

1P-077

Time-resolved spectroscopy of a multi-component supramolecular system

(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN) Matthew M. Sartin, Masahisa Osawa, Tahei Tahara

Introduction

We present the time-resolved spectroscopy of a supramolecular system, in order to better understand the influence of the motion of one component on another. The study of such systems can bridge our understanding of the dynamics of small molecules to those of larger, more complex systems, such as proteins or artificial molecular machines. While it is possible to observe the initial and final states of switchable supramolecular systems, a detailed study of the molecular motions of such systems is much more difficult, since the lack of chromophores

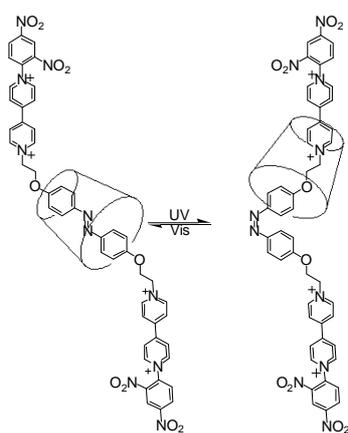


Figure 1. Rotaxane isomerization. The cone represents cyclodextrin.

often makes their dynamics inaccessible to ultrafast methods. In order to examine these dynamics, a model system that undergoes a photo-induced process followed by a measurable secondary process is needed.

For this purpose, we have chosen a system from the literature,¹ in which α -cyclodextrin is sterically trapped on a substituted azobenzene (Figure 1). In the *trans* state, the cyclodextrin remains on the azobenzene moiety, but upon photoisomerization, it is pushed out onto the substituents. We can indirectly study the motion of the cyclodextrin by its effect on the dynamics of the azobenzene moiety.

Experimental

The rotaxane was synthesized using a modified literature procedure.¹ The starting material for our method, 4,4'-dihydroxyazobenzene (DHAB), was prepared as described elsewhere,² and dibromoethoxyazobenzene was synthesized directly by reacting DHAB with CH_2Br_2 in acetone with added K_2CO_3 . For femtosecond transient absorption, the sample was excited at 350 nm and probed using a white light continuum.

Results

Exciting the $\pi^* \leftarrow \pi$ transition at ~ 350 nm causes *trans-cis* isomerization of the azobenzene moiety. This change can be monitored by a decrease in the 350 nm absorption band and a relatively small increase in the absorption at longer wavelength. The movement of

the cyclodextrin is separately observable by comparing the NMR or circular dichroism spectra before and after irradiation.

Femtosecond transient absorption experiments were used to compare the dynamics of the excited state processes of the rotaxane to those of unsubstituted azobenzene. The transient

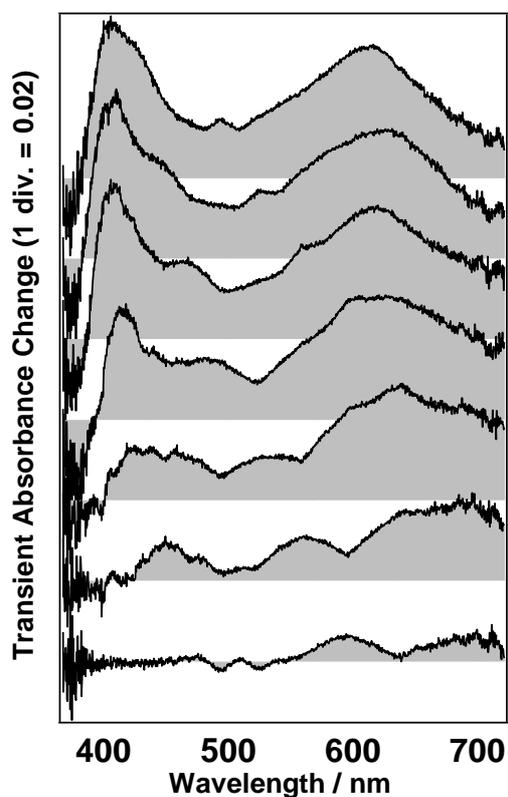


Figure 2. Transient absorption spectra of rotaxane in water from -0.2 to 0.2 ps.

absorption spectrum of unsubstituted azobenzene is broad and exhibits three observable decay processes. A small, short-lived peak around 650 nm is attributed to the $S_n \leftarrow S_2$ absorption, which decays within 0.5 ps. Another peak, at 405 nm, exhibits a two-exponential decay, with one component assigned to the $S_n \leftarrow S_1$ transition (1 ps in hexane), and the other assigned to vibrational cooling in the ground state (16 ps in hexane).³ The transient absorption spectra of the rotaxane exhibit both features (Figure 2), but the long-wavelength feature at 650 nm is more prominent than in azobenzene, and it hypsochromically shifts to 625 nm during its 1 ps decay. At 405 nm, the major component of the rotaxane decays with a time constant of 6 ps, which is considerably slower than that observed for unsubstituted azobenzene.

Conclusions

We have shown the electronic aspects of the time-resolved behavior of a rotaxane consisting of a cyclodextrin hosting a substituted azobenzene. The potential to correlate the differences in the spectroscopic behavior of these molecules to their structural dynamics could lead to better understanding of how such supramolecular systems operate at the molecular level.

¹ Murakami, H.; Kawabuchi, A.; Matsumoto, R.; Ido, T.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15891.

² Shunhua L.; Yuefeng Z.; Chunwei Y.; Feiran C.; Jingou X. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1462.

³ Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1031.

シクロデキストリン複合体の 糖認識メカニズムにおける蛍光の消光と復活

(上智大院・理工)

加納宏弥, 片野航平, 樺田英之, 南部伸孝, 早下隆士, 江馬一弘

Fluorescence intensity change in saccharide recognition mechanism by cyclodextrin complexes in water

(Sophia University)

*Hiroya Kanou, Kohei Katano, Hideyuki Kunugita,
Shinkoh Nanbu, Takashi Hayashita, Kazuhiro Ema*

【序】

血液中の糖の濃度である血糖値を測るセンサーとして、現在では酵素をベースにしたものが用いられているが、高コストで熱に弱く体内でのモニターが困難といった欠点がある。そこで開発されたものが、ボロン酸型蛍光プローブ C1-APB (図 1) とシクロデキストリン (CD) が超分子複合体を形成したセンサーである [1]。この複合体は光照射したときに、糖と結合しているか否かで蛍光の強度が変化するという機能を持っている。しかし、糖認識過程の光物理的なダイナミクスは解明されていないのが現状である。本研究では、フェムト秒レーザーを用いた光学測定および量子化学計算により蛍光の消光と復活のメカニズムについての新たな知見を得たので報告する。

【試料および実験】

CD はグルコシド結合によって結合した環状構造をしており、環状構造内部に疎水性の分子を取り込み水に可溶化するという機能を持っている。β-CD の環状構造内部に C1-APB が包接した超分子複合体は光励起によりピレン由来のモノマー蛍光を示す。また C1-APB は糖と安定に結合し、pH=7 の水中において糖と結合していない場合は蛍光が消光するのに対して、糖と結合すると消光していた蛍光が復活するという機能を持っている。本実験では水と DMSO を適当な割合で混合したものを溶媒とした。測定に用いた光源は吸収測定では Xe ランプ、発光測定ではフェムト秒光パラメトリック増幅器の第二次高調波で励起波長は 344nm とし、測定は全て室温で行った。

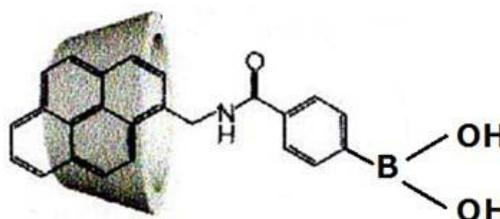


図 1 C1-APB/β-CD 複合体

【計算方法】

基底関数には藤永らの MIDI を使い、多配置自己無同着場法 (MCSCF 法) により S_0 状態および S_1 状態で構造最適化を行った。すべての量子化学計算には、量子化学計算プログラムパッケージ MOLPRO2010 を用いた。

【結果と考察】

C1-APB についての量子化学計算から、 $S_1 - S_0$ 間の電子遷移においてはピレンの π 電子由来の分子軌道しか寄与しないことがわかった (図 2)。さらに発光測定の結果より、C1-APB の発光スペクトルにはピレンのモノマー蛍光の構造が観測できる。

C1-APB/ β -CD 複合体の糖

認識メカニズムはピレン部位からフェニルボロン酸部位への光誘起電子移動であると報告されてきた [2]。この報告に従うならば、DMSO100%の溶媒に C1-APB を溶かした場合、光誘起電子移動反応により励起エネルギーは無輻射過程により失活するはずである。しかし本実験において DMSO100%の溶媒に対してもピレンのモノマー蛍光が観測された (図 3)。これは糖の有無による発光の消光・復活のメカニズムがこれまで考えられてきた光誘起電子移動反応のモデル [2] に若干の修正が必要であることを示唆している。光吸収測定や発光の時間分解測定、計算結果等の詳細については当日発表する。

【参考文献】

- [1] 早下隆士, 山内晶世 他 [分析化学 Vol.50] p.355 (社団法人日本分析化学会, 2001)
 [2] A. Yamauchi, et.al. Topics in Fluorescence Spectroscopy, Springer, 11, pp. 237 (2006)

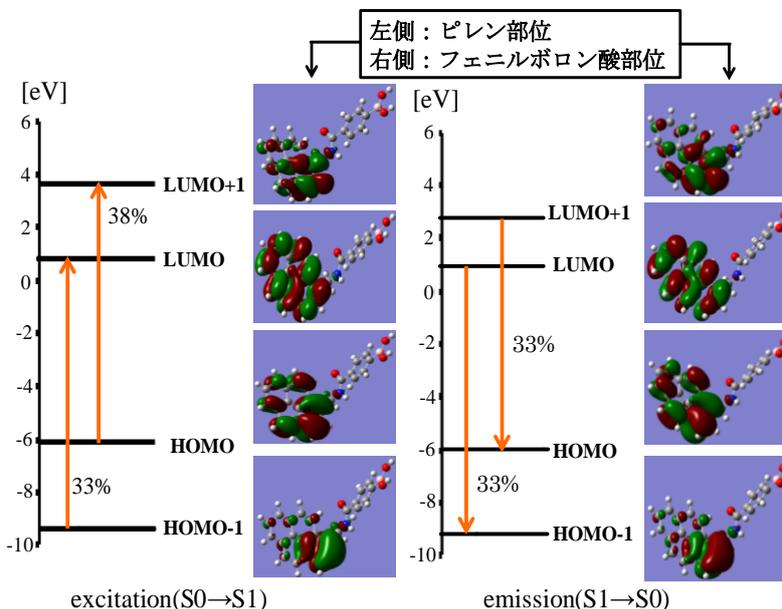


図 2 C1-APB の電子遷移の計算結果。excitation (左) と emission (右)

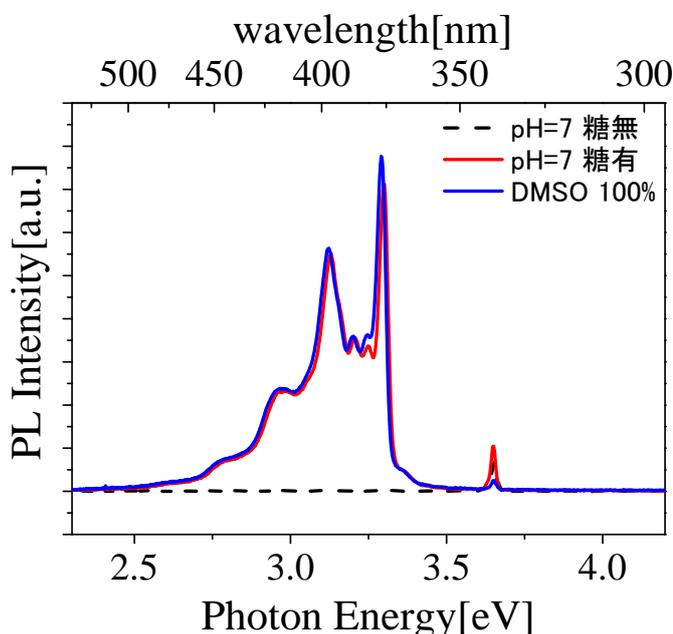


図 3 発光スペクトル。破線は C1-APB/ β -CD, pH=7 10%水-90%DMSO 溶媒。赤色線は C1-APB/ β -CD+糖, pH=7 10%水-90%DMSO 溶媒。青色線は C1-APB, DMSO100%溶媒。

1P079

ナノプロセッシングを用いた金ナノ粒子の成長過程とその高分子濃度依存性

(千葉大学¹, 宇都宮大学²)

栗原 健太¹, 森田 剛¹, 上原 伸夫², 西川 恵子¹

Effect of polymer concentration on growth process of gold nanoparticles generated with "nano-processing"

Kenta Kurihara¹, Takeshi Morita¹, Nobuo Uehara² and Keiko Nishikawa¹

(Chiba Univ.¹, Utsunomiya Univ.²)

【序】 粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター水溶液に、熱応答性高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (P-NIPAAm) を加え、加熱・冷却の過程を経ると、粒径数十 nm 程度まで粒子が成長することが上原らによって報告されている¹⁾。我々はこの現象をナノプロセッシングと呼んでいる。還元剤を必要とせず、比較的簡便な方法で粒子を成長させることが可能であるため、新たな金ナノ粒子調製方法としての利用が考えられている。また、粒径が小さく、可視光の吸収を持たない金ナノクラスターを、表面プラズモン共鳴 (波長 500 nm 付近の光吸収、赤色の呈色) を持つ大きさまで成長させることが可能であるため、現象自体のバイオセンシング等への応用も期待される。

我々はこれまでに、ナノプロセッシングにおける加熱時間依存性について検討し、粒子成長のメカニズムに対する考察を行ってきた。本研究ではナノプロセッシングにおける高分子濃度依存性に着目し、金ナノ粒子成長と高分子濃度の相関について議論する。

【実験】 0.043 g-Au/L の金ナノ粒子溶液をシリカゲルのカラムに通し、粒径 2 nm 以下の金ナノクラスターのみを含んだ溶液を調製した。スクリー管を五本用意し、それぞれの容器に上記の溶液 1.2 mL と 0.25、0.50、0.75、1.0、及び、2.0 wt% の P-NIPAAm 水溶液 2.0 mL を加えた。湯浴を用いて全ての容器を同時に 90 °C に加熱し、50 分経過後に全て取り出した。取り出した容器は氷浴を用いて直ぐに冷却した。

調製した試料に対し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、紫外可視 (UV-Vis) 吸収測定を行い、各試料中に含まれる金ナノ粒子の評価を行った。TEM は JEM-2100F (JEOL) を使用した。SAXS は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて測定を行った。

【結果・考察】 図 1 は TEM 観察により得られた、試料中に含まれる金ナノ粒子の代表的な画像である。図 1(a) に示したような小粒子の集合体は高分子濃度の低い試料中で多く観察され、濃度が高くなるにつれて減少する傾向が見られた。図 1(b) に示した形の整った大粒子は高分子濃度が高くなるにつれて多く観察された。これまでの研究から、小粒子の集合体は成長の途中段階であることが明らかになっており、TEM 画像から、高分子濃度の低い試料では粒子の成長が途中段階で止まっていることが示唆される。

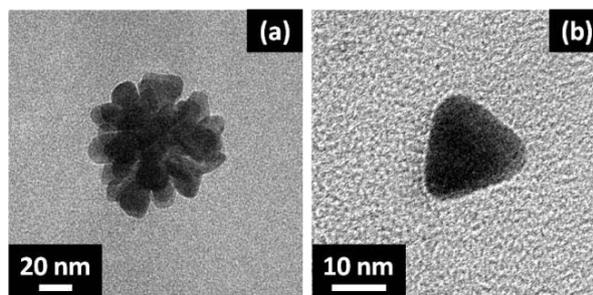


図 1 代表的なナノ粒子の TEM 画像
(a)小粒子の集合体 (b)形の整った大粒子

SAXS のデータはフーリエ変換により、実空間の情報を持つ距離分布関数(DDF)へと変換し、考察を行った。図2にDDFプロファイルを示す。高分子濃度 0.50 wt%以下の試料では複数のピークやショルダーが見られ、破線で示した最大長が 10 nm 程度の成分が共通して見られた。それに対し、高分子濃度 0.75 wt%以上の試料では単一の成分のみが見られた。このことから、粒子成長の初期段階において、最大長が 10 nm 程度の粒子が形成されることが推察される。図中の矢印は $P(r)$ が 0 を切る時の r の位置を示し、DDF においてその値は試料中に存在するナノ粒子の最大長を表す。高分子濃度 0.25~1.0 wt%の間では高分子濃度が高くなるにつれて最大長が増加し、高分子濃度 2.0 wt%では最大長が減少している。最大長が増加後に減少するという傾向は、小粒子集合体から形の整った大粒子が形成される際に、空隙や表面の凹凸が埋められたことが原因であると考えられる。

図3にUV-Vis スペクトルとその二次微分量を示す。スペクトルを比較すると、高分子濃度が高くなるにつれて、530 nm 付近の吸収が増大する傾向が見られた。また、高分子濃度 0.50~1.0 wt%の試料では 700 nm 付近にピークが確認された。530 nm の吸収の増大は、表面プラズモン共鳴を持つ大きさまで成長した粒子の数が増加したことが主な要因であると考えられる。また、700 nm のピークは隣接した状態にあるナノ粒子の吸収によるものであると推測される。二次微分量を比較すると、高分子濃度 2.0 wt%の試料でのみ 580 nm 付近に極小値が見られ、スペクトルにピークがあることが確認された。このピークは異方性のある大粒子に対応しており、高分子濃度 2.0 wt%の試料中には他の試料と比較して、最終段階である大粒子が多く存在していることが示唆される。

以上の結果から、高分子濃度の低い試料中には成長の途中段階である小粒子の集合体が含まれており、ナノプロセッシングでは高分子濃度が低くなるにつれて粒子の成長速度が低下していると推測される。また、DDF の結果より、最終段階の大粒子より小さな、粒径 10 nm 程度の途中段階が存在することが明らかとなった。

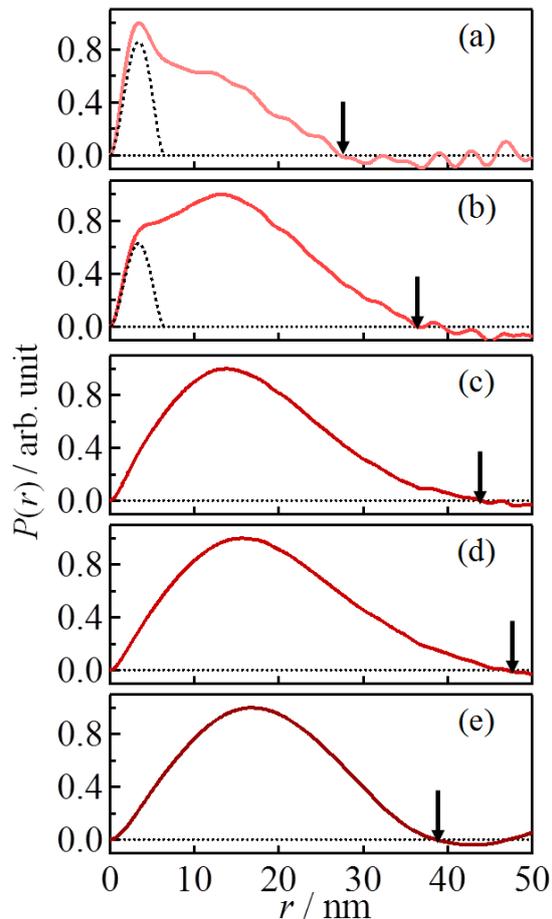


図2 各高分子濃度の DDF プロファイル (a) 0.25 wt% (b) 0.50 wt% (c) 0.75 wt% (d) 1.0 wt% (e) 2.0 wt% 矢印は $P(r)$ が 0 を切る時の r を示す

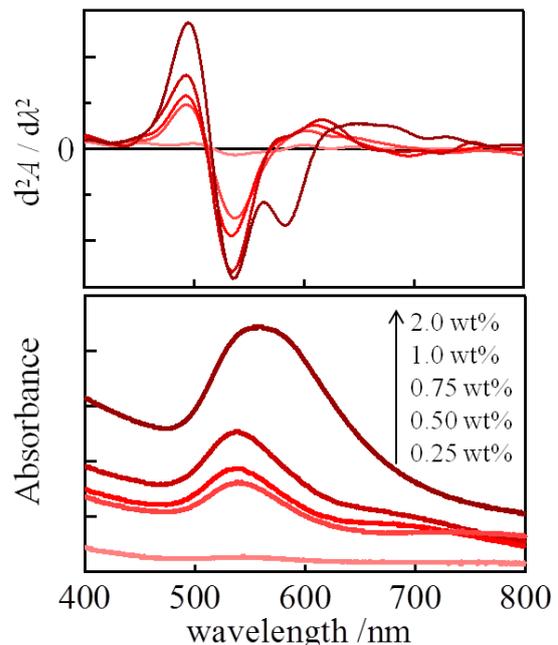


図3 各高分子濃度の UV-Vis スペクトルとその二次微分量

1P080

アミドアニオンの立体配座変化のイオン液体の融解・結晶化挙動への影響

(千葉大院・融合¹、UC Davis²、千葉大・分析センター³、千葉大・教育⁴)

○藤井幸造¹、遠藤太佳嗣²、今成司³、東崎健一⁴、西川恵子¹

Melting and crystallization behavior of ionic liquids by accompanying conformational change of amide anion

(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.¹, UC Davis², Chemical Analytical Center, Chiba Univ.³, and Faculty of Education, Chiba Univ.⁴)

○Kozo Fujii¹, Takatsugu Endo², Mamoru Imanari³, Ken-ichi Tozaki⁴, and Keiko Nishikawa¹

【序】 イオン液体は室温付近で液体状態にある低融点の塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性、広い電位窓などの特性を有し、構成イオン種の組み合わせやイオンのデザインにより物性制御や機能開発が可能のためデザイナー液体とも呼ばれている。グリーンケミストリーとして反応溶媒、潤滑剤、電気化学デバイス他広く産業界での応用が期待されているが、物理化学的な性質が、十分に理解されているとは言い難い。熱物性としては長い過冷却領域、構造緩和、複雑な相転移挙動等イオン液体ならではの特異な現象も報告されている。^{1,2)} これまで Imidazolium 系カチオンについては側鎖のコンフォーメーションの多様性に伴う相挙動についての多くの報告がなされてきた。本研究では、アミドアニオンを有するイオン液体のアニオンの立体配座変化による融解・結晶化挙動と分子構造の関係を明らかにするために、カチオンは立体配座を持たない 1,3-dimethylimidazolium([C1mim])に固定し、アニオンに bis(fluorosulfonyl)amide(FSA)、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(NTf₂)及び bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide(BETA)を選択し、相挙動とアニオン及びイミダゾール系カチオンのダイナミクスの関連性を熱、ラマン分光測定及び核磁気共鳴分光法を用いて検討する。

