups were introduced to the TSF skeleton of **1**, in order to achieve intramolecular charge disproportionation. Also, the structural and physical properties of (2)₄X (X = PF₆ and AsF₆) are discussed.

【序】我々は、ラジカルカチオン塩における分子内の電荷の不均化と物性との相関に興味を持ち、様々なドナー分子を合成してきた。TTF と TSF が縮合した構造を持つ ST-STP を用いた(ST-STP)ReO₄は低伝導性の半導体であり、ST-STP 分子内の正電荷はより強いドナー性の TTF 骨格側に偏っている[1]。一方、ST-STP やその誘導体 **1** を用いたドナー : アニオン比が 2 : 1 の塩はいずれも金属的な伝導挙動を示し、明確な分子内の正電荷の不均化は観測できていない[2]。本研究では、分子内の電荷の不均化を観測する為、**1** の TSF 骨格側に電子求引性のメチルチオ基を導入した新規ドナー**2** の合成と、(2)₄X (X = PF₆, AsF₆)の結晶構造と物性について議論する。



【実験方法】 Scheme 1 に従って **2** の合成を行った後、電解酸化法により PF₆, AsF₆ を対アニオンとする単結晶を得た。これらの結晶について単結晶 X 線構造解析、および電気伝導度の測定を行った。

Scheme 1.



【結果・考察】 X線構造解析の結果、これらの塩は組成式 $(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$)で表され、互いに同型の κ 型分子配列をとることが分かった(Fig. 1a)。ドナー分子は二分子独立であり、ドナー分子 A (赤色) と B (青色) がそれぞれ A-A, B-B の二種類の二量体を形成している。この二量体はいずれも head-to-tail 型で、分子長軸方向に大きく重なり合っている(Fig. 1b)。ドナー分子 B は分子全体がほぼ平面構造であるのに対して、ドナー分子 A は TSF 骨格側が大きく屈曲した構造である。TTF, TSF 骨格は中性状態では屈曲構造となり、酸化状態では平面構造となることが知られている。従って、 $(2)_4\text{PF}_6$ のドナー分子 A 内の正電荷は TTF 骨格側に偏っている可能性が示唆される。拡張ヒュッケル法に基づいてバンド計算を行ったところ、二量体内の重なり積分値($b1, b2$)が 18.2, 17.7×10^{-3} と大きな値を示した。さらに二量体間の重なり積分値($a1, a2, c1, c2, p, q$)にも比較的大きな値が見られ、これらの重なり積分値の値を反映して二次元的なフェルミ面が導かれた。

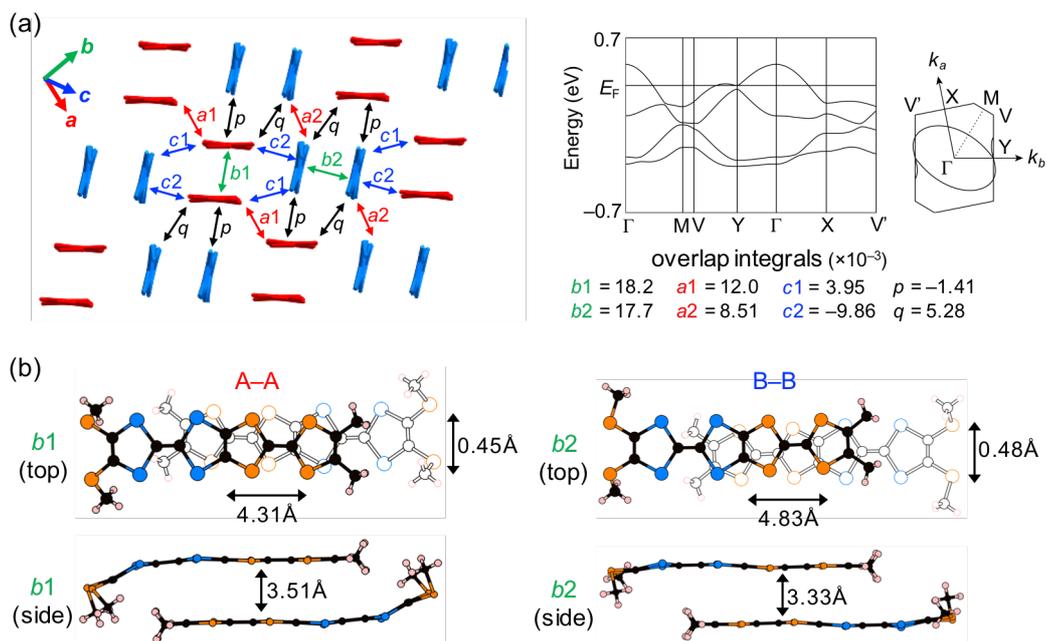


Fig. 1. (a) Donor arrangements (left) and band structure (right) of $(2)_4\text{PF}_6$. (b) Overlap modes of donor molecules $b1$ (A-A, left) and $b2$ (B-B, right) in $(2)_4\text{PF}_6$.

X線構造解析の結果に基づいて計算した、 $(2)_4\text{PF}_6$ におけるドナー分子 A, B の HOMO を Fig. 2a に示す。ドナー分子 B の HOMO は分子全体に広がっているのに対して、ドナー分子 A の HOMO は TTF 骨格側に大きく偏っている。従って、 $(2)_4\text{PF}_6$ のドナー分子 A 内の正電荷は TTF 骨格側に偏っている可能性が示唆される。

$(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$) の電気伝導度測定の結果、室温伝導度が $4.4, 5.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と低伝導性であり、室温から約 150 K まで半導体的な伝導挙動を示した(Fig. 2b)。現在、これらの塩の磁気測定を検討しており、詳細は当日発表する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Ashizawa *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 1093 (2010).
 [2] 木下ら、第10回分子科学討論会, 1P053 (2016).

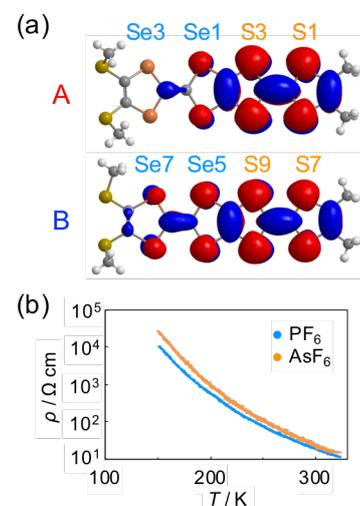


Fig. 2. (a) HOMO of donor molecules A and B in $(2)_4\text{PF}_6$. (b) Temperature dependence of the resistivity of $(2)_4X$ ($X = \text{PF}_6$ and AsF_6).

脂肪族カルボキシ基を有するアゾベンゼン誘導体の結晶の 青色定常光照射下における巨視的振動の解析

¹北大院総化, ²リガク, ³北大院理

○里永慎之介¹, 池上智則¹, 佐藤寛泰², 景山義之³, 武田定³

Blue-light induced macroscopic oscillation of a crystal composed of an azobenzene derivative with an aliphatic carboxy group

○Shinnosuke Satonaga¹, Tomonori Ikegami¹, Hiroyasu Sato²,
Yoshiyuki Kageyama³, Sadamu Takeda³

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

² Rigaku Corporation, Japan

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

【Abstract】 Aiming to construct molecular robots, it is important to establish a mechanism by which an assembly of molecules continuously moves with consumption of a certain energy. Previously, we have reported a macroscopic and self-oscillatory motion of a crystal composed of an azobenzene derivative and oleic acid with dissipation of light energy. Here, we report a motion of crystals of the azobenzene derivative without oleic acid and its crystal structure. The oscillation cycle depends on the irradiation light wavelength and its intensity. Each cycle consists of four processes. Crystal structure analysis revealed that there are six independent molecules in the unit cell of the crystal.

【序】 生体の自律的な運動を司るモーターシステムを、人工的な系で模倣することは生命の本質を理解する上で重要なことである。しかし、分子の集団に一定の環境下で継続的な運動を行わせる仕組みの構築は未達成の課題である。この課題達成のため我々はアゾベンゼンに注目し、青色定常光照射下での継続的な光異性化反応によるアゾベンゼン誘導体 **1** (Fig. 1) とオレイン酸の混合分子集合体の巨視的かつ自律的な振動運動を実現した^[1]。これは光異性化と結晶の相転移の組み合わせによって引き起こされている。しかし、現象の理解のためには、共結晶ではなく単成分の結晶の方が適していると考えられる。そこで本研究では、**1**のみを用いた結晶の可視光照射下での自律的な振動運動の発現と、その結晶構造の解析を目的とした。

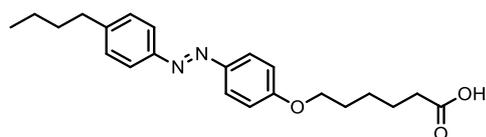


Fig. 1. Schematic molecular structure of azobenzene derivative (**1**).

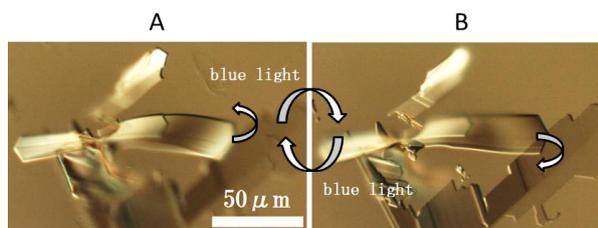


Fig. 2. Micrographs of self-oscillation of a crystal under 435-nm light irradiation.

