

HIV-1 プロテアーゼ複合体における相互作用エネルギー： vdW 補正項を取り入れたフラグメント密度汎関数計算

(筑波大院・化^{*}, 安田女子大・薬^{**}) ○岩瀬 智行^{*}, 下堂 靖代^{**}, 守橋 健二^{*}

[序論]

タンパク質分解酵素である HIV-1 プロテアーゼ(HIV-1 PR)は、あらかじめ合成された HIV の前駆体となるタンパク質を切断する働きを持つ。その機能を発現させる活性部位は Asp25, Asp125 であることが知られている[1]。HIV-1 PR 阻害剤は、この活性部位に入り込み、大きな結合エネルギーを得ることで外れなくなくなり、その機能を阻害する。本研究では DMP323, indinavir, lopinavir, TMC114 の4種の阻害剤についてフラグメント密度汎関数計算 (F-DFT 計算)[2]を行った。阻害剤についても図1から図4のようにフラグメント分割し、阻害剤の各フラグメントと HIV-1 PR の主要な残基との相互作用を検討することで、阻害剤の重要な部位を発見することを目的とする。

[計算方法]

計算には ABINIT-MP(DFT-version)プログラムを用い、B3LYP / 6-31G 基底による F-DFT 計算を行った。F-DFT 計算の際、HIV-1 PR だけでなく阻害剤もフラグメントに分割することにより、フラグメントごとに相互作用エネルギーを見積もった。相互作用を検討する HIV-1PR の残基は、活性部位の Asp25 および P2 binding pocket 部位[3]である Ala28, Asp29, Asp30, Ile50 と、それぞれに対応する B 鎖の残基に絞った。

また、相互作用エネルギーの見積もり精度を良くするために vdW 補正項[4]を取り入れた F-DFT-D 計算も行った。今回用いた基底関数レベルは比較的小さく、BSSE が大きいことが予想されたので counterpoise 法による BSSE 補正も行った。

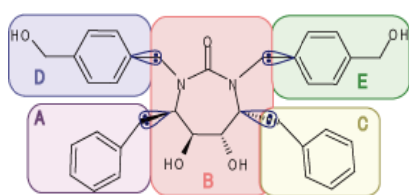


図 1 阻害剤 DMP323 のフラグメント分割

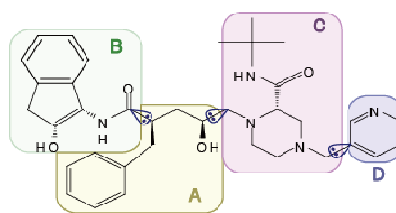


図2 阻害剤 indinavir のフラグメント分割

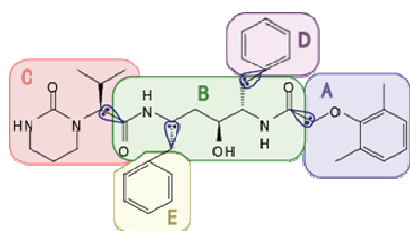


図 3 阻害剤 lopinavir のフラグメント分割

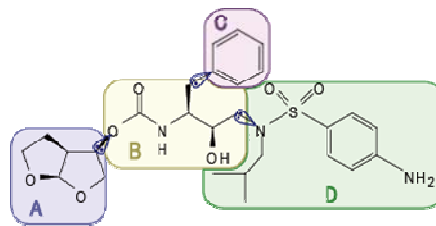


図4 阻害剤 TMC114 のフラグメント分割

[結果・考察]

DMP323 各フラグメントと、HIV-1 PR の主要な残基との相互作用エネルギー解析の結果から、DMP323 はフラグメント B において、Ala128 や Ile150 など活性部位以外の残基との引力が顕著であることがわかった。lopinavir や indinavir ではこのフラグメント B に相当する-OH 基を有する部位が、活性部位である Asp25 などと強く相互作用する様子が確認できた。そのため阻害剤の中央部に位置する-OH 基が HIV-1PR の主要な残基との相互作用に大きく関わっているのではないかと考える。また、indinavir, TMC114 の相互作用エネルギー解析により、阻害剤の末端に位置するフラグメントは顕著に活性部位以外の残基と相互作用をしていることが確認された。特に、図2の indinavir のフラグメント B は Asp129 と-22.60kcal/mol の大きな引力を示し、今後の阻害剤開発の手がかりになると思われる。

また DMP323, indinavir, lopinavir について、vdW 補正項を取り入れる前後の結合エネルギーの値を表1に示す。この結果より vdW 補正を取り入れると、かなり大きな結合エネルギーを示す傾向にあることがわかる。ここで BSSE 補正をすべく、HIV-1 PR が取り込む BSSE エネルギー、阻害剤が取り込む BSSE エネルギーをそれぞれ計算した。例えば DMP323 複合体においてはこれら BSSE エネルギーの和は 2.30×10^{-5} kcal/mol と非常に小さい値であった。他の阻害剤の複合体でも同様な値である。これは HIV-1 PR と阻害剤の分子の大きさが違いすぎるためだと思われる。HIV-1 PR はおよそ 3000 原子、阻害剤はおよそ 50 原子程度であり、BSSE エネルギーを取り込む範囲が狭いためであると考えられる。

相互作用エネルギーに対し、BSSE 補正を施した例を図5に示す。このとき、補正した BSSE エネルギーの値は、1~5 kcal/mol 程度であった。しかし Asp129 の相互作用エネルギーは、安定化の方向に補正されている。F-DFT では周囲のフラグメントからの静電エネルギーの取り込みや、フラグメント化の際の軌道の回転があるため、従来の補正の方法では不十分であると考えられる。そのため、F-DFT や FMO 法の相互作用エネルギー解析に特化した、BSSE 補正法の開発が今後の課題となる。

表1 vdW 補正前後の結合エネルギーの値
(単位は kcal/mol)

阻害剤	結合エネルギー (vdW 補正前)	結合エネルギー (vdW 補正後)
DMP323	9.93	133.57
Indinavir	28.47	156.96
Lopinavir	24.97	140.35

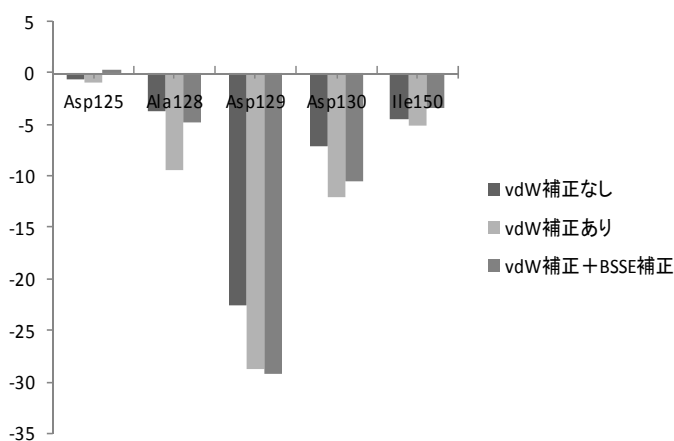


図5 indinavir fragment B と、HIV-1 PR 残基との相互作用エネルギー(単位は kcal / mol)

[参考文献]

- [1] J. Trylska et al., *Protein Sci.*, **13**, 513(2004) .
- [2] Y. Shimodo et al., *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **770**, 163(2006).
- [3] K. Nivesanond et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 292(2005) .
- [4] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787(2006).

量子化学に基づく III-V 族平面構造の電子状態の研究

(横浜国立大学院工) ○佐々木正和 佐藤浩太

[緒言、目的] III-V 族化合物である窒化ホウ素(Boron Nitride, BN)は六方晶平面構造をとることができ、その物理的、化学的性質から様々な用途で使用されている。しかし、同じ III-V 族化合物であるリン化ホウ素(Boron Phosphide, BP)はいまだ六方晶平面構造は発見されていない。我々はすでに BP が六方晶平面構造を取り得る可能性を見出した。よって今回の研究では六方晶平面構造の BN 及び BP の電子構造について比較研究し、さらに水素ラジカルとそれぞれの分子の各サイトにおける反応性の違いについて密度汎関数法計算により解明することを目的とした。

[計算方法]プログラム : Gaussian03 近似方法 : UB3LYP 基底関数 : 6-31G(d,p)

[結果、考察]計算には分子モデルとして $B_{12}N_{12}H_{12}$ と $B_{12}P_{12}H_{12}$ をそれぞれ用いた。

図 1、2 の B1~3、N1~3、P1~3 は各吸着サイトの番号を示している。

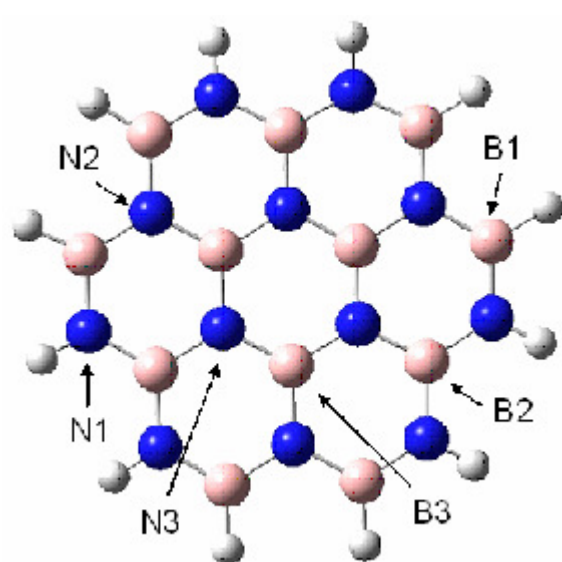
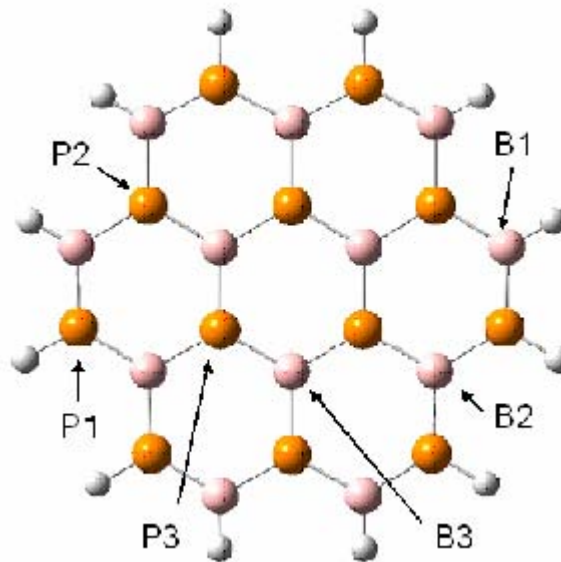
図 1 $B_{12}N_{12}H_{12}$ 分子モデルと各サイト図 2 $B_{12}P_{12}H_{12}$ 分子モデルと各サイト

表 1 各サイトのマリケン電荷分布

表 1 に BN と BP の各サイトにおけるマリケン電荷分布を示す。BN と BP のマリケン電荷分布を比較すると電荷の偏りが大きく異なっていることが分かった。BN は B 原子と N 原子ではっきりと分布が分かれており、N 原子が負に、B 原子が正に電荷が偏っている。しかし、BP では電荷分布が B 原子と P 原子で正負がはっきりと分かれてはいないということが分かった。これはホウ素原子と窒素原子では電気陰性度の差が大きいのに対して、ホウ素原子とリン原子ではその差がほとんどないためと考えられる。

	$B_{12}N_{12}H_{12}$		$B_{12}P_{12}H_{12}$
B1	0.330	B1	0.045
B2	0.479	B2	-0.015
B3	0.484	B3	-0.067
N1	-0.518	P1	-0.016
N2	-0.420	P2	0.006
N3	-0.454	P3	0.063

表 2 HOMO-LUMO 近辺の軌道エネルギー準位[eV]

BN と BP の HOMO-LUMO 近辺 5 つの軌道エネルギー準位を表 2 に示した。各軌道エネルギー準位を比較すると BN は HOMO が低く、LUMO が高いため HOMO-LUMO 差が大きく開いたのに対し、BP は HOMO-LUMO 差が小さく、特に LUMO の軌道がとても低くなっている。このため BP は反応性は高くなると考えられる。

次に水素ラジカルとの反応性を考える。各サイトに水素ラジカルを反応させた場合の反応の前後でのエネルギー変化は表 3 のような結果になった。BN は 4 つのサイトで反応後エネルギーが原系より高くなった。それに対して BP は反応後 5 つのサイトでエネルギーは低くなった。このことから BN は水素ラジカルと反応するとエネルギー的に不安定になるため反応は起こりにくく逆に BP はエネルギー的に安定となるため反応が進行しやすいと考えられる。このことは上述の軌道エネルギー準位の結果と一致している。

BN と BP では反応前後でエネルギー変化だけではなく、構造の変化に対しても大きな違いがみられた。

BN に水素ラジカルを反応させると反応サイトでの結合状態に変化が起こり、 sp^2 混成軌道の平面的な構造から sp^3 混成軌道の三次元的な構造へと変化した。BP も同様に反応サイトで三次元的構造への変化が起きたが、BN では平面構造から三次元構造への変化が反応サイトの局所的な範囲で起こり他の部分では平面構造が保たれているのに対し、BP は反応サイトだけではなく、分子全体に平面構造の歪みを起こした。

以上の結果から BN は水素ラジカルとの反応性があまり高くなく、例え反応して平面構造から三次元構造へと変化してもそれは局所的なものであり、分子全体は平面構造を保ち続ける。BP は反応性が高い分子であり、かつ一つのサイトに反応が起こると分子全体へと平面構造の歪みを引き起こす。よって一つのサイトで反応が起こると僅かながら分子全体へと平面構造を歪める変化を与え、反応性の高さから複数のサイトで反応が起こり、分子全体へ及ぼす平面構造を歪める影響が大きくなりいずれ平面構造を保てなくなり三次元構造へと変化すると考えた。このような各分子の特徴が BN は六方晶平面構造をとるが、BP では発見されないことの一因であると考えた。

	BN	BP
LUMO	1.01	-1.50
	0.653	-1.77
	0.653	-1.77
	0.163	-2.37
	0.163	-2.37
HOMO	-6.72	-5.69
	-6.72	-5.69
	-7.35	-6.34
	-7.35	-6.34
	-7.67	-6.59

表 3 反応前後のエネルギー変化[eV]

	BN ΔE		BP ΔE
N1	0.5781	P1	-1.539
N2	0.9980	P2	7.004
N3		P3	-1.256
B1	-0.3169	B1	-1.835
B2	0.1753	B2	-1.707
B3	0.1127	B3	-1.590

LiBH₄ 及び NaBH₄ クラスターの構造と電子状態に関する理論研究(千葉工大工¹⁾、豊田理研²⁾ ○川崎夕美絵¹⁾、岩田末廣²⁾、松澤秀則¹⁾

【序】LiBH₄は金属水素化物系のLiイオン伝導体や水素吸蔵合金への応用が期待され、その結晶の構造や電子状態について、いくつかの報告がある。しかし、ほとんどの場合、固体物性の観点からの研究であり、Li⁺やBH₄⁻の相互作用や構造単位内の電子状態変化などを分子論の立場から扱った研究はほとんどない。そこで本研究では、イオンや分子の構造や電子状態変化と、電気伝導や水素吸蔵との関係を調べることを目的とし、アルカリ金属(M)にLi⁺とNa⁺を用いたM·BH₄クラスターの構造と電子状態の詳細を、非経験的分子軌道法により調べたので報告する。

【計算方法】まずBH₄⁻、BH₄、BH₄²⁺の平衡構造を求め、その構造と電子状態を調べた。次にアルカリ金属イオン(Li⁺およびNa⁺)と、BH₄⁻の相互作用を調べるために、[M·BH₄]、[M·BH₄·M]⁺およびM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターの構造と電子状態を扱った。さらに、これらのクラスターに1電子を付加、あるいは脱離させたモデルを構築し、構造や電子状態の変化を調べた。計算は2次のMøller-Plesset摂動法で、基底関数はaug-cc-pVDZを用いて行った。

【結果及び考察】BH₄⁻とBH₄²⁺はいずれも正四面体構造で、BH₄²⁺ではNH₄ラジカルと同様に、Rydberg軌道に過剰の電子が収容される。またBH₄はBH₂とH₂⁺のイオン錯体に近い構造となり、イオン間でH·B·Hの3中心2電子結合を形成していることが明らかとなった。また正四面体構造では、BH₄²⁺はBH₄よりも1.07eV安定であった。次に[M·BH₄]、[M·BH₄·M]⁺およびM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターのそれぞれを種々の結晶構造¹⁾(図1)と比較した。これらのクラスターは、いずれも結晶中と同様にイオン錯体を形成している。表1にM·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターとα-LiBH₄(Pnma)結晶中の主な結合距離を示す。M·BH₄·M·BH₄ (M=Li, Na) クラスターでは、M·M結合距離が2.554Åと結晶中よりも短くなり、金属イオン間の相互作用が強いことが示唆された。なお、発表ではβ-LiBH₄(P6₃mc)やβ-NaBH₄(P42₁c)等の結晶構造とも比較する。

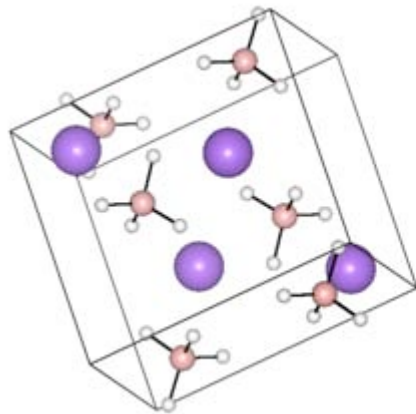


表1 (Li-BH₄)₂と結晶構造の結合距離(Å)

	(Li-BH ₄) ₂	α-LiBH ₄
Li-Li	2.554	3.509
Li-B	2.237	2.522
Li-H	1.789	1.999
B-H	1.241	1.219

図1、α-LiBH₄ (Pnma)の結晶構造

また、電子の付加や脱離による各クラスターの構造変化を調べた。M-BH₄では、電子の付加・脱離はいずれもBH₄の状態変化を起こす。電子を付加すると、BH₄²⁻となり構造変化は小さい。しかし、電子が脱離すると中性のBH₄となり、BH₂⁻とH₂⁺のイオン錯体が形成される。[M-BH₄-M]⁺に対する電子の付加では、M-B-Mの直線構造が折れ曲がり、金属M同士が結合する。この金属間結合距離は、Li-BH₄-Liで2.57Å、Li-BH₄-Li-BH₄で2.55Åと、M-BH₄-M-BH₄のM-M結合距離に極めて近く、2つの金属原子とB原子の間には結合性軌道が形成されていた。Li-BH₄-Li-BH₄では、電子脱離によって電荷が不等価になり、H原子とLi-BH₄-Li-BH₃に構造が分かれ、図2のようにLi-BH₄-Li-BH₃は、B₂H₆のようなB-H-Bのブリッジ構造を示す場合と、直線構造でBH₄(BH₂⁻, H₂⁺) + 2Li⁺ + BH₄⁻と構造が分かれる場合が見つかった。

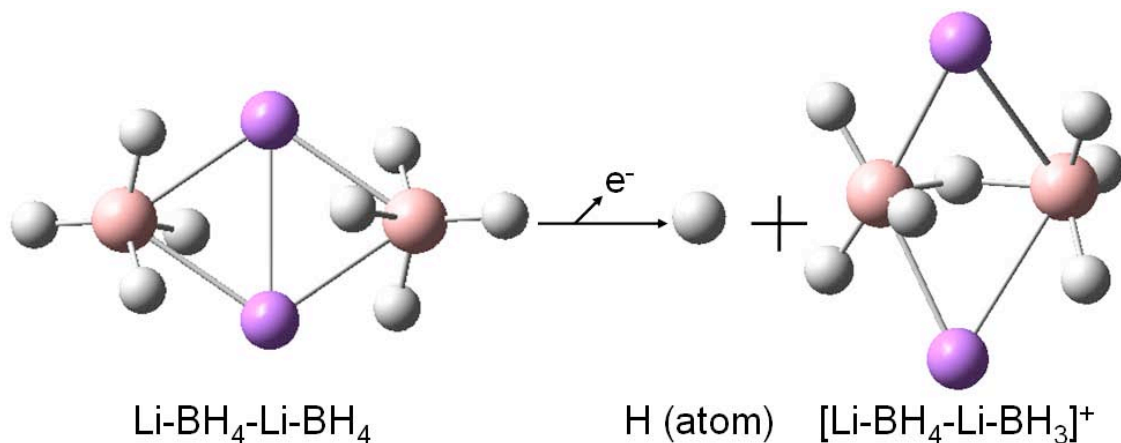


図2 Li-BH₄-Li-BH₄の電子脱離

【参考文献】

- 1) P.Vajeeston, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvåg, J.Alloys Compd.387(2005)97-104

C₆H₆Be への水素吸着に関する分子軌道計算

(東海大・理) ○石川 滋

【序】炭素系吸着材は、比較的強い吸着力を示すことや小さな質量をもつことなどの理由から、水素貯蔵材の有力な候補のひとつに数えあげられている。米国エネルギー省 (DOE) は、燃料電池駆動車実用化のために 2015 年までに 5.5 wt%, 容量密度にして 40 kgH₂/m³ の水素貯蔵密度の達成を目標としている[1]。純粋な炭素材への水素貯蔵は、水素分子と炭素材との間の相互作用が弱いため (~50 meV[2]), 室温での水素貯蔵密度は圧力 100 bar で 2 wt% を超えない[3]。室温で水素貯蔵/放出サイクルを作動させるには水素 1 分子当たり 160 meV の吸着エネルギーが必要であると見積もられている[3]。水素分子と炭素材との間の相互作用を強めるには、炭素材の化学的修飾が必要である。

われわれは、炭素材に Li などの軽金属を添加すると、水素分子吸着エネルギーが増加することを報告している[4]。ゼロ点補正なしの水素分子吸着エネルギーは Li 添加アントラセン (C₁₄H₁₀Li₂) では 130–170 meV, Be 添加アントラセン (C₁₄H₁₀Be) では 370 meV であることを MP2/cc-pVTZ レベルの計算で示した。Be を添加した場合の水素吸着エネルギーが極めて大きいので、毒性は極めて強いが Be 添加によって高容量の水素貯蔵炭素材を実現できる可能性がある。

本研究では、炭素材に添加した Be への水素吸着のより正確なエネルギーとゼロ点エネルギーを求めるため、C₆H₆Be への水素吸着を非経験的分子軌道法によって検討した。また計算で求めた Be の電荷と水素分子の分極率から、添加された Be が水素分子に及ぼす誘起力を求め、分子軌道計算より得られた水素吸着エネルギーとの比較をおこなった。

【計算方法】MP2(FC)/cc-pVTZ レベルで構造最適化計算と振動解析をおこなった。構造最適化における力のしきい値は 1.5×10^{-5} au とした。得られた構造の下で、cc-pVXZ あるいは aug-cc-pVXZ 基底関数(X=D,T,Q)を用いて、完全系に外挿した場合の Be 原子上の水素分子束縛エネルギーを見積もった。基底関数の重ね合わせ誤差(BSSE)の補正には counterpoise(cp)法を用いた。B3LYP を用いた密度関数法でも同様の計算を行った。原子電荷の計算には natural population analysis(npa)法を用いた。

【結果】図 1 に C₆H₆Be の最適化構造を示す。Be 原子を付加すると、ベンゼン分子は 2 つの C 原子を通る C₂ 軸で大きく折れ曲がった構造をとる。この C₂ 軸で折れた面の 2 面体角は 130°であった。Be 原子はベンゼン環の中心からずれ、C₆H₆Be は Cs 対称性をもつ。Be 原子付加反応によるポテンシャルエネルギーの変化は、-250 meV (ゼロ点補正済み)であった。ベンゼン環の大きな構造変化のため、Be 原子付加によるポテンシャルエネルギーの安定化は小さい。Be 原子の電荷は+1.3 であった。

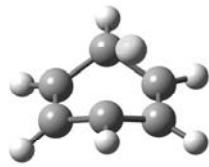


図 1. C₆H₆Be の構造

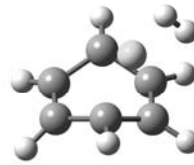


図 2. C₆H₆Be-H₂ の構造

図 2 に水素 1 分子を吸着した C₆H₆Be の最適化構造を示す。C₆H₆Be-H₂ は Cs 対称性をもつ。C₆H₆Be の構造は水素吸着の前後でほとんど変化しなかったが、H-H 結合距離は 0.74 から 0.78 Å へ増加した。水素分子の伸縮振動数は 4526 から 3861 cm⁻¹ へ低下した。水素分子の重心と Be 原子との距離は 1.52 Å であった。この値は、水素分子を球とみなした場合の半径(1.2 Å)と Be²⁺のイオン半径(0.4 Å)との和 1.6 Å に較べると、近いがより小さい値である。これらの結果から、ベンゼンへ付加された Be 原子上への水素分子吸着にでは、物理吸着が支配的であると考えられるが、一般的な分子間力よりもかなり大きな相互作用であると推測される。

表 1 に異なる基底関数をもちいた水素分子の束縛エネルギーを示す。大きさが 400 meV を超える大きな束縛エネルギーが得られた。基底関数が大きくなるにつれ、束縛エネルギーは一定値にいずれの基底関数系でも収束するようにみえる。そこで、束縛エネルギーに式 $\Delta E = A \exp(-BM) + C$ をあてはめ外挿値を求めたところ、aug-cc-pVXZ(cp)を除いて-432 から-430 meV の値が得られた。MP2(FC)/cc-pVTZ での振動解析による水素分子吸着のゼロ点エネルギー補正は 182 meV であった。ゼロ点エネルギー補正を加えた水素分子の束縛エネルギーは-250 meV と見積もられる。この値は室温での水素貯蔵/放出サイクル作動のエネルギー条件 (-160 meV) よりも 100 meV ほど吸熱的である。

表 1. 異なる基底関数をもちいた MP2(FC)法による水素分子束縛エネルギー(meV). 分子構造は MP2(FC)/cc-pVTZ 最適化構造による.

X	cc-pVXZ	cc-pVXZ(cp)	aug-cc-pVXZ	aug-cc-pVXZ(cp)
D	-419	-335	-475	-387
T	-429	-391	-438	-405
Q	-431	-414	-432	-419

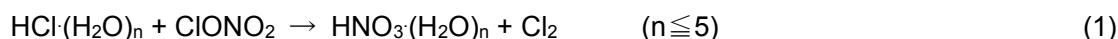
- [1] R. Strobel, J. Garche, P. T. Mosely, L. Jorissen and G. Wolf, J. Power Sour. 159, 781-801 (2006).
- [2] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommasini, U. Valbusa and G. Vidali, Surf. Sci. 93,515-25(1980).
- [3] S. K. Bhatia, A. L. Myers, Langmuir 22, 1688-1700 (2006).
- [4] S. Ishikawa and Y. Yamabe, Appl. Phys. A 99, 29-37 (2010).

