

バナナ型液晶の固液界面における配列の系統的観察

(東理大院・総合化学) ○青木多門, 友野和哲, 宮村一夫

【序】中心部が屈曲していることを特徴とするバナナ型液晶は分子自身にキラリティーを有しない初めての強誘電性液晶であり¹⁾、反強誘電性を示すものも知られている²⁾ため、次世代のディスプレイ材料として注目を集めている。バナナ型液晶については強誘電性の発見以来物性と3次元構造に関する報告は多くなされているが、固体-液体界面における2次元配列についての系統的な報告はほぼなされていない。

本研究では炭素鎖長を変化させたバナナ型液晶 (Fig.1) を合成し、その溶液を HOPG (高配向性熱分解グラファイト) 基板上に滴下して形成される自己集合単分子膜の構造を STM (走査型トンネル顕微鏡) を用いて観察し、膜形成に参与する相互作用を明らかにするとともに、偏光顕微鏡でバルク状態の観察も行い、2次元での構造と比較することも目的とした。

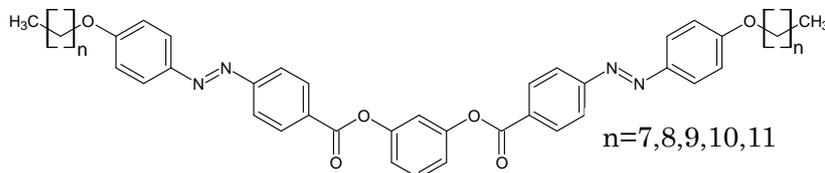


Fig.1 研究対象とする液晶の構造

【実験】STM測定には Digital Instrument 社製 Nanoscope II/E を用い、定電流モード、室温、大気圧下で観察を行った。試料は 5 mM の *o*-ジクロロベンゼン溶液とし、新たに劈開した ZYB グレードの HOPG 基板上に滴下した。探針には水酸化カリウム溶液で電解研磨したタングステン線を用いた。

偏光顕微鏡測定ではガラス間距離 10 μm のセルの隙間に液体状態の試料を押し付けて導入し、室温から 200°C の範囲で温度を変化させて観察を行った。

【結果と考察】

・STM測定

炭素鎖長 8 の分子について HOPG 上に形成された自己集合単分子膜を観察でき、明るい帯と暗い帯が交互に現れる画像 (Fig.2) が得られた。電子の豊富な領域をより明るく表現する STM の特性を考慮すると、明帯が π 電子の豊富な中心部分、暗帯が炭素鎖部分に相当すると考えられる。

今回得られた像では測定時の歪みを補正するための HOPG 画像を取得することができなかった。そのため、歪みの影響を受ける



Fig.2 炭素鎖長 8 の液晶分子の HOPG 上での配列 (760mV, 360pA)

長さではなく、長さの比で解析を行った結果、画像中の明帯と暗帯の比は平均して5:4であり、算出した液晶分子内の中心部分と炭素鎖部分の比は5:3.8となり、ほぼ一致した。このことから、一本の明帯内では液晶分子が方向をそろえて密に並んでいることが推測できる。

・偏光顕微鏡測定

室温から徐々に温度を上げていくと、153°C付近で結晶が溶解を始め、153.6°Cでは完全に液晶状態 (Fig.3) となった。特徴的なファン状の組織が見られるため、スメクチック層を形成していると考えられる。液晶は160°Cまで温度を上昇させると液体になった。

液晶状態で30V程度の電圧を印加すると、組織内に揺らぎが生じ、印加を停止すると、瞬時に揺らぎは収まり、印加前 (a)、後 (b) で組織のタイプに変化は見られなかった。

当日は他の炭素鎖長：9, 10, 11, 12についても走査トンネル顕微鏡、偏光顕微鏡測定の結果を報告する。

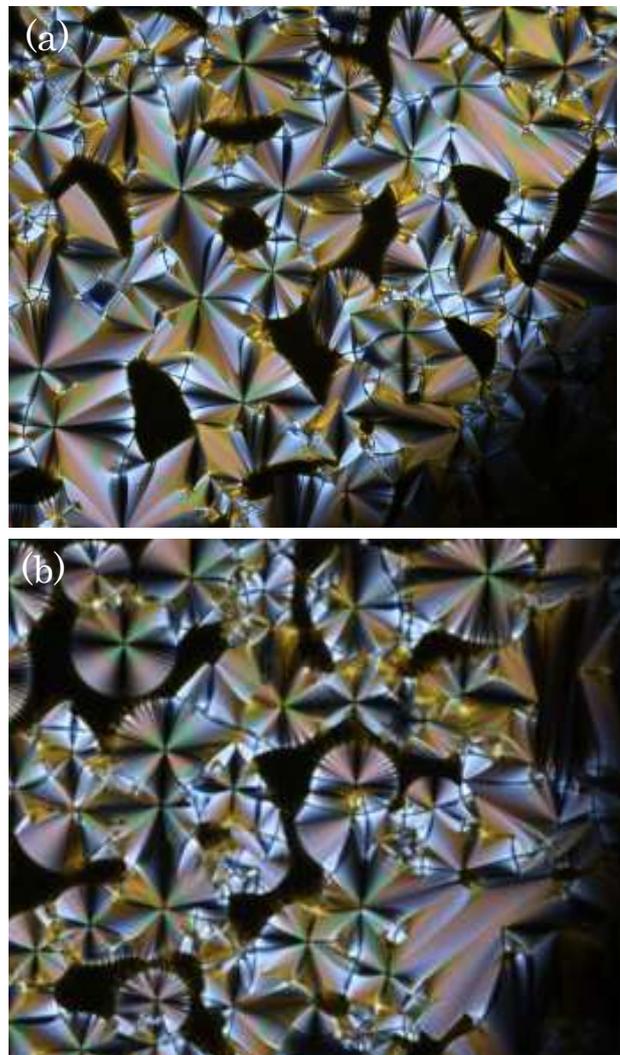


Fig.3 セルへの電圧印加(a)前と(b)後の偏光顕微鏡画像

- 1) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe *J. Mater. Chem*, 1996, 6, 1231
- 2) D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Conference in Proceedings of FLC 97, Brest France*, 1997

柔軟性錯体の固溶体における構造とガス吸着能との相関

(京大院工¹、JST/ERATO²、京大 iCeMS³)○福島知宏¹、堀毛悟史¹、松田亮太郎²、北川進^{1,2,3}

【緒言】金属イオン及び有機配位子の自己集合によって構築される多孔性錯体は多彩な細孔構造や吸着機能が報告され、近年盛んに研究が行われている物質群である。一部の錯体ではガス吸着過程においてあるしきい圧力に達することで、その構造を柔軟に変化させ、急激に吸着を開始する現象（オープンゲート現象）が知られており（図1）、これを利用したガス分離・センサーなどへの応用が期待されている。吸着開始圧は構造変化の様式に強く関係しているため、その構造制御は非常に重要な課題となっている。

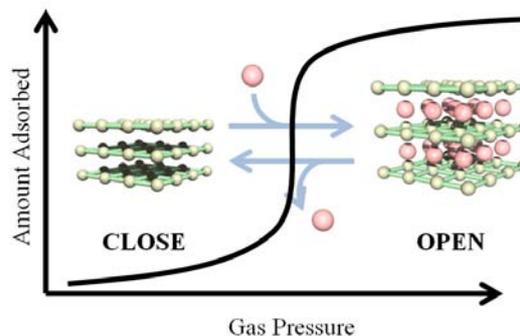
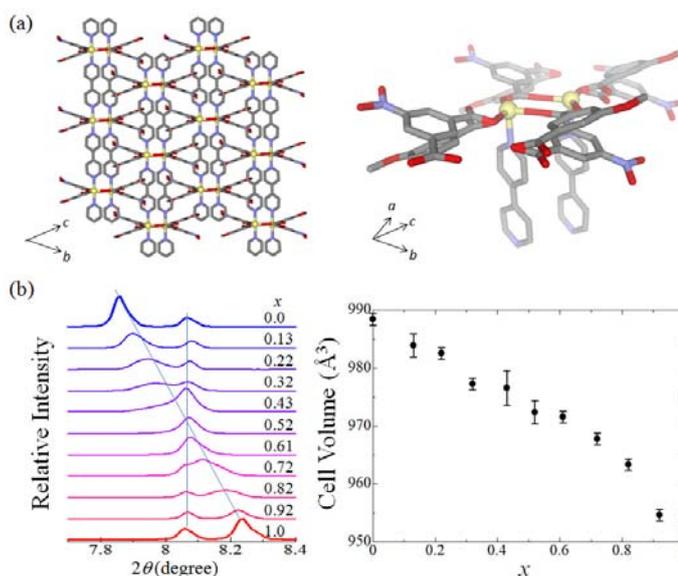


図1. オープンゲート現象

本発表では2次元シート状構造が積層することによって構築されるインターデジタル型錯体において、異なる配位子を任意の割合で制御可能な固溶体型錯体を合成し、吸着開始圧および構造柔軟性の系統的な制御を行い、錯体の構造とガス吸着能との相関に関して詳細な検討を行ったので報告する。

【実験】硝酸亜鉛六水和物、5-ニトロイソフタル酸 ($\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$)、5-メトキシイソフタル酸 ($\text{H}_2\text{MeO-ip}$)、4,4'-ビピリジル (bpy) を DMF と MeOH の混合溶媒中、70°C で加熱することにより錯体 $[\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-ip})_{1-x}(\text{MeO-ip})_x(\text{bpy})]_n \cdot \text{DMF} \cdot \text{MeOH}$ (**1xG**) を合成した。単結晶、粉末 X 線解析により合成直後およびデガス状態での構造決定を行い、ガス吸着測定を行った。

【結果・考察】錯体 **1xG** の親結晶 ($x = 0, 1$) は空間群、結晶系、配位環境、集積構造など結晶学的に同型の構造を有する錯体であり、固溶体型錯体 **1xG** ($x = 0.52$) についても単結晶 X 線構造解析により同型の構造をとっていることを確認した。また MeO-ip(x) の割合を様々に変化させて、細孔内にゲスト分子を有する錯体 **1xG** を合成した。それぞれの化合物の粉末 X 線回折測定から連続的なピークシフトが観測され、LeBail 解析により錯体の格子定数が連続的に変化していることが明らかとなり、固溶体型錯体の形成を確認した（図2）。柔軟性錯体である **1x** の構造変化について X 線結晶構造解析を用い検討したところ、 $x = 0$ の錯体では細孔内部に取り込まれている溶媒分子を取り除くことにより非多孔体へと構造変化をするのに対し、 $x = 1$ の錯体で

図2. (a)錯体 **1xG** ($x = 0.52$) の結晶構造、(b)粉末 X 線回折および格子体積の変化

は溶媒分子を取り除くことにより多孔性構造を保持した状態での構造変化が観測された(図3)。

固溶体型錯体の局所的な構造柔軟性を検討するために、ラマン分光測定を行った。その結果、 x がいずれの値でも錯体中の局所的な構造柔軟性は、それぞれの配位に依存した配位環境の変化に由来することが示唆された。また結晶の長距離秩序変化に基づく構造柔軟性を粉末 X 線回折測定により行った。0 < x < 0.18 では $x = 0$ と同様の構造を有しているのに対し 0.18 < x < 1

では $x = 1$ と同様の構造をとっており、あるしきい値を境に長距離秩序変化が起きることが示唆された。これらの錯体における構造変化の様式の違いはイソフタル酸誘導体の置換基による電子吸引・供与といった電子的特性の違いだけでなく、置換基の形状により空間を埋める立体的な効果を反映したものと考えられる。またゲスト分子の吸脱着過程において可逆的な構造柔軟性が固溶体型錯体においても保たれていることを XRD 測定により確認された。

吸着特性について検討を行うため水分子の吸着測定を行った(図4)。吸着前に非多孔体である $x = 0$ では 2.7 kPa という比較的高い圧力で吸着開始圧を示すのに対し、 $x = 0.06$ のときには 2.4 kPa となり吸着開始圧の減少が見られた。さらに x を大きくすることで吸着開始圧の減少が観測され、多孔体である $x = 1$ では極低圧から吸着を開始していた。(図4)。この現象は水分子に限らずメタンのような極性の低い分子についても観測され、吸着開始圧を精密に制御することが可能となった。またその吸着機構に対し検討を行ったところ、吸着過程における吸着質の凝集状態の違いが大きく関与していることが示唆された。

吸着開始圧の制御は高選択的なガス分離への応用が期待される重要な課題である。二酸化炭素・メタン混合ガス中からの常温・常圧での二酸化炭素分離を試みたところ、それぞれの錯体の特徴を反映し、 $x = 0.13$ を用いることで $x = 0, 1$ よりも 10 倍以上もの分離度を実現した。当日は吸着速度解析についても合わせて報告する。

参考文献

- [1] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695.
 [2] T. Fukushima, S. Horike, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4820

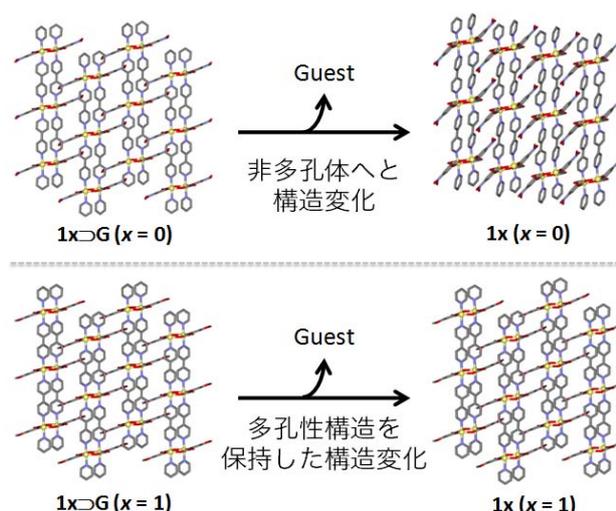


図3. 錯体 $1x$ の構造柔軟性

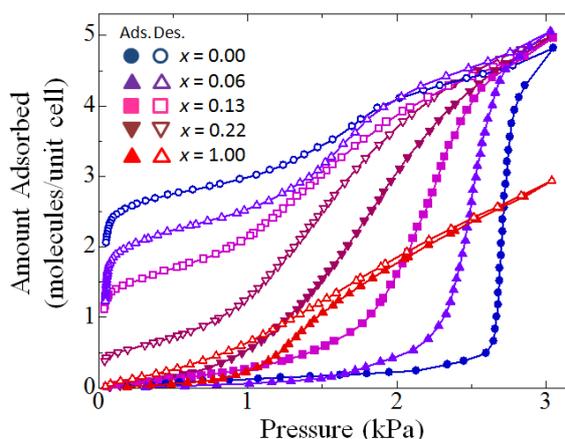


図4. 錯体 $1x$ の 298 K における水吸着等温線

4P053

電極表面に吸着したフェナレニル誘導体分子の電気化学 STM 測定

(阪大院基礎工¹, 東工大院理工², 阪大院理³) ○宇都宮 徹¹, 横田 泰之¹, 榎 敏明², 平尾 泰一³, 久保 孝史³, 福井 賢一¹

[序]

フェナレニルは中性炭化水素ラジカルであり、分子の端に局在した不対電子軌道を持つ。この電子構造と幾何学的構造は、図 1 に示すように、フェルミ準位で高い電子状態密度を持つグラフェンの zigzag edge と同等であり、どちらも高い反応性を有している¹。電気化学の分野では、グラファイト電極の edge 面は basal 面に比べ電子移動活性が高いことが知られている²。しかし、詳細な起源は明らかとなっておらず、特に微視的な観点からの考察は不足している。電極表面に関して微視的な描像を得ることは、将来の電極設計に向けた技術革新を進めるために、今後ますます重要になることが期待される。本研究ではグラファイトエッジ面の電子移動活性を端に局在する電子状態の観点から明らかにするため、分子の端構造が既知であるフェナレニル誘導体分子の水溶液中における挙動を電気化学測定手法（サイクリックボルタンメトリー）と走査プローブ顕微鏡法（電気化学 STM）を用いて解明することを目的とした。

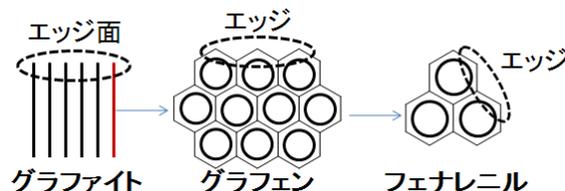


図 1 グラフェンエッジとフェナレニルの相関。

[実験]

フェナレニル誘導体分子の 1 種である図 2 に示す Ph₂-BPLE 分子³をアセトンに溶解し、調製した希薄溶液を HOPG 基板に滴下乾燥することで Ph₂-BPLE 分子を吸着させた。サイクリックボルタンメトリー測定及び電気化学 STM 観察では、過塩素酸を支持電解質とした 0.1 M 水溶液を用い、参照電極にはそれぞれ、銀・塩化銀電極、Pt 線を用いた。電気化学 STM 観察は市販の装置

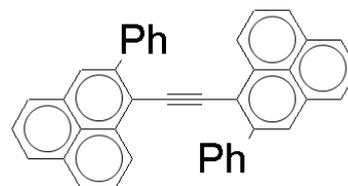


図 2 Ph₂-BPLE 分子。

(NanoScope IIIa, Veeco) を用い、ファラデー電流を抑制するために、ニッパで切断して作製した白金/イリジウム探針を Apiezon wax でコーティングして測定に用いた。

[結果と考察]

図 3 に吸着基板のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。-0.2 V vs. Ag/AgCl 付近に見られる酸化還元を示すピークを解析すると、電位掃引速度に対してピーク電流が比例して増加することがわかった。この電気化学応答は吸着系の CV 特有の現象であることから、Ph₂-BPLE 分子は HOPG に吸着して、酸化還元を起こしている事がわかる。これまでにこの分子は有機溶媒中において酸化還元活性であることが知られているが、電解質水溶液の電位窓中でも酸化還元を起こすことが分かった。この結果は、端に局在した分子のフロンティア軌道が水溶液中で電子授受に関わっている事を示唆しており、グラファイトエッジがもつ高い電子移動活性やグラファイトを用いた機能性電極の反応過程を理解する重要な要素となる可能性がある。また CV の解析から、ピ

ークの半値幅と分子の被覆率を求めた。酸化還元物質間の相互作用の影響がなく、1 電子酸化還元が可逆的に起こるという理想的な条件では、半値幅は約 90 mV となることが理論的に明らかとなっている。今回の実験系においてはより小さな 80 mV という値が得られた。CV のピーク面積から 1 電子酸化還元として分子の被覆率を計算すると、 $2.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となり、分子を密に敷き詰めて考えたときの 2 割程度の被覆率となった。低被覆率ではあるが、フェナレニル部位における π - π 相互作用など、Ph2-BPLE 分子同士の相互作用が半値幅の違いに影響している可能性がある。

図 4 に分子を吸着させた基板の電気化学 STM 像を示す。0 価の分子を観測するために基板の電位を 0.52 V vs. Ag/AgCl に設定した。吸着分子と考えられる明点が観測され、サイズは 0.8 nm × 1.5 nm 程度であり、固体結晶における X 線結晶解析の結果に近い値を示した。このことから、観測された明点は単分子で分散して吸着している分子であると考えている。しかし、CV から求めた被覆率に比べ分子と考えられる明点が著しく少ないことから、全体に分散して分子が吸着するという描像ではなく、Ph2-BPLE 分子同士の強い相互作用が影響して分子が凝集している可能性がある。電気化学 STM では基板電位を制御して分子の酸化状態を変え、それぞれの分子の電子状態を画像化することが可能であるため、同じ分子を観察しながら基板電位を変化させることを試みている。電気化学環境下に置かれた時間と溶液中の溶存酸素が吸着分子の安定性に与える影響を電気化学測定から求められる被覆率によって検討しており、当日はこれらの内容についても報告する予定である。

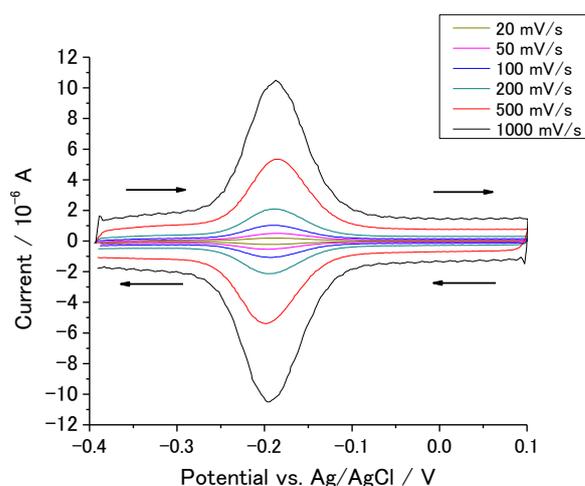


図 3 Ph2-BPLE 分子を吸着させた電極の CV 曲線。
被覆率 $2.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$,
半値幅 80 mV.

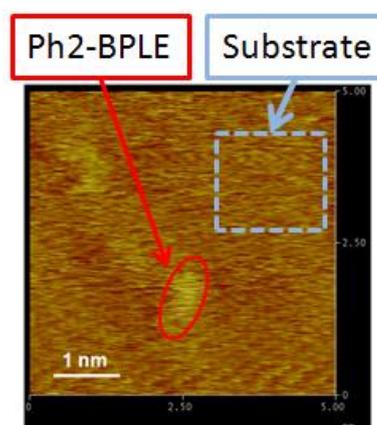


図 4 HOPG 上の Ph2-BPLE 分子の電気化学 STM 像。探針電位 0.62 V vs. Ag/AgCl, 基板電位 0.52 V vs. Ag/AgCl, トンネル電流 1 nA.

[参考文献]

- 1) T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Fukui, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 609 (2007).
- 2) C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Chem. Commun.*, 829 (2005).
- 3) T. Kubo, Y. Goto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, A. Fuyuhiko, Y. Morita, K. Nakasuji, *Chem. Asian J.*, **2**, 1370 (2007).

4P054

2光子光電子分光法による金-チオール自己組織化単分子膜の電子状態

(慶大理工¹、JST-ERATO²) 平田直之^{1,2}、○渋谷昌弘^{1,2}、関野祐司¹、長岡修平¹、中嶋敦^{1,2}

【序】近年、気相や液相で生成したナノクラスターの大きさや組成を制御し、新奇な光物性、磁性を有するナノデバイスをデザインする試みが盛んに行われている。これまでに本研究室では、自己組織化単分子膜(SAM)を基板として、ナノクラスターを非破壊的に表面に担持させるソフトランディング法の開発を行い、SAM中のナノクラスターの配向性、熱力学的安定性などを評価してきた[1]。しかし、このような環境に置かれたナノクラスターの機能性を電子状態の観点から評価するにはSAMそのものの電子状態を明確にしておくことが重要である。特にSAMと金属原子最表面との界面に形成される非占有準位は、基板からの電子注入障壁を支配する重要なパラメータであるが、未だ十分な情報が得られていないのが現状である。近年広く用いられつつある2光子光電子(2PPE)分光法では、1つ目の光で占有準位の電子を非占有準位に励起し、もう1つの光により光電子放出させることで、フェルミ準位(E_F)近傍の占有・非占有準位を同時に高分解能で測定することができる。本研究では2PPE分光法によってAu(111)表面上に液相中で作製したアルカンチオールSAMの電子状態を明らかにした。

【実験】光源にはTi:Saレーザーの第3高調波(繰り返し周波数76 MHz、パルス幅100 fs、波長3.97~4.89 eV)を用い、超高真空中($<2 \times 10^{-10}$ Torr)の試料にレンズで集光した。レーザーによるSAMの破壊を防ぐために、入射光のパワーは70 pJ/pulse以下に抑えた。試料から放出された光電子は半球型電子エネルギーアナライザー(VG:Alpha110)で検出した。装置全体のエネルギー分解能は30 meV以下である。光電子の放出角は試料ホルダーを外部から回転させることで制御した。Au(111)単結晶基板は超高真空中でAr⁺スパッタリング(0.7 keV, 2 μ A)とアニール(450 °C, 30 min)処理を繰り返すことで清浄化し、2PPEスペクトルによってその清浄度を確認した。SAMは、Au(111)単結晶基板をピランハ溶液(conc. H₂SO₄ : 30% H₂O₂ = 3 : 1)に浸漬し表面の不純物を取り除いた後、アルカンチオール(C12(C₁₂H₂₅SH), C18(C₁₈H₃₇SH)及びC22(C₂₂H₄₅SH))のエタノール溶液(~2 mM)に20時間浸すことで作製し、直ちに超高真空中に導入した。2PPE測定時のサンプル温度は室温及び90 Kで行った。

【結果と考察】Fig. 1に試料温度90 Kで測定したAu(111)清浄表面(下)及びドデカンチオール(C12)-SAM/Au(111)表面(上)の2PPEスペクトル($h\nu=4.43$ eV)を示す。両者とも試料を冷やすことで2次電子の影響が小さくなったが、試料温度によるスペクトル構造の変化は観測されなかった。清浄表面ではAu(111)表面特有の占有Shockley準位と価電子帯の縁(UBE)が E_F のすぐ下に観測された。ま

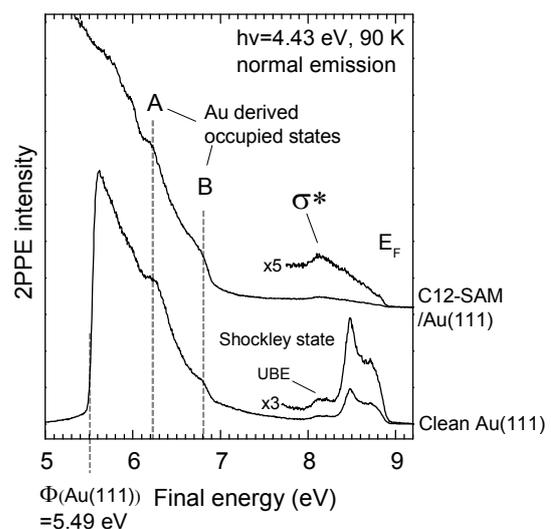


Fig. 1. 2PPE スペクトル、(下)Au(111)清浄表面、(上)C12-SAM/Au(111)

た、低エネルギー側の 2 つの肩 A 及び B も Au に由来する占有準位である。

SAM 膜では Shockley 準位、UBE は消失し、新たなピーク σ^* が出現した。また、SAM が形成されることによって、仕事関数が清浄面の 5.49 eV から 4.36 eV に低下した。得られたスペクトル構造の帰属を行うために、この SAM について光子エネルギー ($h\nu$) を変化させて測定した 2PPE スペクトルを Fig. 2 に示す。 σ^* は、光のエネルギーの変化と同じ量 ($\Delta 1h\nu$) だけピーク位置がシフトしていることから、 $E_F + 3.69$ eV に位置する非占有準位に由来することがわかった。 σ^* の形成や仕事関数の低下は、Zhu らが報告した真空蒸着での同系の測定結果を再現している [2]。液相中で作製した SAM が、電子状態の視点から真空蒸着での結果を再現したことは、機能性デバイスを大量合成することを考える上で重要である。

σ^* は、Au 基板の最表面原子と吸着したチオールの硫黄原子との化学的相互作用によって生じた反結合性軌道に由来するものである [2]。試料ホルダーを回転させて角度分解 2PPE スペクトルを測定したところ、 σ^* 付近のスペクトルは Fig. 3 のようになった。そのピーク位置は光電子放出角に依存せず、対応する波動関数は個々の Au-S 結合に局在しており、表面平行方向の重なりはないことを示している。

また、2PPE スペクトルの光エネルギー依存性において、ピーク位置が光のエネルギー変化の 2 倍 ($\Delta 2h\nu$) シフトするピークは、占有準位由来である。従って Fig. 2 中の構造 A, B は清浄表面で見られた Au 由来の占有準位に相当すると考えられる。清浄表面では見られない構造 A よりも低エネルギー側の構造 X については Au 上の SAM

に未帰属の占有・非占有準位が形成されている可能性があり、慎重な解析が必要である。発表ではポンプ-プローブ法による時間分解 2PPE の結果と合わせて考察する。さらに、アルカン鎖長の違いに伴う電子状態の変化、SAM の安定性及び表面の平坦度の違いについても議論する。

[1] S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1528 (2007)

[2] M. Muntwiler, C. D. Lindstrom, and X. -Y. Zhu, *J. Chem. Phys.* **124**, 081104 (2006)

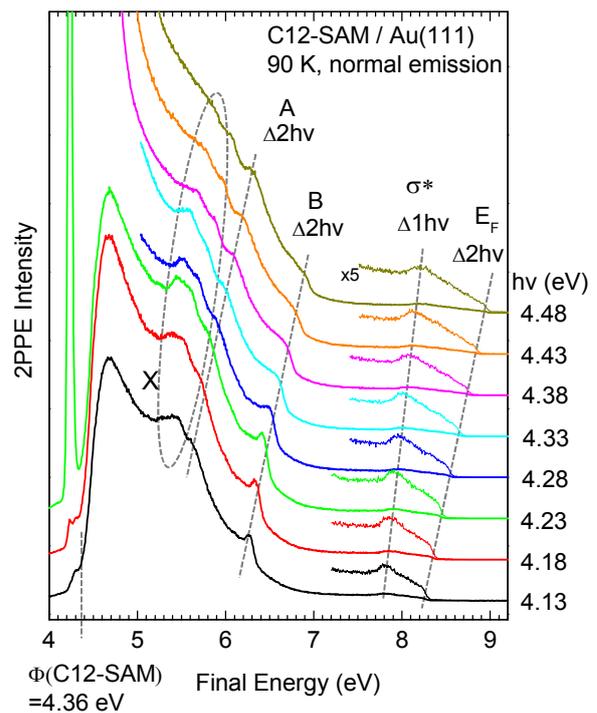


Fig. 2. C12-SAM/Au(111)表面の 2PPE スペクトル、光子エネルギー依存性

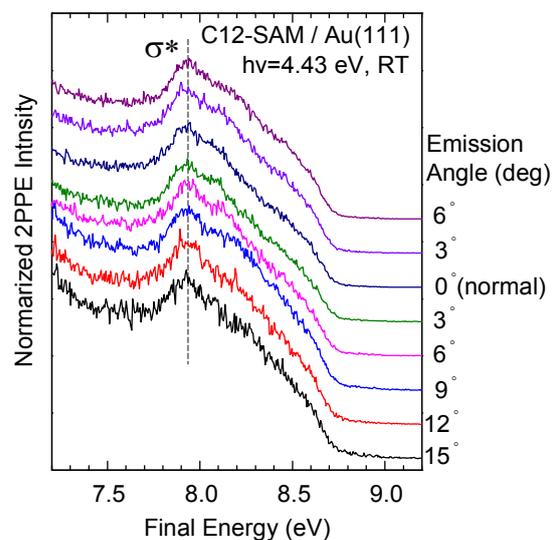


Fig. 3. C12-SAM/Au(111)表面の 2PPE スペクトル、光電子放出角依存性

分子クラスター電池に関する in situ XAFS 研究

(名大院理¹・分子研²・名大物国セ³)○吉川浩史¹・王恒¹・濱中俊¹・横山利彦²・阿波賀邦夫³

【緒言】近年、地球規模での環境問題などから新しいエネルギー材料の開発が求められている。例えば、電気自動車用の高エネルギー・高密度型二次電池は実用化されつつあるが、容量および充電時間についてはさらなる高性能な電池の開発が望まれる。ごく最近我々は、高容量かつ急速充電可能な電池の開発を目的に、1分子

で多段階・多電子の酸化還元をする Mn12 クラスター($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, R = CH_3 , C_6H_5 etc.)を正極材料とした分子クラスター電池を報告してきた(図1)。[1] この Mn12 クラスター電池は従来のリチウムイオン電池(約 180 Ah/kg)よりも高い容量(約 200 Ah/kg)を示すことから、今後の展開が非常に期待される。そこで、分子クラスター電池の発展を目指し、これまでに電池正極材料の ex situ 状態における X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを測定し、充放電機構に関する知見を得ることを試みてきた。しかしながら、ex situ 状態では空気による正極材料の酸化などが考えられ、充放電中の Mn12 の変化に関する正確な情報を得ることができなかった。[2] 本研究では、Mn12 クラスター電池の充放電中の正極材料の in situ Mn K-edge XAFS 測定をおこなうことによって、充放電中の Mn イオンの価数変化や Mn12 の構造変化を詳細に検討したので報告する。

【実験】 in situ XAFS 測定をおこなうため、中央に直径 2mm のカプトンフィルムからなる X 線透過窓を持ったステンレス製の特殊な電池セル(直径: 150 mm)を自作した。この自作セルを用いて、正極材料が 10wt% Mn12 クラスター(図1左)と炭素材料の混合物、負極が Li 金属からなる電池を作成した。物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 BL-12C において、この電池を 2.0–4.0V の範囲で充放電をしながら透過法で Mn K-edge in situ Quick XAFS 測定をおこなった。

【結果と考察】 まず、XAFS 測定中の Mn12 電池の充放電曲線を図2に示す。1 サイクル目の充電過程においてはほとんど容量を示さなかった。一方で、その放電過程では約 210 Ah/kg の放電容量が観測され、2 サイクル目においてもほぼ同じ値を示した。この値は、従来のリチウムイオン電池や有機ラジカル電池より大きい値であり、これま

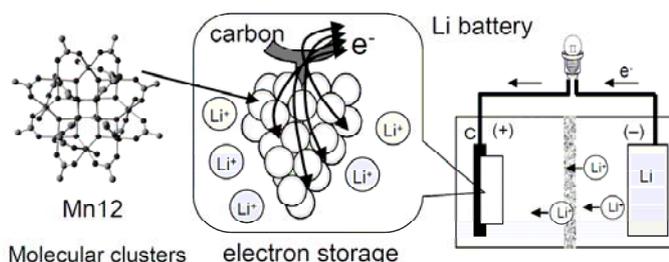


図1、分子クラスター電池の概念図

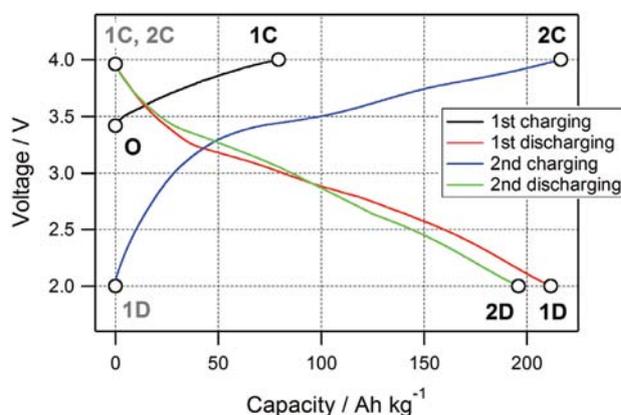


図2、Mn12 電池の充放電曲線

で報告してきた Mn12 電池の値とほぼ同じであった。しかしながら、2 サイクル目においてもその放電容量はあまり減少しておらず、in situ XAFS 用の電池セルを用いることでその電池特性を改善することができた。この 2 サイクル目の放電後まで in situ XAFS 測定をおこなった。

図 3 に 2 サイクル目の放電に伴う in situ Mn K-edge XANES スペクトルを示す。放電とともに等吸収点を伴いながら、吸収端が低エネルギー側にシフトする。このようなスペクトル変化は充放電過程で可逆であった。Mn の酸化数と吸収端エネルギーには比例関係があることから、充放電過程における正極中の Mn の平均価数を見積もった。その結果、図 4 に示すように、放電過程での Mn イオンの価数変化は、4.0–2.8V の間に起こり、Mn12 一分子あたり約 8-10 電子の還元が起きていることが分かった。この値より計算される容量は約 100Ah/kg であり、実際の電池容量の約半分を説明できる。2.8–2.0V における残りの 100 Ah/kg は、電気 2 重層などの別の原因によるものと考えられた。

また、EXAFS スペクトルより充放電過程において Mn–O および Mn–Mn 距離に由来するピークの可逆な変化が見られ、充放電過程で Mn12 クラスターの基本骨格は保たれていることが明らかとなった。なお、EXAFS スペクトルの解析より求められた配位数から、放電過程において Mn12 クラスター中に含まれる 8 個の Mn^{3+} が Mn^{2+} へと還元されていることが分かった。このように、Mn12 クラスター電池では、放電状態において $[\text{Mn}_{12}]^{8-}$ という超還元状態が生成していることを初めて示した。このような超還元状態の化学種は通常の溶液中の電気化学では得ることができないものであり、その新奇な物性が期待される。なお、その他のクラスター（ポリオキソメタレートなど）に関しても同様の実験をおこなっており、分子クラスター電池ではクラスター分子の多電子の酸化還元（超還元状態の生成）が高い容量の 1 つの理由であることが分かった。このことは分子クラスターが有望な次世代電池の活物質であることを示す。

[1] H. Yoshikawa et al. *Chem. Commun.*, **2007**, 3169

[2] H. Yoshikawa et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9057

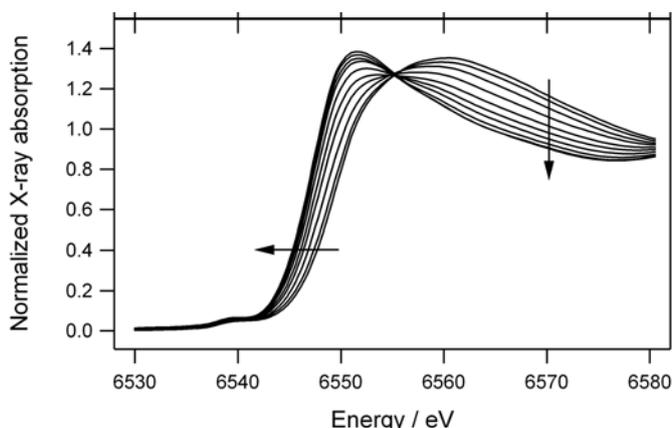


図 3、2 サイクル目放電中の in situ XANES スペクトル

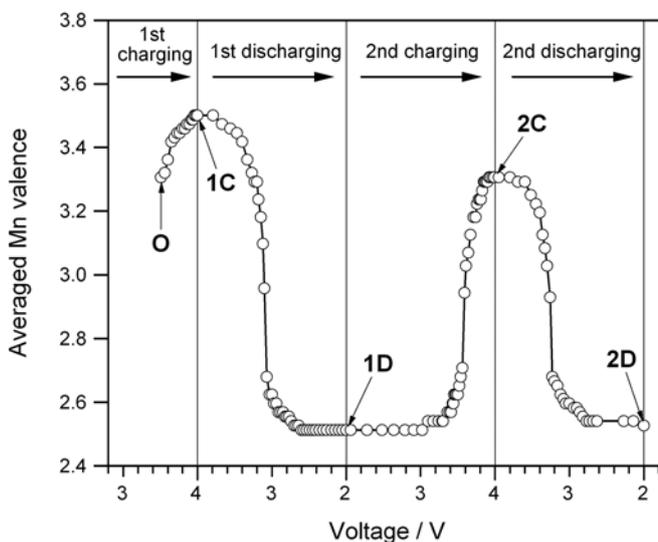


図 4、XANES スペクトルより見積もられた充放電中の平均 Mn 価数変化

グラファイト表面に結合したタングステンクラスターにおける 幾何構造と電子構造の相関

(コンボン研¹、豊田工大²) 早川鉄一郎¹、安松久登²

固体表面上に担持されたクラスターの性質は、クラスター内相互作用とクラスター表面間相互作用によって決定される。例えば金属的なクラスターがグラファイトと結合して炭化物を形成すると、クラスターの占有状態と非占有状態との間にギャップが生じて非金属的になることが予想される。従ってクラスターの特性を解明するためには、クラスター内相互作用とクラスター表面間相互作用を独立に制御して電子構造を測定する必要がある。この点に着目し、グラファイト表面に1原子を通じて固定された金属クラスターを測定対象に選んだ。グラファイト表面は化学的に不活性であるため、クラスターサイズが変わってもクラスターと表面との相互作用を常に原子一点に限定することができる。一方サイズを変えることにより、クラスター内相互作用を定量的に変化させることができる。このようなクラスター担持は、我々の開発した原子アンカー法[1]を用いて実現することができる。実際にこの方法により担持したタングステンクラスター W_{n+1} の幾何構造から、サイズと共にクラスター内相互作用が相対的に大きくなっていることを明らかにした。図1にSTM観察により得られた W_{n+1} の高さのサイズ依存性を示す。 $n+1 \leq 10$ ではクラスターが単原子層を成しており、 $n+1 \geq 11$ でクラスターは3次元的な構造を取っていることが分かる。すなわちサイズの増加に伴ってクラスター内相互作用が支配的になる。本研究では、原子アンカー法でグラファイト表面上に担持した単一サイズ W_{n+1} の電子構造をトンネル分光法により測定することにより、電子構造と幾何構造との相関を明らかにした。

トンネル分光測定は室温、超高真空下 ($\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa) でタングステン探針を用いて行った。探針を固定して、試料バイアス電圧 V を +1 V から -1 V の範囲で掃引しながらトンネル電流値 I およびその微分 dI/dV を測定した。探針と試料との距離は $V = +1$ V で $I = 0.4$ nA となるように設定した。試料ドリフト速度は毎分 0.05 nm であり、トンネル分光繰り返し測定に要する時間 (約 1 分) でのドリフト距離は無視できる。

図2に W_{12+1} を担持したグラファ

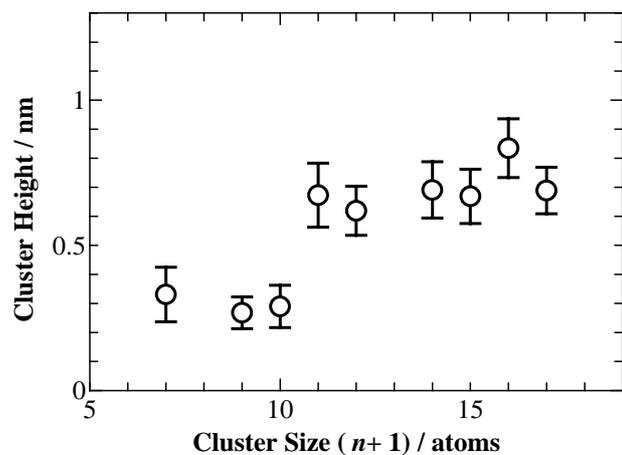


図1：原子アンカー法によりグラファイト表面に担持した W_{n+1} クラスターの高さのサイズ依存性。

イト表面の STM 像を示す。図中の ×(a) (グラファイト上) ならびに ×(b) (W_{12+1} 上) にてトンネル分光測定を行った。図 3 にこれら 2 ヶ所で測定したトンネルスペクトルおよび W_{8+1} の中央直上で測定したスペクトルを示す。試料バイアス 0 V が試料のフェルミエネルギー(E_F)に相当し、正電圧側は非占有状態、負電圧側は占有状態に対応している。図 3 (a)グラファイトのスペクトルでは負電圧側に π バンド、正電圧側に π^* バンドが観測されており、両者の間にギャップは見られない。これに対してクラスタのスペクトルでは占有状態と非占有状態の間にギャップが存在することから、グラファイト上に担持された W_{12+1} 、 W_{8+1} が非金属的であることが分かる。ギャップの大きさは W_{12+1} で ~ 0.4 eV なのに対し、 W_{8+1} では ~ 0.5 eV となっている。この変化は、 W_{8+1} が単原子層構造を持つためタングステン原子の配位数が減少し、5d バンドの幅が狭くなるためであると考えられる。

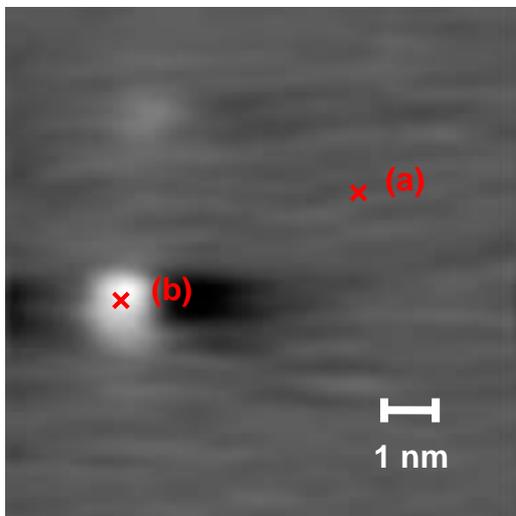


図 2 : W_{12+1} を担持したグラファイト表面の STM 像。×はトンネル分光測定を行った位置を示す。

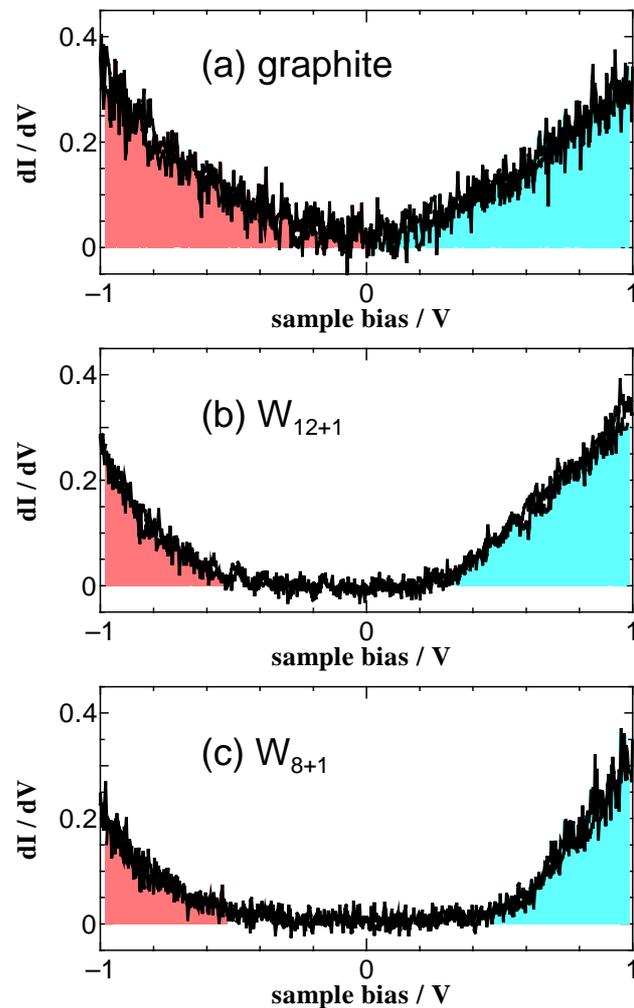


図 3 : (a)グラファイト表面および(b) W_{12+1} 、(c) W_{8+1} のトンネルスペクトル。赤色は占有状態、青色は非占有状態を示す。

[1] T. Hayakawa, H. Yasumatsu, and T. Kondow, Euro. Phys. J. D **52**, 95 (2009).

