

## シンコナルカロイド触媒を用いた $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの高立体選択的フッ素化反応に関する理論的研究

○東 雅大<sup>1</sup>, 喜屋武 茜<sup>1</sup>, 亀井 翔矢<sup>1</sup>, 與那嶺 綱希<sup>1</sup>, 有光 暁<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 琉大理

higashi@sci.u-ryukyu.ac.jp

不斉フッ素化反応は、医薬品や材料科学において注目を集めており、有機合成分野の重要な課題の1つである。近年、我々の実験グループでは、シンコナルカロイド触媒を用いた  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの高立体選択的フッ素化反応を開発した(図1)。

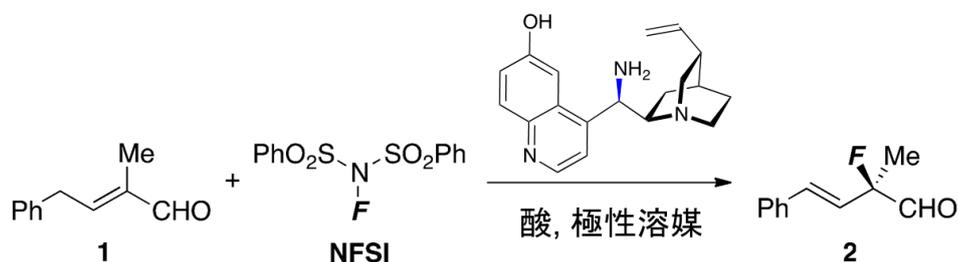


図1：シンコナルカロイド触媒を用いた  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドのフッ素化反応

この新規有機反応は、触媒を用いることで、従来は  $\gamma$ -位に付加しやすい  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの  $\alpha$ -位を選択的にフッ素化する。これまでの実験研究で、 $\alpha$ -位へのフッ素化の立体選択性が酸の有無や溶媒の極性に大きく影響を受けることが分かっているが、なぜそのようなことが起きるのが分かっていない。そこで本研究では、密度汎関数法 M06-2X/6-31G(d,p) と連続分極体 SMD モデルを用いて、この反応の立体選択性の起源を解析した。

計算により得られた立体選択性を決定する遷移状態を図2に示す。得られた活性化自由エネルギーは、実験結果と定性的に一致した。また、この反応が  $\alpha$ -位を選択的にフッ素化するのは、キヌクリジン上に位置するフッ素が  $\alpha$ -位に近いと明らかにした。さらに、酸存在下での高立体選択性に非古典的 CH 水素結合が重要な役割を果たすことも明らかにした(論文投稿中)。現在、溶媒の極性を与える影響について、引き続き解析を行っている。

本研究は、量子化学探索研究所および科研費の助成を得て行われています。ここに感謝申し上げます。

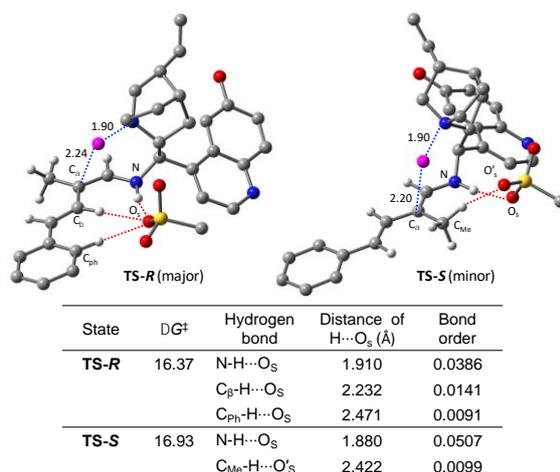


図2：計算により得られた遷移状態の構造、活性化自由エネルギー、水素結合の結合次数

## 溶媒効果をあらわに取り入れた溶液 NMR 遮蔽定数に関する理論化学的研究

○今井 拓也<sup>1,2</sup>, 赤瀬 大<sup>1,2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,2</sup><sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>広島大 QuLiS

takuya-imai@hiroshima-u.ac.jp

**[序]**核磁気共鳴 (NMR) の測定は、気相、液相、固相において行われる。NMR 遮蔽定数は周囲の環境の影響を受け、同じ化合物であっても気相中と溶液中、またの溶媒によって値が異なることが知られている。気相における NMR 遮蔽定数は高いレベルで計算することにより精度高く予測することが可能であることがこれまでの研究により分かっている。溶液中における NMR 遮蔽定数の計算では、高い計算レベルを用いて計算を行っても、それだけでは気相中のように精度の高い結果を得ることはできない。その理由として、溶液中における測定では、周りの溶媒により溶質分子の構造が変化することによる NMR 遮蔽定数の変化や、溶媒があることにより溶媒自体が直接 NMR 遮蔽定数に影響することなどが考えられる。そこで本研究では、溶液中の分子の構造を QM/MM 法により求め、その構造を用いて溶媒の影響による NMR 遮蔽定数の変化について考察する。

**[方法]** 溶液中の構造を得るために、QM 分子には HF/3-21G レベルを、溶媒分子には TIP3P を用いて simulated annealing を行う。今回、溶質分子には、メタノール、エタノール、酢酸、ピリジン、ニトロメタンを用い、溶媒分子には水を用いる。アニーリングと構造最適化を繰り返し行い、その後、溶質分子および溶媒分子を第一水和圏まで抜き出し、溶質分子のみ構造最適化を B3LYP/aug-cc-pVDZ のレベルで行う。このようにして溶液中の構造を決定し、その構造を用いて NMR 遮蔽定数の計算を行う。その際の溶媒分子の表し方として、PCM 法を用いる方法、溶質分子の第一水和圏の溶媒分子を QM 法で表し、その周りの溶媒分子については点電荷とする方法を用いる。NMR 遮蔽定数の計算レベルは B3LYP/aug-cc-pVDZ、プログラムには Gaussian09 と HONDO を用いる。

**[結果と考察]** それぞれの分子について計算した結果、周りに溶媒分子が存在することによる溶質分子の構造変化は NMR 遮蔽定数に小さな影響だけしか与えないことが分かった。一方、NMR 遮蔽定数の計算の際の溶媒分子の取り扱い方の違いにより、得られる値が大きく変わる。PCM 法では、NMR 遮蔽定数に大きな変化が表れない。溶質分子から近い溶媒分子をあらわに QM 法として取り入れた計算 (図 1 (B)) を行うことで NMR 遮蔽定数に溶媒分子が存在することの影響が表れることが分かった。

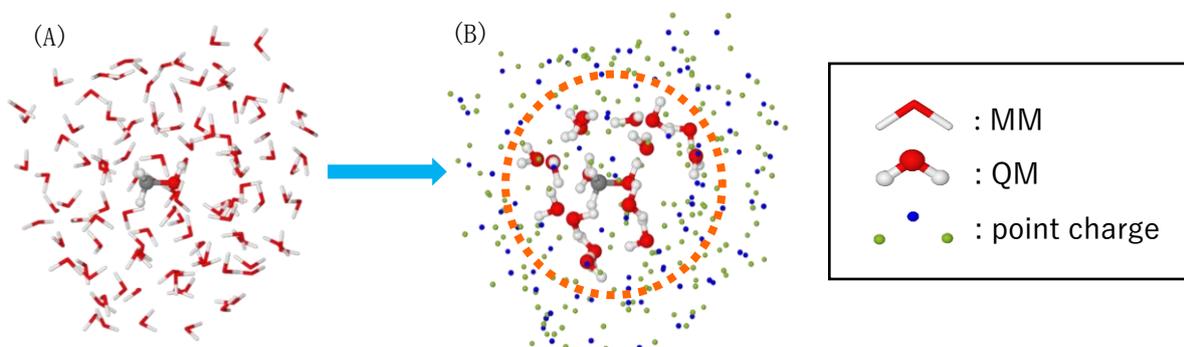


図 1. (A) QM/MM 法により得られた構造、(B) 第一水和圏を QM 法、それ以外を点電荷とし NMR 計算

## RNM 近似下での GSHS 法による炭素結晶の構造探索

○箕土路 祐希<sup>1</sup>, 山門 英雄<sup>2</sup>, 大野 公一<sup>3,4</sup><sup>1</sup>和歌山大院システム工, <sup>2</sup>和歌山大システム工, <sup>3</sup>量子化学探索研究所, <sup>4</sup>東北大院理

s163054@center.wakayama-u.ac.jp

【序論】我々は一般化超球面探索法(GSHS 法)[1]を周期系に適用することで結晶構造の探索を行ってきた。分子性結晶など自由度の高い系では分子の形状を固定することで自由度を下げた探索が行われている[2]。今回、核の位置が格子の変形に対して常に緩和しているという近似(RNM 近似)[3]を導入することで、疑似的に格子の自由度 (6 変数) のみを GSHS 法で取り扱い、炭素に対して結晶構造探索を試みた。

【方法】エネルギー計算には DFTB+[4]を用い、核の位置の緩和と構造緩和は DFTB+プログラムで行い、パラメーターは pbc-0-3[5]を用いた。また GSHS 法実行の際の固有値計算などには Eigen ライブラリー[6]を使用した。今回探索の対象とした系は単位格子中に 4 原子を含む炭素の周期系である。まず初期構造は DFTB+を用いて構造最適化したダイヤモンド構造を用いた。得られたユニットセルは VESTA[7]によって a 軸 1 変数( $\mathbf{a} = (x_a, 0, 0)$ )、b 軸 2 変数( $\mathbf{b} = (x_b, y_b, 0)$ )、c 軸 3 変数( $\mathbf{c} = (x_c, y_c, z_c)$ )になるように回転させた。このユニットセルの変数を RNM 近似下で、GSHS 法によって取り上げ探索を行った。エネルギープロファイルが下りになった時点で、DFTB+での構造最適化に切り替え、構造の最適化を行った。

【結論】ダイヤモンドを初期構造として RNM 近似下で GSHS 法を適用したところ、グラファイト構造が得られた (図 1 参照)。ユニットセルの変形に伴い、ダイヤモンド構造の 4 つの結合のうち 1 つが伸びて切断され、3 配位の椅子型ハニカム構造となり、そこから平面型ハニカム構造に近づくことでグラファイト構造へと変化していた。

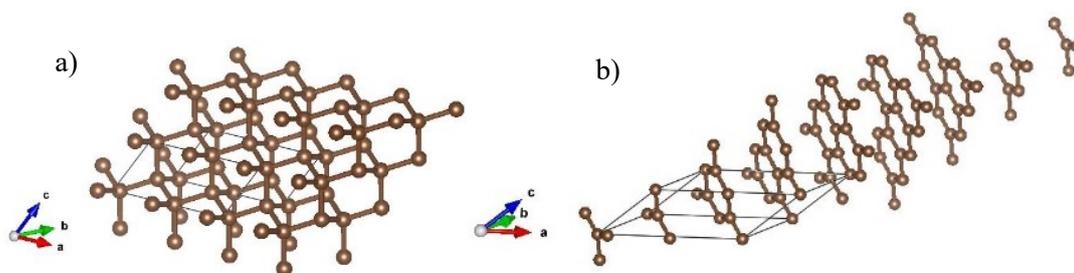


図 1 a) 初期構造のダイヤモンド構造 ; b) 探索によって得られたグラファイト構造。(VESTA[7]で作図)

[1] 大野 公一、長田 有人、前田 理、分子科学討論会、**2010**, 1E15. [2] 高田谷 吉智、山門 英雄、大野 公一、分子科学討論会、**2014**, 1P116. [3] K. J. Caspersen and E. A. Carter, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, 102, 6738-6743. [4] B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5678-5684. ; M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260-7268. [5] Parameter set pbc-0-3 can be obtained from [www.dftb.org/parameters/](http://www.dftb.org/parameters/). [6] Gaël Guennebaud, Benoît Jacob *et al.*, Eigen v3, <http://eigen.tuxfamily.org>, 2010. [7] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272-1276.

## 分子ワイヤを介した非弾性電子トンネリングに関する理論的研究

○松崎 洋市

新日鐵住金先端研

matsuzaki.3rd.yoichi@jp.nssmc.com

ドナー／ブリッジ／アクセプター系のトンネリング電子移動において、トンネル電子からブリッジ格子振動へのエネルギー移動が伴う場合を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。格子振動の励起エネルギー分だけ終状態のポテンシャル面が底上げされるため、マーカスの逆転領域に位置する電子移動反応は、非弾性効果によって加速されることになる。最近、ドナー（ZnP : Zn ポルフィリン）とアクセプター（C<sub>60</sub>）を剛直な COPVn（図 1a）で架橋した化合物においてその様な効果を示唆する実験が報告されている[1]。柔軟な OPVn（図 1b）で架橋した場合と比較して、逆転領域に位置する電荷再結合の反応速度が顕著に増大しており、その一因として COPVn の振電相互作用による非弾性効果の寄与が提案されている[1]。本研究では、その仮説を検証するため、ブリッジの振電相互作用に注目した量子化学計算により、ZnP-COPVn-C<sub>60</sub> のトンネリング電子移動における非弾性効果の寄与を定量的に評価する。

Fermi 黄金則によると、分子内電子移動反応の速度定数は(1)式で表わされる。

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\kappa} |\langle i; 0 | T | f; \kappa \rangle|^2 \rho_{\text{FC}}(i; 0 \rightarrow f; \kappa) \quad (1)$$

$T$  は電子移動演算子、 $i, f$  は電子系の始状態と終状態、 $\kappa (= 0, 1, 2, \dots)$  はブリッジ格子振動の終状態、 $\rho_{\text{FC}}$  はドナー、アクセプター、溶媒系の Franck-Condon の重み付き状態密度である。本研究では超交換機構を仮定し、さらに電子移動積分をブリッジの振電相互作用について摂動展開することにより、速度定数を弾性チャンネルと非弾性チャンネルに分割する[2]。まず、重要な振電相互作用である  $\langle B^+(Q^0) | \partial H / \partial Q_a | B^+(Q^0) \rangle$  ( $|B^+(Q^0)\rangle$  は基底状態の平衡構造におけるブリッジのカチオン状態) に注目し、COPV1 と OPV1 について CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算した。その結果（図 1）、両者に大差はないことが判明し、電荷再結合の速度差に非弾性チャンネルが関与しているとすれば、(1)式の  $\rho_{\text{FC}}$  を通じてのことと予想される。 $\rho_{\text{FC}}$  を古典近似や（一部を）量子論的に計算し、非弾性チャンネルの寄与を定量的に評価する予定である。

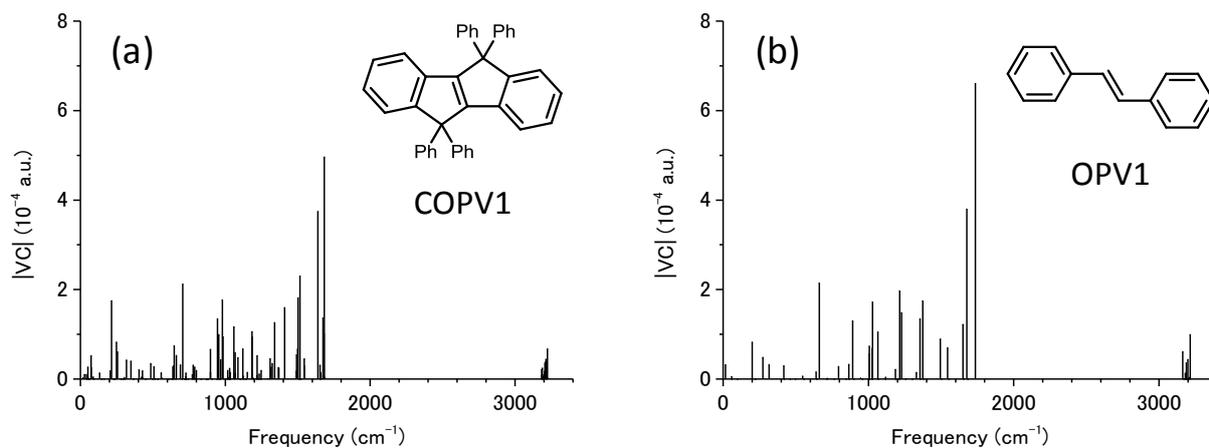


図 1 ブリッジの振電相互作用

文献

- [1] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nature. Chem.* **6**, 899 (2014).  
 [2] S. S. Skourtis, D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15511 (2004).

## Stochastic perturbation theories based on the MSQMC method

O Bence Ladoczi, Seiichiro Ten-no  
 Graduate School of System Informatics, Kobe University  
 150x232x@stu.kobe-u.ac.jp

Quantum Monte Carlo (QMC) is a vital tool for studying many-body systems, regularly providing the most accurate and reliable results for correlated fermionic systems of interest. The Model Space Quantum Monte Carlo (MSQMC) is a stochastic method for solving the electronic Schrödinger equation including excited states in extremely large Hilbert spaces. The original MSQMC method [1] is based on the Löwdin partitioning technique splitting the entire Hilbert space into a deterministic model space and its orthogonal complement treated stochastically. The effective Hamiltonian,  $\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}} = \mathbf{H}_{PP} + \mathbf{H}_{PQ}\mathbf{T}_{PQ}$ , is calculated based on the imaginary-time evolution of the transfer matrix,

$$\frac{d\mathbf{T}_{QP}(\tau)}{d\tau} = -(\mathbf{H}_{QQ} - E\mathbf{I}_{QQ})\mathbf{T}_{QP}(\tau) - \mathbf{H}_{QP} \quad (1)$$

The memory-boundary in the full CI problem due to the combinatorial scaling of the Hilbert space space can be sidestepped in MSQMC for moderate sized systems. In this work, we show that modifying the population dynamics within the MSQMC framework, various perturbational corrections can be obtained. Perturbation theory provides a route to the solution of the Schrödinger equation, allowing us to approach the exact solution in a systematic fashion based on an order-by-order expansion of the wave function and the energy. We present stochastic perturbative expansions in single- and multi-reference with different choices of the Hamiltonian partitioning. The MSQMC method when disabling the Q space spawning step is capable of sampling the Epstein-Nesbet second order correction, and further changing the diagonal Hamiltonian matrix elements to Fock matrix elements is capable of sampling the second order Møller-Plesset energy.

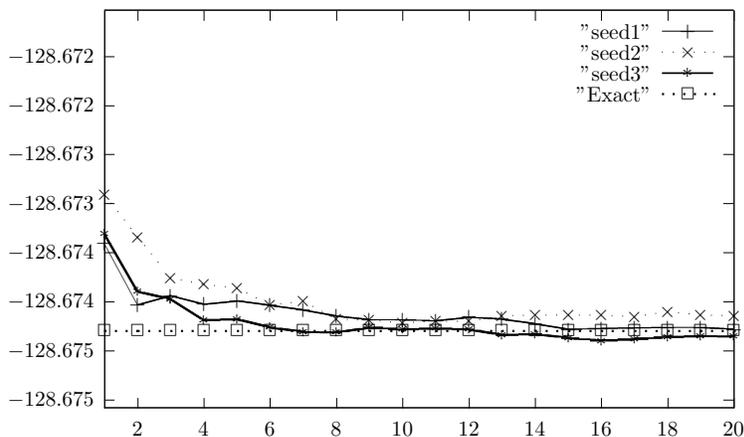


Figure 1: Stochastic second order Møller-Plesset (MP2) energy with respect to the MSQMC macro steps

[1] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **138** 164126 (2013).

## Li イオン二次電池の正極表面における SEI 膜形成に対する添加剤効果の理論的解析

○西川 拓哉<sup>1</sup>, 竹中 規雄<sup>2,3</sup>, 鈴木 雄一<sup>2</sup>, 金丸 未紀<sup>1</sup>,麻田 俊雄<sup>1,4</sup>, 小関 史朗<sup>1,4</sup>, 長岡 正隆<sup>2,3,5</sup><sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup> 名大院情報, <sup>3</sup> 京大 ESICB, <sup>4</sup> RIMID, <sup>5</sup> CREST-JST

ta\_nishikawa@c.s.osakafu-u.ac.jp

## 序論

Li イオン電池の充放電の際に、電解液の分解・重合等の反応によって電極表面に SEI 膜が形成されることがよく知られている。この薄膜の形成によって不可逆的な容量低下が起こるものの、SEI 膜は電解液の分解を防ぐ働きがあるため、安定な SEI 膜が形成されることが電池の寿命や安定性の向上に繋がっている。SEI 膜をより安定にする目的で、実験的には電解液に添加剤を加えることが一般的であるが<sup>[1]</sup>、この際の SEI 膜の安定化に関する詳しいメカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、正極表面における SEI 膜形成に対する添加剤の効果を、計算機シミュレーションを用いて解析した。

## 方法

近年、分子動力学 (MD) 法とモンテカルロ (MC) 法を組み合わせる分子集合体における一連の化学反応を計算機上で再現することができる、Red Moon 法 (混合 MC/MD 反応法) が開発された<sup>[2]</sup>。本研究では、正極にコバルト酸リチウム、電解液にエチレンカーボネート (EC)、さらに添加剤にビニレンカーボネート (VC) を用いる一般的な Li イオン電池の正極近傍のモデル構造を作成し、Red Moon 法を用いて計算機シミュレーションによる解析を行った。本シミュレーションでは生成物の実験データ<sup>[3]</sup>や量子化学計算の結果を考慮して SEI 膜形成に関わる素反応を仮定した。膜の形成過程では、HOMO のエネルギー準位の違いから VC が EC より優先して酸化されると仮定することは妥当である<sup>[4]</sup>。そこで、添加剤 VC 無し、あるいは有りの系を用いて、SEI 膜が電解液の振る舞いに与える影響について比較検討を行った。

## 結果

図 1 は、EC のみの系 (添加剤無し) を用いた場合における、正極表面での SEI 膜形成過程の典型的なスナップショットを示している。正極と電解液の間に、電解液の酸化生成物が被膜を形成していることが見てとれる。これらの生成物が凝集して SEI 膜を形成することによって電解液の移動が制限され、電解液分解反応の進行が抑えられると考えられる。一方、少量の VC を EC に添加した場合には、VC 同士の衝突頻度が小さくなるために重合の開始反応が起こりにくいものの、反応が開始した後は、生成した重合体が成長反応によって伸長していくことを確認した。当日は、添加剤有無に応じた SEI 膜の構造の違いについても報告する予定である。

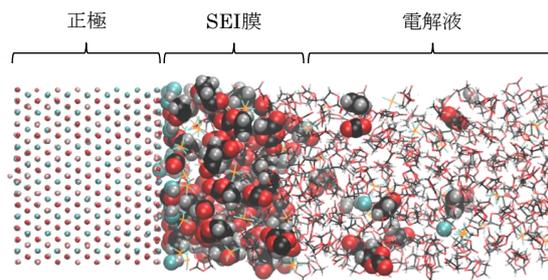


図 1 EC のみの系における SEI 膜形成過程

## 参考文献

- [1] D. Takamatsu, Y. Orikasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, K. Yamamoto, Y. Koyama, T. Minato, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 9791  
 [2] (a) M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 583, 80; (b) N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 10874 (c) N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 18046.  
 [3] B. Zhang, M. Metzger, S. Solchenbach, M. Payne, S. Meini, H.A. Gasteiger, A. Garsuch, B.L. Lucht, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 11337.