【実験】 試料として、Fig.1 に示す[C1mim]FSA

および[C1mim]NTf₂ は第一工業製薬より購入、[C1mim]BETA は、所定の方法により実験室で合成した後、いずれの試料も洗浄、再結晶し、NMR により純度を確認した。更に 2×10^{-2} Pa 以下の真空下で 24 時間乾燥後、窒素置換したグローブボックス中で測定用試料容器に密封した。測定には、自作の熱量計にラマン分光計 (Hololab 500, Kaiser Optical Systems) を組み込んだ同時測定装置³⁾を用いた。なお測定は昇降温速度 5mKs^{-1} 、温度の安定性は $\pm 0.001\text{K}$ で温度範囲 193.15~353.15K ([C1mim]BETA のみ 193.15~333.15K) で行った。また NMR 測定では JEOL 製 MU25 (Pulse NMR 装置、H 共鳴周波数 25MHz) を使用し、¹H の平均化された縦緩和時間 (T_1) を Inversion recovery 法で、横緩和時間(T_2) を CPMG 法 (液体状態) および Solid echo 法(固体状態)で測定した。

【結果と考察】 各イオン液体の熱測定とラマン分光測定の内[C1mim] NTf₂の結果を Fig.2 及び Fig.3 に示す。熱測定の結果より降温過程において 283K で結晶化に伴う発熱ピークが観

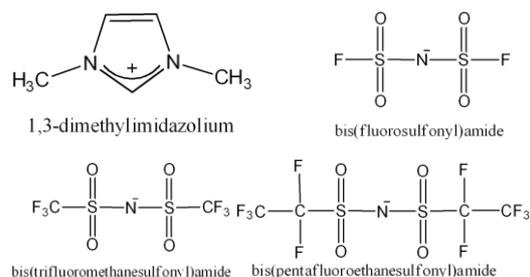


Fig.1 [C1mim], FSA, NTf₂, BETA

測され、昇温過程では 290K と 294K 付近に結晶—結晶転移を示す吸熱のピークが観測された。その後 298K で融点を示す吸熱ピークが認められた。同時に測定したラマン分光測定では、NTf₂ に特有なラマンバンド^{4,5)}の 250~450cm⁻¹で熱測定において観測された吸熱ピークの前後の温度におけるスペクトルより NTf₂ のコンフォーメーション変化による結晶-結晶転移であることが示された。同様な熱測定とラマン分光測定を [C1mim]FSA と [C1mim]BETA についても行いアニオンのコンフォーメーション変化が起因する熱的挙動に関連することが観察された。Gaussian03, 09 による各イオン液体の気相中におけるアニオンの安定構造と各構造における振動スペクトルを算出し、実験で得られたスペクトルの帰属を試みた。アニオンは、結晶状態、液体状態において Transoid、Cisoid^{4,6)}と呼ばれる安定構造を取ることが知られているが、熱測定で掃引速度を遅くすることにより、微細な熱的挙動を捉えることが可能であり、結晶相においても上記安定構造が支配的ではあるものの、中間的な構造の存在が示唆された。

[C1mim] NTf₂、[C1mim]FSA と [C1mim]BETA について NMR による T₁、T₂ の温度掃引実験を行った。このうち [C1mim] NTf₂ の結果を Fig.4 に示す。[C1mim] NTf₂ は、降温過程で 283K で結晶化し、213K で T₁ が極小値を示した。昇温過程で 303K で融解していることが観測された。熱測定で観測された結晶化点とは一致し、又融点とも比較的良い一致を示している。熱測定で観測された 290 と 294K 付近の吸熱ピークに対応した T₁、T₂ の変化は観測されず、アニオンのダイナミクスを詳細に議論するために ¹⁹F の測定が必要である。[C1mim] NTf₂、[C1mim]BETA で共に液体状態で T₁ > T₂ となる原因としてイオン解離における化学交換（スカラー緩和）の影響が考えられる。

【参考文献】

- 1) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **114**, 407(2010)
- 2) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki, and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **116**, 3991(2012)
- 3) T. Endo, and K. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1775(2008)
- 4) K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro: *J. Phys. Chem. B Lett.* **110**, 8179(2006)
- 5) J.C. Lassegues, J. Grodin, R. Holomb, and P. Johansson: *J. Raman Spectrosc.* **38**, 551, 2007
- 6) J.D. Holbrey, W. M. Reichert, and R.D. Rogers: *Dalton Trans.* 2267 (2004)

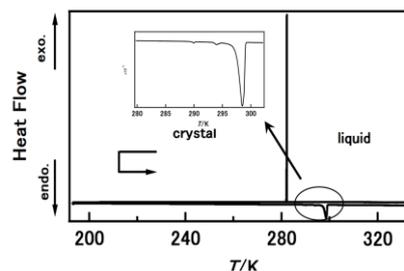


Fig.2 [C1mim] NTf₂ の熱量トレース

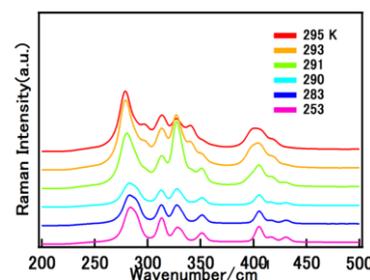


Fig.3 [C1mim] NTf₂ のラマンスペクトル

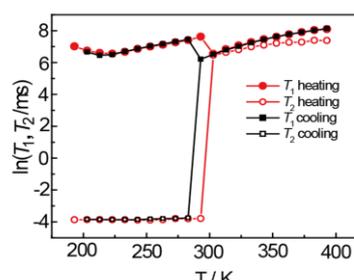


Fig.4 [C1mim] NTf₂ の T₁、T₂

金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属錯体の赤外分光

(広大院・理¹, 分子研²)

水内 喬裕¹, 池田 俊明¹, 灰野 岳晴¹, Guo Hao², 木村 哲就², 古谷 祐詞²,
江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹

【序】クラウンエーテルはイオンを選択的に包接するという特徴を有している。本研究では溶液中でのイオン包接錯体の構造を赤外分光で決定し、イオン選択性を分光学的に明らかにすることを目標とする。この実験をクラウンエーテルと金属イオンの混合溶液の直接赤外吸収で行うと、周りに存在する溶媒の強い吸収によってイオン包接錯体の吸収を検出することが困難である。また、一般にクラウンエーテルは有機溶媒に、金属イオンは水に易溶であり、共通の溶媒を使用することが難しい。そこで本実験では、まずクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させ、そこに金属イオンを含む溶液を添加してイオン包接錯体を固定し、この錯体の赤外スペクトルを全反射型赤外分光(ATR法)により測定した。本研究の利点はクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着により固定しているので、クラウンエーテルが金薄膜上から外れることなく金属イオンの注入-洗浄を繰り返しながら、赤外スペクトルを測定することが可能なことである。また、測定するクラウンエーテルの数を一定に保つことができるので、金属イオンの違いによるスペクトルのわずかな変化を検出することができる。これに加え、金薄膜による吸収増強効果によって金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の赤外スペクトルを効率よく測定することができる。

【実験】今回実験に用いたクラウンエーテル化合物の合成スキームを図1に示す。まず塩化メチル中で、分子1(4'-benzoamino-18-crown-6)に分子2(Boc-β-Ala-OH)を加え分子3を合成した。分子3にTFA(trifluoro acetic acid)を加え脱保護することで分子4を合成した。

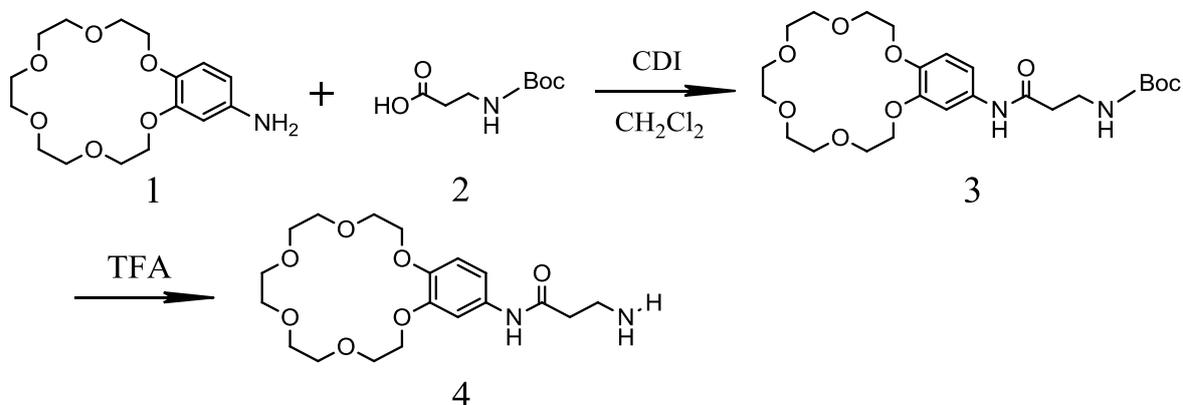


図1 クラウンエーテル化合物の合成スキーム

図 2 に金薄膜の化学修飾のプロセスを示す。まず、真空蒸着装置を用いてシリコン基板上に 7~10 nm の金薄膜を形成し、その金薄膜上に DTSP (3,3'-dithiodipropionic acid di(N-succinimidyl ester)) を添加して TSP を化学吸着させた。図 1 で合成した分子 4 をアルカリ条件下で反応させ、クラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させた。これに金属塩溶液を添加することでクラウンエーテルに金属イオンを包接させた。シリコン基板側から赤外光を導入し、ATR 法で金薄膜上のイオン包接錯体の赤外スペクトルを得た。クラウンエーテルが金属イオンを包接する前をバックグラウンドとし、金属イオンを包接した後との差スペクトルを測定した。

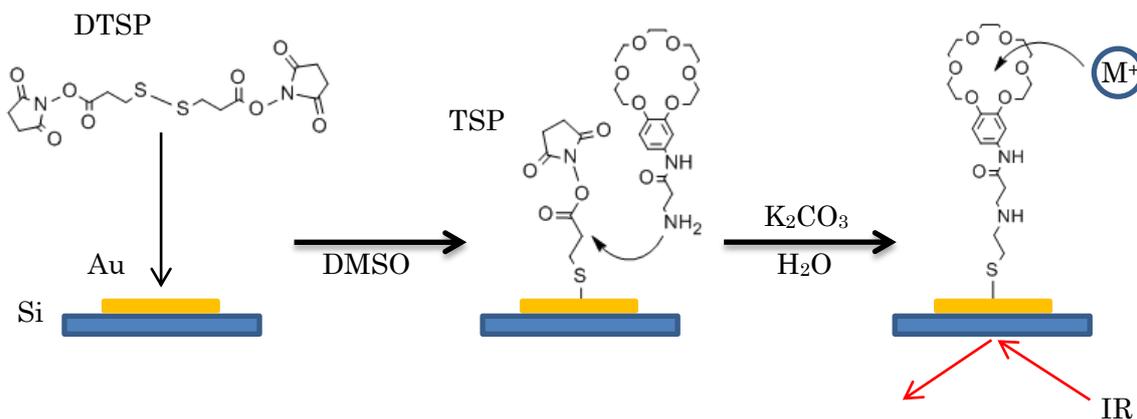


図 2 クラウンエーテルで化学修飾した金薄膜の作成法

【結果・考察】

図 3 にクラウンエーテル-金属イオン包接錯体の赤外スペクトルの測定結果を示す。この測定ではアルカリ金属の塩化物の水溶液を用いた。これらのスペクトルは、金属イオン包接前後での差スペクトルである。吸光度の変化はわずか 0.001 程度であるが、非常に高い S/N 比で差が観測されているのがわかる。また、金属イオンが異なることによってスペクトルの強度やバンド位置が異なっている。これらのスペクトル変化は金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造が異なることに由来すると考えられる。現在、量子化学計算により、このスペクトルの帰属および包接錯体の構造決定を試みている。

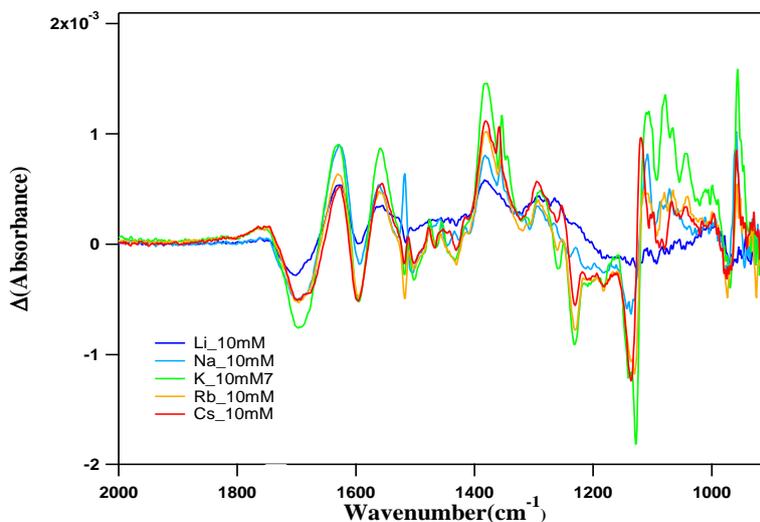


図 3 クラウンエーテル-金属イオン包接錯体の赤外スペクトル

今後、様々なクラウンエーテル化合物、金属イオン、溶媒などで測定をし、解析を行うことで金薄膜上でのクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造を明らかにし、その情報から溶液中におけるクラウンエーテル-イオン包接錯体の構造とイオン選択性との関係を明らかにしていく予定である。

ポリイン-ヨウ素錯体の赤外吸収スペクトル

(近畿大院・総合理工¹, 近畿大・理工²) 和田資子¹, 森澤勇介², 若林知成^{1,2}

IR absorption spectra of polyynes-iodine complexes

¹Department of Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University,

²Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University)

Yoriko Wada¹, Yusuke Morisawa², Tomonari Wakabayashi^{1,2}

【はじめに】ポリインとは sp 混成炭素の末端を水素、アルキル基、シアノ基などで終端した直線炭化水素分子である。水素終端されたポリイン分子 $H(C\equiv C)_{2n}H$ ($n \geq 2$) は sp 混成炭素で構成された直線分子の中で最も基本的なモデル分子であり、直線構造の π 電子系を支えるための最小限の骨格を持ちつつ、実験室雰囲気下において十分に安定に取り扱える分子である。

我々は、ポリイン分子を含む溶液にヨウ素分子を添加し、可視光を照射することによってポリインとヨウ素から成る分子錯体が生成することを見出し報告している[1]。これまでに、錯体の生成が可視光によって誘起されること、ポリインに溶液に添加するヨウ素分子濃度を系統的に変化させた実験から錯体の組成がポリイン分子：ヨウ素分子=1：3 であること、¹³C-NMR スペクトルから錯体は 2 回回転軸以上の対称性を持つことを明らかにした[1]。

本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体の構造をさらに明らかにするため、赤外吸収スペクトル測定を行った[2]。

【実験】ポリイン分子の生成：炭素粉末をヘキサン中に分散させ、ナノ秒のパルスレーザー光(Nd：YAG 1064 nm, ~ 800 mJ/pulse, 5 ns, 10 Hz)を照射した。数時間の照射の後、炭素粉末を濾過によって取り除き黄色い溶液を得た。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いてポリインをサイズごとに分離・精製した。

溶媒置換：約 4 mg の $C_{10}H_2$ を含む $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液をエバポレーターで約 3 mL に濃縮し、これに 3 mL の四塩化炭素を加え、再度 3 mL に濃縮し、ヘキサンを四塩化炭素へ置換した。残留ヘキサンを取り除くため、四塩化炭素を展開溶媒に用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を行った。

ポリイン-ヨウ素錯体の生成： $C_{10}H_2$ の四塩化炭素溶液に対して大過剰になるようにヨウ素の四塩化炭素溶液を加え、可視光を照射し、錯体の形成反応を進めた。

紫外可視吸収スペクトル測定：四塩化炭素中での錯体形成を確認するため、 $C_{10}H_2$ とヨウ素分子の混合溶液の一部をサンプリングし、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いて未反応のヨウ素分子を水相に移し、四塩化炭素相の紫外可視吸収スペクトル測定を行った。

赤外吸収スペクトル測定： $C_{10}H_2$ および $C_{10}H_2I_6$ の四塩化炭素溶液の赤外吸収スペクトル測定(Nicolet Magna 750, 分解能 1 cm^{-1} , 0.1 mm KBr セル)を行った。

【結果と考察】図 1 に $C_{10}H_2$ の四塩化炭素溶液とヨウ素分子の混合溶液に可視光を照射した

試料の紫外可視吸収スペクトルを示した(実線)。比較のため、ヘキサン中の $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを点線で重ねている。ヘキサン中の $C_{10}H_2I_6$ と比較し、各吸収ピーク波長が 3 nm レッドシフトしているが、各ピークの強度比がほとんど変化していないことから、四塩化炭素中でも $C_{10}H_2I_6$ が生成していると考えられる。

図 2 に $C_{10}H_2$ (上)および $C_{10}H_2I_6$ (下)の赤外吸収スペクトルを示した。 $C_{10}H_2$ のスペクトルにおいて、 π_u モードの CH 変角を 625 cm^{-1} 、 σ_u モードの CH 伸縮を 3306 cm^{-1} に検出した。 1236 cm^{-1} と 2191 cm^{-1} に見られる弱い信号はそれぞれ、 $\pi_g + \pi_u$ モードの結合音である CH 変角、 σ_u の CC 伸縮と帰属した。 $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを見ると、錯体化によって、 $C_{10}H_2$ では 625 cm^{-1} に見られた π_u モードの CH 変角が 610 cm^{-1} へ、 3306 cm^{-1} に見られた σ_u の CH 伸縮が 3085 cm^{-1} にレッドシフトしている。

また、 2182 cm^{-1} の σ_u モードの CC 伸縮は錯体化による強度の増強が見られる。 $C_{10}H_2I_6$ のスペクトル中には 866 、 1345 cm^{-1} に $C_{10}H_2$ には見られない強い吸収がある。 $C_{10}H_2$ の分子軌道計算によると、この領域には σ_u モードの CC 伸縮の吸収がある。よって、これらの吸収は錯体化によって強度が増強した $C_{10}H_2$ の σ_u モードの CC 伸縮の吸収であると考えられる。

錯体化によって、CH 変角、CH 伸縮の信号がレッドシフトし、CC 伸縮の信号の強度が増強していることから、 $C_{10}H_2I_6$ の電子密度は $C_{10}H_2$ の炭素上で高くなっていることが示唆される。赤外吸収スペクトルおよび ^{13}C -NMR の結果から、 $C_{10}H_2I_6$ 中のヨウ素ユニット I_6 は、 $C_{10}H_2$ の赤道上に位置していると考えられることができる。

[1] Y. Wada et al. *J. Phys. Chem. B*. **115**, 8439 (2011).

[2] Y. Wada et al. *Chem. Phys. Lett.* **541**, 54 (2012).

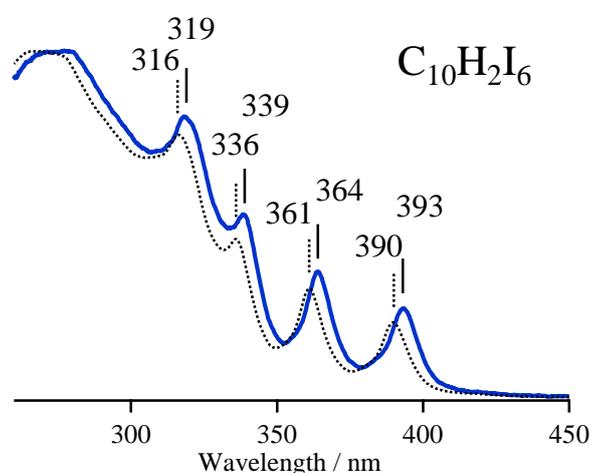


図 1. 四塩化炭素中の $C_{10}H_2I_6$ の紫外可視吸収スペクトル。比較のため、点線でヘキサン中のスペクトルを重ねた。

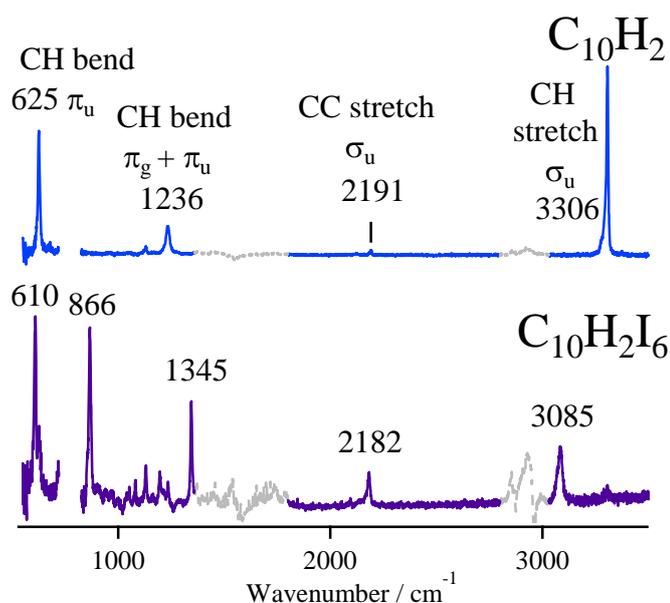


図 2. $C_{10}H_2$ および $C_{10}H_2I_6$ の赤外吸収スペクトル。上図は $C_{10}H_2$ 、下図は $C_{10}H_2I_6$ のスペクトルを表す。残留ヘキサンの信号を点線で示している。

1P083

タンパク質の長時間シミュレーション中に含まれるレアイベントの解析

(横浜市大院・生命ナノ) 瀧上 壮太郎

Rare event analysis of long-time protein simulation

(Yokohama City University) Sotaro Fuchigami

【序】タンパク質のシミュレーション結果には動的構造情報が原子レベルの精度で含まれているが、複雑多様な揺らぎの実態、その動的機構、機能との相関を解明するためには、膨大なデータの中から有用な情報を抽出する必要がある。中でも、ゆっくりとした変化を示す運動(遅い運動)や稀にしか起きない運動(レアイベント)は機能と関連する可能性が高く、このような運動を効率的に特定・解析する手法が求められている。そのような手法として、「時間構造に基づいた独立成分分析(tICA)」を我々は提案した^[1]。本研究では、リジン・アルギニン・オルニチン結合タンパク質(LAO)を対象として1マイクロ秒の長時間シミュレーションを複数回実行し、得られた結果にtICAを適用することによってLAO主鎖が起こすレアイベントを同定するとともに、シミュレーションごとの共通点・相違点について比較検討を行った。

