

第一原理計算による全固体電池電極・電解質界面の研究

¹富士フイルム株式会社, ²物質材料研究機構, ³産業総合研究所
○奥野幸洋¹, 袖山慶太郎², 館山佳尚², 春山潤³

First-Principles calculation study of electrolyte/electrode interface in all-solid lithium ion battery

○Yukihiro Okuno¹, Keitaro Sodeyama², Yoshitaka Tateyama², Jun Haruyama³

¹ *Fuji Film Corporation, Japan*

² *Natinal Institute for Material Science, Japan*

³ *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

【Abstract】 Development of high conductivity all solid-state lithium ion batteries (ASS-LIB) has proceeded rapidly in recent years. One of the major drawbacks for the use of ASS-LIB is their resistance at the solid electrolyte and electrode interface. Especially, the sulfide-electrolytes/oxide-electrode shows the large resistance and it hinders the fast charging/discharging[1-2]. The origin of the interface resistance is still under debate and it appears to be material dependent. For examples, ref[3] shows the negligible resistance at the $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ interface. Here, in this study, we theoretically elucidated the characteristics of the sulfide (Li_3PS_4) and oxide (Li_3PO_4) electrolyte/electrode (LiCoO_2) interface structures via the calculations with density functional theory (DFT) framework. We estimated the Li vacancy formation energies at the interface and found there are no low vacancy formation energy sites for Li in oxide-electrolyte/electrode interface, while it presents at sulfide electrolyte/electrode interface.

【序】 電解液をイオン伝導性固体に置き換えた全固体電池が、充放電の安定性や長寿命性を革新的に向上させる次世代電池として精力的に研究開発が行われている。全固体電池中の固体電解質と正極材料の間の界面構造の性質は電池性能を決定する要因の一つであり、特に硫化物電解質と酸化物正極活物質極界面が直に接すると大きな抵抗相が界面に形成され、電池の出力低下等の問題を生じさせていることは良く知られている事実である[1-2]。ただ、一方で酸化物電解質 ($\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$) と酸化物電極 (LiCoO_2)の間では抵抗相が形成されないという報告もあり[3]、界面抵抗相は界面を構成する材料に依存しているように見える。そこで、我々は第一原理計算を用いて、酸化物・硫化物電解質と正極活物質間の界面構造を詳細に調べ、また界面での Li 欠陥生成エネルギーを評価することで界面抵抗相の有無を考察し、酸化物、硫化物電解質の違いを考察することとした。

【方法】

正極活物質として、層状化合物である LiCoO_2 (LCO)を考える。また界面構造としてはこれまでは、(110)面で考えられることが多かったが[4-5]、本報告ではこの系で実際に表出しやすく Li 伝導が可能な(104)面を採用した。また硫化物電解質としては、 β

Li₃PS₄(LPS)で界面は(010)面、酸化物電解質は γ -Li₃PO₄ (LPO) とし、界面は(001)面とした。固・固界面の計算モデルは、LCoO (104) 面(504 原子)+LPO (010)界面 (384 原子) として界面接合構造違いで 5 構造、LCO/LPS 界面は LCO (104) 面(504 原子)+LPS (010)界面 (192 原子) として界面接合違いで 8 構造を考察し、統計をとった (Fig1)。計算ソフトに Quantum-Espresso を用いて平面波基底第一原理計算を行った。計算では周期境界条件を課したユニットセルを用い k 点は Γ 点のみとした。波動関数の平面波エネルギーカットオフは 40Ry に設定し、内殻電子の取り扱いはウルトラソフト疑似ポテンシャルを利用した。また 1000 原子近い大規模計算となるため、スパコン「京」を利用した。

【結果・考察】

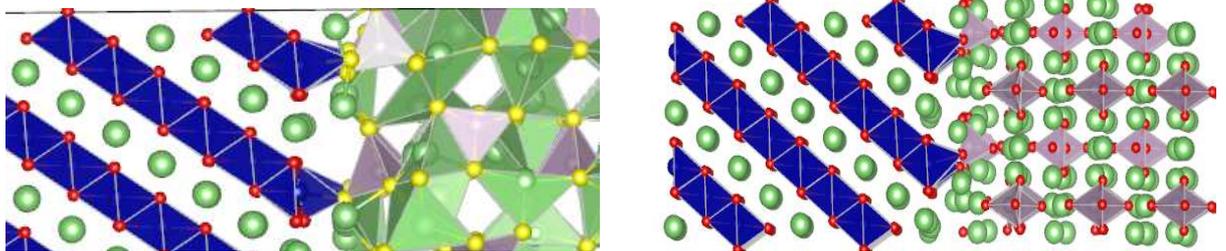


Fig1 : LCO(104) /LPS(010) (左)、LCO(104)/LPO(001)(右) 界面構造

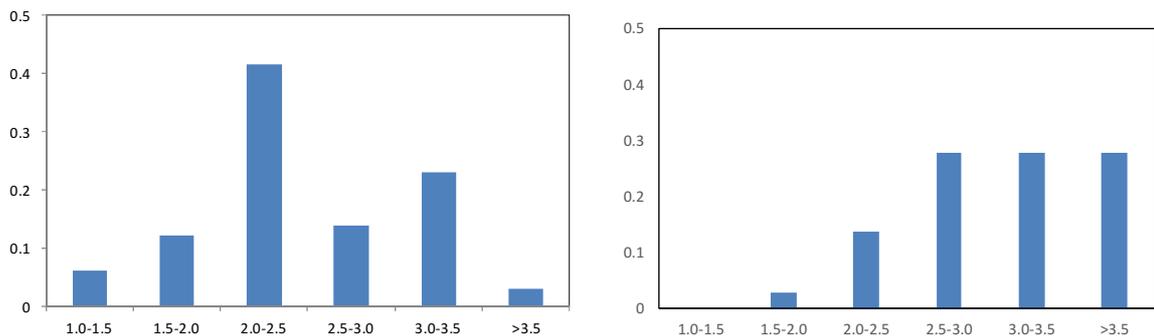


Fig2 : LCO(104) /LPS(010) (左)、LCO(104)/LPO(001)(右) 界面構造での Li 欠陥エネルギーのヒストグラム LCO/LPS では 8 構造で 65 欠陥サイトを、LCO/LPO では 5 構造で 35 欠陥サイトを計算

界面近傍の Li サイトでの欠陥生成エネルギーを評価したヒストグラムが Fig2 である。LPS 電解質と LCO 界面では LPS 側の界面近傍で約 2.0~2.5eV と低い Li 欠陥生成エネルギーをもつ Li サイトが多数集中して存在した。また、LCO 側界面近傍の Li サイトは約 3.0-3.5eV の欠陥生成エネルギーとなった。一方で、酸化物界面では硫化物電解質で見られた低い欠陥生成エネルギーをもつ Li サイトの出現が抑えられ、比較的 LCO 側から欠陥生成エネルギーの分布がフラットになり、LPO 側界面近傍での欠陥生成エネルギーが 2.5 - 3.0eV に集中した。これは、酸化物での界面抵抗の抑制が観測された実測[3]ともよく対応する結果となっている。

【参考文献】

- [1] N,Ohta,K.Takada, L.Zhang, R.Ma,M,Osada,T,Sasaki:Adv.Mater. 61 (2006) 2226-2229
- [2] K.Takada: Acta Matter. 61 (2013), 759-770
- [3]M.Haruta,S.Shiraki,T.Suzuki,A.Kumatani,T.Ohsawa,Y.Takagi,R.Shimizu,T.Hitosugi:Nano.lett.15(2015) 1498
- [4] J.Haruyama, K.Sodeyama, L.Han,K.Takada, Y. Tateyama: Chem.Mater. 26 (2014) 4248
- [5] K.Ito, T. Tamura, R.Kobayashi, S.Ogata: 第26回 日本MRS年次大会 E2-P8-021 (2015)

液体ピレンの分子動力学シミュレーションと理論的解析

¹京都大院理, ²国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

○山本裕生¹, 中西尚志², 林重彦¹

MD simulations and theoretical analysis of liquid pyrenes

○Yuki Yamamoto¹, Takashi Nakanishi², Shigehiko Hayashi¹

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

² National Institute for Materials Science

【Abstract】 Alkylated pyrene compounds **1-4** are Newtonian fluids at room temperature, and their liquid structures were characterized by using distance-dependent fluorescence of pyrene. [1] In order to clarify the origin of differences in physical properties due to atomic differences among alkyl chains of these molecules, we carried out MD simulations and theoretical analysis for bulk systems of the liquid pyrenes.

【序】 アルキル- π 機能性分子液体は、アルキル鎖の適切な選択によって精密な物性制御を可能とする。しかし、その合成探索範囲は広大であり、分子機能設計に際して π 共役部位の隔離環境や分子論レベルでの液体構造の理解は必要不可欠であった。

アルキル鎖の置換パターンのみ異なるピレン誘導体 **1-4** は全て常温液体であり、それらの π 共役部位の隔離環境について、モノマーとエキシマーの二重蛍光により、実験的示唆が与えられている。[1]

そこで我々は **1-4** の MD シミュレーションによる動的構造サンプリングを行い、その液体構造、分布関数及び拡散係数を調べた。さらにその励起状態と緩和過程モデリングにより蛍光特性を解析し、液体構造との相関を考察した。

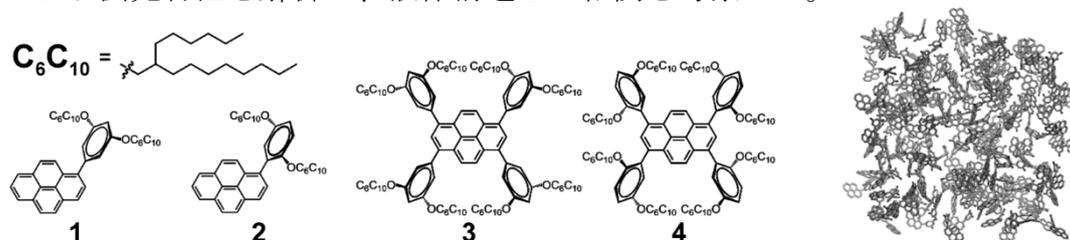


Fig 1. Molecular structures of liquid pyrenes 1-4 and a snapshot of MD simulation system.

【計算】

計算効率化のため全ての水素原子を炭素原子に含めた united atom モデルを用いた。原子間相互作用は TraPPE-UA 力場を[2]、欠落パラメータは OPLS-UA 力場を用いて記述した。ただし、ピレン環とフェニル環の回転に関する力場は量子化学計算によって再決定した。それぞれ 200 分子の系を作成し、速度 Verlet アルゴリズムを時間刻み 2 fs で実行した。前処理として NPT アンサンブル下 1000 K で 100 ns の構造ランダム化、5 ns で 300 K まで冷却、5 ns の平衡化を行った。例外として、**3** の適切な液体構造冷却のために 400 K で 10 μ s の構造再緩和が必要であった。その後 300 K の NPT 条件の下で、**1, 2** は 20 μ s、**3, 4** は 10 μ s の動的構造サンプリングを行った。

【結果と考察】

蛍光波長を計算するため、系の一電子励起ハミルトニアンを次のように定める。

$$\hat{H} = \sum_i^{N_{\text{state}}} |\varphi_i\rangle \epsilon \langle \varphi_i| + \sum_i^{N_{\text{state}}} \sum_j^{N_{\text{state}}} |\varphi_i\rangle V_{ij} \langle \varphi_j| \quad (1)$$

ここで φ は励起子の波動関数でピレン一分子の一電子励起状態を含む。 ϵ はそのエネルギー、 V は励起子相互作用である。大規模な構造アンサンブルに計算を適用するため、励起子相互作用を長距離と近距離のピレン分子間の相互作用 V_{LR} と V_{SR} の線形結合に分割し、それぞれ次のように近似する。

$$V_{LR} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^{Natom} \sum_{m=l+1}^{Natom} \frac{q_l q_m}{r_{lm}} \quad (2)$$

$$V_{SR} \approx \sum_{ij} \sum_k p_k(\bar{r}_{AB}) \cos\theta_{A,ij} \cos\theta_{B,ij} w_{k,ij} \exp(-\kappa_{k,ij} r_{ij}) \quad (3)$$

ここで q はピレン一分子の励起の遷移密度を表現するように決定した形式点電荷である。また θ はピレン平面の法線と原子ペア間のベクトルの成す角、 p は二分子の配置空間上でのスイッチング関数、 w, κ は自由パラメータである。ピレン二分子間における配置空間でサンプル点を作成し、TDDFT 一点計算によって励起子相互作用を直接計算し、自由パラメータをフィッティングによって決定した。

次に MD でサンプリングされた液体構造に対して一電子励起ハミルトニアンの部分対角化と励起子拡散をモデリングし、蛍光波長の計算を行った。基底変換後の準位間の遷移確率はマーカスの式(4)に従うとし、再配向エネルギー λ はピレン単体の量子化学計算で求めた。蛍光の放射率はアインシュタインの A 係数に従う形で半経験的パラメータを使用した。

$$k_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ij}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_{ij}^\ddagger)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (4)$$

計算の結果、**1, 2, 3** は励起子が 100 ps 程度の時定数で速やかにエキシマークラスタ一へと緩和し、その後 10~100 ns 程度の遅い時定数でさらに長波長のクラスタ一へと拡散していく様子が観察された。一方 **4** はほとんど蛍光波長シフトが起こらず、実験の蛍光スペクトルのシフトや蛍光寿命の挙動を良く再現した。(Fig 2(a)) また拡散係数の計算値も実験の動粘度を間接的に再現し、アルキル鎖置換パターンがレオロジーに与える影響が適切にモデリングされていることを確認した。(Fig 2(b))

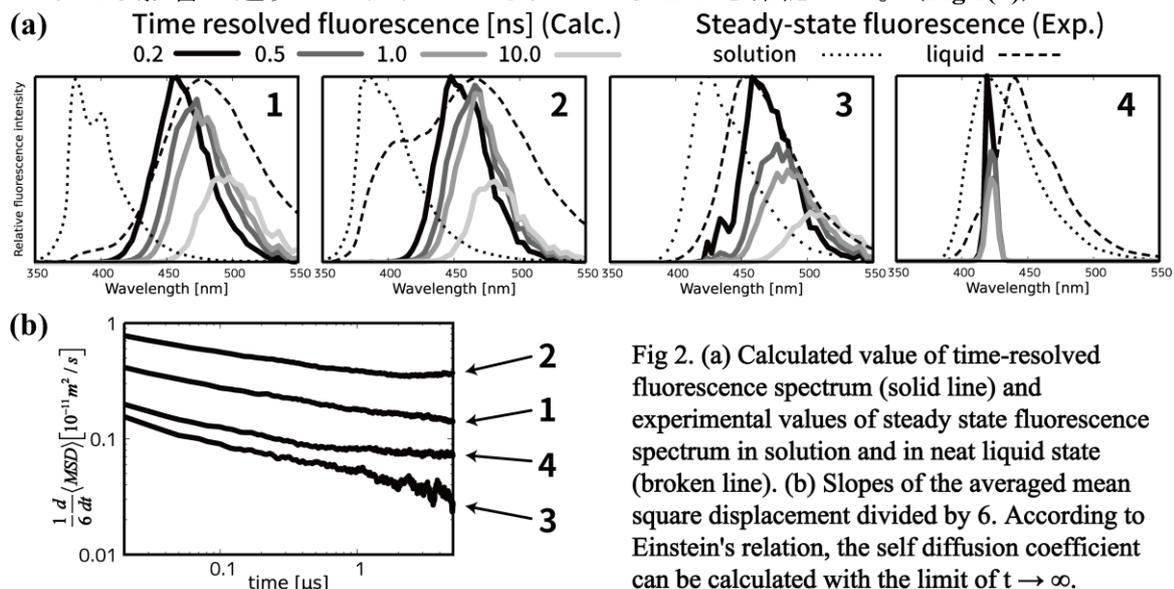


Fig 2. (a) Calculated value of time-resolved fluorescence spectrum (solid line) and experimental values of steady state fluorescence spectrum in solution and in neat liquid state (broken line). (b) Slopes of the averaged mean square displacement divided by 6. According to Einstein's relation, the self diffusion coefficient can be calculated with the limit of $t \rightarrow \infty$.

【参考文献】

- [1] T. Nakanishi et al. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 3416.
 [2] Siepmann, J.I. et al. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 8008.

Pt(111)面上でのNO還元のパラメトリック反応経路地図

¹北大院総化, ²北大院理○杉山佳奈美¹, 齊田謙一郎², 前田理²

Global reaction route map of NO reduction on Pt(111) surface

○Kanami Sugiyama¹, Kenichiro Saita², Satoshi Maeda²¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Surface reaction mechanism is very complicated because it includes not only bond rearrangement steps (dissociation, association) but also adsorption, desorption, and surface diffusion (migration) steps. Most of previous theoretical studies took only few reaction paths into account which seem to be important. The artificial force induced reaction (AFIR) method can search for all possible reaction paths systematically [1]. Then a global reaction route map (GRRM) can be created as shown in Fig. 1. Moreover, the bottleneck step of the reaction can be extracted by a kinetic analysis of the rate constant matrix contraction (RCMC) [2,3]. In this study, NO reduction by adsorbed CO on Pt(111) surface was examined. Fig. 2 shows the reaction route map which consists of 1,222 stable structures, including 18 types of adsorption states, and 2,572 reaction paths.

【序】 表面反応の機構は、解離や会合など吸着分子(原子)の結合が組み替わる素過程と、吸着や脱離、表面拡散(マイグレーション)など結合組み替えを伴わない素過程の両方が関与するため複雑である。従来の理論研究では重要と思われる素過程に焦点を当てた解析が行われてきたが、想定していない経路を見落とす危険性があり、反応経路の網羅探索が望まれていた。一方、当研究室で開発を進める人工力誘起反応(AFIR)法[1]は反応経路を系統的に探索することが可能であり、推定機構を必要としない。さらに、AFIR法による探索結果から作成できる反応経路地図に対して速度定数行列縮約(RCMC)法[2]を用いた速度論解析を行うことで、反応全体の律速過程を自動的に抽出することができる[3]。本研究では、Pt(111)面上のCO分子によるNO還元反応を対象とした。先行研究から、Pt(111)面上はNO解離が進行しないため反応が進行しないと言われている[4]。本研究では反応経路地図を作成し、速度論解析を行うことでNO還元反応が進行しない原因を解析する。

【方法】 計算には GRRM プログラム開発者版を利用した。電子状態計算には擬ポテンシャル法である SIESTA を利用し、PBE/DZP レベルで DFT 計算を行った。まず単成分(SC-)AFIR法を利用して反応経路探索を行った。探索の初期構造は、Pt(111)面上にCOとNOが各2分子吸着した構造とした。表面はスラブモデルで記述し、全てのPt原子は固定した。探索結果から、多数の構造が反応経路でつながった反応経路地図を作成することができる。Fig. 1に反応経路地図の概念図を示す。図中の丸は安定構造、それをつなぐ線が反応経

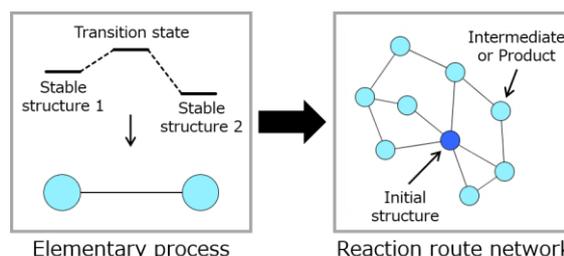


Fig. 1. Schematic diagram of reaction route network.

路に対応している. 次に, 得られた反応経路地図に対して RCMC 法を適用し, 反応全体のボトルネックとなる素過程を抽出した. RCMC 法では, 指定した反応温度・反応時間の下で行き来できる, すなわち, 低い反応障壁を持つ安定構造どうしを同一のグループ(超状態)にまとめる. 縮約後の超状態間の遷移状態が, 反応全体のボトルネックに対応している.

【結果・考察】 探索により得られた反応経路地図を Fig. 2 に示す. 現在までに 1,222 の安定構造と 2,572 の反応経路が得られている. 図中の丸や四角に対応する安定構造は, $2\text{CO}+2\text{NO}$ (反応物), $2\text{CO}+\text{NO}+\text{N}+\text{O}$ (NO 解離), $\text{CO}_2+\text{CO}+\text{NO}+\text{N}$ (CO_2 生成), $2\text{CO}_2+2\text{N}$ (CO_2 二分子生成), $\text{N}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{CO}$ (N_2O 生成)など 18 種類の吸着状態に分類することができ, Fig. 2 では吸着状態ごとに構造をまとめて示している. また, NO 解離など結合組み替えの素過程と, 吸着した CO や NO などのマイグレーションの素過程の両方を探索できていることがわかる.

これまでの探索結果から, NO が解離吸着した構造は主に $\text{CO}+\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2+\text{N} \rightarrow \text{CO}+\text{O}+\text{N}$ の経路から得られており, NO が直接解離吸着する $\text{NO} \rightarrow \text{N}+\text{O}$ の反応障壁は約 250 kJ/mol と極めて高いことが明らかになった. 当日は, 反応経路地図の詳細な解析結果を示した上で, NO 還元反応機構について議論する.

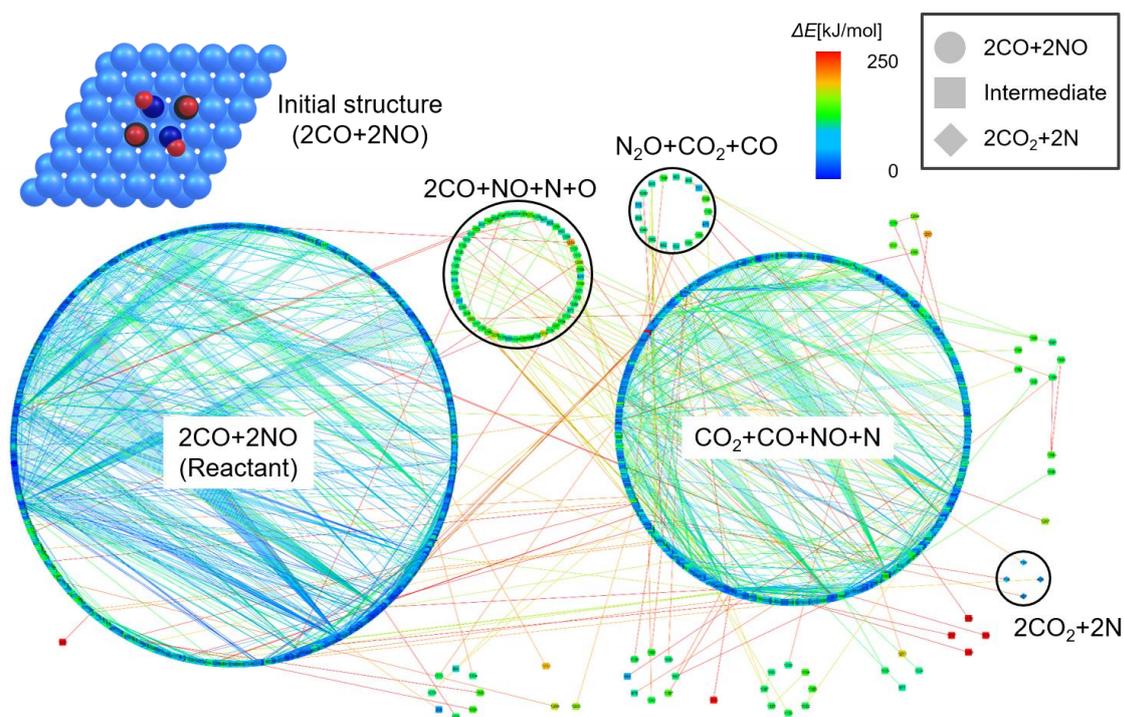


Fig. 2. Reaction route network for NO reduction on Pt(111) surface.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama and Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 11641 (2015).
- [3] S. Maeda, K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi and K. Saita, *Chem. Lett.*, **47**, 4 (2018).
- [4] R. J. Gorte and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.*, **111**, 260 (1981).