## 1次元ニッケル3核錯体のスピン状態と電気伝導性に関する理論研究

○北河 康隆・名取 圭紀・寺本 玲奈・青木 笙悟・中野 雅由

阪大院基礎工

kitagawa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】oligo- $\alpha$ -pyridylamino 配位子を有する一連の1次元多核金属錯体は、単分子ワイヤの有効な候補として考えられており、中でもNi錯体は、実際に単分子電気伝導度が測定されている。<sup>1)</sup> また、両端のNiイオン上に $s=1$ の局在スピンを有し、それらが弱い反強磁性的相互作用を有していることも実験から明らかになっている。<sup>1)</sup> これは、反強磁性状態と強磁性状態とのエネルギー差が小さいことを示しており、もし、両状態間で電気伝導性が大きく異なるならば、外部磁場によりスピン状態を変化させ電気伝導性を制御できる可能性がある。そこで、本研究では実在するNi<sub>3</sub>核錯体 (Fig.1) に着目し、強磁性的と反強磁性的の状態において電気伝導性を求め、スピン状態によるスイッチングの可能性を検証した。

【計算】電極に結合した錯体のモデル構造を構築し、まず電子状態をDFT計算で求め、その分子軌道や軌道エネルギーから伝導性を計算した。錯体の構造はX線構造解析の座標を使用した。金電極はAu dimerで近似し、NCS配位子がAu(111)面のbridge siteに結合していると仮定した。汎関数としてはB3LYPを使用し、基底関数はNiイオンにはMIDI+pを、NCS配位子には6-31+G\*を、そして他の原子には6-31Gを使用した。DFT計算にはGaussian09を、伝導性の計算には開発したプログラムを使用した。<sup>2)</sup>

【結果と考察】まず、強磁性的状態と反強磁性的の状態において伝導性を調べた結果、強磁性状態のほうがより高い伝導性を示した。分子軌道を解析したところ、伝導性に寄与している軌道は主に $\sigma$ 型の軌道と、硫黄と金電極の接合部に局在した軌道であることが明らかになった。また強磁性状態と反強磁性状態で大きく伝導性が異なる原因は、錯体の非常に高い対称性のために、軌道が擬縮退しやすくなり、反強磁性状態では軌道が局在しているためであることが示唆された。そこで、片側のみNi-NCS距離を $d$ だけ変化させ、対称性を崩した構造を用いると、反強磁性状態の伝導性が上昇することが確認された (Fig.2)。錯体内の磁氣的相互作用の大きさと、スピン状態間の伝導性の違いから、外部磁場によるスイッチングの可能性についても考察した。<sup>3)</sup> 詳細は当日報告する。

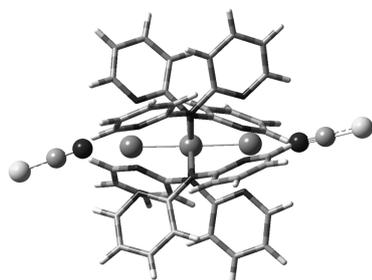
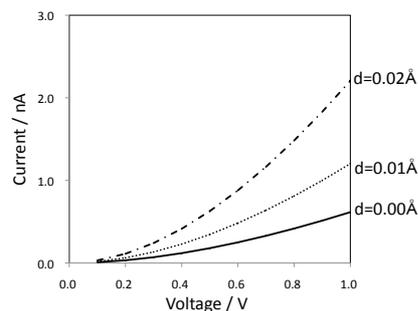


Fig. 1. Illustration of the tri-Ni(II) complex



S — C — N — Ni1 — Ni2 — Ni3 — N — C — S  
1.615 1.151 1.988+d 2.429 2.429 1.988 1.151 1.615/Å

Fig. 2.  $I$ - $V$  characteristics of the complex.

## References

- 1) S-M. Peng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 56.; *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4059.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 959.
- 2) Y. Nakanishi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84, 366.
- 3) Y. Kitagawa *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16200; *Polyhedron*, **2017** in press.

反芳香族ポルフィリンおよびその二量体の開殻性と  
三次非線形光学特性に関する理論研究

○藤吉 純也, 永海 貴識, 松井 啓史, 高椋 章太,  
西垣 佑亮, 渡部 晃希, 岸 亮平, 中野 雅由

阪大院基礎工

junya.fujiyoshi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、合成技術の進展により様々な開殻一重項性を持つ $\pi$ 共役分子系の合成が実現可能となり、開殻一重項系の構造および物性などの特性が詳細に解析されるようになった。これらの開殻性は量子化学計算により求められるジラジカル因子 $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) により定量化される。我々は中間開殻系において三次非線形光学 (NLO) 効果の微視的起源である第二超分極率 $\gamma$  が極大となるという相関を理論的に明らかにし、これまでに開殻性を示す様々な NLO 分子系の設計を行ってきた[1]。一方で、ポルフィリンは優れた光学特性をもつことが知られており、非線形光学材料の候補となりうる分子である。2012年に忍久保らは非常に安定な反芳香族ポルフィリンを単離する簡便な手法を発見し [2]、後にこれらの二量体の合成にも成功している[3]。このような反芳香分子は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つために開殻性が発現するが、二量体をなしたときの開殻性は明らかになっていない。そこで本研究では、反芳香族ポルフィリン二量体モデル (図 1) が持つ開殻性と NLO 物性を明らかにすることを目的とする。

【計算手法・結果】モノマーを RB3LYP 法で構造最適化し、種々の物性は LC-UBLYP ( $\mu = 0.33$ ) 法で算出した。H、C、N 原子に対しては 6-31G\*基底関数を、Ni 原子に対しては SDD 基底関数で内殻電子を擬ポテンシャルで近似したものを利用した。分子間距離  $R$  に対するジラジカル因子  $y$  および第二超分極率の面間方向成分  $\gamma_{zzzz}$  の変化を図 2 に示す。単量体のジラジカル因子  $y$  の値は  $y = 0.143$  である一方、二量化させることにより  $y$  は増大し、 $R$  が小さくなるにつれて  $y$  が増加することが分かった。そして  $y$  が中間となる  $R = 3.3 \text{ \AA}$  付近において  $\gamma_{zzzz}$  が極大値を持つことが判明した。詳細な解析については当日報告する。

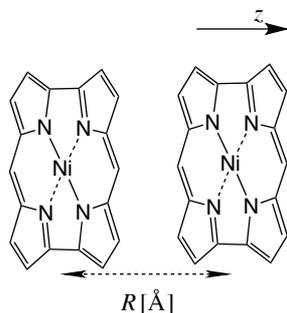


図 1. 反芳香族ポルフィリン二量体モデル

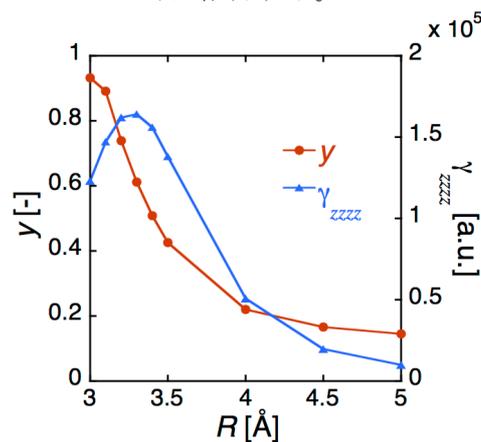


図 2.  $y$  および  $\gamma$  の  $R$  依存性

[1] (a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 885. (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3236.

[2] T. Ito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8542.

[3] R. Nozawa et al. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13620.

○西垣 佑亮<sup>1</sup>, 松井 啓史<sup>1</sup>, 高椋 章太<sup>1</sup>, 岸 亮平<sup>1</sup>, 辻 勇人<sup>2</sup>, 中野 雅由<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup> 神奈川大理

yusuke.nishigaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

レーザーなどの強い光が物質に入射することで生じる非線形分極に起因する現象を非線形光学(NLO)現象とよび、将来のオプトエレクトロニクスにおいて様々な応用が期待されている。これらの実現に向けて、現在、大きな NLO 物性を有する物質の開発が求められており、中でも三次元メモリや光スイッチングなど、応用範囲の広い三次 NLO 物性に関してはその微視的起源である第二超分極率  $\gamma$  の大きな分子の設計指針が提案されてきた。

中野らは開殻一重項 NLO 系に着目し、化学結合の強さに対応した開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  [ $0$ (閉殻)  $\leq y \leq 1$ (完全開殻)] に基づく理論研究を行い、中間的な開殻性を持つ分子が閉殻系や完全開殻系と比較して大きな  $\gamma$  値を持つことを明らかにし、これらの系の  $\gamma$  増大の起源がラジカル間の中間的な共有結合的相互作用であることを理論的に示した[1a-c]。一方、以前より分子の荷電状態の変化(例えば中性種からカチオン種)が、 $\gamma$  の大きさ ( $|\gamma|$ ) の顕著な増大を引き起こすことが予測されている [1d]。しかしながら、荷電状態(カチオン種)と開殻一重項性が共存する実在系の  $\gamma$  値については殆ど検討されていない。

2009 年、六員環と五員環を組み合わせて  $\pi$  共役長を増大した分子、炭素架橋オリゴパラフェニレンビニレン(COPV<sub>n</sub>)が合成された(図 1)[2]。これは多段階の酸化還元特性を持ち、さらにジカチオン状態において分子のサイズを増大させることによって開殻性の出現が確認されている分子である。従って、COPV<sub>n</sub> はカチオン性と開殻性という 2 つの  $|\gamma|$  増大の設計指針を同時に満たすことができ、さらなる  $|\gamma|$  の増大が期待できる。そこで、本研究では COPV<sub>n</sub> の中性系とジカチオン系を分子サイズ  $n = 1-6$  の範囲で比較し、開殻性を有するジカチオン系における第二超分極率  $\gamma$  について量子化学計算を用いて検討を行った。

中性状態、ジカチオン状態での COPV<sub>n</sub> における  $y$  の分子サイズ ( $n$ ) 依存性を図 2 に示す。分子サイズ  $n$  の増大に伴い、 $y$  の増大が見られたが、中性状態ではその変化が約 0.05–0.25 と閉殻に近い状態であるのに対し、ジカチオン状態ではより大きな変化 (0.003–0.83) を示した。次に、 $\gamma$  の値の  $n$  依存性を図 2 に示す。分子サイズ  $n$  の増大に従って  $|\gamma|$  が増大することがわかる。さらに  $n \geq 2$  では、中性状態よりジカチオン状態の  $|\gamma|$  値が大きく、 $n = 4, 5$  では負の  $\gamma$  を示した。このサイズを増大させる途中で負の  $\gamma$  を与える傾向は、以前の研究での荷電ソリトン様ポリエンに見られたものと一致する[1d]。 $\gamma$  に対する電子の空間的寄与を表す  $\gamma$  密度分布を用いて解析したところ、ジカチオンジラジカル状態において奇電子密度の分布が大きい部分と正電荷密度の大きな部分が隣接している領域において大きな  $\gamma$  密度の分布 ( $|\gamma|$  への大きな寄与) が見られることがわかった。本研究では、カチオンとラジカルの空間的な相関によって  $\gamma$  が増大したことを明らかにし、 $\pi$  共役系におけるジラジカルジカチオン系が高効率な NLO 分子の候補となることを明らかにした。詳細は当日報告する。

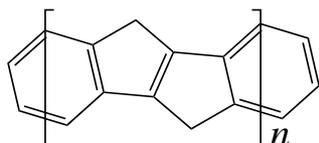


図 1. COPV<sub>n</sub>

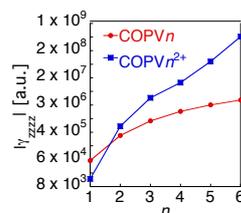


図 2.  $|\gamma|$ - $n$  のプロット

- [1] (a) Nakano, M. et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885. (b) Nakano, M. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001. (c) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236. (d) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4175. [2] (a) X. Zhu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13596.

## ボロンジピロメテンのフロンティア軌道 に対する置換基効果の理論研究

○青木 笙悟, 名取 圭紀, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

shogo.aoki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】BODIPY 誘導体は種々の構造修飾によって、その分光学的特性を変化させることが可能であるという特性を持つ。ただし、導入する官能基の種類やその置換位置による効果の違いや原因は十分に明らかになっていない。他方、本系の主たる光特性は HOMO-LUMO でおこるため、モデル化合物を用いて系統的に置換基とフロンティア軌道の関係を調べ、その起源を解明、整理することで構造修飾による光物性の変化等を予測でき、BODIPY 誘導体合成における設計指針が得られると考えられる。

そこで本研究では、実際に合成されている分子を参考に Fig.1 の  $R_n$  ( $n = 1\sim 7$ ) にメチル基、エチル基、エチニル基及び 2,6-ジメチルフェニル基を様々な組み合わせで導入し、置換基とその位置によるフロンティア軌道エネルギーの変化の原因について、DFT 並びに TD-DFT 計算によって明らかにすることを試みた。

【計算方法】対象分子は Fig.1 の ( $R_1, R_7$ )、( $R_2, R_6$ )、( $R_3, R_5$ ) にメチル基とエチル基、( $R_2, R_6$ ) にエチニル基、及び  $R_4$  に 2,6-ジメチルフェニル基をそれぞれ組み合わせで導入して得られる 20 種類の BODIPY 誘導体である。すべての計算で汎関数として B3LYP 法を、基底関数として 6-31+G\* を使用した。まず基底状態の構造最適化を行い、TD-B3LYP 計算により励起状態を求め吸収スペクトルを算出した。プログラムは Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】Fig.2 に示したように、まず、( $R_2, R_6$ ) にエチニル基を導入すると、LUMO が安定化し HOMO-LUMO gap が小さくなることがわかった。これはエチニル基が電子吸引基として振る舞い、安定化したと考えられる。( $R_1, R_7$ )、( $R_2, R_6$ )、( $R_3, R_5$ ) にメチル基を導入したものは HOMO も LUMO も不安定化させた。これはメチル基の電子供与性による不安定化と考えられる。( $R_3, R_5$ )、( $R_2, R_6$ )、( $R_1, R_7$ ) の順に HOMO の不安定化は大きくなり、HOMO-LUMO gap が小さくなった。無置換 BODIPY の HOMO の軌道解析の結果、置換基と結合している炭素の軌道係数の大きさが ( $R_3, R_5$ )、( $R_2, R_6$ )、( $R_1, R_7$ ) の順に大きくなるため、この順にメチル基との相互作用が大きくなり不安定化が増大したと考えられる。また  $R_4$  に 2,6-ジメチルフェニル基を導入することによる効果はほとんど見られなかった。これは、BODIPY 骨格の  $\pi$  共役がベンゼン環に非局在しておらず、置換基効果が現れなかったためと考えられる。

以上の結果から置換基種と位置の組み合わせによるフロンティア軌道の変化の特徴を系統的にまとめ、吸収波長に関する分子設計指針を得ることに成功した。

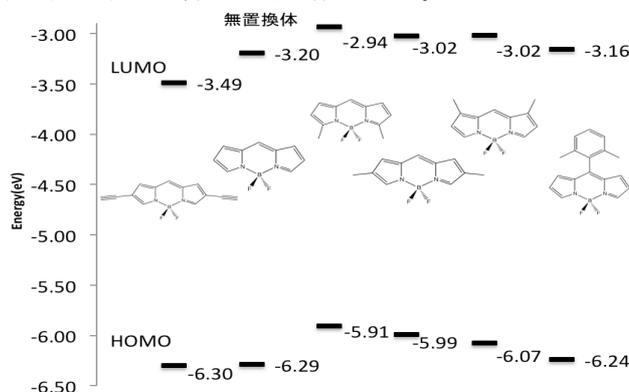
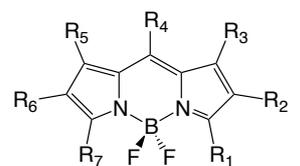


Fig.2 化学構造式とその分子軌道エネルギー

### 【参考文献】

- 1) A. Loudet et al., *Chem. Rev.* 107, 4891-4932 (2007)



$R_n$ : 置換基

Fig.1 BODIPY 色素

## 分子動力学シミュレーションによるβシート凝集の構造

### および自由エネルギー解析

○増谷 佳一, 松林 伸幸

阪大院基礎工

masutani-ke@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】 タンパク質のアミロイド凝集はパーキンソン病、アルツハイマー病などのアミロイドーシス疾患の原因とされている。またタンパク質工学の分野では、発現させたタンパク質が封入体となることが多く、その凝集が大量発現への障害となっている。タンパク質の凝集は、タンパク質分子間のみならず、溶媒・周囲環境との相互作用の下で起きるため、分子間相互作用をあらわに取り入れた解析が必須である。そこで、本研究ではパーキンソン病の原因物質とされるαシヌクレイン(140残基)の中で68~78番目の残基に当たるNACoreに着目した。凝集中心となる疎水性部位である。単量体、2、4、および、8量体を溶質とし、水中での分子動力学シミュレーション(MD)を行い、溶媒中のタンパク質多量体の構造と相対安定性を議論する。

【計算手法】 NACoreの単量体は全電荷0で、11残基からなる。NACoreの構造はProtein Data Bankから取得し(PDB id: 4RIL)、それを元に多量体の結晶構造を生成した。多量体の結晶構造はそれぞれparallelな関係に配置している。タンパク質の力場はAmber99sb、溶媒には水25000分子、力場にはTIP3Pを適用した。GROMACS-2016を用いて、NPTアンサンブルで10 nsのMD計算を行い、1 ns毎のトラジェクトリーをサンプリングし、タンパク質を固定したMD計算を行い、溶媒和自由エネルギー( $\Delta\mu$ )の計算に使用した。2次構造の解析にはDSSPを用いた。多量体の解析では、末端の窒素原子間および炭素原子間の距離を一定に保った。単量体に対しては、1分子当たりの末端間距離が多量体と同じ範囲で揺らぐようにした。

【結果と考察】 表1にβシートを構成する残基数のモノマー当たりの平均値と標準偏差を示す。会合数の増加につれて平均値は増加、標準偏差は減少しており、βシートはより固定される傾向にある。図1に各会合数におけるモノマー当たりの多量体内構造エネルギー( $E^{intra}$ )、 $\Delta\mu$ 、 $E^{intra}+\Delta\mu$ を示す。会合数の増加に伴い、モノマー当たりの $E^{intra}$ はより負になることから、βシートをとる残基数が非線形的に増加したことにより多量体内構造がより安定化することがわかった。一方、モノマー当たりの $\Delta\mu$ はより正になることから、多量体と水との相互作用は不安定化に作用することがわかった。 $E^{intra}+\Delta\mu$ で安定性を規定でき、モノマー当たりの $E^{intra}+\Delta\mu$ は会合数の増加に伴いより負になっていることから、多量体と水との相互作用による不安定化よりモノマーとモノマー間の相互作用による安定化が上回り、相対的に安定化されることがわかった。

表 1: モノマー当たりのβシート残基数の平均値と標準偏差

	平均値	標準偏差
2量体	5.7	2.4
4量体	7.0	0.7
8量体	7.8	0.5

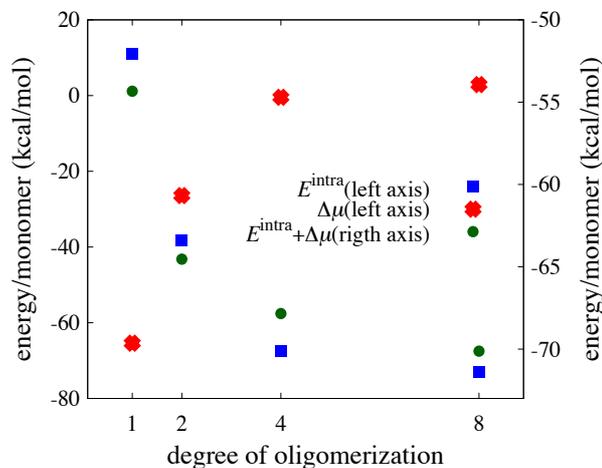


図 1: 会合数と  $E^{intra}$ 、 $\Delta\mu$ 、 $E^{intra}+\Delta\mu$  の関係

.○黒川 悠索<sup>1</sup>, 中嶋 浩之<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup> 量子化学研究協会・研究所

y.kurokawa@qcri.or.jp

【緒言】 任意の系におけるシュレーディンガー方程式の正確な解を求めることが可能な理論として Free Complement (FC) 法が提案されている [1-7]。FC 理論では、order  $n$  の FC 波動関数  $\psi_n$  は、初期関数  $\psi_0$  から生成される order  $n$  までの完員関数  $\{\phi_i\}$  の線形結合  $\psi_n = \sum_{i=1}^{M(n)} C_i \phi_i^{(n)}$  で定義される。係数  $\{C\}$  の決定法として、変分的に求める積分法と、サンプリング法によって求める Local Schrödinger Equation (LSE) 法が提案されているが、exact level の波動関数に対しては積分計算が困難な場合が多いため、本研究では LSE 法を用いた。

【方法】 「FC-LSE 法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算 I.」の研究と同様に、本研究では、初期関数  $\psi_0$  として Valence Bond (VB) 型の波動関数を用いた。その際、VB 型波動関数を構成する 1 電子軌道は、in-out correlation を考慮して最適化された軌道を用いた。LSE 法のサンプリングにおいては、Local sampling 法 [3,5-7] と MRRT 法 [8] を併用する、より優れたサンプリング法を用いた。ここで、分子の計算に用いるサンプリング点は、原子の計算で得たベストなサンプリング点を出発点とすることで、分子のサンプリング点を効率的に生成することができる。これらの方法は、コンパクトな cf で化学精度 (kcal/mol 程度) を満足する正しい結果を実用的な計算時間で得る方法として重要である。

【結果】 表 1 に簡単な原子・分子の上記方法での計算結果を示す。原子と BH 分子の計算では、絶対エネルギーで誤差が 1 kcal/mol 以下の精度が得られた。水分子では数 kcal/mol の誤差があるが、サンプリング点の違いによる標準偏差は 0.1 kcal/mol のオーダーとなり、安定に正しい解が求まっている。cf の構築を工夫することで、より精密な解が得られると期待される。現在、本手法のさらなる改良を行い、その他の系にも適用している。発表当日はこれらの詳細を発表する。

表 1. FC-LSE 法による原子・分子の計算

Atom & Molecule	M	H-square error	(Std.dev. of H-sq. err.)	Energy (a.u.)	(Std.dev. of Energy)	Estimated exact	$\Delta E$ (kcal/mol)
<sup>4</sup> B(sp <sup>2</sup> )	109	0.493 243	±0.005 119	-24.522 622	±0.000 050	-24.522 6	-0.001
<sup>3</sup> O	662	3.332 498	±0.012 642	-75.067 207	±0.000 087	-75.067 3	0.06
BH	346	0.980 871	±0.020 000	-25.284 208	±0.000 022	-25.283 96	-0.155
H <sub>2</sub> O	959	5.976 942	±0.021 471	-76.442 412	±0.000 787	-76.437 4	-3.14

Reference: [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1480 (2012). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015). [8] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

## Why can Rhodium-Aluminum Bonded Complex Cleave very Strong C-O Bond: Theoretical Study

○Hong Zheng<sup>1</sup>, Yoshiaki Nakao<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ., <sup>2</sup> Department of Material Chemistry, Kyoto Univ.

