

# 3P077

## シアノビフェニル型分子保護 Pd ナノ粒子を添加した液晶 5CB の調製と特性

(山口東理大・工<sup>1</sup>, 中部大・工<sup>2</sup>)

善明 あかり<sup>1</sup>, 大久保 朱莉<sup>1</sup>, 山本 康平<sup>1</sup>, 沖 功士<sup>1</sup>, 井口 眞<sup>1</sup>, 藪内 一博<sup>2</sup>

### Preparation and Function of Liquid Crystal 5CB

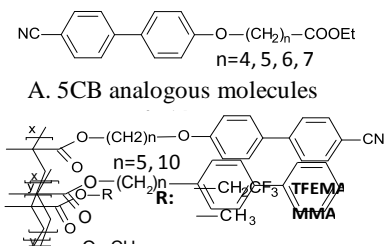
#### Doped with Pd Nanoparticles Stabilized by Cyanobiphenyl Derivatives

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi<sup>1</sup>, Chubu Univ.<sup>2</sup>)

Akari Zenmyo<sup>1</sup>, Akari Ohkubo<sup>1</sup>, Kohei Yamamoto<sup>1</sup>, Koji Oki<sup>1</sup>, Makoto Inokuchi<sup>1</sup>, Kazuhiro Yabuuchi<sup>2</sup>

### 1. 序

金属ナノ粒子を添加した液晶表示素子が良好な電気光学特性を示すことが報告されている。この方法では、ナノ粒子を液晶に分散させるための保護分子が重要となる。本研究では、5CB 類似のシアノビフェニル部位をもつ保護分子を用いた Pd ナノ粒子を調製し、それを添加した液晶の配向秩序について相転移挙動と電気光学特性に対する保護分子の効果から考察した。対象とした保護分子は、Fig.1 に示す低分子保護剤 (A, n=4, 5, 6, 7) と高分子保護剤 (B, n=5, 10) である。



B. Copolymers with MMA and TFEMA

Fig.1 Chemical structures of cyanobiphenyl-based ligand molecules  
図1. シアノビフェニル型分子保護剤

### 2. 実験方法

低分子保護剤は鎖長 n=4, 5, 6, 7 の臭化カルボン酸からエチルエステルを合成し、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル(HCB)とのエーテル化反応より目的物を得た。高分子保護剤は HCB と 5-クロロ-1-ペンタノールまたは 10-クロロ-1-デカノールのエーテル化後、メタクリル酸クロリドとの縮合反応から得た合成モノマーとメタクリル酸メチルとの原料比 1: 3, 1: 10 の共重合体(MMA 型)及び、メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチルとの共重合体(TFEMA 型)を合成した。酢酸 Pd と保護剤の THF 溶液から光還元法により調製したナノ粒子及び保護剤を 5CB に 0.01~0.3 wt% で混合し、5CB への相溶性と相転移挙動を偏光顕微鏡及び DSC(NETZSCH DSC204F1)を用いて調べた。また、試験用液晶セル(d=5 μm)に注入し、電気光学特性(大塚電子 LCD5200)を測定した。

### 3. 結果と考察

#### (1) Pd ナノ粒子

低分子保護剤を用いた場合、THF 中に良好に分散した Pd ナノ粒子が得られた。TEM 観察による粒径は n=4 で 3.5 nm、n=5 で 1.4 nm、n=6 で 1.5 nm、n=7 で 2.1 nm であった。高分子保護剤の場合も THF 中に良好に分散した粒径 2-3 nm のナノ粒子が得られた。

#### (2) 5CB との相溶性と相転移温度

**低分子保護剤** 5CB はナノ粒子と保護剤の添加量が増えると流動性を失い、0.3 wt% では凝固した。Fig.2 にナノ粒子と保護剤のみを添加した 5CB の相転移温度( $T_{ni}$ )の濃度依存性を示す。保護剤添加 (点線) では、 $T_{ni}$  は n=4, 5, 6, 7 の順にかつ添加量が増えるほど高くなる。また、ナノ粒子添加 (実線) では、n=5 の  $T_{ni}$  は濃度に応じて低下するが、n=4, 6, 7 は添加量が 0.1% または 0.2% まで上昇

し、さらに増えると下降を示した。

**高分子保護剤(MMA 型)** ナノ粒子の添加では、 $T_{ni}$ は濃度に依存して明瞭に低下し、さらに  $n=5$  1:3,  $n=10$  1:3,  $n=10$  1:10 の CB 部位の割合が高い順に  $T_{ni}$ は低下した。このことは、CB 部位が 5CB に強く作用することを示している。保護剤添加の場合は、おおよそ添加量に応じて  $T_{ni}$ は低下するが、ナノ粒子添加の  $T_{ni}$ との間に低分子型のような明瞭な上下の関係は見られない。

低分子型保護剤では、ナノ粒子と保護剤の共存によって  $T_{ni}$ は明らかに低下するが、高分子型ではナノ粒子との共存による明瞭な効果は見られない。相転移温度の高低は、添加による液晶の配向秩序の強弱と関係し、低分子型直鎖保護分子は配向を強め、ナノ粒子と高分子保護分子は弱める効果があると考えられる。

### (3) 電気光学特性

**低分子保護剤** Fig.3 に保護分子のアルキル鎖  $n=4, 5, 6, 7$  と閾値・飽和電圧の関係を示す。閾値・飽和電圧は保護剤のみの添加によって 5CB よりわずかに低くなるが、Pd ナノ粒子の添加によって飽和電圧で 0.7 V、閾値電圧で 0.4 V 程度上昇し、5CB よりも高くなる。このことは、Fig.2 で示した相転移温度  $T_{ni}$ のナノ粒子添加による低下と鎖長依存性が電気光学特性と関連することを示唆している。

**高分子保護剤** MMA 型の場合、保護剤( $n=5$  1:3,  $n=10$  1:3)添加では作動電圧は濃度に依存して低下した。一方、ナノ粒子添加の場合、低電圧化の効果が見られたが、明瞭な濃度依存性は見られない。TFEMA 型( $n=10$  1:3, 1:10)の場合、ナノ粒子・保護剤添加とも作動電圧は 0.1wt% 添加で -0.1 V 程度のわずかな低下が観測された。TFEMA 型の電気光学特性と  $T_{ni}$ には MMA 型との顕著な相違は見られず、5CB に対してはフッ素原子導入による明確な差は見られなかった。

液晶にナノ粒子を添加する方法において、5CB の電気光学特性は、保護分子の形状、鎖長、官能基に依存しており、適切な分子でナノ粒子を保護することによって液晶表示素子の電気光学特性を改善できると期待される。そのためには、配向秩序の指標となる相転移温度と電気光学特性の関係を、回転粘性率や弾性定数などの物性測定を通して明らかにすることが必要である。

(1) 善明、沖、近藤、井口、籾内 日本化学会中国四国支部西日本大会(2011) 2P-22

(2) 善明、沖、山本、井口、籾内 日本化学会第 83 回春季年会(2012) 3PD-030

・本研究は、文部科学省「地域イノベーションクラスタープログラム」(山口グリーン部材クラスター)の助成を受けて行っている。

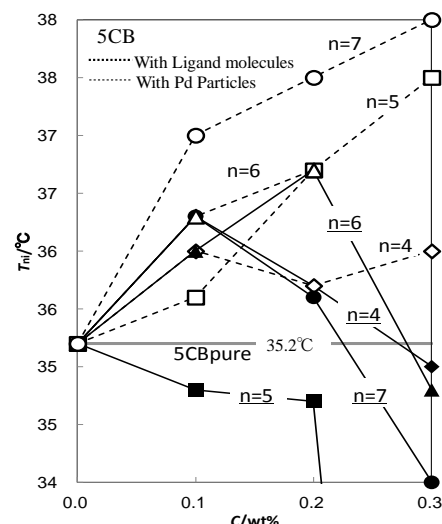


Fig.2 N-1 phase transition temperature of 5CB doped with Pd particles and 5CB analogous ligand molecules

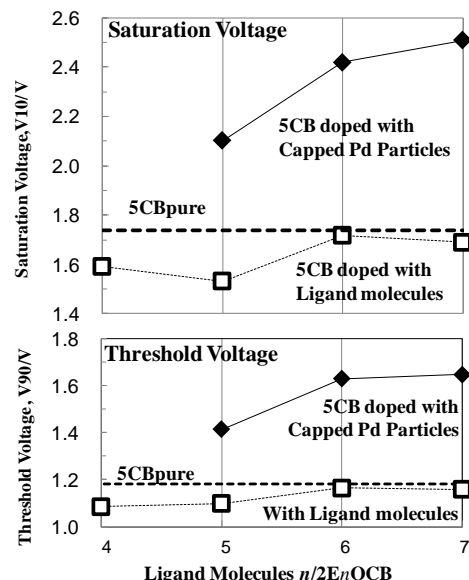


Fig.3 Electro-optical properties of 5CB doped with Pd particles and 5CB analogous ligand molecules

## 表面増強ラマン散乱法を用いた各種ミオグロビン誘導体の高感度ラマン測定

(関西学院大学理工) 江頭優俊, 鈴木利明, 韓曉霞, 尾崎幸洋

Surface-enhanced Raman scattering study of various myoglobin derivatives  
(Kwansei Gakuin Univ.) Masatoshi Egashira, Toshiaki Suzuki, Xiaoxia Han, Yukihiro Ozaki

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) 法は、金属ナノ構造体近傍の増強電場を用いてラマン散乱を高感度に検出する手法であり、特に近年、生体分子への応用研究が多く試みられている。本研究ではミオグロビンに着目した。この分子は構造内に1個のヘム分子を持つヘムタンパク質で、中心にある鉄原子が各種の配位子を結合させることによって2価及び3価の異なる酸化状態、または高スピン、低スピンといったスピン状態を変化させることが知られている。また、この分子は可視光領域に吸収を持ち、共鳴ラマン効果を用いた表面増強共鳴ラマン散乱 (SERRS) も期待できる。本研究ではSERS法を用いて様々な状態のミオグロビン誘導体のスペクトルを測定し、その違いを調べた。

【実験】3価鉄の高スピン誘導体として0.2mMに調製したMb-H<sub>2</sub>O溶液と、この溶液に1000当量のNaFを加えることでMb-F溶液を準備した。また3価鉄の低スピン誘導体としてMb-H<sub>2</sub>O溶液に50当量のイミダゾールとNaN<sub>3</sub>を加えMb-ImとMb-N<sub>3</sub>溶液を調製した。また2価鉄の高スピン誘導体として50当量のNaBH<sub>4</sub>を添加したdeoxy-Mb溶液を調製した。

銀ナノ粒子を用いたSERRS測定では、銀ナノコロイド分散液を吸着させたガラス基板上に上記のサンプル溶液を滴下し、488 nmの励起光を照射してSERRSスペクトルを測定した。また、金ナノ粒子を用いたSERS測定では、金ナノコロイド分散液とサンプル溶液を2 : 1の割合で混合させ、その溶液に785 nmの励起光を照射することで、SERSスペクトルを測定した。

またpH依存性を調べるためpH2~12に調製したMb-H<sub>2</sub>O溶液を準備し、上記の方法を用いてSERRSスペクトルを測定した。

【結果と考察】各種ミオグロビン誘導体の共鳴ラマン散乱 (RRS) スペクトルとSERRSスペクトルを図1に示す。RRSスペクトルの方に注目すると、酸化状態を示すマーカーバンドが3価鉄の誘導体のスペクトルでは1370 cm<sup>-1</sup>付近に観測され、2価鉄の誘導体では1354 cm<sup>-1</sup>に低波数シフトしていることが分かる。またスピン状態を示すマーカーバンドに注目すると高スピン誘導体では1610 cm<sup>-1</sup>付近にバンドが観測され、低

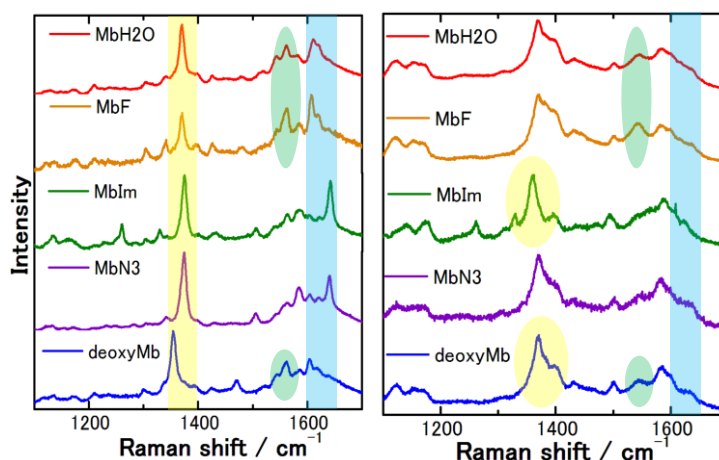


図1 各種ミオグロビン誘導体のRRSスペクトル(左)、SE RRSスペクトル(右)

スピン誘導体では $1640\text{ cm}^{-1}$ 付近に高波数シフトしていることが分かる。しかし、SERRSスペクトルでは、スピン状態を示すマーカーバンドは観測されなかった。また酸化状態を示すマーカーバンドに注目すると3価鉄の誘導体であるMb-Imのバンドは2価鉄を示す $1359\text{ cm}^{-1}$ の位置に観測され、それとは逆に2価鉄の誘導体であるdeoxy-Mbのバンドが3価鉄を示す $1371\text{ cm}^{-1}$ の位置に観測された。このことから、ナノ粒子表面において、ミオグロビンと銀ナノ粒子との間に何らかの相互作用が生じ、ミオグロビンの酸化状態が変化していることが考えられる。一方で、高スピン誘導体のRRSスペクトルでは $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドがSERRSスペクトルでも似たような位置に強く現れており、スピン状態の変化によって強度が変化することが観測された。このことから、SERRSスペクトルではこれらのバンドをマーカーバンドとして扱う方が望ましいという可能性が示唆された。

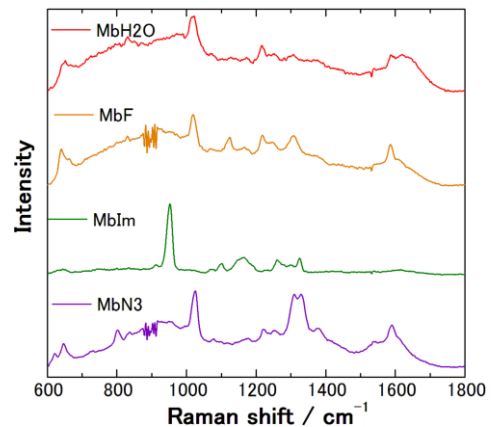


図2 金ナノ粒子を用いたミオグロビン誘導体のSERSスペクトル

金ナノ粒子を用いたSERSスペクトルを図3に示す。通常のラマン測定よりも高感度にシグナルは検出できたが、酸化状態及びスピン状態のマーカーバンドは観測されなかった。これは用いた励起光がヘムの吸収帯からはずれていたため共鳴効果が得られず、ミオグロビン内のペプチド鎖由来のシグナルが増強されたためであると考えられる。しかし、各スペクトルには若干の違いが見受けられ、これらのスペクトルの形状の違いからミオグロビンの状態が議論できるか検討中である。

pHを変化させた時のRRSスペクトルとSERRSスペクトルを図4に示す。RRSスペクトルでは、pH9以上で $1500\text{ cm}^{-1}$ と $1640\text{ cm}^{-1}$ に低スピン誘導体のマーカーバンドが観測された。これはミオグロビンがpH9以上では低スピン誘導体であるMb(OH)で存在するが、pH8以下では高スピン誘導体であるMb(H<sub>2</sub>O)に変化するためと過去に報告されている。またpHを3以下に下げた場合、高波数側に大きく変化が生じたが、これはミオグロビンが酸変性してしまったためと考えられる。SERRSスペクトルに注目すると、

$1640\text{ cm}^{-1}$ 付近のマーカーバンドはpH9以上のサンプルでは定常的に観測されなかった。また $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドはpH8以下の条件でも観測された。一方、高スピン誘導体のSERRSスペクトルにおいて見られた $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドに注目すると、pHを下げるにつれてシグナル強度が強くなっている事が分かる。このことから、SERRSスペクトルにおいてスピン状態を議論する際は $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドをマーカーバンドとして用いることが望ましいと思われる。

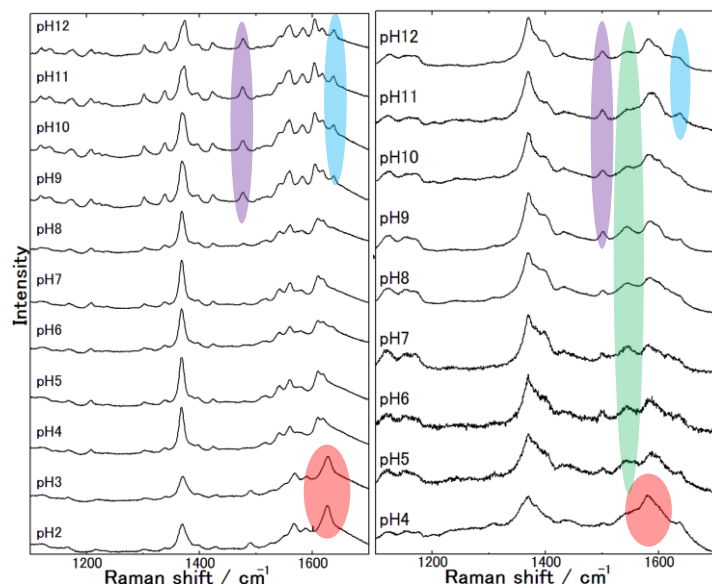


図3 Mb-H<sub>2</sub>OのpH変化。RRSスペクトル(左)、SERRSス



3P079

## 振動和周波検出赤外超解像顕微鏡を用いた毛髪内部の分子構造解析

(東工大・資源研<sup>1</sup>、花王株式会社ビューティケア研究センター<sup>2</sup>) 田島朋樹<sup>1</sup>、佐藤孝樹<sup>1</sup>、  
菊地克也<sup>1</sup>、藤井正明<sup>1</sup>、長瀬 忍<sup>2</sup>、平野祐司<sup>2</sup>、伊藤隆司<sup>2</sup>、酒井 誠<sup>1</sup>

### Molecular structure analysis of the human hair inside by using VSFG detected IR super-resolution microscopy

(Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Kao Corporation<sup>2</sup>) Tomoki Tajima<sup>1</sup>, Takaki Sato<sup>1</sup>, Katsuya Kikuchi<sup>1</sup>,  
Masaaki Fujii<sup>1</sup>, Shinobu Nagase<sup>2</sup>, Yuuji Hirano<sup>2</sup>, Takashi Itou<sup>2</sup>, Makoto Sakai<sup>1</sup>

【序】ヒトの毛髪は分子構造解析は、医療、化粧品業界において重要なテーマであり長年にわたって研究が行われている。毛髪の直径は 30~120  $\mu\text{m}$  程度であり、外側からキューティクル、コルテックス、メデュラの 3 層の部位に分けられる。コルテックスは毛髪全体の 8 割以上を占め、殆どがケラチタンパク質で構成されており、 $\alpha$ ヘリックス構造が集合した中間径フィラメント (IF) を形成して毛髪の方に沿ってファイバー状に並んでいる [1]。近年、加齢や経年劣化によって生じた毛髪のカーブや、熱圧力による形状変化、ヘアブリーチの施行による色素変化などの外観から確認できる様々な変化が、コルテックスの内部構造、特にケラチタンパク質の二次構造あるいは IF の配向 (四次構造) と関係していると推測されており、赤外分光を中心に多くの研究がされている [2]。しかしながら、赤外分光法を応用した赤外顕微鏡では空間分解能が赤外光の波長に比例した回折限界によって制限されるため 10  $\mu\text{m}$  程度となり、コルテックス内部の局所的な観察は困難である。従って、コルテックス全体が均一に変化しているのか局所的に変化しているのかは明らかになっていない [3]。そこで、我々が開発した振動和周波発生 (VSFG) 法による赤外超解像顕微鏡を毛髪観察に適用する [4]。この方法では赤外吸収を可視の VSFG 光の発生により検出できるため、空間分解能は可視光に対する回折限界で決まり、高い空間分解能での観察が可能になる。昨年我々は、この顕微鏡法を用いることで毛髪内部をサブマイクロメートルの空間分解能で赤外分光イメージングが可能なることを報告した [5]。本研究では、髪の色やカーブの程度の異なる毛髪、ブリーチ及び熱圧力の外部処理を施工した毛髪の赤外分光イメージングを行い、外観から確認できる様々な変化がコルテックス内部のどのような構造変化と関係しているかを明らかにする。

【実験】VSFG 法の原理図を図 1 に示す。VSFG は、赤外光と可視光を同時に入射した時、そのエネルギー和に相当する VSFG 光が発生する非線形光学過程である。測定に用いた赤外光と可視光は、再生増幅器によって増幅された Ti : Sapphire レーザーのピコ秒パルスを変換することで得られた。光の波長には赤外光に 2800-3600 nm 及び 7200-8500 nm、可視光に 613 nm を用いた。これらの光をビームコンバイナーで同軸に合わせ、CaF<sub>2</sub> レンズ ( $f=100$ ) を用いて毛髪試料上に照射した。発光は背面から対物レンズ

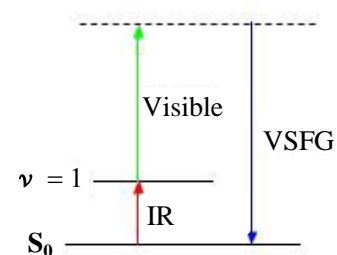


図 1 VSFG 法の  
エネルギーダイアグラム

を用いて集め、VSFG 発光のみが透過するバンドパスフィルターを通した後に ICCD カメラ上に結像した。毛髪試料は、エポキシ樹脂に包埋した後、マイクロトームで 3  $\mu\text{m}$  に横断面を切り出し、カバーガラス上に載せエタノールで馴染ませることによりガラス上に半固定したものをを用いた。

**【結果と考察】** カールがコルテックスの内部構造にどのような変化を与えるかを観察するために、カールの程度の異なる毛髪の超解像赤外分光イメージングを行った。図2で表されるカール半径が10.0 cm（直毛）、2.1 cm、1.0 cm（カール毛）の白髪の透過像を図3(a)、(c)、(e)に示す。試料の毛髪横断面は、毛髪のカールの内側が右側に位置するように設定し観察した。透過像より、中央から外側にかけてメデュラ、コルテックス、キューティクルがそれぞれ明瞭に観察できている。(b)、(d)、(f)は(a)、(c)、(e)に対してアミドⅢバンドの振動数( $1260\text{ cm}^{-1}$ )に相当する赤外光を入射したときの超解像赤外イメージである。全ての試料において、コルテックスから非常に強い発光が観測された。コルテックスは $\alpha$ ヘリックス構造のケラチンタンパク質で占められていること、また、ケラチンタンパク質を含まないメデュラ、及びケラチンタンパク質がランダムコイル構造を取っているキューティクルが発光していないこと、さらには VSFG 法の特性的により(b)、(d)、(f)においてケラチンタンパク質の $\alpha$ ヘリックス構造を選択性高く観察出来ていると結論した（詳細は4A19参照）。発光の分布に着目すると、直毛である(b)においてはコルテックス全体で均一な発光が観察されるが、(d)、(f)とカール半径が小さくなるにつれてカールの内側に偏って分布している。さらに、(b)、(d)、(f)上の様々な部位において VSFG スペクトルを測定したところ、いずれも  $1260\text{ cm}^{-1}$ （アミドⅢバンド）、 $2940\text{ cm}^{-1}$ （CH伸縮振動）、 $3330\text{ cm}^{-1}$ （OH伸縮振動）にバンドが観測され全く同一のスペクトルが得られた（図3(g)に黒点部の VSFG スペクトルのみを示す）。カールの異なる試料でも VSFG スペクトルが類似していることから、どの試料でもケラチンタンパク質が $\alpha$ ヘリックス構造を保っている一方、発光の分布が異なることから $\alpha$ ヘリックス構造の配向や密度分布が変化すると推測できる。これは、コルテックスを構成している IF の配向や密度が変化するケラチンタンパク質の四次構造変化が生じたと推測できる。講演では、ブリーチや熱圧力処理した毛髪の結果も含めてコルテックス内部にどのような構造変化を与えるかを議論する。

