

2P091

テラヘルツ時間領域分光法によるポリペプチドおよび球状タンパク質の低振動ダイナミクス

(1 : 神戸大院理、2 : 神戸大分子フォト)

○ 金子 梓¹、山本 直樹²、田村 厚夫¹、富永 圭介^{1, 2}

【序】タンパク質は機能を発現する際、しばしばその構造を大きく変化させる。この変化は、タンパク質内の原子が集団的に運動することで起こるが、この集団的な運動は水素結合や疎水相互作用、ファンデルワールス力などの弱い相互作用を媒介とした運動で、数十 cm^{-1} 程度の低振動運動に相当する。そのため、この波数領域のスペクトルを調べることで、タンパク質の機能に関する低振動運動について調べることができると考えられている。過去の研究¹から、機能発現における低振動運動には、準安定構造間の遷移を誘起する非調和結合が重要であることが指摘されている。この非調和結合によりある温度より高いところでは、タンパク質の低振動運動の振幅が大きくなる(動力学転移)。このような動力学転移は、非弾性中性子散乱による平均二乗変位の測定で観測され、最近ではテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)でも同様の現象が観測されている。この動力学転移は天然構造のタンパク質に限らず、ある程度の長さを持つポリペプチドやリフォールドしたタンパク質でも観測されることがわかった。今回、動力学転移と機能性タンパク質の構造の関係性を調べるため、以下の二つの系について、低振動スペクトルの水和依存性と温度依存性を調べた。

① ミオグロビン (Mb、ホロ体) とアポ体(ヘム無し)

② リゾチームとそのジスルフィド結合を切断した変異体(CM-リゾチーム)

また、THz-TDSにより観測される運動は、選択律のため、原則的には非弾性中性子散乱で観測される運動とは異なる。最近、いくつかのポリペプチドについて非弾性中性子散乱を用いて動力学転移に及ぼす側鎖のメチル基の役割について議論された。そこで、以下のポリペプチドについて THz-TDS を用いて動力学転移を調べ、非弾性中性子散乱との相違について議論した。

③ ポリグリシン、ポリ-L-アラニン、ポリ-L-イソロイシン

以上、三つの実験について報告、議論する。

【実験】ホロ体に2-ブタノンを加えてヘムを抽出しアポ体を得た。また、リゾチームはグアニジン塩酸塩、DDTを加えてジスルフィド結合を還元し、ヨード酢酸を加えてカルボキシメチル化することでランダム状態のリゾチームの変異体の溶液を得た。テラヘルツ電磁波は水分子によって強く吸収されるため、タンパク質の溶液をそれぞれ凍結乾燥させ、ペレット状にした。このペレット状の試料は湿度を調整した容器内に数時間放置することで水和させた。テラヘルツ電磁波の発生、検出にはフェムト秒レーザーパルス(中心波長 800 nm)と光伝導アンテナを用いた。THz-TDSでは、試料を透過したテラヘルツ波と参照となる電磁波の電場の時間依存性を測定し(図1)、これをフーリエ変換することによりスペクトルを得ることができる。この電場の振幅の変化と位相の変化から試料の吸光係数と屈折率な

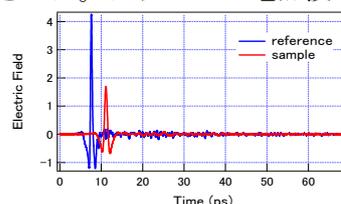


図1.電場の時間変化

どの物理量を求めることができる。

【結果と考察】 リゾチームについて、天然構造のものとジスルフィド結合を切断した変異体 (CM-リゾチーム) のペレットを水和量(水和量は h によって表し、タンパク質 1g あたりの水和水の量(g)で定義する)、 -150°C から 0°C まで温度を変化させて THz-TDS で測定し、吸光係数と屈折率のスペクトルを得た。吸光係数は波数とともに単調増加した。このスペクトルから式(1)を用いて、換算吸収断面積 (Reduced Absorption Cross Section : RACS) を定義した²。

$$\begin{aligned} \sigma_R(\tilde{\nu}) &\equiv \frac{\beta h c \tilde{\nu}}{\rho \ln 10 (1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}})} n(\tilde{\nu}) \alpha(\tilde{\nu}) \quad (1) \\ &= \frac{2\pi^2 c N_A}{3\epsilon_0 N} \beta \tilde{\nu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i2\pi\tilde{\nu}t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \end{aligned}$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数、 $n(\tilde{\nu})$ は屈折率、 $\alpha(\tilde{\nu})$ は吸光係数、 ρ は密度、 c は光速、 N は系の分子数、 $\mathbf{M}(t)$ は系の全双極子モーメントである。スペクトルの変化を記述する物理量として、RACS の強度に注目した。図 2 はリゾチームと CM-リゾチームを THz-TDS で水和量、温度を変化させて測定し、それぞれ RACS を求めた結果で、水和量が最少、最大のものをそれぞれ示した。このグラフからリゾチーム、CM-リゾチームともに RACS が温度とともに大きくなっており、その変化量は水和させたリゾチーム、CM-リゾチームの RACS の方が大きいことがわかる。図 3 は特に 20 cm^{-1} での RACS の強度を温度に対してプロットした図である。この図からすべての試料で温度とともに RACS の強度が増加しているが、水和試料では増加の傾きに変曲点が見られた。またこの動力学転移の起こる温度がリゾチームと CM-リゾチームを比べるとリゾチームの方が低いことがわかる。発表ではこの結果についてより詳細に、またミオグロビンとポリペプチドの低振動スペクトルを示し得られた結果について議論する。

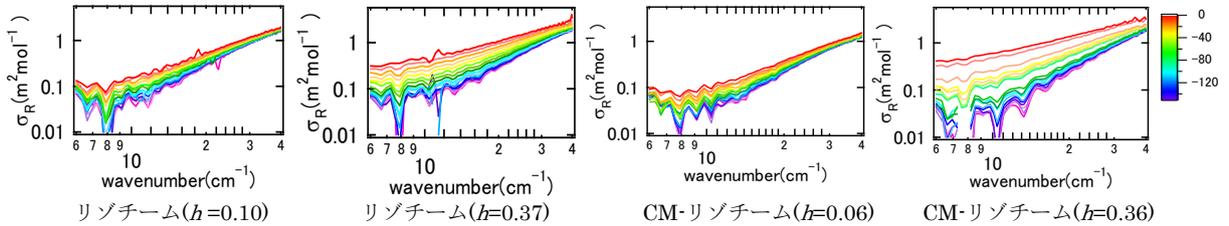


図 2 : リゾチーム、CM-リゾチームの RACS の水和、温度依存性

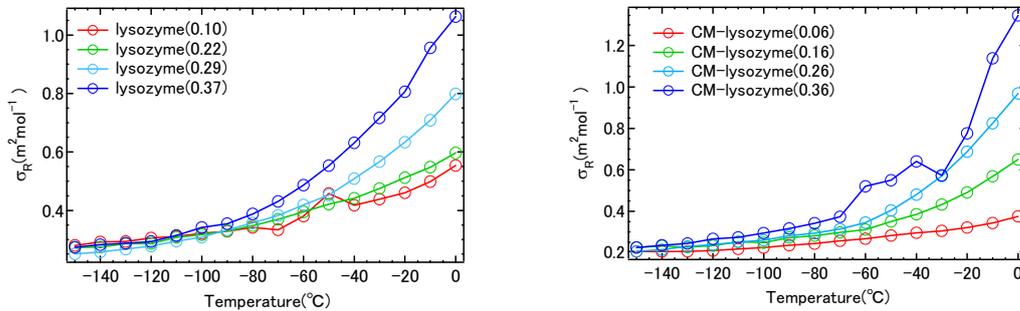


図 3 : リゾチーム、CM-リゾチームの 20 cm^{-1} における RACS 強度の温度、水和依存性

【参考文献】

- 1, W. Doster, S. Cusack, W. Petry (1989) Nature, 337, L754-L756
- 2, K. Yamamoto, K. Tominaga, H. Sasakawa, A. Tamura, H. Murakami, H. Ohtake, and N. Sarukura, (2005) Biophys. J. 89, L22-L24.

薬物と嗜好品の相互作用 I

統合失調症治療薬リスペリドンと緑茶との相互作用解析

(福岡大薬¹, 第一薬大²) ○池田浩人¹, 長尾優香¹, 松原友規¹, 森脇英恵¹,
湯川美穂¹, 湯川栄二², 安藝初美¹

【序】緑茶は日本人の嗜好品として古くから親しまれている。カテキンなどの緑茶含有成分には多くの生理活性が見いだされているが、一方では同時に服用した薬物と相互作用を引き起こす可能性もある。統合失調症治療薬リスペリドン (RISP ; Fig.1) 内用液を緑茶等の茶葉抽出飲料で希釈して服用すると、RISP の薬効が減弱する。この原因として、カテキンと RISP との複合体形成が考えられるが、その機構は明らかではない。緑茶中にカテキンとして多く含まれる(-)-epigallocatechin gallate (EGCg ; Fig.1) および(-)-epigallocatechin (EGC ; Fig.1)について、水溶液中における RISP との複合体の形成機構および溶解度を推定するため、密度汎関数法および COSMO-RS 法による検討を行った。

【計算】RISP、EGCg、EGC およびそれらの複合体 (EGCg-R、EGC-R とする) について、CONFLEX による配座解析の結果より、それぞれエネルギー的に最安定の配座から +12 kJ/mol だけ高いエネルギーを有する配座を抽出した。Onsager モデルを使用し、各配座の水中での構造最適化 (B3PW91/cc-pVDZ レベル) を密度汎関数法 (プログラム : Gaussian03) で行った。RISP、EGCg、EGC、EGCg-R および EGC-R の安定配座の水に対する溶解度を COSMO-RS 法 (プログラム : COSMOtherm) で計算した。

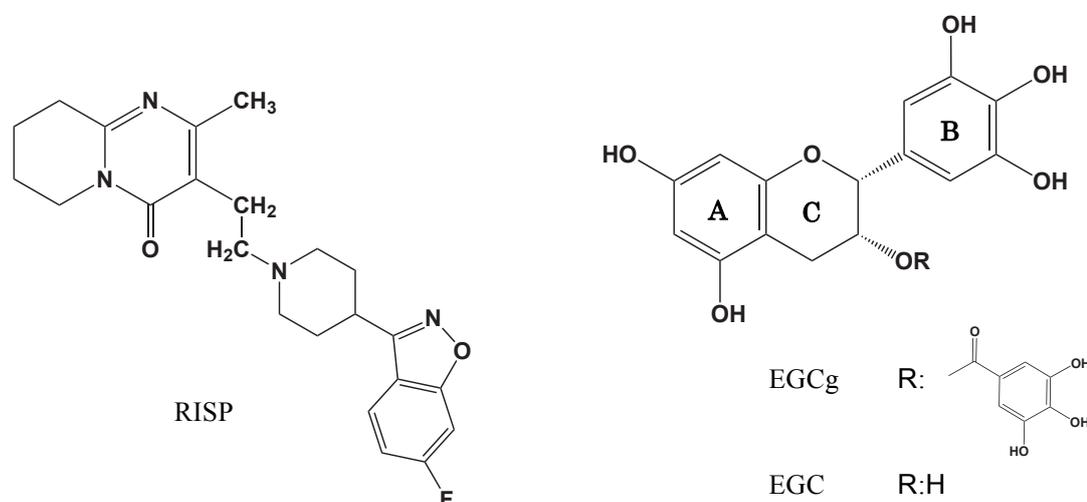


Fig.1 Chemical Structures of RISP, EGCg and EGC

【結果と考察】 EGCg-R および EGC-R の水中における最安定構造を Fig.2 に示す。EGCg と EGC は共に RISP と 3 カ所で水素結合して複合体を形成するが、相互作用安定化エネルギーは EGCg-R で -108.6 kJ/mol 、EGC-R で -49.6 kJ/mol となり、EGCg は EGC に比べ 2 倍以上エネルギー的に有利に RISP と複合体を形成することが判明した。Figure 2 に示すように EGCg あるいは EGC と RISP 間に働く相互作用の主な差異は、EGCg-R では EGCg の galloyl 環の水酸基が RISP の piperidine 環窒素との水素結合を形成しているのに対し、EGC-R では EGC の A 環の水酸基が RISP のフッ素と水素結合を形成していることである。また、EGCg-R において RISP 部分は piperidine 環を中心として環に結合する両端の置換基が trans 的な配置をとっているが、EGC-R では cis 的な配置となっており、この配置の違いも上記水素結合の結合部位の差異に影響していると考えられる。

RISP、EGCg、EGC、EGCg-R および EGC-R の水中での最安定構造について、COSMOtherm によって算出した水に対する溶解度 (S) の対数値を Table に示す。算出された RISP の S は 2.6×10^{-5} (M) であり、文献値 (2.4×10^{-4} (M) 未満) に比較的近い値であった。計算された EGCg-R や EGC-R の S は RISP よりも水溶性が低いことを示し、さらに EGCg-R の S は EGC-R のおよそ 1/26 であった。つまり、緑茶中に最も多く含まれる EGCg は、RISP と容易に不溶性複合体を形成して RISP の消化管吸収を阻害するため、RISP の薬効低下を引き起こすことが判明した。

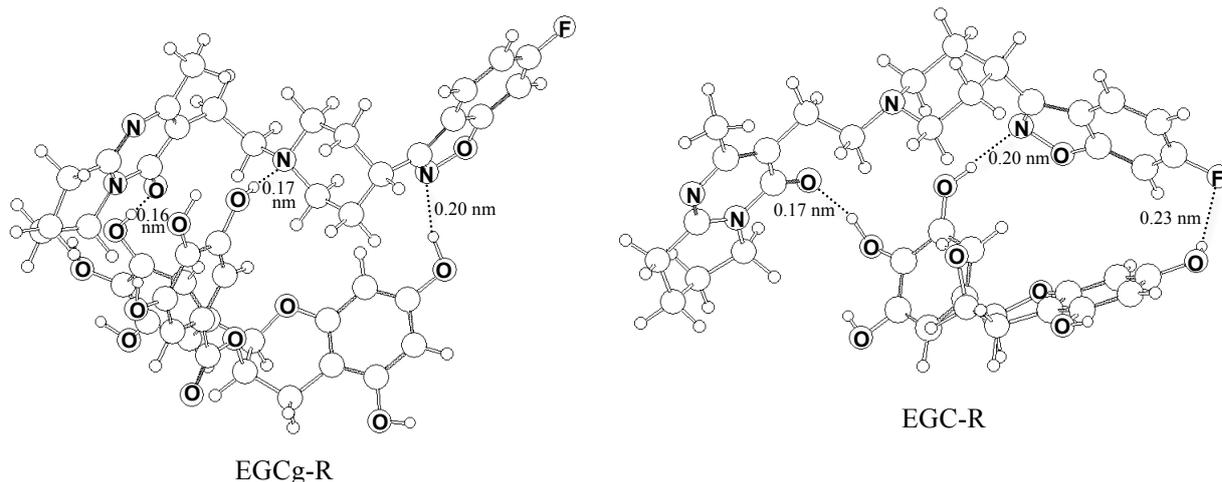


Fig.2 Optimized Conformations of EGCg-R and EGC-R in H₂O

Table Estimated Logarithm of Water-Solubility S (mol/l) of Optimized Conformations of RISP, EGCg, EGC, EGCg-R and EGC-R

	RISP	EGCg	EGC	EGCg-R	EGC-R
log S	- 4.58	—*	1.35	- 6.68	- 5.26

*calculated water-solubility of EGCg is ∞ .

2P093

ONIOM 法によるウィルキンソン錯体のオレフィン水素化 反応機構の再検討

(神奈川大理) ○杉山香織, 高橋亮平, 松原世明

【緒言】 ウィルキンソン錯体 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ によるオレフィンの水素化反応は、最も代表的な触媒反応の一つとして知られている。その反応機構については、これまで様々な角度から研究され、触媒反応サイクルは、量子化学計算によっても解析された¹⁾。20 年余り前、諸熊らは、量子化学計算により触媒反応サイクルを詳細に解析したが、量子化学計算を触媒反応サイクルに最初に適用した例であったため、配位子の置換基を H 原子で置き換えたモデル錯体を用い、また、構造最適化は HF 法で行い電子相関を考慮していない。したがって、配位子の置換基効果や電子相関を考慮することで、これまで考えられていた反応経路や律速過程が異なる可能性がある。そこで、本研究では、実際の配位子の置換基の効果と電子相関を考慮し、反応経路や律速過程について再検討した。

【計算方法】 計算は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて行った。ウィルキンソン錯体 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ の Ph 基の置換基の効果を検討するため、ONIOM 法を用いた。中心部分は $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_3$ とし、ホスフィン配位子の Ph 基は外側の部分に含めた。中心部分は電子相関を、外側は立体効果のみならず電子的効果も考慮するため ONIOM(B3LYP:HF) レベルで計算した。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。また、反応座標は、IRC 計算により確認した。熱力学的パラメータの計算は、振動数を用い、298.15 K で行った。

【結果と考察】 図 1 に示すように、ウィルキンソン錯体の活性種は二種類考えられる。*trans* では、Cl 配位子の *trans* 位の PPh_3 配位子が脱離し、配位不飽和種が生成する。残った 2 つの PPh_3 配位子は互いに *trans* である。一方、*cis* では、*cis* 位の PPh_3 配位子が脱離し、残った PPh_3 配位子は互いに *cis* である。*cis* の場合、互いに *cis* に位置する PPh_3 配位子同士の間で立体反発によりエネルギー的に不安定であると考えられ、これまで *trans* による触媒反応サイクルが提案されてきた。しかし、 PPh_3 配位子の立体効果を調べたところ、

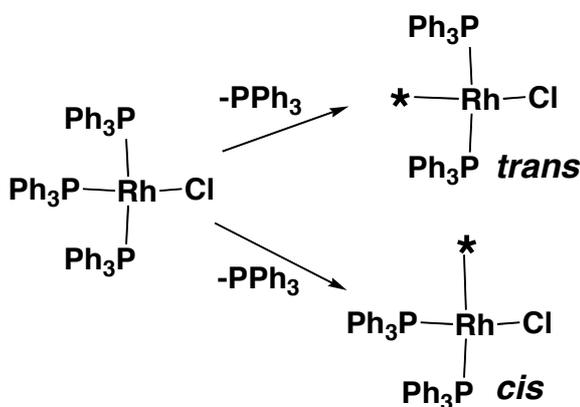


図 1. ウィルキンソン錯体の考えられる活性種

配位子同士の立体反発は小さく、むしろ *trans* よりも *cis* の方が 3.3 kcal/mol 安定だった。その理由は、平面である Ph 基は回転することで互いに立体反発を避けられることができ、さらに、互いに向き合った際のスタッキング相互作用によりエネルギー的に安定化するからである。また、*trans* よりも *cis* の方が反応に使用できる活性サイトの空間も大きいことが分かった。

そこで、*trans* および *cis* 両者について、触媒反応サイクルに存在する全ての中間体や遷移状態を構造最適化してエネルギープロファイルを求め比較した。図2に示すように、*trans* の場合は、これまで知られていたように、オレフィンの挿入過程に約 18 kcal/mol の大きなエネルギー障壁があり、この過程が律速だった。一方、*cis* の場合は、この過程に大きなエネルギー障壁はなく、エネルギープロファイル全体は滑らかだった。長年 *trans* による触媒反応サイクルがエネルギー的に有利であると考えられてきたが、この結果から、*cis* による触媒反応サイクルが必ずしもエネルギー的に不利でないことが分かる。むしろ、*cis* による触媒反応サイクルの方がエネルギー的に有利である。*cis* の場合にエネルギープロファイルが滑らかな理由について、 PPh_3 配位子の立体効果や電子的効果の観点から検討した。

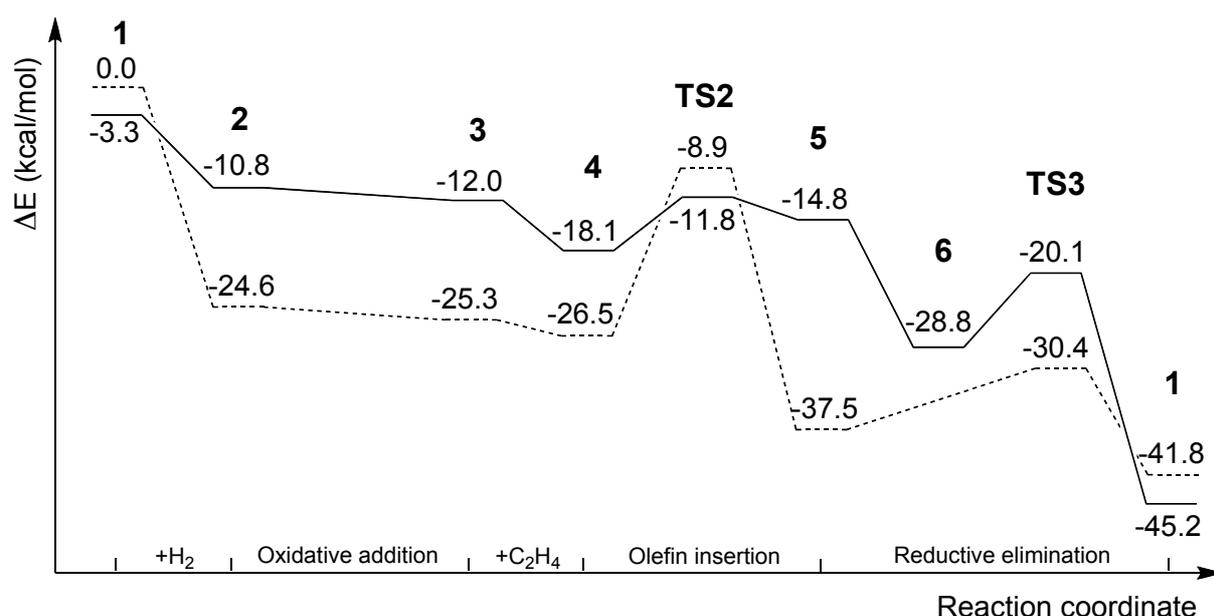


図2. ONIOM(B3LYP:HF) レベルの活性種 *trans* および *cis* による触媒反応のエネルギープロファイル. 実線 : *cis*, 破線 : *trans*.

【参考文献】

- 1) C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. Fu, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3773-3787 (1988).

分子内及び分子間磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院理・豊田理研[†]) ○齋藤 徹, 伊藤 章, 渡部 智博, 北河 康隆,
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆[†]

【序】結合の解離、一重項ジラジカル分子、化学反応における遷移状態、遷移金属錯体といった軌道が擬縮退した電子状態の記述は、単配置参照(singlereference, SR)理論では困難である。これは多配置(multireference; MR)性によるものであり、擬縮退問題と呼ばれている。この問題を解決するためSR, MR理論とも様々な計算手法が提案されており、結合の解離問題やジラジカル系への検証が行われている[1]。trimethylenemethane(TMM)やbenzyneといった有機ジラジカル分子のsinglet-triplet energy gap (S-T gap)については報告例が多い[2-4]。こうした分子内磁氣的相互作用と比べ、分子間磁氣的相互作用に関する検証例はほとんどない。そこで本研究では分子間磁氣的相互作用に着目する。

【計算】計算するのは nitroxide (H₂NO) dimer である。Fig. 1 のような2つの配向(1, 2)における有効交換積分(J)値の分子間距離依存性を調べた。計算手法として RHF-CCSD(T)、UHF-CCSD(T)、CR-CC(2,3)、MkCCSDを用いた。比較のために ULC- ω PBE、UM06 family (UM06L、UM06、UM06-2X、UM06-HF)等の UDFT 計算も行い、基底関数は cc-pVDZ を用いた。非制限計算(U)に関しては一重項状態のエネルギーを近似スピン射影 (AP) 法を用いて補正した。UHF-CCSD(T)に関しては(1)式により $\langle S^2 \rangle$ を近似的に求めたもの[5-7]を使用した。

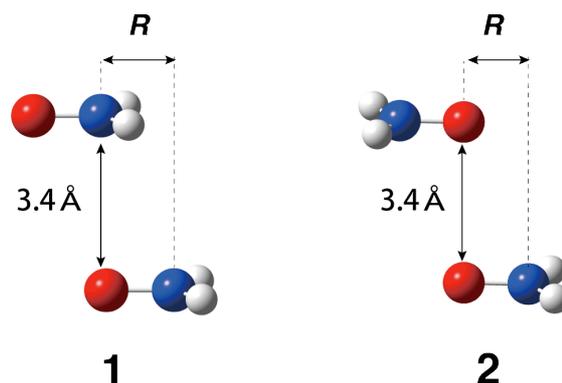


Fig. 1 計算したモデル 1, 2

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

UDFT, RHF-CCSD(T), UHF-CCSD(T)は Gaussian 09, CR-CC(2,3)は GAMESS, MkCCSD は Psi3 を用いて計算を行った。

【結果・考察】 Table 1 の RHF-CCSD(T)の計算結果が MkCCSD と大きく異なるのは RHF 波動関数が一重項状態を正しく記述できないためである。CR-CC(2,3)は分子内磁氣的相互作用に関して従来の RHF-CCSD(T)を大きく改善すると報告されているが、分子間磁氣的相互作用については全く改善が見られないことが分かった。これは CR-CC(2,3)が中間的なジラジカル

性を持つ系には有効であるのに対し、完全なジラジカル状態には適用不可能であることを示している。一方、AP-UHF-CCSD(T)は分子内磁氣的相互作用と同様に MkCCSD の結果を良く再現しており[8, 9]、分子間磁氣的相互作用にも有用であることが分かった。尚、UDFT に関しては ULC- ω PBE は MkCCSD、AP-UHF-CCSD(T)に近い結果を与えたが、meta GGA である M06 family、特に UM06L、UM06 は grid error が大きく[10]、MkCCSD、AP-UHF-CCSD(T)と少し異なる挙動を示した。計算結果の詳細は当日発表する。

Table 1 Dependence on the intermolecular (R) distances^a of the magnetic coupling constant (J)^b for nitroxide dimer obtained by RHF-CCSD(T), CR-CC(2,3), AP-UHF-CCSD(T), and MkCCSD.

Model	Method	R										
		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
1	RHF-CCSD(T)	-226	-239	-281	-358	-477	-641	-842	-870	-846	-859	-903
	CR-CC(2,3)	1739	1741	1746	1763	1775	1774	1762	1744	1732	1732	1712
	AP-UHF-CCSD(T)	-87	-80	-63	-40	-17	0	9	10	6	0	-6
	MkCCSD	-98	-91	-72	-46	-21	-2	9	10	6	0	-5
2	RHF-CCSD(T)	-136	-143	-174	-234	-327	-454	-609	-778	-949	-791	-832
	CR-CC(2,3)	1748	1759	1791	1833	1875	1909	1931	1939	1918	1892	1869
	AP-UHF-CCSD(T)	-96	-90	-72	-49	-26	-8	2	6	5	2	-1
	MkCCSD	-110	-103	-84	-58	-32	-12	1	5	5	2	-1

^a In Å.

^b In cm^{-1} .

References

- [1] P. Carsky et al., Recent Progress in Coupled Cluster Methods, Springer, New York, 2010.
- [2] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys. 131, 114103 (2009).
- [3] X. Li, J. Paldus, Int. J. Quantum Chem. 109, 3305 (2009).
- [4] F. A. Evangelista et al., J. Chem. Phys. 127, 024102 (2007).
- [5] G. D. Purvis III et al., Czech. Chem. Commun. 53, 2203 (1988).
- [6] T. Saito et al., Mol. Phys. 108, 2533 (2010).
- [7] S. Nishihara et al., Mol. Phys. 108, 2559 (2010).
- [8] T. Saito et al., J. Phys. Chem. A 115, 5625 (2011).
- [9] T. Saito et al., Theor. Chem. Acc., in press.
- [10] W. E. Wheeler, K. N. Houk, J. Chem. Theory Comput. 6, 395 (2010).

2P095

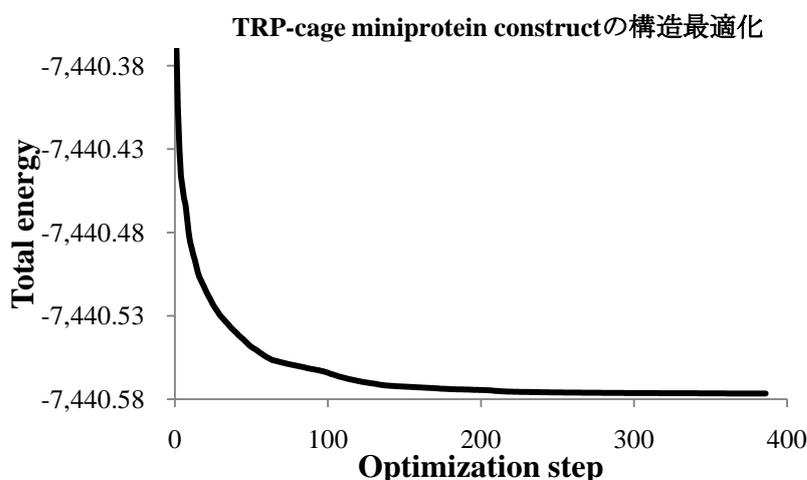
溶媒効果を考慮したフラグメント分子軌道法の開発とその応用

(京大院薬¹,AIST²) O永田武史^{1,2}、Dmitri G. Fedorov²、北浦和夫^{1,2}

[序] これまで、顕に溶媒を考慮する手法である effective fragment potential(EFP)法[1]、もしくは連続誘電体モデルで考慮する polarizable continuum model(PCM)法[2]と巨大溶質分子を扱う fragment molecular orbital(FMO)法[3]の混成法を開発してきた[4,5]。水溶液中の peptide の構造についての研究では EFP 法による顕な溶媒の考慮が双性イオンタイプの構造の計算に対しては極めて重要だと分かった[6]。しかし、双性イオンの構造が中性タイプに対して安定であるためには、bulk の水溶媒の考慮が必要で、FMO/EFP 法[4]で周期境界条件を用いるか、PCM でそれを表現するかが必要であった。本研究は後者を採用した。つまり、多階層溶媒和 FMO 法である FMO/EFP/PCM 法を開発した。そのための前段階として、新しい FMO/EFP 法、FMO/PCM 法を開発した。まず、FMO/PCM 法は apparent surface charge (ASC)の決め方により、様々なレベルが存在する[5]。本研究では比較的高精度かつ低コストな新しい FMO/PCM<1>法を開発した。さらに、FMO/PCM<1>法のアイデアを FMO/EFP 法の分極の寄与に対して適用することで、new FMO/EFP 法を開発した。その精度は従来の FMO/EFP 法のものと同等で、多階層溶媒和理論への親和性がより高い。最近、FMO エネルギー勾配は厳密に計算できるようになったので[7]、これらの理論に対しても、MP2 レベルでの解析微分の定式化と実装をした。そして、それらの新しい手法を組み合わせ、FMO/EFP/PCM 法を開発した。FMO/EFP/PCM 法の特長は、すべての層で分極の効果が考慮されることである。また、EFP の水が緩衝となることで、精度が悪くなる溶質と PCM 溶媒の直接の相互作用を緩和し、protein-ligand 相互作用解析の要である pair interaction energy (PIE)解析がより精密に行える。

[計算] FMO/PCM<1>法を用い

Trp-cage miniprotein construct (PDB ID: 1L2Y)の構造最適化を RHF/6-31G(d)+empirical dispersion[8]レベルで行った。なお、cavitation, dispersion, repulsion free energy の計算のために、Li らが開発した smooth potential energy surface を実現する FIXPVA 法を用いた[9]。右図のようにスムーズ



にエネルギーは収束し、安定構造は構造最適化の初期構造である 1L2Y の第一構造との重なり RMSD=0.4136Å で一致し、PDB の NMR 構造を高精度で再現した。

次に、FMO/PCM<1>法と new FMO/EFP 法を組み合わせ、FMO/EFP/PCM 法を開発し、HIV 阻害剤としての可能性を持つタンパク質、Griffithsin 複合体(PDB ID: 3LL2)に適用した。リガンドである糖鎖と直接相互作用するアミノ酸残基を Active 領域、糖鎖から 8Å までを Buffer 領域、それより遠くの領域を Far 領域と定義し、protein-ligand 間の PIE を計算した。Active 領域の PIE の合計値は FMO/EFP/PCM の考慮により、収束した。特筆すべきは 4Å の EFP 水の層と 8Å の水の層で、FMO/EFP/PCM 計算をしたところ、PIE はほぼ収束した。他の領域においても、4Å の EFP 水の層を考慮すればほぼ PIE は収束した。これは比較的 EFP の層を比較的薄くしても、高精度 PIE が得られることを示している。

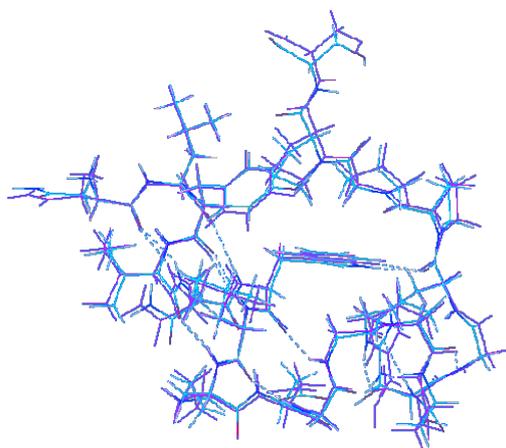


図: 1L2Y 構造の重ね合わせ

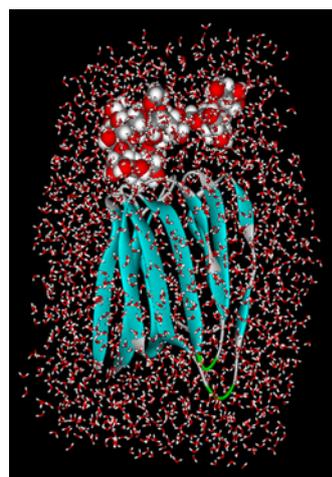


図: Griffithsin 複合体+EFP 水

Convergence of the pair interaction energies (kcal/mol) in the solvent							
				Configuration 1 of EFP waters			
	gas	PCM[1(2)]	PCM <1>	EFP4Å	EFP4Å PCM	EFP8Å	EFP8ÅPCM
Active	-301.2	-291.0	-289.8	-276.9	-282.3	-279.4	-283.4
Buffer	6.9	8.0	7.8	6.8	7.8	7.7	7.8
Far	2.7	0.5	0.3	-2.7	-1.0	-1.8	-0.7

REFERENCES

- [1]. P. N. Day et al., *J. Chem. Phys.*, **105** 1968 (1996).
- [2]. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **105** 2999 (2005).
- [3]. D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A*, **111** 6904 (2007).
- [4]. T. Nagata et al., *J. Chem. Phys.*, **131** 024101 (2009); **134** 034110 (2011).
- [5]. D. G. Fedorov et al., *J. Comput. Chem.*, **27** 976 (2006); H. Li et al., *J. Comput. Chem.* **31** 778 (2010).
- [6]. C. M. Aikens and M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (39), 12835 (2006).
- [7]. T. Nagata et al., *J. Chem. Phys.*, **134** 124115 (2011); **135** 44110 (2011).
- [8]. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **132** 154104 (2010).
- [9]. P. Su and H. Li., *J. Chem. Phys.* **130**, 074109 (2009).

