

3P091

変性状態におけるプロテイン A の二量子コヒーレンス ESR 法を用いた構造解析
(東北大多元研¹⁾、東大院²⁾) ○阿部 淳¹⁾、新井 宗仁²⁾、大庭 裕範¹⁾、高橋 聡¹⁾、山内 清語¹⁾

【序】 タンパク質フォールディングの分子機構を理解することで、未知タンパク質の構造予測やフォールディング病の対策など多くの応用が期待できる。100 残基以下の単ドメインからなるタンパク質のフォールディングは、天然状態と変性状態の二状態の平衡で示される(図 1)。ここで、変性状態におけるタンパク質は、ランダムコイルの性質を持つと考えられていた[1]。しかし、近年になって変性状態における残余構造の存在を示唆する報告[2-3]が多くなされるなど、ランダムコイル仮説に対する疑問も投げかけられている。

このためタンパク質フォールディングの出発点である変性状態の構造情報

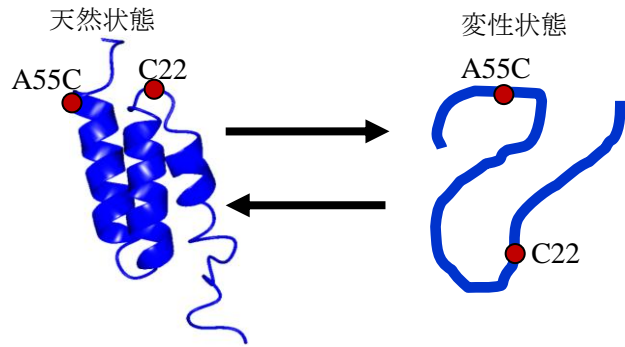


図 1 プロテイン A の天然状態と変性状態の二状態平衡

報は、フォールディング機構を理解するために非常に重要である。本研究では、フォールディング研究のモデルタンパク質の一つであるプロテイン A[4]を対象として、部位特異的距離計測を可能とする二量子コヒーレンス ESR 法を用いて変性状態の構造解析を行った。

【実験】 プロテイン A の B ドメイン(プロテイン A)の 55 番目のアラニンをシステインに変異させた A55C 置換体にスピンラベル剤を反応させて、22 番目と 55 番目のシステインに二重スピン標識した(図 1)。全ての試料におけるプロテイン A 濃度は 70 μM とした。天然状態の測定では、150 mM NaCl を含む pH 7.0 の 3-morpholinopropanesulfonic acid (MOPS) 緩衝溶液を用いた。変性状態の測定には、天然状態の試料をゲルろ過により変性剤(塩化グアニジウム、GdmCl)を含んだ緩衝溶液に交換し、4~6 M の GdmCl と 150 mM の NaCl を含む pH 7.0 の MOPS 緩衝溶液とした。室温(298 K)における CW-ESR スペクトルの測定には、JEOL の JES-FE2XGS X バンド(9.5 GHz) CW-ESR 装置を用いた。また二量子コヒーレンス ESR の測定は、JEOL と共同で開発した Ku バンド(17.5 GHz) パルス ESR 装置を使用し、6 パルス系列で 64 ステップの位相サイクルを用いて 50 K で行った。

【結果】 はじめに、室温での CW-ESR 測定結果を図 2 に示す。

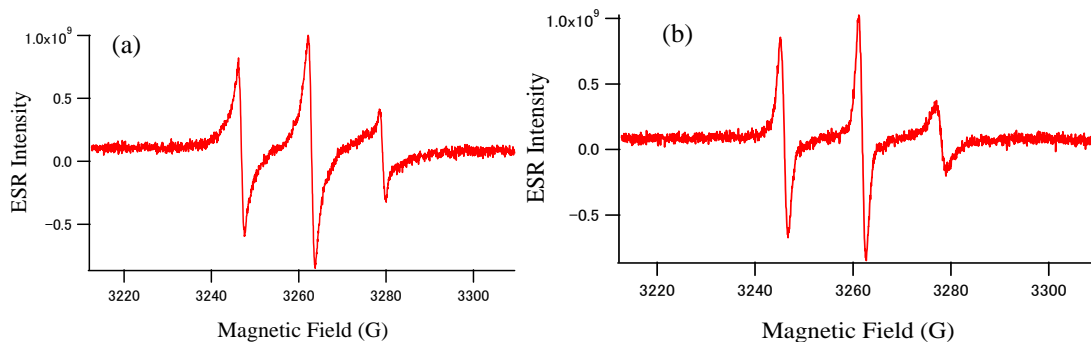


図 2 プロテイン A の CW-ESR スペクトルの測定結果 (a)天然状態 (b)変性状態 (6 M GdmCl)

図 2(a)と(b)の結果を比較すると、天然状態に比べて変性状態の ESR スペクトルの線形がシャープであることから、変性状態ではスピンラベルの運動性が大きいことが示された。また、GdmCl 濃度 4~6 M の範囲でスペクトルの線幅に変化がなかった（データ省略）ことから、スピンラベルの運動性に GdmCl 濃度は大きな影響を及ぼさないことがわかった。次に、二量子コヒーレンス ESR 測定の結果をフーリエ変換して得られたスペクトルを図 3 に示した。(a) に示した天然状態のスペクトルには、 ± 5.5 MHz にピークが見られることから、ラベル間の距離が 2.1 nm 程度であり、単一の距離分布を持つことが示された。一方で、(b) に示した変性状態のスペクトルは特徴的なピークを持たなかった。これは、広い距離分布を持つことを示している。また、GdmCl の濃度に依存してスペクトルの幅が異なることから、変性剤濃度に依存してラベル間距離の分布が変化することがわかった。これは、変性したプロテイン A の構造が変性剤濃度により変化することを示している。

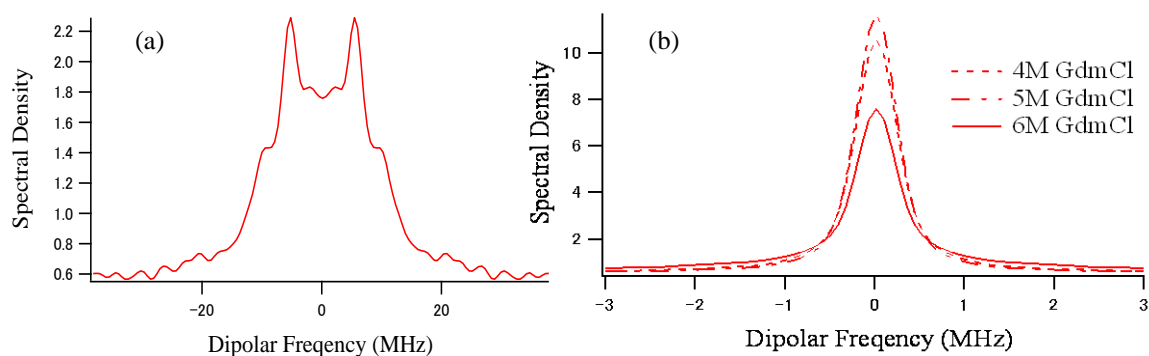


図 3 プロテイン A の双極子相互作用のスペクトル(a)天然状態 (b)変性状態

【考察】 以上の二量子コヒーレンス ESR を用いた測定結果は、変性したプロテイン A が多数の構造の集合体であることを明白に示している。本手法は、ラベル間の双極子相互作用のエネルギーがラベル間距離の 3 乗に反比例するため、時間分解蛍光エネルギー共鳴法 (FRET) [4] に比べて長距離も精度よく観測できる。また、分子構造の不均一性を敏感に検出できる。このため、本研究の結果は変性剤濃度に依存したラベル間の距離分布をより正確に反映していると考えられる。

これまでの研究から変性状態の構造については、二つの異なる主張がなされている。一つは、変性したタンパク質の回転半径が変性剤濃度に依存せず大きいままであるという X 線小角散乱の結果を基にした、「変性状態におけるタンパク質はランダムコイルの性質を持つ」という主張である[5]。もう一つは、変性剤濃度に依存して残基間距離が徐々に変化するという FRET の結果を基にした、「変性状態におけるタンパク質にも天然構造類似の局所構造が残存する」という主張である[6]。変性したプロテイン A の構造が変性剤濃度により変化するという本研究の結果は、後者の主張と一致する。今後、変性状態の構造の広がりやを定量的に理解するために、プロテイン A の不均一な構造の集合体をラベル間の距離分布から評価することが必要である。現在、変性状態における距離分布の定量的な解析を進めている。

【参考文献】 [1] Tanford, C. *et al* (1966) *JBC*, **241**, 1921, [2] Fitzkee, N. C. *et al* (2004) *PNAS*, **101**, 12497, [3] Shortle, D. *et al* (2001) *Science*, **293**, 487, [4] Huang, H. *et al* (2009) *Biochem.* **48**, 3468, [5] K. W. Plaxco *et al* (1999) *Nat. Struct. Biol.* **6**, 554, [6] Sherman, E. and Haran, G. (2006) *PNAS*, **103**, 11539

3P092

プロトン化した水クラスターの理論的研究

(金沢大院・自然) ○住田由加里, 三浦伸一

【序】プロトン移動は水溶液から生物学的な系まで広く見られる重要なプロセスである[1]。例えば、水溶液中でのプロトン易動度の異常性は古くから知られた問題である。また、生体分子系では、プロトン移動が重要な素過程となっている場合も多い。これらのことを念頭に、本研究では分子集団でのプロトンの移動機構の解明を目標として、プロトン化した小さな水クラスター内の分子動力学計算を実行した。

【計算方法】本研究では、水分子間でのプロトンの移動を記述するために、Ojamae ら[2]によって開発された原子間ポテンシャルモデルを採用した。このモデルにはパラメータのセットと関数系により、OSS2, OSS3 の二つのタイプがある。相互作用ポテンシャル V は、

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) = & V_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) \\ & + \sum_i^{n_O} \sum_j^{n_H} V_{OH}(r_{ij}) + \sum_i^{n_O-1} \sum_{j>i}^{n_O} V_{OO}(r_{ij}) \\ & + \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}) \\ & + \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH\mu}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}, \vec{\mu}_j) \end{aligned}$$

とかける。ポテンシャル V は、静電ポテンシャル V_{el} と、原子間の二体・三体相互作用 V_{OO}, V_{OH}, V_{HOH} 、及び双極子に依存する三体結合相互作用 $V_{HOH\mu}$ の和で表される。ただし、 $V_{HOH\mu}$ は OSS3 ポテンシャルのみに使われる。ここで、 n_O, n_H は酸素と水素の原子数、 $\vec{\mu}$ は酸素原子上にある誘起双極子モーメントを表す。誘起双極子モーメントは各々の酸素原子が感じる電場に応じてその大きさと向きを変え、電場と自己無撞着に決定される。系は $H^+(H_2O)_{20}$, $H^+(H_2O)_{21}$ の 2 つの小さなプロトン化した水クラスターを対象として、分子動力学計算を実施した。運動方程式の数値解法には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.2fs とした。温度 200K において MD 計算を行い、2ns 程度計算を行った。また、温度制御には Nose-Hoover chain 法[3]を用いた。

【結果と考察】以下に $H^+(H_2O)_{20}$, $H^+(H_2O)_{21}$ についての MD 計算の結果を示す。OSS2 モデルを用いた結果のみについて示す。図 1 に $n=21$ のときのポテンシャルエネルギーの分布を図示した。右側のなだらかな分布が温度 200K、左側のシャープな分布は同じ構造を急冷 (クエンチ) したものの結果である。図 2 は、 $H^+(H_2O)_{21}$ のクラスター内の O-H 距離の分布を示す。薄い点線が温度 200K での分布、2 つのピークが見られる分布はクエンチの結果である。クエンチにより熱的揺らぎが取り除かれ、水分子内の O-H 距離の特徴が見られる。1 つ目のピ

ークは水分子の水素結合をしている酸素と二つの水素との距離を表しており、2 つ目のピークは水分子に付加されているプロトンと酸素の距離を表している。また、図 3, 4 は $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ それぞれのプロトンが付加した酸素番号の分布図である。この温度では $n=20$ のときはプロトンの移動がよく見られることを表しているのに対し、 $n=21$ ではプロトンはほぼ移動していないことが見てとれる。

その他のサイズのクラスターおよび OSS3 モデルの結果は当日示す。

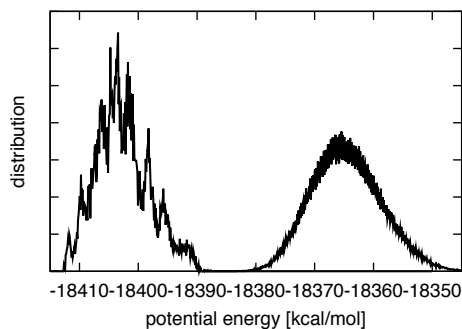


図 1. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ のポテンシャルエネルギーの分布

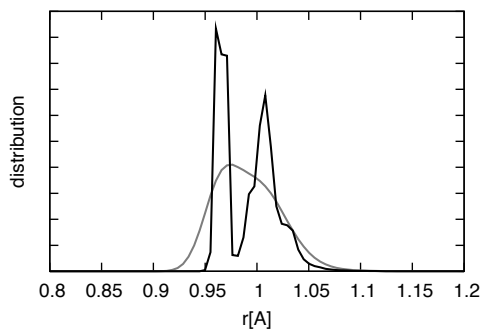


図 2. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の O-H 距離の分布

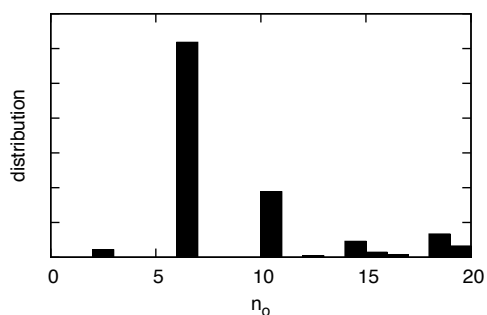


図 3. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ の H_3O^+ の酸素番号の分布

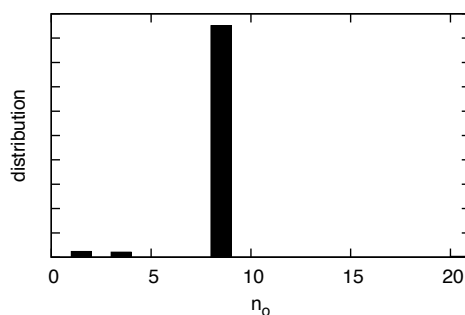


図 4. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の H_3O^+ の酸素番号の分布

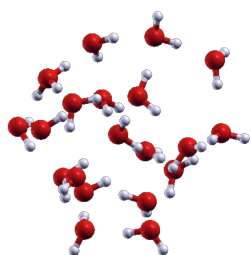


図 5. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ の安定な構造

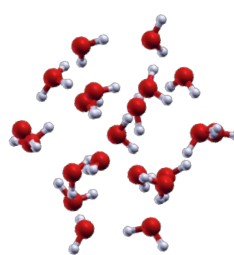


図 6. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の安定な構造

【参考文献】

- [1] *Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*, edited by D. Bountis (Plenum, New York, 1992).
- [2] L. Ojamae, I. Shavitt and S.J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5547(1998).
- [3] M. Tuckerman, G.J. Martyna and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635(1992).

共有結合性 PPAR γ リガンドの反応性についての理論化学的研究(広島大院理,¹ 広島大 QuLiS²) ○安藤 広司,^{1,2} 吉田 智喜,² 相田 美砂子^{1,2}

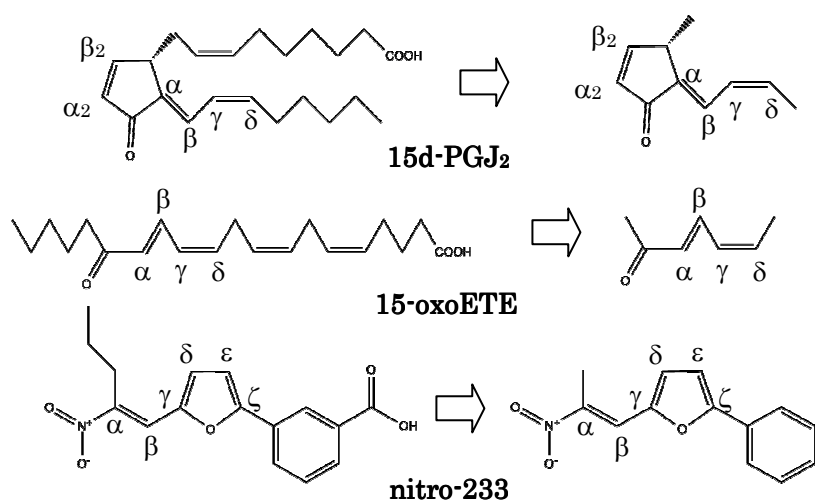
【序】 PPAR γ (peroxisome proliferator-activated receptor γ)はリガンド依存的に転写を制御する核内受容体の一つである。脂肪細胞の分化や個体のエネルギー代謝の恒常性を司る転写因子であり、PPAR γ 作動薬は、肥満、インスリン抵抗性、高脂血症に対する治療効果を発揮する。

PPAR γ の活性部位に結合するリガンドとして複数の分子が存在する。その中で、活性部位周辺に存在する cysteine(Cys)がリガンドに Michael 付加し、共有結合的に結合し作用するものとして、15-deoxy- $\Delta^{12,14}$ -prostaglandin J₂ (15d-PGJ₂), oxidized eicosatetraenoic acid(oxoETE), nitro-233 等が知られている。しかし、反応経路や反応部位については分かっていない事が多い。

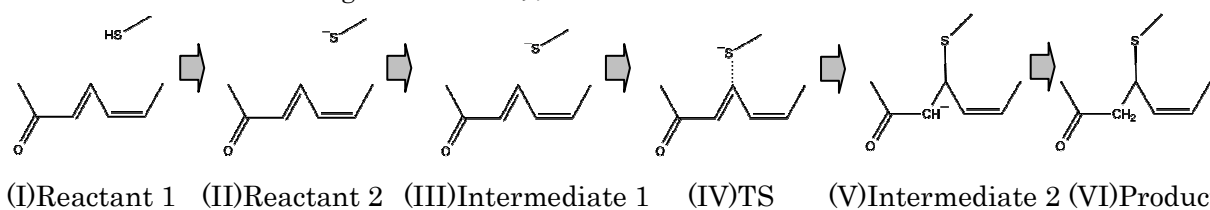
本研究では、共有結合性 PPAR γ リガンド 15d-PGJ₂, 15-oxoETE, nitro-233 を対象分子とし、Cys との反応機構、および、Cys の付加が起こりやすい部位の予測を理論化学的手法を用いて行う。反応の方向、反応の配向、反応の部位の違いにより異なる反応経路を網羅し、異なる反応経路の間の反応性、および、生成物の安定性の違いの考察を行う。

【計算手法】 計算モデル：それぞれのリガンド分子には、Cys が付加しうる不飽和炭素が複数箇所存在する(Fig.1)。本研究では、モデル分子として Fig.1 に示す分子を用いた。また、Cys は側鎖部分のみをモデル分子とした。

反応経路:Cys が付加する反応の経路を Fig.2 に示す。Cys がリガンド分子に付加する際には、チオール基のプロトンが外れる必要がある(Fig.2 I→II)。塩基性アミノ酸である、His, Lys, Arg や、



水がプロトンを引き抜く事が考えられる。次に、Cys の付加反応が進行する際に、脱プロトン化した Cys がリガンド分子に接近し Intermediate 1 となる(Fig.2 II→III)。その後、Cys の付加反応が進行し、TS を経て、Intermediate 2 となる(Fig.2 III→V)。最後に、プロトンが付加し生成物 VI となる(Fig.2 V→VI)。

Figure.2 反応の経路(15oxoETE β 位付加の場合)

反応経路の網羅：Cys の付加する配向，Cys の付加する方向により，多くの異なる反応経路が存在する。そこで，Cys が付加しうる箇所それぞれについて，異なる反応経路を網羅し計算を行う。

計算レベル：全ての計算は *ab initio* MO 法を用いた。HF/6-31G*，および，MP2/6-31G* の計算レベルを用い，気相中において，TS 探索，構造最適化を行い，得られた構造について振動解析を行った。*ab initio* MO 法計算には Gaussian03 を用いた。

【結果と考察】15d-PGJ₂，15-oxoETE，nitro-233 それぞれの場合について，(II)Reactant 2 を基準とした反応における各段階(III)Intermediate 1，(IV)TS，(V)Intermediate 2 の相対エネルギー，および，(I)Reactant 1 を基準とした(VI)Product の相対エネルギーを Cys の付加する異なる位置それぞれの場合について Fig.3 に示す。これより，(IV)TS，(V)Intermediate 2 の相対エネルギーを比較する事で，15d-PGJ は， δ 位付加， β_2 位付加両方の場合に安定な反応経路が存在する事が分かる。また，15-oxoETE は δ 位付加の場合に，nitro-233 は β 位付加の場合に安定な反応経路が存在する。次に，生成物の相対エネルギーを比較する事で，15d-PGJ は δ 位付加， β_2 位付加両方の場合に安定な生成物が存在する事が分かる。また，15-oxoETE は δ 位付加の場合に，nitro-233 は β 位付加の場合に安定な生成物が存在する。以上の事より，Cys の付加する位置は，15d-PGJ は δ 位付加， β_2 位付加，15-oxoETE は δ 位付加，nitro-233 は β 位付加である可能性が高い事が分かった。また，3 種のリガンド間で反応性，安定性の比較を行うと，反応経路に関しては nitro-233 の場合に最も安定な反応経路が存在し，15-oxoETE の場合に最も安定な生成物が存在する事が分かった。この結果，共有結合性 PPAR γ リガンドとして最も安定であるのは 15-oxoETE である事が予測される。

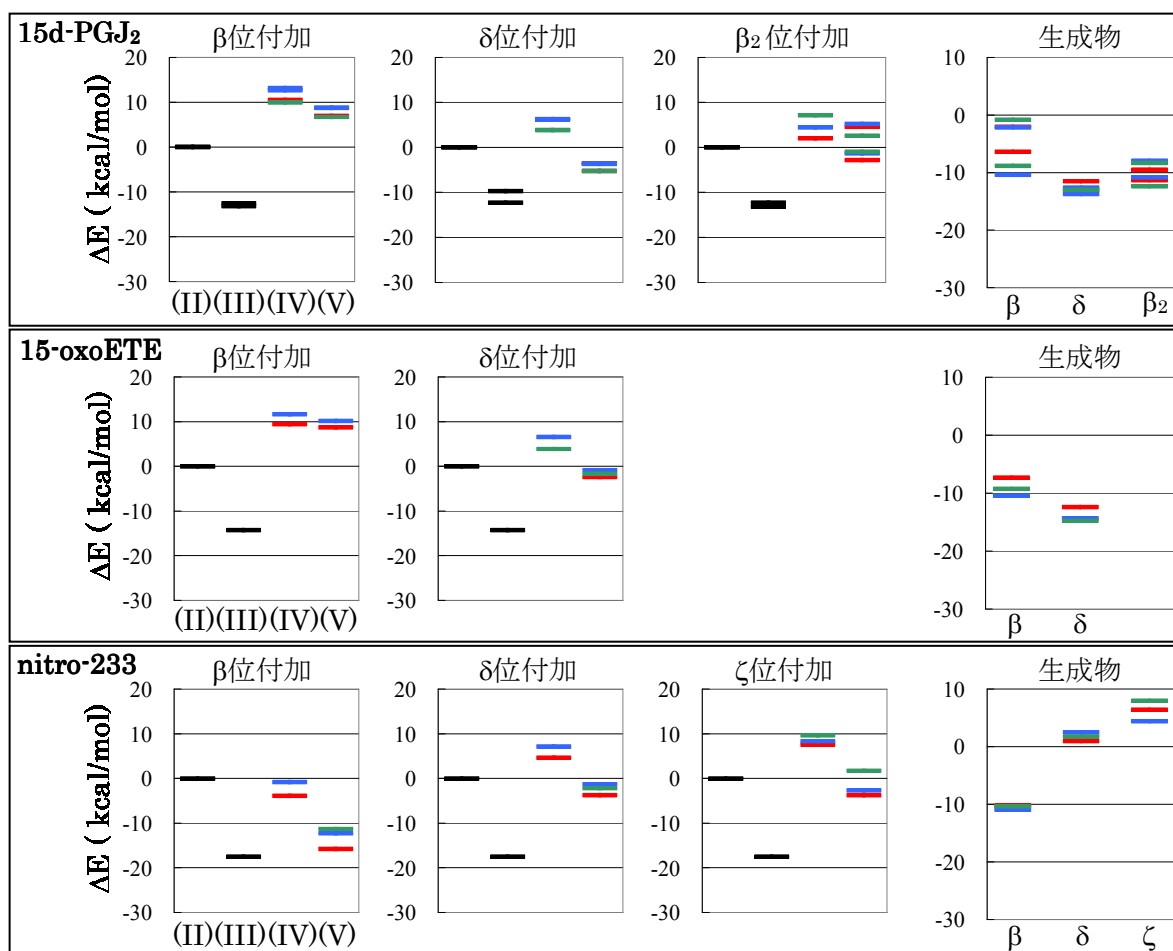


Figure.3 反応における各段階の相対エネルギー，および生成物の相対エネルギー(HF/6-31G*)

Si 原子上での求核置換反応に関する理論研究

(神奈川大理) ○渡邊慶市, 佐野晃平, 松原世明

【緒言】 これまで Si 原子については、多くの化学反応において、同族の C 原子とは異なる興味深い挙動が報告されてきた。Si 原子上での求核置換反応も例外ではない。最近、式(1)の Si 原子上での求核置換反応の量子化学計算が報告された¹⁾。



この反応の Si 原子を C 原子に替えれば、よく知られた $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応である。したがって、C 原子の場合、遷移状態 $[\text{Cl} \cdots \text{CR}_3 \cdots \text{Cl}]^-$ を経由し、一段階で反応は進行する。しかし、Si 原子の場合は、 $[\text{Cl} \cdots \text{SiR}_3 \cdots \text{Cl}]^-$ は遷移状態ではなく平衡構造として存在するため、C 原子の場合とは異なる反応機構をとる。このように、求核置換反応においても、Si 原子の場合は C 原子の場合とは異なる計算結果が得られている。しかし、その反応機構は十分に研究されているわけではない。そこで本研究では、Si 原子上での求核置換反応の新たな反応機構を量子化学計算によって探索した。

【計算方法】 式(1)の R=H および Me の場合について検討した。計算は、密度汎関数法(B3LYP)で、基底関数は cc-pVTZ を用いて行った。平衡構造および遷移状態を構造最適化し、考えられる反応経路のエネルギープロファイルを求めた。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。全ての計算は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 図 1 に、Cl⁻ の CH_3Cl への求核攻撃による $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応のエネルギープロファイルを示す。Cl⁻ は、axial attack により C 原子を攻撃する。まず、クラスターを生成して安定化し、その後、遷移状態を経由し、反転して置換反応が起こる。

一方、図 2 に Cl⁻ の SiH_3Cl への求核攻撃による反応のエネルギープロファイルを示す。Si 原子の場合も C 原子の場合と同様に Cl⁻ は axial attack(Path A)で Si 原子を攻撃し得る。ただし、文献 1)で報告された

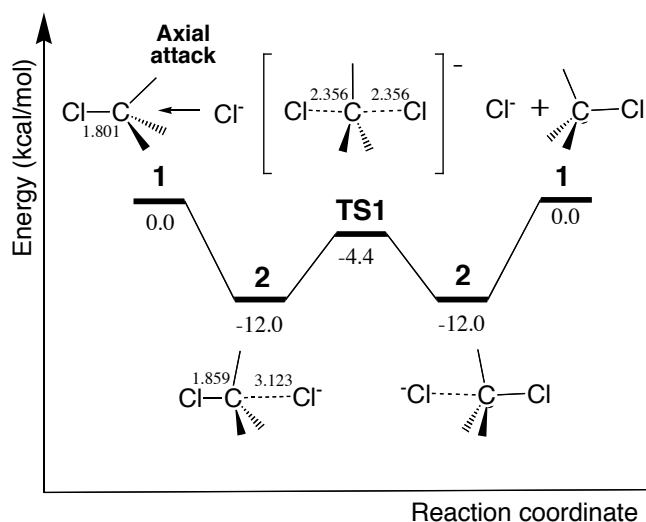


図 1. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の構造 (Å)とエネルギープロファイル

ように、 $[\text{Cl}\cdots\text{SiR}_3\cdots\text{Cl}]^-$ **2** は遷移状態ではなく、平衡構造として存在した。Si-Cl の距離は 2.370 Å であり、TBP 構造をとっている。**2** は出発物質の **1** と比べて、28.3 kcal/mol 安定だった。また、Si 原子の場合、axial attack 以外に equatorial attack(Path B)も存在することが分かった。この場合も、TBP 構造の **3** が平衡構造として存在するが、2つの Cl は axial 位と equatorial 位に位置している。**3** における 2つの Cl の結合エネルギーは、axial 位の方が小さいことが分かった。このことは、Si-Cl の距離や bond population にも反映されていた。したがって、もともと存在していた axial 位の Cl が脱離するため置換反応が起こる。ただし、equatorial attack の場合、axial attack とは異なり反転は起こらない。また、**3** は出発物質の **1** と比べて、12.5 kcal/mol 安定だった。このことから、置換反応は、熱的に安定な **2** を経由せず、**3** を経由する **1**→**3**→**1** の経路で進行すると考えられる。

また、**3** は、**2** から Cl の分子内移動によっても生成することが分かった。**2** から **3** への構造変化には、Berry pseudorotation による経路も考えられるが、この経路は存在しないことが分かった。しかし、**3** における 2つの Cl は Berry pseudorotation によって入れ替わることができることが分かった。当日は、R=Me の場合の結果と合わせ、上記の新たに見つけた反応経路について報告する。

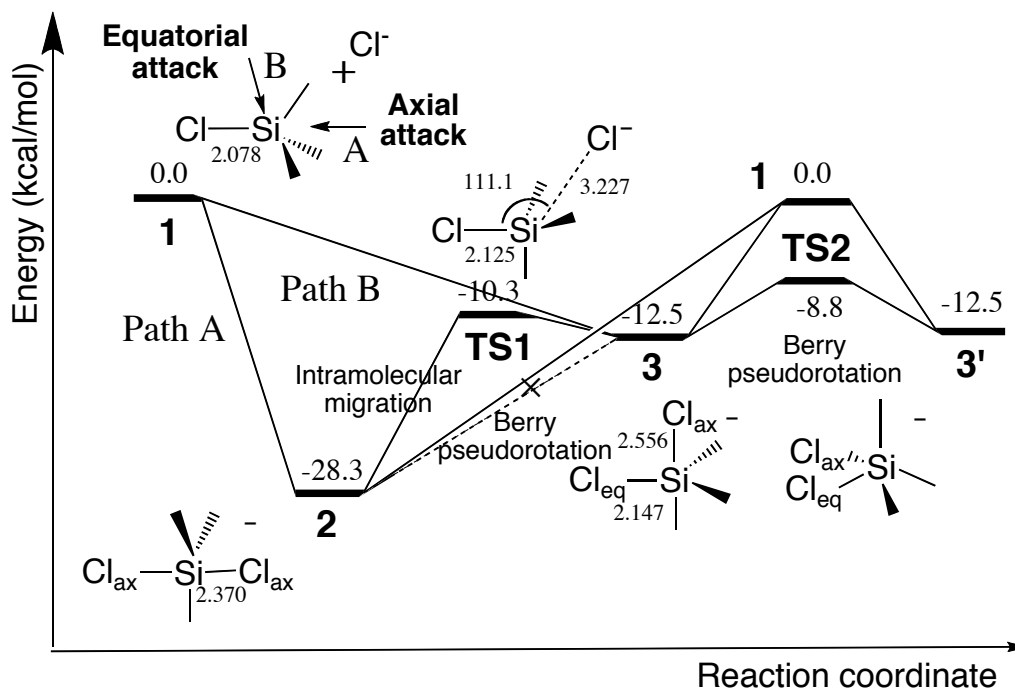


図 2. $\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ 置換反応の構造(Å°ree)とエネルギープロフィール

【参考文献】

- 1) A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.*, **72**, 2201-2207 (2007).

水和された極性分子クラスター中の余剰電子の束縛機構

○杉本 美生¹, 茂木 春樹¹, 高柳 敏幸¹, 永田 敬², 中西 隆造²
 (埼玉大院・理¹, 東京大院・総合²)

最近、比較的大きな双極子モーメントを有する分子 M{ピリジン(Py), アセトアルデヒド(AA), アセトン(Acn), ニトロメタン(NM), アセトニトリル(AN)}と、水数個とアルゴン原子数個からなる負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^- \cdot \text{Ar}_m$ の低速衝突反応の実験が行われ、生成負イオン分子クラスター $[\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^-$ の光電子スペクトルが測定された[1]。この時測定された光電子スペクトルにみられた光電子バンドは全て水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ のスペクトルの形状とよく似ており、少しずつピーク位置がシフトしているものであった。よって最初に生じた負イオン分子クラスター中において水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ はその固有形態を維持していると考えられる。水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は双極子束縛型負イオンであることが今までの研究からわかっており、また、見られた電子の束縛エネルギーが小さかった($\sim 1\text{eV}$)ことから観測された負イオン分子クラスターは双極子束縛型負イオンと同定された。また、これらの負イオン分子クラスターの $2.1\ \mu\text{m}$ 光励起によって、水分子数個の蒸発を伴い原子価束縛型負イオンも生成されている。このことから最初に生じた負イオン分子クラスターは原子価束縛型負イオン形成の際の前駆体(中間体)と考えることができる。

実験だけからでは生成された負イオン分子クラスターがどのような構造をとっているのか決定することは難しい。そこで、我々は極性分子 M と水二量体負イオンによる負イオン分子クラスターに関して電子状態計算を行い電子の束縛機構について検討した。計算手法としては MP2 と LC-BOP を用い、基底関数としては双極子束縛型の広がった電子雲を表現できるように aug-cc-pVDZ の一番広がった軌道にさらに比例定数 $1/3$ かけていったものを酸素の s 軌道、p 軌道と、水素の s 軌道に 2 個ずつ加えたものを使用した[3]。

計算結果の一例として $[\text{AA} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の安定構造を図 1 に示す。assist 型ではお互いの双極子モーメントを揃えて電子を支えており、dual 型ではお互いの双極子モーメントで電子を支えあう構造をとっている。エネルギー的には assist 型の方が dual 型に比べて安定であった。

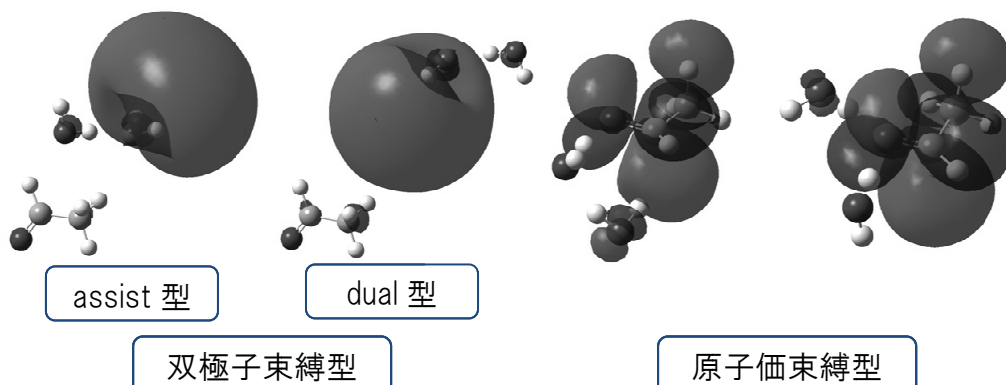


図 1. 電子状態計算により見つかった $[\text{AA} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の安定構造

これは双極子-双極子相互作用による安定化のためであり、妥当な結果である。しかしながらどちらの構造でも VDE (Vertical Detachment Energy; 垂直電子脱離エネルギー) の値はほぼ同程度であることがわかった(表 1)。このことは VDE だけからこれらの構造を区別するのは難しいことを意味している。

表 1. 各クラスター $[M \cdot (H_2O)_2]$ の VDE 値 / meV

	Py	AA	Acn	AN
assist型	150	172	190	224
dual型	150	162	178	260

次に双極子束縛型負イオンの形成過程を知るために分子動力学計算を行った。図 2 は水二量体負イオン $(H_2O)_2^-$ とアセトニトリルを 15 Å 離して計算を行ったときのエネルギーと構造の時間変化を示している。このトラジェクトリーでは最初に dual 型が生成しているが、1.5 kcal/mol 程度のバリアーを越えて最終的には assist 型が生成している。現在、様々な条件下で同様の計算を行っている。

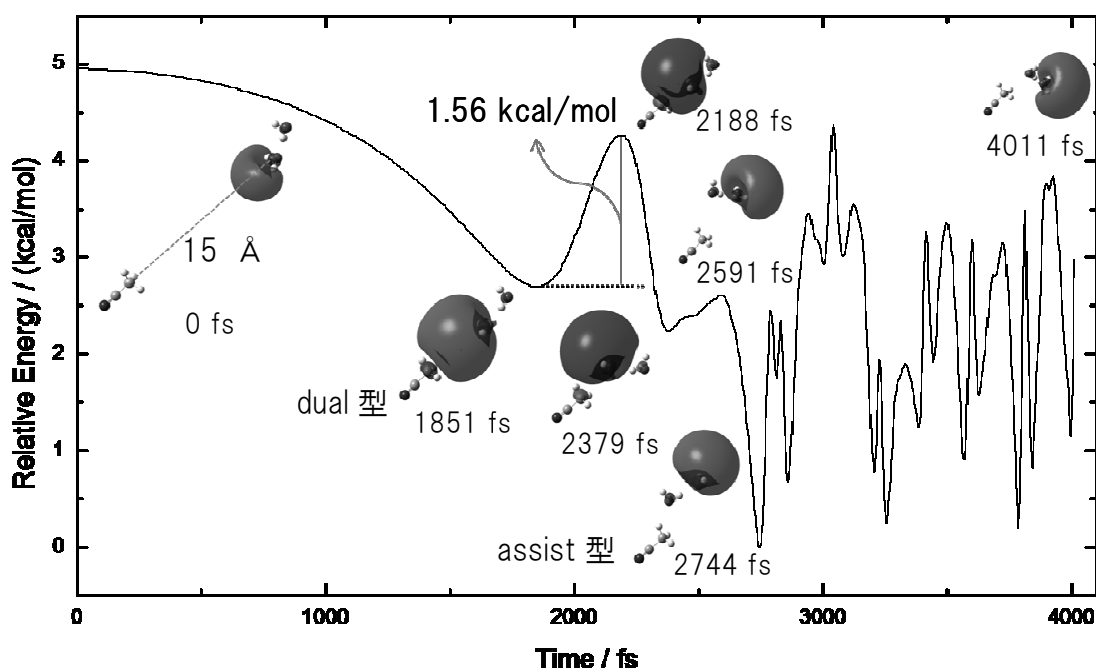


図 2. AN と $(H_2O)_2^-$ の分子動力学シミュレーション結果

参考文献

- [1] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.*, 130 (2009) 224309.
- [2] H. Motegi, et al., *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 8939.
- [3] J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 5217.

