

強磁場中の波動関数のゲージ最適化(まとめ)

(京大院・理) ○久保 厚

[序] NMR 化学シフトからタンパク質の構造を決定しようという研究が盛んに行われている。[1] 化学シフトには3つの要因が寄与している。(1)量子化学効果、(2)電場効果、(3)磁気効果である。(2)は双極子の作る電場による化学シフトの変化をあらわす。(3)は環電流のつくる局所磁場の効果である。(2,3)は分子動力学で分子の構造を変化させながら計算しないといけない。一方、(1)はデータベースから求めたり、量子力学で計算されている。遠方の双極子を点電荷等で近似して(1,2)を同時に計算するのが QM/MM 法である。化学シフトは GIAO 法で計算するが、その精度は十分高いとは言えない。QM/MM よりも古典論とデータベースを併用した半経験的方法がよく用いられている。[2] Epstein は 1973 年に GIAO 法で計算された電流密度が保存条件 $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$ を示さないことを指摘した。[3] 電子相関を記述するために開発された大きな Basis set を使用すればこのエラーはかなり軽減される。[4] ただし、O₃ の例でも完全には保存条件は得られていない。そのような Basis set は炭素数が 10 よりずっと少ない低分子の計算にのみ使われ、しかも化学シフトの Complete basis set limit 値を求めるには外挿が必要である。[5] 一昨年、昨年と強磁場下(B = 1 a.u. = 2.35 × 10⁵ T)の H₂⁺ イオンや 2 次元モデル波動関数についてゲージ最適化法を研究しポスター発表した。この方法はもともとは Epstein によって提案され、長年実用化にいたらなかった。したがって NMR 化学シフト計算の精度を上げる目的にも使える。ポスターの結果がようやく論文にまとまったのでぜひご議論いただきたい。[6,7]

[KK 方程式] 電流密度を Hydrodynamic formulation を用いて次のように書く。

$$\vec{J}(\vec{r}) = (-1)\rho(\vec{r})\{\vec{\nabla}\phi(\vec{r}) + \vec{A}(\vec{r})\} = (-1)\rho(\vec{r})\vec{v}(\vec{r}) \quad (1)$$

ただし波動関数は $\psi(\vec{r}) = \sqrt{\rho(\vec{r})}e^{i\phi(\vec{r})}$ 、 \vec{A} はベクトル・ポテンシャル、 $\vec{v}(\vec{r})$ は速度のような量

である。[8] 電子相関がある場合も(1)は変わらない。ゲージ最適化法とは $\psi(\vec{r})$ が何らかの方法

で得られていて、かつ(1)の電流密度が保存側を満たさない場合に、 $\psi'(\vec{r}) = e^{-i\Lambda(\vec{r})}\psi(\vec{r})$ のゲージ変換で保存条件を満たすような新しい電流密度を求める方法である。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}'(\vec{r}) = (-1)\vec{\nabla} \cdot \{\rho(\vec{r})\vec{v}'(\vec{r})\} = (-1)\vec{\nabla} \cdot \{\rho(\vec{r})[\vec{v}(\vec{r}) - \vec{\nabla}\Lambda]\} = \vec{\nabla} \cdot [\rho\vec{\nabla}\Lambda + \vec{J}] = 0 \quad (2)$$

上の方程式が Kennedy-Kobe (コウビー) の方程式であった。[9] この方法では電子密度 ρ は入力値のままでなので、これがの真の解に充分近ければ得られる電流密度 \vec{J}' も真の値に近くなる。(2) はエネルギーを Λ について変分しても導ける。

[Cusp の問題] 論文[6]では高磁場の H₂⁺ イオンについて KK 方程式を解いた。修正された電流密度

は原子核の近くで渦を作った。この論文の電子密度は Gauss 型関数であったので直接は関係ないが、正確な電子密度の微分は核クーロン・ポテンシャルの発散により微分が不連続な関数となる。

(Cusp 条件) これを考慮すると渦は原子核に固定されるのではないかと予想した。KK 方程式は原子核の近傍で次の式に書き直せる。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}'(\vec{r}) = -\rho^{-1} \vec{v}'(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \rho = -\vec{v}'(\vec{r}) \cdot (\vec{b} - 2Z\vec{r}_N/r_N), \quad \vec{r}_N = \vec{r} - \vec{R}_N \quad (3)$$

(3)の解は次の式となる。

$$\vec{v}'(\vec{r}) = \vec{v}_0 \exp\left(-\vec{b} \cdot \vec{r}_N + 2Zr_N\right) \quad (4)$$

つまり先ほどの予想は間違いで原子核の位置で電流密度はゼロにならなくてもよい。(4)では速度は原子核の近傍で電子密度に逆比例して減衰する。実際、水素原子の連続状態の解は原子核上で速度がゼロとならない。文献[10]の(6.16,19)式を微分すると次の式が得られ(3)を満足している。しかも

$$\vec{v}(\vec{r}_N = 0) = k\vec{e}_z \neq 0 \text{ である。}$$

$$\begin{aligned} \vec{v}'(\vec{r}) &= |u|^{-1} \text{Im}(\vec{\nabla} u) \approx k\vec{e}_z - kZ(r_N - z_N)(\vec{r}_N/r_N - \vec{e}_z) \\ \rho^{-1} \vec{\nabla} \rho &\approx -2Z(\vec{r}_N/r_N - \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (5)$$

したがって渦の中心の位置は別の理由で決まる。論文[7]でいくつかのモデルについて計算したところでは電子密度の極大と渦の中心の位置に相関がみられた。電子密度がゼロに近い領域を作ると渦が分断され、渦の個数が変わることがわかった。現実の系においても水素のように電子密度の極大が小さい場合には注意が必要であることがわかる。

[KK 方程式の特異点](2)の方程式はシュレディンガー方程式に比べると大変異なっている。bound-state に対しては無限遠で指数関数的に $\rho = 0$ となる。また波動関数のノードにおいても $\rho = 0$ である。ゲージ関数 Λ は波動関数のように二乗可積分な関数ではない。運動エネルギーの補正項

$$\int \frac{1}{2} \rho \vec{\nabla} \Lambda \cdot (\vec{\nabla} \Lambda - 2\vec{v}) d^3\vec{r} \text{ が有界となる必要がある。} \rho \text{ が Gauss 関数に比例すれば } \Lambda \text{ の空間}$$

はエルミート多項式の空間である。論文[7]では波動関数がノードを持つ、持たないの両方の場合に Λ をエルミート多項式で展開し KK 方程式を解いた。展開の次数を上げればいずれのモデルでも $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}'$ はゼロに収束した。また波動関数がノードを持つ場合には Λ の 1 次または 2 次微分が発散した。波動関数のノードでは速度のような量の一部 $\vec{\nabla} \phi$ が発散するのでゲージ関数の微分も発散しなければいけなくなることがわかった。

[1]F.A.A.Mulder and M.Filatov, Chem.Soc.Rev. 39, 578 (2010). [2]S.Neal, et al., J. Biomol. NMR26, 215 (2003). [3]S.T. Epstein, J.Chem.Phys.58,1529(1973);Isr.J.Chem.19,154(1980). [4]J. Juselius et al., J. Chem. Phys. 121, 3952 (2004). [5]S. Moon and D.A.Case, J.Comput.Chem.27,825(2006). [6]A.Kubo, Phys.Rev.A 80, 032117(2009). [7]A.Kubo, submitted. [8]J.O.Hirschfelder et al., J.Chem.Phys.61,5435(1974). [9]P.K.Kennedy, D.H.Kobe, Phys.Rev. A 30, 51 (1984). [10]H.A.Bethe & E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms": Academic Press: New York, 1957.

