

## TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の研究(2)

(1城西大理、2愛媛大理、3産総研) 寺前裕之<sup>1\*</sup>、長岡伸一<sup>2</sup>、長嶋雲兵<sup>3</sup>

【序論】分子内プロトン移動反応は化学や生物学的プロセスにおいて重要な反応である。さらに化学的にも単純なプロセスであるため、精密な測定実験と理論解析を容易に行うことが可能である。図1に示した *o*-hydroxybenzaldehyde (OHBA) は分子内プロトン移動反応が起こる最も簡単な分子の一つであり現在までに様々な研究がなされてきた[1]。光反応により進行すると考えられている。ケト型の基底状態で、吸光により励起状態で分子内プロトン移動が起こり、励起状態でエノール型になりそこから発光して逆方向のプロトン移動反応が起こり元の基底状態のケト型に戻ると考えられる。

OHBA およびカルボニル基の水素を種々の置換基に置き換えた8種類の分子の合計9種類のオルト置換ベンズアルデヒド(オルト置換体)およびベンゼン環の5の位置に置換基を導入した7種類の5-置換サリチルアルデヒド(5-置換体)について *ab initio* 分子軌道法計算を行って反応機構の解析を行った。本研究ではTD DFT 計算を行って励起状態の最適構造も求め、分子内プロトン移動反応をより詳細に検討することを試みた。

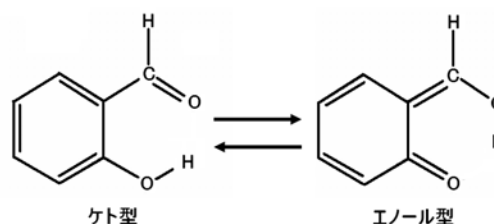


図1 OHBA

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G\*\*基底を使用し基底状態は B3LYP/6-31G\*\*および LC-BLYP/6-31G\*\*、励起状態は TD B3LYP/6-31G\*\*および TD LC-BLYP/6-31G\*\*によるエネルギー勾配法を用いて、構造最適化を行った。各分子の基底状態、励起状態についてケト型、エノール型の構造最適化をそれぞれ試みた。求めた最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめた。

【結果と考察】基底状態では全ての分子について B3LYP/LC-BLYP とともにケト型の安定構造が見つかった。HF レベルで見つかったエノール型の構造は見つからなかった。

一方、第一励起状態( $S_1^*$ )は HOMO-LUMO 遷移であり、TD LC-BLYP/6-31G\*\*レベルでは SA を除く全ての分子について、第一励起状態においてエノール型の安定構造が見つかった。これらは CIS/6-31G\*\*レベルと定性的にはほぼ同じ結果になった。一方、TD B3LYP/6-31G\*\*レベルではエノール型では OHBA, MS, SA, MESA, CLSA, BRSA, CNSA, NTSA の8種類の分子のみについて見つかったが、構造が平面形を仮定すると全て遷移状態であり、安定構造は非平面形となった。OHPP, TFMHPK, MCMHPK, DCMHPK, MOSA, OHSA の5種類についてはエノール型平面形の遷移状態構造を見つけることも不可能であった。エノール型安定構造が平面形である CIS/6-31G\*\*と TD LC-BLYP/6-31G\*\*の結果とは完全に異なる結果となった。これは B3LYP 汎関数の長距離相互作用の記述が良くない事に起因すると考えられるが、長距離補正を行った TD LC-BLYP/6-31G\*\*レベルでは CIS/6-31G\*\*レベルの結果に近くなっている。励起エネルギーの値は、B3LYP < LC-BLYP < CIS の順に増加していて、LC-BLYP は B3LYP と CIS の中間的な値を与えていることがわかる。

各置換体に対する、ハメットの $\sigma_\pi$ の値に対して吸光・発光のエネルギー値をプロットすると、オルト置換体では置換基が電子吸引性であればあるほど遷移エネルギーは減少するが、5-置換体では電子供与性であればあるほど遷移エネルギーは減少するというように、全く逆の傾向になっていることは既に報告した。

これは吸光とオルト置換体での発光では実験事実と合致しているが、5-置換体の発光では

実験での量子収率から予想される結果と逆になってしまっている。つまり実験結果からは電子供与性であれば発光エネルギーは増大する事が予想される。

図1に TD B3LYP/6-31G\*\*および TD LC-BLYP/6-31G\*\*レベルでの、5-置換体のハメットの  $\sigma_\pi$  に対する吸光・発光のエネルギー値を示す。

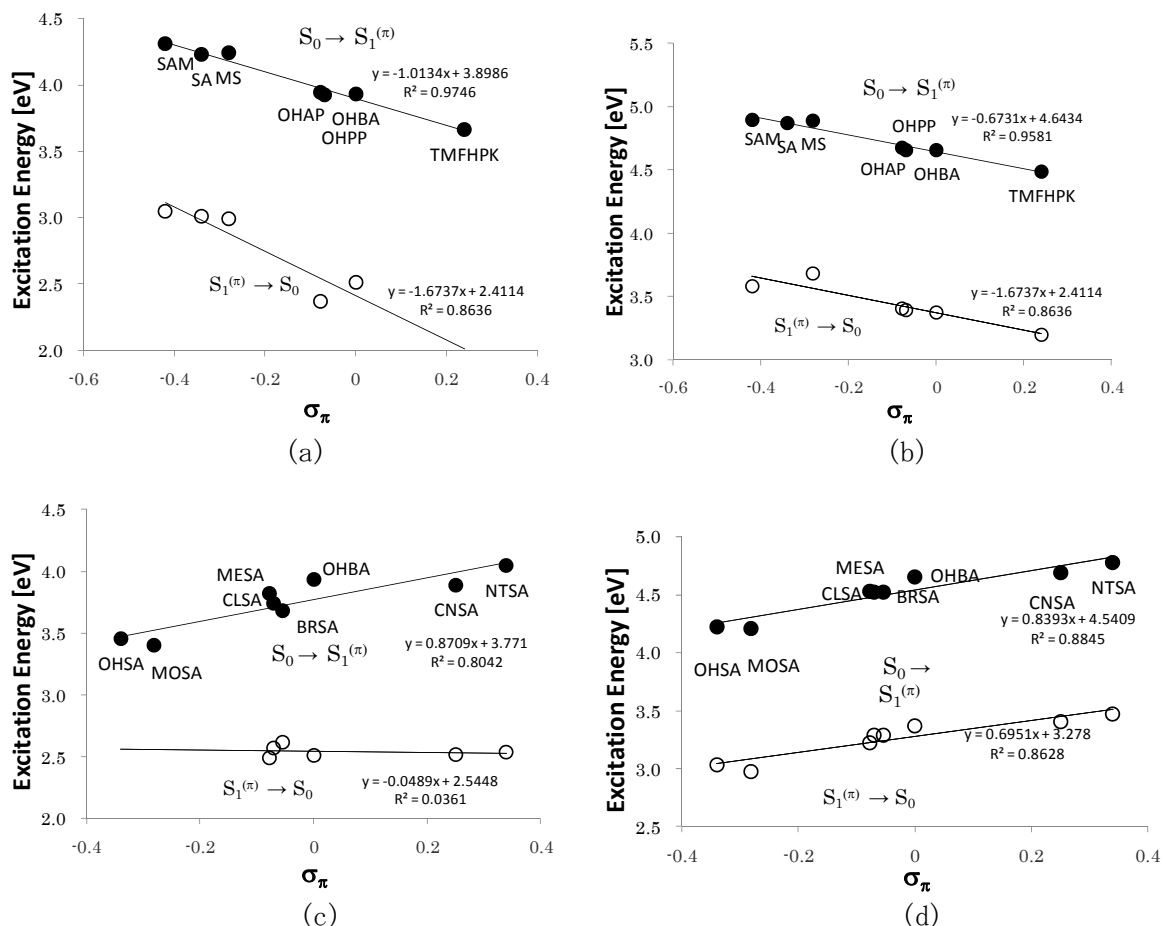


図1 (a) (c) TD B3LYP/6-31G\*\*および(b) (d) TD LC-BLYP/6-31G\*\*レベルでの、オルト置換体と5-置換体のハメットの  $\sigma_\pi$  に対する吸光・発光のエネルギー値

図1からわかるように、計算された全ての分子についての吸光とオルト置換体での発光では実験事実と合致しているが、5-置換体の発光では TD B3LYP/6-31G\*\*の計算結果のみ、発光のエネルギー値がハメットの  $\sigma_\pi$  の値に対して相関を持たないか、やや負の相関を持ち、実験事実と合致している。TD LC-BLYP/6-31G\*\*では CIS/6-31G\*\*と同様に実験と合致していない結果しか得られない。ただし、最初に述べたように TD B3LYP/6-31G\*\*では一部の分子でしか励起状態での最適化構造が見つからず、やはり電子状態を正しく表しているとは考えにくい。TD DFT 法では結果はこのように汎関数の選択に大きく依存し、励起状態の正確な記述が行えているかどうかについては検討の余地があると考えられ、OHBA 類のプロトン移動反応への適用には適切な汎関数の選択が必要と思われる。

## 参考文献

- [1] S. Nagaoka, A. Nakamura, U. Nagashima, *J. Photochem. Photobiol.*, **A154**, 23 (2002)

## メタダイナミクスによるマルチカノニカル法の効率化

(近大・先端技研・高圧蛋白研) 米澤 康滋

### 【序】

蛋白質や核酸などの生体高分子の自由エネルギー地形は大変起伏に富んでおり多くの局所構造が  $kT$  以上の自由エネルギー障壁で隔てられていると考えられている。現在、シミュレーション計算による蛋白質の機能及び構造の研究は生体高分子の原子電子レベルの詳細を解析しうる手法としてその重要性を増してきている。しかし、生体高分子の自由エネルギーが前述のような複雑な地形をしているためにシミュレーション計算による生体高分子の構造サンプリングは本質的な問題を抱えている。すなわち通常の分子動力学シミュレーションで到達可能な時間領域は数十ナノ秒から数マイクロ秒で、数ミリ秒から数秒以上という蛋白質の機能や構造形成時間スケールには遠く及ばないのが現状である。この困難を解決するために多くの努力が今まで成されてきた。レプリカ交換シミュレーションやマルチカノニカルシミュレーション、Wang-Landau 法、メタダイナミクス法等がその代表的な方法である。我々はこれまでマルチカノニカル法を分子動力学法に適用して、フォールディングなどの蛋白質の物性を解析してきた。マルチカノニカル (McMD) 法は温度を反応座標軸として、その軸に対してアンブレラサンプリング法を適用する方法である。得られたマルチカノニカル重み関数は、系のエントロピーに等しい。McMD 分子動力学シミュレーションはその重み関数を使って現実的な計算時間で、蛋白質や核酸の広範な範囲の自由エネルギー地形を詳細に決定できる優れた手法の一つである。McMD 法は広範な範囲の自由エネルギー地形を決定するものの、安定状態から離れた領域ではその精度が低下する特徴を持っている。この特徴は蛋白質の安定状態を効率的にサンプリングするには有利に働くが、安定状態間に存在する遷移状態を調べる際には大きな問題となる。我々はこの問題を克服するために、McMD 法にメタダイナミクス (MetaD) 法を組み合わせる手法を開発した。我々はプロリンペプチドをモデル生体高分子に適用してその有用性を検証した。MetaD 法は、タブーサーチと呼ばれる手法の一つであり、反応座標軸に存在確率に比例したポテンシャル (ガウス型) を置くことでひとたび訪れた領域への存在確率を抑制することで反応座標上にフラットな確率分布を実現する手法である。

### 【方法と結果】

プロリンは蛋白質構造中で異性化状態としてシス状態とトランス状態を取ることが知られている。その 2 状態は  $15\text{kcal/mol}$  以上のエネルギー障壁で隔てられておりその遷移は数秒から数十秒以上に及ぶ大変遅い過程であることが知られている。我々は図 1 に示すようにプロリンペプチド (図 1) に  $\phi$  と  $\psi$  の回転自由度を取った。 $\psi$  がシス-トランス異性化の反応座標である。我々はまず式 1 で示すように MetaD 法を水中のプロリンペプチドの系に適用して  $\psi$  空間の存在確率を近似的にフラットにした。 $P(\psi; t_i)$  は時刻  $t_i$  での構造空間存在を示す。すなわちこの MetaD 法で得られた  $U_{bias}$  は  $\psi$  空間の近似的な自由エネルギーであることが期待される。

$$U_{bias}(\omega', t) = \sum_{t_i} h \exp\left(-\frac{(\omega' - \omega'(t_i))^2}{2w^2}\right) \quad (1)$$

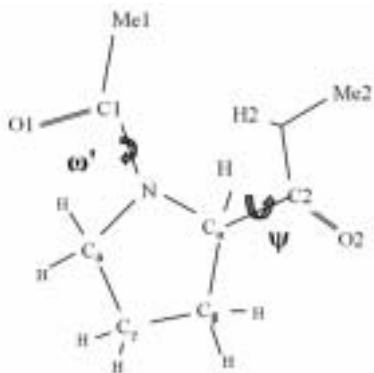


図1 プロリンペプチドと反応座標  
MetaD

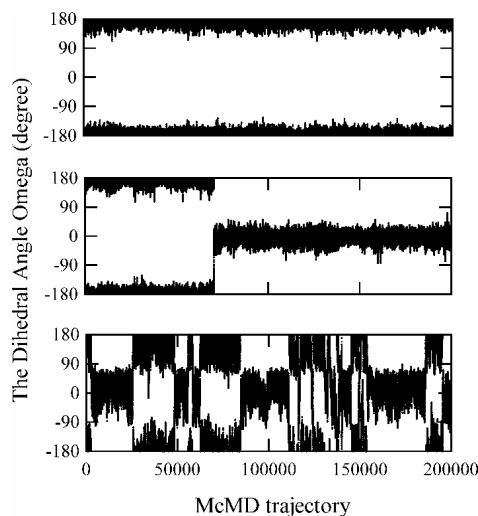


図2 通常の MD (上) と McMD (中) McMD +  
の '空間の分動力学で得られた軌跡。

次に我々は得られた  $U_{bias}$  を '空間のエネルギーに加えてこの修正されたエネルギー面を持つプロリンペプチドを McMD 法でサンプリングした。図2は '空間の時間遷移を、通常の MD と McMD、及び McMD + MetaD で比較したものである。この図から明らかに McMD + MetaD 法のサンプリング能力が格段に優れていることが解る。

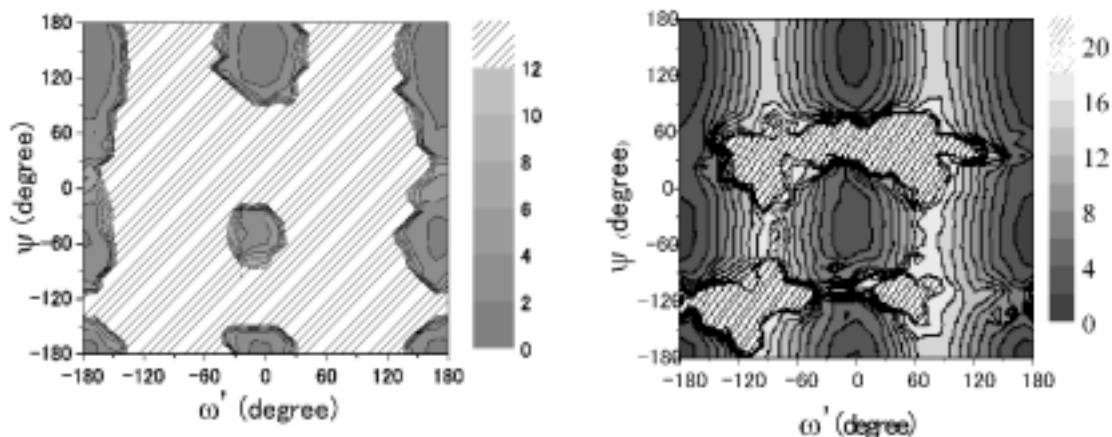


図3 McMD 法で得た - 'の自由エネルギー地形 (左) と、McMD + MetaD 法で得られた自由エネルギー地形 (右)。

図3に McMD 法と McMD+MetaD 法で得られた - '空間の自由エネルギー地形を示す。ここでも明らかに McMD 法が安定状態付近のみでサンプリングしているのと対照的に McMD + MetaD 法では全空間で十分なサンプリングが行われていることが解る。

#### 【参考文献】

Y. Yonezawa, H. Shimoyama, H. Nakamura, Chemical Physics Letters, Volume 501, Issues 4-6, 7 January 2011, Pages 598-602.



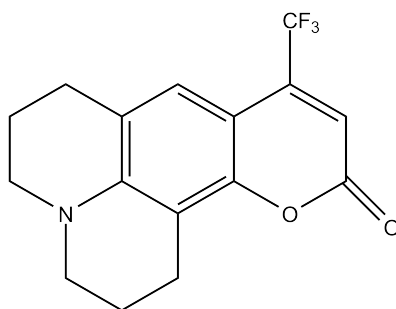
4P093

## Solvent Effects on Electronic Structures of Coumarin 153: RISM-SCF Analysis

(分子研<sup>1</sup>, 島根大・教育<sup>2</sup>) ○吉田 紀生<sup>1</sup>, 西山 桂<sup>1,2</sup>, 平田 文男<sup>1</sup>

Solvent fluctuation plays an essential role to express functions in proteins or biological systems. A part of the present authors have studied solvation dynamics by fs-ps transient hole-burning spectroscopy,[1,2] dynamic fluorescence Stokes-shift measurements,[2] and RISM/mode-coupling theory.[3] In these experimental and theoretical studies, the electronic structure of solute is assumed to be stationary throughout the solvation process. In reality, dynamic rearrangements of solvent can alter solute electronic properties.

In our present works, we have applied RISM-SCF theory to describe electronic structures of a dye molecule, coumarin 153 (C153), in the ground and excited states, immersed in solvents with various polarity and chemical structures. RISM-SCF theory allows us to consider the solvent effects on the electronic structure of solvated molecule as well as solvent distribution around it, which is free from empirical parametrizations as appeared in the usual models based on the dielectric continuum picture. [4,5]



Coumarin 153

In this contribution, we provide a detail of theoretical method and analysis. Vertical  $S_0 \rightarrow S_1$  transition energies for the ground state equilibrium geometry and those for the 1st excitation state as well as point dipole moment of c153 in each electronic state in various solvent such as water, THF, THP, acetone, acetonitrile, methanol and ethanol. The solvent distributions are also shown in terms of radial distribution functions between solute and solvent interaction sites.

## REFERENCES

- [1] K. Nishiyama, Y. Asano, N. Hashimoto and T. Okada, *J. Mol. Liquids* 65/66, 41-48 (1995).
- [2] K. Nishiyama and T. Okada, *J. Phys. Chem. A* 101, 5729-5735 (1997).
- [3] K. Nishiyama, T. Yamaguchi and F. Hirata, *J. Phys. Chem. B* 113, 2800-2804 (2009).
- [4] S. Ten-no, F. Hirata and S. Kato, *J. Chem. Phys.* 100, 7443-7453 (1994).
- [5] H. Sato, F. Hirata and S. Kato, *J. Chem. Phys.* 105, 1546-1551 (1996).

## 緑色蛍光タンパク質変異体 CFPとGdFPにおける光特性に関する理論的研究

(横浜市大院生命ナノ<sup>1</sup>, 北里大薬<sup>2</sup>) 高橋麻里奈<sup>1</sup>, 小関準<sup>2,1</sup>, 北幸海<sup>1</sup>, 立川仁典<sup>1</sup>

【序】緑色蛍光タンパク質 (GFP: Green Fluorescent Protein) は、1962年下村ら [1] によりオワンクラゲ (*Aequorea Victoria*) から発見され、1990年代にはその遺伝子の単離方法が確立された。それ以来、細胞生物学や医学等の幅広い分野で生物マーカーとして利用されてきた。さらに、現在に至るまで様々な蛍光特性をもつ蛍光タンパク質が合成、また発見されてきた。蛍光タンパク質の蛍光特性は、主にタンパク質の内部に存在する発光素 (CRO: Chromophore) の構造に依存することが報告されている [2]。例えば、GFPのCROを形成する Tyr を Trp に変異させると、青緑色蛍光を放つ CFP (Cyan Fluorescent Protein) となり (Figure 1-a)、さらに、CFPの Trp にアミノ基を付加させると、強い黄色蛍光を放つ GdFP (Gold Fluorescent Protein) [3] となる (Figure 1-b)。

CFPの吸収および発光スペクトルは、それぞれ 434, 452 nm、と 476, 505 nm に弱いダブルピークをもつ形状となるが、GdFPは吸収および発光共にシングルピークであり、それぞれ 466 nm と 574 nm である。CFPと比較してGdFPは、吸収において10-30 nm、発光において70-100 nm程度のレッドシフトを示し、その結果生じるおよそ100 nmもの大きなストークスシフトは、GdFPの特徴のひとつである。一方で、GdFPのアミノ基をメチル基置換した (4-Me-Trp)CFP (Figure 1-c) では、吸収および発光ともにCFPとほぼ同一のスペクトルであることが報告されている [3]。また、アミノ基の付加位置を変化させた 5-amino-Trp (Fig.1-d) は、実験的にも興味もたれているが実現には至っていない [5]。このように、CFPの類似体間で特徴的な蛍光特性の違いが報告されている。2007年 Nifosiら [5] は、TD-B3LYP 計算を用いて吸収エネルギーや分子軌道に着目した理論的解析を行った。彼らの計算では、CFPおよびGdFPの吸収エネルギーはそれぞれ 2.92 eV, 3.32eV と報告している。しかしながら、彼らはCFPとGdFPの間に生じる光特性変化の原因について議論しておらず、未だにその詳細は解っていない。そこで本研究では、アミノ基付加によってCFPからGdFPへの光特性変化が生じる原因の解明を目的とし、理論的解析を行った。

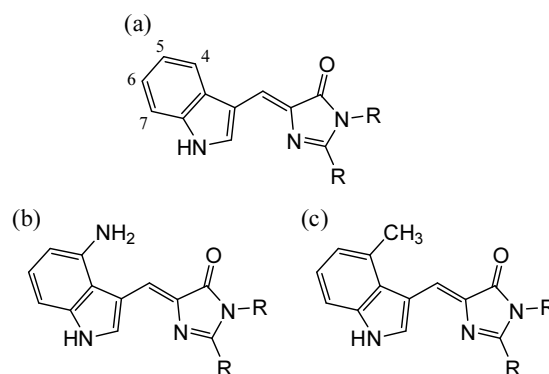


Figure 1: The chromophore (CRO) structures of CFP (a), GdFP (b), and (4-Me-Trp)CFP (c).

【手法】蛍光タンパク質の蛍光特性は主にCRO構造に依存することから、本研究では、 $\pi$ 共役に関与する部分の構造を抽出し、その末端をメチル基で終端させることでCFPとGdFPおよび(4-Me-Trp)CFPをモデル化した(Figure 1において置換基Rをメチル基とした構造に対応)。基底状態に対してはHFおよびB3LYP/6-31+G(d)レベル、励起状態に対してはCISおよびTD-B3LYP/6-31+G(d)レベルで構造最適化を行い、吸収エネルギーと発光エネルギーの解析を行った。

## 【結果と考察】

Table 1にCISおよびTD-B3LYP計算によって得られた吸収および発光エネルギーと、対応する実験値の値を示した。

Table 1: The absorption and fluorescent energies for CFP, GdFP, and (4-Me-Trp)CFP. [eV]

	Absorption Energy			Fluorescent Energy		
	CIS	TD-B3LYP	Exptl.	CIS	TD-B3LYP	Exptl.
CFP	4.57	3.31	2.74, 2.86	3.79	3.02	2.46, 2.60
GdFP	4.37	2.73	2.66	3.67	2.38	2.16
(4-Me-Trp)CFP	4.50	3.24	2.72, 2.83	3.74	2.98	2.43, 2.58

吸収エネルギーにおいては、CFPと比較して(4-Me-Trp)CFPでは、実験値において0.02-0.03 eV、計算値において0.07 eVと、若干のレッドシフトを示している。一方で、GdFPは実験値において0.08-0.20 eV、CISおよびTD-B3LYP計算においては0.20 eV、0.58 eVものレッドシフトがみられた。したがって、吸収エネルギーにおいて、いずれの手法による計算結果も定性的に実験値と一致した結果を得ることができた。さらに、ストークスシフトの実験値は、CFPおよび(4-Me-Trp)CFPでは0.25-0.29 eV、GdFPでは0.50 eVであるのに対し、TD-B3LYP計算から得られたCFP、(4-Me-Trp)CFP、GdFPのストークスシフトはそれぞれ0.26, 0.29, 0.35 eVであり、定性的に一致した値を得ることができた。

また、分子軌道を解析した結果、GdFPのアミノ基窒素のp軌道は、インドール環に対して垂直に伸びていることがわかった。このことは、アミノ基付加により、 $\pi$ 共役が伸張したことを意味している。一方、(4-Me-Trp)CFPではこのような $\pi$ 共役伸張はみらなかった。さらに、NBO電荷計算の結果は、インドール環を構成する原子の電荷分布にGdFPにおいて最も大きな偏りがあることを示しており、GdFPにおけるアミノ基の置換基効果(R効果)により生じたと考えられる。電荷分布の偏りの大きさは、メチル基およびアミノ基の置換基効果の大きさと対応して、GdFP, (4-Me-Trp)CFP, CFPの順であった。

これらの結果により、CFPからGdFPへの光特性変化の原因は、アミノ基置換による(i)  $\pi$ 共役の伸張および(ii)置換基効果(R効果)による電荷分布の偏りによるものである可能性が示唆された。ONIOM計算およびその他の詳細な結果については当日ポスターにて発表する。

[1] O. Simomura, F. H. Johnson and Y. Saiga, *J. Cell. Comp. Physiol.*, **59**, 223 (1962) [2] R. Y. Tsien, *Annu. Rev. Biochem.*, **67**, 509 (1998) [3] J. H. Bae, M. Rubini, G. Jung, G. Wiegand, M. H.J. Seifert, M. K. Azim, J. Kim, A. Zumbusch, T. A. Holak, L. Moroder, R. Huber and N. Budisa, *J. Mol. Biol.*, **328**, 1071 (2003) [4] Noam Agmon, *Biophys. J.*, **88**, 2452 (2005) [5] R. Nifosi, P. Amat and V. Tozzini, *J. Comput. Chem.*, **28**, 2366 (2007)

## 【序】

水素ハイドレートは、氷の結晶構造内に水素が存在するために燃やしたときに水しか発生しない環境に優しいエネルギー源であり、次世代エネルギーの有望な候補の一つとしてメタンハイドレートと共に注目されている物質である。水素ハイドレートは1990年代に高圧実験によって発見され、その後高い圧力から低い圧力に向かって異なる構造が見つかってきた。水分子のつくるネットワークの構造にクラスレートハイドレート構造と呼ばれるものがある。この構造は5角形と6角形が組み合わさってできた12～16面の多面体で水分子がガス分子を包み込んでつくる結晶構造のことで、またケージ構造とも呼ぶ。このケージ構造はゲスト分子が中に詰まったときにのみ安定な構造である。水素のクラスレートハイドレート構造の合成には高い圧力が必要なため他のゲスト分子(メタンなど)のクラスレートよりも発見が遅れた。また、高圧の氷には多数の結晶構造が存在するがこの中で水素分子よりも大きな空隙を持つ構造の氷には氷Ⅱ、氷Ic、氷Ihの3種類がある。この内、氷Ⅱ、氷Icはfilled ice(充填氷)構造が生成できる。ここで充填氷構造とは空隙サイトの大部分に水素分子が充填されている構造である。氷Ihでは水素の圧力を上げてても充填率は11%が限界であるので充填氷構造とは言わない。この水素ハイドレートは物質自体が安価な物質で構成されているが、この充填氷を安定させるには高圧力が必要である。充填氷Ic構造は、液体窒素温度ならば室温において200MPaまで安定に存在できる[1][2]。常温、常圧下で充填氷の構造が安定となれば代替エネルギーとしての可能性は飛躍的に高まるであろう。

一方、水素ハイドレート中の水素分子は一つの空隙中に静止しているわけではなく非常に速い速度で氷の空隙間を動き回っていることが実験より示唆されている[3]。水素分子の拡散係数は通常の固体中のものと比べて桁違いに大きく、むしろ液体に近い値を持つ。このことより拡散過程の活性化エネルギーが低いことが予想される。つまり、この水素ハイドレートが他の固体の物質と比べて何か特徴的な構造の特性を持つと予期され、この特性は水素の放出や再吸収に関する重要な示唆を与えるであろう。本研究では、水素ハイドレートの分子動力学計算を実施し、その性質の解析を行った。

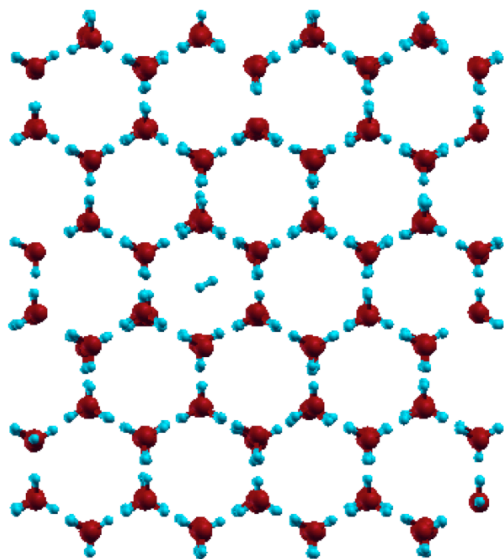
## 【計算方法、結果】

本研究では、水分子のモデルにはq-TIP4P/F[4]を用いた。このq-TIP4P/Fは、分子間相互作用に剛体モデルのTIP4P/2005[5]のパラメーターを用いたフレキシブルモデルである。水素分子は実験値を再現するように分子内パラメーターを設定したフレキシブルモデルを用いる。分子間相互作用パラメーターについては先に剛体モデルに採用されているものを

用いた[6]。水分子の分子内相互作用は、酸素と水素の結合の伸縮を表すためにモースポテンシャルを使用するが、テーラー展開し4次までの式としたものを扱い、また結合角に関するポテンシャルは調和型の関数を用いた。水素分子も分子内相互作用に水分子と同様に修正したモースポテンシャルを使用する。分子間相互作用は水分子の酸素-酸素間と、水分子の酸素-水素分子の重心間にLJポテンシャルタイプの相互作用をする。酸素-水素(重心)間でのLJポテンシャルのパラメーターにはローレンツ・ベルテロー則を用いた。部分電荷としては、水分子は水素原子にプラスの電荷がありOサイトにマイナスの電荷がある。水素分子は水素原子にプラスの電荷があり重心の位置にマイナスの電荷がある。水素分子の平衡構造において実験で得られている四重極子モーメントの値を再現するように部分電荷の大きさは決められている。電荷のあるサイト同士でクーロン相互作用をし、クーロン相互作用の計算にはエワルド法を用いた。

氷の構造には氷Ihを用いた。全水分子数は288個である。水素分子をその中に一つ入れた状態での分子動力学計算を行った。運動方程式の数値解法には速度ベルレ法を用い、時間刻みを0.1fsとした。温度制御にはNose-Hoover chain法を用いた。

下図に平衡化後の、水素ハイドレートのスナップショットを示す。氷の空隙に水素分子が収まっている様子が見て取れる。分子動力学計算の解析結果は当日示す。



水素ハイドレートのスナップショット

#### 【参考文献】

- [1]奥地拓生, 日本惑星科学会誌, **16**, 24 (2007) .
- [2]W.L.Mao, C.A.Koh, and E.D.Sloan, Phys. Today 42 October 2007 .
- [3]H. L. Strauss, Z. Chen, and C.-K. Loong, J.Chem. Phys, **101**, 7177 (1994) .
- [4]S. Habershon, T.E.Markland, and D.E.Manolopoulos, J.Chem.Phys, **131**,024501 (2009) .
- [5]J. L. F. Abascal, and C. Vega, J.Chem. Phys, **123**, 234505 (2005)
- [6]S.Alavi, J. A. Ripmeester, and D. D. Klug, J. Chem. Phys, **123**, 024507 (2005) .