鏡像異性体間の電子カイラリティの非対称性と 自然界におけるホモカイラリティの起源

¹京大院・工

○清水智規¹, 瀬波大士¹

Asymmetry of electronic chirality between enantiomers and origin of homochirality in nature

○Tomoki Shimizu¹, Masato Senami¹

¹Department of Micro Engineering, Kyoto University

【Abstract】 One form of enantiomeric pairs of biomolecules such as amino acid and sugar dominates over another form in nature. This enantiomeric excess is called homochirality. The mystery of the origin of homochirality remains yet to be solved. We have been proposed that the first bias between enantiomeric pairs had arisen from the difference of the rate of reaction to the weak interaction between enantiomers. An electron is classified into right- or left-handed electron according to the eigenvalue of $\gamma_5 \equiv i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$, where γ^μ is gamma matrix. The chirality density of electron is equal to the difference between the number density of right-handed electron and that of left-handed electron. The chirality density changes its sign under parity transformation. Moreover, it is known that only left-handed electron interacts with the weak boson, which is the mediator of weak interaction. Therefore, the rate of reaction to the weak interaction differs between enantiomers and one form is more likely to be lost by the weak interaction than the other form.

【序】 自然界におけるアミノ酸や糖などの生体分子は鏡像異性体の片方が偏って存在している。この鏡像異性体過剰のことをホモカイラリティ (homochirality) という。しかし、実験室での通常の合成では鏡像異性体は等量ずつ得られる。自然界のホモカイラリティを形成したプロセスとして、最初に何らかの原因で鏡像異性体間の数密度に偏りが生じ、小さな鏡像異性体過剰が増幅される不斉増幅、鏡像異性過剰が別の分子に転写される不斉転写を経た、というものが広く受け入れられている。最初の鏡像異性体間の数密度の均衡の破れがどのようにして生じたかは解明されていない。我々の研究室では最初の数密度の偏りが、鏡像異性体間の電子カイラリティの非対称性による、弱い相互作用との反応率の違いによって生じた可能性を提案している[1]。

電子は $\gamma_5 \equiv i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ (γ^μ はガンマ行列) の固有値によって右手型と左手型に分類され、ゲージ理論で左手型電子だけが弱い相互作用をすることが知られている。電子カイラリティ密度は、電子場演算子 $\hat{\psi}$ を用いて、 $\hat{\psi}^\dagger(x)\gamma_5\hat{\psi}(x) = \hat{\psi}_R^\dagger(x)\hat{\psi}_R(x) - \hat{\psi}_L^\dagger(x)\hat{\psi}_L(x)$ で定義され、右手型電子と左手型電子の密度差として表せる。カイラル分子は非ゼロの電子カイラリティ積分値を持ち、パリティ変換でその符号は反転する。鏡像異性体間で分子内の右手型電子と左手型電子の比率が反転することになり、弱い相互作用との反応率が異なる。宇宙空間でカイラル分子は高エネルギー粒子との衝突により、励起状態やイオン化状態を経て壊れたり、エネルギー障壁を超え、もう一方の鏡像異性体に変化するといったことが考えられるが、この反応は左手型電子の比率の大きい方の鏡像異性体で多く起こり、これによって鏡像異性体間に偏りが生じる。

本研究では、カイラル分子の電子カイラリティについてアミノ酸 (L-アラニン、L-セリン、L-バリン) とその二価のイオンを対象に計算し、電子カイラリティ積分値に

対する各分子軌道の寄与を見るとともに、L-アラニンに対して官能基のねじれ角を変えて電子カイラリティの変化を調べる。また、弱い相互作用に起因する鏡像異性体間のエネルギー差として知られる parity violating energy E_{PV} についても計算する。以前の研究で、最も簡単な鏡像異性体の一つである H_2X_2 型分子では、原子数の大きい X に対してカイラリティ積分値と E_{PV} との間に同様の二面角依存性があることがわかっており[2]、L-アラニンにおいても両者に同様のねじれ角依存性が見られるか調べる。

【理論・計算手法】

電子カイラリティ密度は以下で定義される。

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_R^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_R(\mathbf{r}) - \hat{\psi}_L^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_L(\mathbf{r}).$$

ここで、 $\hat{\psi}_R = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5)\hat{\psi}$ は右手型電子、 $\hat{\psi}_L = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5)\hat{\psi}$ は左手型電子である。状態ベクトルを $|\Psi\rangle$ とすれば、電子カイラリティ積分値は以下で与えられる。

$$\int d^3\mathbf{r}\langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}(\mathbf{r})|\Psi\rangle.$$

Parity violating energy E_{PV} は以下で与えられる。

$$H_{PV} = \sum_{i,n} \frac{G_F}{2\sqrt{2}} Q_W^n \hat{\psi}_{e_i}^\dagger(\mathbf{r})\gamma_5\hat{\psi}_{e_i}(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}(\mathbf{r}).$$

$$E_{PV} = \int d^3\mathbf{r}\langle\Psi|H_{PV}|\Psi\rangle \approx \frac{G_F}{2\sqrt{2}} \sum_{i,n} Q_W^n \langle\Psi|\hat{\psi}_{e_i}^\dagger(\mathbf{r}_n)\gamma_5\hat{\psi}_{e_i}(\mathbf{r}_n)|\Psi\rangle.$$

$$(\because \hat{\psi}_{N_n}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_{N_n}(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n))$$

したがって、原子核に点電荷近似を適用すれば E_{PV} は原子核座標における電子カイラリティ密度を用いて計算される。

L-アミノ酸 (アラニン、セリン、バリン) およびそれらの二価のイオンについて 4 成分相対論的量子化学計算を行い、電子カイラリティ積分値および parity violating energy を計算する。また、L-アラニンに対してこれらの官能基のねじれ角依存性を調べる。

【結果・考察】

電子カイラリティ積分値に対し、エネルギーの高い分子軌道の電子カイラリティはその絶対値が大きく、絶対値の大きな各軌道からの寄与が打ち消しあうことで小さい積分値として現れる。Mulliken 電子密度解析から、電子カイラリティの大きな軌道は分子内に広がった分布をしていることがわかった。イオン化によってカイラリティ積分値の絶対値はオーダーレベルで大きくなり、符号は反転した。軌道ごとのカイラリティの絶対値も大きくなった。

Fig.1 に L-アラニンのカイラリティ積分値と E_{PV} の COOH 基のねじれ角依存性を示す。原子番号の大きな X を持つ H_2X_2 型分子とは異なり、両者は異なるねじれ角依存性を示している。

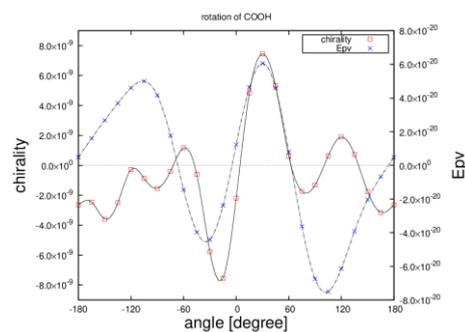


Fig.1. The dependency of chirality and parity violating energy on torsion angle of COOH group. (HHO-type)

【参考文献】

- [1] M. Senami, K. Inada, K. Soga, M. Fukuda, A. Tachibana, Prog. Theor. Chem. Phys. 31, 95 (2018).
- [2] M. Senami, K. Ito, to appear.

スチルベン誘導体に関する励起状態分岐反応の理論的解明

北大院・総合化学¹, 北大院・理²

○堤 拓朗¹, 山本梨奈¹, 原 潤 祐², 前田 理², 武次徹也^{1,2}

Theoretical study of the excited-state branching reaction of stilbene derivatives

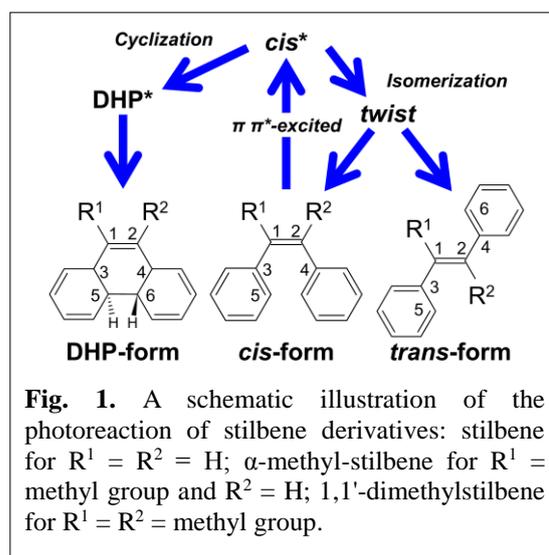
○Takuro Tsutsumi,¹ Rina Yamamoto,¹ Yu Harabuchi,²
Satoshi Maeda,² and Tetsuya Taketsugua,^{1,2}

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

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The branching reaction of α -methyl-stilbene (mSB) upon $\pi\pi^*$ excitation was examined theoretically by exploring the excited-state potential energy surface and using *ab initio* molecular dynamics simulations at the spin-flip time-dependent density functional theory level of theory. In this study, the branching mechanism was analyzed by comparison with the corresponding theoretical studies on stilbene (SB) and 1,1'-dimethyl-stilbene (dmSB) to elucidate the substituent effects in excited-state branching reaction. In $\pi\pi^*$ excited-state, the trajectories of mSB branch between 4a,4b-dihydrophenanthrene (DHP) region and *twist* region, where *twist* denotes a mid-region between the *cis*-form and *trans*-form. The branching ratio of trajectories was calculated as DHP:*twist* = 11:29, indicating that the *trans*-mSB is a dominant product. This branching ratio is almost consistent with the SB case. It is also found that mSB shows a faster decay rate to the ground state than SB and dmSB because of loss of the slow component of the decay to the ground state.

【研究背景】 スチルベン (SB) は $\pi\pi^*$ 励起状態において *cis-trans* 光異性化反応と光環化反応が競合する典型的な分子であり、光スイッチ材料のモデルとして実験及び理論の双方から注目されている。分光実験では、 $\pi\pi^*$ 励起された *cis*-SB は *trans*-SB への光異性化反応が支配的であり、中央 C=C 結合がねじれた *twist* 領域を経て超高速で基底状態へ失活することが報告されている[1]。近年、分光実験により、1,1'-ジメチルスチルベン (dmSB) も SB と同様の失活機構を持つことが明らかになったが、励起状態における分岐比や失活寿命の傾向から環化体 (DHP) 領域からの失活が支配的であることが明らかになった[2]。先行研究では、失活機構を説明するために SB と dmSB に関する理論計算がなされ、置換基の重さや立体反発の違いによって励起状態における分岐機構や失活寿命の傾向が逆転することが明らかになり、SB 誘導体の光反応機構において中央 C=C 結合に導入された置換基の性質が重要であることが示された[3,4]。 α -メチルスチルベン (mSB) は SB の中央 C=C 結合の片方にメチル基が導入された分子であり、置換基の重さや立体反発の性質が SB、dmSB とは大きく異なっている。そこで本研究で



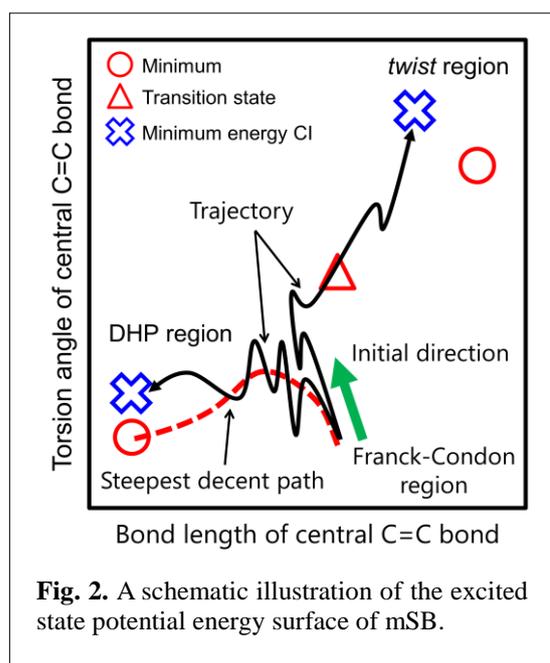
は、実験研究が報告されていない mSB の励起状態分岐機構を理論的に調査し、SB、dmSB の先行研究と比較することで SB 誘導体の光失活過程におけるメチル置換効果をより詳細に議論する。

【計算詳細】 本研究では、 $\pi\pi^*$ 励起状態におけるポテンシャル曲面の解析と *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算による励起状態分岐反応の解析を行った。mSB の励起状態ポテンシャル曲面を作成するために、dmSB の研究から得られた構造のメチル基を水素原子に置換させた後、再構造最適化を実行した後、*cis*-mSB のフランクコンドン (FC) 領域から最急降下経路を計算した。AIMD 計算では、FC 領域から 40 本のトラジェクトリを走らせ、励起状態分岐反応の分岐比や失活寿命を解析した。本研究では計算手法として、基底状態と励起状態のポテンシャル交差点である円錐交差 (CI) 領域の議論が可能なスピン反転時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) を採用した。

【解析結果】 mSB の励起状態ポテンシャル曲面には、DHP 領域と *twist* 領域が存在し、それぞれの領域において最小エネルギー円錐交差 (MECI) 構造は置換基の立体反発の影響が最も小さい中央 C=C 結合周りの水素原子に関するピラミダル構造であった。また、mSB は中央 C=C 領域に非対称な置換基を有するため、SB や dmSB の先行研究で考えられていた CI 構造よりも多くの種類の構造が得られた。FC 領域から計算した最急降下経路は SB、dmSB と同様に DHP 領域に到達したが、最急降下経路の初期方向 (Fig. 2 緑矢印) は SB、mSB、dmSB の順に *twist* 領域から DHP 領域に傾くことが明らかになった。これは中央 C=C 結合に導入された置換基の重さによってフェニル基が開きにくくなり、*twist* 領域へ向かう運動が阻害されることに起因している。AIMD 計算によって得られた 40 本のトラジェクトリの分岐比は DHP:*twist* = 0.275:0.725 であり、励起状態分岐機構は dmSB (0.85:0.15) よりも SB (0.26:0.74) に近いことが示唆された。このことから、SB、mSB では中央 C=C 結合に導入された軽い置換基 (水素原子) 周りでフェニル基が開きやすくなり、*twist* 領域への進行が促進されることが明らかになった。また、mSB の失活寿命を SB、dmSB と比較すると、SB、dmSB では遅い失活成分が確認されていたが、置換基の重さが異なる mSB では遅い失活成分がなくなり、SB、dmSB よりも短い失活寿命を持つことが示唆された。当日は、SB、mSB、dmSB の励起状態分岐機構の違いについて詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] F. Berndt, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [3] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 11987 (2014).
- [4] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 8804 (2016).



遅延蛍光過程に対する幾何学的構造の効果 に関する理論研究

¹阪府大院理&RIMED, ²東北大院理, ³新潟大, ⁴JNC
○小関史朗¹, 麻田俊雄¹, 藤村勇一², 島倉紀之³
菅野学², 河野裕彦², 松下武司⁴

Theoretical Study on the geometrical effect to TADF processes

○Shiro Koseki¹, Toshio Asada¹, Yuichi Fujimura², Noriyuki Shimakura³
Manabu Kanno², Hirohiko Kono², Takeshi Matsushita⁴
¹ Department of Chemistry & RIMED, Osaka Prefecture University, Japan
² Department of Chemistry, Tohoku University, Japan
³ Department of Chemistry, Niigata University, Japan
⁴ JNC, Japan

【Abstract】

In order to investigate what are the most important factors for thermally activated delayed fluorescent (TADF) processes, the molecules, o-, m-, and p- carbazole benzonitrile (CzBN), were used as simplest models. The present study employs the theoretical methods developed for the radiative and non-radiative transitions in single molecules. Based on the displaced harmonic approximation, Franck-Condon overlap integrals were calculated for the estimation of fluorescence intensity and ISC rate constants. The reverse ISC (RISC) rate constants were also estimated under the condition of the strong coupling limit. The calculated results indicate that large geometrical displacements make the fluorescence spectral peaks broadened and largely shifted to the region of longer wavelength. These suggest that effective emission can be obtained only in o-CzBN. The results also suggest that fast ISC/RISC can be observed only in o-CzBN because of a small singlet-triplet gap. Thus, it can be concluded that the geometrical arrangement of a CN group to the ortho site of a Cz group plays important roles in effective TADF processes. These results reasonably explains why the molecules proposed by Adachi et al. are effective for TADF processes.

【序】一部液晶ディスプレイは、エネルギー効率がよく、鮮明な有機ELディスプレイによって置き代わりつつある。しかしながら、用いられる材料に重金属などが含まれているために環境に悪影響を与えることから、重金属を含まない材料開発が望まれている。九州大学の安達ら[1]は、軽元素のみを含む材料から発する熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence (TADF)) を利用したデバイスを提案した。本研究では、彼らの用いている材料分子における TADF のメカニズムを理論的に明らかにし、新規材料分子の開発を目指す。

【方法】分子軌道法 (RHF, GVB, ROHF/6-31G(d,p)) および密度汎関数法 (DFT, TDDFT (B3LYP)/6-31G(d,p)) を用いて、基底状態 S_0 および最低励起一重項状態 S_1 , 最低三重項状態 T_1 の構造を最適化した[2]. これらの構造において TDDFT(B3LYP)/6-31++G(d,p) 計算を実行しスペクトル計算に必要なデータを求めた。幾何学的構造と振動モードに基づき displaced oscillator model を用いて Franck-Condon 因子を計算し、発光スペクトルの強度の予測を行った。さらに、Breit-Pauli Hamiltonian を用いて、スピン軌道相互作用項を見積もり[3][4][5], displaced oscillator model を用いて Franck-Condon 因子を計

算し、項間交差および逆項間交差の速度定数の温度依存性を見積もった[6].

【結果・考察】安達らが提案した分子は、ベンゼン環を中心としてカルバゾール(Cz)基とシアノ(CN)基の組合せから成る. そこで、まず、これらの置換基をひとつずつ

つもつ carbazole benzonitrile (CzBN)における遷移速度の構造依存性を調査した[7].

1. 安定構造と構造変位: 分子軌道法によって求めた安定構造と密度汎関数法によって求めた安定構造には多少の相違が見られたが、それらの相違がスペクトルに与える

Table 1. Geometrical displacements caused by the transition from S_1 to S_0 calculated by using RHF (S_0) and GVB (S_1) methods together with the 6-31G(d,p) basis sets.^a

Mol.	#Mode	Frequency	Displacement	Motion
o-CzBN	2	34	1.318	Ph-Cz wagging
	6	146	0.761	CN in-plane bending
	54	1211	0.735	Ph C-H in-plane bending
	79	1800	0.685	Ph frame in-plane bending
	8	204	0.644	Cz rocking

効果を検証することとした. o-CzBN について、分子軌道法によって求めた S_0 - S_1 の構造変位を基底状態の振動モードで展開した結果を示した.

2. 発光スペクトル: 上で求めた振動モードとそれに沿う変位を用いて Franck-Condon 因子を計算し、Lorentzian のバンド形を仮定して発光強度を計算した o-CzBN に関する結果を **Figure 1** に示した. Franck-Condon 因子の計算に含める振動モード数を k で表しており、displacement の大きな振動モードから順 (**Table 1** 参照) に含めて計算した. 振動モードの数を増やすとスペクトルピークが広がり、長波長にシフトする様子が見られる. o-CzBN では、ピークが徐々に小さくなるが消えることはないが、m-CzBN, p-CzBN では k の増加とともにスペクトルピークが急速に広がり、大きく長波長にシフトし、 $k=3$ を超えるとほとんどピークが消えることが明らかになった.

3. スピン軌道相互作用と項間交差および逆項間交差の速度定数の温度依存性: 速い項間交差と逆項間交差を期待できるのは o-CzBN のみであることが明らかになった. このことから、Cz 基と CN 基が ortho 位にあることがキーであると言える. スペースの都合上、詳細な結果は当日報告する.

【参考文献】

- [1] Q. Zhang, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706–14709.
- [2] M. W. Schmidt, et al. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [3] S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768–10772.
- [4] S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 15412–15421.
- [5] H. Yoshinaga, et al. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 65020–65030.
- [6] S. H. Lin, et al. *Adv. Chem. Phys.* **2002**, *121*, 1–88.
- [7] 小関ら, 第21回理論化学討論会, P86 (2018).

Scheme 1

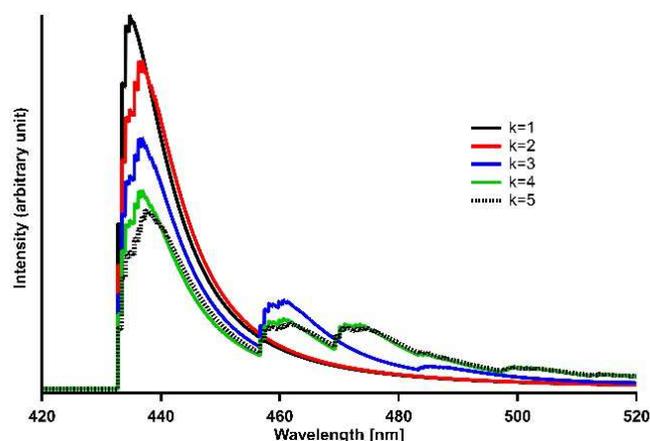
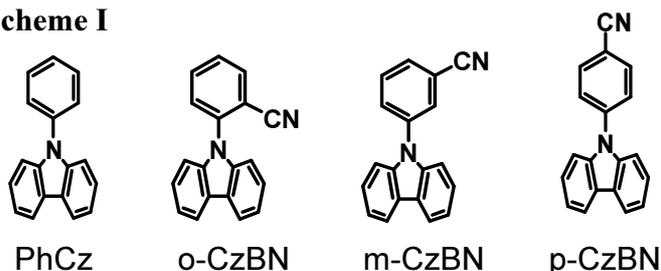


Figure 1. Fluorescence spectra in o-CzBN obtained at the TDDFT/6-31++G(d,p) level of theory by using the GVB/6-31G(d,p) optimized geometry for S_1 .