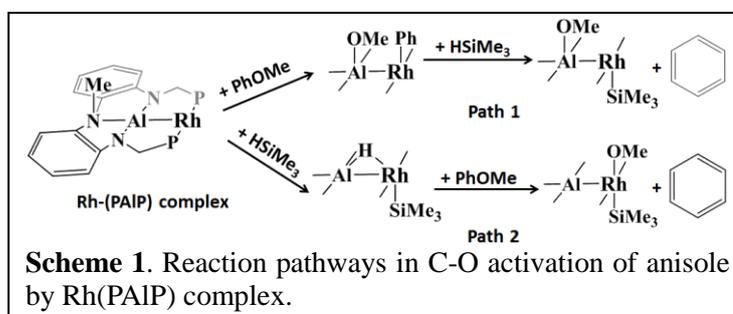
zhenghong@fukui.kyoto-u.ac.jp

**[Introduction]** X-type boryl ligands have been studied by several groups. However, X-type alumanyl ligand has been rare except for two examples. Recently, a pincer-type alumanyl phosphine ligand (PAIP) and its Rh complexes were newly synthesized by Saito, Nakao, and coworkers.<sup>1</sup> Since the alumanyl ligand is strongly  $\sigma$ -donating and weakly Lewis-acidic, the Rh(PAIP) complex is expected to be applied to activation and/or functionalization of organic compounds. Actually C-O bond activation of anisole was experimentally succeeded by this Rh(PAIP) complex in the presence of hydrosilane. However, the mechanism of this reaction is not clear. In this work, we theoretically investigated the C-O activation of anisole to elucidate the reaction mechanism and the reason why the strong C-O bond can be cleaved by the Rh(PAIP) complex.

**[Computations]** In geometry optimization, the B3PW91 functional was used. The LANL2DZ basis sets were used for Rh, Al, and P atoms, where a single d polarization function was added to each of Al and P atoms. The 6-31G(d) basis sets were used for other atoms, where the active H of HSiMe<sub>3</sub> was augmented with one p polarization function. In single-point calculation for evaluating energy change, the M06 functional was used. In the single-point calculation, the SDD(2f) basis sets were used for Rh atom and the 6-311G(d) basis sets were used for other atoms, where the active H was augmented with one p polarization function and Al atom was augmented with one diffuse function and two d polarization functions.

**[Results and Discussion]** There are two possible pathways in the C-O activation, Path 1 and Path 2, as shown in Scheme 1. In Path 1, the Al-Rh bond of Rh(PAIP) complex reacts with anisole firstly. The C-O bond is cleaved, and Al-O and Rh-C bonds are formed. Then, hydrosilane reacts with the Rh-OMe and Rh-phenyl moieties to afford benzene and Rh-SiMe<sub>3</sub> bond. The SiMe<sub>3</sub> group reacts with the Rh-OMe group to form MeO-SiMe<sub>3</sub> bond through reductive elimination, to complete the catalytic cycle. Although C-O activation is believed to be difficult, the C-O activation occurs easily in this pathway and the rate-determining step is benzene formation (the Gibbs activation energy is 31.5 kcal/mol). Analysis of electronic processes in Path 1 discloses that the C-O activation is not oxidative addition but a metathesis. Because the Al-Rh bond is highly polarized (Al <sup>$\sigma^+$</sup> -Rh <sup>$\sigma^-$</sup> ) and the Al-O bond is strong, the Al-Rh bond is reactive toward C-O bond to perform the C-O bond activation with small activation energy.

In Path 2, the Rh(PAIP) complex reacts with hydrosilane via Si-H activation firstly. Then, the C-O bond of anisole reacts with the Rh-H bond to afford the Rh-OMe bond and benzene. Although the Si-H activation is easy, this pathway is not favorable because the C-O activation is difficult with large Gibbs activation energy (39.6 kcal/mol). This is true because the Al atom does not participate in the C-O activation.



**Reference:** [1] T. Saito, N. Hara, N. Kuriakose, H. Zheng, S. Sakaki, Y. Nakao, to be published.

## New Oxidative Addition of Nitrobenzene to Palladium(0) Complex: Characteristic Features in Electronic Process

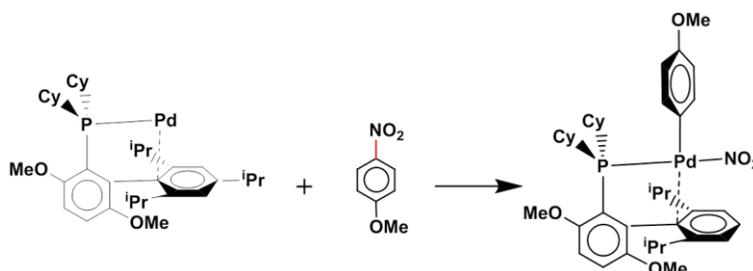
○Rong-Lin Zhong<sup>1</sup>, Masahiro Nagaoka<sup>2</sup>, Yoshiaki Nakao<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Nishi-hiraki-cho 34-4, Takano, Sakyo-ku, Kyoto 606-8103, Japan. <sup>2</sup> Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan.

zhongrl898@gmail.com

**Introduction:** The Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction with nitroarenes has been succeed recently.<sup>1</sup> The use of nitroarenes instead of haloarenes is potentially useful for synthesis of biaryls because nitroarenes can be synthesized easier from arenes than haloarenes. However, the activation of the C-NO<sub>2</sub> bond of nitroarenes is more difficult than that of C-X (X=F, Cl and Br) bond of haloarenes despite of the similar bond energy of C-NO<sub>2</sub> to that of C-X bond.<sup>2</sup> Up to now, the fundamental understanding of the C-NO<sub>2</sub> bond activation has not been presented yet. In this study, we wish to report the characteristic features of the oxidative addition of nitrobenzene to palladium(0) Brettphos complex (see scheme 1).

**Computation:** All geometry optimizations were performed by ωB97XD functional, using the Stuttgart-Dresden-Bonn basis set for Pd with the effective core potentials and the 6-31G(d) basis sets for other atoms. Single-point calculations were performed, using a set of better basis sets, in which two f polarization functions were added to Pd and



Scheme 1. The oxidative addition of 1-methoxy-4-nitrobenzene to palladium(0) Brettphos complex

6-311G(d) basis sets were used for other atoms, where diffuse functions were added to anionic Br atom, N and O atom of NO<sub>2</sub> group. All discussions were based on the Gibbs energy, where the translation entropy in solution was corrected by the method of Whiteside et al.

**Results and Discussion:** The oxidative addition of bromobenzene occurs with the Gibbs activation energy ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) of 22.3 kcal/mol and the Gibbs reaction energy ( $\Delta G^{\circ}$ ) of 17.9 kcal/mol. On the other hand, that of nitrobenzene occurs with  $\Delta G^{\ddagger}$  of 30.3 kcal/mol and  $\Delta G^{\circ}$  of 2.1 kcal/mol, indicating that the oxidative addition of nitrobenzene is more difficult than that of bromobenzene. In transition state, distortion of bromobenzene is small because the spherical valence orbital of Br does not need to induce large distortion. In the oxidative addition of nitrobenzene, the NO<sub>2</sub> group must change its direction toward Pd, because it has directional sp<sup>2</sup> valence orbital. Such direction change induces large distortion energy. This is the reason why the oxidative addition of nitrobenzene needs the large  $\Delta G^{\ddagger}$  value.

It is also interesting why not usual monodentate phosphine such as PMe<sub>3</sub> but unique Brettphos was used experimentally. We also investigated the oxidative addition to Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and found the reason, which will be discussed in poster presentation.

### Reference:

- (1) Yadav, M. R.; Nagaoka, M.; Zhong, R. L.; Miyazaki, T.; Sakaki, S.; Nakao, Y. to be published.
- (2) Luo, Y. R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds, CRC Press: Boca Raton, FL, 2003.

## 7 族、10 族金属 salen 錯体の一電子酸化体の局在/非局在性電子状態：

## 吸収スペクトルと溶媒効果

○青野 信治<sup>1</sup>，中垣 雅之<sup>1</sup>，榊 茂好<sup>1</sup><sup>1</sup>京大福井セ

saono@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】 金属 salen 錯体の一電子酸化が金属と salen 配位子のいずれで起こるのか、また salen 配位子で起こる場合にラジカル中心が配位子内で局在、非局在性のいずれを示すのか、その特性は金属および配位子の種類に強く依存し、電子移動の基礎や分子素子への応用の観点から興味深い(図 1)。 実際、これらの錯体の吸収スペクトルが実験で測定されており、Mn(III) salen 錯体の一電子酸化体では強度が弱く幅の広いスペクトルが観測されるが、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II) salen 錯体のそれらは対称的な salen 配位子 ( $R_1 = R_2$ ) の場合に強度が強く幅の狭いスペクトルが観測されている。これらの結果は、Mn(III) salen 錯体のスペクトルは salen ラジカルが一方の phenolate に局在した状態から他方の phenolate に局在した状態へと遷移した一種の原子価間電荷移動、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II) salen 錯体のスペクトルは salen 配位子の非局在な状態間の遷移であると解釈されている [1,2]。本研究では、以前検討した Mn(III)、Ni(II) salen 錯体[3]に加え、残る 7 族、10 族金属および配位子による電子状態と溶媒効果の違いを明らかにするため、図 1 に示すモデル系の一電子酸化体について 3D-RISM-SCF 法を用いて研究した。

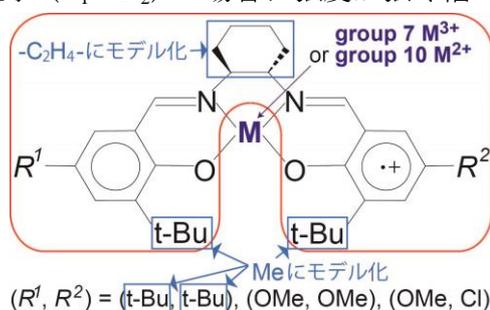


図 1: 金属 salen 錯体

【方法】 溶媒効果の比較の為、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  溶媒中での錯体構造と溶媒和構造を 3D-RISM-DFT/M06 法で求めた。得られた溶媒和構造を平均場効果として一電子ハミルトニアン項に含める事で 2 状態に対して状態平均を課した 3D-RISM-2SA-GMC-QDPT 計算を行い、溶質の電子エネルギーと溶質-溶媒間相互作用の変化を含む励起エネルギー  $\Delta E$  と、それに対応する振動子強度  $f$  を見積もった。構造最適化計算では Mn/Ni に(311111/22111/411/1)基底、Tc/Pd と Re/Pt に(311111/22111/411)を用い、内殻電子を Stuttgart の ECP で置き換えた。それ以外の原子には cc-pVDZ 基底を用い、O、N、Cl に diffuse 関数を加えた。GMC-QDPT 計算では、salen 配位子の 18 個の  $\pi$  軌道と 5 つの金属 d 軌道を含んだ 25 個の活性空間軌道を用いた。

【結果】 3D-RISM-DFT/M06 による構造最適化の結果、対称構造の salen 配位子 ( $R^1 = R^2$ ) の場合、10 族金属 salen 錯体は気相中や弱い極性溶媒中では  $\text{C}_2$  対称構造を持ち、ラジカルが salen 配位子に非局在化するが、7 族金属 Mn(III)、Tc(III) salen 錯体では対称性が低下し、ラジカルが片側の phenolate に局在化した電子状態を持つ。しかし、Re(III) salen 錯体では対称性の低下が起こらず、ラジカルは salen 配位子には現れず、混合原子価性を示さない。Mn、Tc 錯体は四重項状態が基底状態であるが、Re 錯体は二重項状態が基底状態であった。溶媒の極性が強くなるにつれて Pt(II) < Ni(II) < Pd(II) および Tc(III) < Mn(III) の順に局在化電子状態を持つ非対称構造を持つ傾向が大きくなる。前者は 10 族の中で Pd(II) のみが結晶中で非対称構造を持つという実験結果にも合致する。3D-RISM-2SA-GMC-QDPT 計算によって得た  $\Delta E$  と  $f$  も実験結果を再現した。当日は、これらの salen ラジカル局在/非局在性について発表する。

[1] T. Kurahashi and H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8307-8316.[2] Y. Shimazaki, T. D. P. Stack, and T. Storr, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8383-8392.[3] S. Aono *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 1062-1073.

## ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素分子活性化の理論的研究

○伊勢川美穂,<sup>1</sup> WMC Sameera,<sup>2</sup> Akhilesh K. Sharma,<sup>1</sup> 小江誠司,<sup>3</sup> 諸熊奎治<sup>1</sup><sup>1</sup>京大福井謙一記念研究センター,<sup>2</sup>北大理,<sup>3</sup>九大 I<sup>2</sup>CNER

isegawa.miho.5s@kyoto-u.ac.jp

水素分子はその酸化により水分子のみ生成するため、化石燃料に代替される次世代クリーンエネルギーの候補とされ、高効率で水素生成及び電子引き抜きを可能とする人工触媒の開発が必要とされている。生体酵素ヒドロゲナーゼは水素分子の可逆的な酸化還元反応を触媒する生体金属酵素であり、この生体酵素の活性中心を模して、これまで多くの実験研究者により触媒合成及び反応性の調査が行われてきた。近年、小江らは[NiFe]ヒドロゲナーゼを範として NiFe 触媒を合成し、この触媒が強塩基の存在のもと、水素分子のヘテロリティックな活性化を可能とすることを示し、さらにヒドロゲナーゼの Ni-R 体に相当するヒドリド中間体を観測した。また、このヒドリド中間体から、

(1)ヒドリド (H) の引き抜き、(2)強酸からプロトン (H<sup>+</sup>) を受容し水素を生成させることが可能であること、さらに(3)二電子の引き抜きが可能であることを示した。

本研究の目的は、密度汎関数法を用い、反応機構の詳細を解明すると共に、全反応過程の自由エネルギー面を示し律速段階を特定することである。さらに、それぞれの中間体の電子構造を調べその反応特性を明らかにすることである。計算の詳細として、構造最適化及びエネルギー計算は BP86 汎関数を用いて行い、特に遷移状態については、Artificial Force Induced Reaction 法を用いて求められた近似的遷移状態を推測構造として用いて構造最適化を行った。溶媒効果は implicit solvation model である SMD で取り入れた。電子移動に必要な活性化エネルギーはマーカス理論により算出した。

計算の結果として、図 1 に示される”STEP1”においては、反応過程として溶媒であるアセトニトリルが、熱的揺らぎにより離脱した後、水素分子が Fe に side-on で結合するが、この水素分子の結合した状態は、アセトニトリルが配位した状態、配位子のない状態と比べ熱力学的な安定性に欠けるため、水素分子の活性化には、塩基との同時添加が必要なことが理解された。また、その配位子のない状態の 3d 分子軌道から、最低非占有軌道が Fe にあるため水素が Ni でなく、Fe に結合することが予測された。これは近年の計算によって Ni に結合した方が、安定性が示される[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性中心と異なる。さらに、Ni-R 体に相当するヒドリド中間体においても、ヒドリドが Fe に配位していることが、実験と同様、計算でも示された。ヒドリド中間体からの 10-Methylacridinium イオンによるヒドリドの引き抜きは、大きな活性化エネルギーを必要とするのに対し、プロトン受容の過程は、反応障壁無しで進行することが示された。電子移動に関する反応過程では、フェロセンへの 1 電子移動に後続する反応として、(a) 電子移動がプロトン移動に先行して起こる段階的反応過程と、(b) その逆の段階的反応、(c) プロトン共役電子移動/水素原子移動が考えられるが、これらのうちのどの反応過程であるかは考察の途中である。

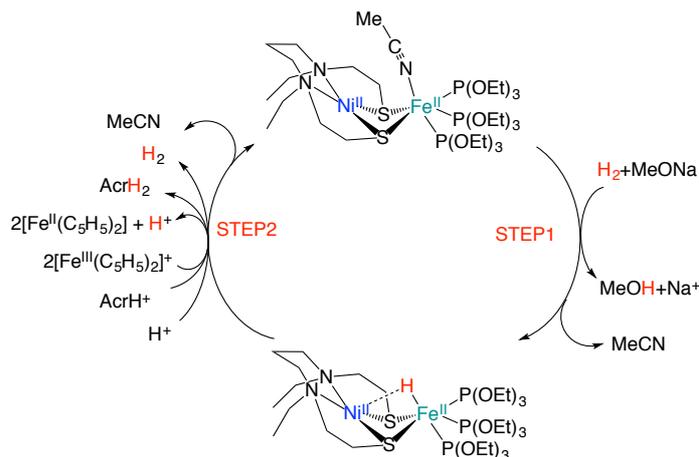


図 1 実験で提案されている[NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の水素分子活性化の触媒サイクル

## 電子状態計算による低次元半導体のフォノン伝搬解析

○中村 康一<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大工学部、<sup>2</sup>エジプト日本科技大工

koichi@cpier.kyoto-u.ac.jp

半導体材料の低次元化によってその熱電変換特性が大きく向上することが知られている [1,2]。例えば、起電力と温度勾配の比である Seebeck 係数  $S$  は、キャリアの Boltzmann 輸送方程式からキャリア状態密度  $g(\varepsilon)$  を露わにする形で導出され、次元に応じた  $g(\varepsilon)$  の形状の違いが熱電変換特性に強い影響を及ぼすことが第一原理シミュレーションにより明らかになっており [3,4]、パワーファクタ  $S^2\sigma$  ( $\sigma$  は電気伝導率) もキャリアの Boltzmann 輸送方程式と電子状態計算の結合により解析が可能である。一方で、熱電変換のパフォーマンスを表す無次元性能指数  $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$  を解析するためには、熱伝導率  $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$  のとりわけフォノン拡散寄与項  $\kappa_{ph}$  を取り扱う手法を導入する必要がある (電子拡散寄与項  $\kappa_e$  は Seebeck 係数同様にキャリアの Boltzmann 輸送方程式から容易に得られる)。ナノスケールの低次元半導体におけるフォノン伝搬では、室温でもその代表長さが平均自由行程と同程度か、あるいはそれより短くなる場合もあり、低次元化によるフォノンの量子閉じ込め効果と相まって  $ZT$  の値に大きな影響を及ぼすことが想定される。本研究ではシリコンを例に低次元化した際のフォノン伝搬を解析し、熱伝導率のフォノン拡散寄与項  $\kappa_{ph}$  への影響を考察する。

定常状態でのフォノン伝搬に関する速度分布関数  $f$  は、温度勾配  $\nabla_{\mathbf{r}}T$  の環境下での Boltzmann 輸送方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\right) f = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f$$

を満たす。フォノンが平衡状態で Planck 分布  $f_p$  に従い、運動量分散が無視できる ( $\nabla_{\mathbf{k}}f = 0$ ) と仮定とすれば、一次近似により緩和時間  $\tau(\varepsilon)$  を用いて熱流束を表す積分が得られ、これを  $\nabla_{\mathbf{r}}T$  で除することによって熱伝導率のフォノン拡散寄与項が

$$\kappa_{ph} = \int \tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon) \frac{\partial f_p}{\partial T} g_{ph}(\varepsilon) d\varepsilon \approx \tau \int v^2(\varepsilon) \frac{\partial f_p}{\partial T} g_{ph}(\varepsilon) d\varepsilon \approx v^2 C_L = lvC_L$$

と表現される。ここで、 $v(\varepsilon)$  はフォノン伝搬速度、 $g_{ph}(\varepsilon)$  はフォノン状態密度、 $C_L$  は格子熱容量、 $l$  は平均自由行程であり、フォノンエネルギー  $\varepsilon$  に関する積分はほぼ音響フォノンのみをカバーすることから、緩和時間はフォノンエネルギーに依存しない定数であると近似する。

バルクシリコン、シリコンナノシート、シリコンナノワイヤの各モデル (ダンダリングボンドは水素終端) について、密度汎関数摂動論 (DFPT 法) [5] によりフォノン分散とその状態密度  $g_{ph}(\varepsilon)$  を計算した。 $v(\varepsilon)$  はフォノン分散から得られる群速度を用い、 $\kappa_{ph}$  中の  $v^2 C_L$  に相当する積分  $\int v^2(\varepsilon) (\partial f_p / \partial T) g_{ph}(\varepsilon) d\varepsilon$  を数値積分により評価した。 $(\partial f_p / \partial T)$  が積分値に影響を与える領域では  $v^2(\varepsilon)$  がほぼ定数で次元数の違いに対する影響も小さいのに対し、 $g_{ph}(\varepsilon)$  の形状は量子閉じ込め効果により大きく異なる。結果として、次元数が小さいほど積分値が大きくなることが示された。 $ZT$  を向上させるためには熱伝導率を下げる必要があり、上記の積分値の傾向と相反する。すなわち、フォノン伝搬の視点ではフォノン拡散の緩和時間の減少が低次元化による  $ZT$  向上の鍵になっており、 $\kappa_{ph}$  の評価のためには緩和時間の定量的導出が不可欠である。シミュレーションデータなどの詳細は当日発表する。

[1] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 12727; 16631 (1993).

[2] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, Mater. Sci. Eng. R **67**, 19 (2010).

[3] K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 06GJ07 (2016).

[4] K. Nakamura, Solid State Phenom. **258**, 77 (2017); Jpn. J. Appl. Phys., in press.

[5] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1086 (1995); Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).

