

NPh₃ とその類似化合物の分子構造及び電子構造に関する理論的研究

(山口大院理工^a, 阪大蛋白研^b, 熊本大院自然^c)

○隅本倫徳^a, 横川大輔^b, 米田昌弘^a, 山本豪紀^a, 堀 憲次^a, 藤本 齊^c

【序】

NPh₃ 及びその類似化合物は、光伝導体、半導体、フォトダイオードなどに使用することができる新しい機能性材料として注目され、近年も活発に研究されている。これらの分子は、興味深い分子構造や物性特性を持ち合わせている。例えば、Sasaki ら¹⁾ は気相中における NPh₃ モノマーの分子構造は、C-N-C 角が $116^\circ \pm 2^\circ$ である C_3 対称を持っていると実験的に報告した。一方、多くの理論研究者らは計算化学を用いることで、これら NPh₃ モノマーの分子構造を解明した。半経験的な Hartree-Fock Austin Model 1 (AM1)、Hartree-Fock (HF) 及び 密度汎関数理論計算 (DFT) 法を用いた計算結果では、NPh₃ モノマーの分子構造は実験値とは異なり、中心部分の NCCC 骨格が平面となる D_3 対称構造が最も安定であることが報告された。一方、計算により得られた振動スペクトルは実験スペクトルとよい一致を示した。²⁾ このようにこれまでに報告された理論的研究では、実験結果と良い一致を示していないものもあり、計算手法などの条件をさらに検討する必要があると考えられる。

本研究では、NPh₃ 及びその類似化合物 (NPh₂Me, NPhMe₂, NMe₃) に関して、DFT 及び post-HF 法による構造安定性を評価した。また、それぞれ得られた安定構造を用いて、電子構造及び励起エネルギーの解明を行った。

【計算方法】

計算は、Gaussian 03 及び GAMESS プログラムを使用した。構造最適化には、DFT/B3LYP 及び MP2 法を、エネルギー変化には、DFT/B3LYP、MP2 及び MP4(SDQ) 法をそれぞれ用いた。励起エネルギー計算には、TD-DFT、CASSCF 及び MC-QDPT2 法を使用した。TD-DFT 計算では、3 つの汎関数 (B3LYP、BPW91 及び BHandHLYP) を使用し、計算精度を確認した。計算には 2 種類の基底関数を使用し、構造最適化及びエネルギー計算では cc-pVDZ を、励起エネルギー計算では cc-pVTZ を、それぞれ使用した。エネルギー変化及び励起エネルギー計算では、SCRF法を用いてエタノール溶媒の溶媒効果を取り込んだ。

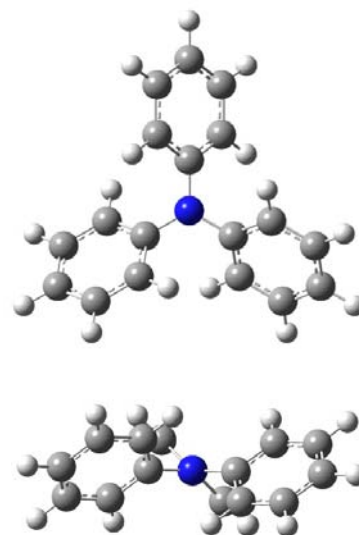


Figure 1. Optimized geometry of NPh₃.

【結果と考察】

Table 1. Important optimized parameters of NPh₃, NPh₂Me, NPhMe₂, and NMe₃ using B3LYP/BS-1 and MP2/BS-1 methods. Bond lengths in Å and bond angles in degrees.

	NPh ₃ (D ₃)		NPh ₃ (C ₃)		NPh ₂ Me(C ₁)		NPhMe ₂ (C _s)		NMe ₃ (C ₃)	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
N-Ph	1.422	1.416	1.437	1.429	1.427	1.420	1.392	1.404	-	-
N-Me	-	-	-	-	1.457	1.458	1.450	1.456	1.454	1.456
L _p -N-C	90.0	90.0	101.7 ^a	101.7 ^a	95.1	100.7	95.4	101.8	107.3	109.1

^a fixed parameter

NPh₃, NPh₂Me, NPhMe₂ 及び NMe₃ に関して、MP2 及び DFT/B3LYP 法により最適化した構造の主要なパラメータを Table 1 に示した。また、NPh₃ に関しては、実験で報告されている C₃ 対称構造に固定して最適化したものも同様に示した。Table 1 における L_p-N-C 角は、N の lone pair からの角度である。MP2 法を使用した NPh₃ の最適化構造は、過去の理論的研究で報告されたような D₃ 対称構造であり、C₃ 対称構造とのエネルギー差は、0.7 kcal/mol であると計算された。またどちらの計算方法でも似通った構造が得られた。一方、NPh₂Me, NPhMe₂ 及び NMe₃ では、両方法とも各結合距離はほぼ同様の値であるが、L_p-N-C 角は大きく異なった値で計算された。B3LYP 法では、分散相互作用を評価することができないため、置換基間の反発を過大評価している可能性がある。一方、MP2 法では、分散力が過大評価されている可能性が考えられる。計算結果を確認するため、我々は B3LYP, MP2 及び MP4(SDQ) 法の各計算方法における L_p-N-C 角と構造の相対安定性を計算した。NPh₂Me の計算結果を Figure 2 に示した。MP4(SDQ) 法によるエネルギー曲線は、MP2 法のそれとほぼ一致しており、MP2 法により計算された最適化構造は信頼性があることが示された。

他の分子構造の安定性、電子構造及び励起エネルギー計算の結果については当日の発表で報告する。

【文献】

- 1) Sasaki, Y.; Kimura, K.; Kubo, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 477.
- 2) Reva, I.; Lapinski, L.; Chattopadhyay, N.; Fausto, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3844.

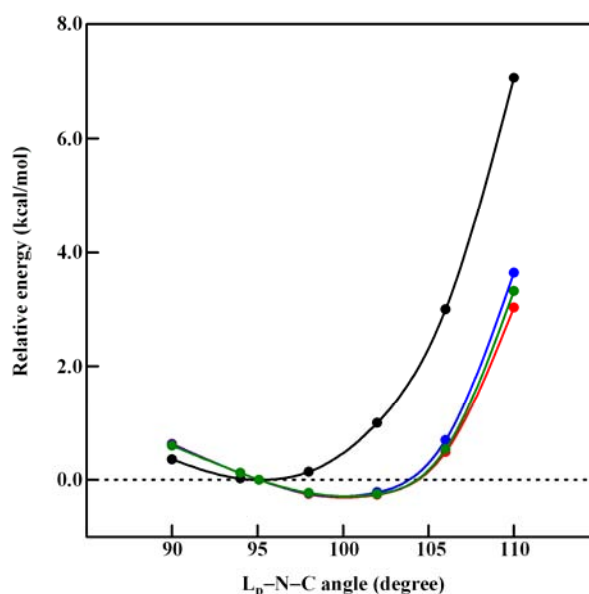
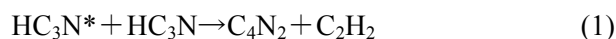


Figure 2. Energy changes of NPh₂Me by L_p-N-C angle. Bond angle in degrees. The black, red, blue, and green colors show B3LYP, MP2, MP4(SDQ), and MP4(SDQ) with CPCM methods, respectively.

タイタン大気中におけるジシアノアセチレンの生成反応に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○緑川誠、松澤秀則

【序】土星の衛星の一つであるタイタンの高度 200km 付近には、厚い大気の層(haze)が存在し、その中ではシアノアセチレン(HC_3N)やジシアノアセチレン(C_4N_2)などのニトリルが存在している¹⁾。1996年 Seki らは、タイタン大気中で、 HC_3N が光励起することによって、準安定状態のシアノアセチレン(HC_3N^*)となり、基底状態の HC_3N と反応することで C_4N_2 が生成することを実験から示唆した²⁾。



しかし現在まで、この反応の詳細は、理論的にも実験的にもわかっていない。そこで本研究では、 HC_3N^* として準安定な三重項状態を選び、上記(1)の反応経路を非経験的分子軌道法で明らかにし、タイタンの大気環境を考慮した熱力学的な考察を行ったので報告する。

【計算方法】反応物と生成物、中間体(Int)および遷移状態(TS)の平衡構造を求め、IRC 計算により反応経路の確認を行った。また熱力学的パラメーターは振動解析によって求めた。計算は基底関数に cc-pVDZ を選び、CCSD 法を用いた。計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian09M を用いた。

【結果および考察】Fig. 1 に今回明らかになった反応経路を示す。基底状態と同じ直線型の HC_3N^* は $^3\Sigma$ 状態である。最低励起三重項状態は bent 型の $^3A'$ である。そこで Fig. 1 のエネルギーは HC_3N^* の $^3\Sigma$ 状態を基準とする相対エネルギーとして求めた。 HC_3N^* の $^3\Sigma$ 状態から $^3A'$ 状態の間で反応すると考えられるが、Fig. 1 では、 HC_3N^* の $^3A'$ 状態から生成物に至るまでの経路を示した。この反応では Int 1 と Int 2 の 2 つの中間体を經由することが明らかになった。さらに、これら 2 つの中間体は異性化が可能であり、ともに E 体と Z 体の異性体が存在する。今回明らかになった反応経路では、その初期において HC_3N^* の HC_3N へのアプローチの違いにより、中間体 Int 1 の E 体 (E-Int 1) と Z 体 (Z-Int 1)のそれぞれが生成される。このうち、E 体 (E-Int 1) は小さな反応障壁を超えて異性化により Z 体 (Z-Int 1)となり、この Z-Int1 は水素転移して中間体 Int 2 の E 体 (E-Int2)を生成する。Int 2 は E 体と Z 体の異性体が存在し、中間体 Int 2 の Z 体 (Z-Int 2) は E-Int2 の異性化によって形成される。そして、中間体 Int 2 の 2 つの異性体は、どちらも最終生成物である C_4N_2 を形成する。中間体

Int 2 の E 体 ($E\text{-Int } 2$)は遷移状態を経て基底状態の C_4N_2 ($^1\Sigma_g$)を生成する。一方、中間体 Int 2 の Z 体 ($Z\text{-Int } 2$)からは、遷移状態を経由して基底状態の C_4N_2 ($^1\Sigma_g$)、または励起三重項状態の C_4N_2^* (3B_u)が形成され、基底一重項に遷移することで、目的化合物である C_4N_2 が生成する。タイタン大気の下(180K、 10^3atm)における反応エンタルピー変化(ΔH)は $-103.1\text{kcal mol}^{-1}$ で、発熱反応となる。また、ギブスの自由エネルギー変化(ΔG)は $-102.5\text{kcal mol}^{-1}$ となり、この反応はタイタン大気中において自発的に進行することが示唆される。しかし、 HC_3N^* の $^3A'$ 状態を反応物とした場合には、TS1 が 26.2kcal mol^{-1} となることから、反応初期の HC_3N^* の電子状態によって反応が進行するか否かが決まる可能性がある。

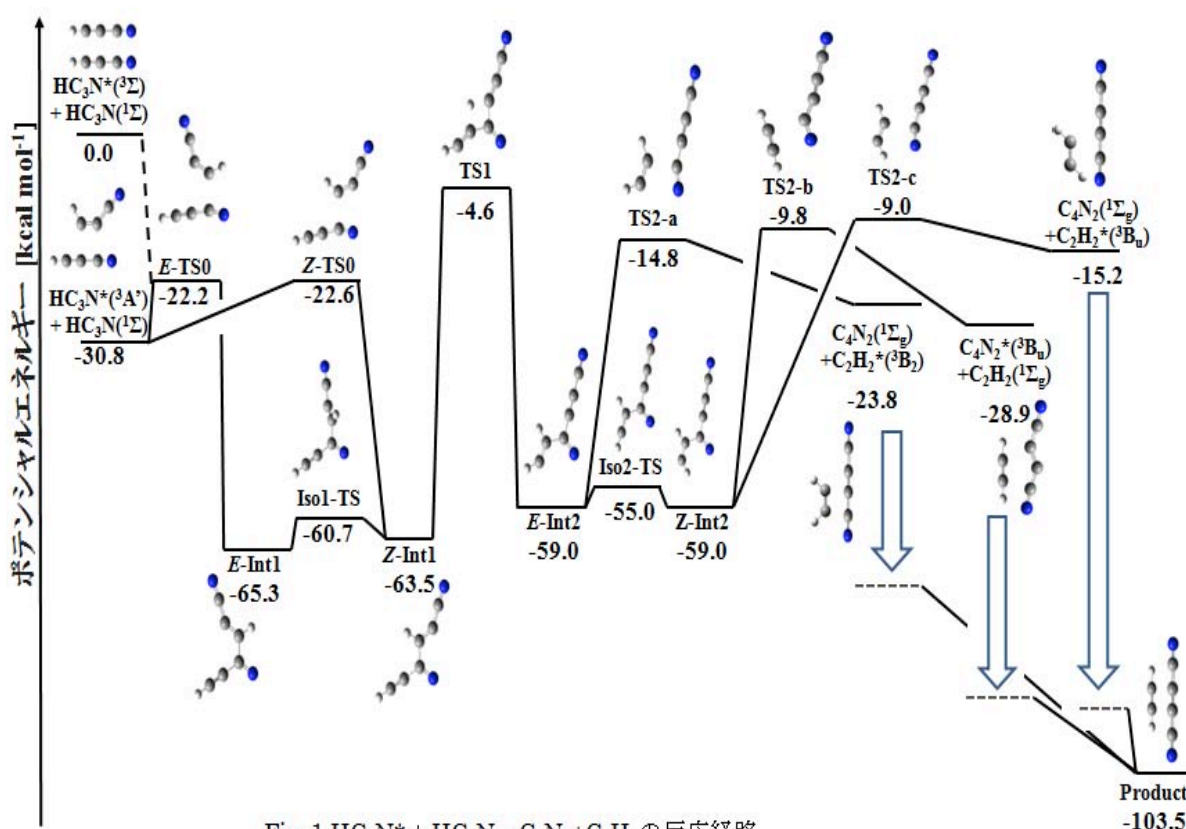


Fig. 1 $\text{HC}_3\text{N}^* + \text{HC}_3\text{N} \rightarrow \text{C}_4\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ の反応経路

【参考文献】

- 1) Sushil K. Atreya, *Planetary and Space Science*, **54**, 1177-1187 (2006)
- 2) K. Seki, *etc. J. Chem. Phys.*, **100**, 5349-5353 (1996)

マンガン錯体を用いた酸素発生触媒系に関する理論的研究

(1 北大院総合化学、²北大院理) ○関 奈々美¹、中山 哲²、武次 徹也²

【研究背景】

マンガン錯体は、中心金属の多様な酸化数変化を伴う酸化還元反応特性を持つことから、長年にわたり実験・理論の両面から興味を持たれている。特に、光化学系IIにおける酸素発生中心ではマンガン四核錯体： Mn_4O_4Ca 錯体(Fig. 1)が高效率に水を酸化し酸素を発生することが知られており^[1]、近年ではマンガン錯体を酸素発生触媒として応用するという観点からの研究が広く行われるようになってきた。過去の研究では、 Mn_4O_4Ca 錯体の部分構造である di- μ -oxo dimeric Mn unit (Fig. 2)を持つ錯体に対して実験や理論計算に基づく酸素発生反応プロセスが提案されてきているが^[2,3]、詳細な反応メカニズムについては未だ解明されていない。

そこで本研究では、マンガン錯体を用いた酸素発生触媒系の反応メカニズムを第一原理から解明することを目的としてDFTおよび*ab initio*電子状態計算を行った。錯体分子の反応ステップに沿った分子構造や電子構造の変化、安定性について理解するとともに、自由エネルギーダイアグラムを求めることにより反応プロセスの定量的な解明を目指す。

【計算方法】

マンガン複核錯体(Fig. 3)を用いた酸素発生触媒系^[3]を計算対象とし、DFT(UB3LYP)法を用いて各反応中間体に対する構造最適化、基準振動解析およびNBO解析を行った。計算は気相中に加えて連続誘電体モデル(PCM)を適用した溶媒(水)中でも行い、結果の比較を行った。またマンガンの持つ開殻d軌道の多配置性を考慮するためMCSCF法、CASPT2法を適用し、高スピンおよび低スピン状態に対する電子構造の解析を行った。基底関数は、Mnに対しStuttgart/Dresden ECP(SDD)、その他の原子に対しては6-31G*を使用した。計算プログラムは、DFT計算にはGaussian 09、MCSCF/CASPT2計算にはMOLPRO 2008を利用した。

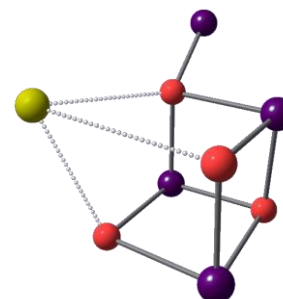
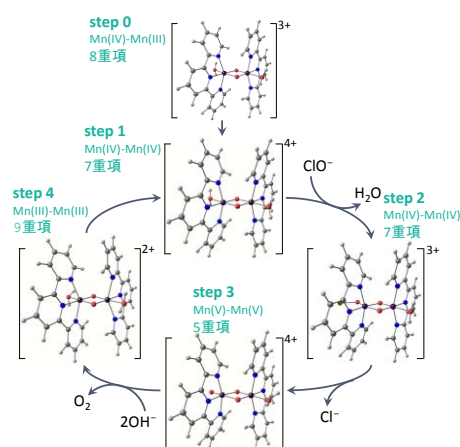
Figure 1. 酸素発生中心： Mn_4O_4Ca 錯体Figure 2. di- μ -oxo dimeric Mn unitFigure 3. マンガン錯体による酸素発生触媒サイクル^[3]

Table I. 各反応中間体の最安定構造における結合長 (PCM 溶媒中・単位: Å)

	step 0	step 1	step 2	step 3	step 4
Mn1-Mn2	2.720	2.714	2.729	2.761	2.730
Mn1-N1	2.277	2.031	2.040	2.046	2.310
Mn1-N2	2.089	1.983	2.000	1.994	2.157
Mn1-N3	2.303	2.035	2.042	2.045	2.339
Mn1-O1	2.136	2.084	1.861	1.699	2.156
Mn2-N4	2.046	2.031	2.041	2.057	2.310
Mn2-N5	2.015	1.983	2.011	2.032	2.157
Mn2-N6	2.051	2.034	2.050	2.061	2.340
Mn2-O2	2.126	2.084	2.108	2.098	2.156

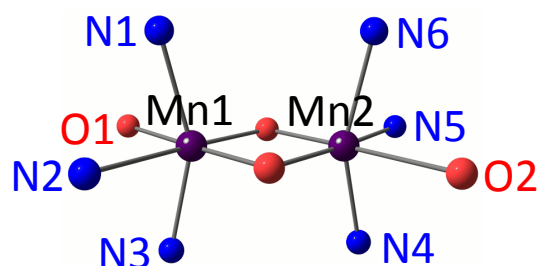


Figure 4. 各原子のラベリング

【計算結果】

Fig. 3 に与えた各反応中間体の構造最適化を行うにあたり、Mn の電荷は形式的価数から決め、 μ -oxo 結合した O の電荷は -2 とし、系の全電荷を決定し、マンガンを持つ d 電子については最大スピン状態を想定して計算を行った。得られた全ての構造に対して、基準振動解析により虚数の振動数を持たないことを確認した。各反応中間体の構造を気相中および PCM 溶媒中で比較したところ、マンガンに対する配位結合長の大半は気相中よりも PCM 溶媒中で短くなっていた。また、酸素発生の過程で変化する配位子の結合長 (Table I: Mn1-O1) について、Mn の形式的価数との間に大まかな相関がみられた。

NBO 解析の結果、マンガンの正味電荷は形式的価数 (+III~+V) よりもかなり小さい値 (+0.1~+0.3) となり、対応が見られなかった。そこで、マンガンの 3d 軌道に帰属された電子数のうち、配位結合に由来する電子数を調べ、この電子の持つ負電荷を差し引くことによって実際にマンガンが持つ電荷 (価数) を求めたところ、反応ステップに沿った価数の増減は想定した形式的価数と定性的に一致することがわかった。

DFT 計算において、反応中間体 step 3 は通常の SCF 計算手法では収束が難しかったことから、多配置性の影響が強く現れていると予想し、MCSCF/CASPT2 計算の対象に選んだ。計算に当たっては計算コストを削減するため、 Mn_2O_2 ユニットおよび配位子 tpy の N 原子の座標 (Fig. 4: N1~N6) を DFT 計算により得られた最安定構造に固定し、配位子を NH_3 に置換した錯体を計算対象とした。計算結果の詳細は当日発表する。

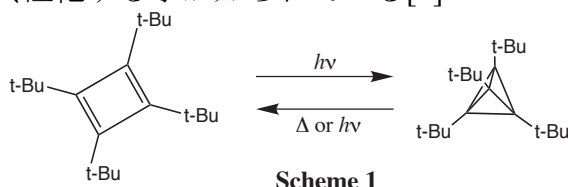
【参考文献】

- [1] V. K. Yachandra, K. Sauer, and M. P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
- [2] F. A. Armstrong, *Phil. Trans. R. Soc. B* **363**, 1263 (2008).
- [3] J. Limburg, et al., *Science* **283**, 1524 (1999).

円錐型交差から見たシクロブタジエンとテトラヘドラン間の基底状態ポテンシャルエネルギー曲面

(筑波大院数理¹, 物材機構 WPI-MANA², JST CREST³, JST さきがけ⁴, 物材機構 環境拠点⁵)
 ○ 隅田 真人^{1,2}, 齋藤 一弥¹, 館山 佳尚^{2,3,4,5}

【序論】テトラヘドロン (THD) とシクロブタジエン (CBD) の異性化は、対称性禁制反応である。しかし、tetra-*tert*-butyl-THD は 130 °C に加熱する事によって、tetra-*tert*-butyl-CBD に異性化する事が知られている[1]。



この異性化過程のモデル系として、無置換 THD と CBD 間のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が解析されている[2]。しかし、単配置波動関数を用いた MP2, HF などによる解析である。反応過程で、占有軌道と非占有軌道の交差が予想されるこの系 (図 1) では、単配置波動関数を用いた解析は適切ではなく、多配置波動関数が適切である。本研究では、多配置波動関数を用いた CASSCF 法を用いて、THD から CBD の異性化を、PES の特異点 (円錐型交差) から解析し、無置換 THD 単離の可能性を探る。

PES 上の特異点である円錐型交差は光化学反応において重要な役割をする事が近年の量子化学計算により示された。しかし、non-adiabatic trapping 効果の様に基底状態の反応にも関与している事が示唆されている[3]。本研究は、基底状態の反応に円錐型交差が直接関わる例ではないが、既に発見されている CBD の二つの円錐型交差[4]から基底状態 (S_0) の PES を計算した。この結果、基底状態の反応を円錐型交差から解析する事が有用である事を示す。

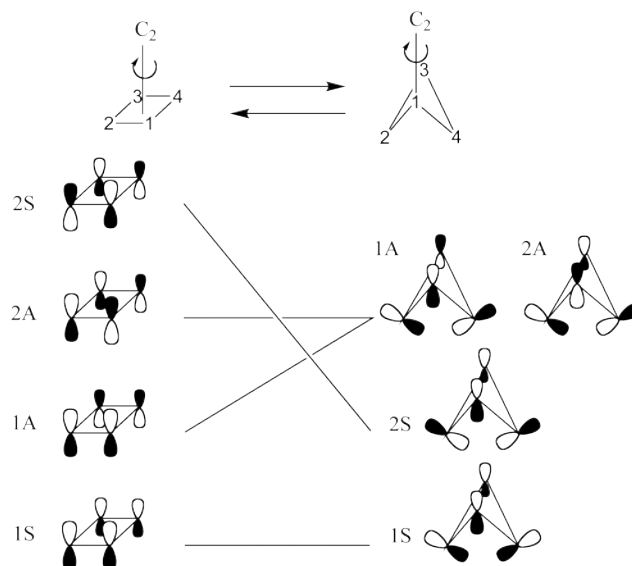


図 1, C_2 対称を仮定した CBD と THD 分子間の軌道相関図。

【計算】構造最適化、反応経路の計算は Gaussian 03 に含まれる CASSCF 法を用いて行った。active space は、CBD が二つのアセチレンに解離した時の π 電子系 (つまり、CBD の π 電子系と、二つの C-C 結合の σ 電子系) を考慮して 8 電子 8 軌道とした。基底関数には cc-pVDZ を用いた。CASSCF の電子相関の不足を補うために、GAMESS に含まれる MRMP2 計算を行い、CASSCF のエネルギーを補正した (MRMP2//CASSCF/cc-pVDZ)。MRMP2 計算に用いた参照軌道は三状態平均 CASSCF (各状態に平等な重み) を用いた。

【結果】無置換 CBD 分子の第一励起状態 (S_1) と S_0 状態間の円錐型交差は、二つ発見されている[4]。一つは、イオンのような構造をした CI_{ionic} 。もう一つは、テトララジカル的な構造をした CI_{tetra} である。この二つの円錐型交差における gradient difference vector (GD) と derivative couple vector (DC) の正負の両方向に S_0 minimum-energy-path (MEP) を計算した。結果を図 2, 3 に示す。この計算結果から CI_{ionic} は CBD の automerization に関わっている。一方, CI_{tetra} からは、シクロブタジエンに向かう経路に加えて、テトララジカル構造 (図 4 の **4, 4'**) に向かう経路も見出された。

このテトララジカル CBD は THD の前駆体であり、ビシクロダイラジカル (**3, 3'**) を経て、THD (図 4 の **2**) に異性化することが可能である。この一方で、テトララジカル CBD は、隣接する炭素原子に電子の偏った遷移状態 (**5'**) を経て、CBD に異性化する (図 4)。この反応経路は、Kollmar ら[2]によって提案された反応経路とは異なり、テトララジカル CBD (**4, 4'**) を経由する。THD 分子の二つの C-C 結合の解離によって生成されるテトララジカル種までの障壁は、わずか 16 kJ mol^{-1} である。このことから、無置換 THD 分子は極低温下でしか単離されないと考えられる[5]。

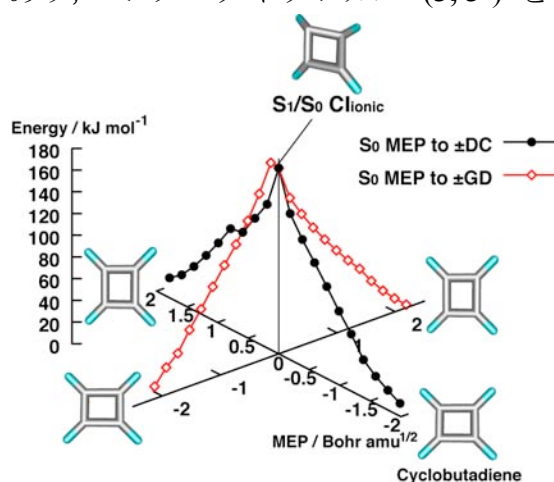


図 2, S_1/S_0 CI_{ionic} から GD と DC の方向に S_0 MEP 計算をした結果。Automerization のみが起こる。

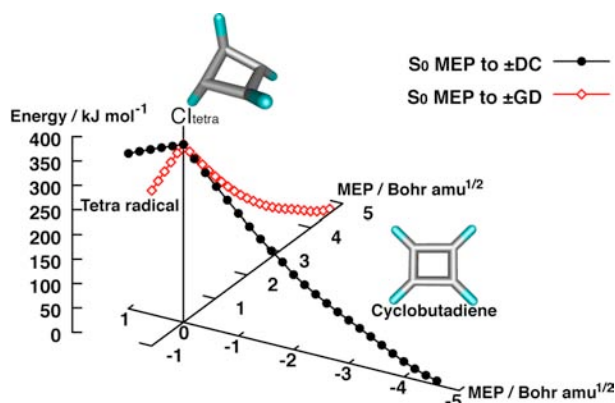


図 3, S_1/S_0 CI_{tetra} から GD と DC の方向に S_0 MEP 計算をした結果。CBD に戻る経路と、テトララジカル CBD に向かう経路が見つかった。

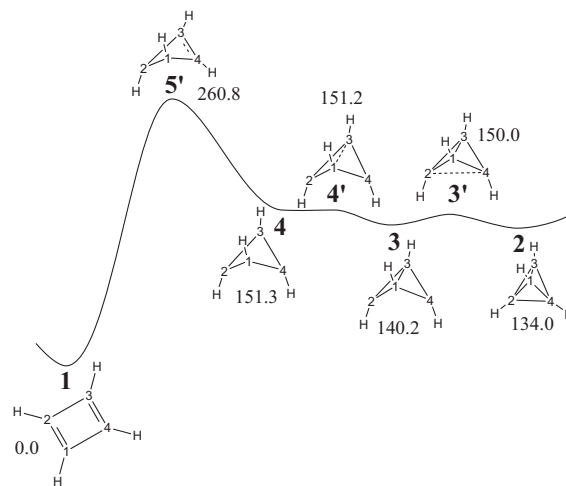


図 4, MRMP2//CASSCF/cc-pVDZ で求めた反応経路。単位は kJ mol^{-1} 。

- [1] G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 309 (1988).
- [2] H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5292 (1981).
- [3] M. -C. Bacchus-Montabonel, N. Baech, B. Lasorne, M. Desouter-Lecomte *Chem. Phys. Lett.* **374**, 307 (2003).
- [4] M. Sumita and K. Saito, *Chemical Physics*, **371**, 30 (2010).
- [5] M. Sumita and K. Saito, *Tetrahedron*, **66**, 5212 (2010).