Prism型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ に対する H_2O 付加の影響に関する理論研究¹千葉工大, ²慶大理工○小澤史章¹, 岩田末廣², 松澤秀則¹Theoretical study on addition of the water to the prism type $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ cluster○Fumiaki Ozawa¹, Suehiro Iwata², Hidenori Matsuzawa¹¹ Department of Life and Environmental Sciences, Chiba Institute of Technology, Japan² Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 The effects of the added water on the hydrogen bond system of the prism type $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ cluster were examined with the MP2 and LPMO PT calculations. The ion-hydrogen bond interaction is evaluated using the Charge-Transfer (CT) term. Because a large amount of CT from Br^- to the ligand water, the large CT term (-14.56 kJ/mol) between Br^- and water having a dangling-OH is found. The effects of an added water to the prism $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ on the ion-hydrogen bond in Br^- -water clusters are classified to four cases. The correlation of the $\text{Br}^- \cdots \text{O}$ distance with the CT term is found in three cases. However, the CT term of Br^- -water is derived from the correlation when the prism framework is distorted due to the addition of a water.

【序】当研究室では $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) クラスターにおけるハロゲン化物イオン-水間および水-水間の水素結合の電荷移動(CT)項と分散(Disp)項を、局所射影分子軌道(LPMO PT)法で定量的に正確に評価し、電荷移動理論により水素結合の強さの原因を調べてきた[1]。今回はハロゲン化物イオンとして Br^- を選び、第一水和圏と第二水和圏の水分子を含む Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ [2] に水 1 分子を付加し、その水素結合に対する影響を調べたので報告する。

【計算方法】 Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ と、これに水 1 分子を付加した $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$ の安定構造を Møller-Plesset(MP2)法で求めた。次に得られた安定構造における臭化物イオン-水間および水-水間の CT 項を、局所射影分子軌道(LPMO PT)法で求めた。また、比較のため Prism 型以外の安定なくつかの $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ に対してもその水素結合の強さを評価した。基底関数は aug-cc-pVDZ で、MP2 法には gaussian09M を用い、LPMO PT 法には Molyx を用いて、いずれも Mac Pro 上で計算した。

【結果・考察】 Fig. 1 は Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ の構造であり、以下では水分子を図中の番号を含めて記す。 Br^- -水間では、 Br^- -水⑤のイオン-水素結合で CT 項が -14.56 kJ/mol と最も大きくなった。この Br^- -水⑤の水素結合を $\text{X} \leftarrow \text{Laa}$ と表す。この記号は Br^- (X) に水⑤が水素を供与 (\leftarrow) し、L は水⑤が Br^- の配位子(ligand)であること、aa は水②と③からの水素受容体(acceptor)であることを意味する。Laa タイプの水は dangling-OH を 1 本もち、他の水分子に水素供与(電子受容)しない。したがって、水⑤は、水②と③からの水素を受容して電子を供与するので、電子が不足し、 Br^- からの電荷(電子)移動量が多くなるため CT 相互作用が大きくなったと考えられる。

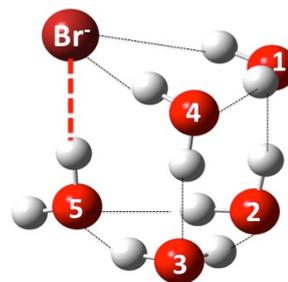


Fig. 1 Prism type of $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ cluster.

次に Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ へ水 1 分子を付加した際の影響を調べる。Fig. 2 は $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$ における $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$ タイプの CT 項と $\text{Br}^-\cdots\text{O}$ 間距離の関係を示す。黄色が Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ 、赤色が 10 種類の Prism 型 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5+\text{H}_2\text{O}$ 、青色が Prism 型以外の $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ の CT 項である。ここで CT 項はマイナスになるほどイオンと水⑤間の相互作用が大きく（強く）なることを意味する。赤色のプロットに注目すると、水を付加する前（黄色）に比べて CT 相互作用が大きくなる (case 1) のが 2 種、ほぼ同じ (case 2) のが 3 種、小さくなる (case 3) のが 2 種および直線から外れて CT 相互作用が小さくなる (case 4) のが 3 種であった。Fig. 3 に各ケースの代表的な構造と水素結合の CT 項を Schlegel diagram で示す。

Case 1 では、水②に水 1 分子が付加する。付加した水分子は、水②から電子を受容し、さらに水②は水⑤から電子を受容する。その結果、水⑤は相対的に電子が不足するため、 Br^- から電子を受け取り、CT 相互作用は $-15.42\sim -15.02\text{kJ/mol}$ と大きくなる。

Case 2 では、水①-②間を水

1 分子が架橋する。Case 1 と比較すると、構造的な歪みが原因で水②との CT 項が小さくなり、また水①との CT 項も case 4(a)ほどに大きくはない。そのため、水分子の付加の影響は小さいと考えられる。Case 3 では、 Br^- -水①間に水 1 分子が付加する。付加した水分子は水①から電子を受容するため、水①の電子が不足し、 Br^- から水①への電荷（電子）移動量が増える。そのため、 Br^- の $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$ への電子供与が少なくなり、 $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$ の CT 項が $-13.18\sim -13.15\text{kJ/mol}$ となり相互作用が弱くなったと推察される。最後に、case 4 では、Fig. 2 の直線から外れて CT 相互作用が弱くなった。(a) では、case 3 と同様に付加した水による電子吸引の影響に加えて、水①-②や水①-④の構造的な歪みで水素結合角 ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$) が小さくなっている。また (b) でも Br^- -水①や水①-②などの水素結合角 ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$) が $3\sim 5^\circ$ 程度小さくなり、結果として $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$ の CT 相互作用が直線から外れて小さくなったと考えられる。

【参考文献】[1] C. Ishibashi, S. Iwata, K. Onoe, H. Matsuzawa, *J. Phys. Chem. A* **119** pp.10241-10253 (2015); [2] H. M. Lee, D. Kim, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **116** p.5512 (2002)

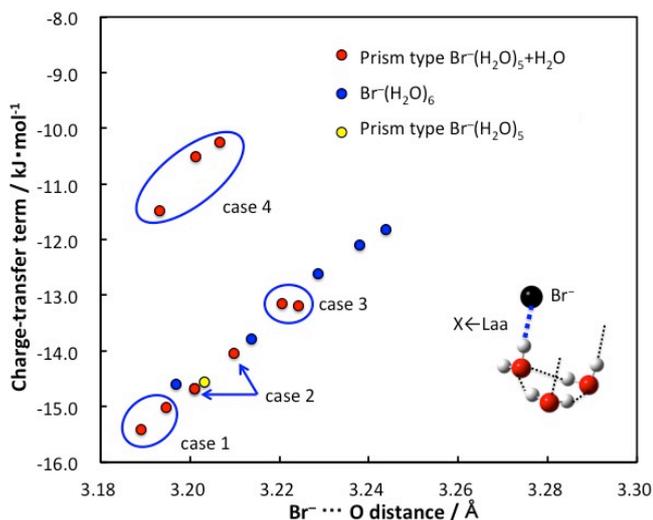


Fig. 2 Correlation of the $\text{Br}^-\cdots\text{O}$ distance with the charge-transfer (CT) term of $\text{X}\leftarrow\text{Laa}$.

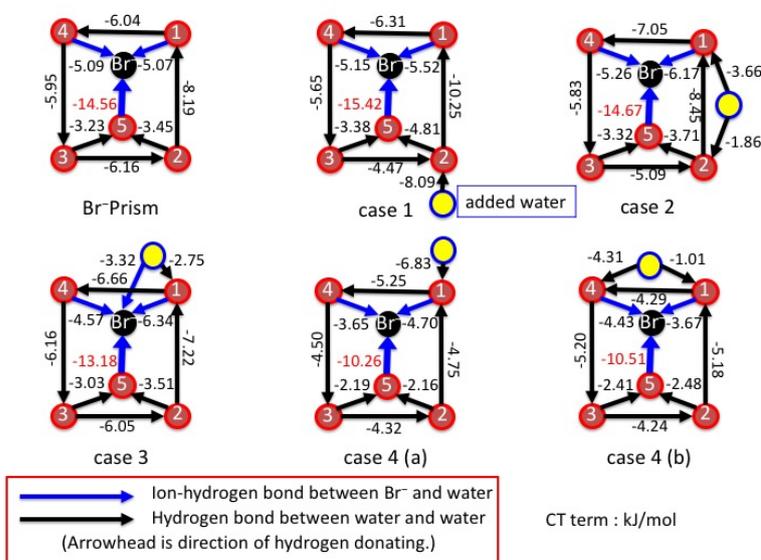


Fig. 3 Schlegel diagram of $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ and $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O}$.

青色リン光発光をめざしたIr(ppy)₃類縁体の理論的配位子設計

阪大院基礎工

○北河康隆, 青木笙悟, 寺本玲奈, 富永萌, 多田隼人, 江良伊織,
藤井琢也, 中野雅由Theoretical ligand design of Ir(ppy)₃ analogues toward the blue phosphorescent complex○Yasutaka Kitagawa, Shogo Aoki, Reta Teramoto, Moe Tominaga, Hayato Tada, Iori Era,
Takuya Fujii and Masayoshi Nakano
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 It has been reported that *fac*-Ir(ppy)₃ and its derivatives show high phosphorescence quantum yields. Usually, however, their phosphorescent colors are in a range of red to green, or sky-blue, while the chromophore of the blue emission have not been reported yet. In this study, therefore, we aim to design the *fac*-Ir(ppy)₃ derivatives by quantum chemical calculations, to give blue phosphorescence.

【序】 近年、薄膜型ディスプレイ材料として、有機EL素子が広く利用されつつある。有機EL素子のような電界励起を用いた場合、原理的に励起1重項と励起3重項の生成比は1:3であるため、リン光性発光材料をその発色団として用いることが、効率という観点から望ましい。特に Fig.1 に示した、2-phenylpyridine (ppy) を配位子として有する Ir 錯体; *fac*-Ir(ppy)₃ (1) が非常に高い量子収率を示すことを、1999年にプリンストン大の Forrest らが報告して以降、本錯体ならびにその誘導体は大変注目を集めるようになった[1]。元来、錯体1の発光色は緑色であるが、ppy配位子に置換基を導入することにより、発光波長を変化させることが可能となる。これまでに、いくつかの錯体が提案されており、発光色が赤から緑のものが得られている[2]。さらに短波長側の発光はスカイブルーまでのものが報告されているが[3]、十分な性能を有する青色発光材料は得られていない。しかし、ディスプレイ材料として利用するには赤・緑・青の3色が必要であり、青色発光を示す錯体の開発が急がれる。加えて、自在にカラーチューニングを行うための置換基導入に関する設計指針もいまだ得られていない。他方、申請者のグループではこれまで、高い蛍光量子収率を示すビス(ジピリナト)亜鉛(II)錯体の理論研究を通じ、錯体の電子状態と錯体の光物性の関係について研究を進めてきた[4, 5]。

そこで本研究では、量子化学計算により錯体の電子状態と発光波長との関係を詳細に理解し、カラーチューニングのための置換基導入の指針構築を行い、そして

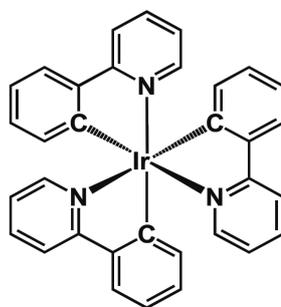


Fig.1 Structure of *fac*-Ir(ppy)₃ (1)

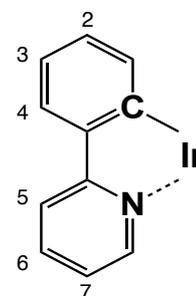


Fig. 2 Substitution positions

青色発光を示す具体的な錯体をデザインすることを目的とした。

【計算方法】 本研究で対象としたモデル錯体は、錯体 **1** の ppy 配位子の 6 つの置換位置 (2-7) に置換基を導入することで構築した (Fig.2)。それぞれのモデルにおいて、まず S_0 状態の分子構造を B3LYP/LANL2DZ (Ir), 6-31G*(others) レベルで最適化した。その後、TD-B3LYP/LANL08(f) (Ir), 6-31+G*(others) により S_1 - S_{30} 状態まで計算し、吸収スペクトルを求めた。次に、それらの T_1 状態の分子構造を Broken Symmetry (BS)-DFT によって最適化し、 S_0 と T_1 状態のエネルギー差から Δ SCF 法によりリン光エネルギーを推定した。溶媒効果は IEFPCM 法で近似した。計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果・考察】 まず、無置換体である錯体 **1** の HOMO、LUMO を Fig.3 (a) に示した。

HOMO は主に ppy の π 軌道と Ir の d 軌道から、LUMO は ppy の π 軌道からなっている。TD-B3LYP 計算により UV-vis スペクトルを

求めたところ、錯体 **1** の 2 つの主たる吸収ピークが、配位子の π - π^* 遷移 (短波長側)、MLCT (長波長側) と帰属され、その吸収波長は実験結果とよく一致した。さて、リン光発光を考える際は、 T_1 から S_0 の脱励起を考えなければならないので、HOMO と LUMO の軌道エネルギーが重要となる。つまり、発光色を短波長側にシフトさせたい場合は、置換基を導入することにより、HOMO-LUMO ギャップを大きくすれば良いことが推測される。しかし、単純に置換基を導入しただけでは、HOMO と LUMO の両方ともエネルギーが安定/不安定化してしまい、ギャップを有効に変化させることはできない。そこで、HOMO のみ、あるいは LUMO のみを変化させるために、HOMO、LUMO のいずれかに節を有する部位に着目した。HOMO と LUMO の配位子側の軌道分布の模式図を Fig.3(b) に示す。この図を比較すると、3, 5 位 (LUMO に節)、4, 6 位 (HOMO に節) が候補として挙げられる。そこで実際にこれらの位置に置換基を導入したところ、効果的に HOMO-LUMO ギャップが変化し、 T_1 - S_0 間のエネルギー差が変化することが明らかとなった。例えば、HOMO に大きな分布、LUMO に節がある 3 位に電子吸引基 (-SO₂Me) を導入すると HOMO のみが安定化され、発光波長が置換基 1 つあたり約 18nm 程度ブルーシフトした。上記の議論は非常にシンプルではあるが、発光特性の変化を HOMO、LUMO の分布により容易に予測できることから、錯体の設計指針となることが期待できる [6]。結果の詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] D.F. O'Brien and M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [2] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12971 (2003).
- [3] A.F. Rausch, M.E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **48**, 1928 (2009).
- [4] S. Kusaka, R. Sakamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Chem. Euro. J.*, **7**, 907 (2012)
- [5] M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, *Polyhedron*, **136**, 113 (2017).
- [6] Y. Natori, Y. Kitagawa, S. Aoki, R. Teramoto, H. Tada, I. Era, M. Nakano, *Molecules*, **23**, 577 (2018).

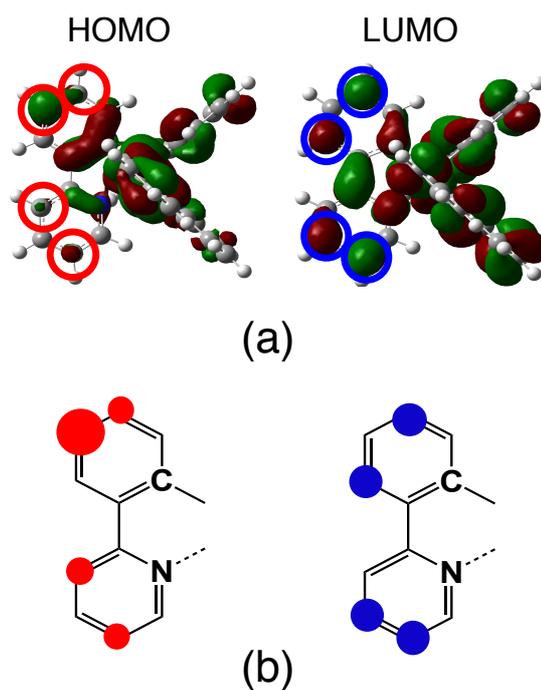


Fig.3 (a) Calculated HOMO and LUMO. (b) Their schematic views.

水-水間の水素結合鎖に対するイオンの影響 : $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$

¹千葉工大工, ²慶大理工

○古川 千紗¹, 岩田 未廣², 松澤 秀則¹

Effects of hydrated ion on the hydrogen bonds between water and water :

$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$

○Chisa Furukawa¹, Suehiro Iwata², Hidenori Matsuzawa¹

¹ Department of Life and Environmental Sciences, Chiba Institute of Technology, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 Effects of the hydrated ion on the hydrogen bonds network in $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ were examined with the MP2 and LPMO PT methods. The contribution of the Charge-Transfer (CT) interaction to the hydrogen bond strengths between water molecules was analyzed on the basis of the CT theory. The ion-induced dipole interaction, increased by the localization of the lone pair electrons between Na^+ and coordinated waters, is related to the electron acceptability (hydrogen donating) of the coordinated water. The CT terms for a←dM type bond in Fig.1 are larger than those of Ma←d and Ma←dM types because the electron acceptability of the coordinated water is increased due to the interaction with the ion. In addition, the relation between the structural restriction and CT terms of hydrogen bond was investigated from the O-H...O bond angle of hydrogen bond ($0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$). The CT term becomes large with the increasing of the O-H...O bond angle. The O-H...O bond angle of a←dM type is close to 180° .

【序】 これまで水素結合ネットワークに陽イオンが与える影響を調べるために、 Na^+ イオンを含むナトリウムイオン-水クラスター $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$) 中の水素結合 1 本 1 本の強さを、局所射影分子軌道法に基づく摂動論(LPMO PT)を用いて評価してきた[1]。なお、LPMO 法ではクラスターの全安定化エネルギーは次式で評価するが、イオン-水間、水-水間の相互作用項 [電荷移動(CT)項と分散(Disp)項] も対ごとに計算することができるので、水素結合距離やイオン-水距離などの構造変化との対応も調べることが出来る。

$$(1) E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) = E^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) - (E^{\text{HF}}(M^+) + nE^{\text{HF}}(\text{H}_2\text{O}))$$

$$(2) E_{\text{BindE}}^{3\text{SPT}+\text{Disp}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) = E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) + E_{\text{CT}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n) + E_{\text{Disp}}(M^+(\text{H}_2\text{O})_n)$$

水素結合ネットワークに対する水和 Na^+ イオンの影響を調べるため、ナトリウムイオン-水 6 量体クラスター $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ を対象とし、LPMO PT 法を用いて、イオン-水分子間の相互作用と、水-水間の水素結合ごとの CT 項と Disp 項を計算し、相互作用の原因を電荷移動(CT)理論で解析したので報告する。

【方法】 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の安定構造は、 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ の既知の構造に水 1 分子を付加した構造、および可能な構造を選び、Gaussian09 を使用して MP2(full)/aug-cc-pVDZ で構造最適化を行った。得られた安定構造中の Na^+ イオン-水分子間の相互作用、および水-水間の対ごとの CT 項と Disp 項を計算した。 Na^+ イオンに配位している水分子の水素結合をタイプ分けし、水-水間の水素結合に対する Na^+ イオンの影響を定性的・定量的に評価した。

【結果・考察】 (1)得られた $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の安定構造における、 Na^+ イオンの NBO 電荷と水分子の配位数の関係について調べた。配位数の増加とともに、 Na^+ イオンの電荷は減少し、水分子の配位数が 4 の場合、電荷は +0.92 ~ +0.90 程度となった。 Na^+ イオ

ンへ水分子が配位すると、水分子の lone pair の電子が Na^+ イオンに移動する。水分子の配位数が増加すると、 Na^+ イオンと水分子の間の lone pair の数が増えるため、より多くの電子が Na^+ イオンに移動し、 Na^+ イオンの電荷は減少する。

(2) $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ における、 Na^+ イオンに配位している第一水和圏の水分子と、それに結合している第二水和圏の水分子間の 1 本 1 本の水素結合を解析した。Fig. 1 は、水-水間の距離 $R(\text{O}\dots\text{O})$ と CT 項の相関を示す。水素結合では、水素供与体(donor)の水分子と、水素受容体(acceptor)の水分子が存在し、図中では前者を d、後者を a と記号で表し、矢印は水素結合を意味する。また、M は水分子が Na^+ イオンに配位していることを表している。ここでは、水素供与体の水分子だけが Na^+ イオンに配位しているタイプ ($a\leftarrow dM$)、水素受容体の水分子だけが Na^+ イオンに配位しているタイプ ($Ma\leftarrow d$)、および水素供与体と水素受容体の両方が Na^+ イオンに配位しているタイプ ($Ma\leftarrow dM$) の 3 つの構造タイプに注目した。これらのタイプは、いずれも $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の構造の一部である。3 つの中で水素結合距離が最も短く、CT 項が最も大きくなったのは、 $a\leftarrow dM$ タイプで、 2.65 \AA 、 -14.26 kJ/mol であった。 Na^+ イオンに水分子が配位すると、イオン-永久・誘起双極子間相互作用が働き、水分子の lone pair がイオン-水間に局在する。そのため水分子が電子不足になっており、水素を供与することで、より多くの電子を受容し、CT 項が大きくなると考えられる。 $Ma\leftarrow d$ タイプと $Ma\leftarrow dM$ タイプでは、CT 項はそれぞれ $-5.40 \sim -0.93 \text{ kJ/mol}$ と $-4.12 \sim -0.46 \text{ kJ/mol}$ と小さくなった。これら 2 タイプでは、いずれも水素受容体の水分子の lone pair がイオン-水間に局在しており、水素受容による電子の供与がしにくくなったと考えられる。したがって、 Na^+ イオンが水素受容体(電子供与体)側に配位すると、水素結合が弱くなり、CT 項が小さくなる傾向にあることがわかった。

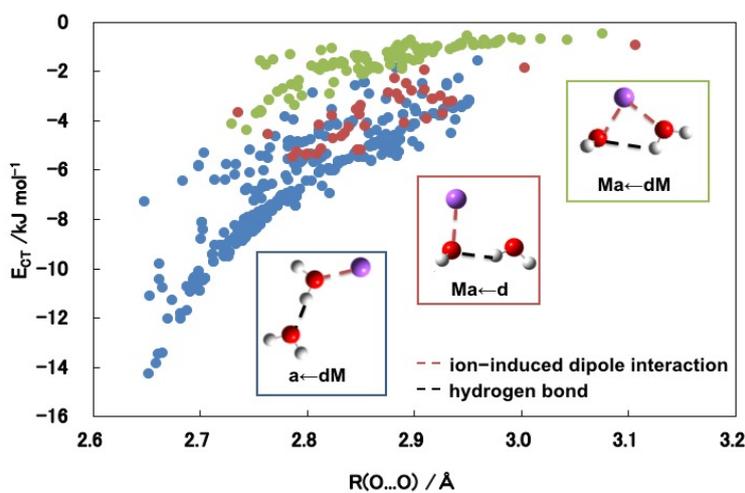


Fig. 1. Correlation between $R(\text{O}\dots\text{O})$ and E_{CT} of hydrogen bond.