FMO-MP2 法によるタンパク質 TrpCage の

構造最適化と相互作用解析

(みずほ情報総研¹, 東大・生産研², 立教大・理³, 国立衛生研⁴)

○塚本 貴志^{1,2}, 渡辺 尚貴¹, 福澤 薫^{1,2}, 望月 祐志^{2,3}, 中野 達也^{2,4}

【序】

タンパク質や DNA などの生体高分子の立体構造形成には van der Waals 相互作用が重要な役割を担っている。しかし、この van der Waals 相互作用を第一原理的に記述しようとするると多大な計算コストが必要となり、例えば MP2 法においては計算コストが系の大きさの 5 乗に比例する。そのため、生体高分子のような大規模分子の構造最適化には経験的なパラメータである分子力場がしばしば用いられるが、この方法ではパラメータフィッティングが十分でない系や金属イオン含有系などパラメータによる記述が難しい系においては計算精度が保証されないことがある。

近年、著者らのグループではフラグメント分子軌道 (FMO) 計算プログラム ABINIT-MP [1,2] に MP2 エネルギー勾配計算に基づく部分構造最適化機能を実装した[3]。FMO 法の計算コストは系の大きさの 2 乗に比例する。また、FMO 法に基づく部分構造最適化では、構造最適化されるフラグメントとそれらの直近のフラグメントのエネルギー勾配のみを計算すれば良いので、大規模タンパクのファーマコホア部分のみを最適化したい場合などにおいて特に計算効率が良いと考えられる。本研究では、小規模タンパク質 TrpCage に対して FMO-MP2 法による部分構造最適化を行い、実験構造や HF 法によって求めた構造との比較を行う。また、構造最適化によるフラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) の変化を解析し、IFIE における構造最適化の影響について考察する。

【計算の詳細】

計算対象には小規模タンパク質 TrpCage を用いた。TrpCage は TRP6 と囲うように周囲のアミノ酸が疎水的な相互作用をする立体構造を形成しており、構造最適化には van der Waals 力が重要になる。本研究では、図 1 に示す TRP6 と周囲のアミノ酸のみを部分構造最適化した。エネルギー及びエネルギー勾配の計算は MP2/6-31G レベルで行い、比較用に HF/6-31G レベルでも行った。

構造最適化は各原子にかかる力が 5.0×10^{-3} hartree/bohr 以下になるまで行った。ここで、構造

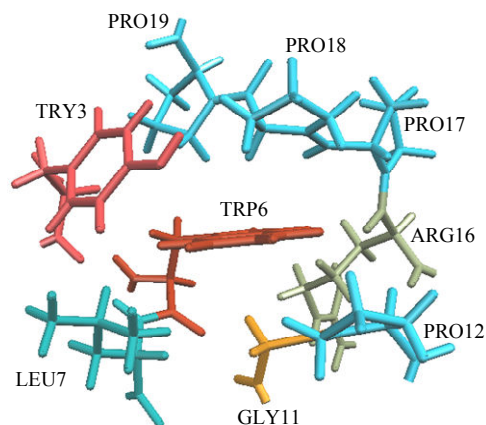


図 1: 小規模タンパク質 TrpCage の TRP6 と周辺のアミノ酸

最適化手法には、各種の Conjugate Gradient (CG) 法、Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法を実装した。なお、事前のテストでは収束に必要となるサイクル数は BFGS 法が最も少なく、次いで PR-CG 法が少ないことを明らかにしている。

【計算結果】

図 2 に実験構造を FMO-HF 法及び FMO-MP2 法に基づいて部分構造最適化した結果を示す。FMO-HF 法による最適化構造に比べ、FMO-MP2 法による最適化構造は実験構造からのずれが小さいことがわかった。

次に、構造最適化前後のフラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) の変化を解析した。図 3 に初期構造と FMO-MP2 法による最適化構造における TRP6 と周囲のアミノ酸間の IFIE を示す。この結果から、構造最適化によりアミノ酸間の IFIE に最大で -1.4 kcal/mol の変化が得られ、全体としては疎水的な相互作用は強くなる傾向が得られた。その他の詳細な結果と考察については当日ポスターにて発表する。

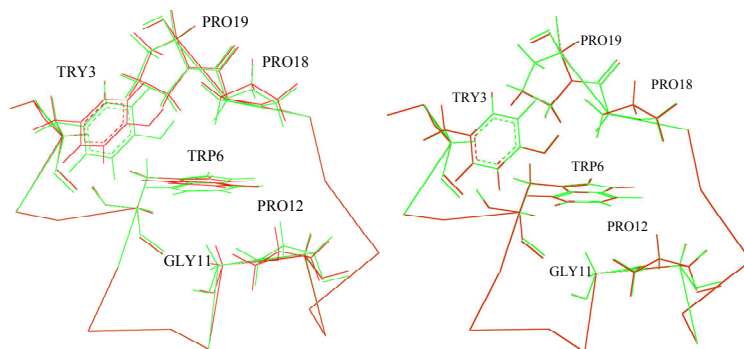


図 2: TrpCage の部分構造最適化前後の構造変化

緑 : 実験構造、赤 : 最適化構造

左 : FMO-HF/6-31G、右 : FMO-MP2/6-31G

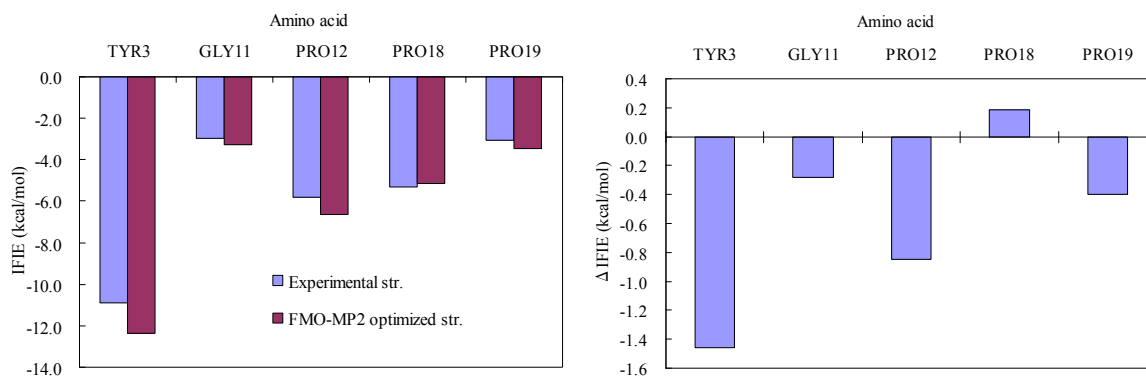


図 3 : 実験構造と FMO-MP2 法による最適化構造における TRP6 と周囲のアミノ酸間の IFIE (左) とそれらの差分 (右)

【謝辞】

本研究は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトにおいて実施された。

【参考文献】

- [1] T. Nakano et al. Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 475.
- [2] http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/dl/index.php?pScdownload_2
- [3] Y. Mochizuki et al. Chem. Phys. Lett. 504 (2011) 95.

3P097

FMO 高次相関計算に基づく塩基対の相互作用エネルギー評価

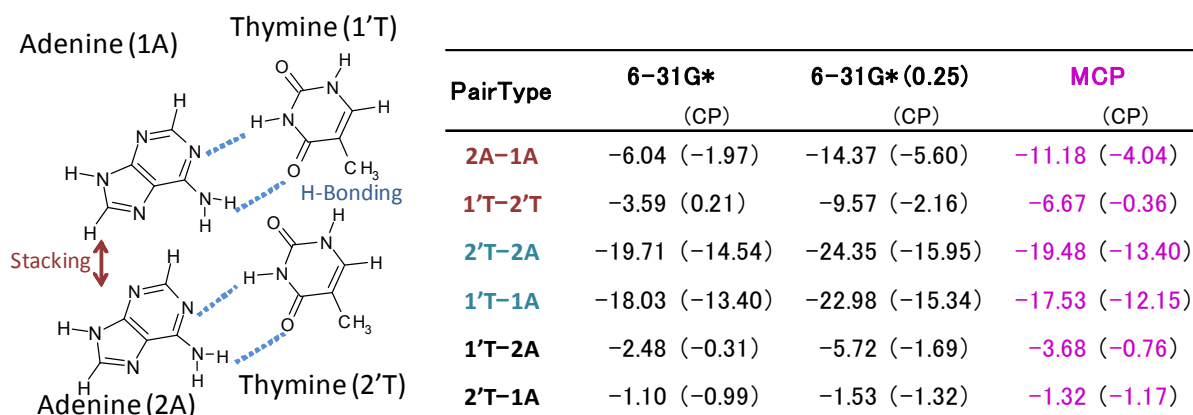
(立教大・理¹, 東大・生産研², みずほ情報総研³, 国立衛研⁴, お茶大⁵, 神戸大⁶)

山田悠¹, ○望月祐志^{1,2}, 福澤薫^{2,3}, 沖山佳生², 中野達也^{2,4}, 森寛敏⁵, 田中成典⁶

【序】 昨年の本討論会では、**4P070** : 「FMO 高次相関計算による相互作用エネルギー評価」で MP2 を超えた相関計算エンジンの ABINIT-MPX への実装とベンチマーク計算の一部を報告している。今回は応用事例として、DNA の塩基対の水素結合とスタッキングのエネルギーについて解析した結果を主に発表させていただく。

【計算エンジン】 ABINIT-MPX では、OpenMP/MPI 混成並列化によって MP3 専用エンジン[1]と CCSD(T)までカバーする汎用 CC/PT エンジン[2]が実装されており、PC クラスタから地球シミュレータ(ES2)までのプラットフォームに対応している。特に、ES2 ではベクトル処理によって DGEMM 演算が高効率で実行されることもあり、数百残基のタンパク質の計算が容易に行えるようになっている。CC/PT エンジンのタイミング例としては、512 プロセッサを用いた場合、198 残基の HIV-1 プロテアーゼ (198 残基) とロピナビルの複合体の FMO-CCSD(T)/6-31G 計算が 9.8 時間で完了できる他、Trp127+His のモデル系では FMO-MP4(SDTQ)/6-31G 計算で 1024 プロセッサの理論性能の 38.6%を記録するなど高い実性能を示している[2]。また、文献[1]ではインフルエンザウイルスの膜タンパク質の 1 つであるヘマグルチニン(HA)の 3 量体と Fab 抗体の複合系 (2351 残基) の FMO-MP3/6-31G 計算を ES2 の 1024 プロセッサで 5.8 時間で完了出来ることを示したが、最近フラグメント間相互作用エネルギー(IFIE)に基づく詳細解析を行って HA/Fab の相互認識の機構に関して計算化学の立場から新しい知見を提供した[3]。他方、石川ら[4]が最初に示したように BSSE-CP 補正は FMO/IFIE の定量性を高める上で本質的であり、ABINIT-MPX でも MP3 エンジンをベースに実装した[5]。

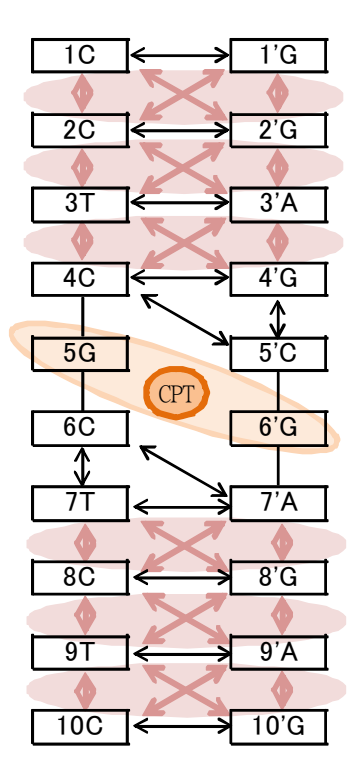
【2 塩基対モデル】 これは、DNA 塩基間の相互作用解析を理論的に調べていく上で基本となるユニットである。昨年の **4P070** では、4 つの 2 塩基対モデルの中で AA 対 (下左図) を取り、6-31G* 基底と d 関数の指数を小さくした 6-31G*(0.25)基底[6]を使って CCSD(T)レベルまでで評価した相互作用エネルギーをまとめ、MP2.5 経験的スケール修正[7]がコストの高い CCSD(T)と同程度の値を与えることを示した。6-31G*(0.25)の方がより大きな安定化を与えるが、系が大型化すると線形従属性に伴う諸問題 (環境静電ポテンシャルの精度など) が出易いこと、さらに後述



のシスプラチンと結合した DNA モデルのように重元素を含む系までを同じ精度でカバーすることなどを考え、モデル内殻ポテンシャル(MCP)基底[8]でも計算を行った。上表は MP2.5 による値であるが、MCPは 6-31G*よりも好ましい見積りを与えると思われる。

【12 塩基対モデル】 12 塩基対モデルでは、露わな水和層の厚みを変えて塩基部分の HOMO のエネルギーの変化を調べて 10 Åがコストと信頼性の観点からは妥当であることを確認している（リン酸部のカウンターイオンとしては Na⁺を置いた）。相互作用エネルギーの数値結果の詳細については当日示す。

【シスプラチン結合 10 塩基対モデル】 このモデルは文献[8]で用いたものと同じで、白金原子は 5G[^]6'G に架橋している。下表上段に水素結合エネルギー、下段に 1-4 スタッキングエネルギーを



PairType	HF	MP2	(CP)	MP3	(CP)	MP2.5	(CP)
1C-1'G	-39.38	-48.86	(-40.65)	-47.09	(-39.45)	-47.98	(-40.05)
2C-2'G	-39.62	-49.06	(-40.44)	-47.34	(-39.29)	-48.20	(-39.87)
3T-3'A	-12.99	-20.71	(-13.52)	-19.31	(-12.61)	-20.01	(-13.07)
4C-4'G	-37.40	-47.19	(-38.03)	-45.32	(-36.74)	-46.25	(-37.38)
7T-7'A	-16.48	-24.59	(-17.70)	-23.05	(-16.68)	-23.82	(-17.19)
8C-8'G	-36.31	-46.43	(-36.77)	-44.45	(-35.40)	-45.44	(-36.08)
9T-9'A	-14.46	-22.79	(-14.65)	-21.18	(-13.62)	-21.99	(-14.14)
10C-10'G	-38.56	-48.14	(-38.63)	-46.40	(-37.51)	-47.27	(-38.07)

PairType	HF	MP2	(CP)	MP3	(CP)	MP2.5	(CP)
1-2	11.55	-12.50	(-4.17)	-6.50	(0.96)	-9.50	(-1.61)
2-3	1.99	-24.60	(-17.62)	-17.27	(-11.25)	-20.93	(-14.44)
3-4	4.98	-19.77	(-8.20)	-12.82	(-1.99)	-16.28	(-5.09)
7-8	8.67	-23.99	(-13.01)	-15.09	(-5.15)	-19.55	(-9.09)
8-9	7.96	-21.60	(-13.51)	-14.04	(-7.04)	-17.82	(-10.28)
9-10	13.16	-18.03	(-6.71)	-9.48	(0.81)	-13.76	(-2.95)

まとめた (MCP 基底での計算)。CP 補正後の値で見ると、シスプラチンの結合によって大きく変形した 5G[^]6'G 部と近い 4C-4'G 対や 7T-7'A 対でも水素結合による安定化は有効に働いている。一方で、3T-3'A と 4C-4'G のスタッキング安定化は 8C-8'G と 9T-9'A に比べると相対的に小さくなっており、歪んだ構造の影響が出ていると思われる[9]。

【謝辞】 本研究は、東大生産研 CISS プロジェクト、ならびに立教大学 SFR からの支援を受けている。また、NEC ソフトの山下勝美氏には ABINIT-MPX のメンテナンスやベンチマーク計算などで技術サポートをいただいている。

【文献】 [1] Mochizuki et al., *Chem. Phys. Lett.* **493** (2010) 346. [2] Mochizuki et al., *Theor. Chem. Acc.*, to be published. [3] Yoshioka et al., *J. Mol. Graph Model.*, in press. [4] Ishikawa et al., *J. Comp. Chem.* **30** (2009) 2594. [5] Okiyama et al., *Chem. Phys. Lett.* **509** (2011) 67. [6] Jurecka et al., *Chem. Phys. Lett.* **365** (2002) 89. [7] Pitnak et al., *Chem. Phys. Chem.* **10** (2009) 282. [8] Ishikawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 159. [9] Yamada et al., manuscript in preparation.

Poisson-Boltzmann 方程式に基づいた連続溶媒モデルの FMO 法への実装と応用計算

(東大生産研¹, 国立衛生研², 立教大理³, 神戸大院シス情⁴)

○沖山 佳生¹, 中野 達也^{1,2}, 望月 祐志^{1,3}, 田中 成典⁴

【序論】フラグメント分子軌道法 (FMO 法)[1] を用いて、これまで様々なタンパク質などの大規模生体分子系の計算が行われて来た [2]。一方、気相中における計算例が多く、水溶液中などの外場を含む計算例はまだ少ない。特に、タンパク質の立体構造情報に基づく薬剤設計 (Structure Based Drug Design: SBDD) においては、周囲を溶媒に取り囲まれた生理条件化での第一原理計算による評価が重要となる。近年の計算機環境の向上に伴い様々な大規模計算が可能となる一方で、対象分子の周囲に露に水分子を配置させた精密な計算では、計算対象自体の規模が増大すると同時に、統計量を得るための十分なアンサンブル計算が必要となる。そこで、Polarizable Continuum Model (PCM) 法を初めとする誘電体モデルによって簡便に溶媒効果を取り込む方法論が用いられており、Fedorov らによる FMO 法との連携も進められている [3]。特に Poisson-Boltzmann (PB) 方程式を用いた溶媒モデルではイオンによる効果を Boltzmann 分布に基づいて取り込むことができるため、より生理条件に近いモデル化が可能である。こうした背景のもと、渡邊らは FMO 計算プログラム ABINIT-MP(X)[4,5] と PB 方程式解法プログラム DelPhi[6] とを組み合わせ、タンパク質計算への溶媒効果の取り込みを行った [7]。ただ、そのスクリプトベースによる計算スキーム (図 1(A)) では、ファイル入出力によるデータ受け渡しが必要となるため、扱いが煩雑で移植性にも困難を伴う。そこで今回、FMO 法に基づく静電ポテンシャル (ESP) フィッティング計算モジュールを開発し、ESP 電荷計算機能 (図 1(A) の CPF2DEN と RESP/AMBER の機能に相当) の ABINIT-MP(X) への内蔵化とともに、溶媒効果を取り込むための計算モジュールの整備を行った (図 1(B))。また、実タンパク質系を用いた実証計算も行った。

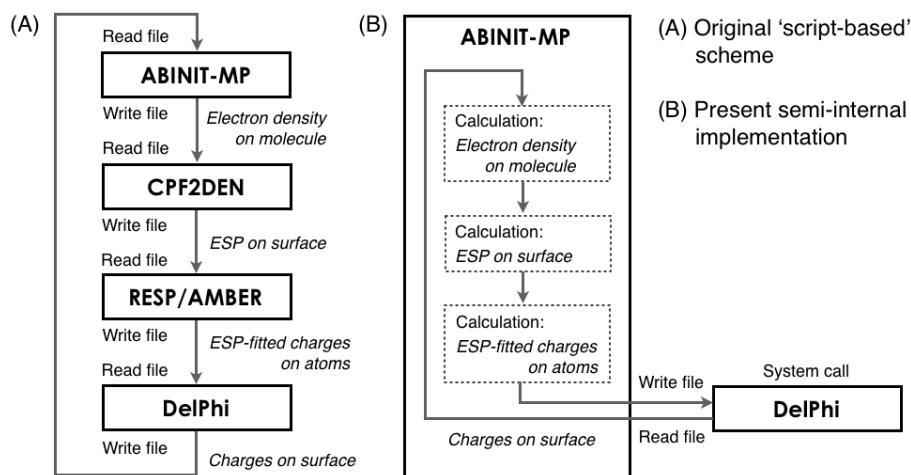


図 1: 溶媒効果を取り込むための実装

【方法】 Tanner らの定式化 [8] では、溶媒和エネルギーにおける静電的な寄与が

$$\Delta G^{\text{es}} = \langle \psi^{\text{s}} | H^0 | \psi^{\text{s}} \rangle - \langle \psi^{\text{g}} | H^0 | \psi^{\text{g}} \rangle + \frac{1}{2} [\langle \psi^{\text{s}} | H' | \psi^{\text{s}} \rangle + H''] \quad (1)$$

で与えられる (H^0 : 気相の Hamiltonian, H' : 表面電荷に対する一電子 Hamiltonian, H'' : 表面電荷と原子核間の Coulomb 相互作用, ψ^{g} : 気相での溶質波動関数, ψ^{s} : 液相での溶質波動関数)。溶媒による溶質の波動関数への影響は、溶質分子の周囲に置かれた表面電荷で再現され、またその分子表面における ESP を決定する PB 方程式への溶質からの寄与は、原子上に置かれた ESP 電荷で与えられるため、この溶質電荷と表面電荷の間で自己無撞着となるように反復計算を行う。

【結果と考察】 ここでは α -helix 型の (Ala)₅ を用いたフラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) と電荷分布に関する計算例を紹介する。計算レベルは HF/6-31G* であり、溶媒の分極率を 80.0、溶質の分極率を 1.0 として溶媒の影響を見積もった。フラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) を調べると、溶媒効果によって数 kcal/mol の変化が見られ、特に距離の離れたフラグメント間 (1 と 5) ではその静電相互作用が緩和された (表 1)。また、フラグメントごとの電荷分布の変化からは、C 末端 (フラグメント 5) から N 末端 (フラグメント 1) へ分極する描像が得られた (表 2)。その他の計算例並びに詳細は当日ポスターセッションで報告する。

表 1: (Ala)₅ における IFIE の溶媒の有無による変化

フラグメントペア			IFIE [kcal/mol]		
番号 (形式電荷 [e])	距離 [Å]		溶媒なし	溶媒あり	Δ
1 (+1) 3 (0)	3.3		5.9	11.1	5.3
1 (+1) 4 (0)	3.2		5.9	9.9	4.0
1 (+1) 5 (-1)	4.2		-31.3	-26.1	5.2
2 (0) 4 (0)	2.2		-1.8	-4.2	-2.4
2 (0) 5 (-1)	2.1		0.0	-3.0	-3.0
3 (0) 5 (-1)	2.7		8.1	14.5	6.4

表 2: (Ala)₅ における電荷分布の溶媒の有無による変化

フラグメント 番号	Mulliken[e]			Merz-Kollman[e]		
	溶媒なし	溶媒あり	Δ	溶媒なし	溶媒あり	Δ
1	0.852	0.978	0.126	0.879	0.994	0.115
2	0.099	0.106	0.008	-0.022	0.015	0.037
3	0.025	0.013	-0.011	0.018	0.022	0.004
4	-0.068	-0.059	0.009	-0.092	-0.044	0.049
5	-0.907	-1.039	-0.131	-0.782	-0.987	-0.205

【謝辞】 本研究は東大生産研 RISS プロジェクトの支援のもとで行われている。

【参考文献】 [1] K. Kitaura, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **312** (1999) 319. [2] D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 6904. [3] D. G. Fedorov *et al.*, *J. Comp. Chem.*, **27** (2006) 976. [4] T. Nakano, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **351** (2002) 475. [5] Y. Mochizuki, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **457** (2008) 396. [6] W. Rocchia, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6507. [7] H. Watanabe, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **500** (2010) 116. [8] D. J. Tannor *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 11875.

Fragment-based drug design (FBDD)を指向した

新規分割法に基づく FMO 計算

(東大・生産研¹、みずほ情報総研²、立教大・理³、
 NEC ソフト⁴、神戸大院・シス情⁵、国立衛生研⁶)
 ○渡邊千鶴¹、福澤薫^{1,2}、沖山佳生¹、望月祐志^{1,3}、塚本貴志^{1,2}、
 山下勝美⁴、守田伸明⁴、田中成典⁵、中野達也^{1,6}

【序】

フラグメント分子軌道(FMO)法[1]は、乳癌など疾病と深く関わる核内受容体などの様々な生体高分子のリガンド結合メカニズムの説明に応用されてきた[2]。特に、FMO法ではフラグメント間相互作用エネルギー(IFIE)解析により、タンパク質-リガンド間の分子間相互作用を、アミノ酸残基単位で明らかにしてきた。しかし、FMO法をFragment-based drug design(FBDD)へ応用するためには、リガンド結合メカニズムのより詳細な情報(リガンドをフラグメント分割したIFIE解析等)が必要である。本研究では、FMO法に高次の多体効果[3]を取り入れることにより、更に細かいフラグメント分割でも精度を落とすことのない、FBDDを指向した新規フラグメント分割(主鎖-側鎖分割、リガンド分割)法に基づくFMO計算を行った。

【理論】

多体効果(三体項)を取り入れた生体高分子の総エネルギーを以下の式で定義する。

$$E = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta \tilde{E}_{IJ} + \sum_{I>J>K} \Delta \tilde{E}_{IJK}$$

ここで、I, J, Kはフラグメントの番号を表す。二体項、三体項まで計算するものをFM02、FM03計算と呼ぶ。今回、新規フラグメント分割方法として、図1(a)に示すようなタンパク質の主鎖-側鎖分割、(b)エストロゲン受容体(ER)-17β-estradiol(EST)複合体におけるリガンド分割について検討を行った。

【計算の詳細】

本研究では、ABINIT-MPを用いてFMO計算を行った[4, 5]。ERの50残基モデルを用いて、ER-EST複合体の主鎖-側鎖分割、およびリガンド分割した場合のFM02, FM03計算

(HF/ST0-3G, HF/6-31G, MP2/6-31G)を行い、IFIE解析を行った。FM02, FM03計算(HF/ST0-3G)については、精度検証のためConventional計算(HF/ST0-3G)も行った。

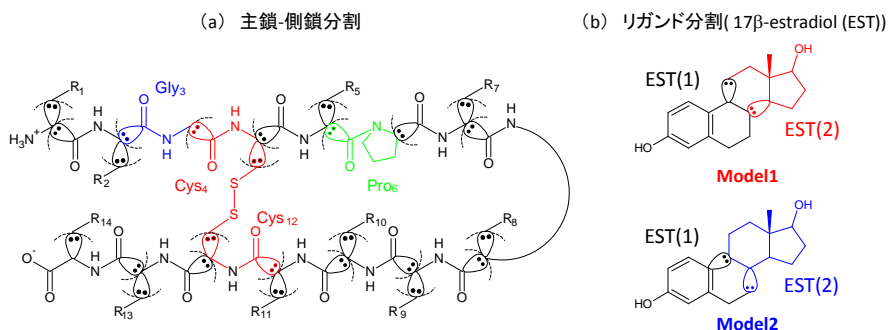


図1:新規フラグメント分割方法。(a)主鎖-側鎖分割、(b)リガンド分割。

【結果と考察】

表 1 に ER-EST 複合体の主鎖分割、主鎖-側鎖分割、リガンド分割(有・無) の場合の FM02, FM03 計算と Conventional 計算の Total energy (HF/STO-3G) の差を示す。主鎖-側鎖分割の場合、FM02 に比べて FM03 計算は、計算時間は約 4 倍かかるが、Conventional 計算との Total energy の差は約 1/6400 以下 (-6360kcal/mol → 1kcal/mol) となる。そして、主鎖-側鎖分割の FM03 計算と、従来の主鎖分割の FM02 計算と比べると、計算時間は約 2.5 倍かかるが、Conventional 計算との Total energy の差は約 1/14 以下 (-14kcal/mol → 1kcal/mol) となる。さらにリガンド分割の有無による Total energy の差も FM02 から FM03 計算にすることによって減少することが確認でき、この傾向は 6-31G 基底でより顕著である。以上より、FM0 法に三体項の効果を取り入れることによって、従来よりも、さらに細かいフラグメント分割が可能となった。

表 1 : ER-EST 複合体の Total energy

フラグメント分割方法		° Difference of Total energy (kcal/mol)		Total time (sec) (16cores, Np=4)	
タンパク質	リガンド	FM02	FM03	FM02	FM03
°主鎖分割	リガンド分割無し	-13.500	-2.388	11226.4	30118.2
	Model1	-14.171	-2.572	9651.5	26962.5
	Model2	-14.757	-2.665	9664.3	21406.2
°主鎖-側鎖分割	リガンド分割無し	-6355.658	1.276	8004.1	32740.1
	Model1	-6356.343	1.102	6730.0	28537.8
	Model2	-6356.922	1.027	7012.0	28931.9

^a Divided at CA atoms.

^b Divided at CA and CB atoms.

^c Compared with the conventional calculation (E=-14168503.164kcal/mol).

*HF/STO-3G, without ESP approximation.

次に、ER-EST 複合体における主鎖-側鎖分割、およびリガンド分割(Model1) した場合の IFIE 解析を行った(図 2)。フラグメント EST(1) は Glu353, Arg394, Phe404 の側鎖、Thr347 の主鎖、EST(2) は His524 の側鎖と引力相互作用する。このようなフラグメント分割により、精度を落とすことなくリガンドの部分構造とアミノ酸残基との相互作用を詳細に解析することが可能となった。

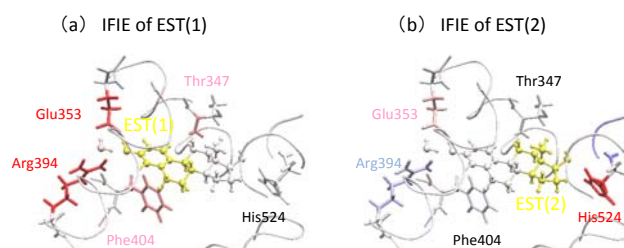


図 2 : ER-EST 複合体の IFIE (FM03-MP2/6-31G)

【謝辞】

本研究は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトにおいて実施された。

【参考文献】

- [1] K. Kitaura et al. Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 319.
- [2] K. Fukuzawa et al. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 16102.
- [3] D.G. Fedorov et al. J. Chem. Phys. 120 (2004) 6832.
- [4] T. Nakano et al. Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 475.
- [5] http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/dl/index.php?pScdownload_2

3P100

開殻系 FMO 計算法の整備と応用

(立教大・理¹, 国立衛生研², 東大生産研³, お茶大⁴, 産総研⁵, NEC ソフト⁶) ○加藤 雄司¹, 中野 達也^{2,3}, 望月 祐志^{1,3}, 沖山 佳生³, 藤原 崇幸¹, 森 寛敏⁴, 古明地 勇人⁵, 山下 勝美⁶

【序】

近年、開殻分子に対する理論的研究への関心が高まりつつある。全体の要素分割に基づいて巨大分子系へ適用するアプローチとしては、ROHF系のFMO-PT2/CC計算[1]や、UHF/UDFTのD&C計算[2,3]などの計算方法が整ってきている他、FMO-UHF/UMP2については商用版[4]も存在している。一方、我々は独自開発のFMO 計算システムであるABINIT-MPXで、開殻ではCCSD(T)までの高次相関法、力ではMP2エネルギー微分までの実装を済ませているが、開殻系への応用についてはこれから本格的に展開していくところである[5,6]。今回のポスターでは、FMO-UHFのエネルギー微分の開発と、FMO-MDへの応用について主に報告させていただきたい。

【実装】

FMO計算では最初に分子をフラグメントに分け、先ずモノマーのSCF 計算を環境静電ポテンシャル(ESP)の下で自己無撞着電荷(SCC)になるまで繰り返すが、開殻軌道を持つモノマーにはUHFを適用して解く。モノマーSCCが収束すれば、決められたESPを使ってフラグメントダイマーの計算を行う。この際、開殻モノマーを含むダイマーにはUHFが使われる。これが2体の効果を取り込んだFMO2であり、さらにトリマー計算によって3 体の効果も取り込むとFMO3となる。また、モノマー、ダイマー、トリマーの各ステージで個々のHF 手続き収束後に続けてMP2計算を行って相関エネルギー補正を得る。

UHF微分は、 P^T を密度行列として α, β 電子密度行列 P^α, P^β の和とし、 W^α, W^β をエネルギー荷重密度行列、 $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ を2電子積分とすると、開殻HFの場合の翻案的に下式のように表せる[7]。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \alpha} = & \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^T \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} H_{\mu\nu}^{core} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^T P_{\lambda\sigma}^T \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\nu|\sigma\lambda) \right) - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} V_{nuc} \right) - \sum_{\mu\nu} W_{\nu\mu}^\alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} S_{\mu\nu} \right) - \sum_{\mu\nu} W_{\nu\mu}^\beta \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} S_{\mu\nu} \right) \end{aligned}$$

この式を元にして、UHFエネルギー微分ルーチンをコーディングすると共に、FMO-UHFでの微分値も得るようにした。ABINIT-MPXで力を計算し、MDプログラム:PEACHと連携させることで、2体だけでなく3体の補正を含むFMO-UHF/MDシミュレーションを実現している。

【結果】

先ず、FMO-UHF 法について、OH-(H₂O)₂, CH₃-(CH₄)₈でテストした結果を示す。構造は、Gaussian03で UMP2/6-31G*レベルで最適化したものを用いた。FMO計算には6-31G 基底を用いた。得られた全エネルギーとGaussian03のUHF法の結果をTable 1にまとめる。3分子からなるOH-(H₂O)₂ はFMO3の結果ではUHF法のエネルギーと一致し

Table 1: FMO-UHF と G03 UHF のエネルギー差

	Total Energy (a.u.)	Δ to UHF
OH-(H ₂ O) ₂		
FMO2-UHF	-227.368248	0.005970
FMO3-UHF	-227.362278	0.000000
UHF	-227.362278	
CH ₃ -(CH ₄) ₈		
FMO2-UHF	-360.988004	0.000411
FMO3-UHF	-360.987542	0.000051
UHF	-360.987593	

ている。同様に、 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8$ の結果も、FMO2よりもFMO3の方がUHF法の値に近くなっており、文献[1]で指摘されているように開殻の場合には、3体補正の寄与が重要になることが示されている。

Table 2: $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n= 1-6) の Gaussian03 による構造最適化の結果

	R (Cu-O) (Å)	BE (kcal/mol)	MPA	Spin Density	$\langle S^2 \rangle$
UHF/6-31G (6-31G*)					
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$	1.923 (1.922)	96.392 (88.056)	1.805 (1.800)	1.003 (1.003)	0.750 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$	1.924 (1.925)	92.010 (83.473)	1.643 (1.624)	1.003 (1.003)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3$	1.942 (1.941)	89.553 (81.335)	1.566 (1.490)	0.976 (0.974)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.993 (1.994)	80.762 (73.124)	1.528 (1.490)	0.964 (0.963)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.053 (2.058)	72.410 (65.414)	1.508 (1.457)	0.961 (0.961)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.115 (2.121)	65.189 (58.888)	1.513 (1.445)	0.967 (0.967)	0.751 (0.751)
UMP2/6-31G*					
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$	1.892	98.225	1.738	1.003	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$	1.884	93.716	1.505	1.004	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3$	1.901	90.542	1.382	0.944	0.752
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.951	81.371	1.309	0.925	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.016	72.624	1.262	0.928	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.079	65.250	1.239	0.939	0.751

本要旨では、先行研究の水和 Zn^{2+} のFMO-MDシミュレーション[8]に習って事前検討として行った、 Cu^{2+} の水和クラスターモデル: $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n= 1-6) の計算結果を示すことにする。Gaussian03を用いて UHF/6-31G, 6-31G*, UMP2/6-31G*レベルで計算を行い、Cu-O距離、水分子1つ当たりのCuとの結合エネルギー (BE)、Cu上のMulliken電荷(MPA)、Cu上のスピン密度ならびに $\langle S^2 \rangle$ の値をTable2にまとめた。どの計算レベルでも、水和数が増えるごとに結合距離が伸び、水1つ当たりの結合エネルギー(BE)が小さくなっている。これは、配位する水が多くなると相互反発によって水1つ当たりの結合が弱くなるからと考えられる。さらに、MPA、スピン密度についても水和数が増えると、それぞれ値が小さくなっている。MPAについては水の孤立電子対からのCu側への電子供与が過大に見積もられている可能性があり、MDの本計算では自然密度解析(NPA)とする予定である。また、スピン密度は水側へ若干の移動が起こっているが、大きな問題がある数値ではなく3d開殻の局在性は保たれていると言える。また幸いにも、 $\langle S^2 \rangle$ の値もスピン汚染はほとんど現れていないという結果になった。全体として計算レベルで結果に大きな違いは無く、UHF/6-31Gでも準定量的な議論が出来ると考えられる。

以上の Cu^{2+} 水和モデル系の事前検討から、FMO-MD計算はUHF/6-31Gレベルで行うことにした。動径分布関数等のMDの結果については発表当日に詳細を示したい。

【謝辞】

この研究開発は、旭硝子奨学金ならびに立教大学S FRからの支援を受けて進められている。

【参考文献】

- [1] S. P. Pruitt et al., *J. Chem. Theory Comp.* **6** (2010) 1. [2] M. Kobayashi, et al., *Chem. Phys. Lett.* **500** (2010) 172. [3] T. Yoshikawa, et al., *Theor. Chem. Acc.*, in press. [4] <http://www.advancesoft.jp/> [5] 加藤ら, 日本化学会2011年会, 2F3-12. [6] 望月ら, 日本化学会関東支部会2011, PB1b011. [7] P. Pulay, *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 241. [8] T. Fujiwara et al., *Chem. Phys. Lett.* **490** (2010) 41.