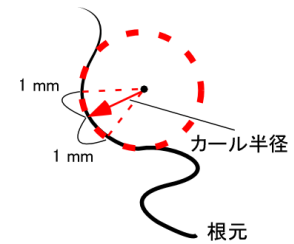


図2 カール半径の模式図

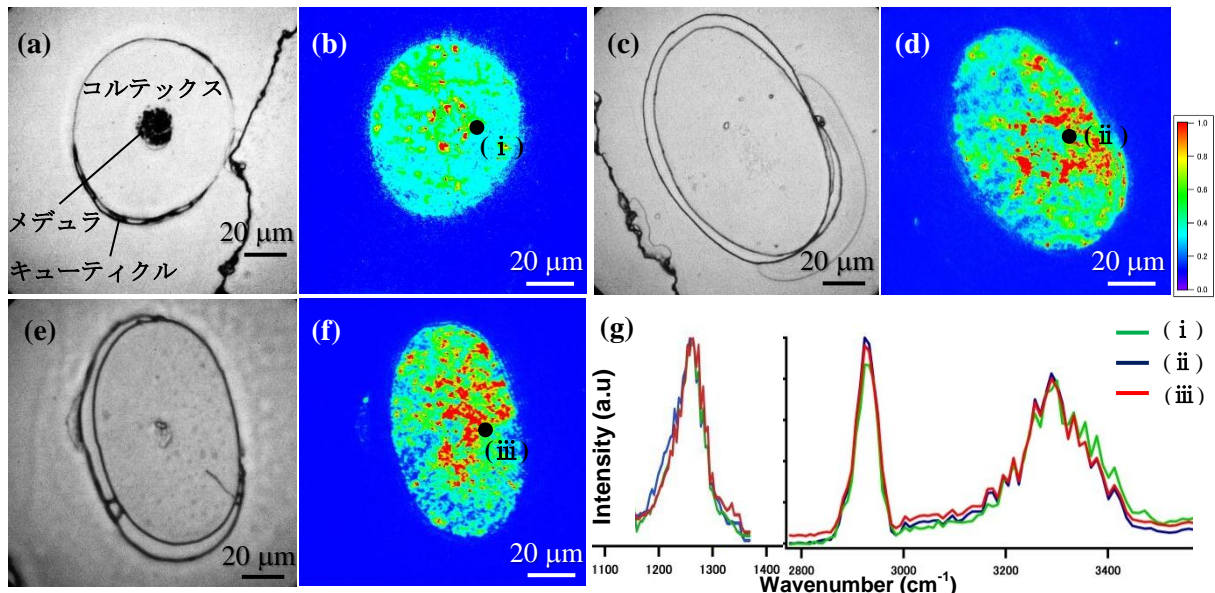


図3 (a)、(c)、(e)はカール半径が10.0 cm、2.1 cm、1.0 cmの白髪の透過像。(b)、(d)、(f)は(a)、(c)、(e)に対するアミドⅢバンド( $1260\text{ cm}^{-1}$ )の超解像赤外分光イメージ。(g)は(a)、(c)、(e)における VSFG スペクトル（(b)、(d)、(f)上の黒点の部位で観測した）。試料は全て横断面で厚さ  $3\text{ }\mu\text{m}$ 、カールの内側は右側に設定した。

**【参考文献】** [1] S. Nagase et al., *J. Soc. Cosmet. chem.*, **43**, 3 (2009). [2] G. L. Carr et al., *J. Soc. Cosmet. chem.*, **51**, 73 (2000). [3] K. L. A. Chan et al., *Appl. Spectrosc.*, **59**, 149 (2005). [4] K. Inoue et al., *Appl. Spectrosc.*, **64**, 3 (2010). [5] 菊池克也 他, 第5回分子科学討論会, 4P083 (2011).

Conformational transition analysis of DHFR  
with dual Gō-model simulation

(Kanazawa Univ.) Masato Teranishi, Kazutomo Kawaguchi, Hiroaki Saito, Hidemi Nagao

## 1 はじめに

ジヒドロ葉酸還元酵素 (DHFR) はジヒドロ葉酸をテトラヒドロ葉酸に還元する酵素である。テトラヒドロ葉酸は細胞の分裂、成長に関与しており、DHFR は抗癌、抗菌治療のターゲットになっているタンパク質である。DHFR にジヒドロ葉酸が結合するためには closed 状態から open 状態への構造変化 (図 1, 赤色の Met20 loop のところが特に変化する) が必要である [1, 2]。そこで本研究では dual Gō model[3] を用いて DHFR の closed 状態から open 状態への構造変化の解析を行う。特に、エネルギープロファイルが得られれば、バリアの高さを定量的に見積もることができる。Dual Gō model は郷モデルの一種であり 2 つの状態間の遷移の解析に有効である。また、1 つのアミノ酸を 1 つの粒子とみなす粗視化モデル (図 2) であるため、全原子モデルに比べて系の自由度が減り計算コストが下がり、長時間のシミュレーションが可能である。

## 2 計算方法

## 2.1 dual Gō model

dual Gō model は Gō-like model[4, 5] と同じ規模の粗視化モデルである。Gō-like model ではアミノ酸 1 残基をひとつの粒子とみなし、それを  $C_\alpha$  に代表させる。 $C_\alpha$  とはタンパク質の主鎖の部分であり、アミノ基、カルボキシル基、水素、側鎖が結合している炭素のことである。そして、参照構造  $\Gamma_0$  の時が最安定となるようなポテンシャルでモデル化している。これは、タンパク質は天然構造において二次構造と三次構造すべての相互作用が整合して全体を安定化している、という整合性原理を理想的に実現するモデ

ルである。dual Gō model ではその参照構造を二つとることができ、遷移過程を考察することができる。あるコンフォメーション  $\Gamma$  の時のポテンシャルエネルギー  $U(\Gamma, \Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)})$  は以下の表式で与えられる。

$$U(\Gamma, \Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}) = U^b + U^\theta + U^\phi + U^{nc} + U^{nnc}$$

添え字の (1)(2) は参照構造 1,2 を表し、エネルギーの低いほうのポテンシャルを採用する。

$$U^z = \sum_i \min\{V_z^{(1)}(z_i), V_z^{(2)}(z_i)\}$$

$$U^{nc} = \sum_{i < j-3}^{nc} \min\{V_{nc}^{(1)}(\mathbf{r}_{ij}), C_{12} V_{nc}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij})\}$$

$$U^{nnc} = \sum_{i < j-3}^{nnc} V_{nnc}(\mathbf{r}_{ij})$$

ここで  $z$  は  $b, \theta, \phi$  を表す。 $C_{12}$  は参照構造 1 と 2 の nc ポテンシャルの深さの比である。構造変化をみるため、始状態よりも終状態のほうが安定な  $C_{12} < 1$  と設定する。具体的なポテンシャルの関数は以下に示す。

$$V_b^{(\alpha)}(r_i) = k_b(r_i - r_i^{(\alpha)})^2$$

$$V_\theta^{(\alpha)}(\theta_i) = k_\theta(\theta_i - \theta_i^{(\alpha)})^2$$

$$V_\phi^{(\alpha)}(\phi_i) = k_\phi \left[ 1 - \cos(\phi_i - \phi_i^{(\alpha)}) \right] + \frac{1}{2} \left[ 1 - \cos 3(\phi_i - \phi_i^{(\alpha)}) \right]$$

$$V_{nc}^{(\alpha)}(\mathbf{r}_{ij}) = k_{nc} \left[ 5 \left( \frac{r_{ij}^{(\alpha)}}{r_{ij}} \right)^{12} - 6 \left( \frac{r_{ij}^{(\alpha)}}{r_{ij}} \right)^{10} \right]$$

$$V_{nnc}(\mathbf{r}_{ij}) = k_{nnc} \left( \frac{C}{r_{ij}} \right)^{12}$$

$r_i$  は  $i$  番目と  $i+1$  番目のアミノ酸残基の結合長、 $\theta_i$  は  $r_{i-1}$  と  $r_i$  の結合角の大きさ、 $\phi_i$  は  $r_i$  の周りの二面角の大きさを表す。また  $r_{ij}$  はアミノ酸残基、 $i$  番目と  $j$  番目の距離、添字の " $\alpha$ " は参照構造の時の値を

表す ( $\alpha = 1, 2$ )。  $k_b, k_\theta, k_\phi, k_{nc}, k_{nnc}, C$  はパラメータである。 nc とは native-contact の略であり、参照構造において  $r_{ij}$  が  $6.5\text{\AA}$  以内の粒子との相互作用、 nnc は non-native-contact とよび、  $r_{ij}$  が  $6.5\text{\AA}$  より遠い粒子との相互作用のことである。 また、 nc ポテンシャルのカットオフ距離は  $2r_{ij}^{(\alpha)}$  とする。

## 2.2 計算条件

始状態 ( $\alpha = 2$ ) は closed 状態の DHFR(PDB ID: 1DRH), 終状態 ( $\alpha = 1$ ) は open 状態の DHFR(PDB ID: 1RA1) を用いた。 どちらも総原子数 2,489、残基数は 159 である。 運動方程式の数値積分には速度ベルレ法、温度制御にはランジュバンダイナミクスを用いた。 各粒子の初速度は Maxwell Boltzmann 速度分布で与えた。

## 2.3 Q score

Q score とは、考えているタンパク質の構造がどのくらい参照構造に近いかを数値で表したもので以下の式で求める。

$$Q = \frac{(r_{ij} \text{ が } r_{ij}^{(2)} \text{ の } 1.2 \text{ 倍以内にある総数})}{(r_{ij} \text{ の組み合わせの数})}$$

ただし、この式で扱う  $r_{ij}$  はネイティブコンタクトの場合である。 Q score の値が「1」に近いほど参照構造 2 に近い構造になっており、終状態に遷移したかどうかの指標となる。

## 2.4 dRMSD

dRMSD とは、Distance root-mean-square deviation の略であり、次式で定義される。

$$dRMSD = \sqrt{\frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} (r_{ij} - r_{ij}^{(1)})^2}$$

$N$  は粒子数、  $r_{ij}^{(1)}$  は参照構造 1 の  $i, j$  番目の残基間距離である。 dRMSD を知ること、どのくらい構造が変移したかの指標とする。

Q score や dRMSD を評価した計算結果と考察の詳細については当日発表予定である。

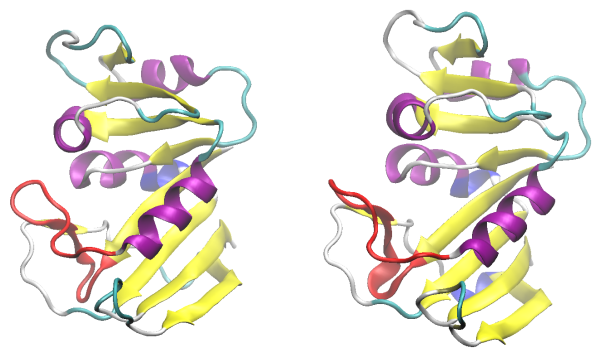


図 1 DHFR closed 状態 (左)、open 状態 (右)

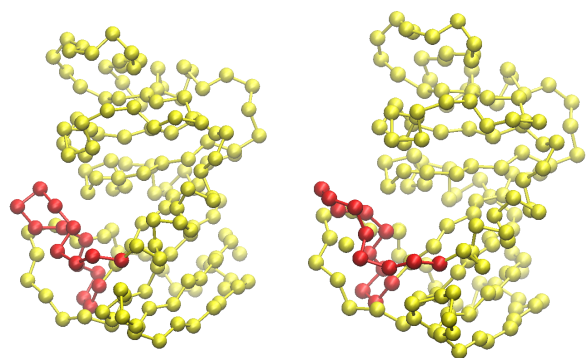


図 2 DHFR 粗視化モデル closed 状態 (左)、open 状態 (右)

## 参考文献

- [1] Karunesh Arora and Charles L. Brooks III, J. Am Chem Soc, **131**, 5642-5647 (2009)
- [2] David D. Boehr, et al, Science, **313**, 1638 (2006)
- [3] Fumiko Takagi and Macoto Kikuchi, Biophysical Journal, **93**, 3820-3827 (2007)
- [4] Nobuyasu Koga and Shoji Takada, J. Mol. Biol, **313**, 171-180 (2001)
- [5] Cecilia Clementi, Hugh Nymeyer and Jpse Nelson Onuchic J. Mol. Biol, **298**, 937-953 (2000)



### 3P-081

## 光センサー蛋白質フォトトロピンの活性状態における構造揺らぎの評価

(京大院理<sup>1</sup>、大阪府立大院理<sup>2</sup>) 中曽根祐介<sup>1</sup>、直原一徳<sup>2</sup>、徳富哲<sup>2</sup>、寺嶋正秀<sup>1</sup>

### Structural fluctuation of signaling state of light sensor protein phototropin

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Osaka Prefecture Univ.<sup>2</sup>) Yusuke Nakasone<sup>1</sup>, Kazunori Zikihara<sup>2</sup>, Satoru

Tokutomi<sup>2</sup>, Masahide Terazima<sup>1</sup>

【序】 一般的に蛋白質が機能するには特定の立体構造を持つ必要がある。現在、結晶解析やNMRにより数多くの蛋白質構造が決定され、それを基に蛋白質の活性部位や信号伝達経路が議論されている。しかし、自然界においては蛋白質は絶えず熱揺らぎにさらされており、信号伝達のオン・オフは分子レベルで見ると確率的な現象であると考えられる。従って蛋白質機能の本質を理解するには、蛋白質分子の揺らぎを検出する必要がある。

植物において青色光センサーとして働くフォトトロピンは、LOV ドメインと呼ばれる光センサードメインを有する。この LOV ドメイン内部にはフラビン分子 (FMN) が発色団として含まれ、光照射により FMN とその近傍に位置する Cys 残基が共有結合を形成する。この反応がドメイン全体の構造変化を引き起こし下流への信号伝達を達成すると考えられるが、実際には LOV ドメイン自体の構造は光照射により変化せず、その代わりに LOV ドメインの C 末端側に存在する J $\alpha$  と呼ばれるヘリックスが LOV ドメインから解離し、ほどけることがわかっている (図 1) [1]。この

解離反応が誘起されるメカニズムは構造解析の結果のみでは予測不可能であったが、MD シミュレーションによると光照射によって LOV ドメイン内のループ領域の揺らぎが大きくなると報告されている [2]。このループ領域は J $\alpha$ ヘリックスと隣接していることから、結合部位の揺らぎが増大したことにより J $\alpha$ ヘリックスの解離が引き起こされ、さらなる構造変化に至ったと推察される。我々はこうした機能につながる揺らぎの変化を実測することを目的として研究を行っている。

具体的には蛋白質の構造揺らぎを反映する熱膨張係数に着目し、その変化を過渡レンズ法・圧力摂動熱量計などを用いて測定した。

【実験】 熱膨張係数はエントロピーと体積の分散度合いに依存するパラメータであり、蛋白質においてはその構造揺らぎを反映する。熱膨張係数は反応における体積変化量の温度依存性から見積もることができ、過渡レンズ測定によりこれを評価した。過渡レンズ測定は励起パルス光 (460nm)により蛋白質を励起し、光反応に伴う溶液の屈折率変調をレンズ効果として検出する手

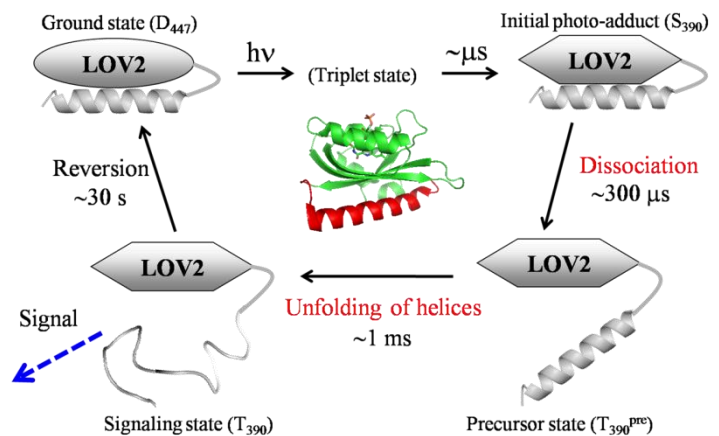


図 1 LOV2-J $\alpha$ の光反応

法である。得られた信号を解析することにより反応に伴う体積変化量を時間分解で測定することが出来るため、その温度変化から反応中間体における熱膨張係数を評価することが出来る。また別の手法として圧力摂動熱量計を用いたが、この手法では蛋白質溶液にかかる圧力を瞬間的に増減させ、それに応じて吸収あるいは放出される熱を高感度で検出し、そこから熱膨張係数を見積もる。各温度で直接熱膨張係数を見積もることが出来る優れた手法であるが、測定に時間がかかるため LOV ドメインのように早い時間で基底状態に戻るような系では光状態の評価をすることが出来ない。したがって、光状態をミミックするため J $\alpha$ ヘリックス内に位置する Val601 を Glu に置換した変異体を作成した。この置換により LOV ドメインと J $\alpha$ ヘリックスの相互作用が不安定化し、暗状態でもヘリックスを解離させることができる。この変異体と Wild Type (WT) とを比較することにより、異なる手法を用いて活性状態における揺らぎの評価を行った。

【結果と考察】 図2に温度を5~30度の範囲で変化させた時の LOV2-J $\alpha$  (WT) 試料の過渡レンズ信号を示す。この信号にはヘリックスの解離反応に伴う体積変化およびヘリックスの崩壊過程に伴う体積変化による寄与が含まれている。その体積変化量が温度に依存する様子が観測され、解析の結果、ヘリックスが壊れる過程において熱膨張係数が増加することが明らかになった。このことから活性状態において蛋白質全体の揺らぎが増大することがわかった。また V601E ミュータントに関しては CD 測定により暗状態でも J $\alpha$ ヘリックスが壊れている様子が観測され、活性状態を再現できていることを確認した。そして圧力摂動熱量測定を行ったところ、図3に示すように WT (暗状態) よりも熱膨張係数が大きいことがわかった。この結果は熱レンズ測定の結果と一致しており、ヘリックス崩壊過程により構造揺らぎが増加することを支持している。ヘリックスが解離するには LOV ドメイン自体の揺らぎの変化が重要であろうと考えられているが、これは発色団と Cys 残基が共有結合を形成する際に起こると予想される。しかし、この過程では吸収スペクトル変化が起こるため、過渡レンズ測定では体積変化および吸収変化の寄与が混在し、体積変化量の正確な見積もりが困難である。したがって現在は共有結合形成に伴う体積変化を光音響信号として検出しようと試みており、この温度依存性から LOV ドメイン自体の揺らぎの変化を評価することを目指している。本討論会ではこれらの結果を基にフォトトロピンの光反応と構造揺らぎの関係を議論する。

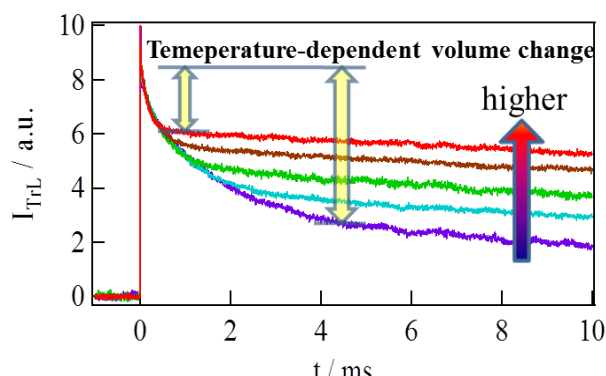


図2 WT 試料の過渡レンズ信号の温度依存性

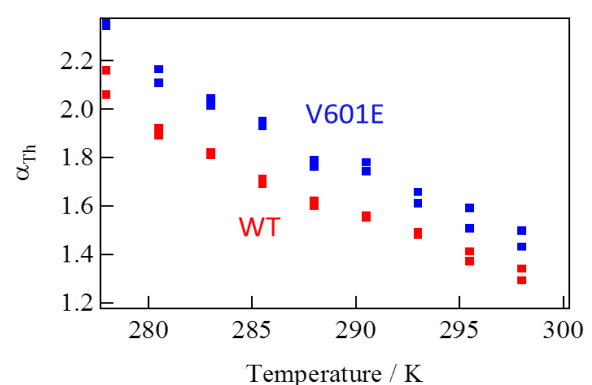


図3 WT, V601E の熱膨張係数の温度依存性

【参考文献】

- [1] Harper et al. *Science*. (2003) 301:1541-4. Nakasone et al. *J Mol Biol*. (2007) 367:432-42.
- [2] Freddolino PL et al. *Biophys J*. (2006) 91:3630-9.