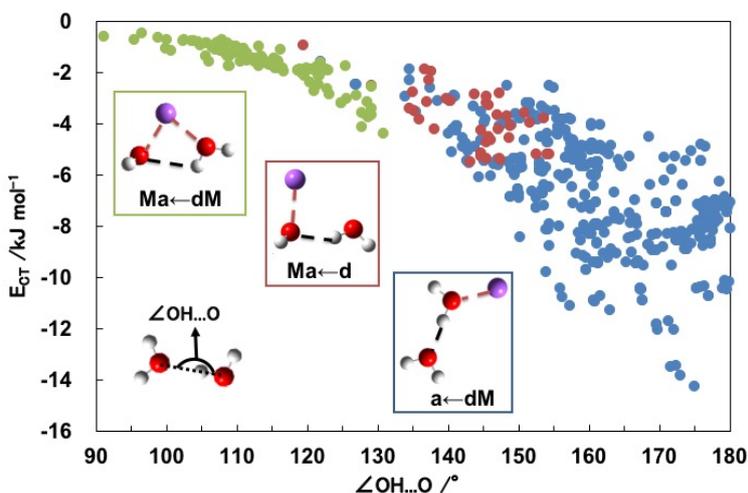


Fig. 2. Correlation between $\angle\text{OH}\dots\text{O}$ and E_{CT} of hydrogen bond.

(3) CT 項の大きさと水素結合の構造的な制限の関係を調べるために、水素結合の角度について解析した。Fig. 2 は、水素結合の角度 $\text{OH}\dots\text{O}$ と CT 項の相関を示す。この結果は、水素結合に方向依存性があることを示す。水素結合の角度が 180° に近いほど CT 項は大きくなる。 $a\leftarrow dM$ タイプの水素結合の角度は $121.9 \sim 180.0^\circ$ と、直線的な水素結合になり、CT 項が大きくなる。また、水素結合の角度は、 $Ma\leftarrow d$ タイプでは $119.5 \sim 154.3^\circ$ 、 $Ma\leftarrow dM$ タイプでは、 $91.1 \sim 130.8^\circ$ となり、 180° から離れているため、CT 項も小さい。よって、CT 項の大きさは、水素結合の角度にも依存している。

【参考文献】

[1] 古川・石橋・岩田・松澤、第10回分子科学討論会、4P120、仙台(2017.9)

GRRM1.22の超並列実行における探索過程の解析

量子化学探索研究所

○渡邊啓正, 時子山宏明, 大野公一

Process Analysis of Massively Parallel Exploration of GRRM 1.22

○Hiromasa Watanabe, Hiroaki Tokoyama, Koichi Ohno

Institute for Quantum Chemical Exploration

【Abstract】 Global reaction route mapping (GRRM) of chemical structures (equilibrium structure EQ, transition structure TS) on the potential surface is now possible by ADDF method utilizing anharmonic downward distortion of potential. GRRM1.22 automatically explores EQ, TS, IRC and dissociation channels by repeating exploration of reaction path around EQ. The authors already implemented the NeoGRRM method in GRRM1.22 and adapted it for parallel execution between multiple nodes. For this time, GRRM calculation was performed on the BCNOS system using a computer cluster with 240 cores for the first time, and the exploration results and its process were analyzed. The performance is superior to MPI parallel execution of GRRM 17, and the details of the exploration process are reported.

【序】 ポテンシャルの非調和下方歪を利用する ADDF 法[1]により、ポテンシャル表面上の化学構造（平衡構造 EQ、遷移構造 TS）を自動探索（GRRM）することが可能となった。GRRM1.22 は EQ の周囲の反応経路の探索（1点周り探索）を繰り返して EQ, TS, IRC 及び解離経路を芋づる式に自動探索する。筆者らは既に GRRM1.22 に NeoGRRM 法[2,3]を実装して複数ノード間並列実行に対応させた[4,5]。今回、BCNOS 系に対し、初めて 240 コアクラスタ環境にて GRRM 計算を行い、探索結果と探索過程を解析した。GRRM17 の MPI 並列実行に比べて優位な性能が得られており、探索経過の詳細について報告する。

【方法】

GRRM1.22 GRRM1.22 は、EQ の周囲の反応経路の探索（1点周り探索）を繰り返して EQ, TS, IRC 及び解離経路を芋づる式に自動探索する。

NeoGRRM NeoGRRM は、GRRM プログラムを用いて1点周り探索を複数ノードで並列に行う。これには次の3点の対応が行われる。

- (1)各ノードで行う探索がノード間で重複しないよう全体の探索を合理的に管理する。
- (2)探索に要する計算時間と比べてノード間のデータ通信時間をできるだけ短縮する。
- (3)多数のノードで別々に探索した結果を統合する。

GRRM17 GRRM17 は、ADDF 計算・MC-AFIR 計算・SC-AFIR 計算[6]などにおいて、計算機間の通信に MPI を用いる並列分散計算に対応している。

【結果・考察】

BCNOS 系に対して、計算レベル B3LYP/6-31G* で ADDF 法を用いた自動探索に要した計算時間を Table 1 に示す。GRRM17 で CPU 16 コアを使用して 251.4 時間要していたのに対し、GRRM1.22 に NeoGRRM 法を適用した場合 240 コアを用いて 59.7 時間 (4.2 倍速) で完了した。なお、1点周り探索処理には、GRRM1.22・GRRM14・GRRM17 の間で、大きな性能差を生むような差異は含まれていない。使用コア数比の 15 倍に対し 4.2 倍速は、H₃CNO₃ 系の NeoGRRM の性能報告[4]でコア数比を大きく超えた結

果と比べると低い。Fig. 1 に示す、今回の BCNOS 系の自動探索実行中の 1 点周りジョブ数の推移から、これは、今回の計算時間全体に対して、探索の並列度が最大となっていた時間の占める割合が低く、1 点周り探索の対象の減少を反映してジョブ数が減衰したことが原因と考えられる。

Table 1. Calculation time of SHS/ADDF on BCNOS system with B3LYP/6-31G* level

プログラム/並列方式	使用コア数	計算時間	EQ 数	TS 数
GRRM17	16	251.4 時間 (10.5 日)	126	406
GRRM1.22/NeoGRRM	56	205.0 時間 (8.6 日)	121	438
GRRM17/MPI	240	87.4 時間 (3.6 日)	125	394
GRRM14/NeoGRRM	256	59.3 時間 (2.5 日)	117	400
GRRM1.22/NeoGRRM	240	59.7 時間 (2.5 日)	126	448

同じ 240 コア環境を用いて GRRM17/MPI 並列で実行した場合 87.4 時間を要した。見つかった EQ・TS の数は NeoGRRM 方式と比べ同程度以下であり、NeoGRRM 方式の方が効率よく自動探索を行えている。今回 NeoGRRM 方式では、計算開始時に乱数を用いて初期構造を多数生成し、それらそれぞれについての 1 点周り探索を一斉に開始した。これにより計算開始時から全ノードを活用した探索を実行でき、早い時点で、次に探索すべき構造をより多く得ることができる (Fig. 2 に示す両方式の EQ の累積発見数から、これを確認できる)。そして、それらの構造に対する 1 点周り探索を、その時点で CPU コアが空いているノードに即座に投入する。これら一連の無駄のない並列分散処理により、NeoGRRM 方式で効率よい探索が達成された。

【参考文献】

- [1]K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384(4-6), 277-282 (2004)。
- [2]大野 公一、量子化学探索の効率化と超並列化、第 15 回理論化学討論会 (仙台)、1P17 (2012)。
- [3]大野 公一、マルチノード対応 GRRM プログラムの開発、第 16 回理論化学討論会 (福岡)、1P05(2013)。
- [4]渡邊 啓正、大野 公一、大規模並列環境における NeoGRRM の反応経路自動探索の性能評価、第 19 回理論化学討論会 (東京)、2P43(2016)。
- [5]渡邊 啓正、時子山 宏明、大野 公一、GRRM1.22 マルチノード対応並列化、シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア 2017」(仙台)、2017。
- [6]S. Maeda *et al.*, "Implementation and performance of the artificial force induced reaction method in the GRRM17 program", *J. Comput. Chem.*, 39, 233-251 (2018)。

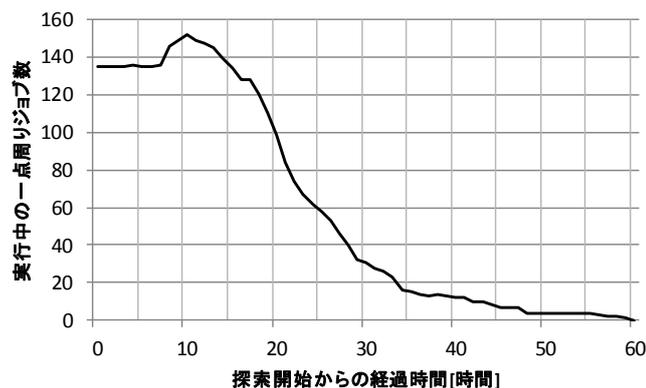


Fig. 1. Time series of the number of running FirstOnly ADDF jobs

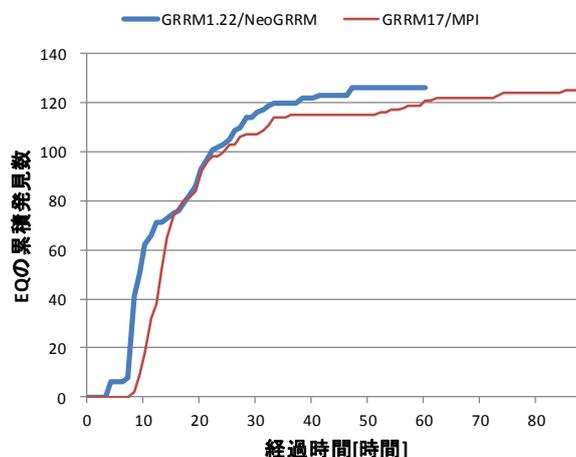


Fig. 2. Time series of the accumulated number of found EQs

Theoretical study on aryl isocyanides adsorbed on the metal surface

○Ben Wang¹, Min Gao^{2,3}, Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

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

² *Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*

³ *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan*

[Abstract]

The aim of this study is to clarify the detailed mechanism of the effect of different metal substrates and different substituent groups on the vibrational spectra, electronic structure and chemical bonding in the adsorbed molecules. Adsorption of aromatic molecules on metal surface has been modeled using plane-wave DFT. Vibrational frequencies are then calculated from finite differences of energy gradients. Using the natural bond orbital (NBO) theory, chemical bonding has also been analyzed. We demonstrated the capability of our approach with the benchmark computations on aryl isocyanide molecules with different para substituent groups adsorbed on Pt adatom, Pt₄ cluster and Pt(111) surface. Of the several selected geometries that have been compared to the databases, we found adatom and cluster provides a relatively poor chemical model for the metal system.

[Introduction]

In the field of molecular electronic devices, search for appropriate self-assembled monolayers (SAMs) with prominent transport properties is an indispensable step ^[1]. In order to find the favorable SAM which can be used as a part of molecular electronic devices, appropriate organic molecules and metal electrode surface should be considered. The biggest challenge is how one can describe the conducting behavior at the electrode interface. Both spectroscopic measurement and computational method have been employed to reach this target. For aryl isocyanide molecule, it is known that C≡N triple bond and π -conjugated benzene ring can lower the electron transport barrier, due to electron delocalization. Uosaki et al. concentrated on determining the vibrational properties of isocyanide self-assembled monolayer using sum frequency generation spectroscopy and tried to measure the transport behavior that occurs at the interface of aryl isocyanide molecules and gold, silver, platinum and palladium surfaces, respectively ^[2]. Although spectroscopic properties of the isocyanides-metal interface have been investigated experimentally, effect of substituent groups on vibrational spectra, electronic structure, and charge transfer mechanism in the adsorbed molecule have not been clarified yet.

[Methods]

All calculations were performed using plane-wave DFT implemented in the Vienna

ab-initio Simulation Package (VASP), version 5.4.4. The ion-electron interactions were described using projector-augmented wave (PAW) pseudopotential from the VASP database, and the electron-electron exchange and correlation energies were computed using the PBE density functionals. The plane wave cutoff energies have been set to 680 eV for optimization and 816 eV for SCF calculations. Spin polarization has been included into our calculations. In all cases, the Brillouin zone was sampled with a Γ -centered Monkhorst-Pack grid. Vibrational frequencies of aryl isocyanides on Pt(111) were calculated using the method of finite difference. Delocalization and occupancy have been quantified within the natural bond orbital (NBO) analysis which can provide the localized real space representations of bonding interactions and chemical insights into bonding and reactivity. Geometry and orbital visualizations were prepared using Chemcraft, GaussView, VESTA and P4VASP. **Figure 1** shows the computational model for aryl isocyanide molecule adsorbed on the Pt(111) surface.

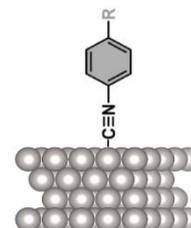


Figure 1. Computational model

[Results and Discussion]

At first, vibrational frequency for the C \equiv N stretching of the adsorbed aryl isocyanide molecules was calculated, and then substituent group effect on vibrational frequency at the interface was also investigated. In comparison to free molecule, only Pt₄ case gives the lower frequency than free molecule, and there are different trends for Pt adatom and Pt(111) surface.

Then, based on NBO analysis for aryl isocyanide molecules adsorbed on metal adatom and small clusters, we calculated the occupancy and orbital energy of lone pair, bonding and anti-bonding orbitals, and derived the relation between vibrational frequency shift and NBO occupancy. In the case of Pt adatom, trend of vibrational frequency of CN stretching is extremely consistent with bond order of CN bond.

Next, we applied NBO analysis to aryl isocyanide molecules with different para substituent groups adsorbed on Pt adatom, Pt₄ cluster and Pt(111) surfaces. The relation between bonding order of CN and Hammett constant which can quantitatively represent donating and back-donating ability of substituent groups. Difference of Pt adatom, Pt₄ cluster and Pt(111) surface has been found.

Finally, donation and back-donation between CN and Pt(111) surface *d*-states have been quantified by the occupancies of the corresponding NBOs, and these are the highlight parts of this study.

[References]

- [1] W. Y. Wang, T. Lee, and M. A. Reed, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 523-544 (2005);
- [2] M. Ito, H. Noguchi, K. Ikeda, and K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3156-3163 (2010)

本研究においては、電子非局在化ナノチューブの中でも比較的非局在性が弱いホウ素-窒素ナノチューブ (BNNT) に本手法を適用した。巨大系の電子状態や安定構造の高速探索が可能な局所 ELG 構造最適化(ELG-OPT)法を発展させ、着目領域を周囲より高い計算レベルで演算する多階層 ELG-OPT 法を開発し、解析すべき重要な相互作用領域の効率的計算に応用した。これにより周囲の電子状態の影響を取り込みつつ、重要部分の構造最適化計算が、効率よく高性能レベルで実行可能となる。

上記手法を組み合わせ、系の中央部相互作用領域以外については小さな基底関数による一点計算で効率化を図り、系を伸長する過程で注目部分の計算にさしかかると大きな基底関数による構造最適化へとグレードアップする T2C-HQM (高精度量子力学計算) -OPT/LQM (低精度量子力学計算) -ELG 法を構築した。本方法を BNNT の表面や内部の局所領域で起こる相互作用エネルギーの算出に適用し、ELG 法によるバンド構造[5]、不純物レベルが得られるように発展させた。

【結果・考察】 Fig. 2 に BNNT を両末端から中心部に向けて伸長し、その際、中心リングの構造パラメータのみ Active 領域の領域局在化分子軌道のみを含めて構造最適化し(HF/6-31G(d))、末端から中心に達するまでは、既に一方向 ELG-OPT 法で決めた構造での一点計算としている。まだテスト段階であるため、DNA の計算のように基底関数を変えるところまでは進展していないが、中心部局所最適化のみで、反応前後の相互作用エネルギーが得られることを示した。C[N]などの表記は、元が N 原子であった部分を C 原子に置き換えたことを意味している。相互作用エネルギーから反応後の安定化エネルギーを比べると、本計算条件下においては、これら 4 種の置換反応で生じやすいのは Si へではなく C への置換であることが示唆される。

Fig.3 には、BNNT 表面から、末端に Li 原子が付加しているエチレンがグラフト伸長している系のエネルギーバンド構造を、ELG 法による電子状態から抽出した軌道(MO)係数と合わせて示す。BNNT 本体由来のエネルギーバンドとドーパントレベル両方の情報が得られており、特に触媒反応における、電子状態レベルでのナノ表面反応解析に有効と期待できる。

【参考文献】

[1] A. Imamura, Y. Aoki, K. Maekawa, J. Chem. Phys., 95, 5419 (1991).
 [2] Y. Aoki, F. L. Gu, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 7640 (2012).
 [3] F. L. Gu, Y. Aoki, M. Springborg, B. Kirtman, SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ATOMS, MOLECULES, AND CLUSTERS, Springer International Publishing, XVI, 93, 2015.
 [4] Y. Orimoto, Y. Aoki, J. Chem. Phys., 145, 024107 (2016).
 [5] A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, Y. Aoki, J. Chem. Phys., 130, 194106 (2009).

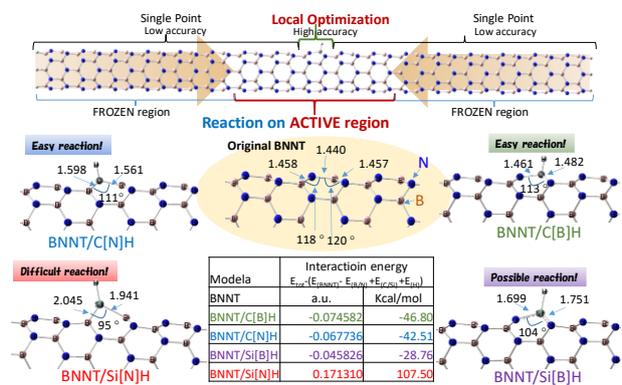


Fig. 2. Interaction energies of surface reactions by T2C-ELG method.

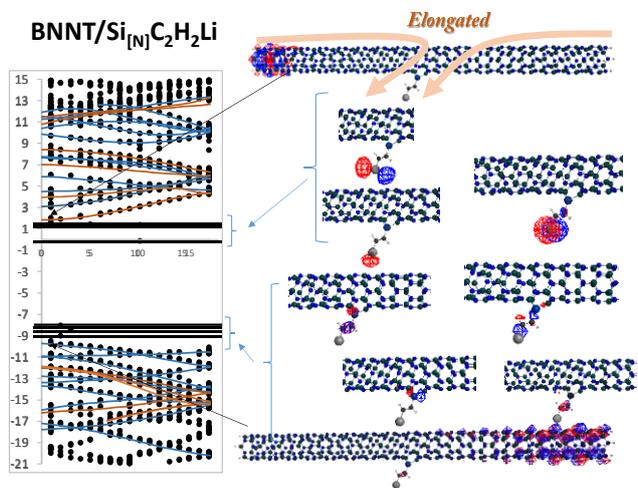


Fig. 3. Band structures and MOs of BNNT/Si[N]C₂H₂Li.

小分子の選択付加における陰イオン配位環境の役割 —ヘムから非ヘム活性中心まで

¹名工大院工, ²岐阜大地域科学

○和佐田 (筒井) 祐子¹, 和佐田裕昭², 矢野卓真¹, 猪股智彦¹, 小澤智宏¹, 増田秀樹¹

Selective binding of bioactive small molecules at negatively charged coordination environment –from heme to non-heme active sites

○Yuko Wasada-Tsutsui¹, Hiroaki Wasada², Takuma Yano¹, Tomohiko Inomata¹, Tomohiro Ozawa¹, Hideki Masuda¹

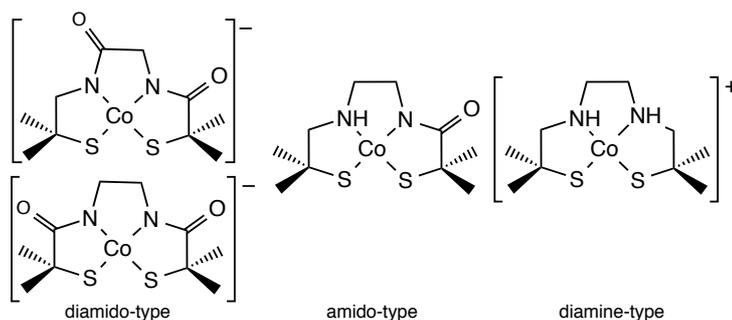
¹ Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Japan

² Faculty of Regional Studies, Gifu University, Japan

【Abstract】 We studied bindings of neutral small molecules L (L = CO, NO, O₂, H₂O, H₂S, and NH₃) to N₂S₂-type Co(III) complexes having different number of amido-type N atom ([Co(N₂S₂)]^(-0/+), Scheme 1) in order to investigate a role of negatively charged coordination environment on NO-selectivity, by DFT with OPBE functionals. The calculated binding energies show that an increase of negative charge on the N₂S₂ ligand excludes σ-donor ligand but favors the π-acceptor ligand with unpaired electrons less than two. The binding energy of the π-acceptor ligands increases in the order of NO, CO, and O₂, as in the case of porphyrin complexes. It is considered that the balance between σ-antibonding and π-bonding to the ligands that is controlled by the height of the π* orbitals on the small molecules maximizes the binding energy at NO.

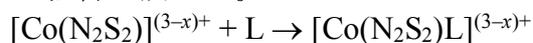
【はじめに】 N₂の窒素固定、O₂の酸化反応は生命活動にとって重要な反応として知られている。CO、CN⁻、NOを交えたこれらの14、15、16電子の小分子は興味深い生理活性を示し、生物はこれらの互いによく似た小分子を区別して利用している。ミオグロビンやヘモグロビンでは酸素の吸着が望ましいが、吸着性はNO、CO、O₂の順に減少する。タンパク質環境外のヘムでは、NOとCOの吸着性が著しく高くなることから、タンパク質環境で酸素吸着能力を高めている[1]。一方、アミドとチオールを配位座とするFe(III)またはCo(III)錯体として知られるニトリルヒドラターゼ(NHase)の活性中心に類似した錯体でも、NOが吸着し、CO、O₂が吸着しないことが実験的にわかっている[2]。似たようなNO、CO、O₂に対する吸着挙動が、異なった錯体で見られることは興味深い。これらの錯体の共通点は、吸着部位にキレートが形成する平面が広がり、負電荷を有するπ電子系が存在することである。

本研究では、NOの吸着性が負電荷を有するπ電子系で高くなる理由について、負電荷の変更が簡単なN₂S₂型Co(III)のNHaseモデル錯体を用いて明らかにする。



Scheme 1. The structures of N₂S₂-type Co(III) complexes.

