

重水素置換された水表面の振動和周波発生スペクトルの解析

(東北大院・理) ○李徳冠, 石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生(SFG)分光は界面探査の手法として、水表面の研究にも用いられている。このSFGスペクトルの強度は2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値2乗で決まるが、近年、水表面における $\chi^{(2)}$ 自体の実験による測定結果が報告された^[1]。図1.がその結果であるが、sspの $\chi^{(2)}$ の虚部($\text{Im}[\chi^{(2)}]$)の符号は双極子モーメントの方向、ひいては分子の配向と相関をもつとされており、 3700 cm^{-1} の正のピークは界面から蒸気相側へ飛び出したDangling OHと呼ばれるものによるもの、それより低波数側に広がる負の領域は界面の下で水素結合をしたOHによるものであるということが既に分かっている。しかし、図中にはさらに低波数側($3000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$)に正の領域が表れている。虚部が正であることは遷移双極子モーメントが蒸気相側を向いていることを示唆する。しかし、今までの理論計算では問題の部分を説明できる分子配向は存在しなかった。

そこで我々は分子動力学(MD)シミュレーションによって異方的な局所電場によって分極が誘起する機構であることを解明した^{[2],[3]}。図2.はその仕組みを表したものである。左の分子のOHの振動で水素結合した隣接分子への振動電場(E_x)が生じる。この局所電場と、隣接分子の分極率の異方性成分($\alpha_{xz,j}$)がz軸の正の方向への双極子モーメントを誘起する。この機構では、振動するOHの配向と垂直な誘起双極子モーメントが生じる。

一方で、OHの配向と一致しない遷移双極子モーメントの発生原理としては他にも分子内、分子間の振動カップリングが考えられる。そして、これらのどちらが正当であるかを検証する手段が必要となるが、ここでは重水素置換を選択する。重水素置換のような同位体希釈を行うことで、振動カップリングを排除できるからである。既に実験の方面においては、重水素置換された水表面の系で同様に低波数側に正の部分が表れる結果が報告されている^[3]。そこで、この研究では重水素置換された水表面の系のMDシミュレーションを行い、低波数側の正

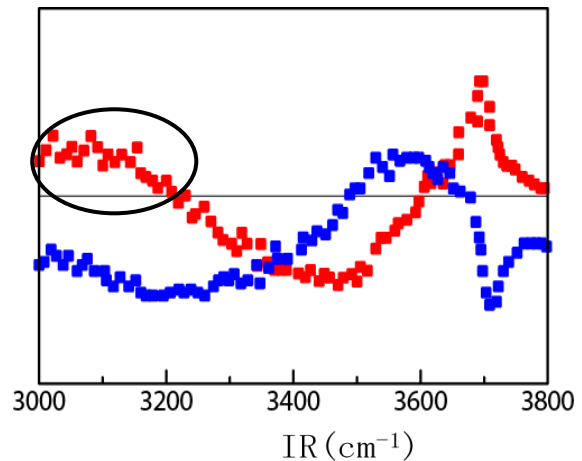


図1.水表面における ssp の $\chi^{(2)}$ の測定結果^[1]
青：実部、 $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ 赤：虚部、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$

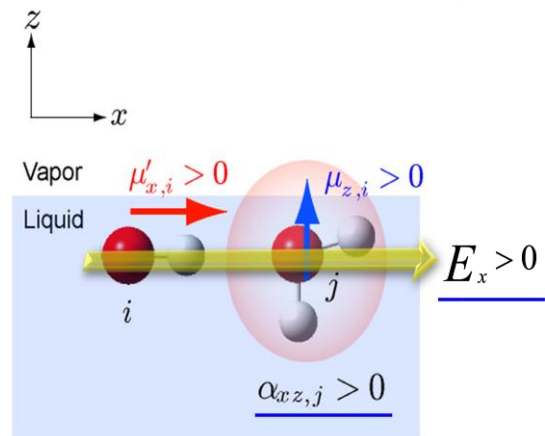


図2. 局所電場による異方的な分極

の部分の帰属を行うことを目的とする。

【MD シミュレーションの概要】SFG スペクトルの計算には分極率や双極子モーメントの変化を表すことが必要となるため、水分子のモデルには分子振動と分極を考慮したモデルを用いた。今回は、(1)H₂O を 500 個、HDO を 50 個とした混合系と、(2)D₂O を 500 個 HDO を 50 個とした混合系の 2 つの条件での計算を行った。(1)の条件では 31 ns, (2)の条件では 25 ns の計算時間である。

【結果】図 3.は上記の 2 つの条件で行った計算による $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の OH 振動領域の結果である。

(1)と(2)の振幅は H の存在比によって 11 倍にスケールした。(1)は純水の系に近く、(2)は大部分が同位体に希釈された状態になっている。その上で両者はスペクトルの形状がほぼ一致しているのが図から見てとれる。問題としている低波数側の領域(3000~3200 cm⁻¹)は、(2)において(1)と同様に値が正となる部分を見せている。

つまりは、(2)は OH 振動に分子内、分子間カップリングの影響が無い想定であるため、純水と同じ結果が出たとき、その原因は振動カップリングではなく、図 2.に表される分極相互作用により異方的な双極子モーメントが誘起するという機構であることが示されたということになる。

【謝辞】本研究にあたって、理化学研究所の田原太平博士および田原グループとの議論に感謝する。

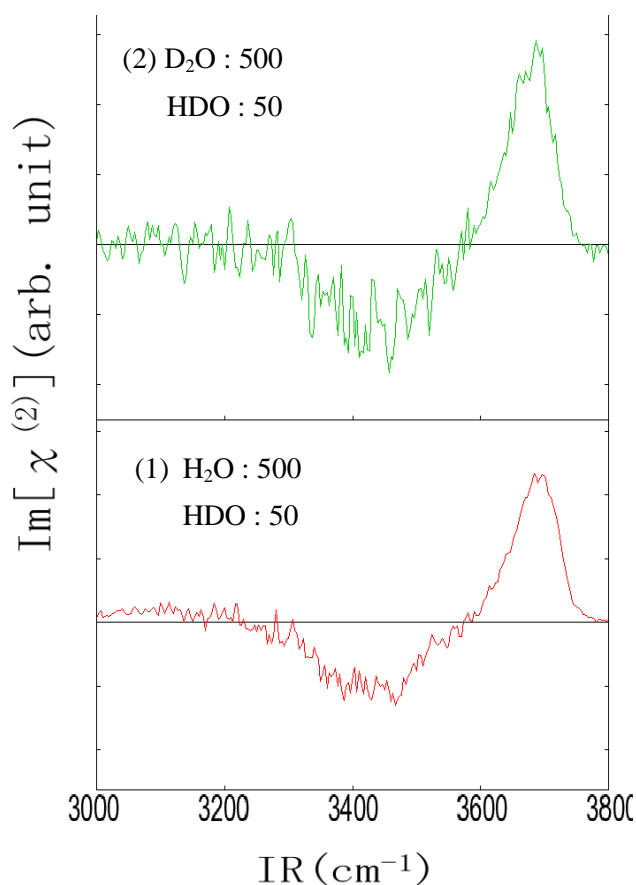


図 3. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の計算結果(OH 振動領域)

参考文献

- [1] N. Ji et al. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 096102 (2008)
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* 113, 16299 (2009)
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* 131, 244714 (2009).
- [4] C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2790 (2009)

Label-free Rapid Semi-quantitative Detection of Proteins Down to Submonolayer Coverage by Using Surface-Enhanced Raman Scattering of Nitrate Ion

Zhen Zhou^a, Genin Gary Huang^{a, b}, Yukihiro Ozaki^{*a}

^a Department of Chemistry, School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, 2-1 Gakuen, Sanda, 669-1337, Japan. Fax: +81-79-565-9077; Tel: +81-79-565-8349; E-mail: ozaki@kwansai.ac.jp

^b Department of Medicinal and Applied Chemistry, Kaohsiung Medical University, Kaohsiung, 807, Taiwan.

A novel heat-induced SERS method was used to selectively enhance a band of NO_3^- at 1049 cm^{-1} for semi-quantitative detection of lysozyme and insulin down to 10^{-9} and 10^{-8} M, respectively, and bell shape variations of SERS intensities was observed for the concentration dependency of the proteins

We have recently proposed a heat-induced SERS sensing method for rapid detection of a peptide, glutathione.¹ In this method, 30 μL glutathione solution was heated on an aluminum pan plate at 100°C for 3 min to obtain a dry film of glutathione, and then, its SERS signal was acquired. Comparing to conventional SERS methods, this protocol enables one to obtain much larger SERS enhancement without loss of vibrational information about an analyte. In the present study, the application of this heat-induced SERS method is extended to protein detection. Firstly, a citrate buffer containing 6 mM NaNO_3 was mixed with a Ag colloid solution. Then, a protein was added to the mixture followed by drying the mixture at 100°C for SERS measurement.

Figure 1 (a) and (b) compares SERS spectra of lysozyme (10^{-5} M in citrate reduced silver colloid) measured by use of the heat-induced method and without heat treatment (solution sample). It shows that the heat-induced method enhances the signal significantly, especially enhances the signal at 1049 cm^{-1} . To confirm whether the peak at 1049 cm^{-1} originates from NO_3^- , normal Raman spectra of lysozyme solutions containing 0 and 40 mM NaNO_3 are compared (Figure 1(e), (f)), and the band is found at 1049 cm^{-1} , revealing that it arises from the NO_3^- vibration. This peak has seldom been reported in SERS references, however, Mrozek et al. confirmly assigned it to the NO_3^- mode in their SERS study of saccharide using electrochemically roughed silver surface.² Both their and our works suggest that a dry film method selectively enhances the peak of NO_3^- at 1049 cm^{-1} .

The strength and sharpness of the NO_3^- peak at 1049 cm^{-1} lead us propose that this band may be suitable for quantitative analysis of the proteins. Figure 2(A) displays concentration-dependent (10^{-5} - 10^{-9} M) SERS spectra of lysozyme. Comparison to previous studies, the results in Figure 3(A) demonstrate two novelties. First, the detection limit is much lower; down to a submonolayer coverage of 10^{-9} M, which is more sensitive than the method proposed before by which the detection limit is 10^{-6} g/L (equivalent to 7×10^{-8} M).³ Second, a concentration-dependent curve shows a bell shape rather than a sigmoidal one.¹ Similar results of insulin were displayed in Figure 3 (C) and (D). The bell shape was supported by a UV-Visible study (data not shown) which suggests that when the protein concentration is above monolayer coverage, a further increase in protein concentration would cause a negative effect against silver aggregation and decrease the SERS signal. This phenomenon was not found when a tripeptide, glutathione was used as an analyte¹. The difference leads the proposal that the crowdedness of the silver colloid environment is responsible for silver colloid aggregation. As lysozyme is a large and hard molecule (129 amino acids) comparing to small and soft glutathione (3 amino acids), it is reasonable to observe that concentrated lysozyme inhibits silver colloid aggregation while the small peptide does not.

The adsorption mechanism of protein and NO_3^- possibly follows the most common co-adsorption scenario, which has been well established as a double-layer adsorption rule.⁴ Namely, there is a layer of electrolyte such as citrate and NO_3^- between an adsorbed layer of proteins and Ag colloid. The results in Figure 3 provide some support to this speculation, suggesting that the intensities of protein bands including those at 761 and 853 cm^{-1} are positively correlated with the intensity of the NO_3^- band, which may be an evidence for the co-adsorption manner of the protein and NO_3^- . A detailed depiction on the adsorption mechanism of protein and electrolyte was published recently.⁵

Peaks due to acid radicals are usually considered as undesirable background in a SERS study, and additional caution should be paid to avoid these peaks. Here, however, we have developed a novel method which can selectively enhance the peak at 1049 cm^{-1} originating from NO_3^- to make it valuable for semi-quantitative detection of proteins without any additional resonant effect. This method is simple, rapid (dry time is 210s), reproducible (see Figure 4 (C)) and label-free. The laser power is low (6 mW) and the exposure time is short (20 s), which meets the need for routine analyses. The intensity and the sharpness of the NO_3^- peak suggest its potential for more extended applications, especially for those biomolecules with low Raman cross sections and bad quality spectra by normal SERS protocol. Also the bell shape indicates the potential of this method for exploring absorption phenomenon of protein on colloidal interface. These studies are ongoing in our group.

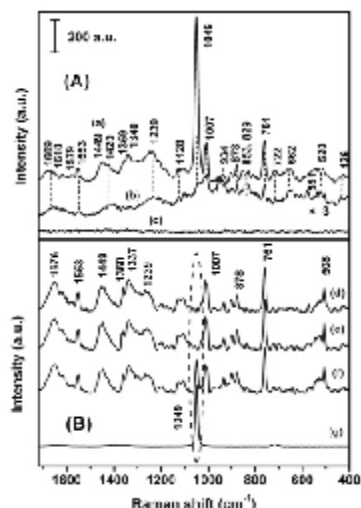


Figure 1. (A)(a) A SERS spectrum of a dry film of the solution containing 10^{-5} M lysozyme and 6 mM NaNO_3 ; (b) A SERS spectrum of a solution containing 10^{-5} M lysozyme and 6 mM NaNO_3 ; (c) A normal Raman spectrum of a dry film of 10^{-5} M lysozyme solution. (B)(d) A normal Raman spectrum of 7×10^{-3} M lysozyme in pure water; (e), (f) Normal Raman spectra of 7×10^{-3} M lysozyme in a 5 mM citrate buffer (pH 4.0) containing 0 mM NaNO_3 and 40 mM NaNO_3 ; (g) A normal Raman spectrum of 1M NaNO_3 . The intensity bar is applied only for (A) while band intensities in (B) have been adjusted artificially for display.

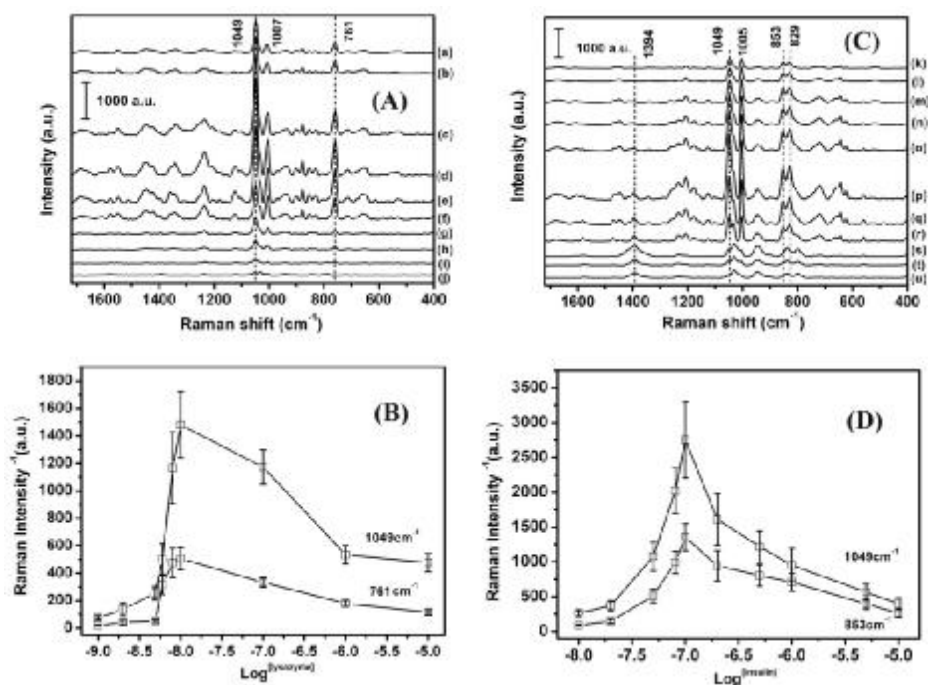


Figure 2. (A) Concentration-dependent (10^{-5} - 10^{-9} M) SERS spectra of lysozyme (a) 1×10^{-5} M (b) 1×10^{-6} M (c) 1×10^{-7} M (d) 1×10^{-8} M (e) 8×10^{-9} M (f) 6×10^{-9} M (g) 4×10^{-9} M (h) 2×10^{-9} M (i) 1×10^{-9} M (j) 1×10^{-10} M; (B) Raman intensity at 1049 (NO_3^- band) and 761 cm^{-1} (Tyr band) of the SERS spectra in (A); (C) Concentration dependent (10^{-5} - 10^{-8} M) SERS spectra of insulin (k) 1×10^{-5} M (l) 5×10^{-6} M (m) 1×10^{-6} M (n) 5×10^{-7} M (o) 2×10^{-7} M (p) 1×10^{-7} M (q) 8×10^{-8} M (r) 5×10^{-8} M (s) 2×10^{-8} M (t) 1×10^{-9} M; (u) 0 M control; (D) Raman intensity at 1049 and 853 cm^{-1} (Trp band) of the SERS spectra in (C).

References

1. G. G. Huang, X. X. Han, M. K. Hossain and Y. Ozaki, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 5881
2. M. F. Mrozek and M. Weaver, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 4069
3. X. X. Han, G. G. Huang, B. Zhao and Y. Ozaki, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 3329
4. C. A. Haynes, W. Norde, *Colloids. Surfaces B: Biointerfaces* 1995, **2**, 517
5. R. G. Wilhelm, J. H. Øyvind, D. H. Ann-Mari, V. Sondre, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 14329

テトラチアペンタレン系電子供与体の電子状態

(愛媛大院・理工)

○ 善木将嗣、神原健一、八木創、宮崎隆文、朝光直也、伊藤鉄也、白旗崇、
御崎洋二、日野照純

(序) メトキシ基を有した TTP 系ドナーである 2-イソプロピリデン-1,3-ジチオール[4,5-d]ピス(メトキシ)テトラチアフルバレン (MeDTMO) (Fig1) は結晶構造解析の結果、結晶多系が存在し triclinic 相と orthorhombic 相の 2 つの結晶構造をもつことがわかった。結晶の分子の重なり様式はいずれも head-to-head 型の重なり様式を示し、メチル基の立体反発のため、分子長軸方向へずれて積層している。また短軸方向のずれが小さいことから ring-over-bond 型の重なり様式であることがわかった。MeDTMO の真空蒸着膜を FET 構造の活性層として用いると伝導特性は P 型を示し、移動度は $\mu_{\text{FET}} = 8.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった[1]。この値は計算等で推定されているものよりはるかに低い。

本報告では MeDTMO の紫外光電子スペクトル (UPS) と、UPS より得られた MeDTMO の仕事関数 (Φ) やイオン化エネルギー (IP) を報告し、UPS と DFT 計算から得られた理論スペクトルとを比較して、FET 特性向上の指針を検討する。

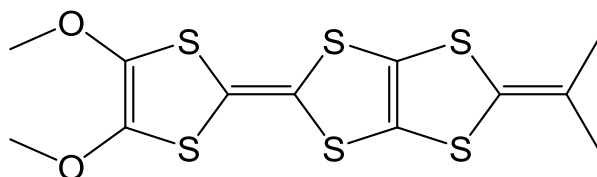
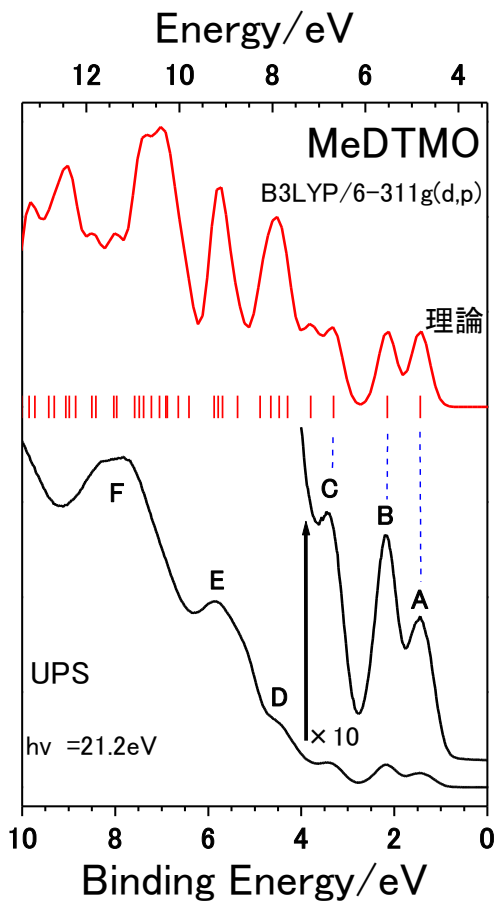


Fig. 1 MeDTMO

(実験・計算) UPS 測定用試料は真空蒸着法により作成した。光源には He I ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) を用い、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。測定は全て室温にて行なった。分子軌道計算には Gaussian03 を使い、計算方法に B3LYP、基底関数として 6-311G(d, p) を用いて構造最適化を行なった。得られた構造について電子状態を計算して固有値を得た。この固有値にガウス関数をかけて理論スペクトルを得た。

(結果・考察) Fig. 2 に MeDTMO の UPS および理論スペクトルを示す。理論スペクトルの下のバーは分子軌道計算から得られた固有値である。UPS と理論スペクトルの HOMO のピーク位置が一致するように理論スペクトルを 3.38 eV シフトさせている。MeDTMO の UPS には A~F の 6 つの構造が見られた。UPS の立ち上がりは 0.90 eV であった。Table. 1 に MeDTMO、ジナフトチエノチオフェン (DNNT)、ジフェニルベンゾチエノベンゾチオフェン (DPh-BTB) の Φ 、IP、 E_g および移動度をまとめたものを表す。

DNNT や DPh-BTBT と比べ MeDTMO は比較的小さな E_g であるが、移動度はかなり小さい値を示す。この原因として MeDTMO 薄膜の表面やバルクの構造の乱れや不純物などの存在などが考えられる。



ピーク A、B および C は理論スペクトルとピーク間隔がよく一致している (UPS の BE = 1.44、2.20、3.40 eV と理論スペクトルの Energy = 4.82、5.58、6.68 eV にそれぞれのピークが対応)。また A、B および C の面積比は UPS がほぼ 1 : 1 : 1 であり理論スペクトルも 1 : 1 : 1 でありよく再現されている。なお、A、B のピーク比は 1 : 2 に近いが A のピーク幅が広いため 1 : 1 となっている。これは A の HOMO バンドが固体内で分散が大きいことが原因と考えられる。

理論計算によれば、HOMO バンドは分子全体からの寄与があり、LUMO バンドは TTF 骨格からの寄与が大きい。このため P 型の FET 半導体として効率良く働く可能性がある。

Fig. 2 MeDTMO の UPS と理論スペクトル

Table, 1 Φ 、IP、 E_g および移動度の推定

	Φ (eV)	IP (eV)	E_g (eV)	移動度 (cm^2/Vs)
MeDTMO	3.80	4.69	1.78	8.5×10^{-5}
DNTT	4.77	6.35	3.16	2.9
DPh-BTBT	5.01	6.63	3.24	2.0

[1] 伊藤鉄也, 愛媛大院・理工, 修士論文 (2009)

3P054

ペリレンテトラカルボキシルジイミド誘導体の薄膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光 (2)

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS², 早大先進理工³)

○前田俊樹^{1,2}・橋本望³・古川行夫³・石橋孝章^{1,2}

【序】

有機電界効果トランジスタ(OFET)の性能は、キャリアが蓄積される絶縁膜と有機薄膜の界面近傍の薄膜構造に大きく依存している。このような界面近傍の構造を調べるには界面選択的な和周波発生(SFG)分光法を適用することが有効である。我々は n 型 OFET 材料として注目されているペリレンテトラカルボキシルジイミド誘導体の 1 つである PTCDI-C₈ (図 1) を熱酸化膜付きシリコン基板に蒸着した試料 (PTCDI-C₈/SiO₂/Si) を用いて振動電子二重共鳴 SFG 分光を行った。

振動電子二重共鳴 SFG 分光では、赤外プローブ光と界面種との振動共鳴に加えて、SFG 信号光と界面種との電子共鳴も利用するという二重共鳴により、測定感度や分子選択性の向上を期待することができる。

本研究では PTCDI-C₈ 試料の振動バンドに対する SFG 振幅の膜厚依存性と Fresnel 係数の膜厚依存性を比較することにより、SFG 信号光の発生源について考察した。

【実験】

SFG 測定にはマルチプレックス法を採用した SFG 分光装置を用いた[1]。偏光の組み合わせは(ssp)(順に SFG 信号光、可視光、赤外光)である。また、PTCDI-C₈ の蒸着に用いた基板 (n ドープ Si 層 1 mm, SiO₂ 層 500 nm) には、蒸着前に SiO₂ 表面を疎水化するために HMDS(hexamethyldisilazane)を用いた処理を施した。

【結果と考察】

膜厚の異なる 7 つの試料に対して、可視光 (530 nm) と赤外光 (中心波数 1600 cm⁻¹) を PTCDI-C₈ 側から入射させ、反射方向に発生する二重共鳴 SFG 信号光 (~490 nm) を検出した (図 1)。測定した SFG スペクトルには CO 対称伸縮振動バンド (1693 cm⁻¹) と CO 逆対称伸縮振動バンド (1659 cm⁻¹) が確認できる (図 2)。図 2 には Lorentz 関数を使用したモデル関数を用いたフィッティングの結果も示す。

1693 cm⁻¹ バンドと 1659 cm⁻¹ バンドの SFG 振幅 (それぞれ A_{1693} , A_{1659}) の膜厚依存性は Fresnel 係数の膜厚依存性に起因している可能性がある。そこで(ssp)の二次の有効非線形感受率 ($\chi_{\text{eff, ssp}}^{(2)}$) に着目する。

$$\chi_{\text{eff, ssp}}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{\text{SF}})L_{yy}(\omega_{\text{Vis}})L_{zz}(\omega_{\text{IR}})\sin\theta_{\text{IR}}\chi_{yzz} \quad (1)$$

ただし、 χ_{yzz} は z 軸を表面法線方向にとり、x 軸を両プローブ光の入射面内にとる場合に実験室座標で表される $\chi^{(2)}$ の yzz 成分である。 L_{ii} ($i=x, y$ または z) は Fresnel 係数であり、

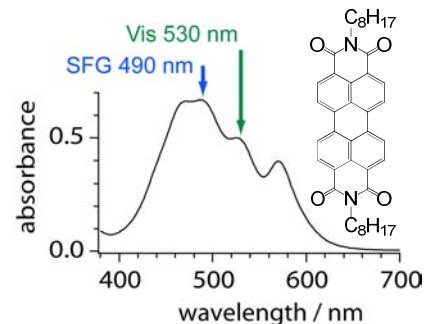


図 1. ITO ガラス上の PTCDI-C₈ 薄膜 (膜厚 200 nm) の電子吸収スペクトル

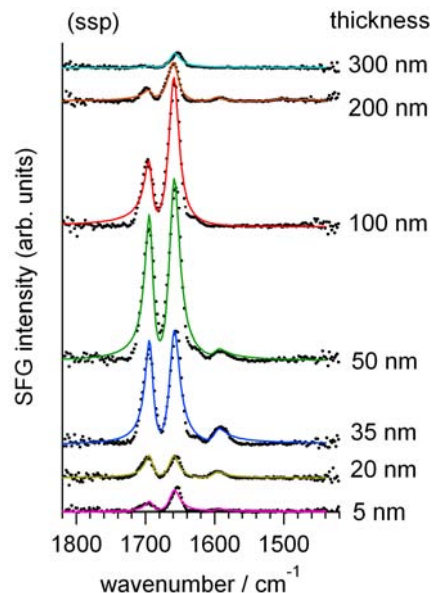


図 2. PTCDI-C₈ 試料 (PTCDI-C₈/SiO₂/Si) の SFG スペクトル
点線 : 実測値
実線 : フィッティングの結果

θ_{IR} は表面法線方向と入射赤外光のなす角である。次に χ_{yyz} の係数の絶対値を以下のようにおく。

$$F_{yyz} = \left| L_{yy}(\omega_{SF})L_{yy}(\omega_{vis})L_{zz}(\omega_{IR})\sin\theta_{IR} \right| \quad (2)$$

空気、PTCDI-C₈、SiO₂ の 3 つの層を考慮した場合、空気側界面の(2)式 ($F_{yyz}^{surface}$) と SiO₂ 側界面の(2)式 ($F_{yyz}^{interface}$) の膜厚依存性は図 3 に示す通りになる。

A_{1693} と A_{1659} の膜厚依存性は $F_{yyz}^{surface}$ と $F_{yyz}^{interface}$ の干渉の影響を受ける。しかし、この干渉効果だけでは A_{1693} と A_{1659} の膜厚依存性を再現できなかったため、PTCDI-C₈ 層のバルクの寄与も考慮した。X 線回折よりバルクに対称中心があると予想できるので、電気四極子、磁気双極子からの寄与があると考えられる。バルクの SFG 信号光の電場振幅 (E^{bulk}) には、SFG 信号光および可視光のバルクによる電子吸収と表面法線方向の位相不整合を考慮した。

両界面とバルクの非線形感受率の間に以下の関係を仮定した。

$$\chi_{yyz}^{surface} = c_1 e^{i\phi} \chi_{yyz}^{interface} \quad (3)$$

$$\chi^{bulk} = c_2 E^{bulk} \chi_{yyz}^{interface} e^{i\psi} \quad (4)$$

ただし、 $\chi_{yyz}^{surface}$ 、 $\chi_{yyz}^{interface}$ はそれぞれ空気側界面、SiO₂ 側界面の $\chi^{(2)}$ の yyz 成分であり、 χ^{bulk} はバルクの非線形感受率である。 c_1 、 c_2 は定数である。SFG 振幅には $\chi_{yyz}^{surface}$ 、 $\chi_{yyz}^{interface}$ 、 χ^{bulk} が寄与すると考えると、SFG 振幅は以下のようにになる。ただし、 c_3 は定数である。

$$A = c_3 (F_{yyz}^{surface} c_1 e^{i\phi} + F_{yyz}^{interface} + c_2 E^{bulk} e^{i\psi}) \chi_{yyz}^{interface} \quad (5)$$

$\phi = \pi$ 、 $\psi = 0$ とし、 c_1 、 c_2 、 c_3 をフィッティングパラメータとして(5)式右辺の $\chi_{yyz}^{interface}$ の係数を用いて、膜厚に依存する A_{1693} 、 A_{1659} をフィッティングした結果を図 4 に示す。また、 A_{1693} 、 A_{1659} への両界面とバルクからの寄与を各膜厚に対して比較したものを図 5 に示す。膜厚が小さい (10~20 nm) 場合、両界面の寄与はほぼ等しく、バルクの寄与は小さい。膜厚が大きくなるに従って SiO₂ 側界面の寄与は小さくなり、空気側界面の寄与とバルクの寄与が同程度になるか (A_{1693})、あるいはバルクの寄与の方が空気側界面の寄与より数倍大きくなる (A_{1659})。この結果は膜厚の大きな試料に関しても、バルクの寄与は空気側界面の寄与を圧倒していないことを意味している。バルクの寄与を適切に算出できれば、界面の情報を抽出できる可能性がある。

[1] T. Maeda and T. Ishibashi, Appl. Spectrosc., **61**, 459 (2007).

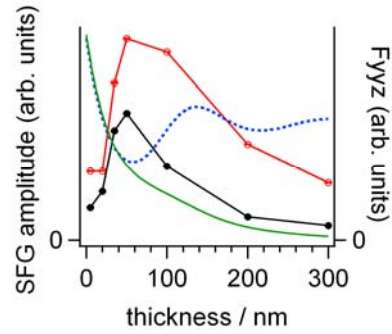


図 3. F_{yyz} と SFG 振幅の膜厚依存性 (黒丸と実線) 1693 cm⁻¹ の SFG 振幅, (白丸と実線) 1659 cm⁻¹ の SFG 振幅, (点線) $F_{yyz}^{surface}$, (実線) $F_{yyz}^{interface}$

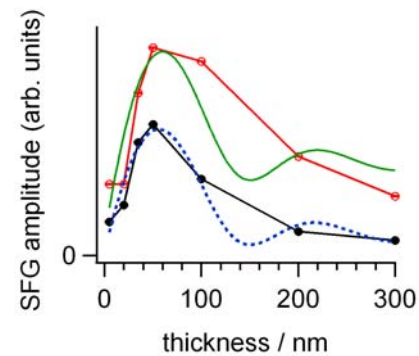


図 4. (1) 1693 cm⁻¹ バンド (黒丸と実線) SFG 振幅, (点線) フィッティングの結果 (2) 1659 cm⁻¹ バンド (白丸と実線) SFG 振幅, (実線) フィッティングの結果

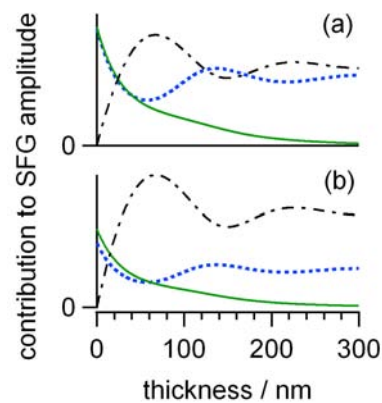


図 5. 両界面およびバルクからの SFG 振幅への寄与

(.....) $c_1 F_{yyz}^{surface}$, (—) $F_{yyz}^{interface}$, (- - - -) $c_2 E^{bulk}$

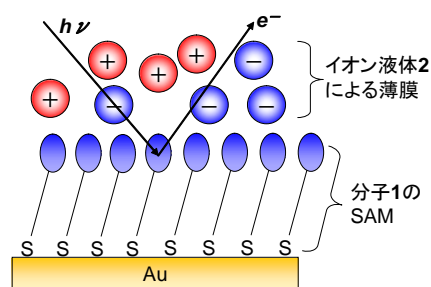
(a) 1693 cm⁻¹ (b) 1659 cm⁻¹

イオン液体/電極界面に固定したフェロセン誘導体の 光電子分光による電子状態解析

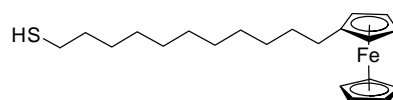
(阪大院・基礎工) ○味野純也、横田泰之、福井賢一

【緒言】電極と溶液の固液界面に生じる電気二重層は電子移動反応に大きな影響を与え、界面近傍に生じる分子やイオンの分布といった分子論的描像を得ることは、電子移動反応を解明する上で非常に重要である。これまでそのような詳細な描像を得るための測定手法は非常に限られていたが、極めて蒸気圧が低いイオン液体を用いることで、真空での表面分析手法を用いた新たなアプローチが可能である。

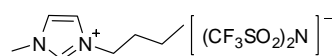
本研究は、金電極基板上に自己組織化単分子膜(SAM)法を用いてフェロセン(Fc)誘導体を固定し、これがイオン液体と界面を形成したときの微視的描像を、光電子分光測定を用いて明らかにするという試みである(図1)。光電子分光により電子状態が得られるが、とりわけ紫外光電子分光(UPS)スペクトルにおけるフェロセンの最高占有軌道(HOMO)が、イオン液体の配位によりどのように変化するかに着目し、結果を報告する。



【実験】マイカ上に蒸着した Au(111)電極基板を分子1の0.1 mM アセトン溶液に一晩浸漬させることで修飾基板(Fc-SAM)を作製した。イオン液体は2 (BMIM-TFSI)を用い、これの2 wt%メタノール溶液を調製し、修飾電極基板上にスピコート(4000 rpm, 2 min)することでイオン液体薄膜を作製した。薄膜形成の定性的な確認は、タッピングモード原子間力顕微鏡(AFM) (Veeco 社製 NanoScope IIIa)を用いて行った。光電子分光測定はKRATOS 社製 AXIS Ultra を用い、薄膜作製したサンプルのX線光電子分光(XPS)、UPS測定を行った。線源は、XPS測定においては単色化したAl K_α線(1486.6 eV)、UPS測定においてはHe I共鳴線(21.2 eV)を用いた。またUPS測定においては、二次電子の立ち上がりを明瞭にするために、-5 Vのバイアスを試料に印加した。



1: 11-ferrocenyl-1-undecanethiol



2: 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

図1. 本研究の測定系模式図。

【結果と考察】図2、3にFc-SAM、およびFc-SAM上にイオン液体薄膜を作製した試料のAFM測定の結果を示す。それぞれ左側は凹凸像、右側は同時に測定した位相像である。位相像を比較すると、Fc-SAMでは見られなかったアイランド状のコントラストが顕著になっているのが分かる。タッピングモードAFMにおける位相像は、探針-試料間の粘弾性など力の質の違いが強調さ

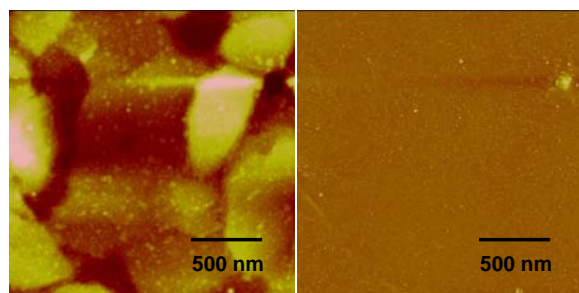


図2. Fc-SAMのタッピングモードAFM像(左:凹凸像 右:位相像)。

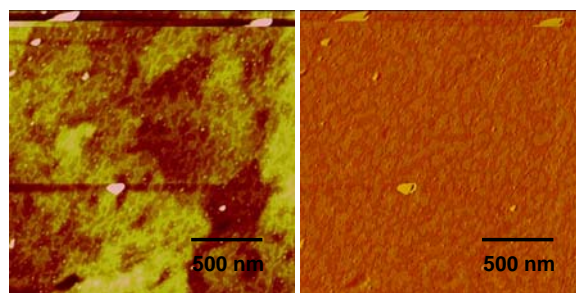


図3. Fc-SAM上にイオン液体をスピコートした試料のAFM像(左:凹凸像 右:位相像)。

れるため、浮かび上がった明るい部分がイオン液体によるものであると定性的に確認することが出来た。この明るい部分は、対応する凹凸像においても他の部分よりわずかに高く観測されており、ラインプロファイルによる解析からイオン液体数分子層程度の厚み(数ナノメートル)を持つことが分かった。これは光電子分光における電子の平均自由行程を考慮したとき、Fc-SAM からの光電子の脱出が十分可能な厚みである。また、スピコート時の滴下液量を変えて XPS 測定を行ったところ、イオン液体由来の元素のピークが液量に応じて大きくなることから、イオン液体の担持量を制御可能なことを確認した。

図 4 に、Fc-SAM、およびその表面にイオン液体薄膜を作製したサンプルの UPS スペクトルを示す。スピコートにおける滴下量が 30 μl (IL-on-Fc1)と 70 μl (IL-on-Fc2)の 2 種類の試料を用いて、担持量に応じたスペクトルの変化に注目した。金のフェルミ準位(0 eV)に対して 1.3 eV における鋭いピークは、固体フェロセンの UPS と理論計算の報告を参考に、フェロセンの Fe に局在した HOMO と帰属した^{[1][2]}。イオン液体の担持量を増やしていくにつれ、このピークがよりフェルミ準位に近い低結合エネルギー方向にシフトしていくことが分かった。この原因として光電子放出における始状態を考慮すると、HOMO の電子雲とイオン液体の、アニオンとの優先的なクーロン相互作用で HOMO が不安定化したものと考えられる。これと合わせて、二次電子の立ち上がりもほぼ同様なシフトをしていることも分かった。二次電子の立ち上がりが低結合エネルギー方向にシフトすることは仕事関数の値が大きくなることを示しているため、表面方向を向いた双極子が生じている。これらの結果を考察すれば図 7 のような微視的描像が予想され、一見すると矛盾するように思われる興味深い結果となった。この結果をより深く考察するため、光電子放出における終状態の寄与や、サイズや電荷分布が異なった他のイオン液体を用いた場合の違いについて検討を行っている。

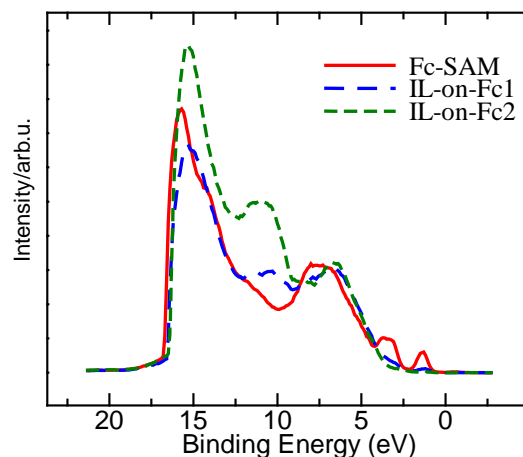


図 4. Fc-SAM およびその表面にイオン液体を担持させたサンプルの UPS スペクトル。

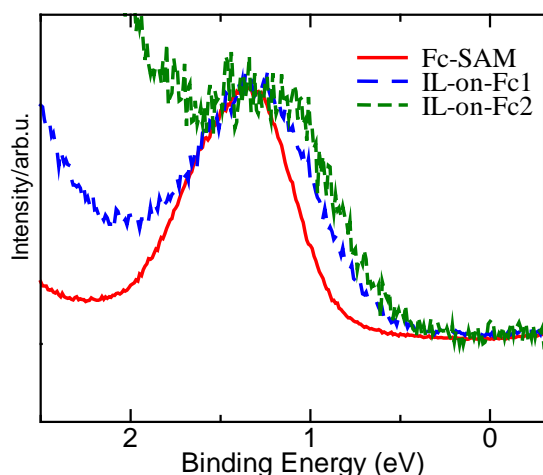


図 5. イオン液体の担持量に応じた Fc-SAM の HOMO の低結合エネルギーへのシフト。

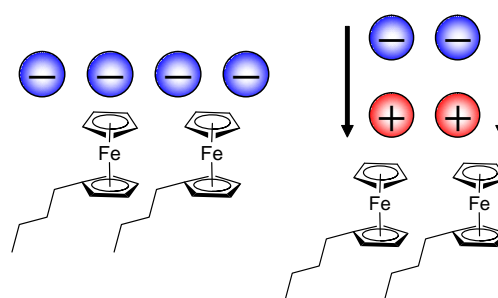


図 6. (左)HOMO のシフトにより推測されるフェロセン近傍の局所構造の模式図。(右)仕事関数の変化により推測される垂直方向の電荷分布模式図。

【参考文献】

- [1] J. J. Ritsko et al., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 687
- [2] Zhen-Feng Xu et al., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 2716

分子吸蔵用多孔性材料の設計に関する

モンテカルロ・シミュレーション研究

(熊本大院自然科学) ○井手 誠・杉本 学

【諸言】 近年水素分子などの分子吸蔵材料として配位高分子あるいは Metal-Organic Frameworks (MOF) と呼ばれる多孔性材料の開発が活発に行われている。MOF は金属イオンと有機配位子から構成されるため、設計の自由度が高いという特徴がある。この特徴を生かし、合理的に分子設計を行うためには、細孔の形状や細孔内表面と気体分子間の相互作用が気体分子の吸蔵パターンにどのような影響を与えるかを理解する必要があると思われる。今回我々は、多孔性材料を設計する上で有用な指導原理を明らかにする目的で、細孔の形状及び表面-分子相互作用と気体分子の吸蔵状態の相関を調べるモンテカルロ・シミュレーションを行った。

【計算方法】 NVTアンサンブルによるモンテカルロ・シミュレーションを行った。気体分子間及び表面と気体分子の間には Lennard-Jones ポテンシャルで表現される van der Waals 相互作用 (V_{vdw})

$$V_{vdw} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

が働くとともに、クーロン相互作用 (V_c) が働くものとした。すなわち、表面-分子相互作用のポテンシャル関数は

$$V_{gs} = V_{vdw} + xV_c \quad (\text{ただし } V_c = q_g q_s / r_{gs})$$

とした。ここで、気体分子と表面原子の間の相互作用強度を変化させることを目的として、 V_c の寄与は重み因子 x によって調整できるものとした。ポテンシャルのカットオフ距離は 14.67 \AA とした。

このシミュレーションでは、一辺が 29.34 \AA のセル内に気体分子が封入されたモデルを検討した。表面原子は図1のように多孔性物質の骨格構造を表現するようにフレーム状とした。周期境界条件を考慮し、三次元ナノ細孔のモデルとした。表面原子は金原子、気体分子としてはプロパン分子を想定し、Pu ら[1]により決定されたポテンシャルパラメーター (ϵ, σ) を用いた。なお、プロパン分子は球体分子として粗視化されている。セル内の分子数は常温常圧でのプロパンの密度から算出した。

本計算では、気体分子と吸着サイトとの相互作用強度を変化させたシミュレーションを行うとともに、相互作用強度の異なる吸着サイトが共存する場合についても検討を行った。

【結果と考察】 細孔を構成するフレームワーク上の全サイトと気体分子との相互作用強度が均一である場合のスナップショットを図2(a)に示す。(以下に示す図は図1のシミュレーション・セルのZ軸方向から見たものである。) ここでは $x = 0.001, 0.050$ の場合を例として示す。表面-分子相互作用が

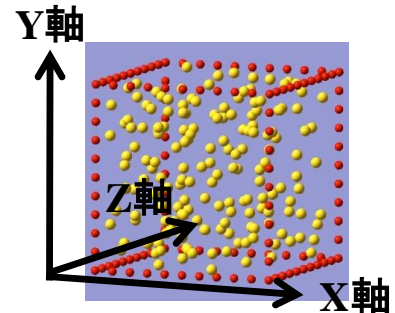


図1. 表面原子をフレーム状に配列したシミュレーション・セル

弱い場合 ($x = 0.001$ の場合) には気体分子が細孔内にランダムに存在する結果となった。これに対して、 x の値を大きくして相互作用を強めた結果 ($x = 0.050$ の場合)、気体分子が細孔内のコーナー部分に引き寄せられることがわかる。これは、相互作用がある程度強くなるとコーナー部分において複数の表面原子と相互作用が有効に働くためであると考えられる。この場合での気体1分子あたりのポテンシャルエネルギーを評価したところ、 -344.9 kJ/mol と計算され

た。ポテンシャル関数から見積もった気体1分子あたりのポテンシャルエネルギーは -18.3 kJ/mol である。このため、コーナー部分への局在化は多体相互作用によるものと言える。