拡張アンサンブル法による mW 単原子水の液体 - 固体相転移 II

(中京大国際教養) 六車千鶴

Monte Carlo study of liquid-solid phase transition of the mW monatomic water system in the Multicanonical ensemble

(Chukyo University) Chizuru Muguruma

【序】 一気圧のもとでは水は 0°C で凍る。分子動力学計算による氷の結晶成長のプロセスは松本らにより報告されている<sup>1</sup>。しかし、TIP4P ポテンシャル<sup>2</sup>を用いたマルチカノニカルモンテカルロ (MUCA MC) 計算では、アモルファス氷のみが得られて結晶氷を得ることはできなかった<sup>3</sup>。そこで、水分子が配向を持たず、正四面体構造で安定化する特徴を持つ Molinero らの mW 単原子水モデル<sup>4</sup>を用いて一連の MC 計算を行い、昨年は水→氷、水→アモルファス氷、氷→水の 3 種類の MUCA 重み因子が別々に得られたことを報告した。今回は主として、MUCA 重み因子をさらに精製した結果を報告する。

【計算方法】 周期的境界条件を課した立方体セルに密度が 0.985 g/cm<sup>3</sup> となるように、64 個の水を入れ、初期温度 250 K で MUCA MC 計算<sup>5</sup>を行った。MUCA 重み因子のアップデートには Berg の方法<sup>6</sup>を用いた。また、得られた結果を比較するために、同じ密度でいくつかの温度での通常の MC 計算も行っている。水の相互作用には mW ポテンシャル<sup>4</sup>を用いた。

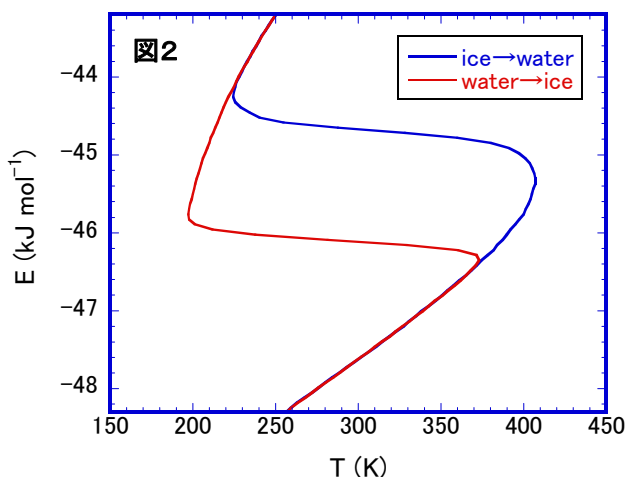
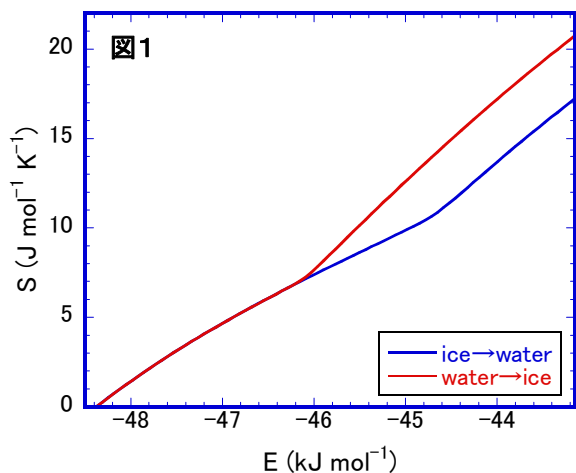
MUCA 重み因子をより精製するために、multiple-histogram reweighting techniques<sup>7,8</sup>を適用した。

$$n(E) = \frac{\sum_{m=1}^M H_m(E)}{\sum_{m=1}^M N_m \exp(g_m - S_m(E)/k_B)} \quad (1)$$

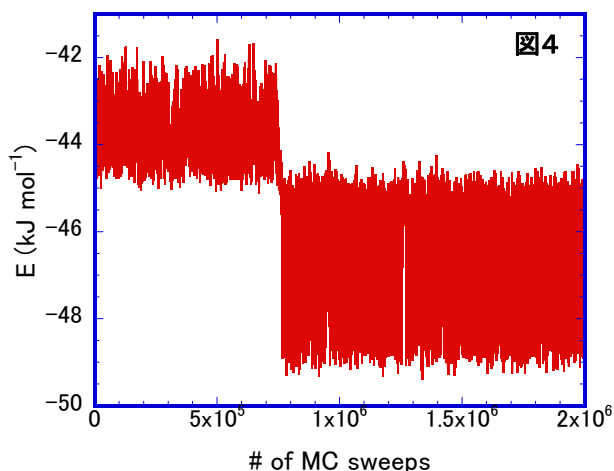
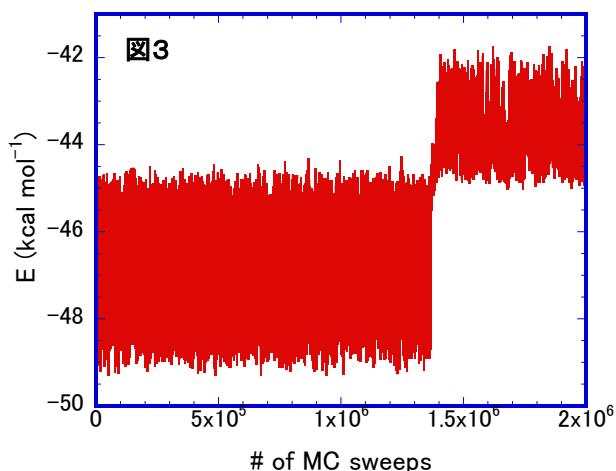
$$\exp(-g_m) = \sum_E n(E) \exp(-S_m(E)/k_B) \quad (2)$$

ここで、 $H_m(E)$ 、 $S_m(E)$ 、 $N_m$  はそれぞれ、 $m$  番目の MUCA MC production run ( $m=1, \dots, M$ ) のポテンシャルエネルギーのヒストグラム、エントロピー、総サンプル数である。ここでは、 $g_m$  の値のつじつまが合うまで反復して最適な場合の数  $n(E)$  を求めた。

【結果と考察】 ラフな MUCA MC 計算において、結晶氷の昇温 (ice→water) と水の冷却 (water→ice) に対応する MUCA 重み因子がそれぞれ得られた。これらの MUCA 重み因子を、multiple-histogram reweighting techniques<sup>7,8</sup>で精製した。現在得られている MUCA 重み因子を図1に示す。これらの MUCA 重み因子を温度とポテンシャルエネルギーの関係で表すと図2のようになる。どちらの MUCA 重み因子も、ポテンシャルエネルギーと温度が一致する領域が存在し、 $E > -44.1$  kJ/mol の領域では液体であり、 $E < -46.4$  kJ/mol 領域では結晶氷である。



当初、2 種類の MUCA 重み因子がそれぞれヒステリシスを表すものと考えていた。しかし、multiple-histogram reweighting techniques による精製を繰り返しても、お互いが 1 つの MUCA 重み因子に近づく様子は見られなかった。また、結晶氷の昇温 (ice→water) に対応する MUCA 重み因子を用いた長めの production run においては、結晶氷から水へ(図3)、水から結晶氷(図4)への転移が見られた。現在、この変化が相図のどこに対応するのかについて検討している。



さらなる long production run の結果、水の冷却 (water→ice) における両方向の転移の可能性、水の冷却 (water→amorphous→ice) の転移の可能性について、当日報告する予定である。

#### 【参考文献】

1. M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* 416, 409-413 (2002).
2. W. L. Jorgensen, L. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* 79, 926-935(1983).
3. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Internet Electron. J. Mol. Des.* 1, 583-592 (2002).
4. V. Molinero and E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* 113, 4008-4016(2009).
5. B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Lett. B*267,249–253(1991): B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* 68, 9–12(1992).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* 63A-C 982 (1998).
7. A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1195- 1198 (1989).
8. S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swenden, P. A. Kollmann, and J. M. Rosenberg, *J. Comput. Chem.* 13, 1011-1021 (1992).

3P-083

過渡回折格子法による UV-B 光センサータンパク質

UVR8 のカイネティックスの測定

(京都大学<sup>1</sup>, Scripps 研究所<sup>2</sup>, Glasgow 大学<sup>3</sup>)

宮森一彰<sup>1</sup> 中曽根祐介<sup>1</sup> 人見研一<sup>2</sup>

Christie John M<sup>3</sup> Getzoff Elizabeth D<sup>2</sup> 寺嶋 正秀<sup>1</sup>

Study on the Kinetics of UV-B light sensor protein UVR8 by the  
method of Transient Grating

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Scripps Institue<sup>2</sup>, GlasgowUniv.<sup>3</sup>)

Takaaki Miyamori<sup>1</sup> Yusuke Nakasone<sup>1</sup> Kenichi Hitomi<sup>2</sup>

Christie John M<sup>3</sup> Getzoff Elizabeth D<sup>2</sup> Masahide Terazima<sup>1</sup>

【序】 シロイヌナズナ由来の紫外光センサータンパク質 UVR8 は、UV-B(280-315nm)を受けると下流分子と相互作用し植物体内で紫外光から身を守るための遺伝子発現を制御する。興味深いことに一般的な光センサータンパク質とは異なり、発色団を持たずトリプトファンがクラスター構造を形成することによって光吸収すると考えられている。実際に X 線結晶解析により得られた構造を見ると[1]、図 1 のように UVR8 は暗状態でダイマーを形成しており、このダイマーのインターフェイスにトリプトファンが集まりクラスターを形成している。そして紫外光照射によりトリプトファンが励起されると蛋白質間の相互作用変化を引き起こし、最終的にモノマーへ解離するということが報告されているが、その詳細については不明な点が多い。

また UVR8 の総アミノ酸残基数は 440 であり、先の X 線結晶解析では N 末端 13 残基、C 末端 44 残基を除いた 383 残基の Core と呼ばれる部分が用いられている[1]。しかし、切り取られた C 末端領域が下流分子との相互作用に重要であるという報告があるため[2]、シグナル伝達過程を明らかにするには C 末端領域も含めた UVR8 の反応ダイナミックスの検出が必須である。さらに共同研究者が行った X 線小角散乱測定によると C

末端領域はダイマーのうちの違った分子のコアに結合しているというトランスモデルと、同一分子内で結合しているというシスモデル (図 2) が提案されており (unpublished)、この領域の動きを捉えることはシグナル伝達過程を明らかにするうえで重要となる。本研究ではこれらのダイナミックスを含め UVR8 がどのように光情報を伝達するのかを明らかにするために、過渡回折格子法(TG 法)を中心に種々の分光法を用いて実験を行った。

【実験】 C 末端領域の構造変化についての知見を得るために、サンプルとして全長 UVR8 (WT) と C 末端領域を切った UVR8 (Core) を用意し測定を行った。TG 測定では、ポンプ光として Nd-YAG レーザーの四倍波(266nm)、プローブ光として連続発振のブルーレーザー(449nm)を用いて様々な時間スケールでの反応ダイナミックスを測定した。

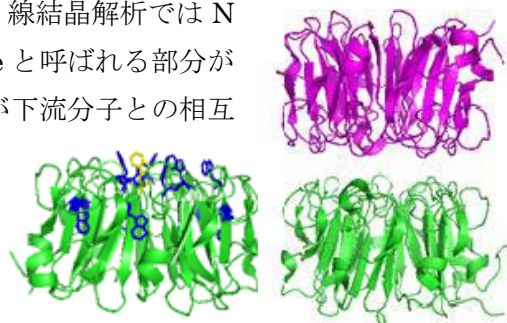


図 1 UVR8-core の結晶構造  
左の青と黄が Trp クラスター、  
右がダイマー構造を示している

【結果と考察】 WT と Core を紫外光で光励起したのちに観測される TG 信号を図 3 に示す。赤と青がそれぞれ Core、WT の分子拡散信号であり、強度は信号を比較するためピーク強度で一致させている。分子拡散信号は

$$I_{TG}(t) = \{\delta n_P \exp(-D_P q^2 t) - \delta n_R \exp(-D_R q^2 t)\}^2$$

という式で表され、 $\delta n$ が屈折率の変化、 $D$ が拡散係数、 $q$ が格子波数であり、添え字の P、R はそれぞれ生成物、反応物を示している。図 3 に示したとおり分子拡散信号は立ち上がりと減衰からなり、光反応において拡散係数が増えるような蛋白質全体の反応が起こっていることがわかった。屈折率変化の符号から、立ち上がりが生成物の拡散、減衰が反応物の拡散に対応していることもわかり、上式を用いて解析した結果、WT では  $D_R$ 、 $D_P$  がそれぞれ約  $5.0 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 、 $6.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 、Core ではそれぞれ  $5.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  と  $7.0 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  と見積もられた。WT と Core とで値が異なるのは C 末端領域を切ったことにより分子サイズが小さくなったことが原因だと考えられる。両方の試料で拡散係数が大きくなる様子が観測されたが、その変化の度合いとストークス・アインシュタインの関係式を用いて WT、Core それぞれの反応物/生成物の体積比を求めると、どちらもおよそ 2 倍になると見積もられた。このことからダイマーがモノマーに解離する過程を拡散係数変化として捉えたと考えられる。格子波数を変えて拡散信号の測定を行ったところ拡散信号の強度や形が時間変化する様子も観測され、モデルを用いた解析の結果、Core 試料ではダイマーがモノマーに解離する速度を見積もることに成功した ( $\sim 20 \text{ms}$ )。しかし、WT では同様の解析では信号を綺麗に再現することが出来ず、解離過程以外にも反応が起こっていることが示唆された。我々はこの反応を C 末端領域の動きと考えている。

これまでの実験では解離後の時間スケールで観測される TG 信号には WT と Core とで目立った差がなかったことから、C 末端領域の反応は解離過程より早い段階で起こる、あるいは解離過程と同期して起こるのではないかと推察される。今現在、WT に関して C 末端領域の動きも含めた詳しい解析を行っており、Core の信号と比較することで最終的にはシス、トランスどちらのモデルが正しいかなど反応の詳細を明らかにする予定である。本討論会では TG 測定と並行して行っている CD 測定や過渡吸収の結果も含めて報告し、UVR8 が光センシングするメカニズムについて議論する。

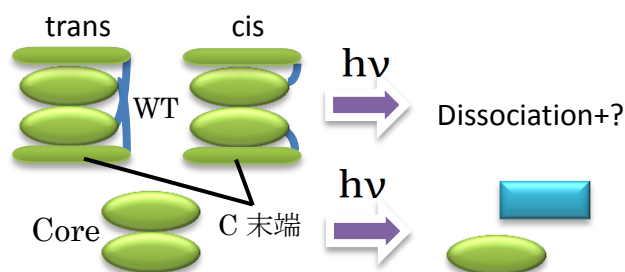


図 2 UVR8 の反応スキーム

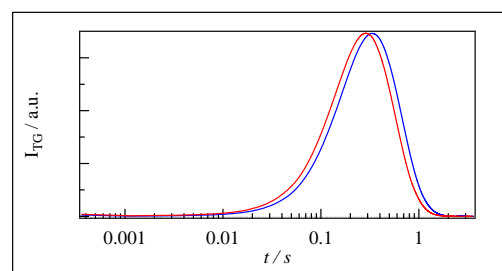


図 3 赤:Core 青:WT の TG 信号

「参考文献」

[1] John M. Christie et al. *Science*. 335 : 1492-1496.

[2] Brown BA et al. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 102(50):18225-18230

## 炭酸脱水酵素の水素結合ネットワークと His64

(金沢大院・理<sup>1</sup>, 北陸先端大院・ナノ<sup>2</sup>, 金城大・医療<sup>3</sup>, 阪大院・薬<sup>4</sup>, 奈女大・理<sup>5</sup>)  
Muhamad Koyimatu<sup>1</sup>, 島原 秀登<sup>2</sup>, 杉森 公一<sup>3</sup>, 岩山 将士<sup>1</sup>, 杉森 哲也<sup>1</sup>, 川口 一朋<sup>1</sup>,  
 齊藤 大明<sup>1</sup>, 吉田 卓也<sup>4</sup>, 中沢 隆<sup>5</sup>, 大久保 忠恭<sup>4</sup>, 小林 祐次<sup>4</sup>, 長尾 秀実<sup>1</sup>

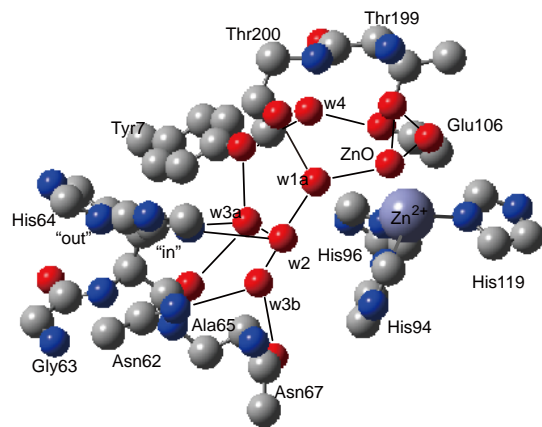
## Hydrogen-bonding Network and His64 in Carbonic Anhydrase

(Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, JAIST<sup>2</sup>, Kinjo Univ.<sup>3</sup>, Osaka Univ.<sup>4</sup>, Nara W. Univ.<sup>5</sup>)

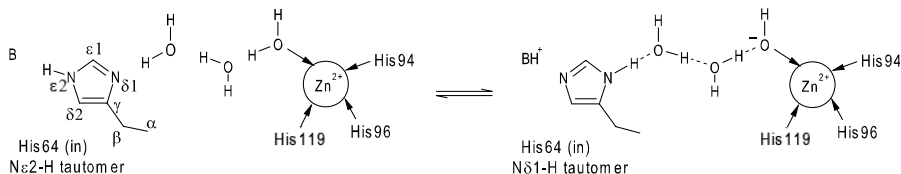
M. Koyimatu<sup>1</sup>, H. Shimahara<sup>2</sup>, K. Sugimori<sup>3</sup>, M. Iwayama<sup>1</sup>, T. Sugimori<sup>1</sup>, K. Kawaguchi<sup>1</sup>,  
 H. Saito<sup>1</sup>, T. Yoshida<sup>4</sup>, T. Nakazawa<sup>5</sup>, T. Ohkubo<sup>4</sup>, Y. Kobayashi<sup>4</sup>, and H. Nagao<sup>1</sup>

【緒言】炭酸脱水酵素(CA)は、二酸化炭素水和反応( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ )を触媒することによって、植物の光合成前段階における  $\text{CO}_2$  取込み、動物における呼吸、サンゴや軟体動物の石灰化といった様々な生理的過程を調節する、生物界に遍在する酵素である。ヒトにおいては、CAの機能を阻害する薬物が緑内障、てんかん、メニエル氏症候群、本態性高血圧等の治療に認可され、片やその機能を促進する薬物(アクティベーター)が精神疾患や記憶障害に有効と期待される。最近では、乳がん細胞におけるCA発現に関する研究が、新たな抗癌剤開発ターゲットとしての話題を呼び、一方ではCAの機能を模倣・利用した  $\text{CO}_2$  を固体炭酸に転換する生触媒技術に興味をもたれる。いずれにおいても、そこで行われる薬物の改良や  $\text{CO}_2$  捕捉・貯蔵法の開発に、構造と機能の相関解析に基づく詳細に解明された触媒機構が不可欠である。

本研究では、CAのアイソザイムの中において最も高い活性を有するヒトのII型(hCAII)が興味の対象である。hCAIIは、分子量29.3 kDaの球状蛋白質であり、X線結晶解析によって、直径/深さ共に10 Å程の円錐形のくぼみの奥底に亜鉛が存在することが知られる。その解析結果から、くぼみを構成する官能基の座標とそこに観察される水の酸素原子の座標を抽出することで、右図に示す活性部位モデルは描かれる。水素結合の形成が可能と考えられる3.5 Å以下の酸素-酸素間距離を実線で結ぶと、網の目のように連なった水素結合のネットワークが浮き彫りになり、この水素結合ネットワークを通して、亜鉛結合水(ZnO)のイオン化によって生成したプロトンが溶媒に移動すると考えられている。その過程に多くの研究者が注目し、中でも、



Zn-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O(w1a)-H<sub>2</sub>O(w2)-His64 (①)において起こると考えられるプロトンの移動と His64 が有する2つの配向(“in”と“out”)との間の関係は、長年、議論の争点となっている。これまで、①を通して His64 の“in”に渡されたプロトンは、His64 が“out”に配向を変えた後溶媒へ放出されると考えられてきた。そのような中、私たちはNMR法を用いて His64 の互変異性に関わる水素結合情報を解析したところ、下式のように、亜鉛結合水のイオン化が His64 の互変異性変化と対となることで、生成物プロトンが His64 へ移動するとの提案を行うに至った。重要なことに、



この式を、よく知られた Zn-hydroxyde 機構に組み込むと、His64 が配向を変えること

なしにそのプロトンが放出する機構(互変異性モデル)を描くことが可能であり、そのプロトン放出について議論が続いている(1B13を参照)。1B13の発表では、その①に加え、Glu106-H<sub>2</sub>O(w4)-(Tyr7)-H<sub>2</sub>O(w3a)-His64 (②)が His64 の互変異性に関わりをもつこと示唆する実験結果を報告した。②中の Tyr7 を Phe に置換した Y7F 変異体において②の相互作用は殆どないと見積られたため、この変異体における His64 の互変異性変化は①に起因するものと

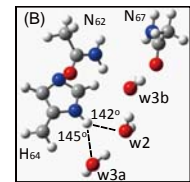
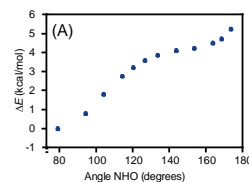


考えられ、この場合のプロトン放出機構を考えてみると、既に描いた互変異性モデルと同じものであると考えられる。一方、野生型酵素においては、①と②の両方に相互作用があると見積もられたため、それら両方を用いてプロトンの放出を考える必要がある。そこで、X線結晶構造を基に①と②を含むモデル構造を作成し、その構造に His64 の互変異性解析によって得られた水素結合の情報を加えることによって、プロトン移動にかかる妥当なスキーム(野生型の互変異性モデル)を描くことが可能か否か検証を行った。

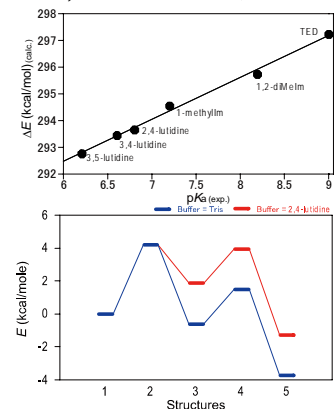
【方法】野生型酵素の X 線結晶構造(PDB: 2CBA)から抽出した上図の活性部位モデル(Zn<sup>2+</sup>, Tyr7, Asn62, Gly63, His64(in), Ala65, Asn67, His94, His96, Glu106, His119, Thr199, Thr200, 水分子(亜鉛結合水, w1a, w2, w3a, w3b, w4))に、式の左辺と右辺の構造を基にして水素を付加した(それぞれを N<sup>ε2</sup>-H-His64/Zn-H<sub>2</sub>O モデル構造と N<sup>δ1</sup>-H-His64/Zn-OH<sup>-</sup> モデル構造と呼ぶ)。その際、水分子について、付加された水素の位置に応じて様々な水素結合パターンが考えられるため、水素の位置の異なる約 30 以上のモデル構造を作成し、それぞれのモデル構造について、 Gaussian09 搭載 NEC SX-9 装置又は Gaussian03 搭載 NEC SX-8 装置を用いてその水素の位置について構造最適化計算(B3LYP/6-31(d, p) CPCMorSMD)を行った。得られた最適化構造からプロトン移動のスナップショットと考えることが可能な幾つかの構造をピックアップし、計算によって得られた構造のエネルギー値を使用してダイアグラムを作成した。

【結果と考察】計算された N<sup>ε2</sup>-H-His64/Zn-H<sub>2</sub>O モデル構造中、最も低いエネルギー値を有する構造は水分子の水素について二つの特徴的な配置がみられた。一つは w2 と w3a が、His64 の N<sup>ε2</sup>-H 互変異性体と切り離されることであり、これは δ1-窒素が水素結合によって酸と相互作用しなければ N<sup>ε2</sup>-H 互変異性体になるとの側鎖イミダゾール基の傾向と一致するようにみえる。もう一つは w3b の水素原子の一つが活性部位の外を向くことであり、亜鉛結合水のイオン化が His64 の互変異性と対となるならば、この水素原子が溶媒へ放出される経路が存在すると考えられる。その経路は5つのステップよりなる。まず上記の構造(構造 1)の角度 ∠N<sup>δ1</sup>-His64---H-O<sup>w3a</sup> を測ったところ 78.9 度であった。その角度と 174 度との間で値を変え、12

個の異なる構造を構築、∠N<sup>δ1</sup>---H-O<sup>w3a</sup> を除くすべての水素の位置が最適化された。その結果、角度の関数としたエネルギー差から右図 A が描かれ、143 度~154 度に平坦域(4.22 kcal/mol)が見られた。その 154 度の構造(構造 2)において亜鉛結合水が His64 の δ1-窒素に接続され、w1a, w2, w3a よりなる水架橋が形成されると考えられる。この水架橋を通じて 4 つの水素原子を亜鉛結合水から His64 の δ1-窒素に移動させかつ ε2-水素を取り除くことで、一つの N<sup>δ1</sup>-H-His64/Zn-OH<sup>-</sup> モデル構造を得た。右上図 B は同様に水素の位置を最適化した構造(構造 3)から His64 の周辺部分を抽出したものである。ここでは、1) 2 つの水素結合の角 ∠N<sup>δ1</sup>-H-O<sup>w3a</sup> と ∠N<sup>δ1</sup>-H-O<sup>w2</sup> はそれぞれ 145 度と 142 度で、水素結合可能とされる 140 度以上の直線性を有すること 2) 水素原子の位置は水の双極子モーメントの配向と一致するように見えること、という 2 つの理由から His64 の δ1-窒素が w3a と w2 の両方と相互作用するだろうと考えられる。



この構造において水分子 w2 を通じて 2 つの水素原子を His64 の δ1-窒素から w3b に移動させ、w3b の水素を取り除きかつ His64 の ε2-窒素に水素原子を加えた。これは、N<sup>ε2</sup>-H-His64/Zn-OH<sup>-</sup> モデル構造の一つであり同様に最適化計算を行った(構造 4)。私たちの知識の範囲においてそのモデル構造の中で最も安定な構造を探した(構造 5)。構造 1 と 2 は構造 3, 4, 5 と比べて水素原子が一つ多く、構造最適化計算の際の全電荷をそれぞれ +1 と 0 と仮定したため、構造 1 と 2 は 3, 4, 5 よりプロトンが一つ多く、そのエネルギー差は 292-298 kcal/mol であった。このプロトンがバッファ分子(B) (同法全原子最適化)に受け渡されると考え、1+B ⇌ 2 + B ⇌ 3 + BH<sup>+</sup> ⇌ 4 + BH<sup>+</sup> ⇌ 5 + BH<sup>+</sup> として右図ダイアグラムを作成した。この図を基に①と②の両方を用いたプロトン移動にかかるスキームは妥当なものと考えられる。