【方法】基質が結合していないLAOの結晶構造(PDB ID: 2LAO, 図1)を用い、水を陽に含んだ系(総原子数は約8万)の全原子分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションの実行には分子動力学シミュレーションソフトウェアMARBLEを使用し、力場はCHARMM22/CMAPを用いた。周期境界条件を課し、静電相互作用はParticle Mesh Ewald法で計算した。作成した初期構造をエネルギー最小化し、NPTアンサンブルで平衡化を行った後、NVEアンサンブルで1マイクロ秒の本計算を3回実行した。

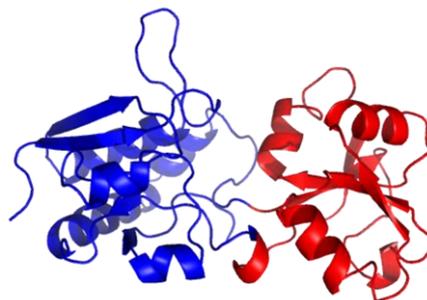


図1: リジン・アルギニン・オルニチン結合タンパク質の立体構造。2つのドメイン(青と赤)から成る。

【結果】シミュレーションの結果をしてみると、3回の計算いずれにおいても、LAOが大きく揺らいでいる様子が観察される(図2)。揺らぎの時間スケールに注目すると、100 ns オーダーの遅い時間スケールの揺らぎが含まれていることがわかる。各ドメインは安定であることから、LAOの揺らぎはドメイン運動が支配的であると考えられる。

LAOのC α 原子を対象とし、シミュレーション結果にtICAを適用したところ、タンパク質の全体的

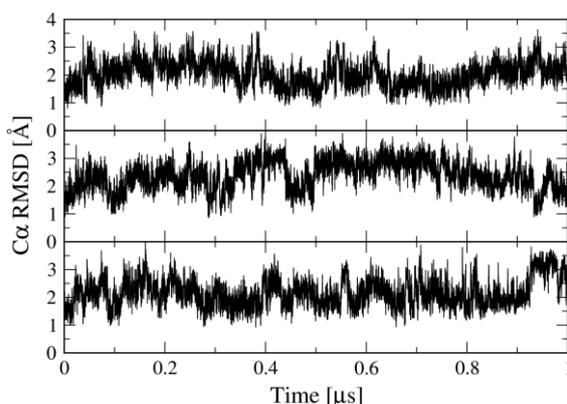


図2: 結晶構造とのC α RMSDの時間変化。上から順に1回目, 2回目, 3回目の計算結果。以下同様。

な運動であるドメイン揺らぎと、局所的な部位の運動とが同定された。前者は遅い運動であり、図2に見られる遅い時間スケールの揺らぎの原因となっていた。後者はレアイventとして特徴づけられることがわかった。同定されたレアイventのうち2つを以下で紹介する。

最も遅い時間スケールの運動として特定されたレアイventは、D220とG221の間のペプチド結合部分のクランクシャフト運動である(図3)。この運動によってR218とG221の間の水素結合が切断され、新たにD220とY223の間に水素結合が形成されたことがわかる。また、主鎖二面角G221 ϕ の時間変化からわかるように、この運動が起こったのは、3回のシミュレーションそれぞれにおいて、たった一度だけである。

局所的な運動によるレアイventとして、もう少し広い範囲に影響するものを図4に示す。この運動では、周囲との水素結合によってコンパクトな構造を形成していたターン部分が一時的に壊れ、その後、元の構造が再形成された。この局所的アンフォールディングは3回のシミュレーションいずれにおいても観察され、図に示したP16の主鎖酸素原子とF29の主鎖窒素原子との距離の時間変化から、壊れ方に少なくとも3つの段階が存在することが窺える。また、この部分に含まれるY14はリガンドとの結合部位であることから、観察された局所的アンフォールディングがリガンド結合過程に関わっている可能性も考えられる。

以上のように、タンパク質の運動は複雑多様であるにも関わらず、tICAを用いると、シミュレーション中でわずか数回しか起こらないようなレアイventを効率的に同定・抽出することができる。

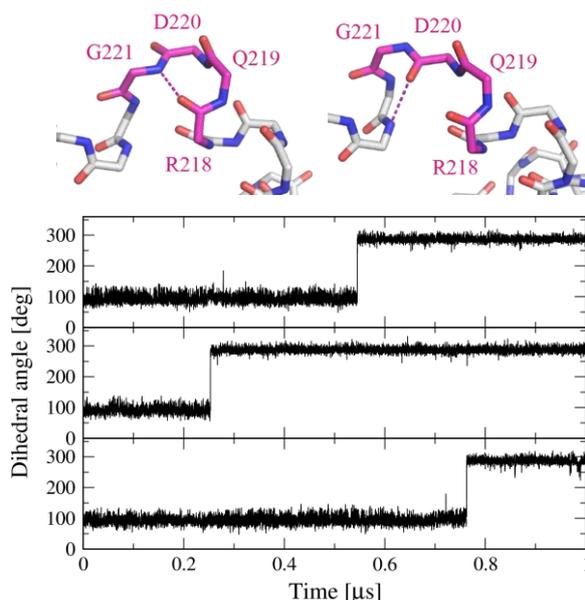


図3 : tICAによって特定されたLAO主鎖のレアイventであるクランクシャフト運動。遷移前後の構造(上)と主鎖二面角G221 ϕ の時間変化(下)。

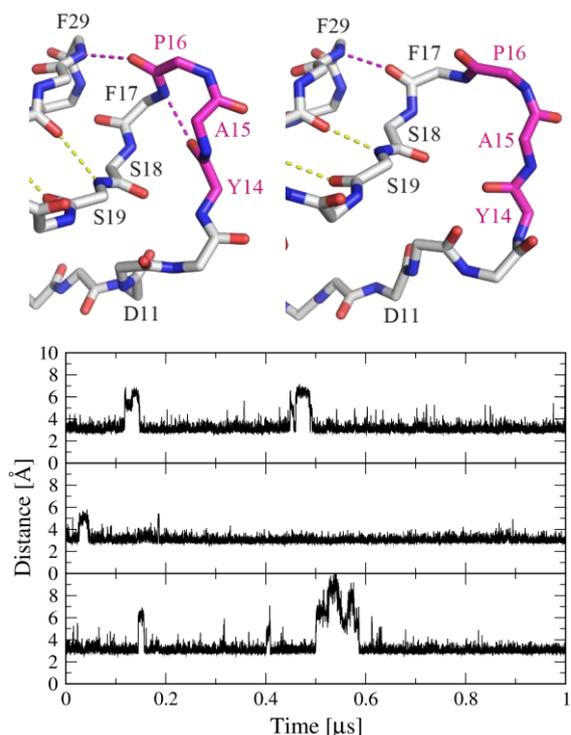


図4 : tICAによって特定されたLAO主鎖のレアイventである水素結合の切り替え。遷移前後の構造(上)と水素結合距離P16O-F29Nの時間変化(下)。

[1] Y. Naritomi and S. Fuchigami, *J. Chem. Phys.* **134**, 065101 (2011).

1P084

電子伝達部位 Cu_A の分子構造—電子構造相関の理論的研究

(阪大蛋白研¹・阪大院基礎工²)

鷹野優¹・奥山折緒¹・重田育照^{1,2}・中村春木¹

Theoretical study of the relationship between the molecular and electronic structures of the Cu_A site

(¹Institute for Protein Research, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Yu Takano¹, Orio Okuyama¹, Yasuteru Shigeta^{1,2}, Haruki Nakamura¹

【序】 Cu_A部位はシトクロムc酸化酵素や亜酸化窒素還元酵素にみられる電子伝達に働く金属中心であり、二核の銅イオンが二つのシステイン残基によって架橋され、二つのヒスチジン残基、メチオニン残基及びグルタミン酸のカルボニル基が配位している。(図1) XAS、Raman、EXAFS、EPR、X線構造解析の各種実験から、銅-銅間距離が短く直接相互作用していること、そのため、酸化型 (Cu^{II}-Cu^I: S=1/2) が、錯体モデルのようにπ_u基底状態ではなく、σ_u*基底状態をとることが報告されている。この電子状態では蛋白質の与える非対称な場であっても不対電子の非局在性を維持でき、速い電子移動が可能となっている [1]。さらにσ_u*基底状態ではCu₂S₂コアの構造変化に対するエネルギー変化が小さいことも報告されており、電子移動反応での再配置エネルギーが低くなることが期待できる [2]。以上のことからCu_A部位では電子移動をスムーズに行うために電子構造がつくられているが、そのような特異な電子構造に何が必要なのかといった最小構成要素を明らかにするために、密度汎関数法を用いてCu_AサイトのCu₂S₂コアの電子構造の詳細な解析を行ってきた[3, 4]。

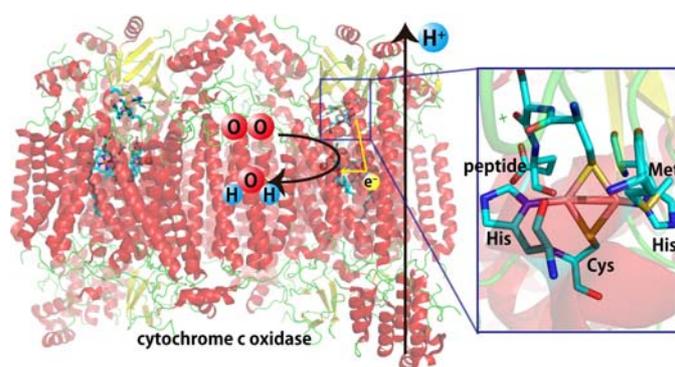


図 1. Cu_A 部位

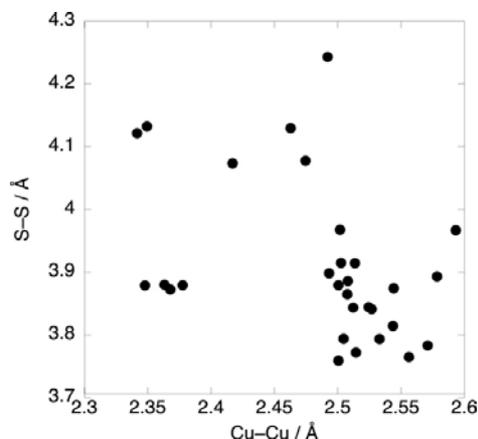


図 2. 銅-銅・S-S 距離の分布

またX線結晶構造からCu₂S₂コアの構造分布を調べたところ、銅-銅間距離が2.34~2.59 Å、S-S間距離が3.76~4.24 Åと多様な分布を示していた(図2)。本研究では、その構造の多様性と電子構造の関係を、密度汎関数法を用いて調べた[5]。

【計算方法】 本研究のモデルの作成には、様々な生物種のシトクロムc酸化酵素、亜酸化窒素還元酵素で、解像度が2.0 Å以下のものを用いた。(PDB ID: 1V54, 1V55, 2CUA, 2DYR, 2EIJ, 2GSM, 3ABK, 3ABM, 3AG2, 3AG3, 1FWX, 2IWF, 2IWK, 1CC3) モデルとしては、二核の銅イオンと架橋するシステインからできているcore modelと、Cu_A部位の第一配位圏までとりこんだligand modelを構築した。密度汎関数法には、M06法を用いた。モデルの作成にあたって配位子のC_α炭素は水素原子に置き換えた(図3)。基底関数には銅イオンにWachters+fを、それ以外には6-311++G(df,pd)を用いた。

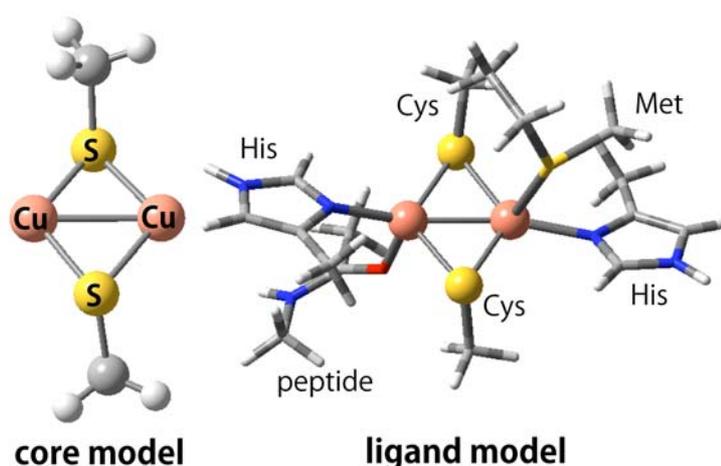


図3. Cu_A部位のモデル

【結果・考察】 σ_u^* 状態と π_u 状態のエネルギー差およびイオン化ポテンシャルを計算したところ、core modelに関しては銅-銅間距離依存性、S-S間距離依存性が確認された。またこれらの依存性は軌道相関図を用いて説明できることがわかった。また σ_u^* 状態でのイオン化ポテンシャルに関しては、 π_u 状態のものに比べて変動が小さいことが明らかとなった。これは、 σ_u^* 状態がCu_A部位の分子構造の変化に対してロバストであることを示唆している[5]。ligand modelの結果に関しては当日発表する。

【参考文献】

1. E. I. Solomon et al. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 623–638.
2. M. H. M. Olsson, U. Ryde *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7866–7876.
3. Y. Takano et al., *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 208–218.
4. K. Koizumi et al., *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 531, 197–201.
5. Y. Takano et al., *Int. J. Quantum Chem.* in press.

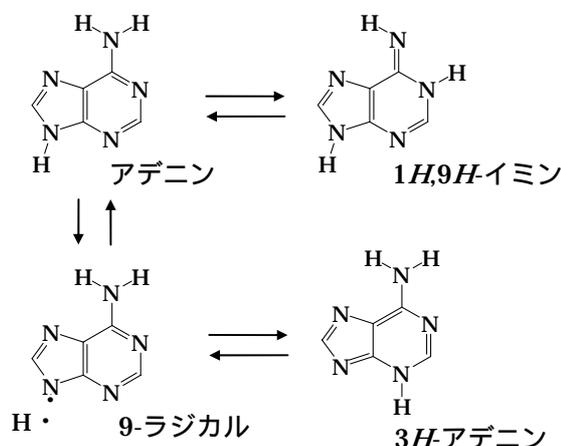
貴ガスマトリックス中のアデニンの光誘起水素移動による異性化反応

(農工大院 BASE) 飯泉祥太, 関根正彦, 中田宗隆

Isomerization of Adenine in Noble-Gas Matrices by Photo-Induced Hydrogen-Atom Migration

(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, BASE) Shota Iizumi,
Masahiko Sekine, Munetaka Nakata

【序論】我々は、これまで、マトリックス単離法を用いてアデニンの光反応について研究し、紫外光を照射すると、9位の水素原子が脱離したラジカルが生成することを赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルの解析で確認した (Scheme 1) [1]。また、長波長の光照射によって、9-ラジカルと脱離していた水素原子が再結合し、出発物質であるアデニンへと戻ることを見出した[1]。しかし、同じ核酸塩基であるシトシンでは、光照射によってラジカルは生成せず、水素移動による互変異性化が起こることが



Scheme 1

わかっており[2]、アデニンでも同様の異性化が期待できる。そこで、今回、9-ラジカル以外の生成物に着目しながら、照射光の波長変更や、脱離する9位の水素原子をメチル基に置換した9-メチルアデニンの結果との比較によって、光反応機構を詳細に検討した。

【実験】試料を加熱、気化して、Ar ガスで希釈し、約 1×10^{-4} Pa の高真空状態で 20 K に冷却した CsI 基板に吹き付けて、マトリックス単離試料を調整した。赤外吸収スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外分光 (FTIR) 光度計を用いた。光反応の光源には超高圧水銀灯を用い、波長依存性を調べるために光学フィルターを用い、紫外光を選択して照射した。赤外吸収スペクトルは量子化学計算によるスペクトルパターンとの比較により解析した。

【結果と考察】短波長の光照射 (>240 nm) によるスペクトルの経時変化を調べ、照射開始 20 分後では、9-ラジカル以外の他に 1652 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} 付近にバンドが現れ (Fig. 1(b))、増加し続ける 9-ラジカルとは対照的に、照射時

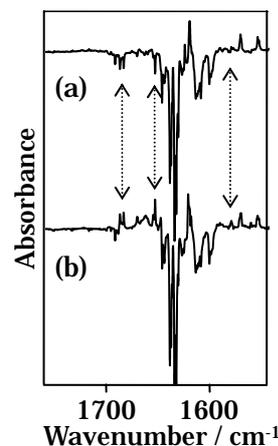


Fig. 1 短波長の光照射によるスペクトル変化
(a) 450 分 - 20 分
(b) 20 分 - 吹付後

間が長くなると強度が減少することを見出した (Fig. 1(a)). この新たな分子種を同定するために, 25 分間の短波長の光照射 ($>240\text{ nm}$) の後, 長波長の光照射 ($>270\text{ nm}$) を 45 分間おこなって得た差スペクトルを Fig. 2(b) に示した. 戻り反応が起こるので, 上向きにはアデニン, 下向きに 9-ラジカルバンドが現れており (Fig. 2(a)), その他に 1652 cm^{-1} の NH_2 変角振動のバンドも下向きに現れていることから, 新たな分子種の一つはアミノ基を持つアデニンの異性体であると予想される. そこで, 脱離した水素原子が 3 位の窒素原子へ分子内移動した $3H$ -アデニン (Scheme 1) の計算スペクトル (Fig. 2(c) 破線) と比較すると, 実測のスペクトルを最もうまく再現できた. また, 9-ラジカルと $3H$ -アデニンに帰属できないもう一つの生成物は, イミンに特徴的な $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動のバンドが 1685 cm^{-1} に現れているので, アミノ基の水素原子が 1 位の窒素原子に移動した $1H,9H$ -イミン (Scheme 1) と予想される. その計算スペクトル (Fig. 2(c) 点線) はうまく実測スペクトルを再現した. $1H,9H$ -イミンはイミン型の異性体の中でエネルギーが最も低い異性体である.

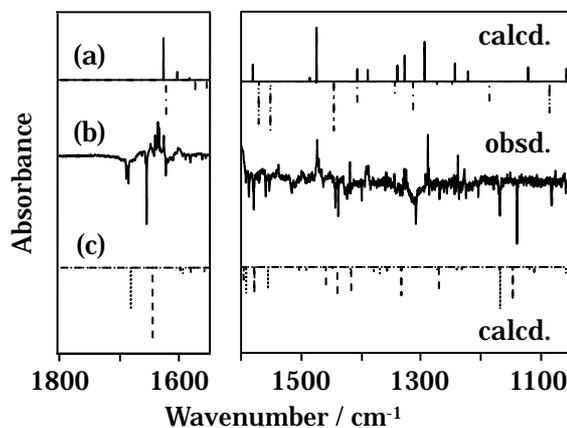


Fig. 2 長波長の光照射によるスペクトル変化
 (a) — アデニン, ---- 9-ラジカル
 (b) 長波長の照射 45 分 - 短波長の照射 25 分
 (高波数側は縦軸を 0.23 倍に縮小)
 (c) --- $3H$ -アデニン, $1H,9H$ -イミン

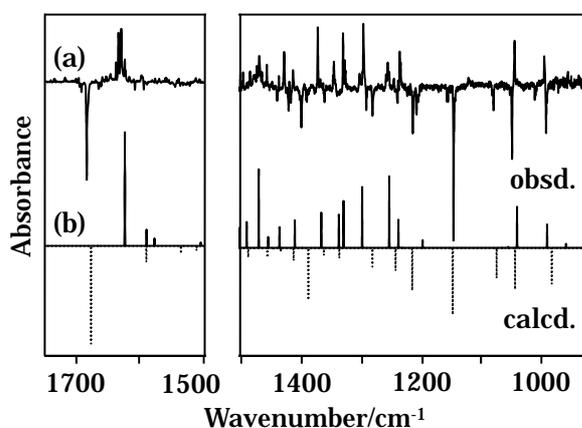
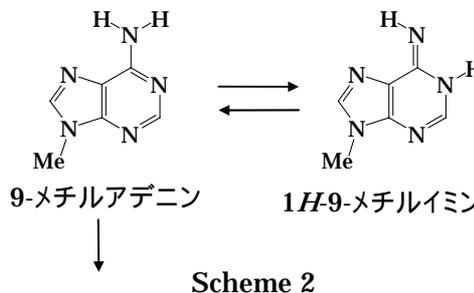


Fig. 3 9-メチルアデニンのスペクトル変化
 (a) 長波長の照射 198 分 - 短波長の照射 22 分
 (高波数側は縦軸を 0.17 倍に縮小)
 (b) — 9-メチルアデニン, $1H,9$ -メチルイミン

よって, $1H,9$ -メチルイミン (Scheme 2) が生成し, 長波長の光照射で 9-メチルアデニンに戻ることがわかった. 一方, 9 位の窒素原子にはメチル基が結合しているため, アデニンのように水素原子が脱離することはなく, 9-ラジカルも 3-メチルアデニンも生成されず, 代わりに分解反応が進行することがわかった.

[1] S. Iizumi et al., *J. Mol. Struct.*, in press ; [2] L. Lapinski et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9676 (2011).