Simulated Annealing によるカーボンナノクラスタ の構造探索

(金沢大院・自然¹, 豊田理研²) ○岩山将士¹, 齋藤大明¹, 西川清¹,
長尾秀実¹, 樋渡保秋²

1. 緒言

フラーレンの発見以来、様々な量的生成法が開発され実験用材料としての C₆₀ や C₇₀ の生成は容易となった。しかしながら、それら生成技術は向上したものの、C₆₀ クラスタ形成過程は、実験的・理論的にも未だ明らかとはなっていない。これらフラーレンの生成過程理解は、物理化学分野のみならず産業分野においても重要課題であり、分子動力学 (MD) 等の計算機シミュレーションによる形成過程理解が望まれている。

実際のフラーレン形成を MD シミュレーションにて行うには、空間的・時間的制限が生じる¹。すなわち、実験に対応する系では粒子密度が小さいため、十分なクラスタ形成には膨大な計算コストが掛かる。また、生成されたクラスタからフラーレンケージ構造へ遷移する際においても、クラスタ間の融合や、クラスタ内での原子結合の再配置において非常に長時間の MD 計算が必要となる。従って、現実的な MD 計算によるフラーレン形成のためには、これら諸問題をマルチスケール問題と捉え直し、フラーレン構造形成促進のための新規計算アルゴリズムの導入が必要であると考えられる。

これまで我々は、これらシミュレーションによるフラーレン構造形成のために、分子動力学法とモンテカルロ (MC) 法をカップリングさせた計算アルゴリズムを提案し、このアルゴリズムの有効性を検証してきた²。その際に対象とするクラスタサイズと与える温度条件により、カップリング後の構造が多環構造や open-cap 構造といった様々な構造をとることが分かった。そこで本研究では、カーボンナノクラスタに対して様々な条件下でアニーリングを施すことで、ケージ構造形成に適した初期・中間構造の探索を行う。これらシミュレーション結果から、フラーレン型ケージ構造形成に適切な温度・密度条件についての考察を行う。

2. 計算方法

具体的なカップリング法は、MD 計算を定期的に止め、系内にある各々のクラスタに対し、個別に MC 計算を実行するといった手法をとっている。このようにすることで、十分に構造最適化されたクラスタ同士の融合が可能となり、多環構造・グラファイト的な構造を形成しつつ、ケージクラスタ構造への形成が可能となる。従って、定期的に止めた際に考えうる様々な中間構造を対象に、C₁~C₆₀ までの各々のサイズのクラスタを初期構造とし、MD による緩和を試みる。

3. 結果

例として、炭素原子 60 個の系に対しマルチスケール・アルゴリズムを適用し、その有効性、

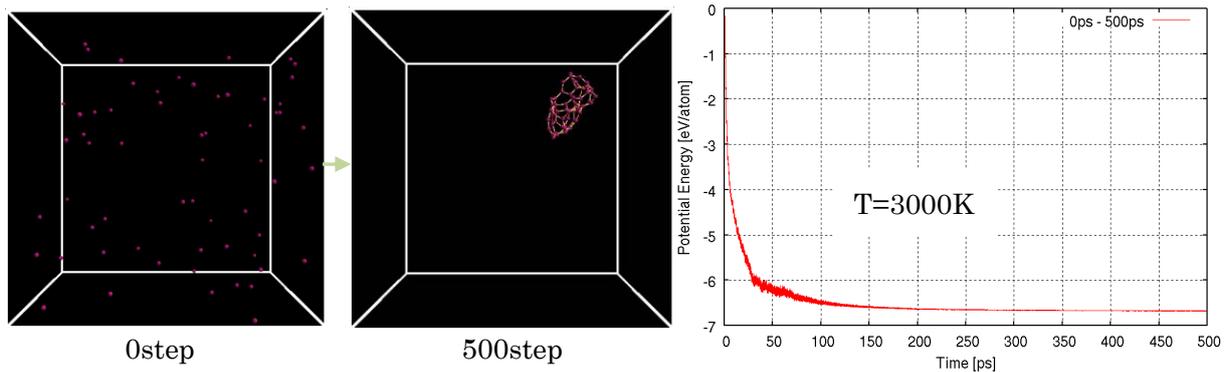


図 1. 高密度な系 ($n=60$) の MD (snapshot とポテンシャルエネルギー)

構造依存性を検証した。計算には、原子間相互作用として Brenner が提案した Tersoff 型ポテンシャルを簡略化して用いる^[3,4]。計算手順は、高密度となる系 ($40\text{Å} \times 40\text{Å} \times 40\text{Å}$, 周期境界) にランダムに配置させた炭素原子に対し、温度 3000K の MD 計算を実行することで不規則な C_{60} 三次元構造を形成させる (図 1)。次にアニーリング過程として温度 0K、50ps の MD 計算を実行することで構造の歪みを完全に除去し、その後さらに有限温度 3000K での MD を実行した (図 2)。その結果、アニーリングを施すことで、ポテンシャルエネルギーの値がローカルミニマムを超え、より安定な状態へと遷移したことが読み取れる。また構造においては、三次元的初期構造(a)から外に開いた open-cage 構造(b)、その後完全に閉じたケージ構造(c)へと遷移した。この過程はポテンシャルエネルギーにおいても非常に揺らぎの大きい過程であり、クラスター内での結合の再配置が十分に行われているといえる。最終的には、ダングリングボンドをほぼ解消し、対称性のとれたフラレン型ケージ構造(d)が生成されることが確認された。他クラスターに関する結果と詳細については講演にて報告する。

[1] 岩山 *et al.*, 第 3 回分子科学討論会要旨 (2009)

[2] 岩山 *et al.*, 第 23 回分子シミュレーション討論会講演要旨集 (2009), 108

[3] Donald W. Brenner, *Phys. Rev. B.*, **42**(1990), 9458

[4] Y. Yamaguchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **286**(1998), 336

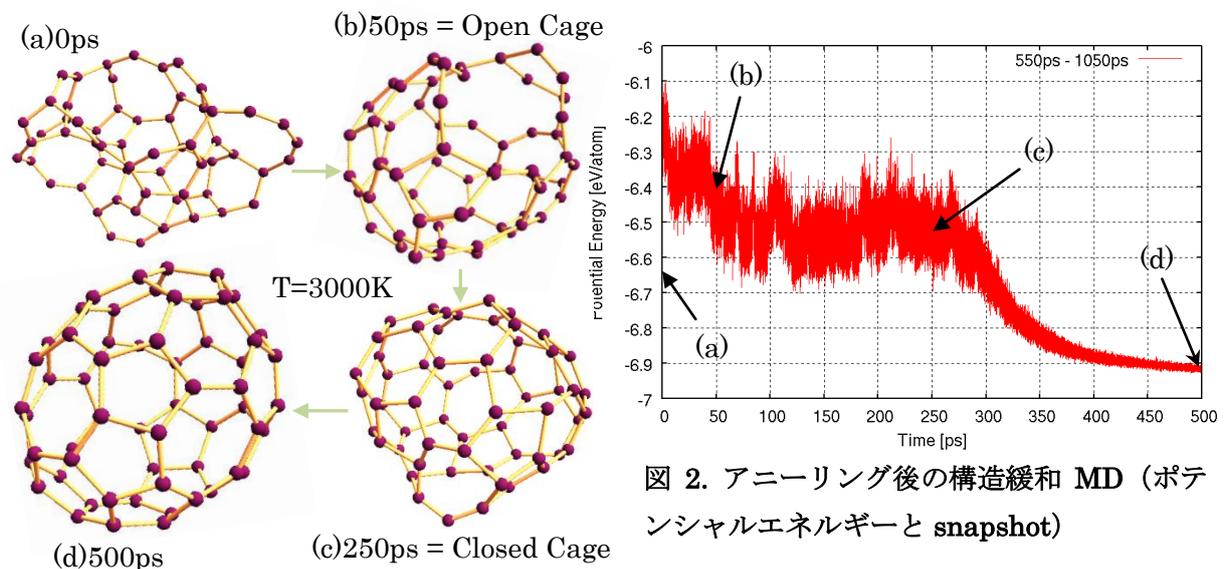


図 2. アニーリング後の構造緩和 MD (ポテンシャルエネルギーと snapshot)

(愛媛大院・理工¹、名古屋大院・理²)財満壮晋¹、大北壮祐¹、八木創¹、宮崎隆文¹、沖本治哉²、泉乃里子²、中西勇介²、
篠原久典²、日野照純¹

【序】これまでに、我々はいろいろな原子種やクラスターをフラーレン cage に取り込んだ金属内包フラーレンの紫外光電子スペクトル (UPS) を測定し、電子状態について研究を行ってきた。その結果、内包フラーレンの電子状態はフラーレンの cage 構造、内包原子数、電荷移動量に依存していることが明らかとなった。本報告では Sc₃C₂@C₈₀ の UPS の測定結果を報告し、また X 線光電子スペクトル (XPS) のケミカルシフトから内包金属 Sc の酸化状態について考察する。

【実験・計算】UPS の測定は、分子科学研究所 UVSOR のビームライン 8B2 (h_ν = 20 ~ 60 eV) にて測定した。XPS の測定 (MgK 線) は SCIENTA SES 100 にて行った。金属内包フラーレンの最適化構造を HF (Hartree-Fock) レベルで計算し、その最適化構造を基に、密度汎関数法 (6-31g) を使ってエネルギー固有値を求めた。

【結果・考察】Fig. 1 に励起光エネルギー 30 eV で測定した Sc₃C₂@C₈₀ の UPS を示す。併せて、Sc₃C₂@C₈₀ と cage の対称性が同じ I_h 対称であり、類似した電子状態を持つと考えられる La₂@C₈₀ および Ce₂@C₈₀ のスペクトルを示す。La₂@C₈₀ の UPS にはいくつかの構造がはっきりと見られるが Ce₂@C₈₀ の UPS はピーク構造がブロードになっている。これは蒸着された Ce₂@C₈₀ の膜厚が薄かったためと考えられる。今回測定した Sc₃C₂@C₈₀ では Ce₂@C₈₀ よりも更にピーク構造がブロードになっており、蒸

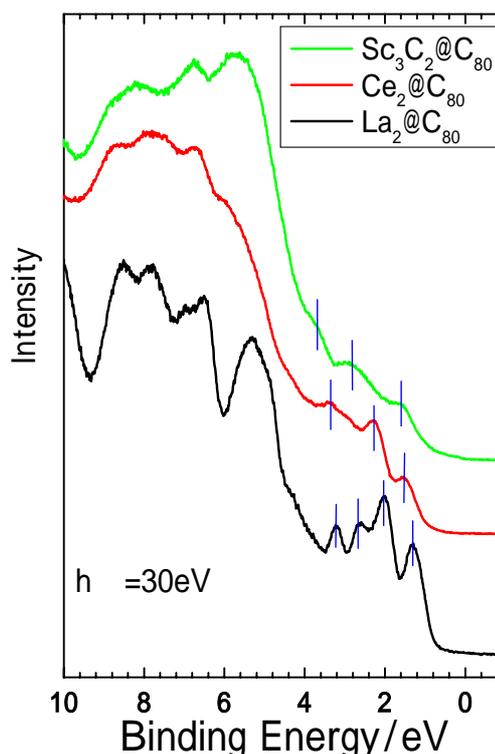


Fig.1 I_h対称を持つC₈₀ cageの金属内包フラーレンのUPS

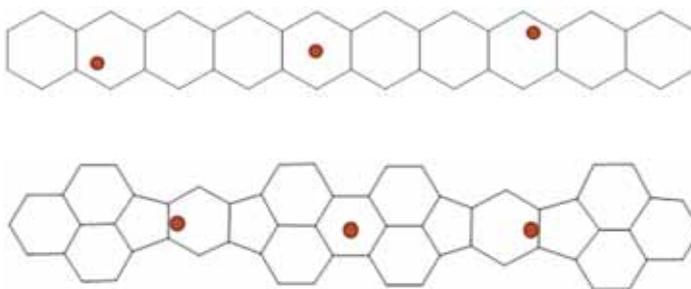


Fig. 2 最適化構造 (上段: 構造 1 下段: 構造 2)

着膜が薄厚であったと考えられる。

理論計算によって求められた2種類の最適化構造を Fig. 2 に示す。また、Fig. 3 に Fig. 2 の最適化構造について DFT 計算から得られた理論スペクトルを $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の UPS と併せて示す。構造 1 と構造 2 の理論スペクトルには大きな差異はなく、また UPS もブロードであるため、これから実際の構造が 1 と 2 のどちらなのかを決定するのは難しい。

Fig. 4 に $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の Sc 2p の XPS を示す。併せて金属 Sc と Sc_2O_3 の XPS も示す [2]。理論計算によると内包種の無い C_{80} では I_h 対称は安定な構造ではないことが報告されている。しかし、 La_2 や Sc_3C_2 を内包すると C_{80} ケージは内包種から 6 個の電子を受け取り安定化する [3,4]。即ち、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の原子価状態は $(\text{Sc}^{3+})_3(\text{C}_2)^3 @_{80}^6$ であると考えられている。今回、測定した $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ の Sc2p のピーク位置は 3 価の Sc_2O_3 よりも 1.8 eV 高結合エネルギー側にシフトしており、Sc の価数は +3 価よりも小さいと見積もられた。

[1] T.R. Cummins *et al.*, Chem. Phys. Lett. 261, 228 (1996)

[2] L. Alvarez *et al.*, Physical Review B 66, 035107 (2002)

[3] K. Tan and Xin Lu *et al.*, J. Phys. Chem. A 2006, 110, 1171-1176

[4] K. Kobayashi *et al.*, Chem. Phys. Lett, 1995, 245, 230-236

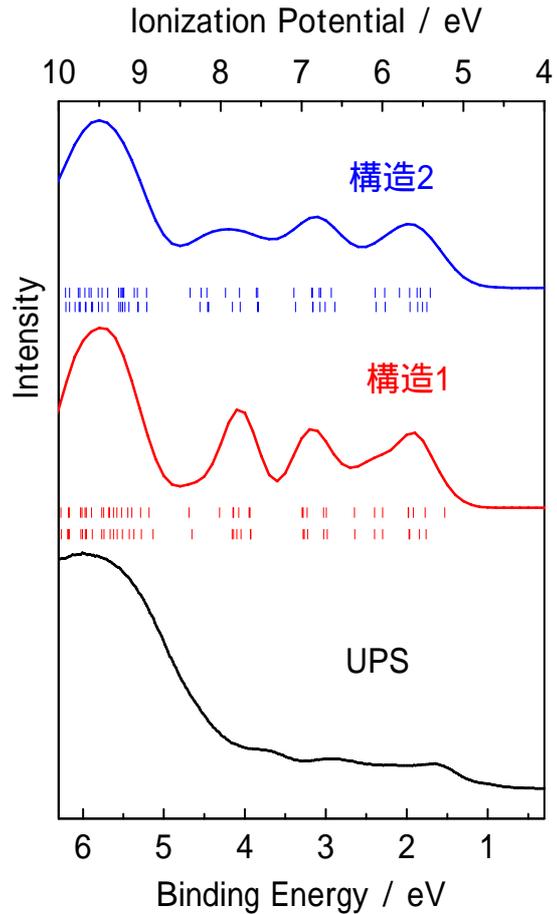


Fig.3 理論スペクトルとUPS

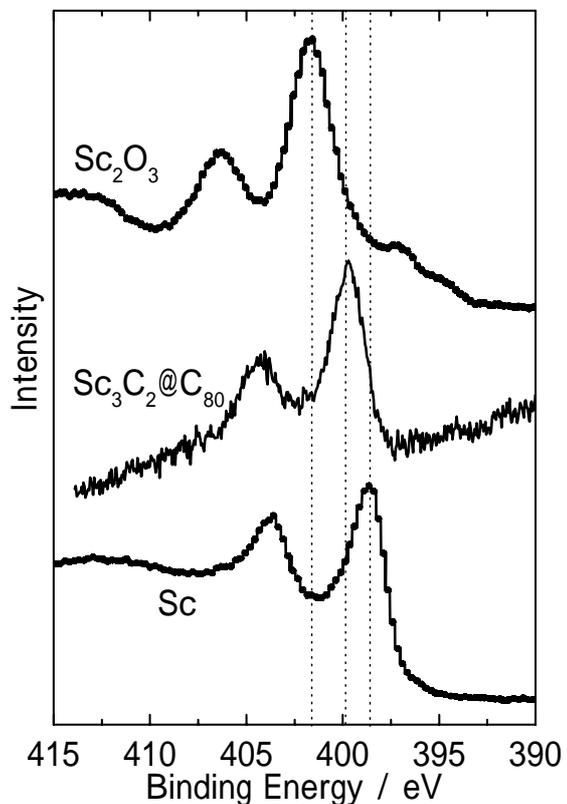


Fig.4 Sc2pのXPS

(近畿大院・理)○才川 真央, 若林 知成

【はじめに】ポリイン分子 $H-(C\equiv C)_n-H$ ($n=2$) は sp 混成で構成された炭素鎖の両端に水素を持つ直線分子であり、ポリイン分子鎖の片側末端にシアノ基を持つものがシアノポリイン分子 $H-(C\equiv C)_n-C\equiv N$ である。本研究では、アセトニトリル中でグラファイトパウダーのレーザーアブレーションを行い、生成したポリイン分子及びシアノポリイン分子をサイズ毎に分離した後、シクロデキストリン (CD) に包接する実験を行った。その結果シアノポリイン HC_9N を含む α -CD 結晶が得られたので報告する。

【ポリイン類の生成】アセトニトリル 0.03 L 中にグラファイトパウダー 0.016 g をスターラーで分散させながらパルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, 0.4 J/Pulse, 10 Hz) を約 2 時間照射した。アブレーション後の溶液には様々なサイズのポリイン及びシアノポリインが含まれており、副生成物も混ざっている。そこで、HPLC を用いて分子サイズ毎に分離・精製を行った。得られた試料のうち、 HC_9N について α -シクロデキストリンへの包接を試みた。

【 HC_9N 水溶液】溶媒としてのアセトニトリルを水に置換することが可能かを調べた。 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を蒸留水と混合した後、エバポレーターを用いて濃縮し、ほぼ水溶液の状態にして UV 吸収スペクトルを測定した (Fig.1)。

HC_9N は水には 40 分の 1 程度しか残らないことがわかった。

【 α -シクロデキストリンへの包接】 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を α -シクロデキストリン水溶液と混合した。Figure 2 は其々の溶媒での HC_9N の UV 吸収スペクトルである。スペクトルはおおよその形を保ったまま長波長側へシフトしている。また、 α -シクロデキストリン水溶液中の HC_9N の UV 吸収スペクトルはアセトニトリル中、水中いずれの HC_9N の UV 吸収スペクトルとも重なっていない。このことから、 HC_9N が包接されている可能性が高いと考えられる。

【結晶の再溶解】 HC_9N 溶液 (溶媒アセトニトリル) を 9 倍体積のヘキサンで抽出し、溶媒を置換した。

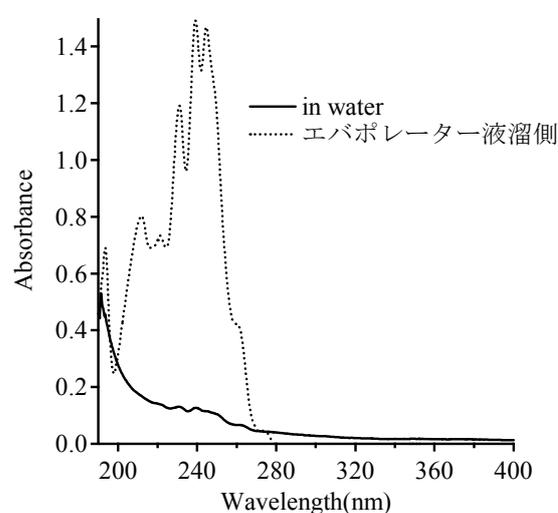


Fig.1 エバポレーター蒸発側と残留側の溶液の UV 吸収スペクトルの比較

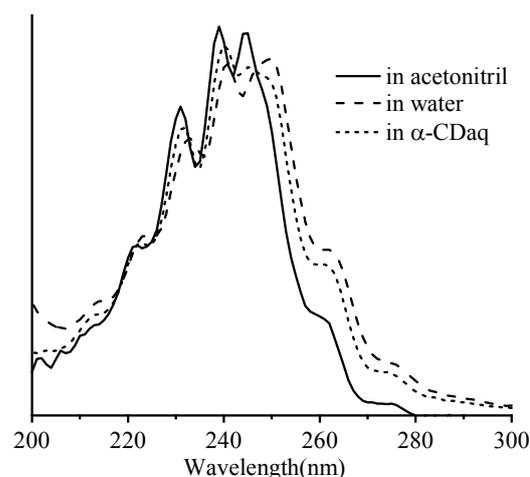


Fig.2 其々の溶媒での HC_9N の UV 吸収スペクトル

溶媒置換後の溶液中にはまだアセトニトリルが含まれているので、HPLC を用いて精製を行った。精製した HC₉N 溶液（溶媒ヘキサン）を濃縮し、 α -シクロデキストリン水溶液へ滴下した。8 日間静置した後、成長した結晶を吸引ろ過によって取り出した。Figure 3 は得られた結晶をアセトニトリル、ヘキサン、水に浸して一晩静置した溶液それぞれの UV 吸収スペクトルである。横軸が波長 (nm)、縦軸が吸光度である。HC₉N の UV 吸収スペクトルがみられることから、結晶内に HC₉N が存在することがわかった。

【HC₉N を包摂した α -CD 結晶】1 mm 角の大きさに成長した固体を選び分けたところ、わずかに黄色味をおびた透明な結晶が多数得られた。混合した HC₉N、ヘキサン、 α -CD の量から判断して、ヘキサンを包摂した α -CD が結晶を構成する要素の大部分を占めると考えられる。ただし、結晶以外の溶液部分には HC₉N がほとんど検出されないことと、結晶から HC₉N が再溶解することから、HC₉N のほとんどがこの固体に取り込まれていると考えられる。このことを直接的に検証するため、得られた結晶を錠剤成型器で延伸して 0.2 mm 程度の薄膜とし、その紫外可視吸収スペクトルを測定した。Figure 4 の太線に示す HC₉N を含む α -CD/hexane 固体の吸収には、HC₉N の許容遷移 ($^1\Sigma^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$) が 220-280 nm の領域に明瞭に観測できる。より長波長側の 300-350 nm の領域にはもともと禁制であった HC₉N の吸収帯 ($^1\Delta \leftarrow ^1\Sigma^+$) がその強度を増して観測された。380-420 nm のブロードな吸収帯は包接の影響により誘起された新たな遷移に由来するものと考えている。今後は、結晶成長に必要な最適濃度の検討を進めるとともに、結晶内でのシアノポリイン分子の配向などを明らかにする実験に取り組む。

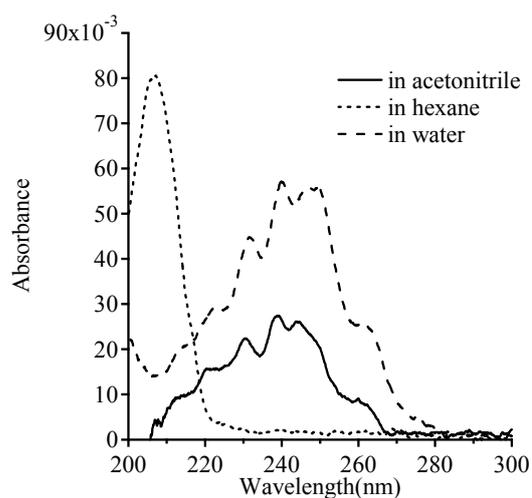


Fig.3 結晶を再溶解させた溶液の UV 吸収スペクトル

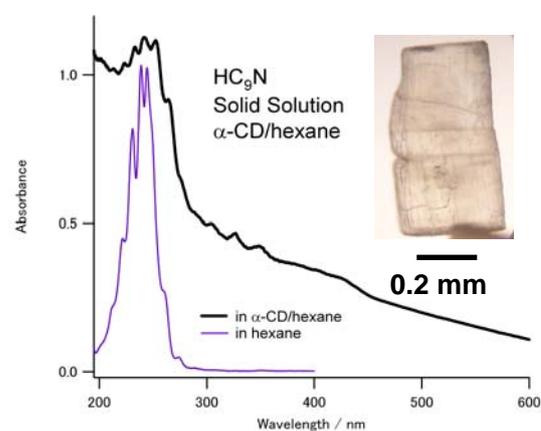


Fig. 4. シアノポリイン HC₉N を含む固溶体 (α -シクロデキストリン/ヘキサン) の紫外可視吸収スペクトル (太線) および HC₉N のヘキサン溶液との比較 (細線). 写真はペレット状に延伸する前の結晶 (*as grown*). わずかに黄色を呈する透明な結晶.

4P060

^2H NMR によるメソポーラスシリカ MCM-41 中に取り込まれた水分子のダイナミクス

(金沢大院・自然¹, 岡山理大院²) ○宮東達也¹, 海山剛史¹, 大橋竜太郎¹, 水野元博¹, 橋高茂治²

【序】

メソポーラスシリカ MCM-41 は蜂の巣型の構造を持つ、界面活性剤の棒状ミセルを鋳型に合成された多孔質ガラスである。MCM-41 は鋳型となる界面活性剤のアルキル鎖長を変化させることで細孔径を数 nm 付近で変化させることができる。細孔径が 2 nm 以下の MCM-41 では細孔中に取り込まれた水分子は低温でも凍結せず、タンパク質表面などの複雑な界面での水のモデルとして注目されている。これまで MCM-41 中の水分子について、熱測定[1, 2]により相転移温度が、中性子散乱[3]や誘電緩和[4]の測定により運動の速さが調べられている。しかし、水分子の運動モードの詳細など不明な点も多い。そこで、本研究では ^2H NMR を用い、MCM-41 細孔中の水分子の運動モードや速さについて調べた。

【実験】

アルキル鎖長がそれぞれ 12 と 10 の界面活性剤を用いて合成された 2 種類の試料について測定を行った。以後、それぞれ MCM-41(C12), MCM-41(C10)と呼称する。MCM-41(C12)および MCM-41(C10)の細孔径はそれぞれ 2.4 nm, 2.0 nm である。試料は細孔中に重水を完全に満たしたものを用いた。 ^2H NMR の測定は JEOL ECA 300 を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。スペクトルの測定には四極子エコー法を、スピン-格子緩和時間(T_1)の測定には反転回復法および飽和回復法をそれぞれ用いた。

【結果と考察】

図 1 に MCM-41(C12)中に取り込まれた水分子の ^2H NMR T_1 の温度変化を示す。測定は室温からの降温過程と 180 K からの昇温過程で行った。260 K 以下では T_1 は Long と Short の 2 成分に分けられた。

Short 成分は細孔内に取り込まれた水分子に由来すると考えられる。Short 成分の T_1 は 225 K 付近で極小を示した。BPP の理論式から予想される極小値を図 1 中に破線で示す。測定で得られた T_1 の極小値は、BPP の式から予想される極小値より大きかった。これは水分子の運動の速さに分布が存在しているためと考えられる。また、降温過程に比べ昇温過程では T_1 の極小値は大きな値となった。これは降温過程に比べ昇温過程では相関時間の分布が大きいことを示している。相関時間に Cole-Cole 型の分布を仮定し、Short 成分の T_1 より求めた水分子の運動の相関時間 τ_{CC} を図 2 に示す。DSC で細孔内の水分子の凍結が観測された 200 K 付近で相関時間の温度変化の傾きに変化が見られた。降温過程の 200 - 230 K の温度領域では相関時間の温度変化は Arrhenius 型であったが、230 K 以上では Arrhenius 型からずれ、次の Vogel-Fulcher-Tamman 式に従った。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right)$$

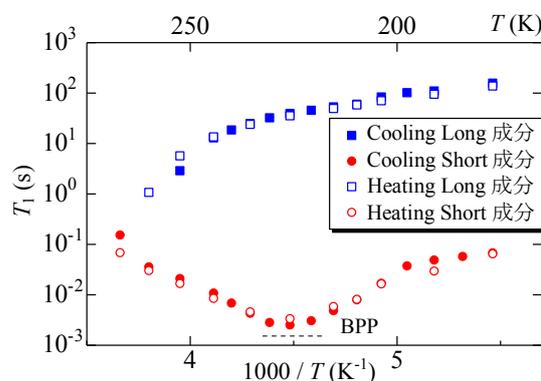


図 1 MCM-41(C12)の ^2H NMR T_1 の温度変化

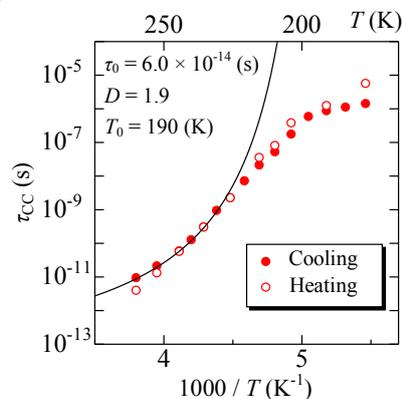


図 2 Short 成分の T_1 より求めた運動の相関時間 τ_{CC}

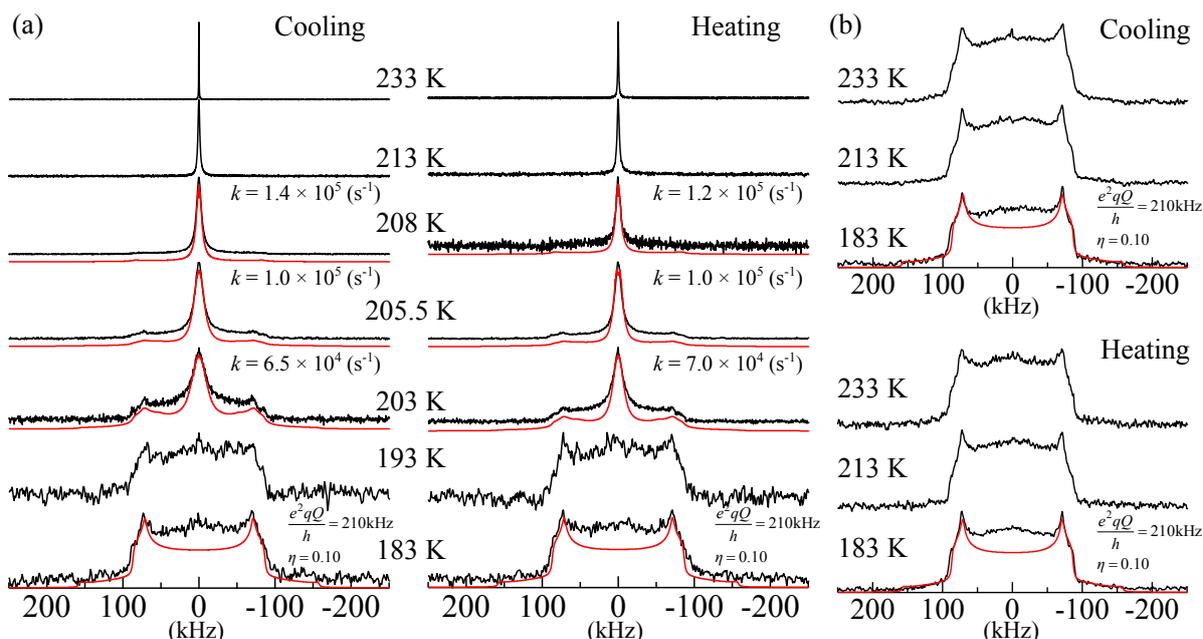


図 3 MCM-41(C12)の²H NMR スペクトルの温度変化

(a)部分緩和スペクトルによる Short 成分のスペクトル (b)差スペクトルによる Long 成分のスペクトル

ここで D は Arrhenius 性の度合いを表すパラメータであり, T_0 は理想ガラス転移温度である。中性子散乱測定[3]でもこの様な動的クロスオーバーが報告されており, 高密度水と低密度水のための液-液転移の可能性が示唆されている。

図 3 に ²H NMR スペクトルの温度変化を示す。図 3(a)は飽和回復法により緩和の遅い Long 成分を取り除いた Short 成分のスペクトルである。Short 成分は 210 K 以上ではシャープなピークのみであったが, 温度低下に伴いブロードな成分の増加が見られ, 約 200 K でシャープなピークが見られなくなった。この温度範囲は DSC で細孔内の水分子の凍結のピークが観測された温度範囲と一致した。歪んだ四面体サイトジャンプを仮定したシミュレーションスペクトルを図 3(a)中に赤線で示す。シミュレーションより運動の速さに分布がある事が分かった。分布の形は対数正規分布とし, 分布幅は温度変化しない($\sigma = 1.0$)と仮定した。得られた運動の速さ k の中心値を図 3(a)中に示す。図 3(b)は完全緩和と部分緩和の差スペクトルによる Long 成分のスペクトルである。230 K 以下では, Long 成分のスペクトル線形に運動による顕著な影響は見られなかった。

Short 成分のシャープなピークの線幅より, スピン-スピン緩和時間 T_2^* を求めた。この ²H NMR T_2^* の温度変化を図 4 に示す。 T_2^* は磁場の不均一性に由来する最大値を示した。この値を図中に破線で示す。降温過程の DSC では 230 - 240 K で MCM-41 表面の水の凍結が観測されている。降温過程の T_2^* は 240 K より低温で減少しており, 細孔内の水分子の運動性と表面の水の凍結が関係していると考えられる。

MCM-41(C10)の測定結果との比較を含め, 詳細はポスターにて報告する。

MCM-41(C10)の測定結果との比較を含め, 詳細はポスターにて報告する。

【参考文献】

- [1] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3223(2006).
- [2] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8538(2009).
- [3] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, and P. Fouquet, *J. Chem. Phys.* **129**, 054702(2008).
- [4] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka, *Eur. Phys. J. Special Topics* **141**, 53(2007).

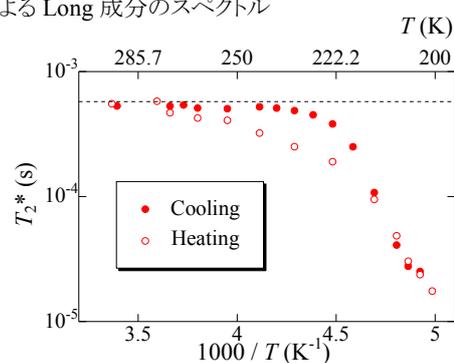


図 4 MCM-41(C12)のスペクトルのシャープな成分の線幅より求めた²H NMR T_2^* の温度変化

金ナノ粒子修飾半導体光電変換素子における局所的相互作用の 近接場光学イメージングによる研究

(分子研¹、早大先進理工²、JST さきがけ³、北大電子研⁴、ローム株式会社⁵)

○原田 洋介¹、井村 考平^{2,3}、岡本 裕巳¹、西島 喜明⁴、上野 貢生⁴、三澤 弘明⁴、
長瀬 和也⁵、大西 大⁵

【序】金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)を利用した、半導体光電変換素子の効率化の試みが、近年盛んになってきている。実際に、半導体受光面に配置した金属ナノ粒子の SPR によって光電変換効率を向上させることができたとする報告例も見られる。しかし、これらはファーフィールド照射下での実験によっており、得られた結果は多数のナノ粒子による効果を平均化したもので、空間的に局所的かつ粒子の形状に大きく依存する現象である SPR の効果を正しく捉えているとは言い難い。SPR による光電変換効率の増強機構には、未だ不明な点が多いというのが実状である。

このような素子の光電変換効率のナノスケールでの位置依存性を観察できれば、局所的な光電流の変化と素子のナノ構造とを関連付けることで、SPR が光電変換過程に与える効果について、重要な情報が得られるはずである。そこで我々は、高い空間分解能を有する近接場光学顕微鏡をこの系に適用することを考えた。本研究では、受光材としてガリウムヒ素(GaAs)を用いたフォトダイオードの受光面表面に金ナノ粒子を分散した系を対象とし、近接場光学顕微鏡を用いて光電流イメージングを行い、SPR と光電変換効率との相関について、ナノ粒子のサイズ・形状依存性や照射波長特性等から明らかにすることを目的とした。

【実験】ローム社にて試作した GaAs フォトダイオード(ジャンクション深さ 50 nm)の受光面表面に金ナノ粒子のコロイド溶液を展開し、乾燥した後、微粒子の固定のためポリビニルアルコール(PVA)をスピコートしたものを試料とした(図1)。球状金ナノ微粒子については市販のものを、その他のナノ粒子については既報の方法で化学的に合成したものをを用いた。

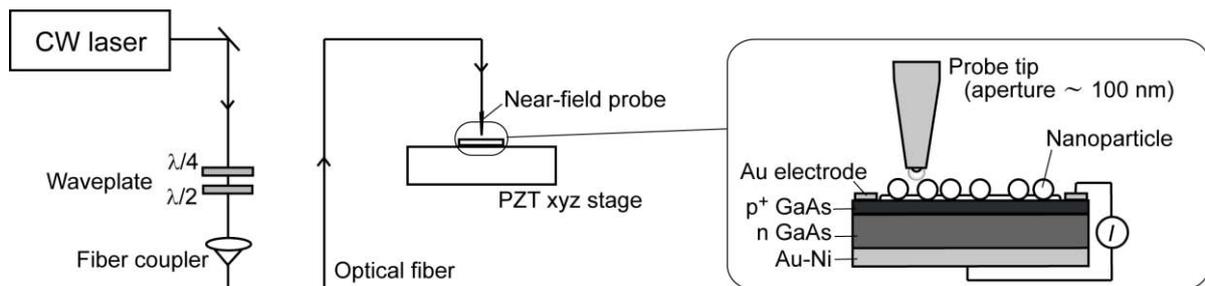


図1 近接場光電流イメージング・実験装置の概略図。

本研究に用いた近接場光学顕微鏡は開口型ファイバースコープ(開口径 100 nm 前後)を使用したもので、空間分解能はプローブの開口径程度である。プローブと試料表面の距離はシアフォース法によって制御し、その制御信号から試料の表面形態像を得た。駆動系には閉回路ピエゾステージを用いている。光源には連続発振レーザー($\lambda = 532, 633, 785$ nm)を用いた。プローブ開口部から空間選択的に試料を光照射し、この時フォトダイオードに流れる光電流を測定しながら試料を走査することで、光電流励起イメージを得た。

【結果と考察】図1に、球状金ナノ微粒子(直径 100 nm)を分散した GaAs フォトダイオード受光面の近接場光電流イメージを示す。局所的な光電変換効率の変化をナノスケールで観測できていること、またその変化が照射波長に依存していることが見て取れる。直径 100 nm の球状金ナノ微粒子の場合、530 nm 付近に極大を持つプラズモンバンドが存在するが、その近傍の 532 nm で照射した場合、球状金ナノ微粒子の位置では光電流の減少が観測された(図2(a))。照射波長 633 nm の場合でも同様に光電流の減少が見られた(図2(b))。これは、金ナノ粒子の吸収・散乱により、GaAs 受光面に到達する光子数が減少したためと考えられる。対して、照射波長 785 nm では光電流の増加が観測された(図2(c))。これは、近接場プローブ開口部に局在する近接場光が、SPR を誘起された金ナノ粒子の再放出によって取り出される^[1]ことに起因すると考えられる。

異なる形状の金ナノ粒子、あるいはナノ粒子の集積体についても同様の実験を行っており、発表当日はこれらの実験結果を示しながら、SPR と光電変換効率との相関について、詳細に議論する予定である。

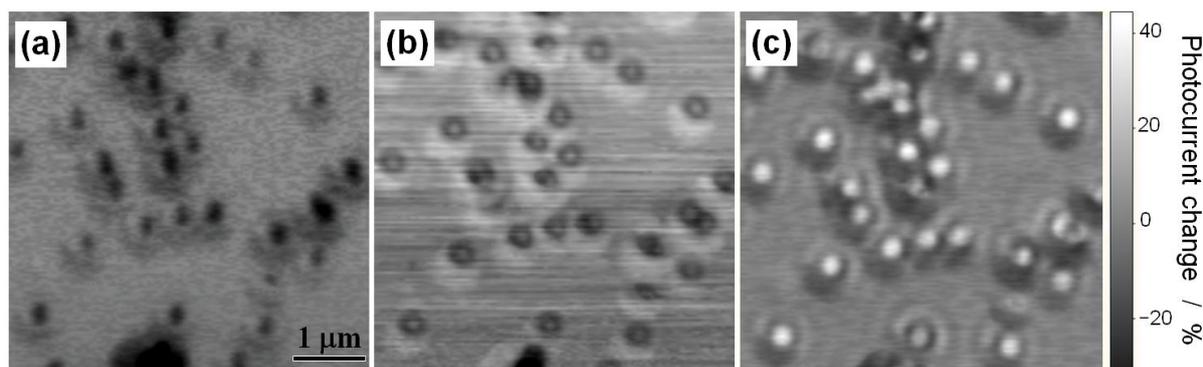


図2 球状金ナノ微粒子(直径 100 nm)を分散した GaAs フォトダイオード受光面の近接場光電流イメージ。照射波長;(a) 532 nm、(b) 633 nm、(c) 785 nm。

[1] K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 500-505 (2004); H. Okamoto, K. Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199-229 (2009).

