# 熱活性型遅延蛍光(TADF)の特性を有する分子系の溶媒効果を含む励起状態計算 (筑波大院・化)〇岩崎冬弥,守橋健二

# Excited state calculations including solvent effect for TADF molecular systems (Univ. of Tsukuba) OIwasaki Toya, Morihashi Kenji

### [序]

有機 EL において電子励起させた際に生じる励起子の 25%が一重項励起子であり,75%が三重 項励起子であると考えられている。そのため,蛍光を利用する有機 EL の量子収率はりん光を利用 するものよりも低効率であるとされているが,近年に三重項励起子が逆交換交差し一重項励起子 に変換され蛍光利用の有機 EL の量子収率が向上する報告がある<sup>[1]</sup>。この現象は熱活性型遅延蛍光

(TADF) といわれ、蛍光利用の有機 EL の効率化に注目されている。TADF は一重項励起子と三 重項励起子のエネルギー準位が近接しているために見られる現象であると考えられている。本研 究では TADF の特性を持つ分子系を対象に Tamm-Dancoff (TD)近似による TD-DFT 計算から, 最低一重項励起状態(S1)と最低三重項励起状態(T1)について構造最適化を求めた。TADF の 特性を有する 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの誘導体を対象とした。

また、溶媒効果を取り入れた計算を行うために PCM 計算を行った。溶媒分子を均一な誘電率の連続体として扱う近似である。この方法を用い構造最適化し溶媒効果による TADF 特性分子の エネルギー準位の変化を求めた。

### [計算方法]

TADF の特性を有する分子として報告されている分子のビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル] スルホン<sup>[2]</sup>(I)とその誘導体,ビス-[4・カルバゾールフェニル]スルホン<sup>[2]</sup>(Ⅲ)とその誘導体を 対象に励起状態の構造最適化を行った。はじめに C<sub>2</sub>対称を付加して各分子系の基底状態(S0) を構造最適化した。得られた構造を初期構造にして最低一重項励起状態(S1)と最低三重項励起 状態(T1)の構造最適化した。励起状態の最適構造化を求める際には TD 近似を利用した。最適 化した構造のまま基底状態におけるエネルギーを求め,励起状態とのエネルギー差を計算した。 最適化された構造の比較も行った。B3LYPを汎関数に,6-31G(d)を基底関数に使用して計算した。 IとⅢに関しては基底関数を 6-311G(d)、6-311G(d,p)、6-311G++(d,p)に変えて同様に計算した。 また,IとⅢに対して C<sub>2</sub>対称を付けずに S0, S1, T1を構造最適化し,対称性の有無によるエ



さらに、I について溶媒効果を取り入れた PCM 計算ではヘキサン、トルエン、クロロフォルム、 メタノールについて計算した。

#### [結果]

計算の結果,各化合物すべてが T1 が S1 よりもエネルギー的に安定であるという結果を得た。 S1 と T1 のエネルギー差Δs-T の値は比較的小さな値で,末端のジフェニルアミン部位をカルバゾ ールに置換した方がその差が小さくなることが分かった。I と II を, III とIVを比較することでt-Bu 基を導入によりΔs-T の値が小さくなることが確認できた。得られたエネルギーについて以下の表 1 にまとめた。

	$S_1$	$T_1$	$\Delta$ s-t	Ref. $\Delta$ s-T <sup>[2]</sup>
Ι	$3.09 \times 10^2$	$2.74 \times 10^2$	35.4	52.1
П	$3.00 \times 10^2$	$2.69 \times 10^2$	30.2	43.4
Ш	$2.99 \times 10^2$	$2.89 \times 10^2$	10.9	
IV	$2.90 \times 10^2$	$2.79 \times 10^2$	8.3	30.9

表.1. I~IV の基底状態に対する相対エネルギー (単位:kJ/mol)

構造最適化により得られた最適構造はすべて C<sub>2</sub>対称を保持していた。各化合物とも,S0とT1の最適構造に大きな変化は見られなかったが,S1に関しては末端のジフェニルとカルバゾールの 配座が大きく異なっていた。特に末端がカルバゾールのⅢとⅣはほぼ C<sub>2v</sub>対称と言える構造になっている。IとⅡについても末端のジフェニルが C<sub>2v</sub>対称に近づくような変化が見られた。

次に I の構造の対称性の有無によるエネルギーの変化(表.2)と溶媒効果によるエネルギーの 変化(表.3)を以下に示した。基底状態については C<sub>2</sub>対称構造の方が安定であるが、S1と T1 に ついては非対称構造の方が安定であるという結果を得た。

	$S_0$		$T_1$	$\Delta$ s-t	
C2対称	0.00	$3.09 \times 10^2$	$2.74 \times 10^2$	35.4	
非対称	非対称 0.017 2.99 × 10		$2.72 \times 10^2$ 27.2		
表.3 Iのそれぞれ	1の基底状態に対す	る相対エネルギー	(単位:kJ/mol)		
	$\mathbf{S}_0$	$\mathbf{S}_1$	$\mathrm{T}_{1}$	$\Delta$ s-t	
Hexane	0.00	$2.71 \times 10^{2}$	$3.08 \times 10^{2}$	-37.5	
Toluene	0.00	$3.05 \times 10^2$	_	_	
Chloroform	0.00	$3.02 \times 10^2$	$3.03 \times 10^{2}$	0.41	
Methanol	0.00	$2.99 \times 10^2$	$2.96 \times 10^2$	-2.9	

表.2 IのC2対称の基底状態に対する相対エネルギー (単位:kJ/mol)

#### [参考文献]

[1] A Endo, K Sato, K Yoshimura, T Kai, A Kawada, H Miyazaki, C Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 083302.

[2] Q Zhang, J Li, K Shizu, S Huang, S Hirata, H Miyazaki, C Adachi, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 14706.

位相空間表示に基づいたガウス基底核波束動力学法のトンネルダイナミクスへの適用 (東北大院理) 〇荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

# Application of the wavepacket expansion in the phase space representation to tunneling dynamics (Tohoku Univ.) OYuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序論】近年、多次元系の量子ダイナミクスの追跡に適した時間依存 Schrödinger 方程式の近似解 法が数々提唱されている。一例として、波動関数を時間依存 1 粒子軌道の Hartree 積の線形結合で 表す Multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH)法[1]がある。MCTDH 法は N 粒子系の時間 発展をN個の1粒子軌道と展開係数の運動方程式に帰着させることで計算コストを抑えられる利点 がある。その他に、波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開する Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[2]がある。BEL MCG 法では展開係数のみが時間に依存す るが、波束の形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行うことで、波束の時 間発展を適切に記述できる。また、時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になるため、On-the-fly 動力学計算に適している。

しかし、BEL MCG 法は展開に要する基底の数が多くなる傾向にあり、overcomplete な基底が生 じて重なりが大きくなることで運動方程式の解が不安定になる問題がある。本研究ではそのような 問題を解決するため、位相空間を von Neumann lattice と呼ばれるセルに分割し、そのセル上に配置 したガウス基底で波動関数を展開する手法[3]を BEL MCG 法に組み込んで改良を行った。そして、 1 次元および 2 次元のモデル系に適用してプロトンのトンネル効果を適切に記述できるか検証した。 【理論】 BEL MCG 法の波動関数  $\Psi_{\text{BELMCG}}$  は時間に依存しないガウス基底{ $g_i(\mathbf{R})$ }で展開される。

$$\Psi_{\text{BELMCG}}(\mathbf{R},t) = \sum_{j} A_{j}(t) g_{j}(\mathbf{R})$$
(1)

**R** は原子核の自由度、{*A<sub>j</sub>*(*t*)}は展開係数である。この波動関数に Dirac-Frenkel 変分原理を適用する と展開係数 **A** の運動方程式

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{A} \tag{2}$$

が得られる。S は基底間の重なり積分、H は Hamiltonian 行列である。これらの行列要素はガウス 積分を用いて高速に計算できる。時間発展を適切に記述するために、波動関数の形がある程度変化 したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。

本研究では BEL MCG 法の再展開に von Neumann lattice の手法を導入する。この手法は、位相空 間を等間隔のセルに分割し、そのセル上に配置したコヒーレント状態の基底(幅が全て等しいガウ ス基底)で波動関数を展開する。再展開の手順として、初めに、基底の幅をポテンシャル曲面の調 和近似から評価する。続いて、ガウス基底の中心位置 Q、運動量 P を von Neumann lattice の手法に 従って等間隔に与え、その中から古典軌道やトンネル軌道付近の基底を選ぶ。そして、展開係数 A を、非直交基底の完全性から得られる(3)式から決定して波動関数 Ψ<sub>old</sub>を再現する。

$$A_{j} = \sum_{k}^{j} (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_{k} | \Psi_{\text{old}} \rangle$$
(3)