【実験】 **1** の結晶は pH 7.2 のリン酸緩衝液中に **1** を分散させ再結晶することによって得た。生成した結晶に波長 435 nm の光を照射すると、巨視的かつ継続的な屈曲運動が観察された (Fig. 2)。この振動周期について、顕微鏡像の明るさを指標に時間プロファイルを作成した (Fig. 3)。また、この照射光波長と照射光量との関係を調べた (Fig. 4)。さらに、振動する **1** の結晶について単結晶 X 線構造解析を行った (Fig. 5)。

【結果・考察】

振動の一つの周期は Fig. 3 に示すように、4つの過程から形成されていた。光の強度が大きいほど振動の周波数が大きくなり、また波長の変化により Step A と Step B (Fig. 3) の所要時間の比が変化した。これらの結果は光過程である Step A と Step B における異性化の反応方向が結晶の相転移によって切り替わっていることを示唆している。

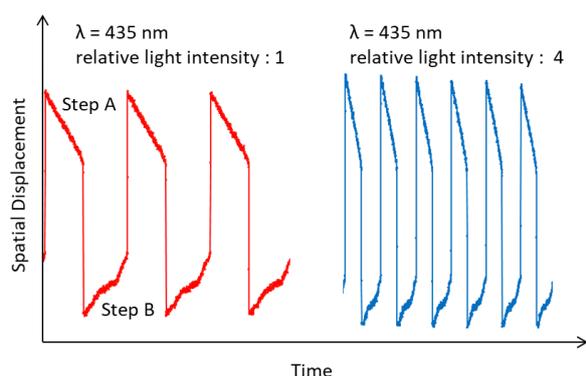


Fig. 3. Time profiles of self-oscillatory flipping.

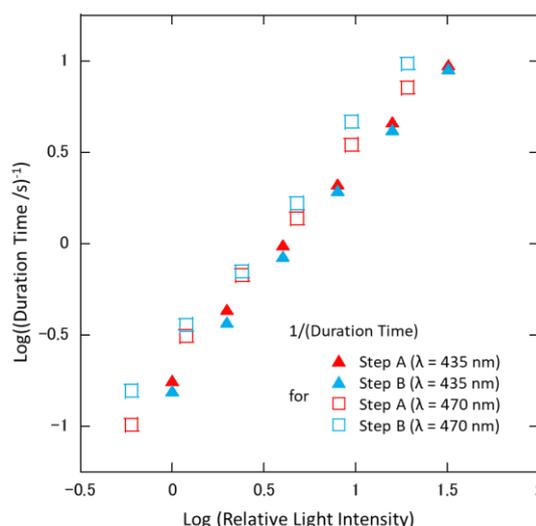


Fig. 4. Correlation between light intensity and frequency of self-oscillation under two different wavelengths of irradiation light.

さらに、単結晶 X 線回折の結果から結晶の単位格子中には 6 つの独立した分子があることを明らかにした (Fig. 5)。また、結晶はやや固い層と極めて柔らかい層が交互に積層した構造であった。この柔らかい層が光異性化反応の反応場になっていると推測している。

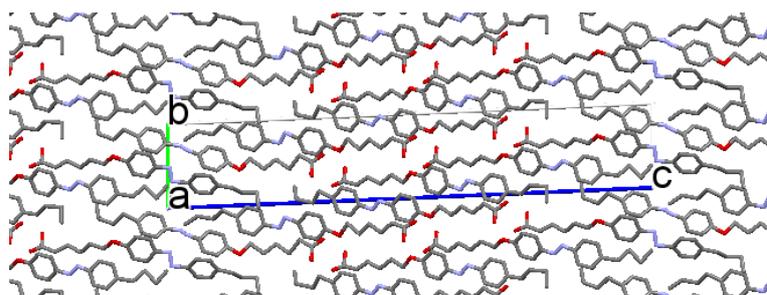


Fig. 5. Crystal structure of azobenzene derivative (**1**) recrystallized from buffered aqueous solution.

【参考文献】

[1] T.Ikegami, Y.Kageyama, K.Obara, and S.Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 8239–8243 (2016).

ビス尿素大環状化合物の結晶構造変化とガス収着

¹東北大院工, ²東北大多元研

○原国豪¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Crystal Structural Transformation of Bis-Urea Macrocycles Coupled with Gas Sorption

○ Guohao Yuan¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan.

² IMRAM, Tohoku University, Japan.

【Abstract】 In this study, two kinds of hydrogen-bonding molecular assemblies of bis-urea macrocycle derivative were selectively obtained from various guest molecules. The first one was 1D columnar tube, whereas the second one was 2D interdigitated layer. These two structures could be transformed to each other through the suitable guest absorption-desorption process. Especially, the columnar assembly showed the selective adsorption for CO₂. Controlling in the structural transformation was achieved by the gas sorption behavior from the vacant state to the selective CO₂ sorption state.

【Introduction】

Hydrogen-bonding urea derivative is a versatile molecular building block to design interesting self-assembly structures. Flexibility of hydrogen-bonding organic frameworks is an important point to form functional materials. Shimizu et al. reported a novel urea-based macrocycle **1** and the hydrogen-bonding one-dimensional (1D) tubular self-assemblies.^[1] In this study, macrocycle **1** showed structural diversity with different gas absorption performances.

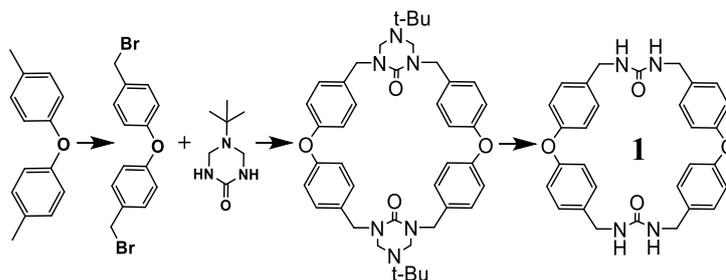


Fig. 1. Synthesis of bisurea macrocycle (**1**).

【Experimental】

Synthesis of phenyl ether bis-urea derivative **1** was carried out according to the previous methods.^[1] N-bromosuccinimide, benzoyl peroxide, and p-tolyl ether in CCl₄ were refluxed during four hours under N₂, resulting in the white precipitate of 4,4'-oxybis(benzylbromide). 4,4'-oxybis(benzylbromide), triazinanone, and NaH in fresh THF were refluxed during sixty hours under the N₂ condition, then the triazinanone-protected compound was obtained by the recrystallization from CHCl₃, which was refluxed in 1:1 ratio of 20 % NH(CH₂CH₂OH)₂ /H₂O : CH₃OH overnight due to the deprotection. The needle crystals **1** were obtained by the crystallization from acetic acid.

The host-guest molecular crystals were obtained by the recrystallization of **1** from the corresponding solvents. The structure transformation was studied by exposing a host **1** to solvent vapor in a seal chamber, and the guest absorption followed for 3-7 days. The structures were confirmed by PXRD.

【Results and Discussion】

The 1D columnar structure (**S3**) was filled by AcOH by the crystallization of **1** from AcOH. After the desorption of AcOH from tube, the apohost **1** (**S1** state) was exposed to various solvent vapors. The flexibility of vacant **S1** was found during the absorption study. Depending on the guest molecules, the host-guest complexes were classified as two different structures, including 1D columnar **S3** and interdigitated **S4** (guest is 3,4-difluoroaniline). After the desorption of guests, whether **S1** or **S2** were obtained. Surprisingly, **S2** can be converted to **S3** by AcOH re-adsorption, suggesting reversible **S1** - **S2** transform by suitable guests sorption.

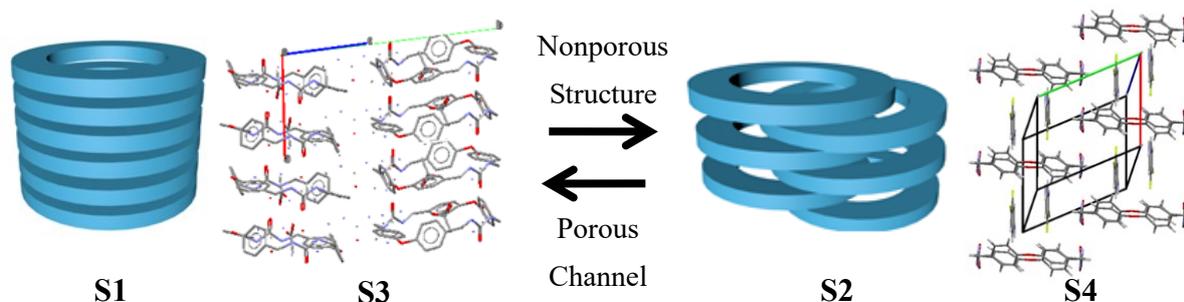


Fig. 2. Schematic structural transformation and crystal structures of **1** with guests.

A variety of guests were loaded into **S1** to study the factor which can affect the transformation. From the result, it is clear to see that the molecular length play an important role to control the structures after desorption. Though single acetic acid molecule is short, it can form dimer in the porous channel, hindering the structure transformation. In contrast, dichloroacetic acid was not able to form dimer in the tortuosity channel due to the big size of chlorine.

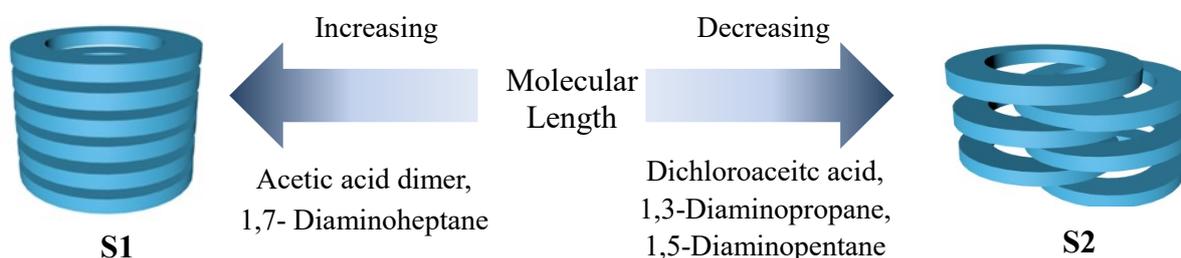


Fig. 3. Schematic of architecture transformation induced by guests.