右巻き電子と左巻き電子のダイナミクスの厳密解

(京大院・工) ○立花 明知

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】電子スピンの本質を理解することにより、化学結合をはじめとする既知の化学現象を統一的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができると考えられる。そこで、本講演においては、アインシュタインの等価原理によって電子のスピンが自然に導入されることを基礎とし、分子の中に混在する右巻き電子と左巻き電子のダイナミクスを、キラリティーにかかわる右巻き光子と左巻き光子のダイナミクスとの関わりにおいて、カイラルスピンを運ぶ電子ストレステンソルが生まれる、ねじれを持つワイツェンベック時空の微分幾何学的構造から明らかにする。

【理論】電子スピン $\hat{\sigma}_e(x) = \hat{\psi}^\dagger(x) \bar{\sigma} \hat{\psi}(x)$ の運動方程式は以下のように与えられる：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_e(x) \right) = \hat{t}_e(x) + \hat{\zeta}_e(x)$$

ここに、スピントルク $\hat{t}_e(x)$ は電子のストレステンソル $\hat{t}_e^\Pi(x)$ の非対称成分から生じる：

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{lnk} \hat{t}_e^{\Pi ln}(x)$$

電子のストレステンソル $\hat{t}_e^\Pi(x)$ にはゲージ原理に由来する共変微分を介して光子のヘリシティ（右巻きと左巻き）を表現するゲージ場が組み込まれている。他方、ツェータ力 $\hat{\zeta}_e(x)$ は電子のヘリシティ（右巻きと左巻き）を表現するカイラルカレント $\hat{j}_5^\mu(x)$ の第0成分 $\hat{j}_5^0(x)$ のグラディエントから生じる：

$$\hat{\zeta}_e^k(x) = -\partial_k \hat{\phi}_5(x)$$

$$\hat{\phi}_5(x) = \frac{\hbar}{2Z_e e} \hat{j}_5^0(x)$$

$$\hat{j}_5^\mu(x) = cZ_e e \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^\mu \gamma_5 \hat{\psi}(x)$$

スピントルク $\hat{t}_e(x)$ とツェータ力 $\hat{\zeta}_e(x)$ とが互いに拮抗すればスピンの定常状態が生まれる。

量子重力の場の方程式はアインシュタインテンソル $\hat{G}^{\mu\nu}(x)$ と場のストレステンソル $\hat{Y}^{\mu\nu}(x)$ とを用いて以下のように与えられる：

$$\hat{G}^{\mu\nu}(x) = \hat{Y}^{\mu\nu}(x)$$

$$\hat{G}^{\mu\nu}(x) = \hat{R}^{\mu\nu}(x) - \frac{1}{2} \hat{g}^{\mu\nu}(x) \hat{R}(x)$$

電子の存在は、ねじれを持つ接続で特徴づけられ、場のストレステンソル $\hat{Y}^{\mu\nu}(x)$ にはねじれを持つ接続に由来する非対称テンソル成分が含まれる。この非対称テンソル成分を打ち消してアインシュタインテンソル $\hat{G}^{\mu\nu}(x)$ の対称性に適うために、場のストレステンソル $\hat{Y}^{\mu\nu}(x)$ に含まれる電子のストレステンソル $\hat{t}_e^{\mu\nu}(x)$ は、非相対論における symmetric な $\hat{t}_e^{S\mu\nu}(x)$ ではなく、相対論的な場の量子論における polarized した $\hat{t}_e^{\Pi\mu\nu}(x)$ でなければならない：

$$\hat{t}_e^{\mu\nu}(x) \neq \hat{t}_e^{S\mu\nu}(x) \text{ but } \hat{t}_e^{\mu\nu}(x) = \hat{t}_e^{\Pi\mu\nu}(x)$$

従って、電子スピンを駆動するスピントルク $\hat{t}_e(x)$ は、量子重力の場の理論におけるねじれを持つ接続の幾何学に由来している、と言える。さらに、これを打ち消して化学結合の源である電子スピンの定常運動をもたらすツェータ力 $\hat{\zeta}_e(x)$ が右巻き電子密度と左巻き電子密度の差のグラディエントから生じるのも、同様にして、ねじれを持つ接続の幾何学に由来している、と言えることを示すことができる。

【結果・考察】 うえで得られた理論を応用し、相対論的量子力学の範囲でいくつかの例を挙げてスピントルクやツェータ力をはじめとするカイラルスピンドYNAMIKSの厳密解を示す。さらに、アインシュタイン方程式を用いて重力場とスピンのかかわりを示す。

参考文献

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**,138 (2010); to be published.

2E14

Slater-Jastrow-Backflow 型試行波動関数を用いた陽電子化合物の量子モンテカルロ計算

(横浜市立大学¹、Cambridge University²)

○北 幸海¹, Neil D. Drummond², Richard J. Needs², 立川 仁典¹

1. 序論

陽電子は電子と同質量・同スピンおよび電荷 +1 を持つ電子の反粒子であり、電子と相互作用する事で 2~3 個の光子を放出しながら対消滅を起こす。この性質を利用した陽電子消滅法は、固体の構造欠陥・表面等の解析といった物性研究や、陽電子断層撮影法等の医学・生理学への応用など、幅広い分野で利用されている [1]。固体や液体に入射された陽電子は、電子と対消滅を起こす前に、原子・分子のイオン化や励起、電子との一時的な束縛状態であるポジトロニウム (Ps) 形成、そして Ps と電子受容体との陽電子化合物形成など、様々な反応を起こす事が示唆されている [1]。しかし陽電子の寿命が短い事から、物質中における陽電子の振る舞い、特に陽電子化合物の電子・陽電子状態や安定構造などの詳細は、まだ十分明らかにはなっておらず、その解明には理論的解析が期待されている。

陽電子化合物を理論的に解析する上で、現在最も精密な手法の一つが第一原理量子モンテカルロ (quantum Monte Carlo, QMC) 法 [2] である。その中でも特に拡散モンテカルロ (diffusion Monte Carlo, DMC) 法を用いる事で、原子や分子への陽電子親和力を高精度に解析する事が可能である [3]。しかしながら、陽電子の対消滅速度等の物理量を算定する場合には、その精度が用いた試行波動関数に大きく依存する事が知られており (extrapolated estimator[2])、QMC 法において一般的に用いられる Slater-Jastrow 型試行波動関数を越える、より高精度な試行波動関数の開発が求められている。

そこで本研究では、量子モンテカルロ法による陽電子吸着能の高精度解析を実現する事を目的に、Slater-Jastrow 型試行波動関数に Backflow transformation [4] (以下、BF 変換) を施した、Slater-Jastrow-Backflow 型試行波動関数を用いた陽電子化合物の理論的解析を行った。BF 変換は、孤立系 (原子、分子)・周期系 (固体) を問わず、多電子系の精密な試行波動関数を生成できる手法として注目されている。本講演では、主に陽電子化合物に対する BF 変換の有効性に注目した発表を行う。

2. 方法

陽電子化合物に対する Slater-Jastrow 型試行波動関数 Ψ_T^{SJ} は以下のように与えられる：

$$\Psi_T^{SJ} = e^{J(\mathbf{R})} \times D_e^\uparrow \times D_e^\downarrow \times \phi_p \quad (1)$$

ここで \mathbf{R} は N 個の電子と 1 つの陽電子の座標 ($3(N+1)$ 次元ベクトル)、 $J(\mathbf{R})$ は Jastrow 関数、 D_e^\uparrow (D_e^\downarrow) は up (down) spin 電子の Slater 行列式、 ϕ_p は陽電子軌道である。本研究では、Slater part (Jastrow 因子以外の部分) の生成には、Hartree-Fock レベルの多成分分子軌道法 [5] を用いた。また電子-核間のカスプ補正には、Ma らによって開発された力

スプ補正法を用い [6]、その他の荷電粒子間のカスプ条件は、Drummond らによって開発されたカットオフ付き Jastrow 関数 [7] により補正した。

BF 変換では、Slater 行列式を構成する一粒子軌道の座標 $\{r_i\}$ を仮想的な座標系 $\{x_i\}$ に変換する：

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\xi}_i(\{\mathbf{r}_j\}), \quad \boldsymbol{\xi}_i = \boldsymbol{\xi}_i^{(e-e)} + \boldsymbol{\xi}_i^{(e-N)} + \boldsymbol{\xi}_i^{(e-e-N)}$$

ここで $\boldsymbol{\xi}_i$ は (粒子 i に対する) backflow displacement と呼ばれ、系を構成する全粒子座標に依存する。このような仮想的な座標系の導入により、Jastrow 因子では不可能な「節の最適化」を実現する事が BF 変換の最大の特徴である。Ríos ら [10] による多電子系への BF 変換の実装では、 $\boldsymbol{\xi}_i$ は電子-電子二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-e)}$ 、電子-核二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-N)}$ 、電子-電子-三体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-e-N)}$ から構成される。本研究ではこれらに加えて、電子-陽電子二体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-p)}$ 、および電子-陽電子-核三体項 $\boldsymbol{\xi}_i^{(e-p-N)}$ を新たに導入した。

また本研究で用いた Jastrow 関数および backflow displacement は、各粒子間距離に関する有限次の多項式展開として実装されており [4,7]、これら展開パラメータ (変分パラメータ) の最適化にはエネルギー最小化法 [8] を用いた。

3. 結果と考察

変分モンテカルロ (VMC) 法から得られた、 $[\text{H}^-; e^+]$ と $[\text{Li}^-; e^+]$ の全エネルギー (基底状態) と二光子消滅速度 (Γ_2) を Table 1 に示す。また参照値として Explicitly Correlated Gaussian (ECG) 基底を用いた精密値を載せた [9]。Slater-Jastrow 型試行波動関数を用いた場合 (表中 VMC(SJ)) $[\text{H}^-; e^+]$ では約 95%、 $[\text{Li}^-; e^+]$ では約 70% の相関エネルギーを取り込んでいる。BF 変換を行う事で全エネルギーはさらに改善し (表中 VMC(SJB))、その相関エネルギーは $[\text{H}^-; e^+]$ で約 98%、 $[\text{Li}^-; e^+]$ では約 85% となった。一方、 $[\text{H}^-; e^+]$ の二光子消滅速度に注目すると、BF 変換による値は精密解と誤差の範囲内でほぼ一致しており、BF 変換による二光子消滅速度の改善は非常に大きい事がわかる。その他の結果および詳細については当日発表を行う。