【1 次元モデル】1 次元のモデル系として、Fig.1(a)に示す1 次元2 重井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \frac{U}{d^4} (x^2 - d^2)^2$$
(4)

を採用した。パラメータの値は、 $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ , d = 1 bohr とした。初期波束として、井戸の1つを調和近似したときの固有関数であるガウス波束 $(中心位置 <math>Q_x = -0.96 \text{ bohr}$ , 幅  $\Delta x = 0.2 \text{ bohr}$ )を用 意した。本研究で改良した BEL MCG 法を適用 すると、Fig.1(b), (d)のように、位相空間上で波 束が運動する領域をある程度カバーできる基底 ( $\Delta x = 0.1 \text{ bohr}$ ,  $\Delta p = 5.0 \hbar/\text{bohr}$ )を間隔  $\Delta x$  で配置 した。30 個程度の基底で(従来の BEL MCG 法で の基底の数は約 135 個)、波束が左右の井戸を運 動する周期がトンネル分裂値( $\Delta E = 2.2 \text{ cm}^{-1}$ )か ら算出される周期 T = 15.2 ps に一致した。



【2 次元モデルの von Neumann lattice】 2 次元モデルは Fig.2 に示す 2 次元拡張井戸型ポテンシャル

$$V(x, y) = \frac{U}{d^4} \left\{ (x^2 - d^2)^2 + (y^2 - d^2)^2 - G(xy - d^2) \right\}$$
(5)

を採用した。パラメータ *U*, *d*は 1 次元モデルと同じ値であり、*G* = 5×10<sup>4</sup> bohr<sup>2</sup> としてカップリングの効果を含んだ。初期波束は 1 次元と同様に、井戸の 1 つを調和近似して得られるガウス波束 (中心位置  $Q_x = Q_y = -0.96$  bohr, 幅  $\Delta x = \Delta y = 0.2$  bohr)を用意した。 2 次元モデルについては、まず、改良した BEL MCG 法に従って 波動関数を再展開する代わりに、波束が運動する領域を全てカバーする基底の組を使って、von Neumann lattice の有効性を検討した。Fig.2 のように、初期波束と同じ幅を持つ 2 次元ガウス基底 を *x*-*y* 平面に 0.2 bohr 間隔で 196 個配置すれば位相空間内の波束



が運動する領域を全てカバーできる。波束は左下の井戸と右上の井戸を周期 T = 20.5 ps で行き来し、時間依存 Schrödinger 方程式の厳密解と一致した。

しかし、次元が増えるにつれ、多次元ガウス基底を用いる場合では基底の数が指数関数的に増え ると予想される。そこで本研究ではさらに、改良した BELMCG 法を MCTDH 法の1粒子軌道の展 開に応用させ、より多次元系に適した手法への改良を試みる。当日の発表では、2次元モデルにつ いて、改良した BEL MCG 法に従って波動関数の再展開を行った結果と、改良した BEL MCG 法を MCTDH 法に応用して、比較検討する。

[1] H. -D Meyer et al., Chem. Phys. Lett. 165, 73 (1990)

[2] W. Koch and T. J. Frankcombe, Phys. Rev. Lett. 110, 263202 (2013)

[3] A. Shimshovitz and D. J. Tannor, Phys. Rev. Lett. 109, 070402 (2012)

# ピンサー型鉄錯体を用いたアンモニアボラン脱水素反応に関する理論的研究 (東大院工)〇黒木彩香、牛山浩、山下晃一

Theoretical study of ammonia borane dehydrogenation catalyzed by iron pincer complexes (The Univ. of Tokyo) OAyaka Kuroki, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

【序論】

水素貯蔵材料の性質には、温和な条件で水素の貯蔵・放出ができること、水素吸蔵量が多いこと、水 素放出の速度が速いことが求められる。特に自動車に搭載する水素貯蔵材料は、より軽量であること が重要視され、水素供給物質として水素含有率の高いアンモニアボラン(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)が有力な候補であ る。アンモニアボラン1分子から最大3分子の水素を脱離することができるが、その副生成物となる 窒化ホウ素(BN)<sub>n</sub>は非常に安定であり、アンモニアボランを再生させるリサイクル可能な貯蔵システム には好ましくない。しかし、脱離する水素を減らしポリボラジレンを生成することができれば、ヒド ラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を用いてアンモニアボランが再生できることが報告されている[1]。

アンモニアボランの脱水素触媒として活性が示されているものは、希少金属を用いたものが極めて 多く、安価で安定に供給される金属を用いた触媒の例はまだ少ない。しかし、近年 Bhattacharya らに よってアンモニアボラン1分子あたり 2.3-2.5 分子の H<sub>2</sub>を放出することのできる図1に示す鉄触媒が 報告された[2]。A の POCOP 配位子のフェニル基と反対側の P に結合するメチル基がひとつフェニル 基に置換されたものが B、さらに、B の POCOP 配位子のフェニル基のパラ位がメトキシ化されたの が C である。触媒活性は、C > B > A の順で高い。

本研究では、エネルギーダイアグラムを計算することで触媒反応メカニズムを解析した。さらに、 配位子の違いによる触媒活性の違いについて検討し、その結果を報告する。



図1 アンモニアボラン水素脱離反応活性を示すピンサー型鉄触媒

#### 【計算方法】

反応サイクルにおける各構造の Gibbs エネルギーを計算し、エネルギーダイアグラムを算出した。 計算手法は M06、基底関数は、Fe は LanL2DZ にζ=2.462 の f 軌道を加え、その他の原子は 6-31G(d,p) とした。計算パッケージは Gaussian09 を用い、THF の溶媒効果は PCM 法により考慮した。また、 すべての系でイソプロピル基をメチル基に置換して計算を行った。 【結果】

エネルギーダイアグラムから、B、C と比較して A の触媒ではプロトン・ヒドリド移動の活性化エ ネルギーが非常に高かった。A に比べて B と C で速く水素が放出する原因は、この活性化エネルギー の違いによるものとみられる。遷移状態の電子状態の解析の結果、これは B と C がもつフェニル基に より NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub> が放出される過程で空間的に有利な状況を作り出されていることによるものであること がわかった。また、B よりも C のほうがアンモニアボランが付加したときのエネルギーが低くなって いる。これは、C のメトキシ基が電子供与の効果を示しているためと考えられる。詳細は当日に報告 する。



図2 エネルギーダイアグラムと触媒 C の各構造式

#### 参考文献

- A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. G. III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, and M. Vasiliu, *Science*, 331, 1426 (2011)
- [2] P. Bhattacharya, J. A. Krause, and H. Guan, J. Am. Chem. Soc., 136, 11153 (2014)

# DFT 計算を用いた Sr 欠陥による SrNbO<sub>3</sub>バンド構造への影響 (東大院工・JST-CREST) 〇金子正徳, Giacomo Giorgi, 山下晃一

Effect of Sr vacancies on the bandstructure of SrNbO<sub>3</sub>: A DFT analysis (The Univ. of Tokyo • JST•CREST) (Masanori Kaneko, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita

【はじめに】水分解光触媒では,光を吸収することで生じる励起電子と正孔が水分子を活性化し, 水素や酸素が発生する.この水分解反応は,自然エネルギーを化学エネルギーとして蓄積する技

術であり,エネルギー問題解決のための要素技術として,その 確立が期待されている.中でも,水分子を水素と酸素に同時に 分解する完全分解反応を,可視光照射下で実現することは未 だ困難であり,実用化にむけての大きな課題の一つである.可 視光照射下での分解が困難な原因の一つは,低いキャリア移 動度である.既存の半導体材料では,可視光吸収効率を上げる ため不純物ドープをしており,これにより生じるトラップ準 位がキャリアの移動を妨げる.移動度を維持するためには,ト ラップ準位を介さない新規のキャリア生成機構,そして材料 が必要である.その有力な候補の一つとして考えられるのが,



図1 SrNbO<sub>3</sub>のバンド構造

2012年に Xiaoxiang Xu らの提案した Sr1-xNbO3 である. Sr 欠陥をもつ Sr1-xNbO3 は,導体であ りながら水分解触媒活性を持つことが実験的に確認されたため,移動度を維持したキャリア生成 が期待されている[1]. SrNbO3 の電子状態は,密度汎関数法を用いた第一原理計算により研究がな されており,フェルミエネルギー周辺には,図1に示す3つのバンドが存在することが確認され た.B-1 は電子が完全に占有し,CB は部分占有されており,B1 は全く占有されていない.現在, 実測の光学ギャップと計算結果を比較することで光励起に寄与するエネルギーギャップの特定が 試みられている[1-3].しかし,計算条件や構造に依存して,各バンド間のエネルギーギャップは 多少の変化をうけるため,現状その特定は達成されていない.そこで,本研究では第一原理的に バンド構造及び光吸収を計算し,ペロブスカイト型導電性水分解光触媒である Sr1-xNbO3 の光触 媒活性に寄与するエネルギーギャップ・バンドを明らかにすることを目的とした.

