

QM/MM-ER 法による多体相互作用に伴う 自由エネルギー変化の厳密な取り扱い

(東北大院理) ○*高橋 英明, 森田 明弘

1. はじめに 溶液や生体分子をはじめとする凝縮系の化学反応の経路を理論や計算によって予測することは、分子科学における最も重要な課題の1つである。凝縮系の構造は熱運動によって著しく揺らぐので、反応経路の決定においては、その過程に伴う自由エネルギー変化が本質的に重要な役割を担う。化学過程を理論的に扱うには量子化学的な方法が必須であるが、その計算コストは系のサイズに対して急激に増大する。また、分子論に立脚して自由エネルギー変化を計算することは、古典的な力場を用いたとしても困難であることが知られている。この問題を解決するために、我々は QM/MM 法とエネルギー分布関数を基本変数とする溶液論（エネルギー表示の理論[1]）を結合することによって、効率良く、且つ正確に QM 分子の溶媒和自由エネルギーを計算する方法(QM/MM-ER 法[2])を開発した。

QM/MM-ER 法では全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を2体的な相互作用による寄与 $\Delta\mu_{tb}$ とそれ以外の多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ に分割する。多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ は、溶液において QM 分子の電子密度がある固定された分布の周りに揺らぐ(分極する)ことによる自由エネルギー変化として定義される。これまでの計算によって、電子密度の分極の寄与は遷移状態やアニオン分子の溶媒和自由エネルギーにおいて特に顕著であり、反応経路に大きな影響を与えることが分かっている。しかしながら、従来の方法では、多体の相互作用の寄与は2体のそれに比べて多くの計算時間を必要とし、定式化も複雑である。本研究では、分極のエネルギー E_{dist} を含む多体の相互作用エネルギーの総和 η をエネルギー座標にとり、その分布関数 $Q(\eta)$ によって多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ を定式化する方法を新たに開発した。以下に示すように、この方法によれば近似的な汎関数を用いることなく厳密に $\Delta\mu_{mb}$ を定式化することが可能である。また、全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ の表式がより単純になり、結果としてプログラムの実装も容易になる。さらに、新規な方法の自然な拡張として、QM 分子の構造が揺らぐ系や、溶媒が分極モデルによって記述される系へも適用することが可能となる。本方法のベンチマークテストとして QM 水分子の MM の水への溶媒和自由エネルギーを計算し、方法論の有効性を検証する。

2. 方法論の概略 全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を以下のように、2体的な相互作用による寄与 $\Delta\mu_{tb}$ と多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ に分割する。すなわち、

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{tb} + \Delta\mu_{mb} \quad (1)$$

式(1)において $\Delta\mu_{tb}$ は電子密度がある分布に固定されているような QM 分子の溶媒和自由エネルギーであり、通常のエネルギ表示の理論が適用可能である。この項の表式については、例えば文献[2]を参照されたい。多体の寄与 $\Delta\mu_{mb}$ は溶質の電子密度が溶媒の運動に応答して揺らぐことによる自由エネルギーの寄与であり、QM/MM 法の枠組みでは

$$\exp(-\beta(\Delta\mu_{mb})) = \frac{\int d\mathbf{X} \exp\left\{-\beta\left[E_{dist} + E_{QM/MM}(n, \mathbf{X}) + E_{MM}(\mathbf{X})\right]\right\}}{\int d\mathbf{X} \exp\left\{-\beta\left[E_{QM/MM}(\bar{n}, \mathbf{X}) + E_{MM}(\mathbf{X})\right]\right\}} \quad (2)$$

と記述される。式(2)において \mathbf{X} は全溶媒分子の座標を集合的に表す記号であり、 $E_{QM/MM}$, E_{MM} は、それぞれ、QM-MM 相互作用, MM 系のエネルギーを表す。また、 n は溶媒の座標が \mathbf{X} である時の QM 分子の瞬時的な電子密度であり、 \bar{n} は溶媒の電場に応答しない任意の分布に固定された電子

密度である。 $\Delta\mu_{\text{mb}}$ を計算する為の新規な方法では、QM-MM間の多体の相互作用を担うエネルギーの総和 η をエネルギー座標として、 η の分布関数 $Q(\eta)$ 、 $Q_0(\eta)$ をそれぞれ、溶液系、及び参照系において構築する。これらの分布関数によれば、式(2)の自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は近似無しに

$$\Delta\mu_{\text{mb}} = k_B T \log \left(\frac{Q(\eta)}{Q_0(\eta)} \right) + \eta \quad (3)$$

と記述される。式(3)が η によらず成り立つことに注意されたい。 $Q(\eta)$ を重み関数として式(3)の平均をとり、式(1)に代入すると、全溶媒和自由エネルギー

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{\text{tb}} + \int d\eta \left[k_B T Q(\eta) \log \left(\frac{Q(\eta)}{Q_0(\eta)} \right) + \eta Q(\eta) \right] \quad (4)$$

を得る。ただし、式(4)において $\Delta\mu_{\text{tb}}$ は電子密度が \bar{n} に固定されているようなQMの溶質の溶媒和自由エネルギーである。

3. 計算の詳細 数値計算における式(4)の有効性を検証する為に、QMの水分子がMMの水の溶媒に挿入されるとき自由エネルギー変化を計算した。QM系の電子状態は実空間グリッドを基底とするKohn-ShamのDFTによって決定した。ただし、交換相関汎関数としてBLYP汎関数を用いた。実空間グリッド法においては、電子と核の引力はノルム保存型の擬ポテンシャルによって記述した。また、実空間セルの形状は立方体とし、グリッド幅を0.152 Åとしてx, y, 及びz軸方向にいずれも64個のグリッドを配置した。MM系として扱う水の溶媒は499個のSPC/Eモデルの水分子で構成した。溶媒のアンサンブルは分子動力学(MD)シミュレーションによって生成し、MDの時間ステップは1 fsとした。溶液の熱力学的条件は、300 K, 1.0 g/cm³に設定した。

4. 結果と考察 ここでは、式(2)の固定された電子密度 \bar{n} を溶液中のQM分子の平均の電子密度 \tilde{n} にとった場合の結果を報告する。電子密度 \tilde{n} を持つ溶質の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{tb}}$ は通常のエネルギ表示の方法によって、 $\Delta\mu_{\text{tb}} = -9.4$ kcal/molと計算された。さらに、多体の寄与 $\Delta\mu_{\text{mb}}$ を計算するためにエネルギー座標 η について $Q(\eta)$ 及び $Q_0(\eta)$ を構築した(図1)。式(3)によれば、自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は、原理的には η によらず一定である。しかし、実際の数値計算では $Q(\eta)$ や $Q_0(\eta)$ の統計量が少なくなる領域で $\Delta\mu_{\text{mb}}$ の振る舞いが不安定になる。我々は $Q(\eta)$ を重み関数として $\Delta\mu_{\text{mb}}$ の平均をとることによって、式(4)の右辺第2項を導いたのであった。図を見ると $Q(\eta)$ が大きな値をとる領域で $Q_0(\eta)$ の分布も大きくなっており、それ故に式(3)の $\Delta\mu_{\text{mb}}$ も、この領域でより確からしい値で算出されているものと期待できる。式(4)の右辺第2項によって $\Delta\mu_{\text{mb}}$ は+2.9 kcal/molと計算され、前述の2体の寄与 $\Delta\mu_{\text{tb}}$ と合わせると $\Delta\mu = -6.5$ kcal/molを得る。これは同じ熱力学的条件における実験値-6.3 kcal/molと良く一致しており、新規な方法の有効性が示された。

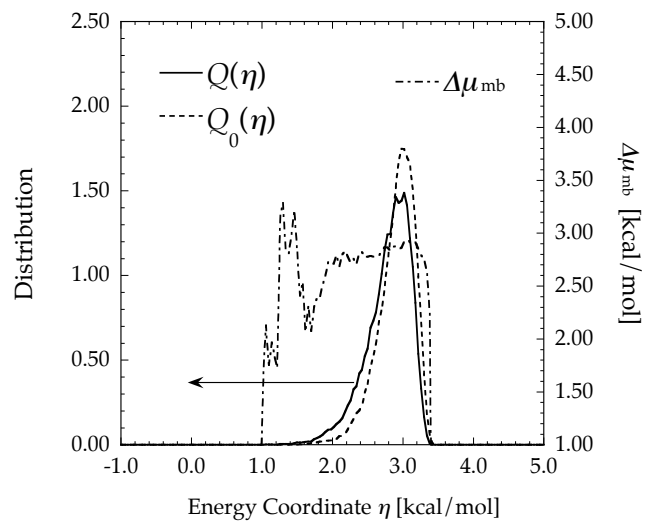


図1 エネルギー分布関数 $Q(\eta)$ 、 $Q_0(\eta)$ および、 $\Delta\mu_{\text{mb}}$

【参考文献】

1. N. Matubayasi and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **113**, 6070-6081 (2000).
2. H. Takahashi, N. Matubayasi, et al. J. Chem. Phys. **121**, 3989-3999 (2004).