量子モンテカルロ法を用いた高精度振動状態理論の開発

横浜市大院・生命ナノ 小野寺 理恵, 北 幸海, 立川 仁典

1. 序論および研究目的

分子軌道計算に代表される第一原理計算により、分子の平衡構造や反応経路の探索、そして分子振動解析等を行うことが可能である。しかし従来の第一原理計算では原子核を古典的に取り扱っているため（点電荷近似）、プロトン等の質量が軽く量子性が大きい粒子を含む系を適切に解析する事は困難である。例えば、 H_3O_2^- , N_2H_7^+ 等に対しては、従来の第一原理計算では安定構造を定性的にすら再現することができない [1-4]。また分子振動解析においても、一般的に用いられる調和振動子近似では、振動数を過大評価してしまうことが知られている。これは、ポテンシャルの非調和性が無視できないためであり、その影響は水素結合系においては特に顕著に現れる。そのためポテンシャルの非調和性が顕著に現れる系においても、その分子振動数を精密に評価可能な振動状態理論が必要不可欠である。非調和性が大きい系においても、精密な分子振動解析を行うためには、非調和性を考慮したポテンシャル曲面上で原子核の Schrödinger 方程式を精密に解く必要がある。

そこで本研究では、非調和性の大きい系に対しても精密な分子振動解析が可能な、新しい振動状態理論の開発を目的に研究を行った。開発した手法は、量子モンテカルロ (QMC) 法に基づいている。QMC 法は原子や分子そして固体に対する Schrödinger 方程式を解く手法として、現在最も高精度な第一原理法の一つである。本発表では、開発した手法の有効性の検証するために実行した水素分子の解析結果について報告を行う。

2. 方法

系の試行波動関数を Ψ_T とした時、ハミルトニアン \mathcal{H} の期待値 $E[\Psi_T]$ は

$$E[\Psi_T] = \frac{\int \Psi_T^* \mathcal{H} \Psi_T dx}{\int \Psi_T^* \Psi_T dx} = \frac{\int |\Psi_T|^2 E_L dx}{\int |\Psi_T|^2 dx} = \langle E_L \rangle_{|\Psi_T|^2} \quad (1)$$

で表される。ここで最後の等式では、局所エネルギー $E_L (\equiv \Psi_T^{-1} \mathcal{H} \Psi_T)$ の $|\Psi_T|^2$ の重み付き平均として、 \mathcal{H} の期待値を算出する事を意味している。QMC 法の 1 つである変分モンテカルロ (VMC) 法は、変分パラメータを含む Ψ_T を仮定し、乱数を用いた数値積分 (モンテカルロ積分) によって (??) 式の評価を行う手法である。

一方、拡散モンテカルロ (DMC) 法は、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用して、任意の初期試行波動関数を基底状態へと射影する方法である。DMC 法では、VMC 法と比較して遥かに高い精度で物理量の解析が可能となる。

3. 計算の詳細

本研究で開発した手法の精度を検証するため、典型的な等核 2 原子分子である H_2 分子の分子振動解析を行った。原子核の感じるポテンシャルエネルギーは、分子軌道計算プログラム

Gaussian03 を用いて算出し (CISD/aug-cc-pVTZ)、その結果を最小二乗法を用いて Morse 関数にフィッティングした。振動の基底状態および第一励起状態に対する試行波動関数としては、調和振動子の固有関数

$$\Psi_0(R) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha(R - R_0)^2/2) \quad (2)$$

$$\Psi_1(R) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} (R - R_0) \exp(-\alpha(R - R_0)^2/2) \quad (3)$$

を用いた。ここで α , R_0 は変分パラメータ、 R は原子核間距離である。 α , R_0 の初期値はフィッティングした Morse 関数の平衡核間距離、およびその 2 階微分値から決定し、さらに VMC 法では変分原理に基づいてパラメータの最適化を行った。

4 . 結果と考察

開発した手法の有効性を検証するため、VMC 法および DMC 法を用いて、 H_2 分子の零点振動エネルギー (ZPE) および第一励起エネルギー (ΔE_1) の解析を行った。Table 1 に、VMC 法と DMC 法による ZPE と Morse ポテンシャル上の厳密解 (Exact) の値を示す。VMC 法は、厳密解と比較して 20cm^{-1} ほど大きなエネルギーを与えた。一方、DMC 法によるエネルギーは厳密解と誤差の範囲で一致しており、その理論的精度は厳密解と同等である事がわかる。Table 2 に、VMC 法と DMC 法による ΔE_1 と Morse ポテンシャル上の厳密解 (Exact) の値を示す。VMC 法による ΔE_1 は厳密解と比較して 160cm^{-1} ほど過大評価しているが、DMC 法によりその誤差は大きく改善している事がわかる。DMC 法における約 40cm^{-1} の誤差は、励起状態計算において用いた節固定近似の寄与、そして励起状態では節で隔てられた領域が同一の変分原理を満たさない事に起因している。これを解決するためには、より精密な試行波動関数を用いる必要がある。そこで本研究では、調和振動子の固有関数を用いた基底関数展開により、振動励起状態の試行波動関数の精密化を行った。これらの結果と最適化アルゴリズム等の詳細については当日発表を行う。

Table 1 Zero point energy (ZPE) of H_2 molecule

	ZPE [cm^{-1}]
VMC	2285.3(2)
DMC	2266.6(1)
Exact ^[5]	2266.6

Table 2 First excitation energy (ΔE_1) of H_2 molecule

	ΔE_1 [cm^{-1}]
VMC	4489.4(2)
DMC	4368.1(1)
Exact ^[5]	4325.6

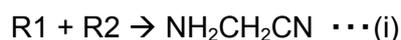
References: [1]A. B. McCoy, X. Huang, S. Carter, and J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **123**, 064317 (2005). [2]K. Suzuki, M. Shiga and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008). [3]H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga and M. Tachikawa, *ChemPhysChem*, **9**, 383 (2008). [4]Y. Kita and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156 (2009). [5]P. M. Morse, *Physical Review*, **34**, 57 (1929).

星間におけるアミノ酸前駆体の合成経路の理論的研究

(埼玉大院理工) ○上野啓二, 菅原修一, 高柳敏幸

宇宙空間における生体分子の観測は地球の生命の起源を理解する上で重要なテーマである。星間分子の観測が始まって以来、現在までに 150 種類以上の星間分子が発見されており、の中にはグリシンの前駆体であるアミノアセトニトリル $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ^[1] など生物が生じるために重要な分子も含まれている。しかし、多くの星間分子が発見されている一方で、その生成過程はよく分かっていない。実験・理論共に宇宙空間を模した環境での研究が行われている。2008 年に、*Hynes et al.* によって、宇宙塵上において 1 kcal mol^{-1} 程度の反応障壁を越えて $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ が生成する反応経路が提唱された^[2]。この反応は水による触媒効果によって反応が起こりやすくなっているが、表面での水分子が反応に与える影響は実験的にまだよくわかっていない。

そこで、本研究では、2 分子の反応のみで $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を生成する経路を探索し、宇宙空間における生成過程を解明することを目的とした。対象として、過去の理論研究で行われたような星間塵上で起こる経路(i)と脱離する水素原子にエネルギーを逃がす気相中の経路(ii)を考えた。



$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ の生成経路を網羅するために GRRM(Global Reaction Route Mapping)法^[3]を用いて探索を行った。その際、GRRM は計算コストがかかるため、探索は比較的良い構造を与える B3LYP で計算を行った。そして、得られた経路に対して、起こりうる経路の安定構造と遷移状態の構造についてより詳細な解析を行うために MP2、CCSD(T)にて構造とエネルギーを計算した。

現在、計算の途中であるがこれまで GRRM によって得られた(i)の反応経路の一部を示したのが Fig. 1 である。Fig. 1 の経路については $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NCH}$ が TS03 を通り $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を得る経路と $\text{CH}_2\text{NH} + \text{CNH}$ が TS02 を経るという過去の研究と同様のものが得られた。さらに、新しい経路として、 $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NCH}$ が TS05 を通る経路が得られた。しかし、これらの経路はいずれも反応障壁が大きく宇宙空間では起こりそうにない。

(ii)の $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ と H の生成反応については、アミノラジカル NH_2 付加の反応障壁が(i)の反応に比べて小さいことがわかった。ラジカル付加反応であることが反応性を大きくしたと考えられる。この $\text{NH}_2 + \text{ケテイミン } \text{CH}_2\text{CNH}$ 反応についてより詳細に解析した結果が Fig. 2 である。ここで $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を生じる経路を実線、それ以外の生成物を生じる経路を点線で示している。この図から $\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{CNH}$ 反応には付加反応経路と引き抜き反応経路の二つが存在することがわかる。反応障壁は CH_2CNH の N からの H の引き抜き反応の方が 5 kcal mol^{-1} 程度であり、付加反応の反応障壁は 5 kcal mol^{-1} 程度と引き抜きよりも小さいため $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ の生成経路として有力である。

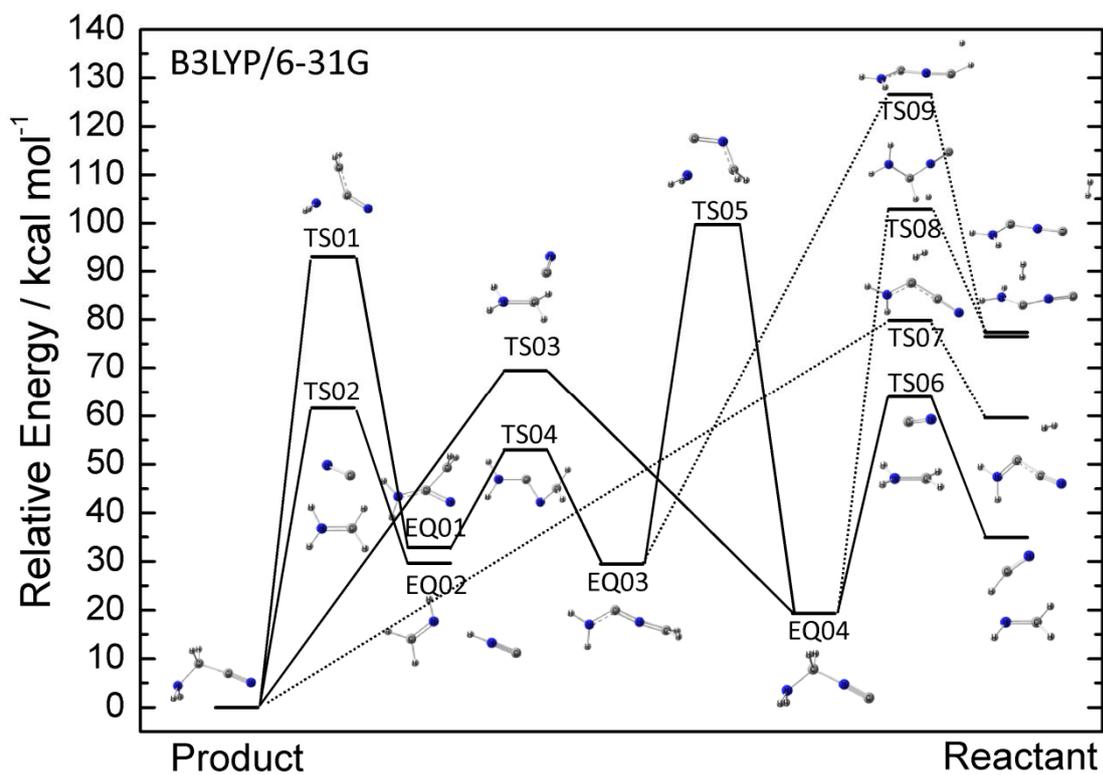


Fig. 1 GRRM によって得られた反応経路(i)の相対エネルギー図

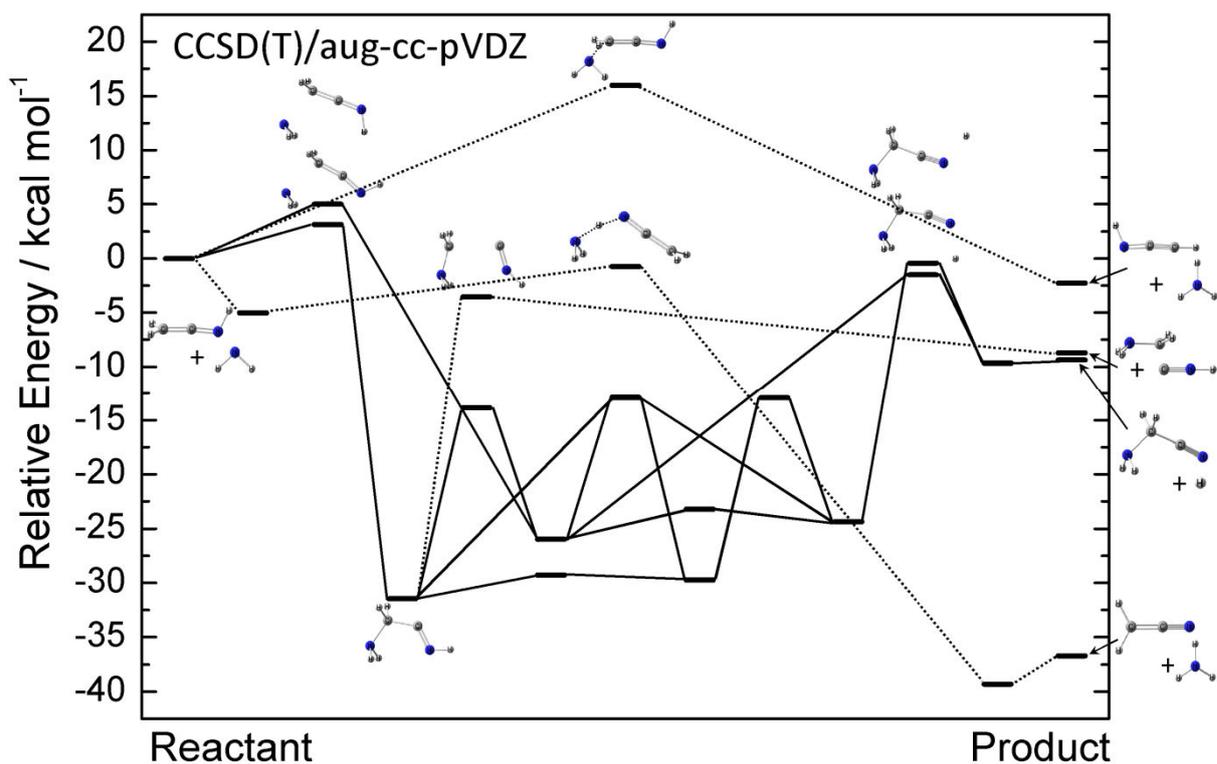


Fig. 2 反応経路(ii)の相対エネルギー図.実線は NH₂CH₂CN + H の生成経路.点線はそれ以外の生成物の経路を示す.

[1] A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, et al. *A&A* **482** (2008) 179.

[2] D. M. Koch, C. I. Toubin, G. H. Peslherbe, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 2972.

[3] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277.

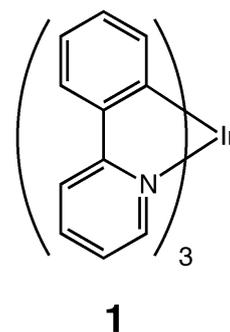
燐光性イリジウム錯体の重水素化効果に関する DFT 計算

(産総研・ナノテク*, 産総研環境化学**)

○下位幸弘*, 安倍 太一**, 宮沢 哲*, 川西 祐司*

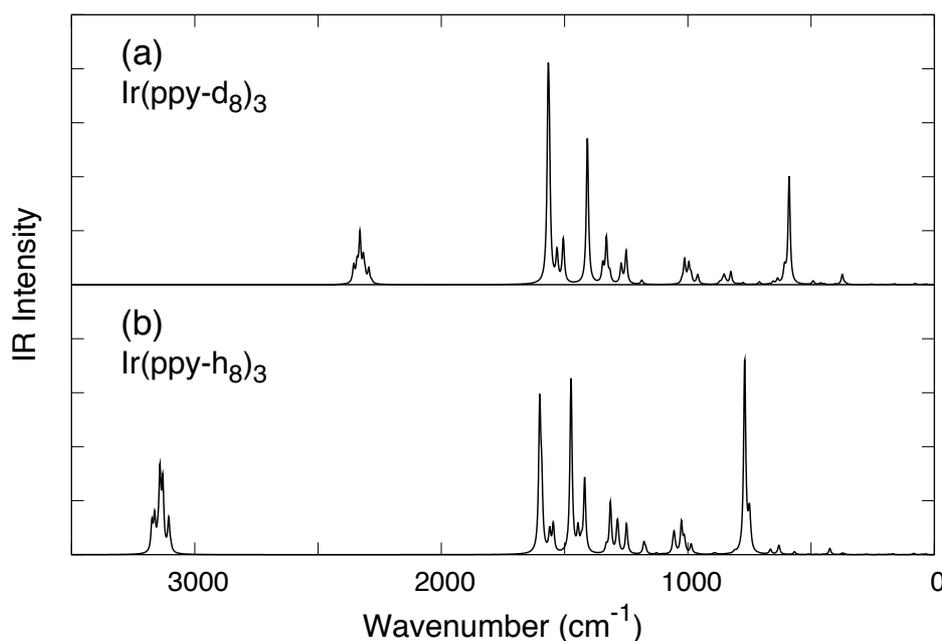
【序】

トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) 錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**1**) は、有機 EL 素子において燐光材料として用いられる代表的な錯体である [1]。最近、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を重水素化することにより、溶液中での量子発光効率が向上することが、安倍らにより報告されている [2]。発光スペクトルの解析から、重水素化により非輻射過程の反応速度が遅くなっている事が示され、これが発光効率向上の原因と考えられる。本発表では、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の重水素化効果をより詳しく調べるため、密度汎関数法 (DFT) による理論計算を行い、実験との比較をおこなう。



【計算】

DFT 計算は、B3LYP 汎関数、LanL2DZ 基底を適用し、Gaussian 09 を用いておこなった。基底状態 S_0 に対する振動計算を、重水素体ならびに無置換体についておこなった。振動数の scaling factor として 0.9756 を用いた [3]。また、時間依存 DFT 法により励起状態の計算をおこない、最低三重項状態 T_1 に対する安定構造を求めた。



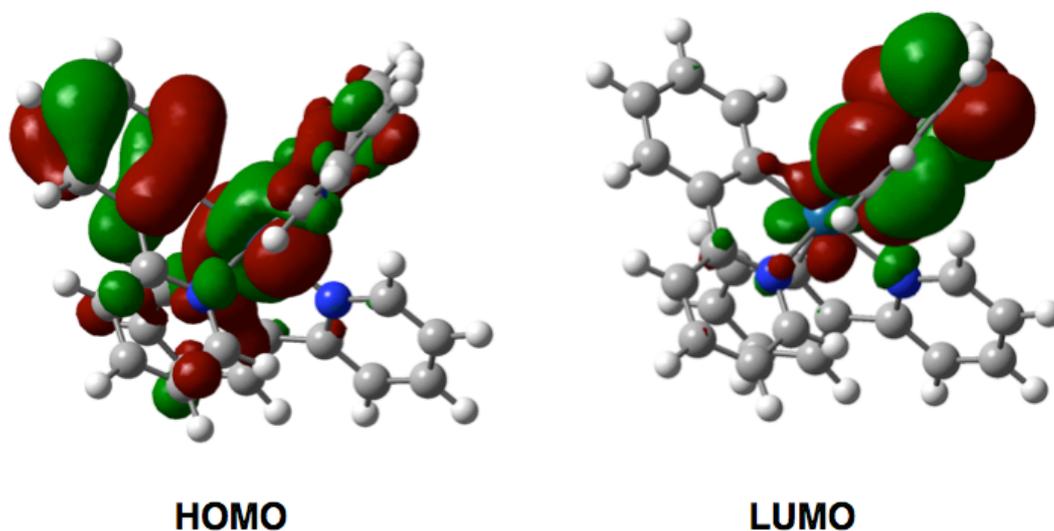
【図 1】 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の IR スペクトル (a) $\text{Ir}(\text{ppy-d}_8)_3$, (b) $\text{Ir}(\text{ppy-h}_8)_3$

【結果と考察】

図1は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ facial 体に対して計算により求められた IR スペクトルで、(a)すべての水素原子を重水素化した $\text{Ir}(\text{ppy-d8})_3$ と (b) 無置換体 $\text{Ir}(\text{ppy-h8})_3$ を比較して示している。計算結果は、実験との比較的良い一致をし、 3140 cm^{-1} 付近に見られた CH 伸縮振動が、重水素化により、 32330 cm^{-1} 付近まで低エネルギーシフトするなど顕著な重水素化効果が見られた。

$\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ 分子は基底状態で C_3 対称性を持つが、 T_1 安定構造では、 C_1 に対称性が低下する。この構造での T_1 状態は HOMO - LUMO 遷移で支配される。図2に示したように、HOMO は Ir ならびに1つの ppy 配位子のフェニル環にほぼ局在している。一方、LUMO は、別の ppy 配位子に局在していることがわかる。

当日は、より詳しい結果を報告する予定である。



【図2】 T_1 安定構造での、 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の HOMO ならびに LUMO

【文献】

- [1] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4.
- [2] T. Abe, A. Miyazawa, H. Konno, Y. Kawanishi, *Chem. Phys. Lett.* **491** (2010) 199.
- [3] B. F. Minaev, V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, M. A. Girtu, H. Agren, *Russ. J. Appl. Chem.* **82** (2009) 1211.

jj-coupling におけるランタニドフッ化物の電子状態の帰属

(中京大国際教養*, 名古屋市システム自然科学**) ○山本茂義*, 舘脇洋**

【序】

ランタニドなどの重元素を含んだ化合物の電子状態では、相対論効果の考慮が必須である。従来の計算方法としては、相対論的コアポテンシャル (RECP) による HF あるいは MCSCF で得た MO を用いた SOCI (spin-orbit configuration interaction) がある。ここでは、*LS*-coupling が主に用いられる。SOCi 以外の計算方法として 4 成分法があり、近年 DIRAC[1] などのプログラムが整備され、普及が進んでいる。我々は 4 成分法に基づく CI によって GdF の電子スペクトルの帰属を行ってきた[2,3]。4 成分法では一般に *jj*-coupling が適用されるが、*jj*-coupling においては、分子の電子状態の命名法が確立されていないという難点がある。空間部分とスピン部分が分離されないために、CI の基底である CSF (configuration state function, ここでは Slater 行列式) が多数になるという困難もある。GdF の基底・低励起状態では、形式荷電は Gd^{+F} であり、14 個の(4*f*) spinors に 7 個の電子があり、(6*s*,5*d*)に 2 個の電子があると考えてよい。ほとんど縮重している(4*f*)殻内のすべての電子配置を考慮するため、多数の CSF が生成される。得られた波動関数は多配置的であり、見通しが悪い。我々は、この問題を「*f*-shell Omega decomposition」と呼ぶ方法で解決した。また、この方法を適用することでスペクトルの強度も説明できる。

【*f*-shell Omega component weight と命名法】

GdF について、(4*f*)⁷ の full-CI 空間と、(6*s*,5*d*)² の full-CI 空間の直積で CI 空間を生成し、電子の全角運動量の分子軸射影 Ω で CI-Hamiltonian をブロック化し、in-core 対角化で全根を解いた。

GdF の基底状態は、*LS*-coupling では $X^8\Sigma^-_{7/2}$ と書かれる。*jj*-coupling では、Table I に示すように、 $\Omega=7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ の 4 状態がほぼ縮重している。これらと完全に縮重する Kramers' counterparts は、 $\Omega=-7/2, -5/2, -3/2, -1/2$ の 4 状態であるが、Table I では省略している。GAOP (gross atomic orbital population) は共通で、 $[4f]^{7.0} [6s]^{1.5} [5d]^{0.4} [6p]^{0.2}$ である。これを symbolic に $(4f)^7(6s)^2$ で表現することとする。 $\Omega=7/2$ では、Slater 行列式は 14989 個であり、最高の CI-weight でも 0.1473 しかない。

Ω を(4*f*)⁷ と(6*s*,5*d*)² からの成分に分解し、(4*f*)⁷ からの成分を Ω_f と記す。以下の(1)式で表される、 Ω_f ごとの CI-weight の和を「*f*-shell Omega component weight」 (Ω_f weight) と呼ぶことにする。

$$\text{weight}(\Omega_f) = \sum_{i \in \Omega_f} C_i^2 \quad (1)$$

たとえば、 $\Omega=7/2$ の基底状態では、 $\Omega_f=7/2$ に Ω_f weight が局所化しており、その値が 1.00 であることが Table I から分かる。他の $\Omega=5/2, 3/2, 1/2$ の状態も局所化している。

励起エネルギーで定めた順位を SN とすると、基底状態から 0.55 eV 上に SN=5-14 の 10 個の状態がある。GAOP は、ほぼ共通で、 $[4f]^{7.0} [6s]^{0.8} [5d]^{1.1} [6p]^{1.1}$ である。これを symbolic に $(4f)^7(6s)^1(5d)^1$ で表現する。しかし、 Ω_f weight の分布が SN=5-7 と SN=8-14 では異なることが分かる。SN=6,7 は SN=5 から、SN=13-8 は SN=14 から派生していると見なすことができる。SN=5-7 を family と呼び、SN=5 をその root と呼ぶことにする。また、SN=14-8 は別の family を構成し、SN=14 が root であ

る。この分析により、0.55 eV 付近の状態が 2 個の family より成ることが示された。

基底状態 SN=1-4, 励起状態 SN=5-7, SN=8-14 の family をそれぞれ, X, a, b でラベル付けする。個々の電子状態に対しては、最大の Ω_f weight の場合の Ω_f と $(6s, 5d)^2$ 部分の角運動量成分をそれぞれ下付きで添える。例えば、SN=6 の状態は $a^{5/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{3/2}$ である。ここで、最初の上付き 5/2 は属している family の root の Ω の値であり、最後の下付き 3/2 は当該状態の Ω の値である。「+ ...」は主成分以外にも weight の大きい Ω_f が存在することを示す。

SN=108 の状態は、SN=1 と $\Delta\Omega=0$ で強い遷移を持ち、実験家が [18.3] と呼ぶ状態である[4]。遷移確率の高い遷移においては、励起に関与する 2 状態間で Ω_f weight の分布が一致している。

討論会当日は、3.0 eV 以下の電子状態に対し、 f -shell Omega decomposition による帰属を発表する。さらに、EuF 分子への適用についても述べる。

TABLE I. Designation of the excited states below 3.0 eV.

SN	Family name State designation	Ω	EE (eV)	f -shell Omega component weight						
				-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2
$X^{7/2}[(4f^7)(6s^2)]_{\Omega}$										
1	$X^{7/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^2)_{0/2}]_{7/2}$	7/2	0.000							1.00
2	$X^{7/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^2)_{0/2}]_{5/2}$	5/2	0.000						1.00	
3	$X^{7/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^2)_{0/2}]_{3/2}$	3/2	0.001					0.99		
4	$X^{7/2}[(4f^7)_{1/2}(6s^2)_{0/2}]_{1/2}$	1/2	0.001				0.99			
$a^{5/2}[(4f^7)(6s^1 5d^1)]_{\Omega}$										
5	$a^{5/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2}]_{5/2}$	5/2	0.464							1.00
6	$a^{5/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{3/2}$	3/2	0.476						0.80	0.20
7	$a^{5/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{-2/2} + \dots]_{1/2}$	1/2	0.487					0.62	0.36	0.02
$b^{13/2}[(4f^7)(6s^1 5d^1)]_{\Omega}$										
8	$b^{13/2}[(4f^7)_{-3/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{1/2}$	1/2	0.500	0.07	0.47	0.46				
9	$b^{13/2}[(4f^7)_{-1/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{3/2}$	3/2	0.513		0.14	0.54	0.32			
10	$b^{13/2}[(4f^7)_{1/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{5/2}$	5/2	0.526			0.24	0.56	0.20		
11	$b^{13/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{4/2} + \dots]_{7/2}$	7/2	0.540				0.37	0.53	0.10	
12	$b^{13/2}[(4f^7)_{3/2}(6s^1 5d^1)_{6/2} + \dots]_{9/2}$	9/2	0.554					0.53	0.43	0.04
13	$b^{13/2}[(4f^7)_{5/2}(6s^1 5d^1)_{6/2} + \dots]_{11/2}$	11/2	0.570						0.74	0.26
14	$b^{13/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1)_{6/2}]_{13/2}$	13/2	0.586							1.00
108	$E^{7/2}[(4f^7)_{7/2}(6s^1 5d^1 + 5d^2)_{0/2} + \dots]_{7/2}$	7/2	2.499						0.03	0.97

【参考文献】

- [1] DIRAC, release DIRAC08, 2008, written by L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and T. Saue.
- [2] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **129**, 244505 (2008).
- [3] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **134**, 164310 (2011).
- [4] L. A. Kaledin, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 148 (1996).

QCLO 法に基づくタンパク質全電子シミュレーションプログラムの開発

(東大生研) ○平野 敏行, 恒川 直樹, 上村(西野) 典子, 佐藤 文俊

【緒言】 QCLO 法[1, 2]は分子の部分系で擬カノニカル局在化軌道(QCLO; Quasi-Canonical Localized Orbital)を段階的に作成・拡大することで、タンパク質などの大規模分子の SCF 計算の初期値を効率良く算出する方法である。大規模分子の全電子量子化学計算において、QCLO 法は SCF 繰り返し計算の良い初期値を与える。しかし、その計算手法は手順が多く煩雑であり、大規模分子ほど手作業による作成は困難になる。1 点計算だけでなく、構造最適化や *ab initio*/DFT MD などのシミュレーションの場合でも、構造変化のたびに QCLO 法を利用することは極めて有効である。本研究では、QCLO 法に基づき *ab initio*/DFT MD などの全電子シミュレーションを半自動的に行う、再利用可能なプログラム・フレームワークを作成し、容易に柔軟なシミュレーションが可能となるワークベンチを作成することを目的とした。

【QCLO 法】

QCLO は一種の局在化軌道であり、かつ、例えばアミノ酸残基や数残基のペプチド鎖など、任意の原子グループ単位内で局在化しているが、その単位内ではカノニカル分子軌道(MO)に類似したものとなっている。ここで、局在化している単位をフラグメントと呼ぶ。タンパク質の計算においては、このポリペプチド鎖などサブユニットのフラグメントの QCLO をつなぎ合わせることで、より大きなポリペプチド鎖の高品位な初期値を作成し、段階的に伸長することによってタンパク質の全電子計算に成功している[1]。この時、タンパク質の構造に着目してサブユニットをグループ化すると、効率良く精度の良い初期値が得られる[2]。具体的な計算方法は以下の通りである。

- 手順 1. 計算対象を適当なサブユニット(フレーム分子)に分割する。
- 手順 2. 各フレーム分子の電子状態計算を行い、分子軌道(MO)を求める。
- 手順 3. 得られた MO から局在化軌道(LO)を求める。
- 手順 4. 分割した軌道空間(フラグメント)のうち、QCLO 作成に必要なフラグメントを選び出し、 C_{LO} を作成する。
- 手順 5. フレーム分子全体の Fock(Kohn-Sham) 行列 F を線形変換することにより、フラグメントの Fock(Kohn-Sham) 行列 F' を得る。

$$C_{LO}^{\dagger} F C_{LO} = F'$$

- 手順 6. これを対角化することにより、QCLO を得る。

$$F' C' = C' E$$

$$C_{QCLO} = C_{LO} C'$$

- 手順 7. 各フレーム分子の C_{QCLO} から計算対象に必要な QCLO を結合し、 C_{sum} を作成する。
- 手順 8. Löwdin の直交化法[3]、または重み付き直交化法[4]により、計算対象分子の初期値 C を得る。

これまで QCLO を求める際に必要であった手順 3 の LO(Localized Orbital)の計算には、Population Localization 法[5]を利用してきた。この LO 計算アルゴリズムの計算量は基底関数の総数 N に対して $O(N^4)$ になり、大規模分子に適用すると最終的に計算律速となっていた。LO 計

算には幾つかの方法が知られているが、本研究では RLMO 法[6]による LO 計算により計算時間の短縮を試みた。RLMO 法では NBO の生成に類似した方法により作成することができ、 $O(N^3)$ となるため、Population Localization 法に比べ大幅な計算時間の短縮が期待できる。大規模分子における効果的な QCLO 法による初期値作成法について、当日報告する。

【半自動計算プログラムの開発】

流れ作業や定型処理を容易に記述し、ユーザーが望むシミュレーションを円滑に行うために、グルー言語(glue language)の一つとして知られる Python を使用した。全電子計算プログラム ProteinDF をはじめとする外部プログラムの実行では、バッチ処理、MPI 実行環境などマシン環境に即した実行様式を整える必要があり、ユーザー側でカスタマイズできなければならない。本研究では Python を使用してユーザーの実行環境に応じた外部プログラムを呼び出すことによってこの問題を解決した。巨大分子の全電子計算は MPI-OpenMP ハイブリッド並列で行う、複数の低分子の量子化学計算を並行に実行する、別の量子化学計算の結果から得られた原子電荷を新たなモデルの外場として用いるなど、柔軟なシミュレーションを行うことができるようになった。ProteinDF で求めた核座標でのエネルギーの解析的微分から力を算出し、これを ProteinMD へ転送することで、*ab initio*/DFT MD シミュレーションも可能である。QCLO 法ではタンパク質の 2 次構造に基づきサブユニットを形成すると効率良く初期値を作成することができる[2]が、2 次構造判定プログラムと連携することにより、MD シミュレーションにより構造変化が起きても随時適した計算シナリオを作成することもできる。Python が備えるオブジェクト指向言語としての性質を利用し、分子ならびにモデリング操作、各種プログラムの実行をクラス化することによって、一度開発したスクリプトを再利用することが出来る。SCF 繰り返し計算において収束が困難な、高度な技術が必要なヘムタンパク質などの計算条件・シナリオをデータベース化することにより、容易に再実行・応用が可能になると考えられる。今後 GUI とも連携して柔軟なシミュレーションが行える環境を整備していく予定である。

【参考文献】

- [1] H. Kashiwagi, H. Iwai, K. Tokieda, M. Era, T. Sumita, T. Yoshihiro, F. Sato, *Mol. Phys.*, **1**, 81 (2003).
- [2] N. Nishino-Uemura, T. Hirano, F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106 (2007).
- [3] P.O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 515 (1950).
- [4] H. Kashiwagi and F. Sasaki, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **7**, 515 (1973).
- [5] J. Pipek and P.G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4916 (1989).
- [6] F.L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **121**, 10385 (2004).

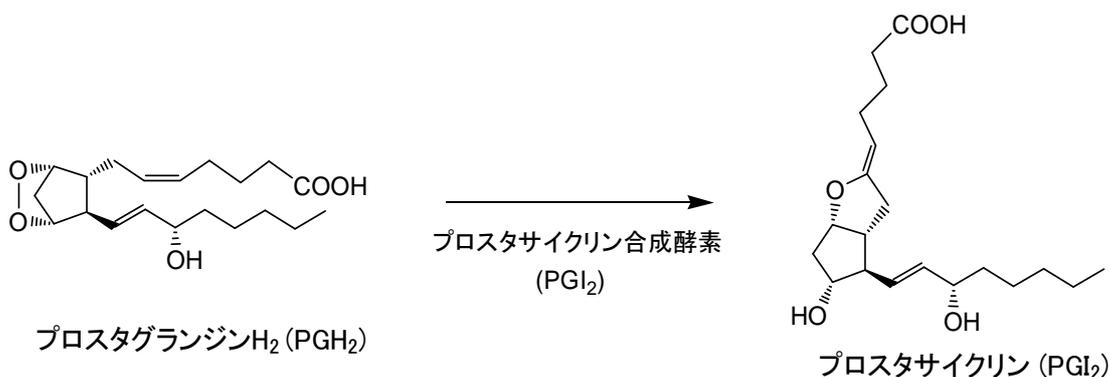
分子動力的手法を用いたプロスタサイクリン合成酵素と

基質の複合体に関する研究

(茨城大理・茨城大フロンティア) ○渡部 良・吉村 誠慶・北條 貴之・森 聖治

<背景・目的>

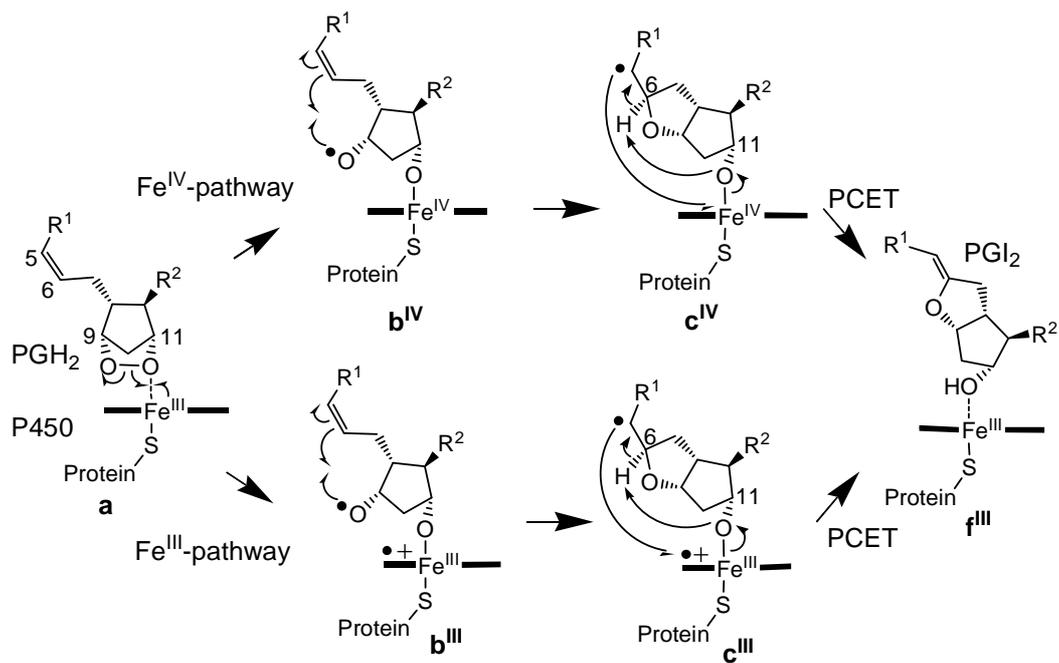
シトクロム P450 (以下 P450) は微生物から植物, 動物まで生物界に広く分布する一群のヘムタンパク質であり, 生体内ではステロイドの合成や薬物代謝に関与している重要な酵素群のひとつである。P450 は一般的に酸素供給源と還元酵素を用いて一原子酸素添加反応を触媒する。しかし, P450 のなかには一般的な酸化反応ではなく, 特異的な異性化反応を触媒するものがある。そのひとつがプロスタサイクリン合成酵素(PGIS)であり, 本酵素はプロスタグランジン H₂(PGH₂)からプロスタサイクリン(PGI₂)への異性化反応を触媒する。(Scheme 1)

Scheme1. PGH₂から PGI₂への異性化反応

この PGH₂から PGI₂への異性化反応は, 当研究室によって解明された⁽¹⁾ (Scheme 2) . しかしながら, これらの反応機構は, 影響を与えると考えられるタンパク質や溶媒(水)の効果を考慮していなかった. 本研究は, それらの効果を考慮に入れて反応機構を明らかにする準備段階として分子動力学研究を行った.

<計算方法>

初期構造は, Minoxidil が結合したヒト由来のプロスタサイクリン合成酵素(PDB:3B6H (Resolution: 1.62 Å))(Figure 1)を使用した. この構造から Minoxidil をとりのぞき, NMR 結晶構造解析のデータ⁽²⁾をもとに PGH₂を配位させた. その後, AMBER プログラム (Ver.10・ff03 力場) を使用しエネルギー最小化, 分子動力学シミュレーション(NPT アンサンブル, 1atm, 300K)を順次行った.