アクチニド元素に対する相対論的モデル内殻ポテンシャルの開発

(お茶大 アカプロ¹, お茶大 人間文化創成科学², 九大院総理工³)○森 寛敏¹, 松田 彩², 三好 永作³

§1. 序・目的

我々は、これまでに、ラジウムまでの元素に対してモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential: MCP) 基底を開発すると共に、エネルギー微分形式の開発を実施してきた [1-5]. MCP の特徴はエネルギーシフト演算子を使用することで、有効内殻ポテンシャル近似でありながら、節構造を持つ原子価軌道を自然に導入できる点にある. 節構造を持つことで原子価電子の振る舞いをより正確に記述することができ、特に、重なり分布間の電子反発の精密な記述により、電子相関を全電子の取り扱いと同程度な精度で取り扱うことが可能である. 今回は、アクチニド元素に対する MCP の開発を行う.

§2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法とアクチニド元素における注意点

相対論的 MCP 法を用いた *ab initio* 分子軌道計算で使用する分子ハミルトニアンを以下に示す.

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M}^{N_{atom}} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_K \left[V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{core} B_{K,core} |\mathbf{p}_{core}\rangle \langle \mathbf{p}_{core}| \right] \quad (2)$$

$$V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_K - N_{K,core}}{r_{iK}} \left[1 + \sum_l^3 A_l \exp(-\alpha_l r_{iK}^2) + \sum_j^3 B_j r_{iK} \exp(-\beta_j r_{iK}^2) \right] \quad (3)$$

ここで、 N_v : 価電子数、 N_{atom} : 分子を構成する原子の数、 $N_{L,Core}$: 原子 L の内殻電子数、 $|\mathbf{p}_{core}\rangle$: 内殻軌道であり、(3) 式中の MCP パラメーター $\{A_l, \alpha_l, B_j, \beta_j, B_{K,core}\}$ は、擬相対論的 Hartree-Fock 計算により得られる原子軌道およびその軌道エネルギーを再現するように決められる. 相対論的 MCP 法を用いた計算と通常的全電子計算の違いは、(2) 式に見られるように、一電子演算子部分への内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) の追加である. Phillips-Kleinman 近似に基づく通常の ECP と異なり、我々の相対論的 MCP 法では (2) 式に示すように、内殻軌道の情報を射影演算子の形式で正しく解きつつ内殻電子を有効ポテンシャル項で置換するため、電子相関 (および分子物性) の定量的見積もりに不可欠な価電子軌道の節構造を正しく再現できる. 相対論的 MCP 法では、(1) 式に示されているように、二電子演算子部分の電子数も内殻電子数分だけ減らした計算を実行することになる. 従って、相対論的 MCP 法を使えば、*ab initio* 量子化学計算においてネックとなる二電子積分の量を最小限に抑えつつ、大規模な相対論的 *ab initio* 量子化学計算を行うことが可能になる.

上記のように、MCP の開発では全電子計算の結果を再現するように、MCP パラメータを開発している. これまで、典型元素・遷移元素・ランタニド元素用の MCP 開発を行っているが、これらの MCP 開発では、基本的に中性原子種の全電子計算を参照データとして用い

ている。しかし、アクチニド MCP の開発に置いては、「アクチニド元素が取りうる広範な酸化数の存在」を考慮した MCP の開発が求められる。例えば、最も化学者になじみ深いアクチニド元素である U は 0 価から 6 価に亘り酸化状態の存在が実験的に確認されており、4 価 および 6 価状態が安定な酸化数と言われている。これは即ち、アクチニド元素の中性价態に対してパラメトライズされた MCP が、必ずしも応用計算に向けて最適なものとはならず、むしろ、適度な酸化（イオン化）状態の元素に対してパラメトライズされたものの方が、化学的ニーズを満たすものになるであろう、ということを示唆するものである。本研究では、3 価状態を参照状態としてパラメトライズされた MCP とそれに付随する原子価基底関数開発し、その精度を検証した。MCP 精度検証計算は、GAMESS 及び MOLCAS 7 にて行った。

§3. 結果

表 1 に、開発した MCP を使って見積もった ThO 分子の分光定数について示す。同表には参照として Cao らの small core ECP を用いた時の結果と、DK3 レベルにて相対論効果を取り込んだ全電子計算の結果を示した。今回開発した MCP による計算結果は、全電子計算や Cao らの計算に比べてコンパクトな基底であるにも関わらず同程度のよい結果を示している。同様に、ウラニル水和物に関する関しても精度良い結果を得ることができた（詳細はポスター 2P106 参照）。

表 1. ThO 分子のスペクトル定数に対する計算結果 (CCSD(T) レベル)

Method	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_0 / eV
All Electron			
This study		Th: [8s7p6d4f1g], O: [4s3p2d1f]	
	1.846	921	8.79
Pseudo potential			
Cao <i>et al.</i> ^a		Th: [6s6p5d4f3g], O: [6s5p4d3f2g]	
	1.839	891	9.16
This study		Th: [5s4p4d3f1g], O: [4s4p2d1f]	
	1.837	930	8.85
Exp.	1.840	896	9.00, 8.87, 8.79

a) Ref. [6]

【参考文献】 [1] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 226-255 (1987), *ibid* **8**, 256-264 (1987). [2] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **19**, 8084-8092 (1997). [3] E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, *THEOCHEM*, **451**, 73-79 (1998). [4] Y. Sakai, E. Miyoshi, and H. Tatewaki, *THEOCHEM*, **451**, 143-150 (1998). [5] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005). [6] Cao *et al.* *J. Chem. Phys.* **118**, 487 (2003).

【謝辞】 本研究は、科学技術振興調整費による事業「若手研究者の自立的な研究環境整備促進プログラム」（平成 19-23 年度）の支援を受けて実施致しました。感謝致します。

2P106

相対論的モデル内殻ポテンシャル法による ウラニル水和物の電子構造に関する研究

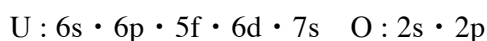
(お茶大 人間文化創成科学¹, お茶大アカプロ², 立教大³, 東大生研⁴, 九大院総理工⁵)

○松田 彩¹, 森 寛敏², 藤原 崇幸³, 沖山 佳生⁴, 望月 祐志³, 三好 永作⁵

【序】 原子力発電所などから発生する放射性廃棄物の処理法として、選択的にアクチニドを捕捉分離する技術が求められている。アクチニドを安定に固定する為には、アクチニドを選択的に包摂するキレート配位子の導入が最も標準的な手法と考えられる。従来、アクチニドの分離の為には窒素あるいは酸素ドナー系配位子が用いられてきた。しかし、どちらも十分な捕捉能をもつだけでなく、アクチニド元素に対してより選択的かつ配位能に優れたキレート分子の創成が望まれている。本研究ではそのようなキレート分子の設計を最終的な目標に据えている。今回はまず第1段階として、最も基礎的な酸素・窒素ドナーである H_2O , NO_3^- とアクチニドとの相互作用解析を行った。本講演では、アクチニドの配位化学に関する詳細な洞察を得る為に、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_m(\text{X},\text{Y})_n]^{(2-n)+}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, $\text{Y} = \text{OH}^-$, $m=0-5$, $n=0-1$) クラスタモデルの構造を、配位数を変えながら構造最適化し、安定性や電子構造について議論する。

【計算方法】 量子化学計算において、アクチニドを扱う際には重元素に付随する電子相関と、重元素特有の相対論効果の取扱いに注意しなくてはならない。アクチニドを含む系の量子化学計算においては従来、有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が広く用いられてきた。しかし、ECP 法は価電子軌道の節構造を正しく再現することができずに、電子相関を過大評価してしまう。電子相関の過大評価を回避できる ECP として、Dolg らの Small Core ECP [1] がアクチニド元素についても提案されている。しかし、溶媒抽出等を見据えた本研究においては、計算負荷がネックとなる。そこで本研究では、相対論効果を取り込みかつ価電子軌道の節構造を精度良く再現できる、よりコンパクトな相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 基底をアクチニド元素に関して新たに開発 (ポスター 2P105 参照) し、*ab initio* 計算 (MP2・CASSCF・CASPT2), 密度汎関数法 B3LYP 法による構造最適化・エネルギー計算を実施した。なお、対象系に含まれる UO_2^{2+} の電子構造は、閉殻構造であるのでスピン軌道相互作用は考慮していない。

U: MCP-tzp [4s2p4d3f] + [2p2d2f] (原子価軌道は (5d)(6s)(6p)(5f)(6d)(7s)) H・O: cc-pVDZ
多配置計算で用いる活性空間には、次の軌道を選択した。



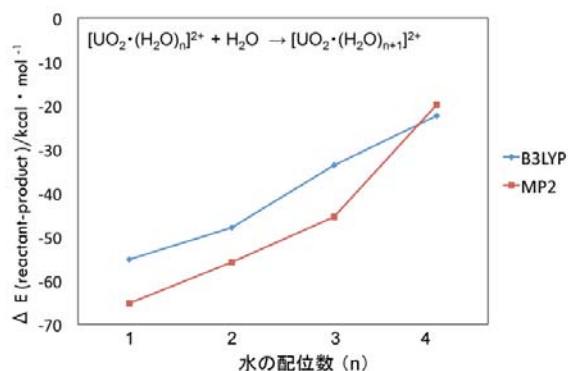
B3LYP・MP2 計算には、GAMESS [2] を、CASSCF・CASPT2 には MOLCAS [3] を使用した。

【結果】 最初に、アクチニド MCP のテスト計算として、 UO_2^{2+} の構造最適化計算を CASSCF・CASPT2 を用いて行った。U=O 結合長は CASSCF・CASPT2 においてそれぞれ、1.641, 1.683 Å で Gagliardi [4] らの計算結果 (1.705 Å (CASPT2)) とほぼ一致する。また、 UO_2^{2+} の電子状態は、その 9 割以上が Hartree-Fock configuration であり単一配置理論で記述できることが分かった。 UO_2^{2+} の電子状態が単一配置理論によって記述できるので、MP2 レベルで UO_2^{2+} の構造最適化計算を実施したところ、frozen core の数によって U=O の結合長が変化した。このことは内殻電子である、U の 6s, 6p また O の 2s 電子の電子相関の考慮が必要であることを示し、先行研究と矛盾しない。

テスト計算結果を踏まえ、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n=1-5) のクラスターモデルに対して B3LYP・MP2 を用いて構造最適化を実施し気相条件下での平衡構造を求め、振動数解析を行った。また、 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n=1-5) が水の配位によってどのような影響を受けるのか各配位数に対して評価し、解析した。

反応 $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{n+1}]^{2+}$ において水の配位による安定化は、配位数が増加するほど小さくなる。同様の傾向が Ončák [5] らの研究でも示されている。

Ončák らのエネルギーの変化量の計算結果(n=1:-56.0 n=2:-48.7 n=3:-38.3 n=4 :-21.0



(kcal・mol⁻¹)と本研究の計算結果(n=1: -55.2 n=2: -47.9 n=3: -33.7 n=4: -22.3(kcal・mol⁻¹)) は、ほぼ一致している。このことは、 UO_2^{2+} に水が 5 配位すると、飽和状態になる事を示唆している。Allen [6] らの EXAFS 実験において $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ が水溶液中で支配的に存在すると示されており、今回の結果もこれを支持する。

図 1. 配位数毎の水和エネルギーの変化

得られた構造データを解析すると、水分子はウラニルのエクアトリアル位に配位し、U=O の結合長は水の配位数の増加に従って、1.77 Å に収束する。この値は実験値 (1.77 Å) [6] や過去の理論計算値 (1.77 Å : MP2 / Stuttgart RSC ECP) によく一致する。当日は PCM 法により溶媒和効果を取り入れた結果、配位子を NO_3^- , OH^- にした際の構造や安定性についても報告する。

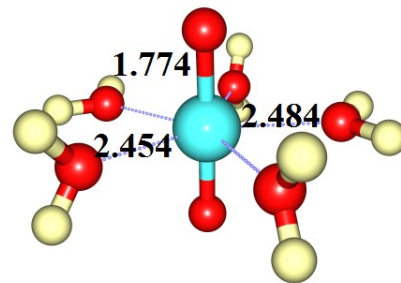


図 2. $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ の構造 (MP2/MCP-tzp+cc-pVDZ) 単位は Å

参考文献 : [1] W. Küchle *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 7535. [2] M. W. Schmit *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 1347. [3] G. Karlström *et al.*, *Comput. Mat. Sci.*, **28** (2003) 222. [4] L. Gagliardi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **331** (2000) 229. [5] M. Ončák *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **31** (2010) 2294. [6] P. G. Allen *et al.*, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997) 4676.

キセノンと白金クラスターの相互作用に関する理論的研究

(北大院理*, 北大元素戦略セ**)○竹内 ひかる*, 小野 ゆり子**, 武次 徹也*

【序論】 分子分光分野において、近年様々な形態の希ガス化合物が発見され、希ガスを含む分子の研究は急速な進歩を遂げている。既に安定な化合物が報告されていたキセノンやクリプトンに限らず、より軽いアルゴンでも様々な種類の分子を生成することが発見され、H-Ar-F分子に代表されるような水素原子と希ガス原子との間の直接的結合なども確認されている[1]。希ガスが結合能を持つことは、分光学分野にとどまらず地球科学など他分野においても重要な知見となる。

我々は、2005年に白金原子と希ガス原子とが結合したPt-Ng及びNg-Pt-Ng (Ng = Ar, Kr, Xe) 化合物に関する高精度ab initio計算を行い、3次のDouglas-Krollレベルで相対論効果を考慮したCCSD(T)計算により、白金原子が希ガス原子と10~20 kcal/molの強さで結合すること、Ng-Pt-Ngが直線構造であること、一番目の希ガス原子より二番目の希ガス原子の方がより強く結合することを報告した[2]。この結合エネルギーの大きさはvan der Waals相互作用を遙かに超えた強さであり、特にキセノンについてはアルゴンやクリプトンと比べて最外殻軌道 ($5s^25p^6$) が原子核から離れており相対的に反応性が高いため、白金とのより多様な結合性が期待される。

そこで本研究では、白金クラスターとキセノン原子との結合に注目した。白金原子の数が1~4のクラスターについて、クラスターの形状によってキセノンの結合様式がどのように変わるかに焦点をおき計算を行った。

【計算方法】 白金クラスター Pt_n およびキセノン原子が結合した $Pt_n - Xe$ ($n = 1\sim 4$) に対し、考えられるすべてのスピン多重度について構造最適化および基準振動解析を行い、最安定構造を決定した。計算にはDFT法であるB3LYP及びBMKを適用し、基底関数には内殻電子を有効内殻ポテンシャルで近似したSDDを適用した。結合エネルギーの見積もりでは、counterpoise法により基底関数重畳誤差を補正した。一部のクラスターについてはCCSD(T)法による計算も行い、DFT計算の結果との比較を行った。DFT計算にはGaussian09、CCSD(T)計算にはMolproを使用した。

計算に際し、Xeは完全閉殻構造をとることから、 $Pt_n - Xe$ のスピン多重度は Pt_n と同じ値を仮定した。 Pt_n クラスターにXeを付加する際の初期構造は、非直線形に対してはon-top、hollow、bridgeの3種類、直線形の場合はcis位、trans位の2種類にXeを配置することにより作成した。結合様式についてはNBO解析による考察を行った。

【結果と考察】 図1にDFT (B3LYP) 計算で得られたPt_nクラスターの安定構造を示す。Pt₃ではD_{3h}、Pt₄ではT_dが最も安定であり、Pt_n (n = 1~4) はいずれの大きさでも最安定構造の基底状態はスピン三重項となった。Xeとの化合物については、構造最適化の結果、同じサイズのクラスターでも構造によってXeが結合するものとししないものがあり、Xe-Pt結合は白金クラスターの構造によって異なる結合様式をとることがわかった (図2)。また、過去に報告した全電子CCSD(T)計算ではPt-Xe及びXe-Pt-Xeの結合エネルギーはそれぞれ22.1、44.9 kcal/molであったが、今回行ったDFT計算では、B3LYPでは15.2、31.5 kcal/mol、BMKでは20.5、41.1 kcal/molとなり、BMK法の方がよりCCSD(T)計算の結果に近い値を与えた。結合エネルギーや結合長などの詳細や、汎関数の違いによるDFT計算の結果の違いの詳細については当日報告する。

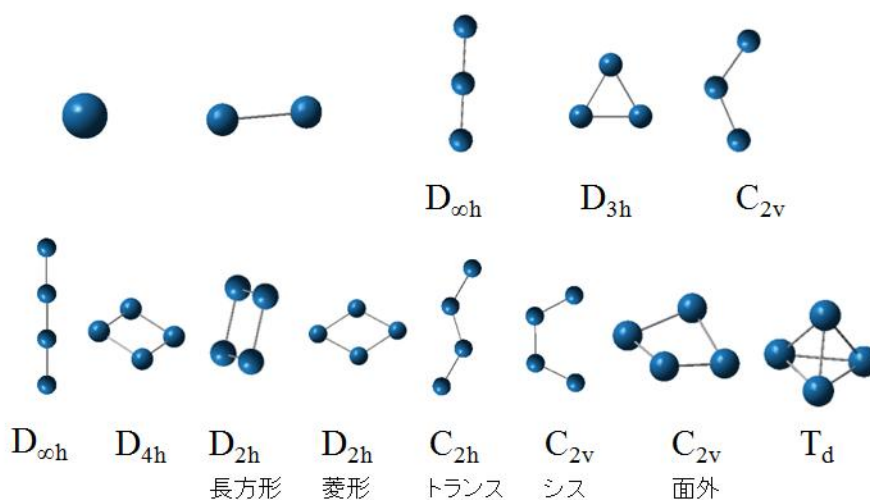


図1. B3LYP計算で得られた白金クラスターPt_n (n = 1~4) の構造

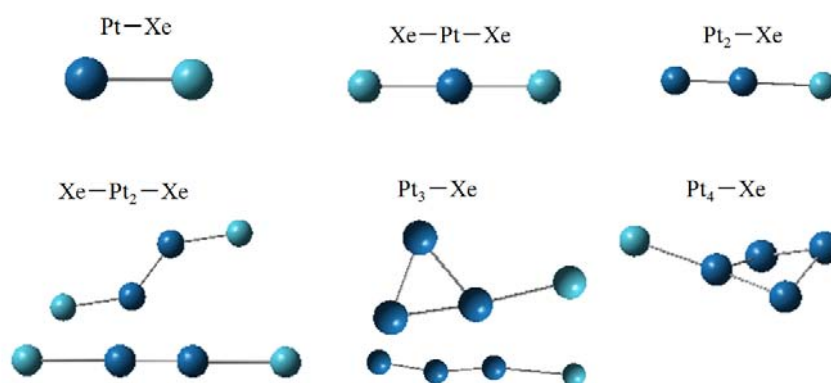


図2. B3LYP計算で得られたPt_n-Xe (n = 1~4) の構造

【参考文献】

- [1] L. Khriachtchev et al. , *Nature*, **406**, 874 (2000).
 [2] Y. Ono et al. , *J.Chem.Phys.*, **123**, 204321 (2005).

(京大院工¹, QCRI², 京大 iCeMS³) ○竹中裕喜雄¹, 黒川悠索², 中尾嘉秀¹, 佐藤啓文¹, 榎 茂好³

【緒言】

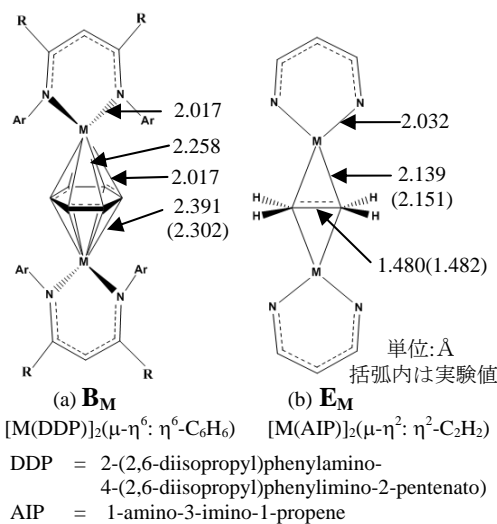
高いスピン多重度を持つ物質は基礎化学的観点からも、磁気デバイスへの応用の可能性などからも高い関心が持たれている。 β -ジケチミナトが配位したCr(I)錯体によって二方向からトルエンを挟んだ逆サンドイッチ型Cr二核錯体(Scheme 1a)は、二つのCr間で強磁性相互作用をして、7重項という有機金属錯体では非常に高いスピン多重度を持つことが報告された¹。一方、エチレンを挟んだ錯体では、二つのCr間で磁氣的相互作用は存在せず、常磁性的である²。本研究ではこれらの錯体の結合性と電子状態、磁氣的相互作用の原因を明らかにするためにMRMP2法を用いて理論的計算を行った。

【計算方法】

Scheme 1のDDP配位子のR, Arを水素で置換したAIPを配位子とし、トルエンをベンゼンで置き換えたモデル錯体を計算に採用した。考えられる各スピン状態についてDFT(B3LYP)法で構造最適化を行い、DFT(B3LYP)法とMRMP2法を用いて安定性を比較した。更に、MRMP2法を用いてCr間距離を変化させて、安定な構造を求めた。遷移金属の内殻電子はStuttgart-Dresden-BonnのECPで置き換え、原子価軌道は triple zeta の基底関数を用いた。N原子にはaug-cc-pVDZを、その他の原子にはcc-pVDZを基底関数に用いた。

【結果と考察】

実験で合成されている B_V と B_{Cr} の、各スピン状態における構造を最適化したところ、金属間で強磁性的相互作用をした5重項と7重項が最安定になり、実験から予測されるスピン多重度と一致した(Table 1)。 B_{Cr} では1重項状態は7重項状態よりDFT(B3LYP)法で45.4 kcal/mol不安定であり、MRMP2法では15.5 kcal/mol不安定になった。 B_{Cr} の全てのスピン状態の計算において、波動関数に多配置性が重要であり、一部のスピン多重度間の相対安定性をDFT(B3LYP)法では正しく評価できなかった。ScからMnまでの他の金属錯体についても計算を行ったところ、d電子の数が増えていくにつれてスピン多重度は1重項から順に増え、Mnの場合に9重項となった。Figure 1aに B_{Cr} のMOダイアグ



Scheme 1. β -ジケチミナト Cr (I)錯体

Table1. B_M の最安定スピン状態と相対安定性(kcal/mol)

	Sc	Ti	V	Cr	Mn
9tet	-	-	53.8	24.7 (50.4)	106.9 (0.0)
7tet	-	44.2	33.5	0.0 (0.0)	10.2 (5.9)
5tet	66.3	18.6	0.0	38.5 (6.5)	0.0 (12.1)
3let	27.6	0.0	19.9	32.1 (12.5)	29.8 (17.5)
1let	0.0	25.9	67.3	45.4 (15.5)	28.1 (15.1)

括弧内は MRMP2 法の結果。その他は DFT(B3LYP)法による結果

Table2. E_M の最安定スピン状態と相対安定性(kcal/mol)

	Sc	Ti	V	Cr
9tet	-	-	-	0.0 (6.8)
7tet	79.4	45.2	0.0	57.8 (3.9)
5tet	27.4	0.0	23.8	69.3 (1.9)
3let	0.0	38.9	21.0	130.2 (0.6)
1let	11.7	40.5	81.1	121.5 (0.0)

括弧内は MRMP2 法の結果。その他は DFT(B3LYP)法による結果

ラムを示した。計算の結果から \mathbf{B}_{Cr} ではCrの δ_1^* , δ_2^* 軌道とベンゼンの2つのLUMOが結合性の相互作用した軌道に4電子が占有することで結合が形成することが示された。6つの擬縮退した σ , σ^* , π_1 , π_1^* , δ_1 , δ_2 軌道とAIPリガンドによって不安定化した π_2 , π_2^* 軌道にスピンの立つことのできるため、ScからMnまでの β -ジケチミナト金属錯体は1重項から9重項までのスピン状態を取ることができる。

次に、実験で合成されている \mathbf{E}_{Cr} に対して、DFT(B3LYP)法で各スピン状態に対して構造を最適化したところ、金属間で強磁性的相互作用をした9重項が最安定になり、実験から予測されるスピン多重度とは異なっていた(Table 2)。しかし、MRMP2計算を行うと1重項が最安定スピン状態となり、9重項に比べて6.8 kcal/mol 安定であり、エネルギー的に1~9重項までが近接している。 \mathbf{E}_{Cr} の全てのスピン状態の計算においても \mathbf{B}_{Cr} と同様に、波動関数の多配置性が重要であり、各スピン多重度間の安定性をDFT(B3LYP)法では正しく評価できなかった。MRMP2法の結果から、 \mathbf{E}_{Cr} は室温では複数のスピン状態が共存し、有効磁気モーメントは各スピン多重度の熱平均となっていると考えられる。相対安定性から298 Kにおける有効磁気モーメントを求めると $4.2 \mu_{\text{B}}$ であり、実験結果 $4.6 \mu_{\text{B}}$ とよく一致した。また、 \mathbf{E}_{Cr} ではクロムの1つの π_2^* 軌道とエチレンのLUMOが結合性の相互作用した軌道を2電子が占有することによって結合が形成されて、C-C間距離が 1.322 \AA から 1.480 \AA へと大きく伸びることが示された。

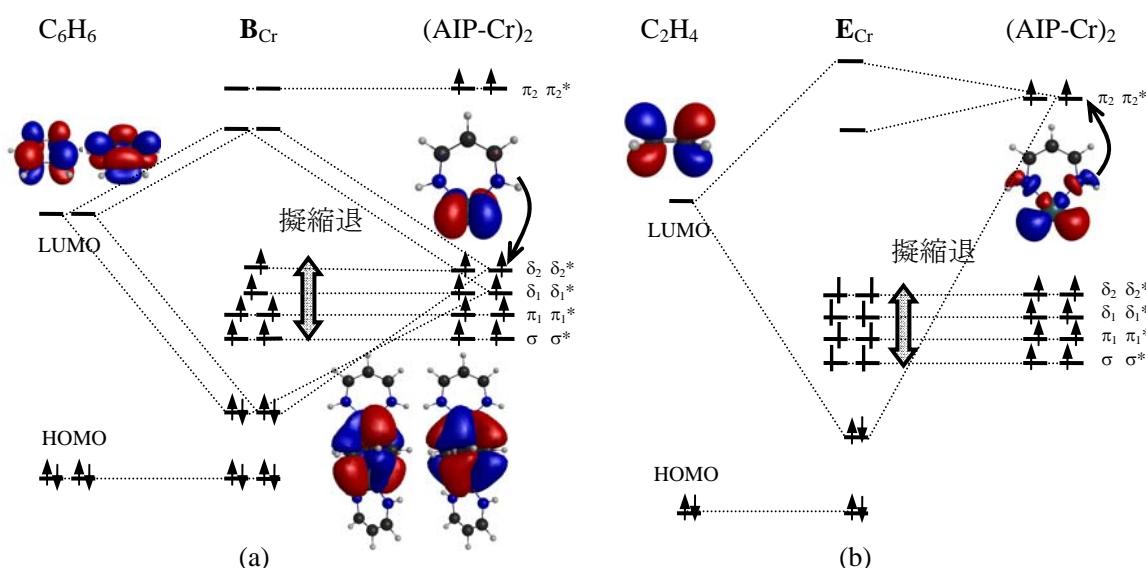


Figure 1. \mathbf{B}_{Cr} (a)及び \mathbf{E}_{Cr} (b)の MO ダイアグラム

次に、二つの異なる金属CrとMnでベンゼンを挟んだ異核金属錯体について計算を行ったところ、8重項が最安定状態であり、2重項に比べて13.8 kcal/mol 安定となった。これはCr上の3つのスピンとMn上の4つのスピンの \mathbf{B}_{Cr} と同様に、ベンゼンを介して強磁性的に相互作用していることを示している。一方、CrとMnがエチレンを挟んだ錯体では、2重項から10重項状態までが 2.0 kcal/mol 以内に近接しており、非常に弱く強磁性的相互作用していることが分かった。

以上より、ベンゼンを挟んだ逆サンドイッチ型二核金属錯体は二つの金属間に強磁性的相互作用があるため、金属を変えることで1重項から9重項までの特定のスピン多重度を発現させることが可能である。一方、エチレンを挟んだ錯体の場合は金属間の磁氣的相互作用が弱く、常磁性的に振舞うことを示した。