4E03

水溶液中グリシン配座異性体の安定性

—Ab initio QM/MM-MD 法による自由エネルギー地形の平坦化—

(名大院・情報科学¹, JST-CREST²) ○北村勇吉¹, 竹中規雄^{1,2}, 小谷野哲之^{1,2}, 長岡正隆^{1,2}

1. 背景

溶液中でのペプチドや蛋白質の物性・反応選択性は、その立体配座に由来し、分子内相互作用のみならず、溶質-溶媒間相互作用が立体構造形成に大きな影響を与える。最も簡単なアミノ酸であるグリシンは、溶媒和構造や立体配座の微視的な描像を理解するためのモデルとして、実験・理論両面でこれまで多数の研究が行われてきた[1-3]。しかしながら、水溶液中における中性型(NF)グリシン分子の配座異性体の安定構造の詳細に関して実験的に明らかにされていない。一方、誘電体モデルを用いた量子化学計算による理論的研究[2]では、NF には多数の異性体が存在することを報告されているものの、溶媒との水素結合などの微視的寄与を取り込めず、自由エネルギー的安定性や溶媒和構造を正しく理解するには不十分である。そこで、本研究では、あらわに微視的溶媒効果を取り込むため、*ab initio* QM/MM-MD シミュレーションを用いて、水溶液中での NF グリシン配座異性体の自由エネルギー的安定性を調査した。

2. 計算の詳細

本計算では、溶質グリシン 1 分子を QM、溶媒水分子 760 分子を MM(TIP3P モデル) とする *ab initio* QM/MM-MD 法によるサンプリングを、AMBER-Gaussian Interface [4]により行った。QM 理論レベルには、MP2/6-31+G(d,p)法を採用し、グリシン分子の平衡構造(図 1)には、誘電体モデルの一つである CPCM 法による (R_{CPCM}^N) 最適化構造を用いた。水溶液中での配座異性体間の自由エネルギー差を求めるため、熱力学的積分法により反応自由エネルギーの解析を行うとともに、溶質-溶媒間相互作用エネルギーも評価した。

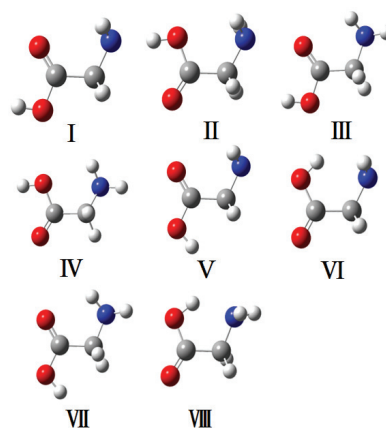


図 1. グリシン分子の NF の配座異性体

3. 結果および考察

気相中、誘電体モデル(CPCM 法)、QM/MM-MD 法での双極子モーメントおよび I 型グリシンに対する相対的なポテンシャルエネルギー(PE)差と自由エネルギー(FE)差を表 1 に示す。気相中でのポテンシャルエネルギー ($E_{\text{gas}}^{\text{QM}}$) を比較すると、I~V 型と VI~VIII 型では、3 kcal/mol 以上の違いがみられた。また、II 型を除くと、ポテンシャルエネルギーの増大に従って、双極子モーメント (μ^{gas}) が大きくなる傾向がある。これらは、立体配座(カルボキシル基の水酸基の配向性)の違いに起因している。

次に、水溶液中の相対的自由エネルギー (ΔA_{sol}) を CPCM 法および QM/MM-MD 法を用いて調査した。表 1 で示すように、CPCM 法では不安定な異性体は 4 kcal/mol

表 1. NF グリシンの双極子モーメント[Debye]と相対的エネルギー[kcal/mol]の比較

monomer		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Gas	$E_{\text{gas}}^{\text{QM}}(\mathbf{R}_{\text{gas}}^N)^a$	0	1.18	1.40	1.56	2.33	5.89	6.80	7.48	
	$\mu^{\text{gas}}(\mathbf{R}_{\text{gas}}^N)^b$	1.29	6.32	2.47	1.98	3.00	3.61	5.00	5.04	
Solution	CPCM	$\Delta A_{\text{sol}}^{\text{CPCM}}(\mathbf{R}_{\text{CPCM}}^N)^c$	0	2.8	1.1	1.2	2.1	2.8	4.4	4.0
		$E_{\text{int}}^{\text{CPCM}}(\mathbf{R}_{\text{CPCM}}^N)^d$	0	2.24	-0.76	-0.37	-0.41	-3.47	-3.57	-4.76
	QM/MM	$\Delta A_{\text{sol}}^{\text{QM/MM}}(\mathbf{R}_{\text{CPCM}}^N)^c$	0	0.5	1.0	0.3	0.7	0.7	1.7	1.6
		$E_{\text{int}}^{\text{QM/MM}}(\mathbf{R}_{\text{CPCM}}^N)^d$	0	-1.64	-2.58	-1.02	-2.16	-12.6	-14.8	-20.5

a 気相中のポテンシャルエネルギー、b 双極子モーメント、c 相対的自由エネルギー、d 溶質-溶媒間相互作用エネルギー

以上であったのに対して、QM/MM-MD 法では全体的に小さくなり、2 kcal/mol 以下となった。この傾向をさらに詳しく解析するため、溶質-溶媒間相互作用 (E_{int}) を調査した。その結果、III~VIII 型では静電相互作用によって安定化する(図 2 中の黄緑矢印)のに対して、II 型では非静電相互作用(図 2 中の白抜き青矢印)によって安定化することが判った。これは、II 型のみが分子内水素結合を形成するためである。

本研究では、QM/MM-MD 法を用いて溶媒水分子をあらわに取り扱うことにより、CPCM 法では十分に組み込めていない分子間水素結合や非静電相互作用を適切に考慮した。その結果、2つの方法の溶質-溶媒間相互作用は大きく異なることが判った。従って、適切に自由エネルギー安定性を評価するためには、あらわに溶媒水分子を取り扱うことが本質的に重要である。また、水溶液中における中性型グリシン配座異性体の自由エネルギー地形は、分子内の不安定化と溶質-溶媒間相互作用による安定化との補償関係によって、平坦化することが判った[5]。この傾向は、他のアミノ酸においてもみられる可能性が高いと考えられる。