南極成層圏雲表面における塩素分子生成の

反応メカニズムの理論的解析

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○岡島 利幸¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

【序論】 オゾン層の破壊は塩素原子が原因であると知られており、特に南極では硝酸塩素(CIONO₂)と塩化水素(HCl)が化学反応を起こしてその破壊が進行していると報告されている。これまでの実験研究や理論研究[1, 2]では極成層圏雲表面における硝酸塩素(CIONO₂)と塩化水素(HCl)との間のプロトン移動反応が解析されてきたが、詳細な反応経路についてはほとんど明らかにされていない。本研究では、量子化学計算を行って反応物の異性体構造を求めた後、プロトン移動反応に着目して、(1)式で表されるクラスター内反応の遷移状態を含む反応経路を明らかにした。



特に配位する水分子が反応に与える影響を調べるために、水和数依存性に着目した。

【計算方法】 HCl·CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 5) クラスターの構造最適化は MP2 波動関数を用いて行い、ポテンシャルエネルギー面上の安定構造であるか、遷移状態であるかを振動解析により確認した。HCl·CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 4) クラスターには 6-311++G(2d, p) および aug-cc-pVTZ 基底関数系を、氷表面を模倣した HCl·CIONO₂·(H₂O)₅ クラスターには、6-311++G(d, p) 基底関数系を適用し、相対エネルギーの計算には信頼度を高めるために aug-cc-pVTZ および 6-311++G(3df, 3pd) 基底関数系を用いた。全ての量子化学計算は Gaussian09 を用いて行った。

【結果と考察】 HCl·CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 2) クラスターについて(1)式の反応に沿ったエネルギー変化を解析した結果、水和数 n が増加するにつれてエネルギー障壁の低下が見られた。しかしながら、最安定な異性体を基準とした相対エネルギーでみると n=2 クラスターの遷移状態のエネルギーは MP2/aug-cc-pVTZ 法で +7.1 kcal/mol あることから、プロトン移動反応は 2 水和物では進行しにくいことが明らかになった。次に n=3 クラスターについては反応に関わる安定な 3 つの異性体が得られた (図 1)。最安定構造 3A は HCl と 3 つの水分子からなる面に対して平行に CIONO₂ が配位した構造をとる。一方、3C の構造は垂直に配位しており HCl と CIONO₂ の間に 2 つの水分子を介している。これら 3 つの構造から始まる反応のエネルギー変化を図 2 にまとめた。3A および 3B から始まる反応は零点補正を行うと +4.0 kcal/mol のエネルギー障壁が存在するが、二つの水分子を介した 3C から始まる反応はエネルギー障壁が消失することから最も起こりやすい反応であると結論できる。このエネルギー障壁の消失は、プロトンの原子核の量子効果によってプロトントンネリングが起こるためと考えられる。すなわち、一度 3C の構造が生成すれば容易に反応が進行することが期待できる。

これらの結果を踏まえて、n=4 および氷表面を模倣した n=5 クラスターモデルの反応経路の探索

を行った。その結果、3水和物と同様に ClONO_2 と HCl が 2つの水分子を介して環状構造を持つように配位することで反応が容易に進行するという結果が得られた。詳細は当日発表する。また、 Br 原子を含む同様の不均一反応についても解析を行い、比較検討した。詳細は当日発表する。

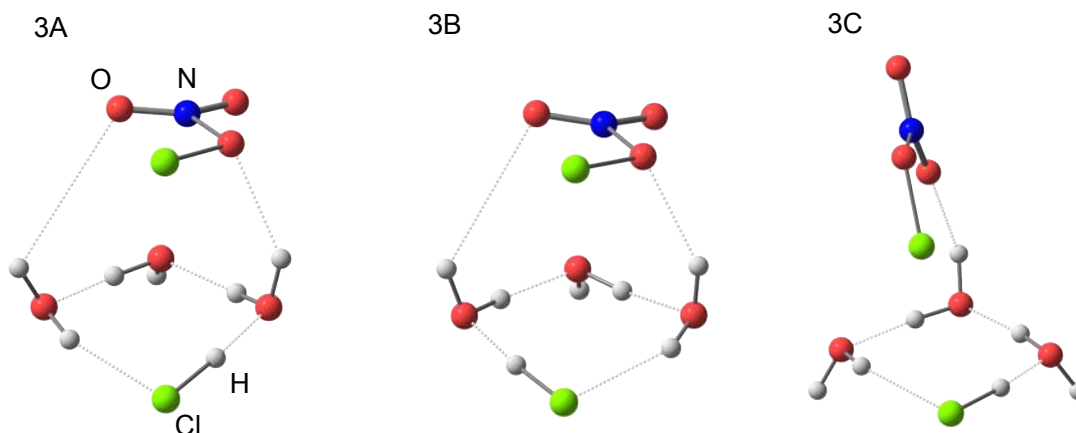


図 1. $\text{HCl}\cdot\text{ClONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスタにおける安定な異性体構造

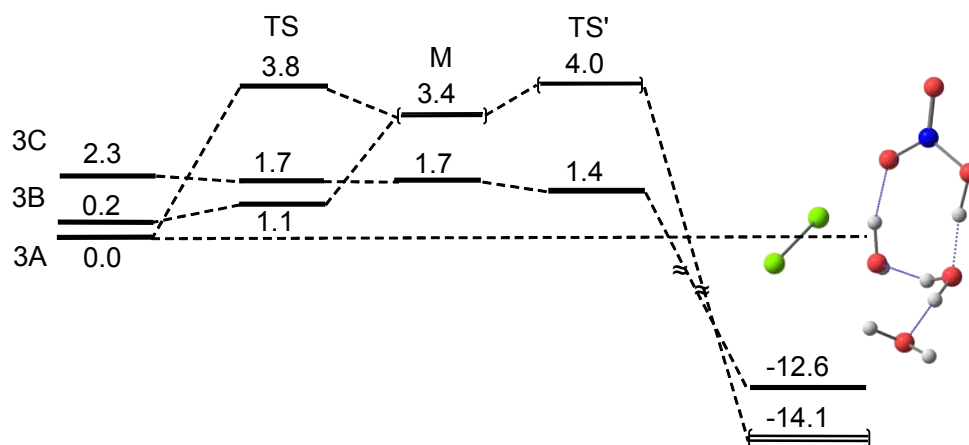


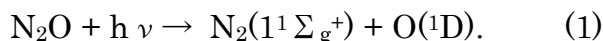
図 2. $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}/\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{d}, \text{p})$ 法を用いて得られた $\text{HCl}\cdot\text{ClONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスタにおける 3 種類の反応経路

【参考文献】

- [1]Jonathan P. McNamara *et al*, J. Phys. Chem. A., 2000, 104, 4030-4044
- [2]Kikyung Nam *et al*, J. Chem. Phys., 2009, 130, 144310
- [3]第 90 春季年会（大阪） 1PC004

1P106 亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価
(上智大院理工) ○遠藤多慶人、南部伸孝

[序]亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスの一つであり、成層圏における酸化反応の触媒となり、オゾン層破壊の要因の一つとなっている。一方、大気中(成層圏)の亜酸化窒素は、その90%が(1)式に示される光解離反応により分解される。



この反応は182nm付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。厳密には、酸素分子が紫外光吸収するShumann-Runge帯とオゾン分子が紫外光を吸収するHartley帯の狭間に存在する大気における「紫外の窓」(197~214nm)領域の光により光分解を起こす。

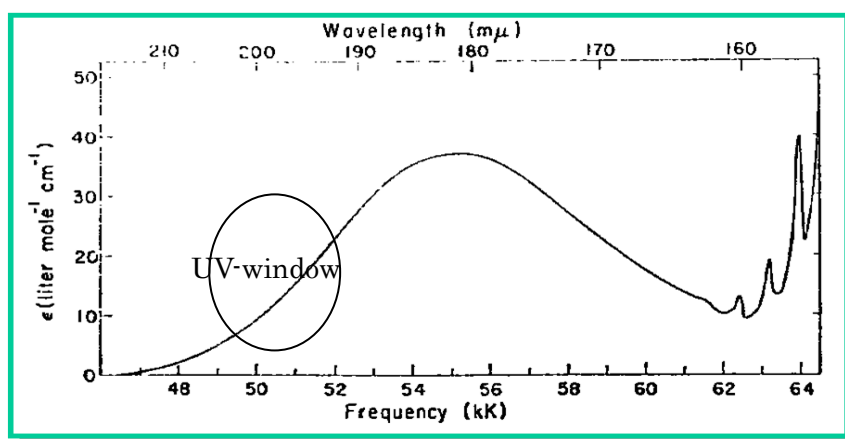


図1 N_2O の吸収スペクトル

1997年にYungとMillerは零点振動エネルギー(ZPE)モデルを提案した。[Yung and Miller, *Science*, **278**, 1778 (1997)] このモデルは同位体分離における光解離の役割について、我々の理解を修正する提案となった。このモデルの特徴は、同位体種との入れ替えに伴うZPEの差異により吸収帯の位置がシフトするというものである。ZPEモデルは同位体の入れ替えに対してポテンシャルエネルギー曲面は不変である(Born-Oppenheimer近似)ことと、励起状態が反発形であることから垂直励起エネルギーがZPEの差異により依存し、光解離過程の同位体効果を近似できると結論付けている。しかしながら、その後の実験によると、ZPEモデルによって予想される同位体濃縮効果と2倍以上の差が生じていることが最新の実験研究で判明している。

[von Hessberg et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 2333 (2004)]

【理論計算】

本研究では、7つの亜酸化窒素同位体である $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458の光吸収断面積を理論的に決定するために以下の理論計算を行った。基底関数にcc-pVTZを用い、多配置参照配置間相互作用(MRCI)計算を行い、三つの電子状態A'と二つの電子状態A''に対するポテンシャルエネルギーを求めた。

さらに、基底状態 ($1^1A'$) から各電子状態に励起する時の遷移双極子モーメント関数 $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta)$ を計算した。得られたポテンシャルエネルギーデータと遷移双極子モーメントデータを石田らが開発した IMSL/Shepard 内挿法[Ishida, Schatz, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 369]によりデータを内挿し、 N_2O のポテンシャルエネルギー曲面を決定した。決定した $1^1A'$ 状態のポテンシャル曲面上で振動計算を行い振動準位エネルギー求め、遷移双極子モーメントから初期波束を決定した。 N_2O 各同位体に対する吸収スペクトルを得られた初期波束の時間発展法により決定した。最後に、446 同位体に対する各同位体の吸収強度との比をとり、同位体分別係数 ε を理論的に求めた。

【結果】

本研究では、7つの亜酸化窒素同位体である $^{14}N^{14}N^{16}O$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458 の光吸収断面積を理論的に決定した。特に、これまで考慮されていない4つの電子励起状態($2^1A'$, $3^1A'$, $1^1A''$, $2^1A''$)を考慮に入れ、第一原理計算により求めた。その結果によると、190nm 付近を境に短波長側で同位体分別係数 ε が負の値を示した。これより、紫外線の窓が無くとも同位体濃縮が起きる可能性が見出された (図1を参照)。詳細は、発表にて議論する

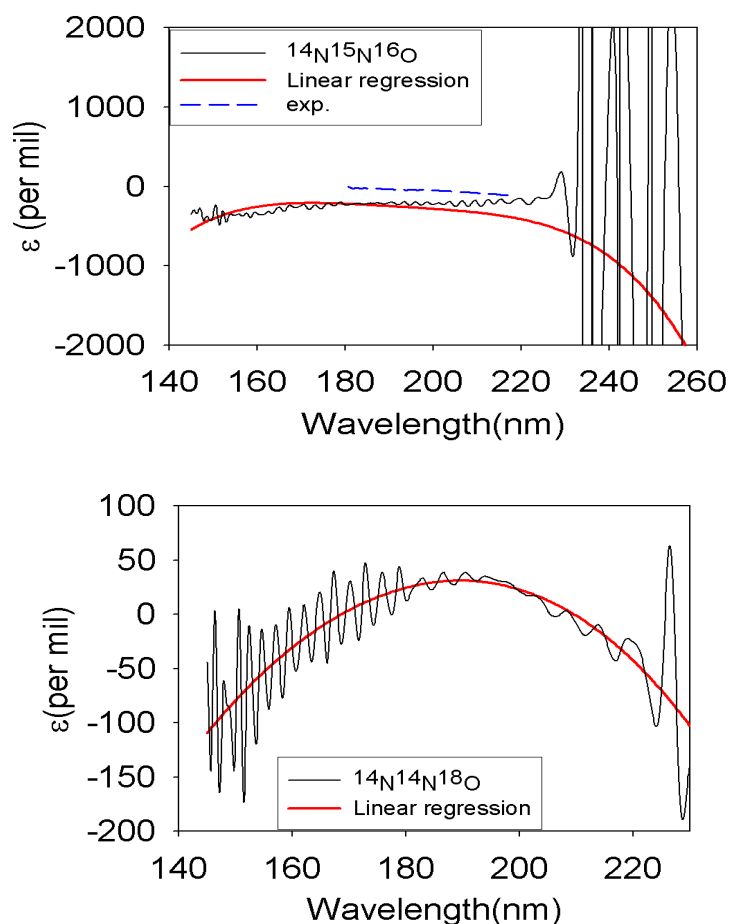


図1 N_2O の理論分別係数 ε

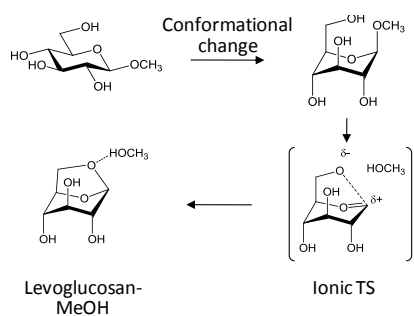
セルロースの熱分解反応：単分子鎖と多分子鎖の相違

(京大院理*, 京大院工**, 京大iCeMS***)

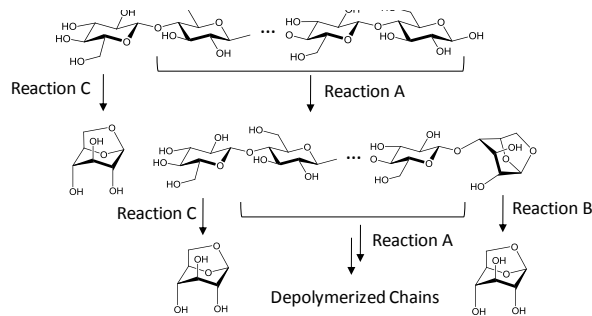
○細谷隆史*, 中尾嘉秀**, 佐藤啓文**, 榊 茂好***

【序】 セルロースの反応挙動に関する分子論的知見は、その資源としての高度利用法を研究、開発する上で極めて重要であるが、それらの知見は著しく不足しているのが現状である。多種のセルロースの反応の中でも、特に詳細な分子論的機構解明が望まれるものに、 $\sim 400^\circ\text{C}$ の温度域での熱分解によるレボグルコサン (LG: Scheme 1) 生成反応¹⁾が挙げられる。本反応はセルロース系バイオマスのあらゆる熱化学変換プロセスにおける基礎反応であり、本反応に関する分子論的知見は、より高度な熱化学変換プロセスの研究開発に対して、極めて有用かつ不可欠なものである。

発表者らは理論計算によるレボグルコサンの生成機構の解明研究を行っている。これまでに、メチル β -D-グルコシドをモデルとした MP4//DFT(B3LYP)法による理論計算により、グルコース残基のコンフォメーションが変化した後、イオニックな遷移状態を経る機構を提案している (Scheme 1)²⁾。本機構を D-グルコースが重合した実際のセルロース鎖に適用した場合、反応経路として Scheme 2 に示した 3 種類の経路、①中間残基の切断 (反応 A) による LG 末端の生成とそれに続く LG 残基の脱離 (反応 B)、②非還元性末端からの LG 生成 (反応 C) ③反応 A の進行による分子鎖の低分子化が考えられる。これらの経路の相対反応性を明らかにすることは、LG 生成機構を理解する上で必要不可欠である。



Scheme 1. Levoglucosan Production from methyl β -D-glucoside.

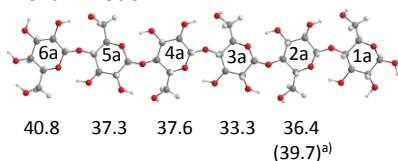


Scheme 2. Degradation pathway of cellulose chain expected from Scheme 1.

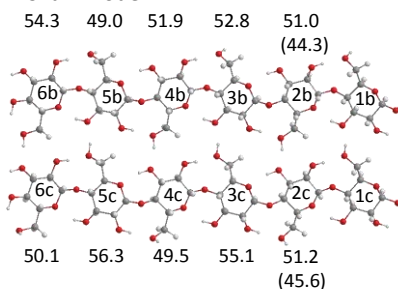
セルロースは分子鎖同士が分子間水素結合により相互作用した結晶領域と、そのような相互作用が弱い非晶領域を有し、このような分子鎖の存在形態の相違は反応 A-C の相対反応性にも影響すると考えられる。本発表では、セルロースの結晶領域、非晶領域における反応 A-C の相対反応性を明らかにし、セルロースからのレボグルコサン生成反応の全体像を解明する目的で、セロヘキサオース (グルコース 6 量体) およびそれら末端が LG ユニットに置換されたセルロース鎖の単分子鎖モデルを非晶領域のモデルとして、セロヘキサオースの多分子鎖モデル (二本鎖および三本鎖モデル) を結晶領域のモデルとして採用し (Scheme 3)、これらのモデルにおける反応 A-C を検討した。

【方法】 DFT(B3LYP)法を用い、計算プログラムには Gaussian 03、gamessを用いた。始原系およびモデル中の各残基の反応における遷移状態の構造を最適化

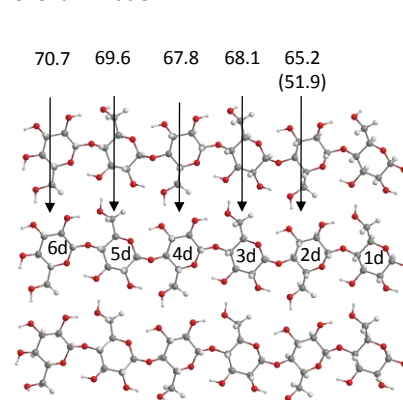
1-Chain model



2-Chain model



3-Chain model



Scheme 3. Various cellohexasaccharide models and activation energy (E_a in kcal/mol) in the reactions of their glucose units. ^{a)} In parenthesis is E_a of the corresponding LG-end model.

した。基底関数には、構造最適化の際は、C原子に6-31G(d)を、O原子に6-31+G(d)を、水酸基のH原子に6-31G(p)を、水酸基以外のH原子に6-31Gを用いた。エネルギー計算には、すべての原子に6-311G(d)型の基底関数を用いた。

【結果および考察】 単分子鎖モデル(非晶領域)の

検討 セロヘキサオースの単分子鎖モデルでは、残基3aのグリコシル転位反応の反応性が最も高く ($E_a=33.3$ kcal/mol、Scheme 3)、末端側の残基の反応性は低い。これは、3a残基の反応では、周辺残基の水酸基間に水素結合ネットワークが形成されることにより、遷移状態が安定化されるためである

(Scheme 4)。このような水素結合ネットワークの形成は、他のユニットの反応では見られない。また同様の結果が、末端残基1aがLGユニットに置換されたモデルでも得られた。以上より、高分子セルロース鎖の非晶領域の熱分解では、中間ユニットの反応性が末端よりも高く、反応A (Scheme 2) の有利な進行により分子鎖の低分子化が進行することが示された。実際、レボグルコサンが生成する温度域より低温域 (~250 °C) で、非晶領域の急速な重合度低下が進行することが知られており³⁾、本結果はこの実験事実を合理的に説明するものである。

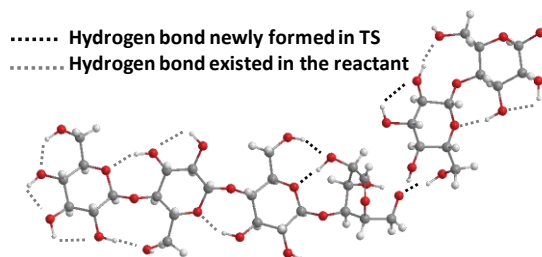
多分子鎖モデル(結晶領域)の検討 二本鎖モデルの各残基および三本鎖モデルの結晶内部残基の反応性 ($E_a=49.0\sim70.7$ kcal/mol) は、上述の単分子鎖モデル中の各残基のものより著しく低い (Scheme 3)。これは、多分子鎖モデルの反応の遷移状態では、反応残基のコンフォメーション変化 (Scheme 1) による結晶構造の歪みから、分子鎖間の水素結合による安定化エネルギーが8.7~17.0 kcal/mol 失われるが、このような損失が単分子鎖モデルの場合は存在しないためである。以上の結果は、結晶領域は非晶領域と比較して著しく安定であることを示しており、上述の非晶領域の重合度低下の後に、セルロース全体の結晶化度が増大する傾向を示すという実験報告と一致する³⁾。

多分子鎖モデルの中でも、二本鎖モデルにおける結晶表面の残基の反応性 ($E_a\sim56.3$ kcal/mol) は、束縛度の高い三本鎖モデルの結晶内部残基 ($E_a\sim70.7$ kcal/mol) より著しく高い。本結果は、結晶領域における反応は、結晶表面で選択的に進行することを示している。これは実験的にも示唆されており⁴⁾、本結果はそれを理論的に裏付けるものである。さらに、二本鎖モデルにおける結晶表面の各残基の反応A~Cの反応性を比較した。Scheme 3より、中間残基および非還元性末端残基の反応性は ($E_a=49.0\sim56.3$ kcal/molおよび54.3、50.1 kcal/mol)は、末端残基1b、1cがLGに置換されたモデルからのLG脱離反応 ($E_a=44.3$ および45.6 kcal/mol) より低い。以上より、結晶表面では非晶領域と異なり、反応Bを経たLG生成経路 (Scheme 2) が反応A、Cより有利に進行することが示された。これは、反応Bにおける二本鎖間の安定化エネルギーの損失 (7.7、7.2 kcal/mol) が、反応AおよびCの場合 (8.7-15.3 kcal/mol) よりも小さいためであり、遷移状態における結晶構造の歪みが選択性に大きく寄与している。

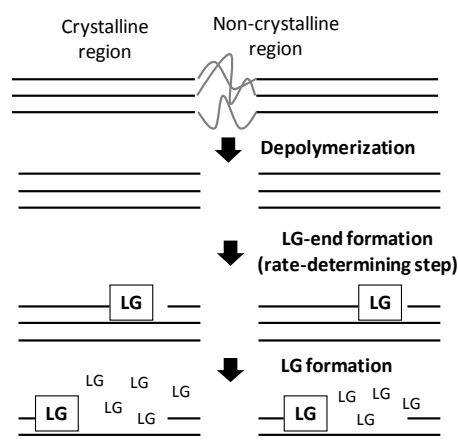
セルロースの熱分解機構 以上より提案されるセルロースの熱分解機構をScheme 5に示す。まずLGの生成に先立ち、~250 °Cの温度域でセルロースの非晶領域における低分子化反応 ($E_a\sim34$ kcal/mol) が進行する。次に、系の昇温に伴い結晶表面で反応Aが起こることで ($E_a\sim56$ kcal/mol)、結晶表面にLG残基を有するセルロース鎖が生成する。最後に、生成したLG残基において反応Bが速やかに進行することで ($E_a\sim46$ kcal/mol)、隣接残基にLG残基を生じながらLGの脱離が逐次的に進行し、それに伴い新たな表面分子鎖が生成する。本反応の律速段階は結晶表面にLG残基が生成する段階であり、 E_a の計算値 ($E_a\sim56$ kcal/mol) は実験値 ($\Delta H^{0\dagger}\sim55$ kcal/mol) ⁵⁾とよく一致する。

【文献】

1) Shafizadeh, F.; Furneaux, R.H.; Cochran, T.G.; Scholl, J.P.; Sakai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 3525. 2) Hosoya, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Kawamoto, H.; Sakaki, S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6891. 3) Basch, A.; Lewin, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 3071. 4) Kawamoto, H.; S. Saka *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2006**, *76*, 280. 5) Antal, M. J., Jr.; Varhegyi, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 703.



Scheme 4. Hydrogen bond network at the transition state in the reaction of the 3a residue (see Scheme 3) of the 1-chain model.



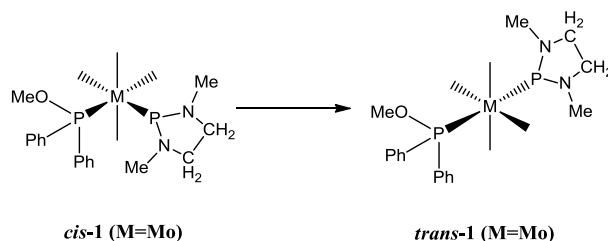
Scheme 5. Proposed mechanism for thermal degradation of cellulose.

1P108

ホスフェニウム錯体の異性化機構への配位子の嵩高さの影響に関する量子化学的解析

(お茶大院人間文化創成科学*, 阪市大院理**) ○土田 敦子*, 中沢 浩**, 鷹野 景子*

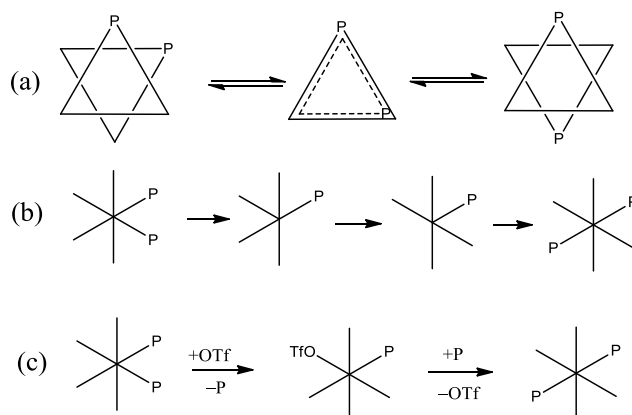
【序】 ホスフェニウム $[PR_2]^+$ は、リン上に孤立電子対と空の p 軌道を有し、カルベンやシリレンと等電子系をなす。このホスフェニウムを配位子とする遷移金属錯体において、*cis* 体から *trans* 体への異性化が見出されている (Figure 1)。¹⁾ CH_2Cl_2 中、*cis*-**1** はゆっくりと *trans*-**1** へ異性化する。この反応は不可逆反応で *trans*-**1** から *cis*-**1** への異性化は生じない。



cis-**1** (M=Mo) *trans*-**1** (M=Mo)
Figure 1. Synthesis path of *cis*-**1** and *trans*-**1**.

類似錯体であるジホスファイトおよびジホスフィン錯体については 2 種類の異性化経路が報告されている (Scheme 1)²⁾。trigonal prismatic 構造を経由するリガンドの回転による異性化経路 (a) とリガンドの脱離と再配位を伴う 5 配位経由の異性化経路 (b) である。どちらの経路を取りやすいのかは Tolman cone angle³⁾ と呼ばれるホスフィンあるいはホスファイト

リガンドの嵩高さを表す指標をに関係づけられている。リン上の置換基が Me 基のように比較的小さなリガンド (Tolman cone angle = 118°) では経路 (a) を、Ph 基 (145°) のような大きな置換基を持つリガンドは経路 (b) で進行する。我々は、ホスフェニウム・ホスファイト錯体 (**1**) (132°) の異性化が (a), (b) いずれの経路を通ってもエネルギー的に不利であることを示すと共に、 S_N2 機構での有利な新しい経路を見出し (Scheme 1(c))、す



Scheme 1. Proposed reaction pathway for phosphite complex²⁾ and phosphonium complex.

で報告した。この経路が他のホスフェニウム錯体に対して適用可能かどうか、あるいは従来報告されているジホスフィン・ジホスファイト錯体のように配位子依存性が存在するかどうかを明らかにすることが本研究の目的である。本研究では 3 種類のホスフェニウム・ホスファイト錯体 $[Mo(CO)_4\{PR_3\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$ (錯体**2**: R=Ph, 錯体**3**: R=OMe, 錯体**4**: R=Me) に対して Scheme 1 に示す 3 つの反応経路を追跡した。錯体**2**は、合成されているホスフェニウム錯体中最も大きな Tolman cone angle (141°) を持つ錯体であり、異性化が観測されている。錯体**3**は最も小さい Tolman cone angle (107°) を持つ錯体である。安定な錯体として合成されているが、常温での異性化は観測されていない。錯体**4**は錯体**1**と**3**の間の大きさの Tolman cone angle (118°) を持つモデル錯体であり、これまでのところ合成例はない。

【計算方法】 原子価軌道に DZP 基底を組み合わせた有効内殻ポテンシャル SBKJC(d)を用いて密度汎関数法(B3LYP)による構造最適化計算及び振動解析を行った。

【結果と考察】 配位子の回転による異性化(Scheme 1(a))では、リガンドの選び方と回転する方向の組み合わせから2種類の経路の活性化エネルギーが得られる。しかし、いずれの錯体においても2つの活性化エネルギーは 30 kcal/mol を超える大きな値となり、室温で異性化が生じるという実験結果を説明することができなかった。従って、回転による異性化機構は当てはまらない。5配位を経由する Scheme 1(b)の経路は、ホスフェニウムリガンドの脱離と異性化からなる多段階反応である。ホスフェニウムの解離エネルギーが 39.00 kcal/mol と大きく、単独での脱離は困難であることから、溶液中に存在する OTf をホスフェニウムの求核置換剤として用いる脱離機構を検討した。錯体**2**では錯体からの OTf の脱離が律速段階であり、活性化エネルギーは 30.77 kcal/mol と高く不利な経路であることが分かった。一方、錯体**3**と**4**では OTf の付加後、錯体**2**と違って中心金属から解離しないこと、すなわち5配位錯体を生成しないことがわかった。従って、いずれの錯体においても経路(b)での異性化は困難であると考えられる。S_N2 機構すなわち Scheme 1(c)において、錯体**2**の反応の律速段階は反応後半となり、活性化エネルギーはこれまでで最も低い 20.37 kcal/mol であった。このエネルギー値は、室温での異性化が可能な経路であることを示唆している。Figure 2 に錯体**2**の Scheme 1(c)を経るエネルギープロファイルと構造変化を示した。錯体**3**に対して同様に得られた活性化エネルギーは 25.95 kcal/mol とこれまでで最も低く有利な反応であるといえる。活性化エネルギーの高さから室温での異性化は困難であると思われるが、これは室温で異性化が観測されない実験事実と矛盾しない。錯体

4では、律速段階は反応前半となる。活性化エネルギーは 18.60 kcal/mol と低く錯体**2**、**3**同様に最も有利な経路であり、室温で異性化が進行するものと考えられる。以上のことから、ホスフェニウム・ホスファイト錯体ではジホスファイトおよびジホスフィン錯体のような異性化機構の配位子依存性は存在せず、Tolman cone angle によらず経路(c)での異性化が最も有利であることがわかった。発表ではより詳細な反応機構について報告する。

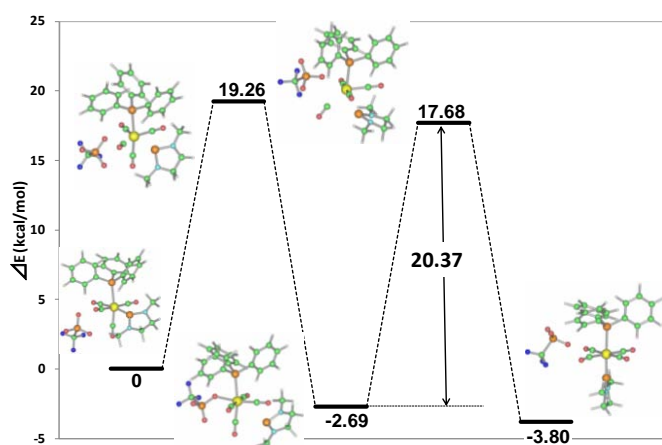


Figure 2. Energy diagram and optimized structures for stationary points of complex **2**.