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

(金沢大院・自然) ○大前裕莉子, 齋藤大明, 川口一朋, 長尾秀実

【序】

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

【計算】

計算モデルとして、グルタチオン (図 1) と θ クラスのヒトグルタチオン転移酵素 T2-2 (hGSTT2-2) を用いた。初期座標は Protein Data Bank(PDB)に登録されている結晶構造 (PDBID:1LJR) (図 2) に水素を付加させたものを用いた[1]。1LJR はグルタチオンを含む hGSTT2-2 の結晶構造であり、総原子数は 7910 個、総残基数は 245 残基である。1LJR (転移酵素とグルタチオンの複合体) をモデル 1、1LJR からグルタチオンを 1 つ取り除いたものをモデル 2、1LJR からグルタチオンを 2 つ取り除いたものをモデル 3 とする。MD シミュレーションに用いる力場は、Amber force field 03[2]にグルタチオンの力場ファイルがあらかじめ用意されていないため、antechamber を用いて、グルタチオンのトポロジーを作成し、それを Amber force field 03 に加えたものを力場として用いた。分子動力学シミュレーションには、AMBER10 を用い、溶媒として TIP4P モデル[3]の水分子を 12377 個配置した。カッ

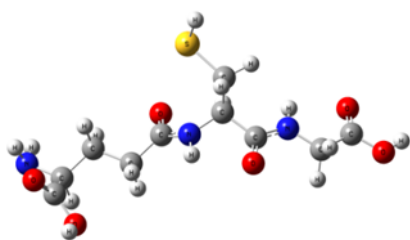


図 1 グルタチオン

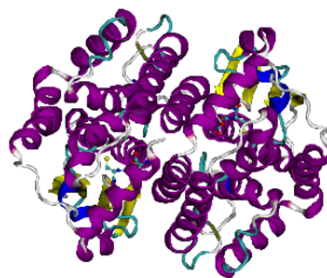


図 2 1LJR の高次構造

トオフ距離は 8\AA とし、NPT アンサンブルで温度 300K 、圧力 1atm で 60ns の計算を行った。MD シミュレーションによって作成されたトラジェクトリーファイルを用いて根平均二乗偏差 (RMSD) のグラフを作成した。結合自由エネルギーはモデル 1、モデル 3 とグルタチオンのそれぞれの溶媒和自由エネルギーと内部エネルギーの値の差から評価する。溶媒和自由エネルギーの評価にはエネルギー表示法を用いた[4]。エネルギー表示法は溶媒中に溶質を水和させた系 (溶質・溶媒系) および純粋溶媒に溶質を挿入した系 (参照溶媒系) のそれぞれのエネルギー分布関数 $\rho(\epsilon), \rho_0(\epsilon)$ から溶質の溶媒和自由エネルギーを評価する手法である。溶媒和自由エネルギー計算には系が平衡化したと考えられる 40ns 以降のデータを用いた。

【結果】

グルタチオンとグルタチオン転移酵素 T2-2 の MD シミュレーションの結果から、モデル 1,2,3 の RMSD の結果を図 3 に示す。モデル 1,2,3 は 40ns 以降で平衡に達したと考え、解析には 40ns 以降のデータを用いた。エネルギー表示法の計算から得られた $\rho(\epsilon), \rho_0(\epsilon)$ のエネルギー分布図は図 4 のようになった。 10kcal/mol よりエネルギーが低い領域を相互作用領域、高い領域を排除体積領域とし、これらの分布関数を用いて過剰化学ポテンシャルの計算を行った。モデル 3 とグルタチオンの結合自由エネルギーについては、結合前と後の内部エネルギー差が $-292 \pm 174 \text{ kcal/mol}$ 、過剰化学ポテンシャルの差が $-8.1 \pm 47 \text{ kcal/mol}$ となり、結合自由エネルギーは $-283 \pm 180 \text{ kcal/mol}$ と見積もることができた。転移酵素とグルタチオンの結合自由エネルギーには内部エネルギーの差が大きく寄与していると考えられる。モデル 2 とグルタチオンの結合自由エネルギーの計算結果と考察については当日発表する。

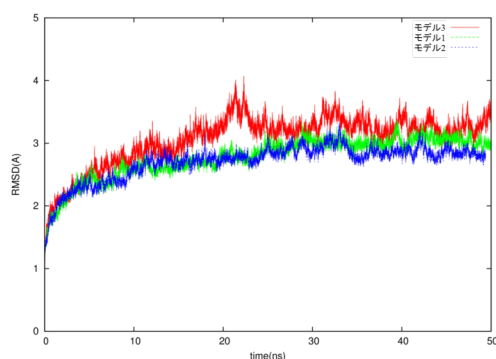


図 3 モデル 1,2,3 の RMSD

赤:モデル 1,緑:モデル 2,青:モデル 3

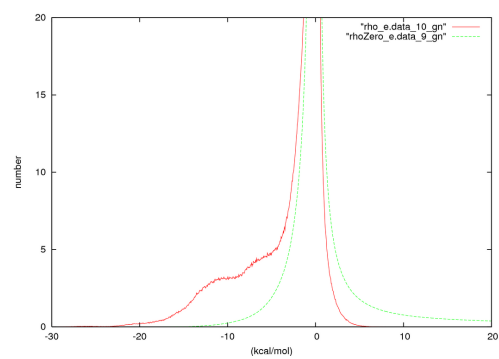


図 4 モデル 1 の複合体のエネルギー分布関数

赤:溶質・溶媒系 $\rho(\epsilon)$, 緑:純粋溶媒系 $\rho_0(\epsilon)$

【Reference】

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

CO 分子配向制御におけるレーザーパルスの最適化：
 整列を経由する２段階機構

(東北大院・理) ○中嶋克宏, 阿部弘哉, 大槻幸義, 河野裕彦

【序】分子や電子のダイナミクスを研究する上で、分子の向きをそろえることは重要である。気相における通常の実験では分子の向きはランダムであり、分子の向きに依存する効果は空間的に平均化され失われてしまう。分子を整列・配向させることができれば、分子固定系での実験が可能になる。なお、図 1 に 2 原子分子を例に示したが、分子の角度分布を非等方にするを整列制御 (図 1(a))、さらに向きまでそろえることを配向制御 (図 1(b)) とよぶ。

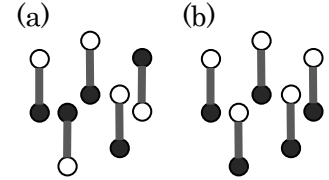


図 1 2 原子分子の(a)整列 (b)配向の古典的な描像

気体分子の整列制御法として、直線偏光の超短レーザーパルスと誘起双極子モーメントとの相互作用を利用する手法がある。この場合、分子軸がレーザーの偏光方向に平行 (整列した状態) になるように力が働く。この手法により等核二原子分子などを整列制御させることで、波動関数イメージングを含むさまざまな応用が報告されている[1]。

一方、配向制御の場合、分子を一方向に向けるために、空間的に非対称な相互作用が必要である。従来静電場が多く用いられてきたが、静電場は配向制御以外のダイナミクスにも影響を与える可能性があり応用上望ましくない。近年、800 nm の基本波とその第二高調波を組み合わせた非対称なレーザーパルス (図 2) により、わずかではあるが CO 分子を静電場を用いずに配向制御した実験が報告された[2]。これを踏まえ本研究では、3 次の分極相互作用まで取り入れた最適制御シミュレーションを行い、800 nm + 400 nm 波長領域で CO 分子の配向制御機構を数値的に解析する。

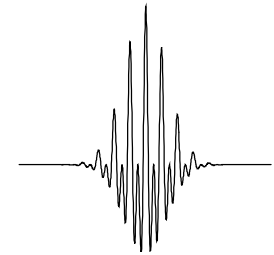


図 2 非対称レーザーパルスの波形

【理論】CO 分子を剛体回転子 (回転周期 $T_{\text{rot}} = 8.64$ ps) で近似する。直線偏光レーザー電場(1)

$$\mathbf{E}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t) \cos \omega t + \boldsymbol{\varepsilon}_{400}(t) \cos 2\omega t \quad (1)$$

との相互作用を考える。ここで、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t)$ 、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{400}(t)$ はそれぞれレーザー電場の 800 nm, 400 nm 成分の包絡線関数である。搬送周波数 ω についてサイクル平均をとると、全ハミルトニアンは(2)式で与えられる。

$$H = BJ^2 - \frac{1}{4} \boldsymbol{\alpha} \cdot [\boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t) + \boldsymbol{\varepsilon}_{400}(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{400}(t)] - \frac{1}{8} \boldsymbol{\beta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{800}(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{400}(t) \quad (2)$$

ここで、 B は回転定数、 J は角運動量演算子、 $\boldsymbol{\alpha}$ は分極率、 $\boldsymbol{\beta}$ は超分極率である。偏光方向と分子軸のなす角を θ とし配向度合を(3)式のような $\cos \theta$ の期待値で評価する。また、整列度合は $\cos^2 \theta$ の期待値で評価する。

$$F = \langle \psi(t_f) | \cos \theta | \psi(t_f) \rangle \quad (3)$$

ここで、 t_f は制御終時刻、 $|\psi(t)\rangle$ は回転波動関数である。(3) 式の F に極大値を与えるレーザー電

場が配向制御に最適な電場である。レーザー電場 $E(t)$ における F の第一変分から、電場設計方程式が導かれる。これを数値的に解き、最適電場とダイナミクスを同時に求める方法を最適制御シミュレーションとよぶ。本研究では、非線形相互作用を含む場合でも単調収束が保証された対称分割アルゴリズム[3]を用いる。

【結果と考察】CO 分子の配向制御を目的にした最適制御シミュレーションの結果を図 3 に示す。温度 0 K、制御終時刻 T_{rot} とした。図 3(a)には最適電場の包絡線関数、図 3(b)は $\cos^2\theta$, $\cos\theta$ の期待値の時間変化を示す。終時刻において高い配向度合 ($F=0.92$) が得られた。最適電場は主に 2つのパルスから成る。最初のパルスが照射されると $\cos^2\theta$ の期待値が高まる。つまり分子が整列した状態(図 1(a))になる。再び整列度合いが高まるタイミングで、2つ目のパルスが照射されることで分子は配向する。

この結果をもとに半値全幅 83 fs の 2つのガウスパルス(図 4 挿入図)を用いて解析した。時刻 0 のパルスは 800 nm パルス(ピーク強度 15 GV/m)であり最適電場と同じく整列にのみ寄与する。時刻 τ のパルスは 800 nm + 400 nm の非対称パルス(両成分ともにピーク強度 20 GV/m)

であり分子を配向させることができる。パルス遅延時間 τ を変化させながら配向度合の最大値を計算した(図 4)。その結果、非対称パルスの入射時の整列度合が高いほど得られる配向度合も高くなることが分かった。なお、800 nm パルスの代わりに同強度の非対称パルスで計算しても図 4 とほぼ同じ結果が得られた。以上から分子整列を経由する機構が配向制御に重要であると考えられる。

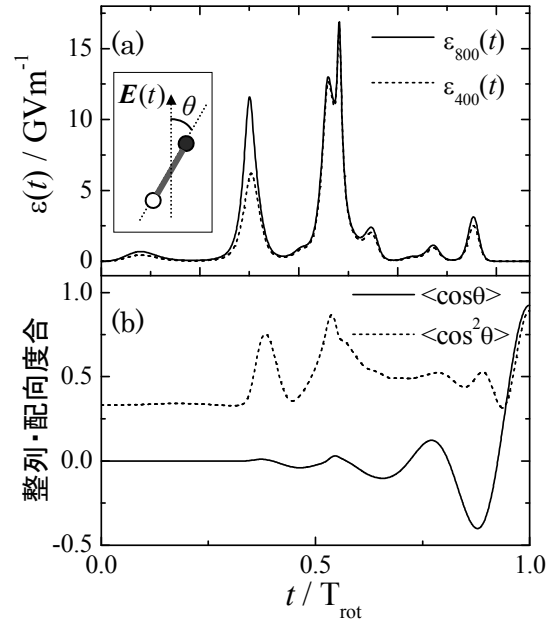


図 3 (a) 最適電場の包絡線関数
(b) 整列・配向度合

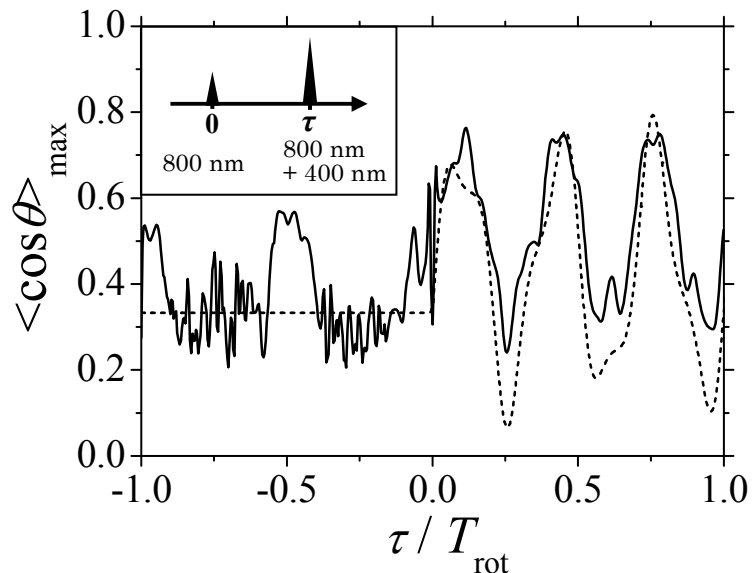


図 4 実線： τ に対する配向度合の最大値
破線：非対称パルス入射時の整列度合

- [1] J. Itatani, P. Corkum *et al.*, *Nature* **432**, 867 (2004).
- [2] S. De *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 153002 (2009).
- [3] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A.* **77**, 033414 (2008).

3P103

ヨウ素分子振電状態でのゲートパルス設計における緩和効果

(東北大院・理) ○今井甫、大槻幸義

【序】 Feynman と Deutsch の先駆的な研究から始まる量子情報処理は、古典コンピュータでは解けない大規模なデータベース検索や素因数分解を短時間で計算できるので、大きな興味を持たれている。従来の情報処理の最小単位であるビットに対応して、量子情報処理の最小単位は量子ビットとよばれ量子力学的な重ね合わせ状態をとることができる。量子情報処理は、量子ビットと論理演算を行うゲート操作から構成される。ゲート操作には、近年のレーザー技術の発展により可能になった整形レーザーパルスの利用が考えられている(以下、ゲートパルスとよぶ)。しかし、デコヒーレンスと呼ばれる重ね合わせ状態の破壊が起こるために、ゲート操作の実行の際にエラーが発生するという問題がある。

分子には多数の量子状態があるので、量子ビットの有力な候補になっている。ゲートパルスの複雑な波形は最適制御理論を用いることで設計できる。いくつかの最適化アルゴリズムの定式化が考えられていて、ゲート操作の信頼度を評価する値であるフィデリティの定義が異なる。多ターゲット最適制御理論^[1]は複数の初期状態 $\phi_k(t=0)$ とターゲット状態 ϕ_{kf} との間の時刻 $t=T$ における遷移確率の平均 $\sum_{k=1}^N |\langle \phi_{fk} | \phi_k(T) \rangle|^2 / N$ の値をゲートのフィデリティとする。ここで、 $\phi_k(0); k=1,2,\dots,N$ の張る空間は量子状態全体の中で量子ビットがとり得る部分である。Kosloff等の方法^[2]では着目するゲート操作 Ω と時間発展演算子 $U(T,0)$ とがユニタリ演算子であることを用いる。それらが一致したときに最大となる、 $\text{ReTr}(\Omega^\dagger U(T,0)P_N)/N$ (P_N は量子ビット状態への射影演算子)の値をゲートのフィデリティとする。

従来のゲートパルス設計アルゴリズムはデコヒーレンスによる重ね合わせ状態の破壊を考慮していない。本研究ではマスター方程式によるデコヒーレンスの存在する時間発展の定式化を用いて、ゲートパルス設計の新たな手法^[3]を用いた。

【理論】 デコヒーレンスを含む時間発展はリウビル空間マスター方程式

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = \mathcal{L}(t)\rho(t) - \Gamma\rho(t) \quad (1)$$

によって表現される。ここで ρ は密度行列であり、 Γ は緩和効果演算子、 $\mathcal{L}(t)$ は時間依存リウビルアン $\mathcal{L}(t)\rho(t) = [H(t), \rho(t)]$ を表す。

着目するゲート操作によるユニタリ変換とパルス照射下での実際の時間発展との比較法に注目すると、従来法^[2]は両者の差を最小にすることに相当する。本研究では、リウビル空間における両者の和の2乗を用いたフィデリティ F を

$$F = \frac{1}{4N^2} \sum_{m,n=1}^N |G(T,0)|mn\rangle + \Omega_{\otimes}|mn\rangle|^2 \quad (2)$$

とすることで、最適化したパルスを評価する^[3]。ここで $|mn\rangle; m,n=1,2,\dots,N$ は線形結合で任意の演算子を表し、密度行列は $\rho = \sum_{mn} r_{mn}|mn\rangle$ で表せる。 $G(t,0)$ は密度行列の時間発展演算子

$\rho(t) = G(t, 0)\rho(0)$ 、 Ω_{\otimes} はリウビル空間のユニタリ演算子 $\Omega_{\otimes}\rho = \Omega\rho\Omega^\dagger$ である。このフィデリティを最大化するために開発されたアルゴリズムは単調収束性をもつことが証明されている^[3]。

【応用】量子ビットとしてヨウ素分子を用いた量子情報処理のモデルを考えた。ゲート操作として離散フーリエ変換に着目した。ヨウ素分子の4つの振動状態 $v_B = 28, 29, 30, 31$ (図1)に2量子ビットの2進法表記00, 01, 10, 11を割り当てた。これらの振動状態は基底状態 $v_X = 0$ からのFrank-Condon因子が比較的大きい。2つの電子状態の間の遷移を引き起こす共鳴レーザーパルス電場を、離散フーリエ変換を達成するように最適化した (図2 (a))。また、環境との相互作用として電子位相緩和 γ_{el} を考えた。例えば気相中の自然放出では、実際の電子位相緩和は数 ns 程度である。シミュレーションの制約から、1 ps の終時刻までに効果が十分に現れるように数 cm^{-1} 程度の大きな値を仮定して最適化を行った (図2(b))。

【結果】

図2(a),(b)のパルスをそれぞれ異なる電子位相緩和の条件下で時間発展させた場合のゲート操作のフィデリティへの影響を調べた。(a)のパルスは緩和がない系に適用された場合 (表1. (a)-0 cm^{-1}) に99.6%の高いフィデリティであるが、5 cm^{-1} の緩和をもつ系 ((a)-5 cm^{-1})では77%まで低下した。一方、(b)のパルスは緩和のない場合((b)-0 cm^{-1})でのフィデリティが97%と、若干の減少がみられたが、5 cm^{-1} の緩和をもつ系((b)-5 cm^{-1})に対しては81%までの回復が見られた。この回復は、密度行列の純粋度 $\text{Tr}(\rho^2)$ の減少の抑制が主な原因である (表1. (a)-5 cm^{-1} , (b)-5 cm^{-1})。

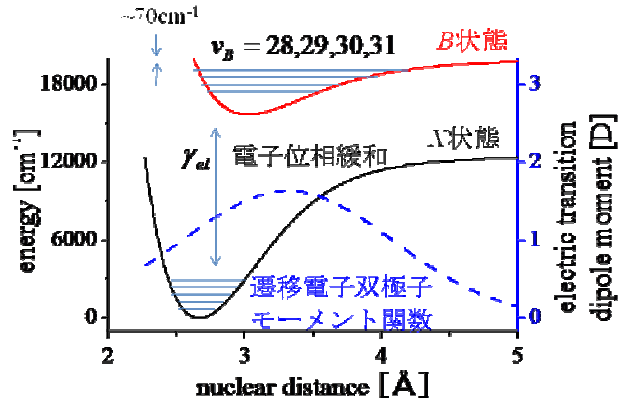


図1. I₂の2電子状態モデルと相互作用

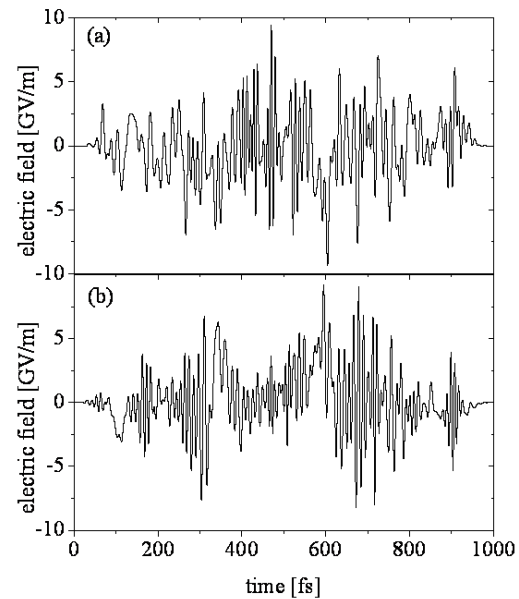


図2. (a)0 cm^{-1} 、(b)5 cm^{-1} の緩和で設計した電場

表1. 電場(a)と(b)に2通りの緩和パラメータを与えて時間発展した時のフィデリティと純粋度

電場	緩和	フィデリティ	純粋度
(a)	0 cm^{-1}	0.996	1
	5 cm^{-1}	0.77	0.58
(b)	0 cm^{-1}	0.97	1
	5 cm^{-1}	0.81	0.70

[1] C. M. Tesch, L. Kurtz and R. de Vivie-Riedle, Chem. Phys. Lett. **343**, 633 (2001).

[2] J. P. Palao and R. Kosloff, Phys. Rev. Lett. **89**, 188301 (2002).

[3] Y. Ohtsuki, New J. Phys. **12**, 045002 (2010).

3P104

量子化学計算によるアスコルビン酸の酸化還元電位

(金沢大院・自然) ○杉森 哲也, 齋藤 大明, 川口 一朋, 西川 清, 長尾 秀実

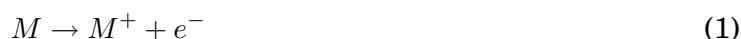
【序論】

銀鏡反応は従来までグルコースやアルデヒドなどの弱い還元剤でしか起きないと思われていたが、還元剤の滴下量や濃度を調整すれば、アスコルビン酸などの強い還元剤でも常温で起きることが過去に実証されている。金鏡の生成もアスコルビン酸を用いることによってできる。しかし、最初に試験管内の塩化金酸にアスコルビン酸を滴下しても金鏡反応は起きず、コロイド生成反応が起きて溶液が赤色に変化する。そこで、シュウ酸でいったん金鏡を析出した後、アスコルビン酸のような還元剤を用いるときれいな金鏡が生成されやすいという事実が明らかになっているが、詳細なメカニズムはあまり分かっていない [3]。

本研究で考察するアスコルビン酸は電子伝達機能 (還元性) を持つため、分子レベルでの計算をおこなうことはバイオ電池の電圧向上や糖尿病の予防薬開発などの機構解明につながる。今回の研究では、まず、アスコルビン酸の酸化還元電位の定性値を量子化学計算によって決定・比較することを目的とする。

【計算方法】

一電子移動は酸化還元反応に相当する。電子供与体 (還元体) と電子受容体 (酸化体) の強さは標準酸化還元電位 (標準電極電位) として表現される [1]。



この反応の自由エネルギー差が ΔG で表されるとすると、起電力 E はネルンストの式から以下のように記述することができる [2]。

$$E = -\frac{\Delta G(gas) + \Delta G(solv)}{nF} \quad (2)$$

ここで n は移動電子数、 F はファラデー定数を意味する。 $\Delta G(gas)$ は真空中での反応の自由エネルギー差、 $\Delta G(solv)$ は水溶液中での溶媒和自由エネルギーを表している。この溶媒和自由エネルギーを求めるために、今回の計算では PCM と呼ばれる誘電連続体モデルを使用した。グルコースとアスコルビン酸の分子構造は PDB ファイルに記述されているものを使用し、Gaussian03 によって構造最適化をした後に B3LYP/6-31G などで真空中および水溶液中での反応のエネルギー差を計算した。

【計算結果】

前述の計算方法により、シュウ酸(図1)・アスコルビン酸(図2)・グルコース(図3)の一電子還元に対するエネルギー差の計算を真空中および水溶液中でおこなった。その一例である計算結果を表1および図5に示す。計算結果によれば、アスコルビン酸の酸化還元電位が他のそれよりも比較的高いという事実は実験結果と一致していた。だが、他の手法も併用して用いる方がより詳細かつ厳密な評価をおこなえる可能性があるという事実も示唆していた。

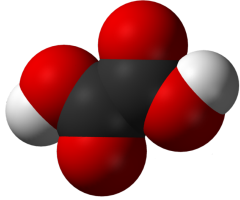


図 1: シュウ酸

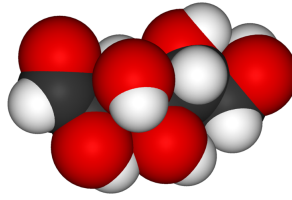


図 2: アスコルビン酸

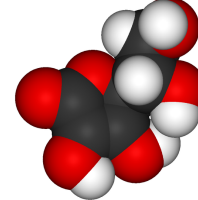


図 3: グルコース

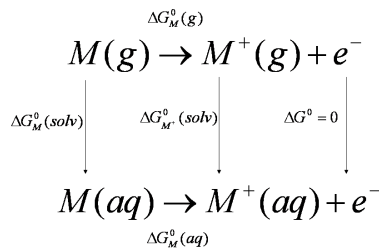


図 4: 熱力学的サイクル

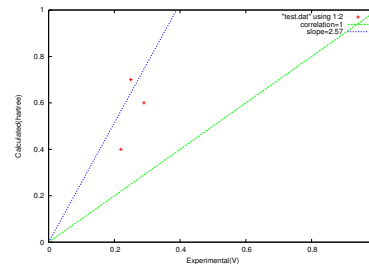


図 5: 酸化還元電位の計算値と実験値

表 1: 一電子還元エネルギーの計算結果 (hartree)

対象分子の種類	$\Delta G(gas)$		$\Delta G(solv)$		$\Delta G(gas) + \Delta G(solv)$	
	還元体	酸化体	還元体	酸化体	還元体	酸化体
アスコルビン酸	-684.463	-684.159	-0.058	-0.14	-684.521	-684.299
グルコース	-686.897	-686.571	-0.043	-0.123	-686.940	-686.694
シュウ酸	-378.169	-377.779	-0.035	-0.132	-378.204	-377.911

【参考文献】

- 1 Int.J.Electrochem.Sci.,4(2009)1128-1137
- 2 Adilson A. Freitas et al, A Computational Study of Substituted Flavylum Salts and their Quinonoidal Conjugate-Bases: $S_0 \rightarrow S_1$: Electronic Transition, Absolute pK_a and Reduction Potential Calculations by DFT and Semiempirical Methods(2007)
- 3 阿手貴浩・市村祐樹・北野圭介・杉森哲也・得野翔太 第18回石川地区中学・高校生徒科学研究発表会「ビタミンCの化学」

第一原理分子動力学法によるレドックス活性種の酸化還元電位評価

(阪大院・基礎工¹, 阪大院・工²)○兼田 有希央¹, 横田 泰之¹, 森川 良忠², 福井 賢一¹

【序】物質の酸化還元電位を知ることは基礎研究のみならず、電池などの応用研究においても重要なことである。溶液中のイオンの酸化還元電位は、溶媒の配位数や電荷状態の変化による再配向に強く影響を受けることが知られており、Marcus によってその影響が理論的に導かれている⁽¹⁾。近年、密度汎関数法と計算機の発達により、酸化還元反応の分子スケールでの描写が可能になってきている。本研究では、第一原理分子動力学計算と Marcus 理論とを用いて、水溶液中で 0 価 ↔ +1 価で酸化還元されるフェロセン(Fc)の特性を検討した。

【理論と計算方法】一電子酸化の半反応は



と書ける。式(1)の R と O はそれぞれユニットセル全体が還元系か酸化系かを表わしている。ここで垂直エネルギー(原子座標を固定して Redox 活性種の電荷のみを変えた時の全エネルギー変化)

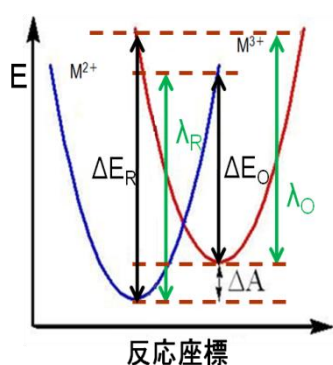


Fig 1. 理論断熱曲線

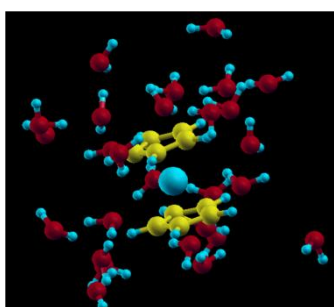


Fig 2. 水溶液中の Fc

を次のように定義する。N 原子系の原子座標を R^N とすると、

$$\Delta E(R^N) = E_O(R^N) - E_R(R^N) \quad (2)$$

と書ける。式(2)の E_O と E_R はそれぞれ酸化系と還元系における電子基底状態の全エネルギーである。Marcus 理論を用いると次の関係式が得られる。

$$\Delta A = (\langle \Delta E_R \rangle + \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (3)$$

$$\lambda = (\langle \Delta E_R \rangle - \langle \Delta E_O \rangle) / 2 \quad (4)$$

ここで $\langle \Theta \rangle$ は物理量 Θ のアンサンブル平均を表わし、 ΔA は式(1)の自由エネルギー差、 λ は再配向エネルギーである。

計算は密度汎関数法に基づく Simulation Tool for Atom TEchnology (STATE)を用いた。交換相関エネルギーには一般化勾配近似(GGA)により近似している。また原子核付近の内殻部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャルで表現し、価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される。ユニットセルは、水分子 27 個に対して Fc 分子 1 個(type A)、または水分子 59 個に対して Fc 分子 1 個(type B)を配置した二種類を用いた。それぞれ系が 0 価または +1 価の状態でも分子動力学計算を行い(300 K)、得られた原子座標のもと電荷のみ +1 価または 0 価

に変えて電子状態計算を行い、式(2)から垂直エネルギーを求めた。type A の計算はそれぞれの系で 4000 fs 以上、type B では 2000 fs 以上の計算を行った。Fig 2.は動力学計算中のスナップショットである。

【結果と考察】 Fig.3 に type A の分子動力学計算における、Fc 分子の中心の Fe 原子と水分子の O 原子間の動径分布関数(RDF)と挿入図にその積分値を示した。Fc の酸化により Fe-O 距離はほとん

ど変わらず、水和構造にも大きな変化が無いことが分かる。水の配位数が大きく変化する $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ の酸化還元反応では、Marcus 理論の前提となる線形応答性(イオンの電荷変化に対して溶媒が線形的に応答する)を示さないことが分かっているが、Fc では特異な水和構造をとらないため Marcus 理論による解析が可能であると見込まれる。

次に、本研究で扱った反応



の垂直エネルギー計算の結果を Fig 4 に示した。シミュレーションから得られた平均値(ΔE)と式(3)、(4)から求めた ΔA 、 λ を Table 1 にまとめた。type A と B でそれぞれの値に違いがあるのは、ユニッ

Table 1. $\Delta A, \lambda$ の計算値

	ΔA (eV)	λ (eV)
type A	-0.028	0.333
type B	0.212	0.472

Table 2. 理論と実験の比較

	Theory	Experiment
ΔA (eV)	4.45	4.84 ⁽⁵⁾
λ (eV)	1.00	0.85 ⁽⁶⁾

トセル間の相互作用による誤差(セルサイズが限られているため、セル間での Fc^+ の静電反発力などの余分なエネルギーを含んでいる。) ^(3,4) であり、文献 4 を参考にその誤差の補正を行った値を実験値と共に Table 2 にまとめた。ここで自由エネルギー変化については参照電極を絶対電極電位とするために 4 eV を加えている。これより ΔA の計算結果と実験値の差はある程度の精度で計算できていることがわかった。 λ については良い一致が見れる。

また、 ΔE の分布を調べて断熱曲線を引くことで、酸化系と還元系が似た曲率を持つことを確認した(Fig. 5)。これは(5)

式が線形反応性を有しており、Marcus 理論の適用が妥当であることを示している。

現在我々は、Au 電極上のフェロセン末端自己組織化単分子膜に本手法を適用した計算を行っている。溶媒組成、チオールの炭素数等を変化させることで、酸化還元電位と局所構造の関係を実験結果と比較しながら明らかにして行く予定である。本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

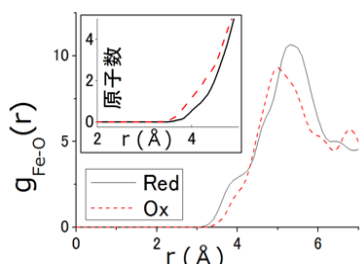


Fig 3. Fe に対する O の RDF と RDF の積分値

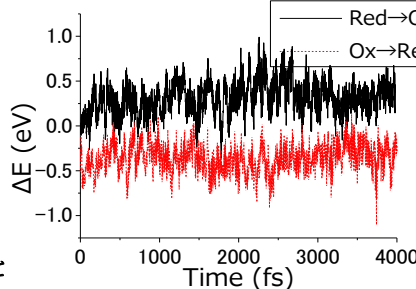


Fig 4. ΔE の計算結果

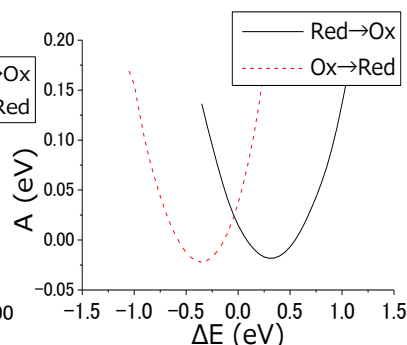


Fig 5. 断熱曲線の曲率

【参考文献】

1. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
2. Y. Tateyama, J. Blumberger, M. Sprik, I. Tavernelli, *J. Chem. Phys.* **122**, 234505 (2005).
3. J. Moens, R. Seidal, P. Geerlings, M. Faubel, B. Winter, J. Blumberger *J. Phys. Chem. B* **114**, 9173 (2010).
4. R. Ayala and M. Sprik, *J. Phys. Chem. B* **112**, 257 (2008).
5. J. W. Diggle and A. J. Parker, *Electrochim. Acta* **18**, 975 (1973).
6. C. E. D. Chidsey, *Science* **251**, 919 (1990).

クマリン 151 の光励起緩和過程に関する溶媒効果の理論的研究
(北大院総化¹, 北大院理²) ○山口駿¹, 中山哲², 武次徹也²

【緒言】

ベンゾピラン環にアミノ基が付加した化合物群であるアミノクマリンは、ソルバトクロミズムを呈するなど特徴的な光学的性質を有しており、溶媒センサーなどへの応用が期待されている。特にアミノクマリンの中でも比較的シンプルな構造であるクマリン 120(C120)とクマリン 151(C151)は、蛍光量子収率が無極性溶媒中では小さく、極性溶媒中で大きいという他のアミノクマリンと全く逆の性質を持つため、その分光学的性質の解明に向けて、理論・実験の両面で活発な研究が行われている。これまでに、分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer: ICT)状態を経由し、基底状態と励起状態の円錐交差点(Conical Intersection: CI)を通して緩和するモデルなどが提案されているが、溶媒効果を含めた分子論的な光励起緩和機構の詳細は未解明のままである。そこで本研究では、C151 に対して量子化学計算による励起状態の構造決定、QM/MM 法を用いた溶液中での *ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションを行い、光励起後の電子状態の変化とダイナミクスの詳細を明らかにし、励起緩和過程における溶媒効果を議論する。

【計算手法】

C151 に対して CASSCF 法により基底状態(S_0)、第一励起状態(S_1)、第二励起状態(S_2)における構造最適化計算を行い、CASPT2 法を用いてエネルギーの評価を行った。また、各電子状態のポテンシャル曲面が交差する CI の構造を求め、主要な点を線形補間によってつなげ、大まかなポテンシャル曲線を得ることで、光励起後の緩和過程の経路に対しての情報を得た。

更に、C151 について QM/MM 法を用いた AIMD 計算を行った。QM/MM 法は、反応に直接関与する分子のみを量子力学的に扱い、その他の分子の相互作用については分子力学的に扱う手法である。QM 部分の電子状態を取り扱うハミルトニアン H_{eff} は、中心となる分子の H_{QM} と周囲の溶媒分子との相互作用である $H_{\text{QM/MM}}$ の足し合わせで表現され、系の全エネルギー E_{eff} は、

$$E_{\text{eff}} = \langle \Psi | H_{\text{eff}} | \Psi \rangle + E_{\text{MM}}$$

で求められる。ここで E_{MM} は溶媒分子間の相互作用エネルギー、 Ψ は溶質分子の波動関数である。

QM/MM 法における量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては CASSCF 法 (6 電子 6 軌道) を採用した。溶媒としては、水・メタノール (極性プロトン性)、アセトニトリル (極性非プロトン性)、ヘキサン (非極性非プロトン性) を計算対象とし、水には SPC/F、それ以外の溶媒については AMBER の力場を用いた。また、吸収スペクトルと発光スペクトルの計算も行い、その際には CASPT2 法を用いた計算も行った。

【結果】

気相中での基底状態安定構造を求めた後、励起状態の計算を行ったところ、 S_1 は局所励起 (LE) 状態であり、 S_2 は ICT 状態となっており、 S_1 よりも S_2 への励起への振動子強度の方が大きいことが分かった。また、それぞれの状態と基底状態間の CI 構造を求めた。ポテンシャル曲面の概略図を図 1 に示す。

QM/MM-MD 法により、基底状態で平衡化を行った後、いくつかの点で励起状態計算を行ったところ、水溶液中では ICT 状態のエネルギーが安定化し、 S_1 のポテンシャル曲面が大きく変化することがわかった。無極性溶媒中では LE 状態と基底状態間の CI を経由して無輻射失活し、極性溶媒中では ICT 状態の極小構造付近に滞在し、蛍光を発する可能性があることを示した。

さらに様々な溶媒中での励起状態 QM/MM-MD 計算を行った。特に、水溶液中ではアミノ基が平面性を保ち、ICT 状態で平衡化されていることがわかった。ICT 状態での Dipole Moment は約 20Debye と非常に大きいこともわかった。

他の溶媒におけるダイナミクスの詳細や、吸収・発光スペクトル等は当日に報告する。

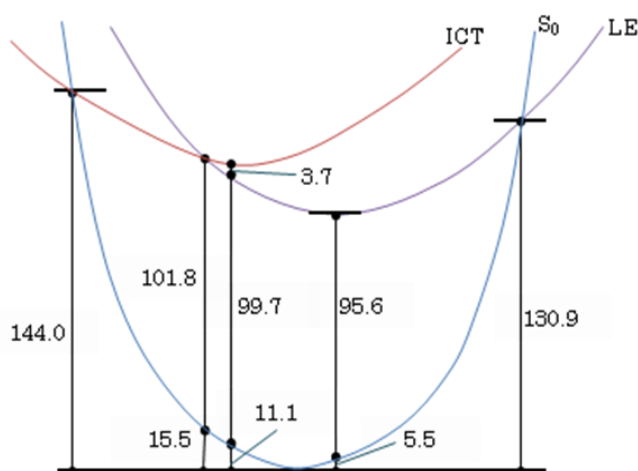
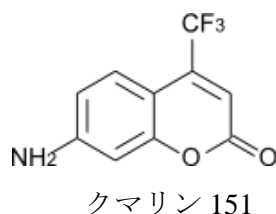


図 1: 気相中での C151 ポテンシャル曲面の概略図。数値の単位は kcal/mol。

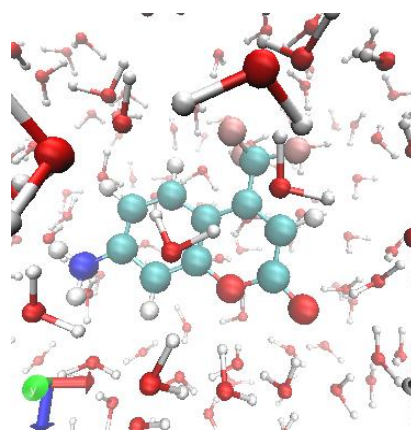


図 2: 水溶液中での C151 の AIMD 計算におけるスナップショット

【参考文献】

[1] Nad, S; Pal, H, *J. Phys. Chem. A*, **2001**,105, 1097.

