

3P097

差密度行列解析の置換基効果・分子間相互作用への適用（2）

（高度情報科学技術研究機構（RIST））○山木大輔

Difference Density Matrix Analysis: Application to Substituent Effects and Intermolecular Interactions (II)

(Research Organization for Information Science and Technology (RIST))

○Daisuke Yamaki

【序】 計算機の発展により分子軌道計算の対象分子はどんどん巨大化している。こういった分子の比較や解析には、分子軌道の微小な差異を一つ一つ比較する従来の方法は事実上実行不可能である。この事態を解決するため、我々は電子状態の変化のみを抽出し、最小限の情報を可視化できる差密度行列解析法を提案してきた。本発表では、この解析法をベンゼンの置換基効果や、水素結合的な相互作用をする分子等に適用し、本手法の性質、有用性を示す。

【差密度行列解析】 本解析法においては、比較する2つの分子の一電子縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 φ_i と固有値 ε_i を利用する（図1）。このとき両方の密度行列が単一行列式由来の場合、非整数の固有値 ε_i は、正負で一対一に対応する。この ε_i の絶対値が同一で符号が異なる二つの軌道は電子状態の変化をあらわす。電子状態の差や変化は、この二つの軌道間の電子励起もしくは移動として解釈でき、絶対値 $|\varepsilon_i|$ は変化した電子数を表す。絶対値 $|\varepsilon_i|$ の大きい軌道対から解析すればよいので、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。また、固有値の小さい軌道も解析すれば、電子状態の詳細な変化も捉えることができる。さらに、一方の分子にしか存在しない不活性な軌道成分は（閉殻系の場合）固有値 ± 2 となり解析から除外できるため、変化に直接関与する成分に集中でき、効率よく解析できる。

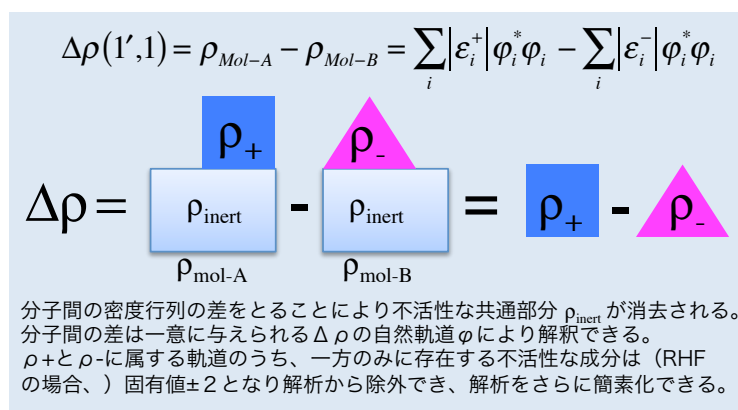


図1 差密度行列解析法（電子状態の活性部分の抽出）

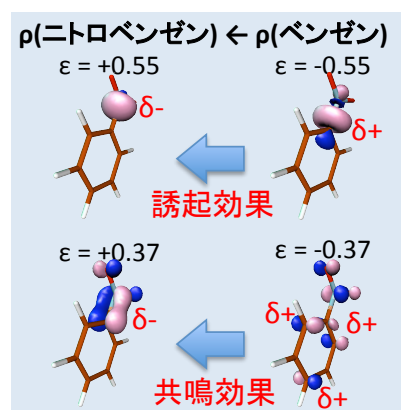


図2 差密度行列解析法による置換基効果の解析

【置換基効果への応用】置換基効果による電子状態の変化を解析する例として、ベンゼンの水素をニトロ基に置換した場合の電子状態変化の解析をおこなった。図2に、その主要な電子移動（軌道対）を示す。固有値が最も大きい ± 0.55 の軌道対は、ベンゼンの炭素の σ 型の軌道から、ニトロ基の窒素へ σ 型の軌道への電子移動を示しており、誘起効果に対応した電子状態変化である。固有値が ± 0.37 の2番目の軌道対は、ベンゼン環のオルトとパラ位の π の軌道から、 NO_2 の π 軌道へ電子が移動しており、共鳴効果に対応する変化を表している。

【分子間相互作用への応用】水素結合的な相互作用の例として水分子の二量体の解析をおこなった。図3に主要な電子移動（電子対）を示す。図3左下の固有値が ± 0.14 の軌道対は、水分子間の結合の生成を表している。また軌道の分布も、負固有値の軌道では右の水分子に偏っていたものが、正の固有値の軌道は左右ほぼ均等になっており、電子移動の傾向も見られる。図3右の固有値が ± 0.02 の二組の軌道対は周辺の水素原子等から、酸素（p軌道）への電子の移動を示しており、結合の生成に伴う副次的な効果と考えられる。

相互作用の解析に密度行列や密度 ρ の差を用いる場合、二量体の ρ から単量体2個の ρ の和を差し引いたものを用いることが多い。しかし、本来は同時に存在できない単量体の個々の電子分布に重なりがあると非物理的な密度が発生する。このような非物理的な密度の発生を避けるため、本解析では、図3左上のような二量体と単量体1個の差を用いた。引き算に含めなかった単量体の寄与は残ることになるが、その不活性な成分は固有値2となり、解析から除外できるため、解析上問題とならない。

【まとめ】差密度行列解析法の置換基効果や水素結合による電子状態の変化への応用をしめた。本解析法により電子状態の変化に直接関係する成分を抽出し解析することができた。水素結合的相互作用のある水二量体の解析では、結合の生成に加え水分子内の電子の移動のような副次的な微小変化も示すことができた。本手法は不活性な成分を分離することが可能なため、タンパク質内の活性部位の解析など、大きな分子への適用の際にも有利である。当日は、差密度行列解析法によるエネルギーの解析についても発表する。

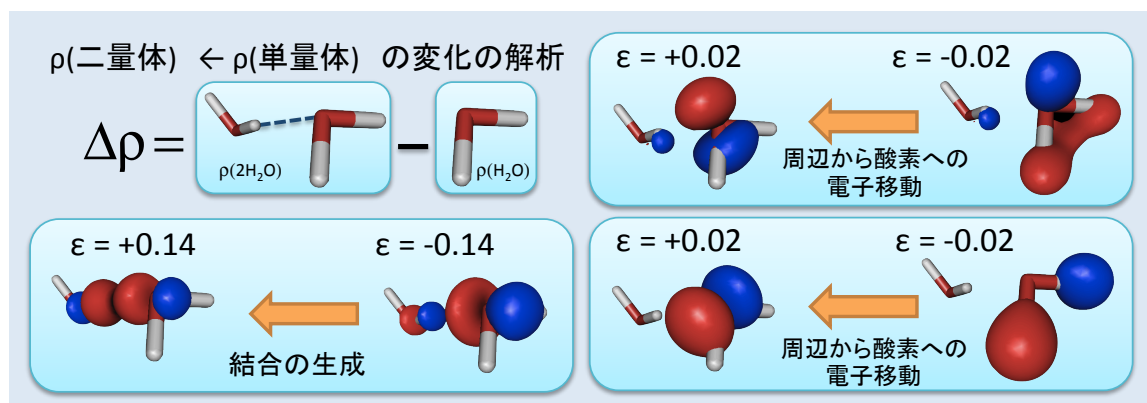


図3 水分子の水素結合的相互作用による電子状態変化の差密度行列解析