4P062

赤外レーザー加熱によるパルス液体ビームのイオン化と質量分析への展開 (慶大理工) 杉山 彰教、酒井 宏育、長岡 修平、中嶋 敦

【序】タンパク質をはじめとする生体高分子のソフトイオン化法として、試料を電離させた溶液に対して赤外レーザーを照射し、溶媒の加熱・蒸発を介して孤立イオン種を気相へ導入する手法が考案されている[1-3]。液体試料の供給は主に連続ビームが使用されるが、パルスビーム(液滴)を用いた供給システムを構築することにより、連続液体ビームと比較して流量を 1000 分の1以下(~100 nL/min)に低減することができ、超微量な生体高分子試料を気相中へ効率的に導入させることが可能となる。また、サイズや溶媒分子数が規定された生体高分子の電子状態・幾何構造を解明することは、孤立生体分子系の機能性を議論するうえで極めて重要であり、高質量域の生体高分子を選別するための高分解能・質量分析器の開発が求められている。本研究では、超微量・生体高分子試料のソフトイオン化ならびに気相孤立系でのレーザー分光研究へ向けた新規実験システムの開発を試みており、「赤外レーザーによる液滴のイオン化法」と「高分解能質量分析法」の確立、ならびに「質量分析部へのイオン種の導入機構」の開発について報告する。

【実験】赤外レーザー加熱による液滴からのイオン脱離:ポリペプチドの一種であるブラジキニン(Bradykinin) のギ酸水溶液(94 μM , pH = 2.7)を調製し、ピエゾ駆動型のマイクロディスペンサーを用いて~90 μm ϕ の液滴(250 pL, 10 Hz)を生成させた。Nd³⁺:YAG レーザーの基本波で励起した IR-OPO-OPA システムからの出力光(強度 20 mJ/pulse, 2.9 μm)を大気中にて液滴に集光・照射して加熱粉碎したのち、直径 500 μm の微細孔またはガラスキャピラリーを介して真空槽へと導入した。赤外レーザーと液体ビームとの同期ならびに液滴粉碎過程の観測には CCD カメラシステムを利用し、さらに真空中に設置したイオン測定電極を用い、真空中に導入されたイオン種の総数を計測した。

高分解能・質量分析法の開発:飛行時間型質量分析器(TOF-MS)の高分解能化を実現するため、イオン加速部の多段階化ならびにリフレクトロン部を二機複合させることにより、飛行イオンの空間収束[4]およびエネルギー収束[5]を図った。質量分解能はレーザー蒸発法により生成したシリコンクラスター正イオンの質量スペクトルを測定することにより見積もった。また図1に示した真空排気システムを構築し、大気中にて生成したイオン種を差動排気を介して質量分析部へ導入し、導入イオンの質量分析を試みた。

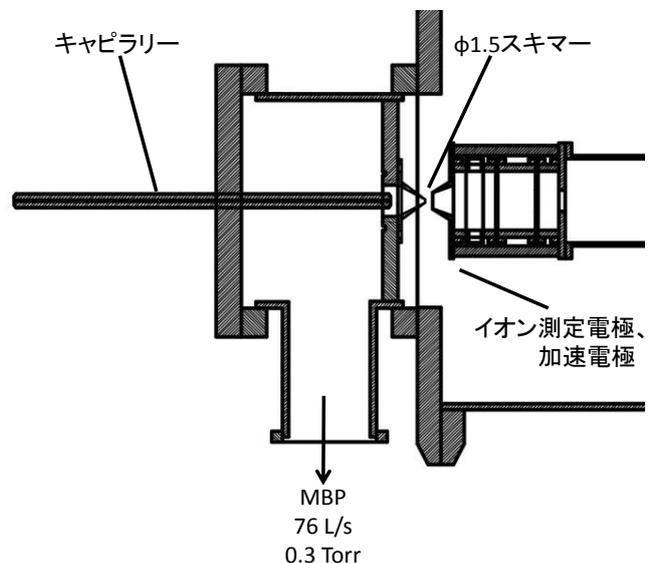


図1: 液滴からのイオン脱離・導入装置の概要

【結果と考察】図2に赤外レーザー照射により粉碎される水滴の CCD カメラ画像を示す。液滴は約 10-20 μs 後に約 500 μm 程度の広範囲に膨張しており、特にレーザーの光軸方向への飛沫が多くみられる。このため、液滴から脱離したイオン種の運動量としては、レーザー光軸方向のベクトル成分が大きくなると考えられる。それゆえレーザー光をイオン導入口に対して同軸に入射することで液滴を粉碎し、口径としては 500 μm ϕ 以上の微細孔あるいはキャピラリーを用いて吸引することが、真空槽への効率的なイオン導入を実現させる上で必要な要素であると結論付けた。

ブラジキニン・ギ酸水溶液の液滴に対して赤外レーザーを照射し、脱離したイオンを真空槽内に搭載した電流値測定電極で検出したところ、導入口として ϕ 500 μm の微細孔を介した場合に~1

nA、ガラスキャピラリー(φ500 μm)を介した場合に~0.5 nA のイオン電流値が得られた。検出された電流値がすべて 1 価のブラジキニン正イオンに由来すると仮定すると、φ500 μm の微細孔(1 nA)を用いた場合に気相中へ導入されたイオン数は 6×10^8 ions/droplet となり、液滴 1 つに含まれる 2.2×10^{10} 分子のうちの約3%がイオンとして孤立系に単離されたことになる。

図 3 に、多段階加速(3 段)ならびに二重リフレクトロンを搭載した TOF-MS によりシリコンクラスターの質量スペクトル(加速:2.2 kV, パルス幅:20 μs)を示す。自由飛行距離($L = 1700$ mm)において質量分解能($m/\Delta m = 2200$)が得られ、多重のリフレクトロン機構を導入することにより、質量分解能が著しく向上した。

大気中で生成したイオン種の質量スペクトルの測定を目的とし、図 1 に示した差動排気を介してイオン種を TOF-MS 部へ導入し質量スペクトルの測定(加速:1.0 kV, パルス幅:50 μs)を試みた。イオン強度の比較的強い Au ターゲットのプラズマ蒸気(レーザー蒸発)をイオン源として使用したが、イオン源に由来する信号は得られず、その原因として、TOF-MS 部に至る過程でのパルスビームのブロード化(連続ビーム化)ならびにイオン搬送効率の低下が考えられる。そこで、イオン搬送効率に関して電流値測定電極を用いて検証した結果、ガラスキャピラリー直後でのイオン電流値(0.6 nA)が差動排気後のスキマー後方では 0.03–0.05 nA となり、イオン強度が著しく減少していた。これはガラスキャピラリーとスキマー間の差動排気部の真空度は~0.3 Torr と粘性流領域であるため、イオンビームの指向性(スキマー方向への運動量成分)が失われた結果であると示唆される。現在、TOF-MS 部へのイオン搬送効率の向上を図るため、新規に開発した高出力・高周波イオントラップ(3.4 MHz, <600 W)を搬送部に搭載し、大気下にて生成したイオン種の TOF-MS 検出へ向けたイオン搬送システムの構築を進めている。

【参考文献】

1. N. Morgner, H.-D. Barth, and B. Brutschy, *Aust. J. Chem.* **59**, 109 (2006).
2. J. Kohno, N. Toyama, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 146 (2006).
3. A. Charvat, and B. Abel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3335 (2007).
4. W.C. Wiley, and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
5. M.J. Besnard-Ramage, P. Morin, T. Lebrun, I. Nenner, M.J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Lablanquie, and J.H.D. Eland, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2182 (1989).

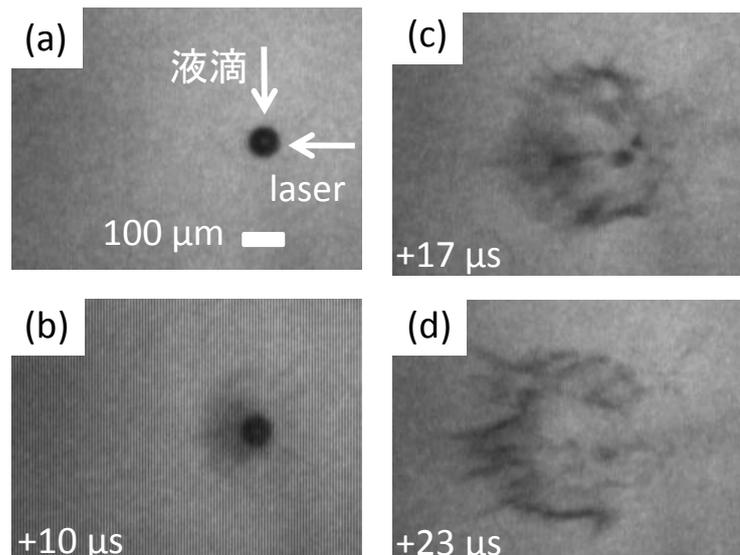


図 2: 赤外レーザーによる液滴粉碎

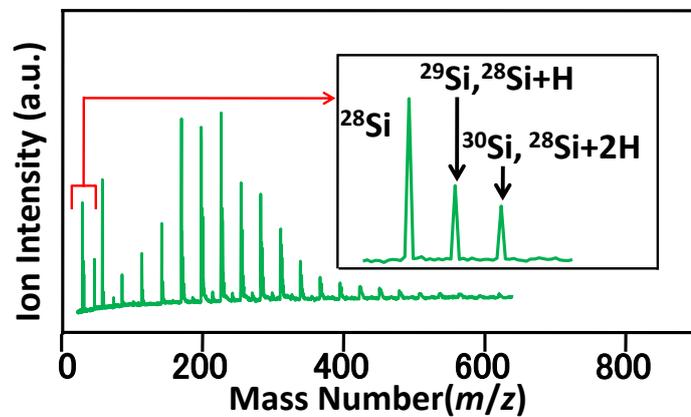


図 3: シリコンクラスター正イオンの質量スペクトル
表 1: リフレクトロン台数と質量分解能

リフレクトロン	飛行管長 /mm	質量分解能 ($m/\Delta m$)
なし	200	120
1 台	1200	1100
2 台	1700	2200

魔法組成クラスター $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ のPd置換体 $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ の精密合成と構造

(東理大院総合化学*, 分子研**)〇五十嵐梢*, 信定克幸**, 根岸雄一*

【序】

チオラート(RS)によって保護された金属クラスターは、バルク金属とは異なる特異的な物性や機能を示すことから、新しい機能性物質の構成単位として期待されている。なかでも、熱力学的・化学的に高い安定性を示すクラスターは材料として大きな可能性を秘めている。複数のグループによるこれまでの研究により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144/146}(\text{SR})_{59/60}$ などが熱力学的、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幾何構造や安定化の起源についても深い理解が得られてきている。例えば、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ については、対称性の高い金コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造であること、こうした対称性が高く、強い骨格構造を有することで特異的に安定化していることが明らかにされている。特に、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{1-}$ 、 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]^0$ 、 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]^0$ の電荷状態においては金コアが閉殻電子構造も同時に満たすため、クラスターはとりわけ安定化する。一方、我々は、これらの魔法組成クラスターに異原子をドーブすることで、クラスターをより安定なクラスターへと変換したり、金のみからなるクラスターとは異なる物性を発現させたクラスターへと変換することに取り組んでいる[4,5]。最近、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にPd原子をドーブすると、クラスターをより安定化させられることを見いだした[4]。本研究では、一世代大きな魔法組成クラスターである $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ に対して同様なドーブ実験を行った。 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ に2個のPd原子をドーブした $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ を精密に合成し、その安定性と構造について検討したので報告する。

【実験と計算】

チオールにはフェニルエタンチオール($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)を用いた。まず、塩化金酸(HAuCl_4)と塩化パラジウム(PdCl_2)をテトラヒドロフランに溶解させ、そこに $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ を加え、錯体を形成させた。これを水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)で化学的に還元することによりフェニルエタンチオラート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。調製した混合物から、 $\text{Pd}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ($n = 0, 1$)を溶解度の違いを利用して取り除いた後、残留成分に含まれる最小成分($\text{Pd}_n\text{Au}_{38-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ($n = 1, 2$))をサイズ排除クロマトグラフィーにより分離した。 $\text{Au}_{38-n}\text{Pd}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ を 60°C のトルエン溶液中で1週間加熱攪拌することで、安定成分(**1**)を得た。**1**をマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、X線光電子分光(XPS)、紫外可視吸収分光などによって評価した。また、チオールを SCH_3 に簡略化した $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SCH}_3)_{24}$ に対して密度汎関数法(DFT)に基づいてその最適化構造を計算した。

【化学組成と電荷状態の評価】

図1(a)に**1**の負イオンモードのMALDI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に帰属されるピークのみが観測された。図1(b)に**1**の負イオンモードのESI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $[\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}]^{2-}$ に帰属されるピークのみが観測された。これらの結果は、**1**には $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のみが含まれていることを示している。実際、**1**の紫外可視吸収スペクトルは、金のみからなる $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ とは大きく異なる形状を示した(図1(c))。また、**1**のXPSスペクトルにおいては、 $\text{Au}4f$ (~ 84.0 eV)および $\text{Au}4d$ (~ 335.2 eV)に帰属されるピーク

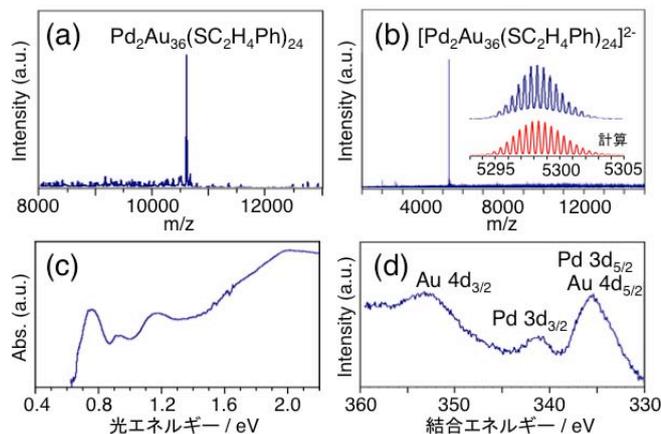


図1. **1**の(a)負イオンMALDI質量スペクトル、(b)負イオンESI質量スペクトル、(c)XPSスペクトル、(d)紫外可視吸収スペクトル。

とともに、Pd3d に帰属されるピーク (~335.8 eV) が観測された (図 1(d))。これらの結果は、**1** が Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ であるという帰属と矛盾はない。以上のように、複数の分離法を駆使することで、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ に 2 個の Pd 原子がドーブされた Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ を精密に合成することに成功した。

こうして単離された **1** の電荷状態については、ESI 質量スペクトルにおいて [Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄]²⁻ に帰属されるピークのみが観測されたことから (図 1(b))、-2 価であると考えられる。前述の通り、金のみからなる Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ については、0 価が最も安定であり、[Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄]⁰ が主生成物として生成することが明らかにされている。この理由については、[Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄]⁰ の 14 個の非局在電子数が非球状分子に対する閉殻電子構造を満たしているためであると解釈されている (超原子理論)。Pd 原子の電子配置は 4d¹⁰ であり、Au 原子 (5d¹⁰6s¹) と比べると非局在電子数が一つ少ない。それゆえ、Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ については -2 価の [Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄]²⁻ にて閉殻電子構造を満たすことになるため、Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ は -2 価にて安定に生成したと解釈される。

【安定性と幾何構造】

本実験条件では金のみからなる Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ は合成されなかった。このことから、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ についても Pd 原子をドーブすることで熱力学的安定性が向上していると考えられる。我々は Pd のドーブ効果についてさらに検討するため、Pd を 1 つドーブした Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ と 2 つドーブした Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ (**1**) の熱力学的安定性を比較してみた。この実験では Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ と **1** を 60°Cトルエン溶液中にて攪拌し続けた。図 2 に混合物の MALDI 質量スペクトルを示す。時間の経過とともに Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ に帰属されるピークの相対強度が減少し、6 日後のスペクトルには Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ に帰属されるピークのみが観測された。このことは、**1** は Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ 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。すなわち、ドーブする Pd 原子数の増加に伴い、クラスターの熱力学的安定性が連続的に向上していることを示している。

最近、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ の幾何構造については、二つの正二十面体 Au₁₃ が連結した Au₂₃ 量体コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造であることが単結晶 X 線回折より明らかにされた [6] (図 3(a))。また、我々の研究より、Pd₁Au₂₄(SR)₁₈ においては、Pd は正二十面体 Au₁₃ コアの中心の Au 原子と置きかわっていることが明らかになっている [4]。これらの結果を基にすると、**1** は二つの正二十面体 Au₁₃ の中心の金原子が Pd 原子に置きかわった Pd₂Au₂₁ コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造をとっていると予想される (図 3(b))。実際、Pd₂Au₃₆(SCH₃)₂₄ に関する DFT 計算より、図 3(b) の構造はエネルギー的に安定であることが明らかになった。正二十面体 Au₁₃ の中心の金原子を Pd で置き換えることで、中心原子とまわりの Au₁₂ ケージとの間の相互作用エネルギーが増大し [7]、正二十面体骨格がより強固になってゆくと、ドーブする Pd 原子数の増加に伴い、クラスターの熱力学的安定性が連続的に向上したと解釈される。

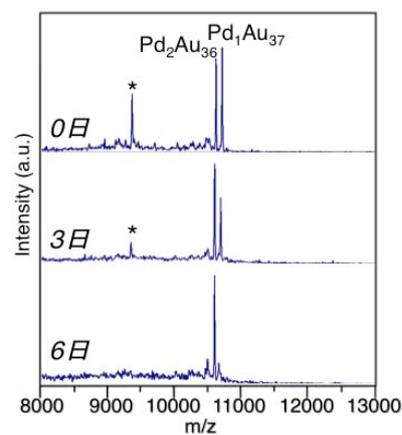


図 2. **1** と Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ の混合物の MALDI 質量スペクトルの時間変化。* は Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ の解離物。

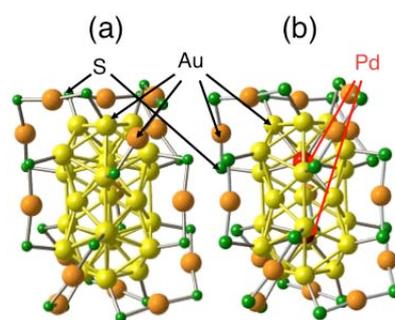


図 3. (a) Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ の構造 [6] と (b) Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ について予想される構造。Au と S と Pd のみ示されている。

- [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. Jazdzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Brushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Nihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219.
- [5] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.
- [6] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8280.
- [7] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2720.

4P064

時間分解分光法を用いた低温剛体溶媒中でのレーザー誘起固体化初期過程の研究

(¹信州大教育, ²阪大院基礎工, ³CREST)

○伊藤冬樹¹・石橋千英^{2,3}・伊都将司²・宮坂 博^{2,3}

【序】

我々は 77 K においてピレンを溶質としたメチルシクロヘキサノール-イソペンタン混合剛体溶液にレーザー光を照射すると、照射部分にピレンの白色固体が析出する現象を見出した。この現象は、溶液の濃度、照射レーザー光強度、照射数に依存して、ピレンのエキシマー蛍光強度の変化として観測される。光照射によるピレン分子の集合化は、レーザーパルス内でのピレン励起状態における繰り返し励起にともなう熱変換過程およびそれに続く剛体溶媒の溶解が重要な役割を果たしていると考えられる。このことについて時間分解蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線および過渡吸収スペクトル測定などの時間分解分光の観点から、剛体溶媒中におけるピレン分子の固体化初期過程のダイナミクスについて検討した。

【実験】

ピレンは、ヘキサンを溶媒としてシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製したものをを用いた。メチルシクロヘキサノールおよびイソペンタンは市販品を用いた。時間分解蛍光スペクトルはナノ秒 YAG レーザー (Quanta Ray, DCR3) を励起光源として、Hamamatsu PMA-50 で測定した。蛍光減衰曲線は、ピコ秒 YAG レーザーを励起光源として、MCP-PMT からの信号をデジタルオシロスコープで記録した。ピコ秒過渡吸収スペクトルは既報と同様のシステムを用いた。

【結果と考察】

温度 77 K、濃度 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のピレン/メチルシクロヘキサノール-イソペンタン (4:1) 混合溶液における蛍光スペクトルでは、ピレンのモノマー由来の蛍光のみ観測される。この試料に波長 355 nm のレーザー光を照射した後に蛍光スペクトルを測定すると、モノマー由来の蛍光に加えて、420 nm と 450 nm のピークおよび 480 nm に肩が観測された。これらの発光はそれぞれ、ピレンの会合体からの蛍光とピレンのエキシマー蛍光に帰属される。この蛍光スペクトル変化は、溶液の濃度、照射レーザー光強度、溶媒の組成比に依存する。濃度条件として $2-4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ より高濃度の場合にのみレーザー誘起結晶化が進行する。また、溶媒のガラス転移温度が低い組成の溶媒ほど結晶析出が容易に進行する。レーザー光強度は mJ/cm^2 程度の励起エネルギーが結晶析出のために必要であることがわかった。

レーザー誘起固体化初期過程のダイナミクスについて詳細に検討するために、時間分解蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線およびピコ秒過渡吸収スペクトル測定を行った。濃度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ピレン/メチルシクロヘキサノール-イソペンタン (4:1) 混合溶液の 298 K と 77 K における蛍光減衰曲線を測定した。298 K において、モノマー蛍光は、励起直後から立ち上がり、寿命 3.0 と 60.3 ns の二成分指数関数減衰を示した。一方、

エキシマー蛍光は時定数 11.7 ns で立ち上がり、15.5 と 64.3 ns の二成分指数関数減衰を示した。モノマー蛍光の早い成分とエキシマー蛍光の立ち上がりの時定数との対応より、励起状態のモノマーからエキシマー状態が形成されることを意味している。また、モノマーとエキシマーの両者の減衰の時定数はほぼ一致していることから、77 K においてモノマー-エキシマー間の平衡が成立していることもわかる。一方、77 K におけるエキシマー蛍光は、0.71 ns で立ち上がり、寿命 30.0 と 260 ns の減衰を示し、298 K でのそれとは異なった。より時間分解の高いピコ秒過渡吸収スペクトルの結果からも同様のダイナミクスを支持している。一般に溶液中でのエキシマーの形成は、拡散律速である。溶媒の粘度およびから見積もったエキシマー形成の時定数 ($1/k_{diff}[Py]$) は、12.5 ns であった。298 K で観測されたエキシマーは、拡散過程を経て形成されるものであることを示しており、一方 77 K でのエキシマーは本質的に異なることを示している。

以上の結果より、レーザー誘起固体化現象において、溶質の光吸収による溶液の温度上昇での一時的な液化と溶質の運動性の増加が結晶析出に重要な役割を果たすことが示唆される。しかしながら、レーザーの集光体積および溶液の熱容量から温度上昇を見積もると 0.60 K 程度である。本系

で用いた剛性溶媒系の融点は、90-110 K 程度であり、照射体積全体がレーザー照射による光吸収によって一時的にせよ液化するとは考えにくい。そこで図 1 に示したような、溶質であるピレンの逐次多光子吸収を考慮した局所的な温度上昇を考慮したコンピューターシミュレーションを行った¹。その結果、レーザーパルス内での数回の再吸収-熱放射の繰り返しによって約 20 K ほどの温度上昇を示唆する結果を得た。分子周囲の局所的な温度上昇により溶質ピレンの並進運動が一時的可能となり、隣接溶質間

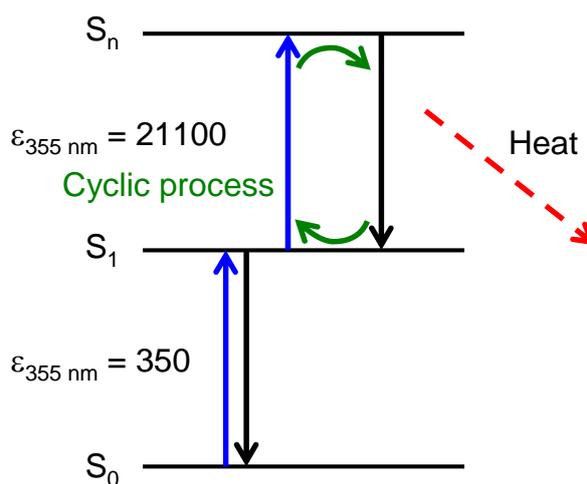


図 1 波長 355 nm で励起した際のピレンのエネルギー図と分子吸光係数。

距離が数 nm 以内であれば溶質分子同士が励起状態の間に出会う確率が存在することが示された。すなわち、(1) 局所的な分子レベルの温度上昇による溶質運動性の増大、

(2) 励起分子-基底状態分子間の相互作用による二量体生成、(3) 温度低下によるこの二量体構造の保持、(4) 次の励起による同様な過程の進行、といった過程を経て熱力学的には安定な結晶析出が進行すると考えられる。

【参考文献】

[1] H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga, *Laser Chem.* **1** (1983) 357.

ジアリールエテン二光子誘起反応におけるプラズモン共鳴効果

(早大理工¹、JST さきがけ²、分子研³) ○溝端秀聡¹、井村考平^{1,2}、岡本裕巳³

【序】金ナノロッドに励起されるプラズモン共鳴は、光電場をナノロッド近傍に局在化し光電場を増強する。光電場強度の増大とともに非線形光学現象は顕著となるため、増強光電場は非線形過程の励起に有用である。ジアリールエテン閉環体(図1右)は、非線形光学過程(二光子励起)により光異性化し開環体(図1左)へと変化する。ジアリールエテンと金ナノロッドとの共存下では、ロッドに光励起されるプラズモン増強光電場により光異性化反応の効率が影響を受ける可能性がある。本研究では、ジアリールエテン二光子誘起異性化反応におけるプラズモン共鳴効果について検討した。

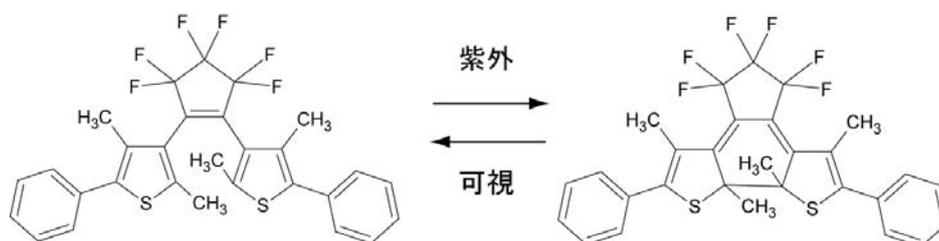


図1. ジアリールエテン開環体(左)と閉環体(右)の分子構造

【実験】金ナノロッドは、界面活性剤 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) を含む水溶液中で異方成長させることにより合成した[1]。溶液中の CTAB を除去後、ナノロッド表面を MPS ((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)、続いて ODS (octadecyltrimethoxysilane) で置換し、ナノロッドを有機溶剤に分散可能な試料とした[2]。測定試料は、ナノロッドとジアリールエテンを混合し調製した。

ジアリールエテンにおける閉環-開環反応は、モードロックチタンサファイアレーザー(波長 800 nm, パルス幅 100 fs 以下)により誘起した。光反応収量は、光照射前後の吸収スペクトル変化より評価した。同様の測定をジアリールエテン単体の試料についても行い、二つの試料の比較からフォトクロミック反応におけるプラズモン共鳴効果を検討した。

【結果・考察】ジアリールエテン閉環体は、近赤外パルス光の二光子励起により、開環体へ異性化する。図2は、ジアリールエテン閉環体の光照射前後の吸収スペクトルを示す。波長 560 nm 付近のピークは、ジアリールエテン閉環体特有の吸収帯である。一方、ロッドが混在している試料(図3)では、波長 560 nm のジアリールエテン閉環体の吸収に加えて、波長 800 nm にロッド長軸モードの吸収が観測される。図から、二つの試料において、ともに光照射後に閉環体の吸収強度が減少していることが分かる。これは、光照射により光異性化反応が起こるためである。

図4に、波長564 nmでの吸光度変化の照射時間依存性を示す。直線は最小二乗フィットの結果である。直線の傾きは反応速度の大きさを表し、その傾きが大きいほど反応速度が大きいことを示す。ジアリールエテンのみの試料と金ナノロッドが混在した試料との比較から、金ナノロッド存在下において、ジアリールエテンの光反応速度が約2.5倍大きいことが明らかとなった。

本研究条件下では、励起波長とプラズモン共鳴波長が一致する。照射によりプラズモンが励起されることから、プラズモン光電場がフォトクロミック反応に影響を及ぼしていることが示唆される。

現在、反応速度の励起波長依存性、プラズモン共鳴波長依存性を研究している。発表当日は、これらの研究結果をもとに、ジアリールエテン二光子誘起異性化反応におけるプラズモン共鳴効果を議論する。

【参考文献】

- [1] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **15**, 1957 (2003).
 [2] K. Mitamura, T. Imae, N. Saito, and O. Takai, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8891 (2007).

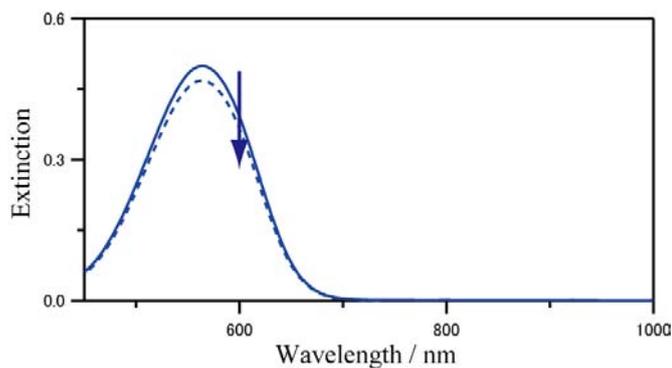


図2. ジアリールエテン閉環体の照射前後の吸収スペクトル（実線：照射前，破線：照射後）。

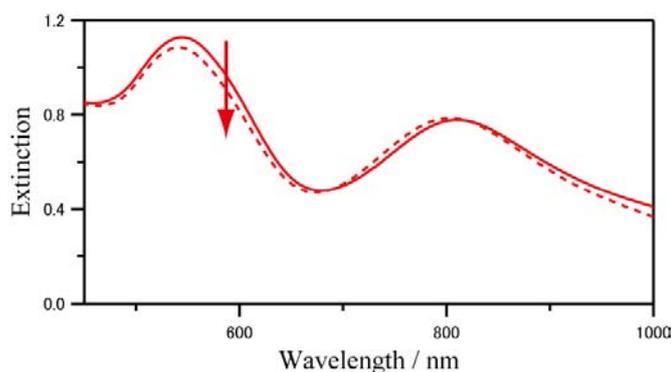


図3. 金ナノロッドとジアリールエテン混合試料の照射前後の消衰スペクトル（実線：照射前，破線：照射後）。

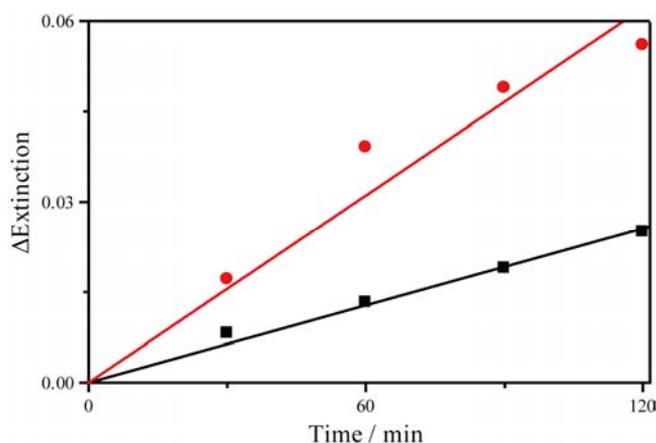


図4. ジアリールエテンの吸光度変化の照射時間依存性。金ナノロッド：あり(●)，なし(■)。

4P066

液相レーザーアブレーションによる DNA 修飾金ナノ粒子の生成と DNA 分子量の影響

(中央大院・理工) 橋本 奈緒美, (Laser Zentrum Hannover) Annette Barchanski, Svea Petersen,

Stephan Barcikowski

1. 緒言

金属ナノ粒子、特に表面プラズモン共鳴を持つナノ粒子は、生体材料との複合化が容易にできることや、光散乱強度が強く蛍光分子で問題となる消光などが起こらないことから次世代材料として注目を浴びている。金属ナノ粒子の作製方法の一つに、液相レーザーアブレーション法がある。この方法は超短波長レーザーを水中に浸漬した金属板に照射するものであり、短時間かつ極めて簡便に金属粒子を作製することができる[1]。また、金属粒子の作成過程において界面活性剤等の保護剤を必要としないことから表面修飾されていない粒子が作製される。したがって、粒子表面への様々な機能性分子の修飾が可能であり、金属ナノ粒子の機能性材料化が容易となるメリットがある[2]。本研究では、特に遺伝子診断への利用が期待される DNA 修飾金ナノ粒子の作製を行った。アブレーションを行う溶液中にあらかじめ表面修飾する DNA を溶解し、粒子作製と同時に表面修飾を実現することを目指した。さらに、表面修飾および結合に対する DNA の鎖長の影響について検討を行った。

2. 実験方法

あらかじめ DNA を溶解した水溶液中に金板を浸漬し、レンズにより集光したフェムト秒レーザーを金板に照射することで、DNA 修飾金ナノ粒子を作製した。この時用いた DNA は、シーケンサーのみの DNA、および末端にチミンを 10 連ねたスパーサーを含む DNA の 2 種類を用いた。レーザー照射した溶液を遠心分離により沈殿と上澄み液に分離した。遠心分離によって分離した沈殿物および上澄み液をそれぞれ、紫外可視分光光度計により吸光度測定を行った。沈殿物の吸光度から表面修飾された金ナノ粒子の濃度を、また上澄み液の吸光度からナノ粒子に修飾しなかった DNA の濃度を算出した[3]。これらの結果から、ナノ粒子に修飾した DNA の割合を計算した。さらに、これらの計算結果を、1 粒子あたりの DNA 結合量に換算した。

3. 結果と考察

金板を浸漬した DNA 含有水溶液にレーザーを照射すると、溶液の色が無色透明から鮮やかな赤色

に変化した。これにより、金ナノ粒子が生成されたことを確認した。また、この試料を遠心分離にかけ、ナノ粒子を沈殿させた後、上清の UV 吸収スペクトルを測定した所、溶液中に含まれる DNA 量の減少が見られた。このことから、上清中における DNA 減少量が、金ナノ粒子に結合量であると考えられる。

次に、これらの結果を元に、ナノ粒子の表面修飾および結合に対する DNA の鎖長の影響について検討を行った。ナノ粒子に修飾した DNA の修飾効率の比較を図 1(a)に、1 粒子あたりの DNA 結合量の比較を図 1(b)に示す。横軸はどちらも、ナノ粒子個数に対する DNA 数の割合を示している。スペーサー無しの DNA を用いた方が、ナノ粒子への修飾効率および 1 粒子あたりの DNA 結合量が大きくなった。これは、スペーサーが金ナノ粒子への修飾に負の効果をもたらしていると解釈できる。スペーサーの存在する DNA は鎖長がより長くなるため、非常に曲がりやすい。そのため、スペーサーを持つ DNA は金ナノ粒子表面における 1 分子の存在範囲が大きくなり、1 粒子あたりの DNA 結合量および修飾効率が減少したと考えられる。

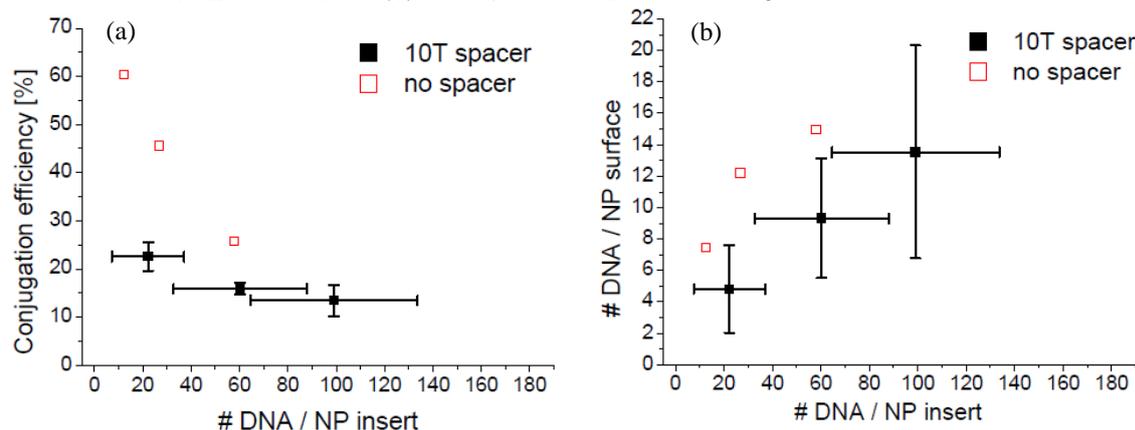


図 1. スペーサーの有無による金ナノ粒子-DNA 修飾割合 (a) と表面修飾量 (b) の比較

4. 結論

あらかじめ溶液中に DNA を溶解させておくことで、粒子作製と同時に DNA を表面修飾することが出来た。金ナノ粒子に修飾する DNA は、鎖長が結合量に影響しており、鎖長が短い方がナノ粒子への修飾効率が高いことがわかった。これは、鎖長が長いほど分子全体が曲がりやすくなり、ナノ粒子の周りを沿うように存在してしまうため、DNA1 分子が占める面積が大きくなり、結合量が減少してしまったと考えられる。

参考文献

- [1] S. Barcikowski, *Applied Physics A*, **87**, 47-55, 2007
- [2] S. Petersen, *Applied Surface Science*, **255**, 5435-5438, 2009
- [3] S. Petersen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 46, 19830-19835, 2009

フェノール—アルゴンクラスターの光イオン化に伴う

アルゴン移動の振動ダイナミクス

(東北大院理¹, 東大院工², 理研³)○中村 公亮¹, 保木 邦仁¹, 佐藤 健², 常田 貴夫³, 河野 裕彦¹

【序】溶液反応において溶媒は重要な役割を果たす。溶媒の影響によって反応速度が変化するだけではなく、反応の機構も変わることが知られている。イオンの溶媒効果は、静電相互作用に基づいた定性的なものから分子シミュレーション的手法まで古くから研究され続けてきた。一方、非極性の溶質・溶媒が化学反応に及ぼす影響については、極性分子の場合ほど研究されていなかった。分子間相互作用が弱く、実験や理論による評価が難しいことが一因と考えられる。近年、この弱い分子間力の研究対象として、希ガス—芳香族クラスターが注目されている。図1は藤井らにより報告された PhOH-Ar_n の時間依存赤外ディップ分光の結果であり、光によるイオン化後にアルゴン原子が π スタック結合型(ベンゼン環の上にアルゴン原子が乗っている状態)から水素結合型(-OH基の先にアルゴン原子が結合している状態)へ移動する様子が示されている[1]。大変興味深いことに、このスペクトル変化はイオン化光の波長にあまり影響を受けない。また、このサイトスイッチングが確認されたのは $n=2$ の場合で、 $n=1$ の場合には確認されなかった。

【手法】本研究では、 PhOH-Ar_n クラスターのイオン化ダイナミクスの機構解明を目指し、分子動力学(MD)シミュレーションを行う。通常、分子間力が重要とされている系にはMP2等の電子相関を取り込んだ計算手法が用いられるが、計算コストの関係からこの手法でMD計算を行うことは困難である。そこで計算コストの低い密度汎関数法により分子間相互作用をよく評価する手法の開発が望まれる。今まで用いていたBOP汎関数を用いた密度汎関数法(LC-BOP)はサイトスイッチングは再現できたが解離エネルギーを過小に見積もるなど信頼性に欠けていた。そこで今回はフェノール-アルゴン間の長距離相互作用を精度良く評価するために、交換汎関数に対する長距離補正(LC)法と分散力補正(LRD)をあわせて用いた[2]。また、解離エネルギーの算出における基底関数重なり誤差の影響を見積もるためcounterpoise法を用いて検証した。

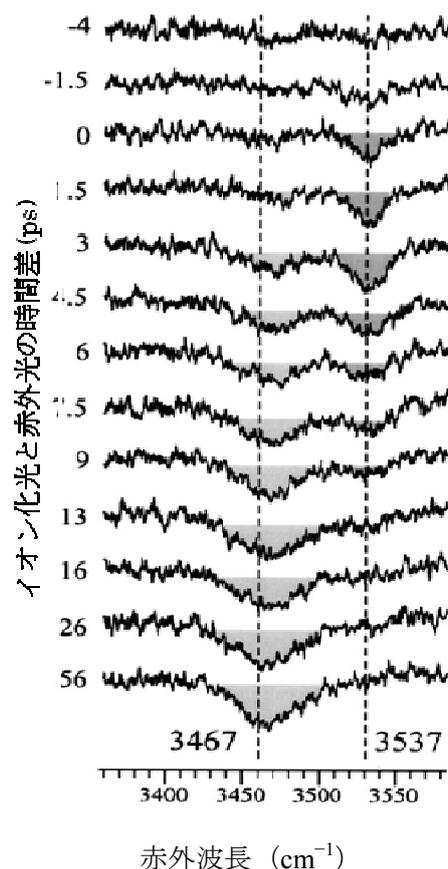


図1 PhOH-Ar_2 の時間分解赤外ディップ分光。ディップの周波数はOH伸縮に対応する。7 ps以内にアルゴン原子が水素結合型(-OH...Ar)の位置に移動し、ディップの位置が 3467 cm^{-1} へシフトする。

表1 文献[3]と本研究で得られたカチオンクラスターの構造の比較

C₁はフェノールの酸素の結合している炭素原子、C₄はC₁に対して反対の位置の炭素原子を示している。

計算条件	∠Ar-C ₁ -C ₄ (degree)	ベンゼン環とアルゴンの距離 (Å)
文献[3]	84.2	3.257
LC-UBOP-LRD/aug-cc-pVDZ	78.1	3.455
CP-LC-UBOP-LRD/aug-cc-pVDZ	77.4	3.418

【結果】計算の結果得られたπスタック型PhOH-Arクラスターの構造と高精度のCP-RI-ROMP2/cc-pVTZ/Ar aug-cc-pVTZを用いた計算結果[3]を比較したところ(表1)ほぼ一致した。また、πスタック型PhOH-Arクラスターの解離エネルギーにおいても実験値が535 cm⁻¹、文献[3]では595 cm⁻¹であった。本研究ではcounterpoiseを用いない場合673 cm⁻¹、用

いた場合580 cm⁻¹となって実験と一致する結果が得られた。サイトスイッチングに関しては、本研究で得られたπスタック型クラスターからの反応障壁はcounterpoiseを用いない場合44 cm⁻¹、用いた場合42 cm⁻¹となり文献[3]による反応障壁111 cm⁻¹に対し小さめに評価された。また水素結合型クラスターからの反応障壁は本研究ではcounterpoiseを用いない場合241 cm⁻¹、用いた場合233 cm⁻¹となり、[3]では220 cm⁻¹となり近い値となった(図2)。

当日は同様の手法を用いた古典分子動力学計算についても議論する。

[1] S. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 114307.

[2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 3540.

[3] J. Cerny, X. Tong, P. Hobza, and K. Müller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2780.

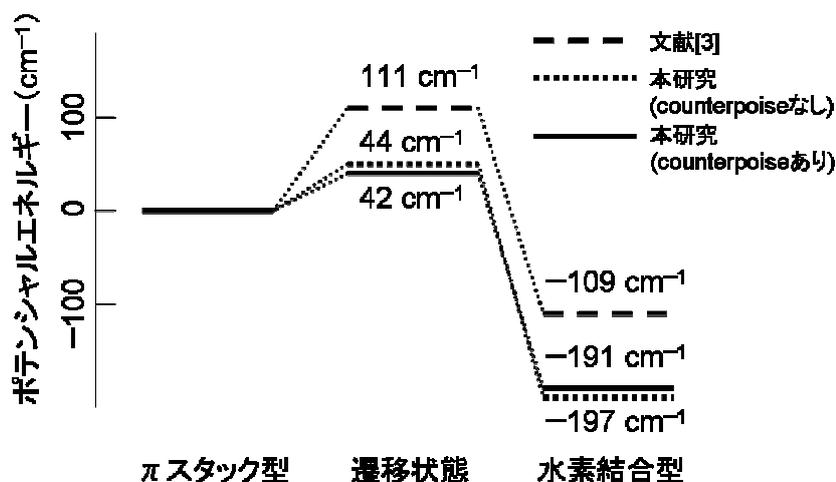


図2 文献と本研究で得られたカチオンクラスターのエネルギーダイアグラムの比較。πスタック型のエネルギーを基準にしている。定性的に等しい結果が得られ、counterpoise法は結果に大きな影響を与えなかった。

乱れを含んだペラルゴン酸カリウム塩の基準振動計算

(自宅) ○石岡 努

(序) 生体膜の構成物質であるとトリグリセライドやそのモデル物質である脂肪酸メチルエステルではヘッドグループの構造の乱れによりアルキル鎖部分の赤外スペクトルに変化が生じることがある。^{1, 2}本研究では奇数員金属石鹼であるペラルゴン酸カリウム塩 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ を取り上げヘッドグループの構造の乱れが及ぼす赤外スペクトル変化について検討を行った。

(計算) 計算は古典的な GF 行列法を用いた。COO 基の力の定数は我々がパルミチン酸カリウム塩について求めたものを、 $\text{C}_\alpha\text{H}_2$ 基、残りのアルキル基もパルミチン酸カリウム塩について用いたものをそのまま使用した。³また、COO 基の回転異性体については力の定数は全トランスと同一とした。⁴

(結果と考察) ペラルゴン酸カリウム塩は室温から 450°C の間に 4 つの相転移点を持つ。室温の相 I で分子鎖は全トランス構造をとる。昇温に伴い相 II でアルキル鎖の部分融解、相 III で液体状のコンホメーションに移る。COO 基に関連するモード、COO 面外変角、COO 横揺れ、COO はさみ、COO 対称伸縮のブロード化が相 II より生じる。⁵本研究では COO 基のこ

これらのモードの温度変化を全トランス分子でC=O基をC α -C=O軸周りに10°ずつ回転させたモデル、C α -C β がゴーシュでC=O基をC α -C=O軸周りに10°ずつ回転させたモデルにつき、基準振動解析を行い、実測赤外スペクトルとの比較検討を行った。その結果C=O対称伸縮以外は概ね100 cm⁻¹以上、最大50 cm⁻¹程度の振動数シフトが認められたがC=O対称伸縮のみ振動数シフトは生じなかった。このモードはC=O基の回転で遷移双極子モーメントが変化しない。また振動数が高波数にあり他のモードとのカップリングも小さいので別の説明が必要である。

(文献)

1. J. Yano, F. Kaneko, M. Kobayashi, and K. Sato, *J. Phys. Chem.*, B101, 8112 (1997).
2. T. Ishioka, W. Yan, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, A59, 671 (2003).
3. T. Ishioka, S. Murotani, I. Kanesaka, and S. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 103, 1999 (1995).
4. R. G. Snyder, private communication.
5. T. Ishioka, H. Wakisaka, T. Saito, and I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, A57, 129 (2001).