## エキシトン移動結合電子移動反応系のモデル化と量子階層方程式による計算

○坂本 想一, 谷村 吉隆

京大院理

sakamoto@kuchem.kyoto-u.ac.jp

本研究ではエキシトン移動と電荷移動を同時に取り扱うモデルを提唱し、エキシトン移動が電荷移動に切り替わる時に、溶媒やタンパクといった環境の果たす役割を調べる。エキシトン状態では強く束縛されている電子が、熱エネルギーよりも高いエネルギー障壁を如何に超えるのが鍵となり、これには量子コヒーレンスの存在が必要不可欠である。今回は様々なパラメーターを変化させることによりエキシトン移動のコヒーレンスが電子移動のコヒーレンスへの変化する際に、どの要素が最も不可逆的な電荷分離を促進するのかを研究した。扱う系の Hamiltonian[1]は

$$\hat{H}_S = \sum_i \epsilon_i^{(ex)} |e_i\rangle\langle e_i| + \sum_j \epsilon_j^{(CT)} |c_j\rangle\langle c_j| + \sum_{i,j} J_{ij} |e_i\rangle\langle e_j| + \sum_{i,j} t_{ij} |c_i\rangle\langle c_j| + \sum_{i,j} \kappa_{ij} (|e_i\rangle\langle c_j| + |c_j\rangle\langle e_i|) \quad (1)$$

である。 $|e_i\rangle$ ,  $|c_j\rangle$  はそれぞれ  $i$  番目のエキシトン状態、 $j$  番目の電荷移動状態を表す。なおエキシトン状態はサイト電子の励起状態を、電荷移動状態はあるサイトの励起電子が異なるサイトの LUMO 軌道に移動した状態を意味する。

この系を階層型運動方程式(HEOM)[2]を用いて解析する。HEOM では系と環境の相互作用を非摂動的に取り扱うことができる。この点を利用して HEOM を数値的に解くことで、エキシトン移動が電荷移動にどのように変化していくのかを検証した。この結果によると、電荷移動に切り替わる直前のエキシトンカップリングが弱いことが鍵となることが分かった。図 1、2 は系の密度行列の時間発展を表す。各図において破線はエキシトン状態の、実線は電荷移動状態の状態密度を表す。

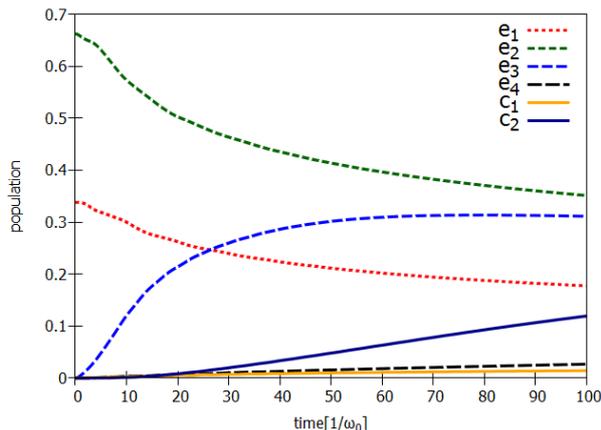


図 1 エキシトンカップリングが弱い場合

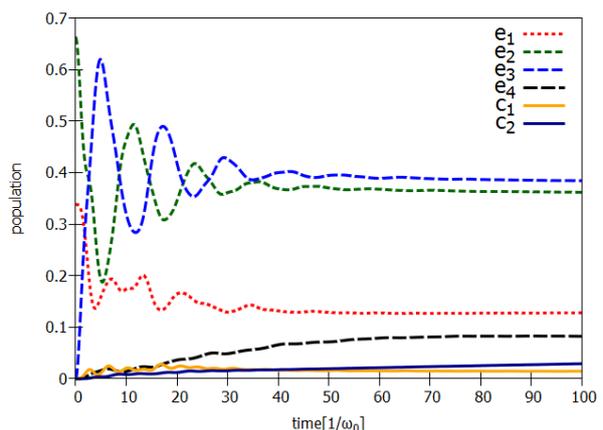


図 2 エキシトンカップリングが強い場合

計算によれば、エキシトンが系のカップリングによって遷移するのではなく、環境によって遷移が駆動されることにより、効率的に電荷移動が達成されることが分かった。

発表においては電荷分離効率と量子コヒーレンス、及び環境がダイナミクスに与える影響について議論する予定である。

[1] A.G.Dijkstra, Y.Tanimura, J.Chem.Phys.142,212423(2015)

[2] M.Tanaka, Y.Tanimura, 132,214502(2010)

## Primary Rigged QED に基づく少数粒子系の時間発展

○野曾原 直之<sup>1</sup>, 築島 千馬<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup>, 立花 明知<sup>1</sup><sup>1</sup>京大院工

nosohara.naoyuki.62s@st.kyoto-u.ac.jp

量子電磁力学(Quantum ElectroDynamics, QED)は場の量子論の一つであり、ミクロの世界を最も正確に記述することができる理論と広く認められている。QED によって物性の研究を行うには原子核を記述する必要があるが、QED は原子核を取り扱うことができない。そこでゲージ不変なシュレーディンガー場として原子核場を追加した **Rigged QED** が提案されている。

本研究では **Primary Rigged QED**[1]と呼ばれる電子を2成分スピノルとして記述する理論に基づいてシミュレーションを行い、ポジトロニウム、水素原子、HF 分子、Li クラスタといった少数粒子系の時間発展を計算した。計算には我々が開発しているプログラムパッケージ **QEDynamics**[2]を使用した。

ポジトロニウムを対象として誘電応答の計算を波動関数の時間発展も取り入れて行う。これまでに量子力学の計算と比較してチェックできている水素原子の誘電応答と比較することで、ポジトロニウムの計算の妥当性を検証し、計算結果から波動関数の時間発展を計算できるように正しくコーディングされているかを確認する。

HF 分子、Li クラスタを対象として、場の量子論に基づいた局所物理量である電子ストレステンソル密度[3]、電子運動エネルギー密度[3]の時間発展を計算する。局所物理量は **Rigged QED** における演算子に対し量子力学的な定常状態の期待値を取ることで得る。電子ストレステンソル密度、電子運動エネルギー密度をそれぞれ式(1)、式(2)に示す。

$$\tau^{SkI}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[ \psi_i^\dagger(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^\dagger(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^\dagger(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right] \quad (1)$$

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^\dagger(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^\dagger(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r})] \quad (2)$$

電子ストレステンソル密度の固有値、固有ベクトルから化学結合の共有結合性や金属結合性について議論する。また、電子運動エネルギー密度を電子密度と比較し、さらに **electronic interface**[3] (電子運動エネルギー密度が0となる面)の位置を確認する。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity”, *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters)*; Eds. by S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, Chapter 12, pp. 235-251 (2013).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, and A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>).
- [3] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 8 (2001)

# P39

電気伝導中のローレンツ力密度とテンション密度の関係についての理論的研究

築島 千馬<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

tsukishima.kazuma.55v@st.kyoto-u.ac.jp

Quantum Electrodynamics(量子電磁力学, QED) は場の量子論の一つでありミクロの世界を正確に描像できる. 光子場と電子場に加えて原子核場をシュレーディンガー場として扱う, 立花が提唱する Rigged QED [1–3] において運動方程式は以下の形に導かれる.

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Pi}_e(x) = \hat{L}_e(x) + \hat{\tau}_e^\Pi(x) \quad (1)$$

ここで  $\hat{\Pi}_e(x)$  は電子の運動量密度演算子,  $\hat{L}_e(x)$  はローレンツ力密度演算子である.  $\hat{\tau}_e^\Pi(x)$  は電子テンション密度演算子であり, 電子ストレステンソル密度演算子の発散として与えられる.

$$\hat{\Pi}_e(x) = \frac{1}{2} \left( -i\hbar \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{D}_e(x) \hat{\psi}(x) + i\hbar \hat{D}_e^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x) \cdot \hat{\psi}(x) \right) \quad (2)$$

$$\hat{L}(x) = \hat{E}(x) \hat{\rho}(x) + \frac{1}{c} \hat{j}(x) \times \hat{B}(x) \quad (3)$$

運動方程式に対して期待値を取ることで定常状態において以下の式が成り立つ.

$$0 = \langle \hat{L}(x) \rangle + \langle \hat{\tau}^S(x) \rangle \quad (4)$$

$\hat{\tau}^S(x)$  は非相対論極限における電子テンション密度演算子であり,  $S$  は symmetric を意味する. また  $\langle \rangle$  はブラとケットを意味する. 以降,  $\hat{\cdot}$  の有無で期待値と演算子を区別する. バイアス電圧の変化に対する変分をそれぞれ  $\Delta L, \Delta \tau^S$  として  $\Delta L(x)$  は以下のように表される.

$$\Delta L(x) = \epsilon^{-1}(x) (\Delta D(x) \rho_0(x) + D_0(x) \Delta \rho(x) + \Delta D(x) \Delta \rho(x)) \quad (5)$$

先行研究 [4] にて  $\Delta L, \Delta \tau^S$  の打ち消し合いの関係を数値的に確認されているが, 本研究では  $\Delta L(x)$  を計算する際の誘電率  $\epsilon$  の取り扱いを向上することで, より詳細に確認する.

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005).
- [3] A. Tachibana, J. Mol. Struct. :THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [4] H. Nozaki, M. Senami, K. Ichikawa, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. 55 08PE01 (2016).

## 分子性液体の Smoluchowski 方程式を用いた一分子拡散の記述

○笠原 健人<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大 ESICB

kkasahara@riron.moleng.kyoto-u.ac.jp

**【Introduction】** 時間依存分布関数(TDDF)  $\rho(\mathbf{r}, t)$  は, 特定の分子(A)を原点に固定した座標系において, 時刻  $t = 0$  で位置  $\mathbf{r}'$  で存在していた分子(B)が, 時刻  $t = t$  で別の位置  $\mathbf{r}$  に移動する確率を表す関数である. この際, 分子 A は外場の役割を果たし, 分子 B は非等方的に拡散する. TDDF を求めることにより, A-B クラスターの寿命や, 細孔内での分子の拡散等について, より詳細な理解が可能となることが期待できる. TDDF は次式で示す Smoluchowski 方程式[1]により記述される.

$$\frac{d}{dt}\rho(\mathbf{r}, t) = D\nabla \cdot [\nabla\rho(\mathbf{r}, t) + \rho(\mathbf{r}, t)\nabla\beta U(\mathbf{r})] \quad (1)$$

$D$  は拡散係数,  $U(\mathbf{r})$  は平均力ポテンシャルであり,  $U(\mathbf{r}) = -k_B T \log g(\mathbf{r})$  ( $g(\mathbf{r})$  は空間分布関数)と定義される. Smoluchowski 方程式は古くから知られている方程式であり, 様々な応用例が知られているが, 空間分布関数  $g(\mathbf{r})$  を用いて定義される  $U(\mathbf{r})$  を用いた場合に TDDF を求めた報告例はほとんどない. それは, 式(1)を数値的に解くためには(i) インプットとして用いる  $g(\mathbf{r})$  が十分に滑らかであること, 及び(ii) ドリフト項  $D\nabla \cdot [\rho(\mathbf{r}, t)\nabla U(\mathbf{r})]$  を数値的に安定して計算する差分近似法の 2 つが要求されるためである. 本研究では, 液体の積分方程式理論を用いて, これらの問題を解決した数値解法を開発した. そして, 本手法を 1.0 M LiClO<sub>4</sub>/エチレンカーボネート(EC)電解質溶液中の EC に配位している Li<sup>+</sup>の拡散に適用した.

**【Computational details】** 1.0 M LiClO<sub>4</sub>/EC 中の EC 周囲の Li<sup>+</sup>の空間分布関数  $g(\mathbf{r})$  を 3D-RISM/KH 法により計算した. また, Li<sup>+</sup>の拡散係数  $D$  として  $5.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  を採用した. これは EC と Li<sup>+</sup>の拡散係数の和である. 時間刻みは 10 fs とした.

**【Results and Discussion】** EC に配位している Li<sup>+</sup>の時間依存分布関数  $\rho(\mathbf{r}, t)$  を Fig. 1 に示す.  $t \leq 10 \text{ ps}$  では Li<sup>+</sup>が EC から離れる方向に拡散し,  $t > 10 \text{ ps}$  から徐々に EC のエーテル酸素近傍に分布が広がっていくという結果が得られた. また, いずれの時間, 空間領域においても数値的に安定に解が得られており, 本研究の数値解法の有効性を確認することが出来た.

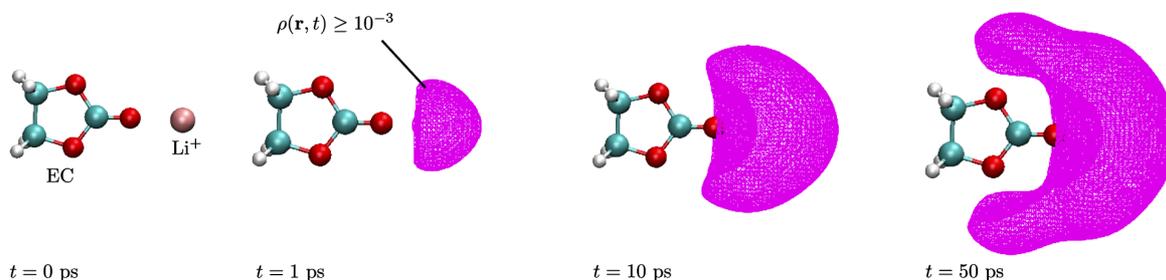


Figure 1: EC に配位している Li<sup>+</sup>の時間依存分布関数  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . メッシュは  $\rho(\mathbf{r}, t) \geq 10^{-3}$  の領域を表している.

**【References】**

[1] S.-H. Chong, C.-Y. Son, and S. Lee, *Phys. Rev. E*, **83**, 041201 (2011).

## Cu/Ru 合金クラスターの構造, 電子状態, 触媒活性

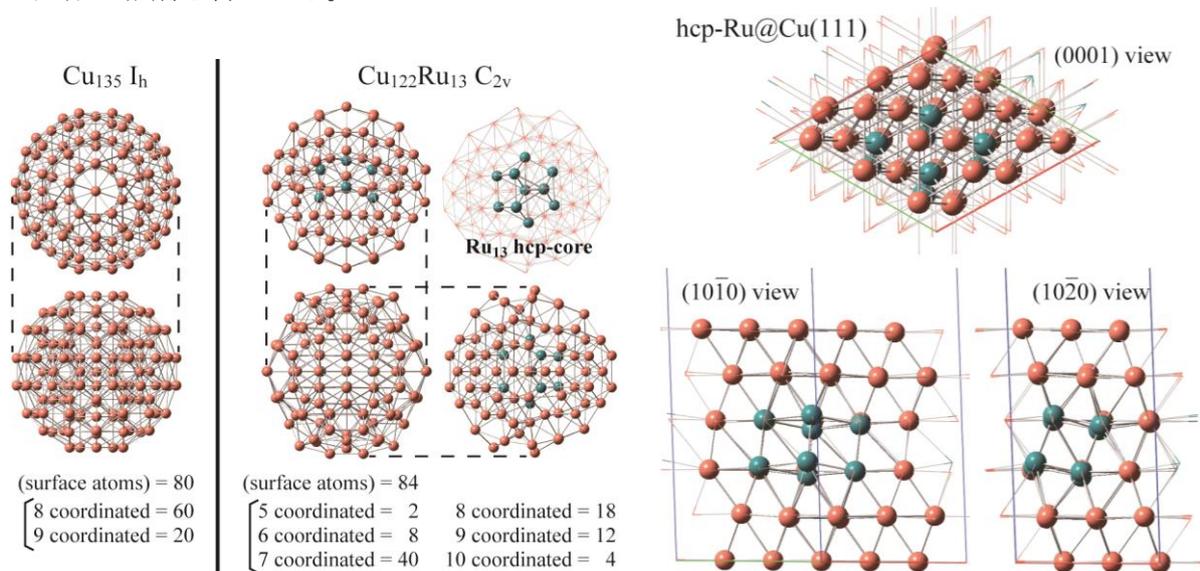
○福田 良一<sup>1</sup>, 江原 正博<sup>2,1</sup><sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>計算科学研究センター・分子研

fukuda@esicb.kyoto-u.ac.jp

ガソリンエンジン車には、排ガス中の有害成分を分解除去するため白金族金属触媒が搭載されており、白金族の使用量低減や代替が強く求められている。銅は、白金族以外では比較的高い一酸化窒素(NO)還元に対する触媒活性を示す事が知られている。さらに最近、銅微粒子に微量(1/10~1/100程度)のルテニウムを複合化することで、自動車排ガス浄化性能が、純粋な銅や純粋なルテニウムと比べて有意に向上する事が見出された。これは、自動車触媒における白金代替の有力な候補であるが、微量のルテニウム添加がどのようにして触媒活性の向上につながっているのか不明である。そこで、Cu/Ru合金の構造と電子状態をクラスターモデルとスラブモデルのDFT計算により考察し、触媒活性向上のメカニズムを検討した。

クラスターモデルとしては、fcc構造135原子からなる二十面体型の構造を用いた。銅とルテニウムは、非混合性でコア-シェル構造を取ると考えられるため、Cu<sub>135</sub>クラスターの中心13原子をRuで置き換えた。ただし、ルテニウムはhcp構造が安定であるため、hcp構造のRu<sub>13</sub>をコアに導入したインコヒーレントな界面構造を持つモデルも検討した。PW91 GGA/DNDの条件、DMol<sup>3</sup>プログラムで計算を行った。また、スラブモデルでは、Cu(111)面を切り出し、2×2のスーパーセルを用いて第6層まで考慮した。第3、4層の8原子をRuで置き換え、コア-シェル構造を再現した。PW91 GGA/PAW条件、VASPプログラムで計算を行った。

最適化されたクラスターの構造を図に示す。Cu<sub>135</sub>二十面体型の構造は、表面に80原子が露出する。一方で、hcp構造のRu<sub>13</sub>をコアに導入すると、クラスター構造は崩れ、C<sub>2v</sub>型が安定となる。この場合表面に84原子が露出し、活性な反応サイトになり得る低配位数の原子が現れた。また、Ruを導入すると、占有軌道のレベルが上がり、クラスターは、より酸化されやすくなった。結果として、Cu(0)/Cu(II)のサイクルによるNO還元能が向上することが期待できる。活性点におけるN-O解離を計算すると、hcp構造Ruをコアに導入することで、活性化エネルギーが2.6 kcal·mol<sup>-1</sup>低下する結果を得た。スラブモデルの計算でもクラスターモデルと同様の結論を得ている。

R. Fukuda, N. Takagi, S. Sakaki, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C* **121**, 300–307 (2017).

## 高濃度電解液を用いた Li イオン電池の固体電解液相間(SEI)膜形成機構の理論的解析

○竹中 規雄<sup>1,2</sup>, 藤江 拓哉<sup>2</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>名大院情報, <sup>3</sup>CREST-JST

takenaka@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序】一般的に、非プロトン性溶媒を用いた Li イオン電池では、初期充電時における電極-電解液界面での複合的な化学反応により、電解液の酸化あるいは還元分解を抑制する固体電解液相間 (SEI) 膜が形成される[1]. 最近の山田らの実験研究[2,3]によると、電解液の塩濃度を高濃度化することにより、Li イオン電池の SEI 膜形成などが改善されてサイクル特性が大幅に向上することが報告された. しかしながら、塩濃度の違いが SEI 膜形成に与える微視的効果についてはまだ良く判っていない. そこで本研究では、我々が開発した混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法 (Red Moon 法) [4-6]を用いて、Li イオン電池の負極界面での SEI 膜形成に対する塩濃度効果を原子レベルから吟味した.

【理論と方法】本解析では、溶媒にアセトニトリル (AN), 電解質にリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSA) からなる電解液と炭素負極との界面を想定した計算モデル (図 1 参照) を用いた. 本研究では、過去の実験データや量子化学計算の知見に基づいて、SEI 膜形成に関わる素反応過程群を考慮してシミュレーションを行った.

【結果と考察】高濃度電解液 ( $5.0 \text{ molL}^{-1}$ ) においては、FSA 塩の還元分解が急速に進行した後、溶媒の還元分解がさらに進行して定常状態に到達する. このとき、定常状態における反応生成物の質量密度空間分布を図 2 で示す. その結果、溶媒由来の生成物である  $\text{CN}^-$  と  $\text{CH}_3^-$  の分布ピークは内側 (電極側) に存在しており、塩由来の生成物である  $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$  は外側 (電解液側) に存在することが判った. 実際、本計算結果は、表面選択性の高い X 線光電子分光法 (XPS) を用いた実験による観測結果ともよく一致する[2,3]. また、塩由来の生成物 ( $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) の密度は塩濃度の増加に伴って増大することが判った. 以上より、本研究の結果、高濃度電解液では、主に塩由来の生成物が被膜を形成して膜密度を増大させて、安定な SEI 膜が形成されるということを示し、原子レベルから初めて理論的に明らかにした.

## 【参考文献】

- [1] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).  
 [2] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).  
 [3] Y. Yamada, C. H. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, A. Yamada, *ChemElectroChem*, **2**, 1687 (2015).  
 [4] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).  
 [5] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014).  
 [6] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015).