分子動力学計算による氷結晶における 水同位体の拡散に関する研究

(明治大院理工*, 東工大院理工**) ○小林一三*, 河村雄行**, 深澤倫子*

1. 背景と目的

南極やグリーンランドに存在する氷の塊（氷床）は、過去数十万年間に降り積もった雪が圧密されてできた氷の結晶である。従って、氷床中の物質を分析することにより、過去の地球環境の変動を解析することができる[1]。例えば、氷結晶を構成する水分子の同位体組成からは、過去の地表温度の変動が解析されている[2]。また、その結果から、最近の地表温度の上昇は、過去の変動と比較して異常であることが分かっている。これまで同位体組成の解析は、氷床中の水分子の同位体分布が年月を経ても変化しないという仮定のもとで行われてきた。しかし、実際の氷床中に存在する水分子の同位体は、氷中を拡散して移動している。そのため、氷床中の水分子の同位体組成から求めた地表温度の経時変動には、ずれが発生することになる。そのずれを補正し、正確な過去の地表温度の経時変化を解明するためには、氷内部における水分子の同位体の拡散メカニズムを理解することが重要となる。

氷結晶（氷 I h と呼ぶ）中の H_2O の拡散メカニズムは、Ikeda-Fukazawa ら [3] により理論的な研究が行われたが、水分子の安定同位体については報告された例がなく、そのメカニズムは明らかではない。そこで本研究では、分子動力学法を用いて、氷 I h における水の安定同位体 D_2O と HDO の拡散を計算した。

2. 計算手法

分子動力学計算は、MXDORTO プログラム [4] を用いて行った。計算には、 H_2O 分子 360 個から成る氷 I h 格子中に、格子間分子として D_2O もしくは HDO 1 個を配置した系を用いた。また、水分子のポテンシャルは、Kawamura ポテンシャルを使用した。温度は、 D_2O の場合は 220、230、240、250、265 K の五点、 HDO の場合は 220、230、240、250、260 K の五点とした。圧力は D_2O 、 HDO 共に 0.1 MPa とし、アンサンブルは NTP アンサンブルを用いた。

3. 計算結果

図 1 は、分子動力学計算によって求めた 250 K の氷 I h における D_2O の拡散の軌跡を示す。この軌跡の解析により、氷 I h における D_2O の安定サイトが、格子間サイト（Tu サイト [5]）と置換サイト（L サイトと呼ぶ）であることが明らかになった。

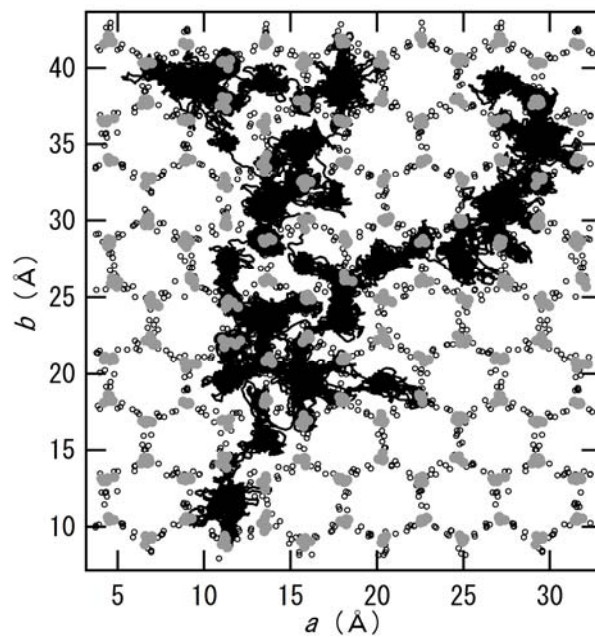


図1 分子動力学計算によって求めた250 Kの氷 I hにおけるD₂Oの拡散の軌跡。灰色の丸はO原子、黒丸はH原子、実線はD₂Oの軌跡を示す。

その結果、氷 I hにおけるD₂Oの拡散メカニズムが、格子間メカニズムと置換メカニズムの二種類に分類されることが分かった。また、本研究では、D₂Oの移動の距離と頻度から拡散係数の温度依存性も求めた。

HDOについても、D₂Oの場合と同様の解析を行った結果、氷 I hにおける安定サイトが、Tuサイト、Lサイト、格子間サイトと置換サイトの中間に位置するサイト（Iサイトと呼ぶ）であることが明らかになった。その結果、氷 I hにおけるHDOの拡散メカニズムが、D₂Oの場合と同様に、格子間メカニズムと置換メカニズムの二種類に分類されることが分かった。また、HDOの拡散係数の温度依存性をD₂Oの場合と同様の方法で求めて比較を行ったところ、255 K付近で大小関係の逆転が起こることが明らかになった。発表では、これらの結果を基に、氷結晶における同位体効果について議論する。

参考文献

- [1] J. R. Petit *et al.*, *Nature*, 399, 429-436(1999).
- [2] North Greenland Ice Core Project members, *Nature*, 431, 147-151(2004).
- [3] T. Ikeda-Fukazawa *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, 117, 3886-3896 (2002).
- [4] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange, #029.
- [5] H. Itoh *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, 105, 2408-2413(1996).

ウラシルの無輻射失活機構に対する置換基効果の理論的研究

(北大院・理) ○山崎 祥平、武次 徹也

【序】

光励起された核酸塩基は、円錐交差を通る高速な無輻射失活過程によって直ちに元の基底状態に戻る。この超高速失活機構により、DNA や RNA が強い光安定性を得ると言われる[1]。

本研究では、核酸塩基の一つであるウラシル、並びにその 5 位の水素原子をフッ素原子で置換した分子である 5-フルオロウラシル (図 1) について、光励起されてから円錐交差に至るまでのポテンシャルエネルギー曲面を計算し、両者における無輻射失活機構の違いを議論する。時間分解分光スペクトルの実験によれば、これら二つの分子はいずれも高速な無輻射失活を起こす。しかし、両者の励起状態寿命を比べると、ウラシルよりも 5-フルオロウラシルの方が遥かに長い[2]。この寿命の違いは、置換基の導入がウラシルの失活機構に対して何らかの重大な変化をもたらすことを示唆している。この変化がどのようなものなのかを理論計算によって

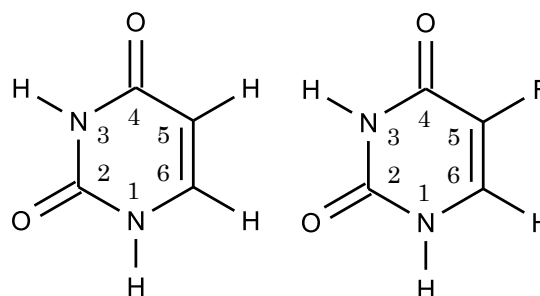


図 1 : ウラシル (左) と 5-フルオロウラシル (右) の分子構造。

解明することで、失活機構についてより詳細な知見を得られることが期待される。

【計算方法】

ウラシルと 5-フルオロウラシルの励起状態ポテンシャルエネルギー面を、多状態 (multi-state: MS) 及び単状態 (single-state: SS) の CASPT2 法によって計算する。基底関数には野呂らの DZP 関数 (TK/NOSec-V-DZP) [3] を用いる。計算は全てプログラムパッケージ MOLPRO 2008.1 で実行する。

まず、SS-CASPT2 法の解析微分を用いて、光励起で生成する状態 ($^1\pi\pi^*$ 状態) についての構造最適化を行う。参照とする CASSCF 波動関数に用いる active 軌道としては、六員環及び酸素原子の π 軌道 8 つを選ぶ。比較のため、同じ最適化を CASSCF 法でも実行する。また、CASSCF 法を使った構造最適化を、基底状態と $^1\pi\pi^*$ 状態との間の円錐交差についても行う。次に、これらの最適化で得られた構造について、MS-CASPT2 法によるエネルギーの一点計算を実行する。CASSCF 波動関数の active 軌道は、最適化時の π 軌道 8 つに酸素原子の n 軌道 1 つを加えた計 9 つとし、 $^1\pi\pi^*$ 状態だけでなく $^1n\pi^*$ 状態のエネルギーも同時に計算する。

【結果】

SS-CASPT2 による $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行ったところ、ウラシルについてはエネルギー

最小点が得られず、基底状態との交差に到達してしまう結果となった。一方、5-フルオロウラシルについては、六員環の面外変形した構造においてエネルギー最小点が見つかった（図2左）。これらの結果は、二つの分子の間で $^1\pi\pi^*$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面が定性的に異なっている可能性を示している。また、同じ最適化をCASSCF法で行うと、ウラシルと5-フルオロウラシルの両方において平面に近い構造のエネルギー最小点を得られた（図2右）。つまり、CASSCF法とCASPT2法とで構造最適化の結果が定性的に異なる。さらに、最適化した構造でMS-CASPT2のエネルギーを計算すると、SS-CASPT2法で得た5-フルオロウラシルのエネルギー最小点では $^1\pi\pi^*$ 状態が第一励起状態になるのに対し、CASSCF法で得たウラシル及び5-フルオロウラシルの最小点では $^1\pi\pi^*$ 状態は第二励起状態となった（第一励起状態は $^1n\pi^*$ 状態）。このように、ウラシルとその置換体の失活機構の予測においては、CASPT2法のような動的電子相関を取り込んだ方法による構造最適化を行うことが必要不可欠となる。

円錐交差の構造は、ウラシル、5-フルオロウラシルともに5位のCHまたはCF結合が面外方向に大きく曲がったものになる（図3）。現在、両分子の $^1\pi\pi^*$ 状態について、平面構造からこの交差の構造へ向かう反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー面のMS-CASPT2計算を行っている。上記の $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化の結果から、ウラシルでは反応障壁なしで、またはごく低い障壁を越えて円錐交差に到達する失活経路が得られること、そして5-フルオロウラシルでは同様の経路においてより高いエネルギー障壁が現れることが予想される。この計算の結果については当日報告したい。

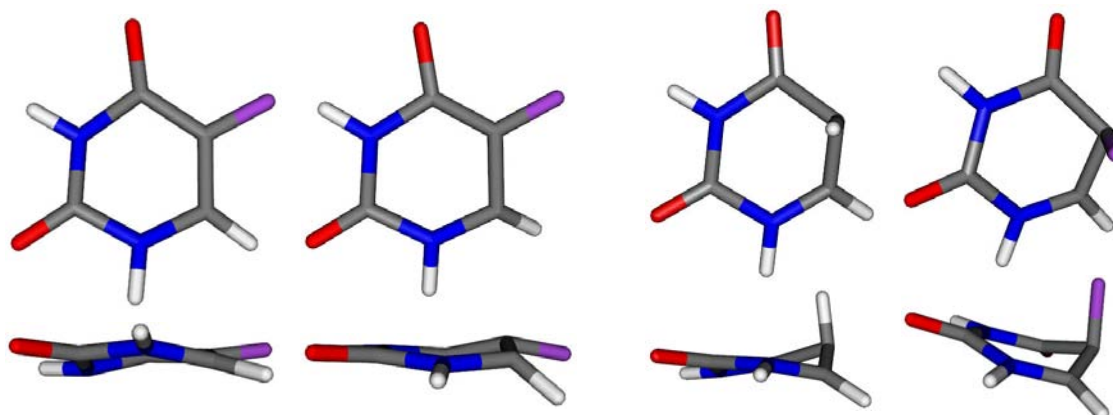


図2：SS-CASPT2法（左）及びCASSCF法（右）で最適化した、5-フルオロウラシルの $^1\pi\pi^*$ 状態におけるエネルギー最小点の構造。ウラシルの場合は、SS-CASPT2法では構造最適化が収束せず、CASSCF法では右と同様の構造が得られる。

図3：ウラシル（左）と5-フルオロウラシル（右）における、基底状態と $^1\pi\pi^*$ 状態との間の円錐交差の構造。いずれもCASSCF法で最適化したもの。

【参考文献】

- [1] C. E. Crespo-Hernández et al., Chem. Rev. **104**, 1977–2019 (2004).
- [2] T. Gustavsson et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 607–619 (2006); T. Gustavsson et al., Chem. Phys. **350**, 186–192 (2008).
- [3] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>.

2P111 Dicyclopenta-fused acene 系の芳香族性および開殻性と静的第二超分極率に関する理論的研究

(阪大院基礎工¹,阪大院理²) ○元村脩人¹, 米田京平¹, 福井仁之¹, 岸亮平¹, 久保孝史², 中野雅由¹

【緒言】物質にレーザー等の非常に電場強度の強い光を照射すると、電場強度に対して非線形な分極が観測される。その中でも電場強度の三次に比例する分極に関する現象は三次非線形光学効果と呼ばれ、三次元メモリや、超高速光スイッチなどへの応用が期待されている。これらの応用の実現のためには、三次非線形光学効果の微視的起源である(静的)第二超分極率(γ)の制御が必須であり、これまで多くの研究が行われている。近年、中間ジラジカル性をもつ開殻一重項の分子系が極めて大きな γ 値を示すことが理論および実験から明らかにされ、新規非線形光学分子系として大きな注目を集めている[1,2]。分子の開殻性は、化学指標の一つであるジラジカル因子(基底状態に含まれる二電子励起配置の割合として理論的に定義される)[3]により表されるので、この制御に関して様々な方法が検討されている。例えば、反芳香族性を持つ分子は HOMO-LUMO 間が近接した電子構造をもつため、ジラジカル因子の増大が予測される。このようにジラジカル性は、系の芳香族性、反芳香族性と密接な関係があり、今回は、縮環共役系の芳香族性、反芳香族性をもとにしたジラジカル因子および γ の制御可能性について検討を行う。反芳香族性および芳香属性をもつモデル分子系として、それぞれ Dicyclopenta-fused acene(DPA)系、Polyacene(PA)系を取り上げる(図1参照。但し $2 \leq N \leq 12$)。芳香族性の指標として NICS(1)値を用いる。各々の分子についてジラジカル因子、 γ 値、NICS(1)の値を計算し、それらの値の相関およびサイズ依存性について解明する。

【計算】系の構造最適化は両分子系ともに D_{2h} 対称性に固定して(U)B3LYP/6-311G*法で行った。ジラジカル因子として、LC-(U)BLYP/6-31G* 計算による自然軌道の LUMO+ i ($i=0,1$)の占有数を用い、 γ 値は LC-(U)BLYP/6-31G*法を用いた有限場法により算出した。また、NICS(1)値は GIAO/LC-(U)BLYP/6-31G*法により算出した。NICS(1)は N が奇数の DPA, PA について、末端および中央の環上での値をそれぞれ計算した。構造最適化には Gaussian03 を、その他の計算には Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】図2に DPA および PA のジラジカル因子 y_0, y_1 (y_i は HOMO- i と LUMO+ i に関するジラジカル因子)の長軸方向サイズ依存性を示す。両系ともに環の数(N)が増大するに従ってジラジカル因子が増大している。DPA では、 $N=2$ ですでに y_0 が有限の値を持ち、 $N=8$ で有限の y_1 が現れる。一方、PA では y_0, y_1 ともに $N=5$ から有限値が現れる。両系のスピン密度分布から、DPA の y_0 は両端の五員環部分への、 y_1 および PA の y_0, y_1 はジグザグ端へのラジカル分布の局在化と関係していることが判明した。

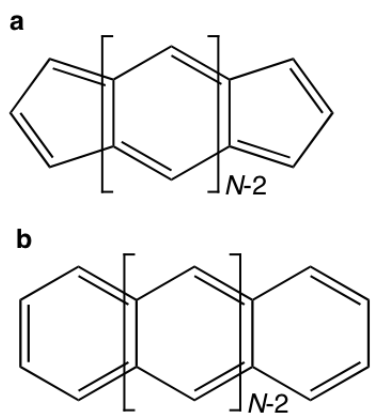


図1. モデル分子 DPA(a)と PA(b)の構造

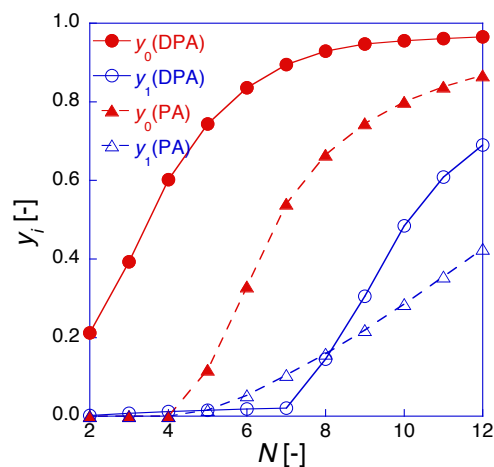


図2. ジラジカル因子 y_i のサイズ依存性

図 3 に両系の中央(central)および末端(terminal)環上の NICS(1)のサイズ依存性を示す。NICS(1)の正、負の値はそれぞれ反芳香族性、芳香族性に対応し、絶対値の大きさはその強度を示す。PA では、末端環上の値は N の値に関わらずほぼ一定の比較的大きな芳香属性を示すのに対し、中央環上の値は N の増大に従い芳香族性の減少を示す。これはジラジカル因子 y_0, y_1 の増加に伴う短軸方向のスピンの増大が原因であると考えられる。一方 DPA では、 $N = 3$ の場合を除くと末端環上の値はわずかな芳香属性（または非芳香属性）を示し、PA の場合と同様、 N の値に関わらずほぼ一定であるが、中央環上の値は $N \leq 7$ では芳香属性の増大、 $N \geq 7$ では減少を示す。この芳香属性の変化は、次のように説明できる。 $N = 3$ では、中央の一つの六員環から両端の二つの五員環への電子の非局在化は困難であるため、端の環上でも中央の環上でも反芳香族性を示すが、 $N \geq 5$ では N の増大に伴う中央の環の芳香族性の復活に伴い、両端の五員環への電子の非局在化が比較的容易になるため、末端環上ではわずかな芳香族性を示す。一方、 $N \geq 7$ で中央環上の芳香族性が減少するのは、PA と同様に中央付近の六員環部分に生じる短軸方向のスピンの増大が原因であると考えられる。以上のように、これらの系の開殻性、芳香属性の構造およびサイズ依存性が明らかになった。

図 4 に一重項および三重項の DPA と、一重項の PA における単位環数あたりの γ 値(γ/N)を示す。 N の増加に伴う DPA(三重項)および PA(一重項)の γ/N の単調増加は、 π 共役長の増大によるものと推測される。一方、DPA では、一重項の γ/N は、 $N < 9$ で三重項の値より大きく、 $N = 8$ において極大値を取り、 $N \geq 9$ では三重項の値にほぼ一致している。これらの結果とジラジカル因子のサイズ依存性 (図 2) から、DPA(一重項)の γ 値は $N = 8$ までは末端五員環に起因する (y_0 が示す) 中間ジラジカル性により DPA(三重項)や PA(一重項)の値に比べ著しく増大するが、 $N \geq 9$ では完全開殻 ($y_0 \sim 1$) となり、中間ジラジカル性による γ 値の増大が消失し、DPA(三重項)の γ 値とほぼ一致すると推測される。これが DPA (一重項) の γ/N に見られる特異なサイズ依存性の原因であると考えられる。

以上より、縮環共役系の反芳香属性/芳香属性の構造・サイズ依存性が明らかになり、それに起因する開殻性の変化と γ 値との相関が解明された。これらの結果は反芳香族性/芳香属性の制御による開殻性の変化に基づく新規開殻 NLO 分子系の設計に役立つと期待される。

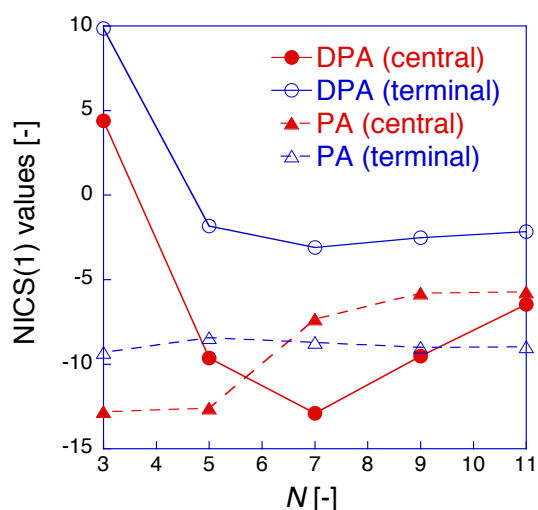


図 3. 中央/末端環上の NICS(1)のサイズ依存性

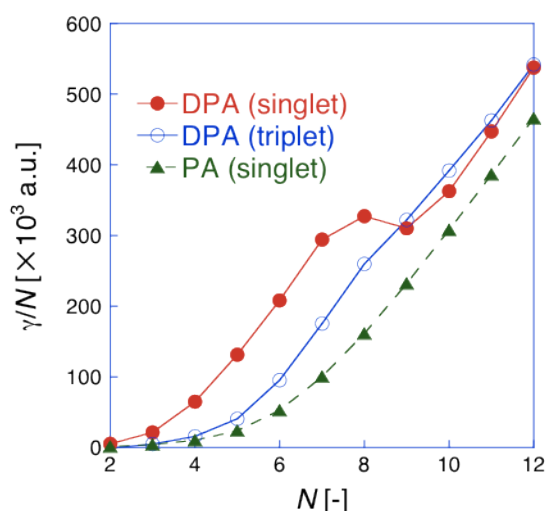


図 4. DPA, PA の γ/N のサイズ依存性

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 885; *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 074113; *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 033001; *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 142; *Chem. Phys. Lett.* **467** (2008) 120
- [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 3544
- [3] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, edited by R. Carbo, and M. Klobukowski (Elsevier, Amsterdam, 1990) p. 727.

(九大院・総理工¹, SCNU², JST-CREST³, Jagiellonian 大学⁴)○Loboda Oleksandr¹, Gu Feng Long^{2,3}, Makowski Marcin^{1,4}, Liu Kai¹, 青木百合子^{1,3}

The increasing demand for faster data processing, storage and distribution can only be fulfilled by ongoing minimization of the basic electronic devices. The traditional silicon-based technologies used nowadays are approaching intrinsic limits in this respect, and new approaches are needed. Photonic technology, where light is used as information carrier instead of electrons, is considered to offer the answer. An important step towards this goal is the development of new photonic materials with large NLO properties. Fullerene-based nano-hybrids as well as carbon heterostructured nanotubes are considered to be a highly promising class of such materials. Linear scaling method, O(N), are among the most reliable and cost efficient approaches available for the calculation of the properties of large systems. Fullerene derivatives with appropriate donors have significant second-order nonlinearity. It is known that fullerenes are excellent acceptors.

Conventional *ab initio* methods require high computational recourses, even the Hartree-Fock approximation formally scales as M⁴, where M is the number of basis functions. Thus various linear scaling methods and algorithms have been developed and applied in a large variety of fields.

Unfortunately, very little is known on the performance of such approaches on the computation of the NLO properties.

The main target of the present work is design of nano-materials for photonic applications. The key parameters for such a design are the nonlinear optical (NLO) properties. These properties have two contributions, the electronic and the vibrational. The vibrational contributions are usually negligible and therefore out of the scope of the present paper. For the evaluation of electronic contribution we used finite field methodology.

Definition of L&NLO properties

The response of a molecule to an homogeneous static electric field can be expressed in the following way:

$$E(F) = E(0) - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (1)$$

where E(0) denotes energy of a molecule without external perturbation.

The dipole moment of a molecule in the presence of uniform electric field is given by:

$$\mu_i(F) = \mu_i(0) + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (2)$$

The averaged (hyper) polarizabilities are defined as:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3)$$

where

$$\bar{\beta} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (4)$$

$$\beta_i = \frac{1}{5} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (5)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{zzxx} + \gamma_{zzyy} + \gamma_{yyxx})) \quad (6)$$

An essential aspect of this paper is to check the performance of the linear scaling elongation method for the computation of the NLO properties of the nanotubes and fullerene-based materials.

We improved the performance of elongation method by refining the localization scheme. After the regional localization procedure is done there we have two sets of occupied and vacant orbitals assigned to A and B regions. However under closer consideration one can notice the admixture of B region orbitals in frozen A region and vice versa. This may lead to low accuracy in the calculation of the total energy for the whole system. To circumvent this problem we move such kind of orbitals with significant <A|B> overlap from A region into B region, where in the next elongation step they

will be localized again and placed into A region at the most. In this way we maintain the constant number of “transferred” orbitals and avoid tailings of orbitals from the active region in the A part. This development allowed to increase the accuracy of elongation calculation in several orders of magnitude especially in the cases when the delocalized π -extended systems are treated.

As a starting point, we used the module, which involves the dyad of porphyrin and [60] fullerene linked with an alkene chain. These systems represent the first example of a new class of donor-acceptor derivatives in which π -conjugation extends from the porphyrin ring system directly to the fullerene surface.

From the Table 1 it is clear that nature of molecular bridge which links fullerene and free-base porphyrin units plays substantial role in L&NLO properties of entire fullerene-porphyrin system. The polyalkene chain, enriched with π electrons provides better conductivity within fullerene-chromophore dyad.

One can see from the Table 1 that the Elongation Method results are in an excellent agreement with the conventional calculations. The HF values are presented only for z component since the molecules have been oriented along z dipole moment. In comparison with the HF results PM6 method tends to overestimate first hyperpolarizability value polarizability however it has a qualitative agreement with *ab initio* polarizability value look Table 1.

Table 1 The averaged values of linear and nonlinear optical properties of **H₂TPP-C₄H₄-[60]**. μ_z - permanent dipole moment (debye), α - polarizability, β , γ first- and second- order hyperpolarizabilities. Hyper/polarizability values are given in atomic units.

Molecule	Method	μ_z	α_{zz}	β_{zzz}
H ₂ TPP-C ₄ H ₄ -[60]	PM6	-4.110	1738.28	-10232.8
H ₂ TPP-C ₄ H ₄ -[60]	HF*	-5.413	1556.87	-4096.5
H ₂ TPP-C ₄ H ₄ -[60]	HF	-5.413	1556.88	-4097.0
H ₂ TPP-(C ₄ H ₄) ₂ -[60]	HF	-5.763	1836.85	-6672.1
H ₂ TPP-(C ₄ H ₄) ₃ -[60]	HF	-5.941	2152.85	-9925.7
H ₂ TPP-(C ₄ H ₄) ₄ -[60]	HF	-6.033	2479.35	-13445.0
H ₂ TPP-(C ₄ H ₄) ₅ -[60]	HF	-6.085	2917.02	-14847.1
H ₂ TPP-(C ₄ H ₄) ₆ -[60]	HF	-6.111	3142.20	-17667.4
*Conventional Calculations				

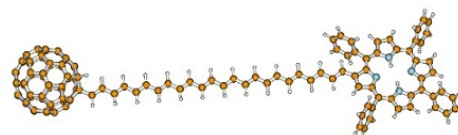


FIGURE 1. The structures of investigated molecules

To test the developmental code of the elongation method we recalculated the boron-nitride carbon nanotube. The error per atom introduced by the Elongation method at the HF/STO-3G method is tabulated in Table 2. As it can be seen from the Table 2 the modified elongation method improves the accuracy of total energy values almost in two orders of magnitude in comparison to the “conventional” elongation method.

Table 2 Error per Atom Introduced by the Elongation Method for boron nitride carbon nanotube at the HF/STO-3G level.

in au Atoms	E _{CONV}	E _{NewElg}	E _{OldElg}	$\Delta_{Old}/atom$	$\Delta_{New}/atom$
112	-3654.67279190	-3654.67279190	-3654.67279190	0.00E+000	0.00E+000
128	-4253.10068386	-4253.10068364	-4253.10062052	4.95E-007	1.68E-009
144	-4851.70684615	-4851.70684486	-4851.70641856	2.97E-006	8.93E-009
160	-5450.18308411	-5450.18307824	-5450.18234827	4.60E-006	3.66E-008
176	-6048.76373323	-6048.76373016	-6048.76252686	6.85E-006	1.75E-008
192	-6674.65602795	-6674.65602507	-6674.65489856	5.88E-006	1.50E-008
208	-7273.24074195	-7273.24073842	-7273.23955368	5.71E-006	1.70E-008

Conclusions

The structure-property relationship has been investigated in this work by linear scaling Elongation HF method. The H₂TPP-(C₄H₄)_n-[60] dyad was found to be the perspective candidate for further photonic applications. The post-localization rearrangement of RLMO's has been implemented in developmental version of elongation method and tested on both nanotube and fullerene-porphyrin dyads. The results of the present work show that the accuracy of elongation calculation improved in two orders of magnitude. Thus the elongation method is proved to be very useful for studying NLO properties of highly conjugated nano-systems.