QM/MM Study of Piano-Stool Ru(II) Complexes Interacting with DNA

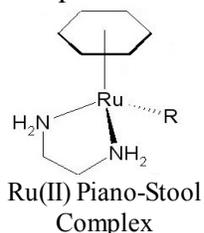
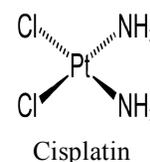
Zdenek Futera^{1,2}, Yoshitaka Tateyama¹, Jaroslav V. Burda²

¹National Institute for Materials Science, MANA, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

²Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague 2, Czech Republic

Introduction

Piano-stool Ru(II) complexes are interesting for their promising anti-cancer activity against some type of tumours. In medical practice is up to the present days abundantly used a successful chemotherapeutic drug cisplatin (*cis*-diammine-dichloroplatinum(II)) but unfortunately this drug has also many side effects and cancer cells can get resistance to it. Reaction mechanism of cisplatin was studied intensively and is quite well known now. The drug enters cancer cell by passing through cell membrane, activation reaction proceeds when one or both chlorine is interchanged by water molecule and after that the complex interacts with DNA. Position N7 on guanine is especially preferred. Crucial is creation of bridge between two adjacent guanines and consequent deformation of DNA which is mortal for the cell.



After success of cisplatin research of anti-cancer drugs concerned mainly on transition metal complexes. Besides titanium and rhodium complexes are ruthenium compounds intensively studied both experimentally and theoretically in these days. Several Ru(III) and Ru(II) complexes exhibit antitumoral and/or antimetastatic activity. This computational study is concern on complex $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}]^+$ and its interaction with DNA. Experimentally is known that this complex form strong monofunctional adduct with DNA and similarly to cisplatin the N7 position on guanine is preferred as binding site. We have shown that also computationally from energy point of view in our previous QM study [1].

Purpose of our study is to describe interaction of $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}]^+$ complex with DNA and compare it with interaction of cisplatin. Because of similarities in behaviour of these two complexes we would like to find out if also Ru(II) complex causes deformation of DNA and if so how does it do it. Is binding to one guanine only sufficient enough for blocking transcription of DNA? Is there any possibility of creation of intrastrand cross-link like cisplatin does? How does an arene ligand interact with DNA and why complexes with bigger arene ligand (biphenyl, dihydro- and tetrahydroanthracene) have stronger biological activity? We will try to answer these questions by QM/MM computational simulations and present some up-to-date results here.

Theory

QM/MM methodology can be used for studying large molecular system which can be divided into two region: small core which is described by QM level of theory and the rest that can be parametrized by MM force field. There is several ways how to calculate total energy of such divided system and how to treat mutual interaction of these two regions. We use subtractive scheme for total energy: $E_{\text{QM/MM}}(S) = E_{\text{MM}}(S) + E_{\text{QM}}(I + L) - E_{\text{MM}}(I + L)$

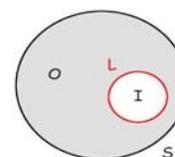


Fig. 1:QM/MM parts

Electrostatic interaction between QM and MM region is calculated by electronic embedding approach, i.e. atomic point-charges from MM part are included in QM Hamiltonian and wave function is polarized as a result. If there is a chemical bond between QM and MM part dangling atoms are saturated by hydrogens. Position of these hydrogens (link atoms) is forced to be on cut bond in specified distance in order to remove artificially added degrees of freedom.

We use our own implementation which is based on U. Ryde's code ComQum [2]. It is an interface for standard QM and MM software packages used for energy and force calculation. Optimization methods (SD, CG, L-BFGS) and molecular dynamics (Velocity Verlet) are part of this code.

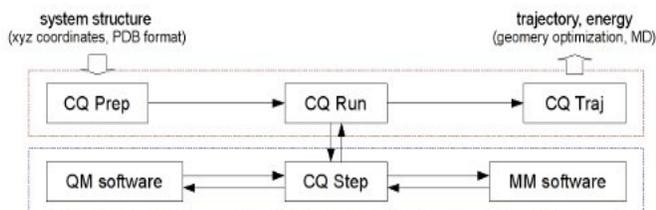


Fig. 2: ComQum modules diagram

Computational details

As we want to study deformation changes on DNA helix our model has to include at least several nucleic base pairs. For the beginning we built model consisting of 10 base-pair DNA oligonucleotide with sequence 5'-AATGGGACCT-3' (standard B-DNA structure parameters, Watson-Crick base-pairing) and $[(\eta^6\text{-benzene})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{H}_2\text{O}]^+$ complex. All system is electrically neutralized by 18 Na^+ cations and surrounded by explicit water molecules.

The computational model is divided into two regions which are described at different level of molecular theory as is usual for QM/MM approach. Central part of the model including Ru(II) complex and two nearest guanines connected by deoxyribose and phosphate group is the most important part of the model and is described by DFT(B3LYP)/6-31G(d)/6-31++G(2df,2pd) implemented in Gamess. Rest of the system is parametrized by Amber FF96.

Results

Structure of reactant and product of reaction when Ru(II) complex is bound to guanine N7 in DNA were fully optimized and compared with geometries from previously done QM study [1]. Phosphate groups interact electrostatically with charged Ru(II) complex and that leads to structure distortion and stabilization. Stabilization effect has also hydrogen bond between oxygen O6 on guanine and hydrogen on ethylenediammine. Distance between central Ru cation and N7 nitrogen on guanine is shorten from 2.35 Å in QM calculation to 2.26 Å calculated by QM/MM. Also reaction energy is lowered from -7.53 kcal/mol [1] by several kcal/mol. From these first results it seems that interaction of Ru(II) complex with guanine is underestimated in QM calculations as result of lacking electrostatic interaction with phosphate groups. Also steric effects of molecular surrounding has influence on the structure. Detailed analysis of bonding energies, molecular orbitals and charge densities will be presented.

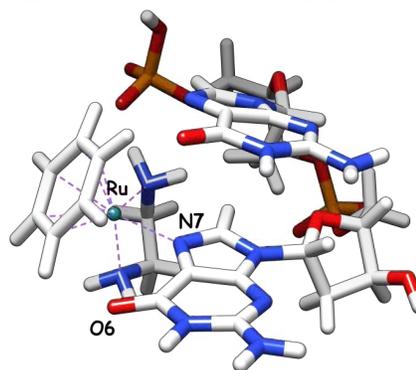


Fig. 3: QM core of the product structure

References

- [1] Futera, Z.; Klenko, J.; Spomer, J.E.; Spomer, J.; and Burda, J.V.: *J. Comput. Chem.* **30**, 2009, p1758-1770.
- [2] Ryde, U.: *J. Comput.-Aided Mol. Design* **10**, 1996, p153-164.

4P070

FMO 高次相関計算による相互作用エネルギー評価

(立教大・理¹, 東大・生産研², みずほ情報総研³, 国立衛研⁴, NEC ソフト⁵)

○望月祐志^{1,2}, 福澤薫^{2,3}, 山田悠¹, 田口尚貴¹, 中野達也^{2,4}, 沖山佳生², 山下勝美⁵

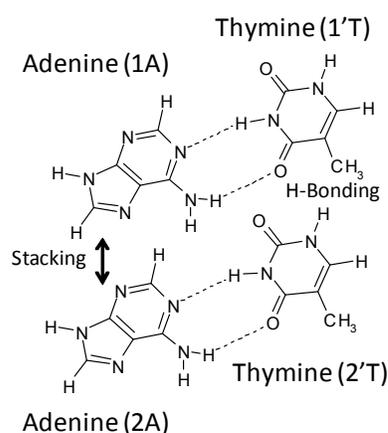
【序】 FMO 法は、巨大系を分割して計算コストを下げる点では {D&C, MFCC, MTA, Elongation, Incremental scheme…} の他手法と同様であるが、北浦による最初の提案[1,2]から 10 年を経て、テストレベルを超えた様々な実問題への応用計算が行われるようになっており、もはや普及段階に入ったと言える[3,4]。特に需要の多い数百残基のタンパク質の FMO-MP2 計算は、小規模の PC クラスタで容易に実行できることもあり、大学の研究室だけでなく製薬企業での利用も進んでいる。一方で、MP2 では相互作用エネルギーが過大評価されることもよく知られており、FMO 法が対象とする巨大な生体分子に対しても電子対間の相互作用を含む高次の相関計算[5,6]の必要性が望まれつつある。一方、相関計算が高度化すれば BSSE-CP 補正[7]も結果の定量性の向上のためには不可避となる。この要旨では、関連するトピックを紹介させていただく。

【MP3 エンジン】 MP2 を超えた摂動の次のステップが MP3 であり、非反復 N^6 コストで計算途中に 2 電子励起の振幅を保持しなくてもいいことは実行上の大きなメリットである。また、2009 年に Hobza と Grimme らによって提案された MP2.5 スケーリング修正[8]は生体分子系で重要な水素結合と π π スタッキングの相互作用エネルギーについて、反復 N^6 + 非反復 N^7 という高コストな CCSD(T)計算と同様な算定値を与えるとされ、実応用計算の観点から魅力的である。実は、カーネルを DGEMM で書いた MP3 エンジンの開発は 2008 年春に MPI 並列では済んでいたのだが、MP2 に比してメモリ要求が大きくなるために積分処理のバッチ数が増えて相対的な計算コストは 8-10 倍となってしまう。そこで、2009 年秋に OpenMP でも並列化し、地球シミュレータ (ES2) でインフルエンザウィルスの表面タンパク質のベンチマークを試みた[9]。最大の計算は、ヘマグルチニン (HA) の 3 量体フルモデルに対してで、問題のサイズは原子数 36,160、残基数 2,351 (フラグメント数 2,325)、6-31G 基底の総数 201,276 である。各フラグメント (モノマー、ダイマー) を ES2 の 1 ノード (8VPU で OpenMP 並列) に割り当て、フラグメント間を MPI 並列とする設定で実行したところ、64 ノードで FMO-MP2 と FMO-MP3 のジョブ時間は 9.4 時間と 11.9 時間、また 128 ノードでは各々 4.3 時間と 5.8 時間となった。ES2 がベクトル計算機で DGEMM 処理が超高速であるにせよ、MP3 計算が MP2 の僅か 1.3 倍の相対コストで済むことは OpenMP によってメモリ利用が効率化された効果と考えられる。HA 系の相互作用エネルギー評価 (IFIE) では、MP2 と MP3 で有意に差が出ており、超大規模な分子系であっても MP2 を超えた相関計算が望ましいことが示唆された。ES2 はいわゆるスパコンではあるが、PC クラスタでも 1 つのノードに Hexa-core などの many-core CPU を複数乗せ、さらに共有メモリで 48 ~ 72GB を積むものが値頃な価格になってきており、数百残基程度のタンパク質の FMO-MP3 計算が手元の計算機で日常的に行えるようになるのも遠くないと思われる。

【汎用 CC エンジン】 昨年度の本討論会でも OpenMP 並列化した汎用 CC エンジンの独自開発について一部報告したが、2010 年春までに CCSD(T)までカバーする計算システムとして整備することができた。このエンジンでは、より近似的な QCISD や MP4 も計算できるが、実行速度は世界水準に達していると考えている。最新の 2.93GHz、Hexa-core Xeon を 2 つ積む 74GB メモ

りの1ノードでドデカヘドラン ($C_{20}H_{20}$) 分子単体を 6-31G*基底でテスト計算した場合 (2電子励起振幅の総数 92,947,500: 対称性無し)、CCDは8.7時間、QCISDは27.3時間、CCSDは41.2時間で解け、(T)補正は7時間で終わる。このエンジンの実装では、CCSDに比してCCDは求解のための時間が1/4程度と顕著に少ないので、軌道最適化の大反復を伴うBD[10]も十分な実用性が見込め、追加修正の作業を現在行っている。他方、FMOスキーム下での実行では1ノードで4コア(2年前の3.33GHz, Dual-core Xeon×2)のPCクラスターで16ノードを使った場合、HIV-1プロテアーゼ+ロピナビルのFMO-CCD/6-31Gジョブ(3,225原子、203フラグメント、17,423軌道)が149.9時間で終了するので、実タンパク質に対する適用性も既に見えている。

【塩基対モデル】 MP3専用エンジンで実装したFMOの環境静電ポテンシャル(ESP)印加条件下のBSSE-CP補正機能を使った塩基対モデルの相互作用エネルギー評価の例を示す。



IFIE (6-31G*(0.25)) in kcal/mol

PairType	HF	(CP)	MP2	(CP)	MP3	(CP)	MP2.5	(CP)	CCSD(T)
2A-1A	-1.85	(2.35)	-16.85	(-7.77)	-11.89	(-3.44)	-14.37	(-5.60)	-14.70
2T-1A	-0.96	(-0.81)	-1.60	(-1.37)	-1.46	(-1.27)	-1.53	(-1.32)	-1.58
2T-2A	-17.79	(-13.25)	-24.88	(-16.22)	-23.82	(-15.68)	-24.35	(-15.95)	-24.58
1T-1A	-16.70	(-12.50)	-23.52	(-15.65)	-22.44	(-15.03)	-22.98	(-15.34)	-23.23
1T-2A	-0.64	(1.55)	-6.30	(-2.12)	-5.15	(-1.27)	-5.72	(-1.69)	-6.06
1T-2T	0.91	(4.64)	-11.02	(-3.40)	-8.12	(-0.92)	-9.57	(-2.16)	-9.95

IFIE (6-31G*) in kcal/mol

PairType	HF	(CP)	MP2	(CP)	MP3	(CP)	MP2.5	(CP)	CCSD(T)
2A-1A	1.70	(4.16)	-7.96	(-3.68)	-4.12	(-0.26)	-6.04	(-1.97)	-5.88
2T-1A	-0.83	(-0.74)	-1.14	(-1.02)	-1.06	(-0.95)	-1.10	(-0.99)	-1.11
2T-2A	-13.57	(-11.05)	-20.45	(-15.00)	-18.96	(-14.08)	-19.71	(-14.54)	-20.03
1T-1A	-12.44	(-10.20)	-18.71	(-13.81)	-17.35	(-12.99)	-18.03	(-13.40)	-18.33
1T-2A	0.61	(1.91)	-2.93	(-0.65)	-2.04	(0.03)	-2.48	(-0.31)	-2.62
1T-2T	2.30	(4.54)	-4.55	(-0.59)	-2.62	(1.00)	-3.59	(0.21)	-3.62

基底関数は、6-31G*と共にHobzaらがDNAの計算向けに提案している6-31G*(0.25)[11]の両方を用いてみたが、得られた安

定化エネルギーの差が大きいことに改めて驚かされる。また、MP2.5をCCSD(T)と比較すると、文献[8]の提案とおりの「健闘ぶり」が確認でき、より大規模な系への応用を考えると好ましい。BSSE-CP補正の結果を見てみると、MP2とMP3/MP2.5との差が $\pi\pi$ スタッキングでは有意にあり、残念ながらMP2レベルでの算定[12]では十分ではない可能性が示されている。

【謝辞】 本研究は、東大生産研 CISS プロジェクト、ならびに立教大学 SFR からの支援を受けている。また、日頃から情報交換・議論いただく田中成典先生、D.G.Fedorov 博士に感謝する。

【文献】 [1] 北浦ら, *Chem.Phys.Lett.* **312** (1999) 319. [2] 北浦ら, *Chem.Phys.Lett.* **313** (1999) 701. [3] Fedorov&北浦, *J.Phys.Chem.* **A111** (2007) 6904. [4] Fedorov&北浦 編集, “The Fragment Molecular Orbital Method”, CRC press (2009). [5] Bartlett ら, *Rev.Mod.Phys.* **79** (2007) 291. [6] Shavitt&Bartlet, “Many-Body Methods in Chemistry and Physics”, Cambridge press (2009). [7] Boys&Bernardi, *Mol.Phys.* **19** (1970) 533. [8] Pitonak ら, *Chem.Phys.Chem.* **10** (2009) 282. [9] 望月ら, *Chem.Phys.Lett.* **493** (2010) 346. [10] Handy ら, *Chem.Phys.Lett.* **185** (1989) 185. [11] Jurecka&Hobza, *Chem.Phys.Lett.* **365** (2002) 89. [12] 石川&桑田, *J.Comp.Chem.* **30** (2009) 2594.

4P071

フラグメント分子軌道法による DNA 塩基相互作用の理論的研究

(みずほ情報総研¹, 東大生研², 神戸大院シス情³, 立教大理⁴, 産総研⁵, 国立衛研⁶)

○福澤薫^{1,2}, 栗崎以久男³, 沖山佳生², 山田悠⁴, 古明地勇人⁵, 中野達也^{2,6}, 望月祐志^{2,4}, 田中成典³

【序】

フラグメント分子軌道(FMO)法は、大規模分子の量子化学計算を行うための分割法の1種で、分子をフラグメントに分割して、フラグメントのモノマー、ダイマーなどから分子全体の電子状態を計算する。高速かつ高精度に大規模分子の電子状態が得られるとともに、フラグメント間相互作用エネルギー(IFIE)等の相互作用解析に適している。我々のグループではこれまでに、タンパク質と化学物質の相互作用、核内受容体のリガンド認識と転写制御、インフルエンザウイルスタンパク質の宿主結合特異性や抗原抗体反応、DNA結合タンパク質の配列結合特異性等、生体高分子の特異的分子認識に関わるFMO計算を行ってきた。

DNAは4種類の塩基配列が並んだシンプルな分子系であるが、リン酸基が電荷を有しており、水和やカウンターイオンの適切な扱いなど、分子計算における課題も多い。DNAの電子状態計算に関しては、これまでに塩基対モデルを用いた多くのモデル分子研究がなされており、CCSD(T)に代表される高精度エネルギーの評価が行われている。ここでは、リアル系の2本鎖DNAにおけるFMO計算の精度検証や、水和を含む分子モデリングの影響について評価を行う。

【計算方法】

12塩基対の2本鎖DNA(5'-CGCGAATTCGCG-3')に対し(PDBID: 355D)、Amber94およびTIP3P力場を用いた分子動力学(MD)計算を行い、スナップショット構造を最適化した上でシェル水およびカウンターイオンを切り出した構造を作成した(シェルサイズ0-13Å)。量子化学計算にはMP2法、FMO-MP2法およびFMO-MP3法を用い、基底関数は6-31G*および6-31G*(0.25)、またCP法によるBSSE補正を行った。MD計算にはPEACH ver7.5.crest、FMO計算にはABINIT-MPX、結果の可視化にはBioStation Viewerソフトウェアをそれぞれ用いた。

【2塩基対モデル】

2本鎖DNA構造から切り出した2塩基対モデル(AA, AG, AT, CG)を用いて、MP2/6-31G*レベルで超分子計算による結合エネルギー(BE)とIFIEの比較を行った。Watson-Crick水素結合とStacking結合の双方向について見ると、水素結合では20-30%、Stacking結合では~10%程度IFIEが過大評価していることがわかった。特に水素結合方向の違いは、電荷移動相互作用によるものと考えられる。またBSSE補正を考慮すると、BE、IFIEともに水素結合方向は60-80%程度の値となり、BEよりもIFIEの方がBSSE誤差はやや小さい。同様にスタッキング方向のBSSE補正值は30-50%程度となり、BSSEが顕著である。

【水和DNAと塩基間相互作用】

2本鎖DNAのIFIEや電荷、軌道エネルギーへの水和の効果についてFMO-MP2/6-31G*法に

よる系統的な評価を行った。図1に 13Åの水和シェルと DNA との相互作用を示す。塩基間相互作用が水和の影響を受けていることは明らかである。水素結合およびスタッキングの IFIE では、水和シェルのサイズを 0-13Åに変化させると、6-8Å程度で収束に向かうことが示された（図2、図3）。DNA 電荷(Mulliken および NBO)においても同様の水和サイズで収束していることが判った。

現在、HobzaらのMP2.5法(Chem. Phys. Chem. 10, 282 (2009)) や BSSE 補正の系統的な評価により塩基間相互作用エネルギーの高精度化を行っている。

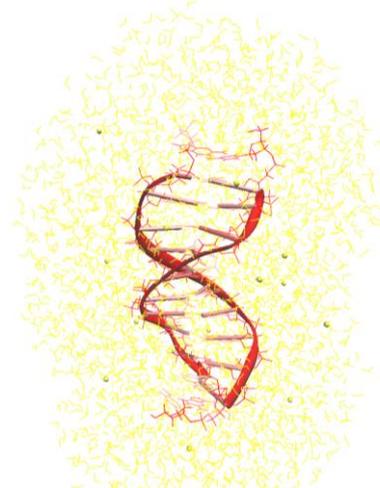


図1: 水・カウンターイオンと DNA 各塩基との相互作用。IFIE 値(0~-100kcal/mol)で色付けしており、濃色が強い安定化を表す。

【謝辞】 本研究は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクト、ならびに立教大学 SFR プロジェクトからの支援を受けている。

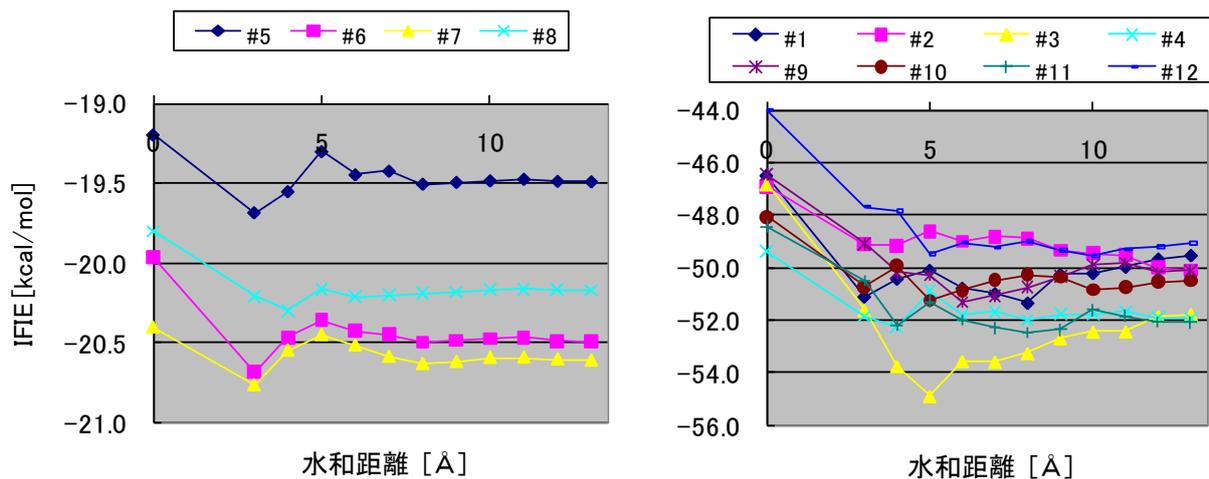


図2 水和距離による水素結合 IFIE の変化：(左) AT ペア (右) GC ペア。番号は各水素結合を表す。

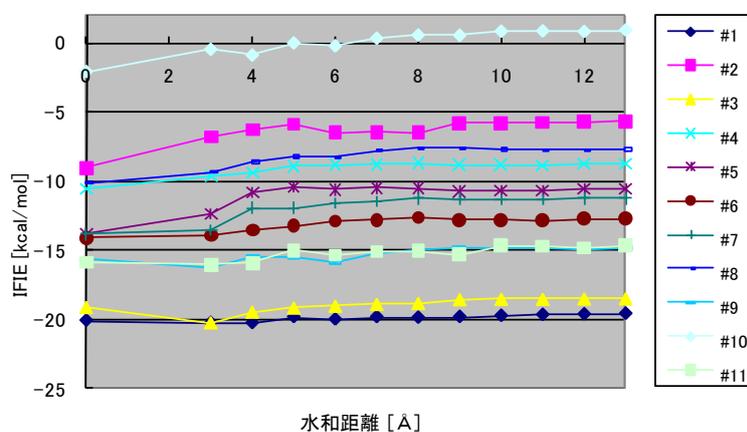


図3 水和距離によるスタッキング IFIE の変化

FMO 法計算プログラム ABINIT-MP(X) の開発と 生体系分子への応用計算

(東大生産研¹, みずほ情報総研², NEC ソフト³, 立教大理⁴, 国立衛生研⁵, 神戸大院シス情⁶)

○沖山 佳生¹, 福澤 薫^{1,2}, 山下 勝美³, 田口 尚貴⁴, 中野 達也^{1,5}, 望月 祐志^{1,4}, 田中 成典⁶

【序論】北浦らによって提唱されたフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1] は、これまでタンパク質や核酸をはじめとする種々の生体高分子系や分子クラスターに適用され続けている [2]。中野らによって開発された FMO 計算プログラム ABINIT-MP [3] は、望月らによって電子相関理論計算へ拡張された ABINIT-MPX [4] として、PC クラスターや地球シミュレータ上のベクトルマシンを利用した世界最大規模の生体分子系に対する高精度計算を可能にしている [4,5]。

次世代 FMO 計算に向けた ABINIT-MP(X) の開発項目の一つとして、高精度近似法の導入による FMO 計算の高速化がある。近年、RI 法をはじめとする因子分解法による 2 電子積分の高速化が行われおり [6]、我々は Lindh らのコレスキー分解法 [7] に基づいた CDAM (Cholesky decomposition with adaptive metric) 近似の導入を行った [8]。MP2 相関エネルギー計算の劇的な高速化を実現し、現在さらなる実用化に向けた開発が進行中である。また、離れたフラグメントペアに対して連続多重極展開 (CMM) を用いたダイマー静電近似を導入し、従来用いられてきた Mulliken 近似に比べて高精度かつ高速な処理を可能にしている。

一方で、計算処理能力の向上、あるいは効果的な高次相関エネルギーの考慮 [9] によって非常に高精度な計算が可能になり、それに対応した高精度な解析も必要になっている。まず、フラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) に含まれる基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) を見積もるために、Counterpoise 法 [10] に基づいた補正モジュールを導入し、IFIE による評価の際の定量性を高めた。また、Weinhold らによって提唱された自然密度解析 (NPA) [11,12] プログラムの開発を行い、従来の Mulliken 密度解析と比べて、より化学的直感に沿った電荷分布の見積もりを可能にした [13]。さらに、遷移金属への対応、および correlation consistent 基底関数の利用を可能にするため、f 関数を含む積分計算 (エネルギー微分を含む) の拡張を行った。

本発表では、これらの開発に対する実在の生体系分子を用いたベンチマーク計算と、その解析例を報告する。ここではエストロゲン受容体とそのリガンドである 17 β -エストラジオールの複合体系を用いて、IFIE とその BSSE 補正による結合エネルギーの評価について紹介する。

【方法】構造はエストロゲン受容体 (PDB ID:1ERE) の 50 残基モデル [14] を使い、MP2/6-31G* レベルで全エネルギーおよび IFIE、さらに環境静電場の影響を考慮した (IFIE に対する) BSSE 値の計算を行った。ここで、受容体とそのリガンドの間の結合エネルギーは超分子計算によって、

$$\Delta E^{\text{BE}} = E_{\text{Complex}} - E_{\text{Receptor}} - E_{\text{Ligand}}$$

として表される。また I, J フラグメントペア間の IFIE を $\Delta E_{IJ}^{\text{IFIE}}$ とするとフラグメント I に関する IFIE 和は

$$\Delta E_I^{\text{IFIE-sum}} = \sum_{J \neq I} \Delta E_{IJ}^{\text{IFIE}}$$

と見積もることができる。

【結果と考察】 エストロゲン受容体と 17β -エストラジオールに対する IFIE の結果を図表に示す。IFIE に占める BSSE の割合が 3~5 割近く達する [16] 一方で、全体として定性的な評価には大

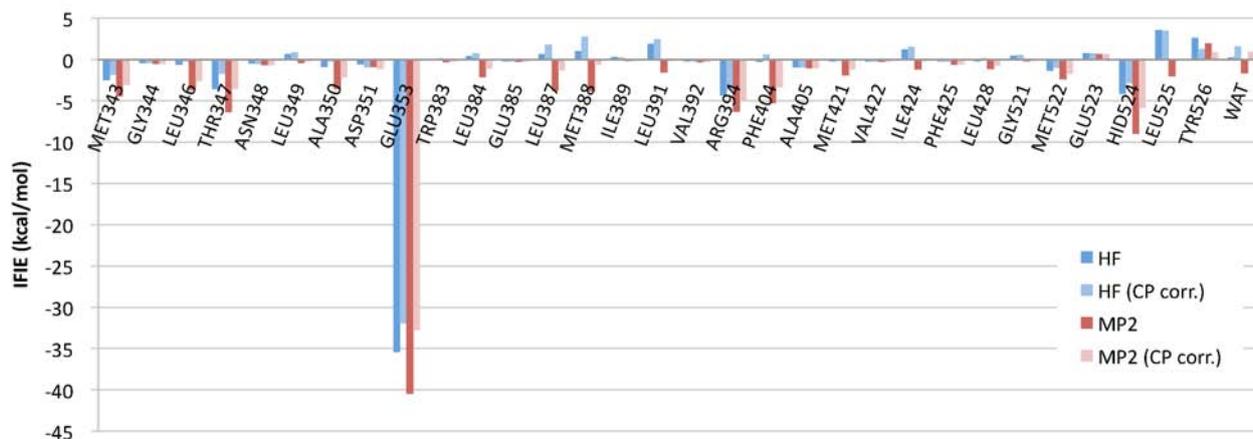


図 1: 17β -エストラジオールとエストロゲン受容体の各残基および水分子間の IFIE (kcal/mol)

	HF		MP2		MP2 (241 残基) [15]
	No corr.	CP corr.	No corr.	CP corr.	No corr.
IFIE 和					
$\Delta E_{\text{Ligand}}^{\text{IFIE-sum}}$					
charged/polarized	-42.0	-34.9	-59.9	-43.6	-63.31
hydrophobic	0.7	8.6	-42.3	-22.5	-37.77
total	-41.3	-26.4	-102.2	-66.1	-101.07
結合エネルギー					
ΔE^{BE}	-23.7	N/A	-85.4	N/A	

表 1: 結合エネルギーと IFIE 和 (kcal/mol)

きく影響を与えていないことが読み取れる。ただ部分的には、BSSE 補正によって引力性から反発性に変化している場合もあるので、詳細な議論には注意が必要である。また、BSSE 補正の有無に関わらず電子相関効果の重要性が改めて認識される。

詳細は当日のポスター発表にて報告する。

【謝辞】 本研究は東大 RISS プロジェクトの支援のもとで行われている。

【文献】 [1] K. Kitaura *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999) 319. [2] D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 6904. [3] T. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **351** (2002) 475. [4] Y. Mochizuki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **457** (2008) 396. [5] Y. Mochizuki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **493** (2010) 346. [6] T. Ishikawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **474** (2009) 195. [7] T. B. Pedersen *et al.*, *Theo. Chem. Acc.* **124** (2009) 1. [8] Y. Okiyama *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **490** (2010) 84. [9] M. Pitoňák *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **10** (2009) 282. [10] S. F. Boys *et al.*, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553. [11] A. E. Reed *et al.*, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 4066. [12] A. E. Reed *et al.*, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 735. [13] T. Fujiwara *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **490** (2010) 41. [14] K. Fukuzawa *et al.*, *J. Comp. Chem.* **26** (2005) 1. [15] K. Fukuzawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 16102. [16] T. Ishikawa *et al.*, *J. Comp. Chem.* **30** (2009) 2594.

接触型ファイバーSRES プロープの作製と、生体組織の直接測定

(関学理工¹、東北大工²) 鈴木 利明¹、松浦 祐司²、佐藤 英俊¹、尾崎 幸洋¹

【序論】

表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) を用いたラマンスペクトル測定はその高感度、高選択性から微量分析、生体測定などの分野での応用が期待されている。その SERS 測定にフレキシブルなファイバープロープを用いることができれば、測定できるサンプルの対象を大きく広げることができる。コアが中空になっている中空ファイバーは、ファイバーそのものからのラマンシグナルがほとんどなく、非常に低ノイズのファイバープロープを作成できる。中でも、先端にボールレンズを装着した中空ファイバープロープは焦点がレンズ表面に近く、レンズ表面でのラマン測定が可能である。ここに金属ナノ粒子を付着させることで、接触状態で SERS シグナルを測定可能なラマンプロープを実現できる。本研究では、ボールレンズ装着型中空ファイバーラマンプロープのレンズ表面に金ナノ粒子を付着させて SERS プロープを作製し、その性能の検討や実際のサンプルの測定を行った。

【実験】

金ナノ粒子は水素化ホウ素ナトリウムを用いて塩化金(III)水溶液を還元して作成した。作成したナノコロイド溶液をスライドガラス上に滴下し、その液滴にプロープ先端のボールレンズを下向きに浸した状態で自然乾燥を行うことでボールレンズ中心付近にナノ粒子を付着させた (Figure1)。

ナノ粒子付着前、付着後のファイバープロープを用いてサンプルのラマン測定を行い、その結果を比較した。ラマン散乱の励起光は 785nm の半導体レーザーを用いた。

【結果と考察】

作成したファイバープロープのベースラインシグナルの測定結果を Figure2 に示す。ナノ粒子付着前の中空ファイバープロープの特徴である、非常に微弱なベースラインシグナルしか測定されなかった。作成した金ナノ粒子を付着した同じプロープでベースライ

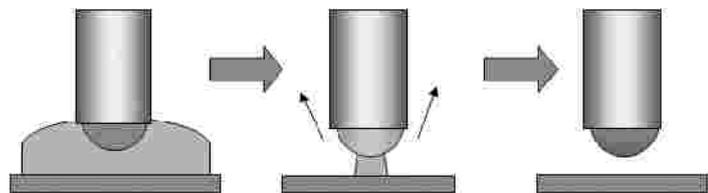


Figure 1 A Schematic representation of the preparation of the SERS-BHRP.

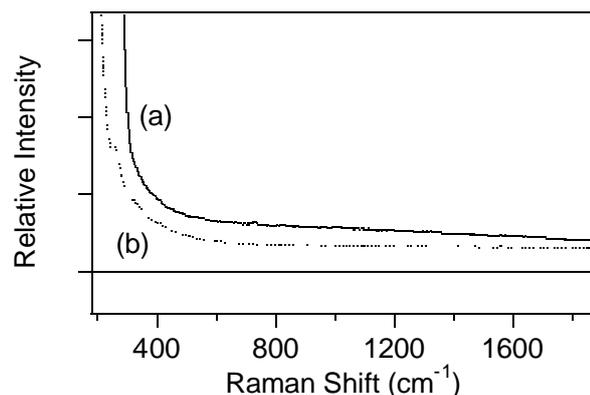


Figure 2 Baseline signal of fiber Raman probe. (a) The result obtained by using a normal fiber probe (b) The result obtained by using a SERS fiber probe.

ンを測定したところ、通常の中空ファイバーと比較してわずかにベースラインシグナルの上昇がみられた。これは先端に付着した金ナノ粒子の発光と思われる。ナノ粒子作成時に付着した不純物やナノ粒子の安定材からの蛍光が原因の可能性もあるが、SERS プロブからのベースラインに安定材や不純物に由来する特徴的なラマンシグナルのピークは観測されていない。従って、プローブとして使用するには大きな問題はないと結論付けた。

次に、生体モデルサンプルとして、5%ゼラチン水溶液を作成し、そのラマンスペクトルを測定した結果を Figure 3 に示す。スペクトル(a)は、通常ファイバーラマンプローブで測定した結果を拡大したものである。1248, 1315, 1457, 1656 cm^{-1} にごく微小なラマンシグナルが観測された。これらのシグナルは顕微ラマン装置を用いて5%ゼラチン水溶液を測定した結果と同じであり、それぞれアミド、 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動、アミドIのシグナルに帰属された。同プローブに金ナノ粒子を付着後、再度ゼラチン水溶液のラマンシグナルを測定した結果、ラマンシグナル強度の著しい増強が観測された (Figure 2(b))。また、観測されたバンドの相対強度に変化が確認され、SERS が観測されていることが示唆された。バンドの帰属の結果、通常ラマンプローブで観測されていた $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動(1466 cm^{-1})のみならず、C-S結合由来のバンド(617, 638, 732 cm^{-1})やフェニルアラニンのバンド(1007, 1603 cm^{-1})が特に増強されていることがわかった。一方、通常ラマン測定で観測されていたアミドに帰属されるバンドはほとんど増強されておらず、相対的に小さくなっていることがわかった。この結果より、SERS プロブでは金ナノ粒子表面に硫黄や芳香環を含む残基で化学吸着したゼラチン分子のシグナルが主に観測されているものと考えられる。

Figure 4 にはラットの胃の切除サンプルのスペクトルを示す。この結果においてもアミドのバンドは増強されておらず、C-S結合由来のシグナルや $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 振動などが特徴的に増強されることがわかった。また、顕微ラマンによる測定との比較から、SERS プロブでは胃の組織の壁面全体ではなく、胃壁表面に露出した粘膜部位のスペクトルが主に観測されていることが示唆された。

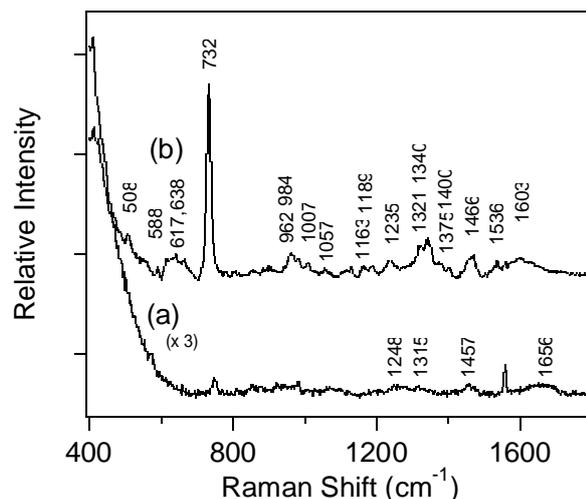


Figure 3 Raman spectra of 5 % gelatin solution.
 (a) The result obtained by using a normal fiber probe
 (b) The result obtained by using a SERS fiber probe.

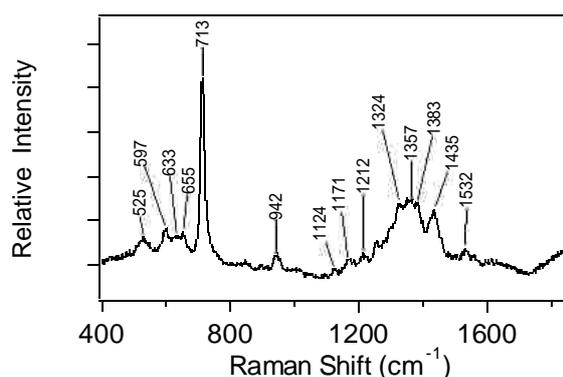


Figure 4 Raman spectrum of the surface of the rat stomach measured by using the SERS probe.

金属置換したバクテリオクロロフィルのフェムト秒分光

大阪市立大学理¹, CREST/JST², 京都大エネルギー理工学研究所³,
大阪市大・複合先端研究機構⁴

小澄大輔^{1,2}, 中川勝統³, 丸田聡^{1,2}, 楠本利行^{1,2}, 藤井律子^{1,2,4}, 杉崎満^{1,2}, 南後守^{1,2},
橋本秀樹^{1,2,4}

【序論】バクテリオクロロフィル *a* 分子は、細菌類の光合成において重要な光機能を果たす。まず、光合成アンテナ複合体において、バクテリオクロロフィル *a* 分子は光捕集を行うと同時に、色素分子間の高効率なエネルギー伝達を行うための機能を備えている。また、光合成反応中心では、アンテナ複合体により集光された光エネルギーをバクテリオクロロフィル *a* の 2 量体 (スペシャルペア) が受け取り、光電変換に必要な一連の電荷分離反応を行っている。このように、細菌類の光合成器官において、バクテリオクロロフィル *a* の光機能は多様であることが知られているが、分子としての光学特性に関する知見は十分ではない。バクテリオクロロフィル *a* の励起状態は、4 つの π - π^* 軌道の重ね合わせにより、2 つの Q band (Q_y , Q_x) 及び、2 つの Soret band (B_x , B_y) で記述される。Q band は可視から近赤外領域に、Soret band は近紫外領域に吸収帯を持つ。単量体におけるバクテリオクロロフィル *a* の Q_y 状態は、基底状態と理想的な 2 準位系を作り、紅色細菌類の光合成器官では、バクテリオクロロフィル *a* 分子が、リング状会合体を形成することにより、 Q_y 状態は励起子的な振る舞いを示す。そのため、バクテリオクロロフィル *a* の Q_y ダイナミクスに関する研究は、非常に活発に行われている。一方、 Q_x については、光合成における高効率なエネルギー伝達における受容体としての役割を果たしているにもかかわらず、そのダイナミクスに関する知見は乏しい。また近年、技術的に困難であったバクテリオクロロフィル *a* における中心金属の置換法が確立され、中心金属とバクテリオクロロフィル *a* の光学特性の関連性が注目されている¹。本研究では、バクテリオクロロフィル *a* における Q_x 励起状態のダイナミクスを明らかにすることを目的とした。特に、バクテリオクロロフィル *a* の中心金属と Q_x 状態のダイナミクスの関連について着目した。

【実験】本研究では、天然及び金属置換したバクテリオクロロフィル *a* のフェムト秒時間分解吸収測定を行った。バクテリオクロロフィル *a* の金属置換は、文献と同様の手法で行った¹。励起光は、チタン・サファイアレーザーの基本波及び、光パラメトリック増幅器からの出力光を用い、バクテリオクロロフィル *a* の Q_y 及び Q_x への共鳴励起をおこなった。検索光には広帯域白色光を用い、分光器で分光した後に 1024 チャンネルのフォトダイオードアレイ (PDA) で検出した。励起光はレーザーのパルス繰り返し (1kHz) と同期したチョッパーで 500Hz の強度変調をかけた。さらに PDA の読み込みとレーザーのクロックを同期させることで、励起/非励起後の検索光強度を 1ms 毎に読み込み、ノイズレベルが 10^{-4} 以下の高感度な検出を実現した²。

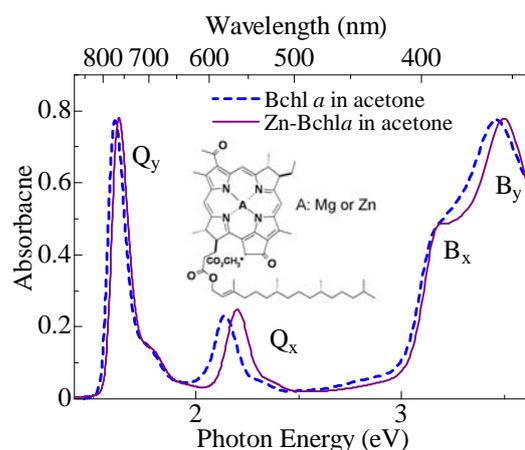


図1 アセトン溶液中における(天然)バクテリオクロロフィル *a* 及び Zn に金属置換したバクテリオクロロフィル *a* の定常吸収スペクトル。内挿図はバクテリオクロロフィル *a* の化学構造。

【結果と考察】 図1は、天然及び、中心金属 Mg を Zn に置換したバクテリオクロロフィル *a* の定常吸収スペクトルを示す。Q_y 及び Q_x 帯に着目すると、金属置換に対して Q_y 帯のエネルギーはほとんど変化していないのに対し、Q_x 帯は大きくエネルギーシフトしている。

図2に、アセトン中におけるバクテリオクロロフィル *a* の Q_y 及び Q_x 帯を励起した後の光誘起吸収変化スペクトルを示す。光誘起吸収スペクトルには、可視領域全体に渡る幅広い過渡吸収信号と Q_x 及び Q_y 吸収帯に対応する退色信号が観測された。幅広い過渡吸収信号は、Q_y 状態から高い励起状態への遷移に相当する³。光励起直後 (0.1 ps) では、Q_x 及び Q_y 励起による光誘起吸収スペクトルに大きな違いが見られた。特に顕著な違いが観測されたのが、Q_x 退色近辺の信号である。Q_x 励起の場合にのみ強い負の信号が現れていることから、この信号の起源は Q_x からの誘導放出であることが考えられる。また、この誘導放出信号は、光励起後 1 ps では消失していることから、Q_x の寿命は非常に短いことが推察される。

図3に、Q_y 過渡吸収信号及び、Q_x 退色/誘導放出信号の時間依存性を示す。Q_y 励起後には、過渡吸収信号が瞬時に立ち上がっているのに対し、Q_x 励起の場合には Q_y 過渡吸収信号が指数関数的に立ち上がっている。また、Q_x 励起の場合にのみ、誘導放出による超高速応答が存在することがわかる。Q_x 励起後の過渡吸収信号及び、Q_x による誘導放出信号の減衰時間から、Q_x 状態の寿命は 50 fs であることがわかった。

【まとめ】 本研究から、バクテリオクロロフィル *a* における Q_x 状態の超高速ダイナミクスが明らかになった。中心金属置換効果と励起状態ダイナミクスの関連については、分子軌道計算の結果とあわせて報告する。

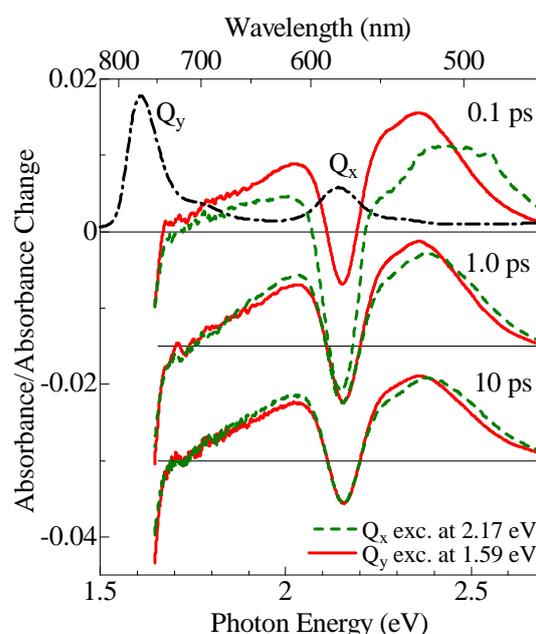


図2 アセトン中のバクテリオクロロフィル *a* における Q_x 及び Q_y 励起後の光誘起吸収スペクトル。

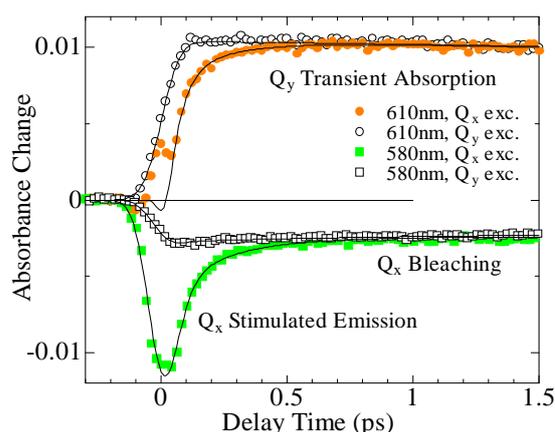


図3 アセトン中のバクテリオクロロフィル *a* における Q_x 及び Q_y 励起後の過渡吸収信号の時間応答。

- ¹ G. Hartwich, L. Fiedor, I. Simonin, E. Cmiel, W. Schafer, D. Noy, A. Scherz, and H. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3675 (1998).
- ² D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, *Chem. Phys.* **373**, 33 (2010).
- ³ C. Musewald, G. Hartwich, F. Pollinger-Dammer, H. Lossau, H. Scheer, and M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8336 (1998).