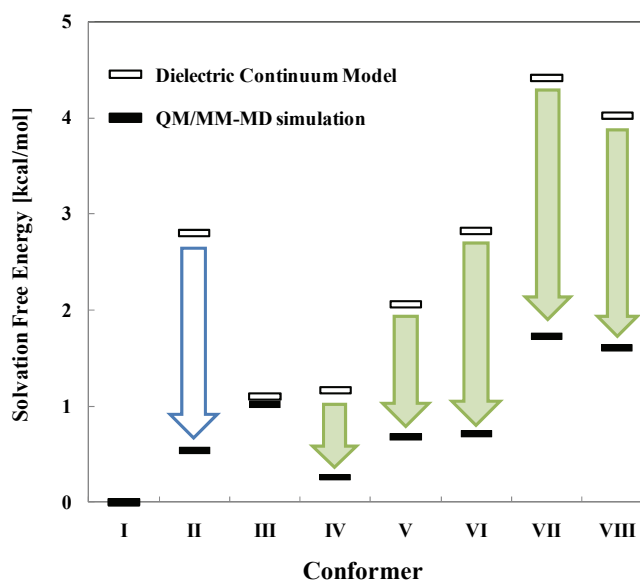


図 2. QM/MM-MD 法による自由エネルギー平坦化

参考文献

- [1] G. Wada, E. Tamura, M. Ikina and M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3064 (1982).
- [2](a) P. Selvarengan and P. Koldaiverl, *THEOCHEM.*, **617**, 99 (2002); (b) F. R. Tortonda, *THEOCHEM.*, **623**, 203 (2003); (c) H. Ke, L. Rao, X. Xu and Y. Yan, *J. Theor. Comp. Chem.*, **7**, 889 (2008).
- [3] N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, T. Asada and M. Nagaoka, *Theor. Chem. Acc.*, in press.
- [4] T. Okamoto, K. Yamada, Y. Koyano, T. Asada, N. Koga and M. Nagaoka, *J. Comp. Chem.*, **32**, 932 (2011).
- [5] Y. Kitamura, N. Takenaka, Y. Koyano and M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, in revision.

物質透過による二次元キラル液晶の非平衡構造のミクロ機構解明

(早大 先進理工) ○渡辺 豪・藤田 悠介・多辺 由佳

【序論】

水面上に展開されたキラル液晶スメクチック C 単分子膜に気体分子を透過させると、液晶分子が集団で一方向歳差運動する現象が実験的に確かめられており¹、我々はその詳細の解明に取り組んでいる。この集団歳差はキラリティと流れとの線形結合に因るものと考えられ、幾つかの現象論で説明されている^{2,3}。しかしながら、完全にそのメカニズムが明らかにされているわけではなく、特に分子ティルトが歳差現象において本質的な役割を果たしているかどうかについては未だ議論がある。そこで本研究では、キラル液晶単分子膜の集団歳差運動のメカニズムについて新しい知見を得る為、スメクチック A*、スメクチック C* 単分子膜に物質を透過させた際のミクロダイナミクスについて分子動力学 (MD) 計算による解析を行った。

【研究概要と結果】

MD 計算は、Materials Explorer 5.0 (Fujitsu Ltd.) を用いて行った。

計算対象とした液晶分子は、Fig. 1 に示した分子構造のキラル液晶(2R)-2-[4-(5-octylpyrimidine-2-yl)phenyl-oxymethyl]-3-butyloxiran (略称 OPOB) であり、相系列は

$$\text{Cr } 5 \text{ SmC}^* \text{ } 63 \text{ SmA}^* \text{ } 74 \text{ N}^* \text{ } 80 \text{ I } \text{ (}^\circ\text{C)}$$

となっている。

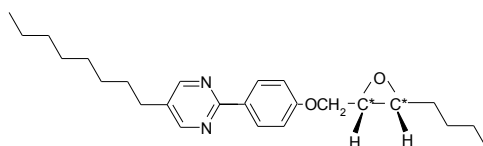


Fig. 1 計算対象としたキラル液晶 OPOB の分子構造

まず、64 分子のキラル液晶 OPOB をスメクチック C* 単分子膜、スメクチック A* 単分子膜となるように水層上に配置し (Fig. 2)、水面上単分子膜の MD シミュレーション (NTV) を実行した。得られた緩和状態の膜にメタノール分子を透過させ、メタノール分子が膜を透過している間に液晶分子に与えた回転トルクを求めた。

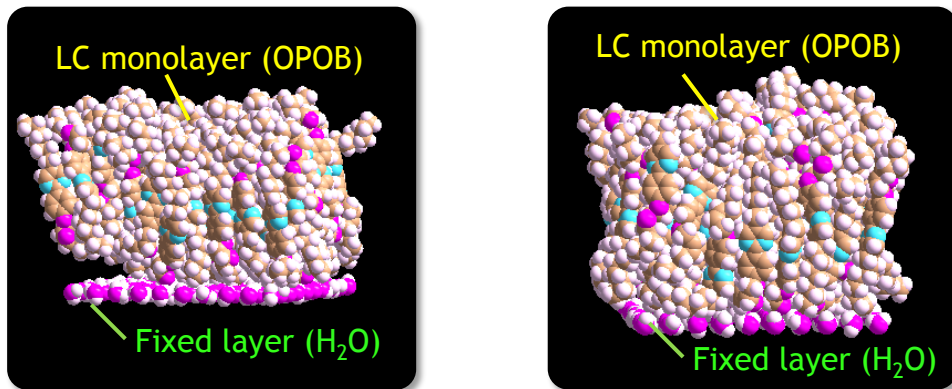


Fig. 2 スメクチック C*単分子膜 (左図)、スメクチック A*単分子膜 (右図) の MD シミュレーション図

スメクチック C*単分子膜において、透過したメタノール 1 分子によって各液晶分子に与えられた分子長軸周りの回転トルクを解析すると、透過分子により有意な一方向の回転が誘起されている事が確認された。更に、得られた各液晶分子の回転トルクを、透過分子からの距離に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。この結果より、透過分子から近距離にある液晶分子ほど大きな一方向回転トルクを受けている事が分かる。またこの一方向のトルクは、メタノール分子に直接衝突された液晶分子から 20Å程度離れた分子にも、値は小さくなるが伝わっている。このように直接衝突を受けていない分子にも一方向トルクが伝播する事は、集団運動の起源を考える上で重要なポイントと考えられる。

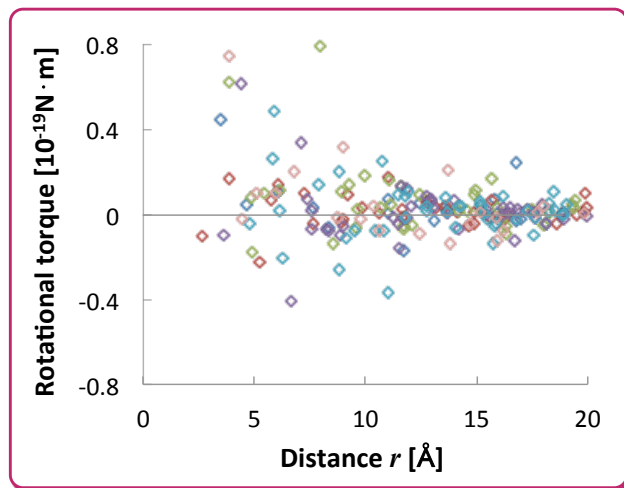


Fig. 3 透過分子からの距離に対する液晶分子が与えられる分子長軸周りの回転トルクの変化

現在、スメクチック A*単分子膜についてのシミュレーションを進めており、スメクチック C*単分子膜の結果と比較検討する予定である。

¹ Y. Tabe and H. Yokoyama, *Nature Materials* **2**, 806 (2003)
² Y. Tsori and P. G. de Gennes, *Euro. Phys. J. E*, **14**, 91 (2004)
³ T. Shibata and A. S. Mikhailov, *Europhys. Lett.*, **73**, 436 (2006)

4E05

C₆₀ の Diels-Alder 反応の振電相互作用密度解析

(京大院工)

○佐藤 徹, 岩原直也, 田中一義

【序】 C₆₀ の LUMO は三重に縮退しており、また、その軌道相は図 1 に示すように分子全体に非局在化している。C₆₀ に対する Diels-Alder 反応は隣接 6 員環の間の C=C 結合において起こることが、実験的に知られている [1]。しかし、フロンティア軌道が非局在化しているため、従来のフロンティア軌道理論では、このような C₆₀ の反応性を説明できない [2]。本研究では、C₆₀ のこのような反応性を明らかにする指標として、振電相互作用密度が有効であることを示す。