Table 1: The ground state total energies (E_{tot} , a.u.) of $[\text{H}^-; e^+]$ and $[\text{Li}^-; e^+]$ systems from various calculations. Two-photon annihilation (Γ_2 , 1/ns) rates are also shown.

| Method | $[\text{H}^-; e^+]$ | | $[\text{Li}^-; e^+]$ | |
|----------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------|
| | E_{tot} | Γ_2 | E_{tot} | Γ_2 |
| HF | -0.666950 | 0.29(1) ^a | -7.529880 | — |
| VMC (SJ) | -0.78349(8) | 2.32(5) | -7.6871(3) | — |
| VMC (SJB) | -0.78675(6) | 2.46(5) | -7.7216(2) | — |
| ECG[9]/DMC[10] | -0.7891967 | 2.471 | -7.756(5) | — |

^a VMC calculation with Hartree-Fock wave function

Reference: [1] 陽電子計測の科学 (日本アイソトープ協会, 1993), 立川仁典・季村峯生・L. Pichl 「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学 (東京化学同人), vol.414, 44-50 (2005). [2] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds: *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, 1994). [3] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M.D. Towler, and R.J. Needs; *J. Chem. Phys.*, **131**, 134310 (2009). [4] P. L. Ríos, A. Ma, N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs; *Phys. Rev. E*, **74**, 066701 (2006). [5] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; *J. Phys. Chem.*, **100**, 6057 (1996). [6] A. Ma, M.D. Towler, N.D. Drummond, and R.J. Needs; *J. Chem. Phys.*, **122**, 224322 (2005). [7] N.D. Drummond, M.D. Towler, and R.J. Needs; *Phys. Rev. B*, **70**, 235119 (2004). [8] J. Toulouse and C.J. Umrigar; *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007). [9] J. Mitroy; *Phys. Rev. A*, **73**, 054502 (2006). [10] T. Yoshida and G. Miyako; *J. Chem. Phys.*, **107**, 3864 (1997).

金属酵素による酸素活性化機構に関する理論的研究

(九州大学・先導研) ○塩田 淑仁, 堀 一則, 吉澤 一成

【序】メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)は不活性なメタンをメタノールに転換する酵素で、可溶型の sMMO と膜結合型の pMMO の 2 つの型が知られている。sMMO は X 線構造解析から鉄活性中心の構造が明らかにされ、さらに、分光学的手法や理論的手法からも、その反応メカニズムは明らかにされつつある。それに対して、銅活性点をもつ pMMO に関する研究例は少なく、pMMO の X 線構造解析から二核銅及び単核銅を活性点に有する多核の金属活性点を持つことが明らかとなったものの、その活性化の仕組みや反応機構は分子レベルでは未だによく分かっていない(文献 1)。我々は、X 線構造のモデル計算の結果から反応中心は二核銅活性点であると提案してきた(文献 2, 3)。特に活性中心の二核銅酸素錯体の電子状態が+1 価と+2 価の混合原子価のときにメタンと効率よく反応することを DFT 計算から明らかにした。最近の分光学的研究(文献 4)からも二核銅錯体が反応の活性部位であることが明らかになり、その反応機構や膜タンパク中での挙動に注目が集まっている。本研究では、QM/MM 法を用いてタンパクの効果を取り込み、pMMO の二核銅活性点だけでなく、約 6000 原子の周辺部位を含む精密なモデルで大規模計算を実行し、活性種の構造とそのメタンとの反応性について理論的に考察した。

【計算方法】QM/MM 法は、計算モデルを QM 領域と MM 領域に分割し、中心部分を QM 法、周辺部分を MM 法で計算する方法である。今回は IMOMM 法を用いて、銅活性点近傍の QM 領域を B3LYP 法で、周辺アミノ酸残基の MM 領域を Amber96 力場でエネルギー $E(\text{IMOMM})$ を最適化し安定構造を得た。

$$E(\text{IMOMM}) = E(\text{QM 領域 : B3LYP}) + E(\text{MM 領域 : Amber96}) - E(\text{QM 領域 : Amber96})$$

計算モデルは図 1 に示すように、QM 領域を銅原子に直接配位している三つの His および近傍に位置するチロシン、グルタミン酸、基質のメタンとし、それ以外を MM 領域とした。QM 領域の原子数は 70、全体の原子数は 6009 となった。計算モデルは X 線結晶構

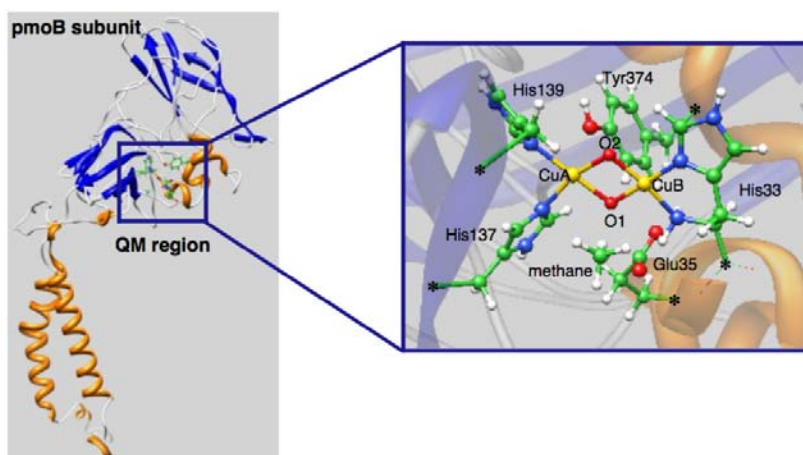


図 1. QM/MM モデルの pMMO 活性点近傍 (QM 領域)

造解析の結果に、水素原子をつけて構築した。次に MM 計算により水素原子の位置を安定化させた後、QM/MM 計算を実行した。計算プログラムには GAUSSIAN03 を用いた。QM 領域の計算方法は Becke3LYP 法、基底関数は銅の基底関数には Wachters-Hay 基底、銅以外には D95**基底を用いた。活性点の銅酸素錯体は $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ の状態を考慮した。スピン多重度は 2 重項状態とした。

【結果】 オキシ錯体にメタンが挿入されて反応物錯体 **1** が生成し、**TS1** を経由してメタンの C-H 結合が開裂する。C-H 結合と O-H 結合の長さは 1.380、1.150Å と遷移状態として妥当な値を示した。(図 2) この時の活性化エネルギーは 21.9 kcal/mol となった。次に、メチルラジカルが片方の銅原子に配位することでメチル中間体 **2** を生成し、エネルギーは 13.3 kcal/mol 安定化する。メチル中間体 **2** から遷移状態 **TS2** を経由して $-(\text{OCH}_3)$ -架橋を有するメトキシ中間体 **3** を形成する。活性化エネルギーは 6.7 kcal/mol となり、**TS2** における Cu-C と C-O 結合距離は 1.994、2.195Å となった。さらに、メトキシ中間体 **3** の相対エネルギーは -34.2 kcal/mol とかなり安定となった。 Cu_2O_2 骨格の組み替えによりメトキシ中間体 **3** から $-(\text{OCH}_3)$ -架橋が解裂して、代わりに $-(\text{OH})$ -架橋の中間体 **4** を形成する。この活性化エネルギーは 7.3 kcal/mol となった。最後に、中間体 **4** の $-(\text{OH})$ -架橋から水素が $\text{Cu}-\text{OCH}_3$ へ転位する遷移状態 **TS4** を経由してメタノール錯体 **5** を形成する。酸素架橋の段階では、9.0 kcal/mol 安定化した。さらに、メタノール生成段階での活性化エネルギーは 11.8 kcal/mol であった。これらの解析から律速段階は第一段階の水素引抜き段階となった。この結果は pMMO によるエタンの酸化実験で水素の速度論的同位体効果が観測されていることと良い一致を示す。今回の QM/MM 計算で明らかにした反応機構は、活性化エネルギーが 21.9 kcal/mol と低く、温和な条件下でもメタンからメタノールへの転換反応が起きることを示す。