The porosity of **S1** and **S2** states was confirmed by N_2 and CO_2 gas sorption measurements. There was no N_2 sorption behavior in both **S1** and **S2** states, whereas **S1** state showed significantly higher CO_2 absorption behavior. The size matching effect between the CO_2 and pore diameter played an essential role. On the contrary, **S2** state did not show the sorption behavior due to shrinking after the removal of guests. Through controlling in the structure conversion, the gas sorption abilities from non-sorption of **S2** state can change to selective sorption **S1** state for CO_2 .

【References】

[1] L. S. Shimizu, A. D. Hughes, M. D. Smith, M. J. Davis, B. P. Zhang, H. C. Zur Loye, K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14972–14973. (2003)

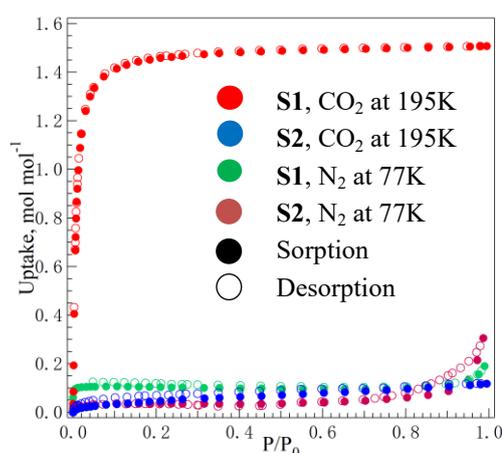


Fig. 4. Adsorption-desorption isotherms of **S1** and **S2** for N_2 and CO_2 .

リチウムイオンを添加した柔粘性イオン結晶の内部構造動力学

¹上智大院理工, ²日本ケミコン(株)

○石原剛輝¹, 石本修一², 久保田智志², 藤田正博¹, 南部伸孝¹

Molecular dynamics for inner structure of lithium ion doped plastic crystal

○Koki Ishihara¹, Syuichi Ishimoto², Satoshi Kubota², Masahiro Fujita¹, Shinkoh Nanbu¹

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

² Nippon Chemi-Con Corporation, Japan

【Abstract】

Organic ion plastic crystal is expected to be applied as the solid-state electrolyte for electrochemical devices. In this study, a purpose is to elucidate the inner structure of lithium ion doped plastic crystal [C₂DABCO][NTf₂](Fig.1) by using molecular dynamics (MD) simulation, which is known having plastic crystal phase in previous work. Then, we have found the coordination between the lithium ion and the oxygen of anion([NTf₂)⁻) in the trajectories. Additionally, we evaluated the rotational motion that is unique for plastic crystal by the rotational auto correlation function. For cation([C₂DABCO]⁺), there are the whole rotation but, for anion([NTf₂)⁻) only the inner rotation of CF₃. This rotation is considered to be relate to the diffusion of ion in plastic crystal.

【序】

柔粘性イオン結晶は液体と固体の両方の特徴を持っていることが知られている。また、この柔粘性イオンに Li 塩を少量添加することで、高いイオン電導度を示すことが知られているため^[1], Li⁺二次電池の固体電解質としての応用が期待されている。だが、新しい固体電解質の設計にあたり、その内部構造の知見は少数である。本研究では柔粘性結晶相を持つ、[C₂DABCO][NTf₂](Fig.1)^[2]に Li⁺を添加させた結晶構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて検討した。

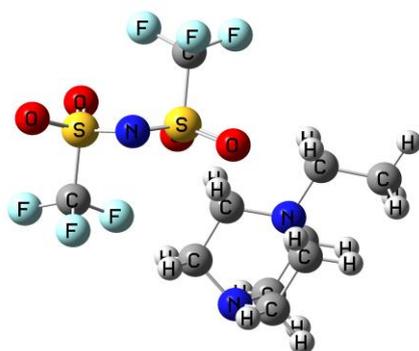


Fig.1. Ion pair in plastic crystal

(R)[C₂DABCO]⁺ (L)[NTf₂)⁻

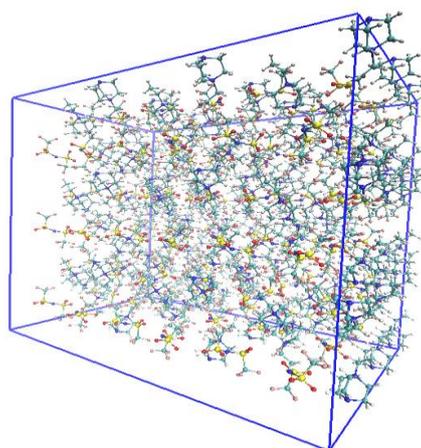


Fig.2. Plastic crystal super cell

【計算方法】

実験にて報告されたユニットセル情報からスーパーセル(108 イオン対)を作成した。このセル中に、Li⁺濃度 1.9 mol%となるよう Li⁺を添加させ、さらに格子欠陥を再現した後、MDシミュレーションを行った。MDシミュレーションではNVTアンサンブル1ナノ秒(ns), NPTアンサンブル1nsの平衡化後、NPTアンサンブルで8nsのProduction

MDを行った。イオン電導度は、NVE アンサンブルで 10ns の MD を行った結果から、各イオンに対する拡散係数を算出し、ネルンスト-アインシュタインの式を用いて算出した。温度範囲は実験で報告されている単純結晶相、準安定相、柔粘性結晶相を対象とした。利用した分子動力学プログラムは AMBER16^[3]プログラムパッケージ、力場は Li⁺に ff99SB、結晶分子に General Amber Force Field (GAFF) を適用した。

【結果・考察】

Li⁺に[NTf₂]⁻の O 原子が二座配位されたものと、単座配位されたものが確認された。また、二座配位した[NTf₂]⁻ではシス型配置をとっていた。この O 原子の配位は動径分布関数から全ての温度で確認され、安定していると考えられる。一方で、Li⁺と[NTf₂]⁻の N 原子間の動径分布関数は温度ごとに特有であった。次に、柔粘性結晶の特徴である分子の回転運動を、任意のベクトルに対する回転自己相関関数を用いて評価した。その結果、[C₂DABCO]⁺では等方的な回転運動が見られたが、[NTf₂]⁻では等方的な回転運動は見られず、トリフルオロメチル基の内部回転のみであった。電解質として重要なイオン輸送には柔粘性結晶中分子の等方的回転運動が重要なため、この[NTf₂]⁻の運動がイオン輸送に影響を及ぼすと考えられる。

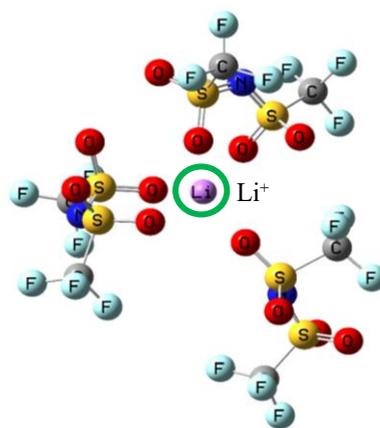
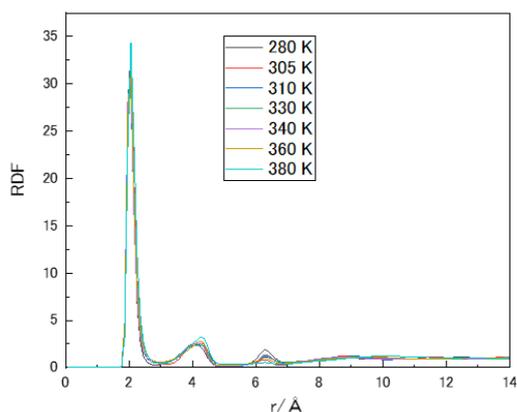


Fig.3. Radial distribute function between Li⁺ and O atoms for anion

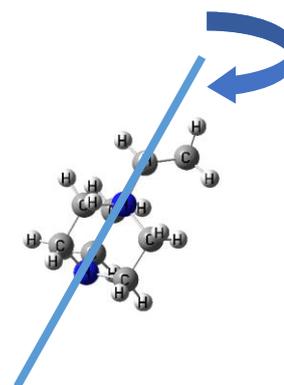
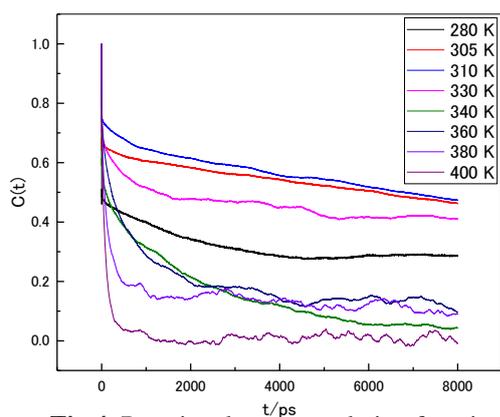


Fig.4. Rotational auto correlation function

【参考文献】

- [1] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature*. **402**, 792 (1999).
- [2] Y. Lauw, T. R  ther, I.C. Madsen and T. Rodopoulos, *et al. Cryst. Growth Des.* **12**, 2803–2813 (2012).
- [3] R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman, *et al. AMBER 2017*, University of California, San Francisco.