9-メチルアデニンでも, 同様に, 短波長の光照射を 22 分おこなった後に長波長の光照射を 198 分おこなった. その結果を Fig. 3 (a) に示す. 長波長の光照射での生成物が上向きに, 短波長の光照射での生成物が下向きに現れている. 短波長の光照射に

時間反転対称性を利用した蛍光相関分光における偽信号の除去

(理研・田原分子分光) 石井邦彦, 田原太平

Reduction of the afterpulsing effect in fluorescence correlation curves using symmetry analysis

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) Kunihiko Ishii, Tahei Tahara

蛍光相関分光法 (FCS) は生体分子のマイクロ秒オーダーの自発的な揺らぎを観測する有力な手段である[1-3]。ところが、FCS で検出器として通常用いられる光子計数型アバランシェフォトダイオードは光子検出による信号パルスの発生後数マイクロ秒以内にアフターパルスと呼ばれる偽の信号を確率的に発生させるため、この影響で蛍光相関関数が速い時間領域で大きく歪むことが知られている。本講演では、パルス励起と時間相関光子計数法 (TCSPC) を用いて相関信号の時間反転対称性を解析し、アフターパルスによる偽の信号を除去する方法を報告する。これを利用することで従来法に比べ簡略化された光学配置でサブマイクロ秒領域までの正確な相関測定を行えるようになり、速いダイナミクスの解明に向けた FCS の多様な応用が促進されると期待できる。

【原理】パルス励起 FCS では TCSPC 検出により図 1 a のような信号光子列が得られる[1-3]。観測された光強度の変化を時刻 T と励起 - 発光遅延時間 t の関数 $I(T; t)$ として表す。ここで t は n 個の値に離散化されているとする。ある時刻 T の全蛍光強度 $I(T)$ とそこから ΔT 経過した時点での t に依存する蛍光強度 $I(T + \Delta T; t)$ の間の相関関数を $C(\Delta T; t)$ と書く。

$$C(\Delta T; t) = \langle I(T)I(T + \Delta T; t) \rangle = \sum_{t'=1}^n \langle I(T; t')I(T + \Delta T; t) \rangle. \quad (1)$$

アフターパルスの影響を含まない真の蛍光相関関数 $C_0(\Delta T; t)$ は、系が平衡状態にある場合、時間反転 $\Delta T \rightarrow -\Delta T$ に対して対称になる。

$$C_0(\Delta T; t) - C_0(-\Delta T; t) = 0. \quad (2)$$

次に、確率 $p(\Delta T)$ で発生するアフターパルスに由来する偽の相関信号について考える。任意の時刻に観測されるある信号パルスの t の分布は、アンサンブル平均の蛍光減衰曲線 $\bar{I}(t)$ に一致する。一方、これに付随して ΔT 後に発生するアフターパルスの t の分布 $p(\Delta T; t)$ は、 $\Delta T \gg t$ であるとき t に依存しない値 $p(\Delta T)/n$ になるとみなせる (図 1 b)。言い換えると、 $\bar{I}(t)$ = 定数でない限り、アフターパルス由来の相関信号 $C'(\Delta T; t)$ は $\Delta T \rightarrow -\Delta T$ の反転に対して非対称な t 依存性を示す。

$$C'(\Delta T; t) - C'(-\Delta T; t) = \sum_{t'=1}^n \bar{I}(t')p(\Delta T; t) - \bar{I}(t) \sum_{t'=1}^n p(\Delta T; t') = p(\Delta T) \left\{ \sum_{t'=1}^n \bar{I}(t')/n - \bar{I}(t) \right\}. \quad (3)$$

$C(\Delta T; t)$ の非対称性 $\Delta C(\Delta T; t) \equiv C(\Delta T; t) - C(-\Delta T; t)$ は(2), (3)の和であり、観測された相関信号に対するアフターパルスによる偽信号の寄与の大きさを表す。

$$\Delta C(\Delta T; t) = p(\Delta T) \left\{ \sum_{t'=1}^n \bar{I}(t')/n - \bar{I}(t) \right\}. \quad (4)$$

右辺の括弧内の量 ($\Delta \bar{I}(t)$ とする) は平均の蛍光減衰曲線から正確に求められる。そこで実験

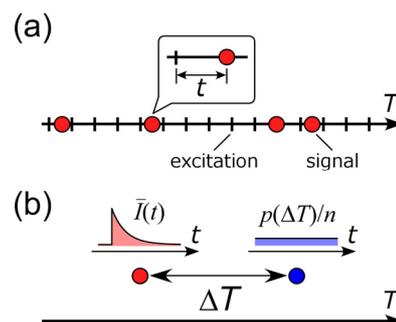


図 1 (a)パルス励起 FCS 測定の情報光子列データ。(b)任意の情報パルス (左) とアフターパルス (右) の t の分布。

で得られた $\Delta C(\Delta T; t)$ と $\Delta \bar{I}(t)$ を用い、 $p(\Delta T)$ を以下のように最小二乗解として決定する。

$$p(\Delta T) = \frac{\sum_{t=1}^n \Delta C(\Delta T; t) \Delta \bar{I}(t) / \sigma^2(t)}{\sum_{t=1}^n \{\Delta \bar{I}(t)\}^2 / \sigma^2(t)}. \quad (5)$$

ここで $\sigma(t)$ は $\Delta C(\Delta T; t)$ の誤差を表す。この $p(\Delta T)$ を用いて相関関数からアフターパルスの寄与を差し引くことができる。

【実験】 FCS 測定は自作の蛍光相関分光計[1-3]を用いて行った。励起光源としてフェムト秒光パラメトリック発振器 (Coherent Mira-OPO) の出力 (532 nm, 76 MHz) を用いた。蛍光光子は光子計数型アバランシェフォトダイオード (id Quantique id100-20-ULN) で電気信号パルスに変換し、各パルスについて TCSPC ボード (Becker & Hickl SPC-140) で T, t の情報を記録した。相関関数の計算と(5)式による $p(\Delta T)$ の評価は Igor Pro (Wavemetrics) を用いて行った。

【結果と考察】 図 2 はテトラメチルローダミン (TMR) の $\Delta \bar{I}(t)$ と蛍光相関信号である。図 2 b の点線は蛍光をビームスプリッターで二分して 2 台の検出器で観測し、それらの相互相関をとったものである。1 台の検出器の出力のみから計算した自己相関信号 (実線) でサブマイクロ秒領域に顕著にみられる減衰成分は、相互相関信号には現れていない。これは相互相関信号が原理的にアフターパルスの影響を受けないためであり、これらの差がアフターパルスによる偽の相関信号である。 $\Delta T \sim 100$ ns の自己相関信号の消失は TCSPC の不感時間によるものである。一方自己相関信号から上記の方法でアフターパルスの寄与を差し引いたもの (破線) は $\Delta T \geq 150$ ns でほぼ完全に相互相関信号の形を再現しており、アフターパルスの影響を取り除けることが確認できる。講演ではさらに、同様の目的でこれまでに報告されている他の方法[4,5]の問題点を検討し、本手法の特長について述べる。

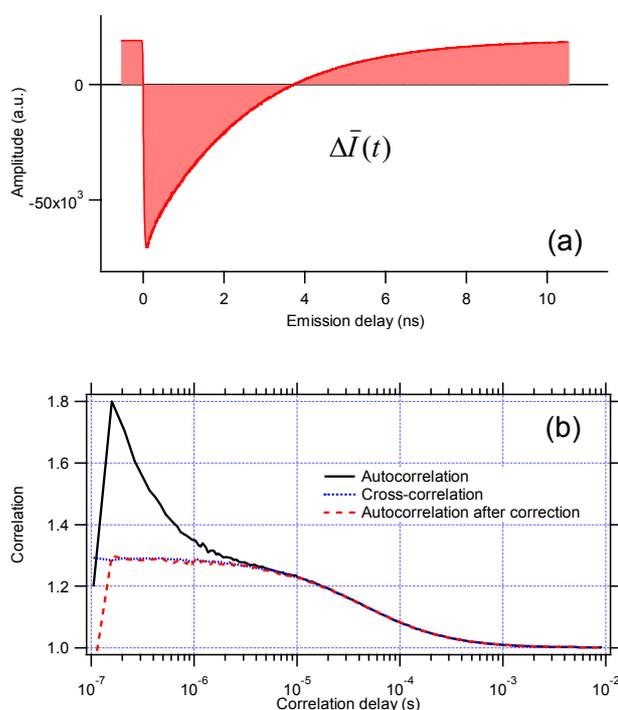


図 2 TMR の(a) $\Delta \bar{I}(t)$ と(b) 蛍光相関信号。

以上のように、本手法によりサブマイクロ秒までの時間領域において単一の検出器のみを用いて正確な蛍光相関関数を計測することが可能となった。これにより例えば FCS 測定の多色化・多点化などの拡張を行う際、各チャンネルについて個別に相互相関測定を行うことに伴うコストや調整の煩雑さの問題が避けられ、FCS を用いてマイクロ秒領域の自発揺らぎをより精度良く調べるのが容易になると期待される。

【参考文献】

1. K. Ishii, T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12383 (2010).
2. K. Ishii, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **519-520**, 130 (2012).
3. 石井邦彦・田原太平, 第 5 回分子科学討論会, 1B09 (2011).
4. M. Zhao, L. Jin, B. Chen, Y. Ding, H. Ma, D. Chen, *Appl. Opt.* **42**, 4031 (2003).
5. J. Enderlein, I. Gregor, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 033102 (2005).

1P-087

細胞内フラビンの自家蛍光寿命を用いた単一細胞内 pH 計測

(北大院環境¹・北大電子研²) 本間将人¹・中林孝和^{1,2}・太田信廣^{1,2}

Detection of Intracellular pH in a Single Cell Using Autofluorescence Lifetime of Flavins

(Hokkaido Univ.) Masato Honma・Takakazu Nakabayashi・Nobuhiro Ohta

【緒言】顕微鏡下での蛍光強度イメージング測定は、細胞内の状態を観察する手段として細胞生物学などの分野で広く用いられており、細胞組織を標識する様々な蛍光色素やタンパク質が開発されている。細胞内を蛍光標識することで、細胞内で起こる様々な生理現象の解明が可能になっている。しかし、蛍光色素による染色は、染色に多くの時間を費やすことから、臨床の場における細胞組織の迅速な診断を可能にさせるため、細胞内に元から存在する蛍光物質(自家蛍光)を用いたイメージング測定が注目を集めている[1,2]。本発表では、代表的な自家蛍光成分であるフラビン類の中でもFAD(Flavin Adenine Dinucleotide)の蛍光寿命を用いて、細胞内の pH をその場で観測できることを示す。細胞内の環境の観察には、色素から発せられる蛍光を用いての蛍光強度測定が広く用いられており、高感度の検出が可能、試料の自由度が高い、様々な手法との組み合わせが可能などの利点は多くあるものの、励起光強度や試料濃度、長時間の測定における光褪色などによる強度ゆらぎが引き起こす定量性の低下が問題となる。一方で蛍光寿命は、蛍光発色団に固有の値であるために、蛍光寿命の値は、上述の実験条件に依存しない。そのために、蛍光強度測定のみ比べて高感度に細胞内の環境を反映させることができ、定量性の高い測定を行うことができる。

【実験】pH 5、7、9 に調整した緩衝溶液と、接着性がありヒト由来の細胞株である HeLa 細胞を用いた。緩衝溶液の pH と細胞内の pH を等しくするために、イオノフォアを用いて得られた pH 5、7、9 の細胞を用いて測定を行った。イメージング測定は、励起波長を 455 nm、蛍光波長を 510-560 nm に設定して行った。装置は共焦点レーザー走査型顕微鏡と蛍光寿命解析ユニットを組み合わせることで、蛍光強度と蛍光寿命のイメージングが得られるようになっている。生細胞への応用を勘案し、蛍光寿命解析ユニット内では、四つの時間幅に分解する時間ゲート法を用いることで、蛍光寿命イメージング測定を短時間で行うことができるようになっている[2]。

【結果と考察】Fig.1 に FAD の分子構造を示し、Fig.2 に培養細胞である HeLa 細胞中と水溶液中の FAD の蛍光スペクトルを示す。FAD の蛍光は、イソアロキサジン環から発せられる。細胞中の蛍光スペクトルが水溶液中のスペクトルよりも短波長側にシフトしており、これは細胞内での FAD とタンパク質との相互作用していることに由来する。しかし、HeLa 細胞中、水溶液中の両方共、ピーク波長に pH に伴う変化は観

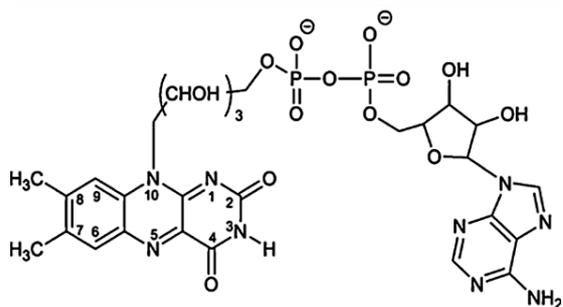


Fig.1. FAD の分子構造

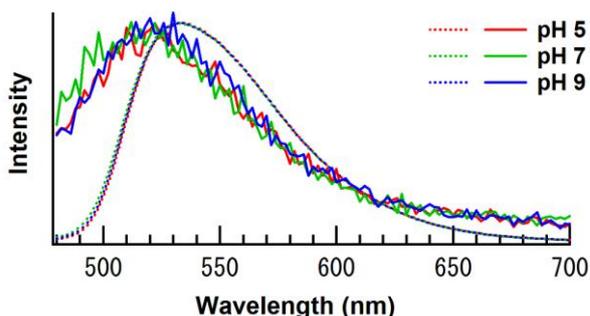


Fig.2. 細胞内(実線)、水溶液中(点線)で得られる FAD の蛍光スペクトル

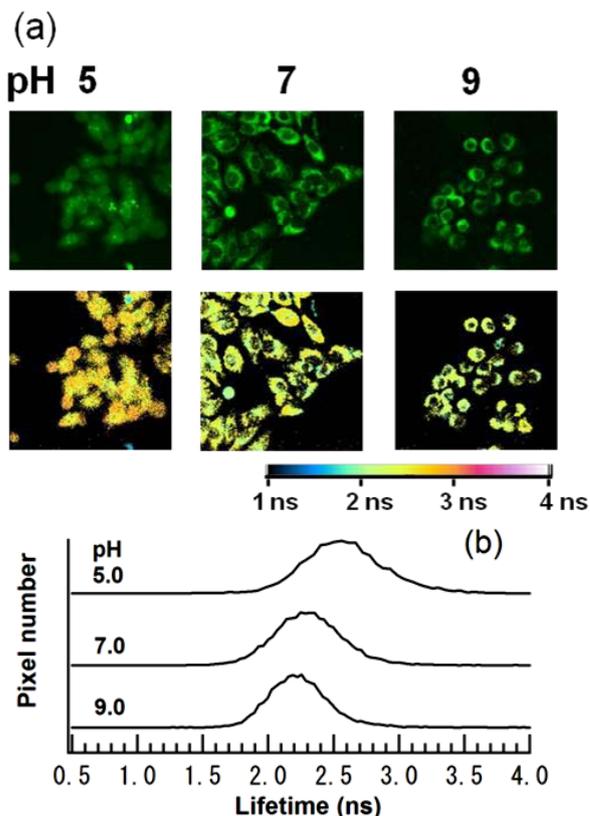


Fig.3. (a) 蛍光強度イメージング(上)および蛍光寿命イメージング(下)、(b) 蛍光寿命イメージング測定より得られた蛍光寿命のヒストグラム

測されなかった。Fig.3(a)に細胞内の pH が 5、7、9 で得られる蛍光強度イメージング画像と蛍光寿命イメージング、Fig.3(b)に蛍光寿命イメージング測定で得られた蛍光寿命のヒストグラムを示す。蛍光寿命のピーク位置は、細胞内の pH が 5、7、9 においてそれぞれ 2.61、2.32、2.26 ns であった。これは細胞内の pH の増加に伴い、蛍光寿命が減少することを示している。また、HeLa 細胞中での FAD のバルクでの蛍光減衰測定も行い、その解析から同様の結果が得られた。また、水溶液中の FAD の蛍光寿命は pH が 5、7、9 で変化しないことを観測しており、蛍光寿命の変化の原因の可能性として細胞内の FAD とタンパク質の相互作用が pH によって変化することが考えられる。本研究から、イオノフォアを用いて調製した細胞内の pH と得られた蛍光寿命についての検量線を作成することで、FAD の蛍光寿命を用いて細胞本来の環境を保ったまま細胞内の pH をその場で可視化できることがわかる。このことは、本手法が従来の蛍光強度イメージング測定の場合と比較して、非侵襲で定量性に優れた細胞内環境測定のためのイメージング法であることを示している。

[1] 中林孝和,太田信廣, *光化学*, 2011, **42**, 52–59.

[2] S. Ogikubo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 10385–10390.

電子共鳴三次和周波発生法の開発と生体分子への応用

(東大院・理¹、マックス・プランク研究所²、筑波大院・数物³、NCTU 分子科学研究所⁴)瀬川尋貴¹、奥野将成²、加納英明³、濱口宏夫^{1,4}

Development of electronic resonance third-order sum frequency generation and its application to biological molecules

(The University of Tokyo¹, Max Plank Institute², The University of Tsukuba³, NCTU Institute of Molecular Science⁴) Hiroki Segawa¹, Masanari Okuno², Hideaki Kano³, Hiro-o Hamaguchi⁴

【序】生命科学の発展において、生物の構成要素の最小単位とも言える単一生細胞内における生体分子の時空間局在や反応機構を理解することは極めて重要である。それらを明らかにする非常に強力な手法として、イメージング技術が広汎に用いられている。特に、得られる信号を分光し、細胞内の各点から得られる多数のスペクトルを元に生体分子の量、構造変化、反応についての情報を得る分光イメージング技術は大きな注目を集めている。前回、我々は三次和周波発生(Third-order Sum Frequency Generation; TSFG)という新しい方法を用いた TSFG イメージングの報告を行った[1]。本発表では、TSFG を拡張した、電子共鳴マルチプレックス三次和周波発生法の開発について報告する。

TSFG は、三次の非線形光学過程のひとつであり、二種以上の異なる波長の励起光により生じる、三光子和周波発生過程である(図 1)。励起光として単色光に加え、広帯域白色光を用いることで、TSF をスペクトルとして検出できる。この信号波長域に一光子共鳴を持つ分子を試料として観察すれば、得られる TSF スペクトルにはその分子の電子情報が包含されていると考えられる。本研究では、近赤外サブナノ秒パルス光を利用したマルチプレックス TSF 分光顕微鏡を製作し、生体分子の一つであるヘモグロビンを観察した。

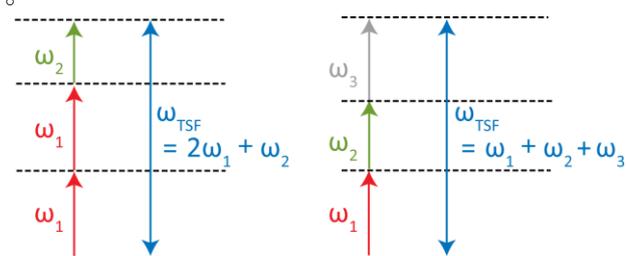


図 1 TSFG のダイアグラム

【実験】右に、本研究で製作した装置を示す(図 2)。光源には、Q スイッチ発振 Nd:YAG レーザーを用いた。基本波 1064 nm の光は最初に二分割され、一方はそのまま励起光(ω_1 光)として、もう一方はフォトニック結晶ファイバ(Photonic crystal fiber; PCF)へ導入し、白色光に変換した後近赤外成分(1100 – 1600 nm)のみを取り出し、励起光(ω_2 光)とした。これらを正倒立顕微鏡に導入し、ピエゾステージ上に載せられた試料に集光する。発生する信号光はもう一つの対物レンズによりコリメートされた後、TSF 信号が含まれる可視域のみを検出系へ導入する。

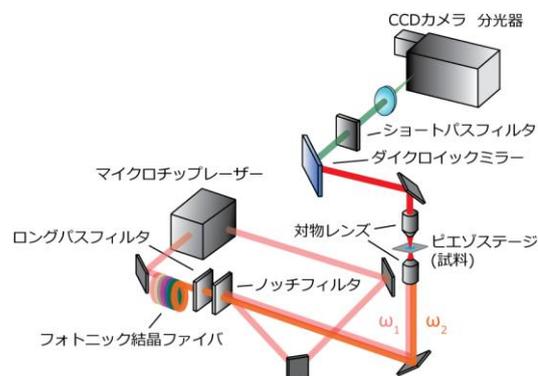


図 2 開発した装置の概略図

試料には、酸化型ヘモグロビン、還元型ヘモグロビンをリン酸緩衝液(phosphate buffered saline; PBS)に溶解した溶液を用いた。対照実験として、TSF 信号波長域に共鳴を持たないタンパク質であるアルブミンを PBS に溶解した溶液も測定した。対物レンズを用いた強い集光条件下では、TSF は光学的性質(屈折率、非線形感受率等)の不均一な部分でのみ信号を生じる。そこで、本研究では 20 μm のビーズをスパーサーとし、溶液を二枚のカバーガラスで封じ、試料とした。これを鉛直方向(カバーガラス面に対して垂直)にスキャンし、カバーガラス/空気界面と、カバーガラス/溶液界面で生じる TSF 信号を取得し、解析に用いた。

【結果と考察】図 3(a)に、各試料溶液の吸収スペクトルを示す。アルブミン溶液は吸収を持たないが、酸化型・還元型ヘモグロビン溶液はピーク位置の異なるブロードなピークを持つ。従って、得られる TSF スペクトルについて、このピーク波長付近での変化が期待される。

TSF は三次の非線形光学過程であり、本実験における電子共鳴条件下では、対応する非線形感受率は、

$$\chi_{total}^{(3)} = \chi_{resonant}^{(3)} + \chi_{nonresonant}^{(3)}$$

$$\chi_{resonant}^{(3)}(\omega_{TSF}) = \sum_{k,j} \frac{N\mu_{0l} \mu_{lk} \mu_{kj} \mu_{j0}}{\hbar^3 (\omega_{l0} - (\omega_3 + \omega_2 + \omega_1) - i\gamma_{l0}) (\omega_{k0} - (\omega_2 + \omega_1) - i\gamma_{k0}) (\omega_{j0} - \omega_1 - i\gamma_{j0})}$$

として表される。共鳴による効果を抽出するために、カバーガラス/溶液界面で得られた TSF スペクトルを、カバーガラス/空気界面で得られた TSF スペクトルで割り、TSF ratio スペクトルを算出すると、図 3(b)に示す結果が得られた。図から分かるように、吸収ピークが存在する 400 nm 付近には明瞭な差が見てとれる。スペクトルには非共鳴項由来と思われる右肩上がりのベースラインが乗っているが、フィッティングにより差し引くと、図 3(c)のような結果が得られ得た。酸化型・還元型の TSF ratio スペクトルは吸収スペクトルと同様のピーク位置の傾向を示しており、電子共鳴 TSFG により、生体内分子の電子状態を直接的に測定できることが示された。