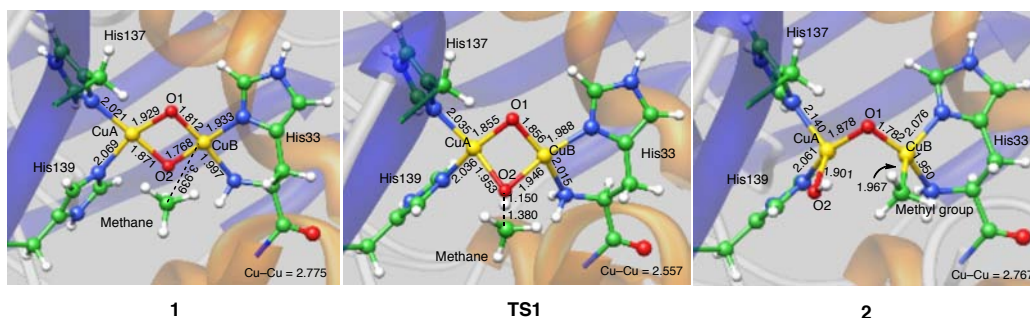


図 2. メタンの C-H 結合解離反応の反応物(1)、遷移状態(TS1)、中間体(2)。

【参考文献】

- (1) Lieberman, R. L.; Rosenzweig, A. C. *Nature* **2005**, 434, 177.
- (2) Yoshizawa, K.; Shiota, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9873.
- (3) Shiota, Y.; Yoshizawa, K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 838.
- (4) Balasubramanian, R.; Smith, S. M.; Rawat, S.; Yatsunyk, L. A.; Stemmler, T. L.; Rosenzweig, A. C. *Nature* **2010**, 465, 115.

2E16

炭素-ハロゲン結合の酵素的活性化機構に関する理論的研究

(¹九大先導研 ²京大化学研) ○中山 智則¹、蒲池 高志¹、下道 治¹、栗原 達夫²、
実森 啓二²、江崎 信芳²、吉澤 一成¹

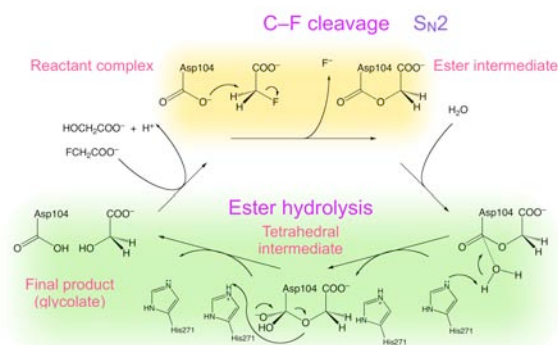
1. 緒言

有機ハロゲン化合物は数多く合成され、除草剤から殺虫剤、合成樹脂、さらには溶剤に至るまで用途は幅広い。しかしながら、多くは生物に有害であり環境汚染の原因となるものである。微生物中に存在する脱ハロゲン化酵素は炭素-ハロゲン結合を切断し、有機ハロゲン化合物を無害化する作用がある。中でもフルオロ酢酸は体内に取り込まれるとクエン酸回路を阻害する最も毒性の強い化合物の一種である。

脂肪族化合物中のC-F結合は天然化合物のうちで最も解離エネルギーが高い結合の一つであり、化学的に安定な結合である。C-F結合を選択的に切断する酵素は、既知の加水分解酵素のうち、フルオロ酢酸の脱フッ素化反応を触媒するフルオロ酢酸デハロゲナーゼ(EC 3.8.1.3)のみが知られている。

栗原らは*Burkholderia* sp. FA1からフルオロ酢酸デハロゲナーゼを単離することに成功し、立体構造を明らかにした¹⁾。また、この酵素はフルオロ酢酸に対して特異的に作用する一方で、他のハロ酢酸の脱ハロゲン反応に対してはほとんど触媒活性を示さないことが報告されている。彼らによって提案されている反応機構をScheme 1に示す。

まず、活性点近傍のAsp104が基質の α -炭素を求核攻撃し、 S_N2 機構によってハロゲンが脱離しエステル中間体が生成する。その後、His271による塩基触媒作用によって水分子が活性化され、水分子がカルボニル炭素を求核攻撃することによって加水分解反応が進行し、生成物としてグリコール酸を与える。また、X線結晶構造解析から、Arg105とTrp150がハロゲンを引き寄せている事が示唆されている。



Scheme 1 Total FD reaction scheme: fluoride is eliminated from fluoroacetate and glycolate is produced as a final product.

本研究では、DFT計算によりフルオロ酢酸デハロゲナーゼによるフルオロ酢酸の脱ハロゲン化反応の機構について理論的解析をおこなった。また、QM/MM計算を用いてより厳密に計算を行うとともに、酵素-基質複合体の構造について検討した。

2. 計算手法

提案されている反応機構をもとに反応過程におけるエネルギー変化を評価した。高精度に酵素-基質複合体における活性点近傍の構造を明らかにするため水溶媒を明示的に含めたQM/MM計算を行った(Fig. 1.)。QM領域には基質と反応に関与する活性点近傍の Asp104、Arg105、Arg108、His149、Trp150、Tyr212、His271の7残基を含めた。MM領域には活性中心から半径30Å以内に5787分子のTIP3Pモデルの水分子を加え、反応中間体および遷移状態の構造最適化計算を行った。QM領域の構造最適化にはB3LYP法を用いた。基底関数はSV(P)を用いた。スピン多重度は一重項状態とした。QM/MM計算はChemShellインターフェースを用いて行い、QM領域にはTurboMole、MM領域にはDL_POLYを用いた。MM領域には力場パラメータの一つであるCHARMm力場を用いた。

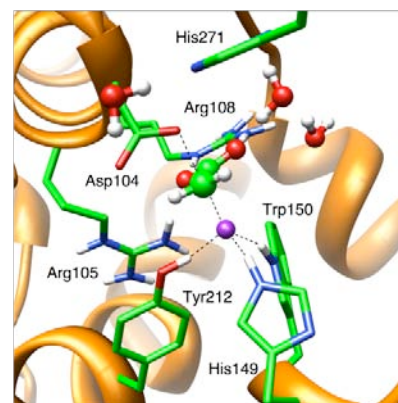


Fig. 1. The optimized structure of the transition state for fluorine replacement calculated with QM/MM method.

エステル加水分解反応に関しては、活性点近傍のGly33、Phe34、Asp104、Arg105、Asp128、His271の一部をモデル化し、末端原子位置の固定を行ったクラスターモデルでの計算を行った。構造最適化にはB3LYP法、基底関数として6-31G*を用いた。エネルギー計算には基底関数6-311++G**を用いた。スピン多重度は一重項状態とした。

3. 結果

計算結果から、フッ素脱離反応過程について、フルオロ酢酸の活性化エネルギーが2.7 kcal/molであることが判明した。この事から、Trp150 と Tyr212 がフッ素と水素結合を形成する事によりフッ素の脱離を容易にし、 S_N2 反応の活性化エネルギーが低下する事が明らかとなった。非常に低い活性化エネルギーから分かるように、フルオロ酢酸デハロゲナーゼの活性点はC-F結合を活性化する能力が非常に強いことが明らかになった。また、また、エステル加水分解過程では、活性化エネルギーが22.4 kcal/molである事が判明した。以上の結果から、律速過程はエステル加水分解であることが明らかになった2)。

4. 引用文献

- 1) K. Jitsumori, R. Omi, T. Kurihara, A. Kurata, H. Mihara, I. Miyahara, K. Hirotsu, N. Esaki, *J. Bacteriol.* **191**(2009), 2630.
- 2) T. Kamachi, T. Nakayama, O. Shitamichi, K. Jitsumori, T. Kurihara, N. Esaki, K. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **15**(2009), 7394.

2E17

New method for minimum energy path: Application to biological molecules

(神戸大院・システム情報¹, JST-CREST², 理研³)

○Jaewoon Jung^{1,2}, 李 秀栄³, 杉田 有治³, 天能精一郎^{1,2}

E-mail : jung@cs.kobe-u.ac.jp

Introduction

We implement a method of minimum energy path determination within the GHO QM/MM framework^{1,2} based on the constraint optimization with the locally updated planes method^{3,4}. To apply the present scheme to chemical reactions in enzymes, we introduce an optimization procedure using adiabatic scheme with microiterations, which fully optimizes the environmental region in each core (QM) macroiteration. We test out implementation on the alanine dipeptide, the catalytic subunit of cAMP-dependent protein kinase (PKA), and the chorismate mutase.

Method

A. Constraint optimization with locally updated planes approach

In the minimum energy path, the potential energy is minimized in all directions except in the reaction path direction, which is expressed as

$$\nabla_{\mathbf{x}}V(\mathbf{X}) - [\nabla_{\mathbf{x}}V(\mathbf{X}) \cdot \boldsymbol{\tau}]\boldsymbol{\tau} = \mathbf{0},$$

where $\boldsymbol{\tau}$ is the unit vector in the direction of the reaction path. Because the rigid body motions can affect the value of $\boldsymbol{\tau}$ and $\nabla_{\mathbf{x}}V$, six linear constraints are added to fix the rigid body translations and rotations during minimization. The rigid body constraints are

$$\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0) = \mathbf{0} \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_i^0 = \mathbf{0}$$

In the locally updated planes approach, the reaction path is minimized with the above constraints and $\boldsymbol{\tau}$ is updated every finite number of minimization.