巨大生体分子の効率的超高精度電子状態計算

(九大院・総理工¹, SCNU², JST-CREST³, Jagiellonian 大学⁴)

○Liu Kai¹, Gu Feng Long^{2,3}, Makowski Marcin^{1,4}, Loboda Oleksandr¹, 青木百合子^{1,3}

The calculation of electronic structure of huge biomolecules is a challenge to computational chemistry. Our group has developed elongation method^[1-3], which can sharply reduce the effort of Fock matrix diagonalization, a bottleneck in SCF procedure, by keeping the dimension of Fock matrix almost as a constant. Right now, Elongation method has been successfully applied to calculate band structure, nonlinear optical properties, and electronic structure of B-type DNA with high accuracy^[4]. In this poster, we try to extend elongation method to 2D and 3D system by calculating the electronic structure of chain A of insulin; meanwhile, we apply elongation finite-field method^[5] to investigate the nonlinear optical properties of B-type DNA.

General elongation for 2D and 3D model

It is very crucial for elongation method widely used to treat 2D/3D system. We select insulin as model system for its disulfide bonds which are very important to protein. Insulin is composed of two peptide chain named A (21 amino acids) and B (30 amino acids). The two chains are linked by two disulfide bonds, and an additional disulfide is formed within chain A. As a starting point for general elongation, we only choose chain A and replace disulfide bond (S-S) between chain A and B by S-H (see Fig. 1). The total energies of chain A by elongation and conventional method are listed in Table 1. Although the judgment from one dimension to 2D/3D is maybe not efficient and reasonable enough, an acceptable accuracy is already achieved by elongation method. A more suitable and powerful criterion is still being in progress in our group.

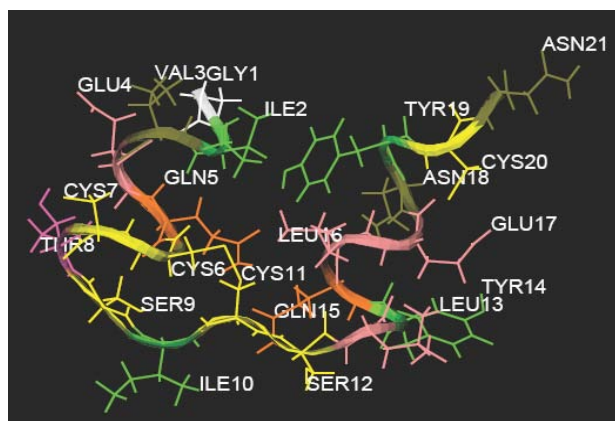


FIG. 1. Structure of chain A of insulin.

Step	Atoms	E_{elg} (hartree)	ΔE per atom
1	113	-3423.1783048155	
2	124	-3739.6783530369	-8.03E-13
3	143	-4098.0807085209	1.32E-09
4	152	-4733.0301279200	0.00E+00
5	163	-5049.5376012995	2.61E-08
6	182	-5407.9583070212	3.62E-08
7	203	-5951.2286183589	3.81E-08
8	220	-6398.0084160316	3.02E-08
9	239	-6756.4230534626	5.54E-10
10	255	-7222.6947315747	6.38E-07
11	269	-7630.9200693560	5.88E-07
12	290	-8174.1940329084	1.58E-08
13	301	-8810.0537814262	2.95E-06
14	316	-9292.1041401661	2.82E-06

TABLE 1. Total energy of chain A of insulin and its error in each elongation step. ΔE per atom, that is, ΔE per atom = $\Delta E_{\text{total}}/\text{number of atoms}$. $\Delta E_{\text{total}} = E_{\text{elg}} - E_{\text{conv}}$, total energy difference between elongation and conventional calculation.

Elongation finite-field application

Nonlinear optical (NLO) properties of 20 units B-type DNA (structure of DNA see Fig. 2) have been investigated by elongation finite-field method at HF/STO-3G level under the electric field of $E_z = 0.000, +0.0005, -0.0005, +0.001$ and -0.001 au.

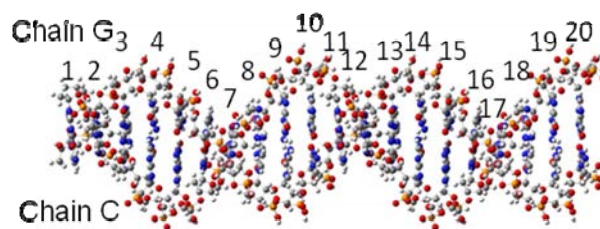


FIG. 2. Single or double chains of 20 units B-poly(dC)·poly(dG) DNA.

The first-order NLO property (α) of DNA is nearly linear as the chain is elongated (see Fig. 3 (A)). As it's shown in figure 3 (B), the values of second-order NLO property of DNA are very small. We are now investigating the reason why γ values in double helix are bigger than the sum of that from isolated single chain (see Fig. 3 (C)). We also find that the total energy increment for double helix behaves in a similar way of that for Cytosine chain under the field (data not shown). We are now analyzing the relationship between NLO property of double chain and that of two isolated single chains from the view point of hydrogen-bonding between two helix chains.

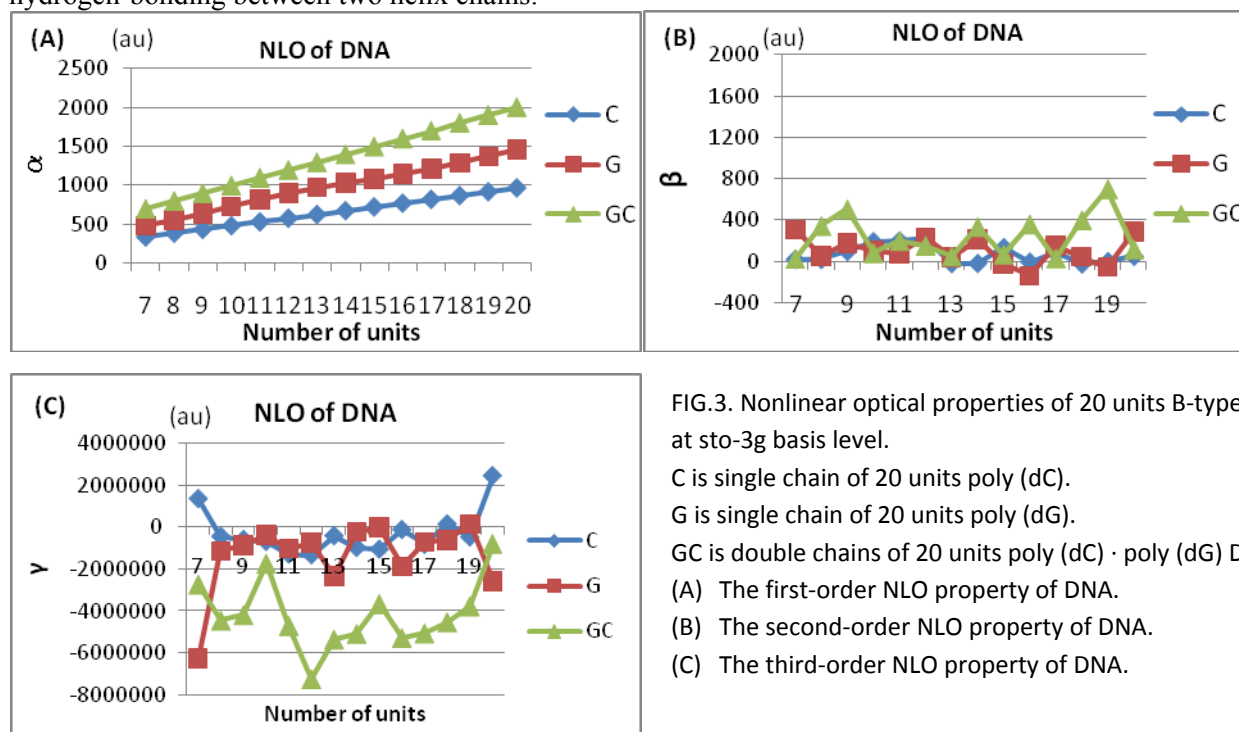


FIG.3. Nonlinear optical properties of 20 units B-type DNA at sto-3g basis level.
 C is single chain of 20 units poly (dC).
 G is single chain of 20 units poly (dG).
 GC is double chains of 20 units poly (dC) · poly (dG) DNA.
 (A) The first-order NLO property of DNA.
 (B) The second-order NLO property of DNA.
 (C) The third-order NLO property of DNA.

References:

- [1] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5419.
- [2] Y. Aoki, and A. Imamura. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8432.
- [3] Y. Aoki, S. Suhai, and A. Imamura. *Int. J. Quantum. Chem.* **1994**, 52, 267.
- [4] Y. Orimoto, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 215104.
- [5] F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman. *Mol. Phys.* **2003**, 101, 1487.

【緒言】 太陽光 UV による DNA/RNA の損傷は、免疫機能の低下や老化、皮膚ガンなど、多くの健康被害の要因となっており、その光損傷機構の解明に向けて、核酸塩基の電子状態や紫外光励起後のダイナミクスに対し、実験・理論を問わず活発な研究が続けられている。近年の実験技術の向上により、単分子 DNA/RNA 塩基が紫外領域に吸収帯を持ち、励起寿命が 1 ps 程度と非常に短いことが明らかになった^[1]。また、DNA/RNA 塩基対間の水素移動反応による無輻射失活過程の存在も示唆されており^[2]、これらの光吸収後の超高速減衰過程が、DNA/RNA の紫外線損傷に対する防御機能に深く関わっていることがわかってきた。

DNA 塩基の一つであるシトシンは、気相中での励起寿命が約 820 fs であることが実験より報告されており^[3]、これまでに励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)に基づく理論的研究が数多く行われてきている。

DNA 塩基には、光化学特性の異なるいくつかの互変異性体が存在し、シトシンの場合には、Fig.1 に示すように一般にシトシンと呼ばれるケト体に加え、エノール体、イミノ体の 3 つの構造が主に存在する^[4]。2009 年に各互変異性体の時間分解スペクトルが得られ、特にケト体からイミノ体、エノール体への光異性化反応が励起寿命に関与することが報告された^[5]。しかし、その機構に関する理論的な研究はまだほとんど行われていない。

また、シトシンの置換体についても時間分解測定が行われており、5-メチルシトシンについては 7.2 ps、5-フルオロシトシンについては 88 ps の励起寿命が測定された^[6]。Fig. 2 に示すように、これらの置換体はシトシンとほとんど同じ分子構造にもかかわらず、励起寿命が大きく異なることから、置換基が励起状態ダイナミクスに及ぼす効果についても興味深い題材となっている。これらの置換体にも互変異性体が存在することが実験から示されているが、その理論的研究はほとんど行われておらず、置換基の効果も含めてその励起状態ダイナミクスの解明が求められている。

本研究では、シトシンのケト体、イミノ体、エノール体に対して、*ab initio* 電子状態計算によりポテンシャル曲面を調べ、さらに *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算を適用し、反応メカニズムと励起寿命を議論する。さらに、5-フルオロシトシン、5-メチルシトシンについてもケト体、イミノ体、エノール体について同様の計算を行い、これらの結果から、シトシン置換体

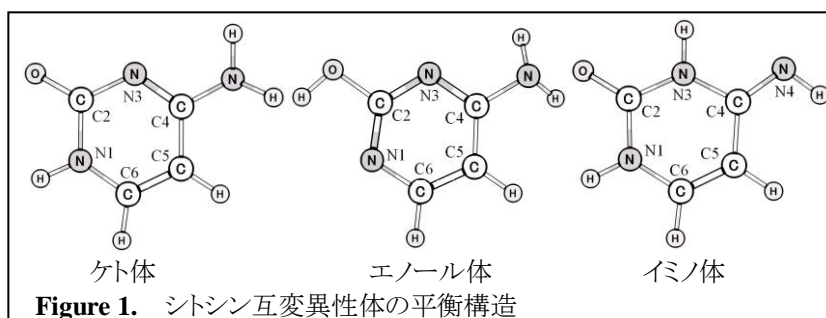


Figure 1. シトシン互変異性体の平衡構造

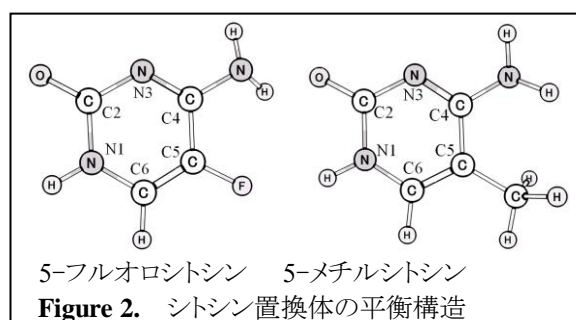


Figure 2. シトシン置換体の平衡構造

および互変異性体の光励起ダイナミクスを議論する。

【計算手法】 シトシンおよびシトシン置換体の各互変異性体の電子基底状態と励起状態に対し、CASSCF/DZP の計算レベルで *ab initio* 電子状態計算を行った。CASSCF 法の活性空間は、8 つの π 軌道と窒素、酸素の孤立電子対を含む 14 電子 10 軌道とし、基底状態 (gs)、 $\pi\pi^*$ 、 $n_O\pi^*$ 、 $n_N\pi^*$ の 4 状態を考慮した状態平均 CASSCF 法を適用した。主要な点のエネルギーを計算した後、励起状態での全自由度を考慮した AIMD 計算を行った。状態間遷移については、Tully の最少遷移数アルゴリズムを採用した^[7]。

【結果と考察】 *ab initio* 電子状態計算を行いポテンシャル曲面の形状を調べた結果、 $n_O\pi^*$ - $\pi\pi^*$ 状態間と各励起状態 ($n_O\pi^*$ 、 $n_N\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$)-gs 間にそれぞれ円錐交差 (CI) が見つかった (Fig.3)。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起された後、CI を通じて基底状態に戻ってくる幾つかの経路が確認された。

さらに AIMD 計算から、光励起後のダイナミクスが明らかになった。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起した後、 $n\pi^*$ 状態を

経由し、 S_1 の最安定構造付近に到達する (Fig.3 左)。その後、 $n_O\pi^*/gs$ 、 $n_N\pi^*/gs$ の CI を通じて基底状態に遷移する様子が確認された (Fig.3 右)。

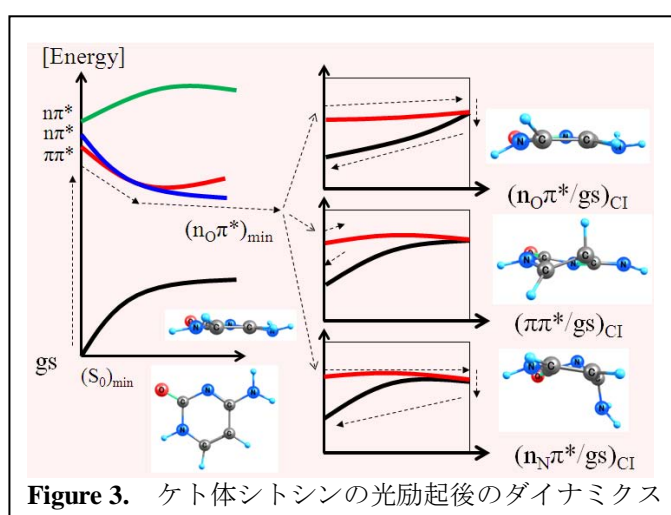
同様の計算をシトシン互変異性体に対してもを行い、その結果を比較した。ポテンシャル曲面の形状は互変異性体ごとに大きく異なっており、AIMD 計算から得られる減衰時間もそれぞれの互変異性体で異なることが明らかとなった。

また、シトシン置換体に対しても同様に互変異性体の計算を行った。それぞれの分子において、互変異性体同士の励起状態は非常によく似ており、トラジェクトリーの統計平均から得られた励起寿命にも相関が見られた。

本研究では、シトシンおよびシトシン置換体の互変異性体である 10 種類の分子に対し、ポテンシャル曲面の形状と AIMD 計算に基づき光励起ダイナミクスと置換基の効果を議論した。計算データの詳細と置換基の効果に対する考察については当日報告する。

参考文献：

- [1] *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004). [2] *Science* **306**, 1765 (2004). [3] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2796 (2004). [4] *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2308 (1989). [5] *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16939 (2009). [6] *J. Phys. Chem. A* **109**, 4431 (2005). [7] *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).



H/D同位体効果によるNMR化学シフト変化に関する理論的研究

(¹金城大・医療, ²金城大・社福) ○杉森 公一¹, 川辺 弘之²

【序】 重水素置換に代表される同位体効果は、分子構造や反応速度定数に影響を与える。それらの理論的解析や帰属には、分子軌道法や密度汎関数 (DF) 法に代表される量子化学計算は強力な方法の 1 つとなっている。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重いいため静止した状態 (断熱状態) にあるとする Born-Oppenheimer (BO) 近似に依っており原子核の質量・量子性は露に考慮されていない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化や関連する分子物性変化を予測するためには、分子振動の非調和性の考慮、波束ダイナミクス、量子モンテカルロ法などの取扱いが要求される。近年では、多成分量子化学理論による核の波動関数を含む量子化学計算[1-3]の試みがあり、同位体効果の関与する分子物性へも適用されつつある[4]。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる原子種固有の化学シフトに関しても同位体効果が観測できる。零点振動による同位体効果[5]や温度依存の核振動補正[6]の経験式が提案されているが、Jameson らは、Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) 法[7]等を用いた *ab initio* 計算によって化学シフト変化を予測した[8]。同位体置換による分子構造変化の影響はポテンシャルエネルギー曲面 (PES), 磁気遮蔽定数曲面 (MSS) 上の変化として表わされる。最近、我々はモデル系として、二原子分子 H_2 / HD , HCl / DCl , NaH / NaD の 1 次元 PES を使い、Morse 振動子の解析的振動波動関数のボルツマン分布から有限温度の下での NMR 化学シフトにおける同位体効果の理論計算を報告した[9]。

本研究では、多原子分子における NMR 同位体シフトの加成性の予測を目的とし、Morse 振動子モデルの多原子分子への適用可能性を報告する。

【計算方法】 モデル分子としてメタンの重水素置換体 $CH_4 / CH_3D / CH_2D_2 / CHD_3 / CD_4$ を対象にする。核の振動運動に由来する核間距離の偏位が与える影響のみを考慮する。

まず、C-H 原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲面 (PES) $V(R)$ とこれに伴って変化する磁気遮蔽定数曲面 (MSS) $\sigma(R)$ を求める。次に、得られた PES を、Morse ポテンシャル近似 $V_{Morse}(R)$ にフィッティングし平衡核間距離 R_e , 解離エネルギー D_e , 曲率 α を求める。得られた Morse ポテンシャルから振動波動関数の解析解 $\Psi_v(R)$ が得られ、核間距離 R との期待値 $\langle \Psi_v(R) | R | \Psi_v(R) \rangle$ によって平均距離 $\langle R \rangle$ が求められる。 $\sigma(R_e)$ と $\sigma(\langle R \rangle)$ の差が核振動に由来する効果に相当し、同位体置換による $\sigma(\langle R_{C-H} \rangle)$ から $\sigma(\langle R_{C-D} \rangle)$ への変化が化学シフトにおける同位体効果 (primary isotope effect)¹ Δ を与える。PES と NMR-GIAO 計算には Hartree-Fock (HF) 法, Møller-Plesset の 2 次摂動 (MP2) 法, B3LYP および PBE1PBE 汎関数による DF 法を用いた。

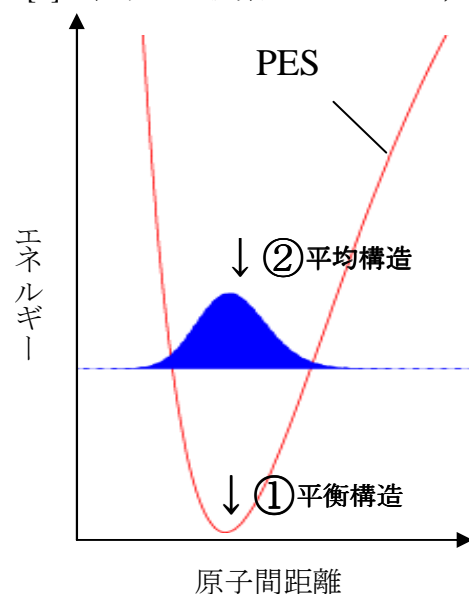


Figure 1. PES 上の①平衡構造 R_e と②平均構造 $\langle R \rangle$.

スピン軌道はすべて非制限とした。また基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系の aug-cc-pVTZ, すべての電子状態計算には Gaussian 09 [10] を用いた。

【結果】 HF, MP2, B3LYP, PBE1PBE による PES および GIAO 法による MSS の結果の一部を Figure 2 に示す。PES では, HF 法で解離

エネルギーの過小評価, 2 種の DF 法で中間領域の電子状態が振動しているという問題点が見られる。MSS に関しては, 特に平衡距離近傍での振舞いが, 同位体シフトの方向性を決定する要因となるが, どの方法でも共通して脱遮蔽の傾向を示した。Table 1 に Morse の核波動関数から得た平均距離と, ^{13}C 遮蔽定数 [ppm], 同位体シフト [ppb] を示す。核間距離は, C-H 平衡距離 1.0880 Å (B3LYP/aug-cc-pVTZ) に対し, 同位体での平均距離はそれぞれ,

$\langle R_{\text{X-H}} \rangle = 1.1033 \text{ \AA}$, $\langle R_{\text{X-D}} \rangle = 1.0991 \text{ \AA}$ と偏位した。この偏位によって遮蔽定数を再計算し同位体シフトを求めたが, 加成性

は見られるものの逆符号となる結果であった。近似で無視した結合角変化, GIAO 法における電子相関の影響などについて議論する必要がある, 詳細は当日報告する。

Table 1. Calculated NMR-GIAO shielding tensor σ (isotropic value) [ppm] at the equilibrium distance R_e , the average distance $\langle R_{\text{X-H}} \rangle$ and the deuterated isotopomers' one $\langle R_{\text{X-D}} \rangle$ and their isotope shift $^1\Delta$ [ppb] by using GIAO/B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\sigma(R_e)$	$\sigma(\langle R_{\text{X-H}} \rangle)$	$\sigma(\langle R_{\text{X-D}} \rangle)$	$^1\Delta$	Exp.[11]
(a) ^{13}C of CH_4	191.6788	187.9839	-	0	0
(b) ^{13}C of CH_3D	-	-	188.2386	255	-187
(c) ^{13}C of CH_2D_2	-	-	188.4915	508	-385
(d) ^{13}C of CHD_3	-	-	188.7474	764	-579
(e) ^{13}C of CD_4	-	-	189.0039	1020	-774

【参考文献】

- [1] S. Webb, T. Jordanov, and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117**, 4106-4118 (2002).
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511-517 (2002). ; *ibid.*, **107**, 2849-2869 (2007).
- [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494-500 (2002).
- [4] Y. Kita, and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **912**, 2-4 (2009).
- [5] T. W. Marshall, *Mol. Phys.* **3**, 61-63, (1960).
- [6] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- [7] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [8] A. C. de Dios and C. J. Jameson. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1-69 (1994).
- [9] K. Sugimori and H. Kawabe, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [11] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).

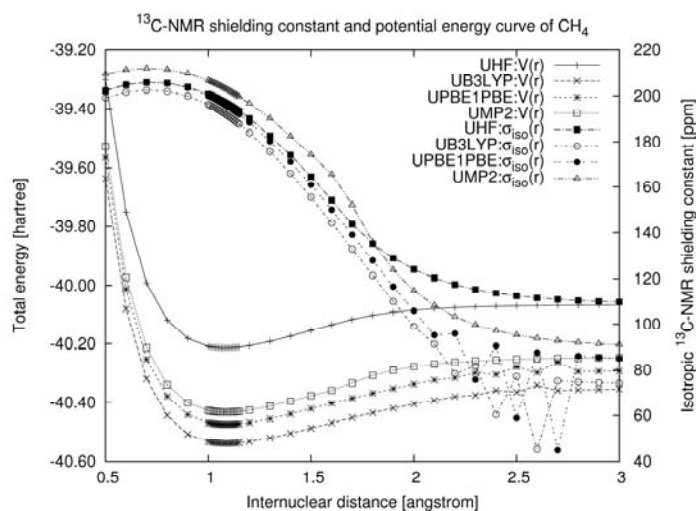


Figure 2. Potential energy surfaces and magnetic shielding surfaces. ^{13}C shielding constant of CH_4 is calculated by using *ab initio* MO and DF calculation with GIAO method.

多電子系の断熱・非断熱応答の自然軌道解析

(東北大院理¹, 東大院理², 大阪府立大院理³)○河野 裕彦¹, 加藤 毅², 小山田 隆行¹, 小関 史朗³

【序】高強度近赤外光を原子・分子に照射すると、イオン化のエネルギー閾値を超えてもさらに光子を吸収して電子を放出する越閾イオン化と呼ばれる現象が起こる。また、イオン化によって放出された電子がレーザー電場で揺さぶられ親イオンに再接近する際に発生する軟X線領域の高次高調波を利用すると 100 アト秒以下のパルス幅を持つ光を作り出すことができる。これは電子の運動を捕らえることができる時代が近づきつつあることを意味している。

時間に依存した外場と分子との非摂動論的相互作用が引き起こす動力学過程の理論的記述は、分子分光のみならず化学反応などを理解する上でも極めて有用である。電磁場と電子との1体の相互作用をとおして分子によって獲得されたエネルギーは、多電子間のエネルギー交換を経て、振動などの自由度に流れていく。このような1体の相互作用から多電子の全系にどのようにエネルギーが流れていくかには、電子間の相互作用、つまり、電子相関が深く関わっていると考えられる。最近、近赤外レーザーによるイオン化において、一つの電子が連続的に多光子を吸収してイオン化するか、多くの電子がエネルギーを交換しながらイオン化するかを直線偏光と円偏光を使って区別する実験が報告され[1]、理論面からもこのような多電子間のエネルギー交換を定量化する必要がある。

【Multiconfiguration Time-Dependent Hartree-Fock (MCTDHF) 法の開発】本研究では、多電子系ダイナミクスを評価するために、時間 t に依存する Slater 行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ で展開された多配置波動関数 $\Phi(t)$ を用いた[2]。

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^M C_I(t) \Phi_I(t) \quad (1)$$

ここで、 $C_I(t)$ は配置間相互作用係数であり、Slater 行列式のなかの分子軌道 $\{\phi_k(t)\}$ も時間とともに変化させる (M は配置の数)。 $\{\phi_k(t)\}$ に対しては、イオン化の連続状態を記述できるようにグリッド基底を採用した。(1)式を Dirac-Frenkel の時間依存の変分原理に代入すると、 $\{C_I(t)\}$ と $\{\phi_k(t)\}$ が従う運動方程式が求まる。この MCTDHF 法では、 $\{\phi_k(t)\}$ も時間発展させるので、少ない電子配置で多電子系の時間発展を効率的に近似できる。

【高強度近赤外パルスと分子の相互作用】パルスとの相互作用が始まってから 1 周期後の H_2 分子の波動関数を図 1 に示す。電子は主に分子軸と平行な z 軸に沿って大振幅の往復運動をするが (偏光面に垂直な ρ 方向にも広がっている)、最も空間的に広がってイオン化が進んでいるのは $2\sigma_g$ 軌道であり、最も大きい占有数を持つ $1\sigma_g$ がこれに続いている。これら 2 つの σ 軌道の連続状態成分がイオン化に大

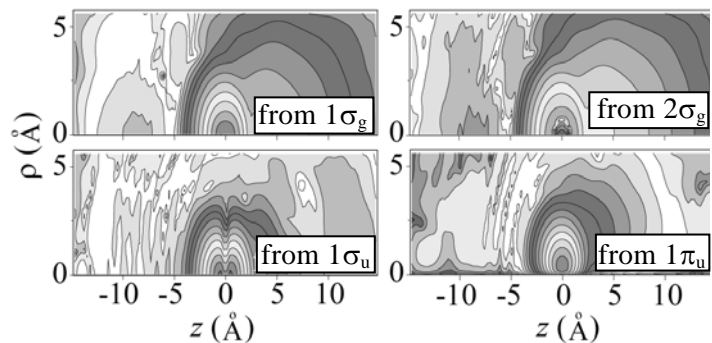


図 1 ピーク強度 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長 760 nm の光と相互作用している H_2 の主要な 4 つの自然軌道 (絶対値の対数表示) の時刻 $t=2.5 \text{ fs}$ でのスナップショット。9 つの分子軌道からなる全電子配置を考慮した計算結果である ($M=81$)。 z が分子軸 (偏光方向) に平行な電子座標であり、 $z=0$ の近傍部分はプロトン付近に束縛された電子の高い密度を表す。

大きく寄与していると考えられる。分子軸と平行な偏光では、 $1\pi_g$ や $1\pi_u$ などの π 軌道からのイオン化確率は軌道の各 lobe からのイオン化の波の間の相殺的干渉のために小さく、分子軌道の“個性”がその電子ダイナミクスに強く反映している。本 MCTDHF 法によって、束縛状態とイオン化を記述する連続状態とを同等に扱うことが可能となった。