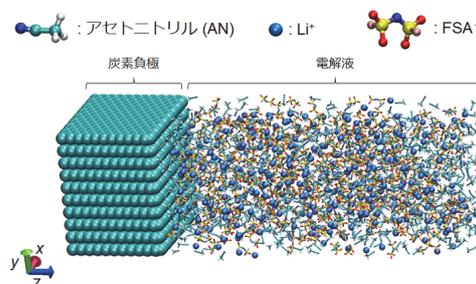


図 1 本シミュレーションの計算モデル

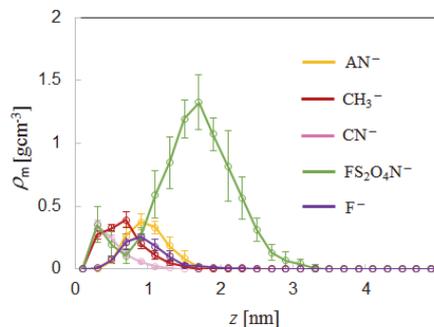


図 2 SEI 膜構成成分の質量密度空間分布

## GAMESS パッケージへのレプリカ交換傘サンプリング法およびフラグメント分子軌道レプリカ交換分子動力学法の導入

○伊東 真吾<sup>1</sup>, 岡本 祐幸<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>1,2</sup><sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>名大院 ITbM[sito@tb.phys.nagoya-u.ac.jp](mailto:sito@tb.phys.nagoya-u.ac.jp)

近年、化学反応の解明において、量子化学計算 (Quantum Mechanics: QM) と分子動力学計算 (Molecular Dynamics: MD) を組み合わせた量子分子動力学計算 (QM-MD) が広く利用されている。この QM-MD は化学反応の経路や遷移状態を動的に解明するための有効な手段ではあるものの、量子計算のコストが大きいことから大規模な系に適用することが難しいという問題が存在する。

このような問題を解決するために、量子計算の分野では“フラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital: FMO) 法<sup>[1]</sup>”が開発された。この手法は、系の分子をいくつかの小さな“フラグメント”に分割し、“フラグメント単体 (モノマー)” および“フラグメントペア (ダイマー)” の計算のみから系の状態を算出することで、従来の量子計算より計算コストを下げる手法である。

また、QM-MD が広まる以前から利用されている、ニュートン力学に基づく古典分子動力学計算の分野においては、大規模な系が持つ複雑な自由エネルギー地形を効率よく探索するための手法が開発されてきた。その中の一つに、非ボルツマン因子による人工的なアンサンブルを用いることにより、自由エネルギー空間上の自由酔歩を可能とする“拡張アンサンブル法<sup>[2][3]</sup>”がある。この手法は、自由エネルギー空間上の自由酔歩を可能とすることで、自由エネルギー極小状態に留まることを避け、幅広い構造空間の探索を可能とする。

拡張アンサンブル法は上記の問題を解決するために有用な手法ではあるものの、QM-MD において利用されることが非常に少ない。その理由として、現在 QM-MD 計算に利用される計算プログラムパッケージには手法の一部、またはすべてが導入されておらず利用できないことであると考えられる。

そこで我々は、主要な量子計算プログラムパッケージの一つである“GAMESS-US”に古典 MD で養われてきた拡張アンサンブル法の 1 つである“レプリカ交換傘サンプリング法 (Replica-Exchange Umbrella Sampling: REUS) <sup>[4]</sup>”を導入した。また FMO 法と“レプリカ交換分子動力学法 (REMD) <sup>[5][6]</sup>” および REUS を組み合わせることに成功した。今回、GAMESS-US において REUS を用いたマロンアルデヒド分子のプロトン移動計算の結果と、以前我々が別のプログラムパッケージである“DFTB+<sup>[7][8]</sup>”に REUS を導入し計算した結果との比較を示す。また、FMO 法と REMD を用いたデカアラニンのテスト計算の結果を示す。

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 701–706.
- [2] U.H. Hansmann, Y. Okamoto, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 9 (1999) 177–183.
- [3] A. Mitsutake, Y. Sugita, Y. Okamoto, *Biopolym. - Pept. Sci. Sect.* 60 (2001) 96–123.
- [4] Y. Sugita, A. Kitao, Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6042–6051.
- [5] K. Hukushima, K. Nemoto, *J. Phys. Soc. Japan* 65 (1996) 1604–1608.
- [6] Y. Sugita, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 141–151.
- [7] B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5678–5684.
- [8] S. Ito, S. Irle, Y. Okamoto, *Comput. Phys. Commun.* 204 (2016) 1–10.

## DNAの分極ブロックモデルポテンシャル

○中川節子

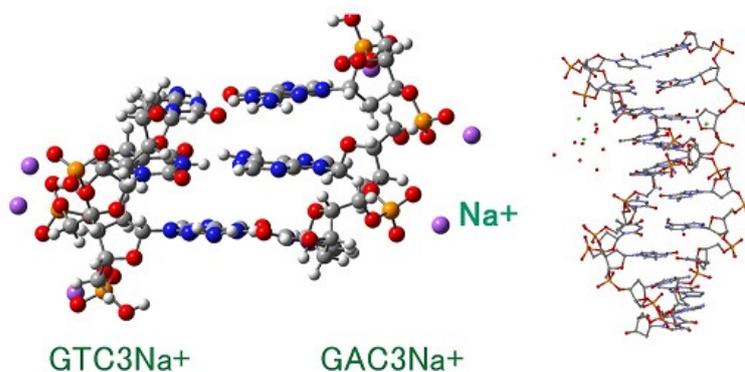
金城学院大

naka@kinjo-u.ac.jp

DNAのような巨大分子の分極力場を開発する場合、分子内分極と分子間分極の一貫した取り扱いが必要であるが、分子内分極の評価において電荷と誘起双極子の二重カウントの問題が生じてくる。分極ブロックモデルポテンシャルでは、巨大分子をブロック分子に分割し、この問題を解消する手法を提案する。分極ブロックモデルの有効性は、DNA分子の量子化学計算結果の再現性において評価した。

ヌクレオチド単位を、塩基、デオキシリボース、リン酸基部分に分割し、三つのブロック分子を作成した。一重結合分割部にはH原子を付加して、Hを最適化した。ブロック分子の原子電荷は、静電ポテンシャル最適化法により求めた。この時、付加したH原子は、最適化対象には含めなかった。原子分極率は、分極一電子ポテンシャル最適化法により求めた。これらの最適化では、MP2/6-31+G\*計算を参照とした。分極エネルギーの分子内分極の評価においては、二つの鍵となる扱いを行っている。(1)ブロック分子間の電荷-誘起双極子相互作用は全て評価するが、ブロック分子内のは厳密に除外する。これにより、電荷と誘起双極子の二重カウントを回避することが可能である。(2)誘起双極子-誘起双極子相互作用は全て評価するが、共有結合を形成している原子間のは除外する。ブロック分子内の誘起双極子-誘起双極子相互作用は、分極異方性を取り込むために必要である。結合、結合角、二面角等の結合項のエネルギー評価には、CHARMM力場を用いた。

分極ブロックモデルポテンシャルの評価は、トリヌクレオチド(d(NNN))を9つのブロックに分割して行った。ここで、NNNとして、CCC、GGG、GTC、GACを用いた。トリヌクレオチド二量体の相互作用エネルギーの評価は、対イオン(Na<sup>+</sup>)の有り無しで行った。再現性の評価対象とする量子化学計算には、MP2/6-31+G\*を用いた。分極ブロックモデルポテンシャルの計算結果は、相互作用エネルギー、静電ポテンシャル、双極子モーメントの何れにおいても良い再現性を示した。分極ブロックモデルは、巨大分子の分極力場構築に有効な方法であるといえる。



S. Nakagawa, P. Mark, H. Ågren, "Recipe of Polarized One-electron Potential Optimization for Development of Polarizable Force Fields", *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3, 1947-1959.

C<sub>60</sub> フラーレンの量子揺らぎによる内部磁場環境への寄与○河津 励<sup>1,2</sup>, 立川 仁典<sup>2</sup><sup>1</sup>理研, <sup>2</sup>横浜市大院生命ナノ

Tsutomu.kawatsu@riken.jp

我々は、以前、経路積分分子動力学法[1]を用いて水素内包 C<sub>60</sub> フラーレン(H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>)[2]の構造探索を行い、水素結合長に関して同位体効果を含む詳細な議論を行った[3,4]。また、そこで得られた構造分布を用いて、水素原子における化学シフトの計算とその解析を行い、定性的に実験値[5]の同位体シフトを再現するとともに、水素原子上での化学シフトが、フルーレンの作る常磁性および反磁性磁場の寄与を含んでおり、かつ、そのうち常磁性磁場の寄与がフルーレン炭素骨格の量子揺らぎの影響で強磁場方向へ大きく揺らいでシフトしていることを示した[3,6]。

これらの研究で用いている経路積分分子動力学法は、量子系のビーズ展開により生成した新しい古典粒子系の分布関数が、元の量子系の分布関数と等価であることを利用した手法であり、ゼロ点振動などの量子揺らぎの寄与を露わに考慮することができる。この手法に基づいて計算した H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> の水素分布を図 1 に示す。(見やすくするために対称性などによる補完は省いてある。) この図からは、水素分子がポテンシャル的に再安定な中央部より、少し外側に主に分布していることがわかる。

本研究では、以前の計算結果を踏まえて、化学シフトの計算時に用いる汎関数の再検討を行い、フルーレンの HOMO-LUMO ギャップをより適切に再現することができる M06HF 汎関数を用いることで、より定量的な化学シフトの再現を目指した。これは、以前の計算において化学シフトの定量的な再現ができなかった主な原因が、フルーレンの HOMO-LUMO ギャップの過大評価によって、フルーレンの作る常磁性磁場が過小評価されたと考えられたためである。実際に再計算の結果、個々の化学シフトの値に大幅な改善が見られており、フルーレン内部磁場の形成に関するより定量的な考察が可能になった。

詳細な解析結果については本発表にて報告を行う予定である。

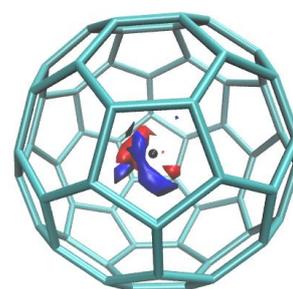


図 1 経路積分分子動力学法の 1 トラジェクトリから得られた H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> における水素原子分布。

## 参考文献

- [1] Shiga, M., Tachikawa, M., Miura, S., Chem. Phys. Letts. 332, 396 (2000).
- [2] Komatsu, K., Murata, M., Murata, Y., Science 307, 238 (2005).
- [3] in preparation.
- [4] 第 18 回理論化学討論会 3L04
- [5] Chen, J. Y.-C., Martí, A. A., Turro, N. J., Komatsu, K., Murata, Y., Lawler, R. G., J. Phys. Chem. B, 114, 14689 (2010).
- [6] 第 10 回分子化学討論会 1P108

## 複素基底関数法による光イオン化微分断面積の計算

○松崎 黎<sup>1</sup>, 藪下 聡<sup>1</sup><sup>1</sup>慶大院理工

matsuzaki.rei@sepia.chem.keio.ac.jp

光イオン化断面積に代表される分子の電子連続状態が露わに関わる物理量の第一原理計算は、束縛状態の計算に比べて遅れている。一方で様々な分子の光イオン化に関する測定は、その微分断面積についてまで詳細に行われている。これら実験データの解析には、一般の分子に適用可能で電子相関を含む高精度計算が必要である。これまで複素基底関数 (CBF) 法は、その基底関数に複素 GTO(cGTO)などを用い、様々な分子の光イオン化全断面積や共鳴状態の寿命の計算に応用されてきた。この手法は、束縛状態に対して発展してきた分子積分や電子相関の計算手法をそのまま連続状態に応用できるという特長を持つ。ところが従来の CBF 法は連続状態波動関数を露わに評価しないものであったため、その微分断面積の計算は不可能と考えられてきた。そこで本研究では CBF 法による微分断面積の計算手法を開発した[1]。

光イオン化微分断面積は、 $N$  電子系束縛始状態 $\Phi_I$ から、光電子が特定の方向に飛散し、残りの  $N-1$  電子がイオン状態 $\Gamma$ として残る描像の境界条件を満たす連続終状態波動関数への遷移モーメントにより評価される。このため終状態の外向波成分が、分子固定座標系における角運動量状態( $l, m$ ) の部分波だけを含む (つまり  $S$  行列境界条件を満たす) 成分 $\Phi_{lm\Gamma}$ への遷移モーメント $D_{lm\Gamma} = \langle \Phi_{lm\Gamma} | \mu | \Phi_I \rangle$ を考える。これまでの研究[2]から、適切に選択した CBF を用いることで、非同次型シュレーディンガー方程式の解が分子領域において精度良く計算できることがわかっている。そこで、 $D_{lm\Gamma}$ を非同次型シュレーディンガー方程式の解で表現することができれば、基底関数展開のみで微分断面積が計算可能になる。まず、分子の  $N$  電子ハミルトニアン $H^N$ を0次のハミルトニアン $H^{N,0}$ と残りの相互作用項 $V$ に分割し、さらに $H^{N,0}$ を $H^{N,0} = H^{N-1} + h_N$ と、終状態の  $N-1$  電子部分の  $H^{N-1}$  と光電子用一電子ハミルトニアン $h_N$ の和として表現する。"Two potential"公式を適用すると、 $D_{lm\Gamma} = \langle A(\Phi_I^{N-1} \varphi_{lm}) | \mu \Phi_I^N + V \Psi^{(1)} \rangle$ を得る( $A$ は反対称化演算子)。ここで、 $\Phi_I^{N-1}$ は $H^{N-1}$ の、また $\varphi_{lm}(\mathbf{r})$ は $h_N$ の固有関数であり、 $\Psi^{(1)}$ は次の非同次型シュレーディンガー方程式の外向波境界条件を満たす解である。

$$(E - H)\Psi^{(1)} = \mu\Phi_I \quad (1)$$

$\varphi_{lm}(\mathbf{r})$ を計算するための工夫として、分子領域に局在化した実関数 $s(\mathbf{r})$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ の積を非同次項として持つ非同次型シュレーディンガー方程式を考える。

$$(\varepsilon - h_N)\psi_{lm}(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r})Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2)$$

$s(\mathbf{r})$ が実関数であることを利用すると、 $\text{Im}\psi_{lm}(\mathbf{r})$ は $h_N$ の固有関数であり、 $\varphi_{lm}(\mathbf{r})$ に比例することがわかる。適切に規格化を行うと、 $\varphi_{lm}(\mathbf{r}) = \text{Im}\psi_{lm}(\mathbf{r})$ とできる。"two potential"公式に代入すると、

$$D_{lm\Gamma} = \langle A(\Phi_I^{N-1} \text{Im}\psi_{lm}) | \mu \Phi_I^N + V \Psi^{(1)} \rangle \quad (3)$$

を得る。式(3)は非同次型シュレーディンガー方程式の解である $\psi_{lm}$ と $\Psi^{(1)}$ から、連続状態への遷移モーメント $D_{lm\Gamma}$ が計算できることを示している。

$\Phi_I$ に対しては実数 GTO を、 $\psi_{lm}$ および $\Psi^{(1)}$ に対しては cGTO を用いて計算した $\text{H}_2^+$ の光イオン化に対する異方性パラメータの計算結果を Brosolo ら[3]による計算値と比較したところ、良い一致を得た(Figure 1)。多電子系に対する応用は当日発表する。

[1]R.Matsuzaki, S.Yabushita, submitted. [2]R.Matsuzaki, S.Yabushita, J.Comp.Chem. **38**, 910 (2017) [3] M.Brosolo, P.Decleva Chem.Phys. **159**, 185 (1992)

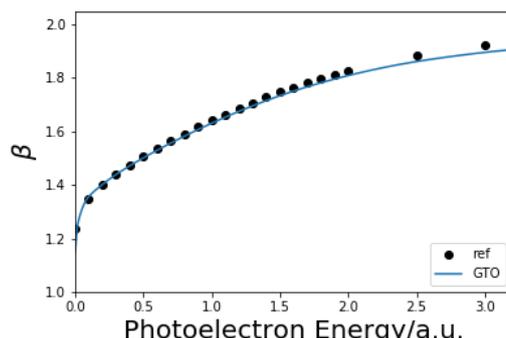


Figure 1  $\text{H}_2^+$ の光イオン化に対する異方性パラメータ  $\beta$ の計算値(GTO)と文献値[3](ref)の比較

## 並列分子シミュレーションコード PIMD について

○志賀 基之

原子力機構

shiga.motoyuki@jaea.go.jp

『PIMD』は志賀基之博士（国立研究開発法人日本原子力研究開発機構）とその共同研究者によって独自に開発された並列分子シミュレーションを対象とするオープンソース・ソフトウェアです。この MPI Fortran 90 に基づくプログラムは Apache 2.0 License の範囲で、どなたでも無償でダウンロードし、ご利用になれます。（コードの規模は 23 万行程度。マニュアルは 190 ページ。その他、ユーザー用が気軽に始められる例題もあります。）

### ■シミュレーション手法

構造最適化、基準振動解析、フォノン計算

反応経路探索：ストリング法

古典統計：レプリカ交換法

量子統計：経路積分分子動力学法

古典力学：分子動力学法、ハイブリッド・モンテカルロ法

半古典動力学：セントロイドおよびリング・ポリマー分子動力学法

非断熱動力学：平均場動力学法、サーフェス・ホッピング法

自由エネルギー計算：メタ・ダイナミクス法、拘束分子動力学法

### ■アンサンブル

エネルギー一定 (NVE)、温度一定 (NVT)、圧力一定 (NPT)、応力一定 (NtT)

### ■境界条件

自由境界、周期境界（立方セル、平行六面体セル）

### ■ポテンシャル

第一原理的手法：SMASH

古典力場的手法：AMBER、CHARMM、OPLS、EAM

他のコードとのインターフェース（第一原理）：GAMESS、GAUSSIAN、MOLPRO、ORCA、TURBOMOLE、VASP

他のコードとのインターフェース（半経験的）：DFTB、MOPAC

マルチスケール法：ONIOM、QM/MM

ユーザー定義のサブルーチン

### ■PIMD コードの著者および主たる開発者

志賀基之博士（日本原子力研究開発機構）

PIMD コードの貢献者

石村和也博士（分子化学研究所）：量子化学コード SMASH の開発

Sergi Ruiz-Barragan 博士（ルール大学）：PIMD-SMASH インターフェイス開発

### ■ウェブサイト

<http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.jp.html>（日本語）

<http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/index.en.html>（英語）

### 4 成分相対論にも適用可能な超微細結合定数の演算子に関する検討

○砂賀 彩光, 阿部 穰里, 波田 雅彦

首都大院理工

sunaga-ayaki@ed.tmu.ac.jp

**【緒言】** 重原子系の超微細結合定数(HFCC)を高精度に求めるためには、高精度相対論法を用いる必要があることが知られている。しかし、原子番号( $Z$ )の大きさと HFCC における相対論効果の大きさの相関に関する網羅的な研究は少なく、また相対論効果が HFCC に及ぼす影響を解析的な式で表現した先行研究は存在しない。

非相対論的な HFCC の等性項は、Fermi-contact (FC)項で与えられる。しかし、Dirac 方程式の水素原子解は核上で発散しているため、 $\delta$ 関数を含む FC 項は、4 成分相対論における HFCC の表式として適切ではない。本研究では、4 成分相対論にも適用可能な HFCC の表式を導出して非相対論的な表式と比較し、HFCC 計算における相対論効果の  $Z$  依存性を検証した。

**【方法】** 本研究で導出した、基底状態の水素類似原子における HFCC ( $a$ )の表式を示す。

$$a_{\text{rel.}} = \langle \Psi_{4c} | ce\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_N | \Psi_{4c} \rangle$$

$$= \frac{\mu_0}{2\pi} g_e g_N \beta_e \beta_N \cdot \frac{Z^3}{r_B} \left\{ N^2 \left( \frac{Z}{r_B} \right)^{2(\sqrt{|-(Z\alpha)^2-1})} \right\} [2\alpha N_{\text{small}}] \left\langle \Psi_{\text{NR},1s} \left| \hat{H}' \left\{ r^{2(\sqrt{|-(Z\alpha)^2-1})} \right\} \right| \Psi_{\text{NR},1s} \right\rangle \quad (1)$$

式(1)を導出する過程で非相対論極限を取ると、式(2)が得られる。

$$a_{\text{non-rel.}} = \frac{\mu_0}{2\pi} g_e g_N \beta_e \beta_N \cdot \frac{Z^3}{r_B} [Z] \left\langle \Psi_{\text{NR},1s} \left| \hat{H}' \right| \Psi_{\text{NR},1s} \right\rangle \quad (2)$$

$\hat{H}' = (x_N^2 + y_N^2)/|\mathbf{r}_N|^4, N_{\text{small}} = (1 - (1 - (Z\alpha)^2)^{1/2})/Z\alpha$ とおいた。 $N$ は Dirac 解の規格化定数、 $\alpha \cong 1/137$ は微細構造定数、 $\Psi_{\text{NR},1s}$ は基底状態の水素原子の Schrödinger 解である。 $\{ \}$ の中は波動関数における相対論効果であり、 $[ \ ]$ の中は演算子における相対論 (非相対論) 効果である。式(1), (2)を用いて HFCC 計算における相対論効果を検証した。

**【結果】** 図 1 に基底状態の水素類似原子における相対論効果の寄与を示す。図 1 の縦軸は、 $100 \times (\text{式(1)の値} - \text{式(2)の値}) / \text{式(2)の値}$ である。相対論効果は、 $Z=30$ では 8%,  $Z=40$ では 15%程度であり、比較的軽い元素でも無視できない相対論効果が現れている。 $Z$ が小さいほど相対論効果の合計は減少するが、演算子における相対論効果の比率は増加し、水素原子の相対論効果の合計のうち約 17%は演算子における相対論効果である。当日は、励起状態の水素類似原子における相対論効果の寄与も報告する予定である。

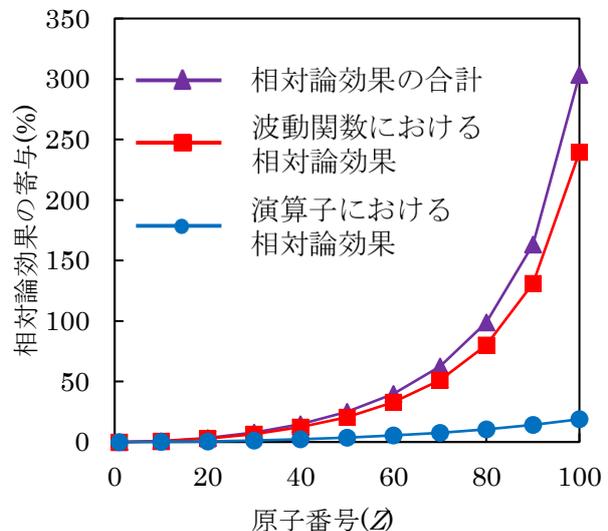


図 1. HFCC 計算における相対論効果

## ペロブスカイト太陽電池における有機カチオンの回転と無機骨格の振動に関する

## 理論的解析

○菅野 翔平<sup>1</sup>, 今村 穰<sup>1</sup>, 佐伯 昭紀<sup>2</sup>, 波田 雅彦<sup>1</sup><sup>1</sup>首都大院理工, <sup>2</sup>阪大院工

kanno-shouhei@ed.tmu.ac.jp

## 1.はじめに

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>に代表される有機-無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた太陽電池は、20%を超える光電変換効率を記録している。これらのペロブスカイトは従来の無機半導体と比較して高い欠陥密度をもつにも拘らず、非常に長いキャリア拡散長(~10 μm)やキャリア寿命(>1 μs)を示す。それらの電子特性は、結晶中で有機カチオンが再配向することによってキャリアや格子欠陥の電荷が遮蔽され、キャリアが長寿命化することに起因すると予測されている[1]。また、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>中のCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(MA)の回転エネルギー障壁は9.1 kJ mol<sup>-1</sup>であり、MAは結晶中で容易に再配向することもわかっている[2]。

しかし、MAの回転運動は電子特性に大きく影響すると指摘されているにも拘らず、代替ペロブスカイトも含めたMAの回転運動に関する包括的検討は依然行われていない。そこで本研究では、第一原理計算によってcubic相のMAPbI<sub>3</sub>中のMAの回転エネルギー障壁を再現し、代替ペロブスカイトMABX<sub>3</sub>(B = Pb, Sn; X = I, Br, Cl)中のMAの回転運動についても包括的に検討した。

## 2.計算方法

MAの回転障壁は周期的境界条件でのDFT計算により求めた。結晶中でのMAの配向を様々に変化させ、各配向についてMA中のC、N原子は固定し、他の原子と格子定数を構造緩和させてエネルギーを計算した。各配向について得られたエネルギーからMAの回転障壁を決定した。また、MAの回転緩和時間はArrheniusの法則から予測した。

## 3.結果と考察

得られたMAの回転障壁と330 KにおけるMAの回転緩和時間をTable 1に示す。MAPbI<sub>3</sub>中のMAの回転障壁は9 kJ mol<sup>-1</sup>であり、実験値(9.1 kJ mol<sup>-1</sup>)と非常に良く一致している。振動解析から、PbI<sub>3</sub>骨格のソフトフォノンモードの一部がMAの並進・回転運動と結合しており、MAの回転運動にPbI<sub>3</sub>骨格の構造緩和が追従することが予測される。さらに、MAの回転に伴いN-H...I水素結合を形成するために、主にPb-I-Pb変角モードを介してPbI<sub>3</sub>骨格が歪むことがわかった。これらの結果から、MAはPbI<sub>3</sub>骨格に溶媒和しているような状態にあり、MAの回転運動に追従するように骨格が緩和することで回転障壁が低下することが予想される。

MAPbX<sub>3</sub>中のPb<sup>2+</sup>をSn<sup>2+</sup>に置換すると、ハロゲン化物イオンXの種類に拘らずMAの回転障壁は大きくなった。また、MAの最近接イオンであるハロゲン化物イオンXを置換すると、MAの回転障壁はI < Br < Clの順に増加した。振動解析から、MAの運動と結合しているBX<sub>3</sub>骨格のソフトフォノンモードの振動数が高いほど、MAの回転障壁が大きくなることがわかった。このことから、BX<sub>3</sub>骨格が硬く、MAの運動に骨格の構造緩和が追従しにくいペロブスカイトほど、MAの回転障壁が増加すると予想される。

330 KにおけるMAの回転緩和時間を比較すると、IやBrを用いたペロブスカイトではMAの回転緩和時間は~10 ps程度であり、キャリアの運動に対してMAが素早く再配向すると期待される。一方Clを用いた場合では、MAの回転緩和時間は大きく増加しており、MAの再配向によるキャリア電荷の遮蔽効果は低下することが示唆された。

[1] H. Zhu et al., *Science*, 2016, **353**, 1409.[2] T. Chen et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 31278.