相境界近傍に位置する κ 型有機超伝導体の 転異温度付近における熱力学的挙動

¹阪大院理, ²東大物性研

○松村 祐希¹, 今城 周作², 山下 智史¹, 坪 広樹¹, 中澤 康浩¹

Thermodynamic study of the κ -type organic superconductors around T_c in the Mott boundary region

○Matsumura Yuki¹, Shusaku Imajo², Satoshi Yamashita¹,
Hiroki Akutsu¹, Nakazawa Yasuhiro¹

¹Department of Chemistry, Osaka University, Japan

²Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The ground state of κ -(BEDT-TTF)₂X is known to change its electronic state from Mott insulating state to superconductive phase in accordance with the change the ratio of on-site Coulomb repulsion U and band width W , which is tunable by pressure. In the κ -type salts, previous works have revealed a first-order metal-insulator transition line between Mott insulating phase and superconductive phase. The unconventional feature of superconductive phase is revealed by magnetic fields dependence of the heat capacity. Previous work reported that the superconducting transition near the boundary shows large $\Delta C_p/T$ jump. This result suggests a very strong coupling in pair formation. To get information about mechanism of superconducting in strongly correlated electron system, we measured the heat capacity of partially deuterated κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)]₂Br around the T_c . Precise tuning near the boundary has revealed further enhancement of coupling strength detected as kind of divergence of $C_p/\gamma T_c$. It suggests electron correlation is essential for the pair formation in the dimer-Mott system.

【序】 有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X 系は強く二量体化した BEDT-TTF 分子が構成する有機伝導層とカウンターアニオン X が構成する絶縁層とが分離積層した物質群である。系の電子状態は実効的に半充填バンドとみなす事が出来る。しかし系の電子状態は金属状態には定まらず、オンサイトクーロン反発 U とバンド幅 W の比 U/W によって支配されている。 U が大きい場合は電子が局在した Mott 絶縁性を示し、 W が大きい場合は電子が遍歴した金属状態を示す。また相図中の低温領域では、超伝導相と反強磁性相が隣り合って存在している事が知られている。バンド幅 W は重なり積分 t と関係しているため、圧力に強い依存性を持つ事が知られている。これらの電子状態は Fig.1 のように U/W 、あるいは圧力 P を横軸にとった相図によって理解されている。[1]

これまでの研究から、反強磁性相の近くに位置する超伝導体の転移温度付近における熱容量の挙動は電子対が BCS 理論で示されるよりもはるかに強い結合で支配されていることが示唆されている。[2]さらに相境界に近づくにつれ、電子相関がどのように変化するかは興味を持たれる。相転移線に極めて近い領域の熱力学的情報からエン

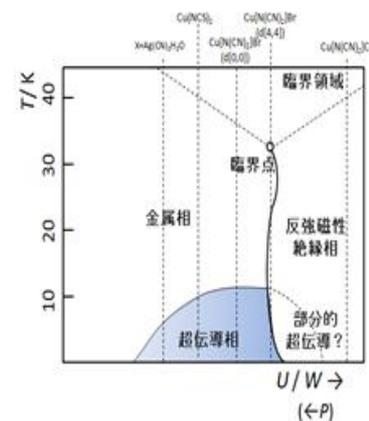


Fig. 1. Phase diagram of κ -(BEDT-TTF)₂X

トロピーの挙動について精査することは Dimer-Mott 系での超伝導転移機構について議論する上でも重要である。しかし、熱容量の絶対値を求める上で物理圧力の制御は極めて困難であり、相境界近傍での精密な議論を行う上では化学圧力の制御が必須である。

本研究では相境界近傍での超伝導転移について、部分重水素置換体を用いて精密な圧力の制御を行った。これによって相境界へ段階的にアプローチを行い、熱力学的観点からの系統的な議論をする。

【実験】 BEDT-TTF 分子の末端エチレン基が持つ 8 個の水素原子を重水素置換することで負の化学圧力が発生する事が知られている[3]。本研究では Mott 絶縁相に非常に近い領域に位置する超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を部分重水素化した物質 κ -(d[n,n]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($n=2,3,4$) を用いて、ロングリラクゼーション法による超伝導転異温度付近の熱容量の測定を行った。超伝導転移の熱容量寄与を求めるために磁場印加($\mu_0 H \geq 6$ T)および冷却速度の制御による超伝導転移の抑制を行い、差し引きを行っている。また比較のため、データはそれぞれ電子熱容量寄与 γ と超伝導転移温度 T_c で規格化している。

【結果・考察】

κ -型塩のいくつかの物質について、正常状態における電子状態密度に比例する電子熱容量係数 γ_N によって電子熱容量を規格化したものを Fig.2 に示した。電子熱容量の温度依存性は H_{c2} 以上の磁場中熱容量を $\mu_0 H=0$ T のデータから差し引くことで導いた。 γ_N については強磁場中での低温熱容量を $C_p T^1$ vs T^2 でプロットすることで決定した。

κ -(d[2,2]-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の転移温度付近の熱容量を求めた結果、極めて強く鋭い電子熱容量のピークが観測された。この結果は相境界近傍において極めて強い電子相関が存在する事を裏付けている。

またこの実験結果は磁場による超伝導の抑制ではなく、冷却速度が実効圧力に与える影響[4]によって超伝導を抑制して得られたものである。極めて相転移線に近い領域ではドナーやカウンターアニオンの変更だけではなく冷却速度の制御もまた有効な圧力制御の手段となることが示唆される。

一方、d[3,3]体については d[2,2]体より境界付近に位置しているが、超伝導体積分率の低下を伴うため熱容量ピークのブロード化が生じている可能性がある。現在実験を行いその詳細を解析中である。解析結果は当日に発表する。

【参考文献】

- [1] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997)
- [2] Y. Nakazawa, *et al.*, *Crystals*, **8(4)**, 143 (2018)
- [3] Atushi Kawamoto, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **120**/ 10984-10985 (1998)
- [4] J. Müller, B. Hartmann and T. Sasaki, *Philos. Mag.* **97**, 3477 (2017)

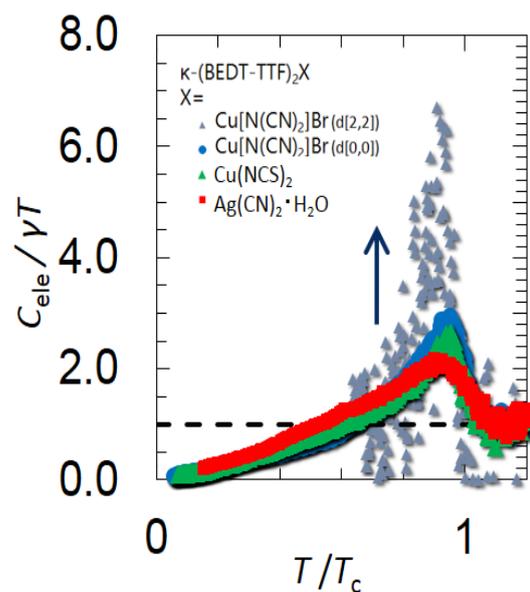


Fig. 2. Peak shape of electronic heat capacity of several κ -type compounds around superconductive transition

4P035

ジカチオンジラジカル系における三次非線形光学物性の 構造依存性に関する理論的研究

¹奈良高専物質化学工学, ²阪大院基礎工

○吉田航¹、米田京平¹、中野雅由²

Theoretical study on molecular dependence of third-order nonlinear optical properties for dicationic diradical systems

○Wataru Yoshida¹ Kyohei Yoneda¹ Masayoshi Nakano²

¹Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College

²Graduate School of Engineering Science, Osaka University

【Abstract】 The second hyperpolarizabilities (γ) of one-dimensional hydrogen chain model systems with various charge states are investigated by using Sum-Over-States method to elucidate charge effect on the γ of one-dimensional multiradical systems. It is found that the γ value of the dicationic H₄ chain is much larger than γ of the neutral one and that their internuclear distance dependences are significantly different from each other.

【序】

非線形光学(NLO)物性は次世代のエレクトロニクスやフォトニクス材料への応用が期待されている光学特性であり、我々はこれまで未開拓領域であった開殻分子系に着目して新規高効率 NLO 物質の探索を理論的に行ってきた。そんな中、近年我々は 2 電子 2 軌道系の VCI 法により、三次 NLO 物性の分子レベルでの起源である第二超分極率(γ)と開殻性の評価パラメーターであるジラジカル因子(y)の間に相関関係があること見出し、「中間的な y 値において、閉殻($y=0$)や完全開殻($y=1$)より良好な γ 値を示す」という新たな分子設計指針を提案した[1]。また、この指針に基づいて合成された IDPL 分子において、実験的に非常に良好な三次 NLO 物性を示すことが明らかとなっている[2]。そこで、我々はこの分子設計指針に基づく開殻一重項分子として縮環 π 共役分子系や遷移金属錯体などに焦点をあて、*ab initio* MO 法や非制限密度汎関数法に基づき理論計算を行った結果、これらの分子が大きな γ 値を持つことが判明している[3]。

その一方で、以前の我々の研究で、単一のラジカル対からなるジラジカル系だけでなく複数のラジカル対からなる一次元マルチラジカル系において調査を行い、ラジカル対の増加に伴い、ジラジカル系よりもさらに良好な γ 値をもつことを予測した[4]。これに加え、単体でモノラジカル分子であるフェナレニル分子の 4 量体モデルについて検討したところ、荷電状態の変化に伴い、 γ 値が顕著に増大することが明らかとなった[5]。しかしながら、その γ 値の増大メカニズムや荷電状態における γ 値の構造依存性について未だ明らかとなっていない。そこで本研究では、最も単純なマルチラジカ

ル系である水素鎖モデルについて種々の荷電状態における物性の構造依存性を検討することで、マルチラジカル系の荷電状態依存性の詳細なメカニズムとその荷電状態の γ 値の構造依存性を明らかにする。

【方法】

4つの水素原子を1列に並べた H_4 モデル (Fig.1) を対象系とし、この中性状態とジカチオン状態の2つの系におけるジラジカル因子と γ 値を検討した。ジラジカル因子 y_i は