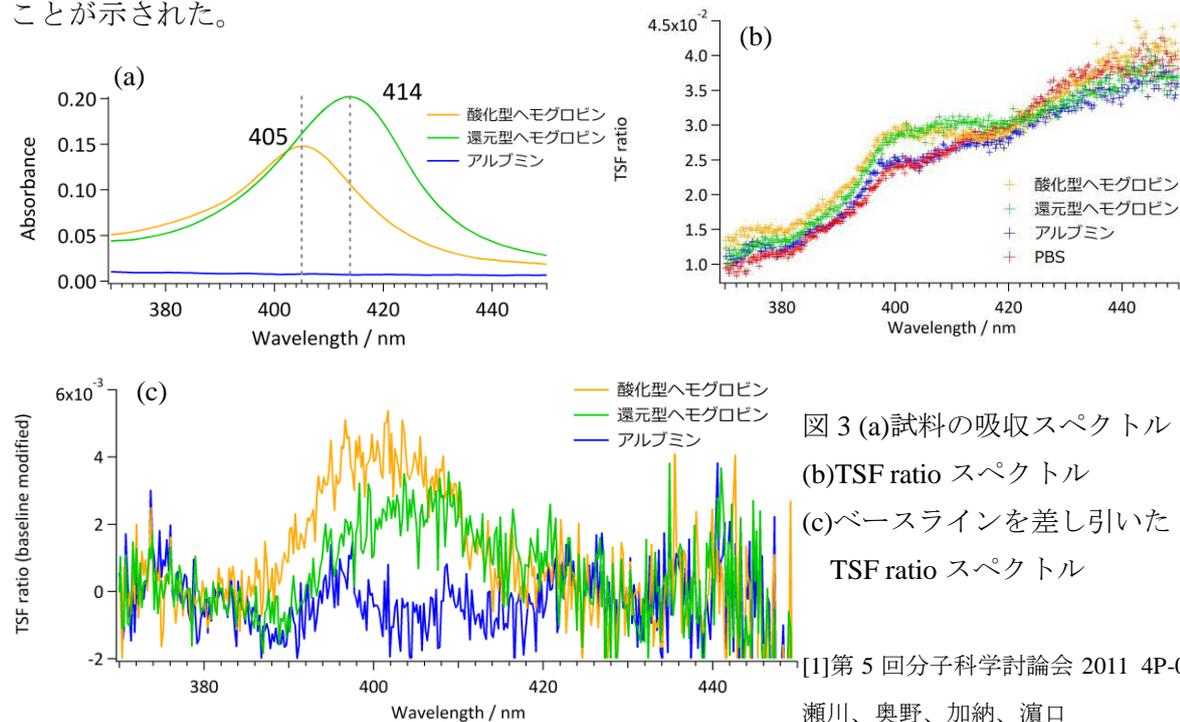


図 3 (a)試料の吸収スペクトル
(b)TSF ratio スペクトル
(c)ベースラインを差し引いた
TSF ratio スペクトル

1P-089

混合分布モデルをもちいた水分子のマイニング-ダイナミクス
水上 卓¹, 杉山 歩², 山口 和宏², ホー・ツー・バオ², ダム・ヒョウ・チ²
(北陸先端大院・マテリアル¹, 北陸先端大院・知識科学²)

Mining dynamics of water behavior using a mixture model

Taku Mizukami¹, Ayumu Sugiyama², Kazuhiro Yamaguchi², Ho Tu Bao², Dam Hieu Chi²
(JAIST Materials Sci.¹, JAIST Knowledge Sci.²)

【序】

データから意味のある情報を取り出すには、物理的モデルに基づく必要がある。従来それらは人間の直観にもとづいて設計されてきた。一方、近年の計算・通信技術の発展により、より大量のデータが得られ、それを取り扱う必要性が増している。しかしながら多次元のビッグデータに対しては、人間の直観だけをよりどころにモデルを設計するには大きな困難がともない、実際には直観を働かせるにいたるまでには様々な手続きや処理が必要である。

我々はデータマイニング法を用い物理モデルの設計支援システムの構築を目指してきた。今回、分子動力学計算からのトラジェクトリデータを混合分布モデルによって特徴空間に変換し、データマイニング的手法によって、タンパク質に水和する水分子の振るまいをクラス分けすることに成功したので報告する。

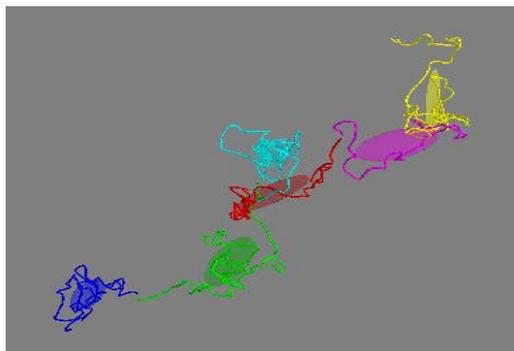


図 1. 混合分布モデルによる水（酸素原子）の軌跡のクラスタ化

【方法】

分子動力学シミュレーションに用いた力場は Amber03、TIP3P 水分子を約 3.3×10^4 個配置し、周期境界条件にて 300K にて NVT アンサンブルで分子動力学シミュレーションを行った。トータルのランタイムは約 10 ns である。また蛋白質(PDBID:1PSV)周辺に TIP3P 水分子を約 6×10^3 個配置し同条件で約 15 ns のトラジェクトリデータを発生させた。

混合分布モデルは関数としてガウス分布を用い、EM アルゴリズム (Expectation-maximization algorithm) を応用した Gaussian Mixture Model[1]を採用した。これを水分子の酸素原子トラジェクトリに適用すると、酸素原子の実空間上の軌跡が、さまざまな大きさ・形状の回転楕円体に対して近似する複数のクラスタに分解される (図 1)。これらのクラスタのもつパラメータ、およびクラスタに含まれる軌跡点の個数等から特徴空間を構築し、その空間上で主成分解析(PCA)および Dirichlet プロセスを走らせることによって、水分子のダイナミクスをクラス分けした。バルク水の系と蛋白質+水の系を比較し、水和水のクラスを同定した。

【結果と考察】

バルク水の系および水+蛋白質の系をそれぞれデータマイニングすることによって特徴空間上の点の集合が得られる。各要素は水分子のある区間の運動の軌跡を特徴の座標軸上にマッピングを行った点である。今回、蛋白質をバルク水に“投入”したことにより、大きくポピュレーションが増加したクラスを蛋白質表面に水和した水分子であると予想し、そのクラ

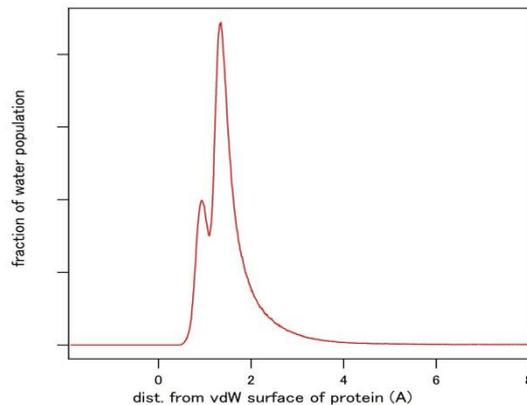


図 2. 蛋白質 vdW 表面からの酸素原子の空間分布

スに含まれる水分子を可視化した。

まず蛋白質のファンデルワールス(vdW)表面と水の酸素原子との間の距離分布を図 2 に示す。2 個のピークが認められるが平均すると約 1.4Å の距離にあった。次にこのときの水分子の空間分布を示す(図 3)。赤色、青色で示したのは蛋白質のそれぞれ疎水性、親水性のアミノ酸残基であり、水分子の分布はピンク色で示した。全体的には親水基の近傍に偏って水分子が分布しているのが認められ、これらの点から親水基に強く水素結合している第一水和水に相当するクラスであることが推察される。

以上データマイニングにより蛋白質との相対距離の情報を使うことなく、水分子の動的な振る舞いという情報だけを用いて水和水の分類を行うことができた。解析結果にはより微細

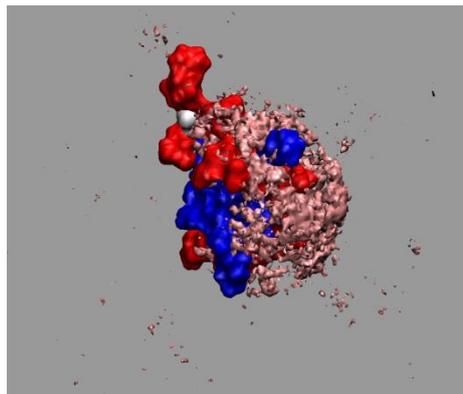


図 3. 第一水和水に相当すると示唆される水分子クラスの空間分布。

な構造が観察されており、特徴空間設計の多様性と併せて考えると、この手法によってさらに高感度/詳細な解析が可能になることが期待できる。

【参考文献】

[1] Data Mining 2nd ed. I.H. Witten E. Frank, Elsevier (2005)

1P090

テラヘルツ時間領域分光を用いた天然および変性タンパク質における低振動ダイナミクスの観測 -温度、水和依存性-

(神戸大・分子フォト¹, 神戸大院・理²) 山本 直樹¹, 田村 厚夫², 富永 圭介^{1,2}

Low-frequency dynamics of native and denatured proteins by using terahertz time-domain spectroscopy -temperature and hydration dependence-

(Kobe Univ.) Naoki Yamamoto, Atsuo Tamura, Keisuke Tominaga

【序】タンパク質は熱浴のなかで絶えず揺らぎながらその機能を発現する。機能発現にはしばしば大きな構造変化を伴うことから、揺らぎの中でも特にタンパク質全体が大きく揺らぐような運動が機能に重要であると考えられる。そのような運動は中赤外領域にみられるような局所的な振動運動とは異なり、より低振動側の遠赤外領域において観測されることが種々の理論計算から予想されてきた¹。テラヘルツ分光はこの振動数領域をカバーすることから、揺らぎと機能の関連性を明らかにするために適した分光法であると考えられる。テラヘルツ分光における吸収スペクトルは系の全双極子モーメント $\mathbf{M}(t)$ により以下の式で表わされる²。

$$\alpha(\omega) = \frac{2(1 - e^{-\beta\hbar\omega})\omega}{3\hbar cn(\omega)} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle$$

ここで ω は振動数、 $n(\omega)$ は屈折率、 $\beta = k_B T$ (k_B 、 T は、それぞれ、ボルツマン定数と絶対温度)、その他の記号は一般的な物理量をそれぞれ表す。したがってテラヘルツ吸収スペクトルから低振動運動に関する情報を得ることができる。近年テラヘルツ波パルスの発生および検出方法が目覚ましく発展し、テラヘルツ時間領域分光法を用いたタンパク質等の生体分子のテラヘルツ分光が盛んに行われるようになった³。水和および温度など機能と関連するパラメータを変化させた種々の測定が行われた結果、水和させた時のみ 200 K 付近で動力学転移と呼ばれる揺らぎの活性化が引き起こされることが明らかとなってきた⁴。動力学転移は、例えば吸収スペクトルでは転移点付近での急激な吸光係数の増大を伴い、低振動運動の非調和性により大振幅振動が誘起された結果であると考えられている⁵。動力学転移は中性子散乱を始め数多くの手法を用いて観測されており、タンパク質において一般的に観測される現象であることが明らかとなっている。一方、水和が動力学転移にどのような役割を果たしているか、また水和そのものがタンパク質にどのような影響を与えているかなど、まだ明らかになっていない点が多い。さらには構造状態の違いと水和構造の関係も興味深い点の一つである。そこで本研究では天然状態と変性状態リゾチームについてテラヘルツスペクトルの水和・温度依存性を調べ、両者の比較を行った。【実験】天然タンパク質としてニワトリ卵白由来のリゾチームを用いた。このリゾチームに存在する構造形成に重要な4個のジスルフィド結合を還元してカルボキシメチル化することにより変性リゾチームを得た。これらの試料を透析により脱塩して pH を調整したのち凍結乾燥することで得た粉末試料をマイクロ錠剤成形器を用いて加圧することによりペレット状にしたものをテラヘルツ分光測定に用いた。試料の水和はペレットを飽和蒸気圧環境下に任意時間静置することにより達成した。試料の水和量は水の質量をタンパク質の質量で割った値である h を用いて表現される。温度変化は液体窒素ク

ライオスタット(Oxford 社製)を用いて 83K から 293K の範囲で行った。テラヘルツ時間領域分光装置は株式会社先端赤外より購入したものを用いた。この装置では Integral 社製チタン-サファイアレーザー(Integral 社製、パルス幅~10 フェムト秒、中心波長 800nm、繰り返し数 80MHz)を光源として用い、レーザー光を1対の光伝導アンテナに照射することによりテラヘルツ波パルス発生および検出を行っている。

【結果と考察】 Fig.1 に天然状態リゾチームの吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルは観測振動数領域において特徴的な吸収帯を持たない単調増加なものとなっているが、これはそもそもこの領域に多くの振動バンドが存在することと、タンパク質構造の多形に由来すると考えられる。乾燥状態($h = 0.11$)では温度の上昇とともに各振動数での吸光係数がほぼ直線的に増加していく。これに対して水和状態($h=0.52$)では約 190 K で吸光係数の増加の割合が大きくなり、乾燥状態と比較して非線形的な増加を示すことがわかる。この現象は動力学転移に対応し、低振動運動間の大きな非調和性による大振幅振動の発現に対応していると考えられている⁵。変性リゾチームも天然リゾチームとほぼ同様の温度・水和依存性を示した。水和が吸収スペクトルにもたらす影響を調べるため、各温度において水和状態から乾燥状態のスペクトルを差し引いた差スペクトルを算出した。天然リゾチームにおける差スペクトル結果を Fig.2 に示す。動力学転移より十分高い温度では差スペクトル強度は温度に対して単調増加なものとなり、水和により活性化されたタンパク質の運動および水和水そのものの寄与を含んでいると考えられる。一方動力学転移以下での低温状態では正と負双方のスペクトル強度を与える成分を用いて初めて解釈が可能であると考えられる。これらの解釈の理論的背景および天然状態と変性状態の差スペクトルの違いについて議論を展開していく予定である。

Fig.1 乾燥状態(上)および水和状態(下)での天然リゾチームの吸収スペクトル

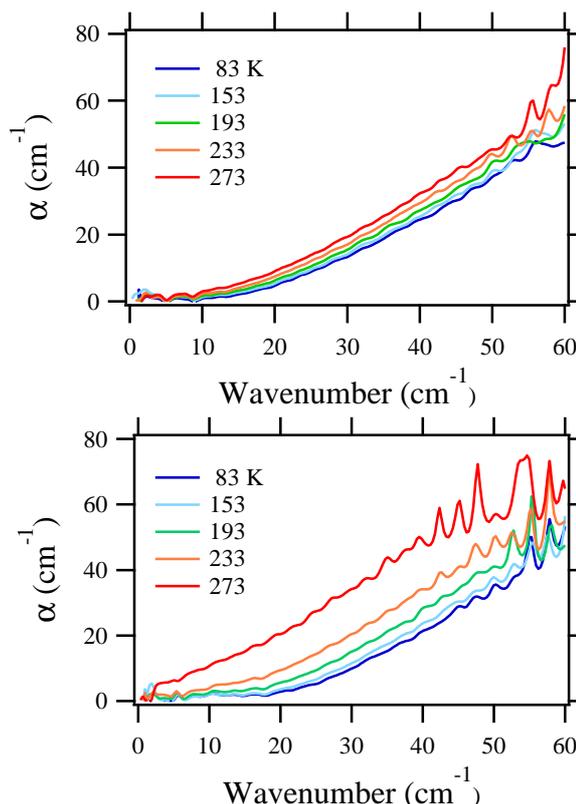


Fig.1 乾燥状態(上)および水和状態(下)での天然リゾチームの吸収スペクトル

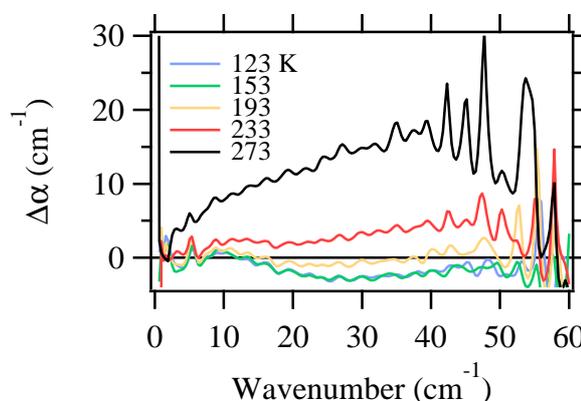


Fig.2 水和状態および乾燥状態の差スペクトル

- 【引用文献】 1. M. Levitt, C. Sander and P. S. Stern *J Mol Biol*, 181, 423 (1985).
 2. D A McQuarrie, *Statistical mechanics*, University Science Books, Sausalito, Calif. (2000).
 3. K. Sakai, *Terahertz optoelectronics* (Springer-Verlag, Berlin) 1st Ed pp xiii, 387 p (2000).
 4. S. Kawaguchi, O. Kambara, M. Shibata, H. Kandori and K Tominaga *PCCP*, 12, 10255 (2010).
 5. 山本直樹、富永圭介 *日本赤外線学会誌* 22(1), 75 (2012).

1P091

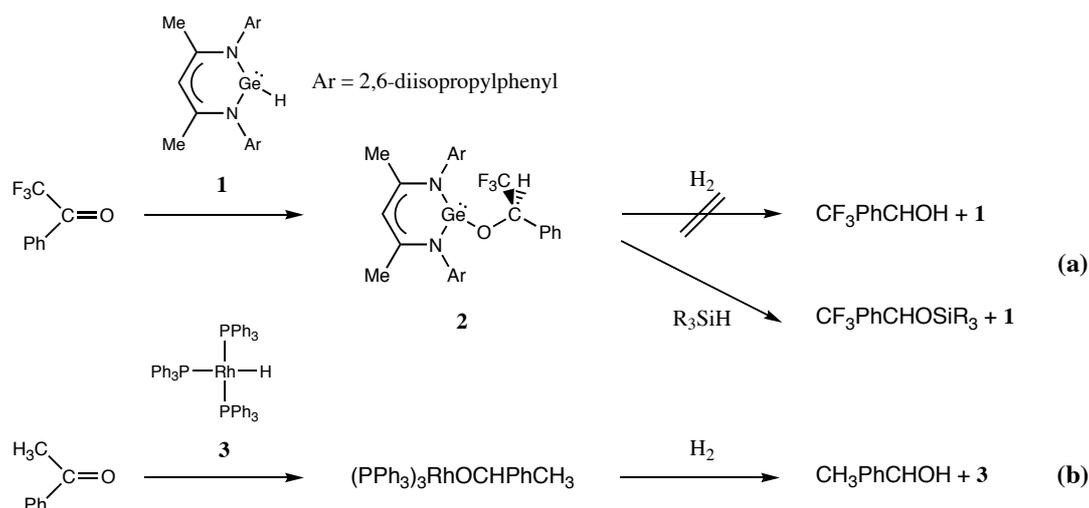
Theoretical Study of Ketone Insertion into Ge(II)-H Bond:
Comparison with that into Rh(I)-H Bond

(FIFC, Kyoto Univ.) Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki

INTRODUCTION

Activation of small molecules is one of the fundamental characteristics of transition metal complexes, which is very important as the initial step of various catalytic reactions. The partially occupied valence *d* orbitals of a transition metal which are usually very close in energy play a key role in such reactions. On the other hand, it has been believed that main-group elements cannot play such a role and cannot be a catalyst in general. This is because their valence *s* and *p* orbitals are far apart in energy. However, successful synthesis and isolation of novel heavier main-group compounds, for instance heavier homologues of ethylene, acetylene, benzene, ketone or carbene, opened a new area of chemistry. The recent experiments report that some of such heavier homologues exhibit reactivity toward dihydrogen and some small molecules containing C=O, C≡C, N=N, and C=N bonds without any external catalysts.

In this work, we focus on activation of ketone by the Ge(II) hydride **1** producing the relevant germylene alcoxide **2** (Scheme 1a).¹ It is noted that this reaction resembles well the initial step of the hydrogenation reaction of ketone by the Rh(I) hydride **3** (Scheme 1b). We wish to disclose the mechanism of these reactions, discuss the essential similarity/dissimilarity between Ge(II) and Rh(I), and assess the potential for activating small molecules with a main-group-based catalyst.



Scheme 1

COMPUTATIONAL DETAILS

All geometries were optimized by the DFT method with B3PW91 functional. For

the energy evaluation and the analysis of the electronic structure, a triple- ζ basis set with $2d$ and $1f$ polarization functions was employed for Ge with the ECPs of Stuttgart-Dresden-Bonn group. A triple- ζ basis set with $2f$ polarization functions was employed for Rh with the same ECPs. The 6-311G(d) basis sets were employed for the other elements, where a diffuse function was added to O and one p polarization function was added to H of hydride, dihydrogen, and silane. The Gibbs energy in solvent was calculated incorporating with the polarized continuum model (PCM), where the translational entropy was corrected with the method developed by Whitesides et al. The relative energy was evaluated up to the MP4(SDTQ) and CCSD(T) levels for the model molecules and the MP2 and SCS-MP2 levels for the real molecules.

RESULTS AND DISCUSSION

The theoretical calculations show that the reaction of **1** with $\text{CF}_3\text{PhC=O}$ occurs in one-step process via four-membered transition state $\text{TS}_{1,2}$, where the Ge-H σ -bonding MO of **1** interacts with the C=O π^* -antibonding MO of ketone (Figure 1). The experimental fact that $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$ and $\text{Ph}_2\text{C=O}$ cannot react with **1** is explained in terms of their higher-lying C=O π^* -antibonding MO. To construct catalytic cycle with main-group-based catalyst, the regeneration process of **1** is investigated with several substrates. When silane is employed as the second reagent, **1** is regenerated with formation of silylether. However, further reaction is very difficult, when dihydrogen is employed.

The characteristic features of heavy main-group-based catalyst as well as the mechanism of the hydrogenation reaction of **3** will be presented in the symposium.

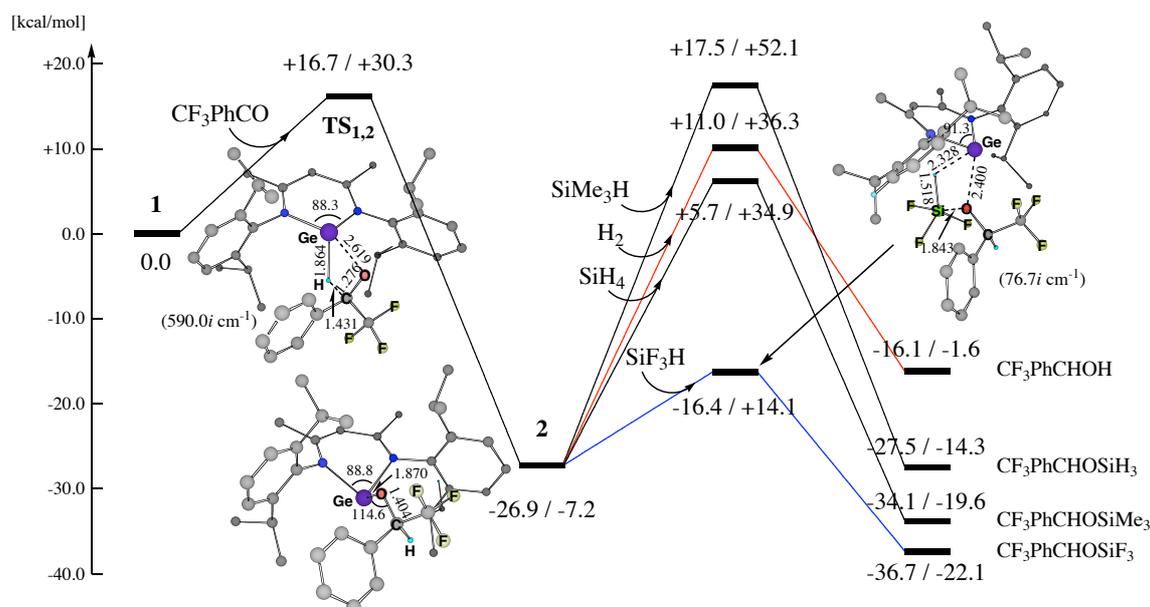


Figure 1. Optimized structures and relative energy ($\Delta E^0 / \Delta G^0_{\text{sol}}$) for the reaction shown in Scheme 1a. Energies, distances, and angles are in kcal/mol, Å, and degree, respectively.