【方法】密度汎関数法 (DFT) を用いた第一原理計算プログラムである GPAW を利用した.構造 最適化計算及びバンド構造計算について,交換相関汎関数は PBE,グリッド基底関数を用いグリ ッドの細かさは一辺を 0.20Å, k 点は Monkhorst-Pack 法を用いて Gamma 点にシフトした 8×8×8 点をサンプリングした.また,光吸収については,平面波基底による RPA(Random Phase Approximation)を用いて誘電関数の虚部を計算した.このとき,カットオフエネルギーは 500eV, k 点は Monkhorst-Pack 法を用いて Gamma 点にシフトした 8×8×8 点をサンプリングした後,密 度を固定し k 点を 12×12×12 点として計算した. また, Sr 欠陥モデルである Sr<sub>0.875</sub>NbO<sub>3</sub> を 2× 2×2のスーパーセルモデルを作成し Sr 原子を一つ取り除くことで作成した.

SrNbO<sub>3</sub> と Sr<sub>0.875</sub>NbO<sub>3</sub> について格子定数・原子位置の最適化後,バンド構造・PDOS(Partial density of states)計算を行った.また, SrNbO<sub>3</sub>について光吸収を計算した.

【結果と考察】 電子状態計算を行ったところ既往の研究で述べられているとおり、3 つのバンド B-1、CB、B1が存在することが確認された。SrNbO3の吸光スペクトルについて、誘電関数 $\varepsilon$ の虚 部を計算したところ、2.8eV と 5.7eV 付近に大きなピークが見られた。バンド構造と比較すると 2.8eV 付近のピークは CB から B1 へ、5.7eV 付近のピークは B-1 から CB への遷移だと考えられ る.

次に、欠陥を含む Sr0.875NbO3 についてもバンド計算を行った. SrNbO3 ・Sr0.875NbO3 につい ての PDOS を図 2 に示す. B-1のバンドは主に O 原子の p 軌道から、CB や B1 は主に Nb 原子の d 軌道からなっていることがわかる.特に、B-1のバンド上端は O 原子の p 軌道のみ、CB のバン ド下端は Nb 原子の d 軌道のみによって構成されている.CB 内フェルミ準位以下の電子が専有 している準位は、ほとんど Nb の d 軌道によって構成されているが、これは、Sr が 2 価、Nb が 5 価であるため、SrNbO3が d<sup>1</sup> 金属酸化物であるためであると考えられる.また、Sr 欠陥を作る ことで各バンドのフェルミ準位を基準としたエネルギーが上昇することが確認された.このこと から、光励起が B-1→CB だと仮定した場合、欠陥を作成することでエネルギーギャップが縮小す ることと考えられる.すでに実験によって Sr 欠陥量の増加にともなって光学ギャップが縮小す ることが確認されているため[1]、光励起が B-1→CB に起因している可能性がある.



図 2 PDOS (左: SrNbO<sub>3</sub>, 右: Sr<sub>0.875</sub>NbO<sub>3</sub>)

### 【参考文献】

- [1] X. Xu et al., Nat. Mater. 11, 595 (2012).
- [2] Y. Zhu et al., J. Phys. Chem. C 117, 5593 (2013).
- [3] C. Sun and D. J. Searles, J. Phys. Chem. C 118, 11267 (2014).

分子の複数軌道の高次高調波発生への寄与と搬送波位相制御

(東北大院理<sup>1</sup>, 横市大院生命ナノ<sup>2</sup>, 東大院理<sup>3</sup>, 大阪府大院理<sup>4</sup>)

○大村周<sup>1</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, 小山田隆行<sup>2</sup>, 加藤毅<sup>3</sup>, 中井克典<sup>3</sup>,小関史朗<sup>4</sup>

## Control of contributions of multiple molecular orbitals on high harmonic generation

by changing the carrier envelop phase of an incident near-infrared pulse

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Yokohama City Univ.<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>, Osaka Prefect. Univ.<sup>4</sup>)

OS. Ohmura<sup>1</sup>, H. Kono<sup>1</sup>, T. Oyamada<sup>2</sup>, T. Kato<sup>3</sup>, K. Nakai<sup>3</sup>, S. Koseki<sup>4</sup>

【序論】高強度(>10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup>)の近赤外(~800 nm)レーザーパルスを原子・分子に照射す ると、入射波の高次の振動数の光(高次高調波)を発生する。高次高調波発生は(i)レーザ ーパルスによるトンネルイオン化、(ii)パルスの反転による電子の再加速、(iii)電子と親イ オンの再結合という3ステップモデル[1]によって解釈できる。観測される高調波スペクトル はイオン化した軌道の情報を含んでおり、分子軌道イメージング[2]などに応用されている。 近年は複数軌道からの高次高調波発生[3]が観測され注目を集めている。本研究では時間依存 多配置理論を用いて二原子分子の電子ダイナミクスを求め、得られた誘起双極子モーメント をフーリエ変換して高調波スペクトルを計算した。さらに高調波スペクトルにおける軌道ご との寄与を調べるために双極子モーメントを各軌道(自然軌道)に分解して、軌道の高調波 スペクトルを求め解析した。COなど複数の価電子軌道を持つ分子の場合は、HOMO以外の 軌道も高次高調波発生に大きく寄与しうることが知られている[4]。そこで我々も、搬送 波位相を変えて高調波スペクトルを計算し、高次高調波発生過程を制御できるか検証した。

【理論】本研究では多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[5]を用いて、非摂動領域の レーザー電場と相互作用する電子のダイナミクスを計算した。MCTDHF 法では N 電子波動関 数  $\Phi(t)$  をスレーター行列式  $\{\Phi_I(t)\}$  で

$$\Phi(t) = \sum_{I=1}^{M} C_{I}(t) \Phi_{I}(t)$$
(1)

と展開する。ここで  $\{C_{I}(t)\}$  は配置間相互作用(Configuration Interaction、CI)係数である。(1) 式を Dirac-Frenkel の時間依存変分原理に代入すると、  $\{\Phi_{I}(t)\}$ を構成する分子軌道と CI 係数 の運動方程式が得られる。各時刻で一次の縮約密度行列を対角化して時間発展軌道を自然軌 道  $\{\phi_{I}(t)\}$ に変換して以下の解析を行った。

高調波スペクトルのシグナル  $S(\omega)$  は電気双極子演算子 $\hat{d}$ の期待値 $\mathbf{d}(t)$ のパワースペクトルに比例する。高調波スペクトルにおける自然軌道ごとの寄与を評価するために、我々は $\mathbf{d}(t)$ を初期時刻t=0での基底状態の占有軌道 $\{\phi_{i0}\}$ に射影して以下の表式を得た[6]。

$$\mathbf{d}(t) = \sum_{j} n_{j}(t) \langle \phi_{j}(t) | \hat{d} | \phi_{j}(t) \rangle \approx \sum_{j} \sum_{j'} \langle \phi_{j0} | \hat{d} | \phi_{j'}(t) \rangle n_{j}(t) \langle \phi_{j'}(t) | \phi_{j0} \rangle$$
<sup>(2)</sup>

ここで $n_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数である。(2)式右辺の各項は時間発展して自然軌道 jから j'に遷移し、双極子相互作用によって元の軌道 jに戻ってくる( $j \rightarrow j' \rightarrow j$ )という過程を表している。したがって(2)式右辺の各項をフーリエ変換すれば、異なる軌道間の遷移も含む軌道ごとの高調波スペクトルが求められる。

【結果と考察】LiH 分子と CO 分子に MCTDHF 法を適用して高調波スペクトルを求めた。電 場は $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \hat{z} f(t) \sin(\omega_0 t - \varphi)$ という分子軸zに沿った偏光の2サイクルパルスを仮定した。こ こで $\varepsilon_0$ はピーク電場強度、f(t)は包絡線関数、 $\omega_0$ は搬送波の振動数、 $\varphi$ は搬送波位相である。