3P107

Sapporo 基底関数： p -ブロック原子の内殻電子相関を考慮した基底関数の開発

(北大院理*，苫駒大**，室工大院工***)

野呂武司*，関谷雅弘**，古賀俊勝***

[序] Sapporo 基底関数は、コンパクトでありながら高精度な縮約 Gauss 型基底関数である。現在公開中の基底関数では、 s -ブロックと d -ブロック原子に対して最外殻だけではなく内殻電子の電子相関も考慮されているが、 p -ブロック原子では考慮されていない。第 1-3 周期とちがって内殻電子の電子相関の影響は第 4 周期以降の原子では相対論の効果とともに無視できない。本研究では、 p -ブロック原子の内殻 ($n's$, $n'p$, $n'd$) 電子 (n' は第二最外殻の主量子数) の電子相関用基底関数を開発した。

[開発] 内殻相関用基底関数の作成にあたり、電子相関を第 2 周期では $1s$ 電子、第 3 周期では $2s, 2p$ 電子、第 4, 5 周期では $n's, n'p, n'd$ 電子を考慮した。基底関数は、DZP, TZP, QZP の三種類を作成した。DZP, TZP, QZP のサイズは、各殻に対して最大の方位量子数 l より 1 だけ大きな $l+1$ までの関数一つずつ最小基底に加えるのが DZP であり、TZP, QZP と大きくなるにしたがって、さらに 1 だけ大きな l まで一個ずつ関数を増加させる。例えば、 sp 殻では、DZP で $1s1p1d$ 、TZP で $2s2p2d1f$ 、QZP では $3s3p3d2f1g$ となる。ただし、テスト計算の結果、第 3 周期までの原子では内殻電子相関の寄与が小さかったので、第 2 周期では DZP まで、第 3 周期では TZP までしか作成しなかった。基底関数の最適化は、従来どおり、藤永らによる Well Tempered Set を拡張した原始ガウス型基底関数を使って理想的な原子自然軌道 (ANO) を作り、この ANO を最も良く再現するように展開係数、軌道指数を決定した。このようにして作成した内殻相関用基底関数を、既に公開中の Sapporo 基底関数に加え、内殻の占有軌道に対応する基底関数を分割し、無駄な縮約や冗長性を取り除いた。QZP では標準的なサイズより、記述性を損なうことなく s, p, d の基底関数の規模を 1 個だけ縮小することができた。

[原子の結果] 表 1 に O, S, Se, Te の結果を示した。表中の E_{corr} は内殻 ($n's, n'p, n'd$) と最外殻の相関エネルギーの和、(%) は ANO による相関エネルギーに対する再現率を表わす。全般的に良好な結果を示している。O と S 以外の TZP および QZP では、ANO の 98% 以上の電子相関エネルギーを与えている。O と S では、内殻の電子相関用基底関数を節約した結果が現われているが、誤差はわずかであり分子計算で問題なく使用できる範囲と考える。

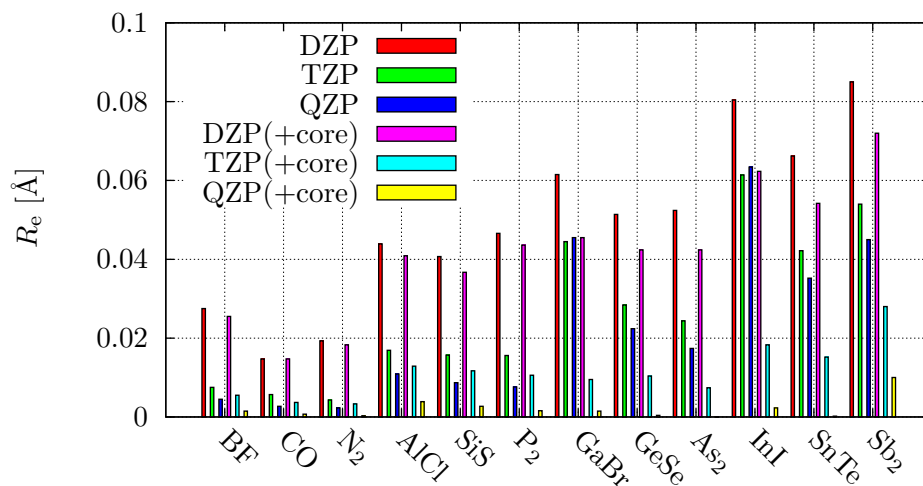
[二原子分子の分光定数の計算] 内殻の電子相関を考慮した Sapporo 基底関数の性能を調べるために、12 種類の二原子分子の分光定数の計算を行なった。計算は、DZP, TZP, QZP を用い、内殻の電子相関を含む計算と含まない計算を行ない、平衡核間距離、振動数、解離エネルギーを求めた。すべての計算は 3 次の Douglas-Kroll 近似で相対論の効果を取り入れ、HF - CCSD(T) によって行なった。プログラムは molpro を使用した。計算結果の中から平衡核間距離の実験値との

表 1: Correlation energies (hartree)

atom	E_{corr} (%)		
	DZP	TZP	QZP
O	-0.159438 (95.5)	-0.199293 (96.5)	-0.210938 (96.4)
S	-0.292959 (96.6)	-0.388445 (98.5)	-0.401451 (94.4)
Se	-0.556547 (93.0)	-0.811817 (99.2)	-0.903950 (99.3)
Te	-0.479291 (96.3)	-0.691820 (99.4)	-0.770178 (98.8)

誤差を図 1 に示した。図中の (+core) が内殻の電子相関を考慮した計算である。周期が下るにしたがって、内殻の電子相関の影響は大きく、第 4, 5 周期において内殻の電子相関を考慮することによる誤差の減少は顕著である。内殻の電子相関を考慮した計算では、DZP-TZP-QZP と誤差は順調に減少し、QZP では 0.02 \AA の範囲で実験値を再現している。他の分光定数については、当日会場で発表する。

図 1: Error in calculated R_e (\AA)



[web アプリケーションによる公開]Sapporo 基底関数は、<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>で公開している。利用者が原子名、基底関数の名前、使用ソフトウェアなどを指定すれば、入力形式を整えて基底関数が出力される。現在、Gaussian, Gamess, Molpro, Molcas, Turbomole, Dirac, NWChem, Alchemy, Atomci に対応している。また、Sapporo 基底関数は最新版の Gamess (1 OCT 2011 (R3)) から内蔵されておりキーワードによる利用が可能となった。

Theoretical Study of the Mechanism of the Excited-state Double Proton Transfer in 7-azaindole Dimer

(北大院理) ○Xue-fang Yu, Shohei Yamazaki, and Tetsuya Taketsugu

Introduction

Proton transfer reactions play very important roles in physics, chemistry, and biology. Among them, excited-state double proton transfer (ESDPT) in 7-azaindole (7AI) dimer has been receiving particularly much attention, because this process has been taken as a model of the photo-induced mutation occurring in DNA base pairs. Thus this process has been intensively studied experimentally and theoretically for more than 40 years [1-3]. Through these studies, one major question has been put forward: Does the ESDPT follow a concerted mechanism or a stepwise mechanism? **Figure 1** shows schematic pictures of the mechanisms of the ESDPT in 7AI dimer from the normal dimer (ND) to the tautomer dimer (TD), derived from previous studies. In the concerted mechanism, two protons simultaneously transfer through a single transition state, without forming an intermediate for single-proton-transferred (SPT) component. In the stepwise mechanism, on the other hand, an intermediate is formed by the first SPT from ND, followed by the second SPT to TD. This intermediate can have either a zwitterionic character or a neutral character. The purpose of the present work is to clarify the mechanism of the ESDPT reaction in 7AI dimer more unambiguously by means of high-level quantum chemical calculations.

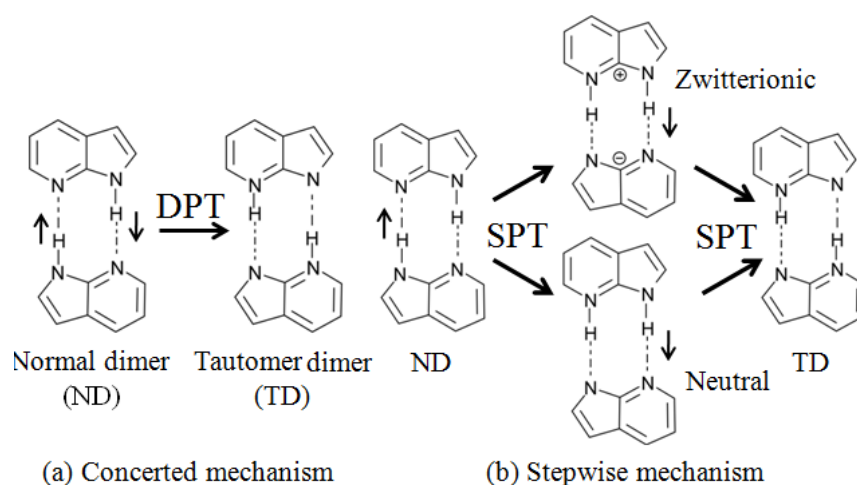


Figure 1. Concerted mechanism and step-wise mechanism of ESDPT in 7AI-dimer.

Computational Methods

The CASPT2 method and the long-range corrected TDDFT (LC-TDDFT) method are employed for geometry optimizations and energy calculations along the excited-state reaction paths. Potential-energy profiles are calculated for the ESDPT in the locally excited state as

well as in the charge transfer state in order to elucidate which mechanism in Fig. 1 is the most favorable.

Results and Discussion

Figure 2 shows the schematic pictures of the reaction paths of ESDPT in the 7-AI dimer. Three main reaction routes involving double proton transfer are located.

Route I: concerted mechanism: $\text{ND}_{\text{LE}} \rightarrow \text{TS}_{\text{LE}} \rightarrow \text{TD}_{\text{LE}}$.

Route II: stepwise mechanism via neutral intermediate: $\text{ND}_{\text{LE}} \rightarrow \text{IN}_{\text{CT}} \rightarrow \text{TS}_{\text{CT1}} \rightarrow \text{TD}_{\text{LE}}$.

Route III: stepwise mechanism via neutral intermediate: $\text{ND}_{\text{LE}} \rightarrow \text{IN}_{\text{CT}}' \rightarrow \text{TS}_{\text{CT2}} \rightarrow \text{TD}_{\text{LE}}$.

According to the energy profiles of the respective routes, it seems that the asynchronous concerted mechanism through **Route I** is definitely more likely to be followed than the stepwise mechanism with a neutral intermediate through **Route II** and **Route III** [4]. In the case of the gas phase, at least, one can say that the ESDPT in 7AI dimer proceeds with the concerted mechanism.

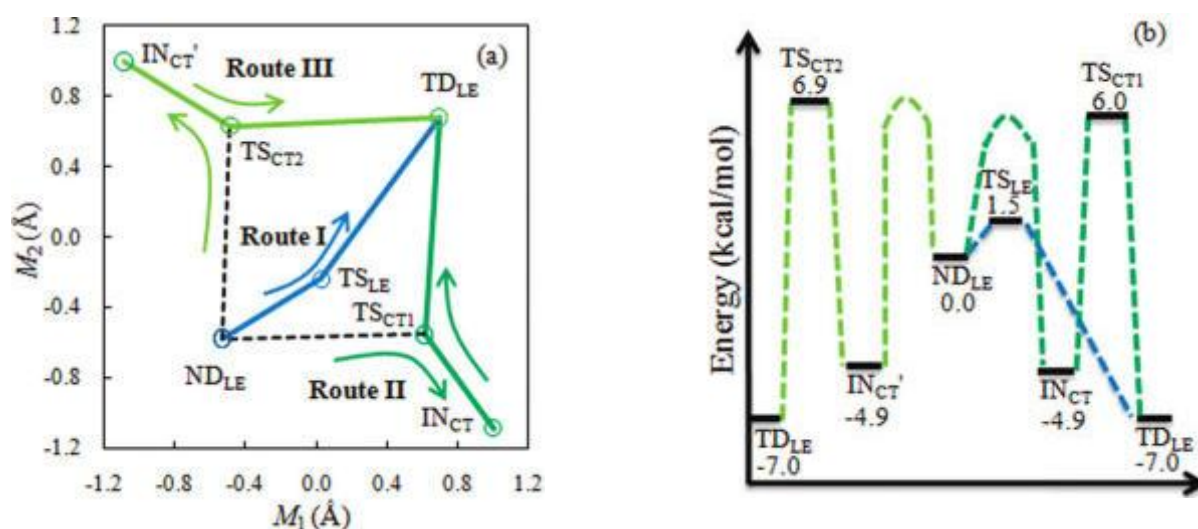


Figure 2. Schematic pictures of the reaction paths of ESDPT in the 7-AI dimer. (a) Reaction routes obtained by the LC-BLYP level optimization; and (b) energy diagram for reaction routes at the LC-BLYP level.

References

- [1] A. H. Zewail: PNAS Vol.104 (2007), p. 8703
- [2] S. Takeuchi and T. Tahara: PNAS Vol. 104 (2007), p. 5285
- [3] H. Sekiya: J. Photochem. Photobiol. C Vol. 9 (2008), p. 81
- [4] X.-f. Yu, S. Yamazaki and T. Taketusugu: J.Chem.Theo.Comp Vol. 7 (2011), p.1006

3P109

フッ素置換及び格子間リチウムを含むアナターゼ型酸化チタンの第一原理計算

(東大工) ○水口菜々子、神坂英幸、山下晃一

<研究背景>

近年、透明且つ電気を通す酸化物（透明導電酸化物）が、タッチパネル・太陽電池などに使用され注目を集めている。現在使われている代表的な透明導電酸化物は酸化インジウムスズであるが、インジウムは希少金属であり価格の高騰や枯渇が懸念されており、 TiO_2 系を始めとする代替材料の開発が盛んに行われている。¹⁾ TiO_2 は一般に n 型の伝導性を持ち、伝導性を向上させるドーピングの方法には、カチオンの置換・アニオンの置換・格子間への電子ドナーの添加、内在酸素欠陥の生成などが考えられる。²⁾ Ti を Nb で置換したアナターゼ型 TiO_2 (TNO)は ITO に匹敵する性能を得ているが、³⁾⁴⁾ アニオン置換および格子間への電子ドナードーピングについては、まだまだ研究がなされていない。

<研究方針>

本研究では、軽元素である Li と電気陰性度の高い元素である F に着目した。Li を添加した TiO_2 は、古くから超伝導性が知られており、⁵⁾ 格子間に Li イオンとして添加されて伝導電子を放出し、電気伝導性を向上させる効果が期待される。F は、ZnO 系の透明導電酸化物において導電性の向上が確認されており、⁶⁾ TiO_2 でもアニオン置換して伝導電子を放出することが期待される。しかし、Ti, F, O の 3 つの元素を含む化合物には TiOF_2 が存在し、F ドープ TiO_2 の生成には TiOF_2 不純物相との競合も考慮する必要がある。 TiOF_2 が不純物相として生成すると、F を添加した TiO_2 の電気伝導性を低下させる可能性がある。以上について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用い考察した。

<計算方法>

アナターゼ型 TiO_2 の 8 倍セル ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$) に、1 つの F 原子や Li 原子を置換または添加した構造（ドーピング率 6.25%）及び TiOF_2 2 倍セルで計算を行った。汎関数には、GGA 汎関数である PW91 (Perdew-Wang 1991) を用いた。局在性をもつ d 軌道に +U 法を適用し、 $U(\text{Ti } 3d)=3.0\text{eV}$ というパラメータを使用した。構造最適化の際には格子は固定し、構成イオンの位置のみ動かした。

<計算結果>

構造最適化の結果および最適化後の構造で計算した電子状態密度 (DOS) 図を以下に示す。図では、フェルミ準位をエネルギーの原点にとっている。F ドープ、 TiOF_2 については他のドーピング位または O, F 配置も計算したが、ここでは紙面の都合上一部のみ示す。

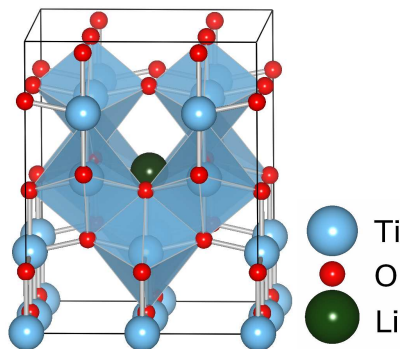


図 1 格子間 Li の構造

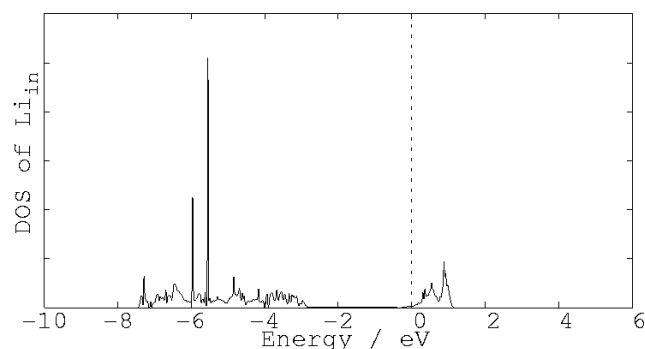


図 2 格子間 Li の DOS 図

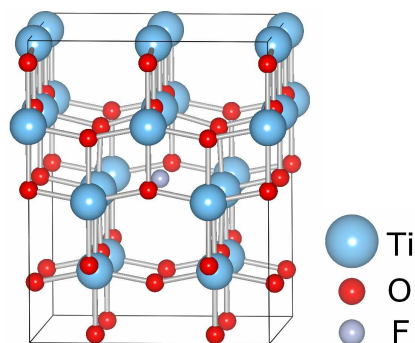


図 3 O 置換 F の構造

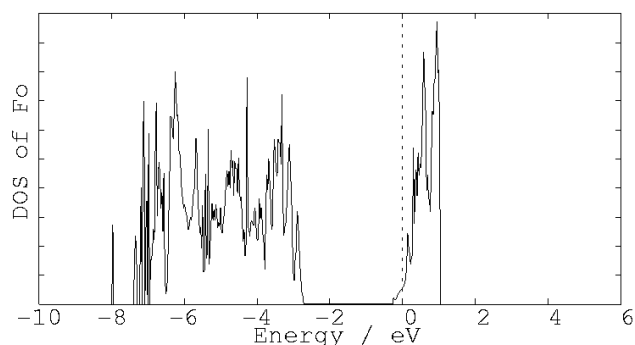


図 4 O 置換 F の DOS 図

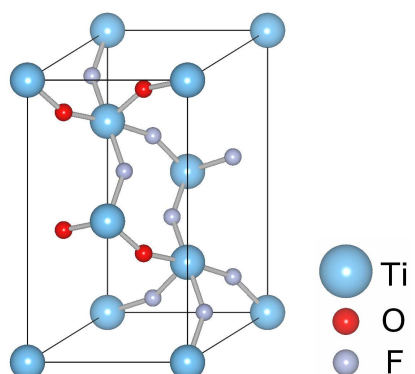


図 5 TiOF₂ の構造

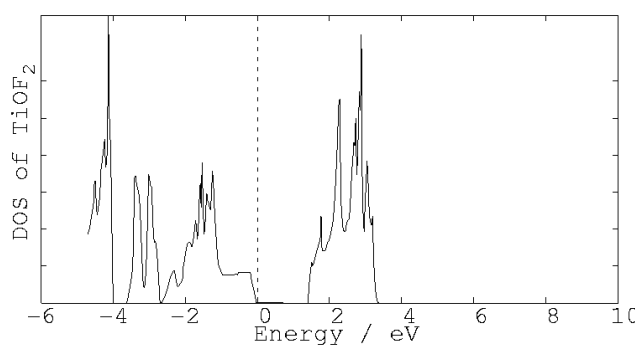


図 6 TiOF₂ の DOS 図

<考察及び今後の方針>

今回の計算では、Li は TiO₂ の格子を大きく崩すことなく格子間にうまく入り、電子を伝導帯に放出して伝導性を高めるであろうことが示唆された。また、不純物準位の形成が無かったことより TiO₂ の透明性も保たれると考えられる。従って今回の計算の範囲では、格子間に Li をドーピングした TiO₂ は透明導電酸化物の代替材料として有望と思われる。

F については様々なドーピング位を検証した。どのドーピング位でも不純物準位がバンドギャップ内に生じず、O 置換と格子間では伝導帯への電子放出・Ti 置換では価電子帯でのホール形成が見られた。なお、全エネルギーと格子変形から、このうち O 位の置換が最も妥当と考えている。一方、TiOF₂ については今回の計算からも、真性半導体であり電気伝導性には乏しいということが示された。局所的な TiOF₂ が F をドーピングした TiO₂ の合成時に生成した場合には、本来意図した伝導電子の放出は起こらず、格子全体の乱れもあって伝導性は落ちるであろう。

今後の方針としては、実際の合成の際に TiOF₂ がどの程度混入してくるか・またその混入を抑え高電気伝導性を得るためにはどういった条件で合成するのが望ましいかについて、熱力学的なパラメータを用いて検証したいと考えている。

<参考文献>

- 1) 細野秀雄, 神谷利夫 『透明金属が拓く驚異の世界』 ソフトバンク・クリエイティブ
- 2) C. Di Valentin, *et al.* *J. Phys. Chem. C* **113**, 20543, (2009).
- 3) H. Kamisaka, *et al.* *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- 4) Y. Furubayashi, *et al.* *App. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- 5) D. C. Jhonston, *et al.* *Mat. Res. Bull.* **8**, 777-784 (1973).
- 6) A. G. Santiago, *et al.* *Phys. Stat. Sol. A* **201**, 952-959 (2004).

量子化学計算によるポリエステル熱分解反応の研究

(東レ・先端材料研¹, 阪大院・理²) 茂本 勇^{1,2}, 川上 智教¹, 奥村 光隆²

【序】

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、機械的特性、耐熱性、コストのバランスに優れ、繊維やフィルム、成形品など様々な用途に用いられる。

PETは、テレフタル酸(TPA)とエチレングリコール(EG)を原料とする直接エステル化法か、テレフタル酸ジメチルとEGとのエステル交換法により、(ビス)ヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)を製造し、これを重縮合して製造する。[1,2] 商業レベルの製造プロセスで用いる重合触媒としては、アンチモン酸化物が一般的である。アンチモンは低コストで良好な重合活性と無色性が得られる優れた触媒であるが、EUを中心に環境規制の動きがあり[1]、代替触媒が求められている。

代替触媒の候補として有力なのは、チタンである[1]が、チタンは高活性な反面、熱分解反応をも触媒するため、ポリマーが黄色く着色する傾向が強いという問題がある。そこで我々は、高重合活性かつ低熱分解活性な触媒を設計するため、PET重縮合反応のメカニズム解析[3]に続き、量子化学計算による熱分解反応の詳細な検討を実施した。反応メカニズムと想定されているEi脱離反応(カルボニル酸素によるβ水素引き抜き)のスキームを図1に示す。

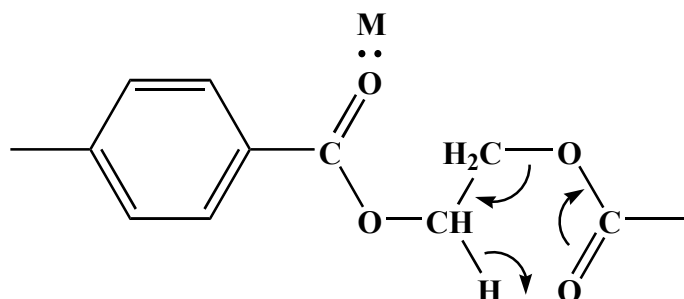


図1. 熱分解(主鎖切断)反応の定説: Ei脱離反応

本研究では、PETオリゴマーのモデル分子としてエチレングリコールの安息香酸エステルを用いた。また、チタン(IV)触媒のモデルとして、単純なエトキシ錯体すなわちTi(OEt)₄を用いた。

【計算】

構造最適化計算にはB3LYP汎関数を用いた。基底関数として、Ti原子にはLANL2DZ, H, C, O原子には6-31G(d,p)を用いた。得られた遷移状態(TS)構造については基準振動解析および固有反応座標解析を実施し、所望の反応に対応するTSであることを確認した。電荷密度解析にはMulliken密度解析を用いた。全ての量子化学計算はGaussian03で実行した。

【結果および考察】

○無触媒 Ei 脱離反応

無触媒の Ei 脱離反応は、有機化学の教科書と同様の 6 員環遷移状態を持ち、活性化エネルギー計算結果は 51.07 kcal/mol であった。この値は、Hergenrother [4] による 47.3 kcal/mol, あるいは Tomita [5] による 53.4 kcal/mol といった実測値に近い結果である。

○Ti 触媒反応

触媒作用については、カルボニル酸素に触媒金属が配位し、Lewis 酸として電子を吸引することによって Ei 脱離反応が促進されるとする説が一般的である。

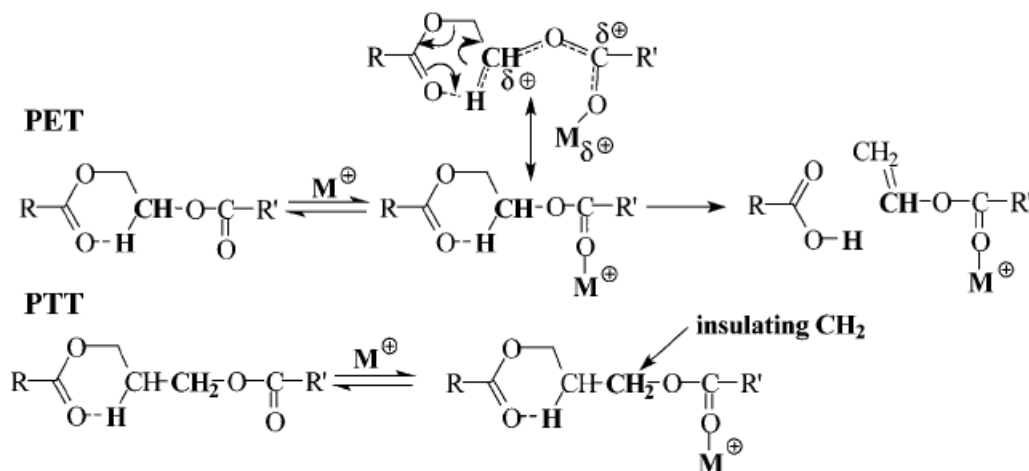


図 2. Ei 脱離反応における金属触媒の作用メカニズム [6]

ところが、我々の検討の結果、Lewis 酸メカニズムを仮定すると、活性化エネルギーは 50.46 kcal/mol までしか低下せず、熱分解反応における Ti 触媒の高活性を説明できない結果となった。

そこで、Ti 触媒のアルコキシ配位子が β 位の水素を直接求核攻撃するスキームを想定して遷移状態を計算したところ、活性化エネルギーは 43.78 kcal/mol まで低下した。討論会当日は、PBT モデル分子の計算結果との比較も含め、さらに詳細について議論したい。

References

- [1] W. A. MacDonald, *Polym. Int.* **51** (2002) 923.
- [2] F. Pilati, in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Ed. by G. Allen, Pergamon Press, Oxford, Chapter 17 (1989).
- [3] I. Shigemoto, T. Kawakami, H. Taiko, M. Okumura, *Polymer* **52** (2011) 3443-3450.
- [4] W. L. Hergenrother, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **12** (1974) 875-883.
- [5] K. Tomita, *Polymer* **18** (1977) 295-297.
- [6] D. R. Kelsey, K. S. Kiibler, P. N. Tutunjian, *Polymer* **46** (2005) 8937-8946.

ドナーアクセプター型ポリチオフェン誘導体の分子内電荷移動と失活過程

(上智大院・理工) ○小林 理, 陸川 政弘, 南部 伸孝

【序論】有機薄膜太陽電池は成型をポリマー溶液の塗布などにより容易に行うことが可能であり、また無機材料に比べて軽量であるため新時代の電子材料および光機能材料として注目されている。一方で発電効率の点からは無機太陽電池が優れており、有機薄膜太陽電池にはさらなる発電効率の向上が期待される。一般に太陽電池は正孔が過剰な部分である p 型半導体と電子が過剰な部分である n 型半導体を接合した構造の素子を含む。無機太陽電池では p 型部位と n 型部位を異なる元素でドーピングしたケイ素などで作製できるが有機薄膜太陽電池では p 型部位の材料としてポリチオフェンのような π -共役高分子、n 型部位の材料としてフラーレン誘導体などが用いられる。特にポリチオフェンは化学的、熱的安定性に優れるという、材料の実用化において重要な特長を有する材料として、近年その合成法とデバイスへの応用が進められている。太陽電池の発電は素子が光を吸収することで生じた励起子が接合界面において電荷が分離し電極まで運ばれることによる。励起子には寿命が存在し、その間に電荷が分離されることが発電において重要である。電荷移動は分子内で起こる方が分子間で起こるよりも有利だと考えられ、電荷移動を分子内で起こすことが出来ればさらに発電効率を向上させることが期待できる。分子内電荷移動 (ICT) の理論的な研究は分子設計における指針を与えると同時に設計した分子において ICT が起こるかを容易に知ることを可能にする。そこで本研究ではドナー部位 (n 型) とアクセプタ部位 (p 型) からなる高分子の ICT に関与する部分をモデルとして MS-CASPT2 を適用し、ICT の可能性について議論する。また、失活過程を調べるために古典軌道ホップ (TSH) 法を用いた分子動力学計算について議論する。

【方法論】ドナー-アクセプタ構造を有する高分子内の ICT は、鎖長が短くてもその性質は失われないと考えられる。そこでドナー部位として pyrrolate anion、アクセプタ部位として 3-cyanothiophene を含む高分子のモデルとして 2-(2'-(4'-cyanothienyl)pyrrolate anion (図 1) を用いた。モデル分子の構造最適化は Gaussian 03 プログラムパッケージを用いて DFT 計算により行った。密度汎関数には B3LYP、基底関数には cc-pVDZ を用いた。太陽電池は太陽光による励起により電荷が移動することにより発電される。電荷移動した後は電子が素子内に形成されたバンド内を移動し電極まで輸送される。したがって励起は π - π^* 遷移に対応するものである。太陽光は可視光でありエネルギーが $1.77 \text{ eV}^{[1]}$ と大きくないためモデルを設計するとき励起エネルギーが小さくなるようにする必要がある。遷移に対応し電荷が移動しているかは軌道の形から判断できる。基底状態に主に含まれる軌道がドナー側に局在化している一方、対応する励起状態に主に含まれる軌道がアクセプタ側に局在化している事から判断することができる。その

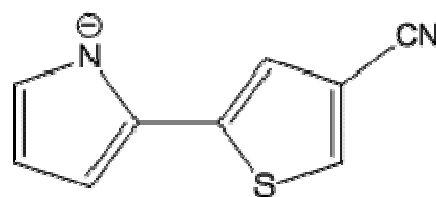


図 1 2-(2'-(4'-cyanothienyl)-pyrrolate anion の構造式

遷移が許容遷移であるかどうかは遷移双極子モーメントから判断できる。これらの性質はいずれも励起状態の波動関数を求めれば調べることが可能である。そこで本研究では最適化された構造において Molpro 2010.1 プログラムパッケージで利用できる多状態 CASPT2(MS-CASPT2)法を用い一点計算を行った。太陽電池では電荷が分離した後電極まで失活することなく輸送されなければならない。失活過程はボルン・オッペンハイマー近似のもとで記述できる遷移と、原子核の運動により起こる非断熱遷移を含む。本研究では後者の影響を考慮するために TSH 法^[2]による分子動力学計算を行った。

【結果】 B3LYP/cc-pVDZ レベルでの構造最適化の結果を図 2 に示す。最適構造において 3-cyanothiophene ユニット-pyrrolate anion ユニット間のねじれは 179.9998° で無視できる程度であり、このモデルが平面性を有することが明らかになった。MS-CASPT2/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ レベルの結果を図 3 に示す。この計算において CAS 空間は(6/5)とし、3 状態平均での計算を行った。遷移双極子モーメントを求めたところ S_0 - S_1 間は 6.2750895 D、 S_0 - S_2 間は 0.9841079 D であり $S_1 \leftarrow S_0$ が許容遷移である一方 $S_2 \leftarrow S_0$ は禁制遷移であることが分かった。 S_0 はピロール環上に局在化した HOMO(45a)を主に含み、 S_1 はチオフェン環上に局在化した LUMO(46a)を主に含む状態であった。電荷が移動することを示している。励起エネルギーは 3.056259 eV とこのモデルを単独で用いるには不十分な値であったが、このモデルは π -共役高分子の一部であり共役系を延長することで励起エネルギーの減少を実現できると予想される。失活過程に関しては現在のところ分子動力学計算からは非断熱遷移の挙動は観察されていない。

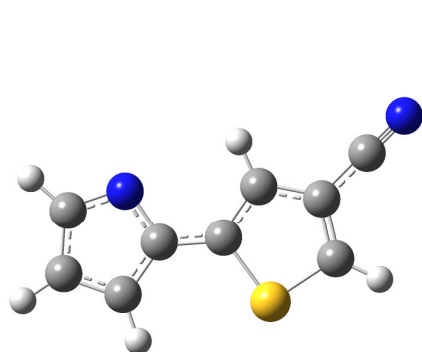


図 2. B3LYP/cc-pVDZ による 2-(2'-(4'-cyanothienyl)pyrrolate anion) の最適構造

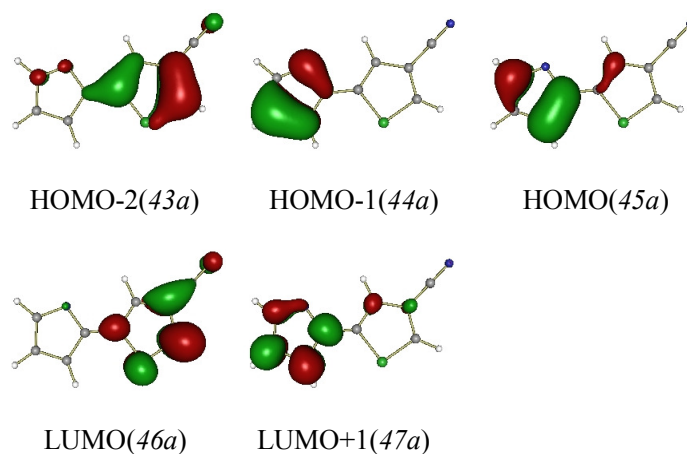


図 3. 電子状態計算に用いた活性軌道 (CASPT2 計算の自然軌道)

【参考文献】

- [1] Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923
 [2] John C. Tully, Richard K. Preston *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 562-572

マイクロ波が分子内反応に及ぼす非熱的効果の理論的検証

(東北大院・理¹, 中部大・工²)○菅野 学¹, 中村公亮¹, 金井恵里¹, 保木邦仁¹, 河野裕彦¹, 田中基彦²

【序】 マイクロ波は他の電磁波と比べ光子エネルギーは小さいが、電子レンジや衛星放送など様々なものに応用されている。近年では化学反応にも応用されており、マイクロ波照射による反応促進の報告が急増している[1,2]。これらの論文では収率の増大や反応時間の短縮をマイクロ波効果と呼び、その要因として熱的効果と非熱的効果の2つが考えられている。熱的効果とは溶媒の誘電損失による昇温効果を指し、非熱的効果とは熱的効果で説明できないもの（電磁場と溶質分子の電気双極子相互作用など）の総称である。化学反応におけるマイクロ波効果が熱的か非熱的かという詳細な解析は困難で、長い間論争的的になってきた。しかし、最近になって、マイクロ波による熱的効果と非熱的効果を分離して検証する実験が報告された[3]。その報告によると、マイクロ波による化学反応の促進は熱的効果によるものではないかと示唆されている。本研究では、理論的な立場からマイクロ波が化学反応に及ぼす非熱的効果の存在の有無を検証した。電磁場まで含めた長時間の計算は困難なので、遷移状態理論を適用し熱的効果（温度因子）だけで実験結果を説明できるか調べた。分子間反応には様々な因子が関与し解析が複雑であるため、本研究では分子内反応、特に Newman-Kwart 転位反応[3]と分子内 Diels-Alder 反応[4]に着目した。

【理論】 Gaussian09 を用いた電子状態計算（計算法と基底関数系：B3LYP/cc-pVDZ）から反応物・遷移状態・生成物の分子構造を求めた。そして、反応物の分配関数 Z_r と遷移状態における分配関数 Z^\ddagger 、活性化エネルギー ΔE^\ddagger から (1) 式を用いて反応速度定数 k を見積もった。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_r} \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (1)$$

k_B は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 T は絶対温度である。

【結果】 Newman-Kwart 転位反応は図 1 の様に酸素 O と硫黄 S が入れ替わる分子内反応である。文献 3 によると、この反応に及ぼすマイクロ波効果は熱的であることが示唆されている。Newman-Kwart 転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表 1 に示した。両者の値はほぼ一致しており、遷移状態理論は実験結果を半定量的に再現した。これは図 1 の Newman-Kwart 転位反応が熱的効果だけで説明できることを理論的な立場からも裏付けている。

図 1 : Newman-Kwart 転位反応[3]の
化学反応式。

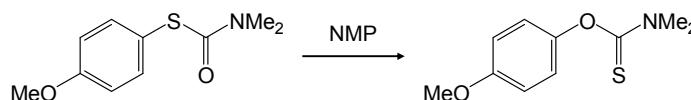


表 1 : Newman-Kwart 転位反応 (図 1) の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	実験から求めた速度定数	遷移状態理論の速度定数
マイクロ波	297°C	15 分	52%	$8.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$9.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
		25 分	73%	$8.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	

分子内 Diels-Alder 反応は分子内で共役ジエンとアルケンが結合する環状付加反応である。文献 4 によると、図 2 の分子内 Diels-Alder 反応をトルエン還流による加熱 (110°C) で進行させた場合とほぼ同じ収率を得るのに、マイクロ波照射下 (135°C) では反応時間が約 1/22 に短縮される。

しかし、これらの実験は異なる温度で行われているため、マイクロ波による反応促進が熱的効果と非熱的効果のどちらによるものかは明確ではない。図2の分子内 Diels-Alder 反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表2に示した。温度が 110°C から 135°C になると、実験の反応速度定数は 23 倍になり、遷移状態理論の反応速度定数は 7 倍になった。しかし、長時間の反応は飽和している可能性があるため、実際の実験における反応速度定数はいずれの温度の場合も表2の値より大きくなると考えられる。特にトルエン還流の場合（3日間）に影響が大きく、反応速度定数の相対値は 23 倍より小さくなる。よって、実験と遷移状態理論による結果は定性的に一致し、この反応の促進はマイクロ波の熱的効果（溶媒の昇温効果）で説明できる。

図2：分子内 Diels-Alder 反応（競合反応が無い場合）[4]の化学反応式。

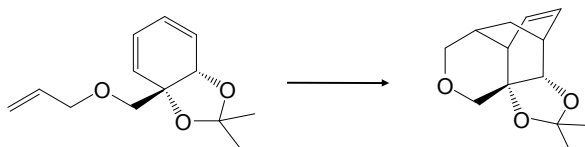


表2：分子内 Diels-Alder 反応（図2）の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	実験から求めた速度定数	遷移状態理論の速度定数
トルエン還流	110°C	3日	93%	$1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	135°C	200分	94%	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

図3に示したのは文献4に報告されている競合反応がある場合の分子内 Diels-Alder 反応である。この分子をトルエン還流によって加熱すると重合反応が起こり、分子内 Diels-Alder 反応を進行させることができない。それに対し、マイクロ波を照射すると 32%の収率で目的の生成物が得られる。しかし、この実験においても、トルエン還流（110°C）とマイクロ波照射下（210°C）で反応温度が異なっている。遷移状態理論から求めた図3の分子内 Diels-Alder 反応の反応速度定数を表3に示した。温度が 110°C から 210°C に上昇すると、反応速度定数は 4 桁も増加した。低温では分子内 Diels-Alder 反応の反応速度定数が小さく重合反応の方が速く進むのに対し、マイクロ波照射に伴う温度上昇によって反応速度定数が大きくなり、分子内 Diels-Alder 反応が進行したと考えられる。競合反応が存在する場合の分子内 Diels-Alder 反応においても、マイクロ波による反応促進を熱的効果のみで定性的に説明できることが明らかになった。

図3：分子内 Diels-Alder 反応（競合反応がある場合）[4]の化学反応式。

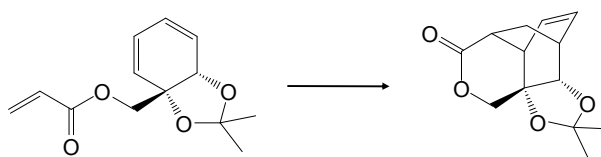


表3：分子内 Diels-Alder 反応（図3）の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	遷移状態理論の速度定数
トルエン還流	110°C	7日	重合	$5.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	210°C	500分	32%	$3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

[1] Y. Yoshimura, H. Shimizu, H. Hinou, and S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **46**, 4701 (2005).

