

1P091

炭酸脱水酵素(CAII)内部の水素結合ネットワークと そのモデル錯体の触媒機構に関する理論的研究

(京大・院工) ○岡山翔太、佐藤啓文

【緒言】蛋白質を含めた生体分子において水の存在は非常に重要であり、機能や構造を知る上で水和効果を議論する必要がある。本研究で扱う、炭酸脱水酵素(CAII)は、二酸化炭素の炭酸水素イオンへの変換を触媒する酵素であり、内部に水素結合ネットワークが存在し、活性中心と bulk 間でプロトンをリレーすることで、生体内で血液や他の組織の酸-塩基平衡を維持し、組織から二酸化炭素を運び出す機能を有することが知られている。

CAII の His64 は活性中心に対する蓋のような役割を持っており、活性中心に向かって内側に入っている in 構造、活性中心と反対の bulk 側を向いている out 構造の 2 つの状態が存在する。His64 をこの 2 つの状態に変化させることで bulk とのプロトンのやり取りをする。2 つの状態で、活性中心周辺に存在する水分子の水素結合ネットワークも変化すると考えられるが、実験で観測することは難しく、詳細な研究は行われていない。本研究では CAII の反応機構を求めめるために、X 線結晶構造解析データにはない、内部の水の水素の位置や水素結合ネットワークの方向性を調べるとともに、反応の素過程に対する水の影響について研究を行なった。

CAII 内部の水素結合ネットワークは、近年本研究室で開発された並列化効率の高い積分方程式理論である MC-MOZ 法¹を用いて 3 次元溶媒和構造を計算し、X 線データとの比較を行った。また反応の素過程については、最も単純なバイオミメティック錯体であり、 Zn^{2+} へのヒスチジン 3 分子と水 1 分子のテトラヘドラルな配位を有する、1,5,9-triazacyclododecane ([12]aneN₃)の Zn 錯体²を対象とし、RISM-SCF-SEDD³法を用いて計算を行なった。溶媒和効果や水素結合の有無を調べることによってモデル錯体と実際のタンパク質との相違を検討する。

【MC-MOZ 法を用いた 3 次元水和構造】

MC-MOZ 計算によって得られた CAII 活性中心付近の 3 次元水和構造を図 1 に示した。網掛けは計算で求められた水分子が高い確率で存在する領域を示している。白丸は X 線結晶構造解析で得られた水の存在位置で、Zn に配位した水から W1、W2、W3 を経てプロトンが移動すると考えられている。X 線によって求められた W3 の位置と MC-MOZ 計算によって求めた水の分布は良く一致しているが、W1、W2 とは分布が一致しなかった。また白線で囲んだ領域 V1、V2 の水分子数を数値積分したところ、そ

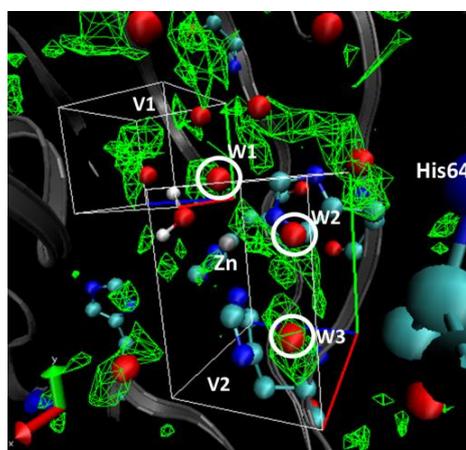


図1 活性中心付近の水の分布

それぞれの領域に約 1 個及び約 2 個の水が存在することがわかった。

【CAII モデル錯体の反応機構】

孤立系での構造最適化及び自由エネルギーを DFT(B3LYP)法を用いて、水溶液中での反応の概要を量子化学計算と積分方程式理論を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法を用いて調べた。二酸化炭素の炭酸水素イオンへの変換はいくつかのステップに分かれており、そのうち水素の移動に関するステップ(図 2)は Lipcomb 機構(path a)と Lindskog 機構(path b)の 2 つの経路が存在すると考えられている⁴。このステップでの孤立系

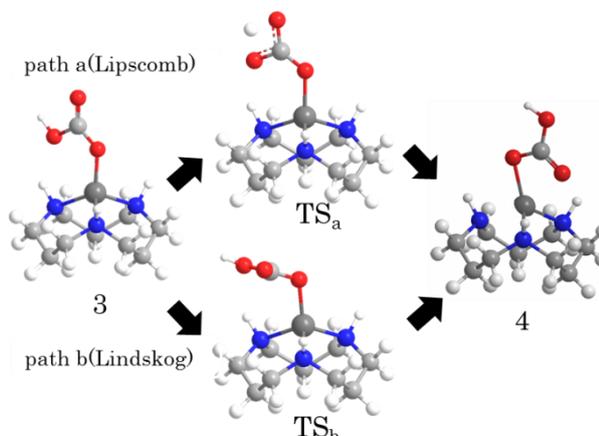


図2 水素移動の2つの経路

の自由エネルギーと水中での自由エネルギーを、反応物 3 を基準として表 1 に示した。孤立系と比較して、水中で path a での活性

表 1 気相中及び水中での自由エネルギー

	3	TS _a	TS _b	4
$\Delta G_{\text{gas}}(\text{kcal/mol})$	0.0	28.0	12.6	-5.8
$\Delta G_{\text{sol}}(\text{kcal/mol})$	0.0	30.6	0.6	-1.1

障壁は約 3 kcal/mol 不安定化していたが、path b では水中で活性化障壁が約 12 kcal/mol 安定化した。TS_b が水中で他の構造よりも大きく安定化しているために活性障壁が低下している。これらの結果より、本錯体では path b を通って反応することがわかった。

このように CAII 及びモデル錯体による触媒反応は周辺の水から大きな影響を受ける。そのため活性中心周辺の水の分布や水和効果を求めることは反応機構を探る上で非常に重要な役割をもっていることがわかる。

【引用文献】

1. D. Yokogawa, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 064111 (2009).
2. E. Kimura, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5805 (1990).
3. D. Yokogawa, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007).
4. A. Bottoni, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1542 (2004).

1P092

分子動力学法による Hsp90 と基質分子の自由エネルギー解析

(金沢大院・自然) ○川口一朋、Acep Purqon、齋藤大明、長尾秀実

【序】 Heat Shock Protein 90 (Hsp90)は分子シャペロン的一种であり、他のタンパク質のフォールディングを補助する機能を持っている。Hsp90 は通常、二量体を形成しており、機能発現の過程で二量体間の構造が大規模に変化する。この構造変化には ATP から ADP への加水分解反応が必須である。したがって、ATP との結合を阻害することで Hsp90 の機能発現を止めることができる。この様な阻害剤は様々なものが見つまっている。

また、Hsp90 はウイルスの複製過程やガン細胞中でも重要な機能をしていることがわかっている。Hsp90 の機能を阻害することでウイルス感染症やガンの治療に効果があるため、治療ターゲットとしても注目されている。したがって、ATP、ADP および様々な阻害剤との相互作用を分子論的に解明することは物理化学・分子生物学だけでなく医学・薬学の分野でも重要である。

【目的】 Hsp90 と基質分子の結合メカニズムを分子論的に解明するために、Hsp90-基質分子複合体の全原子分子動力学シミュレーション (MD) を行う。重心間距離を反応座標とした結合の自由エネルギープロフィールを求めることで、基質分子の結合の分子論的詳細を解明する。

【方法】 MD の初期構造には基質結合部位である Hsp90 の N 末端ドメイン (NTD) の X 線結晶構造 (PDB ID: 1byq [1]) とそれに結合する ADP を用いた。周囲に水分子と Na⁺イオンを配置し、計 40,673 原子の系となった(図 1)。力場には CHARMM と TIP3P を用いた。カットオフは 10Å とし、長距離力の計算には PME を用いた。

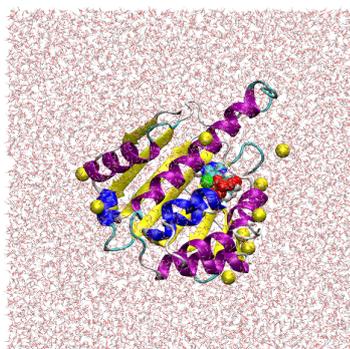


図 1 : MD の初期構造

自由エネルギーの計算には熱力学的積分法を用いる。熱力学的積分法では反応座標 r が r_0 から r_1 まで変化する時の自由エネルギー差 ΔG を以下の式で表すことができる。

$$\Delta G(r_0 \rightarrow r_1) = -\int_{r_0}^{r_1} \langle F(r) \rangle_r dr$$

ここで、 $\langle F(r) \rangle_r$ は平均力であり、MD のトラジェクトリから求める。本研究では Hsp90 と ADP の重心間距離を反応座標とする。 r を SHAKE 法により拘束し、複数の r について MD によるサンプリングを行う。得られた平均力から自由エネルギー差を求める。

【結果と考察】 MD の結果から平均力 $\langle F(r) \rangle_r$ と自由エネルギー差 ΔG を求めた(図 2)。詳細については当日報告する。

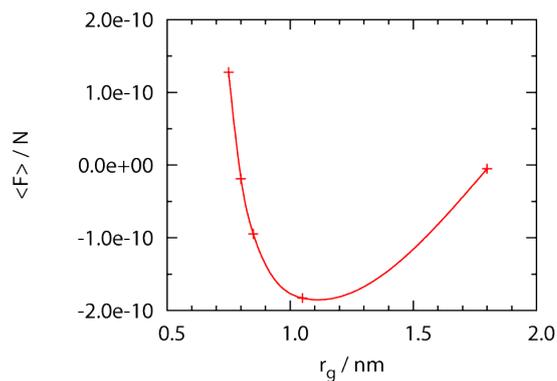


図 2 : 平均力

【参考文献】

- [1] W.M.J. Obermann, H. Sondermann, A.A. Russo, N.P. Pavletich, F.U. Hartl, J Cell Biol, 143 (1998) 901-910.

1P093

タンパク質機能の分子シミュレーション：基質認識と酵素反応を例として

(産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門) ○石田豊和

はじめに

近年の計算機の飛躍的な性能向上と、理論計算手法の新たな展開に伴って、理論/計算化学研究の対象とする現象は飛躍的に拡大した。特に近年、量子化学計算と古典分子力場計算を組合わせた Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM) 法が実用的な計算手法として広く普及した結果、タンパク質立体構造を露に考慮した生体分子反応の理論計算は、理論/計算化学研究領域において最も重要な研究課題の一つとなっている。申請者はこれまで、大規模かつ高精度な複合シミュレーション技術の研究開発を基礎として、タンパク質機能の基本原則を理論計算から解明する為の一連の研究を行なって来た。本ポスター発表においては、近年の主な研究成果の一例として、糖タンパク質の糖鎖認識機構と変異型酵素の反応活性変化の計算事例を紹介したい。

計算手法

ab initio QM/MM 計算、分子動力学計算ともに、計算に必要なプログラムはこれまで独自に開発を行なって来たコードを利用している。そして両研究課題において重要な物理量である自由エネルギー変化であるが、QM/MM 計算と分子動力学計算を組み合わせる近似的なハイブリッド計算手法で自由エネルギー変化を評価する手順をとっている。古典分子動力学計算におけるポテンシャル関数、および QM/MM 電子状態計算での MM 部分には AMBER(parm. 96) を使用している。

計算事例 1：糖タンパク質の糖鎖認識機構の分子モデリング¹

糖鎖を特異的に認識して結合するタンパク質はレクチンと総称される。糖鎖-レクチンの相互作用は生体内での分子認識プロセスの鍵となる基本的な分子間相互作用であるが、分子レベルで見た場合の分子認識の詳細な理解はあまり進んでいない。主な原因として、1) 高分解能の X 線結晶構造に基づいたタンパク質-糖鎖複合体の情報量が絶対的に不足 (仮にあっても解像度が低い) している事、2) 糖鎖のとりうる多様な配座を実験的に同定する事が困難である事、これらの結果として、3) 結晶構造、NMR による構造解析を比較した場合、結合サイト上での糖鎖構造にしばし構造的に大きな揺らぎが観測される、などが列挙される。そこで今回、古典分子動力学計算から量子化学計算を組合せた階層的なモデリング手法を提案し、特にセレクチン-シアリルルイス X 糖鎖複合体に応用することで、糖鎖認識機構の分子レベルの情報を抽出する事を目的とした一連の大規模計算を実行した。

今回提案する理論モデルでは、「溶液中でタンパク質が基質である糖鎖を結合した状態を自由エネルギー空間上での安定構造間の状態遷移」だととらえ、自由エネルギー空間上で糖鎖の構造をマップする事を試みる。この場合の自由エネルギー面は、(1) 糖鎖の溶媒和自由エネルギーと

(2) 糖鎖の配座の内部エネルギーの2つの情報を反応座標に選択した2次元エネルギー面であり、分子動力学計算と *ab initio* QM/MM 計算を組合せたハイブリッド計算で算出される。そしてこの縮訳された情報をもとに糖鎖の配向 (Bioactive conformation) と、アミノ酸残基の糖鎖認識部位 (Binding epitopes) を議論した。また理論計算で予測される結合構造の妥当性を評価するため、NMR の化学シフトを実験値と比較して検討した。計算モデルは種々の実験結果を良く再現しており、本手法の妥当性が確認されるとともに、従来殆ど計算されてこなかった糖鎖複合体への更なる適用可能性が示された。

計算事例2：酵素反応におけるタンパク質変異の影響：変異型酵素の反応解析²

酵素反応における基本的な概念として「遷移状態の相対的な安定化」が一般的に認知されている。理論計算の対象として酵素反応を解析する場合の最大の関心は、「タンパク質環境の何が反応遷移状態を安定化するのか？」と言う点に集約される。この基本的かつ重要な問題を明らかにするため、Chorismate Mutase というシンプルな反応系を取り上げて、QM/MM 計算による反応自由エネルギー変化と、フラグメント分子軌道法ベースの近似全系量子計算によるタンパク質電子状態計算を組合せた系統的な解析手段を提案し、酵素反応機構のより定量的な理解に向けた研究を行なった。

構造解析の実験から反応機構を予測する場合、基質ではなく遷移状態アナログとの複合体構造を詳細に解析して反応機構を議論する事が一般的に行なわれる。そこで今回、反応基質と遷移状態アナログ複合体の2者の計算を実行することによって両者の電子論的な違いを比較して、実際の反応過程におけるタンパク質環境の触媒作用を検討した。次に活性中心のアミノ酸残基を系統的に置換した変異体酵素の反応自由エネルギー変化を天然型酵素のプロファイルと詳細に比較する事で、酵素触媒の基本原則を明らかにする事を試みた。ここではアミノ酸変異の効果を1) 電子状態の変化が反応に及ぼす影響と2) タンパク質ダイナミクスが反応に及ぼす影響、の2点から考察する事を行った。変異導入に伴う電子状態の影響は、アミノ酸置換の局所的な部位に限定され、タンパク質全体に及ぶ分極効果は特に見られない。これは天然型酵素の反応中心の静電環境が最適にデザインされている事を示唆している。これとは対照的に、アミノ酸残基ペアの相関運動から反応過程におけるタンパク質全体の構造変化を解析すると、変異導入に伴う局所的構造変化はタンパク質全体に渡るダイナミクスに影響を与えうる事が認められた。

References

1. Toyokazu Ishida, "Computational Modeling of Carbohydrate-Recognition Process in E-Selectin Complex: Structural Mapping of Sialyl Lewis X onto *Ab Initio* QM/MM Free Energy Surface", *J. Phys. Chem. (B)*, **2010**, 114, 3950-3964. (Cover Art Article)
2. Toyokazu Ishida, "Effects of Point Mutation on Enzymatic Activity: Correlation between Protein Electronic Structure and Motion in Chorismate Mutase Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7104-7118.

1P094

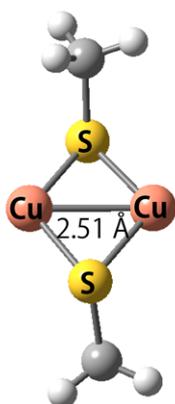
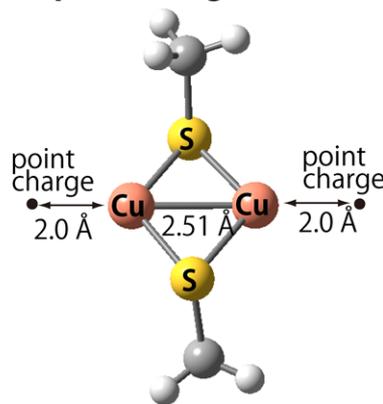
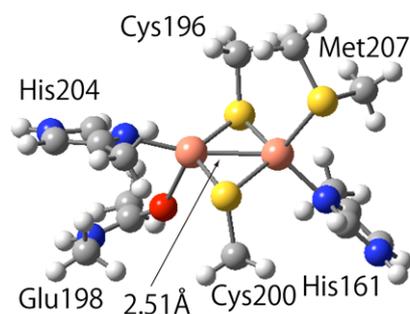
シトクロム *c* 酸化酵素、亜酸化窒素還元酵素にみられる Cu_A 部位の

Cu₂S₂ コアの電子構造の起源の理論的説明

(阪大蛋白研¹・阪大院基礎工²)○鷹野 優¹・重田育照^{1,2}・奥山折緒¹・
小泉健一¹・中村春木¹

【序】 Cu_A部位はシトクロム*c*酸化酵素や亜酸化窒素還元酵素にみられる電子伝達に働く金属中心であり、二核の銅イオンが二つのシステイン残基によって架橋され、二つのヒスチジン残基、メチオニン残基及びグルタミン酸のカルボニル基が配位している。XAS、Raman、EXAFS、EPR、X線構造解析の各種実験から、銅-銅間距離が2.34～2.59 Åと短く直接相互作用していること、そのため、酸化型 (Cu^{II}-Cu^I: S=1/2) が、錯体モデルのように π_u 基底状態ではなく、 σ_u^* 基底状態をとることが報告されている。この電子状態では蛋白質の与える非対称な場であっても不對電子の非局在性を維持でき、速い電子移動が可能となっている [1]。さらに σ_u^* 基底状態ではCu₂S₂コアの構造変化に対するエネルギー変化が小さいことも報告されており、電子移動反応での再配置エネルギーが低くなることが期待できる [2]。以上のことからCu_A部位では電子移動をスムーズに行うために電子構造がつくられているが、そのような特異な電子構造に何が必要なのかといった最小構成要素を明らかにするために、密度汎関数法を用いてCu_AサイトのCu₂S₂コアの電子構造を詳細な解析を行った [3]。

【計算方法】 本研究ではウシシトクロム*c*酸化酵素のX線結晶構造解析の結果を用いて(PDB ID: 1V54) [4]、Cu_A活性中心のCu₂S₂コアの構造をモデル化した(core model (図1A))。Cu₂S₂コアは二核の銅イオンとそれらに架橋するシステイン残基からできている。計算ではシステインのC_α炭素は水素原子に置き換えた。密度汎関数法の最適な汎関数を選択するために、 σ_u^* 状態と π_u 状態のエネルギー差に関して、BLYP法、B3LYP法、BHandLYP法、PW91法、PBE0法、M06法とCCSD(T)法、CCSD法の結果を比較した。基底関数には銅イオンにWachters+*f*、硫黄、炭素、窒素、酸素、水素に6-311++G(df,pd)を用いた。次にCu₂S₂コアへの配位子の配位効果を調べるために、Cu₂S₂コアの銅-銅結合軸に沿ってCuイオンから2.0 Å離れた位置に点電荷を置き、 σ_u^* 状態と π_u 状態のエネルギー差に関して静電相互作用の効果を計算した(point charge model (図1B))。さらにCu_A活性中心の第一配位圏(His161, Cys196, Cys200, His204, Met207)までとりこんだモデル(ligand coordinating model (図1C))とそれらを点電荷で置換したモデル(ligand point charge model)を作成し配位子の効果を調べた。モデルの作成にあたって配位子のC_α炭素は水素原子に置き換えた。

(A) core model**(B) point charge model****(C) ligand coordinating model**図1. Cu_A部位のモデル

【結果・考察】 まず銅-硫黄系の最適な汎関数を決定するために、Cu₂S₂コアにおける σ_u^* 状態と π_u 状態（図2）のエネルギー差、スピン密度、イオン化ポテンシャルをCCSD(T)法、CCSD法の結果と比較したところ、M06法が全ての場合に関して最良の結果を与えた。次にM06法を用いて、Cu₂S₂コアの電子構造を詳細に調べた結果、Cu₂S₂コアそのものはCu_A部位と異なり π_u 状態が安定になることが明らかとなった。また σ_u^* 状態と π_u 状態のエネルギー差に関する銅-銅間距離依存性を調べたところ、さまざまなX線結晶構造解析で報告されている銅-銅間距離の範囲内では π_u 状態の方が安定であった。point charge modelを用いた静電相互作用の効果に関しては、電荷が-1以下になると強い静電相互作用により銅-銅の $d\sigma^*$ 軌道が上昇し、 σ_u^* 状態が基底状態になった。このことから負電荷をもつアスパラギン酸やグルタミン酸などの配位が σ_u^* 基底状態を与えると期待される。また、ligand coordinating modelおよびligand point charge modelの結果から、Cu_A部位の場合では配位しているヒスチジンの静電相互作用だけでなく軌道相互作用も働くことで σ_u^* 状態を基底状態にしていることが明らかとなった。

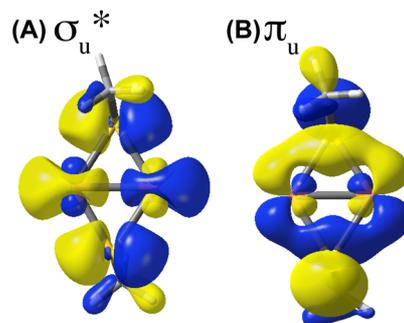


図2. core modelのSOMO

【参考文献】

1. E. I. Solomon et al. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 623–638.
2. M. H. M. Olsson, U. Ryde *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7866–7876.
3. Y. Takano et al., *Int. J. Quantum Chem.* in press.
4. T. Tsukihara et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 15304–15309.

1P095

高精度量子化学計算による菱形 Be_2O_2 と希ガスの結合

(横浜国大院・工¹、埼玉大院・理²)

○小林 孝徳¹、河野 雄次¹、高柳 敏幸²、關 金一¹、上田 一義¹

【序】

希ガスが化学結合を起こしにくいことはよく知られているが、まったく結合を起こさないわけではない。1962年、Bartlettによってキセノン化合物が合成、同定されて以来、アルゴンからラドンまでの希ガス化合物は相当数発見されてきた。ヘリウムとネオンの化合物はいまだ発見されていないが、実験理論の双方から、様々な研究者によって希ガス化合物について研究されている。

希ガス化合物の結合形態の一つとして、 Rg-Y の形態がある。すなわち、電子親和力の大きい分子 Y のLUMOが希ガスの電子を歪ませることによって、希ガスが誘起双極子を持つようになる。この希ガスの誘起双極子と分子 Y の双極子による静電相互作用によって結合が生じるというものである。この形態の代表例としては BeO や CuF などによる希ガス化合物がある^{[1],[2]}。量子化学計算によると、その結合エネルギーはヘリウムとのものであっても $4\sim 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ と、ファンデルワールス結合のそれと比べてはるかに大きく、水素結合並みの結合エネルギーであることが予想されている。

菱形 Be_2O_2 は電子親和力が約 1eV と計算されている^[3]。またそのLUMOは、図1に示す通り、 Be-Be 軸の両方向に広がっている。このことから2つの希ガス原子を取り込むことができる候補である。これを踏まえて、菱形 Be_2O_2 と、ヘリウムからキセノンまでの5種類の希ガスの結合エネルギーを、高精度量子化学計算で見積もるなど、 Be_2O_2 による希ガス化合物の可能性について検証した^[4]。

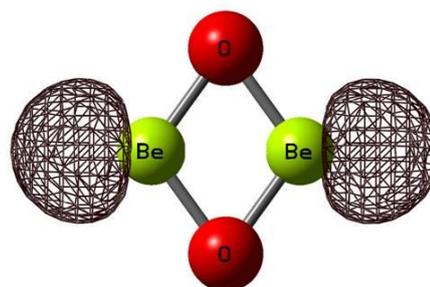


図1 Be_2O_2 のLUMO

【結合エネルギーと結合形態】

構造最適化はCCSD(T)のレベルで行った。基底関数は、ベリリウムは cc-pVnZ ($n = \text{D, T, Q}$)を、キセノンは擬ポテンシャル関数ECP28MDFを用いた aug-cc-pVnZ-PP を、その他の原子は aug-cc-pVnZ を用いた。以下 VnZ と略記する。結合エネルギーは、 $n = \text{D, T, Q}$ の結果から、完全基底限界の外挿値(CBS)を見積もった。振動数計算を行い、すべてのモードで虚数振動数が計算されなかったことを確認した。構造最適化と振動数計算はMolpro 2006.1を用いた。

表1 結合エネルギー / kcal mol^{-1}

	$\text{Rg-Be}_2\text{O}_2$	$\text{Rg-Be}_2\text{O}_2\text{-Rg}$	Rg-BeO
He	1.20	2.10	5.51
Ne	2.10	3.90	5.21
Ar	5.53	9.94	12.12
Kr	6.43	11.51	14.07
Xe	7.64	13.63	16.50

$\text{Rg-Be}_2\text{O}_2\text{-Rg}$ の結合エネルギーは、2つの希ガス結合エネルギーの合計

またAtoms in molecules (AIM)やNatural Population Analysis (NPA)による解析も行った。

この解析においては、CCSD(T)/VTZ レベルでの最適化構造を使用し、CCSD/VTZ で計算した。プログラムは Gaussian 09 (A02)、NBO5.9、AIM2000 を用いた。

CCSD(T)/CBS レベルによる Be_2O_2 と希ガスの結合エネルギーを表 1 にまとめた。比較のため、同レベルによる希ガスと BeO の結合エネルギーも載せた。 Be_2O_2 と希ガスの結合エネルギーは希ガスの原子番号順に並んだ。これは希ガスの分極率などから予想される結果ではある。しかしこの傾向は、例えば BeO や CuF などのそれとは異なる。この表にもある通り、 BeO と希ガスの結合エネルギーは、ネオンとのものが一番小さく、ヘリウム、アルゴン…と続く。当日は、この結合エネルギーの順番について説明する予定である。

【束縛状態計算】

菱形 Be_2O_2 とヘリウムとの結合エネルギーは $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と、水素結合並みのエネルギーと計算されたが、共有結合などと比べると圧倒的に弱い。このことから、その束縛状態エネルギーはポテンシャルの非調和性が強く影響するものと思われる。また、ヘリウムは水素に続き軽い原子なので、不確定性による核の量子効果が強く現れる。電子エネルギー計算では確かに安定状態として計算されたが、束縛状態を計算することは価値のあることである。精密計算によって、ヘリウム Be_2O_2 間のポテンシャルエネルギー曲面を計算し、この曲面上での束縛状態計算を行った。ポテンシャルエネルギー曲面の計算は CCSD(T)/VQZ レベルを用いた。

束縛状態計算による結果の概略図が図 2 である。図内の(100)は、 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ 間の振動量子数を表す。左からそれぞれ、伸縮振動、面内変角振動、面外変角振動の振動量子数を表す。 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ の間では、解離までいくつかの束縛状態が存在することが分かった。これは $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ が束縛状態を作る、言い換えれば結合することを意味する。振動基底状態と各モードの第一振動励起状態の差をとると、伸縮、面内、面外で、それぞれ 108 、 95 、 50 cm^{-1} と計算された。これは調和振動子近似による計算値 223 、 157 、 115 cm^{-1} と比較して小さくなっている。

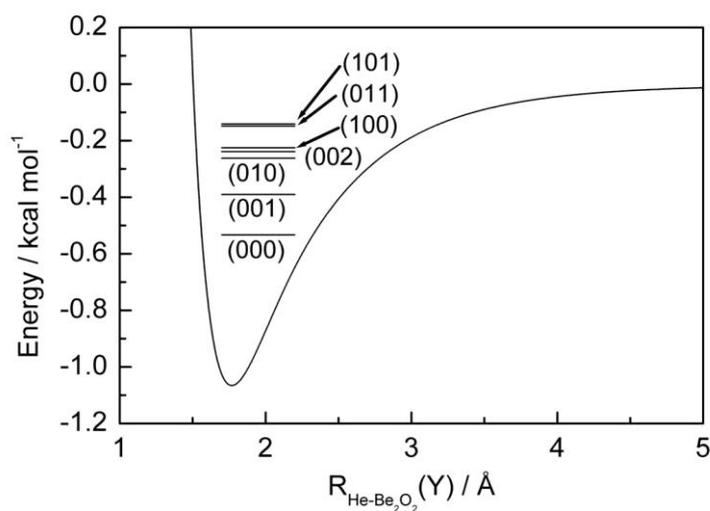


図 2 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ 束縛状態の概略図

【参考文献】

- [1] T. Takayanagi et.al., Chem. Phys. Lett. **454** (2008) 1.
- [2] C. J. Evans et.al., J. Phys. Chem. A **114** (2010) 4446.
- [3] M. Gutowski et.al., Chem. Phys. Lett. **303** (1999) 65.
- [4] T. Kobayashi et.al., Chem. Phys. Lett. **498** (2010) 235.

FMO-MD : 最近の方法と応用

(産総研¹,立教大理/未来分子研², 東大生産研³, 衛研⁴, お茶大アカプロ⁵)

○古明地勇人¹, 望月祐志^{2,3}, 中野達也^{3,4}, 森寛敏⁵

FMO-MD 法[1]は、フラグメント分子軌道法(FMO [2])に基づいた非経験的分子動力学法(*ab initio* MD)の一種である。FMO-MD 法は並列性が高いため、巨大系の計算に適している。ここでは、FMO-MD の方法と応用に関して、最近の研究を概観する。

1. FMO-MD の方法

1.1. FMO-MD 法の基礎とソフトウェア

FMO-MD 法は、一般に、通常の古典 MD のソフトと FMO 法のソフトとをつなげば、簡単に実装できる。我々は、MD ソフトは PEACH、FMO ソフトは ABINIT-MPX、を利用して、FMO-MD を実行している[3]。この PEACH/ABINIT-MPX 以外の FMO-MD システムとしては、TINKER/ABINIT-MPX [4] があり、また GAMESS を利用した実装系もある[5]。

1.2. FMO 部分の最新機能

FMO-MD のためには、FMO のエネルギーだけでなく、グラディエント (力) が必要である[6]。以下では、FMO によるグラディエント計算の最近の進歩を説明する。

FMO_n: FMO では、計算対象をフラグメントに分割し、SCF 計算を、それぞれのフラグメントの 1 量体(FMO1)、2 量体(FMO2)、3 量体(FMO3)...*n* 量体(FMO_{*n*})に対して行うことで、精度を上げることができる。FMO-MD では、通常は FMO2 を使っているが、FMO3 が必要になる場合もある[7]。

Moeller-Plesset 2次摂動法 (MP2): FMO-MD は、従来 HF レベルの計算で行ってきたが、電子相関を考慮するために、MP2 法を導入した。MP2 法を導入した FMO-MD を、水クラスターに対して適用したところ、HF に比べて、より実験に近い RDF が得られた[8]。

Configuration Interaction Singles (CIS): 励起状態の計算法として CIS のエネルギー勾配 [9]を導入し、FMO3-MD レベルで H⁺移動反応の励起状態ダイナミクス計算を行っている。

Unrestricted Hartree-Fock (UHF): FMO-MD を、閉殻系だけでなく、開殻系に拡張するために UHF のエネルギー勾配を実装した。現在、FMO3-UHF レベルで水と Cu(II)の計算が進行中である。詳細は、加藤らの 3P100 「開殻系 FMO 計算法の整備と応用」を参照。

Model Core Potential (MCP): 重金属の正確な扱いは、通常、莫大な計算コストが掛るが、このコストを下げる方法として、FMO-MD に MCP を導入した[10]。現在、重金属イオンを含む系に対してのテスト計算が進行中である。

Periodic Boundary Condition (PBC): これまで FMO は、孤立境界に対してのみ行われてきたが、最近、周期境界 PBC への拡張法が示された [4]。PBC を導入すれば、結晶やバルク系にまで、FMO-MD の対象を広げることができる。

1.3. MD 部分の最新機能

MD 部分に関しても FMO-MD 用にいくつか新しい機能が追加されている。

Dynamic Fragmentation (DF): DF は、FMO-MD の過程で、フラグメントを再定義することを指す。現

在の PEACH/ABINIT-MPX システムでは、分子構造や配置に応じてフラグメントを切り替える DF アルゴリズムを採用しており、切り替わっても連続的に FMO-MD を走らせることができる[7]。

Blue moon ensemble: これは、拘束 MD を使って反応の自由エネルギー変化を求める方法である。FMO-MD と合わせて実装し、ベンチマーク系のメンシュトキン反応の計算を行い、問題ない結果を得ることができた[11]。

Path Integral Molecular Dynamics (PIMD): FMO-MD に PIMD を導入して、核の量子効果を取り入れる試みもなされている [12]。

2. FMO-MD 法の応用計算

現在までのところ、FMO-MD は、溶媒の水分子存在下での化学現象の解析で成果を挙げている。

Excitation energy of hydrated Formaldehyde: 水和状態でのフォルムアルデヒドの最低励起エネルギーの計算を行った[13]。この計算では、対象分子系の構造を FMO-MD でサンプルし、その中から 400 の構造を選んで、多層 FMO-CIS(D)で励起エネルギーを計算し平均した。得られた計算値 0.14 eV は、既往研究の値と比較して、妥当なものであった。

Hydrated Zn(II) ion: Zn²⁺イオンに水分子を配置し、HF/6-31G レベルで、FMO2-MD と FMO3-MD で RDF を計算した。どちらも、妥当なピーク位置が得られたが、FMO3 の方が、より実験に近い値だった。

Hydrolysis of a methyl diazonium ion: 以下の S_N2 型加水分解反応を、



FMO-MD で、左辺の始原系から右辺の生成系まで、シミュレーションすることに成功した [15]。700 K の高温で反応を起こした結果、生成系までに至ったトラジェクトリーは 10 本であった。それらのトラジェクトリーの中には、典型的な S_N2 ではなく、ゆるい、やや S_N1 に似た S_N2 を示すものも見つかった。この結果は、化学反応は、必ずしも、典型的な道筋を通して起こるだけではないことを、示している。

Amination of Formaldehyde: フォルムアルデヒドの、水中でのアミノ化反応の経路を、この反応が、両性イオンの中間体を通るかどうかに注目して、FMO-MD で計算した[16]。拘束力学を使って反応を起こした結果、両性イオンを経て進む、二段階反応であることが示された。

Comparison on hydration dynamics of cis/trans-platins: シスプラチンは抗がん剤として知られているが、トランスプラチンはそれに較べてはるかに活性が低い。今回、それぞれのプラチンを水中で FMO-MD シミュレーションして比較した結果、水和状態に関して顕著な差が見られた。詳細は、森らの **2E09** 「FMO-MD 法による白金錯体 cis/trans-platin の抗がん特性活性化過程に関する理論的研究」を参照。

参考文献

- [1] Komeiji et al. (2003) Chem. Phys. Lett. 372, 342. [2] Kitaura et al. (1999) Chem. Phys. Lett. 313, 701. [3] Komeiji et al. (2004) Comput. Biol. Chem., 28, 155. [4] Fujita et al. (2011) Chem. Phys. Lett. 506, 1. [5] Nagata et al. (2011) J. Chem. Phys. 134, 124115. [6] Kitaura et al. (2001) Chem. Phys. Lett. 336, 163. [7] Komeiji et al. (2010) Chem. Phys. Lett. 484, 380. [8] Mochizuki et al. (2011) Chem. Phys. Lett. 504, 95. [9] Foresman et al. (1992) J. Phys. Chem., 96, 135. [10] Ishikawa et al. (2006) Chem. Phys. Lett. 427, 159. [11] Komeiji et al. (2009) J. Comput. Chem. 30, 40. [12] Fujita et al. (2009) J. Phys. Soc. Jpn. 78, 104723. [13] Mochizuki et al. (2007) Chem. Phys. Lett. 437, 66. [14] Fujiwara et al. (2010) Chem. Phys. Lett. 490, 41. [15] Sato et al. (2008) J. Am. Chem. Soc., 130, 2396. [16] Sato et al. (2010) Chem. Eur. J. 16, 6430.