図1にLiHの全高調波スペクトルと(2)式右辺の主要項から得られた高調波スペクトルを

 $\varphi = 0 \ge \pi$ の場合について 示す。ただし電場のパラメ ータは  $\varepsilon_0 = 1.0 \times 10^{10}$  V/m、  $\lambda = 2\pi c / \omega_0 = 1,520$ nm とし、 核間距離 3.0 bohr、3 軌道

(1 $\sigma$ 、2 $\sigma$ 、3 $\sigma$ )9配置を考 慮して計算した。全スペク トルとの比較から、LiHの 場合(2 $\sigma \rightarrow 2\sigma \rightarrow 2\sigma$ )とい う過程が支配的であるこ とがわかる。電場の搬送波 位相を変えた高調波スペ クトルを比較すると、  $\varphi = \pi$ の場合の方が全体的 に強度が強くなっている。



図 1 LiH  $\mathcal{O}(a) \varphi = 0$ 、(b)  $\varphi = \pi$  における軌道ごとの高調波スペクトル。主要な過程である  $(2\sigma \rightarrow 2\sigma \rightarrow 2\sigma) \ge (3\sigma \rightarrow 2\sigma \rightarrow 3\sigma)$  についてそれぞれ赤線と緑線で示した。

これは HOMO である  $2\sigma$ 軌道が主に H 原子核側に分布しているため、電子が Li 原子核側に 動きやすいことに起因していると考えられる。実際に誘起双極子モーメントの時間変化を見 ると、電場の一度目のピーク ( $t \approx 4$  fs) で Li 側へ電子が動く $\varphi = \pi$ の方が全体的に振幅が大 きくなっている。以上から、搬送波位相を変化させて電子の動く方向を変えることで、高次 高調波発生の過程を制御できることがわかった。

次に複数の価電子軌道を持つCO分子の場合の結果を図 2 に示す。ただし、 $\varepsilon_0 = 2.0 \times 10^{10}$  V/m、 $\lambda = 2\pi c/\omega_0 = 760$ nm とし、核間距離 2.1 bohr、9 軌道(1 $\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$ 、 $4\sigma$ 、 $1\pi$ 、  $5\sigma$ 、 $2\pi$ )を使って計算した。 $1\pi$ 、 $5\sigma$ 及び  $2\pi$ 軌道を活性 軌道として、100 配置を考慮した。LiH の場合と同様に全 高調波スペクトルと(2)式の主要項から得られた高調波ス ペクトルを $\varphi=0,\pi$ それぞれについてプロットした。図か ら、7 次以下の低振動数領域では HOMO である  $5\sigma$  軌道が 支配的であり、 $\varphi=0,\pi$ のスペクトルを比べると、5 次前後 で全スペクトル強度が $\varphi=\pi$ の方が大きくなっている。強 い搬送波位相依存性を示す  $5\sigma$ 軌道はO原子核側に偏って 分布していることから、LiH の場合と同様に初めに電子が C 原子核側に動く $\varphi=\pi$ の場合に強度が増大していると考 えられる。

7次よりも高振動数領域では、より強く束縛されている 4 $\sigma$ 、1 $\pi$  軌道の方が大きく寄与することがわかった。これ らの軌道はイオン化エネルギーが 5 $\sigma$  軌道よりも大きい ため、再結合時に放出する高調波のエネルギーが大きくな り高振動数側での寄与が大きくなると解釈できる。

CO のような複数の価電子軌道を持つ多電子系では、複数の軌道が高次高調波発生に関与し、HOMO からの寄与のみを仮定すると誤った結果を与えうることが、我々の MCTDHF 法によるシミュレーションによって確認できた。 [1] P. B. Corkum, PRL 71, 1994 (1993) [2] J. Itatani et al., Nature 432 867 (2004) [3] B.K. McFarland et al., Science 322, 1232 (2008) [4] A. Baltuška and F. Krausz et al., Nature 412, 611 (2003), [5] T. Kato and H. Kono, CPL 392, 533 (2004) [6] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. 1 013087 (2014)



図 2 CO  $\mathcal{O}(a) \varphi = 0$ 、(b)  $\varphi = \pi$  にお ける軌道ごとの高調波スペクトル。

分子動力学法を用いた生体膜の水透過における自由エネルギーの解析 (名大院工\*、計算セ\*\*) ○山崎隼也\*、伊藤太一\*、安藤嘉倫\*\*、篠田渉\*、岡崎進\* Free energy of water permeation across phopholipid bilayer studied by molecular dynamics (Nagoya Univ\*,Nagoya Univ. CCS\*\*) ○Shunya Yamazaki\*, Taichi Ito\*, Yoshimichi Andoh\*\*, Wataru Shinoda\*, Susumu Okazaki\*

### はじめに

両親媒性のリン脂質分子から成る脂質二重層生体膜は、生体膜の基本構造を担い、外界からの物質の透過に対して一定のバリア機能を有する。一般には膜を側方向に均一とみなしてこのバリアの高さを自由エネルギー障壁として評価する。一方当グループでの以前の研究では DPPC 純膜を不均一とみなして、水の透過経路毎に自由エネルギー障壁を熱力学的積分法(TI 法)により求めた(図 1A)[1]。しかしこの方法は計算に時間がかかり、そのため統計量が十分取れなかったことが課題であった。

そこで本研究では分子動力学法を用いて水分子の透過に伴う自由エネルギー障壁  $\Delta G(z)$  を、余剰化学ポテンシャル $\mu^{ex}$ を用いて  $\Delta G(z-z_0) = \mu^{ex}(z) - \mu^{ex}(z_0)$ と求める。 $\mu^{ex}$ の計算 には Widom の Caviaty Insertion (CI)法[2]と Overlapping Distribution (OD)法[3]の 2 つの サンプリング方法を用いた。 これらの方法は熱力学的積分法 (TI)よりも計算時間が短く、 広い位相空間のサンプリングを実現できる点で優れている。求めた  $\Delta G(z)$  (図 1B)を以前 の結果 (図 1A)と比較して精度を確認した後、より複雑な膜についても計算を行った。





図1B CI法、及びOD法による余剰化学ポテンシャル µ ex(z)

### 計算方法

透過水分子の化学ポテンシャルルは、系内の水分子の密度に依存する理想項ル<sup>id</sup>と、その 水分子に作用するポテンシャルエネルギーに依存する余剰項ル<sup>ex</sup>に分けることができる。そ こで系を z 軸方向に垂直に複数のスラブに分割して、それぞれのスラブの余剰化学ポテンシ ャルのプロフィールから自由エネルギー障壁 *Δ G*(*z*)を求める。理想項と余剰項はそれぞれ以 下の式で計算される。

$$\mu^{id} = -k_B T \ln \frac{8\pi^2 \lambda^{-3} B_1 B_2 B_3 V}{N_{sym} \langle N \rangle}$$

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \left\langle \exp(-\beta \Delta U) \right\rangle_{N+1}$$

ここで
$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{k_B T \sum m_i}}$$
、 $B_i = \sqrt{\frac{2\pi I_i k_B T}{h^2}}$  (*Ii*は水分子の主慣性モーメント)、*N*<sub>sym</sub> は透過分子

の対称数、<N>はスラブ内の水分子数の時間平均、Vはスラブの体積、ΔUは注目する水分子が 周囲の分子から感じる相互作用エネルギーである。

① CI法

CI 法では系の空隙に挿入した水分子が、周囲の原子から感じる相互作用エネルギー Δ Uの 指数関数 exp(-βΔU) を全試行回数で平均する。空隙が多いほど有効なサンプリングを行い やすいため、CI 法は膜中央付近のリン脂質疎水部において非常によい収束性を持つ。CI 法 では余剰化学ポテンシャルは以下の式で表される。

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \int dS_{N+1} \left\langle \exp(-\beta \Delta U \right\rangle_N - k_B T \ln(P_{CAV}) \right\rangle_{CAV}$$

ここで  $\int dS_{N+1}$  は挿入した水分子の配位積分、 $P_{cav}$ は系内の空隙の数密度を表す。

### ② OD 法

OD 法は水分子を挿入する試行と、水分子を系から除去する試行の2つを考える。これらの試行を複数回、全トラジェクトリに対して行い $\Delta U$ のヒストグラムを取る。挿入のヒストグラム  $f(\Delta U)$ 、除去のヒストグラム  $g(\Delta U)$ より $\mu^{ex}$ は以下の式で計算される。