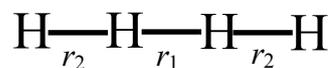


Fig.1 H_4 chain model

PUHF/STO3G法より得た自然軌道占有数 (HONO- i 、LUNO+ i) から算出し、テトララジカル系である中性系に対しては2つのジラジカル因子 y_0 、 y_1 により系の開殻性を評価した。また γ 値はFull-CI/STO3G法に基づくSum-Over-State法を用いて算出した。中心核間距離 r_1 と端核間距離 r_2 をそれぞれ変化させた際の y 値と γ 値の変化について、中性系とジカチオン系とで比較検討を行った。

【結果・考察】

中性系、ジカチオン系の γ 値の r_1 - r_2 依存性をFig.2に示した。テトララジカル系である中性状態では $(r_1, r_2) = (1.4 \text{ \AA}, 1.6 \text{ \AA})$ で γ の極大値を示したが、ジカチオン状態になると $(r_1, r_2) = (1.9 \text{ \AA}, 3.5 \text{ \AA})$ に極大値がシフトした。さらに $r_2 = 3.5 \text{ \AA}$ において r_1 の増大に対する γ 値の単調増大傾向を示した。さらにその値を比較すると、ジカチオン状態の γ 値は中性状態と比べ10000倍以上も大きな値を示すことが判明した。なお当日はこの水素鎖モデルについて摂動論に基づく仮想遷移過程ごとの寄与や現実的なモデル系であるフェナレニル4量体ジカチオン系の構造特性についても発表する。

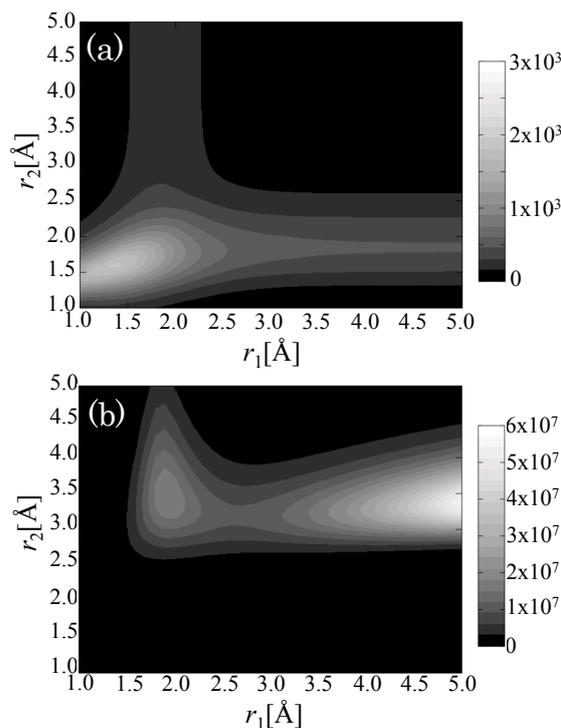


Fig.2 Contours of γ values of (a)neutral and (b)dicationic H_4 chains in the r_1 - r_2 plane.

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013);
- [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007); *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 232 (2013).
- [3] *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015).
- [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); K. Yoneda et al., *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011).
- [5] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.–Eur. J.* **20**, 11129 (2014).

4P036

水素結合した(H-DABCO)₂(DABCO)三量体を含む[Ni(dmit)₂]結晶の構造と物性

¹北大院環境科学, ²北大電子研, ³兵庫県立大院物質理学,

⁴北大院地球環境科学

○李思敏¹, 高橋仁徳^{1,2}, 宮原正樹¹, 久保和也³, 野呂真一郎^{1,4}, 中村貴義^{1,2}

Crystal Structure and Physical Properties of [Ni(dmit)₂] Salt of Hydrogen Bonded (H-DABCO)₂(DABCO) Trimer

○Simin Li¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Masaki Miyahara¹, Kazuya Kubo³, Shin-ichiro Noro^{1,4}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University

² Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

³ Graduate School of Material Science, University of Hyogo

⁴ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University

【Introduction】

Molecular electronic materials have attracted intensive attention due to their merits of finely-controlled physical properties, reduction in primary materials and thus economic and friendly for the environment. In recent decades, various materials have been designed, synthesized and characterized, which enrich the electronics family and enable us to investigate them deeply[1].

In the continuous effort to develop novel electronic and magnetic materials in molecular scale, here two novel compounds, named (H⁺-DABCO)₂(DABCO)[Ni(dmit)₂]₂ (**1**) and (H⁺-DABCO)₅(DABCO)[Ni(dmit)₂]₅ (**2**) have been synthesized by mixing [Ni(dmit)₂]⁻ (dmit₂⁻ = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) and protonated cation of DABCO (DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane). Detailed study on their crystal structure, magnetic and dielectric properties are reported.

【Results and Discussion】

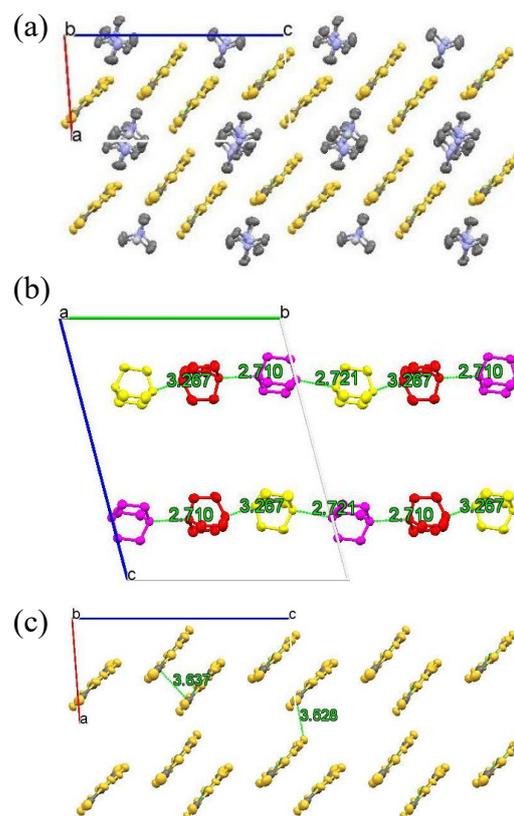


Figure 1. Crystal structure of **1**. (a) Packing structure viewed along the *b* axis. (b) DABCO trimer with the intermolecular N...N distances. (c) [Ni(dmit)₂] arrangement.

The synthesis of **1** involves mixing of (H-DABCO)(BF₄) and (tetra-*n*-butylammonium)⁺[Ni(dmit)₂]⁻ in acetonitrile, while the compound **2** in acetone. Black crystals were obtained after natural evaporation of the solutions. X-ray single crystal analyses reveal that both crystals **1** and **2** belonged to space group *P*-1. As shown in Fig.1b and Fig.2b, the distances between intermolecular nitrogen (N) atoms were 2.710, 2.721, and 3.267 Å for the crystal **1** and 2.802, 2.759, 2.712, 2.759, 2.802 and 3.232 Å for the crystal **2**. Since the bonds with length less than 3.2 Å can be assigned as moderate hydrogen bonds, formation of trimer of (DABCO)₃ with two protons, [H₂(DABCO)₃], and hexamer with five protons, [H₅(DABCO)₆], was suggested for **1** and **2**, respectively. Crystallographically independent [Ni(dmit)₂]⁻ anions in the crystal **1** were dimerized with the nearest carbon (C)•••C distance of 3.637 Å. Each dimer unit was interacted through sulfur (S)•••S contacts with the distance of 3.528 Å along the *+a*-*b* direction in **1** (Figure 1c). In the crystal **2**, five [Ni(dmit)₂]⁻ anions were crystallographically independent, and they aligned two-dimensionally. Four of five were parallel to each other, while one of them was aligned with the angle about 60° to the assembly (Figure 2c).

Dielectric measurement of **1** exhibited temperature- and frequency-dependent peaks in imaginary part of dielectric constant (ϵ_2), suggesting molecular motions. On the other hand, crystal **2** showed a rapid increase in ϵ_2 with increasing temperature above 200 K, indicating semiconducting nature of the crystal. The crystal **1** showed a singlet-triplet-type temperature dependence of spin susceptibility. On the other hand, increase of $\chi_m T$ value with decreasing temperature was observed for crystal **2**, suggesting ferromagnetic interaction.

【Reference】

[1] T. Akutagawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 291.

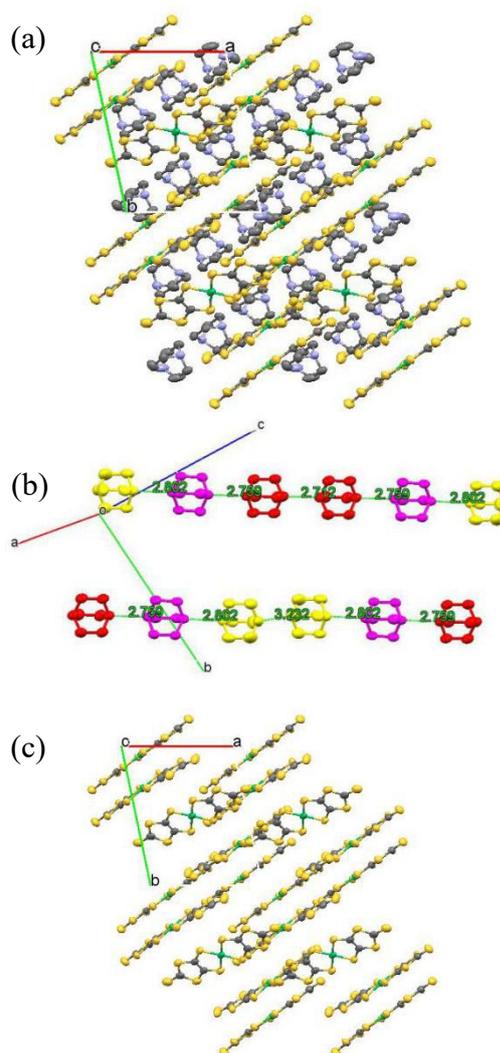


Figure 2. Crystal structure of **2**. (a) Packing structure viewed along the *c* axis. (b) DABCO hexamer with the intermolecular N•••N distances. (c) [Ni(dmit)₂]⁻ arrangement.