Scheme2. PGH₂から PGI₂への反応機構

<結果・考察>

Figure 2 のようなへムに基質が配位した構造が得られた。この触媒ポケット周りには、水分子が数えるほどしかなかった。以上のことから PGH₂ がへムに配位した本構造では、触媒ポケット周りの疎水性が高いと考えられる。

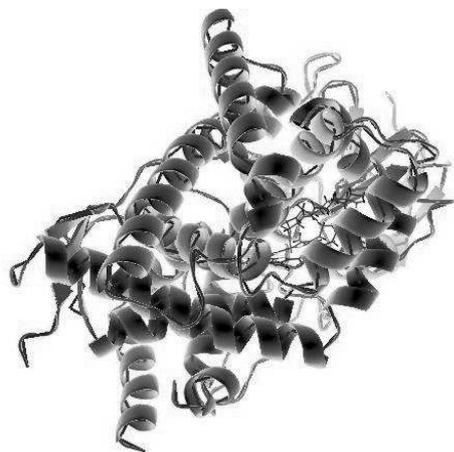


Figure 1. プロスタサイクリン合成酵素

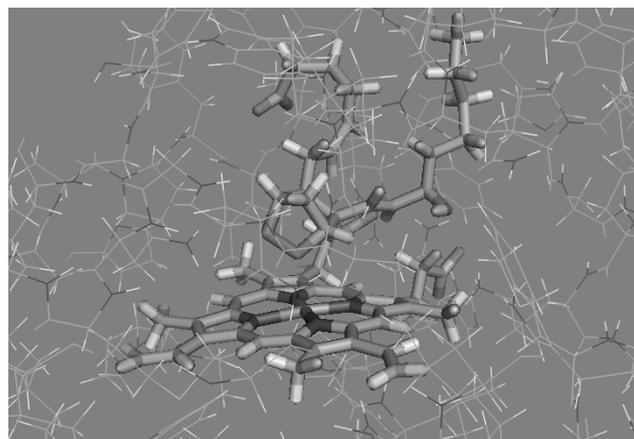


Figure2. 平衡計算後の構造の一例

1) T. K. Yanai, S. Mori, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4464-4473.

2) Ruan, K.H.; Wu, J; Cervantes, V. *Biochemistry* 2008, 47, 680-688.

Theoretical investigation of the structures and dynamics of synthesized molecular gyroscopes

(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, ²Center for Frontier Science and Engineering, University of Electro-Communications, ³Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University, ⁴Department of Chemistry, Nagoya University)

○Anant Babu Marahatta¹, Kunihiro Hoki², Wataru Setaka³, Stephan Irle⁴ and Hirohiko Kono¹

I. Introduction: The synthesized macrocyclic compounds with framed molecular rotators have been receiving attention as a fundamental element of nanotechnology. Crystalline molecular gyroscopes with bridged π -electronic systems have many interesting physicochemical properties. For example, the dipolar unit of a rotator in the crystal can be reoriented under the influence of external stimuli [1]. Recently, an X-ray crystallography of the novel molecular gyroscope with a phenylene rotator encased in three long siloxaalkane spokes has been reported (Fig. 1) [2] and facile rotation of the phenylene ring is observed between three stable positions. To investigate its structures and the rotational dynamics theoretically, we have performed series of quantum chemistry calculations. Notable results explored currently are reported here.

II. Methods: In order to reveal the molecular packing structure and the dynamics of this molecular gyroscope, the Non-self-Consistent Charge (NCC)-and Self-Consistent Charge (SCC)-Density Functional based Tight Binding (DFTB) methods [3] implemented in DFTB+ program package were employed [4]. In accordance with the experimental condition, a periodic boundary condition (PBC) with or without dispersion energy correction [5] was imposed in calculations. By using the force constants computed by DFTB, motions of all nuclei were evaluated based on classical mechanics with constraints on shape and volume of the unit cell.

III. Results and Discussions: The X-ray geometries of the unit cell of all three stable molecular structures are semiquantitatively reproduced by both NCC- and SCC-DFTB methods except the Si-O-Si angles of the highly flexible siloxaalkane spokes. No significant effect of dispersion energy correction is observed in optimized geometries. DFTB optimized parameters of the most stable structure are summarized in Table 1. Prior to the calculation of the rotational potential energy surface (PES)

under PBC, the qualitative agreement between DFTB and DFT (B3LYP/6-31G**) was confirmed for an isolated siloxaalkane gyroscope. We have first calculated the PES without dispersion energy and found that the rotational barrier is as high as 250 cm^{-1} . The potential is found to be asymmetric and hence expected to exhibit unidirectional rotation (Fig.2a); it also displays three stable positions of phenylene upon 1π rotation which are in reasonable agreement with the experimental observation (Table 2). Furthermore, the potential is periodic by π with respect to phenylene rotation. The SCC-DFTB method with dispersion energy correction revealed the similar appearance of the PES but the rotational height of $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ is due to the inclusion of the van der Waals interaction (Fig.2b). These substantially low rotational barriers clearly indicate the efficiency of the encapsulating spokes to isolate the rotator from the neighboring molecules.

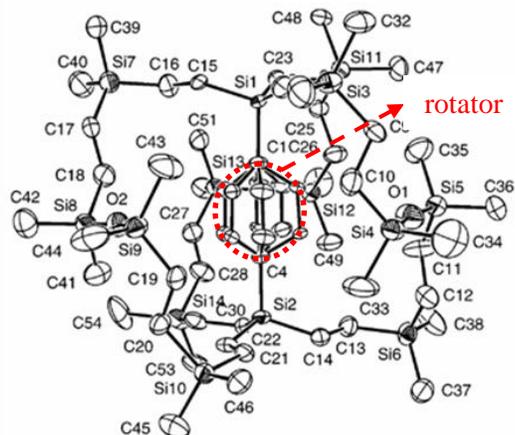


Fig.1. X-ray crystallography of a molecular gyroscope at 223 K [2]. Three stable positions of the central phenylene are shown.

Table 1: DFTB optimized parameters

Methods	Si-O-Si angle of each arm	Distance (Å) (O & C atom of phenylene)	Dihedral angle of phenylene and Energy (E_n)
X-ray geometry	0.90 π 0.96 π 0.94 π	3.9 4.3 5.2	0.31 π
<u>DFTB</u>			
a) NCC	0.79 π 0.78 π 0.81 π	4.1 4.1 5.3	0.38 π $E = -336.52339$
b) SCC	0.80 π 0.79 π 0.83 π	4.1 4.1 5.3	0.38 π $E = -336.08949$

Moreover, for the NCC-DFTB/MD simulations with (case II) and without (case I) dispersion correction at all temperatures (1200K, 800K, 600K, 300K), the initial angle of rotation is one of the local minima at around $\Phi=0$. In case I, the trajectory at 800K shows < 15 ps for the direct 1π phenylene flipping whereas in case II, it takes > 15 ps due to much higher barrier felt by the rotator. Similarly, at

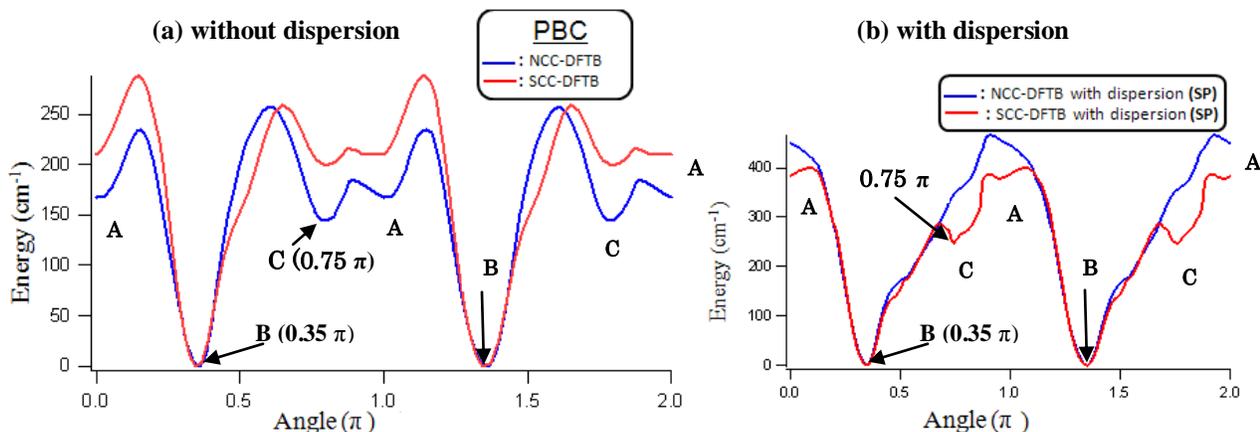


Fig.2 (a,b). Potential energy as a function of the phenylene dihedral angle

room temperature, in case I, the rotator flip-flops between the local minimum **A** and the global minimum **B** up to ~ 250 ps but in case II, it flips between three minima **A**, **B** and **C** with in 90 ps time scale. The rotational heights calculated by applying Arrhenius equation are 271 cm^{-1} and 650 cm^{-1} in case I and II respectively which are almost consistent with the heights observed at the PES (Fig.2).

Table 2: X-ray & DFTB structures

Phenylene position	Angle Φ (π)	
	Experiment ²	DFTB theory
First	0.082	0
Second	0.31	0.35
Third	0.68	0.75

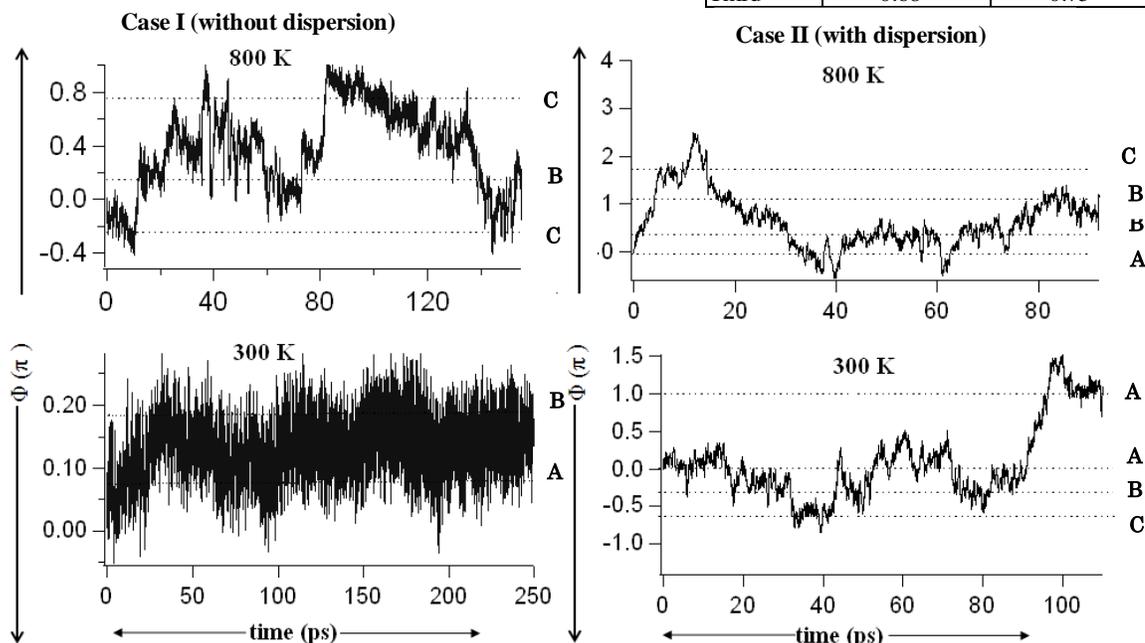


Fig.3. Rotational angle of phenylene as a function of time at 800 K and 300 K

IV. Conclusion: Inclusion of the self-charge consistency is found to be mandatory to address much weaker van der Waals interaction present in our gyroscopic system. The appearance of low rotational barriers, which is highly demandable for synthesizing crystalline free rotor, indicates a promising function as a molecular gyroscope. The facile phenylene flipping inside the cage of siloxaalkane spokes at low and high temperatures demonstrates the existence of sufficient free volume around the phenylene rotator.

References : [1] Garcia-Garibay et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7719. [2] W. Setaka et al. *Chem. Lett.* **36** (2007) 1076. [3] D. Porezag et al. *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12947. [4] B. Aradi et al. *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 5678 and C. Köhler et al. *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 085333. [5] M. Elstner et al. *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 5149.

2P103 高精度量子化学計算における精度制御型 2 次収束法

(北教大鋤路) 小原 繁

1 【序】

近年のコンピュータの発達に伴ない分子軌道計算が大型分子系へ適用できるようになってきて、比較的小型の酵素について分子軌道計算が行われ報告される様になってきた。生体関連分子系や酵素では、一つ一つは小さく弱い相互作用が多数集まって分子系総体の形状や反応性を決定している。このような系の量子化学研究では微細な相互作用も正しく取り扱う量子化学計算に基づいて進めていく必要があり、4 倍精度以上の実数計算精度を用いた高精度量子化学計算はこのような要求に応えることのできる方法の一つである。この方法において最適分子軌道を高い精度で求めるには、従来よりも厳しい収束判定基準を用いる必要があり、また、収束方法も効率良い方法を用いる必要がある。計算精度を勘案しながら最適分子軌道をより効率良く求める 2 次収束法について報告する。

2 【最適軌道の決定方程式】

$2m$ 電子系の電子波動関数 Ψ を構成している分子軌道の空間部分 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ をエネルギー期待値 E

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2m} h_i + \sum_{i>j}^{2m} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

が最低になるように決定する (ただし、 $\{\phi_i\}$ は規格直交関数系)。もし ϕ_i を予め用意した規格直交関数系 $\{\phi_{0i}\}$ の線形結合

$$\phi_i = \sum_p \phi_{0p} U_{pi} \Rightarrow \phi = \phi_0 U \quad (2)$$

で表現するならば、係数 U_{pi} の決定で ϕ_i が決まる。この U はユニタリー行列になるが、次の様にも表現できる:

$$U = \exp G \equiv 1 + G + \frac{G^2}{2} + \dots + \frac{G^n}{n!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G^n}{n!} \quad (3)$$

U のユニタリー性のため G に次の制限が付く:

$$G^\dagger = -G, \quad \text{or} \quad G^T = -G. \quad (G \text{ が実のとき}) \quad (4)$$

既知の (初期) 分子軌道 ϕ_0 から未知の収束分子軌道 ϕ を求める (以後、簡単のため G は実とする)

$$\phi_0 \equiv (\phi_{01} \phi_{02} \dots \phi_{0n}), \quad \phi \equiv (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n). \quad (5)$$

これらの分子軌道はいずれも規格直交関数系なので両者をつなぐ G が存在する

$$\phi = \phi_0 \exp G \quad (\text{ただし } G^T = -G). \quad (6)$$

一方、求めたい収束分子軌道 ϕ は、 ϕ を $\phi + \Delta\phi$ に変化させたときにエネルギー期待値の一次の変化が恒等的に零になるような ϕ である。言い替えると、

ϕ_0 と G を用いたエネルギー期待値の表式 $E(G; \phi_0)$ において、 G を $G + \Delta$ に置き換え Δ でベキ展開をしたとき、 Δ に関する一次項が Δ に依らずに恒等的に零になるように G を決定する。

数式で表現すると、 $E(G; \phi_0)$ のベキ展開

$$E(G + \Delta; \phi_0) = E^{(0)}(G; \phi_0) + E^{(1)}(G; \phi_0)\Delta + E^{(2)}(G; \phi_0) : \Delta : \Delta + \dots \quad (7)$$

の一次項の係数行列 $E^{(1)}$ が零になる

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = 0 \quad (8)$$

G を決定することであり、この (8) 式が G の決定方程式になる。この方程式を解いて得られた G を (6) 式右辺に代入して ϕ を求めると目的の収束分子軌道を得たことになる。

通常、「最適分子軌道を繰り返し法で求める」と言われる。しかし、(8) 式を解いて G が得られるならば繰り返し計算をする必要がない。ただ、(8) 式を直接解いて G を求める方法がない。このため次節に記すように繰り返し法を用いることになる。注意してほしいことは、実際上の手法として繰り返し法を用いるのであって原理的に繰り返し法になってしまう訳ではないことである。

また、 G の決定方程式が Ψ や E のあらわな表式に依存していないことに注意してほしい。(8) 式は分子軌道を最適化する総ての計算法に使用できる基本式になっている。

3 【決定方程式の解法】

G の決定方程式を実際に解くには、まず、この方程式の左辺を G に関してベキ展開する

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)G + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G : G + \dots = 0. \quad (9)$$

ϕ_0 が収束分子軌道に近い場合には、 G の二次以上の項を無視することができ、(9) 式は次の線形方程式に変形できる

$$\boxed{E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)G = 0}. \quad (10)$$

この方程式を解いて得られた G を (6) 式に代入して得た分子軌道 $\phi_0 \exp G$ を新たな ϕ_0 として

$$\boxed{\phi_0 \leftarrow \phi_0 \exp G} \quad (11)$$

(8) 式や (9) 式が成立するまで、あるいは、

$$\boxed{G = 0} \quad (12)$$

になるまで繰り返す。

4 【オーダー解析】

ある分子軌道 ϕ_0 を用いて (10) 式を解き、得られた行列 G_0 により新たに得た分子軌道を ϕ_1 とする

$$\phi_1 \equiv \phi_0 \exp G_0. \quad (13)$$

この ϕ_1 を使うと収束分子軌道 ϕ が次式で表現されるとする

$$\phi = \phi_1 \exp G_1. \quad (14)$$

エネルギー期待値 $E(G_1; \phi_1)$ の一次項 $E^{(1)}(G_1; \phi_1)$ の G_1 に関するべき展開は

$$\begin{aligned} E^{(1)}(G_1; \phi_1) &= \left\{ E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)G_0 \right. \\ &+ \left. \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G_0 : G_0 + \dots \right\} \\ &+ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1)G_1 + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

になるが、 G_0 は線形方程式を満足しているので {} 内の初めの二項が零になり、 G_1 を求める方程式は

$$\left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G_0 : G_0 + \dots \right\} + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1)G_1 = 0 \quad (16)$$

になって G_1 は

$$G_1 = - \left\{ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) \right\}^{-1} \left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G_0 : G_0 + \dots \right\} \quad (17)$$

になる。これは、 G_0 に関する二次収束性を意味する。

5 【線形方程式の解法】

線形方程式 (10) 式の中の正方行列 $\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)$ を対角要素で構成された対角行列 $\mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0)$ と残差行列 $\mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0)$ に分解し、

$$\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) = \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) + \mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0) \quad (18)$$

行列 P と Q を次式のように定義すると

$$\begin{aligned} P &\equiv - \left\{ \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) \right\}^{-1} E^{(1)}(0; \phi_0), \\ Q &\equiv - \left\{ \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) \right\}^{-1} \mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0) \end{aligned} \quad (19)$$

線形方程式は次式に変形できる

$$G = P + QG = P + QP + Q^2G = \sum_{i=0}^n Q^i P + Q^{n+1}G. \quad (20)$$

$\|Q\| < 1$ あるいは $\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)$ が diagonal-dominant ならば上式最終項が n の増加とともに零に近づくことを期待できるが、この方法で G を求めるのは収束が遅い。 $Q^i P$ を基底にして G を展開し展開係数を求める方法が実際的である。

$$G = \sum_{i=0}^l g_i (Q^i P)_\perp. \quad (21)$$

下付添字 \perp は i の増加順に Schmidt 直交化してあることを表わす。 g_i を決める線形方程式は次式になる。

$$\begin{aligned} (Q^j P)_\perp^T E^{(1)}(0; \phi_0) + \sum_{i=0}^n (Q^j P)_\perp^T \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) (Q^i P)_\perp g_i &= 0. \\ (j = 0, 1, \dots, l) \end{aligned} \quad (22)$$

実際の計算では、基底関数の数を 1 から順に増しながら G の収束状況を確認していく。直前の G からの変化が後に記す閾値 σ 以下になったら G が得られたものとする。

$$\|G_k - G_{k-1}\| \leq \sigma \Rightarrow G_k = \text{線形方程式の解} \quad (23)$$

6 【精度制御型 2 次収束法】

線形方程式 (10) 式を解くのは労力を要するので必要最小限の精度で解くことが望ましい。言い換えると、可能な限り大きな σ 値で G_k を求めることが望ましい。

(23) 式に示したように、「線形方程式の解」 G_k は真の解 G_0 とわずかに異なるだけなので

$$G_k - G_0 = \sigma, \quad \|\sigma\| = \sigma \ll \|G_k\|. \quad (24)$$

また、オーダー解析 (16) 式に σ を含む項が残こり、(17) 式の G_1 は G_k を使うと次式になる

$$\begin{aligned} G_1 &= - \left\{ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) \right\}^{-1} \\ &\times \left\{ -\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)\sigma + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : (G_k - \sigma) : (G_k - \sigma) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

$\|G_k - \sigma\| \approx \|G_k\|$ なので、 $\|G_k\|^2$ と σ の両者に G の収束速度が左右されることが判かる。これに、計算開始時に設定する収束分子軌道の要求精度 ϵ を加えると、 σ がパラメータ間で保持すべき関係は次のようになる。

$$\boxed{\begin{aligned} &\|G_k\|^2 \text{ と } \epsilon \text{ の内大きな方よりも } \sigma \text{ の値が小さく} \\ &\text{なるまでは線形方程式 (22) 式を繰り返し解く。} \\ &\text{つまり、} \\ &\sigma \geq \max(\|G_k\|^2, \epsilon) \text{ の場合は (22) 式を解く。} \end{aligned}}$$

繰り返し計算の初期段階では $\|G_k\|^2$ が ϵ よりも大きな値になり、 σ が不必要に小さな値になることを防ぎ、終段階では ϵ が $\|G_k\|^2$ よりも大きな値になって σ が不必要に小さな値になることを防ぐ。このように必要最小限の精度を保持しつつ 2 次収束を実現できる。

非直交基底による多電子状態計算手法の開発

(大阪大学 大学院工学研究科 *、大阪大学 工学部 **)

○佐々木 晃*、三長 裕**、広瀬 喜久治*、後藤 英和*

【はじめに】

非直交基底を用いて多電子系の基底状態を高精度かつ高効率に求める手法のコード作成を行い、簡単な元素や分子に適用し性能を評価した[1-3]。基底状態の波動関数を非直交 Slater 行列式の線形結合で表わす本手法は、共鳴ハートリーフォック (res-HF: Resonating Hartree Fock) 法 [4] の考え方に基づいており、直交基底による全ての励起配置を用いる配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法よりも少ない数の Slater 行列式で基底状態を表現できることが指摘されている[5-7]。今回、1 電子波動関数に線形独立な修正関数を加え、その重み係数を変分原理により最適化することで非直交な 1 電子波動関数系を生成する方法を提案した。収束性および基底状態に必要な Slater 行列式の数に着目し、性能評価を行った。

【計算手法の概要】

N 電子系の波動関数を L 個の Slater 行列式の線形結合で表わし、さらに 1 電子波動関数の空間部分を N_{base} 個のガウス基底関数 $\chi_s(\mathbf{r})$ の線形結合で表わす。ここで、1 電子波動関数を基底状態へ向かって更新するための修正関数

$$\xi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{N_{base}} G_{\mu,s} \chi_s(\mathbf{r}) \quad (1)$$

を N_C 個導入し、次のように A 番目の Slater 行列式の i 番目の 1 電子波動関数 $\phi_i^A(\mathbf{r})$ を修正する。

$$\phi_i^{A(new)}(\mathbf{r}) = C_i \phi_i^{A(old)}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu=1}^{N_C} C_{L+\mu} \xi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

このとき、 N 電子波動関数は $L + N_C$ 個の Slater 行列式の線形結合で表わされ、全エネルギーに変分原理を適用して得られる一般化固有値方程式により係数 C_i を求めることができる。この修正を全ての Slater 行列式の全ての 1 電子波動関数について行うことで 1 回の更新作業が終了する。この更新を繰り返すことで互いに非直交な 1 電子波動関数系が形成される。実際の計算では、Hartree-Fock (HF) 方程式の解を初期波動関数として採用している。

【計算結果例】

ガウス基底セットを 6-31G* としたときの炭素原子の計算例を図 1 に示す。厳密解を与える full CI (Configuration Interaction) 法の 1/2000 分の数(100 個以下)の Slater 行列式で、誤差 0.003% の基底エネルギーが得られた。今回提案した方法で作成された非直交基底が、効率よく電子励起配置を取り込んでいるものと思われる。種々の原子に対して基底エネルギーを得るために必要な Slater 行列式の数を図 2 に示した。Full CI 法では原子番号の増加とともに Slater 行列式の数が爆発的に増大するが、本手法では激しい増加は見られないことがわかる。図 3 は

簡単な2原子分子についての結果を示しており、図2と同様穏やかな増加傾向を示している。次に、1電子波動関数の更新プロセスにおけるパラメーターである修正関数の数 N_c と全エネルギーの収束性との関係について検討した。Be原子の基底状態を求めた結果を図4に示す。修正関数の数 N_c が多いほど探索空間の次元が大きくなるため、基底状態への収束性が向上することがわかる。

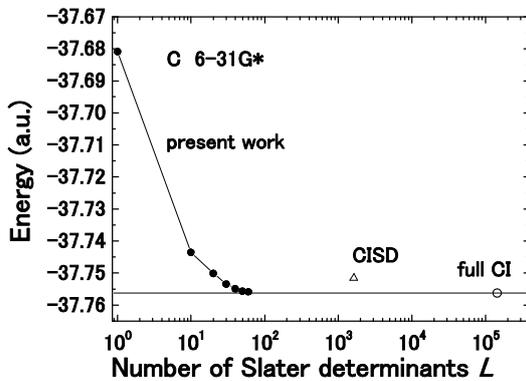


図1. C原子におけるSlater行列式の数とエネルギーとの関係 ガウス基底セット:6-31G* 修正関数の数 $N_c=8$

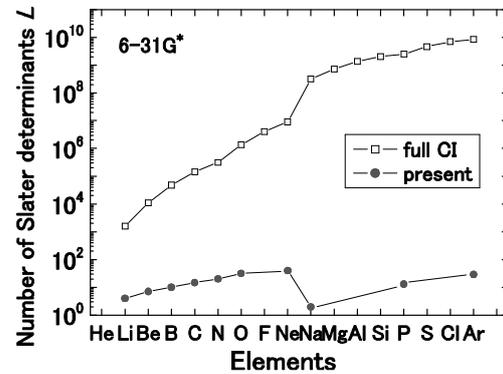


図2. 各種原子における基底状態に必要なSlater行列式の数

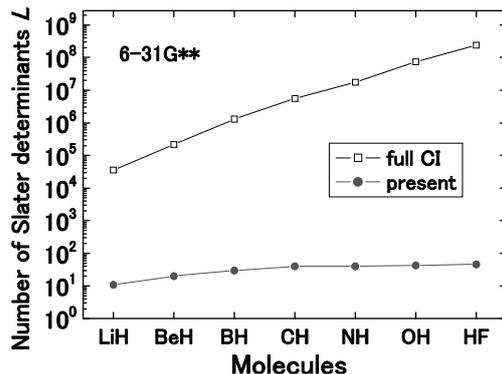


図3. 各種分子における基底状態に必要なSlater行列式の数

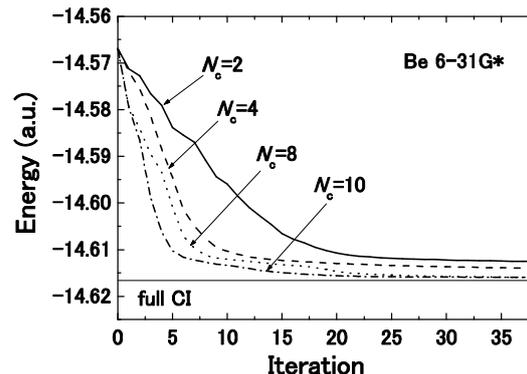


図4. Be原子における更新回数とエネルギーとの関係

【おわりに】

提案した非直交基底の生成方法の有効性が実証できたが、本手法は繰り返し計算が必要であり、計算時間については実用的なレベルにまで至っていない。今後さらに短時間で基底状態に到達するための工夫が必要である。

【参考文献】

[1] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064231 (2009)
 [2] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. **6**, 2576 (2009)
 [3] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 2997 (2011)
 [4] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. **80**, 417 (1988)
 [5] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2287 (2001)
 [6] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., **89**, 176803 (2002)
 [7] 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊、固体物理、**39**, 1 (2004)

誘電率の効果を検討した、電子、正孔共存下におけるマーカス理論の開発

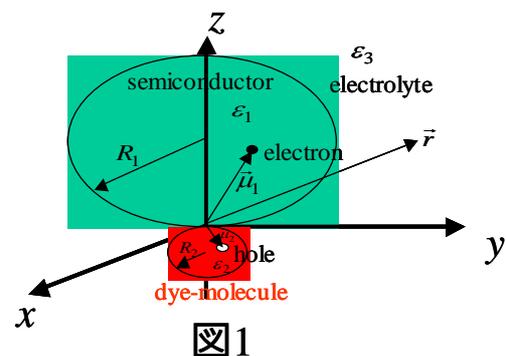
(東大先端研¹、東大院工²) 三嶋謙二¹、瀬川浩司¹、山下晃一²

erdao@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

【序】有機色素型太陽電池、有機薄膜太陽電池などで通常使用されている粒子移動理論は、所謂、マーカス理論[1-4]に基づく。即ち、有機色素型太陽電池に限定すれば、有機色素の HOMO の電子が光によって LUMO へ励起されて、半導体の伝導帯へと移動し、それぞれの段階を、r-state(reaction state)、t-state (transition state)、p-state (product state)と呼び、再配置エネルギーなどを計算する。

しかし、原理論、あるいは、その他の改良された様々な理論には、二つの問題がある。第一に、以上のようなシナリオでは、それぞれの段階で電子が存在する環境が変わり誘電率も変化するが、その効果を考慮した理論は存在しない。第二に、原理論などは、電子単独の挙動のみを考慮しているが、正孔も電荷を保持しているため、それが生成する電気ポテンシャルも更に電子の挙動に影響を及ぼし、また、逆に、正孔の挙動は、電子の挙動に影響されるはずであるが、そうした効果を考慮した理論もまた存在しない。これらの問題を解決するために、特に、有機色素型太陽電池に焦点を当てて、誘電率の効果を検討した、電子、正孔共存下におけるマーカス理論の開発を行った。計算の結果、再配置エネルギーは、電子と正孔の間の距離と共に増加し、無限大の系では、減少する傾向を見いだした。これは、原マーカス理論と似た傾向を示し、あるいは、より一般的な定式化に成功したと考えられる。

【理論】今回用いたモデルを図 1 に示す。問題を簡単にするために、半導体と有機色素をある有限の半径を持つ球と見なし、半導体、有機色素、周りの環境(溶媒)はそれぞれ異なる誘電率を持つと仮定する。また、p-state (product state)では、電子は半導体に、正孔は有機色素内に存在すると仮定する。このような条件下で、適切な境界条件のもとで静電ポテンシャルは次式のように求められる。



$$\Phi_{1,in} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{r}{R_1^3} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z})(1 + \cos \theta) \right\} \right] \quad z > 0$$

$$\Phi_{2,in} = \frac{-3}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{r}{R_2^3} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z})(-1 + \cos \theta) \right\} \right] \quad z < 0$$

$$\Phi_{out} = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_3)} \left[\frac{2(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{1}{r^2} \left\{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z}) \cos \theta \right\} \right]$$

$z > 0$

$$\Phi_{out} = \frac{3}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3)} \left[\frac{-2(\mu_{1z} + \mu_{2z})}{r^2} + \frac{1}{r^2} \{ (\mu_{1x} + \mu_{2x}) \sin \theta \cos \varphi + (\mu_{1y} + \mu_{2y}) \sin \theta \sin \varphi + (\mu_{1z} + \mu_{2z}) \cos \theta \} \right]$$

$z < 0$

ここで、 $\Phi_{1,in}$ 、 $\Phi_{2,in}$ 、 Φ_{out} はそれぞれ、半導体、有機色素、溶媒内での静電ポテンシャルである。

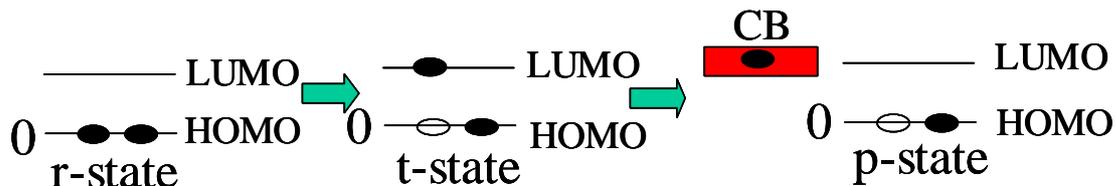


図2

それぞれの状態を図2のように定義して、原マークス理論に基づく導出に従うと、再配置エネルギーは以下のように求められる。

$$\Lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\{ \frac{\gamma_1}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3)^2 R_1^3} + \frac{\gamma_2}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3)^2 R_2^3} \right\} \left[4\pi \{ (\mu_{1x} + \mu_{2x})^2 + (\mu_{1y} + \mu_{2y})^2 \} + (3\pi + 1/2)(\mu_{1z} + \mu_{2z})^2 \right]$$

【結果と考察】上式からすぐわかるように、再配置エネルギーは、電子、正孔の位置を固定すれば、半導体と有機色素の大きさとともに減少することがわかる。更に、電子、正孔の位置も変化することを許せば、再配置エネルギーは、ある極大点や極小点を持つことがわかる。単なる増加関数である原マークス理論よりも一般的な挙動を示すことに気をつけるべきである。また、半導体、有機色素、溶媒の誘電率に対する依存性が、原マークス理論と異なることにも注意すべきである。即ち、 $(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3)^2$ や $(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3)^2$ に逆比例し、半導体、有機色素、溶媒の誘電率の相対値に大きく依存する。再配置エネルギーの一つの計算例を、図3に示す。この例では、 $\theta_1 = 20.0 \text{ deg}$ 、 $\varphi_1 = 30.0 \text{ deg}$ 、 $\theta_2 = 130.0 \text{ deg}$ 、 $\varphi_2 = 80.0 \text{ deg}$ 、 $\varepsilon_1 = 48.0$ 、 $\varepsilon_2 = 5.0$ 、 $\varepsilon_3 = 37.5$ 、 $R_1 = 20.0 \text{ nm}$ 、 $R_2 = 3.0 \text{ nm}$ と設定し、酸化チタン上に吸着された有機色素が溶媒中に晒されている通常の有機色素型太陽電池を想定した。この図からも明らかのように、これらの選ばれたパラメーターの条件下では、 r_1 と r_2 の増加とともに、再配置エネルギーは増加することがわかる。その他の条件下での詳しい計算結果は、当日報告する。

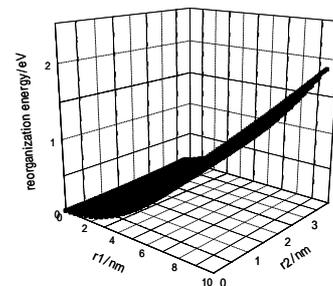


図3

- [1] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).
- [2] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 979 (1956).
- [3] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **26**, 867 (1957).
- [4] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **26**, 872 (1957).