1P092

基底量子モンテカルロ法を用いた調和振動子系の計算

(江戸川大学¹, 産業技術総合研究所²) 八木 徹¹, 長嶋 雲兵²

Basis Quantum Monte Carlo calculation of the harmonic oscillator system

(Edogawa University¹, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology²)

Toru YAGI¹, Umpei Nagashima²

【序】 Basis Quantum Monte Carlo (BQMC) 法は量子 Monte Carlo 法の一種であり、系の状態を反対称化した基底関数を導入して記述する[1]。一般に用いられている拡散量子 Monte Carlo 法では、節面の情報を記述するためにガイド関数を利用する。しかし、BQMC 法では、ガイド関数を用いずに、多電子系の反対称性問題を取り扱うことが可能となっている。これまでに我々は、BQMC 法のシミュレーション過程を改良して、1 次元及び 3 次元の調和振動子内におけるフェルミ粒子の系に対する計算を行い、より高い精度での結果を得ることができた[2]。また、Importance Sampling を導入することにより、さらなる BQMC 法の精度向上を実現した[3]。

本発表では、Importance Sampling 付き BQMC 法の計算を実行し、その結果について示す。具体的には、調和振動子型のポテンシャル内に存在する 2 個のフェルミ粒子についての計算を行い、エネルギーと分散、および波動関数を求める。

【方法】 以下、同スピンを持つ 2 個のフェルミ粒子の系を考える。BQMC 法では、空間を間隔 b の格子に分割し、格子上の点 x_j に中心を持つ Gauss 型の関数を導入する。

$$\varphi_j(x) = \exp\left(-\frac{(x-x_j)^2}{2b^2}\right)$$

この関数を反対称化した基底関数を用いて、波動関数を以下のように表す。

$$\Psi(x^{(1)}, x^{(2)}) = \sum_{i>j} c_{ij} [\varphi_i(x^{(1)})\varphi_j(x^{(2)}) - \varphi_j(x^{(1)})\varphi_i(x^{(2)})]$$

ここで、座標 x の上付きの添字(1)と(2)はそれぞれ粒子を区別する番号を表す。BQMC 法は、この波動関数の定常状態を求める手法である。

我々は、より効率が良く、精度の高い Monte Carlo シミュレーションを実施するために、BQMC 法に Importance Sampling を導入した。まず、ガイド関数を次式のように定める。

$$\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)}) = \sum_{m>n} c_{mn}^G [\varphi_m(x^{(1)})\varphi_n(x^{(2)}) - \varphi_n(x^{(1)})\varphi_m(x^{(2)})]$$

ここで c_{mn}^G は展開係数であり、事前の BQMC 計算で得られる定数である。このガイド関数を用い、関数 f を次式のように定める。

$$f(x^{(1)}, x^{(2)}, t) = \Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)}) \Psi(x^{(1)}, x^{(2)}, t)$$

この関数 f の時間発展を BQMC 法と同様に記述し、定常状態を求める式を得た。

【結果】 調和振動子型のポテンシャル内にある 2 個のフェルミ粒子の系について計算を行い、結果を検証した。はじめに通常の BQMC 計算を行い、系の波動関数を求めた。得られた波動関数を図 1 に示す。BQMC 法では、和の制限により、 $x_2 > x_1$ の領域における波動関数が得られている。

この波動関数をガイド関数として、同じ系に対する Importance Sampling 付きの BQMC 計算を実施した。表に、得られたエネルギーの値を示す。通常の BQMC 計算と、Importance Sampling 付きの BQMC 計算のいずれにおいても 10^6 ステップの配置に対する平均値を求めている。

Importance Sampling により、通常の BQMC の計算よりも高い精度で平均値を計算できている。また、各時間ステップに対するエネルギーの推移を図 2 と 3 に示す。通常の BQMC に比べて Importance Sampling を行うことで、エネルギーの変動が抑えられていることが分かる。

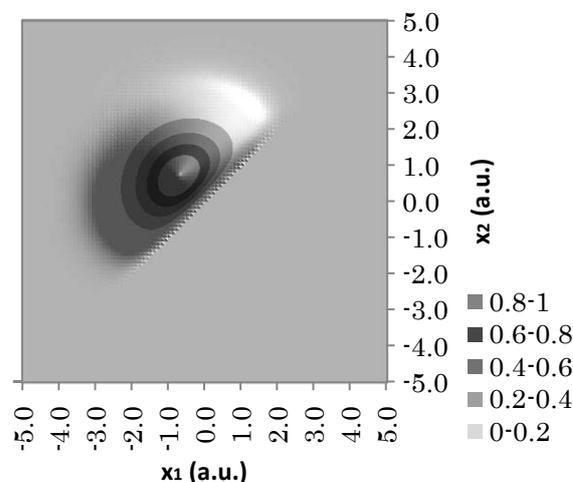


図 1 BQMC 法の波動関数

表 エネルギー(hartree)

	Energy	σ
Normal BQMC	2.001947	1.26×10^{-3}
Importance Sampling BQMC(1)	1.999975	3.45×10^{-4}
Exact	2.0	-

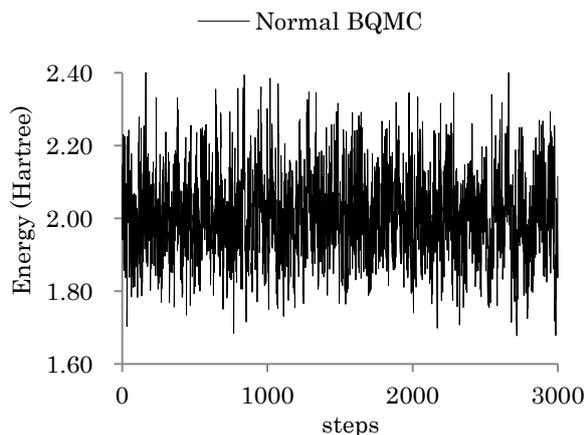


図 2 BQMC 法のエネルギー変化

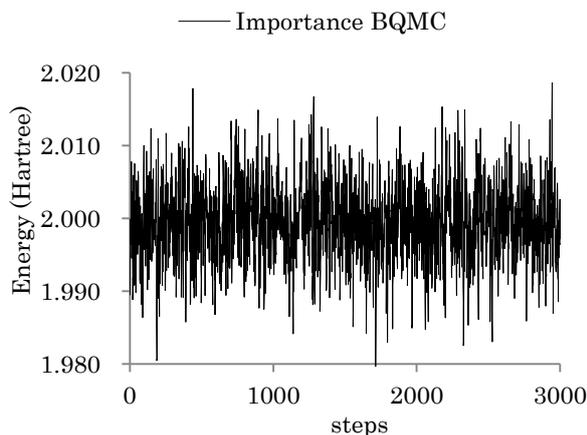


図 3 Importance Sampling 付き BQMC 法のエネルギー変化

上記結果に加え、3次元系についての計算・解析結果を含めて詳細を発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Öksüz I, *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No. 11, pp. 5005-5012 (1984)
- [2] Toru YAGI, Umpei Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8**, 119-126 (2009)
- [3] Toru YAGI, Umpei Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, in press

ビリアル定理を満たす多成分分子軌道法による陽電子化合物の研究

(横浜市大院・生命ナノ) 小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent molecular orbital study on positronic compounds based on the virial theorem

(Yokohama City Univ.) Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】陽電子 e^+ は、電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子が衝突すると、2本から数本の γ 線を放出して対消滅する[1]。この性質を利用した陽電子消滅分光法は、固体の構造欠陥・表面の解析等の物性研究や陽電子断層撮影法を始めとする医療診断等、広い分野で実用化されている。陽電子消滅分光法の基礎となる電子・陽電子対消滅機構や放出 γ 線の特性について理解を増すことで、より精度の高い材料解析・診断・画像高質化が実現すると期待される。しかし陽電子の寿命が短いことから、原子・分子への陽電子吸着や陽電子束縛化合物の物性、対消滅機構等を実験的に解析することは困難であり、こうした基礎的性質すら殆ど解明されていないのが現状である。本研究の目的は陽電子科学の基礎となる上述の物理化学機構を、ビリアル定理に基づく高精度第一原理手法により理論的に解明することで、医療診断技術や材料物性探査の測定精度の向上に繋がる有益な情報を提供することにある。

【計算方法】本研究は上記諸現象を解明するため、多成分系・完全変分型分子軌道(MC_FVMO)法の開発を行っている。MO係数のみを変分対象とする従来の線形変分法と異なり、本手法はガウス型基底関数の(1)軌道指数、(2)基底関数中心、(3)核座標等の全てを変分原理に従い最適化することが可能な手法であり、ビリアル定理を高精度に満たし計算結果は信頼性が高い[2,3]。本研究ではLiH分子と、その陽電子束縛化合物 $[\text{LiH}; e^+]$ に対し、ガウス型基底関数 $[e^-/e^+ = 10s2p/5s1p]$ を用いた Full-CI 計算を行った。ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を求める際には、電子の基底関数中心は原子核上に固定し、断熱近似下で変分的に最良の軌道指数を決定した。陽電子の基底関数中心は、変分的に最良の1ヶ所を求めた。LiHと $[\text{LiH}; e^+]$ の平衡核間距離 R_{eq} を求める際には、軌道指数に加え、核座標 $\{\mathbf{R}_i\}$ も変分的に扱い構造最適化を行った。

【結果と考察】アルカリ金属水素化分子 $\text{MH} (\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K} \dots)$ は、比較的大きな双極子能率を持つため陽電子を吸着する分子として着目されている[4-7]。図1にLiH分子と $[\text{LiH}; e^+]$ のPECを示す。LiHについては、2つの解離極限(A) $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$ と(B) $\text{LiH} \rightarrow \text{Li} + \text{H}$ に対応したPECを示している。良く知られているように、LiH分子は平衡核間距離近傍ではイオン性結合(Li^+H^-)を形成するが、核間距離の大きな領域ではLi原子とH原子に解離した方が安定である。

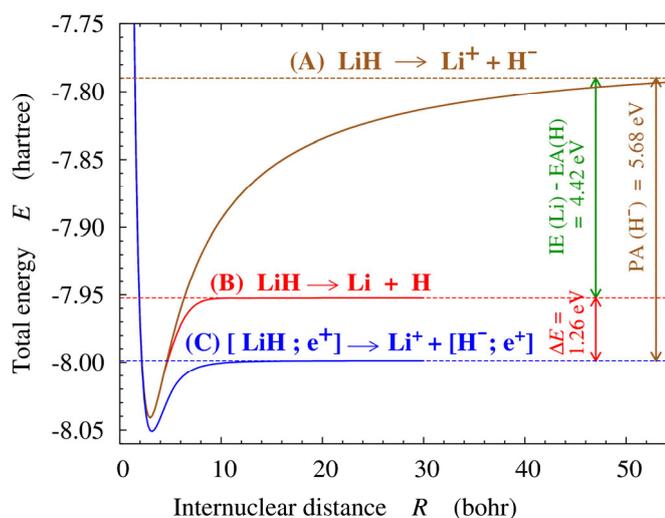


図1: Full-CI 計算により得られた LiH と $[\text{LiH}; e^+]$ のポテンシャルエネルギー曲線(実線)。破線は対応する解離極限の原子・イオンの全エネルギーの和。

ところが、図1の(C) $[\text{LiH}; e^+]$ の解離極限についてエネルギー解析を行うと、 Li^+ と $[\text{H}^-; e^+]$ の全エネルギーの和となっている。つまり、親分子 LiH の解離極限とは異なり、 $[\text{LiH}; e^+]$ では核間距離の大きな領域でも Li^+ と $[\text{H}^-; e^+]$ に解離した方が安定である。 LiH の解離極限(B)と $[\text{LiH}; e^+]$ の解離極限(C)のエネルギー差 $\Delta E = 1.26 \text{ eV}$ は、 H^- イオンへの陽電子親和力 $\text{PA}(\text{H}^-) = 5.68 \text{ eV}$ と、電荷移動 ($\text{Li} + \text{H} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$)に必要なエネルギー $-\text{IE}(\text{Li}) - \text{EA}(\text{H}) = 4.42 \text{ eV}$ の差である。また、図1より、 LiH と比べて $[\text{LiH}; e^+]$ では、平衡核間距離が増大し、さらに結合エネルギーも小さく(浅く)なっていることが分かる[4, 5]。

図2には、図1のPECの核間距離 $R=3.0a_0$ と $10.0a_0$ (a_0 は Bohr 半径)に対応した電子と陽電子の密度分布を示している。図2(a)'と(b)'から分かるように分子内の分極効果のため、 $R=10.0a_0$ においても核間領域には有意な電子密度の拡がりが見られる。しかし、図2(c)'から分かるように、 $[\text{LiH}; e^+]$ の $R=10.0a_0$ では核間領域には電子密度は殆ど見られず、電子密度は2つの核近傍に局在化している。

このように陽電子束縛化合物では、単に親分子に陽電子が吸着するだけでなく、その分子構造や分子の結合・解離形態を有意に変化させる。今後、陽電子束縛化合物の研究をする上では、陽電子を介した新たな分子結合、「陽電子結合」といった新たな概念[7]が重要となるのではないかと期待される。

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993).
 [2] M. Tachikawa *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 497 (1999).
 [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269 (2001).
 [4] R.J.Buenker *et al.*, *J. Phys. Chem.* **A109**, 5956 (2005). [5] 立川, 季村, L.Pichl, *日本物理学会誌*, **62**, 622 (2007). [6] Y. Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009); *ibid.*, **135**, 054108 (2011). [7]立川, 北, *日本物理学会誌*, **67**, 33, (2012).

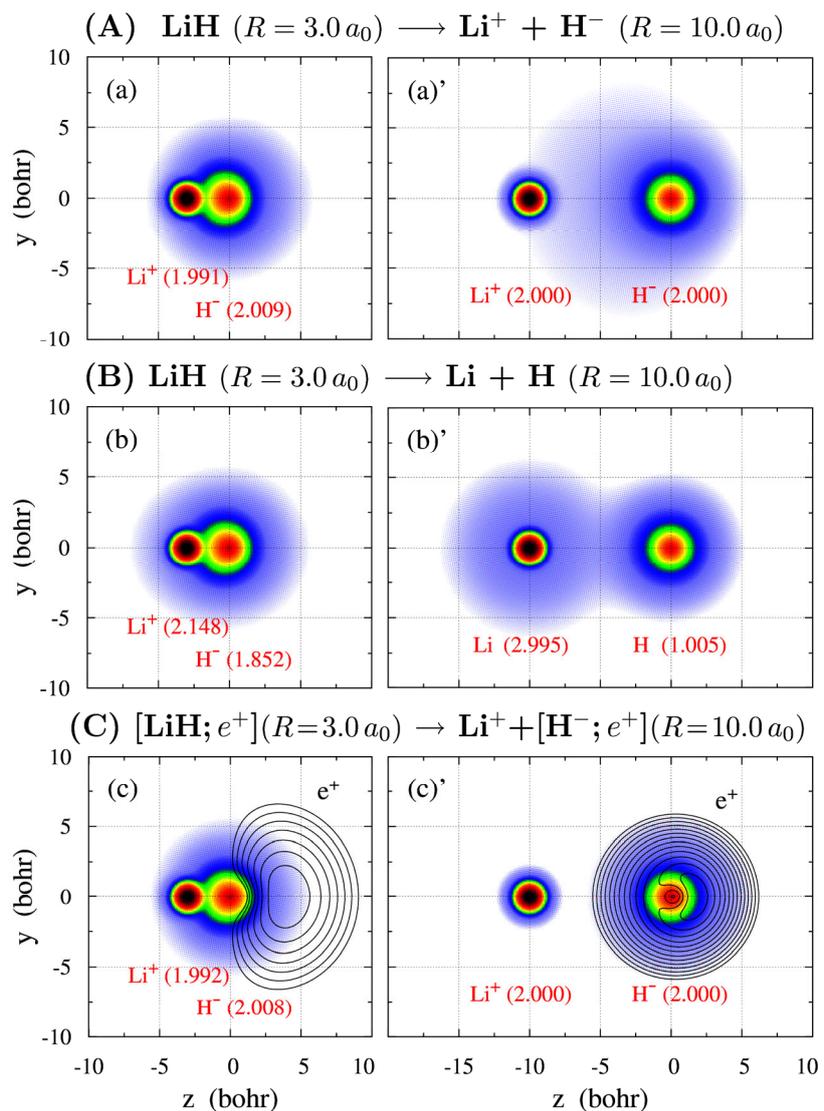


図2: LiH と $[\text{LiH}; e^+]$ の電子密度(カラーマップ)と、陽電子密度(等高線)の核間距離 R 依存性。(a)~(c)は $R=3.0a_0$ 、(a)'~(c)'は $R=10.0a_0$ の結果。参考のため Mulliken population の値を括弧内に示す。

1P094 相対論的分子軌道法における負エネルギースピノールの効果

(九大院理) ○井上頌基, 渡邊祥弘, 中野晴之

Effects of negative energy spinors in relativistic molecular orbital theory

(Kyushu Univ.) Nobuki Inoue, Yoshihiro Watanabe, and Haruyuki Nakano

【緒言】重原子を含む系では相対論効果が重要であり、高精度な分子軌道計算をおこなうには、電子相関効果とともに、この相対論効果を取り込む必要がある。相対論的な電子状態計算では、電子の軌道を定める際に Dirac 方程式を基礎としており、非相対論では対応するものの無い負のエネルギー解をもつ。

通常、この負のエネルギー解は除外して計算している。(No-Virtual-Pair 近似; NVPA). これは主に計算量を減らすための近似であるが、その妥当性については十分な検討をおこなう必要がある。

【理論】相対論的分子軌道法では、まず Dirac 方程式を基礎とした Hartree-Fock 法である Dirac-Hartree-Fock 法によって分子軌道を定め、post-Hartree-Fock 計算により電子相関効果を取り入れる。その際、NVPA では、平均場による近似ハミルトニアンによって求めた陽電子状態との分離が不完全な電子状態を記述する空間を用いて post-Hartree-Fock 計算を実行することになる。この結果を補正し、正しい電子状態を得るには、負エネルギースピノールまで含めた post-Hartree-Fock 計算を行なう必要がある。

負エネルギースピノールの効果を補正した計算(VPA)と補正しない計算の結果(NVPA)を比較することで、分子の全エネルギー、および励起エネルギーに対する、NVPA によって除外される負エネルギースピノールの効果を見積もることができる。

【計算】以下の計算をおこなった。

(1) 希ガス原子における電子相関エネルギーの差の評価

VPA と NVPA とで post-Hartree-Fock 計算をおこない、希ガス原子(He-Xe)における両者の電子相関エネルギーの差(δCE)を求めた。基底関数は 古賀, 舘脇, 松岡による関数¹⁾(以下, KTM)に diffuse 関数を加えた基底(以下, KTM+)を用いた。

(2) 希ガス原子の励起エネルギー

CAS-CI 参照関数に対し、摂動を VPA および NVPA の 2 通りで加え、基底状態、および $p-s, p-p$ 励起状態のエネルギーを比較した。基底関数は KTM+ を用いた。

【結果と考察】(1)各希ガスに対する 2 次の摂動論(MP2)による δCE の計算結果を図.1 に示す。 δCE の値は原子番号に大きく依存することが分かる。

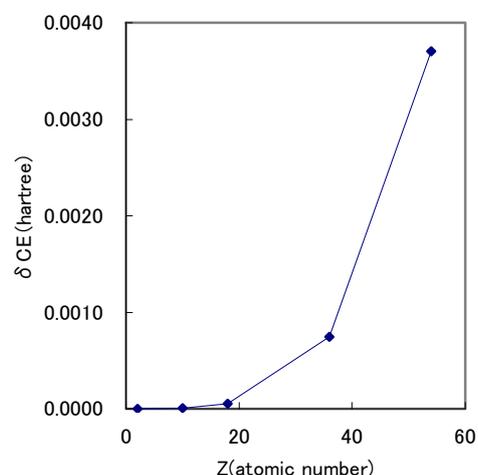


図.1

比較のため、SDCI計算でも希ガス原子(He-Xe)について計算した。殻を $nsnp, nd$ に分類した上で、それぞれの殻と仮想空間(仮想空間にはNVPAとVPAの場合)をactive空間とし、KTM基底を用いてSDCI計算を行った。その結果を表に示す。(2)の励起エネルギーに関してはVPAとNVPAとでほとんど値の差はなかった。負エネルギースピノールの影響は、全エネルギーにはあらわれるが、励起エネルギーにはほとんど影響しないことが示唆される。結果の詳細は当日報告する。

表. 希ガス原子の全エネルギーと電子相関エネルギー差[hartree]

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

¹⁾ Koga, Tatewaki and Matsuoka. J.Chem.Phys.115 3561-3565 (2001)

複素基底関数法による光イオン化断面積の理論計算

(慶大院理工) 松崎 黎、 藪下 聡

Theoretical calculation of photoionization cross-section by complex basis function method

(Keio University) Matsuzaki Rei, Yabushita Satoshi

【序】光電子分光法は広範な分野で用いられているが、その理論的解析はいまだに不十分な場合が多い。我々は、これまで複素基底関数を用いて光イオン化の理論計算に取り組んできた。

光電子の光イオン化効率、角度依存性を含む微分断面積 $d\sigma/d\Omega$ 、およびこれを立体角で積分した全断面積 σ で記述される。全断面積 σ は部分断面積 σ_l の和であり、Green 演算子を用いて式(1)のように表現できる[1]。微分断面積は異方性パラメータ β を用いると、 $d\sigma/d\Omega = \sigma/4\pi[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$ と表現できる。 β を計算するためには部分断面積 σ_l に加えて、部分波のクーロン位相シフト η_l が必要になる。

複素基底関数法は式(2)のようにGreen 演算子の行列要素を L^2 関数で離散近似する計算手法であるので、全断面積の計算に応用することができる。式(2)において μ は双極子演算子で、 ϕ_0 はエネルギー固有値 E_0 を持つ始状態である。また、丸括弧はブラ側の波動関数の複素共役をとらない電子座標に関する積分である。しかし、この手法は部分断面積や位相シフトなど部分波に関する情報を直接与えないので、微分断面積の計算は難しいと考えられてきた。実際、McCurdy らは β の計算可能性を示すために、50 個以上もの基底関数を用いた[2]。