4P037

キレート配位子を導入した高安定性
ナフタレンジイミド含有多孔性分子導体の開発

¹東北大院理, ²東北大AIMR, ³南海大学
○小山翔平¹, 井口弘章², 高石慎也², 山下正廣^{1,2,3}

**Synthesis of stable porous molecular conductor consisting of
naphthalenediimide ligand and chelate complex**

○Shohei Koyama¹, Hiroaki Iguchi², Shinya Takaishi³, Masahiro Yamashita^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

² Tohoku Univ. AIMR, Japan

³ Nankai univ., China

【Abstract】 Molecular conductors tend to make one-dimensional electron system, which has very attractive physical properties derived from their high sensitivity to external fields (e.g. pressure, temperature). However, chemical stimuli such as molecular adsorption have rarely been applied to molecular conductor. In our group, we have headed for development of molecular conductors responsive to chemical stimuli. Specifically, we have applied the methods in Metal–Organic Frameworks (MOFs) to those in molecular conductors. Redox-active molecules are used as both linker of MOFs and one-dimensional column in the MOFs. In this Porous Molecular Conductors (PMCs), the environment around molecular conductor column can be tuned by using the pore, and it is expected to realize the switching of properties and bulk-scale arbitrary doping. In this work, N,N'-bis(4-pyridyl) -naphthalene diimide (Figure.1) and bis(acetylacetonato)cobalt were used as linker and central metal node, respectively (Figure 2). This PMC has higher stability to atmosphere compared with previous PMCs.

【序】

分子性導体はその伝導パスが低次元的事から伝導に不安定性が存在する。これによって伝導物性を比較的レドックスなどではない比較的弱い刺激によって劇的に変えることができる非常に興味深い物質群である。当グループでは分子性導体と Metal-Organic frameworks を組み合わせることで、構造中にナノ細孔と分子性導体部位を併せ持つ物質群である Porous Molecular Conductors (PMCs) の合成を行ってきた。この構造では空孔を利用したポストシンセシスにより、分子性導体部位に対してガスや溶媒を作用させることができるため、分子性導体の急激な伝導変化を比較的やわらかい刺激によってスイッチングすることも可能になることが期待される。そのような物性を実現するためには、ポストシンセシス操作に耐えうる高い安定性を持つ PMC の合成が必要とされが、しかしこれまで合成されてきた PMC は結晶溶媒、配位溶媒が抜けることで室温・大気中で質量変化が顕著に見られ、正確な物性を測ることができないことが問題となっていた。そこで本研究では、アセチルアセトナト錯体を構成素

子に用いることで、キレート配位により金属イオンへの溶媒配位を防ぎ、PMCsの安定性の向上を図った。

【結果・考察】

ビスアセチルアセトナトコバルト(II)錯体と N,N'-ビス(4-ピリジル)ナフタレンジイミド配位子を液-液拡散させることで図2の構造を有する単結晶を得た。このPMCではビスアセチルアセトナトコバルト(II)錯体のアキシカル位に配位子が配位することで直線状の配位高分子が構築され、それらが60° づつずれながらナフタレンジイミド部位で積層することで、多孔性と一次元伝導カラムの形成が両立していることが分かる。空孔の大きさは4Å程度であり、簡単な分子であれば吸脱着が可能であると考えられる。熱重量測定や、経時PXRD測定から先行研究に比べ非常に良い安定性を示したことが示唆された。

伝導度測定では同様のスタック形式を持つ先行研究で得られた伝導度に比べて非常に低い値となっていた^[1]。X線回折では積層方向に対して弱い散漫散乱が見られ(図1)、これは何らかの周期構造が予測される。現在周期構造は分子性導体部位そのものに由来するものではなく、構造内に存在する対カチオンに由来するものと考えている。このようにオープンフレームワーク中で周期的構造を示した構造は筆者の知る限りでは、初の報告である。詳しい発現機構や安定性の議論に関しては当日に報告を行う。

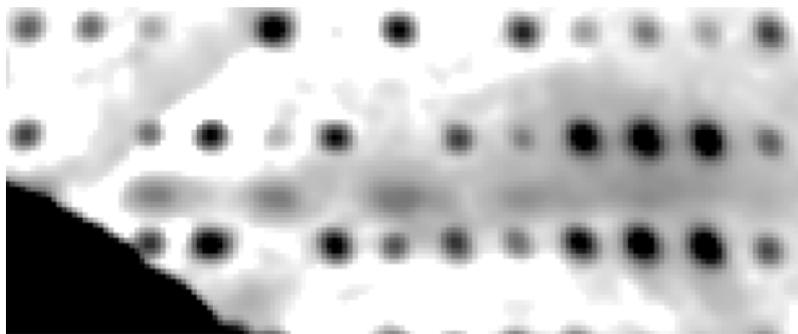


Figure 2. Diffuse scattering observed on XRD

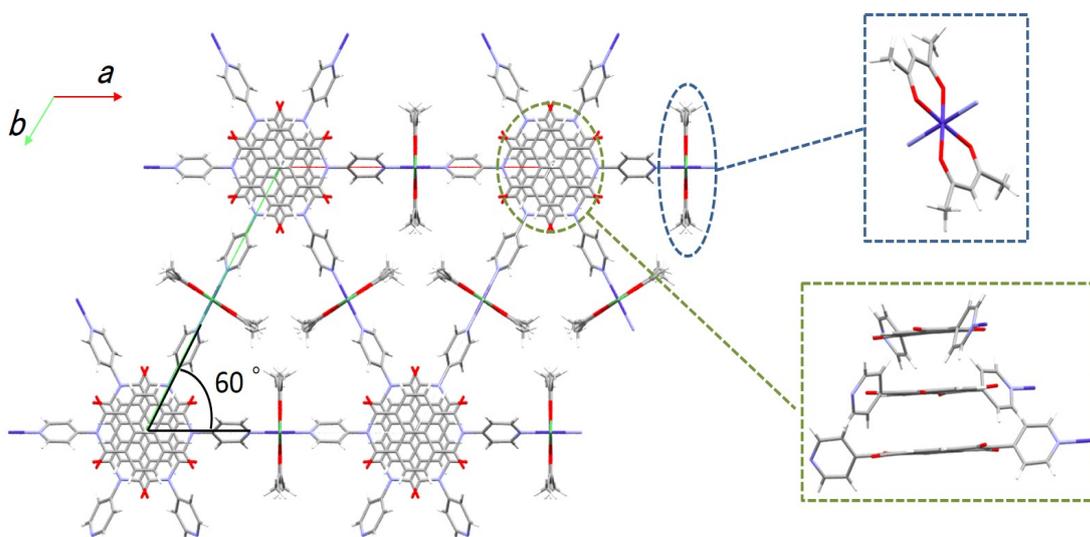


Figure 1 . The structure of porous molecular conductor obtained from this research
L. Y. Qu., Master thesis, Tohoku Univ., 2016

二次元BEDT-TTF系有機超伝導物質における 電子熱容量の磁場方向依存性の検出

¹阪大院理, ²東大物性研

○福地宗太郎¹, 今城周作², 野本哲也¹, 山下智史¹, 坪広樹¹, 中澤康浩¹

Angular dependence of the electronic heat capacity against magnetic field in two dimensional superconductors

○Sotaro Fukuchi¹, Shusaku Imajo², Tetsuya Nomoto¹,
Satoshi Yamashita¹, Hiroki Akutsu¹, Yasuhiro Nakazawa¹
¹ Department of Chemistry, Osaka University, Japan
² Institute for Solid State Physics, Tokyo University, Japan

【Abstract】 The organic superconductors classified as κ -type and β -type have effective half-filled band structure owing to their dimerized structure. Superconductivity is realized by forming electron pairs with some attractive forces which also form energy gaps around the Fermi surface. The anisotropy of gap function has already been reported for κ and β -type materials. In this work, we detect the anisotropy of the superconducting gap function in details with angle resolved heat capacity measurements. By this method, we can observe the Doppler shift anisotropy of quasi particles excitations detectable by the electronic heat capacity under magnetic fields. We detected the four-fold oscillations of $C_p T^{-1}$ induced by in-plane magnetic field rotation in κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O. That result indicates the gap structure of this compound has $d_{x^2-y^2}$ symmetry. We will show the results of heat capacity measurement about β -type salts.

