

## DPPC 水面上単分子膜中の炭化水素鎖の配向 - 赤外外部反射法による測定 -

(昭和大・教養<sup>1</sup>、名工大・物質工学<sup>2</sup>) ○山本雅人<sup>1</sup>、稲垣昌博<sup>1</sup>、吉田大輔<sup>2</sup>、横山高視<sup>2</sup>、山本靖<sup>2</sup>

**【緒言】** 生体膜構成分子である Dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC) 分子の水面上単分子 (Langmuir) 膜中における凝集状態や分子構造については、これまで多くの分光学的研究がなされてきた<sup>[1]</sup>。最近、DPPC からなる Langmuir 膜の凝集過程について、蛍光顕微鏡とブルースター角顕微鏡を用いた形態観察から、膜作成法 (滴下法と圧縮法) による違いが見出されている<sup>[2]</sup>。本研究では、圧縮法と比較して極限分子占有面積が大きくなる滴下法で得られる DPPC Langmuir 膜の凝集状態について、DPPC 分子内で炭化水素鎖を主に構成するメチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ ) の平均配向に着目して、赤外外部反射 (IER) 法で調べたので報告する。

IER 法は試料の前処理が不要で、表面付近の情報が非接触で得られる。試料表面がフレネル反射を与える場合、その反射スペクトルの偏光・入射角依存性を解析することで、反射率を複素屈折率 ( $n + ik$ ) に変換でき、縦軸が  $k$  の吸収スペクトル ( $k$  スペクトル) が得られる<sup>[3-6]</sup>。今回のような大気- Langmuir 膜-水の 3 層モデルを仮定する場合、パラメーター数に応じて計算量が多くなるため、いくつかの変数を固定して計算し、その結果については定性的な議論にとどめることとした。

これまで、筆者らは IER スペクトルから  $k$  スペクトルへの変換を行い、 $n$ -ヘプタデカン ( $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ ) 純液体の自由表面付近の分子構造を議論した<sup>[5-8]</sup>。また、室温の水についても、その OH 伸縮振動領域の大まかな複素屈折率を検討した<sup>[9]</sup>。さらに、室温のメタノール、エタノール、ベンゼンについても、CH 伸縮振動領域の  $k$  スペクトルについて議論してきた<sup>[10]</sup>。昨年の発表では、ステアリン酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) Langmuir 膜の炭化水素鎖の炭素骨格平面の配向について検討しており<sup>[11]</sup>、今回の DPPC Langmuir 膜との比較も試みた。

**【実験・計算】** 測定、機器、解析に関しては前回まで<sup>[5-11]</sup>と同様である。測定は室温で行われた。超純水を深さ 7 mm のトラフに入れ、その水面上に DPPC/ $\text{CHCl}_3$  溶液を滴下して DPPC Langmuir 膜を作成した。見かけの分子占有面積が 0.48、0.60、0.76  $\text{nm}^2/\text{molecule}$  の 3 種類について IER スペクトルの入射角依存性を調べた。今回は  $p$  偏光を用い、入射角 (法線からの角度、 $\theta$ ) が  $10\sim 75^\circ$  の条件で測定し、その後データ補正・シミュレーション計算を行い、 $k$  スペクトルに変換した<sup>[5]</sup>。CH 伸縮振動領域でのカーブフィッティング処理において、DPPC の場合は強い二種類のバンド、メチレン基の  $\text{CH}_2$  対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) と  $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) のみを仮定して行った。昨年<sup>[11]</sup>報告したステアリン酸 Langmuir 膜の 0.25、1.0  $\text{nm}^2/\text{molecule}$  の結果と比較した。

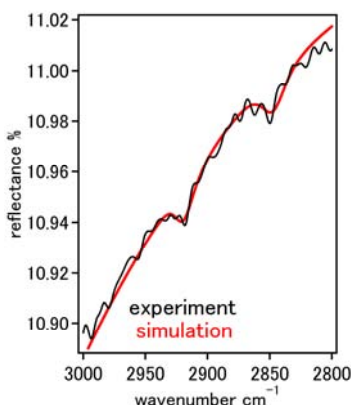


図1 IER スペクトル

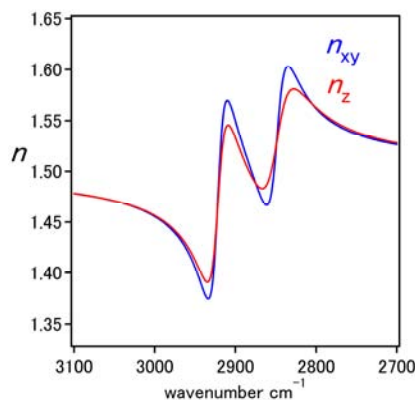


図2 CH 伸縮振動領域の  $n$

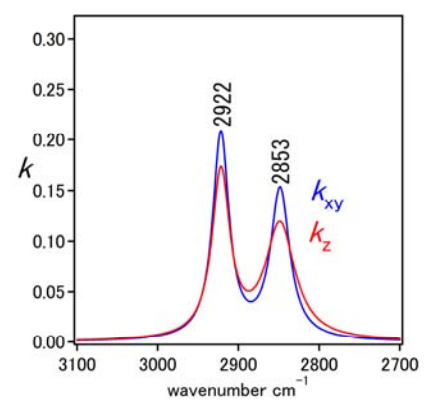


図3 CH 伸縮振動領域の  $k$

**【結果・考察】** 図1は、占有面積が  $0.76 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  の DPPC Langmuir 膜の p 偏光  $75^\circ$  入射 (p75) の IER スペクトルを示している。黒線は実験結果(補正後)、赤線はシミュレーション結果である。同一試料の他の入射角の IER スペクトルとあわせて、それらの入射角依存性から得られた複素屈折率 ( $n$  および  $k$  スペクトル) を図2・3に示している。青線は表面内の方向(xy)、赤線は法線方向(z)のスペクトルを示している。図2の  $n$  の左端の漸近値( $n_\infty$ )は、面内(xy)方向( $n_{xy\infty}$ ) = 面外(z)方向( $n_{z\infty}$ ) = 1.5 と仮定した。また、図3の  $k$  の値も  $n_{xy\infty} = n_{z\infty} = 1.5$  を仮定した結果である。DPPC Langmuir 膜の厚さは  $2 \text{ nm}$  とし、下層の水については以前に報告した値<sup>[9]</sup>を主に用いた。

CH 伸縮振動領域の吸収ピークは、主に DPPC 分子内の疎水基、長鎖アルキル基による。図1より、 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  が  $2922 \text{ cm}^{-1}$  に、 $\nu_s(\text{CH}_2)$  が  $2853 \text{ cm}^{-1}$  に見出された。これらのピーク位置から、長鎖アルキル基は gauche 形を含むことがわかる。同一の  $k$  スペクトル内での相対強度  $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$  を求めたところ、面内(xy)方向の場合と面外(z)方向の場合ともに  $0.7\text{--}0.8$  程度で大きな差はなく、メチレン基に異方性は見出されなかった。この値は、バルク DPPC 試料の値とほぼ同じであった。

分子占有面積の減少に伴い、 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  と  $\nu_s(\text{CH}_2)$  のピーク位置が低波数側にシフトした。 $0.60 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  ではそれぞれ  $2920 \text{ cm}^{-1}$  と  $2852 \text{ cm}^{-1}$  に、また  $0.48 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  ではそれぞれ  $2919 \text{ cm}^{-1}$  と  $2851 \text{ cm}^{-1}$  となった。凝集密度が高まるほど gauche 形が減少し、all trans zigzag 構造に近づくことがわかる。 $0.48 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  では、面外(z)方向の  $k$  スペクトルにおける相対強度  $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$  の値が  $1.1$  となった。この値は、分子占有面積の減少に伴い、増加する傾向が見出された。DPPC 分子内の長鎖アルキル基の配向に異方性が生じたためと考えている。炭化水素鎖の長軸が法線(z)から傾いており、その炭素骨格平面が(気-液界面の)面内(xy)からやや立っている(edge-on)配向をとることがわかった。

ステアリン酸 Langmuir 膜では、分子密度が低い場合(分子占有面積:  $1.0 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ )、面外(z)方向の  $k$  スペクトルにおける相対強度  $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$  の値は、等方的な場合の値(約  $0.6$ )よりも小さい値(約  $0.3$ )であった。ピーク位置( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ :  $2918 \text{ cm}^{-1}$ )の情報と合わせ、長鎖アルキル基は all trans zigzag 構造に近いと考えられ、その炭素骨格平面は(気-液界面の)面内(xy)に平行に近い形でやや寝ている(flat-on)配向であるとわかった<sup>[11]</sup>。また分子密度が高くなると、炭化水素鎖軸が立ち上がり、この異方性は解消された<sup>[11]</sup>。

DPPC Langmuir 膜の  $\pi$ -A 曲線との対応も検討し、DPPC 分子内疎水基の長鎖アルキル基の配向と Langmuir 膜の凝集状態との関連を検討する予定である。ステアリン酸 Langmuir 膜と比較して、生体膜構成分子の DPPC がつくる Langmuir 膜はより柔軟であると思われる。その考察を分子構造に基づいてより深めていきたい。

## 【文献】

- [1] Ma, Gang; Allen, C. Heather *Langmuir* **2006**, *22*, 5341.
- [2] Yoshida, D.; Yokoyama, T.; Shimoaki, T.; Tomita, T.; Yoshida, T.; Yamamoto, Y.; Taga, K.; Sumino, A.; Dewa, T.; Nango, M.; Yamamoto, M.; Sheravani, Z. *in preparation*.
- [3] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.
- [4] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.
- [5] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112(34)*, 13232.
- [6] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16.
- [7] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132.
- [8] 山本雅人 分子構造総合討論会予稿集 2006 静岡, 1P130.
- [9] 山本雅人、流石恵子、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2007 仙台, 4P116.
- [10] 山本雅人、流石恵子、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2008 福岡, 3P076.
- [11] 山本雅人、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2009 名古屋, 2P066.

## 電極近傍における疎水性カチオン周りの水和構造解析

(東北大院・理) ○添田英司,石山達也,森田明弘

**【目的】** 疎水性物質周りの水和構造や形成される水素結合は、蛋白質の水和やミセルの形成などと密接に関連しており、本研究はこれらの理解の一助となることが期待される。一般に、水溶液中において疎水性物質は水分子と相互作用しにくいために、その周りの水分子は双極子を他の水分子に向けるような配向が有利となる。この時に形成される水素結合は通常の水分子が形成するものと比べて安定であることが知られており<sup>(1)</sup>、他にも種々の実験によって疎水性物質周りの静的性質が解析されている<sup>(2)(3)(4)(5)</sup>。一方、疎水性物質周りの水和の動的性質に関しては、山方らにより電極界面における分光学的実験が報告されている<sup>(6)</sup>。本研究ではこの実験を想定した分子動力学シミュレーションを行い、疎水性物質周りの静的及び動的性質を分子レベルで解析する。

**【方法】** 本研究で想定する実験では、疎水基 CO の吸着した Pt 電極を持つ電解セルに疎水性物質テトラアルキルアンモニウムイオン(TAA<sup>+</sup>)の水溶液を入れ、これに電圧をかけ電極に TAA<sup>+</sup>を引きつけ、電極近傍の赤外吸収スペクトル(表面増強赤外吸収スペクトル<sup>(7)</sup>)を測定している。そこで、シミュレーションでは疎水性物質としてテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA<sup>+</sup>)を用い、この水溶液に電場をかけることでスペクトルが測定された電極近傍の環境を再現した。

本研究では、水和構造の静的および動的性質を三段階に分けて調べた。第一段階では計算して得られる静的性質が実験と対応するかを確認するために、TPA<sup>+</sup>を粗視化したモデル(水:SPC/Eモデル,TPA<sup>+</sup>:球体モデル)を用いて TPA<sup>+</sup>周りの水分子の動径分布、配向および拡散の様子を調べた。また電場による影響を見るために電場依存性も考慮した。第二段階では水和構造の動的性質を見るために、TPA<sup>+</sup>のモデルを改良し TPA<sup>+</sup>-CO 吸着面間距離について自由エネルギー曲線を求めた。更に第三段階では水分子のモデルを改良し、赤外スペクトルの計算から TPA<sup>+</sup>周りの水素結合の評価を行った。

**【結果と考察】** TPA<sup>+</sup>周りの水分子の動径分布の電場依存性を図 1 に示した。これに配向分布を考慮すると、TPA<sup>+</sup>の周りには明瞭な第一溶媒和圏が存在し、水分子はその双極子を他の水分子に向ける配向構造をとっており、水和殻形成が示唆される。また第一溶媒和圏において電場によるピークの減衰が著しく、水和殻の構造性が低下している。これは水和殻の安定な水素結合ネットワークが電場により乱されることで生じていると考えられる。図 2 には、ある時刻

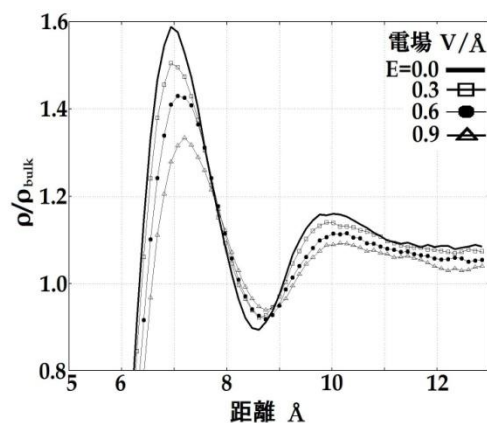


図 1 TPA<sup>+</sup>周りの動径分布の電場依存性

の TPA<sup>+</sup>の第一溶媒和圏水分子の中で各時間経過後も第一溶媒和圏に残っている分子数 N を示してある。電場の増加に伴い、TPA<sup>+</sup>からの拡散が容易になっていることが分かる。この結果も動径分布と同様、水素結合ネットワークの電場による攪乱によるものと説明できる。

図 3 には、Pt 電極に吸着した CO の酸素原子と TPA<sup>+</sup>の重心との距離を固定して計算した自由エネルギーを、様々な距離について示した。TPA<sup>+</sup>よりも親水性の強い Na<sup>+</sup>とテトラエチルアンモニウムイオン(TEA<sup>+</sup>)の結果も併せて載せてある。この結果より、疎水性物質同士(TPA<sup>+</sup>, CO)の会合には幾らかの自由エネルギー障壁が存在しており、水和殻の固さを反映していると考えられる。吸着に伴う自由エネルギー障壁と水和構造の変化を実験結果と比較することを検討している。

第三段階では水のモデルを振動および分極を表現できる CRK モデルへと変更した。これにより赤外スペクトルの計算が可能となる。この第三段階は現在計算中であり、詳細は当日発表する。赤外スペクトルを用いた水和殻の水素結合の評価や実験データの解釈を行う予定である。

### 【謝辞】

本研究では北海道大学触媒化学研究センター山方博士、大澤教授に資料を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

### 【参考文献】

- (1) J.Turner, A.K.Soper, *J.Chem.Phys.* **101**, 6116 (1994)
- (2) A.H.Narten, S.Lindenbaum, *J.Chem.Phys.* **51**, 1108 (1969)
- (3) J.L.Green, M.G.Sceats, A.R.Lacey, *J.Chem.Phys.* **87**, 3603 (1987)
- (4) J.Stangret, T.Gampe, *J.Phys.Chem.B* **103**, 3778 (1999)
- (5) P.A.Pieniazek, J.Stangret, *Vib.Spectrosc.* **39**, 81 (2005)
- (6) A.Yamakata, M.Osawa, *J.Am.Chem.Soc.* **131**, 6892 (2009)
- (7) M.Osawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 2861 (1997)

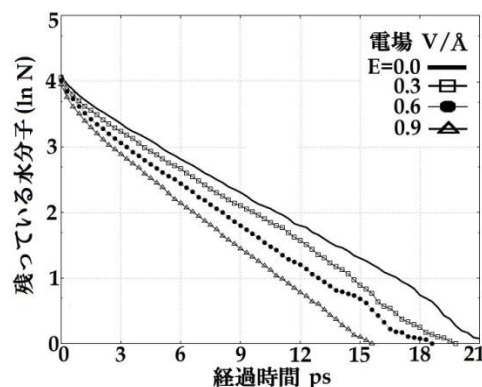


図 2 TPA<sup>+</sup>周りの水分子拡散の電場依存性

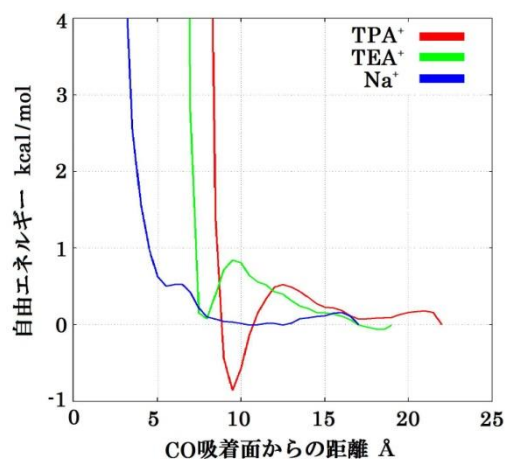


図 3 イオン-CO 吸着面間距離についての自由エネルギー曲線



## 1P053

### アモルファス強誘電体中でのアゾベンゼン系色素の二次非線形性光学特性

(静岡大学・工) ○ 森本 真史, 玉木 靖章, 間瀬 暢之, 田坂 茂, 杉田 篤史

#### 序

高分子非線形光学材料は波長変換素子、光スイッチなどへの応用のため期待されている。それらの研究には、マトリクスである非晶性高分子に超分極率の大きな色素分子をドーブ、または、グラフトした複合系材料が用いられる。これら材料はそのままでは反転対称性を欠いた構造をもたず、高い外部電場を必要とするポーリングプロセスが必要となる。しかし、そのプロセスは絶縁破壊、大面積化が困難などの問題がある。そこで、我々は強誘電性を持つ非晶性高分子であるポリシアノフェニレンスルフィド (PCPS) の電気特性に着目し、調査してきた。この高分子はヒステリシス特性を持ち、表面エネルギーの異なる物質に挟むと焦電性を生じることが確認された。つまり、この外部電場を必要としない無電界ポーリング法を用いれば、大面積で均一に、なお、絶縁破壊を避けて、分極処理をすることが可能となる。しかし、PCPS は超分極率が小さいため、大きな二次非線形光学効果を得ることが困難である。そこで、この問題を解決するために、PCPS に超分極率の大きな色素をドーブすることは有効であると考ええる。本研究では超分極率の大きなディスプレイレッド 1 (DR1) を PCPS にドーブした複合系材料の二次の非線形光学効果について調査した。

#### 実験

本研究では、第二高調波発生 (SHG) について測定することにより、試料の二次非線形光学活性について調査した。そして、今回は SHG の温度依存性に着目し、昇温、降温時の各過程での配向性を評価する。試料においては PCPS マトリクス薄膜試料 (膜厚 = 1.2  $\mu\text{m}$ ) をスピコート法により作成した。PCPS 薄膜試料はジクロロエタンに適切な重量比 (PCPS : DR1 = 10 : 1) で溶解し、ガラス基板上にスピコートすることにより作成した。ガラス基板には基板の上に金薄膜 (2 nm) をコートしてあるものを使用する。分極処理は試料をガラス転移温度より本研究で使用した PCPS、DR1 は下記の Fig.1、Fig2 にそれぞれ示した。SHG を発生させるための光源はフェムト秒パルスレーザー (パルス幅 50 fs、パルスエネルギー 0.5 mJ、波長 800 nm、周波数 1 kHz) より発生する光パルスを使用した。SHG 光の偏光に対する依存性はグラントムソンプリズムを用いて調査した。SHG 光の強度は色ガラスフィルターにより基本波成分を除去した後、光電子増倍管により測定した。

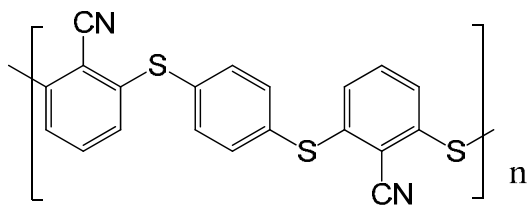


Fig.1 PCPS

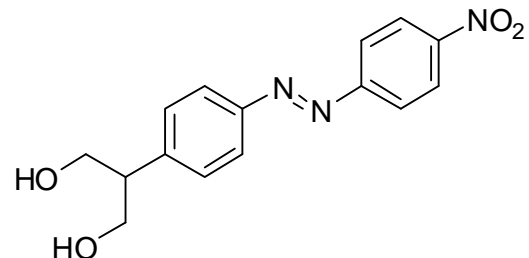


Fig.2 ディスパーズレッド 1 (DR1)

## 結果と考察

Fig.3 は薄膜試料より発生する SHG 強度を温度に対する依存性としてプロットしたものである。入射角度は試料に対して垂直方向に励起光が入射した場合を  $0^\circ$  として定義する。測定は励起光 (p - 偏光) を試料に対して  $45^\circ$  で入射し、発生した SH 光 (p - 偏光) 強度から行った。まず、昇温時に着目すると、 $T_g$  ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) 付近で脱分極が起こり、SH 光強度は大きく減少し、一定のまま、 $130^\circ\text{C}$  付近になると、また、SH 光強度が増加する。降温時は値を一定に保ちつつ、 $T_g$  付近で伸びていくことがわかる。

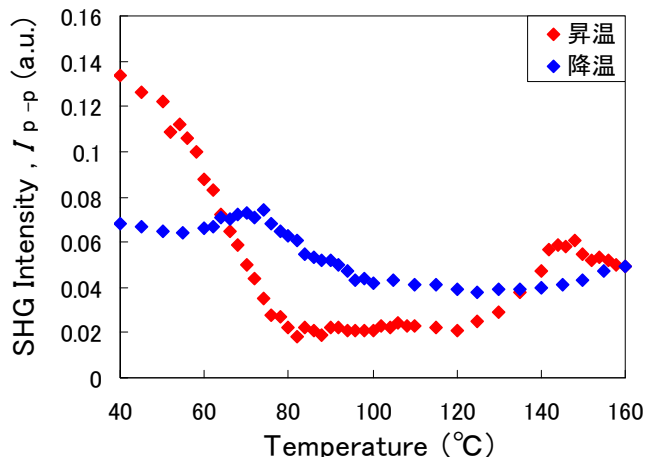


Fig.3 第二高調波 (SH) 光の温度依存性

次に先の試料におけるポーリング前 (昇温時:  $40^\circ\text{C}$ )、 $150^\circ\text{C}$  (降温時)、ポーリング後 (降温時:  $40^\circ\text{C}$ ) の第二高調波光強度の試料角度依存の測定結果を Fig.4 に示した。ここでは励起光は p - 偏光とし、発生した SH 光の p - 偏光成分の強度 ( $I_{p-p}$ ) での測定結果である。Fig.4 より、ポーリング前は SH 光強度に依存性が得られないのに対して、 $150^\circ\text{C}$ 、または、ポーリング後は、広角になるほど信号強度は大きくなる。入射角度が  $45^\circ$  のとき、式 (1) より、基板の垂線に対する配向角度 ( $\theta$ ) を  $I_{p-p}/I_{s-p}$  の値から算出した。ポーリング前、 $150^\circ\text{C}$ 、ポーリング後の  $I_{p-p}/I_{s-p}$  はそれぞれ、0.834、1.233、1.690 である。

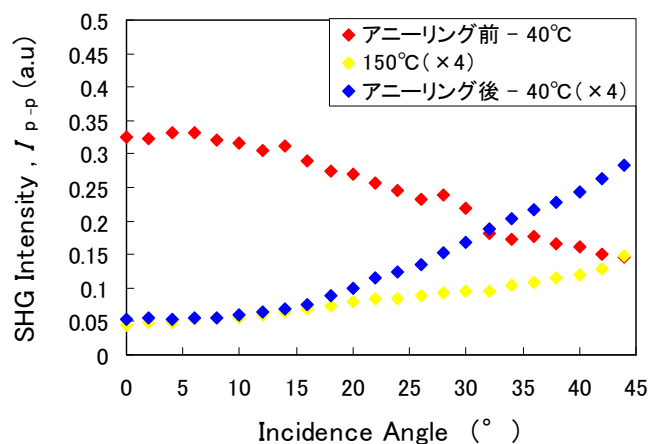


Fig.4 SHG 信号の入射角度依存性

$$\theta = \arctan(\sqrt{2} \cdot I_{p-p} / I_{s-p}) \quad (1)$$

その結果、ポーリング前、 $150^\circ\text{C}$ 、ポーリング後のそれぞれの状態における配向度は、 $49.7^\circ$ 、 $60.1^\circ$ 、 $67.3^\circ$  となった。ポーリング前に比べて、 $150^\circ\text{C}$  では垂直の配向成分が増え、そして、ポーリング後はさらに垂直の配向成分が増えていることがわかる。以上のことからアニーリング過程における分極状態について次のことがいえる。アニーリング前は SH 光強度は角度に依存していなかった。これは分極をもつマクロなドメインが点在しており、その分極方位はドメインごとにランダムであるからであろう。これに対して、ポーリング後は分極が基板に対して、一様に比較的垂直方向に配向しているといえる。これは金属界面に吸着した色素分子をきっかけとして分極が成長したことを意味するかもしれない。また、そのドメインは降温時の  $150^\circ\text{C}$  では存在せず、 $100^\circ\text{C}$  付近で形成され始め、 $T_g$  付近で成長する。このことを踏まえ、 $150^\circ\text{C}$  付近では垂直分極を持つ構造として存在し、降温時には、それを中心としたマクロなドメインを形成していったと考えられる。

## 1P054

パラニトロアニリン-ポリエチルアクリレートの金属界面での分子運動性の調査

(静大院・工) ○望月良剛、田坂茂、杉田篤史

### 序

異種物質同士の接触が起こる界面領域ではバルク状態とは異なる分子運動性が現われ、しばしば機能性材料としての応用がなされている。粘着性高分子ポリエチルアクリレート(PEA)(Fig.1(a))は金属と接触する界面ではバルク状態とは異なる熱的性質を示し、これは分子運動性の違いに帰因するためと考えられる。このような界面領域における場の効果は通常溶液状態や結晶状態の中での場とは異なるものと思われる。本研究では PEA と金属とが接触する界面

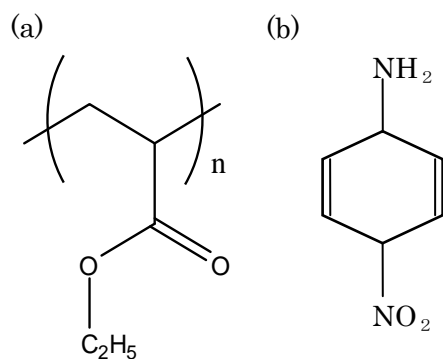


Figure1 (a)PEA (b)PNA の化学構造

領域について調査する目的でこのような領域における有機色素分子の運動性について調査した。金属界面に有機色素ドーブ薄膜を作製し、作製した薄膜の膜厚と表面構造を確認するために原子間力顕微鏡(AFM)による調査とその界面物性に対してラマン分光散乱法を用いて調査を行った。

### 実験

試料はガラス基板表面に銀薄膜をコートし、その上に PEA 薄膜を堆積したものである。銀薄膜は真空蒸着法によって作製し、その膜厚はおおよそ 5 nm である。PEA 薄膜には 1 wt% の p-ニトロアニリン(PNA)(Fig.1(b))をドーブした。これをスピコート法と溶液キャスト法により銀表面で薄膜化させた。溶液濃度を調節することによって膜厚の制御を行い、薄膜構造、膜厚の異なる試料を用意した。

薄膜表面の構造は原子間力顕微鏡(キーエンス VN-8010)を用いた。色素/高分子薄膜の分子運動性はラマン散乱分光によって行った。ラマン分光計には顕微鏡光学系を組み込むことにより空間分解能 100  $\mu\text{m}$  で行った。ラマン散乱スペクトルの励起は Nd:YAG レーザーの第 2 高調波光(532 nm)を用いた。

### 実験・考察

Fig.2 はスピコート法及び溶液キャスト法で作製した薄膜の光学顕微鏡像と原子間力顕微鏡像を示す。薄膜の作製方法によってその構造が大きく変化していることが確認できる。溶液キャスト法を用いた場合、平均膜厚は 1  $\mu\text{m}$  以上の場合には均一な構造を作ることができるが、1  $\mu\text{m}$  以下になると厚さ 1  $\mu\text{m}$  程度の凸突起した構造が現われる(Fig.2)。これに対してスピコート法を用いた場合は表面の凹凸の少ない均一性の高い薄膜を作製することができ、 $\mu\text{m}$  単位から nm 単位までの均一性の高い薄膜の作製が出来た。

Fig.3 は溶液キャスト法、スピコート法で作製した銀表面に高分子薄膜を堆積した試料のラマン散乱スペクトルを示す、比較のために PNA の微結晶のラマン散乱スペクトルを示す。微結晶、スピコート膜、溶液キャスト膜のラマン散乱スペクトルは大きく異なることが分かる。微結晶のラマン散乱スペクトルは鋭いピークによって特徴付けられるが PEA 中のそれはブロードな構造となっている。これは PEA 中での PNA 分子は溶液に近い運動性の自由度の大きな構造を持っていることによる。スピコート膜では微結晶の場合にはあまり見られない  $1335\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{NO}_2$  対称伸縮振動のラマン散乱スペクトル、 $1400\text{ cm}^{-1}$  及び  $1600\text{ cm}^{-1}$  のベンゼン環の伸縮振動が強い、これはニトロ基が銀表面吸着し、表面プラズモン共鳴効果が現われた結果ではないかと考えている。またベンゼン環の信号も大きいこれは表面プラズモンポラリトンの影響が共役ベンゼン環にも及んでいることを示すものであろう。

一方比較的膜厚の厚い溶液キャスト法で作製した薄膜のラマン散乱スペクトルではニトロ基の対称伸縮振動の寄与は小さくベンゼン環の伸縮振動  $1400\text{ cm}^{-1}$  と  $1600\text{ cm}^{-1}$  の影響が大きいことが分かる。ニトロ基の信号が弱くなった理由については現在検討中である。また  $900\text{ cm}^{-1}$  におけるラマン散乱信号についても微結晶のものでは見られておらず、その帰属についても現在考察を行っている。アミド基に関する信号が弱いこれは直接吸着に関わらないため表面プラズモン共鳴の影響を受けていないからなのであろう。

一方比較的膜厚の厚い溶

液キャスト法で作製した薄膜のラマン散乱スペクトルではニトロ基の対称伸縮振動の寄与は小さくベンゼン環の伸縮振動  $1400\text{ cm}^{-1}$  と  $1600\text{ cm}^{-1}$  の影響が大きいことが分かる。ニトロ基の信号が弱くなった理由については現在検討中である。また  $900\text{ cm}^{-1}$  におけるラマン散乱信号についても微結晶のものでは見られておらず、その帰属についても現在考察を行っている。アミド基に関する信号が弱いこれは直接吸着に関わらないため表面プラズモン共鳴の影響を受けていないからなのであろう。

#### 参考文献

- [1] Wenqiang Ma, Yan Fang, J.Colloid and Interface Science 303 (2006) 1-8

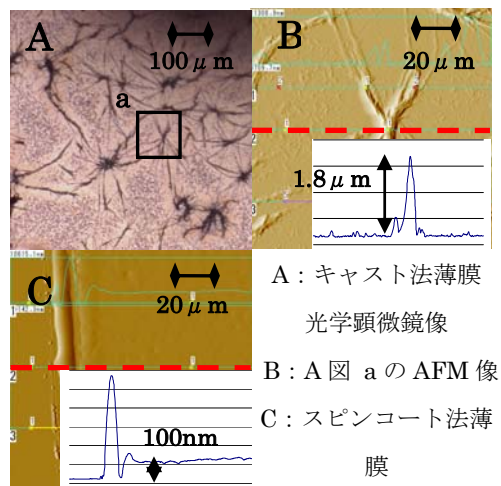


Figure2 各薄膜の光学顕微鏡像と AFM 像

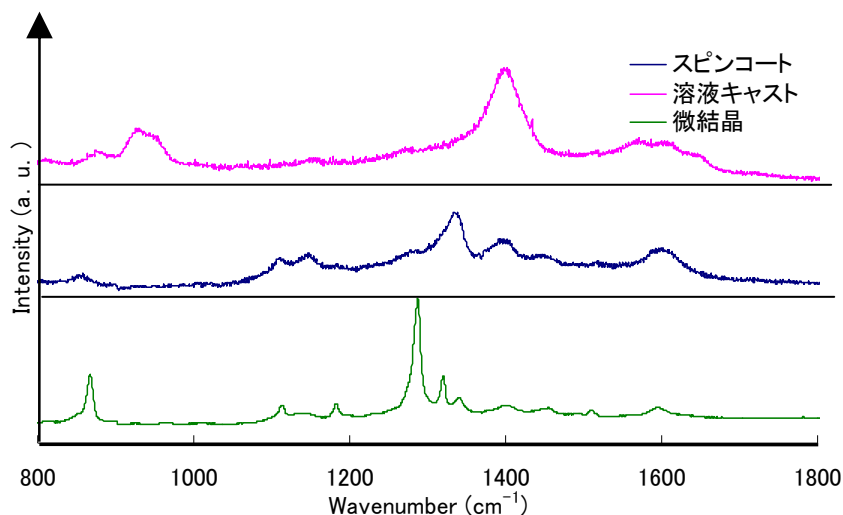


Figure3 銀界面上での薄膜のラマンスペクト

Table1 ラマン散乱周波数のピーク周波数とその帰属 [1]

波数( $\text{cm}^{-1}$ )	帰属バンド
1600	C=C 伸縮振動
1400	ベンゼン環伸縮振動
1335	$\text{NO}_2$ 対称伸縮振動
1290	C-NH <sub>2</sub> 伸縮振動
1165	C-H
900	—
860	ニトロ基の C-N の伸縮

## 1P055

マレイミド基を利用したチオール化合物のシリカ上への固定と振動 SFG 分光への応用  
(広島大院・理) ○小西 宏明・小西 翔大・石橋 孝章

### [序]

振動和周波発生(SFG)分光において、水溶液中の界面の測定は、水による赤外光の吸収が起こるため非常に困難である。しかし、図 1 の様に単分子膜がシランカップリングしたシリカ基板を蒸着した CaF<sub>2</sub> 基板を水上に固定し、基板側からプローブ光を入射する事で、水中における単分子膜の振動 SFG 分光が可能になる。

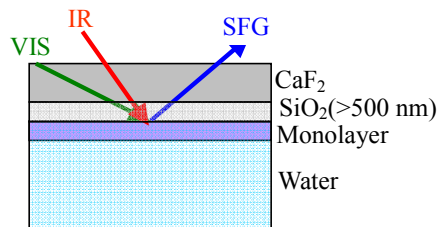
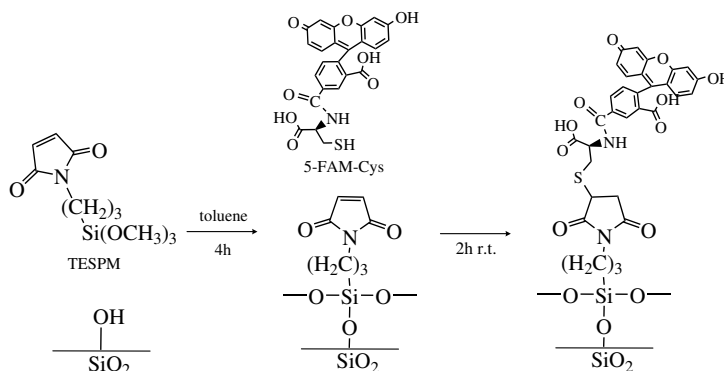


図 1. 水中の単分子膜の振動 SFG 分光

上記のような配置で様々な膜の振動 SFG 分光を行うためには、測定対象の分子をシリカ基板上に単分子膜として導入する必要がある。その一つの手段として、我々はマレイミド基を持つシランカップリング剤 N-(3-triethoxysilylpropyl)maleimide (TESPM) を使用して単分子膜を作製した。マレイミド基はチオール基を持つ化合物と容易に結合する事が知られている。TESPM を用いてマレイミド単分子膜を作製することで、チオール基を持つ様々な分子の単分子膜をその上に固定することができる。本研究では TESPМ をシリカ基板上にシランカップリングして単分子膜を作製し、その後チオール化合物である

5-FAM-Cys(チオール修飾フルオレセイン)をマレイミド膜上に導入した (Scheme 1)。シリカ基板上への単分子膜の導入を確認するため、マレイミド膜吸着シリカ基板、マレイミド膜吸着シリカ基板に 5-FAM-Cys 膜を導入したものそれぞれについて透過スペクトル、振動 SFG スペクトルを測定した。

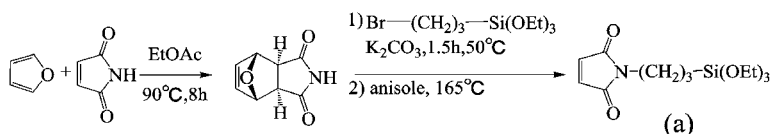


Scheme 1 マレイミド膜作製と 5-FAM-Cys 膜の導入

### [実験]

マレイミド基を持つシランカップリング剤である TESPМ は Scheme 2 で示す方法で合成した[1]。マレイミド膜吸着シリカ基板は、ピラニア溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:2)で親水化した基板を TESPМ 0.5 mM トルエン溶液に入れ、37°C で 4 時間振蕩する事で作製した。マレイミド膜吸着シリカ基板への 5-FAM-Cys 膜の導入は室温でマレイミド膜上に 2 時間のせる事で行った。その後超純水で洗浄し測定に使用した。

振動 SFG スペクトルはマ  
ルチプレックス方式の分光  
装置で測定した[2]。



Scheme 2 TESPМ の合成法



## [結果・考察]

作製したマレイミド膜基板の透過スペクトルを図 2(a)に示す。マレイミド溶液(溶媒:メタノール)の 216 nm の電子吸収バンドに対応する位置にマレイミド膜基板でも電子吸収バンドが見えているため、マレイミド基が確認できた。このバンドの吸収強度から、基板上的マレイミド基の面密度を  $2.4 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup> と推定した。次に、振動 SFG スペクトルを図 2(b)に示す。振動 SFG スペクトルの測定では、可視プローブの波長は 530 nm を選択し、電子非共鳴条件下で測定を行い、偏光条件は(ppp)、(ssp)で行った(左から SFG 光、赤外光、可視光)。測定した振動 SFG スペクトルには 1760 cm<sup>-1</sup>、1710 cm<sup>-1</sup> 付近に振動バンドが確認される。N-メチルマレイミドの振動解析を行った結果から、これらのバンドは C=O 非対称伸縮、C=O 対称伸縮の振動数に帰属できた。

マレイミド膜吸着シリカ基板に 5-FAM-Cys 膜を導入した。5-FAM-Cys 膜導入後の基板の透過スペクトルを図 3(a)に示す。5-FAM-Cys 溶液(溶媒:DMSO)の 500 nm 付近の電子吸収バンドが 5-FAM-Cys 膜導入後の基板にも見えていることから、5-FAM-Cys 膜の導入が確認できた(ここで溶液と膜でピーク位置が違うのは 5-FAM-Cys のプロトン化状態の違いのためである)。この電子吸収バンドの吸収強度から、基板上的 5-FAM-Cys の面密度を  $5.7 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup> と推定した。振動 SFG スペクトルは図 3(b)に示した。5-FAM-Cys 膜の測定では、振動バンドの SFG 信号光のエネルギーが 5-FAM-Cys の電子遷移エネルギー(508 nm)に一致するように可視プローブの波長は 530 nm を選択し、電子共鳴条件下で測定を行った。偏光条件は(ppp)、(ssp)で行った。フルオレセインのキサテン環骨格と思われる振動バンドが見えており、振動 SFG スペクトルからも 5-FAM-Cys 膜の導入が確認できた。今後、マレイミド膜、5-FAM-Cys 膜両方について、より詳細な振動 SFG スペクトルの解析を行っていく予定である。

## [参考文献]

- [1] R.C. Cleavenger and K.D. Turnbull, Synth. Commun., **38**, 1379 (2000).  
 [2] T. Maeda and T. Ishibashi, Appl. Spectrosc., **61**, 459 (2007).

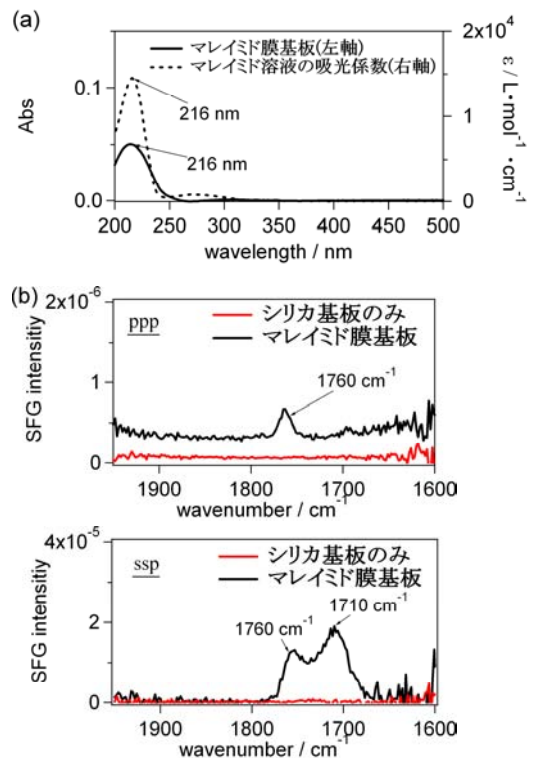


図 2. (a) TESPM シランカップリング後の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル

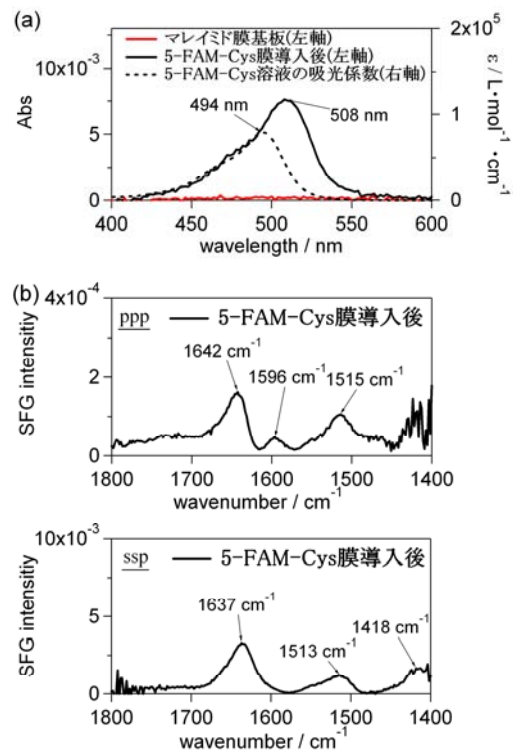


図 3. (a) 5-FAM-Cys 膜導入後の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル

## 二酸化チタン光触媒によるピバル酸分解反応過程の雰囲気依存性— 時間分解赤外分光法を用いた観測

(広島大院・理、広島大QuLiS)

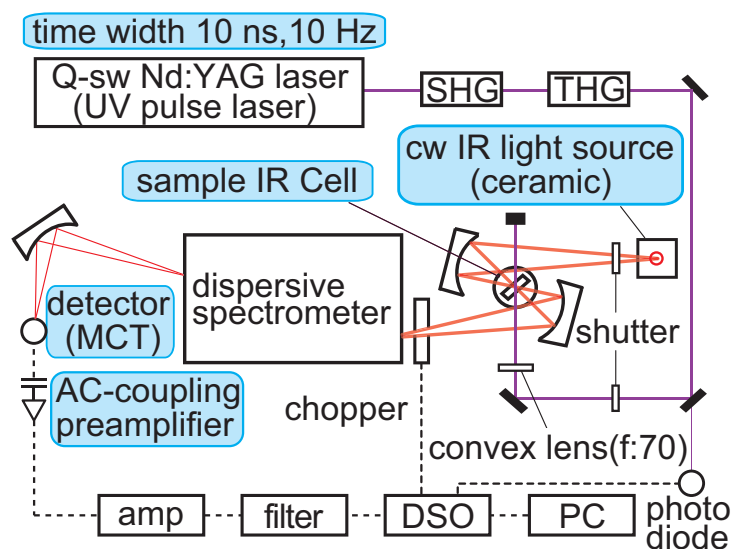
○前田晃宏・石橋孝章

## 【序】

二酸化チタン光触媒は、紫外光の照射に伴って酸化還元反応を引き起こすことで有機物を分解する半導体であり、水の光分解や汚染物質の分解などの用途に利用されている。しかし、その反応過程に関しては複雑でありあまり詳しく調べられていない。本研究では、粉体の二酸化チタン参照触媒TIO-4によるピバル酸( $\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ の分解反応過程が、無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下の三種類の条件下でどのように異なるかを明らかにすることを目的として、マイクロ秒～ミリ秒領域における時間分解赤外分光測定を行った。

## 【実験】

二酸化チタン光触媒には白金1wt%を担持した二酸化チタン粉末(参照触媒TIO-4)を $\text{CaF}_2$ 板上に塗布し、紫外光照射下 $300^\circ\text{C}$ で約1時間焼成した後、冷却したものを用いた。これを反応物であるピバル酸の蒸気に $50^\circ\text{C}$ で暴露させることで二酸化チタン光触媒上に吸着させ、測定試料とした。反応物を入れた試料瓶と測定セルを接続することで、分解反応後も反応物蒸気が減らないよう工夫して測定している。また、酸素および水蒸気存在下における実験では、試料をピバル酸に暴露し

図1 時間分解赤外分光装置<sup>1)</sup>

た後、各気体を5 Torr追加充填した後10分間放置してから測定をしている。その後、試料に紫外励起光(Nd:YAGレーザーの3倍波 $355\text{ nm}$ ,  $6.0\text{ mJ/pulse}$ ,  $10\text{ Hz}$ )を照射することで反応を開始させ、その後の反応の様子を自作のAC結合方式分散型赤外分光器(赤外光源はセラミック光源、検出器に光起電力型MCTを使用)を用いて測定した。(図1)なお、時間分解能は増幅器によって制限され約 $200\text{ ns}$ である。

## 【結果と考察】

図2(b)、図3(b)、図4(b)に、それぞれ無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下における、紫外光の照射に伴うピバル酸分解過程の時間分解赤外吸収差スペクトルを示す。ここで、差スペクトルは上向きの変化が吸収の増加、下向きの変化が吸収の減少をそれぞれ表

す。まず、バックグラウンドとして励起電子による非常にブロードな赤外吸収が見えており、その上に乗る形でピークの変化が現れている。雰囲気によってバックグラウンドが異なっているのは、無酸素無水条件下、酸素存在下、水蒸気存在下でそれぞれ励起電子の消費のされ方が異なっているからだと考えられる。

どの条件下においても、吸着ピバル酸に帰属できる  $1490\text{ cm}^{-1}$ 、 $1422\text{ cm}^{-1}$ 、 $1368\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{ cm}^{-1}$ においてピークの減少が見られ、吸着ピバル酸が分解によって消費されていることを示している。また、無酸素無水条件下で確認できる  $1714\text{ cm}^{-1}$ 、 $1302\text{ cm}^{-1}$ 、 $1208\text{ cm}^{-1}$ 付近の減少は、気相中のピバル酸の減少によるものである。

一方で、全ての条件下で  $1477\text{ cm}^{-1}$ 、 $1370\text{ cm}^{-1}$ にピークの増加が見られ、これはイソブタンの生成に帰属できる。<sup>2)</sup> さらに無酸素無水状態下においては  $1456\text{ cm}^{-1}$ に過渡種によると考えられるピークが見られ、これはt-butyl radicalに帰属できる<sup>2)</sup>が、このピークは酸素存在下及び水蒸気存在下においては観測されず、過渡種が酸素や水蒸気によって時間分解能より早く消費されたと考えられる。また、酸素存在下と水蒸気存在下とを比較すると、水蒸気存在下でのみ、 $1318\text{ cm}^{-1}$ にピークの増加が見られ、そのピーク位置と時間挙動からイソブタン以外の生成物に帰属できると考えられ、現在検討中である。

#### 【参考文献】

- 1) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
- 2) 前田, 石橋, 第3回分子科学討論会, 1P060 (2009).