B. New implementation for efficient minimum path determination

We introduce three techniques in the locally updated planes method to enlarge the convergence radius. The first is an improved tangent estimation of the reaction path by using only the neighboring image with higher energy. The new tangent estimation can eliminate the problems with kinks⁵. The second technique is to apply the climbing image algorithm for the highest energy image⁶. The third is a reparametrization of each image using a cubic spline interpolation scheme before updating local tangents. This scheme makes all the images equally

distributed to each other, and the minimum path becomes more reliable⁷. For the efficiency of the program, the second order optimization scheme with Hessian from the internal coordinates is used for the QM region.

Result and Discussion

For the simplest example, we check the reaction profile between two conformers of the alanine dipeptide with pure MM calculation. C7eq and C7ax conformers are chosen as the reactant and product structures². We found that tangent update at finite number of minimization is crucial to get a proper minimum energy path. We also found that reparametrization with cubic spline interpolation with the modified estimation of the tangent enlarges the trust radius of the present method. The use of internal coordinates for initial Hessian improves the efficiency of the optimization, and we could reduce the number of energy/gradient calculation steps.

We test the new implementation on the phosphorylation reaction by cAMP dependent protein kinase (PKA) and the claisen rearrangement of chorismate to prephenate. Our result of the phosphorylation reaction by PKA shows that the proton transfer to the conserved aspartate (D166) occurs after the γ -phosphoryl group of ATP is transferred to the substrate serine (dissociative reaction, Figure 1). The obtained reaction energy barrier 16.4 kcal/mol is in agreement with the experimental data (13.8 kcal/mol).

For the claisen rearrangement of chorismate to prephenate, the reaction energy barrier 27.6 kcal/mol is somewhat larger than the experimental value (15.4 kcal/mol). The error seems to be due to the level of QM calculation, and we plan to examine the correlation effect for this molecule.

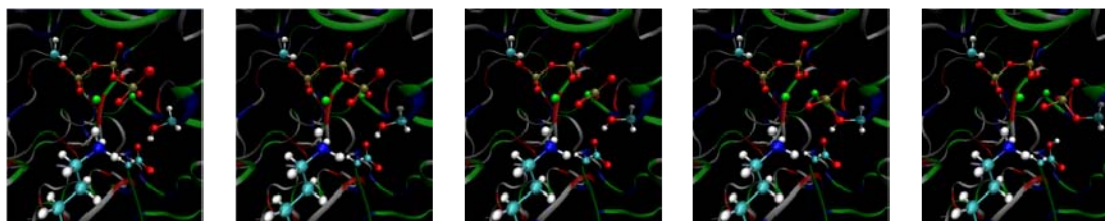


Figure 1. Phosphorylation reaction by PKA

Reference

1. J. Jung, C. H. Choi, Y. Sugita, and S. Ten-no, J. Chem. Phys. 127, 204102 (2007).
2. J. Jung and S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. 484, 344 (2010)
3. R. Czerminski and R. Elber, J. Chem. Phys. 92, 5580 (1990)
4. C. Choi and R. Elber, J. Chem. Phys. 94, 751 (1991)
5. G. Henkelman and H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2001)
6. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9901 (2001)
7. W. E, W. Ren, and E. Vanden-Eijnden, J. Chem. Phys. 126, 164103 (2007)

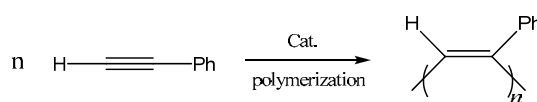
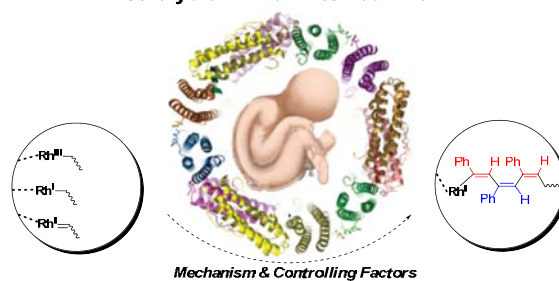
Catalyzed Polymerization in Bio-Nano Cavity of Protein

(FIFC, Kyoto University *; iCeMS Lab., Kyoto University **)

OZhuofeng KE*, Keiji MOROKUMA*, Takafumi UENO**, Satoshi ABE**

【Introduction】 Proteins are able to form different cavities with size ranging from tens to hundreds of nanometers. One of the significant applications is to make a confined reaction space for catalysis, by encapsulating catalyst into the protein cavity. This application has the potential to become a promising strategy to develop novel catalysis processes in well-defined “matrix”. Polyenes with π -conjugated backbones are important materials with potential applications in photoconductivity, optical nonlinear susceptibility, and magnetic susceptibility *etc.* The Rh-catalyzed polymerization is one of the most powerful methods to synthesize polyenes (Scheme 1). Recent experiment reported that a spherical protein, apo-Ferritin, encapsulating rhodium complexes, is able to catalyze the polymerization of phenylacetylene, providing stereospecific polymers with restricted molecular weight and a narrow molecular weight distribution in the reaction space of the protein. Rhodium complexes were immobilized on the interior surface of apo-Ferritin in three types of binding sites. However, it is still unknown which binding site(s) is/are the active site(s) for the polymerization, and how it/they initiate(s) the polymerization. To provide insight into the polymerization behavior in the bio-nano reaction space and to reveal the factors that controlling the polymerization, QM/MM studies were carried out on the Rh-catalyzed polymerization of phenylacetylene in nano-cavity of apo-Ferritin (Fig. 1).

【Computational Method】 For model complexes without apo-Ferritin, density functional theory (DFT), B3LYP (Becke's three-parameter hybrid functional, the LYP correlation functional and VWN), was utilized, in conjunction with the Stevens (SBK) valence basis sets (valence triple- ξ and effective core potentials) for rhodium and 6-31G* basis sets for other main group elements. For polymerization in apo-Ferritin, QM/MM calculations were performed using the two-layer ONIOM scheme. The aforementioned DFT was used for high-level QM method and amber force field was employed as the low-level MM method. In this scheme, the total energy is calculated according to Eq 1. Wherein, $E_{MM,real}$ is the low-level MM energy of the entire system (real system), $E_{QM,model}$ is the high-level QM

Scheme 1. Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene**Catalysis in Well-Defined “Matrix”****Figure 1.** Rh-Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene in Nano-Cavity of apo-Ferritin

energy of the model system (chemical important part in the real system), and $E_{MM,model}$ is the MM energy of the model system.

$$E_{ONIOM} = E_{MM,real} + E_{QM,model} - E_{MM,model} \quad (1)$$

【Results and Discussion】 Different plausible active sites were constructed for the polymerization in binding site C, D and E (Fig. 2). Site C and D should be four-coordinated Rh^I or Rh^I -carbene centers, Site E should be a six-coordinated Rh^{III} center. Our studies suggested that Site D is the most possible active site for the polymerization. Dissociative Rh^I -insertion from site D is the most feasible mechanism with an

insertion barrier of ~ 9 kcal/mol. There is no recombination of the active center back to the histidine residue (His49) after the insertion. The abstraction of the Rh^I -complex from His49 to a hydrophobic pocket (Phe50, Lys143 and Leu171) nearby plays an important role in the dissociative Rh^I -insertion

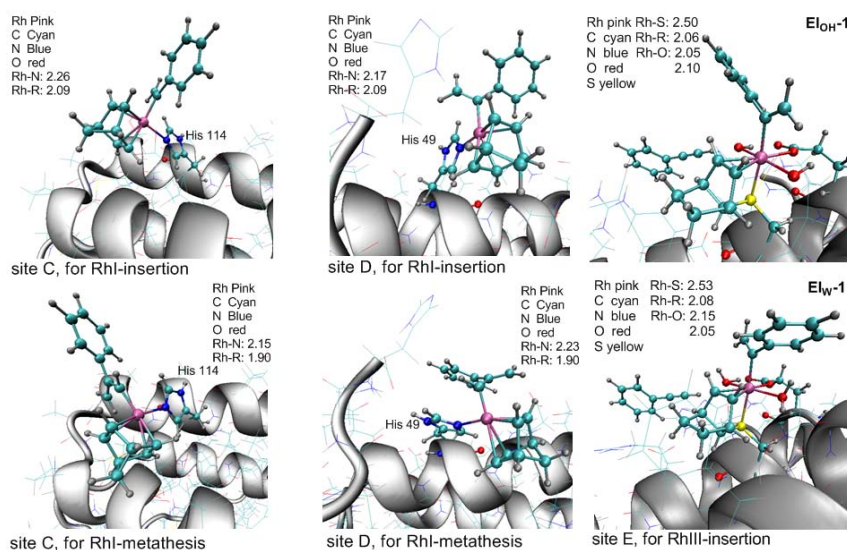


Figure 2. Rh^I , Rh^{III} and Rh^I -Carbene Binding Sites in apo-Ferritin

polymerization in site D. The ejection of Rh^I -complex from site D after the coordination of phenylacetylene monomer releases a true active site for the polymerization. On the contrary, Rh^I -carbene metathesis polymerization in site D has to overcome a barrier of ~ 35 kcal/mol. In Site C, both Rh^I -insertion polymerization (barrier, ~ 20 kcal/mol) and Rh^I -carbene metathesis polymerization (barrier, ~ 22 kcal/mol) are less favorable than Rh^I -insertion polymerization in site D. Rh^{III} -insertion in site E is calculated to be the least possible polymerization mechanism. The coordination of phenylacetylene to the crowded Rh^{III} center is difficult, and the sequent insertion has a barrier calculated to be higher than 45 kcal/mol. Rh^I -insertion polymerization in site D favors a 2,1-insertion, producing cis-transoidal polymers.

