

4P101 Ab initio MO 量子マスター方程式法に基づく

π 共役分子系の動的超分極率の時空間解析

(阪大院基礎工) ○藤井 宏旭, 岸 亮平, 南 拓也, 中野 雅由

【序】分子・分子集合体といった微視的な系における動的(超)分極率の計算法には、時間依存摂動論に基づく sum-over-states (SOS) 法や応答理論に基づく手法などがあり、数多くの系に適用されてきた。本研究では分子系の動的(非)線形光学効果における構造-特性相関の解明を目的として、電場照射下の電子の時空間ダイナミクスと各分子軌道(MO)との関係に基づく新たな計算・解析法を提案する。すなわち *ab initio* MO CIS 法を用いた量子マスター方程式法(MOQME法[1])による量子ダイナミクスに基づく、 π 共役分子系の動的(超)分極率の計算法及びその時空間解析法を開発し、既存の手法と比較することで本手法の有用性を検討する。例としてドナー・アクセプター置換 π 共役分子系について、第二高調波発生(SHG)における動的第一超分極率 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ を取り上げ、1電子縮約密度の空間部分と周波数成分を解析し、分極の整数倍波振動成分の電子ダイナミクスをMOの寄与への分解を通して明らかにする。

【手法】MOQME法では、1エキシトン基底を1電子励起配置 $\{\Psi_a^r\} = \{i(=\psi_a \rightarrow \psi_r)\}$ で表し、1電子励起CI法(CIS法)により固有状態 $\{|\alpha\rangle\}$ を表現する。

$$|\alpha\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_i C_{i\alpha} |i\rangle \quad (1)$$

ここで、 ψ_a と ψ_r は占有及び非占有分子軌道であり、 $\{C_{i\alpha}\}$ はCI係数である。このエキシトン系と分子振動の場(フォノン場)との相互作用を含む系の量子マスター方程式を解くことで固有状態基底での縮約密度行列の時間発展 $\rho_{\alpha\beta}(t)$ が得られる。密度行列と遷移モーメント行列のトレースから算出される系の分極 $p(t)$ をフーリエ変換し、交流電場 $F(t)$ の振動数の2倍で振動する分極成分 $p(2\omega)$ を得る。ここで非摂動的(超)分極率[2]の定義を用いることで、 $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ は以下のように算出される。

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{p(2\omega)}{4\{F(\omega)\}^2} \quad (2)$$

ここで $F(\omega)$ は周波数領域の印加電場振幅である。一方、式(1)を用いて $\rho_{\alpha\beta}(t)$ の基底変換により、1エキシトン基底 $\{i\}$ で表現した密度行列 $\rho_{ij}(t)$ が得られ、対応するMO (ψ_a, ψ_r) の空間分布から、1電子縮約密度の時間発展 $\rho(\mathbf{r}, t)$ が得られる。

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i(a \rightarrow r)=2} \left[\left(|\psi_r(\mathbf{r})|^2 - |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \right) \rho_{ii}(t) + 2\sqrt{2} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_r(\mathbf{r}) \rho_{li}^{\text{real}}(t) \right. \\ \left. + 2 \sum_{j(a \rightarrow s)(>i)} \psi_r(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) - 2 \sum_{j(b \rightarrow r)(>i)} \psi_a(\mathbf{r}) \psi_b(\mathbf{r}) \rho_{ij}^{\text{real}}(t) \right] \quad (3)$$

この式の時間部分 $\rho_{ij}(t)$ を、そのフーリエ変換により得られた2倍振動成分 $\rho_{ij}(2\omega)$ とすることで、周波数領域での1電子縮約密度行列 $\rho(\mathbf{r}, 2\omega)$ が得られる。これにより以下の式から $\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega)$ 計算される。

$$\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega) = -\int \mathbf{r} \rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega) d\mathbf{r} \quad \text{ここで、} \rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega) = \frac{\rho(\mathbf{r}, 2\omega)}{4\{F(\omega)\}^2} \quad (4)$$

この動的 $\beta^{\text{HDA}}(-2\omega; \omega, \omega)$ は式(2)で得られる $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ と一致する。また、 $\rho^{\beta(\text{SHG})}(\mathbf{r}, 2\omega)$ は動的超分極率密度[3]と呼ばれ、これを解析することでSHGの起源となる分極の倍振

動成分の電子ダイナミクスの可視化が可能となる [超分極率密度解析 (HDA)]。また各 $|i\rangle$ は軌道の組 ψ_a と ψ_r に対応しているので、式(3)を用いることにより、動的 β に主に寄与する MO の組を抽出することができ、CI において多数の励起配置が寄与する場合の解析にも有効である。

【計算・結果】本手法の有用性を検討するために、種々の非対称 π 共役分子系を検討する。式(2)、(4)の定義から系の動的 (超) 分極率を算出する。本研究では印加電場振動数は非共鳴領域である 3000 cm^{-1} とし、基底状態および励起状態における諸量を HF 法と valence の π 軌道をすべて考慮した CIS 法を用いて算出する。さらに、SOS 法などの従来の解析的な手法により得られた結果と比較する。また、式(4)に示した動的超分極率密度をプロットし、分極の整数倍振動成分の電子時空間ダイナミクスの解析を行う。図 1 は、例として *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline の動的 β に対し主寄与となる MO 分布(a)、式(3)でこれらの MO が関与する第一・第二項の β 密度(b)、および全 β 密度(c)を表す。実際、HOMO、LUMO に関する第一・第二項から得られる β の絶対値はそれぞれ全体の 49%と 83%となるが、その和は全 β 値を上回る。これは他に負の寄与を持つものがあることを意味する。他の分子の結果も含め、詳細は当日発表する。

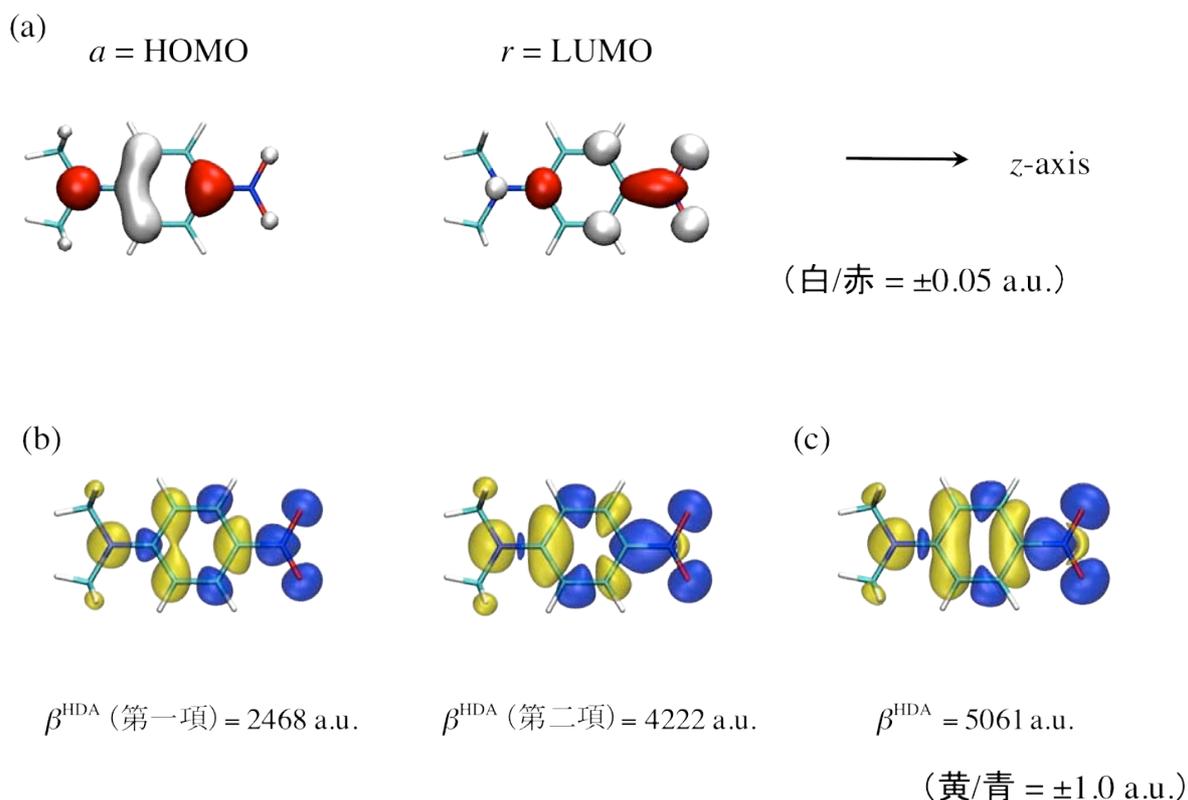


図 1: *N,N*-dimethyl-4-nitroaniline の(a)動的 β に主寄与な MO 対、(b)式(3)中の HOMO,LUMO に関する第一項・第二項の β 密度、(c)全 β 密度

【参考文献】 [1] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 5455 (2009). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 2986 (1995). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **250**, 247 (1996)

4P102

金属—金属多重結合系におけるジラジカル因子と三次非線形光学物性の 相関に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○福井仁之, 米田京平, 岸亮平, 中野雅由

E-mail: hfukui@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は理論および高精度量子化学計算に基づき、新規な非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案している。特に、一重項ジラジカル分子系に注目し、「中間のジラジカル性を有する一重項開殻分子系の第二超分極率(γ)は、閉殻分子系や完全開殻系と比較し著しく増大する)ことを見出し(一重項ジラジカル分子系の第二超分極率の構造-特性相関)、その増大機構の解明および開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。一方、金属-金属直接結合錯体は結合次数3を超える分子として長年注目を集め、実験、理論の両分野から多くの研究がなされている。金属-金属直接結合錯体の多重結合性は図1に示すようなd軌道間の相互作用に由来しているが、錯体中の核間距離(2.2Å前後)では $d\pi$ や $d\delta$ 結合が弱いため、系がマルチラジカル性をもつ可能性がある。特にCr-Cr結合を含む錯体は、核間距離が配位子に依存して1.8Åから2.6Åと幅広く変化することが知られているが、これにより核間距離に応じた大きな開殻性の変化を示すと考えられる。金属-金属直接結合錯体は金属間のd-d共役、金属-配位子間d-p共役により大きなNLO物性を示すことが期待されているが、これまで金属-金属直接結合錯体における系の開殻性とNLO物性との相関に注目した研究は皆無である。本研究では、 Cr^{2+} - Cr^{2+} 系において核間距離(R)を1.6Åから3.5Åまで変化させ、系の γ 値を算出する。また、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道のジラジカル性と γ への寄与の大きさも検討する。これらの結果をもとに、各d軌道のジラジカル性と γ への寄与の相関を議論する。

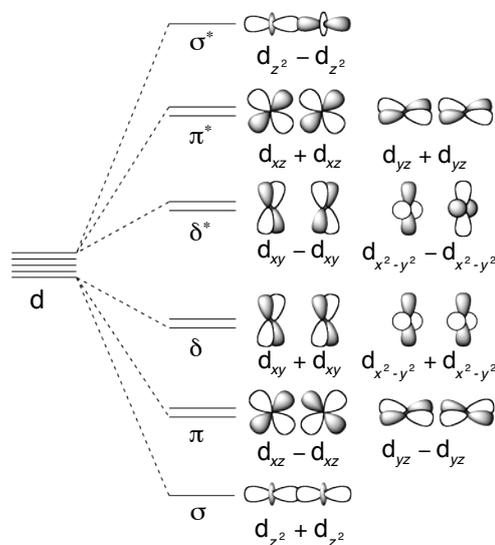


図1. d-d相互作用

【計算手法・モデル系】 Cr^{2+} の電子配置は $[Ar]4s^03d^4$ であるため、 Cr^{2+} - Cr^{2+} の電子配置は $s^2p^4d^2$ となり、一つの σ 結合、二つの同等な π 結合、一つの δ 結合を形成する。本研究では、 $d\sigma$ 、 $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道のジラジカル因子をUHF法で得た自然軌道のHOMO- i 及びLUMO+ i の占有数から算出する[3,4]。ここで、ジラジカル因子は0から1の値をとり、0と1はそれぞれ閉殻、完全ジラジカルに対応する。静的 γ の結合軸方向(z 軸方向とする)成分は、有限場(Finite-field)法に基づき、UCCSD(T)法で求めた外場存在下でのエネルギーから算出される。各d軌道の γ への寄与(γ_i)は、UCCSD法で得られる一電子縮約密度の電場による3階微分 $\rho_i^{(3)}$ を用いて次式により算出される。

$$\gamma_i = -\frac{1}{3!} \int r_z \rho_i^{(3)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

ここで、 $\rho_i^{(3)}$ は

$$\rho_i^{(3)}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial F_z^3} \left\{ n_{H-i} \phi_{H-i}^*(\mathbf{r}) \phi_{H-i}(\mathbf{r}) + n_{L+i} \phi_{L+i}^*(\mathbf{r}) \phi_{L+i}(\mathbf{r}) \right\} \Big|_{F_z=0}$$

で表される[5]。ここで、 $\{\phi_k\}$ は自然軌道、 $\{n_k\}$ は占有数である。各自然軌道対(ϕ_{H-i} , ϕ_{L+i})からの寄与 γ_i の総和はエネルギーを用いた有限場法から算出される γ と一致する。これらの計算では、Huzinaga の MIDI 基底関数を分極関数で拡張した MIDI+pdfg 基底関数を用いる。

【結果】まず、UCCSD 法が UCCSD(T)法による結果をどの程度再現するか検討する。表 1 に結果を示す。核間距離 R が 2.5Å 以上では UCCSD 法は UCCSD(T)法とほぼ同じ値を与えることがわかった。2.0Å では他の場合より再現性は低い、それでも 80%以上の一致を示している。この結果から、UCCSD 法は系の γ の変化をほぼ定量的に記述できることがわかる。次に、 R と軌道のジラジカル

表 1. UCCSD と UCCSD(T)の γ [a.u.]の比較

R [Å]	2.0	2.5	3.0	3.5
UCCSD	425	1318	1728	1057
UCCSD(T)	508	1376	1753	1064
$\frac{\text{UCCSD}}{\text{UCCSD(T)}}$	0.84	0.96	0.99	0.99

因子について議論する。図 2 に示すように、 R が大きくなると軌道のジラジカル因子は増加する。それぞれの核間距離において、ジラジカル因子は $d\delta > d\pi > d\sigma$ の順であるが、 $R = 1.6\text{\AA}$ ではわずかに $d\sigma > d\pi$ となっている。図 3 に R と γ の関係を示した。 R が大きくなると γ は増加し、 $R = 2.8\text{\AA}$ で最大値に達すると、その後は減少することがわかった。各 d 軌道の寄与も図 3 に示す。この図より、 $d\sigma$ 軌道の寄与は $d\pi$ 、 $d\delta$ 軌道に比べ非常に大きいこと、また、 R と γ の関係は主に $d\sigma$ 軌道によって支配されていることが明らかとなった。 $d\sigma$ 軌道の寄与が最大値に達するのは $R = 2.8\text{\AA}$ のときであり、このとき $d\sigma$ 軌道のジラジカル因子は 0.771 であることから、 $d\sigma$ 軌道のジラジカル性とその γ への寄与の関係も一重項ジラジカル系の γ の構造-特性相関に従うことが判明した。また、同じ中間ジラジカル性でも軌道対称性の種類により寄与の大きさが異なる ($d\sigma$ の寄与 \gg $d\pi$ の寄与 $>$ $d\delta$ の寄与) ことも判明した。有機分子系では σ 軌道が中間のジラジカル性を持つような分子を作るのは難しいが、金属-金属直接結合錯体では配位子で金属を固定できるため中間のジラジカル性を持つ σ 結合が実現可能であると予想され、物質設計の観点からも興味深い。

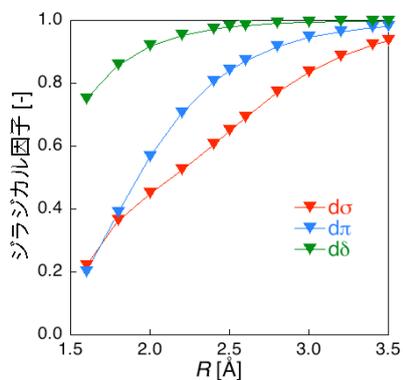


図 2. 核間距離 R とジラジカル因子

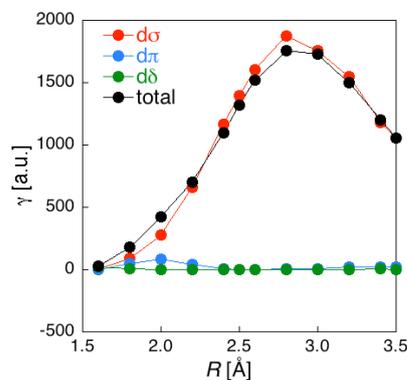


図 3. 核間距離 R と γ 、 γ への寄与

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., J. Chem. Phys. **125**, 074113 (2006). [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033001 (2007). [3] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier:Amsterdam, 1990, p.727. [4] S. Yamanaka et al., J. Mol. Structure **310**, 205 (1994). [5] Prepared for submission.