【序】 BEDT-TTF 分子のような有機ドナー分子とアニオン分子が二次元面をつくり交互積層した構造をもつような電荷移動塩では極低温で超伝導を発現するものが多数報告されている。積層構造をもったこのような物質はさらに有機ドナーの配置によって α , β , κ などの種類に分けられる。我々は有機超伝導体の中で二量体構造を有し実効的な 1/2 充填バンド状態をもつ κ 型や β 型に注目している。 κ 型は超伝導相が反強磁性相に隣接しているため超伝導の発現機構が銅酸化物系高温超伝導体と関連付けられるため注目されている。一方、 β 型は **Fig.1** に示すように比較的弱い二量体構造をもち、超伝導相が電荷秩序相に隣接していると考えられるため、電荷揺らぎを媒介とした新しい超伝導機構をもつ可能性が期待されている。

超伝導状態はクーパー対と呼ばれる電子対を形成することで発現し、この電子対形成によってフェルミ面付近でギャップが生じる。 κ 型・ β 型超伝導体は電気抵抗測定による臨界磁場の決定などで異方性が報告されており、d 波的な超伝導ギャップ構造をもつことが期待される。角度分解熱容量測定では磁場方向を操作しながら熱容量を測定することで、二次元構造をもつ物質においては超伝導ギャップ構造の詳細な情報まで得ることができ、これを様々な塩で行うことでギャップ構造と電子状態の相関関係を統計的に理解することができる。

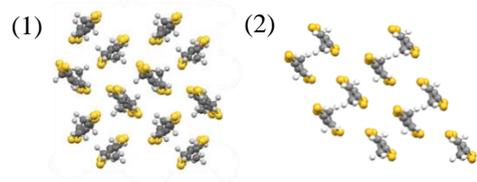


Fig.1 Donor molecule stacking
structure of κ -type (1) and β -type (2)

【実験方法】 本研究では微小単結晶熱容量測定装置を用いて約 0.6K ~ 数 K まで磁場の方向を操作しながら熱容量測定を行い、試料の伝導面に対して垂直な方向から水平な方向への回転及び伝導面に水平な方向での回転による熱容量変化を観測した。磁場操作は試料台を取り付けたプローブインサートを結晶中心に回転させることで行い、その角度は試料台に取り付けたホール抵抗の抵抗値を読み取ることで評価した。

水平回転では Fig.2 のように磁場を印加することで磁束の周囲に流れる渦電流によって電子が高エネルギー側に励起され、状態密度の分布がシフトする。特に Fig.3 のように d 波が持つような node 付近ではフェルミ面上の状態密度が大きく変化するため熱容量への影響が大きい。このドップラーシフトは渦電流の速度ベクトル v_s と準粒子の運動量ベクトル p の内積で決まるため超伝導ギャップの異方性が熱容量の振動として検出できる。[1]また垂直から水平への回転からは 3D Ginzburg-Landau model から超伝導の次元性を議論することができる。[2]

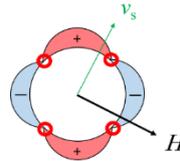


Fig.2 Structure of d-wave superconducting gap function.

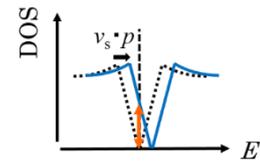


Fig.3 Doppler shift of the density of state of quasi particle.

【結果・考察】 Fig.4~6 に κ -(BEDT-TTF) $_2$ Ag(CN) $_2$ H $_2$ O の結晶で角度分解熱容量測定を行った結果を示す。Fig.4 に示した水平回転によって得られた熱容量のデータから 180° 周期の成分を差し引くことで Fig.5 のように 90° 周期の成分を得られた。この結果から、この物質の超伝導ギャップの構造が $d_{x^2-y^2}$ 的であることを発見した。また、理論的にはドップラーシフトによる異方性の検出は超伝導相の中でも低温低磁場領域で可能とされ、転移温度の 0.3-0.4 程度のところで熱容量の振幅が反転することが予測されている[3]が、この振幅の反転についても明確に観測することができた。しかしながら κ 型塩の中でもノードの方向が逆転し d_{xy} 的な対称性を示す物質も存在する (κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br)。二量体性の強さと三角格子性も踏まえて議論する必要がある。

同様に二量体性をもつ、 β 型超伝導物質における角度分解熱容量測定の結果も示し、その超伝導ギャップ構造について加えて議論する

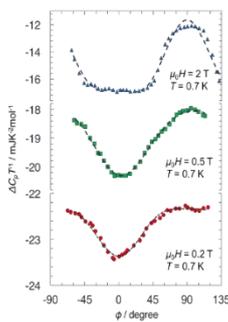


Fig.4 The magnetic field in-plane angle dependence of heat capacity.

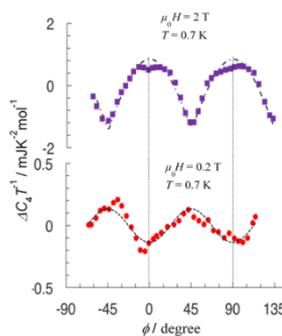


Fig.5 4-fold element of in-plane angle dependence of heat capacity.

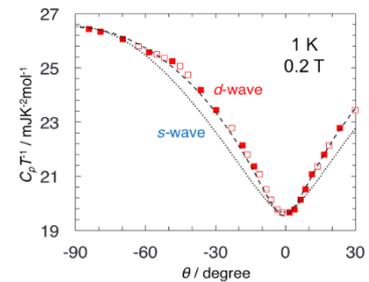


Fig.6 The magnetic field polar angle dependence of heat capacity.

【参考文献】

- [1] H. Aoki, et al, J. Phys. Condens. Matter **16**, L13 (2004).
- [2] G. E. Volovic, JETP Lett. **58**, 469 (1993).
- [3] T. Sakakibara, et al, Rep. Prog. Phys. **79**, 094002 (2016).

Basket型ポリオキシメタレートの熱分子変形に対するカチオン依存性

¹山口大理, ²山口大院創成科学, ³北大電子研
○渡優¹, 藤林将², 中村貴義³, 綱島亮²

Cation dependence of thermal molecular deformation of basket type polyoxometalate

○Yu Watari¹, Masaru Fujibayashi², Takayoshi Nakamura³, Ryo Tsunashima²

¹ Faculty of Science, Yamaguchi University, Japan

² Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan

³ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

Basket type polyoxometalate $[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ shows phase transition behavior by order/disorder of Na^+ ion that is encapsulated in the cluster cage. In this study, we investigated the effect of counter cation of the cluster anion on the structural transition behavior.

【序】

MoやWなど前期遷移金属イオンがオキシ配位子で架橋された多核金属錯体はポリオキシメタレート(POM)と呼ばれ、1-5 nmの分子サイズ、多彩な分子形状、安定な混合原子価状態などが特徴の無機分子である。高い酸化還元能や電子受容能を示す点でPOMは、有機無機ハイブリッド材料における無機ホストとしての活用が注目されてきた。

我々の研究室では、有機無機ハイブリッドPOMの新たな物質群として、有機ホスホン酸を用いた混合原子価な18核Basket型POMを報告してきた^[1-2]。中でも、4つのn-Buホスホン酸を修飾したBasket型ポリオキシメタレート $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot 4\text{MeCN}$ (TBA塩)は、内包されたNaイオン(Fig. 1中緑球)の熱運動に由来して分子骨格が変形するような相転移挙動を見出してきた。

今回、用いる対カチオンをテトラブチルアンモニウム(TBA)から、フェニル基からなるテトラフェニルホスフィン(TPP: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$)へと交換し、対カチオンが結晶構造や相転移機構に与える影響を調査したので報告する。

【方法(実験・理論)】

モリブデン酸ナトリウム水溶液にn-Buホスホン酸と還元剤 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を溶解させ、濃

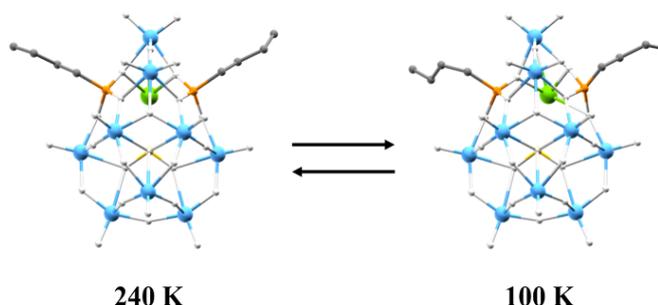


Fig. 1 Temperature dependence of structure of $[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]$

塩酸により溶液の pH を調整した。pH 調整後、溶液にアセトニトリルを加え、3 日の反応後、 $(C_6H_5)_4P^+$ でイオン交換反応を行い粗生成物を得た。得られた粗生成物を *N,N*-dimethylformamide (DMF) により再結晶し、数週間後、濃青色の単結晶を得た。単結晶の構造は、単結晶 X 線構造解析より明らかにした。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析より、TPP 塩は三斜晶系空間群 $P-1$ により結晶化し、1 つの POM が結晶学的に独立して存在していた。POM 分子 1 つに対カチオン $(C_6H_5)_4P^+$ が 5 つ存在し、結晶溶媒に DMF を有していた組成であった： $[(C_6H_5)_4P]_5[Na@(n-BuPO_3)_4(SO_3)_2Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot nDMF$ (TPP 塩)。Fig. 2 に 100 K で測定した構造を示した。

分子骨格表面には 4 つの *n*-Bu ホスホン酸が修飾され、クラスター内部に 2 つの亜硫酸イオン (Fig. 2 中黄色球) と Na イオン (Fig. 2 中緑球) が一つ含まれていた。また、TBA 塩と同様に、TPP 塩でも 100 K において Na イオンが分子片側に局在化して左右非対称な骨格であった。それに伴い、 MoO_6 八面体および PO_4 四面体構造が歪んでいた。

また、両塩での POM について、Na イオンの分子の中心軸からの変位は、TBA 塩は 0.647 Å、TPP 塩は 0.502 Å であり、TPP 塩中での変位量が小さかった。分子内の局所的な運動・変位であるものの、対カチオンからの影響を受けることが明らかになった。

TBA 塩は POM 上に二回軸 (Na イオンの平均位置は二回軸上に一致) があったのに対し、TPP 塩では POM 1 つが結晶学的に独立である。従って、有機側鎖に注目すると、アルキル鎖が全て結晶学的に独立である。Na イオンの変位に対して、直近のアルキル鎖は重なり配座をとる傾向が強くみられ、イオン変位とアルキル側鎖の相関が示唆された。当日は、構造の温度依存性および、他の類縁体との比較についても併せて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Fujibayashi et al, *New J. Chem.* 2016, 40, 8488-8492
 [2] I. Nakamura et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6524-6530