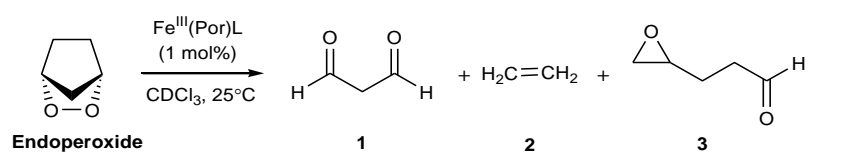
- 1) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, and K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 983, (1996)
- 2) D. J. Darensbourg, J. R. Andreatta, S. M. Stranahan, J. H. Reibenspies, *Organometallics*, **26**, 6832 (2007)
- 3) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 315, (1977)

鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドとの反応に関する理論的研究

(茨城大・理¹, 名古屋市立大院・薬²)○落合 純¹, 野内 哲也¹, 岡村 賢太¹, 鈴木 潤², 樋口 恒彦², 森 聖治¹

【序論】

鉄ポルフィリン錯体は酸素運搬を行うヘモグロビン, 酸化反応や異性化反応を触媒するシトクロム P450 など生体内酵素の活性中心に含まれるため, 生命にとって重要な役割を担っている。近年の研究で, 鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドの反応 (図 1) において顕著な軸配位子効果が報告された¹⁾。この反応において, 軸配位子の違いによる反応性は, チオラート配位錯体 (SR 錯体) > イミダゾール配位錯体 (SR-Im 錯体) > クロリド配位錯体 (Fe^{III}TPPCL) の順となり, 特にクロリド配位錯体では反応性を示さなかった。一方, 当研究室では, シトクロム P450 によってエンドペルオキシドが異性化する反応を理論的に検討した^{2), 3)}。そこで本研究では, これらの反応性の違いについて B3LYP 密度汎関数法を用いて検討した。

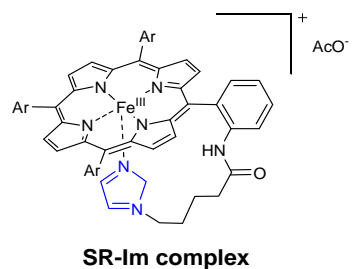
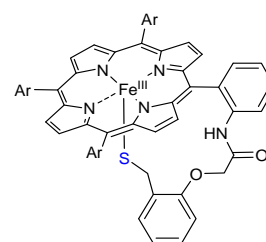


Catalyst	Ligand (L)	Yields [%]			TOF [sec^{-1}]	Redox potentials Fe ^{III} /Fe ^{IV} E _{1/2} [V]
		1	2	3		
SR	R-S ⁻	40	17	56	10.5	0.69
SR-Im	Imidazole	34	2	44	1.1×10^{-2}	0.86
Fe ^{III} (TPP)Cl	Cl ⁻	no reaction				0.84

TOF : L = R-S⁻ > Imidazole > Cl⁻

TOF: Turnover frequency

図 1 エンドペルオキシドの反応



【計算方法】

鉄(III)ポルフィリン錯体とエンドペルオキシドの反応では, O-O 結合開裂後の中間体の中心鉄が 3 価の状態と 4 価の状態の二種類の反応経路が考えられる (図 2)^{2), 3)}。これらの前駆体安定構造と O-O 結合開裂の遷移状態の構造を最適化し, 反応の活性化エネルギーを比較した。

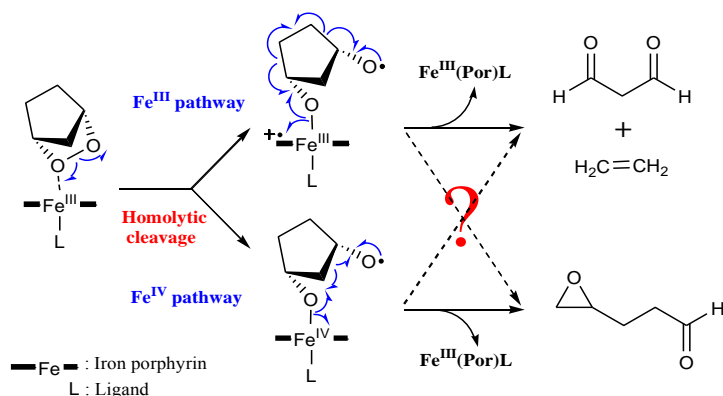


図 2 反応機構

計算プログラムは Gaussian 03 を使用し、計算方法には B3LYP 密度汎関数法を用いた。中心鉄の基底関数には TZVP, その他の原子には 6-31G*を用い、エネルギー一点計算では全ての原子に 6-311+G*を用いた。また、溶液中のエネルギーを検討するため CPCM 分極伝導体計算モデルを用いてエネルギー一点計算を行った。

【結果】

本研究では、モデルとして単純な鉄ポルフィリン錯体にアキシアル配位子 SMe⁻, Imidazole (以下 Im), Cl⁻を用いて計算を行った。図3に SMe 錯体と Cl 錯体の反応のエネルギープロフィールを示す。二重項及び四重項状態の錯体のクロロホルム溶液中の活性化エネルギーを検討したところ、SMe 錯体は $\Delta G^\ddagger = 55.1$ kJ/mol となった。実験ではチオラート配位錯体より反応性が低かった Im 錯体および反応性を示さなかった Cl 錯体では、それぞれ $\Delta G^\ddagger = 66.1$ kJ/mol, $\Delta G^\ddagger = 78.3$ kJ/mol となり、理論計算による活性化エネルギーの傾向は、実験の傾向と一致した (反応性: SMe⁻ > Im > Cl⁻)。SMe 錯体や Im 錯体に比べて、Cl 錯体の反応の活性化エネルギーは 10~20 kJ/mol 以上も高いことから、Cl 錯体は他の配位子より反応しにくいという実験結果を一致する。

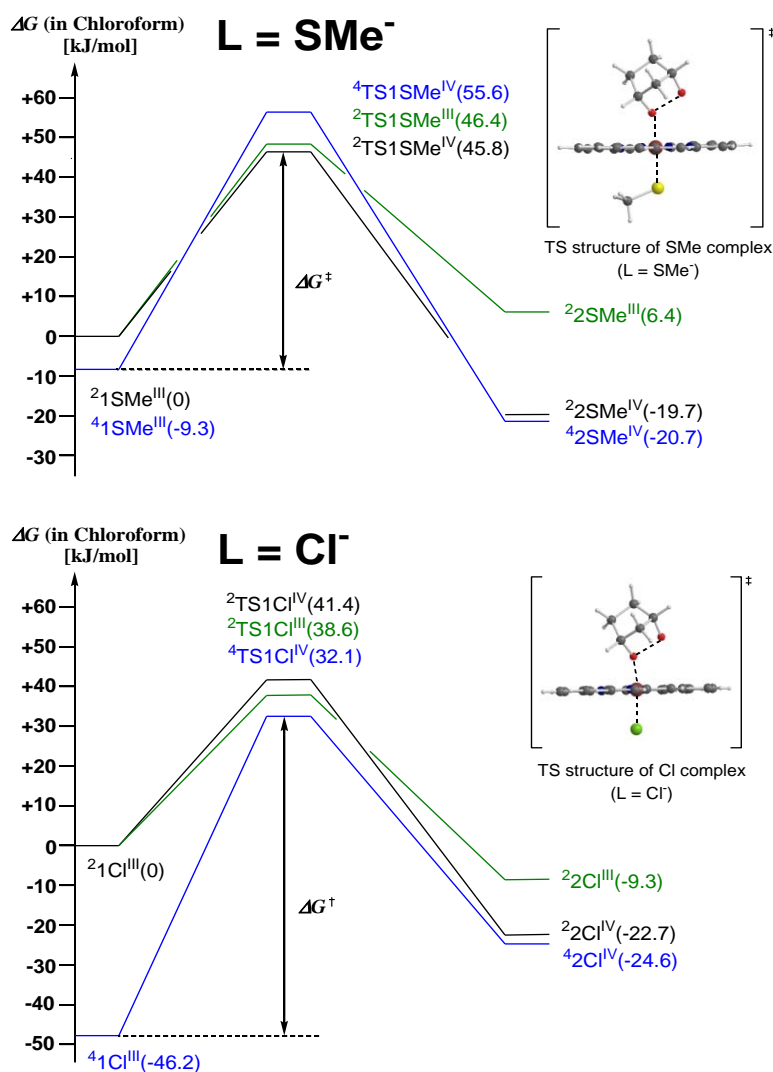


図3 エネルギープロフィール

【参考文献】

- 1) T. Yamane, K. Makino, N. Umezawa, N. Kato, and T. Higuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6438-6440.
- 2) T. K. Yanai, S. Mori, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1900-1911.
- 3) T. K. Yanai, S. Mori, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4464-4473.

1P110

第一原理分子動力学計算による
燃料電池の電極表面でのアンモニアの酸化反応機構の解析

(豊橋技術科学大学¹、プエルトリコ大学²)

○干場靖浩¹、前田躍¹、塚本貴志¹、Ishikawa Yasuyuki²、栗田典之¹

【はじめに】

近年、CO₂の排出による地球温暖化の問題が重要視され、地球に優しいクリーンなエネルギー生成システムを持ち、高いエネルギー変換効率を持つ燃料電池が注目されている[1]。その中で、アンモニアを燃料とする固体高分子タイプの直接型アンモニア燃料電池 (Direct Ammonia Fuel Cell: DAFC) は、水素を燃料とする燃料電池などと比較して、エネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能であり、ノートパソコンや携帯電話などの小型電子機器及び自動車などの電源としての利用が検討されている。DAFC は、アルカリ性溶液内でのアンモニアの電気酸化反応によって電力を取り出す装置であり、反応生成物は窒素と水のみであるため、クリーンなエネルギー生成を実現できる。しかし、電極表面上に反応生成物の窒素が付着することにより、DAFC の電極における触媒効率が下がり、DAFC の発電効率が劣化する問題がある。この問題を解決するには、高効率な電極触媒を開発する必要がある。

本研究では、密度汎関数 (DFT) 法に基づく第一原理分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 計算を用い、燃料電池内の水素極の電極表面におけるアンモニアの酸化反応機構を解析し、その詳細を電子レベルで明らかにすることを目的とした。

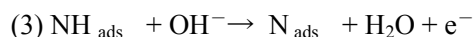
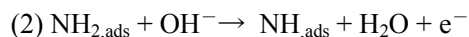
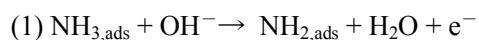
【計算手法】

本研究では、プラチナ Pt 電極表面でのアンモニア NH₃ の酸化反応機構を、周囲のイオン及び溶媒水を露に考慮して解析した。実験[2,3]により、Pt(100)表面は NH₃ の酸化反応をより活性化することが示されている。そこで、電極モデルとして、Pt(100) 表面構造から 57 個の Pt 原子を切り出した構造を採用した。Fig. 1 に示すように、その構造表面に NH₃ を付加し、さらに、アルカリ性電解質の溶媒環境を正しくモデル化するため、Na⁺、OH⁻イオン、及び水分子を付加した。NH₃、Na⁺、OH⁻及び水分子の位置を DFT 法により最適化し、安定構造を高精度に求めた。その際、DFT の汎関数には PBE、基底関数には DNP を用いた。この構造中で NH₃ が酸化する反応を、電極の電荷を-2 から+2 まで変化させ、DFT 計算により解析した。

【計算結果と考察】

上記の手順で作成した Fig. 1 の構造を、DFT 法により最適化した結果を Fig. 2 に示す。Na⁺イオンは表面から離れたままであるが、OH⁻イオンは、Pt 表面に吸着し安定化する。電極の電荷を-2 から+2 まで変化させた場合も、同様の構造に安定化した。Fig. 2 の構造において、OH⁻の酸素原子と NH₃ の水素原子間の最短距離は 1.77 Å であり、OH⁻は NH₃ の一つの水素原子を引き抜き NH₃ を酸化し、それと同時に水分子に変化し、Pt 表面から解離し水和クラスタ内に取り込める可能性があると考えられる。

この結果は、以下に示す実験結果[4]を基に提案された Pt 電極触媒上に吸着した $\text{NH}_{3,\text{ads}}$ の電氣的酸化機構における反応(1) に相当する。



現在、反応(1)の機構を DFT 法に基づく第一原理 MD 計算により解析し、この反応の活性化エネルギーを解析しようとしている。さらに、反応(2)(3)の活性化エネルギーを求め、電極表面での NH_3 の酸化反応の律速反応を明らかにする予定である。また、Figs. 3、4 に示すように電極に負の電荷を与えると、水分子は水素原子を Pt 表面へ向けた配置で安定化した。この構造を初期構造にし NH_3 の酸化反応機構を解析し、この機構が電極の電荷によりどのように変化するかを明らかにする。結果の詳細は当日のポスターにて発表する。

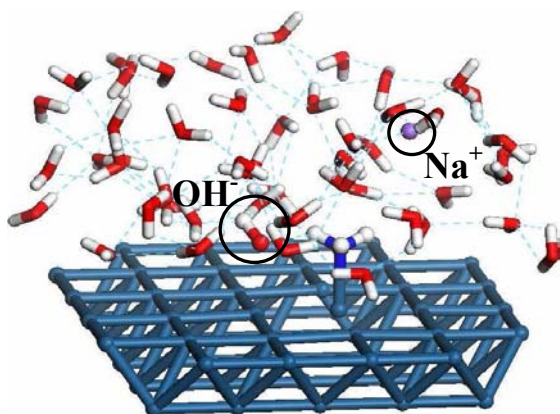


Fig. 1 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules

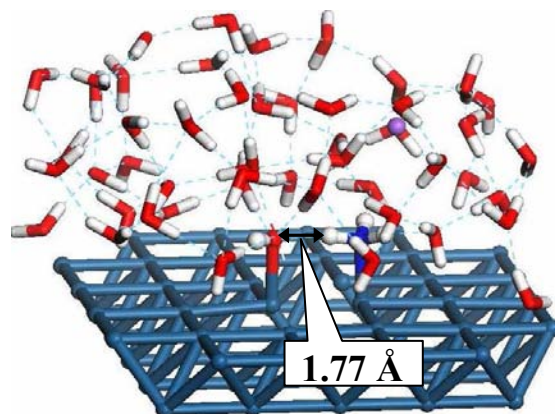


Fig. 2 Optimized structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=0$

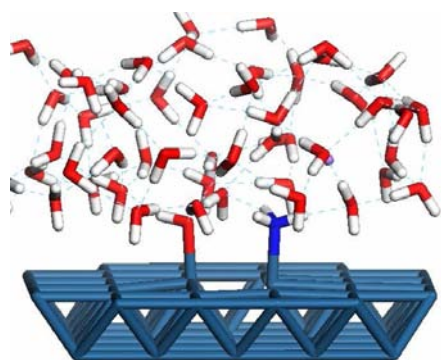


Fig. 3 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=-1$

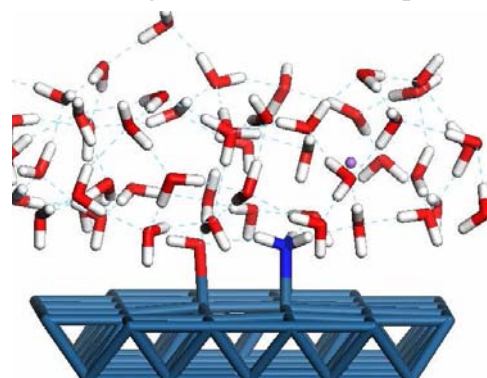


Fig. 4 Initial structure for modeling Pt-electrode, NH_3 , Na^+ , OH^- and 50 solvating water molecules at $q=-2$

【参考文献】

- [1] W. Vielstich, A Lamm, H.A. Gasteiger (Eds), *Handbook of Fuel Cells*, vol. 2, Wiley, (2003).
- [2] F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* 5(2003) 22.
- [3] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12914.
- [4] H. Gerischer, A. Mauerer, *J. Electrochem. Chem.* 25 (1970) 421.

メチル基の分子モデリングの開発と振動分光の MD シミュレーション

(東北大院・理) ○石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘

【序】Langmuir 膜などの有機薄膜や高分子表面等, アルキル鎖を有する表面構造の問題は, 古くから化学, 工学の分野で重要であり精力的に研究されてきた. 振動和周波発生(vibrational sum frequency generation, VSFG)分光法の応用としても, 界面アルキル鎖の C-H 伸縮振動の測定が広くなされている. その解析を目指して本研究ではメタノールを例にとって, メチル基の分子モデリングの開発を行った.

メタノール液体は, 古くから赤外吸収(IR)や Raman の振動スペクトルの測定がなされ, 振動ピークの帰属も行われてきた. 一方界面での SFG スペクトルの帰属は主に IR や Raman スペクトルの帰属を基に決められるが, その対応関係はしばしば明らかでない. メチル基の C-H 伸縮の振動数は変角振動の倍音と Fermi 共鳴を起こすため, スペクトルの帰属は複雑となる. 今回, 我々は分子動力学シミュレーションを用いて IR, Raman, SFG の振動スペクトルを Fermi 共鳴を含めて再現するとともに, これらの統一的解釈を与えることを試みる.

【シミュレーション方法と計算結果】

本 MD シミュレーションで用いたメタノールモデルは, Charge Response Kernel(CRK)理論に基づく振動かつ分極モデルとした[1]. このモデルでは, 分子内ポテンシャルは以下のように表される.

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i S_i^2 + \sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k + \dots \quad (1)$$

ここで, S_i はメタノール分子の内部座標である. (1)式右辺第 1 項は, 内部座標に対する調和ポテンシャル部分, 第 2 項は非調和カップリング項であり, パラメータ c_i と κ_{ijk} は実験あるいは電子状態計算に基づいて決定される. Fermi 共鳴を起こすハミルトニアン非調和カップリング項は, 運動エネルギー由来の Kinetic カップリング項とポテンシャルエネルギー由来の Configuration カップリング項((1)式右辺第 2 項)から成る. 本研究では古典力学に基づく分子動力学計算の中で量子効果を取り込むため, 調和振動子近似の摂動論に基づき (1)式の κ_{ijk} の値をスケールした.

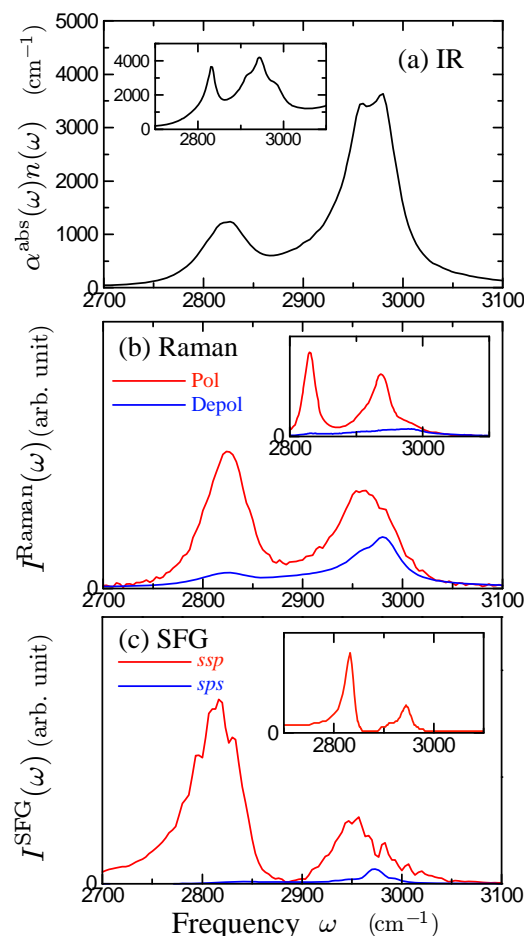


図 1 : CRK メタノールモデルの振動スペクトル. 挿入図は実験結果.

図 1 に CRK メタノールモデルの C-H 伸縮振動領域の IR, Raman, SFG スペクトルを示す。挿入図は実験結果[2-5]であり、モデルは実験を良く再現することがわかる。これらの振動スペクトルのピークの帰属に対しては、これまでの研究で解釈が異なっており、本研究では図 1 の振動スペクトルを統一的に扱って、そのピークの帰属を試みた。C-H 伸縮領域の Fermi 共鳴を解析する方法としては、(1) 式の κ_{ijk} は固定しておき、ある特定の振動モードに対する c_i のみをシフトさせてみることで、スペクトル形状が分離する様子を観察することができる。

一例として図 2 にポテンシャルパラメータシフト解析の結果を示す。(a) は asymmetric stretch (AS) のパラメータのみ高波数側にシフトさせた結果であり、オリジナルのスペクトル(黒線、図 1 と同じ)に対し、青→緑→赤線の順にパラメータ値を大きくしていった結果である。期待される通り、IR の stretching 領域では AS ピークが高波数側に移動していることが分かる。

次に(symmetric + asymmetric) bending モードを低波数側にシフトさせた結果 [図 2(b)] に注目する。ここで便宜上 AS モードは高波数側にシフトさせている。興味深いのは、AS モードを分離することにより 2900 cm^{-1} あたりに新たなピークが形成されることである。このピークは SS モードによるものであり、実験で観測される 2830 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} のピークが、もともと 2900 cm^{-1} あたりに出現するはずの symmetric stretch モードのピークが Fermi 共鳴で分裂した結果であるということを本研究の結果は示している[6]。当日の発表では、Raman スペクトルと SFG スペクトルのピークの帰属についても統一的に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714.
- [2] Bertie, J. E. ; Zhang, S. L. *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*, 333.
- [3] Devendorf, G. S. ; Hu, M.-H. A.; Ben-Amotz, D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10614., Arencibia, A. et al. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214502.
- [4] Ma, G. ; Allen, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6343.
- [5] Superfine, R.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1066., Wang, H. et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 191.
- [6] Ishiyama, T.; Sokolov, V. V.; Morita, A. *to be submitted*.

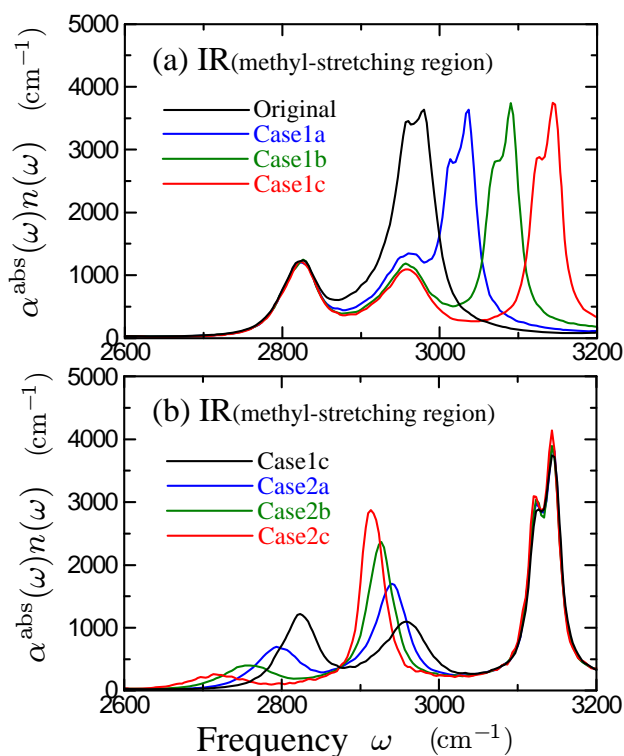


図 2:ポテンシャルパラメータシフト解析の結果。(a)では asymmetric stretching モードのパラメータのみを高波数側へシフトさせている。(b)では、bending モードのみを低波数側へシフトさせている。

1P112 分子シミュレーションによるカーボンナノチューブと多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学)

福岡昭一、前田躍、塚本貴志、早野薫、香村郁代、栗田典之

【序】

カーボンナノチューブ(CNT)は、機械的、電氣的に優れた特性を持ち、様々な材料への応用が提唱されている[1]。しかし、CNT間の van der Waals 相互作用により、様々な構造を持った CNT が束になりバンドル構造を形成してしまい、同じ構造と特性を持つ CNT を単離することが困難となっている。実験[2]により、多環芳香族アンモニウム誘導体が CNT の表面に吸着し、CNT の水中分散化を可能にすることが見出された。例えば、Fig. 1(a)(b) に示すアンモニウム誘導体は CNT を水中分散化させないが、Fig. 1(c)(d) に示す 3 あるいは 4 個の 6 員環を含むアンモニウム誘導体は、CNT を水中分散化させた。しかし、これらの誘導体がどのように CNT を水中分散化させるかは未解明である。本研究では、CNT とこれらの多環芳香族アンモニウム誘導体の複合体の安定構造を決定し、CNT と誘導体間の相互作用機構を電子レベルで明らかにした。その結果を基に、新規の誘導体を提案し、CNT との結合特性を解析した。また、CNT の電気伝導特性が誘導体付加によりどの程度変化するかを解析し、CNT をベースとしたナノスイッチングデバイスの可能性を検討した。

【計算手順の詳細】

CNT として、長さ 20 Å、金属の性質を持つ (6,6) CNT、及び半導体の性質を持つ(10,0) CNT を作成した。多環芳香族アンモニウム誘導体の構造は、密度汎関数 (DFT)法を用いて最適化した。その際、汎関数には GGA の RPBE、基底関数には DNP を用いた。次に、ドッキングプログラム AutoDock4 を用い、誘導体を CNT に付加し、複合体の候補構造を複数個作成した。各候補構造に対し、誘導体の構造のみを古典分子力場 AMBER99 を用いて最適化し、そのエネルギーを比較することにより、最安定な複合体構造を決定した。さらに、複合体の安定構造をより高精度に得るため、誘導体の構造のみを DFT 法を用いて最適化し、真空中での複合体の安定構造を決定した。また、水中での特性を解析するため、複合体の周囲に 8 Å の厚さで水分子を付加し、水分子の位置のみを TIP3P 力場を用いて最適化し、水中での複合体の安定構造を決定した。最後に、真空中及び水中で求めた複合体の構造に対し、DFT 法を用いて、CNT と誘導体間の結合エネルギー、及び電気伝導特性を解析した。

【計算結果と考察】

DFT 計算によって得られるハミルトニアンを基に、非平衡 Green 関数を作成し、電気伝導特性計算プログラム[3]を用い、CNT と誘導体の複合体の真空中及び水中構造に対する電気伝導特性を解析した。DFT 計算の際、複合体表面から 8 Å 以内の全ての水分子を考慮することは不可能であるため、複合体の周囲 3.5 Å 以内に存在する水分子のみを考慮した。また、

(6,6)及び(10,0)の CNT は、軸方向に周期性を持つため、CNT の両側を電極と見なし、電極部分と導体部分を含めた長さ 45 Å の CNT の構造を作成した。(10,0) CNT+L1 の真空中及び水中での最適化構造を Fig. 2 に示す。

(10,0) CNT + Lx 複合体の最適化構造に対し、電子の透過関数を計算した結果を Figs. 3、4 に示す。電極のフェルミレベルは-6.2 eV であり、その付近の透過確率がほぼ 0 であるため、(10,0) CNT+Lx は半導体の特性を持つと結論できる。この結果は、(10,0) CNT に対する実験結果を定性的に再現している。また、複合体の電気伝導特性は、水分子が付加しても、大きな影響を受けないことが分かった。これは CNT の疎水性のため、CNT の周囲 3 Å 以内には水分子が存在せず、誘導体の周囲のみに水分子が存在するためであると思われる。

金属的な特性を持つ(6,6) CNT に対する結果は、当日のポスターで発表する。

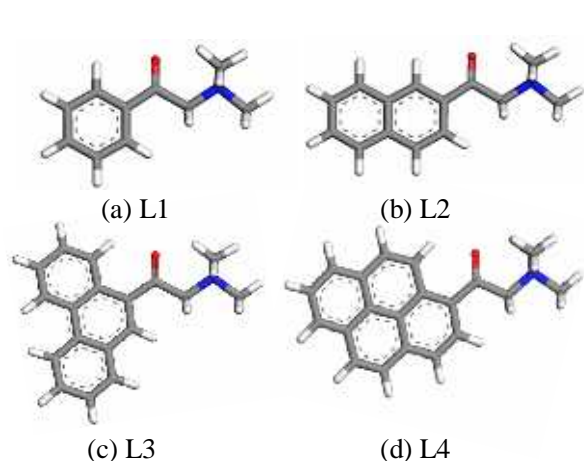


Fig. 1 Optimized structures of pyrene-carrying ammoniums investigated in the experiments [2]

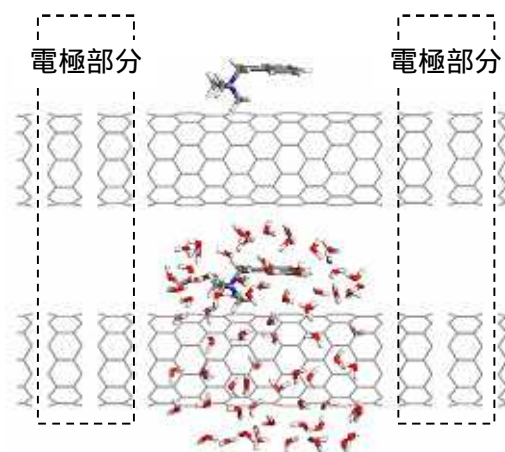


Fig. 2 Optimized structures for (10,0) CNT+L1 in vacuum and water

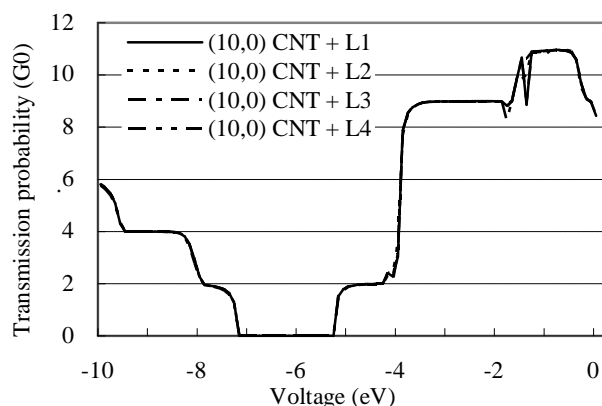


Fig. 3 Transmission probability for (10,0) CNT + Lx in vacuum

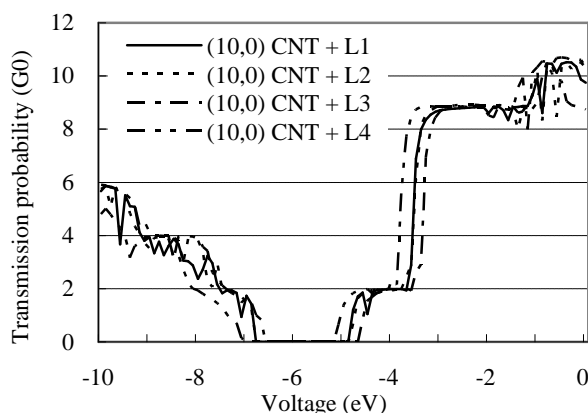


Fig. 4 Transmission probability for (10,0) CNT + Lx in water

【参考文献】

- [1] S. Iijima et al., *Nature* 1993, 363, 603. [2] Y. Tomonari et al., *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 4027.
 [3] V. Meunier, et al., *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 024705

【序】海水中をはじめ環境中の水溶液に高濃度で存在する塩化物イオンは、光や放射線で生成したヒドロキシルラジカルと反応し、塩素分子ラジカルアニオン(Cl_2^-)が生成し、他のハロゲン(Br 、 I)や擬ハロゲン(SCN 、 N_3 等)ダイマーアニオンと同様、 σ - σ^* 遷移に起因する強い光吸収($\lambda_{\text{max}}=340\text{nm}$)を可視紫外部に示す。Jayson らはパルスラジオリシスによる過渡吸収測定から、次のような反応機構を提案した[1]。



このとき中間体として生成する ClOH^- も Cl_2^- とほぼ同じ領域に光吸収を示すと考えられた ($\lambda_{\text{max}}=350\text{nm}$) が、この帰属は確定していない。最近、 $\text{OH} \cdot$ ラジカルの水溶液中での光吸収が水分子との $\text{O}-\text{O}$ 結合の形成に起因する可能性が指摘され[2]、 ClOH^- についても $\text{Cl}-\text{O}$ 結合が形成された構造をとれば紫外部に強い光吸収を持つことが示されたが[3]、水中の $\text{OH} \cdot$ ラジカルの構造を密度汎関数による *ab initio* MD 計算で求める際には自己エネルギー補正が必要であり [4]、これを考慮すると ClOH^- は気相中と同様に OH 基が Cl に直線的に配向した構造となってしまう[5]、強い光吸収帯が説明できない。

こうした状況を考慮し、 ClOH^- の水溶液中での性質を電子状態計算から求めるためには、性質がよくわかっているラジカルアニオンである Cl_2^- で適切な計算方法を確認したうえで適用を図るべきと考え、 Cl_2^- を対象とした電子状態計算を行った。

Cl_2^- は水溶液だけでなく結晶や希ガスマトリックスなど固相中の光吸収スペクトル、および気相中の光解離スペクトル[6]が測定されており、実験結果からは励起エネルギーや振動数などの性質に与える環境の影響が比較的小さいことを示している。また、基底状態のポテンシャルエネルギー曲線も計算され[7]、共鳴ラマンスペクトル[8]や熱力学的な見積から得られた解離エネルギーの値が精度よく再現されている。これに対し、Pathak らはハイブリッド密度汎関数法で Cl_2^- の水和クラスターの構造最適化を行い[9]、CIS 法による励起エネルギーが水和数の増加に伴い大きくブルーシフトすることを示しているが[10]、これは上記の実験結果と対応していない。そこで本発表では、溶媒効果を分極連続体モデル(Polarizable Continuum Model: PCM)で考慮した電子状態計算を行い、励起エネルギーや振動数などへの溶媒効果を定量的に再現することを試みた。

【計算方法】計算プログラムは Gaussian および Columbus (Version.5.9.1)を用いた。基底関数は aug-cc-pVTZ を使い、分極連続体モデル[11]で溶媒効果を考慮して構造最適化および基準振動解析を行った。

【結果と考察】表 1 には各種の電子状態の算法により求めた結合距離と調和振動数を比較した結果を示す。HF 法をもとに電子相関を考慮した方法により、分子振動の計算値は実測

値とよく一致したが、ハイブリッド DFT 法は実測値よりもかなり低い値となった。またいずれの場合も、分極連続体モデルによる溶媒効果の考慮により、振動数が約 15cm^{-1} 高波数シフトした。

図 1 にはポテンシャルエネルギー曲線を示す。基底状態は QCISD(T)法、励起状態は MRCISD 法で計算した。溶媒効果を考慮した基底状態の値(Δ)は、平衡核間距離の近傍では孤立分子(\bullet)よりもわずかに高く、 $R=8\text{\AA}$ での両者の値の差 ($74.4\text{ kcal mol}^{-1}$) はイオンの水和エンタルピー($88.7\text{ kcal mol}^{-1}$)[12]に近い値となった。

表 2 には EOMCCSD 法による ${}^2\Sigma_u-{}^2\Sigma_g$ 励起エネルギーおよび振動子強度の実験値および計算値を示す。計算値は、水溶液中での励起波長のブルーシフトおよび振動子強度の減少を含め、実験値とよく一致した。

以上の結果から、分極連続体モデルにより溶媒効果を考慮し、電子相関を考慮した電子状態計算を行うことにより、核間距離の変化を伴う水溶液中の Cl_2 の基底および励起電子状態を定量的に計算可能であり、水溶液中の ClOH の構造や諸特性の計算に反映しうる見通しが得られた。

本報告は、経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」において得られた成果の一部である。

表 1 原子間距離および基準振動数の比較

	孤立分子		水溶液中 (PCM)	
	R (\AA)	ω_e (cm^{-1})	R (\AA)	ω_e (cm^{-1})
UHF	2.638	250	2.619	262
MP2	2.570	268	2.556	282
CCSD	2.603	257	2.585	273
QCISD	2.603	257	2.586	272
B3LYP	2.709	204	2.678	218
BHHLYP	2.643	235	2.620	249
Exp.		260		277

表 2 電子遷移の計算値と実測値の比較

	孤立分子		水溶液中 (PCM)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
遷移極大 (nm)	361	354	343	340
振動子強度	0.376	0.42	0.360	0.34

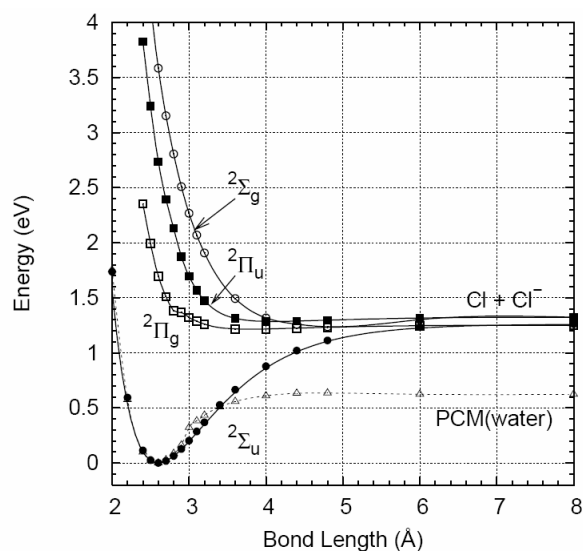


図 1 ポテンシャルエネルギー曲線

【参考文献】 [1]Jayson et al., JCSFT I, 1973, 69, 1597. [2]Chipman, JPCA, 2008, 112, 13372. [3]Valiev et al., JPCA, 2009, 113, 8823. [4]Vande Vondele and Sprik, PCCP, 2005, 7, 1363. [5]D'Auria et al., JPCA, 2008, 112, 4644. [6]Lee et al., JCP, 1979, 70, 3237. [7]Gilbert and Wahl, JCP, 1971, 55, 5247. [8]Hynes and Wine, JCP, 1988, 89, 3565. [9]Pathak et al., JCP, 2006, 125, 074309. [10]Pathak et al., CPL, 2008, 454, 17. [11]Tomasi et al., Chem.Rev., 2005, 105, 2999. [12] Robinson and Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd. Ed., 1959, p.70.