3P085

水和ペプチドのイオン化ダイナミクス  
(加古川市立少年自然の家<sup>1</sup>、北大院工<sup>2</sup>) 福澄孝博<sup>1</sup>, 田地川浩人<sup>2</sup>

Direct Ab Initio MD Study on the Ionization of Micro-hydrated Formanilide  $FA(H_2O)_n$   
( $n=1-3$ )

(Kakogawa city Youth Outdoor Learning Center and Hokkaido Univ.) Takahiro Fuuzumi and Hiroto Tachikawa

■ 諸言 ■

水分子は生体内で非常に重要な役割を担っている。例えば、タンパク質の立体構造の安定化や酵素機能の発現、タンパク質間の分子認識等に関与していることが知られている。そのため、宇宙線等の外部刺激による DNA 損傷を考える場合、常に水和を考慮したモデルの構築が必要となる。

本研究では、水和したアミノ酸残基やペプチド鎖への宇宙線の照射効果を明らかにするため、ペプチド結合のモデルである trans-formanilide (FA) Kakogawa city Youth Outdoor Learning Center 用いて研究を行った。具体的には FA の少数水和クラスターの溶媒和構造、およびイオン化ダイナミクスについて研究し、損傷ダイナミクスの理論モデルを構築した。

■ 計算方法 ■

$FA(H_2O)_n$  ( $n=1-3$ ) のイオン化ダイナミクスを、direct ab initio 分子動力学計算により行った [1, 2]。まず、中性の水和ペプチド  $FA(H_2O)_n$  ( $n=1-3$ ) を 10K の温度で 3 ps 熱浴状態とし、構造および初期運動量ベクトルを発生させた。この計算は、B3LYP/6-311G(d, p) レベルで行った。これらの構造 (核座標) および運動量ベクトルを各原子の初期条件とし、垂直イオン化したカチオンポテンシャル面上でのトラジェクトリー計算を行った。

■ 結果と考察 ■

中性  $FA(H_2O)_3$  の最適化構造を、図 1 に示す。水分子は、三つの結合部位に水素結合により水和した。それぞれの水分子の結合サイトを、N-H、C=O、および架橋ブリッジサイトと呼ぶ。N-H および C=O サイトにおける水分子は、それぞれ、-NH-CO-ペプチド結合の NH 基および C=O 基に結合して

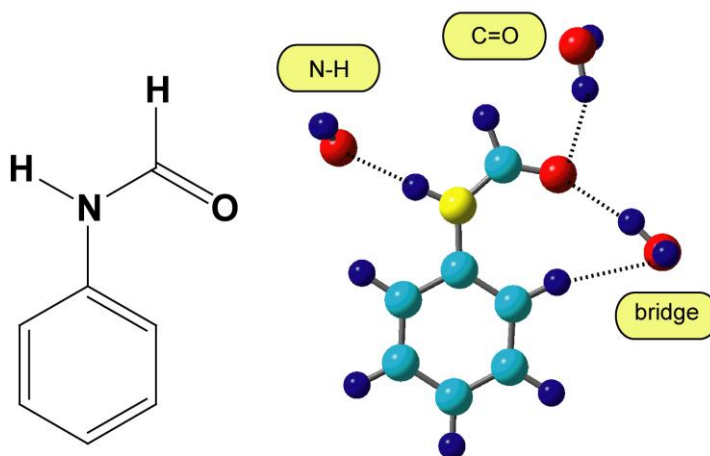


図 1 水和ホルムアミド(水和ペプチドのモデル分子)の構造と水分子の結合サイト。MP2/6-311++G(d,p) 計算による最適化構造。

いる。架橋ブリッジサイトにおける水分子は、C=O カルボニル基の酸素と芳香環の水素原子との橋渡しをしている構造を取っている。

本研究では、これら三つの中性 FA ( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$  ( $n=1-3$ ) の各最適化構造から垂直イオン化し、その後のトラジェクトリーをそれぞれ追尾した。図 2 に水 3 分子が付加した水和ペプチドのイオン化後のスナップショットを示す。イオン化後、NH サイトの水分子は、移動せず、そのサイトにとどまり、振動するのみであった。これに対し、C=O および架橋サイトの水分子は、イオン化後、大きく移動した。C=O サイトの水分子は、N-H サイト側に大きく移動し、500 fs 後に N-H サイトの水分子とダイマー形成した。

架橋サイトの水分子は、イオン化後、ベンゼン側に移動し、大きくベンゼン環のふちを周回運動的に移動したのち、1600 fs 後に、水 3 量体を生成した。これらの計算結果に基づき、反応のモデルを構築した。

[1] Tachikawa, H. ; Fukuzumi, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 5881-5887 (2011).

[2] Tachikawa H., Fukuzumi, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 15399 - 15405 (2010)

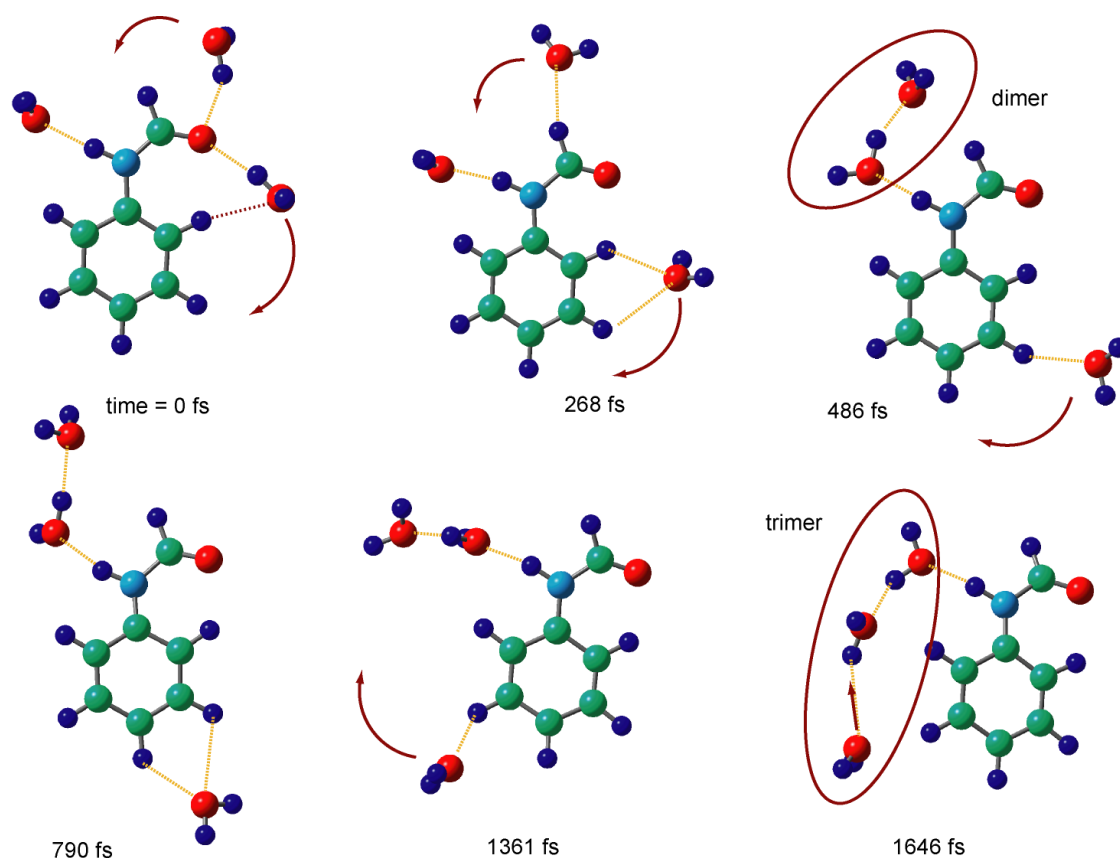


図 2 水和ホルムアミド(3水和体)のイオン化後のスナップショット。構造と水分子の結合サイト。B3LYP/6-311G(d,p)計算によるトラジェクトリー。

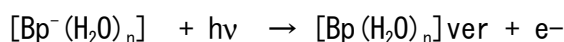
3P086

水和ベンゾフェノン・フルオレノンの励起3重項ダイナミクス：  
ダイレクト・アブイニシオ MD 法 によるアプローチ  
(北大院・工) 井山 哲二, 加藤 晃一, 田地川 浩人

Direct Ab Initio MD Study on the Triplet State Dynamics of Micro-solvated  
Benzophenone and Fluorenone  
(Hokkaido Univ.) Tetsuji Iyama, Koichi Kato and Hiroto Tachikawa

■緒言■ 溶媒和構造は、溶質の電子状態によって、大きく変化する。ベンゾフェノンは、C=Oカルボニル基を持つ分子の中で、最も溶媒効果の研究がされている分子の一つである。ベンゾフェノン分子を、気相中から極性溶媒へ入れる事により、n- $\pi^*$ 遷移は、ブルーシフトし、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移は、レッドシフトする。ベンゾフェノンは、この2つの遷移のシフトが同時に観測される最もシンプルな分子である。また、電子親和力も比較的大きいため、アニオンの遷移も観測可能であり、中性およびアニオンの吸収スペクトルの研究にもすぐれている。

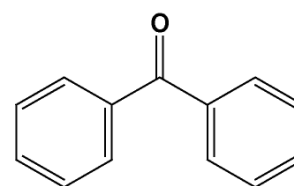
以前我々は、ベンゾフェノン(Bp)アニオンラジカル-水クラスターの光電子脱離後のダイナミクスを Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD)法で研究した。ベンゾフェノン-水クラスターが電子補足した時間をゼロとし、



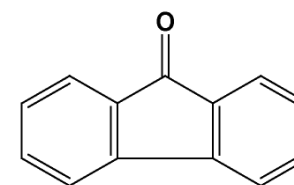
その後の溶媒和ダイナミクスを Bp の吸収スペクトル変化として追尾した。すなわち、実時間での溶媒和ダイナミクスを観測することになる。その結果、 $\text{Bp}^-(\text{H}_2\text{O})$  1:1 錯体の場合、(1)n $\pi^*$ ,  $\pi\pi^*$  遷移は、それぞれ、時間とともに blue-shift する、および(2)吸収スペクトルのシフトは、100-200 fs のタイムスケールで起こる、ことが明らかとなった。

本研究では、ベンゾフェノン (または、フルオレノン) と水 (またはメタノール) からなるクラスターを初期構造に取り、励起3重項状態への遷移によって引き起こされる溶媒和ダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ MD 法により明らかにする。特に、溶媒和シェル完成までのタイムスケールのクラスターサイズ依存性を明らかにする。

■計算方法■ まず、ベンゾフェノンと水の錯合体  $\text{Bp}(\text{H}_2\text{O})_n$  (n=0-3) の構造を最適化した。計算は、B3LYP/6-31G(d)、B3LYP/6-311G(d,p)および B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。ダイナミクス計算は、B3LYP/6-31G(d) レベルでの Direct ab-initio Molecular Dynamics (MD) 法 [1-2] にて行った。温度の揺らぎの効果は、10 K の温度の ab-initio MD 計算にて考慮し、Franck-Condon 領域での構造を発生させた。その中から、数点をサンプリングし、励起3重項への励起によって引き起こされる溶媒和過程をエネルギー一定の Direct ab-initio MD 法にて追尾した。



Benzophenone



Fluorenone

## ■結果と考察■

励起 3 重項への励起後のスナップショットを、図 1 に示す。カルボニルからの水の距離は、時間とともにほとんど変わらないが、ベンゼン環からの距離は、変化する。時間ゼロで、2.351 Å であるのに対し、376fs 後では、2.561Å へ伸び、水和構造の変化が見られた。これに対し、ベンゾフェノンに対する水の位置座標である角度( $\phi$ )が、150 度から 110 度まで大きく変化した。これは、基底状態でカルボニルの  $n$  軌道に配向していた水分子が、3 重項励起により、 $\pi^*$ 軌道へ再配向することを示している。

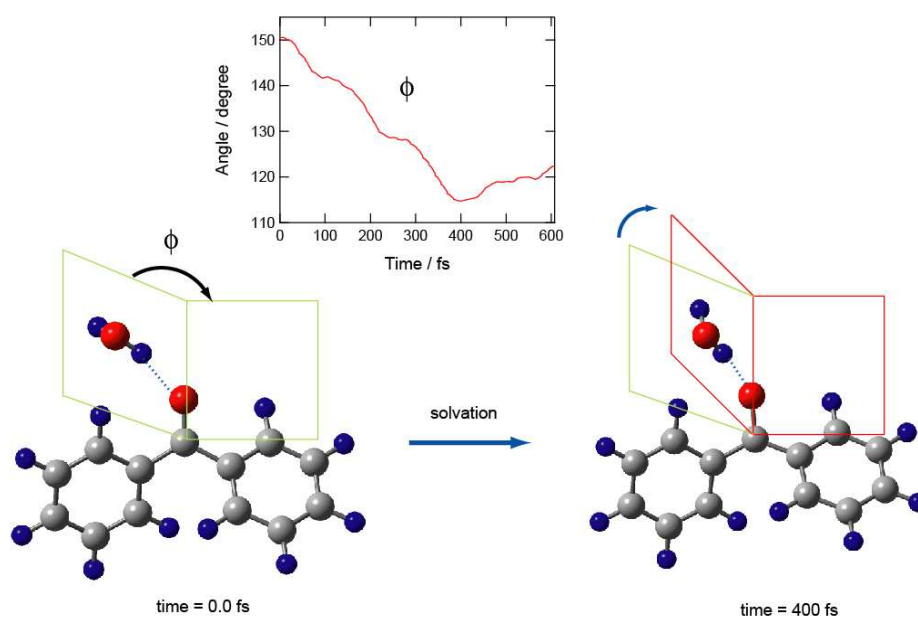


Figure 1. Snapshots of Bp(H<sub>2</sub>O) following the electronic excitation of Bp(H<sub>2</sub>O) to T<sub>1</sub> state calculated by means of direct ab-initio MD method.

S<sub>1</sub> から T<sub>1</sub> へ遷移した点でのエネルギー直後の時間をゼロとし、溶媒和形成へ向かう構造変化にともなうポテンシャルエネルギーの経時変化を解析した。ポテンシャルエネルギーは、遷移後、急激に低下する。これは、ベンゾフェノンの C=O カルボニルの距離が変化したためである。その後、周期的にエネルギー変化した。講演では、ベンゾフェノンの励起 3 重項への遷移後の構造および電子状態の変化を議論すると共に、フルオレノンとの比較を行う。

## References

1. H. Tachikawa, T. Iyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5806-5812 (2002).
2. H. Tachikawa, T. Iyama, K. Kato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6008-6014 (2009).

3P087

グラフェン表面とエチレンカーボネートの相互作用と拡散挙動

(北海道大院・歯<sup>1</sup>, 北海道大院・総合化<sup>2</sup>) 阿部 薫明<sup>1</sup>, 亘理 文夫<sup>1</sup>, 田地川浩人<sup>2</sup>

Interaction and diffusion behaviors of Ethylenecarbonate on Graphene Surface

(Hokkaido Univ.) Shigeaki Abe, Fumio Watari and Hiroto Tachikawa

■ 諸言 ■

カーボン材料、リチウム（原子およびイオン）および溶媒分子の相互作用は、リチウム2次電池、燃料電池、およびイオンセンサー工学など様々な分野で重要な役割を演じる。特に、機能的カーボンナノチューブと溶媒分子との相互作用は、ナノスケールのバイオセンサーとして、今後の発展が見込まれる重要な相互作用であり、いくつかの研究が行われている。また、カーボン負極材料とリチウムおよびエチレンカーボネート (EC) との3元系の相互作用 (図1参照) の解明は、高性能のリチウム2次電池の開発において、避けては通れない課題である。しかしながら、これらの相互作用についての情報は、系が複雑である故、現在のところほとんどない。本研究では、密度汎関数法およびアブイニシオMD (AIMD) 法を用いて、グラフェン、溶媒分子、およびリチウムイオン（原子）との相互作用を理論的に研究した[1, 2]。特に本講演では、溶媒和されたリチウムイオンの電子授受に伴う、溶媒和構造および電子状態の変化を AIMD 法で追尾した結果について報告する。

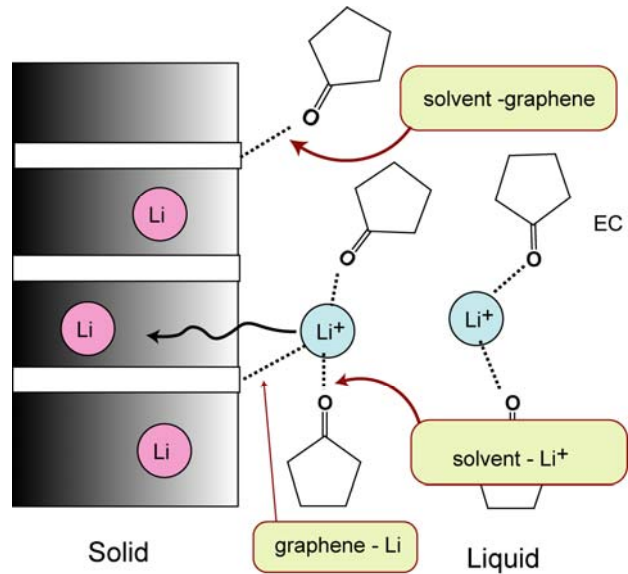


図1 カーボン負極材料とリチウムおよびエチレンカーボネート(EC)との3元系の相互作用

■ 計算方法 ■

リチウムイオンの溶媒和構造  $\text{Li}^+(\text{EC})_n$  ( $n=0-6$ ) を、B3LYP/6-311++G (d, p) 法で最適化し、結合エネルギーを計算した。この計算により、リチウムイオンへの EC 分子の配位数を決定した。次に、 $\text{Li}^+(\text{EC})_n$  ( $n=1-4$ ) の電子捕捉化ダイナミクスを、direct AIMD 分子動力学計算により行った[3-5]。

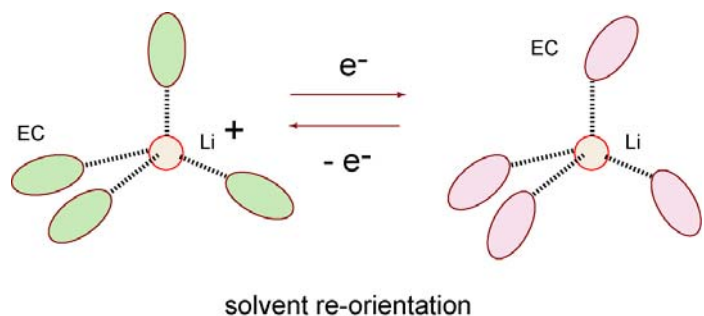


図2. 溶媒和されたリチウムイオンの電子授受に伴う溶媒和構造変化(模式図)



まず、リチウムイオンの溶媒和状態を 10K の温度で 3 ps 熱浴状態とし、構造および初期運動量ベクトルを発生させた。この計算は、B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。これらの構造（核座標）および運動量ベクトルを各原子の初期条件とし、垂直電子付加した中性ポテンシャル面上でのトラジェクトリー計算を行った。

### ■結果と考察■

リチウムイオン-EC 4 配位錯体の電子捕捉後のポテンシャルエネルギーおよび分子間距離の時間発展を図 3 に示す。ポテンシャルエネルギーは、電子捕捉後に急激に低下する。これは、リチウムイオンから原子へと変化した ( $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ ) ことにより、溶媒和構造が、急激に変化したためである。分子間距離の経時変化より、一つの EC 分子がリチウムの接近する ( $R_1$  の低下) のに対して、3つの EC 分子は、急激に遠ざかる ( $R_2, R_3$ , および  $R_4$  の変化)。最終的には、リチウム原子は 1つの EC 分子と強く結合し、イオン対を形成する (図 4)。これらの計算結果に基づき、反応のモデルを構築した。

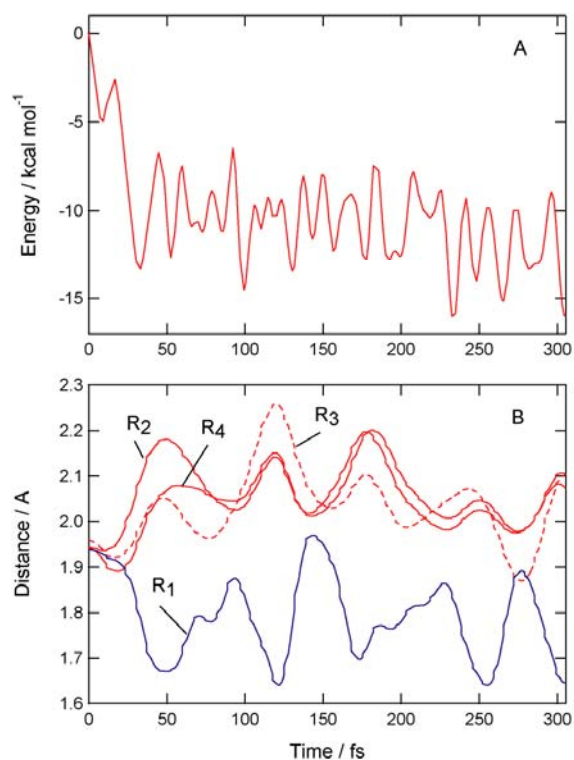
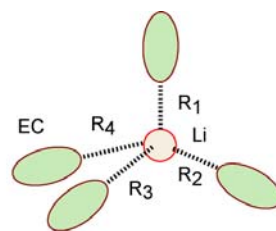


図 3. 溶媒和されたリチウムイオンの電子捕捉後の経時変化: (A) ポテンシャルエネルギー、(B) 結合距離

[1] Abe, S.; Watari, F.; Tachikawa, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, 51, 01AH07.

[2] Abe, S.; Nagoya, Y.; Watari, F.; Tachikawa, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2010**, 49, 06GJ131.

[3] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 20406.

[4] Tachikawa, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 513, 94.

[5] Tachikawa, H. ; Fukuzumi, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 5881.