【Conclusion】 QM/MM studies have revealed that apo-Ferritin with encapsulating Rh-complexes can construct unique bio-nano reaction space to perform controllable polymerization of phenylacetylene. Rh^I complex in Site D is the most possible active site, and a dissociative Rh^I -insertion from site D is suggested to be the most feasible mechanism. Both the electronic effect and steric effect play important roles in controlling the 2,1-insertion and cis-transoidal connection, producing stereospecific polymers, consistent well with the experimental observations.

Oxygen and hydrogen dissociation on gold clusters

(Hokkaido University) ○Lyalin Andrey, 武次 徹也

The specific role played by small gold clusters in the processes of catalytic oxidation and hydrogenation will be discussed. The unique catalytic activity of gold nanoparticles was discovered experimentally more than 20 years ago [1]. It was found that extraordinary catalytic properties of gold can be achieved by decreasing the size of the gold particles up to 1-5 nm, while larger particles and the bulk form of gold are catalytically inactive [2]. The origin of such size-dependent catalytic activity of gold remains highly debated. On one hand, the unusual catalytic properties of small gold clusters are determined by quantum size effects, resulting from the spatial confinement of the valence electrons in the cluster; on the other hand, in such clusters a dominant fraction of atoms are under-coordinated (in comparison with the bulk), hence they exhibit an enhanced chemical reactivity. Most experimental studies on the catalytic properties of gold clusters have been performed for clusters supported on the surfaces of metal oxides. It was demonstrated that the support material can play an important role in the catalytic process, thus considerably influencing the chemical reactivity of the supported cluster. Moreover, recent experiments by Haruta et al. demonstrate that the perimeter interface between the cluster and the support material can be the active site for hydrogen dissociation by gold nanoparticle on TiO₂ support [3]. However, a work by Turner et al. presents strong experimental evidence that small gold entities (~1.4 nm) deposited on an inert support can also be efficient and robust catalysts, hence catalytic activity is an intrinsic property of gold clusters [4].

In the present work, we demonstrate that catalytic reactivity of gold clusters can be sensitive not only to the interaction with the support material, but also to the presence of adsorbates on the cluster surface, including the reactant molecule itself. We report results of a theoretical investigation of the molecular and dissociative adsorption of O₂ on the pure odd-size Au_n (n=1, 3, 5, 7, 9) clusters and Au_n with a coadsorbed reactant – ethylene molecule [5-7]. It is demonstrated that catalytic activation of the adsorbed O₂ on the pure gold clusters in the considered size range cannot lead to O₂ dissociation. We find, however, that coadsorption of C₂H₄, involves an extra charge transfer from the gold cluster to O₂, energetically promoting oxygen dissociation [7]. The reaction barriers for O₂ dissociation on the pure Au_n clusters, and Au_n clusters with adsorbed C₂H₄ have been analyzed. Our finding indicates that adsorption of the reactant molecule on the surface of small neutral gold clusters can considerably influence the oxygen-gold interaction. It is necessary to take into account such an influence of the adsorbed reactant molecule on oxygen dissociation, even when there is no direct interaction between oxygen and the reactant [7]. Such a phenomenon can be particularly important for better understanding the mechanism of catalytic oxidation of ethylene and other hydrocarbons on gold clusters.

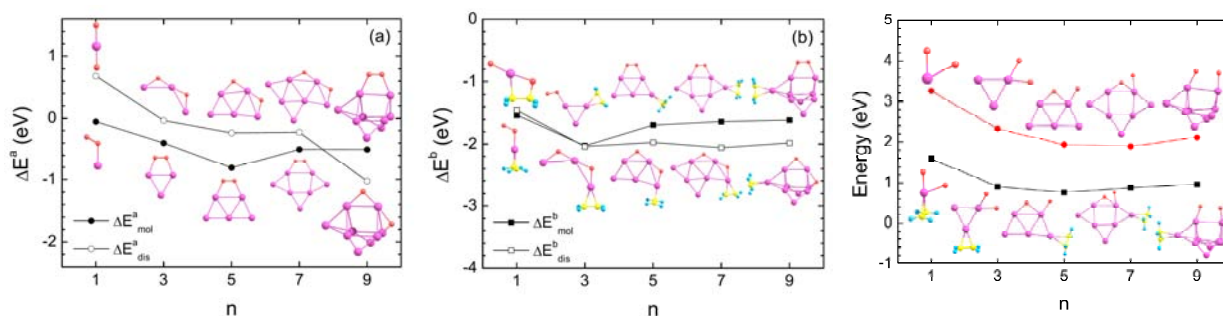


Figure 1: *Left:* energy change in the case of molecular (filled dots) and dissociative (open dots) adsorption of oxygen on the pure Au_n clusters, calculated relative to the energy of the non-interacting fragments, Au_n and O_2 ; *Middle:* energy change in the case of molecular (filled squares) and dissociative (open squares) adsorption of oxygen on Au_n clusters with coadsorbed reactant - ethylene molecule, calculated relative to the energy of the non-interacting fragments, Au_n , O_2 and C_2H_4 ; *Right:* energy of transitional states for O_2 dissociation in O_2-Au_n (filled dots) and $O_2-Au_n-C_2H_4$ (filled squares) systems.

We also have studied molecular and dissociative adsorption of H_2 on small free gold clusters and gold clusters supported on the rutile TiO_2 (110) surface. It is demonstrated that active sites towards H_2 dissociation are located at corners and/or edges on the surface of gold cluster in agreement with previous theoretical studies [8]. Interaction with the TiO_2 (110) surface can alter the geometry structure of the supported cluster and promote hydrogen dissociation.

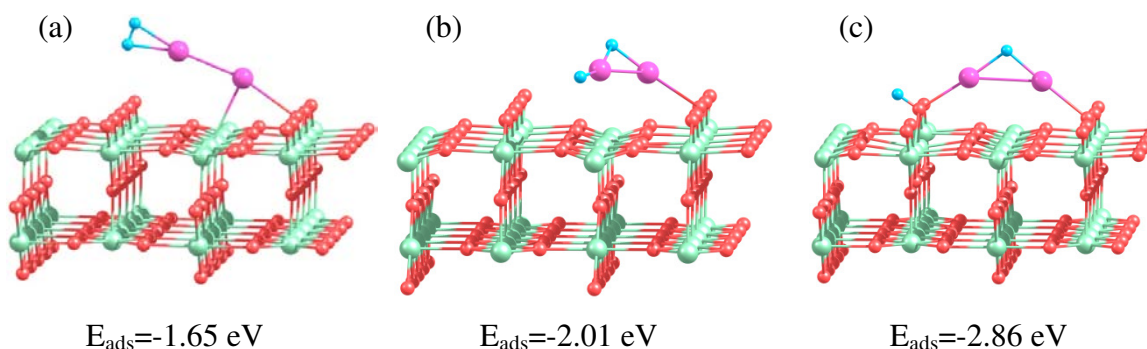


Figure 2: Optimized geometries in the case of molecular (a) and dissociative (b) and (c) adsorption of H_2 on Au_2 supported on the TiO_2 (110) surface.

References

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada *Chem. Lett.* **16**, 405 (1987).
- [2] M. Haruta, *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).
- [3] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, and M. Haruta *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515 (2009).
- [4] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan et al *Nature*, **454**, 981 (2008).
- [5] A. Lyalin, T. Taketsugu *J. Phys. Chem. C* **113**, 12930 (2009).
- [6] A. Lyalin, T. Taketsugu *J. Phys. Chem. C* **114**, 2484 (2010).
- [7] A. Lyalin, T. Taketsugu *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1752 (2010).
- [8] M. Boronat, F. Illas, and A. Corma *J. Phys. Chem. A* **113**, 3750 (2009).