[2] *Microwaves in Organic Synthesis*, edited by A. Loupy (Wiley, Germany, 2006), Vol. 1.

[3] D. Obermayer, B. Gutmann, and C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 8321 (2009); B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, and C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.* **16**, 12182 (2010).

[4] M. D. Mihovilovic, H. G. Leisch, and K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* **45**, 7087 (2004).

3P113

強レーザー場によるエチレン分子の解離過程の理論的研究

(新潟大院・自然¹, 大阪府立大院・理², 東北大院・理³, 新潟大・理⁴)

○青木 龍太郎¹, 伊藤 悠太¹, 小関 史郎², 藤村 勇一³, 島倉 紀之⁴

1. 序論

近年、強レーザー場 ($2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$, 800nm, 42fs) によって炭化水素のほとんどの化学結合が切れる新しいタイプの解離反応が見いだされた。Kong らの論文[1]では、メタン、エチレン、*n*-ブタン、1-ブテンが多光子吸収(15eV 前後の励起エネルギー)で超励起状態に励起してから解離し、 $\text{H}(n=3 \rightarrow 2)$ 、 $\text{CH}(A^2\Delta, B^2\Sigma^-, C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ 、 $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ の蛍光を観測したことが報告されている。超励起状態とはイオン化エネルギーよりも高いエネルギーを持つ励起状態である。

メタンについては解離経路も調べられている[1]。本研究はエチレン分子に対して非経験的分子軌道法を用いて、解離機構を理論的に解明することが目的である。励起状態には Mulliken[2]の言う Charge resonance state が関係している可能性がある。Charge resonance state とは、励起状態のなかで結合距離が伸びると遷移モーメントが大きくなる状態である。今回の発表は CASSCF 法を用いて垂直励起エネルギー、遷移モーメントの大きい状態の平衡点、LIIC に沿ったポテンシャルエネルギーを計算した結果を報告する。

2. 計算方法

エチレン分子の基底状態は点群 D_{2h} で計算した。基底関数は cc-pVDZ を用いた。CASSCF 法で基底状態の平衡点を求めた。また、CASSCF 法により、基底状態からの垂直励起エネルギーを計算した。活性空間としては炭素原子と水素原子の原子価軌道からなる分子軌道を選び、12 電子 12 軌道(12,12)を考えた。実験[3]でエチレン分子に与えている垂直励起エネルギーは 15eV 程度であるので、考慮する状態は基底状態から垂直励起エネルギーで 15eV 以下の励起状態と基底状態の合計 17 状態とした。

考慮した 17 状態の中に大きな遷移モーメントをもつ状態が 7 状態見つかったので、その 7 状態の平衡構造を点群 C_{2v} のもと CASSCF(12,12)法で求めた。また、基底状態の平衡点において垂直励起した点から励起状態の平衡点までのポテンシャルエネルギーを LIIC に沿って計算した。

3. 計算結果

点群 D_{2h} において CASSCF(12,12)法で求めたエチレン分子の基底状態の平衡構造を図 1 に示す。2 原子間に示してある数字は結合長(Å)を、3 原子間(H1C1H2、C1C2H3)に示してある数字は角度(degree)を表す。また、各原子上に示した数字は原子の電荷である。

基底状態の平衡点における各励起状態の垂直励起エネルギーを表 1 に示す。

表 1 から垂直励起エネルギーの計算値は実験値と比較すると 2eV ほどの差がある。CASSCF(12,12)法で一価カチオンの基底状態を計算し、第一イオン化エネルギーを求めたところ 11.54eV であった。よって、これより垂直励起エネルギーが高い状態は超励起状態であると考えられる。表 1 から、超励起状態の中で遷移モーメントが大きい状態は第 9 励起状態、第 10 励起状態、第 14 励起状態、第 15 励起状態、第 16 励起状態の 5 状態であることがわかる。

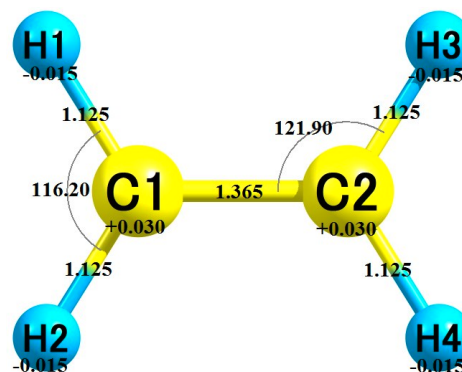


図 1 基底状態の平衡構造

第 15 励起状態および第 16 励起状態の平衡構造を図 2 と図 3 に示す。第 15、16 励起状態の平衡構造を基底状態の平衡構造と比べると、C-H、C-C間の結合長は伸び、H-C-H 間の角度 $\delta(\text{HCH})$ は第 15 励起状態では広がり、第 16 励起状態では狭まる結果となった。

残りの超励起状態で遷移モーメントの大きい 3 状態の平衡点は現在見つかっていない。第 15 励起状態および第

16 励起状態に励起した後、平衡点までのポテンシャルエネルギー図などは当日発表する。

今後は、引き続き平衡点の探索を行うと共に、平衡点の見つかっている状態と遷移モーメントの大きい状態との conical intersection の探索、解離に有効な反応座標を選び、反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー図から、解離経路について調べる予定である。

表 1 励起エネルギーと遷移モーメント。左端の番号の欄は基底状態を 0 として垂直励起エネルギー順に励起状態に番号をつけた。電子状態の欄には点群 C_{2v} , D_{2h} における各状態の表現を示した。励起軌道は点群 D_{2h} での励起に関するおもな分子軌道。垂直励起 E の単位は eV。遷移モーメントの単位は D。実験値[4]の単位は eV。

番号	電子状態(C_{2v})	電子状態(D_{2h})	励起軌道	垂直励起 E	遷移モーメント	実験値[4]
0	1^1A_1	1^1A_g				
1	1^1B_1	1^1B_{3u}	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	8.895	-0.5015	7.11
2	1^1A_2	1^1B_{1g}	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	9.211	0	7.80
3	2^1A_1	1^1B_{1u}	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	9.483	3.777	7.66
4	2^1A_2	2^1B_{1g}	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	9.709	0	
5	2^1B_1	1^1B_{2g}	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	9.845	0	7.90
6	3^1B_1	2^1B_{2g}	$(3a_g)^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	10.91	0	
7	1^1B_2	1^1B_{3g}	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	11.73	0	
8	3^1A_2	1^1A_u	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (2b_{3g})^1$	11.88	0	
9	2^1B_2	2^1B_{1u}	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	13.06	-3.689	
10	3^1A_1	1^1B_{2u}	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	13.09	3.408	
11	4^1A_2	2^1A_u	$(1b_{2u})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	13.77	0	
12	4^1A_1	2^1A_g	$(1b_{3u})^0 \rightarrow (1b_{2g})^2$	13.82	0	
13	5^1A_1	3^1A_g	$(3a_g)^1 \rightarrow (4a_g)^1$	14.07	0	
14	3^1B_2	2^1B_{2u}	$(3a_g)^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	14.22	2.251	
15	6^1A_1	3^1B_{1u}	$(3a_g)^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	14.53	-2.525	
16	4^1B_2	3^1B_{2u}	$(1b_{2u})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	14.82	-3.637	

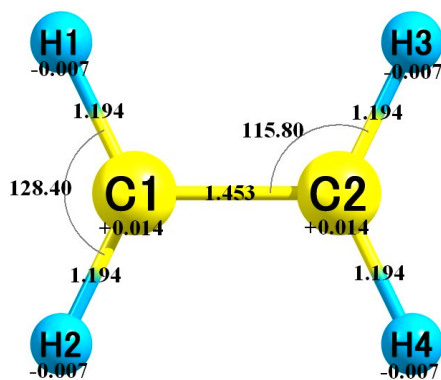


図 2 第 15 励起状態の平衡構造

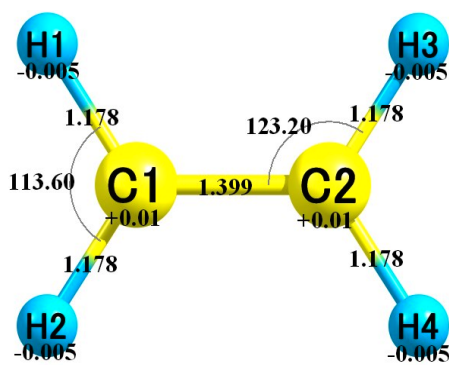


図 3 第 16 励起状態の平衡構造

【参考文献】

- [1] F. Kong, Q. Luo, H. Xu, M. Sharif, D. Song, and S. L. Chin, *J. Phys. Chem.*, 125 (2006) 133320
- [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 20
- [3] K. Liu, D. Song, and F. Kong, *Laser Physics.*, 19 (2009) 1640
- [4] R.J. Sensio, and B.S. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 137
- [5] Koutayba Alnama, Séverine Boye, Stéphane Douin, Fabrizio Innocenti, John O'Reilly, Anne-Lise Roche, Niloufar Shafizadeh, Lucia Zuin, Dolores Gauyacq, *PCCP.*, 6 (2004), 2093

Molecular and Electronic Structures of the Super Reduced State of a Polyoxometalate (POM), $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}]^x$ ($x = -3, -27$)

(Nagoya University) ○Yoshio Nishimoto, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Stephan Irle

Polyoxometalate (POM) clusters have a great potential as novel battery material with higher electronic capacity and stability. Its useful electrochemical properties in this regard were demonstrated by Kawasaki *et al.* [1], and its stability under solid-state electrochemical redox conditions is of great importance for practical application. Its wide range of charge states is of great interest to theoretical chemists.

In our contribution, the molecular and electronic structures of a negatively charged POM cluster, $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}]^x$ ($x = 3, 27$), were investigated using density functional theory (DFT). In the super-reduced state, which is achieved by reduction of POM^{3-} by formally 24 electrons, experimentalists found in the XAFS spectrum that the POM^{27-} cluster has characteristic short (about 2.5 Å) Mo-Mo bonds and suffers characteristic geometrical changes of Mo-O bond lengths [2] (Figure 1). This observation was practically reproduced by

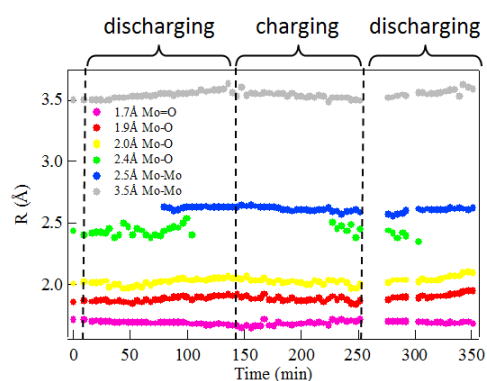


Figure 1. Bond distance changes during discharging and charging.

our theoretical calculations at the RI-BP86-D/def-SVP level of theory, using lithium atoms as counter cations in order to stabilize the highly negative charge on the POM cluster. It was proven that the origin of observed short Mo-Mo bonds comes from the formation of triangular Mo-Mo sites, created under preservation of the original Mo skeleton via ‘squeezing out’ oxygen atoms from Mo-O-Mo bonds.

We note that our calculations were not only performed using ordinary geometry optimizations, but also employed the Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) technique. Starting with the structure of X-ray result, we first added 27 Li atoms in random positions. In Figure 2, the lower left structure was derived by an ordinary geometry optimization; on the other hand, the upper right structure was derived by quenching a BOMD NVT trajectory run at room temperature for 1.92 ps. Its resulting optimized geometry fits the experimental XAFS observations better, and is lower in energy by about 3 eV than the

straightforwardly optimized geometry.

The optimized cluster has 3 isolated bonds (2 single and 1 double bonds) and two characteristic Mo-Mo triangles which were not seen in the 3- state. One of the interesting points of this Mo-Mo triangle bonds is to form a three centered bond in each site. A molecular orbital analysis shows that a strong σ interaction can be seen in the low lying state, in the left of Figure 3. We assume that one of the reasons of the stability at the super-reduced state

is the capability of localizing electrons in the Mo-Mo triangle sites. And also, we observed elongations of the outer Mo-O bonds from 1.7 Å to 1.9 Å or 2.0 Å. We found most outer Mo-O bonds are in the range from 1.9 Å to 2.1 Å, which agrees well with the experimental observation. Again, via molecular orbital analysis, this elongation was explained by the existence of anti-bonding orbitals between Mo and O atoms, shown on the right in Figure 3.

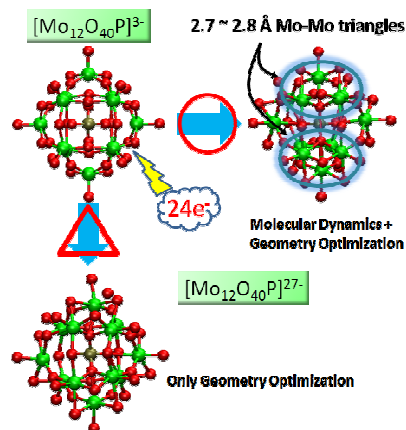


Figure 2. Optimized Structures of POM^{27-} .

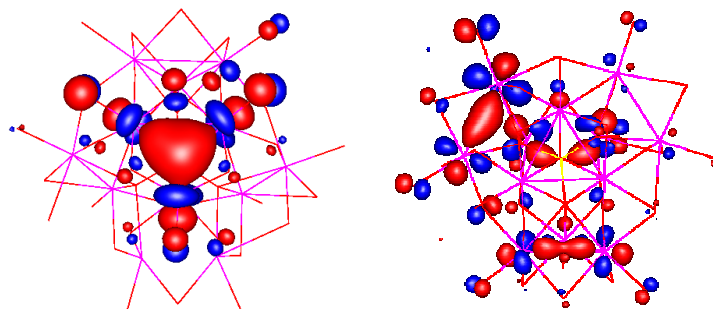


Figure 3. Molecular orbitals of the optimized POM^{27-} structure. Shown are (left) a 3-center Mo-Mo bond (HOMO-12) and (right) an anti-bonding Mo-O orbital (HOMO-8).

Finally, another important character of the POM cluster, the reverse process ($\text{POM}^{27-} \rightarrow \text{POM}^{3-}$), was also verified. On withdrawing 24 electrons via removal of the Li atoms from the super-reduced state, it was confirmed that the molecular structure was reverted to the geometry of the 3- state in a straightforward geometry optimization.

References

- [1] N. Kawasaki *et al.*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3533.
- [2] H. Wang, H. Yoshikawa, K. Awaga *et al.*, in preparation.

アルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの $s-p$ 混成に対する アルカリ金属の影響に関する理論研究

(千葉工大・工) ○石橋 千晶, 松澤 秀則

【序】当研究室ではここ数年、二成分合金クラスター、特にアルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの構造と電子状態を系統的に調べており、既に CsAl_n^- ($n=5-11$)¹⁾ および LiAl_n^- ($n=3-13$)²⁾ クラスターの光電子スペクトル(PES)と幾何構造および電子状態の関係を報告した。 Cs-Al および Li-Al クラスターでは、 $n=8$ から 9 になるとき、分裂した複数のピークから一つの大きなピークへと PES のピーク形状が変化する。この変化は、 $n=8$ で八面体型であった Al 骨格が、 $n=9$ で wheel-like 型に変わり、Al 骨格で $s-p$ 混成が形成されるためであることがわかった。Al を含むクラスターでは、 $n=9$ 以上で $s-p$ 混成が起こることがよく知られており、 $n=8$ と 9 に $s-p$ 混成するか否かの境界がある。そこで今回は、この境界部分で、アルカリ金属種が $s-p$ 混成に与える影響や効果を明らかにすることを目的とし、新たにアルカリ金属種に Na と K を加えた MAl_n^- ($M=\text{Li, Na, K, Cs}$; $n=8, 9$) クラスターの構造と電子状態に関する理論研究を行った。

【方法】アルカリ金属として Na および K を含む NaAl_n^- および KAl_n^- ($n=8, 9$) の八面体型および wheel-like 型構造を新たに求め、 LiAl_n^- および CsAl_n^- ($n=9, 10$) クラスターを含めたアルカリ金属-アルミニウムアニオンクラスターの構造と電子状態を分子軌道理論を用いて検討した。また、 $s-p$ 混成の詳細な情報を得るために、分子軌道を構成する原子軌道の係数を調べた。計算は B3LYP 法で、基底関数は 6-311+G* (Cs は LanL2DZ) を用いた。

【結果及び考察】得られたクラスターの安定構造を、 NaAl_8^- および NaAl_9^- を例として図 1 に示す。 MAl_n^- ($n=8, 9$) クラスターには八面体構造と wheel-like 構造の 2 種類の安定な異性体があり、 $n=8$ では八面体構造が wheel-like 構造よりも $0.2-0.4$ eV 安定で、 $n=9$ では wheel-like 構造が八面体構造よりも $0.3-0.4$ eV 安定となった。また、アルカリ金属の原子番号が大きくなると、 $M-\text{Al}$ 距離は Li: 2.67、Na: 3.00、K: 3.35、Cs: 3.82Å と次第に長くなった。

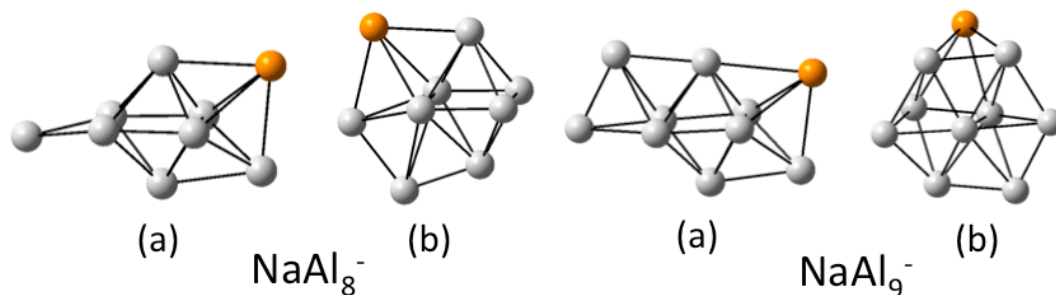


図 1. NaAl_8^- および NaAl_9^- の (a) 八面体構造と (b) wheel-like 構造

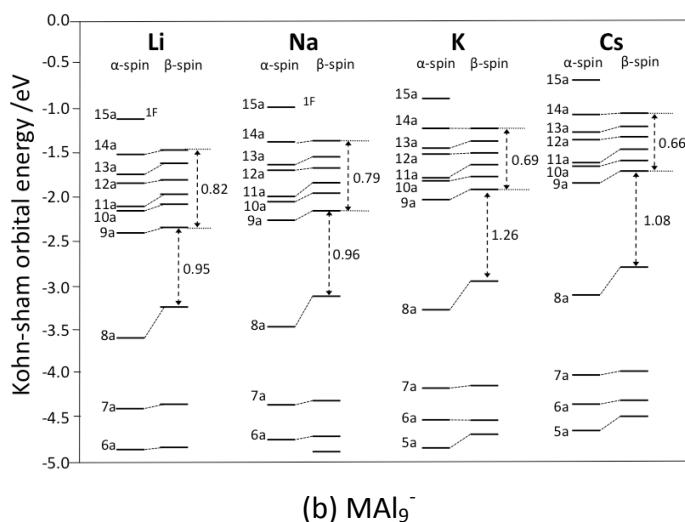
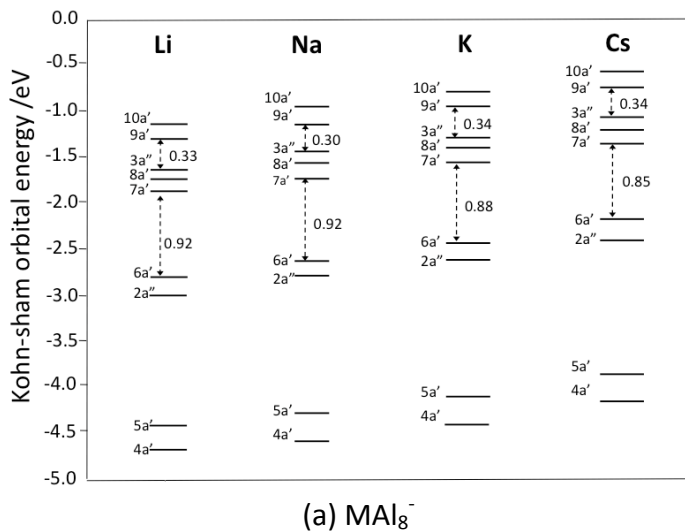


図 2. MAI_8^- および MAI_9^- ($M=\text{Li, Na, K, Cs}$) の Kohn-Sham 軌道エネルギー準位

のみを含む分子軌道で、9a から 15a までは s-p 混成領域になる。アルカリ金属の s 軌道成分は、Li と Na がそれぞれ、9a, 10a, 12a と 9a, 12a, 13a の 3 つ、K では 9a と 11a の 2 つ、Cs では 9a のみに含まれ、これは Li から Cs へ、M-Al 距離が長くなるためと考えられる。各クラスターで、3s 領域と混成領域のエネルギーギャップに大差はないが、9a から 14a までのバンド幅は、アルカリ金属の原子番号が大きくなるにつれて、0.82 から 0.66 eV と狭くなる。また s-p 混成領域の各軌道の成分を詳細に見ると、Al の 3s 成分が、Li よりも K や Cs クラスタの方に多く含まれる傾向があり、s-p 混成の割合は、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ になると考えられる。この結果とバンド幅が狭くなることをあわせると、Li から Cs へ、アルカリ金属原子が Al 骨格から遠ざかるにつれて、Al クラスタとしての性質が顕著に現れると推察される。

【参考文献】

- 1) H. Shimada, H. Matsuzawa, *Chem. Phys. Lett.*, **500**, 302 (2010)
- 2) 石橋、松澤、第 4 回分子科学討論会、3P060、大阪 (2010)

いずれのクラスターも、 $n=8$ の八面体構造では s-p 混成はほとんど起こっていなかった。しかし、wheel-like 構造では、s-p 混成が少し起こっている。 $n=9$ は wheel-like 構造で s-p 混成が形成され、一方、八面体構造では s-p 混成はほとんど起こっていなかった。図 2 に $n=8$ と 9 の wheel-like 構造に対する Kohn-Sham エネルギー準位を示す。 $n=8$ では、4a' から 6a' が Al の 3s 成分で構成され、7a' から 10a' が wheel の車軸にあたる Al の原子の 3p 軌道とそのまわりの Al 原子の 3s 軌道で構成され、いわゆる s-p 混成領域になる。3s 領域と混成領域のエネルギーギャップや、s-p 混成領域のバンド幅は、アルカリ金属種に依存せず、特に大きな違いはなかった。次に、 $n=9$ の場合の wheel-like 構造に対する Kohn-Sham エネルギー準位を検討する。6a から 8a が Al の 3s 成分

β-ラクタマーゼの自由エネルギー面上における
アシル化反応の理論的解析

(阪府大院理*, RIMED**) ○岡島 利幸*, 麻田 俊雄*, **, 小関 史朗*, **

[序論] Class C β-ラクタマーゼは、セファロスポリン系抗生剤の β-ラクタム環を加水分解することで耐性を引き起こす酵素であり、セリンβ-ラクタマーゼに分類される。この耐性機構はアシル化反応と脱アシル化反応からなる。現在、Ser 残基側鎖のプロトンを引き抜く一般塩基として活性中心付近の Tyr や Lys 残基の側鎖または基質のカルボキシル基が提案されているが、詳細な反応機構は明らかになっていない (図 1)。そこで本研究では基質としてセファロチンを持つ Class C β-ラクタマーゼに対して自由エネルギー面上のアシル化反応の反応経路を検討したので報告する。

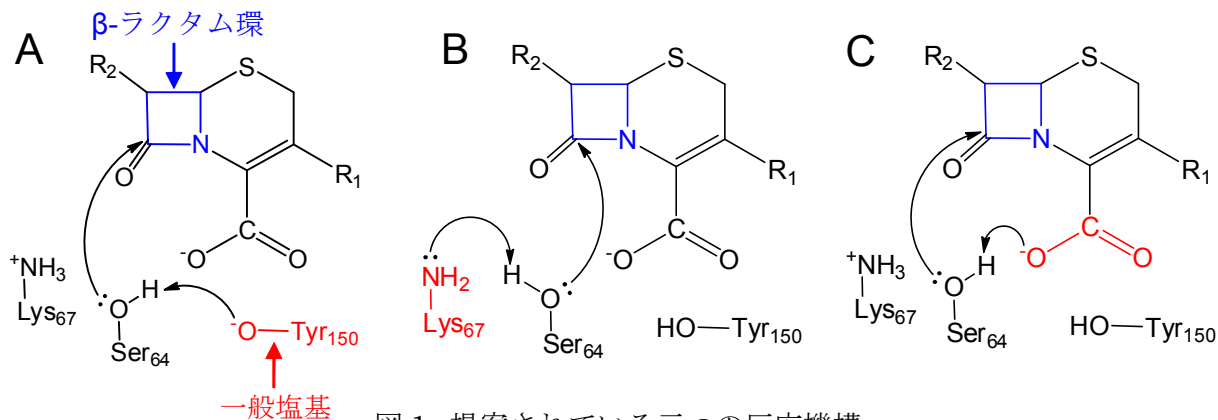


図 1. 提案されている三つの反応機構

[計算方法] Class C β-ラクタマーゼの初期構造には、X 線結晶構造解析から報告されている PDB コード 1KVL¹ の構造を用いた。その構造の周りに 11484 分子の水分子を配位させ、活性中心内のセファロチン(CLS)と Ser 残基の側鎖を QM 領域、その他を MM 領域とした。次に、溶媒和した系の自由エネルギー面上における反応経路を得るために、free energy gradient (FEG) 法²と nudged elastic band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。なお、QM/MM MD シミュレーションの QM 領域には RHF/6-31G(d)を適用し、MM 領域には Amber99 力場パラメータを採用した。

[結果] 一般に Tyr や Lys は、pH7 の条件下でともにプロトン化した状態で存在している事から Ser 残基側鎖のプロトンを引き抜く可能性は低いと考えられる。そこで、ここでは基質である CLS のカルボキシル基が一般塩基としての役割を果たすアシル化反応の反応経路 (図 1C) に着目した。FEG-NEB 法を適用する前の準備段階として、真空中の *ab initio* MO 計算によって得られたアシル化反応の経路と、その相対エネルギーを図 2 に示す。HF/6-31G(d) 法で最適化を行った結果、遷移状態が三つ存在した。この反応は三段階反応で進行し、一段階目の R から M1 への反応は、セリン側鎖のプロトン移動反応と、β-ラクタム環中のカルボニ

ル炭素への求核反応、二段階目の M1 から M2 への反応は、 β -ラクタム環の開環反応で、三段階目の M2 から P1 への反応は、 β -ラクタム環中の窒素原子へのプロトン移動反応であった。一段階目の反応はエネルギー障壁が最も大きく 31.5 kcal/mol とする律速段階と結論できる。一方、B3LYP 法や MP2 法を用いると反応障壁は三つ存在するものの、各障壁はそれぞれ大きく低下し、報告されている Class C β -ラクタマーゼのアシル化反応の実験値³ 24.0 kcal/mol よりも低い結果を得た (図 2 参照)。

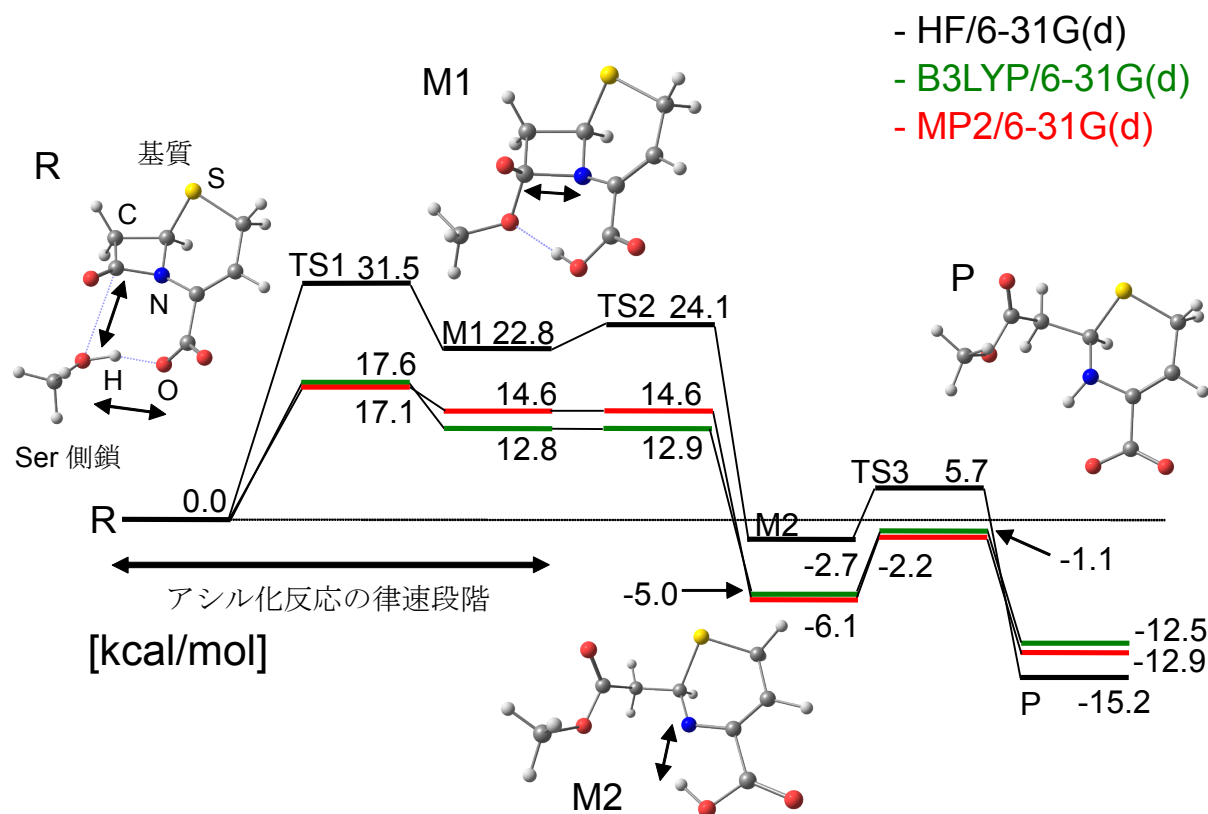


図 2. 真空中の *ab initio* MO 法を用いて得られたアシル化反応の反応経路

次に、アシル化反応の律速段階である R から M1 への反応経路に対して FEG-NEB 法を用いて最適化し、B3LYP/6-31G(d) 法を用いて、この反応経路に沿った自由エネルギー変化を計算した。その結果、Ser 側鎖の水酸基から CLS のカルボキシル基へのプロトン移動反応に最も高い遷移状態が存在し、その後四面体型中間体が生成されることが明らかになった。この遷移状態の活性化自由エネルギーは 25.7 kcal/mol であり、実験値 24.0 kcal/mol と近い値を得た。従って、一般塩基としての役割を果たすのは、CLS のカルボキシル基である可能性が高いと結論できる。他の反応機構を含めた詳細については、当日報告する。

[文献] 1. Beadle, B.M., Trehan, I., and Focia, P.J., *Structure*. **10**, 413-424 (2002).