2P106

ドパミン受容体ーリガンド分子間の結合自由エネルギー解析

(金沢大院・自然)

○高木 啓行, 川口 一朋, 齋藤 大明, Acep Purqon, 長尾 秀実

● 序

厚生労働省は、「4大疾病」と位置付けて重点的に対策に取り組んできたがん、脳卒中、心臓病、糖尿病に、新たにうつ病や統合失調症などの精神疾患を加え、「5大疾病」とする方針を決めた(2011年7月6日)。その内、統合失調症は、平均的な発症年齢は男性が18歳、女性が25歳と非常に若く、また、発症率は約1%にも及ぶ。

統合失調症は内因性精神病の1つであり、主な症状に幻覚や幻聴、妄想などの陽性症状と、関心の消失、感情の平板化などの陰性症状がある。陽性症状は、中枢神経系に存在するドパミン(dopamine)という神経伝達物質のドパミン受容体への結合が過剰になることで引き起こされると考えられており(図1)、その結合を阻害する薬剤分子が統合失調症の治療では使用されている。

● 目的

本研究では、ドパミン受容体ーリガンド分子複合体の分子動力学(MD)シミュレーションを行うことで、以下の点について明らかにする。

1. ドパミン受容体ーリガンド分子間の結合自由エネルギープロフィール
2. ドパミン受容体ーリガンド分子間の結合に対するドパミン受容体の構造の変化
これらにより、ドパミン受容体へのリガンド分子の結合のメカニズムが解明され、統合失調症の治療への応用が期待される。

● 方法

ドパミン受容体は7回膜貫通型のGタンパク質共役型受容体(GPCR)の1つであり、5つのサブタイプに分類される。この内、本研究では、結晶構造が明らかにされているドパミンD₃受容体(図2, PDB ID: 3PBL)[1]を研究対象とした。リガンド分子はエチクロプリド(eticlopride)で、ドパミンD₃受容体ードパミン間の結合を阻害する薬剤分子である。

研究対象の3PBLは、N末端から31残基、C末端から9残基、連続的に構造が欠如している。よって、これらをModeller9.9を用いたホモロジーモデリング[2]により補完する。補完されたものを溶媒に挿入して初期構造を作成し、MDシミュレーションを行う。この際、膜を形成する脂質分子のモデルにはPOPC、力場はCHARMMおよびTIP3P、クーロン相互作用にはParticle Mesh Ewald(PME)法を用い、NPTアンサンブルで、1MD step = 2.0 fsのMD計算を行う。

自由エネルギー計算は熱力学的積分法を用いて行う。

$$\Delta G = -\int_{r_0}^{r_1} \langle F(r) \rangle_r dr \quad (1)$$

ここで、 r は、一般には反応座標であるが、本研究では、受容体ーリガンド分子の重心間距離とする。また、 ΔG は非結合時($r = r_0$)と結合時($r = r_1$)の自由エネルギー差、 $\langle F(r) \rangle_r$ は分子間に働く平均力である。重心間距離 r を何点かとり、それぞれの距離に拘束してMDシミュレーションを行い、平均力 $\langle F(r) \rangle_r$ を求める。これにより、重心間距離の関数としての自由エネルギープロフィールが得られる。

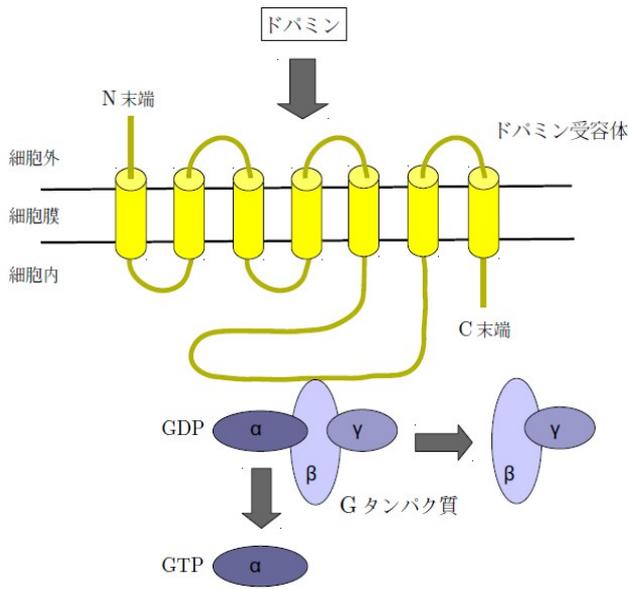


図1: ドバミン受容体によるシグナル伝達

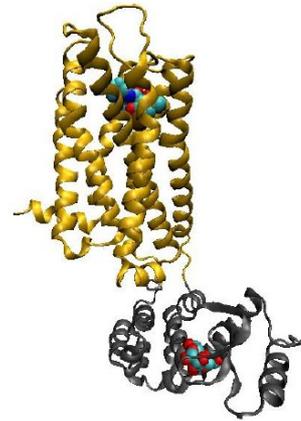


図2: 3PBL

● 結果と考察

結果および考察については当日報告する。

【参考文献】

- [1] Ellen Y. T. Chien, Wei Liu, Qiang Zhao, Vsevolod Katritch, Gye Won Han, Michael A. Hanson, Lei Shi, Amy Hauck Newman, Jonathan A. Javitch, Vadim Cherezov and Raymond C. Stevens: "Structure of the Human Dopamine D3 Receptor in Complex with a D2/D3 Selective Antagonist", *SCIENCE*, Vol. 330, pp. 1091-1095 (2010).
- [2] Andrej Sail and Tom L. Blundell: "Comparative Protein Modelling by Satisfaction of Spatial Restrains", *Journal of Molecular Biology*, Vol. 234, pp. 779-815 (1993).

多重極子を含む RESP 法を用いた QM/MM 自由エネルギー計算

(京大院・理)

井上 雄介、小杉 貴洋、林 重彦

生体内の化学反応を分子レベルで理解するためのシミュレーション法として、量子化学計算と分子力学法を組み合わせる QM/MM 法が広く知られている。この方法を用いれば、系の大部分を計算コストの低い分子力場で扱う MM 領域とし、重要な部分だけを量子力学的に扱う QM 領域とすることによって、タンパク質などの巨大分子を含む系についても短時間でシミュレーションを実行することが可能である。一方、通常の QM/MM 法はポテンシャルエネルギー曲面上のシミュレーションであるが、実際の生体内の化学反応では酵素の熱揺らぎが重要な役割を果たすと考えられており、その過程は自由エネルギー曲面上で議論されるべきものである。これまでに、自由エネルギーを用いたシミュレーション法として、MM 領域の揺らぎを考慮した平均場 QM/MM 自由エネルギー計算法などの手法が開発されてきた。この手法では、MM 領域のつくる平均場を分子動力学 (MD) 計算でサンプリングをとることによって求め、その場の中で QM 領域の電子状態と構造の最適化を行う。MD 計算によるトラジェクトリは QM 領域の電子状態と構造に依存するものであるため、サンプリングは何度も実行される必要があり、計算コストは膨大なものとなる。特にタンパク質などの巨大分子を含む系では、この問題は重大である。そこで、我々は reweighting による平均場 QM/MM 自由エネルギー計算法を開発した。この方法では、最初に MD 計算を実行して MM 領域の分布を決定し、次の式で示す reweighting によって MM 領域の分布を修正しながら、QM 領域の電子状態計算と、構造最適化を行う。

$$\rho^{\text{MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{\exp\left[-\beta\left\{E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) - E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})\right\}\right]}{\left\langle \exp\left[-\beta\left\{E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}, \mathbf{r}; \mathbf{R}) - E^{\text{QM-MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})\right\}\right] \right\rangle_0} \rho^{\text{MM}}(\mathbf{d}_0, \mathbf{r}_0; \mathbf{R})$$

従って、原理的には最初の一回の MD 計算によるサンプリングを行うだけで、QM 領域の状態を反映した MM 領域の分布を計算することが可能であり、大幅に計算コストを軽減して自由エネルギーの計算を行うことが可能である。

従来の QM/MM 法では、QM 領域の電子と MM 領域の原子の間の静電相互作用は、次の式で表される。

$$E_{\text{ES}}^{\text{QM-MM}} = - \int d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}) \sum_{p \in \text{MM}} \frac{q_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \Psi(\mathbf{r})$$

MM 領域の構造が変わるたびに上の一電子積分を実行することが必要となるが、その計算コストは膨大であり、従って MD 計算によるサンプリングを十分にすることが困難となる。そのため、QM 領域の電子雲を次の I を最小化するような点電荷 $\{q_a\}$ によって近似する Restrained

ElectroStatic Potential (RESP) 法を採用した。

$$I = \sum_{\alpha \in \text{grid}} \omega_{\alpha} \left(\sum_{a \in \text{QM}} \frac{q_a}{r_{a\alpha}} - V_{\alpha}(\mathbf{d}) \right)^2 + 2\lambda_e \left(\sum_{a \in \text{QM}} q_a - N_e(\mathbf{d}) \right) + \sum_{a \in \text{QM}} g_a (q_a + Z_a)^2$$

ここで $V_{\alpha}(\mathbf{d})$ はグリッド点 α における波動関数によるポテンシャル、 $N_e(\mathbf{d})$ は QM 領域の電子数、 λ_e は Lagrange の未定乗数、 ω_{α} と g_a は重み係数である。これによって、QM-MM 間の静電相互作用は小さいコストで計算できるようになり、十分な MD 計算を行うことが容易になる。しかし、本来は異方的な分布を持つはずの電子を、等方的なポテンシャルをつくる点電荷で近似することには、精度的には問題がある。実際、タンパク質の構造に重要な影響を及ぼす水素結合は、孤立電子対による異方的な相互作用によるものであるため、電子雲を点電荷で近似した場合、水素結合の方向を正しく予測することは不可能である。また、非局在化している電子を、空間的な広がりを持たない点電荷で表すことにも問題がある。一般的に、広がりを持つ電荷分布を、点電荷で近似した場合、静電ポテンシャルは大きく見積もられるため、この近似によって QM-MM 間の静電相互作用は過大評価されることになる。これらの問題は、RESP 法を修正し、点多重極子と damping 関数を導入することによって解消される。すなわち、次の I を最小化するように点電荷 $\{q_a\}$ 、点双極子 $\{\mathbf{p}_a\}$ 、点四重極子 $\{\mathbf{Q}_a\}$ 、および damping 係数 $\{\kappa_a\}$ を決定する。

$$I = \sum_{\alpha \in \text{grid}} \omega_{\alpha} \left[\sum_{a \in \text{QM}} (1 - e^{-\kappa_a r_{a\alpha}}) \left(\frac{q_a}{r_{a\alpha}} + \frac{\mathbf{p}_a^T \mathbf{r}_{a\alpha}}{r_{a\alpha}^3} + \frac{\mathbf{r}_{a\alpha}^T \mathbf{Q}_a \mathbf{r}_{a\alpha}}{2r_{a\alpha}^5} \right) - V_{\alpha}(\mathbf{d}) \right]^2 + 2\lambda_e \left(\sum_{a \in \text{QM}} q_a - N_e(\mathbf{d}) \right) + \sum_{a \in \text{QM}} [g_a^{(1)} (q_a + Z_a)^2 + g_a^{(2)} \mathbf{p}_a^2 + g_a^{(3)} \text{tr} \mathbf{Q}_a^2]$$

点多重極子によって静電ポテンシャルの異方性の記述が可能となり、damping 関数によって電子雲の空間的広がりを表現することが可能となる。これによって静電ポテンシャルの記述の精度は、点電荷だけで近似する場合に較べて大幅に改善された。また、水素結合の方向も正しく予測できるようになった。

多重極子と damping 関数を含む RESP 法を、reweighting による平均場 QM/MM 自由エネルギー法に導入した。これによって、一電子積分を実行することなく、QM-MM 間の静電相互作用を正確に計算することが可能となった。この方法を用いれば、MM 領域のつくる平均場を、QM 領域の電子雲の広がりを考慮しながらも低コストで計算することができる。

発表では計算法の詳細と、計算結果について述べる。

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」(No.B-024) の助成により推進されました。ここに感謝の意を表します。

ヨウ化炭化水素化合物と塩素ラジカルにより生成する アダクト(R-ICl)の反応生成エンタルピーに関する研究

(東大院・工¹, 帝京科学大・生命環境², 東大院・新領域³)

○中井 孝輔¹, 和田 龍一², 戸野倉 賢一³, 牛山 浩¹, 山下 晃一¹

【序】

ヨウ化炭化水素化合物 (CH₃I, C₂H₅I など) は海洋沿岸部の大気中に観測されており, 光分解, O₃ との反応を経た後, 反応性の高いラジカルを生成しエアロゾルの生成開始物質になるなど大気環境に大きな影響を及ぼす. 特にヨウ化炭化水素化合物と塩素ラジカルの反応は実験室にて詳しく調べられており, 近年塩素ラジカルによる水素引き抜き反応とともにアダクトと呼ばれる付加体 (CH₃I-Cl, C₂H₅I-Cl) を形成することが報告された. これらアダクトは室温にてヨウ化炭化水素化合物, 塩素ラジカルと平衡状態にある. C₂H₅I-Cl アダクトは, 実験・計算の両面から生成エンタルピーの見積もりが行われており, その結果を表 1 に示す.

表 1 で示したように, 和田らと Orlando らの実験結果は約 20 kJmol⁻¹ の違いがある. Orlando らによる生成エンタルピーの計算では, B3LYP と G2 法では約 20 kJmol⁻¹ の違いがあり, B3LYP 法による計算結果は Orlando らの, G2 法による計算結果は和田らの実験結果とそれぞれよく一致している. 本研究ではより精度の高い方法でアダクト生成エンタルピーを計算し, 異なる値を報告している Orlando ら, 和田らの実験結果を検証すると共に, 炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論する.

表 1 で示したように, 和田らと Orlando らの実験結果は約 20 kJmol⁻¹ の違いがある. Orlando らによる生成エンタルピーの計算では, B3LYP と G2 法では約 20 kJmol⁻¹ の違いがあり, B3LYP 法による計算結果は Orlando らの, G2 法による計算結果は和田らの実験結果とそれぞれよく一致している. 本研究ではより精度の高い方法でアダクト生成エンタルピーを計算し, 異なる値を報告している Orlando ら, 和田らの実験結果を検証すると共に, 炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論する.

【計算条件】

先行研究では基底関数として, C, H には 6-311G+(d,p), I, Cl には 6-311G(d,p) を用いた. アダクトは不対電子を持った分子であり, また I-Cl 間の距離が長く電子は広い空間に分布していると考えられるので, これを記述するためには I, Cl にも diffuse 関数付きの基底系を用いるべきであると考えられる. そこで本研究では基底関数として Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた. ヨウ素は電子数が多いため計算コストを削減するために, 内殻の電子を価電子に対する有効内殻ポテンシャルで置き換える ECP 法 (Effective Core Potential) を用いた.

計算レベルを選択するために CH₃I-Cl 及び C₂H₅I-Cl の構造を B3LYP, MP2, CCSD で最適化し, それぞれの方法で生成エンタルピーを計算した. 結果を表 2 に示す. アダクトの生成エンタルピーの見積もりは計算方法に大きく依存し, B3LYP と CCSD では約 20 kJmol⁻¹ 異なる. MP2 は相互作用を過大評価する傾向があるので, B3LYP, MP2 とともに反応生成エンタルピーを過大評価している可能性が高い. CCSD は計算精度が高く, その結果は定量的にも信頼できるが, C₂H₅I-Cl の計算はコストが大きく難しい. そこで本研究では基本的に MP2/aug-cc-pVTZ で計算を行い, 定量的な議論が必要な場合には MP2 で構造最適化した後で, CCSD(T) で一点計算を行うこととした.

表 1. C₂H₅I-Cl の生成エンタルピー

	和田ら	Orlandoら
実験	-44 ± 4	-63 ± 4
計算 B3LYP	-	-60
計算 G2	-	-38

(単位: kJmol⁻¹)

表 2. 生成エンタルピーの計算方法による変化

	CH ₃ I-Cl	C ₂ H ₅ I-Cl
B3LYP	-65.9433	-67.8954
MP2	-58.9730	-61.0260
CCSD	-42.6117	-

(単位: kJmol⁻¹)

【結果と考察】

(1) 反応生成エンタルピーの検証

RI, RI-Cl, Cl (R = CH₃, C₂H₅)の構造を MP2/aug-cc-pVTZ で最適化し、エネルギーを CCSD(T)/aug-cc-pVTZ で一点計算することで、アダクトの反応生成エンタルピーを見積もった。C₂H₅I 及び C₂H₅I-Cl の最適化された構造を図 1 に、結果を表 3 に示す。C₂H₅I-Cl アダクトの生成エンタルピー現在計算中である。

表 3. RI-Cl の反応生成エンタルピー

	ΔH
CH ₃ I-Cl	-40.90
C ₂ H ₅ I-Cl	-

(単位: kJmol⁻¹)

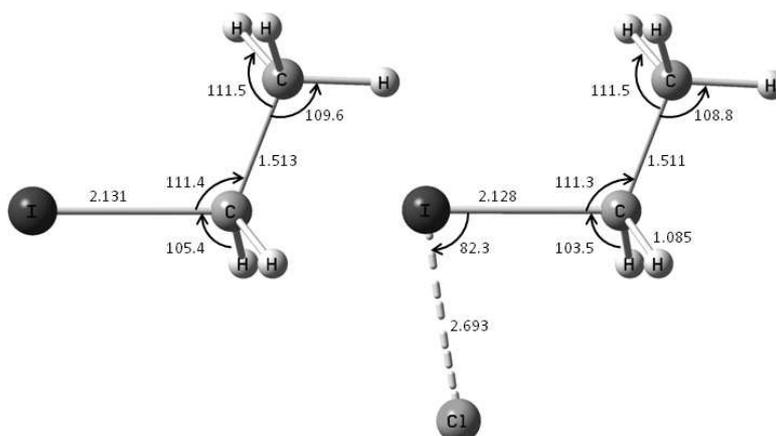


図 1. C₂H₅I 及び C₂H₅I-Cl の最適化された構造

(2) 炭化水素基による反応生成エンタルピーの変化

炭化水素基による反応生成エンタルピーの変化を検証するために、5 種類の炭化水素基 [R = CH₃, CH₃CH₂I, CH₃CH₂CH₂, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C] について、MP2/aug-cc-pVTZ で構造最適化し、アダクトの生成エンタルピーを計算した。また NBO (Natural Bond Orbital) population 解析を行うことで各原子の電荷を求め、炭化水素基から ICl 側に移動する電荷の

量を計算した。結果を表 4 に示す。この結果からヨウ素が結合している炭素の置換基が増えるほど、つまり炭素が CH₃(1) < 第 1 級(2,3) < 第 2 級(4) < 第 3 級(5)となるにつれて反応生成エンタルピーが増加する傾向が見られた。これは、アルキル基が電子供与基であるために、置換基が増えるほど ICl 側に移動できる電荷の量が多くなり、生成物であるアダクト RI-Cl が安定化するためであると考えられる。

以上、本研究では MP2 及び CCSD(T)によりアダクトの生成エンタルピーの計算を行い実験の結果を検証すると共に、炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論した

表 4. 電荷移動量と反応生成エンタルピー

		ΔH [kJmol ⁻¹]	電荷移動
1	CH ₃ I-Cl	-58.973	0.040
2	CH ₃ CH ₂ I-Cl	-61.026	0.044
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ I-Cl	-61.252	0.043
4	(CH ₃) ₂ CHI-Cl	-67.234	0.053
5	(CH ₃) ₃ CI-Cl	-69.381	0.057

Reference

1. S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, K. Tonokura, T.J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1587.
2. E.S.N. Cotter, N.J. Booth, C.E. Canosa-Mas, D.J. Gray, D.E. Shallcross, R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 402.
3. J.J. Orlando, C.A. Piety, J. Michael-Nicovich, M.L. McKee, P.H. Wine, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6659.
4. R. Wada, R.C. Sharma, M.A. Blitz, P.W. Seakins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10417.

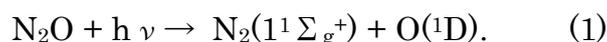
2P109

亜酸化窒素の光分解反応による同位体濃縮現象の理論的評価

(上智大院) ○遠藤 多慶人、南部伸孝

[序]

亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスの一つであり、成層圏における酸化反応の触媒となり、オゾン層破壊の要因の一つとなっている。一方、大気中 (成層圏) の亜酸化窒素は、その 90% が (1) 式に示される光解離反応により分解される。



この反応は 182nm 付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。厳密には、酸素分子 (O_2) が紫外光を吸収する Shumann-Runge 帯とオゾン分子が紫外光を吸収する Hartley 帯の狭間に存在する大気における「紫外の窓」(197~214nm) 領域の光により光分解を起こす。

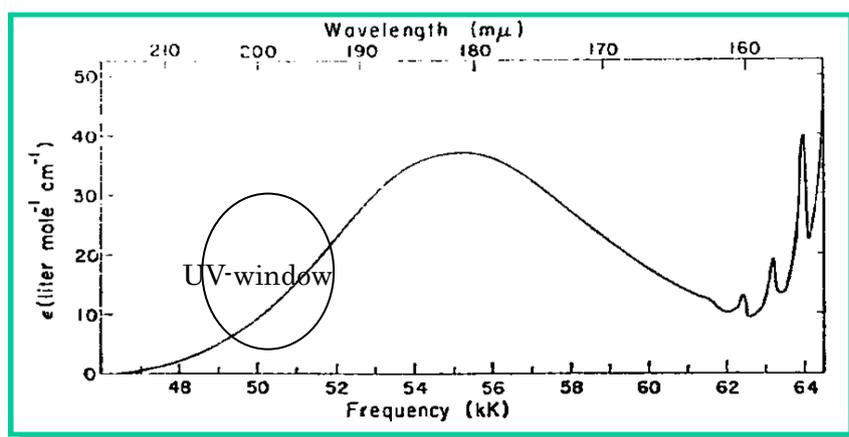


図 1 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 濃縮定数

本研究では量子論に基づき N_2O のポテンシャルエネルギー曲面の決定、 N_2O 同位体種の振動計算、遷移双極子モーメントの計算を行い、 N_2O の同位体濃縮に関する新たな知見を得ることを目的とする。特に、紫外の窓以外の領域での濃縮を研究する。

【理論計算】

本研究では、7つの亜酸化窒素同位体である $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458 の光吸収断面積を理論的に決定するために以下の理論計算を行った。基底関数に cc-pVTZ を用い、多配置参照配置間相互作用(MRCI)計算を行い、三つの電子状態 A' と二つの電子状態 A'' に対するポテンシャルエネルギーを求めた。さらに、基底状態 ($1^1A'$) から各電子状態に励起する時の遷移双極子モーメント関数 $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta)$ を計算した。得られたポテンシャルエネルギーデータと遷移双極子モーメントデータを石田らが開発した IMSL/Shepard 内挿法[Ishida, Schatz, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 369]によりデータを内挿し、 N_2O のポテンシャルエネルギー曲面を

決定した。決定した $1^1A'$ 状態のポテンシャル曲面上で振動計算を行い振動準位エネルギーを求め、遷移双極子モーメントから初期波束を決定した。 N_2O 各同位体に対する吸収スペクトルを得られた初期波束の時間発展法により決定した。最後に、446 同位体に対する各同位体の吸収強度との比をとり、同位体分別係数 ϵ を理論的に求めた。

【結果】

本研究では、7つの亜酸化窒素同位体である $^{14}N^{14}N^{16}O$ (略して“446”), 456, 546, 448, 447, 556, 458 の光吸収断面積を理論的に決定した (図 2、図 3 参照)。温度は $T=283K$ に設定した。特に、これまで考慮されていない4つの電子励起状態 ($2^1A'$, $3^1A'$, $1^1A''$, $2^1A''$) を考慮に入れ、第一原理計算により求めた。その結果によると、190nm 付近を境に短波長側で同位体濃縮定数 ϵ が負の値を示した。これより紫外線の窓がなくとも同位体濃縮が起きる可能性が見出された。

次に 456 と 546 の等質量である同位体種の結果に注目する。本研究の結果

からわかることは 546 の同位体濃縮定数値が、456 の値の半分以下になったことである。546 の方が小さくなった理由としては、外側に重い窒素原子があることで、解離が促進され、自己相関関数 $A(t)$ が小さくなったためだと考えられる。

次に紫外の窓領域 (197~214nm) における濃縮値に注目する。図 2、図 3 を見てわかるように各同位体とも長波長側で大きな濃縮値を示した。今回は振動準位に対してボルツマン分布を仮定して振動励起状態まで考慮した (J_0 , J_1 状態: 各 7 つのエネルギー分を基に計算)。

一方で、本研究による同位体濃縮定数値の order は $^{14}N^{15}N^{18}O > ^{15}N^{15}N^{16}O > ^{14}N^{15}N^{16}O > ^{14}N^{14}N^{18}O > ^{15}N^{14}N^{16}O > ^{14}N^{14}N^{17}O$ という結果となった。これは実験値をうまく再現している結果となっている。今後は大気循環サイクルに N_2O の分布データを入れて大気循環シミュレーションを行っていく予定である。

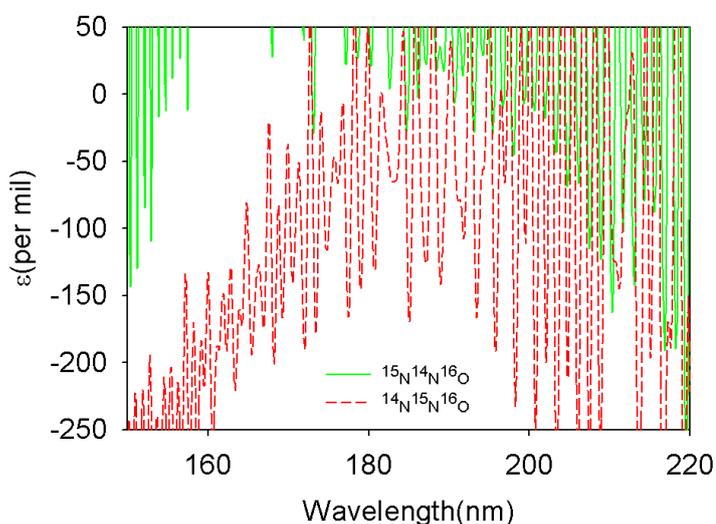


図 2 $^{14}N^{15}N^{16}O$ 、 $^{15}N^{14}N^{16}O$ 濃縮定数

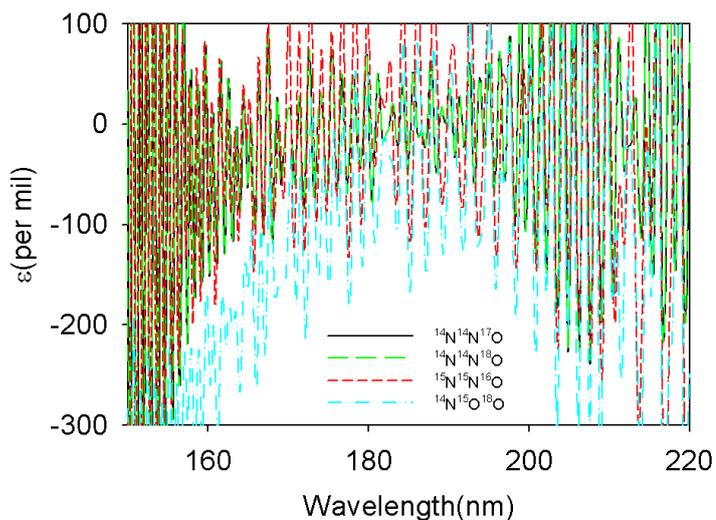


図 3 447、448、556、458 濃縮定数

QM/MM 法を用いたリチウムイオン電池の 電解液分解反応に関する理論的研究

(阪府大院理*,RIMED**) ○櫻井耕司*, 麻田俊雄***, 小関史朗***

【序論】

リチウムイオン電池は他の電池に比べ高容量、高電圧で、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器に広く用いられており、負極に金属リチウムを含むため電解液としては非プロトン性の有機溶媒が用いられている。リチウムイオン電池の電解液のひとつである propylene carbonate(PC)は電池の充電中に正極付近で二酸化炭素を発生して酸化的に分解されることが報告されており、電池の性能劣化の一因となっている。

そこで、本研究では量子化学計算と力場計算を組み合わせた quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) シミュレーションを行い、PC の分解反応の機構を理論的に解析した。

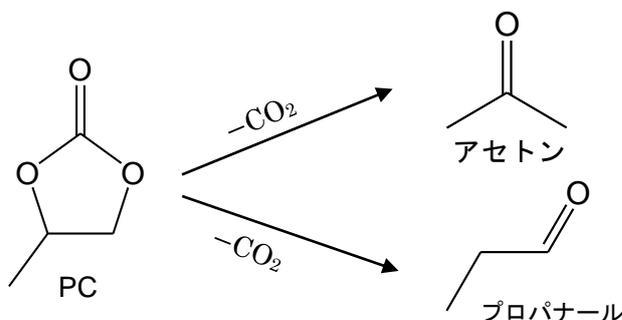


図 1 PC の分解反応

【計算方法】

PC カチオンラジカル 1 分子の周りに溶媒として 787 個の中性 PC 分子と対イオン PF_6^- を配置したものを基本セルとし、平衡構造を得るため、周期境界条件を課して 5 ns 間の定圧 MM MD シミュレーションを行った。MM シミュレーションにより得られた最終構造からさらに 60 ps の QM/MM MD シミュレーションを行った。QM/MM MD シミュレーションの QM 領域には中心の PC カチオンラジカル一分子を選び B3LYP/6-31G(d) 法を適用した。周りの溶媒分子を MM 領域とし、力場には general amber force field を用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には自由エネルギー勾配を求める Free Energy Gradient (FEG) 法¹と化学反応のエネルギー最小経路を見つける nudged elastic band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。FEG 法では QM 領域の自由エネルギー勾配 $\partial A(\mathbf{r}_{\text{QM}})/\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}$ は QM 原子に関するエネルギー勾配 $\partial E(\mathbf{r}_{\text{QM}}, \mathbf{r}_{\text{MM}})/\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}$ の MM 領域のアンサンブル平均から次式に従って計算することができる。

$$\frac{\partial A(\mathbf{r}_{\text{QM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} = \left\langle \frac{\partial E(\mathbf{r}_{\text{QM}}, \mathbf{r}_{\text{MM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \right\rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}}$$

なお、MD シミュレーションには Amber-gaussian interface を用いた²。

【結果と考察】

はじめに、真空中における分解反応の反応機構を解析した。PCの分解反応は二酸化炭素の脱離過程と異性化過程からなる二段階反応で、前者は図2(a)に示す経路が最もエネルギー障壁の低い反応経路として得られた。また後者は図2(b)に示す通りP2⁺を経由してアセトンを生成する経路とP3⁺を経由してプロパナールを生成する経路の2つの経路があり、後者が1.6 kcal/molだけ反応障壁が低いことを明らかにした。

MM MD シミュレーションで作成した平衡構造を解析した結果、セルの密度は1.25 g/cm³、またPCの平均二乗変位は4.9×10⁻¹⁰ m²/sとなりそれぞれ実験値³ 1.21 g/cm³および5.0×10⁻¹⁰ m²/sとよく一致した。QM/MM MD シミュレーションとFEG-NEB法によりPCの分解反応に対する自由エネルギー面上の反応経路を解析した。(図3) 溶媒の効果を考慮した結果遷移状態TS4⁺における反応障壁が5.3 kcal/molと真空中の結果と比べて高くなった。これは反応物P1⁺の双極子モーメントが遷移状態TS4⁺に比べると大きく(表1) 溶媒による安定化が大きいためと考えられる。これに対して遷移状態TS5⁺における反応障壁は1.4 kcal/molと真空中の結果と比べて大きな変化はなかった。同様に、遷移状態TS5⁺の双極子モーメントが反応物P1⁺に近いことから説明できる。詳細は当日発表する。

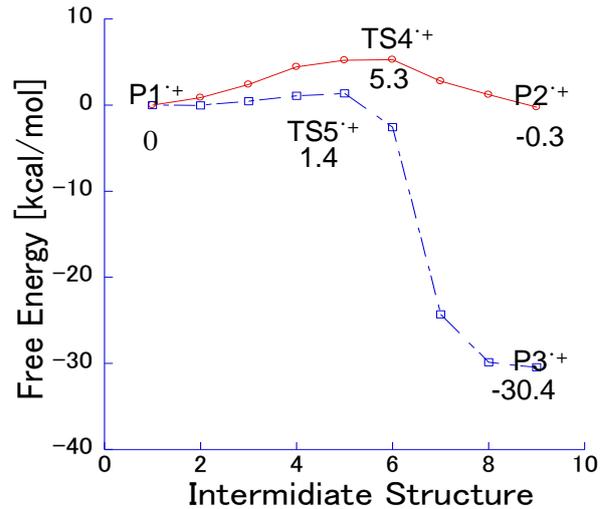


図3 異性化反応の自由エネルギー変化

表1 各構造の双極子モーメント(D)

P1 ⁺	TS4 ⁺	P2 ⁺	TS5 ⁺	P3 ⁺
4.49	2.86	1.77	3.89	1.72

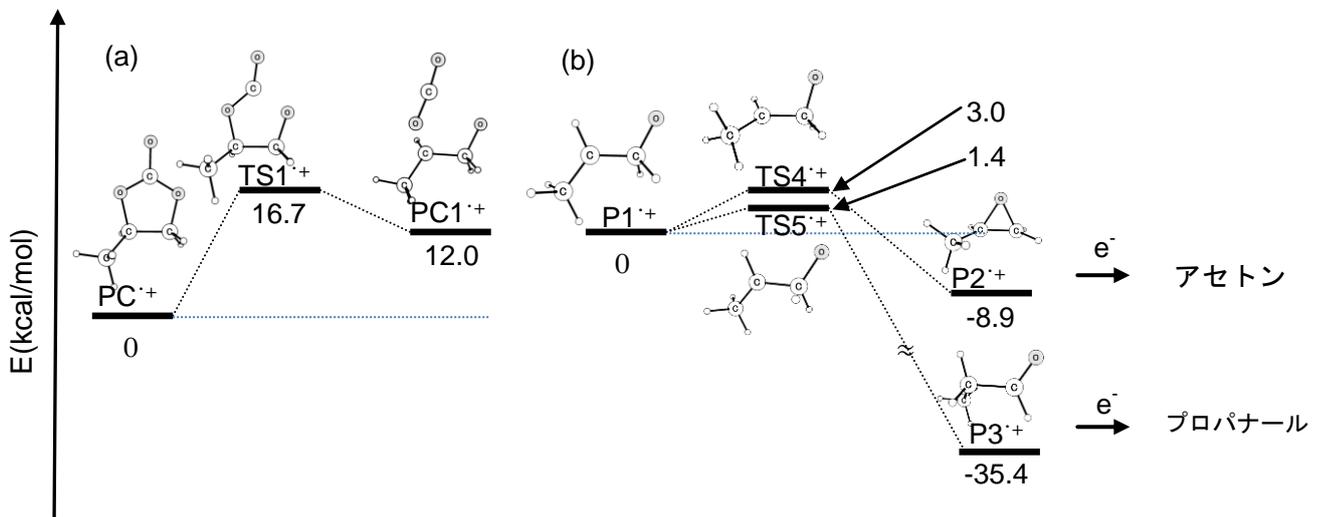


図2 真空中におけるPCの分解反応の反応機構(M06-2X/6-311++G(d,p))
(a) 二酸化炭素分子の脱離過程, (b) 異性化反応

【文献】

1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998).
2. T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga, and M. Nagaoka, *J. Comp. Chem.*, **32** 932 (2010)
3. K. Kondo, M. Sano, and A. Hiwara, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5040 (2000)

2P111

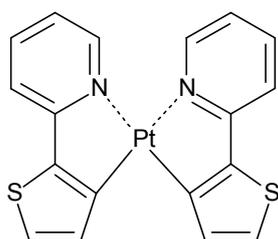
白金錯体を用いた赤色燐光発光材料の理論設計

(阪府大院・理¹, RIMED²) ◦鍵田 侑希¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

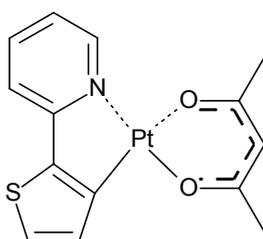
【序論】

この 20 年の間に、燐光発光有機遷移金属錯体の分野の研究は、光学素子装置や光電子装置に対する幅広い有用性により、ますます盛んになった。特に、有機 EL 素子については次世代ディスプレイとしての期待が大きい。ディスプレイとして実用化されているが、より色純度が高い有機発光材料が望まれている。Pt(II) 錯体は室温で燐光発光する化合物が数多く報告されている。例えば、*cis-bis*-[2-(2'-thienyl)pyridine] platinum (*cis*-Pt(thpy)₂) は溶液中あるいは EL 素子中で 580 nm 付近に燐光発光ピークを持つことが知られている。

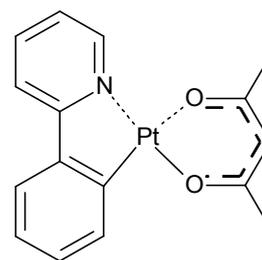
我々の研究室では、スピン軌道相互作用効果を考慮し、燐光スペクトルを理論的に予測した¹。そこで本研究では、この方法を用いて塗布型燐光材料の理論的開発を試みる。その第一段階として、橙色発光材料である *cis*-Pt(thpy)₂ を親分子とし、一方の thpy を有機溶剤への溶解性およびホスト高分子材料への分子分散性の向上効果のある置換基に置換しやすい acetylacetonato (acac) に置換することによる発光波長の変化を調査し、さらに配位子への置換基導入による影響を理論的に解析した^{2,3}。さらに、これらの結果をもとに、より適切な赤色燐光発光材料を提案する。



cis-Pt(thpy)₂



thpyPt(acac)



ppyPt(acac)

【計算方法】

錯体の基底状態の構造を R-B3LYP/SBKJC+p により、最低三重項状態の構造を RO-B3LYP/SBKJC+p 法により最適化した。各電子状態を記述する分子軌道は multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法により求めた。なお、その活性空間には、Pt の 5 つの d 軌道および配位子の 2 つの π* 軌道を主成分とする軌道を含めた。基底状態、metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) 状態および ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT) 状態を含めた 10 状態に対して平均化 MCSCF を実行した。この MCSCF 法によって求めた分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC) matrix を作り、それを対角化することにより spin-mixed (SM) 状態を求めた。なお、SOC 法の外部空間には、MCSCF Fock 演算子の固有値の低いものから順に 30 軌道を含めた。すべての計算には GAMESS プログラムを用いた。

【結果と考察】

各錯体の S₀ 状態と T₁ 状態における thpy 配位子と Pt との結合距離を比較すると、T₁ 状態の時

の方が短くなる傾向が見られた。また、片方の配位子 thpy を acac または ppy で置換しても、もう一方の thpy 配位子の構造に変化はほとんど起きず、Pt と配位子間の結合距離、配位子の分子面がわずかに変位する程度である。

表 1 ~ 3 に *cis*-Pt(thpy)₂、*thpy*Pt(acac)、*ppy*Pt(acac)の発光エネルギー、遷移モーメントの結果を示した。*cis*-Pt(thpy)₂の発光は SM2 状態から起こっていると考えられ、これは実験結果と矛盾しない。*thpy*Pt(acac)の thpy の π共役系を拡張することで発光波長は長波長シフトすることは知られている。我々の結果から、溶解性を高めるアルコキシ基をジケトン型配位子に導入した場合、波長はほとんど変化せず、溶解性のみを高めることが明らかになった。配位子置換および配位子への置換基導入による影響の詳細は当日発表する。

表 2. *thpy*Pt(acac)の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	18854	0.0098	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM2	18855	0.0422	T ₁	0.91
			T ₂	0.09
SM3	18961	0.2729	T ₁	0.95
			S ₂	0.04
SM4	22019	1.0713	T ₂	0.61
			S ₁	0.29
SM5	22918	0.0021	T ₂	0.61
			T ₃	0.32
SM6	23627	1.0037	T ₂	0.57
			T ₃	0.16
			S ₁	0.15
SM7	24104	0.9973	S ₂	0.53
			T ₃	0.45

[参考文献]

- [1] Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295.
- [2] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 8 回研究会 RIMED シーズ発掘講演会.
- [3] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P301
- [4] 鍵田侑希, 麻田俊雄, 小関史朗 分子科学討論会 2010. 講演番号 3P111

表 1. *cis*-Pt(thpy)₂の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0			S ₀	0.99
SM1	17462	0.0052	T ₁	0.81
			T ₃	0.14
SM2	17465	0.1007	T ₁	0.81
			T ₃	0.13
SM3	17765	0.4321	T ₁	0.92
			S ₂	0.07
SM4	19045	0.5091	T ₂	0.56
			T ₃	0.28
			S ₁	0.14
SM5	19499	0.0321	T ₂	0.76
			T ₃	0.15
SM6	19781	0.7025	T ₂	0.87
SM7	20465	0.9333	S ₁	0.39
			T ₂	0.34
			T ₃	0.27

表 3. *ppy*Pt(acac)の各 spin-mixed state 間における発光エネルギー、遷移モーメントおよび特性

	$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	TDM[D]	character	CI coefficient
SM0	20010	0.0196	S ₀	0.99
SM1	20182	0.5846	T ₁	0.43
			T ₂	0.50
SM2	20600	0.1779	T ₁	0.60
			T ₂	0.39
SM3	20663	0.1652	T ₁	0.65
			S ₁	0.32
SM4	21928	0.0226	T ₂	0.66
			T ₃	0.25
SM5	22192	0.1525	T ₁	0.42
			T ₃	0.45
SM6	23681	0.3558	T ₃	0.57
			T ₁	0.22
			S ₁	0.21
SM7	24444	1.0930	S ₂	0.50
			T ₃	0.32

プロトネイティッドベンゼンにおける
 プロトン移動ダイナミクスに関する理論的研究
 (東大院・工) ○黒木 彩香、牛山 浩、山下 晃一

【はじめに】

プロトン移動反応は最も基本的な化学反応であり、近年では軽いプロトンの速い運動と重い分子骨格のゆっくりとした運動とのカップリングが注目されている[1]. プロトネイティッドベンゼン($C_6H_7^+$)におけるプロトン移動反応(最安定状態と遷移状態の構造をそれぞれ図 1(a), (b)に示した)では、炭素原子の電子軌道は水素原子が 2 つ結合すると sp^3 混成軌道, その他は sp^2 混成軌道になるため, プロトンの移動に伴って混成軌道の組み換えが起こる. 本研究では *ab initio* 分子動力学計算を用い, 軌道の組み換えとプロトンの移動とのカップリングに着目して, 反応のメカニズムを明らかにした.