## ベンゼン誘導体の同位体化学シフトに関する理論的研究

(<sup>1</sup>金城大・医療, <sup>2</sup>金城大・社福, <sup>3</sup>北陸先端大・ナノセンター)

○杉森 公一<sup>1</sup>, 川辺 弘之<sup>2</sup>, 島原 秀登<sup>3</sup>

【序】重水素置換に代表される同位体効果は、分子の平均構造や熱力学的諸量、反応速度定数に影響を与える。それらの理論的解析や帰属に、分子軌道 (MO) 法や密度汎関数 (DF) 法などによる量子化学計算は強力な方法の 1 つである。しかし MO 法や DF 法では、核は電子よりも重いため静止した状態 (断熱状態) にあるとする Born-Oppenheimer (BO) 近似に依っており原子核の質量・量子性は露に考慮されない。そのため、同位体効果による僅かな構造変化に伴う分子物性変化の予測には、分子振動の非調和性の考慮や、波束ダイナミクス・量子モンテカルロ法による取扱いが要求される。近年では、多成分量子化学理論による核の波動関数を含む量子化学計算[1-3]の試みがあり、同位体効果の関与する磁氣的分子物性へも適用されている[4-5]。

核磁気共鳴 (NMR) から得られる化学シフトにも同位体効果が影響し、数 ppb のわずかな同位体シフト (isotope shift) が生じる。零点振動による同位体効果[6]や温度依存の核振動補正[7]の経験式が提案されているが、Jameson らは、*ab initio* 法によって化学シフトの同位体効果を予測した[8]。同位体置換による分子構造変化の影響はポテンシャルエネルギー曲面(PES), 磁気遮蔽定数曲面(MSS)上の変化として表すことができる。最近, 我々は二原子分子  $H_2 / HD$ ,  $HCl / DCl$ ,  $NaH / NaD$  の 1 次元 PES を用い、Morse 非調和振動子の解析的振動波動関数のボルツマン分布から平均構造を求め、有限温度下での同位体シフトの理論計算を報告した[9]。

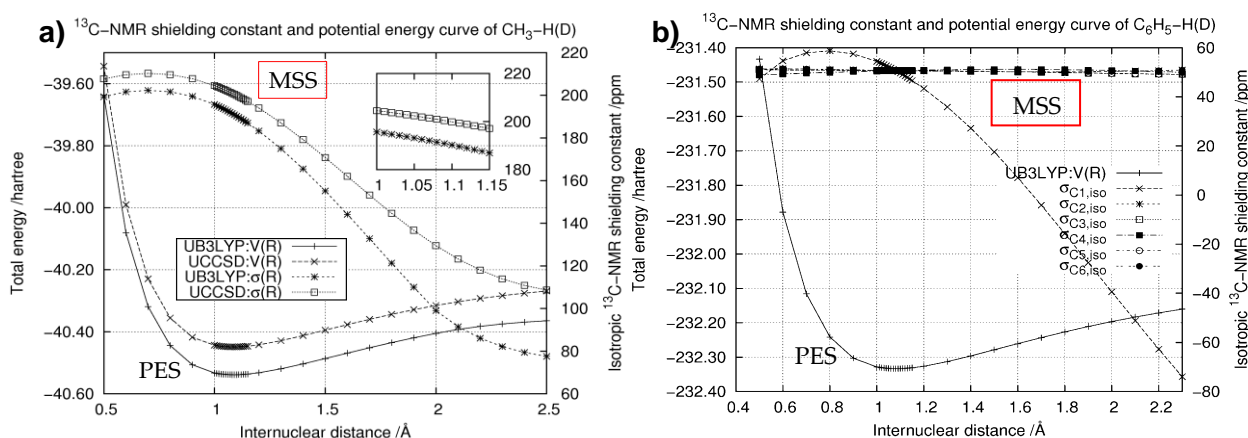
本研究では、メタン様分子およびベンゼン誘導体における同位体シフトとその加成性を理論的に研究する。

【計算方法】モデル分子として  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$  の重水素置換体考える。核の伸縮振動運動に由来する核間距離  $R$  の偏位のみを考慮する。まず、 $X-H$  ( $X=C, N, O$ ) 原子間距離に対する PES  $V(R)$  とこれに随伴して変化する MSS  $\sigma(R)$  を求める。次に、得られた PES を Morse ポテンシャル  $V_{Morse}(R)$  にフィッティングし平衡核間距離  $R_e$ , 解離エネルギー  $D_e$ , 曲率  $\alpha$  を求める。得られた Morse ポテンシャルから振動波動関数の解析解  $\Psi_\nu(R)$  ( $\nu$  は振動準位) が得られ、核間距離  $R$  との期待値  $\langle \Psi_\nu(R) | R | \Psi_\nu(R) \rangle$  によって平均核間距離  $\langle R \rangle$  が求められる。 $\sigma(R_e)$  と  $\sigma(\langle R \rangle)$  の差が核振動に由来する効果に相当し、 $\sigma(\langle R_{X-H} \rangle) - \sigma(\langle R_{X-D} \rangle)$  が 1 次の同位体シフト (primary isotope effect)  $^1\Delta$  となる。

計算方法として DF 法(B3LYP 汎関数), Coupled-Cluster Singles and Doubles(CCS)法を用いた。NMR 計算には Gauge-Independent Atomic Orbital(GIAO)法[10], 基底関数系には三倍原子価 correlation-consistent 基底関数系の cc-pVTZ, 電子状態計算には Gaussian 09[11]および CFOUR ver.1.2[12]を用いた。

【結果】B3LYP, CCSD による PES および GIAO 法による MSS の結果の一部を Figure 1 に示す。(a)は  $CH_4$ , (b)は  $C_6H_6$  の PES と  $^{13}C$  の MSS に対応する。MSS に関しては、特に平衡距離近傍での振舞いが、同位体シフトの方向性を決定する要因であり、核間距離の伸長に対し脱

遮蔽の傾向を示すのは共通している。Table 1 に Morse 振動波動関数から得た平均距離での  $^{13}\text{C}$  遮蔽定数 [ppm], 同位体シフト [ppb] を示す。CH<sub>4</sub> の分子構造は, C-H 平衡距離 1.0877 Å (CCSD/cc-pVTZ) に対し, 同位体での平均距離が  $\langle R_{\text{X-H}} \rangle = 1.1026 \text{ \AA}$ ,  $\langle R_{\text{X-D}} \rangle = 1.0984 \sim 1.0985 \text{ \AA}$  と偏位した。得られた平均距離で遮蔽定数を再計算し同位体シフトを求めた結果, 実験値[13] における加成性とほぼ一致する結果が得られた。核間距離の変化は  $^{13}\text{C}$  上の正味電荷に影響しており, 重水素数と正味電荷, 正味電荷の変化量と同位体シフトには強い相関が見られた。他のモデル分子の計算結果についての詳細は当日報告する。



**Figure 1.** Potential energy surfaces and magnetic shielding surfaces of (a) CH<sub>3</sub>-H(D) and (b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-H(D).  $^{13}\text{C}$ -NMR shielding constants are calculated by GIAO method.

**Table 1.** Calculated NMR shielding tensor  $\sigma$  (isotropic value) [ppm] at the equilibrium distance  $R_e$ , the average distance and their isotope shift  $^1\Delta$  [ppb] by using GIAO/CCSD/cc-pVTZ.

	$\sigma(R_e)$	$\langle \sigma \rangle^T$	$^1\Delta$	Exp.[13]
(a) $^{13}\text{C}$ of CH <sub>4</sub>	200.549	197.473	0	0
(b) $^{13}\text{C}$ of CH <sub>3</sub> D	-	197.688	-215	-187
(c) $^{13}\text{C}$ of CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	-	197.905	-432	-385
(d) $^{13}\text{C}$ of CHD <sub>3</sub>	-	198.122	-649	-579
(e) $^{13}\text{C}$ of CD <sub>4</sub>	-	198.341	-868	-774

### 【参考文献】

- [1] S. Webb, T. Jordanov, and S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117**, 4106-4118 (2002).
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511-517 (2002). ; *ibid.* **107**, 2849-2869 (2007).
- [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494-500 (2002).
- [4] Y. Kita and M. Tachikawa, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **912**, 2-4 (2009).
- [5] Y. Kita, T. Udagawa, and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156-1157 (2009).
- [6] T. W. Marshall, *Mol. Phys.* **3**, 61-63, (1960).
- [7] A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962).
- [8] A. C. de Dios and C. J. Jameson. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **29**, 1-69 (1994).
- [9] K. Sugimori and H. Kawabe, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 2989-2995 (2010).
- [10] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789-807 (1974).
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks *et al.*, Gaussian 09, Rev. A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [12] J. F. Stanton, J. Gauss *et al.*, CFOUR Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, version 1.2.
- [13] S. Berger, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2**, 1168-1172 (1996).



## IR-MALDI におけるマトリックス分子の赤外光吸収強度の理論的研究

(横市大理<sup>1</sup>・東工大院生命理工<sup>2</sup>) ○増子貴子<sup>1</sup>、畠山允<sup>2</sup>、立川仁典<sup>1</sup>

## 【序】

質量分析法の一種である MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) 法は、試料分子を破壊させずにイオン化できる特徴から、既に生体分子の同定・解析等に広く利用されている。特にイオン化レーザーに赤外光を用いた IR-MALDI 法は、レーザー吸収源であるマトリックスに多様な分子が適用可能であるため、より広範な利用や手法の発展が試みられている。

従来 IR-MALDI 法では、マトリックス分子が赤外光レーザーを吸収することから、試料分子のイオン化率はマトリックス分子の赤外光吸収強度に依存すると考えられてきた。実際、栗津ら [1] が尿素・コハク酸・ゲンチジン酸・シナピン酸をマトリックス分子として用いて、マトリックス分子の赤外光吸収スペクトルと試料分子のイオン化率を比較したところ、両者に定性的な一致を見出した。尿素を用いた場合の結果を図 1 に示す。ここでは、 $6.1\mu\text{m}$  の C=O 伸縮のピークと  $5.9\mu\text{m}$  のイオン化率が若干のシフトをしているが、対応を示すのではないかと議論されている。一方で、例えば、 $5.8\mu\text{m}$  と  $6.9\mu\text{m}$  の赤外光吸収ピークに対応するピークがイオン化率では見られていないなど、十分な一致は見られていない。

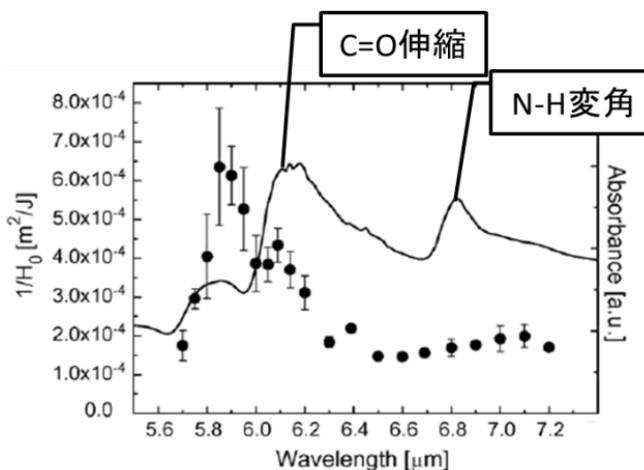


図 1 尿素をマトリックス分子としたときの IR-MALDI 法によるイオン化率(黒丸)と尿素的赤外光吸収スペクトル(実線) [1]

本研究では、IR-MALDI 法におけるイオン化率とマトリックス分子の赤外光吸収効率の相関を明らかにするために、MALDI 用マトリックス分子(尿素、コハク酸、ゲンチジン酸、シナピン酸)の赤外光吸収スペクトルについて理論的解析を行った。一般に、赤外光吸収ピークの強度は周囲環境に大きく影響を受けることが示唆されているため、本研究では結晶系と孤立系の計算を行った。具体的には、まず尿素的孤立系・結晶系の赤外光吸収スペクトルを計算し、試料分子のイオン化率と比較した。次にコハク酸、ゲンチジン酸、シナピン酸の孤立系の赤外光吸収スペクトルを計算し、試料分子のイオン化率と比較した。

## 【計算方法】

孤立系の赤外光吸収スペクトルは、B3LYP/6-31G(d)によって構造最適化した後、調和近似による基準振動解析から求めた。結晶系の計算には、B3LYP/6-31G(d)を用いた周期境界計算、および ONIOM 法をそれぞれ適用した。ONIOM 計算には尿素 473 分子からなるクラスターを用い、中心 11 分子は B3LYP/6-31G(d)、周辺部分は AMBER 力場を用いた。

## 【結果と考察】

尿素分子における、周期境界条件下での結晶系、分子クラスター、孤立系で計算した赤外光吸収スペクトルを、試料分子のイオン化率[1]と共に、それぞれ図 2, 3, 4 に示す。

図 2, 3, 4 を見ると、N-H 変角および C=O 伸縮のピークが、周期境界条件の結晶計算では 6.2 $\mu\text{m}$  付近および 6.4 $\mu\text{m}$  に、ONIOM 法では 5.8 $\mu\text{m}$  付近および 6.1 $\mu\text{m}$  に、孤立系では 6.3 $\mu\text{m}$  付近および 5.7 $\mu\text{m}$  にそれぞれ現れた。図 2, 3 に示す 2 つの結晶の計算では、C=O 伸縮の吸収ピークよりも N-H 変角の吸収ピークの強度が大きくなった。図 4 に示す孤立系では、そのピーク位置が逆転し低波長側に C=O 伸縮のピークが現れた。また、N-H 変角と C=O 伸縮の赤外光吸収強度比に着目すると、周期境界条件の結晶計算では約 0.67 倍、ONIOM 法では約 0.28 倍、孤立系では約 1.97 倍となり、強度比に関しても結晶系と孤立系で大きく異なることがわかった。

周期境界条件での計算は、6.0 $\mu\text{m}$  付近のピークよりも 6.2 $\mu\text{m}$  のピークが高く、また、6.4 $\mu\text{m}$  と 6.8 $\mu\text{m}$  のピークが同程度になるなど、その概形は実験のイオン化率とは合わず、むしろ孤立系の計算結果のほうがイオン化率を定性的に再現することを見出した。

以上のように、尿素では試料分子のイオン化率と『孤立系』の赤外光吸収スペクトルで良い一致が見られた。当日は、他のマトリックス分子の結果についても報告する。

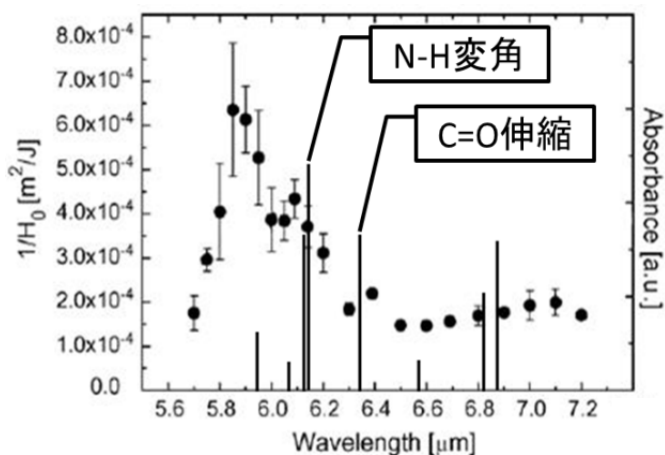


図 2 周期境界条件下での尿素の振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。

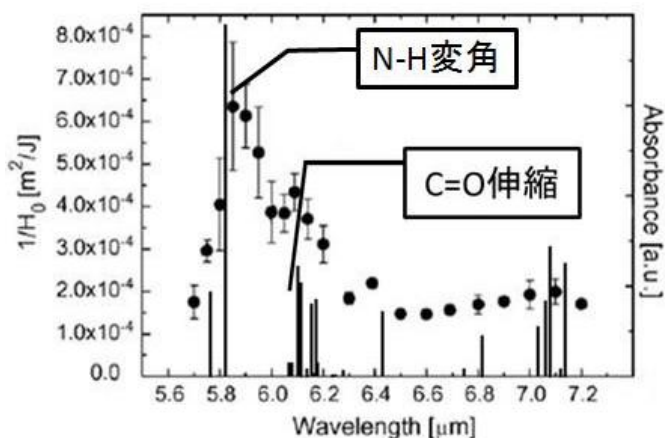


図 3 ONIOM 法による尿素クラスターの振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。

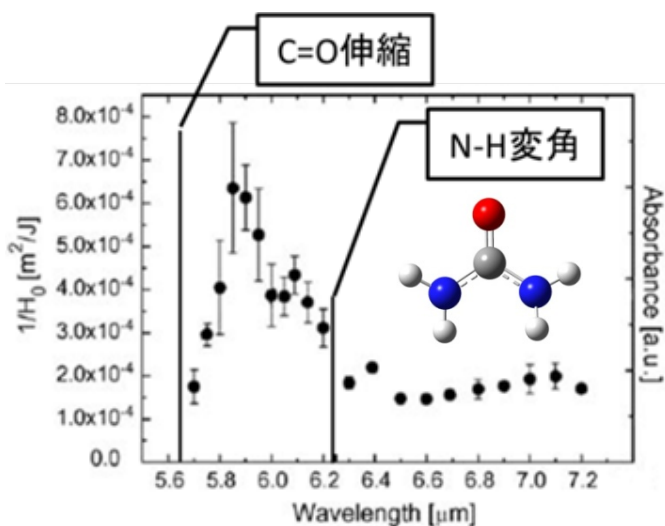


図 4 孤立系尿素分子の振動数計算結果と実験 IR-MALDI 法によるイオン化率[1]。

4P098

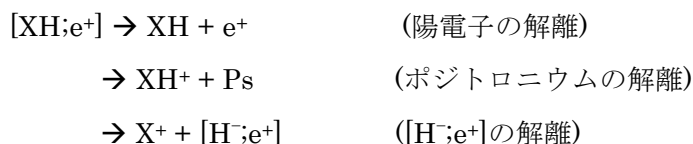
量子モンテカルロ法による  
陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離過程に関する理論的解析

(横浜市大) ○山田裕里佳, 北幸海, 立川仁典

【序】

電子の反粒子である陽電子は、電子と衝突すると対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅へ至るまでに、原子・分子のイオン化や励起、そして陽電子複合体（陽電子と原子・分子から成る一時的な束縛状態）の形成等が起こり得ると示唆されているが、その基礎的性質は十分に理解されていない。しかし陽電子複合体の寿命は非常に短いため、物質中における陽電子の振る舞い、特に陽電子複合体の詳細を実験から明らかにする事は困難であり、その解明には第一原理計算等を用いた理論的解析が期待されている。

分子に対する陽電子の束縛条件として、Crawford は 1.625D 以上の双極子モーメントを持った極性分子は陽電子を 1 つ吸着可能であることを理論的に示唆している[1]。アルカリ金属水素化物 (XH, X=Li, Na, K, etc.) は、この閾値以上の双極子モーメントを持つため、陽電子複合体の形成が予測されているが、その実験的証拠はまだ報告されていない。一方、理論的研究からは、アルカリ金属水素化物の陽電子親和力 (陽電子の束縛エネルギー) の精密値が報告されている[2]。しかし、一旦陽電子が吸着したアルカリ金属水素化物([XH;e<sup>+</sup>], X=Li, Na, K)には、以下のような解離過程が考えられ、陽電子親和力はその内の一つの過程 (陽電子の解離) に対する解離エネルギーを与えているに過ぎない:



それぞれの解離過程のうちどれが優先的に起こるかは、アルカリ金属水素化物の陽電子親和力や、その陽電子複合体におけるポジトロニウムおよび[H<sup>-</sup>;e<sup>+</sup>]束縛エネルギーを解析することで予測可能である。そこで本研究では、これら陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離エネルギーを精密に予測することを目的に、現在最も高精度な第一原理法の一つである量子モンテカルロ(QMC)法による理論的解析を行った。

【計算手法】

陽電子-アルカリ金属水素化物複合体の解離過程の解析を行うために、アルカリ金属水素化物 XH と陽電子の束縛エネルギーBE(e<sup>+</sup>)、XH<sup>+</sup>とポジトロニウム(Ps)の束縛エネルギーBE(Ps)、および X<sup>+</sup>と[H<sup>-</sup>;e<sup>+</sup>]束縛エネルギーBE(H<sup>-</sup>;e<sup>+</sup>)を以下の式から求めた:

$$\text{BE(e}^+) = \text{PA(LiH)} = E(\text{XH}) - E(\text{XH;e}^+) \quad (1)$$

$$\text{BE(Ps)} = \text{PA(XH)} + \text{IP(XH)} - 6.803 \text{ eV} \quad (2)$$

$$BE(H^-;e^+) = E(X^+) + E(H^-;e^+) - E(XH;e^+) \quad (3)$$

ここで-6.803 eV は Ps の全エネルギー、 $E(X^+)$ ,  $E(XH)$ ,  $E(XH;e^+)$  は  $X^+$ ,  $XH$ ,  $[XH;e^+]$  の全エネルギーである。第一原理 QMC 法による  $E(XH)$ ,  $E(XH;e^+)$  ( $X=Li, Na, K$ ) の精密値は既に報告されているため[2,3]、本研究では  $E(X^+)$  ( $X=Li, Na, K$ ) の精密算定を行った。

変分エネルギーの精密算定には、変分モンテカルロ (VMC) 法および拡散モンテカルロ (DMC) 法を用いた。試行波動関数には Slater-Jastrow 型関数を用い、Slater part の生成には HF/6-311+G レベルを、Jastrow 因子には電子-電子および電子-核 2 体項、電子-電子-核 3 体項を用いた。また Jastrow 因子に含まれる変分パラメータは分散最小化法により最適化した。

## 【結果と考察】

### [1] $[LiH;e^+]$ の解離エネルギー (ベンチマーク計算)

QMC 法の有効性を検証するため、数値的厳密解が報告されている  $[LiH;e^+]$  の解離エネルギーとの比較を行った。Explicitly correlated Gaussian 基底関数による  $[H^-;e^+]$  と  $[LiH;e^+]$  の精密値[4,5]、および Free iterative complement interaction 法による  $Li^+$  の精密値[6] から見積もられる  $BE(e^+)$  と  $BE(H^-;e^+)$  は、それぞれ 1.005 eV と 1.044 eV である。一方、DMC 計算の結果は  $BE(e^+) = 1.010(3)$  eV、および  $BE(H^-;e^+) = 1.036(3)$  eV となった。この誤差は DMC 計算で用いた節固定近似に起因するものであるが、そのオーダーは数 meV と非常に小さい事がわかる。

### [2] $[NaH;e^+]$ の解離エネルギー

Figure 1 に  $[NaH;e^+]$  の解離エネルギーを示す。DMC 計算から得られた  $BE(e^+)$  と  $BE(H^-;e^+)$  は、それぞれ 1.42(1) eV と 0.62(1) eV である。また NaH のイオン化ポテンシャル (7.037 eV) は、Na のイオン化ポテンシャル等から見積もった断熱値である。一般的に、イオン化ポテンシャルが 6.803 eV より大きい場合、陽電子複合体は  $NaH^+ + Ps$  より、 $NaH + e^+$  への解離の方がエネルギー的に有利であると考えられる。したがって

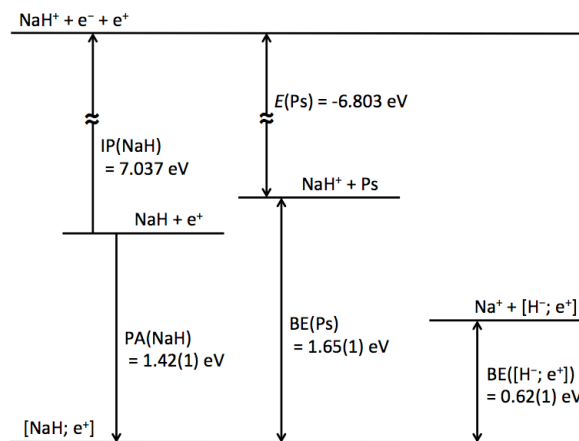


Figure 1.  $[NaH;e^+]$  の解離エネルギー

$[NaH;e^+]$  では、 $Na^+ + [H^-;e^+]$  への解離がエネルギー的に最も有利であり、次いで  $NaH + e^+$ 、 $NaH^+ + Ps$  の順に安定である事がわかる。 $[KH;e^+]$  の解離エネルギーに関しては、当日発表を行う。

## 【参考文献】

- [1] O. H. Crawford, Proc. Phys. soc., **91**, 279 (1967). [2] Y. Kita, et al., J. Chem. Phys. in press (2011). [3] Y. Kita, et al., J. Chem. Phys., **131**, 134310 (2009). [4] J. Mitroy, Phys. Rev. A, **73**, 054502 (2006). [5] K. Strasburger, J. Chem. Phys., **114**, 615 (2001). [6] H. Nakashima and H. Natatsuji, J. Chem. Phys. **127**, 224104 (2007).

## Tailored CC2 法の開発と励起状態への応用

(阪大院・基礎工)

○木下 朋子, 中野 雅由

【序】第一原理的(ab initio)量子化学は、物質科学において欠かせないツールとなって久しい。種々の分子種の物性予測、実験で得られた各種スペクトルデータの解析、結果の解釈などに量子化学は日常的に使用されている。近年のコンピュータテクノロジーの進歩に伴い、量子化学への期待はさらに高まり、従来は不可能と考えられてきた、生体分子やナノマテリアルへの応用が現在非常に盛んである。このように量子化学で取り扱う分子の多様化と巨大化が進むなかで、我々は計算コストと精度、そして汎用性をバランスよく追及する手法の開発を行ってきた。本発表ではこれまでに開発した Tailored Coupled Cluster 法をより大規模な計算へ拡張することを目指して、CC2 法への応用を試みる。

【手法】 Coupled Cluster (CC) 法は精密電子状態計算においてもっとも信頼性の高い量子化学計算の一つである。しかしながら、静的電子相関の取り込みが重要となる擬縮退を含んだ系では、これらの単参照 CC 法は数値的に不安定になることが知られている。そこで我々は、動的相関の効率的取り込みが可能な CC 法と静的相関の計算に有用な CAS-CI 法を組み合わせ、Tailored CC (TCC)法を開発した<sup>[1,2]</sup>。

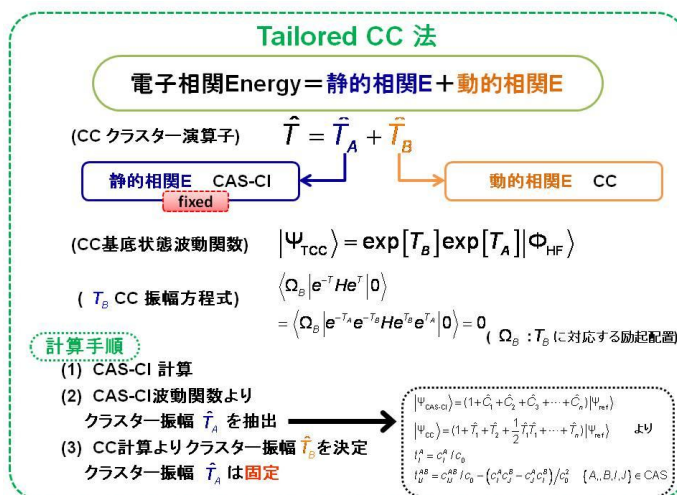


Fig.1 Tailored CC 法の概要

単参照 CC 法における擬縮退系の数値不安定性は膨大な計算コストを必要とする多参照配置法でなくては改善できないとされる。しかしながら、開発された TCC 法は、擬縮退系の例である  $N_2$  分子の解離に関して、通常の CC 法で必要とされる計算資源で、定性的、定量的な記述を与えることに成功した。

TCC 法が必要とする計算コストはベースとなる CC 法の計算コストと同等である。これまでは CCSD レベルの手法をベースに Tailoring 法の開発を行ってきた。このため、TCCSD 法は、基底関数の数を  $N$  とした場合、CCSD と同じ  $N^6$  の手法である。そこで本研究では、CC 法として、要求される計算資源がより少ない、 $N^6$  の方法である Christiansen らの CC2 法<sup>[3]</sup>を採用することで、より計算コストを抑えた Tailored CC2 (TCC2)法の開発を行う。この TCC2 法は TCCSD 法と同様に、擬縮退を含んだ系に対する CC2 法の数値的不安定性を改善することが期待できる。

【数値結果】 TCC2 法の開発、実装を行い、数値特性について検討を行った。単参照 CC 法では記述が困難である共役系の典型的な計算例として、エチレン( $C_2H_4$ )分子のねじれ構造を取り上げ、計算を行っ

た (Fig.2)。基底関数は cc-pVDZ を使用し、平面の幾何構造には実験値  $R_{CC}=1.3390 \text{ \AA}$ 、 $R_{CH}=1.0856 \text{ \AA}$ 、 $\angle_{HCH}=117.6^\circ$  を用いた。TCC 計算に必要な CI 計算には  $\pi$ 、 $\pi^*$  軌道を取り入れた 2 電子 2 軌道のアクティブスペース[(2,2)と表記]を採用している。Fig.2 の横軸は二つのメチレン(CH<sub>2</sub>)部分間のねじれ角を表しており、縦軸はねじれ角  $\theta = 0^\circ$  に対する相対エネルギーである。

単参照配置法である RHF 法(○)、MP2 法(×)、CC2 法(◇)、CCSD 法(◊)では、ねじれ角  $\theta = 90^\circ$  のときに非物理的な鋭いカスパが存在する。これは  $\theta = 90^\circ$  付近で分子が擬縮重状態にあることに起因する。これを表現するには一般的に  $(\pi)^2$ 、と  $(\pi^*)^2$  の 2 つの状態を取り入れた多参照法が必要となる。これら結合、反結合性軌道を取り入れた CI(2,2)法(●)によるポテンシャルは  $\theta = 90^\circ$  付近でゆるやかとなる。今回開発を行った、TCC2 法(●)では単参照法であるにもかかわらず、カスパは見られず、定性的に正しい結果が得られている。また、ねじれ運動に対するエネルギー障壁は、TCC2 法では 0.115 Hartree という値が得られた(Table.1)。この値は多参照配置の高精度計算(MR-DCI)による結果、0.100 Hartree、とよく一致し、他の手法の結果と比べても TCC2 法がより高精度計算結果に近い結果を与えることがわかる。以上より TCC2 法は TCCSD 法と同様に、通常の単参照 CC 法とほぼ同じ計算コストで数値的不安定性を改善し、多参照配置法の結果をよく再現できることが判明した。

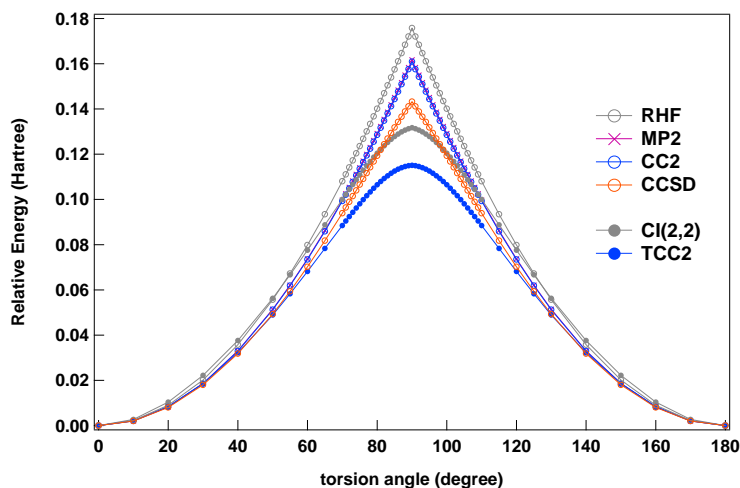


Fig.2 エチレン分子のポテンシャルエネルギー曲線

Table.1 エチレン分子のねじれ運動に対する障壁エネルギー

	RHF	MP2	CC2	CCSD	CI(2,2)	<b>TCC2</b>	MRDCI <sup>[3]</sup>
$\Delta E$	0.176	0.162	0.160	0.143	0.132	<b>0.115</b>	0.100

(Hartree)

また CC2 法は、基底状態のみならず、励起エネルギー、遷移モーメントなどの物理量の計算に有用であるため、大規模な擬縮退系の励起状態への適用が期待できる。TCC2 法の励起状態への拡張については当日発表する予定である。

[1] T. Kinoshita, O. Hino, R. J. Bartlett J. Chem. Phys., 123, 074106, (2005)

[2] O. Hino, T. Kinoshita, G. K.-L. Chan, R. J. Bartlett J. Chem. Phys. 124, 114311, (2006)

[3] O. Christiansen, H. Koch and P. Jørgensen, Chem. Phys. Letters, 243, 409, (1995)

[4] B. Gemein and S. D. Peyerimhoff, J. Phys. Chem. 100, 19257, (1996)



## アミノ酸分子への陽電子吸着に関する理論的解析

○小柳 勝彦、北 幸海、立川 仁典

横浜市大院生命ナノ (〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

### 【はじめに】

陽電子は、電子と同質量、同スピン、そして正電荷(+1)を持っている。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅をする前に、原子・分子に吸着される陽電子複合体の形成など、様々な反応を起こすことが実験的に知られている[1]。しかし陽電子自身の寿命が短いために、陽電子の吸着機構等の基礎的性質を実験的に解明することは困難であり、第一原理計算による理論的解析が期待されている。分子が陽電子複合体(原子・分子と陽電子から成る一時的な束縛状態)を形成するためには、1.625 Debye 以上の双極子モーメントが必要である事が理論的に示唆されている[2]。一方、タンパク質を構成するアミノ酸分子には様々な構造異性体が存在し、その中にはこの閾値以上の双極子モーメントを持つものが存在する事が理論的に示唆されている[3]。しかしながら、その陽電子吸着に関する詳細は理論的にも実験的にも一切明らかになっていない。

そこで本研究ではアミノ酸分子の陽電子吸着能を明らかにすることを目的に、電子・陽電子を量子力学的粒子として取り扱うことのできる多成分分子軌道(以下、MC\_MO)法[4]を用いて、20 種類のアミノ酸分子の陽電子親和力(陽電子の束縛エネルギー、以下、PA)を系統的に解析した。

### 【方法】

天然に存在する 20 種類のアミノ酸分子の最安定構造および分子内水素結合を有する準安定構造(以下、HB 構造)に着目し、その双極子モーメントと PA を解析した。親分子の構造は HF/6-31G\*レベルで最適化し、その最適化構造における PA を HF レベルの MC\_MO 計算により解析した。MC\_MO 計算では、電子に対して 6-31G\*、陽電子に対して[11s9p4d2f1g]Gauss 型基底を用いた。陽電子基底関数の軌道指数は even tempered scheme により決定した。ここで、PA は陽電子複合体([A; e<sup>+</sup>])のエネルギーと親種のアミノ酸分子(A)のエネルギーの差( $PA = E(A) - E([A; e^+])$ )で与えられる。

### 【結果】

Fig.1(a)に、最も単純なアミノ酸分子である Gly を例に HB 構造を示した。HB 構造では、カルボキシル基の OH とアミノ基が分子内で水素結合を形成している。Gly は HB 型構造では 5.69 D の双極子モーメントを持っている。MC\_MO 計算から得られた PA は 55 meV であった。正の PA が得られたことは、陽電子を束縛して安定化することを示している。一方、Gly の最安定構造(●● D)において、PA は -0.3meV であり、負の PA が得られたことから陽電子複合体を形成することで不安定化することが示された。このことから、Gly は HB 型構造において陽電子複合体を形成することが示唆された。

Fig. 1(b)に、Gly の HB 構造に吸着した陽電子の陽電子軌道および HOMO 電子軌道を示した。陽

電子は Gly のカルボキシル基の二重結合酸素の外側に、HOMO 電子軌道と比べ大きな分布を持つことがわかった。これは酸素原子の持つ非共有電子対からの引力が強いはたらいていると考えられる。また、陽電子は大きく広がった分布を持つため、陽電子に対して斥力がはたらく水素原子がカルボキシル基の外側に存在していないことも理由として考えられる。

同様に、計 20 種のアミノ酸分子の最安定構造および HB 構造における双極子モーメントと PA の解析を行った。20 種全てのアミノ酸分子は HB 構造において最安定構造よりも大きな双極子モーメントを持つことがわかった。また、最安定構造において正の PA が得られたのは Gln, His, Trp のみであったのに対し、HB 構造においては、20 種全てのアミノ酸分子に対して正の PA が得られた。

Fig.2 に、本研究で着目した 20 種類のアミノ酸分子の双極子モーメントと PA の相関図を示す(正の PA が得られたアミノ酸分子のみを示している)。この図から明らかのように、アミノ酸分子の双極子モーメントと陽電子親和力の間には強い相関関係がある、すなわち双極子モーメントが大きなアミノ酸分子ほど、大きな陽電子親和力を持つ事がわかる。また、本解析から得られた陽電子吸着に関する双極子モーメントの閾値は約 3.5 D であり、実際の極性分子に対する閾値は、単純なモデルによる予測値(1.625 D [2])よりも 2 倍以上大きい事がわかった。

### 【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学, 日本アイソトープ協会 (1993). [2] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967). [3] S. Gronert *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 2071 (1995) [4] M. Tachikawa *et al.*, J. Chem. Phys. **101**, 5925 (1994).

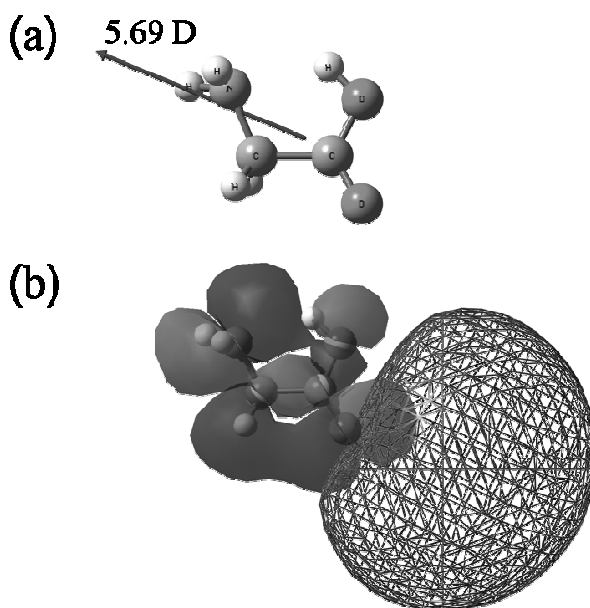


Fig.1 (a) Gly の HB 構造. 図中の矢印は双極子モーメントを示す. (b)Gly の HB 型構造に吸着した陽電子の陽電子軌道(メッシュ)と HOMO 電子軌道.