【理論】 Parr と Yang は、密度汎関数理論に基づき、フロンティア軌道理論を議論している [3]。基質 S の電子数を N 、すべての核から 1 つの電子に作用するポテンシャルを $u(\mathbf{x})$ とするとき、化学ポテンシャル $\mu[N, u]$ の全微分は

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\mathbf{x}) du(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$$

となる。ここで $f(\mathbf{x})$ は福井関数、 η は hardness である。反応が起こる位置は $|d\mu|$ を最大にする場所であり、福井関数 $f(\mathbf{x})$ は反応性指標となる。福井関数は

$$f(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_u$$

と書くことができるので、求核攻撃の場合、凍結軌道近似の下でこれはフロンティア電子密度に近似的に等しい: $f(\mathbf{x}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{x})$ 。このようにしてフロンティア軌道理論が得られる。

一方、振電相互作用は分子 Hamiltonian の平衡核配置近傍での Hertzberg-Teller 展開

$$H(\mathbf{r}, Q_i) = H(\mathbf{r}, 0) + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \dots$$

の第二項で定義される。ここで \mathbf{r} は電子の座標、 Q_i は、モード i の規準座標である。非縮退系の場合、振電相互作用定数は電子波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, 0)$ に対する $(\partial U / \partial Q_i)_0$ の期待値 V_i であり、さらにこれは

$$V_i = \langle \Psi(\mathbf{r}, 0) | \left(\frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_0 | \Psi(\mathbf{r}, 0) \rangle = \int d^3\mathbf{x} \Delta\rho(\mathbf{x}) \times \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_i} \right)_0 = \int d^3\mathbf{x} \eta_i(\mathbf{x})$$

と書くことができる。ここで $\Delta\rho$ は電荷移動による差電子密度であり、

$$\eta_i(\mathbf{x}) = \Delta\rho(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_i} \right)_0$$

を振電相互作用密度 η_i と定義する [4, 5]。 η_i の分布を解析することにより、振電相互作用を電子構造と振動構造と関連づけることが可能となる。

ここで福井関数を

$$f(\mathbf{x}) \approx \Delta\rho(\mathbf{x})$$

と近似し、核の変位として有効モードに関するもの Q_s のみを考慮することになると

$$du = \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_s} \right)_0 dQ_s$$

となるので

$$d\mu = 2\eta dN + \int \Delta\rho(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x})}{\partial Q_s} \right)_0 dQ_s d^3\mathbf{x} = 2\eta dN + \int \eta_s(\mathbf{x}) dQ_s d^3\mathbf{x}$$

となり、振電相互作用密度 η_s を反応性指標として用いることが可能であると考えられる。

【計算】我々は、これまでに C_{60} モノアニオンの動的 $T_{1u} \otimes (2a_g \oplus 8h_g)$ Jahn-Teller Hamiltonian の厳密対角化を行い、振電相互作用定数を光電子スペクトルから求めること、ならびに理論計算によりそれを再現することに成功している [6]。さらに、振電相互作用密度解析により、モードの違いによる相互作用の大きさを説明している [7]。本研究では、これらの結果を用いて有効モードに対する振電相互作用密度解析を行うことで反応性指標としての可能性について検討した。

【計算結果】振電相互作用密度は、図 2(a) のようになった。隣接する 6 員環の間の 2 箇所の C=C 結合に大きな分布を持つことがわかる。また、エチレンの振電相互作用密度は、図 2(b) のようになり、同様の分布をしている。 C_{60} の骨格の中に 2 つのエチレンが埋め込まれた形状となっている。

【結論】振電相互作用密度を有効モードについて求めることにより、 C_{60} の Diels-Alder 反応における反応性を説明できることが分かった。

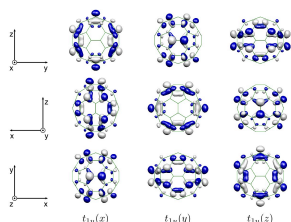


図 1: C_{60} の三重縮退した最低空軌道 (LUMO)。分子全体に非局在化している。

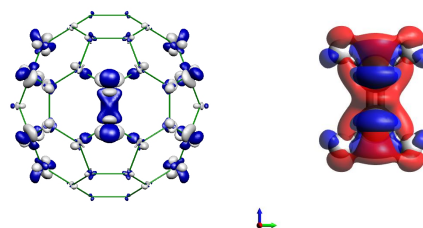


図 2: (a) C_{60} と (b) エチレンの有効モード (反応モード) における振電相互作用密度。 C_{60} の骨格の中に 2 つのエチレンが埋め込まれた形状となっている。

参考文献

- [1] Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretzyan, Synthesis and X-ray structure of a diels-alder adduct of C_{60} , J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 344–345.
- [2] H. Fujimoto, Y. Nakao, K. Fukui, Orbital interactions in sizable systems. chemical bondings and regioselectivities in C_{60} -transition metal complexes, J. Mol. Struct. 300 (1993) 425–434.
- [3] R. G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 4049–4050.
- [4] T. Sato, K. Tokunaga, K. Tanaka, Vibronic coupling in naphthalene anion: Vibronic coupling density analysis for totally symmetric modes, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 758–767.
- [5] T. Sato, K. Tokunaga, N. Iwahara, K. Shizu, K. Tanaka, Vibronic coupling constant and vibronic coupling density, in: H. Koeppe, H. Barentzen, D. R. Yarkony (Eds.), The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry, Springer Series in Chemical Physics 97, Springer-Verlag, Heidelberg and Berlin, 2009, pp. 99–129.
- [6] N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, L. F. Chibotaru, Vibronic coupling in C_{60}^- anion revisited: Precise derivations from photoelectron spectra and dft calculations, Phys. Rev. B 82 (2010) 245409 1–10.
- [7] N. Iwahara, T. Sato, K. Tanaka, C_{60}^- と picene $^-$ における Coulomb 相互作用と振電相互作用, in: 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011, pp. 24pTG-2.

4E06

多孔性 Fe(II)Pt(II) 錯体のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究

(京大院工^a, 京大福井セ^b, 九大院理^c) ○安東秀峰^a, 中尾嘉秀^b, 佐藤啓文^a, 大場正昭^c, 北川進^a, 榊茂好^b

【序】ピラジン (pz) とシアノ基に架橋された多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (図 1a) は室温でゲスト分子を吸着し、スピン転移を示す (表 1)¹. この現象は、光や熱などの物理的刺激でなく化学的刺激がスピン転移を誘起する点や、低スピン (LS) 状態から高スピン (HS) 状態への転移のみならず、その逆も可能な点などが興味深い. ゲスト分子吸着による LS 状態から HS 状態への転移は、錯体空孔が狭い LS 状態をゲスト分子の立体反発が不安定化させるために起きると考えられている¹. しかし、CS₂ 吸着による LS 状態への転移は立体反発では説明できず、その原因が明らかでない. 本研究では、この CS₂ 吸着によるスピン転移の機構を、錯体骨格の柔軟性に由来するエントロピーの観点から理論的に明らかにした².