【方法】 N₂S₂ 型 Co(III) の NHase モデル錯体は、スキーム 1 に示すように、アミドの個数を変更して、配位子の負電荷を-1 から+1 まで変更できる。これまでの-1 および 0 価錯体の結果[2]と比較しうる配位子ポルフィリン配位子と同じ電荷を有する+1 価についての反応(1)の反応エネルギーを計算して、負電荷の小分子結合の安定性に対する影響を調べた。



構造最適化および振動解析には、OPTX 交換汎関数と PBE 相関汎関数からなる OPBE を用いた。Co の基底関数に 6-311G を用い、4p 用の p 型基底関数として Wachters の基底関数を、その他の元素に 6-31G(d)を用いた。小分子、N、O および S に diffuse 関数を加えて 6-31+G(d)とした。配位に伴う電子状態を、電子密度および分子軌道について解析した。電子状態計算は、Gaussian 09 を用いて名古屋大学情報基盤センターの CX400 システムで行った。

【結果および考察】 NHase モデル錯体 1 および 2 に対する各種小分子 L の結合エネルギーを Fig. 1 示す。σ-donor 配位子は配位子電荷が正のときのみ結合しており、錯体の電荷が 0 または負になると、π-acceptor 配位子でも NO および CO のみが配位する。配位子の電荷が-2 のときに NO の吸着性が顕著に高いのは、Fe(II)ポルフィリンやヘムにおいても確認されており、配位子電荷の小分子吸着性への影響が示唆される。

NO の高い吸着性については、Scheme 2 に示した N₂S₂ 型 Co(III) 中間スピンと NO との軌道相互作用で説明される。NO では自身の不対電子が Co(III) の不対電子との結合相互作用で Δ+Δ π だけ安定化すると同時に、d_{2z} 軌道の電子が σ 反結合性相互作用して Δ σ* だけ不安定化する。CO では Δ σ* による不安定化は低スピン状態になることで解消されるが、不対電子の安定化がない。一方、O₂ では、二つの不対電子による安定化が期待されるものの Δ σ* も二倍になるうえ、不対電子のエネルギーが NO よりも 2.4 eV も低いことから Δ の幅が小さいと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Radón, *et al. J. Phys. Chem. A*, **112**, 11824-11832(2008). And references therein.
 [2] H. Wasada, *et al. 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, Pia-12* (2013).

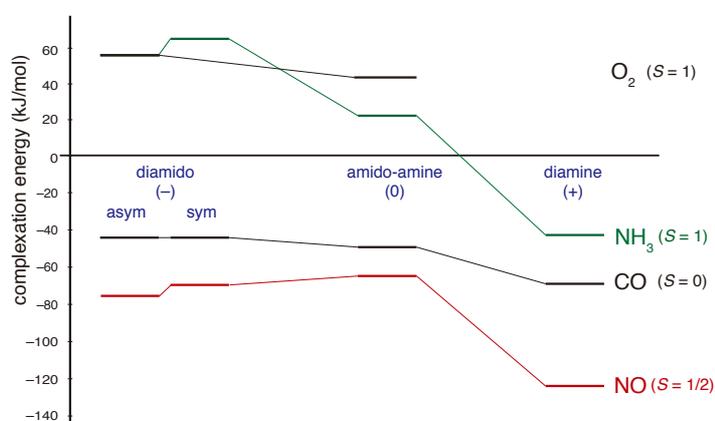
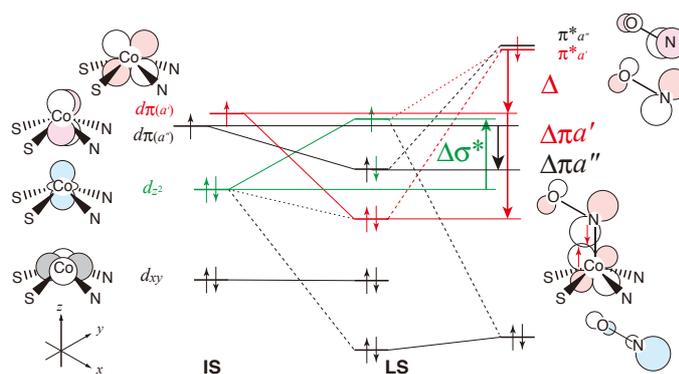


Fig. 1. The energy diagram of the reaction (1) for some small molecules binding to N₂S₂-type Co(III) complexes. The reaction energies of porphin-Fe(II) are -92.0, -47.7, and -31.8 kJ/mol for NO, CO, and O₂, respectively (OLYP/ANO-S).



Scheme 2. The orbital interaction between the N₂S₂-type Co(III) complex and NO. The σ-antibonding interaction is green-colored and the π-bonding interaction in a' and a'' symmetry is red- and black-colored, respectively.

硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた触媒的水素分解反応におけるアルキル基の効果に関するDFT計算

¹東邦大薬, ²星薬科大, ³東大院工
○坂田 健¹, 菊池 将馬², 結城 雅弘³, 中島 一成³, 西林 仁昭³

DFT Study of the Effects of Alkane Substituents at Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes for Catalytic Oxidation of Molecular Dihydrogen

○Ken Sakata¹, Syoma Kikuchi², Masahiro Yuki³, Kazunari Nakajima³,
Yoshiaki Nishibayashi³

¹ Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Japan

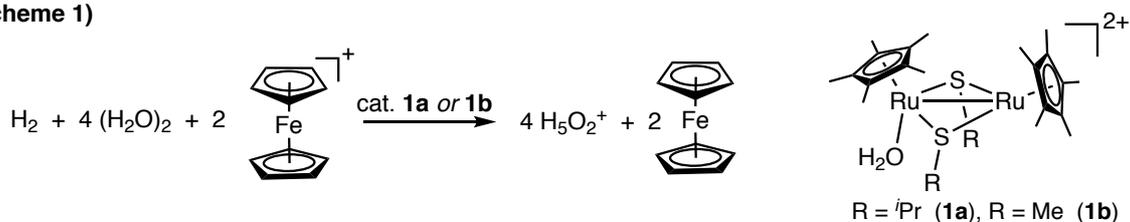
² Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hoshi University, Japan

³ School of Engineering, University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Thiolate-bridged diruthenium complexes bearing a triarylphosphine and pendent ethers on the thiolate ligand exhibit high catalytic activity for oxidation of molecular dihydrogen in protic solvents such as water and methanol under ambient reaction conditions. More recently, catalytic activity of dicationic thiolate-bridged diruthenium complexes bearing sterically bulky alkane substituents on the thiolate ligands [Cp*₂Ru(μ-SR)₂Ru(OH₂)Cp*]₂(OTf)₂ (Cp* = η⁵-C₅Me₅) has been examined for the use of more simple and convenient thiolate-bridged diruthenium complexes. In the present study, we performed B3LYP-D3//B3LYP level DFT calculations in order to clarify the effect of sterically bulky alkane substituent on the thiolate ligands in the diruthenium complex.

【序】 硫黄架橋二核ルテニウム錯体が水溶液中での水素分解反応に対して高い触媒活性を示すことが見いだされて以降 [1], より単純なアルカンチオール配位子を有する二核錯体についても検討がおこなわれ, アルキル基にエーテル構造を導入した錯体 [2] のみならず, エーテル基をもたないジカチオン錯体 **1** についても触媒活性を有することが明らかになった [3]. その際, メチル基を導入した錯体 **1b** は活性が低かったのに対し, イソプロピル基を挿入した錯体 **1a** は高い活性を示したことから, 本研究ではアルキル基による反応性の違いを引き起こす要因を明らかにすることを目的とし, 次のモデル反応系を用いた DFT 計算による検討をおこなった (**Scheme 1**).

(Scheme 1)



【計算方法】 B3LYP 汎関数を用いた DFT 計算により構造最適化ならびに振動解析をおこなった. Ru 原子には内殻電子を ECP で置き換えた SDD, 他の原子には 6-31G(d) 関数系をそれぞれ基底関数として用い, IEF-PCM 法により水の溶媒効果を考慮した.

得られた構造に対して、分散力補正を加えた B3LYP-D3 レベルの一点計算をおこないエネルギーを見積もった。

【結果・考察】 触媒サイクルに沿ったエネルギーダイアグラムを **Figure 1** に示す。反応は、錯体 **1a** あるいは **1b** に対応する **I** に水素分子が配位した (**I** → **TS(I-II)** → **II**) 後、溶媒とみなした水クラスターによる脱プロトン化 (**III** → **TS(III-IV)** → **IV**, **VII** → **TS(VII-VIII)** → **VIII**) と、フェロセニウムカチオンによる酸化 (**V** → **VI**, **IX** → **I**) を繰り返すことで進行すると考えられる。 **1a** と **1b** のダイアグラムを比較すると、2つの脱プロトン化における活性化エネルギーの差よりも、水素分子が配位する過程の活性化エネルギーの差 (3.1 kcal/mol) の方が大きいことがわかった。このことから、活性の違いは水素分子の配位の過程に因るものであることが示唆された。

錯体 **I** において、メチル基の場合には **Cp***配位子が横に寝ているため、水素分子が配位するにつれて **Cp***配位子は上側に変位する必要がある。一方、イソプロピル基の場合には立体的な反発のために **Cp***配位子が上側に立っており、水素分子が配位しても大きな構造的変位を伴わないことがわかった。水素分子の配位にともなう Ru-Ru 間距離の変化もイソプロピル基の方が小さいことを見いだした。

以上より、イソプロピル基のような嵩高い置換基の場合、**Cp***配位子との立体的な反発のために水素分子の配位がより有利であり、このために活性が高くなっていることが示唆された。

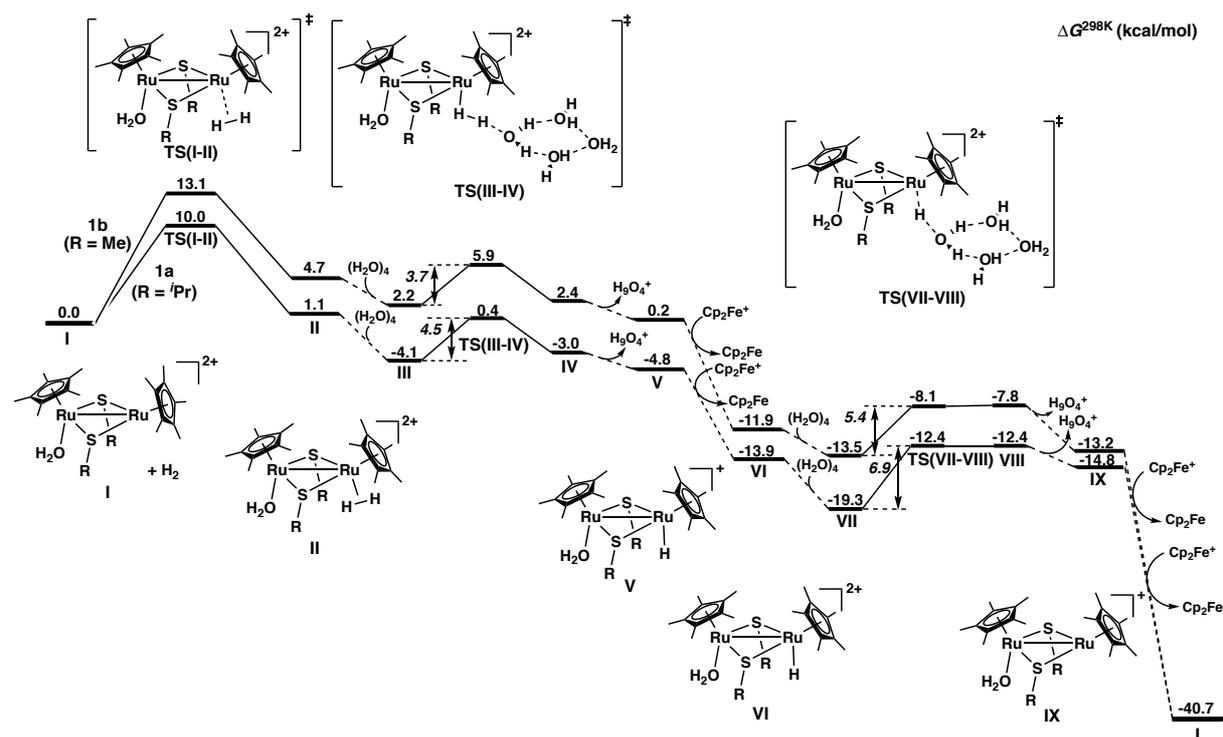


Fig. 1. ギブスエネルギーダイアグラム (kcal/mol)

【参考文献】

- [1] M. Yuki, K. Sakata, Y. Hirao, N. Nonoyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4173–4182 (2015).
- [2] M. Yuki, K. Sakata, S. Kikuchi, H. Kawai, T. Takahashi, M. Ando, K. Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi *Chem. Eur. J.* **23**, 1007–1012 (2017).
- [3] M. Yuki, K. Sakata, K. Nakajima, S. Kikuchi, H. Sekine, H. Kawai, Y. Nishibayashi *Organometallics* **36**, 4499–4506 (2017).

電気双極子モーメントの測定における有効電場と 分子内部の電子スピントルク

¹京大院工

○高橋俊貴¹, 瀬波大士¹

Effective electric field for measurement of electron electric dipole and spin torque in diatomic molecules

○Toshiki Takahashi¹, Masato Senami¹

¹ Department of Micro Engineering, Kyoto University, Japan

【Abstract】

The existence of a non-zero electric dipole moment (EDM) of the electron reveals a violation of the time reversal symmetry, so many experiments are trying to detect the electron EDM. Recently, heavy polar diatomic molecules, which have large internal electric fields, are selected for experiments to search for the electron EDM, where the precession motion of the electron spin is used for the detection. This motion depends on the internal effective electric field (E_{eff}). The improvements of the computational accuracy of E_{eff} for the EDM and the understanding of spin precession are important for the experimental determination of the upper bound of the EDM.

In this work, calculations of E_{eff} in YbF and ThO, which are representative ones for experiments of the electron EDM, are performed on the basis of the restricted active space configuration interaction approach by using four-component relativistic electronic structure calculations. We also discuss the effect of the difference of the bond length.

【序】

電子の電気双極子モーメント(EDM)は、そのスピンに付随し生まれる電荷分布の偏りを表すベクトル量である。ところで、素粒子論において CPT 定理により CP 対称性と T 対称性は等価である。小林・益川理論によって CP 対称性の破れは説明されており、K 中間子において実際に観測済みである。一方で T 対称性の破れを証明する現象はまだ観測されていない。そのため、時間反転対称性破れの直接的な証拠となる電子 EDM の探索実験が世界中で行われている。また、超対称性モデルなどの標準モデルに対する多くの拡張理論では、現在の実験精度で観測可能なほどの大きな値を持った電子 EDM の存在が予言されている。すなわち、電子 EDM の観測は標準モデルを超える新たな物理の探索の指標となる。

本研究では特に、分子を対象とした電子 EDM(eEDM)の観測実験に注目する。これらの実験では、eEDM と電場の相互作用エネルギーが観測される。eEDM の値 d_e を知るには、有効電場 E_{eff} を計算しなければならない。この計算には、相対論効果や電子相関を考慮する必要がある、その手法や条件の違いから研究グループによって結果に差異が出ている。

本研究では、そのような違いの内、分子の核間距離の変化に注目し、他の研究グループ同様、対象分子の有効電場を計算することに加え、場の理論に基づく局所的な電子の運動方程式に EDM 起因のスピントルクを加えることで得られる、EDM 存在下でのスピンドYNAMICS[1]の描像にも注目する。

【方法 (実験・理論)】

場の量子論における EDM 存在下での局所的な電子スピンの運動方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{s}_e(x) = \vec{t}_e(x) + \vec{\zeta}_e(x) + \vec{T}_{EDM}(x)$$

とかける[1]。ここで、それぞれの物理量は次のように定義される。

$$\begin{aligned} \hat{s}_e^i &= \hat{\psi}^\dagger \frac{\hbar}{2} \Sigma^i \hat{\psi}, \quad \hat{t}_e^i = -\varepsilon_{ijk} \frac{i\hbar c}{2} \left[\hat{\psi}^\dagger \gamma^0 \gamma^k \hat{D}_{ej} \hat{\psi} - (\hat{D}_{ej} \hat{\psi})^\dagger \gamma^0 \gamma^k \hat{\psi} \right], \\ \hat{\zeta}_e^i &= -\partial_i \hat{\phi}_5, \quad \hat{\phi}_5 = \frac{\hbar}{2Z_e e} \hat{j}_5^0, \quad \hat{T}_{EDM} = d_e \hat{\psi} \vec{\Sigma} \times \vec{E} \hat{\psi} + d_e i \hat{\psi} \gamma^0 \vec{\gamma} \times \vec{B} \hat{\psi} \end{aligned}$$

本要旨ではスピン角運動量密度 s_e を考察の対象とする。

計算対象は YbF 及び ThO とし、4 成分相対論的電子状態計算には DIRAC17[2]、スピン角運動量密度等の局所物理量には我々のグループが開発した QEDynamics[3]を用いる。

【結果・考察】

Fig.1 には YbF における有効電場の計算結果を示す。グラフの横軸には Yb と F の核間距離を表示し、縦軸に有効電場の値をプロットしている。なお、広く用いられる 2 種類の近似法を用いて計算した。有効電場の核間距離との依存性が見て取れる。Fig.2, 3 には核間距離 2.074Å 時の角運動量密度とそのスモール成分によるものをプロットしてあり、Fig.4,5 には核間距離 2.014Å 時とのそれぞれの物理量の差分を表示している。

Fig2,3 のようなスピン角運動量密度の左右非対称性は、同じ極性分子である HF⁺ には見られない[1]。また、Fig4,5 を見ると、核間距離の違いは、スピノルのスモール成分による角運動量密度変化に顕著に現われている。核間距離の違いによりスピン角運動量密度の非対称性が変化することは、実際に核間距離によって有効電場の値が変わることとも矛盾しない。

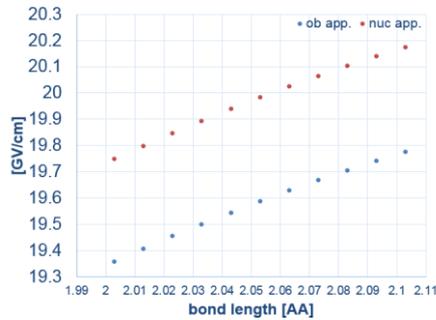


Fig. 1. E_{eff} in each bond for YbF

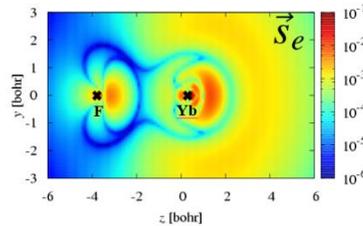


Fig. 2. \vec{s}_e (2.074[Å])

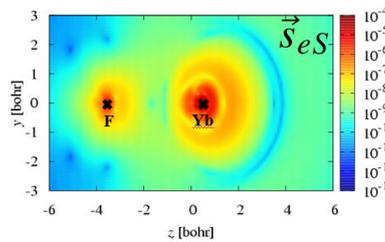


Fig. 3. \vec{s}_{eS} (2.074[Å])

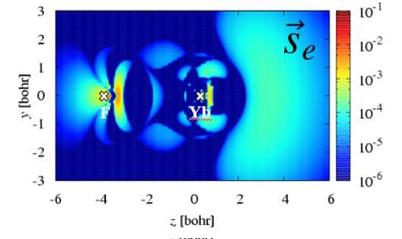


Fig. 4. The difference of \vec{s}_e between 2.074 and 2.014

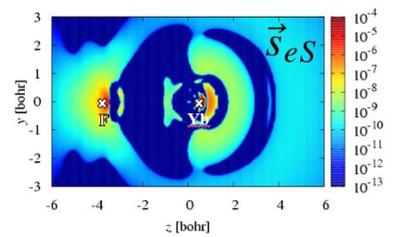


Fig. 5. The difference of \vec{s}_{eS} between 2.074 and 2.014

【参考文献】

- [1] M. Fukuda, K. Soga, M. Senami, and A. Tachibana, Phys. Rev. A 93, 012518(2016)
- [2] <http://www.diracprogram.org/doc/release-17/>
- [3] <https://github.com/mfukudaQED/QEDalpha>

4P116

Computational Analysis of the XANES Spectra of Vanadium Complexes: A TD-DFT Study

○Jun Yi, Naoki Nakatani, Masahiko Hada, Ken Tsutsumi, Kotohiro Nomura
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan

[Abstract]

The X-ray absorption near-edge structure (XANES) of vanadium complexes were observed strongly relative with symmetry, coordination number, oxidation state, and spin state of the vanadium center. We theoretically investigated the core excitation spectra of vanadium complexes based on the time-dependent density functional theory (TD-DFT) approach to interpret the vanadium K-edge features and to extract information of the electronic structure from the spectra. The calculated V K-edge spectra well reproduced the feature of the experimental spectra of various vanadium complexes. We concluded that the pre-edge peak mainly corresponds to 1s to 3d quadrupole transition in this vanadium complexes and the shoulder peak on the K-edge is greatly influenced by $p\pi^*$ of V-Cl bond.

[Introduction]

Since the 1950s, the Ziegler-type vanadium catalyst systems revealed excellent catalytic performance in olefin reaction, much of the research has focused on the development of high efficiency vanadium complex catalyst.[1] The reactivity of vanadium complexes is often correlated to the oxidation state and site symmetry of the catalyst, therefore, there has considerable interest to get insight into the electronic structure to interpret the reactivity. The XANES of transition metal spectroscopy is a direct method for investigating both the geometry and electronic structure of transition metal complexes [2] because the XANES is sensitive to either the electronic configuration of the target atom or the local geometry around it. Thus, the XANES can be interpreted by collecting fingerprints of the compounds in similar environments.

Recently, Nomura and co-workers have explored the active species of the vanadium complex catalyst in ethylene dimerization by the combination of vanadium nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum and vanadium K-edge X-ray absorption spectrum.[3,4] The common features can be identified by comparing the fingerprints of sample compound and reference. However, the extraction of more detailed information of the electronic properties and coordination structure is still very difficult only with experimental spectra. In order to interpret the vanadium K-edge features and to extract the detailed information of the electronic structure from XANES spectrum, we theoretically investigated the core excitation spectra of vanadium complexes based on the TD-DFT approach.

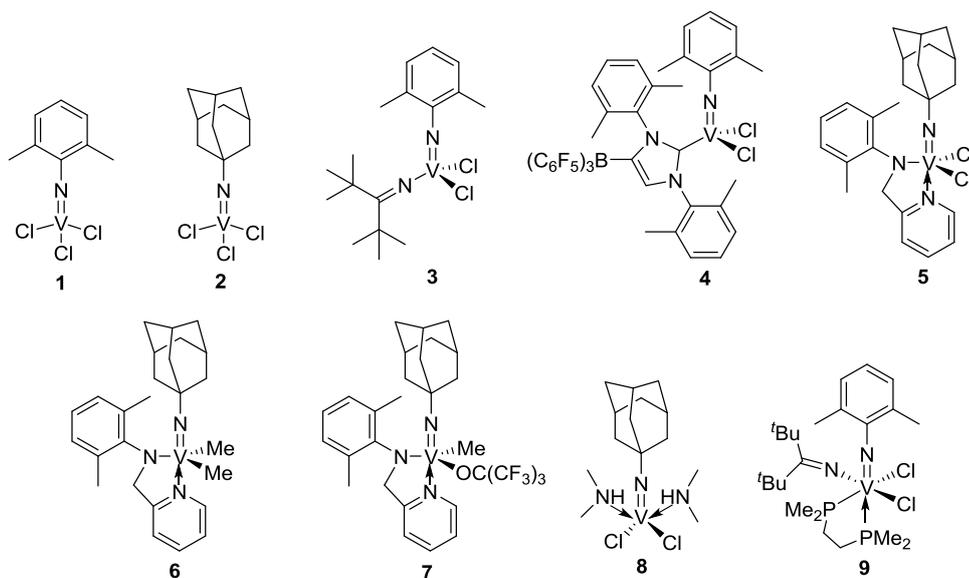
[Methods]

All calculations presented in this work were performed by Gaussian 09 program. Both the geometry optimization and related excitation energy calculation were computed by density function theory (DFT) method. Since the long-range correction is often important in excited state calculations, we have compared the following three functionals: LC-BLYP, CAM-B3LYP and ω -B97XD. Because the ω -B97XD results give the best agreement with the experimental spectra, we employed the ω -B97XD functional, hereafter. For the basis set, we used cc-pVTZ for the vanadium atom and cc-pVDZ for the other atoms. Moreover, the solvation and relativistic effect were considered by polarizable continuum model (PCM) and the second-order Douglas-Kroll-Hess (DKH2) method, respectively.