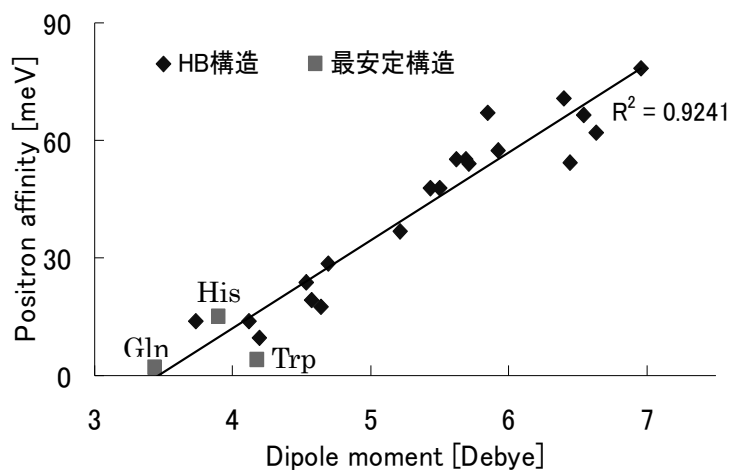


Fig. 2 双極子モーメントと PA の相関図.

■、◆はそれぞれ最安定構造、HB 構造を示す.



(阪大院基礎工) ○井上雄大、福井仁之、重田育照、中野雅由

【序】我々は量子化学に基づき、新たな非線形光学(NLO)物質として開殻分子系を提案している。特に、一重項ジラジカル分子系に注目し、「中間のジラジカル性を有する開殻一重項分子系の第二超分極率( $\gamma$ )は、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較し著しく増大する」ことを見出し、その増大機構の解明および開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。

一方、金属-金属結合を有する一重項多核遷移金属錯体は、遷移金属核が一次元に並ぶ構造的特徴や、遷移金属間に直接結合が形成される特異な結合様式のために注目を集めているが、d-d 軌道相互作用により開殻一重項性を示すという点でも興味深い。この種の錯体では開殻一重項性や、金属-配位子間の電荷移動、d-d 電子共役の相乗効果により著しく大きな三次 NLO 物性を示すことが期待される。金属-金属結合の開殻一重項性が三次 NLO 物性に及ぼす効果を検討するため、我々は以前、配位子のない遷移金属二核系において結合の開殻性と静的 $\gamma$ の相関を検討した[3]。この系は図 1 に示すような d-d 軌道相互作用により dX 軌道( $X = \sigma, \pi, \delta$ )を形成し、それぞれの軌道がジラジカル性を示す。これまでの研究から、(1) 各軌道の $\gamma$ への寄与は中間ジラジカル性で極大を示すが、そのときの結合距離は軌道及び金属種に依存すること、(2) 大きな $\gamma$ を示す結合距離領域では中間ジラジカル性をもつ d $\sigma$ 軌道が主寄与であること、が明らかになった。

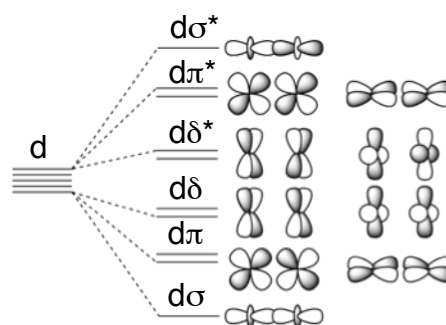


図 1. d-d 軌道相互作用

高効率な三次 NLO 物性を持つ遷移金属錯体の構造-特性相関の解明のために、 $\gamma$ に対する配位子の効果や多核化の効果の検討が必要であるが、そのような系では UCCSD 法などの高精度な *ab initio* 分子軌道法の適用が計算コストの面で困難である。一方、いくつかの開殻一重項有機分子系においては、range separating parameter ( $\mu$ )として 0.33 を用いた LC-UBLYP 法[4]が UCCSD(T)法による $\gamma$ 値をよく再現することが判明した[5]。そこで本研究では、金属-金属結合を持つ遷移金属多核錯体の $\gamma$ の計算に最適な $\mu$ 値を提案するため、遷移金属二核系の  $\gamma$  の $\mu$ 依存性を検討し、UCCSD 法の結果を再現する $\mu$ 値の探索を行う。

【モデル系・計算手法】本研究では、モデル系としてCr(II)-Cr(II)、Mo(II)-Mo(II)、W(II)-W(II)、V(II)-V(II)、Mn(III)-Mn(III)を検討するが、本要旨ではCr(II)-Cr(II)系の結果を取り上げ、他の系については当日報告する。Cr(II)の電子配置は  $[\text{Ar}](3d)^4(4s)^0$

であるため、Cr(II)–Cr(II)系は一つの $d\sigma$ 結合、二つの同等な $d\pi$ 結合、一つの $d\delta$ 結合を持つ四重結合の系である。

モデル系の静的 $\gamma$ の結合軸方向成分は有限場法に基づき、LC-UBLYP法で求めた外部電場存在化でのエネルギーから算出する。この計算において、全ての遷移金属原子に対してStuttgart/DresdenのECPを用いた擬相対論的基底関数SDDを使用した。実際の二核錯体では、配位子の種類により金属間の結合距離が変化し、それに応じて各 $dX$ 軌道のジラジカル性も変わり、その結果、系の $\gamma$ も大きく変化する。そこで本研究では、様々な結合距離( $R$ )において $\gamma$ を算出し、その $\mu$ 依存性を検討する。大きな $\gamma$ を示す金属–金属多核錯体の分子設計指針構築のためには、 $\gamma$ の最大値と、それを与える結合距離 $R$ を正しく予測できることが重要である。本研究では、主にこの二点についてUCCSD法の結果をバランスよく再現するようLC-UBLYP法の $\mu$ 値を最適化する。

**【結果】** 図2に、いくつかの $\mu$ におけるCr(II)–Cr(II)系の $\gamma$ 値の核間距離 $R$ 依存性を示した。 $\mu$ の増加とともに $\gamma$ の最大値は減少し、最大値を与える $R$ も減少する傾向が明らかとなった。UCCSD法は $R = 2.8 \text{ \AA}$ において最大値1570 a.u.を与えるが、この結果とLC-UBLYP法の結果を比較し最適な $\mu$ を検討する。 $\mu = 0.33$ のLC-UBLYP法は、開殻一重項有機分子系ではUCCSD法の結果をよく再現していたが、Cr(II)–Cr(II)系では $\gamma$ の最大値を過大評価し(3090 a.u.)、最大の $\gamma$ を与える核間距離も過大に見積もる ( $R = 3.2 \text{ \AA}$ )。UCCSD法による $\gamma$ の最大値を最もよく再現しているのは $\mu = 0.6$ であるが(1470 a.u.)、最大の $\gamma$ 値を与える核間距離の面では $\mu = 0.7 - 0.9$  [ $\gamma$ の最大値は1219 a.u. ( $\mu = 0.7$ )、955 a.u. ( $\mu = 0.9$ )] がよく、 $\mu = 0.6$ は0.2  $\text{\AA}$ だけ大きな値を与えている。これら二つの点でバランスよくUCCSD法を再現しているのは $\mu = 0.6 - 0.7$ のLC-UBLYP法である。Cr(II)–Cr(II)系と同様の結果が他のモデル系においても見られ、多くの遷移金属二核系でUCCSD法の結果を再現する計算手法は $\mu = 0.7$ のLC-UBLYP法であることが判明した。詳細は当日報告する。

**【参考文献】** [1] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A **109**, 885 (2005). [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033011 (2007). [3] H. Fukui et al., J. Phys. Chem. Lett. 10.1021/jz2007897 (2010). [4] H. Iikura et al., J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001). [5] S. Bonness et al., Chem. Phys. Lett. **493**, 195 (2010).

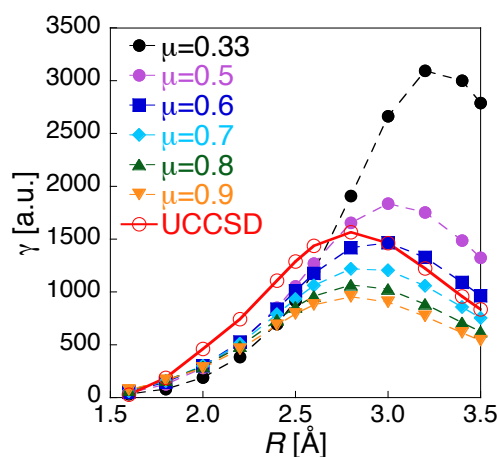


図2. Cr(II)–Cr(II)系の $R$ と $\gamma$ の関係

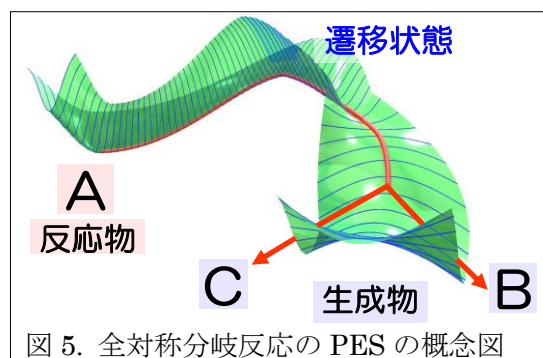
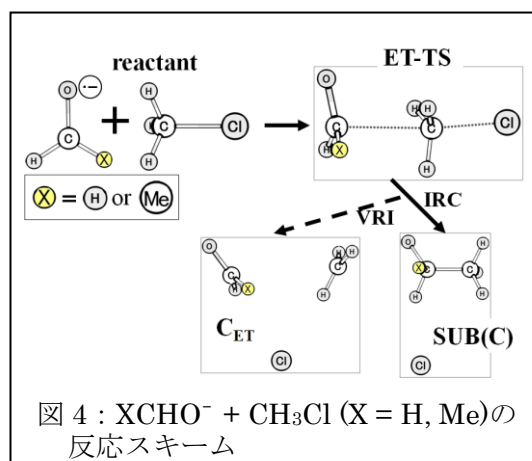
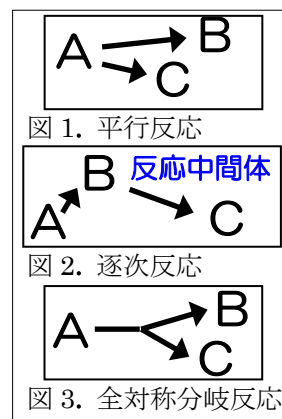
## 【緒言】

一組の反応物から複数の組の生成物が得られる化学反応のメカニズムは、素反応に基づき理解される。素反応とは、 $A \rightarrow B$  のように一組の反応物から一組の生成物が生じる過程であり、複数の組の生成物が生じるメカニズムは、平行反応 (図 1) と逐次反応 (図 2) の組み合わせで理解されてきた。しかしカテゴリーとしては、一組の反応物から二組の生成物が生じる分岐反応も考えられる (図 3)。

素反応に対して一意的に定義される固有反応座標 (IRC) は、化学反応の描像を得る上で重要な役割を果たしてきた [1]。IRC の接線ベクトルはポテンシャル勾配の方向に定義されるため、反応座標は分子系の点群の全対称表現に属し、IRC に沿って遷移状態から生成物に至る過程で分子系の対称性が落ちることはない。このため、固有反応経路 (IRP) に直交した非全対称基準座標方向のポテンシャルの曲率が途中で正から負に変わる振動変曲点 (VRI) を経由して、第二の遷移状態に至ることがしばしば起こる。この第二の遷移状態は、対称的に等価な二つの生成物をつなぐ。このタイプの分岐反応については、振電相互作用の観点からの解析 [2]、分岐反応経路の定式化、同位体効果など様々な観点から理論的解析が行われてきた。

一方で、IRP に沿って全対称基準座標に関して VRI が生じる反応については、図 4 に示す  $\text{H}_2\text{CO}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$  が報告されている。Shaik らは、荷重デカルト座標と非荷重内部座標に基づき、遷移状態 (ET-TS) から最急降下経路を走らせ、それぞれ置換体生成物 (SUB(C)) と電子移動クラスター ( $\text{C}_{\text{ET}}$ ) に至ることを示した [3]。また、Yamatoka らは *ab initio* 分子動力学計算を行って生成物分岐比を議論している [4]。

全対称基準座標に関して VRI が生じる場合には、まったく異なる二種の生成物構造へと反応が進むことがあるため、分岐反応の観点からより興味深い題材となる。しかしながら、この場合、図 5 に示すように、反応経路が曲がった領域でポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の尾根を辿ることとなるため、一見すると起こりそうも無いよう



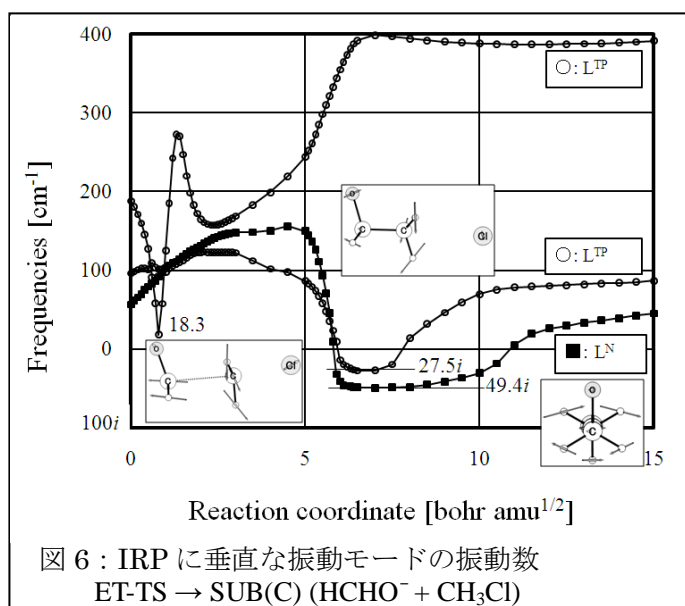
に思われる。また、IRC 上で全対称 VRI が起こったとしても、尾根の形状は再び谷に戻り生成物に到達するため、量子化学計算ではこのタイプの VRI は見過ごされがちであり、これまでほとんど報告がない。本研究では、全対称 VRI が関与する分岐反応の機構に注目し、*ab initio* 電子状態計算に基づきその機構を議論する。

### 【計算手法】

図 4 に示した電子移動反応  $XCHO^- + CH_3Cl$  ( $X = H, CH_3$ ) をターゲットとして IRC を計算し、反応座標に直交する振動モードを解析することにより、分岐反応を議論する。Shaik らは Hartree-Fock (HF) レベルで IRC を議論したが、本研究では MP2 法を適用し、基底関数には diffuse 関数を加えて 6-31+G(d) を適用した。図に示す系は、電子移動反応のモデル系としても注目されているため、マリケンの電子密度解析、スピン密度解析を行い、これらの結果から IRP に沿った電荷分布の変化を追跡した。すべての計算には GAMESS を用いた。

### 【計算結果】

ET-TS からの IRC は、 $X=H, CH_3$  いずれの反応でも SUB(C) へと至った。図 6 には、IRP に直交する振動モードの振動数のうち最も低い 3 つをプロットしている。 $X = H$  の IRC について、HF レベルで報告されていた VRI[3] が MP2 レベルでは消失することが示された ( $s = 0.8 \text{ bohr amu}^{1/2}$ )。一方、 $X = CH_3$  の系では、この領域で全対称 VRI がみられた。ここで見られた虚数の振動数の振動モードは、図 6 に示すように、 $X=H$  でも振動数が下がることが確認でき、 $C_{ET}(HCHO+CH_3+Cl)$  に通じる振動モードであることが確認された。また、IRC の接線ベクトルの変化を解析したところ、VRI が生じる付近で IRC が大きく曲がっていることが示された[5]。



また、IRC の接線ベクトルの変化を解析したところ、VRI が生じる付近で IRC が大きく曲がっていることが示された[5]。

$X=H$  の IRP 上で、従来の研究では言及されていなかった非全対称 VRI ( $s = 6.0 \text{ bohr amu}^{1/2}$ ) を詳しく解析した結果、この点において図 6 に示される 2 つの振動モードを合わせた方向に、 $C_1$  対称の SUB(C) につながる経路が存在し、反応経路が 3 方向に分岐する機構が起こっていることが明らかとなった。計算結果の詳細については当日報告する。

### 参考文献：

- [1] K. Fukui, *J Phys Chem*, **74**, 4161(1970).
- [2] T. Taketsugu et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 9806 (1993).
- [3] S. Shaik et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9237 (1997).
- [4] H. Yamataka et al., *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 475 (2003).
- [5] Y. Harabuchi and T. Taketsugu, *Theo. Chem. Acc.*, in press (2011).

CH<sub>3</sub>O 分子の分光定数と H/D 同位体効果

(九大稲盛セ)

○石元 孝佳・刘 世学・古山 通久

## 【序論】

水素を重水素に置換することにより生じる同位体効果は、結晶構造や水素結合強度、構造相転移温度の変化を引き起こすことが多くの実験から報告されている[1]。我々は H/D 同位体効果を記述するために原子核(プロトン)の量子効果を露に考慮した多成分分子軌道(MC\_MO: multi-component molecular orbital)法を開発している[2]。この MC\_MO 法を用いてアセトアルデヒド、アセトンのメチル基回転障壁、回転定数を解析した結果、原子核の量子揺らぎに起因する C-H/C-D 結合長の違い、すなわち幾何学的同位体効果(GIE: geometrical isotope effect)が分光定数に影響を及ぼすことを明らかにした[3]。ところが芳香族化合物であるベンゼンやアントラセンでは、超高分解能レーザー分光により算出された回転定数から H/D 体に構造の差異は見出されていない[4]。つまり、H/D 同位体効果による GIE と分光定数の関連性を明らかにすることが分子の基礎物性を理解する上で極めて重要な課題といえる。そこで本研究では、MC\_MO 法を用いて、いくつかの二原子分子の H/D 体における構造変化の詳細な解析と、CH<sub>3</sub>O/CD<sub>3</sub>O 分子の分光定数の算出を試みた。

## 【方法】

二原子分子として HF、OH、CH、HCl とそれらの重水素置換体を取り上げた。電子の基底関数には 6-311G\*\*、プロトン・デューテロンには[1s1p1d]GTF を適用し、MP2 レベルの MC\_MO 計算を実行した。CH<sub>3</sub>O/CD<sub>3</sub>O の構造決定および分光定数の算出も同様な計算手法を適用した。

## 【結果】

H/D 同位体効果による構造変化の詳細を解析するために、HF、OH、CH とそれらの重水素置換体を MC\_MO 法による構造最適化計算を実行した (Table 1)。ここでは比較のため、実験により算出された結合距離も示した。括弧内の数字は H/D 体の結合長変化を表している。計算・実験結果共に全ての二原子分子で D 体よりも H 体の結合距離が長く、MC\_MO 法により非調和

Table 1 Bond lengths (Å) of diatomic molecules.

Molecule	MC_MO	Experiment <sup>[5]</sup>
HF	0.9196	0.9326
DF	0.9152 (0.0044)	0.9284 (0.0042)
OH	0.9763	0.9873
OD	0.9723 (0.0040)	0.9825 (0.0048)
CH	1.1360	1.1388
CD	1.1298 (0.0062)	1.1327 (0.0061)
HCl	1.2870	1.2904
DCl	1.2815 (0.0055)	1.2858 (0.0046)



性が柔軟に記述出来ていることがわかる。MC\_MO 法で得られた重水素置換による構造変化は実験値を 0.001 Å 以下の精度で再現しており、MC\_MO 法は高い計算精度で分子構造を記述できることがわかった。

続いてCH<sub>3</sub>OおよびCD<sub>3</sub>O分子の分子構造を決定した。得られた構造を Fig. 1 に示す。二原子分子の場合同様に、C-D 距離はC-Hより0.005Å収縮している。原子核の量子性の違いによる電子状態の変化はC-O 結合距離へも影響していることが分かる。MC\_MO 計算によって得られた構造に基づき回転定数の算出を行った(Table 2)。

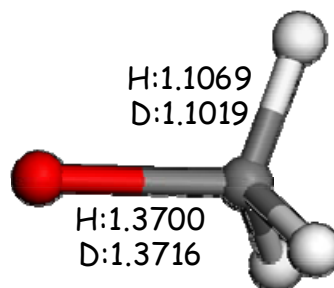


Figure 1 Optimized structure of CH<sub>3</sub>O/CD<sub>3</sub>O.

通常のMO計算で得られた結果よりもMC\_MO法の方が実験値に近い回転定数を示している。つまりCH<sub>3</sub>O/CD<sub>3</sub>O分子においては、H/D同位体効果による構造変化が回転定数に影響を及ぼしていることが分かる。その他詳細な解析については当日報告する。

Table 2 Rotational constants of CH<sub>3</sub>O/CD<sub>3</sub>O.

	Exptl <sup>[6]</sup>	Conventional	MC_MO
CH <sub>3</sub> O			
A	154.67	159.3410	155.5537
B	27.93038	27.6832	27.6996
CD <sub>3</sub> O			
A	78.338	79.7318	78.4691
B	22.19407	22.0719	22.0413

#### 謝辞

本研究の一部は京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

#### 【参考文献】

- [1] Z. Shi, C. A. Olson, N. R. Kallenbach, and T. R. Sosnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13994 (2002).
- [2] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677 (2009).
- [3] T. Ishimoto, Y. Ishihara, H. Teramae, M. Baba, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **128**, 148309 (2008).
- [4] M. Baba, M. Saito, K. Taguma, K. Shinohara, K. yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, N. Nakayama, T. Ishimoto, H. Goto, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **130**, 134315 (2009).
- [5] V. W. Laurie and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1687 (1962).
- [6] J. Liu, M.-W. Chen, D. Melnik, T. A. Miller, Y. Endo, and H. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **130**, 074303 (2009).

[1] 序：先に我々は拘束条件付きの時間依存変分法 (TDVP) の理論を展開し、量子力学系においても、古典力学に類似した拘束系力学系を構成出来ることを示した<sup>1</sup>。本発表では、さらに拘束条件により凍結される運動自由度に要請される2つの必要条件、すなわち 正規性条件 (Regularity Condition) と 第2類性条件 (Second-class Condition) を示す。

## [2] Regularity Condition - 凍結対象自由度が満たすべき静的条件 -

### 1. TDVP パラメータ拘束

実 TDVP パラメータ  $\{\alpha_i(t)\}_{i=1,N}$  により波動関数の時間発展  $|\Psi(t, x)\rangle = |\Psi(\alpha(t), x)\rangle$  を記述する。そしてさらに  $\{\alpha_i\}_{i=1,N}$  の関数である  $\{f_a(\alpha)\}_{a=1,M}$  を用いた拘束条件を考える。

$$f_a := f_a(\alpha_1, \dots, \alpha_N) = 0, \quad (a = 1, \dots, M \leq N). \quad (1)$$

これより、変分自由度  $\{\delta\alpha_i\}_{i=1,N}$  への拘束は

$$\delta f_a = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f_a}{\partial \alpha_i} \right) \delta \alpha_i = 0. \quad (2)$$

となる。そこでまず独立な拘束条件が  $M$  次元であることからの要請として、古典力学での Regularity Condition<sup>2</sup> と同じく

$$\text{Rank} \left[ \left( \frac{\partial f_a}{\partial \alpha_i} \right) \Big|_0 : (M \times N) \right] = \text{Rank} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \alpha} \right) \Big|_0 \right] = M. \quad (3)$$

が要請される。ここで  $|_0$  は拘束空間 ( $\Sigma_0 := \{\alpha_i, (i = 1, \dots, N) \mid f_a(\alpha) = 0, (a = 1, \dots, M)\}$ ) 上での値を示す。さらに TDVP では、対応する凍結空間を構成する接基底の独立性も新たに要請される。すなわち、局所接基底展開

$$|\delta\Psi_f\rangle = \sum_{a=1}^M \left| \frac{\partial \Psi}{\partial f_a} \right\rangle \Big|_0 \delta f_a = 0. \quad (4)$$

において、次式が新たな Regularity Condition として要請される。

$$\text{Indep. Dim.} \left[ \left\{ \left| \frac{\partial \Psi}{\partial f_a} \right\rangle \Big|_0 \right\}_{a=1,M} \right] = M. \quad (5)$$

### 2. TDVP 期待値拘束

$$\xi_a(\alpha_1, \dots, \alpha_N) := \langle \Psi(\alpha, x) | \hat{\xi}_a | \Psi(\alpha, x) \rangle = 0, \quad (a = 1, \dots, M \leq N). \quad (6)$$

では、その変分自由度への拘束は

$$\delta \xi_a = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \xi_a}{\partial \alpha_i} \right) \Big|_0 \delta \alpha_i = \sum_{i=1}^N \left[ \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \Big| \hat{\xi}_a \Big| \Psi \right\rangle \Big|_0 + \left\langle \Psi \Big| \hat{\xi}_a \Big| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \right\rangle \Big|_0 \right] \delta \alpha_i = 0. \quad (7)$$

となる。やはり独立な拘束条件が  $M$  次元であることより

$$\text{Rank} \left[ \left( \frac{\partial \xi_a}{\partial \alpha_i} \right) \Big|_0 : (M \times N) \right] = \text{Rank} \left[ \left( \frac{\partial \xi}{\partial \alpha} \right) \Big|_0 \right] = M. \quad (8)$$

が Regularity Condition として要請される。ただし、Eq.(7) で拘束空間上の“固有値関係式”

$$\left( \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \Big| \hat{\xi}_a \Big| \Psi \right\rangle \Big|_0 + \left\langle \Psi \Big| \hat{\xi}_a \Big| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \right\rangle \Big|_0 \right) = 0, \quad \text{for } \forall i. \quad (9)$$

が成立する場合には、Eq.(6) は常に Irregular な拘束条件となる。

### [3] Second-class Condition - 凍結対象自由度が満たすべき動的条件 -

The TDVP Lagrangian:  $L := \langle \Psi(\alpha, x) | (i\hbar \partial_t - \hat{H}) | \Psi(\alpha, x) \rangle$  を用いた Euler's 方程式は、

$$\sum_{j=1}^N \sigma_{ij} \dot{\alpha}_j = \frac{\partial H(\alpha)}{\partial \alpha_i}, \quad \sigma_{ij} := i\hbar \left( \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \Big| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_j} \Big| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_i} \right\rangle \right). \quad (10)$$

これより Generalized Poisson bracket (GPB) は次式となる。

$$\{r, s\}_{\sigma^{-1}} := \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial r}{\partial \alpha_i} (\sigma^{-1})_{ij} \frac{\partial s}{\partial \alpha_j}. \quad (11)$$

1. Lagrange 未定乗数法により凍結自由度  $\{f_a(\alpha) = 0\}_{a=1, M}$  を考慮すると、拡大ハミルトニアン  $H_{EX}(\alpha) := H(\alpha) + \sum_{a=1}^M \lambda_a f_a(\alpha)$  を用いた拘束条件の整合性条件<sup>1</sup> より

$$\lambda = -(\{f, f\}_{\sigma^{-1}|_0})^{-1} \{f, H\}_{\sigma^{-1}|_0}. \quad (12)$$

従って、未定乗数  $\{\lambda_a\}_{a=1, M}$  が決定され得るような凍結自由度  $\{f_a(\alpha) = 0\}_{a=1, M}$  では、それらの成す Poisson 括弧行列の正則性

$$\text{Rank} [\{f, f\}_{\sigma^{-1}|_0}] = M. \quad (13)$$

が Second-class Condition として要請される。

2. 特に TDVP パラメータ  $\{z_i^*(t), z_i(t)\}_{i=1, n}$  ( $N = 2n$ ) に関して解析的な試行関数  $|\Psi(z, x)\rangle$  による期待値拘束では、 $C_{ij} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial z_i} \Big| \frac{\partial \Psi}{\partial z_j} \right\rangle$  を用いた Complex generalized Poisson bracket (CGPB) で

$$\begin{aligned} \{\xi_a, \xi_b\}_{\sigma^{-1}} &= \{ \langle \Psi(z, x) | \hat{\xi}_a | \Psi(z, x) \rangle, \langle \Psi(z, x) | \hat{\xi}_b | \Psi(z, x) \rangle \}_{CGPB} \\ &:= \frac{1}{i\hbar} \sum_{i, j=1}^n \left[ \frac{\partial \langle \Psi | \hat{\xi}_a | \Psi \rangle}{\partial z_i} (\mathbf{C}^{-1})_{ij} \frac{\partial \langle \Psi | \hat{\xi}_b | \Psi \rangle}{\partial z_j^*} - \frac{\partial \langle \Psi | \hat{\xi}_a | \Psi \rangle}{\partial z_i^*} [(\mathbf{C}^{-1})^t]_{ij} \frac{\partial \langle \Psi | \hat{\xi}_b | \Psi \rangle}{\partial z_j} \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{\xi}_a, \hat{\xi}_b] | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

が成立する。従って、波動関数  $|\Psi(z, x)\rangle$  が固有関数であるか否かに関わらず、可換演算子の期待値拘束間においては Second-class Condition を満たすことは出来ない。

<sup>1</sup> K. Ohta, Phys. Rev. **A70**, 022503 (2004), **A73**, 044502 (2006).

<sup>2</sup> M. H. Henneaux, C. Teitelboim, *Quantization of Gauge Systems* (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1992).



## 4P105

### PCM 法と有限場法による超分極率の計算手法の開発

(阪大院基礎工\*, 阪大院理\*\*) ○乾 智也\*, 井上 雄大\*, 奥野 克樹\*, 岸 亮平\*, 重田 育照\*, 久保 孝史\*\*, 中野 雅由\*

【序】我々はこれまでの研究から、開殻 1 重項分子系の 3 次非線形光学応答量 (超分極率  $\gamma$ ) について開殻の程度を表すジラジカル因子  $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) との間に「 $y$  が中間領域で  $\gamma$  が最大値をとる」との一般的な関係を明らかにしてきた[1]。実際には光応答量は溶液中で測定されることが多く、単一分子としての振る舞い

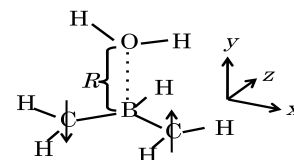


図 1. 水分子を配向させた系

ばかりではなく、溶媒と相互作用することによる変化を考慮に入れる必要がある。溶媒効果を取り込む幾つかの近似法が提案されている。なかでも計算コストが低く大規模系への展開が可能な方法として Polarizable Continuum Model (PCM)があるが、光学応答量に対するその近似の妥当性を検討・評価し、必要であれば改良を行うことは非常に重要である。特に図 1 に示した一重項開殻分子  $\text{BH}(\text{CH}_2)_2$  のホウ素の空の 2p 軌道に水分子の酸素の孤立電子対が配位したモデル系では、ホウ素-酸素間距離 ( $R$ ) の減少に伴い  $y$  が増大し (図 2)、その結果、超分極率  $\gamma_{\text{xxxx}}$  が大きく減少することが判明した[1,2]。一方、この系において、周りの水分子の効果を取り込むため PCM 法を用いた計算を行うと、Finite Field (FF) 法による (超) 分極率は気相のそれに比べ過剰に増大 (特に中間  $y$  領域) するという欠点をもつことがわかった[2]。

本研究では、超分極率  $\gamma$  の PCM 溶媒依存性と、計算法依存性を明らかにし、QM/MM 法の結果と比較することで、PCM 法による (超) 分極率の過大評価の原因を解明する。通常の PCM 法では FF 法と組み合わせて超分極率を算出する場合に電場による影響を受けた電子密度を参照して溶媒のポテンシャルが決定されるが、これは電子励起に起因する超分極率などの測定条件である電子の速い応答には対応しない。そこで静電場存在下の計算において、電場を印加していない電子密度を参照する新たな PCM 法 [field-free PCM (FFPCM)] を開発し、その適用性を検討する。

【計算】分子の構造最適化は密度汎関数法 (DFT) (B3LYP/6-31G\*) を用いて、 $\text{BH}(\text{CH}_2)_2$  と水分子についてそれぞれ独立に行い、その構造を固定して分子間距離  $R$  を変化させ、種々の計算を行った。気相中および溶液中 (PCM 法、QM/MM 法) において電子状態計算 [LC-UBLYP ( $\mu=0.33$ )/6-31G\*] を実行し、 $\gamma_{\text{xxxx}}$  は FF 法により算出した。また、PCM 法における溶媒を換え、同様の計算を行った。QM/MM 法では、まず溶質分子、水分子に対してそれぞれ修正 MM3 力場、TIP-3P 力場を用い、全水分子数を 1593 とし、300K の NVT アンサンブルのもと、立方格子 (格子定数  $a = 36.342$ ) に周期境界条件を用いた古典分子動力学計算を実行し、水分子の軌跡を求めた。このとき時間刻み幅 2fs、トータル時間 2ps とし、分子動力学計算プログラム TINKER4.3 を用いた。次に、得られた軌跡のうち 10 点の構造をサンプルとして採用し、MM 系を点電荷とした電子状態計算を実行した。電子状態計算には Gaussian09 および GAMESS を用いた。

【結果と考察】気相中、溶液中（PCM 法、QM/MM 法）のジラジカル因子  $\gamma$  および超分極率  $\gamma_{xxxx}$  を分子間距離  $R$  の関数として図 2 に示す。QM/MM 法では気相中とほとんど変わらない結果を与えるのに対し、PCM 法では、溶媒の誘電率が大きくなるにつれて、 $\gamma$  の極大値も大きくなり、大きな誘電率ではある値に収束していくことがわかる。 $R = 3.0 \text{ \AA}$  の時、非常に小さな誘電率 ( $\epsilon = 1.8819$ ) を持つ *n*-hexane を溶媒とした場合でも気相中の約 1.7 倍、溶媒を水 ( $\epsilon = 78.3553$ ) とした場合にはおよそ 4 倍になっていることがわかる。これらの結果から PCM 法と FF 法を併せて用いると、非極性溶媒を用いた場合でさえ、 $\gamma$  を過大評価する傾向があることがわかる。また、 $\epsilon$  と  $\gamma$  の関係を知るために  $R = 3.0 \text{ \AA}$  での  $\gamma$  を  $1/\epsilon$  に対してプロットした。結果を図 3 に示す。図 3 よりそれらの間には反相関があることが読み取れる。これは PCM 法での  $\gamma$  の増大が溶媒からのクーロン場に関係しており、 $\gamma$  に対する外部電場効果[3]と同じ起源であることを示している。また、溶媒に関係なくほぼ同じ中間領域で  $\gamma$  は極大値をとっており、我々の構造-特性相関と一致する。また、気相中と溶液中（PCM 法）との間で  $\gamma$  は殆ど変化が見られず、これは直接配位する水分子以外の周りの溶媒分子が開殻性に殆ど影響を与えていないことを示している。従って、PCM 法による  $\gamma$  の過大評価は溶媒のモデル化に起因するものであると結論づけられる。一方 FFPCM 法を用いて  $\gamma$  を算出した結果を図 4 に示す。図からわかるように FFPCM 法では通常の PCM 法のような  $\gamma$  の過大評価は現れず、QM/MM 法と非常によく一致した結果を与える。以上の結果から本提案の FFPCM 法は溶液中の  $\gamma$  など電子の仮想励起に起因する高次光学応答量を評価するのに有用であることが判明した。

