

Academic Program [Oral A] | 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 4:45 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 7:45 AM UTC 🏢 H937(937, Bldg. 9 [3F])

[H937-2vn] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

Chair: Masato Kobayashi, Tatsuya Ishiyama

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[H937-2vn-01]

Calculation of equilibrium isotope fractionation factor by polarized continuum model considering water properties at high temperature and pressure

○Satoshi Okada¹, Manabu Nishizawa¹ (1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[H937-2vn-02]

Analysis of crystal growth mechanism at Si(100) and Si(110) surfaces via quantum chemical calculation

○Mana Ishizuka¹, Katsunori Yamaguchi¹, Nilson Kuniوشي¹ (1. Waseda Univ)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[H937-2vn-03]

Quantum chemical analysis of the hydrolysis reactions of different types of phospholipids

○Yunhao Cheng¹, Emilio Satoshi Hara², Nilson Kuniوشي¹ (1. Waseda Univ., 2. Okayama Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[H937-2vn-04]

Analysis of thermal decomposition pathways of bisphenol A via quantum chemical calculations

○Kaori Nagazumi¹, Katsunori Yamaguchi¹, Nilson Kuniوشي¹ (1. Waseda university)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[H937-2vn-05]

Quantum chemical calculations for the UV/vis absorption spectrum of gallylene bearing a phenalenyl-based ligand

○Manaya Kawasaki¹, Chihiro Nakasuji², Ryohei Kishi^{2,3,4,5}, Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5,6}, Nijito Mukai⁷, Takuya Kodama^{4,7}, Mamoru Tobisu^{4,7} (1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 3. QIQB, Osaka University, 4. ICS-OTRI, Osaka University, 5. RCSEC, Osaka University, 6. CSRN, Osaka University, 7. Graduate School of Engineering, Osaka University)

水物性の温度・圧力依存性を取り入れた分極連続体モデルによる高温—高圧領域の平衡同位体分別の計算

(海洋機構¹⁾) ○岡田 賢¹・西澤 学¹

Calculation of equilibrium isotope fractionation factor by polarized continuum model considering water properties at high temperature and pressure (¹*Institute for Extra-cutting-edge Science and Technology Avant-garde Research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology*) ○Satoshi Okada,¹ Manabu Nishizawa¹

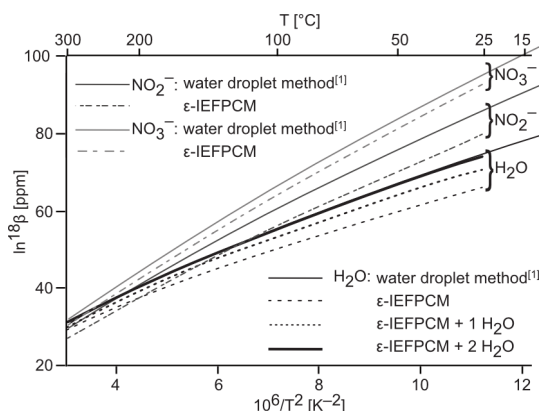
Reduced partition function ratio, β , describes the equilibrium isotope fractionation factor between an atom in a specific bond environment and its atomic form. The β factor of nitrogen oxides by N/O-substitution, $^{15}\beta$ and $^{18}\beta$, are most calculated to study environmental materials cycle and the origin of life because of their abundance in the crustal fluids and deep-sea hydrothermal fluids on Earth. The β factor is calculated from vibration states of two solvated isotopologues, where solvated water is introduced either by polarized continuum model (PCM) or by accurate but high-cost “water-droplet” model that calculate additional tens of explicit surrounding water molecules^[1]. We realized that the PCM lacks change in water properties under high pressure (p)/ temperature (T) and explicit hydrogen bonding under low temperature. Here we included p/T-dependent dielectric constant, $\epsilon(p,T)$ and several explicit coordinative water to PCM to calculate $\beta(p,T)$ similar to “water-droplet” model at low computational cost. We also found p-dependence of β due to gas-liquid phase transition at low pressure.