### $\mu^{ex} = k_{\rm B}T \ln g(\Delta U) - k_{\rm B}T \ln f(\Delta U) + \Delta U$

OD 法では除去できる水分子が多く存在するほどサンプリングが取りやすいため、水相部及 びリン脂質親水部において非常に収束性が高い。CI 法と OD 法の 2 つの方法を組み合わせる ことで、精度の高い *μ* <sup>ex</sup> のプロファイルを求めることができる。

### 研究結果

CI 法、OD 法での解析を行った。まず DPPC 純膜を 100 ns 平衡化したトラジェクトリから 25 ns 分を用いた。OD 法における、膜中央からの距離 30 Åでの $\mu^{ex}$ の値 -25.5 kJ/mol を基準としたとき、膜中央(0 Å)までの自由エネルギー障壁の高さは 26.5 kJ/mol となった。この値は以前に TI 法で得られた結果の 26.0 kJ/mol と極めて良い一致を示した。

発表ではマウス胸腺細胞の正常膜、および癌化膜[4]について、水透過性の違いを中心に詳 説する。

### 参考文献

[1] Andoh.Y, Ito.T, Okazaki.S Mol.simul, 38, 414-418(2012)

- [2] Shinoda, W, Mikami. M, Baba. T, Hato. M J. Phys. Chem B, 108, 9346-9356(2004)
- [3] Shinoda,K; Shinoda,W; Mikami,M J.Comput.Chem, 29, 1912-1918 (2008)
- [4] Andoh.Y, Okazaki.S, Ueoka.R *Biochim.Biophys.Acta-Biomembranes*,1828,1259-1270 (2013)

# ランタノイド化合物の分光定数算定:

相対論計算に基づく全電子基底系の評価

# (北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>)○近藤有輔<sup>1</sup>、小林正人<sup>2</sup>、野呂武司<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup> Evaluation of spectroscopic constants of lanthanide compounds: Assessment of all-electron basis sets by relativistic quantum chemical calculation (Hokkaido Univ.)○Yusuke Kondo, Masato Kobayashi, Takeshi Noro, Tetsuya Taketsugu

【序】ランタノイド化合物は特異的な光学的・磁気的性質を示すため、機能性材料として応用が 期待されている。ランタノイド化合物の理論的研究では、相対論的な有効内殻ポテンシャル(ECP) やモデルコアポテンシャル(MCP)を使った密度汎関数理論(DFT)計算がよく行われているが、全電 子を考慮した *ab initio*計算はきわめて少ない。その一因として、これまでに提案されているラン タノイド用の全電子基底系が少ないことが挙げられる。本研究では、全電子基底系を評価するた め、多参照摂動論と Sapporo-DKH3-*n*ZP-2012 (*n* = D, T, Q)[1]を含む全電子基底系を組み合わせた電 子状態計算を行い、ランタノイド化合物として最も単純な2原子分子である CeF の分光定数(平 衡結合長、振動数、解離エネルギー、垂直励起エネルギー)を算出した。

【計算詳細】 ランタノイド用の全電子基底系として Sapporo-DKH3-nZP-2012, ANO-RCC, SARC-DKH, SARC-ZORA を用いて計算を行った。CeFの基底状態は Ce<sup>+</sup>Fのイオン結合性を持ち、Ce の電子配置は[Xe]4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>1</sup>である。この電子配置から生じる 35 状態に対して、ORMAS-SCF 計算を行った。相対論の効果は 3 次の Douglas-Kroll 近似および spin-orbit CI (SOCI)計算によって考慮した。動的電子相関の効果を取り入れるため、SOCI ハミルトニアン行列の対角項を 2 次の多参照 Rayleigh-Schrödinger 摂動論(RSPT2)によるエネルギーで置き換えてから対角化を行った。電子状態計算プログラムには、Molpro2010 を用いた。

【結果】計算により得られた基底状態に対する調和振動数・非調和定数・基本振動数を表1に示 す。非調和定数はポテンシャルエネルギー曲線を多項式回帰して求めた。Sapporo基底系では、レ ベルを上げることにより、調和振動数、非調和定数、基本振動数ともに系統的に実験値に近づく 挙動が確認された。基本振動数について実験値と比較すると、Sapporo-DKH3-QZP 基底は誤差が 3.7 cm<sup>-1</sup>であり、縮約の長い ANO-RCC 基底の誤差-3.5 cm<sup>-1</sup> と同程度である。計算時間は、縮約の 短い Sapporo-DKH3-QZP 基底系の方が有意に短く、さらに TZP レベルに落としても誤差は 5.7 cm<sup>-1</sup> と大幅には増えない。一方、DFT 計算用に開発された2種類の SARC 基底系は、振動数を15 cm<sup>-1</sup> 以上過小評価しており、波動関数理論と組み合わせて用いるのは適切ではないことがわかった。

次に、各計算法で最適化された平衡結合長における垂直励起エネルギーを図1に示す。各状態 の色は、電子の全角運動量の分子軸射影  $\Omega$  の値で区別している。実験でわかっている  $\Omega = 4.5$  と 3.5 の状態への励起エネルギー[2]、および舘脇らにより報告されている 4 成分 CASCI 計算と MC-QDPT 法による動的電子相関補正を組み合わせた計算結果[3]も比較として示す。基底状態は いずれの手法でも  $\Omega = 3.5$  となっている。今回の計算で得られた結果は、舘脇らにより報告されて いるものよりも状態が密になっているが、これは軌道の最適化によるものであると考えられる。 実験値と比較すると、 $\Omega = 4.5$  への励起エネルギーはどの計算結果も同程度の誤差で一致している が、 $\Omega = 3.5$  への励起エネルギーは、今回の計算結果の方がよく一致している。また、Sapporo 基 底系の結果はレベルを上げるにつれて系統的に ANO-RCC 基底系の結果に近づくこと、これらの 結果と SARC 基底系の結果は有意に異なることもわかった。

当日は、他の分光定数の計算結果のほか、ECP 計算との比較についても報告する。

	ve	$v_{\rm e} x_{\rm e}$	$v_0$
Sapporo-DKH3-DZP	583.9	1.74	580.4
Sapporo-DKH3-TZP	559.2	2.12	554.9
Sapporo-DKH3-QZP	557.1	2.11	552.9
ANO-RCC	549.9	2.13	545.7
SARC-DKH	535.0	1.93	531.2
SARC-ZORA	537.6	1.92	533.8
Expt.[2]	553.3	2.05	549.2



図 1. CeFの垂直励起エネルギー

【参考文献】

[1] M. Sekiya, T. Noro, T. Koga, and T. Shimazaki, *Theor. Chem. Acc.*, 131, 1247 (2012).

[2] J. C. Bloch, M. C. McCarthy, R. W. Field, and L. A. Kaledin, J. Mol. Spectrosc., 177, 251 (1996)

[3] H. Tatewaki, S. Yamamoto, Y. Watanabe, and H. Nakano, J. Chem. Phys., 128, 214901 (2008).

表 1. 各基底系による基底状態 CeF の振動数(cm<sup>-1</sup>)

# Li/Na イオン電池負極材料 Ti<sub>2</sub>C における Li/Na イオンの

# 挿入過程に関する理論的研究

(東大院工\*、京大触媒\*\*) 〇倉橋駿介\*、牛山浩\*,\*\*、山下晃一\*,\*\*

# Theoretical studies on the intercalation mechanism of Li/Na ions in Ti<sub>2</sub>C; Anode material for Li/Na ion battery

(The Univ. of Tokyo\*, ESICB\*\*)

⊖Shunsuke Kurahashi\*, Hiroshi Ushiyama\*,\*\*, Koichi Yamashita\*,\*\*

【序論】

Li イオン電池は携帯機器のバッテリーとして広く 普及しており、社会に大きく貢献している一方で、 技術的課題としてさらなる高容量化やサイクル特性 の向上が求められている。その中で、新たな Li イオ ン電池負極材料として MAX Phase から合成できる 層状化合物 MXene(図1)が注目を集めている。

MAX phase とは、前周期遷移金属 M、13/14 族を 中心とした元素 A、炭素もしくは窒素 X で構成され る、組成式 M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> で表される化合物の総称であり、 60 種類以上の化合物が存在する事が知られている [1]。



図1 MAX phase(左)と MXene(右)の構造

2011 年、M.Naguib らは、MAX phase の化合物である Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>をフッ化水素酸で処理することにより、選択的に Al を除くことで層状化合部 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>が得られることを報告した[2]。また、Ti<sub>2</sub>AlC から得られた層状化合物 Ti<sub>2</sub>C を Li イオン電池の負極材料として用いると、良いサイクル特性を持つことを示した[3]。