吸着サイトの位置によって相互作用強度が異なる場合の計算結果を図2(b)、(c)に示す。ここで、図中の枠内のサイトについては $x = 0.001$ または $x = 0.050$ とし、それ以外のサイトでは $x = 0.0$ とした。以下では、相互作用の強い前者のサイトをSサイト、後者をWサイトと呼ぶことにする。図2(b)上段の結果から、Sサイトをコーナー部分に配置した場合でも、吸着サイトとの相互作用があまり強くなければ、気体分子は細孔内にランダムに存在することが分かる。一方、相互作用が $x = 0.050$ と強くなると、気体分子が細孔内のコーナー部分に引き寄せられることが分かる。セル内のボイドの大きさは、図2(a)の場合と同程度である。従って、相互作用が十分強い場合、吸着サイトがフレームワーク全体に分布していなくても、細孔内のコーナー部分に局在化させることができると思われる。Sサイトをフレームワークの中央に配置しところ、 $x = 0.050$ の場合には図2(b)と同様にコーナー部分に気体分子が局在化する傾向が見られた(図2(c))。ただし局在化の度合いは図2(b)の場合に比べて弱い。従って、高密度に分子吸蔵を行うためには、気体分子と強く相互作用するサイトをフレームワークの連結部位に導入することが望ましいと考えられる。

連結部位において強く吸着するサイトがどの程度多く存在する必要があるかを調べるため、Sサイトでの表面-分子相互作用(x)の値を0.050に固定し、その数を変化させた(図3)。Sサイトがフレームの連結部分にある場合(図3(a))、Sサイトの数が増加するにつれて気体分子がコーナー部分により強く局在化することがわかる。Sサイトをフレームのセンター部分に導入する場合は(図3(b))、Sサイトの占有率がかなり高くなると同様の局在状態が得られない。従って、強く相互作用する吸着サイトはフレームワークの連結部位に導入し、その数(相互作用領域の大きさ)はできる限り多い(大きい)方が望ましい。

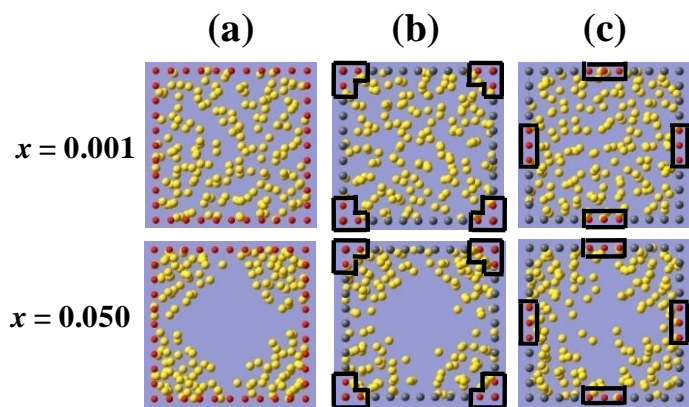


図2. Sサイトの位置と相互作用の強さによる吸着構造の違い。 x の値は(a)の表面原子の値および(b)、(c)において枠で囲まれた部分(Sサイト)の値を示す。(b)(c)では枠外のサイトにおける x の値は0.0である。

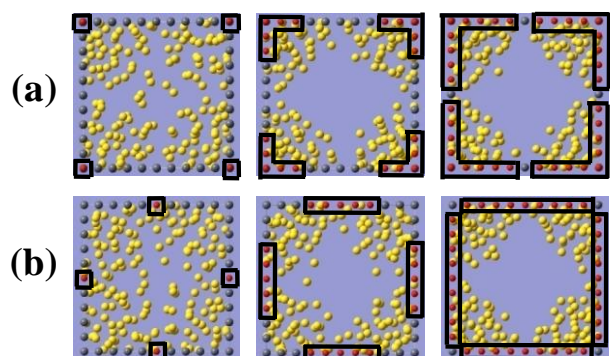


図3. Sサイトの位置と数に伴う吸着構造。枠で囲んだサイト(Sサイト)では $x = 0.050$ であり、それ以外のサイト(Wサイト)では $x = 0.0$ である。

3P057

Cu(210)ステップ面におけるエチレンの吸着と反応性

(阪大・リノベ¹, 阪大院・理², 阪大・産研³) ○山崎 大地^{1,2}, 岡田 美智雄^{1,2}, Francisco C. Franco Jr.^{1,2}, 笠井 俊夫^{2,3}

【序】 ステップやキンクといった固体表面の欠陥構造は、表面の反応性を大きく変化させるため、その特性を明らかにする事は、表面における反応を理解するために非常に重要である。エチレンはエタノールの水蒸気改質により水素を得る際の副生成物で、コークへと変化して蓄積し、触媒の活性を下げると考えられている[1]。このため、エチレンと遷移金属表面との相互作用は、不均一触媒の改良という観点からも興味深い。これまでの研究で、平坦な銅単結晶面の場合、表面とエチレンの相互作用が小さいため、エチレンは π -結合で分子上に吸着し、昇温によってそのまま脱離する事が知られている。しかしながら、最近になってCu(410)面に吸着したエチレンは、昇温時に脱水素化するという報告がなされており[2]、これは銅単結晶面の反応性がステップ構造によって大きく変わり得る事を示唆している。今回、我々はステップ構造の密度がより高い Cu(210)面にエチレンを吸着させて、吸着状態と反応性を、赤外反射吸収分光 (IRAS) と昇温脱離法 (TPD) を用いて調べた。

【実験】 今回用いた超高真空 (UHV) 実験槽の装置図を図1に示す。Cu(210)試料は実験槽の中央に固定されており、液体窒素で 90 K まで冷却が可能である。試料の清浄化はアニーリングと Ne⁺イオンによるスパッタリングで行った。IRAS に用いる赤外光は p-偏光で、試料から反射した赤外光は HgCdTe 検出器で検出した。赤外光の入射角は 80° で、赤外窓にはフッ化バリウムを用いている。UHV 外の光路は CO₂ を除去した乾燥空気でパージされている。TPD に用いた四重極質量分析計は、実験槽にベローズを介して固定されており、測定時には、オリフィスを試料の正面約 1mm まで近づけた。これにより、試料以外から脱離した分子の影響を、最小限に抑える事が出来た。エチレンの脱離をモニターするために、質量数 27 (C₂H₃⁺フラグメント) の TPD スペクトルを測定した。

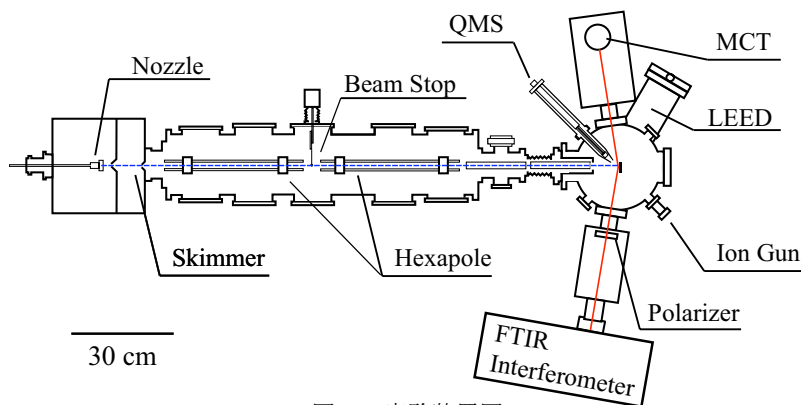


図1：実験装置図

【結果と考察】 Cu(210)面に 90 K でエチレンを吸着させた TPD スペクトルを図 2 に示す。暴露量が 0.1 L ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合、143 K に対称な形の脱離ピークが観測された。暴露量を増やすに従って、このピークは低温側にシフトし非対称となっている。暴露量 0.7 L でのピーク温度は 121 K である。さらにエチレンに暴露すると、90 K に新しいピークが現れた。TPD ピークとそのピーク温度から、エチレンの異なる吸着構造が少なくとも 2 種類存在し、さらにそのいずれもが π 結合で Cu(210) に吸着している事が分かった。IRAS の結果を図 3 に示す。0.1 L では 930 cm^{-1} に CH_2 の面外変角振動ピークが検出された。暴露量が増加すると、 1548 cm^{-1} 、 1287 cm^{-1} にそれぞれ C=C 伸縮振動、 CH_2 面内変角振動のピークが現れた。これら 3 種類の振動モードが、同程度の強度で観測されるのは、低暴露量あるいは高温で Cu(110) に吸着したエチレンの IRAS スペクトルの特徴である[3,4]。このため、暴露量が小さい場合エチレンは(110)ステップエッジに、Cu(110)面上のエチレンと類似した構造で吸着していると推測出来る。Cu(410)面では、昇温に伴う di- σ 結合したエチレンの生成や、脱水素化反応が報告されているが[2]、Cu(210)面ではいずれも観測されなかった。ステップサイトの密度が上がったにもかかわらず、Cu(210)面のエチレンに対する反応性は、ステップの無い銅単結晶面と大きな違いが無いと分かった。さらに Cu(210)面および Cu(410)面の構造の違いと反応性への影響について議論をする予定である。

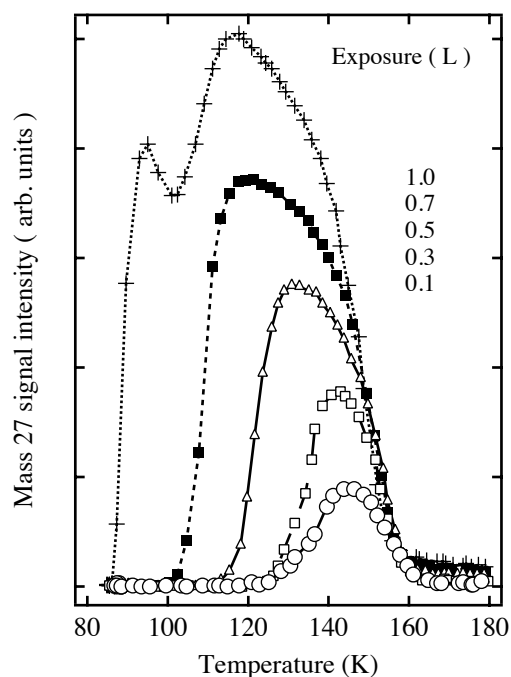


図 2: TPD スペクトル

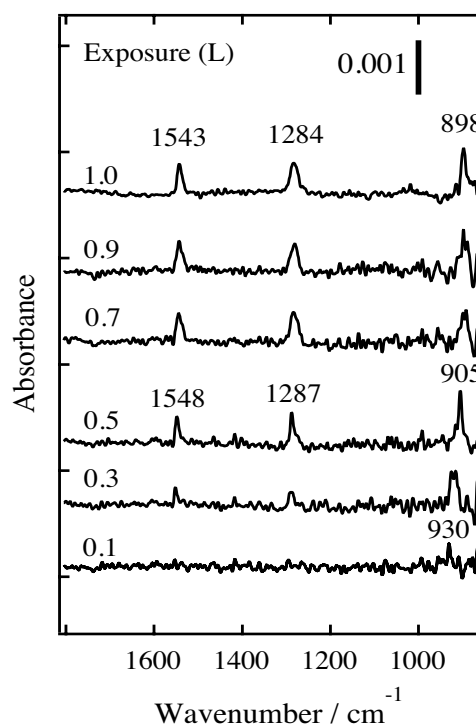


図 3: IRAS スペクトル

- [1] Prakash D. Vaidya, Alirio E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, 117 (2006) 39–49.
- [2] T. Kravchuk, V. Venugopal, L. Vattuone, L. Burkholder, W. T. Tysoe, M. Smerieri, M. Rocca, *J. Phys. Chem. C*, 113, (2009), 20881-20889.
- [3] J. Kubota, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 7653-7656.
- [4] C.J. Jenks, B.E. Bent, N. Bernstein, F. Zaera, *Surf. Sci. Lett.*, 277(1992) L89-L94.

オクタデカンチオール単分子膜中の振動エネルギー移動ダイナミクス: 温度ジャンプ-和周波発生分光

(伊ノイ大ア-バナ・化*, 厦門大・化化工**) ○藤原 洋規*, 王朝暉**, Carter Jeffrey A.*, Dlott Dana D.*

【序】直鎖分子の一端から他端へ熱エネルギーが伝達されるダイナミクスを超高速度分光法によって明らかにした。アルキルチオールの単分子膜を金薄膜表面に形成し、レーザーパルスで裏面より金薄膜を加熱した後、単分子膜の C-H 伸縮振動基音領域のスペクトルをサブピコ秒時間分解観測した。和周波発生法(SFG)を用いることで、末端 CH₃ 基由来のスペクトルのみを選択的に観測した。われわれはこれまでに、C-H 対称伸縮振動に由来する SFG 信号強度が、2ps 程度の遅延の後、15ps 前後の時定数で減衰することを報告した¹⁻³。今回は、スペクトルを最小二乗フィットすることで、信号強度が小さい反対称伸縮振動の時間変化を明らかにした。

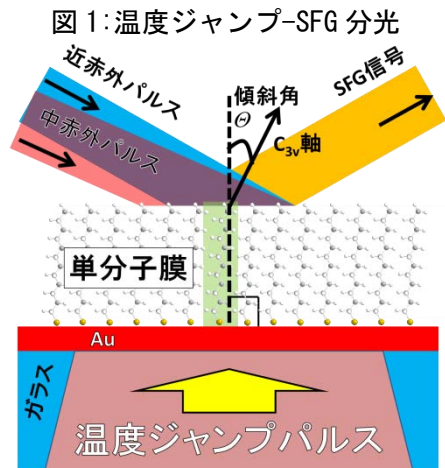


図 1: 温度ジャンプ-SFG 分光

【実験】金薄膜の加熱には、Ti:Sapphire レーザーパルスをそのまま用いた (800nm, 500fs)。単分子膜観測には、中赤外 (3.4 μ m, 半値幅 150cm⁻¹)、近赤外パルス (800nm, 半値幅 7cm⁻¹) を単分子膜上でクロスさせ、SFG を分光器と CCD で検出した(図 1)。金由来の SFG を抑制するため、近赤外パルスの中赤外パルスに対して約 1ps 遅延させた³。また、エタロンを用いて、近赤外パルスを非対称な時間形状にした。試

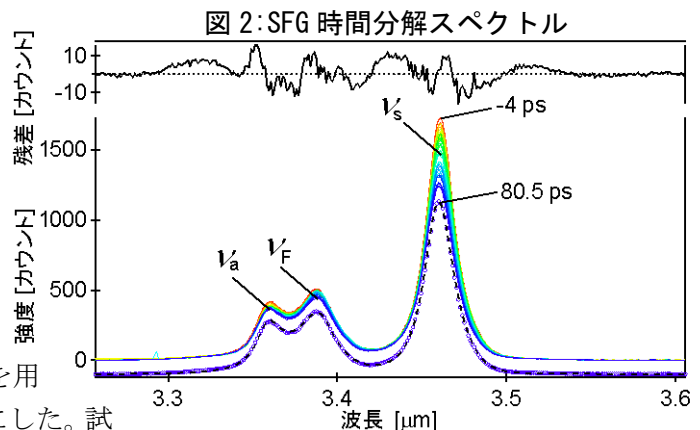


図 2: SFG 時間分解スペクトル

料には、1-octadecanethiol(ODT)を用いた。1mM 脱気エタノール溶液に、金薄膜をコーティングしたガラス板を一昼夜浸けることで、自己組織化単分子膜を形成した。金薄膜は、厚さ 50nm で、物理気相成長(PVD)法を用いてクロミウムコートティング(0.8nm)上に生成した。

【結果と解析】SFG 時間分解スペクトルを図 2(下図実線と○)に示す。全て末端 CH₃ 基由来で、短波長側から順番に、C-H の反対称伸縮振動 ν_a 、フェルミ共鳴 ν_F 、及び対称伸縮振動 ν_s である。CH₂ 基は隣接基と擬似的な中心対称性を持っているため、強度が小さい¹。 ν_s の信号強度は、スペクトル形状から時間と共に減衰していることが分かる。一方、 ν_a のスペクトル形状は殆ど変わらない。しかし、 ν_a のスペクトルは、 ν_F と重なっている。SFG では、両者の信号が干渉し合うため、スペクトル形状は両者のスペクトルの和ではない。そこで、下式による最小二乗フィットを行った³。

$$S_{\text{SFG}}(\nu; \mathbf{A}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\phi}) = S_{\text{Au}}(\nu) \left| A_0 + \sum_{k=1}^4 L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k) \exp(i\phi_k) \right|^2 \quad (\text{式 1})$$

ただし、 $S(\nu)$ はプローブ光強度の波長分布、 $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ はローレンツ型関数である。上記 3 つの振動モードと CH₂ 由来の C-H 対称伸縮モードのピーク位置に $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ を置いた。 $A_0 (\in \mathcal{R})$ は、金由来の SFG をあらわす。 ϕ_k は、 $L(\nu; A_k, \mu_k, \gamma_k)$ の位相で、 A_0 を基準にした(図 2: 下図破線と上図)。

【考察】SFG 信号強度は、ローレンツ型関数の面積に比例する(図 3:実線)。 ν_s モードは、加熱後約 2ps 一定で、その後時定数 20ps 程度で 15%程度減衰した。速い成分は、金表面の熱エネルギーが ODT の硫黄原子から末端の CH_3 基まで伝達される過程に対応すること、遅い成分は、ODT の末端部分の配向自由度の励起過程に対応することを既に報告した¹。一方、 ν_a モードは、速い成分では 7%程度減衰し、遅い成分では 20%程度増大した。なぜ、 ν_s モードと異なる信号強度変化を示すのだろうか？

CH_3 基 C-H ν_s / ν_a モードの SFG 信号強度 I は、 C_{3v} 対称軸と金表面のなす傾斜角 θ を用いて、以下のように表される(図 4)²。

$$I_{\text{対称}}(\theta) \propto r \langle \cos \theta \rangle + (1-r) \langle \cos^3 \theta \rangle$$

$$I_{\text{反対称}}(\theta) \propto \langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (\text{式 2})$$

ただし、 r は CH_3 基 C-H ν_s モードの減極比である。 θ が $0 \sim 55^\circ$ の範囲では、 $\nu_s \cdot \nu_a$ モードの信号強度は逆の時間変化をするはずだ。このとき、遅い過程では θ が増加している。さらに、両関数の傾きの変化から、 θ の値を求めることができる。式の $\langle \cos^3 \theta \rangle$ の時間変化を指数関数で表し、 $\langle \cos^3 \theta \rangle \approx \langle \cos \theta \rangle^3$ と近似してグローバルフィットした(図 3:破線)。 $\langle \cos^3 \theta \rangle \approx \cos(\langle \theta \rangle)$ と近似して、 $\langle \theta \rangle$ の値を求めた(図 5)。**遅い過程では、 $\langle \theta \rangle$ がおおよそ 30° から 34° まで約 80ps で増大することが分かった。**熱平衡分子動力学法(MD)で求めた室温の $\langle \theta \rangle = 25^\circ$ は、初期値とほぼ一致している。

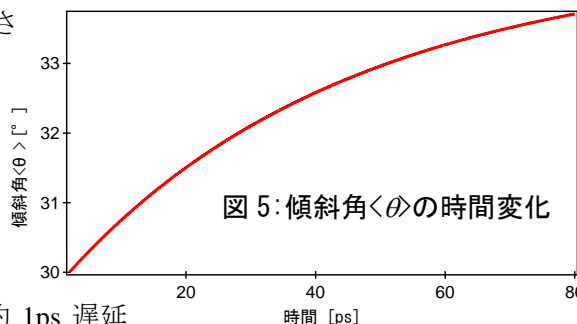
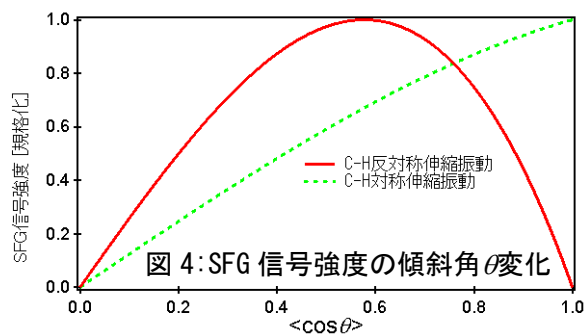
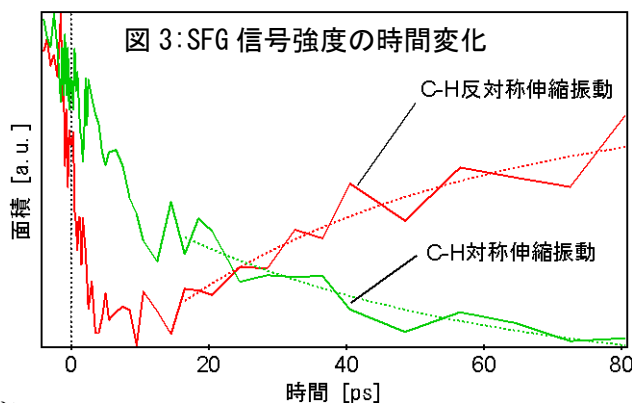
速い過程では、 ν_a モードの信号強度が減衰したので、 θ は減少しなくてはならない。この間、 ν_s 信号強度は一定だった。 $I_{\text{対称}}(\theta)$ は、 θ が 30° より小さい範囲では、余り変化しないことから説明可能だ。しかし θ の軌跡は、速い過程と遅い過程の間で不連続になる。これを説明する 3つの仮説を考えた。

- ① ν_a モードの緩和時定数 T_2 が変化する。
- ② 速い過程では、(式 2)の近似が成り立たない。
- ③ θ の確率分布に 2つのピークが存在する。

仮説①は、近赤外パルスが中赤外パルスに対して約 1ps 遅延していることに由来する。 T_2 が変化すると、近赤外パルスによる ν_a モードの自由誘導減衰の内、中赤外パルスと相互作用する割合が変化する³。しかし ν_a モードの線幅が、この時間スケールで変化しなかったことからこの仮説は棄却される。②は、(式 2)の導出過程で、 θ などの配向変化が T_2 より十分遅いと近似していることに由来する⁴。しかし、近似の誤差は高々数% ($\theta 40^\circ$)である。定性的な議論には影響がない。消去法で、③が残る。③は、不連続な $\langle \theta \rangle$ の軌跡を許容する。

本研究では、SFG スペクトルを、理論式でフィットすることで、一見、変化に乏しい ν_a モードが、 ν_s モードと同程度の信号強度変化をしていることを示した。両振動モードを比較して、遅い成分では、傾斜角を求めた。速い成分では、単分子膜に 2つのドメインがある可能性を示した。

【今後の課題】熱非平衡 MD シミュレーションによる類似系の研究が報告された⁵。これにより、単分子膜を形成するヘキサチオール分子の、金表面を加熱することによる局所温度変化の関数形が明らかになった。そこで、統計力学によって θ の確率密度関数を求め、仮説③を検証したい。



1. Z. Whang et al., Science 317 787 (2007)
2. A. S. Lagutchev et al., J. Phys. Chem. B 109 5033 (2005)
3. J. A. Carter et al., Acc. Chem. Res. 42 1343 (2009)

4. X. Wei et al., Phys. Rev. Lett. 86 4799 (2001)
5. Y. Zhang et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 12 4435 (2010)

3P059

STM 探針増強下における Gap-mode 活性及び不活性混在基板を用いた カーボンナノホーンの発光及びラマン分光測定

(東北大理¹, 東北大院理²)

○千葉裕介¹, 藤田康彦², 佐藤宏一², 梶本真司², 堀本訓子², 福村裕史²

[緒言] 走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子分解能を持ち、固体表面や表面に吸着させた分子の常温・大気圧下でのナノスケールの観察が可能である。さらに、近年では貴金属を素材とした探針と基板間の gap に光を照射し、その gap-mode プラズモンを誘起させることにより生じる増強電場を利用し、探針直下の微小領域における分光情報を選択的に得る手法が開発されている。しかし、gap-mode プラズモンは探針の形状や基板により容易に変化してしまうため、探針や基板の効果を相対的に比較することは困難である。本研究では、一つの基板の中で gap-mode による増強の程度を実験的に見積もることを目的とし、高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に金ナノプレート固定した gap-mode 活性及び不活性混在基板を作製し、その上にカーボンナノホーン (CNH) を分散させたものを試料とした。この試料を、STM で観測することで CNH の分散の程度を評価し、分光測定を行った。

[実験] STM 探針は、金線を電解研磨することで作製した¹。電解研磨には、エタノール : HCl = 1 : 1 の混合溶液を用いた。対向電極には金線を用い、両電極間に DC 2.4 V を印加して研磨した後、エタノールで洗浄し乾燥させた。得られた探針の曲率半径は、SEM 像から約 15nm ~ 30nm であった。金ナノ粒子水溶液中に HOPG を設置し、遠心分離 (1000 G, 10 min) 行った後に超音波洗浄を行うことにより、HOPG 上に金ナノプレートを圧着させ、基板とした²。その基板の上に CNH 水溶液をスピコートまたは、スプレーで吹き付け乾燥させ、試料とした。ラマンスペクトル測定は、He-Ne レーザー (632.8 nm, 5mW) を用いた。

[結果と考察] Fig.1-a) に CNH 水溶液及び HOPG のラマンスペクトルを示す。1590 cm^{-1} と 1341 cm^{-1} に CNH に帰属されるラマンスペクトルが観測された。Fig.1-b) に、金ナノプレート上に金探針が存在する場合と存在しない場合の発光ス

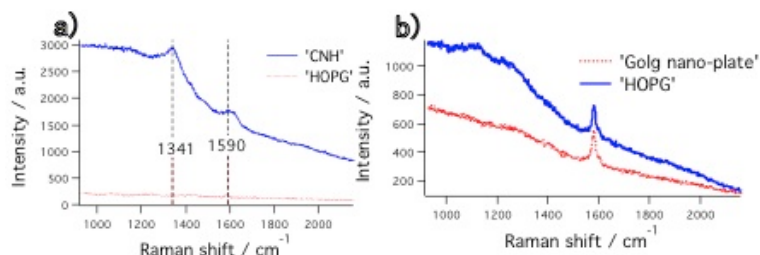


Fig.1) a) CNH水溶液およびHOPG b) STM探針直下におけるラマンスペクトル

ペクトルを示す。金探針が存在する場合のみ、ブロードな発光が観測された。これは金探針と金ナノプレート間に生じた **gap-mode** プラズモンに由来する発光であると考えられ、この領域内に分子が存在すれば、電場増強効果が期待できる。また、この発光を観測することにより、金探針先端に確実にレーザー光が照射されていることが確認できる。

Fig.2 a)~c)に CHN 溶液を HOPG 上に 2000 回転 30 秒、2000 回転 60 秒、金ナノプレートを圧着した HOPG 上に 2000 回転 60 秒の条件で スピンコートした STM 像を示す。2000 回転 30 秒の条件では CNH が多量に付着してしまうが、さらに 30 秒スピンコートを行うことで CNH が適度に分散された。この条件で金ナノプレートを固定した試料では金

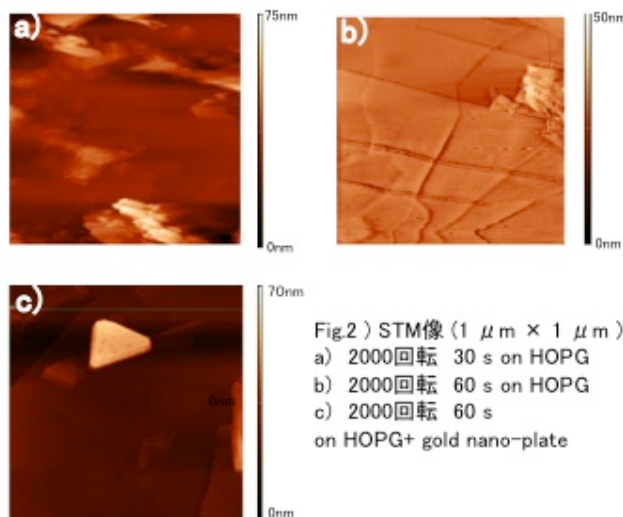


Fig.2) STM像 (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)
a) 2000回転 30 s on HOPG
b) 2000回転 60 s on HOPG
c) 2000回転 60 s on HOPG+ gold nano-plate

ナノプレートは観測されたもののその上に CNH が付着しなかった。これは、HOPG よりも金の方が CNH との相互作用が弱く、スピンコートにより CNH が金表面から容易に脱着してしまうためではないかと考えた。

Fig.3)は、金ナノプレート上に CNH 水溶液をスプレーで吹き付けた試料の STM 像と領域1及び領域2を走査中に観測したラマンスペクトルを示す。領域1は Fig.1-a) のラマンスペクトルと同様に 1590, 1341 cm^{-1} 付近に CNH に帰属されるピークが表れ、低波数側に発光が観測された。一方、領域2では HOPG のみにレーザー光を集光したものと同様のラマンスペクトルが得られた。しかし、STM 像から Fig.2-c) のような金ナノプレートの存在が確認できなかった。本発表では、スプレー法で金ナノプレート上に CNH を付着させて、分光測定を行った結果を報告する。

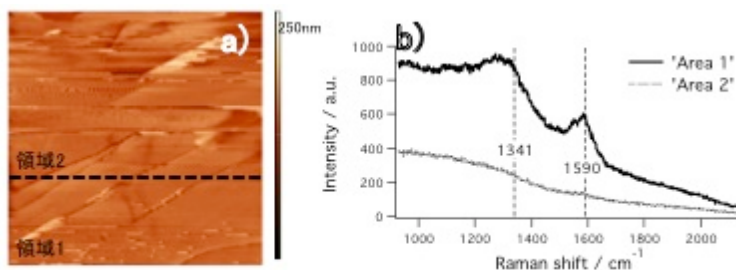


Fig.3) a) STM像 (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) b) ラマンスペクトル

【参考資料】

- 1) B. Pettinger, et al, *Rev. Sci. Instr.*, 75, 4(2004)
- 2) L. A. Bumm, et al, *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, 128, 6052(2006)

LiAl_n⁻(n=3-13)クラスターの構造および電子状態と 負イオン光電子スペクトルに関する理論研究

(千葉工大・工) ○石橋 千晶, 松澤 秀則

【序】二成分合金クラスターは単一成分クラスターには見られない物性を示すことから、近年盛んに理論および実験の両面から研究が行われている。2001年に Thomas らは、LiAl_n⁻(n=3-13)クラスターの負イオン光電子スペクトル(PES)を測定し、電子親和力についての議論を行った。¹⁾ 当研究室ではアルミニウム-アルカリ金属クラスターの構造と電子状態および PES のピーク形状との関連を理論的に解明しており、すでに Cs-Al クラスターの負イオン光電子スペクトル(PES)に関する理論研究を報告している。²⁾ LiAl_n⁻(n=3-13)クラスターにおいても、LiAl₈⁻と LiAl₉⁻および LiAl₁₂⁻と LiAl₁₃⁻で anion PES のピーク形状に変化が見られることから、本研究では、LiAl_n⁻(n=3-13)クラスターを選び、クラスターの安定構造を密度汎関数法(DFT)によって求め、さらに垂直脱離エネルギー(vartical detachment energy; VDE)を算出し、クラスターの幾何構造と電子状態、および anion PES のピーク形状の関係を、分子軌道理論と shell モデルを用いて解明したので報告する。

【計算方法】LiAl_n⁻(n=3-13)クラスターの安定構造を B3LYP 法で求めた後、この構造での VDE 値を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)法で算出した。この際、開殻系(n=3,5,7,9,11,13)では α-spin と β-spin の両方の脱離を考慮した。得られた VDE 値を用いて、anion PES の帰属を行った。基底関数は 6-311+G*を適用し、計算プログラムには Gaussian 09 を用いた。

【結果及び考察】LiAl_n⁻(n=3-13)のそれぞれの異性体を含めて安定構造を求め、VDE 値と anion PES の比較を通して、幾何構造の妥当性を検討した。ほとんどのケースで、最安定構造が実際に存在すると考えられるが、一部のクラスターでは異性体も含まれることが示唆された。ピーク形状の変化が顕著に見られる LiAl₈⁻と LiAl₉⁻及び、LiAl₁₂⁻と LiAl₁₃⁻のうち、まず LiAl₈⁻と LiAl₉⁻に注目し、それらの幾何構造及び anion PES と VDE stick diagram を図 1 に示す。

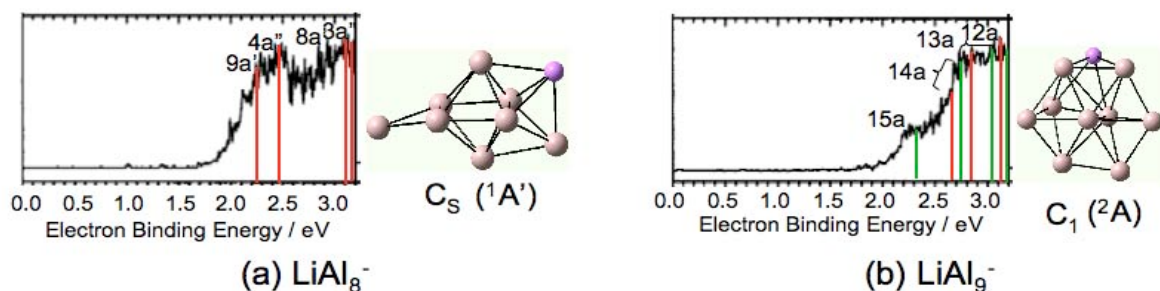


図 1 LiAl₈⁻と LiAl₉⁻の幾何構造と anion PES 及び VDE stick diagram

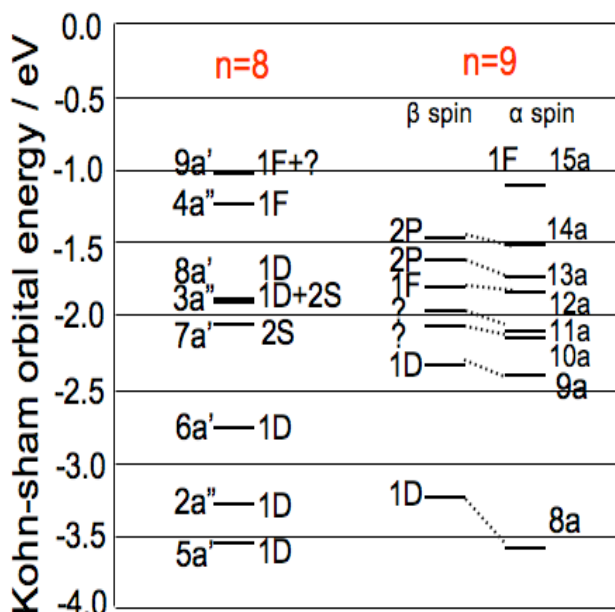


図2. Kohn-Sham orbital energy エネルギー準位図

では-1.25eV 付近(9a' と 4a'')と-2.0eV 付近(8a'-7a')に分子軌道が分かれて存在している。一方、n=9 では-1.5 ~ -2.3eV の範囲に 14a-9a 軌道が集中している。分子軌道の構成成分を見ると、n=8 では 9a' と 4a'' も、8a'-7a' も、主に Al 原子の 3p 軌道で構成されている。n=9 では、軌道エネルギーが全体に下がり、3p 軌道のみではなく、Al 原子の 3s 軌道の成分が混成する、いわゆる 3s-3p hybridization が起こることがわかった。この原因は、LiAl₉ の中心に Al 原子が存在し、2P shell を形成する際に、中心 Al 原子の 3p 軌道を含む必要があるためと推察される。n=9 では 3s-3p hybridization によって軌道エネルギーが下がり、その結果 anion PES のピークが一つになったと考えられる。

また、LiAl₁₂ から LiAl₁₃ では、Al 原子が増加することで、anion PES の低エネルギー側に新たな小さなピークが出現する。LiAl₁₂ から LiAl₁₃ の幾何構造は、Al 骨格部分の構造は大きく変化していない。また n=13 の anion PES の大きなピーク (β-spin 脱離) のエネルギーやピーク強度も、n=12 のピークとほとんど変わらない。LiAl₁₂ から LiAl₁₃ になると、価電子数が 38 から 41 となり、1F shell を閉殻にし、新たな shell(1G shell)に電子が収容されるようになる。この新たな shell からの α-spin 脱離が小さなピークの原因であると推察される。

【参考文献】

- 1) O. C. Thomas, W.-J. Zheng, T. P. Lippa, S.-J. Xu, S. A. Lyapustina, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, **114**, 9895 (2001)
- 2) H. Shimada, and H. Matsuzawa, *J. Chem. Phys.*, **129**, 054313 (2008)

VDE stick diagram では、赤が β-spin の脱離を、緑が α-spin の脱離を示す。LiAl₈ では Al 原子による八面体骨格を持ち、その中心に原子は存在しない。一方、LiAl₉ は中心に Al 原子が存在する wheel-like 構造となる。

anion PES に注目すると、LiAl₈ で見られる二つの大きなピーク (β-spin 脱離) が、LiAl₉ で一つのピークに変化している。この原因を分子軌道と shell モデルの観点から解明するために、Kohn-Sham orbital energy 準位図を図 2 に示す。n=8

蛋白質及びペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性

(横浜市立大学 ナノシステム科学専攻)

山下和樹・岡村拓哉・荒川諒太・野々瀬真司

【序論】近年、生体分子の構造の解明は X 線解析・NMR 等を用いる事で大きく進展してきた。しかし、蛋白質がとる可能性のある構造は膨大であり、また蛋白質構造の物理学的安定性の基盤も完全に理解されていない。これらの局所構造を解明するにあたり、ESI 法で生成した蛋白質・ペプチドイオンを温度毎に pyridine (Py) などの標的分子と衝突反応させ、その結果から反応速度定数を見積もり、蛋白質・ペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性について検証した。

【実験概要】タンデム型質量分析装置を用いて、蛋白質多電荷イオンの質量選別を行った。ESI 法で荷電液滴を生成し、窒素ガスで溶媒を蒸発して気相状の孤立した多電荷イオンとして真空中に取り出した。次に四重極質量分析計(QMASS)でイオンを選別し、衝突反応セルへと導入し、標的分子と衝突反応させた。セル内では温度を約 443K~300K まで変化させ、それぞれの温度での蛋白質多電荷イオンに標的分子を衝突させ、プロトン移動反応を誘起した。反応後のイオンは最後に飛行時間型質量分析計で質量解析し、Daly 検出器で検出した。

【結果と考察】QMASS で電荷数 $z=17$ の myoglobin を選別し、プロトン移動反応を誘起した際の温度毎のマススペクトルを図 1 に示す。また、親イオン、生成物イオンの分岐比を図 2 に示す。Py を導入した事で試料イオンからプロトンが Py へ移動して低電荷のイオンが増大し、更に温度が低下するに連れて生成物イオンの分布が劇的に変化する事が分かる。高温から低温になるに連れて $z=12, 13$ の割合はいったん減少した後に増加するが、逆に $z=14-16$ ではいったん増加した後に減少する、という傾向を示した。以上の結果から温度変化に伴い、反応性が大きく変化する事が分かる。

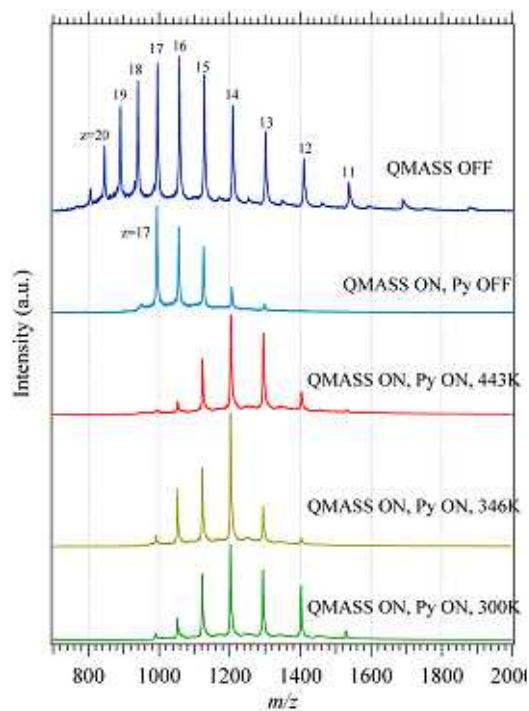


図 1 . Myoglobin($z=17$)と Pyridine との反応に関するマススペクトル .

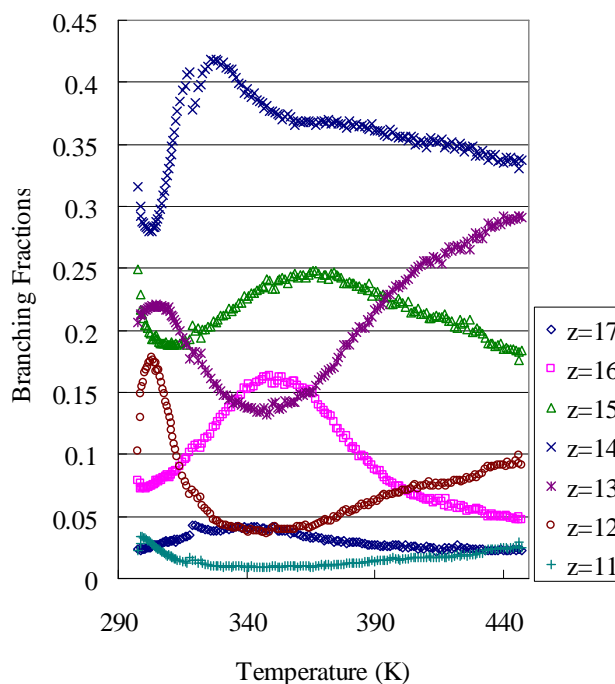


図 2 . Myoglobin($z=17$)と Pyridine との反応による生成物イオンの分岐比の温度変化 .

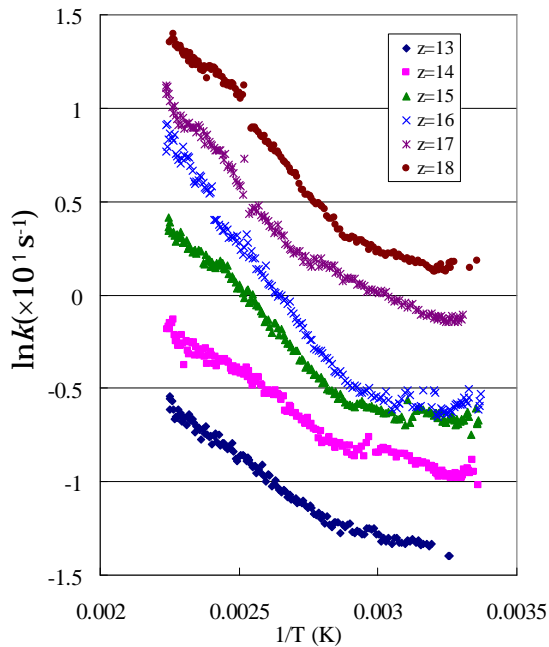


図3. myoglobin の単分子解離の反応速度に関するアレニウスプロット.

z	$E(\text{eV})$	$A(\text{s}^{-1})$
13	0.074	36
14	0.064	41
15	0.088	130
16	0.119	420
17	0.100	335
18	0.115	763

表1. 活性化エネルギーと頻度因子の値.

図3に myoglobin の単分子解離の反応速度に関するアレニウスプロットを表す。単分子解離の場合、内部温度が大きいと分子内振動が大きくなりプロトンを解離し易くなり、結果として反応速度定数は低下した。表1にアレニウスプロットより見積もった活性化エネルギーと頻度因子の値を示す。活性化エネルギーには z 依存性が無く、また頻度因子は z が大きくなるに連れて高くなる傾向を示した。つまり、プロトンが解離する指標である活性化障壁は電荷数に依存せずを決まるのに対して、頻度因子(プロ

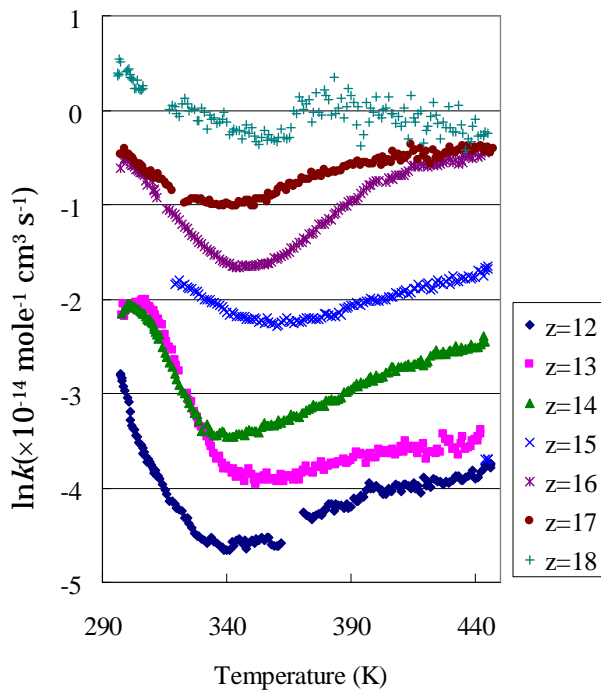


図4. Myoglobin と Py との proton 移動の絶対反応速度定数.