Keywords : Isotope Fractionation; Solvation; Quantum Chemistry; Nitrogen Cycle

平衡同位体分別の指標である換算分配関数比 β の温度依存性は、物質循環や生命の起源を知る鍵として、特に窒素酸化物の窒素・酸素同位体置換 ($^{15}\beta$ 、 $^{18}\beta$) の計算が進んでいる。 β は同位体異性体分子の振動準位から算出され、分極連続体モデル (PCM) や、それに加え第 2-3 水和圈の水分子を陽に計算する水滴法により水和が表現される。水滴法は PCM 法より正確とされるが計算コストが高い^[1]。我々は、高温/高圧環境における水物性の変化と低温での水素結合の欠如が、PCM の不正確性に寄与していると考えた。本研究では、誘電率の温度・圧力依存性 $\epsilon(p,T)$ と配位水 1-2 分子を考慮した PCM 計算により、水滴法より低い計算コストで同等の β が算出できることを見出し、また気液相転移が関与する β の圧力依存性も見出した。

1) He, Y.; Li, L. *Appl. Geochem.* **2022**, *139*, 105265

本研究は科研費 23K13211 の支援を受け、地球シミュレータ上で計算を実行した。



量子化学計算による Si(100)面及び Si(110)面上の結晶成長機構の解析

(早大院) ○石塚茉奈・山口勉功・国吉ニルソン

Analysis of crystal growth mechanism at Si(100) and Si(110) surfaces via quantum chemical calculation (*Grad. Sch. Sci. Eng., Waseda University*)

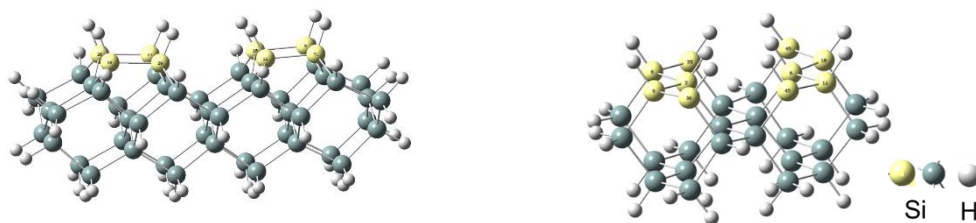
○Mana Ishizuka, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kunioshi

The CVD method is one of the processing technologies used to improve the quality of silicon wafers, and semiconductor substrates. This study focuses on the adsorption/desorption reactions of chemical species (SiCl_2 , H_2 , HCl , etc.) on/from Si(100) surface and Si(110) surface, which has excellent electrical properties, to unravel the epitaxial growth mechanism of silicon crystal using CVD method. The quantum chemical calculation software Gaussian 16 was used in the study. The activation energies and the reaction rate coefficients calculated based on the transition state theory were used as indices for evaluating how easily a reaction proceeds. A novel epitaxial growth route on Si(100) surface was proposed assuming a larger cluster than used in previous studies. The adsorption reactions of SiCl_2 and H_2 molecules on Si(110) surface were analyzed and compared with those on Si(100) surface, suggesting that there is no transition state in the adsorption reaction of SiCl_2 and the adsorption of H_2 molecules may be comparable to that on Si(100) surface.

Keywords : *Chemical Vapor Deposition, Reaction Dynamics, Transition State Theory*

半導体の基板であるシリコンウェーハの品質を担保する加工技術の一つに CVD 法が挙げられる。本研究では Si(100)面と、優れた電気的特性を持つ Si(110)面に気相中の化学種(SiCl_2 、 H_2 、 HCl など) が吸脱着する反応に焦点を当て、CVD 法を用いたシリコン結晶のエピタキシャル成長機構を解明する。

研究には量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を使用した。また反応の起こりやすさを比較する指標に活性化エネルギーと、遷移状態理論に基づいて算出した反応速度係数を用いた。Si(100)面において先行研究よりも広い表面を想定し、エピタキシャル成長する過程を新たに提示した。また Si(110)面に SiCl_2 分子と H_2 分子が吸着する反応を解析し、(100)面と比較を行った。 SiCl_2 の吸着反応には遷移状態が存在せず、また H_2 分子の吸着は(100)面と同程度である可能性が示唆された。