高周波 CW/パルス EPR を用いた光合成光化学系 I における初期電荷分離過程の解明

(東北大多元研¹, Argonne National Laboratory², Univ. of Freiburg³) ○松岡 秀人¹, Lisa Utschig², 大庭 裕範¹, 山内 清語¹, Oleg Poluektov², Marion Thurnauer², Gerd Kothe³

【序論】 光化学系 I は蛋白質レベルにおいて C_2 対称に近い構造を持つ。これまで C_2 対称で関係づけられた二つの電子伝達経路のうち、片方しか電子が流れないとされてきた。しかし最近、その両方の経路に電子が伝達するという報告も出始めており、光化学系 I の初期電荷分離過程については現在でも多くの議論がなされている。ラジカルイオンペア $P_{700}^+-A_1^-$ の電子・分子構造を明らかにするとともに、光化学系 I 反応中心における電子移動過程を明らかにするため、高周波 CW/パルス EPR 研究を行った。

【実験】 重水素化(全体の 99.7%)した好熱性シアノバクテリア *synechococcus lividus* を、凍結保護剤である重水素化グリセロール(体積濃度 50%)と重水素化トリス-塩酸緩衝剤(pH = 7.5)により水和させることで試料を作成した。W-band (94GHz) EPR 測定は Bruker 社製 ELEXSYS E600 分光器を用いて行った。また、高時間分解測定を可能とするため、マイクロ波検出器のあとのプリアンプとして、Bruker 社のプリアンプ(帯域 6 MHz、時定数 150 ns 程度)よりも広帯域(140 MHz)な NF 社製プリアンプを用いた。W-band パルスシステムは、E600 分光器にマイクロ波パルスブリッジ(94.9GHz)を組み込むことで構築した。

【結果と考察】 図 1(a)にはラジカルペア $P_{700}^+-A_1^-$ に対して 100K で観測した時間分解 W-band パルス EPR スペクトルを示す。これまでの報告によるとラジカルペア $P_{700}^+-A_1^-$ は低温領域において 200 μ s 程度の時定数で減衰する成分に加えて、数マイクロ秒程減衰する成分の存在が示唆されている。しかし、図 1(b)に示したとおり、100K

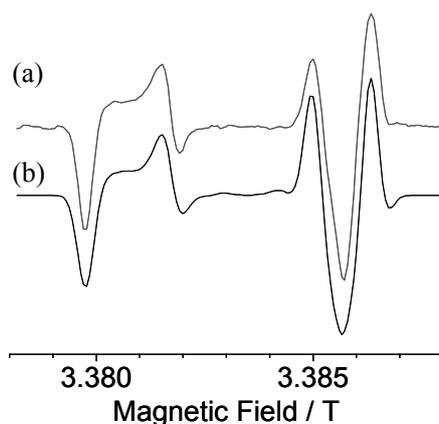


図 1 光励起後 100 ns 後に観測したラジカルペア $P_{700}^+-A_1^-$ の過渡的 W-band EPR スペクトル (100 K, 532 nm 励起)。(a)実測、(b)シミュレーション。

で観測された EPR スペクトルは 1 成分のラジカルペアを仮定することで、ほぼ実測を再現することができた。

しかし一方で、図 2b に示すように、EPR 信号の時間依存性 (丸印) は、一種類のラジカルイオンペアを仮定したシミュレーション (実線) では再現することができず、もうひとつ配向の異なるラジカルイオンペアの存在を示唆した。なおフィッティングは、再結合過程とスピン格子緩和の速度定数に依存した 2 種類の時定数を考慮することで行った (図 2b) :

$$\text{Intensity} = A_1 \exp\left(-t/\tau_1\right) + A_2 \exp\left(-t/\tau_2\right)$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{ks}{4} + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{ks}{4}\right)^2} \quad (\tau_1 = 600 \mu\text{s})$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{ks}{4} + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{ks}{4}\right)^2} \quad (\tau_2 = 80 \mu\text{s})$$

図 2b では新たに $8\mu\text{s}$ の時定数を持つ指数関数をもうひとつ加えることで、実測を再現することができた。この事実を詳細に検討するため、化学還元処理前後での EPR スペクトルの比較を行った。図 3 は、化学還元処理前後でスペクトルの変化を示している。還元処理後の EPR 信号の時間依存性を測定したところ、およそ $8\mu\text{s}$ で減衰することがわかった。この減衰時間は、図 2 の解析で、新たに加えた第三の寿命と良い一致を示していた。これは化学還元処理により、より長い寿命をもつラジカルイオン対の電子移動がブロックされたため、短い寿命のラジカルイオン対の EPR 信号のみが観測されたと考えられることで説明できる。化学還元処理前後のスペクトルは、X 線結晶構造解析の結果と比較したところ、それぞれ異なる二つの電子移動経路をそれぞれ経由して生成したラジカルイオン対由来であることがわかった。これより、還元処理前の試料で観測された短寿命ラジカルイオン対は、還元処理後に顕著となったものと同じであり、二つの電子移動経路を利用していることが結論付けられた。

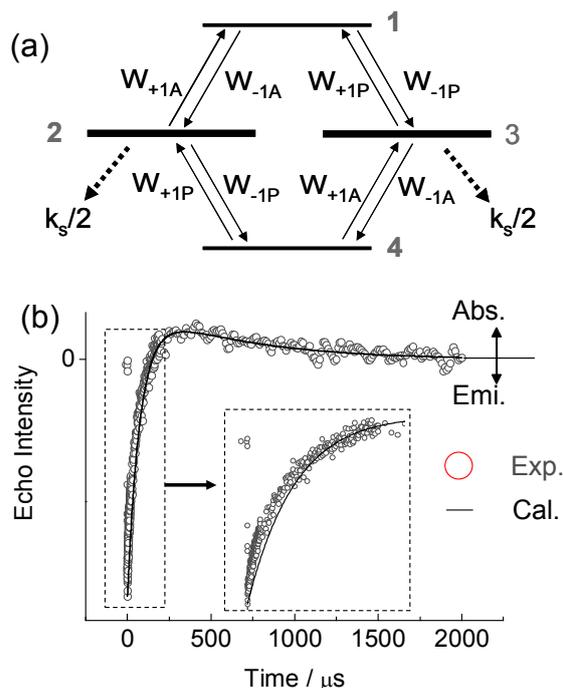


図 2 (a)ラジカルイオンペアのエネルギー準位と kinetics モデル. (b) 100K、3.38T 付近で観測した EPR 信号強度の時間依存性。

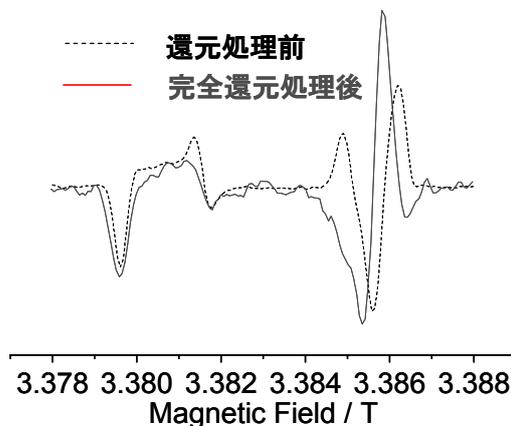


図 3 化学還元処理前後でのラジカルイオンペアの EPR スペクトル。

人工光合成分子の電荷分離状態に関する理論化学的研究

東大院・工

○城野 亮太 山下 晃一

【序】

環境に配慮した持続可能なエネルギーの創生は、地球レベルでの解決を必要とした最重要課題である。そのなかで、晴れている限り無尽蔵に利用可能な太陽光が注目を集めている。太陽電池は持続可能なエネルギー産出方法の最有力候補として、基礎研究および生産開発が精力的に行われているが、光・電気エネルギー変換の反応機構は未だ不明な点が多い。

光エネルギーから電気エネルギーへの変換は

1. 電子供与体(Donor)が光子を受け取り励起状態へ遷移する
2. 電子供与体から電子受容体(Acceptor)へ電荷が移動し、分子が電荷分離状態となる
3. 電子を電子伝達物質(Shuttle)へ受け渡す

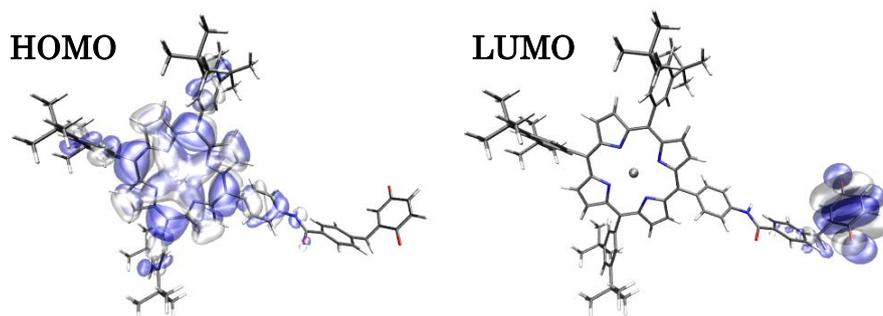
の3つの過程を経ている。ここで、3'. 電荷分離状態から電荷再結合を起こすことによって再び元の基底状態へと遷移すると、光子のエネルギーは熱あるいは光のエネルギーとして失われるため、エネルギー変換効率の改善には電荷分離を促進し、電荷再結合を抑制することが必要である。

太陽電池のような光エネルギーを電気エネルギーへ変換する系は、植物が行う光合成にも見ることができ、非常に高いエネルギー変換効率を実現している。この光合成においても太陽電池と同様の電荷分離・電荷再結合の過程が存在し、人工光合成分子は、進化の過程で最適化された光合成を模倣することで超高効率な光反応システムを獲得している。したがって、人工光合成分子の電荷分離状態および電荷再結合の過程を明らかにすることで、光・電気エネルギー変換の反応機構の理解が進むと考えられる。

本研究では、時間依存密度汎関数法(TDDFT)を用いた人工光合成分子の励起状態の記述について、様々な汎関数を用いてその妥当性を検討した。

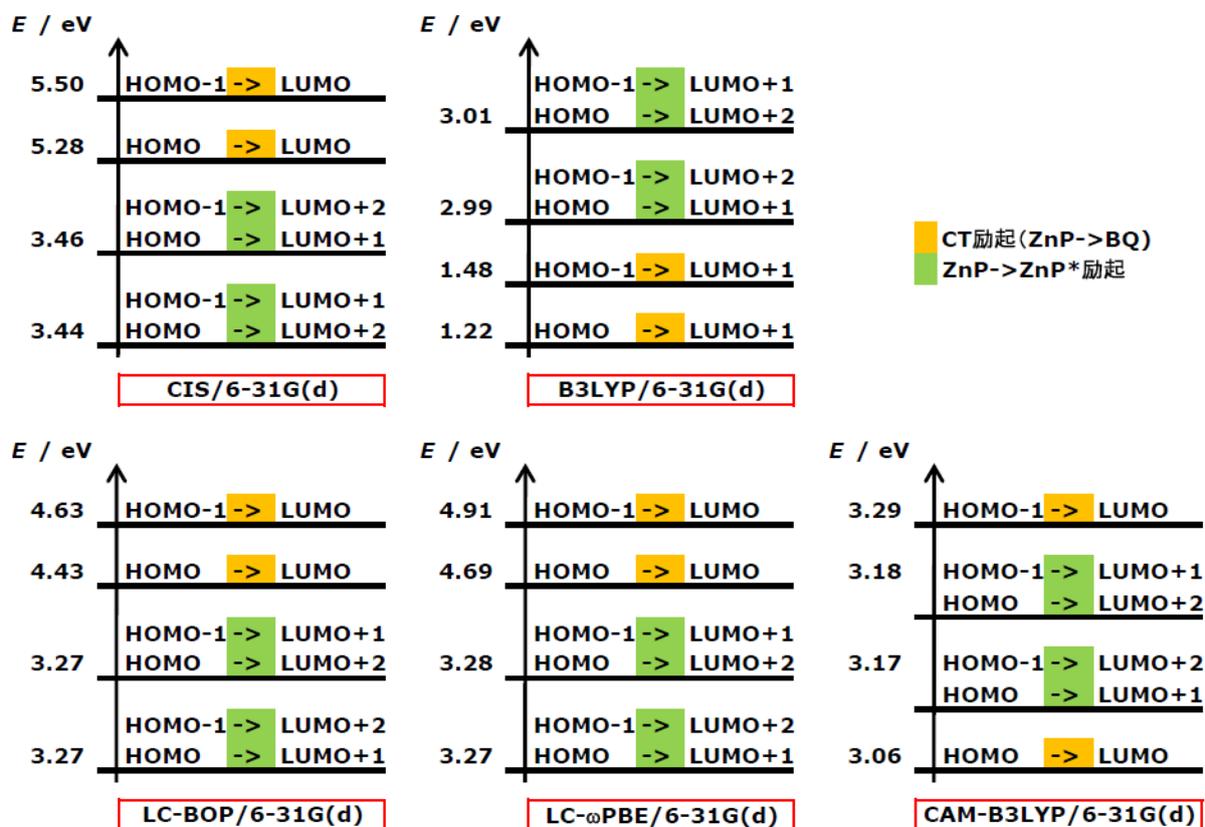
【方法】

下図のような Zn を含む Porphyrin と BenzoQuinone を Linker でつないだ人工光合成分子 ZnP-BQ について B3LYP/6-31G(d)レベルで構造最適化を行った。次いで、その構造における励起状態を 6-31G(d)基底を用いて CIS 計算及び B3LYP, LC-BOP, LC- ω PBE, CAM-B3LYP を汎関数に用いた TDDFT 計算を行った。尚、Hartree-Fock 法による分子軌道と、本研究で用いた汎関数による KS 軌道はおおよそ一致を示し、HOMO 及び LUMO はそれぞれ Porphyrin 環及び BenzoQuinone に局在化していた。



【結果】

下図にそれぞれの汎関数を用いたとき TDDFT による励起状態とエネルギーを示した。



実験測定によれば[1][2], 基底状態で光を吸収した人工光合成分子は 1. porphyrin の S1 状態 ZnP*-BQ へ励起し, 次いで 2. 電荷分離状態 ZnP⁺-BQ⁻へ遷移した後, 3'. 電荷再結合し基底状態へ戻ることが分かっている. その際 1. の過程で電荷分離せずに脱励起する光が 500 nm および 570 nm 付近に観測され, 3'. の過程で 460 nm および 650 nm 付近で蛍光が観測されている. このことから励起状態の準位は基底状態から電荷分離状態, porphyrin の S1 状態 ZnP*-BQ, 電荷分離状態の順に位置していると考えられる.

CIS では HF 交換項を正しく取り入れているが電子相関の記述が欠けているため基底状態および電荷分離状態の両方の記述が不十分になっていると考えられる. 一方で B3LYP を用いたときは広く知られているように電荷分離状態を過大に安定に見積もっていると考えられる[3]. LC-BOP と LC-ωPBE は $r \rightarrow \infty$ で HF 交換項を正しく取り入れている意味で物理的要請を満たしている. 最近これらの汎関数と比べ CAM-B3LYP による電荷分離状態が RI-CC2 計算と一致したとの報告が Plötner らによってなされた[4]が, 本研究でも励起状態の順番が実験と一致したのは CAM-B3LYP のみであった. 当日は構造変化による励起状態の変化についても報告する.

[1] Imahori, et al. *Chem. Phys. Lett.*, (1996) **263** 545

[2] T. Asahi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115** 5665

[3] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004) **126** 4007

[4] J. Plötner, D.J. Tozer, and A. Dreuw, *J. Chem. Theory Comput.* in press

逆ミセル中蛋白質の超高速分光

(原子力機構関西^{*}、京工織大物工^{**}、阪市大電物工^{***})村上 洋^{*}、西 孝樹^{*,**}、豊田 祐司^{*,***}、小野 正人^{*,**}

1. 序論

本研究の目的は蛋白質を逆ミセルというナノメートルスケールの微小水液滴に入れ、その液滴サイズを変えることにより、蛋白質及びその水和水のダイナミクスがどのように変化するかを調べることである。蛋白質分子は細胞などで機能を果たす。細胞中の蛋白質の周りの環境は、希薄蛋白質水溶液中の環境と異なると考えられる。その環境の一部は、水和水を含む蛋白質の周りの水の環境である。逆ミセル(図1)は $[\text{水濃度}]/[\text{界面活性剤濃度}] (=w_0)$ を変化させることによりそのサイズを変えることが可能であり、水環境に依存した蛋白質のダイナミクスを調べるために適した系である。蛋白質の中性子非弾性散乱測定やテラヘルツ分光により、蛋白質内の原子集団の協同的運動が広範に調べられているが、水に起因した背景信号を避けるために、凍結乾燥試料など非液体試料の研究がほとんどである。逆ミセル溶液は溶媒が無極性であり、テラヘルツ電磁波の吸収は水に比べて格段に小さいため、テラヘルツ分光適用可能である。一方で、疎水ポケットをもつ蛋白質に色素分子を導入し、その蛋白質を逆ミセル中にいれた系の時間分解蛍光分光により、溶媒和過程の逆ミセルサイズ依存性を調べることができる。そこで、蛋白質逆ミセルのサイズを変えてテラヘルツ分光及び時間分解蛍光分光を行った。

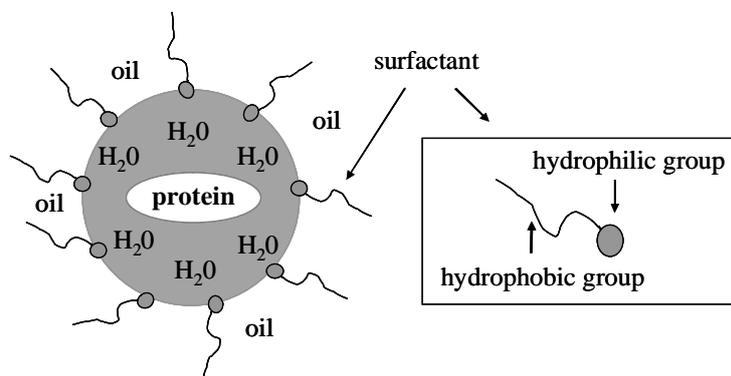


図1, 蛋白質逆ミセル模式図

2. 実験

逆ミセル試料の調製には、界面活性剤ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム(AOT)、溶媒イソオクタンを用いた。テラヘルツ分光にはミオグロビン、時間分解蛍光分光にはクマリン色素を導入した牛血清アルブミン(BSA)を逆ミセル内に導入

した。テラヘルツ分光は、フェムト秒レーザーを用いた電気複屈折結晶 ZnTe 検出テラヘルツ時間領域分光法を用いた。一方、時間分解蛍光分光は、up-conversion 蛍光分光法と時間相関単一光子計数法を組み合わせフェムト秒からナノ秒にわたるダイナミックストークスシフトを観測した。

3. 結果と考察

図2は色素導入BSA逆ミセルの時間分解蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化である。比較のために蛋白質を含まず色素分子のみを可溶化させた逆ミセルの同じ w_0 での結果を示す。すべての試料で、色素の溶媒和に起因した低エネルギー時間シフトが見られる。実線は5成分の指数関数フィットにより得られた。色素水溶液のエネルギー緩和は1ピコ秒以内にほぼ完了するのに対して、調べたすべての逆ミセル試料で緩和の時定数はサブピコ秒からナノ秒までに渡る。界面活性剤や界面活性剤に水和した水に起因するダイナミクスの時定数やエネルギー緩和量、蛋白質の効果や逆ミセルサイズ依存性についての知見が得られた。一方、逆ミセルを用いることにより、液体状態にある蛋白質のテラヘルツ吸収スペクトルがはじめて得られた。そして、スペクトル解析から w_0 と共に蛋白質及び水和水のテラヘルツ領域の運動が変化することが分かった。詳細は当日報告する。

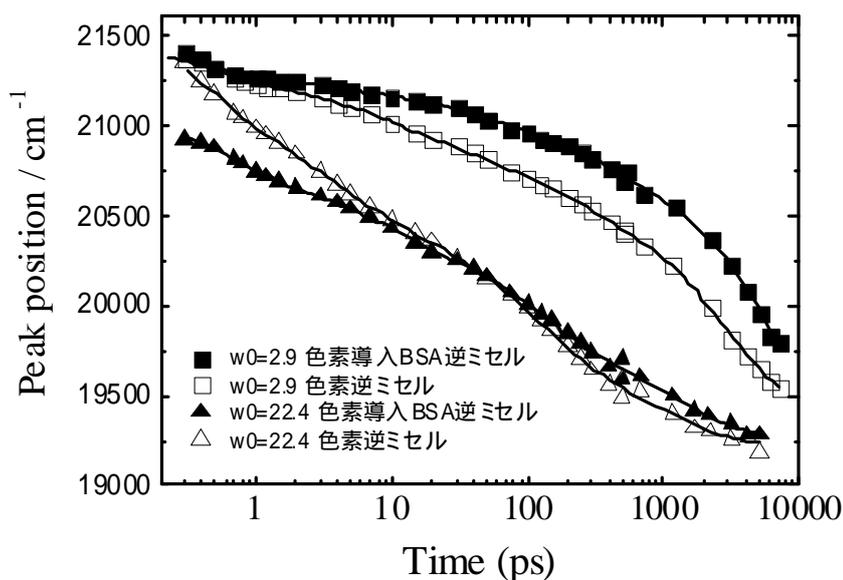
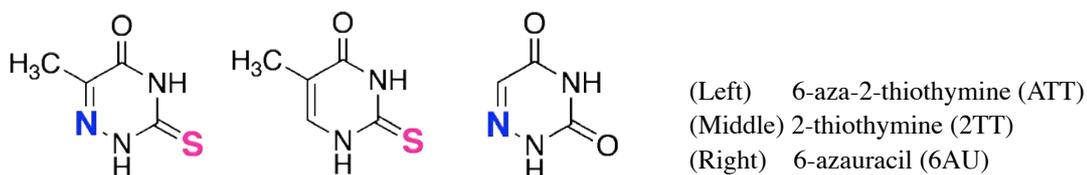


図2. 色素導入BSA逆ミセルの時間分解蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化 (時間軸は対数表示)

チオおよびアザ置換核酸塩基の励起状態ダイナミクス

(東工大院理工¹, 青学大理工², Chalmers Univ.³, 理研⁴)○倉持 光^{1,4}, 鈴木正², Bo Albinsson³, 竹内佐年⁴, 田原太平⁴, 市村禎二郎¹

【序】核酸の光反応は光損傷など生命維持に関わる現象を伴うため、その主な光受容部である核酸塩基の励起状態ダイナミクスに関する知見を得ることは重要であり、実験と理論の両面から非常に注目を集めてきた。これまでの研究により核酸塩基の励起状態の寿命は極めて短く(< 1 ps), 基底状態への内部変換が支配的な緩和過程であることが知られている。一方、核酸塩基に化学修飾を施した置換核酸塩基には通常核酸塩基にはない光化学的性質を示すものが存在し、その特徴を活かした応用が検討され始めている。例えばカルボニル酸素を硫黄原子で置換したチオ置換核酸塩基は通常核酸塩基が吸収しないUVA (320–400 nm) 光に活性であるため、この吸収特性を利用した光生物・光医学分野での応用が近年注目を集めている。また通常核酸塩基との励起状態ダイナミクスの違いの考察は通常核酸塩基の緩和過程の詳細な解明に有用な知見を与えるため、置換核酸塩基の光反応と励起状態に関する知見を得ることは重要である。本研究ではアザ、チオ置換した置換ピリミジン塩基、6-aza-2-thiothymine (ATT), 2-thiothymine (2TT), 6-azauracil (6AU)を対象として過渡吸収法、時間相関単一光子計数法(TCSPC)を用いて励起状態ダイナミクスについて詳細な研究を行い、光励起状態からの緩和・反応過程に関する新たな知見を得た。¹⁻³



【実験】ナノ秒過渡吸収測定は励起光源にXeCl (308 nm), KrF (248 nm) エキシマーレーザーまたはNd³⁺:YAGレーザーの第三高調波 (355 nm) を用い、検出光源としてXeフラッシュランプを用いて行った。測定中は試料溶液をフローさせ、生成物の影響を取り除いた。フェムト秒pump-probe吸収測定にはTOPASの出力をpump光 (355 または 280 nm)として、サファイア板で発生させた白色光をprobe光として用いた。時間分解能は約 150 fsであった。TCSPCにはNd³⁺:YAGレーザーの第四高調波 (266 nm) を励起光として用いた。これらの測定は全て室温で行った。

【結果と考察】アセトニトリル溶液中におけるATT, 2TTの 308 nm励起によるナノ秒過渡吸収スペクトルを図1に示す。Ar 飽和条件下で 430 nmおよび 700 nmにピークを持つ数マイクロ秒の寿命を持った過渡種による吸収帯が両者にて観測された。これらの過渡種は溶存酸素、三重項消光剤TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) 存在下において減衰の速度定数が著しく増加した。また低温にてりん光が観測されたことから、これらの過渡種をATT, 2TTの最低励起三重項状態 ($T_1(\pi\pi^*)$) であると帰属した。光増感反応と参照物質との比較によりこの $T_1(\pi\pi^*)$ 状態の量子収率 Φ_{ISC} はATT, 2TTともに1.00と見積もられ、励起状態からの緩和過程において通常核酸塩基とは異なり項間交差が支配的で

あることが明らかとなった。フェムト秒 pump-probe 分光により 700 nm における吸収帯の立ち上がりを観測した結果、ATTの項間交差の時定数は約 370 fs と定まった(図2)。この速い項間交差は硫黄原子導入による重原子効果とATTの非常に小さな ${}^1n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ 間のenergy-gapに起因すると考えられる。また $T_1(\pi\pi^*)$ 状態のATT, 2TTによる励起一重項酸素(${}^1\Delta_g$)増感も観測された。図3にATTの266 nm励起による赤外発光スペクトルと308 nm励起による赤外発光の時間変化を示す。1270 nmを中心とした ${}^1\Delta_g$ の特徴的な発光バンドが溶存酸素存在下において観測され、 ${}^1\Delta_g$ 生成の量子収率 Φ_Δ はATTで0.69と見積もられた。この結果はATTのUVA領域での吸収帯とあわせて、特定のDNAマーキングや癌細胞の選択的な破壊などへの応用の可能性を示唆している。当日は通常核酸塩基と非常に似た構造を持ちながら高い Φ_{ISC} を持つアザ置換核酸塩基の一つである6AUの項間交差のメカニズムについても詳細に議論する。

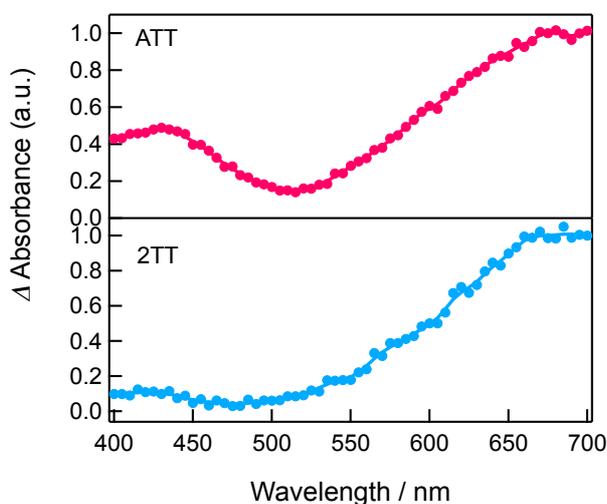


図1. 308 nm ナノ秒レーザー励起直後に得られたATT, 2TTの $T_n \leftarrow T_1$ 過渡吸収スペクトル。

表. 項間交差と一重項酸素生成の量子収率。

	Φ_{ISC}	Φ_Δ
ATT	1.00 ± 0.02	0.69 ± 0.02
2TT	1.00 ± 0.02	0.34 ± 0.02
6-AU	1.00 ± 0.10	0.63 ± 0.03

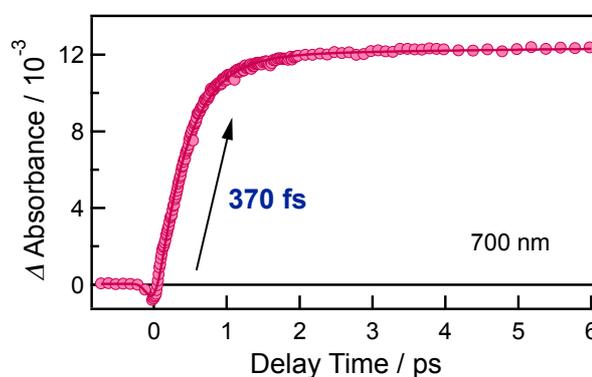


図2. フェムト秒 355 nmレーザー励起に伴う700 nmにおける過渡吸収強度の時間変化。

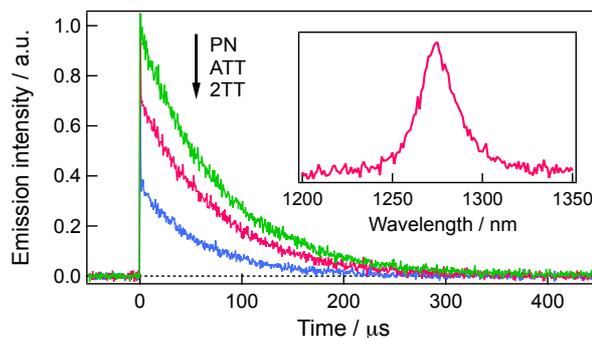


図3. 266 nm励起によるATT, 2TT, phenalenone(PN:参照物質)の酸素飽和溶液の赤外発光スペクトルと発光強度の時間変化。

【参考文献】

- (1) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Harada, Y.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12088.
- (2) Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5140.
- (3) Kuramochi, H.; Kobayashi, T.; Suzuki, T.; Ichimura, T. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8782.

偏光アンジュレータを用いた極紫外～真空紫外領域における

アミノ酸薄膜の自然円二色性測定

(産総研・計測フロンティア¹, 神戸大院・人間発達環境学²)○田中 真人¹, 渡辺 一寿¹, 中川 和道²

【序】

自然円二色性(Natural Circular Dichroism; CD)スペクトルはキラル分子の立体構造に敏感であるため、紫外域ではタンパク質の二次構造解析などに広く用いられている。しかしながらその短波長限界は、偏光素子の透過限界により放射光光源を用いても約 140nm までに制限されていた。より短波長の真空紫外、極紫外域での CD 測定によって、従来 π 電子系の物質にのみ限定されていた CD による構造解析やキラリティ計測が糖などの σ 電子しかもたない物質においても可能となる。また従来のタンパク質二次構造解析の精度も測定波長範囲の拡張により向上できる。

そこで一般的な光弾性変調子などの偏光素子を利用せず、放射光挿入光源の一種である偏光可変アンジュレータからの左右円偏光を変調させる手法を開発することで、今まで測定が不可能であった極紫外域(波長 105nm 以下)においても CD 測定が可能なシステムを構築した[1]。これを用いて世界初の波長 40nm までの測定にアミノ酸薄膜を試料として成功した[2,3]。本講演では本装置の詳細および極紫外域から真空紫外域における CD 測定結果とその理論計算との比較、様々なアミノ酸試料の測定結果等に関して論じる。

【実験】

真空紫外、極紫外域における CD 測定は産総研の放射光施設 TERAS BL-5 にて行った。このビームラインは挿入光源として小貫型偏光可変アンジュレータが利用でき、左右円偏光を約 2Hz で変調することが可能である。また 50cm 瀬谷浪岡型分光器により、最短波長 40nm までの分光測定が可能になっている。本分光器には回折格子が 2 枚(Al+MgF₂ コートおよび Pt コート)装備されており、波長範囲に応じて前置鏡コーティング材質と合わせて真空中で切り替えることができる。またアンジュレータ光は準単色光であるために、蓄積リングの電子エネルギーおよびアンジュレータギャップを変化させたいくつかの測定条件で CD 測定を行うことで、最短波長 40nm までの CD 測定を行うことができる。

試料基板として極紫外域での測定にはサリチル酸ナトリウムをガラス基板上に噴霧したものを、真空紫外域には c 軸カットした MgF₂ 基板を用いた。その上に試料としてアラニンなど各種アミノ酸の L 体、D 体の薄膜を真空蒸着法に約 30-50nm の膜厚で作製した。

CD 測定の際、CD および直線二色性の試料角度依存性を測定し、本試料では直線異方性の寄与が無視できることを確認した。各アミノ酸で L 体と D 体の両方の CD スペクトルを計測し、その差分を取って正確な CD スペクトルとした。また独自開発した偏光度測定法[4]による結果を用いて、観測した CD スペクトルを校正した。CD 装置の詳細は文献[1]等を参照されたい。

【結果と考察】

図1に真空紫外～極紫外域に渡るアラニン薄膜のCDおよび吸収スペクトル[5]を示す。また黒線で示したCDスペクトルは市販のCD分光計(JASCO, J-720W)によるものである。このように市販装置の結果とも非常に良い一致が得られていることなどから、世界初の波長40nmまでのCD測定に成功したと結論づけた。従来装置の波長140nmという短波長限界を、本装置により大幅に拡大することができた。

分子軌道計算による各CDピークの帰属を試みたが特に短波長領域では多くの遷移が重畳するために簡単な記述は困難であることがわかった。しかしながら σ 電子の寄与は短波長になるにつれて増加する傾向が見られた。

図2にアラニン、バリン、ロイシンといった脂肪族アミノ酸薄膜の真空紫外吸収とCDスペクトル結果を示す[3]。この図に示すように吸収スペクトルはアミノ酸側鎖による変化は僅かであるが、CDは敏感に応答していることが分かる。この結果から真空紫外CDはアミノ酸等生体分子の構造解析手法として有用であると期待される。

講演では詳細な計算との比較、その他のアミノ酸試料の結果などについても議論する予定である。

【謝辞】

加速器およびTERASの運転に関して、豊川弘之博士(産総研)および産総研Linacグループの皆様のご協力に深謝いたします。本研究の一部は文科省原子力試験研究費、文科省科学研究費補助金等からの支援を受けて行われました。

【引用文献】

[1] K. Yagi-Watanabe, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123106 (2007). [2] M. Tanaka, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 455 (2009). [3] M. Tanaka, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, (2010) *in press*. [4] M. Tanaka, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083102 (2008). [5] M. Kamohara, *et al.*, *Rad. Phys. Chem.*, **77**, 1153-1155 (2008).

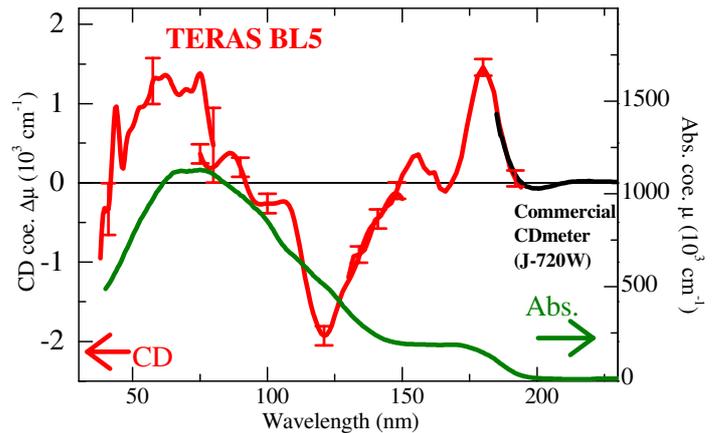


Fig.1 CD and absorption spectra in the extreme and vacuum ultraviolet regions of L-alanine film. CD spectrum (black line) was measured with a conventional CD spectrophotometer.

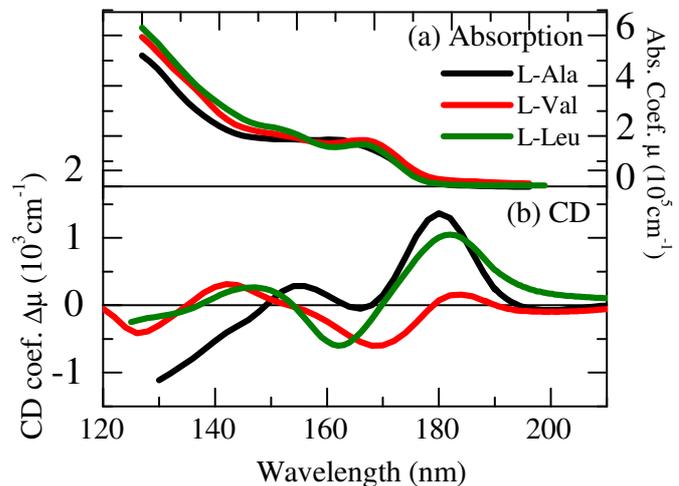


Fig.2 (a) Absorption and (b) CD spectra in the vacuum ultraviolet region of L-alanine, L-valine, L-leucine films.

Low-frequency dynamic of ATP and its related compounds studied by terahertz time-domain spectroscopy

Feng Zhang,¹ Ohki Kambara,² Keisuke Tominaga^{1,2}

¹Graduate School of Science, Kobe University

²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University

Introduction

There has been considerable interest in both the experimental and theoretical investigation of the low-frequency motion associated with molecules and molecular aggregates in condensed phases. Vibrational motions with resonance frequencies in the terahertz (THz; 1 THz = 10¹² Hz) frequency range are characterized by weaker potential forces and/or larger reduced masses, which are in sharp contrast to vibrations localized within a molecule with resonance frequencies in the mid infrared region.¹⁻⁶ In this work we report our recent activities on the application of THz time-domain spectroscopy (TDS) to condensed phases on biologically important small molecules such as adenosine triphosphate (ATP) and its related compounds to investigate low-frequency dynamics and inter- and intramolecular interactions. We especially focused our attention to temperature dependence and hydration effect on the THz spectra of these compounds.

We have measured the low-frequency spectra of ATP and its related compounds such as adenine and adenosine. In the metabolic processes ATP is used as an energy source to convert it back into its precursors. Therefore, ATP is continuously recycled in organisms. Two phosphoanhydride bonds in an ATP molecule are responsible for the high energy content of this molecule. Structural fluctuation of these bonds can be investigated by THz-TDS.

Results and Discussion

In the series of our THz studies we display the experimental results as the reduced absorption cross section (RACS) defined as,

$$\begin{aligned}\sigma_R(\tilde{\nu}) &\equiv \frac{\beta hc \tilde{\nu}}{(1 - e^{-\beta hc \tilde{\nu}})} n(\tilde{\nu}) \sigma(\tilde{\nu}) \\ &= \frac{2\pi^2 c N_A}{3\epsilon_0 N} \beta \tilde{\nu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i2\pi\tilde{\nu}t} \langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t) \rangle\end{aligned}$$

where $\sigma(\tilde{\nu})$ is the absorption cross section, $n(\tilde{\nu})$ is the refractive index, $\beta = 1/k_B T$, N is the number of molecules, $\mathbf{M}(t)$ is the total dipole moment of the system, and the other symbols have usual meanings.¹⁻⁶ RACS is a physical quantity defined per mole of molecule. At high

temperatures, $\sigma_R(\tilde{\nu}) \approx n(\tilde{\nu})\sigma(\tilde{\nu})$.

We measured THz spectra of adenine, adenosine, adenosine monophosphate (AMP) sodium salt, ATP magnesium salt, and ATP disodium salt at room temperature as shown in Figure 1. The samples are dried in a vacuum desiccator for one hour. Adenine and adenosine have a band at 55 cm^{-1} and 37 cm^{-1} , respectively. The RACS intensities below 35 cm^{-1} for the two molecules, where there is no resonant band observed, are typical for other organic molecules in the non-resonant THz frequency region.

Interestingly, the three phosphate compounds have a large intensity of the RACS in the THz frequency region compared to those of adenine and adenosine. As can be seen in the figure, it is found that addition of one phosphate group to adenosine makes the RACS intensity significantly large. However, the difference between AMP and ATP is rather small. Furthermore, we can see a clear difference between the ATP disodium salt and ATP magnesium salt. We, therefore, suggest that the large increase in the RACS intensity by addition of the phosphate group results from the presence of both anionic phosphate group and counter cation. This pair makes a large dipole moment in the molecule, and, consequently, the RACS intensity becomes significantly large.

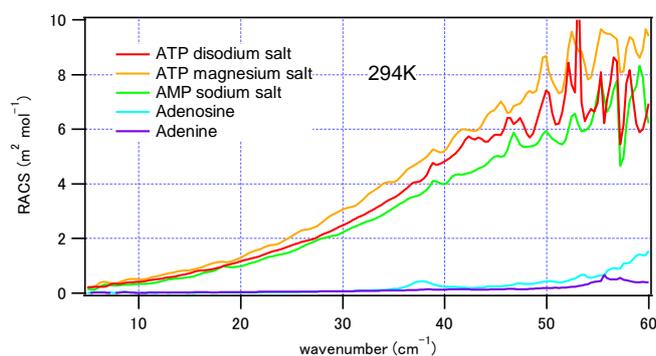


Figure 1. Reduced absorption cross section (RACS) of adenine, adenosine, AMP sodium salt, ATP magnesium salt, and ATP disodium salt at room temperature. All the samples are dried.

References

- [1] K. Yamamoto, K. Tominaga, H. Sasakawa, A. Tamura, H. Murakami, H. Ohtake, and N. Sarukura, *Biophys. J.* **89**, L22 (2005).
- [2] O. Kambara and K. Tominaga, *Spectroscopy- Biomedical Applications*, **24**, 149 (2010).
- [3] S. Kawaguchi, O. Kambara, C. S. Ponseca Jr, M. Shibata, H. Kandori, and K. Tominaga, *Spectroscopy- Biomedical Applications*, **24**, 153 (2010).
- [4] C. S. Ponseca Jr, O. Kambara, S. Kawaguchi, K Yamamoto, and K. Tominaga, *J. Infrared Milli. Terahz. Waves*, in press.
- [5] O. Kambara, A. Tamura, T. Uchino, K. Yamamoto, and K. Tominaga, *Biopolymers*, **93**, 735 (2010).
- [6] S. Kawaguchi, O. Kambara, M. Shibata, H. Kandori, and K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.