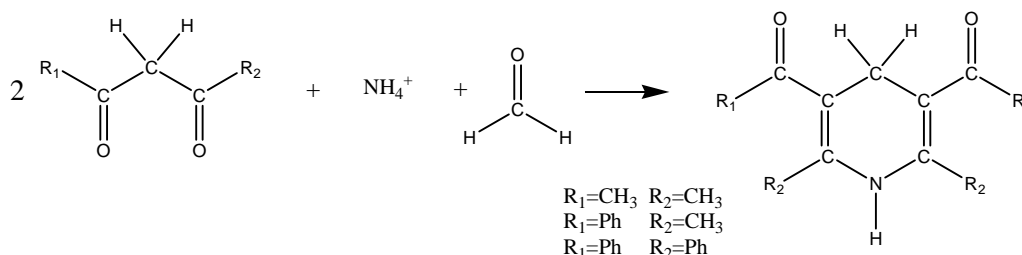
ルチジン誘導体の励起状態に関する理論的研究

(1城西大院理、2NTT 環境エネルギー研)寺前裕之^{1*}、丸尾容子²、中村二郎²

【序論】近年シックハウス症候群と呼ばれる、住宅内装材などの化学物質が原因で起こると考えられている目や喉の痛み、あるいはアトピー性皮膚炎などが社会的な問題になってきている。ホルムアルデヒドはこのシックハウス症候群の主な原因物質と考えられている。またホルムアルデヒドは発がん性や変異原性を持ち、人間の健康に多大な影響を及ぼす。

ホルムアルデヒドは建築材料、壁紙、塗装材料、家庭用品などに広く使用されており、WHOでは30分での被曝量の安全値として0.08ppmを設定するなど、低減のための対策が進められてきた。

ホルムアルデヒドの測定には通常は溶液中ではアセチルアセトン法が用いられる。これはアセチルアセトン (β ジケトン) 2分子とアンモニウムイオンがホルムアルデヒドと反応してルチジン誘導体 (3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine) が生成する反応を利用する。



このルチジン誘導体は黄色に呈色し410nm付近に吸収極大を持つ。この波長の吸収強度を測定することでホルムアルデヒドの濃度を決定する。しかし、アセチルアセトン法は加熱を必要とし、溶液中では有用であるが気相での測定には不向きである。アセチルアセトン (pentane-2,4-dione) をあらかじめアンモニアと反応させた4-amino-3-penten-2-one (FLUORAL-P) という試薬を用いることで加熱は必要でなくなるが、やはり溶液中の反応であり、時間と共に色が減衰してくることや検出限界が低いことなど問題も多い。

最近、丸尾らは pentane-2,4-dione ($R_1, R_2 = \text{CH}_3$) およびその置換体、1-phenyl-1,3-butanedione ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{Ph}$) と 1,3-diphenyl-1,3-propanedione ($R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Ph}$) の3種類の β ジケトン類とアンモニウム塩を多孔質ガラス中に存在させることにより、気相での測定に使用できることを示した。[1]

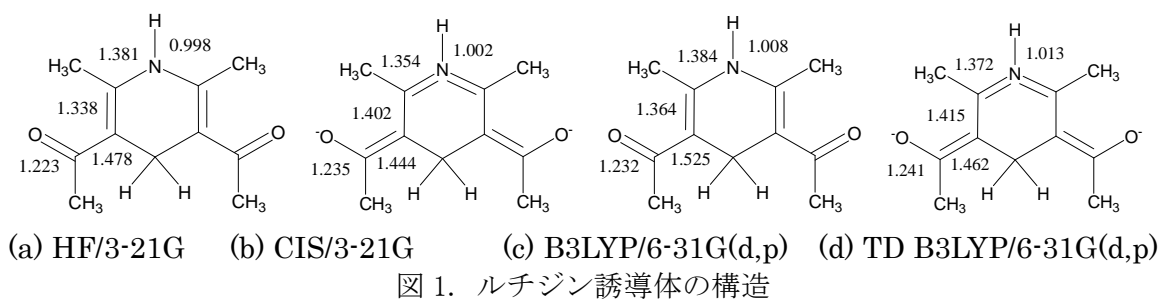
水溶液中ではルチジン誘導体の光吸収強度が時間経過で減衰してくるが、多孔質ガラス中では減衰しない(1-phenyl-1,3-butanedione ; フェニル体)。1,3-diphenyl-1,3-propanedione (ジフェニル体) は水溶液中では反応しないが、多孔質ガラス中では反応し、またHCHOの量を増やすと、強度が減衰するといった興味深い性質がいくつか明らかになってきている。

本研究では *ab initio* 分子軌道法を用いて、Pentane-2,4-dione からのルチジン誘導体の最適化構造を求めまた励起状態を計算することで、多孔質ガラス中でのルチジン誘導体の振る舞いを明らかにする第一歩とすることを目指した。

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底状態は HF/3-21G、B3LYP/6-31G**、励起状態は CIS/3-21G および TD B3LYP/6-31G** によって構造最適化を行った。最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめた。

【結果と考察】

ジメチル体の基底状態並びに励起状態の最適化構造を図1に示す。



第一励起状態は HOMO (最高被占軌道) より LUMO (最低空軌道) への遷移であると計算された。LUMO の軌道相 (軌道の対称性) は C=C 結合の π^* 軌道であることから C=C 結合の伸張に沿った反応が起こりやすくなる事が期待される。実際にも、図 1 で特徴的なのは、基底状態での C=C 結合距離が 1.34/1.36 Å であるのに対して、励起状態では 1.40/1.42 Å と伸びていて、C-C 結合に近くなっていることである。これに対応して、C-N 結合距離が減少し C=N 結合の性質を帯びてきている。

以上の第一励起状態の共鳴構造式より、窒素原子および窒素原子に結合している水素原子が、水溶液中では水分子、ナノマテリアル内では Si=O 結合によって影響を受けているのではないかと考えた。簡単なモデルとして、水 1 分子 H_2O 、ならびに $H_2Si=O$ の 1 分子との複合体を考え、基底状態について B3LYP/6-31G(d,p) レベルによって、構造最適化を行った。この複合体を作ることによる安定化エネルギーは水の場合で、-0.0137 a.u.、 $H_2Si=O$ で -0.0146 a.u. と計算された。ナノマテリアルモデルの方がやや安定化が大きい、残念ながら、大きな差は見られない。また O-H 結合の長さもそれぞれ 1.974 Å、1.966 Å とあまり大きな差は見られない。ただし、分子軌道エネルギーを見ていくと、図 2 に示したように、大変興味深い事に複合体の LUMO は $SiOH_2$ の LUMO になっている。また LUMO+2 についても、 $SiOH_2$ の LUMO+1 となっている。ちょうど、親分子であるルチジン誘導体に $SiOH_2$ の分子軌道が侵入してきた形になっている。水分子との複合体ではこのような事は見られない。

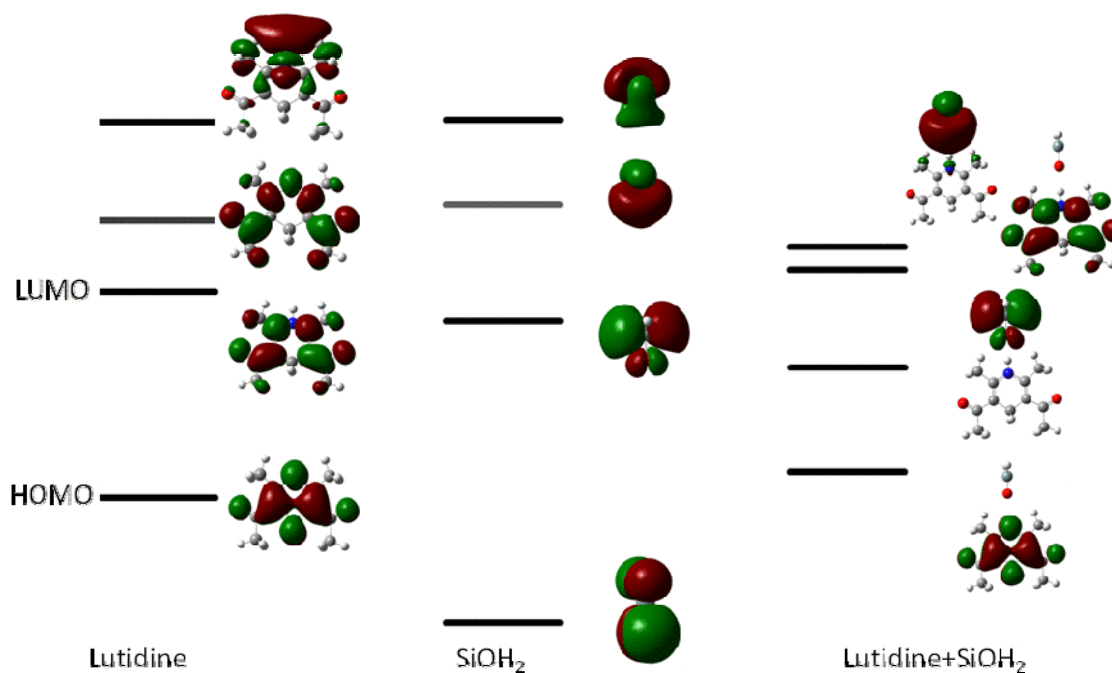


図 2. ルチジン誘導体と $H_2Si=O$ 複合体の分子軌道

参考文献

- 1) Y. Y. Maruo, J. Nakamura, M. Uchiyama *Talanta*, **74**, 1141 (2008)

1P115 気相中におけるピリジンの超高速緩和過程についての理論的研究

(京大院理¹、スタンフォード大²) 中野勝博¹、森俊文²、加藤重樹¹

近年、実験技術の向上によりサブピコ秒スケールの化学過程が観測されるようになった。また最近では直接電子状態の変化を実験的に追跡することが可能となる手法も開発された。理論の分野においても、計算機の発展やアルゴリズムの改良などにより割と大きな分子に対してもより高精度な電子状態計算を実行することが可能となってきた。このような実験と理論両方の発展のおかげで新しい知見が得られるようになった。その中でも特に注目されるのが、従来であればより遅いスケールで起こるとされた光励起分子の無輻射緩和である。これは例えば DNA の光安定性の要因とみなされるなど生物学的にも重要な現象である。また通常の化学過程は溶液中でみられるものが多く、そこでは溶媒効果により気相中とは異なる結果が生じる事が多い。その例としてあげられるのは緑色蛍光タンパクの発色団で、これは気相中やタンパクの中では蛍光を発しながら緩和するのに対し、水溶液中では非常に速い無輻射緩和を起こすことが知られている。本研究の目標はこのような光励起分子の無輻射緩和過程のメカニズムやその溶媒効果を説明することである。

この超高速無輻射緩和を理論的に説明する上で重要となるのが円錐交差 (CI) である。CI とは異なる断熱電子状態間のエネルギー差がゼロになる部分で、非断熱カップリングの値も非常に大きくそこを経由することで超高速緩和を実現している。CI は通常シームを形成しており特に化学過程に関与するといわれるのがエネルギーが最小の CI(MECI) である。それをポテンシャル面上で探索するには二状態間のエネルギー勾配差ベクトル g と非断熱カップリングベクトル h を計算する必要がある。 h についてはこれまでは SA-CASSCF でしか解析的に計算できなかったが MS-CASPT2 でも解析的に求めることが出来るようになった [1]。この二つのベクトルは CI 付近のダイナミクスを計算する上でも重要な量である。

今回の研究における対象分子はピリジン (図 1) である。これはもっとも単純なヘテロ芳香族分子でありながら、振電相互作用やスピン軌道相互作用の効果が大きく様々な緩和経路が考えられる。過去の実験ではまず気相中のスペクトルが観測され $S_1(n\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態の垂直励起エネルギーは 4.99eV であった [2]。また系間交差収率についても S_1 状態に励起した場合は 0.5、 S_2 状態に励起した場合は 0.02 と実験的に確認された。さらに溶液中において $\pi\pi^*$ 状態へ遷移した後、二成分型の緩和が観測されこの時次の五つの事実が確認された。

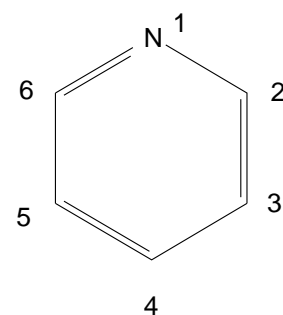


図 1 ピリジン

- 緩和の第一成分はアセトニトリル溶液中と水溶液中ではほぼ同じ速さである。
- 緩和の第二成分はアセトニトリル溶液中より水溶液中の方が速い。
- 緩和の第一成分の割合はアセトニトリル溶液中の方が大きい。

- ポンプ光の波長を $n\pi^*$ 遷移に相当するものに変化させると、緩和の第一成分の割合が減少する。
- 溶質分子を $n\pi^*$ 状態のないピリジニウムイオンにすると緩和の第二成分が消失する。

過去の理論ではこれらの実験事実も踏まえ次のような緩和経路が提案された [3]。

- 緩和の第一成分は S_2 状態から構造緩和しそこから遷移状態、MECI を経由してプレフルベン型へと異性化する経路。
- 緩和の第二成分は S_1 状態から $T_1(^3\pi\pi^*)$ 状態への系間交差、または S_0 状態への内部転換やプレフルベン型以外へと異性化する経路。

このうち前者については CASSCF を用いて確認されたが、後者については具体的な計算はされなかった。そこで本研究では溶液中でのピリジンの緩和過程の参照としてまず気相中での特に緩和の第二成分に相当する緩和経路を明らかにする。手法としては SA-CASSCF/MS-CASPT2 を用いて平衡構造や MECI などの構造最適化を行い、そのエネルギーダイアグラムから緩和機構を説明する。結果については当日報告する。

本研究は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」の支援を受けている。

参考文献

- [1] T. Mori and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 97-100, (2009)
- [2] Z. L. Cai and J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8389-8408, (2000)
- [3] M. Chachisvilis and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7408-7418, (1999)

(京大院工¹, 京大 iCeMS¹, 北大院理³) ○中尾嘉秀¹, 山田 裕¹, 榊 茂好², 伊藤 肇³, 澤村正也³

【序】

量子収率が高いリン光性の金属錯体は、変換効率の高い発光素子への応用が期待され、興味を持たれている。中でも一価の金錯体の発光現象に関しては数多くの興味深い報告例が存在する。例えば、三核金属錯体 $[M_3(R_2pz)_3]$ ($M = Au$; $R = CH_3, CF_3$) では金属-金属間の相互作用に由来する温度や溶媒に依存する発光が報告されている。¹⁾ 一般に、後周期遷移金属多核錯体では金属-金属間相互作用が発光に関与することがこれまでの理論的な研究により明らかにされている。²⁾ 最近、金(I)二核錯体 $[(C_6F_5Au)_2(dicb)]$ ($dicb = 1,4$ -diisocyanobenzene) (Scheme 1) の発光現象に関する興味深い報告がなされた。³⁾ この分子は結晶および CH_2Cl_2 溶液中でそれぞれ 415, 418 nm の発光を示し、結晶をスパチュラで擦りつぶすなどの機械的刺激を加えることで、長波長側の 533 nm に発光が変化する非常に珍しいメカノクロミズムを示す。また、類似の単核錯体では短波長側の発光のみ観測され、類似の三核錯体では長波長側の発光のみ観測される。 C_6F_5 置換基を持つイソシアニド錯体ではメカノクロミズムは二核錯体のみで起こる現象であることも明らかになっている。メカノクロミズムなどの特殊な発光現象に関する理論計算の報告例は非常に少なく、発光機構の理論的解明は新規錯体の発光を制御・設計する上でも重要である。そこで、本研究では上記の金(I)二核錯体の単量体、およびその二量体、メカノクロミズムが報告されていない単核金(I)錯体の単量体と二量体について金属-金属間相互作用を考慮に入れ、一重項基底状態(S_0)と最低三重項励起状態(T_1)に対して理論計算を行い、単量体及び二量体の構造と、吸収・発光スペクトルとの関連を解明した。

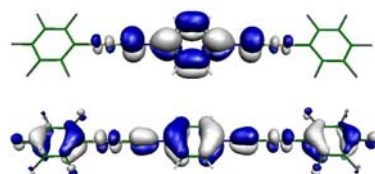
Scheme 1. $[(C_6F_5Au)_2(dicb)]$ 錯体

【計算方法】

S_0 状態及び T_1 状態の構造最適化と振動解析は B3LYP 法で、吸収スペクトルの検討は TD-B3LYP 法で行った。Au の内殻電子は Christiansen の有効内殻ポテンシャルで置き換え、価電子には (541/551/211)基底を用いた。H, C, N, F には Dunning の cc-pVDZ を基底関数として用いた。B3LYP 法では Au-Au 間の分子間力を再現できないため、MP2 法を用いて Au-Au 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)の計算を行い、Au-Au 間の相互作用を評価した。溶液中の吸収・発光エネルギーの計算では Polarizable Continuum Model(PCM)法を用いた。二核錯体の単量体および二量体の発光エネルギー評価には、交換汎関数に長距離補正を取り込んだ LC-BLYP 法も用いた。LC-BLYP 法による計算には GAMESS を用いて、それ以外の計算には Gaussian 03 を用いた。

【結果と考察】

金二核錯体の単量体の T_1 状態では Figure 1 に示した π, π^* 軌道が一電子占有軌道となっており、 S_0 状態では上の軌道が LUMO に相当する。リン光は $\pi^* \rightarrow \pi$ 遷移に帰属され、リン光エネルギーは B3LYP 法では 2.37 eV と計算され、短波長側の実験値 2.99 eV に比べて小さくなった。B3LYP 法では大きな π 共役

Figure 1. 二核錯体の単量体の T_1 状態の一電子占有軌道

系を含む分子の長距離相関をうまく表すことができないため、長距離補正を組み込んだ LC-BLYP 法を用いて計算を行ったところ、リン光エネルギーは 2.73 eV となり、短波長側の実験値とよく一致した (Table 1)。次に、金二核錯体の二量体の構造とリン

Table 1. 二核錯体の単量体および二量体のリン光エネルギー(eV)

	B3LYP	LC-BLYP	Expt
単量体	2.37	2.73	2.99
二量体	2.50	3.18	2.33

光エネルギーの検討を行った。 S_0 状態では Au-Au 間距離が 4.752 Å と離れており Au-Au 間に相互作用は存在しないが、H-F 間距離が 2.307, 2.419 Å と短いので、水素結合のみで二量体が安定化している。一方、 T_1 状態では Au-Au 間距離が 2.853 Å、H-F 間距離は S_0 状態よりわずかに長く 2.520, 2.918 Å で、Au-Au 間の金属間結合および水素結合により系が安定化していると考えられる。Figure 2 に金二核錯体の単量体の最低励起三重項状態(T_1)の一電子占有軌道を示した。 T_1 状態における一電子占有

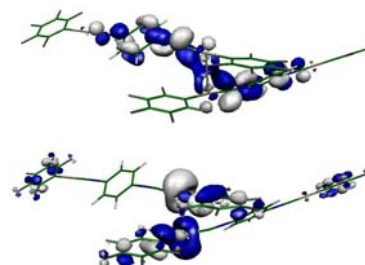


Figure 2. 二核錯体の二量体の T_1 状態の一電子占有軌道

軌道は Au-Au 間の $5d_{\sigma^*}$ 軌道と中心の $-C_6H_4-NC-Au-$ の π^* 軌道であり、 S_0 状態では上の軌道が LUMO に相当する。リン光は $\pi^* \rightarrow 5d_{\sigma^*}$ 遷移に帰属され、リン光エネルギーは 2.50 eV となり実験値とよく一致した。つまり、機械的刺激後の長波長側の発光は Au-Au 間の金属間結合に起因することが明らかになった。TD-B3LYP 法で吸収スペクトルを求めると、単量体、二量体ともに 4.0~5.0 eV 付近の吸収は、 $\pi(\text{dicb}) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$, $\pi(C_6F_5) \rightarrow (5d_{\pi}-\pi)^*(-Au-C-N-)$ 遷移に帰属された。また、2.5~3.0 eV 付近の吸収は $\pi(C_6F_5) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$ の CT 遷移に帰属された。4.0~5.0 eV 付近の吸収は実験値によく一致したが、単量体で計算された 2.63 eV 付近の吸収は実験では報告されていない。この理由を解明するために、結晶中の構造を用いて TD-B3LYP 法により吸収スペクトルの解明を行った。結晶中では隣接する Au-Au 間距離は 5.190 Å と離れており Au-Au 間の相互作用は存在せず、 C_6F_5 環と dicb のベンゼン環の成す角が 52.1 度とねじれた構造をとっている。結晶構造と同様に 45 度ねじれた構造に対して構造最適化を行って、TD-B3LYP 法で吸収スペクトルを計算すると、分子全体の π 共役性が減少し、 $\pi(C_6F_5) \rightarrow \pi^*(\text{dicb})$ の CT 遷移が弱くなることを確認した。45 度ねじれた構造における 2.5~3.0 eV 付近のピークの振動子強度は単量体に比べて小さいことから、実験ではこの吸収スペクトルが得られなかったと考えられる。また、 CH_2Cl_2 溶液中の発光スペクトルは結晶でのスペクトルと非常に良く似ており、発光は短波長側のみ観測されている。気相中での最適構造を用いて PCM 法を用いて溶液中の発光スペクトルについて検討を行った。 T_1 状態の一電子占有軌道は主に錯体中心の C_6H_4 の π , π^* 軌道であった。リン光は $\pi^* \rightarrow \pi$ 遷移に帰属され、リン光エネルギーは 2.44 eV で実験値とおおむね一致した。基底状態では、単量体に比べて二量体の方が 18.8 kcal/mol 不安定となり、溶液中では単量体の方が二量体に比べて安定である。従って、溶液中では二量化が起こらず結晶中と同じ発光スペクトルが与えられることが明らかになった。単核錯体についての詳細については当日報告する。

- [1] Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjairami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Gamage, C. S. P.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200.
- [2] Saito, K.; Nakao, Y.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4329.
- [3] Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044.