クーロン位相シフトの計算には、その部分波の漸近領域の振舞いが重要である。光電子の運動量は照射光の振動数 ω に応じて増加するため、ド・ブROI波長は短くなり部分波の振る舞いは大きく変わる。 L^2 基底関数を用いる場合、すべての ω に対して共通の基底関数を用いる場合が多いが、部分波の振る舞いが ω に強く依存することを考えると、 ω ごとに基底関数を最適化すればより少ない基底関数で高精度の計算が実現できると予想される。我々は光照射による一次摂動波動関数に対して、Hylleraasの変分摂動法と解析的微分法を併用して基底関数を最適化し、正則・非正則クーロン関数が精度よく表現できることを示した。[3]

本発表ではこの手法の実用化に向け、 ω ごとに最適化はしないものの、 ω とともに軌道指数が変化する複素 Slater Type Orbital (cSTO) と複素 Gauss Type Orbital (cGTO) のセットを提案し、その部分断面積および位相シフトの計算精度における有用性を議論する。

$$\sigma = \sum_l \sigma_l = -\frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \langle \phi_0 | \mu \frac{1}{E_0 + \omega - H + i\varepsilon} \mu | \phi_0 \rangle \quad (1)$$

$$\langle \phi_0 | \mu \frac{1}{E_0 + \omega - H + i\varepsilon} \mu | \phi_0 \rangle \approx \sum_{ij} (\phi_0 | \mu | u_i) (u_i | (E_0 + \omega - H)^{-1} | u_j) (u_j | \mu | \phi_0) \quad (2)$$

【計算方法】複素基底関数法の枠組みで部分波を得るためには、式(3)のように単一の角度成分を持つ基底関数セットを用いて、計算を行う。すなわち、部分断面積は式(4)で近似される。部分波は式(5)で近似されるが、もし漸近領域まで高精度に計算できるならば、位相シフトの計算も可能である。しかし、このためには[2]の計算のように膨大な基底関数が必要になる。この問題を解決するため、標的の近傍の部分波の振る舞いを WKB 解を用いて、漸近領域まで補外することでクーロン位相シフトを計算した。式(5)を用いて計算した部分波と WKB 解が接続位置 r_0 において滑らかに接続するように、WKB 解に境界条件を与え、漸近点 r_l においてクーロン波動関数の漸近形

$\sin[kr + 1/k \ln 2kr - l\pi/2 + \eta_l]$ と比較し、クーロン位相シフト η_l を計算した。

計算は基底状態水素原子の $1s \rightarrow kp$ 光イオン化に対して行った。用いる基底関数セットは、2p-cSTOで軌道指数を $z_i(\omega) = z_0(-i\sqrt{2(E_0 + \omega)}/z_0)^{(i-1)/N}$, ($i=1, \dots, N$) として計算した。ここで、 z_0 は始状態の軌道指数で、今回の場合は1で、 N は基底関数の数である。この $z_i(\omega)$ の表式は、 $z_i(\omega)$ を解析的微分法により最適化した結果、 $z_1(\omega) = z_0$ 、 $z_N(\omega) \approx -ik \equiv -i\sqrt{2(E_0 + \omega)}$ を満たすような等比級数的分布が得られたことによる。[3]

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} v_i(r) Y_{l0}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3)$$

$$\sigma_l \approx -\frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \sum_{ij} (\phi_0 | \mu | v_i)(v_i | (E_0 + \omega - H_l)^{-1} | v_j)(v_j | \mu | \phi_0) \quad (4)$$

$$\psi_M(r) \approx \text{Im} \sum_{ij} v_i(r)(v_i | (E_0 + \omega - H_l)^{-1} | v_j)(v_j | \mu | \phi_0) \quad (5)$$

【計算結果】表 1 に断面積の計算結果を、表 2 に位相シフトの計算結果を載せる。WKB 解とは $r_f=10.0$ bohr で接続し、 $r_f=100000$ bohr で漸近形と比較しクーロン位相シフトを計算した。 ω ごとに軌道指数を変化させる効果を調べるために、 $\omega=0.6$ 用の軌道指数を変化させない場合の結果 (A) とも比較した。断面積の計算結果に対しては基底関数を増やすごとに非常によい収束性を示すことと、位相シフトの計算において ω ごとに軌道指数を変化させる効果が大きいことがわかる。

表 1. 断面積(上)の計算結果。A はすべての ω に対して複素軌道指数として $z_i(0.6)$, ($i=1, \dots, N$) を用いた場合の計算結果である。

ω /a.u.	$N=4$	$N=8$	$N=12$	A	Exact
0.6	3.86 ₁	3.8596884 ₉	3.85968848 ₄	3.85968848 ₄	3.859688482723
0.8	1.7475 ₄	1.7474714 ₈	1.747471474 ₈	1.74747147 ₇	1.7474714742125
1.0	0.931 ₀	0.9313996 ₃	0.931399642 ₄	0.931399 ₇	0.931399642146
1.2	0.552 ₀	0.5521994 ₃	0.552199424 ₂	0.552198 ₇	0.5521994240973

表 2. 位相シフトの計算結果

ω /a.u.	$N=4$	$N=8$	$N=12$	A	Exact
0.6	-1.45 ₈	-1.45 ₈	-1.46 ₀	-1.46031	-1.4614648
0.8	-0.9 ₃	-0.6 ₅	-0.669 ₃	-0.6 ₇	-0.669706
1.0	-0.8 ₆	-0.4 ₇	-0.47 ₉	-0.6 ₂	-0.483758
1.2	-1.3	-0.4 ₅	-0.39 ₂	-0.8 ₀	-0.395117

【参考文献】

- [1] T.N.Rescigno *et al.*, Phys. Rev. A, 31, 624(1985).
- [2] C.W.McCurdy *et al.*, *ibid.*, 35, 657(1987).
- [3] 松崎ら、第 15 回理論化学討論会、仙台、2012, 2E1b.

量子化学計算による二酸化炭素-アミン系の反応解析

(地球環境産業技術研究機構¹, 新日鉄・先端技術研究所²)山田 秀尚¹, 松崎 洋市², 東井 隆行¹Quantum Chemical Analysis of Reactions in CO₂-Amine Systems(RITE¹, NSC²) Hidetaka Yamada¹, Yoichi Matsuzaki², Takayuki Higashii¹

◆ 地球温暖化対策として、CO₂ 分離技術開発の重要性が高まっている。分離に用いられる材料としては、吸収液、吸着剤、分離膜などが挙げられるが、これらの材料の成分として利用される代表的な化学物質はアミンである。1 級、2 級アミンは CO₂ と反応し、カルバメートとなる。



また、アミン存在下では CO₂ と H₂O の反応によるバイカーボネート生成も促進される。



CO₂ とアミンの反応性、延いては材料の CO₂ 分離性能は、置換基 Rⁿ や反応場など、分子スケールのパラメータに支配される。したがって、分子レベルの反応解析は材料開発における有益な情報を与える。以下に、CO₂ とアミンの反応系を対象とした、量子化学的手法による反応解析について述べる。

◆ 反応(1)と(2)の生成系には、ともにプロトン化アミンが存在する。このことからわかるように、アミンのブレンステッド塩基性は CO₂ との反応を支配する重要なパラメータの一つである。図 1 は、25 種のアミンについて水溶液中での塩基性 (pK_a) を密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G(d,p), BP/TZVP) および連続体モデル (SM5.4/A, COSMO) を組み合わせた手法[1]で計算予測した結果である。

$$pK_a = -\log([R^1R^2R^3N][H_3O^+]/[R^1R^2R^3NH^+]) \quad (3)$$

連続体モデルを用いてアミンの pK_a を予測することは難しいことが知られていたが、これらの手法では比較的精度良く予測できることが示された。

◆ 上記手法でカルバメートの安定性に対する置換基効果を検討した。CO₂-アミン-水系でのカルバメートの安定性は(1), (2)の反応自由エネルギー差

$$\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (4)$$

で評価できる[1]。アミン CH₃(CH₂)_mNH(CH₂)_nOH について、アルコール鎖長 n およびアルキル基鎖長 m を変えて計算した ΔΔG と、カルバメート生成比

$$r = [CH_3(CH_2)_mN((CH_2)_nOH)COO^-]/[HCO_3^-] \quad (5)$$

の実測値を表 1 に示す。測定は CO₂ 飽和 30wt%アミン水溶液を対象に、¹³C 核磁気共鳴分光・逆ゲートデカップリング法で実施した。n = 2, 3, 4 とアルコール鎖が長くなるにつれて、バイカーボネートに対する

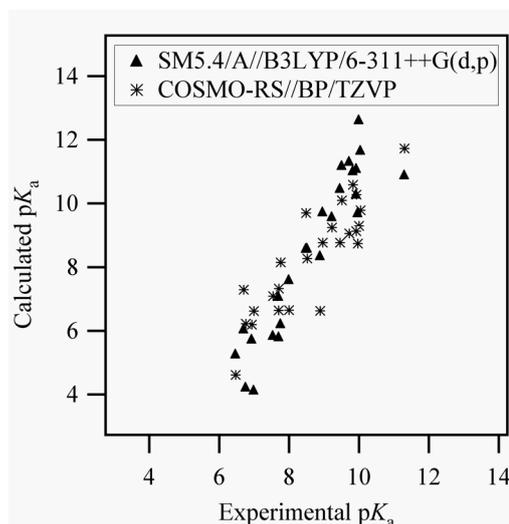


図 1. アミンの塩基性: 予測値と実測値

カルバメートの生成比 r は顕著に減少した。他方、アルキル鎖長を $m = 1, 2, 3$ と変えた場合、 r の変化は比較的小さかった。COSMO-RS 法による $\Delta\Delta G$ の計算結果も実測値と同様の n および m 依存を示した。一般に、置換基 R^n が嵩高くなれば、その立体効果により、カルバメートは不安定になることが知られている。しかし、ここで見られたアルコール鎖長とアルキル鎖長に対する依存性の鮮明な違いは、立体効果だけでは説明できない。計算結果から示唆されることは次の通りである。分子力学計算 (MMFF) で求めた最安定配座では、各アミン種が、 $-\text{NH}\cdots\text{HO}-$ 、 $-\text{NH}_2^+\cdots-\text{OH}$ 、 $-\text{NCOO}^-\cdots\text{HO}-$ で示される分子内水素結合を形成する (図 2)。それらの最安定配座を初期構造として実施した構造最適化から得られたカルバメートの安定性 ($\Delta\Delta G$) は、上述のように実測値と良く合致した (表 1)。一方、分子内水素結合を形成しない直線型の配座を採用して計算した場合は、そのような結果を与えなかった。以上より、観測されたカルバメートの安定性に対する強いアルコール鎖長依存は、分子内水素結合効果に起因するものであると考えられる。本系では、立体効果のみならず、水素結合効果が重要な役割を果たすと言える。

◆ 適当な溶媒モデルを用いれば、溶液中における遷移状態を含む詳細な反応機構を解析することができる。これまでの検討で、 CO_2 -アミン-水系には Marenich らが開発した SMD モデル [2] が適していることがわかっている。このような手法を用いた極限的反應座標計算から、本系で起こり得る様々な反応素過程の活性化エネルギー等を比較し、反応機構を決定することが可能である [3]。遷移状態の安定性は反応速度、延いては CO_2 の吸収速度を決める要因であり、アミンの分子構造に依存する。例えば、上述のアルコール鎖長は、遷移状態の安定性にも大きな影響を与える (図 3)。したがって、高速で CO_2 を吸収する材料を開発するためには、遷移状態解析に基づいた分子構造設計が有効である。このようなアプローチからも、高性能新規吸収材の開発が可能である [4]。

◆ 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「環境調和型製鉄プロセス技術開発」で実施した。

表 1. (a)アルコール鎖長依存

n	2	3	4
$\Delta\Delta G$	-1.0	0.2	1.8
r	0.49	0.13	0.05

(b)アルキル鎖長依存

m	1	2	3
$\Delta\Delta G$	-1.0	-1.0	-1.1
r	0.49	0.36	0.38

(a) $m = 1$; (b) $n = 2$; r : 22 °C, 1 atm;
 $\Delta\Delta G$: COSMO-RS//BP/TZVP

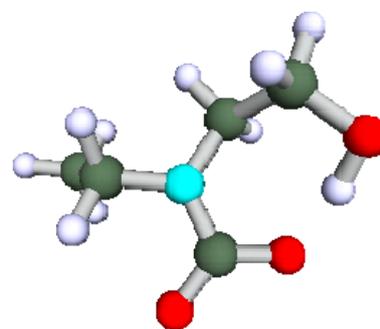


図 2. エチルアミノエタノールカルバメートの分子内水素結合配座

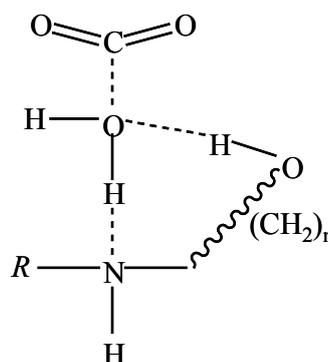


図 3. 遷移状態の安定性検討: 概略

[1] H. Yamada et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** 2449 (2010) [2] A. Marenich et al. *J. Phys. Chem. B* **113** 6378 (2009) [3] H. Yamada et al. *J. Phys. Chem. A* **115** 3079 (2011) [4] 特開 2011-194388 他

QM/MM 計算における波動関数の統計揺らぎの効果と平均場近似の妥当性の検証

(京大院・理) 中農浩史、山本武志

Assessing effects of the statistical fluctuations of QM wavefunction and reliability of the mean-field approximation in QM/MM calculations

(Kyoto Univ.) Hiroshi Nakano, Takeshi Yamamoto

[序]

平均場 QM/MM 法は、QM/MM 法と分子動力学計算を組み合わせた計算手法 (QM/MM-MD, direct QM/MM 計算) に平均場近似を導入したものであり、凝縮相中で起こる化学反応の自由エネルギーを効率良くかつ正確に計算するための手法である。平均場 QM/MM 計算では、本来 MM 領域の配置ごとに異なる QM 領域の電子状態の集合を、ある一つの電子状態 (Ψ_{MF} と表す) で近似し QM-MM 間相互作用を評価する。こうすることで、MD による MM 領域の配置の統計サンプリングにおいて QM 計算を行わずに済むため、低コストで多くの配置をサンプリングでき、また高精度な QM 計算法を用いることが出来る。これまでにいくつかの溶液・酵素内反応において平均場 QM/MM 計算が非常に有効であることが示され、これからも様々な反応に適用されることが期待できる。^[1,2]

しかしこの平均場近似では、MM 領域の配置の変化に伴う QM 領域の電子状態 (波動関数) の揺らぎが無視されてしまう。そのため、平均場 QM/MM 計算が本当にうまくいくかどうかを知るためには、自由エネルギーに対するこの波動関数の統計揺らぎの寄与の程度を調べなければならない。以前の研究で、水と数種の有機溶媒中での 2 種類の S_N2 反応についてこの寄与を計算し、せいぜい 1 kcal/mol 程度であることを示した。^[2] しかしその計算では、QM 領域の電荷分布を点電荷で近似し、また波動関数の揺らぎ (Ψ_{MF} を中心とする QM 領域の電子分極) を線形応答の範囲で記述していた。これらの近似によって、波動関数の統計揺らぎの寄与の程度が本当の値よりも小さく見積もられていた可能性がある。

そこで本研究では、以前我々が提案した、点電荷近似をせず電荷密度をそのまま用いる平均場 QM/MM 法によって、^[3] 波動関数の統計揺らぎの寄与をより正確に計算する。またこの計算では QM 領域の電子分極に対する線形応答近似も用いない。それゆえ、得られた結果は、QM/MM 計算における波動関数の統計揺らぎの寄与の厳密な計算結果と考えてよい。

[理論・計算式]

direct QM/MM trajectory から計算される QM/MM free energy (平均力ポテンシャル) は

$$A(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta E(\mathbf{R}, \mathbf{r})] \quad (1)$$

と表される。ここで \mathbf{R}, \mathbf{r} はそれぞれ QM, MM 原子の座標を表す。 $E(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は系の全ポテンシャルエネルギーで

$$E(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \hat{H}_0 | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle + \int dx \rho(\mathbf{x}; \mathbf{R}, \mathbf{r}) v(\mathbf{x}; \mathbf{r}) + E_{QM-MM}^{vdW}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + E_{MM}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は系の座標 (\mathbf{R}, \mathbf{r}) において変分的に解かれた波動関数、 \hat{H}_0 は gas phase Hamiltonian、 $\rho(\mathbf{x}; \mathbf{R}, \mathbf{r}) = \langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \hat{\rho}(\mathbf{x}) | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$ は QM 領域の電荷密度、 $v(\mathbf{x}; \mathbf{r}) = \sum_i^{MM} q_i / |\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|$ は MM 電荷が作り出す静電ポテンシャル、 $E_{QM-MM}^{vdW}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ は QM-MM 間の vdW 相互作用、 $E_{MM}(\mathbf{r})$ は MM 領域の結合エネルギーと相互作用エネルギーを表す。direct QM/MM free energy $A(\mathbf{R})$ は QM 波動関数を溶媒の各配置ごとに計算して得られる。

対して平均場 QM/MM 計算では、direct QM/MM 計算ならば溶媒配置ごとに異なる QM 波動関数を、溶媒配置に依らない一つの波動関数 Ψ_{MF} (MM 領域の様々な配置の集合が作り出す平均静電ポテンシャルの下で決定される電子状態) で代表する。平均場 QM/MM 自由エネルギーは次の式で表される。

$$A_{MF}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta E_{MF}(\mathbf{R}, \mathbf{r})], \quad (3)$$

ここで

$$E_{MF}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \langle \Psi_{MF} | \hat{H}_0 | \Psi_{MF} \rangle + \int d\mathbf{x} \rho_{MF}(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}; \mathbf{r}) + E_{QM-MM}^{vdW}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + E_{MM}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

また電荷密度は $\rho_{MF}(\mathbf{x}) = \langle \Psi_{MF} | \hat{\rho}(\mathbf{x}) | \Psi_{MF} \rangle$ である。

平均場近似によって無視される波動関数の統計揺らぎの効果は

$$A_{fluc}(\mathbf{R}) = A(\mathbf{R}) - A_{MF}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \Delta E) e^{-\beta E_{MF}}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta E_{MF}}} \quad (5)$$

と表せる。ここで $\Delta E = E - E_{MF}$ である。式 (5) に基づき、 A_{fluc} を free energy perturbation の要領で計算する。この絶対値が小さい程、平均場近似は良い近似ということになる。

[結果]

図.1 は、水中のリン酸とピロリン酸の自由エネルギーに対する波動関数の統計揺らぎの寄与 A_{fluc} を、式 (5) から計算した結果である。波動関数の統計揺らぎの寄与、つまり平均場近似によるエラーは 1 ~ 2 kcal/mol 程度であることがわかる。多価イオンの溶媒和自由エネルギーの絶対値は数 100 kcal/mol であることを考えると、平均場近似は非常に良い近似であることを示している。

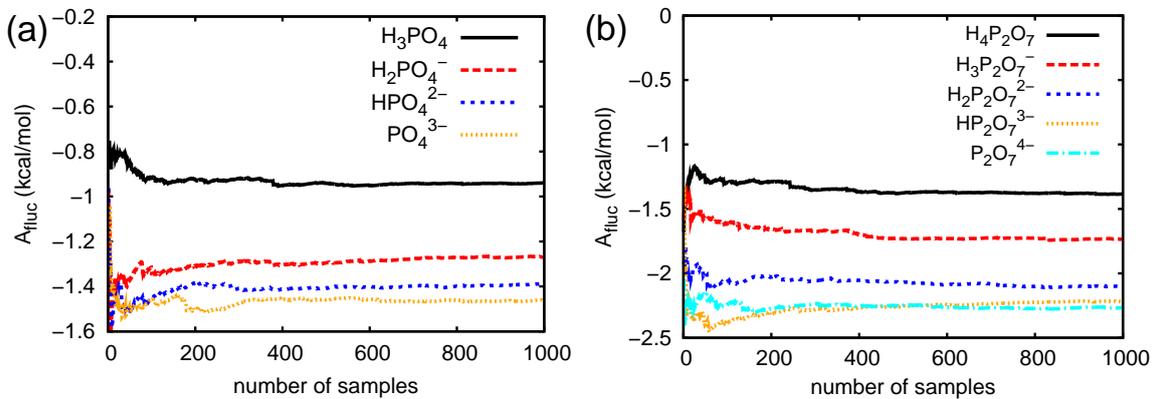


Figure 1: 式 (5) によって計算した、(a) phosphate (b) pyrophosphate (QM) in water (MM) の系における、自由エネルギーに対する波動関数の統計揺らぎの寄与 (A_{fluc})。横軸は計算で用いた統計サンプル数 (溶媒配置の数) を表し、1000 サンプルで十分に収束していることを示している。QM 計算レベルは M06-2X/6-31+G(d,p)。

[参考文献]

- [1] I. Fdez. Galvan *et al.*, Chem. Phys. 118, 255 (2003); E. Rosta *et al.*, J. Phys. Chem. B 112, 5680 (2008); T. Kosugi *et al.*, J. Chem. Theory Comput. 8, 322 (2012)
- [2] T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 129, 244104 (2008); H. Nakano *et al.*, J. Chem. Phys. 136, 134107 (2012)
- [3] H. Nakano and T. Yamamoto (manuscript in preparation)

軌道特定型密度汎関数理論の発展: SCFスキームの提案

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

Development of orbital-specific density functional theory: A new SCF scheme

(Waseda Univ.¹, Waseda Univ. RISE², JST-CREST³)○Kensei Suzuki¹, Takeshi Iizuka¹, Yutaka Imamura¹, Hiromi Nakai^{1,2,3}

【緒言】密度汎関数理論(DFT)における Global hybrid 汎関数は 1990 年代に開発され、結合エネルギーを高精度に記述することから爆発的に用いられるようになった。2000 年頃には、さらに拡張した領域分割(Range-separated; RS) hybrid 汎関数や軌道特定(Orbital-specific; OS) hybrid 汎関数^[1-3]が開発され、電荷移動・リドベルグ・内殻励起および固体の電子状態の高精度な記述にも成功した。しかし、これらの hybrid 汎関数は、数値検証から決定された Hartree-Fock (HF)交換項の寄与を有しており、数値検証の対象外の物理・化学現象においては記述の精度の低下が確認された。それに対し、我々の研究室では HF 交換項の寄与を物理的条件である軌道エネルギーの直線性条件から決定する OS hybrid 汎関数^[4-7]を提案してきた。OS 汎関数では、直線性条件を介して非物理的な自己相互作用の補正を行うことで、これまで記述が困難であった内殻イオン化ポテンシャル・解離エネルギー・活性化エネルギーの高精度な見積りに成功してきた。OS 汎関数を用いた計算では複数の HF 交換項の割合に対し複数の Fock 演算子が現れるため、Roothaan の結合演算子アプローチを用いる特別な取り扱いを必要とした。本研究では、複数の直線性条件を満たす OS 汎関数に対する新しい自己無撞着場(SCF)のスキームを提案する。