スレーター行列式を用いたプロジェクトモンテカルロ法による高精度計算

(分子研) ○大塚 勇起, 永瀬 茂

【序】 拡散モンテカルロ法(プロジェクトモンテカルロ(PMC)法とも呼ばれる)は、高精度と高い並列化効率によって、近年、注目を集めている電子状態計算法である。この方法では、電子を粒子によって表すため、極限として数値的厳密解が得られるという利点があるが、多電子の反対称性が満たされず、ボゾンの基底状態が得られてしまうという問題がある(フェルミオン問題)。この問題を回避するために、一般的には、試行波動関数の節を利用して電子の移動を制限するということが行われているが(節固定近似)、結果的として、精度が使用した試行波動関数に大きく依存してしまうという新しい問題が生じる。我々は、PMC法において電子をスレーター行列式、もしくは Configuration State Function を用いて表すことによって反対称性を満たすという方法を提案した[1]。この方法では、精度はスレーター行列式を表すために用いられた基底関数に依存するようになるが、試行波動関数は必要ではなく、ウォーカー(サンプル)数を増加させることによって確実に精度を上げることができる。プログラムは、GAMESS[2]を基に開発を行い、ウォーカーとしてスレーター行列式を用いた。最近では、この方法を励起状態にも拡張している。[3]

【理論とアルゴリズム】

式(1)の虚時間版の時間依存の Schrödinger 方程式の形式解において、

$$\Psi(\tau + \Delta\tau) = \exp(-\Delta\tau\hat{H})\Psi(\tau) \quad (1)$$

虚時間推進演算子 $\exp(-\Delta\tau\hat{H})$ を \hat{H} の固有ベクトル $|i\rangle$ と固有値 E_i によって展開すると、

以下の式(2)のようになる。

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} |i\rangle\langle i| \exp(-\Delta\tau\hat{H}) |j\rangle\langle j| &= \sum_{i,j} |i\rangle U^\dagger U \langle i| \exp(-\Delta\tau\hat{H}) |j\rangle U^\dagger U \langle j| \\ &= \sum_i |i\rangle \exp(-\Delta\tau E_i) \langle i| \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 U は基底 $|i\rangle$ を \hat{H} の固有ベクトル $|i'\rangle$ に変換するユニタリ行列である (つまり、 $U|i\rangle = |i'\rangle$, $\hat{H}|i'\rangle = E_{i'}|i'\rangle$)。 \hat{H} の固有値の中で、基底状態のエネルギー E_0 が最小なので、式(2)の $\exp(-\Delta\tau E_i)$ の中では、基底状態の項 $\exp(-\Delta\tau E_0)$ が、式(3)のように最大となる。

$$\exp(-\Delta\tau E_0) > \exp(-\Delta\tau E_1) > \exp(-\Delta\tau E_2) > \dots > \exp(-\Delta\tau E_N) \quad (3)$$

したがって、式(4)のように虚時間推進演算子 $\exp(-\Delta\tau\hat{H})$ を初期波動関数に多数回作用させると、基底状態の波動関数が得られる。

$$\Psi_{Ground} = \exp(-\Delta\tau H) \times \exp(-\Delta\tau H) \times \exp(-\Delta\tau H) \times \dots \times \exp(-\Delta\tau H) \Psi_{Initial} \quad (4)$$

今回の方法では、波動関数は電子配置(スレーター行列式)の分布によって表され、モンテカルロシミュレーションにより、電子配置の初期分布が変化してゆき、最終的に Full-CI 解を表す分布に収束する。図1に、1ステップの1つのウォーカー(電子配置)の遷移のアルゴリズムを示す。波動関数は、そのステップにおいて電子配置 $|I\rangle$ にあるウォーカーの個数 N_I を用いて、式(5)のように表される。

$$\Psi_{PMC} = \frac{1}{\sqrt{\sum_I N_I^2}} (N_0|0\rangle + N_1|1\rangle + N_2|2\rangle + \dots + N_N|N\rangle) \quad (5)$$

各ステップでのエネルギーは、以下のように中間規格化を用いて計算している。

$$E_{PMC} = \frac{\langle HF | \hat{H} | \Psi_{PMC} \rangle}{\langle HF | \Psi_{PMC} \rangle} \quad (6)$$

他の電子状態理論と比較して、この方法の利点は、重要な電子配置をモンテカルロシミュレーションによって自動的に生成できることと、並列化のボトルネックとなる対角化を行わないこと

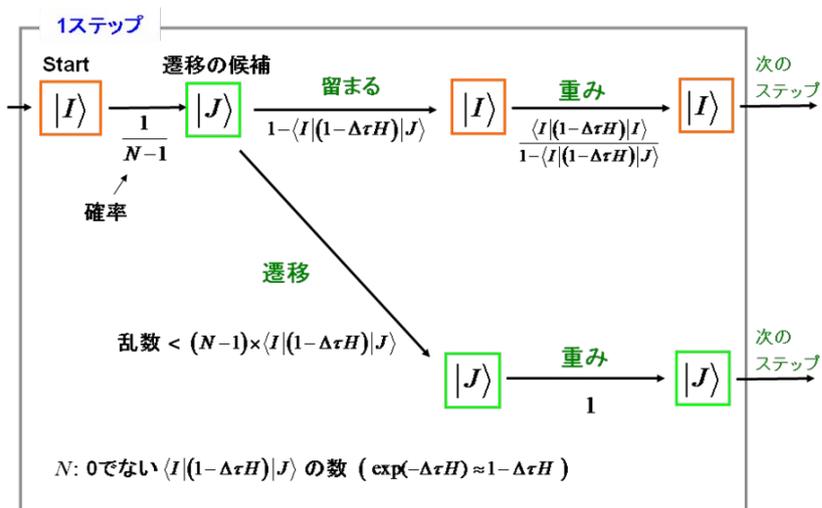


図1. 1ステップのアルゴリズム

ということである。表1に、水分子のテスト計算結果を示す。基底関数は cc-pVTZ を使い、active 軌道は 5×53 、Full-CI 次元は約 5×10^{12} である。表に示すように、今回の方法(PMC)は、Full-CI 次元よりも少ないウォーカー数 (5×10^7 , 1×10^8) を使って、CCSD(T)法と非常に近いエネルギーが得られた。

発表当日は、アルゴリズムと計算の詳細、他の系への応用例を紹介する予定である。

PMC(5×10^7)	PMC(1×10^8)	CCSD	CCSD(T)
-76.341(1)	-76.3428(7)	-76.335960	-76.343825

- [1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, 2008.
- [2] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347, 1993.
- [3] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 485, 367, 2010.

スピン軌道相互作用を考慮した長距離補正 DFT

(理化学研究所¹, JST-CREST²) ○中田 彩子^{1,2}, 常田 貴夫^{1,2}, 平尾 公彦^{1,2}

【緒言】 近年、電荷だけでなく電子スピンも制御するスピントロニクス分野の研究が盛んになってきている。電子スピン制御においては、スピン軌道相互作用はスピン歳差運動やスピン分離を決定する重要な要素であるため、その理論的再現にはスピン軌道相互作用を含む相対論効果を考慮した理論が必要である。密度汎関数理論(DFT)に基づく相対論計算は、少ない計算コストで相対論効果と電子相関の双方を考慮することができる有力な手法の一つと言える。しかし、従来の DFT には長距離交換相互作用の欠如という重大な問題があった。我々は、この問題を解決するため、長距離補正(LC)法[1,2]を提案してきた。LC 法では、交換相互作用を長距離成分と短距離成分に分割し、長距離相互作用を Hartree-Fock (HF)交換で、短距離相互作用を交換汎関数で表す。この方法により、軌道エネルギーやファンデルワールス結合など、従来の DFT では再現できなかった物性の定量的再現に成功するなど、多くの問題を解決してきた。時間依存 DFT (TDDFT) 計算において、LC 法は電荷移動励起など電荷分布変化の大きい励起の計算精度を大きく改善する。特に、スピン軌道相互作用を介したスピン禁制遷移では、電荷分布が大きく異なる軌道間の遷移が主であるため、TDDFT 計算でスピン禁制遷移を再現するには LC 法が必須である。本研究では、LC 法を用いた相対論計算、特にスピン軌道相互作用を考慮した計算を行い、精度の検証を行う。

【方法】 本研究では、相対論効果を考慮するために 2 成分 zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。LC 法を用いた ZORA 計算では、基底状態の電子エネルギーは以下のように計算する。LR は長距離、SR は短距離交換成分を表している。

$$E_{\text{ZORA}} = T_{\text{ZORA}} + V_{\text{Ne}} + J - K_{\text{HF}}^{\text{LR}} + E_{\text{x}}^{\text{SR}} + E_{\text{c}} \quad (1)$$

$$\hat{T}_{\text{ZORA}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (2)$$

この式では、運動エネルギーの Pauli スピン行列項($\boldsymbol{\sigma}$)を介してスピン軌道相互作用が考慮されている。これにより、長距離 HF 交換演算子には次のように α - β 間の相互作用が加わる。

$$K_{\mu\nu}^{\text{LR}} = \sum_{\kappa,\lambda} p_{\kappa,\lambda} \left\langle \phi_{\mu} \phi_{\kappa} \left| \frac{\text{erf}(ar_{12})}{r_{12}} \right| \phi_{\lambda} \phi_{\nu} \right\rangle, \quad p = \begin{pmatrix} p_{\alpha\alpha} & p_{\alpha\beta} \\ p_{\beta\alpha} & p_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ZORA 法は Dirac 方程式の 2 成分近似であるが、軌道エネルギーを次のように補正することで Dirac 方程式の解に近づけることができる(scaled ZORA 法)。

$$\varepsilon_i^{\text{scaled}} = \frac{1}{1 + \left\langle \phi_i \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left(\frac{c}{(2c^2 - V)} \right)^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right| \phi_i \right\rangle} \varepsilon_i^{\text{ZORA}} \quad (4)$$

TDDFT 計算では(4)式でスケールした軌道エネルギーを用いる。さらに、TDDFT 計算でスピン軌道相互作用を考慮する場合には、 α - β 間の相互作用を取り扱うために短距離 DFT 交換項のスピン密度依存性も考慮する必要がある。以上の方法を GAMESS ver. 2009 に実装して計算を行った。

【結果】 LDA, BLYP, B3LYP, LC-BLYP 汎関数による DFT 計算の軌道エネルギーを用いて Ar 原子の $3p$ 軌道及び Kr 原子の $4p$ 軌道からのイオン化エネルギーを見積もった結果を表 1 に示す。非相対論計算(NR)、スピン軌道相互作用を無視した scaled ZORA 計算(SR)、スピン軌道相互作用を考慮した scaled ZORA 計算(SO)の 3 種類の結果を示してある。基底関数は aug-cc-pVTZ を用いた。まず、NR、SR、及び SO 計算の結果を実験値と比較すると、希ガス原子が長距離交換の影響が最も小さい系であるにもかかわらず、どの場合でも LC-BLYP が最もよくイオン化エネルギーを再現した。次に $P_{1/2}$ と $P_{3/2}$ の分裂幅を比較すると、pure 汎関数 (LDA と BLYP) に比べ、HF 交換を含む B3LYP や特に LC 法を用いた計算では分裂幅が大きくなることが分かる。また、表 2 に示された非占有 p 軌道の分裂幅を見ると、非占有軌道に関しては LC 法を用いると分裂幅が小さくなる傾向があることが分かった。これらの違いは、含まれる HF 交換の割合に応じて $\alpha\beta$ 電子間の相互作用の大きさが変わるためだと考えられる。LC 法を用いて適切に HF 交換を含めることにより、スピン軌道相互作用による励起状態の分裂を適切に記述できることが期待される。スピン軌道相互作用を取り込んだ LC-TDDFT 計算の結果は当日示す。

表 1. Ar 原子及び Kr 原子の p 軌道からのイオン化エネルギー [eV]

			LDA	BLYP	B3LYP	LC-BLYP	Exptl.
Ar	NR	3P	10.406	10.158	11.581	14.403	
		SR	10.389	10.144	11.565	14.384	
	SO	$3P_{3/2}$	10.324	10.080	11.500	14.319	15.759
		$3P_{1/2}$	10.511	10.266	11.694	14.516	15.937
		Splitting	0.187	0.186	0.194	0.197	0.178
Kr	NR	4P	9.426	9.127	10.387	13.157	
		SR	—	9.105	10.368	13.129	
	SO	$4P_{3/2}$	7.816	9.213	10.178	12.933	14.000
		$4P_{1/2}$	8.340	9.779	10.757	13.534	14.665
		Splitting	0.524	0.565	0.579	0.601	0.665

表 2. Ar 原子及び Kr 原子の非占有 p 軌道のエネルギー [eV]

			LDA	BLYP	B3LYP	LC-BLYP
Ar	SO	$4p_{3/2}$	1.867	1.633	1.958	3.001
		$4p_{1/2}$	1.852	1.619	1.945	2.990
		Splitting	0.015	0.014	0.013	0.011
Kr	SO	$5p_{3/2}$	1.651	1.204	1.526	2.471
		$5p_{1/2}$	1.606	1.161	1.488	2.439
		Splitting	0.045	0.043	0.039	0.032

[1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3540 (2001).

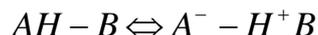
[2] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **120**, 8425 (2004).

溶液内反応空間ハミルトニアン構築とダイナミクスへの適用

(京大iCeMS¹ 京大院理²) ○青野信治¹, 山本武志², 加藤重樹²

【序】プロトン移動過程は溶液内反応、生体内反応の中でも基本的かつ重要であり、多くの実験や理論によって研究の対象とされてきた。本研究は中でも特に極性溶媒中での中性分子内プロトン移動反応のダイナミクスについて取り扱う。

中性分子内プロトン移動反応は模式的に表すと



のように、極めて簡潔な反応となり得る。ここで重要な特徴は、プロトンの移動に伴って反応物で共有結合性であった構造が生成物では電荷分布の偏ったイオン性の構造へ変化する点で、このプロトン移動反応が進行するにはイオン性構造を安定化するような周囲の環境が必要であり、気相中では起こらない点が知られている。従って、溶液内の中性分子内プロトン移動反応を取り扱うには化学結合の変化のみならず、イオン性構造の安定化に不可欠な静電相互作用に関わる集団的溶媒構造の変化や、質量面からプロトンの量子効果といった点などを考慮する必要があり、その反応の簡潔さに反して理論的な扱いの上で多くの課題がある。

以上の点で溶質周囲の集団的溶媒構造に対する溶質の誘起分極に基づいた電子状態計算による記述のみならず、各集団的溶媒構造下でのプロトンに掛かるポテンシャル面を計算する必要があり、従来の QM/MM 計算は原理的に記述できるものの、その統計平均に要するコストは大きい困難となる。また QM/MM 計算と異なるアプローチとして RISM-SCF 法や PCM 法といった手法があるが、これらは方程式を解く事によって平衡自由エネルギーを基本物理量とするため、統計平均に必要であった計算コストを大幅に削減する事が可能となる。しかしながら従来の形式では独立な溶媒自由度が未定義であるために、一定溶媒配置下でのプロトン波動関数に関わるポテンシャル面を定める事ができず、集団的溶媒自由度とプロトン座標を含む溶質自由度の間で独立な変数定義に基づいた方法論の開発が必要となる。

【方法】溶液内プロトン移動反応を扱うために、本研究では集団的溶媒自由度として生成物の安定化に重要な物理量、即ち溶質に掛かる静電ポテンシャル \mathbf{V} を選び、この静電溶媒座標 \mathbf{V} と溶質座標 \mathbf{x} によって張られる部分空間上でのハミルトニアンを定義する事でダイナミクスを取り扱う。溶質自由度に関して反応経路ハミルトニアン[1]に倣って注目するプロトン座標と donor-acceptor 間距離以外の自由度を調和振動子として近似し、溶媒自由度を静電溶媒座標へと縮約した部分空間でのポテンシャルは Cartesian 座標で定まる全ポテンシャル表現において、補空間についての統計平均化を自由エネルギー表現に倣って利用する事で行う。

これにより得られる平均場を本研究における部分空間ポテンシャル A とみなすが、更なる計算コストの削減の為に、静電溶媒座標の平衡値 \bar{V}_{eq} まわりで二次展開する事によって解析的な関数形の導出を試みた。結果、静電溶媒座標に関する 0 次項と 2 次項により得られる。

$$A_{eq}(\bar{V}_{eq}) = E_{solute}(\bar{V}_{eq}) + \Delta\mu$$

$$\Delta A = (\mathbf{V} - \bar{V}_{eq})^T \cdot (\mathbf{K}_V + \beta^{-1} \boldsymbol{\sigma}_V^{-1}) \cdot (\mathbf{V} - \bar{V}_{eq})$$

前者は従来の平衡自由エネルギー A_{eq} に対応し、後者は静電溶媒座標が平衡値からずれる事による溶質分極と溶媒ゆらぎの寄与項の和として与えられる。ここで E_{solute} は溶質エネルギー、 $\Delta\mu$ は平衡溶媒和エネルギー、 K_V は Charge Response Kernel、 σ_V は Covariance Matrix であり、分布関数を介した溶媒構造的について含めた部分空間ポテンシャル A として RISM-SCF 法を用いて本研究では定める事とする。

ハミルトニアン構築において静電溶媒座標に関する運動項と、溶媒自由度を縮約した事で生じた散逸項があるが、それらについても古典 MD による情報から定義する事によって、目的とする部分空間での反応ダイナミックスの解析を可能とした。本研究の基本方針となる部分空間におけるダイナミックスの解析は、古くは溶液内反応経路ハミルトニアン[2]に遡り、誘電体モデルにおいて分極場に関わる変数を溶媒座標に選ぶ彼らの提唱モデルと比較すると、本研究での部分空間ポテンシャルは溶媒構造的の点で優位性があると考えられる。

【適用】本研究では実際に構成したハミルトニアンを、2,3,5,6-tetrachlorophenol-trimethylamine (2,3,5,6-tetrachloroPh-TMA) 錯体 (図1) を溶質に、methyl chloride (CH₃Cl) を溶媒に選び、プロトン移動反応についてダイナミックスを調べてみた。明示する溶質自由度として O-H 間と N-H 間の距離の差をプロトン座標 r_p 、N-O 間距離 R を donor-acceptor 間距離のように定義する事で、まず平衡自由エネルギー面を RISM-RHF/MP2 により計算した (図2)。

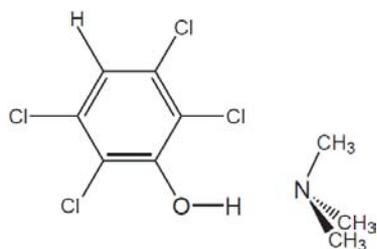


図1 : 2,3,5,6-tetraPh-TMA

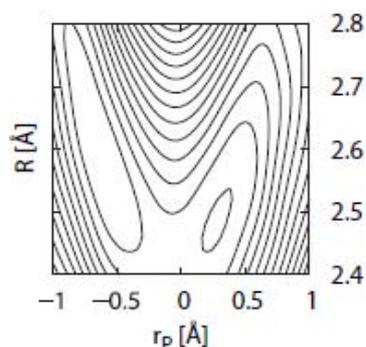


図2 : 平衡自由エネルギー

プロトンの量子効果の必要性からプロトン座標は量子的に、静電溶媒座標は古典的に扱う。本研究は2つの異なる準位間の量子遷移を考慮しつつ state specific な古典溶媒運動を解析する MD with quantum transition (MDQT) 法[3]を用いる事で、プロトンの遷移確率に従った trajectory 分岐を生じさせ静電溶媒座標に対する運動変化を計算した。但し、本研究では計算コストの削減のため、その質量比により大きく歪曲した N-O 間距離 R について断熱変数と扱い、プロトン座標に関する一次元問題を解いた結果を R の初期分布について統計平均をとる事により反応速度定数などの計算を行っている。

特に反応物のプロトン準位は熱分布的に基底状態にある為、可能性のある非断熱遷移は 0-1 準位間になるが、それが反応に影響を与えるのか否か。またプロトン移動過程において重要となる溶媒基準振動の特徴や、プロトン移動と溶媒構造変化においてどちらが先に起こるのかについて調べた。

本研究のダイナミックス解析により得られた結果について詳細は当日に発表する。

【参考文献】

- [1] T. Carrington, Jr. and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **84**, 4364, (1986)
- [2] S. Lee and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **88**, 6853, (1988)
- [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061, (1990)

4P084

ウラシル類似体の構造変化に関する理論的研究

(兵庫県立大院生命理) ○松井 亨、重田 育照

【序】5位炭素を化学修飾したピリミジンにはDNAやRNAの塩基で用いられるチミンやウラシルなどが含まれていて、生物化学的に重要な物質である。ウラシルの炭素5位の官能基は塩基の中でも最も化学変化の影響を受けやすく、結果として5位の官能基は様々な形に変え、図1のような形になる。図1中の官能基Xの電子吸引性や電子供与性によって、これら置換体のイミノプロトン(図1のN3に結合するH原子)の解離定数(pK_a)は6から10まで大きく変化する[1]。

5位を修飾したウラシルは制ガン剤に用いられるなど薬品などへの応用もなされている。それに加えて最近では、溶液のpHを変えることによりウラシルの類似体が銀イオンを捉えることが報告されていて[2]、金属-DNA錯体の新しい形として注目を浴びている。しかしながら、銀イオンを捉えるメカニズムや銀イオンを内包したウラシルミスマッチの構造に関してはまだ明らかになっていない。これまでの我々の研究により、銀イオンを含むウラシルミスマッチの構造には3種類安定に存在し、その間にある障壁も5-7 kcal/mol程度であるため室温では一定の割合で分布することを明らかにしている[3]。本研究では銀イオンを捉えるメカニズムの理解を目的として、特に(1)ウラシル類似体のミスマッチペアにおける水素結合距離や安定性の違い(2)ウラシル類似体の金属の配位による pK_a の変化の追跡(3)銀イオンを含むミスマッチペアの生成反応スキームの考察の3点に関して考察を行った。本要旨においては(1)のみを報告し、(2),(3)の詳細についてはポスター発表当日に報告する。

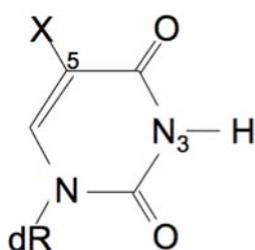


図1: 5位修飾したウラシル
dRはバックボーン、Xは官能基を表している。

表1: 5位修飾したウラシルの融点と酸解離定数の実験値

X	名称	融点 (°C) [2]	pK_a
H	U (ウラシル)	--	9.19 [1]
CH ₃	T (チミン)	49	9.68 [1]
Br	Br	48	8.4 [2]
F	F	47	7.7 [2]
CN	CN	44	6.5 [2]

【計算手法】 今回の計算は全て Gaussian03 で行い、密度汎関数法を用いている。Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM)により水中での反応を仮定し、空洞半径のモデルは PBE1PBE/6-31G(d) で最適化している UAKS を採用した。汎関数は B3LYP を、基底関数は Br, Ag には aug-cc-pVDZ+ pseudo potential (PP)、その他の原子には aug-cc-pVDZ を用いた。また、ウラシル類似体の二量体間での水素結合エネルギーは Boys-Bernardi の counterpoise 法を利用した。

【結果・考察】

ウラシル類似体のミスマッチペアにおける水素結合距離や結合エネルギーの違い

ウラシルミスマッチペアは N3...O4 と O2...N3 の 2 本の水素結合によって図 2 のように安定化している。ただし、これらのバックボーン間の距離 (N1a-N1b) は配位子に関係なく 7.3 Å 程度と通常の DNA に含まれる Watson-Crick 型の塩基対でのバックボーン間の距離 (8.5-9.0 Å 程度) よりも短い。したがって、この部分に構造の歪みができていて金属イオンの攻撃を受けやすい形になっていると考えられる。表 2 に N-N 二量体の最適化構造における水素結合距離やバックボーン間の距離

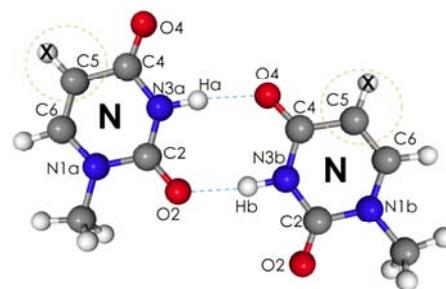


図2:5位を修飾したウラシル(N)の二量体の構造と各原子の名称

を示してある。融点が大きく下がった CN については水素結合距離が少し伸びた影響で相互作用が若干弱まっていることが分かった。また、水素結合エネルギーはいずれの場合においても -11 kcal/mol 前後となり、通常の Watson-Crick 型の水素結合(A...T: -14 kcal/mol, G...C: -28 kcal/mol [4]) と比べるとあまり強くない。また、配位子による違いは CN 以外では大きな違いは見られず、配位子の影響によって水素結合距離などの構造変化に影響を与えないであろうと考えられる。

図 3 は N-N 二量体の最適化構造における静電ポテンシャルを表している。T, F, Br では配位子部分はほぼ中性か正に偏っているために、負電荷は O2 と O4 周辺にしか集中していないことが分かった。一方で、配位子を電子吸引性の高い CN に変えると C5 の配位子部分にまで負電荷が広がっていて、これにより C5 の配位子部分でも銀イオンを捉えられることが分かった。

表2:N-N 二量体間の水素結合距離とバックボーン(N1-N1)間の距離(Å)、および水素結合エネルギー ΔE (kcal/mol)

	N3a-O4b	N3b-O2a	N1a-N1b	ΔE
T	2.87	2.88	7.28	-11.08
Br	2.87	2.88	7.29	-11.03
F	2.88	2.87	7.29	-11.10
CN	2.88	2.88	7.32	-10.73

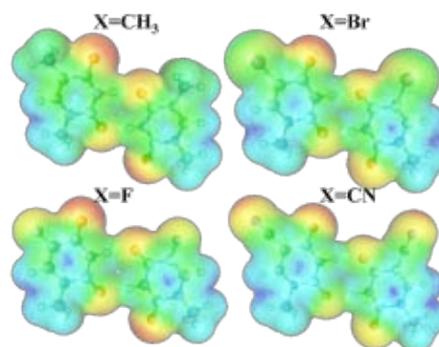


図3 : N-N 二量体の静電ポテンシャル。赤いほど負に帯電している

(参考文献)

- [1] Knobloch, B.; Linert, W. and Sogel, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 2005, 7459.
- [2] Okamoto, I. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2009, 1648.
- [3] Miyachi, H.; Matsui, T.; Shigeta, Y.; Yamashita, K. and Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* 495, 2010, 125.
- [4] Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J. and Hobza, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2006, 1985.

Electronic Properties of $M_2(C_2)@C_{82}$ ($M=Sc, Ti, Fe$) Endohedral Metallofullerenes

(名大院・理¹, 名大高等研究院²) ◦西本 佳央¹, Irle Stephan^{1,2}

The electronic structures of di-scandium, di-titanium and di-iron (carbide) endohedral metallofullerenes (EMFs), $M_2(C_2)@C_{82}$ ($M=Sc, Ti, Fe$) (Figure 1), were investigated using density functional theory (DFT) and the self-consistent charge density functional tight-binding (SCC-DFTB, in the following abbreviated “DFTB”) method. The latter method is computationally considerably more economical than first principles DFT, yet shows comparable accuracy.

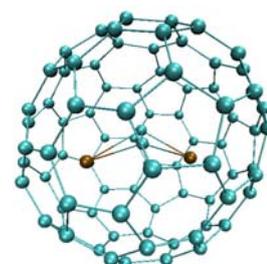


Figure 1 Sc2C2@C82

Before we perform calculations for metal containing fullerenes, we first checked the optimized parameters of the selected empty cage isomer: the $C_{82}-C_{3v}$ (8) fullerene cage. This fullerene cage is known as the cage isomer with the largest (LUMO+2) – (LUMO+1) gap and thus is found as the most abundant metal carbide EMFs [1]. Its large (LUMO+2) – (LUMO+1) gap, more than 1 eV, is well reproduced by DFTB.

First, for di-scandium and di-titanium (carbide) EMFs, we performed geometry optimizations for the six isomers proposed by Valencia *et al.* [1] using the DFTB and DFT (B3LYP/def-SV(P) [2] level of theory) methods and we found in the results that DFTB calculations could reproduce the tendency of the relative isomer energies predicted by the DFT method. Reproduction is not perfect, however, if we consider that the DFTB methods take us much cheaper computational cost, these results are not unacceptable. Actually, we chose relatively smaller basis set for our DFT calculations, nevertheless geometry optimizations using DFT calculations needed about one month. On the other hand, using DFTB method, geometry optimizations finished within two hours, that is, in this case the economical DFTB method is about 360 times faster than the DFT method. Optimized geometries of clusters in some isomers are different from the bent model which was thought to be the most stable, and these distorted clusters are more stable than the proper cluster (Figure 2).



Figure 2 proper (left) and distorted (right) Sc2C2 inner cluster

With these results, we then analyzed the molecular orbital (MO) diagrams of the most stable isomer of di-scandium and di-titanium (carbide) EMFs. The di-scandium (carbide) EMFs were confirmed that they were formally seen as $(\text{Sc}_2)^{4+}@\text{(C}_{82})^{4-}$ and $(\text{Sc}_2\text{C}_2)^{4+}@\text{(C}_{82})^{4-}$ by DFT calculations[1, 3], therefore the MO diagram of di-scandium (carbide) EMFs were drawn based on our DFTB results here and they showed the same formal charges as DFT calculations. For di-titanium (carbide) EMFs, because we could not find any theoretical data about them, we draw two MO diagrams with our DFT (B3LYP/def-SV(P)) and DFTB results. From the DFT results, di-titanium (carbide) EMFs are seen as $(\text{Ti}_2)^{4+}@\text{(C}_{82})^{4-}$ and $(\text{Ti}_2\text{C}_2)^{4+}@\text{(C}_{82})^{4-}$, on the other hand DFTB results indicate the different formal charge state: $(\text{Ti}_2)^{6+}@\text{(C}_{82})^{6-}$ and $(\text{Ti}_2\text{C}_2)^{6+}@\text{(C}_{82})^{6-}$ (Figure 3).

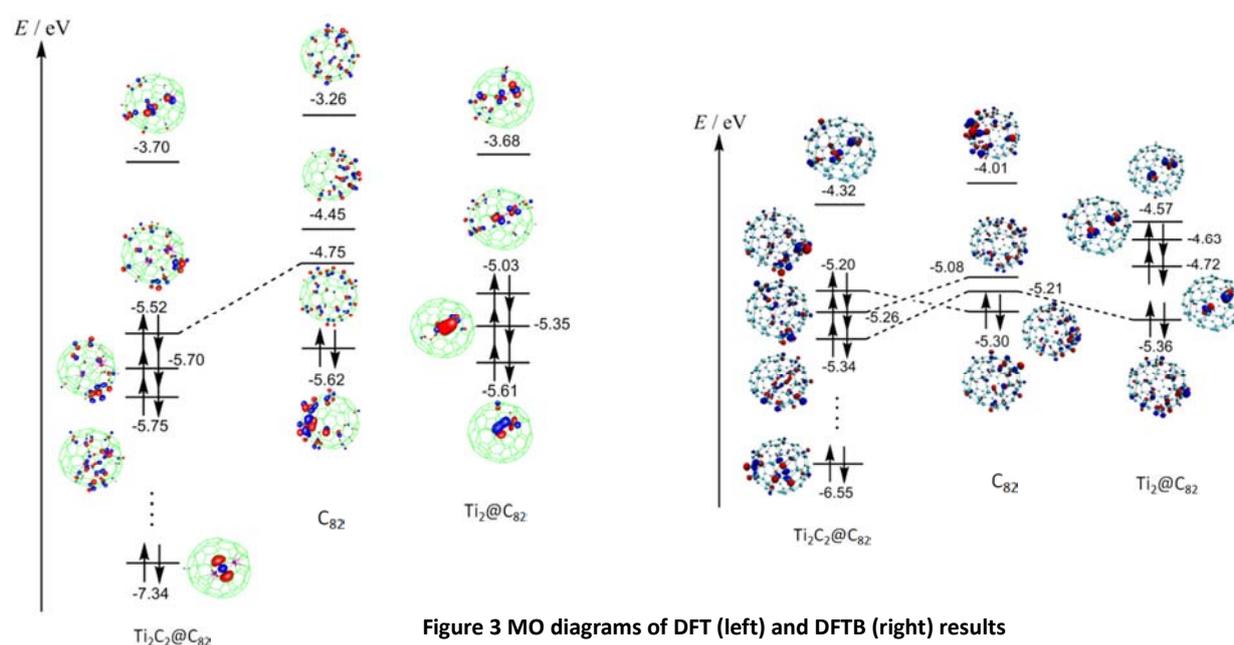


Figure 3 MO diagrams of DFT (left) and DFTB (right) results

Finally, we investigated di-iron (carbide) EMFs, which has not been synthesized yet, likely because iron tends to form larger clusters before individual atoms can be encapsulated in fullerene cages. We considered all possible spin states (from singlet to undectet); in general, binding energies of iron inside the EMFs are much smaller compared to the more electropositive Sc and Ti metals. Details will be discussed in the poster session on the designated day.

- [1] R. Valencia, A. Rodriguez-Forte, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4550.
- [2] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [3] C.-R. Wang, M. Inakuma, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 379.

二次元ヘリウム原子におけるフントの規則

(日大理工) 佐甲 徳栄

前期量子論の時代に原子分光学の分野で経験的に導かれた「フントの規則」は、同一の軌道配置を持ち、軌道角運動量およびスピン多重度が異なる状態間のエネルギー順序を予言する三つの規則であり、特にスピン多重度に関する第一規則については、原子系のみならず分子系においても広く成り立つことが知られている [1]. このフントの第一規則の起源については、1929年の Slater の考察に基づく、「スピン多重度の大きい状態ほど電子間反発エネルギーが小さい」ことが原因だとする、いわゆる伝統的な解釈が知られている [2]. 一方、Davidson はハートリー・フォックレベルの量子化学計算によって、He 原子の 1 電子励起状態、 $(nl)^1L$ および $(nl)^3L$ ($n=2, 3, \dots; l=s, p, d, \dots; L=S, P, D, \dots$), について 1 電子演算子および 2 電子演算子の期待値を計算し、Slater の解釈とは逆に、スピン多重度が大きい 3 重項状態の方が 1 重項状態よりも、電子間反発エネルギーが大きいことを示している [3]. すなわち、3 重項状態の方が 1 重項状態よりも低いエネルギー値を持つのは、電子間反発ポテンシャルによるエネルギー増加が小さいからではなく、電子分布がより核付近に収縮することによって、「核引力ポテンシャルによるエネルギー低下の利得が大きいため」であることが示されている [4].

一方、3 重項状態において電子分布が収縮する原因については、「角度相関が大きいため、二つの電子が互いに核の反対側に位置する確率が高い」ためであることが Boyd によって古くから示唆されてきたが [5], 最近 Moiseyev らは、電子状態計算においてフントの多重項則を再現するためには、高次の角運動量関数を基底関数に入れる必要がないこと、すなわち、角度相関が重要ではないことを示している [6]. 著者らは近年、少数の電子をナノスケールの低次元ポテンシャル井戸に閉じ込めた「人工原子」と呼ばれる量子系の電子物性を明らかにするための研究に取り組み、He 原子に対応する 2 電子人工原子について、波動関数の内部構造を可視化することによって、3 重項状態の電子密度分布がコンパクトになる原因を明らかにしている [7]. 本研究では、この波動関数の内部構造を調べるという発想の下に、波動関数の可視化が可能な二次元 He 原子について量子化学計算を行い、未だ統一した見解が得られていない He 原子について、フントの第一規則の起源を解明することを目指した.

本研究で用いた 2 次元 He 原子のハミルトニアンを以下に示す:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2}\right) - \frac{2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2}} - \frac{2}{\sqrt{x_2^2 + y_2^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}. \quad (1)$$

式(1)で表されるハミルトニアンの固有値問題を解くために、2 次元カーテシアンガウス型関数:

$$\chi_a^\alpha(\mathbf{r}) = N(\alpha, \vec{a}) x^{a_x} y^{a_y} \exp[-\alpha(x^2 + y^2)], \quad (2)$$

を用いた 1 電子および 2 電子積分の計算コードの開発を行った. 基底関数としては、通常の 3 次元系の場合と同様に、ユニバーサル基底関数法によって式(2)右辺で表されるガウス関数の指数を広範囲に亘って発生させたものを用い、完全 CI 法によって固有エネルギーおよび波動

関数を求めた。

計算によって得られた2次元Heの励起状態のエネルギー準位構造を図1に示す。緑および赤の準位はそれぞれ、1重項および3重項状態に対応する。第一イオン化限界以下の全ての束縛準位は、1s軌道に対応する 1σ 軌道に一つの電子が入り、もう一方の電子が外殻の軌道に入るため、外殻一電子軌道と項記号とによって状態の帰属を行っている。図中では、この外殻電子の主量子数 n が2, 3, 4の状態が示されている。

図1に示される通り、1重項の第一および第二励起状態は $(2\sigma)^1\Sigma^+$ および $(2\pi)^1\Pi$ 状態あり、それぞれ3次元He原子の $(2s)^1S$ および $(2p)^1P$ 状態に対応する。これらと相関する3重項状態は $(2\sigma)^3\Sigma^+$ および $(2\pi)^3\Pi$ 状態であり、フントの第一規則に従って1重項状態よりも低いエネルギー値をとることが示されている。各状態の束縛エネルギーの値は8[a.u.]以上となっており、3次元He原子の基底状態の値 ~ 2.9 [a.u.]と比べて極めて大きい。これは、2次元クーロンポテンシャルの場合の1電子シュレディンガー方程式の解析解:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2(n + \frac{1}{2})^2}, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3)$$

が基底状態において極めて高い束縛エネルギー値($Z=2$ の場合 $E_0 = 8$ [a.u.])を持つためである。2次元He原子の波動関数の詳細とフントの第一規則との関係は当日議論する。

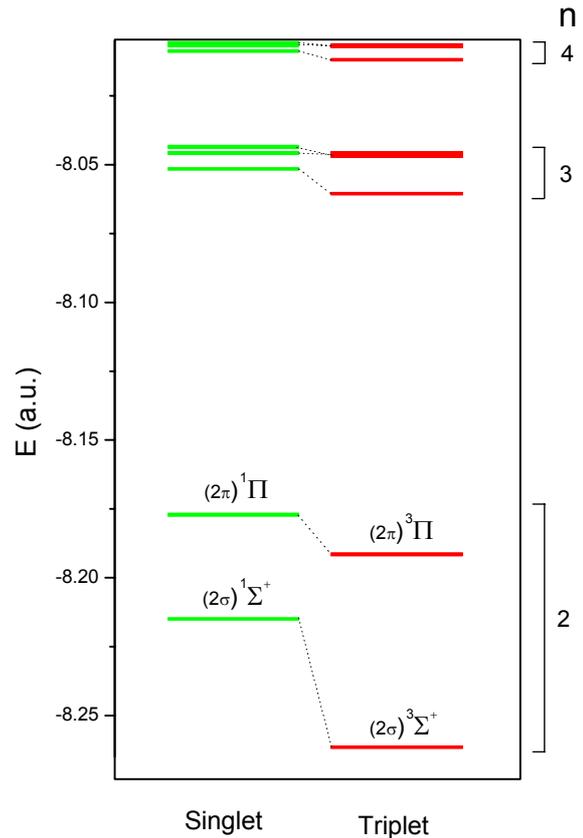


図1. 2次元He原子の励起状態のエネルギー準位. 外殻電子の主量子数が $n=2, 3, 4$ の準位を示す。

[1] G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure (Dover, New York, 1944), p. 135; G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand, New York, 1950), 2nd ed., Vol. 1, p. 335.

[2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).

[3] E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **42**, 4199 (1965).

[4] 「フントの規則」改訂版 日本物理学辞典, p.1915 (1992); K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M.D. Towler, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **121**, 7144 (2004).

[5] R. J. Boyd, *Nature (London)* **310**, 480 (1984).

[6] Y. Sajeev, M. Sindelka, and N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **128**, 061101 (2008).

[7] T. Sako, J. Paldus, and G.H.F. Diercksen, *Phys. Rev. A* **81**, 022501 (2010).