1P097

主鎖－側鎖間相互作用がタンパク質の高次構造に与える影響について

(広島大院理、広島大 QuLiS) ○三枝俊亮, 相田美砂子

【序】極性基のある側鎖をもつアミノ酸について、これまで多くの研究がなされてきた。側鎖－側鎖間相互作用や、主鎖－側鎖間相互作用によって、その高次構造が大きく変化すると考えられてきたからである。その中でも、serine は最も単純なアミノ酸の一つでありながら、多くの特性が報告されてきた。例えば、polyserine は多くの場合、ヘリックスとしてよりも、ターンとして存在しており、このため polyserine のドメインはタンパク質のリンカーとして多くのタンパク質に存在する。^{1,2}

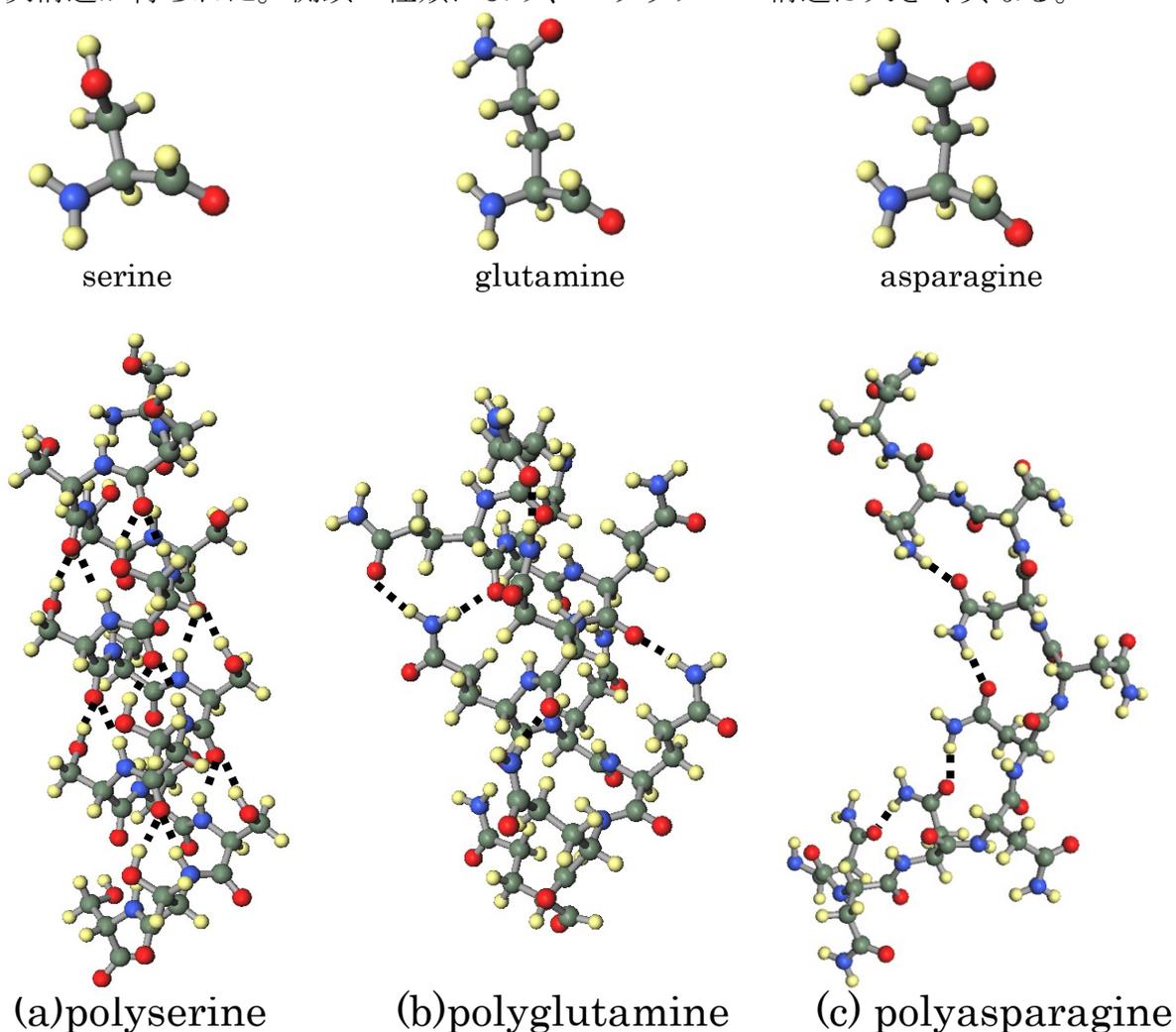
serine の持つこのような構造的特性は、主鎖－側鎖相互作用によるものだと考えられる。serine の側鎖－主鎖間相互作用はこれまでも報告がされていたのだが、³ 全電子計算による、polyserine の構造の変化の詳細な研究は未だなされていない。このため本研究では、密度汎関数法を用いて polyserine 全体の構造最適化を、様々な初期構造について行い、その構造的特徴を明らかにする。更に、半経験的分子軌道法を用い、水分子をあらわに入れた構造最適化を行うことで、水分子と側鎖のヒドロキシル基との相互作用による構造の変化も詳細に検討した。また、serine だけではなく、ヒドロキシル基を有する asparagine、threonine、glutamine についても密度汎関数法、及び、半経験的分子軌道法を用いて構造の特徴を明らかにした。

- (1) M. B. Howard, N. A. Ekborg, L. E. Taylor, R. M. Weiner and S. W. Hutcheson, *J. Bacteriol.*, 2003, **185**, 3352.
- (2) J. R. Thompson and L. J. Banaszak. *Biochemistry*. 2002, **41** (30), 9398.
- (3) T. M. Gray, U. W. Matthews, *J. Mol. Biol.* 1984, **175**, 75.

【方法】15 量体の polyserine について、密度汎関数法を用いて構造最適化を行った。その際、真空中での構造最適化と、PCM 法により水溶媒を含めた系での構造最適化を行った。また、 α ヘリックスと、 β シートを初期の二次構造として考えた。更に、側鎖の方向についても、複数の初期構造で構造最適化計算を行った。polyasparagine、polythreonine、polyglutamine については 11 量体とし、同様の構造最適化を行った。いずれの DFT 計算も、計算レベルは B3LYP/6-31G*を用い、計算プログラムは Gaussian09 を用いた。

半経験的分子軌道法では 20 量体の serine、asparagine、threonine、glutamine のポリペプチドについて、全原子の構造最適化を行った。真空中の構造最適化及び、ポリペプチド鎖の周りに水分子をランダムに配置し、構造最適化を行った。計算レベルは PM6-DH2 を用い、計算プログラムは MOPAC2009 を用いた。尚、構造最適化の収束条件は Precise である。

【結果と考察】下図は PCM 法により水溶媒を含めた系での構造最適化の結果である。(a) は polyserine であり、 α ヘリックスを初期構造とした場合である。側鎖のヒドロキシル基が主鎖のカルボニル基に水素結合していることがわかる。これは真空中の構造と同様である。また、ヒドロキシル基の水素原子を反対側に向けた初期構造からの構造最適化からも同様の結果が得られた。すなわち、polyserine がヘリックスを形成する場合、主鎖同士の水素結合の他に、側鎖のヒドロキシル基からの水素結合も形成し、結果としてヘリックスが一般的な形から歪むということがいえる。(b)は α ヘリックスを初期構造とした polyglutamine である。polyglutamine も polyserine と同様に、側鎖-主鎖間の水素結合が見られるが、polyserine とは異なり、主鎖-主鎖間の水素結合を形成していない。一般的なヘリックス構造には主鎖間の水素結合が存在するが、polyglutamine には主鎖間の水素結合が無いいため、polyglutamine のヘリックスは大きく歪んだ構造であるといえる。(c)は polyasparagine であり、 β シートを初期構造とした場合である。側鎖のアミノ基とカルボニル基が水素結合して、構造が半月状になっていることが分かる。半経験的分子軌道法で 20 量体まで計算したところ、円状にはならなかったが、水素結合パターンによって、非常に多様な高次構造を取ることを示した。いずれのポリペプチドの場合も、初期構造に依存してさまざまな高次構造が得られた。側鎖の種類により、ヘリックスの構造は大きく異なる。



電場勾配テンソル計算による ZnO 結晶にドーピングされた In の局所構造解析

(金沢大院・自然) ○川村祐史, 宮下智史, 井田朋智, 大橋竜太郎, 水野元博

【序】

ZnO 結晶(図 1)は透明でありながら伝導性を有する n 型半導体であり、ドーピングする不純物の種類や量によって電気伝導性が変化する。そのため、液晶パネル等に使われる In_2O_3 の代替物として期待されている。

近年、In をドーピングした ZnO 結晶(In-doped ZnO)に対し、 ^{111}Cd (← ^{111}In)をプローブとする摂動角相関法による測定⁽³⁾が行われた。その結果 In 核近傍でバルクの伝導性とは異なる局所場の電気伝導異常が観測され、結晶中の In 核が特異な環境下にあることが示唆された。さらに我々は、In 核の環境を明らかにするため、1 at.% In-doped ZnO の ^{115}In NMR 測定を行い、そのスペクトル解析から ^{115}In の環境が 2 種類以上存在することを明らかにした。また、大きな非対称パラメータを得たことから、 ^{115}In 核が一般の ZnO 結晶中の Zn 核とは大きく異なった電場勾配下に存在していることを解明した(図 2)。

そこで本研究では、In 核位置における電場勾配テンソルを In-doped ZnO 結晶モデルから密度汎関数法(DFT)を用いて計算し、NMR 測定によって得られた四極子結合定数や非対称パラメータと比較することで、ZnO 結晶中における In 核の局所構造の解析を行うことを目的とする。

【計算】

ZnO の結晶の空間群は $\text{P6}_3\text{mc}$ であり、その格子定数は 293 K において $a = b = 3.2494 \text{ \AA}$, $c = 5.2038 \text{ \AA}$ と報告されている⁽²⁾。この結晶パラメータから、38 個の原子(Zn:19 個、O:19 個)によって構成される ZnO のモデル結晶を作成した。また、 In^+ 、 In^{2+} 、 In^{3+} 原子をモデル中心 A に位置する Zn 原子と置換した(図 3 参照) 3 種類のモデル結晶も作成した。DFT による電場勾配テンソル計算から、A 位置における In 核の非対称パラメータ η と四極子結合定数 e^2qQ/h を次式によって見積もり、実験から得られたデータと比較した。

$$\text{非対称パラメータ } \eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}} \quad |V_{11}| \leq |V_{22}| \leq |V_{33}| \quad V_{ii} : \text{電場勾配テンソルの主値}$$

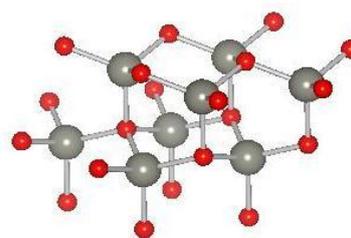
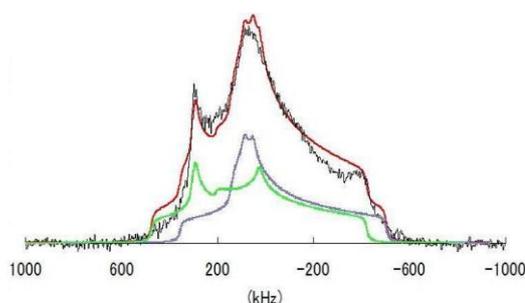


図 1 ZnO の結晶構造^{(1), (2)}



四極子結合定数	128 MHz	114 MHz
非対称パラメータ	0.60	0.94

図 2 ^{115}In NMR スペクトルと解析結果

$$\text{四極子結合定数 } e^2qQ/h = V_{33} \times Q \times 234.9647 \quad Q: \text{四極子モーメント}$$

計算は全て ADF 2010 を用い、ハイブリッド汎関数として O3LYP、基底関数として TZP を選択した。

【結果】

各モデルの A 位置におけるそれぞれ電場勾配テンソルの主値 V_{11} 、 V_{22} 、 V_{33} (a.u.)、非対称パラメータ η および四極子結合定数 e^2qQ/h (MHz) の値を下表にまとめる。

表 A 位置の原子における計算結果

位置 A の原子	V_{11}	V_{22}	V_{33}	η	e^2qQ/h
Zn	-0.10	-0.09	0.18	0.03	3.7
In ⁺	-0.60	-0.58	1.18	0.02	84.7
In ²⁺	-0.55	-0.53	1.08	0.02	78.1
In ³⁺	-0.55	-0.53	1.08	0.02	77.4

純粋な ZnO 結晶中の ⁶⁷Zn NMR による測定値は $\eta = 0$ 、 $e^2qQ/h = 2.40 \pm 0.02$ MHz⁽⁴⁾ であり、ZnO モデル結晶の計算結果によく一致した。したがって、A 位置では ZnO 結晶内部の構造を再現できていると考えられる。

In 原子を置換したモデルでは、In⁺、In²⁺、In³⁺のいずれも非対称パラメータが小さく、In を置換していないモデルと同程度であった。この値は、実験結果による大きな非対称パラメータの値と一致しない。このことから、1 at.% In-doped ZnO では、単純に Zn 原子位置に In 原子が置換されているような局所構造を形成していないと考えられる。

また四極子結合定数は、In 原子を置換したモデル結晶が実測に対して過小評価する結果となった。そのため、この条件の計算では In 原子の電子状態を十分に表現できていないと予想される。

他の In 原子を置換したモデルや、計算レベルの検討など行い、それらの計算結果と実験結果との比較による考察は当日ポスターにおいて発表する。

【参考文献】

- (1) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 653.
- (2) K. Kihara, G. Donnay, *The Canadian Mineralogist.*, 1985, **23**, 647.
- (3) W. Sato, et al. *Phys. Rev. B.*, 2008, **78**, 045319.
- (4) Gang Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.

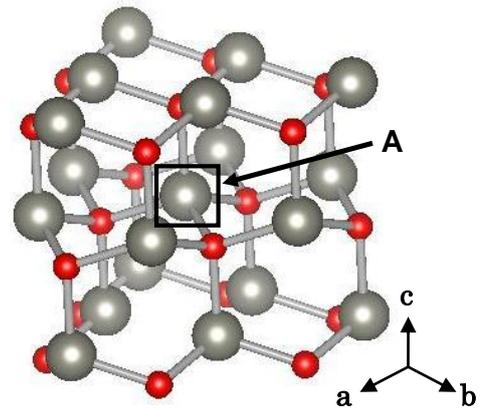


図 3 ZnO のモデル結晶内の置換位置 A^{(1), (2)}

1P099 開殻一重項多環芳香族化合物の第二超分極率に対する巨大電場効果の理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大院理²・FUNDP³・産総研⁴) ○中野 雅由¹, 南 拓也¹, 米田 京平¹, Shabbir Muhammad¹, 岸 亮平¹, 重田 育照¹, 久保 孝史², Rougier Lea³, Benoît Champagne³, 鎌田 賢司⁴, 太田 浩二⁴

【序】 最近、開殻分子系の示す電氣的、磁氣的、光学的な特異な物性が実験・理論両面から注目を集めている[1]。我々は、開殻分子系の三次非線形光学効果について、その微視的起源である第二超分極率 γ が開殻性（ジラジカル因子）やスピン状態に対し鋭敏な依存性を示し、特に、対称開殻一重項分子系の γ が中間ジラジカル領域で従来の閉殻系や完全開殻系と比較して大きな増大を示すことを明らかにした[2]。さらに、対称開殻系の外部静電場印加効果について、2サイト分子モデルの valence configuration interaction (VCI)計算の結果から、中間ジラジカル性領域での γ に対する巨大な静電場印加効果を予測し、その機構を解明した[3]。これは、中間ジラジカル性をもつ開殻一重項分子系の γ のさらなる増大や外部電場制御の可能性を示すものとして期待される。本研究では、様々な開殻性をもつモデルおよび実在分子系について、高精度 *ab initio* 分子軌道法や密度汎関数法を用いて γ の静電場印加効果を検討し、さらに同様の効果が期待できる非対称電荷分布をもつ開殻系としてドナー／アクセプター置換基をもつジフェナレニルジラジカル分子を取り上げ、無置換系や閉殻系との比較を通して非対称開殻性が γ に与える効果を解明する[4]。

【方法・結果】 図1に、最も単純な開殻性をもつ芳香族炭化水素である *p*-キノジメタンモデル(PQM)の γ の UCCSD(T)計算の結果を示す。なお γ の計算には有限場法を用いた。このモデルは、両端の C-C 結合を伸ばしていくことにより無電場下でジラジカル因子 y を小さい値から大きい値まで変化させることができる。スピン分極の方向である長軸方向に外部電場 F を印加することで、長軸方向の γ のジラジカル因子依存性に対する外部電場効果を明らかにすることができる。すべての静電場 (F) の場合において、中間ジラジカル領域で γ が最大値を取り、その値は静電場とともに増大し、また最大値を与えるジラジカル因子 y ($F = 0$ での値)は大きな値にシフトすることが判明した。これらの結果は、これまでの VCI による2サイトモデルの予測と一致しており、我々の理論の妥当性を示す。

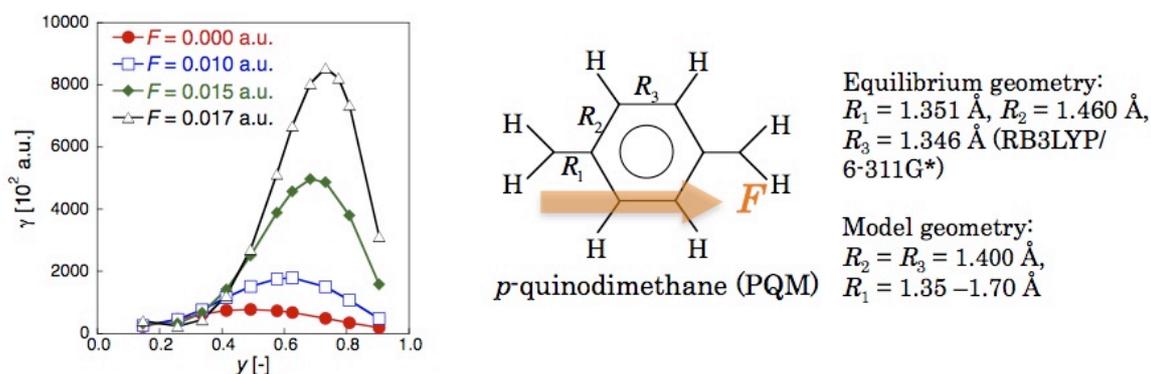
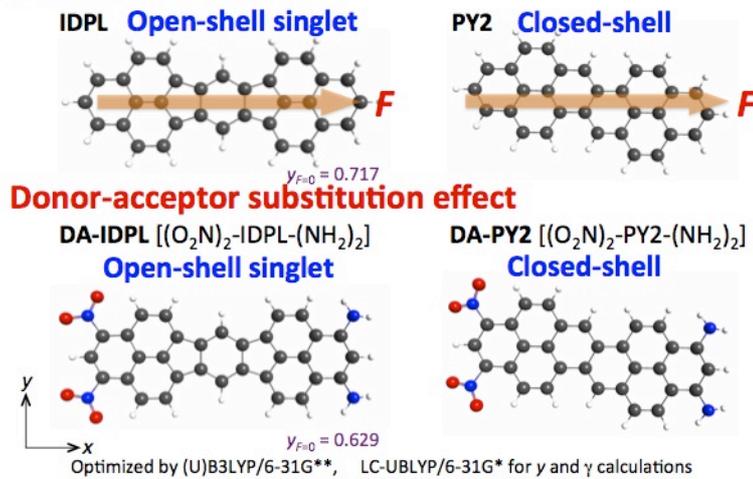
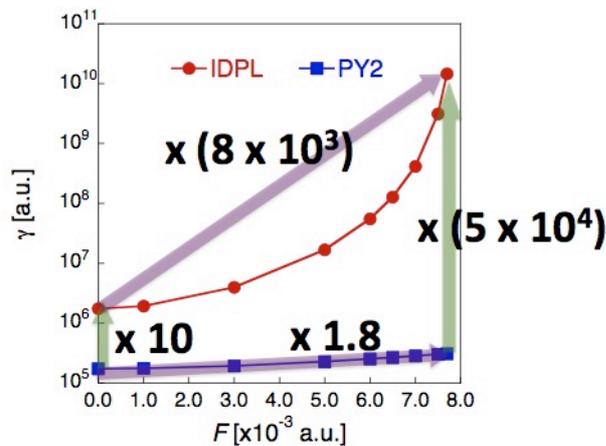


図1. *p*-キノジメタンモデル(PQM)の γ の外部電場効果[UCCSD(T)/6-31G*+p 計算]

(a) **Field application effect**



(b)



次に、実在の開殻系のモデルとして、ジフェナレニル分子の一つである IDPL を取り上げ、その対照系としての閉殻系 PY2 とともに、長軸方向の γ (γ_{xxxx}) について、1) 電場印加効果、2) 両端へのドナー (NH₂)、アクセプター (NO₂) 置換基導入効果、を検討した (図 2)。図 2 からわかるように、無電場状態で開殻系の IDPL の γ は、閉殻系の PY2 に比べて一桁大きいですが、この差は外部印加電場強度を増大させるとさらに増大し、 $F = 0.0077$ a.u. で IDPL は PY2 に比べて 5×10^4 倍もの増大を示した。これは定性的に VCI モデルの結果とよく一致している。これより、実在の開殻分子系の三次非線形光学応答は閉殻分子系のそれと比べて外部電場印加効果の影響をより顕著に受けることが予測される。以前の VCI モデルによる解析から、この違いは、中間開殻系において、外部電場印加による基底状態と第一励起状態間の励起エネルギーの低下と双極子モーメント差の増大が閉殻系に比べて顕著であることに起因する。外部電場と同様な効果を示すと期待されるドナー/アクセプター置換基の導入を行った場合、PY2 \rightarrow DA-PY2 により 6 倍程度の γ の増大に対して、開殻系では IDPL \rightarrow DA-IDPL により 48 倍もの増大が見られた。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). [4] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).

図 2. 考慮した開殻分子系 (IDPL, DA-IDPL) と閉殻分子系 (PY2, DA-PY2) (a) および IDPL と PY2 の γ_{xxxx} の外部電場効果依存性 (b)

溶液内におけるフェノール誘導体の 電子・プロトン移動反応の理論的研究

(京大院理) ○ 稲垣泰一、山本武志

【序論】フェノール類の電子・プロトン移動反応は生体内反応という観点からだけでなく純粋に溶液内化学反応としても重要である。それは反応メカニズムとしては単に電子・プロトンが水素原子として移動する水素原子移動(HAT)という従来の反応メカニズムだけではなく、電子・プロトンが異なる軌道間を移動または遷移する電子共役プロトン移動(PCET)という反応メカニズムの可能性もあることで興味を持たれている。また、溶液内反応では溶媒の反応への影響、さらにはプロトンの量子効果というような様々な点から理論的研究の対象となっている。フェノール類の電子・プロトン移動反応の中でもエタノール中でのユビキノール-10(UbiqH)と5,7-ジイソプロピル トコフェロキシラジカル (Toc•)(Fig. 1)の反応は実験によって速度論的同位体効果(KIE)が大きいこと(~20)、そしてそれが通常と逆の温度依存性(inverted KIE)をもつことが報告されているため特に興味深い[1]。しかし、実験では反応メカニズムの解析や inverted KIE の解釈などはされておらず、理論でも inverted KIE をもつ系を対象とした研究は少ない。そこで本研究では UbiqH-Toc• の系の反応メカニズム、反応速度について理論的に詳しく調べることを目的とした。今回は平衡溶媒和、断熱的電子・プロトン移動反応を仮定したカノニカルな遷移状態理論によって速度定数の計算を試みた。

【計算方法】自由エネルギー曲面は電子状態計算にDFT(MPW1K)法を用いた3D-RISM-SCF法によって計算した。遷移状態理論による速度定数の表現は次式となる。

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{\hbar} \frac{Q_u^\ddagger Q_v^\ddagger}{Q_R} \exp \left[-\frac{\Delta G_{\text{eq}}}{k_B T} \right]$$

u 、 v はそれぞれ反応座標に直交する基準振動座標、溶媒座標を表し、 Q_f は自由度(または状態) f の分配関数を表す。 κ は透過係数で ΔG_{eq} は反応物と遷移状態の平衡自由エネルギー差である。 κ は今回は semiclassical multidimensional small-curvature tunneling 法[2]によって計算する。

【結果・考察】まずエタノール中での UbiqH-Toc• の系の自由エネルギープロファイルを示す(Fig. 2)。これより反応はわずかに吸熱(3.1 kcal/mol)であり、UbiqH と Toc• の水素結合による complex 生成の安定化も小さい(1.7 kcal/mol)ことがわかる。この自由エネルギープロファイルでは溶質分子の構造 \mathbf{R} は各停留点で固定されており、多数の溶媒分子の統計平均のみをとって自由エネルギー $G(\mathbf{R})$ としているので、溶質分子の振動、回転等の統計分布が入っ

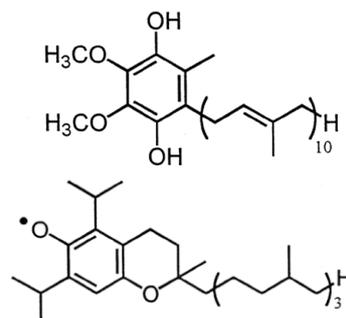


Fig. 1. UbiqH(上)、Toc•(下)

ていない。溶質分子を剛体回転子+調和振動子モデルで近似して溶質分子からの自由エネルギーへの寄与も考慮すると水素結合による complex 生成の安定化はなくなり (Fig. 2 より約 10 kcal/mol 上昇)、反応障壁 (isolated reactants と transition state の自由

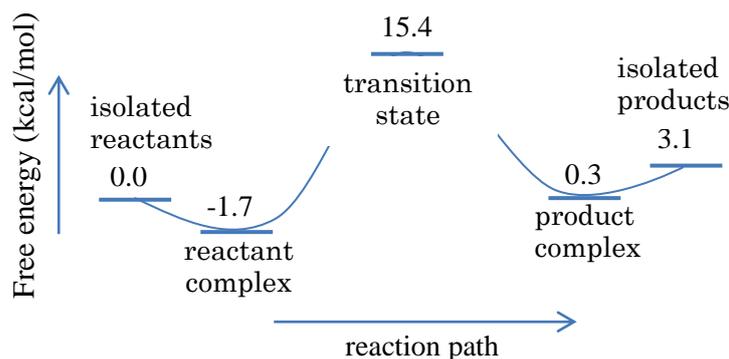


Fig. 2. 自由エネルギープロファイル

エネルギー差)はかなり高くなる (Fig. 2 より約 6 kcal/mol 上昇)。次に small-curvature tunneling 法による κ の計算に必要な IRC 計算の結果を Fig. 3 に示す。(a) は IRC に沿った自由エネルギー曲線を表している。この系では遷移状態 ($s = 0$) 付近で自由エネルギーの急激な上昇が見られる。 $|s| < 0.5$ の領域は障壁の厚さがかなり薄いのでトンネリングの効果が十分に期待される。また、(b) よりこの領域はドナーアクセプター間距離がほぼ一定でプロトン座標が大きく変化する領域に対応していることがわかる。よってここがトンネリング領域となっており、 κ の計算に重要な領域となる。また Fig. 3 では溶液中のプロファイル (赤線) に加えて気相中でのプロファイル (緑線) も示している。溶媒は移動電子がドナー側、またはアクセプター側に局在化した状態を強く安定化し、その状態をできる限り保持しようとするので遷移状態への自由エネルギーの上昇が気相中よりも急になる。一方、(b) からはドナーアクセプター原子間距離とプロトン座標は溶液中と気相中であまり変わらない経路を通ることがわかる。速度定数 k 、透過係数 κ などの結果は当日発表する。

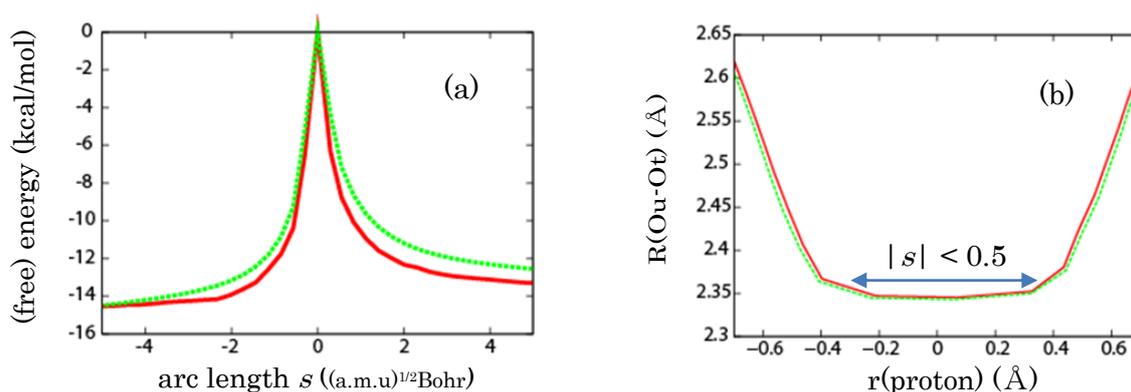


Fig. 3. (a) IRC に沿った自由エネルギー曲線、(b) プロトン座標 r とドナーアクセプター原子間距離 R の 2 次元 IRC マップ

【謝辞】本研究はグローバル 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」の助成を受けました。

【参考文献】 [1] S. Nagaoka, Y. Nishioku, and K. Mukai, *Chem. Phys. Lett.* 287, 70, (1998)

[2] Y. P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. H. Lu, D. G. Truhlar, B. C. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2408, (1993)

1P101

開殻性分子の非線形光学特性：ゼトレン誘導体についての ジラジカル性の理論計算と二光子吸収特性の実測

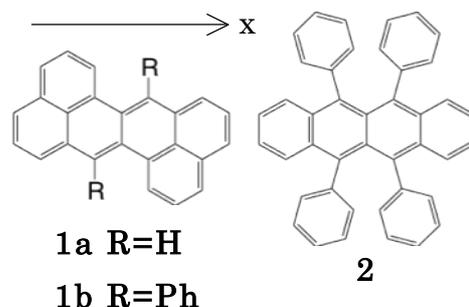
(阪大院基礎工¹, 産総研ユビキタスエネルギー², 國立成功大學化學系³) ○南出秀¹・
鎌田賢司²・太田浩二²・米田京平¹・岸亮平¹・重田育照¹・中野雅由¹・WU Tsun-Cheng³・
WU Yao-Ting³・日比大治郎¹・清水章弘¹・戸部義人¹

【序】数ある非線形光学 (NLO) 現象の中でも特に三次 NLO 現象の一つである二光子吸収 (TPA) は, 近年, フォトニクス, 医療などの様々な分野での応用が期待されており, 大きな吸収断面積を持つ TPA 材料の開発が盛んに行われている. これまで研究されてきた TPA 材料は閉殻電子構造を持つ分子系に限られていたが, 最近, 我々は開殻性を持つ分子が大きな TPA 断面積を持つことを明らかにした[1]. これは開殻一重項分子系では三次 NLO 物性の微視的起源である第二超分極率 γ が, ジラジカル性の程度を示す量であるジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$, $y = 0$: 閉殻, $y = 1$: 完全ジラジカル) が中間的な値を持つ場合に増大するという我々の理論化学的予測[2]を支持するものである. しかし開殻性分子に関する NLO 特性の実験データの数は限られており, 開殻性と NLO 特性との間の相関関係はまだ完全には明らかになっていない. そこで我々はジラジカル性を持つことが期待され, 近年, 多くの誘導体の合成が可能になったゼトレン類[3]に注目し, それらの NLO 特性とジラジカル性との関係を明らかにすべく, Scheme 1 に示すゼトレン誘導体 (**1a**, **1b**) の y および γ についての理論計算を行うとともに, それらの TPA スペクトルの測定を行った. また同程度のサイズの π 共役系を持ち閉殻系と考えられるルブレン (**2**) との比較も行った.

【理論計算】計算は全て Gaussian09 を使用した. 系の構造最適化は B3LYP 法で行い, 長軸 (x) 方向成分の γ を LC-UBLYP 法にて求めた. また, y は x 軸方向のスピンの分極に対応する UHF 自然軌道対 (HOMO - i , LUMO + i) における占有数から算出した (**1a**, **1b** は $i = 0$, **2** は $i = 1$). 以上の計算の基底関数には 6-31G*を用いた.

【測定実験】 TPA スペクトルの測定は, 光パラメトリック増幅器を光源とするフェムト秒オープンアパーチャー Z-スキャン法により, ジクロロメタン溶液中 (3~6 mM) で行った.

【結果】得られた TPA スペクトルを Figure 1 に, 理論計算結果および二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ の最大値を Table 1 に示す. ゼトレン (無置換, **1a**) は 620



Scheme 1. Structure of zethrenes and rubrene.

nm 付近に $\sigma^{(2)} = 1200$ GM の強い二光子吸収を示した. これに対しフェニル置換体 (**1b**) は $\sigma^{(2)} = 500$ GM と **1a** の半分程度であり、そのピークは若干ブルーシフトしている (600nm). 理論計算によって得られた y 値は, **1a** は $y = 0.407$, **1b** は $y = 0.324$ と中間程度のジラジカル性を示し, **1a** の方が大きな値である. 一方, **2** は $y = 0.036$ とほぼ閉殻であり, 二光子吸収断面積は 30~70 GM 程度であった. このことよりジラジカル性をもつ **1a**, **1b** は閉殻系の **2** と比べ, 強い二光子吸収を示すことが明らかになった. また理論計算によって求めた γ の値を含め, y が増大するにつれ, γ および $\sigma^{(2)}$ が増加する正の相関が見られた.

また **1a** と **1b** では主骨格の π 共役系の平面性に違いがあることが分かっており, **1a** は平面であるが, **1b** はねじれている. そこで π 平面のねじれが今回の測定および理論計算の結果に与える影響について理論的な検証を行った. 骨格のねじれは維持した状態で **1b** のフェニル基を水素に置き換え, 構造最適化を行い, y と γ を理論計算で求めたところ, **1b** と近い値であった. この結果から **1a** と **1b** のジラジカル性や NLO 物性の違いはフェニル基導入による骨格のねじれが大きく影響していると考えられる.

講演では, 置換基に電子供与基/受容基を導入した場合および π 共役系を拡張した場合の二光子吸収特性や y についても報告する.

Table 1. Diradical parameter (y), second hyperpolarizability (γ), TPA cross section ($\sigma^{(2)}$) of the compounds.

molecule	y^a	$\gamma^b / 10^4 \text{ a.u.}$	$\sigma^{(2)}/\text{GM}$
1a	0.407	30.7	1200
	(0.321) ^c	(11.0) ^c	—
1b	0.324	9.2	500
2	0.036	4.2	70

^a y is calculated by UHF/6-31G*. ^b γ is calculated by LC-UBLYP/6-31G*. ^c For the structure with a twisted π -plane, obtained by calculation.

【参考文献】

- [1] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3544 (2007).
- [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* 125, 074113 (2006); *Chem. Phys. Lett.* 429, 174 (2006); *Phys. Rev. Lett.* 99, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* 131, 114316 (2009).
- [3] M. Nakano et al., *AIP Conf. Proc.* 1046, 15 (2008); *Comp. Lett.* 3, 333 (2007).

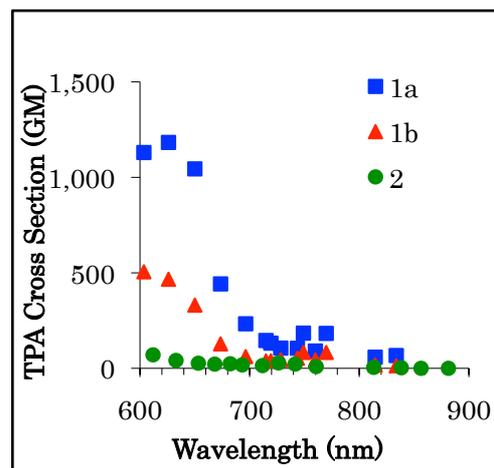


Figure 1. Two-photon absorption spectra of zethrenes, and rubrene.

分子クラスターの構造に関する理論的研究: $(\text{CH}_4)_n$, $n = 2 - 40$

(北大院理)○竹内 浩

【序】数個から数十個の分子から構成されるクラスターには、分子の相対的な位置と配向の違いにより多くの安定構造が存在する。その数は分子数(サイズ)に対して指数関数的に急増し、サイズが6のクラスターでもランダム検索法で最適構造を求めるのは困難である。筆者はこの大域的構造最適化問題の解法を開発し、それをベンゼンクラスター・二酸化炭素クラスター・水クラスターに応用した。その結果、既報の構造よりも安定な構造を検出し、さらに報告例のないサイズまで計算を拡張することができた。

その後、アセチレンクラスター・エチレンクラスター・エタンクラスターの最適構造を求め、分子クラスターの成長過程を調べた。 $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ [1]においては成長過程に規則性があるのに対して、 $(\text{C}_2\text{H}_6)_n$ [2]と $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ [3]にはその規則性がない。本研究では、さらに分子クラスターの成長過程を検討するために、メタンクラスターの最適構造を40量体まで計算した。

【計算】サイズが5以下ではランダム検索法を使い、それ以外ではエタンクラスターに用いた大域的構造最適化法に従った[2]。この方法では、 m 分子をクラスターの表面上で移動させる S オペレーター($1 \leq m \leq 4$)とクラスター内部に移動させる I オペレーター($1 \leq m \leq 5$)、さらに m 分子の配向を変化させる O オペレーター($m = 1, 2$)によりクラスターの構造を変化させる。 I と S オペレーターで移動させる分子としては、それが関与するポテンシャルエネルギーが最大となる分子を主に選択する。 O オペレーターではエネルギーによらず全分子を対象とする。これらのオペレーターを作用させた後には準ニュートン法で構造を局所最適化する。計算に用いた初期構造の数は、100 ($n \leq 12$), 500 ($n = 13 - 20$), 1000 ($n = 21 - 25$), 3000 ($n = 26 - 28$), 5000 ($n = 29 - 37, 39, 40$), 10000 ($n = 38$)である。

計算ではJorgensenらの全原子OPLSポテンシャル[4]とRowleyとPakkanenによるモースポテンシャル(RPモデル)[5]を用いた。図1に2量体の最適構造とその分子間ポテンシャルを示す。2つのポテンシャルで谷の形状がかなり異なり、2つのモデルで最適構造に違いが現れると考えられる。

【考察】得られた最適構造の特徴を調べるために回転定数を計算した(図2)。サイズ n が26, 31, 32, 34の時、2つのポテンシャルで得られた回転定数に大きな違いが見られる。例えば、26量体の構造において、RPクラスターは扁平形であるが、OPLSクラスターでは偏長形である。このような違いを定量化するために、回転定数から2つのポテンシャルで得られた構造の類似性を計算した。得られた結果を図3に示す。サイズ n が9, 12, 14, 20, 26, 31, 32, 34, 37, 38の場合に2種のクラスターの構造が異なるが、その他の約30のサイズでは類似した構造を持つ。

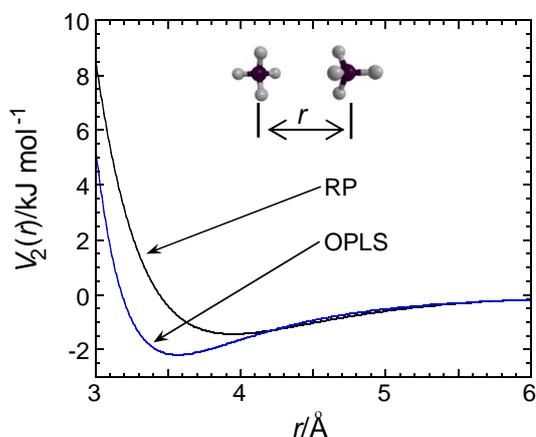


図1 2量体の最適構造と分子間ポテンシャル。 r は炭素間距離である。

OPLS クラスターの成長過程を検討すると、アセチレンクラスター[1]と同様に多くのサイズで $(CH_4)_n$ の構造が $(CH_4)_{n+1}$ の構造に類似している。したがって、エタンクラスターにこのような規則性がない[2]のは、エタン分子の異方性によると考えられる。

メタンの 13 量体では、炭素骨格が 20 面体を持ち、この構造はアセチレンクラスター・希ガスクラスター・金属クラスターでも見られる。それより大きいクラスターでの成長過程の模式図を図 4 に示す。20 量体までは 1 分子を残りの分子が囲むため、球対称に近い構造を持つ。さらに成長すると、内部に存在する分子数が徐々に増加し、最大 6 分子まで増える。

前述したように、RP クラスターは OPLS クラスターと一部の構造に違いが見られ、図 4 とは異なる成長過程を示す(図 5)。内部分子の最大数は OPLS クラスターと変わらないが、それが形成するコアの形状やその周囲の分子が作る構造にバリエーションが多い。2 種のクラスターモデルにおける魔法数の違いを含めた詳細な議論は発表当日に行う。

【参考論文】[1] H. Takeuchi, J. Comput. Chem., **31**, 1699 (2010). [2] H. Takeuchi, J. Comput. Chem., **32**, 1345 (2011). [3] H. Takeuchi, Comput. Theoret. Chem., in press. [4] W.L. Jorgensen et al., J. Am. Chem. Soc. Chem., **118**, 11225 (1996). [5] R.L. Rowley and T. Pakkanen, J. Chem. Phys., **110**, 3368 (1999).