4 P103 ペンタセン/C₆₀ 一次元集合体モデルの光誘起電荷分離

機構に関する理論的研究

○南拓也¹、Frédéric Castet²、中野雅由¹
(¹ 阪大院基礎工, ²ISM Université de Bordeaux)

【序】

持続可能な社会を実現するための新たなエネルギー供給源として、光からエネルギーを獲得する太陽電池が注目を集めている。特に、有機太陽電池は作製法が比較的容易で安価に生産できることから、近年多くの研究者が光電変換効率の向上を目指して研究を進めている。太陽電池の光電変換は光吸収により生成した電子-ホール対（エキシトン）が、ドナー/アクセプター界面におけるポテンシャル差を利用して分離し、自由電荷になることで実現する[1]。有機太陽電池の変換効率が従来の無機太陽電池や色素増感太陽電池より劣る原因の一つとして、有機分子結晶の低い誘電率が電子-ホール間の強いクーロン相互作用を引き起こすため自由電荷が生成しにくくなることが考えられている[2]が、詳細な光電変換機構については未だ不明な点が残されている。多くの論文において、光電変換機構をドナーとアクセプターの HOMO-LUMO（あるいは価電子帯や導電帯）のエネルギー準位を基にした説明が見られるが、前述のように、有機太陽電池では電子-ホール間の相互作用が強いため電子-ホール間にはたらくクーロン力を無視することはできない。また、ドナー/アクセプター界面における相互作用によってそのエネルギー準位は大きく変化することから、分子間相互作用による軌道エネルギーの変化を考慮に入れる必要がある[3]。以上のことから、本研究ではドナー/アクセプター界面における光誘起電荷分離過程に注目し、量子化学計算を用いてモデル分子集合体の遷移エネルギーと電子-ホールの空間分布を解析した。モデルとして、有機太陽電池として実験的に数多く用いられているペンタセンと C₆₀ を考慮し、これらを一次的に並べた集合体モデル（図1）の励起状態に注目した。

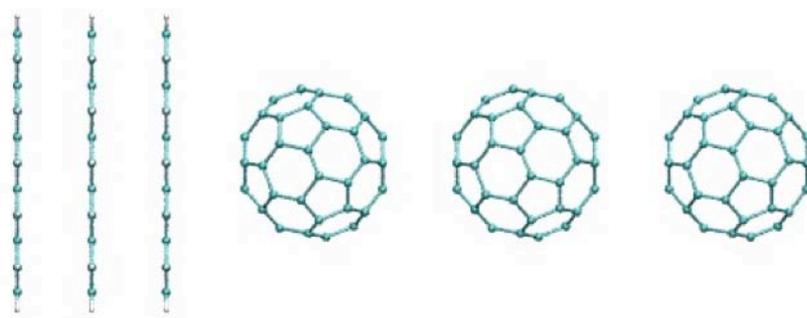


図1. ペンタセン/C₆₀ 一次元集合体モデル

【計算手法とモデル】

1 電子励起状態における電子-ホール分布を可視化するために、占有、非占有分子軌道を用いて電子密度を展開する。一電子励起状態の波動関数 $|\alpha\rangle = |^1\Psi_\alpha\rangle$ は一電子励起配置 $|i\rangle = |^1\psi_a^r\rangle$ の線形結合として以下の形で表される。

$$|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle C_{i\alpha} \quad (1)$$

励起状態 $|\alpha\rangle$ の電子-ホール分布 $\rho_e(x)$ 、 $\rho_h(x)$ は占有 ($|\phi_a\rangle$)、仮想 ($|\phi_r\rangle$) 分子軌道を用いて以下のように表される[4]。

$$\rho_e(x) = \sum_i^N C_{i\alpha} C_{i\alpha}^* |\langle x|\phi_r\rangle|^2 \quad (2)$$

$$\rho_h(x) = \sum_i^N C_{i\alpha} C_{i\alpha}^* |\langle x|\phi_a\rangle|^2 \quad (3)$$

【結果】

ペンタセン/C₆₀ 集合体励起状態を HOMO と LUMO を活性軌道とした CIS/3-21G により計算した。計算によって得られた電荷分離励起状態のうち、遷移エネルギーの低い励起状態に注目する。(a) 界面近傍と (b) 界面遠方に励起電子分布をもつ状態の遷移エネルギーと電子 (黄) /ホール (青) 分布を図に示す。このように、電子が界面近傍に分布した状態の方が0.63eV程安定であるという結果が得られた。これは、電子-ホール間にはたらく強いクーロン相互作用によって、電子が界面付近に束縛され自由電荷が生成しないことを意味する。この結果の詳細については当日報告する。

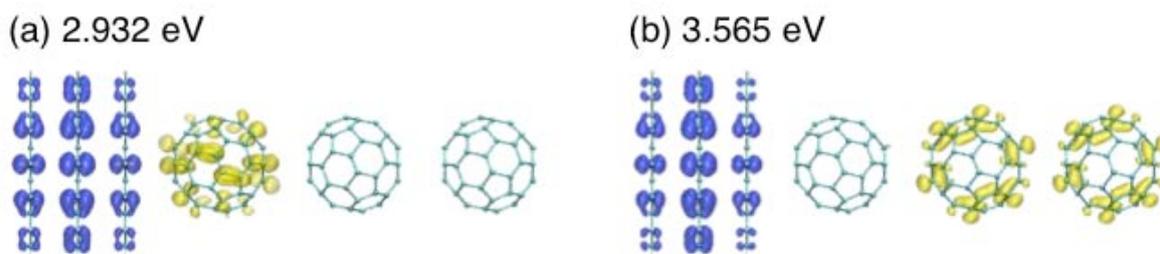


図. ペンタセン/C₆₀ 集合体モデルの励起エネルギーと電子-ホール分布

【参考文献】

- [1] T. M. Clarke, et. al., Chem. Rev. to be published.
- [2] B. A. Gregg, et. al., Appl. Phys. 93, 3605, (2003).
- [3] M. Linares, et. al., J. Phys. Chem. C 114, 3215 (2010).
- [4] M. Nakano, et al., J. Chem. Phys. 120, 2359 (2004). Chem. Phys. Lett. 460, 470 (2008).

A Theoretical Study on the Photoisomerization of Stiff Stilbene: a Model of Light-Driven Rotary Molecular Motor

(京大・福井センター) ○ LIU Fengyi, 諸熊 奎治

Molecular rotary motors, though common in nature, were synthesized rather recently. One of the most promising categories of artificial light-driven rotary molecular motors allowing for optical control is based on helical overcrowded alkenes. For instance, light-driven rotary molecular motors (**3** in Chart 1) based on stilbene **1** have been synthesized by Feringa's group. By introducing helical substitutions into these overcrowded alkenes, the authors have successfully harnessed the nondirectional motion to achieve a unidirectional, 360° rotation around the central carbon-carbon double bond (Fig. 1). The rotational process consists of four steps, two of which occur in the electronically excited state and involve *cis*–*trans* isomerization of the central carbon-carbon bond. Though the mechanisms of these photo-initiated processes are important in rationalization of the chemical nature of the currently synthesized rotary molecular motor and to design new promising motors, they have not been well understood yet. In the present study, we carried out complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations to explore the rotary potential-energy surface (PES) of stiff-stilbene-based molecular motor **3** in order to understand the reaction mechanism of the photoisomerization reaction and rationalize the unidirectionality of the rotation.

The *cis*–*trans* photoisomerization of stilbene has been extensively investigated. For free stilbene (**1** in Chart 1) both *trans*→*cis* and *cis*→*trans* isomerization can take place. Though their dynamics are evidently different, the wave packet from both isomers can access a conical intersection (CI) with perpendicular conformation near the minimum of the S₁ state. The ideal branching ratio of the *cis*- and *trans*- products is 50:50. The one-dimensional rotational PESs are symmetric around $\theta = 0$ and 180° for the *cis*- and *trans*-**1**, respectively.

Introducing two 5-membered rings into free stilbene produces stiff stilbene **2** (Chart 1). The 5-membered ring in **2** not only prohibits the photocyclization side reaction (which is the predominant side process in free stilbene **1**) but also more or less fixes C1–C2 bond thus makes *hula-twist* mechanism unfeasible. Therefore, the symmetry of the excited-state PESs around the Frank-Condon (FC) region of *trans*-**2** remain, while the one around *cis*-**2** has been removed by the steric compulsion between the two benzene moieties which is only significant in the *cis*-isomer. In order to avoid the high cross-plane rotational barrier, the C2–C1–C1'–C2' and C3–C2–C1–C1' dihedral angles increase

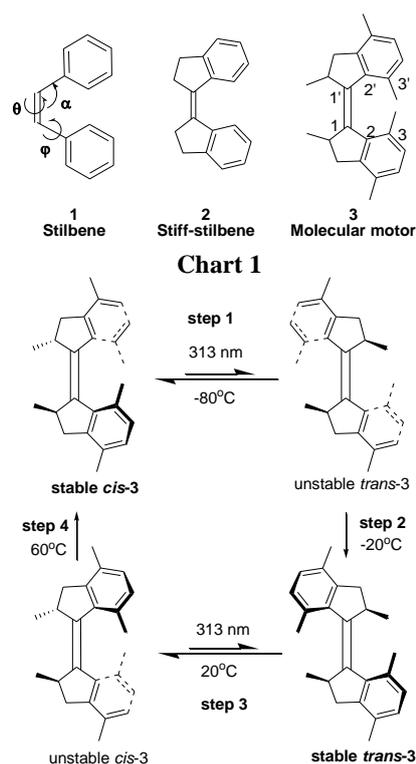


Figure 1. Four-step rotation in stiff-stilbene-based molecular motor **3**.

(or decrease) simultaneously, resulting in the helically twisted conformation and asymmetric excited-state PESs. Further introducing methyl group into stiff-stilbene **2** slightly changed the geometry of the *cis*-**3**, while put significant effects on *trans*-**3**. The strong methyl-methyl compulsions alternate both the ground- and excited-state PESs around *trans*-minimum into slopped. Tracking the geometry variation along the rotational coordinates suggests that after the photoexcitation the molecule follows the twist motion to reach the perpendicular excited-state intermediate, which represents a conformation better matching the product than the reactant. Therefore, the steric effects of 5-membered rings and the methyl groups which evidently slope the excited-state 1B surface, partially account for the unidirectionality rotation of molecular motor **3**.

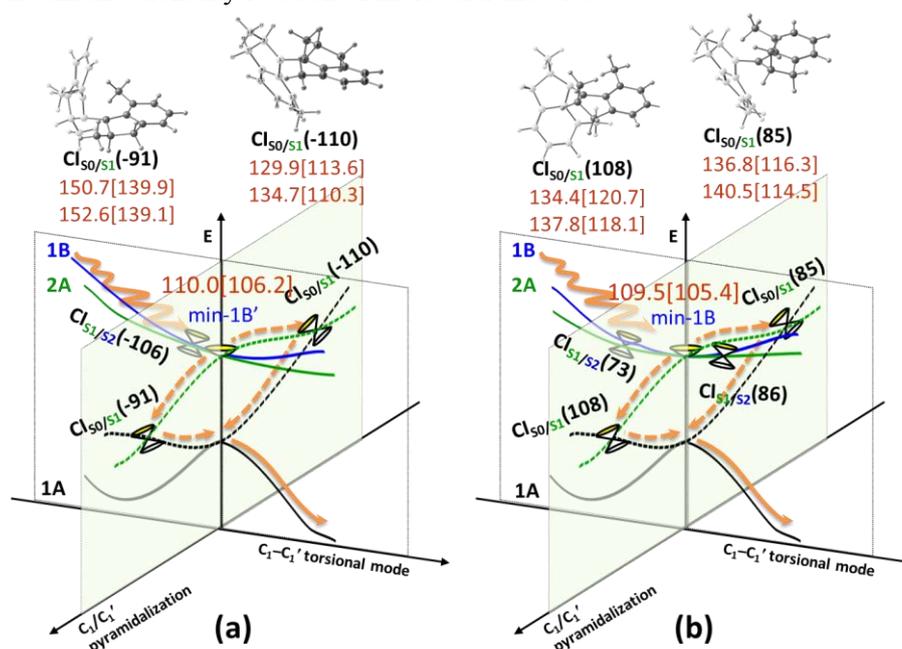


Figure 2. The reaction paths around intermediates in 1B state: (a) *min*-1B' ($\theta = -98^\circ$) in photoisomerization step 1 and (b) *min*-1B ($\theta = 85^\circ$) in photoisomerization step 3.