[Results and Discussion]

We examined 9 kinds of vanadium complexes: 4-coordinate tetrahedral complexes (**1-4**), 5-coordinate trigonal bipyramid complexes (**5-7**), 5-coordinate distorted square pyramid complex **8**, and 6-coordinate octahedral complex **9**. As shown in Chart 1.

Chart 1. The structure of vanadium complexes.



The calculated spectra well reproduce the features of the experimental vanadium *K*-edge spectra for all the complexes. Fig. 1 shows the calculated XANES spectra of complexes **5**, **6**, and **7**. The complexes **6** and **7** are model complexes for the catalytically active species. The peak intensity in the pre-edge area were calculated to be in the order **6** > **7** > **5**, which are well consistent with those from the experimental spectra. The 1s to 3d-4p mixing dipole transition and 1s to 3d quadrupole transition are expected to contribute to the pre-edge features. Since the shorter metal-ligand bond enhances the 3d-4p mixing, the shorter lengths of the V-C and the V-O bonds than the V-Cl bond explain the stronger peak intensity of complexes **6** and **7** than complex **5**. On the other hand, the 1s to 3d quadrupole transition decreased by the electron-withdrawing ligand of $-\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, thus the peak intensity in complex **7** weaker than complex **6**. The shoulder peak was experimentally observed only for complexes bearing a V-Cl bond, such as complex **5**. Moreover, the calculated results illustrated that the intensity of the shoulder peak for complexes **1** and **2** which contain three V-Cl bond are obviously stronger than the complexes **3**, **4**, **5**, **8** and **9** which have two V-Cl bond. This is because the shoulder peak mainly consists of dipole-allowed 1s to $4p\pi^*$ transition of the V-Cl bond.

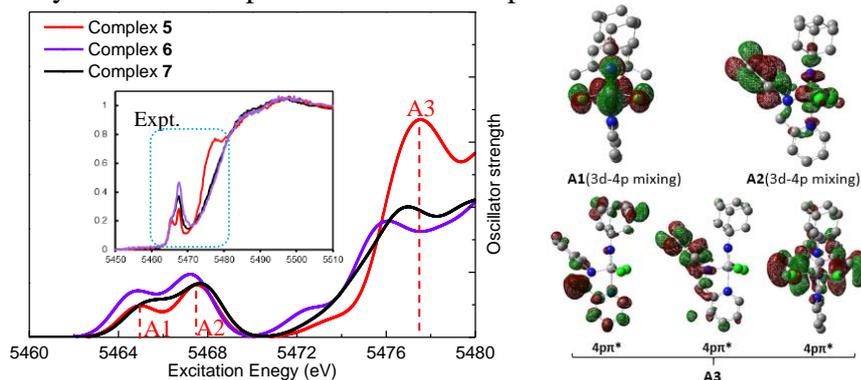


Fig. 1. The calculated vanadium *K*-edge spectra of complexes **5**, **6**, and **7**. Important molecular orbitals of complex **5** which contributes to the XANES spectra were also shown in the right panel.

[References]

- [1] K. Nomura *et al. Chem. Rev.* **111**, 2342(2011).
- [2] C. H. M. van Oversteeg *et al. Chem. Soc. Rev.* **46**, 102(2017).
- [3] K. Nomura *et al. Organometallics* **36**, 530 (2017).
- [4] K. Nomura *et al. J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061014 (2018).

位相空間表示に基づいたガウス基底波束動力学法の 多次元トンネルダイナミクスおよび電子ダイナミクスへの適用

東北大院理

○鈴木和磨, 荒井雄太, 菅野学, 河野裕彦

Application of the wavepacket expansion in the phase space representation to multidimensional tunneling and electron dynamics

○Kazuma Suzuki, Yuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 We present a time-evolution method for quantum dynamics in which the wavefunction is expanded in terms of Gaussians placed at von Neumann unit cells in the phase space, with a threshold parameter ε to determine the expansion accuracy. The wavepacket propagation is obtained by solving the equations of motion for expansion coefficients only. Re-expansion is made when the change in wavefunction exceeds another threshold parameter δ ($> \varepsilon$). Gaussians necessary for representing the wavefunction are automatically selected merely by adding new Gaussians to or subtracting Gaussians from the basis set. From the application to model tunneling systems in one to three dimensions, the present Gaussian expansion approach is able to accurately evaluate the tunneling time and tunneling direction in multidimensional systems. We further extend the presented method to electron dynamics and apply it to a hydrogen atom irradiated by an intense laser pulse.

【序】 量子ダイナミクスを理論的に調べるためには、時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) を解いて波束の時間発展を追う必要がある。多次元系の場合、TDSE を厳密に解くのは難しいため近似解法が必要になる。TDSE の近似解法の 1 つに、ガウス基底 $g_j(q)$ で波束を展開する手法[1~3]がある。

$$g_j(q) = \exp[-\alpha_j(q - q_j)^2 + ip_j(q - q_j)/\hbar] \quad (1)$$

ガウス基底を用いれば時間発展に必要な種々の積分は基底近傍のポテンシャルの情報のみから解析的に求められ、局所的な情報から時間発展を追う on-the-fly 動力学計算に適している。

本研究では、位相空間を等間隔のセルに分割した von Neumann 格子[4]上にガウス基底を配置し、波束の伝搬方向を自動的に予測して基底の組を選んでいく波動関数展開法を開発した[5]。本手法を 1~3 次元のモデル系に適用して、トンネル効果に対する有効性を明らかにした。また、本手法を拡張してクーロン系の電子ダイナミクスに適した基底配置を開発し、水素原子の光誘起電子ダイナミクスに適用した。

【理論】 波動関数 Ψ を時間に依存しないガウス基底 $\{g_j(\mathbf{Q})\}$ で展開する。

$$\Psi(\mathbf{Q}, t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) g_j(\mathbf{Q}) \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{Q} は位置座標の集まり、 $\{A_j(t)\}$ は展開係数である。この波動関数に Dirac-Frenkel 変分原理を適用すると展開係数ベクトル $\mathbf{A}(t)$ の運動方程式が得られる。

$$i\hbar \dot{\mathbf{A}}(t) = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{A}(t) \quad (3)$$

\mathbf{S} はガウス基底間の重なり積分行列、 \mathbf{H} はハミルトニアン行列である。まず、von Neumann 格子の中心($\mathbf{Q}_j, \mathbf{P}_j$)に並べたガウス基底の \mathbf{P}_j はすべて Ψ の運動量期待値 \mathbf{P}_0 に等しいとする。基底の幅を決める指数 α_j は、基底の運動エネルギー期待値が波束のそれより大きくなるように選ぶ。格子間隔を適切に決めることで、隣接する基底同士の重なりを調整する。基底として選ぶ $g_j(\mathbf{Q})$ の条件は、その中心位置 \mathbf{Q}_j での確率分布 $|\Psi(\mathbf{Q}_j, 0)|^2$ が小さな閾値 ε を越えることである。これらの条件を満たす基底で初期波動関数 $\Psi(\mathbf{Q}, 0)$ を展開する。非直交基底に対する展開係数 $\mathbf{A}(0)$ は次式で与えられる。

$$A_j = \sum_{k=1}^N (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_k | \Psi \rangle \quad (4)$$

(3)式を解いて $\mathbf{A}(t)$ を求め、波動関数の時間変化を追う。基底が張る領域外に波束が伝搬し、領域端にある基底の中心位置における確率分布 $|\Psi|^2$ が設定した小さな値 $\delta (> \varepsilon)$ を越えると、同じ手順で新しい基底の組 $\{g_j\}$ と $\mathbf{A}(t)$ を選び直して再び時間発展を追う。

【結果・考察】 本手法を 1 次元系に適用し、精度良くそのトンネル効果を記述できることを確認した。次に、Fig.1(a)のように 4 つの井戸を持つ 2 次元ポテンシャルに適用した。

$$V(q_x, q_y) = \frac{U}{d^4} \left\{ (q_x^2 - d^2)^2 + (q_y^2 - d^2)^2 - G(q_x q_y - d^2) \right\} \quad (5)$$

障壁の高さ U は $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ 、井戸間の距離 d は $d = 1 a_0$ 、プロトン間のカップリングパラメータ G は $G = 5 \times 10^{-4} a_0^2$ とした。第 3 項により、井戸 B と C が A、D より 2.4 cm^{-1} だけ高い。初期波束 $\Psi(t=0)$ は井戸 A に局在したガウス関数 ($\alpha_x = \alpha_y = 5.8 a_0^{-2}$, 中心位置 $q_x = q_y = -0.96 a_0$, 中心運動量 $p_x = p_y = 0$) とした。

$|\Psi(t)|^2$ と展開に用いた基底 $\{g_j\}$ の中心位置 (q_{xj}, q_{yj}) を Fig.1 に示す。基底の幅は $\alpha_x = \alpha_y = 5.8 a_0^{-2}$ であり、中心運動量 (p_{xj}, p_{yj}) はすべて 0 である。この波束の運動に応じて展開に要する基底が自動的に選択され、4.5 ps の時点で使われている基底の数は最大数 358 個に達した。A にあった波束は 4 つの井戸に分岐し、49 ps の時点で再び A の井戸に再帰し、実空間グリッド法(TDSE の厳密解)による動きと一致した。本手法を使えば多次元でもトンネルの進行方向に応じてガウス基底が自動選択され、波束の時間発展を効率よく記述できる。

3 次元の系に適用した結果やクーロン系に拡張した結果の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975); [2] S. I. Sawada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **83**, 3009 (1985); [3] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013); [4] A. Shimshovitz and D. J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070402 (2012). [5] Y. Arai, K. Suzuki, M. Kanno and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* in press.

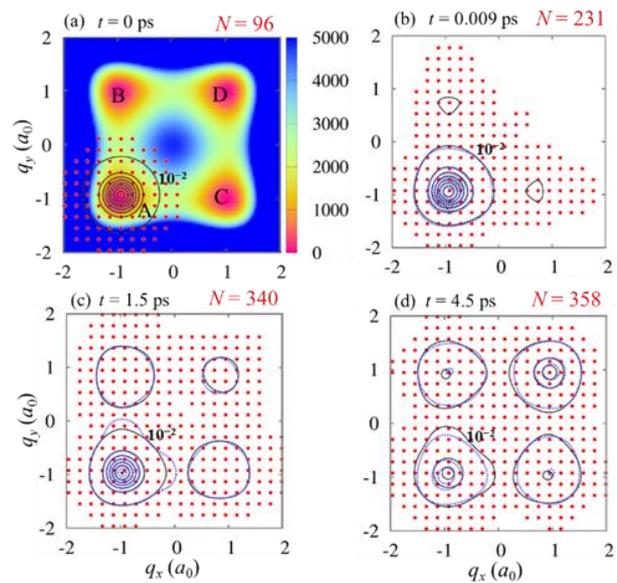


Fig. 1. Wavepacket propagation (solid line: our method, dotted line: real-space grid method), the number of Gaussians used for expansion, N , and their center positions (q_{xj}, q_{yj}) .

二光子過程を含む同位体選択的振動回転励起の量子制御

¹量研機構, ²原子力機構
○黒崎 譲¹, 横山 啓一²

Quantum control of isotope-selective rovibrational excitations including two-photon processes

○Yuzuru Kurosaki¹, Keiichi Yokoyama²

¹ *Quantum Beam Science Research Directorate, Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Japan*

² *Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan*

【Abstract】 We investigate laser-controlled mechanisms of isotope-selective rovibrational excitations for diatomic molecules in relatively strong electric fields on the basis of the Hamiltonian including both the one-photon and two-photon field-molecule interaction terms. Optimal control theory (OCT) calculations are carried out for the fifty-fifty mixture of diatomic isotopologues, ⁷Li³⁷Cl and ⁷Li³⁵Cl, and the electric fields that best realize isotope-selective excitations are obtained. Three isotope-selective controls, i.e., pure vibrational, pure rotational, and vibrational-rotational excitations, are considered and two total times (T 's), 1280000 and 2560000 a.u. (31.0, and 61.9 ps), are chosen for all the three excitations. We thus obtain optimal fields that can successfully realize the isotope-selective rovibrational excitations in relatively strong electric fields; the final yields for the three excitations are calculated to be 0.6 – 0.8 for $T = 1280000$ a.u. and 0.8 – 0.9 for $T = 2560000$ a.u.

【序】 本研究では、比較的強い電場による同位体選択的振動回転励起の量子制御について考察する。ここでは二種の同位体分子 (⁷Li³⁷Cl と ⁷Li³⁵Cl) の 1:1 混合気体を考え、一方の同位体分子のみの振動回転状態を選択的に励起するレーザーパルスを最適制御理論により求める。以前我々[1]は同じ系の量子最適制御計算を行い、高効率でターゲット状態への遷移を実現する最適電場を見出した。しかしながら、相互作用ハミルトニアンとして一光子過程しか考慮していなかった。本計算では同じ系について、一光子、二光子過程をともに考慮し量子最適制御計算を行う。初期状態は両同位体分子の振動回転の基底状態($v=0, J=0$)とする。ターゲット状態については、振動励起では ⁷Li³⁷Cl ($v=1, J=0$) ; ⁷Li³⁵Cl ($v=0, J=0$)、回転励起では ⁷Li³⁷Cl ($v=0, J=2$) ; ⁷Li³⁵Cl ($v=0, J=0$)、振動回転励起では ⁷Li³⁷Cl ($v=1, J=2$) ; ⁷Li³⁵Cl ($v=0, J=0$)とする。パルスの全時間(T)は 1280000, 2560000 a.u. (31, 61.9 ps)に設定する。

【方法 (理論)】 本計算では最適制御理論(Optimal Control Theory, OCT)[2]に基づき、以下の汎関数 J を最大にする電場を求める :

$$J = \sum_A p_A \langle \psi_A(T) | O_A | \psi_A(T) \rangle - \alpha \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - 2 \sum_A p_A \operatorname{Re} \left[\int_0^T dt \left\langle \chi_A(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} + iH^A(R, \theta, \varepsilon(t)) \right| \psi_A(t) \right\rangle \right] \quad (1)$$

右辺第一項は波動関数 $\psi_A(t)$ のターゲット状態 Φ_A への遷移確率の和を表し ($O_A = |\Phi_A$

$\langle \Phi_A |$), p_A は同位体 A の存在確率である。第二項は電場 $\epsilon(t)$ のフルエンスに対するペナルティ項で、 α は正の数である。第三項は $\psi_A(t)$ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件に起因する項で、 $\chi_A(t)$ は Lagrange 未定乗数である。 H^A は同位体 A の Hamiltonian で電場との相互作用部分には一光子および二光子過程を含む。ここでは $\psi_A(t)$, $\chi_A(t)$, $\epsilon(t)$ それぞれに関して $\delta J = 0$ の条件より得られる方程式を J 値が収束するまで繰り返し解き、最適電場を得る。本計算では核波動関数を動径・角度部分に変数分離し、二次元の時間依存 Schrödinger 方程式をグリッド法で数値的に解く。動径方向のグリッド数を 32、角度方向のそれを 20 とする。計算に必要なポテンシャル、双極子モーメント、分極率は過去に MRSDCI 法により得られた値[3]を用いる。

【結果・考察】 Table 1 に OCT 計算の結果をまとめる。yield は式(1)第一項の値で、最適電場によるターゲット状態への遷移確率である。まず振動励起については、 $T = 1280000$ a.u. のとき yield は 0.781 となったが、 $T = 2560000$ a.u. では 0.930 と増加した。最適電場のスペクトル解析から、 $T = 1280000$ a.u. のとき二光子吸収が主な制御機構であるが、ラマン過程や一光子過程の寄与もあることがわかった。一方 $T = 2560000$ a.u. のときはラマン過程の寄与は非常に小さい。回転励起については、 $T = 1280000$ a.u., 2560000 a.u. のときの yield はそれぞれ 0.673, 0.925 となった。制御機構は両方の T で二光子吸収が主であり、ラマン過程や一光子過程の寄与はほとんどないことがわかった。振動回転励起については、 $T = 1280000$ a.u., 2560000 a.u. のときの yield はそれぞれ 0.603, 0.823 となり、振動励起、回転励起のそれより小さい。制御機構は両方の T で二光子吸収が主で一光子過程の寄与もわずかにあるが、ラマン過程はほとんど寄与しないことがわかった。

Table 1. Yields and properties of the resultant optimal electric fields

T / a.u.	α	ω_l / a.u. ^a	ω_h / a.u. ^b	Max. field amp. / a.u.	Fluence / a.u.	Yield
Vibrational excitation: ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$) \rightarrow ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 1, J = 0$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$)						
1280000	0.75	0.001	0.05	7.784×10^{-3}	13.546	0.781
2560000	10.0	0.001	0.05	3.123×10^{-3}	4.420	0.930
Rotational excitation: ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$) \rightarrow ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 2$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$)						
1280000	0.5	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-3}	5.067×10^{-3}	6.004	0.673
2560000	0.1	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-3}	5.026×10^{-3}	12.004	0.925
Vibrational-rotational excitation: ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$) \rightarrow ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ ($\nu = 1, J = 2$); ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ ($\nu = 0, J = 0$)						
1280000	1.0	7.5×10^{-4}	1.0	2.649×10^{-3}	1.559	0.603
2560000	50.0	7.5×10^{-4}	1.0	3.645×10^{-3}	5.663	0.823

^aLower cutoff frequency. ^bHigher cutoff frequency

【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki and K. Yokoyama, Chem. Phys. **493**, 183 (2017).
 [2] S. Shi and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **92** (1990) 364.
 [3] Y. Kurosaki and K. Yokoyama, J. Chem. Phys. **137**, 064305 (2012).

炭素結晶の構造の特徴とバンドギャップの相関

¹北大院総化, ²北大院理

○高木牧人¹, 前田理²

Correlation between structure features and band gap of carbon crystal structures

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda²

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

² Graduate School of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Properties of materials depend not only on their composition but also on their crystal structure. In material development, a database of crystal structures and their properties, if available, would be very useful. Structures are always required before computing their properties, and hence, crystal structure prediction would be the first step to build such a database. For this purpose, we have developed a method to perform the global search for low-lying crystal structures from first principles^[1], by combining the artificial force induced reaction (AFIR) method^[2] and the periodic boundary conditions (PBCs). In this study, we performed an exhaustive search for carbon crystal structures by the PBC/AFIR method. Based on these data, correlation between structure features and band gap of carbon crystal were discussed. Our method generated more than 10000 crystal structures and band gap data for them. These data also include reported structures such as graphite, diamond, *M*-carbon, Cco-C₈ (*Z*-carbon). By analyzing these data, the correlation between the ratio of the number of *sp*³ carbon to the number of *sp*² carbon (*sp*³/*sp*² ratio) and band gap was discussed.

【序論】

材料の性質はその組成だけではなく、その結晶構造にも依存する。そのため、最安定な結晶構造だけでなく、準安定な結晶構造が重要な性質を持つこともある。効率的な材料開発のためには実験データだけではなく、理論計算によるデータに対しても、総合的に解析していくことが求められている。この際、いかに多くのデータを用意するかが重要であるが、結晶構造から物性は計算できるため、結晶構造予測が重要な課題である。理論計算による結晶構造予測はポテンシャルエネルギー曲面上の極小点を探索することに対応するが、その数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。

一方で、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(AFIR法)^[2]は、効率的な反応経路と構造探索が可能な手法でありこれまでは分子系に適用されてきた。近年、我々はAFIR法を周期系へと拡張することで効率的な結晶構造探索を実現した(PBC/AFIR法)^[1]。

また、炭素はダイヤモンドやグラファイト、フラーレンなどの多形を取ることが知られているが、近年は理論計算から *M*-carbon や Cco-C₈ (*Z*-carbon)など様々な結晶構造が予測されている。現在、炭素結晶の構造データベース SACADA^[3]には500種類以上の多形が登録されている。

本研究ではPBC/AFIR法を用いて単位格子中に炭素原子が1-16原子含まれている系(C₁-C₁₆/unit-cell)を対象に結晶構造探索を行ない、構造とバンドギャップのデータを得た。これらのデータを解析し、構造の特徴とバンドギャップの相関を議論した。

【計算手法】

AFIR 法による構造探索では、ある構造のフラグメントペアを押し付ける(または引き離す)ことによって構造変化を誘起する。この操作を別のフラグメントペアや、得られた構造に対して繰り返し行うことで、入力構造から出発して様々な安定構造を効率的に探索できる。結晶構造探索では、原子や分子間だけではなく格子ベクトル間や格子ベクトルと原点の間にも AFIR 法を適用することで、単位格子の変形も考慮した探索を行った。また、探索の終了条件は「 $10f$ 本の経路を探索した際に安定な $3f$ 個の構造が更新されなければ探索を終了する。」とした。ここで f は系の自由度である。

反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用いた。エネルギーとエネルギー勾配の計算、バンドギャップの計算には DFTB+プログラムを用いた。探索の際の k 点サンプリングは $4 \times 4 \times 4$ とし、電子温度は 100 K とした。バンドギャップを計算する際の k 点サンプリングは $30 \times 30 \times 30$ とした。

【結果・考察】

PBC/AFIR 法による結晶構造探索の結果 10000 種類以上の構造とバンドギャップのデータが得られた。得られた構造の中にはグラファイトやダイヤモンド、*M*-carbon, Cco-C₈ (*Z*-carbon) など先行研究で報告されている構造も含まれている。得られた構造のエネルギー分布を Fig.1 に示す。単位格子中の原子数が増えると記述できる空間が広くなり、構造数は増える。また、系が大きくなると低エネルギーの構造の分布が大きくなる。例えば C₈/unit-cell では 963 構造得られているのに対し、C₁₆/unit-cell では 5519 構造が得られている。一方で、C₈/unit-cell よりも C₁₆/unit-cell の方がエネルギーの低い構造の分布が多く、C₈ で記述できないエネルギーの低い構造を効率的に探索できている。

得られた結晶構造の解析として、 sp^3 炭素の個数と sp^2 炭素の個数の比(sp^3/sp^2 ratio)を横軸に、密度を縦軸にプロットした。この際に構造のエネルギーで重みを付けたガウス関数でデータに幅をつけた(Fig.2)。 sp^3/sp^2 ratio が小さい領域では密度が小さく、 sp^3/sp^2 ratio の増加に伴い密度は大きくなっていく傾向が得られた。

同様に sp^3/sp^2 ratio とバンドギャップにも相関関係があることが明らかになった。詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, and Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [3] Samara Carbon Allotrope Database (SACADA) <http://sacada.sctms.ru>

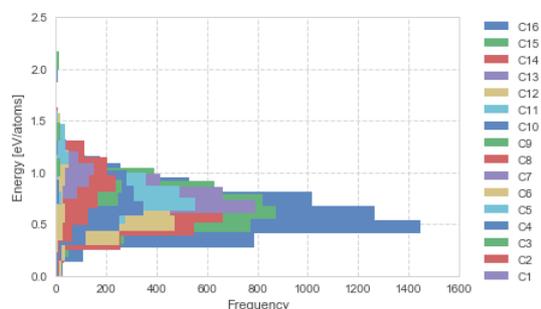


Fig. 1. Energy distribution of the obtained structures. The color corresponds to the composition (/unit-cell).