第一原理計算によるセレンの鎖間相互作用の研究

(京大院理) ○松井 正冬

(序)

セレン (Se) は半導体分野での重要物質であり、アモルファスや結晶における温度、圧力に対する半導体金属転移や、低温領域における光学バンドギャップの温度依存性に見られる強い電子格子相互作用など、様々な興味深い物性を示す。そのため長年にわたり理論・実験の両面から多くの研究がなされており、その中でこのような現象を理解する上で電荷移動を含む鎖間相互作用が重要な役割を果たすことが指摘されてきた。trigonal-Se (t-Se) は、多くの形態をとる Se の、常温常圧における最も安定な構造である。これは無限三回螺旋鎖が六法晶系に並んだ構造で、2 配位の鎖内結合と 4 配位の鎖間を持っている (FIG. 1)。この t-Se は圧力による鎖間相互作用の増大により、格子定数や、電気抵抗、格子振動などが特異的、異方的な挙動を示すことを知られている。一方で鎖間相互作用を持たない孤立鎖 Se (IC-Se) の研究が Zeolite 中などの実験により行われているが、これは t-Se と多くの異なる性質を示すことがわかっている。よって本研究では、Se の物性において重要な鎖間相互作用の効果を明らかにすることを目的として、t-Se と IC-Se に対して第一原理計算を行い、両者を比較することで研究を行った。

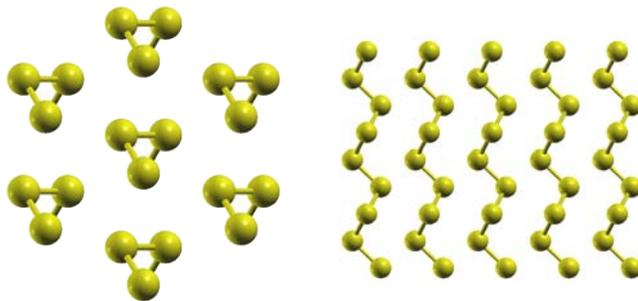


FIG 1. t-Se の構造

(左) c 軸方向から見た像

(右) c 軸と直行方向から見た像

(手法・計算条件)

計算には密度汎関数法 (Density Functional Theory ; DFT) を用いた。平面波基底、擬ポテンシャルを用い、交換相関汎関数には局所密度近似を採用した。またフォノンの計算には密度汎関数摂動法 (Density Functional Perturbation Theory) を用いた。これは、Force constant を求めるのに電荷の線型応答までを用い、これを求めるのに摂動論を利用する方法である。孤立鎖については、周期的境界条件のもとで鎖間距離を十分に広げることによって計算を行った。

(結果と考察)

計算された t-Se のフォノン分散曲線を、過去の実験値とともに FIG. 2 に示す。この他、振動状態密度や音速も得られたが、結果はいずれも実験と良く一致した。t-Se, IC-Se の鎖軸方向に対応するフォノン分散を円柱座標系で示したのが FIG. 3 である。この解析によって、t-Se と IC-Se の3つの分枝におけるフォノンモードと位相の関係を明確にすることができた。t-Se と IC-Se との間の特に大きな違いは、鎖間相互作用の有無により、 Γ 点での鎖回転モー

ドの固有値が0になること、また隣り合う原子間で位相の差が π となる A 点において変角モードとねじれモードの振動数が逆転することにあることがわかった。同様の解析を各鎖でフォノンの位相を異にするような Brillouin zone 内の点に対しても行った。さらに σ , Lone Pair, σ^* に分類される電子バンドについても併せて行い、電荷移動による鎖間相互作用がそれらに対して与える影響について議論した。また三回螺旋の拘束をはずした孤立鎖 Se についても計算を行い、その結果との比較から、t-Se と IC-Se における以上のような違いが、構造変化の効果よりも鎖間相互作用の有無により主にもたらされることを示すことができた。

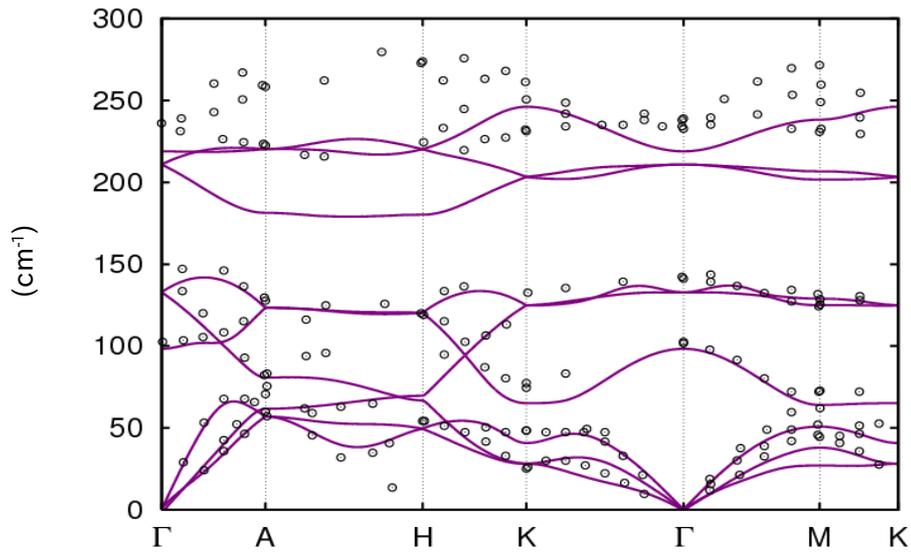


FIG. 2. t-Se のフォノン分散曲線。実線が計算値、○が実験値

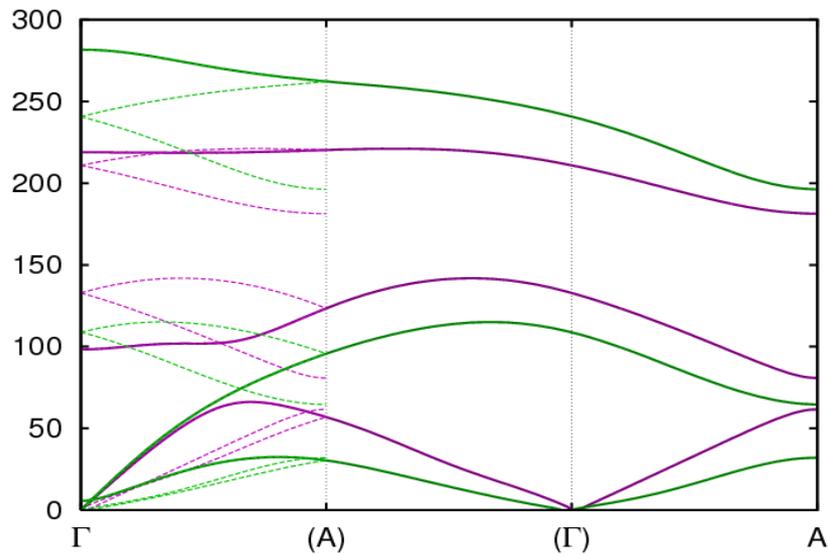
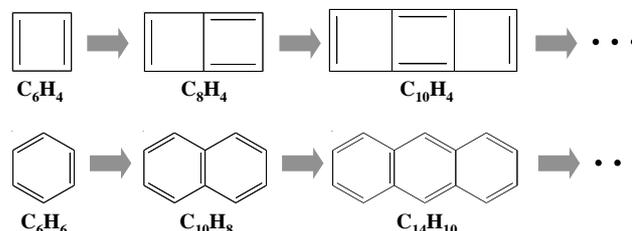


FIG. 3. 円柱座標系での t-Se (紫) と IC-Se (緑) のフォノン分散曲線 (実線) 点線は FIG. 2 で示した対応するデカルト座標系のもの

共役環状炭化水素連続体の安定性及び芳香族性の起源

(岐阜大院工) ○喜多勇貴, 酒井章吾

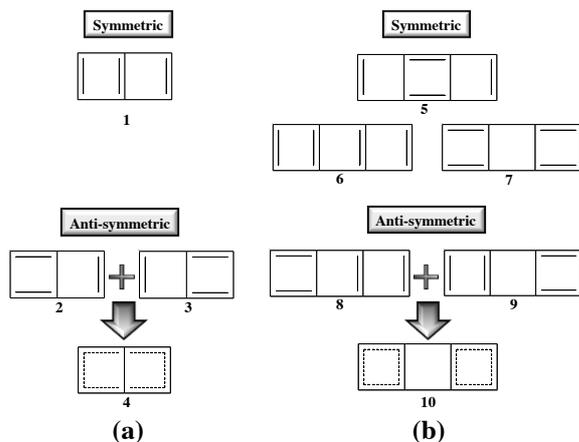
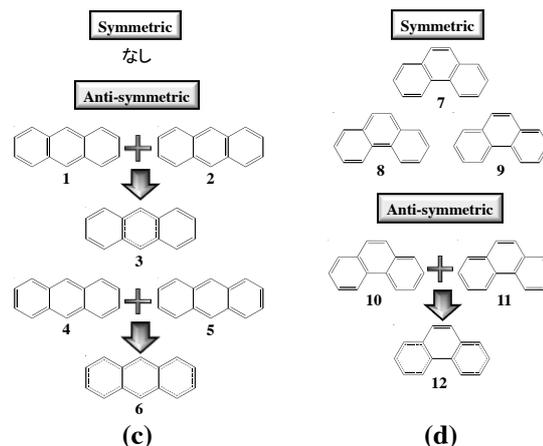
〈序論〉 一般的に芳香族性を示す化合物は、ヒュッケル則によると環上の π 電子の数が $4n+2$ ($n=0,1,2,\dots$)であり、一方で $4n$ の π 電子系を持つ化合物は反芳香族化合物と分類されている。シクロブタジエンは π 電子系が $4n$ であるのでヒュッケル

Figure 1. $C_{2n}H_4$ 四員環連続体, Acene(六員環連続体)

ル則に従うと反芳香族に分類される。しかし、その 2 量体, 3 量体, 4 量体 $\dots(C_{2n}H_4)$ である四員環連続体(ブタレン、ジシクロブタジエニレン等)(Figure 1)についてはいまだ詳細な解析はされておらず、芳香族性についても明らかでない。そこで、本研究では $C_{2n}H_4$ 四員環連続体の安定性と芳香族性の関連について理論的に解析した。芳香族性に対する評価は CASSCF 波動関数をもとにした芳香族性の指標、Index of Deviation from Aromaticity(IDA) ^[1]を用いた。また、四員環連続体及び様々な共役多環状炭化水素化合物(アセンなど)(Figure 1)に対し、一般的に芳香族性の評価に広く用いられている指標、NICS(Nucleus-Independent Chemical Shift)及び HOMA(Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)を用いて解析を行い、IDA と NICS、HOMA の芳香族性の比較についても検討を行った。

〈計算方法〉 炭素数が 14 以下の構造は、構造最適化と振動解析を CASSCF, CCSD(T), B3LYP の 3 種類の方法で行い、基底関数は 6-31G*を用いた。炭素数が 16 以上の構造は B3LYP/6-31G*のみで解析を行った。CASSCF 計算は環上の $2n$ 個($n=1,2,\dots$)の π 電子を取り入れ、 $2n$ 電子 $2n$ 軌道の計算を行った。芳香族性の指標である IDA は CASSCF 波動関数をもとにして電子の偏りを数値化した指標であり、値が 0 に近いほど、芳香族性が高いことを示す。

〈ケクレ構造の組み合わせによる安定構造の予測〉

Figure 2. C_6H_4 (a) と C_8H_4 (b) の安定構造予測Figure 3. $C_{14}H_{10}$ - anthracene (c) と phenanthrene (d) の安定構造予測

まず先に、本研究で見出した、 $C_{2n}H_4$ 四員環連続体において反対称関係にある非対称ケクレ構造同士の重ね合わせにより、安定構造を予測する方法について述べる。Figure 2 はその例を示したものである。Figure 2

(a)に示した C_6H_4 の全ケクレ構造は対称ケクレ構造 1 と非対称ケクレ構造 2 と 3 である。2 と 3 は互いに反対称であるので、反対称ケクレ構造の 2 と 3 を重ね合わせることで、対称構造 4 が得られる。この構造は 6π 電子ベンゼンのような共鳴構造をとり安定となる。1 の対称ケクレ構造は構造最適化により求まるが、4 と比べてエネルギー的に大きく不安定であった。Figure 2 (b)に C_8H_4 のケースを C_6H_4 と同様に示した。非対称ケクレ構造の 8 と 9 を重ね合わせると 10 の形が得られるが、この構造は 4π 電子系反芳香族性の 2 つの組み合わせとなり、上側の対称ケクレ構造が安定となる。多環状の系に対してはこの予測法を用い、安定構造を予測したのち構造最適化を行った。また、この安定構造予測をアセン(六員環連続体)に拡張したものの例が Figure 3 (c)(d) である。四員環連続体と同じく、非対称ケクレ構造を重ね合わせることで得られた対称構造から安定予測を行う。アントラセン(c)には対称ケクレ構造はなく、得られた対称構造 3 が安定構造となる。フェナントレン(d)は対称ケクレ構造(7,8,9)と重ね合わせの対称構造(12)が存在するが、六員環共鳴構造をもつ 12 の構造がこちらも安定となる。

<結果と考察>

Figure 4 に各系での求めた安定構造を記載した。 $C_{2n}H_n$ 、アセン共に結合長から判断すると、Figure 4 上部の安定予測されたケクレ構造式

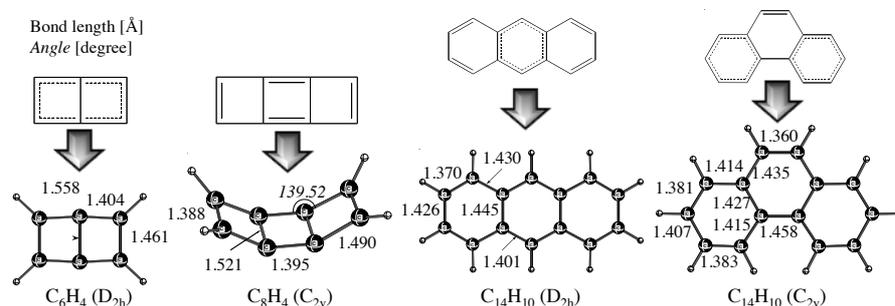


Figure 4. 求めた安定構造の例

に対応する構造が計算により得られた。 C_6H_4 、 $C_{14}H_{10}$ は共鳴構造を持つため、高い芳香族性を示すことが予想された。Table 1 に C_6H_4 とアントラセン($C_{14}H_{10}$)の構造を例として、各手法における芳香族性の比較を示した。ケクレ構造の組み合わせにより C_6H_4 の分子全体とアントラセンの環 C は共鳴構造をとっており、これらの環における IDA の値による芳香族性と一致する。HOMA はアントラセンの各環において芳香族性を示しているが、 C_6H_4 に対しては反(非)芳香族性を示し、IDA および NICSとも一致しない。NICSは Table 1 の左下図のように、各分子の環上と結合上で計算を行った。 C_6H_4 においては分子全体の NICS を求める場合、図中の点 3 で計算を行う。しかし、結合上にある点では、結合の近傍にあることから結合間の電子に影響され、正しい値が得られない。事実、 C_6H_4 の点 1 やアントラセンの点 1、3 の NICS の値を見ても分かるように、芳香族的特性がないにもかかわらず、化学シフトが大きな負の値を示している。更に、アントラセンの点 4 における NICS の値は、分子全体または中心の環どちらの芳香族性を示しているのか判断ができない。結論として、これらの 3 つの手法の中では IDA がどの系に対しても信頼性のある値が得られることが明らかとなった。

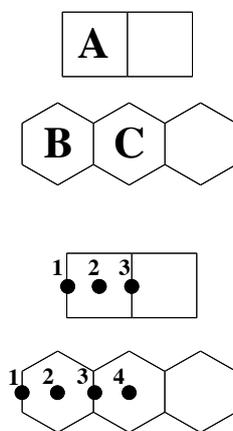


Table 1. Relative Aromaticity of C_6H_4 and anthracene

Compound	Sym.	Ring	IDA	HOMA
C_6H_4	D_{2h}	A	1.995	-1.432
		Total	0.865	-0.546
$C_{14}H_{10}$	D_{2h}	B	1.801	0.619
		C	0.787	0.691
		Total	1.377	0.703

Compound	Sym.	Point	NICS(1)
C_6H_4	D_{2h}	1	-11.89
		2	-9.81
		3	-11.84
$C_{14}H_{10}$	D_{2h}	1	-14.23
		2	-10.70
		3	-18.61
		4	-13.85

【緒言】

多核 Mn 錯体は酸素発生反応を触媒することが知られており、その分子構造や触媒能が様々に研究されてきた。例えば、4つの Mn から成る Mn クラスタが光合成系における酸素発生反応触媒として知られており、水を用いて酸素を作るその反応機構は古くから注目されてきた。また幾つかの 2 核 Mn 錯体も、水溶媒中で酸素発生反応を触媒することが報告されている。例えば Brudvig らは、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (terpy=terpyridine, Figure 1)が水と酸化剤(NaOCl)を用いた酸素発生反応を触媒すると報告している[1]。またその反応機構は水配位子と OClの交換を含み、そこからの Cl脱離が律速過程であると提案された(Figure 2)。しかし、酸素分子自体の生成機構については実験的な知見は報告されなかった。これに対して Siegbahn らは、Cl脱離によって残った酸素と溶媒水分子が O-O 結合を形成すると考え、その過程を電子状態計算(DFT)で解析した[2]。しかし Cl脱離が律速という実験の提案を再現してはいなかった。

本研究では、 $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ と OClを利用した酸素発生反応の機構を明らかにするために、反応過程の解析を行った。具体的には、実験から提案された反応機構(Figure 2)に則り、反応進行によるエネルギーや電子状態変化の妥当性を検証した。O-O 結合過程については、Siegbahn らのモデル[2]を参考にし、より安定な電子状態変化について検討を行った。

【計算方法】

電子状態計算は B3LYP で行い、基底関数は Mn に LanL2DZ、それ以外の原子には 6-31G*を用いた。水溶媒の影響は PCM で考慮したが、H₂O の配位が反応過程に含まれる場合はそれを計算モデルに取り込んだ。各中間体の構造最適化は、まず High-Spin(S=7/2)状態で行い、後 Low-Spin(S=1/2)状態で再度最適化を行った。これらの手順は、一般的に 2 核 Mn 錯体が反強磁性を示すことと、2 核 Mn 錯体における Mn 間電荷移動の計算例[3]に倣った。また Mn 錯体の電子状態の指標として、Mulliken 原子スピン密度から各 Mn 上の 3 電子数を推定し、酸化数を計算した。

【結果と考察】

O-O 結合形成までの各中間体(①~⑥)と初期状態(①)に対する相対的エネルギー安定性(kcal/mol)の変化を Figure 3 にまとめた。H₂O と OClの交換(①→②)は -37.5kcal/mol の安定化となり、OClの配位が起こりうることが確認された。Cl脱離過程(②→③→④)は 1 段階では無く、O⋯Cl距離が 2.5Å に伸びた点で局所安定構造(③)を経由し、2 段階の過程となった。局所構造(③)では、Cl脱離して残った O が oxo-radical となり、そこから離れた Mn の酸化数がIIIからIVに減少した。Cl脱離後

の錯体(④)へ H₂O が配位すると(⑤)、-7.2kcal/mol の安定化となった。Oxo-radical と H₂O による O-O 結合形成(⑤→⑥)は-8.8kcal/mol のエネルギー安定化となり、O-O 結合を含むより安定な構造(⑥)が得られた。この結果は、Oxo-radical と溶媒水分子による O-O 結合形成が容易に起こることを示唆しており、Cl-脱離過程が酸素発生反応の律速であるという実験の提案と一致している。構造(⑥)では O-O 結合から離れた Mn の酸化数が III となり、O-O 結合に近い Mn の酸化数が III の状態は 14.7kcal/mol 分エネルギーが高くなった。当日は電子状態変化の詳細について報告する。

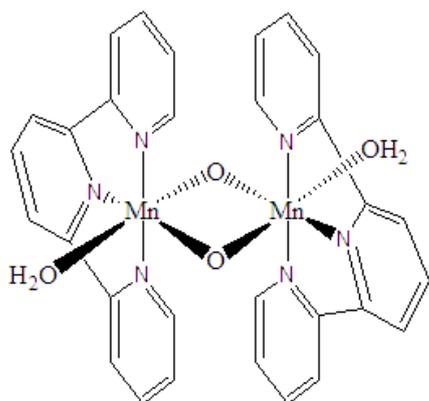


Figure 1. $[\text{Mn}_2^{\text{III/IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ の分子構造

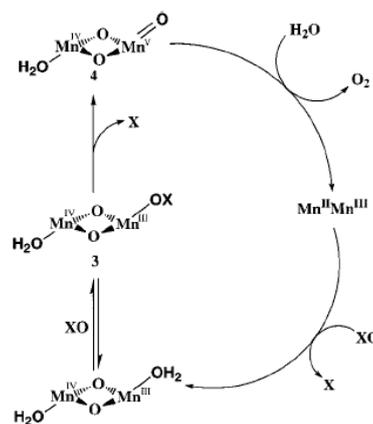


Figure 2. 酸素発生反応の反応機構[1]。terpyridine 配位子は省略した。X は Cl⁻ を表す。

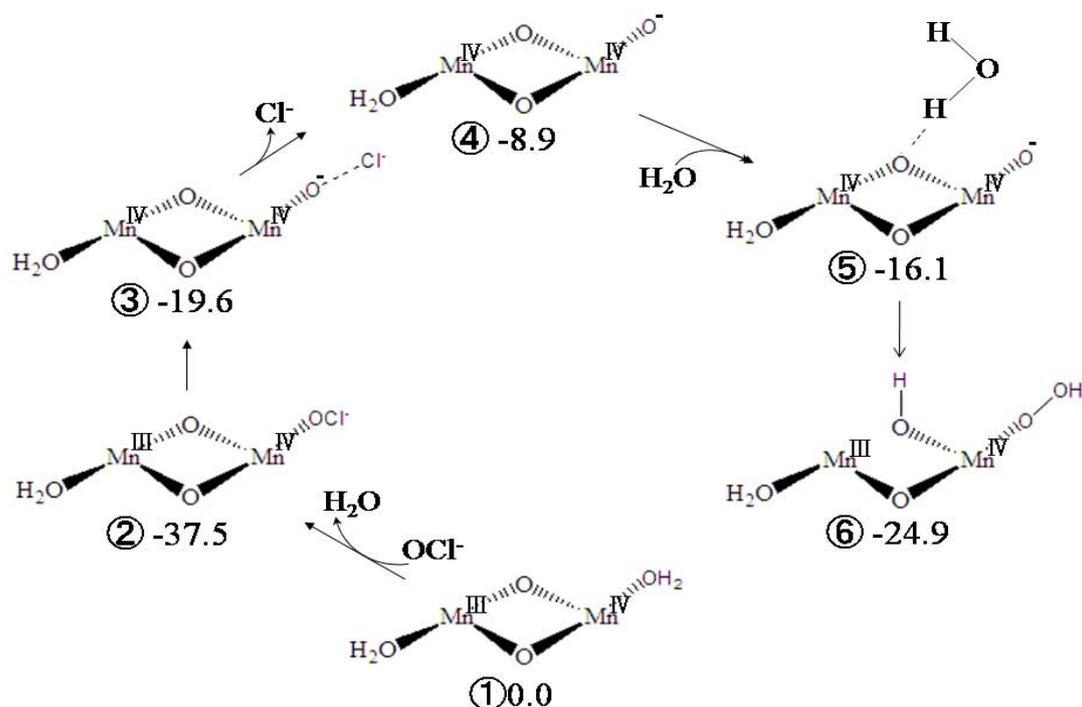


Figure 3. 酸素発生反応における各中間体の①に対する相対的安定性(kcal/mol) 【参考文献】

[1]J. Limburg, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 423. [2]M. Lundberg, et. al., *Inorg. Chem.* **43** (2004) 264. [3]V. Barone, et. al., *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 5019.

4P090

2-ピリドンとエチレンおよびアクリル酸メチルの光環化付加反応 機構に関する理論的研究

(岐阜大院工) ○矢田睦 酒井章吾

《序論》

[2+2]環化付加反応は、Woodward-Hoffmann 則によれば基底状態では熱的禁制であり、高いエネルギー障壁を有する。一方で、励起状態では許容反応であり、エチレンの二量化反応は、励起 S_1 状態から円錐交差を経て、シクロブタンが生成することが知られている。2-ピリドンの光励起反応は多くの実験的研究が行われているが、この反応機構に関してはいまだ十分な説明が成されていない。特に、アクリル酸メチルと 2-ピリドンの[2+2]環化付加反応は、その生成物選択性に関して非常に興味ある結果が実験により示されている。そこで本研究では、エチレンと 2-ピリドン、およびアクリル酸メチルと 2-ピリドンの[2+2]光励起反応機構について理論的に解析を行い、光励起状態の反応機構について検討した。

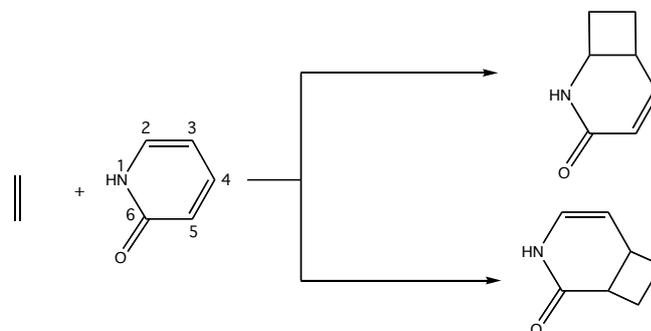


Fig. 1 エチレンと2-ピリドンの[2+2]反応

《計算方法》

反応の平衡構造および遷移状態は CASSCF(10,9)/6-31G*法を用いて求めた。円錐交差の構造に関しては、SA-CASSCF 法を用いた。より高精度のエネルギー評価に対しては、MRMP2/6-31G*法を用いた。

《結果》

2-ピリドンへの[2+2]環化付加に関して、2-3位および4-5位への付加が知られている。本発表においては、この二つの反応経路について取り扱った。

【エチレン+2-ピリドン】

基底状態で 2-ピリドンの 2-3 位および 4-5 位へのエチレン付加反応は、バイラジカル中間体を経由する段階反応であり、協奏的又は一段で反応が起こらないことが明らかとなった。段階反応は 2 種類に大別され、3 段階反応である場合と、2 段階反応である場合があった。中間体におけるラジカルの向きが環の外側の場合には、始めに 5 位にエチレンが結合する反応が最も活性化エネルギーが低くなった。その反応は、始めにエチレンが付加する時の活性化エネルギーが 52.1kcal/mol であり、バイラジカル中間体とな

って約 3kcal/mol エネルギーが下がり、エチレン側の結合していないメチレン基の回転と四員環の生成する時の活性化エネルギーは約 50kcal/mol であった。

励起状態からの反応に関し、2-ピリドンの 2-3 位および 4-5 位への付加反応経路と考えられる円錐交差を求めた。Fig. 3 に示した 4 種類の円錐交差構造が存在することが分かった。これらの構造から基底状態における DRC 計算を行った。なお、初期運動エネルギーはゼロとした。その結果、エチレンと 2-ピリドンは離れ、反応は反応物側へ進むことが明らかとなった。またこれらの構造と Fig. 2 の遷移状態の構造からも、円錐交差が反応物側にあることが明らかである。

[アクリル酸メチル+2-ピリドン]

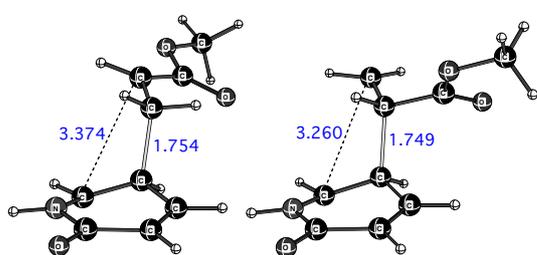


Fig. 4 基底状態における構造の例

Fig. 4 は、アクリル酸メチルと 2-ピリドンの基底状態の付加反応に対する第一段目の遷移状態の構造の一部である。

励起状態の反応における円錐交差は、2-3 位および 4-5 位への付加の場合にそれぞれ 8 つ、合計 16 種類存在する。円錐交差の構造の一部を Fig. 5 に示す。2-3 位へ付加するものの中に、エチレンと 2-ピリドンの反応の場合とは大きく構造が異なる円錐交差が 2 つ見つかった。これらの構造は、バイラジカル中間体のような構造となった。これらの円錐交差を経由する反応機構を更に詳細に検討した。

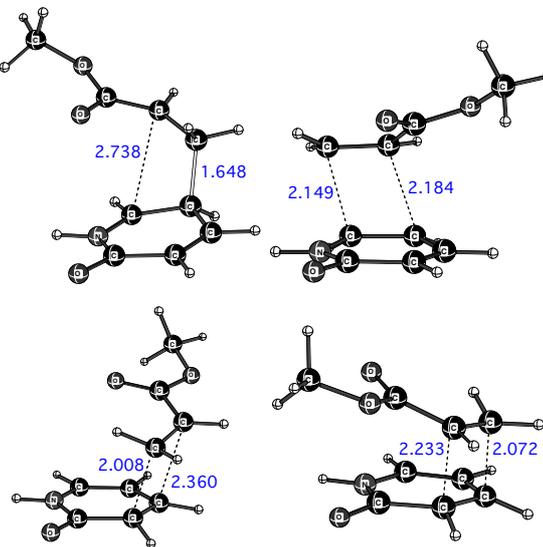


Fig. 5 Conical Intersectionの構造の例

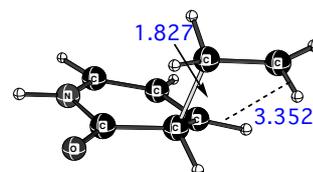


Fig. 2 基底状態における構造の例

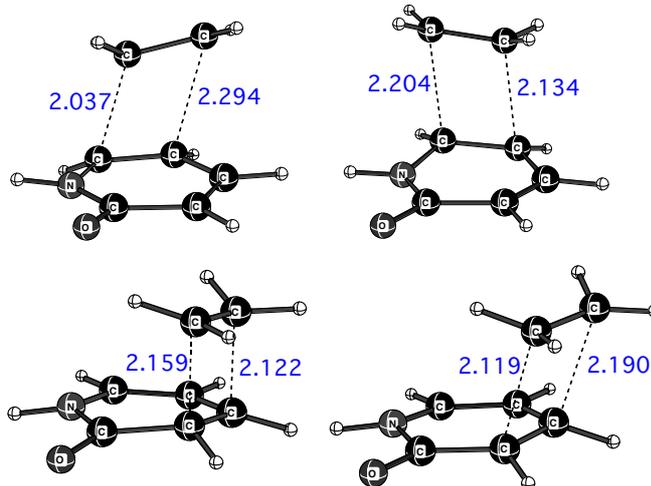


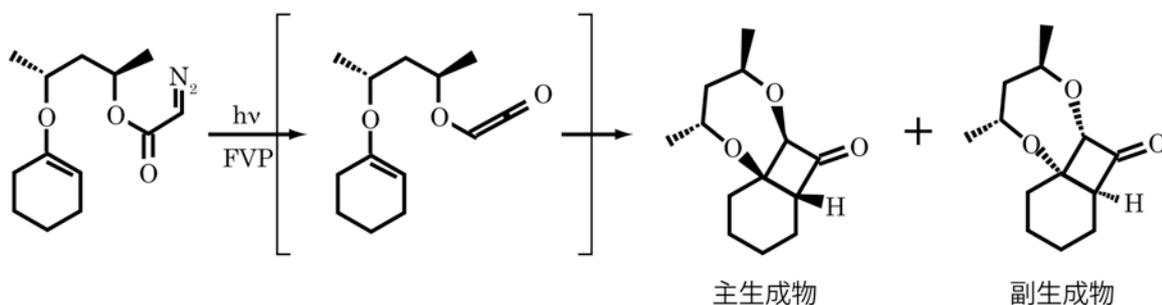
Fig. 3 Conical Intersectionの構造

4P091

キラル架橋ケテン・オレフィン付加環化の立体選択性の理論解析

(兵庫県立大院生命*、兵庫県立大院物質**) ○神谷克政*、杉村高志**、重田育照*

【序】2,4-ペンタンジオール (PD) を基質と試薬のキラル架橋として用いた分子内付加反応は、種々の反応条件下において非常に高い立体選択性を示すことが知られている[1]。例えば、基質であるシクロヘキセンと試薬であるジアゾエステルを PD により架橋し、光照射や気相熱分解によりジアゾ基からケテンを生成させると、分子内でケテン・オレフィン[2+2]付加環化反応が生じる (スキーム 1)。この反応の生成物のジアステレオマー過剰率は 99%以上であり、これは-78 度から 400 度までの広い範囲でほとんど変化しない。このような性質により、キラル架橋不斉合成は種々の反応条件下で高純度の光学活性物を得ることができる非常に有用な手法となる。しかしながら、その詳細な反応機構は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、PD 架橋ケテン・オレフィン[2+2]付加環化の反応機構を、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算の手法により解析した。



【計算法】 PD 架橋ケテン・オレフィン[2+2]付加環化の始状態は、その PD 部分の構造がフレキシブルなため、非常に多くのコンフォメーションをとる。従って、付加環化の反応経路の探索には位相空間の非常に多くの部分のサンプリングを行う必要があり、第一原理計算の手法を用いることは困難になる。そこで本研究では、PD 架橋ケテン・オレフィン[2+2]付加環化により生じる主生成物と副生成物のそれぞれを反応の始状態に設定し、それがケテンとオレフィンに再分離する過程の反応経路を探索することで、付加環化の反応機構を第一原理計算の手法により調べた。

反応の始状態としては、主生成物と副生成物のそれぞれを DFT 計算により構造最適化した後、カー・パリネロ型第一原理分子動力学計算 (CPMD) を 5 psec 実行して得られた熱平衡状態を用いた。計算では、一般化密度勾配近似に基づく HCTH 型の交換・相関汎関数、ノルム保存型の擬ポテンシャル、平面波基底 (カットオフエネルギーは 70 Ry) を用いた。孤立系の取り扱いとしてスーパーセル法を用い、その単位胞は 16.4 Å 四方の立方体を用いた。CPMD 計算では、時間の刻み幅を 0.1 fesc、仮想電子質量を 300 a.u. に設定し、温度は速度スケール法を用いて 298±40

Kに制御した。計算はCPMDプログラムパッケージを用いて行った。

反応経路の探索にはメタ・ダイナミクス法[2]を用いた。この手法は拡張ラグランジアン法の一つであり、反応座標を新たな自由度として導入し、その運動をガウス型の履歴ポテンシャルにより制御することで反応を人為的に加速する。本研究では、付加環化により形成される2つのC-C結合距離を反応座標に設定し、ガウス関数の幅と高さはそれぞれ0.04 Å、および0.25 kcal/molに設定した。得られた反応経路上の遷移状態近傍の構造を、Gaussian03プログラムパッケージを用いて振動解析し、遷移状態の構造を決定した。計算ではHCTH型汎関数と6-31G(d,p)基底関数を用いた。

【結果と考察】図1と図2に主生成物と副生成物に対して計算で得られた反応経路を示す。いずれの場合においても、付加環化は遷移状態である9員環構造を介して段階的に生じる反応であるが、その9員環の分子構造は両者の場合で大きく異なっていることがわかった。すなわち、主生成物が生じる反応の場合では、PD架橋部分は直鎖状の構造を取り、それに結合している二つの酸素原子はねじれ形の配座をとる(図1)。一方、副生成物が生じる反応の場合では、PD架橋部分はやや折れ曲がった構造をとり、結合する二つの酸素原子は重なり形に近い配座をとることがわかった(図2)。これらの遷移状態の構造の違いと立体選択性の詳細な議論は当日議論する。

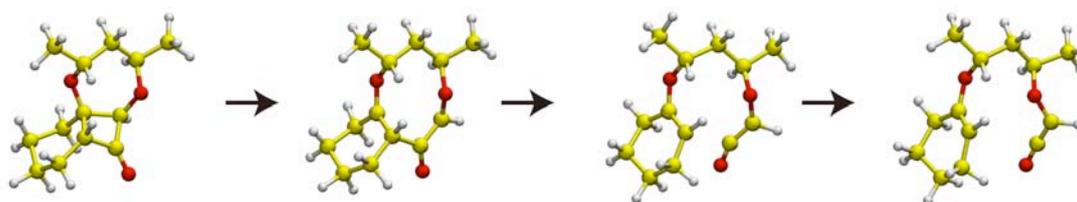


図1：主生成物に対するケテン・オレフィン [2+2] 付加環化の反応機構。黄色は炭素原子、白は水素原子、赤は酸素原子を示す。

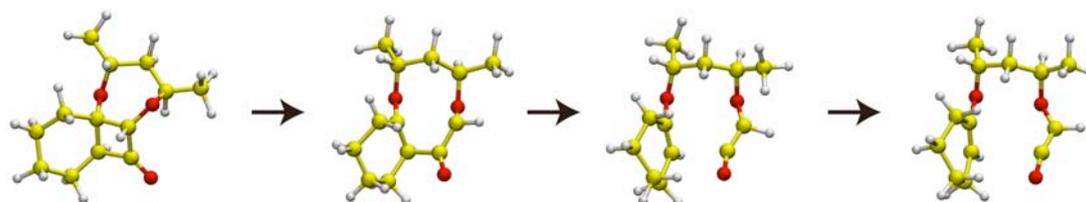


図2：副生成物に対するケテン・オレフィン [2+2] 付加環化の反応機構。

【参考文献】

[1] Sugimura, T.; Tei, T.; Mori, A.; Okuyama, T.; Tai, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2128-2129.

[2] Iannuzzi, M.; Laio, A.; Parrinello, M.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 238302.

Hindered cis-trans isomerization in 9-cis retinal: a two-state model dynamics simulation

(京都大福井せ¹, 上智大物質生命理工²) ○Chung Wilfredo Credo¹, 南部 伸孝², 石田 俊正¹

Rhodopsin is the photosensitive chemical found on the outer segment of rod-like cells in the retina, the light-sensing structure of the eye. The 11-cis retinal chromophore in rhodopsin is changed to all-trans retinal upon exposure of rhodopsin to light. Isomerization of retinal to the all-trans form is essentially completed in 200 fs with a 0.67 quantum yield.¹ Isorhodopsin is an analogue of rhodopsin that contains a 9-cis retinal chromophore instead of 11-cis retinal embedded in the same opsin environment. Light-induced isomerization of the 9-cis retinal chromophore to the all-trans form is known to occur at a longer timescale (600 fs)² and at a reduced quantum yield (0.22)³ resulting in a weaker visual response.

The dynamics of the photoisomerization of a model protonated Schiff base of 9-cis retinal in isorhodopsin is investigated using nonadiabatic molecular dynamics simulation combined with ab initio quantum chemical calculations on-the-fly. The classical time-evolution of the trajectories employ the velocity Verlet algorithm while the quantum chemical part is treated at the complete-active space self-consistent field level for six electrons in six active π orbitals with the 6-31G basis set (CASSCF(6,6)/6-31G). Seventy-one trajectories were calculated in total with a 0.5 fs time step. The probabilities of nonadiabatic transitions between the S_1 ($^1\pi\pi^*$) and S_0 states are estimated in light of the Zhu-Nakamura theory.

Figure 1 shows the population of the 9-cis, all-trans and 11-cis photoproducts as well as the still-unreacted residual of the starting material. Thirteen percent of the trajectories yield the all-trans isomer in this simulation: the quantum yield of the all-trans photoproduct is 0.13. If the 9-trans (11-cis) products are counted as a trans product, the ratio is 0.18, which is in excellent agreement with the experimentally measured quantum yield of 0.22. This is significantly lower than the one obtained by Ishida et al. for 11-cis PSB retinal of 0.27 (or 0.49 if the 11-trans (9-cis) form are counted as a trans form).⁴ Experimentally, the all-trans quantum yield for rhodopsin is 0.67,¹ around three times more than that for isorhodopsin. The rhodopsin/isorhodopsin quantum yield ratio for the two simulations is 2.1 to 2.7, in good agreement with the experimental ratio.

On the average, it takes 441 fs to form the all-trans isomer from the 9-cis form; the time scale of isomerization is shorter than, but in reasonable agreement with the experimental reaction time of 600 fs.²

Formation of the all-trans product begins about 280 fs and peaks around 660 fs after photoexcitation in the case of the 9-cis model trajectory calculation. If the 11-cis (9-trans) form is counted as a trans photoproduct, formation of the said product starts around 200 fs in

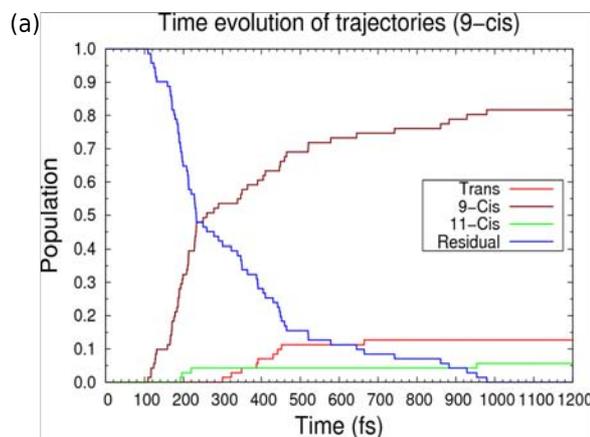


Figure 1. Population change calculated for all the trajectories in the isorhodopsin (9-cis) model system.

this simulation. This is consistent with Schoenlein et al.'s observation that “measurements on isorhodopsin show an initial photoproduct absorption by 200 fs, which continues to grow-in until 600 fs”² reinforcing the validity of our model simulation.

Our simulation confirms the experimental observation that the photoisomerization to the all-trans chromophore is slower than that of rhodopsin and at a lower quantum yield. We point out the existence of an energetic barrier to the C₉–C₁₀ twist coordinate in the excited state as the main reason for the delay and reduction in the generation of the all-trans isomer from isorhodopsin. Since these features are captured in a gas-phase simulation, it appears that these are intrinsic properties of the chromophore that may be altered, but not necessarily triggered by the surrounding environment of the retinal chromophore in the process of vision.

The energetics shown in Figure 2 suggests that once the barrier in the excited state is surmounted, the molecule has access to the conical intersection region that presumably controls the branching ratio between the 9-cis and all-trans photoproducts. At the conical intersection, the reactive ϕ_9 torsion coordinate is twisted further to $\sim 90^\circ$ from $\sim 0^\circ$ at the S_1 minimum and $\sim 26^\circ$ at the S_1 saddle point.

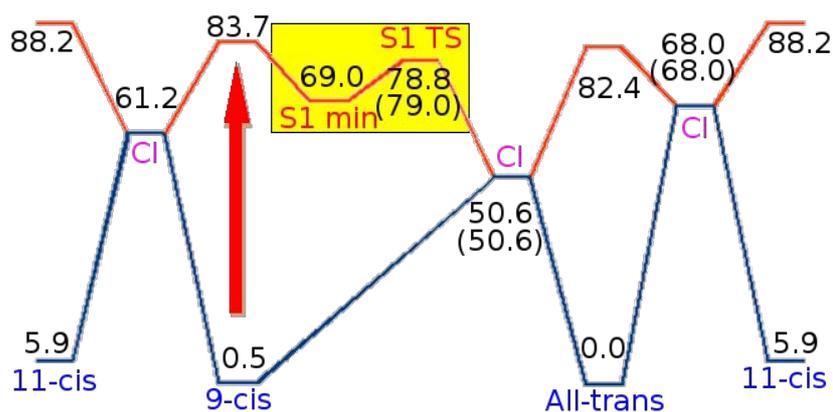


Figure 2. Energy diagram for the cis-trans isomerization of retinal. Energy is in kcal mol⁻¹.

The processes that occur from photoexcitation to ground-state relaxation of the PSB of isorhodopsin in the gas phase are summarized as follows:

1. The C₉=C₁₀ bond R₉ is stretched to a single bond and the torsion coordinate ϕ_9 is twisted to as far as $\pm 30^\circ$ after photoexcitation.
2. The bond oscillates between single- and double-bond character while ϕ_9 also oscillates within $\pm 30^\circ$ while being trapped in the S_1 well.
3. The barrier is surmounted and crank shaft motion of the two angles of ϕ_9 and ϕ_{11} occurs toward the transition point to the ground state. The R₉ bond is predominantly single bond in character during transition. When $|\phi_9|$ is greater than about 70° at the transition point, an all-trans photoproduct is likely to result.
4. The molecule relaxes in the ground state as R₉ shrinks back to a double bond and $|\phi_9|$ approaches 0° and 180° depending on the resulting photoproduct.

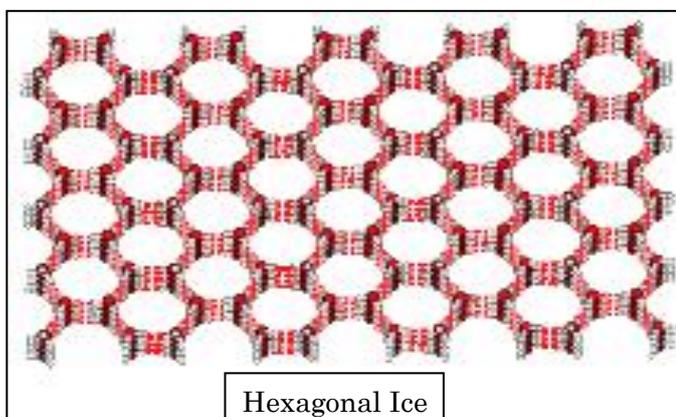
References

- [1] Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Science* **1991**, *254*, 412-415.
- [2] Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Wang, Q.; Mathies, R. A.; Shank, C. V. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12087-12092.
- [3] Hurley, J. B.; Ebrey, T. G.; Honig, B.; Ottolenghi, M. *Nature* **1977**, *270*, 540-542.
- [4] Ishida, T.; Nanbu, S.; Nakamura, H. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 4356-4366.
- [5] Strambi, A.; Coto, P. B.; Frutos, L. M.; Ferre, N.; Olivucci, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3382-3388.