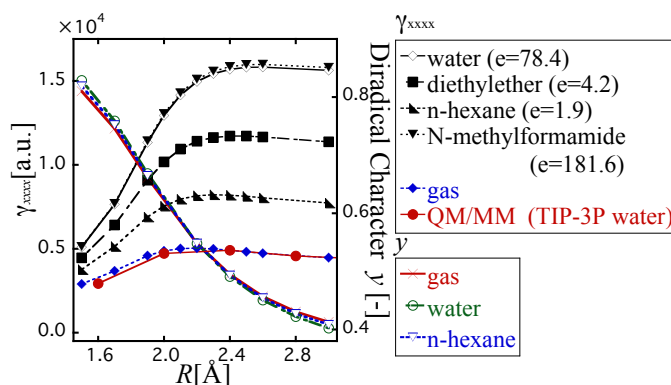


図 2.  $\gamma, \gamma$  の分子間距離  $R$  依存性

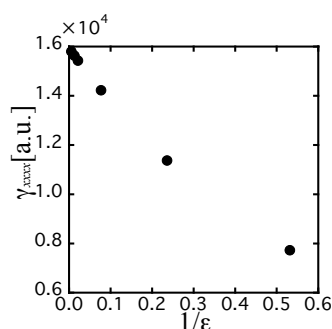


図 3. PCM における  $\gamma$  の誘電率依存性

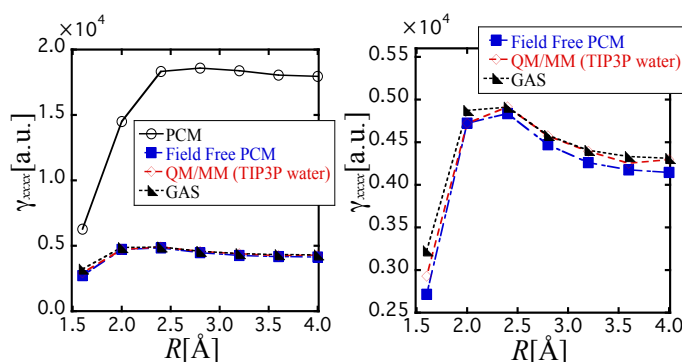


図 4. FFPCM による超分極率  $\gamma$  の  $R$  依存性

【参考文献】 [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kubota et al. *Chem. Phys. Lett.* **477**, 309 (2009); 窪田ら、日本化学会第 90 春期年会講演予稿 (2010) (1H9-33). [3] M. Nakano et al., *J.Chem.Phys.* **133**, 154302 (2010)

## 金属錯体の分子構造シミュレーション - シアノ錯体について -

(愛知県立大・情報) ○田浦俊明、篠原奈都子

### 【序論】

金属錯体は、主に、配位子が2個金属イオンに結合した2配位のものから、8個結合した8配位のものまで存在し、様々な立体構造をとる。このうち、4配位と6配位のものについては、その構造異性性に関して、膨大な数の研究が行われており、どの構造が安定性かはほぼ明らかになっている。しかし、7配位の錯体については、どの構造異性体がどの程度安定か、またその理由は何かということについてはあまりよくわかっていない。そこで、本研究では、量子化学計算(密度汎関数法)による評価と配位子間の静電反発による安定・不安定の評価によって、7配位金属錯体の立体構造を考察した。用いた錯体はシアニ化物イオン(CN<sup>-</sup>)の7配位金属錯体である。

### 【方法】

異性体の安定性を求める評価方法として、以下に示す2つの方法を用いた。

#### [1] 配位子間の静電的な反発力による評価

静電的な反発力は、2配位子間の距離の逆2乗の総和 ( $\sum 1/r^2$ ) によって求められる。配位子間の距離は近ければ、互いの反発力が大きくなる。反発力が大きくなれば、構造は不安定になる。したがって、 $\sum 1/r^2$  は小さいほど安定な構造であると判断できる。

#### [2] 量子力学的な評価

Gaussian09を用いた量子化学計算によって収斂した構造のもつエネルギー差から構造を推定する。しかし、異性体のもつエネルギー差は非常に微小である。その差を明瞭にするため、ボルツマン式を用いて異性体の存在比を算出する。

◇ ボルツマン式

$$P_h/P_l = \exp\{(E_l - E_h)/RT\}$$

$P_h$ : 高エネルギーの異性体の割合,

$P_l$ : 低エネルギーの異性体の割合

$E_h$ : 高エネルギーの異性体のエネルギー

$E_l$ : 低エネルギーの異性体のエネルギー

R: 気体定数, T: 絶対温度

## 【結果と考察】

ここでは、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ について得られた構造異性体の安定性の評価結果を示す。中心金属はレニウム ( $\text{Re}^{3+}$ )、配位子はシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ )である。この金属錯体について、Gaussian09 を用いて得た最適化構造を図 1 に示す。左が五角両錐、右が面冠三角柱の錯体である。

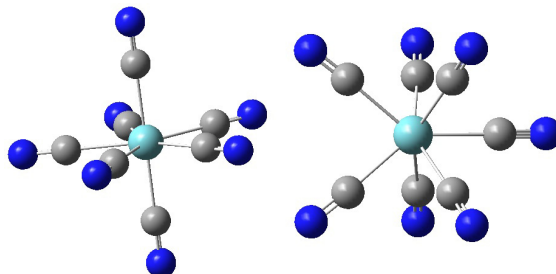


図 1 :  $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ 錯体の構造異性体

計算方法には DFT/ B3LYP、基底関数は LanL2DZ を用いた。Vacuum は真空中で最適化した構造の結果、WaterOpt は水中 (IEFPVM) で最適化した構造の結果、WaterEnergy は真空中で最適化した構造について水中の条件 (IEFPVM) でエネルギー計算をした結果である。

・ 評価方法 [1] による結果

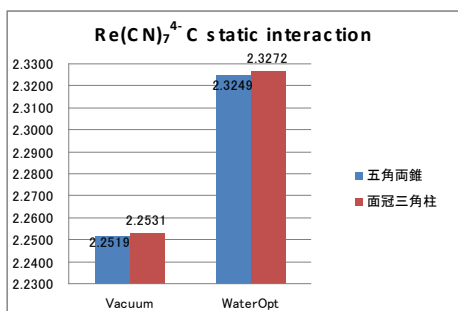


図 2 : 静電的な反発力 ( $\Sigma 1/r^2$ ) による評価

・ 評価方法 [2] による結果

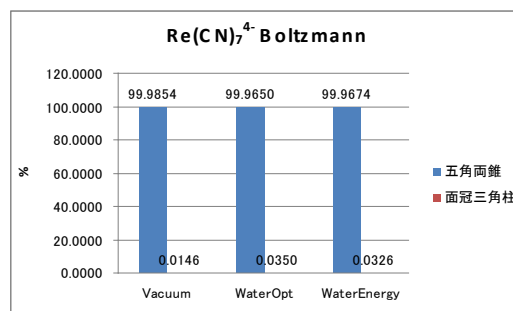


図 3 : 量子力学的な評価

[1]の結果 (図 2) より、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ に対して配位子間の静電的な反発力から評価をすると、真空中 水中どちらも五角両錐の反発力が面冠三角柱よりも小さく、安定な構造であると推定できる。一方、[2]の結果 (図 3) より、量子力学的な評価からも、真空中、水中問わず、五角両錐の存在率が面冠三角柱の存在率よりも圧倒的に高いことがわかる。したがって、Gaussian09 を用いた構造最適化計算によって得られた構造 (水中) が五角両錐と面冠三角柱だけであったことに加えて、[1][2]両方の結果の一致から、 $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ の異性体の中では五角両錐がもっとも安定な構造であると推定できる。X線結晶解析からも五角両錐の構造が安定であるという結果が得られている。

また、[1]の結果では異性体間に微小の差しかなかったが、[2]の評価からは異性体間に明らかな差が出ている。これより、この  $\text{Re}(\text{CN})_7^{4-}$ には配位子間にはたらく静電的な力よりも量子力学的な力が強くはたらくているということも推測できる。

4P107

# カーボンアロイ触媒によるCO酸化反応の 第一原理シミュレーション

(阪大院工) 井関 信太郎, 稲垣 耕司, 森川 良忠

【序】近年、燃料電池における酸素極に窒素やホウ素をドーピングしたグラファイト系材料を触媒として用いると $O_2$ の還元を促進することが報告され、Ptに代わる電極触媒材料として注目を浴びている[1]。グラフェンシートにはアームチェア一端とジグザグ端と呼ばれる2種類の典型的な端が存在する。このジグザグ端ではフェルミレベル付近に準位ができ、特殊な電子状態を持つ。この特殊な電子状態を持つグラフェン端の原子がB原子に、隣のC原子がN原子に置き換わることによって高い触媒作用を発現している可能性があることが指摘されている[2,3]。またこの材料はCO酸化等の反応に対しても有効であることが期待されている。本研究ではこの特殊な電子状態がCO酸化に対しても触媒作用があるか調べた。

【計算】本研究では、全ての計算は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算パッケージ「STATE(Simulation Tool for Atom Technology)」を用いて行った。交換相関エネルギーは一般化勾配近似(GGA)を用いた。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。計算モデルは $3 \times 4$ のグラフェンシート4枚を用いてグラファイトを模し、うち一枚の先端のC原子の一つをB原子に、その隣のC原子をN原子に置き換えたものを用いた(図1)。このドーピングしたグラファイトに $O_2$ を吸着させCOを酸化するかを調べ、またその活性化障壁をClimbing Image Nudged Elastic Band法 [4] を用いて調べた。

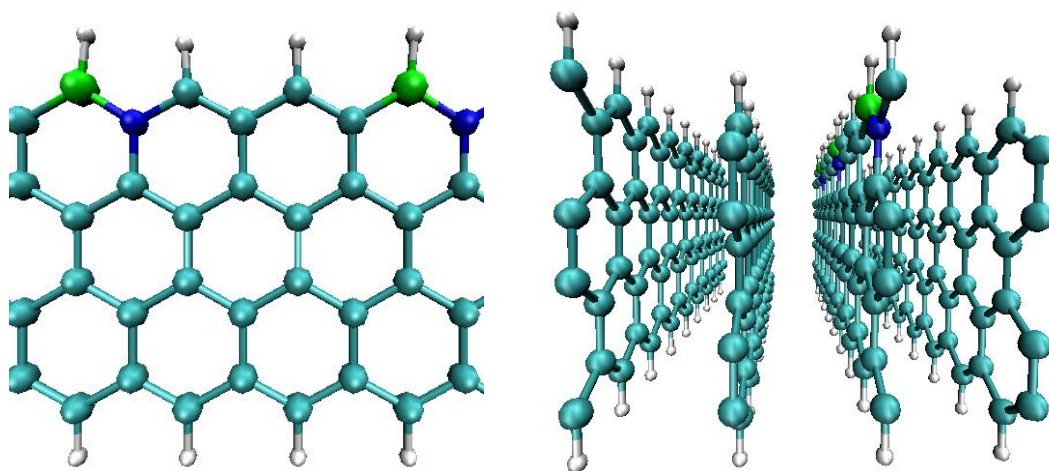


図1 B,N原子をドーピングしたグラファイト. 白色, 水色, 緑色, 青色の球はそれぞれH, C, B, N原子を表す。

【結果と今後】 まずO<sub>2</sub>の吸着させ方としてB原子にO<sub>2</sub>分子の片側を吸着させたEnd-onモデルと、B原子とその隣のC原子にO<sub>2</sub>分子を吸着させた架橋構造のSide-onモデル二つのパターンについて考えた。それぞれの吸着エネルギーを比較するとSide-onモデルの方がより安定であった。このモデルについてCOを接近させると、Oと結合しCO<sub>2</sub>分子を形成して分離した(図2)。この時活性化障壁は約8kJ/molとなった(図3)。

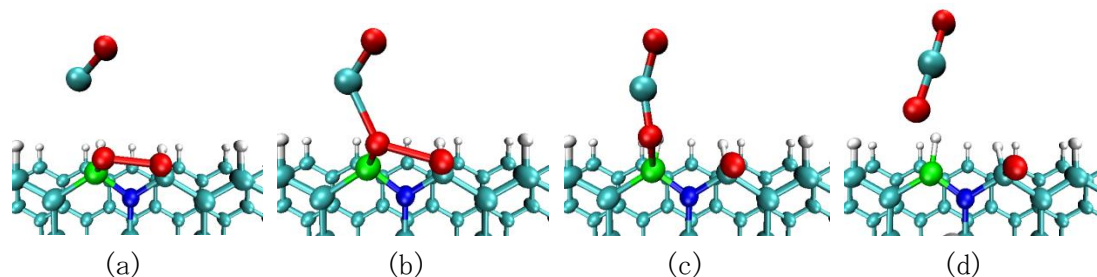


図2 CO<sub>2</sub>の生成プロセス、(a), (b), (c), (d)の順に反応が進行しCO<sub>2</sub>が生成した。

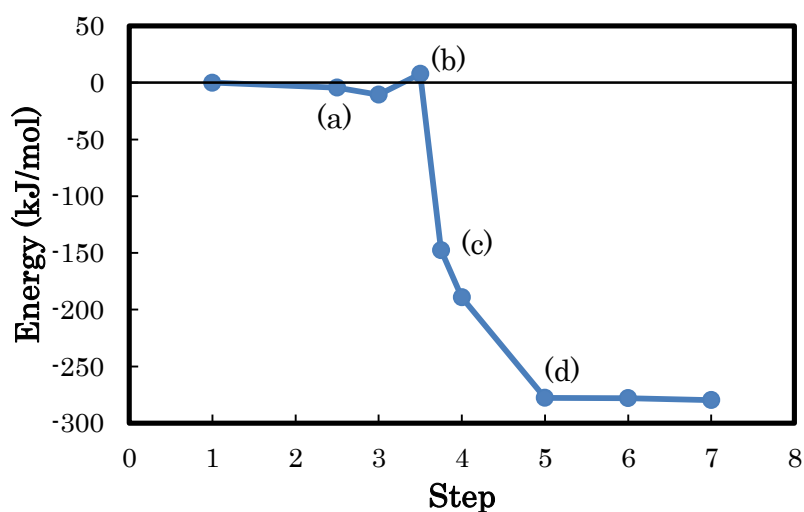


図3 CO<sub>2</sub>の生成プロセスの活性化障壁

さらに、End-onモデルの場合、ドーピングしない場合やN原子、B原子どちらか片方のみをドーピングした場合についても検討し、それぞれどのように活性化障壁が変化するか調べた。講演では、これら一連の反応過程の活性化障壁や電子状態の変化について詳しく報告する。

【参考文献】

- [1] J. Ozaki *et al*, Carbon, 45 1847 (2007).
- [2] T. Ikeda *et al*, J. Phys. Chem. C, 112, 14706 (2008).
- [3] T. Ikeda *et al*, J. Phys. Chem. C, 114, 8933 (2010).
- [4] Henkelman *et al*, J. Chem. Phys. 113, 9901 (2000).

## 青色燐光イリジウム錯体に関する理論的研究

(阪府大院理 \*, RIMED \*\*) ○鎌田 尚也\*, 麻田 俊雄\*\*, 小関 史朗\*\*,

## 【序論】

有機 EL 素子において蛍光を用いるよりも燐光を用いることでより高い発光効率が得られるということは知られている。常温で強い燐光を発し、速い輻射遷移を起こすためには、エネルギー的に低い電子的励起状態間において強いスピン軌道相互作用 (Spin-orbit coupling (SOC)) 効果が生じる必要がある。本研究の目的は、有機 EL 素子の燐光材料として用いられるイリジウム錯体の発光過程を理論的に解析し、効率の高い青色燐光材料を理論的に設計することである。配位子として 2-phenylpyridin (ppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体と 2-(2,4-difluorophenyl)pyridine (dfppyH) を 2 つ持つイリジウム錯体に着目し、残るもうひとつの配位子を ppy<sup>1</sup>、dfppy、piclinato (pic)、acetylacetonato (acac) としたときの燐光波長の変化<sup>2,3</sup>とその原因を調査し、燐光材料としてより適切なイリジウム錯体を提案する。

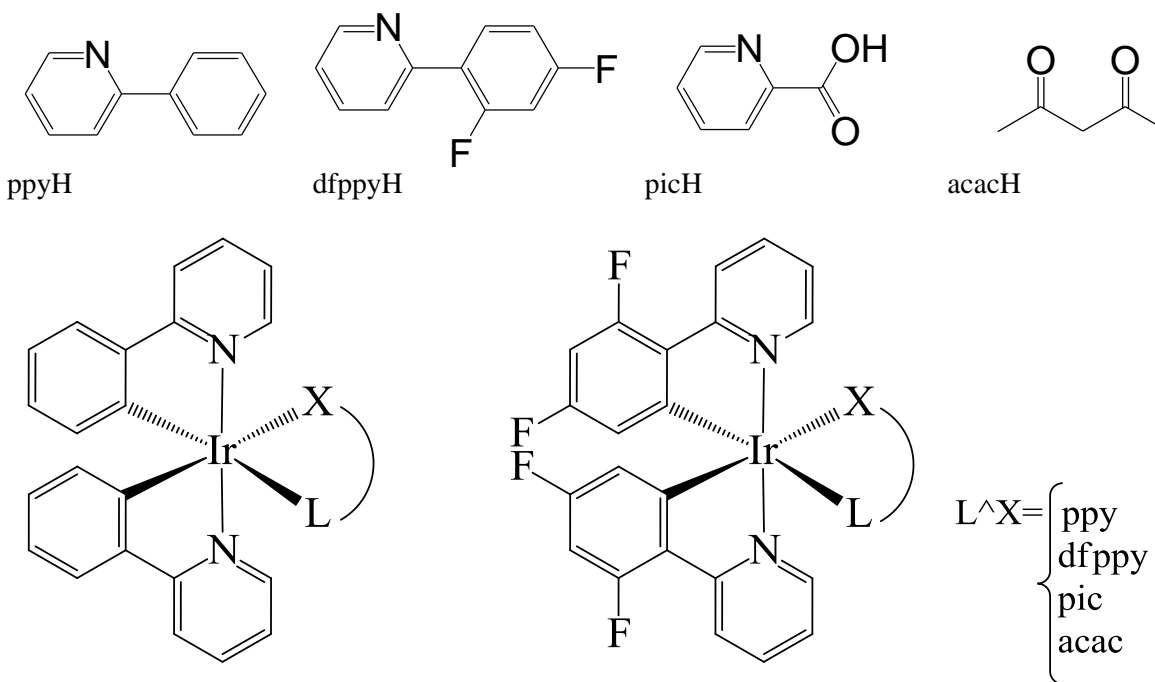


図 1: 考慮した錯体

## 【計算方法】

各錯体の基底状態と最低三重項状態の構造最適化は B3LYP/SBKJC+p 法により実行した。基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起一重項および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために、10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF) 法を用いた。この方法により求めた分子軌道を用いて second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それを対角化することで spin-mixed (SM) 状態を求めた。これら全ての計算には GAMESS を用いた。



## 【結果】

本研究では SM 状態をエネルギーが低い順に SM0, SM1, SM2, … と命名する。Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) の SM1~SM3 状態の主成分は断熱近似における T<sub>1</sub> である。表 2 より基底状態 SM0 との遷移双極子モーメント (TDM) が大きい SM2 状態からの遷移により発光を発生していると解釈できる。この発光のピーク波長は 485 nm (20613 cm<sup>-1</sup>) と計算され、実測値 (516 nm) より 30 nm ほど短い。より信頼できる波動関数を用いることで実測値に近い値が得られるものと期待される。

Ir(dfppy)<sub>2</sub>(acac)では、より短い波長の発光が予測された (418 nm, 23914 cm<sup>-1</sup>)。すなわち、フッ素置換により発光のピーク波長は 70 nm ほど短波長シフトすると予測された。これは実験値の傾向と矛盾しない。acac を pic に置換することにより Flrpic となるが、この置換により発光のピーク波長が 30 nm ほど長くなる。

緑色発光材料として知られている Ir(ppy)<sub>3</sub> の発光波長の実測値は 515 nm であるのに対し、本計算方法で求めると 463 nm と得られ 50 nm ほど短い。Ir(ppy)<sub>3</sub> と Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)を比較すると、ppy を acac に置換することで僅かに長波長シフトすることが確認できた。また、その時の TDM は大きくなるという結果を得た。これは ppy より acac の方がイリジウム原子との相互作用が小さく、ppy とイリジウム原子の距離が近くなり ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道との相互作用が大きくなり、ppy の π 軌道とイリジウム原子の d 軌道間の遷移確率が大きくなったためと考えられる。

さらに、pic 配位子を用いた際の結果もふまえ、より短波長でさらに効率の高いイリジウム錯体の設計を行う予定である。詳細な結果については当日発表する。

表 1. Ir(ppy)<sub>3</sub> の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE <sup>*1</sup>	TDM <sup>*2</sup>	Character	
SM0	0		S <sub>0</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.98
SM1 (2)	21595	0.070	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.52
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.17
			T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.27
SM2	21661	0.013	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.27
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.24
			S <sub>4</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.16
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.24
SM3 (2)	21670	0.107	T <sub>4</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.22
			T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.20
			T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.17
			T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> E)	0.17
			T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.57
SM4	21695	0.004	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.57
SM5 (2)	21833	0.725	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.26
			S <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.23

<sup>\*1</sup> cm<sup>-1</sup> <sup>\*2</sup> e·bohr

表 2. Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE <sup>*1</sup>	TDM <sup>*2</sup>	Character	
SM0	0		S <sub>0</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.97
SM1	20504	0.033	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.67
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.18
SM2	20612	0.425	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.67
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.19
SM3	20779	0.013	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.71
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.19
SM4	21079	1.081	S <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> B)	0.57
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.22
SM5	21875	0.013	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.64
SM6	21999	0.036	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.58
SM7	22031	0.893	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.66
SM8	23208	0.174	S <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.34
			T <sub>5</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.16
			T <sub>6</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.16

<sup>\*1</sup> cm<sup>-1</sup> <sup>\*2</sup> e·bohr

表 3. Ir(dfppy)<sub>2</sub>(acac) の各 Spin-Mixed states の SM0 とエネルギー差と TDM、断熱近似成分

SM state	ΔE <sup>*1</sup>	TDM <sup>*2</sup>	Character	
SM0	0		S <sub>0</sub> ( <sup>1</sup> A)	0.98
SM1	23767	0.088	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.44
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.18
			T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.34
SM2	23881	0.033	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.23
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.15
			T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.42
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.15
SM3	23914	0.635	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.42
			S <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> B)	0.24
SM4	23982	0.088	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.23
			T <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.23
SM5	24160	0.045	T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.15
			T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.45
SM6	24357	0.699	T <sub>1</sub> ( <sup>3</sup> A)	0.26
			T <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B)	0.23

<sup>\*1</sup> cm<sup>-1</sup> <sup>\*2</sup> e·bohr

## 【参考文献】

- [1] T. Matsushita; T. Asada; S. Koseki. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897-6903.
- [2] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 分子科学討論会 2010. 講演番号 1P117.
- [3] 鎌田尚也、麻田俊雄、小関史朗. 第 14 回理論化学討論会. 講演番号 1P18.



## 4P110

### KcsA カリウムチャンネルの金属イオン水和構造に関する密度汎関数計算

(三重大院工) ○三谷 昌輝・杉本 知美・吉岡 泰規

【序】カリウムチャンネルは、 $K^+$ イオンを細胞内から細胞外へ選択的に透過する。近年、放線菌由来の KcsA カリウムチャンネルについて  $K^+$ イオン濃度の異なる二種類の X 線構造 (PDB ID: 1K4C, 1K4D) が報告され [1]、キャビティーの内部に一箇所 ( $S_{cav}$ )、イオン選択フィルターの内側に四箇所 ( $S_1, S_2, S_3, S_4$ )、イオン選択フィルターの外部に二箇所 ( $S_0, S_{ext}$ ) の  $K^+$ イオン結合サイトが確認された (図 1)。これまで、金属イオンの透過及び選択の機能は、主に古典的な分子動力学計算やブラウン動力学計算により研究されている。

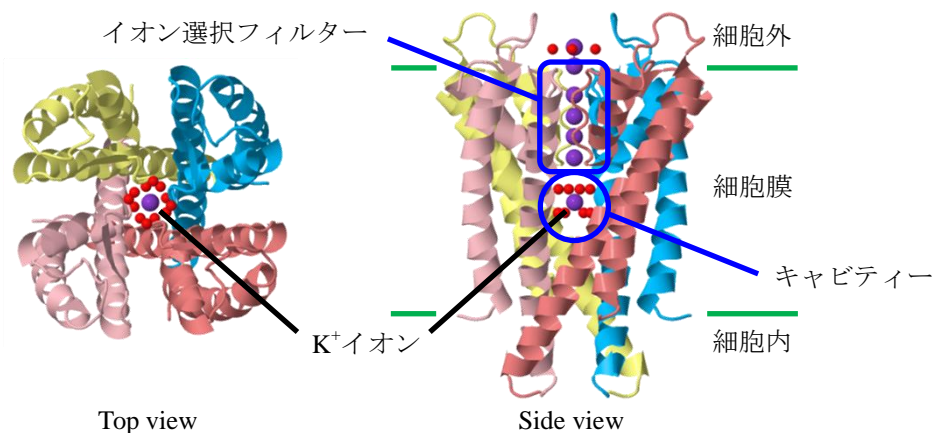


図 1. KcsA カリウムチャンネルの X 線構造 (PDB ID: 1K4C) [1]

イオン選択フィルターの構造は細胞内の  $K^+$ イオン濃度により変化し、高濃度での 1K4C 構造は  $K^+$ イオンを透過するが、低濃度での 1K4D 構造は  $K^+$ イオンを透過しない (図 2)。金属イオンの選択はイオン選択フィルターの機能であると考えられているが、キャビティー中で水和した金属イオンがイオン選択フィルターへ侵入する際の脱水と過程もイオン選択性に寄与している可能性がある。したがって、イオン選択機構の詳細を明らかにするには、チャンネル内の金属イオン移動に対するエネルギー障壁を評価する必要がある。しかしながら、金属イオンの透過に関与している水分子の配向は、水素原子が観測されないため X 線構造から決定することはできない。本研究では、金属イオンの脱水過程を検討するための第一段階として、 $K^+$ イオン及び  $Na^+$ イオンに対してキャビティー内の  $S_{cav}$  サイトにおける可能な水和構造を密度汎関数計算により探索した。

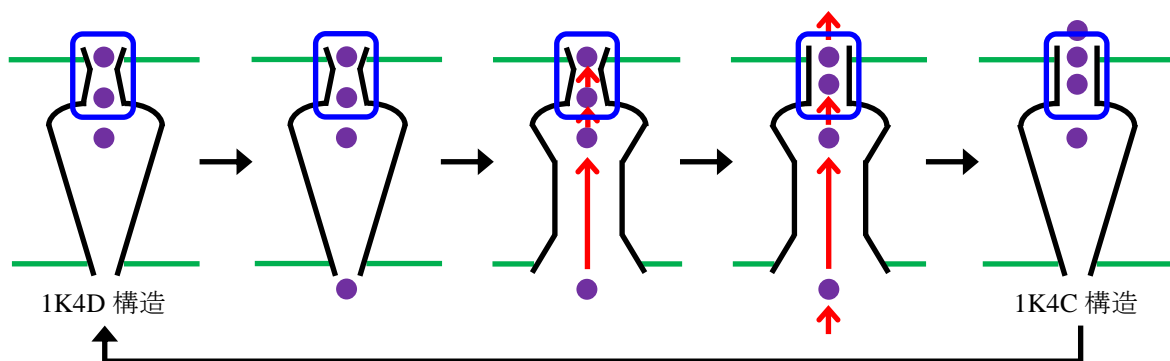


図 2.  $K^+$ イオンの透過における KcsA カリウムチャンネルの構造変化

【計算】 KcsA カリウムチャンネルは、4つのサブユニットから構成されている。キャビティーは (T74-T75, I100, F103-G104, T107)<sub>4</sub> のアミノ酸配列をもち、K<sup>+</sup>イオンの8水和構造がキャビティー内の S<sub>cav</sub> サイトを形成している。X線構造からキャビティーを構成するアミノ酸4量体を取り出し、水素原子で終端してモデル分子とした(図3)。

キャビティーのX線構造では K<sup>+</sup>イオンの上下に4個ずつの水分子が観測されているが、更に4個の水分子を追加して計12個の水分子を考慮した。上側と下側の水分子はそれぞれ水分子間で水素結合すると仮定し、水素原子が T107 を向く配向(構造1)と F103 を向く配向(構造2)を検討した。

構造1と構造2のそれぞれについて、上下の水分子同士が形成する水素結合の方向が異なる、4通りの組合せを計算した(1a-1d, 2a-2d)。密度汎関数計算は B3LYP 法を適用し、基底関数は 6-31G\*(K, Na, O)と 3-21G(C, N, H)を用いた。アミノ酸残基のペプチド結合を終端する水素原子(図3で空色の水素原子)の位置を固定し、他の全ての原子位置について構造最適化を実行した。

【結果】表に、得られている最適化構造について、金属イオンと上側及び下側にある水分子(W<sub>u</sub>, W<sub>l</sub>)の酸素原子との原子間距離及び相対エネルギー(E<sub>rel</sub>)と相互作用エネルギー(E<sub>int</sub>)を示す。

表. 各モデル分子に対する金属イオンと水分子の距離及び相対エネルギーと相互作用エネルギー

構造	K				Na			
	K-W <sub>u</sub> (Å)	K-W <sub>l</sub> (Å)	E <sub>rel</sub> (kcal/mol)	E <sub>int</sub> (kcal/mol)	Na-W <sub>u</sub> (Å)	Na-W <sub>l</sub> (Å)	E <sub>rel</sub> (kcal/mol)	E <sub>int</sub> (kcal/mol)
1a	3.340	2.912	0.0	-326.5	4.145	2.365	0.0	-342.5
1b	3.333	2.912	0.5	-326.0	4.165	2.369	0.4	-342.1
1c	3.333	2.905	0.9	-325.6	3.968	2.357	0.5	-342.0
1d	3.328	2.903	1.3	-325.2	4.064	2.370	1.0	-341.4
2a	3.286	2.988	20.8	-305.7	3.865	2.399	24.3	-318.2
2b	3.278	2.994	21.4	-305.1	3.865	2.405	25.0	-317.4
2c	3.281	2.984	21.6	-304.9	3.807	2.397	25.0	-317.4
2d	3.277	2.988	22.2	-304.3	3.834	2.405	25.8	-316.6

金属イオンと水分子の距離から、K<sup>+</sup>イオンは上側及び下側の水分子との8水和構造であり、Na<sup>+</sup>イオンは下側の水分子のみとの4水和構造であると考えられる。K<sup>+</sup>イオンと Na<sup>+</sup>イオンのどちらの場合も、構造1は構造2よりも20 kcal/mol程度安定である。この安定性の差には、I100とG104間の水素結合の有無が寄与していると考えられる。キャビティーにおける金属イオンの安定化は、8水和のK<sup>+</sup>イオンよりも4水和のNa<sup>+</sup>イオンの方が約15 kcal/mol大きい。

Na<sup>+</sup>イオンについては、よりイオン選択フィルターに近い位置に更にエネルギーの低い水和構造が存在しており、現在、構造最適化の途中である。発表当日は、X線構造との比較や水分子とアミノ酸及びアミノ酸同士間の水素結合等について、結果の詳細を報告する。

[1] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, R. MacKinnon, *Nature*, **414**, 43–48 (2001).