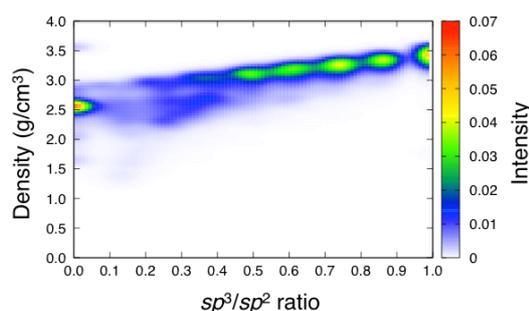


Fig. 2. sp^3/sp^2 ratio versus density for the obtained structures.

4P120

Transient Absorption Spectroscopy of Butadiene by Time-Dependent Configuration Interaction Method

○Wenhong YANG,^{1,2} Erik LÖTSTEDT,¹ Kaoru YAMANOUCHI¹

¹ *Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo, Japan*

² *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China*

Abstract

We perform time-dependent configuration-interaction single-excitation (TDCIS) calculations to investigate the responses of the π -electron wave functions of 1,3-butadiene to an intense near-IR laser pulse (26 fs, 800 nm, 10^{13} W/cm²) by simulating the transient absorption induced by an ultrashort vacuum ultraviolet (VUV) light pulse (2.4 fs, 180 nm, 10^{11} W/cm²).

Introduction

Ultrafast molecular dynamics in intense laser fields has been one of the most attractive research subjects in recent years. By the technique of the attosecond transient absorption spectroscopy, in which molecular systems interacting with a femtosecond near-infrared (IR) laser are probed by a sub-femtosecond extreme ultraviolet (XUV) pulse at different time delays [1], we can investigate the dynamical motion of electrons in the ultrashort time scale. In the present study, we investigate the responses of the π -electron wave functions of 1,3-butadiene, a fundamental π -conjugated system whose π electron distribution is delocalized along the carbon chain skeleton [2], to an intense near-IR laser field by the time-dependent configuration interaction (TDCI) method [3]. We demonstrate that the transient absorption of an ultrashort vacuum ultraviolet (VUV) light pulse can reveal how the electronic states respond to the intense near-IR laser pulse.

Computational Methodology

In order to solve the time-dependent Schrödinger equation by the TDCI method, a time-dependent electronic wave function is expressed as

$$\Psi(t) = \sum_{n=1}^N C_n(t) \phi_n, \quad (1)$$

where $C_n(t)$ is a time-dependent CI coefficient of the n -th state, and ϕ_n is an electronic eigenstate of the molecular Hamiltonian. In the calculation, the total number N of the electronic states is set to be $N = 8$, that is, the electronic ground state and seven electronically excited states are included. The energies of the eight electronic states and the transition dipole moments among them are calculated by the configuration interaction singles method [4] using GAMESS. The polarization directions of the VUV and near IR laser fields are set to be parallel to the molecular a axis. The delay-dependent response function, describing a response of the system to the near IR pulse modulated by the VUV pulse, is given as

$$\tilde{S}(\omega, \tau) = 2 \operatorname{Im}[\tilde{d}(\omega, \tau) \tilde{\epsilon}^*(\omega, \tau)] \quad (\omega > 0), \quad (2)$$

where $\tilde{d}(\omega, \tau)$ is the Fourier transform of the time-dependent dipole moment, and $\tilde{\varepsilon}(\omega, \tau)$ is the Fourier transform of the two-color electric fields composed of the near IR and VUV pulses.

Results and Discussion

We obtain the temporal variations of the populations in the first, third and fourth electronically excited states of 1,3-butadiene in the presence of an ultrashort near-IR intense laser field (26 fs, 800 nm, 10^{14} W/cm²) by solving the time-dependent Schrödinger equation using a computer code we have developed. The results shown in Fig. 1 show that the population in the ground state is transferred mainly to the first excited state through the π - π^* transition from the HOMO to the LUMO, and only slightly to the third and fourth excited states. In order to probe the time-dependent population transfer processes to these three electronically excited states through the interaction with the near-IR laser pulse, we introduce a VUV light pulse (2.4 fs, 180 nm, 10^{11} W/cm²) at different time delays with respect to the near-IR laser pulse (26 fs, 800 nm, 10^{13} W/cm²), and calculate the transient absorption induced by the VUV light pulse. The resultant transient absorption spectrum is shown in Fig. 2 as a function of the time delay. The negative and positive time delays mean respectively that the VUV light pulse arrives before and after the near-IR laser pulse. As shown in Fig. 2, the absorption profiles appearing at around 7 eV corresponds to one-photon absorption of the VUV light pulse from the ground state to the first electronically excited state. It is shown that the formation of the light-dressed states of 1,3-butadiene by the interaction with the intense near-IR laser pulse appears as the complex profile in the transient absorption spectrum, which varies in a characteristic manner in the delay time range where the near-IR and VUV light pulses overlap.

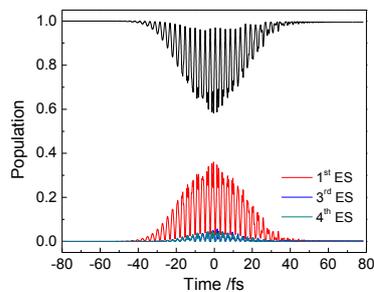


Fig. 1. The populations in the ground and three electronically excited states of *trans*-1,3-butadiene in the intense near-IR laser field (26 fs, 800 nm, 10^{14} W/cm²).

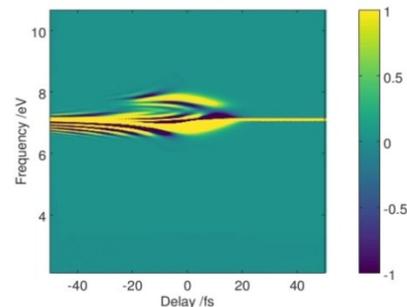


Fig. 2. The transient absorption spectrum of 1,3-butadiene as a function of the time delay of the VUV light pulse (2.4 fs, 180 nm, 10^{11} W/cm²) from the near-IR laser pulse (26 fs, 800 nm, 10^{13} W/cm²).

References

- [1] M. Wu et al., *J. Phys. B*, **49**, 062003 (2016).
- [2] S. Roither et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 163001 (2011).
- [3] T. Klamroth, *Phys. Rev. B* **68**, 245421 (2003).
- [4] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135 (1992).

4P121

凝集誘起発光分子の原理解明と理論的分子設計

京大福井謙一記念研究センター

○鈴木聡

Theoretical understanding and rational design of aggregation induced emission molecule

○Satoshi Suzuki

¹ FIFC, Kyoto University, Japan

【Abstract】

Aggregation induced emission (AIE) is caused by restriction of internal conversion by surrounding environments. Thus, It is important to understand how non-radiative decay pathway is interrupted. Tetraphenylethene (TPE) is a typical AIEgen but there is disagreement about decay pathway among experimentalists and theoreticians. We will discuss decay pathway of TPE and some other stilbene derivatives.

【序】小分子の励起状態ダイナミクスは分光法による観測が行えるようになってきており、光物理過程、光化学過程について実験・理論の両面から興味を持たれている。我々は機能性色素の発光性について、円錐交差の構造を決定し、励起状態のポテンシャル面を議論することで理解できるのではないかと考え、研究を行っている。

凝集誘起発光(Aggregation induce emission: AIE)は、希薄溶液では非発光性の色素が凝集により発光性を持つようになる現象である。油滴、アモルファス、ポリマー中など、不規則な構造であっても発光を示すようになることから、特定の分子間相互作用で発光性を生じるのではなく、主にメカニカルな原因によって発光性を生じるということが示唆される。内部転換の速度が周辺的环境により遅くなることにより蛍光量子収率が大きくなると考えられ、円錐交差がどの程度立体的な制約を受けるかを考えれば AIE の原理は理解できることになる。これまでにアルキルアミノアントラセンについての AIE の原理を解明し[1,2]、また、ONIOM 法により立体制約の大きさを見積もる方法も提案した[3]。

本発表では、テトラフェニルエチレン(TPE)とスチルベン類の AIE の原理について考察を行う。テトラフェニルエチレンの AIE の起源として、フェニル基の回転が重要だと言われている[4]。一方で、TPE の円錐交差は二重結合の回転に由来するという計算がされている[5]。それらを踏まえて、TPE 及び trans-スチルベンとその誘導体について円錐交差の構造を計算し、どのような構造変化が内部転換を促進するのかを考察する。二重結合の回転が内部転換を促進しているのだとすれば、AIE を示す trans-スチルベン誘導体も可能に違いない。実際、一部の trans-スチルベン誘導体は AIE を示す。そこで、TPE とスチルベン誘導体のポテンシャルエネルギー面を比較し、AIE を示すもの、示さないものとして特徴を調査する。また、

架橋や置換基の導入により構造、電子状態を制御することで分子設計ができるのではないかと考え、物性の予測を目指す。

【方法 (実験・理論)】

エチレンの円錐交差として Twisted Pyramid 型, Hydrogen Migration 型のものが知られているので、その構造を出発として、TPE、trans-スチルベン¹の円錐交差の構造を最適化した。Becke Half&Half LYP 汎関数、6-31G(d)基底関数による Spin-Flip TDDFT により一重項基底状態と第一励起状態²の間の円錐交差を分岐面更新法により最適化した。電子状態計算と構造最適化には GAMESS を用いた。

【結果・考察】

まず、trans-スチルベン¹に対し、Twisted Pyramid 型, Hydrogen Migration 型の二種類の円錐交差を見つけることができた。SFTDDFT のレベルでは Twisted Pyramid 型の円錐交差の方が 2kJ/mol 低エネルギーであった。SFTDDFT はスピン固有関数を与えないので、多参照摂動法である MCQDPT による一点計算も行った。MCQDPT による計算でも Twisted Pyramid 型の円錐交差の方が Hydrogen Migration 型よりも 13kJ/mol 低エネルギーであるため、Twisted Pyramid 型の円錐交差を経由して内部転換が起こると考えられる。TPE についても同様の Twisted Pyramid 型円錐交差³が得られ、ここから内部転換が起こると考えられる。Twisted Pyramid 型の円錐交差は架橋により妨げることが可能であるから、この円錐交差を構造あるいは電子状態により制御することで発光性を制御できる可能性がある。

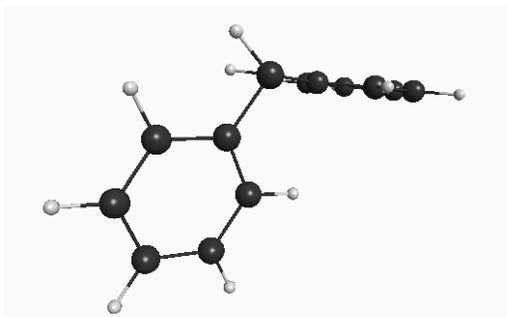


Fig. 1. スチルベンの Twisted Pyramid 型円錐交差

【参考文献】

- [1] S. Sasaki, S. Suzuki, W. M. C. Sameera, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8194 (2016).
- [2] S. Sasaki, S. Suzuki, K. Igawa, K. Morokuma, G. Konishi *J. Org. Chem.*, **82**, 6865 (2017).
- [3] 鈴木, 諸熊, 第 19 回理論化学討論会, (2016).
- [4] Z. Yang *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **4**,99,(2016)
- [5] K. Kokado, T. Machida, T. Iwasa, T. Taketsugu, K. Sada, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 245 (2018).

モデルDNAのHartree-Fock計算(2)

¹城西大理, ²九大院総合理工
○寺前裕之¹, 青木百合子²

Hartree-Fock calculations of model DNA, Part II

○Hiroyuki Teramae¹, Yuriko Aoki²

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

²Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Electronic structure calculations for completely periodical polymers have already been established based on Bloch functions under periodic boundary condition. However, *ab initio* Hartree-Fock crystal orbital method adapting screw axis-symmetry which results in great reduction of computational efforts has not been introduced for calculating helix polymers. We have incorporated the helical adapted symmetry into periodic boundary condition and applied it to the B-type model-DNA, (poly-(guanine) poly-(cytosine)) double helix infinite systems, in which sodium atoms as counter cations and sugar backbones are attached. Energy band structures and effective masses of the hole and electron at the Γ point were discussed in the view point of the interactions between two helical single chains. As the result of band analysis, it was suggested that inter-chain interaction between poly-(guanine) and poly-(cytosine) would be stronger than that between poly-(adenine) and poly-(thymine).

【序】 量子化学計算により、バルク状態でのDNAの電子構造を求めることは古くから検討されているが、*Ab initio* 分子軌道法のレベルで、糖鎖とカウンターイオンまで含めたDNA二重らせん構造の無限周期系に対して適用された例は殆ど無い。分子軌道法を基に行う場合には、tight-binding法を使用したエネルギーバンド計算による方法、いわゆる結晶軌道法がある。さらにDNAのようにらせん構造を有する一次元高分子はらせん角を利用することで、エネルギーバンド計算を効率的に行うことは原理的に可能である。このような大規模計算は Otto, Clementi, Ladik による先駆的研究は存在するものの、1本のらせん鎖またはリン酸基およびカウンターイオンを含んでいないものに止まっていた[1]。

実際に計算を行っていくモデルDNAについては、二重らせんモデルを対象としている。DNA二重らせんは塩基配列、塩基組成、相対湿度、カウンターイオンの組成や濃度により、A, B または C 型などを取る。一般には水溶液中で安定化するB型が多くの場合に見られるため、本研究でもB型を取り扱う。

我々の研究はこれまで有限クラスターとしてしか取り扱われていなかったDNAを無限系として取り扱うことにより、その電子状態と導電性の関係などを解析することを目的としている。前回の発表ではイオンの存在による違いを発表したが[2]、本発表では1本鎖と2本鎖の電子状態の違いについて検討する。

【方法】

一次元結晶軌道法を用いた計算を行う。結晶軌道法では、Bloch基底関数を用いる。途中大幅に省略するが、実空間でのエネルギーの表現は次式で表される。

$$\frac{E_{\text{total}}}{2N+1} = -\frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{s}}^{\text{basis basis}} (H_{\mathbf{rs}}^{0j} + F_{\mathbf{rs}}^{0j}) P_{\mathbf{rs}}^{0j} + \frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N \sum_{\mathbf{A}}^{\text{atom atom}} \sum_{\mathbf{B}} \frac{Z_{\mathbf{A}} Z_{\mathbf{B}}}{|\mathbf{R}_{\mathbf{A}}^0 - \mathbf{R}_{\mathbf{B}}^j|}$$

ここで H, F, P は実空間での一電子ハミルトニアン、Fock、電子密度を表し、通常の分子軌道計算で用いられるものと同じである。さらに、らせん対称性をポリマーが持っているとし、対称軸が z 軸であるとする、通常の p 軌道の代わりに p_x および p_y を次式のように、

$$\bar{p}_x^j = p_x^j \cos(j\theta) + p_y^j \sin(j\theta)$$

$$\bar{p}_y^j = -p_x^j \sin(j\theta) + p_y^j \cos(j\theta)$$

とすることでより小さいユニットセルを用いて計算可能となる[3]。

基底関数は 6-31G を使い、最も簡単な DNA モデルとして、二重らせん状態のグアニン-シトシンのペアのポリマー poly-(dG)poly-(dC)、およびアデニン-チミンのペアのポリマー poly-(dA)poly-(dT) を計算した。らせん角度は 36 度とした (10 ユニットで 1 ターン) [3]。

【結果・考察】

Figure 1 に 1 本鎖および 2 本鎖のエネルギーバンド構造を示した。比較のため、1 本鎖を 2 本重ねた図も示した。

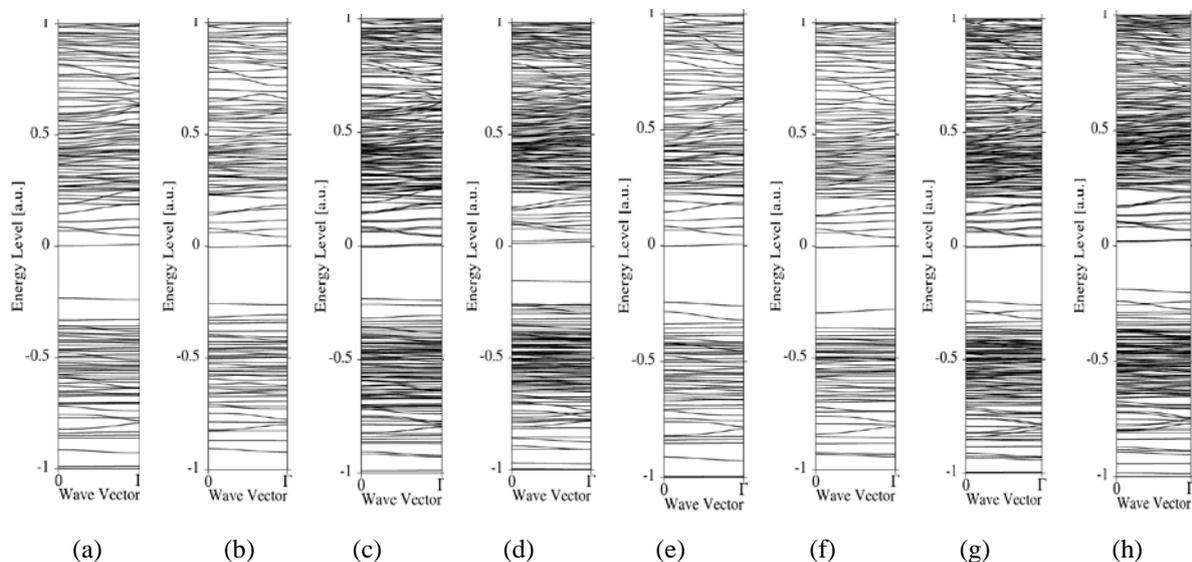


FIGURE 1. The energy band structures of the single helices and those sum of corresponding base pairs. (a) poly-dG, (b) poly-dC, (c) poly-dG + poly-dC, (d) poly-(dG)poly-(dC) (e) poly-dA, (f) poly-dT, (g) poly-dA + poly-dT and (h) poly-(dA)poly(dT)

グアニン、シトシンの 1 本鎖を重ねたものとグアニン・シトシン 2 本鎖である Figure 1(c) と(d)を比較すると、特に伝導性に大きく寄与すると考えられる価電子帯(VB) top と伝導帯(CB) bottom の付近でかなり異なっていることがわかる。グアニン・シトシン鎖については 2 重らせん構造、従って水素結合が重要なことがわかる。一方でアデニン・チミンの場合には、特に VB の付近では各バンドのエネルギー値は 2 本鎖で絶対値が小さくなっているが、バンドの構造自体は(g)と(h)で似ていることがわかる。これは以前に報告したイオンの有無によるバンド構造の差もグアニン・シトシン 2 本鎖の方が大きかったことと共通しており、グアニン・シトシンの塩基対の方がより周りの影響を受けやすいことを示しているのかもしれない。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 16K05666 の助成によって行われた。

【参考文献】

- [1] P. Otto, E. Clementi, J. Ladik, *J. Chem. Phys.* **78**, 4547 (1983).
- [2] H. Teramae, Y. Aoki, 分子科学討論会2017, 3F09, 仙台, 2017年9月
- [3] H. Teramae, *Theoret. Chim. Acta* **94**, 311 (1996).
- [4] Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, and Yuriko Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **113**, 489 (2013).

三重項SAC-CI法による有機化合物のゼロ磁場分裂テンソルの計算

大阪市立大院理

○豊田和男, 杉崎研司, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治

Calculation of zero-field splitting tensor of organic compounds by the triplet SAC-CI method

○Kazuo Toyota, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui

Department of Chemistry, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Zero field splitting (ZFS) is energy splitting of spin sublevels in the absence of external magnetic field and characterized by a rank-two tensor \mathbf{D} in a spin Hamiltonian. The two main physical origins of ZFS are electron spin-spin coupling (SSC) and spin-orbit coupling (SOC). The former contribution to \mathbf{D} tensor (\mathbf{D}^{SS}) is dominant in organic compounds. Quantum chemical calculation of \mathbf{D}^{SS} tensor is useful for understanding of experimental ESR spectra of organic compounds. For excited states, multi-configurational methods such as complete active space (CAS) SCF have been used to calculate SSC contribution of ZFS. To extend availability of quantum chemical calculation of \mathbf{D}^{SS} to larger systems, we are aiming to apply symmetry-adapted-cluster configuration-interaction (SAC-CI) method to \mathbf{D}^{SS} calculation.