【計算方法】

平衡状態から各原子を動かした 284 種類の異なる初期構造から, 分子の並進・回転運動を止めて *ab initio* 分子動力学法によるステップ幅 0.2 fs, ステップ数 2500 のマイクロカノニカルシミュレーションを行い, 計 700 回のプロトン移動のパスを得た. 全エネルギーはゼロ点振動エネルギー + 0.5 eV とした. 計算レベルは MP2/6-31G(d,p)とした.

【結果】

トラジェクトリ中の構造から, 移動するプロトンの位置を表すパラメータ η と炭素が形成する軌道を定義し, それらの関係を実際のトラジェクトリ中で追うことにより, プロトン移動反応のメカニズムを調べた.

プロトンの位置

トラジェクトリ中のプロトン炭素-炭素結合方向での位置を図 1(c)に従って

$$\eta = R_{MH^7} \cos(\theta_{H^7MC^2})$$

と定義した. H^7 は移動するプロトン, C^1 , C^2 はプロトンが結合している炭素と次に結合する炭素であり, M は C^1 と C^2 の midpoint, R_{MH^7} は MH^7 間距離, $\theta_{H^7MC^2}$ は線分 MH^7 と MC^2 のなす角である. プロトンは, $\eta < 0$ のとき C^1 に, $\eta > 0$ のとき C^2 にそれぞれ結合しているとみなした. つまりプロトン移動は $\eta = 0$ ($\theta_{H^7MC^2} = \pi/2$)のときに起こると定義した.

上記の定義に基づいて MD の結果からプロトンの炭素への滞在時間の分布を計算し, 単分子反応における調和振動子近似から得られる分布と比較することにより, 滞在時間の短いプロトン移動反応が過剰に起きていることがわかった. トラジェクトリ中で η がとる値を詳細に調べると, プロトンが一方の炭素から隣の炭素に移動して数十 fs 滞在してもとの炭素に再び移動するといった, ふたつの炭素間での往復運動が原因であることが示唆された.

炭素が形成する軌道

プロトネイティッドベンゼンの最安定状態と遷移状態の構造である図 1(a)と(b)とを比較すると, 移動するプロトン H^7 の位置のみならず H^7 と同一の炭素原子に結合する水素原子 H^1 の位置にも明らかな違いがある. この水素原子の位置と炭素の軌道の状態との対応を考えた. 図 1(c)において反時計回りに $C^iC^jC^k$ を選び, その法線ベクトルを $\mathbf{n}_{C^iC^jC^k}$ とすると, $\mathbf{n}_{C^iC^jC^k}$ とベクトル C^jH^j とがなす角 κ は

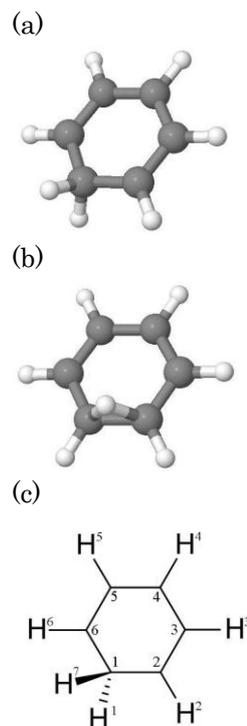


図 1
 プロトネイティッドベンゼン
 (a) 最安定状態 (b) 遷移状態
 (c) 各原子の番号

$$\kappa = \cos^{-1} \left\langle \mathbf{n}_{C^i C^j C^k}, \frac{\overline{C^j H^j}}{\| \overline{C^j H^j} \|} \right\rangle$$

となる。炭素 C^j の軌道が sp^2 である場合、 H^j は $C^i C^j C^k$ を含む平面に近い位置に存在するので、 $\kappa \cong \pi/2$ のとき C^j は sp^2 混成軌道であるとみなすことができる。すべてのトラジェクトリ中の7つすべての水素原子について計算した角度 κ の頻度分布において、 $\kappa \cong \pi/2$ の部分をガウス関数で近似し、平均 μ と分散 σ を用いて、 $\mu - 2\sigma \leq \kappa \leq \mu + 2\sigma$ の範囲を sp^2 混成軌道、その他を sp^3 混成軌道と定義した。

プロトンの位置と炭素の軌道との関係

ふたつの炭素間にプロトンが頻繁に存在する現象がみられるトラジェクトリに沿って、移動するプロトン H^7 の位置 η と移動に関与する炭素 C^1 と C^2 の上記のように定義した軌道の状態の変化を調べ、横軸に時間をとりそれぞれ青線、赤線を用いて図2(a)に示した。プロトン H^7 は、 $\eta \cong -1$ では C^1 、 $\eta \cong 1$ では C^2 の近傍に存在する。赤線は、 sp^2 混成軌道である炭素が C^1 であるか、 C^2 であるか、両方であるかを示し、赤線が途切れた領域では両方 sp^3 混成である。図2(a)において η が $\eta \cong 0$ となる30~60 fsの部分に着目すると、 C^1 、 C^2 ともに sp^2 混成軌道を形成している。そのため、プロトンはどちらの炭素にも結合することができず、遷移状態の構造のようにふたつの炭素の間に存在すると考えられる。

移動するプロトンの位置 η の頻度分布を、 sp^2 混成軌道を形成する炭素原子が C^1 の場合、 C^2 の場合、 C^1 と C^2 両方の場合、 C^1 、 C^2 ともに sp^3 混成軌道を形成している場合とに分けると、図2(b)のようになった。少なくともひとつの炭素が sp^3 混成軌道を形成していることを示す赤線以外のヒストグラムから、移動するプロトンは近くに sp^3 混成軌道を形成する炭素が存在する場合はその炭素に結合できる位置に存在すると言える。両方の炭素が sp^2 混成軌道を形成している赤線のヒストグラムからは、トラジェクトリの例と同様にいずれの炭素にも結合できないプロトンが炭素間に存在していることがわかった。

以上の考察により、プロトンの短時間の滞在時間から示唆される複雑な運動は、炭素が sp^2 混成軌道を形成することによりプロトンの結合を妨げることが原因であり、炭素の軌道の組み換えがプロトンの運動を強く支配していることが明らかになった。

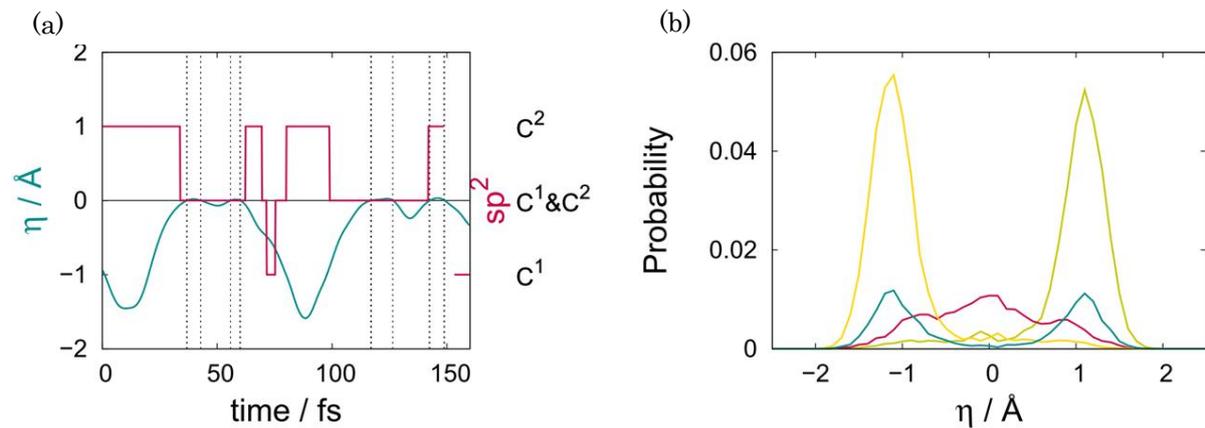


図2 プロトンの位置と軌道の組み換えの関係

(a) トラジェクトリの例

(b) 軌道の状態ごとに分割したプロトンの位置 η の頻度分布

sp^2 混成軌道を形成している炭素: — C^1 , — C^2 , — C^1 と C^2 ,

— いずれも sp^3 混成軌道

Super-exchange 機構励起エネルギー移動

におけるブリッジの寄与

(京大工*、量化研**) ○河津 励*、長谷川淳也**、松田建児*

【序】励起エネルギー移動は、始、終状態である励起状態間の共鳴によって起きる。そのため、それらの状態間の Electronic Coupling の大きさが重要である。一般にはドナー(D)とアクセプター(A)分子間の直接的な相互作用以外に架橋分子(ブリッジ、B)等を媒介とした Super-exchange 機構による間接項の寄与が存在する。我々は以前に、局在化分子軌道(LMO)法[1-2]とグリーン関数法、CIS ハミルトニアンを用いて架橋分子の寄与を含めた励起エネルギー移動の Electronic Coupling を計算し、その間接項成分を解析する方法を開発した[3]。状態密度流束の成分である Tunneling configuration flux[3-4]を調べることで、D、A や B のフラグメント間を繋ぐ励起移動経路の寄与をそれぞれ見積もる。本研究では、この方法を用いて D、A、B の種類や B の長さの違いによる励起移動機構の定性的な変化について調べた。

【計算】本研究では複数の D-B-A モデルにおける励起移動の Electronic coupling を計算し比較した。B は複数の B ユニットで形成される。Minimum orbital deformation 法[2]を用いて D、A フラグメントに対応する分子軌道を局在化したあと、それらを含む全系の分子軌道で張った CIS determinant を基底として用いた。そのうち、D フラグメントの LMO 間と A フラグメントの LMO 間の励起状態を励起移動の D、A とそれぞれ定義し、B のグリーン関数を用いて Electronic coupling を計算し、さらに、D、A および各 B ユニット上の励起子や電荷分離状態の間を繋ぐ Tunneling configuration flux を計算した。計算は次のような合計 60 種のモデル系に対して行った。まず、Fig.1 にあるような Type 1 から Type 3 の 3 種類の B ユニットの考慮した。Type 2、3 はそれぞれ Type 1 と比較してユニット間結合のより強い系と弱い系としてデザインした。これらについてユニット数 2 から 6 までの、計 15 種類を用いた。次に D と A は Fig.2

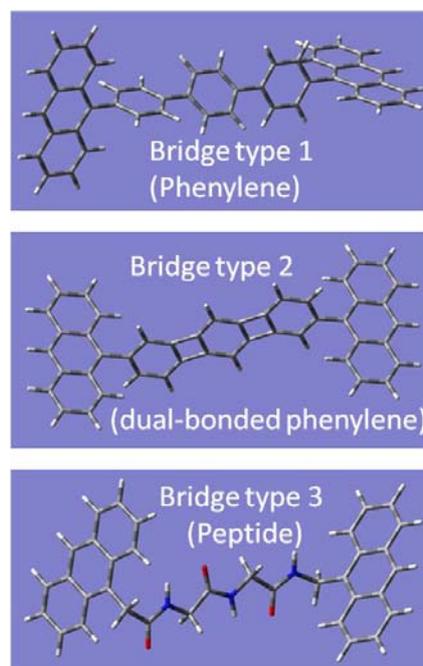


Fig.1. 3 種類のブリッジモデル。
図はすべてユニット数 3 のもの。

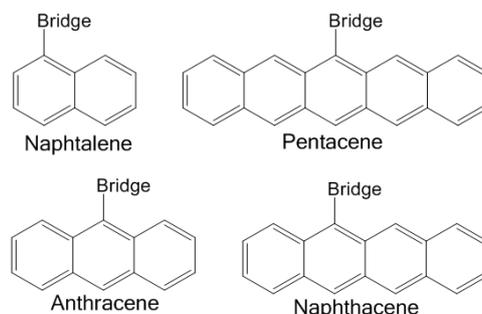


Fig.2. 4 種類のドナー、アクセプターモデル。

のように4種類用意した。ただし、始、終状態間のエネルギーギャップの寄与を無視するためにすべての系でDとAは同じものを用いた。また、すべての計算は Singlet として行っている。

【結果と考察】この計算上でDとAを変える意味は、DとAの励起エネルギーが変わり、トンネリングエネルギーが変化することにある。これによって、Bの励起状態との間のエネルギー障壁が上下する。Bの長さを変えることはD-A間距離を変化させることに対応し、Bユニットの種類を変えることは、Bユニット間の相互作用の強さを変えることに対応する。

始、終状態間の Electronic coupling を D-A 間の直接(Direct)項と B を経由する間接項に分け、さらに間接項を、B を 1 回だけ経由する One-step 項と複数回 B を経由する Multi-step 項の 2 つに分割した(Fig.3)。計算の結果、ほぼ、直接項>One-step 項>Multi-step 項の順番に大きかったが、系に拠って比率は異なり、Type 2 の多くや Type 1, 3 の一部では直接項より間接項が大きく、それ以外では直接項が半分以上の寄与を

占めた。直接項や One-step 項の比率は、両者とも Type 3 > Type 1 > Type 2 の順に大きくなり、モデルの B ユニット間の相互作用の弱さの順番に対応している。Type 3 においては、D や A の種類や B の長さには拠らず、直接項が比較的大きく Multi-step 項がとても小さい。つまり、Type 3 はこの条件では B として機能しにくい。Type 1, 2 においては、低い励起エネルギーを持つ大きな D、A ほど直接項が大きく、また One-step 項の Multi-step 項に対する比率が増える。これらはトンネリングエネルギーが B ユニットの高い励起エネルギーから離れることに対応している。また、Type 2 では B ユニット数の増加に対して、直接項や One-step 項の比率が下がる傾向があり、距離の 3 乗程度で減衰する直接項や One-step 項より指数関数的に減衰する Multi-step 項のほうが B ユニット数 2-6 の領域では早く減衰している。Type 1 ではユニット数 4 あたりで極小を示しており、主要な減衰項が入れ替わっていると考えられる。

これらの結果から、D、A、B の種類や B の長さで Direct と Super-exchange の機構の優位性や、Super-exchange 内部の機構に違いが出せることが示唆される。

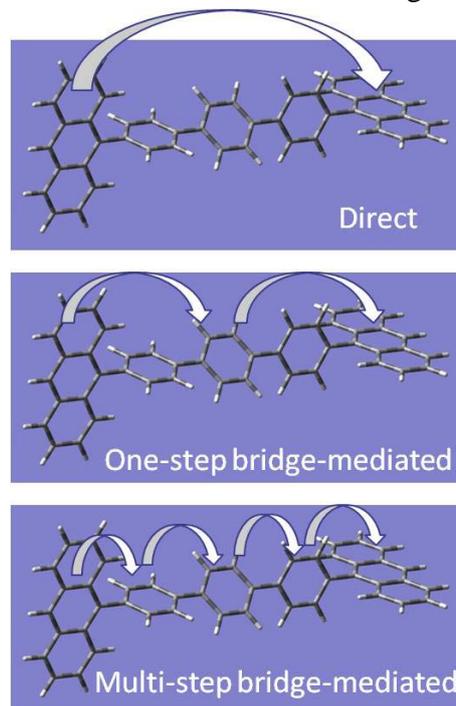


Fig.3. 3 種類の励起エネルギー移動経路。

- [1] J. Hasegawa *et al.*, Chem Phys Lett **508**, 171 (2011).
- [2] K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Chem Phys Lett **356**, 1 (2002).
- [3] T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, submitted.
- [4] A. A. Stuchebrukhov, J Chem Phys **104**, 8424 (1996).

Co-NO 結合に対する N₂S₂ 配位環境の影響についての理論的研究

(名工大院・工*、岐阜大・地域科学**) ○和佐田(筒井)祐子*、張子正*、橋本智裕**、和佐田裕昭**、猪股智彦*、船橋靖博*、小澤智宏*、増田秀樹*

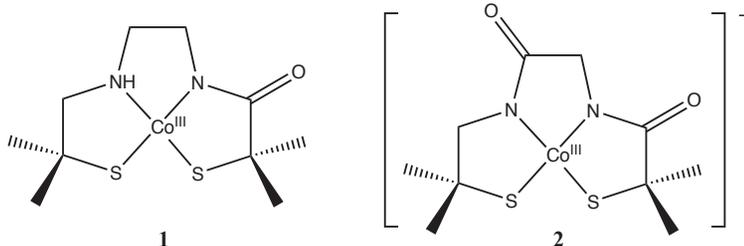
【はじめに】CO、NO および O₂ などの 14、15 および 16 電子の二原子分子と金属中心との相互作用は生体内での代謝や調節機構で重要な役割を果たす。とくに、ヘムなどの金属タンパク質の活性中心との相互作用は、触媒や NO センサーへの応用などの観点から近年注目を集めている。

NO は後周期金属との親和性が高いとされ、配位化合物中の NO は、「気まぐれな配位子」として知られている。結合する金属中心の電子状態によって、NO は NO⁺ としても NO⁻ としても振る舞うからである。五配位錯体では、NO の配向と電子数との関係が Hoffmann により詳細に議論されている。⁽¹⁾

ニトリルヒドラターゼ (NHase) は、ニトリルを水和してアミドを生成する酵素であり、その活性中心が 2 個のアミド N および酸化状態の異なる 3 個のチオール S を配位座とする Fe(III) または Co(III) 錯体であることが知られている。窒素や硫黄の数、電荷や酸化状態の制御により本来の機能であるニトリルの水和反応から NO の選択的吸着までさまざまな機能が期待されている。Co 型 NHase には NO の高選択性が期待されているが、結合エネルギーの計算例は少ない。

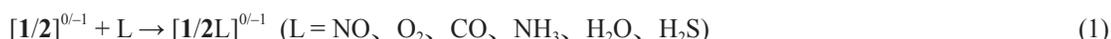
本研究では、典型的な NHase モデル錯体 **1** および **2** に対する NO の吸着特性を密度汎関数法を用いて検証した。N をアミンからアミド

に変更して配位子のドナー性や電荷を変更し、結合エネルギーへの影響を評価した。選択性の評価のために、分光化学系列上のいくつかの小分子の結合エネルギーを比較した。さら



に、結合エネルギーの違いの原因をモデル化合物 $[\text{Co}(\text{NH}_2)_m(\text{NH}_3)_n(\text{HS})_s(\text{H}_2\text{S})_t]^{(3-m-s)+}$ ($m+n+s+t=4$ または 5、 m および s 、 t は 0 または 2) により評価し、電子密度解析により解明した。

【方法】**1** および **2** に対して小分子 L が配位したときの、N 配位座の違いが結合エネルギーに及ぼす影響を調べた。結合エネルギーは反応 (1) の配位安定化エネルギーとして定義する。



鉄-ポルフィリン錯体の電子状態の研究から、スピンの反転しやすい環境にある遷移金属で安定性を議論するには、電子対形成の効果を補正したハイブリッド汎関数よりも、勾配補正交換相関汎関数をそのまま用いるほうがよいことが示されている。⁽²⁾ 気まぐれな配位子 NO が配位するときには、中心イオンの酸化数やスピン多重度に変化して NO の電子状態を多様に行っている。このため、構造最適化および振動解析には、OPTX 交換汎関数と PBE 相関汎関数からなる OPBE を用いた。Co の基底関数に 6-311G を使い、4p 用の p 型基底関数として Wachters の基底関数を、その他の元素に 6-31G(d) を用いた。また、N、O および S に diffuse 関数を加えて 6-31+G(d) とした。電子状態計算は、Gaussian 09 を用いて名古屋大学情報基盤センターの HX600 システムで行った。

【結果および考察】配位安定化エネルギーの計算結果を表 1 に示す。**1** および **2** に対する配位安定化エネルギーの順序は、分光化学系列にある CO、NH₃ および H₂O については系列に沿っている。実験では NO が配位しやすく **2** については CO が配位しないが、配位安定化エネルギーの傾向は一致している。いずれの配位子でも **2** の方が配位安定化エネルギーが大きい、NO と他の配位子との配位安定化エ

エネルギー差も大きい。

表1 NHaseモデル錯体1および2に対する各種小分子Lの配位安定化エネルギー (kJ/mol, BSSE 補正)

配位子 L	S	1	2
NO	1/2	-65.0	-125.6
CO	0	-49.5	-95.3
O ₂	1	47.5	6.8
NH ₃	0	21.1	6.6
H ₂ O ^a	0	124.1	113.1

^a S=1 の状態では、L が配位した安定構造が得られなかった。

これらの結果から、配位子の π 電子受容性が高く、N₂S₂ 錯体の電子供与性が高いときに結合が強いこと、また、2の方が分子の選択性が高いと考えられた。

図1の差電子密度から、錯形成によりNOの σ 、 π_{σ} およびCoの d_{σ} 電子が減少して、NOの π_{ν} およびCoの d_{π} 電子が増加しており、分光化学系列からの結論と一致している。また、Natural population analysisによる原子電荷の解析から、NOの電荷は、1で-0.029、2で-0.003であるが、スピン密度は、-0.303および-0.153である。結合形成により、1の方が2よりもNOの負電荷が高く、スピン密度も

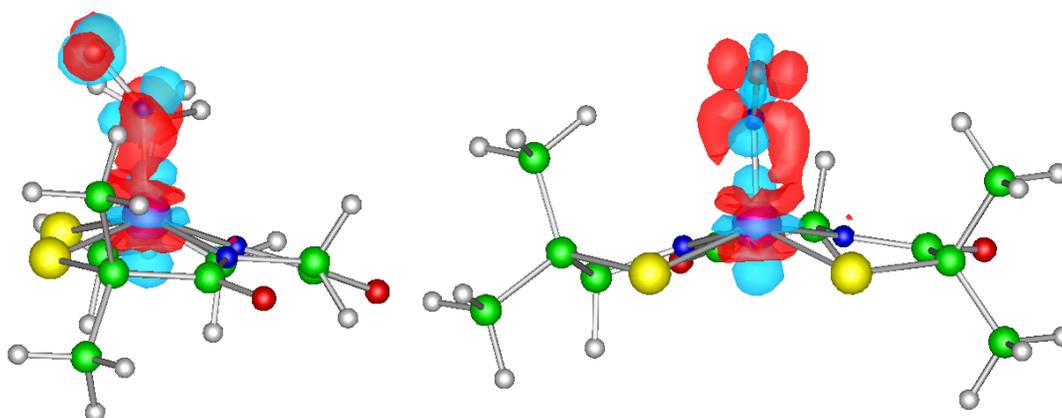


図1 2 (S=1) と NO の錯形成における差電子密度。Co-N-O がなす面上 (右) および垂直方向 (左) からの図。差電子密度の等値面は、赤が +0.01 a.u.⁻³、青が -0.01 a.u.⁻³ である。

高いことから、2では、Co-N間の電子の非局在化が進んでいて、結合が強くなっていると考えられる。

また、Coのスピン密度は、錯形成前が1.778、形成後が0.853であり、錯形成後のS原子上のスピン密度も上昇している。また、S=1/2のNO錯体が、NOの1個の β スピンと錯体2の2個の α スピンから形成されていると考えると、NOの配位によりCoのスピン状態が低スピンになるので、Coの d_{z^2} の α スピンとNOの π_{σ} 軌道の β スピンの間で形成した電子対は d_{π} 軌道に移動する。同時に過剰の d_{π} 軌道の β スピンのNOの π_{ν} 軌道に逆供与され、 α スピンの2の配位座に分布していると考えられる。

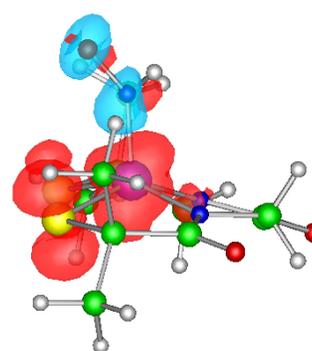


図2 2のNO錯体 (S=1/2) のスピン密度。赤が +0.0035 a.u.⁻³、青が -0.0035 a.u.⁻³ である。

【参考文献】

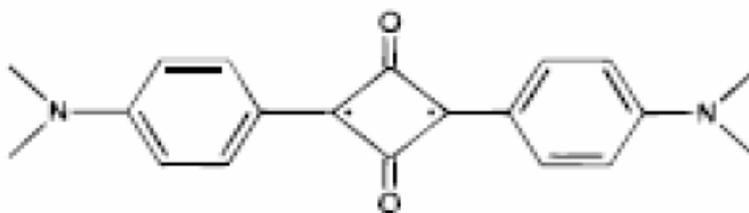
- (1) 大塚齊之助、巽和行「分子軌道法に基づく錯体の立体化学」第10章、講談社(1986)。
- (2) M. Radón, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A*, 112, 11824-11832 (2008)。

量子化学計算によるスクアレン分子の蛍光スペクトルの研究

(慶大院・理工) ○小澤 仁嗣、八代 和徳、藪下 聡

1. 序

図 1 に示すスクアレン分子は、長波長領域(660~750nm、13300~15200cm⁻¹)に蛍光を発する色素で、色素増感太陽電池などに応用されている。この分子において



Law は、3 種類の異なった蛍光

図 1. Bis[4-(dimethylamino)phenyl]squaraine 分子の構造式[2]

スペクトルが存在することを観測し、短波長側から順に α 蛍光、 β 蛍光及び γ 蛍光と名づけた[1]。そして、蛍光の置換基依存性を調べ、 α 蛍光は、溶媒和されていない分子の平面構造の励起状態からの発光、 β 蛍光は、溶媒和された分子の平面構造の励起状態からの発光、 γ 蛍光は、溶媒和された分子の中央 4 員環部分が内部回転することにより生じる TICT(twisted intramolecular charge transfer)励起状態からの発光であるとした[1]。一方 Rettig らは、この分子の蛍光スペクトルがシングレットであることを観測し(図 3 実線参照)、蛍光スペクトルの溶媒依存性および輻射速度、量子収率の変化の観察により、長波長領域の蛍光スペクトルは、平面構造の励起状態からの 0-n 遷移であると帰属した[2]。

我々は、量子化学計算により、この分子の蛍光スペクトルを調べてきた。これまで、LC-(TD)BOP/6-31G(D)法を用いて前記の蛍光スペクトルを帰属し、クラスターモデルによる溶媒和エネルギーの計算及び平面構造とねじれ構造との間の反応熱の計算から、長波長側 γ 蛍光は TICT 励起状態を含めたねじれ構造の励起状態からの発光ではないこと、また、Huang-Rhys 因子を用いた蛍光スペクトル及び輻射速度定数の計算及び Engleman-Jortner の式を用いた無輻射速度定数の計算から、 γ 蛍光は、平面構造の励起状態からの 0-1 遷移の可能性を示した。

しかし、これらの研究には 2 つの問題があった。1 つ目は、光吸収に対応する真空中の励起エネルギーの計算値(LC-TDBOP/6-31G(D)法)が実験値と良く一致しないことである。また、2 つ目は、無輻射遷移の機構、特にその速度の温度依存性が不明確なことである。

今回は、これらの問題を解決するため、MRMP2/6-31G(D)法[3]を用いてこの分子の平面構造の計算を行い、励起エネルギーを求めた。その際、CASSCF 法の活性空間は 11 軌道、10 電子とした。さらに、これらの計算により基底状態のジラジカル性を求め、図 1 の電子構造の表現の妥当性および DFT 法のような単参照の計算方法の妥当性を調べ、また蛍光スペクトルを再度検討した。

2. 励起エネルギー計算

これまでの LC-TDBOP/6-31G(D)法による振動子強度の計算から、¹A_g (基底状態) と ¹B_{3u} との間の遷移強度が顕著に大きいことから、光吸収、Law が観測した α 蛍光と β 蛍光、及び Rettig が観測した蛍光スペクトルのピーク部分は、この状態間の遷移によるものであると結論している。この電子遷移の主配置は HOMO-LUMO 遷移であり、図 2 に HOMO と LUMO の Kohn-Sham 軌道の図(構造は LC-BOP/6-31G(D)法で求めた基底状態の平衡位置)を示す。

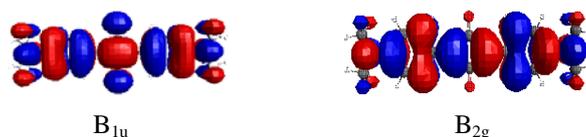


図 2. スクアレン分子の HOMO と LUMO

この平衡位置において 1A_g と ${}^1B_{3u}$ の状態間の励起エネルギーを MRMP2/6-31G(D)法を用いて計算した結果を表 1 に示すが、MRMP2 法では、実験結果を良く再現し、その帰属が正しいことがわかる。

表 1. 光吸収による ${}^1B_{3u}$ の励起エネルギーの計算結果

計算方法	励起エネルギー[eV]
LC-TDBOP/6-31G(D)	2.42
MRMP2/6-31G(D)	2.05
実験値[2]	1.97

3. スクアレン分子のジラジカル性と蛍光スペクトルの検討

さらに、CASSCF 法及び MRMP2 法において基底状態のジラジカル性を求めた結果、3%~5%と小さく、図 1 に記した電子構造は必ずしも正しくないと結論できた。さらに DFT 法のような単参照の方法でもこの分子の基底状態の電子状態は表現可能であること、表 1 の LC-(TD)BOP 法に含まれる励起エネルギーの誤差は別の理由に帰されるものであることなどが分かった。LC-TDBOP/6-31G(D)で振動解析計算を行って得た蛍光スペクトルの相対強度（波数 2000cm^{-1} 以下の振動モードの 0-1 遷移を考慮）を図 3 に示す。（励起エネルギーは PCM-LC-TDBOP/6-31G(D)で計算、実線は実験の蛍光スペクトル[2]）

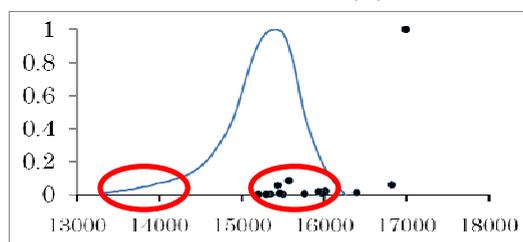


図 3. 蛍光スペクトルのバンドの計算値（横軸は波数 $[\text{cm}^{-1}]$ ）

黒丸は 0-0 遷移を 1 としたときの 0-1 遷移の相対強度 f であり、これは(1)式で計算を行った。

$$f_l(\nu) = C_f S_l \exp(-S_l) \quad (1)$$

ここで C_f は規格化定数、 S_l は振動モード l の Huang-Rhys 因子で、基底状態と励起状態の平衡位置のずれによって生じた 2 つの電子状態の異なる振動状態の混合を表す。表 1 で示した励起エネルギーの過大評価に起因して、図 3 の理論のピーク位置は実験からかなりずれているが、赤丸で示したピーク位置の長波長側に見られる蛍光スペクトルの肩の部分の相対強度については、計算値は実験値と対応するため、その成因は 0-1 遷移のバンドの広がりによるもので、Rettig のモデルを支持する結果と考えられる。しかしながら、多参照の手法を用いた計算でないと、蛍光スペクトルや輻射遷移速度の評価の精度は期待できないため、その定量的な計算を検討中である。

[1] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5184, (1987).

[2] C. Comelissen-Gude, W. Rettig and R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 9673, (1997).

[3] K. Hirao, *Chem. Phys. Letters.*, **201**, 59, (1993).

チトクロム*f*からプラストシアニンへの電子移動

(*京大院理) ○城塚 達也*, 西岡 宏任*, 安藤 耕司*

青色銅タンパク質は素早く電子移動を起こす金属酵素である。その一種であるプラストシアニン (Pc) はチトクロム*f* (Cf) から P700⁺へと電子を伝達する、光合成の中で重要な役割を果たすタンパク質である。Pc の活性部位周りの構造は図 1 に示すようにひずんでおり、システイン、ヒスチジン、メチオニン (Cys, His, Met) の 3 種の残基からなる。Cf はチトクロム *b6f* の可溶性 N 末端部分で、膜複合体と C 末端で結合している。また、図 1 に示すようにその可溶性部分は非定形の *c* タイプチトクロムであり、N 末端の Tyr 残基がへムに軸配位している。

X 線結晶構造解析から Pc の構造は酸化状態と還元状態でかなり似ていることが分かっている。これは典型的な無機化合物では Cu(I) と Cu(II) はそれぞれ 4 面体と正方構造をとることと対照的である。この小さな構造変化は活性部位が再配置エネルギーを減少させることで電子移動 (ET) を促進していると示唆する。よって、再配置エネルギーの活性部位周りにある残基の位置依存性は ET におけるそれらの役割を明らかにする。[1]

例えば、Cf から Pc へと電子が流れるとき、これらは過渡複合体 (Cf/Pc) を形成するが、これは ET の遷移状態である。溶媒にさらされている His 残基は Tyr 残基に非常に接近している。これからこの His 残基が ET のメカニズムにおいて非常に重要であることが分かる。

以上の背景から、本研究の目的はチトクロム *f* からプラストシアニンへの電子移動の第一原理量子化学的手法を用いた解析である。[2, 3] 特に、Pc の活性部位に存在する残基の役割に着目し、先行研究との関連を調べる。[1]

まず、構造最適化をした構造を図 2 に示す。溶液中の Pc に比べ複合体の Pc では Met 残基が約 0.2-0.3 Å Cu 原子からの距離が短くなっている。この結合距離は植物やシアノバクテリアから得られた溶液中の Pc における値、2.7-3.2 Å、と比べてもかなり短い。これは実験結果と一致する。[4,5]他の残基も少しずつ構造変化しているため、これらの構造変化が電子移動に影響していると考えられる。

参考文献

- [1] Koji Ando, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 17, p. 175101, 2010.
 [2] Hirotaka Nishioka and Koji Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, pp. 7043–7059, 2011.
 [3] Hirotaka Nishioka and Koji Ando, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, pp. 204109, 2011.
 [4] Irene Diaz-Moreno, Sofia Diaz-Moreno, Gloria Subias, Miguel De la Rosa, and Antonio Diaz-Quintana, *Photosynthesis Research*, Vol. 90, pp. 23–28, 2006.
 [5] Irene Diaz-Moreno, Antonio Diaz-Quintana, Sofia Diaz-Moreno, Gloria Subias, and Miguel A. De la Rosa, *FEBS Letters*, Vol. 580, No. 26, pp. 6187–6194, 2006.