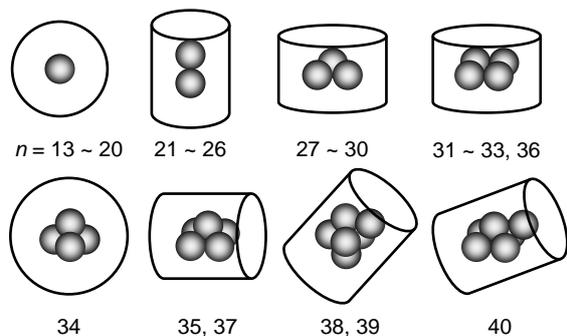


図 4 OPLS クラスターの成長過程。黒丸はクラスター内部のメタン分子を示す。

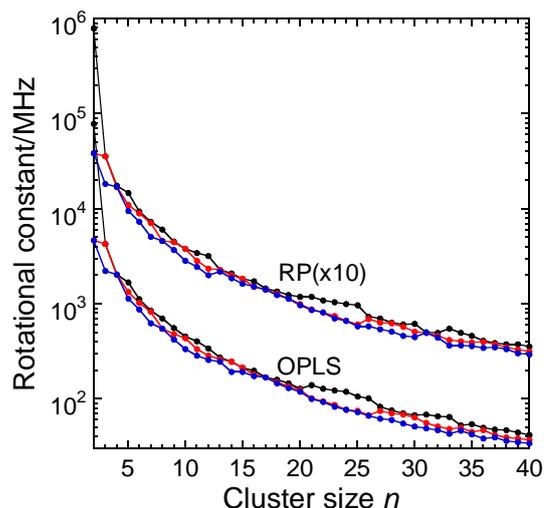


図 2 メタンクラスターの回転定数: A, B, C を各々黒, 赤, 青で示す. RP クラスターの値は 10 倍されている。

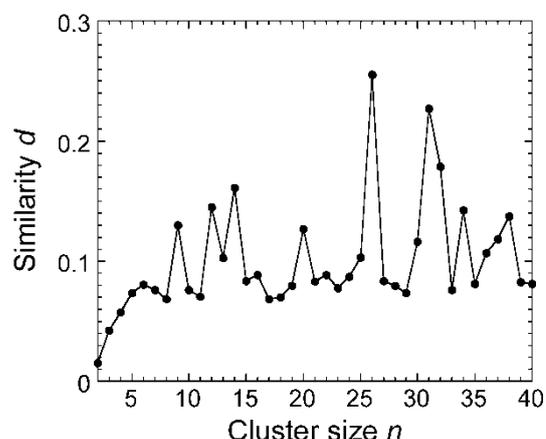


図 3 2 種のクラスター構造の類似性:

$$d(n) = \left[\left(\frac{A_n^{RP} - \alpha A_n^{OPLS}}{A_n^{RP}} \right)^2 + \left(\frac{B_n^{RP} - \alpha B_n^{OPLS}}{B_n^{RP}} \right)^2 + \left(\frac{C_n^{RP} - \alpha C_n^{OPLS}}{C_n^{RP}} \right)^2 \right]$$

ここで、 α は、ポテンシャルによる C...C 距離の違い(図 1)を補正する定数である。

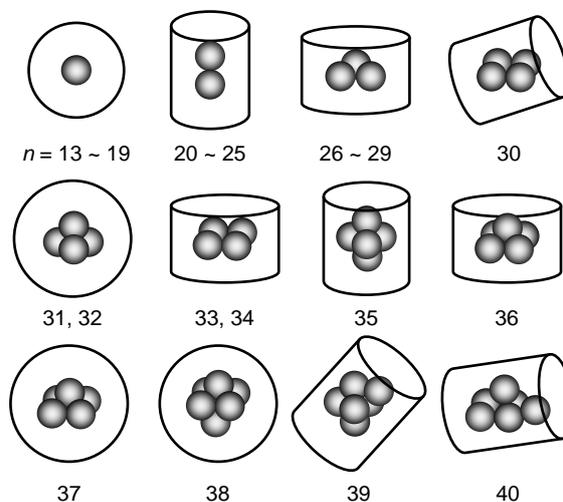


図 5 RP クラスターの成長過程。

1P103

Sapporo 基底関数 : $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ の高性能縮約型基底関数の開発と応用

(苫駒大¹, 北大院理², 室工大院工³, 室工大技術部⁴)

○関谷 雅弘¹, 野呂 武司², 古賀 俊勝³, 島崎 剛⁴

【序】 我々は、 $_1\text{H}$ 原子から $_{103}\text{Lr}$ 原子までの電子相関用基底関数を開発した(<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>)。それらの関数は一般的な DZP、TZP、QZP 基底関数と組み合わせて使うことを前提に作成した。また、 $_{19}\text{K} - _{54}\text{Xe}$ 原子と $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ 原子に対して、それらと組み合わせるために相対論的効果を考慮したセグメント型縮約基底関数も作成した。これらの原子価用基底関数と電子相関用の基底関数を組み合わせ、無駄な縮約や冗長性を取り除き、高精度を保ちサイズの小さな基底関数 Sapporo の開発を行い、昨年度の分子科学討論会で報告した。しかし、昨年度の報告では、TZP と QZP 関数は良好な結果を与えたが、DZP 関数には改良の余地が残されていた。今回は、 $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ 原子の DZP 基底関数を改良したので、その結果と Sapporo 基底関数の性能について報告する。

【開発の概要】 一般に分子の化学結合には、開殻内の電子が重要な役割を果たす。高精度な Post-HF 計算においては、それらの電子相関を考慮する必要が生じる。つまり、開殻と同じ主量子数である副殻の電子の電子相関も考慮する必要があり、高性能な基底関数にはそれらの電子相関の記述能力も要求される。ランタノイド系列原子においては、 $4f$ 電子の占有数の異なる状態が近接して多数存在し、 N 殻電子の電子相関も重要となるので、 $O - P$ 殻に加え N 殻の電子の電子相関を高精度で記述できるコンパクトで高性能な基底関数を作成した。基底関数の開発手法は、理想とする原子価用関数と電子相関用関数を準備し、決められたサイズと縮約パターンで、それらの双方を出来る限り再現するように最適化する。ただし、高性能かつコンパクトな基底関数を目指しているので、理想とする関数によって得られた電子相関エネルギーを著しく悪化させない範囲内で基底関数のサイズを縮小する。

昨年度報告した DZP 関数の理想とする基底関数のサイズは $9s7p5d3f1g$ であったが、 d 関数と f 関数の自由度の不足が、SCF 関数や電子相関の記述性に影響していた。ここでは、 d 関数と f 関数を 1 個ずつ増やし、理想の基底関数のサイズを $9s7p6d4f1g$ として再度最適化を行い、DZP 基底関数を決定した。

【結果】 表 1 に DZP の結果を示した。表中の()内の値は理想の関数を使ったときに得られた電子相関エネルギーと比較した再現率(%)である。Previous DZP 関数による Outer の相関エネルギーの再現率は 82 - 96%、特に $_{57}\text{La}$ 、 $_{64}\text{Gd}$ 、 $_{72}\text{Lu}$ 原子については 90%以下の再現性しかなかったが、Present DZP 関数ではすべての原子で 97%以上と大幅に改善した。Inner の相関エネルギーについては、Previous と Present DZP 関数はほぼ同レベルの記述能力がある。

表 2 に $_{59}\text{Pr}$ 原子の 4I 、 4K 状態への励起エネルギーを示した。Previous DZP 関数は励起状態の SCF 記述能力に問題があったが、Present 関数で改善された。CCSD 計算の結果も、基底関数のサイズが大きくなるにつれて実験値との一致が徐々に良くなっており、良好な傾向を示している。

LaF 分子計算の結果及び性能評価は当日会場で報告する。

表 1. 電子相関エネルギー (hartree)

原子	電子配置	Outer			Inner				
		Previous	DZP	Present DZP	Previous DZP	Present DZP			
$_{57}\text{La}$	$6s^2 5d^1$	-0.19381	(87.0)	-0.23370	(99.2)	-0.50174	(86.2)	-0.54107	(89.8)
$_{58}\text{Ce}$	$6s^2 4f^1 5d^1$	-0.17745	(90.9)	-0.20447	(99.4)	-0.54058	(92.3)	-0.57622	(91.8)
$_{59}\text{Pr}$	$6s^2 4f^3$	-0.17276	(95.6)	-0.18540	(100.0)	-0.57887	(94.8)	-0.61266	(92.0)
$_{60}\text{Nd}$	$6s^2 4f^4$	-0.17565	(95.1)	-0.18914	(99.9)	-0.60533	(95.3)	-0.64353	(92.4)
$_{61}\text{Pm}$	$6s^2 4f^5$	-0.18143	(95.0)	-0.19541	(99.9)	-0.63914	(95.9)	-0.68029	(92.9)
$_{62}\text{Sm}$	$6s^2 4f^6$	-0.18591	(94.8)	-0.20041	(99.9)	-0.67129	(96.1)	-0.71561	(93.1)
$_{63}\text{Eu}$	$6s^2 4f^7$	-0.18524	(94.7)	-0.19979	(99.9)	-0.69926	(96.0)	-0.74634	(93.1)
$_{64}\text{Gd}$	$6s^2 4f^7 5d^1$	-0.19105	(88.2)	-0.22277	(98.1)	-0.66481	(98.0)	-0.71497	(93.7)
$_{65}\text{Tb}$	$6s^2 4f^9$	-0.18641	(93.6)	-0.20285	(100.0)	-0.80175	(96.6)	-0.80175	(96.6)
$_{66}\text{Dy}$	$6s^2 4f^{10}$	-0.18385	(93.4)	-0.20045	(100.0)	-0.84813	(96.5)	-0.84813	(96.5)
$_{67}\text{Ho}$	$6s^2 4f^{11}$	-0.18388	(93.1)	-0.20095	(100.0)	-0.90059	(96.5)	-0.96069	(95.4)
$_{68}\text{Er}$	$6s^2 4f^{12}$	-0.18664	(92.8)	-0.20438	(99.9)	-0.95811	(96.5)	-1.02174	(95.8)
$_{69}\text{Tm}$	$6s^2 4f^{13}$	-0.18849	(92.6)	-0.20683	(99.8)	-1.01386	(96.5)	-1.08068	(96.0)
$_{70}\text{Yb}$	$6s^2 4f^{14}$	-0.18406	(95.1)	-0.20252	(99.5)	-1.06576	(97.1)	-1.13533	(95.7)
$_{71}\text{Lu}$	$6s^2 4f^{14} 5d^1$	-0.18102	(81.7)	-0.22834	(97.3)	-1.02455	(100.6)	-1.08866	(92.4)

Outer: $5s, 5p, 5d, 6s$ 電子の電子相関を考慮 Inner: $4s, 4p, 4d, 4f$ 電子の電子相関を考慮

表 2. $_{59}\text{Pr}$ 原子の励起エネルギー

		全エネルギー ^a (hartree)			励起エネルギー (eV)	
		$6s^2 4f^3 (^4I^o)$	$6s^2 4f^2 5d^1 (^4I)$	$6s^2 4f^2 5d^1 (^4K)$	$^4I^o \rightarrow ^4I$	$^4I^o \rightarrow ^4K$
SCF	Previous DZP	-9233.05618	-9233.04998	-9233.04960	0.169	0.179
	Present DZP	-9233.05959	-9233.06246	-9233.06185	-0.078	-0.062
	TZP	-9233.06904	-9233.07380	-9233.07326	-0.130	-0.115
	QZP	-9233.07539	-9233.07984	-9233.07931	-0.121	-0.106
	Large Set	-9233.07940	-9233.08378	-9233.08325	-0.119	-0.105
CCSD	Previous DZP	-9234.05011 (-0.99393)	-9234.03259 (-0.98261)	-9234.03034 (-0.98074)	0.477	0.538
	Present DZP	-9234.11709 (-1.05751)	-9234.11025 (-1.04779)	-9234.10822 (-1.04637)	0.186	0.241
	TZP	-9234.34874 (-1.27969)	-9234.33337 (-1.25956)	-9234.33161 (-1.25835)	0.418	0.466
	QZP	-9234.46906 (-1.39367)	-9234.45018 (-1.37035)	-9234.44829 (-1.36899)	0.514	0.565
	実験値			>0.504	>0.539	

a: ()内は CCSD 計算による $4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 6s$ 電子の電子相関エネルギー

温和な条件下で亜鉛試薬を用いる パーフルオロアルキル基導入反応の開発

○王 軒^{1,2} 尾崎 孝爾³ 滝田 良^{2,3} 内山 真伸^{2,3}

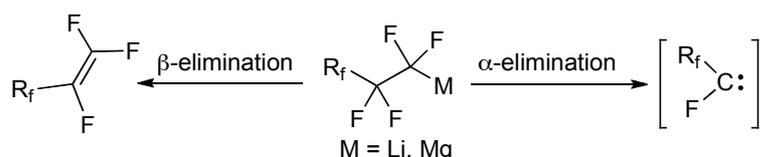
(1. 東京医歯大 2. 理研基幹研 3. 東大院薬)

【序論】

フッ素官能基は特有の化学、物理特性や生物活性を持つことから、医学・薬学・農学・材料科学における重要な基本構造となっている。近年、フッ素有機化合物について研究開発が活発に行われ、多くの分野への応用を展開している。例えば、放射性同位体 ¹⁸F を用いた PET (Positron Emission Tomography) や F-MRI 技術の進歩により、フッ素原子を含む化合物をトレーサーとして用いることで生体内の分子や細胞の挙動を捉える研究も近年急速に進められている。¹⁾ したがって、CF₃ 基や パーフルオロアルキル基 (C_xF_y) を目的の位置に合成の終盤で簡便に/迅速に/化学選択的に導入可能な反応が熱望されてきた。

一方で、CF₃⁻ や C_xF_y⁻ を用いる合成法は大変少なく、その開発が重要課題となっている。フッ素の化学では通常の有機化学における方法論がそのまま適用できないため、その合成には困難が伴うことが知られている。例えば有機金属試薬を用いる求核的導入法は有力なフッ素官能基導入法の一つであると考えられるが、リチウム試薬、Grignard 試薬などの金属反応剤を用いると、-78 °C などの極低温下においても金属とフッ素の相互作用により容易に分解

Scheme 1. Drawback of traditional R_F-Metal species



反応が進行し、フッ素合成化学への応用が限られている (Scheme 1)。²⁾

【方法と結果】

1. 反応条件

C₄F₉I をモデル基質として用いて種々の亜鉛試薬とのハロゲン-亜鉛交換反応を Et₂O 溶媒を用いて検討を行った (Table 1, Entry 1-4)。その結果、Entry 2 に示す系内で調製した

Table 1. Screening of zinc reagents for halogen-zinc exchange

Entry	Zinc reagent	(Prepared from)	Yield (%)
1	MeZnCl	(ZnCl ₂ + 1 MeLi)	0
2	Me ₂ Zn	(ZnCl ₂ + 2 MeLi)	62
3	Me ₃ ZnLi	(ZnCl ₂ + 3 MeLi)	0
4	Me ₄ ZnLi ₂	(ZnCl ₂ + 4 MeLi)	0
5*	Me ₂ Zn	(LiCl-free)	0
6*	Me ₂ Zn·2LiCl	(Me ₂ Zn + 2 LiCl)	43 (89**)

*LiCl-free commercial Me₂Zn solution was used.

**Under optimized conditions in THF.

Me₂Zn を用いるとハロゲン-亜鉛交換反応が 0 °C でも円滑に進行し、その後ベンズアルデヒドと反応を行うことで、期待したアルコール生成物が得られることが判明した。一方、市販されている Me₂Zn を用いたところ生成物は全く得られなかったこと(Entry 5)より、系内に副生していた LiCl の重要な役割を見出した。さらに、反応条件ならびに亜鉛試薬を種々検討した結果、THF 中 Me₂Zn を用いた場合が最も良い収率で目的生成物を与えた(Entry 6)。

2、基質一般性

最適条件を用い、各種 R_fI との交換反応とそれに続く、ベンズアルデヒドへの付加反応を検討した。その結果、炭素鎖の長さに関係なくハロゲン-亜鉛交換反応が高収率で進行し、対応するアルコール生成物が得られた。また、C₄F₉I と各種のアルデヒド類との反応も検討した。その結果、アリール基上の官能基に関わらず、またピリジン、チオフェンのような複素環を持つアルデヒドでも高収率で対応する生成物が得られた。さらに、C₆F₅I を用い、検討したところ目的物が高収率で得られ、本反応はパーフルオロアリールハライドに対しても有用であることが示唆された。

3、LiCl の安定化効果

R_fLi の不安定性と本反応において LiCl の安定化効果の起源を検証した。C₂F₅Li をモデル化合物として用い、密度汎関数法によりフッ素とリチウムの脱離反応経路(Figure 1)を計算した。その結果、C₂F₅Li の β脱離活性化エネルギーはわずか 12.2 kcal/mol、低温

下でも分解反応が進行しうることが分かった。一方、C₂F₅ZnMe・LiCl をモデル化合物として検討した結果、本反応の活性種は、Cl が Zn に配位したハロゲンアート錯体であると考えられ、その分解反応の活性化エネルギーは 28.4 kcal/mol まで上がることが判明した。この高い脱離エネルギーにより、本反応は温和な条件で進行することができると考えられる。

【引用文献】

- 1) Purser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320-330.
- 2) Burton, D. J.; Yang, Z.-Y. *Tetrahedron* **1992**, 48, 189-275.

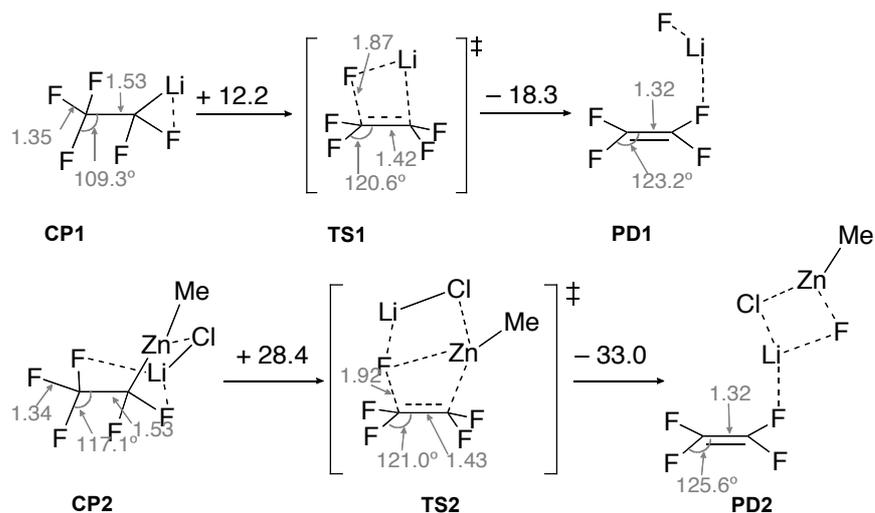


Figure 1. Decomposition reaction pathway of R_f-Li and Cl-coordinated R_f-alkyl-zincate. Energy changes at the B3LYP/6-31+G* level are shown in kcal/mol on the arrows and bond lengths are shown in angstrom (Å).

1P105

核磁気遮蔽テンソル計算のための残差最小化法による GIAO-CPHF 方程式の解法

(東大生研) ○阿部 敏彦, 平野 敏行, 谷村 景貴, 佐藤 文俊

【はじめに】

核磁気遮蔽テンソルの計算における coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF)方程式を安定に解くための、新たな方法を提案する。広く用いられている DIIS 法は、CPHF 方程式を繰り返し計算の部分空間に写像して解く方法である[1]。これに対し、提案する計算法では、全軌道空間で定義される CPHF 方程式の残差を最小化するように、繰り返し部分空間における残差最小化[2]により解を求める。一般的な残差最小化法 (例えば[3]) に対して、提案法は良い収束性を示した。

【方法】

GIAO 法に基づく原子軌道に関する CPHF 方程式は、占有軌道と空軌道への写像表現として、

$$\mathbf{P}^{(1,0)} = -\frac{1}{2}\mathbf{P}^{(0)}\mathbf{S}^{(1,0)}\mathbf{P}^{(0)} + 2\sum_K^{occ}\sum_L^{vac}\frac{\mathbf{c}_K^+(\mathbf{F}^{(1,0)}-\epsilon_K\mathbf{S}^{(1,0)})\mathbf{c}_L}{\epsilon_K-\epsilon_L}\times(\mathbf{c}_K\mathbf{c}_L^+-\mathbf{c}_L\mathbf{c}_K^+) \quad (1)$$

と表される[4]。ここで \mathbf{c} と $\mathbf{P}^{(0)}$ はそれぞれ Hartree-Fock (HF)方程式を満たす LCAO 係数と電子密度行列である。また、 $\mathbf{P}^{(1,0)}$, $\mathbf{F}^{(1,0)}$, $\mathbf{S}^{(1,0)}$ はそれぞれ外部磁場に関する 1 次の摂動密度行列、摂動 Fock 行列および摂動重なり行列である。CPHF 方程式を解いて $\mathbf{P}^{(1,0)}$ を得る。 $\mathbf{F}^{(1,0)}$ は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ に依存しており、その係数をすべて展開すると、CPHF 方程式は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ を未知数とする線形方程式となり、

$$\mathbf{H}\mathbf{u} = \mathbf{b} \quad (2)$$

と表せる。ここで \mathbf{u} は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ の要素を並べてベクトルとして表現したものである。 \mathbf{H} は行列要素数が軌道数の 4 乗となるスーパーマトリクスであり、通常式(2)は繰り返し計算で解かれる。

提案法では、繰り返し部分空間を張るベクトルの線形結合 $\sum_{l=1}^L k_l \mathbf{u}_l$ を用いて残差の 2 乗ノルム

$$\|\mathbf{R}\|^2 = \|\mathbf{b} - \mathbf{H}\mathbf{u}\|^2 = \sum_{l,m=1}^L k_l k_m (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) + \sum_{l=1}^L k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) \cdot \mathbf{b} + \|\mathbf{b}\|^2 \quad (3)$$

を最小化することにより、解を求める。すなわち

$$\frac{\partial \|\mathbf{R}\|^2}{\partial k_m} = \sum_{l=1}^L 2k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) - 2(\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (4)$$

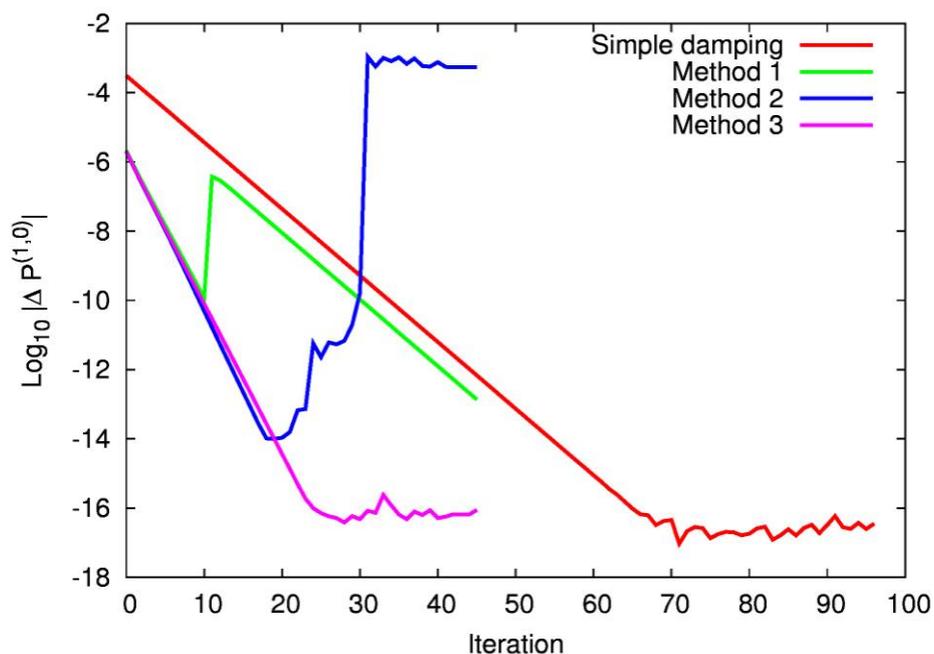
となる。従って

$$\sum_{l=1}^L k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) = (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot \mathbf{b} \quad (5)$$

の L 次の線形方程式を解くことになる。ここでは繰り返し部分空間の次数 L については 3 から 5 程度を検討した。

【実験結果および考察】

図は、窒素分子の計算結果を、繰り返し計算ごとに $\mathbf{P}^{(1,0)}$ の変化量のノルムをプロットしたものである。試した収束法は、単純なダンピング、単純な残差最小化 (Method 1)、ダンピング係数を調節した残差最小化 (Method 2)、Method 2+正規化 (Method 3)である。ちなみに Method 1 は、一般的な残差最小化法[2]に相当する。単純なダンピング法と Method 3 は良い収束を示しており、解も収束の閾値内で一致した。Method 3 は収束が早い上に、原理的に残差が増加することはないので、単純なダンピングや、単純なダンピングにより十分に収束に近づいた後に適用が可能な DIIS 法[5]では安定な摂動密度行列が得られない場合でも、Method 3により発散を抑えることができる可能性があると考えられる。



- 単純なダンピング (Simple Danmping)
- 単純な残差最小化 (Method 1)
- ダンピング係数を調節した残差最小化 (Method 2)
- Method 2+正規化 (Method 3)

本研究は「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」により行われた。

参考文献

- [1] P. Pulay, *Adv. Chemical Phys., Ab initio methods in quantum chemistry part 2.*, **69**, 241, 1987.
- [2] A. Tamura, K. Kikuchi and T. Takahashi, *J. Comp. Phys.*, **137**, 247, 1997.
- [3] Y. Saad and M.H. Schultz, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **7**, 856, 1986.
- [4] M. A. Freitag, B. Hillman and A. Agrawal, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1197, 2004.
- [5] V. Weber and C. Daul, *Chem. Phys. Lett.*, **370(1-2)**, 99, 2003.

1P106

Catalytic activity of Au clusters on the “inert” h-BN surface

(北大院理)○Min Gao, Andrey Lyalin and Tetsuya Taketsugu

I. Introduction

We present results of the systematic theoretical investigation of the structural and electronic properties of Au and Au₂ deposited on the regular h-BN surface, as well as on the h-BN surface with B and N vacancy and impurity defects. Adsorption, catalytic activation of O₂ as well as catalytic oxidation of CO by O₂ on Au/h-BN and Au₂/h-BN are studied with the aim to understand the specific role played by the h-BN support in the catalytic processes on gold clusters.

The unique catalytic activity of gold nanoparticles in oxidation reactions by molecular oxygen was discovered experimentally more than 20 years ago [1]. It was shown that the so-called “active” supports, such as metal oxides, considerably influencing the catalytic activity of gold clusters [2,3]. Some adsorbates, including reactant molecule itself can also promote catalytic activity of the gold clusters [4,5,6]. On the other hand it is commonly accepted that “inert” supports, such as, for example hexagonal boron nitride (h-BN) do not affect the electronic and geometry structure of the supported clusters, and hence such clusters can be considered as pseudo-free. This suggestion is widely used to study intrinsic properties of metal clusters that are free from the support effects [7]. Thus, it has been demonstrated experimentally that small gold clusters deposited on h-BN support are efficient and robust catalysts [7]. However, the origin of catalytic activity of gold clusters supported on h-BN has yet to be fully understood. The present work aimed to clarify whether the catalytic activity of Au_n/h-BN is the intrinsic property of gold clusters or h-BN support is not inert for gold.

II. Computational methods

The calculations are carried out using density-functional theory (DFT) with the generalized gradient-corrected exchange-correlation functional of Wu and Cohen as implemented in the SIESTA code. Double- ζ plus polarization function (DZP) basis sets are used to treat the $2s^22p^1$, $2s^22p^3$, $2s^22p^4$ and $5d^{10}6s^1$ valence electrons of B, N, O and Au, respectively. The remaining core electrons are represented by the Troullier-Martins norm-conserving pseudopotentials in the Kleinman-Bylander factorized form. Relativistic effects are taken into account for Au. The atoms in molecules method of Bader (AIM) has been used to calculate charge distribution in the considered systems.

III. Results and discussion

In the present work we demonstrate that catalytic activity of gold clusters can be sensitive not only to the interaction with the active support materials, such as metal oxides, but also to the interaction with the inert supports, such as h-BN. It is shown that vacancy defects on the h-BN surface can promote the catalytic activity of the supported Au clusters. It is demonstrated that Au and Au₂ interact weakly with the regular h-BN surface; however they can effectively be trapped by vacancy

defects. We found that Au and Au₂ adsorb most strongly on the vacancy of B atom. Strong adsorption on the surface defects is accompanied by the charge transfer to/from the adsorbate. The value and the sign of the charge accumulated on the adsorbate depend on the adsorption sites. The excess of the positive or negative charge on the supported gold clusters can considerably promote their catalytic properties and enhance activation of the adsorbed O₂ (Fig. 1).

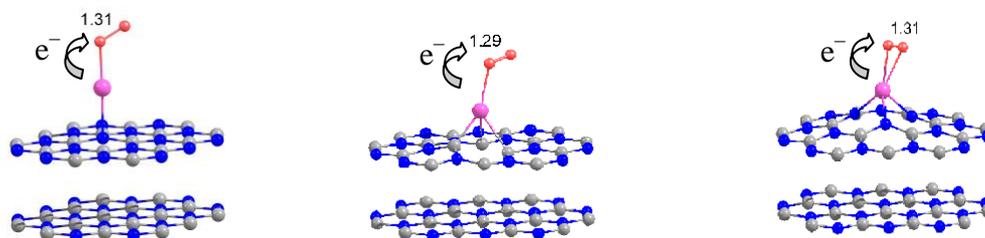


Figure 1. Optimized geometries of O₂ on the Au atom supported on the pristine h-BN surface (left); h-BN surface with the N vacancy (middle) and h-BN surface with the B vacancy (right).

We demonstrate that interaction of Au with the defect-free h-BN surface also leads to the strong promotion of binding and catalytic activation of the adsorbed O₂. Hybridization of the 5d states of the supported Au with N-p_z states results in a strong modification of the Au-5d states, which in turn strongly influence the adsorption of O₂ on the supported Au (Fig. 2).

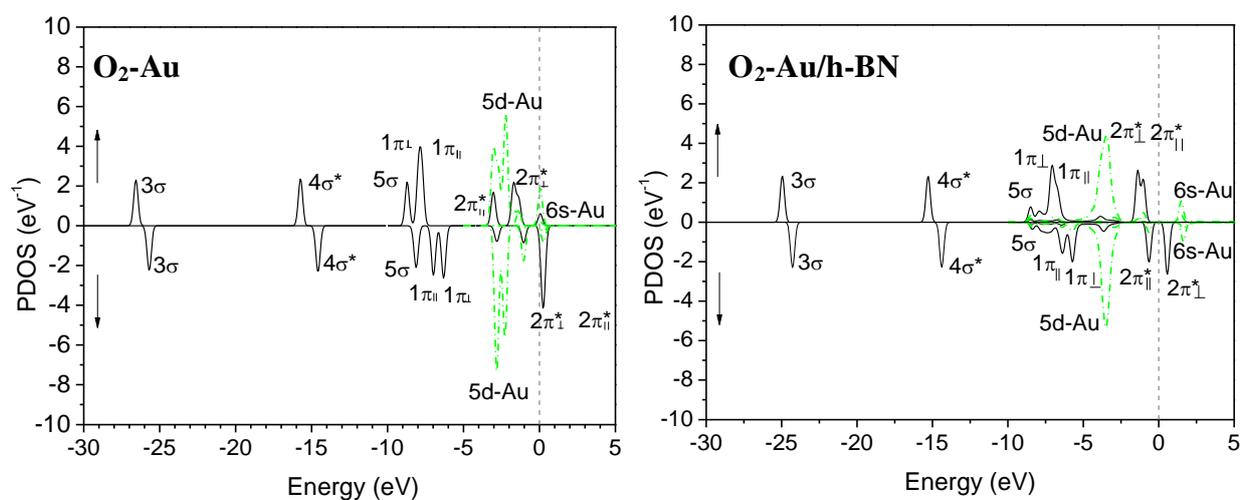


Figure 2. Partial density of electronic states (PDOS) projected on the O₂ molecule (solid line) and Au atom (dashed line) calculated for O₂ adsorbed on the free (left) and h-BN supported (right) Au.

Reference

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16** 405 (1987).
- [2] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Mol. Cat. A* **199** 73 (2003).
- [3] A. Lyalin, T. Taketsugu, *Faraday Discussions* **152** (2011); doi:10.1039/c1fd00013f.
- [4] A. Lyalin, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. C* **113** 12930 (2009).
- [5] A. Lyalin, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. C* **114** 2484 (2010).
- [6] A. Lyalin, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1752 (2010).
- [7] M. Turner, V. Golovko, O. Vaughan, P. Abdulkin, et al., *Nature* **454** 981 (2008).

プロトン移動性分子結晶 5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノンにおける

誘電物性の理論的研究

(京大院・理) ○大滝大樹, 安藤耕司

プロトン移動性分子結晶は、重水素置換により秩序相の発現や転移温度の飛躍的な上昇が見られ、量子力学的なプロトン移動がマクロな物性として現れる。9-ヒドロキシフェナレノンは分子内に水素結合を有するゼロ次元水素結合系であり、5位の炭素原子への付加物 (Br, I, メチル基) の違いが、同位体効果の有無に影響を及ぼすことが分かっている[1]。5-ブromo-9-ヒドロキシフェナレノン(BHP, 図 1) は、分子内水素結合部の重水素化により約 37 K で秩序相 (反強誘電相) が発現する。分子単量体の双極子モーメントを計算すると、その値は転移温度を説明できるほど小さくなく、結晶中の分子間相互作用が BHP の誘電物性に大きく寄与することが示唆される。そこで我々は系の分子間相互作用に注目して研究を行った。

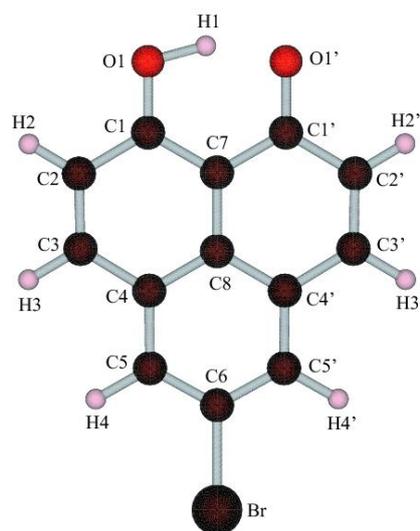


図 1 : BHP の分子構造

まず、分子密度による違いを調べるため、密度の異なる仮想的な結晶を用意し、平面波基底の密度汎関数法を用いて1分子あたりの双極子モーメントを計算した。本来 BHP は反強誘電性を示すが、その配置では算出される分極が 0 になってしまうため、計算では敢えて強誘電的になるように水素を配置した (図 2)。計算の結果、結晶中の双極子モーメントは単量体のものと比較して約 1.7 倍に増大し得ることが分かった。また、双極子モーメントの値は密度によっても大きく異なることが分かった。

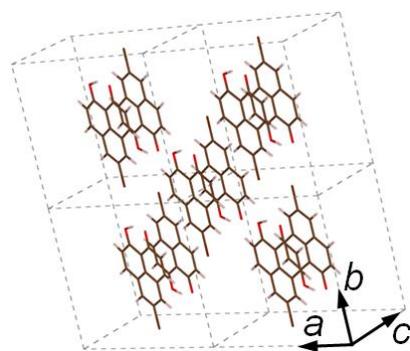


図 2 : BHP の結晶構造

次に、大きく影響を及ぼす分子がどの位置にあるかを調べるために、相対位置で近接分子を分類し、Fragment Molecular Orbital (FMO)法を用いて、分子内水素結合部の水素の配置を変えながら双極子モーメントの変化を計算した。その結果、BHP 分子は主に 3 方向から力を受け、双極子モーメントの値は水素の配置に応じて各々±20%以上変動した (図 3)。構造データおよび電子密度解析から、1 方向は π - π 相互作用、残り 2 方向は分子間水素結合が存在し、これらの分子間相互作用により双極子モーメントが誘起されることが分かった。

以上の結果に基づき、我々は周囲の分子による双極子の誘起効果を効率的に取り込んだ新しいモンテカルロ法を開発した。本手法では、モンテカルロステップ毎に周囲の双極子の向きを判定し、それに応じて上記の FMO 計算で得られた増減率を適用して双極子モーメント

の値の補正を行う。この手法を用いた計算の結果、実験と同じオーダーの温度で常誘電(PE)-反強誘電(AFE)型の相転移が起きることを確認した(図4)。BHPでは分子間水素結合などの分子間相互作用がその誘電物性に大きく寄与すると結論づけられる[2]。

BHPにおいては重水素置換により相転移が観測されるが、5-メチル-9-ヒドロキシフェナレノン(MeHP)では水素体、重水素体に関わらず相転移が観測されている。現在、分子間相互作用がプロトン移動の障壁に及ぼす影響を解析中であり、当方は障壁高さとBHPおよびMeHPにおける同位体効果の有無との関連性についても述べる予定である。

【謝辞】

本研究は京都大学グローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の助成を受けています。

【参考文献】

- [1] T. Mochida et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 7971 (1994).
- [2] H. Otaki and K. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10719 (2011).