MXene は、合成の際に表面が O/OH/F などの基で終端されていることが実験により知られて いる[4]。この事が Li イオンの脱挿入の機構を複雑なものにしており、層間への挿入なのか、表面 への吸着なのかさえ明らかにされていないのが現状である。本研究では、負極に MXene を用い る場合の材料設計の指針を与えることを目的とし、MXene の一つである Ti<sub>2</sub>C を取り上げ、Li イ オンおよび比較対象として Na イオンについて、挿入および吸着する過程について第一原理計算 を用いて理論的立場から検討した。

【計算手法】

計算パッケージとして VASP-5.2.12 を用い、計算手法には PAW 法、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。平面波基底を用いて、Energy cutoff を 520eV、k 点を挿入過程について は  $12 \times 12 \times 3$ 、吸着過程については  $12 \times 12 \times 1$  として計算を行った。 【結果】

初めに、挿入過程についてモデル化した bulk と、吸着過程についてモデル化した sheet の構造 について、O/OH/F が終端された構造について最適化計算を行い、その生成エネルギーを表1に まとめた。どの構造についても、終端された構造は熱力学的に安定だと確認できた。これは、 MXeneの表面が終端されているという既往の実験結果[4]と一致するものである。

表1官能基がついた各構造の生成エネルギー							
termination	O/bulk	F/bulk	OH/bulk				
Formation energy/eV	-8.42	-9.26	-12.84				
termination	O/sheet	F/sheet	OH/sheet				
Formation energy/eV	-10.34	-11.18	-14.66				



図2 終端された bulk および sheet の構造

次に、終端された構造に Li および Na が挿入された構造について計算を行い、終端された基お よび挿入・吸着過程の違いにより保持できるイオンの数を算出した。その結果を基に、充電過程 における各構造の電圧を推算した充電曲線を図3および図4に示した。例えばO末端のTi2Cで は体積変化率の低い領域では約 3V と負極としては高い電圧を示す一方、F 末端の構造では体積 変化が小さいまま電圧が 1.0~1.5V と負極として適した電圧を持つことが示された。

以上、層間挿入については LivTi2CF2 の構造が、表面吸着については LivTi2C, NavTi2C, LivTi2CO2, NavTi2CO2の構造が、体積変化率や電圧、比重量容量といった観点から、負極材料と して適していることを示した。このように表面修飾により、電極電位や容量といった負極材料と しての性能を向上させることができることを明らかにした。



図3 LiyTi2CT2の充電曲線

図4 NayTi<sub>2</sub>CT<sub>2</sub>の充電曲線

【参考文献】

- [1] M. W. Barsoum., Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28, 201
- [2] M. Naguib. et al., Advanced Materials. 2011, 23, 4248
- [3] M. Naguib. et al., *Electrochemistry Communications*, 2012, 16, 61
- [4] M. Naguib. et al., ACS nano, 2012, 6, 1322

### 同位体選択的振動回転励起の量子制御

(原子力機構) 〇黒崎 譲,横山 啓一

# Quantum control of isotope-selective rovibrational excitation (JAEA) OYuzuru Kurosaki, Keiichi Yokoyama

【序】近年、物理学・化学の基礎的分野において量子制御研究が活発化してきている。量子制御の適用可能な物理・化学的過程は数多いが、本研究ではこれを混合物の分離の問題に適用する。 混合物の分離は基礎研究における一つの対象であるばかりでなく、工業的にも長く取り組まれている重要課題である。Rabitzら[1]によって提案された Optimal Dynamic Discrimination (ODD)法は、 量子制御法により混合物の分離を実現する最適レーザーパルスを理論的に与えるものである。以 前、当研究グループ [2] では ODD 法を用いて二原子分子の同位体選択的振動励起の量子制御計 算を実施し、制御機構を明らかにした。本研究では、塩化リチウム(LiCl)分子の同位体混合物(<sup>7</sup>Li<sup>35</sup>Cl) と <sup>7</sup>Li<sup>37</sup>Cl)を対象として、振動に加えて回転も同時に考慮して同位体選択的励起について理論的に 考察する。

【計算方法】LiCl 分子のポテンシャルおよび双極子モーメントは、過去に MRSDCI 法により計算 したもの[3]を用いる。本計算では最適制御理論(Optimal Control Theory、OCT)[4]に基づき、以下 の汎関数 J を最大にする電場を求める:

$$J = \sum_{A} p_{A} \left| \left\langle \psi_{A}(T) \left| \Phi_{A} \right\rangle \right|^{2} - \alpha_{0} \int_{0}^{T} dt \varepsilon(t)^{2} - 2\sum_{A} p_{A} \operatorname{Re} \left[ \left\langle \psi_{A}(T) \left| \Phi_{A} \right\rangle \int_{0}^{T} dt \left\langle \chi_{A}(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_{0}^{A} - \mu \varepsilon(t)) \right| \psi_{A}(t) \right\rangle \right]$$

$$(1)$$

J は三つの項からなる:(1) 波動関数 $\psi_A(t)$ のターゲット状態 $\Phi_A$ への遷移確率の同位体 A について の和。ここで、 $p_A$ は同位体 A の存在確率、T はパルス時間である;(2)電場 $\epsilon(t)$ のフルエンスに対す るペナルティー項。 $\alpha_0$ は正の数である;(3)  $\psi_A(t)$ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件に 起因する項。ここで、 $\chi_A(t)$ は Lagrange 未定乗数、 $H_0^A$ は field-free Hamiltonian、また、 $\mu$ は双極子 モーメントである。 $\psi_A(t)$ 、 $\chi_A(t)$ 、 $\epsilon(t)$ それぞれに関して $\delta J = 0$ の条件より得られる方程式をJ 値が 収束するまで繰り返し解くことで最適電場を得る。

分子の波動関数は動径、角度部分に変数分離でき、時刻 t=0 において

$$\psi(0) = \chi_{vJ}(R)Y_{JM}(\theta,\phi) \tag{2}$$

と表せる。ここで  $Y_{JMJ}(\theta, \phi)$ は球面調和関数で、 $\chi_{vJ}(R)$ は J に依存する動径 Hamiltonian

$$H_{J} = -\frac{1}{2m}\frac{\partial^{2}}{\partial R^{2}} + V(R) + \frac{1}{2mR^{2}}J(J+1)$$
(3)

の固有関数である。MJ=0の場合のみを考えると(2)式は

$$\psi(0) = \chi_{\nu J}(R) \sqrt{(2J+1)/2P_J^0(\cos\theta)}$$
(4)

となる。ここで  $P^{0}_{J}$ はルジャンドル陪多項式である。波動関数の時間発展は split-operator 法により 数値的に行う:

$$\psi(t + \Delta t) = \exp[-i\Delta t(T_R + T_\theta + V + H_I)]\psi(t)$$

$$\approx \exp(-i(V + H_I)\Delta t/2)\exp(-iT_\theta\Delta t/2)\exp(-iT_R\Delta t)$$

$$\times \exp(-iT_\theta\Delta t/2)\exp(-i(V + H_I)\Delta t/2)\psi(t) + O(\Delta t^3)$$
(5)

ここで  $T_R$ 、 $T_{\theta}$ はそれぞれ動径、角度方向の運動エネルギー、Vはポテンシャル、 $H_l$ は電場と分子の相互作用エネルギーであり本計算では、

$$H_{I} = -\mu(R)\varepsilon(t)\cos\theta$$

(6)

とする。 $T_R$ の波動関数への作用には、fast Fourier transformation 法に基づく波動関数の座標-運動 量空間の変換を用いる。また  $T_{\theta}$ の波動関数への作用には、discrete variable representation 法に基づ く波動関数の座標-多項式空間の変換を用いる。動径方向のグリッド数は 64、角度方向は 20 と する。振動と回転を同時に考慮した OCT 計算は非常に高コストである。そこで本研究では、ま ず振動のみを考慮した OCT 計算を実行して最適電場を求め、次にこれが振動回転波動関数に作用 したときにどの程度の制御性があるかを調べることとする。