【エネルギー変化の自然軌道解析】多配置波動関数 $\Phi(t)$ から得られる各時刻での自然軌道 $\phi_j(t)$ に対しては、レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ からの1体相互作用で直接得られるエネルギー $S_j(t)$ をユニークに定義できる。

$$S_j(t) = \int_0^t \mathcal{E}(t') \cdot d\mu_j(t') / dt' \quad (2)$$

μ_j は ϕ_j の双極子モーメントである。一方、自然軌道が持つエネルギー $\{\varepsilon_j(t)\}$ を考えることもできる。エネルギー保存より、 $\{\varepsilon_j(t)\}$ に全エネルギー $E(t)$ の分割要素であることを課す。

$$E(t) = \sum_j^{N_0} w_j(t) \varepsilon_j(t) \quad (3)$$

ここで、 $w_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数、 N_0 は軌道の数である。 (3) 式を満たす $\{\varepsilon_j(t)\}$ を求めるため、次式のような $E(t)$ の分割を考える。

$$E(t) = \langle \Phi(t) | \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle$$

$$= \sum_I^M |C_I(t)|^2 \left[\langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_I(t) \rangle + C_I(t)^{-1} \sum_{I'(\neq I)}^M C_{I'}(t) \langle \Phi_I(t) | \hat{H}(t) | \Phi_{I'}(t) \rangle \right] \quad (4)$$

第1項は各 $\phi_j(t)$ に対する平均場近似エネルギー $\bar{\varepsilon}_j(t)$ の和で、第2項は軌道間の対相関エネルギーの和で表される。したがって、 $\phi_i(t)$ と $\phi_j(t)$ の対相関エネルギーを $\varepsilon_{ij}(t)$ とすると

$$\varepsilon_j(t) = \bar{\varepsilon}_j(t) + \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij}(t) / 2$$

と表せる ($\bar{\varepsilon}_j(t)$ と $\varepsilon_{ij}(t)$ は $w_j(t)$ で規格化)。 $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t)$ と $S_j(t)$ を用いて自然軌道の $\mathcal{E}(t)$ に対する応答を分類できる。図2は3つの自然軌道 $1\sigma_g$ 、 $2\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ の $S_j(t)$ と $\Delta\varepsilon_j(t)$ を示している。 $1\sigma_g$ と $1\pi_u$ では、これらの量は $\mathcal{E}(t)$ に対して断熱的に変化するが、 $2\sigma_g$ では、 $t=3$ fs 以降非断熱的に変化する。 $2\sigma_g$ では、電子間エネルギー交換によって $\varepsilon_j(t) > S_j(t)$ となっており、エネルギーの変動の大きい「アクセプター軌道」が強レーザー場中での分子のイオン化に大きく寄与することがわかった。討論会では、 N_2 の TDHF や MCTDHF の結果についても報告する。

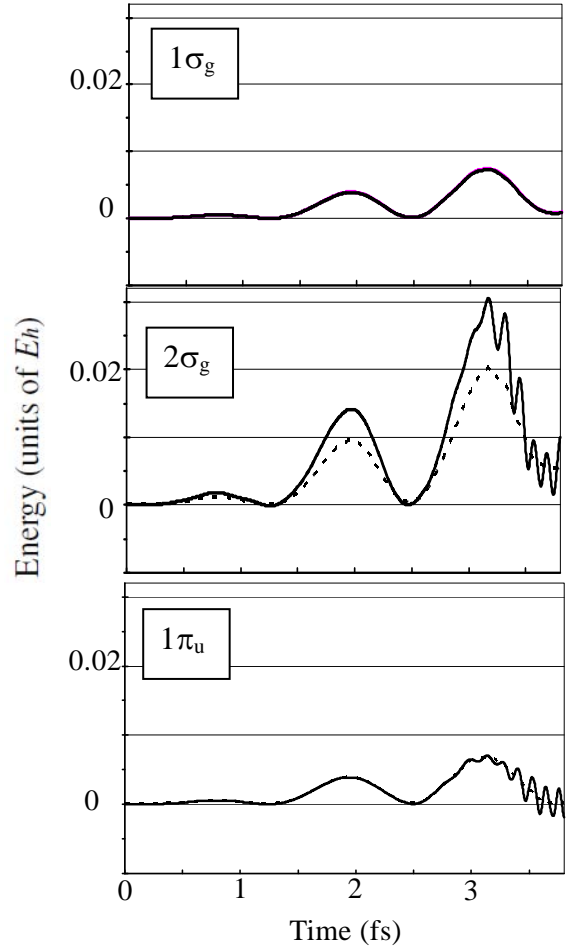


図2 ピーク強度 10^{14} W/cm²、波長 760 nm の光と相互作用する H₂ の自然軌道 $\phi_j(t)$ に外場より入ったエネルギー $S_j(t)$ (破線) と $\varepsilon_j(t)$ の変化量 $\Delta\varepsilon_j(t)$ (実線)。 $1\sigma_g$ と $1\pi_u$ の場合、両者はほとんど重なる。

An exactly solvable model of laser-molecule interaction

(The University of Tokyo) Lötstedt Erik, Kato Tsuyoshi, and ○Yamanouchi Kaoru

[Introduction] Analytical solutions to the time-dependent Schrödinger equation are in general rare. Therefore, to study time-dependent problems such as the interaction of a molecule with a laser pulse, numerical techniques are indispensable. In particular in the case when the strength of the laser field becomes comparable to the binding forces within a molecule, so that perturbation theory cannot be used, direct numerical integration of the Schrödinger equation is often the only way of obtaining information about the wave function. However, for systems with several electrons and nuclei, grid methods become impractical, and approximate schemes [1] must be employed instead. One difficulty with such methods is that it may be difficult to estimate the numerical error made compared to the exact solution. Solutions to model problems may here provide a way to test approximate numerical schemes.

In the present contribution, we derive an exact solution to a model problem with two electrons and two protons, coupled to an external driving field. The solution is found for arbitrary strength, pulse shape and frequency of the applied light field. For certain parameters, observables such as the electron density may be written down in closed, analytic form. In the general case, finding the complete, 12-dimensional, time-dependent wave function is reduced to the solution of a combination of one-dimensional, static problems. Similar model problems have been considered before [2,3], although not for laser-induced coupled electron and proton motion.

[Theoretical model] The model system consists of two pairs of particles: two electrons, interacting via the Coulomb potential, and two protons, also with Coulombic interaction. The electron-proton potential is modeled as a harmonic potential, and both electrons and protons are externally confined by an additional harmonic potential. The light-matter coupling with the laser field $\mathbf{E}(t)$ is included in the standard dipole form. The Hamiltonian, with electron coordinates $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ and proton coordinates $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$, reads (in atomic units)

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\nabla_{\mathbf{R}_1}^2}{2M} - \frac{\nabla_{\mathbf{R}_2}^2}{2M} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2}{2} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2}{2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
 & + \frac{\omega^2}{2} [(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1)^2 + (\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_2)^2] + \frac{\omega^2}{2} [(\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1)^2 + (\mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_2)^2] \\
 & + \frac{M\Omega^2}{2} (\mathbf{R}_1^2 + \mathbf{R}_2^2) + \frac{\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2) + \mathbf{E}(t) \cdot (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2).
 \end{aligned} \tag{1}$$

By going to the new coordinates $\mathbf{r}_+ = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$, $\mathbf{r}_- = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{R}_+ = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)/2$, $\mathbf{R}_- = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, $\mathbf{r} = (M\mathbf{R}_+ + \mathbf{r}_+)/ (1 + M)$, and $\mathbf{q} = \mathbf{R}_+ - \mathbf{r}_+$, the Hamiltonian (1) separates. The complete, time-dependent wave function may thus be written in product form,

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \zeta(\mathbf{r}) e^{-iE_{\mathbf{r}} t} \chi(\mathbf{R}_-) e^{-iE_{\mathbf{R}_-} t} \psi(\mathbf{r}_-) e^{-iE_{\mathbf{r}_-} t} \phi(\mathbf{q}, t). \tag{2}$$

[Discussion] The solutions $\zeta(\mathbf{r})$, $\chi(\mathbf{R}_-)$, $\psi(\mathbf{r}_-)$, and $\phi(\mathbf{q}, t)$ have all been discussed in the literature [2,3]. In particular, the time-dependent function $\phi(\mathbf{q}, t)$ is the solution to

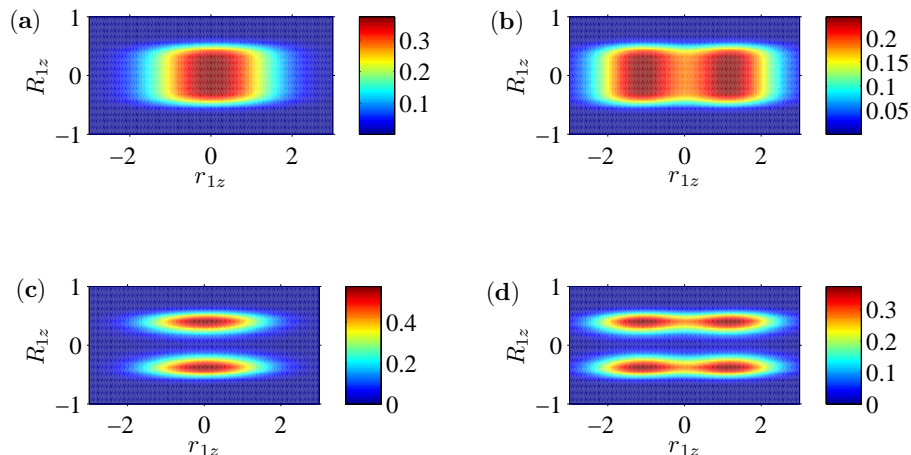


Figure 1: The electron-proton density $\rho_{ep}(R_{1z}, r_{1z}, t)$ at $t = 0$, for different angular momentum quantum numbers l_e, l_p of the electrons and protons. In (a), $(l_e, l_p) = (0, 0)$, in (b), $(l_e, l_p) = (1, 0)$, in (c), $(l_e, l_p) = (0, 1)$, and in (d), $(l_e, l_p) = (1, 1)$.

the quantum harmonic oscillator driven by an external field, and may be written in closed form for reasonable choices of the laser field $\mathbf{E}(t)$. Finding the functions $\chi(\mathbf{R}_-)$ and $\psi(\mathbf{r}_-)$ may be reduced to finding the eigenfunctions of a static, one-dimensional problem with potential $V(x) = \omega^2 x^2 + 1/x$.

From the wave function Ψ , we calculate a few observables of interest. For a particular choice of parameters $\omega^2 + \Omega^2/2 = 1/8$, the electron density ρ_{2e} in the direction of the applied field (z -direction) may be written in closed, analytic form. Another interesting observable that is easily computed is the time-dependent electron-proton density,

$$\rho_{ep}(R_{1z}, r_{1z}, t) = \int dR_{1x} dR_{1y} dr_{1x} dr_{1y} d^3 R_2 d^3 r_2 |\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2, \quad (3)$$

an example of which is shown in Fig. 1.

We have also used the exact wave function Ψ to study the accuracy of the Born-Oppenheimer approximation (BOA) applied to this model. We find that the BOA is in most cases very good, except if the system is driven resonantly, that is, if the carrier laser frequency equals the eigenfrequency of the system. In this case, the system absorbs energy, which results in that the expectation value of the dipole moment continues to oscillate after the laser pulse has passed. Use of the BOA to calculate the dipole moment predicts a too low frequency for this oscillation.

[References]

- [1] T. Kato and K. Yamanouchi, J. Chem. Phys. **131**, 164118 (2009).
- [2] M. Taut, Phys. Rev. A **48**, 3561 (1993).
- [3] O. Kidun and D. Bauer, J. Phys. B **40**, 779 (2007).

XFELによる多重内殻イオン化とそれに伴う価電子の緩和過程
(早大先進理工¹, 理研XFEL²) ○今村 穰¹, 初井 宇記²

【緒言】X線自由電子レーザー(XFEL)の利用研究がアメリカを始め日本、ヨーロッパで始まりつつある。このXFELでは、これまでの光源では起きなかった多重内殻イオン化が起こる[1, 2]。今後の多様なXFEL利用研究を考える上でも、この多重内殻イオン化過程を理解することは意義深い。以前発表者らは、多重イオン化状態の安定性に関して研究を行い興味深い結果を報告[3]してきた。本研究では、さらにXFELによる多重内殻イオン化とそれに伴う価電子の緩和過程に関して理論的に検討を行う。具体的には、孤立分子の内殻イオン化による軌道緩和およびその緩和による価電子励起エネルギーの変化に関して調べ、価電子緩和過程の実験による観測可能性を検討した。

【多重内殻イオン化状態】密度汎関数理論(DFT)に基づく Δ SCF法を用いて多重内殻イオン化状態の計算を行った。基底関数としてaug-cc-pCVTZを用い、汎関数としてB3LYPを用いた。対象は H_2CO 分子とし、内殻軌道であるO1sおよびC1s, inner valenceであるO2sから2電子がイオン化した場合を検討する。表1に Δ SCF法で得られた H_2CO 分子の軌道エネルギーを示した。中性状態からの軌道エネルギーの変化を括弧内に示す。全体の傾向として、イオン化による安定化は内殻軌道で大きく、広がった軌道で小さい。特に、Rydberg性が強い10番目の軌道では15 eV程度となり、その他の価電子軌道エネルギーと比較し明らかに安定化が小さいことがわかる。

次にカチオン状態間の比較を行う。O1s軌道から2電子イオン化した場合は、C1s軌道の場合よりも7番目の π 軌道がより安定化し、9番目の π^* 軌道の安定化が少ないことがわかる。この振る舞いは、 π 軌道はO原子に局在化する傾向、 π^* 軌道はC原子に局在化する傾向でそれぞれ説明できると考えられる。また、8番目の n 軌道の安定化も C1s^2 状態よりも O1s^2 状態の方が比較的大きい。O2s軌道からイオン化した場合は、 O1s^2 と C1s^2 のカチオン状態に比べると全体的にエネルギーの安定化が小さいが、基本的な振る舞いは O1s^2 状態の場合と類似している。以上から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和過程が起こることがわかる。

Table 1 H_2CO orbital energies (hartree) and their differences (eV) from neutral state.

Orbital	Main nature	Neutral	Cation					
			O1s^2		C1s^2		O2s^2	
1	O1s	-19.150	-23.505	(-118.49)	-20.071	(-25.04)	-20.224	(-29.21)
2	C1s	-10.276	-11.124	(-23.07)	-13.626	(-91.17)	-11.191	(-24.91)
3	O2s	-1.072	-2.189	(-30.40)	-1.990	(-24.98)	-2.009	(-25.51)
4	C2s	-0.641	-1.613	(-26.46)	-1.535	(-24.32)	-1.386	(-20.27)
5	π	-0.503	-1.534	(-28.05)	-1.409	(-24.65)	-1.359	(-23.28)
6	σ	-0.461	-1.318	(-24.68)	-1.319	(-23.33)	-1.277	(-23.57)
7	π	-0.411	-1.532	(-29.15)	-1.305	(-24.33)	-1.331	(-23.68)
8	n	-0.278	-1.128	(-23.13)	-1.067	(-21.47)	-1.091	(-22.11)
9	π^*	-0.060	-0.845	(-21.34)	-0.930	(-23.66)	-0.844	(-21.33)
10	Rydberg	0.005	-0.552	(-15.15)	-0.564	(-15.49)	-0.511	(-14.04)

【多重内殻イオン化状態からの価電子励起】 Δ SCF 法を用いて得られた 2 価のカチオン状態 ($O1s^{-2}$, $C1s^{-2}$, $O2s^{-2}$) から Tamm-Dancoff 近似に基づく時間依存密度汎関数理論 (TDDFT/TDA) 計算を行った。基底関数として aug-cc-pCVTZ を用い、汎関数として B3LYP を用いた。表 2 に H_2CO の一重項励起状態の励起エネルギーおよび振動子強度を示す。参考のため中性の価電子励起状態の結果も載せた。中性状態の励起エネルギーからの変化を括弧内に示す。表中の Ry はリドベルグ軌道を表す。まず、中性分子での価電子励起状態を検討する。 n 軌道から π^* 、Rydberg 系軌道への励起エネルギーは 4.00, 6.71 eV であり、その他の π^* 軌道への励起は 9 eV 程度から表れる。対称性から $8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$ 、 $5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ が禁制であり、他の 3 つの遷移は許容であるが、 $6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$ は振動子強度が小さい。

次に多重イオン化した状態からの価電子励起を検討する。 $O1s$ 軌道から二重イオン化した場合には、全体的に中性分子よりも励起エネルギーが大きくなる傾向を示す。これは、表 1 で検討を行ったように占有軌道の方が非占有軌道より内殻空孔の影響を受けより安定化するためと考えられる。特に、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ 、 $7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ 、 $5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ では 6 eV 以上短波長シフトとなる。振動子強度を見ると、 $6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$ では励起エネルギーの変化が 2.43 eV の変化に対し、振動子強度は中性の場合の 0.000 から 0.139 と大きく変化し興味深い結果である。一方、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ では振動子強度は弱くなる。これらのことから振動子強度も大きな変化を示すことがわかる。

$C1s$ 軌道から二重イオン化した場合は、 $O1s$ からのイオン化と比較すると全般的に励起エネルギーのシフトが少ない。これは表 1 で 5-7 番目および 9 番目の中性の状態に対する軌道エネルギーシフトの変化が少ないことに対応すると考えられる。表 1 で特異的な振る舞いを確認した 8 番目の軌道に関わる励起をみると、 $8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$ では励起エネルギーは 2.98 eV ほど長波長シフトし、 $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ では 5 eV 以上短波長シフトを示すことがわかる。振動子強度は、 $O1s$ の場合より小さい変化を示す。

最後に、 $O2s$ からイオン化した場合を検討する。 $O1s$ からイオン化した場合と同様に中性分子よりも $8(n) \rightarrow 10(Ry)$ および $7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$ の励起エネルギーが大きくなる傾向があることがわかる。以上の検討から、局所的な内殻イオン化により価電子軌道の選択的緩和過程が起こり、励起エネルギーが特異的に変化することがわかる。このことは内殻空孔による価電子緩和過程を価電子励起エネルギー測定から直接観測できることを意味する。更に、発表では、可視光を吸収する系に関しても内殻イオン化による価電子の緩和過程の検討を行い、価電子励起エネルギーの変化について報告する予定である。

Table 2 Excitation energies and oscillator strengths of neutral and cationic states of H_2CO molecule.

Main Transition	Neutral		Cation								
			$O1s^{-2}$		$C1s^{-2}$		$O2s^{-2}$				
	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	$\Delta\epsilon$	f	f		
$8(n) \rightarrow 9(\pi^*)$	4.00	0.000	5.37	(1.37)	0.000	1.03	(-2.98)	0.000	4.51	(0.50)	0.000
$8(n) \rightarrow 10(Ry)$	6.71	0.034	13.95	(7.24)	0.004	12.45	(5.74)	0.051	14.07	(7.37)	0.001
$6(\sigma) \rightarrow 9(\pi^*)$	9.15	0.000	12.14	(2.43)	0.139	8.95	(-0.20)	0.018	10.10	(0.40)	0.009
$7(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$	9.70	0.102	17.59	(8.43)	0.051	11.53	(1.82)	0.095	13.94	(4.79)	0.142
$5(\pi) \rightarrow 9(\pi^*)$	10.12	0.000	16.54	(6.43)	0.000	10.71	(0.59)	0.000	11.61	(1.49)	0.000

[1] L. Young *et al.*, Nature, 466, 56 (2010).

[2] M. Hoener *et al.*, Phys. Rev. Lett., 104, 253002 (2010).

[3] 今村穰, 初井宇記, 第 13 回理論化学討論会(札幌), 1P08 (2010).

2P119

QM/MM/RISM 理論による DNA インターカレーションの解析

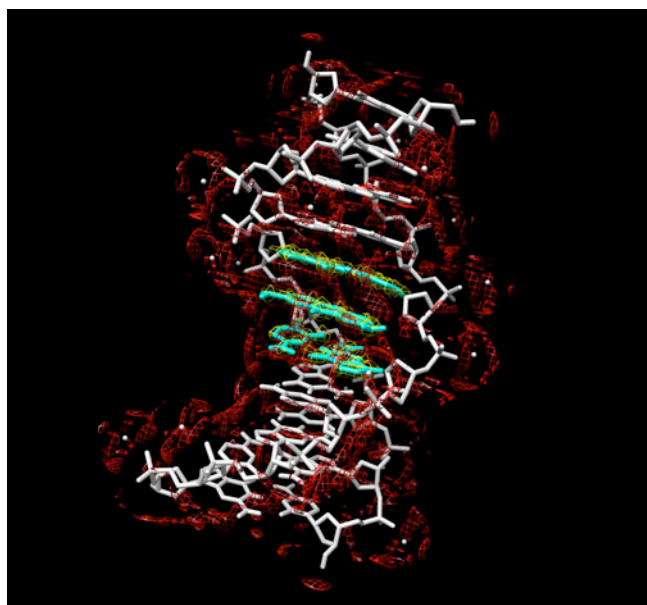
(¹分子研, ²総研大) ○吉田紀生¹², 平田文男¹²

【緒言】 平面芳香族分子はスタックした DNA 塩基対間に入り込むインターカレーションと呼ばれる現象を起こす。DNA インターカレーションは DNA 損傷の初期過程として知られており、発癌や反対に抗癌作用に関わっている。また、色素をインターカレートすることで、光誘起電子移動反応を制御する試みもあり、医学薬学のみならず工学的にも多くの注目を集めている。しかし、その機構、特に塩基配列の選択性や DNA-インターカレーター複合体の溶媒中での構造に関しては未解明な部分が多く残されている。

本研究ではアクリジン誘導体の一つであるプロフラビン(PR)の、二通りの DNA 配列に対するインターカレーションの理論的解析を行った。DNA と PR は芳香族間の π - π 相互作用で安定化していると考えられ、正当な評価のためには量子化学計算が必要である。また、インターカレーションに伴う PR の脱水和、DNA の構造変化による溶媒和自由エネルギーの変化など複合体形成の自由エネルギー変化を見積もるためには溶媒を正しく取り扱わなければならない。そこで、本研究では生体分子の電子状態計算手法である QM/MM と液体の統計力学理論である RISM 理論を組み合わせた QM/MM/RISM 理論を用いて解析を行った。[1] QM/MM/RISM 理論は大規模分子の反応活性部位を量子化学的に扱え、なおかつ無限個存在する溶媒分子についても統計力学に基づいた分子論的な評価が出来る理論であり、本課題に最も適した理論である。

【方法】 QM/MM/RISM 理論では系を 3 つの領域に分けて扱う。まず、量子化学的に扱う QM 領域。ここには主に反応活性部位が含まれる。つぎに、分子力場で扱う MM 領域。ここはタンパク質や DNA の反応に直接関与しない反応不活性部位が含まれる。いくつかの溶媒分子をここに含める場合もある。最後に全ての溶媒を含める RISM 領域がある。

本研究では DNA として deca[dA-dT]₂ と deca[dG-dC]₂ の二通りの配列を選び、水溶液中での DNA-PR 複合体形成の自由エネルギー変化を解析した。まず、PR と DNA、DNA-PR 複合体の水溶液中での構造を最適化法により求めた。このとき、PR、DNA およびカウンターイオンをすべて MM 領



図：QM/MM/RISM によって求められた溶媒分布（赤）と電子密度分布（黄色）

域とし、溶媒は RISM 領域に含めた。ここで溶質 (PR および DNA) を全て MM としたのは計算コストを減らすためである。つぎに、得られた構造に対し QM/MM/RISM 計算を行い自由エネルギー変化、電荷分布および溶媒分布の解析を行った。ここでは、QM 領域には PR とその上下に来る 2 塩基対を、MM 領域には DNA の残りの部分とカウンターイオンを、溶媒は全て RISM 領域に含めた。

DNA は分子力場パラメータとして Amber99 を、水は SPC/E、イオンは OPLS、PR は GAFF を用いた。量子化学計算には GAMESS(US) を、RISM 計算はオリジナルコードを用いた。

【結果】 自由エネルギー変化の解析から GC の方が AT よりも強い PR 親和性を示すことがわかった。これはこれまでの実験及び計算結果と一致する。また、複合体形成に溶媒が及ぼす影響について精査し、PR の脱水和が複合体形成の自由エネルギーを大きく引き上げていることがわかった。

【参考文献】

1. Norio Yoshida, Yasuomi Kiyota, Fumio Hirata, "The electronic-structure theory of a large-molecular system in solution: Application to the intercalation of proflavine with solvated DNA", *J. Mol. Liquids*, In Press.

2P120

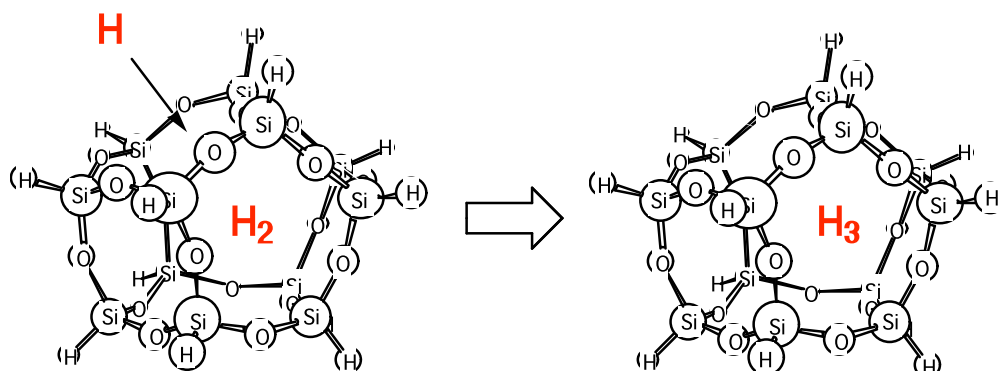
かご状シロキサン分子内水素分子生成反応に関する AIMD 計算による研究

(群馬大院工*、北大院理**)○工藤 貴子*、武次 徹也**

【序】 かご状シロキサンの一種であるシルセスキオキサン(POSS), $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$; $n = 4, 6, 8, 10, \dots$ (T_n) は下図に示す様に高対称性構造を有し優れた機能性化合物として知られ多くの研究がなされている。近年我々はそのかご構造を利用した水素貯蔵あるいは分子篩としての機能性開発を目的として、水素分子挿入反応、更にはかご内部での水素分子生成反応についての研究を進めている。その研究の発展として、今回は、前回の一個の水素分子生成の結果を踏まえ、更に複数の水素分子生成反応を調べる手始めとして、水素分子を包摂したかごに水素原子を挿入した時の反応 ($\text{H} + \text{H}_2@T_n$, $n = 8$ and 12) の研究結果を報告する。方法としては *ab initio* 分子軌道法および *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いた。

【計算方法】 分子の構造最適化と AIMD 計算は 6-31G* 基底関数を用いた UHF レベルで行なった。AIMD 計算で3つの水素原子の反応場となるホスト分子には、立方体構造の T_8 (O_h 対称性) と、それより大きなかご構造分子で8員環と10員環の面から構成される T_{12} (D_{2d} 対称性)の二種類の POSS を用いた。

また、あらかじめ一つの水素分子を内包したかご構造に三番目の水素原子を挿入する方法 (初期条件) についても、前回と同様 (1) 水素原子挿入の遷移状態 (ほぼ面上) からそっと押し込む、(2) かごの外側 (挿入面上 2.5 Å の距離) から水素原子挿入のエネルギー障壁よりやや大きな運動エネルギーを与えてぶつける、の二通りの方法を用いた。(2) のエネルギーは T_8 では 60 kcal/mol、 T_{12} では 23 kcal/mol である。AIMD 計算のタイムステップは 0.3 fs とした。尚、プログラムは Gamess を使用した。



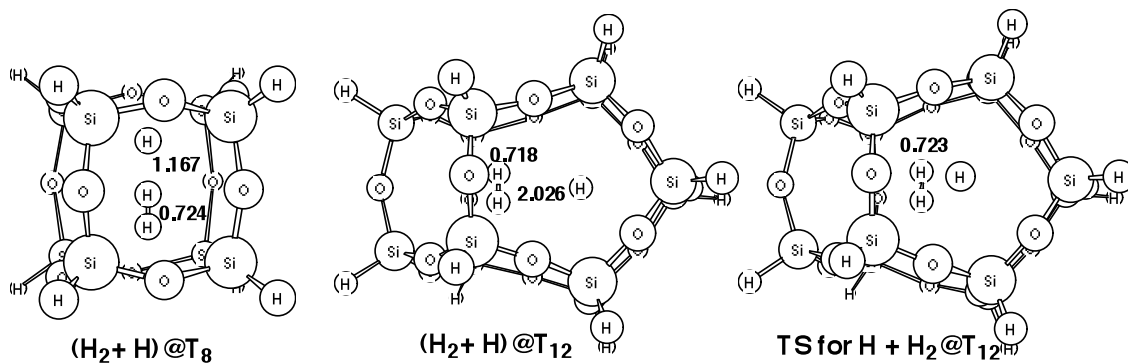


図 1 UHF/6-31G*レベルで求めた H₃ 包摂体と遷移状態構造

【結果と考察】(1) H + H₂ 分子系：3つの水素原子は H₃ 分子としては安定構造を作らないことが知られているが、かご構造の内部で進行する反応の最終生成物としての包摂体の安定性、および H + H₂ 分子系へのかごの影響を調べるため、かごに入っていない場合とかご内部に存在する場合について構造最適化を行った。まず、かごがない場合には水素分子と水素原子が約 3.5 Å 離れた直線構造が得られ、分子と原子との間に相互作用は見られないことを確認した。