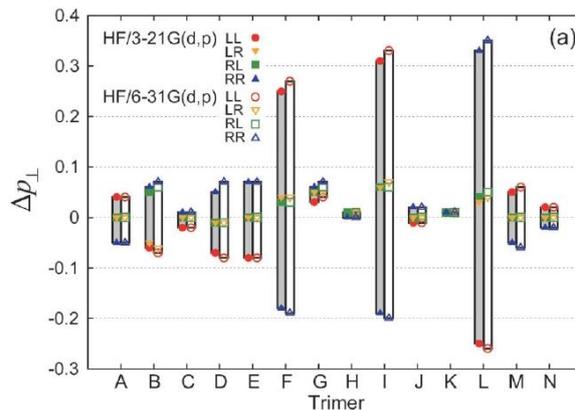


図3: FMO 計算により算出された双極子モーメントの増減率

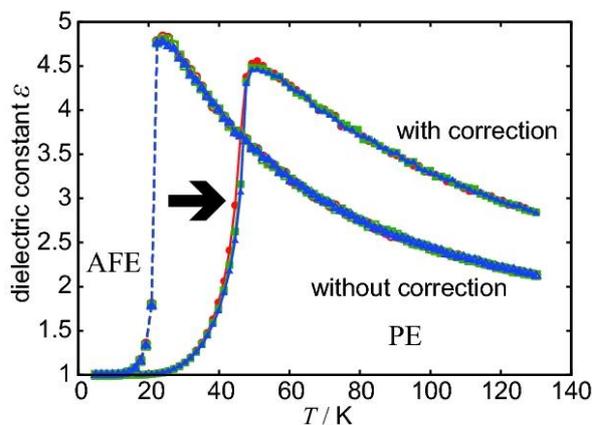


図4: モンテカルロ計算の結果

並列 FMO プログラム OpenFMO の超並列化への取り組み

(1; 九大情基セ、2; 九州先端研、3; 九大シス情、4; 理研) ○稲富雄一¹、眞木淳²、
 本田宏明³、高見利也¹、小林泰三¹、西田晃¹、青柳睦¹、南一生⁴

【はじめに】フラグメント分子軌道 (FMO) 法は、タンパク質や DNA、糖鎖などの巨大生体分子に対する量子化学に基づいた電子状態計算を高速に行うために開発された計算手法である。

FMO 法では、巨大分子を小さなフラグメントに分割して、各フラグメント (モノマー) やフラグメントペア (ダイマー) に対する小規模電子状態計算を行うことで、分子全体の電子状態を近似する。各モノマー、ダイマーの電子状態を独立に計算できるため、複数の小規模電子状態計算を並列に処理できる (疎粒度並列処理)。また、各小規模電子状態もさらに並列処理 (細粒度並列処理) できるため、FMO 法は大規模並列処理向きの計算手法と考えられており、現在開発中の「京」コンピュータにおけるターゲットアプリケーションとしても取り上げられている。しかしながら、1 万~数 10 万並列といった超並列処理時に効率的な FMO 計算を行うためには、超並列実行を行うための最適化が必須である。

我々は、FMO 法がどの程度までの並列処理に耐え得るのか、という計算機科学的な観点から、九大などで開発された FMO 計算プログラム OpenFMO の超並列処理に向けた最適化を行っている。本発表では、その現状を報告する。

【最適化の方針】

並列処理ライブラリ MPI を用いた並列 FMO 法のプログラムの基本構造を図 1 に示す。計算を行うプロセス全体を複数のグループ (ワーカ) に分割して、各ワーカがモノマーやダイマーに対する小規模電子状態計算を並列に処理する。各ワーカにも複数のプロセスが含まれており、ワーカに含まれるプロセスで各小規模電子状態計算を並列処理する。FMO 計算の超並列実行を効率的に行うためには、各ワーカに含まれるプロセス (スレッド) 数を数 100~1,000 にした場合でも高い効率で小規模電子状態計算を行う必要がある。

図 2 に小規模電子状態計算部分の模擬コードを示す (ダイマー計算における近似ダイマー計算部分は除く)。通常の SCF 計算でも見られる、2 電子積分や 1 電子積分の計算、および、SCF 処理部分に加えて、FMO 計算に特有な各種積分 ((4 中心、3 中心、2 中心) クーロン積分) や射影演算子の計算が含まれているが、対象とする分子の規模が大きくなる、すなわち、フラグメント数が多くなると、その計算時間のほとんどが、分子積分計算に

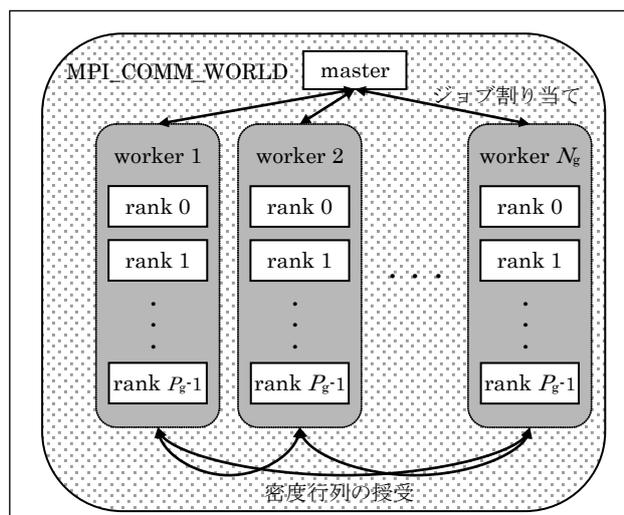


図 1 : 並列 FMO プログラムの基本構造

```

calculation_SCF_energy(int ifrag) {
  V=0.0;
  calculate_2e_integral(ifrag, ERI_buffer); // 2 電子積分
  for (id=0; id<Nifc4c; id++)
    V += calc_env_pot_4c(id); // 4 中心クーロン積分
  for (id=0; id<Nifc3c; id++)
    V += calc_env_pot_3c(id); // 3 中心クーロン積分
  for (id=0; id<Nifrag; id++)
    V += calc_env_pot_2c(id); // 2 中心クーロン積分
  calculate_1e_integral(ifrag, Hcore); // 1 電子積分
  calculate_projection_operator(ifrag, P); // 射影演算子
  H = Hcore+ V + P;
  SCF_procedure(H, ERI_buffer, Dfrag); // SCF 計算
}
  
```

図 2 : 細粒度並列部の模擬コード

なる。そこで今回は、小規模電子状態計算で最も計算量の大きい各種分子積分計算部分の並列処理を最適化することにした。

【最適化前性能評価】まず、最適化前の性能を調べるために、九州大学情報基盤研究開発センターの小型クラスタ並列計算機 (quad core Xeon×2/node, 7 nodes, インターコネクト=10GbE) を用いて最適化前のコードの性能評価を行った。使用した MPI は MPICH2 (version 1.3.1) でコンパイラは Intel C++ compiler (version 12.0.0) を用いた。入力データはアクアポリン (PDB ID = 2f2b, 2 アミノ酸残基/フラグメント, 492 フラグメント, 基底関数 6-31G*) であり、マスタープロセスを除くワーカプロセス数は 12, プロセスあたり 4 スレッドの計 48 並列で実行した。その実行プロファイルを図 3 に示す。この図は MPE に付属しているプロファイルビューワ jumpshot を用いて 1 つのモノマー電子状態計算部分を拡大して出力した結果であり、横軸は経過時間、縦軸はプロセスのランク番号を表している。ランク 0 のプロセスはジョブの割り振りを行うマスタープロセスであり計算には参加していない。また、この計算はグループ数を 1 にしているため、グループサイズは 12 である。この結果を見ると、経過時間 20 秒くらいから 12 個のワーカプロセスがほぼ同時に計算を開始しているが、ランク 1 のプロセスの計算が終了するまで他のプロセスに待ち時間が生じており、負荷不均衡を生じていることが分かる。小規模電子状態計算部分で高い並列化効率を達成するには、負荷バランスを改善する必要がある。

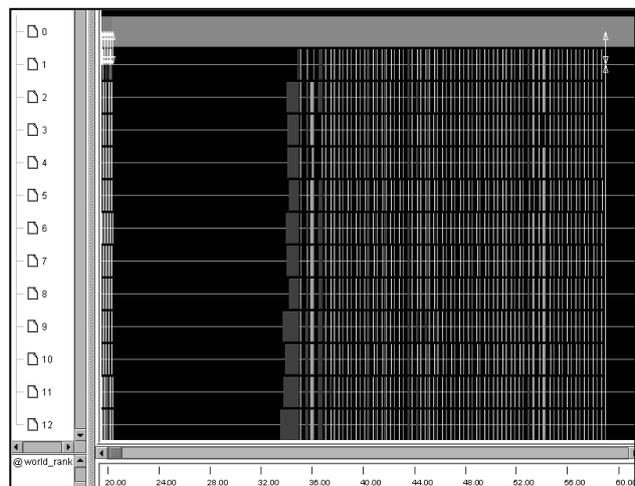


図 3:最適化前の OpenFMO の実行プロファイル (抜粋)

【最適化内容とその結果】負荷バランスを保つためには GAMESS などでもグローバルカウンタを用いた動的負荷分散が用いられているが、カウンタへのアクセスに低速な (ノード間) 通信を伴うため、多用すると通信負荷の増加に伴う性能低下が起こる。そこで、分子積分の多くの部分には通信を伴わない静的負荷分散を用いて、2 中心クーロン相互作用項の計算部分にのみ、グローバルカウンタを用いた動的負荷分散 (部分動的負荷分散) を適用した。その結果を図 4 に示す。この結果をみると、経過時間 20 秒過ぎから一斉に計算を開始して、32 秒過ぎまで静的負荷分散による 2 電子積分、4 中心クーロン積分、3 中心クーロン積分を行っているため、通信なしで計算していることが分かる。その後 32.5 秒あたりから動的負荷分散に伴う通信が発生しているが、動的負荷分散を行ったことで、すべてのプロセスがほぼ同時に分子積分を終了していることが分かる。今回のこの最適化で分子積分部分の並列化率が 99.99% に向上していることが分かり、小規模並列処理部分の 1,000 並列での効率的な実行に目星がたった。

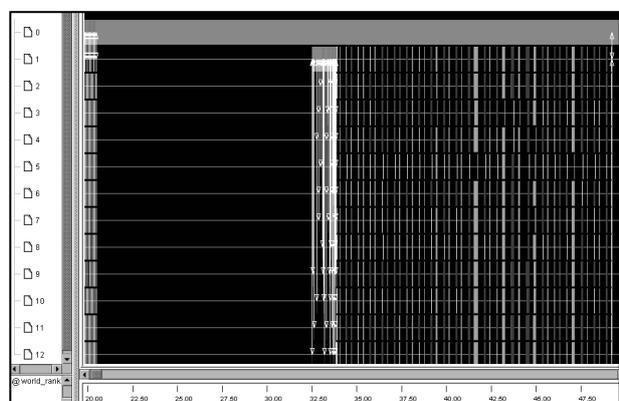


図 4: 動的負荷分散導入後の OpenFMO の実行プロファイル (抜粋)

1P109

Theoretical study on the hydration of fluorine and chlorine anions

(University of Tsukuba¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)², Yokohama-city University³) Qi Wang¹, Kimichi Suzuki², Masanori Tachikawa³, Umpei Nagashima^{1,2}

1. [Introduction] The ionic hydrogen bond, which has stronger intermolecular interaction than typical hydrogen bond, plays an important role at various biological and chemical fields such as protein folding and proton transport [1]. Meanwhile, these hydrogen bonds could help us to understand the important phenomena of ion hydration. Many efforts have been devoted to obtain the detailed structures of the halogen ion water clusters, as one of the ionic hydrogen bonded complexes, with experimental techniques and theoretical approaches [1-7]. Experimentally, vibrational spectroscopy using argon predissociation technique has provided very useful information about the fundamental and first two overtones for $F^-(H_2O)_n$ and $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=1-4$) clusters [2, 3]. So far, there were many studies on the equilibrium structure and harmonic vibrational analysis from *ab initio* molecular orbital (MO) calculation [4-7]. Kim *et al* found that the tetrahedral structure (Fig. 1(4(C₁))) is the energetically most stable geometry for $F^-(H_2O)_4$ cluster, while the pyramidal structure (Fig. 1(4(C₄))) is preferred for other halogen ion water clusters. We note here that their results were without the basis set superposition error (BSSE) correction, which should be important for such ionic hydrogen bonded clusters. In this paper, thus, we have carried out *ab initio* MO calculations with the BSSE correction for $F^-(H_2O)_n$ and $Cl^-(H_2O)_n$ ($n=1-4$).

2. [Methods] Structures and energetics of fluoride or chloride anion and water clusters are examined at MP2 and B3LYP level with basis sets of 6-311++G** and aug-cc-pVDZ. All the calculations were carried out by means of the Gaussian-09 software. The convergence criterion of the calculation was set to be 10^{-6} a. u., which is corresponding to the “very tight” keyword.

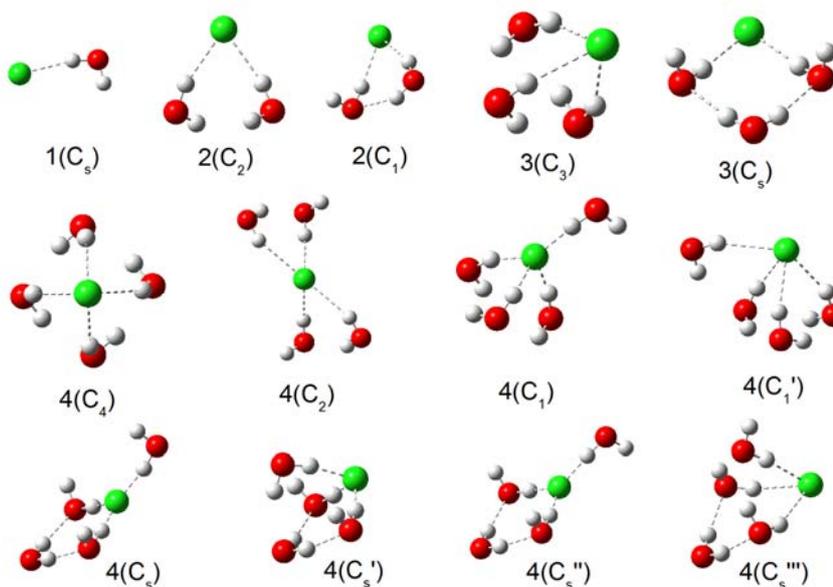


Figure 1. Optimized geometries of fluoride or chloride anion and water clusters. The color of green, red and white represents fluoride or chloride, oxygen and hydrogen atoms separately.

3. [Results and Discussion]

[Optimized geometries] The optimized geometries of fluoride or chloride anion and water clusters are presented in Fig. 1. The conformer number of these clusters becomes much larger when $n=4$ than $n=1-3$, which indicates that the complicity of the four water case needs to be further studied. In addition, the two types of hydrogen bonds, including the one between water and anion and the one between waters, would provide us knowledge to understand the nature of hydration phenomena.

[Energetics] The binding energies of fluoride or chloride and water clusters are listed in Table. 1. The contribution of Zero point energy (ZPE) and BSSE are also shown. Without BSSE, the $4(C_s')$ structure is the energetically most stable geometry for $F^-(H_2O)_4$ cluster, while the tetrahedral structure $4(C_1)$ is preferred with presence of BSSE. However, the pyramidal structure $4(C_4)$ is preferred for $Cl^-(H_2O)_4$ clusters for both with or without BSSE. Since the energy differences of these conformers are very small, the coexistence of these conformers is possible.

The hydrogen bond length, as well as the O-H stretching frequency, has been widely accepted to have important significance in the measure of hydrogen bond strength and dynamics. The detail of results and analysis will be presented in the poster.

Table 1. The binding energies (kcal/mol) of fluoride or chloride anion and water clusters without both ZPE and BSSE (ΔE) at MP2/Aug-cc-pvdz level, with ZPE (ΔE_{ZPE}), and with BSSE and ZPE ($\Delta E_{BSSE+ZPE}$). Struc. represents the structural symmetry, and IF the number of the imaginary frequencies.

Fluoride water clusters					
n	Structure	IF	$-\Delta E$	$-\Delta E_{ZPE}$	$-\Delta E_{ZPE+BSSE}$
1	$1(C_s)$	0	26.8	26.0	24.5
2	$2(C_2)$	0	48.1	44.9	42.4
3	$3(C_3)$	0	66.9	60.4	56.2
	$3(C_s)$	0	65.4	59.3	54.9
4	$4(C_4)$	0	82.2	72.8	67.4
	$4(C_s')$	0	83.5	74.1	68.1
	$4(C_s'')$	0	81.5	73.4	68.1
	$4(C_2)$	0	81.1	73.2	68.3
	$4(C_1)$	0	82.2	73.7	68.5
Chloride water clusters					
n	Structure	IF	$-\Delta E$	$-\Delta E_{ZPE}$	$-\Delta E_{ZPE+BSSE}$
1	$1(C_s)$	0	14.7	13.5	12.6
2	$2(C_1)$	0	29.8	26.2	24.0
	$2(C_2)$	1	29.3	26.1	23.9
3	$3(C_3)$	0	46.1	39.4	35.5
	$3(C_s)$	0	43.5	37.6	34.1
4	$4(C_4)$	0	60.8	51.1	45.6
	$4(C_s')$	1	59.3	50.4	44.9
	$4(C_s''')$	0	57.5	49.1	43.9
	$4(C_2)$	0	54.5	47.2	43.0
	$4(C_1')$	0	58.2	49.5	44.4

[References]

- [1] M. Meot-Ner, Chem. Rev., **105**, 213 (2005). [2] W. H. Robertson, *et al.*, Annu. Rev. Chem., **54**, 173 (2003). [3] E. G. Diken, *et al.*, Chem. Phys. Lett., **387**, 17 (2004). [4] S. S. Xantheas, J. Phys. Chem., **100**, 9703 (1996). [5] D. D. Kemp, *et al.*, J. Phys. Chem. A, **109**, 7688 (2005). [6] J. Baik, *et al.*, J. Chem. Phys., **110**, 9116 (1999). [7] K. S. Kim, *et al.*, J. Chem. Phys., **113**, 5259 (2000).

1P110

有限温度における $(\text{H}_2\text{O})_6$ の水素結合パターンと $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS²) ○赤瀬 大^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

【序】

水素結合クラスターでは、水素結合ネットワークのトポロジー、すなわち水素結合パターンがクラスターの性質に大きく影響する。中性の水素結合クラスターに電荷をもつプロトンや余剰電子を導入すると、安定な水素結合ネットワークも大きく変化する。負の電荷をもつ水和電子クラスターは、溶媒和電子のモデルとして広く研究されてきた。特に、サイズの小さいクラスターは、水クラスターの双極子モーメントと余剰電子との相互作用により、余剰電子が水クラスターの表面に束縛される surface-bound 状態をとる。surface-bound のクラスターでは、余剰電子を安定化させるため、水クラスターの部分の双極子モーメントが大きくなるように水素結合ネットワークを形成している。

本研究では、有限温度下で存在する双極子モーメントの大きな水クラスターが、その双極子で余剰電子を捕獲する描像を想定し、6量体水クラスターについて、有限温度の中性のクラスターの水素結合パターンの分布を利用した。自由エネルギーが低く双極子モーメントの大きな水素結合パターンのクラスターに余剰電子を付加し、量子化学計算により構造最適化をおこなった。そして、様々な水素結合ネットワークをもつ水和電子クラスターの安定構造の探索を試みた。

【計算手法】

全原子分極モデル TTM2-R¹ を用いて、 $(\text{H}_2\text{O})_6$ のモンテカルロ (MC) シミュレーションをおこなった。NVT 一定 ($T=200\text{K}$) のシミュレーションをおこない、 10^9 の構造をサンプリングして各水素結合パターンの出現頻度を求め水素結合パターンの自由エネルギー ΔA を求めた。また、双極子モーメントのアンサンブル平均 $\langle \mu \rangle$ を水素結合パターンごとに求めた。水素結合の有無は距離 $\text{H}\cdots\text{O}$ および角度 $\text{OH}\cdots\text{O}$ の構造パラメータで判定し、水素結合パターンを決定した。

MC シミュレーションで出現した中性クラスターの構造を初期構造として、電子を付加し水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の構造最適化をおこなった。MC シミュレーションの結果から、出現数が多く (自由エネルギーが低く)、双極子モーメントが大きい水素結合パターンを抽出し、各水素結合パターンで、最も双極子モーメントが大きい構造を初期構造に選択した。計算プログラムには Gaussian 09 を使い、計算レベルは MP2、基底関数には aug-cc-pVDZ にさらに diffuse の関数を加えたものを使用した。(MP2/aug-cc-pVDZ+diff(sp,s))

【結果と考察】

Fig. 1 に、MC シミュレーションから得られた各水素結合パターンの双極子モーメントのアンサンブル平均を自由エネルギーに対してプロットした。それぞれの点が、異なる水素結合パターンを表しており、全部で 714 のパターンが得られた。得られた水素結合パターンのうち $\Delta A \leq 6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\langle \mu \rangle \geq 3.0 \text{ D}$ を満たす 184 の水素結合パターン (Fig. 1、青) を構造最適化の初期構造とした。

構造最適化の結果、184 の初期構造はすべて stationary point に到達した。基準振動解析により、180 の安定構造と 4 つの TS であることを確認した。得られた安定構造を MC シミュレーション

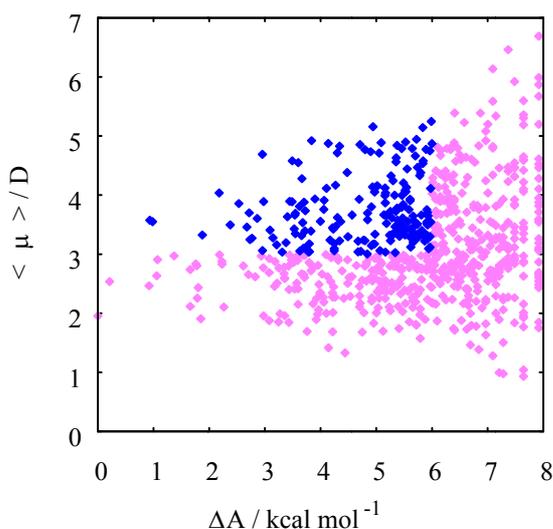


Fig.1 水素結合パターン の双極子モーメントと自由エネルギー

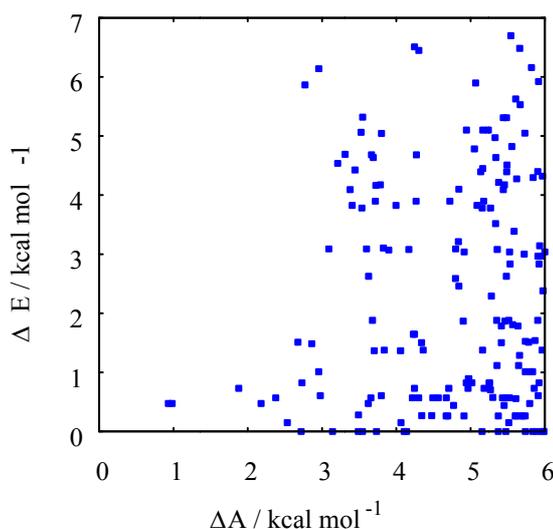


Fig.2 安定構造のエネルギーと水素結合パターンの自由エネルギー

で用いたのと同じ基準で水素結合パターンを判定すると、63種の水素結合パターンに分類された。すなわち、少なくとも63種のトポロジ的に異なる $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造が得られた。32の安定構造が初期構造の水素結合パターンを保ったまま収束し、17の安定構造が初期構造に用いた180の水素結合パターンとは異なる水素結合パターンに収束した。

Fig.2に、水和電子クラスターの安定構造のエネルギーとMCシミュレーションで得られた水素結合パターンの自由エネルギーを示す。自由エネルギーの低い水素結合パターンの初期構造が水和電子クラスターの最安定構造に収束しているわけではない。これは、水クラスターと水和電子クラスターでは安定な水素結合パターンが異なるためである。

Fig.3(a)に、構造最適化によって得られた最安定構造のSOMOの分子軌道図を示す。クラスター表面に余剰電子が束縛されたsurface-bound状態である。Fig.3(b)に、最安定構造の水素結合パターン、および、そのパターンに収束した初期構造の水素結合パターンのグラフを示す。自身を含む16の異なる水素結合パターンの初期構造から同じ構造に収束した。これは、収束した63種のパターンの中でも最多である。このことは、様々な水素結合ネットワークの水和電子クラスターから、容易に構造変化してこの安定構造に緩和できることを示唆している。

【参考文献】

(1) C. J. Burnham and S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1500 (2002).

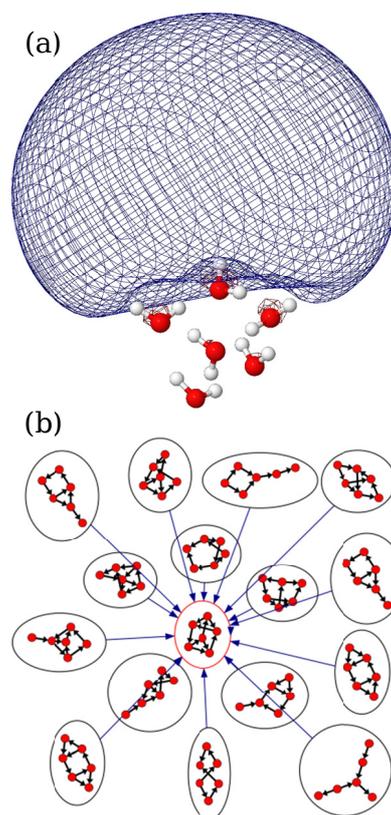


Fig.3 (a)水和電子クラスターの最安定構造。(b)水素結合パターンの変化。赤線で囲まれたパターンが最安定構造に対応する。青矢印は構造最適化前後の関係を示す。

へム鉄・非へム鉄酵素を用いた

NO還元反応に関する理論的研究

(京大福井センター¹, エモリー大²) ○畑中 美穂¹, 諸熊 奎治^{1,2}

【諸言】

細菌の嫌気性呼吸における NO_3^- から N_2 への脱窒過程の中で、NO を N_2O に還元する反応を促進する酵素を NO還元酵素 (nitric oxide reductase; NOR) という。



この酵素を用いた還元反応は、へム鉄(b_3)と非へム鉄(Fe_B)の間で起こると考えられているが、これらの反応過程の詳細は明らかにされておらず、近年この還元反応の機構の理論的解明が急がれている。また、この還元反応では、N-O結合の切断とN-N結合の生成というユニークな反応過程を経るため、合成化学の分野でも興味深い酵素として注目を集めている。

この酵素と非常に似た構造・働きを持つ酵素に cytochrome *c* oxidase (CcO)がある。NOR と CcO の大きな違いは、NOR が反応活性点にへム鉄と非へム鉄を持つのに対し、CcO はへム鉄と非へム銅を持つという点にある。CcO は好気性呼吸に用いられる酵素であり、NOR を源に進化の過程で生まれたものであると考えられているため、NOR による還元反応の機構を解明できれば、生物が好気性呼吸を獲得した過程が明らかにできる可能性がある^[1]。そこで、本研究では、DFT 法及び ONIOM 法を用いて、NOR を用いる還元反応の機構や、へム・非へム鉄の役割、周囲のタンパク場の影響を明らかにすることを目指す。

【計算方法】

Pseudomonas aeruginosa が有する NOR の結晶構造 (PDB code 3OOR)^[1]を元に、活性点近傍の HIS207、HIS258、HIS259、GLU211、HIS347、ポルフィリンの一部をモデル化した錯体を用いた。(図 1) DFT 計算には、構造最適化では UB3LYP/[LANL2DZ(Fe), DZ(others)]を、エネルギーの評価には UB3LYP/[LANL2TZ+(Fe)/DZP+(others)]を用い、Gaussian09 プログラムを利用した。また、非へム鉄の配位数が五配位の場合と六配位(水分子を追加)の場合について検討し、構造最適化は、末端部位を固定した場合と、固定しない場合の二通りを行った。

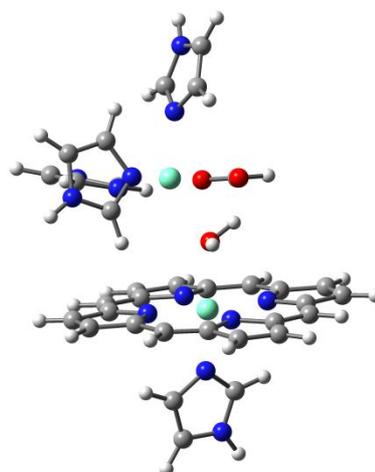


図 1 : モデル錯体

【結果・考察】

反応の第一段階は、へム鉄(III)・非へム鉄(II)系からへム鉄(II)・非へム鉄(II)に還元されることから始まる。非へム鉄は **High Spin** 状態を、へム鉄は **Low Spin** 状態をとり、後述のいずれの中間体を経る場合も、へム鉄(III)よりへム鉄(II)の方が反応性が高かった。次に、基質の NO 二分子が反応活性点の鉄に付加し、N₂O 分子の解離を経て、 μ -oxo 錯体を形成することで大きく安定化し、触媒サイクルのはじめに戻る。(図 2) ここで、NO 二分子が付加した中間体構造として、*cis:b₃* 機構、*trans* 機構、*cis:Fe_B* 機構の三つの説が提唱されてきた^[2-3]。(図 3) 非へム鉄に NO 二分子が結合した *cis:Fe_B* 機構の中間体と比べて、片方の NO がへム鉄に結合する *cis:b₃* 機構、*trans* 機構では安定な中間体構造を持つ。通常、NO 分子同士が共有結合を形成することはないが、*cis:b₃* 機構、*trans* 機構のように、一方の NO がへム鉄に結合することで、NO がやや還元され、NO⁻性が増すため、ONNO を含む中間体を形成することが可能になる。発表では、反応機構の詳細や、ONIOM 法によってタンパク場の効果を考慮した結果についても併せて報告する。

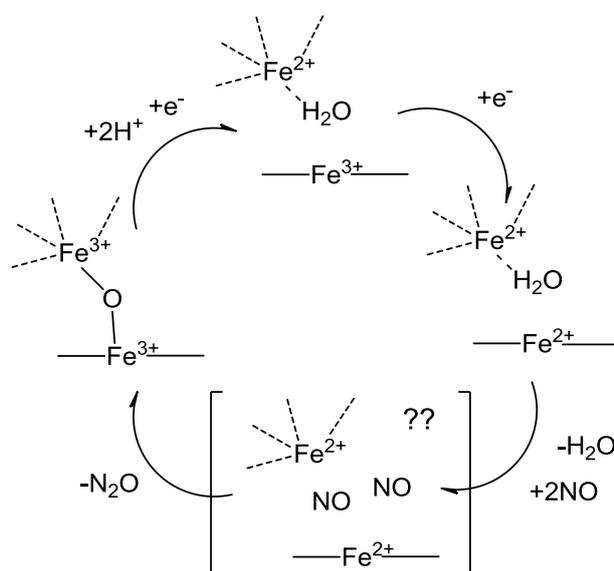


図 2 : NOR 還元反応機構

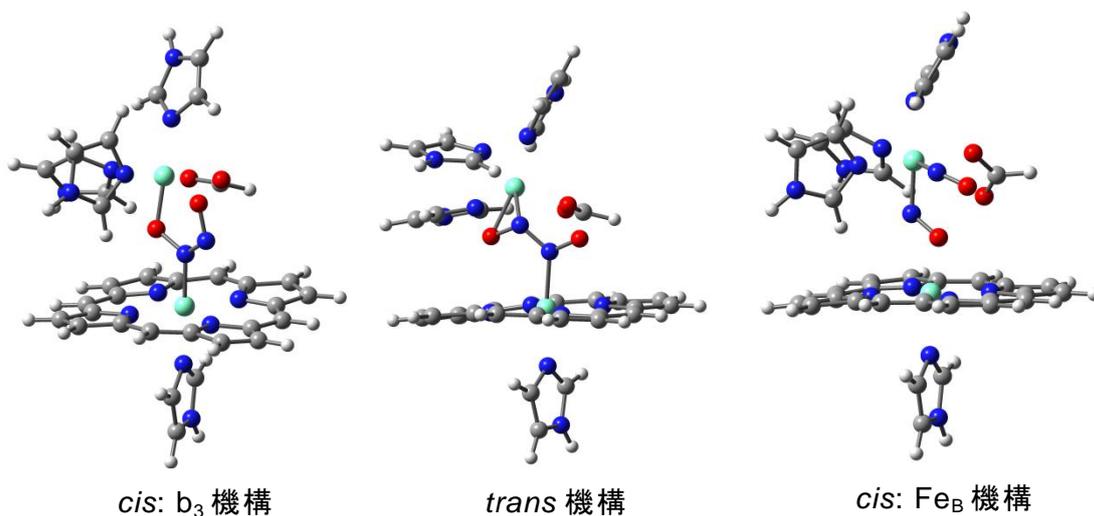


図 3 : NOR 還元反応の中間体

【参考文献】

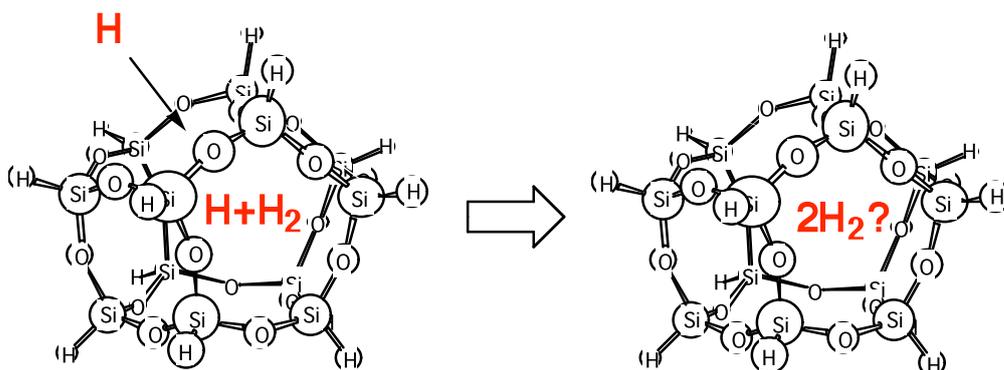
- [1] T. Hino, *et al.*, *Science* **17**, 1666 (2010).
- [2] L.M. Blomberg, *et al.*, *Biochem. Biophys. Acta* **1757**, 240 (2006).
- [3] J.P. Collman, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 15660 (2008).

1P112

かご状シロキサンを反応場とした水素分子生成過程の AIMD シミュレーション

(群馬大院工*、北大院理**) ○工藤 貴子*、武次 徹也**

【序】 シロキサン的一种であるかご状シルセスキオキサン(POSS), $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$; $n = 4, 6, 8, 10, \dots$ (T_n) は下図に示す様に高対称性多面体構造を有し優れた機能性化合物として知られ多くの研究がなされている。近年我々はそのかご構造を利用した水素貯蔵あるいは分子篩としての機能性開発を目的として、水素分子挿入反応、更にはかご内部での水素分子生成反応についての研究を進めている。前回までに、水素原子 2 個¹ および 3 個 (水素原子と水素分子が各々一個存在する系) からの水素分子生成の過程を調べて来たが、今回はその発展として、あらかじめ水素原子と水素分子を一個ずつ包摂したかごにさらに水素原子を挿入した時の反応 ($\text{H} + (\text{H} + \text{H}_2) @\text{かご} \rightarrow 2\text{H}_2 @\text{かご}$) のシミュレーション結果を報告する。方法としては *ab initio* 分子軌道法および *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いた。



【計算方法】 分子の構造最適化と AIMD 計算は 6-31G(d) 基底関数を用いた HF および CASSCF(2,2) レベルで行なった。但し、CASSCF の活性空間は二個の水素原子から形成される σ および σ^* 軌道と、それらを占める二個の電子から構成されるものとした。更に、停留点の相対エネルギーは最適化構造を用いた MP2/6-31+G(d,p) レベルでの一点計算より求めた。

AIMD 計算で 4 つの水素原子の反応場となるホスト分子には、これまでと同様に立方体構造の T_8 (O_h 対称性) と、それより大きなかご構造分子で 8 員環と 10 員環の面から構成される T_{12} (D_{2d} 対称性) の二種類の POSS を用いた。また、あらかじめ水素原子と水素分子の一個ずつを内包したかご構造に四番目の水素原子を挿入する方法 (初期条件) については、基本的には前回までと同様で (1) 水素原子挿入の遷移状態 (ほぼ面上) からそっと押し込む、(2) かごの外側 (挿入面上 2.5 Å の距離) から

水素原子挿入のエネルギー障壁よりやや大きな運動エネルギーを与えてぶつける、の二通りの方法を用いたが、挿入の遷移状態が存在しない場合には挿入面の重心やその延長線上 2.5 Å から水素原子を挿入した。初期条件 (2) のエネルギーは T_8 では 60 kcal/mol、 T_{12} では 23 kcal/mol である。AIMD 計算のタイムステップは 0.3 fs とした。尚、プログラムは Gamess を使用した。

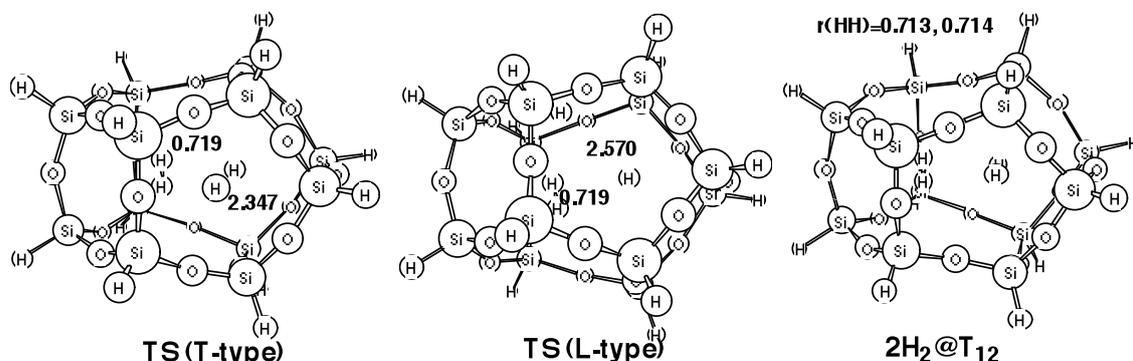


図 1. HF/6-31G(d) レベルで求めた $H + (H + H_2) @T_{12} \rightarrow 2H_2 @T_{12}$ 反応の二種類の遷移状態構造 (左と中央) と包摂体構造 (右) (長さの単位は Å)

【結果と考察】 (1) $2H_2$ 分子系 : 上図に示した様に、 $(H + H_2) @T_{12}$ のかごに 4 番目の水素原子を挿入する遷移状態は 2 種類見つかった。いずれも 10 員環の面から挿入するものでほぼ同等の安定性であるが、L 型の方が T 型より HF/6-31G(d) レベルで 0.3 kcal/mol, MP2/6-311+G(d,p)//HF/6-31G(d) レベルで 0.1 kcal/mol とわずかに安定であった。また、互いにねじれた位置を取る 2 つの水素分子の包摂化合物は反応系である、 $H + (H + H_2) @T_{12}$ 、と比較すると HF/6-31G(d) レベルで 75.7 kcal/mol, MP2/6-311+G(d,p) //HF/6-31G(d) レベルで 99.5 kcal/mol 安定であった。

一方 T_8 の場合は、包摂体の $2H_2 @T_8$ では、2 つの水素分子はかご中で直列に並んだ構造を取り、この内包反応は 46.4 (HF) および 70.3 (MP2) kcal/mol の発熱反応である。この構造に至る遷移状態構造については求める事が出来なかったが、その代わりに $(H + H_2) @T_8$ の直線上に並んだ水素原子と水素分子に対して T 字型方向から水素原子をぶつけた際に、水素原子交換を起こす遷移状態の構造が求まった。

(2) $H + (H + H_2) @T_n$ 反応の AIMD 計算: 水素原子挿入の初期条件とかご構造の違いにより様々な反応が起こった。かご内の水素原子は 4 番目の水素原子と新たな水素分子を形成する傾向は強いが、4 番目の原子の持つ運動エネルギーの大きさやぶつける方向によっては既に存在している水素分子が壊れて水素原子の交換反応が起こったり、壊れた原子や水素分子がかごの外に押し出されてしまったりもする。水素分子の運動エネルギーの配分の様子なども含め、詳細については当日発表する。

1) T. Kudo, T. Taketsugu and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 2679.