2. Nagaoka, M., Okuyama-Yoshida, N., and Yamabe, T., *J.Phys.Chem.A*. **102**, 8202 (1998).

3. Galleni, M., Amicosante, G., and Frere, J.M., *Biochem. J*. **255**, 123-129 (1988).

3P117

Charge Response Kernel を用いた *ab initio* QM/MM-MD 法による自由エネルギー最適化の理論的研究

(阪府大院理*, 名大院・情報科学**, JST-CREST***, RIMED****) ○麻田俊雄****, 竹中規雄**, 小谷野哲之**, 長岡正隆****, 小関史朗****

【序】溶液内反応や酵素反応など分子集合体中で起こる反応を理論的に解析するための手法として、高精度な量子化学 (QM) 計算と計算コストが低い力場 (MM) 計算を組み合わせた *ab initio* QM/MM 計算が現実的な選択肢であるといえる。また、反応は自由エネルギー面上で生じていることから、これまでに長岡らによって提案された自由エネルギー勾配 (FEG) 法と Nudged Elastic Band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法のプログラムを開発し自由エネルギー面上の反応経路最適化を可能にしてきた。しかしながら、通常の *ab initio* QM/MM 法のハミルトニアンを適用すると、FEG 最適化の各ステップで必要になる分子動力学 (MD) シミュレーションにおいて長時間にわたるアンサンブル平均をとるためには膨大な計算コストが必要となる。そこで、本研究では FEG を得るために必要となる *ab initio* QM/MM-MD シミュレーションの計算コストを大幅に削減するための新しい方法として QM 領域の分極を Charge Response Kernel (CRK) で近似し、サンプリングした構造を並列処理で *ab initio* MO 計算する高速 FEG 法を開発したので、実例を挙げて方法の利点について発表する。

【計算方法】FEG 法は通常 QM 領域の自由エネルギーのグラジエントであり、次式で与えられる。

$$\frac{\partial A_0(r_{QM})}{\partial r_{QM,i}} = \left\langle \frac{\partial E(r_{QM}, r_{MM})}{\partial r_{QM,i}} \right\rangle_{r_{MM}} \quad (1)$$

ここで、 $A_0(r_{QM})$ は QM 領域の座標 r_{QM} における自由エネルギーで $E(r_{QM}, r_{MM})$ は MM 領域の座標 r_{MM} と座標 r_{QM} におけるエネルギーを意味する。また、ブラケット内は MM 座標のアンサンブル平均である。系のエネルギーは

$$E(QM/MM) = E(QM) + E(MM) + E(QM \cdots MM) \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $E(QM)$ は QM 領域のエネルギーであり、charge embedded model を用いる。つまり、環境電荷との静電相互作用および QM 領域内の分極エネルギーが含まれる。 $E(MM)$ は MM 領域のエネルギーであり、Amber 力場を用いて計算する。 $E(QM \cdots MM)$ は QM 領域と MM 領域の間の相互作用エネルギーである。(1)式は QM 領域の構造を固定したまま、MM 領域について *ab initio* QM/MM MD シミュレーションを行い、その際の QM 領域にかかる平均力を計算することを意味している。

通常の方法では MM 領域の構造だけ変化させるシミュレーションであっても、QM 領域内の分極が誘起されるために各構造において *ab initio* QM 計算を行う必要がある。しかしながら、一旦 CRK を QM 領域に対して作成しておけば、MM 構造の変化が生じた場合に QM

原子にかかる電位の変化を計算するだけで高速に QM 領域の分極のエネルギーが評価することができる。QM 原子上の電荷 $Q_i(\mathbf{r}_{QM}, v_{MM})$ は、

$$Q_i(\mathbf{r}_{QM}, v_{QM}) = Q_{QM,i}^0 + \sum_{j \in QM} \chi_{ij} [v_{QM}(\mathbf{r}_{QM,j}) - v_{QM}^0(\mathbf{r}_{QM,j})] \quad (3)$$

であらわされる。右辺第一項は環境電荷がない場合の QM 原子の電荷であり、第二項は CRK χ_{ij} と j 番目の QM 原子にかかる電位 v_{QM} の変化から計算される誘起電荷である。CRK は、

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial v_{QM}(\mathbf{r}_{QM,j})} \right)_N \quad (4)$$

で与えられる行列になる。MM 領域の変化による QM 領域の応答を CRK で評価することにより、MM-MD シミュレーションは古典的に計算可能となる。このようにして作成した一定時間の構造のアンサンブルを保存し、最後に保存した構造について改めて charge embedded *ab initio* QM/MM 計算を実行することで、要求する精度による QM/MM ポテンシャルを用いた FEG を算出することが可能になる。この最後の QM/MM 計算は保存した構造すべてについてエネルギーを求めるだけであるから、並列計算機クラスター上で高い並列化効率で計算することが可能になる。

【結果と考察】水分子 512 個のうち1個の水分子を QM 領域とし、周囲の水分子を MM 領域として扱った場合について、*ab initio* QM/MM MD シミュレーションを 80 psec 行った場合の QM 原子にかかるすべての平均力の全方向成分の収束状況を図 1 に示した。今回提案した方法から得られた平均力は、すべての MM 変位について QM 計算を実行する従来の方法から得られる平均力の傾向をうまく再現することができた。一方、従来の方法で QM 領域に MP2/6-311++G(2d,p) レベルの方法を適用した場合 CPU 8 コアで計算すると 83 時間かかったのに対し、30台 × CPU 8 コアでは 2.5 時間で計算が完了した。当日はいくつかの系への適用例を示し、方法の妥当性について発表する。

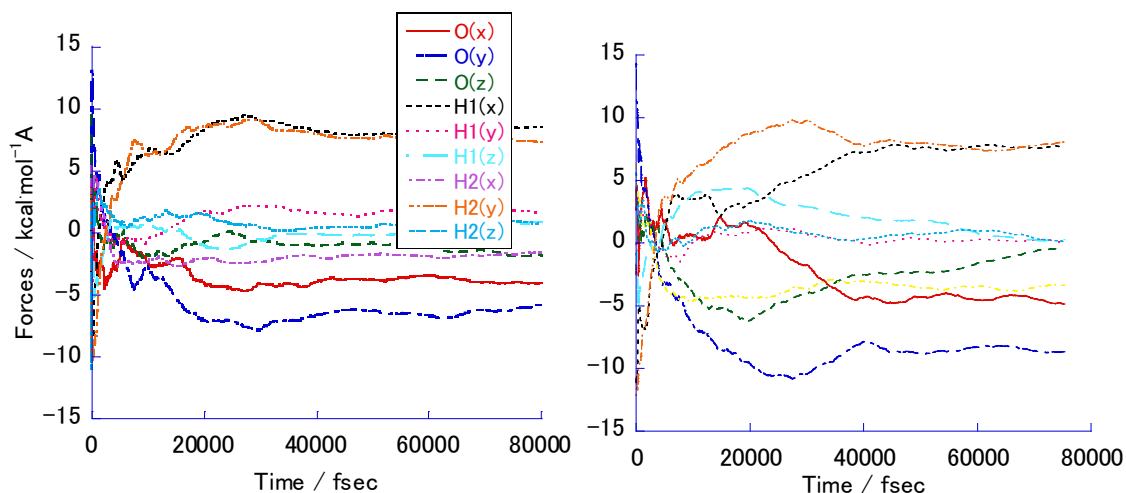


図 1 CRK を用いた方法による QM 領域の平均力の各方向成分の収束状態。a) CRK を用いた場合の QM 水分子にかかる平均力の方向成分、b)従来の full QM/MM による平均力の方向成分。

3P118

配位不飽和 2 核錯体と気体分子の相互作用に関する理論的研究

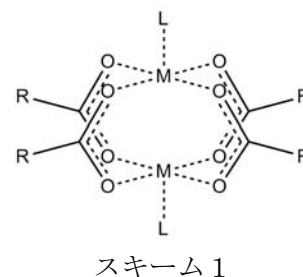
(京大福井謙一研究セ) ○土方 優, 榊 茂好

【緒言】

近年、金属イオンと有機配位子から構成される porous coordination polymers (PCPs) または metal organic frameworks (MOFs) と呼ばれる多孔性の物質群が新たなガス貯蔵材や分離材として注目されている。いくつかの PCP では open metal site (OMS) と呼ばれる配位不飽和金属部位を有している。この OMS は、気体分子との相互作用部位として働くことが示唆されており、OMS と気体分子との相互作用を明らかにする事は、その吸着能や分離能の制御に重要である。本研究では多くの PCP の構成単位である paddle-wheel 構造の OMS と気体分子との相互作用に注目し、様々な気体分子の相互作用エネルギー (E_b)、結合性、および電子構造の変化について理論計算から検討した。

【計算】

paddle-wheel 構造 (スキーム 1) では、カルボン酸配位子が金属イオン ($M = \text{Cu}$ または Ni) 二つを架橋し、その軸位の OMS に対し気体分子 (L) が相互作用する。このモデル構造の構造最適化は DFT 法 (M06L) で行い、相互作用エネルギーは MP2、MP4 (SDQ) 法で評価した。なお、Cu-L 間の距離 $r(\text{Cu-L})$ については、M06L ($r = 2.27 \text{ \AA}$) と MP2 法 ($r = 2.29 \text{ \AA}$) でほぼ同程度であることを確認した。



【結果と考察】

Cu-paddle-wheel 錯体 1 の場合、open shell singlet および triplet 状態をとり得るが (スキーム 2)、 $L = \text{CO}$ の場合のエネルギー差は極く小さい。これは、 L が主に Cu の $4p_z$ 軌道と相互作用し、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が相互作用にそれほど大きな影響を与えないためと考えられる。

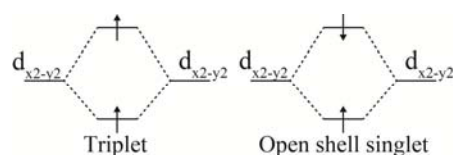


表 1 に示すように、triplet 状態における E_b は $\text{NO} \sim \text{N}_2 < \text{CO} \ll \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{NC}$ の順に大きくなり、電荷移動 (CT) の増大と共に E_b も増大する傾向が見られた。CO と CH_3CN はこの傾向から外れるが、これは配位する C または N 原子がそれぞれ正電荷および負電荷を帯びており、このため CO の場合にはカチオン性の Cu との静電安定化が減少し、 CH_3CN の場合には増大したためと考えられる。

表 1 Cu-paddle-wheel に対する E_b (kcal·mol⁻¹)

L	CO ^{b)}	CH ₃ CN	CH ₃ NC	NO	N ₂
E_b ^{a)}	5.8 (5.7)	11.4	13.4	2.9	3.4
$r(\text{Cu-L})$	2.267 (2.256)	2.193	2.174	2.292	2.394
L からの CT	0.213 (0.213)	0.125	0.222	-0.111	0.100

a) Counterpoise 補正した MP4 (SDQ) 法による L 一分子当りの安定化エネルギー

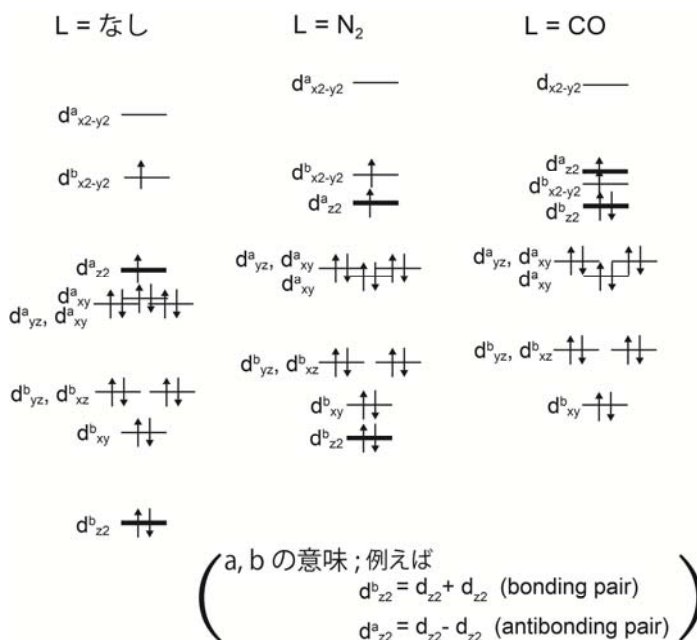
b) 括弧内は open shell singlet に対する値

一方、Ni-paddle-wheel 錯体 **2** では Ni が d⁸ 電子配置のため、closed shell singlet, open shell singlet, triplet, quintet 状態をとり得る (スキーム 3)。気体分子 L が存在しない場合は、triplet 状態が最安定であり、次いで singlet, quintet の順となった (表 2)。L = CO, CH₃NC の時は quintet 状態が最安定となり、L = N₂ の時には triplet 状態が最安定となった。

表 2 Ni-paddle-wheel(R=H)の M06L によるスピン状態の相対的安定性(kcal·mol⁻¹)

Spin state	2	2 (L = N ₂)	2 (L = CO)	2 (L = CH ₃ NC)
Closed shell singlet	+13.3	+20.1	+38.3	+35.4
Triplet	0.0	0.0	0.0	0.0
Quintet	+20.6	+3.7	-2.0	-10.5

このような気体分子 L に依存したスピン状態の違いは、L の配位による Ni の d_{z^2} 軌道の不安定化の程度の違いによるものと考えられる。L = N₂ と CO では d_{xy} , d_{yz} , d_{xy} 軌道に比べ d_{z^2} 軌道の不安定化が起こる (スキーム 3)。このため、L = N₂ では triplet と quintet 状態のエネルギーが小さくなり、L = CO の場合には d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$ のエネルギー準位が逆転し quintet 状態が安定となる。より共与性の大きな L = CH₃NC ではさらに、quintet 状態が安定となる。このように、気体分子の吸着によりスピン状態が変化することは興味深い。電子状態、相互作用、および Cu-paddle-wheel との比較などの詳細については当日発表する。



スキーム 3

スピン依存高次相対論を含む GUHF-CC 波動関数を 参照とする励起状態計算 (2)

(首都大院理工*、JST-CREST**) ○染野秀介*、松岡登行*、波田雅彦***)

【緒言】重原子を含む化合物の、電子励起状態が関与する化学現象を定量的に解析する理論的方法の開発が望まれている。例えば、光化学反応の解析において、スピナー軌道(SO)相互作用や項間交差など考慮した定量的なエネルギー曲面を記述できる理論は極めて少ない。SO-CASSCF 法では化学的精度の達成は困難である。我々はこれまでの研究で高次相対論を含む励起状態計算法の開発を行い、励起エネルギーを計算することで本手法の精度の検討を行ってきた[1]。本研究の目的は励起状態物性である遷移双極子モーメント(TDM)の Picture Change(PC)効果を調べることであり、そのために TDM の計算プログラムの開発を行った。

【Picture Change 効果】本研究では相対論を含む二成分型波動関数を用いており、演算子 F に対する期待値は以下のように表される。

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \Psi_D | \hat{F} | \Psi_D \rangle = \langle \Psi_D | (UU^\dagger) \hat{F} (UU^\dagger) | \Psi_D \rangle = \langle \Psi_2 \ 0_2 | U^\dagger \hat{F} U \Big|_{0_2}^{\Psi_2} \rangle = \langle \Psi_2 | (U^\dagger \hat{F} U)_{11} | \Psi_2 \rangle \neq \langle \Psi_2 | \hat{F} | \Psi_2 \rangle \quad (1)$$

このとき、厳密な期待値を表す式は、式(1)の最終項のように単純に演算子を波動関数で挟んだ形ではなく、5項目のように適切なユニタリー変換を施す必要があることが分かる。また、このユニタリー変換による相対論の効果は Picture Change(PC)効果と呼ばれる。従来、この効果はユニタリー変換の精度が荒いことや、計算コストが大きいこと、また、効果自体が小さいと考えられ精密な計算が行われてこなかった。

【電子状態計算理論】本研究ではスピン部分を完全に記述するために Generalized Unrestricted Hartree-Fock(GUHF)法を用いた。GUHF 波動関数はスピン軌道 ϕ_k に α スピン関数と β スピン関数を持ち、

$$\phi_k(\mathbf{r}, \omega) = \phi_k^{(\alpha)}(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \phi_k^{(\beta)}(\mathbf{r})\beta(\omega) \quad (2)$$

のように表される。また、基底状態の電子相関理論を Coupled-Cluster Single and Double (CCSD)法に基づいて作成した。更に励起状態を以下の式に基づく CCSD と同等の精度で励起状態を記述できる励起状態計算法で計算を行った。

$$\left[\hat{H}, \hat{R}_n \right] \Psi_0 = \Delta E_{0n} \hat{R}_n \Psi_0, \quad \hat{R}_n = r_0 + \sum_{i,a} r_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} + \sum_{a>b, i>j} r_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{i} \hat{b}^\dagger \hat{j} \quad (3)$$

式(2)の ΔE_{0n} は基底状態 0 から励起状態 n の励起エネルギーを、 r は展開係数、 $\hat{a}^\dagger, \hat{b}^\dagger, \hat{i}, \hat{j}$ はそれぞれ消滅・生成演算子、また Ψ_0 は GUHF-CCSD によって得られた基底状態の波動関数を表す。

【励起双極子モーメント】励起双極子モーメント (TDM) を計算するにあたり、電磁場下における Dirac 方程式による摂動から、式(1)の \hat{F} において $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}$ ($\boldsymbol{\alpha}$ は非対角項にパウリ行列を持つ 4 次元行列、 \mathbf{e} は実空間 x, y, z の単位ベクトル) を用い、また同式 U に対して Foldy-Wouthuysen(fw)変換、

$$(U_{FW}(\alpha \cdot e)U_{FW}^\dagger)_{11} = \alpha K \sigma \cdot e \sigma \cdot p b K + \alpha K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e K \quad (4)$$

及び Infinite-Order-Douglas-Kroll(iodk)変換

$$\begin{aligned} (U_{IODK}(\alpha \cdot e)U_{IODK}^\dagger)_{11} = & (1+Y^\dagger Y)^{-1/2} \{ (\alpha K \sigma \cdot e \sigma \cdot p b K + \alpha K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e K) \\ & + (\alpha^2 K b \sigma \cdot p \sigma \cdot e b K - K \sigma \cdot e \sigma \cdot p p^{-1} K) Y \\ & + Y^\dagger (\alpha^2 K b p \sigma \cdot e \sigma \cdot p b A - K p^{-1} \sigma \cdot p \sigma \cdot e K) \\ & + Y^\dagger (-\alpha K p b \sigma \cdot e \sigma \cdot p p^{-1} K - \alpha K p^{-1} \sigma \cdot p \sigma \cdot e p b K) Y \} (1+Y^\dagger Y)^{-1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

(ただし、 $e_p = \sqrt{1+\alpha^2 p^2}$, $K = \sqrt{(e_p+1)/2e_p}$, $b = (e_p+1)^{-1}$, $p^{-1} = 1/\sqrt{p^2}$, $\alpha = c^{-1}$, $Y = p^{-1} \sigma p R$)

を用いた式による TDM の計算を行った。また、比較計算として非相対論的 TDM(velocity form)の計算も行った。

【計算結果】基底関数 DK3 type(TZP) + diffuse を用いて閉殻原子、Zn, Cd, Hg に対して励起状態計算を行った。以下に TDM の結果を示す。ハミルトニアンは一電子項に Infinite-Order Douglas-Kroll 変換を用いた項、二電子項にはクーロン項に c^2 最低近似である Breit-Pauli 項を加えたものを用いた。また、PC の効果として式 (4) の fw 変換、式 (5) の iodk 変換、更に比較のために非相対論 TDM の計算を行った。

表. Zn, Cd, Hg の最低励起遷移双極子モーメント

Atom	PC	non-relativistic			fw			iodk		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zn	3P_0	0.00044	0.00233	0.00112	0.00044	0.00233	0.00112	0.00044	0.00233	0.00112
	3P_1	0.00376	0.00058	0.00381	0.00376	0.00058	0.00382	0.00376	0.00058	0.00366
	3P_2	0.00100	0.00001	0.00020	0.00100	0.00001	0.00020	0.00100	0.00001	0.00020
	1P_0	0.08617	0.36903	0.01880	0.08620	0.36917	0.01880	0.08621	0.36918	0.01880
Cd	3P_0	0.06833	0.02154	0.01395	0.06917	0.02146	0.01378	0.06791	0.02179	0.01380
	3P_1	0.06361	0.02121	0.03121	0.06519	0.02106	0.03119	0.06471	0.02145	0.03094
	3P_2	0.02094	0.00910	0.00283	0.02121	0.00890	0.00280	0.02122	0.00913	0.00285
	1P_0	0.00926	0.05125	0.33813	0.00906	0.05139	0.33820	0.00907	0.05195	0.33818
Hg	3P_0	0.00062	0.00302	0.00021	0.00063	0.00303	0.00021	0.00063	0.00303	0.00019
	3P_1	0.02611	0.00193	0.02919	0.02621	0.00193	0.02932	0.02597	0.00190	0.02902
	3P_2	0.00235	0.00018	0.00162	0.00236	0.00018	0.00163	0.00237	0.00017	0.00168
	1P_0	0.15761	0.04423	0.34158	0.15780	0.04427	0.34198	0.15780	0.04427	0.34199

表よりそれぞれの PC に対する変換において有為な差が得られていることが示された。これらの差は PC による寄与だと考えられる。また、右図は TDM の PC の効果をプロットしたものである。図より Hg ではその効果は約 0.12% 得られ、fw 変換と iodk 変換による大きな差は見られないことが示された。当日はこれらの結果と合わせ、励起エネルギーの計算結果も示す。

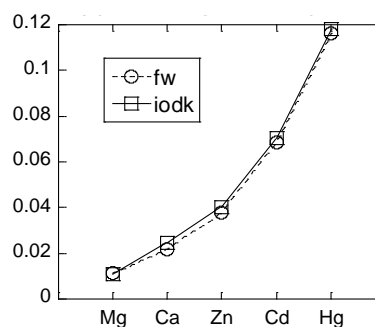


図. TDM における PC 効果(%)

電子励起状態に対する溶媒効果: SAC-CI in PCM study

(1 分子科学研究所、2 計算科学研究センター、3 JST CREST)

○福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}

溶媒中のように、ある環境下の分子や分子系の電子励起状態は、盛んに研究されている。溶媒により遷移エネルギーが変化する“solvatochromism”は、その代表的現象である。電子励起状態やイオン化状態のように多くの電子状態が関与する現象では、溶媒効果などの環境の効果の方向や大きさは系の電子状態に依存するため、基底状態のみが関与する現象と比べ複雑な結果を示す。比較的小さな分子の場合、電子励起状態に対する溶媒効果は、Onsager model により、各電子状態における双極子モーメントの違いで説明できる。一方で、比較的大きな分子や、非極性分子、あるいは非極性溶媒の場合、溶媒効果は単純には説明できず、多極子展開の高次の項、分散力やスタッキングの効果等の多くの要因を複合的に考慮しなくてはならない。本研究では、有機色素分子などの広がった π 電子系の励起状態に対する溶媒効果に関して、SAC-CI (symmetry-adapted cluster-configuration interaction)法と PCM (polarizable continuum model)を主に用いて考察した。

【理論】

SAC-CI 法は、基底状態をクラスター展開法で記述し、励起状態をそこからの CI 展開で記述する電子相関を考慮した基底・励起状態の電子状態理論である。

$$\Psi_g^{\text{SAC}} = \exp(\sum_l S_l^\dagger c_l) \Phi_0 \quad (1)$$

$$\Psi_{\text{SAC-CI}}^{(p)} = \sum_K R_K^\dagger d_K^{(p)} \Psi_g^{\text{SAC}} \quad (2)$$

クラスター展開に基づく SAC-CI 法は、大きさに対して無矛盾であり、分子間相互作用なども精度良く記述できることが分かっている。[1]

PCM は、溶媒効果を連続誘電体で記述するモデルで、溶質-溶媒相互作用は、キャビティ表面上の形式電荷と溶質分子の相互作用として記述される。SAC-CI と PCM を組み合わせて、励起状態の溶媒効果を記述できる理論がすでに報告されている。[2,3]

PCM 等で励起状態を扱う場合、電子励起と溶媒効果を、共に、基底状態からの線形応答で扱う linear response (LR) model と、溶媒効果を電子状態ごとに self-consistent に扱う state-specific (SS) model がある。LR model の方が計算は簡単であるが、電子励起に伴う溶媒の電子状態の緩和のような非線形の効果が取り込まれない。その点 SS model の方がより正確であり、LR model は SS model の低次近似とみなすこともできる。多くの場合、励起エネルギーや電子スペクトルに対する溶媒効果は、LR で計算されており、GAUSSIAN のようなプログラムでも、TDDFT 等と組み合わせる既定の計算法は、LR になっている。しかしながら、LR と SS は全く違った結果を与える場合があることが指摘されている。[4]

【計算例】

フリーベースポルフィンは、 $\pi\pi^*$ 励起に起因する、可視光領域に弱い Q-band の吸収、紫外領域に強い B (Soret)-band の吸収を持つ。フリーベースポルフィンの吸収スペクトルに対する溶媒効果として、一般に、1) 2つの Q-band の分裂幅が溶液中では小さくなる。2) B-band が低エネルギーシフトする。ことが知られている。これらの特徴は、溶媒の極性にはあまり依存しない。

今回は、SAC-CI および TDDFT 計算により、こうした傾向が再現できるか検討した。DFT としては、一般的な PBE0 の他に、長距離補正を考慮した、CAM-B3LYP および LC-BLYP を用いた。溶媒は dichloromethane (CH_2Cl_2)とし、PCM のほか、溶媒分子をあらわに考慮(explicit solvation)したモデルを用いた。この場合、溶媒 2 分子を、分子面を挟むように配置した。簡単のため、全系は D_{2h} 対称性を保持し、分子間距離のみ最適化 (porphin- $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2.8$ ang.)した構造を用いている。

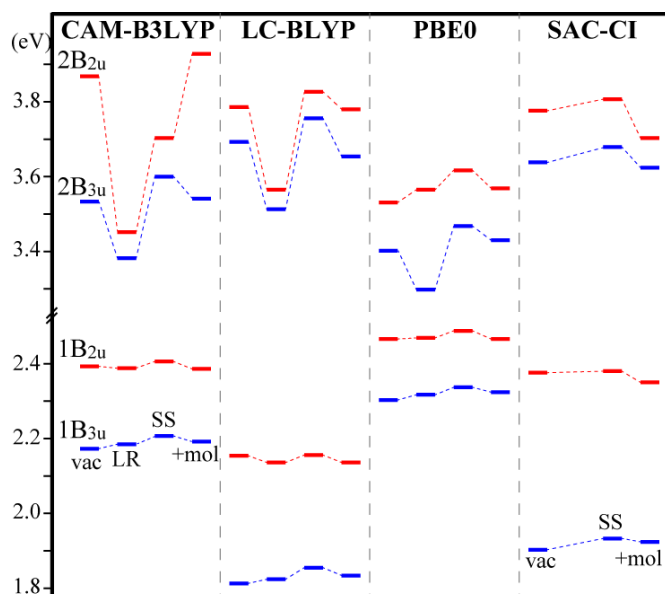


Fig. 1. Excitation energies and solvent effects of free-base porphyrin.

は、PCM のようなモデルでは、再現できないことが分かった。一方、第1励起状態 (Q-band) は B-band と比べると方法依存性が小さい。同じ $\pi\pi^*$ 励起でも、B-band と Q-band では、溶媒効果の主たる要因が異なる事を示している。

この計算から、1) LR model は、正しい結果を与えないこと、2) Q-band の分裂幅の減少は、PCM でも記述可能であり、 $1B_{2u}$ と $1B_{3u}$ の電子状態の違いによること、3) B-band の低エネルギーシフトは、主にスタッキングに起因する効果であり、PCM のような古典的モデルでは再現できないことが分かった。実際の計算には、explicit solvation と PCM の組み合わせが必要となる。その場合、SAC-CI 法のように、励起状態の分子間相互作用を正しく記述できる理論が求められる。

Table 1. Excitation energies and solvent shifts (in eV) of free-base porphyrin.

State	CAM-B3LYP				LC-BLYP				Experiment		
	Vac ^a	Δ PCM ^b		$\Delta(+mol)^c$	Vac	Δ PCM		$\Delta(+mol)$	Vapor ^d	Δ Sol ^e	Band
		LR ^f	SS ^g			LR	SS				
$1B_{3u}$	2.173	+0.012	+0.034	+0.019	1.813	+0.011	+0.042	+0.021	1.976	+0.045	Q_x
$1B_{2u}$	2.393	-0.005	+0.013	-0.007	2.154	-0.018	+0.002	-0.018	2.021	-0.030	Q_y
$2B_{3u}$	3.533	-0.151	+0.067	+0.008	3.693	-0.180	+0.063	-0.039	3.328	-0.177	B
$2B_{2u}$	3.868	-0.416	-0.165	+0.060	3.786	-0.221	+0.041	-0.006			
ΔQ	0.220	-0.017	-0.021	-0.022	0.341	-0.029	-0.040	-0.039	0.448	-0.075	

State	PBE0				SAC-CI				Experiment		
	Vac	Δ PCM		$\Delta(+mol)$	Vac	Δ PCM		$\Delta(+mol)$	Vapor	Δ Sol	Band
		LR	SS			LR	SS				
$1B_{3u}$	2.303	+0.014	+0.014	+0.014	1.903	+0.030	+0.021	+0.021	1.976	+0.045	Q_x
$1B_{2u}$	2.466	+0.003	+0.003	+0.003	2.376	+0.003	-0.026	-0.026	2.424	-0.030	Q_y
$2B_{3u}$	3.402	-0.104	+0.014	+0.014	3.638	+0.041	-0.014	-0.014	3.328	-0.177	B
$2B_{2u}$	3.531	+0.034	+0.003	+0.003	3.776	+0.031	-0.073	-0.073			
ΔQ	0.163	-0.011	-0.011	-0.011	0.473	-0.027	-0.047	-0.047	0.448	-0.075	

^acalculation in vacuum. ^bsolvent shift from vacuum in CH_2Cl_2 by PCM calculation. ^csolvent shift from vacuum by the calculation with $(CH_2Cl_2)_2$ molecules. ^dvapor phase 666 K. ^esolvent shift in CH_2Cl_2 298 K. ^flinear response model. ^gstate-specific model.

- [1] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **126**, 084104 (2007).
 [2] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (2010).
 [3] R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (2011).
 [4] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **122**, 104513 (2005).
 [5] http://www.qcri.or.jp/sacci/SAC-CI-GUIDE_050706.pdf.

計算結果を、Table 1 に示す。また、その結果を Figure 1 にプロットした。基底関数は D95(d) SAC-CI の perturbation-selection の閾値は、 $\lambda_g=1.0\times 10^{-7}$, $\lambda_e=1.0\times 10^{-8}$ を用いた。explicit solvation の場合、エネルギーシフトの計算には、溶媒分子を十分遠方に置いた場合との間で、励起演算子の GSUM を取り、perturbation-selection による誤差を除くようにした。[5]

TDDFT の結果を見ると、SS と LR で、溶媒効果が大きく異なる事が分かる。特に、B-band に相当する第2励起状態に対して、LR は、溶媒効果を過大評価し、さらにエネルギーシフトの方向も逆である。LR は、B-band の低エネルギーシフトを再現したように見えるが、これは、偶然であり、SS の結果から、B-band の低エネルギーシフト

核酸塩基対の水素結合における量子効果の影響

(横浜市大院・生命ナノ*, 原子力機構**)

○大道雅史*, 小泉亮人*, 志賀基之**, 立川仁典*

【序論】核酸塩基対間の水素結合は、DNAの二重らせん構造の維持や遺伝情報の伝達に関わる重要な分子間相互作用である[1,2]。そのため、多くの構造異性体とともに Watson-Crick 型塩基対の詳細な構造を得るために、IR スペクトル解析[3]や理論計算[4,5]が行われている。水素結合系のより正確な表現のためには核の量子効果が必須であることが知られているが[6]、これまでの核酸塩基対に関する *ab initio* 計算は分子軌道計算や古典的な分子動力学計算がほとんどである。そこで、本研究では温度効果・核の量子効果をともに考慮できる経路積分ハイブリッドモンテカルロ法[7]を用いて図1に示した Watson-Crick 型の核酸塩基対の水素結合について詳細に解析した[8]。特に、今回は三つの水素結合を持つ Guanine-Cytosine pair (G-C pair)に注目した。

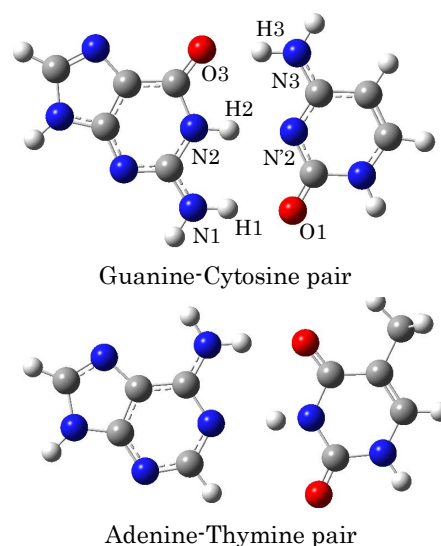


Fig.1 Schematic illustration of Watson-Crick type base pairs

【理論】経路積分法は、 N 個の量子的な粒子を $N \times P$ 個の古典的な粒子(P : ビーズ数)として扱うことで原子核の量子性を表現する。配置生成に MD 法、配置の採択・棄却に MC 法を用いるハイブリッドモンテカルロ法をサンプリング方法として用いた[7]。計算条件は、温度 300K, $P=16$, 400 000 steps である。また、核の量子効果を含まない古典計算も行った。計算条件は、温度 300K, $P=1$, 1 920 000 steps である。電子状態はすべての計算において PM6 で評価した。

【結果・考察】図1に示した G-C pair の N1 原子と H1 原子の NH 距離(R_{N1H1})の一次元分布を図2に示した。縦の破線は平衡(eq)構造での値、実線は 300 K の温度効果を考慮した古典(cl)計算、点線は温度および核の量子効果を考慮した量子(qm)計算の分布を表している。また、水素結合部分の各々の距離の値と期待値を表1にまとめた。図2より、古典計算の分布は平衡構造近傍に局在化したピークを持っているのに対して、量子計算の分布は非局在化し、平衡構造よりわずかに長距離領域側にピークを持っていることがわかる。それぞれの値、期待値は $R^{(eq)} =$

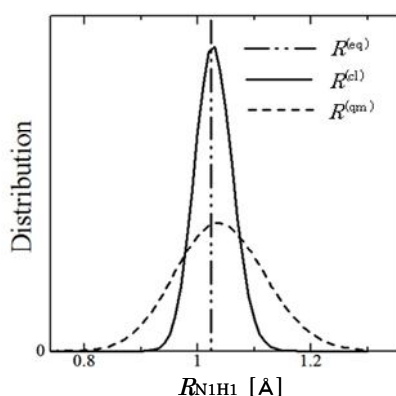


Fig.2 One-dimensional distribution of R_{N1H1}

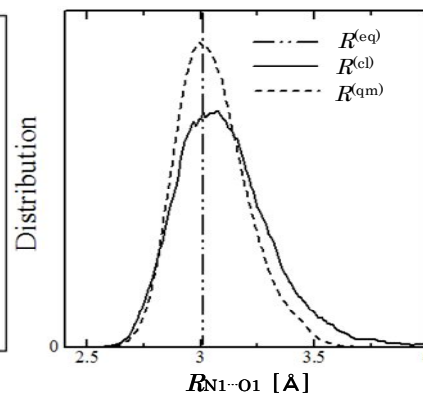


Fig.3 One-dimensional distribution of R_{N1-O1}

Table 1 Average values and statistical errors of distances in the hydrogen-bonded moiety, together with the equilibrium values [\AA]

	量子計算	古典計算	平衡構造
R_{N1H1}	1.041 ± 0.000	1.028 ± 0.000	1.028
$R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$	3.051 ± 0.014	3.109 ± 0.016	2.985
$R_{\text{H1}\cdots\text{O1}}$	2.067 ± 0.017	2.133 ± 0.018	1.981

1.028 \AA 、 $\langle R^{(\text{cl})} \rangle = 1.028 \pm 0.000 \text{\AA}$ 、 $\langle R^{(\text{qm})} \rangle = 1.041 \pm 0.000 \text{\AA}$ であり、 $R^{(\text{eq})} = \langle R^{(\text{cl})} \rangle < \langle R^{(\text{qm})} \rangle$ の傾向を持つ。これより、300 Kにおいて核の量子効果はNH距離の非調和性に主要な寄与を与えていることがわかる。

一方、N1原子とO1原子の重子間距離($R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$)の一次元分布を図3に示した。図3より、NH距離の場合と異なり、古典計算に比べて量子計算の方が平衡構造付近に局在化した分布を持っていることがわかる。それぞれの値、期待値は $R^{(\text{eq})} = 2.985 \text{\AA}$ 、 $\langle R^{(\text{cl})} \rangle = 3.109 \pm 0.016 \text{\AA}$ 、 $\langle R^{(\text{qm})} \rangle = 3.051 \pm 0.014 \text{\AA}$ であり、 $R^{(\text{eq})} < \langle R^{(\text{qm})} \rangle < \langle R^{(\text{cl})} \rangle$ の傾向を持つ。これを詳細に見るために、表1に示したH1原子とO1原子の水素結合距離($R_{\text{H1}\cdots\text{O1}}$)の古典計算と量子計算の期待値を比較すると、水素結合距離が短くなる長さ0.066 \AA ($= 2.133 - 2.067$)はNH距離が長くなる0.013 \AA ($= 1.041 - 1.028$)を大きく上回っている。これは、重原子間距離が核の量子効果によって短くなることを示している。

次に、それぞれ(a) $R_{\text{N2}\cdots\text{N2}}$ と $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$ 、(b) $R_{\text{N2}\cdots\text{N2}}$ と $R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$ 、(c) $R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$ と $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$ の重原子間距離同士の二次元分布を図4に示した。図4(a)と(b)より、中央の水素結合($R_{\text{N2}\cdots\text{N2}}$)と両サイドの水素結合($R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$, $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$)は相関していることがわかる。これは一方が長くなる(短くなる)と他方も長くなる(短くなる)という相関関係である。一方、図4(c)より、両サイドの水素結合($R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$, $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$)同士は相関していないことがわかる。また、水素結合部分の相関関係やAdenine-Thymine pairに関する同様の解析は、二次元分布を用いて当日ポスターにて詳細に発表する。

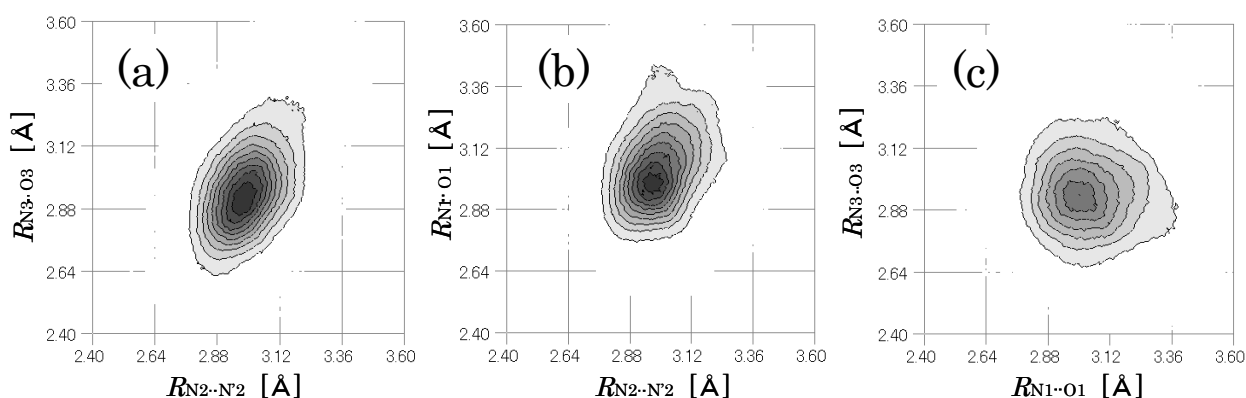


Fig.4 Two-dimensional distributions of (a) $R_{\text{N2}\cdots\text{N2}}$ vs $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$, (b) $R_{\text{N2}\cdots\text{N2}}$ vs $R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$, (c) $R_{\text{N1}\cdots\text{O1}}$ vs $R_{\text{N3}\cdots\text{O3}}$

- [1] Sutor J, Nature, 195, 68-69 (1962) [2] Watson J, Crick HC, Nature, 171, 737-738 (1953) [3] Bakker MJ, Compagnon I, Meijer G, Helden G, Kabelac M, Hobza P, Vries SM, Phys Chem Chem Phys, 6, 2810-2815 (2004) [4] Sponer J, Jurecka P, Hobza P, J Am Chem Soc, 126, 10142-10151 (2004) [5] Zoete V, Meuwly M, J Chem Phys, 121, 4377-4388 (2004) [6] Yagi K, Karasawa H, Hirata S, Hirao K, Chem Phys Chem, 10, 1442-1444 (2009) [7] Suzuki K, Tachikawa M, Shiga M, J Chem Phys, 132, 144108 (2010) [8] Daido M, Koizumi A, Shiga M, Tachikawa M, Theor Chem Acc, in press (2011)

[Ni-Fe]型及び[Ni-Fe-Se]型ヒドロゲナーゼの電子状態の研究

(東大院・工¹, 東大・生産技術研究所², 岡山大院・自然科学³)○黒田 敬史^{1,2}, 平野 敏行², 田村 隆³, 佐藤 文俊^{1,2}

【序章】ヒドロゲナーゼは硫酸還元菌等に含まれる酵素であり, H^+ から H_2 への可逆的な酸化還元反応を触媒する。水素はクリーンエネルギー源の一つとして期待されており, ヒドロゲナーゼを用いた応用研究が行われているが, 空気中の酸素分子に対し失活しやすい性質を持っている。ニッケルと鉄を含む[Ni-Fe]型ヒドロゲナーゼは数時間程度で失活するのに対し, システインに含まれる硫黄原子をセレン原子に置換した[Ni-Fe-Se]型ヒドロゲナーゼは数日から数週間で失活することが知られている^[1]。本研究では[Ni-Fe-Se]型と[Ni-Fe]型のモデル分子を作成, 電子状態計算を行うことにより, 水素分子生成過程ならびに酸素分子との反応を解析することを目的とした。

【実験】X線結晶構造解析から得られた[Ni-Fe]型(PDB code: 2FRV), 及び[Ni-Fe-Se]型(PDB code: 1CC1)の座標を元に,モデル分子を作成した。

(1) 活性中心近傍モデル分子として, [Ni-Fe]型の及び [Ni-Fe-Se]型の Ni-SI1(活性状態), Ni-B(失活状態)モデル 4種類を作成した(図 1)。各モデル分子の電子状態は,密度汎関数計算により求めた。プログラムは Gaussian 09 B.01を使用した。交換相関汎関数は B3LYP, 基底関数として Ni と Fe には 6-31G*, Se には 6-311G, その他の原子には 6-31Gを用いた。構造最適化計算を行った後, それぞれのモデル分子に対し電子状態を比較した。中心金属の電子状態は Ni-SI1 モデルでは Ni(II), Fe(II), Ni-B モデルでは Ni(III), Fe(II)とし, スピン状態はいずれも低スピンとして計算を行った。

(2) 活性中心周辺のアミノ酸残基の効果を調べるため, (1)のモデル分子に対し半径 4 Å以内に含まれる周囲アミノ酸 32 残基を付加した 8 種類のモデルを作成した。[Ni-Fe]型, [Ni-Fe-Se]型の活性中心近傍のアミノ酸は共に 32 残基であり, アミノ酸配列に相同性は見られるものの同一ではない(表 1)。(1)のモデル分子 4 種類に対し, [Ni-Fe]型, [Ni-Fe-Se]型それぞれの周辺アミノ酸残基を加えた計 8 種類のモデルを用いて構造最適化計算を行った(図 2)。

【結果】(1) 活性中心近傍モデルの構造最適化計算から得られた原子間距離・角度において, X線構造解析結果^[2]と同様の結果が得られたことから, モデルの中心金属の電子状態は妥当であると判断した。Ni-SI1, Ni-B モデルにおける各原子の NBO 電荷は, [Ni-Fe]型と [Ni-Fe-Se]型とで同様の値が得られた。活性中心近傍モデルでは, [Ni-Fe]型と [Ni-Fe-Se]型とは同様の電子状態であると示唆された。活性中心近傍モデルでは [Ni-Fe]型と [Ni-Fe-Se]型との間で電子状態の明らかな違いを見出すことはできなかった。

(2) 活性中心近傍モデルに周辺アミノ酸残基(32 残基)を加え, 活性中心近傍の構造最適化計算を行った。架橋配位子持たない Ni-SI1 モデルでは, 周辺アミノ酸残基が変化したことによる構造的な違いは見出すことができなかったが, [Ni-Fe-Se]型の周辺環境を持つ Ni-Bモデルにおいて, Ni-Fe間の原子間距離が[Ni-Fe]型よりも 0.5 Åほど長い結果が得られた。これに伴い Ni-S3-Fe, Ni-S4-Feの角度も大きくなっていった(表 2)。[Ni-Fe]型に比べて[Ni-Fe-Se]型の周辺環境は, OH 架橋配位子を持つ Ni-B モデルにおいて活性中心周りに影響を与えることが示唆された。

架橋配位子の酸素原子に注目すると, [Ni-Fe-Se]型の周辺環境を持つ架橋モデルの方が, [Ni-Fe]型に比べて負に帯電していた(表 3)。また OH 架橋配位子の結合エネルギーは, [Ni-Fe-Se]型周辺アミノ酸残基を持つモデルの方が低い結果が得られた。したがって[Ni-Fe]型と [Ni-Fe-Se]型との酸素耐性の違いは, 活性中心近傍の S/Se の影響よりも周辺タンパク質の影響が大きい可能性が示唆された。詳細なアミノ酸残基の影響について検討を行っている。

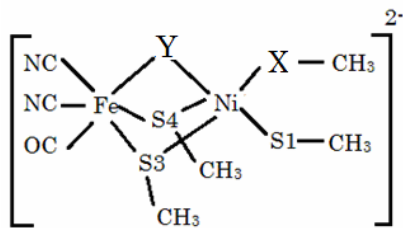


図1. 活性中心近傍モデル

Niに配位しているSをS1, S2, Ni-Fe間に架橋しているSをS3, S4とした.