Table 1 MAの回転障壁と回転緩和時間

ペロブスカイト	回転障壁 /kJ mol <sup>-1</sup>	回転緩和時間 /ps (330 K)
MAPbI <sub>3</sub>	9	3.2
MASnI <sub>3</sub>	10	4.6
MAPbBr <sub>3</sub>	11	6.6
MASnBr <sub>3</sub>	14	9.5
MAPbCl <sub>3</sub>	16	28.5
MASnCl <sub>3</sub>	22	176.1

## DFT 及び HF 計算レベルでのベンゼンの異性化経路の

## NeoGRRM を用いた高速自動全探索

○時子山宏明<sup>1</sup>、渡邊 啓正<sup>1</sup>、大野公一<sup>1,2</sup><sup>1</sup>量子化学探索研究所、<sup>2</sup>東北大院理

tokoyama@iqce.jp

【序】ベンゼンの異性化経路探索では、2014年に時子山、山門、前田、大野等が GRRM/SCC-DFTB プログラム[1] (超球面探索法(SHS 法)[2]と半経験的分子軌道法を連結)を開発し、1 ノードでの DFT 計算では困難であったベンゼンの自動的な異性化経路探索について報告しており、SCC-DFTB 計算レベルで、約1年間で得られた約7000個(図1中の○印)をDFT計算レベル(B3LYP/6-311G(d,p))で各々構造最適化し2004個の異性体(図1中の△印)を得ていた。

今回、複数ノード(256コア)を用いて計算可能な NeoGRRM プログラム[3]を用いてDFT計算レベル(B3LYP/6-31G(d))で、66日間程で1643個(図1中の△印)、HF計算レベル(RHF/6-31G)で、12日間程で2728個(図1中の◇印)の異性体を得られ、大幅に高速化した事を報告する。600 kJ/mol 付近までは以前得られた異性体数曲線と概ね一致しており、1000 kJ/mol より高いエネルギー領域の不安定な構造はあまり得られないことがわかった。また、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の系ではどの計算レベルでもベンゼンとフルベン、フルベンと3番目に安定な異性体の間には、各々、約120~170 kJ/mol 程度の大きなエネルギー差を有していた。3番目以降の不安定なエネルギー領域に位置する3,4-dimethylene cyclobutene は計算レベルで順番が大きく変化していた。原子価を満たさない異性体で最も安定な異性体はDFT計算レベルで以前の結果と概ね一致する330 kJ/mol であることが分かった。

また、以前得られた異性化経路にはアセチレン三分子から遷移構造を経由し(約212 kJ/mol の障壁)ベンゼンを生成する経路は、Repéタイプとして知られるベンゼン合成過程を、触媒を用いず行うことに相当することをすでに報告した。今回、より高い計算レベル(MP2/cc-pVTZ)でもアセチレン三分子からベンゼンが合成される経路が存在することを確認したことも報告する。

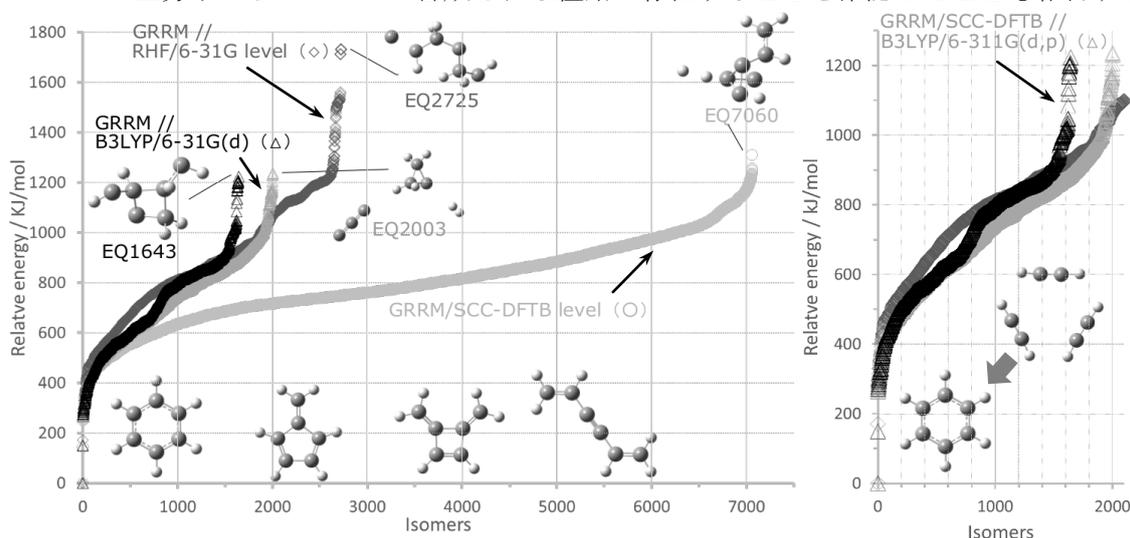


図1 異性体数曲線の経時的比較(左図:全体図、右図:0~200 kJ/molの領域の拡大図とアセチレン三分子からベンゼンへの変化図)

- [1] H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, *Chem. Lett.* **2014** 43(5), 702-704; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015** 88, 1284-1290.
- [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933; S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3683.
- [3] 大野 公一, 第16回理論化学討論会, **2013**, 1P05.

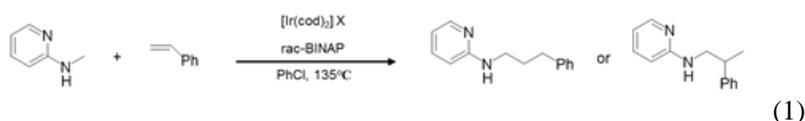
## カチオン性イリジウム触媒を用いた C-H 活性化反応における相対論効果

○中井 浩巳<sup>1,4</sup>, 中村 亮太<sup>1</sup>, 中嶋 裕也<sup>1</sup>, 柴田 高範<sup>1</sup>, 高野 秀明<sup>1</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

nakai@waseda.jp

【緒言】C-H 活性化反応は、金属触媒を用いて不活性な C-H 結合を官能基化し、炭素鎖伸長などを導く鍵反応である。柴田らは、カチオン性イリジウム [Ir(I)] 触媒やカチオン性ロジウム [Rh(I)] 触媒について、多くの基質に対する高い活性を見出してきた[1,2]。その一つに、Ir(I) 触媒によるオレフィンを用いた  $sp^3$  C-H 活性化反応がある[3]。本反応は、反応性の高い  $sp^2$  C-H 結合を避け、 $sp^3$  C-H 結合を選択的に活性化すること、Rh(I)触媒下では反応が進行しないことなどの特長がある。本研究では、量子化学計算により Ir(I) および Rh (I) 触媒の反応メカニズムの解明を目指した。特に、中心金属に対する相対論効果に着目して、解析を行った。

【計算方法】本研究では、以下の反応を検討した。



前駆体となる金属錯体は、中心金属に対し cyclooctadiene および二座ジホスフィン配位子 BINAP が結合した錯体である。一連の反応はこの錯体と基質との配位子交換により始まる。本反応は Fig. 1 に示す Chalk-Harrod 機構、すなわち、①Ir(III)-H 錯体を生成する酸化的付加、②オレフィンの転移挿入、そして、③生成物の還元的脱離で進行することが指摘されている[3]。

本研究ではこれらの反応素過程に対し、中間体および遷移状態を M06-2X 汎関数を用いた DFT 計算により求めた。Ir および Rh は、非相対論的および相対論的な SDD により取扱った。その他の元素に対して 6-31++G\*\*基底を用いた。溶媒効果 (chlorobenzene; 比誘電率 5.621) は連続誘電体モデルにより考慮した。

【結果と考察】Fig. 2 に Ir および Rh 触媒に対する反応自由エネルギーダイアグラムを示す。非相対論的な取扱い(Fig. 2(a))では、両者に大きな差は見られない。一方、相対論的な取扱い(Fig. 2(b))では、Ir 触媒において 1 価の状態(灰色)が安定化されていることがわかる。Rh 触媒における活性化エネルギーは、還元的脱離が最も高いこともわかる。一方、Ir 触媒では 3 価の安定化によりこの活性化エネルギーは著しく減少している。この相対論効果による違いが、Ir 触媒の特異性の起源である。

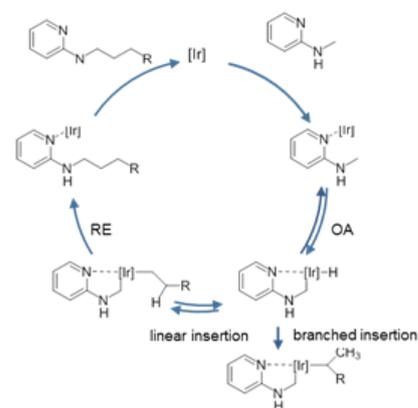


Fig. 1. Chalk-Harrod mechanism of a cationic Ir-catalyzed C-H activation reaction.

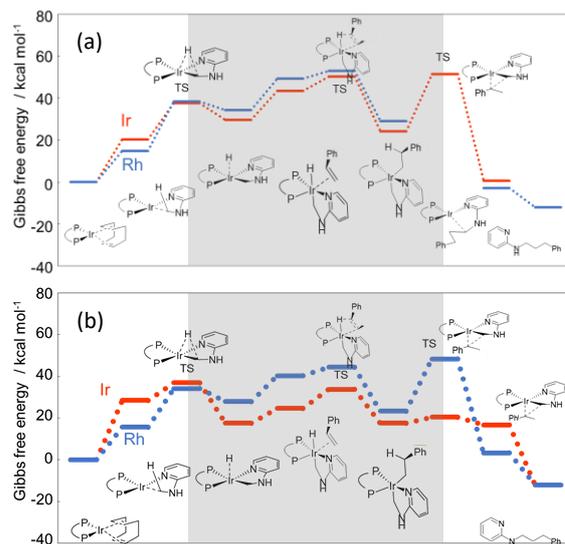


Fig. 2. Free energy diagrams of the C-H activation reaction with cationic Ir and Rh catalysts based on (a) non-relativistic and (b) relativistic calculations.

[1] T. Shibata, K. Tsuchikama, and S. Pan, *J. Synth. Org. Chem. Jpn. (English Edition)*, **71**, 1182 (2013).

[2] T. Shibata and Y. Matsuo, *Adv. Synth. & Catal.*, **356**, 1516 (2014).

[3] S. Pan, Y. Matsuo, K. Endo, and T. Shibata, *Tetrahedron*, **68**, 9009 (2012).

○影山 椋<sup>1</sup>, 藤波 美起登<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2,3</sup>, 五十幡 康弘<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

r.k-clarinet@asagi.waseda.jp

【緒言】密度汎関数理論 (DFT) では、全エネルギーは電子密度の汎関数で表される。運動エネルギー項と交換相関エネルギー項については厳密な式が不明であり、近似的な表式を用いる。運動エネルギー項については Thomas-Fermi (TF)<sup>[1]</sup>、von-Weizsäcker (vW)<sup>[2]</sup>、Deprieto-Kress<sup>[3]</sup>など様々な汎関数が提案されたが、いずれも原子・分子などの孤立系に対する計算精度は十分でない。そのため一般的には電子密度の汎関数ではなく、相互作用のない軌道により運動エネルギーを見積る Kohn-Sham (KS-) DFT<sup>[4]</sup>が用いられる。一方、軌道を用いない(Orbital-free) DFT<sup>[5]</sup>計算の実現に向け、インフォマティクスの手法である機械学習により運動エネルギー汎関数を構築する手法が注目されている<sup>[6][7][8]</sup>。本研究では、 $\rho$ に加えその勾配項 $\nabla\rho$ 、 $\nabla^2\rho$ を説明変数として機械学習を行う新たな汎関数構築手法の開発を目指した。

【方法】Fig. 1 に本手法の概要を示す。本手法では、原子・分子に対して KS-DFT 計算を行い、空間を区切るグリッド点ごとに $\rho$ 、 $\nabla\rho$ 、 $\nabla^2\rho$ 、 $\tau$ の値を得てデータベース化する。このデータを用いた機械学習で、電子密度とその勾配の情報から KS-DFT の運動エネルギーを再現するような汎関数が自動で構築される。KS-DFT 計算の条件は B3LYP/6-31G、機械学習手法はニューラルネットワークである。

【結果と考察】本手法で構築した運動エネルギー汎関数 (ML) の計算精度を検証した。予備的な検証のため、GDB-9 dataset<sup>[9]</sup>からランダムに分子7種を選び、その中の約0.1%のグリッド点を学習データとして用いた。データ数は約15000点である。テストにはCH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>分子を用いた。各グリッド点の $\tau$ について ML、TF、TF9vW 汎関数と KS-DFT の計算値を比較した (Fig. 2)。この結果、ML の計算値はほぼ45°の線上に乗っており、KS-DFT の計算値をよく再現することがわかる。Table 1 に分子全体における運動エネルギーの計算値の、KS-DFT の結果からの誤差を示す。比較として TF、TF9vW 汎関数による計算値を併記した。比較的少ない学習データであるにもかかわらず、本研究の結果は従来の解析的手法よりも精度の向上が確認された。

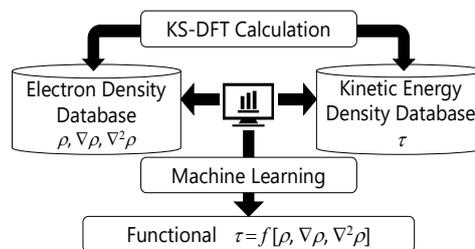
[1] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).[2] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.*, **96**, 431 (1935).[3] A. E. Deprieto and J. D. Kress, *Phys. Rev. A*, **35**, 438 (1987).[4] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).[5] D. G. Aldea and J. E. Alvarez, *J. Chem. Phys.*, **127**, 144109 (2007).[6] J. C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, K. R. Müller and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 253 (2012).[7] J. C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, L. Blooston, K. R. Müller and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **139**, 224104 (2013).[8] K. Yao and J. Parkhill, *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, 1139 (2016).[9] R. Ramakrishnan, P. Dral, M. Rupp and O. Lilienfeld, *Scientific Data*, **1**, 140022 (2014).

Fig. 1. Procedure of machine learning for kinetic energy functional.

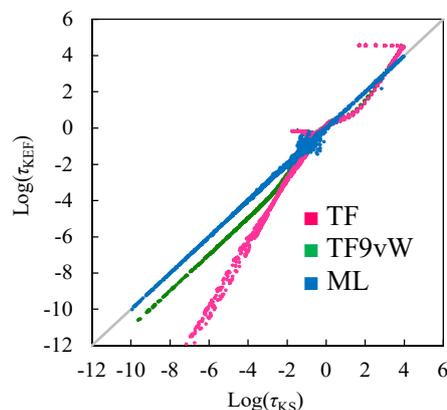


Fig. 2. Relationship in kinetic energy density given by kinetic energy functionals (KEF) and KS-DFT.

Table 1. Errors of ML kinetic energies from value given by KS-DFT (in hartree).

Mol.	TF	TF9vW	ML	KS
CH <sub>4</sub>	-3.761	-0.124	-0.247	40.243
H <sub>2</sub> O	-6.970	-0.572	0.160	76.053
NH <sub>3</sub>	-5.243	-0.337	0.075	56.235
MAE	5.325	0.344	0.161	

## DC-DFTB-MD 法によるバクテリオロドプシンのプロトン放出基における 振動ダイナミクスの解析

○小野 純一<sup>1</sup>, 今井 みの莉<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

jono@aoni.waseda.jp

代表的な光駆動プロトンポンプであるバクテリオロドプシン(BR)では、発色団であるレチナールの光吸収を起点とした光反応サイクル上で 5 回のプロトン移動が連鎖することにより、細胞質側から細胞外側へと 1 個のプロトンが能動輸送される[1]. その結果生じる生体膜内外のプロトン濃度勾配は、生体中でのエネルギー源となる ATP(アデノシン三リン酸)の合成などに利用される. したがって、BR におけるプロトン輸送機構を分子・原子レベルで解明することは、光を生体エネルギーへと変換する微視的機構を理解する上で重要である. 本研究では、特に BR の 2 回目のプロトン移動に関与するプロトン放出基(proton releasing group, PRG)に存在する余剰プロトンの動的振る舞いに着目する. 赤外分光法の先行研究より、この余剰プロトンに由来する特異的な continuum band [1]が 1800-2000  $\text{cm}^{-1}$  の振動領域に観測されているが、余剰プロトンが PRG においてどのような形態で存在してどのような運動を示すのか十分に解明されていない. そこで、本研究では分割統治型密度汎関数強束縛(DC-DFTB)分子動力学(MD)法[2]を用いて BR 全体(約 3,800 原子)を量子化学的に取り扱った大規模 MD シミュレーションを実行し、PRG において非局在化した余剰プロトンの振動ダイナミクスの解析を行った.

L 型中間体の結晶構造(PDB ID: 1ucq [3])を初期位置とし、初期時刻で余剰プロトンが Glu194 に存在すると仮定した気相モデルの DC-DFTB-MD を約 400 ps 実行したところ、余剰プロトンが PRG 内の 2 つのグルタミン酸(Glu194 と Glu204)の間を頻繁に往復する現象(proton shuttling)が観測された(Fig. 1). 余剰プロトンと 2 つのグルタミン酸側鎖(酸素原子)との間の距離の差を反応座標とした自由エネルギー曲線を Fig. 2 に示す. Proton shuttling の自由エネルギー障壁の高さは約 1 kcal/mol であり、これは余剰プロトンが事実上 2 つのグルタミン酸の間で非局在化していることを示している. 余剰プロトンの速度自己相関関数の Fourier 変換より求めた振動状態密度を Fig. 3 に示す. これより、余剰プロトンの proton shuttling に由来する振動運動は幅広い振動数領域に及ぶことが明らかになった. 発表では、BR の赤外吸収スペクトルの実験結果に現れる continuum band [1]との対応関係についても議論したい.

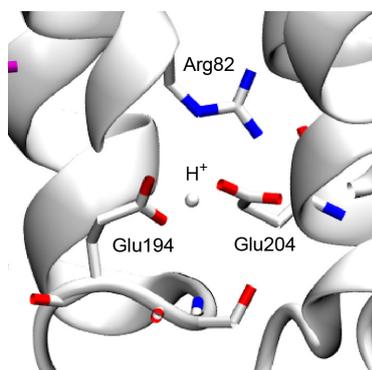


Figure 1. Structure of proton releasing group (PRG) in bacteriorhodopsin (BR).

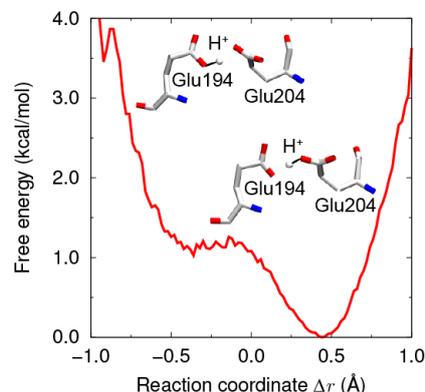


Figure 2. Free energy profile of the reaction coordinate for proton shuttling in PRG.

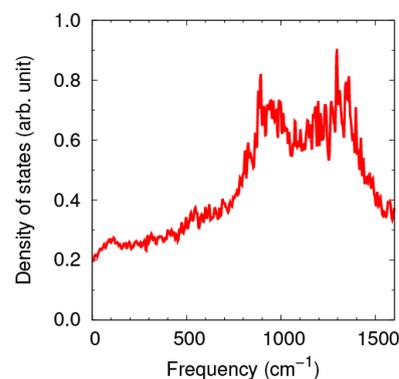


Figure 3. Vibrational density of states for the excess proton in PRG.

[1] O. P. Ernst, D. T. Lodowski, M. Elstner, P. Hegemann, L. S. Brown and H. Kandori, *Chem. Rev.*, **114**, 126 (2014). [2] H. Nakai, A. W. Sakti, and Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 217 (2016). [3] T. Kouyama, T. Nishikawa, T. Tokuhisa and H. Okumura, *J. Mol. Biol.*, **335**, 531 (2004).