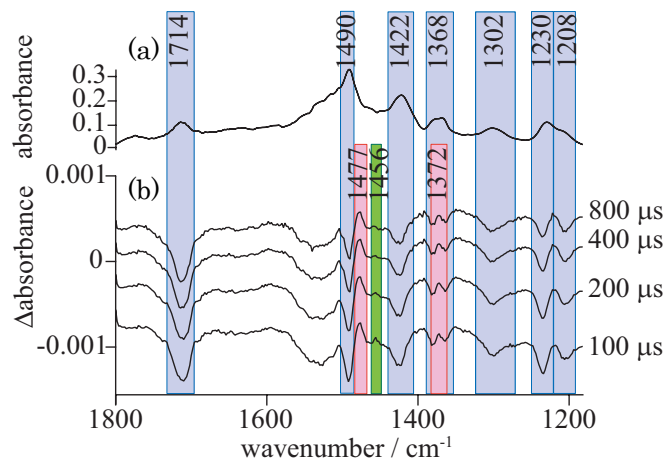


図2 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル  
(b) 無酸素無水状態におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル

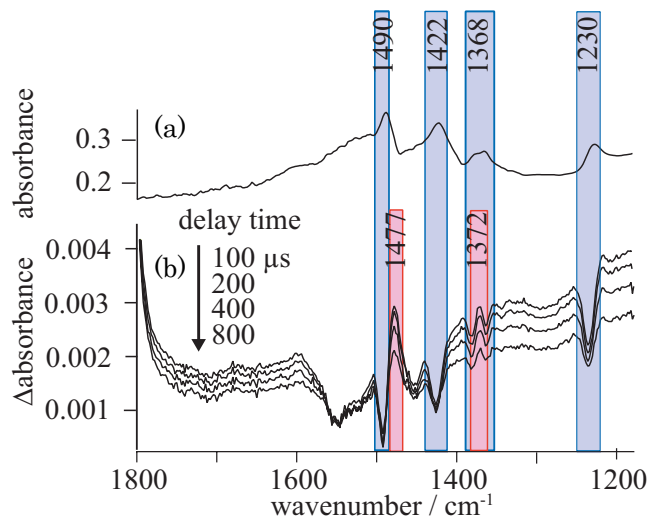


図3 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル  
(b) 酸素 (5 Torr) 存在下におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル

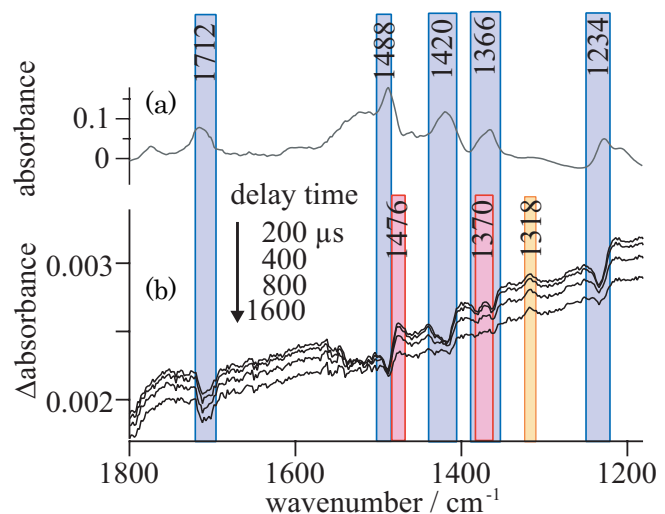


図4 (a) 定常状態における反応物の赤外スペクトル  
(b) 水蒸気 (5 Torr) 存在下におけるピバル酸分解反応の時間分解赤外差スペクトル

1P057

## CaY ゼオライトにおける飽和炭化水素の光酸化反応:生成物の吸着状態

(京大院理・JST さきがけ・阪大基礎工) ○白井健次・西山憲和・渡邊一也・中井郁代・松本吉泰

【序】アルカリ土類金属カチオンに交換したゼオライト触媒において、炭化水素は可視・紫外光励起または熱的励起により酸素分子と反応し部分酸化される。この光反応は炭化水素と酸素分子の電荷移動励起状態を経由して進行すると考えられるが、気相ではこの励起のためには約 10 eV のエネルギーが必要である。しかし、ゼオライト中のカチオンサイトにおける局所電場により、電荷移動状態が安定化するためより長波長の光で反応が進むと考えられている。このため、交換したカチオンの種類によってゼオライトの反応性が大きく異なる。本研究では、反応性が高い Ca イオンに交換した Y 型ゼオライト(CaY)を主に用い、FT-IR 吸収分光により反応生成物であるケトンのカルボニル基の伸縮振動に着目して、その吸着状態やカチオンサイトの効果を議論する。

【実験】ゼオライトの試料には NaY および NaY をイオン交換して作製した CaY、HY 粉末から作製したペレットを用いた。ゼオライト中のイオン交換率は X 線蛍光スペクトルによって測定した。ペレットを透過型赤外吸収分光測定セルに置き、これを加熱活性化して、水などの吸着種を脱離させた。加熱活性化後にサンプルにシクロヘキサンを吸着させ、酸素雰囲気下でキセノンランプを用いて照射を行い、照射前後の赤外吸収スペクトルを測定して光励起による効果を観測した。また、照射無しでサンプルを 100°C に加熱したときの赤外吸収スペクトルを測定し、熱励起による効果も観測した。光および熱励起の実験後、酸素ガスを排気して反応進行を止め、赤外吸収スペクトルをサンプル温度の関数として測定し、スペクトルの変化を測定した。また、反応生成物であるシクロヘキサノンを直接吸着・加熱して同様にスペクトルの変化を測定し、比較検討した。

【結果】図 1 にシクロヘキサンを CaY に吸着させ酸素雰囲気下における照射前後の吸着種の赤外吸収スペクトルを示す。照射後に 1700  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが現れ、カルボニル化合物が生成していることが確認された。

カルボニル基の伸縮振動領域の拡大図を図 2 に示す。(a)は光励起、(b)は熱励起によるシクロヘキサンの酸化反応の生成物、そして(c)は気相から CaY に吸着させたシクロヘキサノンのスペクトルである。これらのスペクトルには低波数のピーク(1665  $\text{cm}^{-1}$ )と高波数のピーク(1695  $\text{cm}^{-1}$ )があり、光励起ではその両方、熱励起では低波数側のみ、そして気相から吸着させたシクロヘキサノンでは高波数側のみが観測された。

光励起による反応の生成物と、気相から吸着させたシクロヘキサノンについて、サンプルを加熱したときの吸着種のスペクトルの変化を図 3 に示す。昇温とともに高波数側のピーク強度が減少し、低波数側のピーク強度が増加するのが観測された。

図 1. シクロヘキサンの光酸化反応  
照射前後の赤外吸収スペクトル

【考察】カルボニル伸縮振動領域の2つのピークは吸着状態の異なるシクロヘキサノンに由来すると考えられる。昇温により高波数側のピークから低波数側に移動することは低波数側のピークを与える吸着状態のほうが安定で、2つの吸着状態間にはポテンシャル障壁があることを示唆する。

低波数側の吸着状態はカルボニル伸縮の波数のシフト量が大きいことから、カチオンサイトにカルボニル基が強く吸着した状態が考えられる。一方、高波数側の吸着状態はカチオンサイトとは強く相互作用せずにゼオライトのケージに束縛された弱い吸着状態が考えられる。そこで、これらのスペクトル形状の温度依存性は以下のように理解することができる。気相からシクロヘキサノンを室温で吸着させると吸着サイト数の多い後者の吸着状態にまず吸着され、温度上昇と共に前者のサイトへと変換される。一方、光反応はカチオンサイトで起こり、生成したシクロヘキサノンの多くはそのままカチオンサイトに束縛されるが、一部は反応の余剰エネルギーにより、ポテンシャル障壁を越えて弱い吸着状態にも一部生成されると考えられる。

図 2. カルボニル振動領域のスペクトル  
(a) 可視光照射後、(b) 100°Cでの熱反応における反応生成物、(c) 気相から吸着させたシクロヘキサノン

図 3. サンプル昇温時のカルボニル化合物のスペクトル  
(a) 可視光領域の光照射による生成後に昇温  
(b) シクロヘキサノンを気相から吸着させた後に昇温



## Cu(111) 表面における Cs の光誘起コヒーレント振動に対する 2 つの励起メカニズム

(分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 京大院・理<sup>3</sup>, JST さきがけ<sup>4</sup>)安池 智一<sup>1,2</sup>, 渡邊 一也<sup>3,4</sup>, 信定 克幸<sup>1,2</sup>, 松本 吉泰<sup>1,3</sup>

【序】超短パルス光励起によって原子核の振動コヒーレンス(核波束運動)が誘起される現象は, 気相孤立分子から固体のフォノンに至るまで幅広い系で観測され, その誘起機構の理解も確立している。しかしながら固体表面, 特に金属表面上の吸着種に関しては, 観測例が限られており, 誘起機構の理解も不十分であった。特に, 一般的に認められている Impulsive stimulated Raman scattering (ISRS) 機構や固体で提案されている Displacive excitation of coherent phonons (DECP) 機構が表面吸着種の現象に適用可能であるかどうか, 明確な描像が与えられていないのが現状である。最近我々は Cs を吸着した Cu(111) 表面について, 時間分解 SHG (TRSHG) 測定による Cs-Cu コヒーレント振動の観測を行い, 初期位相に加えて振幅の励起光強度依存性が励起波長に依存して大きく変化することを見出した。本研究では, 核波束運動の誘起機構を明らかにするために, 表面吸着系の電子状態の特徴を反映したポテンシャルモデルを用いた核波束シミュレーションを行った。その結果, 実験で観測された励起波長依存性は, 核波束の運動を誘起する電子励起のタイプが励起波長によって異なり, 誘起機構が変化するためであることが明らかとなった。

【実験方法および実験結果】実験は超高真空下で行い, TRSHG 測定は既報 [1] の要領で行った。図 1 に励起波長 800 nm (1.55 eV) および 400 nm (3.10 eV) での Cs/Cu(111) からの TRSHG 信号を示す。両者の初期位相は異なっており, 800 nm 励起では sin 的振動であるのに対し, 400 nm 励起では cos 的振動が観測されることが分かった。また, 振動の初期振幅の励起光強度依存性は, 400 nm 励起の場合単調な線形増加を示すのに対して, 800 nm 励起では顕著な飽和傾向が観測された。銅基板においてバルクの *d*-band からの遷移による吸収の増加が 2 eV 以上の光子エネルギーで起きることを考えると, 400 nm 励起の挙動は銅バルクの励起の影響を受けた現象と考えられ, 800 nm 励起の挙動はバルク励起の影響の少ない表面局在励起の特徴を現していると期待される。

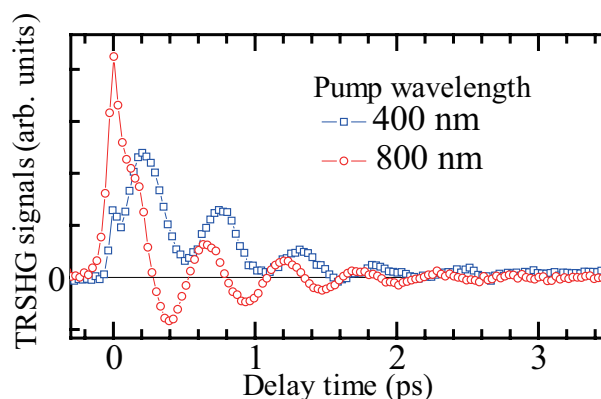


図1: Cs/Cu(111)におけるTRSHG測定結果  
図1. Cs/Cu(111)におけるTRSHG測定結果

【金属表面吸着系の電子状態の特徴を反映したポテンシャルモデルとシミュレーション】金属表面吸着系には, 表面(吸着分子近傍)に局在した離散的な励起状態に加えて, バルク励起に対応する連続的な励起状態が存在する。このうち表面局在状態は連続状態と相互作用して共鳴状態となり, 複素エネルギー固有値を持つことが大きな特徴である。以上の特徴を備えた金属表面吸着系の最も簡単なモデルとして, 基底状態, 表面局在励起状態およびバルク励起状態の Cs-Cu 間距離  $Z$  に関するポテンシャル曲線をそれぞれ

$$V_g(Z) = \frac{m\omega^2}{2}(Z - Z_{eg})^2, \quad V_e(Z) = \frac{m\omega^2}{2}(Z - Z_{ee})^2 + \Delta E - i\frac{\Gamma}{2}, \quad V_b^c(Z) = V_g(Z) + \epsilon$$

の形に表した。ここで  $m$  は Cs の質量,  $\omega$  は状態に依らないとして実験値を採用した。表面局在状態の平衡吸着距離  $Z_{ec}$  は基底状態  $Z_{eg}(=5.7 \text{ bohr})$  の 1.15 倍と仮定した。 $\Delta E$  は基底状態からの垂直励起エネルギーが実験値 (1.55 eV) に一致するように決め,  $\Gamma$  は表面局在状態の寿命が 1 fs であると仮定して決めた。表面局在状態は短寿命であり, 核波束の運動は  $V_e(Z)$  の詳細に依存しない。

**表面局在状態への直接光学励起** 上記のモデルで表現された金属表面吸着系に於ける表面局在状態への直接光学励起が引き起こす核波束運動は, 最近提案した Transient adsorbate mediation (TAM) 機構 [2] によるものである。共鳴励起 ( $\lambda_{ex}=800 \text{ nm}$ ) した場合, まず表面局在励起状態への遷移が起こる。平衡位置が基底状態と異なるため核波束は力を受けるが, 表面局在状態の寿命は短く, 速やかにバルク励起状態へ緩和する。このため吸着種に掛かる力は撃力的であり,  $\sin$  的な振動が誘起されることとなる。この機構に於いては, 励起光強度を増すと表面局在励起状態へのポピュレーション移動が飽和することに対応して誘起される振幅も飽和傾向を示す。従って, 今回の 800 nm 励起の実験は TAM 機構誘起の核波束運動を観測したものと理解できる。本実験は, ISRS, DECP いずれの機構とも定性的に異なる TAM 機構の存在が実証された初めての例である。

**バルク励起** 金属表面のバルク励起を行うと, 速やかに系内の電子は温度で規定されるような準平衡状態 (hot electron 状態) を形成し, 対応する電子温度は数千ケルビンに達することが知られている [3]。そのような高温では, 基底状態と表面局在励起状態の性質が混合し, 吸着種の感じるポテンシャルは図 2a の実線 (点線は  $V_g$  と  $V_e$ ) で示されるような自由エネルギー曲線 (橙, 黄緑, 緑はそれぞれ 5000, 10000, 15000 K) で与えられる。ポテンシャル変形が瞬間的に起こり電子温度の緩和が無視できる極限では  $\cos$  型の振動が誘起される。また図 2b に示されるように, 初期振幅は励起光強度 ( $\propto$  電子温度の 2 乗) に対して線形に比例する。以上のことからバルク励起による hot electron 機構は 400 nm 励起の実験結果をよく再現すると言える。実効的な“励起状態”で核波束が運動するという意味で, 本機構は広義の DECP 機構であると言える。

**【まとめ】** 表面吸着系における 2 つの基本的な核波束運動の誘起機構の存在を実験・理論両方の観点から実証した。いずれの機構においても, 連続状態に埋め込まれた表面局在励起状態が吸着種の振動コヒーレンスの起源を担っていることが明らかとなった。

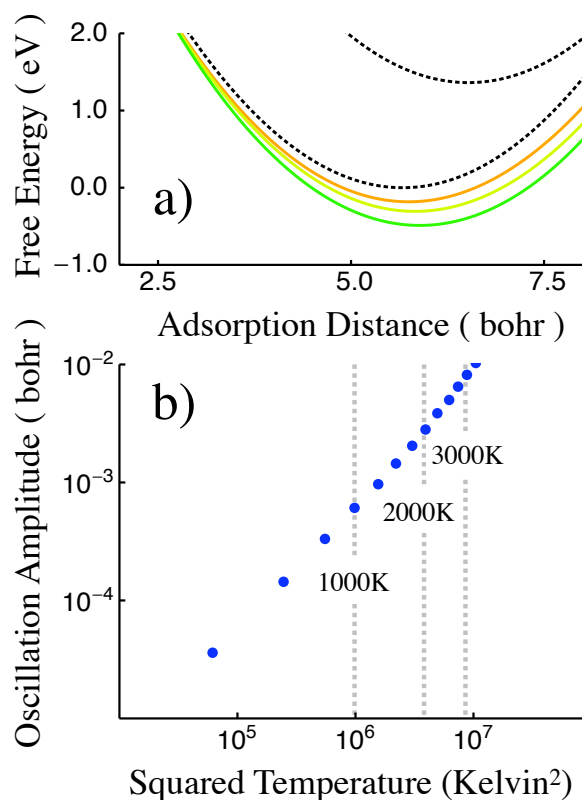


図 2. バルク励起 : (a) ポテンシャル変形 (b) 誘起初期振幅の温度依存性

**【参考文献】** [1] K. Watanabe et al. PRB **80** (2009) 075404. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB **80** (2009) 035430. [3] M. Brandbyge et al. PRB **52** (1995) 6042.

**1P059**

**Polarity and Solvent Environment at Air/Solvent Mixture Interfaces Studied by Electronic Spectral Shift of a Solvatochromic Dye**

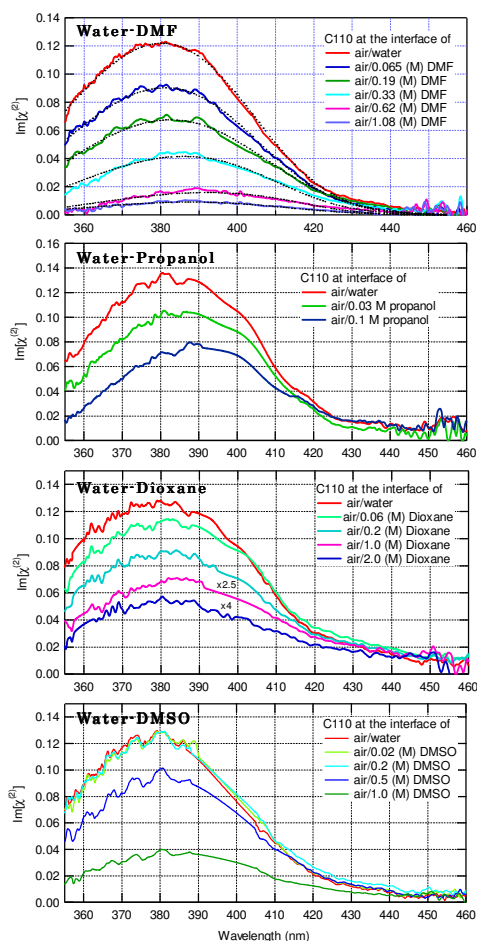
**(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN)**

**○Sudip Kumar Mondal, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara**

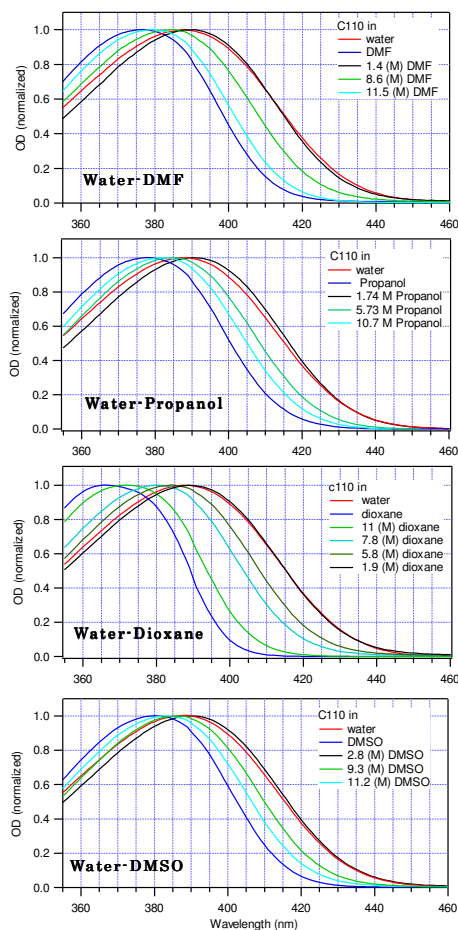
Recently, our group developed heterodyne detected electronic sum frequency generation (HD-ESFG) for measuring electronic spectra of molecules adsorbed at interfaces.<sup>1a</sup> This technique gives very high quality electronic  $\chi^{(2)}$  spectra with real and imaginary part separately. In our previous studies it was found that the air/water interface is less polar than bulk water, but more inhomogeneous as a solvation environment than bulk solvents of its equal polarity.<sup>1b-c</sup> Now we are interested in the solvation environment at the air/liquid interface of solvent mixtures containing water and a less polar solvent. It is well known that, the polarity of such a solvent mixture is less than that of water and as a result the electronic spectra of coumarin 110 (C110) show a blue shift. So, it is expected that the imaginary  $\chi^{(2)}$  ( $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ ) spectra of C110 at the air/solvent mixture interfaces will be further blue shifted from the spectrum at the air/water interface.

In the present work, we applied HD-ESFG spectroscopy to C110 at the air/solvent mixture interfaces. We chose DMF, DMSO, dioxane, and propanol as less polar solvent of the mixtures, and studied the shift of  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  spectra of C110. Figure 1 shows the  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  spectra of C110 at the air/solvent mixture interfaces with the variation of less polar solvent concentrations in the mixtures. For all the solvent mixtures, unexpectedly, a clear red shift from the spectrum at the air/water interface is observed. It indicates that at air/solvent mixture interfaces C110 experiences more polar environment than the air/water interface. The UV-visible spectra of corresponding bulk studies are shown in Figure 2. It is found that for all solvent mixture, there is also a red shift before blue shift is observed, but the amount of the red shift is much less than in the corresponding interface spectra.

At the air/water interface a C110 molecule gets stabilized by putting its hydrophilic part into water and sticking the hydrophobic part out in the air. From surface tension studies of solvent mixtures, it is found that less polar solvents are surface active and after certain concentration the less polar solvent covers the entire water surface. The solubility of C110 in less polar solvents is much higher than in



**Figure 1:** Imaginary  $\chi^{(2)}$  spectra of C110 at air/liquid interfaces of solvent mixtures containing water and DMF, Propanol, Dioxane, DMSO.



**Figure 2:** UV-visible absorption spectra of C110 in bulk solvent mixtures containing water and DMF, Propanol, Dioxane, DMSO.

water. So, we can conclude that the C110 molecule at the interface gets stabilized more and more when less polar solvents cover it gradually. C110 will increasingly feel bulk-like environment in which the spectra are red shifted compared to that in air/water interface. The drastic decrease of signal intensity of  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  spectra (Figure 1) at the air/solvent mixture interfaces is also a indication of bulk-like environment around C110. Thus, we conclude that C110 at the air/solvent mixture interfaces experiences a solvation environment which is very similar to that in the corresponding bulk solvent mixtures.

## References

1. (a) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102. (b) Sen, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6439. (c) Mondal, S. K; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *in preparation*.

(東京農工大院工・東京農工大院 BASE\*・東大院総合文化\*\*)

○松本圭司、山崎俊弥、末吉祐介、中村淳一郎、坪井基起、平本憲由、  
尾崎弘行、遠藤理、土屋康佑\*、荻野賢司\*、青木優\*\*、増田茂\*\*

### 【はじめに】

all-trans の長いアルキル鎖が zigzag 面を下地に平行にした flat-on 配向で並んだ極薄 (4 Å) 単分子層はサブナノマテリアル創成のための素構造であるが [1]、高度組織化や累積に際して意図しない立体配座や配向が出現する場合があります、主要な表面解析法が特徴的な分子内構造と凝集構造に対していかなるデータを与えるか把握しておくことは重要である。以前われわれは、直交する平面環とアルキル鎖からなる分子を用いて特別な配向を示す“標準試料”膜を得た [2]。本研究では異なるアプローチとして、立体配座の特異性が原因で高度規則性を保持した多様な配向・配列の膜が得られる可能性がある大環状アルカンをとりあげ、気相および極薄膜の電子分光を行った。

### 【実験】

$WCl_6$  と  $AlEtCl_2$  を触媒として用い、cyclododecene ( $C_{12}H_{22}$ ) を重合させてオリゴマーを得た。GPC により分取した 2 量体および 4 量体に *p*-toluenesulfonylhydrazide で水素添加を行い、cyclotetracosane ( $C_{24}H_{48}$ ; CTC) と cyclooctatetracontane ( $C_{48}H_{96}$ ; COTC) を得た。CTC に対しては気相で He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) と He\* ( $2^3S$ , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) を測定した。一方、事前にガラス管への蒸着により精製した COTC を、超高真空下で加熱清浄化後 110 K に冷却した高配向熱分解グラファイトの (0001) 面に蒸着して極薄膜を形成し、基板温度を変えて He I UPS と He\* ( $2^3S$ ) MAES の変化を調べた。

### 【結果と考察】

気相 CTC の UPS と MAES を図 1 (a), (b) に、結晶における立体配座である“長方形” ( $D_2$ ) [3,4] と孤立分子の立体配座の候補である“円形” ( $D_{12d}$ ) ならびに“正方形” ( $D_{2d}$ ) に対する状態密度 (DOS) の計算結果を図 1 (c)-(e) に示す。DOS 図のバンド A, B には配座に依存して様々な MO の寄与があるが、バンド C と D はそれぞれ擬  $\pi$  ( $p\pi$ ) MO と  $\sigma_{2s}$  MO に基づく。UPS の C<sub>2p</sub> 性バンド A-C の形状はいずれの DOS とも対応させ得るが、

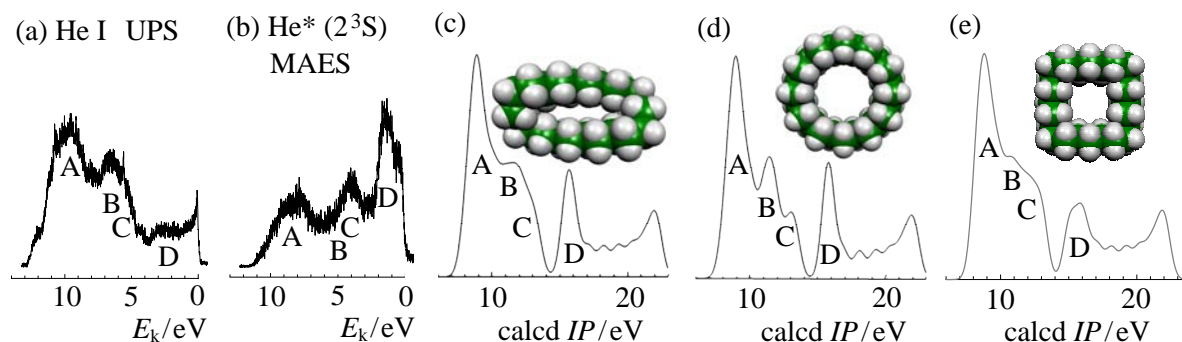


図 1 気相 CTC の UPS (a)、MAES (b) と“長方形”(c)、“円形”(d)および“正方形”(e)配座に対して B3LYP/6-311G レベルで構造最適化して算出した状態密度。



以下のような事情から、計算した 3 配座の中では正方形が MAES の解釈には好ましい: (1) 長方形では He\* が環の内側と相互作用しにくいいため、 $p\pi$  MO が MAES でみられるほど強調されたバンド C を与えないと考えられる; (2) 円形であれば、(d) のバンド A に寄与する MO の性格から MAES においても圧倒的に強調されたバンド A が観測されるはずである; (3) 正方形では、円形の場合と比べると、広がり大きな MO がバンド C の領域に集中し、A の領域にはそれほど集中せず、B の領域には少ない (これを反映した強度分布を MAES は示す)。この考察は、全エネルギーの計算値が正方形で最も低く、長方形と円形は正方形よりもそれぞれ 36、113  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  高い値を示すこととも矛盾しない。

図 2 に COTC 極薄膜の UPS と MAES を示す。蒸着量は正方形配座の分子を flat-on (各辺の zigzag 面は下地に垂直な edge-on) で配向させて基板を覆いつくすのに要する量である。いずれの UPS においてもグラファイトのバンド G、g が強く現れるのに対して、表面最上層が選択的に検出される MAES ではバンド g が非常に弱く、基板表面がほぼ COTC で覆われていることを示す。両スペクトルの COTC に基づくバンドは、110 K のときを除き、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+2}$  ( $m = 26, 36, 44$ ) の単分子層のスペクトル [5] のバンドとよく対応するため、かなり長い trans メチレンシーケンス  $(\text{CH}_2)_k$  が存在すると考えられる。これは、グラファイト表面との効果的な接触と分子同士の密な 2 次元充填を実現するべく COTC が長方形配座をとった結果であると推定される。ただし、昇温とともに MAES では  $p\pi$  バンド C の相対強度の著しい増大がみられ、分子配向の変化が示される。様々な配向で並べた  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  の単分子層の、真空側に露出した分子表面から滲み出た各 MO の電子密度を算出して描いた MAES [6] を参照すると、 $(\text{CH}_2)_k$  の配向は、低温で edge-on に 320 K では flat-on に近いと考えられる。したがって分子としての配向は、低温では長方形が基板に平行で 320 K では長辺を平行に保ったまま短辺がかなり傾いていると思われる。ただし UPS の形状は 110 K とより高温とでは異なるので、少なくとも 110 K では異なる配座に対する DOS が検出されている可能性がある。現在、STM 観察も併用して、立体配座と分子配列の検討を進めている。

#### 【文献】

- [1] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 377 (1995).
- [2] O. Endo, Y. Fukushima, H. Ozaki, M. Sonoyama, H. Tukada, *Surf. Sci.*, **569**, 99 (2004).
- [3] P. Groth, *Acta. Chem. Scand.*, **A33**, 199 (1979).
- [4] T. Trzebiatowski, M. Dräger, G. R. Strobl, *Makromol. Chem.*, **183**, 731 (1982).
- [5] H. Ozaki, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5735 (1990).
- [6] M. Suhara, H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 199 (2004).

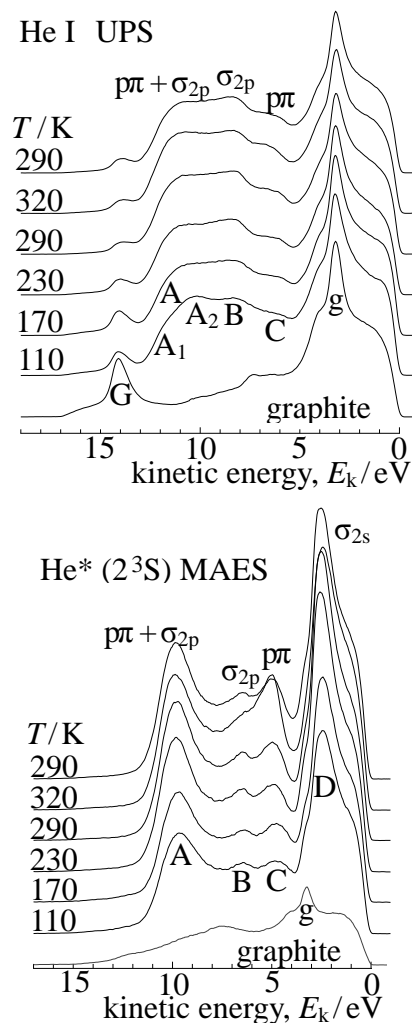


図 2 110 K のグラファイト (0001) 面基板に形成した COTC 単分子層の UPS と MAES の昇温による変化。

## 1P061

### 金属ナノ粒子、有機半導体分子で修飾した固体表面の2光子光電子分光 (慶大理工<sup>1</sup>、JST-ERATO<sup>2</sup>)

関野祐司<sup>1</sup>、平田直之<sup>1,2</sup>、中村 恒幸<sup>1</sup>、○渋谷昌弘<sup>1,2</sup>、長岡修平<sup>1</sup>、中嶋敦<sup>1,2</sup>

【序】有機分子やナノ粒子で修飾した固体表面の電子状態の解明は、表面反応の基礎的理解やデバイス応用の点で重要である。また、その修飾表面の電子状態を機能性制御の点から表面デザインへと展開する上では、その修飾表面の構造を精密に制御することが求められている。しかし、有機分子やナノ粒子の表面担持によって機能性を精密制御する上では、有機分子では試料中の不純物の除去が、ナノ粒子では粒径や組成の分布の単一化がそれぞれ重要である。本研究室では、パルス分子線技術に質量分析法を組み合わせて、化学組成、膜厚を制御した精密有機薄膜を形成させる蒸着装置を製作するとともに、微分型電気移動度粒径選別器(Low Pressure Differential Mobility Analyzer; LP-DMA)[1]によって粒径選別した金属ナノ粒子を基板上に担持させるシステムを構築した。今回はこれらを用いて作製した銀ナノ粒子(Ag NPs)蒸着水素終端シリコン(H-Si(111))表面及び、ペンタセン蒸着 Au(111)表面について2光子光電子(2PPE)分光及び紫外光電子分光(UPS)による観測を行い、電子状態及び光電子放出過程の考察を行った。

【試料・実験】レーザー蒸発法により生成させた Ag NPs は、その正イオン種を LP-DMA によって粒径選別し H-Si(111)基板に蒸着した。蒸着量は試料に流れるイオン電流値の積算から既定した。今回用いた Ag NPs の平均粒径は  $6.15 \pm 1.17$  nm である。

ペンタセンは市販(Aldrich)の試料をパルスバルブに導入し、飛行時間型質量分析法(TOF-MS)により、不純物がなく、ペンタセンのみが検出される条件を確立した後、背圧 40 atm の He キャリアーガスによって Au(111)基板にパルスの蒸着した。

上記で作製した試料を超高真空チャンバー( $<2 \times 10^{-10}$  Torr)に導入し、UPS では He I 共鳴線( $h\nu=21.22$  eV)を、2PPE では Ti:Sa フェムト秒レーザーの高次高調波(パルス幅 100 fs)を、それぞれ光源として用いて光電子分光測定を行った。試料より放出された光電子は半球型電子エネルギーアナライザー(VG:Alpha110)で検出した。また、光電子の放出角は試料ホルダーを外部から回転させることで制御した。

【結果と考察】本予稿では主に Ag NPs/H-Si(111)についての結果を示す。Fig. 1(a)は、Ti:Sa レーザーの第2高調波( $h\nu=3.10$  eV)を照射したときの Ag NPs/ H-Si(111) 蒸着基板の2PPE収量(表面法線方向  $0^\circ$ に放出された光電子)と蒸着量の関係である。 $p$  偏光による照射において、 $0-0.05$  MLE では光電子数は蒸着量とともに著しく増大し、 $0.05-0.12$  MLE の範囲ではわずかに減少するものの、 $0.12$  MLE 以降において再び光電子数は増大した。一方、 $s$  偏光では  $0.12$  MLE に至るまで光電子数はほとんど増大しなかった。また、光電子の放出角度分布を検証するため、表面法線方向から  $30^\circ$ 方向における2PPE収量を測定したところ(Fig. 1(b))、 $0.10$  MLE 以下では  $p$  偏光においても光電子収量はほとんど増大せず、 $0.12$  MLE 以上において  $p, s$  偏光ともに急激に増大した。また、Fig. 1(c)には、2PPE スペクトルの低エネルギー側のカットオフから得られる仕事関数の蒸着量に伴う変化を示した。 $0.01$  MLE までは H-Si(111)清浄表面の仕事関数( $4.22$  eV)からは

とんど変化がなく、そこから 0.03 MLE 付近まで徐々に増加し、それ以降は 4.3 eV から大きな変化はなかった。0.12 MLE 以降ではさらにわずかな上昇がみられた。

Ag 多結晶の仕事関数が~4.3 eV であることから、>0.01 MLE 以降での仕事関数の上昇は、光電子の由来が H-Si(111)から Ag NPs に変化したことを示している。また、蒸着量による仕事関数の変化量は~+0.1 eV であり、Fig. 1(a)及び(b)で述べた光電子収量の変化は単に Ag NPs による散乱電子の増強によるものではないことがわかる。

Fig. 2 に低蒸着量及び高蒸着量における光電子強度増強のメカニズムのイメージを示した。測定に使用した光のエネルギーでは、表面上に担持された Ag NPs の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が誘起され、近接場光が生じていると考えられる。低蒸着量(<0.05 MLE)において増強された光電子放出は、入射光の偏光に強く依存し表面法線方向への指向性が極めて強いことから近接場光で励起された H-Si(111)表面に由来すると理解できる(Fig. 2 左)。一方、高蒸着量になると光電子が指向性をもたずに放出されることから、Ag NPs に由来した光電子が観測されたと考えると、実験結果を矛盾なく説明できる(Fig. 2 右)。さらに Fig. 1(b)において>0.12 MLE 以降で光電子が急激に増強されることは、LSPR に誘起された近接場光が、周囲の Ag NPs に及ぼし合えるほどにナノ粒子間の平均距離が小さくなったと考えることができる。

この結果から、LSPR により生成する近接場光が光電子強度の増強に本質的な役割を果たしているとは結論した[2]。これまで金属蒸気を表面に凝集させる手法によって生成した金属ナノ構造に対して、LSPR の点から研究が行われていたものの[3]、粒径や蒸着量の規定の困難さから十分な知見が得られていなかった。今回、粒径の制御されたナノ粒子の蒸着量を精密に規定しつつ表面に担持させることによって、金属ナノ粒子固有の光電子放出過程を解明した。発表ではペンタセン/Au(111)表面の結果についても紹介する。

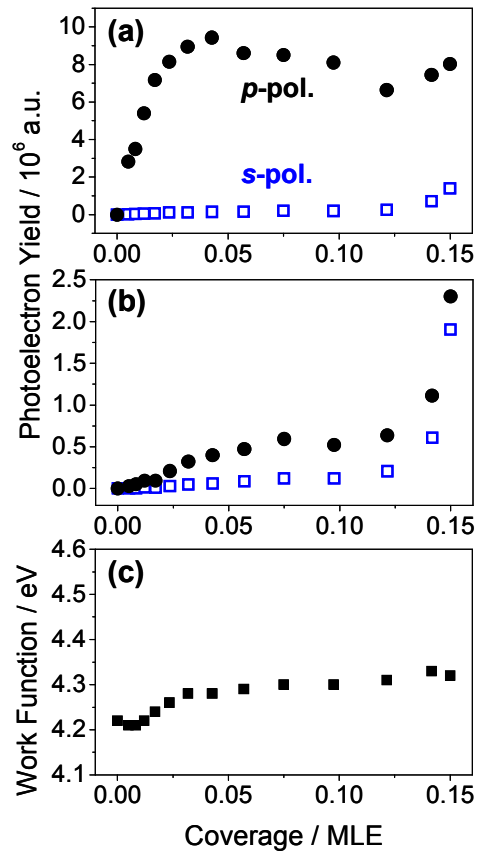


Fig. 1. Ag NPs/H-Si(111)の 2PPE 収量((a)表面法線方向、(b)法線方向から 30°)と (c)仕事関数の蒸着量依存性

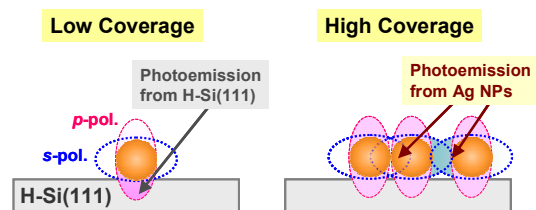


Fig. 2 Ag NPs の局在表面プラズモン共鳴による近接場光のイメージ

- [1] Y. Naono, S. Kawabata, S. H. Huh, and A. Nakajima, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7** (2), 209 (2006).
- [2] T. Nakamura, N. Hirata, S. Nagaoka, and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **489**, 69 (2010).
- [3] M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, *Appl. Phys. A* **71**, 547 (2000).

## 気相中に分散した色素 - 銀複合ナノ粒子の光反応による有機物被覆

(理研ナノ粒子) 工藤 聡, 折井 孝彰

【序】 金属ナノ粒子は触媒やセンサーなどの機能性材料として注目されているが、表面エネルギーが高いため凝集しやすく、単離しての取扱いが難しい。このナノ粒子の凝集を防ぐため、これまでに我々は、気相中に分散したナノ粒子をケイ皮酸ビニル(CAV)の光反応を利用して被覆する方法を開発して、これを用いて銀ナノ粒子を被覆した。また、本研究チームでは、ナノ粒子に任意の量の VOC (Volatile Organic Compound) を付着させる装置を開発して、ナノ粒子を無機 - 有機複合ナノ粒子を作成した<sup>2)</sup>。本研究では、これらの装置を用いて、被覆された色素 - 銀ナノ粒子を作成した。粒径の変化を調べることで色素が付着していること、および被覆されていることを確認した。質量スペクトルを測定することで粒子の組成を調べた。

【実験】 実験装置の概略を図 1 に示した。実験装置は、大きく分けて銀ナノ粒子生成部、色素付着部、被覆部、粒径分布測定部で構成されている。銀ナノ粒子は窒素雰囲気下で蒸発凝縮法を用いて作成した。銀ナノ粒子に VOC 付着装置を用いてクマリン 1(7-Diethylamino-4-methylcoumarin)を付着させた。クマリン 1 は 110 °C で加熱気化させてキャリアガス(N<sub>2</sub>)で押し出して VOC 付着装置に導入した。クマリン 1 を付着させたナノ粒子を含むエアロゾルに 45 °C で気化させた CAV の蒸気を混合して、光反応管に導入した。HgXe ランプからの光をロングパスフィルター (>300 nm) で短波長の光をカットした後、光反応管に照射して光反応を誘起した。各状態での粒径分布を微型型電気移動度分級器(DMA)とファラデーカップを使用して測定した。また、DMA の透過粒径を固定して、透過した粒子を低圧インパクターでステンレス台に堆積させた。直接試料導入装置を備えた GC/MS で堆積させた粒子を構成する有機物質の質量スペクトルを測定した。

【結果と考察】 付着や被覆をおこなっていない銀ナノ粒子の粒径分布測定の結果を図 2(a)に示した。銀ナノ粒子のモード径  $D_p$  は約 9 nm であった。次に、VOC 付着装置にクマリン 1 の蒸気を導入して銀ナノ粒子に付着させたときの結果を図 2(b)に示した。キャリアガスの流量は、0.60、1.00 L/min である。 $D_p$  は、それぞれ約 18、22 nm であった。銀ナノ粒子にクマリン 1 が付着することで粒径が大きくなったと考えられる。クマリン 1 を付着させた銀ナノ粒子を含むエアロゾル(図 2(b))に CAV をキャリアガス流量 0.50 L/min で押し出して混合したときの結果を図 2(c) に示した。このとき、 $D_p$  は約 2 nm 大きくなった。これは CAV がクマリン 1 の上にわずか

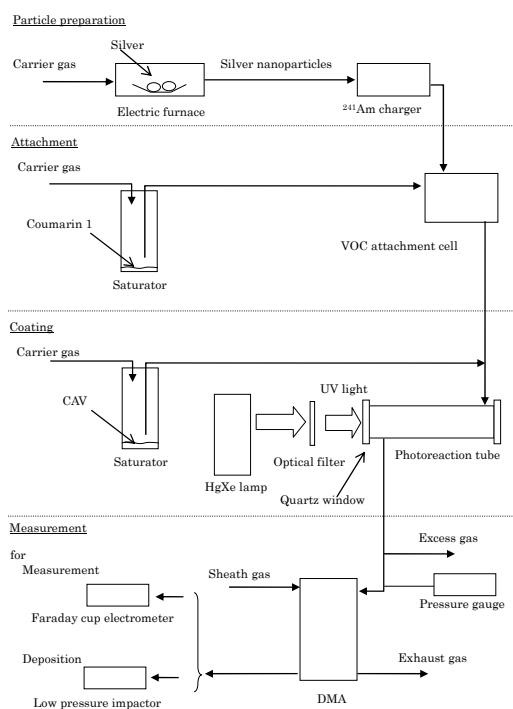


図 1 実験装置の概略

に吸着したためと考えている。次に、この状態で光を照射したときの結果を で示した。このときには、 $D_p$ は約 30 nm となった。これは、クマリン 1 付着銀ナノ粒子が CAV の光重合物で被覆されたためと考えられる。

粒子の組成を確認するために質量分析をおこなった。約 9 nm の銀ナノ粒子を核として、クマリン 1 を付着させて約 28 nm とした。これを CAV 重合物で被覆して約 31 nm とした。DMA の透過粒径を 33 nm に設定して、透過したナノ粒子をステンレス台に堆積した。ステンレス台を直接試料導入装置のプロープに取り付けて GC/MS に導入して、室温から 50 °C までは毎分 5 °C、50 °C からは毎分 40 °C で昇温した。257 °C に加熱したときに得られた質量スペクトルを図 3(a)に示した。 $m/z = 188, 216, 231$  に強いピークが現れており、これらはクマリン 1 のピークと一致した。 $m/z = 216$  のイオンクロマトグラムを図 3(b)に実線で示した。また、CAV 被覆していないクマリン 1 付着銀ナノ粒子のイオンクロマトグラムも図 3(b)に破線で示した。被覆した粒子では約 10 min、被覆していない粒子では約 4 min でイオン強度が最も強くなった。これは、粒子表面が被覆されたことでクマリン 1 の気化が抑えられたためであると考えられる。これらのことから被覆されたクマリン 1 付着銀ナノ粒子を作成できたことが確認できた。このほかに付着したクマリン 1 の赤外吸収スペクトルも測定した。この結果については当日報告する。

【謝辞】本研究は、理化学研究所 産業界との融合的連携研究プログラム「ナノ粒子を対象とした測定技術の開発研究」および連携企業である株式会社島津製作所の支援の下でおこなわれた。

#### 【参考文献】

- 1) 工藤, 折井, ナノ学会第 8 回大会講演予稿集, p180 (2010)他.
- 2) 工藤, 種池, 折井, 第 26 回エアロゾル科学・技術研究討論会論文集, p33(2009).