【結果と考察】初期状態を<sup>7</sup>Li<sup>35</sup>Cl (v=0, J=0); <sup>7</sup>Li<sup>37</sup>Cl (v=0, J=0)、目的状態を<sup>7</sup>Li<sup>35</sup>Cl (v=0, J=0); <sup>7</sup>Li<sup>37</sup>Cl (v=1, J=0)とし、T=640,000 a.u. (15.5 ps)としてまずは振動のみを考慮した OCT 計算を行った。その結果、ほぼ 100%の確率で目的状態への遷移を達成させる最適電場を得た。この電場の周波数成分は、ほとんど二状態間の遷移周波数のみからなる。次にこの最適電場を振動回転波動関数に作用させ時刻 0 から T まで時間発展させた。その結果を表 1 に示す。初期状態として、振動準位は両分子でともに基底状態で、回転準位を 0 から 20 まで変化させた。表から分かるように、回転準位が低い初期状態についてはある程度の同位体選択的励起が達成されているものの、回転準位が高くなるとほとんどv=0 からv=1の遷移が起こらないと同時に同位体選択性も見られなくなる。これは、振動遷移と同時に回転遷移も起こるが、回転準位が高くなると準位間エネルギーも大きくなる結果、遷移エネルギーと最適電場の周波数のずれが大きくなることが大きな理由と考えられる。より詳しい結果は当日発表の予定である。

Initial state	<sup>7</sup> L	i <sup>35</sup> Cl	$Cl$ $^{7}Li^{37}Cl$		
	v = 0	v = 1	v = 0	v = 1	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =0); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =0)	0.6572	0.2694	0.4017	0.5199	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =1); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =1)	0.2923	0.4295	0.2259	0.6228	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =2); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =2)	0.5407	0.1952	0.5209	0.3308	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0,J=3); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =3)	0.5633	0.2501	0.6533	0.2444	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =4); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =4)	0.5869	0.2838	0.8291	0.1032	
<sup>7</sup> Li <sup>35</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =5); <sup>7</sup> Li <sup>37</sup> Cl ( <i>v</i> =0, <i>J</i> =5)	0.8483	0.0724	0.9636	0.1960	

表1. LiCl 分子の振動のみを考慮して得た最適電場による振動回転状態の遷移確率

[1] B. Li, G. Turinici, V. Ramakrishna, and H. Rabitz, J. Phys. Chem. B 106, 8125 (2002).

[2] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, and A. Yokoyama, J. Chem. Phys. 131, 144305 (2009).

[3] Y. Kurosaki and K. Yokoyama, J. Chem. Phys. 137, 064305 (2012).

[4] S. Shi and H. Rabitz, J. Chem. Phys. 92 (1990) 364.

### 密度行列繰込み群の MOLCAS パッケージへの実装と応用計算

(北大触媒セ) 〇中谷 直輝、長谷川 淳也

### Density matrix renormalization group in MOLCAS package and its applications

(CRC, Hokkaido Univ.) ONaoki Nakatani and Jun-ya Hasegawa

【緒言】

密度行列繰込み群(DMRG)は、強相関系のスピン状態・電子状態を取り扱うための有効なツール として、物性物理分野を中心に広く利用されている。量子化学においては、π 共役分子や遷移金属 錯体など、電子相関が問題となる分子系を取り扱うための新しい計算手法として注目されている。

特に、DMRG を CASSCF 法における CAS-CI ソルバ代替として利用することで、活性空間のサイズに対する厳しい制限が緩和され、より広範な分子系に対して多参照計算が可能になりつつある。 ただ、実際の DMRG 計算では、活性軌道を 1 次元的に並べ替える必要があることや、計算条件の 設定に計算精度が強く依存するため、CASSCF 法の計算条件設定の複雑さとも相まって、その利用 範囲はまだまだ限定的である。

本研究では、Princeton 大学 Chan 教授のグループで開発された DMRG コード(BLOCK)を既存の 汎用量子化学計算パッケージ MOLCAS へ実装し、軌道の並べ替えや計算条件の設定を自動化す ることで、ユーザフレンドリな DMRG インターフェースを提供することを目的として開発研究を行って きた。

### 【理論】

DMRG 法では、多体波動関数を軌道に独立な行列の積として表現する(行列積状態)。この時、各 行列の次元をある定数 Mを最大として近似することで、波動関数の情報を圧縮する。これにより、エ ネルギー期待値を含む 2 電子演算子の期待値の計算にかかるコストは $\mathcal{O}(M^3k^3 + M^2k^4)$ となる(kは活性軌道のサイズ)。

$$\Gamma_{ij,kl}^{(2)} = \left\langle \Psi_{\text{DMRG}} \left| \hat{c}_{i}^{\dagger} \hat{c}_{j} \hat{c}_{k}^{\dagger} \hat{c}_{l} \right| \Psi_{\text{DMRG}} \right\rangle = \sum_{\substack{n_{s}a_{s-1}a_{s} \\ n_{s}a_{s-1}a_{s}}} \left[ \hat{c}_{i}^{\dagger} \right]_{a_{s-1}}^{a_{s-1}} \left( A_{a_{s-1}a_{s}}^{n_{s}\dagger} \left[ \hat{c}_{j} \right]_{n_{s}}^{n_{s}} A_{a_{s-1}a_{s}}^{n_{s}'} \right) \left[ \hat{c}_{k}^{\dagger} \hat{c}_{l} \right]_{a_{s}}^{a_{s}}$$

ここで  $\{a_s\}$  は、繰込まれた M 個の多体基底の組であり、  $\{A^{n_s}\}$  は  $M \times M$  の行列である。

CASSCF 法の軌道最適化に必要な Lagrangian は、2 次までの縮約電子密度(RDM)があれば計算 可能である。そこで、DMRG コードにより 2RDM を効率的に計算することで、計算コストの増加なしに DMRG 法を CASSCF 法の CAS-CI ソルバとして利用することができる。一方で CASPT2 法では、原 理的に 4RDM まで必要となるが、活性軌道が大きくなると DMRG 法を用いても 4RDM の計算に多大 なコストがかかる。そこで、電子密度の Cumulant 展開近似を利用して、3RDM までで近似した。

また DMRG 法は変分法であるため、波動関数部分の1 次微分については Hellmann-Feynman 定理が成り立つ。したがって、CI 法と同様にエネルギーの1 次微分は、2RDM があれば計算可能である。

$$\frac{\partial E_{\text{DMRG}}}{\partial a} = \sum_{ij} \Gamma_{ij}^{(1)} \frac{\partial h_{ij}}{\partial a} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl}^{(2)} \frac{\partial (ij \mid kl)}{\partial a}$$

【開発と応用】

活性軌道は1次元格子上の相関長を最小化するように並び替える必要がある。しかし、相関長の 計算には波動関数の情報が必要であるため、コストの大きな繰り返し計算が必要となる。そこで、相 関長の近似として交換積分を利用し、コスト関数

$$F(\boldsymbol{P}) = \sum_{ij} (\boldsymbol{P}^{\dagger} \boldsymbol{K} \boldsymbol{P})_{ij} |i - j|^2$$

を最小化するような置換行列 P を、遺伝アルゴリズムを用いて決定し、活性軌道の並び替えに利用 することで並び替え問題を自動化した[1]。

これまでに、MOLCASコード内で利用される縮約電子密度をDMRG 法で計算するインターフェースを提供することで、CASSCF/CASPT2 法、および SS-CASSCF 法による構造最適化計算を可能にしたので、その応用として行ったベンチマーク結果を以下に示す。

まず、DMRG 計算が非常に簡単なポリエンの基底状態について、従来の CASSCF 法と DMRG-CASSCF 法のパフォーマンスを比較した。活性軌道はすべての価電子 π 軌道を考慮した。Fig. 1 に 示したように、およそ 14 軌道を境に従来の CASSCF 法と DMRG-CASSCF 法の計算コストが逆転し、 従来の CASSCF 法では、指数関数的に計算コストが増加するのに対し、DMRG-CASSCF 法では活 性軌道のサイズに対して多項式コストでスケールすることが分かる。

また、反応系のシンプルな例として FeO カチオンによるメタンの酸化反応を取り上げ、その素反応 過程の計算を行った。活性空間は価電子軌道すべてを考慮した 21 電子 18 軌道を用いて DMRG-CASSCF 法により安定構造および遷移状態の構造最適化を行った。Fig. 2 に示したように、B3LYP と CASSCF(21e in 18o)の結果は活性化障壁に 10 kcal/mol 程度の差があるものの、スピン状態間の相 対安定性や交差点については比較的一致していることから。この反応系においては B3LYP 汎関数 が非常に有効であったことが確かめられる。

このように DMRG-CASSCF 法を用いることで、活性空間の大きな多参照計算が比較的容易に出 来るようになる他、遷移金属錯体の計算解析における汎関数の評価など、DMRG 法の汎用化によっ て多参照計算の標準化が可能になると期待される。



Fig. 1. CPU times for CASSCF calculation with full  $\pi$ -valence active space. Conventional CASSCF vs. DMRG-CASSCF.