It is found that the photoisomerization process undergoes a 3-state, 2-coordinate mechanism: The excited molecules in 1B state first decay to 2A state through the 1B/2A seams along the primary C_1-C_1' torsional coordinate, and then follow the C_1/C_1' pyramidalization to cross the 2A/1A conical intersection and return to the ground-state PES. Along the primary reaction coordinate, several excited-state intermediates, on both the 1B and 2A states, were located. The 1B and 2A PESs approach each other from the FC region of *cis*-**3** (or *trans*-**3**) to the perpendicular intermediate region and finally intersect with each other in the vicinity of the 1B minimum (*min*-1B or *min*-1B'). The located MECPs on the 1B/2A seams have a "peak" nature and are almost identical in energy with the 1B intermediates, thus they provide opportunities for the molecules on the 1B PESs to barrierlessly access the energetically more favorable 2A surface. Moreover, with the torsional angle increasing from planar to perpendicular, the double-bond character of the central C_1-C_1' bond is weakened, correspondingly the C_1 and C_1' have high mobility along the carbon pyramidalization coordinate. Indeed, two S_0/S_1 MECPs can be found on either directions of the pyramidalization coordinate (Fig. 2). Before the excited-state molecule could cross the CI_{S_0/S_1} to reach 1A surface, they have to overcome 10~30 kcal/mol energy barriers. In short, our calculations rationalize the unidirectionality of the rotation and suggest a possible reaction mechanism for the stiff-stilbene rotary molecular motor.

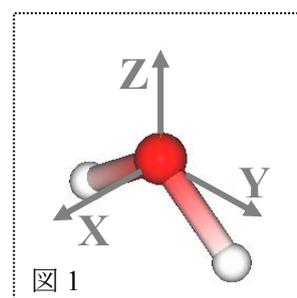
4P105

Direct ab initio MO-MC 法による水分子間相互作用自由エネルギーの可視化

(広島大院理¹、広島大 QuLiS²) ○吉田智喜¹、相田美砂子^{1,2}

【序】分子認識の研究において、相互作用部位の予測(タンパク質に対する薬剤、DNA に対するタンパク質など)を行うことは重要なことである。一方、温度があり、同程度の相互作用エネルギーを持つ配置が数多く存在するような相互作用系の分子認識を理解するためには、ただ一つの配置についての相互作用エネルギーを知るだけではなく、多くの配置について統計平均を取り、相互作用の自由エネルギーを知る必要がある。そこで我々は、相互作用自由エネルギー(ΔA)ランドスケープを計算することで、直感的かつ定量的な分子認識の理解、相互作用部位の予測方法の確立を目指し研究を進めている[1]。分子 A と分子 B の相互作用について、 ΔA ランドスケープを計算する場合、分子 A に固定した直交座標系において、マップや等値面として可視化する。得られた ΔA ランドスケープは、分子 A のまわりの分子 B の存在確率分布と系の安定性を同時に表すものとなる。相互作用の自由エネルギー変化を計算するため、ほかの相互作用系との比較も定量的に行うことが可能である。これまでは分子力場を用いて ΔA ランドスケープの計算を行っていた[1]が、本発表では二面角の回転の自由度の無い水分子二量体の系(相対的な並進と回転の自由度のみ、水は剛体)について、ab initio MO 法(HF/STO-3G、HF/3-21G、HF/6-31G* レベル)によるエネルギー計算を利用した ΔA ランドスケープの計算を行った。分子力場計算(TIP3P)による ΔA との比較を行うことにより、分子力場計算の計算結果の検証を行う。

【計算方法】構造のサンプリングにはモンテカルロ(MC)法を利用する。MC 法のルーチンを量子化学計算プログラムパッケージ(HONDO)に組み込み、MC の 1 step ごとに ab initio MO 法によるエネルギー計算を行う(direct ab initio MO-MC)。水二量体(水分子 A と水分子 B の間の相互作用)の系の ΔA ランドスケープを計算する場合について説明する。NVT 一定の MC であり、 $T=300\text{ K}$ とする。水分子 A と B の構造には TIP3P の構造パラメータを用い、剛体として取り扱う。水分子 A はシミュレーションの間空間に固定し、座標系を図 1 のように取る。水分子 B の並進、O 原子を中心とした任意軸周りの回転を行うことで配置を更新(最大変位幅はそれぞれ 1.0 \AA 、 10°)し、これを MC の 1 step とする。 10^7 steps の MO-MC を行う。サンプリングを効率的に行うために、水分子 B の O 原子について周期的境界条件を課す($-5.0 \leq X \leq 5.0$ 、 $-5.0 \leq Y \leq 5.0$ 、 $-5.0 \leq Z \leq 5.0$ 、 \AA 単位)。このシミュレーション領域を一辺の長さ 0.5 \AA の立方体セルに分割する。水分子 B の O 原子が i 番目のセルに出現した回数 N_i をカウントする。最大出現数のセルが N_{\max} 回であるとして、 $A_i = -RT \ln(N_i / N_{\max})$ として、最大出現数のセルを基準とした i 番目のセルの自由エネルギー A_i が得られる。次に、overlapping distribution 法[2]を用いて、最大出現数をもつ 1 つのセルに水分子 B の O 原子の運動が限られている場合(相互作用系: 1)と、同領域で水分子間に相互作用が無いとした場合(参照系: 0)との間の自由エネルギー差 $\Delta A(0 \rightarrow 1)$ を計算する。相互作用系と参照系のそれぞれについて独立に 10^7 steps の MO-MC シミュレーションを行い $\Delta A(0 \rightarrow 1)$ を計算する。 i 番目のセルの相互作用自由エネルギーは、 $\Delta A_i = \Delta A(0 \rightarrow 1) + A_i$ として得られる。 ΔA_i を ΔA マップ、 ΔA 等値面として可視化する。



【結果】 ΔA ランドスケープは、水分子 A のまわりにおける水分子 B の O 原子(O_B)分布と系の安定性を表す。水分子 A の H 原子(H_A)側と O 原子(O_A)側に、 O_B の存在確率が高い領域(ΔA の値が低い領域)が存在する(図 2. ΔA 等値面と ΔA マップ)。 H_A 側の分布は、 H_A と直接相互作用する O_B に由来し、 O_A 側の分布は、 O_A と相互作用する水分子 B の H 原子を介した O_B に由来する分布である。TIP3P と ab initio MO(HF/STO-3G, HF/6-31G*)では、 O_A 側の分布に違いがある。TIP3P では、ほぼ等方的であり水素結合の方向依存性を表せていないことを示している。図 2 には、各セルにおける最小相互作用エネルギー(ΔE_{\min})マップも示す。 ΔE_{\min} マップでは、四面体頂点方向の 4 つの極小点の値は等しいが、 ΔA マップでは O_A 側の値が、 H_A 側よりも絶対値が小さい。 O_A 側では、安定な配置が H_A 側に比べて少ないためである。さらに、 O_A 側の 2 つの極小による分布が重なることで、 C_{2v} 軸上に新たな極小点が生じている。すなわち、温度のある水二量体の構造は、構造最適化から予測される四面体構造とは異なっている。また、TIP3P の ΔA マップでは、 ΔE_{\min} マップにある O_A 側の 2 つの極小が無くなり、 C_{2v} 上の 1 つの極小のみとなっている。これは、TIP3P の水二量体($T = 300K$)では、四面体型の構造を取っていないことを意味する。分子力場計算(TIP3P)で温度のある水分子の 3 次元ネットワークを取り扱うには注意が必要である。

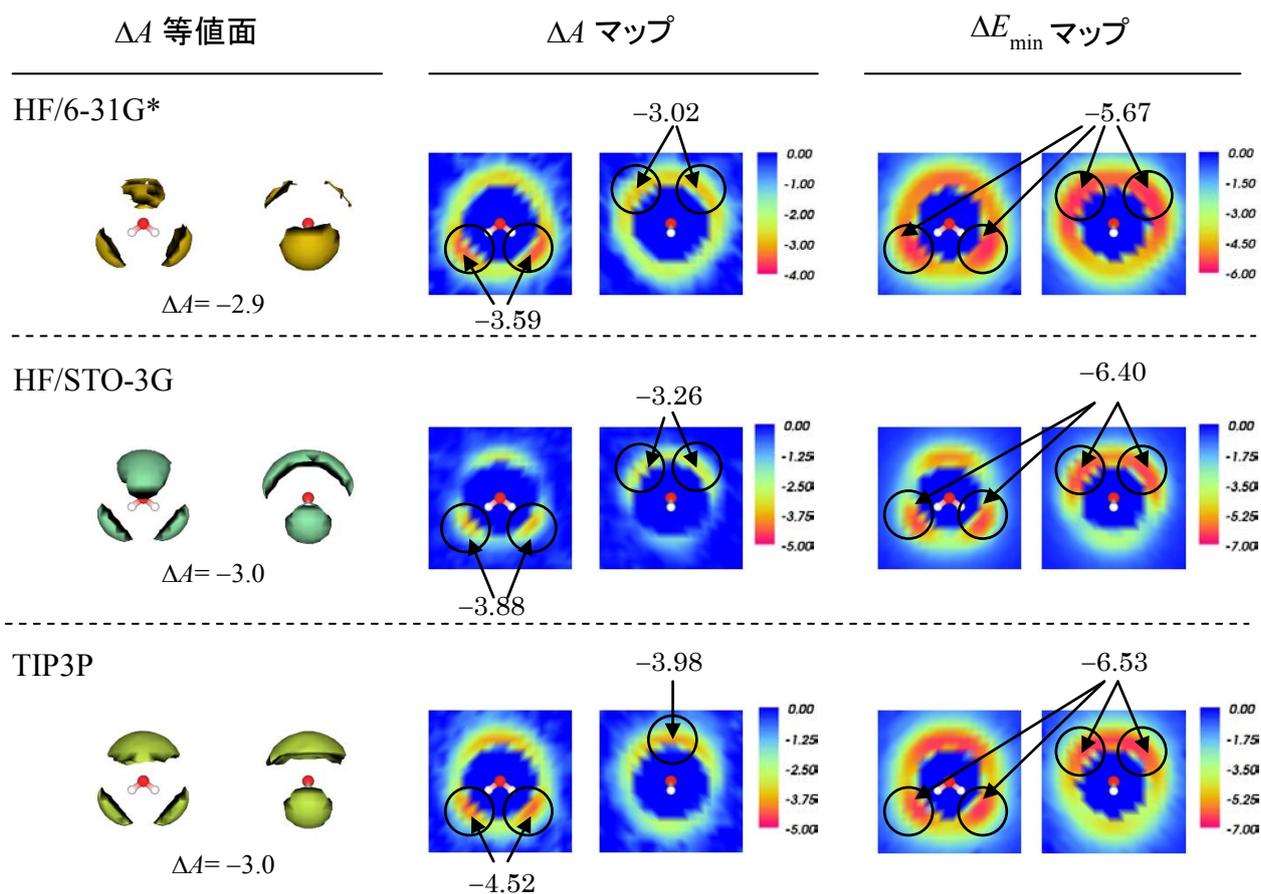


図 2. ΔA 等値面、 ΔA マップおよび、 ΔE_{\min} マップ(視点: X 軸および Y 軸方向、極小点近傍を黒丸で表す、エネルギーの単位は kcal/mol)

【文献】

- [1] T. Yoshida, T. Nishimura, M. Aida, F. Pichierri, M. M. Gromiha, A. Sarai, *Biopolymers*, **61**, 84 (2002).
- [2] C. H. Bennett, *J. Comp. Phys.* **22**, 245 (1976).

抗がん作用を持つリポソームの研究に向けた 脂質二重膜のゾル・ゲル相転移の研究

○永井哲郎、岡本祐幸

[序論]

崇城大学の上岡グループによると、DMPCのハイブリッドリポソームが抗がん作用を持つが、よく似たDLPCやDPPCで出来たものは、毒性を持ったり、何も作用をしなかったりする。この差は、脂質の硬さ・相が脂質膜の融合・衝突の過程を変えてしまうためであるという仮説を確かめるため、脂質の融合のシミュレーションを行いたい。今回は、予備段階として、脂質二重膜のゾル・ゲル相転移をレプリカ交換分子動力学シミュレーションによって調べた。

脂質二重膜のゾル・ゲル相転移のシミュレーションによる研究は過去にも、アニーリングやヒーティングなどにより行われてきた。しかし、ヒステリシス的な振る舞いにより、正確なサンプリングは難しい。全原子模型においてはもちろん、疎視化模型においても難しい。本研究では、力場に疎視化模型を用い、レプリカ交換分子動力学法を用いることで、この問題に挑んだ。

[Materials and Methods]

疎視化模型とは、原子数個を一個の作用点とすることで、粒子数を減らし、より長い時間の、より大きな系をシミュレーションするのにメリットのあるモデルである。本研究で用いた疎視化模型は、MARTINI2.0と呼ばれるモデルである。

レプリカ交換分子動力学法とは、違う温度に設定された、いくつかの系のコピー（レプリカ）の分子動力学シミュレーションを行い、メトロポリス判定により、熱平衡を壊さずに、レプリカ間の温度を交換する方法である。これにより、レプリカは、高温と低温とをランダムに往復する。混合の早い高

温を経ることで、低温でのサンプリング効率を上げ、また、同時に広い温度範囲を調べることの出来る方法である。

本研究では、283[K]から 390[K]までの範囲に 127 個のレプリカを用意した。また、温度制御は能勢-フーバー法を、圧力制御はパリネロ・ラーマン法を用いた。ヒーティングとアニーリングの後に、レプリカ交換分子動力学による平衡化を行った。相転移温度付近を含む、各温度でのエネルギーなどの収束を待ってから、レプリカ当たり、4.6 マイクロ秒のプロダクションランを行った。

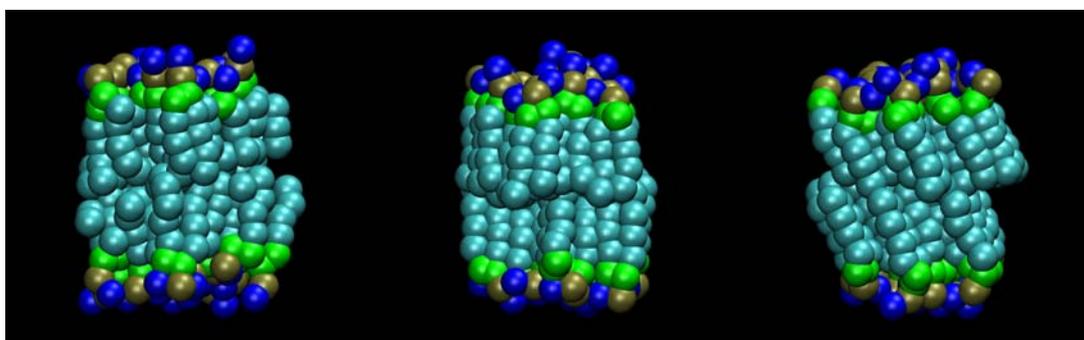
[結果と考察]

レプリカは、広い温度範囲をランダムウォークした。これに伴いエネルギーも広い範囲でランダムウォークした。また、相転移の指標である膜の厚さも大きく変化し、レプリカ交換分子動力学シミュレーションがうまく行われたと考えられる。また、相転移がレプリカ交換により起きたと考えられる。

次に温度変化について調べた。内部エネルギーには、295[K]と、289[K]に大きな飛びが見られた。それぞれ、ゾル・ゲル相転移と、水の固液相転移であると考えられる。膜の厚みや膜の面積も 295[K]付近で大きく変化した。