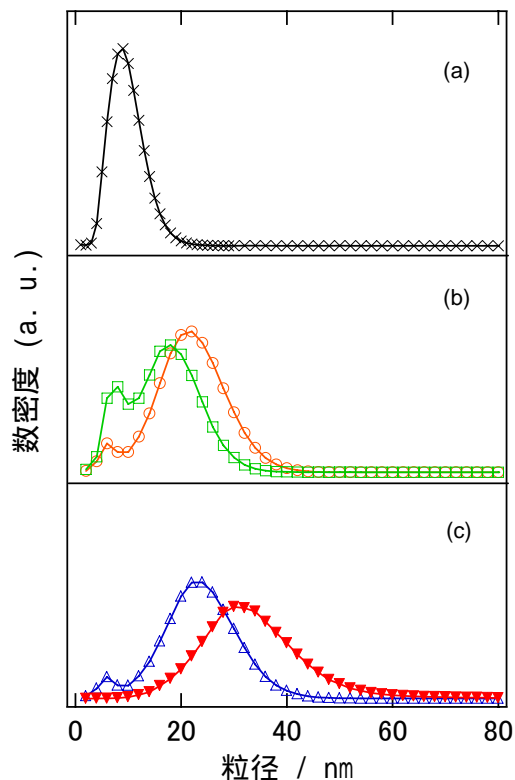


図 2 粒径分布の変化 (a)銀ナノ粒子, (b)クマリン 1 付着, (c)CAV 被覆

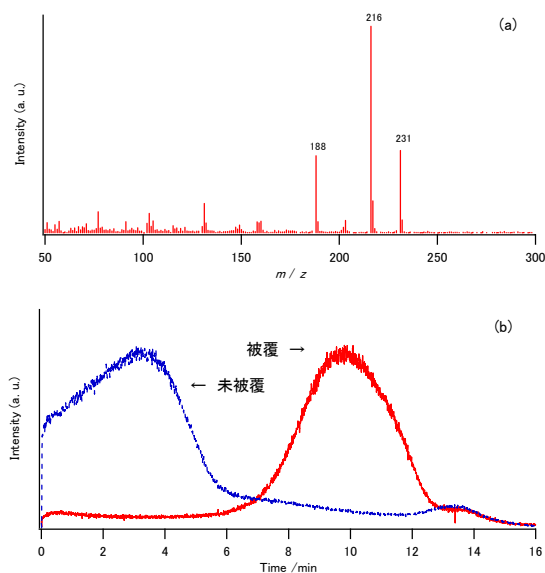


図 3 (a)堆積させたナノ粒子の質量スペクトル, (b)イオンクロマトグラム( $m/z=216$ )



1P063

## 金ナノロッドの化学合成過程における結晶面依存性と活性化障壁

(愛知教育大・教育<sup>1</sup>, 千葉大院・融合科学<sup>2</sup>)

○田中 英一<sup>1</sup>, 森田 剛<sup>2</sup>, 堀田 裕康<sup>1</sup>, 畠山 義清<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>2</sup>, 日野 和之<sup>1</sup>

**【序】** 金ナノロッドは、半球状のエンドキャップを端面に持つロッド状のナノ粒子である。球状のナノ粒子と異なり、形状に異方性を有するため様々な特異な性質を示すことが知られている。本研究は、シードグロース法により金ナノロッドが化学合成される過程を、時分割の小角 X 線散乱(SAXS)と紫外-可視-近赤外吸収スペクトルのその場同時測定により明らかにすることを目的とする。我々は、サンプルが SAXS 測定中に変化しても、その X 線吸収係数を追跡できるシステムの開発に始まり、SAXS と吸収スペクトル測定を同時に行うサンプルセルの製作、イメージングプレート(IP)を使って連続コマ送りをすることで時分割の SAXS 測定を行う検出器の開発、化学合成時の温度制御の検討など、計測システムを開発してきた。これによって、意図する機能を発現する金ナノロッドの化学合成の検討において、基礎科学的なバックグラウンドが得られ、また、化学合成途中で金ナノロッドが構造変化する過程で光学特性がいかに変化するのかに関し知見が得られると考えられる。

**【実験】** SAXSおよび吸収スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にあるBL-15Aにて行った。図1にSAXS測定の際に使用したビームストップを示す。ビームストップに埋め込まれたフォトダイオードにより、ダイレクトビーム強度を高精度にモニターする。これによって、シグナルを解析する際に重要となる透過光強度(吸収係数)を反応中でもその場追跡でき、測定することができる<sup>[1,2]</sup>。散乱用検出器には20×40 cm<sup>2</sup>のIPを用い、フェーディング現象に注意を払いながら読み込みを行った。検出器側のフランジ窓を長方形にし、自動ステージによりIPを制御することで1枚あたり7コマの時分割SAXSシグナルを測定することができた。金ナノロッドはシードグロース法<sup>[3,4]</sup>により合成し、反応温度27 °Cにおいてアスペクト比が4となるように反応を制御した条件下で、反応温度27および32 °Cにおける化学合成過程の時分割測定を行った。反応開始後、45から1725秒まで約50秒ごとに全21点を測定した。露光時間は各反応時間で50秒であった。

一方、吸収スペクトル測定は反応開始と同時に行い、30秒ごとに全 61 点を測定した。

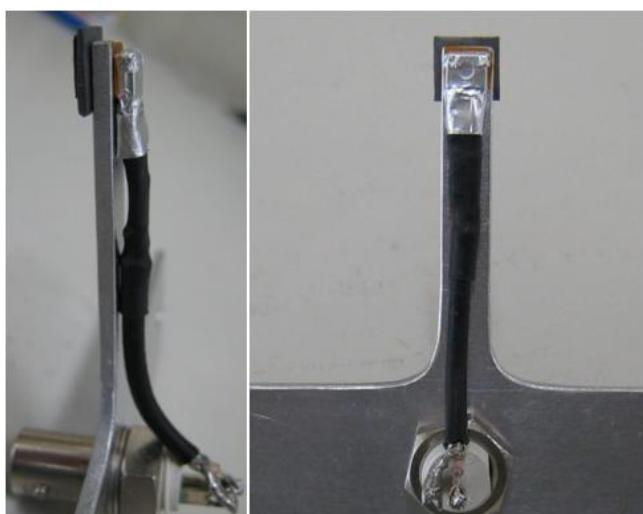


Fig.1 In situ monitor apparatus of X-ray absorption.

【結果と考察】図2に SAXS と吸収スペクトルの時分割測定の結果を示す. 反応時間に対する(a)吸光度, (b) 極大吸収波長のプロットである. (a)より, 合成された粒子数についての情報が読み取られた. 32°Cの方が反応速度が大きく, より多数の粒子が合成され, 合成数については反応温度を5°C上昇させることが有効であると考えられる. しかし, サイズ分布について SAXS のプロファイルを理論散乱関数にあてはめ解析したところ, 粒子サイズの分散が非常に大きくなっていった. つまり, 均一粒子の合成には反応温度が低い方が有利であると考えられる. 吸収スペクトル測定において, 形状が非対称, つまりアスペクト比が大きくなるにつれて極大吸収波長は長波長シフトする (長軸の成長). その後, 平衡状態に収束する過程で極大吸収波長は短波長シフトし, アスペクト比が小さくなる (短軸の成長). (b)より, 27°Cでは約420秒後, 32°Cでは約240秒後を境にして長軸と短軸の成長のいずれが優位か分けることができる. ここで, 横軸を最大吸収波長がピークになる時間, 縦軸をそのピーク値で, それぞれ規格化すると図3が得られた. これより, 長軸の成長のプロファイルはほぼ重なっているが, 短軸の成長のプロファイルは32°Cの方がよりすそを引いていることがわかる. 27°Cを基準に考えると, 32°Cでは短軸の成長が速いため, 早い段階で傾きが小さくなっており, 収束するまでの時間が早いことがわかる. このことから長軸の成長よりも短軸の成長の方が温度依存性が大きいと考えられる. 一方, SAXS 強度については, 小角部の立ち上がりを読み取ったところ, 温度を上昇させると粒子の成長が速く平衡状態に至っており吸収スペクトル測定と同じ傾向を示している. これから, 得られた SAXS シグナルをフーリエ変換して距離分布関数を算出し<sup>[5]</sup>, 金ナノロッドの成長過程において反応温度の変化による長軸と短軸の各軸方向の活性化障壁についてさらに定量的に議論する.

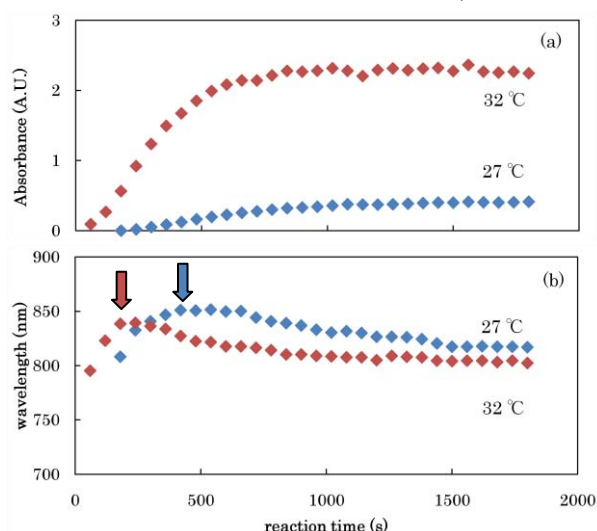


Fig.2 Results of time-resolved SAXS and UV-Vis-NIR absorption measurements. (a) Absorbance. (b) Plasmon maximum.

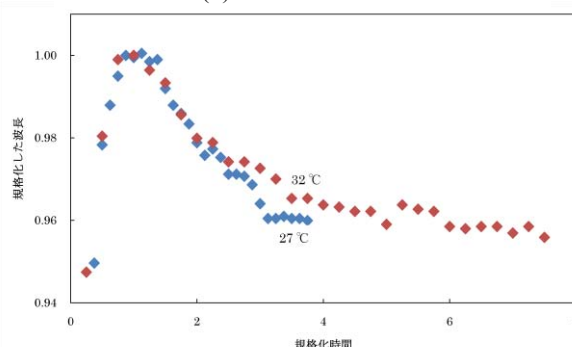


Fig.3 Plasmon maximum as a function of reduced reaction time.

## 参考文献

- [1] Morita, T.; Tanaka, Y.; Ito, K.; Takahashi, Y.; Nishikawa, K. *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) 791. [2] Tanaka, E.; Murai, H.; Morita, T. PF activity report 2008. [3] Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065. [4] 日野和之, 堀田裕康, 新谷理恵, 田中英一, 森田剛, 中野博文, 畠山義清, 西川恵子 ナノ学会第8回大会 [5] Morita, T.; Tanaka, E.; Inagaki, Y.; Hotta, H.; Shingai, R.; Hatakeyama, Y.; Nishikawa, K.; Murai, H.; Nakano, H.; Hino, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3804–3810.

## PdRu 合金ナノ粒子の合成と構造

(京大院理<sup>A</sup>、京大 iCeMS<sup>B</sup>、JST-CREST<sup>C</sup>)

草田康平<sup>A</sup>、小林浩和<sup>B</sup>、北川宏<sup>A,C</sup>

【緒言】PdとRuは周期表において第5周期の遷移金属であり、その構造は、Ruはhcp構造、Pdはfcc構造と異なる。バルクにおいては、これらの構造の違いの為か、ほとんどの金属組成においてPdとRuが原子レベルで混じり合った固溶体型合金は得られておらず、その固溶体型合金の構造はわかっていない。一方、金属ナノ粒子は、比表面積の増大、ナノサイズ効果による電子状態の離散化などによりバルク金属とは異なる物理的・化学的性質を示すことが知られている。PdRu 合金ナノ粒子が得られた場合、表面歪みや原子配列の乱れの影響等によるエントロピーの増大からバルク金属とは異なる構造、相挙動を示すことが期待される。また、バルクのPdはその体積の約1000倍もの水素を吸蔵し、その水素吸蔵特性は電子状態と密接に関係する。特に、水素吸蔵量はdバンドのホール数に関係しており、仮にPdとRuが原子レベルで混じり合った固溶体型合金を形成した場合、その水素吸蔵量に変化が生じると考えられる。つまり、電子数の2つ少ないRuがPdと固溶することで合金のdバンドのホール数が増大し、その水素吸蔵量も増大すると予想される。本研究では液相還元法により固溶体型PdRu合金ナノ粒子を作製し、その水素吸蔵特性を調べることを目的とした。

【実験】PdRu 合金ナノ粒子は、保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)を用い、還元溶液と  $K_2[PdCl_4]$ 、 $RuCl_3 \cdot nH_2O$  の混合水溶液を混合することで両金属イオンを同時還元して合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、得られたナノ粒子の平均粒径を調べた。粉末 X 線回折(XRD)測定により、PdとRuの原子レベルでの固溶状態を調べた。さらに、水素吸蔵/放出に伴う構造変化について調べるため、SPring-8 BL02-B2において、303 Kで、真空下および、100 kPaの水素圧力下でのXRDを測定した( $\lambda = 0.579118 \text{ \AA}$ )。

【結果】TEM像から得られたPd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>合金ナノ粒子の平均粒径を算出すると $7.6 \pm 0.8 \text{ nm}$ であった(図1)。放射光を用いた粉末 X 線回折パターンを図2に示す。図2の回折パターンよりPdナノ粒子、Ru

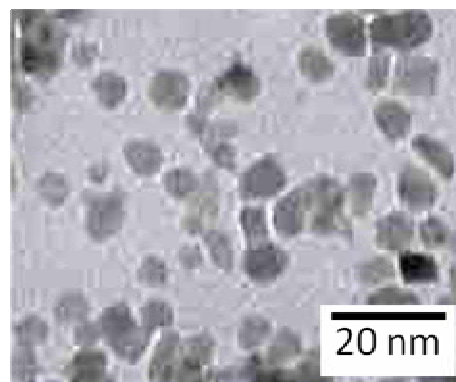


図1 : Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子の TEM 像

ナノ粒子はそれぞれ、fcc、hcp 構造を有することがわかる。合金ナノ粒子の金属組成比を変えていくと、Pd<sub>75</sub>Ru<sub>25</sub>、Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子の回折パターンは fcc 構造のパターンに一致しているが、Pd<sub>25</sub>Ru<sub>75</sub> ナノ粒子の回折パターンは hcp 構造のパターンへと変化している。また、これら合金ナノ粒子の XRD パター

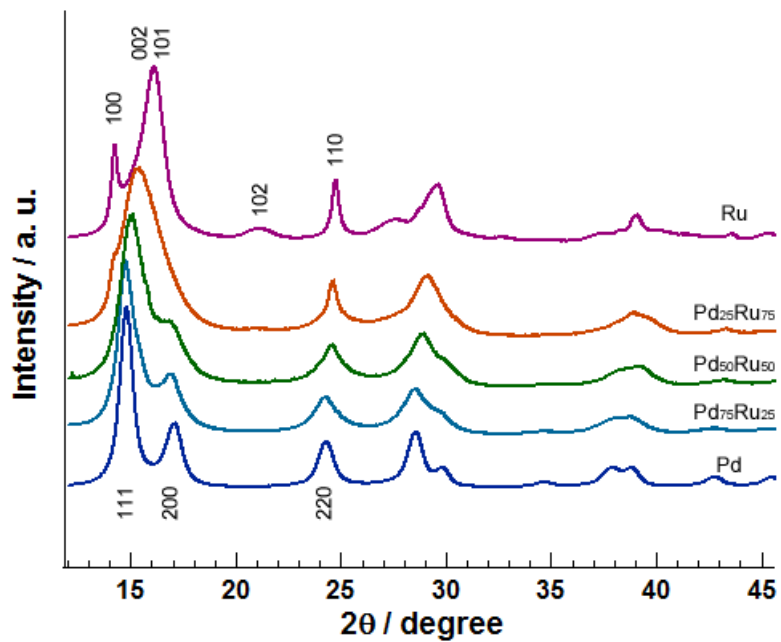


図 2 : Pd<sub>x</sub>Ru<sub>100-x</sub> ナノ粒子の XRD パターン

ーンは単体の Pd、Ru ナノ粒子のピーク位置とは異なっているため Pd と Ru は分離しているのではなく固溶していると考えられる。図 3 に 303 K における Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子の水素雰囲気下における in-situ 粉末 XRD パターンを示す。水素圧力下(100 kPa)の回折パターンは合成直後のものと同様、fcc 構造を示すが、ピーク位置のシフトが観測された。このことから、Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子は水素圧力をかけることで、水素を吸蔵していることが示唆された。さらに、

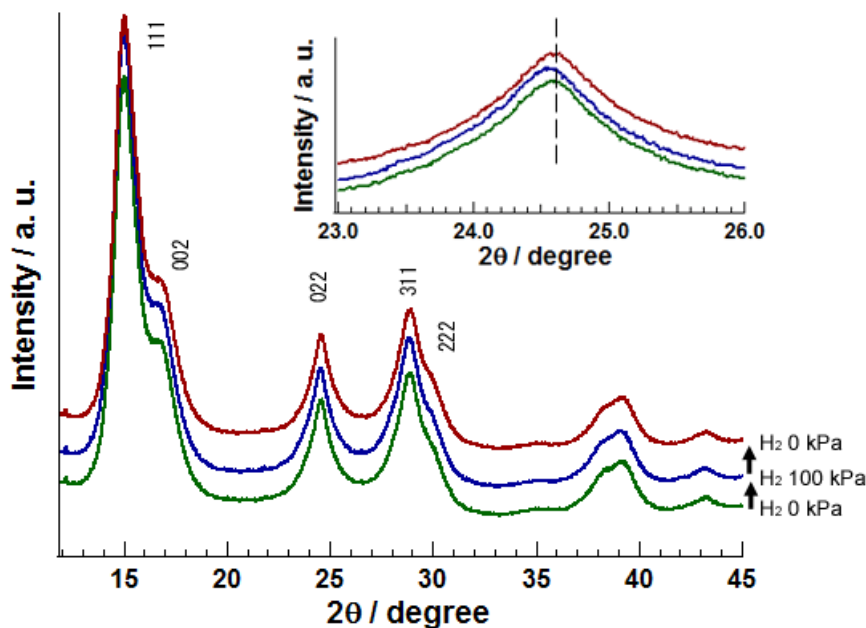


図 3 : Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子の in-situ 粉末 XRD パターン

その後真空下(0 kPa)の回折パターンでも Pd<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> ナノ粒子は fcc 構造を保持していることがわかる。また、ピーク位置は水素導入前と同じ値に戻るから、吸蔵した水素を放出することが示唆された。PdRu ナノ粒子の水素吸蔵特性の詳細については当日議論する。



銅クラスターイオンへの  $O_2$  と  $CO$  の共吸着(株)コンポン研<sup>1</sup>, 豊田工大<sup>2</sup>) ○平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

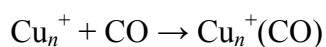
【序】一酸化炭素 ( $CO$ ) 酸化反応は、特定のサイズや電荷状態の金や銀クラスター上において進行することがわかってきた[1-3]。この酸化反応が進行するためには、反応中間段階である酸素 ( $O_2$ ) 分子と  $CO$  分子の共吸着が起こることが必要である。我々は、金や銀と同族元素である銅のクラスターに着目して研究を進めており、最近、 $O_2$  による銅クラスター正イオン  $Cu_n^+$  の酸化反応におけるサイズ依存性を明らかにした[4]。本研究では、 $Cu_n^+$  ( $n = 3-19$ ) と  $CO$  および  $O_2$  との衝突反応実験を行い、 $CO$  の吸着および  $O_2$  と  $CO$  の共吸着について調べたので、その結果を報告する。

【実験】実験には、冷却室と反応室を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。イオンスパッタリング法により  $Cu_n^+$  を生成し、冷却室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターの内部温度を熱平衡に達させた。共吸着実験の場合、この冷却室に少量の  $O_2$  (または  $CO$ ) 気体を加えることによって、分子が前吸着した銅クラスターを生成した。四重極質量分析器を用いて特定の質量数のイオンだけを選別し、反応室中で  $CO$  (または  $O_2$ ) と衝突エネルギー  $0.2$  eV で反応させた。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。得られた質量スペクトル中の未反応の親イオンと生成物イオンの強度から、絶対反応断面積を求めた。

## 【結果と考察】

 $Cu_n^+$  と  $CO$  との反応

この反応では次のような  $CO$  吸着が観測された。



この結果は、16 量体以下のサイズ領域で  $Cu$  の脱離を伴う酸化が進行する  $O_2$  の場合とは対照的である[4]。また、図 1 に示すように、 $CO$  の反応断面積は  $O_2$  に比べてかなり小さい。これは、 $CO$  の吸着エネルギーが  $Cu$  の脱離を起こすほど大きくなく、中間体として生成した  $Cu_n^+(CO)$  が質量分析される前に反応物 ( $Cu_n^+ + CO$ ) へと戻ってしまったためと考えられる。断面積のサイズ依存性は、 $O_2$  の場合と比較的似た傾向を示し、17 量体付近で極大となることがわ

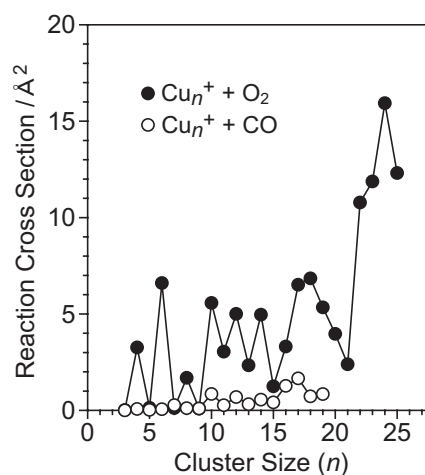


図 1.  $Cu_n^+$  と  $O_2$  および  $CO$  との衝突反応における全反応断面積。衝突エネルギーは  $0.2$  eV。

かった。

### $\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ と $\text{O}_2$ との反応

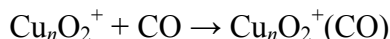
$\text{Cu}_n^+$ 上での $\text{O}_2$ と $\text{CO}$ の共吸着を調べるために、まず、冷却室内に $\text{CO}$ を $\text{He}$ とともに導入し、 $\text{CO}$ が前吸着したクラスター $\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ を生成した。この $\text{CO}$ 吸着クラスターを $\text{O}_2$ と反応室中で衝突させたところ、 $\text{O}_2$ の吸着が観測され、その際 $\text{Cu}$ と $\text{CO}$ が脱離することがわかった。



図2に見られるように、この反応の断面積はクラスターサイズの偶奇によって大きく異なる。この傾向は $\text{Cu}_n^+$ と $\text{O}_2$ との反応における $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成においても見られており、また、この断面積の絶対値も $\text{CO}$ 前吸着によって大きく変化していないことから、 $\text{CO}$ 前吸着は $\text{O}_2$ 吸着に対してあまり影響を及ぼしていないと考えられる。

### $\text{Cu}_n\text{O}_2^+$ と $\text{CO}$ との反応

銅クラスターに $\text{O}_2$ を前吸着させるために、 $\text{O}_2$ を冷却室内に導入したところ、 $\text{Cu}_n\text{O}_2^+$  ( $n = 4, 5, 9, 11, 13, 16-18$ )が顕著に生成した。これらの $\text{O}_2$ 吸着クラスターを $\text{CO}$ と反応させた場合には、共吸着種である $\text{Cu}_n\text{O}_2^+(\text{CO})$ が検出された。



一方で、 $\text{CO}$ 酸化反応の進行を示す $\text{CO}_2$ の脱離などは観測されなかった。また、図3に見られるように、9量体以上では $\text{O}_2$ の前吸着によって $\text{CO}$ 吸着に対する反応断面積が劇的に増加する。これは、 $\text{Cu}_n\text{O}_2^+$ 内で $\text{O}$ が $\text{Cu}$ の電子を求引することによって正電荷の増した $\text{Cu}$ 上に $\text{CO}$ が強く吸着するようになり、加えて、比較的大きなサイズでは熱浴効果により $\text{CO}$ が脱離しにくくなるためと考えられる。

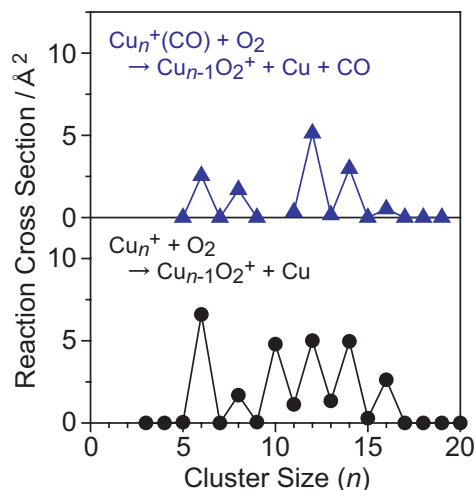


図2.  $\text{Cu}_n^+$ および $\text{Cu}_n^+(\text{CO})$ と $\text{O}_2$ との衝突反応における $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成断面積。衝突エネルギーは0.2 eV。

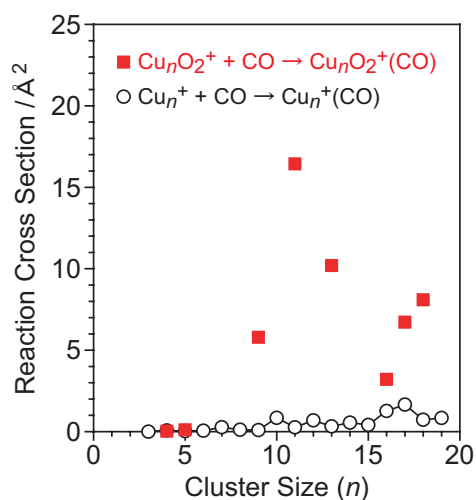


図3.  $\text{Cu}_n^+$ および $\text{Cu}_n\text{O}_2^+$ と $\text{CO}$ との衝突反応における $\text{CO}$ 吸着の反応断面積。衝突エネルギーは0.2 eV。

- [1] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7499 (2002).
- [2] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10437 (2003).
- [3] L. D. Socaciu, J. Hagen, J. L. Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **120**, 2078 (2004).
- [4] 平林慎一、市橋正彦、近藤保、第4回分子科学討論会、4D16 (2009).



## 1P066

### プロトン化した水クラスターの分子動力学法を用いた研究

(金沢大院・自然) ○住田由加里, 三浦伸一

【序】プロトン移動は水溶液から生物学的な系まで広く見られる重要なプロセスである[1]。例えば、水溶液中でのプロトン易動度の異常性は古くから知られた問題である。また、生体分子系では、プロトン移動が重要な素過程となっている場合も多い。これらのことを念頭に、本研究では分子集団でのプロトンの移動機構の解明を目標として、プロトン化した小さな水クラスター内の分子動力学計算を実行した。

【計算方法】本研究では、水分子間でのプロトンの移動を記述するために、Ojamae ら[2]によって開発された原子間ポテンシャルモデルを採用した。このモデルにはパラメータのセットと関数系により、OSS2, OSS3 の二つのタイプがある。相互作用ポテンシャル  $V$  は、

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) &= V_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) \\ &+ \sum_i^{n_O} \sum_j^{n_H} V_{OH}(r_{ij}) + \sum_i^{n_O-1} \sum_{j>i}^{n_O} V_{OO}(r_{ij}) \\ &+ \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}) \\ &+ \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH\mu}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}, \vec{\mu}_j) \end{aligned}$$

とかける。ポテンシャル  $V$  は、静電ポテンシャル  $V_{el}$  と、原子間の二体・三体相互作用  $V_{OO}, V_{OH}, V_{HOH}$ 、及び双極子に依存する三体結合相互作用  $V_{HOH\mu}$  の和で表される。ただし、 $V_{HOH\mu}$  は OSS3 ポテンシャルのみに使われる。ここで、 $n_O, n_H$  は酸素と水素の原子数、 $\vec{\mu}$  は酸素原子上にある誘起双極子モーメントを表す。誘起双極子モーメントは各々の酸素原子が感じる電場に応じてその大きさと向きを変え、電場と自己無撞着に決定される。系は  $H^+(H_2O)_4, H^+(H_2O)_5, H^+(H_2O)_6$  という比較的小さなプロトン化した水クラスターを対象として、分子動力学計算を実施した。運動方程式の数値解法には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.1fs とした。構造ゆらぎの温度依存性を調べるために、温度を変え数点 MD 計算を行い、各状態点では 10ns 程度計算を行った。また、温度制御には Nose-Hoover chain 法[3]を用いた。

【結果と考察】以下に  $H^+(H_2O)_5$  についての MD 計算の結果を示す。OSS2 モデルを用いた結果のみについて示す。図 1 にクラスターの比熱を温度の関数として示した。比熱は以下のように表される (配位に関する部分のみ)。

$$C_v/(Nk_B) = \frac{1}{N(k_B T)^2} \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle.$$

図から、温度 120K あたりにピークがあることが見てとれる。定義式から明らかなように図に示した比熱はポテンシャルエネルギーのゆらぎであり、この温度領域でゆらぎが増大していることを示している。図 2 に時間の関数としてポテンシャルエネルギーの瞬間値を図示した。数百 ps 程度の時間間隔でポテンシャルエネルギーが大きくゆらいでいることが伺える。クラスターの軌跡を可視化して見てみると、ランの最中に 構造が、ひとつの環があるような構造から三方向に枝分かれしているような構造に変化している様子がわかった (図 3)。環がある構造は低いエネルギーに、ひらいた構造は比較的高いポテンシャルエネルギー領域に対応する。その他のクラスターおよび OSS3 モデルの結果は当日示す。

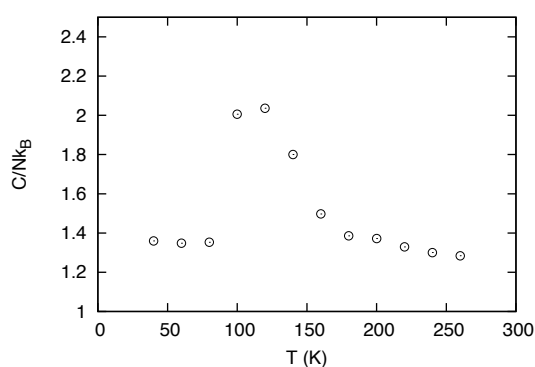


図 1.  $H^+(H_2O)_5$  の温度-比熱

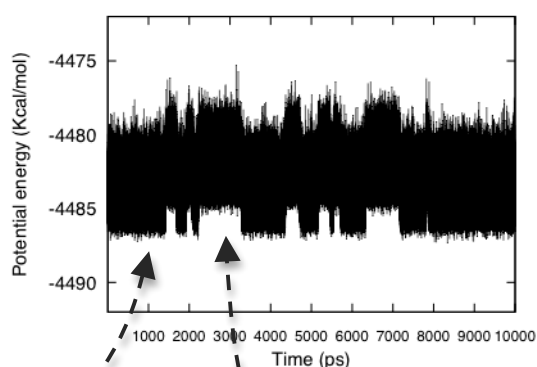


図 2. 温度 120K のポテンシャルエネルギー

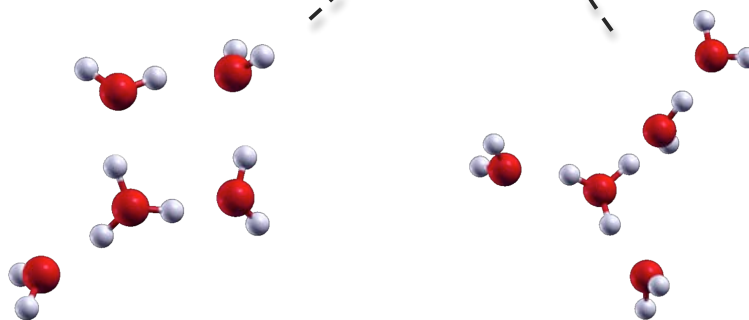


図 3. クラスターの構造変化の様子

【参考文献】

- [1] *Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*, edited by D. Bountis (Plenum, New York, 1992).
- [2] L. Ojamae, I. Shavitt and S.J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5547(1998).
- [3] M. Tuckerman, G.J. Martyna and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635(1992).

アルカリ金属からの電子移動により生成した  $\text{Ag}_n\text{Br}_m$  の構造と解離過程

(大阪府大院理\*, 大阪大院理\*\*, お茶大\*\*\*) ○松井祐輔\*, 早川滋雄\*, 藤原亮正\*, 長尾博文\*\*, 豊田岐聡\*, 森寛敏\*\*\*, 松田彩\*\*\*, 佐藤夏名子\*\*\*, 平山奈津実\*\*\*

【序】金属クラスターの多様な物性と反応性を理解するために、構造と安定性の研究が多く行われている。本研究では、臭化銀クラスターの構造と解離過程に注目し、衝突活性化解離とアルカリ金属からの電子移動によって生成する中性励起種からの解離反応を検討した。

【実験】 $\text{Ag}_n\text{Br}_m^+$  は高速原子衝撃(FAB)法で生成した。5 kV に加速して二重収束質量分析計でプリカーサーイオンを質量選択後、反応室でアルカリ金属ターゲット(Cs)と衝突させ、フラグメントイオンを電場走査により質量スペクトルとして検出した。正イオンを検出して衝突活性化解離(CAD)スペクトル、負イオンを検出して電荷逆転スペクトルを得た。電荷逆転質量分析法では、プリカーサーイオンがアルカリ金属ターゲットと2回衝突連続1電子移動を起こし負イオンを生成することで、質量選択された励起中性種からの解離を観測できる[1]。臭化銀クラスターの構造最適化は MP2/MCPtzp で行った。

【結果と考察】Fig.1 に  $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  の(a)CAD スペクトルと(b)電荷逆転スペクトルに示す。CAD スペクトルでは  $\text{Ag}_2\text{Br}^+$ 、電荷逆転スペクトルでは  $\text{AgBr}^-$  が主に観測された。衝突活性化に比べ近共鳴中性化の断面積は圧倒的に大きく、電荷逆転スペクトルでの負イオンは中性化後のフラグメントから生成している。CAD では弱い結合が切れやすく、正電荷を持つ  $\text{Ag}_2\text{Br}$  と中性の  $\text{AgBr}$  が結合した構造を示唆する。電荷逆転スペクトルでは、 $\text{AgBr}^-$  と  $\text{Ag}_2\text{Br}^-$  が観測されている。量子化学計算では、Fig.2a に示すように Ag を中心に2つの  $\text{AgBr}$  が配位した構造が最安定であり、それ以外にも Br が Ag と結合を持つ2つの安定構造が予測される。Fig.2b で示した Br 同士が

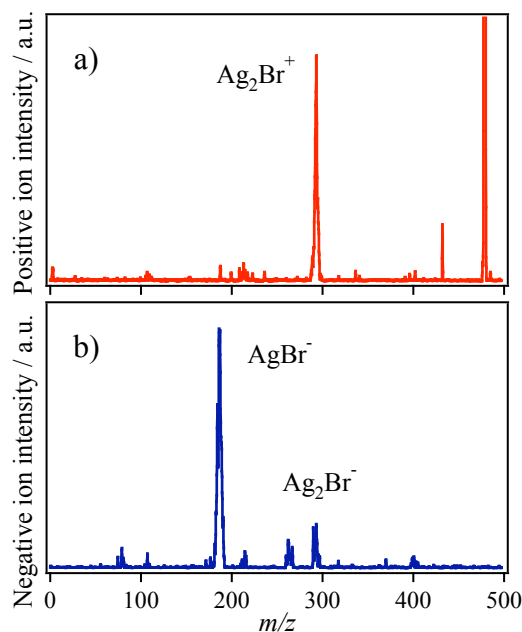


Fig.1  $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  の(a)CAD (b)電荷逆転質量スペクトル

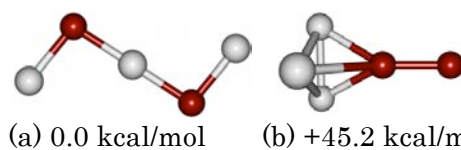


Fig.2  $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  の安定構造と相対エネルギー

結合した安定構造は前者に比較して結合エネルギーが 45 kcal/mol 高いと計算された。CAD と電荷逆転スペクトルともに  $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  の構造として  $\text{AgBr}$  を含むことを強く示唆しており、量子化学計算の結果と良く一致する。

$\text{Ag}_4\text{Br}^+$  の電荷逆転スペクトルを Fig.3a に示す。 $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  のスペクトル(Fig.1b)に比べ、 $\text{Ag}_2^-$ 、 $\text{Ag}_2\text{Br}^-$ 、 $\text{Ag}_3\text{Br}^-$  が強く観測されている。 $\text{Ag}_3\text{Br}_2^+$  で検出されなかった  $\text{Ag}_3^-$  も観測されている。これらのフラグメントイオンから、 $\text{Ag}_4\text{Br}^+$  の構造としてこれらの部分構造を持つと推測される。特に  $\text{Ag}_3^-$  の検出は  $\text{Br}$  がすべての  $\text{Ag}$  に配位しない構造を示唆する。量子化学計算においても、2つの  $\text{Ag}$  が  $\text{Br}$  に配位する2つの安定構造と、3つの  $\text{Ag}$  が  $\text{Br}$  に配位する2つの安定構造が見出された。これらのエネルギー差は 5 kcal/mol 以下であり、FAB 法でクラスターを生成した本実験では共存していると考えられる。これに比べ4つの  $\text{Ag}$  が中心の  $\text{Br}$  に配位する安定構造( $D_2$  対称)は 31.5 kcal/mol 高くなっている。これより電荷逆転スペクトルの測定から、結合エネルギーの高い4つの  $\text{Ag}$  が  $\text{Br}$  に配位する構造は入射正イオンとして存在せず、それらの区別が可能であることを意味している。

Fig.3b に示す  $\text{Ag}_5^+$  の電荷逆転スペクトルでは、非解離の  $\text{Ag}_5^-$  を含む全てのイオン種が検出されている。 $\text{Ag}_5^-$  のイオン化エネルギーが明確でないため、電子移動で生成した中性  $\text{Ag}_5$  の励起エネルギーが推測できないが、 $\text{Ag}_3$  の場合[2]と同様に、励起した  $\text{Ag}_5^-$  は構造緩和により解離しないものが存在し得る事を示唆している。計算では中心

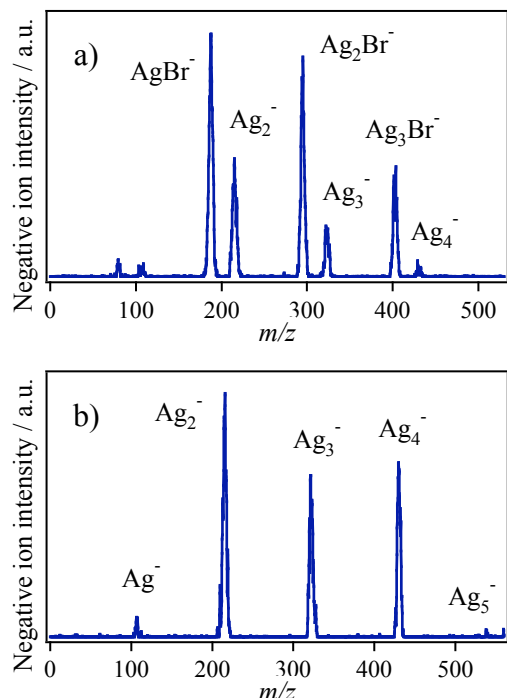


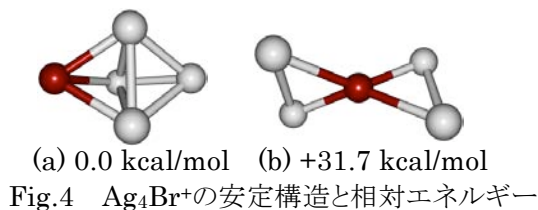
Fig.3 (a)  $\text{Ag}_4\text{Br}^+$  と (b)  $\text{Ag}_5^+$  の電荷逆転質量スペクトル

参考文献

[1] S. Hayakawa, *J. Mass Spectrom.* **34**, 111 (2004).

[2] H.Nagao et al., *Eur. Phys. J. D* **45**, 279 (2007).