トンの熱振動の速度)は電荷数が高い程高くなる傾向を見せた。通常、電荷数が高い時、プロトン同士が反発し合い unfolding する。unfolding した時、分子が解けるために構造が柔軟になり、頻度因子が高くなると考えられる。結果として頻度因子が高いと反応速度定数が大きくなるという結論に至った。図4は myoglobin に Py を導入し、プロトン移動反応を誘起した際の温度毎の絶対反応速度定数を表している。この時の反応性は単分子解離と比べて大きく変わり、単純な結果とはならなかった。反応速度定数はプロトンが標的分子に移動し、娘イオンが生成される度合いを示すので、標的分子と接近し易いようプロトンがイオン全体から露出している程大きくなる。今回得られたデータより、温度変化でイオンの構造(特にプロトンの露出)が敏感に変わることが分かった。温度が低くなるに毎に構造は unfolding から folding するようになる。unfolding するとクーロン反発力・自己溶媒和が共に小さいのに対し、folding すると逆にクーロン反発力・自己溶媒和が共に大きくなる。クーロン反発力が大きいと反応速度が大きく、小さいと反応

速度が小さくなる。逆に自己溶媒和が大きいと反応速度が小さく、大きいと反応速度が大きくなる。Myoglobin は温度が低くなるに連れて 340K 付近で立体構造が変化し、分子内のクーロン反発力が大きくなる。クーロン反発したプロトン同士は外側へと露出し、反応性が高くなったと考えられる。

3P062

フェニル酢酸エステル化した3-ヒドロキシフラボン類の合成とその分光学的性質

(愛知教育大¹, 九大院理²) ○日野和之¹, 廣瀬裕惟¹, 平野幹周¹, 中野博文¹, 中島清彦¹, 関谷 博²

【序】3-ヒドロキシフラボン類は、通常励起状態 (N^*) と互変異性化励起状態 (T^*) の間で励起状態分子内プロトン移動反応 (ESIPT) を示し、 N^* 状態と T^* 状態からそれぞれエネルギーが大きく異なる蛍光が観測される。3-ヒドロキシフラボンのフェニル基のパラ位にジエチルアミノ基を導入すると、励起状態でアミノ基からカルボニル基へ電荷移動 (CT) が生じて、 N^* 状態が安定化される。この4'-*N,N*-ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DEHF) のヒドロキシ基をアルキル化した場合、その蛍光量子収率は、導入する官能基により大きく異なることが知られている。本研究では、導入する官能基としてフェニル酢酸を検討する。フェニル酢酸をエステル結合によりDEHFに導入したフェニル酢酸エステル (図1) は、ベンジル位のC-H結合の酸解離定数が大きいため、この部位のプロトンが近接するカルボニル基へ移動する可能性がある。そこで、フェニル酢酸のパラ位に電子求引/供与基を導入することによって、C-H結合の酸性度をコントロールしながら、様々なプロトン性や非プロトン性溶媒中で、吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、ESIPT反応の有無、および、溶質-溶媒分子間の相互作用について考察する。

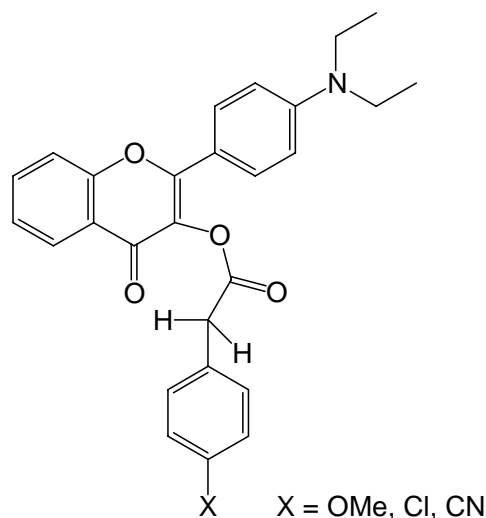


図1. DEHFのフェニル酢酸エステルの構造

【実験】*o*-ヒドロキシアセトフェノンと*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒドを塩基性エタノール中で脱水縮合し、カルコンとした。引き続き、カルコンを過酸化水素水で酸化環化して、DEHFを得た。フェニル酢酸エステル化は、対応するフェニル酢酸を塩化チオニルで酸クロライドとして、DEHFと反応させることで行った。再結晶により得られた試料を9種類の分光分析用溶媒に溶解し、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】クロロフェニル酢酸エステルとメトキシフェニル酢酸エステルの吸収スペクトルを比較すると、同一溶媒中でどちらもほぼ同じ最大吸収波長を示し、電子求引/供与基の違いによる吸収波長の変化は現れなかった (図2)。一方、最大吸収波長は溶媒の誘電率 (極性) によって最大で約40 nm レッドシフトした。これは、励起状態で大きなCTが生じるために分子の極性が増大し、より極性の高い溶媒中ほど溶媒和により

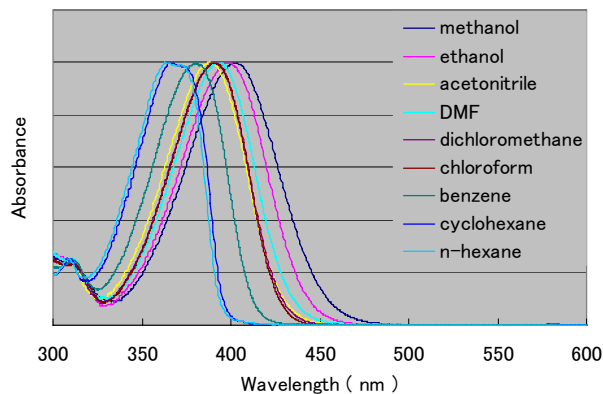


図2. クロロフェニル酢酸エステルの吸収スペクトル

エネルギーが大きく安定化することを示唆する。

励起波長を 400 nm に設定した蛍光スペクトルには、1つのブロードな発光バンドが見られ、最大蛍光波長が溶媒によって大きくシフトした(図 3, 4)。吸収スペクトルの場合と同様に、電子求引/供与基の違いによる蛍光波長の変化は現れなかった。

オンサガーモデルによると、最大蛍光波長と溶媒の誘電率の関係は (1) 式で与えられる。

$$\tilde{\nu}_{\max} = \tilde{\nu}_{\max}^0 - 2C_N \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{\nu}_{\max}$ は最大蛍光波長、 ϵ_0 は溶媒の誘電率である。 $C_N = (\Delta\mu)^2/a_0^3$ で与えられる定数で、 $\Delta\mu$ は基底状態と励起状態の間の双極子モーメントの変化、 a_0 は誘電体空孔半径である。

クロロフェニル酢酸エステルおよびメトキシフェニル酢酸エステルについて、(1) 式に基づいて、最大蛍光波長 $\tilde{\nu}_{\max}$ を誘電率で表される関数

$\left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right)$ に対して示す(図 5, 6)。ここで、

プロトン性溶媒のデータを非プロトン性溶媒のそれと区別してプロットした。図から非プロトン性溶媒のデータが直線に乗り、オンサガーモデルに従うことが分かる。一方、プロトン性溶媒のデータはそれからわずかに外れている。これは、励起状態の安定化が主として溶媒分子の再配向をとまなう溶媒和相互作用によるものであり、プロトン性溶媒ではそれに水素結合相互作用が寄与しているためと考えられる。直線の傾きから求めた C_N の値は、クロロフェニル酢酸エステルで $C_N = -4687 \text{ cm}^{-1}$ 、メトキシフェニル酢酸エステルで $C_N = -4756 \text{ cm}^{-1}$ であり、ジメチルアミノヒドロキシフラボンの N^* 発光に対する $C_N = -4600 \text{ cm}^{-1}$ とほぼ同じ値であることが分かる。このことは、今回のサンプルの励起状態が無置換の系の N^* 状態とそのキャラクターが類似しており、CT により極性が高い状態にあるというを示している。

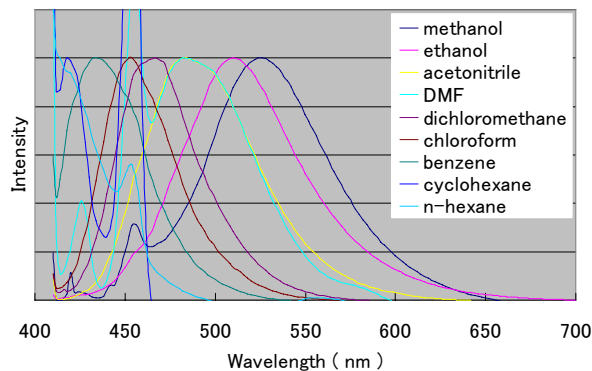


図 3. クロロフェニル酢酸エステルの蛍光スペクトル

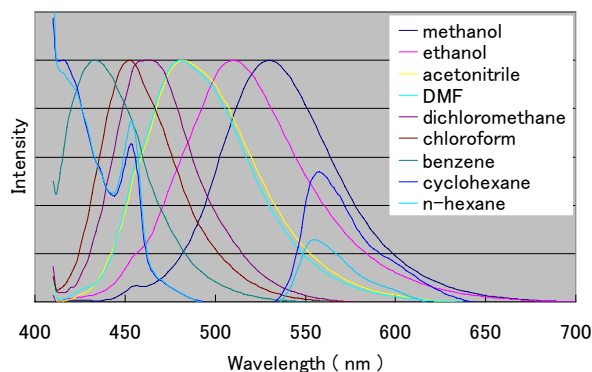


図 4. メトキシフェニル酢酸エステルの蛍光スペクトル

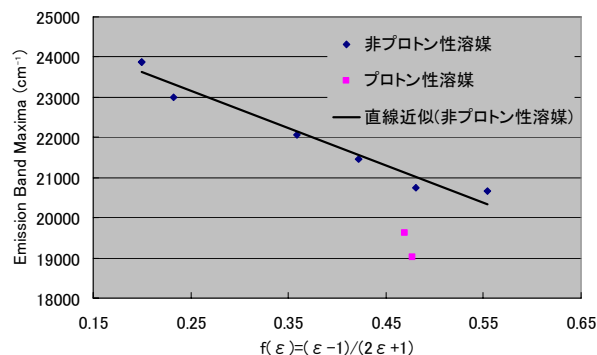


図 5. クロロフェニル酢酸エステルの最大蛍光波長 vs 誘電率関数

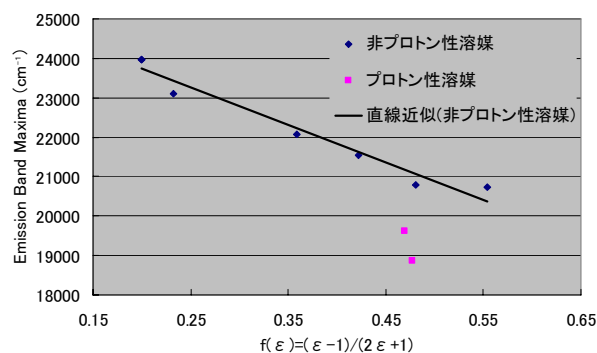
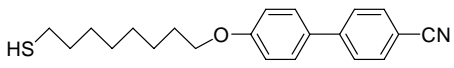


図 6. メトキシフェニル酢酸エステルの最大蛍光波長 vs 誘電率関数

液晶分子が結合した金ナノロッドの外部電場による配列制御

(愛知教育大¹, 千葉大院融合²)

○堀田裕康¹, 新谷理恵¹, 田中英一¹, 森田剛², 畠山義清², 西川恵子²
中野博文¹, 日野和之¹

【序】 金ナノロッドの配列を制御し、その光学特性を外部電場によって制御することが本研究の目的である。我々はこれまでに、電場応答性が高い液晶分子に着目し、シアノビフェニル系液晶分子のアルキル末端をチオール化した、メルカプトオクチルオキシシアノビフェニル (HS8OBPCN) を有機合成し、配位子置換法によって液晶分子が結合した金ナノロッドの創製に成功している。さらに、 HS8OBPCN 液晶分子が結合したことで、溶液中でこのナノロッド同士に配列相互作用が働くことを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって確認している。この相互作用をもとに、外部電場によって金ナノロッドの配列を制御できるか、またロッドのアスペクト比 (長軸の長さ/短軸の長さ) の違いによって電場応答性に違いがあるかどうかを調べるために、本研究では、液晶分子が結合した金ナノロッド溶液に電場を印加して SAXS 測定を行い、その変化を調べることを目的とする。

【実験】 (1) シード成長法：塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 水溶液を加え、テトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を加えて塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子を生成させた (Seed溶液)。 HAuCl_4 と CTAB の水溶液に規定量の AgNO_3 を加え、さらにアスコルビン酸を加えて Au(I) に還元した (Growth溶液)。続いて、Growth溶液にSeed溶液を少量加え、攪拌後静置するとシード粒子が一次元方向に成長し、金ナノロッドが生成した。ここで、金ナノロッドのアスペクト比 (~ 5) は、添加する AgNO_3 の量で制御できる。より高いアスペクト比 ($5 \sim$) の金ナノロッドの調製は、CTABだけでなくベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド (BDAC) も加えたGrowth溶液を用意し、シード成長を繰り返すことで行った。ここで、アスペクト比は、BDAC/CTAB濃度比やGrowth溶液の追加量で制御できる。

(2) 配位子置換法：上記の方法で調製したアスペクト比が 2, 4, 6, 8 の金ナノロッド水溶液にHS8OBPCNのクロロホルム溶液を加え、CTABを置換した。それから遠心分離により沈殿物を回収した。

(3) SAXS測定：液晶分子が結合した金ナノロッドのDMF溶液を調製し、フォトンファクトリーBL-15AでSAXS測定を行った。専用セル (図1) 中の溶液に対して電場を印加しない場合 (OFF) と電場を印加した場合 (ON) で測定を行った。得られた散乱プロファイルを解析し、電場印加の効果調べた。電場強度は $\sim 5 \times 10^5 \text{ V/m}$ に設定した。

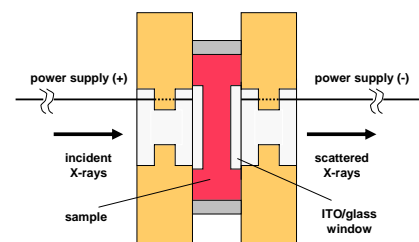


図1. 電場測定用セル

【結果と考察】 図2に、液晶分子が結合したアスペクト比6の金ナノロッド溶液の SAXS 強度を散乱パラメーターに対して示す。電場 OFF のデータは、以前の測定結果を再現した。それに対して、電場 ON の場合には、SAXS 強度が大きく減少した。この変化は、今回測定したすべてのナノロッド溶液に対して確認された。

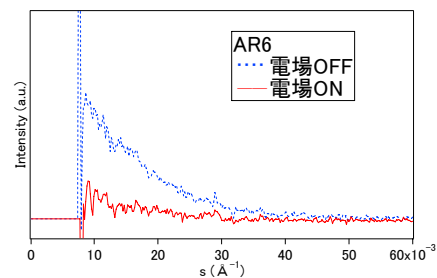


図2. アスペクト比6の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

図3に、電場 OFF に対する電場 ON の場合の SAXS 強度の減少率をナノロッドのアスペクト比に対して示す。アスペクト比が2, 4, 6, 8と大きくなるにしたがって、減少率が大きくなるのが分かる。

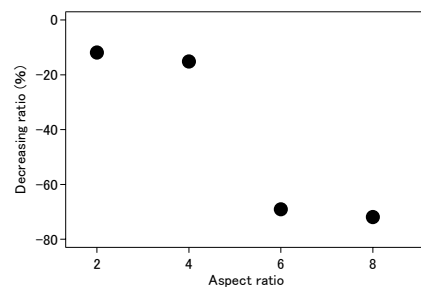


図3. 電場を印加したときの SAXS 強度の減少率

この現象が、ナノロッドの集合構造の変化によるものかどうかを調べるために、散乱プロファイルから距離分布関数を求めた (図4)。ITO ガラス窓を用いているため散乱光強度が弱く、S/N が悪いが、短距離部分について電場 OFF のバンドの形状は非対称的であるのに対して、電場 ON のそれは対称的に変化したことが分かる。距離分布関数の形状は、測定対象の形状が等方的であれば対称的に、異方的であれば非対称的に現れる。電場を印加してもナノロッド自身の形状は変化しないので、バンド形状の変化はナノロッドの集合構造の変化によるものと考えられる。ここで、電場方向と入射 X 線の方向は一致している。これまでの実験から、アスペクト比が大きくなるにしたがって、液晶結合金ナノロッドが長軸方向に並び合う相互作用が強くなることが確認されている。そのため、電場を印加すると液晶分子の電場応答性によって、電場方向への配向度がより向上するのではないかと考えている (図5)。

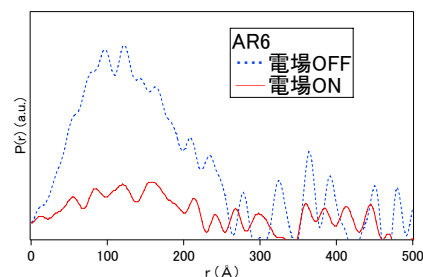


図4. アスペクト比6の金ナノロッド溶液の距離分布関数

距離分布関数のバンド形状の変化は、電場 OFF の場合には溶液中のナノロッド試料の緩やかな配向構造を反映して、異方性が現れるのに対して、電場 ON の場合には、ナノロッドが電場方向に並び合い、電極方向から見るとまるで等方的な分布をもつ試料のように振る舞うことを示している。

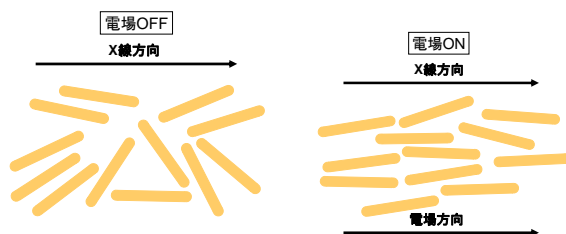


図5. 電場印加による配向度の変化

一方、SAXS 強度の減少は、次のように考えられる。散乱強度は、X 線散乱に寄与する試料の実効体積に依存する。電場を印加すると、集合全体として異方的な構造から等方的な構造へ変化する。

このとき、ナノロッドのアスペクト比すなわち異方性が大きいほど、実効体積の減少が著しい。このため、アスペクト比が増大するにつれて、SAXS 強度がより減少したと考えられる。

水素化パラジウムクラスターにおける化学結合のストレステンソルに基づく研究

(京大院工) 我妻歩, 市川和秀, 立花明知

w-ayumu@tdj.media.kyoto-u.ac.jp

【序】パラジウムは水素吸蔵金属や燃料電池に必要な高純度水素生成のための水素透過膜として利用されるなど水素との間に特異な性質を示すことが知られており、その水素化物に関して研究が数多くなされている。近年少数の原子から成る金属クラスターの水素化物の第一原理計算による構造の研究がされており、パラジウムも例外ではない[1]。本研究では水素化パラジウムクラスターの化学的性質について新たな知見を得るために、第一原理計算で得られた電子状態から構成される電子のストレステンソルを用いて、水素化パラジウムクラスターにおける結合の性質を詳細に解析した。

【理論・計算方法】[1]により報告されたHが吸着したPdクラスターのモデルに基づき、相関交換汎関数をPW91、基底関数としてHに6-31G**, PdにLanL2DZを用い、Gaussian03により最適化を行った。これらを領域密度汎関数法(RDFT: Regional Density Functional Theory)[2]により解析した。

【結果と考察】RDFT法による結合次数[3]を原子間距離に対して計算することにより、従来の結合次数に比べ距離との相関が良いこと(Fig 1)や結合様式により分類が可能であることが明らかとなった(Fig 2)。

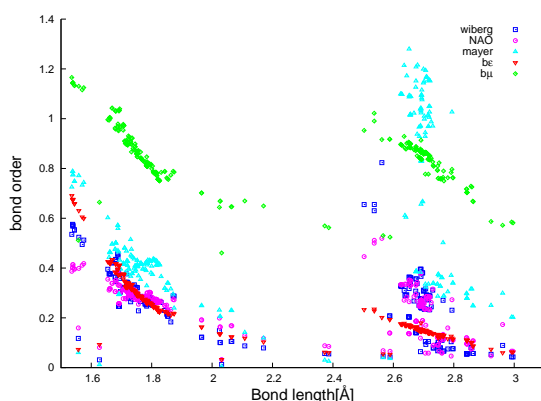
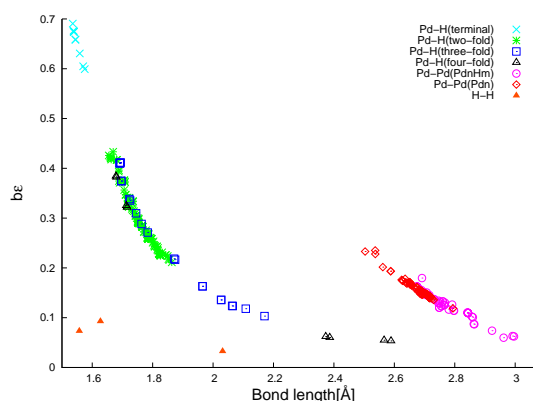


Fig 1: 結合長に対するMRDFT結合次数と従来の結合次数

Fig 2: 結合様式により分類したMRDFT結合次数 b_e

Pd-Pd結合について、水素が吸着することにより結合長が長くなり結合は弱くなるが、結合距離との関係は水素の吸着前と比べ変化が無いことからPd-Pd結合に対する水素吸着による影響は少ないと考えられる。

Pd-H結合については、terminal結合からfour-fold結合まで存在しており、three-fold結合やfour-fold結合ではかなり結合長の長いPd-H結合が確認された。この結合について詳細に解析するため、ストレステンソルの最大固有値と固有ベクトルやテンションを図示すると、固有ベクトルが結合の方向に流れている様子やテンションが消える点を確認できることから確かに結合していることが明らかとなった(Fig 3)。

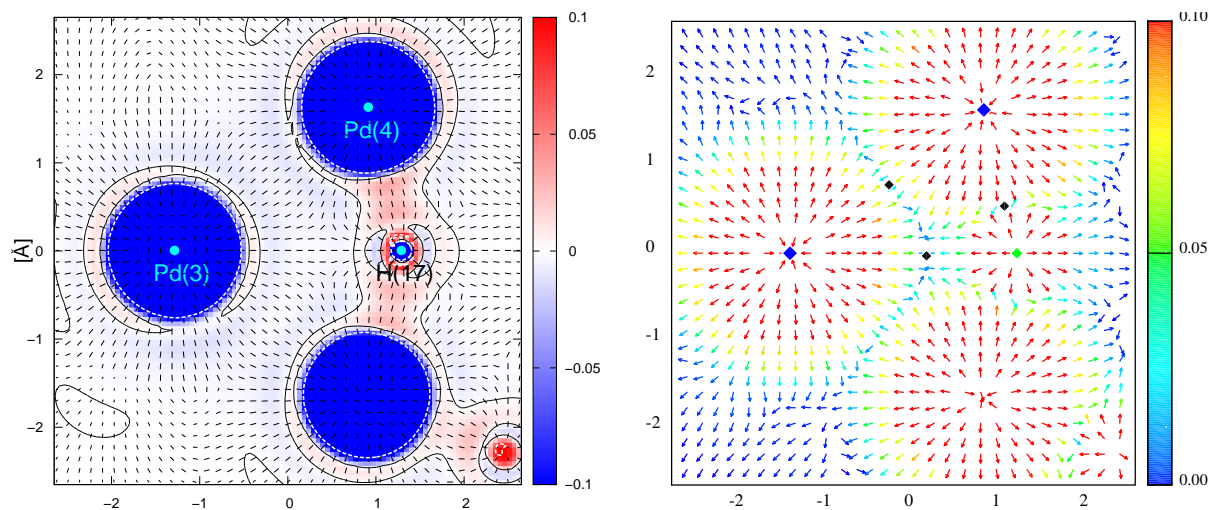


Fig 3: ストレステンソルの最大固有値、固有ベクトル(左図)とテンション(右図) (Pd_9H_{22})

また、いくつかの構造についてはH-H間に結合が存在していることが示唆された。本来水素は解離性吸着しているためこれらのH-H結合は興味深い。ストレステンソルの最大固有値や固有ベクトルを図示すると、これらの水素原子はパラジウムに囲まれておりパラジウムと結合すると共に水素原子同士でも結合していることが確認できた。また Pd_6H_{14} や Pd_7H_{16} 中のH-H結合では水素原子間に負のストレステンソルの最大固有値によって特徴付けられる「擬スピンドル構造」が存在していることから、 H_2 分子に見られるような典型的な共有結合性はパラジウムクラスター内のH-H結合では見られないことが明らかとなった (Fig 4)。

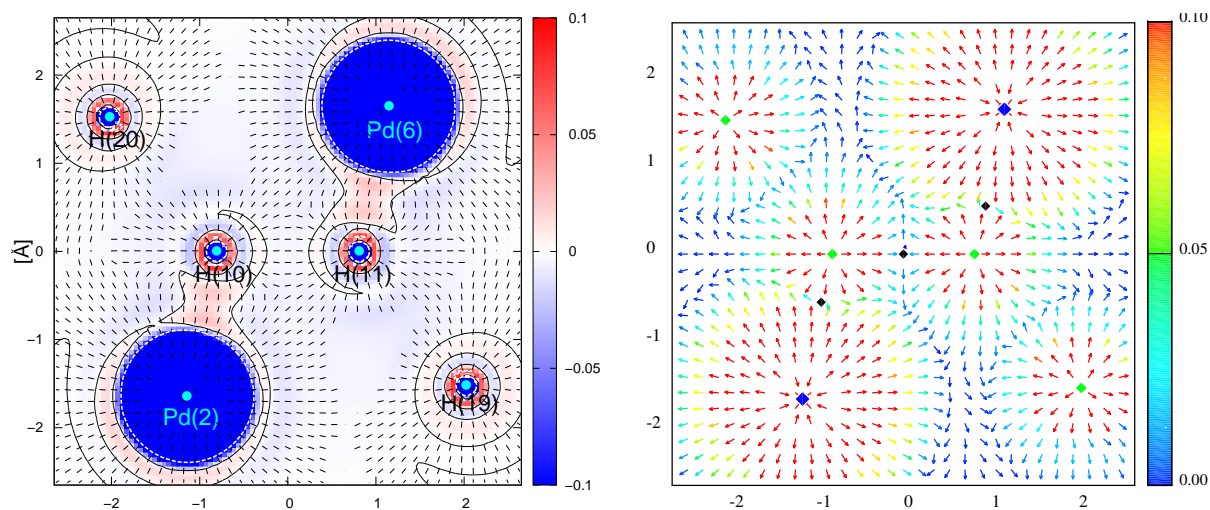


Fig 4: ストレステンソルの最大固有値、固有ベクトル(左図)とテンション(右図) (Pd_6H_{14})

- [1] C. Zhou, S. Yao, J. Wu, R. C. Forrey, L. Chen, A. Tachibana, and H. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5445 (2008).
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Model.*, **11**, 301 (2005).
- [3] P. Szarek, and A. Tachibana, *J. Mol. Model.*, **13**, 651 (2007).

3P065

金微粒子とジアセチレン単量体 LB 膜による新規光重合反応場の構築

(埼玉大院理工¹, 分子研²)

○小林 徹¹, 大竹 智史¹, 坂本 章¹, 成島 哲也², 岡本 裕巳²

【序】長鎖ジアセチレン化合物は一般に、紫外光照射によって光重合反応を起こし、共役 π 電子系を有するポリジアセチレン骨格を形成する(図 1). 我々のグループ

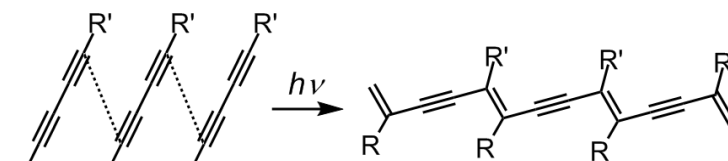


図 1 ジアセチレン化合物の光重合反応の模式図

ではこれまでに、近接場光学顕微鏡を用いて、ジアセチレン単量体 LB 膜にフェムト秒近赤外パルスレーザー光を近接場照射することにより光重合反応を二光子誘起できること、また、CW 近赤外レーザー光を近接場照射しても光重合反応を誘起できないことを明らかにしている. 本研究では、金属ナノ構造体の局在プラズモンによる局所的な増強光電場を利用し、ジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応を CW のレーザー光、すなわち比較的小さな光出力(パワー)で誘起することを目的とした. 具体的には、金属ナノ構造体として近赤外領域に吸収をもつ金ナノ三角形プレート[1]を用い、ジアセチレン単量体 LB 膜と組み合わせた新規な反応場(複合薄膜)を作成した. そして、近接場光学顕微鏡を用いてその複合薄膜に CW 近赤外レーザー光を近接場照射し、光重合反応の誘起を試みた.

【実験】10,12-ペンタコサジイン酸のクロロホルム溶液を塩化カドミウムを含む緩衝溶液上に展開し、LAUDA 社製 FW-2 型を用いて、LB 法(下層水温度 15 °C, 表面圧 25 mN m⁻¹, 1 回引き上げ)によって清浄なガラス基板上に 10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩の LB 膜を作成した. この単量体 LB 膜にアニーリング処理(50 °C, 72 時間)を施し、複合薄膜の作成に用いた. 金ナノ三角形プレート[1]は塩化金酸水溶液にレモンガラス抽出液と蒸留水を加えてよく混ぜ、24 時間静置し合成した. その後、この混合水溶液を数回遠心分離して金ナノ三角形プレートを分離した. 分離した金ナノ三角形プレート分散液を LB 膜上に滴下し、10 分後に水分を除去することにより複合薄膜を作成した. 走査型プローブ顕微鏡 (Seiko Instruments, SPI3800/SPA300)を用いて複合薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を測定した. 複合薄膜への近接場光照射には、開口型近接場光学顕微鏡を用い、光ファイバーの開口部(<100 nm 径)より CW チタンサファイアレーザーからの近赤外光(波長 780 nm)を照射した. その後、He-Ne レーザー(633 nm)を用いて近接場ラマン散乱測定を行った. また、プローブの制御に用いたシアフォースフィールドバック信号から、複合薄膜表面の形状についての情報も得た.

【結果と考察】アニーリング処理した単量体 LB 膜上に、金ナノ三角形プレートを分散して作成した複合薄膜の AFM 像を図 2 に示す. 図 2 に見られる金ナノ三角形プレート(白い丸の中)とその下の LB 膜の高さプロファイルをとると、LB 膜の高さが約 5 nm, その上の金ナノ三角形プレートは一辺の長

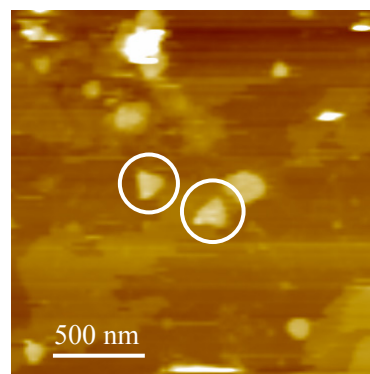


図 2 複合薄膜の AFM 像
[2 μ m \times 2 μ m]

さが約 150 nm, 高さが約 15 nm であることが確認できた. 金ナノ三角形プレート分散液を滴下する前の LB 膜の高さは約 5 nm であり, 図 2 の領域では分散液の滴下によって LB 膜の構造はほとんど変化しなかったと考えられる. しかし, LB 膜の高さや膜の構造が少し変化した部分や, 金ナノ三角形プレートが凝集した部分も見られた.

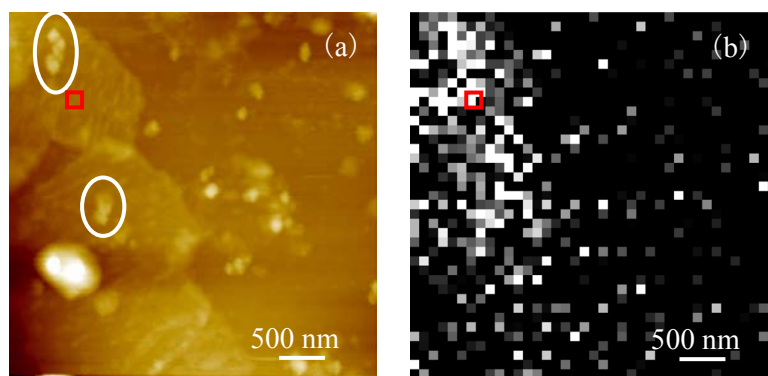


図 3 複合薄膜の (a) 形状像と, (b) 同じ領域における CW 近赤外レーザー照射後の近接場ラマン散乱強度像 (@1440 cm^{-1} 付近) [4 μm \times 4 μm]

同じ複合薄膜について近接場光学顕微鏡で測定した形状像を図 3 (a) に示す. LB 膜の上に凝集した金ナノ構造体に乗っていることが確認できる (例えば白い楕円の中). 同じ領域について CW 近赤外レーザー光を照射した後, 633 nm 励起の近接場ラマン散乱測定を行ったところ, 図 3 の赤い四角を含む複数の点において, 図 4 のような近接場ラマン散乱スペクトルが得られた. 近接場ラマン散乱スペクトル (図 4) に観測された 2100 cm^{-1} 付近と 1440 cm^{-1} 付近のラマンバンドは, それぞれポリジアセチレン骨格に由来する $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動と $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に帰属される. したがって, 作成した複合薄膜において CW 近赤外レーザー光の近接場照射によって光重合反応が誘起され, ポリジアセチレンが生成した領域が存在すると考えられる. そこで, ポリジアセチレンが存在する領域を調べるために, $\text{C}=\text{C}$ 伸縮ラマンバンドの強度を用いてラマン散乱強度像を作成すると図 3 (b) のようになった. 形状像 (図 3 (a)) とラマン散乱強度像 (図 3 (b)) を比較すると, 形状像の白い楕円で囲った部分のような金ナノ構造体が凝集した領域とその近傍からだけでなく, 金ナノ構造体から少し離れた領域においてもポリジアセチレンに由来する $\text{C}=\text{C}$ 伸縮ラマンバンドが観測されていることがわかる. 金ナノ構造体から離れた領域でもポリジアセチレンが生成したという実験結果が, CW 近赤外レーザー光の近接場照射により金ナノ構造体の近傍でまずジアセチレンの光重合反応が誘起され, その重合反応が連鎖的に周辺の領域へ広がったことを示すとすると, 非常に興味深い実験結果だと考えている.

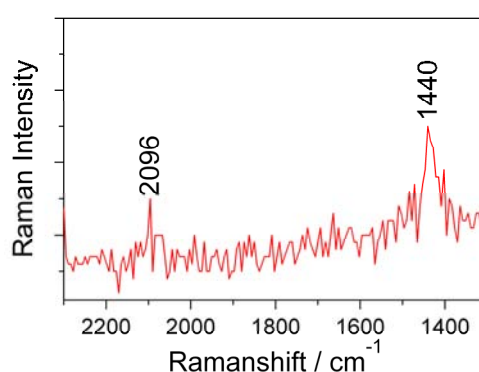


図 4 図 3 の赤い四角における 633 nm 励起の近接場ラマン散乱スペクトル

現在, 実験の再現性を確認するとともに, 金ナノ構造体と LB 膜の複合化による LB 膜の構造変化を抑えつつ, LB 膜上の金ナノ構造体の分散状態を改善する方法を検討している. その方法の一つとして, ネブライザー (噴霧器) を用いて金ナノ構造体を分散すると LB 膜の構造や高さの変化が少なく, 金ナノ構造体の分散状態も比較的良い複合薄膜が作成できることが分かった. 今後, この複合薄膜も用いて光重合反応を行っていく予定である.

【参考文献】 [1] S. S. Shanker, A. Rai, A. Amhad, and M. Sastry, *Chem. Mater.*, **17**, 566 (2005).

3P066

イオン液体中に生成した金ナノ粒子のカーボンブラックへの担持と構造研究

(千葉大・理¹, 千葉大院・融合², 北大・触媒セ³)

○大西 慧¹, 島山 義清², 朝倉 清高³, 西川 恵子²

【序】イオン液体は常温において液体状態で存在する有機塩であり、難揮発性や高いイオン伝導性といった性質を持つ物質である。このような特性から反応溶媒や電気化学デバイスなど、様々な分野において応用が期待されている。^[1] これらのうち、特に難揮発性を利用しアルゴンスパッタ法によってイオン液体中に金属ナノ粒子を調製する手法が報告されている。^[2] 我々はこれまでにこの手法によって調製される金ナノ粒子の粒径のカチオン鎖長依存性や、調製時におけるイオン液体の温度が粒径分布に与える影響などの研究を行ってきた。^[3,4] 金属ナノ粒子を触媒として応用する場合、分散系よりも担持系の方が回収などの面において有用であることから、金ナノ粒子を固体担体上に取り出すことを試みた。担持前後での、粒径とその分布を小角 X 線散乱測定(SAXS)、金の局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)から検討した。これらの情報より、金ナノ粒子のイオン液体中と担体上における構造の変化について報告を行う。

【実験】金ナノ粒子調製に用いるイオン液体は、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_4mim^+/BF_4^-) および、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4mim^+/PF_6^-)とした。これらのイオン液体は前処理として、乾燥を行い水分量を 20 ppm 以下としている。イオン液体 4 ml に対してスパッタを 1 kV、20 mA の条件で 3 h 行った。スパッタ時のイオン液体温度をパラメータとして変化させ、それぞれ調製した。イオン液体中の金ナノ粒子の試料の粒径分布に関する情報を得るため、UV-Vis 測定および SAXS 測定を行った。また XAFS 測定により局所構造に関する知見を得た。

これらの試料を、それぞれカーボンブラック(CB)と混練することで担持を行った。金ナノ粒子を調製したイオン液体と CB をアルゴン置換したスクリー管内に入れ、風冷を行いつつ、攪拌子を用いて 24 h 混練した。この後に試料をアセトンで洗浄し、乾燥させた。担持後の金ナノ粒子の粒径分布を SAXS 測定、局所構造に関する知見を XAFS 測定によって得た。

【結果と考察】担持前後のサンプルについて SAXS 測定を行い、球状粒子を仮定した理論散乱曲線を用いた Fitting によって粒径分布を導出した。この結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

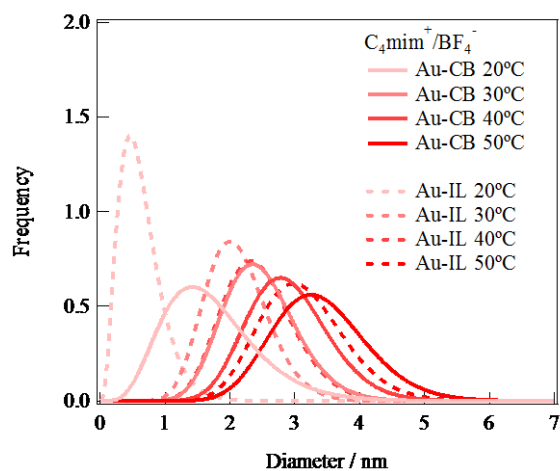


Fig. 1 担持前(破線)後(実線)の粒径分布 (C_4mim^+/BF_4^-)

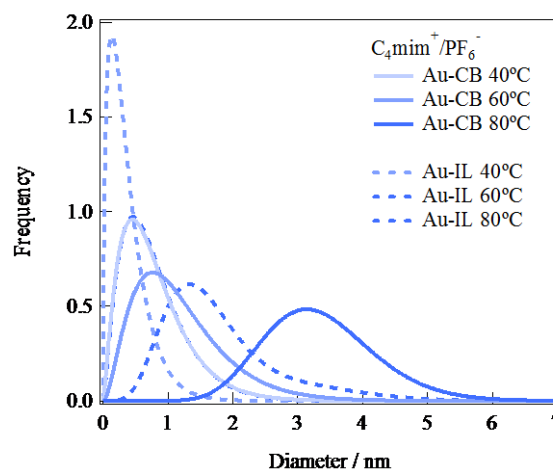


Fig. 2 担持前(破線)後(実線)の粒径分布 (C_4mim^+/PF_6^-)

これまでの研究により示されるように、イオン液体中に調製される金ナノ粒子の粒径分布は調製温度に依存している。^[4] また担持サンプルでは、全てのサンプルにおいて粒径分布が広く変化することが示されている。特に粒径の小さいサンプルでは粒径の変化が大きいの。これは小さく不安定な粒子がCB上において成長または凝集することで安定化するためと考えられる。また熱天秤(TG)測定により得た担持サンプルの担持量を **Table. 1** に示した。これより C_4mim^+/BF_4^- と C_4mim^+/PF_6^- を用いたサンプルには担持量に大きく差があることが分かった。これまでの研究により、 C_4mim^+/PF_6^- は金ナノ粒子表面との間で強く相互作用することが示唆されている。^[5] 表面が強く保護されることでCBとの相互作用が起きにくく、担持されにくいのではないかと考えられる。

Table. 1 各イオン液体サンプルの担持量

C_4mim^+/BF_4^-		C_4mim^+/PF_6^-	
調製温度 / °C	Au 担持量 / wt%	調製温度 / °C	Au 担持量 / wt%
20	7.57	40	1.04
30	7.74	60	3.51
40	8.76	80	2.52
50	10.47		

また EXAFS により、各サンプルについて Au-Au 原子間の結合距離および金の配位数を得た。これを SAXS 解析によって得た粒径分布の Peak top を横軸にとりプロットしたものを **Fig. 3** に示した。

C_4mim^+/PF_6^- を用いて調製を行ったサンプルでは担持量が少なく、解析可能な EXAFS 振動を得られなかったため、 C_4mim^+/BF_4^- を用いたサンプルのデータのみを示している。粒径の増大に対して、配位数と結合距離が一樣に増加していることから、担持操作による大きな構造変化は起こっていないと考えられる。

アルゴンスパッタ法によって金ナノ粒子を調製したイオン液体と CB を混練するという比較的単純な操作で、CB 上への金ナノ粒子担持が可能であることが分かった。この手法で担持した金ナノ粒子は担持前後において激しい凝集などを起こさず、粒径や構造がある程度保持されることが示された。またアニオン種が金ナノ粒子の担持量に影響を与えることが分かった。

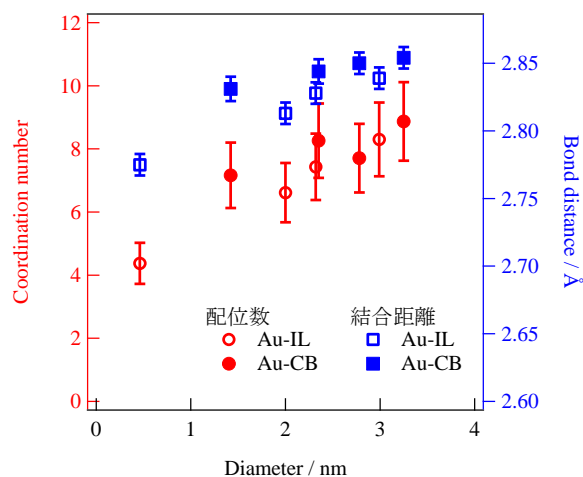


Fig. 3 C_4mim^+/BF_4^- サンプルの配位数、結合距離

【参考文献】

[1] イオン液体 II -驚異的な進歩と多彩な未来- (監修：大野弘幸), シーエムシー出版, 2006
 [2] T.Torimoto, K.Okazaki, T.Kiyama, K.Hirahara, N.Tanaka, S.Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006)
 [3] Y.Hatakeyama, M.Okamoto, T.Torimoto, S.Kuwabata, K.Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3917-3922 (2009)
 [4] Y.Hatakeyama, S.Takahashi, K.Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11098-11102 (2010)
 [5] 高橋哲, 修士論文 千葉大学大学院融合科学研究科, 2009 年度

阿部 薫明¹, 名古屋 義則², 巨理 文夫¹, 田地川 浩人²(北海道大学院・歯¹, 北海道大学院・工²)

【序論】

カーボン材料と水分子の相互作用は、リチウム2次電池、燃料電池、原子間力顕微鏡、センサー工学など様々な分野で重要な役割を演じる。特に、機能性カーボンナノチューブと水分子との相互作用は、ナノスケールのバイオセンサーとして、今後の発展が見込まれる重要な相互作用であり、いくつかの研究が行われている。しかしながら、カーボンと水分子との相互作用、特に、蒸発などの動的な相互作用についての情報は、ほとんどない。

本研究では、密度汎関数法を用いて、グラフェンと水分子との相互作用を理論的に研究した。

【計算方法】

ベンゼン環が、14個からなるグラフェンをモデルとした。エッジ部分の炭素は、水素原子で閉じた。PW91PW91/6-31G(d)レベルでのグラフェンの最適化構造を図1に示す。バンドギャップと励起エネルギーはTD-DFT法(B3LYP/6-31G(d)レベル)で計算した。

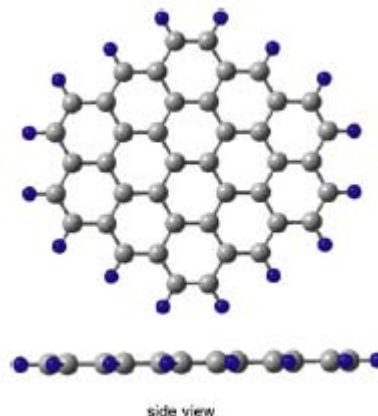


Figure 1. Optimized structures of graphene with sizes $n=14$ calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level of theory.

【結果と考察】

A. グラフェン - 水 1 : 1 錯体の構造

グラフェン表面に水1分子を種々の配置で置き、初期構造(10コンフォメーション配置)を発生させた。その後、構造最適化を行った。その結果、グラフェン表面と結合する水分子には、3種類の構造があることが分かった。その構造を、図2に示した。A・Bは水分子の双極子がグラフェン表面に配向した構造、もう一つは、水分子のプロトンがグラフェン表面に配向した構造である。水-グラフェンの結合エネルギーは各々、2.9、2.7、1.8 kcal/molと計算された。以後、本研究ではA-typeを水-グラフェン 1 : 1の構造として採用した。

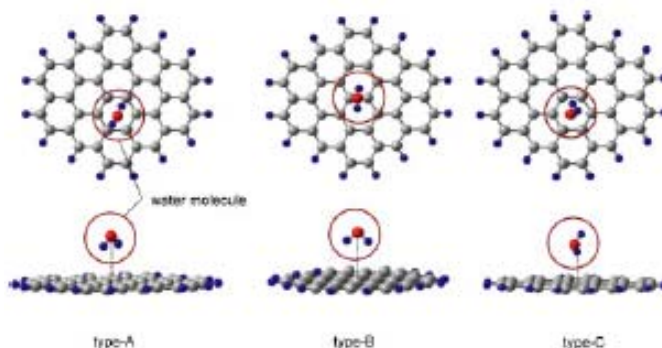


Figure 2. Optimized structures of graphene-water 1:1 complex calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level.

B. グラフェン - (H₂O)_n 錯体(n=1-4)の構造

グラフェン - 水 錯体 (n=1-4) の最適化構造を図3に示す。n=1 では、水分子はグラフェン表面に対し垂直方向に配向している。n=2 では、水ダイマーが n=3 では、環状の水トライマーが形成され、グラフェン表面へと配向した2つの水素原子により相互作用している。n=4 でも環状の水テトラマーが形成、グラフェン表面へと配向した3つの水素原子により相互作用している。このことから、n=3 以上では、安定な環状クラスターがまず形成され、そのクラスターがグラフェンと相互作用している事が予想される。

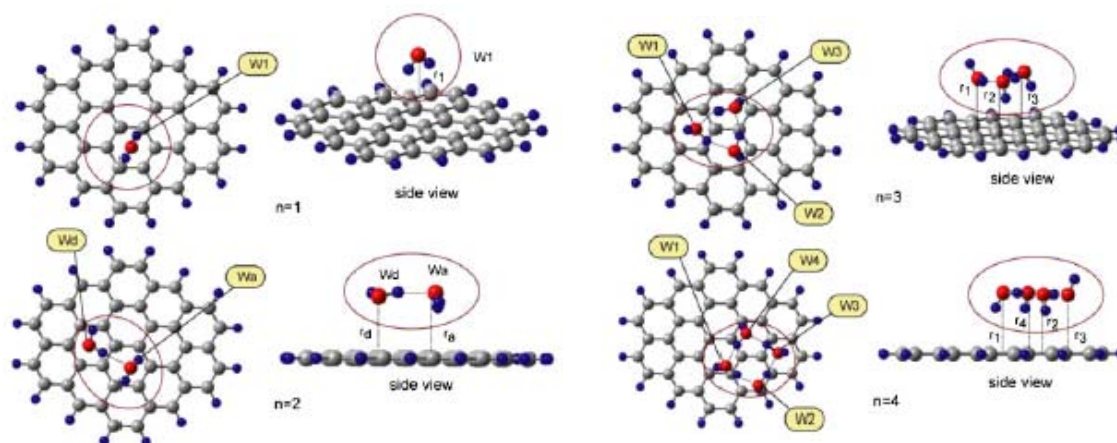


Figure 3. Optimized structures of graphene- water systems calculated at the PW91PW91/6-31G(d) level.