構造的な特徴として、2つのゲル相があることが示唆された。ひとつは、足の傾いたゲル相である。もうひとつは、足の傾かないゲル相である。MARTINI2.0 を用いた先行研究では、足の傾いたゲル相がサンプリングされておらず、これは、レプリカ交換分子動力学法により、構造サンプリングの効率が上がったためと考えられる。

最後に、それぞれの相の典型的なスナップショットを以下に示す。



詳細を当日紹介する。

4P107

Ras-GAP 複合体における GTP 加水分解反応に関する理論的研究

○東 雅大¹, 小林 千草¹, 斉藤 真司¹

¹分子研

mhigashi@ims.ac.jp

低分子量 G タンパク質 Ras は、細胞増殖の制御に重要な役割を果たすタンパク質である。Ras が GTP と結合している時には、シグナルが「ON」の状態となり細胞が作られる。一方、Ras が GDP と結合している時には、シグナルが「OFF」の状態となる。この GTP から GDP への加水分解は、GTPase 活性促進タンパク質(GAP)によって促進される。しかし、Ras の Gln61 のような特定の残基が変異すると、GAP の活性効果が現れず、シグナルが「ON」のままになってしまう。このことが細胞のガン化の原因の 1 つと考えられている。

このように、Ras-GAP 複合体における GTP 加水分解反応は非常に重要であるにも関わらず、その詳細は未だによく分かっていない。そこで、本研究は、Ras-GAP 複合体における GTP 加水分解の反応機構を QM/MM 法を用いて明らかにすることを目的とする。QM/MM 法において、QM 領域は図 1 のように含まれる原子が 83 個と大きく取り、QM 領域の電子状態計算には高精度な M06-2X 密度汎関数法を用いた。

まず、GTP に水が直接攻撃するような反応経路を探索したところ、反応物と生成物をつなぐ遷移状態を発見した。しかし、その活性化エネルギーは 38.4 kcal/mol で、実験から見積もられる値(約 25 kcal/mol)よりも非常に高かった。そこで、新たな反応経路を探索したところ、二重プロトン移動反応による Gln61 のケト・エノール異性を伴う反応経路を見つけた(図 2)。Gln61 を変異させると GAP の活性効果が得られないのは、Gln61 が反応に直接関わっているからだと考えられる。得られた活性化エネルギーは、実験値とほぼ一致している。また、最初の GTP からリン酸が切れるステップの遷移状態(TS1)の構造も、遷移状態類似体の X 線構造解析で得られた構造とよく一致している。次に、どの遷移状態が律速過程かを調べるために速度論的同位体効果(KIE)を計算したところ、TS1 の KIE が実験値をよく再現した。従って、この反応が律速と考えられる。さらに、反応物と生成物の振動スペクトルを計算し、実験で観測されているスペクトルの同定を行った。計算により得られた振動スペクトルは、同位体効果も含めて実験をよく再現した。

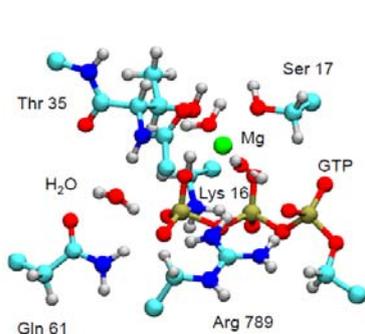


図 1 : 本研究の QM 領域

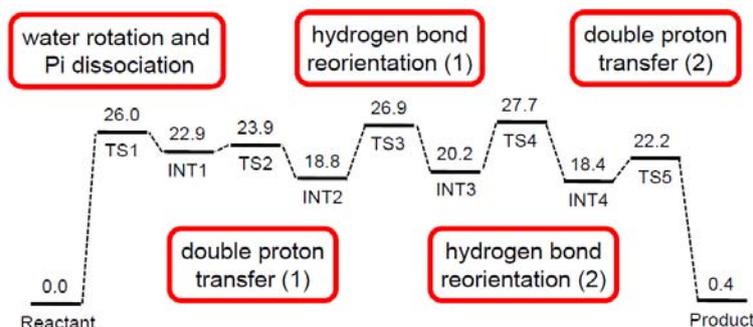


図 2 : 本研究で得られた反応経路

金属プロテアーゼ Thermolysin とその阻害剤間の特異的相互作用の理論的解析

(豊橋技術科学大学¹、東海大学²、トロムソ大学³)○藤田聖也¹、平川達也¹、大山達也¹、出立兼一²、Khan Hassan³、Sylte Ingebrigt³、栗田典之¹

【序】

Thermolysin (TLN) は *Bacillus stearothermophilus* 由来の金属プロテアーゼであり、活性部位に 1 つの亜鉛イオン、構造内に 4 つのカルシウムイオンを持ち、それらのイオンが TLN の機能と構造の維持に重要な役割を果たしている。最近の実験 [1] より、TLN の活性はアミノ酸の dipeptide により阻害されること、及び阻害活性の強さは dipeptide を構成するアミノ酸の種類に大きく依存することが明らかになり、それらの dipeptide を用いた新規リガンドが提案された。しかし、TLN と dipeptide 間の特異的相互作用は、電子レベルでは未解明である。

本研究では、TLN と実験で使用された 6 種類の dipeptide 間の特異的な相互作用を、古典分子力学 (MM) 法、古典分子動力学 (MD) 法、及びフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [2] を用い、水中で解析した。



Figure 1 X-ray crystal structure of TLN-IY

【計算手順】

実験 [1] では、TLN に 6 種類の dipeptides (IY (Ile-Tyr)、LW (Leu-Trp)、FW (Phe-Trp)、IW (Ile-Trp)、VY (Val-Tyr)、WL (Trp-Leu)) を結合させ、dipeptide 結合による TLN 活性の変化を解析している。また X 線解析により、TLN-IY (Fig.1) と TLN-LW の結晶構造が決定されている。本研究では、TLN-IY/LW 以外の複合体の構造を得るため、TLN-IY/LW の dipeptide の一つのアミノ酸を他のアミノ酸に置換し、置換部位のみを Amber99 力場で最適化した。次に、各複合体の周囲に水和水を付加し、古典 MM/MD 計算プログラム AMBER9 を用いて水和構造を最適化した。さらに、TLN-dipeptide 複合体の安定構造をより広範囲に探索する目的で、複合体の水和構造に対して 300 K での MD 計算を 1 ns 実行した。その結果から、1000 個の構造を取得し、構造類似性を基に 10 個のクラスターに分類した。各クラスターの代表構造を MM 計算を用いて最適化し、その中で全エネルギーが最安定な構造をその複合体の安定構造として決定した。最後に、FMO 法 [2] により複合体の電子状態を計算し、TLN と dipeptide 間の特異的相互作用を解析した。FMO 計算には multilayer 法を用い、亜鉛イオンと dipeptide、及びそれらから 5 Å 以内に存在する TLN のアミノ酸残基と水分子を MP2/6-31G 法で計算し、それ以外の箇所は HF/6-31G 法で計算した。また、各複合体の振動解析を AMBER9 を用いて解析し、TLN と各 dipeptide 間の結合エネルギー (BE)、及び結合自由エネルギーを求めた。

【計算結果と考察】

まず、TLN-IY と TLN-LW 複合体に対し、TLN と dipeptide 間の BE を求めた。その値は、それぞれ、-264.04 (TLN-IY) 及び -242.63 (TLN-LW) kcal/mol であり、IY の方が LW よりも強く TLN に結合することが分かった。この結果は、実験結果 [1] と定性的に一致している。この相違の原因を明らかにするため、TLN 中の各アミノ酸と IY/LW 間の相互作用エネルギーを解析した。Table 1 に示すように、TLN のアミノ酸の中で、Glu143、Asn112、Arg203、His231、Phe114 は両方の dipeptide と強く相互作用する。また、幾つかの水分子も IY/LW と強い相互作用を持つ。TLN-IY/LW における BE が異なる原因としては、TLN のアミノ酸と dipeptide 間をブリッジする水分子の数の違いが考えられる。Fig.2 (a) に示すように、TLN-IY では 2 個の水分子 (Wat345 と Wat350) が、TLN のアミノ酸と IY 間をブリッジし水素結合を形成している。一方、TLN-LW においては、Fig.2 (b) に示すように、そのような水分子は存在しない。このように、dipeptide 周辺に存在する水分子が、TLN と dipeptide 間の相互作用に影響を与える可能性があることが、今回の計算で明らかになった。

これまでの計算より、dipeptide の C 末端側に親水性のアミノ酸を含むと、そのアミノ酸の周囲に水分子が多く水和し、その中の幾つかが TLN のアミノ酸と水素結合し、その結果、水分子を介して dipeptide と TLN 間に水素結合が形成されることが分かった。そこで、これまでの実験において、TLN との結合が最も強い IY の Tyr 残基を親水性のアミノ酸に置換した新規 dipeptides を作成し、TLN との結合特性を解析中である。その結果を基に、TLN の活性をより効果的に制御できる新規 dipeptide を提案したいと考えている。計算結果の詳細は、当日のポスターで発表する。

Table 1 Interaction energies (kcal/mol) between amino acid residues of TLN and dipeptide IY and LW

TLN-IY		TLN-LW	
Residue	Energy	Residue	Energy
Glu143	-76.3	Glu143	-80.6
Asn112	-73.0	Asn112	-77.1
Wat331	-44.0	Wat333	-46.3
Wat340	-22.6	Arg203	-24.7
Wat345	-22.0	Wat353	-22.5
Wat346	-21.6	Wat364	-17.5
Arg203	-20.0	Wat350	-16.3
Phe114	-19.5	His231	-15.5
His231	-18.7	Phe114	-14.5
Wat350	-11.1	Wat323	-10.7
Wat323	-9.9	Wat361	-8.2
Asn111	-8.3	Wat330	-7.0
Wat356	-7.9	Asp138	-6.7
Asp138	-7.8	Wat342	-6.4
Wat336	-6.0	Asp124	-5.5

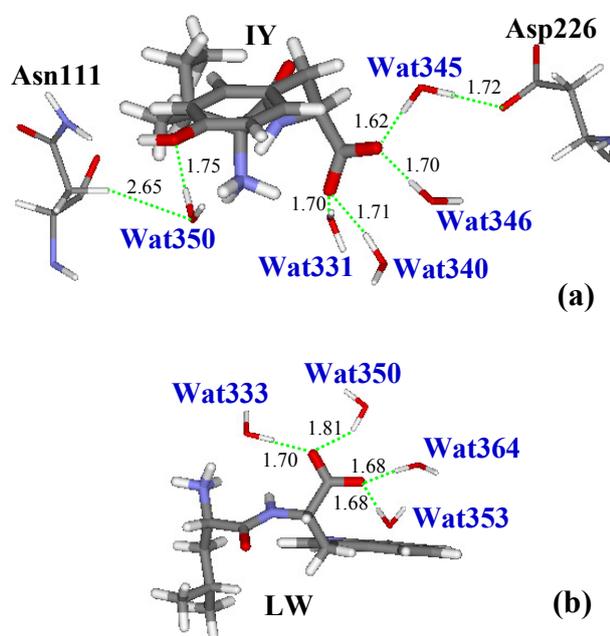


Figure 2 Hydrogen bonds between amino acid residues of TLN and (a) IY or (b) LW

【参考文献】

[1] M. T. H. Khan, et al., submitted for publication. [2] K. Kitaura, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 312, 319.

4 P109

状態チェーン法を用いたリン酸加水分解反応のメカニズムの研究 (京大院理・化学) ○山本武志

【反応経路と遷移状態の計算】

化学反応の反応経路と遷移状態の決定は、理論化学の最も基本的な課題の一つであり、昔から多くの研究が行われている。ここで反応の「遷移状態」とは、反応に関与する原子の数を N 個とすると、 $3N-6$ 次元のポテンシャル曲面上におけるランク 1 の鞍点(saddle point)であり、反応の始原系(reactant)と生成物系(product)を結ぶ経路のうちでもっとも低いエネルギー障壁を与える点である。このような遷移状態を求める方法として、一般的には augmented Hessian に基づく eigenvector following の方法が用いられる。この方法の利点は、遷移状態付近で効率の良い 2 次収束を示すことであり、一方欠点は、収束範囲が ($3N-6$ 次元の空間内で) 相対的に狭いことである。従って、遷移状態を上手く見つけるためには初期配置を適切に与えることが必要になる。また、反応に関与する原子数 N が大きい場合や、フラットな自由度が存在する場合、遷移状態の探索はさらに難しくなる。このような理由から、複雑な反応では、反応経路の決定は試行錯誤と化学的直感(経験)を必要とする難しいものになる。

【反応経路の最適化】

このような計算を楽にするため、従来とは異なる様々なアルゴリズムが提案されてきている。例えば、conformational flooding/metadynamics 法では、系が今取っている配置を避けるような形で bias potential を加えてゆき、まだ探索していない領域を積極的に探索するように系を仕向けていく(アイデアとしては adaptive umbrella sampling と同じである)。一方、global reaction route mapping (GRRM) 法では、実際のポテンシャル面と近似的な調和ポテンシャル面の違いを羅針盤として、その差(下方歪み)が最大になる方向に系を動かし、最もエネルギーの低い遷移状態を系統的に見つけてゆく。一方、上の 2 つの方法とは異なり、状態チェーン(あるいはレプリカ・イメージ)法と呼ばれる方法では、始状態と終状態を結ぶ経路をいくつかのレプリカで離散化し、その全エネルギーを最小化することで反応経路を求めようとする。この方法は、 $3N-6$ 次元空間での鞍点の探索(従来の eigenvector following など)を、 $(3N-6)P$

次元 (P はレプリカの数) でのエネルギー最小化問題に焼き直していると言える。従って、エネルギー最小化のための様々な手法が利用出来ることになる。一方、エネルギー最小化に付随する問題も発生し、例えば、特に工夫しない限り、最適化によって得られる経路は与えられた初期経路に一番近いものになる。つまり、得られる経路は「化学的に最適な経路」(一番低い遷移状態を与える経路)とは限らないことに注意する必要がある。

【リン酸加水分解への応用 (1)】

本研究では、上で述べた状態チェーンの方法が実際どの程度実用的に使えるのかについて検討した。具体的には、Warshel らによって調べられているリン酸モノエステルの加水分解反応(JACS**128**,15310,2006)について、associative または dissociative な反応経路が状態チェーン法によって直接決定出来るかどうかを調べた。また得られたエネルギープロファイルが Warshel らの2次元自由エネルギーマップの結果と一致するかについて調べた。ここで、経路の初期配置としては、定性的に異なるラフな初期経路を「手動で」複数パターン用意し、その各々をエネルギー最適化した後、得られたエネルギープロファイルを比較することで最も安定な反応経路を得た。この結果、このような原始的なアプローチでも、Warshel らによって得られた2次元自由エネルギーマップによる結論をおおよそ再現出来ることが分かった。