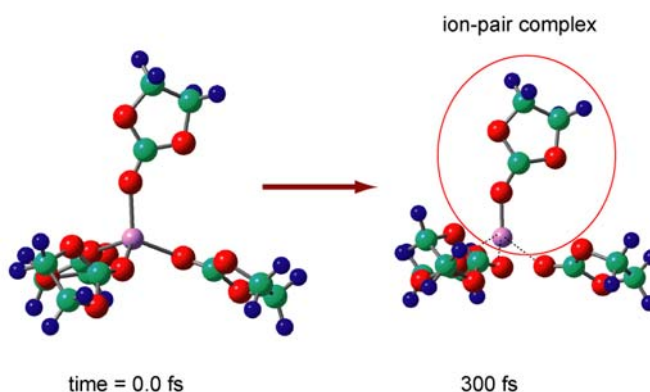


図 4. 溶媒和されたリチウムイオンの電子捕捉前後の構造変化



## シクロヘキサジエン、ヘキサトリエン間の光異性化反応における選択制の理論的研究

(上智大院理工<sup>1</sup>, 京都大学福井謙一記念研究センター<sup>2</sup>) 太田亜由美<sup>1</sup>・石田俊正<sup>2</sup>・南部伸孝<sup>1</sup>Theoretical study of selectivity mechanism on photoisomerization reaction  
between cyclohexadiene and hexatriene(Sophia Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ. Fukui Institute for Fundamental Chemistry<sup>2</sup>) Ayumi Ohta<sup>1</sup>, Toshimasa Ishida<sup>2</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

## 【序論】

光照射により物質の物性が可逆的に変化する現象・フォトクロミズムを起こす分子として良く知られるジアリールエテンは、構造内に含まれるヘキサトリエン骨格が閉環しシクロヘキサジエン型に変化する。ジアリールエテンに限らず、多くのフォトクロミック分子の反応中心であるシクロヘキサジエン(CHD)、ヘキサトリエン(HT)間の光異性化反応は単なるフォトクロミズムのモデルとしてだけではなく、超高速フォトクロミックの代表例としても注目されてきた。

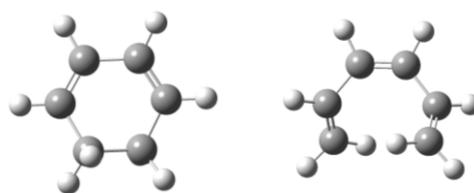


図1 シクロヘキサジエン(左)とヘキサトリエン(右)の構造

これまでに CHD、HT 間の光異性化反応については気相中の実験が多数行われ、CHD:HT 生成比や状態変化の時間が観測されている。[1,2,3]。また、2006年 H. Tamura らの理論的研究ならびに、2010年 J. B. Schönborn らの理論研究では2自由度モデルにおける量子化学計算が行われ、CHD が光照射により  $S_1$  状態へ励起されたのちに非断熱遷移する過程を解析し、CHD と HT が生成する際の選択性についての考察・実験結果との比較が成された[4,5]。

本研究では、全自由度 (42 自由度) を考慮し、量子化学計算を行いながら非断熱動力学を行う古典軌道ホップ法(TSH 法)を用い、CHD の電子基底状態( $S_0$ )から第1励起状態( $S_1$ )及び第2励起状態( $S_2$ )への垂直励起による光異性化過程の理論的解明を目指す。

## 【方法】

光を吸収する前の分子の初期座標および運動量は、 $S_0$  状態における最適化された分子構造を基に調和振動子解析の結果を用い Wigner 分布を仮定した。さらに、得られた Wigner 分布に基づき、乱数を発生させ決定した。古典軌道の時間発展法には、速度ベレ法を用いた。二つの電子状態が近接した場合、電子状態間の非断熱遷移による遷移確率は、Zhu-Nakamura 公式を用いた。また、約 70 個の初期状態を発生させ、統計情報を求めた。一方、量子化学計算には多配置自己無撞着場法(MCSCF)計算を行い、基底関数には Dunning らの cc-pVDZ を用いた。すべての量子化学計算は、量子化学計算プログラムパッケージ MOLPRO2010 を用いた。

## 【結果】

$S_1$  状態へ励起させた場合、最終生成物の生成比 CHD:HT は 5:5 となった。CHD, HT は約半数の割合でそれぞれ生成した。典型的な古典軌道を選び、時間経過に沿って分子の構造を解析すると CHD から HT に変化する際には C5-C6 結合が切れ、C5-C6 炭素間距離が広がった後、C2-C3 結合を軸としたねじれ運動が生じることが分かった。

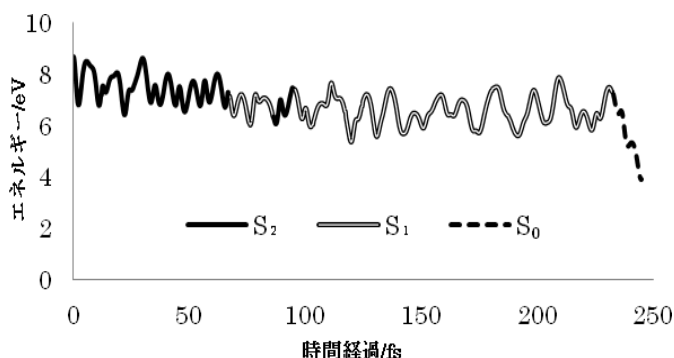


図2 TSH 計算した典型的な古典トラジェクトリの一例

また、この結果は H. Tamura ら、J. B. Schönborn らの結果を再現するものとなった。その一方、 $S_1 \rightarrow S_0$  非断熱遷移が起きるまで時間がかかる反応経路が見いだされその軌道を解析すると、C2-C3 結合を軸とした 360 度ねじれ運動が起こることが判明した。これは後に述べる、 $S_2$  状態への光遷移後の緩和でも見られる現象である。

$S_2$  状態へ励起させた場合では、CHD:HT は 1:9 となり、ほとんどの古典軌道で HT が圧倒的に多く生成するという結果となった。この結果により、励起先を変えることにより生成物をコントロールが可能であると示唆される。

また、典型的な古典軌道を選び、時間経過に沿って分子の構造を解析すると、ほぼすべての古典軌道で単純な開環-閉環反応ではなく、C2-C3 結合を軸とした 360 度ねじれ運動が見られた。これは  $S_1$  状態への光励起ではごく一部にしか見られなかった現象である。360 度の回転を伴うことから、 $S_2$  状態への光励起では緩和過程で結晶構造が壊れ、呈色は起こらない可能性が考えられる。また、 $S_1$  状態への光励起でも極稀に結晶構造が壊れる可能性を示唆している。

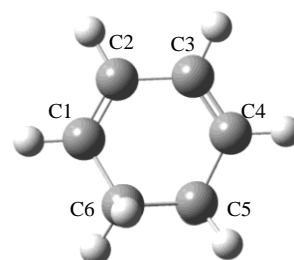


図3 CHD 炭素番号

#### 【参考文献】

- [1] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuß, W. E. Schmid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 172 (2009)
- [2] C. Ruan, V. Lobastov, R. Srinivasan, B. Goodson, H. Ihee, A. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 7117 (2001)
- [3] J. L. White, J. Kim, V. S. Petrović, P. H. Bucksbaum, *J. Chem. Phys.* **136**, 054303 (2012)
- [4] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (2006).
- [5] J. B. Schönborn, J. Sielk, B. Hartke, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 4036 (2010)

## メタノール 2 価カチオン内での中性水素分子のマイグレーション

(東大院理<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>) 中井克典<sup>1</sup>, 加藤 毅<sup>1</sup>, 河野裕彦<sup>2</sup>, 山内 薫<sup>1</sup>Migration of neutral H<sub>2</sub> in methanol dication(School of Science, The University of Tokyo<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Tohoku University<sup>2</sup>)Katsunori Nakai<sup>1</sup>, Tsuyoshi Kato<sup>1</sup>, Hirohiko Kono<sup>2</sup>, and Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>

【序】炭化水素分子がパルスレーザーとの相互作用によって多価カチオンとなると多様な核の運動が誘起される。なかでも分子内で高速に起こる水素原子の移動過程は水素マイグレーションと呼ばれ、注目されている [1, 2]。解離フラグメントイオンのコインシデンス計測から、クーロン爆発を起こす直前の親カチオンの価数が同定されるばかりでなく、おおまかな幾何学的構造が推定されてきた。しかし分子内を移動するものがプロトンなのか水素原子であるのか、あるいは複数の原子が同時に移動しているのかについては、明確な結論が出ていない。本研究では、メタノール 2 価カチオンが生成した後の核の運動と各原子の部分電荷の時間変化を、第一原理分子動力学計算によって追跡した。

【第一原理分子動力学計算】一部の水素原子を重水素置換した中性メタノール (CD<sub>3</sub>OH) の位相空間上での配置を 300 K における正準集合となるように、メトロポリス法により 10,000 配置生成した。得られた配置からランダムに選択した 1,000 配置を 2 価カチオンの初期配置とした。核の運動は各時刻での分子構造を使った量子化学計算によってポテンシャルの勾配を求め、速度ベレ法によって数値的に計算した。時間刻み幅は 0.1 fs とし、最大 300 fs まで計算した。フラグメント間距離が 10 Å 離れた場合には、解離反応が完了したものとみなして計算を打ち切った。

【結果と考察】1,000 本のトラジェクトリーを計算した結果を表 1 に示す。1,000 本のトラジェクトリーのうち、10 本が炭素側から O 原子側へと D 原子を一つ移動させ CD<sub>3</sub>OH<sup>2+</sup>の構造をとった。これらの中で 5 本は酸素側に移動した D 原子を最終的に D<sup>+</sup>として放出し、残りの 5 本は 300 fs の時点でも CD<sub>2</sub>OHD<sup>2+</sup>の構造を保持したままであった。

HD<sub>2</sub><sup>+</sup>を放出するトラジェクトリーは 13 本であった。そのうちの 1 つのトラジェクトリーのスナップショット、ならびに電荷の時間変化を図 1 に示す。メチル基から放出された中性の D<sub>2</sub>が残りの CDOH<sup>2+</sup>からやや離れた位置(3 Å 程度)を移動し、最終的に酸素側に存在していたプロトンを引き抜くことで HD<sub>2</sub><sup>+</sup>を形成していることが分かる。

D 原子が O 原子側に移動するトラジェクトリーよりも、中性 D<sub>2</sub>分子が O 原子側に移動するものの方が多くあったことから、中性 D<sub>2</sub>分子も水素マイグレーション過程の移動単位となり得ることが示唆される。

表 1. CISD/6-311G(2d,p)を用いて計算された CD<sub>3</sub>OH<sup>2+</sup>の解離反応の収率

Pathway	yield (%)
CD <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> + D <sup>+</sup> (from CD <sub>3</sub> OH <sup>2+</sup> )	67.0
CD <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> + D <sup>+</sup> (through CD <sub>2</sub> OHD <sup>2+</sup> )	0.5
CDOH <sup>2+</sup> + D <sub>2</sub>	13.5
COH <sup>+</sup> + D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	12.3
CDO <sup>+</sup> + HD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.3
H <sup>+</sup> + DCO <sup>+</sup> + D <sub>2</sub>	2.8
CD <sub>3</sub> OH <sup>2+</sup> at 300 fs	2.0
CD <sub>2</sub> OHD <sup>2+</sup> at 300 fs	0.5

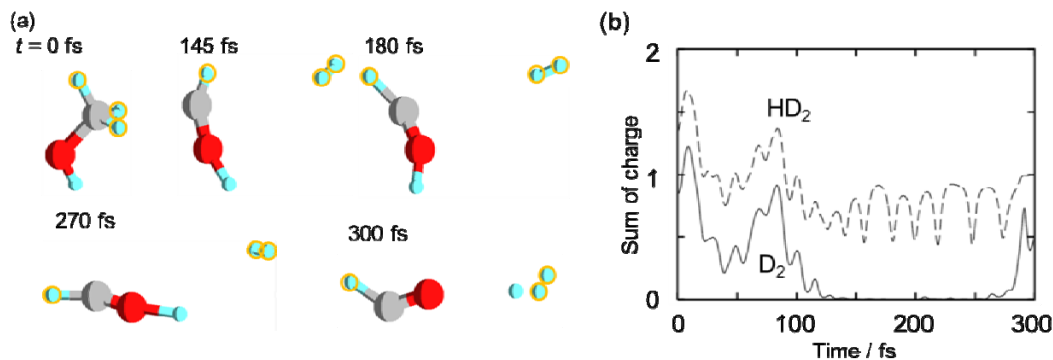


図1. (a) CISD/6-311G(2d,p)を用いて計算された  $\text{HD}_2^+$  脱離反応の各時刻  $t$  におけるスナップショット。(b) 炭素側から酸素側へ移動する  $\text{D}_2$  部分の Mulliken 電荷の和の時間変化(実線) および脱離する  $\text{HD}_2$  部分の Mulliken 電荷の和の時間変化(破線)。

本研究で得られた  $\text{HD}_2^+$  は全て中性  $\text{D}_2$  分子が C 原子側から O 原子側に移動した後に形成したものであり、H/D の水素交換反応後に C 原子側から放出されるものはなかった。この計算結果は実験で観測されている  $\text{HD}_2^+$  が、中性  $\text{D}_2$  分子の C 原子側から O 原子側への移行反応の後に放出されていることを示めている。

D 原子が C 原子側から O 原子側へと移動する水素移動反応や、 $\text{D}_3^+$  を放出する反応においても、中性  $\text{D}_2$  分子が一時的に形成された後に反応が起きていることが、他のトラジェクトリーの解析より明らかになった。そこで中性  $\text{D}_2$  分子がどの程度の時間、2 価カチオン内において形成されているのかを定量的に評価するために、2 つの D が中性  $\text{D}_2$  分子として 2 価カチオン内に形成されている時間  $t_0$  をトラジェクトリー毎に求めた。そのヒストグラムを図 2 に示す。2 価カチオン内で 2 つの D 原子の距離が  $1.1 \text{ \AA}$  以下、2 つの D 原子の電荷の和が  $+0.2$  以下、かつ、CO の中点と  $\text{D}_2$  の中点の間の距離が  $5 \text{ \AA}$  以下という条件が満たされた時、中性  $\text{D}_2$  分子が形成されていると判断した。図 2 の領域(i)を見ると中性の  $\text{D}_2$  が存在した時間が  $5 \text{ fs}$  以下のものが全体の 63 % を占めた。この  $\text{D}_2$  の存在時間が短いトラジェクトリーのうちの 99% は、 $100 \text{ fs}$  以内に 2 つの D 原子のうちの 1 つが  $\text{D}^+$  となって、残りのカチオン部分との距離が  $10 \text{ \AA}$  以上離れるものだった。領域(ii)では全トラジェクトリーの残りの 37 % が  $235 \text{ fs}$  までの範囲にわたり幅広い分布を示していた。すなわち 2 価メタノールカチオンは中性  $\text{D}_2$  分子の部分構造を内包したまま、解離をせずに、 $200 \text{ fs}$  を越えて存在できることを示している。

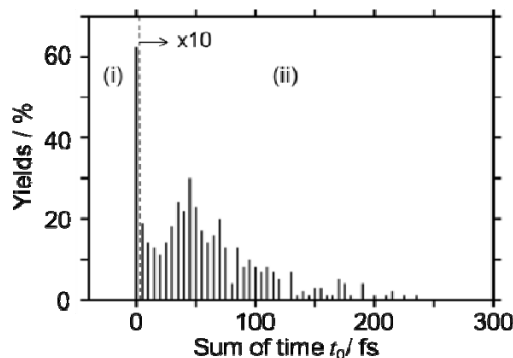


図2. 中性  $\text{D}_2$  分子として形成されている時間  $t_0$  の分布

近年、エタンの 2 価カチオン内において水素分子が分子内の回転部位となることを示唆する観測結果が報告されている [3]。このことは、他の炭化水素分子においても、その 2 価カチオン内において中性の水素分子が一時的に形成され、分子内を移動して水素マイグレーションが起こる可能性を示すものである。

【参考文献】 <sup>1</sup>H. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* 469 (2009) 25. <sup>2</sup>K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 104302. <sup>3</sup>R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.M. Weitzel, K. Hoshina, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 204309.

## 第一原理非調和振動分光計算の分子クラスターへの応用

<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理) <sup>1</sup>谷 亮輔, <sup>1</sup>原 潤 祐, <sup>2</sup>武次 徹也

Ab initio vibrational frequency calculations for intermolecular vibrational modes of molecular cluster

(Hokkaido Univ.) Ryosuke Tani, Yu Harabuchi, Tetsuya Taketsugu

## 【序論】

多原子分子の振動スペクトルは、調和近似の範囲では平衡構造におけるポテンシャル曲面の二次微分に基づき比較的簡単に見積もることができるが、実測値と定量的比較を行うためにはポテンシャル曲面の非調和性を考慮する必要がある。簡便には電子状態の計算レベルに応じたスケール因子を調和振動数にかけることにより実測値と比較・議論されてきたが、近年の分子振動理論の進展と計算機性能の向上により、第一原理非調和振動分光計算が現実のものとなってきた。実測の基本振動数は振動基底状態と振動励起状態のエネルギー差に相当するので、理論計算で基本振動数を見積もるには振動 Schrödinger 方程式を解いて固有状態を求めればよい。第一原理非調和振動分光計算では、振動 Schrödinger 方程式を解く際の求積点のポテンシャルを直接 ab initio 計算で求める (direct 法) [1]。direct 法では、ポテンシャル曲面の非調和性が高精度に取り込まれる一方で多数の ab initio 計算が必要となるため、計算コストがネックとなる。コスト削減の方策として、多原子分子の平衡構造に対し基準座標の四次多項式によるポテンシャル曲面 QFF(quartic force field)を自動生成し、VSCF/cc-VSCF 計算に用いるコードが GAMESS に実装され[2]、広く利用されるようになってきている。

非調和振動分光計算の問題点の一つとして、分子クラスターにおける分子間振動モードの振動数の過大評価があげられる。調和振動数は平衡点におけるポテンシャル二次微分で決まるが、非調和振動分光計算では基準座標で決まる求積点をデカルト座標表示に基づき分子座標に変換して ab initio 計算を行うため、分子が互いに回転して配向を変えるようなモードにおいても原子は曲線的ではなく直線的に変位させることになり、求積点のポテンシャルが過剰に高く見積もられることが原因とされる。Gordon らは、基準座標を内部座標表示にして各原子の変位を曲線的に取り扱う方法を提案しているが[3]、その適用可能性については十分には調べられていない。

## 【理論・計算】

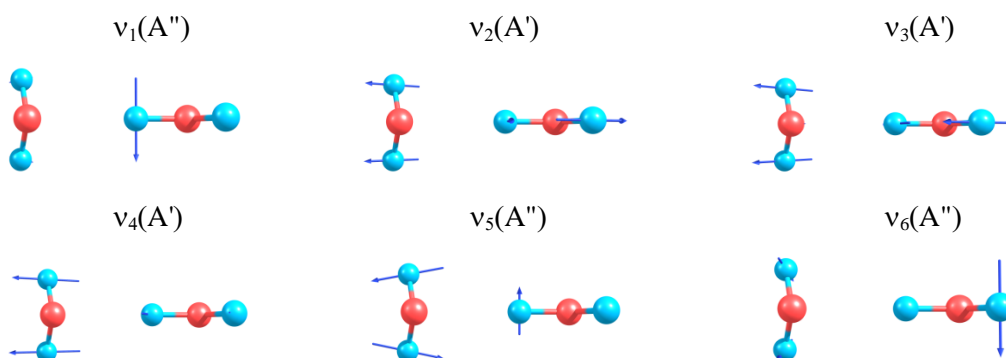
本研究では、分子クラスターの分子間モードにも適用可能な非調和振動計算手法を確立することを目指し、展開係数を決める際に内部座標による差分を導入することによりモードの特徴をより反映した QFF を生成し、非調和振動計算に適用することとした。計算対象として、原子の回転的動きを伴う振動モードを持つ HNO<sub>2</sub> と HNO<sub>3</sub>、および(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と(HF)<sub>2</sub> を選び、構造最適化・基準振動解析・非調和振動計算を行った。非調和振動計算には GAMESS に実装されている VSCF/cc-VSCF 法を適用し、direct 法、QFF 法の各々に対し、基準座標をデカルト座標表示と内部座標表示に設定した場合について計算を行った。また、非調和振動数に対するアプローチとして ab initio 分子動力学 (AIMD) 法を用いた手法[4]についても検討した。(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> および(HF)<sub>2</sub> について、分子間振動のモードに  $h\nu$  に相当するエネルギーを与え、時間に沿ったポテンシャル変化をフーリエ変換することにより、振動数を見積もった。計算レベルは RHF、MP2、基底関数には Sapporo-DZP+dif、TZP+dif を用い、すべての計算は GAMESS で行った。

## 【結果】

HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>については、QFFの生成にデカルト座標ではなく内部座標を使うことで明らかな改善がみられた。(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、(HF)<sub>2</sub>については、内部座標の取り方やQFF生成のための差分のステップ幅への依存性が大きく、一部のモードについてはVSCF計算の収束性が悪かったが、デカルト座標を用いた場合に比べ計算結果の向上が見られ、計算コストもdirect法を用いた場合に比べて大幅に削減することができた。下に、水二量体の分子間振動モードの振動数の計算結果を示す。水二量体はC<sub>s</sub>対称を持ち、各モードはA'かA''に属する。調和振動数とcc-VSCF/QFF(デカルト座標)による振動数を比較すると、多くのモードで振動数が異常に増大しているが、cc-VSCF/QFF(内部座標)では比較的妥当な値を示している。しかし、一部A''のモードで改善しないモードも存在した。本手法の有効性を議論するために、direct法による計算も併せて行い、実験値を参照して計算結果の考察を行った。AIMDシミュレーションから振動数を見積もった結果については当日発表する。

表. 水二量体の分子間振動モードの振動数 (cm<sup>-1</sup>)

	調和	非調和(cc-VSCF/QFF)	
		デカルト座標	内部座標
v <sub>1</sub> (A'')	660	739	1092
v <sub>2</sub> (A')	403	587	374
v <sub>3</sub> (A')	202	657	220
v <sub>4</sub> (A')	169	259	198
v <sub>5</sub> (A'')	163	459	297
v <sub>6</sub> (A'')	135	235	162



## 【参考文献】

- [1] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1005 (2000).
- [2] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1383 (2004).
- [3] B. Njagic and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **129**, 164107 (2008).
- [4] T. Yamada and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 315 (2008).



3P091

### CrN 分子の電子構造

(東京農大・生物産業学部) 阪井 健男

The Electronic Structure of CrN Molecule

(Tokyo Univ. of Agriculture) Sakai Takeo

【序】CrN の電子構造の理解は、遷移金属表面上における化学反応のモデル化に欠くことができないのみならず、その電子スペクトルの分類は星間分子の同定など天文学的にも重要である。ところが、現在に至るまで実験データの蓄積が着実になされつつある一方、CrN の電子構造に対する理論的研究はごく限られている。1990 年代に発表された Harrison らによる *ab initio* MCSCF/MRSDCI を用いた計算は、その後の CrN の電子スペクトル解釈に対する出発点をもたらしたと言える。この Harrison の仕事以外の信頼すべき理論研究は、Siegbahn and Bloomsberg の CMRCI 計算<sup>②</sup>があるだけである。ただし両者とも計算対象は基底状態の平衡核配置付近に限られ、ポテンシャルエネルギー曲線は与えられていない。そこで我々は、高精度の *ab initio* CASSCF/CASPT2 理論計算による CrN の基底状態および低い励起状態のポテンシャル形状を含む電子構造の解明を試み、'09 年の分子構造討論会<sup>①</sup>でその成果と残された課題について報告した。今回は、これまで 計算例がない二重項状態に対する理論計算の結果を含めて、その後の展開について報告する。

【方法】1 電子基底系には Roos らによる ANO-RCC から Cr(21s15p10d6f4g)/[9s7p6d4f3g]、N(14s9p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g] を使用し、スカラー/1 電子的相対論的効果を Douglas-Kroll ハミルトニアン経由で取り込んだ。MO の生成には Complete Active Space SCF(CASSCF) を用いた。その際、Active Space には Cr の 4s,3d,3d',4p $\sigma$  および N の 2p を選択し、9 原子価電子を相関させる。軸対称性を確保するために、計算は C<sub>2</sub> 対称性で実行し 5 状態の State Averaging を行った。4p $\sigma$  と 3d' の取り込みに加えて、四重項 A 状態に対しては最低でも 5 状態の State Averaging(SA) がポテンシャル曲線の連続性の確保と解離の適正な記述に不可欠である。一方、2 重項 A 状態については、連続的なポテンシャル曲線を得るために 3 状態に対する SA 手続きが必要である。dynamical な電子相関の取り込みを行うため、上記 (SA-)CASSCF 波動関数を元に MultiState-CASPT2 計算を行い、最終的なポテンシャル曲線と分光定数を定める。摂動計算では IEPA ハミルトニアン(シフト値 0.25au)を用い、Intruder State を抑制するため、全計算で Imaginary Shift 法(シフト値 0.1au)を適用した。

CASPT2 および MS CASPT2 を含む全ての計算は CentOS 6.2(x86\_64)上で動作する Molcas6.4 を用いて行った。

【結果】ここでは、分校定数が知れている X, B 状態、および実験的には未確認の三番目の  $^4\Sigma^-$  と  $^4\Delta$  状態に対する CASPT2 と MS-CASPT2 分光定数を次ページの表に示し、他の理論値および実験値と比較する。比較可能な状態では、今回得られた値が実験をよく再現していることが分かる。今回計算に成功した各状態の詳細な電子構造については、討論会当日に議論す

る。一方、今回扱ったとは異なる対称性を持つ状態群( $C_2$  の四重項および二重項 B 表現、 $\Pi, \Phi$  状態)については、さらに **State Averaging** の範囲を拡大した計算を実行中である。

以上の状態のポテンシャル曲線や分光定数については、励起状態における **CASSCF/MS-CASPT2** 計算の技術的な問題点とあわせて討論会当日に議論する予定である。

CrN 分光定数・実験との比較				
状態	方法	Re (Å)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	Te (eV)
$X^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.57	927	-
	MS-CASPT2	1.57	938	
	B&S <sup>(3)</sup>	1.62	n. a.	
	Harrison <sup>(2)</sup>	1.62	854	
	実験値 <sup>(4)</sup>	<u>1.53</u>	<u>1050</u>	
(2 <sup>nd</sup> ) $B^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.71	649	2.54
	MS-CASPT2	1.69	616	2.57
	実験値 <sup>(4)</sup>	<u>1.69</u>	<u>n. a.</u>	<u>2.62</u>
3 <sup>rd</sup> $^4\Sigma^-$	CASPT 2	1.68	551	3.01
	MS-CASPT2	1.67	560	3.07
1 <sup>st</sup> $^4\Delta$	CASPT 2	1.71	609	3.40
	MS-CASPT2	1.71	611	3.44
$a^2\Sigma^-$	CASPT2	1.55	1011	0.65
	実験値 <sup>(4)</sup>	<u>n. a.</u>		<u>~0.74</u>
1 <sup>st</sup> $^2\Delta$	CASPT2	1.54	1078	1.37

#### 【文献】

- (1) 阪井健男, 分子構造総合討論会 2009.
- (2) J.F.Harrison, Chem.Rev.2000,100,679,および引用文献.
- (3) M.R.A.Bloomberg and P.E.M Siegbahn, Theor. Chim. Acta, 1992, 81, 365.
- (4) C.Zhou, W.J.Balfour, C.X.W.Qian, J.Chem.Phys 1997,107,4473, および引用文献.