氷表面における化学反応についての理論研究

(京大院・理) ○安部賢治 山本武志

【序】本研究では氷表面の化学反応について考察した。氷は非常に異方的な系である。それゆえ、氷を構成する水分子の中でもその構成部位によって作用する相互作用も異なると考えられる。特に分極相互作用は配位数によって大きく



く変化すると予測される。そこで本研究では Charge Response Kernel(以下 CRK) と呼ばれる分極力場を用いることにした。分極効果を入れることによりこれまでの固定電荷を用いていた方法よりもフレキシブルに水分子を表現することができる。この力場を用いて氷表面を再現した。また、この力場を用いて QM/MM 計算を行った。本研究ではこれらの結果を報告する。

【方法】分極力場を取り込んだモデルはこれまで数多く提唱されてきた。今回は CRK を採用した。CRK の式は下の 2 式であらわされる。

$$Q_{PA} = Q_A^0 + \sum_B^{site} K_{AB} V_{PB}$$

$$V_{PA} = \sum_{Q \neq P}^{Mol} \sum_B^{site} \frac{1}{r_{QB}}$$

ここで K_{AB} は CRK matrix である。これは $K_{AB} \equiv \frac{\partial Q_A}{\partial V_b} = \frac{\partial^2 E}{\partial V_a \partial V_b}$ と定義でき、ab initio 法から導出できる。今回は水分子にのみ CRK を用いた力場を用いて計算を行った。分子動力学計算では上の 2 式から導出される Q_{PA} に関する連立方程式を解くことで計算を実行できる。

QM/MM のハミルトニアンは下の式で定義する。

$$\hat{H} = -\hat{H}^{gas} + \sum_i \sum_P \sum_A^{Elec Mol site} \frac{Q_{PA}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{PA}|} + \sum_a \sum_P \sum_A^{Nuc Mol site} \frac{Q_{PA}}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{PA}|} + E_{QM/MM}^{Lennard-Jones} + E_{MM}$$

また静電ポテンシャルは

$$V_{PA} = \sum_{Q \neq P} \sum_B \frac{Q_{QB}}{|\mathbf{r}_{PA} - \mathbf{r}_{QB}|} + \sum_a \frac{Q_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{PA}|} - \sum_i^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{PA}|} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle$$

となり実際の計算にはQMの計算とCRKにおける部分電荷を決める式を反復的に解く必要がある。

また上式から得られる解析微分法を導出し、これを実装した。

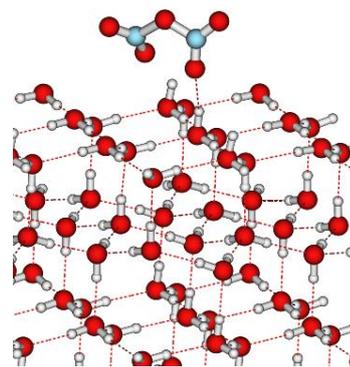
【結果と考察】今回、氷表面への適用を目指し分子動力学計算を行った。

上式は非常に単純な標識であるがゆえ、さまざまな電子状態計算に

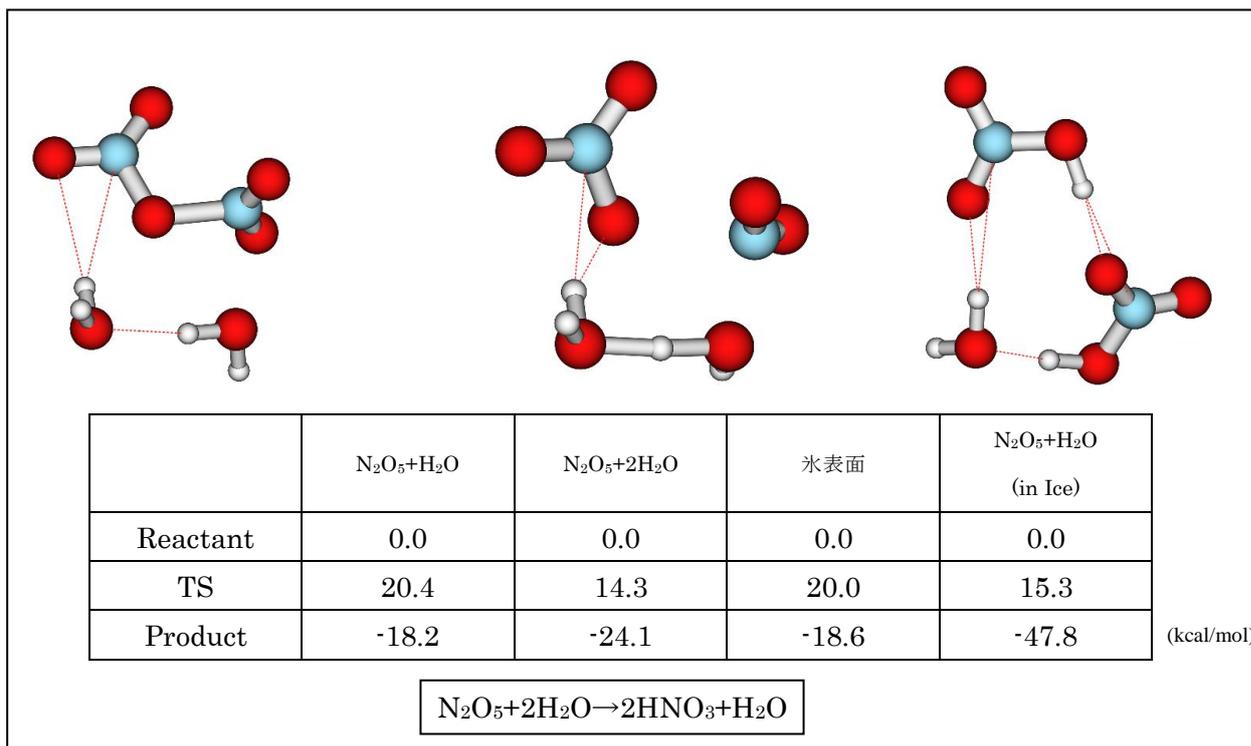
非常に簡単に応用できる。当研究ではCRK法がab initio計算と比較しうることを示

した。また氷表面のQM/MM計算を行った。また、最近非常に興味を持たれている、

大気化学への応用としてN₂O₅+H₂Oへの計算をおこなった。なお詳細は当日発表する。



Ihに吸着したN₂O₅分子



【謝辞】本研究を実施するに当たって、グローバルCOEプログラム「物質科学の新基盤構築と次世代教育国際拠点-統合された物質科学(Integrated Materials Science)-」の助成を受けている。

4P094

単一アミノ酸ポテンシャル力場 (SAAP 力場) の開発と評価 : 既存の分子力場との比較

(東海大・理) ○出立 兼一、下里 卓、峯崎 俊哉、岩岡 道夫

[背景と目的]

プロテオーム解析やゲノム創薬に代表されるポストゲノム研究では、タンパク質の立体構造や機能を原子レベルで明らかにするシミュレーション技術が必要とされている。現在、信頼性の高い古典分子力場として、AMBER、CHARMMなどが広く用いられている。これらの力場はタンパク質の立体構造や folding 過程を再現できるように長年にわたり改良されてきた。しかし、分子シミュレーションを用いて実験データを再現することは、計算機が高速化した現在においても困難である。これは言い換えれば、分子シミュレーションの精度は力場に大きく依存すると言える。そこで我々は、既存の分子力場とは異なる発想の下に、単一アミノ酸ポテンシャル力場 (Single Amino Acid Potential (SAAP)力場) の開発を進めている。SAAP 力場はタンパク質の構成単位である単一アミノ酸の水中におけるポテンシャルエネルギー面が、タンパク質中に存在するアミノ酸の統計的な構造をほぼ完全に再現している点 [1,2] に注目して構成されている。これに基づけば、理論上は SAAP 力場を用いてタンパク質の安定構造を探索すると、そのタンパク質は速やかに fold 構造に到達すると予想できる。そこで SAAP 力場の具体的な関数として以下の式(1)を考案した。

$$E^{\text{TOTAL}} = E^{\text{SAAP}} + E^{\text{ES}} + E^{\text{LJ}} + E^{\text{OTHERS}} \quad (1)$$

式(1)ではタンパク質の全ポテンシャルエネルギー (E^{TOTAL}) を各アミノ酸に基づくポテンシャル (E^{SAAP}) と、アミノ酸間の静電及びファンデルワールス相互作用 (E^{ES} , E^{LJ})、及びその他の高次の相互作用 (E^{OTHERS}) に分割して考える。これらの項は *ab initio* 分子軌道法によって溶媒中で計算された結果を用いており、水中でも真空中でも同じ速度で計算が実行できる。右辺第一項の具体的な形は以下の式(2)に示すように、各アミノ酸の Ramachandran 型 ϕ - ψ 2次元ポテンシャルの総和である。

$$E^{\text{SAAP}} = E_1(\phi_1, \psi_1) + E_2(\phi_2, \psi_2) + \dots + E_N(\phi_N, \psi_N) \quad (2)$$

N はタンパク質中のアミノ酸残基数を示す。式(1)の右辺第 4 項は他の項に比べて影響は小さいと思われるので現段階では一定として無視している。我々はこれまで、20 種類のタンパク質構成アミノ酸の SAAP 力場、また、それを用いたモンテカルロ法 (MC 法) による構造探索プログラムを開発してきた[3]。今回は SAAP 力場の精度検証と既存の力場との比較を行った結果を報告する。

[計算手法]

本研究の計算対象として、構成アミノ酸の数が少なく、かつ fold 構造をもつ chignolin [PDBID: 1UAO] を選択した。Chignolin の unfold 構造を初期構造とし、AMBER10 を用いた分子動力学法 (MD 法) と SAAP 力場を用いた MC 法による構造探索を実行した。MD 計算では、chignolin の周囲 20 Å に水分子を球状に配置した実溶媒と、GB 溶媒を用いた連続体近似の 2 種類の溶媒を検討した。力場パラメータは Amber99 と TIP3P を用いた。SAAP による MC 計算では、水中での構造探索を実行した。得られた結果を解析し、SAAP 力場の精度を評価した。両方の計算で用いた温度は 300 K である。本研究で使用した計算機の構成は CPU: Intel Xeon W3550 3.06 GHz、Memory: 12GB、OS: RedhatELWS4 である。

[結果と考察]

Chignolin の unfold 構造を初期構造とし、まず、AMBER 及び SAAP 計算により得られた構造の、NMR 構造からの、水素原子を除く全原子 RMSD の変化を求めた (Fig. 1)。SAAP を用いて構造探索を行うと、16 時間程度で NMR 構造との RMSD が 2 Å 以下の構造が現れたのに対して、AMBER では GB 溶媒中の計算を 100 ns 実行しても、fold 構造は得られなかった。次に SAAP 計算で得られた多数の構造を構造類似性からクラスタリングした。その結果、NMR 構造との RMSD が約 2 Å の構造が 13.4 % の確率で出現していることが分かった。Fig. 2 にその構造と NMR 構造を重ね合わせた図を示す。

最後に SAAP 計算の結果を用いて chignolin の各アミノ酸の主鎖の自由エネルギー地形を求めた (Fig. 3)。これより、NMR 構造は SAAP 計算から得られたポテンシャル空間上の安定位置によく対応していることが分かった。

以上の結果より、SAAP 力場を用いた MC 計算により、既存の分子力場よりも遥かに高速に chignolin の fold 構造を得ることが出来た。

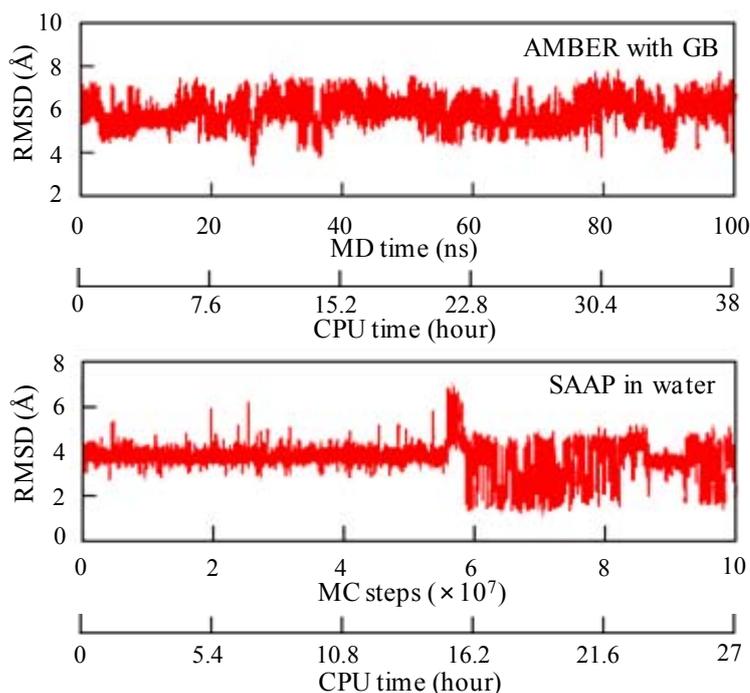


Figure 1. Change in RMSDs of the structures of chignolin obtained by AMBER or SAAP calculations from that determined by NMR [IUAO] along the MD or MC trajectories, respectively.

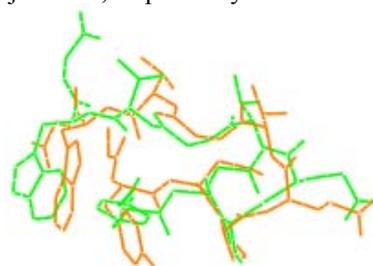


Figure 2. Superimposed structures of chignolin obtained by NMR (green) and SAAP (orange).

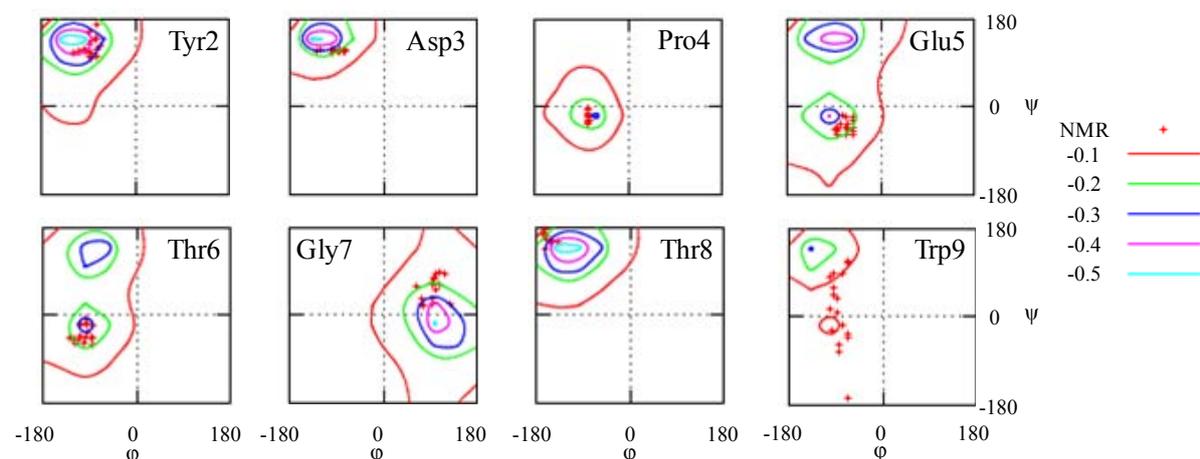


Figure 3. Free-energy potentials (kcal/mol) for Y2 to W9 of chignolin obtained by SAAP calculation along with the plot of the NMR structures.

[1] M. Iwaoka, et al., *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2002**, 586, 111-124.

[2] M. Iwaoka, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 14475-14482.

[3] M. Iwaoka, et al., *J. Compt. Chem.*, **2009**, 30, 2039-2055.

4P095

三重項ケテン分子の光解離反応の古典動力学計算

(京大院理) ○小城原 佑亮、山本 武志

[序]ケテン分子は 350nm 付近のエネルギー領域で $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$ の解離反応を起こし、その反応速度は階段状エネルギー依存性を示すことが実験的に観測されている。この階段状構造は遷移状態を通過する際の固有量子状態に対応しており、また $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{CO}$, $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$, $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ 等の反応でも観測されており、その詳細な解析が求められている。反応速度論によれば、この階段状構造は cumulative reaction probability(CRP)に表れる。しかし様々な理論的研究があるものの、階段状依存性は再現されておらず詳細な解析には至っていない。再現できない原因として、過去の研究におけるポテンシャル面の精度不足、反応が起こるポテンシャル面と他のポテンシャル面の状態間交差が考えられる。先ず前者を検証するために、高精度電子状態計算法である second-order multireference Moller-Plesset(MRMP2)法でポテンシャル面に作成し、量子動力学計算によりCRPを計算しても階段状依存性は再現できなかった。そのため、再現できないのは電子状態の計算精度が原因でないと結論付けた。本研究は、後者の状態間交差の影響を検証するために行った。

[方法]状態間交差を検証するのは、状態間交差が T_1 ポテンシャル面の遷移状態近傍に存在すると、そこで遷移してそのまま平衡化せずに解離する反応メカニズムが考えられるためである。この反応メカニズムが正しいと仮定すれば、反応経路が想定されているものと異なる、又は平衡仮定の反応速度式では記述できない等が階段状依存性の原因となり得る。そこで、状態間交差の seam 上に microcanonical sampling を行う新手法を開発し、 $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$ の解離反応に適用した。この時の用いたポテンシャル面や初期条件のエネルギーの違いに計算は3パターン行った。それぞれの一連の計算は MRMP2, CASSCF(1), CASSCF(2)と命名した。

[結果・結論]新手法をケテンに適用した結果の例として、“MRMP2”ラベルのものプロットを Fig.1, Fig.2に示す。Fig.1は2つの電子状態のエネルギー差をプロットしたものであり、エネルギー差はどの時間においても約 0.20kcal/mol しかなく、新手法はきちんと seam をサンプリングしていると言える。Fig.2は得られた seam の構造を RV プロットしたものである。“MRMP2”ラベルの遷移状態は $R=2.31 \text{ \AA}$ に対応するので、seam 自体が遷移状態近傍に存在しないことになる。更に得られた sampling 構造や速度を初期条件として、 T_1 ポテンシャル面で通常の classical trajectory 計算を行った。結果として非平衡状態を保ったまま解離する trajectory は存在しなかった。このことは Fig.3からも見て取れる。Seam の分布や T_1 ポテンシャル面での classical trajectory 計算の結果から、

仮定していた反応メカニズムが起こる可能性は低いと結論付けた。計算の詳細や CASSCF(1)(2) に関しては、発表当日に述べることにする。本研究はグローバル COE プログラムによって支援されている。

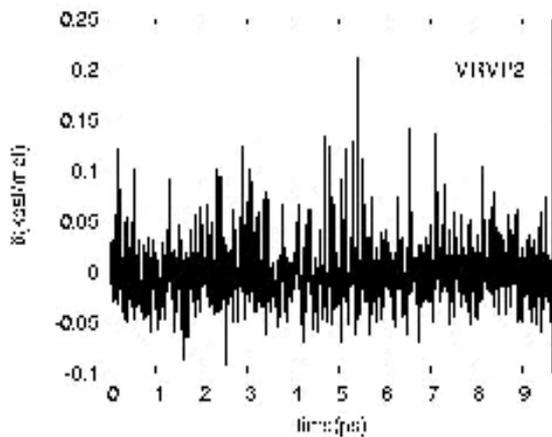


Fig.1: 2つの電子状態のエネルギー差の時間変化プロット。

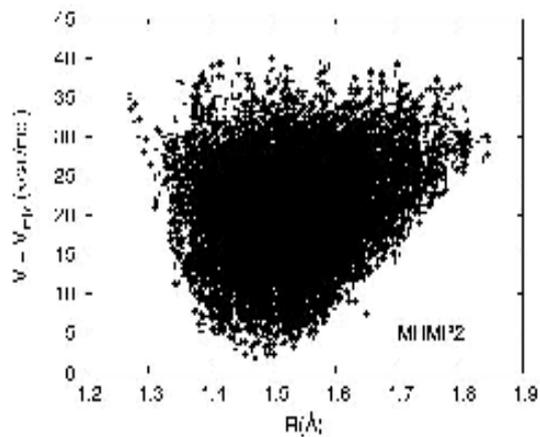


Fig.2: seam の RV プロット。
 V_{mini} は T_1 の最安定エネルギー。

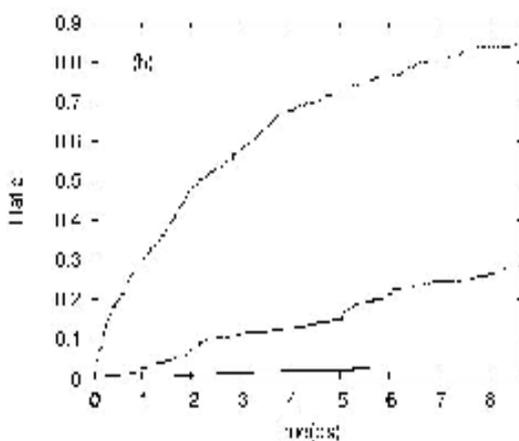
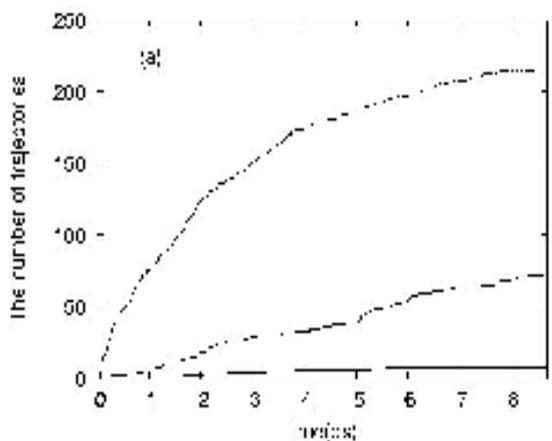


Fig.3: 解離した trajectory の時間プロット(a)本数(b)解離した trajectory の重みの和。
 (b)の重みは Landau-Zener 公式による遷移確率。
 どちらの図も上から点線:CASSCF(2), 破線:CASSCF(1), 実線:MRMP2。

4P096

常温ならびに過冷却状態における水の分子間運動のエネルギー緩和

(分子科学研究所) ○矢ヶ崎琢磨, 齊藤真司

序論

水中のエネルギー移動は光解離, 光異性化, 振動緩和など多くの化学過程に関係し, 実験と理論の双方で古くから盛んに研究が行われている. しかしながらこれらの研究のほとんどは水分子, または水和した溶質分子の分子内振動の失活を対象としており, 溶質からエネルギーを受け取る水の分子間運動の緩和過程についてはあまり調べられていない. 化学反応や赤外パルスにより水中の分子の分子内振動に与えられた過剰のエネルギーのかなりの部分は高振動数の水の回転運動に移動する. その後, この回転運動のエネルギーはより低い振動数の分子間運動へ徐々に移動する. このような分子内運動の緩和過程の機構, たとえばその時間スケールや温度依存性, 緩和に伴う構造変化の詳細などは未だ明らかでない.

エネルギー緩和の解析において最も有力な手法の一つが 2D IR 法をはじめとする 3 次非線形分光法である. これまでの研究で我々は常温の水のポンプ-プローブシグナルならびに 2D IR スペクトルを非平衡分子動力学 (NEMD) 法により計算し, 回転運動間のエネルギー移動が非常に速いことなどを示した.¹⁻³ MD 計算による 3 次非線形分光法は非常に強力な手法である. しかしながら, この方法には計算コストが高いという難点があり, 多くの熱力学条件について比較する目的には適さない. 我々は NEMD 法を用いて, 比較的低い計算コストで, それでいながら 3 次非線形分光法と同様に凝縮系の緩和のダイナミクスを振動数領域において詳細に記述する手法を新たに開発した. 本研究ではこの手法を用いて, 常温から過冷却状態の水の分子間運動の緩和過程を解析する.

方法

NEMD を用いたエネルギー緩和の解析は広く行われている. 多くの場合, $t = 0$ でデルタ関数型の摂動が加えられた後の運動エネルギー T の変化が計算される.

$$\Delta T(t) = \langle T(t) \rangle^{\text{NE}} - \langle T \rangle^{\text{EQ}}, \quad (1)$$

ここで添え字 NE は非平衡過程, EQ は平衡過程を意味する. この式には 1 個の時間変数 t しか含まれていない. この式を以下のように拡張する.

$$\Delta C(t_3, t_2, \omega_1) = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i(t_3 + t_2) \cdot \mathbf{v}_i(t_2) \rangle_{\omega_1}^{\text{NE}} - \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i(t_3) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle^{\text{EQ}}, \quad (2)$$

ここで m_i , \mathbf{v}_i は原子 i の質量と速度である. 右辺第一項は $t = 0$ を中心する振動数 ω_1 のガウス型パルスを入射した NEMD で計算される. この式を t_3 についてフーリエ変換する.

$$\Delta C(\omega_3, t_2, \omega_1) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dt_3 \cos(i\omega_3 t_3) \Delta C(t_3, t_2, \omega_1). \quad (3)$$

ω_1 , t_2 , ω_3 がそれぞれ 3 次非線形分光における excitation frequency, waiting time, そして detection frequency の役割を果たす.

結果と考察

Fig. 1(a)に 300 K, 1.0 g/ml における $\Delta C(\omega_3, t_2, \omega_1 = 700 \text{ cm}^{-1})$ を示す。また, Fig. 1(b)と 1(c)に回転運動と並進運動の寄与を示す。水のモデルは SPC/E である。赤外パルスにより $\omega_3 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動の運動エネルギーが $t_2 \sim 0$ で増加する。その後, $\omega_3 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動の運動エネルギーは極めて速く減衰し, その一方で $\omega_3 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動のエネルギーが増加する。励起エネルギーはその後さらに 200 cm^{-1} 以下の並進運動に移動する。

Fig. 1の結果を定量的に解析するため, 水の分子間運動を高振動数の回転(HR), 低振動数の回転(LR), 高振動数の並進(HT), 低振動数の並進運動(LT)の4種に分類した。それぞれの運動の運動エネルギー変化を Fig. 2に示す。HRはパルスにより $t_2 \sim 0$ で増加し, その後速やかに減衰する。LRはHRからのエネルギー移動により $t_2 < 0.2 \text{ ps}$ で増加し, その後は並進運動へのエネルギー移動のために減少する。

HTはLTに比べいくらか立ち上がりやすい。これはHTのほうが回転運動とのカップリングが大きいこと, HTからLTへのエネルギー移動の時間が無視できるほど小さくないことを示している。

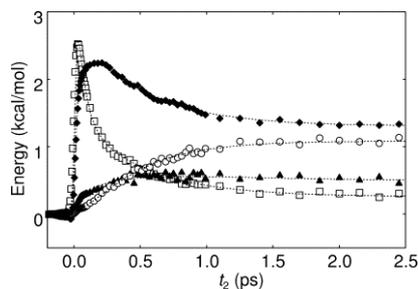


Fig. 2. 4種に分類された運動の運動エネルギー変化。HR (open square), LR (solid diamond), HT (solid triangle), LT (open circle).

同様の解析を 260 K, 240 K, 220 Kで行った。いずれの温度の結果も 300 Kの場合と同じく4段階の緩和を想定したモデルで良く表すことができる。4個の過程の時間スケールはすべて温度低下に伴い増加するが, その温度依存性はそれぞれで大きく異なっている。温度依存性の違いの原因など, 低温の水の緩和機構の詳細については当日示す。

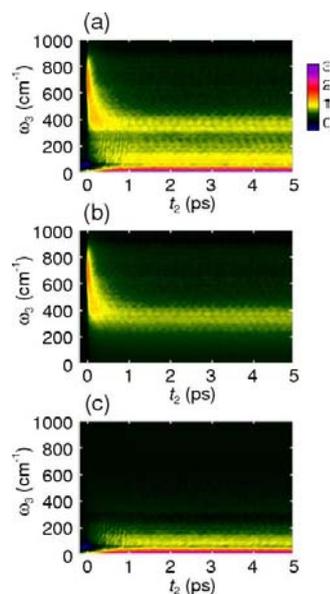


Fig. 1. 振動数分解された運動エネルギーの時間変化。

速度論的なモデルを構築しこれらのエネルギー変化をフィッティングすることで緩和の各過程の時間スケールを求めた。最も速い過程はHRからLRへの回転運動間のエネルギー移動であり, その時間スケールは 0.063 ps である。その後, LRからHTへのエネルギー移動が 0.475 ps で起こる。HTへ移動したエネルギーは 0.070 ps で速やかにLTへ移動する。LTに分類される運動のうち, 0 cm^{-1} 付近の振動数の特に低い運動は水素結合の組み換えなどの液体構造の変化に関係している。この運動が励起されることで液体の構造が変化し, 系のポテンシャルエネルギーが増加する。この最後の過程の時間スケールは 0.575 ps である。

- (1) T. Yagasaki and S. Saito, J. Chem. Phys. 128, 154521 (2008).
- (2) T. Yagasaki and S. Saito, Acc. Chem. Res. 42, 1250 (2009).
- (3) T. Yagasaki, J. Ono, and S. Saito, J. Chem. Phys. 131, 164511 (2009).

マルチカノニカルモンテカルロ法による
mW 単原子水の液体 - 固体相転移

(中京大・国際教養) ○六車千鶴

【序】 一気圧のもとでは水は 0°C で凍る。分子動力学計算による氷の結晶成長のプロセスは松本らにより報告されている¹。しかし、TIP4P ポテンシャル²を用いたマルチカノニカル (MUCA) モンテカルロ (MC) 計算では、水の徐冷により得られたのはアモルファス氷であり、結晶氷を得ることはできなかった³。今回は、水分子が配向を持たず、正四面体構造で安定化する Molinero らの mW 単原子水モデル⁴を用いて、水が凍るメカニズムを調べた結果を報告する。

【計算方法】 周期的境界条件を課した立方体セルに密度が 0.985 g/cm³ となるように、64 個および 216 個の水を入れ、初期温度 250 K で MUCA MC 計算⁵を行った。重み関数のアップデートには Berg の方法⁶を用いた。水の相互作用には mW ポテンシャルを用いた。

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}),$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right),$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\epsilon (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right),$$

ここで、 $A=7.049556277$, $B=0.6022245584$, $p=4$, $q=0$, $\gamma=1.2$, $a=1.8$, $\theta_0=109.47^\circ$, $\sigma=2.3925$ Å, $\epsilon=6.189$ kcal/mol, $\lambda=23.15$ である。

得られた結果を比較するために、密度 0.985 g/cm³ で温度 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 K での MC 計算を行った。

【結果と考察】 まず、NVT アンサンブルでの MC 計算により、液体状態から 50K ずつ系の温度を下げていったときの温度による系のエネルギーの変化と、氷 I_c の結晶構造から 50K ずつ系の温度を上げていったときの温度による系のエネルギーの変化を調べた。系の平均エネルギーと温度の関係を図 1 に示す。いずれの水系でも 400 K では液体状態のみが得られ、その他の温度

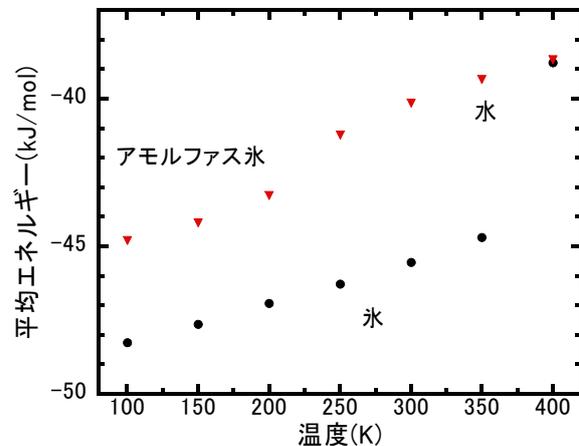


図 1 平均エネルギーの変化

では、液体様の高エネルギー状態と、固体様の低エネルギー状態が得られた。

次に、初期温度 250 K で氷 I_c の結晶状態から 64 個水系の MUCA MC 計算を行い、少しずつサンプルするエネルギーの上限を変化させて、300 K の水のエネルギー以下の重み因子を求めた。さらに、初期温度 300 K の水の状態を初期構造とする MUCA MC 計算を行って重み因子を求めた。現在得られている二つの重み因子をもとに求めた水、結晶氷、アモルファス氷のヘルムホルツエネルギーと温度の関係を図2に示す。氷の結晶構造を保ったまま 400 K 付近

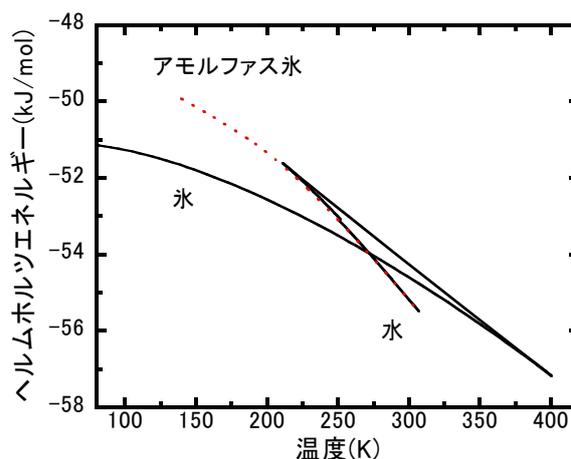


図2 ヘルムホルツエネルギーの変化

まで温度が上昇した後、220 K 付近まで系の温度が変化して水の構造に変化している。そして、氷と水のヘルムホルツエネルギーが交わる 273 K 付近が融点であることがわかる。また、アモルファス氷のヘルムホルツエネルギーは、水の温度変化を示す曲線の延長線上に存在していることがわかる。

現時点では 64 個水系の MUCA MC 計算では水の構造から結晶氷が得られたが、216 個水系では得られていない。MUCA 重み因子をさらに精製し、決定した MUCA 重み因子を用いて長い production run を行い、得られた結果に再重法を適用して任意の温度と圧力での期待値を求めた結果および構造解析の結果について、当日報告する予定である。

【参考文献】

1. M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409-413 (2002).
2. W. L. Jorgensen, L. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926-935(1983).
3. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **1**, 583-592 (2002).
4. V. Molinero and E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008-4016(2009).
5. B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Lett.* **B267**,249–253(1991); B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 9–12(1992).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* **63A-C** 982 (1998).

イオン液体中におけるイオン間ダイナミクスに関する理論的研究

(分子科学研究所) ○石田 干城

【序】

イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成され、イオンのペアを変えて違う種類のイオン液体を合成することが容易なため、様々な用途に応じたイオン液体の“設計”が可能であり、これまでに多種にわたる手法により研究が行われてきている。これらイオン液体の多様な特性を理解するという観点から、イオン間の相互作用を理解することはイオン液体の特性のコントロールという大きなステップとなることは明らかであろう。加えて、イオン液体中での陽イオンと陰イオンの相互作用は明らかに多体効果による分極の効果が顕著であることが期待され、その解析が望まれる。

我々は分子レベルでの理論的解釈を行うために分極効果を取り入れた形でのモデルを用い、イオン液体中でのイオン間相互作用ダイナミクスにおける分極効果の影響とその特異性について分子動力学シミュレーションにより研究を進めてきた。具体的にはイオン液体中における陽・陰イオン間の相互相関を分子動力学シミュレーションにより求めてイオン間での運動量移動とその際のイオン間ダイナミクスを追跡した。さらに分極効果を取り入れた場合とそうでない場合との比較を通じて、イオン間相互作用における分極効果についての研究を行い、多体効果についての重要性についての考察を行った。以下、本研究について述べる。

【イオン間ダイナミクスにおける分極効果に関する理論的研究】

イオン間相互作用の特性はイオン間距離の関数である相互作用ポテンシャルの形状が近距離において陽・陰イオンのサイズにより変わる効果と、イオン間の静電相互作用とのバランスの上で決まるものと考えられてきている。特にイオン液体中でのダイナミクスに関してはこれらを反映した異なるイオン種間の相互作用や分子内自由度の効果が顕著に表れることが期待される。実験結果からはこのような効果について直接分子レベルでの解釈を試みるには困難な場合もあり、このような場合には、コンピュータ・シミュレーションによる研究が有効である。また特に、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの相互作用は明らかに分極の効果が顕著であることが期待されるため、分極効果を取り入れた形でのモデルを用いてイオン液体中でのイオン間相互作用ダイナミクスにおける分極効果の影響とその特異性について分子動力学シミュレーションにより研究を行った。具体的には対象とするイオン液体の系として、[BMIm][PF₆]₂の系を選び、分子動力学シミュレーションを実行した。シミュレーション結果より、イオン液体中における陽イオンと陰イオンの速度に関する自己相関関数 (VACF) や相互相関関数を求めてイオン間での運動量移動とその際のイオン間ダイナミクス

を追跡した。さらに分極効果を取り入れた場合とそうでない場合との比較を通じてイオン間相互作用における分極効果についての研究を行い、多体効果がイオン液体中にもたらす重要性についての考察を行った。

【結果と考察】

分子動力学シミュレーションによる計算結果より、陽または陰イオン同士の同種イオン間での運動量移動の系全体に占める割合は陽・陰異種イオン間でのそれと比べてきわめて小さく、イオン液体中でのイオン間相互作用は同種イオン間によるものよりも、主に異種イオン間でのものよるということがシミュレーションからも示された。これらの結果は、イオン液体中におけるクーロン力の大きな寄与という観点とも矛盾していない。さらに、陽・陰イオン間の相互作用は短時間領域（ ~ 1 ps）では並進運動の寄与が大きいことが相互相関関数の解析から明らかになった。また、計算結果から分極効果をいれた場合にはこれらの寄与がさらに大きくなることもわかった。同種イオン間の相互作用に関して、分極効果をいれた場合には短時間領域での運動量の相関が大きくなることが明らかになった（Fig.1 はアニオンからみた相関を示す）。これらの結果に対応して、いわゆる「かご効果」が分極効果により減少する傾向が示唆され、各イオン種のダイナミクスは分極効果に大きく依存していることも初めて明らかになった。

【参考文献】

- (1) “Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions”, T. Ishida. *J. Non-Cryst. Solids.* in press.

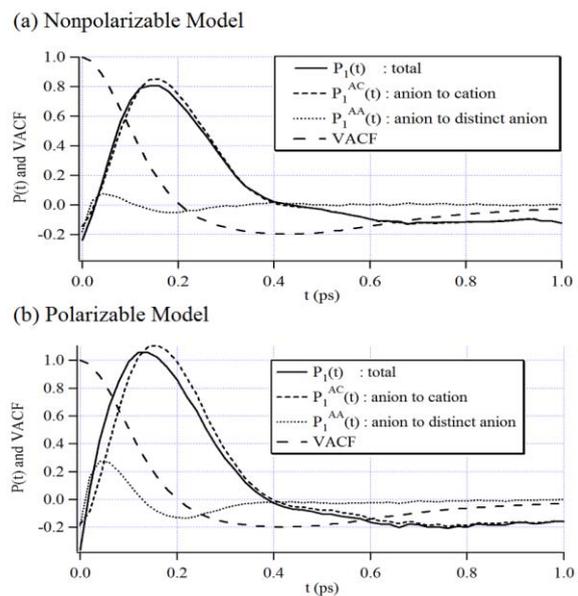


Fig.1: $P(t)$ は運動量相関関数を示す

溶液内における溶質分子の回転エントロピーの評価

(京大院・工¹, 京大・iCeMs²) ○石川 敦之¹, 中尾 嘉秀¹, 佐藤 啓文¹, 榎 茂好²

【緒言】

現在、理論・計算化学の手法を用いた化学反応の理解および予測は、理論・実験双方の研究者によって広く行われており、化学反応の本質的な理解にとって理論化学的な手法は不可欠であるといっても過言ではない。種々の化学反応において、温度依存性や溶媒効果などが重要な役割を果たす場合が多々見られる。しかしながら、このような反応系を理論計算により検討する場合、ポテンシャルエネルギーによる議論だけでは不十分であり、溶質分子の周囲の環境や分子集団に関する情報を反映した、自由エネルギーに基づいた議論が必要である。

量子化学計算において自由エネルギーを算出する場合、電子に関する Schrödinger 方程式を解いて得られるポテンシャルエネルギーに加え、分子の並進・振動・回転に伴う分子運動の Schrödinger 方程式を解く必要がある。気相中の孤立分子においては、溶質-溶媒相互作用が存在しないため、これらの方程式を解くことは容易である。しかし、このような相互作用を考慮した溶液中の方程式を厳密に解くことは困難であり、現在の量子化学計算においては溶液中においても溶質-溶媒相互作用を無視し、気相中における分子運動の Schrödinger 方程式をそのまま用いる場合が多く見られる。しかし、気相中と溶液中のエントロピーに大きな違いが存在することは明らかであり、溶液中の自由エネルギーに対して気相中のものを利用することは著しく定量性を失うことは明白である。

過去に、溶液分子の並進運動においては Whitesides らにより議論されている[1]。Whitesides らは、溶液内において溶質分子が並進運動できる体積(free volume)を考察することにより、実験値に近い並進エントロピーを得ることができた。並進だけではなく回転運動においても溶媒の影響は大きいものと予想されるが、体積のみを考慮した彼らの方法を回転運動にそのまま適用することはできず、方法論の拡張が必要である。

【手法】

本研究では、量子化学計算により溶液中の分子の自由エネルギーを定量的に算出することを目的とし、溶質-溶媒ポテンシャルを含む回転の Schrödinger 方程式を提案し、それを解くことにより溶液分子の回転エントロピーを計算する手法を新しく開発した。溶質-溶媒ポテンシャルの評価においては、Friedman らによって考案された Image Charge 法を用いた[2]。Image Charge 法においては、溶質分子の原子上に置かれた電荷と、対応する仮想的な電荷との Coulomb 相互作用により溶質-溶媒相互作用を記述する。また、このようにして求めたポテンシャルを1項の cosine 関数にフィットすることにより、回転 Schrödinger 方程式(1)は Mathieu 方程式(2)に帰着される。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta) \quad (1)$$

$$\frac{d^2 M_i}{dx^2} + \left[E_i + \frac{4\mu V_0}{n^2 \hbar^2} \cos\left(\frac{n^2 \theta}{2}\right) \right] M_i = 0 \quad (2)$$

この方程式は、連分数の手法を用いて短時間で数値的に解くことができる。式(2)において、 E_i, M_i が回転のエネルギー固有値、波動関数にそれぞれ対応しており、式(2)を解くことにより回転のエネルギー準位を算出することができる。また、これらのエネルギー固有値から、回転の分配関数、エントロピーをそれぞれ次のように算出することができる。

$$q_{rot}(T) = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3)$$

$$S_{rot} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right] \quad (4)$$

【結果】

本研究により提案された手法を用いて水中の HBr 分子の自由エネルギーを評価した結果を Table I に示す。実験による溶解エントロピー 27.7 cal/mol/K に対し、Whiteside による並進エントロピー補正に加え、本研究による回転のエントロピー補正を考慮した計算値は 20.05 cal/mol/K となり、並進のみを考慮した値(12.02 cal/mol/K)を大きく改善する結果となった。さらに、本手法は一般的な多原子分子に対しても適用可能であり、その結果については当日報告する。

Table I. Calculated entropy (in cal/mol/K) of HBr molecule in water.

	Gas phase	In solution	$\Delta = (\text{gas} - \text{solution})$
S_{trans}	36.56	24.54	12.02
S_{rot}	13.29	5.26	8.03
S_{total}	49.85	29.80	20.05
Experimental			27.7

文献

- [1] Mammen, M.; Shakhnovich, E. I.; Deutch, J. M.; Whitesides, G. M., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3821
 [2] Friedman, H. L.; *Mol. Phys.*, **1975**, *29*, 1533

4P100

芳香族アミノ酸分子の励起エネルギーとイオン化エネルギーの算定
(立教大¹, 東大生産研²) ○加藤 雄司¹, 中尾 豊¹, 田口 尚貴¹, 望月 祐志^{1,2}

【序論】

近年, 国立天文台による ALMA 計画に代表されるように, 宇宙空間でのアミノ酸の存在に関心が高まっている. 宇宙空間に存在する分子は, そのスペクトルを観測することで存在が確認できる. アミノ酸は生体タンパク質の構成ユニットであり, 宇宙空間での存在が確認されれば生命誕生の起源を探るための大きな 1 歩となるであろう. そこで, 本研究では芳香族アミノ酸 (Phenylalanine, Tyrosine, Tryptophan) に対して, 理論的なアプローチで励起エネルギー (Excitation Energy; EE) とイオン化エネルギー (Ionization Energy; IE) の評価を行った. IE を理論的に求める際, 量子化学計算の分野では Koopmans の定理に基づく値が実験値との第 1 近似として一般的に知られている. Koopmans の定理とは, 正準 HF 占有軌道エネルギーの値をそのまま IE 値とすることが出来るというものだが, 固定軌道近似で軌道の緩和を考慮していない上に, 電子相関を取り入れていない為に定量的議論を行うには十分ではない. したがって, IE の算定には, Koopmans の定理に基づく値を Green 関数[1]による二次の自己エネルギーシフト値で補正し, イオン化による軌道の緩和と電子相関を取り入れる方法を採用した. また, EE については, 最も簡便な手法に 1 電子励起配置間相互作用 (Configuration Interaction Singles; CIS) 法があるが, これも電子相関と励起による軌道の緩和の効果を無視している. CIS 法の EE 値に対して電子相関と緩和の効果をとり込んだ方法に, CIS(D)法[2]があり, この方法に実効的に高次相関を取り込んだ PR-CIS(D)法[3], さらに, 二次の自己エネルギーシフト値で補正した軌道エネルギーを用いた PR-CIS(D)_{ss}法[4]がある. EE はこれらの方法を用いて評価した. 本要旨では, Tyr の結果を示す. 残りの 2 分子の結果については当日詳細を示す.

【計算】

初めに, Gaussian03 により, MP2(FC)/6-31G*で Tyrosine の構造最適化計算を行った. 以後, IE, EE 計算では全てこの構造を用い, 我々が独自に開発しているプログラム, ABINIT-MPX を使用して評価した. IE 計算では基底関数は 6-31G*, 6-31+(C)G* (C 原子上だけに Diffuse 関数を追加), 6-31+G*を用いて, 第一イオン化エネルギー (1st IE) を求めた. 自己エネルギーシフト値による補正をした方法では経験的パラメータを導入しており, GF2, pGF2, pGW2 の 3 種[5]と, 当研究室で提案した pGF2' を用いた. EE 計算には, CIS, CIS(D), PR-CIS(D), PR-CIS(D)_{ss}法を使用した. PR-CIS(D)_{ss}法は自己エネルギーシフト値を導入した方法であり, 1st IE 計算と同様に, GF2, pGF2, pGW2, pGF2' の 4 種を用いて計算を行った.

【結果・考察】

まず, HF/6-31G*の計算結果から得られた Tyr の HOMO と LUMO を Figure 1 に示す. この図から, HOMO は π 結合性の軌道で, LUMO は π^* 反結合性の分子軌道

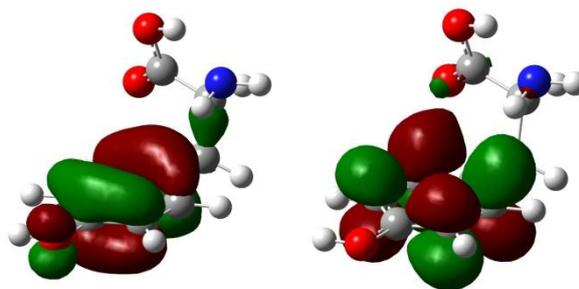


Figure 1: Tyr の HOMO (左) と LUMO (右)

であるとわかる. 得られた 1st IE 値を Table 1 に示す. Table 1 の結果から, Koopmans の 1st IE 値よりも自己エネルギーシフト値で補正した方法の結果は, 明らかに実験値に近い値を示した. したがって, これらの補正した方法の Tyr に対する方法論の有効性が示されたと言える. さらに, Figure 1 からわかるように, イオン化は π 結合性軌道から起こることが分かった.

Table 1: 自己エネルギーシフト値による補正を用いた 1st IE の計算値と実験値

	Ionization Energies (eV)					Expt. [†]
	Koopmans	GF2	pGF2	pGW2	pGF2'	
6-31G*	8.540	7.890	7.994	8.206	8.135	8.00
6-31+(C)G*	8.707	8.015	8.121	8.343	8.272	
6-31+G*	8.725	8.031	8.138	8.360	8.289	

[†] S.Campbell et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **117** (1992) 83.

一方, EE 値の計算結果を Table 2, 3 に示す. 1st IE 値の結果と同様に, 電子相関と緩和の効果を取り入れた方法のほうが実験値に近い値となっていることが見て取れる. PR-CIS(D)_{ss} 法では, Table 2 の結果よりもさらに, EE が下がり実験

Table 2: CIS, CIS(D), PR-CIS(D)法での EE の計算値 (括弧内の値は Oscillator Strength)

	Excitation Energies (eV)		
	CIS	CIS(D)	PR-CIS(D)
6-31G*	6.02 (0.045)	5.11	5.00
6-31+(C)G*	5.84 (0.049)	4.99	4.88
6-31+G*	5.84 (0.045)	4.98	4.88

値に近い値となっているが, 定量的であるとまでは言い難い. しかしながら, 基底数 N に対してコストが N^6 であり, 反復計算を必要とする EOM-CCSD 法の結果に近い値となっているので, N^5 のコストである CIS(D)系の有効性は示されたと言える. また, これらの励起は HOMO-LUMO 遷移が支配的であり, Figure 1 から励起のキャラクターは π - π^* であるとわかった.

Table 3: PR-CIS(D)_{ss} 法での EE の計算値と実験値, GAMESS での EOM-CCSD 計算値との比較

	Excitation Energies (eV)					Expt. [†]
	GF2	pGW2	pGF2	pGF2'	EOM-CCSD	
6-31G*	4.91	4.95	4.92	4.94	5.04	4.512
6-31+(C)G*	4.79	4.82	4.80	4.82		
6-31+G*	4.78	4.82	4.79	4.82		

[†] G. D. Fasman et al., Handbook of Biochemistry and Molecular Biology Proteins 3rd edition Vol.1, CRC Press, 1976.

【謝辞】

本研究は財団法人旭硝子奨学金並びに立教大学 SFR からの援助を受けている.

【参考文献】

- [1] A. Szabo et al., Modern Quantum Chemistry, MacMillan, New York, 1982. [2] M. Head-Gordon et al., Chem. Phys. Lett. **291** (1994) 21. [3] Y. Mochizuki et al., Chem. Phys. Lett. **443** (2007) 389. [4] Y. Mochizuki, Chem. Phys. Lett. **472** (2009) 143. [5] C. Hu et al., J. Elec. Spec. Rel. Phen. **85** (1997) 39.