【リン酸加水分解への応用 (2)】

次に、まだ詳細な反応メカニズムがよく分かっていない系として、最近 Wolfenden らによって調べられた neopentyl monophosphate dianion (NP2-)の wet cyclohexane 中での加水分解反応(JACS**131**,18248,2009)を調べた。この反応は、cyclohexane 中では水中より 10^{12} 倍もの加速を示すことが知られている。また、それに付随する活性化自由エネルギーの低下は、ほぼ活性化エントロピーの変化に由来することが分かっている。この反応について、いくつかの加水分解経路に対して反応経路とエネルギープロファイルを計算した。その結果、cyclohexane 中では、水が直接 NP2-を攻撃するよりも、いったん metaphosphate (PO3-)が解離したのち、水1分子あるいは2分子の攻撃を受けて orthophosphate に変換される経路の方が優先的に起こることが示唆された。これは、水中での加水分解とは定性的に異なる経路である。

4P111

1次元および2次元振動分光における量子効果と緩和の影響

(京大院・理) 櫻井 敦教, 谷村 吉隆

【序】超短赤外パルスレーザーを用いると、液体中の分子内振動のような fs の時間領域の現象を観測することが可能である。とくに2次元赤外分光は、同じ時間領域をもつ物理現象でも、もう1つの時間軸を導入することで信号を分離できるので、より詳細な観測が行える。しかし、液体分子の分子内振動は、周囲の分子が引き起こす揺動や散逸の影響で、非常に複雑になる。このような系に対して、古典分子動力学に基づいたシミュレーションがよく行われる。通常、分子内振動は高振動数で、量子効果が強いと言われ、それが液体分子の振動分光でどの程度重要であるかは十分わかっていない。

本発表では、振動分光における量子効果を確認するために、量子・古典の場合の1次元、2次元振動分光スペクトルを計算した結果を報告する。液体では、注目する分子(系)の運動に比較して、その周囲の分子(熱浴)の運動の時定数は無視できないので、熱浴の緩和時間を考慮する必要がある。また、緩和過程には(1)励起された分子のエネルギーが周りの分子に散逸し、基底状態に戻る過程(エネルギー緩和)と(2)分子のエネルギー順位の揺動により、位相コヒーレンスが破壊される過程(位相緩和)の2種類がある。よって、これらの緩和過程の違いにより現れる量子効果を、熱浴の緩和時間も考慮に入れて、解析を行った。

【モデル】振動子系に調和振動子熱浴が結びついた以下のモデルを考える。

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + U(\hat{Q}) + \sum_j \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(\hat{x}_j - \frac{c_j V(\hat{Q})}{m_j \omega_j^2} \right)^2 \right]$$

ここで \hat{Q} , \hat{P} , M , $U(\hat{Q})$ は対象としている振動子系の座標, 運動量, 質量, ポテンシャルであり, \hat{x}_j , \hat{p}_j , m_j , ω_j , c_j は熱浴の座標, 運動量, 質量, 系と熱浴の結合強度である。系と熱浴の相互作用は $V(\hat{Q})c_j\hat{x}_j$ で与えられる。この系の動力学は熱浴のスペクトル分布関数が Drude 型

$J(\omega) = \frac{M\zeta}{\pi} \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2} \omega$ の場合、熱浴との結合が強くても、つぎの階層型運動方程式を構成することで

厳密に解ける[1]。この方程式で $\hbar \rightarrow 0$ とすれば、古典の運動方程式が得られる[2]。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{j_0, \dots, j_K}(t) = - \left[i\hat{L} + \sum_{k=0}^K j_k \nu_k + \hat{\varepsilon} \right] \hat{\rho}_{j_0, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=0}^K \hat{\Phi} \hat{\rho}_{j_0, \dots, j_{k+1}, \dots, j_K}(t) - \sum_{k=0}^K j_k \nu_k \hat{\Theta}_k \hat{\rho}_{j_0, \dots, j_{k-1}, \dots, j_K}(t)$$

ここで系と熱浴の相互作用は、 $V(\hat{Q}) = V_{LL}\hat{Q} + \frac{1}{2}V_{SL}\hat{Q}^2$ という関数形を仮定して、系と熱浴の座標に関して線形+線形(LL ; Linear-Linear)相互作用だけでなく、非線形+線形(SL ; Square-Linear)相互作用も考慮した。LL 相互作用は系のエネルギー緩和を、SL 相互作用は位相緩和を引き起こす。また熱浴のスペクトル分布を Drude 型と仮定しているので、高温では、熱浴の緩和時間が $\tau_c = 1/\gamma$ であるマルコフノイズ熱浴としてふるまう。

【結果】1-0 遷移の共鳴周波数 $\omega_{10} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/\omega_{10} = 20.8 \text{ fs}$), 非調和性 $\Delta_{anh} = \omega_{10} - \omega_{21} = 16 \text{ cm}^{-1}$ のモースポテンシャルに対して、エネルギー緩和(LL), 位相緩和(SL)のみが作用する場

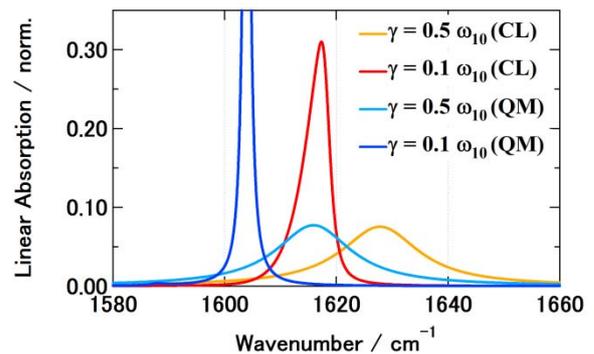
合の線形吸収スペクトルを図1, 2に示す. 熱浴の温度は 300 K である. それぞれで γ の値を $0.5\omega_{10}$ (41.6 fs), $0.1\omega_{10}$ (208 fs) と変え, 異なる熱浴の緩和時間での, 量子(QM)・古典(CL)のスペクトルを調べた.

LL 相互作用のみが働く場合, 同じ緩和時間の量子と古典のスペクトルピークの差は 12cm^{-1} ($\gamma = 0.5\omega_{10}$), 13cm^{-1} ($\gamma = 0.1\omega_{10}$) であり $\Delta_{\text{anh}} = 16\text{cm}^{-1}$ に近い. 量子系は ω_{10} で共鳴するのに対し, 古典系ではポテンシャルの最小値近傍の曲率で決まる周波数 $\omega_{\text{cl}} = \sqrt{(\partial^2 U / \partial Q^2) / M}$ が共鳴周波数である. ω_{10} と ω_{cl} の差は非調和性 Δ_{anh} に等しく, これが量子と古典のピーク差に対応する.

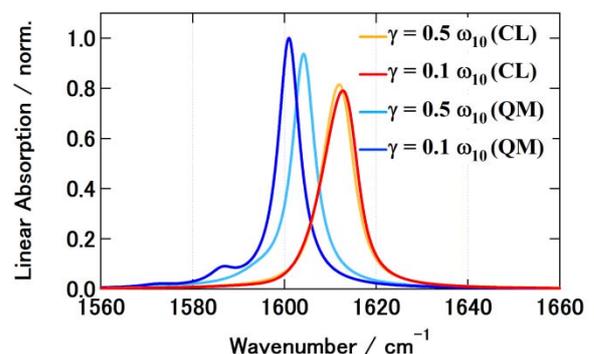
SL 相互作用のみが働く場合, 量子系では緩和時間が長くなると, 1-2 遷移に対応する第2のピークが 1587cm^{-1} に現れる. これは緩和時間が長くなると, 熱平衡状態での第1励起状態のポピュレーションが増えて, 1-2 遷移に対応するスペクトルピークが顕在化するからである.

図3は LL 相互作用のみが働く場合の2次元振動スペクトルである($\gamma = 0.5\omega_{10}$). 正のピークは1-2遷移, 負のピークは0-1遷移に対応する. 線形吸収と同様, 量子と古典で非調和性によるピーク位置の違いがみられる. 量子系ではスペクトルが縦長になるのに対し, 古典系では横長になる様子が見られるが, その理由については現在解析中である.

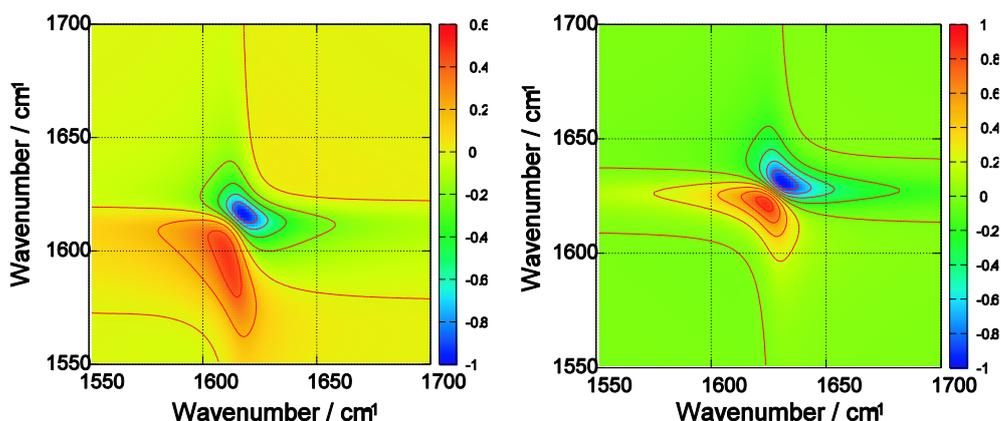
LL 相互作用と SL 相互作用が同時に働く場合, 相互作用の強度を変えた場合, 非調和性を大きくした場合にも解析を進めており, それらの詳細は当日報告する.



(図1)LL 相互作用での赤外吸収スペクトル



(図2)SL 相互作用での赤外吸収スペクトル



(図3) LL 相互作用での2次元振動スペクトル (左)量子 (右)古典

【参考文献】

- [1]A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3131 (2005)
- [2]Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn, **75**, 08201 (2006)

(京大院・理) ○小野 純一, 金 賢得, 安藤 耕司

【序】水溶液中における水素結合 (H-bond) ダイナミクスの機構を分子レベルで解明することは、水溶液中で起こる様々な化学現象を理解する上で重要である。近年、純水中における H-bond の生成・解離現象と水分子の再配向運動 (大きな角度変位を伴う回転運動) が協奏的に起こるといふ「分子ジャンプ機構」が理論的に提唱され注目を集めている [1]。この他にも、純水あるいは溶液中における H-bond ダイナミクスの分子的機構を理論的に解明する試みが近年勢力的に行われている。しかし、H-bond の記述において本来重要である「プロトンの量子効果」が多くの場合適切に考慮されていないのが現状である。

プロトンの量子効果を適切に考慮した上で現実的な凝縮系分子シミュレーションを実行するためには、多くの技術的困難を克服する必要がある。数值的に厳密な量子動力学計算では、自由度の数が増えると計算コストが急速に増大するため、多自由度の凝縮系シミュレーションを実行することが実質的に不可能となる。一方、多くの半古典論では、精度を上げると理論が複雑となり、凝縮相の实在分子系における実時間・実空間ダイナミクスを解析する事が困難となっている。これらの問題点を克服するため、準量子的時間依存ハートリー (SQTDH) 法 [2] の開発・応用を現在当グループで行っている。SQTDH 法では、量子波束の広がりを表す自由度を導入することによって位相空間が概念的に拡張され、量子波束の中心と幅の自由度に関する古典的な運動方程式が導出される。したがって、本手法は比較的容易に従来の古典分子動力学 (MD) シミュレーションに組み込むことができ、かつ実時間・実空間ダイナミクスをトラジェクトリーに基づいて解析することが可能である。SQTDH 法を用いて水素原子 (あるいは酸素原子) を量子波束として扱った純水の MD シミュレーション (semiquantum water, 以下 SQW) を実行し、古典 MD シミュレーション (full classical water, 以下 FCW) との比較を行うことで、H-bond ダイナミクスにおける量子効果の解析を行うことが本研究の目的である。

【方法】本研究では、squeezed coherent state の球状ガウス波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理を用いて量子波束の中心および幅の自由度に関する運動方程式を導出する。その結果、拡張位相空間での (古典的な) ハミルトン正準方程式が導かれる。ここで、自由度間の相互作用を記述するために試行関数によるポテンシャルエネルギーの期待値を求める必要があるが、解析的な表式が得られない場合は、波束の中心位置の期待値のまわりで適切な次数までテイラー展開した表式を用いる。先行研究 [3, 4] では、主に水素原子の量子性が重要であると考え水素原子のみを量子化したが、本研究ではさらに酸素原子の量子化も行い両者の比較を行った。(以降、前者を H-SQW、後者を OH-SQW と略記する)。

水のポテンシャル関数に関しては、SPC/Fd ポテンシャル [5] を用いた。このポテンシャル関数は、(A) 分子内伸縮振動、(B) 分子内変角振動、(C) 分子間クーロン相互作用および (D) 酸素原子間レナード・ジョーンズ相互作用の項から成る。ポテンシャルの量子化に関しては、A と B についてはそれぞれ 4 次と 2 次までテイラー展開した表式を用い、C に関しては厳密な表式を用いた。OH-SQW の場合は、これらの項に加えて D も量子化する必要があるが、ここでは 4 次までのテイラー展開の表式を用いた。

【結果と考察】 主要な結果を以下に要約する。

(1) 先行研究 [3] では、水素原子の量子効果により動径分布関数 (RDF) のピーク構造が弱まることが報告されているが、新たに酸素原子の量子効果も取り入れることによって、この傾向がさらに強くなった。特に OH 間 RDF の第 1 ピークに関しては、H-SQW のピーク強度は FCW の 95% の値に減少したのに対し、OH-SQW では 91% の値まで減少し、実験結果をより再現した。

(2) 自己拡散係数に関しては、H-SQW では FCW の 1.27 倍の値になるのに対し、OH-SQW では FCW の 1.38 倍の値になった。特に後者の結果は、本研究で使用した SPC/Fd ポテンシャルと類似したポテンシャル (SPC/Fw [6]) に対して行われた Centroid MD の結果 [7] とよく一致している。

(3) 量子波束の幅の運動に関する振動状態密度を調べた結果、水素原子の波束幅の収縮振動に対応したピークが約 4400 cm^{-1} に現れた [3]. このピークの位置や強度に関して、H-SQW と OH-SQW との間に顕著な差は現れなかった. 古典自由度の振動状態密度を解析した結果、この収縮振動運動は、H-bond による束縛回転運動 (libration) と OH 伸縮振動運動の結合音と共鳴していることが明らかになった [3]. さらに、回転の自由度を水分子の慣性主軸まわりの回転自由度に分解した結果、特に分子平面内の回転自由度に由来した libration と OH 対称伸縮振動運動の結合音と強く共鳴していることが明らかになった. 一方、OH-SQW では酸素原子の波束幅の収縮振動に対応したピークが約 1570 cm^{-1} に現れた.