【序】 ゼロ磁場分裂(ZFS)とは、外部磁場が存在しない条件における電子スピン副準位の分裂であり、三重項以上のスピン多重度を持つ系において観測される。ZFSは系のスピン S と二階テンソル \mathbf{D} を用いて、現象論的なスピンの空間におけるハミルトニアン(スピンハミルトニアン)の項 $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ によって記述することができる。テンソル \mathbf{D} がトレースレスなときは二つの独立な変数 D, E によって表現できる。

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2}(D_{XX} + D_{YY}), \quad E = \frac{1}{2}(D_{XX} - D_{YY})$$

ここで X, Y, Z はテンソル \mathbf{D} を対角化するような座標系の軸を表す。慣習的に Z 軸は軸対称系ではその軸、そうでない系では三つの対角要素の中で D_{ZZ} の絶対値が最大になるように選ぶ。

【理論】 $2S+1$ 重縮重している状態

$$\{\Psi_{M_S}^S | M_S = -S, 1-S, \dots, S-1, S\}$$

が摂動 H' によって分裂するとき、ゼロ磁場分裂テンソル \mathbf{D} への H' の一次の寄与は以下の関係から量子化学の手法を用いて計算することができる。

$$\langle \Psi_{M'_S}^S | H' | \Psi_{M_S}^S \rangle = \langle SM'_S | S \cdot \mathbf{D} \cdot S | SM_S \rangle$$

ここで左辺は量子化学計算における H' の行列要素、右辺は現象論的なスピンの空間における $S \cdot \mathbf{D} \cdot S$ の行列要素である。ここで左辺における S, M_S は電子系の全スピ

ン及びスピン磁気量子数であり，右辺の S, M_S と同一視されている．テンソル演算子についての Wigner-Eckart 定理を用いると，両辺のスピン磁気量子数依存性を取り除くことができる． H' として二電子スピン双極子相互作用ハミルトニアン

$$H_{SS} = \sum_{i<j} \left[\frac{s_i \cdot s_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

を用いると，最終的に \mathbf{D} の各成分への寄与として

$$\begin{aligned} D_{ab} &= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \langle \Psi_S^{M_S=S} | \sum_{i<j} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5} \times [2s_{iz} s_{jz} - s_{ix} s_{jx} - s_{iy} s_{jy}] | \Psi_S^{M_S=S} \rangle \\ &= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(r_1) \psi_q^*(r_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} \psi_r(r_1) \psi_s(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

を得る[1]．ここで Γ_{pqrs}^{SS} は以下のようなスピン和で定義される coupling anisotropy function である[2]．

$$\begin{aligned} \Gamma^{SS}(12; 1'2') &= (++;++) - (+-;+-) - (-+;-) - (+-;-) - (-+;-) \\ &\quad + (--;--) \end{aligned}$$

有機分子の励起三重項状態を効果的に計算できる手法としては SAC-CI 法[3]が知られている．SAC-CI 法は非変分的であるため，上の coupling anisotropy function を計算するには解析的エネルギー微分を利用した有効密度行列による方法が考えられる．以下に三重項状態に対して我々が得ている表式の一部を示す[4]．

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij;ka}^{SS \text{ SAC-CI}} &= -\frac{\sqrt{2}}{2} (d_{kajb}^L - d_{jakb}^L) d_{ib}^R + \beta_{kj} d_{ia}^R - \beta_{ki} d_{ja}^R + 2(\varepsilon_{klib} - \varepsilon_{lkib}) C_{jbla} \\ &\quad + 2(\varepsilon_{lkjb} - \varepsilon_{kljb}) C_{ibla} + (\delta_{lkji} - \delta_{lkij}) d_{ia}^R \\ \Gamma_{ia;bc}^{SS \text{ SAC-CI}} &= -\frac{\sqrt{2}}{2} (d_{ibja}^L - d_{iajb}^L) d_{jc}^R + \gamma_{ca} d_{ib}^R - \gamma_{ba} d_{ic}^R \\ &\quad + \varepsilon_{jkia} (C_{jckb} + C_{kbjc} - C_{jbc} - C_{kcjb}) + \zeta_{jiba} d_{jc}^R - \zeta_{jica} d_{jb}^R \\ \beta_{ij} &= \frac{\sqrt{2}}{2} [(d_{kaib}^L - d_{iakb}^L)(C_{kbja} + C_{jakb}) - d_{iakb}^L (C_{kbja} + C_{jakb}) + d_{iakb}^L (C_{kajb} + C_{jbka})] \\ \gamma_{ab} &= \frac{\sqrt{2}}{2} [(d_{icjb}^L - d_{ibjc}^L)(C_{iajc} + C_{jcia}) - d_{ibjc}^L (C_{iajc} + C_{jcia}) + d_{ibjc}^L (C_{icja} + C_{jaic})] \\ \delta_{ijkl} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d_{jaib}^L (C_{kalb} - C_{kbla}) \\ \varepsilon_{ijka} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d_{jaib}^L d_{kb}^R \end{aligned}$$

【参考文献】

- [1] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press: New York, (1978)
- [2] R. McKeeney and Y. Mizuno, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1961**, A259, 554-577
- [3] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 329-334 (1979)
- [4] 豊田 他, 首都大学東京, 国際シンポジウム「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

分子動力学計算を用いた抗原抗体界面に存在する 塩橋の安定性を決定する要因の研究

¹東大院総合, ²東大先端研

○岡島亮^{1, 2}, 平岡秀一¹, 山下雄史²

A molecular dynamics study on factors that determine the stability of the salt bridge located in the antigen-antibody interface.

○Ryo Okajima^{1,2}, Shuichi Hiraoka¹, Takehumi Yamashita²

¹Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

²Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The antigen-antibody interaction can be partly understood by the complex structure. For example, a salt bridge formed between antigen and antibody indicates that a coulomb interaction strengthens the antigen-antibody binding. However, it is difficult to determine the structure in water or cell by the X-ray crystal structure analysis. On the other hand, the molecular dynamics (MD) simulation is able to analyze the structure and dynamics in the water. In this study, we analyzed the stability of two salt bridges located in the interface between hen egg white lysozyme (HEL) and its antibody, HyHEL-10. Then, we examined what decide these stabilities by constructing several reduced models consisting of a few amino acids. The MD simulations showed that the stability of the Lys97^Y-Asp32^H salt bridge is stable in water, but the Lys97^Y-Asp99^H salt bridge is unstable. Furthermore, we found that four amino acids around these salt bridges are needed at least to explain the stability observed in the antigen-antibody complex.

【序】 抗体は異物（抗原）と特異的かつ親和的に結合し、結合された抗原は最終的に体内から排除される。そのため、抗体による免疫機構において、抗体の抗原認識過程は重要であると考えられる。抗原抗体複合体の構造は X 線結晶構造解析によって得られ、この構造から抗原抗体間に働く相互作用は見いだせる。例えば、hen egg white lysozyme (HEL)とその抗体 HyHEL-10 との界面には二つの塩橋が形成されている(Fig. 1)。塩橋は強い静電相互作用によって形成された構造であり、抗原抗体間の結合を強める役割がある[1]。しかしながら、X 線結晶構造解析では生体中（水中）での構造を知ることは難しい。一方、分子動力学(MD)シミュレーションでは水中での構造やダイナミクスを知ることができる。また、主鎖の原子の座標を特定の座標に束縛するなどの仮想的な条件を与えた状態でシミュレーションを行うことで、特定条件下でのサンプリングができる。本研究では、MD シミュレーションを用いて、水中での HyHEL-10 / HEL 抗原抗体界面の塩橋の安定性を調べる。そして、どのような要因によって、この安定性が成り立つのかを調べる。

【方法】 本研究では、HyHEL-10/HEL 複合体の水中の系を MD シミュレーションによって計算した。Lys と Asp 間で形成する塩橋について、Lys 側鎖の-NH₃ と Asp 側鎖の-CO₂ 間の最近接距離が 2.5 Å 以内であれば形成されていると定義し、HyHEL-10/HEL 複合体界面に存在する塩橋の安定性を調べた。さらに、塩橋を形成しているアミノ酸とその周囲の数アミノ酸を抜き出し、その主鎖の原子の座標を複合体中における座標

に束縛することで、部分的に HyHEL-10/HEL 複合体の界面環境を再現した縮約モデル系を構築した。含めるアミノ酸を変えて複数の縮約モデル系を構築し、それぞれの系での塩橋の安定性と、塩橋を形成するアミノ酸の側鎖に及ぼす相互作用を調べることで、塩橋の安定性を決める要因を調べた。

【結果・考察】 結晶構造中の HyHEL-10/HEL 複合体の界面には、Lys97^Y-Asp32^H と Lys97^Y-Asp99^H の二つの塩橋が存在した。MD シミュレーションの結果、この二つの塩橋の一方、Lys97^Y-Asp32^H は水中でも安定であるが、Lys97^Y-Asp99^H は水中では不安定であることが分かった(Fig. 2)。塩橋を形成するアミノ酸のみが水中に存在するモデル系を構築し、主鎖の原子の座標を束縛しながら MD シミュレーションを行ったが、抗原抗体複合体における塩橋安定性は再現されなかった。そのため、抗原抗体複合体における塩橋安定性を説明するには、塩橋周囲の環境が必要であることがわかった。塩橋周囲の界面環境の効果を調べるため、塩橋を形成するアミノ酸に強い相互作用を及ぼすアミノ酸残基を含む縮約モデル系を検討した。その結果、4 つのアミノ酸 (Lys49^L、Tyr33^H、Asn97^H、Trp98^H) を加え、その主鎖の原子と Tyr33^H と Trp98^H の側鎖の原子の座標を束縛したモデル系において、複合体の塩橋の安定性が再現された。

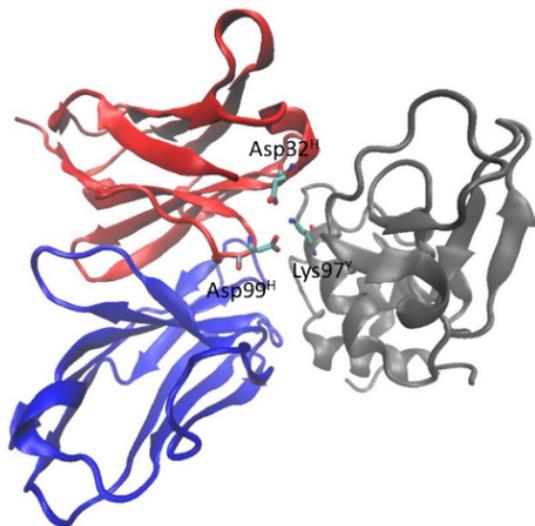


Fig. 1. HyHEL-10/HEL complex structure.

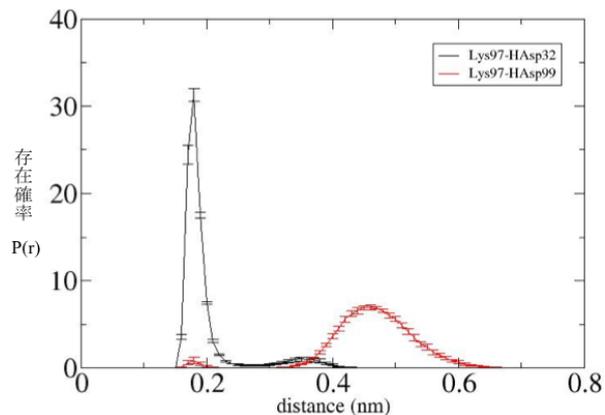


Fig. 2. Distribution of minimum distance between NH₃ part of Lys and CO₂ part of Asp.

【参考文献】

[1] K. Tsumoto *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 271, 32612 (1996).

機械学習を用いた交換相関汎関数の開発

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³JSTさきがけ, ⁴京大ESICB

○櫛嶋拓朗¹, 五十幡康弘², 清野淳司^{2,3}, 影山椋¹, 藤波美起登¹, 中井浩巳^{1,2,4}

Development of Exchange-Correlation Functional Using Machine Learning

○Takuro Nudejima¹, Yasuhiro Ikabata², Junji Seino^{2,3},

Ryo Kageyama¹, Mikito Fujinami¹, Hiromi Nakai^{1,2,4}

¹ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

² Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Japan

⁴ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】 Development of accurate exchange-correlation functionals in Kohn-Sham density functional theory is one of the important topics in electronic structure theories. The fundamental conditions that the exact functional should fulfill have been used to develop approximated functionals. Besides, the parameter fitting to various quantities mainly given as a difference of total energies has been performed. In this study, machine learning is used to construct the functional that reproduces Hartree-Fock (HF) exchange and post-HF correlation energy densities.

【序】 Kohn-Sham 密度汎関数理論における交換相関汎関数の開発は、電子状態理論における重要なテーマの1つである。これまで、電子密度、密度勾配、運動エネルギー密度にあらわに依存した近似汎関数が多数開発されてきた。近似汎関数の表式は、厳密な汎関数が満たすべき基礎物理条件に基づいて決定される。また、全エネルギー差として表される様々な物理量に対して汎関数内のパラメータが最適化される。

当研究室では、軌道非依存DFTにおける運動エネルギー密度汎関数について、電子密度やその空間座標に関する微分と、Kohn-Sham運動エネルギー密度の関係について機械学習 (ML) による回帰を行い、従来の運動エネルギー汎関数を上回る精度を有する汎関数を構築した^[1]。MLを用いることであらわな表式では表現が困難となる複雑な汎関数を構築できると期待される。

本研究では、MLを用いた交換相関汎関数の開発を行う。すなわち、電子密度などの情報と、Hartree-Fock (HF) 交換エネルギー密度やpost-HF法における電子相関エネルギー密度の関係を機械学習により結びつけることで、交換相関汎関数を構築する。

【方法】 本研究における汎関数開発の概要を Fig. 1 に示す。はじめにトレーニングセットについて量子化学計算を行い、入力情報と出力情報を収集したデータベースを作成する。入力情報には、電子密度 ρ 、密度勾配 $|\nabla\rho|$ 、運動エネルギー密度 τ 、最近接原子核からグリッド点 \mathbf{r}_g までの距離の逆数を用いた。出力情報は、HF 交換エネルギー密度、post-HF 相関エネルギー密度とした。HF 交換エネルギーおよび post-HF 相関エネルギーの密度は、閉殻系に対する空間軌道 ϕ を用いて

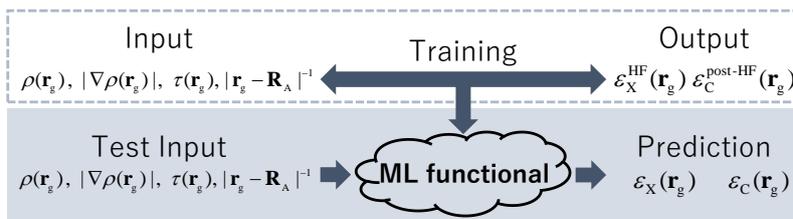


Fig. 1. Procedure of developing ML density functionals.

$$\varepsilon_X^{\text{HF}}(\mathbf{r}_g) = \sum_{ij} \left\{ \varphi_i^*(\mathbf{r}_g) \varphi_j(\mathbf{r}_g) \sum_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu i} A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) \right\} \quad (1)$$

$$\varepsilon_C^{\text{post-HF}}(\mathbf{r}_g) = \sum_{ijab} \left\{ \varphi_i^*(\mathbf{r}_g) \varphi_a(\mathbf{r}_g) \sum_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu b} A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) \tilde{t}_{ij,ab} \right\} \quad (2)$$

$$A_{\mu\nu}(\mathbf{r}_g) = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) |\mathbf{r}_g - \mathbf{r}|^{-1} \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

と表される。ここで、 i, j は占有軌道、 a, b は仮想軌道、 μ, ν は基底関数のindexである。 C は分子軌道係数、 χ は原子軌道を表す。MP2相関エネルギーの場合

$$\tilde{t}_{ij,ab} = \frac{2\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_j \varphi_i \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (4)$$

となる。 ε は軌道エネルギーである。構築したデータベースに基づきMLの手法の一つであるニューラルネットワークにより入力情報から出力情報を回帰し、テストセットに対して精度を検証した。

【結果・考察】はじめに、He, Li⁺, Be²⁺, B³⁺, C⁴⁺, N⁵⁺, O⁶⁺, F⁷⁺, Ne⁸⁺, Be, B⁺, C²⁺, N³⁺, O⁴⁺, F⁵⁺, Ne⁶⁺, Ne の 17 種の閉殻原子について MP2/6-311++G(3df,3p)の計算レベルで得られたエネルギー密度を学習した。学習には、全体の80%のグリッド点を用いた。Fig. 2, 3にNe原子の交換エネルギー密度と相関エネルギー密度を原子核からの距離に対してプロットした図を示す。MLにより構築した汎関数は、交換相関エネルギー密度の原子核からの距離に対する振る舞いをよく再現した。

続いて Table 1 に示すトレーニング分子のうち0.4%のグリッド点を学習データとして汎関数を構築した。計算レベルは原子の場合と同様の条件とした。Table 2 に ML により構築した汎関数の交換エネルギーと相関エネルギーの平均誤差 (ME), 平均絶対誤差 (MAE), 最大絶対誤差 (MaxAE), 平均絶対パーセント誤差 (MAPE) を示す。これらの結果から、ML によって構築した汎関数は分子に対して交換・相関エネルギーを 10⁻² hartree のオーダーで計算できることが確認された。

Table 1. Molecules of the training and test sets.

Set	Molecules					
	For exchange			For correlation		
Training	H ₂	CH ₃ CHO	CH ₂ CCH ₂	H ₂	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₆
	H ₂ O	C ₂ H ₄ O	CHCCH ₃	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ CO
	CO ₂	CH ₃ CH ₂ OH	C ₃ H ₆	CO ₂	CH ₂ CCH ₂	C ₂ H ₄
	HCOOH	CH ₃ OCH ₃	CH ₂ CHCH ₃	HCOOH	CHCCH ₃	
	C ₂ H ₆					
Test	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₂
	H ₂ CO	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	

【参考文献】

[1] J. Seino, R. Kageyama, M. Fujinami, Y. Ikabata, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **148**, 241705 (2018).

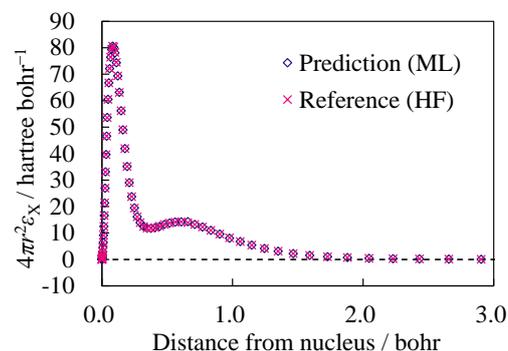


Fig. 2. Radial distribution of the exchange energy density of the Ne atom.

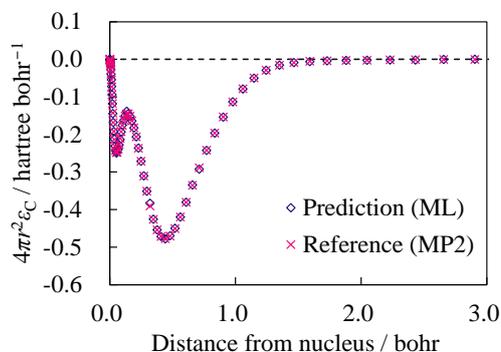


Fig. 3. Radial distribution of the correlation energy density of the Ne atom.

Table 2. The ME, MAE, MaxAE (hartree), and MAPE (%) of the ML functional.

	ME	MAE	MaxAE	MAPE
Exchange				
Training	-0.0002	0.0101	0.0374	0.059
Test	-0.0007	0.0111	0.0290	0.077
Correlation				
Training	-0.0042	0.0057	0.0133	1.369
Test	-0.0067	0.0084	0.0146	2.106

Xe凝縮層中に分離したH₂Oの核スピン転換率の温度依存性

学習院大・理

○山川紘一郎, 山口姫和, 荒川一郎

Temperature dependence of nuclear spin conversion rate of H₂O isolated in solid Xe

○Koichiro Yamakawa, Kiwa Yamaguchi, Ichiro Arakawa

Department of Physics, Gakushuin University, Japan

【Abstract】

A H₂O molecule includes two hydrogen nuclei in the C₂-symmetric positions, and therefore is classified into either the ortho or para isomer. Since the proton-permutation symmetry allows only specific combinations of the nuclear-spin- and rotational-states, we monitored the rotational relaxation of H₂O isolated in solid Xe with use of infrared spectroscopy to observe its nuclear spin conversion. In the infrared absorption spectrum, we detected both the rovibrational peaks of ortho- and para-H₂O. The time evolution of the spectrum showed the increase of the para peak in intensity as well as the decrease of the ortho one. This result means the nuclear spin conversion from ortho to para. Plotting the integrated intensities of these absorption peaks, we determined the conversion rate of H₂O in a Xe matrix. We will show the analysis of the temperature dependence of the rate on the basis of the phonon-mediated relaxation model established previously and will discuss the relaxation channels.

【序】

H₂Oは核スピン 1/2 の H 原子核 (陽子) を 2 つ対称位置に有するため, 全核スピン I の値によって, オルソ ($I=1$) とパラ ($I=0$) の 2 種類の異性体に区別される. 核スピン異性体の存在比は, 熱平衡分布を考えることで温度と 1 対 1 に対応づけられ, これを核スピン温度と呼ぶ. 様々な天体で観測されてきた H₂O の核スピン温度[1-3]を正しく解釈するためには, 凝縮系における核スピン転換の研究が必要不可欠である.

非対称こま分子である H₂O の回転準位は, $J_{K_a K_c}$ とラベル付けされる. ここで, J は回転角運動量の量子数を表し, K_i ($i = a, c$) はその分子軸 i への射影成分に対応するパラメータである. フェルミオンである 2 つの H 原子核の交換について分子の全波動関数が反対称になる必要があるため, $K_a + K_c$ の値はオルソでは奇数, パラでは偶数のみを取り得る. このように, 核スピン状態と回転状態とは特定の組み合わせのみが許され, 赤外分光法による回転緩和の測定から H₂O の核スピン転換率が得られる.

転換率の温度依存性は転換時のエネルギー緩和経路を知る上で特に重要な情報であるが, 温度依存性と緩和経路を結びつける肝心な理論モデルが存在せず, 電子スピンの緩和モデル[4]が慣習的に代用されてきた. 著者らは以前の研究において, このモデルを核スピンの転換に適用することの問題点を指摘し, 凝縮系のフォノンとの相互作用による核スピン緩和のモデルを構築した[5]. さらに, Ar マトリックス中の H₂O の核スピン転換率を赤外分光法で測定し, その温度依存性が著者らのモデルによって良く再現されることを示した. マトリックス種を替えると, H₂O の束縛回転準位のエ

エネルギー間隔とフォノンの状態密度の両方が変化する。よって、核スピン緩和モデルをさらに検証するためには、転換率のマトリックス種依存性を実験と理論で比較することが大変有効である。

本研究では、Xe マトリックス中に分離した H₂O の赤外分光を超高真空下で測定した。赤外吸収スペクトルの時間変化から核スピン転換率を 5-15 K の範囲で測定した。さらに、核スピン緩和モデルに基づいて転換率の温度依存性を解析し、モデルの妥当性を検証した。

【方法 (実験・理論)】

実験装置は、超高真空容器、液体ヘリウム連続フロー型クライオスタット、フーリエ変換型赤外分光計、HgCdTe 検出器から成る。超高真空容器の到達圧力は 1×10^{-8} Pa であった。クライオスタットに無酸素銅製の試料ホルダーを接続し、その上に金基板を固定した。基板温度はシリコンダイオードで直接測定し、クライオスタット下部に取り付けた通電加熱ヒーターを用いて制御した。水は凍結脱気を繰り返すことにより予め精製し、水蒸気と Xe ガスを気体溜めで混合した。混合比は水晶振動子真空計で測定し、Xe/H₂O = 1000 とした。微流量調整バルブを通して混合ガスを超高真空容器に導入し、5 K に冷却した金基板上に蒸着して試料を生成した。試料には 20 K でアニール処理を施し、その後測定温度まで急冷して赤外吸収スペクトルの時間変化を測定した。

【結果・考察】

H₂O の変角振動領域のスペクトルに、2 つの主要な振動回転吸収ピークを検出した。この内、1604 cm⁻¹ のピークはオルソ H₂O に由来する 1₁₀←1₀₁ の遷移に、1629 cm⁻¹ のピークはパラ H₂O 由来の 1₁₁←0₀₀ の遷移に帰属するものとした。オルソのピーク強度は時間の経過と共に減少したのに対し、パラのピーク強度は増加した。この結果は、オルソ→パラの核スピン転換を伴う回転緩和が進行したことをはっきりと示している。5-15 K の範囲の各温度において、ピークの面積強度の時間変化をプロットし、指数関数を用いてフィッティングすることにより、Xe マトリックス中の H₂O の核スピン転換率を求めた。本発表では、フォノン介在の核スピン緩和のモデルに基づく転換率の温度依存性の解析を示し、緩和経路を議論する。また、Ar マトリックス中での実験結果[5]と比較し、転換率が回転準位のエネルギー間隔とフォノンの状態密度にどのように依存するかを明らかにする。

【参考文献】

- [1] M. J. Mumma *et al.*, *Science* **232**, 1523 (1986).
- [2] M. J. Mumma *et al.*, *Astron. Astrophys.* **187**, 419 (1987).
- [3] M. Emprechtinger *et al.*, *Astron. Astrophys.* **521**, L28 (2010).
- [4] P. L. Scott *et al.*, *Phys. Rev.* **127**, 32 (1962).
- [5] K. Yamakawa *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **71**, 70 (2017).