【新しい SCF スキーム】

まず、OS 汎関数で用いられる軌道の直線性条件に関して説明する。Kohn-Sham DFT (KS-DFT)では Janak の定理から、全エネルギー E の i 番目の軌道の占有数 f_i による微分は、対応する KS 軌道のエネルギー ε_i と等しいことがわかっている。

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \varepsilon_i \quad \text{ただし、} \quad \frac{\partial E}{\partial f_{\text{HOMO}}} = \varepsilon_{\text{HOMO}} = -IP \quad (1)$$

軌道エネルギー ε_i は電子数 N が $M-1 < N \leq M$ (M は整数)の区間で一定となり、以下の直線性条件が得られる。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} = 0 \quad (0 \leq f_i \leq 1) \quad (2)$$

HOMO の場合は厳密に式(2)が成立し、他の軌道の場合でも直線性条件が事実上の自己相互作用の補正(SIC)となり改善が期待される。

本研究では、 N 個の全占有軌道に直線性条件を課すため、まずクーロン演算子を以下のような N 個の長距離(LR)・中距離(MR)・短距離(SR)成分に分割する。

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega_1 r)}{r}}_{\text{SR 成分}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{N-1} r)}{r}}_{\text{LR 成分}} + \sum_i^{N-2} \left[\underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_i r)}{r} - \frac{\text{erf}(\omega_{i+1} r)}{r}}_{\text{MR}_i \text{成分}} \right] \quad (3)$$

ω はそれぞれ領域分割パラメータである。ただし、 $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \dots > \omega_{N-1}$ である。式(3)のクーロン演算子に対応する hybrid 交換汎関数は以下のように表現できる。

$$E_x = \alpha_1 E_{x,SR}^{HF} + (1-\alpha_1) E_{x,SR}^{DFT} + \alpha_N E_{x,LR}^{HF} + (1-\alpha_N) E_{x,LR}^{DFT} + \sum_i^{N-2} [\alpha_{i+1} E_{x,MRi}^{HF} + (1-\alpha_{i+1}) E_{x,MRi}^{DFT}] \quad (4)$$

対応する交換成分の軌道エネルギーは以下のように得られる。

$$\varepsilon_x = \alpha_1 \varepsilon_{x,SR}^{HF} + (1-\alpha_1) \varepsilon_{x,SR}^{DFT} + \alpha_N \varepsilon_{x,LR}^{HF} + (1-\alpha_N) \varepsilon_{x,LR}^{DFT} + \sum_i^{N-2} [\alpha_{i+1} \varepsilon_{x,MRi}^{HF} + (1-\alpha_{i+1}) \varepsilon_{x,MRi}^{DFT}] \quad (5)$$

式(5) 中の N 個の未知数 $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N\}$ を、式(2) の N 個の直線性条件により決定する。軌道エネルギーの占有数微分は数値微分 ($\Delta f = 0.0001$) により求め、未知数 α の最適化にはブレント法を用いた。

【数値検証】

Ne 原子の 1s 軌道および HOMO の 2 つの直線性条件を用いて HF 交換項の割合を決定する予備的検討を行なった。Table 1 に OS hybrid 汎関数で得られた Ne 原子の内殻軌道 1s および HOMO の軌道エネルギーの絶対値を示す。丸括弧、角括弧内はイオン化ポテンシャル(IP)の実験値からの誤差および α 値を表す。OS 汎関数の基底の交換相関汎関数として、LC-BLYP を用いた。誤差関数で用いる距離分割パラメータ ω は 0.47 とした。比較のため、実験値および LC-BLYP, CV-B3LYP で得られた結果も示した。用いた基底関数は cc-pCVTZ である。LC-BLYP, CV-B3LYP は、Ne の 1s 軌道エネルギーをそれぞれ 33.59, 8.81 eV ほど実験値を過小評価したのに対し、OS 汎関数では 870.58 eV と、0.5 eV 以内の誤差で見積もることに成功した。HOMO の場合も、LC-BLYP, CV-B3LYP とともに IP を過小評価し、19.20 eV, 18.45 eV となった。一方、OS 汎関数は 20.97 eV と見積もり、実験値の 21.56 eV を精度良く再現した。両軌道の場合とも、直線性条件を課した OS 汎関数がより精度良く IP を見積もることがわかった。

次に OS 汎関数で決定した α に関して議論する。Ne の内殻軌道 1s の α 値は 0.629 となった。これは、CV-B3LYP が第 2 周期の内殻軌道に対して用いる α 値の 0.5 より大きいことがわかる。HF 交換項の割合が大きいため、IP も若干過大評価になったと考えられる。HOMO では、 α 値は 0.800 となった。直線性条件を近似的に満たすと言われている LC-BLYP の α 値 1.0 より若干小さい値となった。

以上の検討から、OS hybrid 汎関数の新しい SCF スキームにより直線性条件を満たす軌道および軌道エネルギーを得られることがわかった。発表では、さらにすべての Ne 原子の軌道に直線性条件を課す場合および長距離成分 α 値を 1.0 に固定した場合の検討を行い、報告する予定である。

Table 1 Ne IPs (eV) and α_i used by LC-BLYP, CV-B3LYP and OS hybrid functionals

Orbital	LC-BLYP	CV-B3LYP	OS	Exptl.
1s	836.61 (-33.59) [0.0]	861.39 (-8.81) [0.5]	870.58 (0.38) [0.629]	870.2
HOMO	19.20 (-2.36) [1.0]	18.45 (-3.11) [0.2]	20.97 (-0.59) [0.800]	21.56

【参考文献】

- [1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124**, 094104 (2006).
- [2] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 064109 (2006).
- [3] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Theor. Comp.* **3**, 1295 (2007).
- [4] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 124113 (2011).
- [5] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 130 (2011).
- [6] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem. in press*.
- [7] Y. Imamura, H. Nakai, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics. in press*.

1P099

局所ユニタリー変換を用いた無限次 Douglas-Kroll 法による 高速な構造最適化手法の開発(2)

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³) 中嶋裕也¹, 清野淳司¹, 中井浩巳^{1,2,3}

Development of fast geometry optimization scheme for local unitary transformation based infinite-order Douglas-Kroll method

(Waseda Univ.¹, JST-CREST²) Yuya Nakajima¹, Junji Seino¹, Hiromi Nakai^{1,2}

【緒言】これまで我々は相対論効果を包含した無限次 Douglas-Kroll (IODK) 法[1]による構造最適化手法を開発し、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[2]を適用することで高速化を行ってきた[3]。本手法は 4 成分 Dirac-Coulomb 法と同精度で計算でき、かつ、大規模系計算においても非相対論と同等のコストで実現可能にした。そのため重原子などあらゆる元素を含んだ化合物に適用可能な手法である。これまでの研究ではスピン非依存、つまり軌道の収縮・膨張に関する効果のみを取り扱ってきた。しかし、 p 軌道や d 軌道のような非ゼロの軌道角運動量を持った軌道が関与する重原子化合物の構造では、スピン-軌道相互作用の影響も無視できないことが知られている。さらに分子によっては構造変化に伴ってスピン状態も変わる可能性があるため、このような変化に対しても正しい最安定構造を与える手法が不可欠である。したがって、本研究ではこれらの要求を満たす手法として、スピン依存 IODK ハミルトニアンを用いた一般化非制限 Hartree-Fock (GUHF) 法による微分法を開発し、計算を行った。

【理論】GUHF 法による解析的微分表現は以下ようになる。

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\mu, \nu} \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \left(\frac{\partial \mathbf{h}^{\omega\omega'}}{\partial \mathbf{R}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\tau, \tau'} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho} \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \mathbf{D}^{\tau\tau'}_{\lambda\rho} \left(\frac{\partial \langle \phi_{\mu} \omega \phi_{\nu} \tau \parallel \phi_{\lambda} \omega' \phi_{\rho} \tau' \rangle}{\partial \mathbf{R}} \right) + \frac{\partial \mathbf{V}_{\text{nuc}}}{\partial \mathbf{R}} + \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\mu, \nu} \sum_i \varepsilon_i \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \left(\frac{\partial \mathbf{S}^{\omega\omega'}}{\partial \mathbf{R}} \right) \quad (1)$$

ここで E は全エネルギー、 \mathbf{R} は核座標、 $\omega, \omega', \tau, \tau'$ はスピン関数、 \mathbf{D} は密度行列、 \mathbf{h} は 1 電子ハミルトニアン、 ϕ は空間軌道、 \mathbf{V}_{nuc} は核間反発エネルギー、 ε_i は軌道エネルギー、 \mathbf{S} は重なり行列を表す。この式において従来の制限 HF (RHF) 法による解析的微分表現と異なる点は、(i) スピン-軌道相互作用のような α スピンと β スピンが混ざり合うことを許容にするため、従来のスピンに関する制限を取り除き、全ての総和を α, β スピン関数の和で表している点、(ii) ハミルトニアンが虚数部分を含むため、すべての表現が実数ではなく、複素数で表される点である。これらにより異なるスピン状態間の混合も可能となるため、最も安定なスピン状態を得ることができる。

また、IODK 法を用いる場合、式(1)の 1 電子ハミルトニアン行列の微分 $\partial \mathbf{h} / \partial \mathbf{R}$ が非相対論から IODK に変わる。この手法では 4 成分 Dirac ハミルトニアンを 2 段階のユニタリー変換により完全にブロック対角化し、その電子部分を 1 電子ハミルトニアンとして用いる。IODK 法による 1 電子ハミルトニアンの核座標微分は以下のとおりである。

$$\frac{\partial \mathbf{h}_{\text{IODK}}}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left(\left[\mathbf{\Omega}^{\dagger} \mathbf{G} \mathbf{\Omega} \right]^{\text{SF}} + \left[\mathbf{\Omega}^{\dagger} \mathbf{G} \mathbf{\Omega} \right]^{\text{SD}} \right) \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{G} は 1 段階目のユニタリー変換、すなわち Foldy-Wouthuysen 変換に由来する項、 $\mathbf{\Omega}$ は完

全にブロック対角化するための 2 段階目のユニタリー変換に由来する項であり、ハミルトニアンをスピン非依存 (SF) 部分とスピン依存 (SD) 部分に分けて掲載した。これまでは SF 部分のみ取り出して計算を行ってきたが、SD 部分も含むことによってスピン-軌道相互作用などの効果を取り入れた計算が可能となる。また本稿では式(2)を数値微分によって評価した。

【結果】表 1 に第 4 周期から第 6 周期の原子を含む 2 原子分子に関する結合長を示す。本研究ではハミルトニアンとして非相対論 (NR), SF または摂動的に SD 項を加えた zeroth-order regular approximation (ZORA), また本理論における IODK を用い、参照値として 4 成分 Dirac-Coulomb (DC) を採用した。この結果から、まず NR では高周期元素になるに従って DC からの誤差が大きくなり、特に貨幣金属化合物 (CuH, AgH, AuH) では顕著であることがわかる。また IODK-SF では、第 4 周期の分子 (CuH, GaH, AsH, HBr) および第 5 周期の AgH と InH において誤差が最大 0.001 Å と比較的良い一致を示す。一方, SbH, HI では IODK-SD との誤差が若干大きくなり、第 6 周期の TlH, BiH, HAt においてはその誤差が 0.024-0.029 Å と無視できないことが確認された。IODK-SD と DC との誤差は最大 0.003 Å と最も良い結果を与えた。

これらの結果の解釈は以下のとおりである。貨幣金属化合物では水素の 1s 軌道と金属元素の最外殻 s 軌道との間で結合を形成するため、SF の効果による最外殻 s 軌道の収縮に伴い結合長が短くなる。第 13 族 (GaH, TlH) では、結合に関与する最外殻の p 軌道がスピン-軌道相互作用によって分裂する。そのうち軌道のより収縮した $p_{1/2}$ 軌道が結合に関与するため、結合長が SF に比べて短くなると考えられる。InH についても $p_{1/2}$ 軌道が結合に関与するため、ZORA-SD では収縮する。一方、IODK-SD ではスピン-軌道相互作用が SCF 的に取り込まれる効果により、その収縮が相殺されたと考えられる。その他の第 15 族 (AsH, SbH, BiH), 第 17 族 (HBr, HI, HAt) では軌道のより膨張した $p_{3/2}$ 軌道が結合に関与するため、結合長が SF に比べて長くなる。

TABLE 1. Bond length (Å) of XH molecules in Hartree-Fock calculation.

Period	Mol.	NR ¹⁾	$\Delta^2)$	ZORA ³⁾			IODK ¹⁾			DC ¹⁾
				SF	SD	$\Delta^4)$	SF	SD	$\Delta^4)$	SD
4	CuH	1.570	0.029	1.543	1.543	0.000	1.541	1.539	-0.002	1.541
	GaH	1.670	-0.018	1.667	1.667	0.000	1.668	1.667	-0.001	1.668
	AsH	1.515	0.003	1.508	1.510	0.002	1.512	1.513	0.001	1.512
	HBr	1.407	0.002	1.403	1.403	0.000	1.404	1.405	0.001	1.405
5	AgH	1.778	0.077	1.708	1.707	-0.001	1.700	1.702	0.002	1.701
	InH	1.857	0.013	1.845	1.843	-0.002	1.845	1.845	0.000	1.844
	SbH	1.712	0.005	1.701	1.705	0.004	1.702	1.707	0.005	1.707
	HI	1.609	0.005	1.600	1.602	0.002	1.601	1.604	0.003	1.604
6	AuH	1.830	0.263	1.584	1.574	-0.010	1.571	1.567	-0.004	1.567
	TlH	1.939	0.063	1.905	1.873	-0.033	1.906	1.877	-0.029	1.876
	BiH	1.808	0.001	1.780	1.801	0.022	1.780	1.804	0.024	1.807
	HAt	1.712	0.003	1.689	1.711	0.022	1.685	1.714	0.029	1.715

¹⁾ Uncontracted Gaussian-type basis sets 'Sapporo-TZP' for H and 'DK3-Gen-TK/NOSeC-CV-TZP' for others were used.

²⁾ Bond length difference between NR and DC.

³⁾ Slater-type basis sets 'TZ2P' were used.

⁴⁾ Bond length difference between SF and SD.

【参考文献】

- [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).
 [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012).
 [3] 中嶋裕也, 清野淳司, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会, 2P11, 2012 年 5 月.

1P-100

一次元開殻一重項縮環共役分子系の開殻性と線形吸収ピークの 相関についての理論的研究

(阪大院基礎工) 岸本真悟, 岸亮平, 南拓也, 伊藤聡一, 村田裕介, 福田幸太郎, 中野雅由

Theoretical study on the correlation between the open-shell character and the linear absorption peak of one-dimensional open-shell singlet condensed-ring conjugated molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Shingo Kishimoto, Ryohei Kishi,

Takuya Minami, Soichi Ito, Yusuke Murata, Kotaro Fukuda, Masayoshi Nakano

【序】縮環共役分子系は、幾何構造に応じて一重項基底状態 (S_0) が開殻性を持つ場合があることが理論的、実験的に示唆されており、その特異な電子・光物性が注目を集めている [1]。我々は以前、基底状態の開殻性の指標であるジラジカル因子 y [0 (閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻)] と各励起状態 (S_1, S_2, T_1)、線形および非線形光学応答の間の相関関係を、二電子二軌道モデルに基づく valence CI (VCI) 法の解析解により明らかにした [2, 3]。それによると、線形吸収の第一ピークに対応する

励起エネルギーは、 y の増大に伴い低下した後上昇し、ピーク強度は単調減少するという結果を得た。本研究では、実在系における VCI 法の結果の妥当性を検討するため、一次元開殻一重項縮環共役分子系に注目する。閉殻の一次元 π 共役分子系では通常、サイズの増大に伴いピーク位置は低エネルギーシフトし、ピーク強度は増大すると予想されるが、開殻性の増大を伴う系ではピーク強度が単調増大しないという実在系も報告されており [4]、VCI 法による結果と定性的に一致している。ここでは、サイズに伴い y が増大する一次元縮環共役分子系として、図 1 に示す反芳香族性を有する Dicyclopenta-fused polyacene (DPA)、芳香族性を有する polyacene (PA) を対象に、開殻性と線形吸収特性の相関関係を議論する。また、多参照理論を含む各種励起状態計算法の適用性についても議論する。

【計算】環数 $N = 3 - 10$ の DPA、PA 系について、構造最適化を UB3LYP/6-311G*法により行い、ジラジカル因子 y を UHF/6-31G*法による自然軌道の占有数から算出した。多参照理論においては、12 電子 12 軌道を用いた状態平均 CASSCF(12e,12o) 計算により求めた基底および励起状態波動関数から遷移双極子モーメントを算出し、多参照二次摂動法の 1 つである NEVPT2 法により励起エネルギーを算出した。比較のため、交換相関汎関数に B3LYP、LC-BLYP 汎関数を用いたスピン制限 (R) およびスピン非制限 (U) の TD-DFT 法についても計算を行った。以上の励起状態計算では 6-31G*基底関数を採用し、Gaussian09 および MOLPRO パッケージを用いて行った。

【結果と考察】以前の研究により DPA と PA の特徴として、i) 同じ環数 N では DPA の方が大きな y を示すこと (図 2)、ii) スピン分極の方向は DPA が分子長軸、PA は分子短軸方向であることが明らかとなっている [5]。

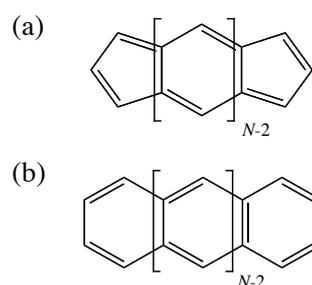


図 1. DPA (a) および PA (b) の構造

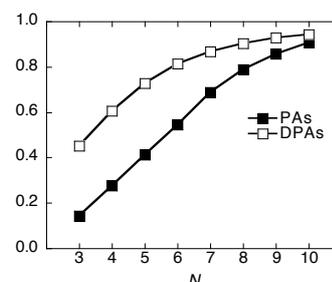


図 2. y の N 依存性

図 3, 4 に第一ピークの励起エネルギーの結果を示す。両分子系ともに鎖長の増大に伴い励起エネルギーが低下する傾向が得られた。励起エネルギーは N の増大に伴い収束する傾向にあるが、 y の値が大きい DPA では PA に比べて早く収束した。このことは DPAの方が PA よりも y が常に大きいことと関係する。VCI 理論では y が大きい領域で励起エネルギーが増大するが、NEVPT2 法の結果を参照とすると、今回検討した N の範囲内では増大は見られなかった。各種計算法の結果を比較すると、スピン非制限 TD-DFT 法では、スピン非制限解の出現点(分岐点)以降すぐに励起エネルギーの収束が始まる。特に LC-UBLYP では Hartree-Fock 交換項の効果により UB3LYP よりも N の小さい領域で分岐点が見れ、PA では励起エネルギーが $N=6$ 以降で上昇に転じている。

図 5, 6 に遷移双極子モーメントの大きさの計算結果を示す。 N の増大に対して DPA では大きく増大するのに対し、PA の値は大きく変化しない。これは遷移双極子モーメントの向きがスピン分極の方向と同じく、DPA では分子の長軸方向であるのに対し、PA では分子の短軸方向となりサイズ依存性が小さいためと考えられる。各計算法による結果の比較より、DPA ではスピン制限 TD-DFT 法で著しく増大するのに対し、多参照計算とスピン非制限 TD-DFT 法では増大が抑えられる結果が得られた。二電子二軌道モデルによる解析から、この系の遷移双極子モーメントのサイズ依存性は、サイズの増大に伴う HOMO-LUMO 間の 1 電子遷移双極子モーメントの増大と、基底状態での多電子励起配置の寄与の増大に起因する状態間の波動関数の重なり減少の両方が寄与すると考察される。一方、PA ではスピン制限 TD-DFT の結果はほぼ一定値をとり、スピン非制限 TD-DFT は分岐点以降で減少する結果を与えた。CASSCF 法の結果は N に対して振動しており、サイズに対する変化量が小さいこの系については、CASSCF レベルでのサイズ依存性に対する定量的な議論が難しいことがわかる。より詳細な考察やその他の多参照理論による計算結果との比較は当日報告する。

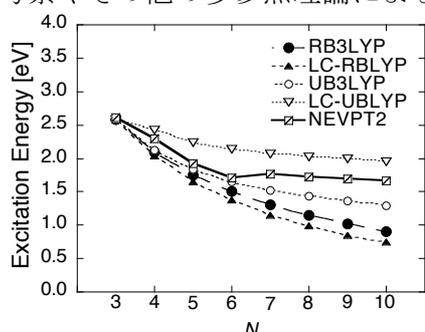


図 3. 第一ピーク位置の N 依存性 (DPA)

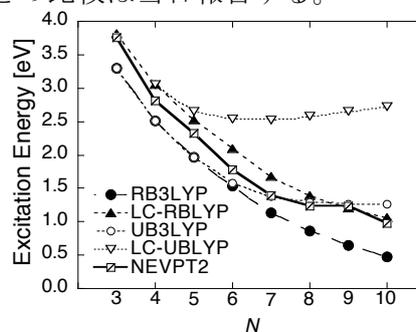


図 4. 第一ピーク位置の N 依存性 (PA)

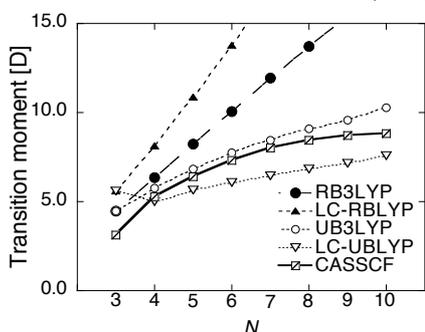


図 5. 遷移双極子モーメントの N 依存性 (DPA)

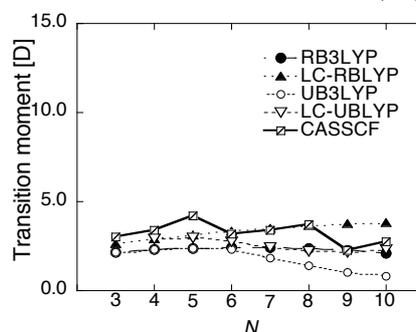


図 6. 遷移双極子モーメントの N 依存性 (PA)

【参考文献】[1] C. Lambert., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 50 (2011). [2] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, 99, 033001 (2007); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.*, 131, 114316 (2009). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* 125, 074113 (2006). [4] T. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 8928, 127 (2005). [5] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20575, 13 (2011).