3P092

*ab initio* 経路積分法を用いたミュオン超微細結合定数の評価：  
エチルラジカルへの応用

(横浜市立大学) 山田 健太、川島 雪生、立川 仁典

Muon-Electron Hyperfine Coupling Constants of Muonium-Substituted Ethyl Radicals:  
An *Ab Initio* Path Integral Simulations Study

(Yokohama City Univ.) Kenta Yamada, Yukio Kawashima, Masanori Tachikawa

E-mail: ykenta@yokohama-cu.ac.jp

## 序

ミュオンは、電子と同様に、フェルミ統計に従い、 $-1$  の電荷をもつ荷電レプトンである。さらに、電子( $e^-$ )における陽電子( $e^+$ )のように反粒子をもち、それぞれネガティブミュオン( $\mu^-$ )とポジティブミュオン( $\mu^+$ )と呼ぶことができる。ミュオンの質量は、電子に比べて200倍以上重く、プロトンに比べて9倍程度軽い。この性質から、ヘリウム原子核とネガティブミュオンおよび電子の束縛状態( $\text{He}^{2+}\mu^-e^-$ )はプロトンの最重量同位体  $^4\text{H}$ 、またポジティブミュオンと電子の束縛状態 ( $\mu^+e^- \equiv \text{Mu}$ 、ミュオニウム) は、最軽量同位体  $^0\text{H}$  とみなすことができる。このようなミュオンの性質を利用することで、通常の電子やプロトンでは現れない新しい化学的な振る舞いが見いだされるものと期待されている。

プロトンの3.18倍の磁気モーメントをもち、磁気環境に敏感であるミュオンは、磁性に関する微視的なプローブとして適しており、また NMR (nuclear magnetic resonance)や ESR (electron spin resonance)のように熱平衡を考慮する必要なく、ほぼ100%スピン偏極させたままサンプルに当てることが可能である。このような性質を利用することで  $\mu\text{SR}$  (muon spin rotation/relaxation/resonance)が開発され、ミュオンの磁気双極子モーメントと電子スピンの相互作用に起因するスペクトル構造である hyperfine structure が、気相・液相・固相に関わらず観測されるようになった。そして、スペクトルの分割の大きさを表す hyperfine coupling constant (HFCC)から、不対電子の分布に関する情報を得ることができる。

ミュオンが関わる HFCC を理論的に評価する場合、ミュオン自身の軽い質量のために、点電荷では十分な記述ができないと考えられる。また HFCC は温度依存性があることから、本研究では、温度効果ならびに原子核とミュオンの量子揺らぎを考慮できる *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[1]を用いて、気相における、メチル基の H 原子1つを Mu 置換したエチルラジカル[2-5]を適用例として、その HFCC の評価を行った。

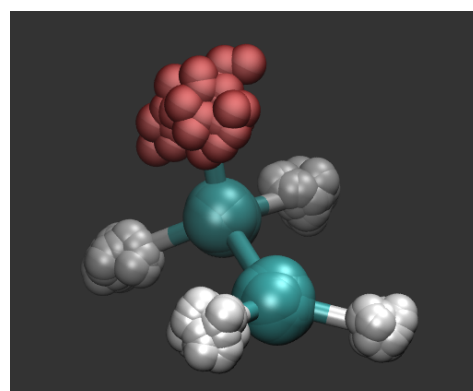
## 計算方法

PIMD 計算では、量子粒子  $N$  個をそれぞれ  $P$  個の古典粒子 (ビーズ) として扱うことによ

り、粒子の量子揺らぎを表現する。本研究では Mu 置換エチルラジカルに対して、温度：300 K、ビーズ数：64、虚時間刻み：40 asec とし、50,000 ステップの PIMD 計算を行った。このときのポテンシャル計算には、高精度電子状態計算との比較から O3LYP/6-31G(d,p)レベルを採用した。また HFCC の計算には、PIMD 計算の結果から取り出した数千配置を用いた。一方、比較のためにエチルラジカルでも、温度：300 K、ビーズ数：16、虚時間刻み：100 asec で、50,000 ステップの PIMD 計算を行った。

## 結果と考察

*ab initio* PIMD 計算で得られた代表的な Mu 置換エチルラジカル構造のスナップショットを示す (図)。プロトンにおけるビーズの拡がり比べて、ポジティブミューオンにおけるビーズの拡がりが大きくなっていることが分かる。PIMD 計算結果の解析から、C-Mu 距離の期待値は C-H 距離の期待値より長いことが分かった。これは結合距離に対するポテンシャルがもつ非調和性のもとで、質量の大きさの違いによるものである。また、これまで実験と理論から言及されているように[2-5]、300 K では C-C 軸周りの回転は、ほぼ自由回転であるという結果が得られた。



図：PIMD 計算による Mu 置換エチルラジカルのスナップショット。ただし、ピンクがミューオン、白色がプロトン、シアンが C 原子核を表す。

この回転については、実験結果に基づいた解析から、Mu 置換によってエチルラジカルの回転障壁が 10 倍以上大きくなることが知られている[4, 5]。この C-Mu(C-H)距離と回転障壁に関する相関は、一見、直観に反するように思える。そこで現在、化学的な観点から解析を行い、定量的な説明の構築を試みている。また HFCC は、C-C 軸周りの回転によって生じる様々な配座で求められる値の平均によって評価する必要がある。

以上の解析結果の詳細は、当日報告する。

## 参考文献

- [1] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 144310. [2] (a) B. C. Webster, R. Macrae, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 18. (b) P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, S. K. Leung, D. Yu, R. F. Kifel, D. M. Garner, D. J. Arseneau, D. G. Fleming, A. Gonzalez, J. R. Kempton, M. Senba, K. Venkateswaran, S. F. J. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 241. [3] (a) R. Ramirez, J. Schulte, M. C. Böhm, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 346. (b) M. C. Böhm, R. Ramirez, J. Schulte, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2407. [4] (a) T. J. Sears, P. M. Johnson, S. Oates, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 781. (b) T. J. Sears, P. M. Johnson, J. Beebe-Wang, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9213. [5] M. J. Ramos, D. McKenna, B. C. Webster, E. Roduner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 255.

## 多重解像度多重ウェーブレット基底関数による広周波数領域に対する

## 動的分子分極率の理論算定法実装

(豊橋技術科学大学) 横井夕妃那, 加藤哲也, 関野秀男

## Dynamic polarizability evaluation using a multi-resolution

## multi-wavelet basis set for wide range of frequency

(Toyohashi University of Technology) Yukina Yokoi, Tetsuya Kato, Hideo Sekino

## 【序論】

分子分極率は物質の光学応答によって決定され、光機能材料の開発においてさまざまなプロパティを与える。分極の定量的評価には分子中の電子の量子化学が必要であり、これを基にした動的分子分極率の厳密算定においては、ガウシアン基底関数を用いたプログラムが一般的である。しかし、共鳴領域を含めた周波数帯における分極率算定には、空間より完全な表現を必要とするため、基底関数の巨大化によってその精度が保障されず、また計算コストが非常に膨大となる、という欠点が存在する。本研究では、こうした欠点に対応するため、多重解像度多重ウェーブレット基底関数を導入した分子分極率と同様の電子波動関数としての応答関数のアルゴリズムを開発した。

## 【理論】

従来のガウシアン基底関数の有する欠点を解決すべく、本研究において採用した多重解像度多重ウェーブレット (Multi-resolution Multi-wavelet:MRMW) 基底関数<sup>[1]</sup>は、実空間での局所的演算表現に優れた多項式を用いている。また MRMW 基底法は、量子化学計算による物性値予測に有効であることがわかっている。表 1 から、ガウシアン基底関数による結果では、完全系に近い計算を行うためには大きな基底関数が必要であるが、MRMW では基底関数展開に使う多項式の位数  $k=7$  でほぼ完全系へ収束するとみなすことができる。また、MRMW 基底関数では、最終物性値の精度を決定する摂動密度の誤差の閾値を設定するだけでシステムティックに精度の保障された物性値の算定が可能である。このような利点を有する MRMW 基底関数を採用するために、本研究では、MRMW 計算プログラムシステムである MADNESS<sup>[2]</sup>のアプリケーションを使用し、プログラムを開発した。

結果(ガウシアン基底関数との比較)

Hartree-Fock		DFT(SwrrE)	
Gaussian function basis		Gaussian function basis	
cc-pvdz	33.539%	cc-pvdz	39.373%
cc-pvtz	19.061%	cc-pvtz	24.224%
cc-pvqz	10.948%	cc-pvqz	15.322%
cc-pv5z	6.723%	cc-pv5z	9.916%
aug-cc-pvdz	3.690%	aug-cc-pvdz	5.128%
aug-cc-pvtz	0.852%	aug-cc-pvtz	1.629%
aug-cc-pvqz	0.496%	aug-cc-pvqz	0.276%
aug-cc-pv5z	0.102%	aug-cc-pv5z	0.334%
d-aug-cc-pvdz	0.235%	d-aug-cc-pvdz	0.330%
d-aug-cc-pv5z	0.013%	d-aug-cc-pv5z	0.014%
MRMW basis		MRMW basis	
k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.123%	k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.094%
k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.001%	k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.002%

ここで、分極率は、光入射に際する電気双極子の応答関数として評価される。

$$\mu_{\xi}(\lambda_{\xi}(\omega)) = \mu_{\xi}^0 + \alpha_{\xi\xi}(\omega) \cdot \lambda_{\xi} e^{+i\omega} + \dots \quad (1)$$

分極率  $\alpha_{\xi\xi}(\omega) = -Tr\langle \xi \cdot (\rho_{\xi}(+\omega)) \rangle$  は、一次の密度演算子である  $\rho(\omega)$  から決定され、

$$\rho(\omega) = \rho^{(0)} + \rho(+\omega)\lambda e^{+i\omega} + \rho(-\omega)\lambda e^{-i\omega} + \dots \quad (2)$$



その応答関数  $u_p^{(+)}, u_p^{(-)}$  として定義される。

$$\begin{aligned} u_p^{(+)} &= (1 - \rho^0) \rho(+\omega) \rho_p^0 \\ u_p^{(-)} &= (1 - \rho^0) \rho(-\omega) \rho_p^0 \end{aligned} \quad (3)$$

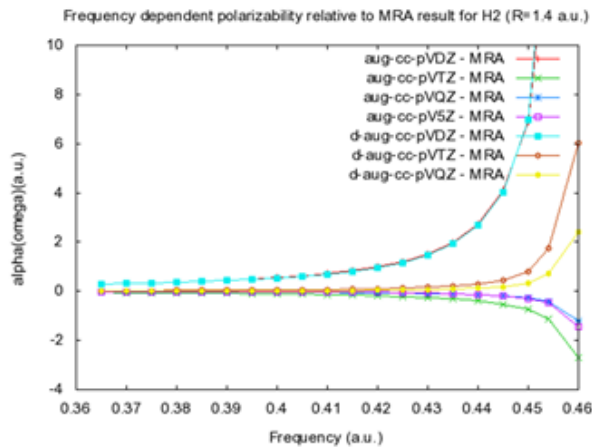
また、摂動密度演算子の運動方程式は、 $u_p^{(+)}, u_p^{(-)}$  に関する連立方程式として表現できる。

$$\begin{aligned} (F^0 u_p^{(+)} - u_p^{(+)} \varepsilon_p^0) + \left\{ \frac{d}{2} + \frac{\delta g}{\delta p} [\rho^0] * \left( \sum_i^{N_{occ}} u_i^{(+)} \phi_i^0 + \sum_i^{N_{occ}} \phi_i^0 u_i^{(-)} \right) \right\} &= \omega u_p^{(+)} \\ (F^0 u_p^{(-)} - u_p^{(-)} \varepsilon_p^0) + \left\{ \frac{d}{2} + \frac{\delta g}{\delta p} [\rho^0] * \left( \sum_i^{N_{occ}} u_i^{(-)} \phi_i^0 + \sum_i^{N_{occ}} \phi_i^0 u_i^{(+)} \right) \right\} &= -\omega u_p^{(-)} \end{aligned} \quad (4)$$

この運動方程式を用いて双極子の応答関数として動的な分極率を定量的に評価する<sup>[3]</sup>。

### 【結果・考察】

図 1 は、水素分子の波長依存分極率計算の結果であり、MRMW 基底関数による算定値からのガウシ



アン基底関数による算定値(MRA)の誤差である。

図より、ガウシアン基底関数を利用した算定値が共鳴領域に近づくにつれて破綻してゆくことが確認できる。また、ガウシアン基底関数が巨大化するにしたがって誤差が減少されていることから、MRMW 基底関数を利用した結果が完全基底に近づいていることが観測される。

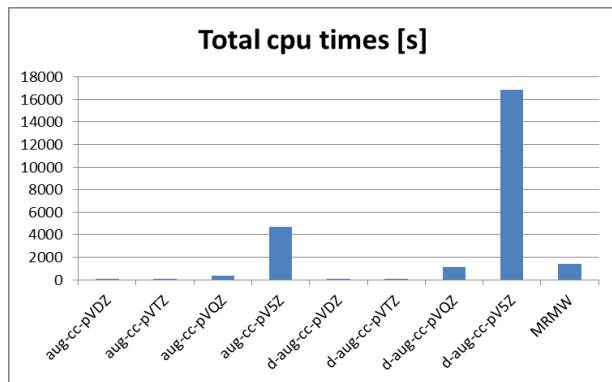


図 2 は、水素分子の動的分子分極率算定における CPU 時間を示したものである。図より、aug-cc-pV5Z や d-aug-cc-pV5Z といった大きなガウシアン基底関数より MRMW 基底の方が計算効率が高いことがわかる。さらに、本方法の基底関数はセル中に完全に局在化したものであり、各原子核に中心を持ち無限に広がっているガウシアン基底関数に比べ、分子のサイズの増加と共に遠くのセル間の相互作用が消え、システムサイズに対するスケーリング(計算効率)が上がる と期待される。現在、大きな系での算定が可能なプログラムを開発しており、その結果は発表時に報告する。

図 2 水素分子の動的分子分極率算定における CPU 時間

【参考文献】 [1] R.J.Harrison, G.I.Fann, T.Yanai, Z.Gan and G.Beylkin, J. Chem. Phys., 121, 11587 (2004)  
[2]MRMW 基底による量子科学計算パッケージであり、オープンソース(<http://code.google.com/p/m-a-d-n-e-s-s/>)として公開されている

[3] T.Yanai, G.I.Fann, Z.Can, R.J.Harrison and G.Beylkin, J.Chem.Phys. 121 (2004) 2866

3P-094

ICl 分子の光解離過程におけるベクトル相関に関する理論的研究  
(慶大院・理工) 松岡貴英, 藪下聡

Theoretical Study on Vector Correlations in Photodissociation of ICl  
(Keio U) Takahide Matsuoka, Satoshi Yabushita

【序】 ICl などのハロゲン間化合物の光解離過程は、顕著なスピン軌道相互作用による様々な非断熱過程を含む。このため、生成物の分岐比や異方性パラメータ  $\beta$ 、あるいは角運動量分極パラメータに、複数の解離波束の間の量子干渉効果が現れる場合があり、興味深い。ICl の第 2 吸収帯(200~300 nm) (図 1) に含まれる断熱電子状態のうち  $\Omega=0^+$  対称性の電子状態は  $0^+(\text{III})$ ,  $0^+(\text{IV})$  であり、それぞれ  $2^3\Pi_{0^+}(2341)$  と  $3^3\Sigma_{0^+}(2422)$  を主配置とする電子状態であることが理論計算により確認されている [1]。ここで (pqrs) は電子配置 ( $\sigma^p\pi^q\pi^*r\sigma^*s$ ) を示す。第 2 吸収帯の光解離生成物は、 $\text{I}+\text{Cl}^*$  と  $\text{I}^*+\text{Cl}$  が支配的であり ( $\text{I}=\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ ,  $\text{I}^*=\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$  など)、それぞれの異方性パラメータはほぼ  $\beta=-1$  と  $\beta=2$  と観測されている [2,3]。つまり前者は  $\Omega=1$  の対称性の励起状態で解離した生成物で、後者は  $\Omega=0^+$  の励起状態で解離した生成物であるので、この実験結果は、図 1 の理論計算では吸収強度が同程度であるとされている  $0^+(\text{III})$  と  $0^+(\text{IV})$  に垂直励起した後、それぞれは透熱的に  $\text{I}^*+\text{Cl}$  と  $\text{I}+\text{Cl}$  に相関するにもかかわらず(図 2),  $\text{I}^*+\text{Cl}$  が支配的であることを示唆する。

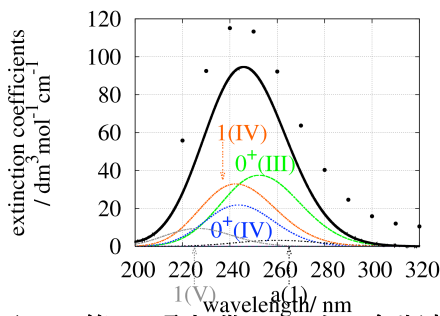


図 1. 第 2 吸収帯における各断熱電子状態の吸光係数. 点は実験値.

一方以前の理論計算で、 $0^+(\text{III})$ ,  $0^+(\text{IV})$  状態はそれぞれ断熱的に  $\text{I}+\text{Cl}^*$  と  $\text{I}^*+\text{Cl}$  に相関することを踏まえ、吸収断面積とこれら 2 状態間に存在する回避交差(Av-1)における非断熱遷移確率から解離生成物の分岐比を計算したところ、 $\text{I}^*+\text{Cl}$  と  $\text{I}+\text{Cl}$  の比率は 2:1 となり実験値と矛盾した。

従来は分岐比の評価に断熱状態間の干渉効果を含めていなかったが、本来は回避交差 Av-1 における  $0^+(\text{III})$  と  $0^+(\text{IV})$  状態の de Broglie 波の位相差  $\Delta\phi$  に依存して断熱状態間に量子干渉が起きる(図 2)。Av-1 に至るまでの 2 つの断熱電子状態の de Broglie 位相は、Young の 2 重スリットにおける波の位相に対応する。

先に第一吸収帯の光解離生成物の角運動量分極では異なる対称性の励起状態( $\Omega=0^+$ , 1)間の位相干渉が重要であることを示した [4]。ここでは、同じ対称性( $\Omega=0^+$ )の状態間の量子干渉効果がこの分岐比に重要な寄与を示し、この効果を含めて初めて最近の実験結果を説明することが出来ることを報告する。

【理論と計算】 RECP 法によりスピン軌道(SO)相互作用を含んだ電子状態計算を、COLUMBUS を用いて行った。ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)と 1 次非断熱結合項(NACT)は SO 相互作用を含む多参照 2 電子励起配置間相互作用法により計算し、遷移双極子モーメント(TDM)は 1 電子励起配置までを考慮して計算した。これらの情報を用いて、Chebychev 展開法による波束計算を行った。この波束計算から、Franck-Condon(FC)領域の電子状態  $J$  で展開した解離チャンネル  $I$  の散乱行列を吸収波長  $\lambda$  に依存する関数として計算した。簡単のために、この散乱行列をその振幅  $r_{ij}(\lambda)$  と

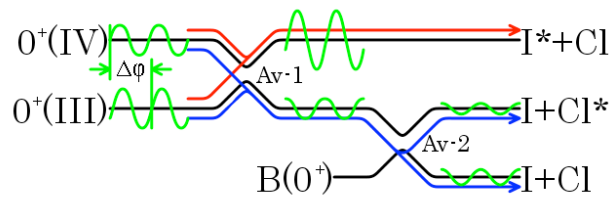


図 2.  $0^+(\text{III})$  と  $0^+(\text{IV})$  の相関図. Av-1 において 2 つの状態が分岐する.  $0^+(\text{III})$  に分岐した成分は再び Av-2 において分岐する.