## シクロファン異性化反応の密度汎関数強束縛メタダイナミクスシミュレーション

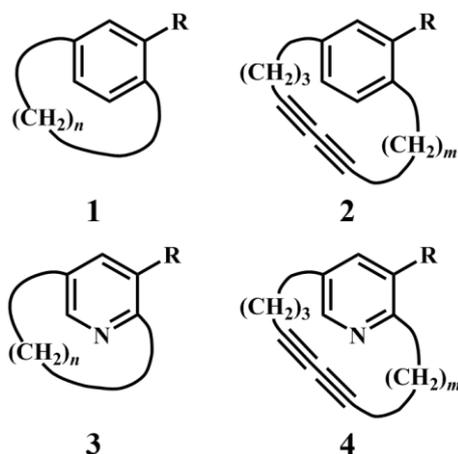
黄 毅聰<sup>1</sup>, ○西村 好史<sup>2</sup>, 小野 純一<sup>1</sup>, 鹿又 宣弘<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

y.nishimura@aoni.waseda.jp

シクロファンは、芳香環上の 2 つの炭素間が架橋鎖で結ばれた構造に由来する面不斉を有し、キラル化合物の合成[1]などに適用されている。シクロファンの特徴の一つに熱により進行する架橋鎖のなわとび運動があり、この異性化反応の起こりやすさは架橋鎖の長さや芳香環・架橋鎖の種類に依存することが知られている[2]。本研究では、シクロファンの効率的な立体制御に資する知見を原子・分子レベルで得ることを目的として、分子動力学(MD)シミュレーションに基づく異性化反応の動的挙動の解析と活性化自由エネルギーの検討を行った。

計算対象としたシクロファンの構造式を Figure 1 に示す。架橋鎖の長さは、炭素数  $n = 10-14$  および  $m = 3, 4$  とした。孤立系 1 分子とトルエン溶媒中の MD シミュレーションは、DFTB3/3OB レベル[3,4]で実行した。溶媒中の計算は、分割統治法と組み合わせて[5]系の全てを量子化学的に扱った。異性化反応の活性化自由エネルギーは、well-tempered metadynamics 法[6]で求められる自由エネルギー地形から見積もった。架橋鎖のなわとび運動を記述するための集団変数は、時間依存独立成分分析[7]を用いた動的挙動の解析から芳香環-架橋鎖結合まわりの二面角の三角関数でモデル化した。

活性化自由エネルギーの計算値と実験値の比較を Table 1 に示す。 $n = 11$  について、孤立系の活性化自由エネルギーの大きさの順序( $1 > 3 > 2 > 4$ )は分子中の水素原子数と対応しており、立体反発の減少が異性化の起こりやすさの一因であることが示唆された。また、**3** に対するシミュレーション結果から架橋鎖が長くなるに連れて異性化反応が進行しやすいという傾向が得られた。動的挙動の解析の詳細と溶媒効果に対する考察は、当日発表する予定である。



**Figure 1.** Calculated cyclophanes (**1**, **2**) and pyridinophanes (**3**, **4**) ( $R = CH_3$ ).

**Table 1.** Calculated and experimental free energies of activation (kJ/mol) for isomerization reaction of cyclophanes. Note that  $n = m + 7$  for entries **2** and **4**.

Entry	$n$	Calculated		Experiment[2]
		Gas phase	Solution	
<b>1</b>	11	126	116	112 <sup>a</sup>
<b>2</b>	11	115	-	101 <sup>a</sup>
<b>3</b>	11	117	109	-
<b>4</b>	11	90	-	-
<b>3</b>	10	130	-	-
<b>3</b>	11	117	109	-
<b>3</b>	12	90	-	-
<b>3</b>	13	87	-	-
<b>3</b>	14	80	-	-

<sup>a</sup>R = oxazolidinone auxiliary.

[1] N. Kanomata, R. Sakaguchi, K. Sekine, S. Yamashita, H. Tanaka, *Adv. Synth. Catal.* **352**, 2966 (2010). [2] Y. Miyashita, K. Kimura, K. Ueshima, N. Kanomata, 28th International Symposium on Chiral Discrimination, P54 (2016). [3] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011). [4] M. Gaus, A. Goetz, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 338 (2013). [5] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016). [6] A. Barducci, G. Bussi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 020603 (2008). [7] L. Molgedey, H. G. Schuster, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3634 (1994).

**Introduction • Motivation:**

The Density-Functional Tight-Binding (DFTB) method has been successfully applied to many fields including biochemistry and material science. One of the challenges of the development of the DFTB method is the parameterization. The recent developed and largest DFTB parameterization set *3ob* for (bio-)organic systems has been extensively tested and successfully applied to many applications; however, the extension of this parameterization set to transition metals have not been developed until recent years started with Zn and Cu. To speed up the parameterization process, several automatized parameterization schemes have been proposed recently, along which a comprehensive toolkit named ADPT[1] has also been developed for creating/optimizing DFTB parameterizations in an automatized fashion by reproducing desired training data obtained with reference DFT method.

The goal of this research is to extend or refine the current largest parameterization set *3ob* to several transition metals which are not available or reliable in the current state. The first parameterization targets are Pd and Pt transition metals.

**Method • Computational Details**

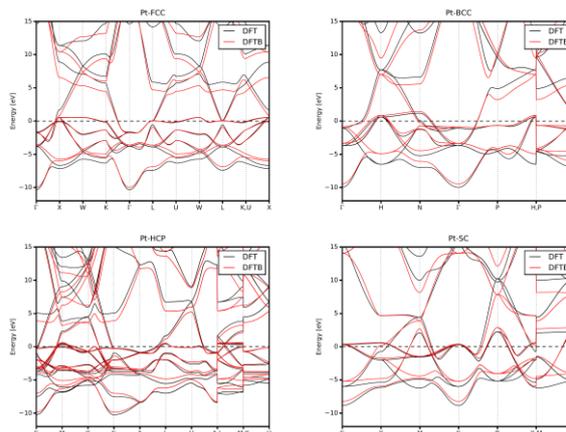
The reference DFT data for parameterization of Pd and Pt metals have been obtained using the VASP package with PBEsol functional. The electronic DFTB parameters have been optimized to the electronic band structures from DFT. The DFTB metal-metal repulsive potentials have been optimized using the energy-vs-volume (E-V) curves of several bulk phases and the experimental cohesive energies of the metals.

**Results • Discussion**

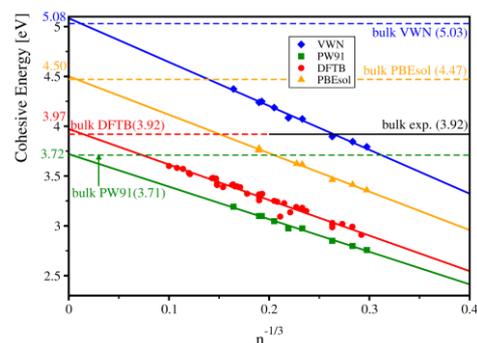
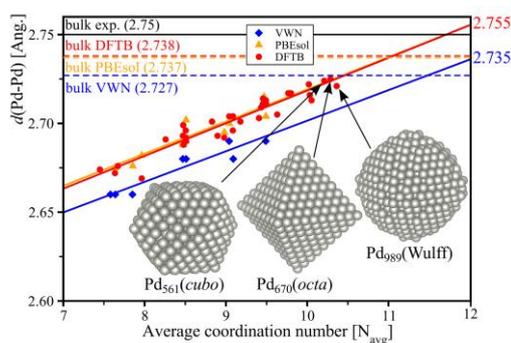
The optimized Pd and Pt metal parameters are capable for describing the band structures (**Figure 1**) and geometrical parameters of various bulk phases. The surface energy of low-index Pd metal are reasonable. The geometries of high-symmetric and Wulff-constructed metal clusters up to 1000 atoms optimized using the new obtained DFTB parameters have shown good transferability and asymptotic properties from cluster to bulk system. (**Figure 2**)

**References**

[1] CP Chou, Y Nishimura, CC Fan, G Mazur, S Irle, H Witek, *J. Chem. Theory Comput.*, **2016**, *12* (1), pp 53–64.



**Figure 1.** Electronic band structures of four phases of bulk Pt metal computed with optimized DFTB Pt parameter and DFT(PBEsol).



**Figure 2.** Average bond length (top) and cohesive energies (bottom) of the geometrical optimized Pd clusters in comparison with the DFT (GGA and LDA) results.

## キノイド型縮環オリゴシロールの共役長に対する特異な LUMO 準位依存性に関する理論的考察

○三澤 奈々, 藤井 幹也, 新谷 亮, 津田 知拓, 野崎 京子, 山下 晃一

東大院工

misawa07@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】近年ロジウム触媒を用いた縫合反応により 1–6 個のケイ素を含むキノイド型縮環オリゴシロールが新たに合成された[1,2]。これらの化合物は、共役長の伸長と共に HOMO のエネルギー準位が高くなるばかりでなく LUMO のエネルギー準位も高くなるという、 $\pi$  共役化合物としては特異な現象を示す (図 1)。そこで本研究では、新たな分子設計指針を得るために、この特異な LUMO 挙動の理論的起源を明らかにすることを目的とした。

【研究手法】(1)まずケイ素架橋部位の影響について考察するため、**Si1–6** (図 2) と、それらのケイ素架橋部位を水素に置換しその他の立体を保持した **H1–6** について、B3LYP/6-31G(d) により LUMO のエネルギー準位を求めた。(2)次に Hückel 計算により **Si1–6** の  $\pi$  骨格部分に相当する **H1'–6'** とそのベンゾ縮環構造を無くした **H1a'–6a'** について LUMO のエネルギー準位挙動を調べた。特に、Hückel 計算において LUMO のエネルギー準位の成り立ちを分子軌道相互作用の観点から考察し、エネルギー準位上昇の近似不変な本質を考察した。

【結果・考察】(1)ケイ素架橋構造を持つ **Si1–6**、および架橋構造を持たない **H1–6** の両者で共役長の伸長とともに LUMO のエネルギー準位が上昇することが分かった。この結果からケイ素架橋部位の LUMO に対する電子的影響は小さく、 $\pi$  骨格自身の及ぼす影響が大きいと言える。(2) **H1'–6'** においては共役長に対して LUMO のエネルギー準位は低下することなく一定であり、**H1a'–6a'** については共役長の伸長とともに LUMO のエネルギー準位が上昇することが分かった。分子軌道相互作用の観点から解析すると、**H1a'–6a'** の LUMO は中心のポリエン部位の HOMO から構成されていることが分かった。

本研究では DFT 計算により、**Si1–6** の LUMO 挙動が共役した 5 員環で終端されたポリエン構造を持つ  $\pi$  骨格に由来することを明らかにした。更にもう一つの特異な挙動が Hückel 計算により再現でき、その起源を分子軌道相互作用の観点から明らかにすることで、LUMO エネルギー準位上昇についての本質を理解することができた。

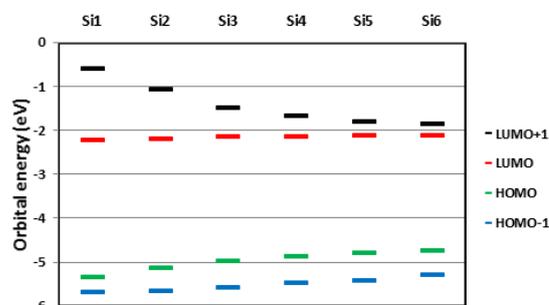


Fig. 1 B3LYP/6-31G(d)による計算結果

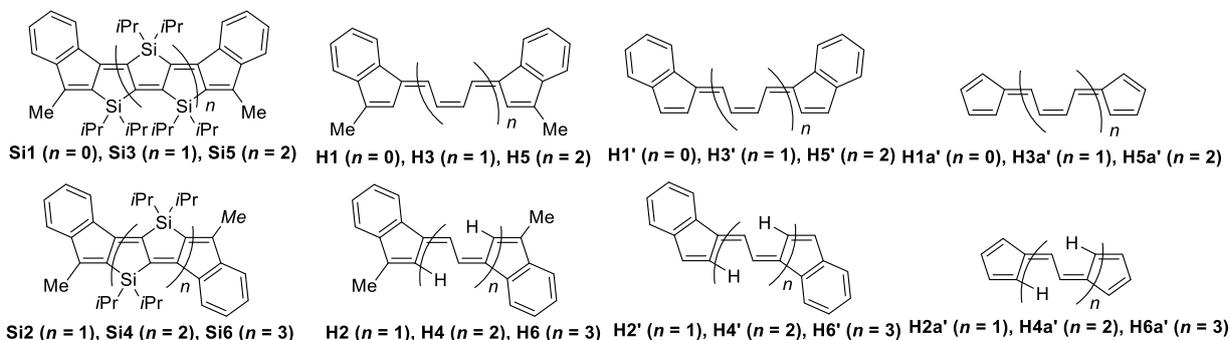


Fig. 2 計算対象とした分子群

【参考文献】 [1] Shintani, R.; Iino, R.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3635–3638. [2] Shintani, R.; Misawa, N.; Tsuda, T.; Iino, R.; Fujii, M.; Yamashita, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3861–3867.

## 急性毒性値を用いたオオミジンコ慢性毒性予測モデルの検証

○古濱彩子, 林岳彦, 山本裕史, 鑓迫典久

国立環境研究所

ayako.furuham@nies.go.jp

生態系の影響が懸念される化学物質の汚染を防止することは必要である。我が国の化審法[1]における化学物質のスクリーニング評価では、水生生物（魚類、ミジンコをはじめとする甲殻類、藻類）への慢性毒性値から化学物質の有害性を判断する。ただし、慢性毒性値が存在しない場合、急性毒性値に急性慢性毒性比という定数をかけて慢性毒性値を求める方式を採用している。これまでの我々の研究では、環境省が実施した生態影響試験試験結果の毒性データ[2]を用いて、定量的構造活性活性相関（Quantitative Structure–Activity–Activity Relationship: QSAAR）モデルを提案してきた[3]。このQSAARモデルは、化学物質の部分構造や分配係数といった物理化学性状及びミジンコ急性毒性値を用いて、効率的にミジンコの慢性毒性値を定量予測することを主眼に置いている。重回帰式（QSAARモデル）を構築する際の説明変数（記述子）の選択では計算化学ソフトウェアMOE[4,5]を用いて、Rogers and Hopfinger [6]らによる genetic algorithm を使用し、モデル内の記述子が多いとペナルティがかかる評価関数 Lack of fit (LOF) scores が低い 100 のモデルを抽出した。選択された 100 のモデルのうち、LOF score が低い 3 モデル、予測性の高さの指標となる赤池情報量基準(AIC)が低いモデル、記述子が一番少ないモデル、および急性毒性値以外の記述子を含まない重回帰式（モデル）について、当てはまりと頑強性の良さを評価してきた。

本研究では、構築した QSAAR モデルの予測精度を検証するため、米国環境保護庁で公開しているデータベース ECOTOX [7]の毒性値を用いた外部バリエーション(モデルを構築したトレーニングデータには含まれていないテストデータを用いた予測)を行い、モデルの適用範囲を考察し、指標の提案を行う。例えば、ECOTOX に急性・慢性両方の毒性値が掲載されていたチオリン酸エステル[例：フェニトロチオン (図 1)]は、主に殺虫剤の効果が有り、概してミジンコの慢性毒性が急性毒性より極めて高い。8 物質のうち 6 物質のチオリン酸エステル

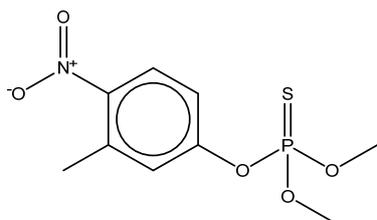


図1 フェニトロチオン

では、mg/L 単位で 14~450 倍の差が生じている。この群については、これまで提案・評価してきた QSAAR モデルでは慢性毒性を過小見積する傾向がある。言い換えると、農薬や医薬品の様に効能が最大限になるように設計された物質群は、主に化審法の範疇にある化学物質で構築した QSAAR モデルでは予測が困難である。適用できる化学物質群の範囲 (applicability domains)を明確に定義することが重要である。

[1] 化審法：化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化学物質審査規制法）。化審法では、新たに製造・輸入される化学物質について事前に人への有害性などについて審査するとともに、環境を経由して人の健康を損なうおそれがある化学物質の製造、輸入及び使用を規制する仕組みが設けられている。 <http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/>.

[2] <http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/02.pdf>.

[3] A. Furuham, T. I. Hayashi, N. Tatarazako SAR QSAR Environ. Res. 2016, 27, 833.

[4] Molecular Operating Environment (MOE) 2015.10, Chemical Computing Group Inc.

[5] QuaSAR-Evolution, Scientific Vector Language (SVL) provided by Chemical Computing Group Inc. ©2001-2015 Ryoka System Inc.

[6] D. Rogers and A. J. Hopfinger, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994 34, 854.

[7] <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>.

## レーザーパルスを用いた同位体選択的な分子整列制御の最適化

中島 薫<sup>1</sup>, 吉田 将隆<sup>1</sup>, 中嶋隆<sup>2</sup>, ○大槻 幸義<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>京大エネ研

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

【序】窒素 15 や酸素 18 など自然界での存在比が極めて小さな安定同位体は、分子の標識として医療などへも応用が進んでいる。しかし同位体同士の化学的な性質はほとんど同じであるため、わずかな物理的な性質の違いを利用した効果的な分離法の開発が望まれる。例えば、2原子分子気体として存在する場合、回転定数の違いを利用して同位体選択的な整列制御が実現できれば、光イオン化の異方性の利用が期待できる。気体分子の整列制御には、非共鳴レーザーパルス誘起の分極相互作用（回転ラマン散乱）が有効である。ただし単一レーザーパルスの照射では、パルスエネルギーを高めても整列度合いを高めるには限界があることが知られており、パルス列照射が必要である。本研究の目的は、「目的の同位体を含む分子をある方向に、他方をそれと直角な方向に整列制御させる」最適なパルス列を数値的に設計することである[1]。更に、実験との対応を考慮し、用いるレーザーパルスのエネルギーを指定したシミュレーションを行う[2]。

【理論】具体例として  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ （回転子モデル）の 1:1 混合物を考える。便宜上、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  を Heavy isotope,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  を Light isotope と表すことにする。直線偏光のレーザーパルスを仮定するとハミルトニアンは  $H_I(t) = B_I \hat{J}^2 - \alpha(\theta_I)[\varepsilon(t)]^2 / 4$ ,  $\alpha(\theta_I) = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta_I + \alpha_{\perp}$  ( $I = H, L$ ) となる。

( $B_I$ : 回転定数,  $\hat{J}$ : 角運動量演算子,  $\varepsilon(t)$ : レーザーパルスの包絡線,

$\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ : 分極率の分子軸平行・垂直成分,  $\theta_I$ : 分子軸とレーザーの偏光ベクトルのなす角)

密度演算子を  $\rho_H(t)$ ,  $\rho_L(t)$  と表し、整列度合いを  $\cos^2 \theta_I$  の期待値で定義する。制御目的は選択度合い  $\Delta(t) = \text{Tr}\{\rho_H(t) \cos^2 \theta_H\} - \text{Tr}\{\rho_L(t) \cos^2 \theta_L\}$  の目的時刻  $t_f$  における最大化と設定する。変分法により  $\Delta(t_f)$  を最大にする  $\varepsilon(t)$ （最適パルスの包絡線）を数値的に求める。

【結果】回転温度  $T = 10$  K, パルスフルエンス  $4.5 \text{ J/cm}^2$  を仮定した結果を図 1 に示す。時刻

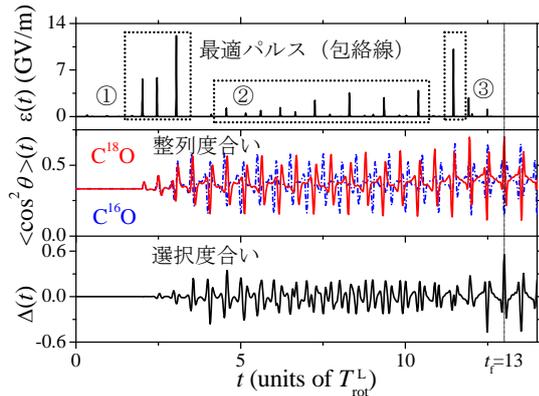


図 1 (上) 最適パルスの包絡線 (中) 整列度合い (下) 選択度合い[1]

は  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  の回転定数の逆数で定義される回転周期 (8.7 ps) を単位に測っている。最適パルスは特徴的なパルス列から成り、選択度合い 0.56 を達成している。これは、同じフルエンスをもつ単一のガウスパルスと比較して 20% 大きな値である。更に重要なのは、最適パルスの各パルスは単一ガウスパルスよりも低いフルエンスをもつことから、解離やイオン化などの望ましくない過程も大幅に低減できる。

最適パルスは大雑把に①–③ 3つのグループに分けられる。3つのパルスからなる①は同位体を区別せずに回転励起を促進する。ラマン遷移に一致するタイミングで照射される。②は  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  の回転周期に一致しており同位体の一方のみを選択的に励起する[3]。ただし、選択度合いに対する寄与は 7%程度にとどまる。③の最後のパルスは目的時刻  $t_f$  で 2つの整列度合いが山・谷となるように  $t_f$  の 1.5 周期前に現れる。

## 【参考文献】

- [1] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, and Y. Ohtsuki, *Mol. Phys. in press*, 2017.  
 [2] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90**, 013415 (2014).  
 [3] J. Floß and I. Sh. Averbukh, *Phys. Rev. A* **86**, 021401(R) (2012).