複数種類のリン脂質分子の加水分解反応における量子化学計算

(早大院理工¹・岡山大歯²)

○程雲昊¹・ハラエミリオサトシ²・国吉ニルソン¹

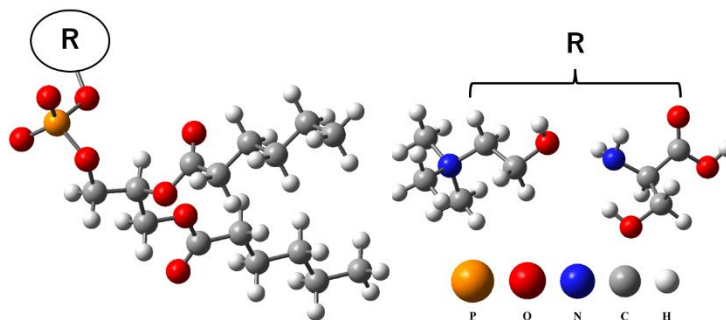
Quantum chemical calculations of the mineralization reactions of phospholipids

(¹Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, ²Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences, Okayama University)

○Yunhao Cheng,¹ Hara Emilio Satoshi,² Nilson Kunio¹

Hydroxyapatite obtained from phospholipid molecules constituting the cell membrane is a kind of material used in artificial bones. It has been experimentally confirmed that phospholipid molecules can be mineralized, but its mechanism has not been clarified yet. In order to clarify the mechanism of the mineralization of phospholipid molecules, calculations were carried out using the Gaussian 16 quantum chemical calculation software. By using the B3LYP/6-31G (d, p) level, the structures before, during and after the reaction were optimized, and a high accuracy activation energy was obtained at the APFD/6-311+G (2d, p) level. There were several kinds of phospholipid molecules, and the simulation of hydrolysis reactions were carried out on phosphatidylcholine (PC) and phosphatidylserine (PS). There are several bonds that can be the hydrolyzed. The activation energies of PC and PS reactions were compared, and the mechanism of hydrolysis of phospholipid molecules was examined.

細胞膜を構成するリン脂質分子から得たハイドロキシアパタイトは人工骨として応用される材料である。リン脂質分子が石灰化することは実験的に確認されているが、その反応機構は明確ではない。本研究では、リン脂質分子の石灰化機構を解明するために、Gaussian16 量子化学計算ソフトウェアを用いて計算を行った。B3LYP/6-31G(d,p)レベルを用いて、反応前、遷移状態、反応後の構造を最適化し、APFD/6-311+G(2d,p)レベルにて高精度の活性化エネルギーを求めた。リン脂質分子には複数種類が存在し、そのうち phosphatidylcholine (PC) と phosphatidylserine (PS) を研究対象として加水分解反応のシミュレーションを行った。2 個のリン脂質分子とカルシウムイオンと繋がった集合体に加水分解反応を起こす結合は複数ある。PC と PS が起こす各反応経路の活性化エネルギーを比較し、リン脂質分子の加水分解反応の機構を検討した。



量子化学計算によるビスフェノール A の熱分解経路の解析

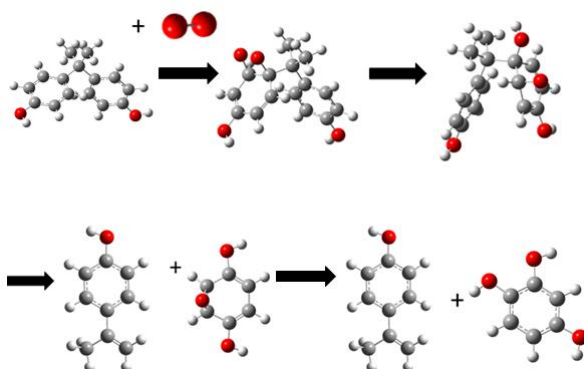
(早大理工) ○永積薫・山口勉功・国吉ニルソン

Analysis of Thermal Decomposition Pathways of Bisphenol A via Quantum Chemical Calculations (Sch. Sci. Eng., Waseda University) ○Kaori Nagazumi, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kuniوشي