C. グラフェンシートへの水分子の結合エネルギー

水分子の水和によるバンドギャップの変化を TD-DFT 法で計算した。図3に示したように、水和した水分子の数 n の増加に伴い、僅かにレッドシフトを示した。当日は n=5 以降についても議論する予定である。

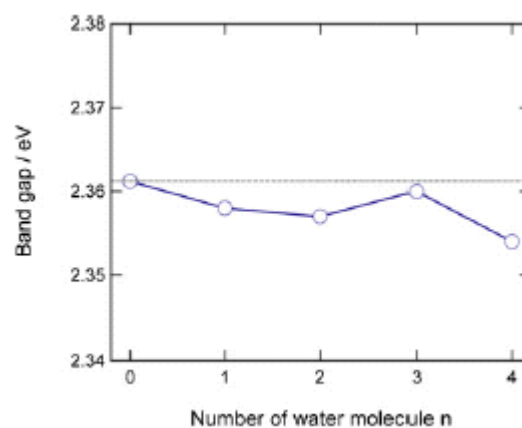


Figure 4. Band gaps of graphene-H₂O interaction system (n=0-4) plotted as a function of solvation number (n). The values were calculated at the TD-DFT (B3LYP/6-31G(d)) level.

References

- [1] H. Tachikawa and S. Abe: J. Chem. Phys., 126 (2007) 194310.
- [2] H. Tachikawa and H. Kawabata: J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 7315.
- [3] S. Abe, Y. Nagoya, F. Watari and H. Tachikawa: (2007) 194310. Jpn. J. Appl. Phys., 49, (2010) 06GJ131.

ホスフィン保護 Pd₁Au₁₀ クラスターの合成・構造・安定性

(東理大院総合化学) ○藏重亘, 根岸雄一

【序】

ホスフィンを保護分子として金クラスターを液相調製すると、10 原子程度からなる金クラスターをサイズ選択的に合成できることが古くから知られている(図 1)。これらのクラスターは、原子とバルクの間中に位置する物質系として大きな注目を集め、その構造、物性について多くの研究が行われてきている。しかしながら、ホスフィン保護金クラスターは安定性に乏しいため、これらをナノデバイスへと応用するためには、何らかの方法によりクラスターをより安定化させることが必要となる。一方、我々はこれまで、チオラート保護金クラスターを対象に、その二成分複合効果について研究を行ってきた[2,3]。その結果、チオラート保護金クラスターの中心の Au 原子を Pd 原子で置換するとクラスターの熱力学的安定性をより向上させられることを明らかにした[2]。本研究では、ホスフィン保護 Au₁₁ クラスター (Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂) についてその安定性を向上させることを目的に、Pd を一つドーブした Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ を合成した。合成したクラスターの構造及び安定性についても検討したので報告する。

【実験】

クロロトリフェニルホスフィン金 (AuCl(PPh₃)) とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (Pd(PPh₃)₄) を 18:7 の比でエタノールに溶解させ、そこに水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) を加えることで、ホスフィン保護金パラジウム二成分クラスターの混合物を調製した。得られた混合物から溶解度の差を利用して錯体と大きなクラスターを取り除き、クラスター (1) を得た。1 をエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、紫外可視吸収分光、粉末 X 線構造解析により評価した。また、1 と Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂ を 1:3.5 の比で混合し、それを 50°C のメタノール中で激しく攪拌し続けた。反応過程を紫外可視吸収分光および ESI 質量分析により追跡した。

【結果及び考察】

図 2(a) に 1 の正イオン ESI 質量スペクトルを示す。スペクトル中においては m/z = 4245 付近にて一本の強いピークが観測された。図 2(b) に、このピークの同位体分布を示す。同位体分布は [Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂]⁺ のそれと良く一致した。このことは、1 には Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ のみが含まれていることを示している。これらの結果より、上記方法により Pd を一つドーブした Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ が高純度で単離されたことが分かった。

こうして単離された 1 の電荷状態については、H⁺ が付加した状態で +1 価として観測されたことから、0 価であると考えられる。Pd を含

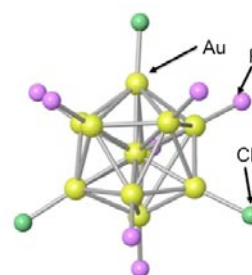


図 1. Au₁₁Cl₃{(m-CF₃C₅H₄)₃P}₇ の構造[1].

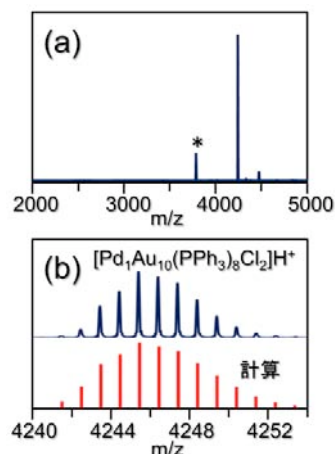


図 2. (a) 1 の ESI 質量スペクトル. (*) はスプレー時の解離物. (b) 同位体分布.

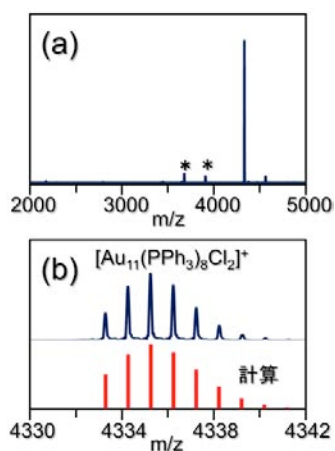


図 3. (a) [Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]⁺ の ESI 質量スペクトル. (*) はスプレー時の解離物. (b) 同位体分布.

まない $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ については、+1 価の電荷状態で生成することがこれまでの研究より明らかにされている。この理由については、 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の非局在電子数 (8) が閉殻電子構造 ($1\text{S}^21\text{P}^6$) を満たすためであると解釈されている。実際、我々の合成した $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ も、+1 価の電荷状態 ($[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$) であることが ESI 質量分析より明らかになった (図 3)。Pd 原子の電子配置は 4d^{10} であり、Au 原子 ($5\text{d}^{10}6\text{s}^1$) と比べると非局在電子数が一つ少ない。それゆえ、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ については 0 価の $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ にて閉殻電子構造を満たすことになるため、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ は 0 価にて安定に生成したと解釈される。

1 の構造について検討するため、1 の粉末 X 回折パターンを測定したところ、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ の回折パターンと良く似た回折パターンが得られた。また、1 の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ のそれと比較的よく似たスペクトルが得られた。これらの結果は、 $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ は $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ と類似した骨格構造をもっていることを強く示唆している。より大きな Au_{13} クラスタについては Pd をドーブすると、Pd 原子は中心の Au 原子と置きかわることが Laupp らにより報告されている[4]。また、チオラートにより保護された $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ についても、Pd 原子はコアの中心に位置していることが我々の研究より明らかになっている[2]。こうした結果を考慮にいれると、 $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ は $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の中心の Au 原子が Pd 原子に置きかわったコアシェル型の $[\text{Pd}_1@\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ 構造をとっていると予想される。実際、Pd を 2 つ以上含んだ $\text{Pd}_n\text{Au}_{11-n}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ ($n \geq 2$) については調製条件を変化させても合成することができなかった。このことは Pd と Au は 1 つまでしか置換が生じないこと、すなわち、Pd 原子は中心にしか入り得ないことを強く示唆しており、上述の解釈を強く支持している。

図 4(a)に、1 と $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ を含んだ 50°C のメタノール溶液の紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。時間の経過とともに、スペクトルの特徴が $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ のそれに近づいている様子が見て取れる。図 4(b)は混合物の化学組成を ESI 質量分析により追跡した結果である。時間とともに $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ の相対的存在量が減少している様子が見て取れる。これらの結果は、1 は $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ よりも高い熱力学的安定性を有していることを示している。チオラート保護 Au_{25} クラスタについては、中心の Au 原子を Pd 原子で置き換えることで、中心原子と周りの金ケージとの間の相互作用エネルギーが増大することが Jiang らにより報告されている[5]。 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ についてはこうした置換効果に関して現状では明らかにはなっていないが、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ についても同様に Pd 置換により中心原子と周りの金ケージとの間の相互作用エネルギーが増大するため、熱力学的安定性が向上するものと予想される。

- [1] K. Nunokawa, et. al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1601.
 [2] Y. Negishi, W. Kurashige, K. Nobusada et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.
 [3] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4713
 [4] M. Laupp, J. Strahle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 207.
 [5] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2720.

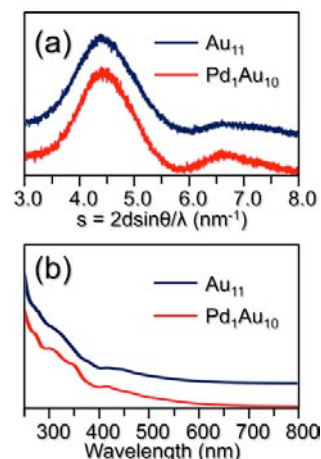


図 4. 1 と $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の (a) 粉末 X 線回折パターンと (b) 紫外可視吸収スペクトル。

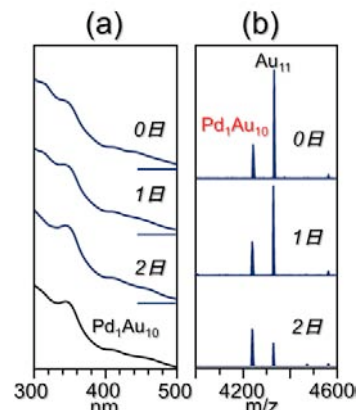


図 4. 1 と $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の含まれた 50°C のメタノール溶液の (a) 紫外可視吸収スペクトルと (b) ESI 質量スペクトル。

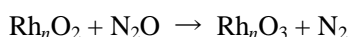
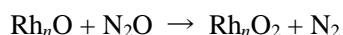
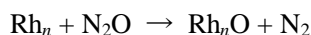
Rh およびその合金クラスターと気相分子との反応性

(東京大学大学院総合文化研究科)○山田 昂、佐久間 和子、宮島 謙、真船 文隆

【序】ロジウムは自動車の排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する実用触媒として欠かせない遷移金属元素であるが、極めて希少であり代替元素の探索は急務である。異種元素でRhの触媒機能を実現するためには、複数の元素をさまざまな組成に対して検証する必要があるが、通常扱いきれないほど膨大な組合せの物質を扱うことになる。そこでまず、異種元素を添加したRhの多成分クラスターを気相中で生成し、多くの組成について反応性を調べ、優れた触媒機能を持つナノサイズクラスターを探索する実験手法を提案している。Rhに異種金属を混ぜる前段階としてRhクラスターに焦点を当てた。特に気相での研究を実用触媒に近づける観点から、電荷を持たない中性のRhクラスターについて常温における反応分子(N₂O)との吸着を調べた。次に、N₂Oとの反応でクラスターに吸着した酸素原子が、温度を上昇させた場合にどのように変化するか、またさらにCO分子を衝突させた時に酸素原子が反応しCO₂として脱離する過程が見えるか、調べた。

【実験】Rh 試料棒をパルスレーザー(Nd³⁺:YAG, 第二高調波532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)で蒸発させ、He キャリアガス(背圧10 気圧)をパルスバルブから噴射してで冷却することで、中性のRhクラスターとその酸化物クラスターを生成した。Rh 酸化物クラスターを生成する際は、酸素を10%混合したHeガス(背圧10気圧)を用いた。次に、反応ガス(N₂O, CO, 1~10 Torr)を大過剰のHeガスで希釈して全圧を780 Torrとした混合ガスをもう一つ別のバルブから供給し、衝突頻度の高い条件下で反応させた。さらに、F₂ レーザー(157 nm, 7.9 eV/photon)によってイオン化した後、TOF-MSにより測定した。

【結果と考察】Rh クラスターとN₂Oの反応では、N₂Oがクラスター表面で還元され、酸化物クラスターが生成する。実際に、図1に示すように、気相中でロジウムクラスターとN₂Oを反応させると、ロジウムの酸化物が観察された。これらは次のような反応によると考えられる。



...

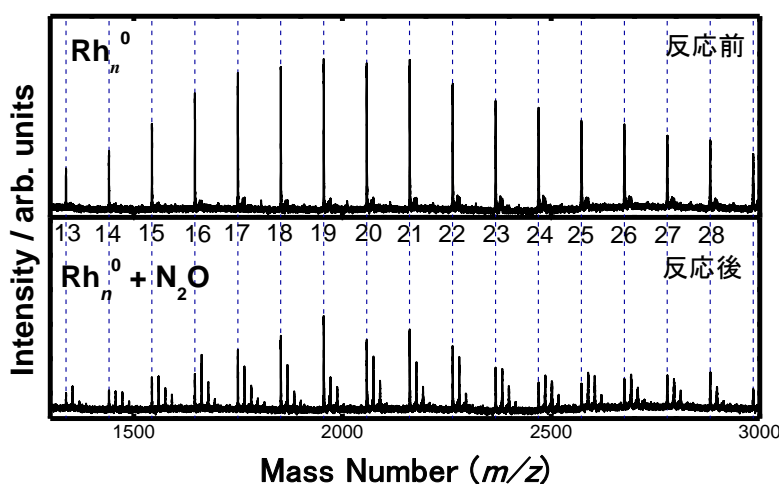


図1 N₂O反応前後の中性ロジウムクラスターの質量スペクトル(P_{N₂O} = 7.5 Torr)

つまり、クラスターサイズによって酸素原子の付着数が異なる。例えば、図1の下段で示すように、Rh₁₉は酸素原子が付着しにくく、Rh₂₅は比較的多くの酸素が付着する。これはRh_n⁺クラスターについても同様な報告がある[1]。我々は、Rh_nとN₂Oとの反応について、Rh_nクラスターの減

少量と、 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$ の生成量の和に着目し反応速度定数を求めて両者を比較した。反応で消費されて減少する Rh_n の量と、増加する $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$ の生成量の間には対応関係があることがわかる(図2 ■、■)。つまり、反応式に示したように、 Rh_n は反応により Rh 原子数を変化させずに対応する酸化物クラスターとなることがわかる。クラスターに反応分子を衝突させる同士の反応性をより正確に比較するため、単位表面積あたりの相対反応速度定数を求めた

(図2 ●)。単位表面積あたりの反応速度は、20量体まで一定の割合で減少するが、 Rh_{20} 以上では減少の傾向はほぼ見られない。この理由を探るため、クラスターに付着した酸素原子の平均付着数を求めた(図3)。低濃度ではどのサイズでも酸素原子が1, 2個付着する程度であるが、高濃度では20量体以上から、酸素原子の付着数がサイズの増加に伴って増加する傾向が見られる。これは付着できるクラスター表面の吸着サイト数が増えることが原因の一つとして考えられる。また、構造異性体の混在、反応や光イオン化に伴ったフラグメンテーションとの競合などを考慮する必要がある。

次に、吸着パターンがクラスター生成部の温度によってどのように変化するか注目した。常温で N_2O 濃度($\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 0.2 \text{ Torr}/780 \text{ Torr}$, 0.025%)を設定し、濃度一定として温度を250°C、400°Cとしたときの質量スペクトルを得た(図4)。250°Cにおいて、 Rh_nO_2 が観察されていないことから、温度を上げることでより O_2 が脱離するプロセスがあると仮説を立てることができる。発表では、クラスター表面の酸素原子の脱離過程について考察する予定である。

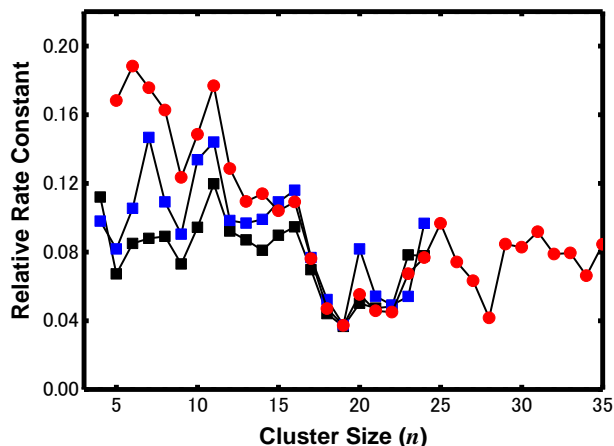


図2 Rh_n クラスターと N_2O の相対反応速度定数 (■ : (反応後 Rh_n)/(反応前 Rh_n)、■ : (反応後 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$)/(反応前 Rh_n)、● : [(反応後 $\text{Rh}_n\text{O}_{1-4}$)/(反応前 Rh_n)]/クラスター表面積)

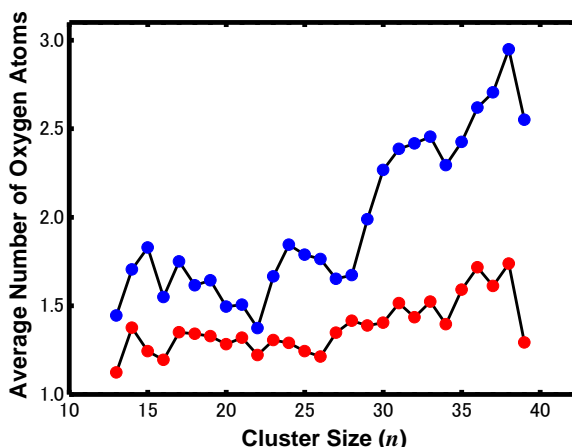


図3 クラスター表面への平均酸素付着数 (● : N_2O , $P_{\text{N}_2\text{O}} = 1.5 \text{ Torr}$ 、● : N_2O , $P_{\text{N}_2\text{O}} = 5 \text{ Torr}$ を He で 780 Torr に希釈した混合ガスを調製しバルブに供給した)

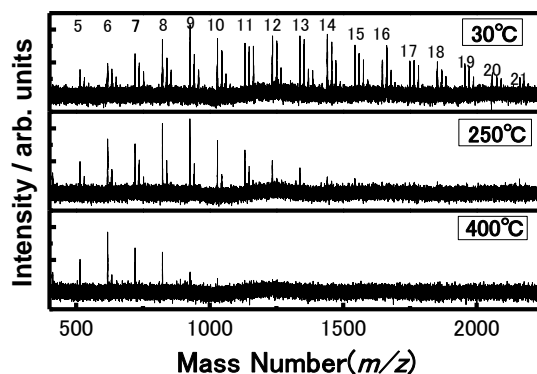


図4. $\text{Rh}_n\text{O}_{0-3}$ の生成量分布の温度依存性 (30, 250, 400 °C)

水クラスターの水素結合パターンとトポロジー解析

(広島大院理, 広島大QuLiS)○赤瀬 大, 相田 美砂子

【序】 水クラスター(H_2O)_nは、代表的な水素結合クラスターであり、その水素結合ネットワークがクラスターの性質に大きく影響する。そのため、クラスターにおいて重要な水素結合ネットワークを見いだすことが重要となる。しかしながら、水分子は複数の水素結合に関与できるため、水クラスターの水素結合ネットワークは複雑で、トポロジー的に区別できる水素結合パターンの数はクラスターのサイズとともに指数関数的に増大する。水素結合ネットワークのトポロジーを利用した解析は、特定の水素結合ネットワークの安定構造についての解析が報告されている^{[1],[2],[3]}が、安定構造以外の構造のクラスターをその水素結合ネットワークのトポロジーで解析した例はない。

そこで本研究では、有限温度における各水素結合パターンの相互作用エネルギーのアンサンブル平均値を、水素結合ネットワークの部分成分に分割することで系統的な解析をおこなう。水クラスター熱力学安定性と水素結合ネットワークのトポロジーとの相関を見いだすことを目的とする。

【手法】 データセット (H_2O)_n, $n=2\sim 8$ について、TTM2-Rポテンシャルを用いたMCシミュレーションをおこない、水クラスターのNVTアンサンブルを生成した。各クラスターサイズにおいて生成した 10^9 の構造を水素結合パターンに分類した。各温度で出現した水素結合パターンの数をTable 1に示す。水素結合パターンごとに相互作用エネルギーのアンサンブル平均を求め、水素結合パターンの内部エネルギーとした。

解析 n 量体クラスターである水素結合パターン i の2量体から $(n-1)$ 量体までの部分クラスターの水素結合パターンをすべて抜き出し、それらの水素結合パターンの寄与と、水素結合パターン i が形成されることによる寄与 U_i^n の和で全体の内部エネルギー U_i を表す。

$$U_i = \sum_{m=2}^{n-1} U_i^{(m)} + U_i^n$$

$$U_i^{(m)} = \sum_{j \in i} U_j^m$$

ここで、 $U_i^{(m)}$ は、水素結合パターン i に含まれる m 量体($2 \leq m \leq n$)の水素結合パターンの寄与の和で、水素結合により m 量体を形成している部分クラスターのみを考慮に入れる。2量体から U_i^n を順々に求めていき、その値をより大きなクラスターの水素結合パターンの U_i^n を求めるために用いた。

4量体以上のクラスターでは、自由エネルギー的に不安定でシミュレーションにおいて出現しない水素結合パターンが存在する。そこで、そのようなパターンの部分クラスターからの寄与は0とした。また、シミュレーションでの出現数が一定数以上の水素結合パターンのみからなるデータセットを用いた解析もおこなった。

Table 1. (H_2O)_nの可能な水素結合パターンの数^[4](Max)と各温度の出現数

n	Max	300K	200K
2	1	1	1
3	5	5	5
4	22	22	21
5	161	136	108
6	1406	826	703
7	14241	4609	4391
8	164461	37978	18586

【結果】 ここでは、温度300 K、密度0.1 mol/lのシミュレーションの結果を示す。

Fig.1に、各水素結合パターン n の U_i^n を U_i に対してプロットした。シミュレーションで出現したすべての水素結合パターンをデータセットとして用いた場合、クラスターのサイズが大きくなると U_i^n の大きな水素結合パターンが多くなる。出現数が 10^3 以上のパターンのみをデータセットとした場合には、 U_i^n が比較的小さな値となる水素結合パターンの割合が増えている。出現数が多い、つまり、自由エネルギー的に安定な水素結合パターンは、内部エネルギーを部分クラスターの水素結合ネットワークの寄与の和である程度表すことができる。これは、様々な構造のアンサンブル平均である水素結合パターンの内部エネルギーと水素結合パターンのトポロジーに相関があることを示唆している。

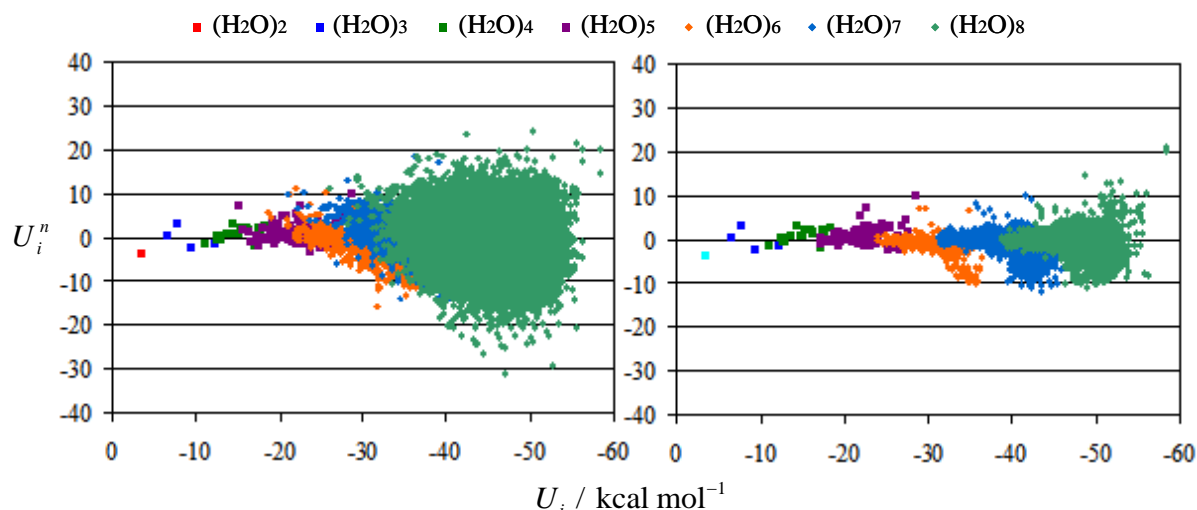


Fig. 1 シミュレーションで出現したすべての水素結合パターン(左)と、出現数が 10^3 以上の水素結合パターン(右)をデータセットとした場合の U_i と U_i^n (kcal/mol)。

Fig.2に、出現数が 10^3 以上のパターンのみをデータセットとした場合について、5量体より大きいクラスターの水素結合パターン n の U_i に対する $U_i^{(2)}$ と $U_i^{(2)} + U_i^{(3)} + U_i^{(4)}$ のプロットを示した。 $U_i^{(2)}$ だけでは、2量体のネットワークの寄与、つまり水素結合の本数の情報しか含まれておらず、個々の水素結合パターンの内部エネルギーの違いを表せない。一方、クラスターに含まれる3量体、4量体の部分クラスターのネットワークを考慮に入れることにより、全体の水素結合ネットワークの違いを反映した内部エネルギーを表すことができることを見いだした。

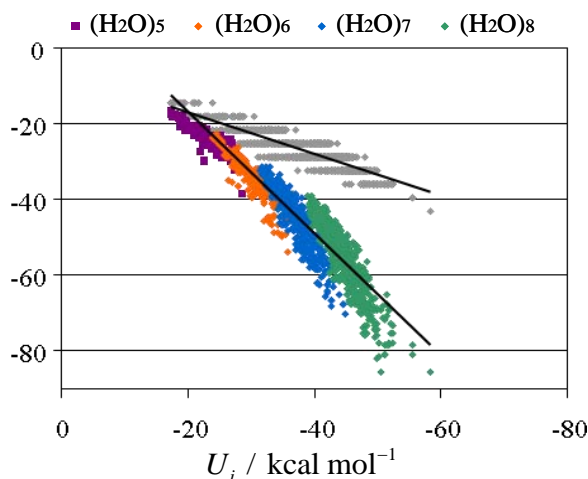


Fig. 2 U_i に対する $U_i^{(2)}$ (gray)と $U_i^{(2)}+U_i^{(3)}+U_i^{(4)}$ (color)。

【参考文献】

- [1] T. P. Radhakrishnan and W. C. Herndon, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10609 (1991).
- [2] McDonald, S. J. Singer and L. Ojamäe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2824 (1998).
- [3] J.-L. Kuo, J. V. Coe, S. J. Singer, Y. B. Band and L. Ojamäe, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2527 (2001).
- [4] T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 106 (2002).

ジアリールエテンのフォトクロミック反応に及ぼす 金および銀ナノ粒子の影響

(阪市大院工*, 愛媛大院理工**) ○西 弘泰*, 朝日 剛**, 小島 誠也*

【序】 ナノメートルサイズの金属ナノ粒子は量子サイズ効果によってバルク状態とは異なる特異な性質を示す。中でも金や銀のナノ粒子は、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる現象によって可視光とカップリングし、鮮やかな赤および黄色を呈することが知られている。この吸収バンド (LSPR バンド) は粒子の大きさや形、粒子間距離、粒子周辺の屈折率などに大きく依存することが知られているが、近年では LSPR によってナノ粒子の近傍に生じる局所的な強い光電場を利用した効率的な光反応にも注目が集まっている。例えば三澤や坪井らのグループは、レーザーのような強いコヒーレント光源を用いることなく、金ナノ粒子や金ナノ構造のギャップ間で多光子過程が実現できることを報告している[1][2]。これは、金ナノ粒子が光を集めるアンテナのような働きをしており、金属ナノ粒子が高効率な光反応場として機能することを示している。しかしながら、より単純な系である金属ナノ粒子近傍における光反応の効率化やその空間的分布について実験的および定量的な検討を行った例はない。本研究では図 1 に示すようなフォトクロミックジアリールエテンポリマー (poly(DE)) で覆われた金および銀ナノ粒子 (Au-poly(DE), Ag-poly(DE)) を合成し、そのフォトクロミック反応を解析することによって、金属ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンの光反応性について詳細に検討を行った。さらに、単純なモデルを用いて金属ナノ粒子近傍における光反応速度の増強率とその空間分布について定量的に評価することを目指した。

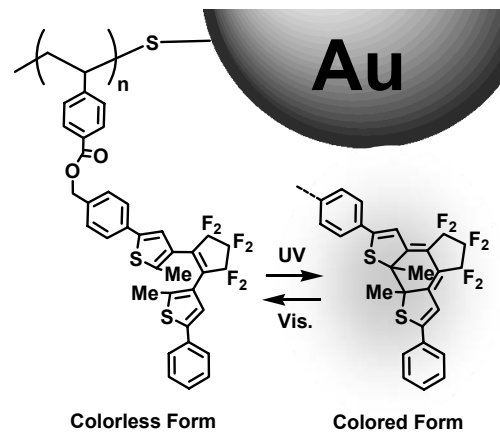


Figure 1. Schematic illustration of Au-poly(DE).

【実験】 鎖長の制御された poly(DE) は、対応するモノマーを 1-フェニルエチルジチオベンゾエート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン) 存在下で RAFT 重合することにより合成した。poly(DE) の重合度は ^1H NMR による末端基定量に基づいて決定した。続いて RAFT 重合によって末端に導入されたジチオベンゾエート基を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、金や銀と結合可能なチオール基とした[3]。コアとなる金ナノ粒子は、クエン酸還元法、リンゴ酸還元法、および Seeding Growth 法などの各種合成法によって調製し、これらとチオール末端を有する poly(DE) と混合することによって Au-poly(DE) を得た。Ag-poly(DE) は、リンゴ酸ナトリウム存在下で硝酸銀を還元することでコアとなる銀ナノ粒子を調製し、金ナノ粒子とほぼ同様の手法で poly(DE) と複合化することにより合成した。

【結果と考察】 得られた Au-poly(DE) は溶液中、固体状態ともに光照射に伴って可逆的なフォトクロミズムを示した。石英基板上にキャストした平均粒径約 32 nm の Au-poly(DE) の紫外光照射に伴う吸収スペクトル変化を解析したところ、フォトクロミック反応に伴って LSPR バンドがシフトしていることが明らかとなった。これは、粒子周辺の poly(DE) の屈折率が反応に伴って変化しているためであり、Mie 理論を用いた理論的なシミュレーションによっても再現することができる

[4]. 図2には500 nmおよび700 nmの可視光照射に伴う吸収スペクトルの変化を示している。この時、先の紫外光照射によってシフトした LSPR バンドが可逆的に元の状態に戻ることを確認できるが、照射波長によってスペクトルの変化の仕方が異なっており、500 nmの可視光照射時には630 nm 付近に等吸収点が存在する

が、700 nmの可視光照射時には存在していないことが分かる。後者は粒子周辺の poly(DE)が不均一に反応していることを示唆している。差スペクトルによる解析から、この不均一な反応が金ナノ粒子の近傍におけるより速いフォトクロミック反応に由来しており、金ナノ粒子が poly(DE)のフォトクロミック反応を増強していることが定性的に示された。

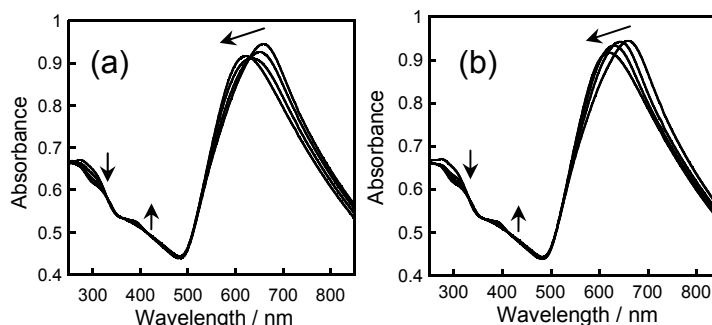


Figure 2. Absorption spectral changes of Au-poly(DE) on a quartz glass upon irradiation at (a) 500 nm and (a) 700 nm.

次に、金ナノ粒子間のギャップの効果を最小限にするために、Au-poly(DE)を溶液中に分散させた状態で同様の実験を行った。平均粒径約 18 nm の Au-poly(DE)の可視光照射に伴うフォトクロミック反応挙動を解析したところ、反応速度が poly(DE)のみの状態に比べて速くなっており、その反応の増強が poly(DE)シェル内で不均一に起こっていることが明らかとなった。実験的に得られた反応速度の不均一さを、図3に示すような反応が増強されるエリアとされないエリアの2成分からなるモデルを用いてフィッティングしたところ、金の近傍において2-5倍程度反応が増強されていることが明らかとなった。この増強は照射波長に依存しており、金ナノ粒子の LSPR バンドと何らかの相関があると考えられる。また、より粒径の大きな平均粒径 40 nm の Au-poly(DE)を用いた時にはより顕著な増強効果が見られた。さらに、Ag-poly(DE)の場合には最大で10倍程度の増強が見られたため、金属ナノ粒子近傍における増強効果は照射波長だけではなく、粒子の大きさや金属ナノ粒子の種類とも密接に関係していると考えられる。

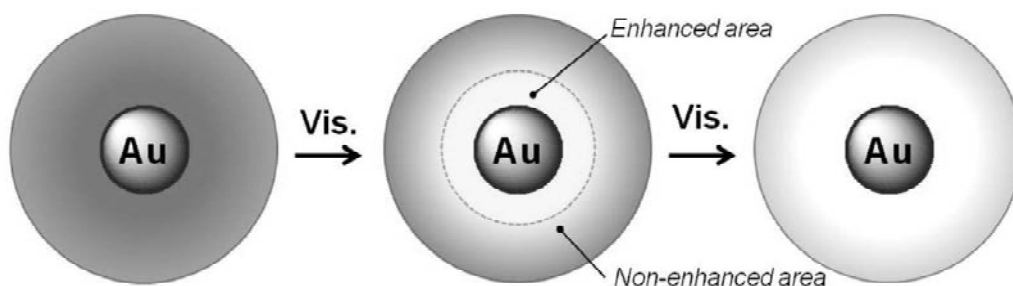


Figure 3. Proposed model for inhomogeneous photochromic reaction of poly(DE) around a gold nanoparticle upon irradiation with visible light.

【参考文献】

- [1] Ueno, K.; Juodkazis, S.; Shibuya, T.; Yokota, Y.; Mizeikis, V.; Sasaki, K. Misawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6928-6929.
- [2] Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T. Kitamura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12623-12627.
- [3] Nishi, H.; Kobatake, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3995-4002.
- [4] Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17359-17366.

チオラート保護金銀二成分クラスターにおける化学組成と電子構造

(東理大院総合化学) ○井出真緒・岩井健幸・根岸雄一

【序】

チオラート(RS)によって保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は、新しい機能性物質の構成単位として広く注目を集めており、盛んに研究が行われている。近年の単離・構造評価技術の飛躍的な向上により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ が熱力学的・化学的に高い安定性を示す魔法組成クラスターであることが明らかにされ[1-3]、これらのクラスターについてはその幾何構造および物性についても深い理解が得られてきている。例えば、最小の魔法組成クラスターである $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ については、正 20 面体 Au_{13} コアの周りを 6 つの $[-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-]$ オリゴマーが覆った構造 ($\text{Au}_{13}[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$) であること[4,5](図 1)、フォトルミネッセンスや磁性など、バルクの金では見られない物性を発現させることが明らかにされている。一方、金属コアの二成分化は、組成や原子配置といった新たな構造のパラメーターをもたらすため、単成分では得られない新たな電子構造や物性・機能を発現させることが期待される。実際、気相研究より、二成分化することで金属クラスターの電子構造や物性が大きく変化した例が数多く報告されている[6]。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に対し、その電子構造に対する銀(Ag)原子のドーピング効果について調べた。その結果、Ag 原子の混入により $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の電子構造は連続的に変化すること、また発光特性も大きく変化することが明らかになった[7]。

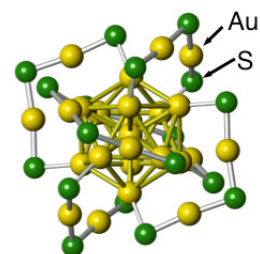


図 1. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の構造[4,5]. Au と S のみ示されている。

【実験】

Ag 原子の混入した $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は次の方法により合成した。まず、塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液と硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液を一定の割合 (22:3、19:6、15:10、10:15、7:18、5:20) で混合し、相間移動分子にて金属イオンを有機相へ移動させた後、ドデカンチオール ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) と反応させた。生成した錯体を水素化ホウ素ナトリウムによって化学的に還元することでドデカンチオラート保護金銀二成分クラスターの混合物を調製した。調製した混合物を一度真空乾燥させた後、アセトンを加え、これに溶解する成分 (22:3 (1)、19:6 (2)、15:10 (3)、10:15 (4)、7:18 (5)、5:20 (6)) のみを分離した。1-6 をマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析、X 線光電子分光、紫外可視吸収分光、蛍光分光などにより評価した。

【結果及び考察】

図 2 に 1-6 の負イオンモードの MALDI 質量スペクトルを示す。1-6 のスペクトルに現れた複数のピークはいずれも $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ($n=0-11$) に帰属された。同様な質量分布は正イオンモードにおいても観測された。これらの結果は、上記方法により Ag 原子のドーピングされた $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ が選択的に合成されたことを示している。クラスター内に含まれる Ag 原子数 (n) は最初に加える $[\text{AgNO}_3]/[\text{HAuCl}_4]$ 比の増加に伴い連続的に増加した。 $[\text{AgNO}_3]/[\text{HAuCl}_4]=20:5$ の条件では、クラスター内に含まれる Ag 原子の数は $n=11$ まで増加した。こうした結果は、パラジウム(Pd)を複合元素とした Au-Pd 二成分系の場合とは対称的である。Pd は調製条件によらず $\text{Au}_{25-n}\text{Pd}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に 1 原子までしか含まれないことが我々の研究より明らかになっている

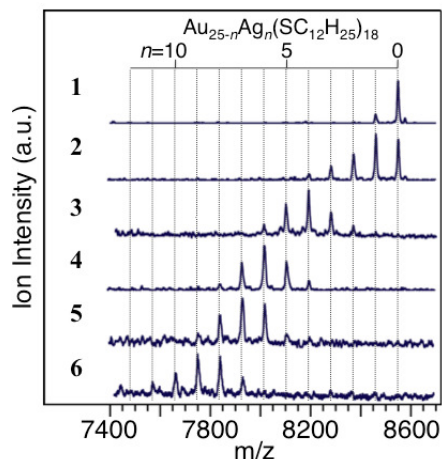


図 2. 1-6 の MALDI 質量スペクトル。

[8]。Au 原子(1.34 Å)と Ag 原子(1.34 Å)は原子半径がほぼ同じであり、どちらも一つの s 電子を価電子としてもつ。それゆえ、両者は容易に置換するため、Au-Ag 二成分系においては複数の Au 原子が Ag 原子に置きかわった $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ が安定に生成したものと考えられる。

合成された $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と金属原子数、チオラート数が同じであることから、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (図 1) と同様な構造を有していると予想される。実際、

$\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のレーザー解離スペクトルを測定したところ、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同様な骨格構造を有していることを強く示唆する結果が得られた。一方、Ag 原子による置換位置については金属コア (Au_{13}) とオリゴマー ($\text{Au}_2(\text{SR})_3$) の両方にて起こりうるため、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ においては中心の金属コアが二成分化しているとは限らない。そこで金属コアが二成分化しているのかについて調べるために、4 の電子状態を XPS により観測した。図 3(a)に 4 の Au4f スペクトルを示す。4 の Au4f ピーク(83.8 eV)は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のピーク(84.3 eV)より低エネルギー側にて観測された。このことは、二成分化により Au が還元されたことを示している。Au4f ピークは 0 価(84.0 eV)よりもさらに還元側にて観測され、4 の Au は負電荷を帯びていることが分かった。一方、4 の Ag3d スペクトルは 0 価(367.9 eV)よりも酸化側に観測され(図 3(b))、4 の Ag は正電荷を帯びていることが分かった。これらの結果は、4 において Ag から Au へ部分的な電荷移動が生じていることを示している。すなわち、Au と Ag は化学結合していることを示しており、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ においては金属コアが二成分化していることが明らかになった。

こうした Ag 原子の混入により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の電子構造は大きく変化することが明らかになった。図 4(a)に、1-6 の紫外可視吸収スペクトルを示す。Ag 原子の混入数に依存して、1-2 eV 付近に現れた吸収ピークが連続的に高エネルギー側にシフトしてゆく様子が見て取れる。

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_1\text{H}_3)_{18}$ に関する理論計算によると、1-2 eV 付近の吸収は金コア (Au_{13}) における Au6sp バンド内遷移 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される[5]。図 4(a)にて観測されたスペクトルの変化は、(1)Ag 原子は中心の金属コアに連続的に混入していること、(2)Ag 原子の混入により $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の HOMO-LUMO ギャップが連続的に増大したこと、を示している。このような電子構造の変化により、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の発光特性も大きく変化することが明らかになった。図 3(b)に、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の発光・励起スペクトルを示す。1-6 の発光波長は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のそれと比べ短波長側にシフトしている様子が見て取れる。以上の結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ とは異なる電子構造をもつ安定クラスターを創成する上で、Ag 原子ドーピングは極めて有効な手段であることを示している。

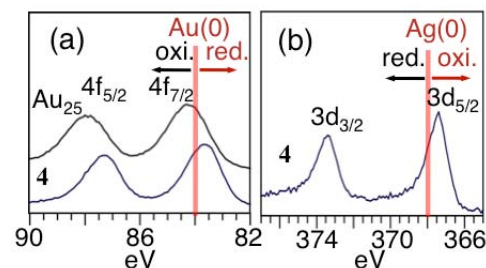


図 3. 4 の(a)Au4fおよび(b)Ag3d スペクトル。

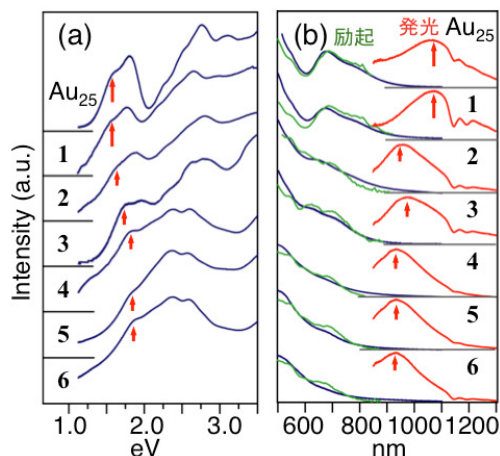


図 4. 1-6 の(a)紫外可視吸収スペクトルと(b)発光・励起スペクトル。

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
- [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
- [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
- [5] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
- [6] A. Nakajima *et. al*, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 12073.
- [7] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.
- [8] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 6219.