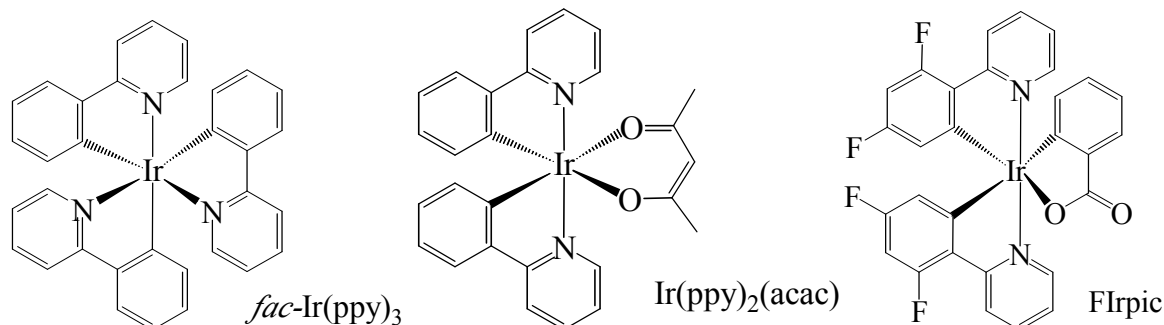
有機 EL に用いられるイリジウム錯体の燐光過程の理論的解析

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○鎌田 尚也¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

序論

遷移金属錯体の光物理・化学的性質に関する研究は、近年様々な分野で注目を集めている。燐光を用いれば、高い発光効率が得られるということは原理的には 1960 年代から知られていた。常温で強い燐光を発生し、速い輻射遷移を起こすためにはエネルギー的に低い電子的な励起状態間における強いスピン軌道相互作用 (SOC) 効果が必要とされる。このような強い SOC 効果を得る最も一般的な手法は、イリジウムや白金のような重金属元素の錯体を利用することである。燐光を利用することができれば、従来の蛍光素子の約四倍の高効率化が可能である。これは、電子と正孔の再結合によって電気的に励起子を生成させる際に三つの sublevel を有する三重項状態は一重項状態の約三倍の励起子を有することができるためである。

本研究の目的は有機 EL デバイスに燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光の過程を理論的に解析することである。すでに報告されている緑色燐光材料である *fac*-Ir(ppy)₃ [1] と青色の燐光材料として知られている FIrpic および *fac*-Ir(ppy)₃ のひとつの ppy 配位子を acetylacetonate (acac) に置換した (ppy)₂Ir(acac) の 3 種の錯体について発光波長と発光強度の比較を行った。



計算方法

基底状態における幾何学的構造は、hybrid DFT のひとつである B3LYP 法を用いて最適化した。最低励起三重項状態の幾何学的構造は U-B3LYP 法を用いて最適化した。基底関数には effective core potential (ECP) 基底関数系のひとつである SBKJC 基底を用い、分極関数を追加した。また、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの一重項および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために、平均化 MCSCF 法を用いた。この方法により求めた MCSCF 分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それを対角化することで spin-mixed (SM) 状態を求めた。

結果と考察

基底状態と最低三重項状態の最適化構造の変位 root-mean square displacements (RMSD) を求めた。*fac*-Ir(ppy)₃ では RMSD が 0.06 Å と非常に小さい。Ir(ppy)₂(acac) と FIrpic の RMSD はそれぞれ 0.25 Å、0.11 Å となり *fac*-Ir(ppy)₃ と比較すると基底状態と最低三重項状態における構造の変化が大

きいことが明らかになった。図 1 に $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ に対して得られた自然軌道を示した。

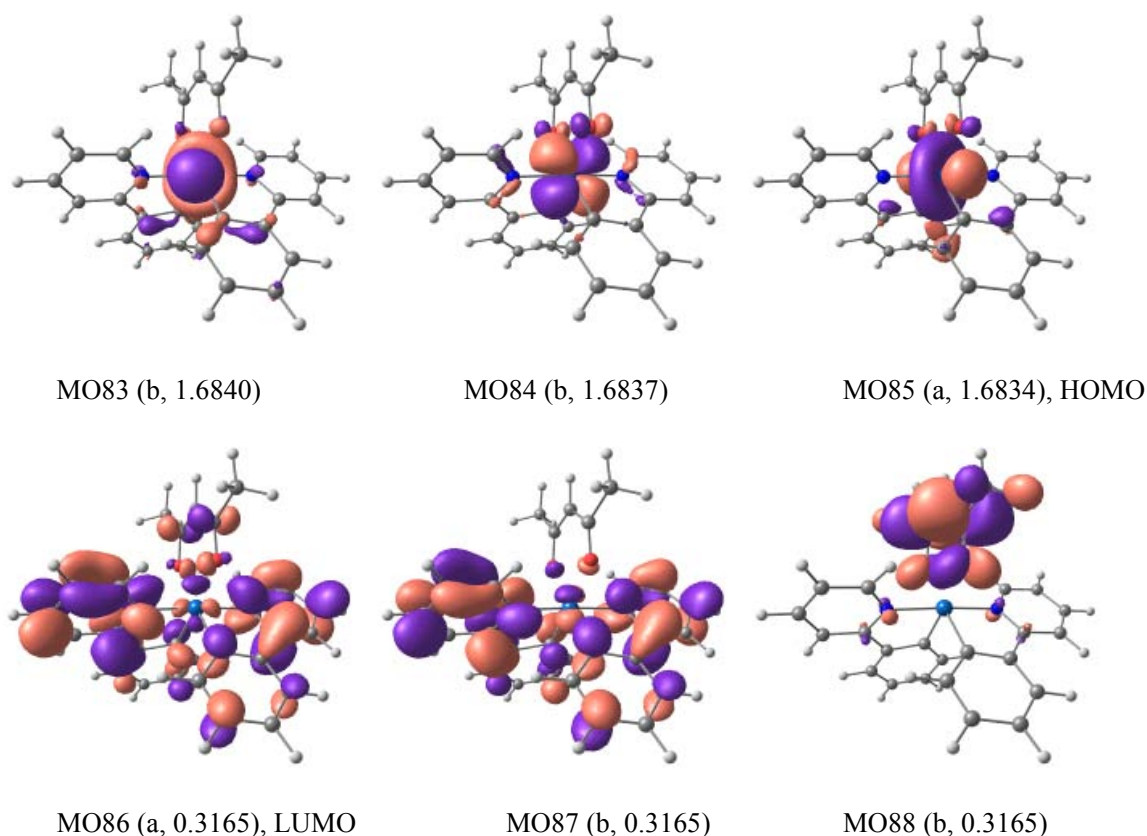


図 1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ の活性空間に含めた基底状態の構造を用いて求めた MCSCF 自然軌道
括弧内は対称性と占有数

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における SM 状態の相対エネルギーと基底 SM 状態 (SM0) からの遷移モーメントを表 1 にまとめた。遷移モーメントの大きい SM2 状態からの発光が期待される。SM2 状態は T_1 成分が大きく、燐光と考えることができる。発光エネルギーは 20613 cm^{-1} であり、これは 485 nm の光に相当し、実測値よりも 13 nm 短い。3 種の錯体に関する詳細な解析結果は当日報告する。

表 1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における SM 状態の相対エネルギー [cm^{-1}] と基底 SM 状態からの遷移モーメント (TDM) [$e \cdot \text{bohr}$] および断熱成分

State	$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$	TDM	Character	Coefficient
SM0	0		$S_0(^1A)$	0.97
SM1	20504	0.003	$T_1(^3B)$ $T_2(^3A)$	0.67 0.18
SM2	20613	0.425	$T_1(^3B)$ $T_2(^3A)$	0.67 0.19
SM3	20779	0.236	$T_1(^3B)$	0.71
SM4	21079	1.081	$S_1(^1B)$ $T_2(^3A)$	0.57 0.22
SM5	21875	0.013	$T_1(^3A)$	0.64

参考文献

[1] T. Matsushita *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903

同位体選択的振動励起における分子配向効果に関する理論的研究

(原子力機構) ○黒崎 譲, 市原 晃, 横山 啓一

【序】類似した性質を持つ物質の混合物を純粋な物質に分離するという問題は、科学の基礎から応用にわたる重要テーマの一つである。近年、この問題に量子制御の手法を用いて取り組む試みが提案され、その実現可能性が広く検討されている。Rabitz ら[1]によって提案された Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法は、量子制御の手法によって物質の性質の微妙な差を増幅することで高効率の分離を達成する最適レーザーパルスを理論的に与えるものである。本研究では、ODD の考え方にに基づき同位体選択的振動励起について理論的に考察する。特に、電場の偏光方向に対して双極子モーメントベクトルがランダムに配向した分子の ensemble 全体に対して、高効率での制御を可能とする単一の最適レーザーパルスの理論予測を試みる。

【理論計算】Turinici と Rabitz[2]は、電場に対してランダムに配向した同種分子からなる ensemble に対する制御可能性について考察した。この研究では、簡単のため分子の回転運動は凍結させているが、これは分子が重い、分子のサイズが大きい、そしてパルス時間が短い場合に大変良い近似となる。ここで、ensemble が制御可能であることの定義は、時刻 $t=0$ において配向が $x_k = \cos\theta_k$, $k = 1, 2, \dots, N, x_k \neq 0$ である分子が $\psi(t=0, x_k) = \psi_A(x_k)$ で記述される状態にあるとき、すべての k について、 $t = T$ において $\psi(t, x_k)$ がターゲット状態 $\Phi(x_k)$ に確率 1 で遷移すること、すなわち $\langle \psi(T, x_k) | \Phi(x_k) \rangle = 1$, $k = 1, 2, \dots, N$, で与えられる。考察の結果、彼ら[2]は、準位間の遷移エネルギーについて $\omega_{ab} \neq \omega_{a'b'}$ for all $(a, b) \neq (a', b')$ であって、 $|x_1|, |x_2|, \dots, |x_N|$ がすべて異なっているならば、上の ensemble は制御可能であることを数学的に示した。

本研究では、ランダムに配向した異種分子（同位体混合）からなる ensemble について上と同様のことを考える。このような ensemble についても制御可能性が数学的に示せることが推測されるが、ここでは、ensemble 全体を高効率で制御する単一の最適パルスを ODD 法に基づいて数値的に求めることを目的とする。このため、次の汎関数 J :

$$J = \frac{1}{2} \sum_A p_A \int_{-1}^1 dx |\langle \psi_A(T, x) | \Phi_A(x) \rangle|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - \sum_A p_A \int_{-1}^1 dx \operatorname{Re} \left[\langle \psi_A(T, x) | \Phi_A(x) \rangle \int_0^T dt \langle \chi_A(t, x) | \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0^A - x\mu\varepsilon(t)) | \psi_A(t, x) \rangle \right]$$

を考え、これを最大にする電場 $\varepsilon(t)$ の予測を変分法により試みる。 J は三つの項からなる：(1) 波動関数 $\psi_A(t, x)$ のターゲット状態 $\Phi_A(x)$ への遷移確率の分子配向 $x = \cos\theta$ および同位体 A についての和。ここで、 p_A は同位体 A の存在確率、 T はパルス時間である；(2) $\varepsilon(t)$ のフルエンスに対するペナルティ項。 α_0 は正の数である；(3) $\psi_A(t, x)$ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件に起因する項。ここで、 $\chi_A(t, x)$ は Lagrange 未定乗数、 H_0^A は field-free Hamiltonian、また、 μ は双極子モーメントである。 $\psi_A, \chi_A, \varepsilon$ についての J の変分がゼロ ($\delta J = 0$) であるという条件から得られる三つの式を J が収束するまで繰り返し解くことにより、 J を最大にする $\varepsilon(t)$ 、すなわちランダムに配向した異種分子からなる ensemble 全体を制御する単一の最適電場が求まる。

ここでは例として、ヨウ化セシウム分子 ^{133}CsI と ^{135}CsI の 1:1 混合気体 ($p_{^{133}\text{CsI}} = p_{^{135}\text{CsI}} = 0.5$) を取

り上げ、これらがともに基底状態($X0^+$)のポテンシャル曲線(PEC)上の振動基底状態にある状態($^{133}\text{CsI}(v=0)$; $^{135}\text{CsI}(v=0)$)を時刻 $t=0$ における初期状態とし、 ^{135}CsI のみが振動励起状態に上がった状態($^{133}\text{CsI}(v=0)$; $^{135}\text{CsI}(v=1,2,\dots)$)を $t=T$ におけるターゲット状態とする。PEC と双極子モーメントは我々が過去に計算したものを利用する[3]。

【結果と考察】我々はすでに、分子軸が電場の偏光方向と平行である場合の同位体選択的振動励起の最適制御問題について議論している[4,5]。まずはこのとき求められた最適電場をそのまま用いて、遷移確率(yield)の配向角度依存性を調べた。計算結果を図1に示す。図1a-1dは、それぞれターゲット状態が $(v_{133}, v_{135}) = (0,1), (0,2), (0,3), (0,4)$ である場合の結果を示す。設定したパルス時間 T は、460,000, 920,000, 1,840,000 au (11.1, 22.2, 44.5 ps)である。配向角が 90° のとき電場と分子との相互作用はゼロとなるため何も起こらないが、遷移確率は $(|\langle \psi_{133}(T) | \Phi_{133} \rangle|^2 + |\langle \psi_{135}(T) | \Phi_{135} \rangle|^2) / 2$ で定義しているため0.5となる。図中に示された値は、

$$\sum_A p_A \int_0^\pi d\theta \sin\theta |\langle \psi_A(T, \theta) | \Phi_A(\theta) \rangle|^2 / \int_0^\pi d\theta \sin\theta$$

により求めた平均値である。ターゲット状態が $(v_{133}, v_{135}) = (0,1)$ および $(0,2)$ で $T = 920,000$ au のとき、配向角の増加に対する遷移確率の減少は比較的緩やかであることがわかる。その平均値はそれぞれ 0.544, 0.527 と算出され、明らかに 0.5 を上回っている。このことは、分子軸と電場が平行な場合に求められた最適電場であっても、ランダムに配向した分子の ensemble 全体に対してある程度の制御性があることを示している。ensemble 全体に対する最適電場の予測を含む詳細な計算結果については、当日発表の予定である。

【参考文献】

- [1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, J. Phys. Chem. B **106**, 8125 (2002).
- [2] G. Turinici and H. Rabitz, Phys. Rev. A **70**, 063412 (2004).
- [3] Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **128**, 024301 (2008).
- [4] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Mol. Struct. THEOCHEM **913**, 38 (2009).
- [5] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. **131**, 144305 (2009).

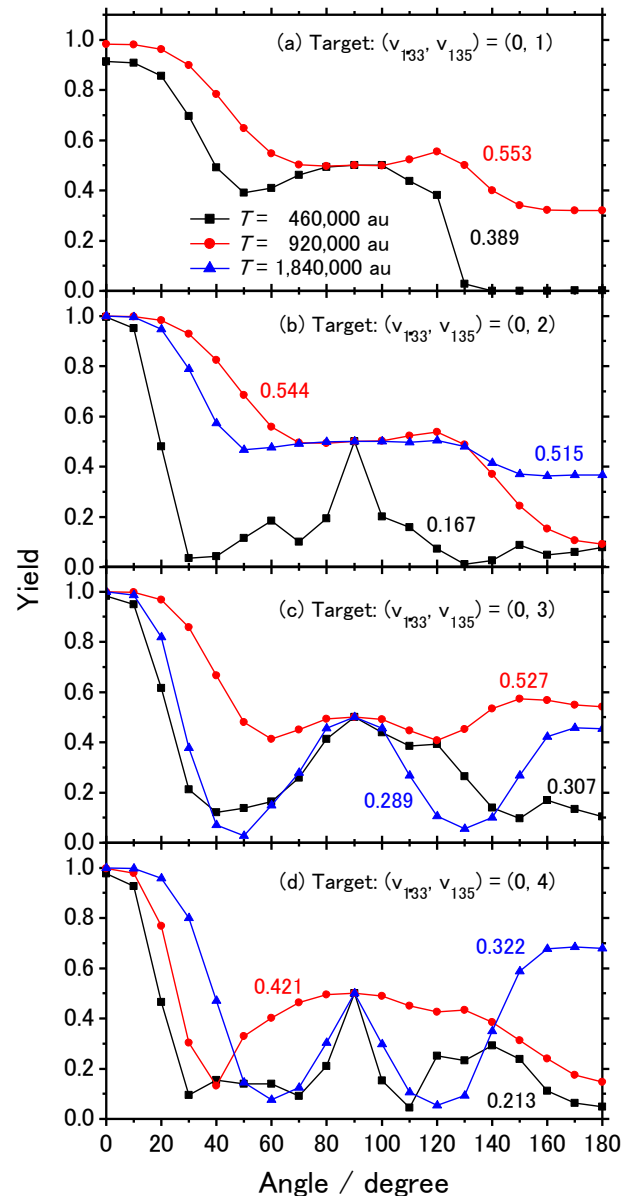


図1. 遷移確率の配向角度依存性

インドリルマレイミドの光物理過程における理論的研究

¹上智大院理工,²九大院薬) ○村上龍大¹, 齊田謙一郎¹, 中園学², 南部伸孝¹

【序】インドリルマレイミド (図 1) の光吸収・発光特性について量子化学計算と半古典動力学計算により検討した。いくつかのインドリルマレイミド誘導体は著しいストークスシフトを伴う蛍光を示し、発光分析試薬や赤色 LED などへの利用が有用視されている。また分子内に電子ドナーであるインドール基と電子アクセプターであるマレイミド基を有するため、分子内電荷移動 (ICT) 反応に対する興味も持たれている。我々は最近、2つのインドール環がマレイミドによって架橋されたビスインドリルマレイミド誘導体 (BIM) において ICT 反応が生じているとの結論を報告した[1]。BIM では、脱プロトン化したインドール基のねじれ運動が励起状態ダイナミクスに大きな影響をもたらすこと、さらに2つのインドール基の片方のみで ICT 状態の電子構造の描写が十分であることが明らかとなった。それ故インドリルマレイミド分子は BIM の基本骨格として考えられる。一方 BIM と異なり、ねじれ運動が他方のインドール環による空間的制約を受けないので、励起状態ダイナミクスに違いが見られる可能性がある。このように ICT とねじれ運動、励起状態ダイナミクスの関係を詳細に検討するのに適した系である。

【手法】インドリルマレイミド分子の電子基底状態および最低電子励起状態に対して2次の多配置参照摂動展開法 (CAS-PT2 法) による分子構造最適化計算を実施し、吸収および発光を与えている化学種の帰属を行った。基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用いた。分子軌道の決定には3状態平均の多配置参照 SCF 計算を行った。一方、電子励起状態での異性化および発光過程を探索するために、二つの方法 (1) 古典軌道 Surface-Hopping (TSH) 法 および (2) 半古典凍結ガウス波束発展法 を用いた。両方法とも量子化学計算を行い、ポテンシャルエネルギーおよびポテンシャルエネルギーの座標に関する一次微分値を求めながら、予想される非断熱遷移過程を考慮した光異性化過程のダイナミクスを行うことが可能である。

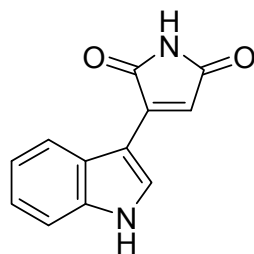


図 1. インドリルマレイミド分子.

【結果と考察】我々の計算結果は、実験スペクトルとよい一致をみた。表 1 で見られるように、アセトニトリルで観測された2つの最大吸収は、 $IM^2(270\text{ nm})$ の S_2-S_0 励起と $IM^2(396\text{ nm})$ の S_1-S_0 励起で一致するので、アセトニトリル中では IM^2 が存在すると示唆する。また、図 2 からわかる

ように TSH 法により得られた古典軌道は、約 4 fs 付近に急激な段差があることから、非断熱遷移を起こしていることが示されている。つまり、光を吸収後、速やかに非断熱遷移を起こし、 S_1 状態へ無輻射遷移を起こしていることとなる。詳細は、講演にて発表する。

表 1. インドリルマレイミドの両方が脱プロトン化した 2 価のアニオン種 (IM^{2-}) の S_0 状態の最安定構造における S_1 - S_0 、 S_2 - S_0 垂直励起エネルギーと振動子強度。

	電子状態	エネルギー (cm^{-1})	振動子強度	λ (nm)	
				理論値	実測値. ^a
IM^{2-}	S_0	0			
	S_1	25766	0.1826	388	396
	S_2	33738	0.3559	296	270

^a 1.0×10^{-5} mol/dm³ CH₃CN 溶媒でのデータ

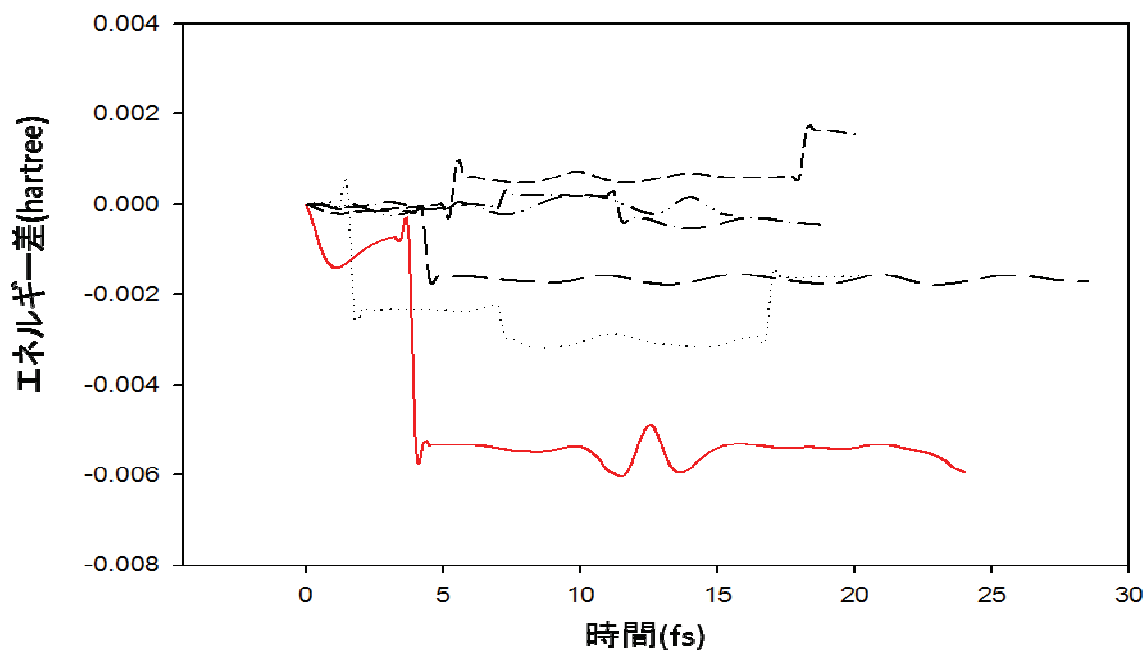


図 2. IM 分子の古典軌道計算による S_2 状態と S_1 状態間のエネルギー差の時間変化

【参考文献】

- [1]. K. Saita, M. Nakazono, K. Zaitzu, S. Nanbu, H. Sekiya, *J. Phys. Chem.*, **A113**, 8213-8220(2009).
- [2]. B. K. Kaletas, H. C. Joshi, G. van der Zwan, M. Fanti, F. Zerbetto, K. Goubitz, L. De Cola, B. König, R. M. Williams, *J. Phys. Chem.*, **A109**, 9443-9455 (2005).
- [3]. M. Nakazono, A. Jinguji, S. Nanbu, R. Kuwano, Z. Zheng, K. Saita, Y. Oshikawa, Y. Mikuni, T. Murakami, Y. Zhao, S. Sasaki, K. Zaitzu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, in press.

1P120

窒素分子三重項 Rydberg 状態 $D^3\Sigma_u^+$ と $G^3\Pi_u$ の前期解離に関する理論的研究

慶大院理工 ○櫻本和弘・藪下聡

【序論】 N_2 分子の三重項 Rydberg 状態として $D^3\Sigma_u^+$, $E^3\Sigma_g^+$, $G^3\Pi_u$ ¹⁾⁻³⁾ が知られている。2005 年に Fujino らは、 $D^3\Sigma_u^+ - E^3\Sigma_g^+$ 遷移と $G^3\Pi_u - E^3\Sigma_g^+$ 遷移の回転スペクトルを調べ⁴⁾, $J(J+1)$ の増加とともに、前者の半値幅は増大するが、後者では逆に減少することを明らかにした。本研究では、Kanamori らに従い、この現象が電子-回転相互作用による $D^3\Sigma_u^+ - G^3\Pi_u$ 状態の混合と $G^3\Pi_u$ 状態から解離性 $C^3\Pi_u$ 状態への前期解離に帰因するとし、半値幅の理論的評価を試みた。

【理論】分子の回転が速くなると、小さな確率ながら電子は核の動きに追従できなくなり、電子状態の混合が生じる。ここで考える $D^3\Sigma_u^+$, $G^3\Pi_u$ Rydberg 状態は、 N_2^+ イオンのまわりを、電子がそれぞれ広がって近縮退した $3p\sigma_u$, $3p\pi_u$ 軌道に入ってゆるく束縛された状態であり、2つの電子状態の混合はより顕著である。この現象により、 $D^3\Sigma_u^+$ 状態は一部 $G^3\Pi_u$ 状態の性質を持ち、その $G^3\Pi_u$ 状態から解離性 $C^3\Pi_u$ 状態への前期解離によって半値幅が生じる。一方 $G^3\Pi_u$ 状態に一部 $D^3\Sigma_u^+$ 状態の成分が含まれることにより、元々 $G^3\Pi_u$ 状態が持つ解離性 $C^3\Pi_u$ 状態への前期解離の性質が、その混合分だけ失われる。この混合の割合が $J(J+1)$ に依存するので、半値幅も $J(J+1)$ に依存すると考えられる。この電子状態の混合は、**L-uncoupling operator** ($1/2\mu R^2)(\mathbf{J}^+\mathbf{L}^- + \mathbf{J}^-\mathbf{L}^+)$ により表され、混合後の電子状態は摂動論によって評価できる。

【計算】 $E^3\Sigma_g^+$ 状態から遷移した $D^3\Sigma_u^+$ (or $G^3\Pi_u$) 状態が、電子-回転相互作用により ($D^3\Sigma_u^+$ と $G^3\Pi_u$) の二成分からなる状態へと混合後、その一部である $G^3\Pi_u$ 状態が解離性 $C^3\Pi_u$ 状態へと前期解離することが原因であるという方針の下、計算を行った。

まず N_2 分子の各電子状態のポテンシャルエネルギー曲線を基底関数 **aug-cc-pVTZ** に Rydberg 基底関数を加えたものを用いて **COLUMBUS** による **SDCI** 計算で求めた (図 1)。この結果と朱・中村理論を用いて、 $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=0,1)$ の前期解離による擬交差点を一回通過する際の非断熱遷移確率 p を求め、その遷移確率 p と振動数 ν の積により前期解離の単位時間当たりの非断熱遷移確率 (i) を求めた。また **L-uncoupling operator** を摂動項として、混合後の $G^3\Pi_u$ (or $D^3\Sigma_u^+$) 状態の存在確率を摂動論により重み a^2 (ii) として評価した。結果 (i), (ii) より $D^3\Sigma_u^+ \rightarrow (D^3\Sigma_u^+ \text{ mixing with } G^3\Pi_u) \rightarrow C^3\Pi_u$ の過程および $G^3\Pi_u \rightarrow (G^3\Pi_u \text{ mixing with } D^3\Sigma_u^+) \rightarrow C^3\Pi_u$ の過程による各々の単位時間当たりの崩壊確率 P を求め、単位時間当たりの崩壊確率の逆数、つまり寿命 $\tau (=1/P = 1/a^2 p \nu)$ とエネルギーの不確定性関係 $\Gamma = \hbar/\tau$ から $D^3\Sigma_u^+ (v=0,1)$ 状態と $G^3\Pi_u (v=0)$ 状態の半値幅を求めた (表 1)。

【考察】 前述した現象について、 $D^3\Sigma_u^+ (v=0)$ は定量的に良い一致を示せたが、 $D^3\Sigma_u^+ (v=1)$ は定性的な一致のみ示すことに留まった。後者の不一致の原因として $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=1)$ の半値幅の計算値が実験値に比べて小さいことが上げられる。このとき $C^3\Pi_u \leftarrow G^3\Pi_u (v=1)$ の半値幅の値のみ実験値を用いて計算し直すと、 $D^3\Sigma_u^+ (v=1)$ の半値幅の J 依存性は $4 \times 10^{-4} \times J(J+1) + 2.2 \times 10^{-12} \times [J(J+1)]^2 \text{ cm}^{-1}$ と

なり,改善された。また $G^3\Pi_u(v=0)$ については定性的な一致を得ることもできなかった。特にこの原因について, $G^3\Pi_u$ 状態は $^1\Pi_u, ^5\Pi_u$ によってスピン軌道相互作用による混合を起こすことが考えられるので,その解明を試みている。

表 1 回転スペクトルの半値幅の J 依存性

	$D^3\Sigma_u^+(v=0)$	$D^3\Sigma_u^+(v=1)$	$G^3\Pi_u(v=0)$
実験値 ⁵⁾ (cm ⁻¹)	$3.0 \times 10^{-5} \times J(J+1)$	$2.7 \times 10^{-4} \times J(J+1)$	$0.146 - 2.0 \times 10^{-4} \times J(J+1)$
実験値 ⁶⁾ (cm ⁻¹)	$4.2 \times 10^{-6} + 1.0 \times 10^{-5} \times J(J+1) - 9.3 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2 + 2.2 \times 10^{-10} \times [J(J+1)]^3$	$3.7 \times 10^{-4} + 5.2 \times 10^{-4} \times J(J+1) + 7.8 \times 10^{-7} \times [J(J+1)]^2 + 1.7 \times 10^{-9} \times [J(J+1)]^3$	×
計算値(cm ⁻¹)	$9.2 \times 10^{-6} \times J(J+1) + 2.5 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$	$3.9 \times 10^{-5} \times J(J+1) + 3.6 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$	$0.11 + 4.0 \times 10^{-4} \times J(J+1) - 1.0 \times 10^{-8} \times [J(J+1)]^2$

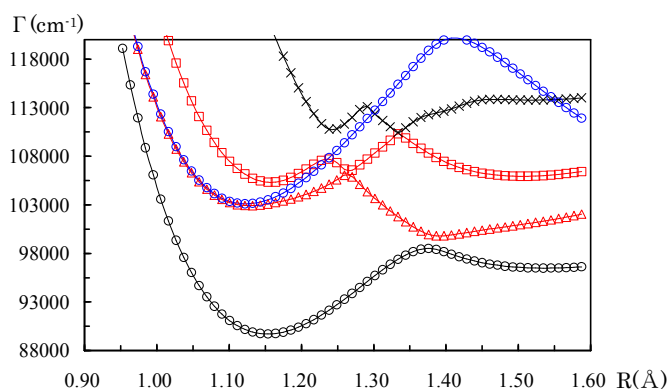


図 1 窒素分子のポテンシャルエネルギー

黒丸: $C^3\Pi_u$ 青丸: $D^3\Sigma_u^+$ 三角: $G^3\Pi_u$ 四角: $F^3\Pi_u$ バツ: $C'^3\Pi_u$

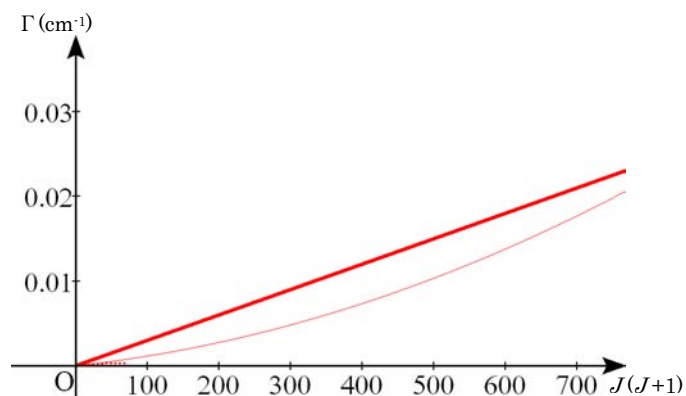


図 2 $D(v=0)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 点線:実験値⁶⁾ 細線:計算値

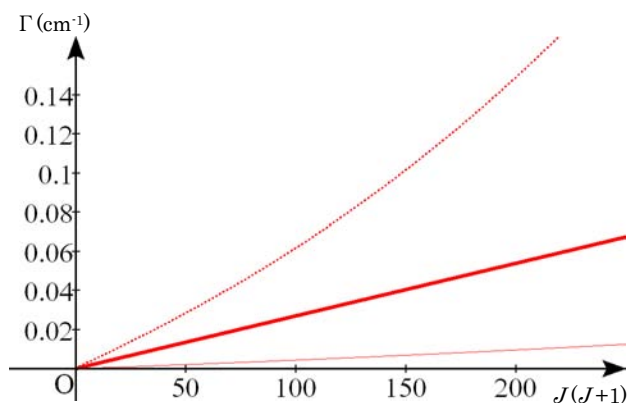


図 3 $D(v=1)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 点線:実験値⁶⁾ 細線:計算値

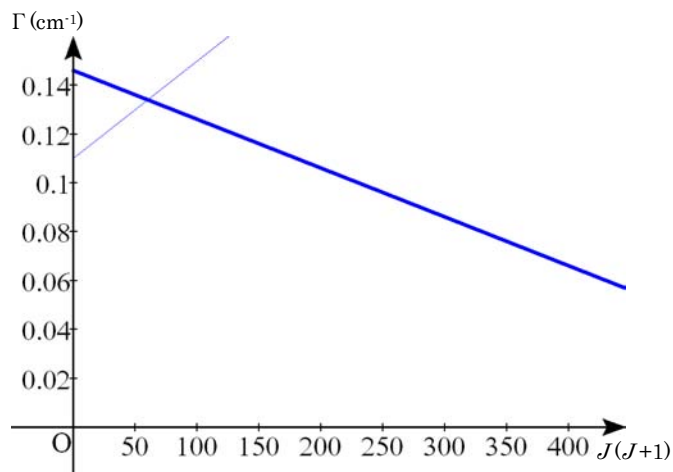


図 4 $G(v=0)$ の回転スペクトルの半値幅

太線:実験値⁵⁾ 細線:計算値

$$1) D^3\Sigma_u^+ : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3p\sigma_u), E^3\Sigma_g^+ : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3s\sigma_g), G^3\Pi_u : (1\pi_u)^4(3\sigma_g)(3p\pi_u),$$

$$C'^3\Pi_u : (1\pi_u)^3(3\sigma_g)(1\pi_g)^2, C^3\Pi_u : (2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^1$$

2) H. Kanamori, S. Takashima, and K. Sakurai, *J. Chem. Phys.* **95**, 80 (1991)

3) T. Hashimoto and H. Kanamori, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, 104 (2006)

4) 亀山 文孝, 藤野 泰秀, 金森 英人, 分子構造総合討論会, 2P102 (2006)