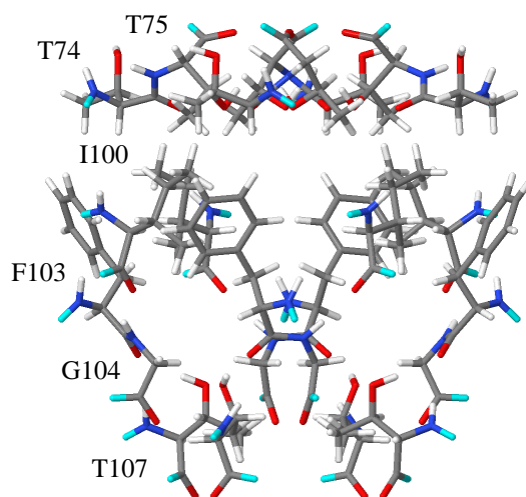


図3. KcsA カリウムチャンネルのキャビティーモデル

#### 4P111 MS-CASPT2 法を用いたピリジンの超高速緩和過程についての理論的研究

(京大院理<sup>1</sup>, スタンフォード大<sup>2</sup>) 中野勝博<sup>1</sup>, 森俊文<sup>2</sup>, 林重彦<sup>1</sup>, 加藤重樹<sup>1</sup>

現在我々が注目している化学過程の一つとして、ピコ~サブピコ秒のオーダーで起こる分子の電子励起状態からの無輻射緩和過程がある。これは例えば DNA の光安定性の要因とみなされるなど生物学的にも重要な現象である。また通常の化学過程は溶液中でみられるものが多く、そこでは溶媒効果により気相中とは異なる結果が生じる事が多い。本研究の目標はこのような光励起分子の無輻射緩和過程のメカニズムやその溶媒効果を明らかにすることである。

この超高速の無輻射緩和過程を理論的に説明する上で重要となるのが円錐交差 (CI) である。CI とは異なる断熱電子状態間のエネルギー差がゼロになる部分で、非断熱カップリングの値も非常に大きくそこを経由することで超高速緩和を実現している。CI は通常シームを形成しており、特にこのような緩和過程を特徴づけているといわれるのがエネルギーが最小となる CI(MECI) である。それをポテンシャル面上で探索するには二状態間のエネルギー勾配差ベクトル  $g$  と非断熱カップリングベクトル  $h$  を計算する必要がある。 $h$  についてはこれまでは SA-CASSCF 法でしか解析的に計算できなかったが、MS-CASPT2 法でも解析的に求めることが出来るようになった [1]。MS-CASPT2 法は静的と動的両方の電子相関効果を含む方法で、これらの効果を考慮することは二つ以上の電子状態について高精度で計算するのに必須である。またこの二つのベクトルは CI 付近のダイナミクスを計算する上でも重要な量である。

今回の研究における対象分子はピリジン (図 1) である。これはもっとも単純なヘテロ芳香族分子でありながら、振電相互作用やスピン軌道相互作用の効果が大きく様々な緩和経路が考えられる。またベンゼンと違い  $\pi\pi^*$  状態の近くに  $n\pi^*$  状態があることも緩和過程の複雑さの一因となっている。過去の実験ではまず気相中のスペクトルが観測され  $S_1(n\pi^*)$  状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2(\pi\pi^*)$  状態の垂直励起エネルギーは 4.99 eV であった [2]。また系間交差収率についても  $S_1$  状態に励起した場合は 0.5、 $S_2$  状態に励起した場合は 0.02 と実験的に確認された。さらに溶液中において  $\pi\pi^*$  状態へ遷移した後、二成分型の緩和が観測されこの時次の五つの事実が確認された。

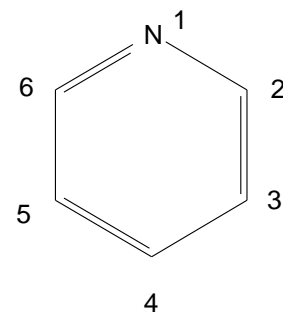


図 1 ピリジン

- 緩和の第一成分はアセトニトリル溶液中と水溶液中ではほぼ同じ速さである。
- 緩和の第二成分はアセトニトリル溶液中より水溶液中の方が速い。
- 緩和の第一成分の割合はアセトニトリル溶液中の方が大きい。
- ポンプ光の波長を  $n\pi^*$  遷移に相当するものに変化させると、緩和の第一成分の割合が減少する。

- 溶質分子を  $n\pi^*$  状態のないピリジニウムイオンにすると緩和の第二成分が消失する。

過去の理論ではこれらの実験事実も踏まえ次のような緩和経路が提案された [3]。

- 緩和の第一成分は  $S_2$  状態から構造緩和しそこから遷移状態、MECI を経由してプレフルベン型へと異性化する経路。
- 緩和の第二成分は  $S_1$  状態から  $T_1(^3\pi\pi^*)$  状態への系間交差、または  $S_0$  状態への内部転換や上記のプレフルベン型以外へと異性化する経路。

このうち前者については CASSCF を用いて確認されたが、後者については具体的な計算はされなかった。そこで本研究では溶液中でのピリジンの緩和過程の参照としてまず気相中での特に緩和の第二成分に相当する緩和経路を明らかにする。手法としては SA-CASSCF/MS-CASPT2 を用いて平衡構造や MECI などの構造最適化を行い、そのエネルギープロファイルから緩和機構を説明する。この計算を行うにあたり注意しなければならないことがある。これまでの CASPT2 レベルの計算では Franck-Condon 領域において  $\pi\pi^*$  状態と  $n\pi^*$  状態の順序が実験と逆であった。これは緩和過程の定性的な説明に影響を及ぼす可能性があり改善する必要がある。そこで様々な計算条件を試した結果、基底関数を cc-pVTZ 以上にすることで実験の順序を再現できることが分かった。この計算条件を用いた実際の計算結果及びそれに基づく議論は当日行う。

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

## 参考文献

- [1] T. Mori and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 97-100, (2009)
- [2] Z. L. Cai and J. R. Reimers, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8389-8408, (2000)
- [3] M. Chachisvilis and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7408-7418, (1999)

## 4P112

### 自由エネルギー計算を用いた相間移動触媒の分子機構の解析

(東北大院・理) ○吉川 信明, 石山 達也, 森田 明弘

【序】 疎水性の物質と親水性の物質を反応させたいとき、両者をそのまま混ぜても、通常ではお互いに分離して 2 相に分かれてしまい反応は進行しない。このような反応を進行させるための方法の一つに、両者がどちらも溶けるアセトニトリル、DMSO、DMF 等の非プロトン性溶媒を使う方法が挙げられるが、これらの溶媒は融点が高く除去が困難、水と混和する、分解性であるなど扱いが難しい。また、溶媒として多量に使う必要があることからコストがかかるという問題もある。そこで、非プロトン性溶媒に代わるものとして、1970 年代頃から相間移動触媒と呼ばれる触媒が使われるようになった<sup>[1]</sup>。相間移動触媒は、2 相に分かれた反応物のうち一方を、他の相へと輸送することで反応を促進する。相間移動触媒を使う方法は非プロトン性極性溶媒を使う方法と比べて、コストや溶媒の自由度、後処理の容易さ、機能性触媒の可能性などの理由で工業的に有利であり、応用研究が盛んに行われている<sup>[2][4]</sup>。一方で、相間移動触媒の輸送の分子機構といった基礎的な視点に立った研究は十分になされていない。そこで本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて相間移動触媒の界面付近のふるまいについて解析を試みた。特に、触媒の違いによって輸送のメカニズムがどのように変化するか調べている。相間移動触媒を用いた反応の律速として、有機相に運ばれる物質の輸送律速と有機相中での反応律速が考えられており、それぞれの反応によって適した触媒が異なる<sup>[4]</sup>。この違いの原因が界面付近の輸送の様子を調べることでわかるのではないかと考えている。また、液-液界面付近の物質のふるまいは近年分子シミュレーションや SFG などの手法により解析が進みつつある分野であり<sup>[5][6]</sup>、本研究も相間移動触媒についてだけでなく、界面付近にある 2 物質の相互作用という観点から、より広く有意義な知見が得られるのではないかと期待している。

【方法】 相間移動触媒としてはアニオンを疎水相に輸送する働きをする 4 級のアニモニウムイオンがよく知られており、これをシミュレーションの対象とした。具体的には、水-クロロホルムのスラブモデル中にアニモニウムイオンとアニオンが 1 分子ずつ入った系で計算を行った。アニオンは界面垂直方向の各位置に固定し(図 1)、熱力学的積分法による自由エネルギーの計算および構造解析を行った。計算には Amber10 分子動力学パッケージ<sup>[7]</sup>を使用した。水のモデルは POL3<sup>[8]</sup>、クロロホルムは Lamouleux らのモデル<sup>[9]</sup>を Amber 向けに fitting したもの、アニモニウムイオンとアニオンは Amber parm99<sup>[10]</sup>、および GAFF<sup>[11]</sup>の分極モデルを用いた。アニモニウムイオンの電荷は HF/6-31G\*

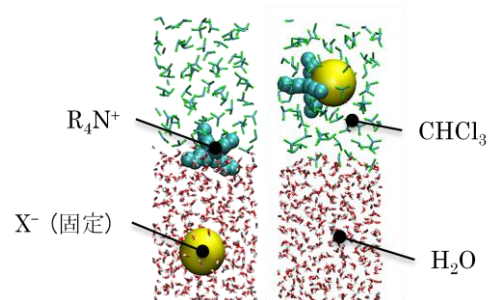


図 1 系の様子

計算で用いた系の一例。左はアニオンを水相に固定した場合。アニモニウムイオンは界面に局在する。右はアニオンをクロロホルム相に固定した場合。アニオンとアニモニウムイオンはイオンペアを形成している。また、アニオン周りには数個の水分子が存在する。

基底を用いた量子化学計算から RESP によって決定する方法<sup>[10],[11]</sup>を用いた。

【結果】 ここでは結果の一つとして、4級アンモニウムイオンとしてテトラブチルアンモニウムイオン(TBA<sup>+</sup>)、輸送されるアニオンとして Cl<sup>-</sup>を用いた場合の自由エネルギー曲線を示す(図 2)。

まず、各イオン単独の場合、水相からクロロホルム相への輸送に必要な自由エネルギーは Cl<sup>-</sup>で 20kcal/mol, TBA<sup>+</sup>で-7kcal/mol となった。直接比較できる実験値はないが、水相からジクロロエタン相への輸送に必要な自由エネルギーはそれぞれ 14kcal/mol, -5kcal/mol という実験結果があり<sup>[12]</sup>, 計算結果は少なくとも半定量的には正しいと期待される。イオンペアを形成した場合、Cl<sup>-</sup>のみの場合と比べても(本来はここにカウンターカチオンの分の自由エネルギー変化が追加される), 3-4kcal/mol 程度輸送に必要な自由エネルギーが減少していることが分かる。Na<sup>+</sup>などのカチオンの輸送エネルギーが正であることや、水バルク中での電気的中性条件を満たすため TBA<sup>+</sup>が水相に移動することによる自由エネルギーの減少を考えると、相間移動触媒を用いることで Cl<sup>-</sup>の輸送による自由エネルギー変化でアドバンテージを得られることが分かる。

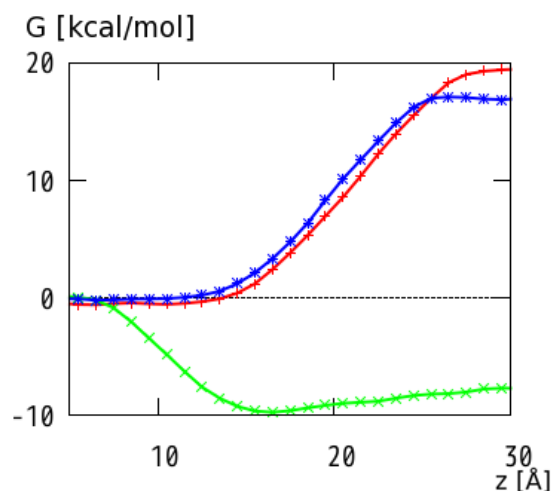


図 2 TBA<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>の自由エネルギー曲線

赤は Cl<sup>-</sup>のみの場合の自由エネルギー変化。緑は TBA<sup>+</sup>のみの場合の自由エネルギー変化。青は界面付近からクロロホルム相側で TBA<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>イオンペアを形成した場合の自由エネルギー変化。左側が水相、右側がクロロホルム相で、界面は 15 Å 付近にある。TBA<sup>+</sup>の自由エネルギー変化は TBA<sup>+</sup>を固定したシミュレーションから得ている。

【謝辞】 本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援のもとに行われた。

#### 【参考文献】

- [1] C. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 195
- [2] H. H. Freedman *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 857-868
- [3] T. Hashimoto, K. Maruoka, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5656
- [4] C. M. Starks, et al. (1994). *PHASE-TRANSFER CATALYSIS Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*. New York, London. CHAPMAN & HALL
- [5] T. M. Chang, L. X. Dang, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1305
- [6] F. G. Moore and G. L. Richmond, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 739
- [7] D. A. Pearlman, et al. *Comp. Phys. Commun.* **1995**, 91, 1
- [8] J. W. Caldwell, et al. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6208
- [9] G. Lamoureux, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 468, 270
- [10] J. Wang, et al. *J. Comput. Chem.*, **2000**, 21, 1049
- [11] J. Wang, et al. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1157
- [12] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 977



## 4P113

### 生体分子に対する X 線二重内殻正孔分光理論計算

(広島大院・理<sup>1</sup>,分子研<sup>2</sup>),計算科学研究センター<sup>3</sup>,JST-CREST<sup>4</sup>,東北大多元研<sup>5</sup>)

○高橋 修<sup>1</sup>,田代 基慶<sup>2,3</sup>,江原 正博<sup>2,3,4</sup>,山崎 勝義<sup>1</sup>,上田 潔<sup>5</sup>

<序>近年利用可能となった新しい光源である X 線自由電子レーザーの原子・分子への応用の 1 つとして二重内殻光電子分光法がある。従来の一電子 X 線光電子分光法 (XPS) では分子の化学的環境が異なるにもかかわらず同じエネルギー領域にピークが観測されることがしばしばあるが、二重内殻励起では正孔間の反発、相関緩和エネルギーの違いなどにより、より豊かな化学的情報を提供できる。我々は以前多配置 SCF(CASSCF)法[1,2]および密度汎関数(DFT)法[3]を用い、二重内殻正孔状態に対する理論計算を行ってきた。CASSCF 法は正確に二正孔状態を記述できる半面、系のサイズを大きくすると現在の計算機性能ではたちまち破綻してしまう。そのため精度は落ちるものの DFT 法に利が生まれる。本研究ではターゲットを生体分子とし、まずモデル分子としてホルムアミドに対して CASSCF, DFT 法で二重正孔状態計算を行い、DFT 法の妥当性についてチェックした。次に生体分子として 7 つの DNA, RNA 核酸分子(pyrimidine, cytosine, thymine, uracil, purine, adenine, guanine)を選び、励起エネルギーの算出及び緩和相関エネルギーの詳細な解析を行った。

<計算方法>各分子の構造は MP2/cc-pVTZ レベルで構造最適化した。cytosine, guanine については気相中でいくつかの互変異生体が存在することが知られているが、本研究では最安定配座のみ考慮した。ホルムアミドについて、内殻二重正孔状態を CASSCF/aug-cc-pVTZ レベルによって求めた。活性空間は内殻電子を除く原子価軌道とその反結合軌道で張る空間とした。計算は MOLPRO2006.1 を用いた。また DFT 法では一正孔状態の算出にすでに広く使われている  $\Delta$ KS 法を二重正孔状態の算出に適用した。基底関数は IGLO-III を用い、Perdew-Wang の交換相関汎関数(PW86-PW91)を用いた。計算は StoBe-DeMon を用いた。

<解析方法>すでにいくつかの文献において解析方法を述べたので[1-3]、ここでは簡単に述べる。一正孔、二重正孔イオン化エネルギー IP, DIP は次式で与えられる。

$$IP = -\epsilon_a - RC(a^{-1})$$

$$DIP = -\epsilon_a - \epsilon_b - RC(a^{-1}b^{-1}) + RE(a^{-1}b^{-1})$$

ここで  $\epsilon_a$  は軌道  $a$  の Hartree-Fock 軌道エネルギー、 $RC(a^{-1})$ ,  $RC(a^{-1}b^{-1})$  は一正孔、二正孔状態の緩和相関エネルギー、 $RE(a^{-1}b^{-1})$  は 2 つの正孔間の反発エネルギーである。 $RC(a^{-1}b^{-1})$  はさらに 3 項に分解することができる。

$$RC(a^{-1}b^{-1}) = RC(a^{-1}) + RC(b^{-1}) + ERC(a^{-1}b^{-1})$$

ここで  $ERC(a^{-1}b^{-1})$  は過剰相関緩和エネルギーである。二正孔が同じ原子上に生じる場合  $ERC(a^{-1}b^{-1})$  は内殻イオン化された原子周辺の結合情報を反映する。また二正孔が異なる原子上に生じる場合は  $IRC(a^{-1}b^{-1})$  と呼び、これらを区別する。実験的には IP, DIP は観測可能であり、IP, DIP のエネルギー差  $\Delta E$  と二正孔間反発エネルギーより緩和相関エネルギーを算出することができる。

$$\Delta E(a^{-1}b^{-1}) = DIP(a^{-1}b^{-1}) - IP(a^{-1}) - IP(b^{-1})$$

$$ERC(a^{-2}) = RE(a^{-2}) - \Delta E1(a^{-2})$$

$$IRC(a^{-1}b^{-1}) = RE(a^{-1}b^{-1}) - \Delta E2(a^{-1}b^{-1})$$

ここで同種、異種正孔エネルギー差を $\Delta E1$ ,  $\Delta E2$  と区別した。また摂動論により  $ERC(a^2)/2$  が  $RC(a^1)$  と近似的に等しいことを示すことができる。なお  $RE(a^{-1}b^{-1})$  の  $1s$  正孔に対する解析解はすでに知られており [1]、 $ERC, IRC$  は実験と比較できる物理量であることを注意しておく。

<結果>ホルムアミドについて結果の一部を表 1 に示す。CASSCF, DFT の対応は非常によく、DFT により定量的に二正孔状態の記述が可能である。次に DFT による核酸の二正孔状態の励起エネルギーを図 1 に示す。分子の違いを反映し励起サイトは異なる。また詳細な解析により、各励起サイトのエネルギーは分子の化学的環境を反映し変化することがわかる。さらに図 2 に上の解析によって得られた  $\Delta E, ERC, IRC$  を示す。 $ERC$  は  $CC$  二重正孔状態において正孔上の電荷に対して広く分布しているのに対し、 $NN, OO$  二重正孔状態では正孔上の電荷の増加とともに増加する。また  $IRC$  は正孔間距離と相関があり、特に  $IRC$  は正孔間距離により図中の 3 グループに分類できる。このように分子内の相関緩和エネルギーを用いて二重内殻正孔分光法により化学分析が可能である。発表ではより詳細な解析結果を報告する。

[1]M. Tashiro *et al.*, JCP **132**, 184302 (2010).

[2]M. Tashiro *et al.*, CPL **496**, 217 (2010).

[3]O. Takahashi *et al.*, CP **384**, 28 (2011).

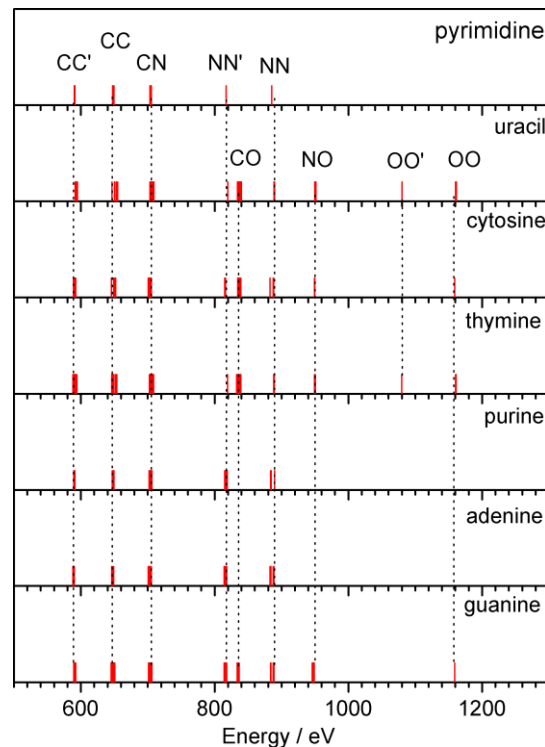


図 1: 核酸の内殻二重正孔励起エネルギー

表 1:ホルムアミドの  $IP, DIP, ERC, IRC$ (単位 eV)

	CASSCF	DFT
$-\varepsilon(C)$	309.23	309.35
$IP^{(a)}$	294.71	294.93
$RC(C)$	14.52	14.42
$DIP(CC)$	656.64	656.7
$\Delta E1(CC)$	67.22	66.85
$ERC/2(CC)$	14.08	14.27
$DIP(CN)$	709.84	709.48
$\Delta E2(CN)$	8.66	8.22
$IRC(CN)$	1.37	1.81

(a) 実験値 294.44 eV

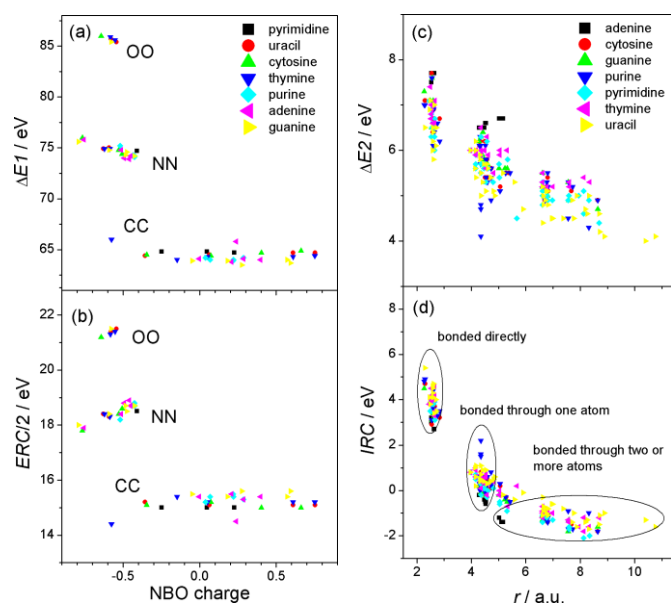


図 2:核酸の  $\Delta E, ERC, IRC$



## 水素ハイドレート中に存在する空ケージの構造とダイナミクス

(明大院・理工) ○伊東 雄, 深澤 倫子

## 【序論】

クラスレートハイドレート (以降、ハイドレートとよぶ) は、水分子が作るかご状のホスト格子中にゲスト分子を取り込むことで安定化する包接水和物結晶である。ハイドレートは、その包接特性により、安定かつ高密度に気体分子を貯蔵可能であるため、様々な分野での応用が期待される。特に、ゲスト分子を水素とする水素ハイドレートは、クリーンエネルギーである水素の貯蔵媒体として近年注目を集めている。水素ハイドレートの実用化を実現するためには、水素分子の包接・放出過程を理解することが不可欠であるが、その素過程であるケージ間の分子拡散のメカニズムについては明らかでない。

本研究では、分子拡散のメカニズムを解明することを目的として、空ケージを含む水素ハイドレートの分子動力学計算を行った。この結果を基に、空ケージの構造と空ケージ周辺に存在するゲスト分子の挙動を解析した。

## 【実験】

水素ハイドレートのホスト格子は、II型構造と呼ばれる立方晶系 (空間群  $Fd3m$ ) をとる。このII型構造の単位格子は、136個の水分子から成る8個の16面体 (以降、Lケージとよぶ) と16個の12面体 (以降、Sケージとよぶ) によって構成される。従って、全てのケージに1分子ずつ水素が存在する場合、組成は  $H_2 \cdot 5.7H_2O$  となる。本研究では、水分子1088個から成る  $2 \times 2 \times 2$  のユニットセルを格子とする計算系を用いた。従って、水素の数が192個の場合に占有率  $\theta = 100\%$  となる。本研究では、計算系として、(1) 両ケージの占有率が100%の系、(2) Lケージの占有率 ( $\theta_L$ ) が98.43%、Sケージの占有率 ( $\theta_S$ ) が100%の系、(3)  $\theta_L = 100\%$ 、 $\theta_S = 99.22\%$  の系 (4)  $\theta_L = 96.88\%$ 、 $\theta_S = 100\%$  の系の4種類を用いた。計算条件はNTPアンサンブルとし、圧力は220 MPa、温度は10、50、100、150、200、240 Kとした。

分子動力学計算には、プログラムMXDORTO[1]を用いた。原子間相互作用の計算には、KAWAMURAポテンシャルモデル[2]を使用した。また、計算ステップは0.4 fs/stepとした。解析には、系が十分緩和したと判断した時点から0.2 ns間のデータを用いた。

## 【結果と考察】

計算の結果、ホスト格子を構成する水分子の熱振動の振幅が、空ケージ周辺で増加することが明らかになった (Fig. 1)。また、図に示すように、空のLケージ周辺の水分子に比べて、空のSケージ周辺の水分子の方が、MSD値が大きく変化する傾向が得られた。この結果は、空のLケージに比べて空のSケージの方が、周囲の格子の構造やゲスト分子の運動に及ぼす影響が大きいことを示す。

さらに、空ケージ周辺の水分子の密度分布を解析した結果、Lケージ、Sケージ共に、水素の消失に伴ってケージが収縮していることが明らかになった。また、空ケージ周辺の水素分子の密度分布を解析した結果、空ケージに隣接したLケージ中の水素分子の平均位置が空ケージ側に移動していることが分かった。このことから、Sケージに比べてLケージの方が周囲に存在する空ケージの影響を受けやすいと考えられる。本研究の結果から、空のSケージに隣接したLケージ中の水素分子が最も分子拡散しやすい状態にあることが示唆される。

以上の結果を基に、空ケージ周辺の構造歪みと、この歪みが分子拡散に及ぼす影響について議論する。

[1] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange, #029

[2] T. Ikeda-Fukazawa, Y. Yamaguchi, K. Nagashima, and K. Kawamura, Journal of Chemical Physics 129 (2008), 224506

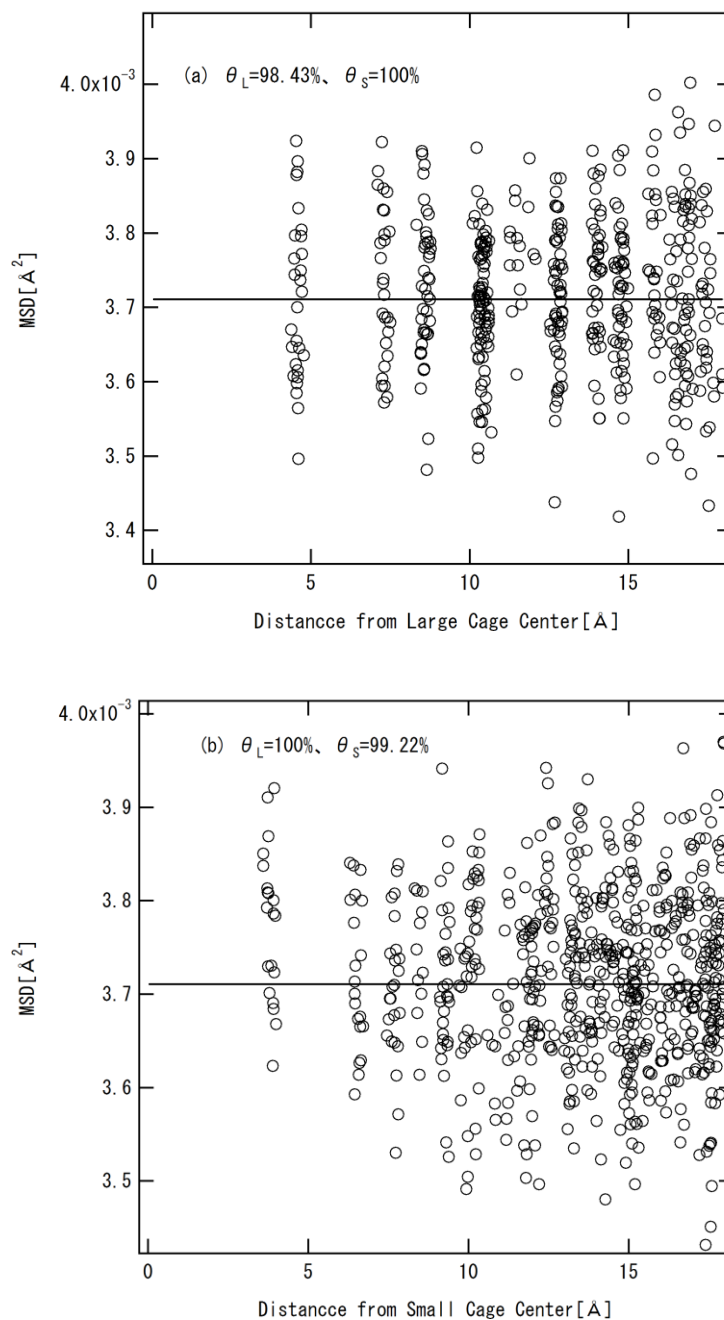


Fig.1 温度 10K における水素ハイドレート中の水分子の MSD 値の空ケージ中心からの距離依存性。実線は  $\theta = 100\%$  の場合の平均 MSD 値を示す。

## 4P11

### Ab initio 分子動力学法によるトンネル効果へのアプローチ： Makri-Miller の半古典法の実装

(<sup>1</sup>理研・計算科学研究機構、<sup>2</sup>北大院理) ○大谷優介<sup>1</sup> 武次徹也<sup>2</sup>

#### 【緒言】

近年、ab initio 分子動力学(AIMD)法は化学反応ダイナミクスをシミュレートする方法として広く用いられている。AIMD 法は断熱ポテンシャル曲面上の原子核の運動を Newton の運動方程式に従って追跡する方法である。ポテンシャルエネルギーは古典軌道に沿った各点で ab initio 電子状態計算によって求めるため、あらかじめポテンシャル関数を作成する必要がなく、任意の化学反応に適用可能である。また、Surface Hopping 法[1]や、半古典 Ehrenfest 法[2]などと組み合わせることによって AIMD 法は非断熱遷移を伴う励起状態ダイナミクスに適用されており、今日ではワークステーションレベルの計算機で数十原子の励起状態ダイナミクスシミュレーションが可能になっている。

しかし、AIMD 法では原子核の運動は古典力学に基づき取り扱っているため、原子核の量子効果が考慮されていない。トンネル効果に代表されるような原子核の量子効果は、特に水素やプロトン移動反応で重要な役割をはたす。このような効果をあらわに取り扱ったシミュレーション手法が望まれるが、原子核の全ての自由度を量子力学的に扱うことは一部の小さな系に限られているため、AIMD 法のような古典的な分子動力学法の枠組みの中で量子効果を見積もることのできる手法が求められている。

本研究では、AIMD 法をトンネル効果が関与する系へ適用できる手法へと拡張し、非断熱遷移、トンネル効果を含んだ系へと適用可能な手法を開発することを目的とする。

#### 【手法】

トンネル効果を考慮する方法として Makri-Miller の半古典法[3]を採用した。Makri-Miller の半古典法は、古典軌道を走らせ、転回点(トンネル透過の始点)に到達する度に半古典(WKB)近似のもとでトンネル振幅を見積もる。単位時間あたりのトンネル振幅の増加量から、トンネル確率、トンネル分裂などを見積もることができる。シンプルかつ計算コストも大きくないことから大きな分子や電子励起状態への適用も期待できる方法である。Makri-Miller の半古典法を AIMD コードに実装して、アンモニア

の傘反転運動とマロンアルデヒドの分子内水素移動反応へと適用し、振動基底状態におけるトンネル分裂とその同位体効果の計算を行った。

## 【結果と考察】

アンモニアとその重水素置換体の基準振動モードに対応する零点振動エネルギーを与え、古典軌道を走らせて Makri-Miller の方法を適用した。振動基底状態におけるトンネル分裂について、計算結果と対応する実験値を表 1 に示す。NH<sub>3</sub>、ND<sub>3</sub> 共に実験値をよく再現していることがわかる。

表 1. トンネル分裂の計算値と実験値(cm<sup>-1</sup>)

	Cal.	Exp.[4]
NH <sub>3</sub>	0.87	0.79
ND <sub>3</sub>	0.078	0.053
HOCH=CH-CHO	19.8	21.6
DOCH=CH-CHO	2.28	2.9

つづいてマロンアルデヒドの分子内水素移動反応へと適用した。マロンアルデヒドは 21 自由度と自由度が大きく、各自由度に零点振動エネルギーを与えると本来はトンネル効果により起こる水素移動が古典的に障壁を越えて生じるケースが見られたため、初期条件として、重要な自由度 (O-O 環歪、O-H 伸縮) にのみ対応する零点振動エネルギーを与えることにした。全自由度を考慮するために他の 19 の振動自由度には温度に対応する古典的なエネルギー(=NkT、N: 自由度の数、k: ボルツマン定数、T: 温度)を与え、古典トラジェクトリを走らせて Makri-Miller の半古典法を適用した。シミュレーションの結果、トンネル分裂は温度 T に依存し (ただし T は実際の温度ではなくエネルギーの大きさを表すパラメータである)、温度が上るにつれてトンネル分裂が小さくなる傾向がみられたが、100K でトンネル分裂の値がほぼ収束をみせた。収束したトンネル分裂の計算結果を表 1 に示す。計算結果は、同位体効果を含めいづれも実験値をよく再現することが確認できた。

今後は励起状態で起こるトンネル反応への適用を計画している。

## 【References】

- [1] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [2] C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper, and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **121**,7658 (2004).
- [3] N. Makri and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **91**, 4026 (1989).
- [4] V. Spirko, J. Mol. Spectrosc. **101**, 30 (1983); S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, J. Am. Chem. Soc, **106**, 2260 (1984).

## 金属フタロシアニン二量体の分子構造に関する理論的研究

(山口大院理工<sup>a</sup>, 九州大高等研究機構<sup>b</sup>, 大阪大蛋白研<sup>c</sup>, 熊本大院自然<sup>c</sup>)

○隅本倫徳<sup>a</sup>, 川島雪生<sup>b</sup>, 横川大輔<sup>c</sup>, 堀 憲次<sup>a</sup>, 藤本 斉<sup>d</sup>

### 【序】

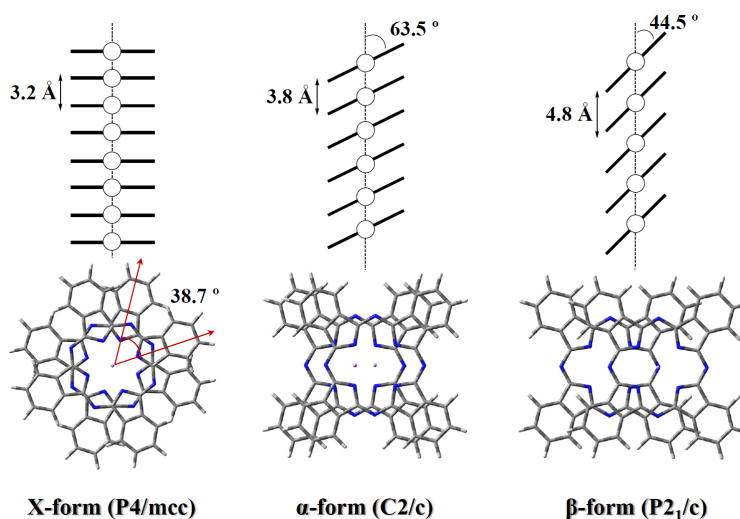
有機染料として知られているフタロシアニン (Pc) 類は、大きな環状  $\pi$  共役系を持ち、その触媒作用、半導体的性質に興味を持たれている。この Pc 類は多くの金属と錯体を作るが、リチウムやランタノイドの場合、空気中でも安定なラジカルとなる点が特に興味深い。特に、Pc の中心にリチウムの配位したリチウムフタロシアニン (LiPc) の紫外可視吸収スペクトルは、他の金属の Pc 錯体と異なっているなどの興味深い結果が知られている。

またこの LiPc は結晶に多形が存在することが知られており、これまでに、X-form、 $\alpha$ -form 及び  $\beta$ -form と名付けられた三種類の結晶系が粉末サンプルと薄膜で確認されている (Scheme 1)。X-form では、LiPc が真上に  $38.7^\circ$  ずつ回転して  $3.2 \text{ \AA}$  の面間距離で重なっていくもの、 $\alpha$ -form では、LiPc が回転せずに Li-Li との角度が  $63.5^\circ$  で水平方向ずれて重なっていくもの、 $\beta$ -form では、 $\alpha$ -form と似ているが Li-Li との角度が  $44.5^\circ$  で水平方向にずれて重なっていくものである。これらの結晶系の間では LiPc の分子間距離と電子雲の重なり方が異なるため、分子間相互作用の大きさが異なる。従って、結晶系により電子構造に違いが見られるはずである。興味深いことに、 $\alpha$ -form および  $\beta$ -form の吸収スペクトルは溶液中での吸収スペクトルと似ているが、X-form の吸収スペクトルとは全く異なる。このことは、LiPc の物性が結晶構造に強く依存し、閉殻系の電子構造を持つ一般的な MPc と異なるということを示している。

本研究では、LiPc 結晶系の構造や物性を二量体で再現及び評価すること目的<sup>1,2)</sup>としている。今回は、LiPc 二量体の構造決定に重要な汎関数の選定及び closed-shell フタロシアニンである MgPc の二量体構造との比較を行った。

### 【計算方法】

すべての計算は、Gaussian 03 及び Gaussian 09 プログラムを使用し、密度汎関数理論 (DFT) を用いて行った。構造最適化には、M06 を用いた。ポテンシャルエネルギー曲線の計算には、M06, B3LYP および PBE1PBEを使用し、Counterpoise 法を用いて基底関数重なり誤差 (BSSE) を考慮した計算を行った。すべての原子には、6-311G(d) 基底関数を使用した。



Scheme 1.

## 【結果と考察】

物性評価を行うに当たり、まずは構造決定を行わなければならない。過去の研究により Pc 二量体の計算は、汎関数や基底関数を注意深く吟味しなければいけないという報告<sup>3)</sup>がなされている。本研究ではまず M06/6-311G(d) レベルで最適化された LiPc 及び MgPc の単量体構造を用いて、三種類の結晶構造をモデルとした二量体を次の手法により最適化した。(1) X-type 二量体については、二分子の Pc 環を真上に重ね、その面間距離と回転角の最適化、(2)  $\alpha$ - 及び  $\beta$ -type 二量体については、二分子の面間距離と中心の M-M-N 角の最適化、をそれぞれ行った。このようにして得られた二量体の最適化構造を Figure 1 に示した。この三種類の二量体構造の Li-Li 及び Mg-Mg 間距離を変化させ、ポテンシャルエネルギー曲線を作成した。LiPc 二量体のポテンシャルエネルギー曲線を Figure 2 に示した。この図から、(1) PBE1PBE 及び B3LYP 汎関数は弱い分散相互作用を適切に評価できない、(2) open-shell 及び closed-shell の MPc 二量体において M06 汎関数は弱い分散相互作用を評価できるが、相対安定性を過大評価する可能性がある、(3) BSSE 補正は定量分析には重要な役割を果たす、ことがわかった。

## 【文献】

- 1) M. Sumimoto, S. Sakaki, S. Matsuzaki, H. Fujimoto, *Dalton Trans* **2003**, 31.
- 2) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *J. Comput. Chem.* **2011**, in press.
- 3) N. Marom, A. Tkatchenko, M. Scheffler, L. Kronik, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 81.