の  $\text{Ag}$  に対して 4 つの  $\text{Ag}$  が配位する最安定構造と  $\text{Ag}_2$  と  $\text{Ag}_3$  が結合した安定構造(+12.23 kcal/mol)が予測される。電荷逆転スペクトルで  $\text{Ag}_2^-$  と  $\text{Ag}_3^-$  が強く検出された事は後者の構造を示唆するが、 $\text{Ag}_4^-$  が検出された事は、エネルギーの低い前者の構造が多いことを意味する。これらの知見を得るためには解離エネルギーなどの計算により詳細な議論が必要である。



【序】CVD 法によるカーボンナノチューブ合成は、低コスト、大量合成が可能という理由から合成に関しては主流であり、研究が進められている。中でも炭素源に関する研究は多くなされ、様々な炭素源の有効性が示されてきた。近年の研究では、アルコールを用いたアルコール CVD、一酸化炭素を用いた HiPco 法や、原料中に微量の水を混合させる super growth 法 (SG 法) により単層ナノチューブの大量合成が可能になった。炭化水素のみを用いた CVD や HiPco 法による合成では生成されたナノチューブ中への触媒微粒子の混合が多く見られ、これらの除去に多大な労力が必要であった。しかし原料ガス中に OH を含むアルコール CVD や SG 法ではこれらの問題が解決された。このことから、ナノチューブ合成には H 原子や O 原子が重要な役割を持ち、炭素源を構成する C,H,O 原子の比率は合成結果に大きな影響を与えることが予測されるが、そのような系統的な研究は報告されていない。そこで本研究では、炭素源を変えて CVD でナノチューブの合成を行い、その C,H,O 原子の割合を三角グラフにプロットすることにより、ナノチューブの生成可能な領域を調査し、合成に必要な条件を提案した。

【実験】本研究では触媒として、ゼオライト担持の Fe/Co とアルミナ担持の Fe/Mo の二種類を使用した。前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中に入れられ、装置内を Ar/H<sub>2</sub> で満たした状態で反応温度まで昇温させ、装置内の温度が反応温度に達した後 30 分間放置した。その後ロータリーポンプにより内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源を流し、石英管の中で触媒と反応させた。反応温度は 700°C と 800°C、反応時間は 10 分～30 分で行った。本実験で使用した炭素源を Table 1 に、またそれらを三角グラフにプロットした結果を Fig. 1 に示す。得られたサンプルはラマン分光法により評価した。

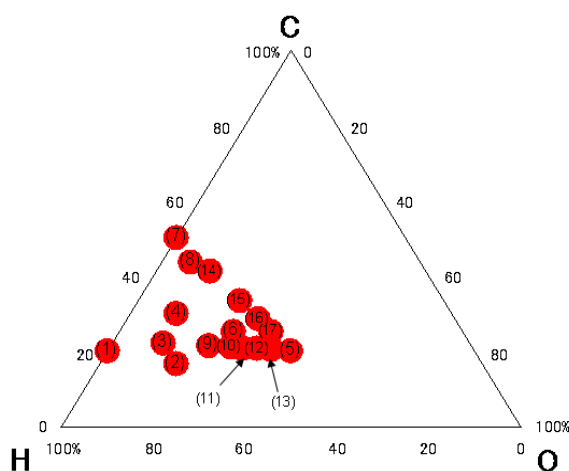


Fig. 1 使用した炭素源

Table 1 使用した炭素源

Data point in Fig. 1	Carbon source	Data point in Fig. 1	Carbon source	Data point in Fig. 1	Carbon source
(1)	CH <sub>4</sub>	(7)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(13)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH&HCOOH (1:10)
(2)	CH <sub>3</sub> OH	(8)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	(14)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> &HCOOH(1:1)
(3)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(9)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH&HCOOH (1:1)	(15)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> &HCOOH(1:3)
(4)	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	(10)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH&HCOOH (1:2)	(16)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> &HCOOH(1:6)
(5)	HCOOH	(11)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH&HCOOH (1:3)	(17)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> &HCOOH(1:12)
(6)	CH <sub>3</sub> COOH	(12)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH&HCOOH (1:5)		

【結果・考察】 Fig. 2 にそれぞれの実験条件で合成されたナノチューブの G/D 比の分布を示す。触媒の種類に注目すると、ゼオライト担持の Fe/Co を用いた場合では、C-H ライン上では低純度のナノチューブが生成し、アルコールなどの少量の酸素原子を含んだ物質を使用することによって純度が向上している。アルミナ担持の Fe/Mo を用いた場合では逆に、炭化水素で最も純度が高く、酸素原子があることによって純度が低下する結果になった。このことより、ゼオライトは少量の O 原子がある物質と、アルミナは炭化水素と相性が良いことは以前より報告されているが、触媒担持材として用いた場合でも、このような影響が表れることが分かる。また反応温度に注目すると、どちらの条件でも 800℃の方が高純度のナノチューブが生成する領域が拡大していることが分かる。

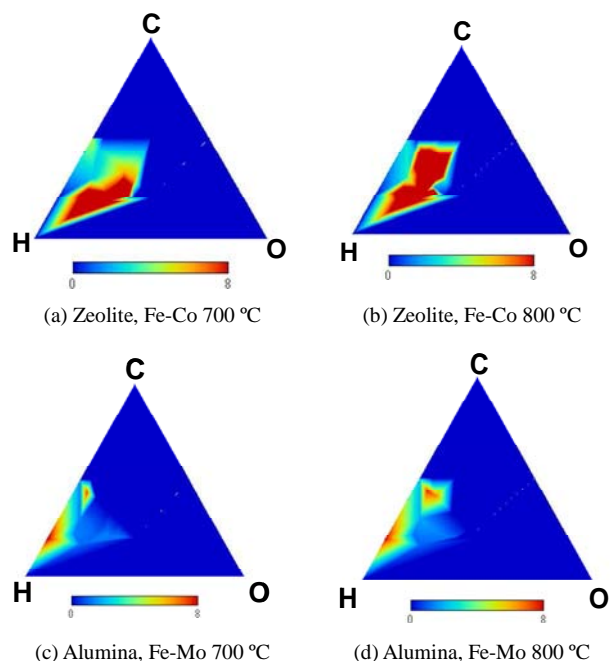


Fig. 2 ナノチューブの純度分布

本研究では、既往の研究で有効性が示されている炭素源も考慮して、実験結果と合わせてナノチューブ生成可能な領域を三角グラフ上にプロットし、その結果を Fig. 3 に示す。このことからナノチューブの生成可能な領域は  $O < C < H + O$  であるということが推測される。三角グラフの上半分の領域である  $C > H + O$  に関しては、この領域に位置する物質は全て常温で固体であるために、CVD 法を用いた本研究ではナノチューブ生成可能な領域として考慮しないことにした。また  $C < O$  の領域に関しては、O 原子が C 原子より多いと触媒を酸化させ触媒活性を失活させるか、合成されたナノチューブ自体を酸化させてしまうためかは明らかではないが、結果としてナノチューブの生成は確認できなかった。

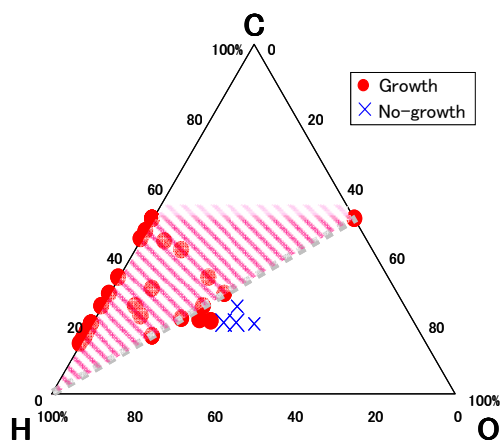


Fig. 3 ナノチューブ生成領域

【結言】本研究では炭素源の C,H,O 原子に注目し、それぞれの原子の割合を三角グラフ上にプロットすることにより、生成するナノチューブの純度の傾向と、その生成領域を調査した。純度の傾向は使用する触媒によって違いが出たことより、炭素源との相性があると考えられる。しかし、生成可能な領域に関しては、今回の研究では触媒に影響されず、その生成条件は  $O < C < H + O$  であった。



## DNA 損傷チミンダイマーの修復反応機構の理論解明

(北大院工、広島大) 田地川 浩人、川畑 弘

■序論■ DNA に紫外線照射(254nm)を照射すると DNA中の隣り合ったチミンが2量体(チミンダイマー)を生成し、2本鎖 DNAの片方の鎖に損傷が起こる(図1)。この損傷が引き金となって細胞の変異が誘発し発癌が惹起する。しかし、これらの損傷のほとんどは、細胞内にある酵素の働きで、元通りに修復される。自然環境においても頻繁にチミンダイマーは出現するが、通常、光回復や除去修復によって、そのほとんどが修復されている。

現象としてのプロセスは、以上のように解釈されているが、その詳細な反応機構については、いまだ論争が続いている。特に、「チミンダイマー(損傷部位)が、どのようなメカニズムで修復されるか」という問題は、重要であるにもかかわらず未解明である。

本研究では、チミンダイマーの修復反応ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにする。特に、修復反応の初期過程として、チミンダイマーのホール捕捉(イオン化)および電子捕捉(電子付加)によって引き起こされる反応過程を追尾する。

■計算方法■ DNA塩基対のピリミジンダイマーモデル分子として、チミンリング2つからなる分子をモデルとして取り上げ(Fig. 1)、それらの構造を最適化し、反応のエネルギーダイアグラム

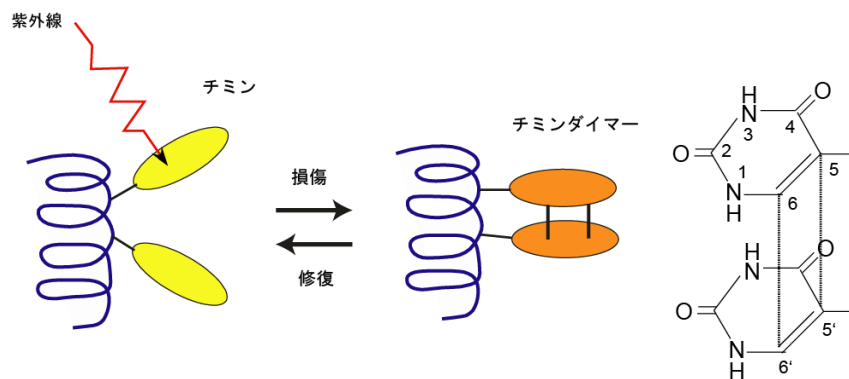


Figure 1. Structural model of thymine dimer.

を求めた。また、電子移動系としてフラビンアデニンジヌクレオチド-チミンダイマー相互作用系を考慮した。

ダイナミクス計算は、B3LYP/6-31G(d)および B3LYP/6-311G(d,p)レベルでの Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法[1]にて行った。チミンダイマーは、チミンリングどうしが、2つの炭素-炭素結合、 $C_5-C_5'$  ( $=R_2$ )および  $C_6-C_6'$  ( $=R_2$ )、によって結合した積層構造からなる。まず、このチミンダイマー構造を最適化し、10Kの温度の ab-initio MD 計算にて、Franck-Condon 領域での構造を発生させた。その中から、数点をサンプリングし、ホールおよび電子捕捉によって引き起こされる反応過程をエネルギー一定の Direct ab-initio MD 法にて追尾した。

## ■結果と考察■

## A. 初期ホール捕捉による修復反応ダイナミクス[2]

チミンダイマーのホール捕捉後の構造変化は以下のように要約できる。チミンダイマーの2つの C-C 結合のうちの一つ ( $r(C_6-C_6')=R_1$ ) が、時間とともに徐々に伸びる (10-30 fs)。その後、

C-C 結合の1つが完全に切れたカチオン中間体が生成する。この結合切断のタイムスケールは、60-80fs である。その後、リング間のねじれが生じるが、このタイムスケールでは2つ目の C5-C5' 結合切断 ( $R_2$ ) は起こらない。これは、カチオン中間体から遷移状態 (TS) までの時間変化が律速であることを示している。また、初期構造を変えても選択的に  $R_1$  が切断することが明らかになった。この結果は、過去の ab-initio 計算と一致する [3]。

#### B. 初期電子捕捉による修復反応ダイナミクス [4]

同様な計算を電子捕捉過程について行った。電子捕捉を初期過程とした場合、カチオン捕捉のときと異なり、チミンダイマーの2つの C-C 結合のうち  $R_2$  の結合が選択的に解裂する。この結合切断のタイムスケールは、60-100 fs である。

#### C. 光修復のモデル [5]

光照射によってチミンダイマーが生成する (図 2)。その後、ダイマー部分の結合による分子変形により、双極子モーメントを持つようになる。このモーメントは、FADH<sup>-</sup> の負イオンを静電的に引き付けて、チミンダイマー・FADH<sup>-</sup> のイオン・ダイポール錯合体を生成する。この錯合体に光があたると FADH<sup>-</sup> からチミンダイマーへ向かって電子移動が起こる (電子移動反応後、FADH の中性ラジカルが生成)。その後、50-100fs で、ダイマー間の2本の結合のうち一本が開裂する。次に、電子のバックドネーションが FADH ラジカルへ起こり、もう1本の C-C 結合が開裂し元の状態へ戻る。このように FADH<sup>-</sup> は電子の授受としての触媒として作用することになる。

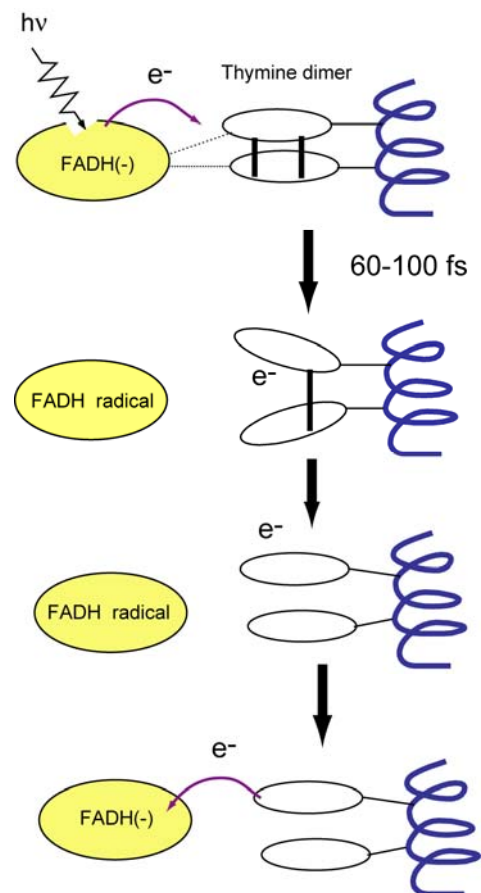


Figure 2. Reaction model for the repair process caused by an electron capture of the stacked thymine dimer.

#### References

- [1] H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 133119.
- [2] H. Tachikawa and H. Kawabata, *Chem. Phys. Lett.*, **2008** 462, 321-326.
- [3] M. Aida, F. Inoue, M. Kaneko, and M. Dupuis, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12274.
- [4] H. Tachikawa and H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 7315-7319.
- [5] 田地川、川畑、化学 (2010年9月号)

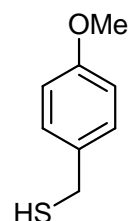
## 4-メトキシ- $\alpha$ -トルエンチオール配位子を用いた アニオン性金ナノ粒子の調製

(茨城大学・理<sup>1</sup>, (株)リガク・X線研究所<sup>2</sup>)

小林 祐介<sup>1</sup>, 幕内 悦予<sup>1</sup>, 志賀 美紗子<sup>1</sup>, 佐々木 明登<sup>2</sup>, 泉岡 明<sup>1</sup>

【序】近年、X線結晶構造解析により Au<sub>25</sub>等の金クラスターの構造が報告されている[1]。金クラスターの中には、安定電子数の関係からイオン性クラスターになるものも知られている。今回我々は2 nmサイズの金クラスターの構造と組成を明らかにする目的で、配位子に MTT を用いて Burst 法[2]によって金ナノ粒子を調製した。得られた2 nmの金ナノ粒子はアニオン性ナノ粒子であり、カチオン交換を行っても粒径や配位子との比率が変化しないことを見いだした。

【実験】ナノ粒子の調製は Brust 法に従って行った。テトラオクチルアンモニウムブロミド(TOABr)のトルエン溶液に塩化金酸水溶液、MTT を順次加え、SBH 水溶液を加え還元を行った。溶媒を留去し、余分な TOABr を除いた。得られた固体(TOA-MTT@Au)をアセトニトリルに溶かし、少量の水とアセトニトリルに溶かしたセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTABr)溶液に加え攪拌した。溶媒を留去しエタノールを加えて沈殿を落とし、得られた固体をトルエン:ヘキサン=3:1の混合溶媒を用いて精製した。得られたナノ粒子(CTA-MTT@Au)の TEM、<sup>1</sup>H-NMR、X線小角散乱、熱重量分析を行った。TEMの試料はトルエンに溶かした試料を水に浮かべて分散させたものをグリッドに乗せ調製した。



4-メトキシ- $\alpha$ -トルエンチオール  
(MTT)

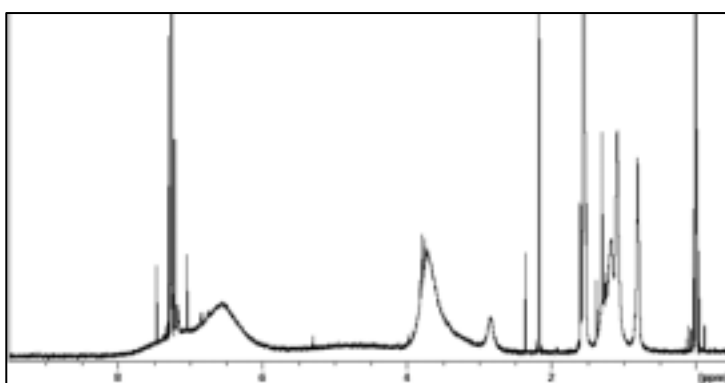


図 1. TOA-MTT@Au の <sup>1</sup>H-NMR

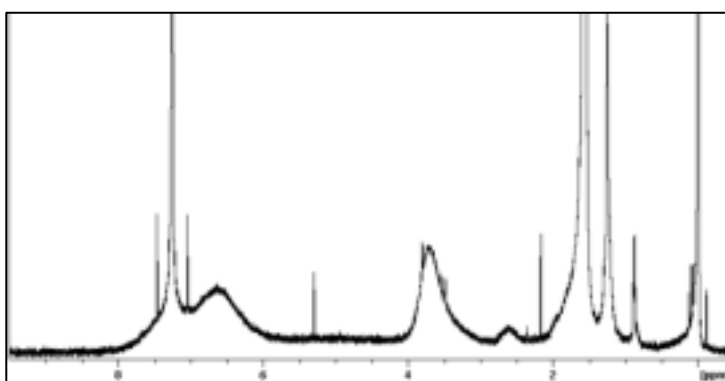


図 2. CTA-MTT@Au の <sup>1</sup>H-NMR

【結果と考察】 TOA-MTT@Au の  $^1\text{H-NMR}$  を図 1 に示す。TOA-MTT@Au は洗浄を繰り返しても MTT:TOA<sup>+</sup>比(15:1 程度)が変化せず、また TOA<sup>+</sup>の N-メチレン部位がブロードニングしていることから、アニオン性ナノ粒子のカウンターカチオンとして TOA<sup>+</sup>が吸着していることが考えられる。次に、対カチオン交換反応を試みた。吸着している TOA<sup>+</sup>は、MTT とカチオンの比を変化させることなく CTA<sup>+</sup>に交換できた(図 2)。

カウンターカチオンを CTA<sup>+</sup>に交換したナノ粒子の TEM 像を図 3 に示す。ドデカンチオール修飾金ナノ粒子の場合とは異なり、ナノ粒子は積み重なって凝集していることが確認された。このことから、このナノ粒子はイオン性のナノ粒子であることが示唆される。また、図 3 の TEM 像から見積もられる CTA-MTT@Au の平均粒径は約 2.2 nm であり、X 線小角散乱測定で見積もられた平均粒径 2.0 nm( $\sigma = 0.2$ )とほぼ一致した。

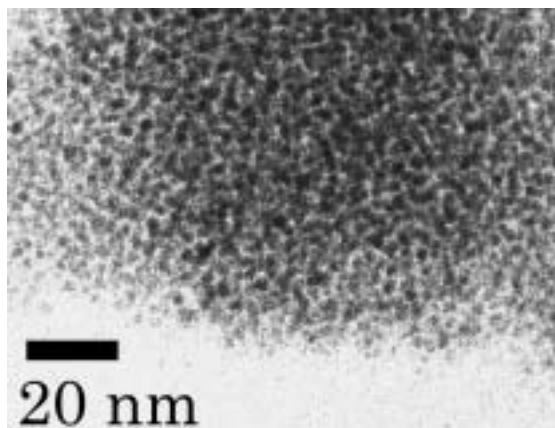


図 3. CTA-MTT@Au の TEM 像

次に、ナノ粒子のおおよその分子式を決定

する為に TG 測定を行った。TGA から得られた減量率は 17.8 % であった。260 °C 以降のなだらかな減少は、Br の脱離と考えられる。また、 $^1\text{H-NMR}$  から得られた結果より、MTT:CTA は 14:1 であり、平均粒径などを考慮すると、分子式は  $\text{Au}_{175}\text{MTT}_{42}\text{CTA}_3\text{Br}_{23}$  であると見積もられた。この CTA-MTT@Au は 3 つの CTA<sup>+</sup>を対カチオンとするトリアニオンナノ粒子と考えることができる。対カチオンの交換反応が容易に

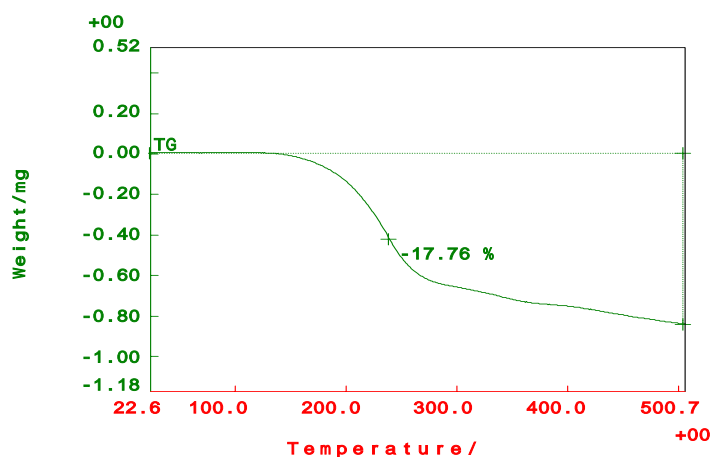


図 4. CTA-MTT@Au の TGA プロファイル

行えて、交換の前後でも粒径が殆ど変化しないことから、様々な対カチオンを導入し、構造体を形成できる可能性がある。アニオン性ナノ粒子の構造について今後議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] M. W. Heaven *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3754
- [2] M. Brust *et al*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801

1P071

## 炭化水素分子への高強度フェムト秒レーザー照射による ポリイン分子の合成

(首都大院・理工<sup>1</sup>、Waterloo大<sup>2</sup>、近畿大・理工<sup>3</sup>)

○佐藤祐旭<sup>1</sup>、兒玉健<sup>1</sup>、城丸春夫<sup>1</sup>、Joseph H, Sanderson<sup>2</sup>、藤野竜也<sup>1</sup>、和田資子<sup>3</sup>、  
若林知成<sup>3</sup>、阿知波洋次<sup>1</sup>

### 【序】

ポリインは炭素の三重結合と単結合が交互に連なる直線分子であり、末端に水素原子が結合した  $H-(C\equiv C)_n-H$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) は、sp 混成炭素からなる代表的な分子である。有機溶媒に炭素微粒子を分散させ、そこにナノ秒パルスレーザーを照射することで効率よくポリインが得られることが知られているが、生成過程は解明されていない[1]。一方フェムト秒レーザーを有機溶媒に照射することにより得られた、多種の化学種が混在する溶液のラマンスペクトルから、炭素微粒子無しでもポリインが生成することが報告されている[2,3]。

本研究では、フェムト秒レーザーを照射した試料溶液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分離した後に紫外吸収スペクトルを測定し、各種ポリインの生成を確認するとともに、親分子の鎖長依存性や偶奇依存性およびレーザー照射条件依存性を調べた。

### 【実験】

フェムト秒レーザーには再生増幅チタンサファイアレーザー (Tsunami, Spectra Physics) を用いた。光の中心波長は 800 nm、パルス幅は 100 fs、繰り返し周波数は 1 kHz とした。平均出力 900 mW のレーザー光をレンズで溶液中に集光し 2 時間照射した。媒質中のフェムト秒レーザーの自己収束 (フィラメントの発生) は、集光された相互作用領域を広げることができ、このフィラメントがポリイン生成の要であると考えている。フィラメントの写真を図 1 に示す。ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 6\sim 10$ ) を照射対象とした。

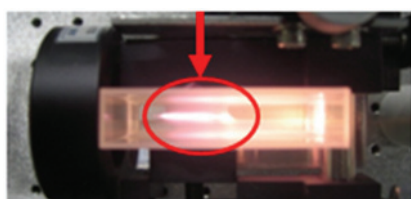


図 1. ヘキサン中に発生したフィラメント  
(矢印で示した円内)

## 【結果】

フェムト秒レーザーを照射したヘキサン溶液の HPLC チャートと各分画の紫外吸収スペクトルを図 2 に示す。分画 F2、F3、F5 で  $C_6H_2 \sim C_{12}H_2$  のピークが検出され、炭素微粒子無しでポリインが生成していることが確かめられた。

フェムト秒レーザーを照射したヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン溶液のポリインの生成量を図 3 に示す。ヘキサン、ヘプタン、ノナンでは  $C_6H_2 \sim C_{10}H_2$  の生成量がほぼ同じで、ポリインの炭素鎖が長くなるにつれ生成量が少なく、鎖長依存性、偶奇依存性は顕著には観測されなかった。親分子と同じ炭素数のポリインが主要生成物でなかったこと、奇数の炭素数の親分子からもポリインが生成されたことから、親分子から単純に水素原子が放出されてポリインが生成する過程は主要ではないことがわかった。

また、同じ親分子、平均出力、照射時間で実験を行っても、フィラメントの状態によってポリインの生成量に大きな差が生じることがわかった。図 1 のフィラメント条件ではどの親分子からもポリインが検出されたが、白色光が強くなるようなフィラメント条件では、図 3 のようにデカンからポリインが検出されず、オクタンからの収量も小さい。フィラメントの状態は光励起の光子密度や励起種の生成と関係しており、ポリインの生成量とフィラメントの状態の関係を調べることにより、生成過程に関する理解が深まることが期待される。

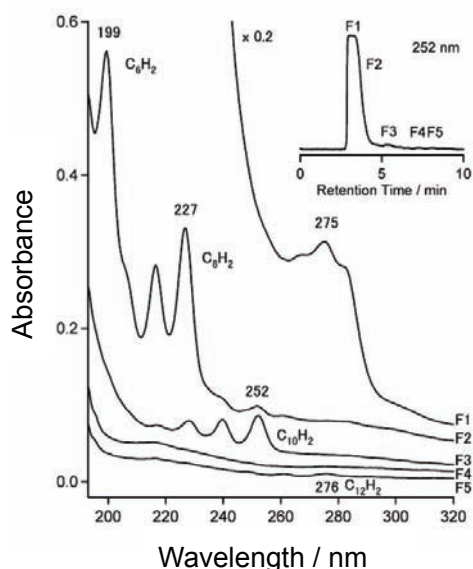


図 2. 分画 F1~F5 の紫外吸収スペクトル。  
挿入図は HPLC チャート。

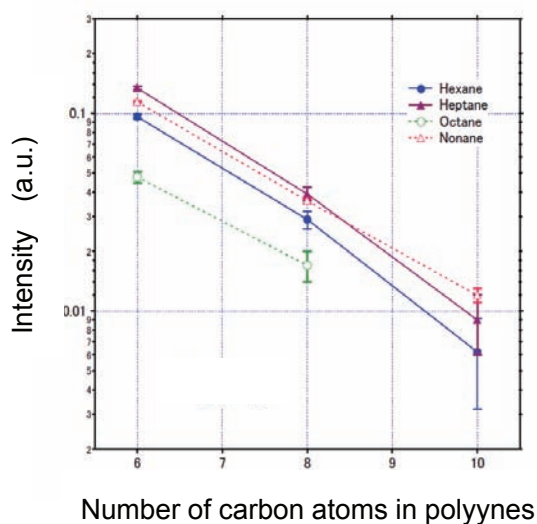


図 3.  $n-C_nH_{2n+2}$ :  $n = 6 \sim 9$  から生成した  
ポリインのピーク強度 (対数目盛)

[1] Tsuji M, et al. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).

[2] Hu A, et al. *Carbon* **46**, 1823 (2008).

[3] Zaidi A.A., et al. *Carbon* **48**, 2517 (2010).



## 1P072

### クロムクラスターイオンの気相酸化反応過程

(コンボン研<sup>1</sup>, 東理大<sup>2</sup>, 豊田工大<sup>3</sup>)

○伊藤智憲<sup>1,2</sup>, 江頭和宏<sup>1</sup>, 築山光一<sup>1,2</sup>, 寺寄亨<sup>3</sup>

【序】クロムは 3d、4s 軌道が半閉殻であるため原子は大きなスピン磁気モーメントを持つ。そのため、組成や結合状態により磁性が変化に富む。例えば、固体のクロムは反強磁性体であるが、酸化物固体  $\text{CrO}_2$  は強磁性を示すことが知られている。また、気相に孤立したクラスターの場合には  $\text{Cr}_2^-$  の Cr 原子スピンは反強磁性結合であるが、 $\text{Cr}_2\text{O}^-$  では強磁性結合を示すことが明らかにされてきた[1]。これらの例のように、クロムは酸素との結合によりスピンの結合様式が大きく変化する。このような背景からクロムの酸化反応過程に着目し、クロムクラスターイオン  $\text{Cr}_N^+$  ( $N=1-4$ ) と  $\text{O}_2$  との反応について、イオントラップを用いて反応時間を制御した実験を行った。気相に孤立したクラスターイオンの実験で原子数を正確に選び、任意組成の  $\text{Cr}_N\text{O}_M^+$  を個別に扱って、 $\text{Cr}_N^+$  と  $\text{O}_2$  とが逐次反応する過程を解明することを狙いとした。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法により生成したクロムクラスターイオンを四重極質量選別器によりサイズ選別し、線形イオントラップに導いた。イオントラップにバッファー He ガスと反応ガス  $\text{O}_2$  とを一定流量で導入した。トラップ内部の酸素分圧は、直接測定することが難しいため、隣接する真空槽で測定した酸素分圧から  $2 \times 10^{-5}$  Pa と推定した。ここでクラスターイオンを反応時間  $t$  にわたって捕捉し反応させた後、生成物イオン及び反応物イオンをトラップから引き出し、第二の四重極質量分析器により同定した。反応時間  $t$  を変えながらこれを繰り返して、反応物と生成物のイオン強度の時間変化を測定した。

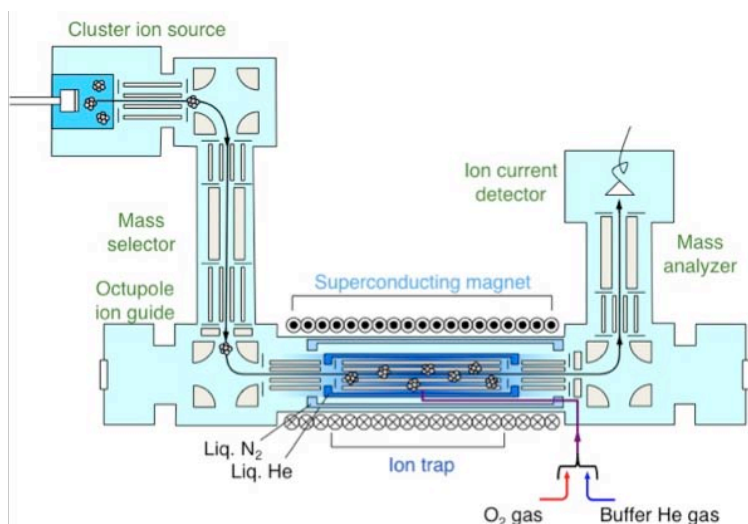


図 1：実験装置の概略図

### 【結果と考察】

#### (1) $\text{Cr}^+$ と $\text{O}_2$ との反応

重心系衝突エネルギー 2.6 eV の反応条件では  $\text{Cr}^+$  と  $\text{O}_2$  との反応生成物は検出されなかった。

## (2) $\text{Cr}_2^+$ と $\text{O}_2$ との反応

$\text{Cr}_2^+$ の反応では  $\text{Cr}^+$ と  $\text{CrO}^+$ が生成物として検出された。図2に示すように、反応物  $\text{Cr}_2^+$ は反応時間とともに指数関数的に減少し、代わって  $\text{Cr}^+$ と  $\text{CrO}^+$ の検出量が増加した。さらに、中間生成物として  $\text{Cr}_2\text{O}^+$ が検出された(図3)。なお、反応時間 0 ms において微量の反応生成物が検出されているのは、 $\text{Cr}_2^+$ を蓄積する間にも僅かながら反応が進んでいるためである。

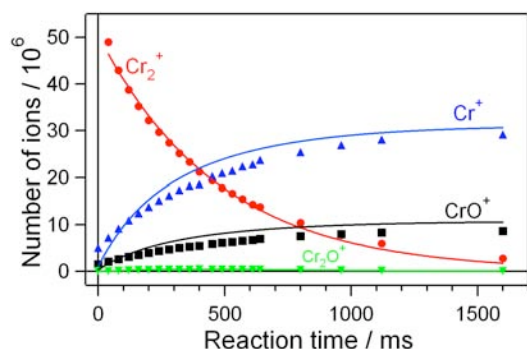


図2:  $\text{Cr}_2^+$ の  $\text{O}_2$ との反応  
におけるイオン量の時間変化  
(データ点: 実験結果; 実線: 解析結果)

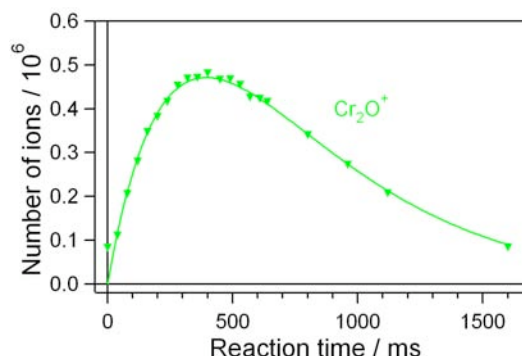


図3: 中間生成物  $\text{Cr}_2\text{O}^+$   
のイオン量の時間変化  
(図2の拡大図)

これらの結果から図4のような反応経路を考え、酸素分圧を一定とした擬一次反応を仮定して、中間生成物  $\text{Cr}_2\text{O}^+$ の時間変化から反応速度定数を導出したところ  $k_1 = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = (6.0 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_3 = (6.4 \pm 1.0) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_4 + k_5 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ が得られた。図2及び図3の実線が、これらの反応速度定数をもとに各イオン量の時間変化を計算した解析結果であり実験結果をかなり良く再現している。

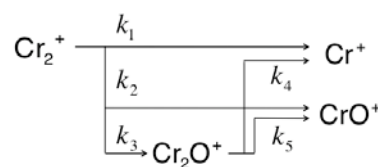


図4: 反応経路

さらに、トラップ内のイオンの平均速度が $\sim 1000 \text{ m/s}$ と見積もられたため、各反応速度定数  $k_i$ に対応する反応断面積  $\sigma_i$ はそれぞれ  $\sigma_1 = 35 \text{ \AA}^2$ 、 $\sigma_2 = 10 \text{ \AA}^2$ 、 $\sigma_3 = 1.3 \text{ \AA}^2$ と算出された。全反応断面積( $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$ )はランジュヴァン断面積  $60 \text{ \AA}^2$ の約75%に達するため、 $\text{Cr}_2^+$ は  $\text{O}_2$ に対して高い反応性があると結論した。但し、中間生成物  $\text{Cr}_2\text{O}^+$ を経由して最終生成物  $\text{Cr}^+$ と  $\text{CrO}^+$ に至る経路は僅かであることがわかった。

## (3) $\text{Cr}_3^+$ および $\text{Cr}_4^+$ と $\text{O}_2$ との反応

$N = 3, 4$ の結果についても、反応開始直後には中間生成物  $\text{Cr}_2\text{O}^+$ が同様に見られたが、トラップ中での多数回衝突の結果、いずれの場合にも最終的に生成物は  $\text{Cr}^+$ と  $\text{CrO}^+$ に収斂することが分かった。

## References

- [1] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, Phys. Rev. Lett. **90**, 133402 (2003); J. Chem. Phys. **119**, 11221 (2003).

1P073

## 20 cm<sup>-1</sup>まで測定可能な低波数マルチチャンネル顕微ラマン分光計の

### 製作とその応用

(学習院大理) ○鶴見篤子, 内藤康彰, 岩田耕一

#### 【序】

低波数領域のラマンバンドからは、生体高分子の高次構造や結晶格子の構造などについての有益な情報が得られると期待される。微小試料の測定が可能な低波数顕微ラマン分光法は、物質の構造や特性を理解するための重要な方法となるであろう。

ラマン分光測定でレイリー散乱光を除去するために使用されるノッチフィルターは、レイリー散乱光付近の低波数領域のラマン散乱光も同時に除去してしまう。このため、励起光の波数から 150-200 cm<sup>-1</sup>以下の領域の測定はほとんど行われていなかった。本研究では、低波数領域の測定を可能にするために、ガラス内に回折格子が形成された新方式の狭帯域ノッチフィルターを用いて顕微ラマン分光計を製作し、その性能評価を行った。

#### 【実験】

製作した顕微ラマン分光計は、He-Neレーザー(NEOARK, NEO-50MS1, 632.8 nm, ~55 mW)、対物レンズ(100x, NA=1.3)付きの倒立型顕微鏡(OLYMPUS, IX50)、共焦点ピンホール( $\phi$ 100  $\mu$ m)、ノッチフィルター(OptiGrate)、分光器(刻線数 600本 / mm)、CCD検出器(Andor, DU420-BV)から構成されている(Fig.1)。後方散乱配置でラマン散乱光を集光し、分光器のスリット(50  $\mu$ m)上に結像した。レイリー散乱光を除去するために、ガラス内に回折格子が形成

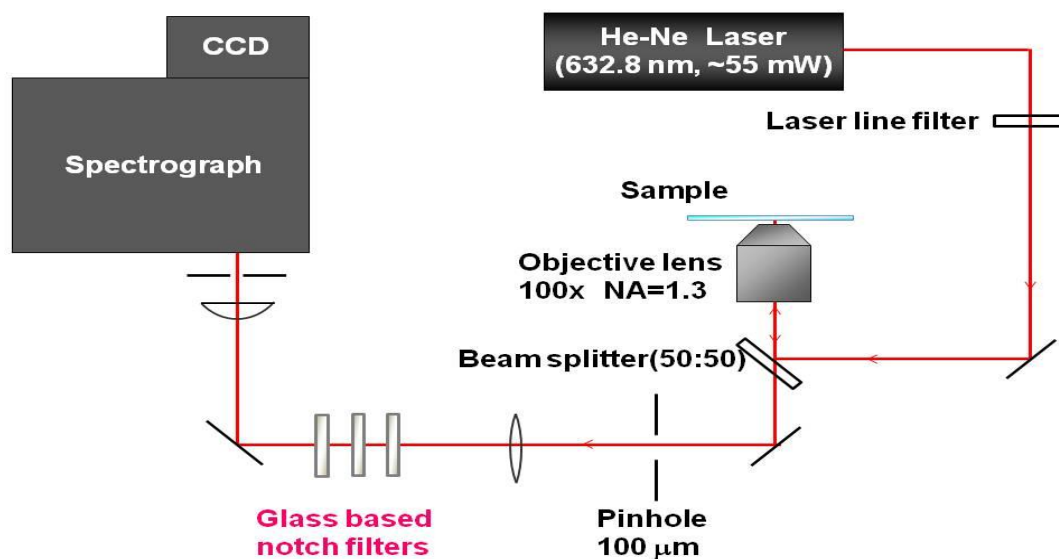


Fig.1 装置図

された狭帯域ノッチフィルターを3枚使用した。Fig.2にスリット幅 $2.8\text{ cm}^{-1}$ で測定したこのノッチフィルターのスペクトルを示す。図上のバンド幅(半値全幅)は $4.2\text{ cm}^{-1}$ であった。ノッチフィルターのバンド幅は $1.4\text{ cm}^{-1}$ であると見積もられる。 $632.8\text{ cm}^{-1}$ におけるHe-Neレーザー光の透過率は $6\times 10^{-3}$ であった。ラマンスペクトルの測定の際には、試料であるL-cystine粉末をカバーガラスの上に置き、分光測定を行った。

### 【結果と考察】

製作した顕微ラマン分光計を用いて、L-cystineのラマンスペクトルを測定した。L-cystineは低波数領域に多くのラマンバンドを有しているため、ラマン分光計の性能評価によく用いられている[1, 2]。得られたL-cystineの低波数領域のラマンスペクトルをFig.3に示す。積算時間は100 sであった。低波数領域において、 $77\text{ cm}^{-1}$ 、 $67\text{ cm}^{-1}$ 、 $53\text{ cm}^{-1}$ 、および $16\text{ cm}^{-1}$ の4個のバンドを確認した。これらのラマンバンドの位置は、既報のものとは一致する。測定の結果から、新しいノッチフィルターを用いた顕微ラマン分光計によって $20\text{ cm}^{-1}$ 程度までのラマンスペクトルを測定できると見積もった。

シングルモードAr<sup>+</sup>レーザーとヨウ素フィルターを用いたラマン分光計では、 $5\text{ cm}^{-1}$ 程度まで測定が可能である[1]。一方、今回製作した顕微ラマン分光計の測定可能な領域は $20\text{ cm}^{-1}$ 程度までである。ただし、今回の方式では励起光源として一般的なHe-Neレーザーを用いることができる。この顕微ラマン分光計を利用すると、簡便に低波数領域の顕微ラマンスペクトルを測定することができる。今後様々な機会に活用する事ができるだろう。

### 【引用文献】

- (1) H. Okajima, H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc. **63**, 958 (2009).
- (2) M. J. Pelletier, Appl. Spectrosc, **47**, 69 (1993).

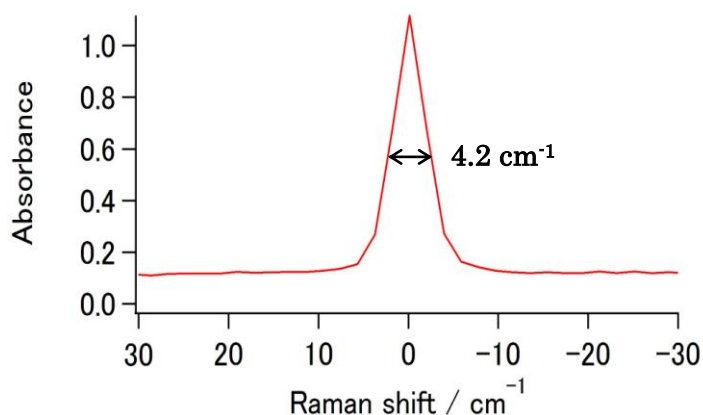


Fig.2 ノッチフィルターのスペクトル

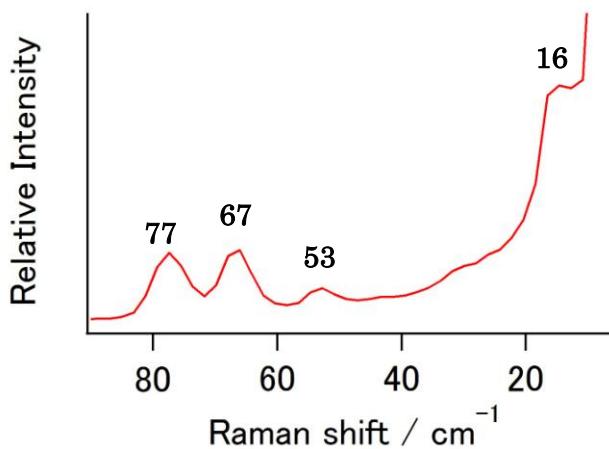


Fig.3 L-cystineの低波数領域のラマンスペクトル  
(積算時間：100 s)

# 1P074 白金および白金を含む多元素クラスターの反応性評価

(東大院・総合) ○山本 博隆, 宮島 謙, 真船 文隆

## 【序】

白金は触媒として重要な物質であるが、コスト及び資源枯渇の観点からその代替触媒の開発が盛んに行われている。白金に異種の元素を混ぜて多元素化することで、白金の使用量を抑えられるだけでなく、新たな物性の発現が期待される。特に白金-コバルト合金は新規の燃料電池の電極触媒として用いる試みがされている。サブナノ領域でみると計算化学ではKumarらによる報告[1]などがあるが、実験的な報告例は少ない。またBurchらによれば、高温下ではPt固体表面のN<sub>2</sub>O分解は触媒的に進行する[2]。本研究では正イオン・中性のPt及びPtCoクラスターの気相合成をおこない、N<sub>2</sub>Oとの反応性について評価した。

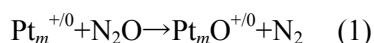
## 【実験方法】

真空チャンバー内の専用ホルダーにセットした白金ロッド及びコバルトロッドに Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10-15 mJ/pulse)をそれぞれ独立に集光して照射した。発生した混合蒸気をパルスバルブから噴出させたヘリウムガス(背圧 11 気圧)で冷却し、凝集させることで気相クラスターを生成した。続いて、下流のパルスバルブからヘリウムで希釈した N<sub>2</sub>O ガスを噴出させて反応させた。さらに、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)により質量スペクトルを測定して、ピーク面積から各組成のクラスターの生成量を見積もった。中性クラスターを測定する場合は、イオン化光源として F<sub>2</sub> レーザー(157 nm, 200 μJ/pulse)を用いた。

## 【結果および考察】

### ①Pt 及び PtCo クラスターと N<sub>2</sub>O との反応性

図 1 は Pt<sub>m</sub><sup>+0</sup>クラスターと N<sub>2</sub>O との室温での反応前後の質量スペクトルを示す。白金クラスターは N<sub>2</sub>O と反応して酸化される。



今回の実験では  $m = 7, 8$  では O 原子が 2 個付いたものまで確認できた。一方  $m = 4, 5, 10$  では他の

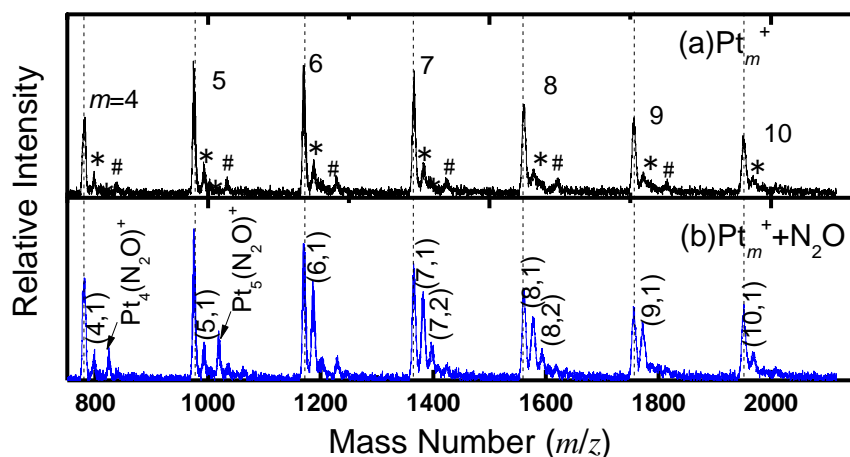


図 1 Pt<sub>m</sub><sup>+</sup>クラスターの質量スペクトル(a)N<sub>2</sub>O 導入前(b)N<sub>2</sub>O 導入後 (250 ppm) Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub>を(m,n)と略記 \*は水などが付着した Pt<sub>m</sub>クラスター、#は Co が付着した Pt<sub>m</sub>クラスター

のサイズに比べて酸化物の生成量は少ない。さらに  $m = 4, 5$  では N<sub>2</sub>O が分子吸着することがわかる。図 2 は中性及び正イオン Pt<sub>m</sub>クラスターと N<sub>2</sub>O ガスとの反応前後の強度比(=[反応後]/[反応前])をクラスターサイズに対して示したものである。この値が 1 から 0 に近づくにつれてそのクラスターの反応性が高いことを意味する。これより、正イオンと中性クラスターの N<sub>2</sub>O との反応のサ



イズ依存性が類似していることがわかる。一方、反応性の大きさは、 $Pt_m^+$ クラスターの方が高い。図3ではPtにCoをドープさせた $Pt_mCo_n^+$ クラスターの $N_2O$ 分子との反応前後の強度比を図2と同様にプロットした。Pt原子をCo原子1, 2個で置換したクラスターとPtクラスターとの間に、反応性に大きな違いは見られなかった。例えば図3に示したように、 $Pt_{10}$ は他のクラスターに比べて、反応性の低いクラスターであるが、それにCoを1, 2個置換した $Pt_9Co_1^+$ 、 $Pt_8Co_2^+$ クラスターの反応性も低い。これより、今回測定した範囲の $Pt_mCo_n$ クラスターでは、反応性の高い性質を保ちながらPt原子をCo原子に置換できることがわかる。図3の左端を見ると、 $N_2O$ との反応によって減少するのではなく $m+n=5$ では、むしろ増加している。これは $m+n=5$ で反応性が低いためだけでなく、反応によって大きいクラスターがフラグメンテーションを起こし、そのクラスターが生じたためと思われる。

## ②Ptクラスターと $N_2O$ との反応性の温度依存

反応管内の温度を室温・ $100^\circ C$ ・ $300^\circ C$ に変化させた際の $N_2O$ とのサイズ依存性を図4に示す。反応性は反応前後のクラスターの強度比より見積もった。いずれのサイズでも高温ほど反応によるクラスターの減少が小さいことがわかる。このことは温度の上昇に伴い酸素が $O_2$ 分子として脱離して、Ptクラスターに戻っていることを示唆していると考えている。

発表では反応管内の温度を変化させた時のPtCo合金クラスター反応性の結果と、Co置換による変化についても報告する。

## 【参考文献】

- [1]T. J. D. Kumar, C. Zhou, H. Cheng, R. C. Forrey, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124704- 124714.
- [2]R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen, P. Hu, *J. Catal.* **2004**, *224*, 252- 260.