5) 藤野 泰秀 東京工業大学大学院 理工学研究科 修士論文 (2006)

6) B. R. Lewis et al. *JCP*, **129**, 164306 (2008) ; *JCP*, **129**, 204303 (2008)

密度汎関数法による高次応答量の計算

(岐阜大地域¹、豊技大院工²) ○神谷宗明¹、関野秀男²

【序】

非線形応答による物性である分極率、超分極率を高精度に計算するためには、電子相関の考慮や動的な効果である入射光の振動数依存性の考慮が特に重要となる。近年様々な *ab initio* 高精度電子相関法による計算が試みられているが、その計算機負荷により現状においては計算できる系が限られてしまっている。時間依存密度汎関数法(Time dependent DFT: TDDFT)は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関を取り込むことが可能なため非線形応答量計算において期待されている。さらに近年長距離補正(Long-range correction : LC)による汎関数が非線形の応答量計算に適用されることにより、近似交換相関汎関数由来の共役 π 電子系のような系で見られた分極率、超分極率の過大評価が改善されることが報告されている[1]。しかしながら密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を計算するプログラムは交換相関汎関数の高階微分から発生する、数多くの項を含み非常に煩雑となるため実装が難しく、このような物性量の理論的な研究の妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関汎関数の高階微分を計算するプログラムの自動実装プログラムの開発を行い、密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を求めるプログラムの実装を行った。

【理論】

時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は外部からの電場に対する n 次の密度行列 $\mathbf{D}^{(1)}$ 、 $\mathbf{D}^{(2)}$ 、 $\mathbf{D}^{(3)}$ 等を用いることにより

$$\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}], \beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}], \gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}], \dots$$

として計算することができる。更に TDDFT においては $2n+1$ ルールが成立するので、さらに $\mathbf{D}^{(2n+1)}$ は分解され n 次の波動関数のみの情報 $\mathbf{C}^{(n)}$ から算出される。 $\mathbf{C}^{(n)}$ は n 次の 1 電子方程式

$$\mathbf{F}^{(n)}\mathbf{C}^{(0)} + \mathbf{F}^{(n-1)}\mathbf{C}^{(1)} + \dots + \mathbf{F}^{(0)}\mathbf{C}^{(n)} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{(n)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} + \mathbf{S}\mathbf{C}^{(n-1)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)} + \dots + \mathbf{S}\mathbf{C}^{(0)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{C}^{(n)}$$

を解く事によって求められる[2]、上式は n 次の係数について線形方程式となっており、低次の方程式から解くことにより、 $n-1$ 次以下の解は得られている。従って形式的には Time Dependent Hartree Fock (TDHF)と同様に n 回、線形方程式を解くことによって求められる。

ここで TDDFT では n ($n>1$)次の Kohn-Sham 行列 $\mathbf{F}^{(n)}$ は

$$\mathbf{F}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \mathbf{D}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) \cdot (2\mathbf{J} - \lambda\mathbf{K}) + (1 - \lambda)v_{xc}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

である。ここで $v_{xc}^{ab\dots n}$ は交換相関汎関数の高階微分を含む n 次の交換相関ポテンシャルであり、 λ は Hybrid 型汎関数における Hartree-Fock 交換積分の混合割合のパラメータである。TDHF の n 次の Fock 行列とはこの 2 項が異なるのみである。しかしながら Hartree-Fock 交換積分は密

度行列に対して線形であるのに対して交換相関ポテンシャルは線形ではないので、最終的な応答量算出の式においては、汎関数の高階微分を含む TDDFT 特有の項が現れる。そこで特にこの汎関数の高階微分の実装を行うことを目的として、汎関数の高階微分を自動で導出し、コードにするプログラムの開発を行った。

【実装】

密度汎関数法に用いられる汎関数は煩雑であるが、足し算、掛け算、指数といった連続な初等関数の組み合わせのみで書かれている。例え相関汎関数である OP 相関汎関数[3]では

$$E_c^{OP} = \int \rho_\alpha \rho_\beta \frac{1.5214\beta_{\alpha\beta} + 0.5764}{\beta_{\alpha\beta}^4 + 1.1284\beta_{\alpha\beta}^3 + 0.3183\beta_{\alpha\beta}^2} d\mathbf{R}$$

$$\beta_{\alpha\beta} = q_{OP}^{\alpha\beta} \frac{\rho_\alpha^{1/3} \rho_\beta^{1/3} K_\alpha K_\beta}{\rho_\alpha^{1/3} K_\alpha + \rho_\beta^{1/3} K_\beta}, \quad E_x = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int K_\sigma d^3\mathbf{R}$$

となっており、用いられている関数の種類自体は限られている。

またこのような汎関数を計算する数値積分における電子密度は連続であるため（数値積分において原子核上の点は求積しない）、微分演算は基本的な微分を準備するだけで微分を行うことができる。そこでこのような初等関数に関する微分を処理し、交換相関汎関数の高階微分を求めるプログラムの実装を行う、自動実装プログラムの開発を行った。

さらに交換相関カーネルである、

$$[f_{xc}(\omega_a)]_{\kappa\lambda\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\lambda(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_a) \chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')$$

$$[g_{xc}(\omega_a)]_{\kappa\lambda\mu\nu\sigma\tau} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\lambda(\mathbf{r}) g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega_a) \chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}') \chi_\sigma(\mathbf{r}'') \chi_\tau(\mathbf{r}'')$$

の計算では、高階の交換相関カーネルの計算となると交換相関汎関数が GGA 型であれば $\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\beta\beta}, \gamma_{\alpha\beta}$ の 5 変数、meta-GGA 型であればさらに τ_α, τ_β が加わった 7 変数の関数であるため、カーネルの階数が上がるごとに爆発的に項の数が増える。しかしながら今日のプログラムでは主流である部分積分による行列要素の求積法においては、その項は微分の階数に対して系統的に表れる。そこで交換相関カーネル項の導出、プログラムの実装を行う自動実装プログラムの開発も行った。自動実装プログラムの詳細、それによって実装された非線形応答量の計算結果は当日発表する。

[1] H. Sekino, Y. Maeda and M. Kamiya, Mol. Phys. **103**, 2183 (2005); M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J. Chem. Phys. **122**, 234111 (2005); H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 014107 (2007)

[2] H. Sekino and R.J.Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 976 (1986)

[3] T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **110**, 10664 (1999)

密度汎関数法における動的分極率算定

(豊技大院工¹, 岐阜大地域²) ○徳永 将大¹, 神谷 宗明², 関野 秀男¹

【序】

物質の非線形光学応答特性の定量算定にはその物質を構成する分子の非線形光学定数を算定しなければならない。分子の非線形光学定数の定量算定には多くの量子化学的手法が用いられ、小さな分子では電子相関の効果が重要であることもわかっている[1]。実際非線形光学材料を構成する分子は空間的に大きなディメンジョンを占めるが、残念なことに現在巨大分子に対する量子化学計算の手法の主流である密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) は非線形光学定数の定性的算定すらできないことが明らかになっている。我々は長距離補正をほどこした DFT 法 (LC-DFT: Long Range Correction DFT) によってこの困難が解決されることを明らかにしてきた[2]。ほとんどの高精度量子化学計算は直流電場にたいする非線形応答によって求められているが、一般に非線形応答はレーザーのような有限の周波数を持つ光入力にたいする応答としてえられ、その非線形光学過程および入力光の周波数によって応答の大きさが変わる。

従って異なる非線形光学過程、異なる周波数の入力光に対して定量的な見積もりを与える第一原理計算法の開発がのぞましい。我々は Time-dependent Kohn-Sham DFT (TDDFT) に非線形応答理論を適用し、分子の動的な非線形光学物性算定を行う理論とそのプログラムの開発を行っている。本理論のゼロ周波数極限算定の理論と応用はすでに発表しているが[3]、有限周波数での結果について今回発表する。

【理論】

1. 長距離間相互作用補正: LC 補正

密度汎関数理論を具体的な一電子方程式へと形式化した KS-DFT 法は、これまで多くの化学的モデルにおける諸物性の記述に成功してきた。特に、これまで問題とされていた光学物性量算定においても、長距離相互作用補正の適応により、一般の KS-DFT 法による過大評価を抑制する効果があることが報告されている。^{1,2}

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad \{\sigma = \alpha, \beta\}$$

$$v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{J}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

有効ポテンシャル

交換相関ポテンシャル

LC 補正は、局所モデル近似による KS-DFT 法汎関数の長距離における振る舞いを補正するために、電子反発項をオペレータレベルで分割し、長距離における交換汎関数を HF 型交換積分で見積もる手法である。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}^{\text{DFT}}[\rho] + E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\rho] + E_{\text{c}}^{\text{DFT}}[\rho]$$

短距離

長距離

2. 分極率および超分極率

ω で振動する外部電場 $\varepsilon(\omega)$ の中で分子のモーメントは、下式のように展開される。

$$\mu(\varepsilon) = \mu_0 + \alpha(-\omega; \omega) \varepsilon_{\omega} + \dots + \frac{1}{2} \beta(-2\omega; \omega, \omega) \varepsilon_{\omega}^2 + \beta(-\omega; \omega, 0) \varepsilon_{\omega} \varepsilon_0 + \dots + \frac{1}{6} \gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \varepsilon_{\omega}^3 + \dots$$

ここで、 α を分極率、 β および γ を第 1 超分極率および第 2 超分極率という。これらの分極率 α や超分極率 β および γ についての特性を解析することで、その分子についての線形、非線形光学特性を調べることができる。

【計算】

p-nitroaniline 分子 (図 1) に対し、周波数を変化させた場合の動的分極率および超分極率を、HF 法、汎関数 BLYP による DFT 法と汎関数 BLYP を用いた LC-DFT 法による算定を行った。計算プログラムパッケージは gaussian09 を使用した。また、全ての計算における基底関数は aug-cc-pVDZ 基底を使用した。動的分極率および超分極率は TDDFT を用いて、 $\alpha(-\omega; \omega)$ 、 $\beta(-\omega; \omega, 0)$ (OR:Optical Rectification) を導出した。



Figure 1. *p*-nitroaniline 分子 ($C_6H_6N_2O_2$)

【結果】

動的分極率および超分極率の算定結果を図 2 に示す。

各手法によって計算された分極率がそれぞれ最小の励起エネルギーに対応する周波数で発散している。DFT 法では励起エネルギーを低く算出するため、それに伴い HF 法と比べて低い周波数から分極率が増加し始める。また、長距離補正を適応した LC-DFT 法を用いることで、DFT 法の結果よりも HF 法の結果と似通った結果となった。

このことから、動的分極率および超分極率は DFT の交換汎関数によって計算された短距離での交換ポテンシャルの寄与は小さく、長距離での交換ポテンシャルが大きく寄与することが分かった。

今後、超分極率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ (SHG: Second Harmonic Generation) に対する結果も算出する。

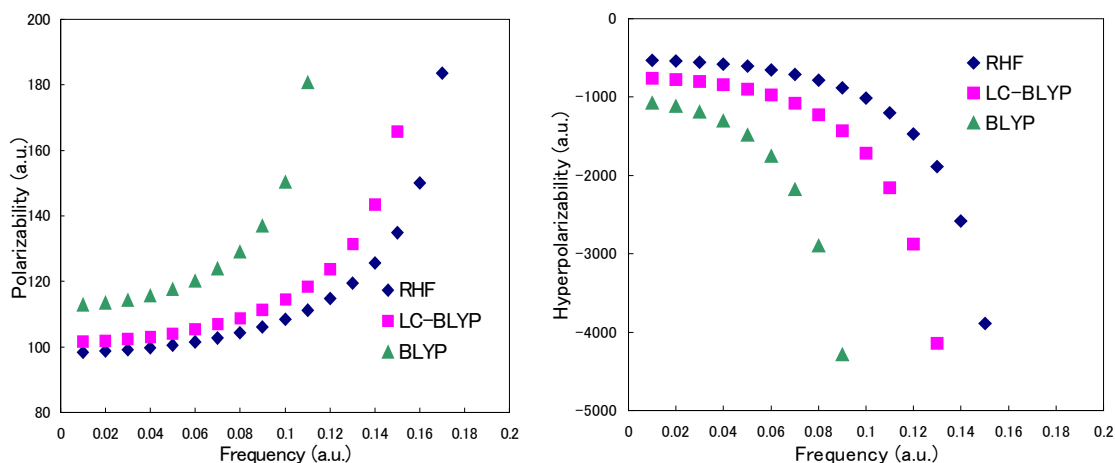


Figure 2. *p*-nitroaniline 分子における $\alpha(-\omega; \omega)$ (左) と $\beta(-\omega; \omega, 0)$ (右)

[1] H. Sekino and R. J. Bartlett, J.Chem.Phys. 98 (1993) 3022-3037

[2] H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao J.Chem.Phys.126 (2007) 012107 1-6 ; B. Kirtman, Sean B. Alejandro R.-Solis, B. Champagne, H. Matsumoto and H. Sekino, J.Chem.Phys. 128 (2008) 114108; J.-W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, J.Chem.Phys.109 (2009) 2012

[3] M. Kamiya, H Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J.Chem.Phys. 122 (2005) 234111 1-10

Generalized Born 誘電体モデルを用いた QM/MM 計算

(京大院理) 井上 雄介、 林 重彦

生体内などにおける多くの化学反応は液相中で起こり、溶媒である水と溶質との相互作用は、本質的に重要な役割を果たすと考えられる。従って、そのような現象を正確に理解するためには、溶媒の効果を取り込んだ計算を行うことが必要である。しかし、タンパク質等の巨大分子を含む系の理論的な解析において、無数に存在する水分子全てをあらわに扱うことは、計算コストの面から考えて非常に困難である。そこで、本研究では溶媒効果の記述方法として誘電体モデルの一つである Generalized Born(GB) 法を採用し、これと QM/MM 計算とを組み合わせるプログラムを作成した。GB 誘電体モデルは分子動力学計算などで広く用いられており、これと QM/MM 計算とを組み合わせることによって、タンパク質などの巨大分子を含む系に対しても、溶媒効果を取り込んだ電子状態計算および構造最適化を行うことが可能となる。

GB 法では、溶媒の水を連続的な誘電体とみなし、溶質分子が真空中から誘電体中に移動した際に生じる静電場のエネルギー変化から、溶媒との相互作用エネルギーを見積もる。そのエネルギー (GB エネルギー) は、

$$E^{\text{GB}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(1 - \frac{e^{-\kappa f_{ij}^{\text{GB}}}}{\epsilon_w} \right) \frac{q_i q_j}{f_{ij}^{\text{GB}}(r_{ij})} \quad (1)$$

と表される。ただし ϵ_w は水の誘電率、 κ は Debye 距離の逆数で、

$$f_{ij}^{\text{GB}}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^2 + \alpha_i \alpha_j \exp \left(-\frac{r_{ij}^2}{4\alpha_i \alpha_j} \right) \right]^{1/2} \quad (2)$$

は原子 i , j の間の距離 r_{ij} と、各々の原子の有効 Born 半径 α_i , α_j (各々の原子種と系全体の空間的配置によって決まる) によって決まる関数である。この GB エネルギーの寄与を QM/MM Hamiltonian に加えることによって、GB 誘電体の寄与を含んだ Hartree Fock Roothaan(HFR) 方程式および Kohn Sham(KS) 方程式を導出した。このとき、QM 原子の電荷 q_i は Restricted ElectroStatic Potential(ESP) の方法を用いて求めた。それによって得られた Fock 行列の、GB エネルギーの変分から生じる部分は次のようになる。

$$F_{\mu\nu}^{\text{GB}} = - \sum_{a \in \text{QM}} \gamma(q_a^0)_{\mu\nu} \left[\sum_{b \in \text{QM}} \left(1 - \frac{e^{-\kappa f_{ab}^{\text{GB}}}}{\epsilon_w} \right) \frac{\gamma q_b(\mathbf{d}) + Z_b}{f_{ab}^{\text{GB}}(r_{ab})} + \sum_{p \in \text{MM}} \left(1 - \frac{e^{-\kappa f_{ap}^{\text{GB}}}}{\epsilon_w} \right) \frac{q_p}{f_{ap}^{\text{GB}}(r_{ap})} \right] \quad (3)$$

ここで \mathbf{d} は密度行列、 $(q_a^0)_{\mu\nu}$ は原子 a の RESP 電荷を変分した際に現れる行列で、 γ は系の電荷を一定に保つための因子である。従来の QM/MM 法では、RESP で求めた電荷は MM 原子との相互作用の項の中にしか現れないため、Fock 行列中に RESP 電荷を含む項は存在

しない。そのため、SCF 計算の際に RESP 電荷を更新する必要はない。しかし、GB 法では RESP 電荷同士の積となっている項が存在するために、Fock 行列中に RESP 電荷を含む項が現れる。従って HFR 方程式または KS 方程式を解く際、毎回の iteration で RESP 電荷を更新しなければならない。一方、構造最適化の際に必要なエネルギー勾配の計算においては、分子軌道の規格直交条件を用いて分子軌道の微分を消去することができ、解析的にエネルギー勾配を計算することが可能である。

上述したように、QM-MM 間の静電ポテンシャル、溶質と GB 誘電体との相互作用の記述には、波動関数によるポテンシャルを QM 原子上に置いた点電荷によって近似する RESP の方法を採用している。この方法では、QM 原子上に置かれる電荷 q_a は次の関数 I を最小にするように決定される。

$$I = \sum_{\alpha \in \text{grid}} \omega_{\alpha} \left[\sum_{a \in \text{QM}} \frac{q_a}{r_{a\alpha}} - V_{\alpha}(\mathbf{d}) \right]^2 + 2\lambda \left(\sum_{a \in \text{QM}} q_a - N_e(\mathbf{d}) \right) + \sum_{a \in \text{QM}} g_a (q_a + Z_a)^2 \quad (4)$$

上の式で $V_{\alpha}(\mathbf{d})$ はグリッド点 α における波動関数によるポテンシャル、 $N_e(\mathbf{d})$ は QM 領域の電子数、 λ は Lagrange の未定乗数、 ω_{α} と g_a は重み係数である。しかし、QM 領域の非局在化した電子による静電ポテンシャルを、点電荷だけによって再現することは難しく、その近似の精度は良くない。そこで、この方法を改良し、点電荷に加えて点双極子と点四重極子を QM 原子上に置くことによって静電ポテンシャルの記述を改善させた。双極子 p_a と四重極子 Q_a は、予め式 (4) から決定された電荷 $q_a(\mathbf{d})$ を用いて定義した、次の関数 J を最小化することによって決定した。

$$J = \sum_{\alpha \in \text{grid}} \omega_{\alpha} \left[\sum_{a \in \text{QM}} \left(\frac{\mathbf{p}_a^T \mathbf{r}_{a\alpha}}{r_{a\alpha}^3} + \frac{\mathbf{r}_{a\alpha}^T \mathbf{Q}_a \mathbf{r}_{a\alpha}}{r_{a\alpha}^5} \right) - \left(V_{\alpha}(\mathbf{d}) - \sum_{a \in \text{QM}} \frac{q_a(\mathbf{d})}{r_{a\alpha}} \right) \right]^2 \quad (5)$$

これによって静電ポテンシャルの記述は、点電荷だけで近似しようとするものに比べて大幅に改善された。

発表ではここで述べた方法の詳細と、実際の計算結果について述べる予定である。

本研究は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」の助成により推進されました。ここに感謝の意を表します。

LIMO/LSMO 法による CASSCF-MD 計算の高速化

(早大先進理工¹, 早大理工研²)○大越昌樹¹, 中井浩巳^{1,2}

【緒言】非経験的(*ab initio*)電子状態計算と分子動力学(MD)法を組み合わせた *ab initio* MD (AIMD) シミュレーションが盛んに行われるようになってきた。AIMD シミュレーションは、*ab initio* 計算から得られる力場を用いており、結合の生成・開裂を伴う化学反応ダイナミクスを追跡できるという特長を有する。しかし、*ab initio* 計算は膨大な計算コストを要し、AIMD の高速化が必要不可欠である。当研究室では、AIMD 中で核座標が連続して変化する特徴を利用し SCF 計算の収束性を向上させる LIMO/LSMO 法を提案した。これまで、密度汎関数理論(DFT)および Hartree-Fock (HF) 法に適用し、各 MD ステップごとの SCF 計算を 3 倍程度高速化に成功した[1, 2]。しかし、*ab initio* 計算手法である CASSCF 法には適用されてこなかった。多配置 SCF 法である CASSCF 法は、光化学反応過程や DFT や HF 法では本質的に記述が困難な擬縮退状態を精度よく記述可能な手法である。本研究では、LIMO/LSMO 法を CASSCF-MD 計算に拡張し SCF 収束性の向上を図った。

【LIMO/LSMO 法】従来の AIMD 中の SCF 計算では、直前の MD ステップの収束 MO を用いることが多い。LIMO/LSMO 法では、直前の 1 ステップだけでなく、過去数ステップの収束値を用いてより良い初期値を予測する。具体的には、(1)式のように過去の収束値の線形結合によって初期値を予測する。

$$\mathbf{C}_{\text{prd},k}^{(n+1)} = L_{k,0}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n)} + L_{k,1}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-1)} + \dots + L_{k,k}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-k)} = \sum_{l=0}^k L_{k,l}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-l)} \quad (1)$$

ここで、上付きの($n+1$), (n), ($n-1$),...はシミュレーションのステップ、 k は予測次数、 \mathbf{C}_{prd} と \mathbf{C}_{cnv} は予測、及び収束 MO 係数行列を表している。また L は予測係数であり、LIMO 法では Lagrange 多項式を用いて決定する。ここで、 t は時刻である。

$$L_{k,l} = \frac{(t^{(n+1)} - t^{(n)}) \dots (t^{(n+1)} - t^{(n-l+1)}) \dots (t^{(n+1)} - t^{(n-k)})}{(t^{(n-l)} - t^{(n)}) \dots (t^{(n-l)} - t^{(n-l+1)}) \dots (t^{(n-l)} - t^{(n-k)})} \quad (2)$$

また LSMO 法では最小二乗法を用いて決定する。

$$\sum_{x,y,z} \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \left| r_i^{(n+1)} - \sum_{l=0}^k L_{k,l} r_i^{(n-l+1)} \right| \rightarrow 0 \quad (3)$$

ここで、 r は座標であり、次のステップの座標 $r_i^{(n+1)}$ とのノルム差が最小になるように L を決定する。HF 法や DFT に LIMO/LSMO 法を適用する場合には、 \mathbf{C} として占有軌道を用いるが、CASSCF 法では、考慮されている配置を記述するのに必要なすべての軌道、すなわち活性空間に含まれる軌道も含めて予測の対象とした。また、予測に用いる軌道として、CASSCF 計算より得られる分子軌道(CAS 軌道)と、配置の重みを考慮した自然軌道の両方を検討した。

【計算条件】プロピレン分子に対して CASSCF(2,2)/6-31G**レベルで MD 計算を行った。Ab initio 計算には GAMESS09 を用いた。MD 計算は velocity Verlet 法により時間刻み 0.1 fs で時間発展させ、50 ステップの平衡化の後、200 ステップのシミュレーションを行った。

【結果・考察】各ステップにおいて SCF が収束するまでに要した反復回数 N_{SCF} 及び予測 MO と収束 MO で得られるエネルギーの差 ΔE_{SCF} (hartree) の平均値を Table 1 に示す。この系では予測次数 k に対する依存性が小さい。LIMO 法の $k = 4$ の場合の N_{SCF} と ΔE_{SCF} の経時的変化を Fig. 1 に示す。まず ΔE_{SCF} は、CAS 軌道・自然軌道ともに、シミュレーションを通して従来法の 10^{-5} hartree から 10^{-6} hartree 程度に減少し、 N_{SCF} もそれぞれ 15%程度減少している。 N_{SCF} は、CAS 軌道を用いた場合に 17-27 回であるのに対し、自然軌道を用いると、11-17 回と大きく減少している。CASSCF の初期値として自然軌道を用いることで SCF 収束性が向上することは、以前 Pulay らにも指摘されている[3]。

Table 1. Averages of N_{SCF} and ΔE_{SCF} per AIMD step

prediction degree k	CAS orbital		natural orbital	
	N_{SCF}	ΔE_{SCF} (hartree)	N_{SCF}	ΔE_{SCF} (hartree)
0 (conventional)	27.15	1.1×10^{-5}	17.31	1.1×10^{-5}
LIMO	1	22.48	14.45	8.4×10^{-7}
	2	22.50	14.56	8.2×10^{-7}
	3	22.52	14.45	8.2×10^{-7}
	4	22.45	14.43	8.2×10^{-7}
LSMO	1	22.42	14.45	8.4×10^{-7}
	2	22.49	14.48	8.2×10^{-7}
	3	22.48	14.52	8.2×10^{-7}
	4	22.44	14.47	8.2×10^{-7}

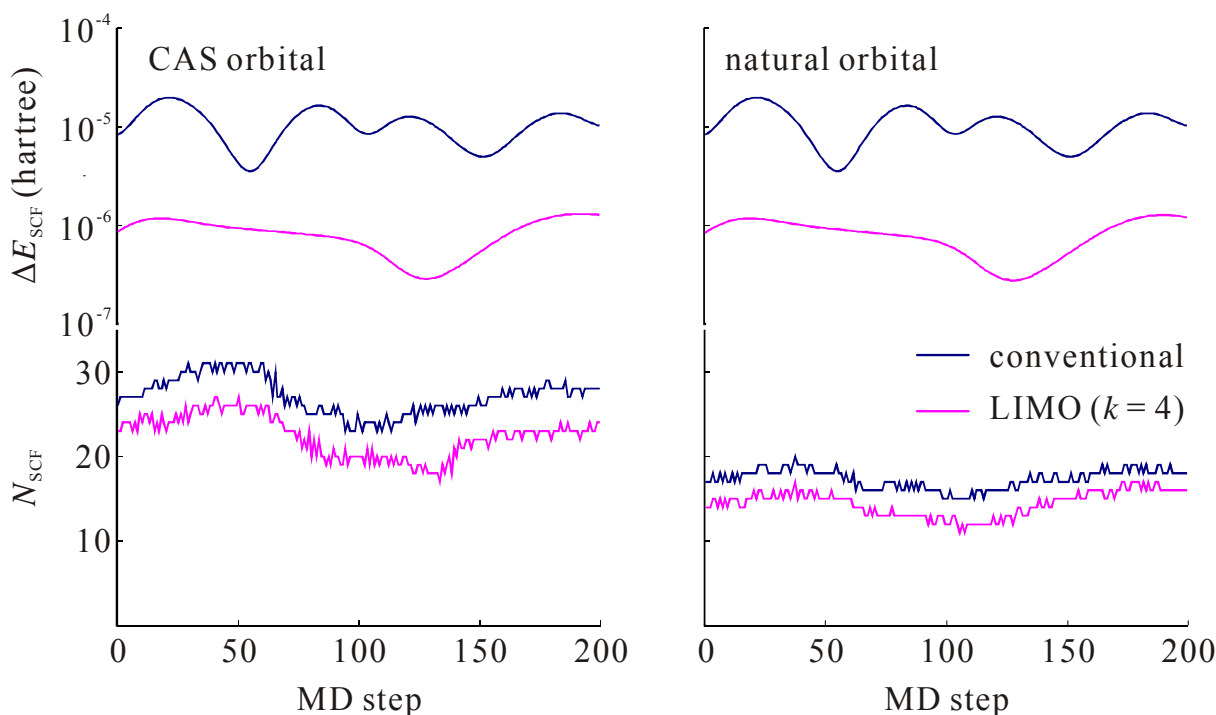


Fig. 1. N_{SCF} and ΔE_{SCF} in AIMD simulation.

- [1] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **128**, 094101 (2008).
 [2] T. Atsumi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 102 (2010).
 [3] P. Pulay and T. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4926 (1988).