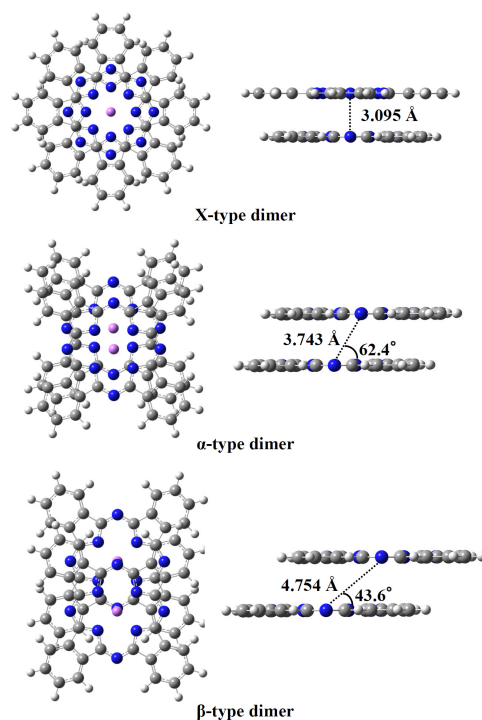


Figure 1. Optimized geometries of the X-,  $\alpha$ - and  $\beta$ -type LiPc dimers.

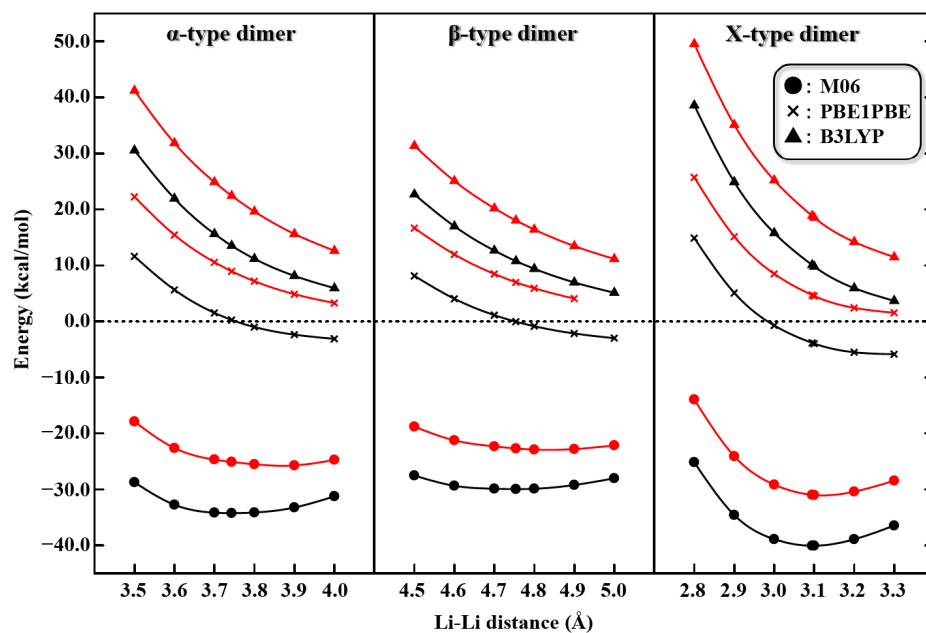


Figure 2. Potential energy curves for the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and X-type LiPc dimers, which were obtained by single point calculations with the PBE1PBE, B3LYP, and M06 functional systems while varying the Li-Li distance. The red and black colors show the PECs with and without BSSE corrections, respectively.

【序】レーザーによる多原子分子の振動量子制御を困難にしている要因として、分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational Relaxation = IVR) に代表される分子内振動緩和の存在が挙げられる。本研究では、IVR の初期過程が振動固有状態間の干渉による位相緩和に起因していることを考慮し、レーザーパルスの可干渉性を利用した位相関係の回復を透して振動緩和過程の抑制を試みる。この際、2 準位系力学の解釈に使用されるブロッホベクトルモデルを多準位系に拡張し、フォトンエコーや核磁気共鳴法におけるパルスシーケンスによる位相回復手法の描像を適用する。

【理論】図1の様な Bixon-Jortner (BJ)モデル準位系を考える。初期状態 $|i\rangle$ と光学遷移が許容である中間状態 $|m\rangle$ がレーザー場 $u(t)$ と結合している。一方、中間状態 $|m\rangle$ は等間隔 $\varepsilon$ で分布しているバックグラウンド準位 $\{|B_j\rangle\}$ と等しい強度 $v$ で結合しており、これによって振動緩和が引き起こされる。全系のハミルトニアン $\hat{H}$ は双極子相互作用近似の下で

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{BG} + \hat{W} + \hat{V}(t) \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 $\hat{H}_0$ 、 $\hat{H}_{BG}$ 、 $\hat{W}$ 、 $\hat{V}(t)$ は、系、バックグラウンド準位 $\{|B_j\rangle\}$ 、系と $\{|B_j\rangle\}$ との相互作用、 $|i\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ 間の光学過程の相互作用 ( $\mu_{gm}$ は双極子モーメント) にそれぞれ対応しており、

$\hat{H}_0 = \hbar\omega|g\rangle\langle g|$ 、 $\hat{H}_{BG} = \sum_j E_j|B_j\rangle\langle B_j|$ 、 $W = v\sum_j(|m\rangle\langle B_j| + \text{h.c.})$ 、 $V(t) = u(t)(\mu_{gm}|g\rangle\langle m| + \text{h.c.})$ である。また、エネルギーの基準点を $|m\rangle$ の固有エネルギーにとり、 $u(t)$ は $|i\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ 遷移に共鳴する様に $u(t) = u_0 \cos[\omega t + \delta]$  (初期位相:  $\delta$ ) と設定している。本研究では、相互作用表示のシュレディンガー方程式

$$\frac{d}{dt}|\tilde{\Psi}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}(H_{BG} + \tilde{W} + \tilde{V}(t))|\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2)$$

を取り扱う。ここで、 $|\tilde{\Psi}(t)\rangle = e^{i\hbar\hat{H}_0 t}|\Psi(t)\rangle$ 、 $\tilde{V}(t) = e^{+i\hbar\hat{H}_0 t}V(t)e^{-i\hbar\hat{H}_0 t}$ 、 $\tilde{W}(t) = e^{+i\hbar\hat{H}_0 t}\hat{W}e^{-i\hbar\hat{H}_0 t}$ である。この変換は角振動数 $\omega$ で回転する回転座標系への移行に対応している。また、回転波近似を適用すると $\tilde{V}(t)$ 、 $\tilde{W}(t)$ は時間依存しない形 $\tilde{V}$ 、 $\tilde{W}$ に変形される。そこで、パルス照射中は $\tilde{V} \gg \tilde{W}$ を仮定し $\tilde{V}$ を対角化する様に基底変換を行った後、 $\tilde{W}$ による時間発展を1次摂動として取り込むことにより照射中の時間発展演算子 $\tilde{U}_{\text{opt}}(t, \delta)$ の解析的表現を得る。一方、パルス間 ( $\tilde{V} = 0$ ) における時間発展演算子 $\tilde{U}_{\text{free}}(t)$ は、 $\tilde{W}$ を対角化するユニタリー変換 $\Lambda = X^\dagger \tilde{W} X$ を用いて、 $\tilde{U}_{\text{free}}(t) = X \exp[-i\Lambda t] X^\dagger$ と与えられる。以上より、 $n$ 個のパルスからなるパルスシーケンス照射下における系の時間発展演算子 $\tilde{U}_{\text{seq}}^{(n)}(t)$ を、 $\tilde{U}_{\text{seq}}^{(n)}(t) = \tilde{U}_{\text{free}}(t) \prod_{i=1}^n \tilde{U}_{\text{free}}(\tau^{(i,i-1)}) \tilde{U}_{\text{opt}}(\Delta t^{(i)}, \delta^{(i)})$ と求めることが出来る。ここで、 $\Delta t^{(i)}$ 、 $\delta^{(i)}$ は $i$ 番目のパルスのパルス持続時間及び初期位相、 $\tau^{(i,i-1)}$ は $i-1$ 番目と $i$ 番目のパルス間の時間間隔を表し、時刻 $t$ は $t = t' + \sum_{i=1}^n \Delta t^{(i)} + \sum_{i=1}^{n-1} \tau^{(i+1,i)}$ で定義される。初期状態 $|i\rangle$ にパルスシーケンスを

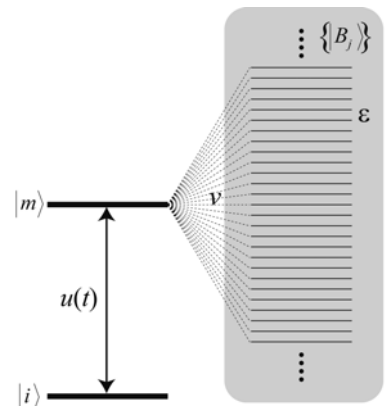


図1 Bixon-Jortner モデル準位系



照射した後の系の状態は  $|\tilde{\Psi}(t)\rangle \equiv \tilde{U}_{\text{seq}}^{(n)}(t)|i\rangle$  で与えられるため、任意の目標状態  $|f\rangle$  との差  $|\delta\tilde{\Psi}\rangle \equiv |f\rangle - |\tilde{\Psi}\rangle$  を関数  $I(t', \dots, \tau^{(i-1)}, \Delta t^{(i)} \dots) = \langle \delta\tilde{\Psi} | \delta\tilde{\Psi} \rangle \geq 0$  で評価し、 $I$  を最小化することによりパルスシーケンスのパラメータ  $(t', \dots, \tau^{(i-1)}, \Delta t^{(i)} \dots)$  の最適化が可能となる。

【結果】BJ モデル系のパラメータを  $\nu = 0.01$ 、 $\varepsilon = 0.01$ 、 $\alpha = 0.0$ 、光学過程の相互作用強度を  $u_0\mu_{ge} = 1$  とした。今、 $\tilde{W}$  を対角化して得られる分子固有状態  $\{|\phi_j\rangle\}$  を用いて  $|\tilde{\Psi}(t)\rangle = a|i\rangle + \sum_j c_j(t)|\phi_j\rangle$  と表す。この時、 $b = \sqrt{1-a^2}$ 、 $\alpha_j = \arg[a_j]$ 、 $\beta_j = \arg[c_j]$  を用いて、 $j$  番目のブロッホベクトル  $\mathbf{B}_j$  を  $\mathbf{B}_j = (ab \cos[\alpha - \beta_j], -ab \sin[\alpha - \beta_j], (a^2 - b^2)/2)$  と定義する。この定義によると状態  $|i\rangle$  は  $Z$  軸方向の単位ベクトル  $(0, 0, 1)$  の集合に対応し、 $|i\rangle$  に  $\pi/2$  パルスを照射することによって生成する重ね合わせ状態  $|f\rangle \equiv (|i\rangle + |m\rangle)/\sqrt{2}$  は  $(0, -1, 0)$  の集合として表現される (図 2(a)参照)。この状態  $|f\rangle$  は状態  $|m\rangle$  に起因する位相緩和を伴い、準位分布は  $\pi/2$  パルス照射後時間と共にバックグラウンド状態へ流出する (図 2(b'))。この過程は、ブロッホベクトル  $\{\mathbf{B}_j\}$  が  $XY$  平面上に扇状に広がることに対応する (図 2(b))。そこで、この状態にパルスシーケンスを適用し重ね合わせ状態  $|f\rangle$  (図 2(a)) を再生させることを試みた。パルスシーケンスとしては、互いに逆位相である2つのパルスをパルス長  $p$ 、パルス間隔  $f$  で照射し、その後  $t'$  だけ時間発展させる描像、すなわち  $\tilde{U}_{\text{free}}(t')\tilde{U}_{\text{opt}}(p, 0)\tilde{U}_{\text{free}}(f)\tilde{U}_{\text{opt}}(p, \pi)$  を採用した。 $I(t', p, f)$  の値が最小になる様に、パルスシーケンスのパラメータを決定したと

ころ、 $t' = 0.777834$ 、 $f = 2.31516$ 、 $p = 0.10548$  となった。図 2(c')~(f') にパルスシーケンス照射中の準位分布、図 2(c)~(f) にブロッホベクトルの時間発展を示す。図 2(c') でブロッホベクトルの集合は北半球を最初の  $\pi/2$  パルス照射の時とは逆の方向に運動する。パルス間の時間  $f$  の間に扇状に広がったブロッホベクトルは、一旦収束し再度扇状に開く (図 2(d'))。この後、パルス長  $p$  の照射によって再度北半球を移動して  $XY$  平面上に集められたブロッホベクトルは、 $t'$  だけ時間発展することにより再び収束し目標状態の  $|f\rangle$  にほぼ到達している。対応する準位分布も、 $|i\rangle$  と  $|m\rangle$  が 50% ずつ含まれる状態にほぼ回復している (図 2(f') の終時刻参照)。

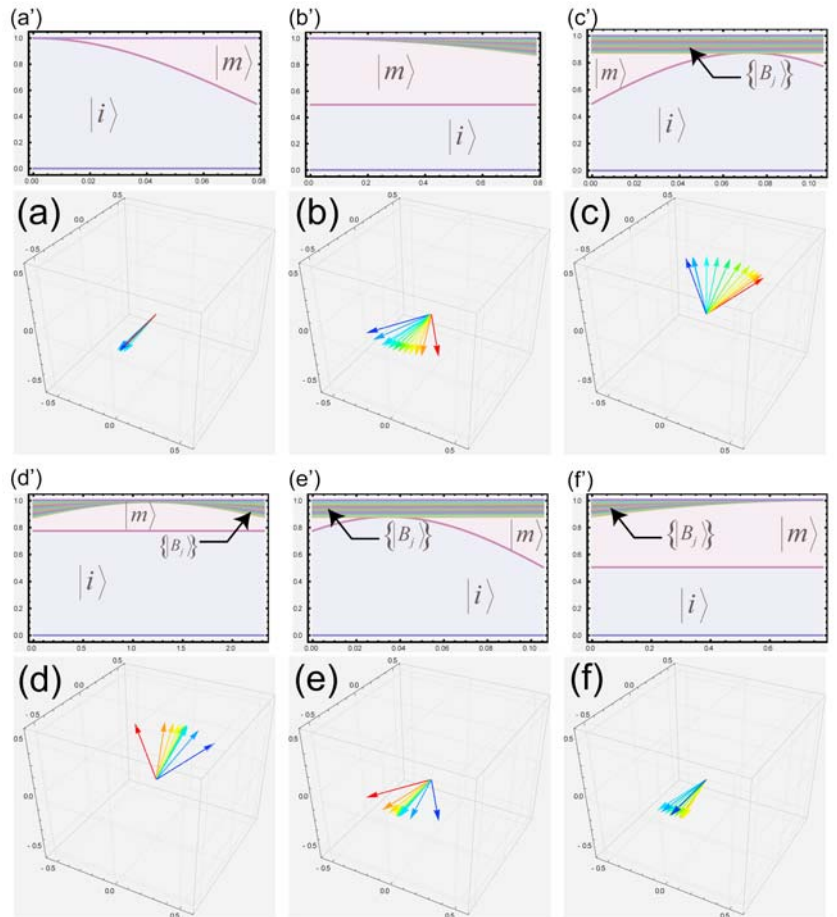


図 2 初期状態  $|i\rangle$  に順番に以下の演算子 (a')~(f') を演算した場合 (パルスシーケンス照射下) での準位分布、ブロッホベクトルの時間変化: (a')  $\tilde{U}_{\text{opt}}(\pi/2, 0)$ , (b')  $\tilde{U}_{\text{free}}(\pi/4)$ , (c')  $\tilde{U}_{\text{opt}}(p, \pi)$ , (d')  $\tilde{U}_{\text{free}}(f)$ , (e')  $\tilde{U}_{\text{opt}}(p, 0)$ , (f')  $\tilde{U}_{\text{free}}(t')$ : (a)~(f) は各時間発展の終時刻でのブロッホベクトル



## ジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップ振動と

## Stone-Wales 欠陥

(明治薬大) ○溝口 則幸

## 序論

炭素ナノチューブにおける欠陥は炭素ナノチューブの物理的な性質(電子的性質、力学的強度、光学的性質)に大きな影響を与える。欠陥には空孔、Stone-Wales 欠陥、水素原子やフッ素原子などのヘテロ原子がある。これらの欠陥は成長の途中に生じたり、化学的処理や力学的変形などによっても生じる。

欠陥のないジグザグ炭素ナノチューブは、その HOMO-LUMO ギャップが筒の円周上のベンゼン環の数の増大と共に周期 2 で振動することが知られている。本研究では、半経験的方法の一つである PM3 を用いて、Stone-Wales 欠陥が  $(n,0)_m$  ジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップの振動にどのような影響を与えるのかを理論的に検討した。ここで、 $m$  は六員環の層の数を表す。

Stone-Wales 欠陥とは六員環の一つの結合が 90 度回転して、4 つの六員環が二つの七員環と二つの五員環となるものである。ジグザグ炭素ナノチューブにおける Stone-Wales 欠陥には図 1 に示す二種類の配置 H 型と V 型がある。

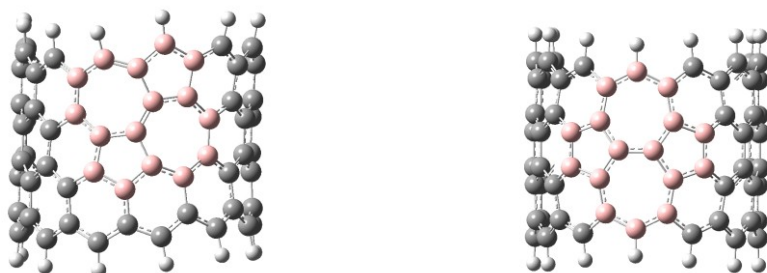


図 1  $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブにおける Stone-Wales 欠陥の二つの配置 H 型と V 型

## 不安定性

H 型であるか V 型であるかによらず Stone-Wales 欠陥をもつジグザグ炭素ナノチューブは欠陥をもたないジグザグ炭素ナノチューブよりも、エネルギーが高く、より不安定である。不安定化の度合は Stone-Wales 欠陥の配置により異なり、V 型の方が H 型よりも、不安定化が大きい。この結果はナノチューブの長さ  $m$  に依らない。その一例として、 $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブのエネルギーを図 2 に示した。

## HOMO-LUMO ギャップの振動

H 型であるか V 型であるかによらず Stone-Wales 欠陥をもつジグザグ炭素ナノチューブ HOMO-LUMO ギャップは欠陥をもたないジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップと同じように、筒の円周上のベンゼン環の数  $n$  の増大と共に周期 2 で振動する。しかし、Stone-Wales 欠陥の存在は HOMO-LUMO ギャップの大きさに影響を与え、その影響の大きさ

は Stone-Wales 欠陥の配置により異なる。H 型の Stone-Wales 欠陥の HOMO-LUMO ギャップの大きさへの影響は無視できるほど小さい、つまり、H 型の Stone-Wales 欠陥は HOMO-LUMO ギャップの大きさに影響を与えない。一方、V 型の場合には、HOMO-LUMO ギャップは欠陥のないジグザグ炭素ナノチューブのそれよりも広くなる。その一例として、 $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップを図 3 に示した。

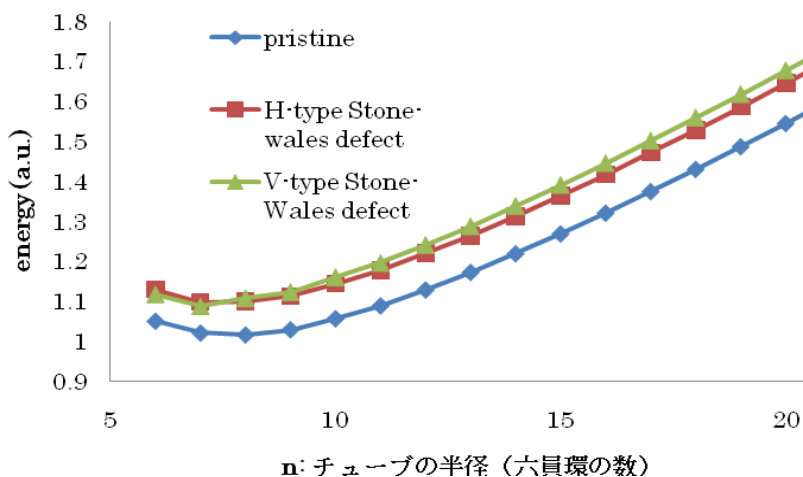


図 2 Stone-Wales 欠陥をもつ $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブのエネルギー

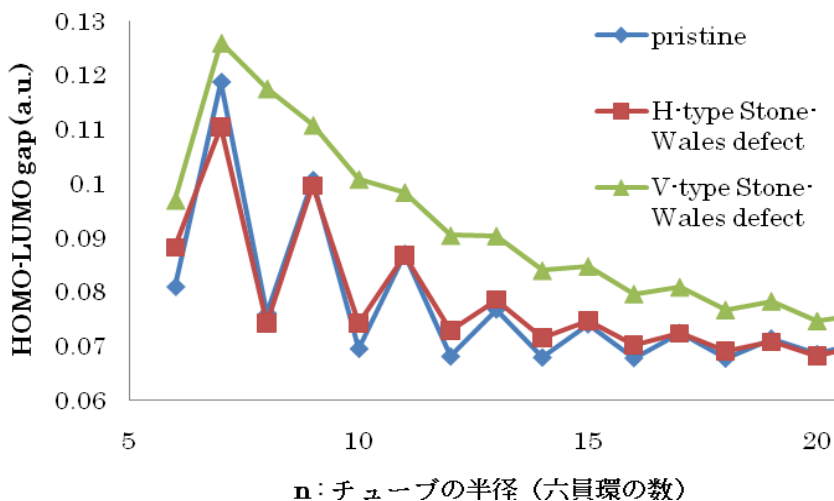


図 3 Stone-Wales 欠陥をもつ $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップ

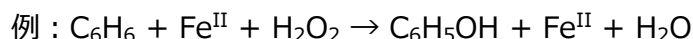
### 結論

Stone-Wales 欠陥の導入により、ジグザグ炭素ナノチューブは不安定化される。対称性の低下にもかかわらず、Stone-Wales 欠陥をもつ  $(n,0)_3$  ジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップは筒の円周上のベンゼン環の数  $n$  の増大と共に周期 2 で振動する。しかし、V 型の Stone-Wales 欠陥の導入は、エネルギーを増加させるにもかかわらず、欠陥のないジグザグ炭素ナノチューブの HOMO-LUMO ギャップを広げ、化学的反応性を小さくする。

## 水和鉄による過酸化水素の解離反応：反応経路の自由エネルギー解析

(名大院・情報科学、JST-CREST) ○山本典史、古賀伸明、長岡正隆

**序論** 溶液中に遊離した遷移金属が触媒する化学反応は、均一触媒系のミニマムな典型例である。たとえば、鉄イオンと過酸化水素の混合溶液である Fenton 試薬は、有機化合物の酸化分解や芳香族炭化水素類のヒドロキシル化反応



を触媒する作用をもつ。この Fenton 反応の具体的機序として、過酸化水素の解離反応



で発生するヒドロキシルラジカル種が酸化剤として作用する機構が提唱されていた。しかし近年、過酸化水素の解離反応



の結果、4 価の高い酸化状態を持つ酸化鉄イオン（フェリルオキシイオン）を発生する機構が新たに提案されている。水溶液中に遊離した鉄イオンは、2 価及び 3 価の酸化状態でのみ安定に存在し得るため、4 価の高い酸化状態を生成するに至る反応過程は興味深い。また、P450 などのヘム酵素による触媒サイクルでは、フェリルオキシ型ヘムが反応中間体としての基軸的役割を担うことから、生物学的見地からも、Fenton 反応の分子機序は興味深い。

本研究では、第一原理分子動力学計算とストリング法 [1] を組み合わせ用いることで、溶媒内 Fenton 反応の理論解析に取り組んでいる。今回の発表では、Fenton 反応によりフェリルオキシイオンが生成する反応経路（最小自由エネルギー経路）について報告する。

**方法** 溶液内 Fenton 反応のモデルとして、過酸化水素と二価鉄の複合体  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)$  を水溶液  $(\text{H}_2\text{O})_{32}$  に溶解させた状態を始原系に準備した。ストリング法では、この始原系と生成系  $\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{O}^{2-})+(\text{H}_2\text{O})_{32}$  を繋ぐ経路について、21 個のレプリカによる離散化を行い、各レプリカを内部座標の組（計 20 自由度）により定義した。レプリカ毎に Car-Parrinello 第一原理 MD 法によるサンプリングを行い、反応経路に沿った全自由エネルギーを最小化するようにレプリカを最適化することで、最小自由エネルギー経路を決定した。

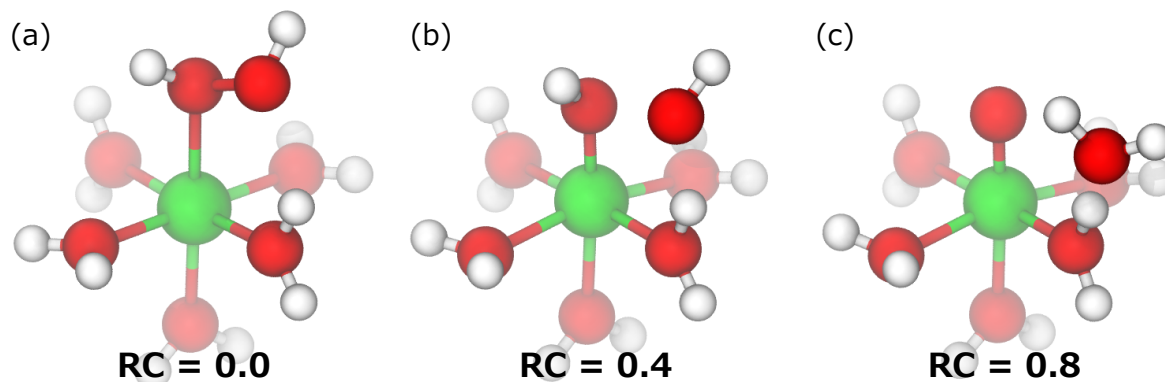


図 1：反応経路に沿った構造変化（RC = Reaction Coordinate）

**結果** ストリング法を用いて定めた最小自由エネルギー経路に沿って、構造変化 (図 1)、内部座標変化 (図2a)、スピン密度変化 (図2b)、自由エネルギー変化 (図2c) を解析した。

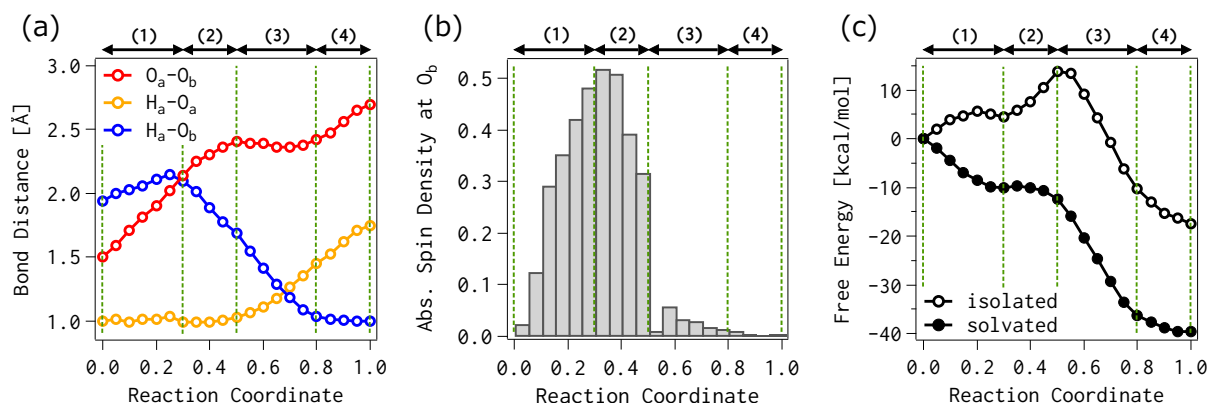


図 2 : 反応経路に沿った内部座標変化・スピン密度変化・自由エネルギー変化

**考察** 反応経路に沿った分子物性の変化 (図 2) を見ると、挙動の異なる 4 つの素過程に区別できる。つまり、フェリルオキシオンを生成するに至る Fenton 反応の経路は

- (1) O-O 結合解離、(2) 水素結合形成、(3) プロトン移動、(4) 水分子脱離

の各過程を段階的に辿ることが明らかになった (図 3)。

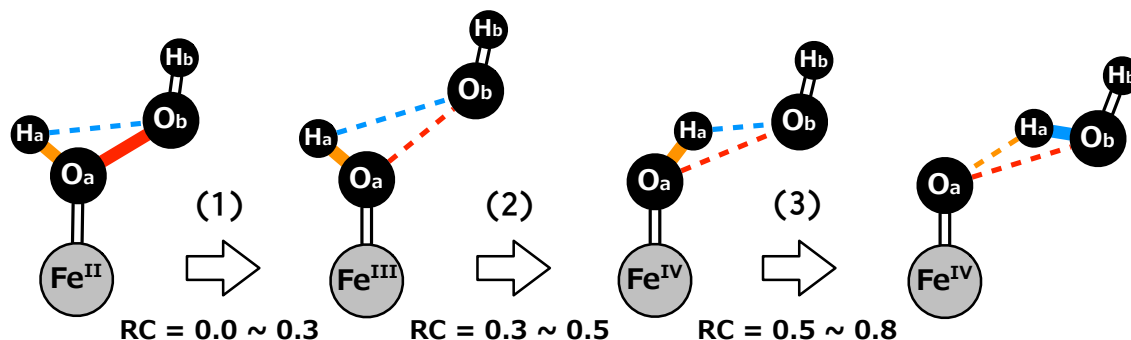
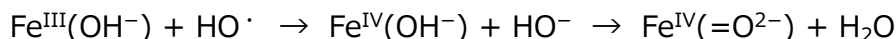


図 3 : フェリルオキシオンの生成過程 (RC = Reaction Coordinate)

この場合、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 結合解離により生成する HO フラグメント上のスピン密度は、水素原子の移動が始まる直前に急減する (図 2b)。このことから、HO フラグメントへの電子移動が先導して起こり、その後、プロトンとしての移動が次のように起こると考えられる：



以上で紹介した溶液内 Fenton 反応の振る舞いは、孤立モデル系 Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> とは著しく異なることも明らかになった。例えば、自由エネルギー変化 (図2c) を比較すると、溶液内反応は経路に沿い円滑に進行する。一方、孤立モデル系では、結合解離や水素原子の移動に伴う 5 ~ 15 kcal mol<sup>-1</sup> 程度のエネルギー障壁が現れる。このように Fenton 反応では、溶媒分子の相互作用が反応過程を左右する重要な役割を担うことが明らかになった。

ポスター発表では、溶媒和分子が再配向する様子など、Fenton 反応で観測される様々な興味深い振る舞いについて紹介し、基軸となる分子機序について議論する予定である。

## 4P120

Ab initio propagator calculation for the excited states of zinc-porphyrin;

The practical use of self-energy

(\* 立教大院理, \*\* 金沢大院自然) ○齋藤雅明\*, 井田朋智\*\*, 望月祐志\*

[序]

ポルフィリンは代表的なテトラピロール化合物であり、中心に2価の金属が配位する事に依り安定な錯体を形成する事が知られている(図1). またポルフィリン類及びその金属錯体は450nm付近に量子収率が100%近い、B帯と呼ばれる強い吸収を示し、また600nm付近にもQ帯と呼ばれる吸収を持つ. これらの特徴的な吸収挙動は配位子や周囲のタンパク場の影響に敏感である為に、生体中に存在するこれら化学種は太陽輻射のほぼ全域を効率良く捕集する事が可能である. この性質の為にポルフィン誘導体はまた、太陽電池の光捕集材料としても関心を集めている.

こういった背景から、ポルフィリンの励起状態の高精度な理論計算には非常に関心が寄せられているが[1,2], 安定な共役電子系を有する為に2, 3電子励起が強く混入し、更には励起状態が非常に近接して存在する為に単配置理論での正確な計算には高次の寄与までの繰り込みが必須である事が知られている[3]. そこで本発表では分極伝播関数法の一つである2次の代数的作図伝播関数(ADC(2))に部分規格化を施す事で、相関の取り扱いを改良しポルフィリン及びその亜鉛錯体の励起状態の正確な再現を試みる. この方法は単配置に基づく擬縮退的摂動論である為に、CIS(D)といったエネルギーにのみ相関を導入するアプローチと比してより適していると考えられる.

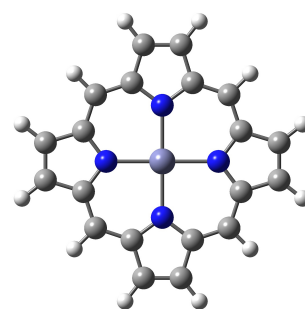


図1: ポルフィリン金属錯体

[理論]

2次の代数的作図伝播関数とは、2次のMøller-Plesset摂動(MP2)のレベルで励起エネルギー及び波動関数をwell-balancedに取り扱う処方であり、次のエネルギーに依存した応答行列に関する固有値方程式として与えられる:

$$A_{ia,jb}(\omega) = \frac{1}{2}(1 + P_{ij}P_{ab})\langle\Phi_0|[\tau_i^{\dagger a}, H(1 + T^{(1)})]\tau_j^b|\Phi_0\rangle + \frac{1}{4}\sum_{klcd}\frac{\langle\Phi_i^a|H|\Phi_{kl}^{cd}\rangle\langle\Phi_{kl}^{cd}|H|\Phi_j^b\rangle}{\langle\Phi_{kl}^{cd}|\omega + H^{(0)} - E^{(0)}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle} \quad (1)$$

ここで $\tau$ は一電子置換演算子であり、 $\Phi$ ,  $T$ はそれぞれハートリーフック軌道より作られる行列式、1次の波動演算子を表す. 式(1)で与えられる応答行列の固有値はNewton-Raphson法で高速に求める事が可能であり、CC2-LRと比して、応答行列が対称である事から励起エネルギーに虚部が表れる懸念も無い[4]. 式(1)の右辺第一項は基底-励起状態間の相関補正の差分(DC)を与え、第二項は電子遷移に伴う軌道緩和(OR)の寄与を表す.