One of the hazardous substances present in exhaust gases generated during manufacturing processes in factories is Bisphenol A (BPA). BPA is produced during the manufacturing and processing of epoxy resins, requiring treatment, and is typically processed through methods such as combustion and adsorption. In this study, we focus on the thermal decomposition process of BPA, specifically highlighting the decomposition pathways involving chemical species in the gas phase (such as O_2 , H_2O , and reactive oxygen species). Quantum chemistry software, Gaussian 16 were employed for the research. Indicators comparing the likelihood of reactions included activation energy and transition state theory. Previous studies primarily addressed reactions involving OH radicals generated from photocatalysts. In addition to these reactions, this study suggests alternative decomposition pathways under atmospheric and high temperature conditions.

Keywords: Thermal decomposition, Simulation, Quantum chemical calculations, Transition State Theory

工場での製造過程等で発生した排ガスに含まれる有害物質の一つにビスフェノール A (BPA)がある。BPA は、エポキシ樹脂の製造や処理過程において発生し、処理が必要であり、燃焼や吸着などの方法で処理されている。本研究では、BPA の分解過程の中でも、大気中の化学種 (O_2 、 H_2O 、活性酸素種など) による熱分解過程を示す。研究には量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を使用した。反応の起こりやすさを比較する指標には、活性化エネルギーと遷移状態理論を用いた。先行研究では、光触媒



等から発生する OH ラジカルによる反応を主に取り扱われている。これに加えて、本研究では熱および大気中の分子との反応における分解経路が存在することが示唆された。

フェナレニル型配位子を有するガリレンの紫外可視吸収スペクトルの量子化学計算

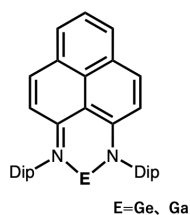
(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 RCSEC⁵・阪大 CSRN⁶・阪大院工⁷) ○川崎 愛矢¹・中筋 千尋²・岸 亮平^{2,3,4,5}・北河康隆^{2,3,4,5,6}・向井 虹渡⁷・兒玉 拓也^{4,7}・鳶巣 守^{4,7}

Quantum Chemical Calculations for the UV/vis Absorption Spectrum of Gallylene Bearing a Phenalenyl-based Ligand (¹*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*QIQB, Osaka University*, ⁴*ICS-OTRI, Osaka University*, ⁵*RCSEC, Osaka University*, ⁶*CSRN, Osaka University*, ⁷*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Manaya Kawasaki,¹ Chihiro Nakasuji,² Ryohei Kishi,^{2,3,4,5} Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5,6} Nijito Mukai,⁷ Takuya Kodama,^{4,7} Mamoru Tobisu^{4,7}

Recently, germylene and gallylene complexes with a phenalenyl (PLY)-based ligand have been synthesized. Theoretical spectral assignments of these complexes are important for the analysis of their electronic structures, which are the origin of their interesting reactions and physico-chemical properties. In this study, we investigated UV/vis absorption spectrum of the gallylene by quantum chemical calculations.

Keywords : Phenalenyl; Gallylene; Quantum Chemical Calculations

配位結合部位を導入した PLY は、典型元素や遷移元素と錯体を形成し、触媒反応における優れた電子バッファ部位として作用するため、これらのカルベン様錯体は興味深い反応性や物性を示す。最近、フェナレニル (PLY) 型配位子を有するガリレン錯体が合成された¹⁾。トルエン溶媒中での紫外可視吸収スペクトルの測定から、 $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$ に極大を持つ吸収帯が観測された。現在、この錯体に関与する反応について検討が行われており、その反応機構の解明において量子化学計算に基づくスペクトルの帰属は重要となる。本研究では、ガリレン錯体ならびに、同じ配位子を有する開殻のゲルミレン錯体²⁾に対する励起状態計算を実行し、両錯体の紫外可視吸収スペクトルの実験結果との比較から、計算手法の依存性を検討し議論した。



- 1) Kodama, T. et al., *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 6554-6559.
- 2) Kodama, T. et al., *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7861-7867.