二十面体金銀コア・シェルナノ微粒子の結晶構造および段階的成長機構

(九大先導研*, 九大院総理工**) ○辻 正治*, 荻野政利**, 松永美香*, 中村 望**

【序】金属ナノ材料は量子サイズ効果、表面効果および体積効果によって、バルク材料とは異なる光学的、電気的、磁氣的、物理化学的特性を發揮する。その効果はナノ粒子の形態、サイズに大きく影響されるので形態およびサイズを制御することは重要である。最近我々は DMF 中で 4 面体 5 個から成る十面体、20 個から成る二十面体銀ナノ微結晶の成長機構を研究した。¹その結果これらの結晶は図 1 に示すような四面体銀ナノ微結晶の段階的成長で生成すること、および 3 個の四面体からなる微結晶に対して 4 個の四面体が 3a の位置に成長する場合には十面体が生成するのに

対して、3b, 3c の位置に成長する場合には二十面体銀ナノ微結晶が成長することを見出した。本研究では十面体微粒子の段階的成長における種微粒子の効果を解明することを目的として、Au 二十面体微粒子が種微粒子として存在する条件下での Au@Ag の合成実験を行った。得られた結果から Au 二十面体微粒子上に銀二十面体シェルが四面体微粒子の段階的成長で進行するか、または均一成長に成長機構が変化するかについての知見を得た。²

【実験】テトラエチレングリコールを用いるマイクロ波-ポリオール法により Au 二十面体を合成した。次に、オイルバス中で加熱した DMF 中にこれらを分散させ、AgNO₃ と保護剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を溶解した混合溶液を滴下した。その後、3 時間加熱攪拌を行い Au@Ag 微結晶を合成した。また二段目をマイクロ波加熱 10 分での合成も行った。

【結果と考察】オイルバス加熱で得た Au@Ag 微結晶の TEM, SEM 像を図 2 に示す。矢印で示す部分に一部欠損が見られるが、二十面体 Au コア上に同じ構造の Ag がシェルとして生成することがわかった。このことは DMF 中では Ag 結晶の優先成長面が{111}であることと対応している。³得られた Au@Ag 微結晶の構造をさらに検討するために TEM-EDS を測定した(図 3)。多くの微結晶は図 3e に示すように均一な Ag シェルに被われているが、一部の結晶は図 3f に示すように非対称な構造を示した。これらの結果から二十面体 Au@Ag 微結晶の DMF 中での成長は図 1 に示した銀単独微結晶の場合と同様の段階的成長機構で進行し、薄い Ag シェルの均一成長機構では成長しないことがわかった。

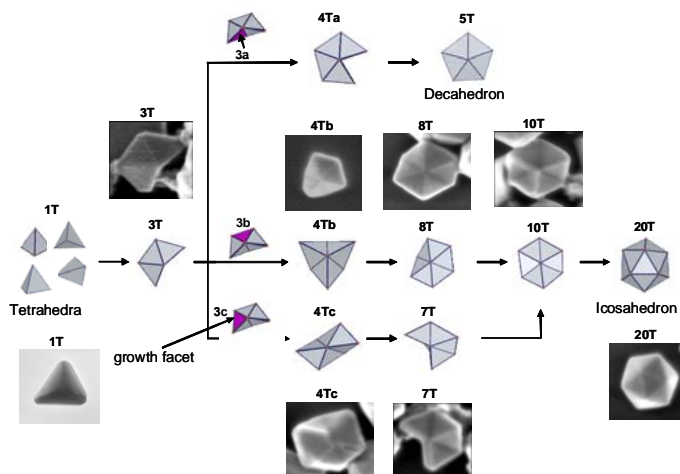


図 1. 十面体、二十面体銀ナノ微結晶の段階的成長機構。
 nT は n 個の四面体 (tetrahedron) から成る微結晶を表す。

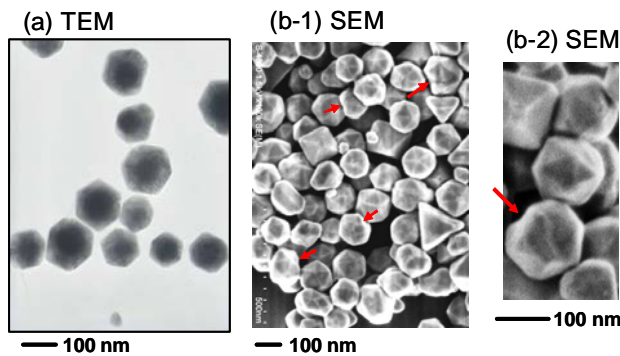


図 2. オイルバス加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEM, SEM 像

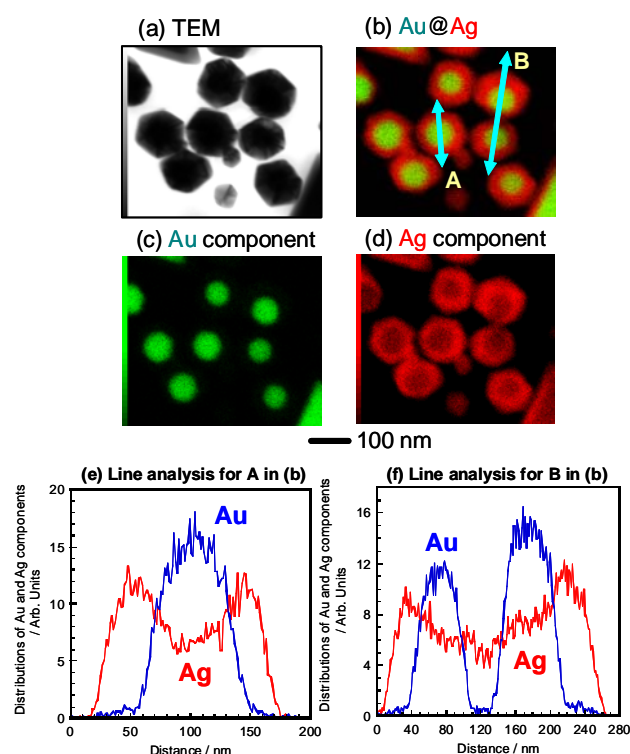


図 3. オイルバス加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEMEDS 像とそのライン解析図

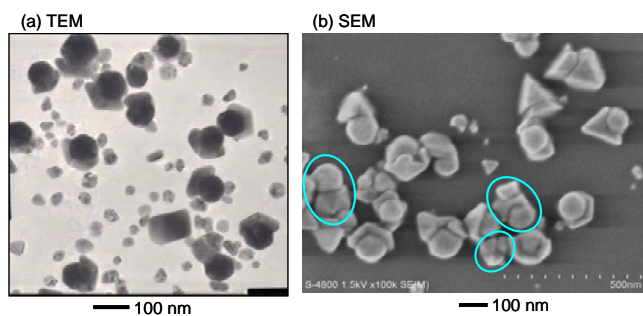


図 4. マイクロ波加熱で合成した二十面体 Au@Ag 微結晶の TEM, SEM 像

二十面体 Au@Ag 微結晶の合成をマイクロ波迅速加熱によっても行った。得られた微結晶の TEM, SEM 像を図 4 に示す。図から明らかなように生成微粒子は段階的成長の早い段階のもので二十面体 Au 微結晶の周りを 2, 3 個の四面体 Ag 微結晶殻が被っているものが多数得られた。興味ある結果は、収率は低いを図 4 の丸で囲った部分や図 5 の下側に示すように、一つの Au 十面体または一つの Au{111}面を Au と Ag の微結晶間で共有する Au/Ag Twin 微結晶が観測された点である。これは Au (0.4079 nm) と Ag (0.4086 nm) の格子定数がほぼ等しいために、急速マイクロ波加熱条件下では二十面体の表面に平行だけでなく、垂直方向への結晶成長も進行することを示す初めての成果である。

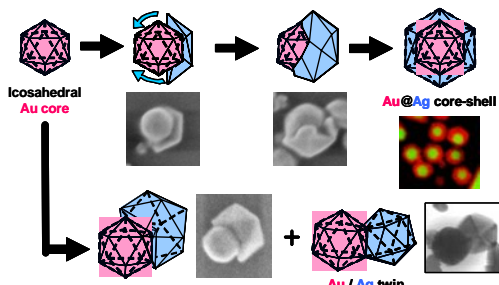


図 5. DMF 中での二十面体 Au@Ag 微結晶の成長機構

【参考文献】

- 1) M. Tsuji, M. Ogino, R. Matsuo, H. Kumagae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **10**, 296 (2010).
- 2) M. Tsuji, M. Ogino, M. Matsunaga, N. Miyamae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **10**, 印刷中 (2010).
- 3) M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, et al., *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2528 (2008).

酵素反応に対する脂質ラフト（マイクロドメイン）の応答

（富山大院・薬¹，富山大・薬²） ○岡芳美¹，細貝亮²，上野雅晴¹

【序】リポソームは、生体の細胞膜を形成しているリン脂質から構成される人工の細胞膜様の二重膜であり、薬物送達の理想的な運搬体とみなされている。生体細胞の二重膜は、均一ではなくマイクロドメイン構造（ラフト構造）をとること、コレステロールが重要な役割を果たしていることが知られている。このラフトは、膜の流動性に直結しているため、外部刺激によってコレステロールの構造変化を誘起すれば、膜流動性の制御が期待できる。本研究の目的は、リポソーム中において、コレステロールオキシダーゼによりコレステロールをコレステノンに変換することにより、膜の流動性を制御できるのか実証することである（図1）。

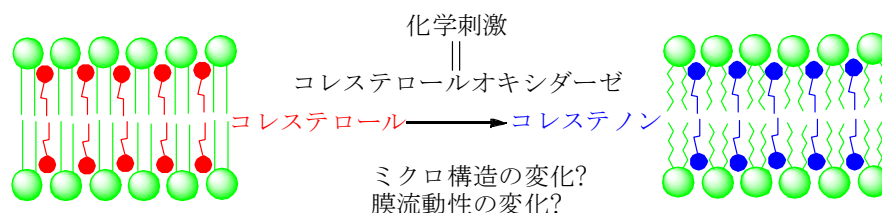


図1 本研究の概念図。「リポソームの構成成分、コレステロールとマイクロドメイン構の相関」に着目した。

【実験】リポソームは、合成リン脂質1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPPC)、1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC) を用い、コレステロール (Chol) とのエタノール混合溶液を60 °Cにおいてリン酸緩衝液 (pH 7、50 mM) 中に注入することにより調製した。その後、限外濾過を行い、最終濃度を4 mM、Chol含有率を20%とした。リポソームの形状は、準弾性光散乱法とTEMにより確認した。このリポソーム中において、コレステロールオキシダーゼ (CHOD) を用い、Cholの酸化反応を誘導した。酸化反応で生成する過酸化水素を捕獲するため予めカタラーゼを添加しておき、1 μ molのCholに対し2 UのCHODを加え40 °Cで1日反応させた。反応は、高速液体クロマトグラフィーを用い、生成物コレステノンの240 nmの吸収により評価した。上記と同様のエタノール注入法でCholの代わりにコレステノンを用いたサンプルをコントロールとした。膜流動性は、スピンプローブ、5-ドキシルスチアリン酸 (5DS) を用いたESRのスペクトルより、オーダーパラメーターを算出し評価した。脂質濃度の2% (全濃度の1%) となる5DSにDPPC/DOPC/Chol懸濁液を加え、ボルテックスにかけた後、窒素雰囲気下で1時間以上置いた後、キャピラリーに詰めESR測定を行った。反応液 (CHOD添加後、40 °Cで1日)、コレステノン懸濁液についても同様に測定し比較を行った。

【結果と考察】エタノール注入法により調製したリポソームは、準弾性光散乱法により平均粒径が120 nm程度であることがわかった。また、TEMの観察から、一枚膜リポソームとなっており、

準弾性光散乱法で求めた粒径とほぼ一致していることを確認した（図2）。リポソームDPPC/DOPC/Chol中でのCholの反応後、DPPC/DOPC/コレステノンの場合においても、DPPC/DOPC/Cholとほぼ同様の形状であった。

反応は、高速液体クロマトグラフィーを用い、40℃で1日経過後の反応液とDPPC/DOPC/コレステノンを比較することにより、コレステノンの生成率として評価を行った（図3）。CHODとの反応により、75%のCholがコレステノンへと変換していることが明らかとなった。反応は3回行い、図3中に標準偏差も示した。

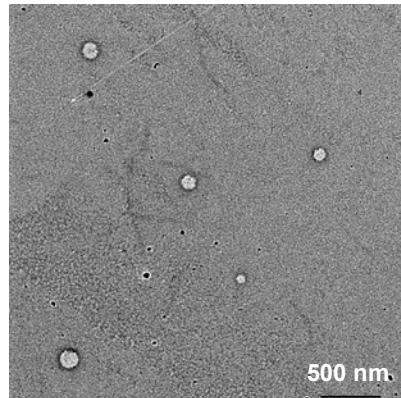


図2 エタノール注入法により調製したリポソーム DPPC/DOPC/Chol の形状

図4には、ESRのスペクトルから幾何学的方法により算出したオーダーパラメーターSを温度の逆数に対してプロットした。オーダーパラメーターは、0から1の間の値を取り、0に近い方が流動的であると評価できる。今回比較検討を行った3サンプルのすべてで、4℃～51℃の範囲で温度の上昇と共に流動的になっている。また、Cholの反応後とコレステノンのオーダーパラメーターはほぼ同様の温度依存性を示した。Cholと比較すると、反応後においては低温側（14℃）では流動性が低下し、高温側では逆に流動性が増していることが明らかとなった。この結果から、リポソーム中での酵素反応によって、膜流動性の変化を導くことができた結論付けられる。

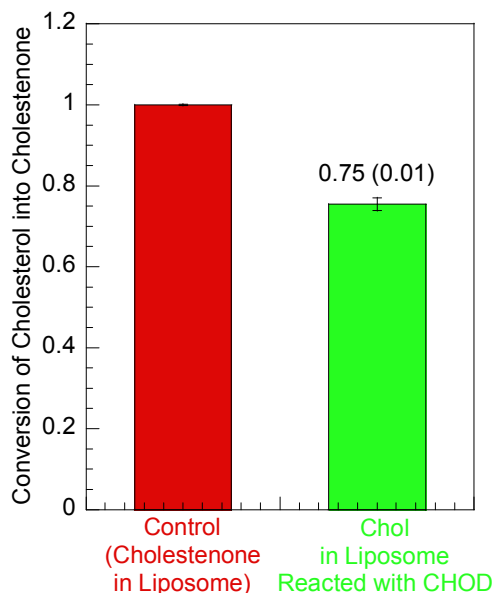


図3 リポソーム DPPC/DOPC/Chol におけるコレステノンの生成率

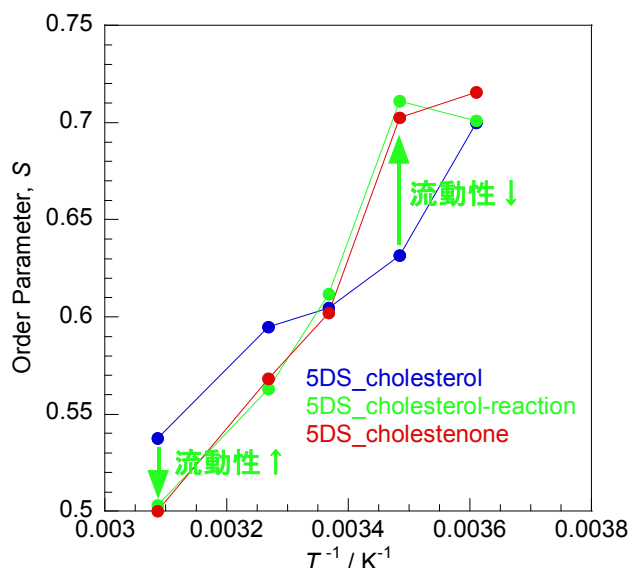


図4 ESR のスペクトルから算出したオーダーパラメーターSの温度依存性

本発表では、これらの詳細および最新の実験結果に関する考察について報告する。

BLUFドメインからLOVドメインへの変換？

(京大院・理¹, 大阪府大院・理²)○西海 健悟¹, 田中 啓介¹, 岡島 公司², 徳富 哲², 寺嶋 正秀¹

【序】生物の持つ青色光センサードメインとしては数種類が知られているが、なかでもBLUF(sensors of Blue Light using FAD)ドメインとLOV(light, oxygen, and voltage)ドメインがよく調べられていて有名である。興味深いことに、これらのBLUFとLOVドメインは非常に構造が似ていて、主な反応性の違いは発色団FAD近くの残基が引き起こしているのではないかという推測がなされている。もしそうであれば、この残基を変異するだけで2つのドメインの変換が可能ではないかと思われる。この推測の下、典型的なBLUFドメインを持つタンパク質である、シアノバクテリアの走行性の調節に関わる青色光センサータンパク質TePixDの変異実験が行われた。その結果、TePixDの発色団近傍のIle66残基をCys残基に置換したTePixD-I66Cは、LOVドメインのような吸収スペクトルを示すことが報告され、別のドメインに変換できるという興味深い結論になった⁽¹⁾。しかしながら、本当にタンパク質部分の構造変化が起こっているかどうかは不明であった。そこで、我々はタンパク質構造変化を見ることができる過渡回折格子(TG)法を用い、この変異体の光反応機構を調べた。

【実験】TePixD-I66C変異体が大腸菌において発現、および精製したものを用いた。TG測定では、波長465nmの色素レーザーを励起パルス光、840nmのダイオードレーザーをプローブ連続光とした。

【結果と考察】過渡吸収測定により、I66C変異体は2つの反応スキームが示唆されている。1つ目はBLUF型の反応であり、一重項励起状態を経て、サブナノ秒スケールで吸収変化のレッドシフトが起

き、その後約20msで基底状態に戻る。2つ目はLOV型の反応であり、Cys-フラビン結合の形成により、吸収変化のブルーシフトが起こり、10sほどで基底状態に戻る。よって、それぞれの時間領域でTG信号を観測することで、BLUF型とLOV型の構造変化を検出することができると思われる。

まず、図1にTePixD-I66Cを青色光で励起した後に比較的早い時間領域で観測されるTG

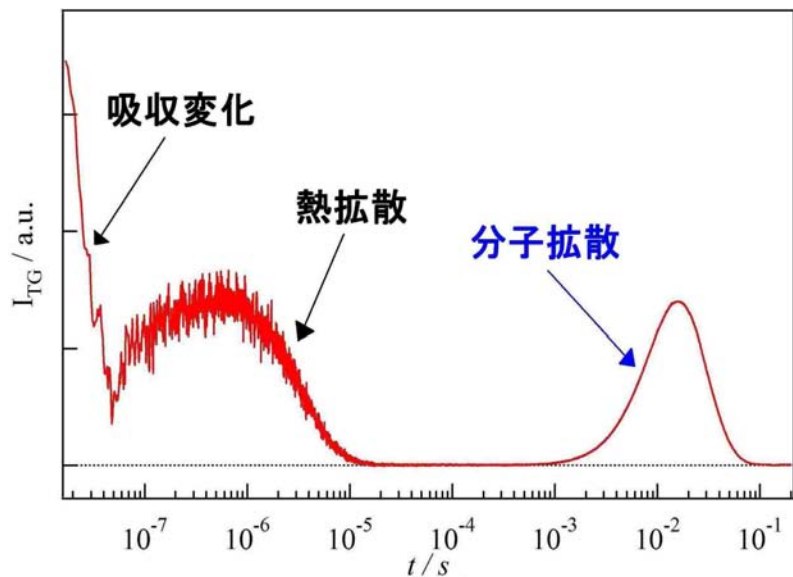


図1. TePixD-I66CのTG信号

信号を示す。サブマイクロ秒の減衰はCys残基を導入したことによるCys-フラビン結合の生成に起因する信号である。約10 μs スケールまでの減衰は励起分子から放出された熱の拡散信号である。その後のミリ秒領域の山型信号は、光誘起の拡散係数変化によるダイナミクスを示している。光反応生成物の拡散係数が反応物と異なるために山型の信号として観測される。定性的には、この信号はBLUFタンパク質であるPixDのWild type(WT)と非常に似ている。解析の結果、拡散係数が $4.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $2.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ へ減少するような反応が光誘起されることが明らかとなり、この時定数は300 μs と決定された。拡散係数はTePixDのWTの拡散係数変化($4.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $3.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) と似ており、WTと同様の構造変化をしていることが確認された。ただ、変化の時定数はWTの4msと比べてずっと速かった。発色団近傍の残基の変異により、発色団近傍の構造が不安定となり、反応が促進されたのではないかと考えられる。

図2は遅い時間スケールの時間分解検出が可能な小さいqでのTG信号である。LOV型の反応は10s以内に基底状態に戻るため、構造変化が起きているならば、およそ10ms-1sスケールにおいて拡散係数変化を表す信号が観測されるはずであるが、信号は全く観測されなかった。これはLOV型の反応では吸収変化は起こるものの、構造変化は起きていないことを示しているものと思われる。

よって、TePixD-I66C 変異体は図3のような2つの反応スキームを持ち、LOV型の吸収変化をするものの、タンパク質部分の構造変化はBLUFドメインと類似の変化しか起こっていないことが分かった。

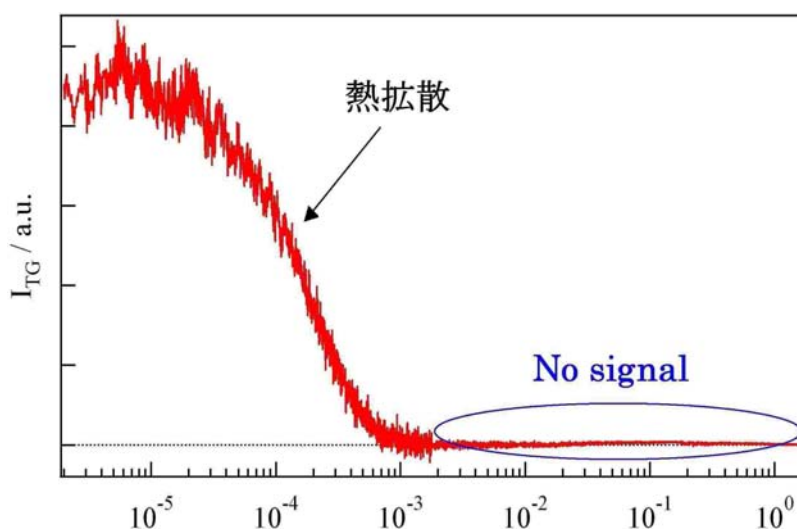


図2 . low-qでのTePixD-I66CのTG信号

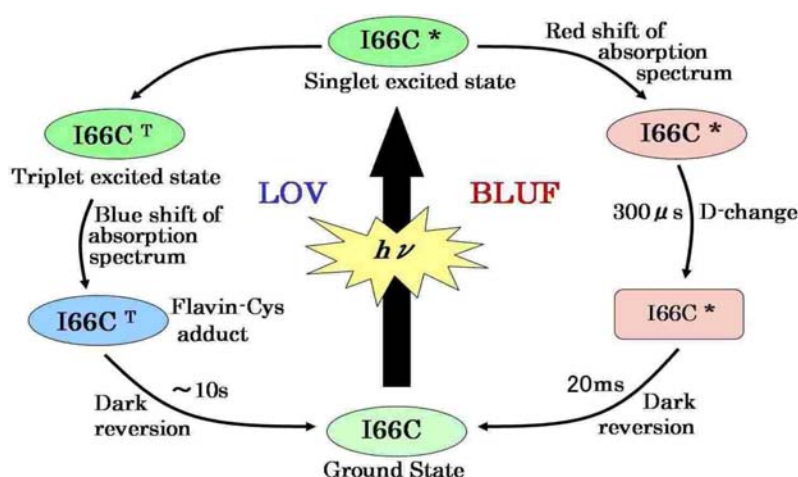


図3. TePixD-I66Cの反応スキーム

参考文献: 1. H.Suzuki, K. Okajima, M.Ikeuchi, T.Noguchi, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 12884-12885.

青色光センサータンパク質 PixD の光誘起反応ダイナミクス

(京大院理¹、東大院総合文化²、阪府大院理³)○田中啓介¹、岡島公司^{2,3}、池内昌彦²、徳富哲³、寺嶋正秀¹

【序】PixDはシアノバクテリアの走光性の調節に関わる青色光センサータンパク質である。青色光の受容のために、発色団としてフラビンを結合するBLUF (sensors of Blue Light Using FAD)ドメインを持ち、その構造や光反応機構が近年多くの興味を集めている。

PixDは図1に示すように、環状の五量体が2つ重なって十量体を形成することが結晶解析により明らかにされている¹。暗状態ではこの十量体をもとにして、レスポンスレギュレータであるPixEと、PixD:PixE = 10:5の複合体を形成し、青色光照射によりPixDの二量体とPixEの単量体に解離する²。この解離反応、すなわち光誘起のタンパク質間相互作用変化が生体内での情報伝達において重要な役割を果たすと考えられている。

PixDの光誘起の構造変化がこのタンパク質間相互作用を変化させると考えられるが、青色光照射後サブナノ秒で吸収スペクトルがわずかにレッドシフトした中間体が生成するということが報告されているのみであり³、タンパク質全体の構造変化についてはほとんど明らかにされていない。ここでは、PixDの光反応に伴う構造変化や会合状態の変化を明らかにするために、光励起後の体積変化や拡散係数変化を高い時間分解能で観測できる過渡回折格子法(TG法)を用いて光反応ダイナミクスを調べた。また、吸収スペクトル変化は示すが、機能は発現させない変異体(M93A)についても同様の測定を行い、局所的な構造変化や光情報伝達機構について考察した。

【実験】シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC 6803のPixD (Slr1694)を組換え大腸菌を用いて発現・精製し、測定に用いた。TG測定では、波長460 nmの色素レーザーを励起パルス光、840 nmのダイオードレーザーをプローブ光とした。

【結果・考察】図2にPixDを弱い青色光で励起した後観測されるTG信号を示す。早い時間領域の減衰は励起分子から放出された熱の拡散による信号である。数十ミリ秒に観測された山形の信号は様々な条件での測定の結果、立ち上がりは体積膨張、減衰が一成分の分子拡散であることが分かった。また、体積変化の時定数は50 ms、拡散係数は $4.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と決定された。この拡散係数の値はPixDの十量体の分子量に対応するものであった。

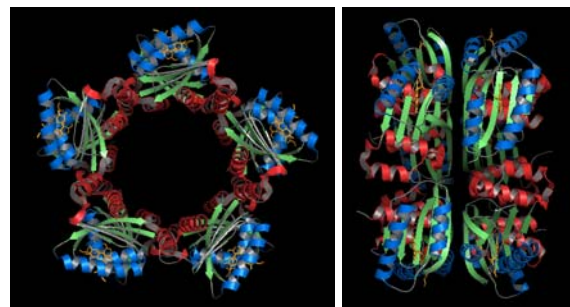


図1. PixDの結晶構造:
(左)正面図、(右)側面図。

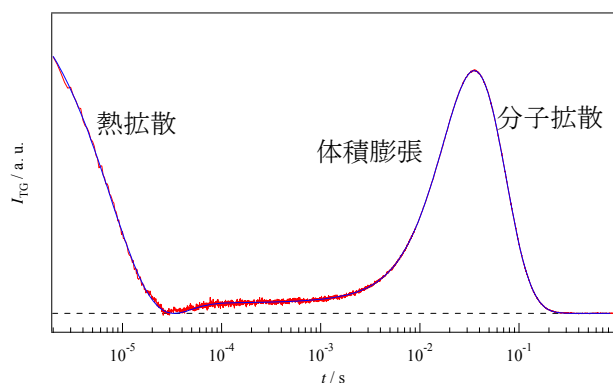


図2. PixDのTG信号。

興味深いことに、励起光強度を高くして測定を行うと新たな反応成分が観測された(図3)。一番遅い減衰が反応物、立ち上がりが光反応生成物の拡散に帰属できた。それぞれの拡散係数は、 $4.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ および $6.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、この拡散係数変化の速度はおおむね150 msと見積もられた。生成物の拡散係数はPixD二量体の分子量に対応しており、強い光で励起すると十量体から二量体へ解離反応が起こることが示唆された。

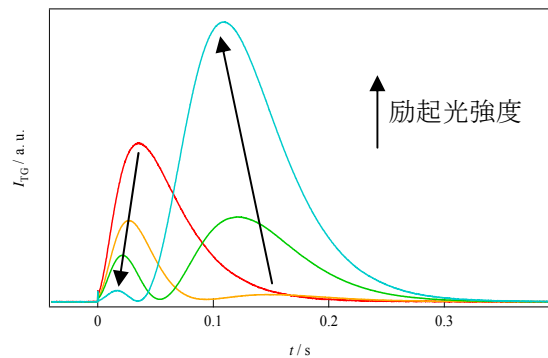


図 3. TG 信号の励起光強度依存性.

このことを確かめるために、ゲルクロマトグラフィー測定を行った。暗状態では主に十量体のピークが観測されたが、光照射下では完全に消滅し、全てが二量体のピークとして観測された。

光反応機構の分子論的詳細についての知見を得るため、M93A変異体を測定した結果を図4に示す。この結果から分かることは、WTで観測された体積変化を示す信号が観測されないことと、反応物が十量体を形成しないということである。Met93残基は十量体中の二量体同士が接触する領域(β シート)に存在し、この部分の構造変化はFTIRや蛍光測定などから既に報告されている⁴。従ってTG測定で観測された体積膨張は二量体間の接触領域にある β シートの構造変化に帰属できた。またこの結果は、Met残基により十量体が安定化されることを示しており、PixEとの相互作用においてもPixDの十量体形成が主に寄与していると考えられる。

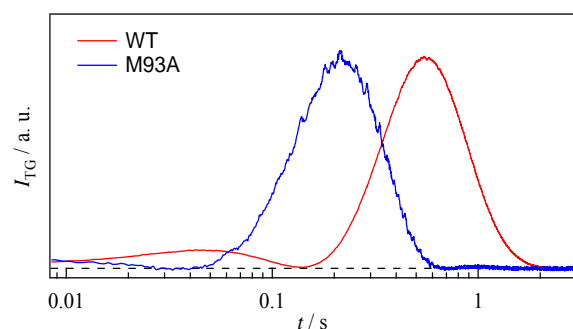


図 4. M93A 変異体の TG 信号.

以上よりPixDの光情報伝達過程においては、Met93を中心とした構造変化が起こり、これにより十量体中の二量体間の相互作用が減少して十量体の解離反応が誘起されるという反応機構が提唱される。またこれらの構造変化と解離反応はそれぞれ、体積膨張と拡散係数変化として時間分解で観測でき、時定数を50 msと150 msと決定できた(図5)。

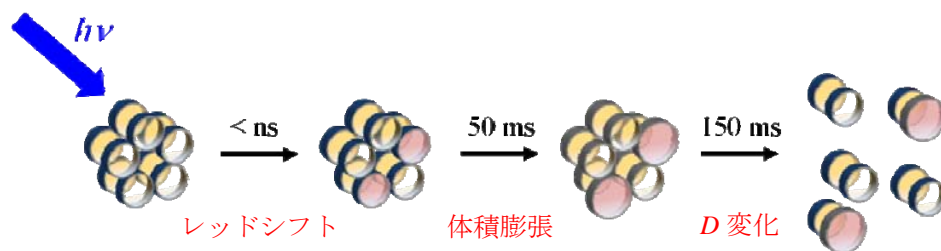


図 5. PixD の光誘起反応ダイナミクス.

参考文献

1. *Biochemistry*. (2006), 45, 12687-12694.
2. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. (2008), 105, 11715-11719.
3. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. (2006), 103, 10895-10900.
4. *Plant. Cell. Physiol.* (2008), 49, 1600-1606.

レーザー照射下における酵母の時空間分解ラマンスペクトル

(東大院理*, NCTU**) ○和田大我*, 小野木智加朗*, 濱口宏夫**

【序】

顕微ラマン分光は生細胞を分子レベルにおいて、蛍光分光のようにプローブ物質で標識することなく測定できる非常に強力な手法として確立されている。しかし、ラマン信号は弱いため以前までの測定では10秒、ないし100秒単位の積算時間を必要とし、*in vivo*条件下での高速測定は困難であった。当研究室では、光学素子による信号のロスを最小化し、1秒単位でS/N比の良いスペクトルを取得できる顕微ラマン分光装置を開発した。

本研究においては、 1602 cm^{-1} に現れる「生命のラマン分光指標¹」と呼ばれるバンドの強度のレーザー照射による時間変化を観測した。図1に、出芽酵母のミトコンドリアを測定して得られた指紋領域のラマンスペクトルを示す。青枠で囲ったバンドが「生命のラマン分光指標」であり、ミトコンドリアのラマンスペクトルに現れ、その代謝活性を鋭敏に反映する。帰属はまだなされていない。

【実験】

図2に測定に使用した装置のセットアップを示す。試料からの蛍光を抑えるために、励起波長にはHe-Neレーザーの632.8 nmを用いた。対物レンズにてレーザー光を絞りボトムディッシュ上にConcanavalin Aを用いて固定した出芽酵母に照射した。ラマン散乱光は同じ対物レンズによって集められ、分光器へ導入されCCDカメラにて検出される。対物レンズの焦点と、分光器導入直前の $f=200\text{ mm}$ のレンズの焦点とが共役になっており、クロススリットを用いることにより共焦点効果を得て、Z軸方向の空間分解能を確保している。X-Y軸方向の空間分解能は300 nm、Z軸方向の空間分解能は2~3 μm である。試料は出芽酵母4倍体(*S. cerevisiae*と*S. bayanus*の接合体、サントリー株式会社より提供)である。培養開始より3日経過したものを使用した。

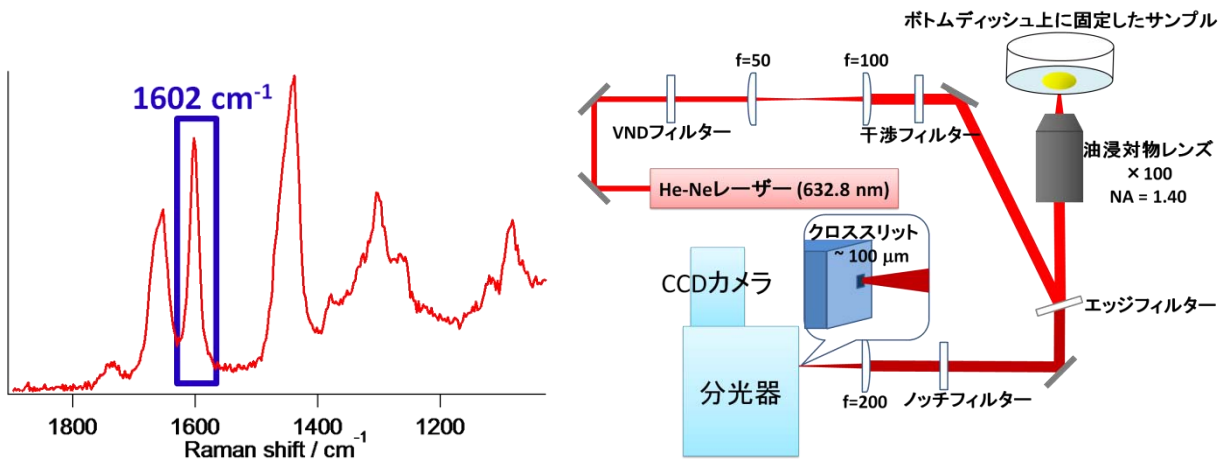


図 1:出芽酵母のミトコンドリアのラマンスペクトル(指紋領域)

図 2:装置セットアップ

【結果と考察】

図 3 に出芽酵母のミトコンドリアのラマンスペクトルを示す。指紋領域及び 3000 cm^{-1} 付近の C-H 伸縮領域を同時に取得した。サンプル A とサンプル B とはそれぞれ同じボトムディッシュ内の異なる個体である。600 秒間露光し続け、最初の 1 秒で取得したスペクトルが青線、最後の 1 秒で取得したスペクトルが赤線である。双方のサンプルともに 1602 cm^{-1} のバンドが減少し、他のバンドには大きな変化は見られない。

図 4 にサンプル A, B それぞれの 1602 cm^{-1} のバンド強度の時間変化を示す。サンプル A は強度が単調に減少しているが、サンプル B においては部分的に急激に変化している。図 5 にサンプル B において急激に変化している部分のスペクトルを示す。図 4 において青線で囲った部分のサンプル B の変化を見ると、171 秒から 173 秒にかけて急激に 1602 cm^{-1} のバンドの強度が減少している様子が見える。

新しい顕微ラマン分光装置の開発により、1 秒の時間分解能、 300 nm の空間分解能でラマンスペクトルが測定できるようになり、数秒のオーダーで起こる単一生細胞内のオルガネラの時間変化を、分子レベルで追跡できるようになった。サンプル B のような時間経過によるスペクトルの急激な変化が起こる原因としては、細胞内のオルガネラの高速移動や律動運動によりオルガネラの密度が部分的に変化していることなどが考えられる。今後の研究により、この未知の細胞内高速過程の本質が解明されるものと期待される。

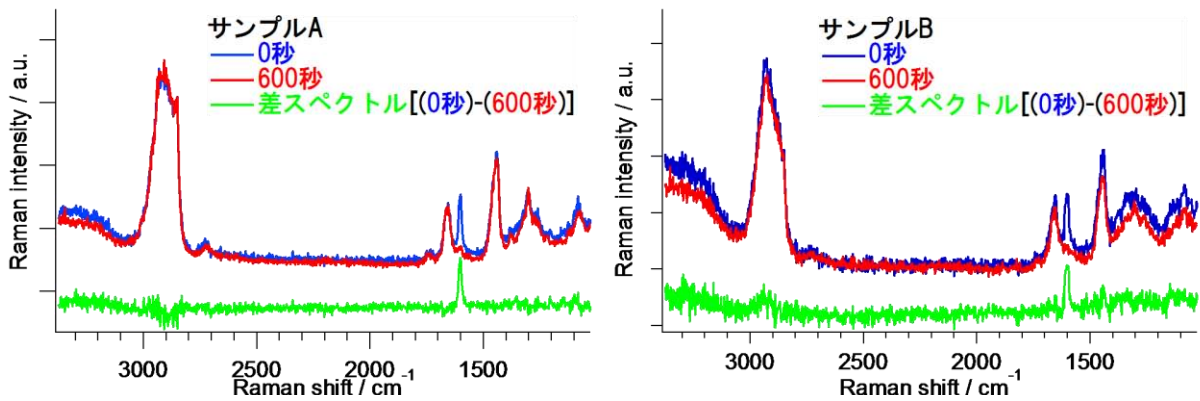


図 3: 出芽酵母のラマンスペクトル レーザーパワー: 5 mW, 露光時間: 1 秒

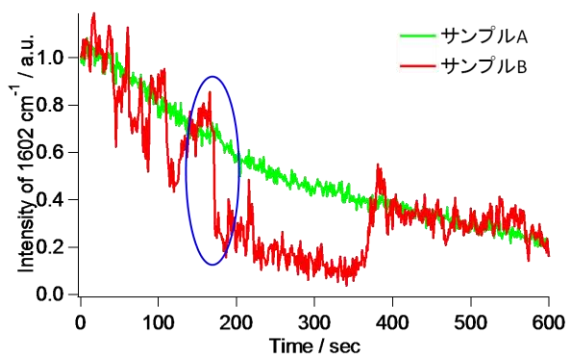


図 4: 1602 cm^{-1} のバンド強度の時間変化

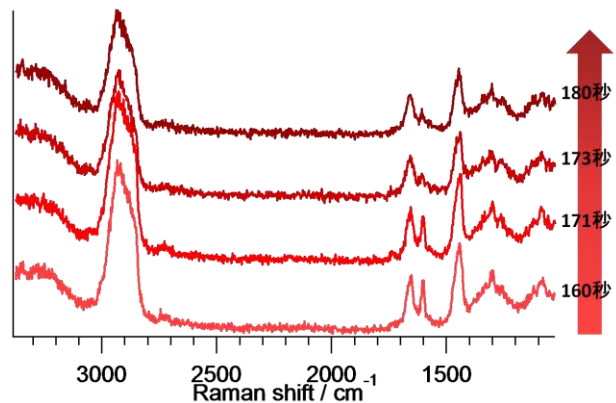


図 5: 160 秒～180 秒間のサンプル B のラマンスペクトルの変化

¹ Y.-S. Huang, et.al., Biochemistry, 44, 10009(2005).

3P081

酵母生細胞の「生命のラマン分光指標」のバンド強度の
励起波長依存性と共鳴ラマン効果

(東大院理*、NCTU**) 小野木智加朗*、瀧口宏夫*,**

【序】単一生細胞の代謝活性を、*In vivo* 条件下で観測することは、細胞内の動的な情報を得る上では不可欠である。タンパク質の構造解析など、静的な構造情報は蓄積されつつあるが、生きた細胞の中で、どのような分子がどのような挙動を示すかを直接観察する手法は未だ確立されていない。我々は、ラマン分光法を用いて、分子レベルで、生細胞の代謝活性を調べる研究を行ってきた。その中で発見された、代謝活性のインジケータの一つとして、「生命のラマン分光指標」がある¹。「生命のラマン分光指標」とは、酵母生細胞のミトコンドリアのラマンスペクトルにみられる 1602 cm^{-1} ラマンバンドである。ミトコンドリアの呼吸活性を阻害する KCN や、酸化剤である過酸化水素を加えることで、急激に減少し、それに対し、栄養枯渇状態におかれた酵母細胞に培地を加えると、このバンドの増加が見られる。これらの結果から、我々は「生命のラマン分光指標」が、生細胞の代謝活性を反映していると考えており、生細胞中の代謝活性の分子レベルでのインジケータとして、期待している。しかし、このバンドを与える分子種は未だ特定されていない。 1602 cm^{-1} のバンドは、細胞内に含まれる主要成分である、脂質のラマンバンドと同等の強度を示している。このことから共鳴ラマン効果の可能性についての検討がなされてきた。共鳴ラマン効果とは、励起光が試料分子の電子共鳴にかかる場合に、ラマン散乱光が非常に強く増強される現象であり、その分子種を選択的に検出することが可能となる。本研究においては、異なる励起波長で測定された、酵母のラマンスペクトルを比較することにより、 1602 cm^{-1} のバンドに共鳴ラマン効果が寄与しているかどうかの検証を行った。

【実験】試料には出芽酵母 4 倍体 (*S. cerevisiae* と *S. bayanus* の接合体、サントリー株式会社より提供)を用いた。培地は YPD 培地 (Glucose 2%, Yeast Bacto Peptone 2%, Yeast Extract 1%) を高温高圧滅菌したものを、30 °C で 12 時間以上、振とう培養を行った。細胞は定常期の細胞を用いた。空間分解ラマンスペクトルの測定は、研究室で自作された顕微ラマン分光装置を用いて行われた。励起光の波長は、532, 632.8, 785 nm を用いた。各波長につき、異なる顕微ラマン分光装置を用いた。細胞間には個体差による代謝活性がある。今回は、同一の培養条件で培養された、多数の細胞を測定し、その平均をとることで個体差による誤差を押さえている。以下に示す図においては、各波長の実験につき、10 個体の値を平均し用いている。試料位置でのレーザーパワーは、それぞれ、0.5, 5, 15 mW である。

【結果と考察】図1に、各励起波長で励起された酵母単一生細胞内のミトコンドリアの空間分解ラマンスペクトルを示す (A: 532 nm, B: 632.8 nm, C: 785 nm)。どのラマンスペクトルにも共通することは、リン脂質に帰属されるラマンバンドが多くみられることである。代表的なバンドを上げると、1655 (C=C 伸縮)、1440 (C-H 変角)、1301 (CH₂ねじれ)、1260 (C=C-H 面内変角) cm⁻¹ などである。これらは、生細胞内のオルガネラの膜構造を反映していると考えられる。また、リン脂質は可視領域に吸収を持たず、これらのバンドは、励起波長の変化により共鳴ラマン効果を得ることは考えにくく、また、リン脂質に帰属されるバンド間の相対強度も、励起波長の変化に対して大きな変化を見せない。よって、これらのバンドの中でも強度が一番強い1440 cm⁻¹のバンドをもって規格化を行っている。また、532 nm 励起 (A) のスペクトルのみ、750 cm⁻¹ にバンドを持つが、これは共鳴ラマンによる還元型シトクロムCのラマンバンドであると考えられる。このバンドに関しては、別途報告する。次に1602 cm⁻¹のバンド強度に注目すると、それらは励起波長により大きく変化していることが見て取れる。532 nm 励起のスペクトルにおいては、1440 cm⁻¹のバンドより強い強度を見せているのに対し、632.8 nm 励起のスペクトルにおいては1440 cm⁻¹のバンドのそれと同程度、785 nm 励起のスペクトルにおいては、1440 cm⁻¹のバンドの半分程度の強度となっている。励起光のエネルギーに対して、1602 cm⁻¹のバンド強度をプロットしたものが図2である。785 nm 励起に比べ、532 nm 励起においては3倍以上の強度の増強があることが分かる。これより、1602 cm⁻¹のバンドには共鳴ラマン効果によるバンド強度の、増強があると考えられる。

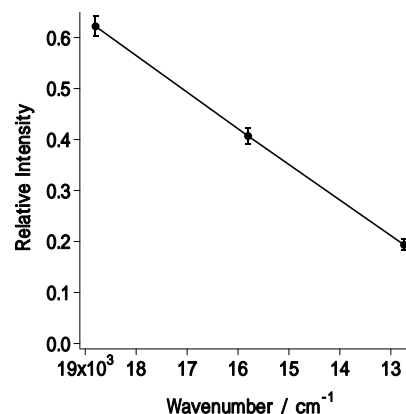
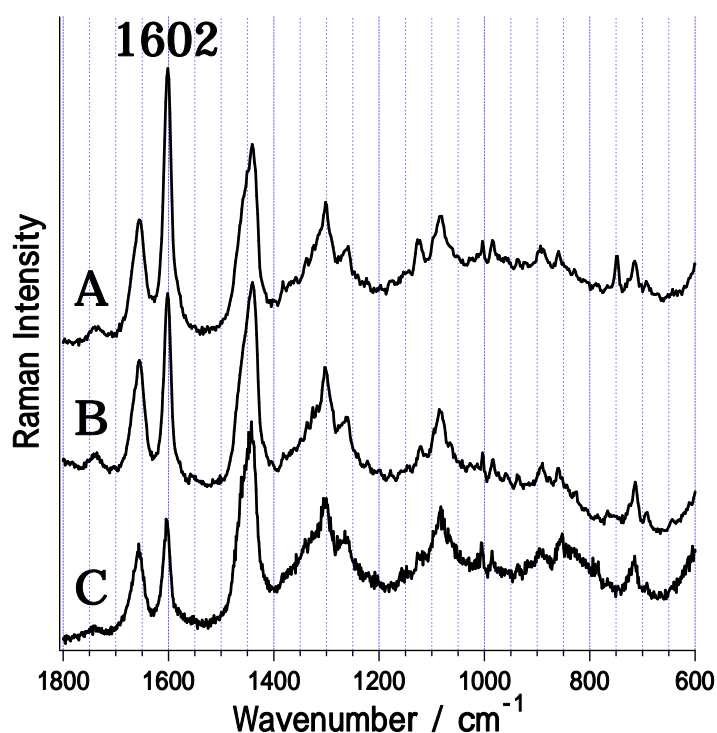


図1 (左) 酵母の空間分解スペクトル。

A: 532, B: 632.8, C: 785 nm 励起

図2 (上) 1602 cm⁻¹のバンドの励起プロフィール

【参考文献】

[1] Huang Y.-S., et al. *Biochemistry* 44, 10009-10019 (2005)

膜貫通蛋白質の生体膜内での二次元拡散についての理論的研究
 (豊技大院・工) 奥田将太郎, 墨智成, 関野秀男, 田中善喜

【研究背景・目的】

生体膜内で観測される膜貫通タンパク質の二次元拡散運動の遅延は、運動がしばらくの間コンパートメント中に囲い込まれるためであることが、実験により明らかになっている。また、アクチン線維の脱重合/安定化により、膜貫通タンパク質の運動が影響を受けることから、膜骨格による障害効果が膜貫通タンパク質の運動のコンパートメント化に深く関与していることが示唆される。これらの結果より、楠見らは膜骨格フェンスモデル(Fig.1 左)を提唱している [1]。また、楠見らは、細胞膜分子の拡散についても膜貫通タンパク質の場合と同じ方法で実験を行った。それにより、膜骨格に繋がっている膜タンパク質の存在によって、膜分子の運動がコンパートメント化されていることを見だし、アンカード膜タンパク質ピケットモデル(Fig.1 右)を提唱した [2]。以上の結果から、膜骨格によるフェンス効果のみならず、膜骨格に結合している膜タンパク質による障害効果も膜貫通タンパク質の拡散運動の遅延に寄与する可能性が示唆される。そこで、本研究では、膜貫通タンパク質の拡散過程をシミュレーションにより再現するため、膜骨格フェンスモデル及びアンカード膜タンパク質ピケットモデルを考慮した二次元格子モデルを構築し、得られた結果と実験結果との比較から、膜貫通タンパク質の拡散のメカニズムを明らかにする。

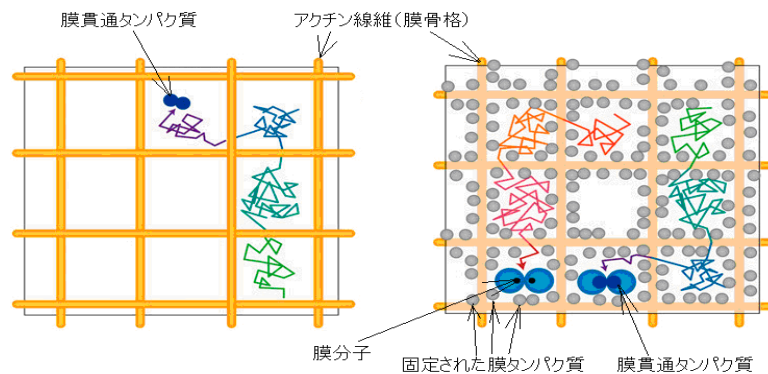


Fig.1 膜骨格フェンスモデル (左) とアンカード膜タンパク質ピケットモデル (右)

【理論・方法】

脂質二重膜内での膜貫通タンパク質の拡散を、二次元格子上的での粒子のランダムウォークとして表現した。膜骨格フェンスモデルにおける膜骨格をFig.2において、長さ L の正方形のコンパートメントを形成する障害物としてモデル化した。また、アンカード膜タンパク質ピケットモデルのピケットをコンパートメントに沿って、不規則に配置された障害物(ピケット1つ分にあたる障害物の個数は9とし、その配置は時間変動しない)として表現した。さらに、脂質二重膜の揺らぎが誘起する膜貫通タンパク質の隣接コンパートメントへの遷移過程を、時間発展にともなう障害物の除去と再生の繰り返しとして、表現した。障害物の除去から再生までの時間を t_L 、除去する障害物の個数の割合を x 、配置が変わらない障害物の個数の割合を y とした。 t_L は膜の揺らぎの周期に対応している。 x は膜の局所的な歪みによって生じる膜貫通タンパク質の通り道の箇所の割合と関係し、 y はピケットが膜骨格を覆う割合に対応している。これら4つのパラメータ L , t_L , x , y を用いて、揺らぎが誘起するコンパートメント間の膜貫通タンパク質の遷移過程を表現する。

本研究では、時間とともに変動する障害物の下でのランダムウォーク過程を解析するために次に示す離散時間マスター方程式を用いる。

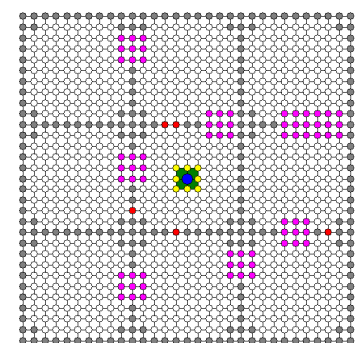


Fig.2 二次元格子モデル
2枚目に続く

$$\begin{aligned} \frac{P_{n+1}(i, j) - P_n(i, j)}{\tau_0} &= \frac{1}{9\tau_0} \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 P_n(i-2+k, j-2+l) e(i, j) \\ &+ \frac{1}{9\tau_0} \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 P_n(i, j) [1 - e(i-2+k, j-2+l)] \\ &- \frac{1}{\tau_0} P_n(i, j) \quad (1) \quad e(i, j) \begin{cases} 1 & (i, j) \neq \Omega \\ 0 & (i, j) = \Omega \end{cases} \end{aligned}$$

$P_n(i, j)$ は格子に存在する粒子の確率分布を示す。また、障害物の有無を判別する関数として $e(i, j)$ を導入し、障害物が存在する場合はその値が0、存在しない場合は1とする。

実験により、コンパートメントの平均的な大きさが、正方形の1辺の長さ L として見積もられているので、コンパートメント間を十分な回数、遷移した後に到達する拡散過程における拡散係数 D を用いて、膜貫通タンパク質がコンパートメント内に滞在し、隣のコンパートメントへ遷移するまでの平均時間(平均居住時間) $\tau=L^2/4D$ を得ることが出来る [3]。時間軸(横軸)を τ で無次元化し、縦軸には平均自乗変位 $\langle r^2 \rangle$ を $4Dt$ で無次元化したグラフを結果として示す。完全な拡散過程に達すると縦軸の値は1となる。

【結果】

今回のシミュレーションでは、NRK細胞中のGmyc- μ OR分子を用いた実験結果 [3] より、二次元格子のコンパートメントサイズ $L=21$ 、時間発展しない障害物の個数の割合 $y=0.3$ と定めた。膜骨格による障害効果を考慮した場合には、障害物の除去から再生までの時間 $t_L=10$ を設定し、時間発展にともなって配置が変動する障害物の個数の割合 x の値をそれぞれ0.01, 0.02についてのシミュレーションを行った。さらに、同様の L と y において、膜骨格による障害効果を考慮しない場合のシミュレーションを行い、これらの結果をFig. 3に示す。結果の検証は、実験の D_0/D の値(=12.57) [3] を参考にして行う。ここで、 D_0 はコンパートメント内を拡散している時の自由拡散係数を指す。

図より、いずれの場合も値が1に収束していることから、通常拡散に達していることがわかる。次に D_0/D の値に着目してみると、 x の値の増大にともない、すなわち、局所的に膜が歪む箇所の割合が大きい程、 D_0/D の値が減少していることがわかる。さらに、実験の D_0/D と比較をしてみると、膜骨格による障害効果を考慮しない、ピケット障害効果のみの場合の D_0/D の値は、実験のものよりはるかに小さいことがわかる。したがって、ピケットによる障害効果だけでは、実験で観測された膜貫通タンパク質の拡散の遅延は説明出来ないと言える。一方で、膜骨格による障害効果を考慮した場合では、実験の値の D_0/D の値に近い値となっている。これにより、膜貫通タンパク質の拡散の遅延は膜骨格とピケットによる障害効果で生じていると考えられる。

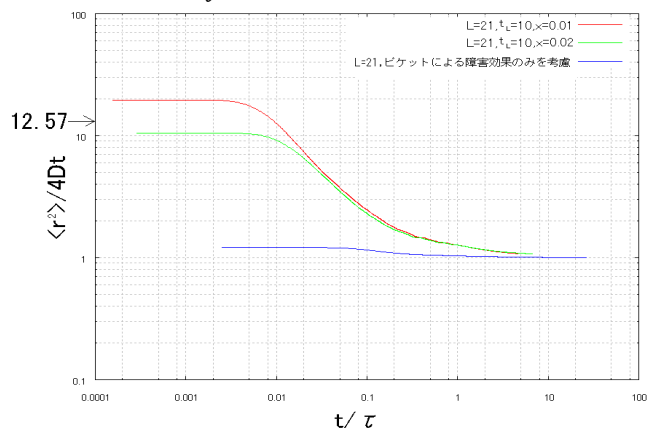


Fig. 3 膜骨格による障害効果の有無による比較

【まとめ】

- 異なる x の値の比較より、脂質二重膜が局所的に歪みにくいほど、膜貫通タンパク質が受ける膜骨格による障害効果の影響は増大し、拡散係数 D の値は小さくなる。
- D_0/D の値の比較から、膜貫通タンパク質の拡散の遅延は、ピケットによる障害効果だけではなく、膜骨格による障害効果によって生じる。

【参考文献】

- [1] A.Kusumi, Y.Shirai, I.Koyama, K.Suzuki, T.Fujiwara FEBS Letters 584, 1814-1823 (2010)
- [2] http://www.nanobio.frontier.kyoto-u.ac.jp/lab/abst/j/04_maku_tfujiwara.html
- [3] K.Suzuki, K.Ritchie, T.Fujiwara, and A.Kusumi, Biophysical. J. 88, 3666-3673 (2005).