モデル	X	Y
1	S	無
2	Se	無
3	S	OH ⁻
4	Se	OH ⁻

表1. 拡大モデルにおいて加えた周辺アミノ酸残基

アミノ酸残基	
[Ni-Fe]型	C//E/QRACGVCTYVH/Q/D//H//APR/L/VPS/DPCIACGVH
[Ni-Fe-Se]型	C//E/QRI CGVCPTAH/N/S//H//APR/L/SAT/DPULGCAVH

表2. 各モデルの Ni-Fe 距離(Å)および Ni-S3-Fe, Ni-S4-Fe の角度(°)

モデル	Ni-Fe	Ni-S3-Fe	Ni-S4-Fe
5	2.83	74.43	70.29
6	2.84	74.51	71.73
7	2.86	74.49	70.16
8	2.89	74.32	72.46
9	2.76	74.87	69.36
10	3.35	85.59	86.43
11	2.72	74.20	70.08
12	3.35	85.32	85.22

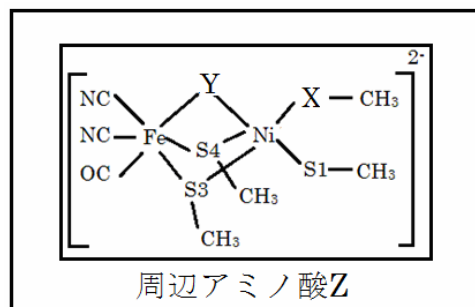


図2. 周辺アミノ酸を加えたモデル

表3. OH 架橋酸素原子の NBO 電荷および結合エネルギー(kcal/mol)

モデル	NBO電荷	結合エネルギー
3	-0.51	63.5
4	-0.56	61.4
9	-0.37	63.8
10	-0.64	60.6
11	-0.46	61.8
12	-0.67	58.1

モデル	X	Y	Z
5	S	無	[Ni-Fe]
6	S	無	[Ni-Fe-Se]
7	Se	無	[Ni-Fe]
8	Se	無	[Ni-Fe-Se]
9	S	OH ⁻	[Ni-Fe]
10	S	OH ⁻	[Ni-Fe-Se]
11	Se	OH ⁻	[Ni-Fe]
12	Se	OH ⁻	[Ni-Fe-Se]

参考文献

- [1] C. P. Wang, R. F. Jose, J. G. Moura, I. Moura, and E. P. Day, *J. Bio. Chem.*, **267**, 7378-7380 (1992)
 [2] P. Jayapal, M. Sundararajan, I. H. Hillier and N. A. Burton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4249-4257 (2008)

SAC-CI 法による零磁場分裂テンソルの計算

(阪市大院理) ○豊田和男、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

【序】

零磁場分裂 (zero-field splitting, ZFS) とは外部磁場がない状態において生じるスピン副準位 M_S のエネルギー分裂である。ZFS テンソル D はスピンハミルトニアンのパラメーターの一つであり、以下の形式で定義される。

$$\mathcal{H}_{zfs} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ は系の全スピン演算子を表す。このスピンハミルトニアンに含まれるパラメーター D を量子化学の手法によって半経験的あるいは非経験的に決定しようとする試みはこれまで数多く行われてきた。特に 2000 年頃から多配置 SCF 法[1-3]や、その多参照摂動論を用いたエネルギー補正法[4-6]によって高精度計算が報告されるようになり、また密度汎関数法に基づく計算コストにおいて優れた方法[3-7]が普及し始めている。しかし、現実的な計算コストと実用に足る精度の両立という観点からは、未だ一般の科学者が日常的に用いることができる水準にまで達しているとは言いがたい。とりわけ、ある程度大きな系の励起状態については現時点では有力な手法がなく、そうした系の実験的に決定された D の解釈において大きな障害となっている。我々は数十原子程度の大きさの有機分子について三重項励起状態の D を量子化学的に決定できる実用的手法を開発するため、これまでさまざまな応用例のある確立された電子励起状態理論である Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction (SAC-CI) 法[8]に基づくプログラム作成を行っている。

【理論】

本研究では量子化学的な D の定義として、以下の表現を用いる。

$$\langle S, M'_S | \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} | S, M_S \rangle = \langle \Psi_S^{M'_S} | H_{eff} | \Psi_S^{M_S} \rangle \quad (2)$$

左辺は式 (1) のスピンハミルトニアン、右辺は量子化学計算において摂動 $H' = H - H_0$ (H_0 は非相対論的ハミルトニアン) に対して定義される有効ハミルトニアン

$$H_{eff} = H^{(1)} + H^{(2)} + \dots \quad (3)$$

の $2S+1$ 重に縮退した非相対論的波動関数 $\Psi_S^{M_S}$ の空間での相互作用行列である。上付き添え字は摂動の次数を表す。ZFS の場合には一次の寄与 $H^{(1)}$ は電子スピン間の双極子-双極子相互作用 H_{SS} から、二次の寄与 $H^{(2)}$ はスピン-軌道相互作用 H_{SO} からそれぞれ生じる。重原子を含まない純有機分子の励起状態においては H_{SS} が支配的であり、多くの場合 H_{SO} の寄与は 10%程度かそれ以下

である。

一次の寄与について

$$\langle S, M'_S | \mathbf{S} \cdot D^{SS} \cdot \mathbf{S} | S, M_S \rangle = \langle \Psi_S^{M'_S} | H_{SS} | \Psi_S^{M_S} \rangle \quad (4)$$

を満たすテンソル D^{SS} は以下の式によって求めることができる。[9]

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \langle \Psi_S^{M'_S=S} | \sum_{i<j} \frac{r_{ij}^2 \delta_{ab} - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5} (2s_{iz}s_{jz} - s_{ix}s_{jx} - s_{iy}s_{jy}) | \Psi_S^{M_S=S} \rangle \quad (5)$$

ここで ab は直交テンソルの成分 (xx, xy, yy, \dots) を表す。式 (5) は任意のスピン多重度 S について、 $M_S = M'_S = S$ という単一の波動関数だけからテンソル D^{SS} が完全に決定できることを示す。式 (4) からこの結果を導く過程においてはブラおよびケットがともにスピン固有関数であることが用いられている (Wigner-Eckart 定理)。

SAC-CI 法において、 n 番目の励起状態の波動関数は基底状態 $|\Psi_{SAC}\rangle = (\exp S)|0\rangle$ を記述する演算子 $\exp S$ と基底状態からの電子励起を記述する演算子 R_n^\dagger によって

$$|\Psi_n\rangle = (\exp S) R_n^\dagger |0\rangle \quad (6)$$

のように定義され、 R_n^\dagger は非対称な行列 $H \exp S$ の対角化によって決定される (SAC-CI-NV 法)。

式 (4) の右側のブラとして $H \exp S$ の左固有ベクトル $\langle \Psi_n | = \langle 0 | L_n$ を、ケットとして式 (6) の波動関数 $|\Psi_n\rangle$ を用いた場合でも、ブラとケットはスピン固有関数なので同様の変形が可能であり、式 (5) を用いることができる。当日はそのような選択をした場合に得られる D^{SS} テンソルについて報告する予定である。

参考文献

- [1] Z. Havlas, J. W. Downing, and J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5681-5692, (1998).
- [2] O. Vahtras, O. Loboda, B. Minaev, H. Ågren, and K. Ruud, *Chem. Phys.*, **279**, 133-142 (2002).
- [3] S. Sinnecker and F. Neese, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12267-12275 (2006).
- [4] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6970-6980 (2011).
- [5] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *ChemPhysChem*, **11**, 3146-3151 (2010).
- [6] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *Chem. Phys. Lett.*, **477**, 369-373 (2009).
- [7] M. Shoji, K. Koizumi, T. Hamamoto, T. Taniguchi, R. Takeda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, *Polyhedron*, **24** (2005).
- [8] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 362 (1978).
- [9] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, (1978).

アルコール単分子膜に覆われた気液界面における

物質輸送のダイナミクス

(東北大院・理) ○坂口俊, 森田明弘

【序】水の蒸発という現象は非常に身近なものであり、19世紀から様々な研究がされてきた。特に、Langmuir膜のような単分子膜が覆っている界面からの水の蒸発速度は、多くの研究結果が報告されている。20世紀前半には、界面を覆っている直鎖アルコールの炭素鎖数 n が $12 < n < 22$ の範囲で増加すると、水の蒸発速度が指数関数的に減少することが示されていた。例えば、 $n=16$ の界面の場合、蒸発速度を 20000 倍近く抑えることができる。2000年に入って、従来の方法では測定することが出来なかった $n < 6$ の直鎖アルコールが存在する界面での水の蒸発速度が、硫酸水溶液を用いた真空系の実験によって測定できるようになった。その結果は $n=4$ 界面の場合、蒸発速度にほとんど影響を及ぼさず、 $n=6$ 界面の場合僅かな変化が現れたが、長鎖の実験とは対応のつかない結果となった^{1,2}。硫酸水溶液は、界面に対してプロトン化アルコール分子の存在比を変化させるという影響を与えている。これまでの実験結果をまとめると

① アルコール鎖の長さの変化が水の蒸発速度に与える影響

② 界面に存在するプロトン化アルコールが水の蒸発速度に与える影響

によって、全く違う蒸発に関するダイナミクスが働いていることが想像される。これらの表面活性分子からの影響を Molecular Dynamics (MD) を通して統一的に理解することが本研究の目的である。

【方法論】蒸発速度を計算するためには、MD では気相側からの水分子の取り込みの過程を計算すればよい。これは、平衡状態において取り込まれる水分子の粒子数と蒸発する水分子の数が等しくなることに由来する。そして取り込み確率 α (= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数) が界面の蒸発速度を決定する物理量となりこれを実験結果と比較していく。しかしながら現段階の計算機の性能では単分子膜を透過するような比較的長時間のダイナミクスを MD を用いてサンプリングすることは難しい。さらに、トラジェクトリのみを解析しても、物理的にどのような要因が蒸発速度に重要かを理解することは困難である。そこで透過する水分子のみに着目すれば、その運動は Langevin 方程式に従うはずである。

$$m \frac{dv_z}{dt} = -\frac{\partial G(z)}{\partial z} - m\gamma(z)v(z) + R(z, t)$$

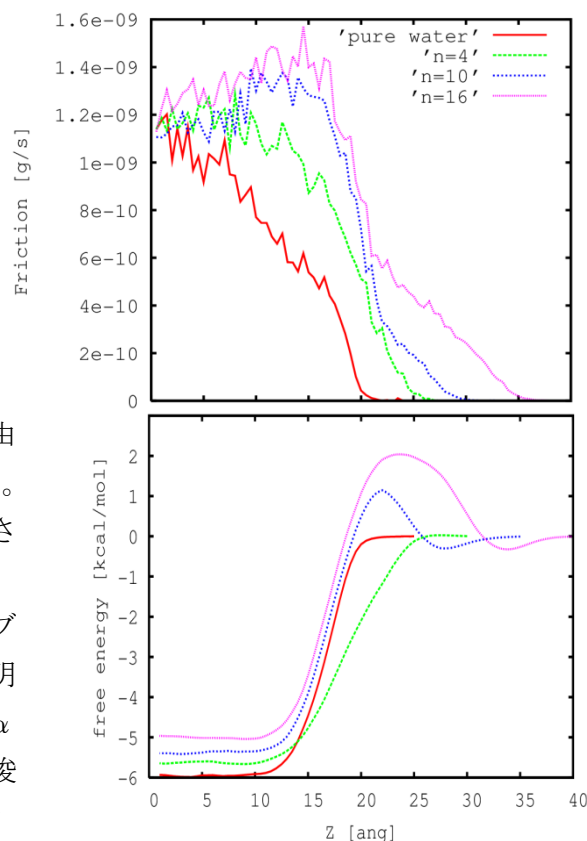
その中では、ほかの粒子からの相互作用はまとめて、「自由エネルギー曲面からの平均的な力」「粒子の速度に比例する摩擦力」「平均が 0 となるようなランダムな力」として理解される。この自由エネルギー曲面および摩擦係数を MD から計算する。

【シミュレーション概要】本研究は、古典的 MD の手法を用いて、実際に水表面に直鎖アルコールの単分子膜を形成させ研究を行った。計算を行った系は計 6 種で、**i**:水のみ **ii**:水/1-Butanol **iii**:水/1-Decanol **iv**:水/1-Hexadecanol **v**:硫酸水溶液 **vi**:硫酸水溶液/1-butanol + protonated 1-butanol である。分子モデルとして、水分子は TIP4P モデル、アルコールは TraPPE-UA モデル³、硫酸イオンおよびオキソニウムイオンは石山らのモデル⁴、プロトン化ブタノールは自作したモデルを利用した。

【結果】序論で記した①,②の影響を確認するために、①では **i, ii, iii, iv** のシミュレーションの結果を、②では **ii, vi** の結果を主に比較した。右図は炭素鎖の長さを変化させた時の界面垂直方向の自由エネルギーおよび摩擦係数の変化をプロットしたのである。どちらのグラフの横軸もスラブの重心を 0 として、気相側の方向を正とした軸であり、上図がその位置に対応する摩擦係数、下図が自由エネルギー曲面である。

①の炭素鎖が伸びる過程において、それに伴い自由エネルギー曲面にバリアできることが確認された。これより、気相側からの水分子の取り込みが阻害されることが確認できる。

次に②に関しては、ブタノール界面とプロトン化ブタノールを含んだブタノール界面を比較すると、明らかにプロトン化ブタノールを含んだ界面での α が大きいことが判明した。これは実験によって示唆されたプロトン化アルコール分子が表面に存在する場合に取り込み確率が上昇するという結果を再現している。当日は、実験結果とシミュレーション結果を比較しながら、それぞれの界面での水分子の取り込みのダイナミクスを解析する予定である。



n=4,10,16 の直鎖アルコールで覆われた水界面と pure な水界面での垂直方向での
(上図)摩擦係数曲面
(下図)自由エネルギー曲面

【参考文献】

1. Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7449.
2. Glass, S. V.; Park, S.-C.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7593.
3. Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3093.
4. Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13074.

多配置波動関数に基づくマンガン-オキソ錯体の電子構造の解明

(1 北大院総合化学、²北大院理) ○関 奈々美¹、中山 哲²、武次 徹也²

【研究背景】

マンガン錯体は、中心金属の多様な価数の変化を伴う酸化還元反応特性を持つことから、実験・理論の両面から幅広く研究されている。特に最近では、光化学系 II (PSII)における酸素発生中心(OEC)では酸素で架橋されたマンガン四核錯体: $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$ (Fig. 1)が高効率に水を酸化し酸素を発生することが知られていることから^[1]、マンガン錯体を酸素発生触媒として応用するという観点からの研究が広く行われてきている。過去の研究から、 $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$ の部分構造を持つマンガン二核錯体: $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$: $\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$ (Fig. 2)が酸素発生を触媒することが示されているが^[2]、詳細な反応メカニズムについては未だ解明されていない。

遷移金属元素や大きな配位子を含むような、規模の大きな系に対して理論計算を行う場合、多くは密度汎関数論(DFT)法が用いられる。DFT 法は、結合長や結合角のような分子の構造パラメータについては適度な計算コストで実験とも対応した精度よい結果が得られる一方で、単配置理論であることから非制限計算においてはスピン混入(spin contamination)がおり、スピン状態間の相対エネルギーやこれに対応した磁気的パラメータの導出には難があることが過去の研究から示唆されている^[3]。スピンに関して厳密に取り扱うには多配置波動関数に基づく MCSCF 法を用いる必要があるが、計算コストの観点から規模の大きな系には適用することができないため、やむを得ない側面もある。しかしながら、前述の酸素発生触媒サイクル^[2]においても、各反応中間体において中心金属の酸化数、すなわち開殻 d 電子の数に応じて複数のスピン状態が存在し、反応段階に従って変化していくため、一連のエネルギーダイアグラムを求める際には各スピン状態が互いにどのようなエネルギー関係にあり、それらをどのように辿るのかを示す必要があり、これを DFT 法の範囲内でどこまで詳細に議論することが可能なのかについてはより深く検討する必要がある。

そこで本研究では、比較的小規模のマンガン-オキソ錯体に対し、中心金属のスピン状態に依存する物理量の一つである有効交換積分(J)を DFT 法・MCSCF 法を用いて算出し、実験値と比較することにより、得られる精度について議論する。

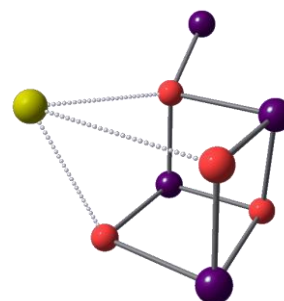


Figure 1. 光化学系 II (PSII)酸素発生中心(OEC): $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{Ca}$

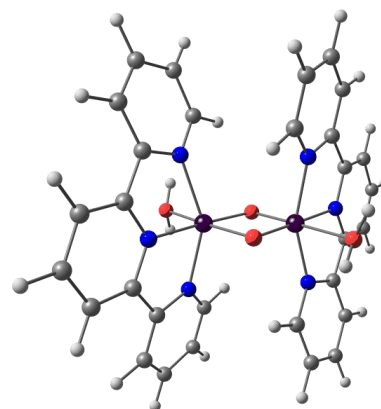


Figure 2. 酸素発生触媒: $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Table 1. $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の電子構造と有効交換積分(J)

	最大スピン状態 (septet)	最小スピン状態 (singlet)		
形式酸化数 Mn1:Mn2	IV : IV			
形式 d 電子数 Mn1:Mn2	3 : 3			
全電荷	+4			
S^2 期待値 (厳密解)	12	0		
S^2 期待値 (DFT 計算値)	12.10	2.95		
MCSCF エネルギー /hartree	-1982.57654846	-1982.57653778	0.0067	0.195
DFT エネルギー /hartree	-1973.9571	-1973.9641	4.39	-127.95

septet-singlet
エネルギー差
/kcalmol⁻¹

J/cm^{-1}

【計算方法】

$\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 及び有効交換積分(J)の実験値が示されているマンガン-オキソ二核錯体を計算対象とした。DFT 法を用いて構造最適化を行った後、最高スピン・最低スピン状態のエネルギーを DFT 法・MCSCF 法で求め、スピン状態間のエネルギー差に基づいて J を算出した。DFT 法において汎関数は UB3LYP を適用し、低スピン状態は broken-symmetry 法により計算した。MCSCF 計算における活性空間には、中心金属の開殻 d 軌道を主成分とする分子軌道を指定することとした。計算プログラムは、DFT 計算には Gaussian 09、MCSCF 計算には MOLPRO 2008 を利用した。

【結果と考察】

$\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ に対する計算結果を Table 1 に示す。ここで2つのマンガンの価数はそれぞれ4価とした。DFT と MCSCF の計算結果を比較すると、DFT では低スピン状態が安定で J が反強磁性相互作用を示しているのに対し、MCSCF では最高・最低スピン状態間のエネルギー差が極端に小さく、 J がゼロに近い値となり、スピン相互作用が現れないという結果となった。これは、MCSCF の活性空間に中心金属の d 軌道の成分しか考慮しておらず、2つの中心金属の距離が大きいため相互作用の効果が取り込まれなかったためと考えられる。従って、金属原子間を架橋する酸素の p 軌道の成分を活性空間に追加した上で再度計算することを考えている。詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] V.K. Yachandra, K. Sauer, and M.P. Klein, *Chem. Rev.* **96**, 2927 (1996).
- [2] J. Limburg, J.S. Vrettos, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, and G.W. Brudvig, *Science* **283**, 1524 (1999).
- [3] E.M. Sproviero, J.A. Gascon, J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, and V.S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* **100**,786 (2006).

Rigged QED の数値シミュレーション方法の研究

(京大院工) 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

m.fukuda@at2.ecs.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] は場の量子論的に原子と光子の相互作用を扱うために提案され、原子核の運動を考慮した理論である。Rigged QED に基づいて原子と光子のダイナミクスを数値シミュレーションすることによって、将来的には単一量子システムのダイナミクスの解明し、また分子のキラリティーに関して場の量子論に基づいた計算を行える。今回はその第一原理計算による物理量の時間発展を記述するための式とその近似法について議論する。

ディラック場と U(1) ゲージ場の量子論では、場の演算子の方程式 [2] は、

$$i\hbar\gamma^\mu \hat{D}_{e\mu}(x)\hat{\psi}(x) = m_e c \hat{\psi}(x) \quad (1)$$

$$\hat{D}_{e\mu}(x) = \partial_\mu + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_\mu(x), \quad Z_e = -1, \quad (2)$$

と書ける。原子・分子を計算対象としているため、通常の QED とは異なり、ディラック場を原子核ポテンシャル中のディラック方程式の解と電子・陽電子の生成消滅演算子で展開する方法 $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$ を採用する [3]。ここで、 $\psi_{n^+}(\vec{r})$ と $\psi_{n^-}(\vec{r})$ はそれぞれ外場中でのディラック方程式の規格化された電子、陽電子解 (n 番目の分子軌道) である。 $\hat{e}_{n^+}(t)$ は電子の消滅演算子で、 $\hat{e}_{n^-}(t)$ は陽電子の生成演算子を表す。場の演算子の方程式に代入することで以下の生成消滅演算子の時間発展の式が得られる。

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{e}_{n^a}}{\partial t} &= \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} h_{n^a m^b} \hat{e}_{m^b} + (Z_e e)^2 \sum_{m,p,q=1}^{N_D} \sum_{b,c,d=\pm} (n^a m^b | p^c q^d) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d} \hat{e}_{m^b} \\ &- \frac{1}{c^2} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{s} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) \frac{\hat{j}_T^k(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \hat{e}_{m^b} \\ &- \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2}}{\sqrt{c(2\pi\hbar)^3}} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{k=1}^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3 \vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \times \\ &\left[F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar} \hat{a}(\vec{p}, \sigma) \hat{e}_{m^b} + F_{n^a m^b}^k(-\vec{p}) e^{*k}(\vec{p}, \sigma) e^{icp^0 t/\hbar} \hat{a}^\dagger(\vec{p}, \sigma) \hat{e}_{m^b} \right] \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、

$$\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} \equiv \hat{e}_{p^a}^\dagger \hat{e}_{q^b}, \quad (4)$$

$$h_{n^a m^b} \equiv T_{n^a m^b} + M_{n^a m^b} + Z_e e^2 \sum_{A=1}^{N_A} Z_A V_{n^a m^b}(\vec{R}_A), \quad (5)$$

$$T_{n^a m^b} \equiv -i\hbar c \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \gamma^i \partial_i \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (6)$$

$$M_{n^a m^b} \equiv m_e c^2 \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (7)$$

$$(n^a m^b | p^c q^d) \equiv (Z_e e)^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{m^b}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} \psi_{p^c}^\dagger(\vec{s}) \psi_{q^d}(\vec{s}), \quad (8)$$

$$u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c}, \quad (9)$$

$$\hat{j}_T^k(cu, \vec{s}) = \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{c,d=\pm} \left\{ j_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u) + E_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \frac{d\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u)}{dt} \right\}, \quad (10)$$

$$E_{n^a m^b}^k(\vec{R}) \equiv -\frac{Z_e e}{4\pi} \int d^3\vec{s} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{s}) \psi_{m^b}(\vec{s}) \frac{(\vec{s} - \vec{R})^k}{|\vec{s} - \vec{R}|^3}, \quad (11)$$

$$F_{n^a m^b}^k(\vec{p}) \equiv \int d^3\vec{r} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (12)$$

である。

ここでは、計算過程においてクーロンゲージを採用し、Born-Oppenheimer 近似を適用している。右辺第 1 項は 1 電子積分を表し、これは運動エネルギー積分の寄与と質量エネルギー積分の寄与、そして核引力積分の寄与を含む。また、右辺第 2 項は 2 電子積分を表す。これらは波動関数をガウス型基底関数で展開することで解析的に積分できる。生成消滅演算子の時間微分の右辺第 3 項、第 4 項は電流密度とベクトルポテンシャルの相互作用を表し、解析的に積分できないため数値的に積分する必要がある。この式から差分法を用いることで数値計算を行うことができる。

物理量は演算子を初期状態の Heisenberg 表示のブラケットではさみ正規積にした期待値をとることで得られる。生成消滅演算子に関する非可換な代数計算の困難を解消するため、式 (3) 中の $\hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b}$ を各時間ステップにおいて Heisenberg 表示のブラケットではさみ正規積にした期待値をとったもので置き換えることで近似する。

以上に基づいて物理量の時間発展を計算し、その結果について発表する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211.
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [3] W. H. Furry, *Phys. Rev.* **81**, 115 (1951).

リチウムクラスターの電子ストレステンソルによる解析

(京大院工) ○駒沢 尚哉, 市川 和秀, 立花 明知

naoya.k@ax7.ecs.kyoto-u.ac.jp

【序】電子ストレステンソルをもとにした化学結合理論 [1] では、共有結合性は原子間領域の電子ストレステンソルがひっぱり応力を示し、その方向が結合軸を向くということによって表される。これは、電子ストレステンソルの最大固有値が正の領域でその固有ベクトルが原子間をつなぐようになっているという「スピンドル構造」が原子間に現れるということでもある (図1左)。このことは典型元素のダイマーや炭化水素で検証されてきた [2,3] が、本研究ではリチウムクラスターを題材として金属結合性が電子ストレステンソルでどのように表されるかを調べる。

【理論・計算方法】考えるクラスターは Li_n ($n = 2 \sim 9$) である。本研究では Gaussian09 を用いて密度汎関数理論に基づいた電子状態計算を行う。汎関数については B3LYP を用い、6-311++G** を基底関数として用いる。これは、 Li_2 の結合長 2.70 Å を与えるが、実験値 2.67 Å とよくあっている。クラスターの電荷は中性とし、スピン多重度はエネルギーが最も低いものを採用する。また電子ストレステンソルの計算には、本研究室で開発した MRDFT program package を用いる。

【結果と考察】図1右に Li_2 のストレステンソル密度の図を示した。原子間の広い領域で最大固有値が負に出ており、水素分子とは異なった傾向を示すことがわかる。さらに、結合軸上で最大固有値と第2固有値が縮退しており、第1固有値も近い値となっている (図2)。このような傾向は他のリチウムクラスターにも見られる。ストレステンソルの固有値が全て負で縮退しているのは、定常状態の液体のように全ての方向から同じ圧力を受けているような状態である。これは共有結合というよりは金属結合的な状態を表していると考えられる。

また、リチウムクラスターにおいてはエネルギー密度が空間的に広がっており、結合の強さを「ラグランジュ点」におけるエネルギー密度で評価すること [2] より、「ラグランジュ面」においてエネルギー密度を積分することで評価する方が適していると考えられる [4]。この結果についても報告する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); Int. J. Quant. Chem. **100**, 981 (2004); J. Mol. Model. **11** 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

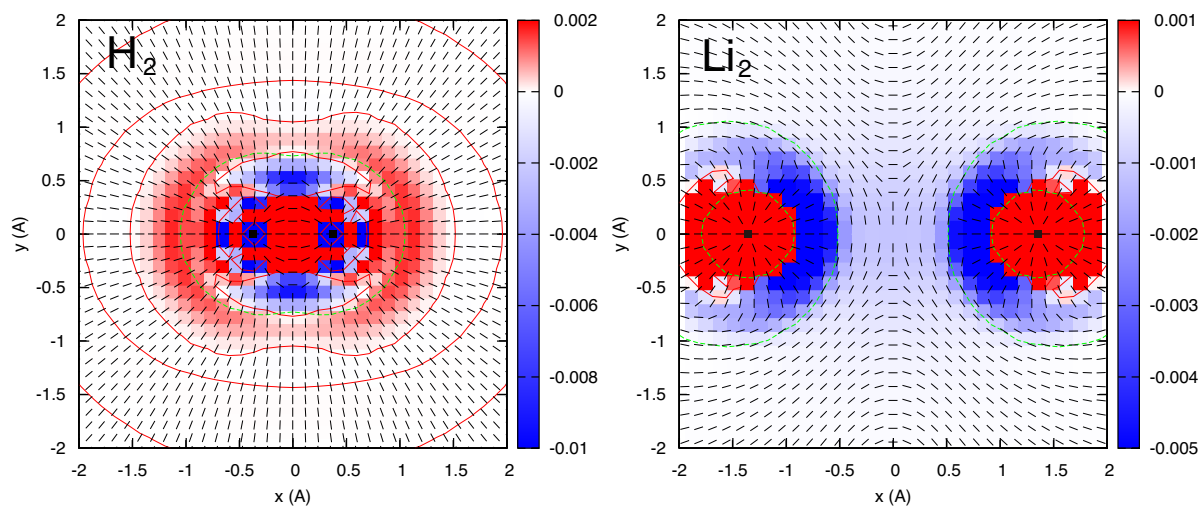


図 1: H_2 と Li_2 のストレステンソル最大固有値とその固有ベクトル。結合軸を含む平面で図示したもの。■が原子の位置を表す。

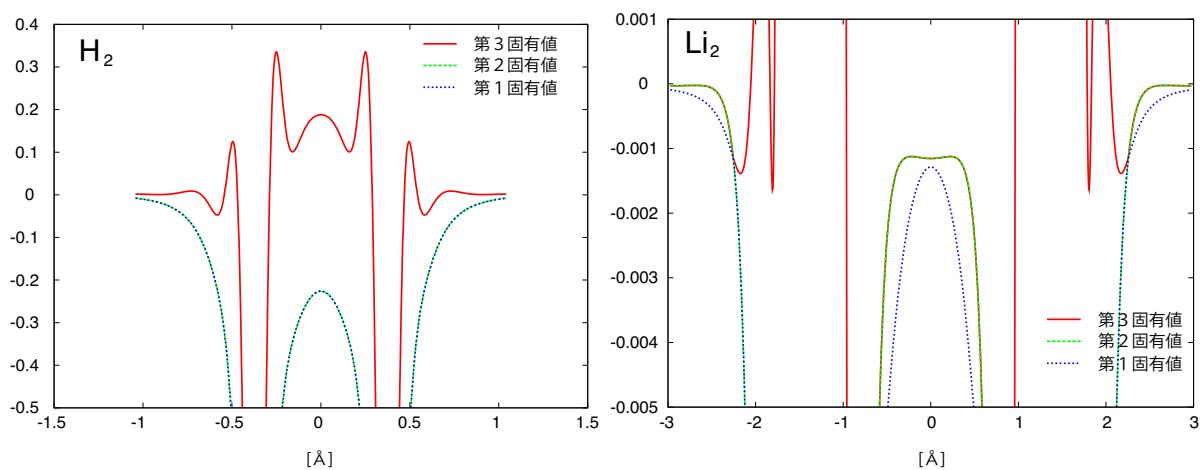


図 2: H_2 と Li_2 のストレステンソルの固有値を結合軸にそってプロットしたもの。

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

[3] P. Szarek, Y. Sueda and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **129**, 094102 (2008).

[4] K. Ichikawa, A. Wagatsuma, Y. I. Kurokawa, S. Sakaki and A. Tachibana, *Theor. Chem. Acc.* to appear.