Non-Metal-Assisted Hydrogenation of Carbon Dioxide with an Extraordinarily Active Hydride on Ir(III)–Pincer Complex

(九大先導研) ○Jun Li and Kazunari Yoshizawa

The efficient utilization of carbon dioxide has attracted dramatically increasing attention due to its contribution to global warming. As an abundant C1 source, CO₂ can be used to synthesize many value-added organic compounds. Hydrogenation of CO₂ to produce formic acid is one of these important subjects. Recently, Nozaki and co-workers reported a highly active catalyst for hydrogenation of CO₂ (Chart 1).¹ Treatment of an iridium(III) trihydride complex (IrPNPH₃, PNP = 2,6-(di-isopropylphosphinomethyl)pyridine) with 1 atm CO₂ led to an immediate equilibrium between the trihydride and a dihydrido-iridium(III) formate at room temperature. Exposure of the formate in aqueous KOH to H₂ resulted in the elimination of formate anion and the regeneration of the starting trihydride complex.

All calculations were performed using B3LYP functional with the Gaussian 09 program. Geometry optimizations and frequency calculations were carried out in solution phase. The solvent (water) effects were approximated using polarizable continuum model (IEF-PCM).

Two possible pathways were considered for the formation of the formate (Scheme 1). One is direct hydride addition to CO₂ without the assistance of the metal center. The other is the insertion of CO₂ into the Ir–H bond following the coordination of CO₂ to the metal center. These two pathways represent two mechanisms for CO₂ insertion into metal–hydride bond (Chart 2). Usually route A is more favorable because the cooperation of the metal is involved. But here the direct hydride addition to CO₂ is a preferred pathway. This unusual phenomenon is due to that the Ir(III) trihydride complex has two kinds of hydrides. The hydrides vertical to the pyridine moiety are very active electron donors.

The rate-determining step in the whole reaction cycle is the regeneration of the Ir(III) trihydride complex via H₂ dissociation on the pincer-ligand-dearomatized Ir(III) dihydride complex, which has the highest activation barrier of 16.6 kcal/mol.

Chart 1

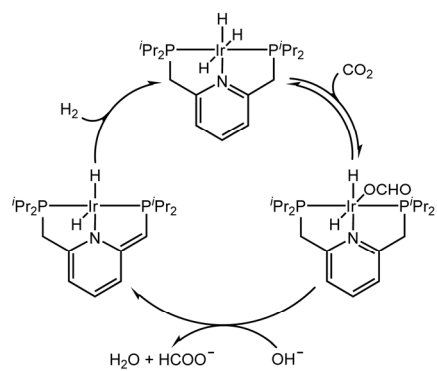
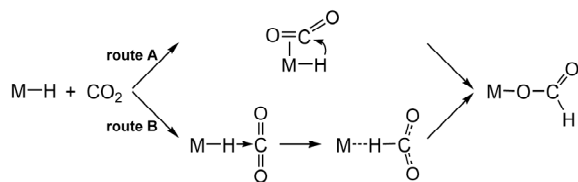


Chart 2



Scheme 1

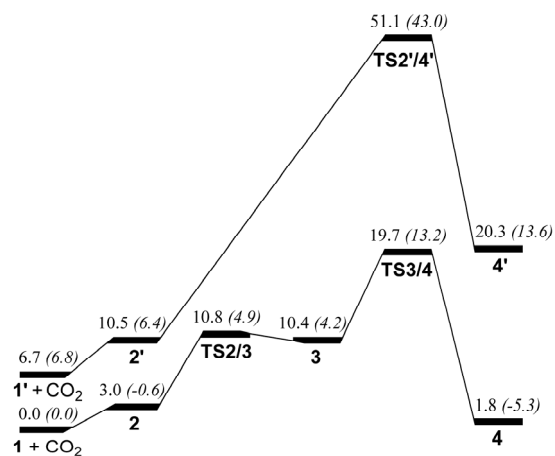
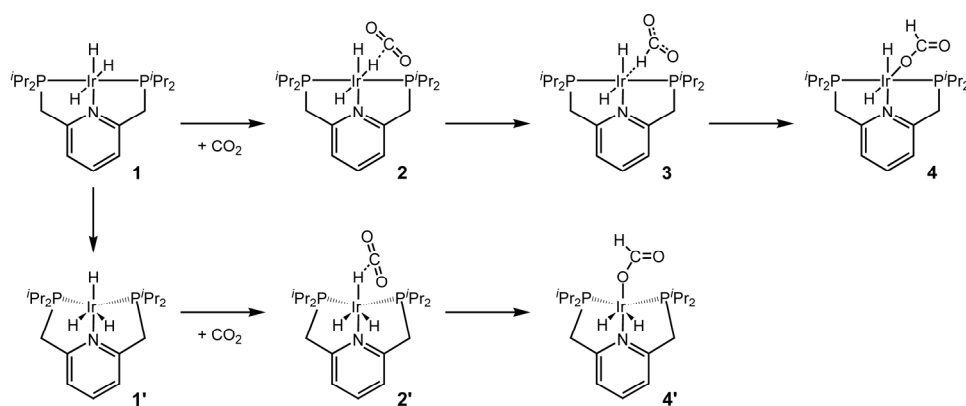


Figure 1. Free energy profile (298 K, in kcal/mol) for two pathways for CO₂ insertion into the Ir-H bond of **1**. The relative enthalpies are also given in parentheses in *italics*.

Reference

[1] Tanaka, R.; Yamashita, M.; and Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168.

Theoretical analysis of the geometry of weak Cu(II)..H-C bonds in planar complexes

(九州大学先導研) ○JUHASZ Gergely, 吉澤 一成

Introduction. Weak M..H–C interaction has been reported in several square planar d^8 and d^9 complexes.¹ Metal complexes of biologically important ligands, like ephedrine derivatives² or polypeptide chains, can also show such interaction with electron-rich metal ions. The nature of the M..H–C interaction is still unclear, and it is debated if it is an agostic or weak hydrogen bond. The geometry (angle) of the M..H–C bond is often cited as an argument for the presence of agostic interaction. However, the reasons for the particular geometry are generally not carefully examined. Also, the spectroscopic properties (H-NMR shift, UV-VIS) suggest only weak or non-existent orbital interaction between the metal ion and the alkyl chain, which is more consistent with a weak hydrogen bond-like interaction. In this talk we report a systematic theoretical study on a series of square planar Cu(II) and Pd(II) complexes with R alkyl side chain (R: ethyl (Et), n-butyl (Bu), 2,2-dimethylpropyl (Dmp) and 2-methylbutyl (Mbu)) previously experimentally characterized by Yamauchi et al.³ These complexes are structurally as well as spectroscopically very well characterized examples showing M..H close contacts. Using DFT methods, we studied the geometry and spectroscopic properties of the complexes, focusing on the factors that determine the position of alkyl C-H compared to the metal.

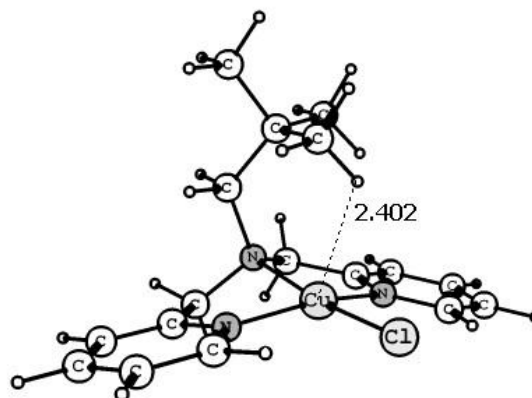


Fig. 1. Interaction between Cu(II) and 2,2-dimethylpropyl side chain with the distance in Å.

Methods. The calculations were carried out at B3LYP/SDD level with Gaussian 03 program suit. For optimizations, “Tight” convergence criterion was used with “Ultrafine” integration grids. To account for the solvent (methanol and acetonitrile) background, Polarizable Continuum Model (PCM) was used.

Results. Geometry optimizations showed that all of the complexes has two distinct potential energy minima: an “open” conformation, which corresponds to an approximate “anti” position of the alkyl side chain far from the M(II) ion, and a “closed” conformation with short M(II)..H–C distance. The geometry of Cu and Pd complexes was similar when the complexes with same ligand are compared. All the experimental X-ray crystallographic structures³ could be assigned with either of “open” or “closed” conformation. In “closed” conformation the complexes with Et and Bu formed a 5-member ring through the M(II)..H–C bonds, leading to a M..H bond distance of 2.73–2.87 Å and an M(II)..H–C angle of 105–110°. In complexes with Dmp and Mbu, however, a 6-member ring could be formed (Fig 1.), resulting in a much shorter M..H bond distance of 2.35–2.40 Å and an M(II)..H–C angle of 120–140°. In Cu(II) complexes with such short M..H contact the interaction energy can reach 3–4 kcal/mol according to the DFT calculations.