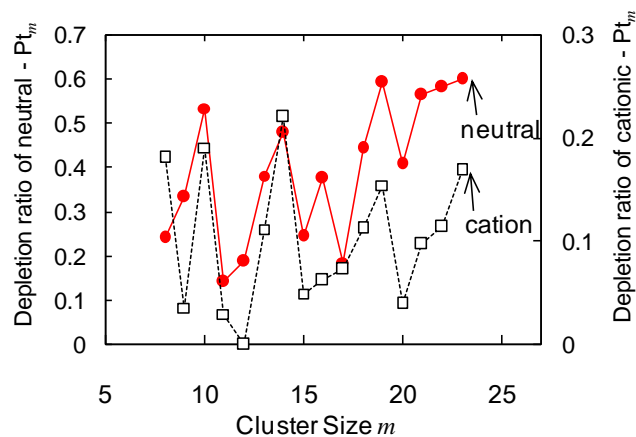


図2  $Pt_m$ ノボターの $N_2O$ との反応におけるサイズ依存性

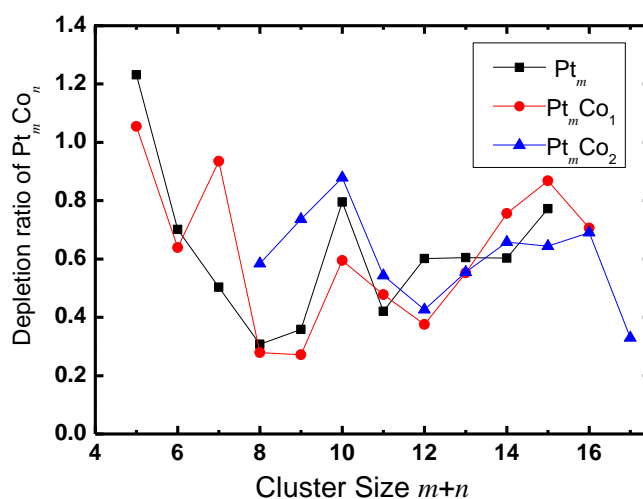


図3  $Pt_mCo_n^+$ クラスターと $N_2O$ の反応性のサイズ依存性

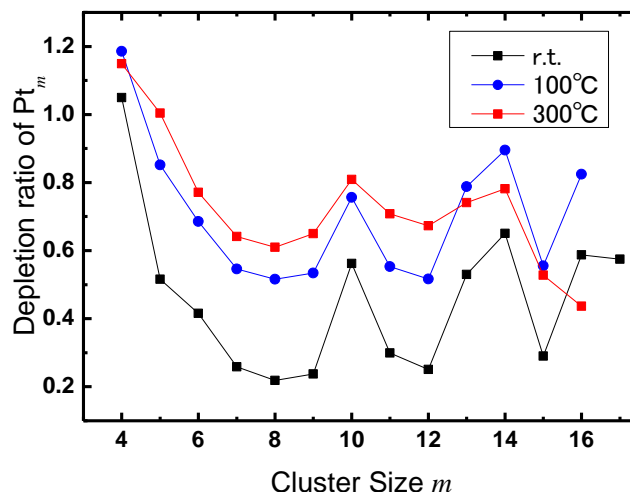


図4 各温度における $Pt_m^+$ クラスターと $N_2O$ 反応性のサイズ依存性



## 配位子置換反応による有機-ランタノイドサンドイッチクラスターの液相合成法の開拓

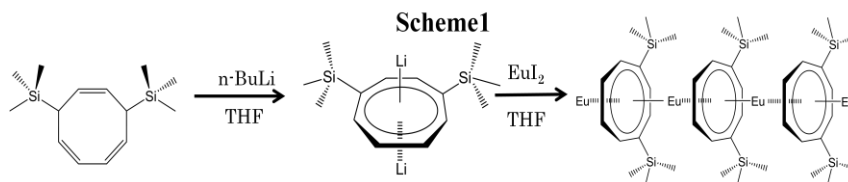
(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO) ○深澤駿<sup>1</sup>, 辻享志<sup>1</sup>, 長岡修平<sup>1</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

**【序】** 気相中では溶媒環境を排除した条件にて化学反応を誘起できることから、液相プロセスでは合成が困難とされてきた新規な化合物・物質群が複合クラスターとして数多く創成されてきた。特にレーザー蒸発法と分子線技術の進展にともない、孤立金属原子（イオン）と有機分子とを直接反応させることが可能となり、遷移金属（TM）やランタノイド金属（Ln）を中心金属とした多様な有機金属クラスターが合成されてきた。とりわけ、1,3,5,7-シクロオクタテトラエン(COT)を有機配位子としたユーロピウム有機金属クラスター： $\text{Eu}_n\text{COT}_m$  は、気相中において銜打ち機構による逐次的な電荷移動反応を介して多層化が促進され、一次元多層サンドイッチ構造を形成することが明らかとなっている[1]。さらに、ユーロピウム有機金属クラスターは、サンドイッチ構造の低次元性に由来した新奇な磁気特性ならびに高誘電特性を有することが、気相実験などによって見出されている。このような新しい機能を担う機能性クラスターを、気相実験での反応・生成過程の知見を踏まえて、新奇ナノクラスター物質群の創成につなげる精密・大量合成手法の確立は、気相化学種を次世代機能性材料へと展開するうえで極めて重要な課題である。本研究では、 $\text{Eu}_n\text{COT}_m$  クラスターをモデルとした有機-ランタノイドサンドイッチクラスターを液相プロセスによって大量合成する手法を開拓し、合成物質の化学組成・幾何構造ならびに精製法の検証を行った。

**【実験】** 気相中での銜打ち機構による反応メカニズムに鑑みることにより、有機溶媒中での Eu カチオンと COT 誘導体アニオンとをイオン交換反応を介した合成法を新たに提案し、THF 溶媒下における Eu ハロゲン化物と  $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$  リチウム塩との配位子置換反応によるクラスターの液相合成を行った（右図 Scheme 1）。反応操作は全て Ar 雰囲気下（酸素濃度： $< 0.55 \text{ ppm}$ ）において行い、また合成反応の溶媒には無水 THF 溶媒を使用した。トリメチルシリル基を導入した COT 誘導体（BTC）とヨウ化ユーロピウム  $\text{EuI}_2$  を THF 溶媒中で混合し、反応溶液に *n*-BuLi を滴下し BTC を脱プロトン化させる

ことで、反応系中で共存する  $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})^{2-}$  と  $\text{Eu}^{2+}$  とをイオン交換反応させた。反応の進行につれて溶液は鮮

やかな黄色から橙色へ変化し、さらに遠心分離（10000 G, 10 min.）により橙色の固体粉末を生成物として得た。生成物の化学組成は X 線光電子分光法（XPS）により評価し、さらに赤外（IR）吸収分光法および密度汎関数法（DFT）による基準振動解析によって生成物の幾何構造を検証した。



## 【結果・考察】

反応溶液の遠心分離後に得られた固体粉末の生成物と残留溶液を塗布したシリコン基板のXPSスペクトルを図1に示す。固体粉末のスペクトルにおいて、Euの $4p^{1/2}$ ならびに $4d^{3/2}$ に由来するピークが285, 137 eV付近にそれぞれ観測され、生成物の化学組成にEuが含まれていることを確認した。一方、残留溶液のスペクトルからはIの $3d^{5/2}$ に由来するピーク(617 eV付近)が強く観測された。すなわち、EuとIの相対的な存在比を比較すると、固体粉末ではEuが、残留溶液ではIがそれぞれ多く存在することから、 $\text{EuI}_2$ と $\text{Li}_2(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})_2$ との配位子置換反応が効率良く進行したことが示唆される。生成物においてもIのシグナルがわずかに観測されているが、主に不純物(副生成物のLiI)に起因するピークだと考えている。

図2に、遠心分離後に得られた固体粉末(生成物)の赤外吸収スペクトルを示す。また、振動スペクトルの比較のため、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンの代わりに $\text{Ca}^{2+}$ イオンを中心金属に用いたモデル錯体: $\text{Ca}(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})_2^{2-}$ に対してDFT(B3LYP/6-311+G\*\*)を行い、その振動解析により得られた赤外吸収スペクトルを下段に合わせて示した。波数領域 $600-1800\text{ cm}^{-1}$ は主に有機配位子の振動吸収に由来しており、そのDFT計算で得られた振動数が実験値をよく再現していることがわかる。この波数領域は配位子: $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})$ の振動構造を反映することから、この良い一致は生成物の局所構造として、配位子: $(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})$ が中心金属を介してジアニオンの電荷状態をとりCOT環が平面構造を有し、 $\text{Eu}^{2+}$ とイオン結合を形成していることが推測される。

以上のことから、THF溶媒下におけるEuハロゲン化物と $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ リチウム塩との配位子置換反応により、 $\text{Eu}-\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ クラスターが効率的に合成されることがわかった。一方、THFは有機配位子: $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ に対して良溶媒であるにも関わらず、本実験では遠心分離により $\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ を含む固体粉末が析出した。これは $\text{Eu}-\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3}$ ユニットが多数重合した多層構造が形成されると、THFに対する溶解度が著しく低下するためだと考えられる。今後、錯体のサイズの精密分離技術への展開が強く望まれる。

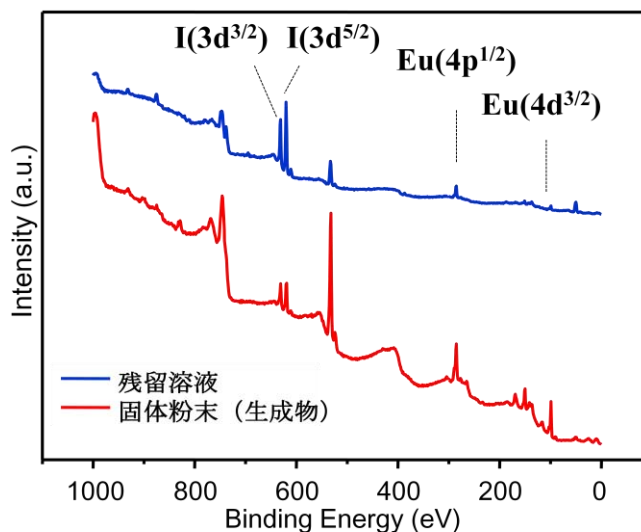


図1 固体粉末と残留溶液のXPSスペクトル

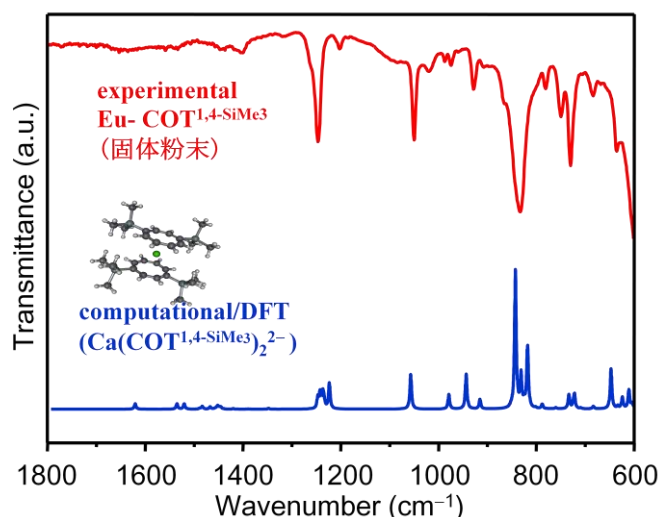


図2 固体粉末と $\text{Ca}(\text{COT}^{1,4-\text{SiMe}_3})_2^{2-}$ のIRスペクトル

[1] N. Hosoya, T. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M.B. Knickelbein, S. Yabushita, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9 (2005).

## CdTe 量子ドットの Auger 再結合の温度依存性

(関西学院大院理工) ○小林洋一・玉井尚登

【序論】バルク半導体における Auger 再結合は 1960 年頃から Beattie, Landsberg らをはじめとして理論、実験ともに広く研究されてきた[1]。バルクにおける Auger 再結合は結晶構造に由来するエネルギーバンド内でエネルギー、運動量保存則を満たす必要があるため、エネルギー閾値が存在する。また、閾値の存在により温度に強く依存すること、また保存則を緩和するためにフォノンが Auger 再結合に関与することなどが知られている。一方、半導体量子ドット(QDs)では、キャリアが 3 次的に閉じ込められることにより運動量保存則が緩和し、高効率な Auger 再結合が観測されることが知られている。QDs の Auger 再結合に関する研究はいくつか行われているが、温度依存性やフォノンの影響など本質的なメカニズムに関しては実験的にほとんど明らかになっていない。本実験では、初めに室温における時間分解発光スペクトル測定により CdTe QDs の複数励起子発光を観測し、ダイナミクスや励起子間結合エネルギーの粒径依存性を明らかにした。またクライオスタットを用いて Auger 再結合の温度依存性を明らかにしたので報告する。

【実験】オレイン酸を保護剤として用いて、平均粒径( $D$ ) 3.4~4.3 nm の CdTe QDs を合成した。それぞれの試料においてストリークカメラを用いた時間分解発光スペクトルを測定し、それらの励起光強度依存性から Auger 再結合過程や複数励起子ダイナミクスを解析した。温度依存性は  $D = 4.0$  nm の試料を用い、He 循環型クライオスタットを用いて 10~350 K まで温度を変化させる事により測定した。

【結果・考察】 $D = 3.9$  nm の CdTe QDs の励起後 6 ps の時間分解発光スペクトルを Fig. 1 に示す。励起光強度が低いとき、時間分解発光スペクトルは最低励起状態(1S)の一励起子発光に対応する一つの Gauss 関数で表され、これらはほぼ定常光発光スペクトルと一致した(Fig. 1(a))。一方、励起光強度が高いとき、時間分解発光スペクトルは明らかに低エネルギーシフトし、高エネルギー側に新しい発光バンドが現れた(Fig. 1(b))。CdSe QDs の以前の報告を参照すると、これは励起子間相互作用分だけ安定した 1S 二励起子状態の発光(Fig. 1(b)赤線)と、より高い励起状態(1P)からの発光(Fig. 1(b)青線)に帰属できる[2,3]。ま

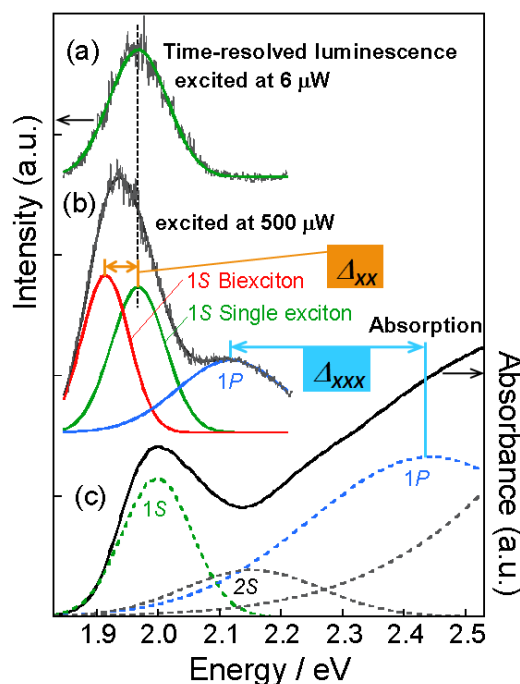


Fig. 1: 6  $\mu$ W (a)、500  $\mu$ W (b)で励起した時の励起後 6 ps の時間分解発光スペクトルと定常光吸収スペクトル(c)

た、 $1P$  の発光は  $1S1S1P$  の三励起子状態に由来することが理論計算などにより明らかになっており、 $1S$  の一励起子発光と二励起子発光のシフトから二励起子結合エネルギー ( $\Delta_{xx}$ ) を、また  $1P$  の吸収[4]と発光ピークのシフトから  $1S1S1P$  三励起子結合エネルギー ( $\Delta_{xxx}$ ) を見積もることができる。 $D=4.3$  nm の CdTe QDs の  $\Delta_{xxx}$  と  $\Delta_{xx}$  はそれぞれ 83, 33 meV であり、 $\Delta_{xxx}$  の方が 2 倍以上大きかった。これは  $1P$  が  $1S$  よりも極性が高く、励起子をより安定化させやすいためだと考えられる。これらの安定化エネルギーは粒径の減少と共に増加する傾向が見られた。

半導体 QDs では励起子間相互作用が非常に強いため、 $1S$  の二励起子緩和過程は Auger 再結合に支配される。室温における  $1S$  発光ピークダイナミクスは、励起光強度が低いとき一励起子発光に対応する ns スケールの緩和成分のみが観測された。励起光強度を上げるにつれて二励起子 Auger 再結合に対応する速い緩和成分が観測された。全ての温度において、励起光強度が低いときには室温と同様に一励起子発光のみが観測されていたが、Auger 再結合由来の成分が低温で明らかに遅くなっていた。Auger 再結合時定数を温度に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。200 K 付近までは Auger 再結合時定数はほとんど変化がないが、それ以下になると徐々に長寿命化しているのがわかる。半導体 QDs はバルクに比べて運動量保存の制約がないため、エネルギー閾値に由来する温度依存性は観測されない。一方、エネルギー保存則を満たす必要があるため、離散化した QDs のバンド構造において Auger 再結合が高効率で起こるためには、フォノンが Auger 再結合に寄与している事が考えられる。本実験で得られた Auger 再結合の温度依存性はフォノンの寄与を反映して観測されたと考えられる。

発表では、 $1S$  二励起子、 $1S1S1P$  三励起子状態のダイナミクス、結合エネルギーのサイズ依存性について解析するとともに、Auger 再結合の温度依存性の要因についてより深く考察する。

#### 【参考文献】

- [1] Beattie, A. R.; Landsberg, P. T. *Proc. R. Soc. A* **1959**, *249*, 16.
- [2] Achermann, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245302.
- [3] Caruge, J.; Chan, Y.; Sundar, V.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 085316.
- [4] Zhong, H.; Nagy, M.; Jones, M.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10465.

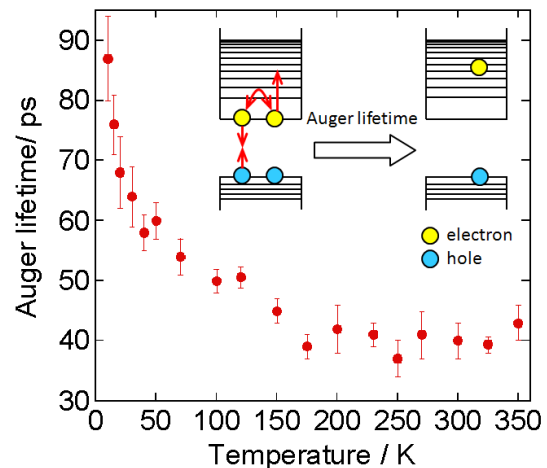


Fig. 2: CdTe QDs の Auger 再結合時定数の温度依存性

## 1P077

### 光合成系における遅延蛍光観測によるエネルギー移動経路の解析

(神戸大・分子フォト\*, 神戸大院・理\*\*, 神戸大・内海域\*\*\*)

○横野 牧生\*, 田中 一徳\*\*, 福谷 通孝\*\*, 村上 明男\*\*, 秋本 誠志\*

【序】酸素発生型の光合成生物はアンテナで吸収した光エネルギーを2種の反応中心、PSII-RC および PSI-RC、に励起エネルギーとして伝達する。光合成効率を維持するためには2種の反応中心の駆動バランスを保つことが重要である。中長期的なバランス調節は2種の反応中心の存在比を変えることで可能であるが、光環境の変化に応じた迅速な調節には、2種の反応中心へのアンテナの接続状態の切り替え(状態遷移)や、2種の反応中心間での励起エネルギー移動(スピルオーバー)、といった機構が提唱されている。

励起エネルギー移動の過程は時間分解分光法により観測可能である。一般に反応中心よりもアンテナに含まれる色素のほうが圧倒的に多いため、アンテナから反応中心へのエネルギー移動を反映した蛍光が光励起直後～数ナノ秒間に渡って観測される(図 1a)。しかしこの状態では PSII-RC、PSI-RC それぞれに会合した複数のアンテナが同時に励起されるため、状態遷移やスピルオーバーといった調節機構を区別することは難しい。

PSII-RC は励起エネルギーを受け取ると電荷分離反応を起こす。しかし極まれに電子が逆流し、電荷再結合によって PSII-RC に再び励起エネルギーが発生する(図 1b)。この電荷再結合に伴う蛍光は、光励起の数十ナノ秒後に観測されるため、遅延蛍光と呼ばれる[1]。遅延蛍光のスペクトルは PSII-RC 近傍の励起エネルギー分布を反映するため、反応中心間の相互作用の解析が可能である。そこで本研究では、巨大なアンテナ色素タンパク質複合体“フィコビリソーム”をもつ紅藻類を用いて、遅延蛍光スペクトルの詳細な解析から反応中心間の相互作用について考察する。

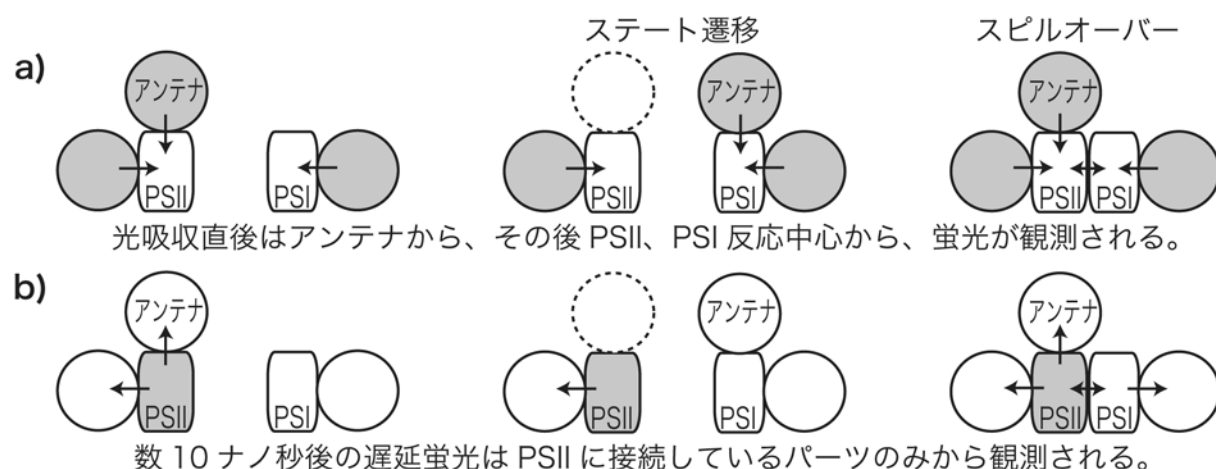


図 1 光吸収による励起エネルギーa)と電荷再結合による励起エネルギーb)の分布。矢印は励起エネルギー移動を示す。



【実験】 フィコエリスリン型のフィコビリソームをもつ4種の紅藻、*Porphyridium cruentum* (NIES-2138)、*Bangia fuscopurpurea*、*Porphyra yezoensis*、*Chondrus giganteus* を用いた。生細胞を用い液体窒素温度下での蛍光減衰曲線をピコ秒時間相関単一光子計数法（励起波長 400nm）で測定しグローバル解析を行った。

【結果と考察】

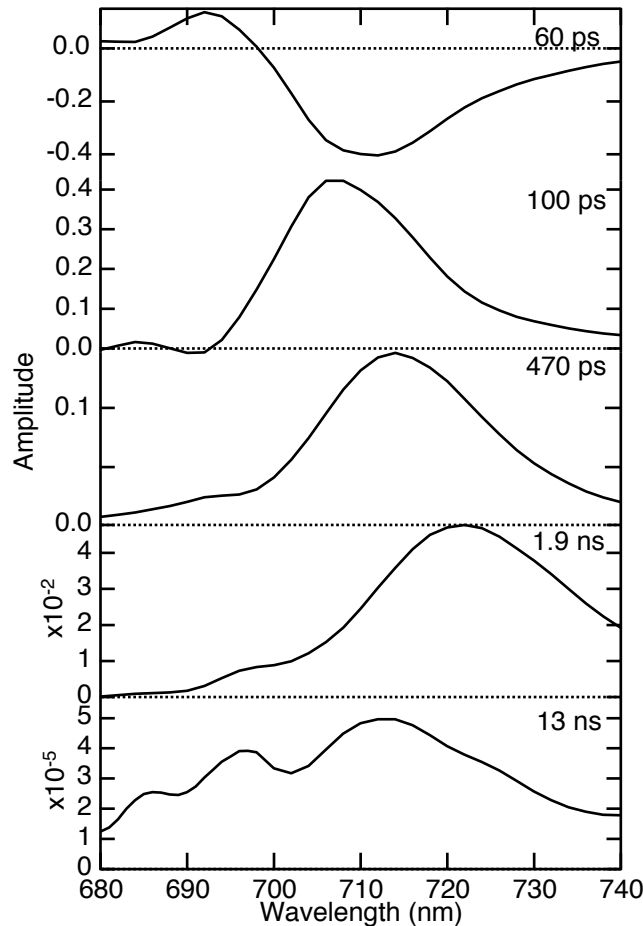


図2 *P. cruentum*のFDAS。

図2は *P. cruentum* の Fluorescence decay associated spectra (FDAS)で、蛍光寿命成分の波長分布を表す。正のピークは蛍光の減衰を、負のピークは蛍光の立ち上がりを示す。寿命 60ps のスペクトルでは、692nm に正の、710nm に負のピークが見られ、PSI-RC へのエネルギー移動を反映している。寿命 100ps のスペクトルでは、684nm に正の、692nm に負のピークが見られ、これはアンテナから PSII-RC へのエネルギー移動に対応する。77K では励起エネルギーはエネルギー準位の低いクロロフィルにトラップされ、そこから蛍光を発する(～1.9ns)。一方、寿命 13ns の成分は PSII-RC における電荷再結合に由来する遅延蛍光スペクトルで、686nm、696nm、712nm に3つのピークが確認できる。短波長側の2つのピークは単離 PSII-RC でも観測される。一方 712nm のピークは PSI-RC のレッドクロロフィルのピーク波長に対応するが、単離 PSI-RC の最長寿命成分は 650ps 程度であった [2]。今回、生細胞を用いた測定では PSI-RC 蛍光(712nm)に PSII-RC 由来の遅延蛍光と同じ寿命成分が観測されたので、PSII-RC から PSI-RC への励起エネルギー移動が起きていることが示唆された。これらの結果は、巨大な PSII アンテナであるフィコビリソームをもつ紅藻類において、PSII-RC が受け取った過剰な励起エネルギーを PSI-RC へ渡すスリルオーバーが有意に機能していることを示唆している。

一方 712nm のピークは PSI-RC のレッドクロロフィルのピーク波長に対応するが、単離 PSI-RC の最長寿命成分は 650ps 程度であった [2]。今回、生細胞を用いた測定では PSI-RC 蛍光(712nm)に PSII-RC 由来の遅延蛍光と同じ寿命成分が観測されたので、PSII-RC から PSI-RC への励起エネルギー移動が起きていることが示唆された。これらの結果は、巨大な PSII アンテナであるフィコビリソームをもつ紅藻類において、PSII-RC が受け取った過剰な励起エネルギーを PSI-RC へ渡すスリルオーバーが有意に機能していることを示唆している。

[1] M. Mimuro, M. Yokono, S. Akimoto, *Photochem. Photobiol.* **86**, 62, (2010).  
 [2] M. Mimuro, S. Akimoto, T. Tomo, M. Yokono, H. Miyashita, T. Tsuchiya, *BBA Bioenergetics* **1767**, 327, (2007).

ホヤに共生する藍藻 *Prochloron* sp.における励起緩和ダイナミクス(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2</sup>, 琉大理<sup>3</sup>, 神戸大内海域<sup>4</sup>)○濱田 文哉<sup>1</sup>, 横野 牧生<sup>2</sup>, 広瀬 裕一<sup>3</sup>, 村上 明男<sup>4</sup>, 秋本 誠志<sup>1,2</sup>

【序】 *Prochloron* sp.は、(亜)熱帯サンゴ礁海域に生息する無脊椎動物ホヤに共生する酸素発生型光合成生物である。単独での生息が困難であるといわれており<sup>[1]</sup>, 培養の成功例も報告されていない。藍藻に分類されるが、(1)光合成色素としてフィコビリンを持たず、緑藻や高等植物と同様にクロロフィル *a* (Chl *a*)の他に Chl *b* を持っている、(2)クロロフィルの構成は同じ Chl *a/b* 系でも、緑藻や高等植物が持つ Light Harvesting Complex I (LHCI)と LHCIIは持たず、光化学系 I (PS I), PS II のアンテナとして Prochlorophyte chlorophyll-binding protein (Pcb)を持っている、といった特徴的な色素系を有している。

本研究では、*Prochloron* sp.のナノ秒からピコ秒領域における時間分解蛍光スペクトル (TRFS, Time Resolved Fluorescence Spectra) を測定し、グローバル解析して得られた FDAS (Fluorescence Decay-Associated Spectra) から、光合成初期過程におけるエネルギー移動について検討した。

【実験】 異なる環境に生息する2種類の宿主動物 *Lissoclinum bistratum* (シトネボヤ), *Diplosoma* sp. (ミドリネンエンキボヤの一種)に共生する *Prochloron* sp.の TRFS を、時間相関単一光子計数法を用いて測定した。光源にはチタンサファイアレーザー (Spectra-Physics Tsunami) を使用し、励起波長を 425 nm とした。また、温度は液体窒素温度の 77 K とした。

【結果と考察】 はじめに、*Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* sp.の TRFS を図 1 に示す。時間初期に光化学系 II, PS II のコアアンテナである Chlorophyll-protein complex 43 (CP43)が持つ Chl *a* の蛍光が現れ、励起後 210 ps 以降に、同じく PS II のコアアンテナである CP47 が持つ Chl *a* の蛍光が現れる<sup>[2]</sup>。また、この他に 1.5 ns 以降に現れるピークがあるが、これはシフトが見られないことなどから、エネルギー移動に

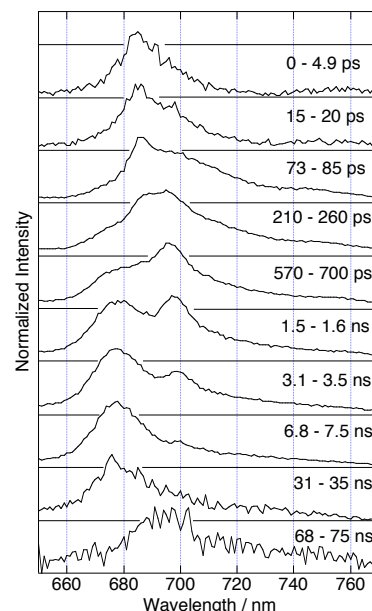


図 1. *Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* sp.の時間分解蛍光スペクトル

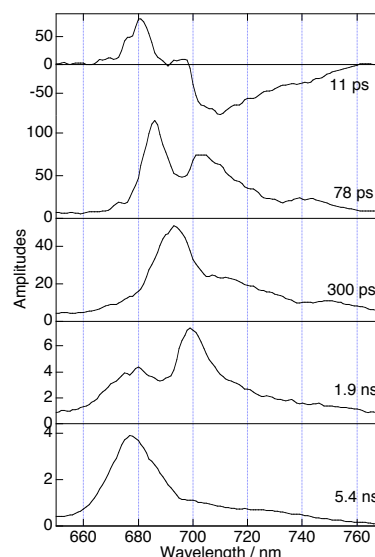


図 2. *Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* sp.の FDAS

関与せずに単独で励起された Chl *a* の蛍光であると考えられる。

FDAS を図 2 に示す。ここで正の Amplitude は decay, 負の Amplitude は rise を表している。11 ps の成分では, アンテナとして機能する Pcb の領域 (680 nm 付近) に decay, PS I の領域に rise が見られる。Pcb 単独での蛍光の寿命は 11 ps よりもずっと長い<sup>[3]</sup>, これは Pcb から PS I へのエネルギー移動を示していると考えられる。

次に, *Diplosoma* sp. に共生する *Prochloron* sp. の TRFS を図 3 に示す。時間初期に Pcb が持つ Chl *a*, PS II の CP43 が持つ Chl *a*, そして PS I が持つ Chl *a* の蛍光が現れ, 励起後 210 ps に PS II の CP 47 が持つ Chl *a* の蛍光が現れる。そして励起後 450 ps 以降に PS I が持つ Chl *a* の蛍光が 717 nm にシフトしている。

FDAS (図 4) では, *Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* sp. と同様に, 最も早い 17 ps の成分で Pcb から PS I へのエネルギー移動が見られる。

今回の測定結果では, 異なる 2 種類の宿主動物に共生する *Prochloron* sp. の TRFS, FDAS に違いが見られた。このことから, 生息環境によって *Prochloron* sp. のエネルギー移動系に違いが出てくると考えられる。また, Chl *b* からの蛍光を観測することができなかったことから, *Prochloron* sp. における Chl *b* から Chl *a* へのエネルギー移動は, 緑藻や高等植物の場合と同様にフェムト秒領域の超高速過程であると考えられる。また, 文献では *Prochloron* sp. が光合成色素としてジビニルプロトクロロフィリドを持っている<sup>[4]</sup> という報告があるが, それに帰属できる蛍光は観測されなかった。

#### 【参考文献】

- [1] Hirose, E., Neilan, B.A., Schmidt, E.W., Murakami, A. in *Handbook on Cyanobacteria: Biochemistry, Biotechnology and Applications*, eds. Gault, P.M. and Marler, H.J. (Nova Sciecece Publishers. New York), pp. 161–189 (2009).
- [2] T.S. Bibby, J. Nield, M. Chen, A.W.D. Larkum, and J. Barber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 9050 (2003).
- [3] M. Durchan, M. Herbstova, M. Fuciman, Z. Gardian, F. Vacha, and T. Polivka, *J. Phys. Chem. B* 2010 **114**, 9275 (2010)
- [4] M. Helfrich, A. Ross, G.C. King, A.G. Turner, and A.W.D. Larkum, *Biochim. Biophys. Acta* **1410**, 262 (1999).

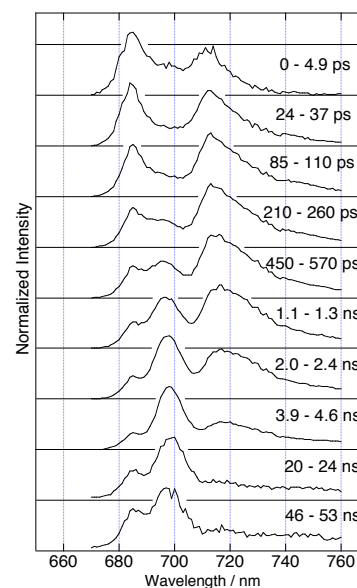


図 3. *Diplosoma* sp. に共生する *Prochloron* sp. の TRFS

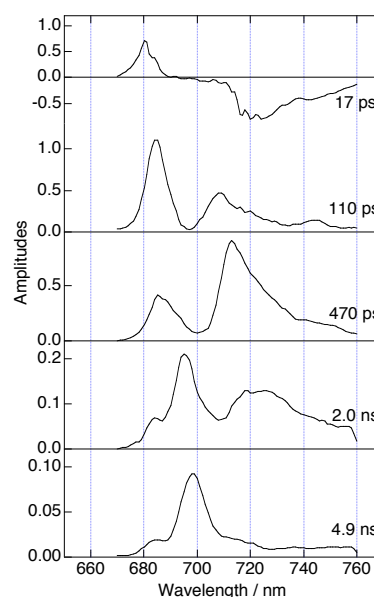


図 4. *Diplosoma* sp. に共生する *Prochloron* sp. の FDAS

## Raman spectroscopic study of a molecular compound formed from a binary mixture of triacylglycerols

(東大院理<sup>1</sup>、(独)農研機構<sup>2</sup>、NCTU 分子科学研究所<sup>3</sup>)

○本山三知代<sup>1,2</sup>、安藤正浩<sup>1</sup>、岡島元<sup>1</sup>、佐々木啓介<sup>2</sup>、瀧口宏夫<sup>1,3</sup>

**Introduction** Triacylglycerols (TAGs) are one of the main forms of energy storage of living organisms. In a biological system, TAGs are present in multicomponent systems consisting of different TAG species. To understand the physical properties, *e.g.* melting point and phase behavior, of the multicomponent systems, many studies have carried out adopting TAG binary mixtures as the model system. In some of these model systems, the formation of “molecular compound” is suggested by thermal analysis and powder X-ray diffraction analysis. In the 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (POP) and 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol (OPO) binary mixture, the molecular compound “POP-OPO” is thought to form at an equal concentration ratio of the component TAGs.<sup>1,2</sup> In the present study, the binary mixtures of POP and OPO have been studied with the use of Raman spectroscopy and a singular-value decomposition analysis to elucidate whether the molecular compound is formed.

### Materials and methods

POP and OPO ( $\geq 99\%$  purity) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Both samples were used without further purification. They were melted at 50°C and mixed to prepare the samples with different molar ratio of POP and OPO. The molar ratio was measured by gas chromatography. Metastable crystals of the samples were prepared by cooling down to 4°C and then incubated at 20°C for 11 days to transform the crystals into more stable forms. Raman spectra were measured after the incubation and the samples were kept at 15°C in a cryostat during the measurement. Raman scattering was excited with the 532-nm line of a Nd:YVO<sub>4</sub> laser (Verdi, Coherent, Santa Clara, CA, USA). The back-scattered Raman light from the sample was collected by an objective lens (LUCPlanFLN20x, Olympus, Tokyo) and measured with a spectrometer (Shamrock, Andor, Belfast, UK) and an EMCCD detector (Newton, Andor). The laser power was 3 mW at the sample point. Singular-value decomposition was applied to the data set of the spectra to analyze the number of independent spectral components. The spectrum and the concentration profile of each component were reconstructed under constraints in order to minimize ambiguities. The constraints were as follows: authentic POP and OPO spectra and non-negativity for spectra, and non-negativity, unimodality and closure for concentration profiles.

### Results and discussion

The molar ratio of POP and OPO and the Raman spectra of the samples are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The spectral

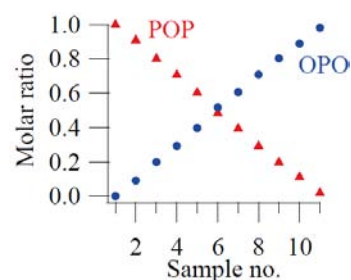


Fig. 1 Molar ratio of POP (▲) and OPO (●) of the samples

data are assembled into a matrix and subjected to singular-value decomposition. It is found that two spectral components are not enough to explain the data set. On the other hand, three components successfully explain the data. Their concentration profiles and spectra are shown in Fig. 3. From these results, it is shown spectrometrically the existence of the third component in the binary system. The formation of the molecular compound is therefore supported. The components 1 and 2 are POP and OPO, respectively, and the component 3 is the POP-OPO molecular compound.

From the concentration profiles (Fig. 3a), it seems likely that the molecular compound (component 3) is formed at a molar ratio of POP:OPO=1:2. This is inconsistent with the previous studies<sup>1,2</sup> which report the compound is the 1:1 complex. It might be because of the difference in the crystallization procedure; the incubation duration is much shorter in the present study than in the previous ones. Shorter incubation time may generate a metastable structure of the molecular compound.

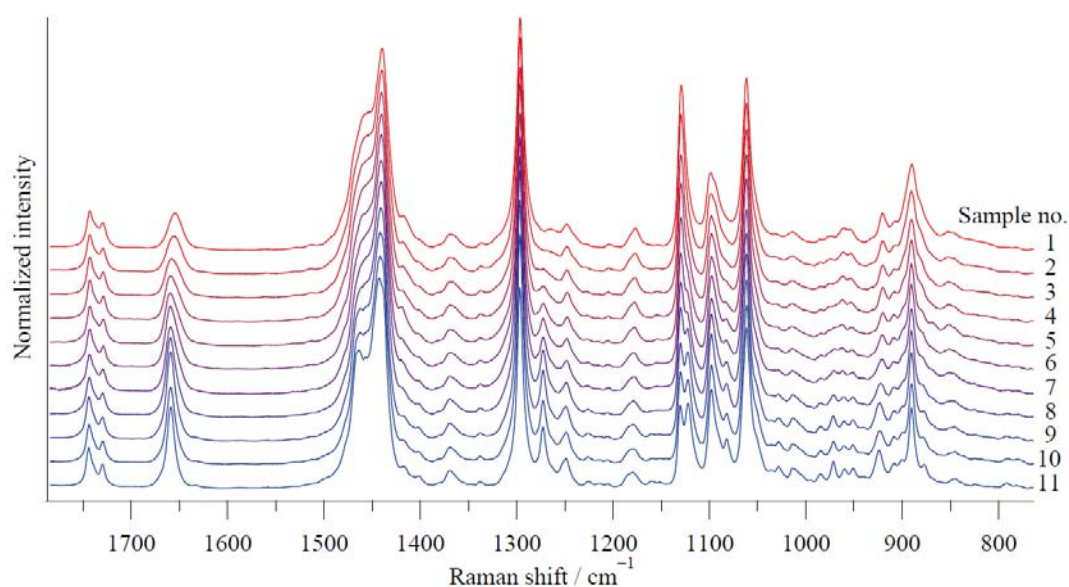


Fig. 2 Raman spectra of the samples. Sample numbers are corresponding to those in Fig. 1.

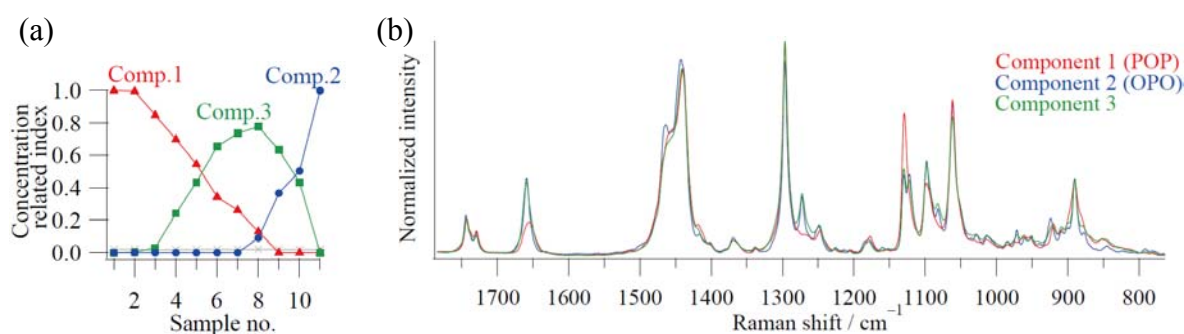


Fig. 3 Results of multivariate-curve resolution. (a), the concentration-related-index profiles of the three components ( $\blacktriangle$ , component 1;  $\bullet$ , component 2;  $\blacksquare$ , component 3) and the residual ( $\times$ ). (b), the calculated Raman spectra of the components.

## References

1. D. P. J. Moran, *Journal of Applied Chemistry* **13**, 2, 91 (1963).
2. A. Minato, S. Ueno, J. Yano, K. Smith, H. Seto, Y. Amemiya, and K. Sato, *Journal of the American Oil Chemists Society* **74**, 10, 1213 (1997).