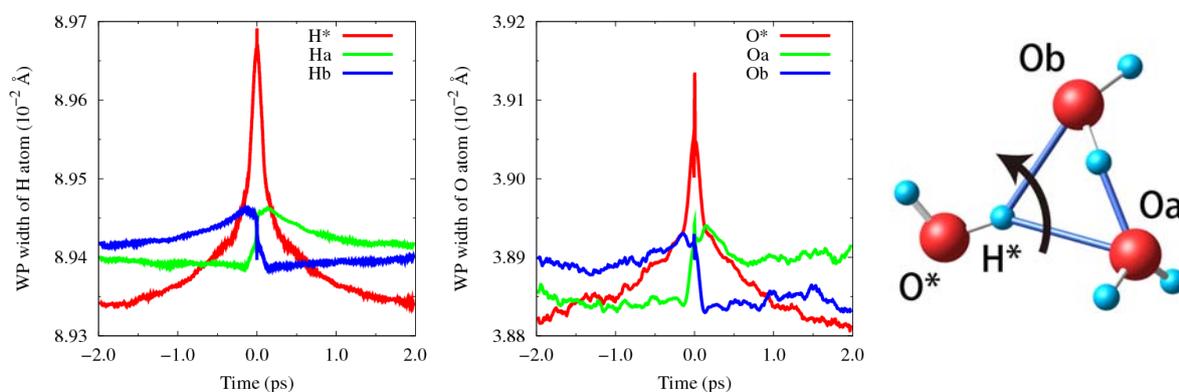
(4) 赤外線形吸収スペクトルを計算した結果、量子効果 (ゼロ点振動) によって OH 伸縮振動バンドがレッドシフトした. シフト幅は、H-SQW と OH-SQW でそれぞれ約 60 cm^{-1} と約 70 cm^{-1} であった. また、前述した水素原子の波束幅の収縮振動に対応した弱いピークが約 4400 cm^{-1} に現れた [3]. 一方、OH-SQW では酸素原子の収縮振動に対応した赤外吸収バンドは現れなかった.

(5) H-bond の生成・解離現象に着目し、H-bond の組み換え反応が起こる前後において、反応を特徴付ける座標の時間発展を調べた. ある水分子の H-bond 供与体 (0^*H^* と表記) に注目し、始状態 ($0^*\text{H}^* \cdots 0a$) から終状態 ($0^*\text{H}^* \cdots 0b$) へと H-bond の組み換えが起きるトラジェクトリーを取り出して平均を取ったところ、始状態の受容体 ($0a$) と終状態の受容体 ($0b$) が等距離 (約 3.3 \AA) かつ等角度 (約 30°) で供与体と弱い H-bond を同時に形成する「中間状態 (symmetric bifurcated H-bond structure)」が存在し、その前後で供与体 (0^*H^*) の再配向運動が伴うことによって H-bond の組み換え反応が起きていることが確かめられた. この結果は、Hynes グループが提唱した「分子ジャンプ機構 [1]」とコンシステントである. 供与体の再配向運動の「ジャンプ角度」や中間状態における酸素原子間距離には、量子効果による違いが現れなかった. 一方、第 2 水和圏に位置する酸素原子 (始状態では $0b$, 終状態では $0a$) と供与体の酸素原子間距離 (始状態では 0^*0b , 終状態では 0^*0a) の時間発展に古典と量子の違いが現れた.

(6) H-bond が組み換わる中間状態において、供与体の水素原子 (H^*) および酸素原子 (0^*) の量子波束が広がっていることが明らかになった (図). 波束の広がり幅の平均値は水素原子と酸素原子で同程度である. また、始状態において受容体 $0a$ の波束幅は $0b$ より収縮しており、結合が組み換わることによって $0a$ と $0b$ の波束幅の値が逆転することが明らかになった.

【参考文献】

[1] D. Laage and J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006). [2] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **121**, 7136 (2004). [3] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **131**, 064501 (2009). [4] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **132**, 164507 (2010). [5] L. X. Dang and B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* **91**, 3349 (1987). [6] Y. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **124**, 024503 (2006). [7] F. Paesani et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 184507 (2006).



(図) Average H-bond exchange trajectory における水素原子の量子波束幅の時間発展 (左図) および酸素原子の量子波束幅の時間発展 (中央図). 時間原点は中間状態 (symmetric bifurcated H-bond structure, 右図) に対応している.

DFT 計算による有機半導体単結晶における移動度の予測

(筑波大院・化) ○渡邊礁太郎, 守橋健二

【序】電子移動や正孔移動における電荷移動度は電子材料の電気伝導性を示す重要な指標である。それ故、正確に移動度を予測する手法は材料開発に有益になり得る。現在、有機材料のキャリア移動度を予測する手法は電子移動における Marcus 理論をベースに開発されていて、移動度を決定するパラメータを求めるために DFT 計算が使用されている。本研究では、二つのパラメータである再配向エネルギーと隣接分子間電子カップリング（移動積分）を求める手法の検討を行い、室温における有機半導体単結晶の正孔移動度を見積もった。また、予測した移動度と実験値との比較から予測手法に対する評価も行った。

【方法】計算対象は、ナフタレン単結晶とアントラセン単結晶、および高い移動度を示すことが報告されている 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) 単結晶である。1) 正孔移動度の予測には隣接分子間のホッピング伝導モデルを用いた。2) このモデルに従って、ナフタレンとアントラセンは Figure 2 のような結晶の ab 面上にある T₁ ダイマー、T₂ ダイマー、P ダイマーおよび奥行方向にある L ダイマーのみを考慮した。結晶構造が異なる DPA については隣接する 4 種類のダイマー (T₁, T₂, P₁ および P₂) のみを考慮した。各ダイマーにおける正孔移動の速度は以下の Marcus の速度式より求め、移動度 μ の予測を行った。

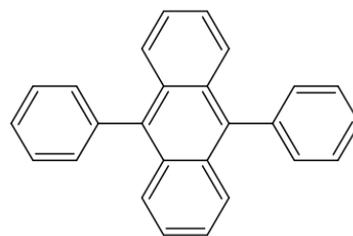


Figure 1. DPA chemical structure

$$W_i = \frac{V_i^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right)$$

ここで W_i は i 番目のダイマーにおける正孔移動速度、 λ は再配向エネルギー、 V_i は i 番目のダイマーの電子カップリングである。絶対温度 T は 300 K として計算した。

再配向エネルギーはモノマーの最適化した中性構造とラジカルカチオン構造を用いて、断熱ポテンシャルエネルギー曲線から算出した。DPA についてはアントラ

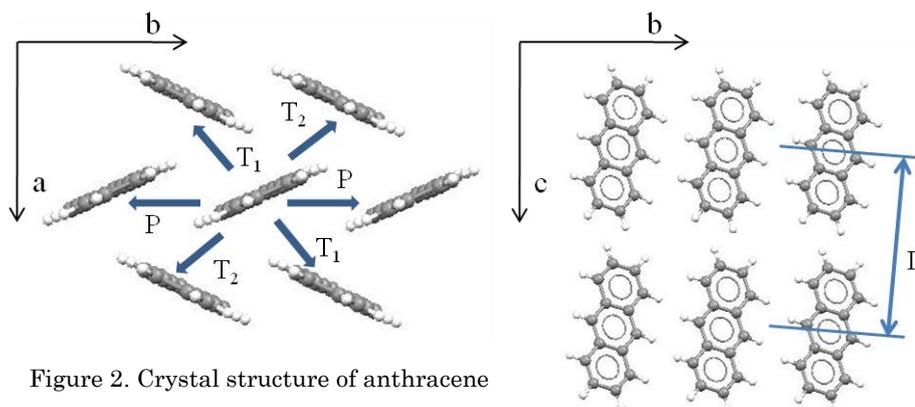


Figure 2. Crystal structure of anthracene

セン骨格とフェニル基の角度を結晶内における角度に固定して最適化した。分子間電子カップリングは結晶構造から各ダイマーを選び出し、正孔移動に関与すると考えられる軌道を解析することにより算出した。なお、すべてのモノマーおよびダイマー計算は B3LYP/6-31G(d)により行った。

【結果と考察】 Table 1 と Table 2 に各計算対象における再配向エネルギー λ 、移動積分により得られた分子間電子カップリング V および正孔移動度 μ の計算値と実験値を示した。ナフタレンとアントラセンに関しては、分子間電子カップリングを移動積分より求めることにより実験値に近い移動度を予測することができた。しかし、DPA に関してはその高い移動度を十分に予測できていない。これは DPA の結晶構造が他の二つの結晶構造と比較して複雑であるためと考えられる。各パラメータに注目すると、再配向エネルギーの値は、ナフタレン>DPA>アントラセンという結果になった。再配向エネルギーは電荷の非局在化の程度に関係するので、DPA がナフタレンとアントラセンの中間に位置していることは、分子構造の観点から妥当であると考えられる。また、分子間電子カップリングについては、ナフタレンとアントラセンでは最も対称性の高い P ダイマーが最も大きな値を示した。L ダイマーは対称性は高いが π 共役面の配向が悪いため、正孔移動への寄与は無視できるほど小さい。一方、DPA においても最も対称性の高い P₂ ダイマーが最も大きい値を示した。P₂ ダイマーの構造から正孔移動におけるフェニル基の関与も示唆された。

Table 1. Calculated properties of oligoacenes

	naphthalene	anthracene
λ [eV]	0.1825	0.1347
V_{T1} [eV]	0.00983	0.0321
V_{T2} [eV]	0.00983	0.0321
V_P [eV]	0.0504	0.0799
V_L [eV]	0.000917	0.000186
μ [cm ² /(Vs)]	this work 0.37	1.78
	experiment 0.4-1 ^a	0.57-2.07 ^b

^a Karl, N.; et al. ^b Silinsh E. A.; et al.

Table 2. Calculated properties of DPA

	DPA
λ [eV]	0.1535
V_{T1} [eV]	0.00981
V_{T2} [eV]	0.0265
V_{P1} [eV]	0.00380
V_{P2} [eV]	0.0747
μ [cm ² /(Vs)]	this work 2.34
	experiment 3.7

各パラメータや正孔移動度を求めるために用いた手法の詳細および計算対象による手法の違いについては当日報告する予定である。

【参考文献】

- 1) Tripathi, A. K.; Heinrich, M.; Siegrist, T.; Pflaum, J. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2097.
- 2) Deng, W.-Q.; Goddard, W. A. III *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8614.

水溶液中の振動緩和とプロトン移動

(*京大院理) ○城塚 達也*, 安藤 耕司*

希釈フッ化水素酸は以下に上げる2つの特異な物性を持つことで有名である：

(1) 希釈フッ化水素酸は弱酸だが他のハロゲン化水素酸や濃フッ化水素酸は強酸。

(2) 温度が下がると酸性度が上がる。また、安藤らはHFを赤外光で励起するとプロトン移動が起こりやすくなる(図1, JPCA **103**, 10398 (1999))と示唆した。これは凝縮相中の基底状態コヒーレントコントロールの応用例としても興味深い。よって、本研究では多状態経験的原子価結合法(MS-EVB)を用いて希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因となる水素結合ネットワークと赤外励起プロトン移動のダイナミクスの解明を目的とする。

まず、希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因は反応エントロピーの減少であることが知られているが、それを表す指標の一つとして四面体・並進オーダーパラメーター $Q \cdot t^*$ に着目した。プロ

トン移動の反応物から生成物までにF原子付近の Q が増加しO原子付近の Q が減少し、 $t^*(F)$ は増加するのに対し $t^*(O)$ ほとんど変化しないことが分かった。これは図2に示すように四面体性が生成物側で増加しF原子周りの秩序が大きくなったことを示している。

さらに、非平衡MDを行った結果、振動緩和が溶媒の再配置に比べて十分に遅くないことが分かった。この結果からHFを振動励起した後、遷移状態で反応物と生成物が半分ずつに振り分けられる描像ではなく、振動緩和と溶媒の再配置が競争的に進行することが分かった。また、酸解離が進行して生成する contact ion pair に水素結合していた水分子がプロトン移動の際に回転して再配置すること(Presolvation 前期水和メカニズム)はよく知られているが、今回のトラジェクトリーからも同様の結論が得られ、さらにこれが反応の律速段階であることが分かった。

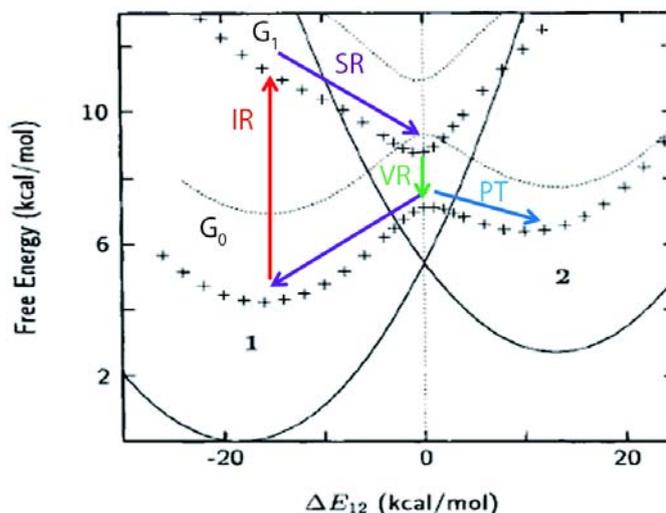


図1. 溶媒和座標 ΔE_{12} vs 自由エネルギー曲線. 1, 2 は反応物と生成物を示し、 G_0 と G_1 は振動基底状態と第一励起状態を示す. IR, SR, VR, PT は Infrared (excitation), Solvent Reorganization, Vibrational Relaxation, Proton Transfer の略.

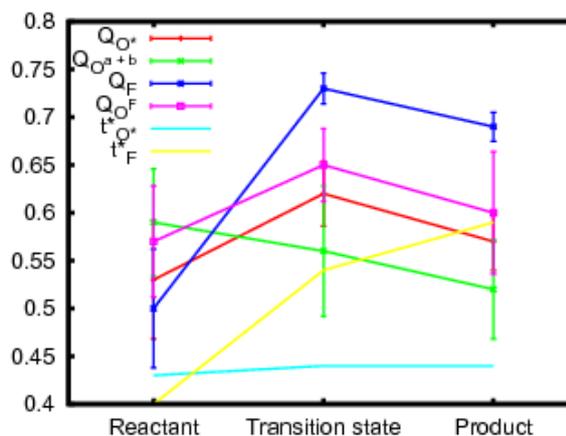


図2. 四面体・並進オーダーパラメーター $Q \cdot t^*$. 各原子のラベルは図3に示し、誤差棒は分散を表す.