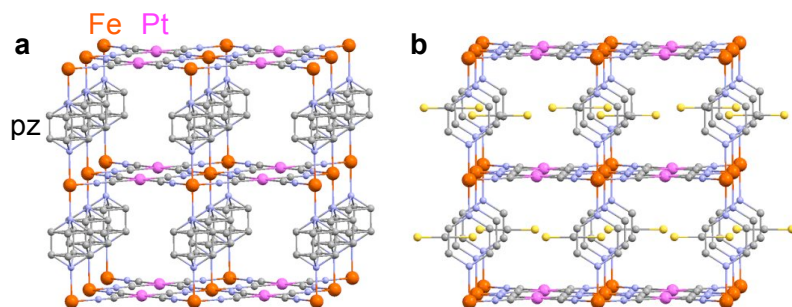


図 1 (a) $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ と (b) その CS₂ 包接体の X 線解析構造

表 1 ゲスト誘起スピン転移

Guest	Guest size	Effect
5H ₂ O	Small	LS→HS
2MeOH	Small	LS→HS
Benzene	Large	LS→HS
Thiophene	Large	LS→HS
Toluene	Large	LS→HS
CS ₂	Small	HS→LS

【方法】 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (以下、非包接体) と CS₂ 包接体の X 線解析構造を比べると (図 1), pz の Fe-Fe 軸周りのディスオーダーに相違がみられる. そこで、錯体骨格の柔軟な振動モードとして pz の回転運動に着目し、回転にともなうポテンシャルエネルギー変化 (PES) を、錯体骨格の一部を抜きだしたモデル (図 2) を用いて DFT(B3LYP)法で評価した. Fe の原子価電子と内殻電子をそれぞれ、Stuttgart の(311111/22111/411/1)基底と有効内殻ポテンシャルで表し、周囲の Pt の静電場として +0.5 e の点電荷 (PC^{Pt}) を配置した. pz とシアノ基の原子にはそれぞれ、cc-pVDZ と aug-cc-pVDZ を用いた. この PES に基づいて、LS 及び HS 状態における pz の回転準位と回転エントロピーをフーリエ・グリッド法³により評価した. 一般にスピン転移錯体は温度を下げると、スピン転移温度 ($T_{1/2}$) において HS 状態から LS 状態へ転移する. 見方を変えれば、室温のまま、CS₂ 吸着がスピン転移を誘起したことは、CS₂ 吸着により $T_{1/2}$ が上昇したことを意味する. そこで、この $T_{1/2}$ の変化を、先に得た pz 回転エントロピーと熱力学関係式 ($T_{1/2} = \Delta H^{\text{HS-LS}} / \Delta S^{\text{HS-LS}}$)⁴ から求めた. ここで $\Delta H^{\text{HS-LS}}$ と $\Delta S^{\text{HS-LS}}$ は、HS, LS 状態間のエンタルピー差とエントロピー差である.

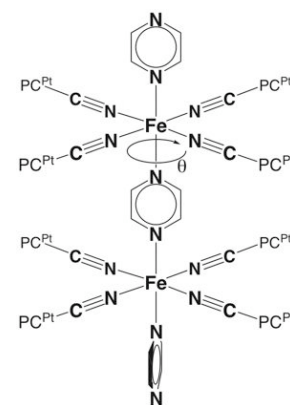


図 2 中央の pz が回転する部分構造モデル

【結果と考察】 pz 回転の PES には、錯体骨格との立体反発に由来するエネルギー障壁が見られた (図 3). すなわち, pz 面がシアノ基に重なるときに障壁が生じ ($\theta = \pi/4, 3\pi/4, \dots$), 障壁は LS 状態で 6.0 kcal/mol と高いが, HS 状態では 1.1 kcal/mol と低い. この結果は, pz の回転運動が LS 状態では抑制されているが, HS 状態ではほぼ自由に起こることを示している. 実際, 計算された回転エントロピーは LS 状態よりも HS 状態で大きく (図 4), その差 $\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$ は常温付近で錯体全体のエントロピー差の 9% を占める (約 $1.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). LS, HS 状態間の pz 回転運動の相違は, X 線解析の異方性温度因子や固体 ^2H NMR から確かめられた.

CS_2 包接体では, CS_2 の吸着エネルギーが 9.7 kcal/mol と大きく¹, 分子間力により CS_2 が二つの pz 配位子間に強く吸着する (図 1b).

この強い吸着は, HS 状態における pz 回転を抑制して, 上述の回転エントロピー差 ($\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$) を減少させる. その結果, 図 5a, 5b に示すように, CS_2 吸着により $T_{1/2}$ が上昇し, LS 状態への転移が起きると考えられる. 実際, CS_2 包接体で $\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$ がゼロになると考えた場合, 熱力学関係式から計算される $T_{1/2}$ の変化は 29.7 K となり, 実験値 ($> 30 \text{ K}$) を再現する². なお, ゲスト分子の立体反発が大きい場合は, HS 状態がエンタルピー的に安定となる (図 5c).

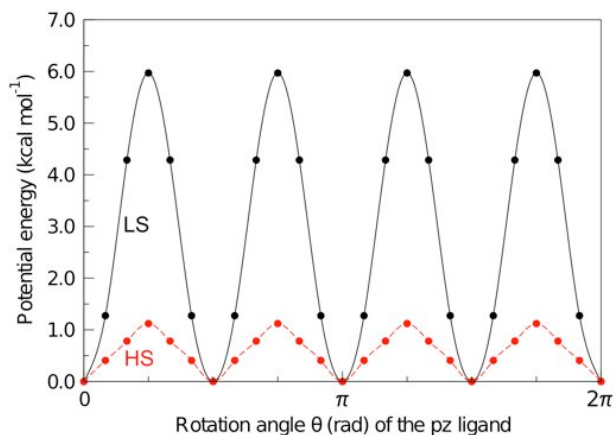


図 3 部分構造モデルによる pz 回転の PES

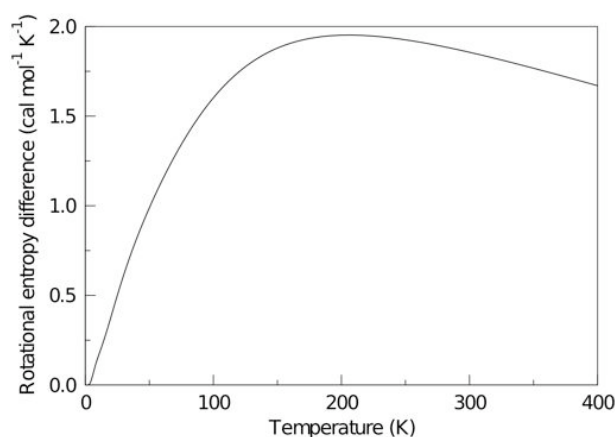


図 4 pz 回転のエントロピー差 ($\Delta S_{pz-rot}^{HS-Ls}$)

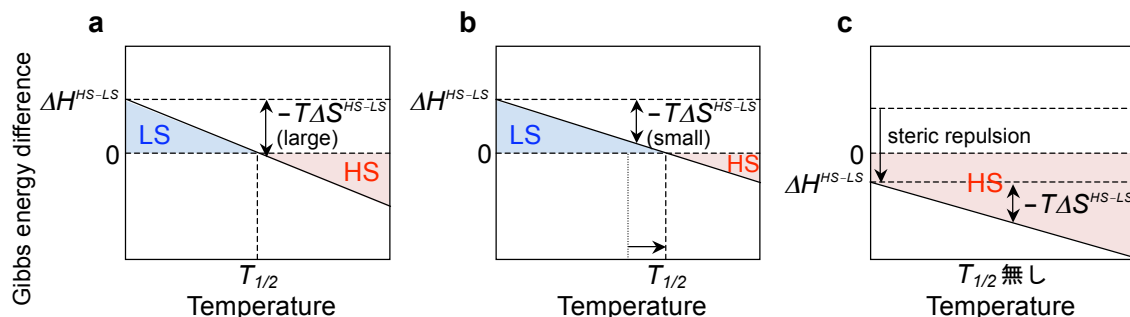


図 5 (a) 非包接体, (b) CS_2 包接体, (c) その他の包接体におけるギブスエネルギー差 (ΔG^{HS-Ls})

(1) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767.

(2) Ando, H.; Nakao, Y.; Sato, H.; Ohba, M.; Kitagawa, S.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 399.

(3) Balint-Kurti, G. G.; Ward, C. L.; Marston, C. C. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *67*, 285.

(4) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.