次に、T₈ と T₁₂ のかご中での H + H₂ 分子系の状態を調べた結果を図 1 に示す。T₈ 中の包摂体は図 1 にある様に線形構造のみが見つかり、この構造は反応系である水素原子と H₂@T₈ より 51.4 kcal/mol 不安定であった。これは、H₂@T₈ が反応前の H + H@T₈ より 71.3 kcal/mol も安定であった場合と対照的である。また、かご構造が小さいため分子と原子の距離はフリーの場合よりかなり接近している。一方、T₁₂ では図 1 中央にある様に、水素分子と水素原子が T 字型に配位した包摂体を得られた。直線型も十分に可能なかごの領域があるにもかかわらず、T 字、直線（短、長）の三通りの初期構造からの構造最適化は全てこの構造に落ち着いた。反応前の水素原子と水素分子包摂体(H₂@T₁₂)の状態より 15.1 kcal/mol 不安定であり、かごが相対的に大きいため T₈ の包摂体に比べて不安定度は小さい。

以上の事から、H + H₂ 分子系の幾何配置はかごの形状や大きさにも依存するが、かご内ではフリーの場合より不安定になることが示された。

(2) H + H₂@T_n 反応の AIMD 計算：H + H₂ は反発的なポテンシャルを持つが、かご内部では両者は衝突を繰り返して水素交換反応が起こることが期待される。AIMD 計算により、H₂@T₈ への水素原子の挿入は直列的な挿入のみ可能であり、T 字型（側面から）の挿入では H にたとえ大きな運動エネルギーを与えてもかごの外に押し出されることが示された。初期条件 (1) による挿入では H + H₂ 分子系は図 1 左の様な直線構造をほぼ保ったまま上下動したが、条件 (2) では水素分子と水素原子との間の原子交換の様子が見られた。H + H₂@T₁₂ の AIMD 計算の結果については当日発表する。

2P121

KcsA カリウムチャンネルの金属イオン結合サイトに関する密度汎関数計算

(三重大院工) ○三谷 昌輝・吉岡 泰規

【序】放線菌由来の KcsA カリウムチャンネルは、細胞内から細胞外へ K^+ イオンを選択的に透過する。近年、 K^+ イオン濃度の異なる二種類の X 線構造 (PDB ID: 1K4C 及び 1K4D) が報告され [1]、キャビティーの内部に一箇所 (S_{cav})、イオン選択フィルターの内側に四箇所 ($S1, S2, S3, S4$)、イオン選択フィルターの出口に二箇所 ($S0, S_{ext}$) の K^+ イオン結合サイトが確認された (図 1)。これまで、金属イオンの透過及び選択の機能は、主に古典的分子動力学計算により研究されている。

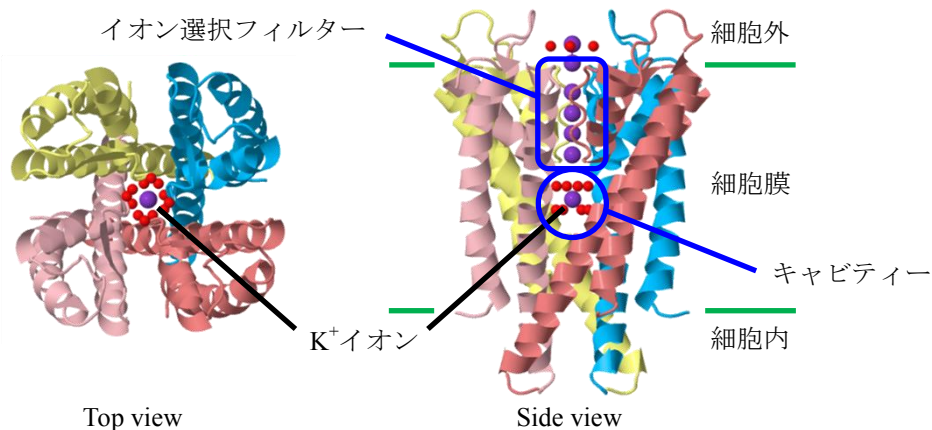


図 1. KcsA カリウムチャンネルの X 線構造 (PDB ID: 1K4C) [1]

イオン選択フィルターの構造は細胞内の K^+ イオン濃度により変化すると考えられており (図 2)、高濃度での 1K4C 構造は K^+ イオンを透過するが、低濃度での 1K4D 構造は K^+ イオンを透過しない。 K^+ イオンの選択的透過機構の詳細を明らかにするには、チャンネル内の金属イオン移動に対するエネルギー障壁を評価する必要がある。しかしながら、金属イオンの透過に関与している水分子の配向は、水素原子が観測されないため X 線構造から決定することはできない。本研究では、KcsA カリウムチャンネルの金属イオン選択性を検討するための第一段階として、 K^+ イオン及び Na^+ イオンに対して密度汎関数計算により金属イオン結合サイトの構造を最適化している。

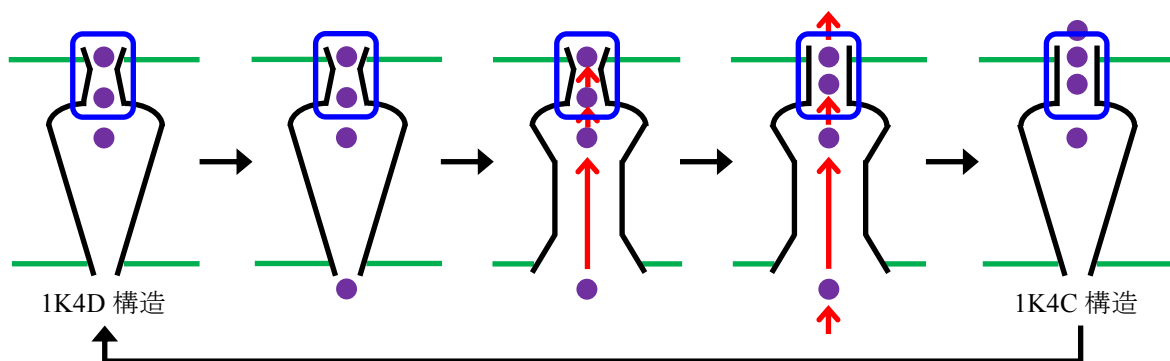


図 2. K^+ イオンの透過における KcsA カリウムチャンネルの構造変化

【計算】 KcsA カリウムチャンネルは 4 サブユニットから構成されており、キャビティーは (T74-T75, I100, F103-G104, T107)₄、イオン選択フィルターは (T75-V76-G77-Y78-G79)₄ のアミノ酸

配列をもつ。K⁺イオンの8水和構造がキャビティー内のK⁺イオン結合サイトであり、ペプチド主鎖のカルボニル酸素がイオン選択フィルター内のK⁺イオン結合サイトを形成する。X線構造からキャビティー及びイオン選択フィルターを構成するアミノ酸4量体を取り出し(図3)、水素原子で終端してモデル分子とした。密度汎関数計算はB3LYP法を適用し、基底関数は6-31G*(K, Na, O)と3-21G(C, N, H)を用いた。

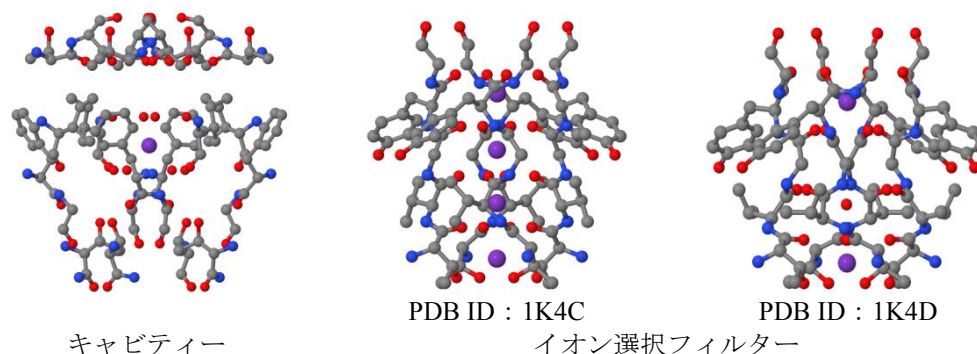


図3. KcsA カリウムチャンネルのキャビティー及びイオン選択フィルターのX線構造[1]

キャビティーのX線構造ではK⁺イオンの上下に4個ずつの水分子が観測されているが、更に4個の水分子をモデル分子に追加して計12個の水分子を考慮した。金属イオンの水和水の配向は、T107と水素結合する構造(構造1)とF103と水素結合する構造(構造2)を検討した。

イオン選択フィルター内の金属イオン結合サイト(図4)におけるイオン配置(M⁺: 金属イオン, W: 水分子)は、1K4C構造ではM⁺(S1)W(S2)M⁺(S3)W(S4)とW(S1)M⁺(S2)W(S3)M⁺(S4)、1K4D構造ではM⁺(S1)W(S3)M⁺(S4)である。これらの安定イオン配置に対して、水分子の水素原子がイオン選択フィルターの出口及び入口を向く配向(u及びd)を考慮し、1K4C構造のuu, ud, du, dd配向と1K4D構造のu, d配向を検討した。また、X線構造ではS0サイトのK⁺イオンの上に4個の水分子が観測されており、これらの水分子もモデル分子に追加した。S0サイトを形成する水分子について、イオン選択フィルターのペプチド鎖と水素結合する配向を考慮し、隣接鎖でG79-W-Y78を形成する構造(構造1)、同一鎖でG79-W-Y78を形成する構造(構造2)、G79-W-Wを形成する構造(構造3)、Y78-W-Wを形成する構造(構造4)を検討した。

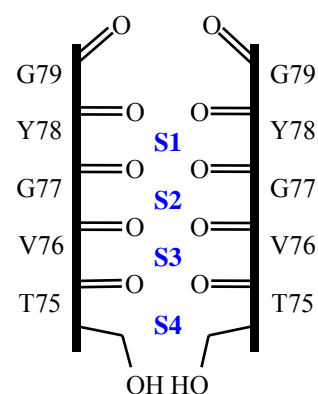


図4. KcsA カリウムチャンネルのイオン選択フィルター内の金属イオン結合サイト

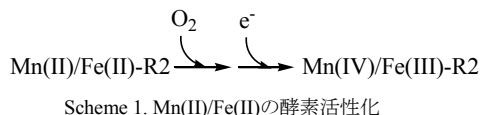
【結果】モデル分子の構造最適化は、ペプチド鎖を終端する水素原子の位置を固定して実行している。空のキャビティー及びイオン選択フィルターに対するモデル分子の構造はそれぞれ最適化されており、イオン選択フィルターは1K4D構造が1K4C構造よりも約50 kcal/mol安定である。キャビティーの金属イオン結合構造は、最適化の途中段階では、構造1が構造2よりも安定であり、イオン選択フィルターの金属イオン結合構造は、最適化の途中段階では、構造3と構造4が構造1と構造2よりも安定である。発表では、キャビティー及びイオン選択フィルターの1K4D構造について、結果の詳細を報告する。

[1] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, R. MacKinnon, *Nature*, **414**, 43–48 (2001).

Mn/Fe 系 RNR における酸素分子による酵素活性化の 初期状態に関する理論学計算

(三重大院工) ○吉岡泰規、徳松めぐみ、三谷昌輝

[序] リボヌクレオチドレダクターゼ(RNR)はリボヌクレオチドをデオキシリボヌクレオチドに還元する酵素である。酵素活性化に酸素分子を必要とする I 型 RNR は古くから研究がなされており、R2 二量体にある鉄 2 核とチロシルラジカルとで電子伝達を行っている。一方、Ic 型 RNR では、Mn(IV)/Fe(III)がチロシルラジカルの機能代替を行っていることが最近報告され、その分子構造の X 線構造解析がなされた[1]。触媒作用を示す Mn と Fe は酸素または OH イオンによって架橋されているとされているが、金属原子の価数と電子状態および配位子はよくわかっていない。Scheme 1 に示すように、Mn(II)/Fe(II) に酸素および電子が付加することによって Mn(IV)/Fe(III)に至り触媒活性化するとされている[2]。Mn(II)/Fe(II)の触媒活性化にいたる機構、Mn(IV)/Fe(III)の分子構造と電子状態の解明、Mn(IV)/Fe(III)の酵素作用の解明を目的に、本研究では Mn(II)/Fe(II)の酵素活性化の初期段階である酸素付加状態の分子構造と電子状態の理論的解明を行った。



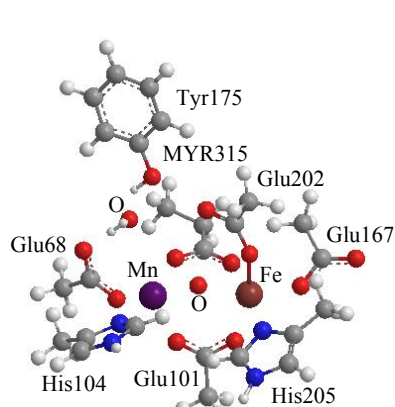
[モデリングと計算方法] Figure 1 は X 線構造解析(3EE4)をもとに構築したモデルである。Glu68、Glu101、Glu167、Glu202 は CH_3COO^- に、His104、His205 はメチルイミダゾールに、Tyr175 はフェノールに、MYR は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ に置き換えた。Mn(II)/Fe(II)の酵素活性化の初期段階として、X 線構造解析で示されているふたつの酸素原子を取り除き、Mn(II)と Fe(II)との間に酸素分子を配置した。この付加した酸素分子が解離し X 線構造解析で示されたふたつの酸素原子に変化すると考えられる。電子状態計算には、hybrid 型密度汎関数法である B3LYP 法を採用し、基底関数として、Mn と Fe には Wachters の DZ を、それ以外の原子には 6-31G* を用いた。異なるスピン配置を持つ Mn(II)/Fe(II)系の低スピン状態(LS)を broken symmetry (BS) 法で求め、それぞれに対応する高スピン状態(HS)を通常の非制限法で求めた。構造最適化では、ペプチド骨格につながる原子は固定し他の全ての原子は最適化した。計算には、Gaussian 03 を使用した。

[結果と考察] Figure 1 に示された X 線解析の構造では、Fe 原子は 6 配位であるが、Mn 原子は通常の 6 配位ではなく、Glu68、Glu101、His104、MYR315、O からの 5 配位であるのが特徴的である。Mn(II)/Fe(II)に酸素分子を付加した最も低スピン状態の 2 重項状態を構造最適化したのが Figure 2 である。Mn-Fe 間の酸素 2 原子は Mn-di- μ -oxo-Fe ではなく、Mn-O-O-Fe の架橋構造である。Mn-Fe の原子間距離は 3.742 Å であり、Mn(IV)/Fe(III)に対応する X 線構造の原子間距離の 3.574 Å よりは長くなっている。酸素 2 原子間では 1.410 Å であり酸素分子よりの距離よりは長くなっている。全体的に見て、得られた構造は X 線構造を保っており、酸素 2 原子を含めない構造の最適化では構造が崩れることから、Mn-Fe 間には酸素 2 原子または少なくとも 1 原子が不可欠であると考えられる。

Table 1. Low and high spin states for two complexes in two different spin configurations.

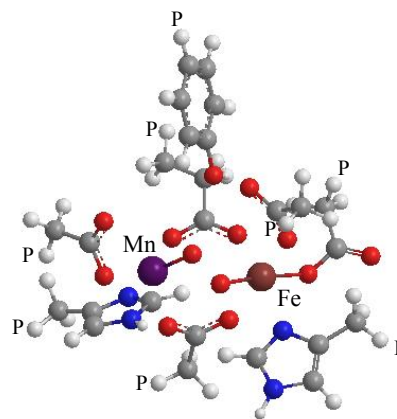
	$(C, 2S + 1)^a$	ΔE_{rel}^b	$\langle S^2 \rangle_c$	J^d	Oxidation State
1_{LS}	(-1, 2)	0.00	4.1425	-9	Mn(III)-OO(2-)-Fe(III)
1_{HS}	(-1, 10)	0.51	0.1299		Mn(III)-OO(2-)-Fe(III)
2_{LS}	(-1, 2)	4.54	3.1784		Mn(III)-OO(2-)-Fe(III)
2_{HS}	(-1, 8)	3.77	0.2234	26	Mn(III)-OO(2-)-Fe(III)

a) Total charge and spin multiplicity. b) Relative energy in unit of kcal/mol.
c) Spin contamination. d) Spin coupling constant in cm^{-1} .



MYR = myristic acid: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Figure 1. Modeling of Mn(IV)/Fe(III) based on X-ray (3EE4)



Mn = -4.073 Fe = 4.245 OO = 0.401

Figure 2. Optimized geometry of **1_{LS}**.

Table 1 より、**1_{LS}** では、 $\langle S^2 \rangle_c$ は 4.1425 であることから反強磁性的な spin coupling が 4 個存在することが期待され、自然軌道解析から Mn/Fe は個々の電子がそれぞれの d 軌道を占有した Mn(III)/Fe(III) である。酸素 2 原子は Mn と Fe からそれぞれ 1 個の電子が移動した OO(2-) である。**1_{LS}** 状態に対応する高スピン状態の 10 重項(**1_{HS}**)は、Table 1 より、**1_{LS}** 状態よりも 0.51 kcal/mol 高エネルギー状態である。

1_{LS} では Mn(III)/Fe(III) の各原子のそれぞれのスピンの配置が全ての d 軌道に配置された高スピン状態であるが、Fe 原子に対しては 2 個の up and down スピンが対を形成し 1 個の d 軌道を占有した低スピン状態が可能である。このスピン配置に対する Mn(III)/Fe(III) の低スピン状態と高スピン状態が **2_{LS}** と **2_{HS}** である。**2_{HS}** における Mn-Fe 距離は 3.747 Å、O-O 距離は 1.390 Å である。状態 **1** とは異なって、高スピン状態が低スピン状態より 0.77 kcal/mol 安定である。**2_{HS}** は **1_{LS}** よりも 3.77 kcal/mol 高エネルギーであることから、Mn(III)/Fe(III) の各原子が高スピン状態であり反強磁性的に結合した低スピン状態 **1_{LS}** が基底状態であると考えられる。

酵素活性化の過程では、Mn と Fe はそれぞれ高スピン配置で進行すると考えられる。2 個の電子で還元された酸素 2 原子は、2 個のプロトンによって O-O が解裂する[3]。したがって、X 線構造の Mn-O-Fe の O は OH ではなく、O が架橋していると期待される。

[参考文献]

- [1] C. S. Andersson et al., PNAS, 105, 5633 (2009). PDB ID: 3EE4.
- [2] W. Jiang et al., Science, 316, 1188 (2007).
- [3] Y. Yoshioka et al., J. Inorg. Biochemistry, 101, 1410 (2007).

2P123

S₀およびS₁状態にあるOECの反応活性部位の構造と電子状態に関する理論化学計算

(三重大院工) ○市野智也, 三谷昌輝, 吉岡泰規

[序] 生物系の酸化還元反応を触媒する多くの酵素には遷移金属が含まれている。太陽光を利用して水分子を酸化させる植物の反応中心は光化学系IIと呼ばれ、水二分子から酸素分子への四電子酸化反応を触媒する反応活性複合体、酸素発生複合体(OEC)が存在している。OECは4つのMnイオンからなるMn₄CaO₄複合体である。その触媒サイクルはKokらにより、S₀からS₄までの5つの状態を経て、S₄からS₀の遷移のときO₂が放出すると提案されている(図1)。OECの構造はX線の分解能が低いためによくわかっていないが、本研究では反応活性中心にキューバン様Mn₃CaO₄をもつ3.5 Åの分解能のX線構造(PDBid: 1S5L)を採用した(図2)。S₀状態のMnイオンの価数は(II, III, IV, IV)あるいは(III, III, III, IV)が提案されているが、どちらの組み合わせであるかわからない。どのMnイオンがどの価数であるかも特定されていない。本研究では、S₀とS₁状態のOECの反応活性部位の構造および電子状態について検討した。

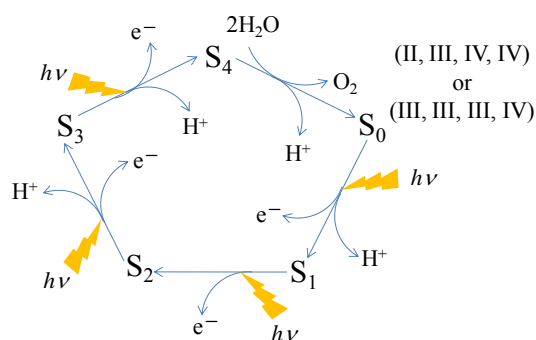


図1. Kok サイクル

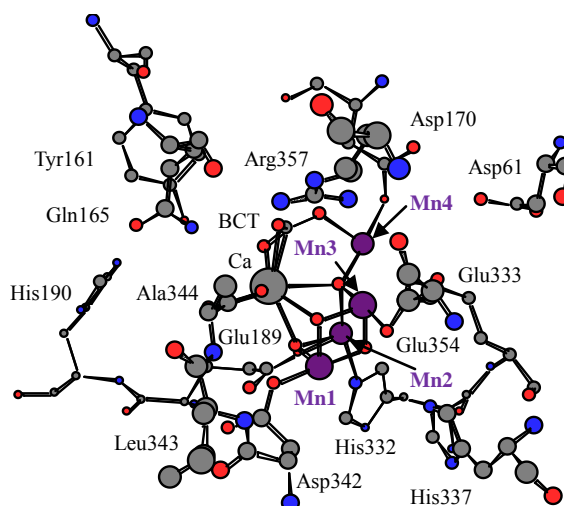


図2. X線構造(PDBid: 1S5L)

[計算方法] 検討したモデルは、図2のX線構造から Asp342、Glu189、Glu354、Glu333 はギ酸イオン、Asp170 は酢酸イオン、His332、His190、His337 はイミダゾール基、Tyr161 はフェノール基、BCT は炭酸イオン、Ala344 はC末端、Leu343 はプロパン、Arg357 はプロトン化したグアニジノ基、Asp61 は酢酸、Gln165 はホルムアミドとしてモデル化した。Mnイオンに対して六配位を満たすよう水分子を加えたものをS₀状態(全電荷は0)と想定した。S₁状態への遷移では、一電子酸化されたTyr161はMnクラスターにより還元され、同時にAsp61からプロトンが放出される[1]。それに対応するようにMn4に配位する水分子からプロトンを取り除き、全電子数が1少ないものをS₁状態(全電荷は0)と想定した。構造最適化は、アミノ酸残基のペプチド結合につながる原子を固定し、低スピン(LS)状態のOECに対してBroken Symmetry法を用いたUB3LYP法によって実行された。S₀とS₁状態のスピン多重度はそれぞれ2と1とした。基底関数はMnにWachters

の DZ を、C、N、O、Ca、H に 6-31G* を用いた。全ての計算には Gaussian03 を使用した。

[結果・考察] 表 1 に検討した S_0 , S_1 状態と X 線構造における OEC の Mn–Mn 距離を示す。X 線構造は暗所安定である S_1 状態に対応しており、Mn–mono- μ -oxo–Mn 距離はよい一致を示すが、Mn–di- μ -oxo–Mn 距離は 0.16–0.20 Å の範囲の誤差が見られた。最適化途中の構造を図 3 に示す。 S_0 状態の構造最適化では、Mn1 の水分子からプロトンが Glu189 へ移動し OH⁻ が配位した。 S_1 状態の構造最適化でも Mn1 の水分子から OH⁻ が配位し、さらに Mn4 に配位する OH⁻ は Mn3 の水分子からプロトンが移動し水分子に戻り、代わりに Mn3 に OH⁻ が配位した。二つの OH⁻ は Mn1–di- μ -oxo–Mn3 平面上にある。スピンは各 Mn 上に局在しており、そのスピン密度から Mn の価数を決定することができる。 S_0 状態では (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) = (IV, III, III, III) であり、(II, III, IV, IV) 型のスピン配置は得られなかった。 S_1 状態では (IV, III, IV, III) であるから、 S_0 から S_1 の遷移では電子は Mn3 から取り除かれることが分かった。OEC の触媒過程において OH⁻ が配位する Mn の価数は IV である。OH⁻ の生成と Mn の酸化から、Mn3 および Mn4 付近が反応点である可能性が高い。

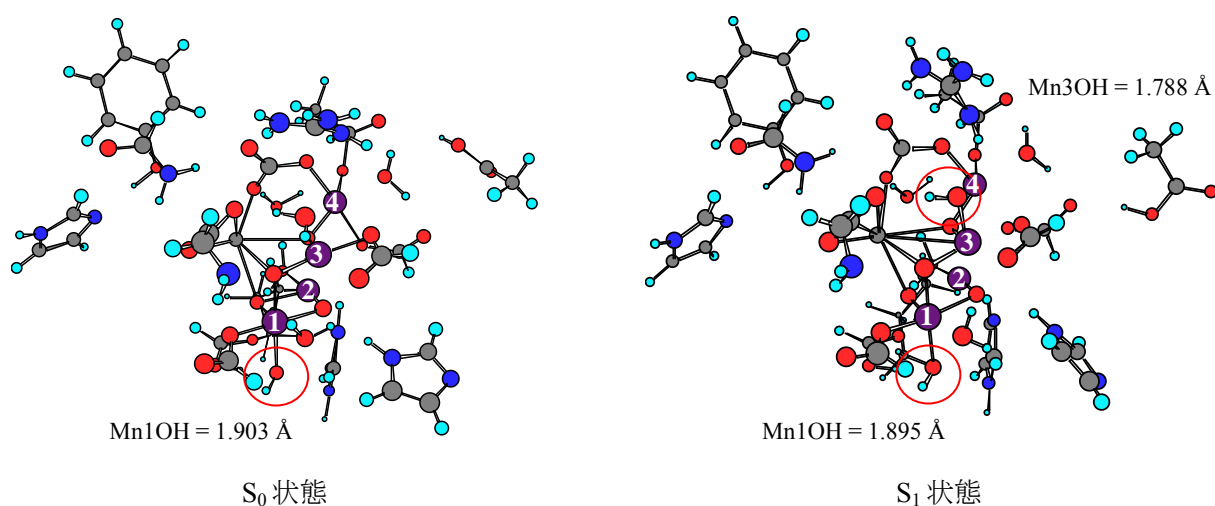


図 3. OEC の途中構造

表 1. 検討した S_0 , S_1 状態と X 線構造における OEC の Mn–Mn 距離(Å).

	Mn1–Mn2 ^a	Mn1–Mn3 ^a	Mn2–Mn3 ^a	Mn3–Mn4 ^b
S_0	2.785	2.897	3.016	3.374
S_1	2.838	2.865	2.882	3.271
X-ray	2.648	2.669	2.718	3.255

^a Mn–di- μ -oxo–Mn

^b Mn–mono- μ -oxo–Mn

[参考文献]

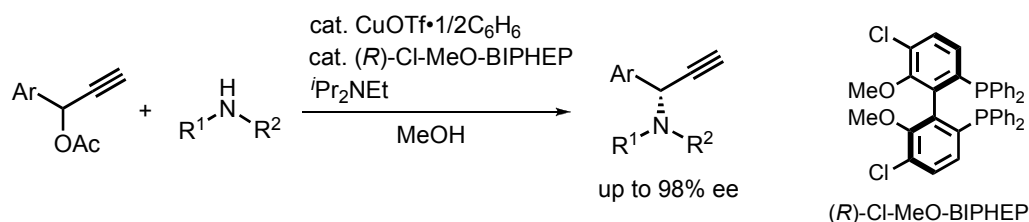
[1] M. H. V. Huynh et al., Chem. Rev. 107, 5004 (2007).