# 1P080

## 分子動力学法による

### ナイロンオリゴマー分解酵素の分子認識機構の研究

(兵庫県大)○馬場剛史、神谷克政、重田育照、根来誠司

**[序]** ナイロンオリゴマー分解酵素は、触媒中心残基として Ser112, Lys115, および Tyr215 を有する、6-アミノヘキサン酸直鎖状オリゴマーを分解する加水分解酵素である。本酵素は、非天然合成化合物の環境浄化や微生物の環境適応を調べるためのモデル酵素として注目されている。最近の研究として、リジン ε 位 2 量体に対し、本酵素の活性が光学異性体ごとに異なる、つまり光学異性体を識別する (L 体、D 体) ことが示された (Fig. 1)。この光学異性体の認識機構としては、6-アミノヘキサン酸 2 量体 (Ald) 結合型酵素の X 線構造 (PDBID:2ZMA) より、鏡像関係にあるアミノ基と酵素との立体障害に起因すると示唆される (Fig. 2) が、その詳細は未だ不明である。そこで本研究では、Ald、リジン ε 位 2 量体 (L 体、D 体) それぞれに対する酵素—基質複合体の水溶液中における 1 気圧、温度 300K の熱平衡構造を分子動力学法により決定し、酵素—基質間の相互作用を解析することで分子レベルでの基質認識機構の解明をめざした。

**[計算手法]** 本研究は AMBER8 を利用して計算を行った。刻み幅を 2 fs とし、MD 計算を 18ns 行った。温度制御、圧力制御はモデルの大きさから Weak coupling algorithm を採用した。

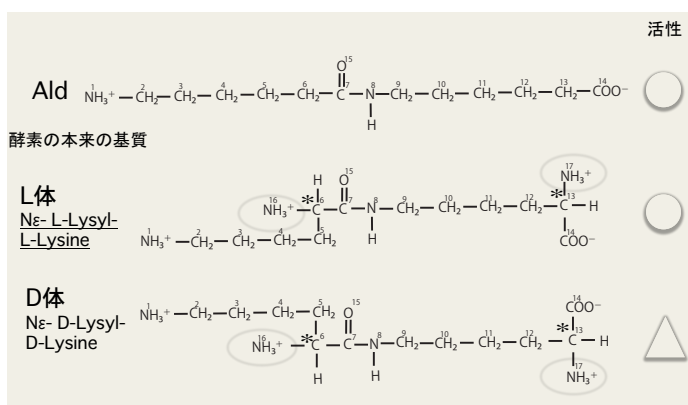


Fig. 1 新規基質リジン ε 位 2 量体

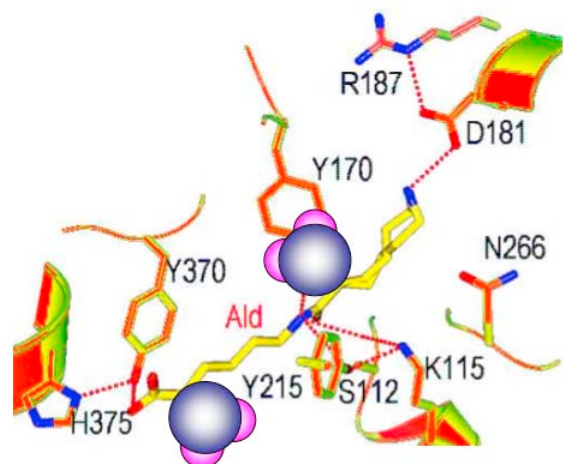


Fig. 2 D 体における触媒中心構造

Force Field は amber 力場を利用した。また、本研究で使用している水素結合は Amber の付属プログラムの ptraj を使用した。なお水素結合の条件としては、水素結合間距離が 3.4Å 以内、結合角が 120° 以上にあるものに対して水素結合を形成しているとみなした。

**[結果と考察]** それぞれ安定な酵素-基質複合体を形成しており、基質結合系の X 線構造より示唆されていた立体障害は解消されることがわかった。しかし、基質と酵素の水素結合ネットワークおよび触媒中心である Ser112 の周囲環境において違いが生じることが分かった。水素結合ネットワークでは、L 体の分解において Glu168 が基質のアミドと水素結合し、本来の基質である Ald とは異なることがわかった (Fig. 3)。また、触媒中心環境では、基質リジン ε 位 2 量体特有のアミノ基の配向の違いにより、L 体では触媒中心側に配向していることが分かった。

これらの結果は、酵素活性の有無が酵素-基質複合体の安定性の違いによるものではなく、別の要因であることを示唆している。本研究から、考えられる新たな分子認識機構の要因としては、(1) 基質特有の水素結合ネットワークの変化、(2) 基質で異なる触媒中心 Ser112 の周囲環境の違い、(3) 基質の取り込み過程の 3 つが予想される。

さらに本研究では、計算で得られた結果および予想に基づき、実際に Glu168 を Gln168 に変異させた実験 (Table 1) を行った。その結果、酵素活性が低下し、Glu168 が重要残基であることが実験からも示唆されている。

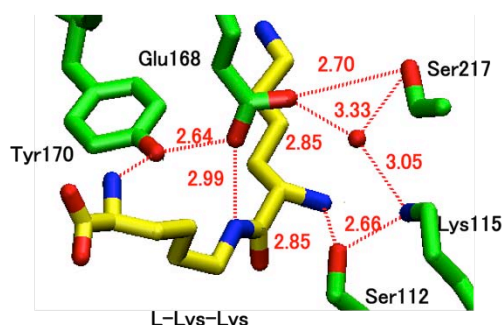


Fig. 3 L 体の MD スナップショット

Table 1 変異体解析データ (詳細はポスター)

	L-Lysyl -p-nitroanilid (U/mg)	Ald (U/mg)
親型	3.27	3.60
変異型	0.69	0.57

**[参考文献]** S. Negoro et al. *J. Mol. Bio.* 370, 142-156 (2007)

## QM/MM 法を用いた Trypsin-BPTI における 触媒反応経路最適化に関する理論的研究

(阪府大院理<sup>1</sup>、名大院・情報科学<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>、RIMED<sup>4</sup>)

○麻田俊雄<sup>1,3,4</sup>、竹中 規雄<sup>2,3</sup>、小谷野 哲之<sup>2,3</sup>、長岡 正隆<sup>2,3</sup>、小関 史朗<sup>1,4</sup>

**【序】** セリンプロテアーゼの一種トリプシン(Trypsin)は、すい液に含まれている消化酵素の一つであり、基質として取り込まれるタンパク質に存在する塩基性アミノ酸(リジンやアルギニン)のカルボキシル基側ペプチド結合を選択触媒的に加水分解する事が実験的に知られている。一方トリプシンインヒビターは Trypsin と結合して、この触媒作用を阻害する。触媒サイクルはアシル化反応と、それにつづく脱アルシ化反応からなり、前者に大きな活性化エネルギーが必要であるとされている<sup>1</sup>。今回、図1に示すトリプシンと牛キモトリプシンインヒビター(BPTI)の複合体について、エネルギー計算に quantum mechanical / molecular mechanical (QM/MM)法を適用し、自由エネルギー面上でのアシル化反応の反応経路を free energy gradient (FEG)法と、nudged elastic band (NEB)法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いて最適化したので報告する。

**【方法】 A.モデル構造** Trypsin-BPTI の初期構造には、PDB コード 2FTL<sup>2</sup>を用いた。結晶水を含む複合体に 15702 分子の水分子を配位させた後、活性中心に含まれる Trypsin 中の Asp102, His 57, Ser195, および BPTI の Lys15, Ala16 の計 5 残基を QM 領域、それ以外の領域を MM 領域とする QM/MM モデル構造を設定した(図1)。

**B. 計算方法** 溶媒和した系の自由エネルギー面上における反応経路を得る目的で、長岡らによって提案された free energy gradient (FEG)法<sup>3</sup>と、nudged elastic band (NEB)法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。FEG 法によると、自由エネルギーグラジエントは、アンサンブル平均を用いて(1)式であらわすことができる。

$$\frac{\partial A}{\partial q_i} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 $A$ は自由エネルギー、 $V$ はポテンシャルエネルギー、 $q_i$ は*i*番目の原子の座標を示している。また FEG-NEB 法は反応経路に沿った複数の中間構造を適宜作成したのち、FEG 法で得られる自由エネルギーグラジエントを用いて、式(2)~(4)により中間構造を結ぶ方向の力の成分  $\mathbf{F}^{\parallel}$  と垂直成分  $\mathbf{F}^{\perp}$  を作成することで、自由エネルギー面上の反応経路の中間構造を最適化する方法である。

$$\mathbf{F}_i^{\perp} = -\frac{\partial A(\mathbf{P}_j)}{\partial q_i} + \left( \frac{\partial A(\mathbf{P}_j)}{\partial q_i} \cdot \boldsymbol{\tau}_j \right) \boldsymbol{\tau}_j \quad (2)$$

$$\mathbf{F}_i^{\parallel} = \left\{ \left( k |\mathbf{P}_{j+1} - \mathbf{P}_j| - k |\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_{j-1}| \right) \cdot \boldsymbol{\tau}_{j-1} \right\} \boldsymbol{\tau}_{j-1} \quad (3)$$

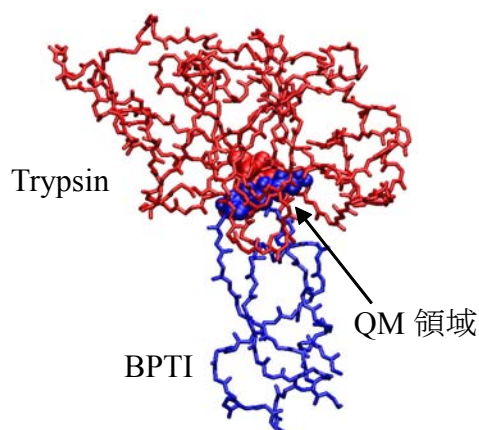


図1 Trypsin-BPTI 複合体の構造  
水分子は描画していない  
(青は BPTI, 赤は Trypsin)

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{\perp} + \mathbf{F}^{\parallel}, \quad \boldsymbol{\tau}_j = (\mathbf{P}_{j+1} - \mathbf{P}_j) / |\mathbf{P}_{j+1} - \mathbf{P}_j| \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{P}_j$ は $j$ 番目の中間構造、 $k$ は任意の力の定数である。 $\mathbf{F}^{\parallel}$ はバネで中間構造どおしを結ぶことと等価であり、反応経路に沿った中間構造が両端の安定構造に収束することを防いでいる。

**【結果と考察】** 図2にFEG-NEB法で得られた活性中心付近の反応経路に沿った原子の軌跡を示した。反応経路最適化の際はQM計算にRHF/6-31G(d)法を適用し、力場領域にAmber99パラメータを用いた。中心付近のグレーの球はSer195からAla16への水素原子移動の中間座標を示している。初めに、水素原子はSer195からHis57に移動して中間構造(INT)を経た後、Ala16へ移動する結果が得られた。INT構造の存在はすでに実験から提案されている。

この反応経路に沿った自由エネルギー変化を計算した結果、図3の赤線に示すとおりINT構造を挟むように2つの遷移状態TS1とTS2が存在した。反応初期に最も高い障壁TS1が存在し、その値は実験値<sup>4</sup>と同じ30.1kcal/molとなった。自由エネルギー変化の成分解析を行った結果、主成分は分極を伴うQM領域のエネルギー変化に起因しており、QM-MM領域間の力場の寄与は各成分で最大10kcal/mol程度存在するものの、全体としては互いに打ち消し合う結果が得られた。

以上の結果、FEG-NEB法は自由エネルギー面上の反応経路最適化にとって、極めて有効な方法であることが明らかとなった。当日は、タンパク質中の各アミノ酸残基の重要性についてAlanine置換による計算結果を用いて発表する。

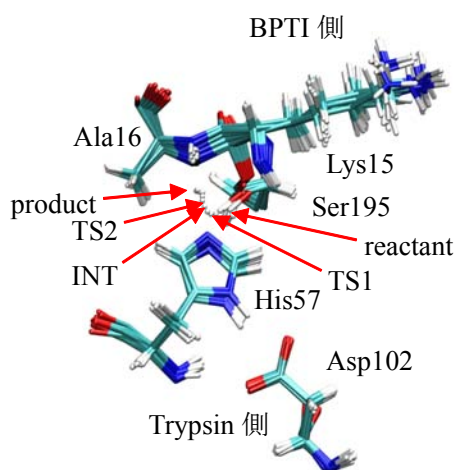


図2 FEG-NEB法で得られた反応経路に沿った原子の軌跡

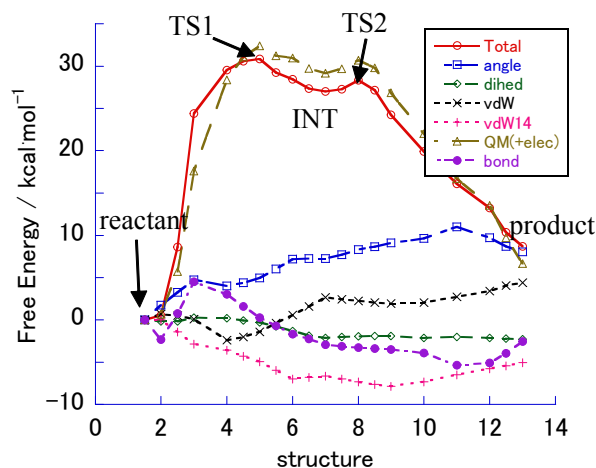


図3 反応経路に沿った自由エネルギー変化と各エネルギー成分。QM領域にはB3LYP/6-31G(d)を用いた。

### 【文献】

1. A.V.Nemukhin, B.L.Grigorenko, A.V.Rogov, I.A.Topol, and S.K.Burt, *Theor.Chem.Acc.*, **111**, 36 (2004).
2. W.M.Hanson, G.J.Domek, M.P.Horvath, and D.P.Goldenberg, *J.Mol.Biol.*, **366**, 230 (2007).
3. M.Nagaoka, N.Okuyama-Yoshida, and T.Yamabe, *J.Phys.Chem.A.*, **102**, 8202 (1998).
4. M.Peräkylä and P.A.Kollman, *J.Am.Chem.Soc.*, **122**, 3436 (2000).

# 1P082

## 複合モデリング計算による ODCase の反応機構解析

(産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門<sup>1</sup>、京都大学理学研究科<sup>2</sup>) ○石田豊和<sup>1</sup>、藤橋雅宏<sup>2</sup>

### イントロ

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素 (Orotidine 5'-mono-phosphate decarboxylase、以下 ODCase) は生物体内でピリミジン環を新規合成する過程で必須の酵素であり、オロチジナーリン酸 (Orotidine 5'-mono-phosphate、以下 OMP) からカルボキシル基を引き抜いてウリジナーリン酸 (Uridine 5'-mono-phosphate、以下 UMP) を生成する反応を触媒する酵素として知られている。反応特異性の観点から特に注目を集める事実は、酵素非存在下の参照系の反応と比較して化学反応を  $\sim 10^{17}$  ものオーダーで加速していると言う実験結果である。速度論的解析から、非酵素反応下の OMP から UMP への半減期は 7800 万年程度と見積もられるのに対して、ODCase の触媒反応サイクルに要する時間はミリ秒のオーダーである事が報告されている。常温常圧下の化学反応において、金属イオンや補欠因子を含まずにこれほどの反応の加速率を示す酵素はこれまで殆ど知られていない。

この反応特異性を説明する為に、「反応の基底状態 (酵素基質複合体、ES 錯体) を不安定化する事により、相対的に遷移状態と ES 錯体間の活性化自由エネルギーを低下させる」とする作業仮説が Wolfenden らにより導入され、これを検証する為に *Saccharomyces cerevisiae* 由来の構造データ、生化学データをもとに一連の実験的考察が行なわれて来た。またこの酵素は、その触媒サイクルを阻害する事が種々の創薬の対象と成りうる事から近年盛んに構造研究がされてもいる。現在では複数の生物種に対して様々な解像度の X 線構造が報告されているが、提案される反応機構および妥当な実験結果の解釈には大きな相違が見られる。

そこで本研究では、*ab initio* QM/MM 計算と分子動力学計算を主とした複合モデリング手法を用いて OMP から UMP への変換過程をモデル化し、酵素活性の主要因を明らかとする為の一連の解析を行なった。特に構造解析の専門家と共同で、最新の高解像度結晶データを用いた分子モデリングを基礎に反応過程のシミュレーションを実行する事で、Wolfenden らにより導入された作業仮説の妥当性を検討した。

### 計算手法

まず初めに、Wolfenden らにより解かれた *Saccharomyces cerevisiae* 由来の構造データ (PDB code, 1DQX) を用いて構造モデリングを行なった。複数の反応機構が提案される中、本研究では最も可能性が高いと考えられる Direct Decarboxylation mechanism に議論を絞り、脱炭酸の反応経路に沿った自由エネルギー変化を評価している。水溶液中での参照反応である、OMP の脱炭酸過程の自由エネルギープロファイルも同様に比較し、酵素反応と非酵素反応のエネルギー差を比較する事で、モデリングの妥当性を確かめた。Wolfenden らの実験データは変異型酵素の系統的な反応速度解析のデータを提供するが、結晶構造の解像度は低いため、本研究で最終目的とする反応機構の詳細な解析 (基底状態の基質への歪み導入) には不向きな点もある。そこで今回は、



近年藤橋らにより決定された *Methanobacterium thermoautotrophicum* 由来の高解像度結晶データを用いて再度同様のモデリングを実行し、同じく脱炭酸過程の自由エネルギー変化を計算した。更に藤橋らの実験から示唆される、重要アミノ酸残基を置換した変異体酵素の反応プロファイルも同様に計算することで、天然型酵素と変異体酵素の比較を通して反応機構の詳細を議論した。

なお計算に必要なプログラムはこれまで独自に開発を行なって来たコードを利用しており、QM/MM 計算と分子動力学計算を組み合わせる事で近似的に自由エネルギー変化を計算する手法をとっている。分子動力学計算におけるポテンシャル関数、および *ab initio* QM/MM 電子状態計算での MM 部分には AMBER(parm. 96) を採用した。

## 計算/解析結果

基底状態における基質への立体歪みの有無を検証するため、複数の初期構造をモデル化し、QM/MM 計算による構造最適化を実行した。基質アナログを OMP で置き換える事で実際の ES 錯体の構造をモデリングし、ES 錯体に対して水中での分子動力学計算を実行することで、自由エネルギー的に安定な構造を複数抽出して QM/MM 計算用の初期構造サンプリングを行なった。*Saccharomyces cerevisiae* 由来の酵素、*Methanobacterium thermoautotrophicum* 由来の酵素ともに、QM/MM 計算で最適化された構造はピリミジン環に結合する 6 位のカルボキシル基がすべてねじれて面外変角した構造を取る事が確認された。これは基質に対して酵素が立体的な歪みを加えて基質の構造を不安定化しうる事を示唆している。次に得られた複数の初期配座に対してそれぞれ脱炭酸反応経路を計算した。脱炭酸の結果生成する反応中間体がタンパク質環境下で安定化される事を示しており、これは脱炭酸とプロトン移動が段階的に進行して UMP が生成される事を示唆している。この脱炭酸過程の自由エネルギープロファイルを計算した所、基本的には両生物種由来の酵素ともに良く似た活性化自由エネルギーの値を示し、また参照系反応とのエネルギー変化の比較から、タンパク質環境の静電場の効果が反応中間体を安定化する要素も無視できない事が確かめられた。

次にこれら天然型酵素の計算結果を踏まえて、*Methanobacterium thermoautotrophicum* 由来酵素のアミノ酸変異導入が酵素活性に及ぼす影響を考察した。活性中心近傍の構造パラメータ、およびタンパク質環境由来の静電相互作用の強さを電子状態計算から評価して、天然型酵素の計算と比較検討を行った。これら計算結果の詳細は当日報告する予定である。

## Structure and Dynamics of Spherical Micelle: A Molecular Dynamics Simulation

○ Rusmerryani Micke<sup>1,2</sup>, Wulandari Gia Septiana<sup>1,2</sup>, Omae Yuriko<sup>1</sup>,  
Saito Hiroaki<sup>1</sup>, Nishikawa Kiyoshi<sup>1</sup>, Nagao Hidemi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Computational Biophysics Laboratory, Department of Natural Science and Technology,  
Kanazawa University, Japan

<sup>2</sup>Computational Science, Department of Mathematics and Natural Science,  
Bandung Institute of Technology, Indonesia

### [Introduction]

Biological phospholipids show self-assembly processes to form certain clusters such as micelles, vesicles, and membranes. Micelles are aggregates of surfactant molecules suspended in aqueous solutions. Micelles are formed by the competition of two forces—the hydrophobic interaction between the tails provides the driving force for aggregation and the electrostatic or steric repulsion between the head groups limits the size that a micelle can attain.

For fewer lipids such as micellar clusters, they show some interesting phenomena. The micellar clusters show fluctuation shapes. The structure (shape and size) of a micelle depends both on the architecture of the constituent surfactant molecule and the solution conditions such as temperature, presence of impurities, etc [1]. In micellar size, they also can form some definite structures such as spherical, cylindrical, rod-like, disk-like, worm-like, and so on. A spherical micelle structure is formed by region double chain hydrophobic molecules and is known to exist in relatively stable in vivo.

In Acep Purqon's doctoral thesis [2], he introduced four parameters to reveal the shape fluctuations, which are Aperture, Symmetry, Isotropy, and Compactness (ASIC). ASIC analysis confirm the dynamic assumption and physical meaning: aperture concerns tail dynamics properties, symmetry concerns shape fluctuation, isotropy concerns the parallelism of each lipid to one another, and compactness concerns cluster stability. This work simulated small aggregates of lipids and examined the correlation between those parameters. From that works, we know that the correlation between Isotropy- $I$  and Compactness- $C$  consequently leads to the structures of micelle, vesicle, and membrane. This technique can also be modified and expanded for other cases in biological dynamics. It might be any valuable information by combining with the other parameters. The methods also can be used for larger aggregates as well.

By this previous research, it should be interesting to investigate the structure and dynamics of larger aggregates such as spherical micelle. In this study, we carry out molecular dynamics simulations for spherical 1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-phosphatidylcholine (POPC) micelles in water. POPC lipids are interesting lipids can be found in animals and humans. POPC is one of synthetic phospholipids derivatives. It has two chains of hydrocarbon and a chain

of phosphatidylcholine.

### **[Method]**

We simulate for spherical POPC micelles using CHARMM (Chemistry at HARvard Molecular Mechanics) force field. The CHARMM force field has a more detailed description of intramolecular interactions, including Urey-Bradley term for covalent angles, and a richer variety parameters for dihedral angles [3]. And the simulation will be performed by NAMD2 package.

The goal from this study is to analyze the structure and dynamics of small spherical micelle consisting of phospholipid molecules. We also examined the characteristics of the interaction between small molecules in a spherical micelles. These study of structural characteristics and dynamics are important to understand their function in biological system, such as drug delivery materials.

### **[Results]**

The results of these simulation are reported in our poster session.

(Keyword : CHARMM, POPC, molecular dynamics, spherical micelle)

### **References:**

- [1] P. S. Goyal and V. K. Aswal. *Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies*. Current Science, 2001.
- [2] Purqon, Acep. *Shape Fluctuation modes and Synchronization Patterns in Self-Assembly Aggregate Bionanoclusters*. Doctoral Thesis in Kanazawa University, 2008.
- [3] Hogberg et al., *Modification of the CHARMM Force Field for DMPC Lipid Bilayer*. Wiley InterScience, 2008.

## Temperature Dependences on Dynamic Structure of Spherical Micelles: A Molecular Dynamics Simulations

○ WULANDARI GIA SEPTIANA,<sup>1,2</sup> RUSMERRYANI MICKE,<sup>1,2</sup> OMAE YURIKO,<sup>1</sup>  
SAITO HIROAKI,<sup>1</sup> NISHIKAWA KIYOSHI,<sup>1</sup> NAGAO HIDEKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Computational Science, Graduate School of Natural Science and Technology,  
Kanazawa University, Japan*

<sup>2</sup>*Computational Science, Graduate School of Mathematics and Natural Science,  
Bandung Institute of Technology, Indonesia*

### [Introduction]

In order to reduce the side-effects of drugs, the drug delivery systems (DDS) such as spherical micelle and liposome has been studied intensively. For the reliable transportation of the DDS, the stability of the spherical micelle/liposome structure is known to be an important property.

Biological lipid's structures and dynamics are important. For instance, the micellar clusters is known to show some interesting phenomena. The shape and size of micelle is a function of the molecular geometry of its surfactant molecules and solution conditions such as surfactant concentration and temperature<sup>5</sup>). For ideal micellar size, they show definite structures. Phospholipids have important functions in biological systems. At different conditions, they show differences both structurally and dynamically.

For micellar systems, many groups have studied the temperature effects on dynamics around micelle<sup>2,3</sup>). Acep Purqon's doctoral thesis<sup>1</sup>) give the biggest inspiration to this study. He studied seven issues on bionanocluster fluctuations. One of the issues is identifying solvent effects. He analyzed the effect of salty water and temperature on phospholipids. He newly defined four parameters, Aperture, Symmetry, Isotropy, and Compactness (ASIC), which imply the structural character of the micelle system, and found that S and A parameters increase as the temperature rises, showing irregular structure and rapid tail fluctuation. The adding salt and temperature consequently contribute to shape fluctuations as well. In contrast, the micelle system show wider fluctuation in pure water..

However, the temperature effects on the self-aggregation of micelle system and structural stability of the lipid in the micelle are still not clear. In this study,

we analyze the structure and dynamics of small spherical micelle consisting of phospholipids molecules by molecular dynamics (MD) simulations. We also study stability of spherical micelles by carried on MD simulations at several temperatures and pay attention on the dynamics of the spherical micelles.

### **[Method]**

POPC lipid molecule was used in this study. POPC lipids are interesting lipids that can be found in animals and humans. There are several methods for lipid simulations such as Molecular Dynamics (MD), Monte Carlo, Brownian dynamics, and coarse grain. For requiring detailed information of tail dynamics of POPC (1-palmitoyl-2-oleoyl-phosphatidy-choline), we perform MD simulation using CHARMM force field and it were performed with NAMD2 program package . CHARMM force field has a more detailed description of intra molecular interactions, and richer variety of parameters for dihedral angles, many of which being developed on the basis of the quantum chemical calculations. From this point of view, CHARMM force field can have advantages in accurate description of lipid bilayers<sup>4</sup>).

### **[Results]**

The results of analysis of the MD simulations are reported in poster session.

(Keyword: Molecular dynamics, CHARMM, POPC, spherical micelle, temperature)

### **References**

- 1) A. Purqon, Shape Fluctuation Modes and Synchronization Patterns in Self-Assembly Aggregate Bionanocluster, 2008.
- 2) S. Pal, S. Balasubramanian and B. Bagchi, J. Chem. Phys. **117** (2002), 2852.
- 3) O. Domenech, S. M. Montero, M. T. Montero and J. H. Borell, Colloids and Surface **47** (2006), 102.
- 4) C. J. Hogberg, A. M. Nikitin, A. P. Lyubartsev, J. Comput. Chem **29** (2008), 2359-2369.
- 5) [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)



## 1P085

### GPGPU による量子化学計算の高速化

○古川祐貴、古賀良太（株式会社クロスアビリティ）、安田耕二（名大・エコトピア科学研究所）

#### 【要旨】

汎用 CPU より 1 桁価格性能比に優れる Graphics Processing Unit (GPU) を使って、量子化学計算を高速化した。参考文献 [1,2] をもとに、各種量子化学計算ソフトに結合可能な GPU 計算エンジンである XA-CUDA-QM を開発した。この汎用モジュールを Gaussian[3], GAMESS[4] に組み込み、通常の ab-initio 計算やフラグメント分子軌道法計算を高速化した。XA-CUDA-QM は以下のような機能を備えている。

#### 【機能】

- ・ 密度汎関数(DFT)法、ハートリー・フォック法によるエネルギー及び構造最適化計算
- ・ OpenMP によるマルチコア、マルチ GPU に同時に対応
- ・ 各種汎関数、基底関数対応、GPU 未対応機能は CPU で実行
- ・ 既存の GAMESS、Gaussian のインプットファイルをそのまま使用可能
- ・ 計算負荷のほとんどを占める部分、つまり二電子積分(J 行列、K 行列)、DFT 法における格子点上の電子密度の計算と密度汎関数の基底空間への変換、および DFT 法によるエネルギー勾配計算における二電子積分の部分を GPU で加速

#### 【結果】

Valinomycin の DFT 法によるエネルギー勾配計算の実行時間とエネルギーの値を表 1 に示す。インプットファイルは Gaussian の Test397 を使用した。Gaussian03 に対して現状では 2~3 倍程度の高速化、GPGPU で実装された TeraChem[5] に対しても優位な速度での計算を達成した。エネルギー誤差は事実上問題にならない程度である。

表 1 : Valinomycin(C<sub>54</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)での計算時間の比較 (3-21G 基底、blyp 汎関数)

		時間[秒]	エネルギー[a.u.]
CPU のみ	Gaussian 03 rev. B.01	289.93	-3772.609959
CPU のみ	GAMESS 2009 Jan	3819.50	-3772.609882
Ufimtsev ら	TeraChem beta3 (1GPU)	192.76	-3772.608483
我々	Gaussian + XA-CUDA-QM (1GPU)	124.96	-3772.609078
我々	Gaussian + XA-CUDA-QM (2GPU)	113.80	-3772.609077

CPU: Intel Xeon E5540 2.53 GHz 8 core、GPU: Tesla C1060 x 2、

Intel Fortran Compiler 11.1/CUDA 2.3/Intel Math Kernel Library 10.2 を使用

フラグメント分子軌道法(FMO)[6]ではアミノ酸 1~2 残基を多数並列に計算する。これら基底サイズが小さい対象では通信量に比べ計算量がそれ程多くないため高速化が難しい。小分子では Ufimtsev ら研究[6]に基づく TeraChem[5]では CPU より遅くなる事が分かっている。最も困難なハートリー・フォック交換項 (K 行列) を求める新しいアルゴリズムを開発し、現時点で CPU 1 core に対し 20 倍程度の高速化を実現したので表 2 に示す。Ufimtsev らの先行研究[6]では 2 電子積分対称性の一部しか使えなかったが、我々の新アルゴリズムでは対称性を完全に使っている。また、実装時の Fermi アー

キテクチャに新規搭載された L1/L2 キャッシュを活用している。アルゴリズムの詳細は当日発表する。

表 2 : K 行列の計算時間 (1CPU vs 1GPU)

Software Processor	GAMESS Core 2	GAMESS Xeon	GAMESS + XA-CUDA-QM GTX470(Fermi)
Glycine	0.161	0.171	0.013
Glutamine	1.425	1.44	0.098
Tryptphan	4.415	4.393	0.275

さらに、6つに分割した FK5 リガンド分子を GAMESS の FMO2 で計算した結果を以下に示す。RHF 法と 6-31G 基底を用いた。表 3 で、CPU とは Core i7 860 2.80GHz×4 core を使い、GPU ではそれに GTX470×1 を加えた。GAMESS2009 は gfortran + Atlas でコンパイルした。

表 3 : FMO2 の FK5 リガンド分子の各フラグメントの monomer 特性

	E (CPU)	E (GPU)	DX	DY	DZ
1(FK5001 L1)	-402.317404135	-402.317404147	-0.20994	4.36026	1.16317
2(FK5002 L1)	-459.054761634	-459.054761645	6.7929	0.2928	-3.10568
3(FK5003 L1)	-466.843941102	-466.843941089	1.02059	-1.28229	-2.07834
4(FK5004 L1)	-293.669434284	-293.669434291	-1.14973	-1.54089	1.95314
5(FK5005 L1)	-407.321099998	-407.321099990	-2.14597	1.88929	-3.06977
6(FK5006 L1)	-537.570750054	-537.570750051	-2.58186	2.29468	-1.05552

表 3 から分かるように、フラグメントのエネルギーは事実上完全に一致した。また双極子モーメント (DX, DY, DZ) は完全に一致した。FMO エネルギーは、-2657.853462811 (CPU) と、-2657.853429457 (GPU) であり、誤差は  $3.3 \times 10^{-5}$  a.u. であり、事実上無視できる。また現時点での計算時間は dimer の scf 計算も含め、CPU 986.7 秒に対し、GPU 378.3 秒だった。

#### 【今後の展望】

K 行列の大規模サイズ対応および Tesla C1060 対応、CPU コードの SSE 化、MP2 および d 軌道対応 ERI の GPU 高速化、2CPU-2GPU の分割、および GAMESS DFT の I/F の開発を予定している。

#### 【参考文献】

- [1] Yasuda, K. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 334-342.
- [2] Yasuda, K. *J. Comput. Chem.* **2008**, *4*, 1230-1236.
- [3] Gaussian03 Revision B.01, M.J.Frisch, et al, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- [4] M.W.Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347-1363(1993)
- [5] TeraChem beta3, PetaChem, LLC, Los Altos Hills, CA, 2009
- [6] Ufimtsev et al., *J.Chem.Theory.Comput*, 2009, *5*, 2619-2628
- [7] D. G. Fedorov, K. Kitaura, in "Modern methods for theoretical physical chemistry of biopolymers", E. B. Starikov, J. P. Lewis, S. Tanaka, Eds., pp 3-38, Elsevier, Amsterdam, 2006.

## 分光学的手法による溶液状態でのサリドマイド分子挙動の解析

(早大・先進理工\*, 産総研\*\*, 名工大院・工\*\*\*)

○荻野禎之\*, 田中真人\*\*, 鈴木俊哉\*, 柴田哲男\*\*\*, 朝日透\*

【序】 サリドマイドは 1950 年代に睡眠薬として発売されたが、1960 年代に入ると次々にその催奇形性が報告された。サリドマイドは不斉炭素有し、対掌構造を持つ(R)体および(S)体のサリドマイドが存在するが、Blaschke(1979)らの報告によれば催奇形性を示すのは(S)体のサリドマイドであり、(R)体のサリドマイドは一切催奇形性を示さないという[1]。しかし、サリドマイドはその構造的特徴によりプロトン性溶媒中でキラル反転を起こし、さらに水の存在下においては容易に加水分解を受ける。したがって体内に投与されたサリドマイドは加水分解を受けて別の物質へと変化し、さらにキラル反転も起こすため、Blaschke らの当初の報告の一部は疑問視されている。サリドマイドの催奇形性に結びつく効果の一つとして、DNA への酸化ストレスが知られている[2]。これは理論的考察により、サリドマイドのフタルイミド環の部分が DNA の GC-rich なプロモーター領域との相互作用が原因であると考えられている[3]が、この説に基づくとフタルイミド環が加水分解により開環されていない産物が催奇形性を示すことになる。さらに、(R)体と(S)体の立体配置の差異によりこの効果の有無が決まるとされている。また最近我々は、サリドマイド単結晶の構造解析と DFT に基づく水素結合エネルギー計算により、サリドマイドの結晶状態における二量体形成の安定性を評価し、サリドマイドのラセミ体とエナンチオマー間の物理化学的性質の違いが、ホモキラルあるいはヘテロキラルなサリドマイド二量体が形成される際のエネルギー的な安定性の違いに起因することを明らかにしている[4]。

ヒト体内でのサリドマイドは加水分解とキラル反転により複雑な挙動を示すと考えられ(図 1)、さらに酵素の存在下ではいくつかの部位へのヒドロキシル化も起こる。これらの代謝システムを解明することは、近年再び注目され始めているサリドマイドのハンセン病や多発性骨髄腫の治療薬としての効果を評価し、安全にサリドマイドを処方するために不可欠である。本研究は、溶液状態でのサリドマイド分子の挙動を解析するため、加水分解とキラル反転の関係性について、紫外吸収スペクトルと円二色性スペクトルの時間変化を様々な温度と pH の条件下で詳細に測定し、さらに、加水分解とキラル反転の温度・pH 依存性、および加水分解により生成される代謝産物のキラリティーの保存に関して議論した。

【実験】 サリドマイドのラセミ体(RS)とエナンチオマー(R,S)、およびサリドマイドを構成するフタルイミドとグルタルイミドの CH<sub>3</sub>CN 溶液(10 mM)を MilliQ 水 100 mL に 20 μL 入れて最終濃度を 20 μM

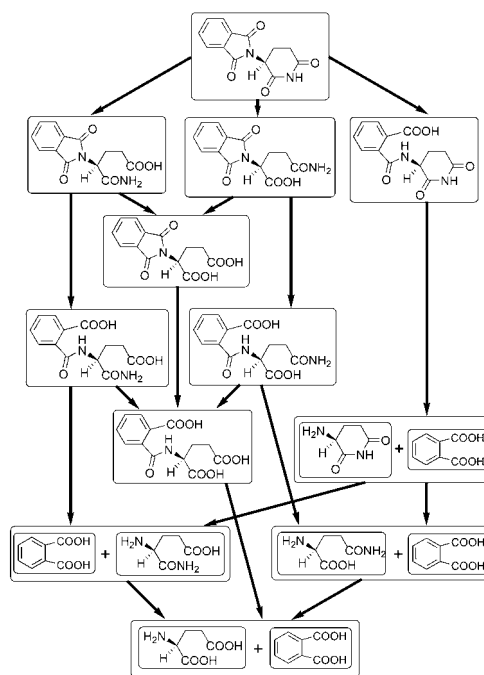


図 1 (S)体サリドマイドの加水分解とキラル反転の経路 ([5]より作成)

とした。これを石英製セルに入れ円二色性分散計(JASCO, J-820)を用いて 200nm-350nm の紫外吸収スペクトルと円二色性スペクトルを得た。pH は Tris-HCl 緩衝液を使用して 5.5, 7.4, 8.5, 9.7 にそれぞれ調整した。温度はペルチェ式セルホルダを使用して 7, 17, 27, 37 および 47°C に制御した。

【結果と考察】 図 2 に(R)体サリドマイドの紫外吸収スペクトルの経時変化(pH 9.7, 47°C)を示す。サリドマイドの加水分解については塩基触媒性であることが以前の研究から示唆されていたが[6], 今回の実験でも塩基性条件においてサリドマイドに特徴的なくつかのピークの速やかな減少が短時間の間に見られた。(S)体, (RS)体でもほとんど同様の結果が得られた。また, サリドマイドを構成するフタルイミドとグルタルイミドに関しても紫外吸収スペクトルの経時変化を観察したところ, フタルイミドはサリドマイドと同様な大きな吸収の変化を示し, グルタルイミドはほとんど吸収の変化を示さなかった。これらより, サリドマイドの加水分解はフタルイミド環の加水分解が優先し, グルタルイミド環の開環は, フタルイミド環の結合が何らかの影響を与えていることが示唆された。

図 3 に(S)体サリドマイドの円二色性スペクトルの経時変化(pH 9.7, 47°C)を示す。円二色性スペクトルは溶液中の物質のキラリティーを直接反映するが, 加水分解が進んでも円二色性は消失せずに, ある別の形のスペクトルが保持されている。このことより, サリドマイドの加水分解産物においては, 元来のサリドマイドのキラリティーが部分的に保持され, それぞれのエナンチオマーの効果が加水分解産物において残っているということが実験的に明らかとなった。

#### 【文献】

- [1] G. Blaschke *et al.*, *Arzneim. Forsch.* **29**, 1640-1642 (1979)
- [2] T. Parman *et al.*, *Nature Medicine* **5**, 582-585 (1999)
- [3] Trent D. Stephens *et al.*, *Biochemical Pharmacology* **59**, 1489-1499 (2000)
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Phase Transitions* **83**, 223-234 (2010)
- [5] H. Schumacher *et al.*, *Brlt. J. Pharmacol.* **25**, 324-337 (1965)
- [6] M. Reist *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.* **11**, 1521-1528 (1998)

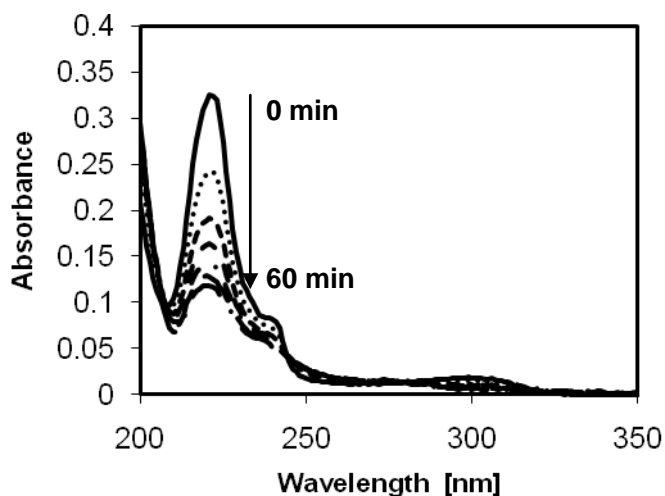


図 2 (R)体サリドマイドの紫外吸収スペクトルの時間変化(pH 9.7, 47°C)

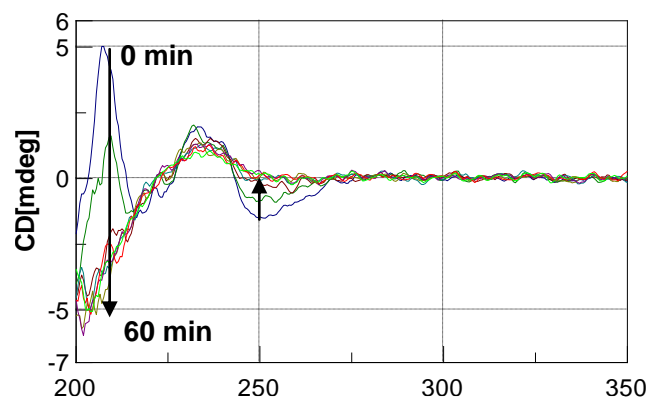


図 3 (S)体サリドマイドの円二色性スペクトルの時間変化(pH 9.7, 47°C)

## サリドマイドの結晶状態での安定性

(早大・先進理工\*, 産総研\*\*, (株)リガク\*\*\*, 名工大院・工\*\*\*\*) ○石川和彦\*, 鈴木俊哉\*, 田中真人\*\*, 城始勇\*\*\*, 柴田哲男\*\*\*\*, 朝日透\*

## 【序】

サリドマイドは、催奇形性という副作用により、重大な薬害を起こしたキラル化合物として有名である。近年、サリドマイドは多発性骨髄腫などの難病への有効性が確認されたことで再び関心を集めている。日本においても2008年に多発性骨髄腫の治療薬に再承認され、その注目度は高い。サリドマイドの薬理活性に関しては多くの研究がされているが、サリドマイドの物理化学的な研究は

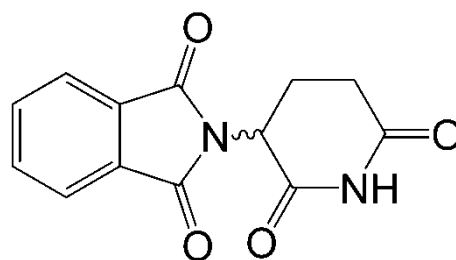


図1 Thalidomide の構造

十分されておらず、エナンチオマーの結晶構造さえ報告されていなかった。過去の報告により、サリドマイドのラセミ体はエナンチオマーより溶解度が低く、沸点が高いことが知られている。このような物性の起源を理解ために、結晶構造に関する知見は不可欠である。しかし、1971年にラセミ体の結晶構造が報告されてから約40年もの間、エナンチオマーの結晶構造は報告されてこなかった。そこでそれらの物性の差の原因を明らかにするために、本研究ではサリドマイドのエナンチオマーの結晶構造、絶対配置を決定し、ラセミ体の結晶構造との比較を行った。

## 【実験】

サリドマイドは容易にキラル反転を起こすことが知られているため、本研究では、サリドマイドのキラル反転の影響を十分に考慮した様々な結晶化条件により、ラセミ体およびエナンチオマーの単結晶を作製した。このようにして得た単結晶の構造をX線構造解析により決定し、その結晶構造に基づいて理論計算によるエネルギー計算評価を行った。

## 【結果と考察】

本研究では、いくつかの結晶構造解析により得られた(S)-サリドマイドの単結晶について、その結晶構造および絶対配置の決定に成功した(表1)。その結果、(S)-サリドマイドの単結晶では立体配座の異なる二つのS体分子が対となってホモキラル二量体を形成しており(図2)、一方で、ラセミ体結晶中では立体配座が鏡像関係にある一対のR体分子とS体分子がヘテロキラル二量体分子を形成していること(図3)が明らかになった。図2,3は(S)-thalidomide、(RS)-thalidomideの単結晶中での水素結合状態を上面と側面から見た図であり、側面から見た図中の平面はダイマーを形成する分子の水素結合に関わる部位の原子(N,C,O)が作る平面である。図2((S)-thalidomide)ではダイマーを形成する二分子がそれぞれ作る平面の角度がずれているのに対して、図3の二平面のなす角は $0^\circ$ であり、このことからラセミ体単結晶内の水素結合の方が安定であるといえる。

更に、これら二量体を形成する水素結合のエネルギーを理論計算により評価したところ、ヘテロキラル二量体の方がホモキラル二量体よりもエネルギーが低く安定であるという結果が得られ

た。この結果は、サリドマイドのラセミ体とエナンチオマー間の物性の差と矛盾がないため、この物性の差は、それらの結晶中における二量体構造の違いに起因することが示唆された。

表 1 (RS)-thalidomide, (S)-thalidomide の結晶構造

crystal system	(RS)-thalidomide Previous report Monoclinic <sup>1)</sup>	(RS)-thalidomide Present study Monoclinic <sup>2)</sup>	(S)-thalidomide Present study Monoclinic <sup>3)</sup>
$a(\text{\AA})$	8.233(1)	8.3156(3)	8.40187(15)
$b(\text{\AA})$	10.070(2)	9.9732(4)	10.02372(18)
$c(\text{\AA})$	14.865(2)	14.5740(5)	14.4814(7)
$\beta(^{\circ})$	102.53(2)	102.762(2)	103.4938(8)
$V(\text{\AA}^3)$	1203	1178.81(7)	1185.93(7)
$Z$	4	4	4
$D(\text{g cm}^{-3})$	1.426	1.455	1.446
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/n(\#14)$	$P2_1(\#4)$
$R_1$	0.053	0.0467	0.0328

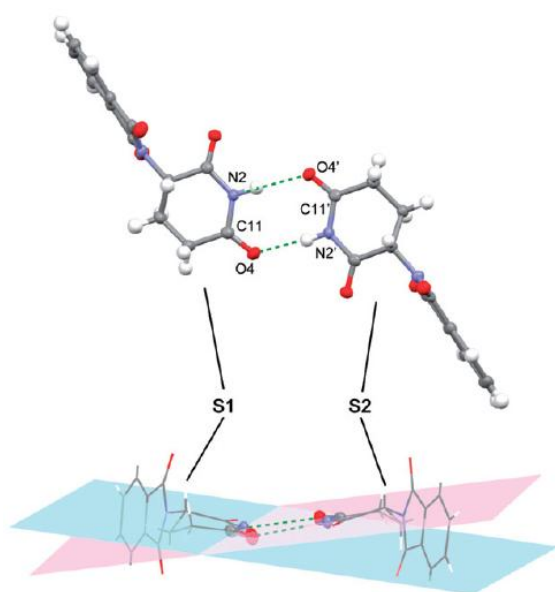


図 2 (S)-thalidomide の水素結合の様子<sup>2)</sup>

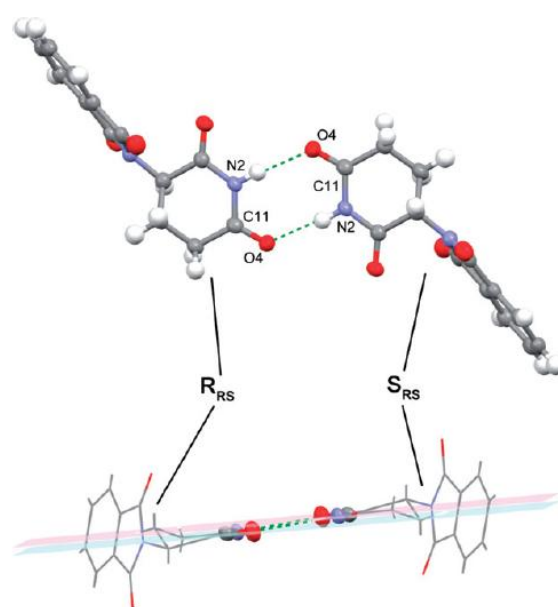


図 3 (RS)-thalidomide の水素結合の様子<sup>2)</sup>

#### 【文献】

- 1) F.H. Allen and J. Trotter, *J. Chem.Soc.*, **B6**, 1073-1079(1971).
- 2) T. Suzuki, M. Tanaka, M. Shiro, N. Shibata, T. Osaka, and T. Asahi, *Phase Transitions*, **83**, 3, 223-234(2010)
- 3) T. Suzuki, N. Shibata, M. Tanaka, T. Osaka, and T. Asahi, *Abstract of the symposium on chiral science and technology: Mesochemistry and chemical wisdom*, 5(2009)