部分規格化(PR)に基づくADC(2)の改良はDC部分に表れる1次の2電子励起振幅を、部分規格化を施した振幅で置き換える事により成される. 部分規格化の目的はMP2波動関数におい

て、電子対毎の相関を記述する対相関関数を規格化する事で対相関エネルギーを補正する事にある。この際にトポロジカルファクターを用いる事で大きさに関する無矛盾性、ユニタリー変換不変性を保持する事が可能である。MP2では相関エネルギーは、単に対相関エネルギーの総和としてのみ与えられ、対同士の相関やより多体の効果は考慮されない為に相関が過大評価される傾向がある事が知られている。部分規格化を施したPR-MP2では、正にこういった振る舞いが幾分是正される事が知られている [5]。またPR振幅を用いたCIS(D)法は既に望月らにより開発されており、従来のCIS(D)法による値と比して実測値と良好な一致を見せる [6]。

#### [計算]

ポルフィリン (H<sub>2</sub>P) 及び亜鉛錯体 (ZnP), マグネシウム錯体 (MgP) について B3LYP/6-31G\* レベルで構造最適化し、同じ基底関数を用いて CIS, CIS(D), ADC(2), PR-ADC(2) 計算を行い Grimme らによる DFT/MRCI[2] 及び SAC-CI[1] との比較を行った。構造最適化には Gaussian09 プログラムを用い、励起エネルギー計算には PSI3, 及び開発バージョンの PSI4 プログラムを用いた。ポルフィリン類に特徴的に見られる Q, B 帯は (HOMO, HOMO-1)→(LUMO, LUMO+1) の遷移であり典型的な  $\pi \rightarrow \pi^*$  励起である為、基底関数としては 6-31G\* で十分と考えられる。

#### [結果]

ADC(2) は CIS(D) と同様に 2 次の理論である為に、2 電子励起は 0 次で記述するが CIS(D) と比してより実測値及び DFT/MRCI と近い値となる事が言える。更に部分規格化を施した PR-ADC(2) では更に実測値と近い値が得られ、確かに相関の記述が改善されている事が分かる。部分規格化の導入は高々  $O(N^4)$  コストで可能であるため、擬縮退を含む系に対して ab initio に励起エネルギーを計算する非常にリーズナブルな手法であると言える。当日には更に自己エネルギーシフトを施した値も示し、ポルフィリン類の励起エネルギーの正確な再現を試みる。

The excitation energies for ZnP and MgP calculated by various methodologies and the observed values.

	CIS	CIS(D)	ADC(2)	PR-ADC(2)	DFT/MRCI*	SAC-CI**	Obs.*,**
ZnP							
Q	2.54	2.79	2.53	2.33	2.21	1.84	2.28
B	4.70	3.47	3.59	3.43	3.28	3.50	3.04, 3.22, 3.05
MgP							
Q	2.49	2.75	2.47	2.26	2.16	2.01	2.07, 2.14
B	4.70	3.49	3.56	3.39	3.25	3.63	3.05, 3.18

\*, \*\* These are from Ref.[2] and [1], respectively, and references therein.

#### [文献]

[1] T. Miyahara, H. Nakatsuji, J. Hasegawa, *et. al.*, J. Chem. Phys. **117**, 11196 (2002). [2] A. B. J. Parusel, and S. Grimme, J. Porph. Phthal. **5**, 225 (2001). [3] P.-D. Fan, M. Valiev, and K. Kowalski, Chem. Phys. Lett. **458**, 205 (2008). [4] C. Hättig, Adv. Quantum Chem. **50**, 37 (2005). [5] C. E. Dykstra, and E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. **78**, 226 (2000). [6] Y. Mochizuki, and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **443**, 389 (2007).



## 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

(名大院・情報科学<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○竹中規雄<sup>1,2</sup>, 北村勇吉<sup>1</sup>, 小谷野哲之<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2</sup>

【序】量子力学的(QM)/分子力学的(MM)分子動力学 (QM/MM-MD)法は、様々な凝集分子系を取り扱うための統計的なサンプリング手法として、計算精度と計算時間のバランスから非常に有効である。ただし、QM/MM-MD 法の計算精度は、QM 溶質の計算精度だけではなく、QM 溶質と MM 溶媒間の相互作用の精度にも強く依存している点は見落とされがちである。特に、非静電相互作用は Lennard-Jones 関数などを用いて経験的に扱われるため、パラメータを適切に与える必要がある。QM-MM 間の相互作用を適切に取り扱うため、これまでに以下の 3 つの方法が提案されてきた。

- ① QM-MM 間の非静電相互作用を記述する経験的パラメータの最適化法 [1,2]
- ② 誘起分極可能な MM 溶媒モデルを組み合わせた方法 (QM/MM-pol 法) [3]
- ③ QM 領域を溶質の周りの溶媒にまで拡張する方法 [4-7]

①の方法では、適切な参照値を必要とするため汎用性に乏しい点と QM 溶質の電子状態が著しく変化する場合には最適化が困難である点が問題である。また、②の方法では、誘起分極を古典的に考慮可能であるが、経験的パラメータの最適化が必要な点は同じである。①と②の方法に対し、③の方法では、QM 溶質近傍の溶媒との相互作用を量子力学的に取り扱うことにより、パラメータ依存性が緩和され、QM 的に誘起分極効果も考慮される。van der Waals 相互作用等を表す非静電相互作用は、近距離で特に大きく寄与することを考えれば、③の取り扱い是非常に有効であるといえる。

しかしながら、③の方法では、溶媒を QM 領域と MM 領域に分割するため、それらの間の入れ替わりが起こった場合に、溶媒の勾配が不連続になってしまう点が大きな問題である。このため、2つの領域の間に **Smoothing (SM)領域**を設けて、入れ替わる溶媒の勾配を滑らかに変化(順応)させる必要がある。したがって本研究では、本手法を**順応階層型 QM/MM-MD 法**と呼ぶ。

【理論と方法】順応階層型 QM/MM-MD 法では、SM 領域の溶媒分子とそれ以外の分子との作用反作用を満たさなければならない。そこで本研究では、近年提案された方法[5,6]に基づいて、元の QM 領域だけでなく、SM 領域の分子数( $N$ )の数だけ QM/MM 計算を実行し、合計  $N+1$  個の QM/MM ポテンシャル  $V^a$  ( $a = 0, \dots, N$ )の微分  $\nabla_r V^a$  を重み付け平均して系の勾配を定義した。このとき、系の運動方程式と全エネルギーは以下のように与えられる。

$$\mathbf{M} \frac{d^2 \mathbf{r}^N}{dt} = - \sum_{a=0}^N \sigma^a(\mathbf{r}^N, t) \nabla_r V^a(\mathbf{r}^N, t) \quad \left( \sum_{a=0}^N \sigma^a(\mathbf{r}^N, t) = 1 \right) \quad (1)$$

$$V^{\text{ad}}(\mathbf{r}^N, t) = \sum_{a=0}^N \sigma^a(\mathbf{r}^N, t) V^a(\mathbf{r}^N, t) - \int_r \sum_{a=0}^N \nabla_r \sigma^a(\mathbf{r}^N, t) V^a(\mathbf{r}^N, t) d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{M}$  と  $\mathbf{r}^N$  は系の質量と座標のベクトルであり、 $\sigma$  は分割  $a$  の重み関数である。この際に、SM 領域の定義として、従来は溶質からの距離を用いた**距離順応階層型(図 1(a))**の取り扱いが採用されてきたが、この場合には QM 領域の分子数が不連続となり、連続的なトラジェクトリを得るのが困難となる。この問題点を解消するため、本研究では、分子数を用いた**分子数順応階層型(図 1(b))**の取り扱いを新しく提案した[7]。

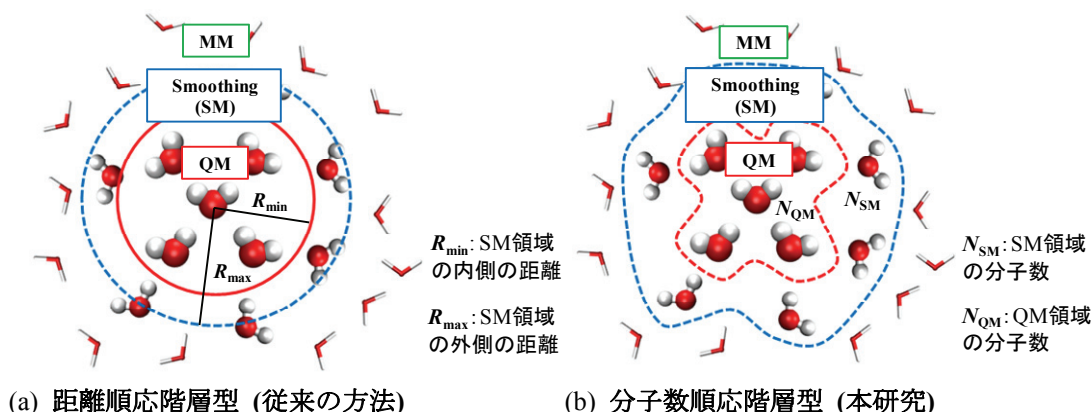


図 1 順応階層型 QM/MM-MD 法における Smoothing (SM) 領域の定義

**【結果と考察】** 本研究では、テスト系として純粋な水分子系(MM 溶媒には SPC/E モデルを採用)へ本手法を適用した。このとき、系の水分子のうち1個をQM溶質とし、その近傍の溶媒水分子も QM 領域へ含めた計算を行った(図 1 参照)。図 2 では、溶媒の入れ替えに伴う勾配の誤差を評価するため、距離順応階層型と分子数順応階層型の2つの QM/MM-MD 法に対し、NVE 系の全エネルギーの比較を行った。この際に、本計算では、系の全エネルギーを保存させるため、QM/MM-Ewald 法を採用した。その結果、距離順応階層型では、系の全エネルギーが不連続になるのに対して、分子数順応階層型では、距離順応階層型と比較してエネルギーの保存性が大幅に改善されることが判った。また、表 1 では、分子数順応階層型 QM/MM-MD 法のエネルギーの誤差を調査した。表で示すように、SM 領域がない( $N_{SM} = 0$ )の場合には、誤差は非常に大きくなる。また、エネルギーの誤差は、SM 領域の分子数の増加につれて必ずしも小さくなるわけではない。これは、SM 領域の増加に伴い、層と層の間の交換頻度も増加するためである。当日は、水和構造の解析結果についても詳細に報告する。

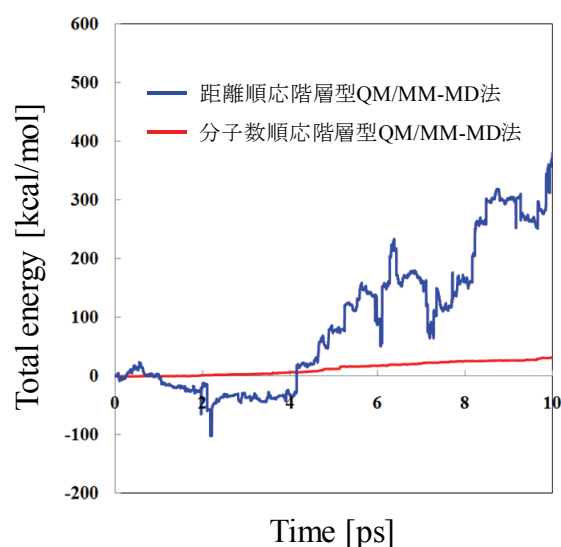


図 2 NVE 系の全エネルギー

(距離順応階層型:  $R_{min} = 3.0 \text{ \AA}$ ,  $R_{max} = 4.0 \text{ \AA}$   
 分子数順応階層型:  $N_{QM} = 6$ ,  $N_{SM} = 4$   
 平均分子数と平均距離が一致するように選択)

表 1 NVE 系の全エネルギーの誤差

		Energy drift in kcal/mol per 1ps			
		$t$ (fs)	$N_{SM} = 0$	$N_{SM} = 4$	$N_{SM} = 16$
$N_{QM} = 5$ ( $H_2O + 4 H_2O$ )	0.1	71.2	0.2	0.2	
	0.5	85.4	1.3	1.0	
	1.0	59.0	2.2	2.7	
(1 step毎の交換頻度)		1.0	(0.021)	(0.15)	(0.79)

- [1] N. Takenaka, Y. Koyano, M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, **485**, 119 (2010).  
 [2] Y. Koyano, N. Takenaka, Y. Nakagawa, M. Nagaoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 486 (2010).  
 [3] Z. Lu, Y. Zhang, *J. Chem. Theor. Comp.*, **4**, 1237 (2008).  
 [4] (a) T. Kerdcharoen, K. R. Liedl, B. M. Rode, *Chem. Phys.*, **211**, 313 (1996). (b) T. Kerdcharoen, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 257 (2002).  
 [5] A. Heyden, H. Lin, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2231 (2007).  
 [6] R. E. Buló, B. Ensing, J. Sikkema, L. Visscher, *J. Chem. Theor. Comp.*, **5**, 2212 (2009).  
 [7] N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, M. Nagaoka, *to be submitted*.



## 4P122

希ガスマトリックス中における振動分光シミュレーション: XeBeO への適用

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>)

○新見 佳祐<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 小野 ゆり子<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

【背景】 不安定分子種の分光定数を測定する手段として、希ガスの不活性な性質を利用した「希ガスマトリックス単離法」が広く利用されている。この手法では「希ガスの影響は無視できる」と仮定されているが、近年、対象分子種に対して希ガス原子が特異的に結合を形成する例がいくつか報告されており、この場合にはマトリックス単離法による分光データを見直す必要が生じてきている。分子種に希ガス原子が結合した希ガス化合物（複合体）の高精度 *ab initio* 電子状態計算に基づく分光定数の決定は数多くなされているが、周囲のマトリックスの影響も考慮した、より実在に近い環境での計算報告例はほとんどない。

BeO は、希ガス原子(Rg = Ar, Kr, Xe)と強く結合することが以前より報告されており、化合物生成により BeO の伸縮振動スペクトルは大きくブルーシフトする。Veldcamp と Frenking は、BeO の電荷が大きく偏っていることにより、希ガス化合物が生成することを *ab initio* 計算により示し、XeBeO の場合、BeO の振動数が約 110cm<sup>-1</sup>ブルーシフトすることを示した[1]。しかし、このシフト量は、実際の Xe マトリックス中で観測されるシフト量 25cm<sup>-1</sup>に対してかなり大きい(表 1)。この差異は、振動数シフトが希ガス化合物生成のみによるものではなく、周囲のマトリックスの影響が無視できないことを示唆している。

そこで本研究では、モンテカルロシミュレーションにより、Xe または Ar マトリックス中の BeO の振動数を計算し、周囲のマトリックスの影響を議論する。シミュレーションに必要なポテンシャルは、*ab initio* 電子状態計算を用いて決定する。

表 1: 希ガスマトリックス中の Rg-BeO の BeO 伸縮運動に対する振動数。実験値[2][3]。

	BeO	ArBeO	KrBeO	XeBeO
gas phase	1464	—	—	—
in Ar matrix	—	1526	1522	1517
in Kr matrix	—	—	1512	—
In Xe matrix	—	—	—	1498

【計算方法】 分子種の振動を量子的に扱い、周囲の希ガス原子を古典的に扱うために、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義し、モンテカルロシミュレーションを行う。

$$H = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(i)} + V_{\text{qm}}(\hat{\mathbf{q}}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{qm-Rg}}(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{R}^{(i)}) + \sum_{i < j}^N V_{\text{Rg-Rg}}(|\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}|) \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}$  は分子種の基準座標と運動量、 $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  は希ガス原子の座標と運動量である。BeO は Be 側に一つの希ガス原子(Rg = Ar, Xe)と特異的に強く結合するため、RgBeO の分子内振動を quantum part とした。RgBeO のポテンシャル、RgBeO と希ガス原子間(RgBeO-Rg)、希ガス原子間(Rg-Rg)の相互作用ポテンシャルは CCSD(T)法による *ab initio* 計算で算出し、ポテンシャル関数を作成した。基底関数は、Be に対しては cc-pCVQZ、O と Ar に対しては aug-cc-pVQZ、Xe に対しては Stuttgart RLC ECP を用いた。また、Ar を含む計算には、counterpoise 法による BSSE 補正を行った。

(1)式の量子自由度を含む項( $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ )については、BeO, RgBe の伸縮振動に対応する基準座標を用いた PO-DVR(Potential Optimized Discrete Variable Representation)法により、マトリックス環境下での振動エネルギー準位を求めた。(1)式のエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションを行い、振動スペクトルを求めた。

【結果】 BeO と RgBeO の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の計算結果を表 2 に示す。BeO が Xe または Ar と結合を形成することにより、振動数はそれぞれ 78 cm<sup>-1</sup> と 81

$\text{cm}^{-1}$ ブルーシフトした。 $\text{Be-O}$ 間の結合距離は、希ガス化合物を形成しても変化はなかった。図1に  $T=10, 30\text{ K}$ における  $\text{XeBeO-Xe}_N$ と  $\text{XeBeO-Ar}_N$ に対するモンテカルロシミュレーションの結果を示す。希ガス原子数に対して振動数は単調に減少しており、 $\text{XeBeO-Xe}_N$ ,  $\text{XeBeO-Ar}_N$ において、それぞれ  $N=1000, 200$ で振動数の変化は収束している。エラーバーはスペクトルの FWHM を示しており、温度が高いほどスペクトル幅が広がっている。また、 $T=30\text{ K}$ での振動数は、 $T=10\text{ K}$ に比べて全体的に  $5\text{cm}^{-1}$ 程高くなっている。これは、熱揺らぎにより、 $\text{XeBeO}$ と希ガス原子間との相互作用が弱められていることによる。実験条件に近い  $10\text{ K}$ では、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ ,  $\text{XeBeO-Ar}_{1000}$ に対しては、気相中の  $\text{XeBeO}$ からそれぞれ  $31\text{cm}^{-1}$ ,  $8\text{cm}^{-1}$ レッドシフトしている。

図中の PBC は周期境界条件下での計算結果を示している。Ar マトリックス中での結果は、 $\text{XeBeO-Ar}_N$ の結果を希ガス原子数に対してほぼ外挿した結果となっているが、Xe マトリックス中での結果は、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ の振動数よりも高い値となっている。PBC の計算は、固体 Xe の fcc 構造から中心の Xe 2 原子を  $\text{XeBeO}$  に置換してから計算を始めており、モンテカルロ計算によっても、 $\text{XeBeO}$  周辺の結晶構造は保たれている。一方、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ の  $\text{XeBeO}$  周辺の Xe の構造はアモルファス状になっており、この違いが振動数の結果として現れている。

以上の結果より、 $\text{BeO}$  は希ガス化合物生成により振動数はブルーシフトするが、周囲の希ガスマトリックスの効果を取り入れると、逆に  $\text{RgBeO}$  の振動数からレッドシフトすることがわかった。特に Xe マトリックス中では、希ガスマトリックスによる振動数シフトは、希ガス化合物生成による振動数シフトのほぼ半分となっている。 $\text{BeO}$  からの振動数シフトは、Xe, Ar マトリックス中でのそれぞれの実験結果と良い一致を示した (表 3)。

結果の詳細、 $\text{ArBeO}$  の結果については当日報告する。

表 2: 気相中での  $\text{BeO}$ ,  $\text{XeBeO}$ ,  $\text{ArBeO}$  の結合距離と振動数。

	$r_e(\text{Be-O}) (\text{\AA})$	$r_e(\text{Xe(Ar)-Be}) (\text{\AA})$	frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{BeO}$	1.333	—	1459
$\text{XeBeO}$	1.333	2.350	1537
$\text{ArBeO}$	1.331	2.068	—
$\text{BeO (exp.)}$	1.331	—	1464

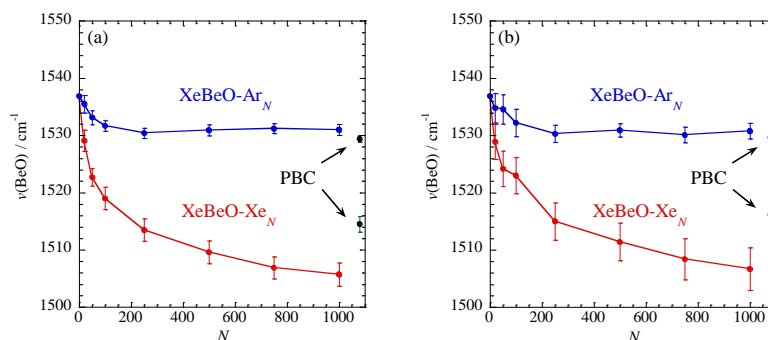


図 1:  $\text{XeBeO-Rg}_N$ 中の  $\text{BeO}$  の振動数。(a)  $10\text{ K}$  (b)  $30\text{ K}$ 。

表 3:  $\text{XeBeO-Rg}_N$ 中の  $\text{BeO}$  の振動数。カッコ内は  $\text{BeO (gas)}$ からの振動数シフト。単位は  $\text{cm}^{-1}$ 。

	This work	exp.
$\text{BeO (gas)}$	1459	1464
$\text{XeBeO (gas)}$	1537 (+78)	—
$\text{XeBeO (in Xe matrix, } N=1000)$	1506 (+47)	1498 (+34)
$\text{XeBeO (in Ar matrix, } N=1000)$	1529 (+70)	1517 (+53)

[1] A. Veldkamp and G. Frenking, Chem. Phys. Lett. **226**, 11 (1994).

[2] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **116**, 423 (1994).

[3] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Chem. Phys. **100**, 8689 (1994).

## 4P123

### RuBisCO の活性中心近傍モデルを用いた炭素固定反応シミュレーション

(東大院工\*, 東大生研\*\*) ◦堀 将人\*, 平野 敏行\*\*, 佐藤 文俊\* \*\*

#### 【序】

ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase(RuBisCO)は地球上で最も多量に存在するタンパク質であり、植物の光合成における炭素固定反応を触媒する酵素である。RuBisCO の低い触媒効率を改善するために、アミノ酸残基置換による高効率炭素固定 RuBisCO の創出[1]が行われているが、試行錯誤が必要である。炭素固定反応の反応機構を解析するため、活性中心 D-ribulose 1,5-bisphosphate(RuBP)の約半分の構造と近接 7 アミノ酸残基の側鎖の一部分を切り出したモデル(Model 1、図 1)を用いた計算化学が行われている[2]ものの、周辺アミノ酸残基の効果を明らかにするには不十分であり、置換すべきアミノ酸残基の特定には至っていない。本研究では炭素固定反応における RuBisCO 活性部位周辺のアミノ酸残基の効果、及び律速段階を明らかにするため、活性中心近傍モデル(Model 2、図 2)を用いて、RuBisCO の反応過程として考えられている (a)カルボキシル化、(b)水和、(c)C2-C3 結合開裂、(d)C2 プロトン化の各段階(図 3)について、密度汎関数計算を行った。

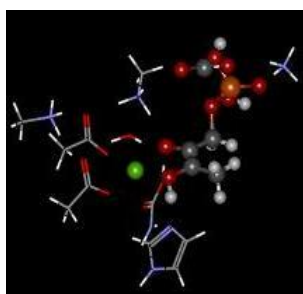


図 1 Model 1(77 原子)の構造

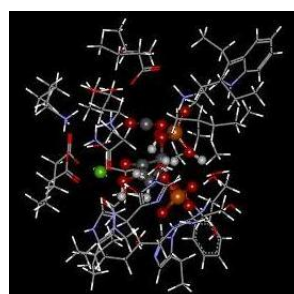


図 2 Model 2(371 原子)の構造

活性中心を Ball&Stick で、アミノ酸残基を Line で描いている。緑色の Ball は  $Mg^{2+}$  である。

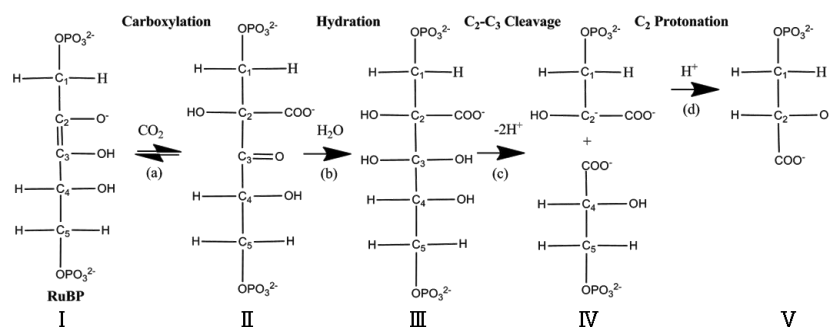


図 3 RuBisCO が触媒する RuBP と CO<sub>2</sub> の反応

#### 【計算モデル】

モデル分子としてホウレンソウの RuBisCO の X 線結晶構造解析結果(PDB ID:8RUC)を元に、活性中心 RuBP とその周囲(半径 4 Å 以内)に存在する 1:Thr173, 2:Lys175, 3:Lys177, 4:Kcx201, 5:Asp203, 6:Glu204, 7:His294, 8:Arg295, 9:His298, 10:His327, 11:Lys334, 12:Leu335, 13:Ser379, 14:Gly380, 15:Gly381, 16:Phe402, 17:Gly403, 18:Gly404, 19:Glu60\*, 20:Thr65\*, 21:Trp66\*, 22:Asn123\*を含むモデルとして Model 2 を作製した。ここで、1:、2:、…は Model 2 におけるアミノ酸残基の通し番号、アスタリスクは隣接サブユニットに含まれるアミノ酸残基である。各アミノ酸残基の C<sub>α</sub>原子をメチル基として末端処理した。原子数は 371 であった。

### 【計算方法】

Model 1、Model 2 において、炭素固定反応(a)→(b)→(c)→(d)の過程で存在すると考えられる5つの反応中間体 I、II、III、IV、Vの安定構造を求めた。プログラムは Gaussian09 を用いた。Model 1 では B3LYP/6-31G(d,p)レベルの最適化構造を、Model 2 では B3LYP/3-21G レベルの最適化構造を用いて B3LYP/6-31G(d,p)レベルの一点計算を行った。

### 【結果と考察】

反応中間体 I を基準とした II、III、IV、Vの相対エネルギーはそれぞれ表 1 に示す結果となった。Model 1、Model 2 は相対的には比較的似通った傾向を示した。

表 1 構造 I を基準とした各反応中間体のエネルギー (kcal mol<sup>-1</sup>)

モデル	I	II	III	IV	V
Model 1	0.0	-4.9	-2.3	5.9	-12.2
Model 2	0.0	-30.2	-16.6	6.7	-15.7

Model 2 の構造 I において、各アミノ酸残基と(RuBP+CO<sub>2</sub>)との間の相互作用エネルギーを算出した結果が図 4 である。構造 I では Asp203、Glu204、Glu60 は RuBP を不安定化し、Lys175、Lys177、Arg295、Lys334 は安定化させる。(a)の過程において、特に Lys175 と Lys334 は (RuBP+CO<sub>2</sub>)と水素結合を形成し、これらの間の構造形成に寄与していることが示唆された。

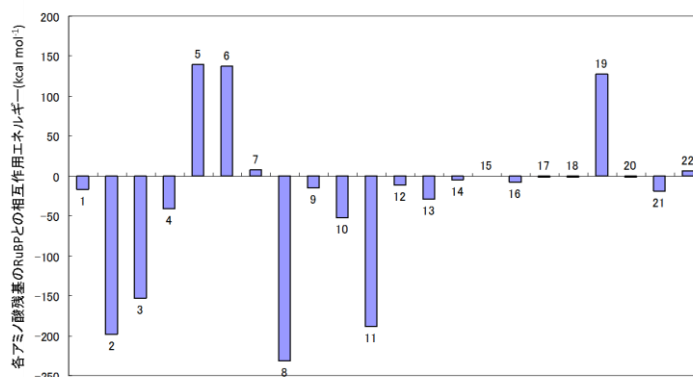


図 4 Model 2 の構造 I における各アミノ酸残基と RuBP との間の相互作用エネルギー

構造 I における RuBP を構成する 5つの炭素原子(C1~C5)と CO<sub>2</sub>の炭素原子(C<sub>CO2</sub>)の NBO 電荷を表 2 に示す。なお、Model 1 では C4 をメチル基として終端処理しているため、C4 の電荷は大きく負に偏っている。Model 2 において、(a)の過程で CO<sub>2</sub> が付加する C2 の電荷が他の C 原子に比べ最も正に帯電しており、Model 1 と異なる傾向を示した。C<sub>CO2</sub> の電荷は、CO<sub>2</sub> 単体での計算結果(1.022)に比べ、Model 1、Model 2 ともに RuBisCO の効果により僅かに正に偏った。このように、クーロン力ではなぜ CO<sub>2</sub> が C2 に結合するかを説明できない。現在、この過程の触媒反応機構を解析している。

表 2 構造 I における C1~C5、C<sub>CO2</sub> の NBO 電荷

モデル	C1	C2	C3	C4	C5	C <sub>CO2</sub>
Model 1	-0.153	0.196	0.293	-0.736	—	1.074
Model 2	-0.163	0.235	0.218	0.016	-0.148	1.058

各反応の解析、及びより大きなクラスターモデル(566 原子)を用いた計算結果は当日発表する。

### 【参考文献】

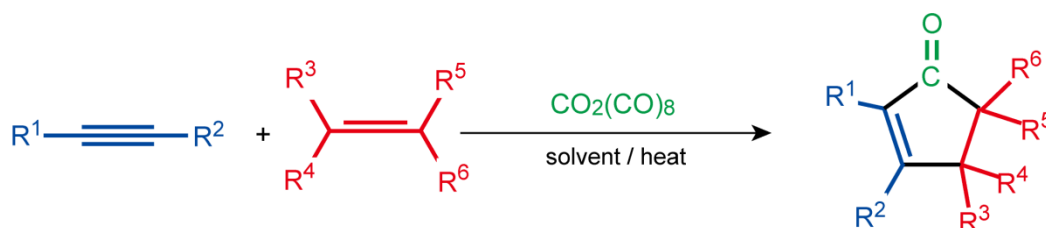
- [1] M.R.Parikh *et al.*, *Protein Engineering, Design & Selection*, 2006, **19**, 113-119
- [2] B. Kannappan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15063-15080

## 反応経路自動探索法による Pauson-Khand 反応の

## 触媒サイクルに関する研究

○阿部 恵里花<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>, 諸熊 奎治<sup>1,3</sup>  
 京大・福井謙一研究セ<sup>1</sup>, 京大・白眉センター<sup>2</sup>, エモリー大学<sup>3</sup>

【序論】 Pauson-Khand 反応は、ジコバルトオクタカルボニル  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を触媒とするアルキン、アルケンおよび一酸化炭素の[2+2+1]環化付加によって、シクロペンテノンを合成する反応である。



様々なアルキンおよびアルケンがこの反応の基質となり得るため、全合成などにおける五員環合成において多用されてきた。

反応機構は、実験的な位置選択性および立体選択性に矛盾しないものが提案されているが[1,2]、それを支持する決定的な根拠は存在しない。理論計算も行われているが[3]、提案されている反応機構に沿った反応経路のみが計算されただけであり、その結果から、その反応機構が実際に起こっている、と結論することはできない。従って、十分に系統的な理論計算によって、反応機構を再検討する必要がある。

そこで本研究では、前田・諸熊によって開発された反応経路自動探索法である人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction: AFIR) 法[4,5]を用いて反応経路を系統探索し、反応機構の徹底的な再検討を行った。

【方法】これまで反応経路は、計算者が予想した遷移状態を構造最適化計算で検証する、という手法によって求められてきた。しかし Pauson-Khand 反応のような多成分連結型の触媒反応では非常に多くの反応経路が存在し得るため、その全てを系統的に暴き出すことは困難であった。最近、AFIR 法によって A + B 型合成反応経路を効率良く自動探索することが可能になった。さらに、非常に最近、AFIR 法の有機金属触媒サイクルへの応用も可能になった。AFIR 法およびその有機金属触媒サイクルへの応用方法については、本会議二日目の講演 (2E20) において詳細を発表する。

AFIR 法による探索は UB3LYP/6-31G 計算で行い、得られた中間体、遷移状態、および固有反応座標は UB3LYP/6-311+G\*計算で再検討した。また、本研究では最も単純な Pauson-Khand 反応である、 $\text{R}^{1-6} = \text{H}$  の場合を扱った。

【結果】図 1 に、UB3LYP/6-311+G\*計算による反応経路の一つを示す。これまで信じ



られてきた反応機構では、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  から二つ  $\text{CO}$  が外れた  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  が活性種であるとされている。しかし、図 1 から分かるように、 $\text{CO}$  が 2 つ外れるには  $155 \text{ kJ/mol}$  ものエネルギーを要する。

一方、 $\text{Co}_2(\text{CO})_7$  に  $\text{C}_2\text{H}_2$  が吸着した  $\text{IM1}$  は、二つ目の  $\text{CO}$  が外れるよりも低いエネルギーで  $\text{IM2}$ 、 $\text{IM3}$ 、 $\text{IM4}$  へと異性化していくことができ、比較的容易に生成物であるシクロペンテノンを生産することができる。従って、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  を経る機構はマイナーな経路である可能性が高い。

図 1 には、片側の  $\text{Co}$  原子上で全ての反応が起こっている反応経路を示した。この他に、両  $\text{Co}$  原子が関与するものや、 $\text{Co-Co}$  間に反応物が挿入した中間体を経る経路など非常に様々な反応経路が存在し、いくつかは図 1 のものと同様に低い障壁を有することが分かった。また、三重項状態の関与についてもポテンシャル交差の系統探索 [6] によって検討し、その関与が無視できないことが分かった。様々な経路の詳細とそれらの比較は当日行う。

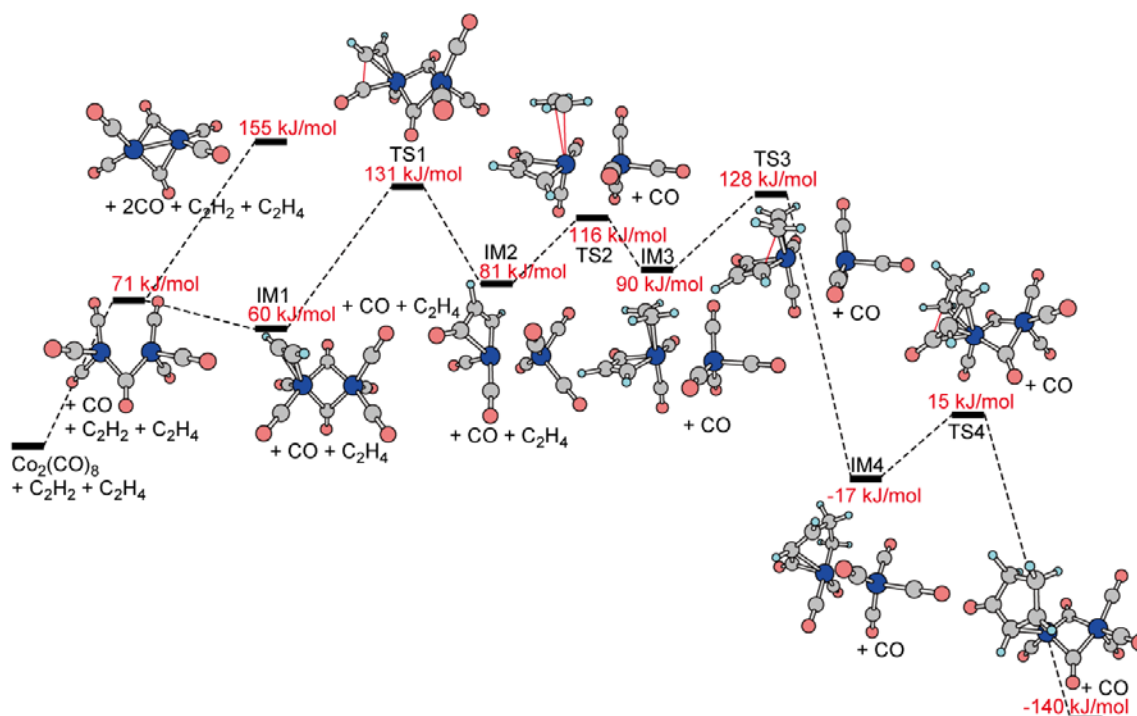


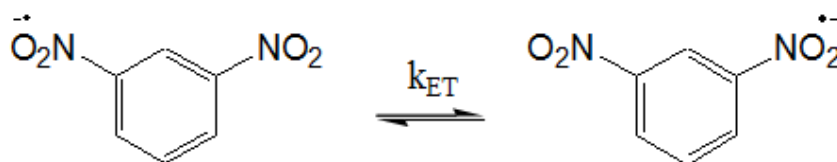
図 1、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$  からシクロペンテノンを得る一重項基底状態の反応経路

- [1] Blanco-Urgoiti, J.; Anorbe, L.; Perez-Serrano, L.; Dominguez, G.; Perez-Castells, J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32.
- [2] Kürti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier B.V., Amsterdam, **2005**.
- [3] Pericàs, M. A.; Balsells, J.; Castro, J.; Marchueta, I.; Moyano, A.; Riera, A.; Vázquez, J.; Verdaguer, X. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 167.
- [4] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.
- [5] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, ASAP.
- [6] Maeda, S.; Saito, R.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 852.