## ガウス基底波束動力学法のレーザー誘起電子ダイナミクスへの適用

○鈴木 和磨, 荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

東北大院理

kazuma.suzuki.s3@dc.tohoku.ac.jp

【序】近年、アト秒レーザー技術の登場により、分子内電荷移動などの超高速電子ダイナミクスの観測や制御が可能になってきた[1]。複雑な電子ダイナミクスの機構を実験のみから解明するのは困難であり、シミュレーションによる理論的な追跡が必要である。量子ダイナミクスの計算法として、座標空間を格子状に分割し、その格子点(グリッド)における波動関数の値を数値的に求めるグリッド法がある。しかし、この方法では、クーロンポテンシャルの特異点付近にグリッドをとると数値的に不安定になるという問題点がある。他方、核波束動力学の分野では、空間上に配置されたガウス基底で波動関数を展開する手法が発展してきた[2,3]。ガウス基底には、任意の場所に、任意の幅の基底を配置できるという利点があり、また時間発展に必要なクーロンポテンシャルの積分が解析的に計算できるため、広い空間領域を動く電子のダイナミクスにも有効と考えられる。そこで、本研究ではガウス基底波束動力学法の電子ダイナミクスへの適用を目的として、クーロン系に適したガウス基底の配置法を開発した。過去に他の研究グループによって同様の研究が行われたが、クーロンポテンシャルから特異点を取り除いた近似的な一次元ポテンシャル中の運動を扱うレベルに留まっていた[4]。本研究では、開発した基底配置法を、特異点を含む三次元水素原子のレーザー誘起電子ダイナミクスなどの計算に適用した。

【手法】本配置では、物質波の波長が短くなる原子核付近には最も細い基底を短い間隔で並び、原子核から離れるにつれて基底の間隔と幅が大きくなるように配置する(図1)。波動関数をガウス基底で展開する際には、隣接する基底同士の重なりが重要になるので、基底の幅を配置間隔によって調整する。配置法の詳細は当日発表する。

【結果】まず、本配置を三次元水素原子の定常状態計算に適用し、その有効性を検証した。原子核を原点とする一辺の長さが  $10 a_0$  ( $a_0$ : ボーア半径)の大きな立方体を想定し、原子核付近の小さな領域内では狭い間隔  $0.2 a_0$  でガウス基底(図1の細い基底に対応)を配置した。その外側の領域には間隔  $1.0 a_0$  で幅の広い基底を配置した。基底の総数は1673個になった。この配置で1s軌道の展開を行った結果、エネルギーの精度(厳密値との比)は0.9985になった。領域全体に等間隔で基底を配置する場合、同程度の精度を達成するためには、12000個以上の基底が必要になる。この結果から、このような可変間隔でガウス基底を配置することにより計算を効率化できることがわかる。

レーザー誘起電子ダイナミクスへの応用として、1s軌道と2p軌道のエネルギー差に共鳴する光を照射したシミュレーションを行い、分布反転にともなう電子波動関数の時空間変化が再現できることを確認した。また、近赤外パルスによるイオン化とその後に続く再散乱の計算も行った。結果は当日発表する。

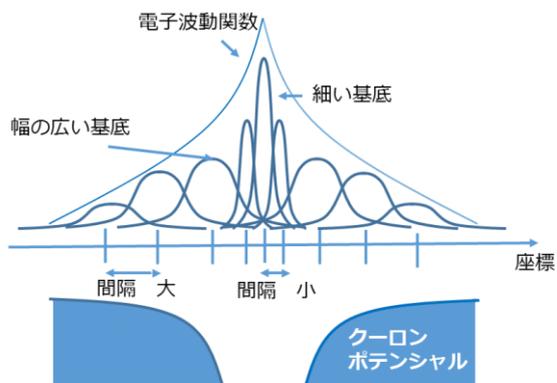


図1 クーロン系に適したガウス基底配置の模式図(実際は三次元空間に配置)。

- [1] F. Calegari, D. Ayuso *et al.*, *Science* **346**, 336 (2014). [2] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).  
 [3] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013).  
 [4] N. Takemoto, A. Shimshovitz, and D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **137**, 011102 (2012).

## 演算子変換による効率的な時間発展法：3項間漸化式法

○赤間 知子<sup>1</sup>, 小林 理<sup>2</sup>, 南部 伸孝<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 横浜市大院生命ナノ, <sup>3</sup> 上智大理工

t.akama@sci.hokudai.ac.jp

時間依存(TD) Schrödinger 方程式やその近似式である TDHF/TD Kohn-Sham 方程式は、実時間発展(RT)させることにより、電子ダイナミクスを追跡することができる。しかし、Runge-Kutta 法等の従来の数値積分法による RT-TDHF/TDDFT 計算では、時間発展演算子の計算に高いコストを要することが多く、これまで適用が限られていた。そこで本研究では、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う実核波束発展法[1,2]を参考に、効率的時間発展が可能な 3 項間漸化式(3TRR)法を開発した[3,4]。3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子変換を導入することにより、時間発展を記述する 3 項間漸化式が得られる。演算子変換に伴って、エネルギーとともに時間も変換されるが、時間の変換式の導出を行い、逆変換によって元に戻すことができることを示した。また、時間発展法で重要なユニタリー性についても検証した。電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に 3TRR 法を適用し、計算の効率化を目指した。

TD Schrödinger 方程式等の時間依存方程式  $i\hbar \partial / \partial t \Psi(t) = \hat{A} \Psi(t)$  に対して、 $\Psi(t \pm \Delta t)$  は時間発展演算子  $\exp(\mp i \hat{A} \Delta t / \hbar)$  を用いて記述される。これに Euler の公式を適用し整理すると時間発展を記述する 3 項間漸化式が得られるが、演算子  $\sin(\hat{A} \Delta t / \hbar)$  を含むため計算は容易ではない。よりシンプルな 3 項間漸化式を得るため、3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子の変換

$$f(\hat{A}) = \frac{\hbar}{\Delta t'} \sin^{-1}(a_s \hat{A} + b_s) \quad (1)$$

を導入する。 $t'$  は演算子の変換に伴い変換された時間である。 $a_s$  と  $b_s$  はスケーリング係数であり、 $-1 \leq \langle a_s \hat{A} + b_s \rangle \leq 1$  を満たすように決める。エネルギーの次元を持つ演算子  $\hat{A}$  の固有値  $A_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) も、(1)式と同様の式で変換される。変換された演算子  $f(\hat{A})$  に対する時間依存方程式  $i\hbar \partial / \partial t' \Phi(t') = f(\hat{A}) \Phi(t')$  を考え、同様に式変形を行うと、シンプルな 3 項間漸化式

$$\Phi(t' + \Delta t') = -2i(a_s \hat{A} + b_s) \Phi(t') + \Phi(t' - \Delta t') \quad (2)$$

が得られる。3TRR 法では、(2)式を用いて  $\Phi(t')$  と  $\Phi(t' - \Delta t')$  から  $\Phi(t' + \Delta t')$  を計算する、つまり変換された時間  $t'$  軸上での時間発展を記述する。変換されたエネルギーと時間についてそれぞれ逆変換を行うことで、元のエネルギーと時間の情報が得られる。時間の逆変換は

$$t = \frac{f(A_k)}{A_k} t' + t_0 = \frac{a_s f(A_k)}{\sin(\Delta t' f(A_k) / \hbar) - b_s} t' + t_0 \quad (3)$$

と表される。ここで  $b_s = 0$  の場合は  $t \cong a_s \hbar t' / \Delta t' + t_0$  と近似できる。また、 $\Psi(t)$  の時間以外の変数(例えば空間  $\mathbf{r}$ )に依存する部分は、演算子変換の影響を受けないため  $\Phi(t')$  から得られる。

(2)式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに実装し、数値検証を行った。3TRR 法では、4 次の Runge-Kutta 法の約 1/4 の計算時間で、時間発展やスペクトルをほぼ再現でき、ノルム誤差も  $10^{-14}$  程度と小さかった。そこで、ユニタリー性について検証したところ、(2)式と対になる

$$\Phi(t' + \Delta t') = 2 \cos(\sin^{-1}(a_s \hat{A} + b_s)) \Phi(t') - \Phi(t' - \Delta t') \quad (4)$$

を合わせて考えることにより、3TRR 法がユニタリー性を持つことが示された。

[1] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998). [2] G. G. Balint-Kurti, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 1 (2010). [3] T. Akama, K. Sato, and S. Nanbu, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 184 (2014). [4] T. Akama, O. Kobayashi, and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* **142**, 204104 (2015).

## ポテンシャル交差構造探索の新実装：

## 勾配射影法と人工力誘起反応法に基づく構造探索

○原渕 祐<sup>1,2</sup>, 斉田 謙一郎<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup>JST さきがけ

y\_harabuchi@sci.hokudai.ac.jp

【背景】光反応では、2つの状態のエネルギーが縮退するポテンシャル交差領域が重要な役割を担うことが知られている。中でも、ポテンシャル交差領域内でエネルギー的に最も実現し易い点である交差領域内エネルギー極小点(MSX)構造は、交差領域を特徴づける構造として求められてきた。近年の手法の発展に伴い、MSX構造の網羅探索に基づく光反応の理論解析が可能となってきた。MSX構造の探索には、ポテンシャル交差構造で極小となるペナルティ関数を用いる Seam Model Function (SMF) 法が有用である[1]。SMF法では、非調和下方歪み追跡法や人工力誘起反応法などの安定構造自動探索手法を用いて、関数上の極小構造を求めることにより、MSX構造を探索する。2014年には、Spin Flip-TDDFT法、SMF法、反応経路自動探索手法の一つである単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[2]を組み合わせることにより、研究室規模の計算機を用いた場合でも30原子を超える系に対してMSX構造の探索が可能となった。しかし、一般的にペナルティ関数を用いたMSX構造の最適化は、収束性が良くないことが知られており[3]、探索の効率化に向けて改善が求められている。

【手法】AFIR法では、以下の式(1)を最小化することで分子構造の変化を誘起させる。

$$F^{\text{AFIR}}(\mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q}) + \alpha \frac{\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \omega_{ij} r_{ij}}{\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \omega_{ij}} \quad (1)$$

$E(\mathbf{Q})$ はポテンシャルエネルギーの項、第二項目はフラグメント A-B 間にパラメータ  $\alpha$  に応じた人工力を加える項である[2]。SC-AFIR法では、フラグメント A、B を様々に変化させることにより、様々な分子構造を探索することができる。GP法は、以下の式(2)、式(3)で示される勾配ベクトル( $\mathbf{g}^{\text{GP}}$ )を用いて X、Y 状態間の MSX 構造を最適化する手法である。

$$\mathbf{g}^{\text{GP}}(\mathbf{Q}) = 2(E^{\text{X}}(\mathbf{Q}) - E^{\text{Y}}(\mathbf{Q}))\mathbf{v}^{\text{DGV}} + \mathbf{P} \frac{1}{2} \left( \frac{dE^{\text{X}}(\mathbf{Q})}{d\mathbf{Q}} + \frac{dE^{\text{Y}}(\mathbf{Q})}{d\mathbf{Q}} \right) \quad (2)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \mathbf{v}^{\text{DGV}} \left( \mathbf{v}^{\text{DGV}} \right)^T - \mathbf{v}^{\text{DCV}} \left( \mathbf{v}^{\text{DCV}} \right)^T \quad (3)$$

$E^{\text{X}}(\mathbf{Q})$ と $E^{\text{Y}}(\mathbf{Q})$ は2つの状態のエネルギーを示す。 $\mathbf{v}^{\text{DGV}}$ は difference gradient vector (DGV)方向の単位ベクトルであり、 $\mathbf{v}^{\text{DCV}}$ は derivative coupling vector (DCV)方向の単位ベクトルである。分岐面更新法[4]により近似的な $\mathbf{v}^{\text{DCV}}$ を求めることで、ポテンシャル勾配のみを用いてMSXを最適化することが可能である。

本研究では、2つの状態 X、Y についてそれぞれ定義される2つの AFIR 関数に対して、GP法によるMSX最適化を適用することでMSX探索を行う手法を開発した。開発した手法をベンゼン、ナフタレンへと適用し、従来法と比較して、探索能力を落とすことなく計算コストが削減されることを示した[5]。当日は、手法の詳細と分子への応用について発表する。

## References:

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3433 (2015).
- [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.*, **16**, 2232 (2016).
- [3] M.J. Bearpark, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 269 (1994).
- [4] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 1538 (2010).
- [5] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **674**, 141 (2017).

## 周期境界条件を課した分子結晶系におけるポテンシャル交差点の系統的探索手法

○齊田 謙一郎<sup>1</sup>, 岡田 治樹<sup>1</sup>, 高木 牧人<sup>2</sup>, 原渕 祐<sup>1,3</sup>, 前田 理<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北大院理, <sup>2</sup>北大院総化, <sup>3</sup>JST さきがけ

ksaita@sci.hokudai.ac.jp

**【序】** 励起状態の寿命は蛍光・リン光といった輻射失活過程と内部転換・項間交差といった無輻射失活過程に支配される。したがって、分子の発光能や光触媒能の包括的な理解のためには輻射失活過程のみならず無輻射失活経路の理解が重要となる。無輻射失活過程は実験で直接調べることが難しく、理論からのアプローチが期待されている。無輻射的な状態間遷移は2つのポテンシャル曲面が交差する領域で効率的に起こるため、ポテンシャル交差点を特定することが有効なアプローチであるが、ポテンシャル交差点における分子構造は安定構造とは大きく異なり推測が難しいことから、系統的な探索が重要となる。我々はこれまで孤立分子を例にその有効性を示してきた [1,2]。しかし結晶状態の分子を対象とした場合、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化など、孤立分子モデルでは十分な記述ができない恐れがある。そこで本研究では、周期境界条件を課した分子結晶モデルに対してポテンシャル交差点の系統的探索を試みた。ポスターではベンゼン結晶および白金(II)錯体  $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  結晶を例に、励起状態失活経路を議論する。

**【結果】** ベンゼン結晶について基底状態 ( $S_0$ ) と最低三重項状態 ( $T_1$ ) との最小エネルギー交差シーム (MESX) 構造の探索を行ったところ、孤立分子の MESX 構造に対応した「単分子的」な MESX 構造に加え、隣り合った二分子が構造変化する「二分子的」な MESX 構造が多数見つかった。どちらも、最安定な MESX 構造に至る経路には  $T_1$  状態の極小構造 ( $T_1$ -MIN) から約 25 kJ/mol のエネルギー障壁しかない。三重項状態に励起したベンゼン結晶では無輻射失活が優勢であるとともに、単分子的・二分子的な項間交差経路の競合が示唆される。 $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  結晶についても同様に、基底状態 ( $S_0$ ) と最低三重項状態 ( $T_1$ ) との MESX 構造を探索し多数の MESX 構造を得たが、最安定な MESX でも 110 kJ/mol ほどのエネルギー障壁を持つため、リン光が優勢となると考えられる。このような簡便な議論ではあるが、低温にしてようやく微弱なリン光を示すベンゼン結晶、室温付近で強いリン光を示す  $[\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  結晶、両者の違いを矛盾無く説明できる。

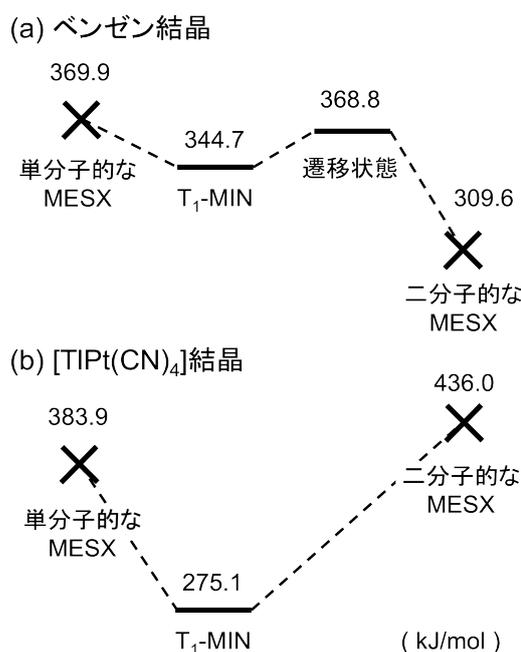


図. 本研究で得られた項間交差経路。  
(a)ベンゼン結晶、(b)  $[\text{TiPt}(\text{CN})_4]$ 結晶。

**【参考文献】** [1]. Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22561 (2015).  
[2]. K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).

Cu/CeO<sub>2</sub> の電子物性と NO 解離反応に対する触媒活性○岩佐 豪<sup>1,2</sup>, Andrey Lyalin<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 京大 ESICB, <sup>3</sup> NIMS GREEN

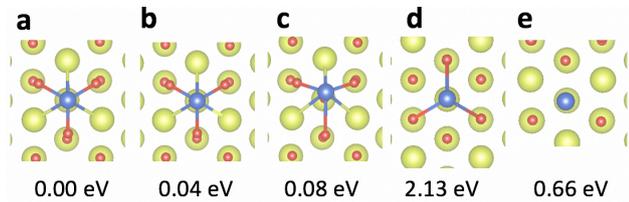
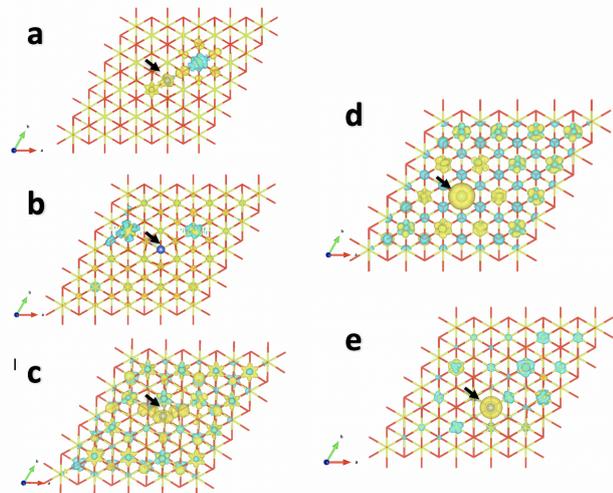
tiwasa@sci.hokudai.ac.jp

自動車の排ガス浄化には、CO 酸化・CH 酸化・NO 還元 of 3 つの反応を同時に行う必要があり白金・ロジウム・パラジウムを用いた三元触媒が利用されている。これらの貴金属は三元触媒以外にも多くの重要な場面で触媒として用いられているが、高価であることに加えて産出国が偏っているため、持続可能社会の実現に向けて、これらの貴金属の使用量の低減や安価で豊富に存在する元素による代替触媒の開発が強く期待されている。これまで活性がなくあまり用いられてこなかった金属も、ナノサイズにすることで新たな触媒活性を発現することが期待出来る。豊富元素をナノサイズ化したクラスターの触媒機能の解明に向けて、当研究では銅に注目して銅クラスターの NO 解離に関する理論研究を進めてきた。これまでは銅クラスター単独の触媒能を調べていたが、今回は実用の際に重要になってくる酸化物担持の効果に着目する。今回は、酸化物基板としてよく用いられている CeO<sub>2</sub> が、Cu 原子を担持した際の構造や電子状態の変化および NO 吸着を調べた結果を報告する。

図 1 に銅 1 原子を担持した CeO<sub>2</sub>(111) 面の安定構造と、最安定な a に対する相対エネルギーを示す。CeO<sub>2</sub>(111) の 2×2 のスーパーセルを用い、Ce の層は 3 層分とり、酸素末端とした。計算には VASP を用いて、PBE+U/PAW (U=5.0 eV)、カットオフエネルギー 420 eV、k 点 5x5x1 の計算精度で得た。計算には京などのスーパーコンピュータを利用して 800 ノード程度を利用した大規模な計算を用いている。

図 1a-c では最表面の酸素の Hollow サイトに銅が吸着している。これら 3 つの構造はほとんど同じであった。図 1e の構造では酸素上に銅が結合している。これらの構造に対する Bader 電荷を見ると銅が 0.5 程度正に帯電しており、周辺の Ce の内一つが清浄表面の時に比べて -0.2 程度の変化が見られた。これを形式電荷で解釈すると Cu から Ce へと 1 電子移動し、Cu<sup>+</sup> と Ce<sup>3+</sup> を生成していることに相当すると考えられる。また、銅原子の吸着により周辺の酸素が銅に近づき、Ce-O 距離が 0.2 Å 程度伸びていた。これらの結果は過去の報告[1]と一致する。一方、スピン密度を見たところ、図 2 に示すように構造のわずかな違いに依存して大きく異なることがわかった。当日はこれらの電子状態に関する詳細と共に、NO 吸着に関する結果を併せて報告する。

[1] L. Szabová et al., J. Chem. Phys. 133, 234705 (2010)

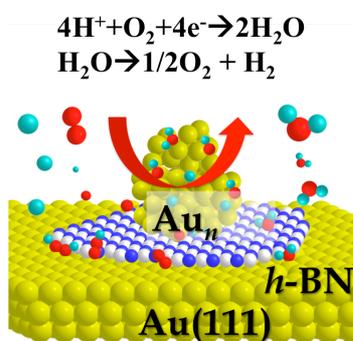
図 1. Cu 原子を担持した CeO<sub>2</sub>(111) 面の安定構造。図 2. 図 1 の各安定構造のスピン密度。青が  $\alpha$  スピン、黄色が  $\beta$  スピンの電子密度を表す。黒い矢印が銅原子の位置を示す。

*h*-BN/Au(111)に担持した金クラスターの触媒活性に関する理論的研究Theoretical Study on catalytic activity of gold clusters supported by *h*-BN/Au(111)○高 敏<sup>1,2</sup>, 中原 真希<sup>3</sup>, Lyalin Andrey<sup>1,2</sup>, 武次 徹也<sup>2,4</sup><sup>1</sup>北大理, <sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>北大院総合化学, <sup>4</sup>NIMS GREEN

gaomin@sci.hokudai.ac.jp

**Introduction**

Hexagonal Boron Nitride (*h*-BN) surface has attracted lots of attention as a potential catalyst for the reaction involving O<sub>2</sub> molecule. We have shown that the catalytic inert *h*-BN surface can be functionalized to be catalytically active by introducing defects and additional supports[1]. It is shown that *h*-BN surface with vacancy or impurity can effectively affect the catalytic activity of adsorbed gold clusters. The interaction between *h*-BN surface and gold clusters can affect the reaction barrier and reaction pathways of CO oxidation reaction by molecular oxygen. The catalytic activity of *h*-BN surface can also be highly promoted by coating on metal surfaces. Recently, through a cooperation with experimental group, we have shown that the *h*-BN monolayer on Au surface (*h*-BN/Au) has shown high activity to oxygen reduction reaction (ORR)[2]. By introducing gold nanoparticles on *h*-BN/Au (Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au), both ORR and hydrogen evolution reaction (HER) [3] can occur



**Figure 1.** Scheme of HER and ORR on Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au

effectively as shown in Figure 1. Moreover, for HER, Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au surface shows competitive activity with Pt which is the best catalyst until now. However, the reaction mechanism and influence factor for HER on Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au on is still not clear.

**Method and Discussion:**

In the present work, we demonstrated theoretically the catalytic activity of Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au (*n* = 1~8) for HER using DFT at the GGA level with PBE functional. All the energetically low-lying isomers for gold cluster are considered in order to obtain the stable geometry of Au<sub>*n*</sub>/*h*-BN/Au. The size effect of supported gold cluster, reaction

sites, charge effects and interface effects between *h*-BN and gold cluster have been investigated. The detailed results will be presented in poster presentation.

**Reference**

- [1] Lyalin, A.; Gao, M.; Taketsugu, T. *Chem. Rec.* **2016**, 16, 2324.  
 [2] Uosaki, K., Elumalai G., Noguchi H., Masuda T., Lyalin A., Nakayama A., Taketsugu T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6542.  
 [3] Uosaki, K., Elumalai G., Lyalin A., Taketsugu T., Noguchi H. *Scientific Reports* **2016**, 6, 32217.