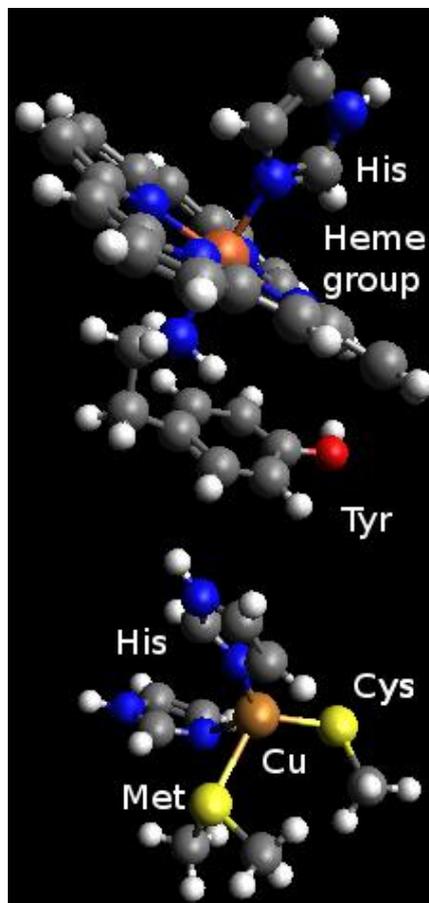


図 1. Pc と Cf の過渡的複合体の活性部位の構造。

表 1. Pc の活性部位周りの構造。表中の値は銅原子と窒素または硫黄原子との距離を Å 単位で表す。Solution と Complex はそれぞれ溶液中と Pc/Cf 過渡的複合体での値を示す。Cu の I と II は銅原子の酸化状態を表す。初期構造として PDB code: 1PLC (ポプラから得られた) と 2PCF (spinach Pc, Brassica rapa Cf から得られた) を Solution と Complex に用いた。Nostoc sp. PCC 7119 から得られた溶液と複合体中の X 線構造解析による実験値も載せている [4, 5]

Ligand	Cu	Solution	Complex	Solution (X-ray)	Complex (X-ray)
His37	I	1.96	2.06	1.96	2.12
His37	II	1.98	2.13	2.08	2.04
His87	I	1.97	1.96	2.11	2.15
His87	II	2.00	2.03	1.99	2.08
Cys84	I	2.18	2.19	2.20	2.21
Cys84	II	2.20	2.26	2.12	2.13
Met92	I	2.70	2.50	N/A	2.58
Met92	II	2.70	2.42	N/A	2.59

A10の $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度

(大分大) 本城信光

【序】 分子の電子遷移の理論バンド強度は、その分子の光子吸収・放出スペクトルの解釈や予測に有用である。また、バンド強度は始状態と終状態の電子構造とかかわる量であるから、バンド強度と電子構造の関係の知見はスペクトルの解釈に役立つはずである。

前回[1]、A10分子の $F^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度を、A10の非経験的計算[2]を踏まえて計算した結果を報告した。その結果では、 $F^2\Sigma^+$ 状態のポテンシャルエネルギー極小近くでおきる $F^2\Sigma^+$ と $D^2\Sigma^+$ 状態の交差回避[2, 3]の効果がF-A遷移のバンド強度に現れる。今回、 $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移の理論バンド強度を計算し、この遷移の既観測バンドについてのバンド強度からみた解釈と予測、および未観測バンドについての予測を試みた。

【方法】 核間距離 R の関数である電子遷移モーメント関数 $\mu(R)$ 、分子振動計算、 $\mu(R)$ に関する始状態（振動量子数 v' ）と終状態（振動量子数 v'' ）との間の遷移行列要素 $\mu_{v',v''}$ の計算には、前回[1]と同じ方法を用いた。バンド強度の計算は $v'=0-20$ と $v''=0-20$ のすべての対を対象にした。配置間相互作用計算および $\mu(R)$ の計算には ALCHEMY II プログラムシステム[4]を用いた。

【結果・考察】 (1) バンド強度比の理論値の正確さは、 $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 遷移と同じ方法で計算した $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 遷移（バンド強度比の理論値は実験値[5]と0.08以内で一致[1]）と同じくらいと見積もった。

(2) McDonald と Innes[6]は $D^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ 発光遷移の11バンドを観測した。これらのうち0-0バンドは、今回の計算したバンドのなかで最大の理論バンド強度を与える。既観測バンドのなかで0-1は理論バンド強度が最小である。この0-1よりもバンド強度の大きい未観測バンドはかなりの数ある。

(3) 理論バンド強度の大きさが2、3、4、8番目のバンドは、それぞれ未観測バンドの11-9、9-7、11-8、13-10である。これら未観測バンドのバンド強度は既観測バンドの0-1よりも2倍以上大きい。バンド強度の大きさが5、6、7番目は、それぞれ既観測バンドの1-1、4-3、3-2である。

(4) McDonald と Innes が観測した11バンドは、それぞれ三つのシーケンス ($v' = 0 \sim 2$ の $v' = v''$ シーケンス、 $v' = 1 \sim 5$ の $v' = v'' + 1$ シーケンス、 $v' = 0 \sim 2$ の $v' = v'' - 1$ シーケンス) のいずれかに属す。今回の理論バンド強度を用いて、既観測シーケンスとコンドン放物線の間関係を調べた。

(5) $D^2\Sigma^+$ のポテンシャル関数は二重井戸をもち、その障壁頂点は $F^2\Sigma^+$ 状態との交差回避で生じる。障壁頂点より高い準位 ($v' \geq 12$) と $A^2\Pi$ 準位との間の遷移である 13-10 のバンド強度や、障壁頂点より低い準位と $A^2\Pi$ 準位との間の遷移である 9-7、11-8、11-9 のバンド強度には、電子遷移モーメントが核間距離の変化にともなって変動する効果が現れる。これらを含めたD-A遷移のバンドのバンド強度と、 $F^2\Sigma^+$ と $D^2\Sigma^+$ 状態の交差回避との関係を、F-A遷移の場合を踏まえて考察する。

【参考文献】 [1] 本城信光, 第4回分子科学討論会, 3P110 (2010).

[2] N.Honjou, J. Mol. Struct. (Theochem) 939 (2010) 59.

[3] C. Zenouda, P. Blottiau, G. Chambaud and P. Rosmus, J. Mol. Struct. (Theochem) 458 (1999) 61.

[4] A.D.McLean, M.Yoshimine, B.H.Lengsfeld, P.S.Bagus and B.Liu, Modern Techniques in Computational Chemistry, edited by E. Clementi (ESCOM, 1990) Chap. 11.

[5] N.Sato, H.Ito and K.Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 10.

[6] J.K.McDonald and K.K.Innes, J. Mol. Spectry. 32 (1969) 501.

2P118

密度汎関数法による人工核酸塩基を含む DNA 2 重鎖の電気伝導特性の解析

(豊橋技術科学大学¹、プエルトリコ大学²)

○岡本晃澄¹、前田躍¹、干場靖浩¹、清水栄佑¹、Yasuyuki Ishikawa²、栗田典之¹

【はじめに】

電気伝導性を示す DNA 2 重鎖は、ナノスケールデバイスの素子としての応用が期待されている。しかし、実際に、DNA 2 重鎖をデバイスの素子として応用する際、解決すべき課題がある。まず、DNA 2 重鎖中を正電荷が移動する際、グアニン塩基が容易に酸化分解されてしまうこと[1]、次に、アデニン塩基がグアニン塩基に比べ電荷の移動効率が低く、電荷移動のボトルネックになってしまうこと[2]が挙げられる。これらの課題を解決するため、アデニン塩基を人工的に修飾し、容易に酸化分解されず、電荷の移動効率に優れた人工核酸塩基が、実験で合成され、それらを含んだ人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性が解析された[3]。

我々は、DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析するため、密度汎関数 (DFT) 法と非平衡 Green 関数法を組み合わせた計算手法を開発し、DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析し、DNA 2 重鎖の電気伝導特性の塩基配列依存性を電子レベルで明らかにした[4]。本研究では、人工核酸塩基を含む DNA 2 重鎖(人工 DNA 2 重鎖)の構造を作成し、その電気伝導特性を独自に開発した計算手法を用いて解析する。その結果を基に、新規の人工核酸塩基を理論設計し、より電気伝導特性の優れた人工 DNA 2 重鎖を提案する。この結果は、人工 DNA 2 重鎖を用いた新規ナノデバイスの開発において、有用な情報になると考える。

【計算手法】

まず、実験[3]で合成された人工核酸塩基 (Fig. 1) の構造を作成し、DFT 法を用いて最適化し、その構造を DNA 2 重鎖の構造に組み込み、人工 DNA 2 重鎖の初期構造を作成した。これまでの実験により、電荷移動効率の向上には、人工核酸塩基が連続してスタッキングすることが重要であることが分かっている。そこで、本研究では、アデニン塩基が連続する塩基配列を採用し、5'-d(AAAA)₂-3'の構造を作成した。この構造中のアデニン塩基を人工核酸塩基に置換し、人工 DNA 2 重鎖の初期構造を作成し、古典分子力学計算プログラム AMBER9 を用い、真空中で最適化した。

次に、DNA 2 重鎖の両端の塩基部位に 2 つの金電極を付加した (Fig. 2)。金電極の構造には、Au(111)表面を持つ 44 個の金原子から成るクラスターモデルを採用した。金電極と DNA 2 重鎖間の接続構造が、DNA 2 重鎖の電気伝導特性にどのような影響を与えるかを明らかにするため、Fig. 2 に示す 4 つの接続構造を採用した。また、両端の塩基と金電極間のスタッキング距離は、塩基と金電極間のスタッキングエネルギーを DFT 計算で求め、その値が最大になるように最適化した。また、人工 DNA 2 重鎖と金電極を含む複合体の電子状態を DFT 法により計算し、その結果と非平衡 Green 関数法を用い、人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を計算し、どのような構造の人工核酸塩基が、DNA 2 重鎖の電気伝導度を向上させるかを明らかにした。

さらに、これまでの実験では合成されていない新規の人工核酸塩基を計算機内で作成し、それらの人工核酸塩基 (Fig. 3) を含む人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を解析した。

【計算結果と考察】

5'-d(AAAA)₂-3'の DNA 2 重鎖と Fig. 1 に示す人工核酸塩基を含む人工 DNA 2 重鎖の電気伝導度を計算した結果、実験[3]と定性的に一致する結果を得た。MDA を含む 2 重鎖が最大の伝導度を

示す理由を明らかにするため、各人工核酸塩基のイオン化ポテンシャルを計算し、アデニン及びグアニン塩基の値と比較した。その結果、MDA のイオン化ポテンシャルが最小であり、グアニン塩基のイオン化ポテンシャルよりも小さくなることが明らかになった。従って、MDA を含む DNA 2 重鎖においては、容易にホールを生成することができ、その結果、電気伝導度が大きくなると考えられる。実際に、イオン化ポテンシャルと伝導度との間には強い相関があり、イオン化ポテンシャルの小さい人工核酸塩基を含む人工 DNA 2 重鎖の方が、伝導度が大きくなると結論できる。

これらの計算結果を基に、Fig. 3 に示す人工核酸塩基を新たに提案し、イオン化ポテンシャル、及び人工 DNA 2 重鎖の電気伝導特性を計算した。計算結果の詳細は、当日のポスターで発表する。

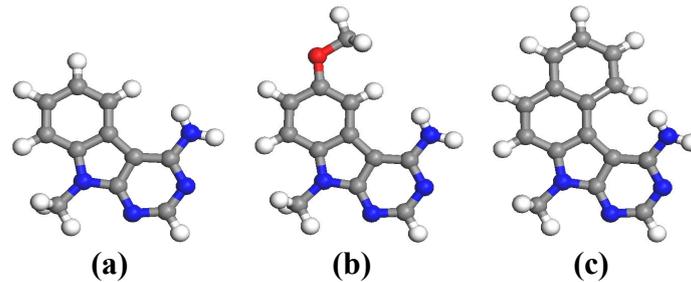


Fig. 1 Optimized structures of artificial nucleobases: (a) BDA, (b) MDA and (c) NDA

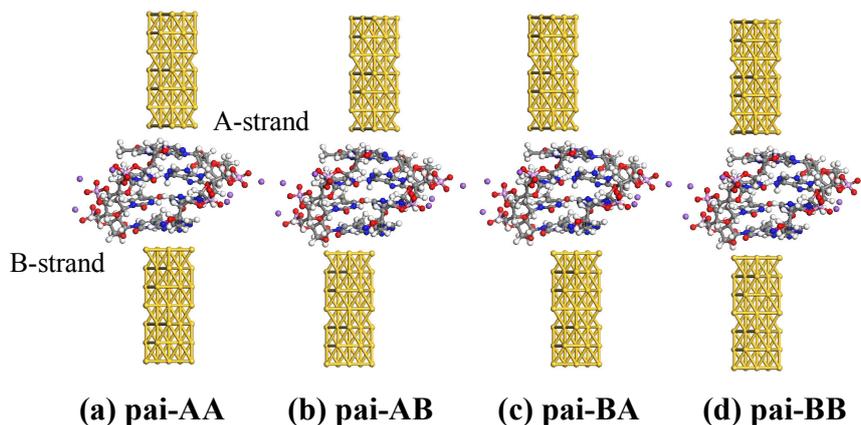


Fig. 2 Optimized structures for each configurations of the connections between DNA duplex with the 5'-d(AAAA)₂-3' sequence and two Au electrodes

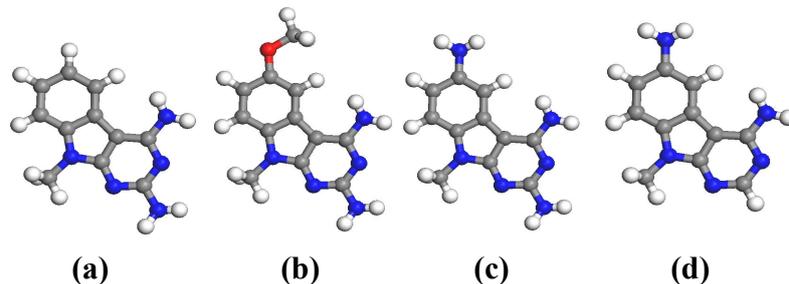


Fig. 3 Optimized structures of our proposed artificial bases: (a) 2-amino-BDA, (b) 2-amino-MDA, (c) 6-amino-BDA, and (d) 2,6-diamino-BDA

【参考文献】

- [1] J. Cadet, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7403. [2] B. Giese, *et. al.*, *Nature*, 412 (2001) 318.
- [3] A. Okamoto, K. Tanaka, and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5066.
- [4] T. Tsukamoto, Y. Ishikawa, Y. Sengoku, and N. Kurita, *Chem. Phys. Lett.* 474 (2009) 362.

異なる field-free ハミルトニアンを持つランダム配向した 分子アンサンブルの量子制御

(原子力機構) ○黒崎 譲, 市原 晃, 横山 啓一

【序】近年の量子制御研究の発展により、混合アンサンブル全体を単一のレーザー場で完全に制御できる可能性が示されつつある。例えば、最近 Rabitz ら[1]によって提案された Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法は、混合物に含まれる各物質の性質の微妙な差を量子制御法によって増幅することで、高効率の分離を達成する最適レーザー場を理論的に与えるものである。また Turinici と Rabitz [2]は、電場に対してランダムに配向した同種分子からなるアンサンブルに対する制御可能性について考察し、ある条件の下では混合アンサンブル全体の完全な制御が可能であることを示した。本研究では、Turinici と Rabitz [2]が得た研究成果の一つの発展を試みる。すなわち、ランダム配向した異種分子からなるアンサンブルの量子制御について、ODD 法の考えを取り入れた最適制御理論(Optimal Control Theory, OCT)に基づいて理論的に考察する。応用例として、ランダム配向したヨウ化セシウム分子 ^{133}CsI と ^{135}CsI の混合気体を取り上げ、同位体選択的振動励起を実現する最適レーザー場を OCT により数値的に求める。

【理論と計算】本研究では、異なる field-free ハミルトニアンを持つ (すなわち異種の) ランダム配向した分子からなる混合アンサンブル全体の制御を目的とした OCT 計算を行う。本理論では、分子の回転運動は完全に凍結させている。ここでの OCT 計算では、ターゲットへの遷移確率の平均値 Q (収率) を最大にするようなレーザー場 $\epsilon(t)$ を数値的に求めることが目的となる:

$$Q = \frac{\sum_v^N p_v \int_0^\pi \left| \langle \psi^v(T, \theta) | \Phi^v(\theta) \rangle \right|^2 \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2} \sum_v^N p_v \int_{-1}^1 \left| \langle \psi^v(T, x) | \Phi^v(x) \rangle \right|^2 dx,$$

ここで、 θ は分子の双極子モーメントベクトルと電場 $\epsilon(t)$ の偏光方向とのなす角度で、 $x = \cos \theta$ である。 N はアンサンブルに含まれる異なる field-free ハミルトニアン H_0^v の数である。 $\psi^v(t, x)$ は field-free ハミルトニアン H_0^v を持つ系についての波束であり、角度 x 毎に異なると考える。また、 $\Phi^v(x)$ は $\psi^v(t, x)$ に対して設定されたターゲット状態である。 p_v は field-free ハミルトニアン H_0^v を持つ系の存在確率であり、 T はレーザー電場の全時間である。通常、OCT 計算では変分法的に最適レーザー場を求める。このため、次の汎関数 J を考える:

$$J = Q - \alpha_0 \int_0^T dt \epsilon(t)^2 - \frac{2}{A} \sum_v^N p_v \sum_\lambda^M q_\lambda \operatorname{Re} \left[\langle \psi^v(T, x_\lambda) | \Phi^v(x_\lambda) \rangle \int_0^T dt \left\langle \chi^v(t, x_\lambda) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0^v - x_\lambda \mu^v \epsilon(t)) \right| \psi^v(t, x_\lambda) \right\rangle \right].$$

J の第二項は $\epsilon(t)$ のフルエンスに対するペナルティ一項で、 α_0 は正の数である。第三項は $\psi^v(t, x_\lambda)$ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件に起因する項で、 $\chi^v(t, x_\lambda)$ は Lagrange の未定乗数である。

ここでは M 個の離散化した角度 x_λ を用いており、 $q_\lambda = \sqrt{1-x_\lambda^2}$, $A = \sum_\lambda^M q_\lambda$ である。汎関数 J の

$\psi^V(t, x_\lambda)$, $\chi^V(t, x_\lambda)$, $\epsilon(t)$ に関する変分がゼロという条件から得られる $2NM+1$ 個の連立方程式を繰り返し数値的に積分することにより、最終的に最適レーザー場 $\epsilon(t)$ を得る。

応用例として、ランダム配向した ^{133}CsI と ^{135}CsI の 1:1 混合気体 ($p_{^{133}\text{CsI}} = p_{^{135}\text{CsI}} = 0.5$) を取り上げ、これらがともに基底状態 ($X0^+$) のポテンシャル曲線 (potential energy curve, PEC) 上の振動基底状態にある状態 ($^{133}\text{CsI} (v=0)$; $^{135}\text{CsI} (v=0)$) を時刻 $t=0$ における初期状態とし、 ^{135}CsI のみが第一振動励起状態に上がった状態 ($^{133}\text{CsI} (v=0)$; $^{135}\text{CsI} (v=1)$) を $t=T$ におけるターゲット状態とする。PEC と双極子モーメントは我々が過去に計算したものを利用する[3]。ここでは、 $T=460000, 920000$ au ($\sim 11.1, 22.2$ ps), $M=20$ とする。

【結果と考察】表 1 に、平行配向およびランダム配向したアンサンブルに対する最適レーザー場による収率 Q を示す。ランダム配向したアンサンブルに対し、本研究では $Q = 0.706$ ($T = 460000$ au)、 0.815 ($T = 920000$ au) という値を得た。これらは、平行配向に対して得られた Q

値よりも小さいものの、特に $T=920000$ au のときには 0.8 を上回っており、全混合アンサンブルの単一のレーザー場による制御が概ね成功していることを示している。図 1 には、 $T=920000$ au のときの全アンサンブルに対して得られた最適レーザー場および平行配向に対して得られたそれを用いた、 Q の配向角依存性を示す。

平行配向に対するレーザー場による Q (●) は、配向角が $x=1$ のときほぼ 1 であるが、それ以外の場合は 1 よりもかなり小さく、 $x=0$ を中心にほぼ対称を保つ。全アンサンブルに対するレーザー場による Q (■) は、 $x=0, \pm 1$ であるときを除いては、平行配向に対するレーザー場による Q を大きく改善していることが分かる。すなわち、ここで得られた最適レーザー場は、配向角の広い範囲にわたって比較的大きな収率を与えることで、結果的に高い平均収率 Q をもたらしめているといえる。この結果は、全混合アンサンブルの単一レーザー場による量子制御が可能であることを強く示唆するものである。

【参考文献】

- [1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8125 (2002).
- [2] G. Turinici and H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **70**, 063412 (2004).
- [3] Y. Kurosaki, L. Matsuoka, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **128**, 024301 (2008).
- [4] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **131**, 144305 (2009).
- [5] Y. Kurosaki, A. Ichihara, and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **135**, xxxxxx (2011) in press.

表 1. アンサンブルと収率 Q

アンサンブル	T / au	収率 Q
parallel ^a	460000 au (~ 11.1 ps)	0.962
parallel	920000 au (~ 22.2 ps)	0.999
random ^b	460000 au (~ 11.1 ps)	0.706
random	920000 au (~ 22.2 ps)	0.815

^a 平行配向したアンサンブル[4].

^b ランダム配向したアンサンブル[5].

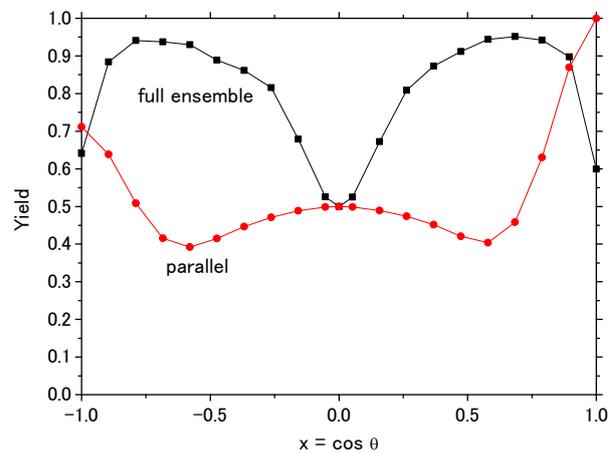


図 1. 収率 Q の配向角依存性 ($T=920000$ au) : ■ 全アンサンブルに対して得られた最適レーザー場による; ● 平行配向に対して得られた最適レーザー場による。

水素化アルミニウムクラスターの電子ストレステンソル密度解析 および電流がおよぼす影響

(京大院・工*) ○寺嶋 亮*, 池田 裕治*, 市川 和秀*, 立花 明知*

terashima@2006t8.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【序】

環境破壊や枯渇といったリスクを伴う化石燃料の代替エネルギー源としてクリーンで豊富な水素が注目を集めている。本研究は、水素エネルギー社会の実現の鍵となる水素貯蔵材料の候補の一つである水素化アルミニウムに関するものである。水素化アルミニウムの中でもそのクラスターは、バルクと異なる挙動を示す為に理論的なアプローチが盛んに行われている。そこで本研究では、立花により提案された電子ストレステンソル密度による化学結合を解析する手法を用いて、アルミニウムクラスターおよび水素化アルミニウムクラスターの結合状態に関して理論的な解析を行った。また、立花により近年新たに提案されている電流存在下での電子状態を計算する手法を、いくつかの水素化アルミニウムクラスターに対して適用した。この手法は、電流により水素脱離を制御するという新たな可能性に関して、我々に重要な示唆を与えうるものである。

【理論・計算方法】

Kawamura らにより示されたアルミニウムクラスター (Al_n , $n=2\sim 8$)、水素化アルミニウムクラスター (Al_nH_m , $n=1\sim 8$ $m=1, 2$) をモデルとして採用し [1]、B3LYP を汎関数とする密度汎関数 (DFT) 法を用いて第一原理計算を行い、領域密度汎関数理論 (RDFT) 解析 [2] を行った。また、一部の水素化アルミニウムクラスターに対しては、[3] に従って特定の方向に流れる電流存在下での電子状態計算を行った。前者の基底関数は 6-311++G**、後者の基底関数は LANL2DZ である。

【結果と考察】

水素化アルミニウムクラスターの各結合に関して、結合長と MRDFT 結合次数 b_e の値を示したものが FIG. 1 である。FIG. 1 より、MRDFT 結合次数 b_e は結合長との相関に優れている上に、Al-Al 間結合と Al-H 間結合を明確に区別出来ていることが分かる。FIG. 2 は、 Al_2H_2 (top) の電子ストレステンソル密度の最大固有値と固有ベクトルである。電流の存在を想定することにより、大きく影響を受けている様子が確認された。

[1] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **65**, 045406 (2001).

[2] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model, **13**, 651 (2007).

[3] M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 115002.

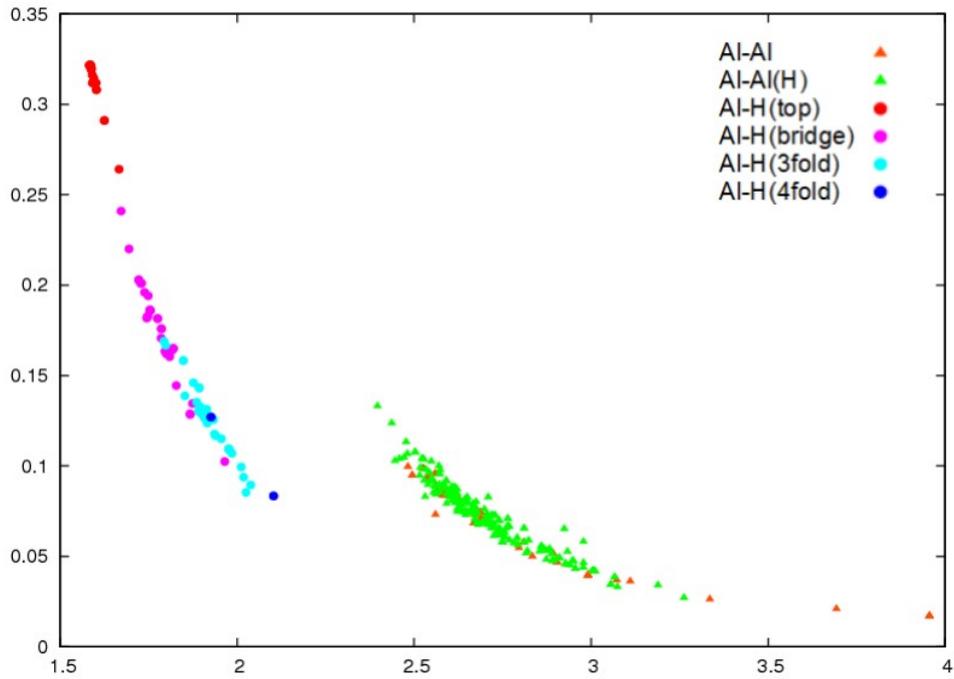


FIG.1: Al_n ($n=2\sim 8$)、 Al_nH_m ($n=1\sim 8$ $m=1,2$)の結合長と MRDFT 結合次数 b_e の関係

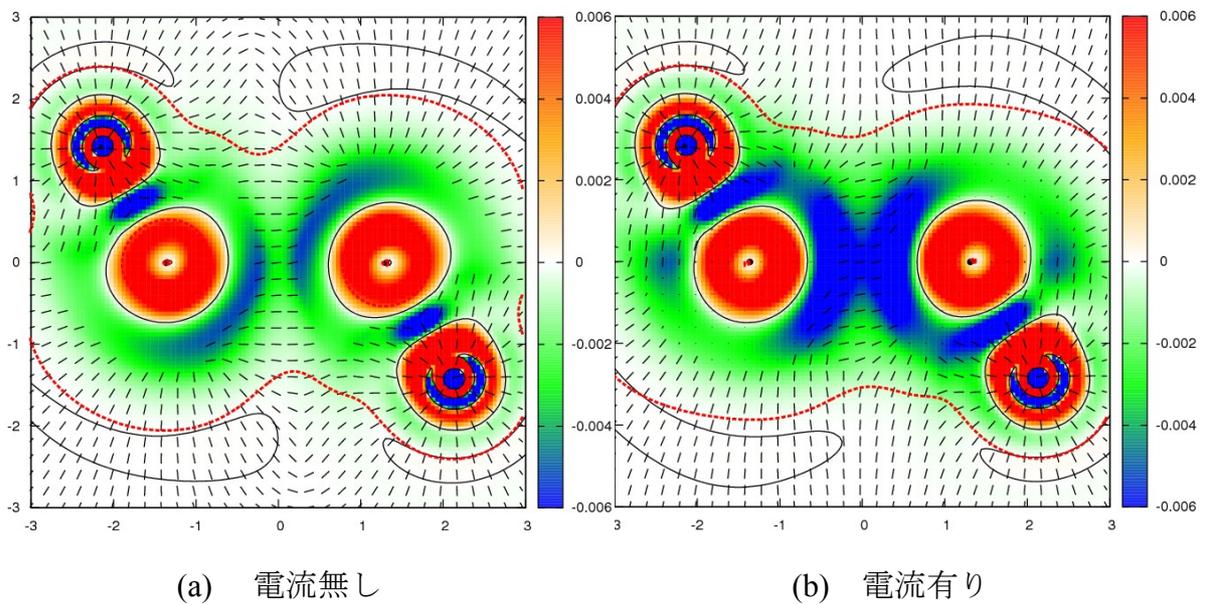


FIG.2: Al_2H_2 (top)の電子ストレステンソル密度の最大固有値と固有ベクトル

LIMO 法による励起状態 AIMD 法の高速化と 分子内電荷移動への応用

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)

○大越昌樹¹, 中井浩巳^{1,2,3}

【緒言】光化学反応や光機能性物質の機能発現には、電子励起状態が関係している。これらの反応過程、すなわち励起状態ダイナミクスは、近年、時間分解分光法によって実験的に観測されるようになってきた。一方、理論化学を用いて、励起状態ダイナミクスをミクロスコピックな視点でモデル化する強力な手法として、非経験的分子動力学(AIMD)法がある。AIMD法は、非経験的電子状態(*ab initio*)計算から得られる力場を用いており、化学結合の組み換えを伴うダイナミクスを追跡できるという特長を有する。また、*ab initio* 計算手法として、CASSCF法に代表される多配置SCF法を用いることで、電子励起配置を考慮した計算が可能である。しかしながら、*ab initio* 計算の膨大な計算コストのために、AIMDシミュレーションは対象とする系の規模やシミュレーション時間が限られる。これに対し、当研究室では最近、適切な初期分子軌道(MO)の予測によってSCF計算の収束性を向上させるLIMO法[1]のCASSCF法への拡張[2]を提案したが、その高速化は20-30%程度にとどまっていた。

本研究ではH-LIMO法と命名された、密度行列を利用する新たな予測法を提案し、CASSCF法を用いたAIMD法のさらなる高速化を目指した。また、H-LIMO法により高速化された励起状態AIMD法を、4-(*N,N*-Dimethylamino)benzonitrile (DMABN)の分子内電荷移動(ICT)反応メカニズムの解明に応用した。

【H-LIMO法】従来のAIMDシミュレーションではSCF計算の初期値として、直前のMDステップの収束MOを用いることが多い。LIMO法では、Lagrange補間法から得られる予測係数 L を用いて、初期MOを過去数ステップの収束MOの線形結合として表現する。

$$C_{\text{prd},k}^{(n+1)} = \sum_{m=0}^k L_{k,m} C_{\text{cnv}}^{(n-m)} T^{(n-m) \rightarrow (n)}$$

ここで、変換行列 T はシミュレーション中でのMOの交差・混合を取り除く行列で、占有軌道に対して定義される。しかしながら、CASSCF法では一般に活性空間内の軌道の占有数は0から2の間となる。そのため、 T の定義が困難であり、LIMO法の直接の適用は不可能である。本検討では、Lagrange補間により予測された密度行列 D_{prd} を対角化して得られる自然軌道(NO) C_{NO} を用いることとした。密度行列はMOを用いないため、 T による変換が不要である。活性空間外の占有数2の軌道は通常のLIMO法から予測し、MOとNOを組み合わせる。本手法はMOとNOの混合であることから、Hybrid-LIMO(H-LIMO)法と呼称する。

$$C_{\text{prd},i}^{\text{H-LIMO}} = \begin{cases} C_{\text{prd},i}^{\text{LIMO}} & (i \in \text{inactive}) \\ C_{\text{prd},i}^{\text{NO}} & (i \in \text{active}) \end{cases}$$

$$C_{\text{prd}}^{(n+1), \text{NO}^\dagger} \left(\sum_{\mu\nu} D_{\text{prd}}^{(n+1)} \chi_{\mu}^{(n+1)}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^{(n+1)*}(\mathbf{r}') \right) C_{\text{prd}}^{(n+1), \text{NO}} = \mathbf{n} \quad (n_{ij} = n_i \delta_{ij})$$

$$D_{\text{prd},k}^{(n+1)} = \sum_{m=0}^k L_{k,m} D_{\text{cnv}}^{(n-m)}$$

H-LIMO法を種々の分子に適用した結果を表1に示す。SCF収束回数(N_{SCF})で40-70%の高速化が実現された。これに伴い、SCF計算時間(T_{SCF})も35-55%程度減少した。Force計算時間(T_{force})は手法によらず同一で、シミュレーション全体(T_{tot})では30%程度の高速化が得られた。

表 1 H-LIMO 法の Pentium 4 3.8GHz マシンによるベンチマーク (sec)

System	Conventional				H-LIMO			
	N_{SCF}	T_{SCF}	T_{force}	T_{tot}	N_{SCF}	T_{SCF}	T_{force}	T_{tot}
Propylene	7.1	15.5	4.7	20.3	4.1 (58%)	10.3 (66%)	4.7	15.1 (74%)
Ozone	6.3	6.6	0.7	7.3	2.0 (32%)	4.3 (65%)	0.7	5.0 (68%)
Azobenzene (SS)	6.4	81.8	96.3	178.0	2.0 (31%)	35.9 (44%)	95.9	131.9 (74%)
Azobenzene (SA)	13.7	124.6	95.7	220.3	4.3 (31%)	58.8 (47%)	95.1	153.9 (70%)

【DMABN への応用】 DMABN は ICT を起こす分子であり、その反応メカニズムは 1961 年[3]からよく研究がなされてきた。近年では、フェムト秒時間分解誘導ラマン分光法やフェムト秒時間分解過渡蛍光分光法も適用されている[4]。DMABN に光を照射すると、ベンゼン環上に局所的な π - π^* 励起(LE)状態となったのち、構造変化を伴って ICT 状態に移移する。ICT のメカニズムとして、現在最も支持されているのは図 1 の Twisted ICT (TICT)モデルである。TICT モデルでは、 NMe_2 基がねじれることでベンゼン環との共鳴が失われ、電荷移動が起こるとされている。しかしながら、 NMe_2 基がベンゼン環と二重結合性を保ったまま ICT を起こす Planar ICT (PICT)モデルも提案されており、未だ ICT のメカニズムについての議論がなされている。

ICT のメカニズム解明のために、 S_0 基底状態において平衡構造にある分子を、時刻 $t = 0.0$ fs に S_1 状態に垂直励起させて AIMD シミュレーションを行った。計算レベルは CAS(6,5)/3-21G*とし、H-LIMO 法を適用した。NVE アンサンブルを用い、時間刻み $\Delta t = 0.5$ fs で速度ベレル法による核の運動の時間発展を行った。図 2 に DMABN の構造、電荷および双極子モーメントの時間変化を示す。横軸はシミュレーション時間、縦軸は(a)電荷密度、(b)分子の長軸方向の双極子モーメント、(c) NMe_2 基のベンゼン環に対するねじれ角、(d) NMe_2 基とベンゼン環の結合距離である。時刻 $t = 0$ fs ではベンゼン環上に正電荷をもつ LE 状態であったが、 $t = 138$ fs で NMe_2 基からベンゼン環に電子移動が起き、双極子モーメントも 8 D 程度から 13 D 程度まで増加し、ICT 状態となった。同時に、結合距離も 1.35 Å 程度から 1.45 Å 程度まで伸長した。その後 $t = 600$ fs 程度から NMe_2 基がベンゼン環に対してねじれ始めている。電子状態と構造の時間変化をフーリエ変換によって解析した結果を図 3 に示す。ねじれ角(青)を除き、電荷(緑)、双極子モーメント(紫)、結合距離(赤)が非常に良い一致を示した。これは、結合距離伸長によってベンゼン環と NMe_2 基間の共鳴が失われるために ICT が生じ、その後安定な構造に向かって NMe_2 基がねじれるメカニズムを示唆している。当日は、ICT に伴う電子状態変化の、自然軌道を用いた解析についても報告する。

[1] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **128**, 094101 (2008). [2] 大越昌樹, 中井浩巳, 第 4 回分子科学討論会, 1P124, 大阪, 2010 年 9 月 [3] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boss, H. Prigge, and I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73**, 695 (1961). [4] J.M. Rhinehart, R.D. Mehlenbacher, and D. McCamant, *J. Phys. Chem. B* **114**, 14646 (2010).