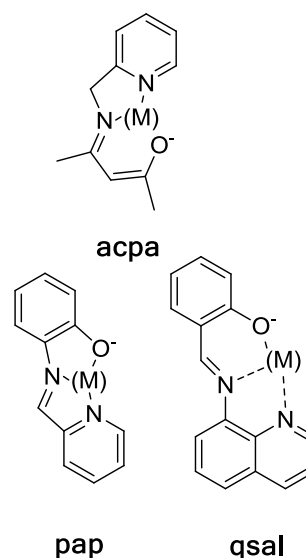
4E07

The reaction coordinate of spin-transition in iron(III) complexes – beyond the single mode approximation

(IMCE, Kyushu University) ○ Gergely Juhász, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa

[Intro]

Thermal- and light induced spin-transition of transition metal complexes promises novel solutions in information technology. The key for the controlled use of such material is the better understanding how chemical structure can control the switching process between the low- (LS) and high-spin (HS) states. Fe(III) complexes with $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]^+$ cations often shows anomalously slow HS \rightarrow LS relaxation, which cannot be explained on the basis of the regularly used multiphonon-relaxation model for a single coordinate¹. We present an analysis comparing these ligand systems with the structurally closely related **acpa**, and determining the minimum-energy crossing points (MECPs) between the potential energy surfaces of the spin states.^{2,3}



Scheme 1.

[Method]

DFT calculation at B3LYP*/6-311G(d) level was used to describe spin-crossover cations: $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]^+$ (**acpa**), $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ (**pap**) and $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]^+$ (**qsal**). The equilibrium geometries were determined with Gaussian 09, the MECPs with the Orca software packages. The gradient pathway, the ideal relaxation path between the MECPs and optimal geometries were estimated with the Hessian-based predictor-corrector integrator IRC algorithm implemented in Gaussian'09.

[Results]

The calculations reproduced well the geometry and spectroscopic properties and gave back almost the same HS-LS energy gap for all the three complexes (**acpa**: 7.80, **pap**: 7.91 and **qsal**: 7.88 kcal/mol). A careful analysis of the molecular geometry reveals a significant deviation of the bonding angles from the ideal octahedral around Fe(III) atoms, and that the spin-transition couples with these distortions. This distortion is the more pronounced in **pap**

and **qsal**, than in **acpa**. The energy of the MECPs are similar (**acpa**: 10.42, **pap**: 12.66 and **qsal**: 10.91 kcal/mol), in spite of the large differences if the crossing points are estimated assuming harmonic potential surfaces (**acpa**: 10.23, **pap**: 15.46 and **qsal**: 14.56 kcal/mol). Further investigation showed that the primary reason of these anomalies is the rigidity of the ligands, and that the **pap** and **qsal** ligands are largely confined in a planar geometry.

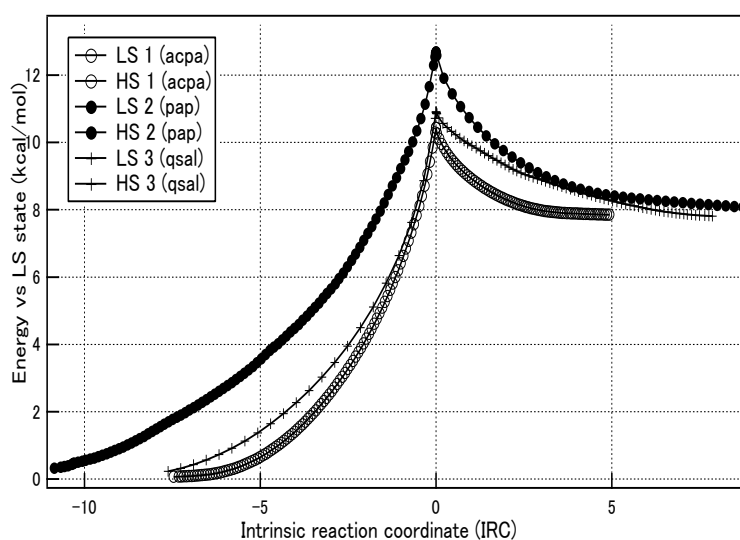


Figure 1. The potential energy surfaces of LS and HS state for **acpa**, **pap** and **qsal**.

This analysis is a significant improvement compared to the single coordinate approach that uses the total symmetric stretching of M–L bonds as the only coordinate to discuss the spin-energy surfaces. This method has been successfully tested for other complex systems before.² The main advantage is that it doesn't require a-priori knowledge about the normal modes that are involved, and also scales relatively well with the size of the studied system.

[Reference]

1. E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, and J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
2. Y. Shiota, D. Sato, G. Juhász, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 5862.
3. D. Sato, Y. Shiota, G. Juhász, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 12928.

4E08

光触媒系二酸化チタン/水界面の吸着水と水素結合に関する第一原理分子動力学解析

(物材機構 WPI-MANA¹, 東理大理², JST CREST³, JST さきがけ⁴)

○ 隅田 真人¹, 胡 春平², 館山 佳尚^{1,3,4}

【序論】 二酸化チタン (TiO_2) は、エネルギー・環境問題の解決に向けた次世代太陽電池の主要構成要素であり、最も重要な光触媒である。これらの反応・変換効率の向上を目指す上で、 TiO_2 表面と溶液からなる固液界面の化学反応メカニズムの解明は必須である。しかし、真空表面と比べ、固液界面における反応過程はおろか電子状態、原子スケール構造さえ実験的観察はまだ難しく、 TiO_2 表面における数個の水分子が吸着した状態などが解明された程度しか進んでいない。

そこで、本研究では将来的に光触媒反応メカニズムの探索を行うことを目標に、最も基本的かつ重要なアナターゼ TiO_2 /水界面の平衡状態について、第一原理分子動力学解析を行った。界面近傍の溶液構造の違いを見極めるため、アナターゼ TiO_2 のスラブをバルクの水に浸したユニットセル (図1) を用いて、室温シミュレーションを行った。

アナターゼ TiO_2 は、ルチル TiO_2 より反応性が高く、光触媒として広く使われている。このアナターゼナノ粒子は(101)面がその大面積を占めているが、マイナー面である(001)面の重要性も近年指摘されていることから、本研究ではこれら両方位面の比較を行った。

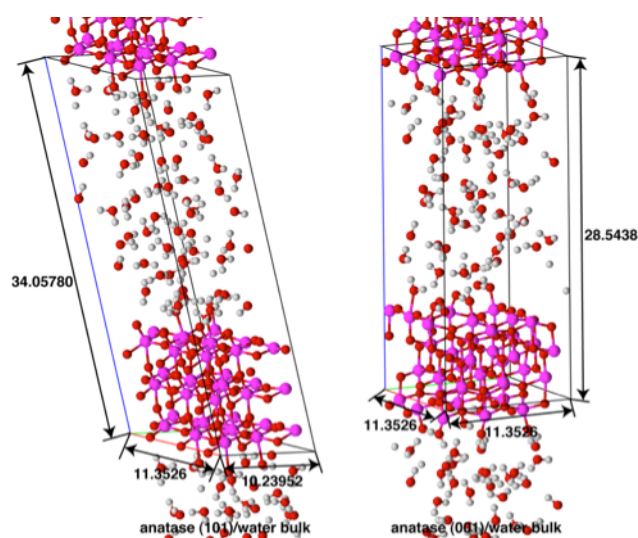


図1. ユニットセル. アナターゼ TiO_2 (101) 表面/バルク水 (左). アナターゼ TiO_2 (001) 表面/バルク水 (右).