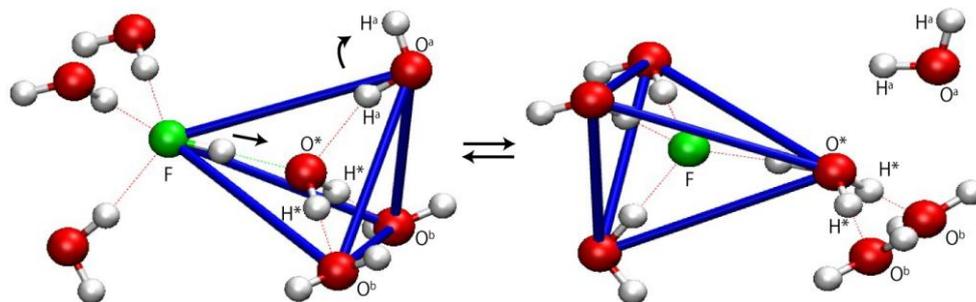


図 3. プロトン移動前後の構造. 点線は水素結合を、青棒は四面体的であることを表している。また、黒矢印はプロトン移動に関わる運動を示す。

リチウムイオン電池正極材料としての Li_xFePO_4 の構造及び

電子状態の理論的研究

(東大院工) ○工藤友佑, 山下晃一

【序】リチウムイオン電池は現在、エネルギー密度が高く、メモリー効果が小さいなどの特徴から小型バッテリーとして広く用いられているが、電気自動車などの大型バッテリーへの応用に向けての開発も進められている。特に正極材料の開発が進められており、その中でも安価で資源の豊富な鉄を用いた LiFePO_4 が注目されている。この物質は Li の挿入・脱離に対して構造変化が小さく安定であり、安全性が高いことが特徴であるが、 Li の拡散速度に対して、電気伝導度が $10^{-10} \sim 10^{-5} [\text{S/cm}]$ と低く¹⁾、電気伝導度の向上が課題とされている。

中間組成 $\text{Li}_x\text{FePO}_4 (0 < x < 1)$ の固体は、室温程度では通常 2 つの端組成 FePO_4 と LiFePO_4 の組成に近い二つの固相 $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ と $\text{Li}_{1-\beta}\text{FePO}_4$ に分かれるが、 α 、 β の値は粒径、温度によって変わり²⁾、約 $500 [\text{K}]$ 以上の温度においては固溶体となる。また、粒径を $40 [\text{nm}]$ 程度に制御し、中間の値である $x \approx 0.6$ の組成において急冷すると相分離せずに固溶相となり、かつ緑色を発現することが実験から明らかになっている。

本研究は、電気伝導率の変化や緑色発現の主要因を探り、電気伝導率を向上するために制御する必要のあるファクターを見つけるために、固溶相における安定構造を第一原理計算によって探索し、電子状態の解析を行い、また、 Li の一次元拡散とポーラロン伝導を仮定して、電気伝導機構の解明を行う。

【方法】図 1 に示す 12 formula units を含む超格子セル (ユニットセルの 3 倍の大きさ) を用いて GGA+U 計算 ($U=4.3 [\text{eV}]$) を行い、 $x \approx 0.6$ の構造の Li 占有サイトの変化に対する安定性と、 FeO_6 八面体の膨張・収縮や Li サイトの移動、過剰電子の局在を利用して、ポーラロン伝導を仮定した電子・ Li^+ イオンの拡散についてエネルギーおよび電子状態の計算を行った。電子・ Li^+ イオンの拡散については、線形補間によって求めた構造を用いた計算と、NEB (Nudged Elastic Band) 法を用いた計算を行った。また、 $x \approx 0.6$ の安定構造について光学応答計算を行った。

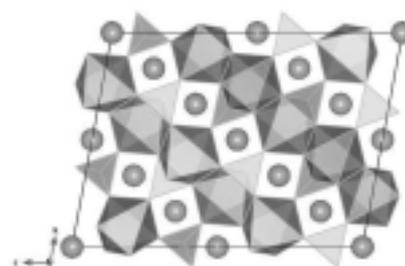


図 1 計算に用いた超格子セル

計算パッケージには VASP4.6 を用いて、汎関数は GGA(PW91)、カットオフエネルギーは $500 [\text{eV}]$ として、Monk-horst Pack で $2 \times 4 \times 2$ の k 点を取り、PAW 法で計算を行った。

【結果・考察】

(1) $\text{Li}_x\text{FePO}_4(x \approx 0.6)$ の構造探索

超格子セルから5つの **Li** を抜き、 $x \approx 0.6$ で空孔の隣り合わせの無い構造について、空孔の間隔を変えてもエネルギーの差異は小さい結果を得た。また、隣り合う空孔の個数を変えながら(なし、2個、3個、5個)エネルギーを計算し比較したところ、図2のように隣り合わせが2つのときエネルギーが最低となった。これらの計算において比較的エネルギーが安定に得られた構造では電子が局在化し、**Fe** の価数が2価と3価に分かれた。

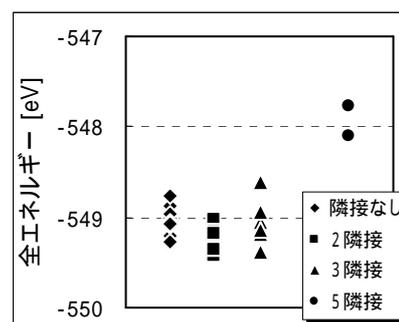


図2 空孔の隣接数とエネルギーの関係

(2) ポーラロン伝導計算

構造中の電子や **Li**+イオンの移動の過程とエネルギー変化をみるため、超格子セル中の **Li** の数や電子数を変化させて、構造中の電子や **Li** の移動過程についてそれぞれポーラロン伝導を仮定し、全エネルギーを計算してその変化を追うことで、電子や **Li**+イオンの移動の活性化エネルギーと電子状態の変化を得た。 $x=0$ に電子を加えたものと $x=1$ から電子をひとつ除いたものについては、移動過程の構造を線形補間によって作り、**Li**+イオンの拡散経路を計算するものについては **NEB** 法によって中間の構造およびそのエネルギーを求めた。 $x=0$ に電子をひとつ加えたものに関しては、図3・図4に示すように、鉄サイトの価数の交換に際して、活性化エネルギーが **151 [meV]** となることが示された。その他の詳細な結果については当日発表する。

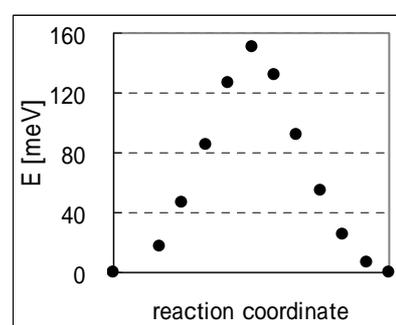


図3 移動過程のエネルギー変化

(3) 光学応答計算

$x \approx 0.6$ の組成で急冷することで得られる固溶相が緑色を発現するという事実を踏まえて、緑色発現に対するバルクの構造の影響を、光学応答の観点から検討した。詳細は当日発表する。

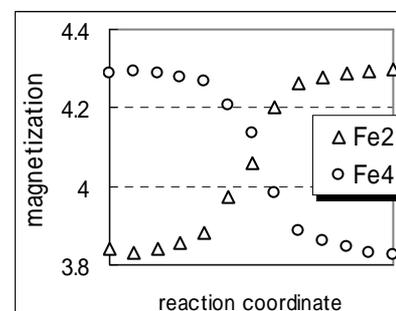


図4 移動過程の magnetization の変化

【参考文献】

- [1] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Material*, 2002,1,123
- [2] G. Kobayashi, S. Nishimura, M.-S. Park, R. Kanno, M. Yashima, T. Ida, A. Yamada, *Adv. Func. Mater.* 2009, 19, 395
- [3] S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nature Material*, 2008,7,707

炭素系水素貯蔵材料の水素吸着に関する理論的研究

(産総研¹, 横浜市大², 東北大³)○鈴木机倫¹, 栢沼愛¹, 立川仁典², 小川浩¹,
西原洋知³, 京谷隆³, 長島雲兵¹

【序】活性炭、カーボンナノチューブやゼオライト鑄型炭素(ZTC)などの高表面積炭素材料は、水素貯蔵材料として注目されている[1-4]。その中でも ZTC は特徴的な構造を有しており、炭素骨格構造の最小単位は椀構造(C₃₆)を形成しており、規則的な細孔構造を持つ。最近、我々は ZTC によって 2.2wt%の水素貯蔵量を達成している。この水素貯蔵量は、純粋な炭素材料の水素貯蔵量としては最大量である[4]。また、水素貯蔵量を増加させるために炭素の一部を窒素置換させた ZTC の合成、細孔サイズの調整や少量の白金添加などを行ってきた。しかしながら、実用化させるためには更に水素貯蔵量を増加させる必要がある。水素貯蔵量を向上させるためには、炭素表面上における水素の吸着構造および水素吸着に最適な炭素骨格構造に関する知見が必須である。

一方、水素吸着構造に関する理論計算は数多く報告されているが、それらの炭素骨格はグラフェンシート、ナノチューブやフラーレンを用いたものである[5-7]。最近、我々は ZTC の最小単位構造モデル(C₃₆H₁₂)の水素吸着位置について報告した[8]。その結果、椀構造の端よりも外側の方が安定に水素が吸着することを見出した。しかしながら、これらの報告では従来の分子軌道計算や分子動力学計算によるものであり原子核の量子揺らぎは考慮されていないことに注意が要る。系の骨格構造は温度および量子揺らぎによって大きく影響されることが知られている。そこで、本研究では構造の温度および量子揺らぎを考慮できる経路積分分子動力学(PIMD)法を用い、ZTC の水素吸着部位および吸着構造を詳細に調べた。

【手法】図 1 に計算に用いた ZTC モデル(C₃₆H₁₂)の平衡構造を示す。構造最適化は、PM3 レベルで行った。今回は、水素原子の吸着部位として図 1 に示す 5 つの炭素原子(α 位, β₁ 位, β₂ 位, γ 位, および δ 位)をそれぞれ選び、椀構造の内側に付加させた。

PIMD 計算は、温度を 300K、ビーズ数 24 とし 50000 ステップの内 45000 ステップ分の核配置をサンプリングした。また、比較のためビーズ数を 1 とした従来の MD(古典 MD)計算も行った。PIMD 計算および古典 MD 計算の初期配置は、α 位, β₁ 位, β₂ 位, γ 位, および δ 位炭素に水素原子をそれぞれ付加させ構造最適化したものを用いた。全てのポテンシャル計算は、PM3 レベルを用いた。

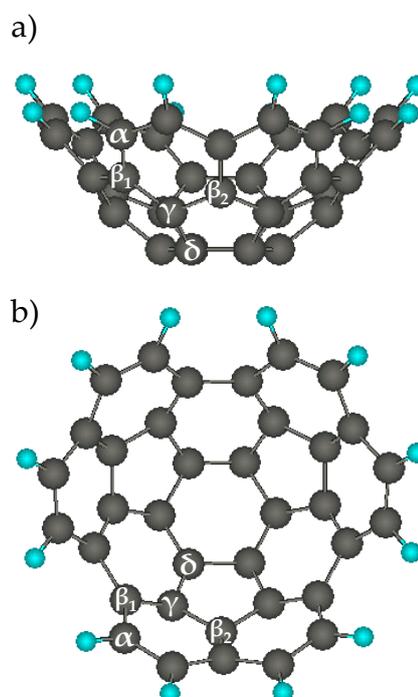


図 1. ZTC(C₃₆H₁₂)モデルの平衡構造.

【結果】

[結合エネルギー] 表 1 に MO 計算による各炭素位置に水素原子が付加させた際の結合エネルギーを示す。

表 1. 結合エネルギー(kcal/mol).

	α -carbon	β_1 -carbon	β_2 -carbon	γ -carbon	δ -carbon
ΔE	60.4	31.2	18.3	16.9	4.1
ΔE (With ZPE correction)	60.6	32.1	19.7	17.7	4.6

す。表から、椀構造の内側(δ 位)から端(α 位)の炭素に水素原子が付加するにつれてエネルギーが安定化することがわかる。これは、椀構造の内側から端の炭素になるにつれて炭素骨格が sp^3 構造をとりやすくなるためである。

[一次元分布] 図 2 に、古典 MD と PIMD 計算による一次元分布を示す。横軸 r は、椀構造の最も内側の 6 員環の重心と付加した水素原子の距離を示す。図の左パネルは古典 MD 計算を右パネルには PIMD 計算の一次元分布を示している。また、a) と b)、c)と d)、e)と f)、g)と h)、および i)と j)の初期配置は水素原子を α 位、 β_1 位、 β_2 位、 γ 位、および δ 位炭素にそれぞれ付加させたものであり、点線は MO 計算による結果を示している。まず、古典 MD 計算の結果は各炭素位に安定な水素原子の吸着サイトが存在することが分かる。また、ピーク位置は MO 計算の平衡構造付近に現れていることが分かる。これは、各炭素に付加した水素原子が温度揺らぎしていることを意味している。一方、右パネルに示す PIMD の分布は、古典 MD 計算に比べて広がった分布をしていることがわかる。これは、温度および量子揺らぎによるものである。また、図 2j)から PIMD のピーク位置は δ 位炭素付近には現れず、 β_1 位炭素付近に現れていることが分かる。これは、 δ 位に付加した水素が温度および量子揺らぎによってポテンシャル障壁を越えたためである[9]。その他の詳細は当日発表する。

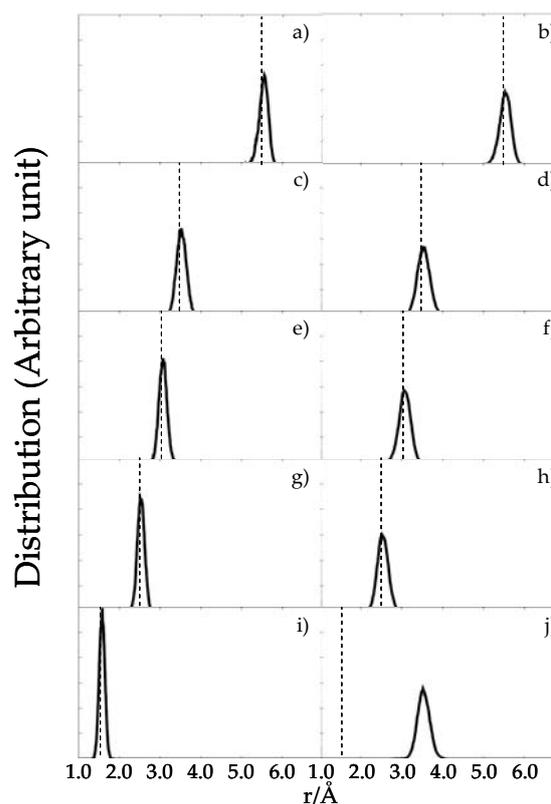


図 2. 古典 MD(左)と PIMD(右)による 1 次元分布.

【参考文献】 [1] A. Züttel, Mater. Today, **9**, 24 (2003). [2] T. Kyotani, Bull. Chem. Soc. Jpn., **79**, 1332 (2006). [3] H. Nishihara, et al., Carbon, **47**, 1220 (2009). [4] H. Nishihara, et al., J. Phys. Chem. C, **113**, 3189 (2009). [5] Y. Lin, et al., Phys. Rev. B, **78**, 041402 (2008). [6] X. Sha, et al., J. Phys. Chem. C, **112**, 17465 (2008). [7] S. Casolo, et al., J. Chem. Phys., **130**, 054704 (2009). [8] M. Kayanuma, et al., Chem. Phys. Lett., in press. [9] K. Suzuki, et al., submitted to J. Alloys Compd.