位相  $\varphi_{IJ}(\lambda)$  を用いて  $r_{IJ}(\lambda)\exp(i\varphi_{IJ}(\lambda))$  と表すと、解離チャンネル  $I$  の散乱部分断面積  $\sigma_I(\lambda)$  は次式で与えられる。

$$\sigma_I(\lambda) = \sum_J r_{IJ}^2(\lambda) + \sum_{J \neq J'} r_{IJ}(\lambda)r_{IJ'}(\lambda)\cos(\varphi_{IJ}(\lambda) - \varphi_{IJ'}(\lambda)) \quad (1)$$

(1)式の第2項が位相干渉効果に対応する。この第2項を含めた場合と無視した場合の散乱部分断面積を計算して、実験値との比較を行った。

【結果と考察】 $0^+(\text{IV})$ 状態の主配置は基底状態  $X(0^+)$ の主配置  $1^2\Sigma^+(2440)$ から2電子励起配置である  $3^2\Sigma^+_0(2422)$ であるが、スピン軌道相互作用による  $2^3\Pi_0^+(2341)$ からの intensity borrowing のため  $0^+(\text{III})$ と同程度の吸光係数が計算から得られた(図1)。 $0^+(\text{III})/0^+(\text{IV})$ 状態間の非断熱遷移確率は  $0.83(200\text{ nm})\sim 0.74(300\text{ nm})$ と計算され、[1]の理論計算の  $0.80$ と同程度の大きさであった。従来は、実験も計算も各チャンネルの散乱部分断面積を吸収強度と非断熱遷移確率の単純な積の和として評価しており[2,3]、解離過程における断熱状態間の位相干渉効果を無視していた。

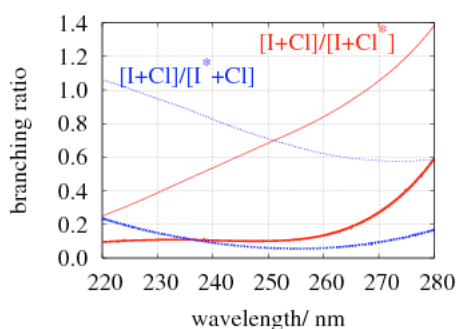


図4. 解離チャンネルの分岐比。細線：干渉項を含まない場合。太線：干渉項を含む場合。

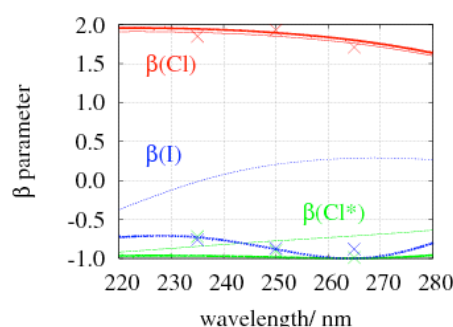


図3. 解離生成物の異方性パラメータ  $\beta$ 。×印：実験値[3]。細線：干渉項を含まない場合。太線：干渉項を含む場合。

(1)式に従って、干渉項を含む場合と無視した場合で、分岐比と異方性パラメータ  $\beta$  に顕著な違いが得られた(図3, 4)。分岐比の計算に干渉項を含む場合、これは最近の実験値[3]  $[I+Cl]/[I^*+Cl] \approx 0.1$  と  $[I+Cl]/[I+Cl^*] \leq 0.1$  と良く一致する。また異方性パラメータ  $\beta$  についても同様である。第2吸収帯における  $0^+(\text{III})$ と  $0^+(\text{IV})$ の散乱部分断面積は、回避交差  $\text{Av-1}$ ,  $\text{Av-2}$ における遷移確率  $p_1, p_2$  と  $0^+(\text{III})$ ,  $0^+(\text{IV})$ 状態の吸収断面積  $\tilde{\sigma}_{\text{III}}, \tilde{\sigma}_{\text{IV}}$  を用いて、(1)式より次のように表現される。

$$\sigma_{\text{III}}(\lambda) = (1-p_2) \left[ p_1 \tilde{\sigma}_{\text{IV}} + (1-p_1) \tilde{\sigma}_{\text{III}} + 2\sqrt{p_1(1-p_1)\tilde{\sigma}_{\text{III}}\tilde{\sigma}_{\text{IV}}} \cos(\Delta\varphi) \right] \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{IV}}(\lambda) = (1-p_1) \tilde{\sigma}_{\text{IV}} + p_1 \tilde{\sigma}_{\text{III}} - 2\sqrt{p_1(1-p_1)\tilde{\sigma}_{\text{III}}\tilde{\sigma}_{\text{IV}}} \cos(\Delta\varphi) \quad (3)$$

ここで位相差  $\Delta\varphi$  は回避交差  $\text{Av-1}$  に至るまでの PEC とその非断熱遷移過程からの寄与および TDM の位相差を含んでいる。先に調べた第1吸収帯の光解離生成物  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ の角運動量分極パラメータ  $\text{Im}[a_1^{(1)}(//, \perp)]$  についても干渉効果は確認されており、励起波数を変化させると干渉による強弱が周期的に繰り返され、その励起波数のサイクルは  $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 程度であった[4]。一方、今回の位相差  $\Delta\varphi$  の1サイクルは  $10000\text{ cm}^{-1}$ 以上であり波長依存性は弱い。これは FC 領域から  $\text{Av-1}$  の領域における  $0^+(\text{III})$ ,  $0^+(\text{IV})$ 状態の PEC がほぼ平行でその差が小さいことによる。

[1] S. Yabushita, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **461-462**, 523(1999). [2] L. Rogers *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 159(1996). [3] N. Diamantopoulou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 194314(2011). [4] T. Matsuoka *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*(2012), doi: 10.1002/qua.24203.

### 3P095

二原子分子 AH の赤外吸収強度の分子依存性に関する理論的研究  
(慶大院理工) 高橋博一, 藪下聡

A theoretical study on the IR intensity dependence of diatomic hydrides AH  
(Keio Univ.) Hirokazu Takahashi, Satoshi Yabushita

【序】XH(X=C,O)伸縮振動の基音、及び倍音吸収強度の分子依存性は、振動波動関数 $\psi_v$ と双極子モーメント関数(DMF) $\mu$ の分子依存性によって決まる。我々は以前<sup>[2]</sup>、XH(X=C,O)伸縮振動の倍音吸収強度が置換基依存性をほとんど持たないという”universal intensity concept<sup>[1]</sup>”の解析を行った。その際、DMFを、核間距離の平衡位置からのずれ $\Delta R$ に関する2次式で展開すると、1次と2次の展開係数 $C_1$ 、 $C_2$ の間にlinearな正の相関が見られること、さらに、 $\psi_v$ と $C_1$ 、 $C_2$ の間にも密接な関係があることを示した。これらの特徴は、倍音を含む赤外吸収強度の分子依存性を解釈する上で重要である。以前の解析ではポテンシャル関数の分子依存性が小さい分子を比較していたが、今回はポテンシャル関数の異なる二原子分子AH(A=第2,3,4周期の典型元素)に注目する事で、 $\psi_v$ と $C_1$ 、 $C_2$ のもつ特徴をより一般的に明らかにすることを目的とする。本発表では分子振動に伴う電荷分布の変化に注目し、またモース関数を用いて、DMF及び非調和振動波動関数についても議論する。

【計算方法】二原子分子 AH(A=第2,3,4周期の典型元素)について、B3LYP汎関数及び6-311++G(3d,3p)基底関数を用いて核間距離の最適化を行ったのち、AHの核間距離を変化させてポテンシャル関数及びDMF $\mu$ を得た。振動波動関数はポテンシャル関数をモースポテンシャルで近似した場合の解析解を用いた。

#### 【結果・考察】

##### 1. 双極子モーメント関数の分子依存性について

図1にAHのDMFの $C_1$ 、 $C_2$ の計算結果を示す。置換基の異なるOHやCH結合の場合と同様に、 $C_1$ 、 $C_2$ の間にlinearな相関が見られる。以下ではまずこの原因について考察する。

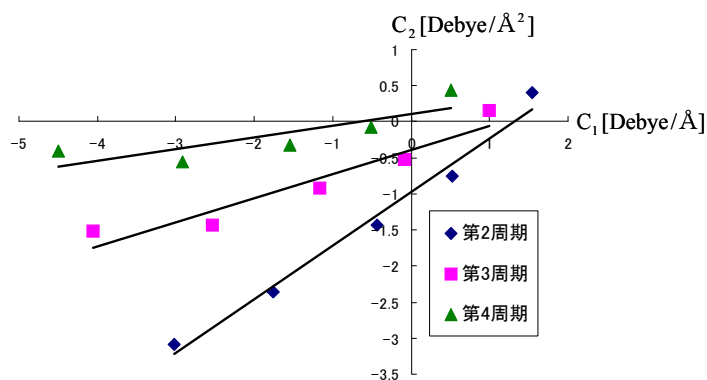


図1 二原子分子AHのDMFの展開係数 $C_1$ 、 $C_2$ の関係

(実線は各周期の1,2属を除いた5つの点を線形フィットした直線)

多くの場合、二つの分子A,BのDMFの差 $\mu^A - \mu^B$ は、指数関数を用いて(1)式のように近似できる。この(1)式は、HFで求めたDMFとMP2、QCISDで求めたDMFの差が次式でフ

フィット出来ることを示した論文<sup>[1]</sup>を参考にしたもので、AHの平衡位置からのずれを  $x$  とし、 $\mu^A$ 、 $\mu^B$  はそれぞれの平衡位置における値を 0 にシフトし、 $\mu^{A,B}(x=0)=0$  としている。

$$\mu^A - \mu^B = a(1 - e^{bx}) \quad (1)$$

第 2、3、4 周期において、参照分子 B をそれぞれ FH、ClH、BrH として(1)式にフィットした結果を表 1 に示す。表 1 より  $a$ 、 $b$  はすべて正であり、原子 A の電気陰性度が増加すると  $a$  は減少し、 $b$  は微増するという傾向が見られる。ここで、(1)式の右辺をテイラー展開すると、

$$a(1 - e^{bx}) = -a\left(bx + \frac{b^2}{2!}x^2 + \frac{b^3}{3!}x^3 + \dots\right) \quad (2)$$

であり、1 次と 2 次の係数の比をとると、 $(\frac{ab^2}{2})/ab = b/2 > 0$  になる。つまり  $C_1$ 、 $C_2$  がつくる直線の傾きは  $b$  のみに依存する。また、同一周期では  $b$  の分子依存性は小さい。したがって B として選んだ参照分子の  $C_1$ 、 $C_2$  と他の分子の  $C_1$ 、 $C_2$  を結ぶ直線の傾きは分子依存性が小さいはずである。このため図 1 のように  $C_1$ 、 $C_2$  はほぼ一つの直線上に乗る。

表 1  $a$ [Debye]、 $b$ [bohr<sup>-1</sup>] の値

	BH	CH	NH	OH
$a$	5.65	3.77	2.14	0.87
$b$	0.40	0.43	0.45	0.58
	AlH	SiH	PH	SH
$a$	14.66	7.72	4.43	1.83
$b$	0.18	0.23	0.25	0.30
	GaH	GeH	AsH	SeH
$a$	24.53	11.15	5.26	2.04
$b$	0.10	0.16	0.20	0.25

## 2. 指数関数と振動波動関数の関係

次に、DMF と振動波動関数との関係について考える。まず、 $\mu\psi_0$  を(3)式のように振動波動関数  $\psi_v$  の完全性を使って展開する。

$$\mu\psi_0 = \sum_{v=0} m_v \psi_v \Rightarrow \mu = \sum_{v=0} \langle v | \mu | 0 \rangle F_{v,0}, \quad F_{v,0} \equiv \frac{\psi_v}{\psi_0} \quad (3)$$

すると DMF は商関数  $F_{v,0}$  ( $\psi_v$  を  $v=0$  の振動波動関数  $\psi_0$  で割ったもの) の線形結合で表現でき、その展開係数は遷移モーメントである。この展開は実験で得られた基音と倍音吸収強度から DMF を求める際に用いられてきた<sup>[4,5]</sup>。多くの分子において、遷移モーメントは振動量子数  $v$  の値とともに指数関数的に小さくなることが知られており、AH の場合も基音成分  $F_{10}$  が(3)式の主成分である。この  $F_{10}$  は、モースポテンシャル  $V(x) = D_e(1 - e^{-\alpha x})^2$  の固有状態  $\psi_1$ 、 $\psi_0$  を用いると(4)式のように、指数関数一個で表現される。

$$F_{10} \equiv \frac{\psi_1}{\psi_0} = \sqrt{\frac{1}{\chi_e} - 3} [(1 - 2\chi_e)e^{\alpha x} - 1] \quad (4)$$

ここで、 $\chi_e$  は非調和定数である。 $\alpha$  は第二周期が 0.92~1.38、第三周期が 0.71~0.98、第四周期が 0.71~0.90 で、表 1 の  $b$  と同程度の大きさである。このように、(1)式は DMF の主成分である  $F_{10}$  とよく似た関数であるために、DMF の分子依存性を表現できていると考えられる。分子振動に伴う電荷分布の変化など、その他の解析結果については当日報告する。

[1]M.S.Burberry *et al.* *J.Chem.Phys.* **71**,4768(1979). [2]高橋博一、藪下聡、第 3 回分子科学討論会 2009(名古屋) 4P120. [3]H.G.Kjaergaard *et al.* *Can. J. Chem.* **77**, 1775(1999).

[4]J.Trischka, H.Salwen, *J.Chem.Phys.* **31**, 218(1959).

[5]K.Takahashi *et al.*, *J.Phys.Chem.A.* **109**, 4242(2005).



I<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離反応に関する理論的研究

<sup>1</sup>慶大院理工・<sup>2</sup>東大院総合) 小鷲聡美<sup>1</sup>・阿部俊平<sup>1</sup>・菅原道彦<sup>1</sup>・中西隆造<sup>2</sup>・永田敬<sup>2</sup>・藪下聡<sup>1</sup>

## Theoretical Study on the Photodissociation Processes of Tri-iodide Anion

(Keio Univ. Faculty of Science and Technology; Tokyo Univ. Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences) S.Kowashi, S.Abe, M.Sugawara, R.Nakanishi, T.Nagata, S.Yabushita

【序】I<sub>3</sub><sup>-</sup>は可視・近紫外領域に光吸収帯 B(<sup>1</sup>Π<sub>1g</sub>), C(<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>), D(<sup>1</sup>Σ<sub>0+u</sub>) を有し、その光解離反応は 3 体解離生成物 I+I+I<sup>-</sup> および I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup> や I<sub>2</sub><sup>-</sup>+I の 2 体解離生成物の複数の生成物チャネルを持つこと、気相と液相で解離生成物が大きく異なること、さらに気相中における I<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup> の分岐比が顕著な励起波長依存性を示すことなど興味深い結果が報告されているが<sup>[1][2]</sup>, その解離機構の詳細は不明確である. 本研究では *ab initio* 計算により C バンド励起後の解離反応に関するポテンシャルエネルギー面(PES)と非断熱結合項(NACT)を新たに求め、これらを用いた動力学計算により分岐比を求め、分岐比の励起波長依存性に関する考察を行った.

【計算】電子状態計算には COLUMBUS を用い、PES は縮約スピン軌道相互作用(COSOCI)法により求めた. 4d までを内殻、5s5p 軌道を原子価殻とする Stoll らの相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)を用い、基底関数は[6s5p4d2f]とした. NACT の計算では、Christiansen らの RECP を用い基底関数は[4s4p1d1f]とし、一電子励起配置間相互作用(FOCI)法による CI 波動関数の数値微分より求めた. いずれも一電子軌道は原子価軌道のうち 5p からなる活性軌道(2σ<sub>u</sub>1π<sub>u</sub>1π<sub>g</sub>2π<sub>u</sub>3σ<sub>g</sub>3σ<sub>u</sub>)に 16 電子を分配した状態平均 SCF 法によった. 動力学計算には Tully の fewest switches 法<sup>[3]</sup>を用いた.

【結果と考察】励起直後は直線構造が安定であり共線型の I<sub>3</sub><sup>-</sup> の計算を行った.

図 1 に C バンドの主成分と同じ Ω=0<sup>+</sup> の対称性の断熱 PES (S<sub>1-3</sub>)を示す. この結果から C バンド(S<sub>3</sub>)に励起した I<sub>3</sub><sup>-</sup> の軌跡として以下の運動が考えられる. 先ず S<sub>3</sub> 面の勾配に従い 3 体解離方向に進行し、(i) 円錐交差を通過して、S<sub>3</sub>に残るものと S<sub>2</sub> に遷移するものに分岐する.この領域の PES の詳細から、前者は 3 体に解離し、後者の一部はやはり 3 体に解離し、残りは S<sub>2</sub> の勾配に従い 2 体解離方向に進行して回避交差領域に到達したのち、(ii) さらに分岐して、最終的な生成物の I<sub>2</sub><sup>-</sup>+I と I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup> が生成する.

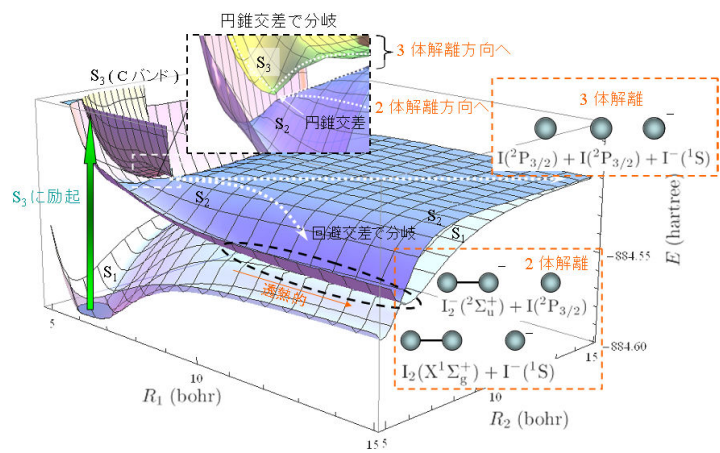


図1 I<sub>3</sub><sup>-</sup> のポテンシャルエネルギー面 (PES). S<sub>1</sub>~S<sub>3</sub> は断熱 PES.

解離生成物の分岐比は分岐過程(i), (ii)において円錐交差, 回避交差を横断する際の遷移確率で表現される. 次にこの遷移確率を正確に見積るために電子状態 I-J 間の NACT を計算した.

$$g_{IJ} = \langle \Phi_I | \frac{\partial \Phi_J}{\partial R_A} \rangle = \sum_K C_K^I \frac{\partial C_K^J}{\partial R_A} + \sum_{i,j} \rho_{ij}^{IJ} \langle \varphi_i | \frac{\partial \varphi_j}{\partial R_A} \rangle = g_{IJ}^{CI} + g_{IJ}^{MO} \quad (1)$$

ここで R<sub>A</sub> (A=1,2) は I-I 間距離, C<sub>K</sub><sup>I</sup> は CI 法における電子状態 I における配置関数 K の CI 係数, ρ<sub>ij</sub><sup>IJ</sup> は遷移密度行列, φ<sub>i</sub> は i 番目の分子軌道を表している. NACT は CI 係数の微分項 g<sub>IJ</sub><sup>CI</sup> と分子軌道の微分項 g<sub>IJ</sub><sup>MO</sup> から構成される. 図 2 に g<sub>23</sub> を示すが, D<sub>∞h</sub> を維持する x 軸上 (称伸縮方向) において

$S_2$ ,  $S_3$  の電子状態はそれぞれ  ${}^3\Pi_{0+g}$ ,  ${}^3\Pi_{0+u}$  であり,  $g$  と  $u$  の異なる対称性のため  $g_{23}=0$  であるが, 円錐交差近傍でわずかに  $y$  軸方向 (反対称伸縮方向) にずれた位置では  $g, u$  対称性を失い非常に大きな値を持つ. このため分岐過程(i)で高い確率の遷移を引き起こす. さらに  $g_{23}$  は  $y$  に関して奇関数で,  $x$  に関しては Lorentz 関数的な振る舞いを示すなど, 特徴的な形状を示している. 他方, 回避交差領域における  $g_{12}$  のピークは  $R_1$  が長いほど増加する性質(図 3)を持つため, 軌跡がこの回避交差を横断するとき,  $R_1$  が短い (長い) と断熱的 (透熱的) になる.

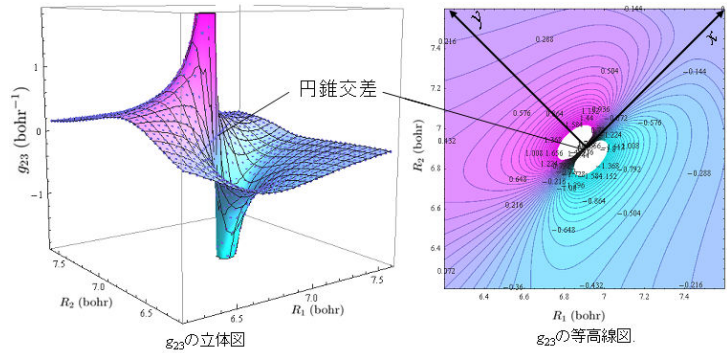


図 2  $S_2$ - $S_3$  間の円錐交差近傍における NACT  $g_{23}$

以上の結果を踏まえ定量的に分岐比を求め, 分岐比の励起波長依存性の理由を明らかにするため, PES, NACT を解析関数にフィットし, 動力学計算<sup>[3]</sup>を行った. 軌跡の初期座標と初期速度の分布には基底状態における振動基底状態の Wigner 分布を用いた.

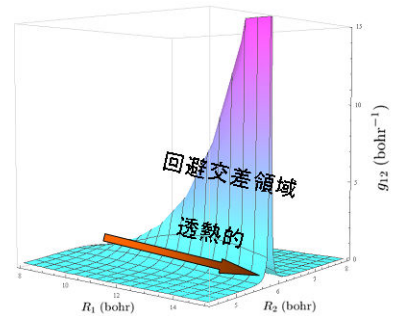


図 3  $S_1$ - $S_2$  間の回避交差領域における NACT  $g_{12}$

$$W(Q, P) = \prod_i \frac{1}{\pi \hbar} \exp\left(-\frac{\omega_i Q_i^2}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{P_i^2}{\hbar \omega_i}\right) \quad (2)$$

ここで  $i$  は対称振動および反対称振動,  $\omega_i$  は角振動数,  $Q_i$  は基準座標,  $P_i$  は運動量を表している. この分布による各励起エネルギーにおける吸収確率は平衡位置における垂直励起エネルギー (およそ 3.4 eV) にピークを持ち, C バンドのスペクトルと対応した(図 4). また各励起エネルギーで核配置  $\mathbf{R}(t)$  と最終的な分岐比を計算した. 表 1 に分岐比を, また図 5 に 3.26 eV での軌跡の例を載せる. 表 1 から,  $I_2 + I^-$  の収量は少なすぎるものの, 実験的な  $I_2^- + I$  の分岐比の特徴が再現されていることがわかる. 軌跡計算の詳細は発表当日報告する.

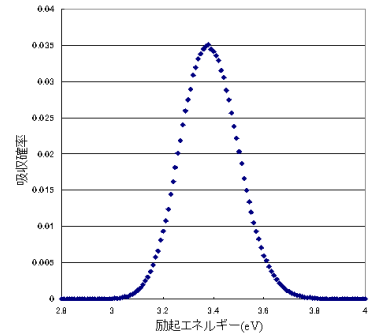


図 4 吸収確率

表 1:  $I_3^-$  の光解離反応による解離生成物の分岐比 (%)

$h\nu$ (eV)	Expt1. <sup>[1]</sup>			Expt2. <sup>[2]</sup>			Calc.		
	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$	$I_2 + I^-$	$I_2^- + I$	$I + I + I^-$
3.18	27	37	36				10.3	17.2	72.4
3.26				51±2	17±4	32±8	11.7	16.9	71.4
3.31	36	24	40				9.03	15.5	75.5
3.35						5	10.9	12.2	76.9
3.44	27	22	51				8.03	9.36	82.6
3.49				46±4	11±3	43±6	2.93	11.3	85.8
3.59				51±0	7±0	41±10	4.11	12.3	83.6
3.64	20	17	63				0.00	12.0	88.0

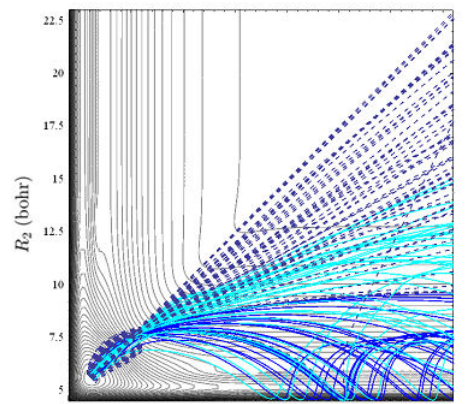


図 5 軌跡

- [1] A. A. Hoops, et al., *J. Chem. Phys.*, **120**, 7901 (2004).  
 [2] R. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311 (2007).  
 [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1061 (1991).