【計算】 CPMD コードを用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には BLYP を用いた。Kohn-Sham 軌道には 70 Ry まで展開した平面波を用いた。Troullier-Martin 擬ポテンシャルを全ての原子に適用し、Ti 原子に対しては、non-linear core correction (NLCC) を用いており、3d 軌道と 4s 軌道の電子を原子価電子として扱った。ダイナミクスについては Nose thermostat を用いて 300K の NVT アンサンブルを取った。

【結果】 平衡状態における TiO_2 アナターゼ(101), (001)/バルク水界面のスナップショットを図2に示す。図3には表面上の水素結合の解析上、重要な動径分布関数を示

した. 通常の水分子間の水素結合 (水色の点線) よりも強い水素結合は赤い点線で示し, より弱い水素結合を緑の点線で表す. 吸着している水分子のうち, 表面上の 5 配位 Ti (Ti_{5C}) に吸着している水分子を一層目とし, その酸素原子 (O_{adW}) を緑で示す. 第一層目の水分子は, (101)表面上では分子性吸着をしているのに対し, (001)面においては, 水分子は解離吸着をしている. さらに, TiO_2 表面は強い水素結合によって水分子を吸着することも可能である. 図 2 において, 強い水素結合 (赤い点線) で表面に吸着されている水分子の酸素原子を青で区別し, これを第二層目とした. 強い水素結合で吸着されている水分子は, (101)表面において, 2 配位の酸素原子(O_{2C})に吸着された分子であり, その水素結合は 1.78 \AA と水分子間の水素結合(1.80 \AA)よりも強い. 一方, (001)面上においては, 表面に解離吸着した水分子とバルク中の水の間に来た水素結合(1.70 \AA)が, 通常の水分子間の水素結合(1.85 \AA)より強い事が分かった. 面白い事に, 弱い水素結合 (緑の点線; 約 1.91 \AA) は(001)面上にしか見つける事が出来ない. これはもともと表面にあった O_{2C} が水分子との解離吸着によってヒドロキシル基の一部となった酸素原子(O_S)に吸着した水分子との水素結合に由来する. (001)面はアナターゼ TiO_2 ナノ粒子では小面積を占めているので, 弱い水素結合で吸着された分子はわずかである事が予想できる. この結果は, 1H -NMR の結果とも一致する.

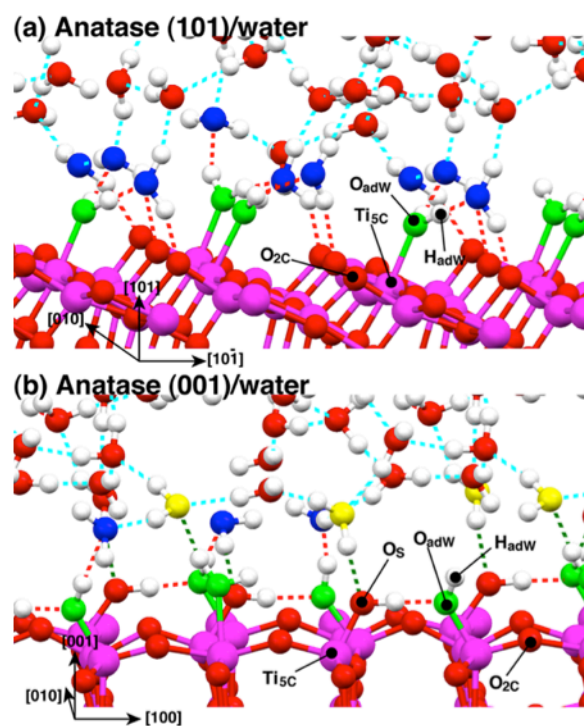


図 2. 平衡状態におけるスナップショット. (a) アナターゼ(101)/水界面. (b)アナターゼ(001)/水界面.

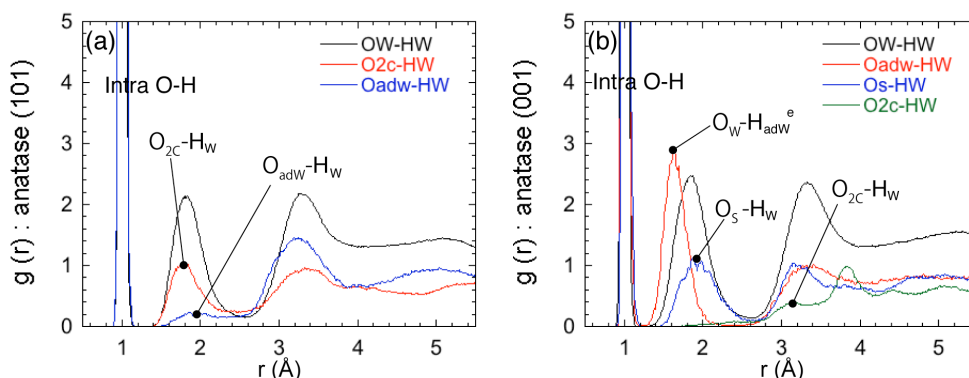


図 3. アナターゼ TiO_2 表面/水界面の水素結合を解析する上で重要な動径分布関数. O_W - H_W が水分子同士の水素結合(図 2 中, 水色の点線). O_{adW} - H_W が Ti_{5C} に吸着した水分子とバルク中の水分子との水素結合. O_{2C} - H_W が O_{2C} と水分子の水素結合. O_S - H_W はもともと TiO_2 表面上の O_{2C} が水分子と解離吸着することで, $-OH$ 基になった酸素原子 (O_S)と水分子の水素結合.

Theory of Rectification Applied on Nitrogen and Boron Doped Nanographenes and Cyclophanes

(九大¹CNER, 九大先導研) ○Staykov Aleksandar, Li Xinqian, 辻 雄太, 吉澤 一成

The electron-transport properties of boron and nitrogen doped polycyclic aromatic hydrocarbons and cyclophanes are investigated with the non-equilibrium Green's function method and are compared to the transport properties of the unsubstituted species. Aim of the study is to derive the effect of the heteroatomic defects on the conductance of nanographenes and to suggest new effective ways for current control and design of carbon devices. Of special interest are the electrical current rectifying properties of asymmetrically doped nanographenes and cyclophanes, as well as the rectification mechanism. The mechanisms of donor- π bridge-acceptor and donor- σ bridge-acceptor rectification are used to explain the diode-like properties of asymmetrically doped nanographenes and cyclophanes.¹ The electron-rich nitrogen and electron-poor boron heteroatoms introduce conductance channels within the HOMO-LUMO gaps of the hydrocarbons and cyclophanes and significantly enhance the conductance. The combination of nitrogen and boron impurities in one polycyclic aromatic hydrocarbon leads to asymmetrical I/V curve with rectification ratio of 2.

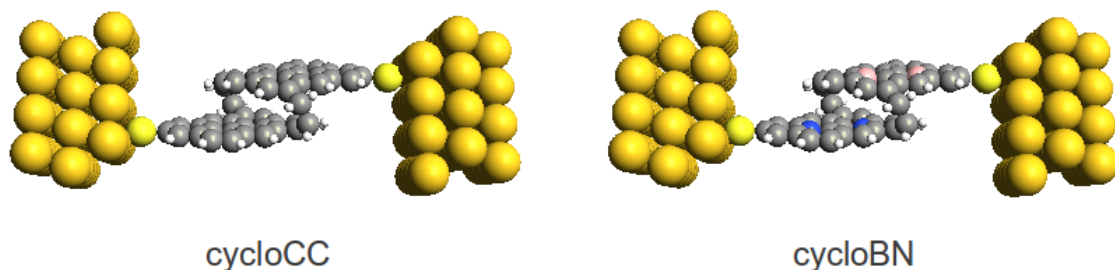


Figure 1: Cyclophane and boron, nitrogen-doped cyclophane junctions. cycloCC denotes the unperturbed cyclophane and cycloBN denotes the boron, nitrogen-doped cyclophane. Nitrogen is shown with blue color and boron is shown with pink color.

The rectification is further enhanced in the cyclophanes where the boron impurities are located in one of the layers and the nitrogen impurities in the other. Due to the efficient separation of the donor and acceptor parts, rectification ratio of 7 was estimated. The rectifying properties of the asymmetrically doped carbon materials are analytically derived from the non-equilibrium Green's function theory. Qualitative calculations are performed with the non-equilibrium Green's function method combined with the Hückel theory. Quantitative calculations are performed with the non-equilibrium Green's function method

combined with the density functional theory. The geometry of the cyclophanes is optimized with MP2.