拡張アンサンブル法による 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 ポテンシヤル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。また、昨年度は、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を用いて通常の MC 計算および MUCA MC 計算を行い、水の冷却過程や氷の昇温過程で得られた物理量の変化と MUCA MC 計算の途中経過として得られた重み因子のエネルギー変化について報告した。今回は、MUCA MC 計算で最終的な production run を行うために重み因子を精製するプロセスについて報告する。

【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。MUCA 重み因子のアップデートには Berg の方法⁶を用いた。MUCA 重み因子をより精製するために、これらの MUCA 重み因子に multiple-histogram reweighting techniques^{7,8}を適用した。

$$n(E) = \frac{\sum_{m=1}^M H_m(E)}{\sum_{m=1}^M N_m \exp(g_m - S_m(E)/k_B)} \quad (1)$$

$$\exp(-g_m) = \sum_E n(E) \exp(-S_m(E)/k_B) \quad (2)$$

ここで、 $H_m(E)$ 、 $S_m(E)$ 、 N_m はそれぞれ、 m 番目の MUCA MC production run ($m=1, \dots, M$) のポテンシヤルエネルギーのヒストグラム、エントロピー、総サンプル数で、この方法ではつじつまが合うまで反復して最適な場合の数 $n(E)$ を求める。場合の数 $n(E)$ とエントロピー $S(E)$ と MUCA 重み因子 $w_{\text{MUCA}}(E)$ の関係は次式で表される。

$$w_{\text{MUCA}}(E) \equiv \exp(-S(E)/k_B) = \frac{1}{n(E)} \quad (3)$$

水の相互作用には mW ポテンシヤルを用いた。

$$E = \sum_i \sum_{j>1} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_j \sum_k \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}),$$

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

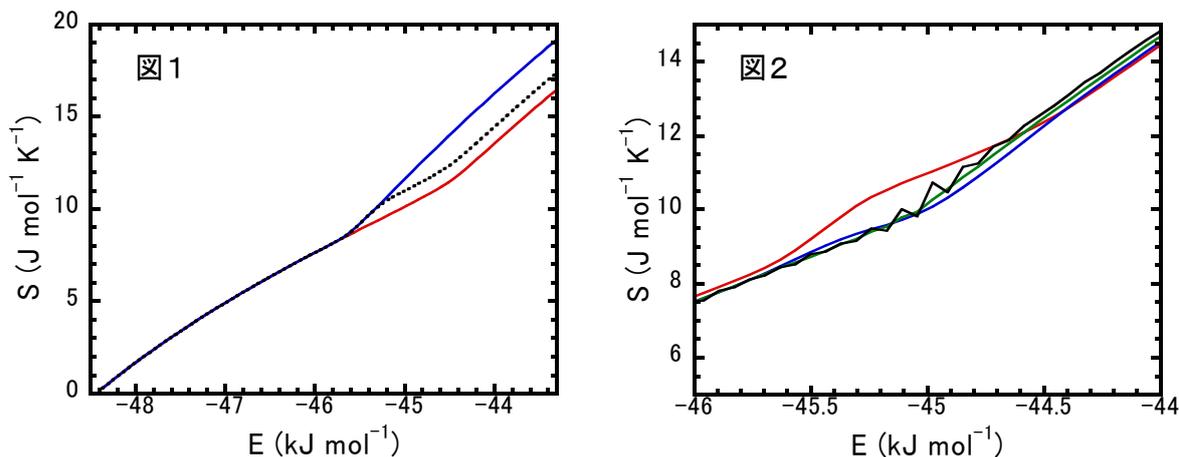
$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\varepsilon (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right),$$

ここで、 $A=7.049556277$, $B=0.6022245584$, $p=4$, $q=0$, $\gamma=1.2$, $a=1.8$, $\theta_0=109.47^\circ$, $\sigma=2.3925 \text{ \AA}$,

$\epsilon=6.189$ kcal/mol, $\lambda=23.15$ である。

また、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 での通常の MC 計算を行った。

【結果と考察】 Berg の方法⁶を用いた MUCA 重み因子のアップデートにより、氷→水(図1の赤線)と水→氷(図1の青線)の変化にそれぞれ対応する2種類のラフな MUCA 重み因子を得た。これに multiple-histogram reweighting techniques を適用して新しい MUCA 重み因子を得た(図1の黒の点線および図2の赤線)。この結果を図1に示した。新しい MUCA 重み因子は、 -44.4 kJ/mol および -45.6 kJ/mol の2箇所に相転移があるかのような関数形となっていた。この MUCA 重み因子で、氷の構造と水の構造を始状態として、それぞれ 1,000,000 MC step の production run を行い、multiple-histogram reweighting techniques を再度適用して新しい MUCA 重み因子を求め直した。この操作を繰り返した結果を図2に示した。5回繰り返したところ、 45.0 kJ/mol の1箇所のみに相転移をもつ MUCA 重み因子となった(図2の青線)。10回繰り返した結果(図2の緑線)、15回繰り返した結果(図2の黒線)では、相転移が起こると期待されるエネルギー範囲で、回が進むにつれて重み因子の凸凹が顕著になっていた。



multiple-histogram reweighting techniques に用いた式の検証を行った結果や結晶状態(氷)と液体状態(水)をつなぐ最終的な MUCA 重み因子を得る方法について検討した結果を、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).
7. A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195- 1198 (1989).
8. S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swenden, P. A. Kollmann, and J. M. Rosenberg, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011-1021 (1992).

自己組織化単分子膜表面上の有機半導体分子の配列に関する
分子動力学シミュレーション
(産総研・ナノシステム) ○小畑繁昭, 下位幸弘

【はじめに】

有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発では、有機半導体層におけるキャリア移動度の向上が重要な課題の一つである。有機薄膜トランジスタの性能を向上させるため、有機半導体層と絶縁体の界面を自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾することがあり、有機半導体のキャリア移動度は、SAM 表面上での有機半導体分子の配列様式により変化することが知られている。例えば、高い正孔輸送能を有する poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は、チオフェン環の面を SAM 表面に対し垂直にする edge-on 配向、あるいはチオフェン環の面を SAM 表面に対し平行にする face-on 配向を取りうるが、キャリア移動度は edge-on 配向の方が高い[1]。P3HT の分子配列様式は SAM の種類により変化するが[2]、疎水性 SAM 表面上において P3HT が edge-on 配向と face-on 配向のどちらを優位に示すかは未だ不明な点が多い[2-4]。そこで本研究では、疎水性 SAM 表面上の P3HT 分子配列様式 (edge-on 配向, face-on 配向) を決定づける重要な因子について、分子動力学 (MD) シミュレーションにより考察した。

【方法】

炭素原子 19 の直鎖飽和炭化水素 182 分子を用いて、平坦な octadecyl-trichlorosilane (OTS) SAM 表面を想定した計算モデルを構築した。SAM 表面上には、P3HT の結晶構造[5]から生成した P3HT 12 量体, 28 分子を edge-on 配向, また face-on 配向により初期配置した。構築した 2 種類の SAM/P3HT モデルは、GROMACS 4.5.4 を用いて、温度 300 K での定温定積 MD シミュレーションを 2 ns 行った。分子力場は、General Amber Force Field (GAFF) を利用し、直鎖飽和炭化水素分子、および P3HT 分子の各原子電荷は GAUSSIAN09 より求めた HF/6-31G*レベルの静電ポテンシャルから Antechamber を用いて計算した RESP 電荷を使用した。なお、MD シミュレーションは 2 次元 (xy) の周期境界条件の下で行った。

【結果と考察】

各 SAM/P3HT モデルの全ポテンシャルエネルギーの総和 ($E_{\text{tot}}(\text{system})$), SAM と P3HT の分子内相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{intra}}(\text{SAM}, \text{P3HT})$), SAM-P3HT 間の分子間相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$), および P3HT-P3HT 間の分子間相互作用エネルギーの総和 ($E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$) について表 1 に示した。各エネルギー値は、それぞれ 1.7 ~ 2.0 ns 間のシミュレーションから得られたエネルギー値の平均値である。また、2 ns のシミュレーション後における各 SAM/P3HT モデルのスナップショットを図 1 に示した。

表 1 より、 $E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$ は、edge-on 配向 (図 1a) に比べ face-on 配向 (図 1b) の方が約 300 kJ/mol 低い。一方 $E_{\text{tot}}(\text{system})$ は、 $E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$ におけるエネルギー差により、edge-on 配向の方が約 1, 000 kJ/mol も低くなっている。P3HT は、チオフェン環の π - π スタッキングにより積み重なる

ことで P3HT 層を形成し、アルキル鎖を介して P3HT 層間が相互作用している (図 1). $E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$ における edge-on 配向, face-on 配向間のエネルギー差は, P3HT 層内の P3HT 分子間相互作用の方が, P3HT 層間の分子間相互作用に比べ強いことが原因として考えられる.

実際の SAM 表面上での分子配列は, 上述のエネルギー的な視点に加え, 成膜過程の影響を受ける可能性もある. 例えば, 良溶媒からの成膜や P3HT の融点温度環境下では P3HT の積層数が少なく配向変化が容易になると考えられ, また face-on 配向による SAM-P3HT 分子間相互作用の方が強い. このため, まず SAM 表面上に face-on 配向に P3HT が吸着し, これを核とし P3HT の積層構造生成が起こり, face-on 配向の P3HT 分子配列が形成される可能性もありうる. 疎水性 SAM 表面上の P3HT 分子配列様式は, SAM-P3HT 間の分子間相互作用のほか, チオフェン環の π - π スタッキングによる P3HT の積層構造形成や積層数が影響すると考えられる.

本研究では, SAM 表面の平坦性の違いによる各エネルギー値の変化についても検討した.

表 1. SAM /P3HT モデルのポテンシャルエネルギー

Model	Potential Energy (kJ/mol)			
	$E_{\text{tot}}(\text{system})$	$E_{\text{intra}}(\text{SAM, P3HT})$	$E_{\text{inter}}(\text{SAM-P3HT})$	$E_{\text{inter}}(\text{P3HT})$
edge-on orientation	39, 512	73, 832	-702	-7, 025
face-on orientation	40, 633	73, 628	-997	-5, 415

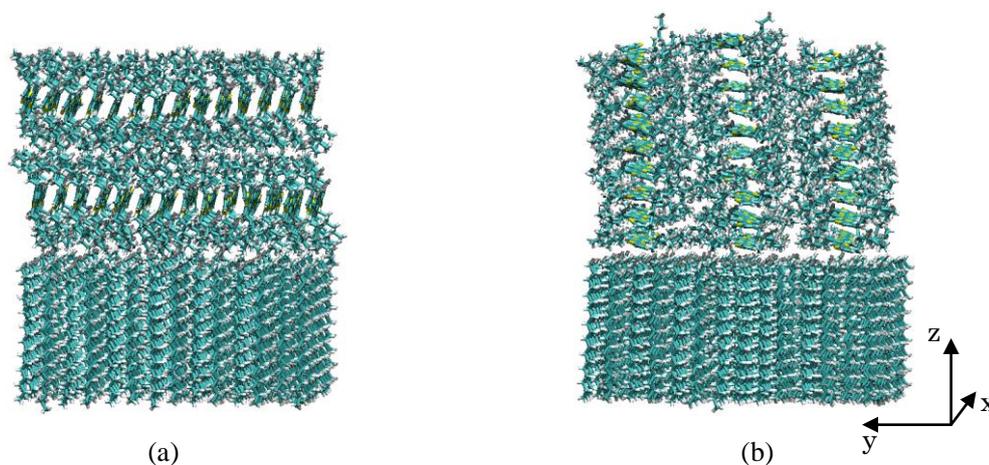


図 1. SAM/P3HT モデルのスナップショット (2 ns 後) (a) edge-on orientation, (b) face-on orientation.

【参考文献】

- [1] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwing, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [2] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mat.* **2006**, *5*, 222.
- [3] Porzio, W.; Scavia, G.; Barba, L.; Arrighetti, G.; Milita, S. *Eur. Poly. J.* **2011**, *47*, 273.
- [4] Kim, D. H.; Jang, Y.; Park, Y. D.; Cho, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5843.
- [5] Kayunkid, N.; Uttiya, S.; Brinkmann, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4961.

パルス電子-電子二重共鳴法及び分子力学法による
DNA スピンラベル系の構造と磁氣的性質

(阪市大院理¹, 阪大産研², 阪大院基礎工³, FIRST⁴) ○山本 悟¹, 中澤 重
顕^{1,4}, 杉崎 研司^{1,4}, 厚見 宙志², 前川 健典², 佐藤 和信^{1,4}, 豊田 和男^{1,4},
塩見 大輔^{1,4}, 中谷 和彦², 北川 勝浩^{3,4}, 工位 武治^{1,4}

【序】電子スピンを量子ビットとして活用する分子スピン量子コンピュータの実現を目的とする研究を進めている。分子スピンを addressable な量子ビットとして集積化するアプローチとして、塩基配列を制御可能な DNA スピンラベル系がある。ここでは DNA 鎖にスピン部位を挿入することにより、ラジカル間に弱い交換相互作用を持つ周期系を構築できると考えられる。今回、2組のラジカルペアを挿入した DNA スピンラベル系について、構造と磁氣的パラメータの評価を行った。分子力学法を用いて推定した構造と、パルス電子-電子二重共鳴法(PELDOR)によって得られたラジカル間の距離情報を総合的に考察することにより、DNA スピンラベル系の構造を決定した。また、分子力場計算によって得られた構造をもとに、スピン間相互作用について密度汎関数法を用いて評価した。

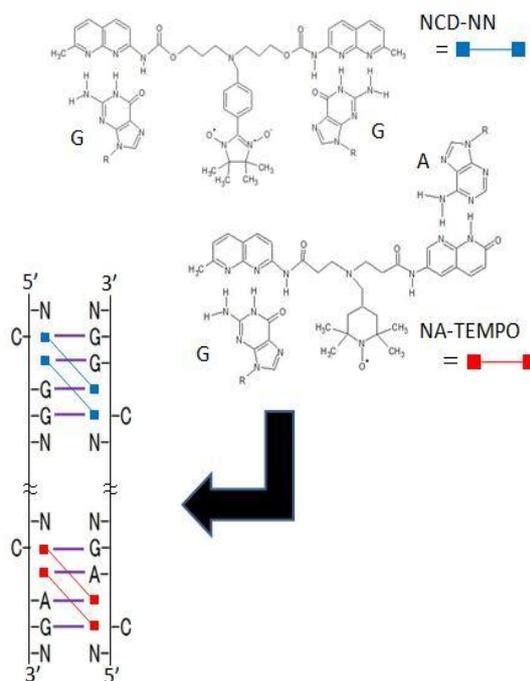


図1 DNA の概略及びスピンラベルの構造

【実験】 実験に用いた DNA (22 塩基対) の概略及び 2 組のラジカルペアは、図 1 に示した。この DNA スピンラベル系について、Q バンド PELDOR を用い、ラジカル間の距離分布を解析した。パルス ESR 測定には ASE 社製 TWT アンブを新たに設計・装着したブルカーバイオスピン社製 Q バンド ELEXSYS E580 分光装置を用いた。

PELDOR 測定は温度 50K で 4-パルスシークエンス $\pi/2(\nu_1) - \tau_1 - \pi(\nu_1) - (\tau_1+t) - \pi(\nu_2) - (\tau_2-t) - \pi(\nu_1) - \tau_2$ -echo (図 2) を用いた。 ν_1 の $\pi/2$ パルスは 16ns、 ν_2 の π パルスは 80ns である。

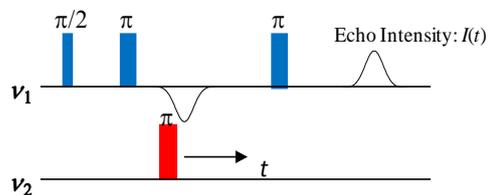


図2 PELDOR におけるパルス配列

【計算】分子力学計算において、DNA スピンラベル系は、水溶媒中 (GB/SA モデル) とし、MMFF 力場を採用し構造最適化を行った。この際、ラジカル部位 N-O は、C=O 基で置き換えた。構造最適化には TNCG 法を用い、エネルギー変化が 0.01 kJ/mol 以下となった構造を安定構造と見なした。全ての操作は Macromodel/Maestro 上で行った。DNA スピンラベル系の構造として、ラジカル分子と DNA 間の水素結合は、ラジカル部位の存在しない挿入分子に対する以前の研究[1-2]で報告された構造 (図 1) を仮定した。DNA スピンラベル系の最安定構造を得るために、初期構造として、これまでの研究[1-2]で同定された構造 (構造 A)、全てのラベル分子のラジカル部位が DNA 二重鎖の隙間に入り疎水性相互作用により安定化した構造 (構造 B)、及び 1 つのラジカル部位のみ DNA 二重鎖の外側に向けた構造 (構造 C) の三種類の構造を用いた。これらの構造に対し、low-mode 法を用いて構造探索を行い、それぞれ構造最適化を行った。得られた最安定構造及び準安定構造よりラジカル部位のみを取り出し、 g テンソル及び McWeeny-Mizuno の式[3-4]より零磁場分裂テンソルを ROB3LYP/cc-pVDZ 法を用いて計算した。

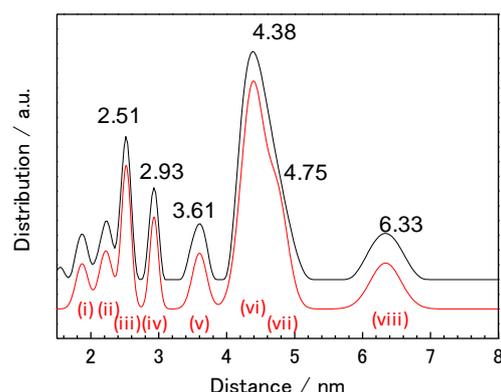


図 3 PELDOR 法による距離分布
赤線はガウス関数によるフィッティングを示す。

【結果と考察】PELDOR 法によって得られたスピン間距離の分布を図 3 に示す。構造 A は、距離分布(viii)に相当する異種ラジカル間距離を持つ。この構造は、構造 C に比べてエネルギーが高く、距離分布(vi), (vii)に比べて小さい割合であることにも整合性がある。これは、挿入分子にラジカル部位を付加することで、系の構造が変化したことを意味する。他方、全ラジカル部位に対し疎水性環境を想定した構造 (構造 B) では、PELDOR の実験結果における最大強度の距離分布(vi), (vii)近傍のスピン間距離が得られたが、構造 A に比べエネルギーが高かった。これは、ラベル分子のラジカル部位における立体的制約が疎水性相互作用による安定化の効果よりも大きいためと考えられる。ラジカル部位の比較により、短い疎水性部位の NA-TEMPO は、DNA と小さい相互作用を持つと思われる。これらの結果を考慮して 1 つの NA-TEMPO を DNA 二重鎖の外側に向けた構造 (構造 C) は、最も低いエネルギー値を与え、異種ラジカル間距離は最大強度の距離分布(vi), (vii)と一致した。当日は、分子力学計算から得られた構造の詳細及び量子化学計算により得られた磁気的パラメータを含めて考察する。

[1] Nakatani, K.; Hagihara, S.; Goto, Y.; Kobori, A.; Hagihara, M.; Hayashi, G.; Kyo, M.; Nomura, M.; Mishima, M.; Kojima, C., *Nat Chem.Biol.* **2005**, *1*, 39-43. [2] Nomura, M.; Hagihara, S.; Goto, Y.; Nakatani, K.; Kojima, C.; *Nucleic Acids Res. Suppl.* **2005**, *49*, 5, 213-214. [3] Sugisaki, K.; Toyota, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; Takui, T., *ChemPhysChem.* **2010**, *11*, 3146-3151. [4] Sinnecker, S.; Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267-12275.

VH分子の高精度計算による電子状態と分光定数

(NEC¹、産総研²、お茶の水大³) ○友成六美¹、長嶋雲兵²、平野恒夫³

<序>

私達は3d遷移金属原子を含む小分子の電子状態に対して、高度に電子相関を取り入れた計算を行う事によりその分光定数の研究を行っており、特にハイドライド(M-H)分子に注力して、これまでにCoH、MnH、CrH分子の計算結果を発表してきた^{a),b)}。今回は、TiH分子の計算の結果、及び、VH分子の計算の中途結果を報告する。TiH分子は実験から、基底状態も第一励起状態も $^4\Phi$ 状態であることが知られており、両状態間の遷移($A^4\Phi - X^4\Phi$)^{c,d)}、及び、 $B^4\Gamma$ 励起状態への遷移^{e)}が観測されている。これまでの理論計算では、これらの状態の分光定数が得られておらず、高精度な再計算が必要である。一方、VH分子はほとんど測定がなされておらず、実験からは基底状態ですらその分光定数は知られていない。過去の計算から、基底状態は $^5\Delta$ 状態と推定されている。これまでのM-Hの実績から、私達の計算方法でVHの分光定数を予想してみたい。

<計算方法>

基底関数はClementi-RoettiのSTF(Slater-type functions)を基に、diffuse関数や分極関数を加えて作成した。TiとV原子の基底関数のexponentには、各々の原子の($3d^4 4s^2$)状態と($3d^{n+1} 4s^1$)状態用のexponentを平均したものを採用し、最終的にはそれぞれ(11s9p5d3f1g) setとした。また、これまでと同様、H原子には(5s3p1d) setを用いた。プログラムはAlchemy IIを用い、全ての計算は $C_{\infty v}$ 対称性の下で行った。CASSCF、及びState-Averaged(SA)-CASSCF計算を各状態に対して独立に行い、CI計算用の軌道を用意するとともに、CI計算の参照関数を選んだ。アクティブ空間にはバレンス(金属の3p, 3d, 4s, 4p軌道、Hの1s軌道由来)の13軌道を選び、そこに11電子(TiH、VHでは12電子)を割り振るCASSCF計算を行った。TiHの $A^4\Phi$ 励起状態と $B^4\Gamma$ 励起状態に対しては、これまでの経験を基に、目的とする状態に重みを置いたSA-CASSCF計算を行った。具体的には、 $A^4\Phi$ 励起状態では、第三解まで取り入れ各解の重みを10%:80%:10%としたSA-CASSCF計算を行う事により収束が得られた。 $B^4\Gamma$ 励起状態では、CASSCF計算の結果からは1電子配置で記述できる状態に見えるにも関わらず、第二解を10%ほど混ぜた90%:10%のSA-CASSCF計算を行う事によりCASSCFの収束が得られた。尚、これまでの計算とは異なり、TiH、VH分子の計算では、プログラムの制約のため、3s電子をバレンスに取り入れる事ができなかった。得られた軌道を用いて、バレンス内の電子相関を取り入れるMR(multi-reference)SDCI+Q(Davidsonの補正)計算を行い、各状態のポテンシャル曲線(PEC)を求め、そこから分光定数を求めた。

<結果と考察>

表1には、TiH分子の $X^4\Phi$ 基底状態と $A^4\Phi$ 励起状態の、各状態に対する最も良い計算で得られた分光定数を、代表的な実験値とBauchilicherらの最新の計算値^{d)}と共に与えた。 $X^4\Phi$ 基底状態の実験による平衡核間距(r_e)は1.779 Åであり、21-ref MR-SDCI+Q計算による r_e は1.773 Åで

表1 TiH

States	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 E / cm^{-1}
$^4\Phi$ 基底状態			
21-ref CI+Q	1. 773	1610	0
Exp. ^{e)}	1. 779	1385. 3	0
Calc. ^{e)}	1. 788	1548. 9	0
$^4\Phi$ 励起状態			
21-ref CI+Q	1. 873	1391	10360
Exp. ^{e)}	1. 867	--	10595
Calc. ^{e)}	1. 888	1342. 6	11237
$^4\Gamma$ 励起状態			
17-ref CI+Q	1. 754	1619	18171
Exp. ^{d)}	$r_0=1. 7248$	--	18692
Calc. ^{e)}	1. 764	1592. 5	18874

あり、実験値と良く一致している。なお、MOLPRO を用いて相対論的効果を見積もったところ、 r_e に及ぼす影響は小さく(0.0002 Å 程度)、この r_e 値は確定的である。一方で、Ti-H の伸縮振動数 (ω_e) は本計算では 1610 cm^{-1} が得られたのに対し、実験値は 1385.3 cm^{-1} で、違いが大きい。Bauschlicher らの計算でも同程度の 1548.9 cm^{-1} を与えており、実験が古い事もあり、詳細な再測定が待たれる。一方、 $A^4\Phi$ 励起状態では 21-ref MR -SDCI+Q 計算による r_e 値 1.873 Å は、過去の計算と比べると改良が見られるものの、実験値 1.867 Å よりも 0.01 Å 長い。この状態を摂動するような他の状態が近傍にあるかどうか知ら

れていない^{d)}が、相対論的計算が期待される。得られた ω_e は 1391 cm^{-1} であり、基底状態の値よりも 200 cm^{-1} ほど小さい事は、Bauschlicher らの計算結果との対応が良い。励起エネルギーは 10360 cm^{-1} と得られ、実験値 10595 cm^{-1} との対応は良い。 $B^4\Gamma$ 励起状態の 17-ref MR-SDCI+Q 計算による r_e 値 1.754 Å は、過去の計算値 $r_0=1.7248$ Å よりもかなり長い。励起エネルギーは、実験値 18692 cm^{-1} に対して 18171 cm^{-1} が得られた。その他の励起状態の計算結果も報告する。

VH の $^5\Delta$ 基底状態の計算結果は、表2に過去の代表的な計算結果ともにて与えてある。実験値は

State	$r_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	励起 E / cm^{-1}
$^5\Delta$ 基底状態			
18-ref CI+Q	1.6806	1716	0
Calc. ^{f)}	1.74	1590	

先述の通り無い。得られた $r_e=1.6806$ Å は過去の計算より短めだが、近年の DFT 計算からは 1.68 Å 程度の短い値が得られている。私達のこれまでの基底状態における M-H の r_e

値が良く実験値を再現していた事から、実際の VH の基底状態の r_e は 1.68 Å 程度であると考え。得られた $^5\Delta$ 基底状態の ω_e は 1716 cm^{-1} であり、過去の計算より 100 cm^{-1} 程大きめである。これまでの M-H の計算結果から、実際の VH の ω_e 値はこの値から大きく異ならないと考える。実際に測定が実現出来るよう期待される。そのほかいくつかの励起状態についても報告する。

a) M. Tomonari, R. Okuda, U. Nagashima, K. Tanaka, and T. Hirano, *J. Chem. Phys.* **126**, 14430 (2007);

b) M. Tomonari, U. Nagashima, and T. Hirano, *ibid* **130**, 154105 (2009)

c) N. Andersson, et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 3543 (2003)

d) A. Burrows, M. Dulick, C. W. Bauchlicher Jr., P. F. Bernath, R. S. Ram, C. M. Sharp, and J. M. Milson, *Astrophys.* **624**, 988 (2005)

e) T. C. Steimle, et al. *J. Chem. Phys.* **95**, 7179 (1991)

f) S. Walch and C. W. Bauchlicher Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 4597 (1983)

ZSM-5 ゼオライトナノ細孔中でのキセノン原子の吸着

(京都工芸繊維大院・工¹, 岡山大院・自然科学²) ○山下 裕生¹, 湯村 尚史¹,
鳥越 裕恵², 黒田 泰重², 小林 久芳¹

【緒言】 アルミノケイ酸塩の一種 ZSM-5 ゼオライトは SiO_2 骨格を基本とした 5 員環, 6 員環, および 10 員環から構成される. 特に 10 員環はナノメートルサイズの細孔を有しており, 様々な種類のカチオン (Cu^+ , Na^+ , Li^+ など) が担持される. ZSM-5 は特異な触媒作用を示すことで知られているが, その化学反応はゼオライトナノ細孔内部で起こるものと考えられている. 現在, ZSM-5 内部の様々な情報を探る実験的手法の一つに ^{129}Xe -NMR 測定が行われているが, その実験から ZSM-5 に配位した銅カチオンとキセノン原子との間には他のアルカリ金属カチオン間にはみられない特異な相互作用があることが報告されている [1]. この実験的知見の理解を深めるため, 本研究では ZSM-5 ナノ細孔中でのキセノン原子の特異な挙動についての詳細を密度汎関数法で検討した [2].

【計算】 本研究では ZSM-5 中の 10 員環ナノ細孔を十分再現出来るモデル ($\text{Si}_{92}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$) を用いて, その内包カチオン (Cu^+ , Na^+ , Li^+) とキセノン原子との相互作用を密度汎関数 (B3LYP) 法計算を用いて議論した. 基底関数として, キセノン原子および内包カチオンに SDD 基底, カチオンに配位している 2 つの酸素原子に 6-31G* 基底, 他の原子に 3-21G 基底を用いた. 一般に ZSM-5 中には数多くのカチオン結合サイトが存在することが知られている. 本研究では代表的な以下の結合サイトを考えた (図 1): ストレートチャンネルとジグザグチャンネルの交差点付近の結合サイト (i), ストレートチャンネル壁面の 5 員環上 (ii) の結合サイト及び 6 員環上 (iii) の結合サイト. これら 3 つの結合サイトを考えることで, キセノン-カチオン相互作用のサイト依存性を調べた.

【結果・考察】 銅担持 ZSM-5 中にキセノン原子が吸着された最適化構造を 3 つの結合サイトについて図 1 に示す. 密度汎関数法計算の結果, 交差点付近に位置した銅カチオンはキセノン原子とある程度強く相互作用することが分かった. この時, 安定化エネルギーは 9.0 kcal/mol となり, この値は 5 員環上および 6 員環上の場合と比べて大きい. また, 銅カチオンとキセノン原子間距離については, 5 員環上 (2.729 Å) および 6 員環上 (3.348 Å) に銅カチオンが位置している場合よりも交差点付近に位置した場合の方が短い距離 (2.570 Å) となった. キセノン原子がゼオライト内部に吸着した際の安定化エネルギーの大きさが結合サイトにより異なるのは, カチオンのゼオライト骨格への配位環境に関係していると考えられる. ゼオライト骨格に配位しているカチオンとキセノン原子とが相互作用する場合, 骨格自体にも変形が生じる. この変形による不安定化エネルギーがサイト依存性の起源となる. つまり 5 員環上および 6 員環上におけるカチオ

ンのゼオライト骨格への配位数は交差点付近における配位数（二配位）よりも大きく、骨格変形由来の不安定化エネルギーが交差点付近に比べて大きな値になる。そのためキセノン原子が吸着することによる系全体としての有意な安定化は得られない。

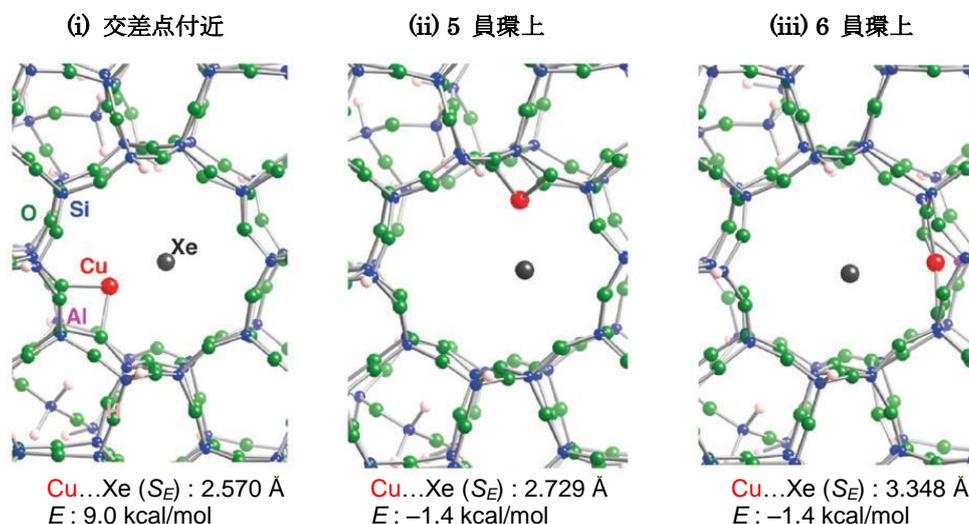


図 1 キセノン原子が銅担持 ZSM-5 中の 3 種類のカチオン配位サイトに吸着した最適化構造。SE はカチオンとキセノン原子の距離を表し、E はキセノン原子の吸着による系全体の安定化エネルギーを表している。

このサイト依存性はアルカリ金属担持ゼオライトの場合にはみられず、ナトリウムカチオンとリチウムカチオンの場合ではいずれの結合サイトにおいてもキセノン原子がゼオライト内部に吸着することができなかった。一般にキセノン原子が一価カチオンに近づく場合、キセノン原子の電子分布が分極されキセノン原子とカチオン間に誘起相互作用が生じ安定化する。しかしこの誘起相互作用からアルカリ金属カチオンと銅カチオンの計算結果の違いを説明することは難しい。そこで詳細な電子密度分析を行い、ゼオライト骨格に担持された一価カチオンの電子状態を調べた。その結果、銅カチオンが骨格酸素原子に配位すると、10 個の 3d 電子のうち一部が 4s 軌道に昇位することが明らかになった。この昇位により銅の 3d 軌道はキセノン原子の 5s 電子を受容することが可能になり、系のエネルギーは安定化する。一方、アルカリ金属カチオンの場合はそのような顕著な電荷移動は起こらないため、キセノン原子はアルカリ金属カチオンに近づけないことが分かった。この計算結果は、キセノン原子が二配位銅カチオンのみを認識することを明らかにしたものであり、二配位銅カチオンが触媒活性点として働くことを考えると、 $^{129}\text{Xe-NMR}$ が触媒研究において重要な測定であることが示唆される。

【参考文献】

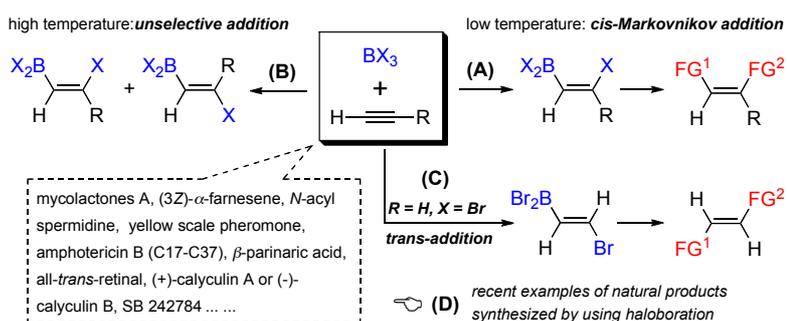
- [1] H. Torigoe, T. Mori, K. Fujie, T. Ohkubo, A. Itadani, K. Gotoh, H. Ishida, H. Yamashita, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2642.
- [2] T. Yumura, H. Yamashita, H. Torigoe, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2392.