(量子化学研究協会<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) 黒川 悠索<sup>1, 2</sup>, 石川 敦之<sup>1, 2</sup>, 中辻 博<sup>1, 2</sup>Molecular integral for one-electron Gaussian type complement functions  
generated by the Free Complement (FC) method(QCRI<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) Yusaku I. Kurokawa<sup>1,2</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>1,2</sup>, Hiroshi Nakatsuji<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

FC 法 (Free Complement, 自由完員関数法) は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である[1]。order  $n$  の FC 波動関数  $\psi^{(n)}$  は order  $n$  までの完員関数  $\{\phi_i\}$  の線形結合  $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$  と定義される。ここで完員関数系  $\{\phi_i\}$  は、任意の初期関数  $\phi^{(0)}$  を用いて、 $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ \left[ 1 + g(H - E) \right]^n \phi^{(0)} \right\}$  として得られ、この右辺を展開した時に現れる線形独立な関数からなる。係数  $\{C_i\}$  の決定方法としては積分法 (変分法) とサンプリング法の二つが提案されているが、いずれの方法でも Order  $n$  が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。これまで我々は初期関数として主に Slater 型関数を用い、積分法を用いることで、小数電子系のシュレーディンガー方程式を高精度に解いてきた[2]。多電子系に対してはサンプリング法による積分を必要としない方法を開発し、多くの成果を挙げている[3]。積分法についてもその可能性を拓けることは重要である。

## 【方法】

現在の量子化学計算では基底関数に Gauss 型関数を用いることで積分計算の困難さを回避している。そこで本研究では初期関数として Gauss 型関数を用いることにした。我々の FC 法を適用すると、1 電子関数のハートリー積からなる 1 電子完員関数とそれに  $r_{ij}$  項がかかった 2 電子完員関数が生

表 1. Gauss 型関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
cc-pVDZ	-14.572 338	<b>-14.617 409</b>	31.3
cc-pVTZ	-14.572 875	<b>-14.633 146</b>	21.5
cc-pVQZ	-14.572 968	<b>-14.640 147</b>	17.1
cc-pV5Z	-14.573 012	<b>-14.646 369</b>	13.2
9s9p5d3f2g[4]		<b>-14.656 767</b>	6.6
HF limit/ Exact	-14.573 03	<b>-14.667 36</b>	

成される。本研究では、生成された完員関数のうち 1 電子完員関数に焦点をあてることにする。

初期関数に Gauss 型関数を用いた時の 1 電子完員関数は、 $\phi = r^n \exp(-\alpha r^2)$  という形をしており、従来用いられてきた Gauss 型関数、 $\phi = \exp(-\alpha r^2)$  と比べ、 $r^n$  の項 ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) が新たに付け加わっている。我々はこれらの関数を rGauss 型関数と名付ける。この rGauss 型関数のうち、 $n$  が偶数の場合は従来の計算でも用いられてきたが、 $n$  が奇数の場合は新しい基底関数である。もしこの 1 電子完員関数だけで完全系を張っているならば、その Full CI 計算によりシュレーディンガー方程式の正確な解を得ることができるはずである。本研究では rGauss 関数の有用性について検討を行った。表 1 に rGauss 関数を用いない従来の Gauss 型関数系を用いた Be の Full CI 計算を示したが、軌道指数が最適化されているにもかかわらず正確な解とは 13.2 kcal/mol 程度の大きな誤差があり、従来の Gauss 関数は完全系を張っているとはいえない。

#### 【結果】

原子を対象にするとき、rGauss 型関数を用いた 1 電子積分と 2 電子積分は閉じた形で解析的に計算できる。初期関数に cc-pVTZ の Gauss 型関数を用いて order  $n$  で生成された rGauss 関数系を用い、Be の Full CI 計算を行った(表2)。Order が 0 から3に進んでも HF エネルギーはほぼ HF 極限に近いのでほとんど改善されないが、Full CI エネルギーは exact な値に近づき、軌道指数の最適化は行っていないにもかかわらず、order 3 においては exact なエネルギーとの誤差は 1.8 kcal/mol 程度で求まった。このように、原子計算においては上の計算と比較して rGauss 関数は非常に有用であり、ほぼ完全系を張っているといえる。一方分子の場合、同様の計算を行うと多中心 rGauss 型関数の積分が現れる。この積分を解析的に行うことは困難であり、世界的にも積分法は未だ成功していない。このことを踏まえると、1 電子の Gauss 型基底のみで分子系のシュレーディンガー方程式の解としての Full CI 計算を行うことは難しいと考えられる。

表 2. order  $n$  の 1 電子完員関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
Order 0 (cc-pVTZ)	-14.572 875	<b>-14.633 146</b>	21.5
Order 1	-14.572 881	<b>-14.649 039</b>	11.5
Order 2	-14.572 891	<b>-14.662 833</b>	2.8
Order 3	-14.572 980	<b>-14.664 495</b>	1.8
HF limit/ Exact	-14.573 03	<b>-14.667 36</b>	

#### Reference

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. , 2949 (2000), H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. , 030403 (2004), H. Nakatsuji, Phys. Rev. A , 062110 (2005)
- [2] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 4486-4494 (2008), H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., published on the web (DOI: 10.1021/ar200340j) .
- [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402-1-4 (2007)
- [4] G. L. Bendazzoli, A. Monari, Chem. Phys. **306**, 153 (2004)

## 非断熱遷移過程を含む異性化反応の量子最適制御

(原子力機構<sup>1</sup>, プリンストン大<sup>2</sup>) 黒崎 譲<sup>1</sup>, Tak-San Ho<sup>2</sup>, Herschel Rabitz<sup>2</sup>

## Optimal quantum control for isomerization including nonadiabatic processes

(JAEA<sup>1</sup>, Princeton Univ.<sup>2</sup>) Yuzuru Kurosaki<sup>1</sup>, Tak-San Ho<sup>2</sup>, Herschel Rabitz<sup>2</sup>

【序】本研究では、交差する2本のポテンシャル曲線上における反応のレーザー場による量子制御について、最適制御理論(optimal control theory, OCT)に基づき考察する。ポテンシャル曲線の交差点付近では非断熱遷移が起り得るが、最近これをレーザー場による dynamic Stark 効果を用いて制御するアイデアが出され、アルカリハライド分子を対象に光解離機構について理論的検討が行われている。ここでは、分子の異性化反応において遷移状態(transition state, TS)近傍での非断熱遷移過程が重要となる場合を考える。例としてオゾン(O<sub>3</sub>)分子の open-ring 異性化を対象とし、open 体を ring 体へ効率的に異性化させるレーザー場を理論的に見出すことを試みる。先に著者ら[1]は同じ系の制御について、基底状態のポテンシャル曲線のみを考えて検討した。その結果、100%近い遷移確率を与える最適レーザー場が得られたものの、その強度はイオン化が懸念されるほど大きなものであった。今回、励起状態のポテンシャル曲線を考慮することで、より強度の小さい最適レーザー場が得られることが期待される。

【計算方法】OCT 計算に用いるため、先に求めた ring 体、TS、open 体、O<sub>2</sub> + O を通る IRC(Intrinsic Reaction Coordinate)[1]上の点で <sup>1</sup>A' 対称性の基底状態から第 4 励起状態までのエネルギーを MRSDCI/aug-cc-pVTZ レベルで計算し、これを元に基底及び第 1 励起状態からなる diabatic モデルポテンシャルを構築した。図 1 に、IRC に沿った diabatic ポテンシャルの対角項( $V_{11}^d, V_{22}^d$ )及び非対角項( $V_{12}^d$ )を示す。図 2 に IRC に沿った diabatic 双極子モーメント  $\mu^d$  の頂角の 2 等分線上への射影値を示す。OCT 計算においては、以下に与えられる汎関数  $J$

$$J = \left| \langle \psi(T) | \Phi \rangle \right|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - 2 \operatorname{Re} \left[ \langle \psi(T) | \Phi \rangle \int_0^T dt \langle \chi(t) | \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0 - \mu \varepsilon(t)) | \psi(t) \rangle \right] \quad (1)$$

を考え、これを最大にするレーザー場  $\varepsilon(t)$  を求める。 $\varepsilon(t)$  は直線偏光しているとし、その向きはオ

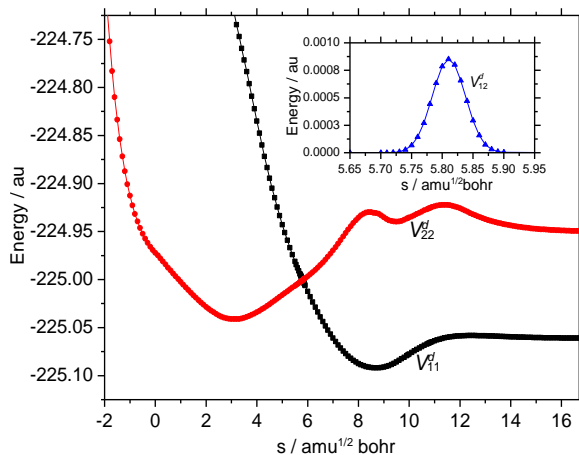


図 1. IRC に沿った diabatic ポテンシャル曲線

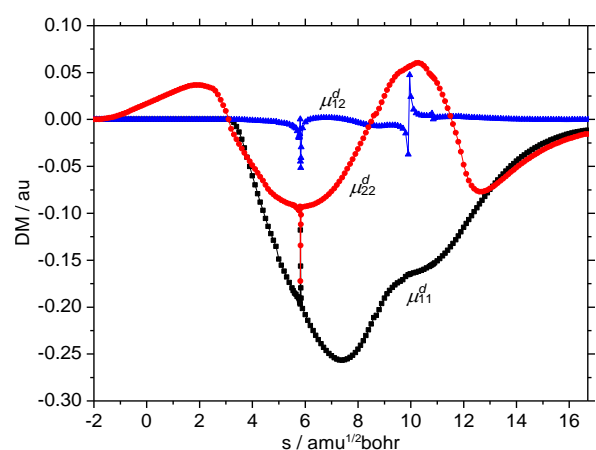


図 2. IRC に沿った diabatic 双極子モーメント



ゾン分子の頂角の 2 等分線と平行に固定する。式(1)において $\Phi$ は target 状態、すなわち ring 体の振動基底状態を表す。 $\alpha_0$ は正の整数であり、第 2 項はレーザーのフルエンスを表す。 $\chi(t)$ は Lagrange の未定乗数である。wave packet の時間発展は行列形式の Schrödinger 方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathbf{H} \Psi \quad \mathbb{R}$$

に従い、 $\Psi = {}^t(\psi_1(t) \psi_2(t))$ である。ここで、 $\psi_1(t)$ 、 $\psi_2(t)$  はそれぞれ wave packet の diabatic ポテンシャル  $V_{11}^d$ 、 $V_{22}^d$  上の成分である。Hamiltonian 行列は

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11}^d - \mu_{11}^d \varepsilon(t) & V_{12}^d - \mu_{12}^d \varepsilon(t) \\ V_{21}^d - \mu_{21}^d \varepsilon(t) & V_{22}^d - \mu_{22}^d \varepsilon(t) \end{pmatrix} \quad (3)$$

と書ける。したがって、この系では 2 つの diabatic ポテンシャル間の遷移は diabatic coupling と dipole coupling の両方により起こり得る。wave packet の時間発展計算は split-operator 法により行う：

$$\Psi(t + \Delta t) = \exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) \exp(-i\mathbf{T}\Delta t) \exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) \Psi(t) + O(\Delta t^3) \quad (4)$$

ポテンシャル行列  $\mathbf{V}$  は nondiagonal であるが、Broeckhove ら[2]による次の表式

$$\exp(-i\mathbf{V}\Delta t/2) = \exp(-i\nu_0\Delta t/2) \left( \sigma_0 \cos(|\nu|\Delta t/2) - i \frac{\sin(|\nu|\Delta t/2)}{|\nu|} \sum_{i=1}^3 \nu_i \sigma_i \right) \quad (5)$$

により diabatic ポテンシャルを直接用いる。ここで、 $\sigma_i$  は Pauli 行列であり、

$$|\nu| = \left( \sum_{i=1}^3 \nu_i^2 \right)^{1/2}, \quad \nu_0 = \frac{V_{11} + V_{22}}{2}, \quad \nu_1 = V_{12}, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = \frac{V_{11} - V_{22}}{2} \quad (6)$$

【結果】結果の 1 例として、図 3 に最適レーザー場、図 4 にそのスペクトルを示す。このレーザー場は target への遷移確率 0.982 を与える。その振動数は時刻  $t = 20000$  au 付近を境に減少し（図 3）、スペクトルは  $\omega = 0.15$  および  $0.01$  hartree 付近に主な成分を持っている（図 4）。よって、このレーザー場による異性化の機構は、初期の wave packet がまず基底状態から励起状態に励起され、そこからポテンシャルの坂を下って交差点を経由し最終的に target に至るものであると理解できる。レーザー場の最大振幅は  $0.212$  au であり、基底状態のポテンシャルのみを考慮した場合[1]の 2 割程度の大きさである。その他の異性化機構や交差点付近のダイナミクスの詳細については当日議論したい。

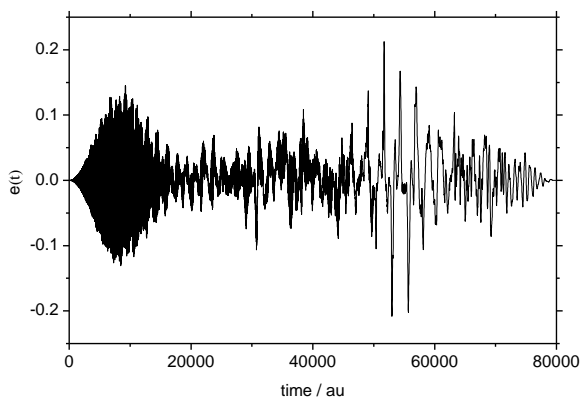


図 3. 最適レーザー場

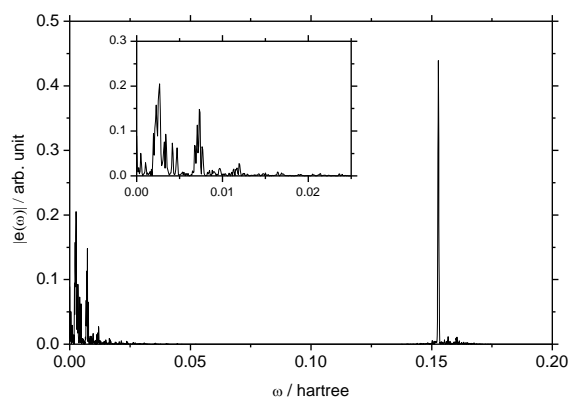


図 4. 最適レーザー場のスペクトル

#### 【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki, M. Artamonov, T-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **131**, 044306 (2009).  
 [2] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, F. Arickx, and P. Van Leuven, Chem. Phys. Lett. **174**, 504 (1990).

3P099

## 2 成分相対論的 DFT 法による CuX、AgX、及び AuX (X = F、Cl、Br、及び I) の NMR 遮蔽定数の理論的研究

(京大・福井セ)○吉澤輝高、榊茂好

NMR shielding constants of CuX, AgX, and AuX (X = F, Cl, Br, and I) investigated by density functional theory based on the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian

(Kyoto Univ.) Terutaka Yoshizawa and Sakaki Shigeyoshi

**【序】** 2007年にDavidとRestrepoは、4成分相対論により、AuF分子のAuのNMR遮蔽定数の常磁性項がAuCl、AuBr、及びAuIの3倍以上の大きさであることを報告した<sup>1</sup>。彼らは、この結果がFの高い電気陰性度によりspin-orbit(SO)効果が増大されたものと議論した。重原子とハロゲンを含むいくつかの分子の物性値、例えば、PbX<sub>2</sub>(X = F, Cl, Br, I)のPbのNMR遮蔽定数、IX(X = F, Cl)の分子磁化率、[Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(X)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(X = F, Cl, Br, I)のゼロ磁場分裂定数などにおいても、Fの高い電気陰性度によるSO効果の増大が見られる。一方、電気陰性度によるSOの増大が見られない場合もある。例えば、PbXH<sub>3</sub>(X = F, Br, I)のPbのNMR遮蔽定数、TlX(X = F, Cl, Br, I)のNMRスピン-スピン結合定数、InX(X = F, Cl, Br, I)の核4極子結合定数などである。SO効果は電気陰性度と直接的な関係があるようには思えないので、ハロゲンの電気陰性度によりAuFでのSO効果がなぜ増大されたのかを解明することは、興味深い。しかしながら、その増大のメカニズムは、まだ解明されていない。

本研究では、2次Douglas–Kroll–Hess(DKH2)ハミルトニアンとDFT法を組み合わせ、CuX、AgX、AuX(X = F, Cl, Br, I)分子のCu、Ag、AuのNMR遮蔽定数の計算に適用した。それらNMR遮蔽定数に対する相対論効果を検討し、ハロゲンの電気陰性度がNMR遮蔽定数に影響するメカニズムを考察した。

**【結果と考察】** AuF分子のAuのNMR遮蔽定数はDavidらの結果と同様、他の分子のそれに比べ非常に大きい(Fig. 1)。金属の遮蔽定数を反磁性項、常磁性項、及びspin-dipolar(SD)項とFermi-contact(FC)項の和(SD+FC)に分解し、各項の寄与を検討したところ、CuFとAuFでは、他のCuX及びAuXに比べSD+FC項だけでなく常磁性項の寄与も著しく大きい(Fig. 1)。AuFから

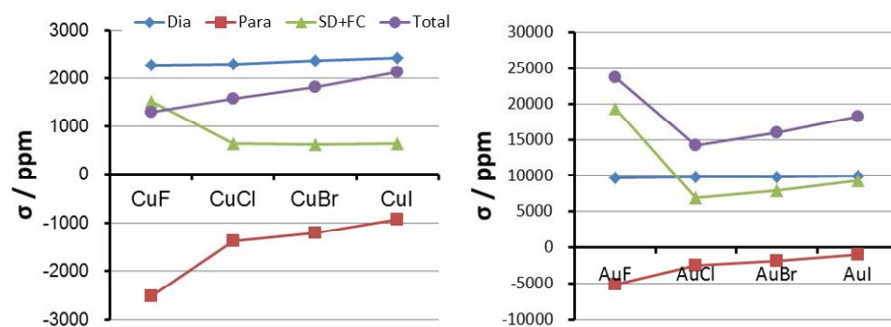


Fig. 1. Diamagnetic, paramagnetic, and SD+FC terms of MX (M = Cu, Au; X = F, Cl, Br, I).

AuClになると、常磁性項は増大するが、SD+FC項はそれ以上に減少するため、Auの遮蔽定数はAuFで非常に大きくなる。CuFからCuClになると、常磁性項とSD+FC項の変化が互

いに打ち消し合い Cu の遮蔽定数は CuF と CuCl で大差ないことになる。

常磁性項および SD+FC 項は式(1)と(2)で与えられる。

$$\sigma_{tu}^{\text{Para}} = - \sum_i^{\text{Occ}} \sum_a^{\text{Vir}} \frac{\langle \varphi_i | h_i^{(1,0)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_{u, sf}^{(0,1)} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h_{u, sf}^{(0,1)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_i^{(1,0)} | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \quad (1)$$

$$\sigma_{tu}^{\text{SD+FC}} = - \sum_i^{\text{Occ}} \sum_a^{\text{Vir}} \frac{\langle \varphi_i | h_i^{(1,0)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_{u, sd}^{(0,1)} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h_{u, sd}^{(0,1)} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | h_i^{(1,0)} | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \quad (2)$$

CuF と AuF の常磁性項について、式(1)に従い各分子軌道(MO)の遷移ごとの寄与を調べた。CuF では HOMO → LUMO 遷移の寄与が主成分で全 xx 成分の 43%、AuF では HOMO-1 → LUMO 遷移の寄与が主成分で 55%であった。式(1)の分母は CuX 及び AuX で X による差が小さく、AuF と AuCl の相違は分子の項によるものであった。Fig. 2 に示すように、これらの HOMO と HOMO-1 は金属の  $d_\pi$  軌道と F の  $p_\pi$  軌道が反結合性 MO であり(以下  $d_\pi-p_\pi$  と書く)、LUMO は金属の  $s$  及び  $d_\sigma$  軌道と F の  $p_\sigma$  軌道が反結合性 MO である( $sd_\sigma-p_\sigma$  と書く)。CuF と AuF では、 $d_\pi-p_\pi$  MO 中の M (= Cu, Au)の  $d$  軌道成分は F の  $p$  軌道成分よりも大きい、他の CuX、AuX、AgX では X の  $p$  軌道成分の方が大きい(Fig. 2)。

Table 1. Contribution of the  $d_\pi-d_\sigma$  or  $s-s$  pair to the paramagnetic or SD+FC term (in ppm) of the metal shielding constant in the  $d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  or  $sd_\sigma+p_\sigma \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  transition, respectively.

Transition	CuF	CuCl	CuBr	CuI	AuF	AuCl	AuBr	AuI
$\sigma_{xx}^{\text{Para}} (d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma)$	-1595	-553	-264	84	-3923	-1025	-129	884
$d_\pi \rightarrow d_\sigma$ pair only	-1467	-486	-225	68	-3335	-767	-88	562
$\sigma_{xx}^{\text{SD+FC}} (sd_\sigma+p_\sigma \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma)$	2242	681	313	262	14915	6565	7247	6085
$s \rightarrow s$ pair only	2184	659	282	246	14733	6502	7189	6052

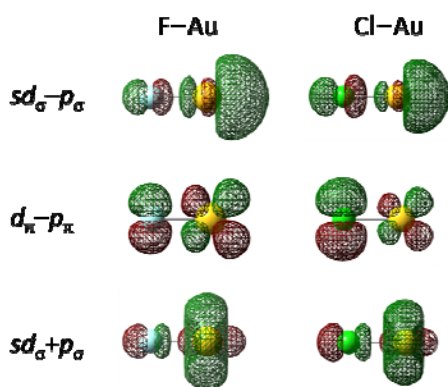


Fig. 2. Frontier MOs of AuX (X = F or Cl).

実際に、 $d_\pi-p_\pi \rightarrow sd_\sigma-p_\sigma$  遷移による NMR 遮蔽定数には、M  $d_\sigma$  - M  $d_\pi$  軌道の組み合わせが主要な寄与を示していた (Table 1)。 $d_\pi-p_\pi$  MO の  $d$  軌道成分の大きさは、M  $d_\pi$  軌道と X  $p_\pi$  軌道の相対的エネルギー即ち X の電気陰性度に主に依存し、それが NMR 遮蔽定数を大きく変化させることが示された。詳細は当日説明する。

AuF の SD+FC 項は式(2)で表され、Fig. 2 に示した  $sd_\sigma+p_\sigma$  MO から  $sd_\sigma-p_\sigma$  MO への遷移が主成分となることが示された (Table 1, Fig. 1)。この遷移では金属の  $s-s$  軌道の組み合わせが最大の寄与を示す (Table 1)。AuF は他の AuX に比べ、 $sd_\sigma+p_\sigma$  と  $sd_\sigma-p_\sigma$  MO の軌道エネルギー差が小さい； 1.78 eV for AuF, 2.71 eV for AuCl, 2.60 eV for AuBr, 2.61 eV for AuI。

このため AuF では SD+FC 項が AuCl に比べて大きい(式(2)参照)。この小さなエネルギー差は F の  $2p$  軌道が Au の  $6s$  軌道より著しく低いエネルギーに位置することから説明できる。当日はより詳細なデータと考察を示す。

**3P100** MS-CASPT2 法を応用したピリジンの超高速緩和過程に関する理論的研究  
(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>

Theoretical study on ultrafast decay processes of pyridine  
using MS-CASPT2 methods  
(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Stanford Univ.<sup>2</sup>)

Katsuhiko Nakano<sup>1</sup>, Toshifumi Mori<sup>2</sup>, Shigehiko Hayashi<sup>1</sup>, Shigeki Kato<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方法が MS-CASPT2 法でも利用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。

本研究が対象とする系はピリジン (図 1) の  ${}^1\pi\pi^*$  状態からの無輻射緩和である。ピリジン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  ${}^1\pi\pi^*$  状態の近くに  ${}^1n\pi^*$  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  $S_1({}^1n\pi^*)$  状態の垂直励起エネルギーは 4.74 eV、 $S_2({}^1\pi\pi^*)$  状態の垂直励起エネルギーは 4.99eV 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  ${}^1\pi\pi^*$  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。

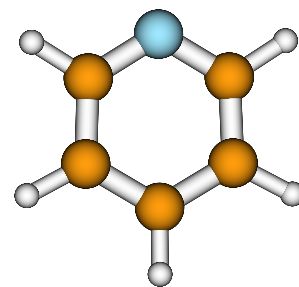


図 1 ピリジン

- 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  ${}^1n\pi^*$  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  $^1n\pi^*$  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]。

- 緩和の第一成分ははじめ  $S_2$  状態の平衡構造へと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。
- 緩和の第二成分はまず MECI を経由して  $S_1$  状態に遷移した後、 $T_1(^3\pi\pi^*)$  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。

まず、前者の速い緩和の経路については以前の研究結果とほぼ同じ結論となった。ただしプレフルベン型より安定なヒュッケル型構造がありそちらへ異性化する経路が計算結果から示唆された。また後者の遅い緩和の経路については  $S_1$  状態から  $T_1$  状態への系間交差が主な経路で、 $S_0$  状態への内部転換はほぼ起こり得ないことが分かった。現在他の異性体への経路を計算中であり当日はその結果と合わせてより詳細な議論を行う予定である。

## 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)