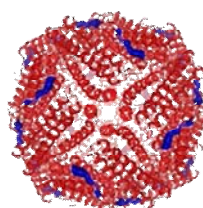


## 振動円二色性分光法による蛋白質の 二次構造にキラル転写された水和水の分光的検出

(東理大院総化) ○新井翔、今野光三、森作俊紀、由井宏治

【序】蛋白質は様々な高次構造を有し、その構造に基づき高度な機能を発現する。とりわけ、蛋白質を構成する $\alpha$  helix や $\beta$  sheet などの二次構造は、構造形成・機能発現のための基本骨格であり、水環境中にさらされることで初めてその構造・機能が誘起される。そのため、構造や機能の発現機構の解明には、蛋白質の二次構造を水環境中で捉えることが必要不可欠である。これまで、蛋白質の二次構造を水環境中で捉えるために、円偏光と赤外吸収分光法を組み合わせた振動円二色性分光法 (VCD) が広く用いられている[1]。VCD では、左右それぞれの円偏光を高速で切り替え試料に照射し、その吸光度差を検出することによって、 $\alpha$  helix や $\beta$  sheet のようなキラリティを有する構造由来の信号を選択的に抽出する。現在、水環境中にある蛋白質の様々な二次構造に起因した VCD スペクトルが測定されているが[1]、蛋白質の二次構造に水分子が水和したことで、二次構造がどのような構造的摂動を受けるかは未解明である。そこで本研究では蛋白質の水和レベルを変化させることで、蛋白質の二次構造が受ける構造変化および構造安定性について VCD を用いて明らかにすることを目的とした。

【実験】 $\alpha$  helix を支配的に持つモデル蛋白質として、24 量体の安定な球殻構造を形成し、生体に普遍的に存在する鉄貯蔵蛋白質アポフェリチン ( $\alpha$  helix 含有率：74 %) を、 $\beta$  sheet を支配的に持つモデル蛋白質として、膵臓から分泌される膵液に含まれる蛋白質分解酵素キモトリプシン ( $\beta$  sheet 含有率：36 %) を用いた (図 1)。5 mg / mL アポフェリチンまたはキモトリプシン / Tris-HCl 水溶液 (pH = 7.4) を準備し、CaF<sub>2</sub> 窓材上に滴下した。アポフェリチンに関しては、N<sub>2</sub> ガスによって乾燥後、室温で放置させ、水和フィルムを作製した。フィルム周辺の湿度を 20 – 50 % で変化させることでフィルムの水和レベルを制御し、VCD 測定を行った。一方キモトリプシンに関しては、N<sub>2</sub> ガスによって乾燥後、CaF<sub>2</sub> 窓材で挟み込むことで 65、30 % の水和レベルのフィルムを作製し、VCD 測定を行った。



PDB ID: 1aew



PDB ID: 1yph

図 1. アポフェリチン (左) とキモトリプシン (右) の立体構造

測定装置は Nicolet 8700 (Thermo Fisher Scientific) を用いた。VCD 測定において、左右それぞれの円偏光は光弾性変調器 (PEM) を用いて 50 kHz で変調し、信号は MCT 検出器を用いて検出した。測定において、蛋白質の骨格構造 (-CO-NH-) を鋭敏に反映するアミド I (C=O 伸縮振動、波数領域 1,700 – 1,640 cm<sup>-1</sup>)、アミド II (-NH-変角振動、波数領域 1,610 – 1,515 cm<sup>-1</sup>) 領域に着目した。得られた VCD スペクトルの強度は、試料の左円偏光吸収 (A<sub>L</sub>) と右円偏光吸収 (A<sub>R</sub>) の吸光度差 ( $\Delta A = A_L - A_R$ ) を表している。

【結果と考察】アポフェリチンフィルムの VCD スペクトルにおいて、アミド I 領域における  $1,645\text{ cm}^{-1}$  の正のピーク強度が水和レベルの増加に伴い増加した (図 2)。さらに、そのピーク波数は水分子の  $\text{-OH}$  変角振動の波数と一致した。これらから、 $1,645\text{ cm}^{-1}$  のピークは左円偏光活性を有する水和水に帰属された。ここで観測された水和水のキラリティは、本来アキラリな水分子がアポフェリチンを構成する  $\alpha$  helix に水素結合したことで、 $\alpha$  helix からキラリティが転写 (キラリ転写) され誘起されたものと思われる。近年、キラリな小分子と水素結合した水分子にキラリティが転写されたケースが報告されたが[2]、蛋白質のような巨大分子については報告例はなく、今回、蛋白質のキラリ転写された水和水の同定に初めて成功したものと考えられる。アミド II 領域においても水和レベルの増加に伴い  $1,539\text{ cm}^{-1}$  の正のピークの強度が増加した (図 2)。この波数はペプチド骨格由来の  $\text{-NH-}$  基の変角振動と一致しており、そのピーク強度の増加は  $\text{-NH-}$  基の N 原子の非共有電子対を介した水分子との水素結合によるものと推定され、水和サイトについての情報を有していると考えられる。

一方、キモトリプシンフィルムの VCD スペクトルにおいても、水和レベルの増加に伴い  $1,650\text{ cm}^{-1}$  にキラリ転写された水和水が観測された (図 3)。またアミド II 領域においても、アポフェリチンと同様、ピークの一部の偏光活性が右回りから左回りに反転した。ただし、これらの変化は  $\alpha$  helix が主体であるアポフェリチンに比べて微弱であることから、 $\beta$  sheet 由来のキラリ転写した水和水というよりは、11% 程度含まれる  $\alpha$  helix 由来であると考えている。

また、水和レベルの上昇によるアミド II 領域全体の低波数側へのピークシフトは、水分子が  $\text{-NH-}$  基に水和したことで、 $\text{-NH-}$  基のバネ定数が小さくなり、蛋白質の二次構造の安定化に寄与するペプチド鎖間の  $\text{-NH-}$  基と  $\text{-C=O}$  基間との水素結合が弱くなったことに起因していると考えている。

[1] Ganesh, S. and Prasad, L. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10292 (2004).

[2] Yang, G. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 130, 164506 (2009).

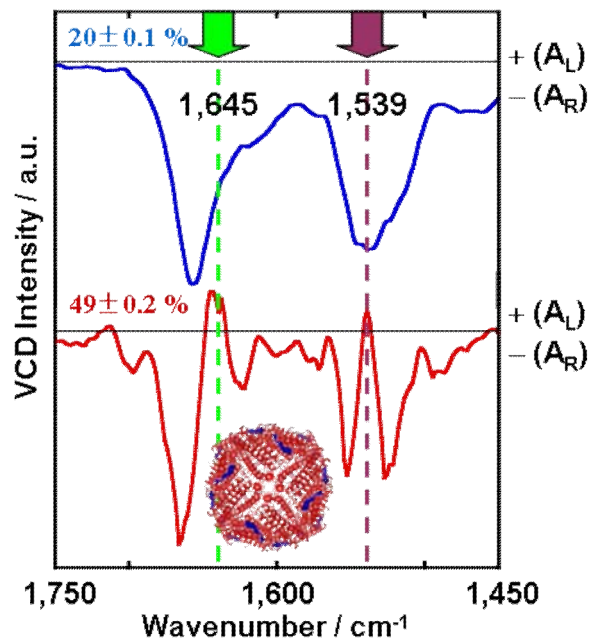


図 2. 湿度 20% (上) と 50% (下) におけるアポフェリチンフィルムの VCD スペクトル。

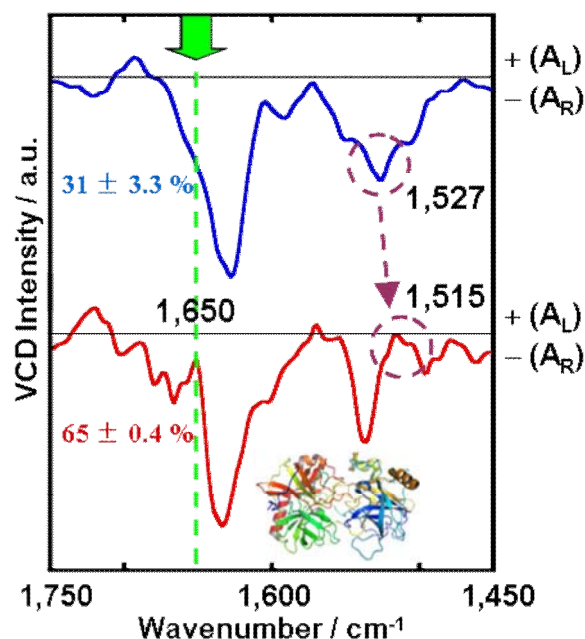


図 3. 湿度 30% (上) と 65% (下) におけるキモトリプシンフィルムの VCD スペクトル。

1P089

## 白色レーザーを用いたマルチプレックス CARS 用 ファイバプローブの開発

(東大院・理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, NCTU 分子科学研究所<sup>3</sup>)  
○加納英明<sup>1,2</sup>, 濱口宏夫<sup>1,3</sup>

**【序】**我々はこれまで、ラマンスペクトルを高効率に取得し、高速にイメージングを行う Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) 顕微分光装置を開発し、生細胞を含め様々な生体試料の非標識・マルチカラーイメージングの研究成果を報告してきた<sup>1,2</sup>。しかしながら、生体における動的な生命現象を直接“その場”観察するためには、顕微分光イメージングでは適用範囲に限界がある。そこで本研究では、生体組織の“その場”測定を目指して、CARS スペクトルを *in vivo, in situ* で取得することのできる、新しいファイバベースの CARS 分光光学系を開発したので報告する。

**【実験】**実験装置を図1に示す。光源にはモード同期イッテルビウム・ファイバレーザー (Fianium 社; SC450-4 : 特注品) を用いた。発振器からの出力を二分岐し、一方をファイバアンプにて増幅後、直接出力、もう一方はファイバアンプにて増幅後、フォトニック結晶ファイバ (photonic crystal fiber; PCF) に導入して白色レーザー光を発生させた。二つの出力を、各々 CARS のポンプ光、ストークス光として用いた。ポンプ光、ストークス光を、時間的遅延を合わせた後、同軸に重ねてシングルモードファイバに入力した。ファイバプローブ (Inphotonics, 特注品) にはダイクロイックミラーが内蔵されており、レーザー入射用と CARS 受光用の二つの経路が一つの管体コンパクトにおさまられている (図1 写真参照)。ポンプ光、ストークス光を、

プローブ先端に搭載したレンズ (焦点距離 10 mm) により試料に集光し、試料から発生した CARS 光の後方散乱成分を同じレンズで集めた。

CARS 光をマルチモードファイバにより分光器 (Acton, SpectraPro2300i) へと導き、CCD カメラ (Roper Scientific,

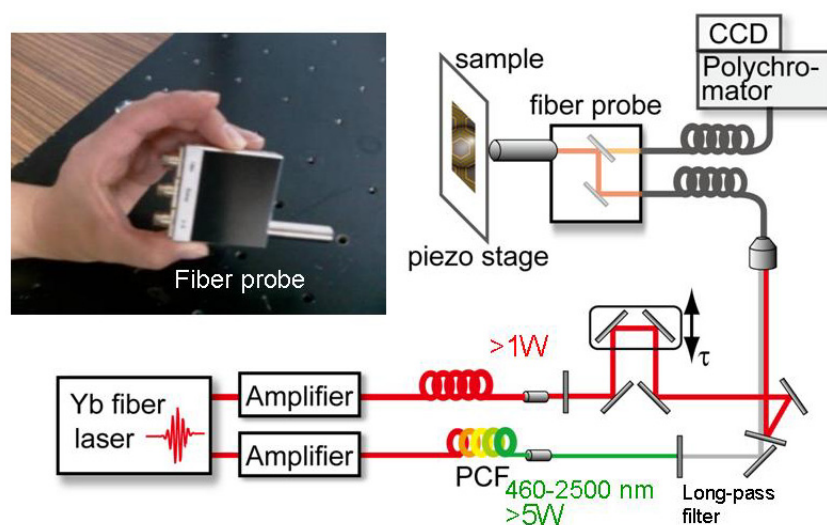


図1. 実験装置とファイバプローブの写真。左側に3つあるFCコネクタのうち、2つを入力・出力用に用いている。

PIXIS 100B)によりスペクトル測定を行った。試料は三軸ピエゾステージ (MadCity; Nano-LPQ) 上に載っており、三次元的なスキャンが可能である。

**【結果】** 図 1 に、CARS 発生に用いたポンプ光、ストークス光のスペクトルを示す。ファイバプロブ導入前(a)、後(b)のものが示されている。ポンプ光のスペクトルは、ファイバーアンプにかける電流値に依存して変化する。特に電流値を高くして高出力にしたとき、図 2 に示したように二つのピークを持つ。今回は、ダイクロイックミラーの特性により、長波長側のスペクトル成分のみをポンプ光として用いた。ストークス光は可視 460 nm から近赤外 2500 nm まで幅広いスペクトル広がりを持つが、各種フィルターを用いることで 1200nm 以上の近赤外成分のみを選択して用いた。図 3 にパラニトロアニリン微結晶のマルチプレックス CARS スペクトルを示す。露光時間は 2 秒であった。図 3(a) に示すように、NO<sub>2</sub> 対称伸縮に由来する振動共鳴の信号が観測された。このバンドを用いた CARS イメージングの結果を図 3(b) に示す。数マイクロメートルのサイズの微結晶が可視化できていることがわかる。以上のように、CARS ファイバプロブにより、スペクトル及びイメージの取得が可能であることが示された。

[1] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J. Day, M. Bonn, and H. Hamaguchi, “Quantitative CARS molecular fingerprinting of single living cells with the use of the maximum entropy method”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted.

[2] 本討論会 1P090 廣崎, 奥野, 加納, 濱口, “波長可変非縮退マルチプレックス CARS 顕微分光装置の製作”

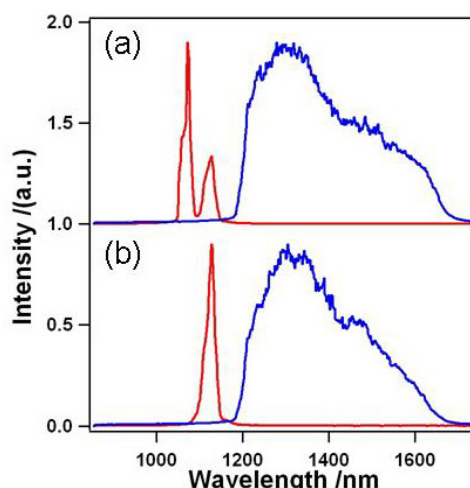


図 2 ファイバプロブ導入前(a)及び後(b)のポンプ光、ストークス光のレーザースペクトル

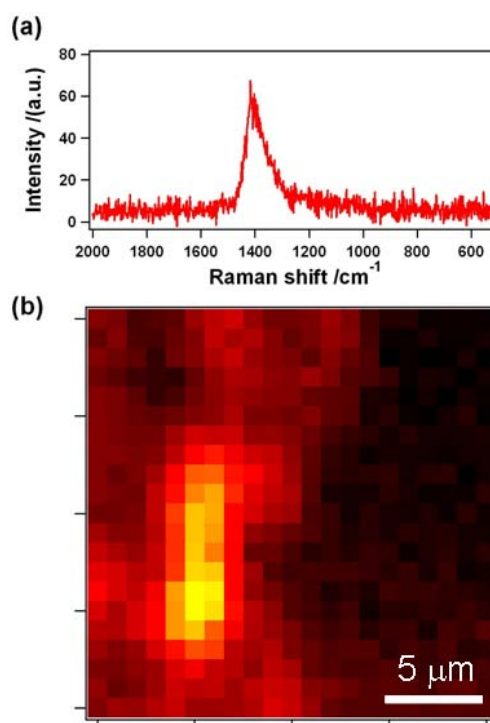


図 3 パラニトロアニリン微結晶のマルチプレックス CARS スペクトル (a)とイメージ (b)



## 波長可変非縮退マルチプレックス CARS 顕微分光装置の製作

(東大院・理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>, NCTU 分子科学研究所<sup>3</sup>)○廣崎拓登<sup>1</sup>, 奥野将成<sup>1</sup>, 加納英明<sup>1,2</sup>, 濱口宏夫<sup>1,3</sup>

【序】コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱 (CARS) は、三次の非線形光学過程の一つで、ラマン散乱と同等な振動スペクトルを与える過程である。CARS の信号光は、高強度で指向性が良いうえ、入射光の短波長側に生じるため蛍光の妨害を受けにくい。これらの長所から、CARS 分光法は有力な振動分光法として広く研究、応用されている。特に、CARS 過程の  $\omega_2$  光として広帯域光を用いるマルチプレックス CARS 分光では、複数の振動モードに由来する豊富な振動情報をスペクトルとして一度に得ることができるため、これを顕微鏡に応用したマルチプレックス CARS 顕微分光法は、生細胞や生体組織の非標識、マルチカラーでの分子分光イメージングを実現する強力な手法となっている<sup>1</sup>。本研究では、本手法の更なる発展として、試料分子の電子励起状態の共鳴効果を利用した非縮退 CARS イメージングの実現を目指した。非縮退 CARS は、異なる角振動数  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  を持つ三つの入射光から  $\omega_1 - \omega_2 + \omega_3$  の信号光を得る過程である。このとき、生体試料へのダメージが少ない近赤外領域の  $\omega_1$  光,  $\omega_2$  光を用いながら、試料分子の電子吸収に応じて  $\omega_3$  を選ぶことで、信号強度を著しく増大させ、選択的かつ高感度な測定が可能になることが期待される。そこで、狭帯域  $\omega_1$  光, 広帯域  $\omega_2$  光に加えて、光パラメトリック発振器の出力を波長可変な  $\omega_3$  光とする、非縮退マルチプレックス CARS 顕微分光装置を製作し、種々の試料について測定を行った。

【実験装置】 図 1 に装置のブロック図を示す。モード同期ピコ秒 Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの出力

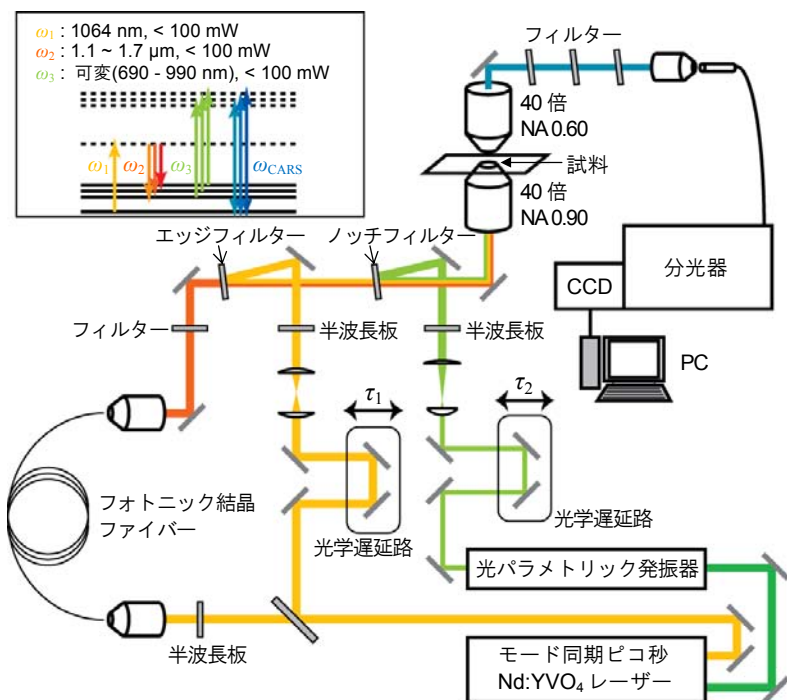


図 1. 波長可変非縮退マルチプレックス CARS 顕微分光装置のブロック図

の基本波（中心波長 1064 nm，スペクトル幅  $3\text{ cm}^{-1}$ ，パルス幅 8 ps，繰り返し 76 MHz，パルスエネルギー  $> 50\text{ nJ}$ ）を二分割し，一方を CARS 過程の  $\omega_1$  光として用いた．もう一方をフォトニック結晶ファイバーに導入し，広帯域の白色レーザー光を発生させたのち， $\omega_1$  光より長波長の成分のみをフィルターで選別して  $\omega_2$  光とした． $\omega_2$  光のスペクトルを図 2 に示す．また，光パラメトリック発振器のシグナル光（中心波長は 690 - 990 nm の範囲で可変，パルス幅 6 ps，繰り返し 76 MHz，パルスエネルギー  $> 15\text{ nJ @ } 800\text{ nm}$ ）を  $\omega_3$  光として用いた． $\omega_1$  光， $\omega_3$  光はそれぞれ光学遅延路を経ており， $\omega_2$  光に対する遅延時間を独立に変えることができる．以上の三つの光を同軸にし，対物レンズに導入して試料に集光した．試料からの信号光は対向させた対物レンズで集め，種々のフィルターとファイバー，分光器を経由させて CCD カメラで検出した．

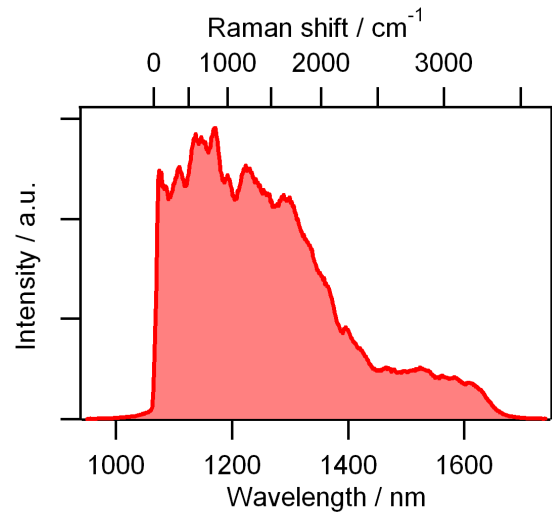


図 2. CARS 過程の  $\omega_2$  光のスペクトル

【実験結果】  $\omega_3$  光として中心波長 800 nm の光を用いて，インデンおよび *p*-ニトロアニリン結晶について測定を行った結果を図 3 (a)(b)に示す．露光時間は(a)で 0.1 秒，(b)で 0.2 秒である．また，波数分解能は  $13\text{ cm}^{-1}$  程度であった．いずれの試料においても，指紋領域に複数のピークを持つ，非縮退マルチプレックス CARS スペクトルを得ることができた．

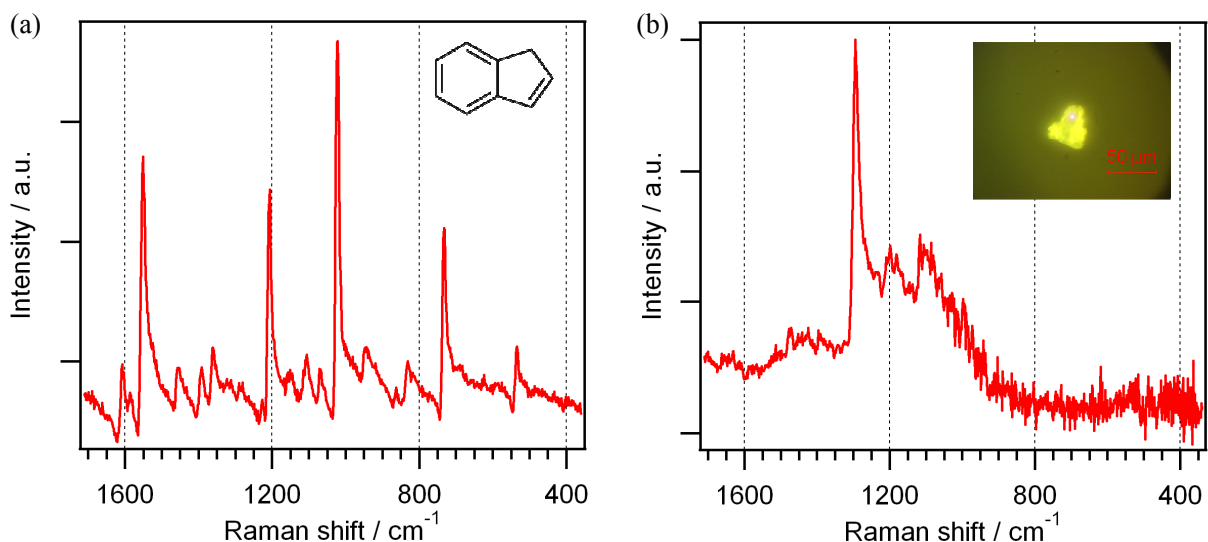


図 3. (a)インデン，(b)*p*-ニトロアニリン結晶の非縮退マルチプレックス CARS スペクトル

[1] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, J. Day, M. Bonn, and H. Hamaguchi, “Quantitative CARS molecular fingerprinting of single living cells with the use of the maximum entropy method”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted.



## 1P091

### 高輝度フェムト秒レーザーを用いた時間分解赤外分光装置の開発

(<sup>1</sup>兵庫県立大・院・生命理, ピコバイオロジー研究所, <sup>2</sup>兵庫県立大・院・生命理, 生命科学専攻) ○久保稔<sup>1</sup>, 山口悟<sup>2</sup>, 望月正雄<sup>1</sup>, 吉川信也<sup>1,2</sup>, 小倉尚志<sup>1,2</sup>, 中島聡<sup>1</sup>

**【序】** 蛋白質の反応機構を理解するためには、蛋白質の動的構造変化を実時間で計測することが必須である。特に水素原子の位置を決定し、プロトン移動や水素結合ネットワークの変化を実験で捕らえることは、X線結晶構造解析と相補的な情報を得る上で不可欠である。赤外分光法は、蛋白質の二次構造情報のほか、アミノ酸側鎖のプロトン化や水素結合の生成・消滅を部位特異的に検出できる実験手法であり、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) の発展により、蛋白質の構造研究においても強力な分光手法となっている。この分光法の次の発展は、室温水溶液中で蛋白質の構造変化を追跡できる汎用の時間分解測定装置を開発する点にある。

現在主流の時間分解測定装置はステップスキャン FTIR であるが、近年は、最先端の赤外白色レーザーとマルチチャンネル検出器とを組み合わせることで、分散型装置でも短時間で FTIR と同質のスペクトルを取得できる可能性が出てきた。分散型装置は、狭い波数範囲のキーバンドに着目してそのダイナミクスを詳しく調べたいときに有効である。特に高輝度のフェムト秒レーザー光源は、吸光度が極めて高いスペクトル領域を観測するのに適しており、たとえば水溶液 (H<sub>2</sub>O) 中の蛋白質のアミド I や Asp/Glu の CO 伸縮振動の微小変化を高精度で検出したいときにその効果を発揮する。本研究では、フェムト秒赤外レーザーを使用した分散型の時間分解赤外装置を製作し、ウシ心筋チトクロム *c* 酸化酵素の CO 光乖離後の蛋白質部分のダイナミクスを時間分解能 50 ns で追跡した。

**【実験】** フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力 (800 nm) を用いて、光パラメトリック増幅器を励起し、そのシグナル出力とアイドラー出力の差周波から、赤外パルス光を得た。このパルス光は、波長可変 (3-16 μm)、広帯域 (>300 cm<sup>-1</sup> FWHM)、高出力 (10 μJ/pulse)、高安定性 (< 5 % p-p)、高繰り返し周波数 (1 kHz) であった。

中心波長 6.1 μm の赤外パルス光を probe 光と参照光 (probe 光の強度揺らぎ補正用) に分け、それぞれを回転セル (1300 rpm) 中の CO 結合型チトクロム *c* 酸化酵素に照射した。それぞれの透過光を分光器に導入して分散後、上下二段の 64 チャンネル HgCdTe 検出器を用いてスペクトルを取得した。検出器からの信号は 1 パルス毎に 16 bit で AD 変換した。

CO 光乖離用の pump 光には、Nd:YAG レーザーの第二高調波 (25 ns, 532 nm, 1 kHz, 200 μJ/pulse) を用い、回転セル中で probe 光と重ねた。ただし、光チョッパーを用いて pump 光を 500 Hz でチョッピングし、probe 光に pump on/off の変調を 500 Hz でかけた。pump on/off の差スペクトルを 2 ms 毎に計算し、差スペクトルを積算した。pump 光、probe 光、光チョッパー、AD 変換器は全て同期させており、pump 光と probe 光のジッターは ±25 ns であった。

時間分解差スペクトルの遅延時間は 50 ns-200  $\mu$ s までの 11 点を選び、それらをランダムな順番で測定した。各遅延時間のスペクトルの積算時間は 10 秒で (pump on 5000 パルス /pump off 5000 パルス)、差スペクトルのノイズレベルは 50  $\mu$ O.D.以下であった。

**【結果と考察】** CO 結合型チトクロム *c* 酸化酵素では CO はヘム鉄 ( $\text{Fe}_{\text{a}_3}^{2+}$ ) に結合しているが、光乖離後 CO は、ps で  $\text{Fe}_{\text{a}_3}^{2+}$  から 5Å の距離にある銅原子 ( $\text{Cu}_{\text{B}}$ ) に移動し、 $\mu$ s で  $\text{Cu}_{\text{B}}$  から蛋白質外部へ拡散することがわかっている。このダイナミクスは、 $\text{Fe}_{\text{a}_3}^{2+}$ -CO と  $\text{Cu}_{\text{B}}$ -CO の CO 伸縮振動 (それぞれ 1963  $\text{cm}^{-1}$  と 2063  $\text{cm}^{-1}$ ) を観測することで、本装置でも確認した。

さらにリガンドの脱着に伴う蛋白質部分の構造変化を調べるために、アミド I 領域の時間分解赤外差スペクトルを測定した (図 1)。最大吸光度変化は  $\sim 1$  mO.D. であり、蛋白質部分の構造変化は極めて小さいかあるいは局所的であったが、本装置は sub-mO.D. レベルの微小変化を精度良く捕らえることに成功した。特に ns の時間領域でも sub-ms と同質のスペクトルが得られたことは分散型装置を使用した結果であり、50 ns でのアミド I の変化から  $\text{Fe}_{\text{a}_3}^{2+}$ -CO の乖離に伴う蛋白質骨格の速い構造変化の存在が明らかとなった。また  $\mu$ s の時間領域でもアミド I に変化が見られ、 $\text{Cu}_{\text{B}}$ -CO の乖離に伴う蛋白質骨格の構造変化も明らかとなった。後者は、過去の共鳴ラマン測定で観測された  $\nu(\text{Fe}_{\text{a}_3}^{2+}\text{-His})$  の波数変化に対応するものと考えられ、Helix X の構造緩和である可能性が高い。

チトクロム *c* 酸化酵素への応用から、本装置は 10 秒の測定で sub-mO.D. レベルの変化を検出できることが示された。本装置の汎用性を高めるために、現在フローセルを開発中である。酵素と基質を混合したあとの蛋白質の構造ダイナミクスの追跡が最終目標である。

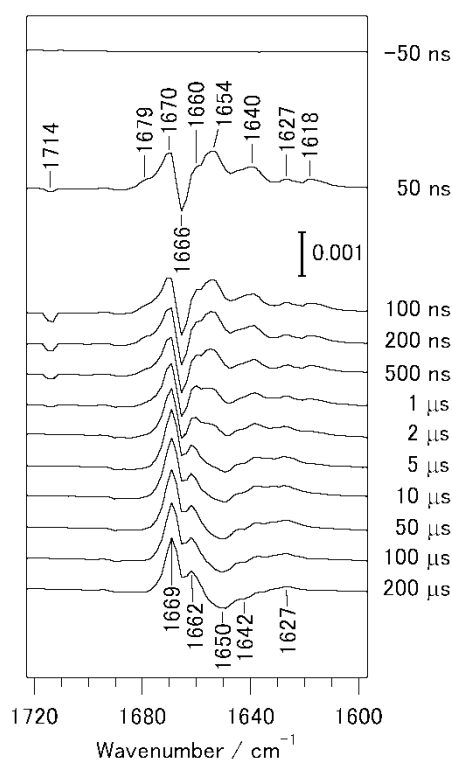


図 1. ウシ心筋チトクロム *c* 酸化酵素 (1 mM,  $\text{H}_2\text{O}$  緩衝液中) の CO 光乖離後の時間分解赤外差スペクトル (光乖離型 - CO 結合型). 波数精度  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . 光路長 15  $\mu\text{m}$ .

## 1P092

### Sapporo 基底関数 : $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ の高性能縮約型基底関数の開発

(苫駒大<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 室工大院工<sup>3</sup>, 室工大技術部<sup>4</sup>)

○関谷 雅弘<sup>1</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>, 古賀 俊勝<sup>3</sup>, 島崎 剛<sup>4</sup>

**【序】** 我々は、 $_1\text{H}$  原子から  $_{103}\text{Lr}$  原子までの電子相関用基底関数[1]を開発した。それらの関数は一般的な、DZP、TZP、QZP 基底関数と組み合わせて使うことを前提に作成した。また、 $_{19}\text{K} - _{54}\text{Xe}$  原子と  $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$  原子に対して、それらと組み合わせるために相対論的効果を考慮したセグメント型縮約基底関数も作成した。しかし、これらの原子価用基底関数と電子相関用の基底関数をそのまま組み合わせると、原子によっては重複した関数が出現し、高精度ではあるがコンパクトさに欠ける場合がある。これらの無駄な縮約や冗長性を取り除き、高精度を保ち規模の小さな DZP、TZP、QZP 基底関数 Sapporo の開発を行った。ここでは、 $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$  原子の基底関数について報告する。 $_1\text{H} - _{54}\text{Xe}$  に関しては、2P092 で報告する。

**【開発の概要と計算方法】** 一般に分子の化学結合には、開殻内の電子が重要な役割を果たす。高精度な Post-HF 計算においては、それらの電子相関を考慮する必要がある。つまり、開殻と同じ主量子数である副殻の電子の電子相関も考慮する必要がある、高性能な基底関数にはそれらの電子相関の記述能力も要求される。ランタノイド系列原子においては、 $4f$  電子がある  $N$  殻電子の電子相関の記述能力が必要となるので、 $N - P$  殻の電子の電子相関を高精度で記述できるコンパクトで高性能な基底関数を作成する。

DZP では、各殻に対して最大の方位量子数  $l$  より 1 だけ大きな  $l + 1$  までの関数を 1 個ずつ最小基底に加え、TZP、QZP と大きくなるに従って、さらに 1 だけ大きな  $l$  まで 1 個ずつ関数を加える。複数の殻を考える場合は、この手法をそれぞれの殻に適用して積算し、その合計を基本サイズとする。例えばランタノイド系列原子の DZP は、 $P$  殻を考えると占有軌道は  $6s$  のみなので  $s$  と  $p$ 、を 1 個ずつ、 $O$  殻は、 $5s$  と  $5p$  が占有軌道で、原子によっては  $5d$  も占有されるので  $s$  から  $f$  まで 1 個ずつ、 $N$  殻は  $4f$  までが占有軌道なので  $s$  から  $g$  まで 1 個ずつ最小基底に加える。最小基底は  $6s4p3d1f$  なので、DZP は  $9s7p5d3f1g$  となる。TZP は  $N$  から  $P$  殻に対して、さらに 1 だけ大きな  $l$  まで 1 個ずつ関数を DZP に加えるので  $12s10p8d5f3g1h$  となり、QZP は  $15s13p11d8f5g3h1i$  となる。

基底関数の開発手法は、理想とする原子価用関数と電子相関用関数を準備し、決められたサイズと縮約パターンで、それらの双方を出来る限り再現するように最適化する。ただし、高性能かつコンパクトな基底関数を目指しているため、理想とする関数によって得られた電子相関エネルギーを著しく悪化させない範囲内で基底関数のサイズを縮小する。

本研究では、原子価用の理想とする関数として、昨年度の分子科学討論会で報告したセグメント型縮約基底関数を使用した。電子相関用関数は、以前にランタノイド系列原子の電子相関用基底関数[2]を開発したが、 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$  電子の電子相関は考慮されていないので、新たに Configuration Interaction (CI) 計算を行って自然軌道(NO)を求めた。CI 計算は、Inner ( $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ )電子間と Outer ( $5s$ ,  $5p$ ,  $5d$ ,  $6s$ )電子間の電子相関を考慮する 2 種類を実行し、得られた 2 組の NO を理想の電子相関用関数として使用した。相対論的効果は、中嶋と平尾[3]による 3 次 Douglas-Kroll (DK3) 近似によって取り込み、原子核の取り扱いにはガウス型有限核モデルを使った。

【結果】 表 1 に、DZP と TZP の結果を示した。表中の()内の値は理想の関数を使ったときに得られた電子相関エネルギーと比較した割合(%)である。 $_{59}\text{Pr}$  -  $_{63}\text{Eu}$  原子、 $_{65}\text{Tb}$  -  $_{70}\text{Yb}$  原子の DZP 基底関数によって得られた相関エネルギーの割合は Outer が 93 - 96%、Inner が 95 - 97%となり、良好な基底関数である。 $5d$  電子を持つ原子については、90%以下の再現性しかない場合もあり、改良を検討する。TZP 基底関数は  $_{57}\text{La}$  原子の Inner の結果以外は理想の関数をよく再現している。縮約パターンは、DZP が 94321(5)/841(5)/72211/421/3、TZP は 94321(7)/841(7)/721(5)/31(4)/211/2 とした。TZP は  $11s9p7d5f3g1h$  で、 $s$ 、 $p$ 、 $d$  関数が理想の関数より各 1 個少ないよりコンパクトな基底関数になっている。

QZP 基底関数と励起エネルギーなどによる性能評価は当日会場で報告する。

表 1. 電子相関エネルギー (hartree)

原子	電子配置	DZP				TZP			
		Outer		Inner		Outer		Inner	
$_{57}\text{La}$	$6s^25d^1$	-0.19381	(87.0)	-0.50174	(86.2)	-0.26165	(99.7)	-0.63649	(92.8)
$_{58}\text{Ce}$	$6s^24f^15d^1$	-0.17745	(90.9)	-0.54058	(92.3)	-0.22811	(99.7)	-0.69560	(96.1)
$_{59}\text{Pr}$	$6s^24f^3$	-0.17276	(95.6)	-0.57887	(94.8)	-0.20591	(99.6)	-0.75620	(96.1)
$_{60}\text{Nd}$	$6s^24f^4$	-0.17565	(95.1)	-0.60533	(95.3)	-0.20969	(99.5)	-0.80098	(96.3)
$_{61}\text{Pm}$	$6s^24f^5$	-0.18143	(95.0)	-0.63914	(95.9)	-0.21593	(99.5)	-0.85176	(96.5)
$_{62}\text{Sm}$	$6s^24f^6$	-0.18591	(94.8)	-0.67129	(96.1)	-0.22100	(99.4)	-0.90124	(96.7)
$_{63}\text{Eu}$	$6s^24f^7$	-0.18524	(94.7)	-0.69926	(96.0)	-0.22034	(99.4)	-0.94576	(96.9)
$_{64}\text{Gd}$	$6s^24f^75d^1$	-0.19105	(88.2)	-0.66481	(98.0)	-0.24767	(98.8)	-0.91374	(97.2)
$_{65}\text{Tb}$	$6s^24f^9$	-0.18641	(93.6)	-0.80175	(96.6)	-0.22413	(99.3)	-1.09289	(97.3)
$_{66}\text{Dy}$	$6s^24f^{10}$	-0.18385	(93.4)	-0.84813	(96.5)	-0.22194	(99.2)	-1.16092	(97.6)
$_{67}\text{Ho}$	$6s^24f^{11}$	-0.18388	(93.1)	-0.90059	(96.5)	-0.22259	(99.2)	-1.23536	(97.8)
$_{68}\text{Er}$	$6s^24f^{12}$	-0.18664	(92.8)	-0.95811	(96.5)	-0.22616	(99.2)	-1.31568	(98.0)
$_{69}\text{Tm}$	$6s^24f^{13}$	-0.18849	(92.6)	-1.01386	(96.5)	-0.22893	(99.2)	-1.39258	(98.0)
$_{70}\text{Yb}$	$6s^24f^{14}$	-0.18406	(95.1)	-1.06576	(97.1)	-0.22452	(100.1)	-1.49957	(98.6)
$_{71}\text{Lu}$	$6s^24f^{14}5d^1$	-0.18102	(81.7)	-1.02455	(100.6)	-0.25344	(98.1)	-1.47516	(102.7)

【参考文献】

[1] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>

[2] Sekiya, M.; Noro, T.; Miyoshi, E.; Osanai, Y.; Koga, T. J Comput Chem, 2006, 27, 463.

[3] Nakajima, T.; Hirao, K. J Chem Phys 2000, 113, 7786.

## 6-31G\*\*基底関数に適した RI-MP2 法補助基底関数の開発

(分子研) ○田中 雅人, 河東田 道夫, 永瀬 茂

&lt;はじめに&gt;

近年、コンピュータ技術の発展により、量子化学計算で扱うことのできる対象が大規模になり、高精度の計算手法も用いられるようになった。一方で、高精度の量子化学計算では基底関数の増加に伴う必要とされる計算資源の増加は著しく、それらを大規模系に適用するための手法が開発されている。Resolution of the identity (RI)近似は、補助基底関数を用いて、4 中心の電子反発積分を 3 中心と 2 中心の電子反発積分に置き換えることによって、必要となる計算資源を減らすことができる。それを MP2 法へ適用した RI-MP2 法は大規模系の MP2 計算に用いられている [1]。RI-MP2 法の計算精度 (従来の MP2 法計算との誤差) は、補助基底関数に依存し、その計算時間は補助基底関数のサイズに依存する。これまでに、Ahlichs や Dunning の correlation-consistent 基底関数に適した補助基底関数が開発されている [2,3]。しかし、Pople の基底関数に対する補助基底関数の開発はなされてない。これまで、RI-MP2 計算に Pople の基底関数を用いる場合には、同様の構成の基底関数(例えば 6-31G\*であれば、SVP や cc-pVDZ)用に開発された補助基底関数が代用されてきた。Pople の基底関数は、標準的な基底関数として使われてきており、現在でも大規模系の量子化学計算にも用いられている。本研究では、Pople の基底関数を用いた RI-MP2 計算の大規模系への適用を考慮し、6-31G\*\*基底関数に適した RI-MP2 法補助基底の開発を行った。

&lt;計算手法&gt;

補助基底として s, p, d, f, g 型ガウス関数を用いて、第 3 周期までのいくつかの元素について 6-31G\*\*基底関数に対して補助基底関数の軌道指数の最適化を行った。本研究で用いた補助基底関数の構成を Table 1 に示した。従来の MP2 法に対する RI-MP2 法計算の誤差  $\Delta I$  および  $\delta RI$  によって定義される目的関数  $F$  を最小化することで最適化を行った。

$$F = \text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{ref}}} \sum_i^{N_{\text{ref}}} (f_i)^2}$$

$$f = \frac{\Delta I}{|E(2)_{\text{MP2}}|} + C \frac{|\delta RI|}{|E(2)_{\text{MP2}}|}$$

$$\begin{aligned} \Delta I &= -\frac{1}{4} \sum_{i,a,j,b} \frac{|\langle ij \| ab \rangle - \langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}}|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{i,a,j,b} \frac{1}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \left( |\langle ij \| ab \rangle|^2 + |\langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}}|^2 - 2\langle ij \| ab \rangle \langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}} \right) \\ &= -(E(2)_{\text{MP2}} + E(2)_{\text{RIMP2}} - 2\tilde{E}(2)) \end{aligned}$$

$$\delta RI = E(2)_{\text{RIMP2}} - E(2)_{\text{MP2}}$$

ここで  $N_{\text{ref}}$  は最適化に用いた参照系の数、 $C$  は  $\delta\text{RI}$  の寄与を決めるパラメータであり、Weigend らが用いた最適化の条件から  $C=0.02$  とした[2]。  $E(2)_{\text{MP2}}$ ,  $E(2)_{\text{RIMP2}}$  はそれぞれ従来法と RI-MP2 法計算で得られる電子相関エネルギーである。参照系として H については  $\text{H}_2$  分子系を用い、その他の元素については s-f 型補助基底関数の最適化には原子系を、g 型補助基底関数の最適化には小分子系のセットを用いた。また第 2, 3 周期元素の s-d 型補助基底関数は even-tempered とした。第 3 周期元素については、1s 軌道の電子に対して frozen-core 近似を用いた。誤差の計算には、TURBOMOLE および当研究室で開発された RI-MP2 法を組み込んだ GAMESS を用いた[4]。また、数値最適化法には Powell 法を用いた[5]。最適化の条件は  $F < 10^{-6}$  とした。

Table 1. 6-31G\*\*用補助基底関数の構成

第 1 周期元素	第 2 周期元素	第 3 周期元素
3s2p1d	6s4p3d1f1g	7s5p4d2f1g

#### <結果と考察>

本研究で得られた 6-31G\*\*基底関数用の補助基底を用いて、20 種類程度の  $\beta$ -alanine 十量体のような比較的大きな分子系について、RI-MP2/6-31G\*で計算を行い、SVP および cc-pVDZ 基底関数用の補助基底関数を用いた場合との比較を行った。いくつかの分子系での  $\delta\text{RI}$  および用いた分子系全体での RMSD を Table 2 に示した。本研究で得られた補助基底関数は、SVP, cc-pVDZ 補助基底関数に比べて、サイズが同程度(SVP より 1 割程度大きく、cc-pVDZ より 1 割程度小さい)であるため、計算時間は同程度であるが、 $\delta\text{RI}$  誤差を一桁小さくすることができた。

Table 2. 各補助基底関数を用いた  $\delta\text{RI}$  誤差の比較 (millihartree): RI-MP2/6-31G\*

molecule	$E(2)_{\text{MP2}}$	$\delta\text{RI}$		
		SVP	cc-pVDZ	This work
$(\beta\text{-ala})_{10}$	-7982.668	-2.199	0.444	-0.174
Taxol	-8784.216	-1.281	0.585	-0.253
Valinomycin	-11330.033	-2.636	0.745	-0.371
$\text{C}_{60}$	-7837.608	2.271	1.119	0.171
RMSD		2.794	1.301	0.356

#### <参考文献>

- [1] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, Chem. Phys. Lett., **208**, 359-363 (1993).
- [2] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. , **294**, 143-152 (1998).
- [3] F. Weigend, A. Kohn, C. Hattig, J. Chem. Phys., **116**, 3175-3183 (2002).
- [4] M. Katouda, S. Nagase, Int. J. Quantum Chem., **109**, 2121-2130 (2009).
- [5] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.