3P083

摂動アンサンブル MD 法による一酸化炭素リガンド解離
ミオグロビンに生じる clamshell rotation の高分解能解析

(名大院情報科学¹, JST-CREST²) ○高柳 昌芳^{1,2}, 長岡 正隆^{1,2}

【序】 アミノ酸 153 残基と補欠分子ヘムから構成されるヘムタンパク質であるミオグロビン (Mb) は、O₂, CO, NO 等の小分子がヘム鉄に第六配位子として結合する。ヘムは E ヘリックスと F ヘリックスに挟まれるように Mb に取り込まれており、F ヘリックス上の近位ヒスチジン (His93) と共有結合を有している。第 6 配位子として一酸化炭素を結合した Mb (MbCO) は可視光吸収によって CO リガンド光解離を起こし、リガンド解離とヘムの構造が 6 配位平面型から 5 配位ドーム型へと変化することをきっかけにして、Mb 全体に渡る微小な構造変形が引き起こされる。このリガンド解離により生じる変形を特徴付けるものとして、E,F ヘリックス両者が EF コーナーを支点として回転するように起こる変形「clamshell rotation」がある (図 1)。

我々が以前に行った研究[1]では、熱揺らぎを相殺し高分解能解析を可能とする摂動アンサンブル法 (Perturbation Ensemble (PE) method) [2] を適用することで、実験的に確認されている Mb 全体に生じる非等方的膨張を統計的に優位な精度で明らかにした。そこで、摂動アンサンブル法の適用により、E、F ヘリックスに生じる局所的な構造変形である clamshell rotation と、それに付随して生じる構造変形に対し、高い空間分解能、時間分解能で解析を行った。

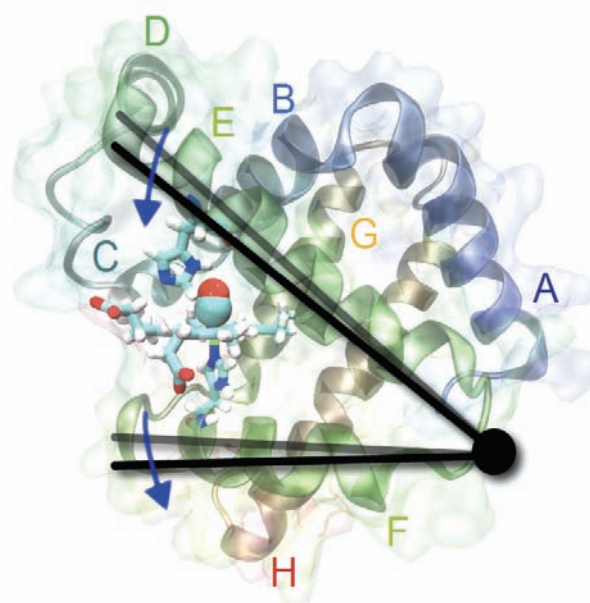


図 1. リガンド解離後に生じる clamshell rotation の模式図。EF コーナー部を支点として、E および F ヘリックス両者が近位側方向 (図中の反時計回り方向) に回転するように変形する。

【シミュレーション手法】 AMBER9 pmemd プログラムを用いて MD シミュレーションを実行した。マッコウクジラ Mb の中性子散乱構造 (PDB ID: 2MB5) 周囲に水溶媒を配置することで初期構造を生成した。平衡化後に 20 本のサンプリング MD 計算 500 ps を 5 ps 毎に座標・速度を出力しつつ実行し、計 2000 個の平衡初期構造を生成した。そして各々の平衡初期構造に対し、摂動としてリガンド光解離を行う摂動 MD (perturbed MD, PMD) 計算 20 ps と、摂動を与えずに行う非摂動 MD (unperturbed MD, UMD) 計算 20 ps の組を実行し、2000 組の摂動・非摂動 MD 計算を実行した。リガンド光解離は、ヘムの力場を 6 配位平面型から 5 配位

ドーム型へと変更し、ヘムに余剰エネルギーを振動エネルギーとして与えることで再現した。

【結果と考察】 結晶構造を元に生成した 2000 個の平衡初期構造アンサンブルを調査したところ、遠位ヒスチジン (His64) に、実験的・理論的にも存在が確認されている 3 種類の配向 (in/N₈配座, in/N₆配座, out 配座) が存在した。結晶構造である in/N₈配座から、1232 本の初期構造では in/N₈配座に、残りの 768 本は out 配座に変化しており、このうち安定構造である 1232 本の in/N₈配座の摂動 MD トラジェクトリの解析を行った。

得られた 1232 組の in/N₈配座の摂動 MD・非摂動 MD トラジェクトリそれぞれで各残基の重心座標の平均を

$$\langle \mathbf{R}_r(t) \rangle_N^P = \frac{\sum_{i \in r} m_i \langle \mathbf{r}_i(t) \rangle_N^P}{\sum_{i \in r} m_i}, \quad \langle \mathbf{R}_r(t) \rangle_N^U = \frac{\sum_{i \in r} m_i \langle \mathbf{r}_i(t) \rangle_N^U}{\sum_{i \in r} m_i}$$

により算出し、各残基の平均重心移動距離を

$$|\langle \delta \mathbf{R}_r(t) \rangle_N| = \left| \langle \mathbf{R}_r(t) \rangle_N^P - \langle \mathbf{R}_r(t) \rangle_N^U \right|$$

により算出した。上式により算出した励起後 20 ps における重心移動距離を図 2 に示す。E ヘリックスから F ヘリックスに渡る V 字型のプロットは EF コーナーを支点とする clamshell rotation が起きていることを示している。

E ヘリックス、F ヘリックスに生じる変形は、時間分解 UV ラマン測定[3]により Tyr、Trp 残基近傍環境の変化として測定されており、本研究で得られた結果と一致している。当日は摂動によって生じる構造変形の時間変化および構造変形の伝達経路の詳細を報告する[4]。

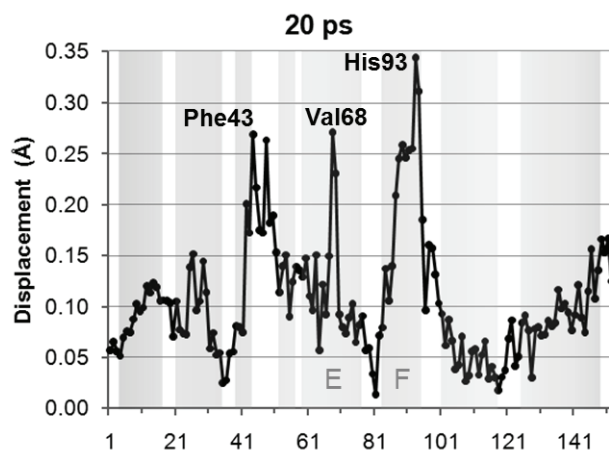


図 2. リガンド解離 20 ps 後に生じる残基毎の重心移動距離。clamshell rotation に相当する変形が E ヘリックスから F ヘリックスに渡る V 字型プロットとして出現している。

【参考文献】 [1] M. Takayanagi, H. Okumura, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 864 (2007).

[2] M. Nagaoka, I. Yu, M. Takayanagi, in D.M. Leitner and J.E. Straub, Eds., "Proteins: Energy, Heat and Signal Flow" (CRC Press, 2009).

[3] A. Sato, Y. Gao, T. Kitagawa, Y. Mizutani, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 10630 (2007).

[4] M. Takayanagi, C. Iwahashi, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, in revision.

タンパク質の長時間シミュレーションにおいて 観測された結晶構造の不安定性

(横浜市大院・生命ナノシステム¹, 理研・次世代計算科学²)

○ 瀧上 壮太郎¹, 成富 佑輔¹, 池口 満徳¹, 木寺 詔紀^{1, 2}

【序】タンパク質の分子動力学シミュレーションでは、初期構造として、X線結晶構造解析で決定された結晶構造を利用する 경우가ほとんどである。その前提として、結晶構造が溶液中においても安定であることを仮定している。しかし、この仮定が常に正しいとは限らない。本研究では、リジン/アルギニン/オルニチン結合タンパク質(LAO)を対象として、300 nsの長時間分子動力学シミュレーションを実行したところ、結晶構造からの構造緩和が観察された。また、結晶構造の安定性に寄与すると考えられるアミノ酸残基について、その突然変異体(Y14A)を作成し、シミュレーションによって構造の安定性を調べた。

【分子動力学シミュレーション】基質が結合していないLAOの結晶構造(PDB ID: 2LAO, 図1)を用い、野生型と変異型(Y14A)の水を陽に含んだ全原子分子動力学シミュレーションを行った。系の総原子数は約8万である。シミュレーションの実行にはM. Ikeguchiにより開発された高精度・高効率な分子動力学シミュレーションソフトウェアMARBLEを使用し、力場はCHARMM22/CMAPを用いた。系に周期境界条件を課し、静電相互作用の計算にはParticle Mesh Ewald(PME)法を用いた。作成した初期構造をエネルギー最小化し、等温等圧(NPT)アンサンブルを用いた平衡化を行った後、ミクロカノニカル(NVE)アンサンブルで本計算を、野生型は300 nsを2回、変異型は50 nsを2回実行した。すべての計算において時間刻みは2 fsとした。

【結晶構造の構造緩和】野生型のシミュレーション結果について、結晶構造からのRMSDの時間発展を図2に示す。この図より、2回のシミュレーションのいずれにおいてもLAOの構造が結晶構造から有意に

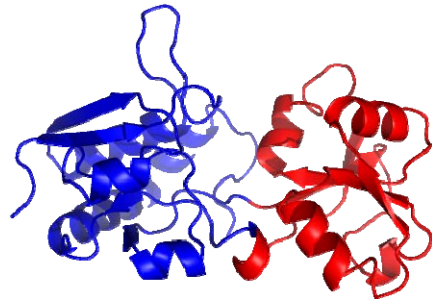


図1: リジン/アルギニン/オルニチン結合タンパク質の立体構造。2つのドメイン(青, 赤)から成る。

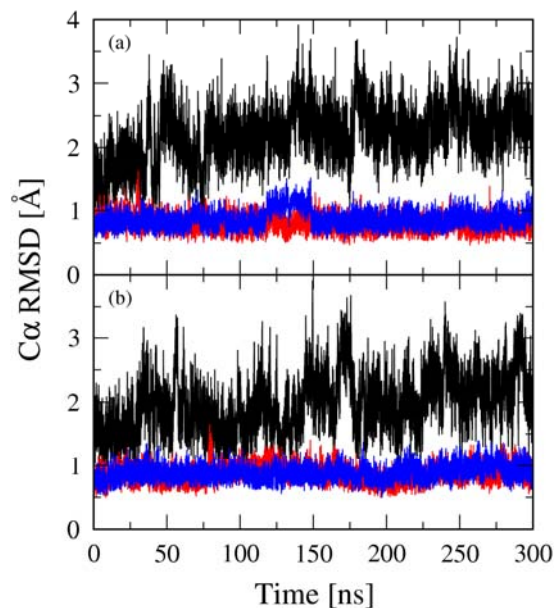


図2: 結晶構造とのRMSDの時間発展。野生型1本目(a)・2本目(b)。全体:黒, 各ドメイン:青, 赤。

変化したことがわかる。一方、LAO の2つのドメインの RMSD は十分に小さく留まっており、ドメインの構造は安定であることがわかる。つまり、全体を用いた RMSD の時間発展に見られる構造緩和はドメイン運動に依ると考えられる。300 ns のシミュレーションのうち最後の 100 ns を平衡状態と見なして平衡構造を求め、結晶構造と比較したところ、ドメインのねじれ運動が構造緩和の主因であることがわかった。また、LAO は 100 ns 以内に平衡状態に到達したと考えられる。平衡状態への緩和が観察されたことは、LAO の結晶構造が溶液中では不安定であり、平衡構造と異なることを意味する。しかし、その真偽は実験によって確認する必要がある。

【結晶構造の安定化要因】シミュレーションの結果から LAO の結晶構造は溶液中で最も安定な構造ではないことが示唆されたが、実際には結晶構造も一定の割合で存在するはずである。結晶構造のドメイン境界部分を観察すると、ドメイン間のクレフト内に両ドメインのアミノ酸残基と水分子とで水素結合ネットワークが形成されていることがわかる(図3)。とくに、14 番目のチロシンはネットワークの端に位置し、ドメイン間クレフトが閉まらないようにする「つかえ棒」のように見える。実際、リガンド結合時には構造の変化に伴い側鎖のロータマーも変化していること、また、野生型のシミュレーションではロータマーの変化が観察されたことから、このチロシン残基が結晶構造の安定化に寄与しているのではないかと予想される。

そこで、このチロシンをアラニンに置換した変異体(Y14A)を作成し、シミュレーションを 2 回行った。結晶構造からの構造緩和を記述する座標として、野生型の平衡揺らぎの第 2 主成分(PC2)を用いたときのシミュレーション結果を図4に示す。野生型のシミュレーション(図4(a,b))では、50 ns 以内に点線で示した平衡構造まで十分に緩和しきっていないことがわかる。一方、変異型のシミュレーション(図4(c,d))では、50 ns 以内に平衡構造まで緩和しているのが見て取れる。以上より、14 番目のチロシンは結晶構造からの構造緩和を阻害している、つまり、結晶構造を安定化する役割を担っている、と考えられる。

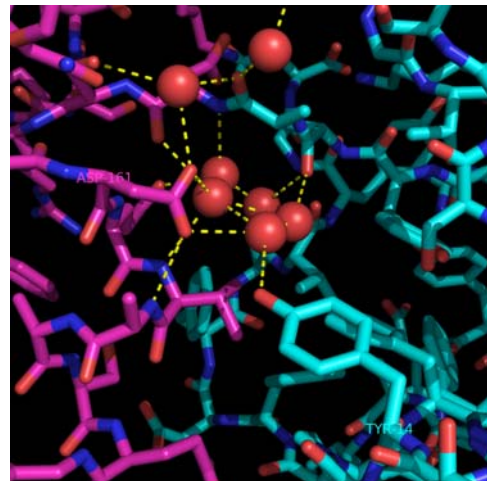


図3: LAO の結晶構造で観察されるドメイン間クレフト内の水素結合ネットワーク。赤玉:水分子。

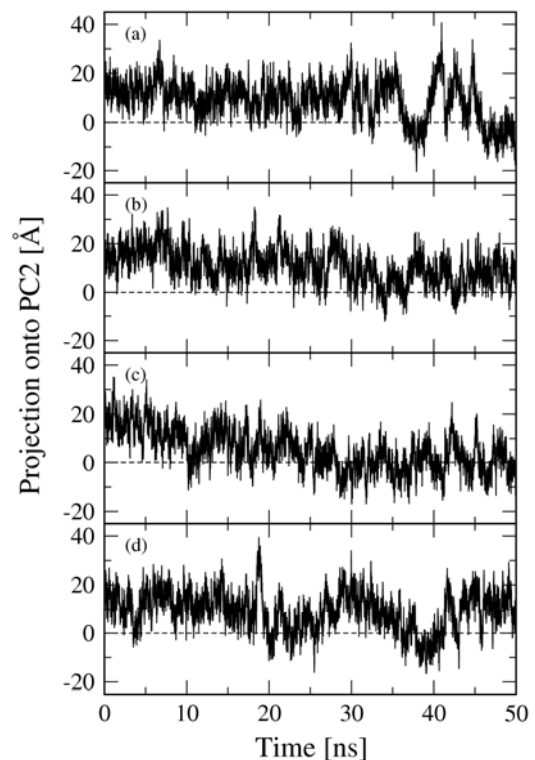


図4: PC2 へ射影したトラジェクトリ: 野生型 1 本目(a)・2 本目(b), 変異型 1 本目(c)・2 本目(d).

イヌミルクリゾチームのアンフォールディング経路についての

理論的研究：ヤギ α ラクトアルブミンとの比較

(分子研・理論計算¹, 横浜市大・国際総合², 統合バイオ³) ○小林千草¹, 笠口友隆²,
池口満徳², 中村敬³, 真壁幸樹³, 桑島邦博³, 齊藤真司¹

[序]

イヌミルクリゾチーム(CML)とヤギ α ラクトアルブミン(GLA)はC-type リゾチーム/ α -ラクトアルブミンファミリーに属するタンパク質である。二つのタンパク質間の配列相同性は41%あり、天然状態では非常に近い構造を持つ。(図1) また、これらのタンパク質はどちらもアンフォールディング過程において Molten globule (MG) 状態を中間状態として取ることが知られている。しかし、近年の実験研究から CML と GLA では MG 状態の安定性や構造が異なることが明らかになって

きた。CML の MG 状態は安定性が高く、特に α ドメインが安定しているが、その一方でカルシウム結合部位の安定性が低いことが示されている。他方では、GLA の MG 状態における α ドメインの安定性は低い。このように高い配列相同性と似ている構造を持ちながら、異なるアンフォールディング経路を

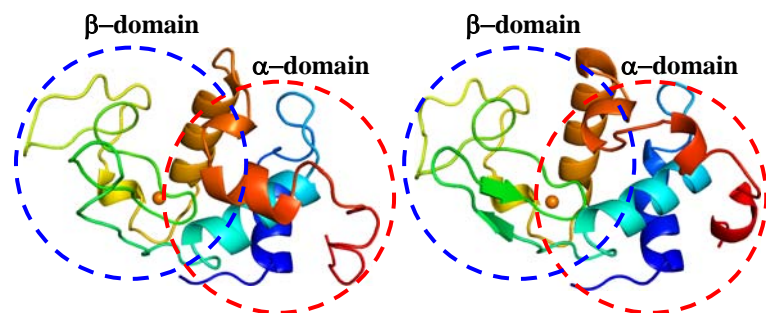


図 1: イヌミルクリゾチーム (左) とヤギ α ラクトアルブミン (右) の天然状態の構造

持つようなタンパク質において、経路の違いを研究することは、タンパク質のアンフォールディング過程を理解する上で非常に重要である。

本研究の目的は、高い相同性を持つタンパク質におけるアンフォールディング過程の違いの由来を明らかにすることである。全原子モデルを用いた分子動力学法によるアンフォールディング計算を CML に対して行い、アンフォールディングの経路や、CML 内の二つのドメイン(α 、 β ドメイン)の安定性について解析を行った。

[方法]

分子動力学計算の初期構造は、CML の結晶構造を用いた。分子動力学計算には Gromacs 4 を使い、全原子モデル(charmm22)による計算を行った。

まず、298.15K での計算を行い、天然状態での構造やその揺らぎについて解析を行った。その後、298.15K から 398.15K、450.15K、498.15K へとそれぞれ温度を上げ、タンパク質を変性

させ、アンフォールディング過程における構造やコンタクトの変化などについて調べた。

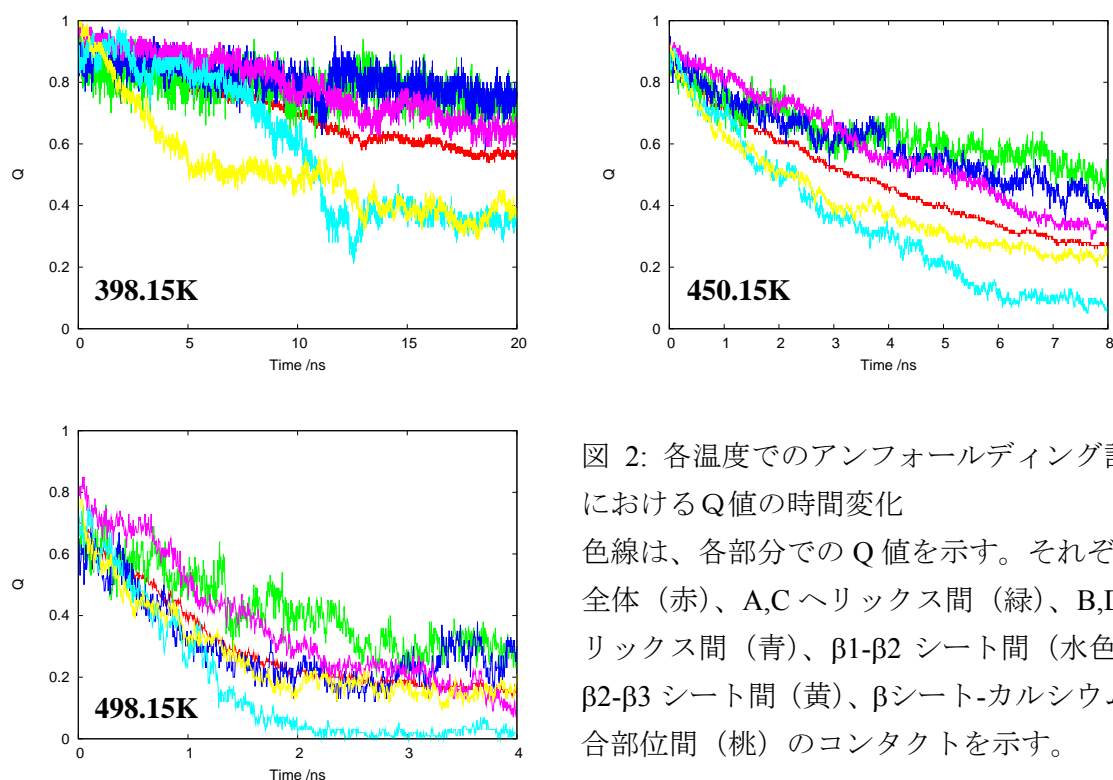
[結果と考察]

まず、天然状態(298.15K)における CML について述べる。平均二乗揺らぎ、主成分解析の結果より、CML の構造揺らぎは β ドメイン内の β シートでは大きく、一方で、 α ドメイン内の 4 本の α ヘリックスでは小さいことがわかった。つまり、天然状態では α ドメインは β ドメインより安定である。

次にアンフォールディング計算について述べる。すべての温度(398.15K、450.15K、498.15K)で、アンフォールディングは β ドメイン内での β シートより開始していることが分かった。

(図 2) また、カルシウム結合部位と β シートとの間のコンタクトもアンフォールディングしていることもあわせて示した。一方、 α ドメイン内のヘリックス間の部位(A-C, B-D)では β シートと比べて、コンタクトを保っていることが明らかとなった。ヘリックス間の部位(A-B-C, B-D)のコンタクトは主に側鎖同士の疎水性相互作用からなるものである。これらの結果は、実験研究で報告された MG 状態での α ドメインの安定性に対応すると考えられる。本研究から、 α ドメインの安定性には、ヘリックス間の部位(A-C, B-D)のコンタクトが重要な役割を持つことが示された。

また、すでに報告されている GLA のアンフォールディング過程^{1,2}との比較も行った。



T. Oroguchi *et al.*, *J Mol Biol* **371**, pp 1354-1364 (2007).

T. Oroguchi *et al.*, *J Mol Biol* **354**, pp 164-172 (2005).

分子動力学シミュレーションによるグルタチオンとグルタチオン
転移酵素 T2-2 の結合エネルギー計算

○大前裕莉子, 齋藤大明, 西川清, 長尾秀実 (金沢大院・自然)

【序】

グルタチオンは体内の解毒代謝に関与する抗酸化物質の一つであり、体内の有害物質と結合し、有害物質を細胞から排出する機能を有する。グルタチオンはグルタミン酸、システイン、グリシンがペプチド結合したトリペプチドである。グルタミン酸とシステインの結合は通常のペプチド結合とは異なり、グルタミン酸側鎖の γ -カルボキシ基とシステイン主鎖の α -アミノ基からなる γ -グルタミル結合となっている。有害物質とグルタチオンの結合反応はグルタチオン転移酵素によって触媒されることが知られており、グルタチオン-酵素間の結合特性の評価は触媒反応機構の理解における重要課題である。そこで本研究では含グルタチオンの転移酵素 T2-2 とグルタチオンを含まない転移酵素 T2-2 の分子動力学シミュレーションを行い、グルタチオンの結合前後における溶媒和自由エネルギーの評価、および分子間相互作用特性の変化から、グルタチオン-酵素間の結合自由エネルギーの評価を行う。

【計算】

計算モデルとして、グルタチオン (図 1) と θ クラスのヒトグルタチオン転移酵素 T2-2 (hGSTT2-2) を用いた。初期座標は Protein Data Bank(PDB)に登録されている結晶構造 (PDBID:1LJR) (図 2) に水素を付加させたものを用いた[1]。1LJR はグルタチオンを含む hGSTT2-2 の結晶構造であり、総原子数は 7910 個、総残基数は 245 残基である。1LJR をモデル 1、1LJR からグルタチオンを 1 つ取り除いたものをモデル 2、1LJR からグルタチオンを 2 つ取り除いたものをモデル 3 とする。

MD シミュレーションに用いる力場は、Amber force field 03[2]にグルタチオンの力場ファイルがあらかじめ用意されていないため、antechamber を用いて、グルタチオンのトポロジーを作成し、それを Amber force field 03 に加えたものを力場として用いた。分子動力学シミュレーションには、AMBER10 を用い、溶媒として TIP4P 剛体モデル[3]の水分子を 12377

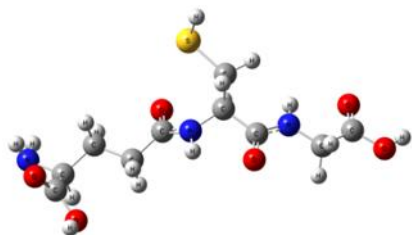


図 1 グルタチオン

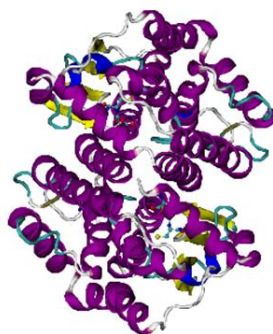


図 2 1LJR の高次構造

個配置した。力場として Amber force field 03 を用いた。カットオフ距離は 8\AA とし、NPT アンサンブルで温度 300K 、圧力 1atm で計算を行った。MD シミュレーションによって作成されたトラジェクトリーファイルを用いて根平均二乗偏差 (RMSD)、根平均二乗揺らぎ (RMSF) のグラフを作成した。RMSD は二つの異なる構造間での構造全体のずれを数値化したものである。RMSF は各原子の平均位置周辺での揺らぎを数値化したものであり、平衡化された 15ns 以降の RMSF を計算した。溶媒和自由エネルギーの評価には京都大学の松林等によって開発されたエネルギー表示を用いた[4]。結合エネルギーはモデル 1 の溶媒和自由エネルギーと、単体のグルタチオン転移酵素とグルタチオンの溶媒和自由エネルギーの差から評価する。

【結果】

グルタチオンとグルタチオン転移酵素の MD シミュレーションの結果から、モデル 2 (24ns まで) の RMSD と RMSF の結果を示した (図 3,4)。モデル 2 は 15ns 以降で平衡に達したと考え、解析には 15ns 以降のデータを用いた。図 4 のグラフ上部の灰色の数字は、グルタチオンと転移酵素の結合部分の残基番号を表している。図 4 より残基番号 10,40,130,230,250,280,380,360,460 付近では揺らぎが大きく不安定であることがわかる。グルタチオンのバインディングサイトである残基番号 40 と 256,54 と 286,66 と 311,67 と 312,104 と 349,107 と 352 を比較すると、256,286,312,349,352 の方が揺らぎが大きく不安定である。これはグルタチオンが存在しないため揺らぎが大きいと考えられる。なお、自由エネルギー計算および結合エネルギー計算についての考察は当日発表する。

【Reference】

- [1] Jamie Rossjohn, et al. ,Research . Article. 1998; 6:309-322
- [2] Pearlman D. A., et al., Comp. Pys. Commun., 1995; 91:141
- [3] Jorgensen W. L. et al., J. Chem. Physics, 1983; 79:926-935
- [4] N. Matsubayasi et al., J. Chem. Physics, 2003;119: 18, 9689

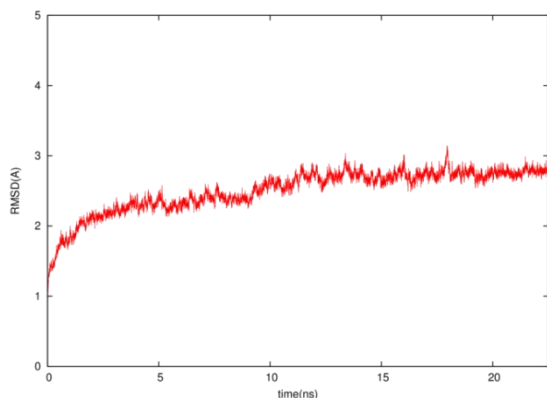


図 3 モデル 2 の RMSD

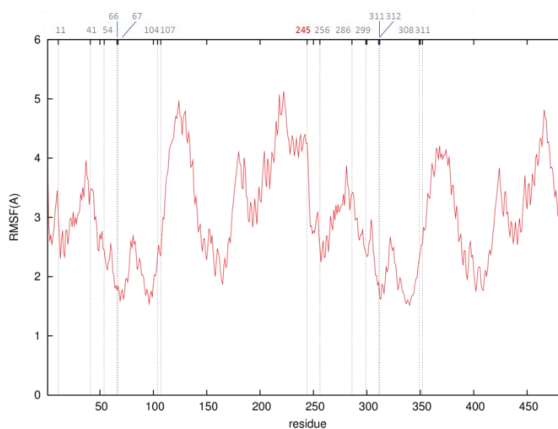


図 4 モデル 2 の RMSF

単核鉄ヒドロゲナーゼの構造と電子状態および水素活性化機構に関する理論的研究

(京大院・理¹, iCeMS²)○中谷 直輝¹、榊 茂好²

【緒】

ヒドロゲナーゼは生体内で可逆的な水素分子の活性化反応を触媒する酵素であり、水溶液中での水素化反応や燃料電池反応への応用が期待される非常に興味深いタンパク質である。ヒドロゲナーゼには活性中心の構造の違いによって 3 つのクラスが存在する。最も典型的な[NiFe]ヒドロゲナーゼでは、NiとFeの二核錯体が活性中心に存在し、水素分子の活性化において重要な役割を果たしている。また、[FeFe]ヒドロゲナーゼも知られており、Fe-Feの

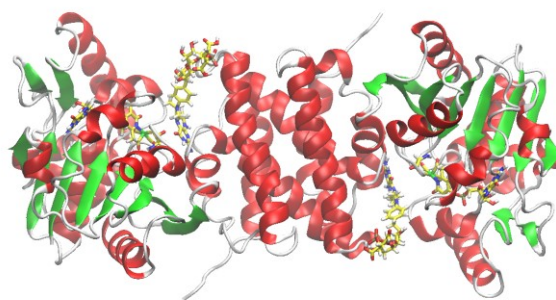
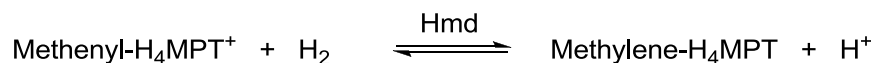


Figure 1. Crystal structure of mononuclear iron hydrogenase

二核錯体が活性中心に存在する。また、これら 2 つのヒドロゲナーゼでは、NADH や FADH₂などの還元物質からの電子移動を媒介する鉄-硫黄クラスターを有しており、酵素反応において重要な役割を担っている。ところが、近年、単核鉄錯体からなる活性中心を持ち、鉄-硫黄クラスターも持たないヒドロゲナーゼが発見され、盛んに研究が行われてきている。特に、他の 2 つのヒドロゲナーゼとは活性中心の構造が大きく異なることから、全く異なる水素活性化機能を有していると考えられ、触媒設計の観点からも、この単核鉄ヒドロゲナーゼ(Hmd)の水素活性化機構の解明は重要な課題である。しかしながら、2007年にHmdの結晶構造(Figure 1)が報告されたものの、活性中心の構造や電子状態は未解明な部分が多い。活性中心は五配位もしくは六配位の低スピン鉄錯体であると考えられているが、鉄中心の酸化数に関しては 2 価と 0 価が考えられており、どちらが正しいかは判っていない。また、活性中心の配位構造に関しては、IR や XAS の実験などから 2 つの CO とシステインの S、GP 補酵素が持つ N が鉄中心に配位していることが明らかになっているが、残りの配位座に関しては分かっていない。

Hmdの水素活性化反応では、基質である methenyl-tetrahydromethanopterin (CH-H₄MPT)が水素分子のヘテロリティックな解裂に伴って還元され、methylene-tetrahydromethanopterin (CH₂-H₄MPT)とプロトンが生成する。



興味深いことに、基質の非存在下では水素分子の活性化さえ進行せず、基質の結合によって引き起こされるタンパク質のグローバルな構造変化が反応のトリガーになっていると考えられている。

そこで本研究では、電子状態理論に基づいて単核鉄ヒドロゲナーゼの活性中心の構造と電子状態について検討し、過去の実験事実と比較・考察を行った。また分子動力学法に基づいて、活性種となる基質結合後のタンパク質の構造を予測し、水素活性化機構について検討を行った。

【計算】

まず、活性中心の配位構造の候補として、Scheme 1 に示すように、考えられる全てのモデル錯体について採用し、密度汎関数法(DFT)を用いて構造最適化を行った。汎関数には B3LYP を使い、基底関数は Fe に Stuttgart/Dresden (311111/22111/411/1) with ECP10MDF を、その他の原子には 6-311G**を用い、N、O、S には diffuse 関数も加えて計算を行った。

電子状態計算は Gaussian03 Revision C02 を用いて行い、分子動力学計算は Amber10 を用いて行った。

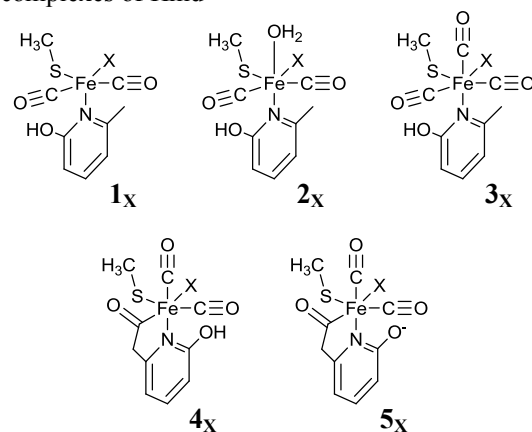
【結果と考察】

初めに、鉄中心の酸化数について検討を行った。構造最適化の結果、鉄 2 価錯体では、5 配位もしくは 6 配位構造が得られ、実験構造と矛盾しない結果となったが、鉄 0 価錯体では、 d^8 電子配置に特有の平面四配位構造が安定となり、実験構造との一致は良くなかった。したがって、Hmd の活性中心は低スピン鉄 2 価錯体であると結論づけた。

また、IR の実験では、鉄に配位した 2 つの CO の伸縮振動に由来するピークが観測されており、活性な錯体(A)および CN 阻害(I_{CN})、CO 阻害(I_{CO})された錯体で、それぞれピーク位置がシフトすることが報告されている。そこで DFT 法を用いて計算された CO の伸縮振動数を実験値に対してプロットし、候補となるモデル錯体の相関をみると、A、I_{CN}、I_{CO} の妥当な候補として 2_{OH}、2_{CN}、3_{CO} および 4_{OH}、4_{CN}、5_{CO} が考えられ、特に 4_{OH}、4_{CN}、5_{CO} は実験結果を最も良く再現することが分かった。したがって、GP 補酵素のピリジノール部はアシルピリジノール型を取って 2 座のキレート配位子として配位し、2 つの CO、システインの S、および水酸化物イオン(OH)が配位した八面体型の 6 配位構造を取っている可能性が高いと結論づけた。

さらに、タンパク質全体を考慮して分子動力学計算を行い、基質結合後のタンパク質の構造を予測し、ONIOM(QM/MM)法を用いて水素活性化機構について検討を行った。この結果については当日発表する予定である。

Scheme 1. Possible candidate of active site model complexes of Hmd



(X = OH⁻, H₂O, NH₃, CN⁻, and CO)

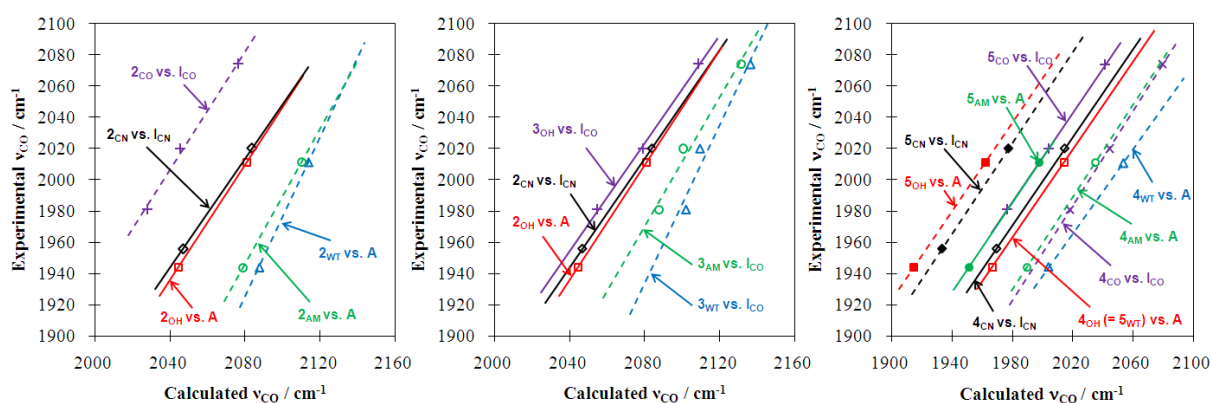


Figure 2. Relation between calculated CO-stretching frequencies and experimental values. Solid lines mean candidate with good correlation.