平均場 QM/MM 法のより正確な計算手法の開発

(京大院理・化学) ○中農 浩史、山本 武志

本研究では、QM 領域の電荷分布に対する点電荷近似の問題を指摘し、平均場 QM/MM 計算においてその問題を取り除いた計算手法を提案する。またその手法で化学反応の自由エネルギーなどを計算し、通常の QM/MM 計算と平均場 QM/MM 計算の結果がどれほど一致するかについて示す。

【序】

平均場 QM/MM 法は、PCM などの連続誘電体モデルや RISM-SCF 法のように、凝縮相中の分子の電子物性や化学反応の自由エネルギーなどを効率良く計算できる手法である^{*1}。平均場 QM/MM 計算は、QM 領域の電荷分布（電子状態）を凍結した状態で行う溶媒配置の MD サンプルングと、それから得られた様々な溶媒配置が作り出す平均静電場の下での QM 計算から構成される。この MD サンプルングまたは QM 計算は、計算上の理由から、QM 領域の電荷分布を点電荷で近似したうえで行われている。その点電荷は、QM 領域の電荷分布が周囲に作り出す静電ポテンシャルを出来る限り再現するようにして決められたものである。

しかし点電荷近似では静電ポテンシャルを十分正確に再現出来ず、計算がうまくいかなくなる例が少なからず存在することがわかっている。簡単な例として水中のアンモニア分子が挙げられる。この系に対し点電荷近似を使用した平均場 QM/MM 計算を行うと、点電荷の値がおかしくなり計算が収束しない。この例の他にも、窒素を含む分子や π 電子系分子などの、化学的に重要な多くの分子で同様なことが起こる可能性がある。なおこのような点電荷近似が関係する問題は、平均場 QM/MM 法と類似の方法といえる RISM-SCF 法でも起こり、これを解決するための手法の開発も行われている^{*2}。

こういった問題を解決する最も素直な方法は、電荷密度を点電荷などで近似せずそのまま用いることである。そうすれば静電ポテンシャルは厳密に再現され QM-MM 間静電相互作用も正確に評価できるので、上記のような問題は起こらない。しかし、空間上の複雑な関数である電荷密度は、点電荷と比べて（特に MD 計算で用いる場合）相当に扱いにくく、QM-MM 間静電相互作用の高速計算が必須である平均場 QM/MM 法で用いるには工夫が必要である。

そこで我々は、平均場 QM/MM 法の枠組みでこのような問題を解決するための手法の開発を行った。この手法の特徴は、① QM-MM 間静電相互作用の評価において、*ab initio* 計算から得られた静電ポテンシャルと静電場の情報を、点電荷や近似的電荷密度に落とすことなくダイレクトに用いていること、② 膨大な数の溶媒配置の MD サンプルングを可能にするだけの、QM-MM 間静電相互作用の高速計算が可能であること、である。①は電荷密度をほぼそのまま用いていることに対応する。

【手法】

● MD サンプルング：まず空間を QM 領域から近い領域（領域 1）と遠い領域（領域 2）のように 2 つの領域に分ける。領域 1 では点電荷近似を用いない。領域 1 にグリッドを密に張り、各グリッドにおいて、QM 領域の電荷分布が作り出す静電ポテンシャルと静電場を *ab initio* 計算で求める。領域 1 の任意の点における静電ポテンシャルと静電場は、周囲のグリッドでの値を補間することによって求める。これにより、領域 1 の任意の場所に存在する MM 電荷との QM-MM 間静電エネルギーと静電力を効率良く評価できる。領域 2 では点電荷近似がうまくいくとして、従来通り点電荷近似を採用して QM-MM 間静電エネルギー・静電力を評価する。こうすることで、Ewald 法と組み合わせ使用

ことが可能となり、QM-MM 間の長距離相互作用である静電相互作用を正確に計算できる。

● QM 計算：MD サンプリングで発生させた多数の溶媒配置を、QM Hamiltonian に平均化させてから取り込む^{※3}。遠く離れた QM-MM ペアの静電相互作用については点電荷演算子を用いて取り入れる。これによって静電相互作用の遠方からの寄与も QM 計算に取り入れることが可能である。

この方法の計算コストは点電荷近似を用いる従来の手法とほとんど変わらないため、大きな系でも十分に扱える。

【結果】

図 1 は水中のアンモニア分子の動径分布関数、図 2 は水中の monomethylphosphate dianion (MMP²⁻) 解離反応の自由エネルギープロファイルを本手法によって計算した結果である。比較のために、(平均場近似を用いず、電荷密度をそのまま用いた) 通常の QM/MM 計算による結果も載せた。これらは、点電荷近似を用いると計算がうまくいかない系であるが、本手法では問題なく計算できた。またこの結果は、通常の QM/MM 計算と平均場 QM/MM 計算の結果が非常に良く一致することも示している。これは、本手法の正確さを裏付けるものであると同時に、平均場近似の妥当性も示している。

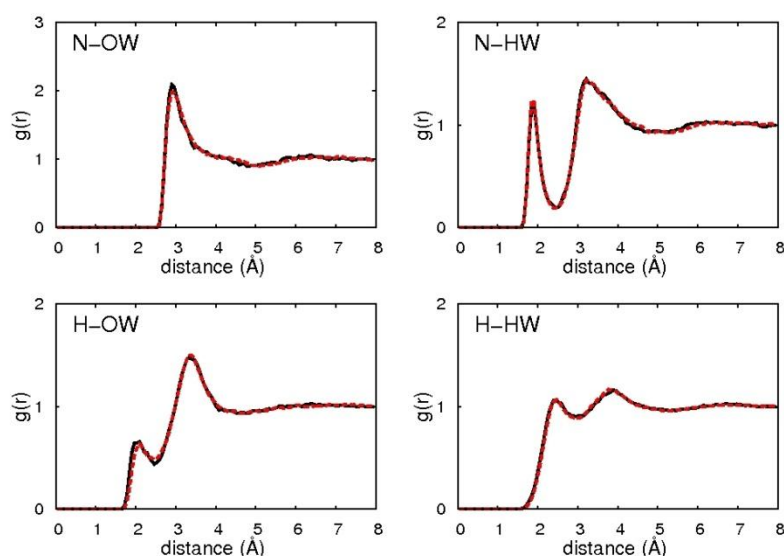


図 1：NH₃ in TIP3P water の RDF. 黒実線は通常の QM/MM-MD、赤点線は本手法を用いた平均場 QM/MM 法による計算。QM 計算レベルは HF/6-31+G(d,p).

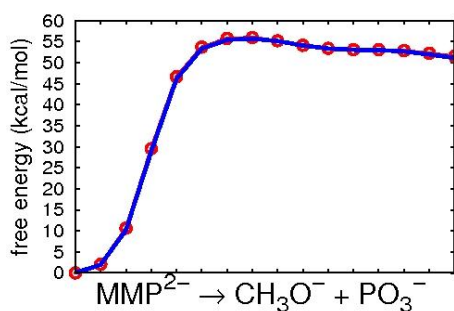


図 2：monomethylphosphate dianion 解離反応の自由エネルギープロファイル。青実線は通常の QM/MM-MD、赤丸は本手法を用いた平均場 QM/MM 法による計算。QM 計算レベルは HF/6-31+G(d,p).

(参考文献)

※ 1. Aguilar and coworkers, *Comp. Phys. Commun.* **155**, 244 (2003); *Chem.Phys.Lett.* **499**, 100 (2010); *J.Phys.Chem.B* **114**, 8961 (2010); Yamamoto, **129**, 244104 (2008).

※ 2. Yokogawa, Sato, Sakaki, *J. Chem.Phys.* **126**, 244504 (2007).

※ 3. Kamerlin, Haranczyk, Warshel, *J.Phys.Chem.B* **113**, 1253 (2009); Coutinho, Rivelino, Georg, Canuto, *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules*, Chapter 7, Springer (2008).

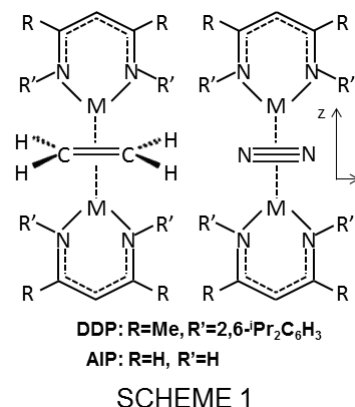
3P129 クロム(I)-エチレン及び窒素分子の逆サンドイッチ型錯体及び類似錯体の電子構造に関する理論的研究

(京大福井謙一研究センター¹, QCRI²) ○中垣 雅之¹, 黒川 悠索², 榎 茂好¹

【緒言】

β-ジケチミナト骨格を有する DDP (DDPH = 2-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]pent-2-ene; SCHEME 1) が配位した Cr(I) による逆サンドイッチ型錯体(ISTC)は、間に挟む分子によってそのスピン状態が異なる。トルエン分子を挟んだ錯体は7重項状態をとる¹。エチレン分子及び窒素分子を挟んだ錯体ではその有効磁気モーメントはそれぞれ 4.2 μ_B と 3.9 μ_B であり各々3重項から4重項に相当する²。

このような ISTC のスピン状態に関する理解は物理化学のみならず材料科学の面からも興味深い。近年、黒川らによってベンゼン錯体の電子状態について詳細な報告がなされた³。本研究では、エチレン及び窒素分子の ISTC について理論計算を行い、相互作用とスピン状態と関係性を明らかにすることを目的とする。



【計算方法】

DDP の置換基を水素原子に置き換えた AIP (AIPH = 1-amino-3-imino-prop-1-ene; SCHEME1)を配位子とした錯体、L[M(AIP)]₂ (L= C₂H₄, N₂; M= Sc-Cr)の各スピン状態について、DFT(B3LYP)法及び CASSCF 法を用いて構造最適化を行い、得られた構造について MRMP2 法を用いてエネルギーを計算した。Cr-Cr 間の距離に対するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)から極小位置を求めた。CASSCF 法の active space には、金属原子の 3d 軌道とエチレン分子では π^* 軌道を、窒素分子では2つの π^* 軌道を含めた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP を用い、原子価軌道は triple zeta 基底関数を用いた。AIP の N 原子には aug-cc-pVDZ を、その他の原子には cc-pVDZ を基底関数に用いた。

【結果及び考察】

最適化構造に CASSCF 法、エネルギー計算に MRMP2 法を用いた、(μ -C₂H₄)[Cr(AIP)]₂ 及び(μ -N₂)[Cr(AIP)]₂ のスピン状態間の相対エネルギーを表 1 に示した。計算した全ての錯体において1重項状態が最も安定であった。一方 DFT(B3LYP)法では高いスピン状態(Cr では9重項)が極めて安定であるが、これは実験結果と矛盾する。MRMP2 法の相対エネルギーから見積もった 293K における有効磁気モーメントは、(μ -N₂)[Cr(AIP)]₂ では 3.0 μ_B であり実験値 3.9 μ_B に近い。一方、(μ -C₂H₄)[Cr(AIP)]₂ では 1.6 μ_B と実験値 4.2 μ_B よりもかなり小さい値になった。

表 1 MRMP2 法によるスピン状態間の相対エネルギー(kcal/mol) 括弧内は DFT 法の値

	(μ -C ₂ H ₄)[M(AIP)] ₂				(μ -N ₂)[M(AIP)] ₂			
	Sc	Ti	V	Cr	Sc	Ti	V	Cr
11tet				18.3 (30.9)				89.6* (43.9)
9tet			63.3*	7.1 (0.0)			126.3*	2.9 (0.0)
7tet		27.8*	2.8	3.3 (66.6)		152.7*	2.0	1.7 (69.3)
5tet	74.4*	0.7	1.4	2.1 (51.2)	88.3	4.8	1.1	0.9 (51.8)
3let	0.6	0.2	0.5	0.7 (117.1)	0.7	1.8	0.4	0.3 (120.0)
1let	0.0	0.0	0.0	0.0 (100.4)	0.0	0.0	0.0	0.0 (70.5)

*DFT 法で得られた構造を用いた

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Cr-Cr 距離に対する MRMP2 法のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示した。CASSCF 法の最適化構造は実験値 3.84 Å よりも 0.12 Å 長く、MRMP2 法の極小位置は 0.16 Å 短い。高スピン状態になるにつれ極小位置は長距離側にわずかにシフトするが、スピン状態間の相対エネルギーは CASSCF 構造を用いて計算した値とほぼ同じであった。

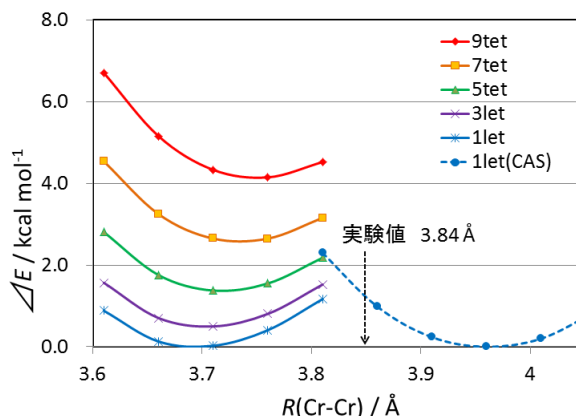


図 1 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Cr-Cr 距離に対する PECs

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ 及び $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の MO ダイアグラムを図 2 に示す。 $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ では d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の 1 つがそれぞれベンゼンの LUMO と結合性軌道を形成し各 2 電子が占有され、残りの 6 電子は d_{yz} 軌道以外の d 軌道に各 1 電子存在する。6 つの d 電子によって 1 重項から 7 重項までのスピン状態が考えられるが、最も高スピンである 7 重項状態が安定である³。一方、 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ では d_{yz} 軌道が窒素分子の z 軸方向の π^* 軌道と結合性軌道を形成する。窒素分子には x 軸方向の π^* 軌道も存在するが、同じ対称性を有する d_{xy} 軌道との間に相互作用は見られなかった。この結果、 d_{yz} 軌道以外の 8 つの d 軌道に残りの 8 電子が各 1 電子ずつ存在する。1 重項から 9 重項のスピン状態が考えられるが open-shell 1 重項状態が最も安定となった。 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Natural Orbital を図 3 に示す。

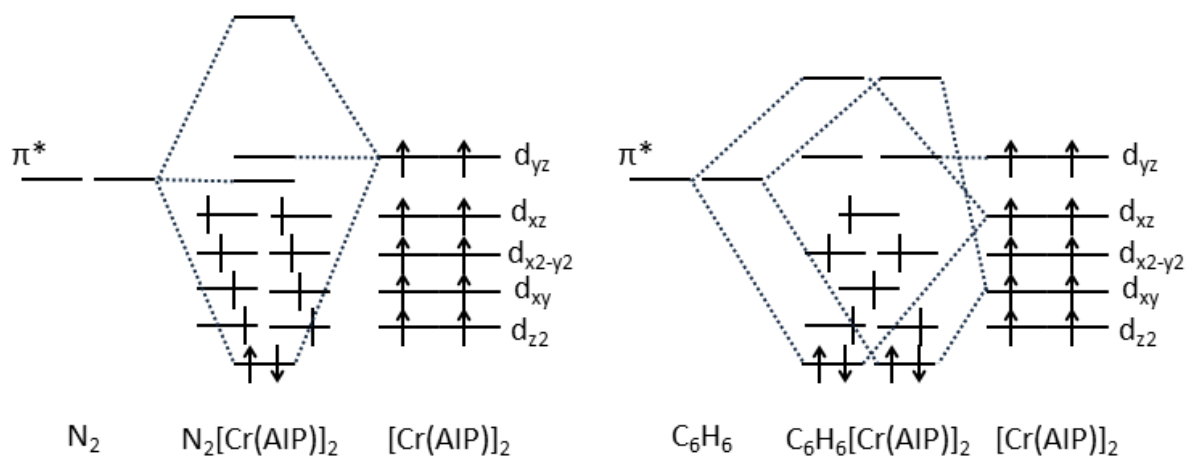


図 2 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ 及び $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の MO ダイアグラム

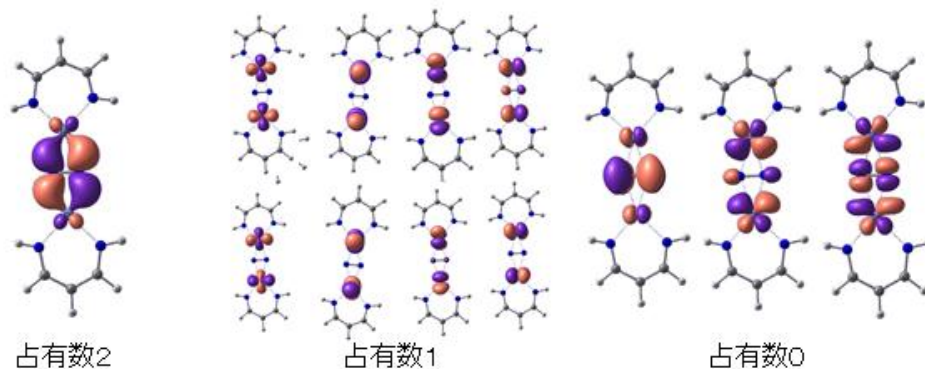


図 3 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Natural Orbitals

- [1] Y.-C. Tsai et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8066.
 [2] W. H. Monillas et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8090.
 [3] Y. I. Kurokawa et al., *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 1191.

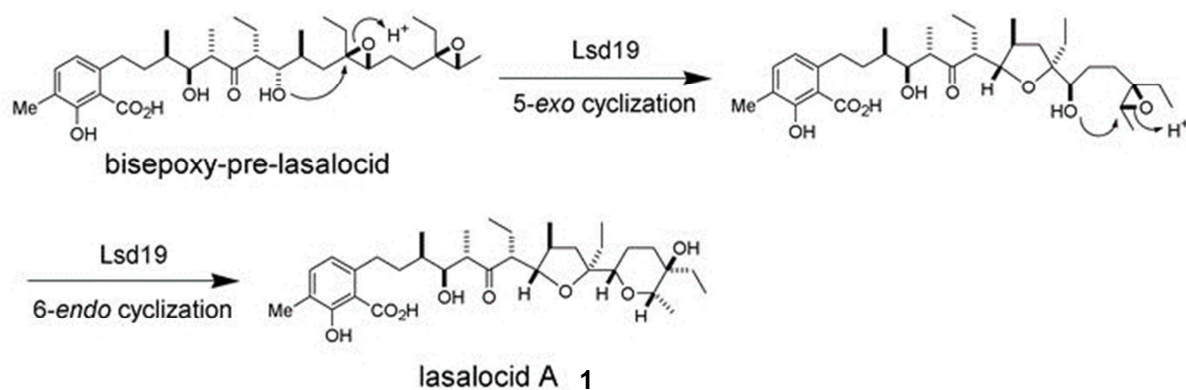
3P130

ポリエーテル化合物の酵素触媒環化反応の遷移状態解析

(豊橋技科大院工*, 北大院理**) ○清水俊佑*, 松原正陽*, 後藤仁志*, 及川英秋**

【はじめに】

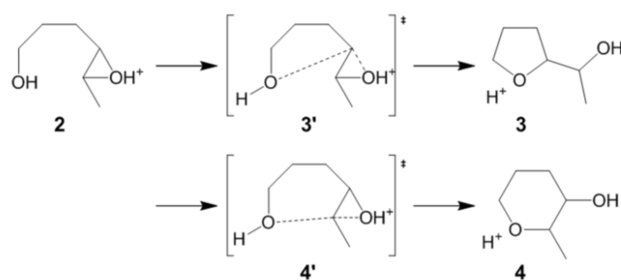
天然に数多く存在する有機化合物には微生物が産生する二次代謝産物のように医薬品として利用されているものが多数あり、中でも複雑な環構造を有するポリエーテル系化合物は、有機合成的には大きな困難が伴うため、生体内と同様に酵素反応を活用した効率的な合成法の開発が期待されている。しかし極めて少数の酵素が効率的に関与していると思われるポリエーテル環構築生合成機構は未だ解明されていない。最近、北大の及川等は大量発現したポリエーテル環化酵素 Lsd19 を用いて、有機合成した仮想中間体をポリエーテル化合物 lasalocid A **1** に変換する酵素活性を世界で初めて検出することに成功した (Scheme 1) [1]。本研究では、有機合成的に作るのが困難なエーテル環構造を連続的に環化するこの興味深い酵素反応機構の詳細を計算化学的に調べる。



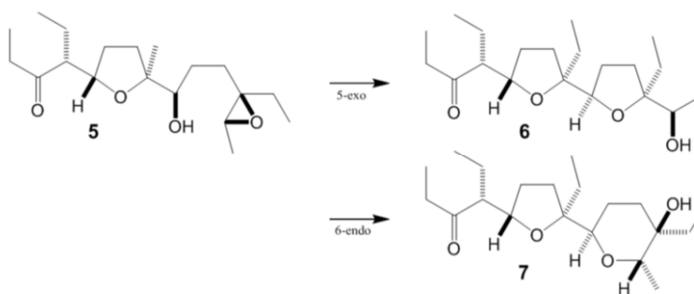
Scheme 1

【方法】

及川等の実験によれば、Scheme 1 に示した後半の 6-endo 環化反応において、Lsd19 非存在下では 5-exo 環化反応が優位であることが実験的に明らかにされている [2]。ここでは、Lsd19 の酵素内反応を解析する前段階として、末端エポキシドを含む二つのモデルを使った SN2 型反応スキーム (Scheme 2 と Scheme 3) について、それぞれの 5-exo/6-endo 環化反応の遷移状態を解析する。ここで Scheme 2 については、既に Houk 等が *ab initio* 計算を用いて解析している [3] が、本研究では、多配座を考慮した詳細な解析を行う。



Scheme 2



Scheme 3

計算手順の概略は次のとおりである：**Scheme 2** について，Houk 等が報告した **3** と **4** を得るそれぞれの遷移状態 (TS) 構造 (**3'** と **4'**) を入力構造とし，CONFLEX を用いてその部分構造 (O...C...O) を固定して配座探索を行った後，得られた配座異性体に対して Gaussian09 を用いて Energy Gradient の最適化を行い TS 構造を得る．さらに，SN2 反応に適したすべての TS 構造に対して基準振動解析を行い一つの虚数振動を持つことを確認し，その振動モードの両方向に IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 計算を行い，**2** と，それぞれ **3** および **4** に至ることを確かめる．さらに **2**，**3**，**4** の配座探索を行い，エネルギー極小構造となるすべての配座異性体を得る．**Scheme 3** についても，同様な計算を行い，TS 構造と安定な配座異性体を得る．尚，最終的な配座エネルギーと活性化エネルギーは HF/6-31+G(d,p) を用いて評価した．

【結果と考察】

ここでは **Scheme 2** に関する結果についてのみ述べる．上述した配座探索と ab initio 計算，およびいくつか補助的な計算を行なった結果，TS 構造 **3'** と **4'** についてそれぞれ 24 個と 35 個のユニークな配座異性体を得られた．このうち，SN2 反応に適した TS 構造はそれぞれ 4 個と 6 個で，OH 基の回転異性を考慮しなければ，それぞれ 2 種類と 3 種類の配座骨格だけであることが分かった．

IRC 計算で得られた反応系極小点—遷移状態—生成系極小点 (MTM) の解析を行ったところ，**3'** と **4'** の最安定遷移状態は，いずれも反応系構造 **2** の 2 番目の配座異性体を始点とすることが分かった (Fig. 1)．つまり，**3** と **4** が生成する SN2 反応は，**2** の最安定配座と第二安定配座から進行する二つの反応経路があり，**3** を生成する 5-exo 環化反応の方が **4** を生成する 6-endo 反応よりもそれぞれ 0.58 と 0.67 kcal/mol だけ優位であることが示唆された．一方，興味深いことに生成系 **3** と **4** のエネルギーを比較すると，6-endo 環化した **4** の方が 3.51 kcal/mol も安定であり，熱力学的に考えれば，6-endo 環化反応が優勢であることが示唆された．すなわち，例えば，酵素内で起こる生化学反応が可逆的に進行可能な状態にあると考えれば，今回の計算結果は Lsd19 酵素の存在下と非存在下で起こる反応選択性の違いを説明することができる．

現在，**Scheme 3** においても同様な解析を進めると同時に，Lsd19 内反応の解析も進めている．ポスター発表において報告したい．

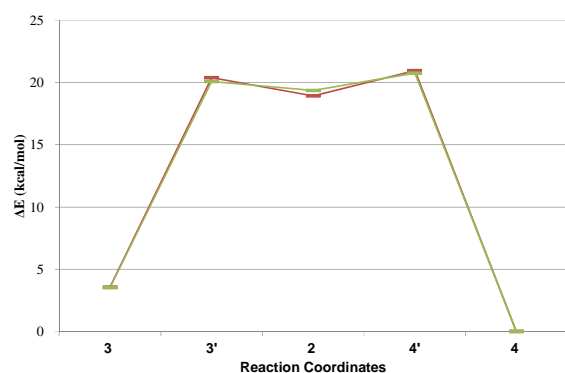


Fig. 1 ポテンシャルエネルギーマップ：5-exo 環化反応 (**2**→**3**) と 6-endo 環化反応 (**2**→**4**)．

【参考文献】

- [1] Y. Shichijo, A. Migita, H. Oguri, M. Watanabe, T. Tokiwano, K. Watanabe, H. Oikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12230-12231.
- [2] Y. Matsuura, Y. Shichijo, A. Minami, A. Migita, H. Oguri, M. Watanabe, T. Tokiwano, K. Watanabe, H. Oikawa, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2226-2229.
- [3] Jim Na, K. N. Houk, Charles G. Shevlin, Kim D. Janda, Richard A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8453-8454.

ポルフィリンの核置換による芳香族性と励起スペクトルの 系統的変化に関する理論的研究

(九大・院理¹, 京大・院工²) 藤重 慎也¹, 川島 雪生¹, 中野 晴之¹, 中淵 敬士², 中嶋 誠², 俣野 善博²

【序論】

ポルフィリンはピロール環が 4 つ含まれた大環状芳香族化合物で、その骨格はヘモグロビンやクロロフィルに現れるなど生体内で重要な役割を担う。また豊富な吸収放射特性をもち美しい色彩を示す。様々な性質を持つポルフィリンやその類似化合物は有機太陽電池の増感剤、酵素センサー、癌の光化学療法などに用いられる光機能性色素として利用されている他、有機半導体や光記録媒体を製造するための機能性材料として利用や、炭化水素の酸化触媒などに金属配位子、分子デバイスなど幅広く利用されている。

この様々な分野で有用な利用価値を持っているポルフィリン化合物に、より優れた機能性を付与するためには物性を制御し機能を最大限に発揮させるような官能基の導入が重要となる。またどのような官能基を導入することによりどのような変化を及ぼすかを知ることも非常に重要である。よって、ポルフィリンの核部分を他のヘテロ原子で置換することにより、基本的な性質は崩さずに振動的変化で物性を変えることが期待される。また図 1 のようなリンが入ったポルフィリンが合成された。

本研究では、密度汎関数法により図 2 の X 位置、Y 位置を様々な置換したポルフィリンを対象として、芳香族性と励起スペクトルの変化を系統的に考察すると共に、その変化の要因を構造的歪みの効果と電子的な置換基効果を分離して検討した。

【計算法】

構造最適化については B3LYP 交換相関汎関数を用いた密度汎関数法 (DFT) 芳香族性の指標となる NICS 値については GIAO を用いた RHF 法により計算した。また励起スペクトルの計算は時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いた。基底関数は 6-311G(d,p) を用いた。

【結果と考察】

まず分子の性質を見る上で重要な要素である構造をみた。図 3 に通常のポルフィリン、一つを PH で置換したもの、一つを PPh で置換したものの最安定構造を示す。ポルフィリンは平面構造をとっており、この平面構造は NH, O やサイズの大きい S で置換しても保たれているが、S とほぼ同じ大きさの P で置換ときは環が歪む。また環のサイズを比較すると通常のポルフィリンでは縦方向・横方向のサイズはともに 8.0 と正方形に近い形をとっているが、NH を S や P などの第 3 周期原子で置換することにより縦方向 6.3、横方向 9.5 と大きく変形することがわかった。このように環のサイズや平面性は大きく崩れることがわかったが、ポルフィリンの重要な性質の一つである芳香族性を形作る 18 原子部分の結合距離は置換しても変わらない。

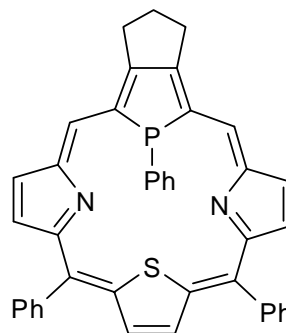


図 1. ³-P,N₂,S-Hybrid Porphyrin^[1]

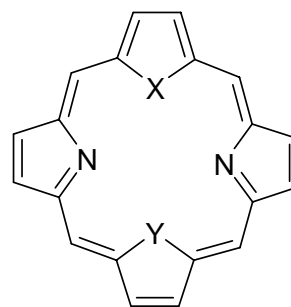


図 2. 対象分子 (X, Y = NH, O, S, PH, PPh)

ポルフィリンの芳香族性が崩れると、物性が大きく変わり振動的変化で表わされないため、芳香族性が置換によっても保たれるかどうかは重要である。そこで芳香族性の指標として NICS 値を計算した。NICS 値とは環電流を反映した化学シフトの値で、実験では個々の環で測定できないので理論計算によってのみ知りうる情報である。負の値が芳香族性を示す。通常のパルフィリンでは図 3 の位置の NICS 値の絶対値は 15.0、位置で 14.1、位置で 3.8 ppm となり高い芳香族性と、赤で示した 18 共役系が存在することが確認された。この値を他の置換ポルフィリンでもこの傾向は保たれており、置換で環が歪み、環サイズが変わるにもかかわらず 18 共役系と高い芳香族性は保持されることが確認できた。

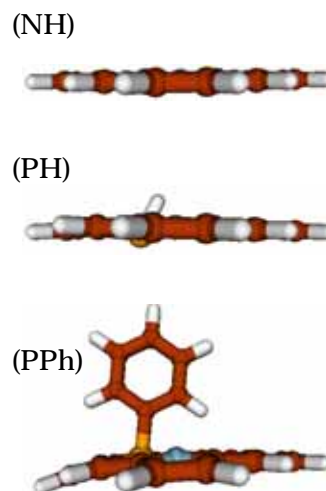


図 3：ポルフィリンの構造

芳香族性が置換によっても保たれていることから、励起スペクトルの形状が劇的に変わらずに振動的変化で表わされることを期待される。図 5 は TD-DFT 計算により求めたフリーベースのポルフィリンの励起スペクトルとそこから O または S で一つずつ置換していったときの励起スペクトルの変化の様子である。このようにフリーベースのポルフィリンの長波長側の Q 帯、短波長側の B 帯に対応する主吸収帯はリン置換や周辺置換基の付与によってレッドシフトする。またリン置換によって、リンの孤立電子対 n 軌道からの遷移に対応する吸収帯が出現することが確認された。PPh が含まれる系ではこの吸収帯が長波長側に現れる。図 6 に合成された系の平面構造と歪んだ構造と HOMO, LUMO 付近の軌道エネルギーの変化の様子を示している。これを見ると、軌道に大きな変化は見られないがリンの孤立電子対に対応する軌道が歪みの有無によって大きく変化しているのがわかる。これは平面構造だとリンの孤立電子対軌道がポルフィリン環の軌道と相互作用しやすいためであると考えられる。

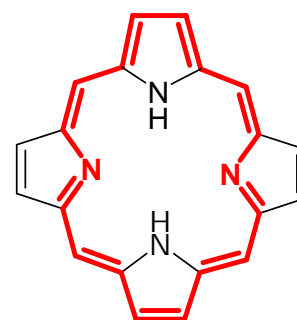


図 4：ポルフィリンの 18 共役系

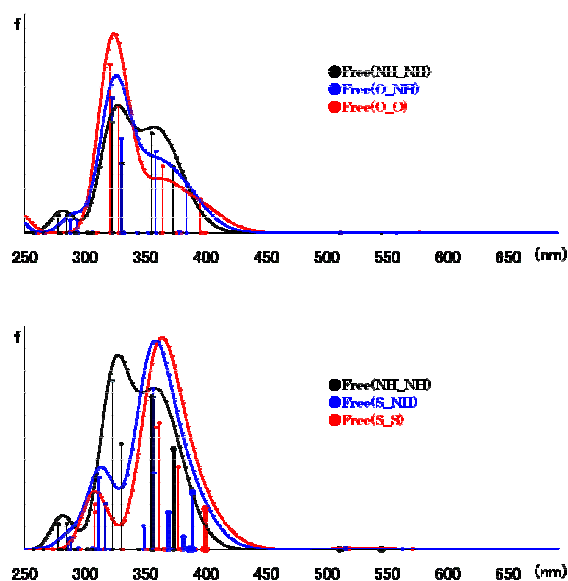


図 5：O 置換、S 置換による励起スペクトルの変化

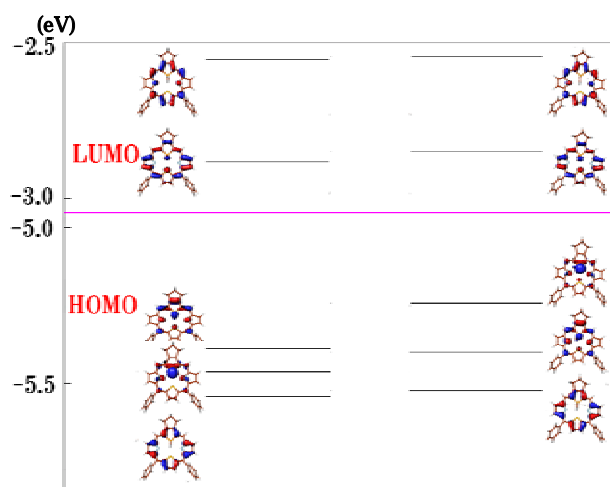


図 6：合成された系の歪みによる軌道エネルギー変化

FMO-QM/MM 分子動力学シミュレーションに向けた AMBER-PAICS インターフェイスの開発

(名大院・情報科学¹, JST-CREST², 岐阜大・人獣感染防御研究センター³)

○岡本 拓也^{1,2}, 小谷野 哲之^{1,2}, 石川 岳志³, 桑田 一夫^{2,3}, 長岡 正隆^{1,2}

【序】 近年、大規模系のダイナミクスの需要がますます高まっている。近似古典力場では対応できないような問題を扱う場合には量子化学に基づいた計算を行う必要があり、QM/MM 分子動力学(MD)法が開発されてきた。近年ではより信頼性の高い *ab initio* 分子軌道(MO)法を用いた QM/MM 法が普及し始めている。しかしながら、MO 計算は高コストであるため、活性部位の比較的小さな系に対してのみ QM/MM MD 法は適用できないのが現実である。こういった問題を解決するための一つの方策として、フラグメント MO(FMO)法[1]を用いた QM/MM MD 法が挙げられる。我々は、FMO 法プログラムとして PAICS[2]、MD 法プログラムとして AMBER を選択し、*ab initio* FMO-QM/MM MD 法を実現するためのインターフェイスプログラムを作成した。

【QM-FMO/MM 法】 FMO 法では、分子系を N 個のフラグメントに分割し、個々のフラグメント(モノマー)とフラグメントペア(ダイマー)の MO 計算を利用して、分子系の全エネルギーを近似的に求める。

$$\begin{aligned} E &\approx \sum_I E_I + \sum_{I>J} (E_{IJ} - E_I - E_J) \\ &= \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 E_I 、 E_{IJ} はそれぞれモノマー I 、ダイマー IJ に関するエネルギーを表す。FMO 法では、個々のフラグメントに対して MO 計算するため計算コストが大幅に削減される。さらに、これらの計算は並行して実行することが可能であるため、非常に効率よく計算を行うことができる。

QM/MM 計算を行うためには MM 領域の環境点電荷による相互作用として、各フラグメントに対するフォック演算子に外部静電ポテンシャル項 v_e^X を加えればよい。

$$\tilde{f}^X = f^X + \sum_{K \neq X} \{u^K + v^K\} + P^K + v_e^X \quad (2)$$

$$v_e^X = \sum_m \frac{q_m}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_m|} \quad (3)$$

上式は、MM 領域をあらわに設定せず、“MM フラグメント”として表現することによっても導出することができる。フラグメントの分子軌道をフラグメント内に局在化させるため、接合部の原子に C-H 間距離を 1.09 Å に固定したメタン分子の軌道を利用した射影演算子を用いる。“MM フラグメント”と他のフラグメントとの接合部については、同様の考えから、1.09 Å の位置に水素原子を配置するリンク原子の方法[3]を採用する。

【実装方法】 本方法では、以前我々の開発した AMBER-GAUSSIAN インターフェイス[4]と同様、AMBER の QM/MM ルーチンを利用して外部プログラム(PAICS)を処理するインターフェイスを実装する形式とした(図 1)。

【結果と考察】 プログラムの性能評価として、フッ化水素分子 1 分子の周囲に(N-1)個の水分子を配置した分子クラスターについて計算を行った。まず、分子 1 分子をフラグメントとして設定した場合(FMO)と系全体を QM 領域として扱った場合(MO)におけるエネルギー値の比較をしたところ、両者に大きな違いはなく、分子クラスターに関して FMO による近似は十分であることが確認された(図 2)。次にそれぞれの条件で、クラスターのサイズ(分子数)を変化させて計算をした(図 3)。両方法とも計算時間は分子数のべき乗則に従う。しかし、その指数は FMO 法の方が圧倒的に小さいことが分かる。

近年、溶液反応における自由エネルギーを計算する際に、溶媒和している分子を量子力学的に扱う必要性があることが指摘されている[5]。そのような場合に対する手法として、MO 計算の計算コストの観点から、FMO-QM/MM MD 法が非常に有効であると考えられる。

当日は、アラニンジペプチド系、プリオン-GN8 系への適用例についても報告する予定である。

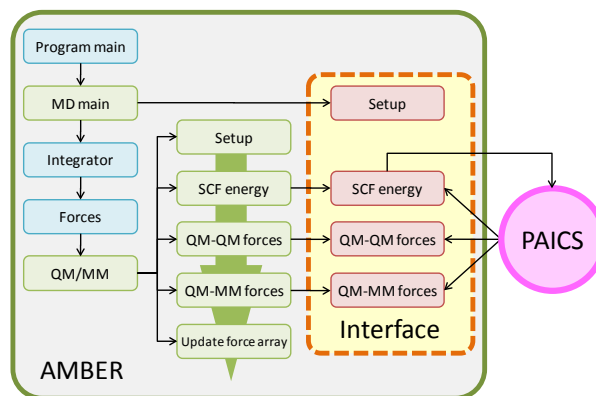


図 1. フローチャート

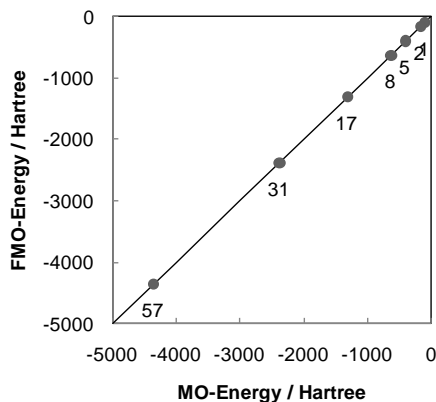


図 2. FMO 法と MO 法によるエネルギー値の比較

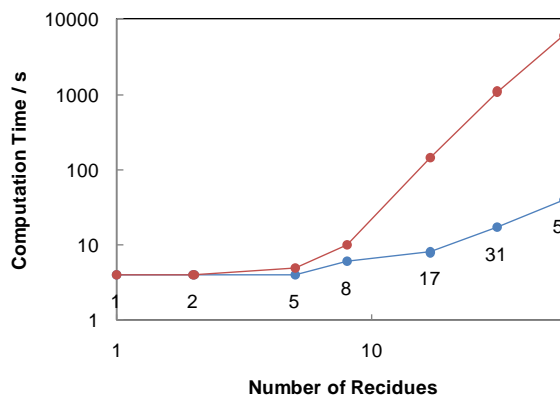


図 3. 分子数に対する計算時間 (青:FMO 法、赤:MO 法)

【参考文献】

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakao, M. Uebayashi, Chem. Phys. Lett. **313**, 701 (1999).
- [2] T. Ishikawa, T. Ishikura, and K. Kuwata, J. Comput. Chem., **30**, 2594 (2009).
- [3] R. C. Walker, M. F. Crowley, D. A. Case, J. Comput. Chem. **29**, 1019 (2008).
- [4] T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga, M. Nagaoka, J. Comp. Chem. **32**, 932 (2011).
- [5] 竹中, 北村, 小谷野, 長岡, 分子化学討論会 2011, 4P121 「分子数順応階層型 QM/MM-MD 法による凝集分子系の理論的研究」.