It was shown that diode-like properties in short molecules can arise as a result of interaction of the external electric field induced between the electrodes with the molecular orbitals. The effect of the field is added as linear potential within the junction and as polarization perturbation to the molecular orbitals. The external field has strong effect on the orbital amplitudes of asymmetrical molecules and can lead to localization of conductance channels when applied in one direction and delocalization of the channels when applied in the opposite direction. Localized channels result in low transmission probability, i.e. low values of the computed current, while the delocalized channels result in high transmission probability and high values of the computed current. Within the ballistic electron transport regime the Aviram-Ratner² hopping rectification mechanism would not be applicable due to the limited effect of the external electric field on each of the π -electron systems. However, in the incoherent electron transport regime where electron hopping is essential the Aviram-Ratner model should be dominant.

Reference:

1. Staykov, A., Nozaki, D., Yoshizawa, K. Theoretical study of donor- π -bridge-acceptor unimolecular electric rectifier. *J. Phys. Chem. C* **111**, 11699-11705 (2007).
2. Aviram, A., Ratner, M. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277-283 (1974).

Ag(111)または Al(111)電極上に積層した PTCDA 分子膜 の第一原理伝導計算

(東大院工*、産総研**) ○大戸達彦*・山下晃一*・中村恒夫**

序

有機／金属界面における電子移動機構の理解は有機デバイスへの応用へ向けて重要である。こうした界面はこれまでいわゆる界面準位接続理論⁽¹⁾に基づいて研究されてきたが、3,4,9,10 - perylene - tetracarboxylic - dianhydride (PTCDA) /Ag(111)界面には Ag(111)表面の Shockley 状態と PTCDA の LUMO+1 が混成した、二次元方向に分散の強い界面状態が存在し、こうした特殊な状態も界面準位接続理論に含めるべきであると提唱されている。⁽²⁾本研究では、PTCDA を Ag、Al 上に積層したとき (Al(111)表面には表面準位がない。また準位接続だけ見れば、両者は似通っている) の伝導特性 (Ohmic or Non-Ohmic) がミクロな電子状態によってどのように影響されるか、第一原理伝導計算によって調べる。

計算方法

今回は π スタック方向の PTCDA 分子の枚数とキャリア注入機構の関係に着目するため、fcc(111)表面に対し 6×4 のユニットセル中に 1 つの PTCDA 分子を置いたモデルを構築した。DFT (密度汎関数法) ベースのパッケージである SIESTA を使い、交換相関汎関数には LDA を用いた。基底関数には数値型基底を用い、内殻電子は擬ポテンシャルによって表した。非平衡グリーン関数によって、伝導度のほか electron-pathway を第一原理的に求めた。また、射影分子軌道と電極のカップリング定数を定量的に評価し、分子膜厚依存の伝導特性の議論に用いた。^(3,4)

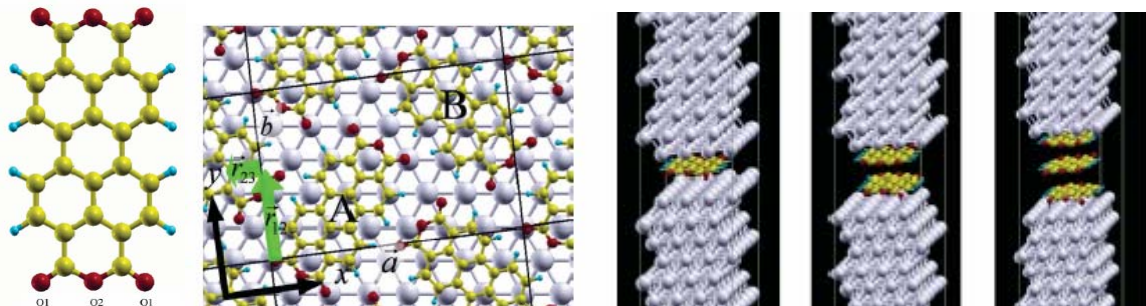


図 1 (左) PTCDA の分子構造
(中央) PTCDA/Ag(111)自己組織化膜の構造
(右) 電気伝導計算に用いた構造。基盤は Ag または Al

結果と考察

図 2 中の左図より、PTCDA/Ag(111), PTCDA/Al(111)いずれもフェルミレベル近傍に分子基準の LUMO、LUMO+1 が存在し、この二つの軌道が低バイアス領域での電流－電圧特性を支配することがわかる。PTCDA/Ag(111)の LUMO+1 は界面に局在した状態であるため電極とのカップリングが弱く、状態密度のピーク幅が小さい。一方 PTCDA/Al(111)においては表面状態が存在しないため、LUMO+1、LUMO+2 が強く電極とカップルする。そのため後者においては、1・2 層程度の薄い膜厚で前者よりも Ohmic な電流－電圧曲線を得る。しかし分子膜が 3 層になった場合、Al/PTCDA/Al でも急激に透過係数のピークが鋭くなり、階段型の電流－電圧曲線が得られるようになる。このとき、Ag/PTCDA/Ag においては LUMO や LUMO+1 がカップリングの減少に応じてピーク的位置を変え、結果として透過係数のピークが分裂していくのに対し、Al/PTCDA/Al では HOMO、LUMO 毎に単一の大きなピークが形成されている。当日は、PTCDA 分子膜の伝導特性がいずれの基盤においても Schottky 型に漸近することについて、カップリング定数の評価などを通じて考察する予定である。

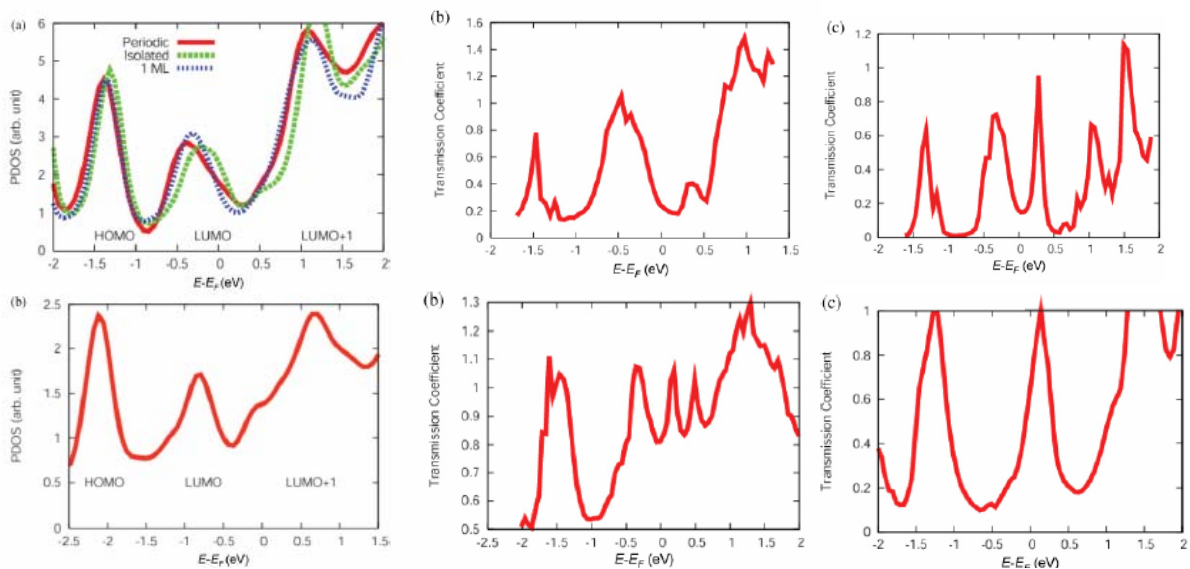


図 2 (上段) 左から、PTCDA/Ag(111)において分子に射影した状態密度、分子層数 2、3 での透過係数
(下段) 左から、PTCDA/Al(111)において分子に射影した状態密度、分子層数 2、3 での透過係数

参考文献

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mat.* 11(1999)605
- [2] Schwalb C H et al. *PRL*101(2008)146801
- [3] H. Nakamura, K. Yamashita, A. R. Rocha, and S. Sanvito, *PRB*78(2008)235420
- [4] T. Ohto, K. Yamashita and H. Nakamura, *PRB*84(2011)045417