[Ni(SET)₄]^{2-,1-} の DFT 計算による安定構造と電子状態の検討 —ヒドロゲナーゼ Ni 中心に関連して—

(日大生産工¹、三菱マテリアル²、東理大理³) ○宮崎 淳¹、坂庭 大輔^{2,3}、山村 剛士³

【序】[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心は、Ni に 4 つの Cys 残基の S が結合し、そのうちの 2 つの S が Fe と架橋した二核錯体である。我々はこれまで[NiFe] ヒドロゲナーゼやその他のタンパク質の活性中心に見られる最も短いキレート型シーケンスである Cys-X-Y-Cys に着目し、その Ni 錯体の合成と構造解析について検討を行ってきた。

現在、H⁺ と Na⁺ を対イオンとする H₂[Ni(CPLC)₂] と Na₂[Ni(CPLC)₂] (CPLC=Boc-Cys-Pro-Leu-Cys-OPac) を単離することに成功し、EXAFS と NMR の結果を基に制限分子動力学計算 (RMD) により構造解析を進めている。RMD 計算で得られた (H⁺)[Ni(CPLC)₂]²⁻ 構造を Fig.1 に示す。解析を進める過程において、中心骨格である[Ni(CPLC)₂]²⁻ は、Ni に対して 4 つの S がほぼ平面上で配位した Square Planar 構造を取る事が明らかとなった。しかし、RMD 計算の結果からは以下に示す 2 つの非対称性が予測された。(1) Ni-S3 = 2.19 Å, Ni-S5 = 2.20 Å でほぼ等しいが、Ni-S2 = 2.16 Å, Ni-S4 = 2.22 Å となり Ni-S 結合長に違いが見られる。(2) Ni-S-C の回転角が異なる。特に Ni-S5-C の回転角の非対称性が大きい。

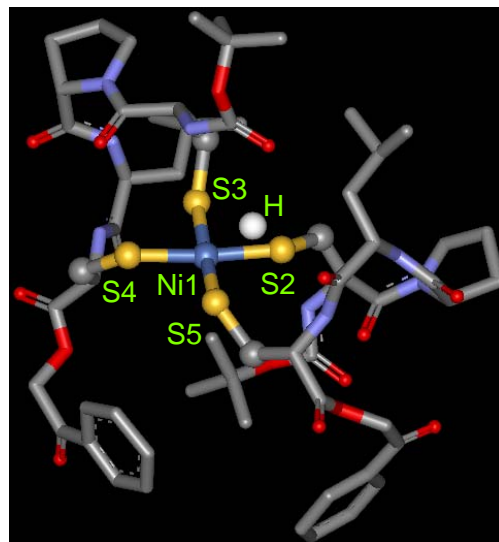


Fig. 1 Structure of (H⁺)[Ni(CPLC)₂]²⁻

[Ni(CPLC)₂]²⁻ 骨格に見られる 2 つの非対称性が、分子全体の安定性や H⁺ の捕獲位置にどのような影響を与えるかを調べるためには、Ni を中心とした分子構造の安定性や電子状態についての議論が不可欠である。本研究では、Ni 中心に着目して (CPLC)₂ 基を (SET)₄ 基に置き換えた [Ni(SET)₄]^{2-,1-} をモデル構造として、密度汎関数法 (DFT) により安定構造を検討した。また、(H⁺)₂[Ni(SET)₄]^{2-,1-} を用いて H⁺ の安定位置の探索をおこない、電子状態についての検討を行った。

【実験】DFT 計算は、PC-Linux 上に展開した分子軌道計算ソフト Gaussian03 を使い、基底関数は UB3LYP/TZV と UB3LYP/TZVP を使用した。[Ni(SET)₄]^{2-,1-} の構造は、[Ni(CPLC)₂]²⁻ の XAFS 解析と RMD 計算で得られた構造を基本モデル (Fig. 2) とし、結合長や結合角を変化させてシングルポイント計算 (SCF=Tight, NoSymm) を行い、結合エネルギーと電子状態について検討した。

【結果及び考察】 1. [Ni(SET)₄]^{2-,1-} の構造安定性

(1) Ni-S 結合長が分子に与える影響

[Ni(SET)₄]²⁻ 基本モデルの Ni-S2 と Ni-S4 の結合距離を変化させてシングルポイント計算を行い、結合エネルギーを検討した (Ni-S3, Ni-S5 = 2.19 Å で固定)。4 種類の構造について検討を行ったが、エネルギー差は 0.144 kcal/mol となり、Ni-S 結合長の非対称性に対する構造安定性への寄与は小さいことが明らかとなった。

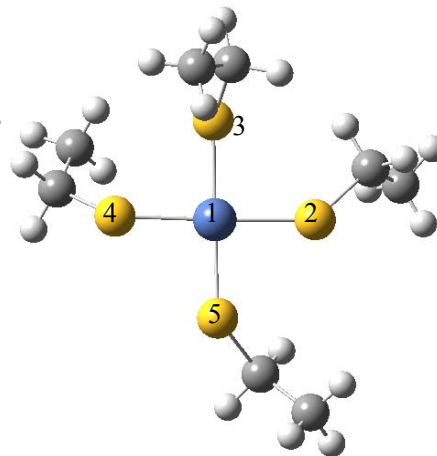


Fig.2 Structure of [Ni(SET)₄]²⁻

(2) Ni-S-C 回転角の非対称性が分子に与える影響
 非対称性の大きい Ni-S5-C 回転角を変化させて、結合エネルギーを検討した。 $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$ の回転角に対する結合エネルギー変化を Fig. 3 に示す。Fig. 2 の基本モデル($\theta = 0^\circ$, $\Delta E = 0 \text{ kcal/mol}$) を基準として、他の構造とのエネルギー差をプロットしてある。 θ を変化させると、 $\theta = 240^\circ$ で極小($\Delta E = -2.902 \text{ kcal/mol}$)、 $\theta = 120^\circ$ で極大($\Delta E = 7.652 \text{ kcal/mol}$) となることから、Ni-S5-C 回転角の構造安定性への寄与が大きいことが分かった。中心の Ni を 1 電子酸化した $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{1-}$ でも検討を行ったが、 $\theta = 240^\circ$ で極小($\Delta E = -0.685 \text{ kcal/mol}$)、 $\theta = 120^\circ$ で極大($\Delta E = 4.635 \text{ kcal/mol}$) となり酸化種においても安定性への寄与が大きい事が明らかとなった。

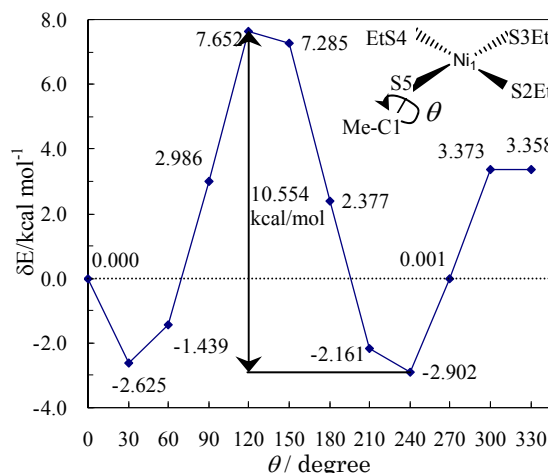


Fig. 3 Energy difference depending on the dihedral angle

2. H^+ の安定位置の探索

H^+ の代わりに H 原子と点電荷(PC) を用いてシングルポイント計算を行い、 H^+ の安定位置の探索を行った。 H^+ の存在位置としては、①S5 近傍、②S2 近傍、③S2 と S5 の直線上、④S2 と S5 の垂直二等分線上の 4 つが予測される。RMD 計算で得られた構造では、 $\text{S2-H} = 2.47 \text{ \AA}$ 、 $\text{S5-H} = 2.43 \text{ \AA}$ で S2 と S5 のほぼ垂直二等分線上に H^+ が存在する(Fig.4) ことから、Fig. 4 構造を基準として S-H 距離を変化させて結合エネルギーを検討した。Fig. 5 に $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$ 上の S5 と H 原子間距離を変化させた場合 (①) のエネルギー変化を示す。

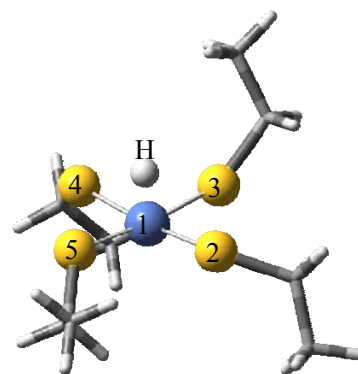


Fig. 4 Structure of $(\text{H}^+)[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$

Fig.4 の基本構造を基準($\Delta E = 0 \text{ kcal/mol}$) として、他のモデルとのエネルギー差をプロットしてある。H 原子が S5 に近づくにつれて ΔE の値は小さくなり、 $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ で極小値($\Delta E = -49.64 \text{ kcal/mol}$) を取った。S2-H 距離を変化させた場合 (②) や S2-S5 直線上で H を変化させた場合 (③) においても $\text{S-H} = 1.34 \text{ \AA}$ 付近で極小となり、S2-S5 垂直二等分線上で H の位置を変化させた場合 (④) には、 $\text{S-H} = 1.70 \text{ \AA}$ で極小値を取ることがわかった。①~④の極小値を比較すると①の $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ の構造が本研究における最安定構造となった。 $\text{S-H} = 1.34 \text{ \AA}$ は SH 共有結合距離とほぼ一致することから、SH 結合の生成により分子全体が安定化したと考えられる。 $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{1-}$ 構造で S-H 距離を変化させた計算結果においても $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ で安定構造を取ることから、S5-H 結合生成による分子構造の安定化への寄与が大きいと考えられる。S-PC 間距離を変化させた計算結果と合わせて電子状態について議論する。

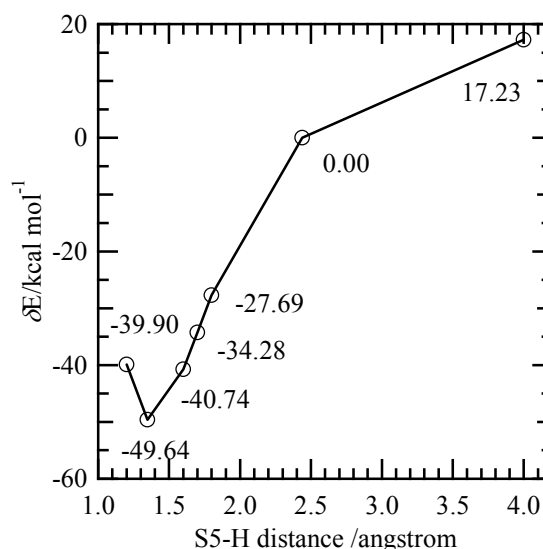


Fig. 5 Energy difference depending on S5-H distance

1 【序】

高性能コンピュータの発達と高速アルゴリズムの発展に伴い大型分子系の分子軌道計算が一層容易になっている。この計算の中でもっとも時間を要するステップの一つが膨大な数の電子反発積分 (ERI) を取り扱う Fock 行列 $F^{(2)}$ [1]

$$F_{rs}^{(2)} = \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N P_{tu}(rs, tu) - \frac{1}{2} \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N P_{tu}(rt, su) \quad (1)$$

の計算である。この計算では、通常、Direct 法が使用されて膨大な数の ERI が保存されることなく SCF の繰り返し毎に再計算される。このとき、ERI の持つ対称性

$$\begin{aligned} (rs, tu) &= (rs, ut) = (sr, tu) = (sr, ut) \\ &= (tu, rs) = (tu, sr) = (ut, rs) = (ut, sr) \end{aligned} \quad (2)$$

が完全に利用されて最少数の**独立な ERI**

$$\begin{aligned} \text{Independent ERIs} &= \{(rs, tu)\} \\ &\text{with} \\ &r \geq t \geq u, r \geq s, \text{ and if } t = r \text{ then } u \leq s \end{aligned} \quad (3)$$

だけが求値されて使用される。さらに Fock 行列が対称行列になるので計算時間節約のために、例えば、 $F^{(2)}$ の対角要素と左下半分の要素 $F_L^{(2)}$

$$F_L^{(2)} = \{F_{rs}^{(2)}\} \quad \text{with } r \geq s \quad (4)$$

だけが計算される。

この計算に必要な Fock 行列の計算表式は (1) 式に関連しているが (1) 式そのものではない。(1) 式には (3) 式で指定された範囲に入らない ERI が含まれているからである。使用すべき計算表式を試行錯誤により求めることは出来るが、そのようにして求めた表式が正しいことを数学的に証明したものは、著者の知る限り、存在していない。数学的証明を与えられることが望ましいことは勿論である。

ERI 対称性 [(2) 式] の『完全利用』により生じる過剰な通信を『完全利用しない』ことで削減して高速化する並列計算法 (“RT-parallel method”) を Takashima らが最近提案した。[2] この計算法では ERI 対称性の半分

が利用されて、計算される ERI

$$\begin{aligned} \text{RT-parallel ERIs} &= \{(rs, tu)\} \\ &\text{with } r \geq s, r \geq t, r \geq u \end{aligned} \quad (5)$$

の数は最少数の 2 倍になる。この場合の Fock 行列の計算表式は注意深く求める必要がある。同じ値の ERI が 2 度計算されるので、その寄与の算入に過不足があると Fock 行列を正しく計算できなくなるからである。この場合には、数学的に正しいことを証明できる方法で Fock 行列の計算表式を求める必要がある。

この『数学的証明』には工夫が必要である。(4) 式の $N(N+1)/2$ 個の各要素の一つ一つが (1) 式と類似の等式で表現されており (つまり、 $N(N+1)/2$ 個の等式があり)、そこに現れる ERI を (3) 式あるいは (5) 式に指定された範囲のものへ書き直す必要がある。工夫無しでは複雑な数式操作になってしまう。

本研究では “single-addition(SA)” と呼ぶ新たな表記を導入した。SA を使用すると $N(N+1)/2$ 個の等式を**たった 1 個の等式に表記**することが可能になる。そうすると以後の表式の簡約が一要素だけの表式の簡約と同程度の容易さになる。

本発表では “Independent ERIs” [(3) 式] を用いた表式を報告する。“RT-parallel ERIs” [(5) 式] を用いた表式は別途発表する。[3]

2 Single-Addition

$A_{ij} = K$ を表すために single-addition(SA) $\langle A_{ij} \leftarrow K \rangle$ を使って次式で表現する：

$$A_{ij} = \langle A_{ij} \leftarrow K \rangle. \quad (6)$$

SA は分配則を満足する：

$$\langle X \leftarrow (Y + Z) \rangle = \langle X \leftarrow Y \rangle + \langle X \leftarrow Z \rangle. \quad (7)$$

SA を使用する利点は、加数と被加数の両者が表記されているので、複数の等式を一つにまとめることが可能になる点である。

Fock 行列の対角要素と左下要素の集合 $F_L^{(2)}$ は次式で表現される：

$$F_L^{(2)} = J_L - \frac{1}{2} K_L. \quad (8)$$

ここで、Coulomb 項集合 J_L と交換項集合 K_L は

$$J_L = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^r \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N \langle J_{rs} \leftarrow P_{tu}(rs, tu) \rangle \quad (9)$$

$$K_L = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^r \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N \langle K_{rs} \leftarrow P_{tu}(rt, su) \rangle \quad (10)$$

3 独立な ERI だけを用いた Fock 表式

二重和のインデックスの再結合

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{j-1} \quad (11)$$

などを利用して Fock 表式を变形する。最終的に得た独立 ERI だけで表現した Fock 要素は次式である：

$$F_L^{(2)} = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^r \sum_{t=1}^{r-1} \sum_{u=1}^t \mathcal{F}_{rstu}^{(21)} + \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^r \sum_{t=r}^r \sum_{u=1}^s \mathcal{F}_{rstu}^{(22)}. \quad (12)$$

ここで、 $\mathcal{F}_{rstu}^{(21)}$ と $\mathcal{F}_{rstu}^{(22)}$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{rstu}^{(21)} \equiv & \left\langle F_{rs} \leftarrow (1 + \delta_{u<t}) P_{tu}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{tu} \leftarrow 2\delta_{s<r} \delta_{t \geq s} P_{rs}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{tu} \leftarrow (1 + \delta_{s<r}) \delta_{t < s} P_{rs}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{rt} \leftarrow -\frac{1}{2} P_{su}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{ru} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{u<t} P_{st}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{ts} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{s<r} \delta_{t \geq s} P_{ru}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{st} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{t \leq s < r} P_{ru}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{su} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{u<t \leq s < r} P_{rt}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{su} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{u \leq s < t} P_{rt}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{us} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{s \leq u < t} P_{tr}(rs, tu) \right\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

と

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{rstu}^{(22)} \equiv & \left\langle F_{rs} \leftarrow (1 + \delta_{u<r}) P_{tu}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{tu} \leftarrow (1 + \delta_{u<r} \delta_{s<r}) \delta_{u<s} P_{rs}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{rt} \leftarrow -\frac{1}{2} (1 + \delta_{u<s}) P_{su}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{ru} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{u<r} P_{ts}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{ts} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{u<s < r} P_{ru}(rs, tu) \right\rangle \\ & + \left\langle F_{su} \leftarrow -\frac{1}{2} \delta_{s < r} P_{tr}(rs, tu) \right\rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

ERI 寄与を顕わに表記したものが表 1 である。

参考文献

- [1] Szabo, A.; Ostrund, N. S. "Modern Quantum Chemistry" Dover Publications Inc., 1996.
- [2] Takashima, H.; Yamada, S.; Obara, S.; Kitamura, K.; Inabata, S.; Miyakawa, N.; Tanabe, K.; Nagashima, U. *J. Comput. Chem.* **23**, 1337 (2002).
- [3] Obara, S.; et al. (to be submitted for publication).

ERI	$F_{rs} \leftarrow$	(factor)×(ERI)
(rr, rr)	$F_{rr} \leftarrow$	$(1/2)P_{rr}(rr, rr)$
(rr, rs)	$F_{rr} \leftarrow$	$P_{rs}(rr, rs)$
	$F_{rs} \leftarrow$	$(1/2)P_{rr}(rr, rs)$
(rs, ss)	$F_{rs} \leftarrow$	$(1/2)P_{ss}(rs, ss)$
	$F_{ss} \leftarrow$	$P_{rs}(rs, ss)$
(rr, ss)	$F_{rr} \leftarrow$	$P_{ss}(rr, ss)$
	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rr, ss)$
	$F_{ss} \leftarrow$	$P_{rr}(rr, ss)$
(rs, rs)	$F_{rr} \leftarrow$	$-(1/2)P_{ss}(rs, rs)$
	$F_{rs} \leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs, rs)$
	$F_{ss} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rr}(rs, rs)$
(rr, st)	$F_{rr} \leftarrow$	$2P_{st}(rr, st)$
	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rr, st)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rr, st)$
	$F_{st} \leftarrow$	$P_{rr}(rr, st)$
(rt, ss)	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rt, ss)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$P_{ss}(rt, ss)$
	$F_{ss} \leftarrow$	$2P_{rt}(rt, ss)$
	$F_{st} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rt, ss)$
(rs, tt)	$F_{rs} \leftarrow$	$P_{tt}(rs, tt)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rs, tt)$
	$F_{st} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rs, tt)$
	$F_{tt} \leftarrow$	$2P_{rs}(rs, tt)$
(rs, rt)	$F_{rr} \leftarrow$	$-P_{st}(rs, rt)$
	$F_{rs} \leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rs, rt)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs, rt)$
	$F_{st} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rr}(rs, rt)$
(rs, st)	$F_{rs} \leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rs, st)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$-(1/2)P_{ss}(rs, st)$
	$F_{ss} \leftarrow$	$-P_{rt}(rs, st)$
	$F_{st} \leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs, st)$
(rt, st)	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{tt}(rt, st)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$(3/2)P_{st}(rt, st)$
	$F_{st} \leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rt, st)$
	$F_{tt} \leftarrow$	$-P_{rs}(rt, st)$
(rs, tu)	$F_{rs} \leftarrow$	$2P_{tu}(rs, tu)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$-(1/2)P_{su}(rs, tu)$
	$F_{ru} \leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rs, tu)$
	$F_{st} \leftarrow$	$-(1/2)P_{ru}(rs, tu)$
	$F_{su} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rs, tu)$
	$F_{tu} \leftarrow$	$2P_{rs}(rs, tu)$
(rt, su)	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{tu}(rt, su)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$2P_{su}(rt, su)$
	$F_{ru} \leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rt, su)$
	$F_{st} \leftarrow$	$-(1/2)P_{ru}(rt, su)$
	$F_{su} \leftarrow$	$2P_{rt}(rt, su)$
	$F_{tu} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rt, su)$
(ru, st)	$F_{rs} \leftarrow$	$-(1/2)P_{tu}(ru, st)$
	$F_{rt} \leftarrow$	$-(1/2)P_{su}(ru, st)$
	$F_{ru} \leftarrow$	$2P_{st}(ru, st)$
	$F_{st} \leftarrow$	$2P_{ru}(ru, st)$
	$F_{su} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(ru, st)$
	$F_{tu} \leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(ru, st)$

表 1: Fock 行列の対角要素と左下要素への ERI の顕わな寄与 ($r > s > t > u$)

3P090

Picture change effects and correction schemes in relativistic two-component methods

○Peng Daoling ^{1,2}, 平尾 公彦 ^{1,2}

¹理研, ²JST-CREST

Although full-relativistic four-component method provides benchmark results within chemical accuracy for molecular quantum chemistry calculation, especially, for the heavy elements containing systems. Its computational cost is heavy in contrast with normal non-relativistic calculation and, moreover, it suffers the existence of redundant negative energy solutions. While the two-component methods have removed the negative energy solutions. Furthermore, the computational cost was significantly reduced. The X2C version of relativistic two-component method can even provide same results as four-component level.

However, the two-component methods transform all physical operators, originally 4-component, to two-component picture via, typically, a unitary transformation. The transformed 2-component forms of electron operators are obviously different from its original version, and the differences were named picture change effects. The picture change effects of one-electron operators usually are fully considered in two-component approaches by means of applied the unitary transformation to one-electron 4-component operators and taken the positive diagonal 2-component part only. The two-electron interaction operator can be treated in the same way. But there is no computational advantages compare with the four-component method. Therefore, the bared (untransformed) Coulomb two-electron interaction operator is employed in the two-component calculation as the first step approximation. The effective term of picture change correction is added afterward. Since the picture correction term is small and can be approximated as sum of effective one-electron contributions. The picture change correction scheme of two-component method is a very efficient approach

without loss of accuracy.

The picture change effects in variant two-component methods, include X2C BSS and infinite order DKH, were studied. By analyzing the results of both atoms and molecules, several correction schemes were proposed. It is found that the picture change correction of two-electron interaction is very important for spin-orbit splitting. As the spin-orbit splitting of electron orbitals in close shell atoms is overestimated, especially for high angular momentum orbitals, and the spin-orbit splitting of molecular state in open-shell molecules is also overestimated.

Orbital	Bared	Corrected	Error		Orbital	Bared	Corrected	Error
2p	73.2303	71.5143	2.39%		3d	3.8670	3.3952	13.90%
3p	16.2484	15.8378	2.59%		4d	0.8215	0.7138	15.08%
4p	3.9422	3.8343	2.81%		5d	0.0793	0.0679	16.67%
5p	0.7002	0.6796	3.03%		4f	0.2332	0.1547	50.72%

Table: Spin-orbit splitting of electron orbitals (in a.u.) in Hg atom.

The bare approximation is very cheap, because the number of two-electron integrals is much less than the full Hamiltonian. Furthermore, the bare approximation is good for energies and electric properties of closed shell systems. However, picture change effect is important for spin-orbit splitting and properties of open shell molecules, bare approximation is bad in this case. Finally, the effective one-electron potential (matrix) correction schemes can reduce the picture change error.

References:

Wenjian Liu and Daoling Peng, *J. Chem. Phys.* 125, 044102 (2006)

Daoling Peng and Kimihiko Hirao, *J. Chem. Phys.* 130, 044102 (2009)

3P091

量子モンテカルロ法の超並列計算機への実装

(兵庫県立大院・工) ○内藤佑太郎, 倉本圭, 小橋昌司, 畑豊

【序】現在注目されている電子状態計算手法のひとつに量子モンテカルロ法(QMC: Quantum Monte Carlo)がある。QMCは乱数を用いた統計的手法である。他の手法では計算量が $O(n^3)$ であるのに対し、QMCは $O(n)$ と格段に小さい。QMCは並列化効率が非常に高いことが知られており、並列化による高速化が効率的に行うことができる。

また、近年の計算機性能の向上により大型計算機の性能も飛躍的に向上している。現在、大型計算機は分散メモリ型並列計算機で構成されており、特に大型のものを超並列計算機と呼んでいる。超並列計算機は地球など特に大規模なシミュレーションや、より現実に則したパラメータを用いたシミュレーションなど計算量の大きな計算を行っている。

本研究では、超並列計算機としてCray XT5を用いてQMCの一つである変分モンテカルロ法を実装し、その性能評価を行った。

【並列化手法】分散メモリ型並列計算機による計算では、コア間の通信時間のオーバーヘッドによって実行時間が理論値より減少し、並列化効率の低下が発生する。そのため、粗粒度で並列化を行い通信の回数を減らすことで並列化効率の向上が見込める場合がある。

本研究では、通信回数を減らすために各コア上でウォーカーを生成しエネルギーを計算する。出力されるエネルギーが平衡状態になると、各コアで求めたエネルギーの平均を求め、それを解とする。この方法では変分パラメータを変化させない場合、エネルギーを計算するために必要な通信回数は1回である。また、変分パラメータを変化させる場合、すべてのコアへ変分パラメータを送信する必要がある。そのため1つの変分パラメータによるエネルギーの計算に必要な通信回数は2回となり、通信回数の削減が期待できる。



図 1 Cray XT5 ノード構成[1]

【計算環境】本研究ではCray XT5を用いて計算を行う。計算ノードの構成を図1に示す[1]。図1から、Cray XT5は1ノード2ソケット構成である。プロセッサはAMD Opteron(Istanbul)プロセッサ2.4GHzが64node、AMD Opteron(Shanghai)プロセッサ2.7GHzが4nodeあり、メモリは1node当たり32GBである。また、Lustreファイルシステムを用いており、その総容量は8.4TB、MDTを1式、OSTを8式そなえている。コンパイラとしてCrayコンパイラを用い、性能解析にはCray Patを用いた。

【計算結果】ヘリウム原子に対して本手法を適用した結果について述べる。試行関数として式(1)を用いた。

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(R_1+R_2)} \quad (1)$$

試行回数 10000, ウォーカー数 12800 としたときのプロセッサエレメント (PE) 数に対する並列化効率を図 2 に示す. 図 2 から, ノード数の増加により並列化効率が大きく減少していることがわかる. この要因のひとつとしてロードバランスが挙げられる.

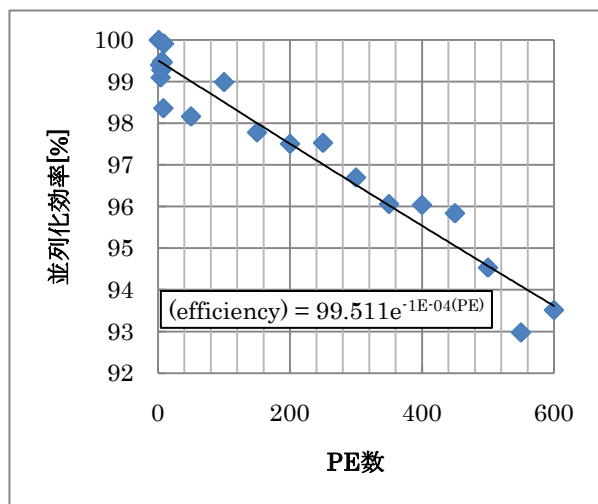


図 2 並列化効率

プロセス全体のロードバランスを図 3 に示す. 図 3 の USER はユーザ定義関数の実行時間, MPI_SYNC は MPI 関数の待機時間, MPI は MPI 関数の実行時間である. 図 3 から, USER が大きい PE では MPI_SYNC が小さくなっていることがわかる. これはユーザ定義関数の後にバリア同期を行っているために発生した差である. ユーザ定義関数内において, 条件分岐を用いている. そのため, 各 PE で分岐先での計算量の違いが発生し, ロードバランスが悪くなっていると考えられる. 以上から, 条件分岐を用いないアルゴリズムを用いることによってロードバランスは改善され, 並列化効率の向上が実現できると考えられる.

会場では改良を行ったアルゴリズムの効率と精度について発表を行う予定である.

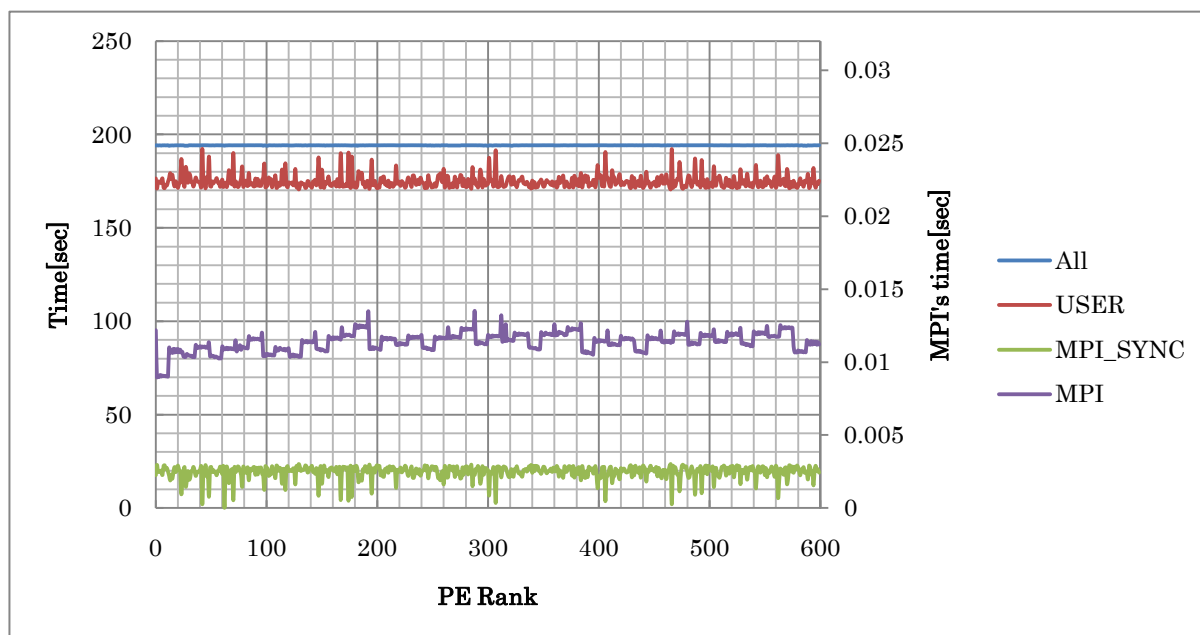


図 3 全プロセスのロードバランス

【謝辞】本研究の遂行にあたり, クレイ・ジャパン・インクに実験協力を頂いたことを深く感謝いたします.

【参考文献】

- [1] Cray XT5™ Compute Blade, <http://www.jp.cray.com/downloads/CrayXT5Blade.pdf>

3P092

局所応答分散力(LRD)法の数値検証：開殻分子系を中心として

(早大先進理工¹, 早大理工研²) ○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,2}

【緒言】

密度汎関数理論(DFT)は分子の電子状態計算に広く用いられているが、多くの汎関数は分散力の取り扱いに問題があることが知られている。様々な分散力補正法が提案されてきたが、当研究室で開発された局所応答分散力(LRD)法^[1]は、少ない追加コストで電子状態を考慮した非経験的分散力補正が可能である。しかし、LRD法に対する詳細な数値検証は行われていない。例えば、LRD法は電子スピンの分極を考慮していないため、ラジカルやカルベンを含む van der Waals 錯体や、有機磁性体等に適用した場合の精度は不明である。本研究では、スピン分極をもつ分子間相互作用系に対してLRD法を適用し、その妥当性を検証する。

【理論】

LRD法における分散力エネルギーは、重なりのない分子A、Bの波動関数に対する二次の摂動論から導出される。波動関数の代わりに密度応答関数 χ を用いると、分散力エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{disp}}^{\text{AB}} = -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_2 \times \int_0^\infty du \frac{\chi^{\text{A}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, iu) \chi^{\text{B}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, iu)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} \quad (1)$$

式(1)のCoulomb演算子を原子中心ごとに多極子展開する。

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^{\text{A}} \sum_b^{\text{B}} \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^{\text{A}} \sum_b^{\text{B}} \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{R}_{ab} - \mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}|} \quad (2)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_{ab} - \mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}|} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} R_{ab}^{-l_1-l_2-1} \sum_{m_1 m_2} S_{m_1 m_2}^{ab(l_1 l_2)} \times R_{m_1}^{(l_1)}(\mathbf{r}_{a1}) R_{m_2}^{(l_2)}(\mathbf{r}_{b2}) \quad (3)$$

ここで、 w はDFTの交換相関項の数値計算で用いられる空間分割関数である。式(3)における S は球面調和関数を含む角度成分項であり、 $R_m^{(l)}$ は体球調和関数である。さらに、密度応答関数に対して局所応答近似^[2]を導入することで低コストな分散力計算が可能となる。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \nabla \cdot \nabla' \left[\frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \omega^2} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \quad (4)$$

LRD法による分散力エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{disp}} = -\sum_{a>b} \sum_{n \geq 6} C_n^{ab}[\rho] R_{ab}^{-n} \cdot f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\rho]) \quad (5)$$

ここで f_{damp} はダンピング関数で、短距離でのエネルギーの発散を回避し、分子内の分散力計算を可能とする。本研究では $n=6, 8, 10$ で展開を打ち切った。LRDエネルギーは電子密度の汎関数として与えられるため、分散力ポテンシャルをFock行列に取り込んで自己無撞着的に解くことが可能である^[3]。これにより、解析的勾配や励起状態計算への展開が可能となる。

【計算条件】

高精度な分子間ポテンシャルが報告されている 8 種類の開殻分子間相互作用系^[4-7]について、LRD 法を用いて相互作用エネルギーを計算した。構造は文献に記載されている最安定構造を用いた。計算はすべてスピン非制限法で行い、基底関数は aug-cc-pVTZ を用いた。基底関数重なり誤差は counterpoise 法により補正した。LRD エネルギーは、LC-BOP 汎関数による DFT 計算で得られた電子密度から post-HF 的に求めた。CCSD(T)法による相互作用エネルギーを基準値とし、比較として経験的な分散力補正を加えた汎関数 B97-D^[8], hybrid-meta-GGA 汎関数 M06-2X^[9], 分子間相互作用の解析によく用いられる MP2 法に基づく計算を行った。

【結果と考察】

それぞれの系の相互作用エネルギーおよび基準値からの誤差、平均誤差(MD), 平均絶対誤差(MAD)を Table 1 にまとめた。LC-BOP 汎関数は相互作用エネルギーを過小評価するだけでなく、系によっては相互作用を斥力的と評価するが、LRD 法の適用により大幅に精度が向上する。その他の汎関数でもある程度の分散力を見積もることができるが、B97-D は五重項の記述が悪く、M06-2X は特に弱い相互作用において相互作用エネルギーを過大評価する傾向がある。このように、LRD 法は開殻系においても良いパフォーマンスを示すことがわかったが、スピン分極の効果を考慮することによって更なる精度の向上が期待される。当日は様々な開殻系への応用、スピン分極を考慮した理論への拡張等について述べる予定である。

Table 1. Interaction energy of open-shell intermolecular complexes (in cm^{-1}).

	Mult.	LC-BOP	LC-BOP +LRD	B97-D	M06-2X	MP2	CCSD(T)
OH \cdots CO	2	-614.2 (70.9)	-693.1 (-8.1)	-645.0 (40.1)	-630.9 (54.2)	-757.6 (-72.5)	-685.1
NH \cdots NH	5	-620.5 (0.2)	-694.4 (-73.7)	-457.6 (163.0)	-623.6 (-2.9)	-637.2 (-16.6)	-620.6
OH \cdots N ₂	2	-351.1 (95.6)	-434.5 (12.2)	-357.9 (88.8)	-375.1 (71.5)	-473.3 (-26.6)	-446.7
NO \cdots H ₂ O	2	-291.0 (143.3)	-382.5 (51.8)	-501.7 (-67.4)	-413.5 (20.8)	-240.1 (194.2)	-434.3
SH \cdots N ₂	2	-79.6 (149.6)	-192.3 (36.9)	-182.7 (46.5)	-110.2 (119.0)	-272.1 (-42.9)	-229.2
O ₂ \cdots O ₂	5	28.7 (144.8)	-140.6 (-24.5)	-12.1 (104.0)	-157.5 (-41.4)	-150.6 (-34.5)	-116.1
CN \cdots Ne	2	7.5 (42.5)	-41.7 (-6.7)	-52.3 (-17.4)	-58.0 (-23.1)	-30.3 (4.6)	-35.0
NH \cdots He	3	11.1 (21.1)	-16.8 (-6.8)	-4.9 (5.1)	-38.1 (-28.1)	-3.9 (6.1)	-10.0
MD		(83.5)	(-2.4)	(45.3)	(21.2)	(1.5)	
MAD		(83.5)	(27.6)	(66.5)	(45.1)	(49.8)	

[1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009)

[2] J. F. Dobson and B. P. Dinte, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1780 (1996).

[3] T. Sato and H. Nakai, to be submitted.

[4] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and R. Hernandez-Lamondea, *J. Chem. Phys.*, **128**, 214304 (2008).

[5] P. S. Żuchowski, R. Podeszwa, R. Moszynski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **129**, 084101 (2008).

[6] H. Cybulski, P. S. Żuchowski, B. Fernández, and J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **130**, 104303 (2009).

[7] S. Du and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **131**, 064307 (2009).

[8] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006).

[9] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215 (2008).

計算の結果、LCgau 法では原子化エネルギーや反応エンタルピーも高精度に再現することが確認されている[5]。これは、短距離 HF 交換を取り込むことで、LC 法で十分に取り込まれていなかった core 電子と valence 電子との短距離相互作用が適度に取り込まれたことによると考えられる。

【計算結果】

Grimme らが提案した異性化反応のベンチマークセット (図 2) [6] について、LC 法と LCgau 法および様々な最近の汎関数を用いて計算を行った。表 1 に示すように、LC 法 (LC-BOP と LC-BLYP) では全体的に高精度に再現していることがわかる。また、分子内分散力を計算できる LRD 理論と組み合わせることにより (LC-BOP+LRD と LC-BLYP+LRD)、さらに誤差が改善された。しかし LC 法では、環状分子が含まれる反応について、反応エネルギーを高精度再現できないことが分かった。環状分子については、LC 法より LCgau 法がより高精度な結果を与えている。このことから、環状分子では core 電子と valence 電子との短距離相互作用が大きいためであると

考えられる。また、LRD は異性化反応全般において LC 計算の結果をより改善することから、分子内分散力が異性化反応計算に寄与することが分かる。LCgau+LRD 計算や他の汎関数との詳細な比較については、当日発表する。

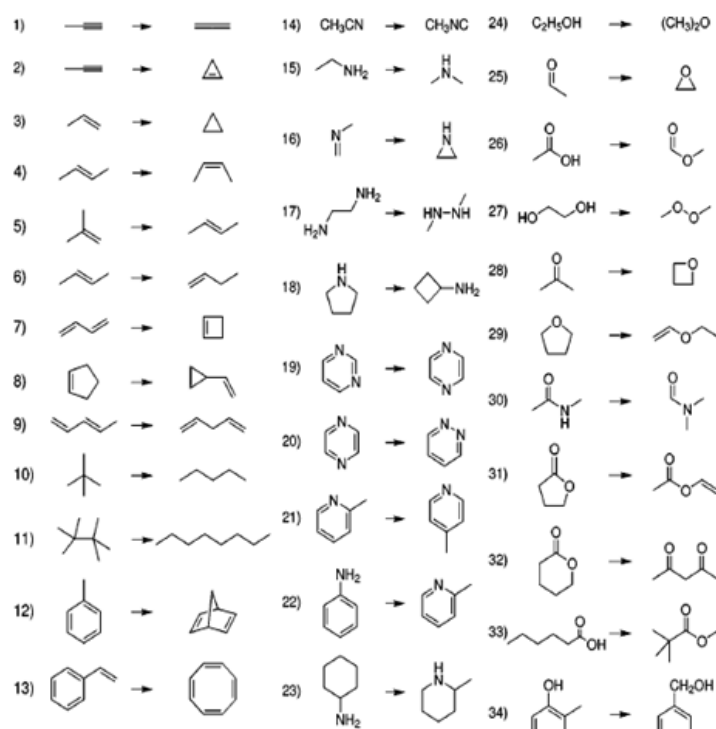


図 2. O と N を含む異性化反応ベンチマークセット [6].

表 1. 様々な汎関数による異性化反応エネルギー計算の平均二乗誤差.

	# of reactions	B3LYP	LC-BOP	LC-BOP+LRD	LCgau-BOP	LC-BLYP	LC-BLYP+LRD	LCgau-BLYP	LC-wPBE	BMK	M052X	M062X
ring system	8	2.87	3.21	3.27	2.31	3.33	3.39	2.23	5.53	2.07	1.90	2.26
normal system	26	3.47	1.76	1.11	1.75	1.27	0.89	1.31	2.05	1.65	1.69	1.48
total	34	3.33	2.19	1.86	1.89	1.96	1.82	1.58	3.22	1.76	1.74	1.70

【参考論文】

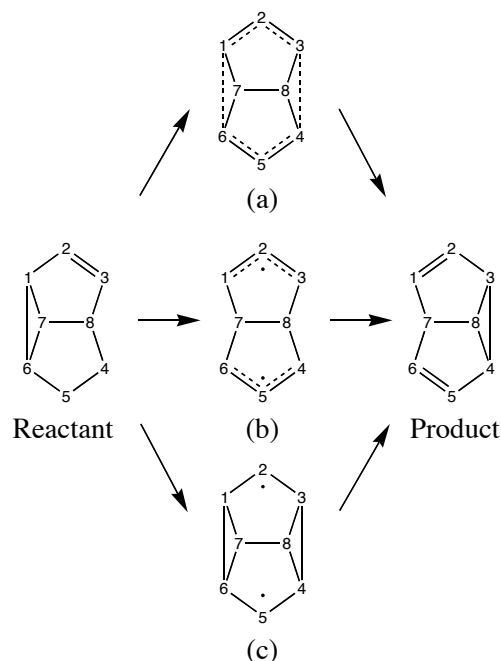
- [1] M. Kamiya, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Chem. Phys. **117**, 6010 (2002); T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 234114 (2007).
- [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001).
- [3] T. Sato and H. Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009); *ibid.*, submitted.
- [4] J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, and K. Hirao, Org. Lett. **12**, 1440 (2010).
- [5] J.-W. Song, S. Tokura, T. Sato, M. A. Watson, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **127**, 154109 (2007).
- [6] S. Grimme, M. Steinmetz, and M. Korth, J. Org. Chem. **72**, 2118 (2007).

3P094 ブルバレン類のホモ芳香族性に関する理論的研究

(岐阜大院工) ○市川由佳 宇田川太郎 酒井章吾

<序論>

コープ転位反応は古くからそのメカニズムに関し多くの論争がある。すなわちこの反応経路に関し、3種類の状態が存在する可能性が指摘される。協奏的遷移状態を経る、ジアリルラジカルを経由する、バイラジカル状態を経由する状態である。舟形の1,5-ヘキサジエンのコープ転位反応に類似したブルバレン類における反応は、1,5-ヘキサジエンにおけるコープ転移反応よりも低い活性化エネルギーをもつことが知られている。また、この反応機構に関しても1,5-ヘキサジエンにおける転位反応と同様、3種類の状態(Scheme 1-(a), (b), (c))が存在する可能性が指摘される。協奏的遷移状態を経る反応においては、遷移状態構造におけるホモ芳香族性が反応機構に大きな影響を与えると考えられているが、詳細は明らかになっていない。



Scheme 1. The reaction path of the Cope rearrangement (semibullvalene)

そこで本研究では、遷移状態構造がホモ芳香族性を持つ可能性を指摘されている、セミブルバレン (Fig. 1(1))、バーバラレン (Fig. 1 (2))、さらに7,8位間の炭素原子上の水素を CH_2 基に置換した7,8-メタノセミブルバレン (Fig. 1 (3))を対象分子として、コープ転位反応の基底状態における反応機構を理論的に解明し、反応機構とホモ芳香族性の関連について明らかにすることを目的とした。また、励起状態についても解析を行った。

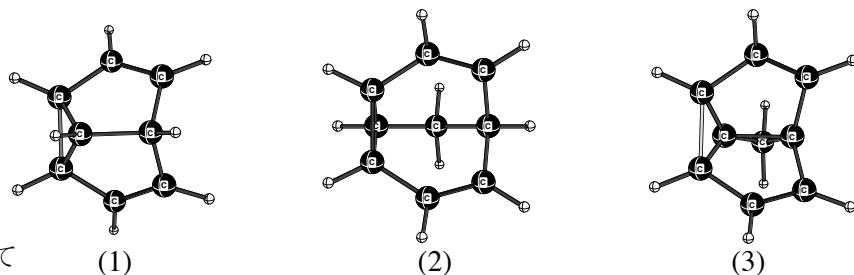


Fig.1 Object molecules in the present study

(1)semibullvalene, (2)barbaralane, (3)7,8-methanosemibullvalene

<計算方法>

各分子の基底状態と第一励起状態における安定構造は CASSCF(6,6)/6-31G*法により求めた。より正確なエネルギーを得るために求めた各構造に対して、CASSCF/6-311+G**, MRMP2/6-31G*, MRMP2/6-311+G**の手法によりエネルギーを再評価した。それぞれの分子の反応機構を明らかにするために、IRC 計算により求めた反応座標に沿った結合の生成または解裂について CiLC 解析法を用いて調べた。また、各状態での分子の芳香族性は、CiLC 解析法をもとにした Index of Deviation from Aromaticity(IDA)を用いて評価した。

<結果>

各分子の基底状態における転位反応のポテンシャルエネルギーを Fig.2 に示す。図中の値は、

CASSCF 法および MRMP2 法による結果を示した。CASSCF 計算によるとセミブルバレン(S)の C_{2v} 構造は遷移状態(TS)ではなく中間体(IM)であり、この転位反応は段階的であることがわかった。しかし、エネルギー差が非常に小さく、MRMP2 計算では C_s 対称性の遷移状態が安定化することで、 C_{2v} 対称性の中間体のエネルギーとの関係が逆転し、協奏的経路を取る可能性が示唆された。バーバラレン (B)は CASSCF、MRMP2 計算ともに協奏的に転位反応が進行した。一方、7,8-メタノセミブルバレン (M)の場合、CASSCF 計算では遷移状態が存在したが、MRMP2 計算では C_{2v} 対称性の中間体(M-IM)は遷移状態ではなく、最安定構造であった。

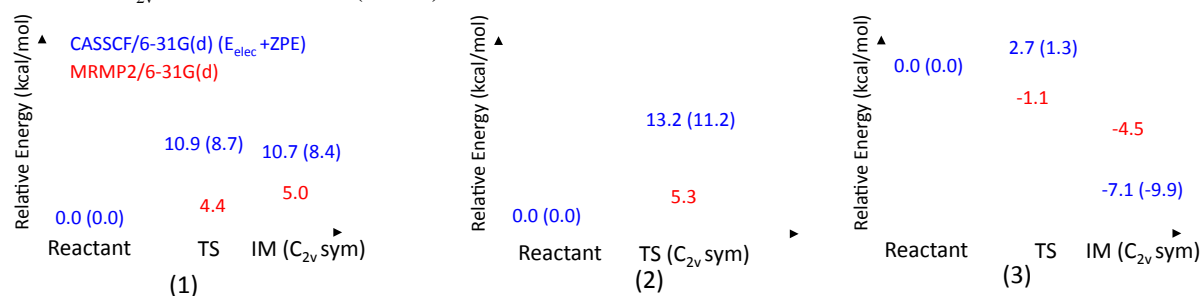


Fig.2 Potential energy diagram of the reactions of (1)semibullvalene, (2)barbaralane, (3)7,8-methanosemibullvalene. The units are kcal mol^{-1} .