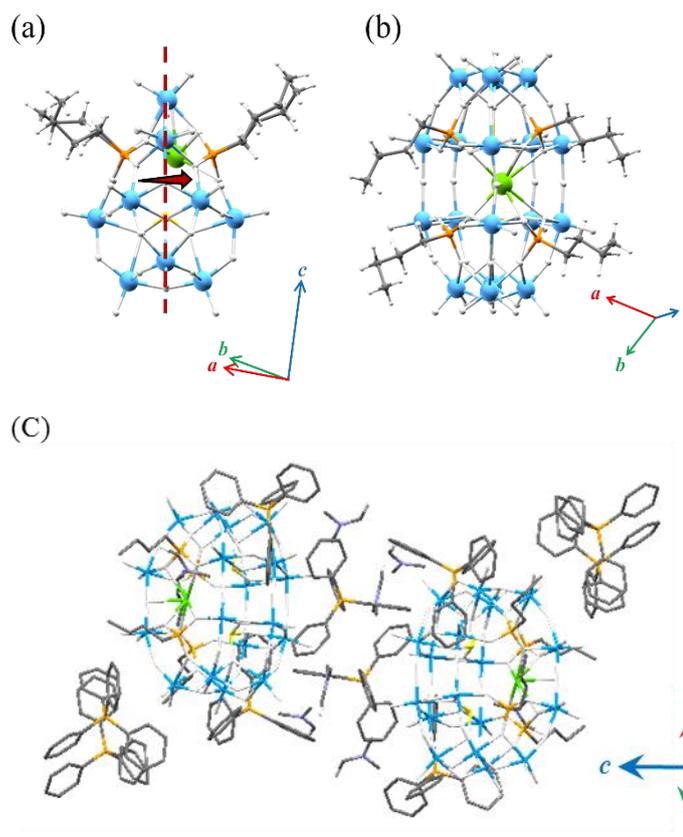


Fig. 2 structure of polyoxometalate

Ionic Conductive Silicate Organic Framework

○Dongwan Yan¹, Yang Wu², Kunio Awaga^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

² Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS) Nagoya University, Japan

[Abstract] Ionic conductors generally based on polymers draw widespread academic attentions to figure out energy exchange issues such as solid state lithium batteries and thin film of diaphragm materials. However, the instinct boundedness of polymer materials enormously limited the ion-transitive spots. To break through the chain-dependence migration, a series of fast-ionic conductive anionic silicate organic frameworks (SiCOFs) depended on regularly crystalline porosity had been discussed. The synergistic effect which marks as a symbol of lowering the conductive activation energy (E_a) happens when the multi-ion migration between the high energy sites close to the anionic hexacoordinate Si-O and the low energy sites around the centre of the pores.¹ The stubborn covalent organic bonds and the pathway size of the frameworks supplied the ions immigration smoothly.² As a result of super high surface area at 1,634 m²g⁻¹, undoubtedly increased the ion transportation space among the one-dimensional nanochannel networks of the SiCOFs.

[Introduction] Plenty of researches have been focused on looking for a suitable solid electrolyte interface (SEI) of Li-ion batteries (LIB). One of those acceptable facts among global researchers is producing solid state LIB. The ability of ion conductivity is a paramount generic of the solid state LIB. Compared with other ion conductive materials, poly (ethylene oxide) (PEO)-based electrolytes become the most famous one as a result of its flexible practical applications. However, solely depend on the chain direction of ion transportation could not follow the quick ion diffusion demands. Thus, a functional material with multi-ion concerted migration is a trend of future solid-state electrolytes.²

Covalent organic frameworks (COFs) are well-known of strong covalent bonds and manipulated topological structure. For the terms of minuting the energy barrier among the lattices to obtain much poor activity energy (E_a), creating higher and lower energy sites seems to be significant. In the case of Lithium ion migration, an anionic COF would provide a platform for the generation of synergistic effect. An up-to-date report of anionic silicate organic frameworks (SiCOFs) completely fulfilled with the potential barrier conditions and could serve as the infinite network for ion diffusion.^{3,4} Herein, it is essential to discuss the relationship between the anionic SiCOFs and the ionic conductivity.

[Methods] **9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene.** A cooled mixture of veratrole (12.8 ml, 0.1 mol), propanaldehyde (7.4ml, 0.1 mol) and CH₃CN (5.3 ml, 0.1 mol) was added dropwise to stirred H₂SO₄ (50 ml) maintained at 0-5 °C over 0.5h. The reaction mixture was then stirred at this temperature for 2 h and then poured onto ice. The resultant precipitate was filtered and washed with water and recrystallized from acetone to give yellow crystals.⁵

9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxyanthracene. Under Nitrogen a Schlenk flask was sealed with 9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene (800 mg, 2.45 mmol). Anhydrous dichloromethane (20 ml) was added and 10.8 ml of 1.0 M boron tribromide solution in anhydrous dichloromethane (2.7 g, 10.8 mmol) was injected quickly to the suspension which immediately turned pink. After 4 h of stirring at room temperature the reaction mixture turned to brown. The solution was filtered and washed with water to give a yellow powder.⁶

Na-SiO₂-DMAn-COF. Add 9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxyanthracene (DMAn) (100 mg, 0.37 mmol), sodium methoxide (40 mg, 0.55 mmol), silica gel (SiO₂) (15 mg, 0.25 mmol) and anhydrous methanol (8.8 ml) sequentially to a 20 ml Teflon-lined steel autoclave. Sealed and

placed the autoclave in a 180 °C oven heating for five days. Filtration under inert atmosphere and collected the brown-yellow powder, washed with anhydrous acetone and evacuated at room temperature for 12 h (106 mg, 91%) ($\text{Na}_2[\text{Si}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4)_{1.5}]$).³

[Results and Discussion] Chart 1 and chart 2 showed the synthetic procedures of Na-SiO₂-DMAn-COF. Figure 1 give the information of extending the reaction to DMAn and the crystallographic unit cell of the fully eclipsed framework. Powder X-ray diffraction (PXRD) displayed in figure 2. Sharp reflections could not be denoted when starting monomer indicated the formation of a framework with a high level of crystallinity.

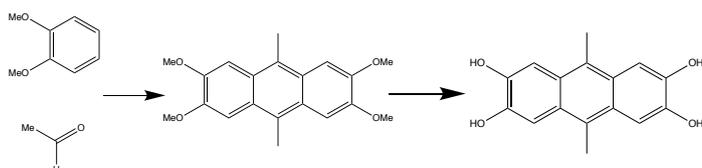


Chart 1. Synthesis route for 9,10-Dimethyl-2,3,6,7-tetrahydroxyanthracene.

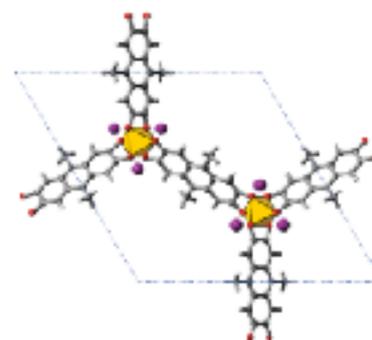


Figure 1. J. Crystallographic unit cell of the fully eclipsed framework ($a = 21.25(2) \text{ \AA}$, $c = 4.620(10) \text{ \AA}$, space group $P31m$).

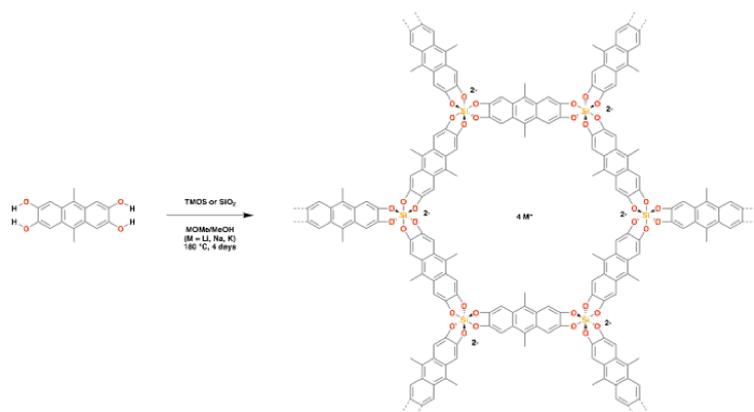


Chart 2. Synthesis route for Na-SiO₂-DMAn-COF.

[References]

- [1] X. He *et al.* *Nat. Commun.* **8**, 1–7 (2017).
- [2] Q. Xu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 7429-7432 (2018).
- [3] J. Roeser *et al.* *Nature Chem.* **9**, 977–982 (2017).
- [4] O. Yahiaohui *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5330-5333 (2018).
- [5] B. S. Ghanem *et al.* *Macromolecules* **43**, 5287-5294 (2010).
- [6] Y. Chung *et al.* *J. Org. Chem.* **54**, 1018-1032 (1989).

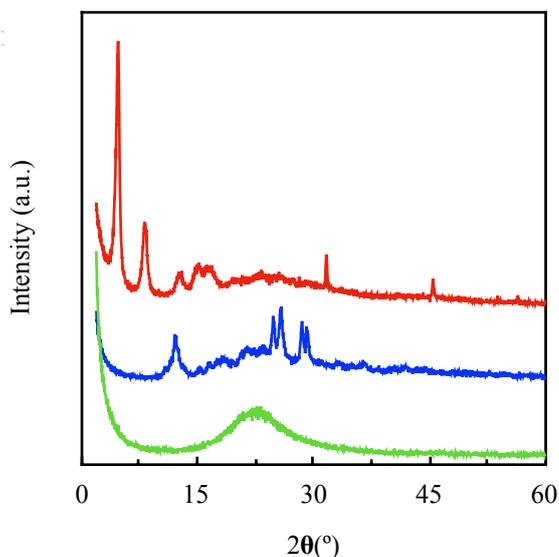


Figure 2. PXRD patterns of Na-SiO₂-DMAn-COF (red), DMAn (blue) and SiO₂ (green).