2P124 銅触媒によるプロパルギル位アミノ化反応に関する量子化学的研究

(星薬大*, 東大院工**) ○坂田 健*, 服部 岳**, 三宅 由寛**, 西林 仁昭**

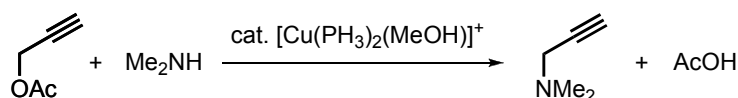
【序】 村橋らにより報告されていた銅触媒によるプロパルギルエステルのアミノ化反応 [1] は、最近になり不斉合成反応へと発展された [2,3]。西林らは、光学活性ジホスフィンを用いることでエナンチオ選択的プロパルギル位アミノ化反応を達成した (スキーム 1) [3, 4]。

Scheme 1



この反応では、銅-アレニリデン錯体が鍵中間体として進行していることが実験的に示唆されている。そこで本研究では、銅錯体 $[Cu(PH_3)_2(MeOH)]^+$ 、プロパルギル酢酸エステル、およびジメチルアミンからなるモデル反応系を用いた量子化学計算により、銅触媒を用いたプロパルギル位アミノ化反応の反応機構を検討した (スキーム 2)。

Scheme 2



【計算】 Cu 原子には内殻電子を ECP で置き換えた SDD, その他の原子には 6-311G**基底をそれぞれ基底関数として用い、密度汎関数法 (B3LYP) により構造最適化ならびに振動解析を実施した。

【結果および考察】 プロパルギル酢酸エステルやジメチルアミンに水素結合したメタノール分子が反応をアシストする反応経路 (Path A) のエネルギーダイアグラムを図 1 に示す。銅錯体 ($[Cu]^+$) とプロパルギル酢酸エステルが π -アルキン錯体 (II) を生成したのち、末端アルキンの水素原子がメタノール分子に引き抜かれて銅-アセチリド錯体 (III) を生成する。続いて、銅-アセチリド錯体の γ 位炭素原子と酸素原子との間の結合が開裂 (TSII) し、銅-アレニリデン錯体に酢酸が弱く相互作用した形式の錯体 (IV) に至る。この錯体から酢酸が完全に解離することにより銅-アレニリデン錯体 (V) に至る。

次に、錯体 V に求核剤であるジメチルアミンが攻撃して錯体 (VI) を生成し、エネルギー的に大きな安定化を生み出す。アミンの水素がメタノール分子に移動する (TSIII) ことで銅-アセチリド錯体 (VII) を生成し、メタノールの水素原子が末端アルキンに移ると π -アルキン錯体 (VIII) に変換される。錯体 VIII からプロパルギルアミン (IX) が解離することで銅錯体 $[Cu]^+$ は再生される。このとき、自由エネルギーの変化から生成物 IX の脱離は容易であ

り、基質の交換はスムーズにおこり得ることが示唆される。さらにエネルギーダイアグラムから、実験結果をもとに提案された銅-アレニリデン錯体を経由する反応経路は妥当であることが示される。

以上の反応経路 (**Path A**) では、プロパルギル酢酸エステルや求核剤であるジメチルアミンに1分子のメタノールが水素結合しており、これらのメタノールが銅-アセチリド錯体の生成 (**II** → **III**, **VI** → **VII**) をアシストする役割を果たしている。それに対し、プロトンの移動をアシストするメタノール分子が存在しない場合には (**Path B**)、銅-アセチリド錯体ではなく銅-ビニリデン錯体を経由し、錯体を生成する際の活性化エネルギーは高くなることが確認された。さらに、プロトンの移動をアシストする分子としてメタノールよりも塩基性の高いトリメチルアミンを用いた場合、より容易に銅-アセチリド錯体を生成し、さらに銅-アレニリデン錯体 (**V**) を生成する際に酢酸がトリメチルアミンと中和した形式で脱離することも確認された。これらの結果から、反応系におけるメタノールや三級アミンの重要性も明らかになった。

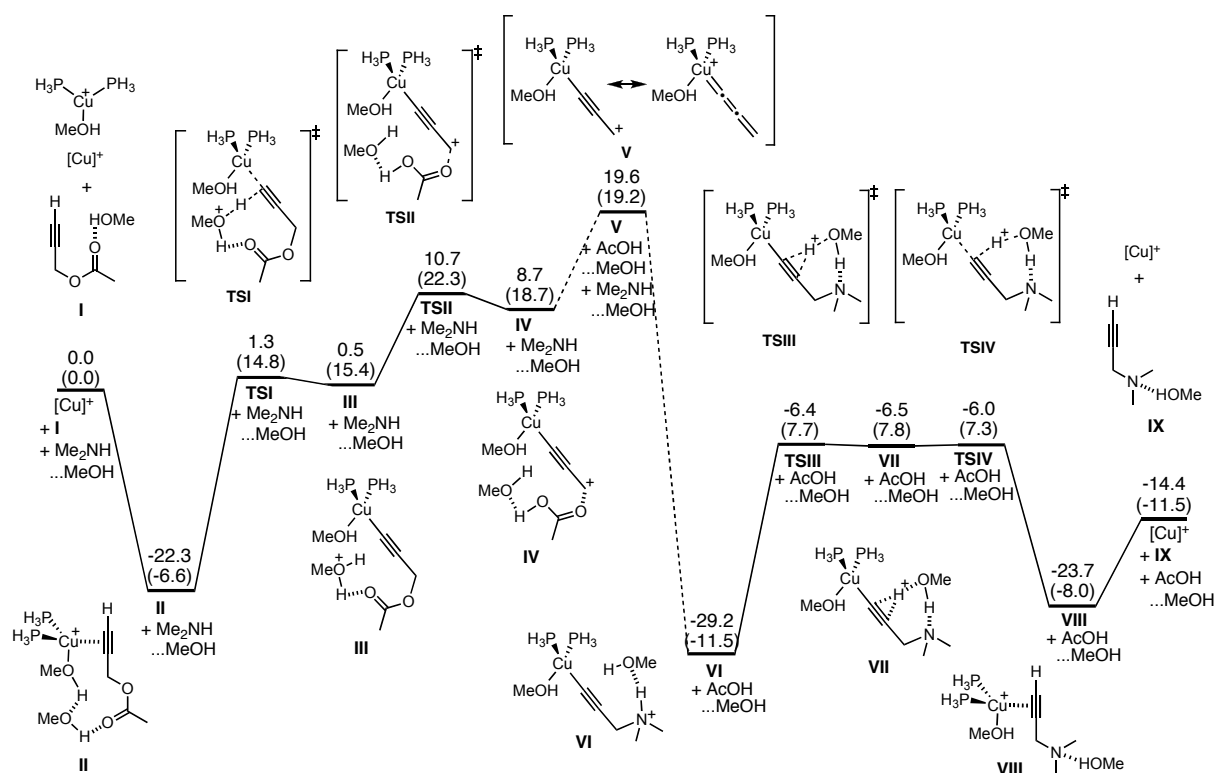


Figure 1. エネルギーダイアグラム (kcal/mol). 括弧内は気相中 298 K でのギブス自由エネルギーの相対値.

【参考文献】 [1] Imada, Y.; Yuasa, M.; Nakamura, I.; Murahashi, S-I. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2282. [2] Detz, R. J.; Delville, M. M. E.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3777. [3] Hattori, G.; Matsuzawa, H.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3781. [4] Hattori, G.; Sakata, K.; Matsuzawa, H.; Tanabe, Y.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, in press.

生体分子の自由エネルギー計算におけるMMとQMの相関について

(東大・生研)

○恒川直樹、佐藤文俊

大規模並列計算時代における *ab initio* 自由エネルギー計算の新手法の研究および開発を行っている。正確な自由エネルギー予測は生体分子シミュレーションの主たる目標と位置づけられている。この課題を達成する分子シミュレーションは2つの条件を満たさなければならない。1つは正確なエネルギーモデルであり、もう1つは十分なコンフィグレーションのサンプリングである。正確な自由エネルギー計算を達成するために *ab initio* 分子動力学法(MD)を選択することは正攻法と言える。しかしながら、現実的な限られた計算時間内において、生体分子の MD シミュレーションは2つの条件を満たすことは極めて困難である。それは、時間に沿った多くのコンフィグレーションに対する分子軌道(MO)計算を逐次計算しなければならないという単純な理由からである。

今日、タンパク質のような生体分子に対する MO 計算は可能となった¹。また、経験的な分子力場を用いた長時間古典 MD も実行されるようになった。この状況を踏まえた私たちの戦略は次のようである。まず、MD のような逐次計算をエネルギー計算とコンフィグレーション生成とに分割する。古典 MD によってコンフィグレーションは生成する。そして、それぞれのコンフィグレーションに対しての MO 計算を個々に実行する。最後に、それぞれの MO 計算で得られたエネルギーから熱力学的統計処理²を行い *ab initio* 自由エネルギーを見積もる、という流れである。

この簡明な戦略は原理的には正しいが、古典の経験的な力場と *ab initio* な力場の2つのハミルトニアンが大きく異なるがゆえに、実際の計算においてサンプリングされた多くのコンフィグレーションが無駄になるという問題が推測される。よって、この問題を避けるような手法の開発とその有効性を検証することは非常に重要と考えられる。この手法では系の自由度が大きく影響を与えることが分かっている³。自由度の違いによる見積もりの精度の違いを明らかにするため、3種類のサンプリングを行った。1つはタンパク質

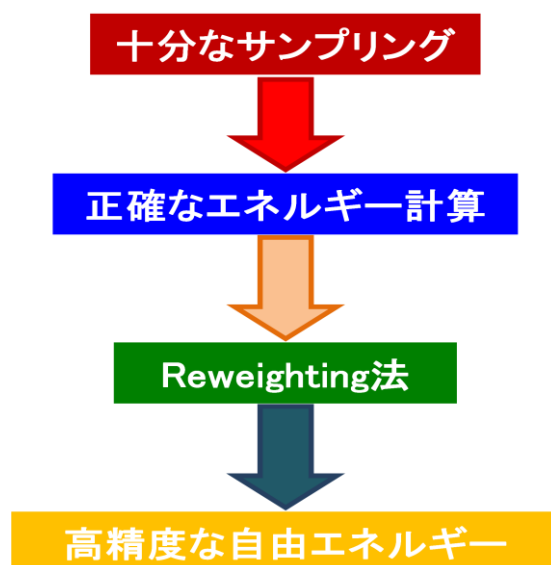


図1: 高精度な自由エネルギーへの戦略

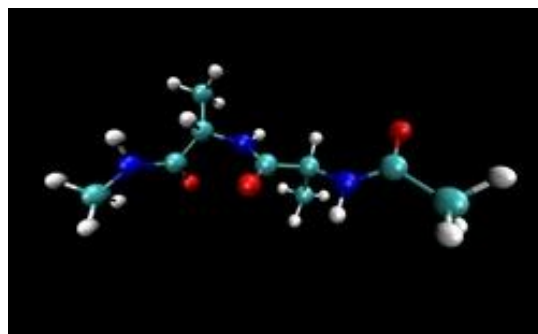


図2: アラニンペプチド鎖(Ace - Ala - Ala - Nme)の構造。全体で32原子あり、水素が関わる結合数は17個で、全結合数は31個ある。

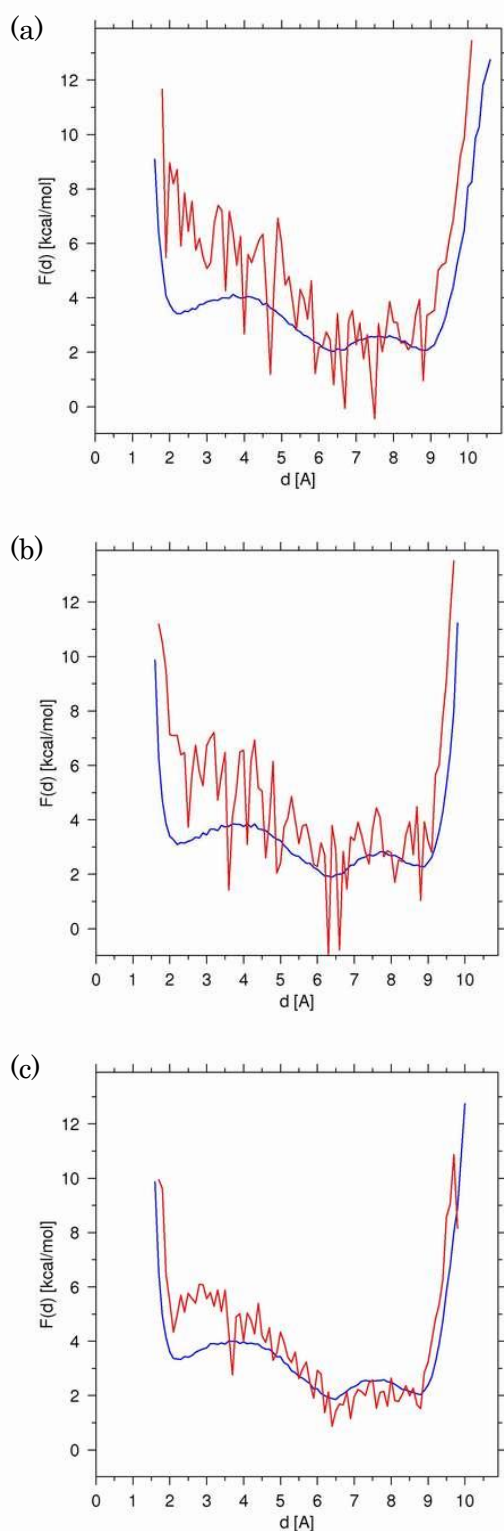


図3: アラニンペプチド鎖の末端間距離(d)に対する自由エネルギー(F)の変化。青線はMDシミュレーションから直接見積もった結果であり、赤線は当手法による結果である。3つのプロットの違いはサンプリングにおける自由度の違いである。(a)は拘束条件がない場合で、(b)は水素原子に関わる結合長を固定した場合であり、(c)は全結合長を固定した場合である。

分子の MD で一般に行われる拘束条件がないシミュレーションで、2 つ目は水素原子が関わる結合長を固定したシミュレーションである。そして3つ目は全結合長を固定したシミュレーションである。検証対象として真空中のアラニンペプチド鎖(Ace-Ala-Ala-Nme)を選択した(図2)。どのサンプリングにおいても AMBER03 の力場を用いて、それぞれ 100ns の 700K の温度一定の MD を実行し、100,000 コンフィグレーションを獲得した。これらのコンフィグレーションに対して HF/6-31G*レベルの MO 計算を実行した。そして、得られたエネルギーから再重法²を用いて *ab initio* 自由エネルギーを見積もった。

図3はアラニンペプチド鎖の末端間距離に対する自由エネルギー変化を示す。それぞれの青線は従来通りの古典 MD から直接見積もられた結果であり、赤線は当手法によって見積もられた結果である。推測通りに、多くのコンフィグレーションが無駄になってしまうため、当手法による自由エネルギーの見積もりは大きな誤差が目立つ。しかし、古典と *ab initio* の自由エネルギーの見積もりに有効な違いがあることも確認できる。さらに、自由度を減らすことにより、当手法の誤差が小さくなり、改善されていることも確認できた。

本方法による正確な自由エネルギーの見積もりには、*ab initio*(QM)と古典(MM)との構造エネルギー関連の特徴解析が重要である。実用的なシミュレーションに向けて、これらの解析を進めている。詳細な結果は当日報告する予定である。

[1] T. Inaba, et. al., *Chem. Phys. Lett.*, **434** 331 (2007)

[2] S. Kumar, et. al., *J. Comput. Chem.*, **13** 1011 (1992)

[3] 第3回分子科学討論会 2009 4P130

ノイズ環境下での分子量子データベース検索

(東北大院・理) 大槻幸義

【序】 分子には多数の内部状態が存在する。それらを利用した(量子)情報処理の可能性が注目されている。例えば、ヨウ素分子の振動波束を使った離散フーリエ変換では、現在最速のコンピュータより3桁速い演算が可能であることが報告されている [1]。この演算は波動関数を積極的に利用しているため、ナノ技術で問題になる量子トンネリングに伴うエラーは生じない。したがって、各段に高い集積化も期待できる。一方、今後、取り扱うビット数を増やしかつ素子化することなどを考えると、波動関数の量子干渉を壊すデコヒーレンスへの対処法の開発は重要である。

デコヒーレンスによる(量子)誤りの発生確率が低い場合、誤りを訂正するアルゴリズムが有効である [2]。したがって、フィード・フォワード制御によりデコヒーレンスを最小限に抑制し、量子誤り訂正コードを効率よく活用することが期待されている。量子ビットのコヒーレンスを維持する方法として、NMR のスピンエコー π パルスを組み合わせた動的デカップリング法が提案されている。特に、ある種の雑音スペクトルに対しては、パルス間隔を調整した Uhrig の方法 [3]の有効性が実験的にも明らかにされた[4]。しかし、 π パルスはしばしば強度が高く、演算エラーを引き起こしてしまう。そこで本研究では、デコヒーレンスに強い最適な演算機構そのものを解析する。ここでは、量子データベース検索 (Grover) アルゴリズムを具体例に、デコヒーレンス存在下でのゲートパルスを最適制御シミュレーションにより設計する。シミュレーションにはオリジナル開発したアルゴリズムを用いる [5]。

【理論】 制御外場としてレーザーパルスを考える。電気双極子近似のもとで、全ハミルトニアンは $H^t = H_0 - \mu E(t)$ と表される。ここで、 H_0 はレーザー電場 $E(t)$ が存在しない場合の分子ハミルトニアン、 μ は電気双極子モーメント演算子である。デコヒーレンスは非マルコフマスター方程式により記述されると仮定する。リウヴィル空間表示を用いると、(密度演算子で表される)系の時間発展演算子 $G(t, 0)$ は以下の方程式に従う。

$$\frac{\partial}{\partial t} G(t, 0) = -\frac{i}{\hbar} L^t G(t, 0) - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') G(t', 0) \quad (1)$$

L^t は交換子 $[H^t, \dots]$ に対応するリウヴィリアン、 Γ は熱浴相関関数の有限の記憶を含む緩和演算子である。有限の記憶時間は、熱浴分布関数の有限のスペクトル幅に由来する。

本研究では、任意の入力(初期状態)に対して、演算子の働きをする制御パルスの設計に着目する。実在系において、演算子は系の時間発展演算子(演算子パルス)を通して実現される。式 (1) で表されるデコヒーレンスの存在下において、演算子 X で表されるゲート操作の実現を考える。ゲートパルスは Γ で記述されるデコヒーレンスを抑制しつつ目的を達成する必要がある。すなわち、デコヒーレンスに強いゲートパルスを設計する必要がある。本研究では、文献 [5] に報告した以下の制御指標(目的汎関数)の最大化問題として定式化し、シミュレーションを行う。

$$J = \|X_{\otimes} + G(t_f, 0)\|^2 - \int_0^{t_f} \frac{dt}{\hbar A(t)} [E(t)]^2 \quad (2)$$

なお、 X_{\otimes} は対応する演算子の直積(リウヴィル空間表示)を表す。第2項は電場エネルギーによるペナルティであり、正の関数 $A(t)$ はその評価の重みを定める(入力)関数である。

【理論】 準備評価として2準位モデル系(状態 $|1\rangle$ と $|2\rangle$) に対するアダマール変換 \mathbf{H} パルスの計算結果を示す。なお、以下では物理量をすべて無次元量で表す。デコヒーレンスは結合パラメータ $\gamma = 0.3$ と記憶時間 $\tau = 1.1$ でモデル化している。

$$\Gamma(t-t') = \gamma \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right) (|12\rangle\langle 12| + |21\rangle\langle 21|) \quad (3)$$

図1にペナルティ重み関数 $A(t)$ を種々に変えた場合のアダマール変換パルスを示す。(a)から(c)に向かって、より強度の高いパルスを許す条件で電場設計を行った。ゲート操作がユニタリであることに対応し、レーザー電場は対称な形になっている。

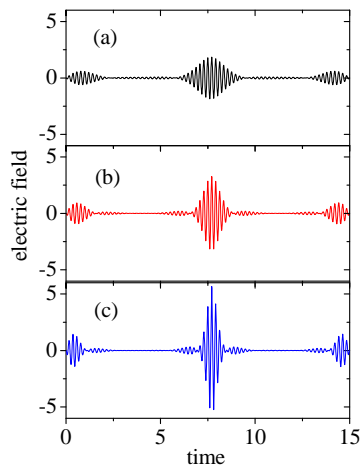


図1 アダマール変換パルス

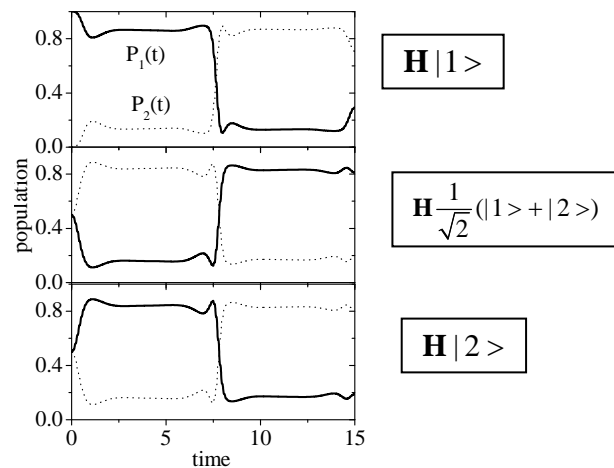


図2 アダマール変換パルス照射下での基底の分布の時間変化

図2には、アダマール変換パルス(図1(c))の照射下で、種々の初期条件に対する時間発展を示している。ゲートパルスは、(任意の)初期状態をまず、デコヒーレンスの影響を受けない固有状態に遷移させる。分布反転パルス後、アダマール変換された状態へ遷移させている。すなわち、デコヒーレンスをできるだけ避けるようにゲート操作を行う。

- [1] K. Hosaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 180501 (2010).
- [2] 例えば, P. W. Shor, Phys. Rev. A **52**, 2493 (1995).
- [3] G Uhrig, Phys. Rev. Lett. **98**, 100504 (2007).
- [4] M. J. Biercuk *et al.*, Nature **458**, 996 (2009).
- [5] Y. Ohtsuki, New J. Phys. **12**, 045002 (2010) and references therein.

偏光レーザーパルスによる空間固定系に対する N_2 分子の核波束制御

(東北大院・理) ○阿部弘哉, 大槻幸義, 河野裕彦

【序】

分子の回転波束を自在に操作することができれば, 分子を任意の方向に整列させることができ, 電子構造の解明や化学反応の制御, 及び高次高調波発生制御への応用が期待できる. また分子の振動回転状態を量子ビットとすることで, 新たな量子情報処理への応用も期待される[1]. 高強度の超短パルスによる非断熱相互作用を通して回転波束を制御し, パルス照射後の電場のない状況で整列を実現することが, 応用上は重要となる. Leibscher らは剛体回転子モデルを用いて, 1つの超短パルスによる整列制御には限界があるが, 2つ以上の超短パルス列を用い回転波束のリバイバルのタイミングに合わせて“キック”することで, 整列の度合いが高まることを示した[2]. 一方, 回転波束の一般的な制御を行うためには, 偏光レーザーパルスを用いる必要がある. Daems らは, 偏光条件を固定した楕円偏光パルスを用いて, パルス照射後に CO_2 分子を直交する2つの方向に交互に整列させる実験を行った[3].

本研究では N_2 分子の振動回転波束の制御を通して, 空間固定系で特定の方向に整列した状態を実現するパルスを, 偏光条件まで含めて最適化し数値設計する. シミュレーションには, 非線形相互作用を含む系を制御するために我々が提案した対称分割繰り返し計算法[4]を用いる. 得られた最適偏光パルスから核波束ダイナミクスの解析を行う.

【理論】

N_2 分子は無極性分子であるから, パルス電場 $\mathbf{E}(t)$ と分極 $\boldsymbol{\alpha}(r)$ を通して相互作用し, 球座標におけるハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{|\mathbf{J}|^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{2} \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\alpha}(r) \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

と表せる. ここで $V(r)$ は振動のポテンシャル, \mathbf{J} は角運動量演算子, μ は換算質量である. 空間固定の座標系を図1のようにとり, パルス電場を

$$\mathbf{E}(t) = E_x(t) \mathbf{e}_x + E_y(t) \mathbf{e}_y \quad (2)$$

と表す. ここで $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ はそれぞれ X, Y 方向の単位ベクトルである. レーザーパルスの進行方向は Z 軸である. 電場の X, Y 成分である, $E_x(t), E_y(t)$ をそれぞれ最適化し, 最適偏光パルスを数値設計する. また, 分子軸と Z 軸のなす角を θ_z , 方位角を ϕ_z とする. 振動状態と回転状態というエネルギーのオーダーが大きく異なる状態を同時に制御するために, Ti:Sapphire レーザーの波長 800 nm 付近の波長領域で, 非共鳴二光子遷移を利用する.

制御時刻 t_f における制御達成度を定量化するために, 以下のターゲット期待値を導入する.

$$F = \langle \boldsymbol{\psi}(t_f) | W | \boldsymbol{\psi}(t_f) \rangle \quad (3)$$

ここで, W は目的とする状態を表すターゲット演算子, $|\boldsymbol{\psi}(t)\rangle$ は核の波動関数である. F を最大にする最適パルスは, 運動方程式の拘束条件の下での変分法により求められる.