アルキンに対するハロボレーション反応の理論解析

(東大院薬¹, 理研基幹研²) ○王 超^{1,2}, 内山 真伸^{1,2}

Introduction

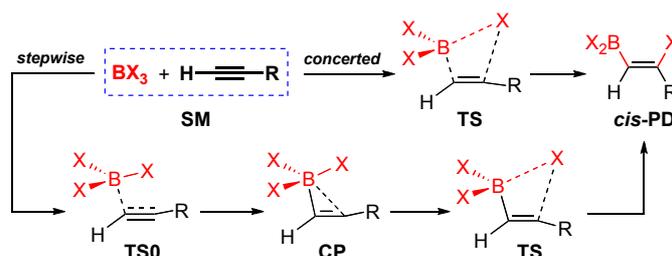
Haloboration of alkyne is an important reaction in synthetic organic chemistry to afford regio/stereo-defined C=C double bonds which can be further functionalized at both halogen- and boron-sites to provide a wide range of multi-functionalized alkenes (Scheme 1).¹ Thus, since the first discovery by Lappert and Prokai in 1964,² this methodology has attracted continuous interests from chemists and has been successfully applied in synthesis of a variety of natural products, bioactive compounds and pharmaceuticals. However, till now details of the mechanism of this reaction are far from being settled, despite such information would be helpful in improving the reactivity and selectivity of the reactions, as well as in designing more efficient alkyne metalation. Here we would like to report the first systematical computational and theoretical studies on the mechanism for the haloboration of alkynes, addressing the questions such as the reactivity, origin of the regio/stereoselectivity, etc.



Scheme 1

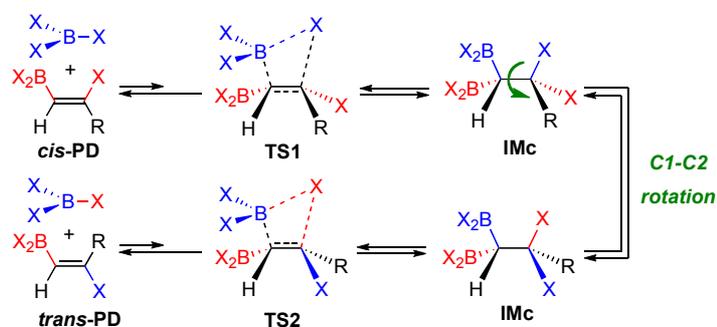
Result and discussion

Experimental observations showed that this reaction proceeds regio-/stereo-specifically at lower temperature whereas the stereo-selectivity dramatically decreases or even totally converts cis into trans isomer at higher temperature in some cases (Scheme 1). In calculation, acetylene and propyne as representative alkynes, and boron halides as representative haloboration reagents were employed and all calculation were done at B3LYP/6-31+G* level. The present results have addressed some important aspects. Firstly, the addition reaction undergoes through two different pathways, the concerted or the stepwise route, depending on the reaction conditions, including alkyne substrate, boron reagents and solvent, etc. (Scheme 2). In both cases, this reaction in general proceeds through four-centered transition states that are pivotal for determining the reactivity and regio-/stereo-selectivity.



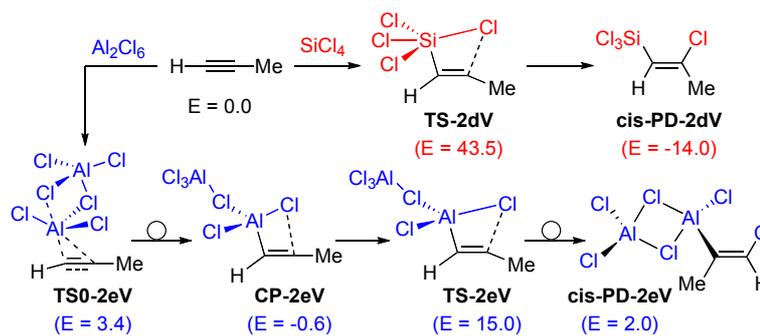
Scheme 2

Secondly, the decrease or conversion of stereo-selectivity at higher temperature is considered as a result of boron halide-mediated conformational isomerization of the product, cis-alkenes (PD) via an addition-elimination routine (Scheme 3). This process usually showed a relatively high E_a value, which is in good agreement with the experimental fact that (i) the isomerization requires a higher temperature than (the first) haloboration and (ii) boron halides with lower Lewis acidity may suppress the conversion. For case of bromoboration of acetylene, regularly used conditions including a large excess of BBr_3 , high temperature and long reaction time, or prolonged heating during repeated distillation for separation, should accelerate the isomerization to give trans-PD eventually.



Scheme 3

Finally, DFT calculations of the hypothetical direct haloalumination and halosilation of propyne to compare with the case of haloboration showed that neither process is favorable, strongly intimating that haloboration of alkynes is a unique elemento-metalation, proceeding readily under mild conditions owing to the kinetic and thermodynamic characteristics of boron halides (Scheme 4).



Scheme 4

Conclusion

In this work, we have examined in detail the mechanism for haloboration of alkynes by means of DFT

studies, results of which well match and explain the experimental findings. Knowledge obtained here on the reaction route, region-/stereo-selectivity and comparison with other metalations should be valuable for further investigations of reaction mechanisms, as well as in development and applications of elemento-metalation of unsaturated compounds. Work to clarify other heterometalation reaction pathways and mechanisms, both theoretically and experimentally, is in progress.

Reference

1. a) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 629. b) E.-I. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6738.
2. M. F. Lappert, B. Prokai, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 384.

ウラシル置換体の励起状態緩和機構

(北大院・理) ○山崎 祥平、武次 徹也

【序】

DNA や RNA を構成する核酸塩基は紫外光を強く吸収するが、生成した励起状態の寿命はピコ秒またはそれ以下と非常に短い。この観測事実は、理論的にはポテンシャルエネルギー曲面間の円錐交差を通過して励起状態から基底状態へ戻る高速な無輻射失活過程の存在によって説明される。またこの緩和機構により、核酸が強い光安定性を得ると言われている[1]。

我々は、核酸塩基の一つウラシル、及びその 5 位の水素原子を他の官能基で置換した分子 (図 1) に着目し、これらの分子の励起状態における振る舞いについて高精度な量子化学計算による検討を行ってきた。特に、置換基の影響を調べることで、緩和機構のより詳細な知見を得ることを目指してきた。本発表では、昨年の本討論会[2]で

予備的な結果を示したウラシル (U) とそのフッ素置換体である 5-フルオロウラシル (5FU) についてのさらなる計算結果を示すとともに、ウラシルのメチル置換体であり自身も核酸塩基の一つであるチミン (T、5-メチルウラシル) について計算した結果も加えて報告する。これら三つの塩基の励起状態寿命は、実験による観測では $U < T < 5FU$ の順で長くなる傾向が見られる (例えば[3])。三つの分子について励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を計算してその結果を比較することで、寿命並びに緩和機構に対して置換基が及ぼす効果について議論を行う。

【計算方法】

Multi-state (MS) CASPT2 法を用い、U・T・5FU の三つの塩基について光励起してから円錐交差に至るまでのポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。特に、MS-CASPT2 法はエネルギー計算のみに使うのではなく、エネルギーの解析微分を用いた構造最適化にも採用した。基底関数には Sapporo-DZP [4] を用い、計算は全て MOLPRO 2008.1 で実行した。

【結果】

MS-CASPT2 法による最適化で得られた ${}^1\pi\pi^*$ 及び ${}^1n\pi^*$ 状態のエネルギー最小点の構造を図 2 に示す。三つの塩基とも、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態の最小点では 3 位の窒素原子 (N3) と 6 位の炭素原子 (C6) が面外に持ち上がった構造になるのに対し、 ${}^1n\pi^*$ 状態の最小点では六員環がほぼ平面を保った構造になる。また ${}^1\pi\pi^*$ 状態については、CASSCF 法で最適化を行ったときには図 2 の a-c のものと定性的に異なる構造が得られた。これは、近接する二つの ${}^1\pi\pi^*$ 状態について

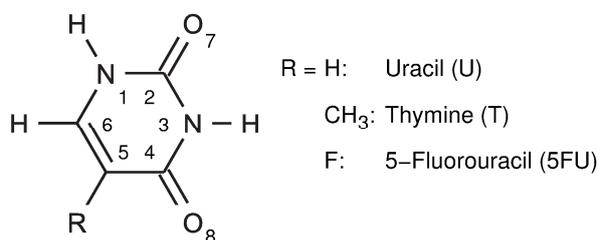


図 1 : ウラシル置換体の分子構造。

摂動法によって取り込まれる動的電子相関のエネルギーの大きさが互いに異なり、これらの状態のポテンシャル曲面がCASPT2とCASSCFとの間で著しく変化するためであると考えられる。このように、ウラシル置換体の励起状態については、エネルギー最小点の定性的な構造決定においてさえも動的電子相関の取り込みが極めて重要となる。

図3は、 $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギー最小点から基底状態との円錐交差に至るまでのポテンシャルエネルギー曲線である。第一励起状態のエネルギーを見ると、 $^1\pi\pi^*$ 状態の最小点(-180°付近)から低い障壁を超えて円錐交差(-80°付近)に達している。この障壁の高さは、UとTでは非常に小さい(0.01 eV程度)のに対し、5FUではより大きくなる(約0.2 eV)。このことから、5FUの励起状態の寿命がU・Tより長くなるのはこの $^1\pi\pi^*$ 状態における障壁の高さが原因であると見なすことができる。一方、UとTのエネルギー障壁の間には、メチル化による寿命の変化に対応するような相異が見られなかった。これら二つの塩基における $^1\pi\pi^*$ 状態の寿命の違いは、本研究の計算で考えなかった要因、例えば溶媒との相互作用の影響に由来している可能性がある(文献[3]の実験は極性溶媒中のもの)。当日は、 $^1n\pi^*$ 状態から円錐交差に至るポテンシャル曲線についても加えて議論する。

【参考文献】

- [1] C. E. Crespo-Hernández et al., Chem. Rev. **104**, 1977–2019 (2004).
- [2] 山崎祥平、武次徹也、第4回分子科学討論会、2P110、大阪。
- [3] T. Gustavsson et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 607–619 (2006).
- [4] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>.

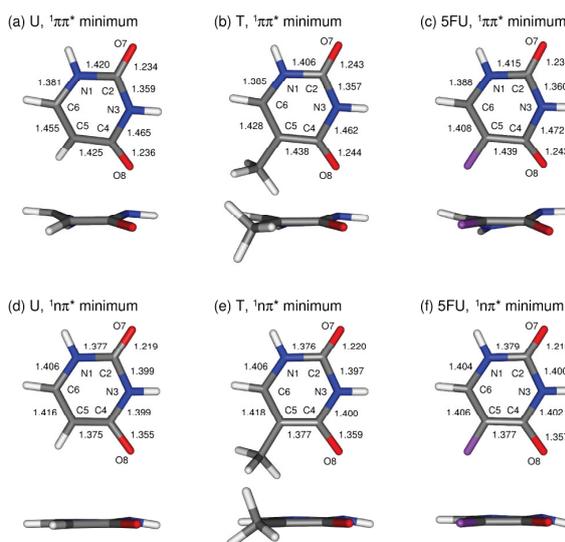


図2：MS-CASPT2法で最適化した、 $^1\pi\pi^*$ 状態(a-c)並びに $^1n\pi^*$ 状態(d-f)のエネルギー最小点の構造。数字は結合長(単位：Å)。

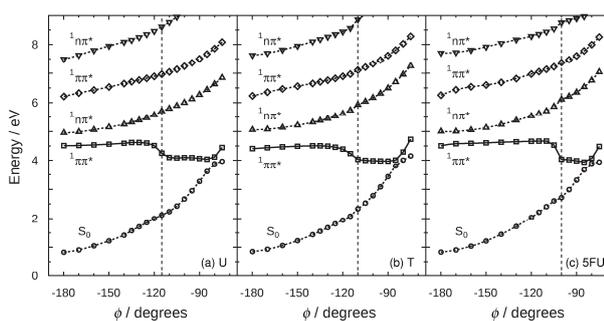


図3：MS-CASPT2法で計算した、 $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギー最小点と $^1\pi\pi^*$ 状態・基底状態間の円錐交差点とを結ぶポテンシャルエネルギー曲線。実線は第一励起状態、破線は他の電子状態のエネルギー。反応座標 ϕ (< 0)は二面体角N1-C6-C5-Rで定義。

Molecular Tailoring Approach に基づく MP2・RI-MP2 法のアセスメント

(分子研¹, University of Pune², Indian Institute of Technology, Kanpur³)

○河東田 道夫¹, Anuja P. Rahalkar^{2,3}, Shridhar R. Gadre^{2,3}, 永瀬 茂¹

【序】Molecular Tailoring Approach(MTA)は分子をフラグメントに分割して取り扱うことにより、巨大分子の量子化学計算を効率的に行うことが可能な線形スケーリング量子化学計算法である。MTAはHartree-Fock(HF)法や密度汎関数(DFT)法だけでなく、Møller-Plesset2次摂動(MP2)法にも拡張されており、生体分子やナノ分子内で重要となるファンデルワールス力などの非共有結合相互作用を効率的に取り扱うことが可能である。本研究[1]では、大きな分子のMTA-MP2計算を高速に行うために、以前に本グループで開発した高速・高並列MP2およびRI-MP2プログラムを適用し、MTA-MP2およびMTA-RI-MP2計算プログラムの開発を行った。本発表では、水クラスターやタンパク質等のテスト分子に対して、MTA-MP2およびMTA-RI-MP2のテスト計算を行い、精度と計算速度の検証を行う。

【MTAの概略】MTAはGadreらによって提案された大規模分子を効率的に計算することが可能な量子化学計算手法である[2]。MTAでは分子を小分子のフラグメントに分割し、小分子の計算を複数回実行するので、計算コストを大きく減らすことが可能である。その結果、通常量子化学計算では不可能であった巨大なナノクラスター等の量子化学計算の実行が可能である。また、分割された小分子の計算が独立しているため、並列計算を非常に高い効率で行なうことが可能である。

MTAでは分子を重なりのある小分子のフラグメントに分割して計算を行う。フラグメントに分割する際、共有結合を切断する場合には、端の原子が本来持っている共有結合性を保持するために水素原子を用いてキャップを行う。分子のフラグメント化はMTA用の可視化ソフトウェアであるMetaStudio[3]を用いて手動で行なうことも可能であるが、R-goodnessパラメータ(R_g)を用いて自動的に行なうことも可能である。R-goodnessパラメータを用いると、フラグメント f_i は原子 i から半径 R_g 内の球内に存在する全ての原子により構成される。 R_g が大きくなるにつれ、計算に用いるフラグメントのサイズが大きくなるので、MTAによる誤差が系統的に小さくなる。図1はレチナールのMTA計算の際のフラグメント分割の例である。この例では、 $R_g=4.3\text{\AA}$ とし、レチナール分子をフラグメント f_1 と f_2 、およびその重なり部分のフラグメント $f_1 \cap f_2$ に分割している。

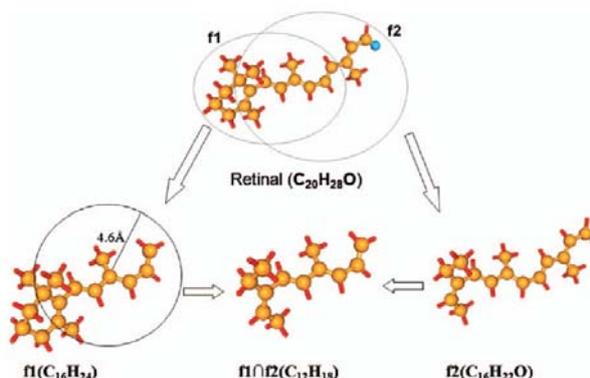


図1. レチナールのMTA計算の際のフラグメント分割の例

MTAでは全エネルギーは次式に基づいて計算を行う。

$$E = \sum E^{f_i} - \sum E^{f_i \cap f_j} + \dots + (-1)^{k-1} \sum E^{f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k} \quad (1)$$

ここで E^{f_i} はフラグメント f_i のエネルギー、 $E^{f_i \cap f_j}$ は2個のフラグメント f_i と f_j の重なり部分により定義されるフラグメント $f_i \cap f_j$ のエネルギー、 $E^{f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k}$ は k 個のフラグメント f_i, f_j, \dots, f_k の重なり部分により定義されるフラグメント $f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k$ のエネルギーである。MTAではエネルギー勾配や電子密度も(1)式と同様の表式に基づいて計算することが可能である。MTAではフラグメントの計算は従来法と全く同じ方法で計算することが可能であるので、GaussianやGAMESSなどの任意の量子化学計算プログラムをpython等のスクリプト言語で制御することにより容易に計算することが可能である。

【MTA-MP2 のアセスメント】 MTA で高速に MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込まれた高速・高並列 MP2 プログラム[4]を MTA に対応するように修正を行った。MTA-MP2 の精度と計算時間のテストとして、テスト分子に α , β -アラニン(Ala) n 量体($n=10, 20$)、水クラスター(H_2O) $_n$ ($n=16, 32, 64$)、ホウ酸クラスター(H_3BO_3) $_n$ ($n=20, 30$)、タンパク質(PDB ID: 1L2Y)を用いて計算を行った。基底関数には 6-31G*を用いた。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz PC をギガビットイーサネット で 32 台接続した PC クラスタで実行した。表 1 に従来法の HF エネルギー $E(\text{HF})$ とその MTA による誤差 $\Delta E(\text{HF})$ 、従来法の MP2 相関エネルギー $E(2)$ とその MTA による誤差 $\Delta E(2)$ 、および MP2 エネルギーの MTA による誤差 $\Delta E(\text{MP2})$ を示す。また、従来法と MTA 法の計算時間も示す。どのテスト分子の計算の場合でも、MP2 エネルギーの誤差が 1.4 mHartree 以内となり、化学精度を十分に満たす精度で計算が可能である。また、MTA-MP2 の適用によって、(H_3BO_3) $_{30}$ や 1L2Y などのサイズの大きな分子の計算では、計算時間は 1/3 以上短縮された。MTA-MP2 を用いることにより、化学精度を損なうことなく計算時間の短縮、計算リソース量の削減が可能であり、より大きなナノ・生体分子等の MP2 計算の更なる高速実行が期待される。

表 1. 従来法による HF エネルギー $E(\text{HF})$ 、MP2 相関エネルギー $E(2)$ [Hartree]と MTA による誤差 $\Delta E(\text{HF})$ 、 $\Delta E(2)$ 、 $\Delta E(\text{MP2})$ [mHartree]および従来法(T_{Actual})と MTA(T_{MTA})の計算時間[分]

	$E(\text{HF})$	$\Delta E(\text{HF})$	$E(2)$	$\Delta E(2)$	$\Delta E(\text{MP2})$	T_{Actual}	T_{MTA}
β -(Ala) $_{10}$	-2705.457713	0.241	-7.891064	0.133	0.374	22	14
β -(Ala) $_{20}$	-5163.915356	0.301	-15.066664	0.168	0.469	408	49
α -(Ala) $_{10}$	-2705.493815	0.361	-7.944869	0.053	0.414	37	58
α -(Ala) $_{20}$	-5164.053456	0.349	-15.175683	0.175	0.524	532	446
(H_2O) $_{16}$	-1216.341473	0.045	-3.005613	0.122	0.167	1.3	1.3
(H_2O) $_{32}$	-2432.706998	-0.360	-6.025657	0.075	-0.285	6.8	7.8
(H_2O) $_{64}$	-4865.452052	1.123	-12.080094	0.198	1.321	92	105
(H_3BO_3) $_{20}$	-5023.997729	0.013	-12.129070	0.067	0.080	93	60
(H_3BO_3) $_{30}$	-7536.048013	-0.053	-18.210712	0.172	0.119	618	189
1L2Y	-7439.551786	0.500	-22.086389	0.571	1.071	3613	1576

【MTA-RI-MP2 のアセスメント】 RI-MP2 法を MTA に適用して計算の更なる高速化することを目的として、GAMESS に組み込まれた RI-MP2 プログラム[5]を MTA に対応するように修正を行った。MTA-RI-MP2 の精度と計算時間のテストとして、テスト分子に α , β -アラニン(Ala) n 量体($n=10, 20$)、水クラスター(H_2O) $_{32}$ 、タンパク質(PDB ID: 1L2Y)を用いて計算を行った。基底関数には 6-31G*、補助基底関数には Weigend の cc-pVDZ を用いた。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz PC をギガビットイーサネット で 32 台接続した PC クラスタで実行した。表 2 に MTA-RI-MP2 による MP2 電子相関エネルギーの誤差、および MTA-MP2 と MTA-RI-MP2 の計算時間を示す。MTA-RI-MP2 導入による誤差は最も大きな 1L2Y の場合でも 1.5 mHartree と化学精度を十分に満たす程度の誤差であった。また、MTA-RI-MP2 により、MP2 エネルギーの計算時間は約 1/2 程度に短縮された。MTA-RI-MP2 を用いることにより、化学精度を損なうことなく計算時間の短縮、計算リソース量の削減が可能であり、より大きな分子での MTA-MP2 計算の更なる加速が期待される。

表 2. MTA-RI-MP2 による MP2 電子相関エネルギーの誤差 $\Delta E(2)_{\text{RI}}$ [mHartree] および MTA-MP2 と MTA-RI-MP2 の計算時間($T_{\text{MTA-MP2}}$, $T_{\text{MTA-RI-MP2}}$) [分]

	$\Delta E(2)_{\text{RI}}$	$T_{\text{MTA-MP2}}$	$T_{\text{MTA-RI-MP2}}$
β -(Ala) $_{10}$	0.445	14	9
β -(Ala) $_{20}$	0.841	41	24
α -(Ala) $_{20}$	0.689	564	258
(H_2O) $_{32}$	-0.086	11	6
1L2Y	1.543	1512	423

[参考文献] [1] A. P. Rahalkar, M. Katouda, S. R. Gadre, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **31**, 2405 (2010). [2] A. P. Rahalkar, S. D. Yeole, V. Ganesh, and S. R. Gadre, *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Vol. 13, edited by R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, J. Leszczynski, (Springer, Berlin, 2011), pp. 199. [3] V. Ganesh, *J. Comput. Chem.* **30**, 661 (2009); <http://code.google.com/p/metastudio/> [4] K. Ishimura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **27**, 407 (2006). [5] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2121 (2009).

1P121

参照点ダイナミクスを用いたタンパク質の構造サンプリングの研究

(京大院・理) ○山本武志

生体分子、特にタンパク質の安定構造やリガンド結合に伴う構造変化を予測することは、生体分子のシミュレーションにおいて最も重要なテーマの一つである。しかし、タンパク質の構造変化の時間スケールは、現在の計算機能力で一般的にアクセスできる時間スケールよりも3桁程度長く、通常的全原子 MD では大域的な構造変化を容易にシミュレートすることが出来ない。この時間スケールの問題を克服するために、様々な方法が提案されている。例えば、Vanden-Eijnden らはタンパク質のドメイン運動を加速するため、集団座標のみを高温で動かす全原子 MD の方法(temperature-accelerated MD)を提案している (CPL426,168,2006; PNAS 107, 4961,2010)。具体的には、ドメインの重心などを記述する参照点 (集団座標) $\{R_I\}$ を導入し、以下のような拡張ハミルトニアンを考える：

$$H_{ext} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + U(r) + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_I \frac{1}{2} k [R_I - G_I(r)]^2$$

ここで $\{r_i\}$ は全原子系の座標、 $U(r)$ はポテンシャルエネルギー、 $G_I(r)$ はドメインの重心である。 $\{R_I\}$ と $\{r_i\}$ に異なる温度 $\beta_R^{-1} > \beta^{-1}$ の熱浴をつけて動かすことを考える。

$$M_I \ddot{R}_I = -k(R_I - G_I(r)) - M_I \gamma_R \dot{R}_I + \sqrt{2M_I \gamma_R / \beta_R} \xi_I$$

$$m_i \ddot{r}_i = k(R_I - G_I(r)) c_{ii} - m_i \gamma r_i + \sqrt{2m_i \gamma / \beta} \xi_i$$

γ_R , β_R などのパラメタは、 $\{R_I\}$ と $\{r_i\}$ のダイナミクスが断熱的になるように選ぶ。その結果、 $\{R_I\}$ は近似的に自由エネルギー面上を高温で動くようになる。上に述べた方法以外にも、全原子 MD で集団運動を加速させる方法は色々と考えられる。このポスターでは、比較的小さなタンパク質に以下の3つの方法を適用し、その特性やパフォーマンスについて検討する：(1) temperature-accelerated MD (上で説明したもの)、(2) 参照点に対してメタダイナミクスを使って構造変化を起こさせる方法、(3) 参照点に対して self-guiding force を加える方法 (high-frequency motion にフィルターをかけて、low-frequency motion のみを加速させる方法)。

1P122 化学反応経路自動探索の効率化：GRRMプログラムのパフォーマンスの検討 (豊田理研) 大野公一

【序】 化学反応経路の全面的自動探索は4原子以上では全く不可能と考えられてきたが[1]、超球面探索法によってこれが可能になり[2]、GRRMプログラムの開発により種々応用されている。しかし、超球面探索法による反応経路の全面探索は、原子数が増えると急激に計算量が増大するため、その対策が課題である。対策の1つとして超球面探索の並列化を進めており、使用する計算機のコア数にほぼリニアな高速化が可能であることがわかった[3]。今回は、超球面探索法において、非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を優先させる option である Large ADD following (IADDF)の探索パラメータの設定値に対し、計算時間及び探索範囲がどのように依存するかを詳しく解析し、計算時間を大幅に短縮しても大部分の構造や反応経路が探索でき、重要な構造や反応経路の探索が飛躍的に効率化できることを見出した。

【方法】すでに反応経路全面探索実績のある系を対象とし、量子化学計算には Gaussian (g03 または g09) を使用し、超球面探索プログラム GRRM11[3]を用いて IADDF 法のパフォーマンスを調べた。IADDF 法には3つの重要なパラメータ(LADD, NRUN, NLowest)がある。LADD は、ADD の大きい経路を何番目までに制限するかの指定である。NRUN (非並列 GRRM プログラムでは MaxRUN) は、超球面探索の対象となる平衡構造(EQ)を乱数で自動発生させた初期構造からの構造最適化で求めるとき自動発生させる初期構造の個数の指定である。NLowest は、超球面探索法を適用する EQ の数をエネルギーの低い方から何個までに制限するかの指定である。今回は、NRUN と NLowest は原子数の5倍程度に固定し、LADD を変えて、全面探索を行った場合を1としたときの計算時間率、EQ 探索率、TS 探索率をそれぞれ求めた。

【結果・考察】 IADDF 法の重要なパラメータである LADD を3から10の範囲で変えて、H₂CO₂(◆), H₃C₂N(■), および H₃CNO(▲)について、B3LYP/6-31G*レベルで求めた計算時間率、EQ 探索率、TS 探索率を、それぞれ、図1-3に示す。

計算時間率の LADD 依存性は、図1に示したように、非常に大きく、LADD の値を小さくすると急激に減少する。GRRM プログラムによる探索時間は、系が少し大きくなると、数週間から数カ月以上にもなるので、計算時間の短縮は、非常に大きな意味をもつ。LADD=10 の場合でも全面探索の5割以下であり、これは、1年かかるものが半年以内で、2ヶ月かかるものが1ヶ月以内でできることを意味する。図1の結果から、LADD=5 以下では5分の1以下に、LADD=3 にすると10分の1以下にまで計算所要時間が短縮することがわかる。

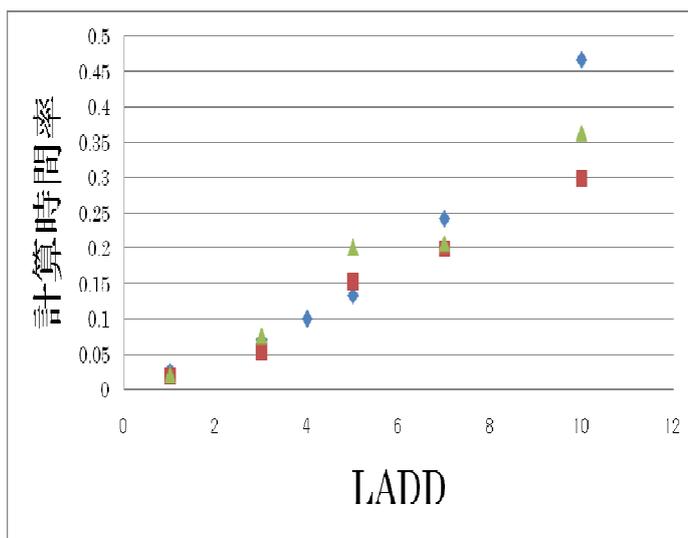


図1 計算時間率の LADD 依存性

EQの探索率は、図2に示されているように、GRRMプログラムで標準値に指定されているLADD=5以上で0.8以上を示しており、全面探索の8割以上が探索できている。NRUNを原子数の5倍以上に設定しているため、ランダムに発生させた初期構造からの構造最適化がこれらの系ではかなり効果的であることがわかる。一方LADDを4以下にすると、EQの探索率は少し低下するが、LADD=3でも6-8割のEQを探索することができている。図1の計算時間率は、LADD=3では全面探索の所要時間の10%未満であり、10分の1以下の時間で6割以上の平衡構造を効率的に見出すことができている。なお、探索から漏れた構造は最安定構造と比べてかなりエネルギーの高い領域に分布しており、LADD \geq 5で500 kJ/mol以上の高エネルギー領域にあり、LADD=3でも430-450 kJ/mol以上の領域にあるため、全面探索の1割未満の時間でグローバルな極小から数百 kJ/mol以内の領域を漏れなく探索できることがわかった。

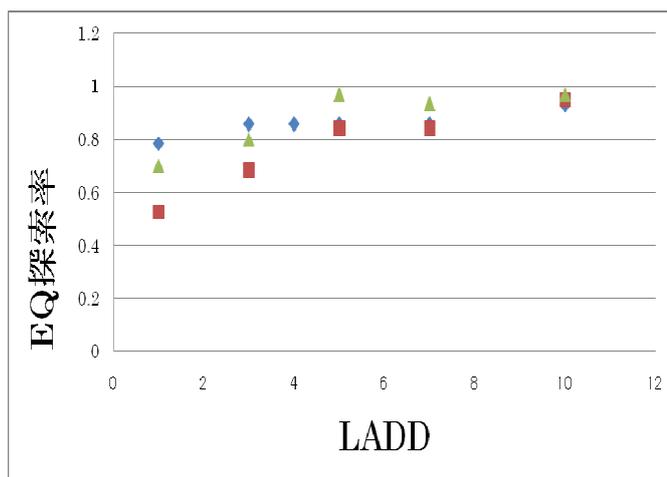


図2 EQ探索率のLADD依存性

TS探索率は、EQの場合と顕著に異なり、図3から明らかなように、LADDの値に対し、かなり大きな依存性を示す。標準値のLADD=5付近では、TSの探索率は、全面探索の5-6割程度であり、LADD=10でも8割程度にとどまっている。LADD=3でのTS探索率は3-4割程度であり、低エネルギーのTSが優先的に見つけられるが、高エネルギーのTSはかなり大幅に無視される。

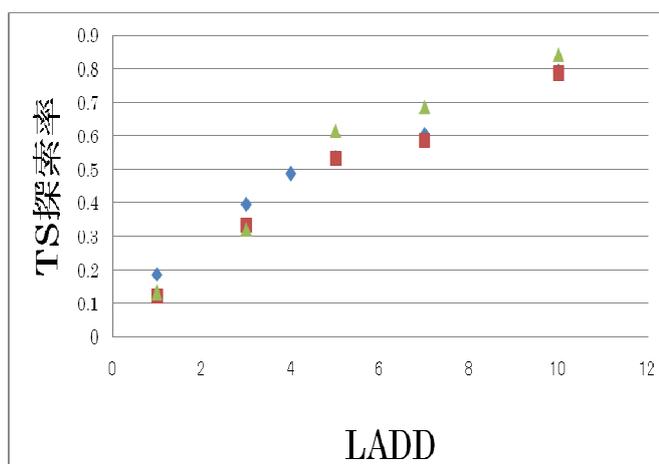


図3 TS探索率のLADD依存性

図1の結果と合わせると、LADD=5付近では全面探索の場合の所要時間の

5分の1以下の時間で低エネルギーのTSの大半を見つげ出すことができ、LADD=3でもエネルギー的に重要なTSの大部分を10分の1以下の時間でみつげ出せることは、IADDF法の非常に大きな利点であるといえる。

【結論】 IADDF法の重要なパラメータであるLADDの値を調節することで、必要度の高い低エネルギー構造を、非常に効率的に探索できることがわかった。

[1] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley (1999).

[2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

[3] 大野公一, 長田有人, 前田理, 諸熊奎治, 第14回理論化学討論会, 岡山 (2011), 2D1b.

ピラジンにおける超高速分子内無輻射遷移の理論的研究 — 電子状態と振動解析 —

(新潟大院・自然¹, 阪府大院・理², 東北大院・理³)

○伊藤 悠太¹, 小関史朗², 河野 裕彦³, 藤村勇一³, 島倉紀之¹

【序論】

生体を構成するピリミジン塩基の骨格であるピリミジンは、ピラジン (Figure 1) の異性体である。そのため、ピラジンの研究は、ヘテロ環式構造を有する生体分子の研究の先駆けとして円錐交差を経由した超高速分子内無輻射遷移に関して有用な情報を与えてくれる。

ピラジンの超高速分子内無輻射遷移について、これまで実験的にも理論的にも、多くの研究がなされてきた。Seidner ら¹は UHF 法によって、Woywod ら²は CASSCF 法により基底状態の平衡構造における基準振動計算を行い、MRCI 法によりポテンシャルエネルギー曲線 (基底状態と 2 つの励起状態(S_1, S_2))を考慮)を求め、 S_1 - S_2 状態間の円錐交差について非断熱結合項とポテンシャル曲面の観点から報告している。また、Werner ら³は、TDDFT を用い 5 状態 (1^1A_g , 1^1B_{3u} ($1n\pi^*$), 1^1B_{2u} ($1\pi\pi^*$), 1^1B_{2g} ($1n\pi^*$), 1^1A_u ($1n\pi^*$)) を考慮したピラジンの超高速光ダイナミクスについて報告している。しかし、動的電子相関を十分に考慮したピラジンの超高速分子内無輻射遷移の研究は未だ行われていない。

今回、我々は、CASSCF 法、CASPT2 法、及び MRCI 法を用い、動的電子相関を含めた量子化学計算を行うことにより、ピラジンの超高速分子内無輻射遷移のメカニズムについて調べたので報告する。

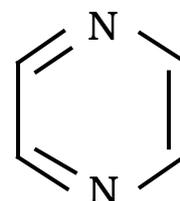


Figure 1. ピラジン

【計算方法】

ピラジンの基底状態 (1^1A_g), 及び励起状態 (1^1B_{3u} , 1^1B_{2u} , 1^1B_{2g} , 1^1A_u) の平衡構造の決定は CASPT2/6-311++G(d,p)で行った。活性空間として、2 つの n 軌道 (窒素の non-bonding 軌道), 3 つの π 軌道, 3 つの π^* 軌道の 10 電子 8 軌道 (CASPT2 (10,8)) を選択した。この計算においては、 D_{2h} 対称性を課した。4 つの励起状態への垂直励起エネルギーの計算は CASPT2(10,8)/6-311++G(d,p) 及び MRCI(10,8)/6-311++G(d,p)で行った。垂直励起エネルギーの計算では、全く内殻固定を行わない計算と、炭素原子と窒素原子の 1s 軌道の電子のみ内殻固定を行い、それ以外の電子について動的電子相関を考慮した 2 種類の計算を行った。

得られた基底状態及び 4 つの励起状態の平衡構造における振動解析は CASPT2 (10,8)/6-311++G(d,p)で行った。 1^1A_g , 1^1B_{3u} , 1^1B_{2u} , 1^1B_{2g} , 1^1A_u の 5 状態に対し、基底状態の平衡構造を基準とし、振動解析によって得られた基準座標に沿って CASPT2(10,8)/6-311++G(d,p)でポテンシャルエネルギーを計算し、ポテンシャル曲面を求めた。全ての計算は MOLRO パッケージを用いて行った。

【結果と考察】

Table 1 に基底状態の平衡構造 (D_{2h}) での垂直励起エネルギーを示す。CASPT2 法では、 $E(1^1B_{3u})$, $E(1^1B_{2u})$ が実験値よりも低くなっている。5 つの電子状態の順番は、CASSCF 法では $S_0(1^1A_g)$, $S_1(1^1B_{3u})$, $S_2(1^1B_{2u})$, $S_3(1^1B_{2g})$, $S_4(1^1A_u)$ であるが、CASPT2 法では $S_0(1^1A_g)$, $S_1(1^1B_{3u})$, $S_2(1^1A_u)$, $S_3(1^1B_{2u})$, $S_4(1^1B_{2g})$, MRCI 法では $S_0(1^1A_g)$, $S_1(1^1B_{3u})$, $S_2(1^1B_{2u})$, $S_3(1^1A_u)$, $S_4(1^1B_{2g})$ である。着目す

Table 1. 基底状態のエネルギーを基準とした、基底状態の平衡構造における 4 つの励起状態への垂直励起エネルギー。core は内殻固定をした軌道の数である。単位は eV。

method \ state	1^1A_g	1^1B_{3u}	1^1B_{2u}	1^1B_{2g}	1^1A_u
CASSCF	0.00	4.38	4.76	5.32	5.74
CASPT2 (core:6)	0.00	3.80	4.81	5.12	4.43
CASPT2 (core:0)	0.00	3.80	4.80	5.11	4.43
MRCI (core:6)	0.00	4.17	4.99	5.47	5.02
MRCI (core:0)	0.00	4.20	5.00	5.47	5.07
Exp. ⁴	0.00	3.94	4.89	—	—

べき点は、CASPT2法では S_2 状態が 1A_u であるのに対し、CASSCF法、MRCI法では S_2 状態は $^1B_{2u}$ であることである。これまでの多くの実験的、理論的研究から、 S_2 状態は B_{2u} と考えられており、このことから、CASPT2法は動的電子相関を過大に見積もっていると考えられる。Table 1には、CASPT2法とMRCI法において、C原子とN原子の1s軌道以外にある電子の電子相関を考慮した場合(core:6)と内殻固定をせず全ての電子について電子相関を考慮した場合(core:0)の垂直励起エネルギーを示している。各計算法ともcore:6とcore:0で垂直励起エネルギーに大きな差はないことから、ポテンシャルエネルギー曲面を考える際は、計算コストを考慮し、前者(core:6)を採用した。