## 1P094 大規模並列環境に向けた GAMESS-FMO の並列化

(<sup>1</sup>筑波大 計算科学研究センター, <sup>2</sup>自然科学研究機構 分子研)

梅田宏明<sup>1,2</sup>, 佐藤三久<sup>1</sup>

### 序

メニーコアプロセッサなどに象徴される計算機技術の発展に伴い、数万コアを越えるような超並列計算機が現実的なものとなってきている。このような大規模並列計算機を有効に利用するには、アルゴリズムの選択も含めたアプリケーションの改良が必要になってくる。例えば従来の MPI のみを用いた並列化手法ではコア数の増加が MPI ランク数の増加に直結しているが、これがメモリ使用量の増加など MPI 自体の動作に影響を及ぼすケースも見られるようになってきている。また大量の並列プロセスに対する同期的な集合通信などのコストも大きい。この問題を回避するには、階層的な並列化手法が重要となってくる。例えば、ノード内の複数の計算コアについては OpenMP 等のスレッド並列の手法を用いた細粒度の並列化し、ノード間については MPI による粗粒度の並列化とするなどの並列実装が要求される。

計算化学分野に目を向けると、大規模並列計算に的した計算手法としてフラグメント分子軌道法(FMO法)[1]があげられる。FMO法では分子全体を比較的小さなフラグメントに分割して取り扱う。これによりフラグメント内・フラグメント間といったような階層的な並列化が自然に実現可能となっている。我々がターゲットとする分子軌道計算プログラムである GAMESS[2]における FMO の実装では、GDDI と呼ばれるプロセス間並列 API により、フラグメント内・フラグメント外の二階層の並列化が実装されている。一方上述のように、MPI ランク数を減らす必要があるため、スレッド並列化も不可欠である。我々は超並列計算機上で GAMESS の FMO 計算を高速に実行させるために、この計算に関わるルーチンの OpenMP によるスレッド並列化を試みている。本発表では、FMO-HF 計算で重要となる Fock 行列の生成ルーチンを OpenMP 化したので、その結果を中心に発表する。

### GAMESS の並列化

GAMESS は並列化については、独自の通信レイヤーである Distributed Data Interface (DDI)を用いたプロセスレベルの並列化が行なわれている。DDI では、broadcast や global sum 等の集合通信や send/recv のような一対一の通信の他に GET/PUT/ACC といったリモートメモリアクセス(RMA)機構が実装されている(version 1)。またサブグループの概念が導入されフラグメント分子軌道法計算で利用されている(GDDI, version 2)。最近では、マルチプロセッサノードの普及に対応してノード内共有メモリを利用する機構が実装され、Coupled Cluster 計算においてより大きな計算をオンメモリで高速に計算できるようになってきている(version 3)。現在 GAMESS と共に配布されている DDI には TCP/IP socket, MPI-1/socket mixed, MPI-1, ARMCI 等による実装が用意されているが、前回報告したように MPI+ARMCI の実装がテストに用いた T2K 筑波システムでは高速であったため、ARMCI を用いた実装を利用した。

OpenMP 並列化に際し GAMESS プログラム自体への変更を最小限にするため、COMMON 文で定義される共通ブロックは必要に応じ threadprivate 化し、copyin で初期化した。GAMESS では独自のメ

メモリ管理機構を利用しており、巨大な配列についてはそれを使うことが望まれる。一方で局所的な配列を利用した方が速度的には有利であり、これを使い分ける必要がある。今回の実装では Fock 行列自体については GAMESS のメモリ管理機構を利用し、二電子積分の結果が格納されるワーク領域については OpenMP による private 配列とした。FMO 計算では Fock 行列がフラグメントのサイズで抑えられるため、通常の大規模 HF 計算で行なわれる direct SCF 計算だけでなく、in-core 計算の OpenMP 並列化も必要である。今回 OpenMP 並列部分については単純化のため静的負荷分散を採用し、DDI の動的負荷分散に関わる通信についてはマスタースレッドのみが実行するようにした。

なお、GAMESS の HF 計算等の OpenMP 化については石村らによる発表があり非常に良い成果をあげている[3]。しかしながら彼等のコードは公開を前提としたものではないため、今回は独自にコードを実装した。

### テスト計算および結果

開発したコードを評価するため、CG 対 2 対からなる DNA 分子の HF/6-31G 計算(126 原子, 814 基底)を direct SCF 法で行なった。テストは筑波大の T2K システム(4 コア/CPU, 4CPU/ノード, Infiniband, [4])を利用し 40 ノード(640 コア)までの並列性能を測定した。図 1 には計算コア数ごとの速度向上比を全体および SCF 部分に対して示している。Hybrid(n)は MPI ランクあたり n スレッドを使った OpenMP 並列を意味しており、Original は元となる GAMESS(12 JAN 2009 (R1))のプロセス並列による結果である。

利用した MPI ライブラリの問題で、64 ランクを越えたところで並列化による性能の向上が劣化していることがわかる。このためプロセス並列のみでは 128 コア程度で性能が頭打ちになってしまっている。一方でスレッド並列も併用した場合には MPI 64 ランクに対応するコア数が多いため、より高い性能を示している。

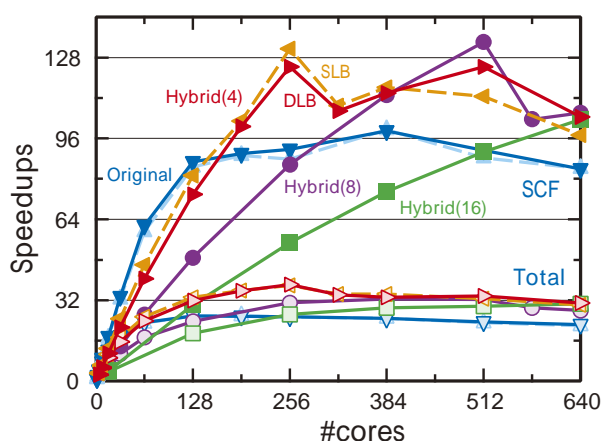


図 1 HF 計算経過時間の速度向上比(direct SCF)

[1] Kitaura, K.; Sawai, T.; Asada, T.; Nakano, T.; Uebayasi, M. *Chem Phys Lett* 1999, **312**, 319.

[2] GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System),

<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

[3] Ishimura, K.; Kuramoto, K.; Ikuta, Y.; Hyodo, S.-a. *J Chem Theory Comput* 2010, **6**, 1075.

[4] T2K Open Supercomputer Alliance, <http://www.open-supercomputer.org/>

## 相対論的電子相関法によるゼロ磁場分裂定数の計算

(理研)○吉澤輝高, 中嶋隆人

【序】ゼロ磁場分裂定数  $\mathbf{D}$  は、3 以上のスピン多重度  $2S+1$  をもつ磁性体に対して、その磁性体の磁氣的異方性を知るのに適した物性値である。単分子磁石のように分子 1 つで興味深い磁氣的性質をもつ分子が近年発見されたこともあり、ゼロ磁場分裂定数の量子化学的計算法が近年いくつか報告されている[1-5]。

ゼロ磁場分裂定数  $\mathbf{D}$  はスピンハミルトニアン概念の中で定義されるテンソルであるので、分極率、分子磁化率、核磁気遮蔽定数、スピン-スピン結合定数などのように全電子エネルギーを外場などの量で直接的に微分して得るテンソルとは計算の仕方が本来異なる。Neese らは、Spin-orbit (SO)相互作用から導かれる  $\mathbf{D}$  テンソルの成分を次のように定式化した[1]。

$$D_{KL}^{\text{SO}} = D_{KL}^{\text{SO}(0)} + D_{KL}^{\text{SO}(-1)} + D_{KL}^{\text{SO}(+1)}, \quad (K, L = x, y, z) \quad (1)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_b=S)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,0} | b^{SS} \rangle \langle b^{SS} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,0} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (2)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(-1)} = -\frac{1}{S(2S-1)} \sum_{b(S_b=S-1)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,+1} | b^{S-1S-1} \rangle \langle b^{S-1S-1} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,-1} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (3)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(+1)} = -\frac{1}{(S+1)(2S+1)} \sum_{b(S_b=S+1)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,-1} | b^{S+1S+1} \rangle \langle b^{S+1S+1} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,+1} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (4)$$

これらの式を用いた多配置電子相関計算は、最も信頼できる計算法である[5]。しかしながら、単分子磁石のような大きな系の取り扱いにはやや不向きである。

$\mathbf{D}$  テンソルに対する SO の寄与を最も容易に計算できる方法は、Pederson と Khanna により開発された pure-DFT を用いる以下の方法 (PK 法) である[2,3]。

$$D_{KL}^{\text{SO}} = \frac{1}{4S^2} \left[ \begin{aligned} & + \sum_i^{\text{Occ}(\alpha)} \sum_a^{\text{Vir}(\alpha)} \frac{\langle \varphi_i^\alpha | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\alpha \rangle}{\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_a^\alpha} + \sum_i^{\text{Occ}(\beta)} \sum_a^{\text{Vir}(\beta)} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\beta \rangle \langle \varphi_a^\beta | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_i^\beta - \varepsilon_a^\beta} \\ & - \sum_i^{\text{Occ}(\alpha)} \sum_a^{\text{Vir}(\beta)} \frac{\langle \varphi_i^\alpha | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\beta \rangle \langle \varphi_a^\beta | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\alpha \rangle}{\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_a^\beta} - \sum_i^{\text{Occ}(\beta)} \sum_a^{\text{Vir}(\alpha)} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_i^\beta - \varepsilon_a^\alpha} \end{aligned} \right] \quad (5)$$

PK 法は単分子磁石の  $D$  値 ( $D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$ ) を良く再現できることが報告されている[6]。しかしながら、Reviakine らは 3 重項 2 原子分子 SeS, Se<sub>2</sub> などの  $D$  値は PK 法ではその約半分の値しか算出できないことを示した[3]。また、Reviakine らは  $D$  値をスピン状態間の全電子エネルギー差 (以下エネルギー差法) から直接的に計算した。この方法で彼らは hybrid-DFT 及び Douglas-Kroll-Hess (DKH)法を利用したが、やはり計算値は実験値のほぼ半分にならなかった[3]。Wüllen は磁氣的異方性エネルギーを  $\Delta E = DS^2$  ではなく  $\Delta E = DS(S-1/2)$  とすることで PK 法におけるこの問題の解決案を提示した[7]。

一方、Neese は、SO 相互作用を摂動とした Coupled-Perturbed (CP)方程式を解くことにより **D** テンソルを得る方法を提案した[4]。

$$D_{KL}^{\text{SO}(0)} = \frac{-1}{4S^2} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\alpha}^{(0)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha + \sum_{i_\beta, a_\beta} U_{a_\beta i_\beta}^{(0)L} C_{\mu i}^\beta C_{\nu a}^\beta \right) \quad (6)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(-1)} = \frac{1}{2S(2S-1)} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\beta} U_{a_\beta i_\alpha}^{(-1)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\beta + \sum_{i_\beta, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\beta}^{(-1)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\beta \right) \quad (7)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(+1)} = \frac{1}{2(S+1)(2S+1)} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\beta} U_{a_\beta i_\alpha}^{(+1)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\beta + \sum_{i_\beta, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\beta}^{(+1)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\beta \right) \quad (8)$$

この CP 法は 3 重項 2 原子分子 SeS, Se<sub>2</sub> などの *D* 値を非常によく再現した。CP 法と PK 法の違いは、**D** テンソルを計算する際に、Hartree-Fock (HF) 交換項を含められるか含められないか、及び係数 (1/4S<sup>2</sup> など) にある[4]。しかしながら、CP 法では、多くの CP 方程式を解かねばならず、計算上安価な方法とは言えない。また CP 方程式の導出には、摂動論上分かり難い部分もある。

【方法・結果】まず、我々は 2 次 Møller-Plesset (MP2) 摂動論を用いた Reviakine らのエネルギー差法により 3 重項 2 原子分子の *D* 値を計算した (Table 1)。基底関数は aug-cc-pVTZ レベルである。

Table 1. *D* values (cm<sup>-1</sup>) for triplet diatomics.

	HF	MP2	B3LYP <sup>a</sup>	Expt.
AsH	39.1	49.8	—	117.7
AsF	47.4	59.8	—	138.7
SeS	25.5	99.0	80.1	205.0
Se <sub>2</sub>	104.5	203.9	217.4	510.0
Te <sub>2</sub>	346.2	906.3	1085.6	1975.0

<sup>a</sup> Ref. [3]

Table 2. *D* values (cm<sup>-1</sup>) for triplet diatomics.

	HF	MP2	CP(B3LYP) <sup>a</sup>	Expt.
AsH	114.2	132.9	147.7	117.7
AsF	107.1	127.9	159.0	138.7
SeS	112.6	191.7	171.5	205.0
Se <sub>2</sub>	255.3	485.5	488.5	510.0
Te <sub>2</sub>	832.8	2383.3	—	1975.0

<sup>a</sup> Ref. [4]

次に、次式により *D* 値を算出した (Table 2)。(スピン-スピン項  $D_{KL}^{\text{SS}}$  はとりあえず無視した。)

$$D_{KL}^{\text{SO}} = \frac{-1}{2S^2} \sum_{\mu,\nu} \left( H_{\mu\nu,K}^{\alpha\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(0)\alpha\alpha} + H_{\mu\nu,K}^{\beta\beta} D_{\mu\nu,L}^{(0)\beta\beta} \right) + \left\{ \frac{1}{S(2S-1)} + \frac{1}{(S+1)(2S+1)} \right\} \sum_{\mu,\nu} \left( H_{\mu\nu,K}^{\beta\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(+1)\beta\alpha} + H_{\mu\nu,K}^{\alpha\beta} D_{\mu\nu,L}^{(-1)\alpha\beta} + \tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\beta\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(+1)\beta\alpha} + \tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\alpha\beta} D_{\mu\nu,L}^{(-1)\alpha\beta} \right)$$

ここで  $H_{\mu\nu,K}^{\omega\omega'}$  は AO 基底の SO 積分、 $D_{\mu\nu,L}^{(\sigma)\omega\omega'}$  はスピン量子化軸  $\sigma$  の 1 次密度行列、 $\tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\omega\omega'}$  は Fock 行列の交換項部分である。MP2 法への拡張は、MP2 の 1 次密度行列の使用によりなされた。その際、上式で Fock 行列項の部分は除いた。この方法は係数の付け方が CP 法とは異なっている。

[1] F. Neese, E. I. Solomon Inorg. Chem. 37, 6568, (1998) [2] M. R. Pederson, S. N. Khanna Phys. Rev. B 60, 9566, (1999) [3] R. Reviakine et al. J. Chem. Phys. 125, 054110, (2006) [4] F. Neese J. Chem. Phys. 127, 164112, (2007) [5] K. Sugisaki et al. Chem. Phys. Lett. 477, 369, (2009) [6] Kortus, J. Compt Rend Chim 10, 65, (2007) [7] C. van Wüllen J. Chem. Phys. 130, 194109, (2009)

## 線形応答理論に基づいた 酵素の誘電効果の見積もり

(京大院・理\*)○喜田龍一\*, 林重彦\*, 加藤重樹\*

溶媒和や、膜、酵素など生体環境における溶質の安定化効果のなかで、静電効果は最も主要な寄与をなす。その効果の見積もりは、溶媒や酵素など環境のモデル化を行う際の縮約・粗視化のレベルに応じて様々な定式化が存在する。中でも最もマクロスコピックな記述は、誘電率をパラメータとして用いる誘電体モデルである。このモデルは、環境を連続誘電体で近似的に表し、溶媒和を誘電率に応じた誘電体の分極によって記述する方法であり、溶質の作る静電場と誘電体の分極との間に線形応答関係を仮定し、その溶媒和自由エネルギーは以下の式であらわされる。

$$\Delta E_{\text{sol}} = -\frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{D}(\epsilon, \mathbf{r}_{\text{cav}}) \cdot \mathbf{Q}$$

ここで、 $\mathbf{D}$  は溶質の電荷  $\mathbf{Q}$  と、それによって誘起される誘電体の分極がつくるポテンシャルとの間の応答行列であり、誘電率  $\epsilon$  と cavity 半径  $\mathbf{r}_{\text{cav}}$  によって計算される。一方、MD シミュレーションと線形応答関係の仮定によって求められるマクロスコピックな溶媒和自由エネルギー(線形応答自由エネルギー)は、溶質原子にかかる静電ポテンシャルの分散行列  $\sigma$  とリファレンスとなる電荷からのずれである  $\Delta \mathbf{Q}$  を用いて、以下の式であらわされる。

$$\Delta E_{\text{sol}} = -\frac{\beta}{2} \Delta \mathbf{Q}^T \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \Delta \mathbf{Q}$$

$$\sigma_{ij} = \langle \Delta V_i \Delta V_j \rangle$$

これら二つの式から、マクロスコピックな記述である MD 溶媒和を与える  $\sigma$  を再現するよう誘電体モデルのパラメータをフィットすることで、マクロスコピックに誘電率を決定することができる。

酵素による基質の束縛効果を記述することは、通常誘電体モデルでは難しい。なぜなら、酵素は不均一系であり、誘電率も空間座標に依存する関数となるため、唯一の誘電率というものを定義できないためである。そのため、何らかの方法で不均一性を取り込んだ誘電率の定義が必要となる。そこで、まず  $\sigma$  を対角化し、原子サイトにかかる静電ポテンシャルの揺らぎを、静電ポテンシャルの基準振動空間における揺らぎに変換する。

$$\boldsymbol{\sigma} \mathbf{V}_i^{\text{nm}} = \sigma_i^{\text{nm}} \mathbf{V}_i^{\text{nm}}$$

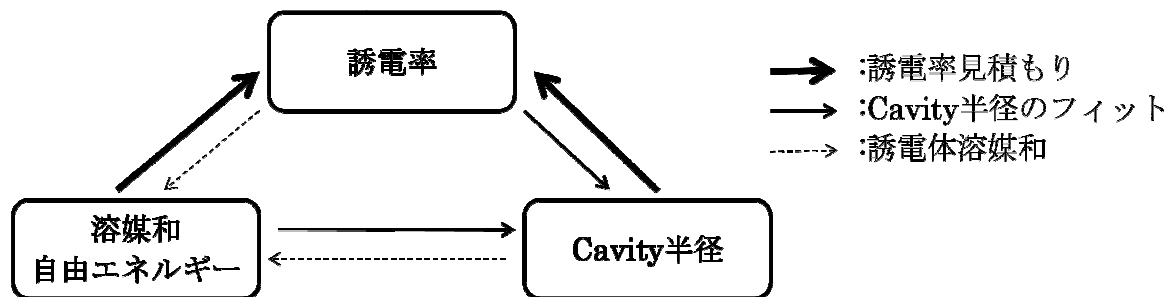
上で述べた定式化に基づけば、この基準振動ベクトル  $\mathbf{V}_i^{\text{nm}}$  を用いて基準振動空間に変換し

た誘電体の応答行列  $D$  の対角要素  $D_{ii}$  を、 $\sigma_i^{\text{nm}}$  にフィットするのであるが、その際、不均一性を取り込んだ表現として、個々の対角要素を計算するのに異なる誘電率を用いることが可能である。

$$\sigma_i^{\text{nm}} = D_{ii}(\epsilon_i, \mathbf{r}_{\text{cav}})$$

これを基準振動誘電率として定義し、環境の揺らぎから溶媒和の大きさと系の不均一性の効果とを記述することができる。

具体的には、まず水による溶媒和が均一に誘電率  $\epsilon = 80$  であると仮定し、水中での MD シミュレーションによって計算された  $\sigma^{\text{nm}}$  を再現するよう cavity 半径  $\mathbf{r}_{\text{cav}}$  をパラメータフィットする。なお、誘電体モデルには Polarizable Continuum Model を用いる。得られた cavity 半径を用いて、今度は酵素中の MD シミュレーションによって得られる  $\sigma^{\text{nm}}$  を再現するよう基準振動誘電率をフィットする。これによって、酵素中の静電安定化を表すマイクロスコピックな誘電率を見積もることができる。



また、酵素中の静電効果は、誘電分極による効果だけでなく、酵素を構成する電荷の不均一性によって生まれる permanent charge distribution による permanent potential の効果が非常に大きい。この効果は、電荷と静電ポテンシャルの線形応答関係式から近似的に見積もることができる。

$$V_j^0 = \beta \sum_j \sigma_{ij} Q_j^{\text{ref}} + V_i^{\text{ref}}$$

ここで、 $Q^{\text{ref}}, V^{\text{ref}}$  は MD シミュレーションをする際に使用した参照電荷および、その際にかかった平均静電ポテンシャルである。これによって、酵素が基質を束縛・安定化する効果をこれら二つのコンポーネントに分けて分析することができる。

### 【謝辞】

本研究は文部科学省の京都大学グローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」(No.B-024)より助成を受けました。この場を借りてお礼申し上げます。



## 周期境界条件フラグメント分子軌道法の開発

○藤田貴敏<sup>1</sup>, 中野達也<sup>2</sup>, 田中成典<sup>3</sup>(神戸大院・人間発達環境学<sup>1</sup>, 国立衛研<sup>2</sup>, 神戸大院・システム情報学<sup>3</sup>)

## 【序論】

FMO-MD法[1]は、フラグメント分子軌道(FMO)法に基づいた分子動力学(MD)法であり、様々な水和分子系に応用されてきている[2]。しかしながら、これまでの水系、水和系の計算は全て水球モデルによる計算が行われているため、人為的な表面効果の影響が無視できない。より信頼できる水系のシミュレーションのためには周期境界条件の導入が必要不可欠である。類似の先行研究としては、2003年の池田ら[3]によるものと2008年の平田[4]によるものがある。本研究では3次元周期境界条件下でFMO計算を実行するPBC-FMO法を開発し、将来のMD計算への応用に向けたベンチマークを行った。

## 【理論】

PBC-FMO法による3次元周期系でのセルあたりのエネルギーを次式で定義する。

$$E^{cell} = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta\tilde{E}_{IJ} + \sum_{I,J'} \Delta\tilde{E}_{IJ'} + \sum_{I>J>K} \Delta\tilde{E}_{IJK} + \sum_{I,J',K'} \Delta\tilde{E}_{IJ'K'}$$

ここで $I, J, K$ をリアルセルのフラグメントの添字、 $J', K'$ をイメージセルのフラグメントの添字とする。イメージセルとの相互作用は実空間で考慮する。2体項、3体項まで計算するものを、それぞれPBC-FMO2法、PBC-FMO3法とする。PBC-FMO法における環境静電ポテンシャル(ESP)とフラグメントダイマー計算において2種類の取り扱い方を用いた。図1の(a)のように、イメージセルの層数を最初に定義して、それらのイメージセルのフラグメントとのESPとダイマー計算を全て行うものを「direct sum」、cutoffの距離 $R_c$ を定義して、その距離内のフラグメントのESPとダイマー計算を行うものを「cutoff」とした。今回はPBC-FMO2の枠組みでそれぞれイメージセルの総数とカットオフ距離を大きくしていったときの収束性について論じる。

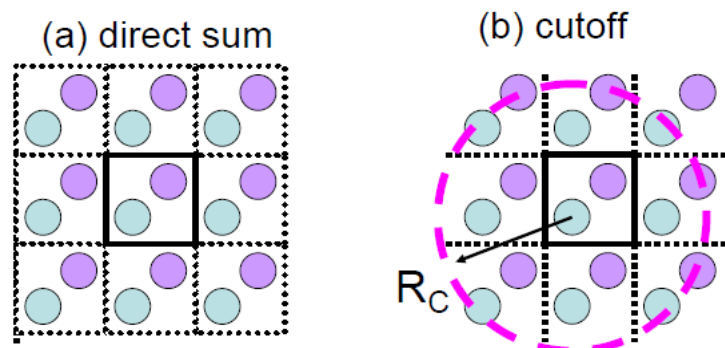


図1：PBC-FMOにおける2種類のESPとダイマー計算の概念図。(a)direct sumと(b)cutoff。

### 【計算の詳細】

本研究では ABINIT-MP(X) プログラムに基づいて、PBC-FMO 法の実装を行った。ベンチマークとして、水 64 個からなる系を考慮する。構造は TIP3P 力場を用いて、300K での 1ns の MD 後にエネルギー極小化計算を行ったものを用いた。周期境界条件での単位セルは一辺 12.421 Å の正六面体のセルとした。計算レベルを Hartree-Fock、基底関数を 6-31G\* として計算を行った。

### 【結果】

direct sum、cutoffの 2 つの方法により計算したPBC-FMO2 のセルエネルギーを図 2 に示す。横軸はそれぞれイメージセルの層数とカットオフの距離とした。direct sum と cutoffでの、最も大きな計算条件でのセルエネルギーがそれぞれ-4865.819189(層数:4)、-4865.819435( $R_c=8.2L_{\text{cell}}$ ) となっており、ほぼ一致した値を与えていることがわかる。また、direct sumは層数が 3-4、cutoffは $R_c=6-7 L_{\text{cell}}$ あたりでセルエネルギーが収束していることが分かる。当日はエネルギーに加えて、力の収束性についてのデータも示し、計算時間についても検討する。さらに 3 体項を考慮したPBC-FMO3 法についても議論を行う。

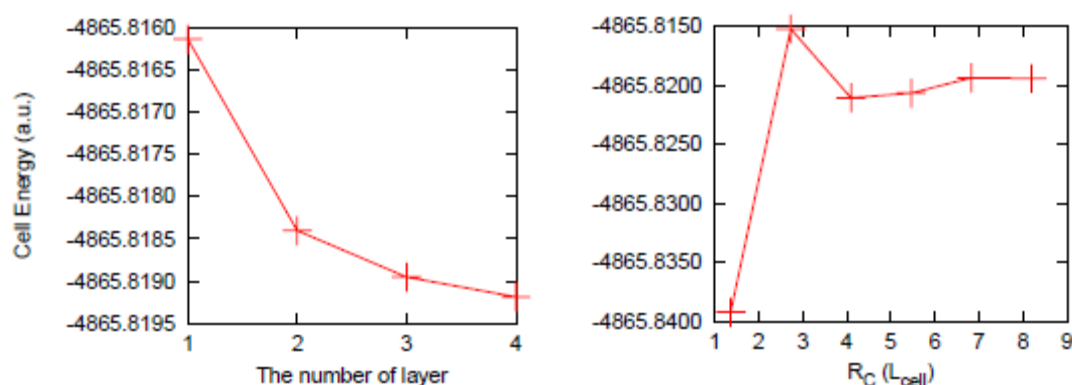


図 2 : direct sum(左)とcutoff(右)の 2 つの方法でのセルエネルギー。横軸はそれぞれイメージセルの層数とカットオフ距離。ここで $L_{\text{cell}}=12.421 \text{ \AA}$ は単位セルの一辺の長さ。

### 【参考文献】

- [1] (a) Y. Komeiji et al., Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 342 ; (b) Y. Komeiji et al., Comput. Biol. Chem. 28 (2004) 155.
- [2] Y. Komeiji, et al., J. Mol. Struct.: THEOCHEM 898 (2009) 2.
- [3] T. Ikeda et al., Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 218.
- [4] S. Hirata, J. Chem. Phys. 129 (2008) 204104.

## アルミニウムクラスターにおける化学結合の

## 電子ストレステンソル密度解析

(京大院・工\*) ○寺嶋 亮\*, 市川 和秀\*, 立花 明知\*

terashima@2006t8.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【序】古典的な物理法則ではなく量子論に基づく物理法則が現象を支配するナノ領域においては、いわば我々の世界とはまったく別の世界が広がっており、様々な新発見が期待されている。しかし、それだけに未解明な部分がまだまだ多く、ナノ領域における基礎理論の確立および充実が急務の課題となっている。本研究においては、立花により提案されている電子ストレステンソル密度を用いて、ナノ領域におけるアルミニウムに焦点を当てる。アルミニウムは、よく知られているように熱伝導性と電気伝導性に優れた軽金属であり、その加工性の良さと軽さから、我々の日常生活において幅広く使用されている。その為、ナノ領域におけるアルミニウムの性質についても注目が集まっている。過去のナノ領域におけるアルミニウムの研究としては、Jones や Chuang らの研究が挙げられる[1][2]。ここでは、アルミニウムクラスター( $Al_n$ )の最安定構造が  $n=2$  は線形構造、 $n=3\sim 5$  が平面構造、 $n=6$  以降は立体構造となること、最安定構造にはある一定の規則性が見られることなどが示された。本研究においては、この  $n=2\sim 10$  のアルミニウムクラスターの化学結合を対象として、量子論の中でも特に電子ストレステンソル密度に基づく計算を用いて詳細に解析した。

【理論・計算方法】 Jones や Chuang らにより明らかにされた  $n=2\sim 10$  のアルミニウムクラスターをモデルとして採用し、B3LYP を汎関数とする密度汎関数(DFT)法を用いて第一原理計算を行い、領域密度汎関数理論(RDFT)解析を行った。基底関数は 6-311++G\*\*である。

【結果と考察】 アルミニウムクラスターにおける電子ストレステンソル密度の最大固有値と固有ベクトルを描くことで、Al-Al 間の結合が負の最大固有値とその固有値に対する固有ベクトルの擬スピンドル構造により表されることが分かった(FIG.1)。また、アルミニウムクラスターの結合の強さにどのような特徴が見られるのかが、MRDFT 結合次数  $b_\epsilon$  によって明らかにされた(FIG.2)。更にその中において、エネルギーが低ければ安定であるという一般的な考えが電子ストレステンソル密度の固有値と結合次数により表現出来ることを見出された。なお、当日の発表においては、アルミニウムに水素が吸着したクラスターについても報告を行う予定である。

[1] R.O.Jones, Phys. Rev. Lett. **67**, 224 (1991).

[2] Feng-Chuan Chuang, C. Z. Wang, and K. H. Ho, Phys. Rev. B **73**, 125431 (2006).

[3] P.Szarek and A.Tachibana, J. Mol. Model, **13**, 651 (2007).

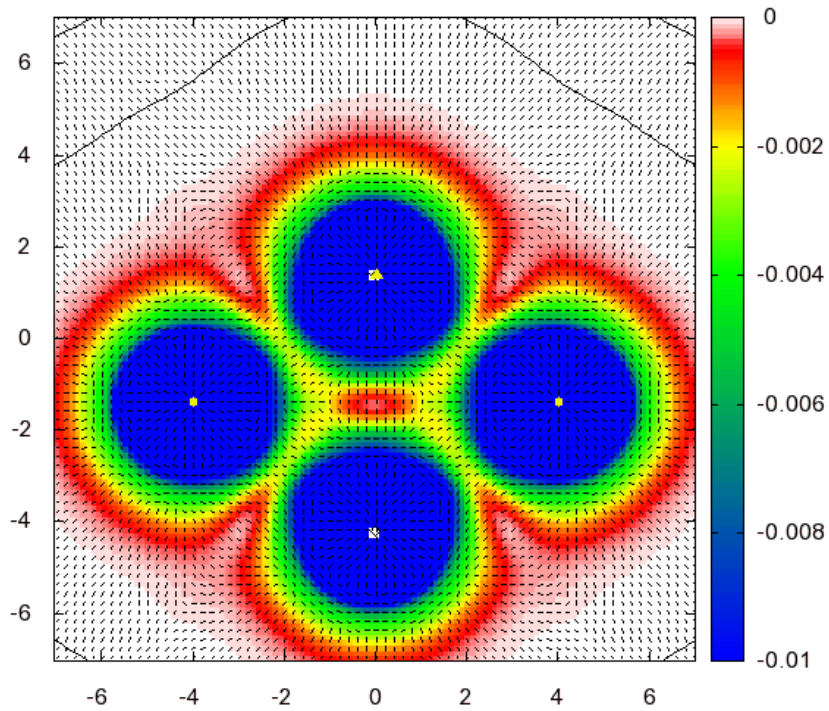


FIG.1:Al<sub>4</sub>における電子ストレステンソル密度の最大固有値と固有ベクトル

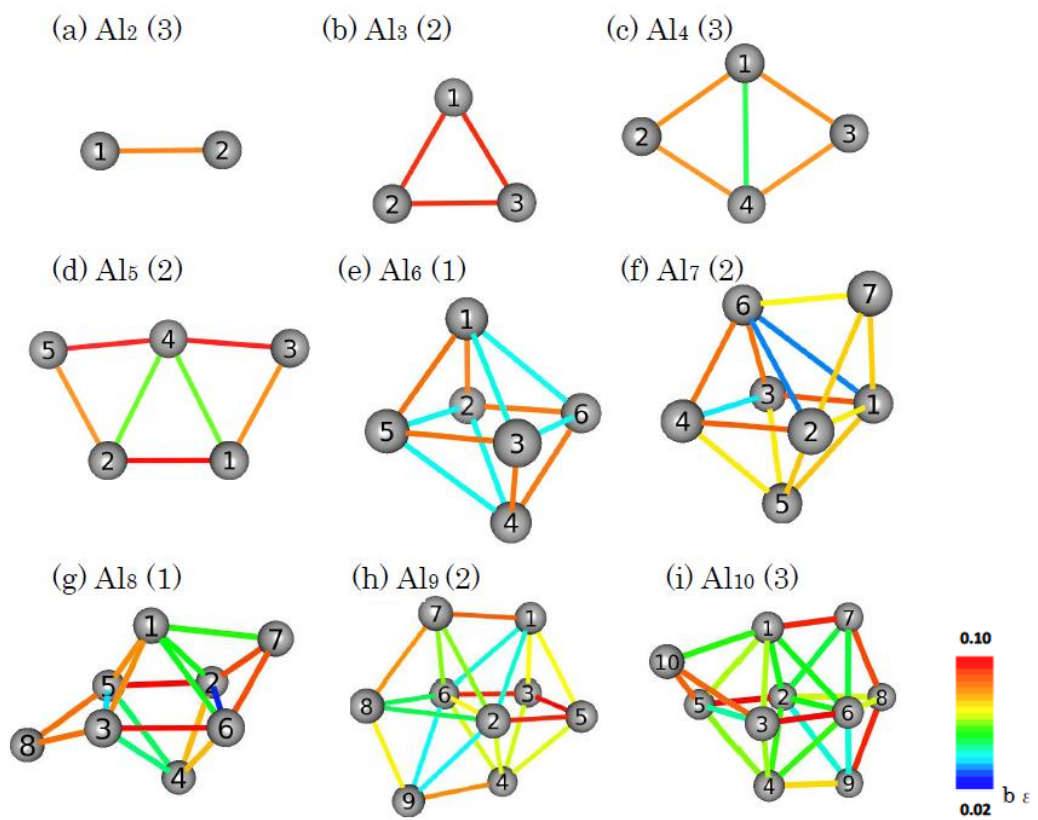


FIG.2:MRDFT 結合次数  $b_\epsilon$

# 1P100 RI 近似法に基づく FMO-MP2・DC-MP2 計算の高速化

(分子研) ○河東田 道夫, 永瀬 茂

【序】フラグメント分子軌道(FMO)法や分割統治(DC)法は全系を部分系に分割して効率的に取り扱うことのできる線形スケーリング量子化学計算法である。FMO 法や DC 法による生体分子やナノ分子の計算では、非結合相互作用が重要となる。そこで、Møller-Plesset 2 次摂動法(MP2 法)による取り扱いが重要となるが、その高い計算コストがボトルネックとなる。本研究では、FMO 法や DC 法を用いた MP2 計算をより高速に計算するために、電子反発積分の RI 近似を導入した RI-MP2 法を適用した。本発表では、水クラスターやタンパク質等のテスト分子に対して、計算精度と計算時間のベンチマークテストを行い、FMO 法、DC 法 に対する RI-MP2 法の適用の妥当性・可能性について議論を行う。

【RI-MP2 法】RI-MP2 法は MP2 計算に必要な電子反発積分を resolution of identity (RI) 近似することにより計算コストを従来法と比べて大きく減少させることのできる方法である。RI-MP2 法では二電子積分は RI 近似より(1)式を用いて求めることができる。

$$(ia | jb) = \sum_n B_n^{ia} B_n^{jb} \quad (1)$$

$$B_n^{ia} = \sum_l L_{nl}^{-1} \sum_v C_{va} \sum_{\mu} (\mu v | l) C_{\mu i} \quad (2)$$

$$(l | m)^{-1} = \sum_n (L_{nl}^{-1})^{\dagger} L_{nm}^{-1} \quad (3)$$

$$E^{(2)} = \sum_{i \leq j} (2 - \delta_{ij}) \sum_{ab} \frac{(ia | jb) [2(ia | jb) - (ib | ja)]}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (4)$$

従来法では二電子積分変換を行う際に  $\mathcal{O}(N^4)$  の膨大な量の二電子積分をディスクに保存する必要があるが、RI-MP2 法では  $\mathcal{O}(N^3)$  の二電子積分 ((2)式) を保存すればよいので、計算に必要なディスク容量も大幅に抑えられる。RI-MP2 エネルギー計算では(1)式の二電子積分の生成過程が  $\mathcal{O}(N^5)$  の計算量を要し、計算上のボトルネックになる。そこで、我々はこれまでの研究で、RI-MP2 法の計算の高速、高並列化を達成するために、特に二電子積分の生成過程について効率的な負荷分散と I/O 処理が可能となるように並列アルゴリズムを設計し GAMESS-US への実装を行った[1]。開発されたプログラムを用いたテスト計算により高い並列性能を出すことが確認され、PC クラスタを用いて 200 原子、4000 原子軌道の RI-MP2 エネルギー計算の実行に成功している[1,2]。

【RI-MP2 法による FMO 法の高速化】FMO 法は北浦によって提案された大規模分子の効率的な計算が可能で量子化学計算法である[3]。FMO 法では大規模分子を小さなフラグメントに分割し小さなフラグメントの計算を複数回実行するだけなので、計算コストを大きく減らすことができる。その結果、通常量子化学計算では不可能だったタンパク質等の大規模分子の量子化学計算の実行が可能である。また、フラグメントの計算が独立しているので、非常に良い並列効率での計算が可能である。本研究では、FMO 法でも RI-MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込んだ RI-MP2 プログラムを FMO 法へ対応するように修正を行った。FMO RI-MP2 の計算精度と計算時間のテストとして、テスト分子に水クラスター( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> (n=16, 32, 64)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -アラニン n 量体(n=10, 20, 40)、タンパク質(PDB ID: 1L2Y, 1CRN)を用いて計算を行った。FMO 計算で考慮する多体相互作用のレベルとして 2 体 FMO(FMO2)、3 体 FMO(FMO3)を適用し、フラグメントは 2 分子あるいは 2 残基を基準に分割した。基底関数には 6-31G\*、補助基底関数には Weigend の cc-pVTZ を用いた。表 1 に FMO RI-MP2 法の MP2 相関エネルギーの FMO MP2 法からの誤差を示す。どのテスト分子の計算の場合でも、MP2 相関エネルギーの誤差が 0.5mHartree 以内となり、化学精度を十分に満たす程度の誤差で計算が可能である。表 2 に FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法の計算時間を示す。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz をギガビットイーサネットに 32 台接続したクラスタで行った。

表 1. FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法で計算した MP2 相関エネルギー [Hartree]

分子	FMO2/2			FMO3/2		
	$E_{\text{RI-MP2}}^{(2)}$	$E_{\text{MP2}}^{(2)}$	$\Delta E^{(2)}$	$E_{\text{RI-MP2}}^{(2)}$	$E_{\text{MP2}}^{(2)}$	$\Delta E^{(2)}$
(H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub>	-3.006 322	-3.006 337	0.000 014	-3.005 575	-3.005 593	0.000 018
(H <sub>2</sub> O) <sub>32</sub>	-6.027 618	-6.027 641	0.000 023	-6.025 705	-6.025 742	0.000 037
(H <sub>2</sub> O) <sub>64</sub>	-12.082 060	-12.082 096	0.000 035	-12.079 846	-12.079 923	0.000 077
( $\alpha$ -ala) <sub>10</sub>	-7.945 104	-7.945 174	0.000 070	-7.944 823	-7.944 895	0.000 072
( $\beta$ -ala) <sub>10</sub>	-7.890 778	-7.890 864	0.000 086	-7.890 965	-7.891 051	0.000 086
( $\alpha$ -ala) <sub>20</sub>	-15.176 379	-15.176 507	0.000 128	-15.175 887	-15.176 021	0.000 135
( $\beta$ -ala) <sub>20</sub>	-15.065 882	-15.066 043	0.000 161	-15.066 453	-15.066 614	0.000 161
( $\alpha$ -ala) <sub>40</sub>	-29.636 530	-29.636 776	0.000 246	-29.635 913	-29.636 174	0.000 261
( $\beta$ -ala) <sub>40</sub>	-29.416 098	-29.416 410	0.000 311	-29.417 461	-29.417 772	0.000 311
1L2Y	-22.048 441	-22.048 656	0.000 215	-22.051 921	-22.052 145	0.000 224
1CRN	-47.067 259	-47.067 696	0.000 436			

表 2. FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法の計算時間 [分]

分子	FMO2/2			FMO3/2		
	$T_{\text{RHF}}$	$T_{\text{RI-MP2}}$	$T_{\text{MP2}}$	$T_{\text{RHF}}$	$T_{\text{RI-MP2}}$	$T_{\text{MP2}}$
(H <sub>2</sub> O) <sub>64</sub>	1.2	0.1	2.5	22.9	4.6	6.3
( $\alpha$ -ala) <sub>10</sub>	17.3	1.9	5.3	42.8	9.8	27.0
( $\beta$ -ala) <sub>10</sub>	10.7	1.2	2.0	28.4	7.2	9.8
( $\alpha$ -ala) <sub>20</sub>	32.3	2.4	10.0	143.5	33.2	84.7
( $\beta$ -ala) <sub>20</sub>	19.6	1.5	3.0	73.9	9.7	19.8
( $\alpha$ -ala) <sub>40</sub>	77.9	6.8	25.1	528.6	37.9	176.3
( $\beta$ -ala) <sub>40</sub>	37.0	1.6	9.5	233.0	18.2	
1L2Y	128.3	28.0	68.6	573.9	491.1	861.0
1CRN	306.1	96.0	216.6			

FMO2 と FMO3 での計算結果共に、FMO への RI-MP2 法の適用によって MP2 電子相関エネルギーの計算時間が 1/3 - 1/2 程度短縮した。FMO RI-MP2 法を用いることにより、計算精度を損なうことなく計算時間の短縮、計算リソース量の削減が可能であり、より大きなタンパク質等の FMO MP2 計算の更なる高速実行が期待される。

【RI-MP2 法による DC-MP2 法の高速度化】 DC 法は Yang らによって提案された大規模分子の効率的な計算が可能量子化学計算手法である[4]。DC 法では全系をより小さな部分系に分割して計算を行う。DC 法ではこの部分系を単純に分割せずに部分系の周囲にバッファ領域と呼ばれる領域を付け加えることで部分系の周囲の環境の影響を取り込む。部分系の分子軌道は部分系にバッファ領域を含めた局在化領域の中で Hartree-Fock (HF)方程式や Kohn-Sham (KS)方程式を自己無撞着に解くことで得られる。この際に各部分系の情報を平均化して、全系の電子数を保存するように系全体のフェルミ準位を決めて全系の密度行列とエネルギーを求める。DC 法での電子相関の計算は得られる部分系の分子軌道を用いて計算を行うが、全系の相関エネルギーを求めるために部分系の相関エネルギーを足し合わせると、部分系の分子軌道はバッファ領域にまたがっているため余分な足し合わせが生じてしまう。中井らはエネルギー密度解析(EDA)[5]の考え方を利用して、相関エネルギーのうち中央領域の寄与のみを求めこれを足し合わせる手法を開発しこの問題を解決した[6]。現在、DC 法での電子相関の計算法として DC-MP2 法[6]、DC-CC 法[7]が開発されている。本研究では、DC 法でも RI-MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込んだ RI-MP2 プログラムを DC 法へ対応するように修正を行った。DC-RI-MP2 法の MP2 相関エネルギーの DC-MP2 法からの誤差、および DC-RI-MP2 法と DC-MP2 法の計算時間については発表当日に議論を行う予定である。

[参考文献] [1] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2121 (2009). [2] A. P. Rahalkar, M. Katouda, S. R. Gadre, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **31**, 2405 (2010). [3] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701 (1999). [4] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991). [5] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002). [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007). [7] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).