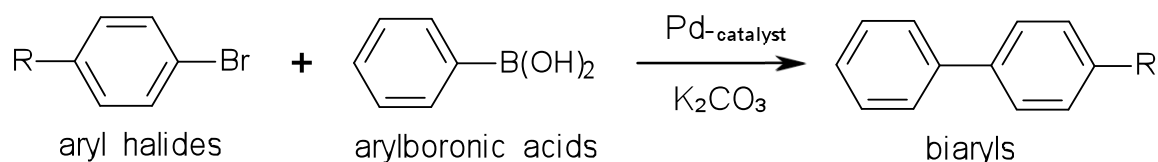
パラジウム-インテリジェント触媒を用いた
鈴木・宮浦カップリング反応の第一原理シミュレーション

(阪大院工¹, 原子力機構²) 武田 篤哉¹, 柳澤 将¹, 池田 隆司², 森川 良忠¹

【序】インテリジェント触媒[1]は、貴金属をイオンとしてペロブスカイト型結晶に複合した自動車用三元触媒である。排気ガスの酸化・還元雰囲気の周期的な変動を利用し、貴金属が結晶から固溶・析出を繰り返す自己再生機能により高活性を維持する。

このインテリジェント触媒は鈴木・宮浦クロスカップリング反応[2]の有機合成触媒としても有効であることが明らかにされており[3]拡張が期待されるが、その活性種がどのようなものか詳しく分かっていない点がある。そこで本研究では、鈴木・宮浦クロスカップリングにおける、パラジウム触媒の様々な状態についてそれらの反応性を第一原理分子動力学法により調べ、高効率な触媒作用をもたらす要因を明らかにすることを旨とする。ここでは差し当たり、Pd原子の触媒作用の機構を調べる。

鈴木・宮浦クロスカップリング



【計算】本研究では、全ての計算は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算パッケージ「STATE(Simulation Tool for Atom TEchnology)」を用いて行った。交換相関エネルギーは一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内核部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。またPdがブロモベンゼンに酸化的付加する反応経路の反応障壁を求めるため、NEB(Nudged elastic band)法[4,5]と、結合距離R(Pd-C)とR(Br-C)の差を一定にする拘束をかけた状態で自由エネルギーの変化を計算するBlue Moon法[6]を行った。このとき、R(Pd-C)−R(Br-C)=3.5, 2.0, 1.0, 0.5, 0.0, -0.5, -1.0, -2.0, -3.5(bohr)のそれぞれを考えた。

【結果と今後】鈴木・宮浦クロスカップリング反応は、Pdがブロモベンゼンに酸化的付加することによりサイクルがスタートすると考えられている。この初期過程を調べるために分子動力学シミュレーションを行った。ただし、本来は水溶液中の反応であるが、本シミュレーションでは簡単のため水分子を除いている。

まず、Pd(0)がブロモベンゼンに結合する過程における反応障壁を求めるためNEB法によるシミュレーションを行った。ここでPdは、ブロモベンゼンのC原子がなす面に対して垂直方向から近づき、Br-C結合の間に入る反応経路を考えている。しかし、このシミュレーションによるとPdはベンゼンとほぼ同一面にあり、Br-Pd-Cが三角形をなして結合することが分かった。

そこでさらに詳しく調べるために、この反応経路においてBlue Moon法によるシミュレーションを実行すると、図1のように自由エネルギーの変化が得られ、この過程における反応障壁は44kJ/molであることが分かった。

Pdについては0価で2配位の錯体や、2価で4配位または6配位の錯体などが考えられるが、何が活性種となっているのかを特定するのが重要である。現在は0価のPdを調べているが、今後は異なる電荷を持つPdについても調べていく予定である。

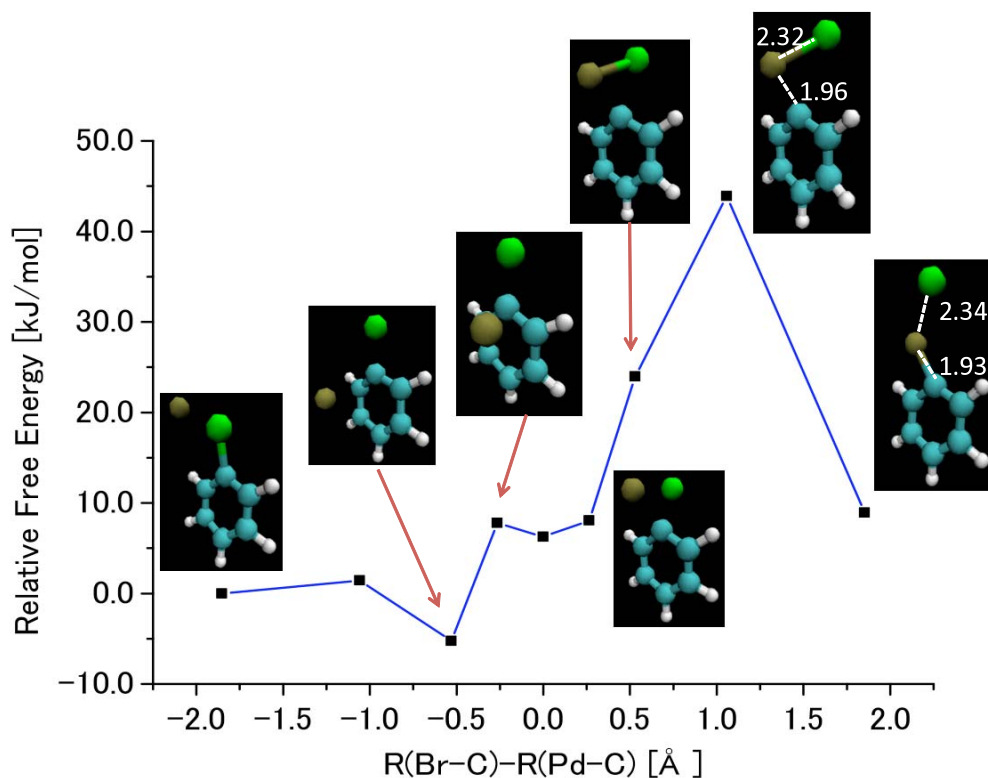


図1 Pdのブロモベンゼンへの酸化的付加反応における自由エネルギー変化と各反応座標での構造のスナップショット(図中の原子間距離の単位はÅ)

【参考文献】

- [1] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, *Nature*. 418,164-167 (2002)
- [2] N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 2457-2483 (1995)
- [3] S. P. Andrews, A. F Stepan, H. Tanaka, S. V. Ley, and M. D. Smith, *Adv. Synth. Catal.* 347, 647-654 (2005)
- [4] G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Sur.Sci*, 324, 305-327 (1995)
- [5] P. Maragakis, S. A. Andreev, Y. Brumer, D. R. Reichman, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 117, 4651-4658 (2002)
- [6] M. Sprik and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* 109, 7737-7744 (1998)

1P126

3 次および 4 次の項を含む電荷平衡法における非金属元素パラメータの決定

(東北薬大・薬¹, 阪大・蛋白研²) ○小田彰史^{1,2}, 高橋央宜¹

【序】古典的分子力場を用いた計算において、原子電荷は重要な役割を果たしている。古典的分子力学法・分子動力学法における非結合相互作用計算や、三次元定量的構造活性相関における静電場の計算などは、原子電荷の概念に基づいて行われている。原子電荷の算出法としては、量子化学計算によって得られた静電ポテンシャルを再現するようにフィッティングする方法や、結合原子同士の電気陰性度に基づいた方法などが提唱されているが、前者は計算コストに問題があり、後者は配座変化への対応が困難であるなど、それぞれに問題がある。Rappé と Goddard によって開発された電荷平衡法 (QEq) は、静電ポテンシャルに基づく手法と比べて高速に計算が可能であり、かつ配座変化に応じた原子電荷の変化を見ることも可能な手法である[1]。近年、Zhang らによって QEq に 3 次および 4 次の項を加えた手法が提案された[2]。この手法では、従来 QEq 法ではエネルギーを電荷に関する 2 次の項までしか展開していなかったのに対して、4 次の項まで展開を行い、連立方程式を self-consistent に解く手法である。Zhang らはこの self-consistent QEq 法 (SCQEq) を金属クラスターに対して適用しているが、本研究では SCQEq 法で非金属化合物を扱うためのパラメータの算出を行った。

【計算】 QEq 法では、エネルギーを 1 中心項と 2 中心項に分ける。

$$E(X) = \sum_I E_I + \sum \sum E_{IJ}$$

ここで E_I はテイラー展開可能な関数とする。原子 I の原子電荷を q_I とすると、original の QEq 法では $q_I = 0$ の周りで E_I を 2 次の項までテイラー展開するが、SCQEq 法ではこれを 4 次の項まで展開する。一般に電荷平衡法では、連立方程式

$$\mathbf{CQ} = \mathbf{D} \quad (1)$$

を解くことで原子電荷が得られる。ここで \mathbf{Q} は原子電荷 q_I を要素とする電荷行列であり、

$$C_{IJ} = 1 \\ C_{IJ} = J_{IJ} - J_{IJ} \quad \text{for } I \geq 2$$

である。また、

$$D_1 = q_{total} \\ D_I = \chi_I^0 - \chi_1^0 \quad \text{for } I \geq 2$$

である。ここで q_{total} は全電荷である。本研究では、 J_{IJ} について $I \neq J$ のとき Ohno-Klopman 式

$$J_{IJ} = \frac{1}{\sqrt{R_{IJ}^2 + \left(\frac{1}{2\eta_I^0} + \frac{1}{2\eta_J^0} \right)^2}}$$

で求めた。ここで R_{IJ} は 2 原子間の距離を表す。また、 $I = J$ のとき、

$$J_{II} = \eta_I^0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_I}{\partial q_I^3} \right)_0 q_I + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E_I}{\partial q_I^4} \right)_0 q_I^2$$

とする。 $\chi_I^0 = \left(\frac{\partial E_I}{\partial q_I} \right)_0$, $\eta_I^0 = \left(\frac{\partial^2 E_I}{\partial q_I^2} \right)_0$, $\left(\frac{\partial^3 E_I}{\partial q_I^3} \right)_0$, $\left(\frac{\partial^4 E_I}{\partial q_I^4} \right)_0$ は SCQEq 法におけるパラメータである。

計算の手順は以下の通りである。まず電荷行列 \mathbf{Q} に適当な初期値を与える。この値を用いて J_{II} を計算することができ、連立方程式(1)を連立 1 次方程式として解くことができる。それによって得られた \mathbf{Q} を用いて再度 J_{II} を計算し直し、 \mathbf{Q} が収束するまで self-consistent に方程式を解く。

4 次の項までを含む SCQEq 法においては、1 つの原子に対して 4 つのパラメータが存在する。本研究では、この 4 つについてパラメータフィッティングを行った。トレーニングセットの化合物群に対して ab initio HF/6-31G*法による構造最適化の後 RESP 電荷を算出し、その RESP 電荷を再現するようにパラメータをフィッティングした。また、求めたパラメータについて外部セットを用いて評価を行った。

【結果および考察】

高次の項を含んだ SCQEq 法のパラメータを算出し、その能力を評価した。パラメータフィッティングにおいては高次の効果によって QEq/PD 法、MQEq 法と比較して RESP 電荷との RMSD が小さくなっている。また、トレーニングセットに含まれたニトロ化合物に対しても精度良くフィッティングが行われていた。外部セットによるテストの結果についても、SCQEq 法は QEq/PD 法、MQEq 法と比較して RESP 電荷との平均 RMSD、相関係数ともに良好であった。個々の化合物について見てみると、ニトロ化合物については外部セットにおいても適切な原子電荷を与えることが可能であり、高次の項を含むことで化合物の種類に対して robust な QEq 法を開発できる可能性を示している。一方でニトロ化合物以外の形式電荷を含む系やヘテロ五員環での原子電荷については RESP 電荷と大きく異なっており、これらの化合物については 2 次までの項による QEq 法と同様の結果となった。

Fig. 1 に、元素ごとの RESP 電荷と SCQEq 電荷との RMSD を示す。ここに示したように、炭素と水素においてはいずれの手法でもほぼ同程度の RMSD となっていた。それに対して窒素・酸素では原子電荷が改善されており、高次項の導入がこれらの原子の原子電荷計算において有用であることが示唆されている。一般に炭素・水素はともにそれほど大きな原子電荷を持たないのに対して窒素・酸素は大きな値となることが多く、これらの元素に対する原子電荷の計算精度が向上したことは、分子の電気的性質を求める上で非常に重要であろうと考えている。

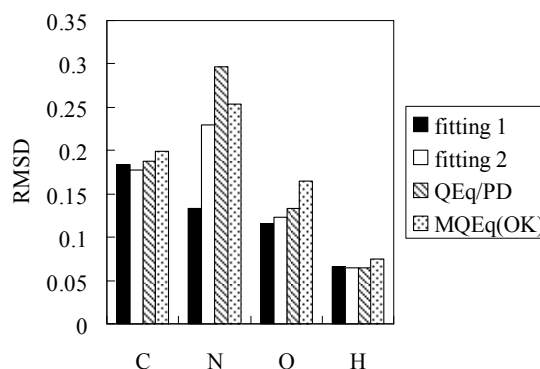


Fig. 1 RMSD between RESP charges and QEq charges for each element.

- [1] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358-3363 (1991).
 [2] M. Zhang, R. Fournier, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3162-3170 (2009).

1P127

Horseradish Peroxidase のへムに配位したシアニドの NMR 常磁性シフト：量子化学計算モデルサイズ依存性

(¹首都大院理工・²分子研・³JST-CREST)

○山木大輔^{1,3}, 藤井 浩^{2,3}, 波田雅彦^{1,3}

【序】へムタンパク質のへム鉄周辺の配位環境を研究する上で常磁性 NMR は極めて有効な観測方法である。このような系の常磁性シフトと電子状態や分子構造の対応を考察するには量子化学計算とその解析が不可欠である。藤井らは、活性中心であるへム鉄に結合したシアニドの ¹³C-NMR 常磁性シフトが周辺環境に大きな影響を受け、シアニドは鉄周辺の電子状態の良いプローブとなることを示した (図 1)。これまでに我々は、へム鉄に配位した(1)ヒスチジン(鉄近接 His)周辺の水素結合 (図 1 内の(1))、(2) シアニド周辺の水素結合 (図 1 内の(2)) を考慮したモデルについて量子化学計算をおこない、常磁性シフトの解析をおこなった。これらのモデルの計算結果より、各種へムタンパク質の実験の傾向は(1)により説明できること、また、同一の(1)の水素結合様式を持ちながらシフトが異なる系においても、それらの差は(2)の効果で定性的に説明できることがわかった。

しかしながら、これらのモデルでは近接残基しか考慮していないため、へム中心部と周辺部間の電荷移動の効果を考慮できていない。電荷をもつアミノ酸残基がへム中心部に直接水素結合している場合は、その残基の関与する電荷移動の効果を過大評価している可能性がある。特に、horse radish peroxidase(HRP)の場合、(1)鉄近接 His と負電荷をもつアスパラギン酸(Asp)の COO⁻が水素結合しているうえ、(2) シアニドイオン側も正電荷をもつアルギニンの C(NH₂)₂⁺が水素結合しており、周辺部の効果は重要であると思われる。この系において、どこまでの範囲のアミノ酸残基が活性中心の電子状態に影響を与え、常磁性シフトを変化させているのか、どの程度の効果があるのかは、まだ解明されておらず興味もたれている。

本研究では、シアニドの配位した HRP について、常磁性シフトに寄与する残基の範囲と、その影響の程度を明らかにするため、活性中心から一定の距離の範囲内のアミノ酸を含めたモデルについて量子化学計算を行い、異なる距離範囲のモデルを比較

する。比較のためにヘム中心部が荷電残基と結合していないシアニドシトクロムcについても同様の計算をおこなう。

【方法】シアニドの配位した HRP (PDB: 7ATJ)、シトクロムc (PDB: 1I5T)の構造より、鉄原子を中心に特定の半径 R 内($R = 3.0 \sim 10.0 \text{Å}$)にあるアミノ酸残基を抽出し、モデルを構築した (図2)。ただし、ポルフィリンの側鎖やアミノ酸の一部が範囲内に含まれている場合、側鎖・アミノ酸全体をモデルに含めた。量子化学計算には UB3LYP 法を用い、常磁性シフトの計算にはフェルミコンタクト項を考慮した。

【結果】シアニドシトクロムcの ^{13}C -NMR 常磁性シフトのモデル半径 R 依存性を図3に示す。半径 $R=3.0 \text{Å}$ では、シアニドイミダゾール鉄ポルフィリンのみを含み、シフトは -5800ppm であった。半径 $R=4 \text{Å}$ 近辺では、シアニドと水素結合している Tyr の効果により正方向にシフトする。半径 $R=6 \text{Å}$ のモデルではポルフィリンの側鎖の影響により、さらに正方向にシフトする。半径 $R=8 \text{Å}$ では、負方向へ大きく変化し、 8Å 離れた残基も電子状態に影響を与え、常磁性シフトを変化させていることを示している。 $R=8 \text{Å}$ 以降では徐々に変化が小さくなり収束する傾向を示している。

以上のように荷電残基が直接水素結合していないシアニドシトクロムcの場合でも、 $R=8 \text{Å}$ 程度の遠方の残基の影響をうけていることを示している。シアニドの配位した HRP モデルの結果、電子状態の解析は当日発表する。

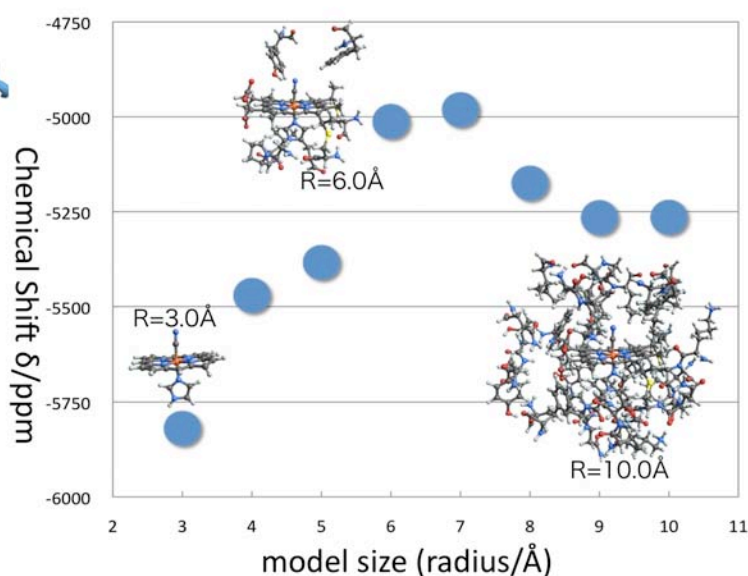
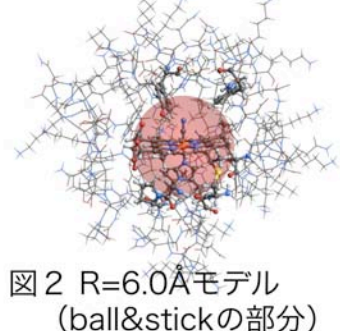
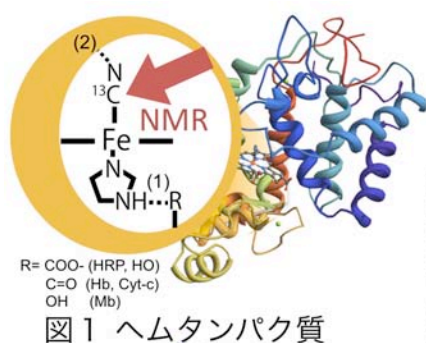


図3 シアニドシトクロムcの ^{13}C -NMR常磁性シフトの計算値のモデルサイズ (半径R) 依存性

(¹立教大学, ²神戸大院人間発達環境, ³東大生研, ⁴神戸大院システム情報学)

○藤原 崇幸¹, 藤田 貴敏², 草 将晃¹, 望月 祐志^{1,3}, 田中 成典⁴

【序論】

水素結合は生体系において頻繁に見られ, 例えば DNA における相補的塩基対に見られる水素結合が, 2 重らせん構造の形成に重要な役割を果たしていると言われている. 水素結合系では, 注目する物理量によっては水素原子の軽さがもたらす核の量子効果の影響が無視できないことが知られており, 最近検証研究が盛んになってきている. コストの高い厳密な核の波動関数展開よりも現実的なアプローチとしては, ビーズを用いて古典的なフレームワークに簡約して扱う経路積分 (Path Integral) 法があり, 手法としては経路積分分子動力学法 (Path-Integral Molecular Dynamics) と経路積分モンテカルロ法 (Path-Integral Monte Carlo) に大別される [1]. PIMD は解析的なエネルギー微分を要するのに対し, PIMC では乱数発生に基づく構造変位試行によるサンプリングであるためにエネルギー計算のみで済む利点があるが, サンプリング数については前者より多くを要する. 本研究では, PIMC の利点を活かし, MP2 や MP2.5 [2] などの相関法と連動させた計算を行い, 水素結合で結ばれた水の環状 3 量体での酸素間距離などを統計的に評価し, 核の量子効果を取り入れた場合の構造変形等を検討した.

【計算方法】

水の 3 量体については, 既に藤田ら [3] がフラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital ; FMO) 法による HF/6-31G** レベルでの PIMD 計算を行っている. 本研究では, 電子相関の影響を調べることを主目的として FMO は用いずに, 基底関数を 6-31G** を用いて MP2 および MP2.5 レベルで全エネルギーを評価した. MP2.5 とは, (1) 式で表されるように MP3 エネルギーの項を 1/2 倍にスケーリングする手法である.

$$E(\text{MP2.5}) = E(\text{MP2}) + 1/2\Delta E^{(3)} \quad (1)$$

このスケーリングによって, 計算量は MP3 と等価でありながら CCSD(T) レベルの相互作用エネルギー精度が期待できるため, 大量のサンプリングを取るのに適している. 温度を 300K, ビーズ数を 16 とした PIMC 計算を行い, メトロポリスの判定法によるサンプリングを進めた. 具体的には, (2) 式で表される実効ポテンシャルの下で相互作用している古典多体系を, MC によって原子核座標をサンプルした.

$$V_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}^{(1)}\}, \dots, \{\mathbf{R}^{(P)}\}) = \sum_{a=1}^P \left[\sum_{l=1}^N \frac{M_l P}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{R}_l^{(a)} - \mathbf{R}_l^{(a+1)})^2 + \frac{1}{P} E(\{\mathbf{R}_l^{(a)}\}) \right] \quad (2)$$

サンプリング数は 25 万ステップ取り, 熱平衡化のために最初の 5 万ステップを除いたサンプル群の構造情報を統計的に解析した. また, ビーズ数を 1 とし, 核を古典的に取り扱った場合 (古典 MC) の計算も行い比較検討をした.

【結果】

水 3 量体における酸素間距離の平均値は表 1 に示すように、MP2 レベルでは 2.89\AA 、MP2.5 レベルでは 2.94\AA となった。MP2 計算では、電子相関を過大に評価した影響により、藤田らの HF レベルによる PIMC 結果 (3.13\AA) と比べて、結合距離が縮まる傾向にあることが確かめられた。また、MP2.5 レベルにおける水 3 量体の酸素間距離の分布を個別に算出したものを図 1 a~c に示す。個別の平均距離に関しては、PIMC と古典 MC で 0.03\AA 程度の差となり違いは見られなかった。しかし、図 1 c の PIMC (実線) において、零点振動エネルギーや熱励起などの核量子効果の影響を受けて、古典 MC に比べて酸素間距離が伸長している様子が見られた。これらの結果の詳細な議論については、発表当日に報告する。

表 1 PIMC と古典 MC の比較

Method	MP2.5		MP2
	Classical MC	PIMC	PIMC
R_{O-O}	2.93	2.94	2.89
R_{O-H}	0.96	0.97	0.97
θ_{H-O-H}	104.91	105.10	104.46

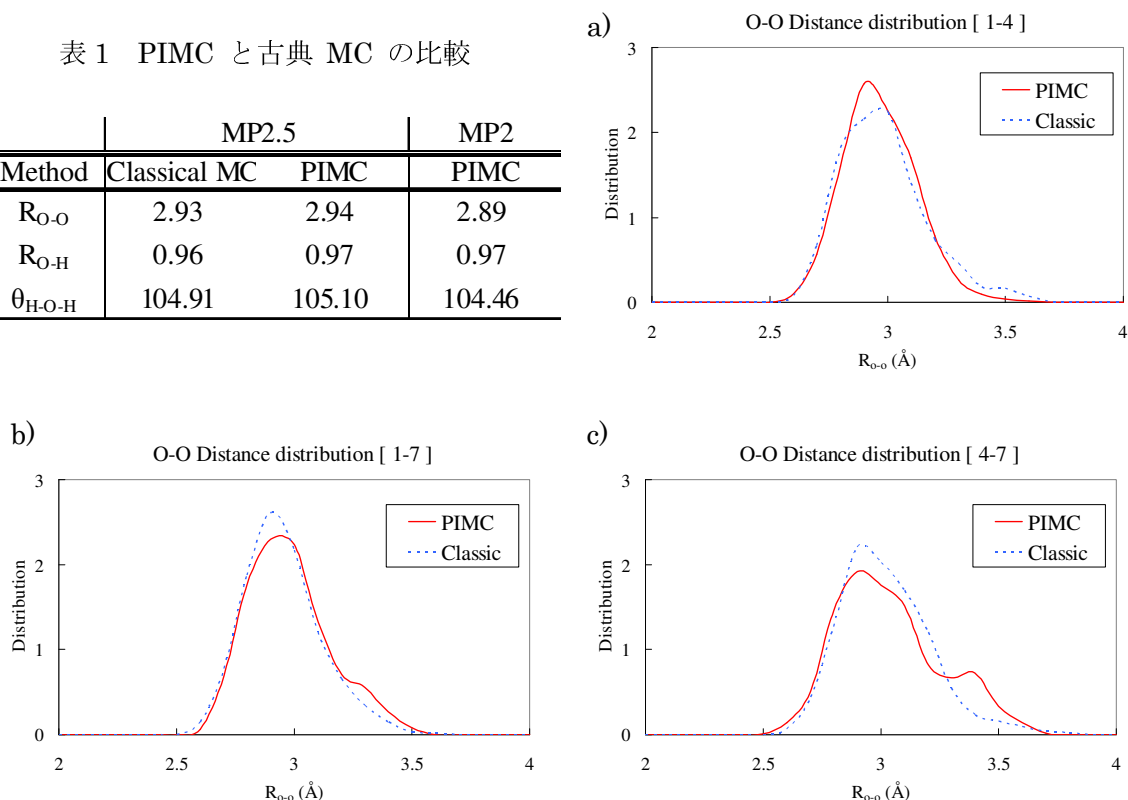


図 2 水 3 量体における酸素間距離の分布 (実線は PIMC , 点線は古典 MC である. a) は O_1-O_4 , b) は O_1-O_7 , c) は O_4-O_7 の酸素間距離を示している.)

【謝辞】

本研究は、立教大学学術推進特別重点資金 (立教 SFR : Rikkyo University Special Fund for Research) ならびに、立教大学「未来分子研究」プロジェクトからの支援を受けている。

【参考文献】

- [1] 志賀, 第二回分子シミュレーションスクール資料.
- [2] M. Pitoňák *et al.*, ChemPhysChem **10** (2009) 282.
- [3] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009) 104723.

ユビキノール-トコフェロール間における 水素移動反応の理論的研究

(京大院理) ○ 稲垣 泰一、山本 武志、加藤 重樹

【序論】

フェノール類の電子・プロトン移動(EPT)反応は生体内反応という観点からだけでなく純粋に溶液内化学反応としても重要である。それは反応メカニズムとしては単に電子・プロトンが水素原子として移動する水素原子移動(HAT)という従来の反応メカニズムだけでなく、電子・プロトンが異なる軌道間を移動または遷移する電子共役プロトン移動(PCET)という反応メカニズムの可能性もあることで興味を持たれている。さらに溶液内反応として溶媒の EPT 反応への影響、またプロトンの量子効果という様々な点から理論的研究の対象となっている。フェノール類の EPT 反応の中でもエタノール中でのユビキノール-10 (UbiqH)と5,7-ジイソプロピル トコフェロキシル ラジカル (Toc \cdot)の反応は実験によって速度論的同位体効果(KIE)が大きいこと(〜20)、そして通常とは逆の温度依存性(inverted KIE)をもつことが報告されているため特に興味深い[1]。しかし、実験では反応メカニズムの解析や inverted KIE の解釈などはされておらず、理論でも inverted KIE をもつ系を対象とした研究は少ない。そこで本研究では UbiqH-Toc \cdot の系について反応メカニズム、そして特異な反応速度に関する現象を理論的に説明することを目的とした。今回は反応メカニズム、そして気相中、溶液内での静的な特徴について報告する。

【計算方法】

UbiqH、Toc \cdot 分子は非常に長いアルキル鎖を持っている。このアルキル鎖は反応中心からは十分離れている。また、反応中心と共役系を形成しているわけではない。そこで計算コスト削減のため、今回はアルキル鎖をメチル基に変えて UbiqH、Toc \cdot をモデル化した(図1)。構造最適化、振動数計算では DFT 法(B3LYP, MPW1K)を採用し、基底系として DZP を使用した(ただし、OH 以外の H に関しては分極関数は外した)。溶液内での自由エネルギープロファイルについては RISM-SCF 法を用いて評価した。

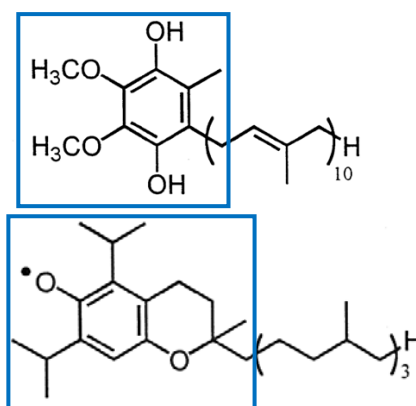


図1. UbiqH(上)、Toc \cdot (下)

【結果・考察】

まずは気相中での結果である。この系の EPT 反応は最初に水素結合錯体を形成するところから始まると考えられる。この錯体形成による安定化エネルギーは B3LYP、MPW1K それぞれ4.8、4.9 kcal/mol であった。さらに水素結合錯体を基準とした反応熱、活性化エネルギーはそれぞれ2.7、6.3 kcal/mol (B3LYP)、3.3、13.5 kcal/mol

(MPW1K)であった。これらの値は、すべてゼロ点エネルギー補正したものである。この結果より、この系の反応は吸熱反応であることがわかる。反応熱に関して直接の実験値はないが、ベンゼン中の UbiqH と TocH の解離エネルギー(実験値)から推測される値は0.6 ~ 4.1 kcal/mol であるので、どちらの汎関数においてもこの結果はまずまずの一致を示している。一方で活性化エネルギーに関しては B3LYP と MPW1Kの間では大きな差がある。実験値で確認されている大きな KIE の値が示すように、反応においてプロトンのトンネリングが非常に良く効いているということを考えると、B3LYP の活性化エネルギーは、溶液内で溶媒効果により活性化エネルギーが大きくなることを期待したとしても、かなり過小評価されていると考えられる。さらに、固有反応座標(IRC)を計算し、電子・プロトンのドナー酸素、アクセプター酸素間距離(R)と水素原子のドナー酸素、アクセプター酸素に対する相対距離($r = r(\text{O}_U\text{-H}) - r(\text{O}_T\text{-H})$)を変数とする2次元でのポテンシャルエネルギー曲面を描いた(図2)。その結果から TS 付近(X)ではドナー、アクセプター間の距離はまったく変わらず($R \sim 2.4 \text{ \AA}$)、移動する水素原子の座標変化のみが見られた。よって主にこの領域で水素原子(プロトン)のトンネリングが起こっていると考えられる。また、反応メカニズムとして本研究の系が HAT か PCET どちらのメカニズムに分類されるか調べるため、 π 電子(移動電子)の分布の変化と反応の非断熱性を解析した。 π 電子の分布の変化では、SOMOにおける電子の分布に注目した。その結果 TS 前後で電子分布は Ubiq 側から Toc 側へ急激に変化していることがわかった。この傾向は水素原子として TS 付近で電子分布が滑らかに変化する HAT と異なり、PCET の特徴的な電子遷移を示していると考えられる。反応の非断熱性の解析からもこの系は PCET に近い特徴を持っていることが確認された。

上記の詳細な結果に加え、溶液内での反応については当日発表する。

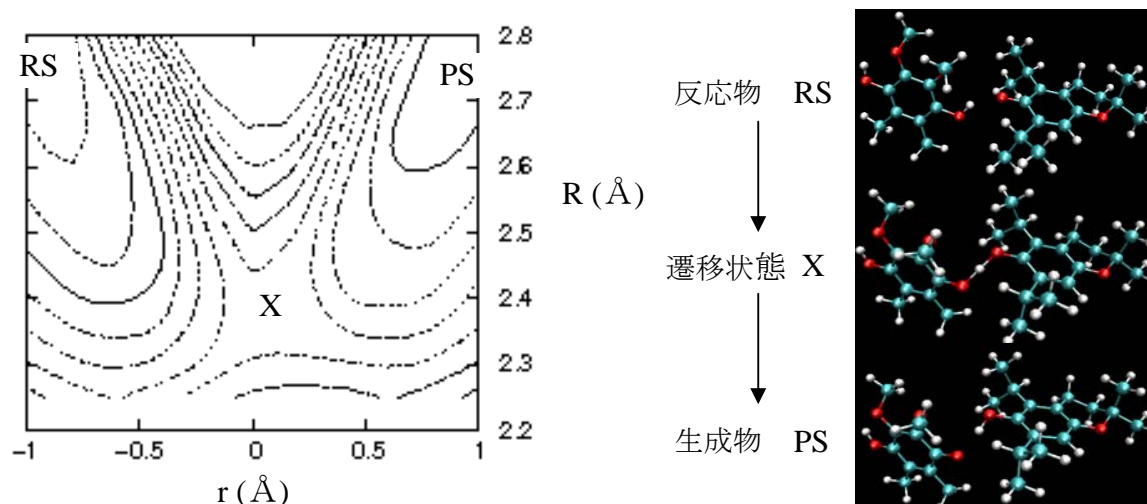


図2. UbiqH-Toc \cdot の2次元ポテンシャルエネルギー曲面(左)と
反応物(RS)、遷移状態(X)、生成物(PS)の構造(右)