【謝辞】本研究は、「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の基、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われた。

4P117

低分子の電気伝導特性に関する理論的研究

(豊橋技術科学大学¹、プエルトリコ大学²)

○浜田勝光¹、福岡昭一¹、干場靖浩¹、前田躍¹、塚本貴志¹、Ishikawa Yasuyuki²、栗田典之¹

【はじめに】

現在様々な電子機器に利用されている半導体素子の更なる微細化、高密度集積化には、限界が見え始めている。そこで、ナノサイズの単一分子を構成要素とし、それらを組み合わせ、ナノサイズの電子デバイスを作成する研究が進められている。電子デバイスを作る際、その構成要素の電気伝導特性を前もって把握することは重要なことである。

走査トンネル分光法を用いた実験[1,2]により、Fig. 1 に示すベンゼンジチール(BDT)、ベンゼンジメタンチオール(BDMT)、ヘキサンジチオール(HDT)、及びオクタンジチオール(ODT)などの単一分子の電気伝導特性が解析された。一方、分子中の電気伝導は、非平衡な状態で起こる現象であり、その機構及び特性を理論的に扱うことは難しい。特に、低分子やDNA 二重鎖程度のサイズの系、いわゆるメゾスコピック系においては、電気伝導に量子力学的な特性が現れ、オームの法則のような古典的な理論が局所的には成立しなくなる。このようなメゾスコピック系において、電気伝導に関する物理量を求める新たな理論として量子輸送理論が提唱されている[3]。本研究では、金電極間に挟んだ低分子の安定構造と電子状態を、密度汎関数 (DFT) 法により計算し、その結果を基に、量子輸送理論を用いて、低分子の電気伝導特性を解析した。

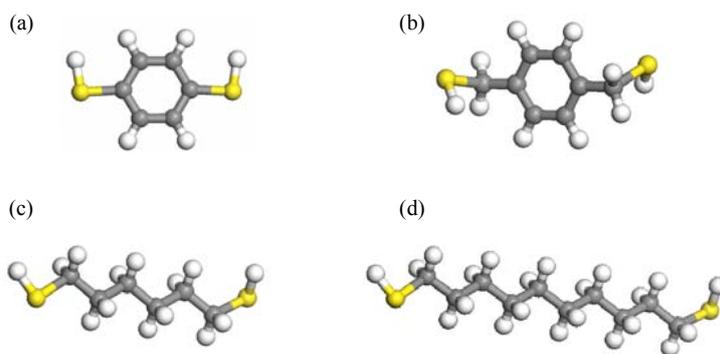


Fig. 1 (a) Benzendithiol (BDT), (b) benzendimethanethiol (BDMT), (c) hexanedithiol (HDT) and (d) octanedithiol (ODT). Their electrical conductivities were measured by experiments [1,2].

【低分子と金電極の安定構造】

まず、Fig. 1 に示す 4 種類の低分子の構造を、DFT 法を用いて真空中で最適化した。その際、DFT 法の汎関数には GGA の PBE、基底関数には DNP を用いた。金電極のモデルとして、Au(111)表面の構造から 44 個の金原子を切り出した構造を用い、Fig. 2 に示すように低

分子の両端に接続した。低分子と電極間の最適な距離を決めるため、電極間距離を 0.2 \AA 刻みで変化させ、その距離を固定し、低分子とその両端に結合した 2 個の Au 原子の構造のみを最適化し、それらの最適化構造のエネルギーを比較し、最安定な電極間距離と低分子の構造を決定した。Fig. 2(a) に示す BDT に関しては、Au 電極間の距離が 14.0 \AA の時、電極と BDT の結合が最大になる。

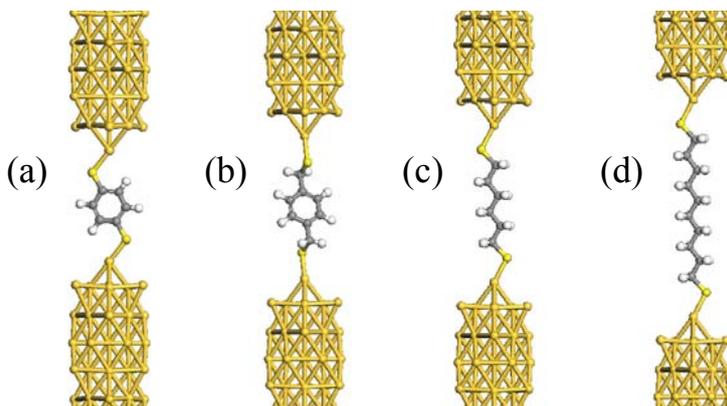


Fig. 2 Structures of (a) BDT, (b) BDMT, (c) HDT and (d) ODT + Au electrodes

【低分子の電子状態と電気伝導特性】

Fig. 2(a) の BDT+Au-electrode の最適化構造に対し DFT 計算を実行し、得られたハミルトニアンを基に、非平衡 Green 関数を作成[4]し、金電極で挟んだ低分子の電気伝導特性を解析した。Figs. 3、4 に、電子の透過関数、及び電流-電圧曲線を示す。Au 電極のフェルミレベルは、 -2.4 eV であり、この近傍で透過率が大きく減少している。また、 2 V の電圧での電流値は、約 0.07 nA であり、BDT の電気伝導性は低いことが明らかになった。Fig. 1 に示す低分子の電気伝導特性は、当日のポスターにて発表する。

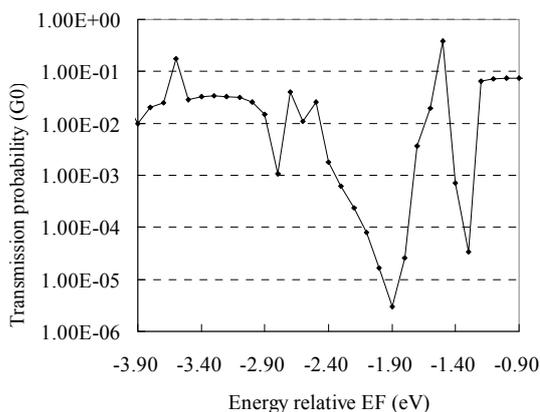


Fig. 3 Transmission probability for BDT

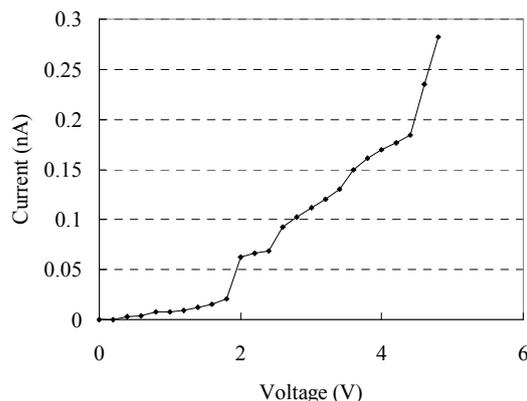


Fig. 4 I-V curve for BDT

【参考文献】

- [1] X. Xiao, et al. *Nano Letters*, **2004**, 4, 267. [2] S. Y. Jang, et al. *Nano Letters*, **2006**, 6, 2362.
 [3] M. Büttiker, et al. *Phys.Rev.* **1985**, B31, 6207. [4] V. Meunier, et al. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 024705.

金表面における三脚分子の自己組織化膜の

形成過程と膜の伝導特性に関する理論的研究

(東大院・工*, 産総研**) ○須藤翔太郎*, 中村恒夫**, 山下晃一*

[序]

自己組織化単分子膜 (SAM 膜) とは、固体表面上に有機分子などが規則的に配列することによって形成される薄膜のことであり、高い安定性と配向性を持った膜を容易に作製することができる。また、吸着分子の分子構造を変化させることによって、表面に対して様々な機能を付与することができ、有機エレクトロニクス分野などへの応用が期待されている。しかし、実用化に当たっては、再現性良く高品質の膜を作製する為の知識が不足している。そのため、膜成長プロセスを原子・分子レベルで解析することが必要になってくる。

実験によるとプロモアダマントリチオール (BATT) 分子は図 1 に示すように、金の (111) 表面に三つの S 原子を介して吸着し、規則的な SAM 膜を形成することが分かっている[1]。本研究の目的は、①この SAM 膜の形成プロセスを kinetic Monte Carlo (kMC) シミュレーションを用いて理論的に解析することと、②BATT 誘導体の伝導特性の鎖長依存性を非平衡グリーン関数法 (NEGF) と密度汎関数法 (DFT) により解析することである。

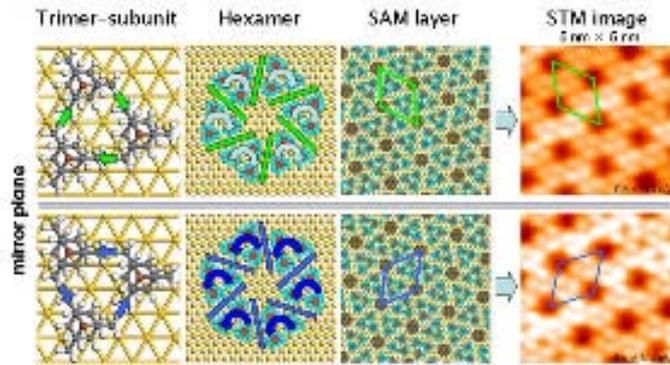


図 1 金表面に吸着した BATT 分子が構成する周期構造[1]

[計算モデルと手法]

本稿では前述の目的②で述べた、伝導特性解析の際に用いた計算モデルと手法について述べる。

本研究では、BATT 分子の上部にオリゴフェニレンエチニレン (OPE) ユニットを導入して、分子鎖の長さを変化させた際の、伝導特性の変化を調べる。以降、フェニル基の個数が n 個の分子を OPE_n と呼ぶ。例として、 OPE_3 分子が金表面に吸着し、その上に STM チップを付けたモデルを図 2 に示す。STM チップは金表面に四角錐の形をした Au_5 クラスタを付けることにより表現した。また、表面再構成の影響は考えずに、表面も理想的なバルクの構造と同じであるとして計算を行った。バルクの構造としては fcc 構造を採用し、格子定数は実験値から 4.08 \AA とした。また、金電極は一層が 6×6 の Au 原子からなるとして、周期境界条件を課して記述した。

解析手法は密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた、DFT+NEGF 法を用いた。各原子は価電子が Au: $5d^{10}6s^1$ 、C: $2s^22p^2$ 、H: $1s^1$ 、S: $3s^23p^4$ 、Br: $4s^24p^5$ として、内殻電子は擬ポテンシャルを用いて表した。基底関数は、数値型基底を用いて展開し、計算精度は金は SZP でその他の原子では DZP を用いた。相関交換汎関数は GGA-PBE を用いた。DFT+NEGF 法においては、注目する系を、L (左側半無限電極)、c (散乱領域)、R (右側半無限電極) の三つの領域に分けて (図 2)、DFT で求

めた c 領域のハミルトニアンに対して、 L 、 R 領域の影響を自己エネルギー項として加え、これから得られる非平衡グリーン関数を自己無頓着に解くことによって、非平衡状態の種々の物理量を計算する。 k 点は、 c 領域は $2 \times 2 \times 1$ 、 L 、 R 領域は $2 \times 2 \times 20$ でサンプリングした。計算パッケージは、当研究室で開発された HiRUNE[2]を用いた。

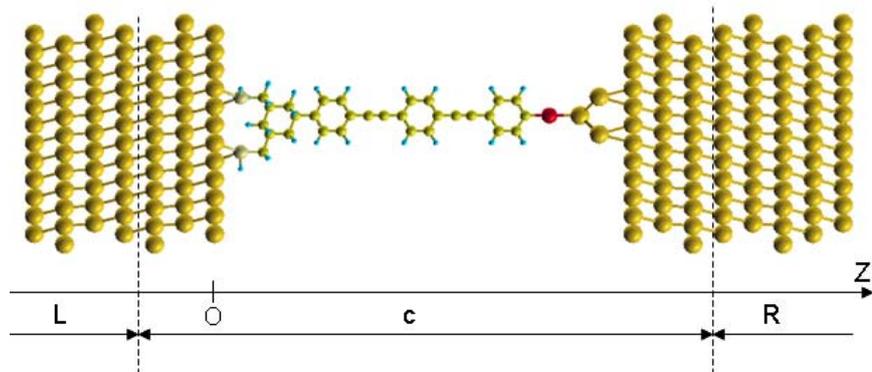


図 2 計算で用いるモデル図

【結果と考察】

伝導計算に先立って、 n が 1 から 5 の場合の OPE n 分子のエネルギー準位を計算した。計算で得られた HOMO と LUMO、およびそれらのエネルギーギャップ E_g と n の値の関係を図 3 に示す。図 3 によると n の値が大きくなるにしたがって、 E_g が段々と小さくなっていくのが分かる。これは、末端官能基がアミンの場合の OPE の計算結果と一致している[3]。また、前述の分子の STM による単一分子の抵抗測定実験

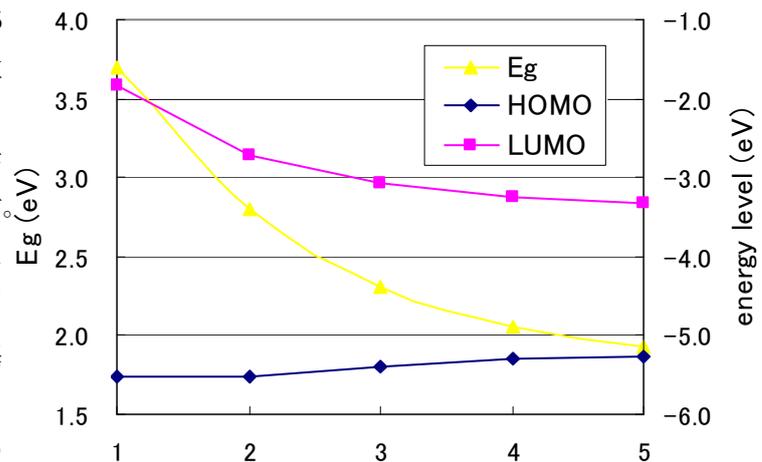


図 3 n の値とエネルギー準位の関係

によると、分子鎖の長さが 2.75nm になる近辺において、伝導機構がトンネリングからホッピングに変化していることが分かった[3]。これらの結果から、本研究で対象としている分子でも、分子抵抗またはコンダクタンスの鎖長依存性が変化する点が存在することが推測される。

当日は実際に伝導計算を行った結果と、kMC シミュレーションによる SAM 膜形成プロセスの解析の結果も報告する予定である。

【参考文献】

- [1]S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai, J. Am. Chem.Soc., 129 (2007) , 2511
- [2]H. Nakamura and K.Yamashita, JCP, 125 (2006) , 359
- [3]Q.Lu, K.Lu, H.Zhang, Z.Du, X.Wang, and F.Wang, ACS nano, 12 (2009) , 3861