The energy barriers between the potential minima can be derived from steric and hyperconjugation effects in the ligand. The M..H interaction is relatively weak in the complexes, therefore the position

of the energy minima, thus the geometry, is primarily controlled by the ligand conformation energies in all the studied complexes (see in Figure 2. for the Cu(II) with ethylene sidechain), and not by the M..H bond.

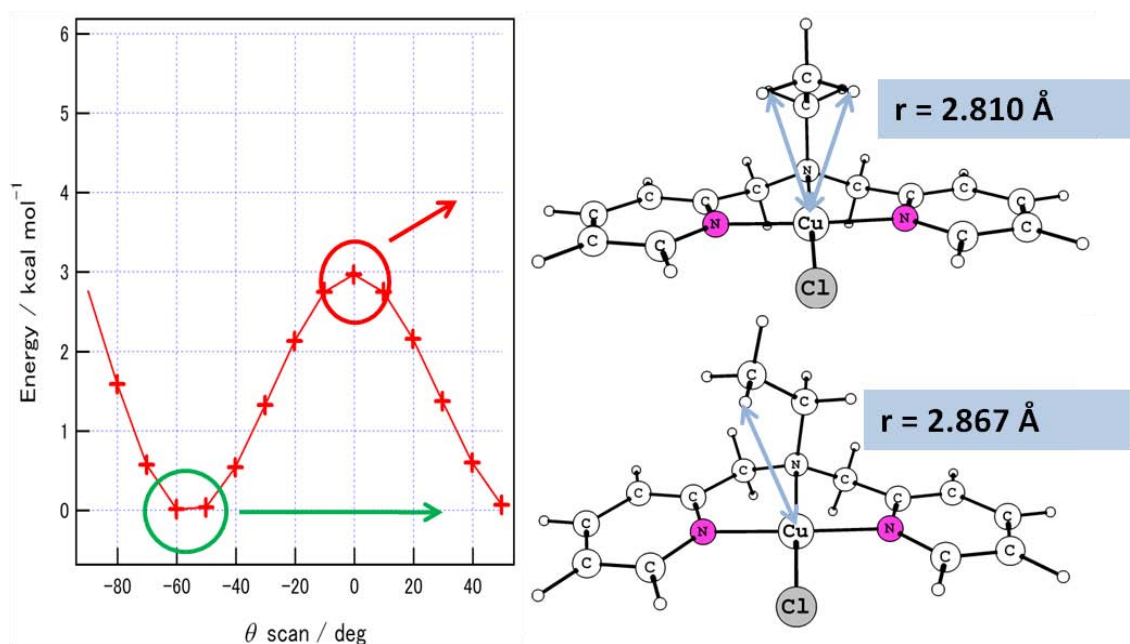


Fig. 2. Interaction between Cu(II) and ethyl side chain upon relaxed rotation of the side chain: corresponding energy in vacuum (left), short distances between Hs and Cu(II) (right).

Further analysis showed that in both the Pd(II) and Cu(II) complexes the orbitals with significant d_{z^2} contribution are essentially non-bonding, and there is no sign of orbital interactions between the H and d_{z^2} on the metal ions. In agreement with these findings, TD-DFT calculations predict that the excitation energies corresponding to the promotion of an electron from d_{z^2} orbitals to $d_{x^2-y^2}$ orbitals are insensitive to the structure and position of the R group when complexes with the same metal ion are compared. In other words, the M..H interaction has only very weak influence on the d orbital energies. On the other hand, we found a strong polarization of the H, due to the charge density on the metal. This polarization is in good agreement with the H-NMR shift observed on the alkyl chain H upon close contact, and it indicates a primarily electrostatic, closed-shell interaction in the M..H-C bond.

Summary. In summary, our calculations suggest that the M(II)..H-C(alkyl) bond (M: Cu, Pd) is similar to the weak hydrogen bond in d^8 metal-complexes with M(II)..H-N(amin) interaction.

References:

1. Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, E. Oldfield *Organometallics* **2006**, *25*, 3515.
2. R. Contreras, A. Flora-Parra, H. C. Lopez-Sandoval, N. Barbara-Behrens *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1852.
3. O. Yamauchi, T. Yajima, R. Fujii, Y. Shimazaki, M. Yabusaki, M. Takani, M. Tashiro, T. Motoyama, M. Kakuto, Y. Nakabayashi *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1218.

Theoretical Study of conductance through Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

(九大先導研) ○Xinqian Li, Aleksandar Staykov, and Kazunari Yoshizawa

• Introduction

The use of organic molecules as electronic devices has attracted considerable attention in recent years. Electron transport through molecules has been investigated experimentally by scanning tunneling microscopy and mechanically controllable break junction approaches. Theoretical studies gave a better inside view on the electron conductance based on the nonequilibrium Green's function (NEGF) method and Landauer's formula and described the important factors, which control the conductance, i.e. spatial distribution of the frontier orbitals, the effect of the external electric field, and the delocalization of the π -electron system. On the basis of NEGF method and Landauer's formula, an orbital symmetry rule has been proposed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in molecular junctions¹. Possible connections of molecules for effective electron transport can be predicted by analyzing the orbital phases and amplitudes of the HOMO and LUMO. For PAHs, their spatial distribution of frontier orbitals and HOMO-LUMO gaps can be influenced significantly by the molecular size and edge type structure² and the presence of impurity defects. In this study, the orbital concept is applied on PAHs with different molecule sizes and edge type structures and with heteroatomic defects, which are connected to the electrodes at different sites. We investigate the electron transport phenomena of these systems and attempt to see whether the orbital symmetry rule is applicable with these perturbations.

• Methods

For the molecules having weak contact with electrodes (Figure 1a), various connections for good and poor conductance are predicted by looking at their frontier orbitals with orbital symmetry rule, and the transmission probabilities of different connections are calculated at Hückel level of theory combined with nonequilibrium Green's function (NEGF) method.

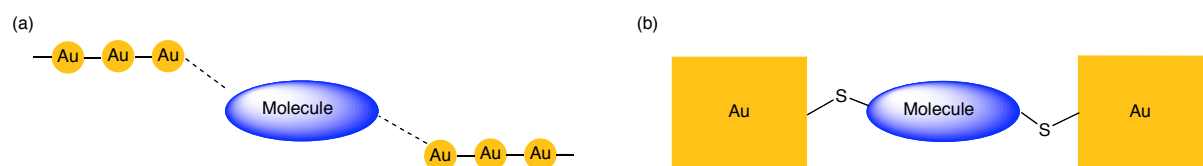


Figure 1. Models of molecular junctions for (a) weak coupling and (b) strong coupling systems.

For the molecular junctions, which have strong coupling between a molecule and two gold electrodes through Au-S bonds (Figure 1b), calculations are performed by NEGF-DFT method in ATK 2008.10 program. The current I can be calculated from the eq.1 for applied biases in the range from 0.0 to 1.0 V.

$$I(V) = G_0 \int_{-\infty}^{+\infty} n(E)T(E,V)dE \quad (1)$$

• Results and Conclusions

Good transmission probability of these molecules can be found in connecting sites between atoms in which the phases of HOMO and LUMO are different and the amplitudes of the frontier orbitals are large. The predictions made for weak coupling systems are almost consistent with the DFT results. For the effect of impurity defect by heteroatoms, orbital symmetry rule becomes more effective with the decreasing in proportion of N atom in the molecules. Overall, the orbital symmetry rule works well both in big acene edge type and phenanthrene edge type structures³ and in the system with heteroatoms impurity defect.

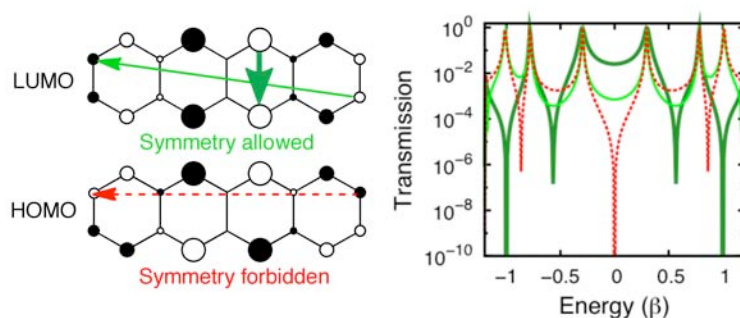


Figure 2. Frontier orbitals of tetracene and symmetry-allowed and –forbidden routes and the transmission spectra calculated with NEGF-HMO method.

- (1) Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406.
- (2) Tada, T.; Nozaki, D.; Kondo, M.; Hamayama, S.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14182
- (3) Li, XQ.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 9997-10003.