CASPT2法によって構造最適化した基底状態及び4つの励起状態の各平衡構造での振動解析の結果、 $^1B_{2u}$ 状態において、2つの虚数振動数が確認された。Figure 2(a), (b)にその虚数振動モードを示す。(a)に示したのは b_{1g} 対称性を持つ振動モード(v_{10a}), (b)に示したのは a_u 対称性を持つ振動モード(v_{16a})である。どちらも面外変角を伴い、 $v_{10a}(b_{1g})$ では C_{2h} 対称性、 $v_{16a}(a_u)$ では C_2 対称性へと対称性が低下する。 $v_{10a}(b_{1g})$ は $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{3u}$ 状態のカップリングを引き起こす基準振動として報告されている²。一方、今回虚数振動数として確認された $v_{16a}(a_u)$ については未だ十分に研究がなされていない。 $v_{16a}(a_u)$ は $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{2g}$ 状態のカップリングを引き起こす可能性がある。

$S_2(^1B_{2u})$ 状態に励起した後、基底状態へ緩和する分子内無輻射遷移を考える上で、ピラジンの24個の振動モードのうち重要な振動モードとして、5つの全対称(a_g)振動モード $v_1, v_2, v_{6a}, v_8, v_{9a}$ と $^1B_{2u}$ - $^1B_{3u}$ の vibronic-coupling を引き起こす v_{10a} がある。これらに加え、今回確認された虚数振動モード v_{16a} も考慮し、分子内無輻射遷移の詳細を調べるため、基底状態の平衡構造を基準($Q_{16a}=0$)として、基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を描いた。 v_{6a} と v_{9a} は $n\pi^*$ 励起に、 v_1 と v_{6a} は $\pi\pi^*$ 励起に Condon-active な全対称振動モードである²。また、 $^1B_{2u}$ 状態と $^1B_{3u}$ 状態の vibronic-coupling が Q_{10a} - Q_{6a} 空間でのポテンシャル曲面の交差によって確認されている²。今回、5状態に対し、基準座標 Q_1, Q_{6a}, Q_{9a} に沿ったポテンシャル曲線を描いた所、 $^1B_{2u}$ 状態と他の3つの励起状態とが交差していることが確認された。虚数振動モード v_{16a} が関与すると考えられる $^1B_{2u}$ - $^1B_{2g}$ カップリングについて議論するには、基準座標 Q_{16a} と基準座標 Q_1, Q_{6a}, Q_{9a} で表される空間でのポテンシャル曲面について考える必要がある。そこで、まず基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を、 C_2 対称性を課し、CASPT2法により描いた(Figure 3)。 $Q_{16a}=0$ において B_{2u} 状態が鞍点となっており、 Q_{16a} の方向に座標変化し易い。また、 $Q_{16a}=-17, 17$ 付近で $^1B_{3u}, ^1B_{2u}, ^1A_u$ 状態が交差している。 $^1B_{2u}$ - 1A_u 状態間のカップリングを引き起こす振動モードは b_{2g} 振動モードであり、これに沿った基準座標と、基準座標 Q_{16a} とで表される空間を考えることで、 $^1B_{2u}$ - 1A_u 状態間遷移について議論できる。更なる議論には、非断熱結合項や遷移双極子を考慮する必要があり、現在解析中である。詳細については当日報告する。

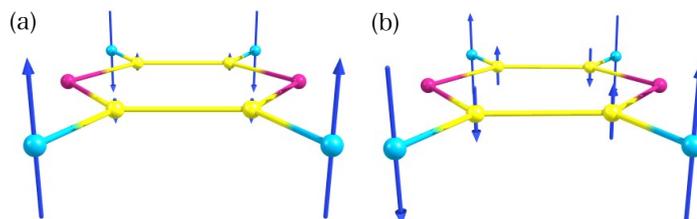


Figure 2. $^1B_{2u}$ 状態の平衡構造における虚数振動モード。(a); $v_{10a}(b_{1g})$, (b); $v_{16a}(a_u)$

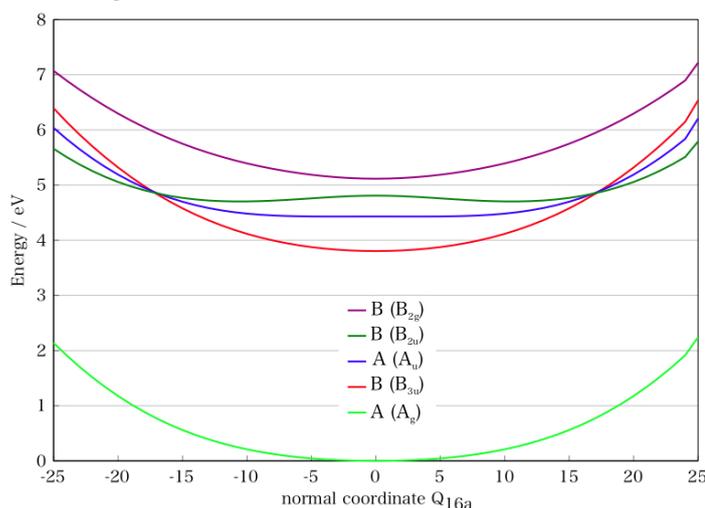


Figure 3. 基準座標 Q_{16a} に沿ったポテンシャルエネルギー曲線。 $Q_{16a}=0$ (基底状態の平衡構造)において、下から、 $A(A_u)$, $B(B_{3u})$, $A(A_u)$, $B(B_{2u})$, $B(B_{2g})$ である。A, Bが C_2 対称性での表現、括弧内が D_{2h} 対称性での表現である。

【参考文献】

- 1 L. Seidner, G. Stock, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7 (1992)
- 2 C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2 (1994)
- 3 U. Werner, R. Mitric, T. Suzuki, V. B. Koutecky, *Chem. Phys.*, **349**, 319 (2008)
- 4 K. K. Innes, I. G. Roos, W. R. Moomaw, *J. Mol. Spectrosc.*, **132**, 492 (1988)

1P124

Cl₂分子の遷移双極子モーメントの計算方法依存性に関する理論的研究

(慶大院理工) ○松岡 貴英, 藪下 聡

[序] 光解離過程の動力学計算やスペクトル計算を行う際には, 2つの量子準位間の光学遷移確率を与える遷移双極子モーメント(TDM)の情報が必要である. 配置間相互作用法(CI)を用いる場合, 通常 TDM は遷移密度行列と双極子演算子の 1 電子積分を用いて直接以下のように表す.

$$\bar{\mu}_{IJ} = \sum_{i,j} \langle \phi_i | \vec{r} | \phi_j \rangle \Gamma_{ij}^{IJ} \quad (1)$$

ここで $\bar{\mu}$, Γ , ϕ は, それぞれ状態 I と J の TDM, 遷移密度行列と分子軌道(MO)であり, 上式は MO を基底とした場合の length-form の式である. 一方, 分子系ハミルトニアンに電場強度 ϵ の静電場を追加し, その応答量として TDM を次のように計算することも可能である.

$$\bar{\mu}_{IJ} = (E_J - E_I) \left\langle \Psi_I \left| \frac{\partial \Psi_J}{\partial \epsilon} \right. \right\rangle = (E_J - E_I) \left[\sum_K C_K^I \frac{\partial C_K^J}{\partial \epsilon} + \sum_{i,j} \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial \phi_j}{\partial \epsilon} \right. \right\rangle \Gamma_{ij}^{IJ} \right] \quad (2)$$

ここで E_I , Ψ_I , C_K^I はそれぞれ状態 I のエネルギーと CI 波動関数, K 番目の CI 係数である. (2)式が示す通り, TDM は CI 係数に依存する部分と MO に依存する部分に分けることができる. 実際に 2 原子分子を例に TDM を多参照 1 電子励起 CI(MRSCI)と多参照 2 電子励起 CI(MRSDCI)で計算すると, MRSCI の方が実験値に近く, 逆に高精度とされている MRSDCI の方が TDM の精度は低く, その MO 依存性が強くかつ数値的に不安定な場合が多い.

従来の SDCI と同程度の計算コストで 4 電子励起配置までの寄与を近似的に含める計算方法として averaged quadratic coupled cluster 法(AQCC)がある[1]. この方法は, 4 電子励起配置までの寄与を平均化することによって計算コストの削減を実現している. AQCC 法では波動関数は得られないが, 線形応答理論(LRT)を応用した AQCCCLRT により 4 電子励起配置までを含めた TDM を計算することができる. Cl₂を対象に多参照 AQCCCLRT(MRAQCCCLRT)で計算した結果, この方法による TDM は, SDCI でみられるような難点を示すことなく, また数値的安定性を持つことが分かった.

本研究の目的は, 異なる配置空間の CI(MRSCI, MRSDCI, MRAQCCCLRT)法により TDM を計算し, 特に MRSDCI 法の TDM の精度が低い場合の原因を調べ, その振る舞いを分析することである. Cl₂分子の X¹Σ_g⁺と C¹Π_u状態間の TDM を対象とした.

[計算] Cl₂分子の基底状態 X¹Σ_g⁺と励起状態 C¹Π_uの電子状態計算を, COLUMBUS(5.9.2)[1]を用いて計算した. 計算は D_{2h} の symmetry orbital で行い, 基底関数は aug-cc-pvqz を用いた. MO は 3 通りの方法で計算した: (SSSCF) X¹Σ_g⁺状態の主配置についての SCF; (SASCF) Cl の 3p 由来の軌道準位に 10 電子を配置した状態(5σ_g 2π_u 2π_g 5σ_u)¹⁰の平均エネルギーについての SCF; (MCSCF) SASCF の分子軌道を初期ベクトル, (5σ_g 2π_u 2π_g 5σ_u)を活性空間として, X¹Σ_g⁺状態と C¹Π_u状態のエネルギーを平均化した SAMSCF の計算を行った. これらの分子軌道を用いて, MRSCI, MRSDCI, MRAQCCCLRT 計算を行った.

[結果と考察] 平衡核間距離 3.76bohr における垂直励起エネルギーと TDM の計算結果を表 1 に記す. SASCF と MCSCF の場合, SDCI によって得られた TDM は 1 オーダー小さいが, SSSCF では AQCCCLRT の TDM が同様の結果となった. X¹Σ_g⁺状態と C¹Π_u状態の reference の重みに着目すると, SSSCF について C¹Π_u状態の reference の重みは, SCI, SDCI, AQCCCLRT それぞれについて, 0.892468, 0.917838, 0.454333 となっていた. よって, SSSCF-AQCCCLRT

の TDM が過小評価された原因は、SSSCFMO を 1 電子軌道に選択したことが励起状態 $C^1\Pi_u$ の電子状態に適していなかったと言える。SASCF と MCSCF については、同様の分析で相関が見られなかった。

Table 1: 3.76 bohr におけるエネルギー準位, 垂直励起エネルギー, TDM の各計算結果.

	$X^1\Sigma^+_g$ / Hartree	$C^1\Pi_u$ / Hartree	ΔE / Hartree	TDM/ e*bohr
実験値[2]			0.1381	0.140
SSSCF-SCI	-919.0621086	-918.9219504	0.1402	0.146
SSSCF-SDCI	-919.5242809	-919.3357954	0.1885	0.149
SSSCF-AQCCLRT	-919.5943273	-919.4775264	0.1168	0.0287
SASCF-SCI	-919.0998497	-918.9590209	0.1408	0.132
SASCF-SDCI	-919.5286679	-919.3830914	0.1456	0.0268
SASCF-AQCCLRT	-919.5982364	-919.4571180	0.1411	0.119
MCSCF-SCI	-919.1023318	-918.9598650	0.1425	0.122
MCSCF-SDCI	-919.5304886	-919.3837255	0.1468	0.0235
MCSCF-AQCCLRT	-919.5985496	-919.4560520	0.1425	0.114

TDM は, (1)式の通り, MO 基底の遷移密度行列と dipole integral によって表される. 同じ MO を用いた計算で dipole integral は共通であるので, 遷移密度行列に着目して分析したところ, SASCF と MCSCF に共通して, SDCI で遷移密度行列の($5\sigma_g, 4\pi_{ux}$)成分が小さいことが明らかになった. 他の軌道成分にも違いが見られたが, dipole integral の $5\sigma_g$ と $4\pi_{ux}$ の間の成分は -0.65697309 と絶対値が大きく, 注目すべき軌道成分であると言える. そこで, MRSCI, MRSDCI, MRAQCCLRT の活性空間を($5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 4\pi_u$)とした計算を行った. 但し MCSCF の活性空間は($5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 3\pi_u, 4\pi_u$)とした. その計算結果を表 2 に記す.

Table 2: 3.76 bohr におけるエネルギー準位, 垂直励起エネルギー, TDM の各計算結果. 活性空間に $4\pi_u$ を含めた.

	$X^1\Sigma^+_g$ / Hartree	$C^1\Pi_u$ / Hartree	ΔE / Hartree	TDM/ e*bohr
実験値[2]			0.1381	0.140
SSSCF-SCI	-919.0664846	-918.9123809	0.1541	0.150
SSSCF-SDCI	-919.2751589	-919.0970680	0.1781	0.143
SSSCF-AQCCLRT	-919.2919827	-919.1416053	0.1504	0.0927
SASCF-SCI	-919.0817697	-918.9364687	0.1453	0.148
SASCF-SDCI	-919.2772153	-919.1287958	0.1484	0.0676
SASCF-AQCCLRT	-919.2929461	-919.1456544	0.1473	0.0992
MCSCF-SCI	-919.1223321	-918.9753532	0.1470	0.115
MCSCF-SDCI	-919.2798181	-919.1296630	0.1502	0.0754
MCSCF-AQCCLRT	-919.3012990	-919.1534555	0.1478	0.121

SASCF-SDCI と MCSCF-SDCI の TDM はかなり改善され, ($5\sigma_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 5\sigma_u, 3\pi_u$)を活性空間とした場合に $4\pi_u$ を含んだ多電子励起配置が TDM に大きく寄与していることが分かった. また, MCSCF-MRAQCCLRT についても実験値と近い値が得られた. 特に MRSCI 法に比べて MRSDCI 法の MO 依存性が大きい理由については, 当日に発表予定である.

[1] H. Lischka *et al.*, PCCP **3**, 664(2001). [2] J. A. Coxon, in Molecular Spectroscopy, Vol. 1(Chemical Society, London, 1973), p. 177.

力の定数行列に基づく分子力場パラメータの決定と 鉄-ポルフィリン錯体への応用

(茨城大・理) ○吉村 誠慶, 森 聖治

背景

分子力学(Molecular Mechanics: MM)法と分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションはタンパク質などの大きな系の解析をするための強力なツールである。MM 計算で用いられる結合伸縮、結合変角のポテンシャルエネルギー関数は次のように表される。

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 \quad E_{angles} = \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2$$

r, θ はそれぞれ結合距離、結合角を表し、 r_{eq}, θ_{eq} はそれぞれ平衡距離、平衡角を表し、 K_r, K_θ はそれぞれ結合伸縮、結合変角の定数を表している。

MM 計算を精度よく行うためには、これらの力の定数をうまく見積もることが重要である。

AMBER にはタンパク質、RNA、DNA などの多くの生体分子パラメータが用意され広く使われている。ヘムのパラメータも用意されているが、このパラメータは不完全でいくつか修正しないと使うことが出来ない。また、AMBER では 5 配位のヘムパラメータは存在するが、6 配位のヘムを計算する場合、5 配位のヘムパラメータにいくつかパラメータを補って 6 配位にするのが一般的である。この不足するパラメータは量子化学計算によって決められたり、大きな力の定数を割り当てて原子間距離、結合角を固定したりして補うという方法が取られている。

目的と方法

今回の研究では AMBER ライブラリに含まれるヘムのパラメータを全く用いずに、ポルフィリンをモデル分子として、全てのヘムパラメータを DFT 法によって決定することを目的としている。また、AMBER ライブラリの中に含まれているヘムパラメータは 5 配位の鉄ヘム錯体(図 1)だけであるが、6 配位鉄ヘム錯体のパラメータの決定も同時に試みた。

力の定数は、Seminario の方法¹ を使って決定する。Seminario の方法では式(1)のようにして任意の二原子 A, B 間の力の定数を求める。

量子化学計算から得られる力の定数行列

$[k_{AB}]$ を対角化し、そのときに算出される固有値 λ_i と固有ベクトル $\hat{v}_{AB}^i (i = 1, 2, 3)$ 、さらに A 原子から B 原子に向かう単位ベクトル \hat{u}^{AB} を使うことによって、力の定数を求める。例えば、伸縮振動の力の定数は、次式によって与えられる。

$$\overrightarrow{\delta F_A} = -[k_{AB}] \overrightarrow{\delta r_B}$$

$$\begin{bmatrix} \delta F_{Ax} \\ \delta F_{Ay} \\ \delta F_{Az} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_A \partial x_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_A \partial y_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_A \partial z_B} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y_A \partial x_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_A \partial y_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_A \partial z_B} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial y_B} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial z_B} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \delta x_B \\ \delta y_B \\ \delta z_B \end{bmatrix} \quad (1)$$

δr_B : 原子 B の変位 k_{AB} : 力の定数行列 δF_A : 原子 A に働く力

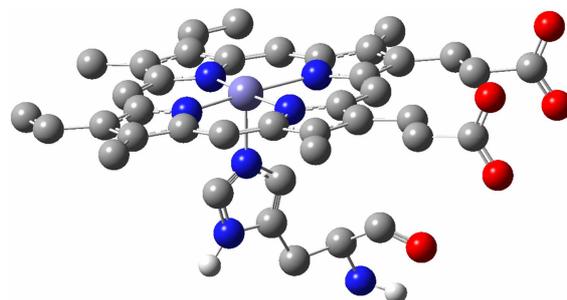


図 1. AMBER ライブラリ中にある 5 配位ヘムの部分構造

$$k_{AB} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^{AB} |\hat{u}^{AB} \cdot \hat{v}_i^{AB}|$$

この方法では、力の定数行列を対角化した時に、固有値と固有ベクトルが虚数になる場合があるが、この場合原子間の相互作用はないものとして扱う。

結果

計算方法は、ポルフィリンの構造最適化、力の定数行列の決定に B3LYP 汎関数、基底関数は鉄原子に対しては TZVP、その他の原子に対しては 6-31G(d)を用いた。また、ポルフィリン環上の原子は図 2 のようにタイプ分けし、結合伸縮、結合変角の力の定数は同じ結合様式についての平均値をとった。

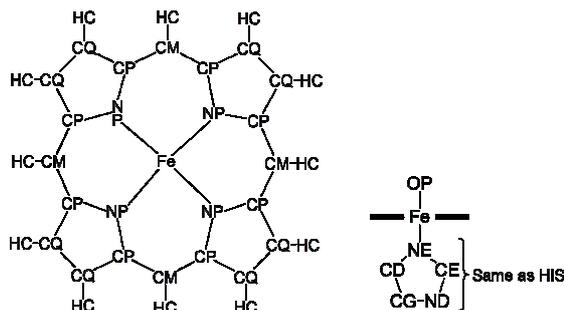


図 2. 原子タイプ

表 1. (Fe^{III}(Por)(Im)), (Fe^{IV}O(Por)(Im))と AMBER ライブラリに含まれるヘムの力の定数

結合様式	力の定数の平均値(kcal/mol Å ²)		
	(Fe ^{III} (Por)(Im))	(Fe ^{IV} O(Por)(Im))	AMBER(図 1)
Fe-NP	-	59.64	50.00
Fe-OP	-	423.24	-
Fe-NE	92.83	8.67	60.00
NP-CP	287.00	324.84	316.00
CP-CQ	296.66	213.65	273.00
CP-CM	393.80	311.99	391.00
CQ-CQ	493.07	496.70	418.00

表 1 に 3 つのモデルの力の定数を示した。モデル(Fe^{III}(Por)(Im))では、Fe-NP 結合の固有値と固有ベクトル成分が虚数になったので力の定数を計算できない。

それぞれの力の定数を比較すると、結合様式が同じ場合はどれも似た値になることがわかった。ただし、2 つのモデル(Fe^{III}(Por)(Im))、(Fe^{IV}O(Por)(Im))では、同じ方法を用いたのにもかかわらず力の定数に違いがある。このことは 5 配位鉄ヘム錯体のパラメータをもとに 6 配位鉄ヘム錯体のパラメータを作ることへの問題提起となるだろう。

Seminario の方法を使うことによって、我々は非常に簡単に力の定数を得ることが出来た。一部の力の定数が算出されないという問題は残るが、Seminario の方法は MM、MD 計算で不足しているパラメータを補う方法の一つとして考えることが出来るだろう。

ⁱJ. M. Seminario, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **1996**, *30*, 1271 -1277.

スピンスケーリングを用いたRPA関連エネルギーの改良

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)○鈴木 健生¹, 今村 穰¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

【緒言】密度汎関数理論(DFT)は低い計算コストで精度の高い結果を与えることから電子状態計算手法として広く用いられている。特に、化学結合の標準生成エンタルピーは、化学的精度の kcal/mol オーダーで再現可能である。一方、自己組織化や生体系で重要な役割を果たす van der Waals (vdW)力等の弱い相互作用の記述が悪いという欠点が知られている。DFT ではその問題に対し、低コストだが経験的である DFT-D 法や非局所的な取り扱いが可能な ALL 汎関数等様々な方法論が提案されている。当研究室でもそれを多極子展開し計算コストを大幅に削減した局所応答分散(Local response dispersion; LRD)法^[1]を開発した。また、従来の DFT とは異なるアプローチとして、電子の揺らぎを露わに考慮する波動関数理論に基づく乱雑位相近似(Random phase approximation; RPA)も提案されている。揺らぎを直接的に評価するためより本質的な解決策と期待されているが、長距離相関が良く記述できる反面、短距離相関の記述が悪いという問題点も指摘されている^[2]。そこで本研究では、その RPA の短距離相関に、Grimme らが Møller-Plesset 2 次摂動論(MP2)に対して提案した Spin component scaling (SCS)^[3]を適用し、RPA 関連エネルギーの改良を目指した。

【RPA 関連エネルギーのスピンスケーリング】RPA の関連エネルギーは以下のように得られる。

$$\Delta E^{\text{RPA}} = \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle \tilde{t}_{ij}^{ab} \quad (1)$$

ここで、 $\langle ij || ab \rangle$ は反対称化された 2 電子積分であり、 i, j は占有軌道を、 a, b は非占有軌道を表す。 \tilde{t}_{ij}^{ab} はリング近似を用いて決定する。MP2 の場合は、 \tilde{t}_{ij}^{ab} を摂動的に決定する。関連エネルギーに対するスピンスケーリングは以下のように表現することができる。

$$\Delta E^{\text{corr}} = c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{opp}}^{\text{corr}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{para}}^{\text{corr}} \quad (2)$$

Grimme により提唱された SCS-MP2^[3]では、 $c_{\text{opp}} = 6/5$, $c_{\text{para}} = 1/3$ の値を用いる。SCS-MP2 は、これまでの数値検証^[3,4]から MP2 のスピン依存性を改善し、精度の高い生成エンタルピー等を与えることが示されている。

本研究では、RPA 関連エネルギーの短距離に対し同様なスピンスケーリングを行う Short-range Spin Scaled-RPA (SSS-RPA) 関連エネルギー $\Delta E^{\text{SSS-RPA}}$ を提案する。

$$\Delta E^{\text{SSS-RPA}} = \Delta E_{\text{LR}}^{\text{RPA}} + c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{SR, opp}}^{\text{RPA}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{SR, para}}^{\text{RPA}} \quad (3)$$

ここで、LR/SR は誤差関数を用いてクーロン演算子を距離分割した長距離/短距離相関項を示す。誤差関数のパラメータ μ は 0.33 である。 $\Delta E^{\text{SSS-RPA}}$ では、長距離相関項として RPA の長距離相関を用い、短距離相関項として RPA の短距離相関を平行・反平行スピンの寄与に分割し、それぞれスケールした項を用いる。 c_{opp} , c_{para} は、G2 セットの閉殻 32 分子の SCS-MP2 の短距離相関エネルギーを再現するよう最小二乗法を用いて決定した。 $c_{\text{opp}} = 1.860$, $c_{\text{para}} = 0.213$ である。

【SSS-RPA の描像：スピン成分の割合】MP2, SCS-MP2, RPA, SSS-RPA の関連エネルギーの数値検証を行った。用いた基底関数は aug-cc-pVTZ である。Table 1 に N₂ 原子の関連エネルギーを短距離・長距離ごとに平行・反平行スピンの寄与に分割した成分を示す。また、反平行スピン/平行スピンの成分比も示した。短距離相関エネルギーは長距離相関エネルギーに比べ

非常に大きいことがわかる。その長距離成分は、MP2, SCS-MP2 に比較すると相対的に RPA, SSS-RPA が大きい値を与えることがわかる。スピンの成分比をみると、短距離相関では MP2 は 3.045 であるのに対し、SCS-MP2 では 10.963 と成分比が大きくなっている。これは短距離では反平行スピンの寄与が小さくなるという従来の物理的描像^[2]に一致する。一方、RPA の短距離相関エネルギーのスピンの寄与比は 1.159 であり、その物理的描像に反する。スピンスケーリングを行った SSS-RPA では、短距離において SCS-MP2 と同程度の割合に改善されていることが確認できる。また SCS-MP2 では長距離のスピンの寄与も大きくなっているが、SSS-RPA の長距離成分ではスピンに対する依存性が小さくなるという描像^[2]に矛盾しない結果を与えることがわかる。

Table 1. N₂ correlation energies (in hartree)

Range		MP2		SCS-MP2		RPA		SSS-RPA	
		Value	Ratio	Value	Ratio	Value	Ratio	Value	Ratio
Short	opposite	-0.305	3.045	-0.366	10.963	-0.188	1.159	-0.349	10.131
	parallel	-0.100		-0.033		-0.162		-0.034	
Long	opposite	-0.003	1.375	-0.003	4.949	-0.013	0.722	-0.013	0.722
	parallel	-0.002		-0.001		-0.018		-0.018	
Full	opposite	-0.308	3.015	-0.369	10.853	-0.201	1.114	-0.363	6.865
	parallel	-0.102		-0.034		-0.181		-0.053	

【SSS-RPA の数値検証：相関エネルギー】 G2 セット分子の相関エネルギーについての数値検証を示す。MP2, SCS-MP2, RPA, SSS-RPA の相関エネルギーと CCSD(T)相関エネルギーからの差分を Fig. 1 に示す。基底関数は cc-pVTZ である。横軸は、各分子の相関エネルギーが大きくなるように分子を並べた。RPA, MP2, SCS-MP2 では、大きな相関エネルギーを与える分子の誤差が大きくなるが、SSS-RPA では分子の相関エネルギーの大きさに依存せず少ない誤差を与える。これは、SCS-MP2 とは異なり SSS-RPA では RPA の長距離により長距離相関を正しく記述できたためと考えられる。

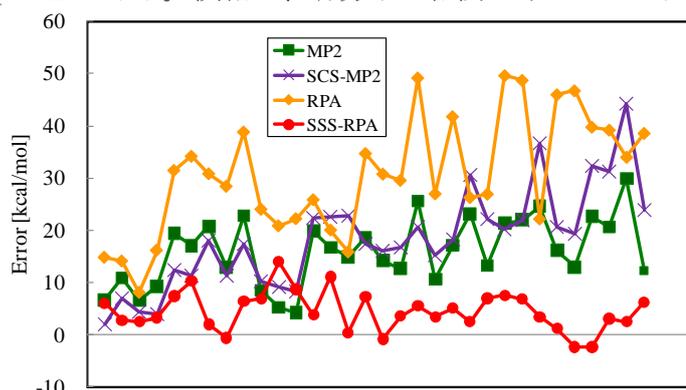


Fig. 1. Correlation energy errors to CCSD(T)

【SSS-RPA の数値検証：弱い相互作用】

Fig. 2 に Ne ダイマーの相互作用エネルギーのポテンシャルカーブを示す。計算手法は RPA, CCSD(T), SSS-RPA であり、それぞれ BSSE 補正をしている。基底関数は 6-311G(d)+分散関数 SPDF(0.3) である。RPA の相互作用エネルギーは CCSD(T)の値よりも過大評価しているのに対し、SSS-RPA では CCSD(T)に非常に近い値を与える。以上のことから、RPA の短距離成分をスピンスケーリングすることにより相互作用の記述の改善も図れることがわかる。

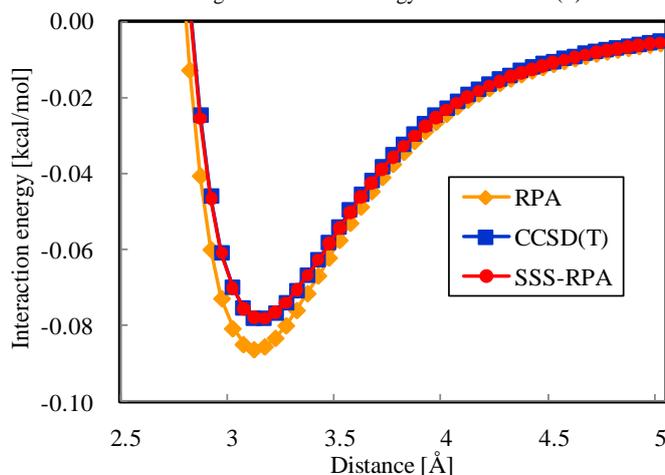


Fig. 2. Interaction energy curves of Ne dimer

[1] T. Sato and H. Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009). [2] 高田康民、多体問題、朝倉書店 [3] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003). [4] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 20 (2003).

1P127

異核 2 原子分子水素化リチウム LiH の分子軌道エネルギー準位図

(産総研ナノシステム*, 城西大・理**, 愛媛大・理***) ○長嶋 雲兵*, 寺前 裕之**, 長岡 伸一***

1.はじめに

LiH は、最も簡単な中性異核 2 原子分子として量子化学の教科書[1,2]に紹介されている。典型的な分子軌道エネルギー準位図の例を Figure 1 に示した。エネルギーの単位は eV である。LiH の 1σ は Li の $1s$ である事が示されており、軌道エネルギーも Li の $1s$ とほぼ同じである。 2σ は Li の $2s$ と H の $1s$ との結合性軌道である。主に H の $1s$ からなり、軌道エネルギーは H の $1s$ より低くなっている。 3σ は Li の $2s$ と H の $1s$ との反結合性軌道である。主に Li の $2s$ からなり、軌道エネルギーは Li の $2s$ より高くなっている。ところがこの図は非経験的分子軌道法を用いて再現することができない。

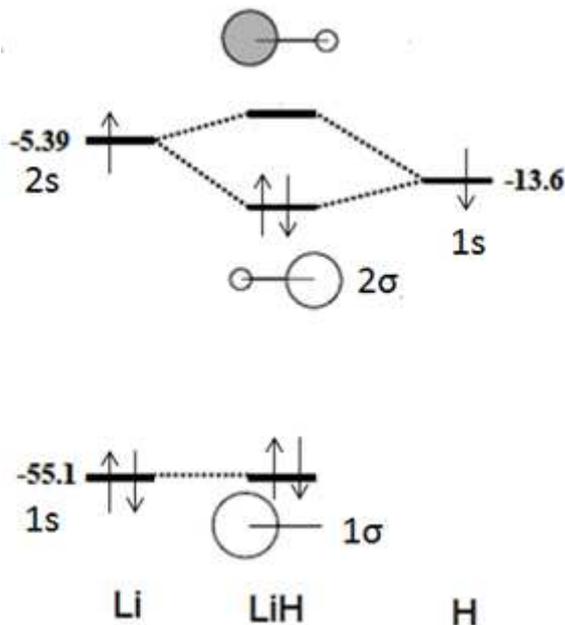


Figure 1 An example of molecular orbital energy level diagram of LiH in conventional textbooks for quantum chemistry [1,2] (eV)

3. 結果

6-311++G**を用いて得られる H 原子、Li 原子および LiH 分子の軌道エネルギーを Table 1 および Figure 2 に示した。Figure 1 と Figure 2 の大きな違いは 2σ の位置である。 2σ は Li の $2s$ と H の $1s$ との結合性軌道であり、主に H の $1s$ からなる。Figure 1 では、 2σ の軌道エネルギーは H の $1s$ より低くなっている。一方、計算された軌道エネルギーを示した Figure 2 では 2σ 軌道エネルギーは H の $1s$ より高くなっている。H イオンの軌道エネルギーは -1.1567eV であり、H 上に電子が 1 個増えることで、軌道は 12.44eV 不安定化する。LiH の H 上のマリケン電荷は -0.414 であり、LiH では 0.4 個 H に電子が移動しているので、定性的に 5eV ($\sim 4.98 = 12.44 * 0.4$) 程度不安定化すると考えられる。実際に LiH の 2σ は H の $1s$ より 5.4eV ほど不安定化している。また LiH の 2σ で電子間反発のない軌道に対応する LiH^+ の 2σ (一重占有軌道

の $2s$ と H の $1s$ との反結合性軌道である。主に Li の $2s$ からなり、軌道エネルギーは Li の $2s$ より高くなっている。ところがこの図は非経験的分子軌道法を用いて再現することができない。

本講演では非経験的ハートリーフォック法を用いて得られる LiH の分子軌道エネルギー準位図を示し、Figure 1 との違いを定性的に議論する。

2. 計算方法

基底関数は広がった成分を持ち、広範囲に利用されている 6-311++G**[3,4]を用いた。計算方法は、H 原子と Li 原子は UHF 法、LiH 分子は RHF 法を適用した。LiH の構造は最適化した ($R=1.608\text{\AA}$)。ここに結果は示さないが、最小基底の場合を除き、占有軌道の軌道エネルギーの基底関数依存性は小さい。用いたプログラムは Gaussian03W Version 6.1[5]である。計算機はノートブックパソコン Sony 社製 VAIO VPCX11ALJ である。本ノートでは Gaussian03W が出力するデータを用い、定性的な議論を行う。

(Singly Occupied MO: SOMO) の軌道エネルギーは-20.24 eV であり、H の 1s 軌道の-13.60eV より低く、LiH⁺の軌道エネルギー図は Figure 1 のようになる。

Table 1. Orbital energies of H, Li and LiH in eV

	1s	2s
H	-13.600	
Li	-67.642(α)	-5.3392
	-67.159(β)	

	1 σ	2 σ	3 σ
LiH	-66.6291	-8.18749	-0.20897

LiH⁺の H 上のマリケン電荷は 0.098 であり、SOMO の電子はほぼ (0.9 個) H 上にある。LiH⁺の 2 σ (SOMO) の安定化は結合形成に因る H の 1s 電子の運動空間の広がり起因する。この-20.24eV に H から見積もられる電子間反発 12.44eV を加えると -7.80eV となり、計算された LiH の 2 σ 軌道のエネルギー-8.2eV に近い値を得る。このように Figure 2 は定性的にも正しい。

異核 2 原子分子の LiH 以外の例として HF が多くの教科書に紹介されている。[6-8]その軌道エネルギー準位図もおおむね LiH の場合と同じで、結合性軌道(3 σ) が H の 1s(-13.60eV)と F の 2p (SOMO) 両者より低く描かれている。しかし HF(R= 0.89737 Å)の非経験的ハートリーフォック法を用いて得られる結合性軌道 3 σ の軌道エネルギーは、-21.17eV であり、H の 1s と UHF 法で計算される F の 2p (SOMO: -22.98eV) の中間に位置する。このように、UHF 計算から得られる F 原子の軌道エネルギーで考えれば HF の 3 σ でも LiH の 2 σ と同様の結果が得られる。

参考文献

- [1] 例えば G. C. Pimentel and R. D. Spratley 著、千原秀昭、大西俊一訳、化学結合—その量子論的理解—、東京化学同人、1974、東京、3.5b 節.[2] 例えば W. J. Moore 著、藤代亮一訳、ムーア物理化学(下)、東京化学同人、1974、東京、15.13 節.[3] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).[4] R. Krishnan, et al, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980). [5] M. J. Frisch et al, “Gaussian 03 Rev.C02,” Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).[6] P. W. Atkins 著、千原秀昭、中村亘男訳、アトキンス物理化学 (上)、東京化学同人、1993、東京、14. 6 節. [7] D. A. McQuarrie and J. D. Simon 著、千原秀昭、江口太郎、斎藤一弥訳、マッカーリ・サイモン 物理化学 (上) 分子論的アプローチ、東京化学同人、1999、東京、9. 12 節. [8] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong 著、田中勝久、平尾一之、北川進訳、シュライバー・アトキンス 無機化学 (上) 第 4 版、東京化学同人、2008、東京、2. 9b 節.