図 1. DMABN 分子の TICT

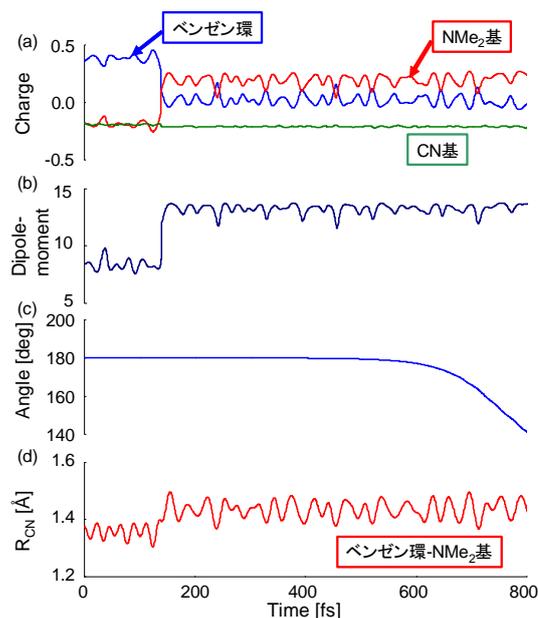


図 2. 電子状態と構造の時間変化

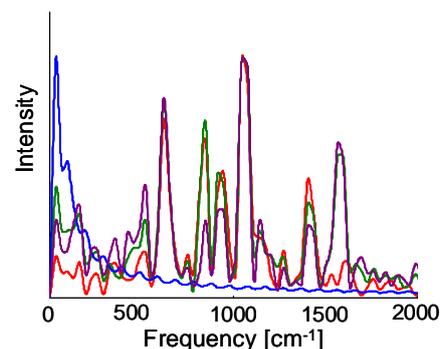


図 3. 各振動のフーリエ変換

n 型半導体におけるドナー電子制御レーザー場の理論的設計

(慶大院理工) ○鶴岡 歴人、菅原 道彦、藪下 聡

[序]

Si 結晶に As、P など 5 価原子をドーピングした n 型半導体では、不純物上にゆるく束縛され水素様原子軌道の振る舞いをするドナー電子が電流の原因となる。このドナー電子の束縛状態として図 1 に示した基底状態 $|1s\rangle$ と Si 結晶単位格子の z 軸方向を向いた $|2p_0\rangle$ の重ね合わせ状態から伝導帯へ励起することにより、外部から電圧をかけることなく光のみで方向の定まった電流を流す方法が提案されている¹⁾。この方法は高速な電流方向の切り替えなど、正確でコントロール可能な光電流の生成手法として期待されている。ただし文献 1) は、電流の見積りにフェルミの黄金律を用いて時間発展の初期段階を評価したのみであり、本来重要である初期状態としての重ね合わせ状態の生成方法、およびそれから伝導状態への励起といった実際には時間的に連続する量子ダイナミクスの全体を扱っていない。そこで本研究では時間依存のシュレーディンガー方程式を解くことにより系の時間発展を考慮した制御を目指す。初期状態として基底状態 $|1s\rangle$ を使い、ドナー電子を Si 結晶単位格子 z 軸正方向へ運動させるために必要な 2 段階の操作を含むレーザー場の設計を局所最適化理論に基づいて行った。

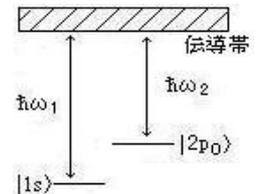


図 1 n 型半導体のエネルギー準位

[計算及び結果]

(i) 全波動関数

ダイナミクスの計算では、束縛状態 $|1s\rangle, |2p_0\rangle$ および、波数ベクトル \mathbf{k} を持ち、結晶格子により変調を受けた平面波で表される伝導状態 $|\mathbf{k}\rangle = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ($u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は結晶の周期性を持つ関数) を考慮する。このときドナー電子の全波動関数は $|\Psi(t)\rangle = c_{1s}(t)|1s\rangle + c_{2p_0}(t)|2p_0\rangle + \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}(t)|\mathbf{k}\rangle$ のように書ける。レーザー場の設計では $|\mathbf{k}\rangle$ としてエネルギーが等しく ($E_0 = 0.97 \text{ eV}$ 、バンドの底付近) 同一平面上において方向が 45° ずつ異なる 8 つの状態 $|\mathbf{k}_n\rangle$ ($n = 1, 2, \dots, 8$) を考慮した。

(ii) 制御の目標とする重ね合わせ状態と伝導状態

制御で目標とすべき電流の発生に有利な重ね合わせ状態を調べるため、初期条件を $|\Psi(0)\rangle = c_{1s}(0)|1s\rangle + c_{2p_0}(0)|2p_0\rangle = |c_{1s}(0)\rangle|1s\rangle + \sqrt{1 - |c_{1s}(0)|^2} e^{i\theta} |2p_0\rangle$ として 2 色のレーザー光 $\varepsilon_z(t) = \varepsilon_0 [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)]$ を照射する場合について、 z 方向の運動量期待値 $\langle p_z(t) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} k_z |c_{\mathbf{k}}(t)|^2$ を計算した。まず、 $\varepsilon_0 = 1.3 \times 10^7 \text{ V/m}$ とし、 $|1s\rangle$ と $|2p_0\rangle$ の相対位相 θ と係数の大きさ $|c_{1s}(0)|$ を独立に変化させ、それぞれの場合について、 $\langle p_z(t) \rangle$ を求めた。結果を図 2、図 3 に示す。

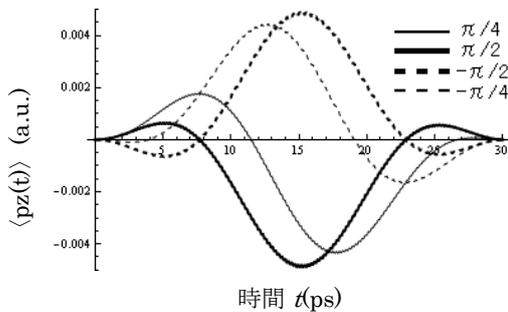


図 2 $\langle p_z(t) \rangle$ の θ 依存性

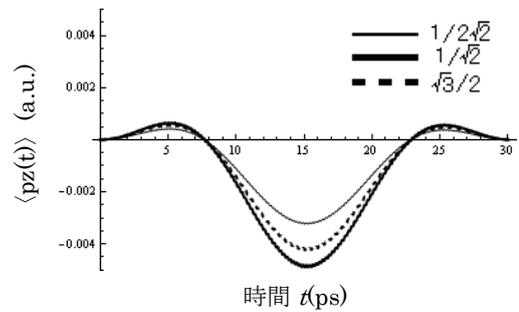


図 3 $\langle p_z(t) \rangle$ の係数の大きさ依存性

図 2 は係数の大きさを $|c_{1s}(0)| = |c_{2p_0}(0)| = 1/\sqrt{2}$ に固定して相対位相 θ を変えた場合、図 3 は相対位相を $\theta = \pi/2$ に、係数の大きさを $|c_{2p_0}(0)| = \sqrt{1 - |c_{1s}(0)|^2}$ とし、 $|c_{1s}(0)|$ を変えた場合の $\langle p_z(t) \rangle$ を比較したものである。これらより $\langle p_z(t) \rangle$ の振幅が大きいのは相対位相 $\theta = \pm\pi/2$ 、 $|c_{1s}(0)| = |c_{2p_0}(0)| = 1/\sqrt{2}$ のときであることがわかり、重ね合わせ状態 $1/\sqrt{2}(|1s\rangle \pm i|2p_0\rangle)$ から励起したときに大きな運動量変化が期待できる。しかし相対位相 θ の変化を止めることはできないため制御の目標には $|c_{1s}(0)| = |c_{2p_0}(0)| = 1/\sqrt{2}$ のみを取り入れた。次に伝導状態への励起について考える。z 軸方向の成分の大きな伝導状態の分布を増やすことのみを考慮して設計したところ、レーザー場ではなく静電場に対応する電場しか得られなかった。そのため、先に述べたのと同様の2色のレーザー光を照射した時の $\langle p_z(t) \rangle$ より、 $\langle p_z(t) \rangle$ が極大値を取る時刻の8つの伝導状態の分布を求め制御の目標とした。具体的には初期状態を $1/\sqrt{2}(|1s\rangle + i|2p_0\rangle)$ 、レーザー光の振幅を $\varepsilon_0 = 1.3 \times 10^7$ V/m とし $\langle p_z(t) \rangle$ を計算し、最初の極大値をとる時刻 t_m における分布 $P_n = |c_{k_n}(t_m)|^2$ を用いた。

(iii) レーザー場の設計

目標とした重ね合わせ状態と伝導状態を実現するため、評価指数として

$y(t) = -q_{ex} \sum_n^8 (P_n - |c_{k_n}(t)|^2)^2 - q_{12} (|c_{2p_0}(t)|^2 - |c_{1s}(t)|^2)^2$ を設定し、 $y(t)$ の時間微分が常に正となるように制御レーザー場を計算した(局所最適化理論)。 q_{ex}, q_{12} は 2 項の影響の大きさを調整するパラメータである。この $y(t)$ を用いて得られたレーザー場は目標の分布を実現することはできたが、照射時に得られる $\langle p_z(t) \rangle$ を計算したところ、一度

$\langle p_z(t) \rangle$ が増加した後に減少するものであった。そこで $\langle p_z(t) \rangle$ が最大になるときの $P_n = |c_{k_n}(t_m)|^2$ を再び伝導状態の目標として取り直し、再度計算を行った。得られたレーザー場を図 4 に示す。図 4 に見える振幅の大きな部分は伝導状態への励起に関わる部分である。図中右上部は 1ps 付近を拡大したものであり、レーザー場の振動数が $|1s\rangle, |2p_0\rangle$ のエネルギー差と

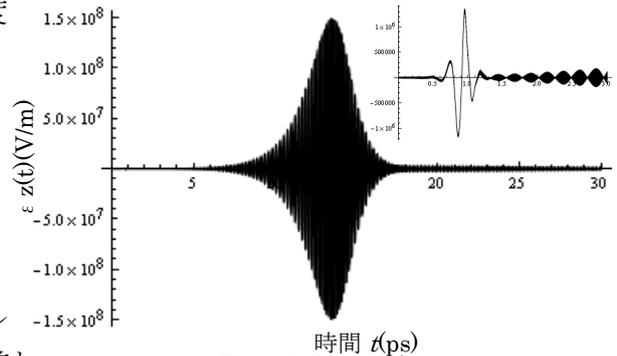


図 4 制御レーザー場

一致することから $|1s\rangle, |2p_0\rangle$ の重ね合わせ状態の生成に関わる部分であるといえ、2 段階の操作を含む一連のレーザー場が設計できた。

(iv) 連続な伝導状態を考慮したシミュレーション

本来伝導状態はエネルギー、方向について連続な無数の状態が存在するが、設計の段階では 8 つの伝導状態しか考慮していない。そこでそのようにして設計したレーザー場を照射した際の時間発展について、連続な伝導状態を考慮した計算²⁾を行い $\langle p_z(t) \rangle$ の変化からレーザー場の有効性を評価した。計算では伝導帯のうち目標状態付近のエネルギー (0.80~3E₀ eV) を持つすべての方向への伝導状態を考慮した。図 5 に示す $\langle p_z(t) \rangle$ の計算結果より、設計したレーザー場により、ドナー電子が z 軸の正方向へ運動することが確認できた。

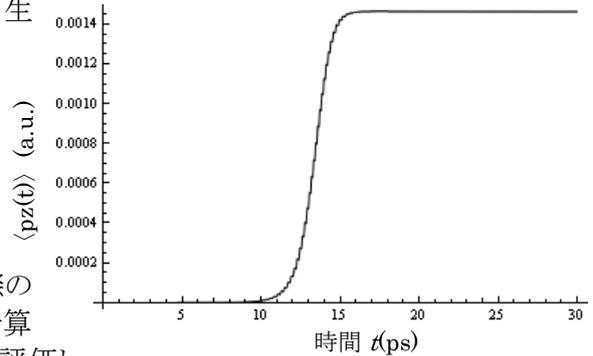


図 5 照射により得られる $\langle p_z(t) \rangle$

[参考文献]

- 1) G. Kurizki, M. Shapiro, and P. Brumer, Phys. Rev. B. **39**, 3435 (1989).
- 2) M. Shapiro and P. Brumer, Phys. Rep. **425**, 195 (2006).

【序】

液晶ディスプレイの偏光板にも利用されている I-PVA フィルムは、一軸延伸した PVA フィルムにヨウ素を吸着配向させたもので、ヨウ素分子は PVA 分子鎖と錯体を形成し、ポリヨウ素を生成する。フィルムの延伸方向にポリヨウ素が直線的に配向しており、その方向に振動する可視光はよく吸収され、それと垂直方向に振動する光は透過するために、直線偏光が効率よく取り出せるとされている。^[1] I-PVA 錯体中には、 Γ, I_3^-, I_5^- が含まれるとされ、その UV-Vis スペクトルには主なピークとして 2.1, 2.6, 3.5, 4.1, 5.9, 6.5 eV 付近の 6 つのピークがあり、2.1 eV は I_5^- 、2.6 eV は I_3^- 、5.9, 6.5 eV は Γ に帰属されているが、残りの二つのピークの帰属は論文により異なり不明確である。^{[1][2][3]}そこで、本研究では I-PVA フィルムの偏光特性のメカニズムを解明すべく、ポリヨウ素の励起エネルギーと遷移モーメントの大きさ、向きについて計算し、考察した。

【計算手法】

I_3^-, I_5^- の構造最適化計算を Gaussian 03 を用いて DFT(B3LYP)法により行なった。励起エネルギーと遷移モーメントを、COLUMBUS を用いて、 I_3^- はスピン軌道配置間相互作用(FO-SOCI)法、 I_5^- は縮約スピン軌道配置間相互作用(FO-COSOCI)法により求めた。Christiansen らの RECP^[4]を用い、基底関数は[4s4p1d1f]とした。一電子軌道は、5s 軌道からなる σ 軌道を二重占有軌道とし、5p 軌道からなる原子価軌道のうち、 I_3^- では活性軌道($2\sigma_u, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\pi_u, 3\sigma_g, 3\sigma_u$)内に 16 電子、 I_5^- では活性軌道($3\sigma_u, 4\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\pi_u, 2\pi_g, 3\pi_u, 4\sigma_u, 5\sigma_g, 5\sigma_u$)内に 26 電子を分配することによる状態平均 SCF 法で決定し、これら CAS 型多参照関数からの 1 電子励起 CI 計算を行った。また、励起エネルギーのヨウ素数依存性を調べるために、GAMESS を用いた CAS-CI 計算により直線型 I_{2n+1}^- ($1 \leq n \leq 4$) の励起エネルギーを評価し、さらに、一重項励起状態と混ざりやすい三重項励起状態を調べるために、スピン軌道相互作用行列要素も求めた。この時の I-I 間結合距離は全て 3.0 Å に統一した。

【結果・考察】

構造最適化の結果、 I_3^- は直線構造を取り、 I_5^- は V 字型構造の方が直線構造より 4.04 kcal/mol 安定であった。気相中における吸収強度の強い励起エネルギーを求めると、 I_3^- では 3.41, 4.35 eV、 I_5^- の V 字型構造では 3.35, 4.09 eV、直線構造では 2.91, 3.74 eV となり、いずれも I-PVA フィルム中の 2.1 eV(I_5^-)、2.6 eV(I_3^-) の低エネルギーピークとはかけ離れた結果となった。気相中で I_5^- が V 字型構造をとる理由は二次ヤーンテラー(SOJT)効果で説明できる。直線構造を基準点にとった時、核の変位に対しての摂動論による分子系のエネルギー変化は(1)式で表される。(1)式の第三項は核配置の変化に基づく電子分布の再編成による緩和エネルギーを表現している。(1)式の第三項の分子 $\left\langle \psi_n \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle^2$ において ψ_0 を電子基底状態 $^1\Sigma_g^+$ 、 ψ_n を電子励起状態 $^1\Pi_u$ とすると、これらは π_u 対称の基準振動 (図 1) を通して振電相互作用する。この時、第三項の分母 $E_n - E_0$ は $^1\Pi_u$ 状態の励起エネルギーであり、この励起エネルギーを計算すると I_5^- (2.3 eV) < I_3^- (3.3 eV) となり、 I_3^- に比べて I_5^- は π_u との振電相互作用が大きく、 $D_{\infty h}$ 構造から C_{2v} 構造への対称性の低下が起こり V 字型構造をとっていると考えられる。

$$E_0(Q_i) = E_0 + \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \psi_0 \left| \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \left\langle \psi_n \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \right| \psi_0 \right\rangle \right|^2}{E_n - E_0} \right\} Q_i^2 \quad \dots (1)$$

EXAFS の解析結果^[5]によると、 I_3^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.91 \text{ \AA}$ 、 I_5^- -PVA の構造が $d_{12} = 2.93 \text{ \AA}$ 、 $d_{23} = 2.80 \text{ \AA}$ (d_{12} は外側の I-I 間距離、 d_{23} は内側の I-I 間距離)の直線分子とされている。この構造パラメータを元に計算した主たるピークの励起エネルギーと遷移モーメントを

表 1 に示す。表 1 に示した平行遷移($\Omega=0_g^+ \rightarrow 0_u^+$)の遷移モーメントの値は、他の垂直遷移($\Omega=0_g^+ \rightarrow 1_u$)の値($\mu^2 \leq 10^{-2}$)に比べ際立って大きく、平行遷移が起こりやすいという結果となった。いずれのピークも HOMO \rightarrow LUMO 励起に対応する $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u(I_3^-)$, $4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g(I_5^-)$ (図 2, 3) を主成分としている。この遷移モーメント $\langle 3\sigma_g | z | 3\sigma_u \rangle$, $\langle 4\sigma_u | z | 5\sigma_g \rangle$ (z 軸は分子軸方向)は、これらの HOMO と LUMO と z 座標の積の体積積分で与えられ、その被積分関数は最も外側のヨウ素原子の領域で同符号の大きな値を持つ。このため、HOMO \rightarrow LUMO 励起強度は非常に強い。 I_3^- の励起エネルギーの計算結果と、気相中での実験値 (3.43, 4.25 eV) [6]から、3.5, 4.1 eV は I_3^- 由来のピークであると考えられる。 I_5^- は直線構造・V字型構造共に励起エネルギーの計算値が UV-Vis スペクトルの低エネルギーピーク(2.1 eV)と対応しない。そこで、励起エネルギーのヨウ素数依存性を調べると、図 4 のように主成分が一重項状態の励起エネルギーはヨウ素数が増えると大幅に減少する一方、その一重項状態と SO 相互作用しやすい三重項を主成分とする状態の励起エネルギーはヨウ素数に殆ど依存しない結果となった。また、図 4 の計算において、I-I 間結合距離は 3.0 Å に統一しているが、 I_3^- , I_5^- の計算から励起エネルギーは I-I 間結合距離にも大きく依存することがわかっている。これらのことから、PVA フィルム中で I_5^- は、気相中と大きく異なっている可能性、または、単体の I_5^- ではなく、ポリヨウ素の繰り返し構造をとっている可能性が考えられる。ポリヨウ素の励起エネルギーの I-I 間結合距離依存性の詳細などについては当日発表する。

表 1. I_3^- , I_5^- の励起エネルギーと遷移モーメント

I ₃ ⁻ -PVA		
励起状態	励起 E (eV)	遷移 M μ^2 (a.u.)
$0.78^3 \Pi_{0+u}(1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u) - 0.46^1 \Sigma_{0+u}^+(3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u)$	3.79	7.31
$0.74^1 \Sigma_{0+u}^+(3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u) + 0.48^3 \Pi_{0+u}(1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u)$	4.70	13.5
I ₅ ⁻ -PVA		
$0.64^3 \Pi_{0+u}(2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g) + 0.48^1 \Sigma_{0+u}^+(4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g)$	2.98	19.8
$0.66^1 \Sigma_{0+u}^+(4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g) - 0.43^3 \Pi_{0+u}(2\pi_u \rightarrow 5\sigma_g)$	3.75	26.9

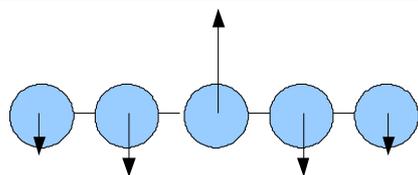


図 1. I_5^- の基準振動 π_u

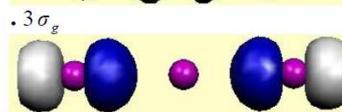
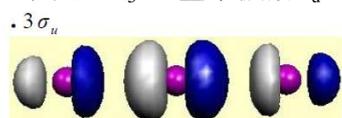


図 2. I_3^- の $3\sigma_g$ と $3\sigma_u$

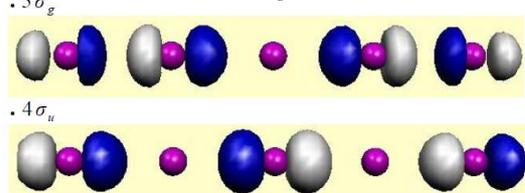


図 3. I_5^- の $4\sigma_u$ と $5\sigma_g$

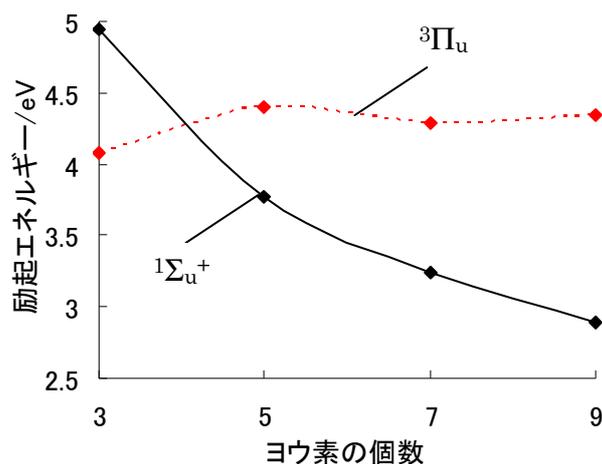


図 4. 励起 E のヨウ素数依存性 (I_{2n+1}^-)

[1]T. Yokoyama, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).[2]K. Ohishi, et al., *Polymer*, **51**, 687 (2010).[3]A. Sengupta, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 25 (1996).[4]L. A. LaJohn, et al., *J. Chem. Phys.*, **87**, 2812 (1987).[5]T. Fujikawa, *SIS Letters*, **11**, 2 (2010).[6]R. Nakanishi, et al., *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311 (2007).

溶液中における鉄イオン $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元電位 に関する理論的研究

(金沢大院・自然¹) ○岩山将士¹, 齋藤大明¹, 川口一朋¹, 長尾秀実¹

【緒言】 酸化還元反応は溶液中において還元剤と酸化剤の間で起こる電子移動反応である。生体内においては代謝や光合成、細胞内シグナル変換の電子伝達過程に大いに関連している。またバイオ電池等の燃料電池の効率化の点でも酸化還元反応の予測と制御は極めて重要な技術である。これまでに酸化還元反応に関する研究は Mn や Fe といった金属錯体において精度の高い実験的・理論的な報告が為されている^[1,2]。一方でシトクロムやミオグロビンといった生体分子においては、そのサイズの大きさゆえにシミュレーション等による反応メカニズムの解明は未だ行われてはいない。これら巨大なタンパク質の分子動力学等による構造揺らぎや、活性部位の電荷の違いを含めた精度の高い酸化還元電位の算出を行うには、新規計算方法の提案が必要となる。

活量がともに一定である標準状態での平衡電位は標準酸化還元電位 (SPR) として知られ、標準水素電極に対する電位として評価される。熱力学的に SPR は溶液中における溶質の自由エネルギー変化により求められる。例えば Born-Haber Cycle 法を用いることで溶媒和自由エネルギー差と気相中の自由エネルギー差の和で表される^[3]。従って溶質-溶媒相互作用を如何にして見積もるかが SPR に大きな影響を与えると考えられる。そこで本研究では生体分子等の酸化還元反応のメカニズムの解明を目指し、含水鉄イオン錯体 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ をもとに分子動力学計算及び量子化学計算によるシミュレーションを実行した。溶媒和自由エネルギー、内部エネルギー等の評価を行うことで SPR 値を導出し、実験値との比較と考察を行う。

【計算手法】 鉄イオン錯体には鉄イオンに水が六配位した正八面体構造を適用し、還元型は二価の陰イオン、酸化型は三価の陰イオンを用いて計算を行った (図 1)。これら錯体内の結合長や結合角といった各相互作用パラメータは Gaussian 03 による基底関数 LanL2DZ による B3LIP/6-31G レベルの計算により構造最適化したものを与えた。分子動力学計算には AMBER 10 を使い、溶媒には TIP4P 剛体水分子モデルを還元型・酸化型ともに 2136 個用意した。系の温度は Langevin 熱浴を用いて $T=300\text{K}$ に制御し、一辺 32\AA のセルのもと NPT アンサンブル MD を実行した。またカットオフを 8\AA 、 $\Delta t=1\text{fs}$ とし、総時間 6ns の平衡化計算を行った。

溶液中における自由エネルギー差は Born-Haber Cycle 法により表式をまとめた結果、式(1)で表される。

$$\Delta G = k_B T \ln \left[\frac{\rho_{\text{Ox}}}{\rho_{\text{Red}}} \right] - k_B T \ln \left[\frac{\langle \exp(-\beta \omega_{\text{Ox}}) \rangle}{\langle \exp(-\beta \omega_{\text{Red}}) \rangle} \right] + (u_{\text{Ox}} - u_{\text{Red}}) \quad (1)$$

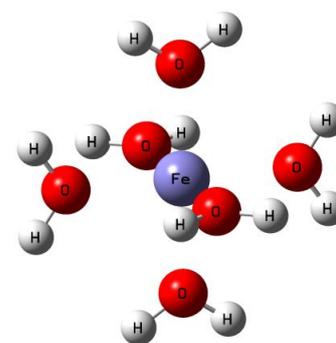


図 1. 鉄六水和イオン錯体

式中第二項は溶質-溶媒相互作用として働く過剰化学ポテンシャルの差 (ECP)、第三項は溶液中における内部エネルギーの差である。本稿では ECP を松林らが開発したエネルギー表示法を用いて計算した^[4]。また内部エネルギーは、六水和した鉄イオン錯体を QM 領域、溶媒を MM 領域 (点電荷) と定義した QM/MM 計算を用いることで、溶質-溶媒間の分極効果を取り入れた内部エネルギーの導出を試みた。この際に MM 領域として用いた溶媒の数は六水和を含めた第三水和層までとし、計 180 個の溶媒分子を採用した。これらの計算から得られた自由エネルギー差と、真空中における水素電極値 (実験値: 4.43.eV) との差から SPR を導出した。

【結果】 自由エネルギーの解析は、系が平衡化に達した 1ns - 5ns の時間領域から 40 点分の構造サンプルを用いて行った。その結果、還元型の平均値は $-4.27 \pm 0.11 \text{eV}$ 、酸化型は $-10.34 \pm 0.11 \text{eV}$ であり、その差は $-6.07 \pm 0.16 \text{eV}$ であった。また内部エネルギーは還元型が $-46847.88 \pm 0.20 \text{eV}$ 、酸化型は $-46831.52 \pm 0.26 \text{eV}$ であり、その差は $16.37 \pm 0.33 \text{eV}$ であった。また式(1)第一項は還元型と酸化型の体積比に比例し本計算では 0 に近似する。これらの値から計算される溶液中における自由エネルギー差は $10.30 \pm 0.37 \text{eV}$ である。従って SPR は $5.87 \pm 0.37 \text{eV}$ であり、実験値 0.77eV と比較した場合、約 5eV の差が生じた。これらの結果と詳細については講演で報告する。

[1]X. Zeng, W. Yang., et al., *J. Chem. Phys.*, **128**(2008)124510.

[2]M. Undsemaa, T. Tamm, *J. Chem. Phys.*, **107**(2003), 9997.

[3]P. Kollman, *Chem. Rev.* **93**(1993), 2395.

[4]N. Matsubayashi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **117**(2002), 3605.

MAl_n⁻ (M=Co, Cu ; n=8-13) クラスターの構造と電子状態および

光電子スペクトルに関する理論研究

(千葉工大院・工) ○廣澤 雄生, 石橋 千晶, 松澤 秀則

【序】二成分合金クラスターは、単一成分クラスターとは異なる物性を示すことが期待され、構造や電子状態の研究が実験および理論の両面から行われている。光電子スペクトル (PES) は、クラスターの電子状態を知る有効な実験手段であり、二成分合金クラスターの PES も数多く報告されている。これらの結果と幾何構造と電子状態に関する理論研究の結果とあわせることで、クラスターのより詳細な電子状態を知ることができる。当研究室でも、最近、Al-Cs 二成分合金クラスターの構造および電子状態と、PES のピーク形状との関係を明らかにした。そこで今回は、遷移元素である Co または Cu と Al との二成分負イオンクラスターに注目した。CoAl_n⁻ クラスターの PES は中嶋ら¹⁾によって、CuAl_n⁻ クラスターの PES は Thomas ら²⁾によって報告されている。両クラスターとも、n=9-11 における PES ピークの形状は、Al_n⁻ クラスターのパターン (分裂した数本のピーク) とは異なり、低エネルギー領域まで至るブロードなピークとなる。現在のところ、この原因は遷移金属の 3d 軌道が混成することで、軌道のエネルギー準位が上がり、低エネルギー側にピークが出現するためと考えられている。また、n=12 および 13 では、それぞれ Al₁₂⁻ や Al₁₃⁻ と同様に、ひとつの大きなピークが観測される。したがって、クラスターサイズによっては、遷移元素の存在がクラスターの電子状態に影響を与えることが示唆された。そこで本研究では、まず PES ピークの帰属を行い、ピーク形状の変化と、幾何構造および電子状態との関係を理論的に検討することで、クラスターの電子状態に対する遷移元素の影響を調べたので報告する。

【計算方法】 CoAl_n⁻ および CuAl_n⁻ (n=8-13) クラスターの種々の安定構造を B3LYP 法で求め、さらに時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法により垂直脱離エネルギー (VDE) 値を算出した。基底関数はいずれのクラスターも 6-311+G* を使い、計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian 09M を使用した。

【結果および考察】 CoAl_n⁻ と CuAl_n⁻ (n=8-13) では、どのクラスターサイズでも、Co-Al と Cu-Al クラスターで、お互いに類似した安定構造が得られ、ほとんどのケースで、遷移金属は Al 骨格の外側に位置していた。また最安定構造に近いエネルギーを持つ複数の異性体が見つかった。PES のピークを形成するクラスターは、最安定構造のみではなく、異性体も含まれていると推測されるため、各クラスターの VDE 値を求め、PES ピークと比較したところ、概ね良い一致を示した。CoAl_n⁻ (n=9-11) クラスターの最安定構造を図 1 に示す。また CoAl_n⁻ の PES の帰属結果と Al_n⁻ (n=9-11)

の PES を図 2 に示す。低エネルギー側の PES ピークに 関与する軌道を検討した結果、遷移金属の 4s および 4p 軌道の寄与が大きいことがわかった。これは CuAl_n^- クラスターの場合も同様である。なお、3d 成分を含む軌道は、エネルギー的にかなり安定になった (PES では 3.0eV 以上の領域)。次に CoAl_n^- ($n=9-11$) の PES ピークの形状に注目すると、 $n=10$ と 11 の間で形状が大きく異なる。 $n=9$ や 10 では、クラスターの電子状態に対する遷移金属の影響が比較的大きい。しかし、 $n=11$ では、Al 骨格の中心に Al 原子が位置し、s-p 混成の度合いが増し、相対的に遷移金属の影響が小さくなったため、大きな単一ピークになったと考えられる。また、 CoAl_{11}^- と Al_{11}^- で PES のピーク形状が異なるのは、Al 骨格の中心に Al 原子が存在しない Al_{11}^- では、s-p 混成の度合いが CoAl_{11}^- よりも小さくなったためと推察される。

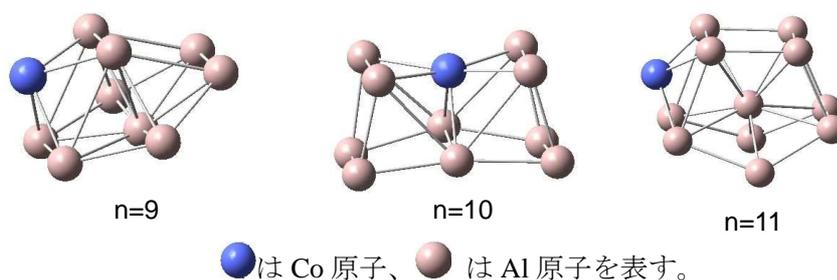
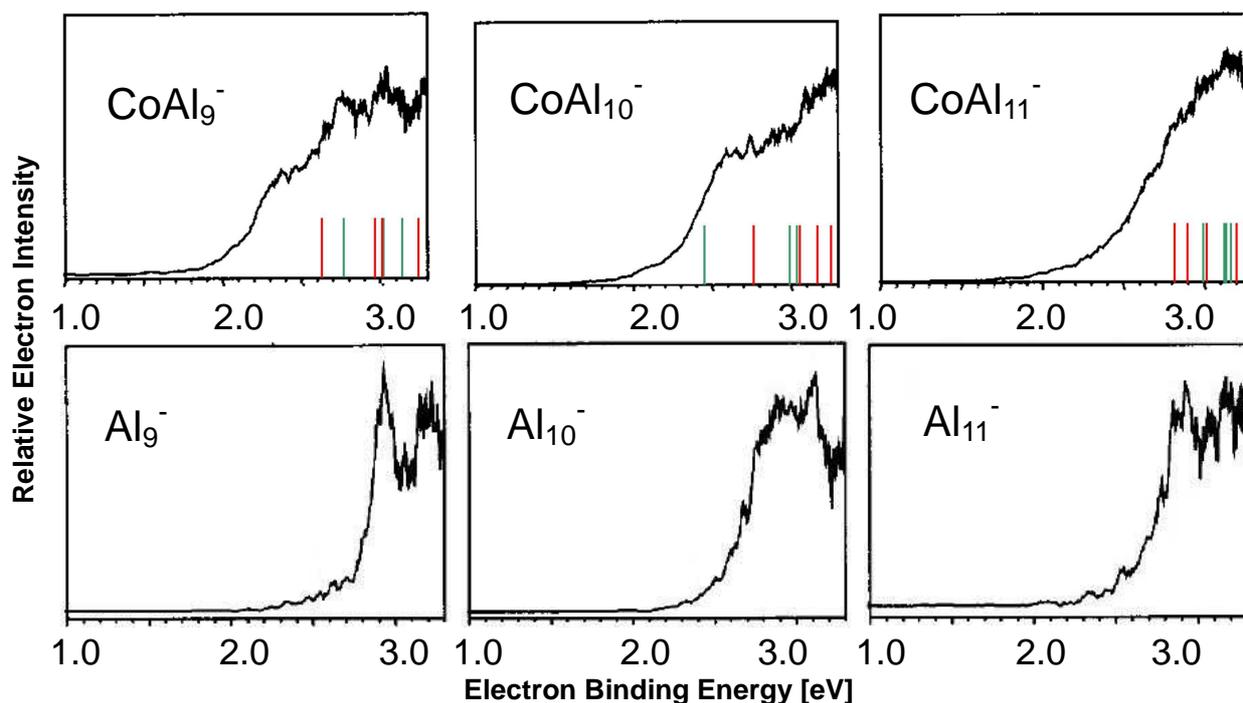


図 1 CoAl_n^- ($n=9-11$) の最安定構造



緑線は α 軌道からの電子脱離を、赤線は β 軌道からの電子脱離を表す。

図 2 CoAl_n^- ($n=9-11$) の PES と VDE 値および Al_n^- ($n=9-11$) の PES¹⁾

【参考文献】

- 1) A. Pramann, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Chem. Phys.*, **115**, pp5404-5410, (2001)
- 2) O. C. Thomas, W. Zheng, K. H. Bowen Jr., *J. Chem. Phys.*, **114**, pp5514-5519, (2001)

運動エネルギー密度による原子の殻構造の計算

(京大院工) 埜崎 寛雄, 市川 和秀, 立花 明知

hiroo.nozaki@kw5.ecs.kyoto-u.ac.jp

Aufbau principle では、原子における電子は殻 (shell) 状構造を形成しているとされる。これは化学において最も重要な原理のひとつである。そして、元素の持つ化学的性質とは、その最外電子殻の電子の状態・およびその配置に強く依存すると言う事が、現在知られている。故に、原子における電子の殻構造を知る事は重要であると言う事が出来る。

しかしながら、殻構造を判別する手段として、分子の表面を決める時のように電子密度に閾値を設定する手法を用いる事は出来ない。これは、電子密度が原子核から離れるにつれ単調に減少するからである。このため、殻構造を判別する手段として、これまでいくつかの方法が考えられてきた。具体的には、動径密度分布関数 $D(r)$ の極大が殻構造に対応すると考える手法 [1] や、electron localization function (ELF) [2-4]、the electron localization indicator (ELI) などをもって定義する手法が存在する。ここで、我々は非相対論と相対論電子状態計算の計算の両方に対し、運動エネルギー密度をもって殻構造の計算を行った。非相対論の計算には Gaussian09 を用い、相対論計算に対しては Dirac10 を用いて計算を行った。ここで、我々が今回使用する運動エネルギー密度 n_T とは、

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})]. \quad (1)$$

によって与えられる値である。これは非相対論でも相対論でも同じ形となる。このとき m は電子の質量であり、 ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

運動エネルギー密度のゼロ面は、electronic interface と呼称する。また、この運動エネルギー密度は、定義として負の値をとりうる。運動エネルギー密度が負の領域とは、電子がいわゆるトンネル効果によってしか運動できない領域である。この electronic interface を用いて分子の表面を定義する手法は [5-7] で用いられているが、今回はそれを単原子に応用したものである。

最後に、実際にこの方法によって描画された殻構造を示す。例えば原子番号 8 の酸素の 3 価の陽イオンに対し、運動エネルギー密度は図 1 のようになる。図 1 において赤で示した部分は運動エネルギー密度が正の領域であり、それに対して青は負の領域を示す。即ち、図 1 の中心付近に存在する赤い領域は K 殻であると考え事が出来る。また、中