【謝辞】 本研究は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」の助成を受けました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】 [1] S. Nagaoka, Y. Nishioku, and K. Mukai, *Chem. Phys. Lett.* 287, 70, (1998)

CDFT-GB 法の分子内電子移動反応への応用

(筑波大院数理物質*, 安田女子大薬**) ○小川智史*, 下堂靖代**, 守橋健二*

<序論> 電子移動(Electron Transfer,ET)反応は、光合成や電子デバイス、有機 EL など様々な分野で応用される重要な化学反応である。ET 反応は、本来透熱的な反応であり、一般的に Marcus 理論に沿って扱われる。しかし、これまで量子化学では断熱的な電子状態から間接的に扱われてきたのだが、励起状態計算を含むため取り扱いが困難であった。また、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)では、自己相互作用の効果を排除できないため、電荷が非局在化してしまい ET 反応を取り扱うことができないという問題点がある。近年、Wu らは、ある領域に電子を局在化させる制約密度汎関数理論(Constrained DFT,CDFT)を開発し、ET 反応について直接透熱的な電子状態を扱うことを可能にした[1]。また、当研究室では溶媒効果を *ab initio* MO 計算に取り込む手法として連続誘電体モデルの一つである拡張 Born(GB)式を用いて、多くの溶液反応や溶液中の分子物性の予測に成功してきた。そこで本研究では、対称的な二環性ジケトン[2]およびジニトロ化合物[3][4]のラジカルアニオンにおける分子内 ET (図1) を対象として、CDFT-GB を用いて透熱的な電子状態を求め、Marcus 理論によって速度定数の評価を行った。

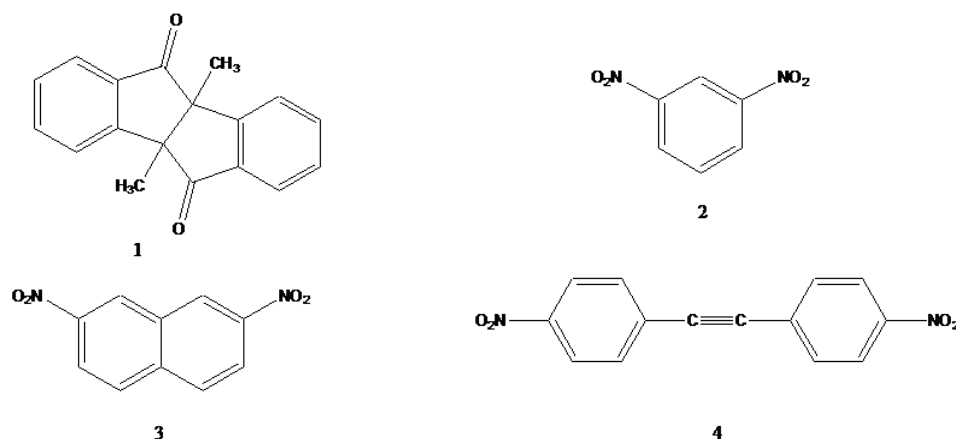


図1 計算対象として用いた化合物

<計算方法> 計算は 4b,9b-dihydro-4b,9b-dimethyl-indeno[2,1-a]indene-5,10-dione (1), 1,3-dinitrobenzene(2), 2,7-dinitronaphthalene(3) および 4,4'-dinitrotolane(4) のラジカルアニオンの分子内 ET 反応(図1) を対象とし、その速度定数を Marcus 理論により評価した。ここで、速度定数 k を決定づける系固有の因子、再配向エネルギー λ および電子カップリング行列要素 H_{ab} は、CDFT-GB により溶液中での ET 過程における透熱的な電子状態を記述することで直接的に計算した。ただし、ここでは、UHF/6-31G(d)最適化構造を用い、CDFT B3LYP/6-31G(d)によるエネルギー一点計算を行った。これらの計算は当研究室で開発した DFT プログラムに CDFT および GB 計算コードを導入して行った。

<計算結果> 表1に CDFT-GB による計算で求められた DMF 溶液中での各化合物での活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger 、 λ 、 H_{ab} および、Marcus 理論から求めた速度定数 k をまとめた。 λ についてみると、ジケトン化合物 1⁻ に比べジニトロ化合物 2⁻, 3⁻, 4⁻ では大きな値を示した。それに伴い、ジケトン化合物(1)の方が大きな速度定数の値を示していることが分かる。また、速度定数について比較してみると、2⁻, 3⁻, 4⁻ の大小関係については実験値を再現していることが分かる。しかし、4⁻ の化合物については大きすぎる速度定数の値を示している。これはほかに比べて大きな H_{ab} の値を示したことに起因する。

図3は、ジケトンアニオンにおける分子内 ET 反応のポテンシャルエネルギー曲線を Marcus 理論に基づいて描いたものである。ここで、 $q=0,1$ と $q=0.5$ においてそれぞれ C_1 、 C_2 構造をとっている。CDFT-GB 計算では従来の CDFT 計算から溶媒和のエネルギーの分だけ安定化していることが分かる。

表 2 には、図 4 に参照番号を示した水素原子の超微細結合定数(HFCC)について DMF,THF 両溶液中での結果についてまとめた。これをみると両溶媒とも定性的には実験結果をある程度再現していることが分かる。また、従来の CDFT 計算に比べ CDFT-GB 計算では電子が片方のサイトに局在化しやすくなっていることが分かる。

表 1 各化合物の DMF 溶液中での Marcus パラメータおよび速度定数 (CDFT-GB B3LYP 計算)

	λ	ΔG^\ddagger	Hab	k	k exptl
	(kJ/mol)			s ⁻¹	
1 ⁻	46.71	11.68	8.62	8.1×10^{11}	1.5×10^{10} [2]
2 ⁻	89.69	22.42	13.12	3.8×10^{10}	5.7×10^{10} [3]
3 ⁻	92.21	23.05	5.77	5.6×10^9	8.0×10^9 [4]
4 ⁻	92.78	23.19	32.75	1.7×10^{11}	7.8×10^9 [4]

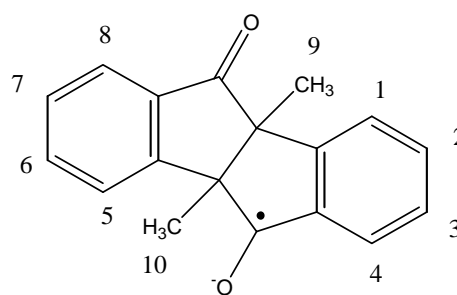
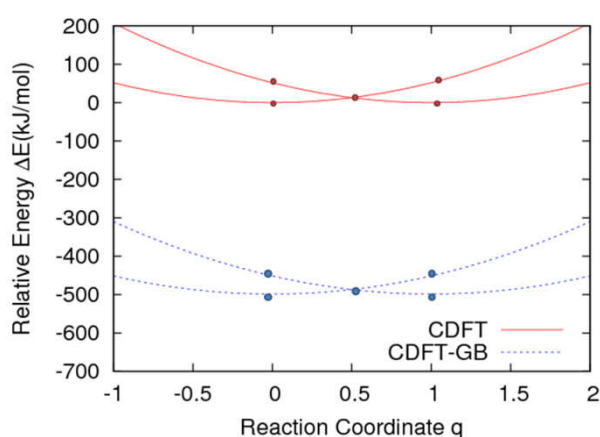


図 3 ジケトン 1⁻でのポテンシャルエネルギー曲線

図 4 ジケトン 1⁻の水素原子の参照番号

表 2 ジケトン 1⁻の HFCC(gauss) (CDFT B3LYP 計算)

	A1	A5	A2	A6	A3	A7	A4	A8	A9 (Me)	A10 (Me)
CDFT	0.33	0.22	-8.50	-0.01	1.85	-0.05	-5.92	0.06	0.12	-0.24
CDFT-GB (in DMF)	1.42	0.20	-8.30	-0.01	2.12	-0.05	-6.23	0.08	0.09	-0.24
CDFT-GB (in THF)	1.28	0.19	-8.34	-0.01	2.08	-0.06	-6.19	0.08	0.09	-0.24
Exptl[2] (in DMF)	0.84	0.34	5.60	0.67	0.85	0.06	3.64	0.36	0	0.39
Exptl[2] (in THF)	0.77	0.37	5.16	1.04	0.71	0.11	3.42	0.43	0	0.37

<参考文献>

[1] Q. Wu, T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72** (2005) 24502.

[2] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, **119** (2005) 89.

[3] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, **90** (2001) 279.

[4] J. P. Telo, S. F. Nelsen, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 7736.

7-アザインドール二量体の励起状態ダブルプロトン移動反応

における反応ダイナミクスの量子動力学法を用いた解析

(京大院・理) ○安藤耕平, 加藤重樹

プロトン移動反応は化学反応の中でも基礎的かつ重要な反応で、これを理解するのは様々な化学的な過程を理解する上で非常に重要である。これに関する研究はこれまで数多く行われているが、近年では特に励起状態でのプロトン移動反応が注目されている。例えば、DNA 塩基対で起こるものなどはその代表例である。本研究では、具体的な例として 7-アザインドール二量体を取り上げて、その励起状態でのプロトン移動反応を扱った。

7-アザインドール二量体は、2つの単量体が2つの水素結合でつながっており(図 1)、第一電子励起状態においてこの水素結合を構成している2つのプロトンが互いに他方の単量体に移動することが知られている。この反応において最も注目されているのはその反応機構である。これまでに2つの反応機構が提案されており、1つは2つのプロトンが同時に移動する協奏的(*concerted*)機構、もう1つは1つのプロトンが完全に移動して反応中間体を形成した後にもう1つのプロトンが移動する段階的(*stepwise*)機構である。現在では実験的には非常に詳細な解析がなされている^{1,2,3}が、理論的には決定的な結論に至っていない。またプロトン移動のダイナミクスに関する理論的研究も非常に少ない。そこで本研究ではこの反応での反応ダイナミクスの解析を目的として研究を行った。具体的には、*ab initio* 法を用いて反応座標についてのポテンシャルエネルギー面を作成し、その情報を基に全自由度に関するポテンシャルエネルギー関数を構築し、それを用いダイナミクス計算により反応速度定数の見積もりを行った。この反応はプロトンの運動が中心的になるので量子効果を考慮する必要があり、ダイナミクスには量子動力学計算を用いた。以下では概略を述べる。

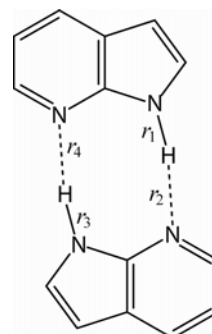


図1: 7-アザインドール二量体

ab initio 法によるポテンシャルエネルギー面の作成では、反応座標を図 1 の r_1, \dots, r_4 を用いて

$$\begin{cases} s_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_2) \\ s_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_4) \end{cases}$$

と定義し、この反応座標以外の自由度は CASSCF 法で構造最適化を行うことで決定し、それらの構造について MRMP 法でエネルギーを計算した。ここで得られたポテンシャル面(図2)には反応中間体に相当する構造がなかったため、この結果からはこの反応は協奏的機構で起こると考えられる。

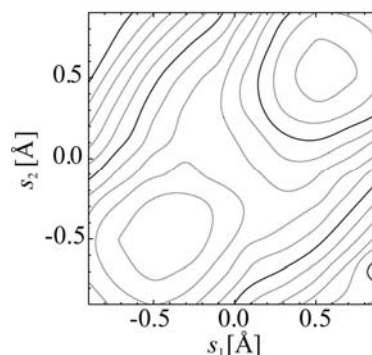


図2: MRMP でのポテンシャルエネルギー面

次に、ポテンシャル関数の作成については、それに用いる参照データを全て *ab initio* 法で得るのは困難なので、Empirical Valence Bond (EVB) 法⁴の概念を用いて行った。これにより得られたポテンシャル関数を用いて、*ab initio* 法の時と同様に反応座標 (s_1, s_2) 以外は構造最適化した反応座標 (s_1, s_2) についてのポテンシャル面を描くと図 3(a)のようになる。この結果

よりEVBポテンシャル関数はMRMPのポテンシャル面の定性的特徴を再現できていることがわかる。

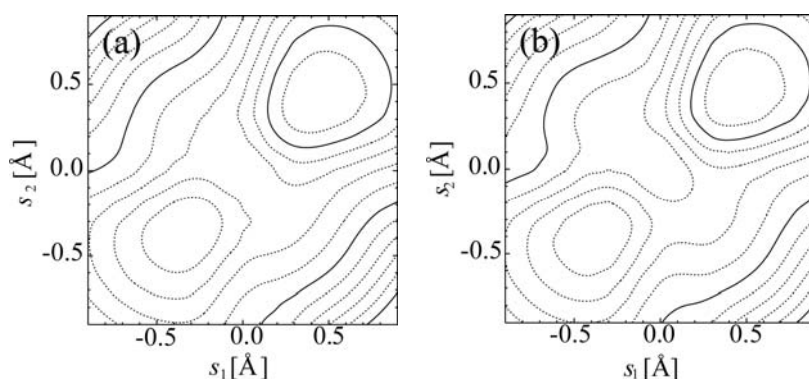


図 3: (a) EVB ポテンシャル関数で (s_1, s_2) 以外を最適化したポテンシャル面

(b) (a)に (s_1, s_2) 以外の自由度での零点エネルギーを加えたポテンシャル面

次に EVB 法を用いて得られたポテンシャル関数を用いてダイナミクス計算を行った。ここでは、反応座標 (s_1, s_2) の 2 次元についての波束の時間発展を計算することで、反応物の存在確率の時間変化を計算した。この際に、 (s_1, s_2) 以外の 82 自由度の効果については、reaction surface Hamiltonian モデル⁵を用いて零点エネルギーとして図 3(a)の結果にさらに加えた。この結果の実効ポテンシャルエネルギー面が図 3(b)である。またダイナミクス計算は、同位体効果を調べるために、2つの移動するプロトンについてそれぞれを重水素置換した、4つの同位体異性体(HH,HD,DH,DD)について行った。その結果が図4である。これから各同位体異性体についての反応速度を見積もると HH については実験と同じオーダーの結果が得られたが、DD については実験の結果を再現できなかった。これは反応座標に設定した (s_1, s_2) 以外にも反応に強く影響する自由度があるためと考えられる。

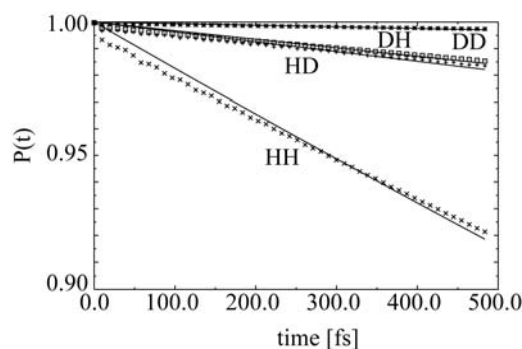


図 4: 各同位体異性体での反応物の存在確率の時間変化

【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「物質化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。

【参考文献】

- [1] H. Sekiya, K. Sakota *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **9**, 81 (2008)
- [2] S. Takeuchi, T. Tahara *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 5285 (2007)
- [3] O-H. Kwon, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 8703 (2007)
- [4] A. Warshel, R. M. Weiss *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6218 (1980)
- [5] T. Carrington, Jr., W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **84**, 4364 (1986)

1P132

第一原理分子シミュレーションによる DNA 二重鎖の電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学¹、プエルトリコ大学²)

○前田躍¹、塚本貴志¹、岡本晃澄¹、干場靖浩¹、Ishikawa Yasuyuki²、栗田典之¹

【はじめに】

ナノテクノロジーの発達に伴い、単一分子を用いた電子デバイスが提案されている。DNA 二重鎖中を電荷が長距離移動できることが実験[1,2]で示され、DNA 二重鎖をナノサイズの電気伝導体として応用する研究が進められている。DNA 二重鎖の直径は数 nm 程度であり、DNA 二重鎖を集積回路の配線として利用できれば、ナノサイズの集積回路が実現可能である。しかし、DNA 二重鎖の電気伝導特性は実験環境に大きく影響され、実験ごとに異なる電気伝導特性が報告されてきた[3-5]。これらの特性変化が起きる原因は未解明であり、DNA 二重鎖を伝導性ワイヤーとして利用する際のボトルネックとなっている。

本研究では、塩基配列の異なる 2 種類の DNA 二重鎖の電子状態を、真空中及び水中において密度汎関数(DFT)法を用いて計算し、量子輸送理論に基づいて電気伝導特性を解析した。その結果を基に、DNA 二重鎖の塩基配列、周囲の水和水、及び電極との結合構造が、DNA 二重鎖の電気伝導特性に及ぼす影響を明らかにした。

【DNA 二重鎖と電極の構造】

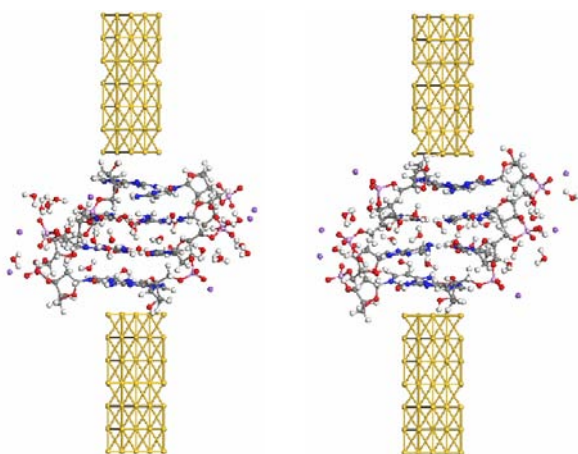
本研究では電気伝導特性の塩基配列依存性を調べるため、5' -CGCG-3' 及び 5' -CATG-3' の塩基配列を持つ 2 種類の DNA 二重鎖の立体構造を作成した。その構造の周囲に 8 Å 以上の空きができるよう周期境界条件を適用し、内部を水分子で満たした。古典分子力学計算プログラム AMBER9 を用い、まず水分子の構造を最適化し、その後、300 K まで温度を上げ、1 ns の分子動力学計算を行い、1000 個の構造の中から最安定構造を決定した。その際、DNA 二重鎖には AMBER99、水分子には TIP3P の分子力場を用いた。

次に、Fig. 1 に示すように、DNA 二重鎖のそれぞれの鎖の末端塩基部分に金電極を付加した。その際、金電極の中心軸が DNA 二重鎖のらせん軸と平衡になるように、金電極を塩基にスタックさせた。金電極のモデルとして、Au(111)表面の構造から 44 個の金原子を抜き出した構造を用いた。なお、金電極と接する塩基と金電極表面間に存在する水分子は削除した。DNA 二重鎖の塩基と金電極のスタッキング距離を決定するため、その距離を 3.0~3.8 Å の範囲で 0.2 Å 刻みごとに変化させ、DNA 二重鎖+金電極の電子状態を DFT 計算プログラム SIESTA で計算した。その際、DNA 二重鎖として 5'-CGCG-3' の塩基配列を持つ DNA 二重鎖を用い、密度汎関数には Revised PBE、基底関数には Double Zeta の Numerical basis set を用いた。Fig. 2 に示すように、スタッキング距離が 3.2 Å の構造において、DNA 二重鎖と金電極間の結合エネルギーが最大になった。そこで、他の DNA 二重鎖に関しても、この距離を用いて、金電極を付加した。作成した水中の DNA 二重鎖+金電極の構造を Fig. 1 に示す。なお、真空中の構造は Fig. 1 の構造より水分子を削除した構造とした。

【DNA 二重鎖の電気伝導特性】

DFT 計算によって得られるハミルトニアンを基に、非平衡 Green 関数を作成し、電気伝導特性計算プログラム[6]を用い、金電極で挟んだ DNA 二重鎖の電気伝導特性を解析した。

Fig. 3、4 に水中の DNA 二重鎖の透過関数と水中及び真空中の電流電圧曲線を示す。Fig. 3 に示すように、フェルミレベル付近の透過率は CGCG の方が高いため、0 V 付近の電気伝導度は CGCG の方が高くなる (Fig. 4)。一方、フェルミレベルから ± 0.2 eV 付近の透過率は、CATG の方が高くなり、4 V 以上の電圧では CATG の方が電気伝導が高くなると考えられる。また、低電圧領域での電気伝導度を比較すると、Fig. 4 に示すように、水和の影響で伝導度が大幅に増大する。これらの結果は Xu らの実験値[3]と定性的に一致し、本研究で用いた構造モデルと計算手法により、他の DNA 二重鎖の伝導度も高精度に解析できると考えられる。



(a) 5'-CGCG-3' (b) 5'-CATG-3'
Fig. 1 Structures for DNA duplex + Water and Au Electrodes

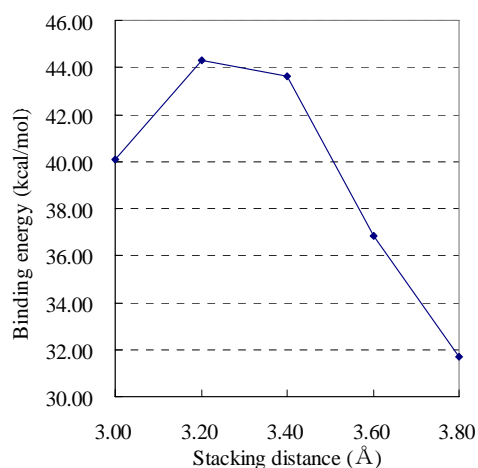


Fig. 2 Binding energy of CGCG duplex attached to the Au electrodes depending on the stacking distance

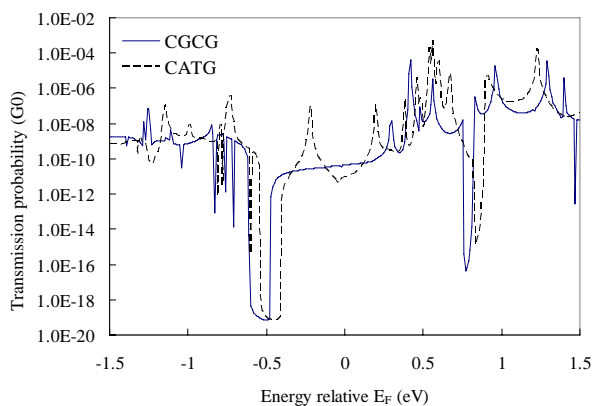


Fig. 3 Transmission probability for DNA duplexes in water

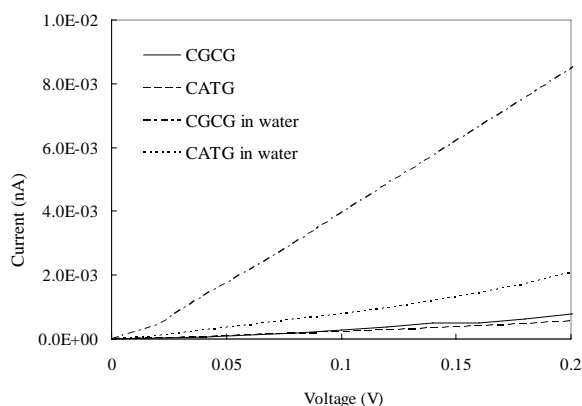


Fig. 4 I-V curves for DNA duplexes

【参考文献】

- [1] Y. A. Berlin et al., *Chem. Phys.* 2002, 275, 61. [2] M. Bixon et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 12556. [3] B. Xu et al., *Nano Lett.* 2004, 4, 1105. [4] L. Cai et al., *Appl. Phys.* 2000, 77, 3105. [5] T. Tada et al., *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 8050. [6] V. Meunier, et al., *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 024705.

電子輸送材料に用いられる Alq₃/LiF 層の構造及び

電子輸送効率の理論的研究

(¹ 阪府大院理、²RIMED、³JST-CREST)○太田健一¹、麻田俊雄^{1,2,3}、小関史朗^{1,2}

【序論】 有機 Electro Luminescence (EL) 素子は有機薄膜の積層構造からなり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため巨大ディスプレイや照明に利用されている。これらの素子の電子輸送層、電子注入層および陰極に代表的な分子としてそれぞれ *mer*-tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (*mer*-Alq₃, Fig.1)、LiF、および Al が用いられてきた。ここで発光効率を上げるために電子注入層には、①電子注入障壁を下げる[1]、②Al 電極から発生するジュール熱の抑制する、③ Al 分子の拡散を抑制するという点から双極子モーメントの大きい LiF 分子が用いられる。しかしながら、LiF は電子輸送層に拡散することで発光特性が劣化することが報告されており[2]、依然として低寿命というデメリットを除くことができていない。そこで本研究では、この劣化のメカニズムを明らかにするために Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM) 法を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションを行って LiF と Alq₃ 層の動的振る舞いを明らかにすると同時に、界面付近の幾何学的構造と電子状態および電子輸送効率の理論的解析を行った[3]。

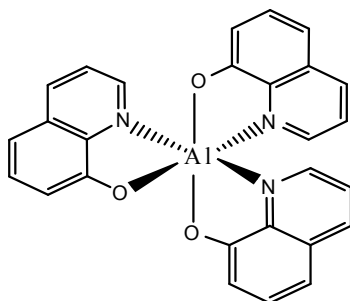
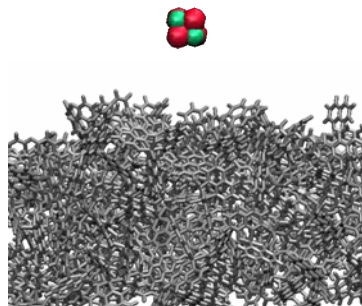
Fig.1 *mer*-Alq₃ 分子の構造

Fig.2 MD シミュレーションのスナップショット

【計算方法】 125 個の Alq₃ 分子からなるアモルファス状態の分子集合体表面上に (LiF)₄ クラスターを配置して基本セルとした後、周期境界条件を適用した積層モデルを作成した。このモデル構造を初期構造として、QM 領域には M05/6-31G (d)、MM 領域には Amber99 力場を用い、温度 300K、12psec の QM/MM MD シミュレーションを行った。また、MD シミュレーションから得られた構造に対して、MP2/LanL2DZ 法で分子間相互作用を、M05/6-31G (d) 法で分子軌道の解析を行った。さらに Marcus の式を用いて電子移動速度定数 k を見積った。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right\}$$

再配置エネルギー λ は電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーであり、 t は電荷移動積分、 ΔG は軌道の自由エネルギー変化、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、 T は温度である[4]。

【結果と考察】 QM/MM MD シミュレーションから得られたトラジェクトリーを解析した結果、Li⁺は表面付近に存在する Alq₃ のキノリン環と相互作用した後、最終的には Alq₃ の酸素原子と結合する結果を得た。キノリン環と Li⁺の結合エネルギーは 20.0 kcal/mol、酸素原子との結合エネルギーは 29.6 kcal/mol となり、これは後者の方が安定であることがその理由として考えられる。

MD シミュレーションのスナップショットから (LiF)₄ が配位している Alq₃ 分子を抜き出し、3 種類のモデルを作成して電荷移動速度定数の変化を検討した。用いたモデル分子を Fig. 3 に示す。抜き出した Alq₃ と最も強く相互作用している MD シミュレーション中の別の Alq₃ 分子との電子移動速度定数を解析した (Table 1)。その結果、(LiF)₄ の配位によって、電子移動速度定数 $k(e)$ は減少した。電子移動速度定数の減少の原因は、主に自由エネルギー変化 $\Delta G(e)$ と電荷移動積分 $t(e)$ の変化によるものである。さらに電荷移動積分の解析から、(LiF)₄ クラスターが配位していない Alq₃ では Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) が電子移動に大きく影響しているのに対し、(LiF)₄ クラスターが配位した Alq₃ では LUMO よりも 1 つ上の準位の軌道 LUMO+1 が電子移動に大きく影響することが明らかになった。詳細は当日に発表する。

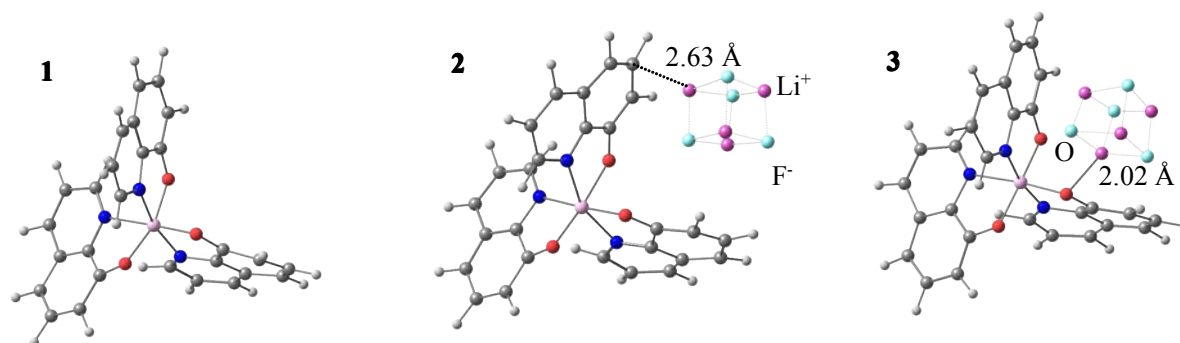


Fig.3 電子移動速度定数の解析に用いた Alq₃ のモデル構造

(1) (LiF)₄ が配位していない Alq₃, (2) (LiF)₄ がキノリン環に配位した Alq₃

(3) (LiF)₄ が酸素に配位した Alq₃

Table 1. 電子移動速度定数 $k(e)$ とそれに関わる物理量

model	$\lambda(e)^*$	$t(e)^*$	$\Delta G(e)^*$	$k(e)$
1	0.406	1.11×10^{-2}	3.33×10^{-2}	3.26×10^{10}
2	0.294	3.16×10^{-2}	1.94×10^{-1}	1.20×10^{10}
3	0.294	3.86×10^{-3}	8.87×10^{-3}	2.25×10^{10}

* λ は再配置エネルギー、 t は電荷移動積分、 ΔG は自由エネルギー変化
単位は eV を用いた

【参考文献】

- [1] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, *Thin Solid Films*, **1998** 331/86.
- [2] パイオニア技術情報誌, VOL17 No.2
- [3] 第 12 回理論化学討論会 2P37; 第 3 回分子科学討論会 2P105; 第 90 春季年会 1PC017
- [4] E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, **2007** 107/926.