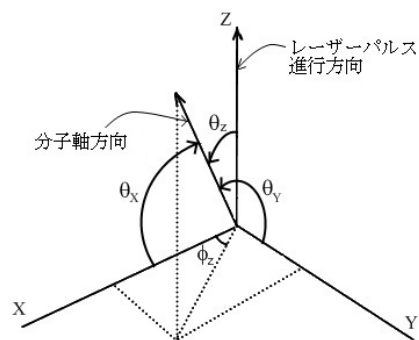


図1. 空間固定座標系

【結果と考察】

振動・回転の異なった自由度を同時制御する場合、自由度ごとの制御目的はしばしば互いに相反する。そのような例として、 N_2 分子を電場進行方向（空間固定 Z 軸方向）に整列させ、かつ、振動基底状態 $v=0$ から $v=1$ へ分布反転させるターゲットを取り上げる。以下のシミュレーションでは、制御目的をターゲット演算子

$$W = \cos^2 \theta_z |v=1\rangle\langle v=1| \quad (4)$$

で表すことにする。分子が Z 軸方向に整列するほど、分子とパルス電場との相互作用は弱くなり、振動波束の制御が難しくなる。そこで電場の偏光条件を最適化することで、相反する制御目的を達成するための機構を解析する。なお、シミュレーションでは温度 $T=0\text{ K}$ 、制御時間を1回転周期 T_{rot} と仮定する。

シミュレーション結果を図2に示す。制御パルス電場の X 成分と Y 成分はいずれもサブパルスから成るが、形は大きく異なる。すなわち、偏光条件が時間とともに変化する最適パルスが得られた。サブパルスの位置は E_x, E_y ともほぼ同じで、回転波束の Z 軸方向の分布が最小になるタイミングと一致する。例えば、 $t/T_{\text{rot}} = 0.2$ 付近では、回転波束の Y 軸方向の分布が大きくなっているが、これに対応して E_y 強度が高くなっている。一方、 $t/T_{\text{rot}} = 0.5$ 付近では、回転波束の X 軸方向の分布が大きく、 E_x 強度が高い。回転波束の Z 軸方向への広がりを低く抑え、その間に振動状態を制御し、最後の $t/T_{\text{rot}} = 0.8$ 付近のサブパルスで、回転波束の分布をターゲットに近づけている。なお、 E_x と E_y を入れ替えても同じ制御達成度が得られる。

上で述べた制御機構の妥当性を検証するために、図3に、 Z 軸方向への分子整列だけをターゲットとした場合の結果を示す。図2の結果とは大きく異なり、円偏光パルス列が最適解として得られた。

振動・回転の異なった自由度を同時制御する場合、パルス電場のベクトルとしての性質である偏光条件が、重要な役割を果たすことが分かった。

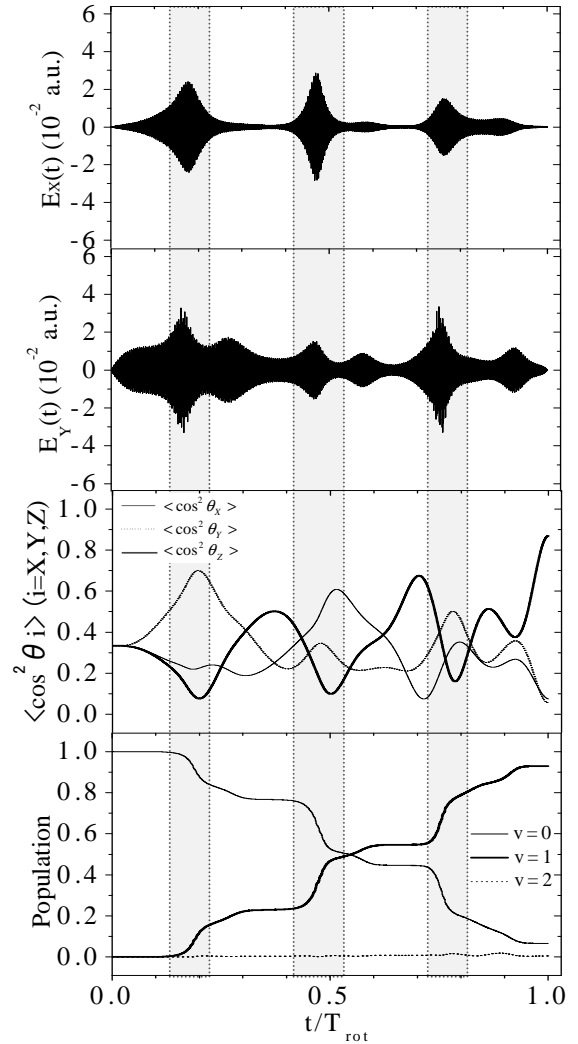


図2. 振動回転波束同時制御

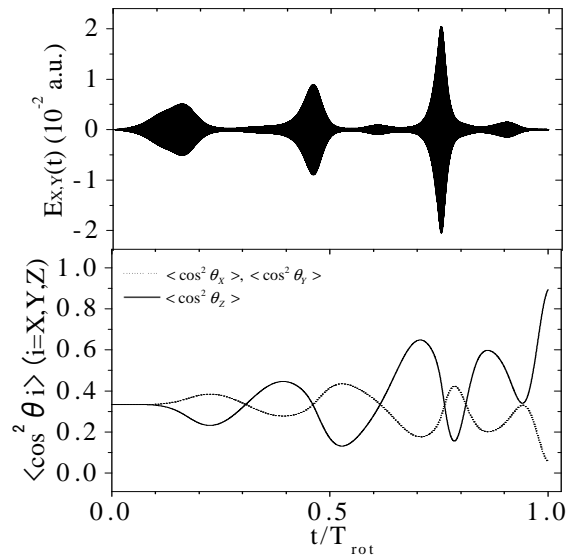


図3. Z 軸方向への整列制御

[1] D. DeMille, Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002)

[2] M. Leibscher, I.Sh. Averbukh, and H. Rabitz, Phys. Rev. A. **69**, 013402 (2004)

[3] D. Daems, S. Guérin, E. Hertz, H.R. Jauslin, B. Lavorel, and O. Faucher, Phys. Rev. Lett. **95**, 063005 (2005)

[4] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, Phys. Rev. A **77**, 033414 (2008)

2P128

弾性散乱グリーン関数法による電気伝導計算の開殻系へ応用

(阪大院・理*, 兵庫県立院・生理**)

○中西 康之*, 松井 亨**, 北河 康隆*, 重田 育照**, 齋藤 徹*, 片岡 祐介*, 川上 貴資*, 山口 兆*, 奥村 光隆*

【序】フォトリソグラフィーによる微細加工技術の限界によりシリコンベースの半導体デバイスにとってかわるものとして、単一の分子を用いてデバイスを実現しようという研究が盛んに行われている。1997年 Reed らは benzene dithiolate (BDT) 分子を用いた分子素子デバイス実現の先駆的な実験を報告した[1]。分子ワイヤーの電気伝導性を測定する方法としては break-junction 法がある。この方法は金ワイヤーの下から棒を押しあて金電極にナノスケールくらいの溝を作成する。その後、BDT 分子が溶解した溶液を流し込むことによって金電極間に分子を架橋させる。しかしこの方法では金電極にできた溝にばらつきが生じ、再現性にかける。そこで本研究では金電極間の距離と BDT 分子の電流値の相関についての議論を目的とする。

【モデル構造と計算の詳細】

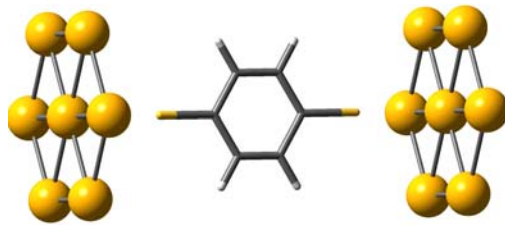
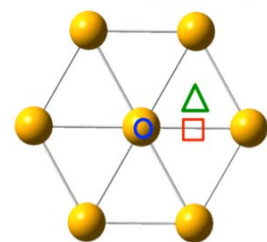


図1. モデル構造



- : On-top
- : Bridge
- △ : Hollow

図2. 金電極と BDT 分子の結合構造

金電極として Au 7 を BDT 分子の両末端の S 原子に架橋させる (図1)。S 原子は Au 電極の Hollow サイト, Bridge サイト, On-top サイトにそれぞれ結合させ、その結合様式の違いと電流値を比較した (図2)。また、金と BDT 分子の S 原子の距離を 1.8Å ~ 5.0Å まで 0.2Å ずつ離れた時の電流値も計算した。

BDT 分子は B3LYP/6-31G* で構造最適化を行った。

Au 原子はスピンを1つ持っているため、Au 7 は開殻系になる。そのため、全系の一点計算の手法には UB3LYP を使い、Au 原子の基底関数には LANL2DA を使い、BDT 分子には 6-31G* を使用した。

【理論】本研究では開殻系に拡張した弾性散乱グリーン関数法を用いて電流値を算出する。電流値は次式により計算することができる。

$$i_{\sigma}^{LR} = \frac{1}{2} \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{eV_D}^{\infty} dE |\mathcal{T}_{\sigma}(E)|_{\eta}^2 f_{\sigma}(E),$$

$$f_{\sigma}(E) = \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_{F\sigma} + eV_D - E}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_{F\sigma} - E}{k_B T} \right) \right] \right\}$$

ここで、 σ は spin index を表し、 $\mathcal{T}_{\sigma}(E)$ は透過確率を表す。

【結果・考察】

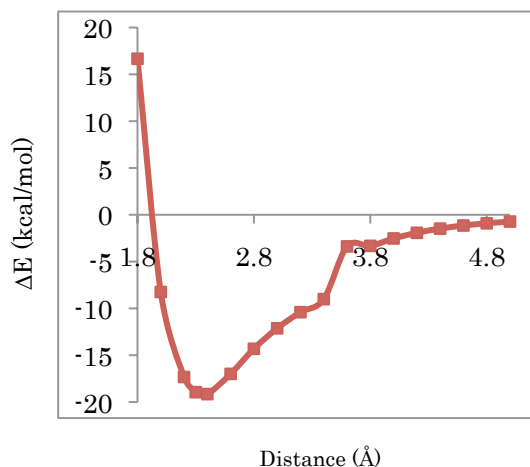


図 3. Hollow サイトでの PES

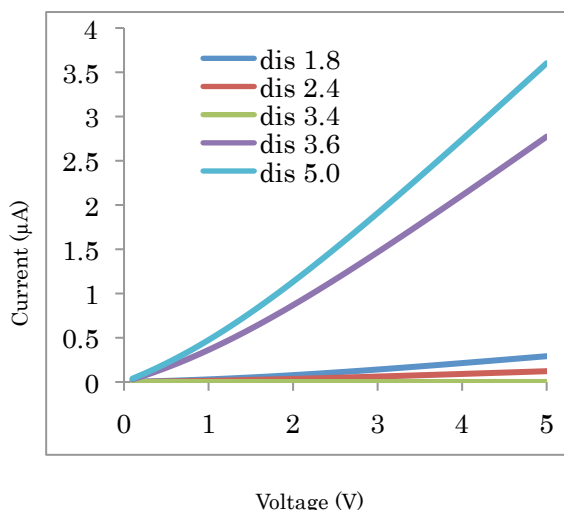


図 4. Hollow サイトでの電流値

図 3 に Hollow サイトで結合させたときの BDT 分子と金電極との距離との相関の Potential Energy Surface (PES)を示した. PES は次式により算出した.

$$\Delta E = E(\text{Whole molecule}) - E(\text{BDT}) - 2E(\text{Au7})$$

図 3 を見ると, 結合距離が 3.4Å と 3.6Å でエネルギーがおおよそ 6kcal/mol だけ上昇しているのが分かる. これは結合距離が 3.4Å 離れているときは, 中央に挟まれている BDT 分子がスピン分極した構造になっており, 3.6Å 離れているときは

BDT 分子が閉殻系になるためだと考えられる. つまり, 6kcal/mol のエネルギーの違いは BDT 分子のスピン分極と閉殻系でのエネルギー差に相当する.

図 4 に Hollow サイトに BDT 分子が電極に結合したときの伝導性と結合距離との相関図を示した. 図 4 を見ると分かるように, 距離が 1.8Å~3.4Å までは結合距離が長くなるにつれて電流値が小さくなっていることが分かる. 一方, 結合距離が 3.6Å と 5.0Å の時の電流値が非常に大きくなっている. 本来なら距離が長くなるにつれて電流値が小さくなるの

が理想であるが本結果はそうではない. これは, 電流値を計算する際に電極と分子の相互作用を見積もるのであるが, その際に分子系の LUMO の軌道エネルギーや金電極の HOMO の軌道エネルギーを用いて計算しているため, 結合距離が長いところではその計算方法が破綻しているからである. しかし, 結合距離が長いところでは分子と電極の相互作用は結合エネルギーを用いて計算することが可能である. そうすることで結合距離が長いところでは実質的に伝導性がゼロになる. これらに関する詳細ならびに他の結合サイトの結果は当日報告する.

【参考文献】

- [1] M. A. Reed et al. Science **278**, 252 (1997).

2P129

リン酸化ジルコニア系粒子表面でのプロトントランスファーの理論的解明

(東大院工*、東工大院工**)○小川敬也*, 牛山浩*, 山下晃一*, 李柱明**, 山口猛央**

【序】 固体高分子形燃料電池(PEFC)は車載用に $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ の広温度範囲、無加湿条件下の運転が望まれている。しかし現状の電解質膜はプロトン伝導性が低湿度条件では急激に低下し、湿度管理にエネルギーロスが生じてしまうため、電解質膜の低湿度条件での伝導性向上が望まれている。近年、分散した Zirconium Phosphate (ZrP) に電解質膜の sulfonated poly ether sulfone (SPES)を多点吸着させて巻きつかせることでナノ分散構造を形成すると、高温・低湿度条件でも高い伝導性が発現することが報告された[1]。この複合電解質膜は SPES、ZrP それぞれ単体の伝導性よりも高く、SPES と ZrP の界面での相互作用で高速プロトン伝導が起こっていると考えられている。ZrP は層状の結晶粒子で、層には 0.2350 nm^2 に一つの高密度なリン酸基がある。リン酸基などの酸性官能基はプロトンを放出してプロトン濃度を高めることで伝導性向上に役立つと一般的に認識されているが、このリン酸基は SPES に含まれるスルホン酸基に比べて酸強度は弱く、プロトンを放出する力は弱いので ZrP を分散させることで伝導性が上がる原因は説明できない。これより酸性官能基にはプロトンを放出する以外の作用があり、なかでも酸性官能基が高密度にある特徴的な構造が界面でのプロトン伝導に作用していると考えられる。しかし、この高密度構造での伝導現象について具体的な実験的証拠やシミュレーションによる知見はなく、以降の伝導性向上のための材料設計の指針がない。

【計算手法・計算モデル】 本研究では量子化学計算を用いて ZrP 表面について解析した。計算手法は密度汎関数法、プログラムは siesta-2.0.1 を用いた。水素結合を精度良く描ける汎関数として Revised-Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)、基底関数は double-z split-valence basis set with polarization orbitals (DZP)を選んだ。結晶構造は参考文献[2]を基にモデル化し、計算したサイズは Unit Cell の表面部分一層分、k 点は $2\times 2\times 1$ で、十分な精度で ZrP 表面が描けていることを確認した。また結晶構造なので周期境界条件を用いて層方向に ZrP 表面が広がった状況を再現した。計算モデルは ZrP 表面に水を配置したモデルで、表面における水の挙動、プロトン移動のメカニズムを再現した。水の配置は 10 個の水分子を配列させた状態 (ZrP 表面のリン酸基 1 つにつき 5 個の水分子) から Molecular Dynamics (MD)計算によって MD 平衡となるまで動かすことで現実系に近いランダムな水の配列を得た。またこのモデルに対し、ZrP のない 10 個の水分子を周期境界条件でバルク水とした系との比較で現象を解析した。ZrP 表面に水を配置した系は 5 通り、バルク水の系は 3 通りの水の配置でそれぞれ解析を行った。プロトン伝導度は Nernst-Einstein の式で

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

(σ :プロトン伝導度 Ea :活性化エネルギー A :頻度因子(定数) R :気体定数 T :絶対温度)と表されるので、プロトントランスファーの活性化エネルギー(Ea)を調べることにより、プロトン伝導性を押し上げている要因を解明した。プロトントランスファーはプロトンがホッピングしながら移動する Grotthuss 機構であると仮定し、水素結合方向にプロトンが酸素原子間を移動させて再現した。遷移状態は the nudged elastic band(NEB 法)をプログラムに実装して探索し、活性化エネルギーを求めた。以上よりバルク水、ZrP 表面上にある水素結合間のプロトントランスファーを解析した。

【計算結果】ZrP上にあるリン酸基や水同士で水素結合している酸素原子間の距離(O-O距離)を調べた。Fig.1のように

D1: リン酸基と水素結合のない酸素同士のO-O距離

D2: 片方だけリン酸基と水素結合しているO-O距離

D3: 両方水素結合しているまたはリン酸基によるO-O距離

D4: H₃O⁺との水素結合によるO-O距離

としてグループ分けをし、O-O距離を距離の長さで分けて数を数えた

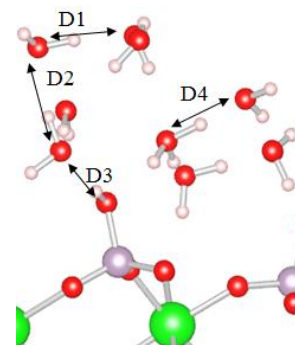


Fig.1 The atoms and molecules are labeled for classification of the hydrogen bonds

(Fig.2)。D1はピークが2.7-2.8Åで実験的な値の動径分布関数とピークが一致しているが、D2・D3・D4はピークが2.6Å以下で、短くなっていることが確認できる。これより、リン酸基はプロトンを放出するだけでなく、水分子を強く引き付けてO-O距離を短くしていることが分かった。これは水素結合に起因し、リン酸基の酸強度による電荷的相互作用と考えられる。リン酸基密度が高いこと、リン酸基の水を引き付ける効果より水が少ない状態でも強力な水素結合ネットワークを作ると言える。

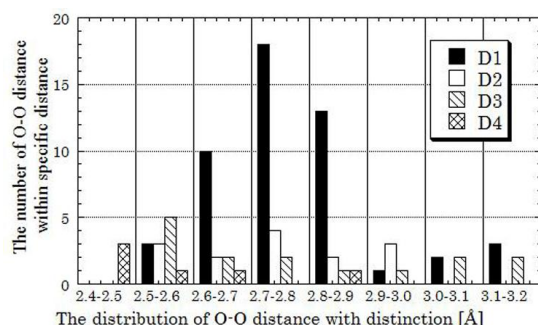


Fig.2 The distribution of the classified O-O distances.

次にプロトントランスファーの遷移状態におけるプロトンが移動するO-O距離の平均値を調べた。平均値を横軸、活性化エネルギー(Ea)を縦軸にして結果をFig.3に示す。これよりO-O距離が短くなるほどEaは低くなり、プロトン伝導性が上がることが確認された。また前述したようにリン酸基は周りのO-O距離を短くさせる効果を持ち、そのリン酸基が高密度にあることでO-O距離を短くし、Eaを下げてプロトン伝導性を向上させていることがわかった。さらに、ZrP表面上で、3つのリン酸基と水素結合するものが発見された(Fig.4)。周りとの結合エネルギーを調べると170[kJ/mol]を超え、通常の水の平均値である108[kJ/mol]を大きく上回り、この水が高温・低湿度条件でも保持されていると考えられる。この官能基で水を挟み込む構造は電解質膜などの官能基間の距離が長い物質では存在しにくく、ZrPのような官能基密度が高い物質に多いと言える。これより酸強度だけでなく、構造的にリン酸基は水を強く吸着でき、吸着された水分子は強固な水素結合ネットワークを構築できるため、結果的にプロトン移動の活性化エネルギーを小さくする働きがあることがわかった。

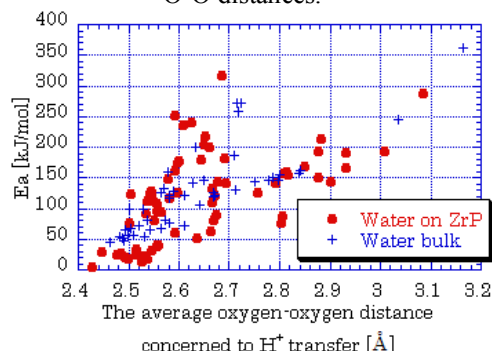


Fig.3 The activation energies are shown as functions of the O-O distance which proton transfer between them at the transition state.

以上の結果から高温・低湿度での更なる伝導性向上のためにはより官能基密度の高い、酸強度の強い材料を分散させることが重要であると示された。

【参考文献】 [1] G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, T. Yamaguchi, *Electrochem. Commu.* 8, 133 (2006)[2] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* 16, 3311 (1977).

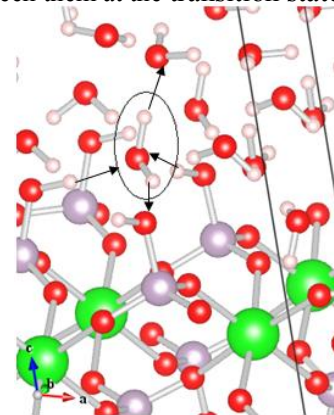


Fig.4 Water molecules (in a circle) makes three hydrogen bonds with three individual POH shown as arrows.

2P130

固体高分子形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた 計算化学的アプローチ

(九大稲盛セ)

○石元孝佳・小倉鉄平・古山通久

【序論】

イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる固体高分子形燃料電池(PEFC: polymer electrolyte fuel cell)は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした家庭用・可搬型電源、自動車用電源としての普及が期待されている。PEFCの本格的普及のためには、性能の向上、長寿命化および低コスト化が求められており、基礎・基盤的な知見が重要である。PEFCを構成する膜/電極接合体(MEA: membrane electrode assembly)内部で見られる白金系電極触媒と電解質膜に対する劣化現象は深刻な性能低下を引き起こすことが知られており、大規模普及を見越したPEFCの耐久性向上に向けて多くの研究が行われている。

このうち電解質膜の劣化については、PEFCの電解質として用いられているパーフルオロスルホン酸(PFSA)系高分子が、発電過程で生じる活性酸素種 OH ラジカルとの化学反応によって攻撃される Unzipping 機構[1]は知られているが、Schiraldi[2]は主鎖末端カルボキシル基を除去しても PFSA の劣化は進行していることを示した。近年京都工芸繊維大・石原らは、PFSA系高分子の主鎖および側鎖を模擬したモデル化合物を合成し、OH ラジカルによる分解反応について検討した[3]。その結果、エーテル基を含んだ側鎖モデルでは分解することが認められたが劣化機構の詳細については不明なままである。この詳細なメカニズムを解明するためには、実験だけでなく計算科学的手法を用いた原子・分子レベルでの解析が有効な手段となる。

そこで本研究では、側鎖からの劣化機構解明に向けて、PFSA系高分子に含まれるエーテル部位と OH ラジカルとの化学反応機構について、量子化学計算により解析した。さらに、PFSA系高分子の耐久性向上に向けた材料設計指針の提案を理論計算により試みた[4]。

【方法】

計算対象として、石原らが PFSA系高分子のモデル化合物として使用した $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ を取り上げた。スルホ基のプロトン未解離の $\text{Rf-SO}_3\text{H}$ を低加湿、プロトンの解離した Rf-SO_3^- を高加湿状態と仮定し、これらの化合物と OH ラジカルとの反応経路について量子化学計算を用いて解析した。全ての計算は密度汎関数プログラムである DMol³[5]により実行した。交換・相関汎関数には Becke 交換+Lee-Yang-Parr 相関(BLYP)を用い、DNP 数値基底関数を使用した。なお、周辺の水分子からの溶媒効果は COSMO 法により考慮した。

【結果】

低加湿・高加湿状態におけるモデル化合物とOHラジカルの反応によるエネルギーダイアグラムを Fig.1 に示す。ここでは各反応のうち最も有利な反応経路のみを示した。高加湿状態では、OH ラジカルはエーテル部分との静電的な相互作用により反応中間体を形成した後、C-O 結合を切断する遷移状態

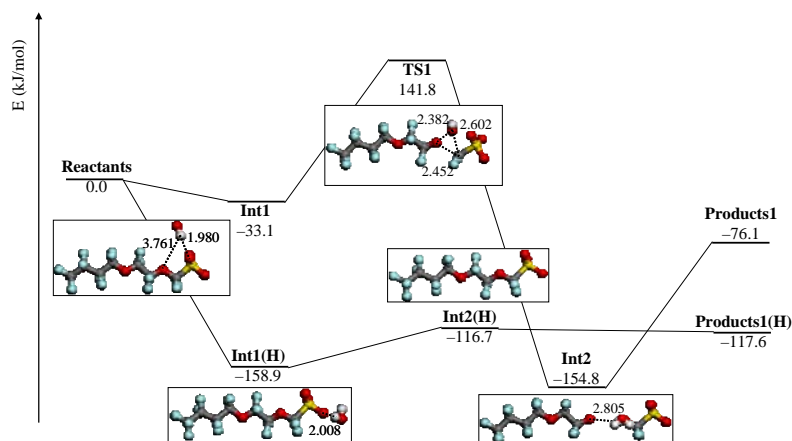


Fig. 1 Potential energy profile of protonated Rf-SO₃H and deprotonated Rf-SO₃⁻ with OH radical.

を経由し生成物へと至った。今回のモデル化合物ではスルホ基に近いエーテル基の方がOHラジカルとの反応性が高いことが分かった。これは石原らの実験結果と良い対応関係にあり、PFSA系高分子の側鎖劣化機構としてOHラジカルとエーテル基との反応が示唆された。一方、低加湿状態を模擬したプロトン未解離のモデル化合物では、OHラジカルによるスルホ基Hの引抜により劣化が進行する可能性が示唆された。

PFSA系高分子の劣化については、OHラジカルの攻撃部位であるエーテル基の取り扱いが重要である。PFSA系高分子の高性能化・高耐久化のためには、エーテル基の立体効果による保護、C-O結合の強化、代替基による置換などが考えられる。本研究では、C-O結合の強化、代替基による置換に注目し、量子化学計算を用いて電解質膜の設計指針を検討した。解析の詳細については当日報告する。また、白金系電極触媒の劣化機構に関する解析結果についても当日報告する。

謝辞

本研究は、(株)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託「セル劣化要因の基礎研究とMEA耐久性の解析」および京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack, *J. Power Sources*, **131**, 41 (2004).
- [2] D. A. Schiraldi, *Polym. Rev.*, **46**, 315 (2006).
- [3] NEDO 燃料電池・水素技術開発 平成 20 年度成果報告シンポジウム
- [4] T. Ishimoto, R. Nagumo, T. Ogura, T. Ishihara, B. Kim, A. Miyamoto, and M. Koyama, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1305 (2010).
- [5] DMol³ is a density functional theory program distributed by Accelrys, Inc. B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000); B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).

2P131

固体酸化物形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた 計算化学的アプローチ

(九大稲盛セ)

○小倉鉄平・中尾和英・本山雅孝・石元孝佳・古山通久

【序論】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、複合システム化により 60%を大きく超える発電効率が期待できる究極のエネルギー変換技術であり、水素だけでなく炭化水素系ガス、石炭ガス、バイオガスなどの多様な燃料種が想定可能な“フレキシブルな燃料電池”である。しかし、実燃料ガスには付臭剤などの硫黄系化合物を始めとするアンモニア、塩素、シリコン系化合物といった不純物成分が含まれていることが多い。これらの微量成分がセルスタックに混入した場合、SOFC 発電特性の低下や劣化を引き起こし耐久性を左右することが知られている。例えば硫化水素が SOFC 燃料極に混入した場合には、電圧の低下だけでなく炭素析出、Ni のシタリングや酸化の促進といった複合的な被毒効果を含む非常に複雑な挙動を示す[1]。SOFC 実用化のためにはこのような複雑な不純物被毒による劣化機構の化学的解明が必要であり、実験だけでなく計算化学的手法を用いた原子・分子レベルでの解析が有効な手段となる。例えば、Wang らによって混入した硫化水素は Ni 表面で速やかに解離し、硫黄原子となって表面を覆う事が報告されており[2]、また Galea らは表面硫黄被覆率の上昇に伴い水素解離の活性化エネルギーが上昇するという結果を示した[3]。しかし硫化水素の複合被毒効果を解明するには、更に Ni のシタリングや酸化への硫黄原子の影響や、他の燃料種、特に炭素系化合物の反応に関する吸着硫黄の影響などに関する解析が必要である。本発表では、このような硫黄被毒解析を始めとする、固体酸化物形燃料電池の高性能化・高耐久化に向けた量子化学計算を主体とする計算化学的アプローチ及びその結果について報告する。

【方法】

硫黄被毒解析については、エネルギー計算には平面波基底関数系-擬ポテンシャル法に基づいた密度汎関数法(DFT)計算ソフト CASTEP [4]を用いた。交換相互作用は PBE を用いて見積もり、3 層(下 1 層は固定)、2x2 もしくは 3x3 Ni(111)もしくは (100)表面スラブモデルを使用した。カットオフエネルギー値は 400 eV とし、(4,4,1) k 点でサンプリングを行った。遷移状態探索には LST/QST 法、もしくは初期構造周辺の Hessian 算出を利用した独自アルゴリズムを用いた。さらに、得られた量子化学計算結果から素反応速度定数の硫黄被覆率依存性を算出し、既に構築してある被毒無し条件における Ni(111)表面でのメタン改質反応機構[5]に追加することで、硫黄被毒条件化での SOFC 反応機構を新たに構築した。連続槽型反応器を仮定して典型的 SOFC 運転条件における反応シミュレーションを行った。

【結果】

本稿では炭化水素改質反応に関する硫黄の影響に関する主な解析結果を示す。H, C, O から成る種々の表面化学種を考慮し、硫黄原子との共吸着構造の最適化を行った。どの化学種においても硫黄原子との反発による結合エネルギーの減少が見られ、 CH_3^* などの一部の化学種は安定サイトが変化した。 $\text{Ni}(111)$ 表面における主要なメタン改質反応経路における各反応エネルギー、及びその表面硫黄被覆率による変化を計算した所、特にメタンの解離吸着反応エネルギーが大きく増加した。被覆率 0.0 から 0.5 の変化におけるエネルギー上昇幅 +2.52 eV は水素解離の +1.42 eV と比較すると非常に大きい。以上から、硫化水素被毒時には硫黄被覆による活性サイトの物理的な減少だけでなく、化学的相互作用による反応性低下の相乗効果により Ni 表面での燃料分解が阻害され、特にメタン改質は大きく影響を受けることが分かった。

更に硫黄存在時の炭素原子の挙動は面方位によって異なる事がわかった。図 1 から分かるように $\text{Ni}(111)$ 面では炭素原子は硫黄原子と結合を作って安定化してしまうのに対し、(100)面では硫黄存在時に表面下にもぐりこむような最適化構造をとった。炭素析出の前駆体として固溶炭素の存在が示唆されているが[6]、硫黄が炭素の固溶を促進する事により炭素析出が進む可能性を示しており興味深い。

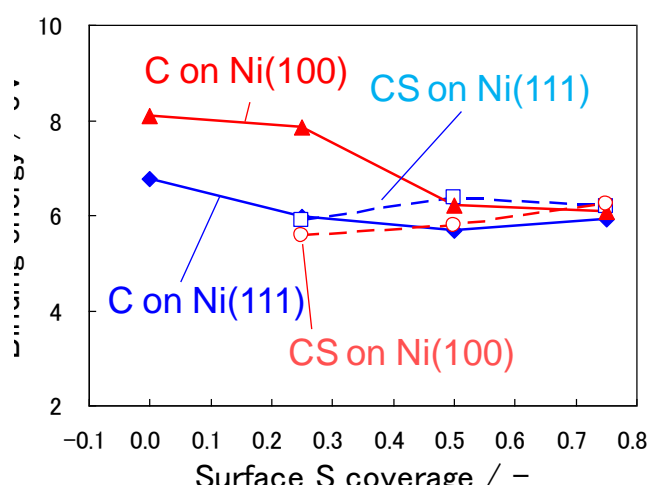


図 1 C 及び CS の結合エネルギーの硫黄被覆率依存性

Subsurface 硫黄の Ni シンタリングに与える影響や、他の不純物に関する解析結果については当日報告する。

【謝辞】

本研究の一部は、(株)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1]K. Sasaki et al., *ECS Trans.*, **7**, 1675 (2007).
- [2]J.H. Wang, M. Liu, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2212 (2007).
- [3]N.M. Galea, E.S. Kadantsev, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14457 (2007).
- [4]S.J. Clark et al., *Z. Kristallogr.*, **220**, 567 (2005) and CASTEP official web site: <http://www.castep.org/>.
- [5]D.W. Blaylock, T. Ogura, W.H. Green and G.J.O. Beran, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4898 (2009).
- [6]J.Xu, M. Saeys, *Int. J. Nanosci. C*, **6**, 131 (2007).