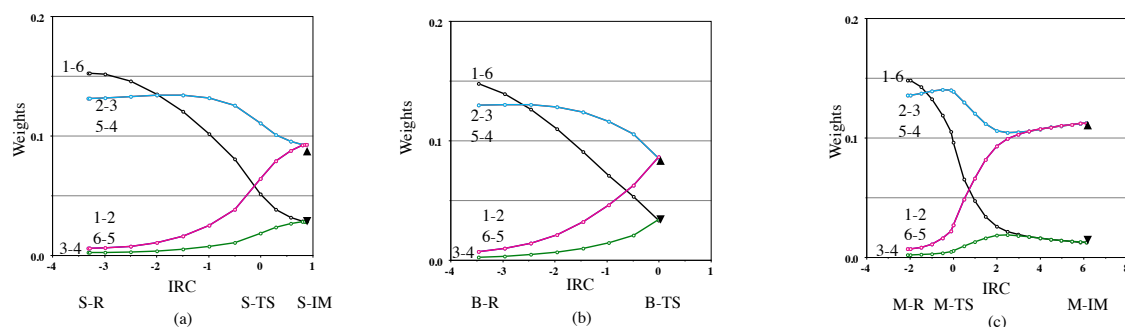


Fig. 3 Weights of Total Bonds by CiLC analysis in the ground state (a)semibullvalene (b)barbaralane (c)7,8-methanosemibullvalene

Fig.3 に、基底状態の転位反応についての CiLC 解析結果を示した。グラフにおける、x-y は x 原子と y 原子間の結合を意味している。セミブルバレン、バーバラレンの C_{2v} 構造(S-IM および B-TS)では、7,8-メタノセミブルバレンの C_{2v} 構造(M-IM)と比較して、2つのアリル基(C1-C2, C2-C3 および C6-C5, C5-C4)それぞれにおける π 電子の Weight と、アリル基間(C1-C6, C3-C4)における Weight の差が小さいことがわかる。この差が小さいほど電子が6つの炭素全体に非局在化していることを意味するため、ホモ芳香族性が強いと考えられる。つまり、セミブルバレンおよびバーバラレンの中間体、S-IM、B-IM は Scheme 1-(a)に示したホモ芳香族性を持った状態に近いと考えられる。さらに Fig. 3-(a)および(b)より、B-TS は S-IM よりも電子が非局在化しており、より強いホモ芳香族性を持つことが示唆された。

また第一励起状態においては、セミブルバレンとバーバラレンでは、アリル基間で電荷移動した状態が安定構造として存在し、7,8-メタノセミブルバレンでは、 C_{2v} 対称性の構造と一方のアリル基内で電子励起した状態の二つの安定構造が存在した。

3P095

ナノメートルサイズハイドログラフェンの エッジ構造を利用した酸素分子活性化

(京都工芸繊維大*・長崎総合科学大**)

○湯村尚史*・小林久芳*・山邊時雄**

【緒言】燃料電池の正極材料には、今までのところ白金触媒が用いられている。しかし白金は高価かつ希少であり、燃料電池構築におけるコスト削減のため代替触媒の探索が行われている。その一例として高須らは、酸素還元反応においてシルク由来の活性炭が触媒作用を示すと報告している[1]。さらに活性炭に含有される少量の窒素原子が触媒機能発現に不可欠であることも提案している。しかし、シルク由来活性炭の触媒機能がどのように発現されるか、また触媒機能発現における窒素原子の役割に関する原子レベルでの理解は不十分である。そこで本研究では、活性炭の素片をナノメートルサイズグラフェンでモデル化し、酸素還元反応の第一段階、酸素分子吸着に関する知見を量子化学計算により得た。

【計算方法およびモデル】電極触媒として用いられる活性炭の素片は、グラフェンのゼロギャップに匹敵する小さな HOMO-LUMO ギャップを有する必要がある。我々は以前の研究により、菱形をとるナノメートルサイズグラフェンが、比較的小さな HOMO-LUMO ギャップを有することを示している [2]。例えば、ジグザグ端を有する C_96H_{26} の HOMO-LUMO ギャップは 0.35 eV である。そこで本研究では、 C_96H_{26} の一つまたは二つの炭素原子を窒素原子に置換することで窒素含有炭素素片 ($NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$) を構築した。その後、これら窒素置換および無置換有限グラフェンモデルと酸素分子との相互作用を密度汎関数法計算 (汎関数; B3LYP) で調べた[3]。ここで扱う全原子の基底関数として 6-31G* 基底を用いた。

【結果】

[a] C_96H_{26} , $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の電子状態。

ナノメートルサイズ C_96H_{26} の基底状態に関する知見を密度汎関数法計算によって得た。その結果、スピン三重項状態が基底状態であることが分かった。この時、スピン密度はジグザグ端に局在している。次に、窒素置換有限グラフェンの電子状態を議論する。密度汎関数法計算の結果、図1の青色で示す位置が、エネルギー的に有利な置換位置であることが分かった。この置換サイトは比較的ジグザグ端に近い。これら $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の最安定構造の基底状態は、それぞれスピン二重項状態および三重項状態であった。この時、窒素置換グラフェンのスピン密度はジグザグ端に局在しているものの、そのスピン密度分布は C_96H_{26} のものと多少異なっていた。この差異は、フロンティア軌道パターンが窒素置換で変調されることに起因する。

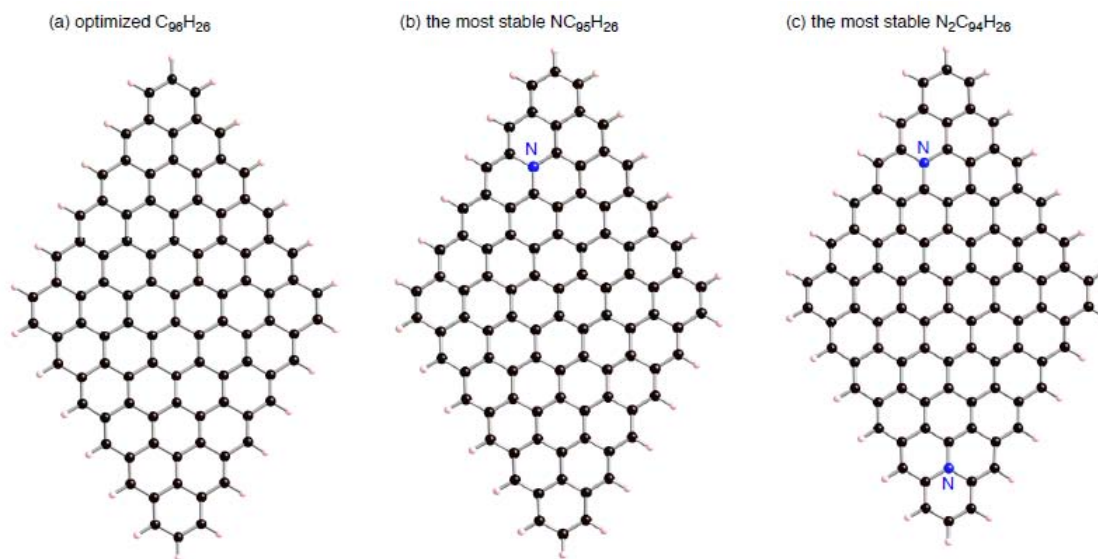


図 1 $C_{96}H_{26}$, $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ の最適化構造.

[b] $C_{96}H_{26}$, $NC_{95}H_{26}$ および $N_2C_{94}H_{26}$ への酸素分子吸着.

上記の結果から、窒素置換および無置換有限グラフェンはそのジグザグ端にラジカル性を有することが明らかとなった. このため有限グラフェンは酸素分子を捕捉し, $O=O$ 結合を活性化する可能性がある. この予測に従い我々は密度汎関数法による構造最適化を行い, その結果, 有限グラフェンへの酸素分子の結合様式が二種類あることを見いだした (図 2). 一つ目は, 有限グラフェンのジグザグ端と酸素分子との間に一本の $C-O$ 結合が生じる構造であり (ポーリング型), もう一つは, 二本の $C-O$ 結合が生じる構造である (橋架け型). 密度汎関数法計算の結果, ポーリング型構造は橋架け型構造よりもエネルギー的に有利であることが分かった. これらの酸素分子の結合様式の違いは, 酸素原子のスピン密度にも影響を与える. 実際, ポーリング型で吸着した酸素分子には, スピン密度が保持された酸素原子が存在するものの, 橋架け型で吸着した酸素分子のスピン密度は消滅する. ポーリング型で吸着した酸素分子はエネルギー的に有利で, しかもラジカル酸素原子を保持するため, さらなる酸素還元反応を促進させる可能性がある.

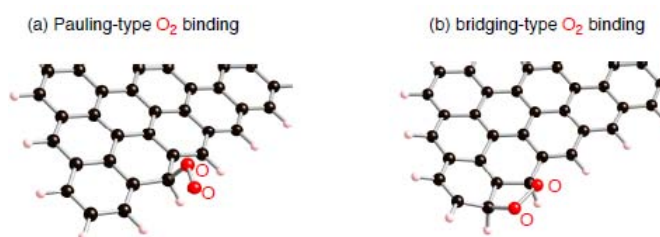


図 2 ナノメートルサイズグラフェンへの酸素分子の吸着. (a) ポーリング型構造. (b) 橋架け型.

[参考文献]

- [1] T. Iwazaki, H. Yang, R. Obinata, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Power Sources* **195**, 5840 (2010).
- [2] T. Yumura, K. Kimura, H. Kobayashi, R. Tanaka, N. Okumura, and T. Yamabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8275 (2009).
- [3] T. Yumura, H. Kobayashi, T. Yamabe, in revision.

3P096

フッ素置換および格子間リチウムを含む アナターゼ型 TiO₂ 系の第一原理計算

(東大工) ○神坂英幸・山下晃一

【序】

Nb ドープされたアナターゼ型 TiO₂ 薄膜 (Ti_{1-x}Nb_xO₂; TNO)は、高い可視光透過性と電気伝導性をもち[1,2]、低コストかつ安全な透明電極材料(Transparent Conducting Oxide; TCO)として期待されている。我々はこれまでに、この物質の微視的構造や化学量論比が与える影響を、計算化学の立場から議論してきた[3,4]。

現在は上記を発展させ、フッ素による酸素置換および格子間リチウムを含むアナターゼ型 TiO₂ 系の研究に取り組んでいる。フッ素を利用した TCO は、既に SnO₂ 系や ZnO 系で報告がある。LiTi₂O₄ は低温で超伝導を発現することが実験的に知られており、Li_xTiO₂ 系の研究は基礎科学の点からも興味深い。これらの系では、ドープする原子の価数だけに注目すると、Nb ドープ系と同様の電子キャリア放出が期待される。しかし実験によると、どちらの場合も活性化率が低い値に留まっており、何らかのキャリア補償機構が存在している。Li らの研究によると、フッ素ドープした TiO₂ には不純物準位が生成しており、これは単純に酸素置換した構造の計算では現れない[5]。

これまでに我々は、アナターゼ型 TiO₂ に W 原子をドープした場合には、酸素欠損と W 原子が複合体を生成し、電子補足準位が生成されることを明らかにした[4]。そこでフッ素ドープ系および格子間リチウムを含む系においても、同様の複合体生成が起きていないか研究することとした。

【計算手法】

周期境界条件を持つアナターゼ型 TiO₂ の 8 倍セル(Ti₁₆O₃₂)に対して、単一のフッ素(Fo)および格子間リチウム(Li)を導入し、その構造や電子状態を計算することとした。またドーパント間の相互作用や酸素欠陥の影響を調べるため、同じセルに二つのドーパントを加えた系(2Fo および 2Li)や酸素欠損も入れた系(Fo-Vo および Li-Vo)も計算した。更に三体複合体について探索するため、ドーパント 2 つと酸素欠陥 1 つを含めた系(2Fo-Vo および 2Li-Vo)および、フッ素 2 つと酸素欠陥 1 つを含めた系(Fo-2Vo)を計算した。

3 つのドーパントを 8 倍セルに配置する組み合わせは 100 以上の数になる。3 体複合体については、以下で定義される距離パラメータ r を基準に、ドーパントが密集する 15 個の配置について行った。いずれの場合も単位セルがもつ対称性を考慮し、独立な構造のみ計算した。

$$r^{-1} = r_{12}^{-1} + r_{23}^{-1} + r_{31}^{-1} \quad (r_{12} \text{ 等は各ドーパント間の距離})$$

電子状態計算は、密度汎関数(Density Functional Theory; DFT)に基づく第一原理バンド計算の手法を用いることとし、汎関数には PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 型を選択した。内殻電子の影響は PAW (Projector Augmented Wavefunction)型擬ポテンシャル関数で扱い、価電子の電子密度を与える Kohn-Sham 軌道をカットオフエネルギー R_y の平面波基底で展開した。ブリルアン域のサンプリングには Monkhorst-Pack 法を $4 \times 4 \times 4$ で適用した。全ての計算はソフトウェアパッケージ VASP

(Vienna Abinitio Simulation Package)バージョン 4.6 を用いて行った。

【結果と考察】

最適化の結果得られた構造を図 1、図 2 に示す。図 1 のフッ素置換型では、酸素がフッ素に置き換わっている以外、際だった構造変形は見られない。この構造の電子状態密度(Density of States; DOS)を Kohn-Sham 軌道エネルギーから近似的にプロットすると、バンドギャップ間に新たな準位は見られず、伝導帯に電子が放出されている。この結果は Li らの先行研究[5]とよく一致している。次に格子間リチウムを含んだ構造を図 2 に示す。Li 原子は稜共有した Ti 原子 8 面体の隙間に位置している。この系については Olson らによる力場関数を使った先行研究[6]があり、そこでは隙間のほぼ中央に Li 原子が位置している。我々の DFT による結果では、Li 原子が c 軸上の酸素原子一つに接近している。

図 3 には、計算した Fo-Vo 周期セルの全エネルギーをフッ素-酸素欠陥の距離の関数として示した。図から Fo と Vo が斥力的に相互作用するのが解る。同様の図を Li-Vo, 2Fo-Vo, 2Li-Vo および Fo-2Vo について作成すると、いずれの場合も斥力的に相互作用しており、今回の計算で考慮した範囲では、安定な複合体生成が見られない。

今回の計算結果は、フッ素ドーブ型および格子間リチウムでのキャリア補償機構は W ドープの場合と異なっており、その理解により広範な構造サンプリングや高度な電子状態計算が必要なことを示唆している。

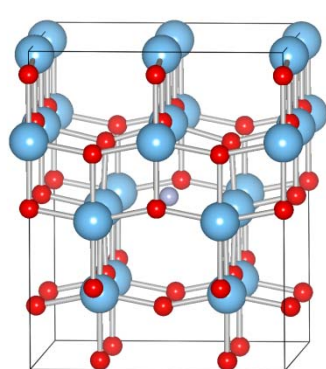


図 1 最適化された Fo 構造。
中央の薄い紫がフッ素原子。
赤は酸素、水色はチタン。

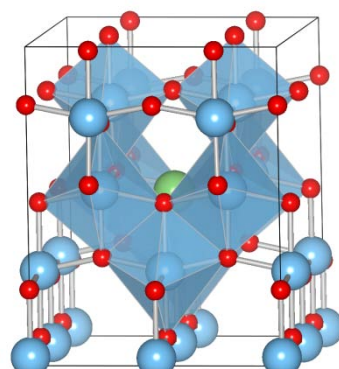


図 2 最適化された Li_i 構造。
中央の緑が Li 原子、Ti 原子を
中心とする 8 面体を水色で表
現した。

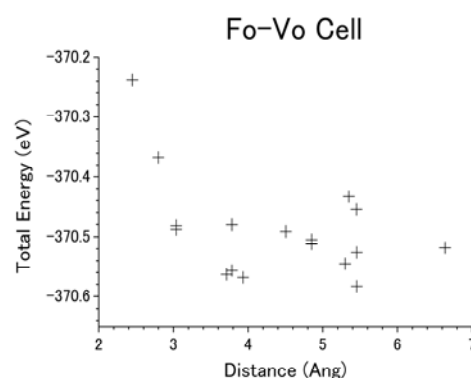


図 3 フッ素-酸素欠陥距離の関数として
プロットした Fo-Vo セルのエネルギー

【参考文献】

- [1] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- [2] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 212106 (2007).
- [3] H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- [4] H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* (accepted).
- [5] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, *J. Sol. Stat. Chem.* **178**, 3293 (2005).
- [6] C. L. Olson, J. Nelson, M. S. Islam, *J. Phys. Chem B* **110**, 9995 (2006).

3P097

9-メチルグアニン-水和物の電子状態とその性質

(¹新潟大院・自然, ²新潟大・理, ³横市大院・生命ナノ, ⁴大阪府大院・理, ⁵東北大院・理)

○ 伊藤悠太¹, 浅見祐也³, 三枝洋之³, 小関史朗⁴, 河野裕彦⁵, 島倉紀之²

【序論】

DNA や RNA を構成する核酸塩基は、200–300nm の光を吸収し易く、潜在的に紫外光に冒され易い。しかし、それらが日光にさらされても、突然変異やガンを誘発する光化学反応は起こりにくい。近年、実験技術の向上により、DNA を構成する核酸塩基の単量体や水和物の挙動や寿命が明らかになってきている。これらの実験事実と理論研究から、円錐交差を経由した無放射失活経路によって効率的に光化学反応が抑制されていることが分かっている。昨年の本討論会で、我々はアデニン、チミン、ウラシル単量体の無放射緩和過程について報告した。¹

核酸塩基は生体内で周囲の水分子と水和しており、水和した核酸塩基の光励起に対する挙動は、生体内での核酸塩基の励起ダイナミクスなどを考える上で非常に重要である。浅見らは、グアニンの keto 体における N1H および C6O に水和した keto-9-メチルグアニン-水和物の R2PI スペクトルが複雑な振動構造を持つことから、電子励起状態が大きく構造変化していると推測した。² 今回、我々は keto-9-メチルグアニン-水和物 (図 1) に着目し、その電子励起状態の挙動について報告する。

【計算方法】

基底状態の平衡構造の決定は、MP2/6-311G(d,p)レベルで行った。励起状態 $S_1(^1\pi\pi^*)$ の平衡構造の決定は状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで行った。活性空間は 10 電子 9 軌道 (4 つの π 軌道, 1 つの n 軌道, 4 つの π^* 軌道), 状態数は基底状態, $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の 2 状態を考慮した。また、円錐交差点の決定は、3 状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで行った。今回考慮した n 軌道は、N3 の lone pair による軌道である。これら全ての計算に Molpro パッケージを用いた。

【結果と考察】

図 1 に、MP2/6-311G(d,p)レベルで構造最適化した keto-9-メチルグアニン-水和物の基底状態の平衡構造を示す。環構造をなす原子は全て同一平面上にあった。水分子と N1H, C6O との水素結合距離は約 1.9 Å である。この構造を初期構造として、2 状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルでも基底状態の構造最適化を行った。この場合、水素結合は約 2 Å となり、MP2 法による計算結果よりも長くなったが、

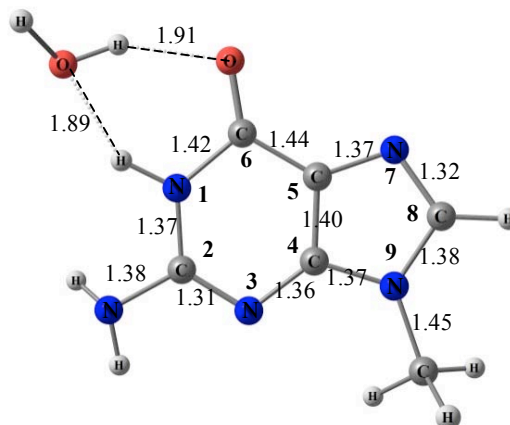


図 1. keto-9-メチルグアニン-水和物の基底状態の平衡構造 (MP2/6-311G(d,p)レベル). 図中の数字は結合長を, 太字の数字は原子の番号を表す.

環構造をなす原子は全て同一平面上にあった。

状態平均 CASSCF/6-311G(d,p)レベルで、最低励起一重項状態 $S_1(^1\pi\pi^*)$ の平衡構造を決定した。これによって、二面角 C4N3C2N1 (図 1 参照) が約 0 度及び、約 60 度のところで平衡点が見つかった。その構造をそれぞれ図 2(a), (b)に示す。基底状態の平衡構造、2つの $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造(二面角が約 0 度, 約 60 度)を比べると、水素結合の結合長や、六員環を形成する原子の結合長に違いが見られたが、五員環の構造にはあまり変化が見られなかった。表 1 に、基底状態の平衡構造のエネルギーを基準としたときの、基底状態と $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態のエネルギー準位を示す。二面角 C4N3C2N1 が約 0 度の $S_1^0(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡点では、基底状態と励起状態はエネルギー的に大きく離れているのに対して、約 60 度の平衡点では、それほど大きく離れていない。このことから、約 0 度の平衡点は Franck-Condon 領域に近いところにあり、約 60 度の平衡点は円錐交差点に近いところにあると考えられる。これに対して、浅見らは CASSCF/6-31G(d,p)を用いた一点計算により、二面角 C4N3C2N1 が 10 度付近に $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造が存在すると発表している。² 今回の計算結果はそれよりも基底状態の平衡構造に近いところに安定構造が存在する結果となった。

図 3 に、基底状態と最低励起一重項状態の円錐交差点の構造を示す。これと図 2 に示した二面角 C4N3C2N1 が約 60 度の最低励起一重項状態の平衡点の構造は非常によく似ており、図 2(b)は円錐交差点に近い構造であると考えられる。

現在、これらの平衡点と円錐交差点を結ぶ反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の作成、keto-9-メチルグアニン単量体についての計算を行っている。詳細については当日報告する。

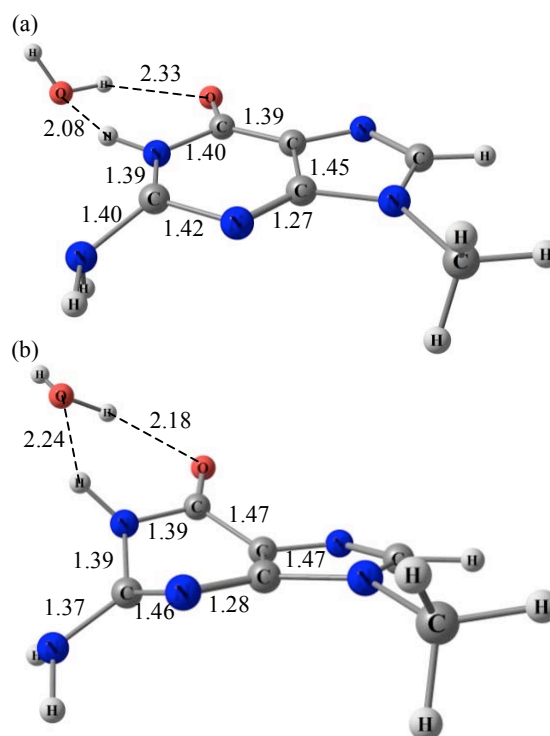


図 2. $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の平衡構造。(a)はC4N3C2N1二面角が約0度、(b)は約60度の場合である。また、図中の数字は六員環、及び水素結合の結合距離を表す。

表 1. 基底状態、励起状態の平衡点のポテンシャルエネルギー(eV)。基底状態の平衡構造でのエネルギーを基準とした。

構造 \ 状態	S_0	$S_1(^1\pi\pi^*)$
S_0 平衡点	0	6.13
$S_1^0(^1\pi\pi^*)$ 平衡点	1.47	5.11
$S_1^{60}(^1\pi\pi^*)$ 平衡点	3.16	3.85

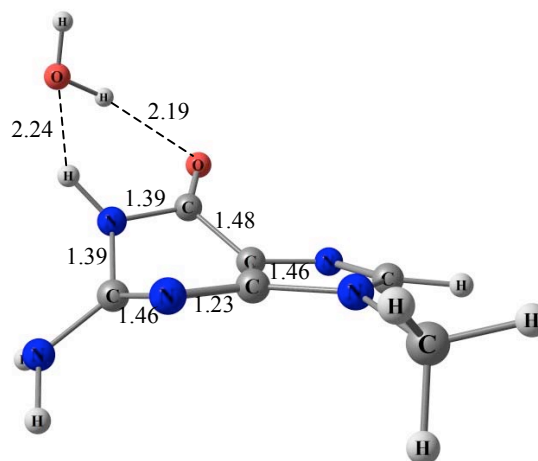


図 3. 基底状態と $S_1(^1\pi\pi^*)$ 状態の円錐交差点の構造。二面角 C4N3C2N1=69° である。

¹ 山口, 伊藤, 布村, 小関, 藤村, 河野, 島倉 第 3 回分子科学討論会 2009, 4P106

² 浅見, 浦島, 三枝 第 3 回分子科学討論会 2009, 4P010.

【序】酸やアルコールの OH 伸縮振動では、ポテンシャル関数の非調和性及び双極子モーメント関数(DMF)の非線形性が大きい。そのため、通常の振動基底状態 ($v=0$) から $v=1$ への遷移である基音吸収の他に、 $v \geq 2$ への遷移である倍音吸収がわずかに起こる。基音では吸収強度は OH の置換基の電子吸引性の違いを強く反映したものとなる。一方、倍音の吸収強度は DMF が分子依存性の大きい関数であるにも関わらず、分子依存性が小さいことが知られ、”Universal Intensity Concept^[1]”と呼ばれている。本研究では、AIM(Atoms in Molecules)法^[2]を用いて振動に伴う電荷分布の変化を調べ、吸収強度の分子依存性を決めている DMF の解析を行った。

【理論】核間距離が R のときの、AIM 法によって決定される原子 α の空間領域を $V_\alpha(R)$ 、核 α から電子への位置ベクトルを \mathbf{r}_α とすると双極子モーメント $\bar{\mu}$ は、

$$\bar{\mu} = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}(R)} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}(R)} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r}) \mathbf{R}_{\alpha} - \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}(R)} \mathbf{r}_{\alpha} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r} \equiv \bar{\mu}_q + \bar{\mu}_m \quad (1)$$

のように charge の寄与 $\bar{\mu}_q$ と atomic dipole の寄与 $\bar{\mu}_m$ に分けられる。 $\bar{\mu}_q$ は原子の持つ電荷を原子核上の点電荷とした寄与であり、 $\bar{\mu}_m$ は各原子核の周りの電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の重心が、その非対称性によって \mathbf{R}_{α} からずれることを表現する。これまで、OH 伸縮振動の倍音吸収強度の議論には、DMF の核間距離の変位 ΔR に関する 1 次微分と 2 次微分の違いが重要で、1 次微分の分子依存性は μ_q に、2 次微分の分子依存性は O 原子の atomic dipole $\mu_{m,O}$ の違いによることを明らかにしてきた。この結果を解釈するには、まず μ_q に含まれる AIM 電荷 $q_{\alpha}(R)$ の振舞いを理解する必要がある。いま、O 原子の AIM 電荷 $q_O(R)$ の一次微分を考えると、

$$\frac{dq_O(R)}{dR} = -\frac{d}{dR} \int_{V_O(R)} \rho(\mathbf{r}, R) d\mathbf{r} = -\int_{V_O(R)} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, R)}{\partial R} d\mathbf{r} - \int_{S_O(R)} \rho(\mathbf{r}, R) \frac{d\mathbf{r}_s(R)}{dR} \cdot \mathbf{n} ds \quad (2)$$

のように、 R の変化に起因して生じる、第一項の「 $\rho(\mathbf{r})$ の変化」と第二項の「原子境界の変化」による 2 つの寄与を考える必要がある。ここで、 $S_O(R)$ は $V_O(R)$ の表面、 $\mathbf{r}_s(R)$ は $S_O(R)$ 上の点の座標、 \mathbf{n} は $S_O(R)$ 上の単位法線ベクトル、 ds は面積素である。 dq_{α}/dR と $d\mu_{m,\alpha}/dR$ に対し、この 2 つの寄与を計算するためのプログラムを PROAIMV^[3]を元に作成し、置換基依存性を調べた。

【計算方法】*tert*-ブチルアルコール(TB)、メタノール(ME)、酢酸(AA)、硝酸(NA)について、B3LYP/6-311++G(3d,3p)レベルで分子の構造最適化を行ったのち、OH の結合距離のみを変化させ、ポテンシャル関数及び DMF $\bar{\mu}$ を得た。振動の波動関数はローカルモード描像のもと、1次元の振動運動の Schrödinger 方程式をグリッド法により解いて求めた。

【結果・考察】図 1 に ME と NA の dq_O/dR への「 ρ の変化」及び「境界の変化」による寄与を ΔR の関数として示した。この 2 つの寄与を足したものが $dq_O/dR (> 0)$ であり、常に NA の方が小さい。すなわち、結合を伸ばすと O 原子から H 原子に電子が移動するが、その移動量は NA の方が小さい。これは、置換基の電子吸引性の大きな NA の方が強く H 原子の電子を引きつけているためと考えられる。また、寄与の絶対値が大きいのは「 ρ の変化」の寄与

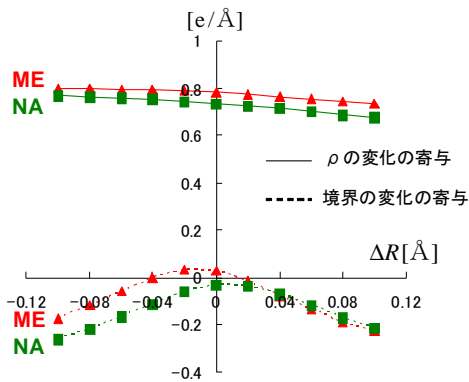


図1 dq_0/dR への ρ 及び境界の変化の寄与

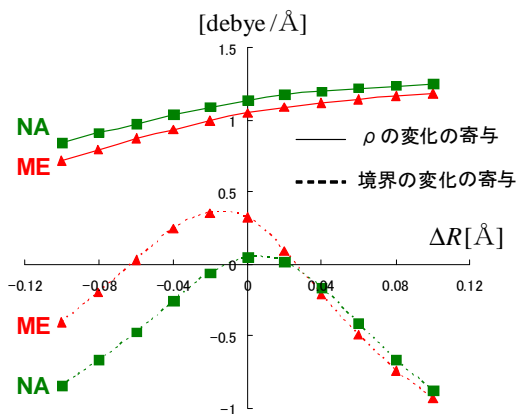


図2 $d\mu_{m,0}/dR$ への ρ 及び境界の変化の寄与

の位置 \mathbf{r}_s についても、 R に依存するのは主に O と H 原子の境界であり、 O 原子と置換基との間の境界の変化は小さいことが分かる。 R を伸ばしたとき、bcp(bond critical point : 境界と結合軸の交点)に近い部分では $(d\mathbf{r}_s/dR) \cdot \mathbf{n} > 0$ (境界が O 原子核から遠ざかる。 \mathbf{n} は H 原子側を正にとった) であるが、bcp から離れた部分では逆に $(d\mathbf{r}_s/dR) \cdot \mathbf{n} < 0$ (境界が O 原子核に近づく) であることが分かる。ほとんどの ΔR で「境界の変化」の寄与が負であるのは bcp に近い領域ほど ρ が大きいためと考えられる。当日の発表では「境界の変化」の寄与の被積分関数の R 依存性及び分子依存性に注目し、図 1、2 についてより詳細な議論を行う。

であるが、その分子依存性は小さい。逆に「境界の変化」の寄与は絶対値は小さいが、 $\Delta R < 0$ において分子依存性が大きく、この寄与が q_0 の 2 次微分の分子依存性を決めていることが分かった。図 1 と似た振舞いは図 2 の $d\mu_{m,0}/dR$ への「 ρ の変化」の寄与と「境界の変化」の寄与にも見られており、 $\mu_{m,0}$ においても 2 次微分の分子依存性は「境界の変化」の寄与の違いによることが分かる。この図 1 と 2 の類似性は、 OH の振動によって起こる電荷の移動がほぼ O と H 原子の間だけで起こっており、特に O 原子の $z > 0$ 側(O 原子核を原点としている)での「 ρ の変化」及び「境界の変化」の寄与が大きいためと考えられる。 $d\mu_{m,0}/dR$ は dq_0/dR の被積分関数に O 原子核からの位置ベクトル \mathbf{r}_O を掛けて体積積分した量であるため、もし O 原子の $z < 0$ 側での ρ の変化が大きければ、 $d\mu_{m,0}/dR < 0$ となるはずである。

図 3 に $\Delta R = -0.1, +0.1 \text{ \AA}$ のときの ME と NA の原子の境界を示した。この図から、境界

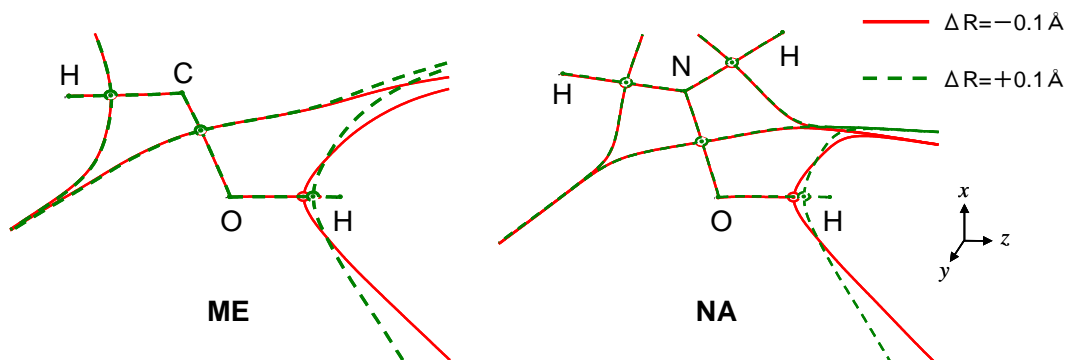


図3 $\Delta R = -0.1, +0.1 \text{ \AA}$ における、ME と NA の原子の境界と結合軸(Cs 面上)

[1]M.S.Burberly *et al. J.Chem.Phys.*71,4768(1979)

[2]R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, 1990.

[3]R. F. W. Bader, AIMPAC (<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/>)

(東北大院理) ○山崎 馨・新津 直幸・河野 裕彦

図 1 に示すような Stone-Wales 転位 (SWR) は, グラフェン・カーボンナノチューブ・フラーレンなどのナノカーボンにおける主要欠陥生成機構の一つである[1]. この反応は, グラフェンからのフラーレン生成反応における鍵反応の一つである[2]とともに, グラフェンやカーボンナノチューブの電磁気学的特性を大きく変えることが知られている [1]. Tight-binding 法に基づく非断熱分子動力学法を使用して, Valencia らは, 超短レーザーパルスによってグラフェンとカーボンナノチューブの逆 SWR が誘起できることを理論的に示した [3,4]. また, Mayer らは, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたグラフェンの非弾性電子散乱によって SWR が誘起されることを実験的に示した[5]. これは, グラフェンにおける SWR において, 電子励起状態経由の反応経路が存在することを実験的に示唆するものである. しかしながら, 電子励起状態経由の SWR における State-specific な反応経路 (遷移状態など) に関する知見は皆無である.

それでは, グラフェンにおける SWR にはどのような電子励起状態経由の反応経路が存在するのだろうか. 電子励起状態を経由する反応経路の性質を明らかにすれば, SWR による欠陥生成の制御につながる. このことは, グラフェンの物性とグラフェンからのフラーレン生成が光化学的に制御可能になることを意味する.

そこで本研究では, (TD)-(U)B3LYP 法と[6,6]-MR-MS-CASPT2 法を用いて, 電子基底状態 S_0 ・三重項第一励起状態 T_1 ・一重項第一励起状態 S_1 のそれぞれの電子状態を経由する SWR の反応経路を探索した. モデル分子としてはピレンを用いた. UB3LYP/6-31+G(d)法を用いた構造最適化によって求められた T_1 における活性化エネルギー $\Delta E^\ddagger(\text{Opt})$ は 7.21 eV と計算され, S_0 における $\Delta E^\ddagger(\text{Opt})$ (8.42 eV) よりも低い値を示した[6].

また, T_1 において UB3LYP/6-31+G(d)法を用いて得られた intrinsic reaction coordinate (IRC) 上における S_1 状態のポテンシャルエネルギー局面 (PES) を TD-RB3LYP/6-31+G(d) 法と [6,6]-MR-MS-CASPT2/cc-pVDZ 法を用いて計算した. T_1 状態の IRC は, 分子の平面性がほぼ保持されたまま分子中央の C=C フラグメントが回転している反応経路である. そのため, C=C フラグメントの回転に関するポテンシャルエネルギーの変化を調べる反応座標として適していると考えられる. この際, 非断熱遷移の可能性を調べるために, S_0 と S_2 状態の PES も同時に計算した.

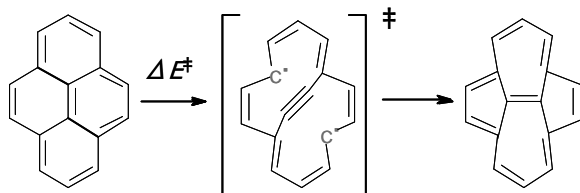


図 1: ピレンにおける Stone-Wales 転位

表 1: 各電子状態における Stone-Wales 転位の活性化エネルギー ΔE^\ddagger

State	$\Delta E^\ddagger(\text{Scan})/\text{eV}$	$\Delta E^\ddagger(\text{Opt})/\text{eV}$
S_0	9.76	8.42
T_1	7.14	7.14
S_1	7.20	—

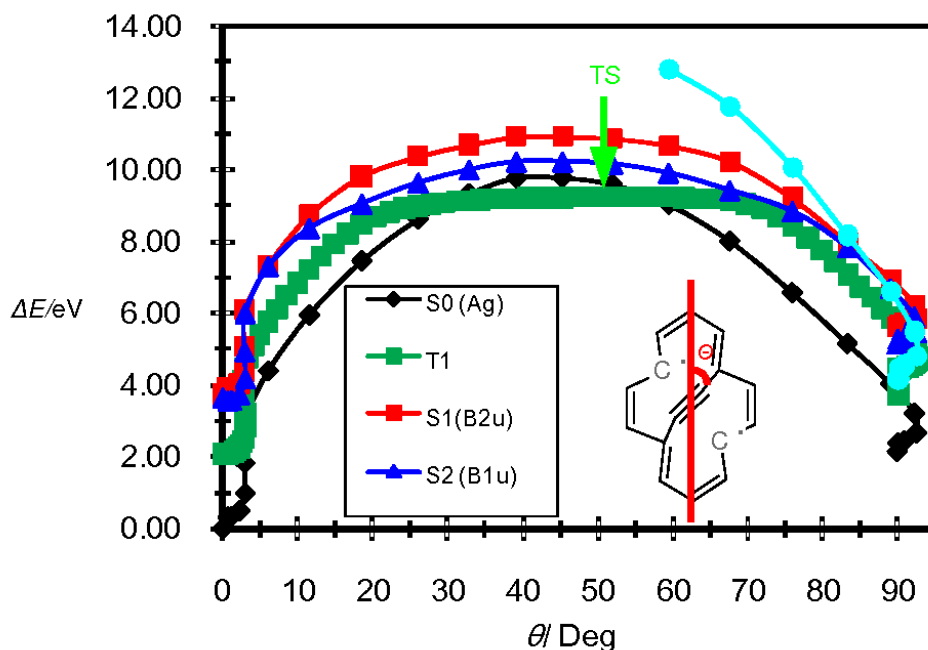


図 2 UB3LYP/6-31+G(d)法によって求められた T_1 状態の IRC 上における S_0 - S_2 状態のポテンシャルエネルギー曲線 (TD-RB3LYP/6-31+G(d)法による結果)

T_1 状態において、TD-RB3LYP/6-31+G(d) 法を用いて得られた IRC 上における S_0 - S_2 状態のポテンシャルエネルギー局面 (PES) を図 2 に示す。これより、 S_1 状態における ΔE^\ddagger (Scan) は 7.20 eV と見積もられた。(表 1)[6]。 T_1 状態の遷移状態は $\theta \sim 52^\circ$ に位置しているのに対して、 S_1 状態の PES 曲線は $\theta \sim 39^\circ$ に位置している。これは、反応経路の障壁の位置が電子状態によって異なることを示している。

また、SWR の始状態 ($\theta < 20^\circ$) においては、 S_1 状態の PES と S_2 状態の PES はほぼ縮退しており、遷移状態領域 ($20^\circ < \theta < 70^\circ$) においては、ほぼ平行となっている。[6,6]-MS-MR-CASPT2/cc-pVDZ 法を用いてこの遷移状態領域の PES を構築したところ、 S_1 状態と S_2 状態の最小エネルギー差は 0.06 eV と計算された ($\theta \sim 39^\circ$)。これは、遷移状態領域において S_1 状態と S_2 状態が非断熱的に強くカップルしている可能性を示唆している。また、生成物領域 ($\theta > 70^\circ$) においては、 S_1 状態・ S_2 状態の PES と S_n 状態 ($n < 2$, 図 2 の水色の曲線) との交差がみられている。以上のことから、一重項電子励起状態経由の SWR においては、非断熱遷移が重要な役割を果たしていることが示唆される。

参考文献:

- [1] Neto, C. *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162. [2] Chuvilin, A. *et al.*, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 450-452. [3] Valencia, F. *et al.*, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 075409. [4] Romero, H. *et al.*, *Nano. Lett.* **2005**, *5* (7), 1361-1365. [5] Mayer, J. *et al.*, *Nano. Lett.* **2008**, *8* (11), 3582-3586. [6] Yamazaki, K. *et al.*, in preparation.

近似スピン射影 post-UHF 法の 1,3-双極子付加環化反応への適用

(阪大院理・豊田理研[†]) ○齋藤 徹, 片岡 祐介, 中西 康之, 北河 康隆,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆[†]

【序】1,3-双極子は幾分かジラジカル性を有するが、オレフィン等とのシクロ環化反応はジラジカル中間体を経る逐次反応機構よりも協奏反応機構の方が進行しやすい。この2つの機構は反応における立体選択性と関連しており、実験・理論の双方から多くの研究がなされてきた。オゾン分解の初期過程におけるオゾニド(POZ)生成反応に関して、Chanら[1]はUBHandHLYP/6-31+G*を用いた計算によりジラジカル中間体を経る機構を報告している。一方、Wheelerら[2]の結果はRCCSD(T)で得られた反応障壁が実験値と良く一致していることから、オゾンのジラジカル性をRCCSD(T)レベルで記述できることを示唆している。本研究ではオゾンの電子状態をRCCSD(T)で扱えるかどうかをBroken-Symmetry (BS)法及びmultireference coupled cluster (MRCC)法と比較することで検証する。

【計算】オレフィンとしてエチレン(1)と電子求引性の置換基を導入したアクリロニトリル(2)を考える。構造最適化はR及びU DFT (BHandHLYP, M06-2X, LC- ω PBE, ω B97XD)で行い、基底関数は aug-cc-pVDZ を用いた。まず、逐次反応については当研究グループで開発してきた近似スピン射影 (AP) 構造最適化法 (AP-opt 法)[3,4]を用いてスピン混入を取り除いた停留点の構造を得た。得られた停留点において RCCSD(T), UCCSD(T), UBD(T)を用いる。ジラジカル性の指標となる $\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS}$ の値は以下の近似式[5]により求めた。

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{UHF-CC}}^{BS} \approx \frac{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{S}^2 | \Psi_{\text{UHF-CC}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{UHF}} | \Psi_{\text{UHF-CC}} \rangle} \quad (1)$$

また、Mukherjeeらによる multireference coupled cluster (MkCCSD)計算も比較の為にを行った。活性空間は(4e,4o)とし、サイズコンシステント補正のため局在化活性軌道を用いた[6]。エネルギー計算の基底関数として、SR 法には cc-pVTZ を、MkCCSD 法には cc-pVDZ を用いた。SR 法は Gaussian 09, MkCC 法は Psi3 を用いて計算を行った。

【結果・考察】まず各汎関数及び RCCSD(T)で最適化したオゾンの構造と RCCSD(T), MkCCSD(2e,2o)で1点計算したエネルギーを Table 1 に纏めた。DFT と異なり、RCCSD(T)は局在化活性軌道を用いた MkCCSD(2e,2o)の PES と良く一致していることが見て取れる。また、UCCSD(T)はRCCSD(T)よりも6 kcal/mol程度不安定であり、これはスピン混入($\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS} = \sim 0.6$)によるものと考えられる。一方 UBD(T)は軌道緩和によりスピン混入が UCCSD(T)よりも減少する ($\langle \hat{S}^2 \rangle^{BS} = 0.0003 \sim 0.2127$)が、実験値の構造を最安定とみなさないので CC 法よりも精度に欠ける。

Table 1 各構造における手法間のエネルギーの比較^a

Method	r (O-O)	\angle O-O-O	E^{MkCCSD}	$E^{\text{UCCSD(T)}}$	$E^{\text{UBD(T)}}$	$E^{\text{RCCSD(T)}}$
UBH&HLYP	1.274	114.0	0.3	0.3	0.6	0.4
RBH&HLYP	1.224	118.4	2.9	2.5	0.9	3.1
ULC-wPBE	1.261	115.4	0.3	0.3	-0.4	0.4
RLC-wPBE	1.232	117.5	1.9	1.7	-0.1	2.1
UM062X	1.259	115.8	0.2	0.2	-0.6	0.3
RM062X	1.233	118.1	1.9	1.7	-0.1	2.1
UwB97XD	1.263	116.1	0.1	0.1	-0.6	0.2
RwB97XD	1.241	117.9	1.1	1.0	-0.9	1.3
RCCSD(T)	1.275	116.9	0.0	0.0	-0.2	0.0
Expt.	1.278	116.8	-225.12124	-225.12803	-225.13355	-225.13801

^a 実験構造を基準とした相対エネルギー

1についてはBHandHLYP以外の汎関数は協奏反応の遷移状態(closed-shell 解)しか得られなかった。UBHandHLYP から得られたジラジカル中間体に対してAP-opt法を用いるとそのまま生成物のPOZに収束した。このことからスピン混入を除けばFig. 1のような立体選択性が保持される反応経路が得られることが分かった。また、RCCSD(T), AP-UCCSD(T), AP-UBD(T), MkCCSD(4e,4o)いずれの手法においてもNTSよりもCTSの方が安定であった。詳細は**2**の結果と合わせて当日報告する。

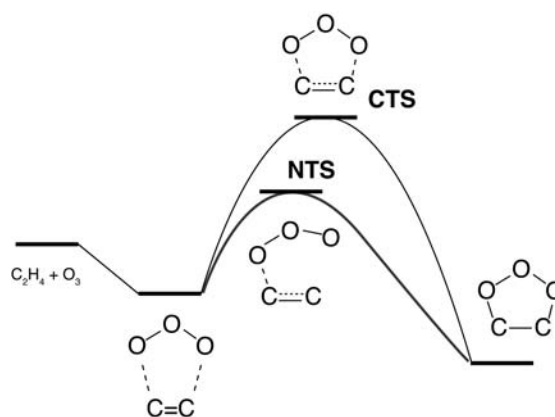


Fig. 1 (U)BHandHLYP から得られる協奏反応及び逐次反応機構

References

- [1] W. -T. Chan et al. JCP, 118, 1688 (2003).
- [2] S. E. Wheeler et al. JPC A, 112, 1798 (2008).
- [3] Y. Kitagawa et al. CPL, 442, 445 (2007); IJQC, 107, 3094 (2007)
- [4] T. Saito et al. CPL, 483, 168 (2009); JPC A, in press.
- [5] G. D. Purvis et al. Czech. Chem. Commun. 53, 2203 (1988).
- [6] F. A. Evangelista et al. JCP, 127, 024102 (2007).