## CDFT 計算による極性溶媒中の分子内電子移動過程

(筑波大院・化学) ○村岡 慧, 守橋 健二

[序論] ジニトロ芳香族化合物のラジカルアニオンは分子内で電子移動(Electron Transfer, ET)反応を起こし、その反応速度定数は極性溶媒の種類によって変化することが知られている。本研究では、分子内 ET 反応を起こすジニトロ芳香族化合物の中でも比較的単純な構造である *meta*-dinitrobenzene(*m*-DNB)の分子内 ET 反応(図 1)[1]を対象とした。その周りに比較的構造が簡単である acetonitrile(図 2)を溶媒分子として配置し、ある領域に電荷を局在化させることのできる制約密度汎関数理論(Constrained Density Functional Theory, CDFT) [2,3]を用いて ET 反応について直接透熱的な電子状態を求め Marcus 理論によって速度定数を評価した。

図 1 *m*-DNB の分子内 ET 反応

[計算方法] 溶媒一分子を溶質一分子の周りに配置した構造を 7 種類作成した(図 2)。溶質分子と溶媒分子の距離を  $R/\text{\AA}$  として  $R$  の値を変化させた。溶質、溶媒分子それぞれについて HF/6-31G(d)で構造最適化し、CDFT B3LYP/6-31 G(d)で透熱的な電子状態を求め、Marcus 理論から速度定数を評価した。

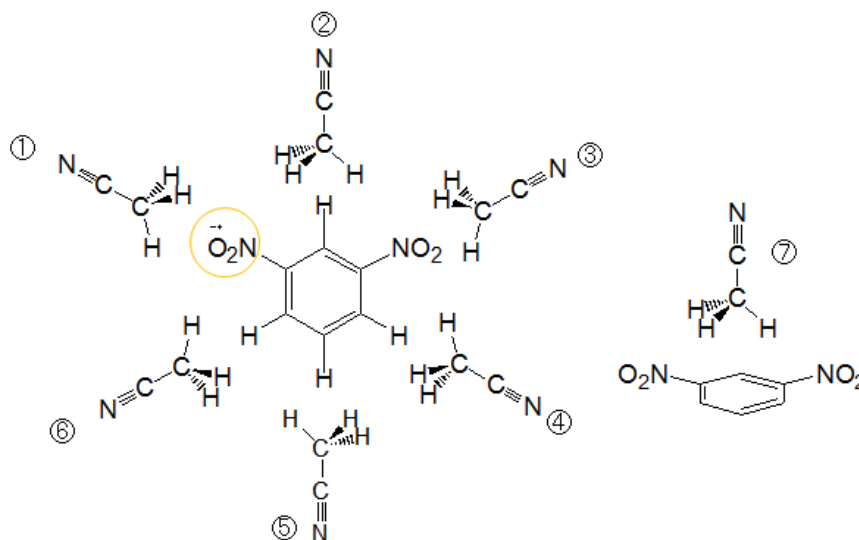


図 2 溶質分子と溶媒分子の配置

[結果] 図3はRの変化に伴うポテンシャルエネルギー変化を表したグラフである。ここから配置①②③⑥⑦は比較的安定であることが分かった。また、配置①と③は分子間で水素結合を作り安定化していると考えられる。図4はRの変化に伴う速度定数変化を表したグラフである。配置①、③が速度定数変化に最も大きな影響を与えることが分かった。また真空中での速度定数の値と比較すると、配置①の極小点ではおよそ 1/100、配置③の極大点ではおよそ 100 倍になることが示された。

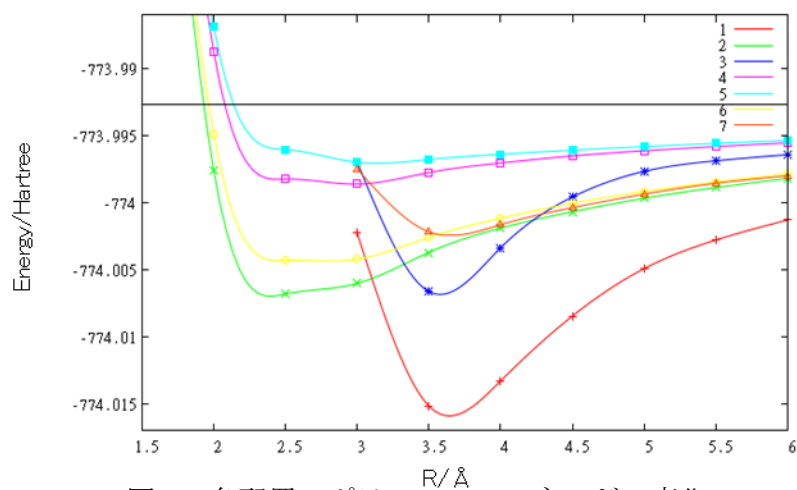


図3 各配置のポテンシャルエネルギー変化

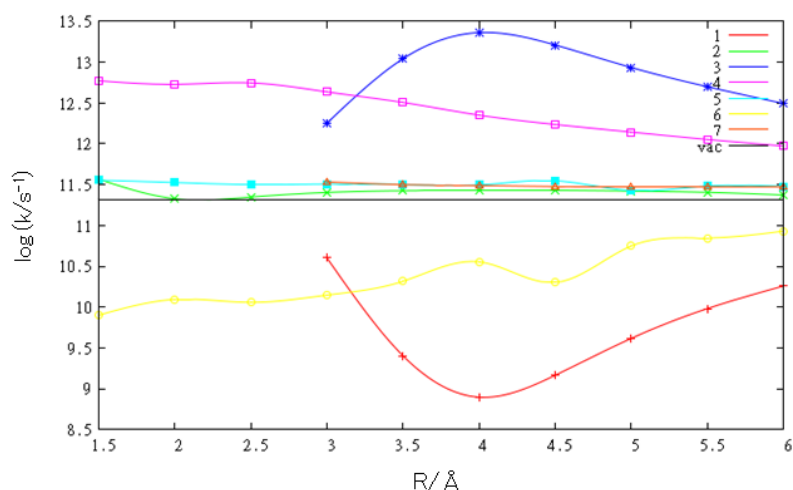


図4 各配置の ET 速度定数変化

acetonitrile 中での *m*-DNB の ET 速度定数の実測値は  $4.63 \times 10^{10} (\text{s}^{-1})$  [1] である。この値は本研究で得られた ET 速度定数の最大値と最小値のおおよそ中間の値を示している。このため溶媒分子の数を増やしていけば、速度定数は実測値  $4.63 \times 10^{10} (\text{s}^{-1})$  に近づいていくと考えられる。

#### [参考文献]

[1] Hosoi, Masuda, *Journal of Molecular Liquids*, 90 (2001) 279.

[2] Q. Wu, T. V. Voorhis, *Phys.Rev. A*, 72 (2005) 24502.

[3] T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem.Phys.Lett.*, 511 (2011) 219.



## 制約密度汎関数理論を用いた有機単結晶中の電荷移動の研究

(筑波大院・数理) ○渡邊礁太郎、守橋健二

【序】電子移動や正孔移動の速度は電子材料の電気伝導性を示す重要な指標である。それ故、正確に電荷移動速度を予測する手法は材料開発に有益になり得る。現在、電荷移動速度を予測する手法はマークス理論をベースに開発されていて、電荷移動速度を決定する二つのパラメータを求めるために密度汎関数理論が使用されている。本研究では、二つのパラメータである再配向エネルギーと分子間電子カップリングの計算に制約密度汎関数理論 (CDFT) [1]を適用し、ナフタレンなどの有機単結晶における電荷移動速度および電荷移動度を見積もった。

【実験】計算対象は、ナフタレン単結晶とアントラセン単結晶である。分子間の電荷移動速度の計算には以下のマークスの速度式を用いた。

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{CT}^0 - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)$$

ここで、 $V_{if}$  は電荷移動の始状態と終状態の間の電子カップリング行列要素、 $\lambda$  は再配向エネルギー、 $\Delta G_{CT}^0$  は電荷移動のドライビングフォースである。これら3つのパラメータは CDFT の枠組みから計算した。CDFT 計算における電荷の制約状態は Löwdin population および Becke の real space weight function をもとに定義した。絶対温度  $T$  は 300 K として計算した。すべての CDFT 計算は B3LYP/6-31G(d)により行った。

電荷移動度の計算には Deng と Goddard のホッピング伝導モデル[2]を使用した。このモデルに従って、Figure 1 のように結晶構造から3つのタイプのダイマーを選択した。中性モノマーとラジカルイオンモノマーの構造を B3LYP/6-31G(d)により最適化して、それらの構造を RMS フィットにより Figure 1 の結晶構造にはめ込んで各ダイマーの電荷移動構造を作成した。作成した各ダイマー構造における電荷移動速度を上式より求め、移動度の計算を行った。

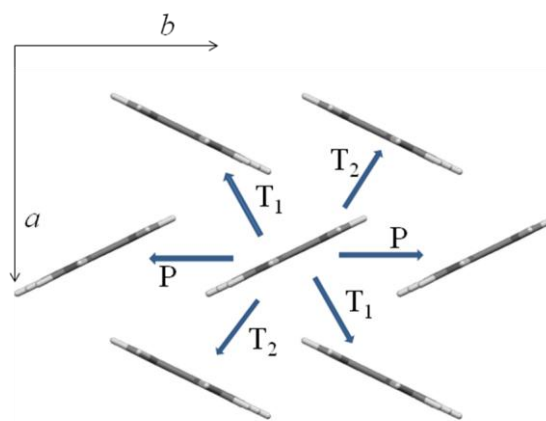


Figure 1. Crystal structure of organic single crystal.

【結果】Table 1 と Table 2 に CDFT 計算により得られた各ダイマーの正孔移動 (HT) おけるマーカスパラメータと正孔移動速度定数  $k_{HT}$  を示す。Table 1 は CDFT スキームで Löwdin population を使用した結果で、Table 2 は Becke の real space weight function を使用した結果である。Table 1 と Table 2 から、weight matrix の違いによって正孔移動速度が異なっていることがわかる。その変化は  $T_1$  ダイマーおよび  $T_2$  ダイマーで大きい。一方、P ダイマーは weight matrix を変えても正孔移動速度への影響は小さい。3つのマーカスパラメータの中で、weight matrix の違いの影響を最も受けているのはドライビングフォース  $\Delta G^0$  である。Löwdin スキームから得られた  $T_1$  ダイマーの再配向エネルギーとドライビングフォースはマーカス理論において速度が最大になるような関係 ( $-\lambda \approx \Delta G^0$ ) にあり、P ダイマーより速度が大きい。一方、Becke スキームから得られた  $T_1$  ダイマーでは、ドライビングフォースの値が負に大きすぎて正孔移動が逆転領域に入っているため、速度が小さくなっている。電子カップリング行列要素も weight matrix によって大きく変化しているが、ドライビングフォースほど速度には影響しない。どちらの weight matrix を用いてもナフタレンの  $\pi$  平面が並行に位置している方向 (P ダイマー) に正孔は流れやすいという結果になった。

発表当日はナフタレンの電子移動やアントラセンの結果および、weight matrix に関する考察も併せて報告する予定である。

Table 1. Marcus parameters from CDFT calculations (Löwdin population).

	$V_{if}$ [eV]	$\lambda$ [eV]	$\Delta G_{HT}^0$ [eV]	$k_{HT}$ [s <sup>-1</sup> ]
$T_1$	0.06879	0.1826	-0.1732	$1.846 \times 10^{14}$
$T_2$	-0.04296	0.1865	0.1732	$8.704 \times 10^{10}$
P	0.06058	0.1845	0	$2.401 \times 10^{13}$

Table 2. Marcus parameters from CDFT calculations (Becke real space weight function).

	$V_{if}$ [eV]	$\lambda$ [eV]	$\Delta G_{HT}^0$ [eV]	$k_{HT}$ [s <sup>-1</sup> ]
$T_1$	-0.2553	0.1654	-0.8300	$1.614 \times 10^4$
$T_2$	0.2317	0.1785	0.8300	$2.432 \times 10^{-9}$
P	-0.05622	0.1834	0	$2.097 \times 10^{13}$

[1] Q. Wu and T. Van Voorhis *Phys. Rev.* **72**, 024502 (2005).

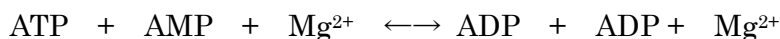
[2] W. Q. Deng and W. A. Goddard, III *J. Phys. Chem. B* **108**, 8614(2004).

## アデニル酸キナーゼ反応機構の ONIOM 法による研究

(北里大理) ○神谷健秀

## [序]

アデニル酸キナーゼは以下のような ATP-ADP の変換反応を触媒するリン酸変換酵素である。



反応は Mg イオンに配位するリン酸基の転移によると考えられるが、電離度の高い基質と周辺残基および溶媒との相互作用の効果やプロトン移動の関与の可能性、結合部位の可動性の影響など、酵素による触媒反応機構の詳細を明らかにするため、我々は分子軌道法、分子力学・分子動力学法などの計算化学的手法による解析を試みた。

## [方法]

酵素と阻害剤 AP5(bis(adenosine)-5'-pentaphosphate)との複合体の結晶構造 (PDB:2AKY) を元にして、ATP、AMP、Mg イオンと酵素分子を含むモデル系の構造を構築した。AP5 の余分なリン酸基を削除して ATP、AMP に変換し、AMBER99 の分子力場を用いて結晶中に観測された水分子とともに構造最適化した。溶媒分子の影響を考慮するため、Mg イオンから半径 12Å 以内の球状の領域に水分子を配置して境界に調和型拘束ポテンシャルをおき、外側の領域は固定したうえ、900K の分子動力学計算と構造最適化によってモデル構造を得た。

当初生成系の構造に関する知見がなかったため、妥当な遷移構造や生成系の構造を得るために、分子力場パラメータを始原系から生成系の値まで徐々に変えながら動力学計算を行う分子変換法を行った。得られた遷移構造近傍の構造を最適化して、エネルギーの低かったものを遷移構造決定のための初期構造とした。

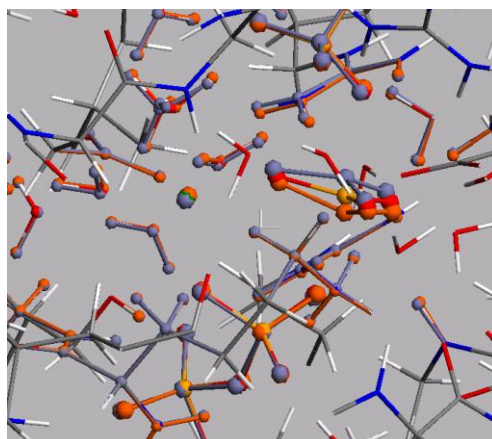
このモデルからさらに活性中心のリン酸基および Mg イオンから遠方 (10Å 以上) の領域を削除、さらに外側の領域の原子を固定して、リン酸基、Mg イオンなどを量子化学領域として ONIOM 法による構造最適化をおこなった。

## [結果]

分子変換法による計算では、始原系・生成系のそれぞれの分子力場ポテンシャルを線形に内挿する 2 状態モデル、および仮想的な遷移構造のパラメータを用いる 3 状態モデルを検討した。後者は、SN1 型反応のように結合の消滅・生成が二段階で起こる場合の可能性を留意したものである。ただし、遷移構造モデルにおけるポテンシャルは一般には明らかでなく、本研究の場合でも解離したリン酸基の構造や配向が安定に保たれず、むしろ遷移構造近傍での分子力場を考慮しない 2 状態モデルによって転移する磷酸基部分がワルデン反転をおこなう SN2 型反応様の遷移構造のモデルが得られた。

ONIOM 法による計算では、全原子数を約 640 程度に絞り、量子化学領域の原子数を活性中心原子のみから周辺残基を取り込んだものまで数種類（原子数 19~89）について検討した。

その結果、リン酸基部分と Mg イオンのみを QM（19 原子）とした HF/6-31G(d) : AMBER レベルで得られた始原系・遷移構造・生成系の構造を図に示す。しかし、その反応障壁は約 3.5kcal/mol、生成系からの差は約 4.5kcal/mol と極めて小さく、さらに計算規模を上げる（周辺残基を QM にとりこむ、DFT による計算、QM に分極効果を加える等）と生成系が不安定化し、逆反応の障壁が消失することが明らかとなった。



その後発表された生成系の X 線構造 (PDB:2CDN) を参照したところ、モデル分子系の転移リン酸基の受容側 ADP のリン酸基とリボースの結合部位の配座がかなり異なっていることが判明した。この違いの影響を調べるため、現モデル構造を元にして該当部位 (C4-C5 および O4-Pα) の二面体角に調和型拘束を加え、温度 300K で 10ps 程度の定温分子動力学計算の間に拘束位置を 120° 程徐々に変化を加えた。できた構造を最適化して比較すると配座が変化することで周辺残基との相互作用が変化し、約 30kcal/mol ほど安定になることがわかった。

新しいモデル構造に基づいた ONIOM 法による構造探索は現在実行中であり、詳細は当日発表する予定である。

$[\text{Li}_n(\text{BH}_4)_m]^s$ ,  $[\text{Na}_n(\text{BH}_4)_m]^s$  の幾何構造と電子状態に関する理論研究  
(千葉工大院・工<sup>1</sup> , 豊田理研<sup>2</sup>) ○川崎夕美絵<sup>1</sup>, 岩田末廣<sup>2</sup>, 松澤秀則<sup>1</sup>

【序】 $\text{LiBH}_4$  固体は金属水素化物系の  $\text{Li}$  イオン伝導体や水素吸蔵合金への応用が期待され、その結晶の構造や電子状態について、実験・理論両面から広く研究されている。しかし、ほとんどの場合、固体物性の観点からの研究であり、 $\text{Li}^+$  や  $\text{BH}_4^-$  の相互作用や構造単位内の電子状態変化、化学組成変化などの分子論観点の研究はほとんどない。本研究では、イオンや分子の構造や電子状態変化と、電気伝導や水素吸蔵・放出との関係を調べることを目的とし、アルカリ金属( $\text{M}$ )に  $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  を用いた  $\text{M}\cdot\text{BH}_4$  クラスターの電子状態、構造とそれらの変化の詳細を、非経験的分子軌道法により調べた結果を報告する。

【計算方法】まず、幾何構造を結晶構造と比較を行うために  $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; n=1-6$ ) の幾何構造を求めた。次に、これらのクラスターに 1 電子を付加させたモデルを構築し、構造や電子状態の変化を調べた。さらに、水素脱離のプロセスを調べるため、 $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  と  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  から電子を 2 つ脱離させた構造の変化を調べた。計算は 2 次の Møller-Plesset 摂動法(MP2)で、基底関数は aug-cc-pVDZ を用いて行った。

【結果と考察】1)  $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; n=1-6$ ) の構造と結晶構造<sup>1)</sup>との比較を行った。 $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  は、 $\text{M}^+$  イオンと  $\text{BH}_4^-$  から構成されている閉殻クラスターであり、 $n=3$  まで平面構造、 $n=4-6$  では立体構造が安定となっている。基本構造は  $\text{Li}$  でも  $\text{Na}$  でも違いはない。結晶中では、3 量体クラスター ( $n=3$ ) が構造単位になっている。クラスター中の  $\text{Li}\text{-Li}$  距離は  $2.554\sim 3.023 \text{ \AA}$ 、 $\text{Na}\text{-Na}$  距離は  $3.121\sim 4.061 \text{ \AA}$ 、 $\text{M}\text{-B}$  距離は  $1.926\sim 2.337 \text{ \AA}$  であり、結晶構造の報告値( $\text{Li}\text{-Li}$ :  $3.509\sim 4.094 \text{ \AA}$ 、 $\text{Na}\text{-Na}$  距離は  $4.247 \text{ \AA}$ 、 $\text{M}\text{-B}$ :  $2.513\sim 2.522 \text{ \AA}$ )よりも短いことから、クラスター内の金属間や金属とホウ素の間の相互作用は、結晶中よりも強いことが示唆される。また、 $\text{B}\text{-H}$  距離は、どのクラスターサイズでも  $1.21 \text{ \AA}$  前後であり、水素と  $\text{M}$  との間に特別な相互作用はほとんどないと考えられる。次に  $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; n=1-4$ ) に 1 電子を付加した場合を検討した。 $(\text{BH}_4)^{2-}$  ラジカル負イオンは  $\text{CH}_4^-$  や  $\text{NH}_4^-$  と同様に SOMO は s 型のリドベルグ軌道で分子骨格は電子の付加によって変化しない。 $[\text{M}(\text{BH}_4)]_n$  でも電子を付加によって、どのクラスターも幾何構造はほとんど変化せず、また付着エネルギー(電子親和エネルギー)も小さい( $0.1\text{eV}$  以下)。図 1 に余剰電子の分子軌道(SOMO)を示す(境界面は電子半分を含むように決定している)。 $n=1$  と 3 の余剰電子は、双極子束縛(dipole bound)的分布をしている。また、 $n=3$  では、電子の付加によって対称性が  $\text{C}_{2v}$  から  $\text{C}_1$  とわずかに低下している。一方、 $n=2$  と 4

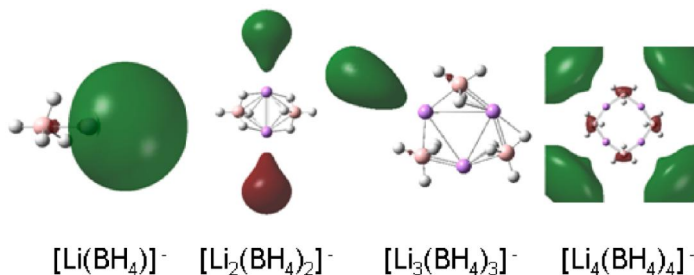


図 1  $[\text{Li}(\text{BH}_4)]_n$  ( $n=1-4$ ) の 1 電子付加の SOMO の軌道

では、見かけ上余剰電子がクラスターの周囲に非局在化しているかのように見える。分子骨格の対称性の制限を外しても、対称性の低下はなかった。例えば、 $n=2$  では余剰電子が  $1/2$  ずつ上下の電子雲に分かれて反対称な SOMO を占めているかのように見えるが、この軌道にほとんど縮重した対称な第 2SOMO があり、その線形結合を取ると、 $n=3$  の余剰電子分布に似た分布になる。 $n=4$  でも 4 個の縮重した SOMO がありその線形結合をとると、4 個の等価な電子分布が各金属イオンの「頭」上に束縛される形になる。 $[\text{M}(\text{BH}_4)_n]^-$  の余剰電子は陽イオン  $\text{M}^+$  と負イオン  $(\text{BH}_4)^-$  の作る静電場に束縛されながら骨格から分離して分布している。

2) 閉殻クラスター  $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  と  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  からの水素脱離反応を検討した。これらのクラスターから 2 電子を脱離させると、 $\text{H}_2$  分子が生成する。図 2 に  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  から電子を 2 個、順に脱離させたときの構造変化を示す。電子が脱離する前  $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  では B-M-B が  $120^\circ$  で、3 つの  $\text{BH}_4$  は平面上で離れた位置にある。電子を 1 つ脱離させると、 $[\text{M}(\text{BH}_4)_3]^-$  の 2 つの  $\text{BH}_4$  が互いに近づき、その結果、 $\text{BH}_4$  間で水素原子が互いに近接する (図 2 中央)。この近づいた水素は  $\text{H}^+$  と  $\text{H}^-$  のような電荷になっていて dihydrogen bond を形成している。さらに電子を脱離させると、dihydrogen bond を形成していた部分が  $\text{H}_2$  分子として抜けていく。 $\text{H}_2$  分子の生成後は、B-H-B の架橋構造をもつ  $\text{BH}_3\text{-H-BH}_3$  と  $\text{BH}_3$  が  $\text{M}^+$  に結合することがわかった。 $[\text{M}(\text{BH}_4)_2]^-$  では、2 電子脱離により  $\text{H}_2$  分子が生成した後、B-H-B の架橋構造は形成されず、2 つの  $\text{BH}_3$  が  $\text{M}^+$  に結合した  $\text{BH}_3\text{-M}^+\text{-BH}_3$  となる。

また、 $[\text{Li}_2(\text{BH})_2]$ ,  $[\text{Li}_2(\text{BH}_4)_4]^{2-}$  および  $[\text{Li}_4(\text{BH}_4)_5]^-$  では、1 電子脱離により水素原子が抜ける (図 3)。このとき  $\text{B}_2\text{H}_7$  が形成され、B-H-B の架橋構造をつくる。しかし、さらに 1 電子を脱離しても、 $\text{H}_2$  分子は生成しない。水素脱離はいずれも  $\text{M}^+$  の数より  $\text{BH}_4^-$  の数のほうが多いときに起こりやすい傾向があることを見いだした。

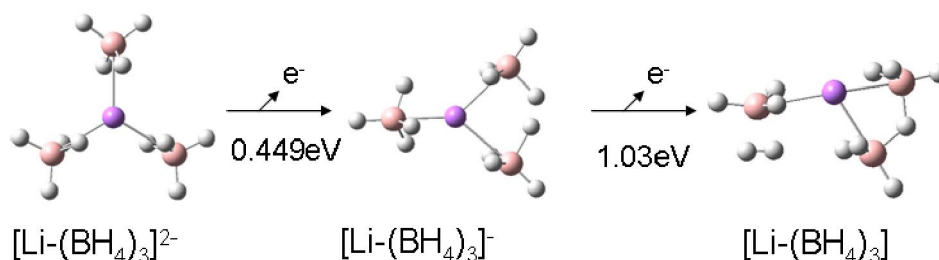


図 2  $[\text{Li}(\text{BH}_4)_3]^{2-}$  の電子脱離

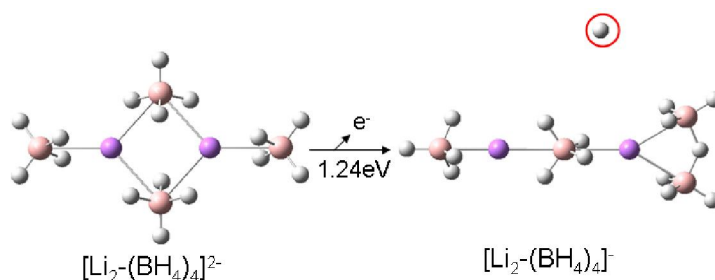


図 3  $[\text{Li}_2(\text{BH}_4)_4]^{2-}$  の 2 電子脱離

#### 【参考文献】

- 1) P.Vajeeston, P.Ravindran, A.Kjekshus, H.Fjellvåg, J.Alloys Compd. 387(2005)97-104



## 分子動力学法による糖水溶液の立体配座解析

(豊橋技科大院・工<sup>1</sup>、横浜市大院・生命ナノ<sup>2</sup>) ○松原 正陽<sup>1</sup>、及川 雅人<sup>2</sup>、後藤 仁志<sup>1</sup>

【序】 糖鎖認識機構などの解明には、糖残基の水酸基と溶媒・基質間の水素結合のネットワーク構造を明らかにすることが鍵となる。我々はこれまでの研究において、水溶液中の糖の立体構造を予測するため、糖の単分子モデルについて、溶媒効果を考慮した高精度 *ab initio* 法を用いて、立体配座、エネルギー、NMR 結合定数の理論計算から NMR 実験値の再現を試みてきたが、現時点ではそれが極めて困難であることがわかった。そこで本研究では、実験測定条件（温度、濃度）を再現するような糖水溶液アンサンブルの MD 計算を行い、統計学的な立体配座解析から決定した糖の安定構造を算出し、*ab initio* 法による NMR 結合定数の理論計算値を求め、実験値と比較する。

【手法】 単糖類のガラクトース (Gal)、グルコース (Glc)、マンノース (Man) に加え、二糖類のラクトース (Lac)、スクロース (Su) について、それぞれの糖 1 分子に対する水分子の数を NMR 実験測定条件[1] からそれぞれ算出し、その条件を満たす糖水溶液 MD モデルを作成する。

系の境界モデルには周期境界条件を採用し、立方体の単位セルに対し、単糖類では 72 個、二糖類では 36 個の糖分子を均等に配置し、その周りに水分子を配置する。NMR 実験時  $\alpha$ - $\beta$ -アノマーの混合状態であったことから、比較のためにそれぞれの存在比が 1 : 1 および 1 : 2 の二つの  $\alpha$ - $\beta$ -混合モデル (1a1b、1a2b) を考慮する。

Fig.1 にモデル 1a1b および 1a2b について単糖類の場合での糖分子の  $\alpha$ - $\beta$ -混合の配置方法を示す。これら MD モデルの構築には、分子動力学シミュレーションソフトウェアパッケージ AMBER11[2]の LEaP を用い、分子力場として水分子には TIP3P、糖分子には GLYCAM\_06 を採用した。各糖分子の初期構造は CONFLEX6/MMFF94s[3]によって創出された複数の配座異性体のうち、最も安定なものを採用した。構築したモデルの MD 計算には sandar を用いた。

MD 計算は以下の手順で行う；手順 1. 系全体のエネルギー最小化（最急降下法 500 step、共役勾配法 500 step）、手順 2. NVT アンサンブルによる系の緩和（step 幅 0.1 fs、期間 100ps、目的温度 303K）、手順 3. NPT アンサンブルによる実験環境の再現（step 幅 0.1 fs、期間 1ns、目的圧力 1atm、目的温度 303K、スナップショット間隔 25 fs）。今回は系全体のエネルギーと密度がある程度一定になった時点から実験環境が再現されたと見なし、手順 3.の後半について立体構造の解析を行うこととする。糖の環構造は <sup>4</sup>C<sub>1</sub> 構造 (Fig.2) を維持しているため、

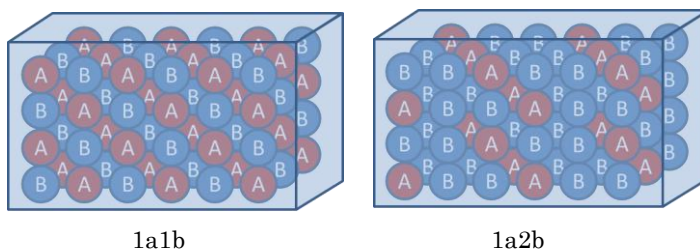


Fig.1 Configurations of  $\alpha$ - $\beta$ - monosaccharides in unit cell on sugar aqueous MD model



5つの水酸基およびC5-C6の回転角のみについて、これらの分布と平均を糖の立体構造の決定に用いる。ここで、水酸基の回転角は水分子や他の糖分子との相互作用によってフレキシブルに変化している。そこで、ある回転角を維持した期間についても調べ、その期間によって回転角に重み付けした平均を求め

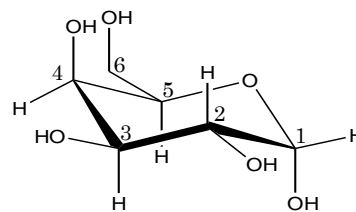


Fig.2  ${}^4C_1$  conformation of  $\alpha$ -Gal

ることとする。これら回転角の平均手法には単位ベクトル合算法を用いる。次に、糖分子の6つの酸素と水分子の酸素間、および糖分子の酸素と他の糖分子の酸素間の動径分布解析を行い、糖分子と水分子および糖分子どうしがどの位置でどのような割合で分布しているかを求める。これらの情報から、糖分子-水分子、および糖分子-糖分子会合体の構造予測を行う。これらの予測した構造について Gaussian09[4]を用いて NMR 結合定数の理論計算を行う。

**【結果】** いずれのモデルも、手順3.によって、目的の温度と圧力に達した。Galの2つのモデル(1a1b、1a2b)について、Fig.3に手順3.におけるエネルギーと密度の推移を示す(最初の100 psは手順2.での経過時間)。どちらのモデルもおよそ200 psまで密度とエネルギーが急激に変化し、700 ps程度から一定になっている。また、モデル1a2bが1a1bよりもエネルギーが200 kcal/mol程度低く、密度が0.01 g/cm<sup>3</sup>程度高いことから、1a2bの方がより高い密度でより安定化することがわかった。後半の400 ps(700~1100 ps)について、各糖の5つの水酸基およびC5-C6の回転角の単位ベクトル合算法による平均を求め、糖分子-水分子、および糖分子-糖分子の酸素間の距離の動径分布解析を行った。これらの解析の詳細はポスター発表時に報告する。

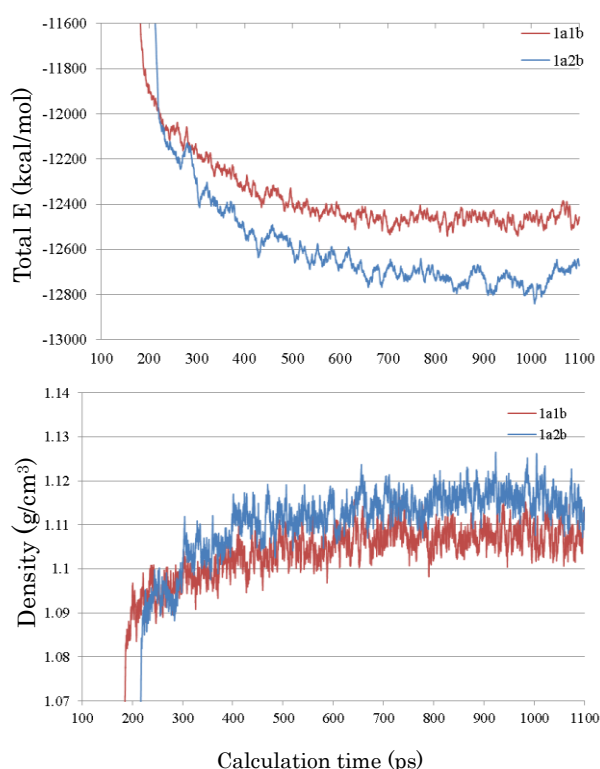


Fig.3 Total energy and density of NPT ensemble calculations

#### 【参考文献】

- [1] M. Oikawa, S. Adachi, S. Kusumoto, *Org Lett.*, 2005, 7; 661-664.
- [2] AMBER11, P.A. Kollman *et. al.*, University of California, San Francisco, 2010.
- [3] CONFLEX6, H. Goto, S. Obata, T. Kamakura, N. Nakayama, K. Ohta; Conflex Corp., Tokyo, 2006.
- [4] Gaussian 09, Revision A.02: M. J. Frisch, *et. al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.