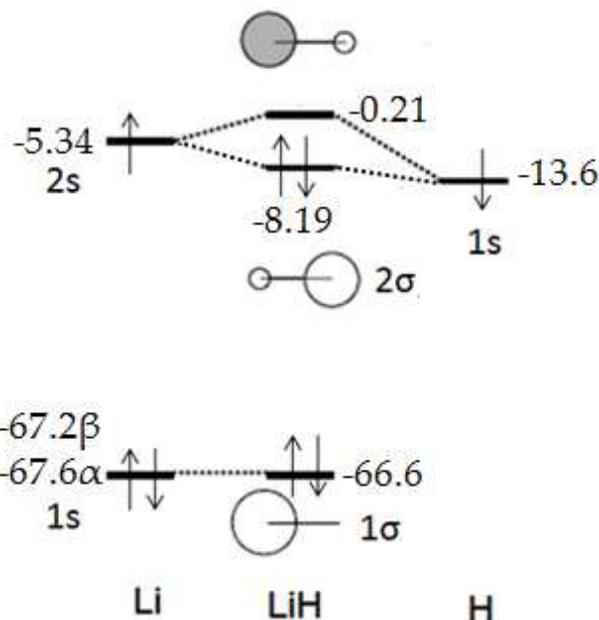


Figure 2 Molecular orbital energy level diagram of LiH in eV obtained by ab initio Hartree-Fock SCF-MO calculation with 6-311++G**

1P128

CuM 異核二核錯体の磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院・理) ○畑ヶ 宇宙, 安田 奈都美, 斉藤 徹, 片岡 祐介, 北河 康隆,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】ヘテロ2核錯体では金属イオンの組み合わせにより、磁気軌道の直交から強磁性的相互作用が起きることがある。このことは相互作用する金属イオンの分子軌道と関係している。二つの金属イオンの磁気軌道（不対電子の存在する軌道）が直接又は架橋基の HOMO を介して重なりを有する時は反強磁性相互作用が、重なりがなく直交するときは強磁性相互作用が起こる。コンパートメント配位子 H_4fasen を用いると N_2O_2 サイトに Cu^{2+} , O_4 サイトに M^{2+} 又は VO^{2+} を結合させた一連の CuM ヘテロ2核錯体を合成することができる。興味深いことにこれらの錯体のスピン交換積分 J は金属イオンの組み合わせにより次のようになることが報告されている。

$J(CuVO)=59cm^{-1}$, $J(CuMn)=-22cm^{-1}$, $J(CuCo)=-35cm^{-1}$, $J(CuNi)=-75cm^{-1}$, $J(CuCu)=-330cm^{-1}$
xy 軸を面内配位原子の方向に取ると、Cu(II)の不対電子は $d_{x^2-y^2}$ 軌道にあることから各対イオンの不対電子の軌道がどの軌道かで定性的に説明可能である。

そこで、本研究では Cu(II)M(II)錯体の金属原子 M の異なるいくつかの錯体を用い、密度汎関数により、それらの磁性がどの程度再現されるかを調べた。

要旨では $M=VO(II)$ の Cu(II)VO(II) $fasen$ 錯体に関して計算を行った結果を記す。

【理論】サイト ab 間の有効交換積分 (J_{ab}) 値は山口の式

$$J_{ab} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{LS}}$$

で計算される。

これを近似スピン射影 (AP) 有効交換積分値という。有効交換積分値の分母は必ず正で、分子は HS 状態と LS 状態のエネルギーの差になっていることより、

$J_{ab} < 0$ の時、 $E_{BS}^{LS} < E^{HS}$:LS(anti-ferro)が安定

$J_{ab} > 0$ の時、 $E_{BS}^{LS} > E^{HS}$:HS(ferro)が安定

となる。この J 値の見積もりを様々な汎関数を用いて算出した。

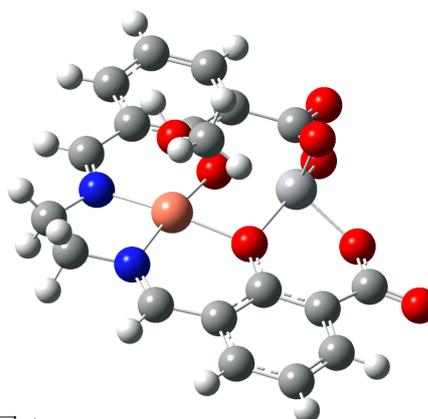


図1
Cu(II)VO(II) $fasen$ 錯体の分子模型

【結果・考察】

上述の方法を図 1 に示した Cu(II)V0(II) 錯体へと適用した。この錯体は中心部に Cr(II)V0(II) を含みこれの金属イオンの磁気軌道が錯体の磁性の性質を決定する。本研究では上述の手法を用い、二つの金属イオン間の磁氣的相互作用を求めた。X 線構造解析の座標を仮定し、基底関数を Cu:mid+pd, V0:6-311G, その他:6-31G として計算したエネルギーを表 1 にまとめた。

計算により算出されたエネルギーと $\langle \hat{S}^2 \rangle$ により山口の式を用いて J 値を算出すると、 $J(\text{UHF})=683\text{cm}^{-1}$, $J(\text{H\&HLYP})=43\text{cm}^{-1}$, $J(\text{UB3LYP})=56\text{cm}^{-1}$ となり、UHF を除いて実験に近い値となった。次に得られた J 値を説明するために自然軌道解析とスピン密度解析を実行した。スピン密度の結果を表 2 にまとめた。Cu 上はいずれの手法もほぼ同程度のスピン密度であるが、V0 に関しては UHF のみスピン分極が過剰になっていることが分かる。この過剰なスピン分極が J 値の過大評価の原因であると考えられる。

当日は M(II) の異なるいくつかの fasen 錯体にも上述の方法を適用し、各イオン種の分子軌道が磁性にどのように影響するかを検討し、発表する。

表 1

Cu(II)M(II) の fasen 錯体の M(II)=V0(II) 錯体の計算された J 値

手法	UHF	UH&HLYP	UB3LYP	実験値
J 値 (cm^{-1})	683	43	56	59

表 2

Cu 及び V0 イオン上のスピン密度(低スピン状態)

	UHF	UH&HLYP	UB3LYP
Cu	0.86	0.74	0.60
V	-1.95	-1.19	-1.09
O	0.96	0.22	0.14

参考文献

[1] N. Torihara, H. Okawa and S. Kida, *Chem. Lett.*, **1978**, 1269

[2] O. Kahn, J. Galy, Y. Journax, J. Jaud and

I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2165 (1982)

HIV-1 プロテアーゼ複合体におけるフラグメント密度汎関数計算

(筑波大院・化) ○岩瀬 智行, 守橋 健二

[序論]

タンパク質分解酵素である HIV-1 プロテアーゼ(HIV-1 PR)は99残基のタンパク質の二量体である。これは、あらかじめ合成されたHIVの前駆体となるタンパク質のペプチド結合部分を切断する働きを持つ。その機能を発現させる活性部位は Asp25, Asp125 であることが知られている[1]。HIV-1 PR 阻害剤は、この活性部位に入り込み、大きな結合エネルギーを得ることで外れなくなくなり、その機能を阻害する。本研究では DMP323, indinavir, lopinavir, TMC114, TMC126 の5種の阻害剤についてフラグメント密度汎関数計算(F-DFT 計算)[2]を行った。阻害剤についても図1から図4のようにフラグメント分割し、阻害剤の各フラグメントと HIV-1 PR の主要な残基との相互作用を検討することで、阻害剤の重要な部位を発見することを目的とする。

今回検討した阻害剤のうち、TMC126とTMC114は非常に類似した構造を持つ。それにも関わらずTMC126はTMC114よりも高い阻害能を持つことが知られている[3]。この点についても詳細に検討する。

[計算方法]

計算には ABINIT-MP(DFT-version)プログラムを用い、B3LYP / 6-31G 基底によるフラグメント DFT 計算を行った。F-DFT 計算の際、HIV-1 PR だけでなく阻害剤もフラグメントに分割することにより、フラグメントごとに相互作用エネルギーを見積もった。相互作用を検討する HIV-1PR の残基は、活性部位の Asp25 および P2 binding pocket 部位[4]である Ala28, Asp29, Asp30, Ile50 と、それぞれに対応する B 鎖の残基に絞った。

また TMC114 と TMC126 について6-31G 基底でのエネルギー1点計算を行い、分子軌道のエネルギーを求めた。さらに HIV-1PR の A 鎖のみを HF / STO-3G 基底において FMO-MO 法[5]を用いて計算し、軌道のエネルギー準位を求めた。両者の軌道のエネルギーから TMC114 と TMC126 の阻害能の違いについて議論する。

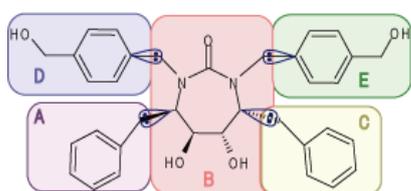


図1 阻害剤 DMP323 のフラグメント分割

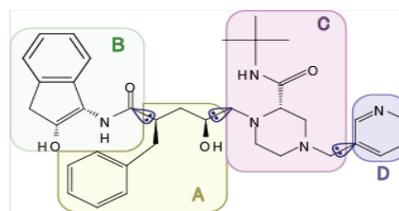


図2 阻害剤 indinavir のフラグメント分割

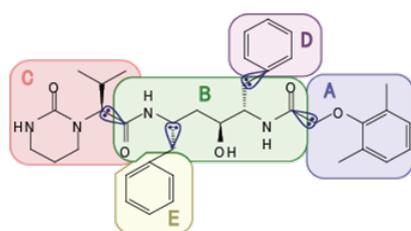


図3 阻害剤 lopinavir のフラグメント分割

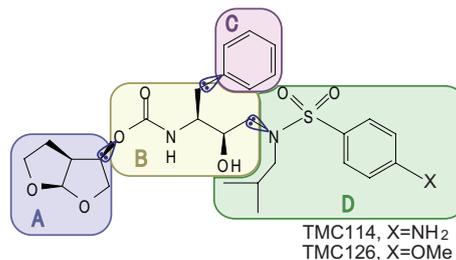


図4 阻害剤 TMC114, TMC126 のフラグメント分割

[結果・考察]

表1に各阻害剤について計算した結合エネルギーおよびIC₅₀の実験値を示す。IC₅₀とは50%阻害濃度のことでHIV-1 PRを50%阻害するのに必要な阻害剤の濃度を表す。この値が低いほど阻害能は高い。各阻害剤の結合エネルギーとIC₅₀の値に着目すると、おおむねよい相関を示している。しかしTMC126はTMC114よりも非常に高い阻害能を示すのに対し、計算された結合エネルギーはより低い。これはおそらく用いた初期構造の違いによるもので、構造の緩和条件などを今後見直す必要がある。

しかし図4に示す構造の置換基Xと最も距離が近いASP130との相互作用エネルギー解析によると、TMC126の方がTMC114よりも強い引力を示していることがわかった(図5)。これは両者の置換基の違いに由来するものである。TMC126の-OMe基のように電気陰性な置換基の方が、TMC114の-NH₂基よりも、Asp129と有利に水素結合を形成していることが考えられる。

また図6はHIV-1PRの単量体でのエネルギー準位図である。HIV-1PRのペプチド鎖切断反応は、活性部位の酸素原子からの求核攻撃より始まることが知られている[1]。そのため、PRの占有軌道のエネルギーと阻害剤の空軌道のエネルギーに興味を持たれる。図6を見るとPRの占有軌道のエネルギーはどれもHOMOのエネルギーである-0.02582 a.u.よりも低い。そのため阻害剤の空軌道のエネルギーはこのHOMOのエネルギーに近いほど、阻害に有利であると予想される。一方TMC114, TMC126のLUMOのエネルギーはそれぞれ0.08486 a.u., 0.079454 a.u.でありTMC126の方が低い。これは置換基Xがより電子吸引性の-OMeに置換されたことによるLUMOのエネルギー変化であり、TMC126が高い活性を示す要因の一つであると考えられる。

表1 各種阻害剤の結合エネルギーおよびIC₅₀の実験値

阻害剤	結合エネルギー (kcal/mol)	IC ₅₀ (μ M)
DMP323	9.93	-
indinavir	28.47	0.047
lopinavir	30.96	0.007
TMC114	96.25	0.003
TMC126	71.32	0.0005

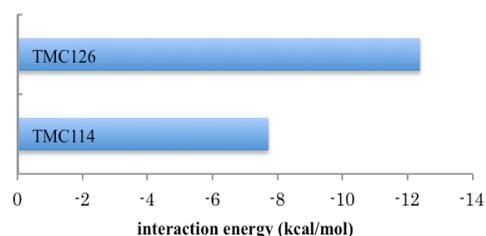


図5 TMC114, TMC126のフラグメントDにおけるASP130との相互作用エネルギー

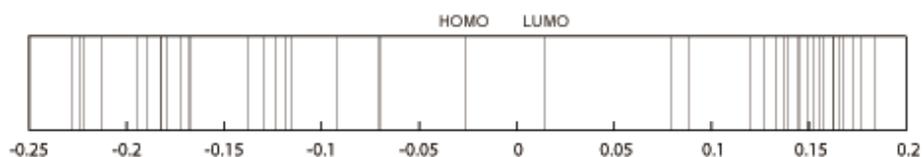


図6 HIV-1PRのA鎖(99残基)のエネルギー準位
(HOMO: -0.02582 a.u., LUMO: 0.01397 a.u.)

[参考文献]

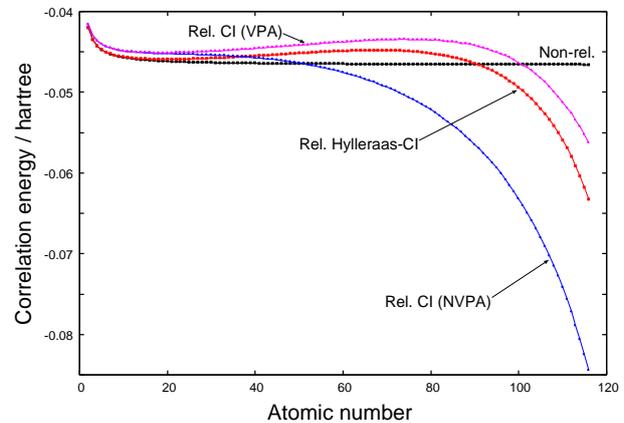
- [1] J. Trylska et al., *Protein Sci.*, **13**, 513(2004).
- [2] Y. Shimodo et al., *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **770**, 163(2006).
- [3] A. K. Ghosh et al., *Chem. Med. Chem.*, **1**, 939(2006).
- [4] K. Nivesanond et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 292(2005).
- [5] Inadomi, Y. et al., *U. Chem. Phys. Lett.*, **364**, 139(2002).

1P131

no-virtual-pair 近似による希ガス原子の相対論的電子相関エネルギーへの影響

(九大院理) 渡辺祥弘, 井上頌基, 戎崎遼, 中野晴之

【序】これまで He 原子と等電子を持つ He-like イオン原子における相対論的電子相関エネルギーについて調査を行ってきた。ここでの電子相関エネルギーとは Schrödinger 方程式または Dirac-Coulomb 方程式の解とそれぞれに対応する Hartree-Fock (HF) 近似解との全エネルギー差を指す。原子番号が増加するにつれて、非相対論的電子相関エネルギーは Ca^{18+} 以降ほぼ一定の値をとる¹のに対して、相対論的電子相関エネルギーはある原子番号以降急激に減少する²(図の黒線と赤線)



図：電子相関エネルギー

Dirac-Coulomb 方程式から、正の運動エネルギーを持った電子と負の運動エネルギーを持った電子についてそれぞれ同じ数の解が得られる。そのため、通常 4 成分相対論計算では、正の運動エネルギーを持った電子解のみを露に扱う no-virtual-pair 近似 (NVPA) が用いられる。

4 成分基底関数を用いた相対論的配置間相互作用 (CI) 計算により He-like イオン原子における相対論的電子相関エネルギーを調査したが、原子番号の増加とともに NVPA による影響が大きくなっている事が分かった (図の青線と紫線)

NVPA を用いず負の運動エネルギーを持った電子解も露に扱った (virtual-pair 近似; VPA) CI 計算による電子相関エネルギーは、CI (NVPA) 計算の結果と比べて絶対値が減少している。この事から、HF 近似から得られる正の運動エネルギーを持った電子の部分空間のみで CI 計算を行った場合、電子相関エネルギーを過大評価する事が分かる。正の運動エネルギーを持った電子の部分空間はハミルトニアンに依存していて、つまり、HF 近似で求めた部分空間は CI 計算での部分空間とは異なっているため、この影響が現れている。

以上の事柄が通常の原子や分子の計算に及ぼす影響を知る事を目的に、本研究では、希ガス分子を対象に NVPA による相対論的電子相関エネルギーへの影響について調査を行ったので、報告する。

【計算方法】電子相関エネルギーの算出には CI 計算を用いた。4 成分相対論的 CI (NVPA or VPA) 計算には、これまで同様 4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 法と相対論的 CI 計算プログラムを用いたが、扱う電子数が増えたため CI 空間を制限する必要がある。また同時に内殻から価電子までそれぞれの殻における影響を調査するため、それぞれ

の殻と仮想軌道の組合せによっていくつかの active 空間を設定し，Single and Double excitation CI (SDCI) 計算を行った．

原子核モデルには原子半径を $(2.03952714 A^{1/3} + 1.39058668) \times 10^{-5}$ bohrs (A: 質量数) とした一様荷電球モデルを，4成分基底関数にはKTM³を用いた．

【結果と考察】He–Xeの希ガス原子について調査を行った．殻は *nsnp*, *nd* に分類した．それぞれの殻と仮想空間（仮想空間にはNVPAとVPAの場合）を active 空間とし，SDCI計算を行った．その結果を表に示す．

表．希ガス原子の全エネルギーと電子相関エネルギー差 [hartree]

原子	殻	TE (NVPA)	TE (VPA)	Δ TE (= Δ CE)
He	1s	-2.8747449787	-2.8747449768	0.0000000019
Ne	all	-128.8829672077	-128.8829626220	0.0000045857
	1s	-128.7256430268	-128.7256389395	0.0000040873
	2s2p	-128.8375944929	-128.8375944603	0.0000000326
Ar	all	-528.8883002973	-528.8882497421	0.0000505552
	1s	-528.7147013381	-528.7146596928	0.0000416453
	2s2p	-528.7701202405	-528.7701194511	0.0000007894
	3s3p	-528.7314031726	-528.7314031665	0.0000000061
Kr	all	-2789.7891881985	-2789.7884440756	0.0007441229
	1s	-2788.8917393473	-2788.8912380611	0.0005012862
	2s2p	-2789.0420531010	-2789.0420143832	0.0000387178
	3s3p	-2788.9078490435	-2788.9078482174	0.0000008261
	3d	-2789.0316358855	-2789.0316356197	0.0000002658
	4s4p	-2788.9797141385	-2788.9797141316	0.0000000069
Xe	all	-7447.9320695825	-7447.9283659465	0.0037036360
	1s	-7446.9245362091	-7446.9221714979	0.0023647112
	2s2p	-7447.0494930884	-7447.0492742265	0.0002188619
	3s3p	-7446.9276415903	-7446.9276341998	0.0000073905
	3d	-7446.9741207318	-7446.9741178021	0.0000029297
	4s4p	-7446.9204877640	-7446.9204874696	0.0000002944
	4d	-7446.9649184521	-7446.9649183802	0.0000000719
	5s5p	-7446.9931088665	-7446.9931088626	0.0000000039

内殻の電子を露に扱った場合，NVPAによる相対論的電子相関エネルギーへの影響は大きく，価電子の場合は，影響が小さい．この事は，通常原子や分子についての相対論計算において，NVPAを用いてもよいという事を示唆している．

更に重い原子（Rn原子など）についての調査結果や，各殻における電子相関エネルギーについての詳細は，当日発表する．

¹ J. Midtdal and K. Aashanar, Phys. Norv. **2**, 99 (1967).

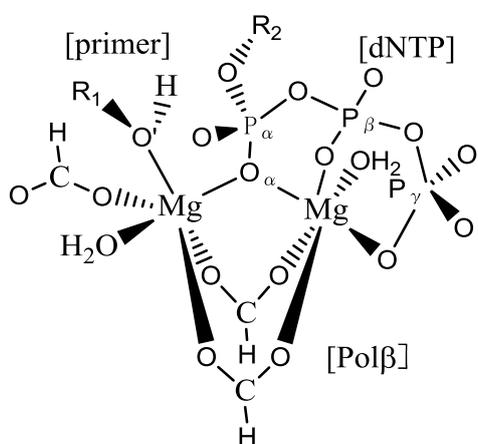
² G. Pestka and J. Karwowski, *Explicitly Correlated Wavefunctions in Chemistry and Physics*, 331 (2003).

³ T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **115** 3561 (2001).

DNA 鎖伸長反応における遷移状態構造

(筑波大院化) ○廣田 恵以 , 守橋 健二

序論: DNA ポリメラーゼによる一本鎖DNAの伸長過程で重要となるいくつかの遷移状態構造は興味深い計算対象である。そのTS構造の理論的な決定には、ポリメラーゼの二つのMgイオンの関与とともに、DNA塩基間相互作用が重要となる。本発表では、ONIOM法、及びFull-QMでのDFT計算を行い、塩基間相互作用が遷移状態構造にどのような影響を与えるかを明らかにした。



研究方法: DNA鎖伸長反応にはPolymerase β が関与する。

その反応における遷移状態をDFT計算により求めた。X線結晶構造を基にして活性部位をモデル化したものを3種考えた。モデル1では、R1とR2をメチル基で、モデル2では糖五員環構造で、モデル3では糖五員環に核酸塩基(cytosine)を付加させたもので置換している(図1)。すべてのモデルにおいて、全電荷は-3である。

各モデルにて反応を追い、モデル1,2はB3LYPを用いて、モデル3は核酸塩基にUFF力場を用いたONIOM法で最適化を行った。またモデル3ではM062X^[1]/6-31G(d,p)を用いたFull-QM計算も行った(表4)。反応はprimerのHがP _{α} のOに移り、P _{γ} のOへと移動していく。中間体2はP _{α} を中心とした五配位中間体となっている。また遷移状態を経由して、終状態ではprimerのOとdNTPのP _{α} が結合し、dNTPから二リン酸が解離する。各モデルにおいて得られた中間体・遷移状態の相対エネルギーを表2に示した。

表1. モデル化の詳細

	原子数	R1,R2	計算方法
モデル1	43	メチル基	B3LYP/6-31G(d,p)
モデル2	66	糖五員環	B3LYP/6-31G(d,p)
モデル3	88	糖五員環+核酸塩基	ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF)

表2. B3LYP/6-31G(d,p)計算による相対エネルギーの比較 (kcal/mol)

	始状態	中間体1	TS1	中間体2	TS2	中間体3	終状態
モデル1	0.0	2.48	32.78	29.53	39.13	8.14	5.82
モデル2	0.0	-2.14	31.19	24.54	33.47	3.69	-8.42
モデル3	0.0	-10.11	29.21	21.60	22.98	-5.47	-22.61

結果：1. DNA ポリメラーゼ β の反応機構

この反応の律速段階は、primer 末端の酸素原子による dNTP 酸素原子への α 位リン原子への求核攻撃であり、リン五配位中間体構造を含む遷移状態構造を経る段階である。この反応を促進しているのは二つの Mg^{2+} を含む活性部位の構造にある。この Mg^{2+} は六配位構造を取っており、基質同士が接近することによって反応系を安定化している。

また、核酸塩基対の存在による活性化エネルギーの変化として、表 2 にあるように律速段階における活性化エネルギーをさらに高くしてしまう結果となっている。だが、逆に二リン酸が脱離する反応においては、ONIOM 計算の場合に限り活性化エネルギーを低くしていることが分かる。このことから推測されるのは、最初の活性化エネルギーの上昇は核酸塩基対のスタッキングによる糖五員環の立体反発のほうに影響が大きく、解離時の反応においては、解離した primer の安定化に寄与しているため、活性化エネルギーが小さくなったと考えられる。

2. 核酸塩基が遷移状態構造に及ぼす影響について

糖五員環のみであるモデル 2 と核酸塩基対が結合しているモデル 3 で構造の比較を行ったところ、モデルの結合距離については特に取り上げられる変化は見られなかった。だが、電荷の比較をすると、活性部位で値の違いがみられた。活性部位の P_{α} の電荷が正のものを帯び、その Mg とリンに結合している酸素 O_{α} の電荷が大きく負に帯電していた。すなわち、核酸塩基が存在することによって活性部位のリンと酸素の間で分極が起こっていることが示された。

表 3. TS1 の各モデル反応系における Merz-Singh-Kollman^[2]電荷

	モデル 1	モデル 2	モデル 3
O_{α}	-0.681	-0.693	-1.001
P_{α}	1.214	1.512	1.918
Mg_1	1.487	1.580	1.578
Mg_2	1.904	1.751	1.930

3. Full-QM と ONIOM 計算の比較

次に、モデル 3 で最適化した ONIOM モデルを、M062X/6-31G(d,p)で最適化した M062X モデルと比較した。大きな差としては、TS2 の活性化エネルギーの値が大きくなった。

表 4. ONIOM 法と M062X による相対エネルギーの比較 (kcal/mol)

	始状態	中間体 1	TS1	中間体 2	TS2	中間体 3	終状態
M062X	0.0	12.49	46.02	22.59	46.48	18.45	-5.42
ONIOM	0.0	-10.11	29.21	21.60	22.98	-5.47	-22.61

参考文献

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

[2] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, 5, 129 (1984)

三重項電子移動過程の制約密度汎関数計算

(筑波大院・化) ○相川小春, 守橋健二

【序】

有機 EL 材料である poly-(paraphenylene-

vinylene)(PPV; 図 1)は発光する際, ドナー側 (ラジカルアニオン) の分子からアクセプター側 (ラジカルカチオン) の分子へエネルギー移動を起こし, アクセプター側が励起状態となる。そして励起状態と

なった分子が基底状態に落ちるとき発光が起こる (図 2)。本研究ではこのドナー側からアクセプター側へのエネルギー移動の速度に着目した。今回は PPV 二量体のモデル系として *trans*-diphenylethylene(*t*-DE; *trans*-stilbene; 図 3)の二量体を計算対象とした。

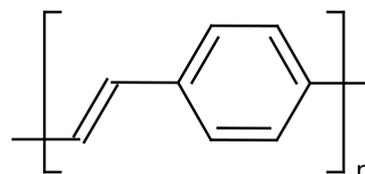


図 1: PPV

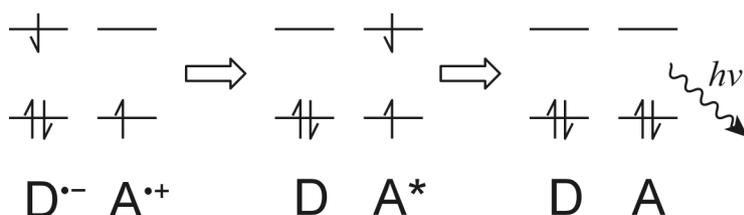
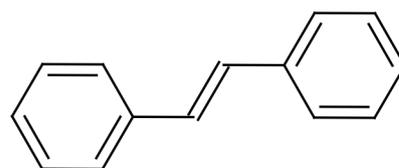


図 2: 注入型有機 EL の電子移動

図 3: *t*-DE

【計算手法】

二分子の *t*-DE を 4 \AA 離して平行に配置し (図 4), B3LYP/6-31G(d)で全体の計算を行った. マーカス式を用いて電子移動速度定数を求めるためには少なくとも 4 点の計算が必要である. 4 点とはマーカス理論¹で用いられる双曲線 図 5 に示した(1)~(4)の点である. 縦軸はエネルギー, 横軸は反応座標で, *a* の曲線は始状態, *b* の曲線は終状態の電子状態をそれぞれ表している. したがって 4 点の構造と電子状態は表 1 のようになる.

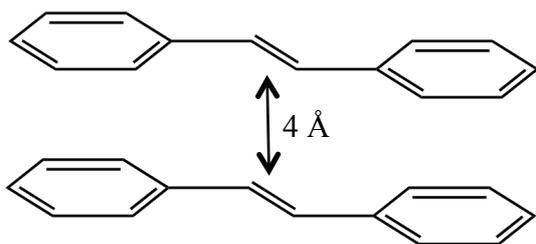
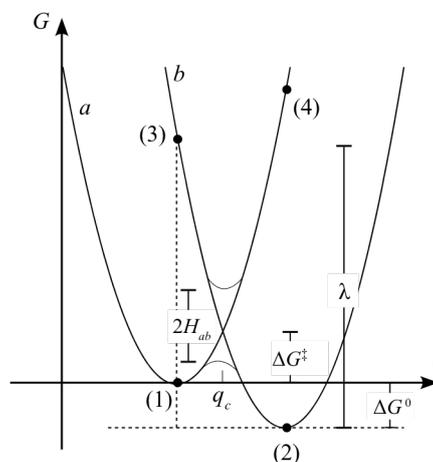
図 4: *t*-DE ダイマー

図 5: 電子移動の双曲線

ラジカルイオンペアは通常の DFT 計算で行おうとすると電荷の均等化が起こるため正しく見積もれない。また、基底状態と励起状態のペアについてもスピンの偏りがあるため正しい結果が得られない可能性がある。そのため本研究では Constrained DFT (制約密度汎関数理論)²を用いて電荷密度・スピン密度の偏りを再現した。

表 1: 4 点の構造と電子状態

系	構造	電子状態
(1)	$D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$	$D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$
(2)	${}^1D-{}^3A^*$	${}^1D-{}^3A^*$
(3)	$D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$	${}^1D-{}^3A^*$
(4)	${}^1D-{}^3A^*$	$D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$

【結果】

得られたエネルギーは表 2 のようになった。このエネルギーより図 5 のような双曲線を描くと、図 6 のようになった。マーカスの逆転領域になっていることがわかる。また、マーカス式に用いるパラメータを計算すると、

$$\lambda = 31.6 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta G^0 = -222 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta G^\ddagger = 287 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$H_{ab} = 23.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これより速度定数 k_{et} を求めると $k_{et} = 1.80 \times 10^{-35} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

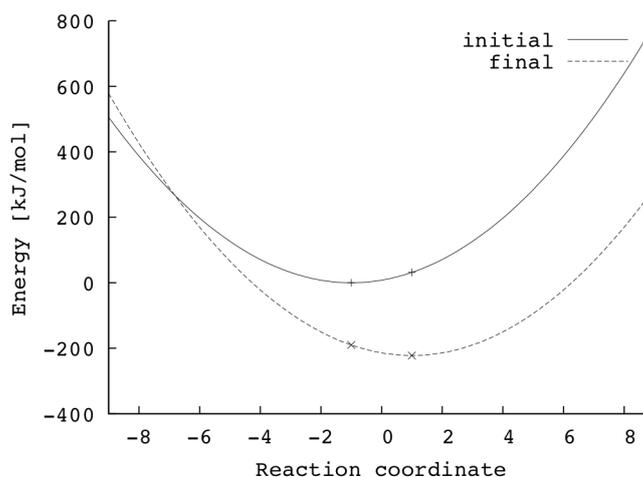


図 6: 得られた結果からのプロット

表 2: 得られたエネルギーと相対エネルギー

系	エネルギー(Hartree)	相対エネルギー(kJ mol ⁻¹)
(1)	-1081.25349	0.00
(2)	-1081.33790	-222
(3)	-1081.32585	-190
(4)	-1081.24144	31.6

【考察】

今回の計算からは電子移動が起こらないという結果になった。正しく見積もられていないのであれば、実際に電子移動に関与する軌道で計算を行っていない可能性や、*trans-stilbene* の励起状態の再安定構造が平面でないことなどがあげられる。

¹ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (5), 966 (1956).

² Q. Wu and T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 024502 (2005).

キラル錯体 $[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) の振動円偏光二色性スペクトルに関する密度汎関数計算

(お茶大・アカプロ¹, 東邦大・理², 愛媛大院・理工³)

○森 寛敏¹, 山岸 皓彦², 佐藤 久子³

§1. 序・目的

振動円偏光二色性 (VCD) 測定はキラル物質の絶対配置決定に有力な方法である. 本研究では, 中心遷移金属を Cr, Co, Ru, Rh としたトリスキレート型錯体 $[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) の VCD スペクトル測定と, 実測に対応した密度汎関数計算を行なった.

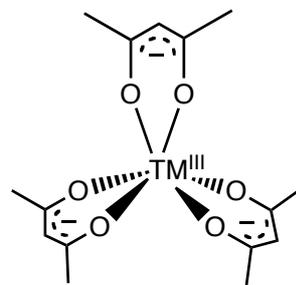


図 1 $[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ の構造

§2. 実験・理論計算

$[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) を光学分割した. VCD スペクトルは, 重クロロホルム溶液中, JASCO 社製 JV-2001 および Bomem/BioTools を用いて測定した.

Gaussian09 を用いて, 遷移金属錯体を志向した密度汎関数法 M06 により, $[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) の構造最適化, 調和 VCD 解析を行なった. 基底関数として, 遷移金属には相対論効果を考慮して最適化された野呂らの Sapporo を, 金属以外の元素には cc-pVDZ を選択した. 溶媒効果は IEF-PCM 法, 相対論効果は 2 次の Douglas-Kroll 法にて取り込んだ. 更に非調和振動の効果を取り込み, 実験結果 (図 2 [1]) と比較した.

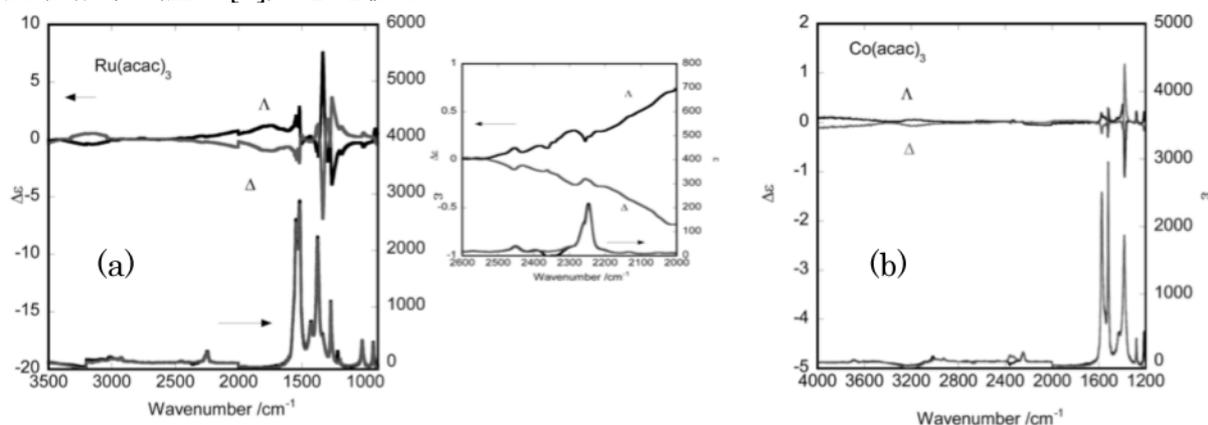


図 2 実験で測定した (a) $[\text{Ru}(\text{III})(\text{acac})_3]$ (b) $[\text{Co}(\text{III})(\text{acac})_3]$ の IR (下段)・VCD (上段) スペクトル ※ (a) 右図は $2000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ 領域の拡大図

§3. 結果と考察

図 3 に $\Delta\text{-}[\text{TM}(\text{III})(\text{acac})_3]$ ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) の理論 IR/VCD スペクトルを示す. 左図に非調和項を考慮していない結果を, 右図に非調和項を取り込んだ結果を示した. 我々は以前にも同じ錯体について, 密度汎関数法 B3LYP による調和 VCD スペクトル

ルを報告している. M06 の結果は B3LYP の調和 VCD スペクトルと同様な形状を与え, 大まかな吸収ピーク位置は実測と一致をみせた. しかし同時に, 1400 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動に帰属されるピークの $+/-$ 符号が逆に見積もられるという不一致も見られ, 実測と理論が完全に対応しなかった. 一方, 非調和項を考慮した VCD シミュレーションでは, この不一致が改善され, 実測と理論のよい対応を得た. Cr 以外の錯体の結果と励起状態の影響に関する考察については, 当日報告する.

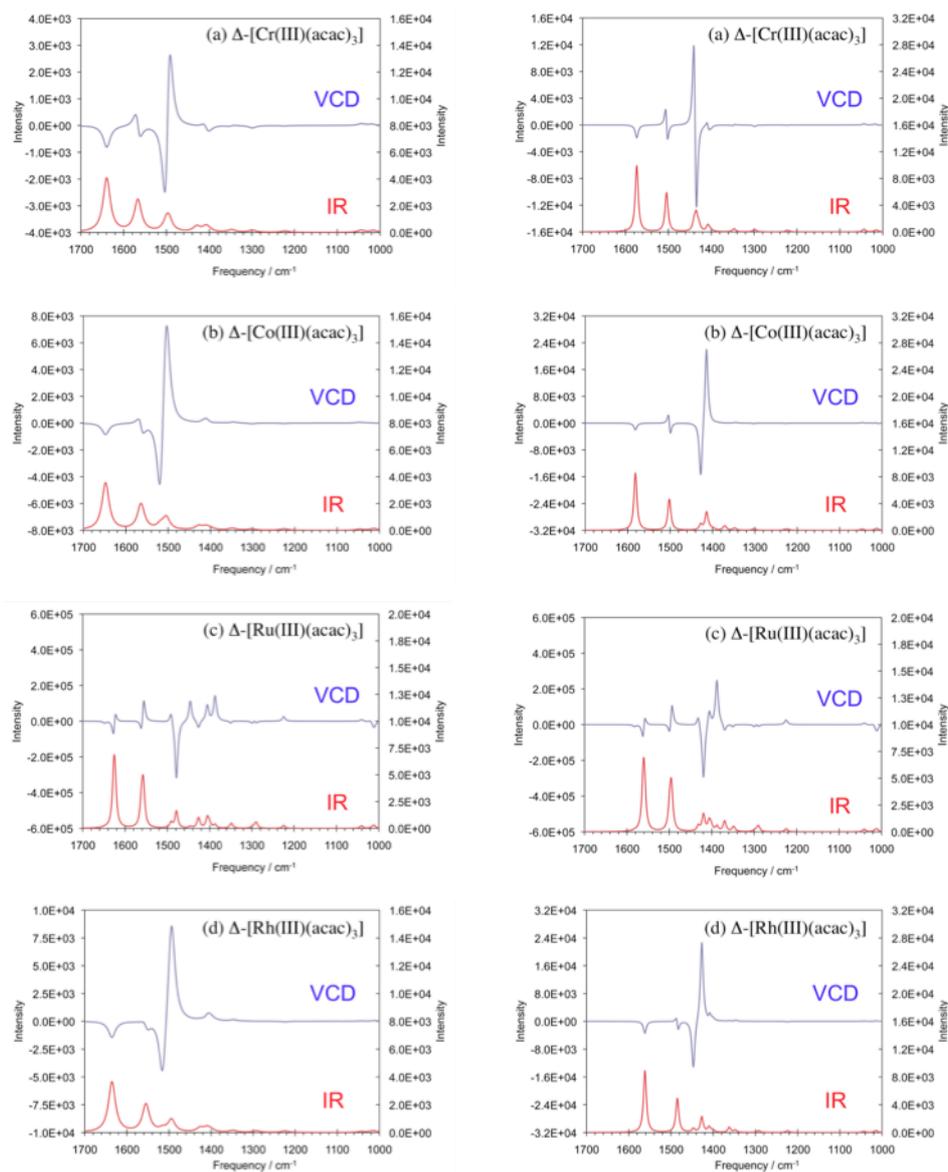


図 3 Δ -[Cr(III)(acac)₃] の理論 IR/VCD スペクトル (M06)
(左) 調和項のみ (右) 非調和項を考慮したもの

参考文献 [1] Sato H. *et al.*, *Inorg. Chem.*, **48**, 4354-4361 (2009). [2] Mori H. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, (2011) in press.

謝辞 本研究は, 「若手研究者の自立的な研究環境整備促進プログラム」お茶大アカデミック・プロダクションによる支援のもと, 推進されました. また, 本研究の理論計算の大部分は, 自然科学研究機構計算科学研究センターのスパコン計算資源を利用して得たものです. ここに深く感謝致します.