心付近の赤色と、中心から $0.2 \sim 0.6 \text{ \AA}$ 付近の赤い領域は L 殻と考えられる。ただし、この様に殻構造が明快な系ばかりでない事には注意する必要がある。

発表では、この手法で求めた殻構造が、原子の種類やそのイオン化状態によってどのように変化するかを示す。

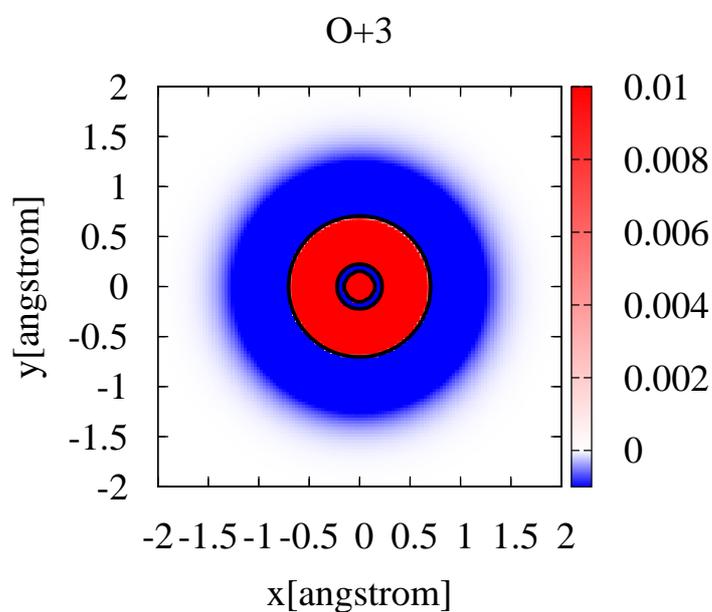


図 1: 酸素原子 (電荷が+3 の場合, 電子配置 $2P$) の運動エネルギー密度と electronic interface. 運動エネルギー密度は赤と青で示され、electronic interface は太い黒線で示される。原子核は図の原点に存在する

参考文献

- [1] L. S. Bartell, L. O. Brockway, Phys. Rev. **90**, 833 (1953).
- [2] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. **92**, 5397 (1990).
- [3] H. J. Bohorqueza, R. J. Boyd, J. Chem. Phys. **129**, 024110 (2008).
- [4] M. Kohout, A. Savin, International Journal of Quantum Chemistry. **60**, 875 (1996)
- [5] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001).
- [6] Nakamura, Doi, Fujitani, Tachibana, PRB **71**, 045332 (2005)
- [7] Szarek, Urakami, Zhou, Cheng, Tachibana, JCP **130**, 084111(2009)

外部電場に対する電流密度の線形応答についての局所的解析

(京都大院・工) ○池田 裕治, 吉野 文弥, 瀬波 大土, 立花 明知

研究背景

ナノ材料は、界面や内部構造の不均一性が物性に与える影響が大きくなる。そのため、これまでマクロな平均化された量として扱われてきたような物性量は、ナノ材料に対しては適切な評価手法ではなく、局所的な観点での物性の評価手法が必要とされる。これまで我々は局所分極率、局所誘電率、局所電気伝導率といった局所的物性を定義し[1]、物質の電場応答の評価手段として用いてきた[2-6]。

本研究では特に局所電気伝導率に注目し、ナノ材料モデルに対する計算・解析を行う。我々のこれまでの研究においては、局所物性の計算は、電場存在下での電子状態を SCF 計算により直接的に得、差分を取るによって行っていた。本研究では摂動計算を用いて電子状態の電場応答の線形効果を厳密に扱うことにより、より定義に即した形での局所電気伝導率解析を行う。

理論

微視的な視点で誘電特性、電気伝導特性を解析するために、いくつかの局所物性を定義する。局所分極ベクトル $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ 、局所誘電率テンソル $\hat{\boldsymbol{\alpha}}(\mathbf{r})$ 、局所誘電率テンソル $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}(\mathbf{r})$ 、局所電気伝導率テンソル $\hat{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r})$ を以下の式で定義する。

$$\hat{A}_{0A}(\mathbf{r}) = \int_A d^3s \frac{\hat{\rho}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|}, \quad \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \text{grad } \hat{A}_{0A}(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \hat{\boldsymbol{\alpha}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}), \quad \hat{\boldsymbol{\epsilon}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1-4\pi\hat{\boldsymbol{\alpha}}(\mathbf{r})},$$

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \int_A d^3s \frac{\hat{\mathbf{j}}_T(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|}, \quad \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}) = \hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{int}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$$

ここで、 $\hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$ はそれぞれ外部電場、内部電場である。特に $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{int}}(\mathbf{r})$ は巨視的視点では現れない物性量であり、ナノ材料を微視的視点で解析する際に重要となる。また、各局所テンソル量は一般に非対称行列であり、1組の共役複素固有値を持つ場合がある。この場合、電子は電場に対し回転的に応答する方向を持つといえる。

計算方法及びモデル

本研究では、Coupled Perturbed Hartree-Fock 方程式を解くことにより、電場及び電流に対する電子状態を計算する。ここでは、特に電流に対応する摂動について述べる。まず、電流を表現する関数として、

$$f(\mathbf{r}) = \exp(-a_x x^2 - a_y y^2 + ik_z z) \quad (z \text{ 方向に電流が流れるとき})$$

を仮定する。ここで、本研究では $a_x, a_y = 0$ に固定し、 k_z をパラメータとする。この関数を系の軌道に射影することで電流に対応する軌道を得る。この軌道は無摂動電子状態における HOMO に摂動として加え、それによって生じる他の電子の感じるポテンシャルの変化を摂動ハミルトニアンとして扱う。

本研究では、[011]成長方向を持つシリコンナノワイヤーに対し解析を行う。図1に本研究でのシリコンナノワイヤーモデルを示す。

結果と考察

図2に、水素終端されていないシリコンナノワイヤーにおける、外部電場に対する局所電気伝導率テンソル $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ の、各点での固有値及び固有ベクトルを示す。

モデル中で固有値の大きさが様々な値をとることが確認できる。また、第一固有値が正となる傾向にあるのに対し、第二、第三固有値は負となる傾向にあることが

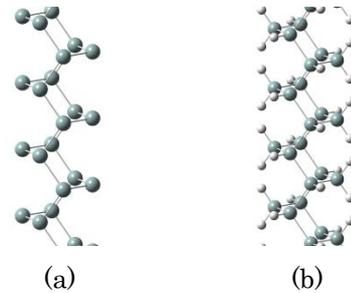


図1. 水素終端されていない(a), 及び水素終端された(b), [011]成長方向を持つシリコンナノワイヤーモデル。

分かる。これは、局所的には電子は特定の方向に流れる傾向にあることを示す。さらに、複素固有値を持ち、電子が回転的に応答する領域が存在することも確認できる。

図3に、同モデルにおける、内部電場に対する局所電気伝導率テンソル $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\mathbf{r})$ の、各点での固有値及び固有ベクトルを示す。 $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ と比較して、特にナノワイヤーの中心部分で、大きく異なる傾向を持つことが確認できる。これは、同モデルにおいて、局所誘電率テンソル $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ の固有値が負となる領域が広く分布することに起因し、局所的解析によって初めて確認できる特徴といえる。

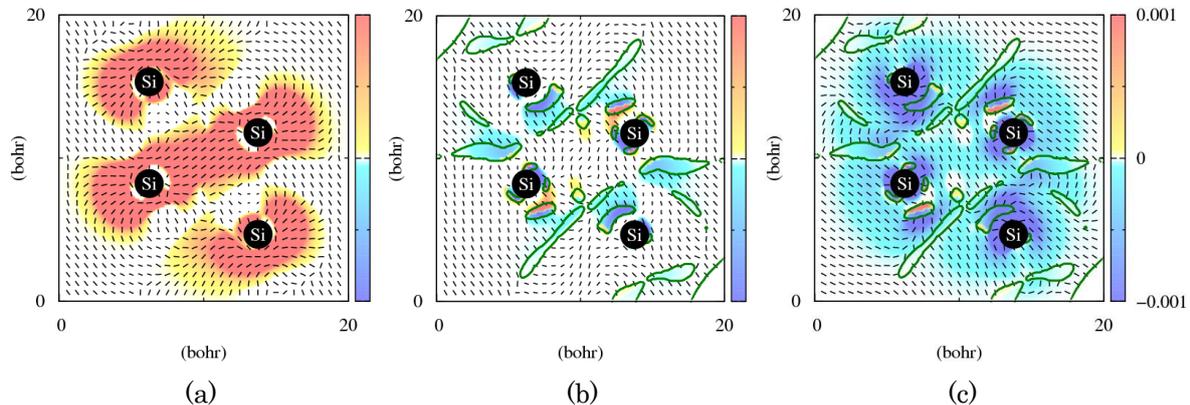


図2. 水素終端されていないナノワイヤーの、 $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ の第一(a)、第二(b)、第三(c)固有値及び固有ベクトル (黒実線)。複素固有値を持つ領域は緑実線で示される。

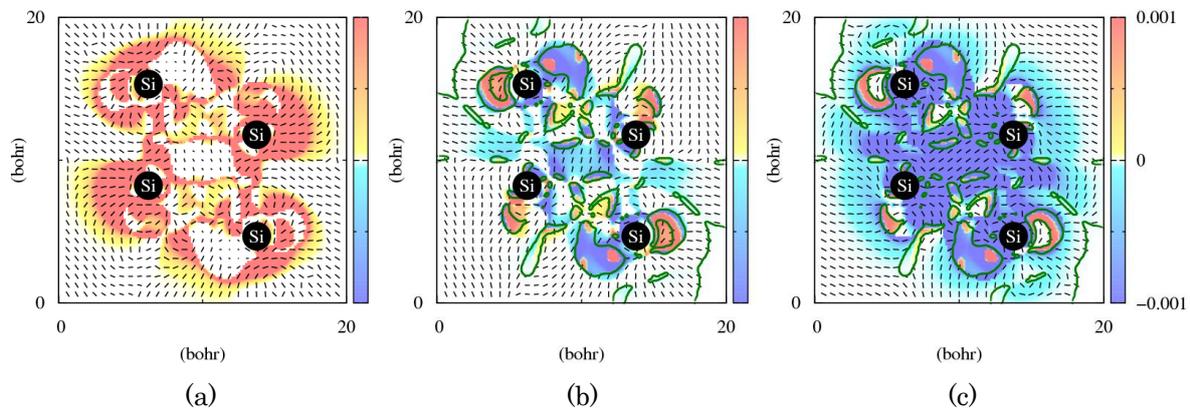


図3. 水素終端されていないナノワイヤーの、 $\hat{\sigma}_{\text{int}}(\mathbf{r})$ の第一(a)、第二(b)、第三(c)固有値及び固有ベクトル (黒実線)。複素固有値を持つ領域は緑実線で示される。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Model., 11 (2005) 301; J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943 (2010) 138.
- [2] A. Fukushima, M. Senami, Y. Tsuchida, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 111504.
- [3] A. Fukushima, S. Sugino, Y. Tsuchida, M. Senami, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 121504.
- [4] K. Doi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 205.
- [5] M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 115002.
- [6] M. Senami, Y. Ikeda, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 010103.

階層構造をつくる多変数確率過程の数理

(北大 電子研¹, 北大 理学院², 北大 生命院³)○宮川尚紀^{1,2}, 寺本央^{1,3}, 李振風^{1,2}, 小松崎民樹^{1,3}

【序】一分子解析のような複数個の要素が複雑なふるまいをみせる時系列データから、どのようにしてその背景に存在する情報が抜き出せるのだろうか。ひとつの方法として、時系列データから要素のふるまいを確率分布として抽出し、情報論的な解析を行うことができる。ここでは特に、元の時系列データからどのように要素が結びついているのか、その要素の相関を解析する方法を紹介し、一般化する。Scheidman らは、系を構成する要素の振る舞いの中から、情報理論に基づきk体相関の量を与える連結情報量(Connected Information)と呼ばれる量を提案し、サンショウウオの網膜神経節細胞において解析を行った。彼らは、サンショウウオに自然な映像を見せ、そこでの神経細胞の発火のパターンから確率分布を求め、そこに細胞が何次の相関を持って挙動しているのかを解析し、その細胞間のふるまいが2体の相関のみで記述するに十分であることを明らかにした[1,2]。しかし、この連結情報量は、系の要素のふるまいが例えば2体の相関によるものと示すだけで、系の中のどの2体の要素が相関し合っているか?という問いには答えない。そこで我々は、元の連結情報量が、各要素間の相関とどのように関連し合っているかを議論する。

【方法・結果】簡単のため、全変数が0か1かのバイナリーな値を取る3変数 (x_1, x_2, x_3) とし、2次の連結情報量を導入する。3体の確率分布 $P(x_1, x_2, x_3)$ が与えられたときに、その中の2変数の情報は次のように与えられる。

$$-H[P^{(2)}] := -\max_{Q \in M^2} H[Q]$$

ここに、 H はエントロピー

$$H[P] := \sum_x P(x) \log P(x)$$

であり、確率分布 P の不確かさを表す。 $-H[P^{(2)}]$ は、エントロピーを空間

$$M^2 := \{Q(x_1, x_2, x_3) \mid \sum_{x_i} Q(x_1, x_2, x_3) = \sum_{x_i} P(x_1, x_2, x_3), \quad i \in \{1, 2, 3\}\}$$

において最大化した量の負符号である。 $\sum_{x_i} P(x_1, x_2, x_3)$ は元の確率分布を1変数で足したものであり、2体の確率分布となる(これを2次のMarginalsと呼ぶ)。すなわち、この空間 M^k は、元の確率分布と同じ2次のMarginalsを持つ確率分布 $Q(x_1, x_2, x_3)$ の集合である。これはいわば、元の確率分布から2変数のみに圧縮された情報を持つ確率分布の集合であり、エントロピーを最大に取るということは情報を最小に取ることに等しいことから、この $H[P^{(2)}]$ は、元の確率分布の2体だけの情報であることが分かる。しかし、2次の情報を持つということは、同時に1体の情報も持つために、純粋な2次の情報は、一体の寄与を消した

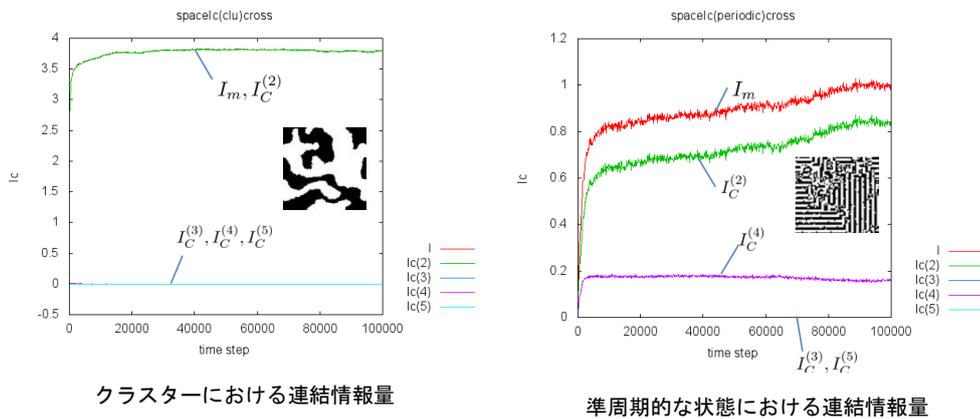
$$I_C^{(2)} := (-H[P^{(2)}]) - (-H[P^{(1)}])$$

であり、これを2次の連結情報量と呼ぶ。これは、確率分布 $P(x_1, x_2, x_3)$ に対する2変数の連結の度合いを表す情報量である。ここで、1次の情報 $-H[P^{(1)}]$ は2次の情報と同様に定義されるが、エントロピーを最大にする空間は、

$$M^1 := \{Q(x_1, x_2, x_3) \mid \sum_{x_i, x_j} Q(x_1, x_2, x_3) = \sum_{x_i, x_j} P(x_1, x_2, x_3), \quad i < j \in \{1, 2, 3\}\}$$

のように、2変数で足し合わせた1変数の確率分布に関する条件となる。

これを実際に、Nonlinear voter modeと呼ばれる確率的に時間発展する2次元格子モデル[3]において計測した結果が下図である。横軸が時間、縦軸の $I_C^{(k)}$ がk次の連結情報量(つまり変数のk次相関の量)を表す。 I_m はmulti informationと呼ばれる連結情報量すべての和である。このモデルは、系のパラメータに依存するいくつかの大域的なパターンを持つ。ここではクラスターと準周期的と呼ばれる系を紹介する。クラスターの場合においては、2次の情報のみであるが、準周期的な場合においては、2次に加え4次の相関が加わっている。この4次の相関こそが、クラスターのパターンと準周期的なパターンの違いを特徴付けていると考えることができる。



また、2次の相関を考えると、系の中には2変数のペアは無数に存在している。しかし、序で述べたように、この連結情報量が与える情報は、系の中に2体の相関があるということのみである。各変数間の持つ局所的な2体の相関の値と、系全体の大域的な2体の相関の値がどのように関連しているかを議論する必要がある。しかし、この局所的な相関の和は大域的な相関と一般には一致しないことが分かる。例えば、全変数が3体 (x_1, x_2, x_3) の場合には、 (x_1, x_2) , (x_2, x_3) , (x_1, x_3) の3つの2体のペアが存在するが、これらの連結情報量の和は3体での連結情報量の和に一致しない。当日には、大域的な連結情報量が局所的な相関に分解できるケースと、その一般的な法則について説明する。

[1] E.Schneidman, S.Stoll, M.J.Berry II and W.Bialek, *Phys.Rev.Lett.* **91**, 238701 (2003)

[2] E.Schneidman, M.J.Berry II, R.Segev and W.Bialek, *nature* **440**, 1007 (2006)

[3] J.Molofsky, R.Durrett, J.Dushoff, D.Griffeath and S.Levin, *Theor.Popul.Biol.* **55**, 270 (1999)

相対論効果を考慮した PtCN/PtNC の分光定数の高精度計算
(北大院理) ○小野ゆり子、野呂武司、武次徹也

【序論】 PtCNの電子基底状態は、理論計算によりこれまで $^2\Sigma$ と予測されてきたが、最近行われたミリ波分光及びサブミリ波分光の測定では、電子基底状態の角運動量は $^2\Delta$ に由来する $\Omega = 5/2$ と報告されている[1]。本研究では、PtCNおよびPtNCに対し相対論効果と電子相関効果を考慮した高精度計算により平衡構造及び振動数を決定した。さらにスピン-軌道相互作用を考慮したエネルギー準位を計算し、電子基底状態の同定を試みるとともに、各状態における分光定数を算出し実験との比較考察を行った。

【計算方法】 PtCN および PtNC の d 軌道の占有数が異なる 5 つの電子状態に対し、相対論効果を含めた CCSD(T) レベルの計算を行った。相対論効果は 3 次の Douglas-Kroll(DK3)法により考慮した。Pt には DK3 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関用の関数を加えた基底系を用い、C, N については、関谷らの segmented quadruple zeta + polarization を適用した。さらに、それぞれ 5 状態に対して状態平均 CASSCF 法のレベルでスピン-軌道相互作用を考慮した計算を行い、各電子状態の分光定数を決定した。電子状態計算には MOLPRO2010 を用いた。

【結果と考察】 PtCN の各電子状態における平衡結合長及び伸縮振動の調和振動数を表 1 に示す。最安定状態は $^2\Sigma$ であり、 $^2\Delta$, $^2\Pi$ のエネルギーは $^2\Sigma$ に対しそれぞれ 4.4, 12.8 kcal/mol となった。PtCN ($^2\Delta$) の平衡結合長は $r_e(\text{Pt-C}) = 1.908 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-N}) = 1.167 \text{ \AA}$ となり、ミリ波分光による実測値 $r_m^{(2)}(\text{Pt-C}) = 1.900 \text{ \AA}$, $r_m^{(2)}(\text{C-N}) = 1.161 \text{ \AA}$ に良い一致を示した。一方、基底状態 $^2\Sigma$ における平衡結合長は $r_e(\text{Pt-C}) = 1.883 \text{ \AA}$, $r_e(\text{C-N}) = 1.169 \text{ \AA}$ となり、とくに Pt-C の結合長について実測値より約 0.2 \AA 短く見積もられた。

表 1 : PtCN の各電子状態における結合長、振動数、相対エネルギー

	Bond Length / \AA		Frequency / cm^{-1}		E /kcal mol $^{-1}$	Ref.
	$r_{(\text{Pt-C})}$	$r_{(\text{C-N})}$	$\nu(\text{Pt-C})$	$\nu(\text{C-N})$		
$r_e(^2\Pi)$	1.893	1.175	442	2039	12.8	this work
$r_e(^2\Delta)$	1.908	1.169	490	2184	4.4	this work
$r_e(^2\Sigma)$	1.883	1.169	510	2160	0.0	this work
$r_e(^2\Delta_{5/2})$	1.908	1.167	—	—	—	this work
r_0	1.90108(18)	1.16081(28)	—	—	—	[1]
$r_m^{(2)}$	1.900042(37)	1.16717(22)	—	—	—	[1]

表 2: スピン-軌道相互作用を考慮した PtCN のエネルギー準位

		$E / \text{kcal mol}^{-1}$
$E4$	${}^2\Delta_{3/2} (+ {}^2\Pi_{3/2})$	34.1
$E3$	${}^2\Pi_{1/2} (+ {}^2\Sigma_{1/2})$	34.1
$E2$	${}^2\Pi_{3/2} (+ {}^2\Delta_{3/2})$	7.3
$E1$	${}^2\Sigma_{1/2} (+ {}^2\Pi_{1/2})$	2.3
$E0$	${}^2\Delta_{5/2}$	0.0

次に、 ${}^2\Sigma$, ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ 状態に対して状態平均 CASSCF 法によりスピン-軌道結合項を計算し、スピン-軌道結合行列を対角化することにより各状態のエネルギーを見積もった。ここで各状態のエネルギーには CCSD(T)法による値を用いた。計算の結果、エネルギーの順番に入れ替わりが起こり、 ${}^2\Delta_{5/2}$ が最安定状態となることが分かった。図 1 に、 $r(\text{C-N})$ を

1.16 Å に固定し $r(\text{Pt-C})$ を 1.66~2.14 Å の範囲で変化させたときのポテンシャル曲線を示す。 ${}^2\Delta_{5/2}$ 状態に対し平衡構造近傍のポテンシャル曲面を 4 次の多項式にフィットし、 $r_e({}^2\Delta_{5/2})$ を求めたところ、 $r_{(\text{Pt-C})} = 1.908 \text{ \AA}$, $r_{(\text{Pt-C})} = 1.167 \text{ \AA}$ という結果が得られ、実験値と良い一致を示した (表 1)。この結合距離における各状態の相対エネルギーを表 2 に示す。スピン-軌道相互作用を考慮した PtCN 分子の最安定状態は ${}^2\Delta_{5/2}$ であり、第一励起状態は ${}^2\Sigma_{1/2} (+ {}^2\Pi_{1/2})$ 、第二励起状態は ${}^2\Pi_{3/2} (+ {}^2\Delta_{3/2})$ となることが明らかとなった。

PtNC 分子についても同様の手順で計算を行っている。結果の詳細については当日報告する。

【参考文献】

[1] Emi Y. Okabayashi et al., Chem. Phys. Lett., **492**, 25–29(2010).

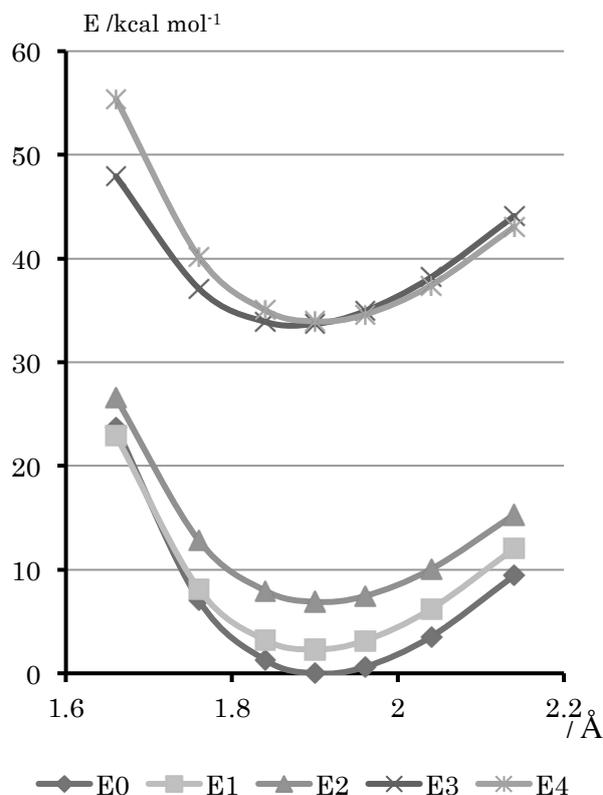


図 1: $r(\text{Pt-C})$ を 1.66~2.14 Å の範囲で変化させたときの各状態のエネルギー

2P131

芳香族アミド膜のナノ構造に関する分子論的考察

(名大院情報科学¹,JST-CREST²)○鈴木雄一¹,小谷野哲之^{1,2},長岡正隆^{1,2}

[序論]

芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜の1つであるDow FILMTEC FT30 (FT30膜)は、海水の脱塩処理といった様々な用途に用いられている。FT30膜は二つの分子 *m*-phenylenediamine (MPD) と benzene1,3,5-tricarboxylic acid chloride (TMC) とが鎖状、網目状に重合しており、不均一な膜密度を持つことが実験的に知られている [1,2]。しかし、その微視的な膜構造が水分子の浸透メカニズムに対してどのような影響を及ぼすのかについては未だ明らかになっていない[3,4]。そこで、高い塩除去率と優れた透水性能を有する逆浸透膜の開発を目的として、その重合反応過程を先行研究[4]を基に分子動力学 (MD) 計算を用いて再現し、FT30膜の全原子モデルを作成した。FT30膜を構成する分子数の比率を変えることによる、クラスターや細孔のサイズや分布、及びその形状の変化を解析し、実験との比較を行った[5]。

[計算方法]

計500分子のMPDとTMCを基本セルに配置し、周期境界条件下で1ns間の平衡化MD計算(NVTアンサンブル、温度340K)を実行した。MPDとTMCの比率を1:1とする場合はそれぞれ250分子ずつ配置し、基本セルの一边を48.7Åとし、比率を3:2とする場合はそれぞれ300分子、200分子配置し、基本セルの一边を46.7Åとした。アミド結合形成、MDシミュレーションの二つのプロセスを1cycleとし、それを2000cycle繰り返すことで膜モデルを作成した。アミド結合形成の判定では、全てのMPDのアミノ基の窒素原子とTMCのアシル基の炭素原子間との距離を計算し、その距離が R (1~1000cycle: $R = 3.25$ Å, 1001~2000cycle: $R = 3.5$ Å) 以内である組から無作為に選び出し、反応前後のエネルギー差 ΔE を求め、メトロポリス法を用いて結合の採択・棄却を行った。また、アミド結合相互作用にはモース型ポテンシャルを導入した。さらに、基本セル内のアミド結合形成だけではなく、イメージセルとの周期的なアミド結合を形成させた。

[結果と考察]

表1に、最終的に得られたFT30膜モデルを構成する各残基のアミド結合数を示した。比率3:2の膜モデルは比率1:1に比べ、MPDとTMCの反応点の総数が等しいために、残基単位当たりのアミド結合数が増える結果が得られた。特にTMC(2bond)の数が大幅

表1: 各残基のアミド結合数

	比率1:1	比率3:2
MPD(0bond)	2	8
MPD(1bond)	27	73
MPD(2bond)	221	219
TMC(0bond)	20	1
TMC(1bond)	58	15
TMC(2bond)	105	56
TMC(3bond)	67	128

に減少し、TMC(3bond)の数が大幅に増加していることから、鎖状よりも網目状構造の割合が高くなることが分かった。表 2 に、各モデルのクラスター数及び最大クラスターサイズを示した。比率 3:2 の膜モデルは比率 1:1 に比べ、クラスター数が半分となる結果が得られた。また、最大クラスターサイズも比率 1:1 に比べて大きく、それらの結果よりクラスターの凝集性が高いことが分かった。

表 2 : 各モデルのクラスター数及び最大クラスターサイズ

	初期構造	比率1:1	比率3:2
クラスター数	500	21	10
最大クラスターサイズ	1	352	411

図 1 に、各比率の膜モデルの 2000 cycle 後の構造を示した。比率 1:1 の膜モデルはクラスター数が多く(表 2)、大きな細孔が存在していることが分かった(図 1 (a))。一方、比率 3:2 の膜モデルはクラスター数が少なく(表 2)、小さな細孔が点在していた(図 1 (b))。

これまでの実験から FT30 膜内には二つの大きさの細孔が分布していることが分かっている[2]。二つの細孔はそれぞれクラスター内とクラスター間に形成されているのではないかと考察されている[2]が、そのような明確な傾向は見られなかった。また、実験では細孔の形状が全く分かっていないことから、作成した異なる比率から成る二つの膜モデルの、細孔のサイズや分布及びその形状を詳細に分析・比較し、結果を当日に報告する。

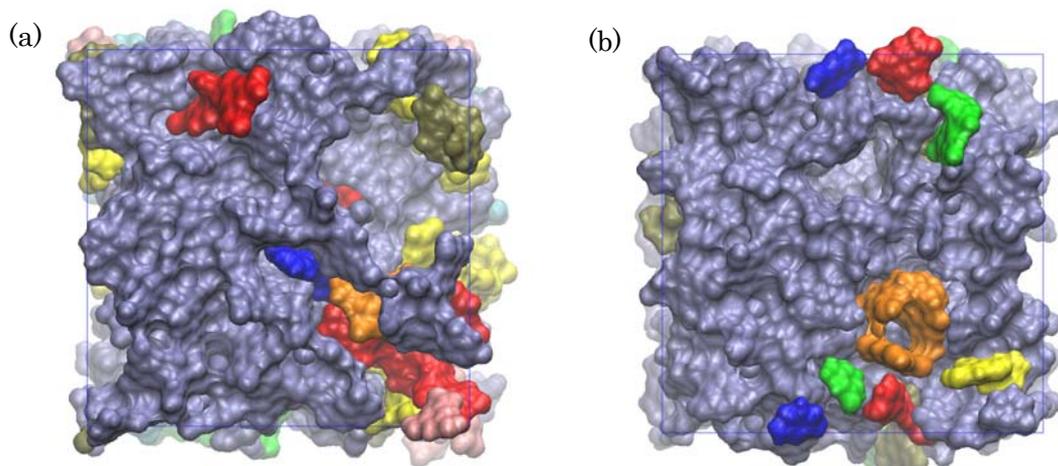


図 1. (a)は比率 1:1、(b)は比率 3:2 の 2000cycle 後の最終構造。クラスターサイズ毎に色分けし、ファンデルワールス球表面により示した。

- [1] S. Y. Kwak.; S. G. Jung.; S. H. Kim., Environ. Sci. Technol., **35**, 4334 (2001)
- [2] S. H. Kim.; S. Y. Kwak.; T. Suzuki., Environ. Sci. Technol., **39**, 1764 (2005)
- [3] Z. Hughes.; J. D. Gale., J. Mater. Chem., **20**, 7788 (2010)
- [4] E. Harder.; D. E. Walters.; Y. D. Bodnar.; R. S. Faibish.; B. Roux., J. Phys. Chem. B, **113**, 10177 (2009)
- [5] Y. Suzuki.; Y. Koyano.; T. Okamoto.; M. Nagaoka, *to be submitted*.

経路積分法を用いた炭素系水素貯蔵材料の研究

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

【序】活性炭、カーボンナノチューブやゼオライト鑄型炭素(ZTC)などの高表面積炭素材料は、水素貯蔵材料として注目されている[1-4]。その中でも ZTC は特徴的な構造を有しており、炭素骨格構造の最小単位は椀構造(C_{36})を形成しており、規則的な細孔構造を持つ。最近、我々は ZTC によって 2.2wt%の水素貯蔵量を達成している。この水素貯蔵量は、純粋な炭素材料の水素貯蔵量としては最大量である[4]。また、水素貯蔵量を増加させるために炭素の一部を窒素置換させた ZTC の合成、細孔サイズの調整や少量の白金添加などを行ってきた。しかしながら、実用化させるためには更に水素貯蔵量を増加させる必要がある。水素貯蔵量を向上させるためには、炭素表面上における水素の吸着構造および水素吸着に最適な炭素骨格構造に関する知見が必須である。

一方、水素吸着構造に関する理論計算は数多く報告されているが、それらの炭素骨格はグラフェンシート、ナノチューブやフラーレンを用いたものである[5-7]。最近、我々は ZTC の最小単位構造モデル($C_{36}H_{12}$)の水素吸着位置について報告した[8]。その結果、椀構造の端よりも外側の方が安定に水素が吸着することを見出した。しかしながら、これらの報告では従来の分子軌道計算や分子動力学計算によるものであり原子核の量子揺らぎは考慮されていないことに注意が要る。系の骨格構造は、しばしば温度および量子揺らぎによって大きく影響されることが知られている。本研究では、構造の温度および量子揺らぎを考慮できる経路積分分子動力学(PIMD)法を用い、ZTC の水素吸着部位および吸着構造を詳細に調べた。

【手法】図 1 に計算に用いた ZTC モデル($C_{36}H_{12}$)の平衡構造を示す。構造最適化は、PM3 レベルで行った。今回は、水素原子の吸着部位として図 1 に示す 5 つの炭素原子(α 位, β_1 位, β_2 位, γ 位, および δ 位)をそれぞれ選び、椀構造の内側に付加させた。

PIMD 計算は、温度を 300K、ビーズ数 24 とし 50000 ステップの内 45000 ステップ分の核配置をサンプリングした。また、比較のためビーズ数を 1 とした従来の MD(古典 MD)計算も行った。PIMD 計算および古典 MD 計算の初期配置は、 α 位, β_1 位, β_2 位, γ 位, および δ 位炭素に水素原子をそれぞれ付加させ構造最適化したものを用いた。全てのポテンシャル計算は、PM3 レベルを用いた。

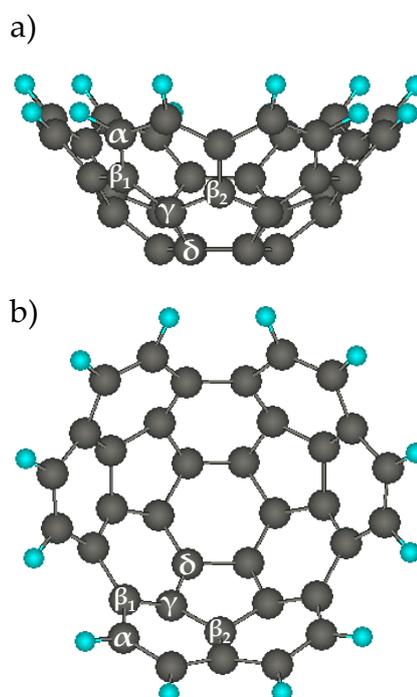


図 1. ZTC($C_{36}H_{12}$)モデルの平衡構造.

【結果】

表 1. 結合エネルギー(kcal/mol).

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

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

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

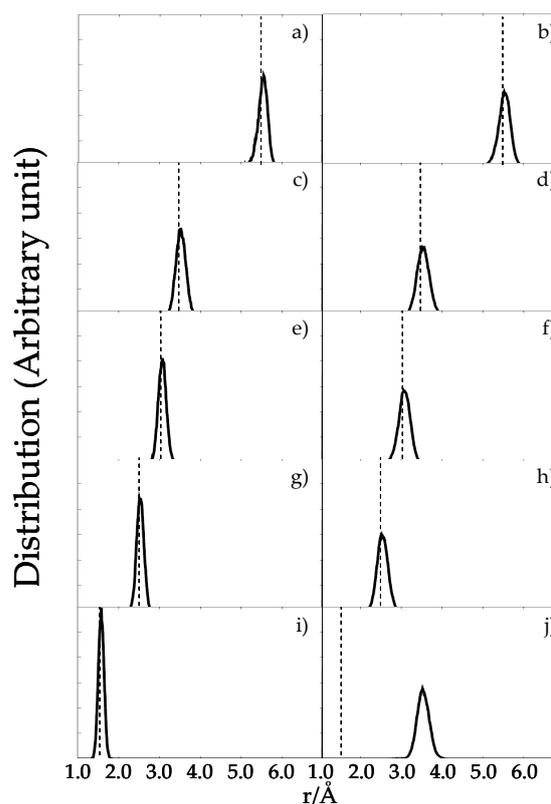


図 2. 古典 MD(左)と PIMD(右)による 1 次元分布.

【参考文献】 [1] A. Züttel, Mater. Today, **9**, 24 (2003). [2] T. Kyotani, Bull. Chem. Soc. Jpn., **79**, 1332 (2006). [3] H. Nishihara, et al., Carbon, **47**, 1220 (2009). [4] H. Nishihara, et al., J. Phys. Chem. C, **113**, 3189 (2009). [5] Y. Lin, et al., Phys. Rev. B, **78**, 041402 (2008). [6] X. Sha, et al., J. Phys. Chem. C, **112**, 17465 (2008). [7] S. Casolo, et al., J. Chem. Phys., **130**, 054704 (2009). [8] M. Kayanuma, et al., Chem. Phys. Lett., **495**, 251 (2010).

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