 [1] R. Olivares-Amaya, W. Hu, N. Nakatani, S. Sharma, J. Yang, and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* 142, 034102 (2015).

# 線形回帰法を用いたタンパク質原子電荷に関する研究

(東大院工\*、東大生研\*\*)〇金泰煥\*、平野敏行\*\*、佐藤文俊\*\*

# Studies of atomic charges for proteins using the linear regression

method

(School of Engineering, the University of Tokyo<sup>\*</sup>,

Institute of Industrial Science, the University of Tokyo<sup>\*\*</sup>)

OKim Taehwan\*, Hirano Toshiyuki\*\*, Sato Fumitoshi\*\*

【序】 ESP 電荷[1]は分子周辺の静電ポテンシャル(ESP)を再現するよう、フィッティングした原子電荷 である。評価点*i*において、カノニカル分子軌道(CMO)計算結果から得られた ESP を $V_i$ 、原子電荷qか ら算出した ESP を $\hat{V}_i$ とする。ESP 電荷は最小二乗法より残差 $(V_i - \hat{V}_i)$ の2 乗和である $l_2$ 損失 $f_{LS}(q)$ が 最小となる原子電荷である(式(1))。

$$\boldsymbol{f}_{LS}(\boldsymbol{q}) = \sum_{i=1}^{Ngrid} \left( V_i - \hat{V}_i \right)^2 \tag{1}$$

ESP 電荷の評価点*i*は全て vdW 半径の外側に分布するため、分子内部は特異な電荷が得られる場合がある。このような最小二乗法の欠点を防ぐために、様々な線形回帰法が開発されている。本研究では、線形回帰法を用いてタンパク質の原子電荷を算出し、特性を調べた。

【理論】 $l_2$ 制約付き最小二乗学習法である Ridge 回帰は $l_2$ 損失に、 $l_2$ ノルムの正則化項 $||q||^2$ を加え、 過適合を防いだ回帰法である(式(2))。Ridge 回帰の $l_2$ ノルムの代わりに $l_1$ ノルムの正則化項 $||q||_1$ を用 いた $l_1$ 制約付き最小二乗学習法(Lasso 回帰法)は多くのパラメータqがスパースと推定される学習法で ある。パラメータqの次元が大きいとき、効率良く特徴選択ができる。式(2)、(3)の $\lambda_R$ 、 $\lambda_L$ はそれぞれ Ridge パラメータ、Lasso パラメータとよび、損失項と正則化項のバランスを表す。

$$f_{R}(q) = f_{LS}(q) + \lambda_{R} ||q||^{2} = \sum_{i=1}^{Ngrid} (V_{i} - \hat{V}_{i})^{2} + \lambda_{R} \sum_{A=1}^{Natom} q_{A}^{2}$$
(2)

$$f_{L}(q) = f_{LS}(q) + \lambda_{L} ||q||_{1} = \sum_{i=1}^{Ngrid} (V_{i} - \hat{V}_{i})^{2} + \lambda_{L} \sum_{A=1}^{Natom} |q_{A}|$$
(3)

Huber 損失 $\rho_H(r_i)$ を用いたロバスト回帰は、残差 $r_i = (V_i - \hat{V}_i)$ の絶対値が閾値 $\eta$ の以下であれば $l_2$ 損失を、大きければ $l_1$ 損失を使う Huber 損失 $\rho_H(r_i)$ の総和が最小とする回帰法である(式(4))。 $l_1$ 損失 を混ぜ合わせたので高いロバスト性を持ち、閾値 $\eta$ を設定することで、モデルの再現性とロバスト性のバ ランスを調整することができる。

$$f_{H}(q) = \sum_{i=1}^{Ngrid} \rho_{H}(r_{i}) \qquad \rho_{H}(r_{i}) = \begin{cases} \frac{r_{i}^{2}}{2} & \text{if } |r_{i}| \leq \eta \\ \eta |r_{i}| - \frac{\eta^{2}}{2} & \text{if } |r_{i}| > \eta \end{cases}$$
(4)

【方法】本研究はオキシトシン(原子数:134 個、評価点数:5,414 個)とインスリン(原子数:786 個、評価点数:23,787 個)を計算対象にした。CMO 計算および ESP 計算は ProteinDF[2]を使用した。Ridge

回帰、Lasso 回帰、Huber 損失 $\rho_H(r_i)$ を用いたロバスト回帰から見積もられた電荷を便宜上 Ridge 電荷、Lasso 電荷、Huber 電荷とする。Ridge 電荷は制限関数を調和型、参照電荷を 0 にした RESP 電荷[3]に相当する。全ての原子電荷計算は原子電荷の総和が系全体の電荷 $Q_{tot}$ に等しい条件下g(q)(式(5))、ラグランジュ未定乗数方程式から原子電荷qを求めた。

$$g(q) = \sum_{A=1}^{Natom} q_A - Q_{tot} = 0$$
(5)

線形回帰法から求められた原子電荷を Mulliken 電荷および Amber 力場電荷 ff03 電荷と比較ならび に解析を行った。

【結果】 インスリンの Mulliken 電荷、ff03、 Ridge 電荷( $\lambda_R = 5 \times 10^{-4}$ )の計算結果を 図 1 に示した。ここでは主鎖の窒素(N)と酸 素(O)のみ示した。Mulliken 電荷において N と O の原子電荷は同程度であり、分散が 小さいのに対し、Ridge 電荷は隣接する原 子が作る ESP によって電荷が見積もられる ため、多様な原子電荷を取ることができる。 51 残基すべての主鎖の N と O の平均値を 調べるとN が O より正に寄っていることが確 認された。このことは、N と O の電気陰性度 から考えると妥当な結果である。



次に様々な Lasso パラメータ $\lambda_L$ を使って Lasso 電荷がスパースに推定されたパラメータ数(0 要素数) と ESP 再現性の指標となる RRMS の結果を表 1 に示した。Lasso パラメータ $\lambda_L = 10^{-1}$ のとき、全体の 75%に相当する 596 個の原子がスパースに推定されたにも関わらず、ff03 と同程度の ESP 再現性を 見せた。即ち、Lasso 電荷は少ない変数(原子電荷)で ff03 と同程度の ESP が再現できるといえる。

Huber 電荷の特徴については当日報告する。

原子電荷		ff03						
	$\lambda_L = 0$	$\lambda_L = 10^{-4}$	$\lambda_L = 10^{-3}$	$\lambda_L = 10^{-2}$	$\lambda_L = 10^{-1}$			
0 要素数	0	41	202	372	596	0		
RRMS	0.0284	0.0287	0.0340	0.0520	0.1168	0.1210		
$RRMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Ngrid} (V_i - \hat{V}_i)^2}{Ngrid}}$								

表 1 様々な Lasso パラメータルを使って Lasso 電荷がスパースに推定されたパラメータ数(0 要素数)とff03のRRMS

【参考文献】 [1] U. C. Singh. et. al., *J. Comput. Chem.*, 5 (1984) 129. [2] http://proteindf.github.io/ . [3] C. Bayly. et. al., *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10269.

トリエチルボラン/酸素系のラジカル発生機構:反応経路探索と活性種の速度論解析 (北大院・総合化学<sup>[1]</sup>,京大・福井謙一記念研究セ<sup>[2]</sup>,北大院・理<sup>[3]</sup>,JST-CREST<sup>[4]</sup>) o坂智尋<sup>[1]</sup>,植松遼平<sup>[2]</sup>,住谷陽輔<sup>[1]</sup>,前田理<sup>[3][4]</sup>,武次徹也<sup>[3][4]</sup>

## Radical generation mechanism in Et<sub>3</sub>B/O<sub>2</sub> system : Systematic reaction path search and kinetic analysis of active species (Hokkaido Univ.<sup>[1]</sup>, Kyoto Univ.<sup>[2]</sup>, JST-CREST<sup>[3]</sup>) °Chihiro Saka<sup>[1]</sup>, Ryohei Uematsu<sup>[2]</sup>, Yosuke Sumiya<sup>[1]</sup>, Satoshi Maeda<sup>[1][3]</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>[1][3]</sup>

【序】ラジカルは中性の化学種で、その高い反応性のために有機合成や高分子合成にしばしば用 いられる。一般にこれらの反応を行う際には開始剤が必要となり、通常は加熱または光照射によ りラジカル種を生じさせる。その一方で、トリエチルボランは酸素酸化により 0℃から室温とい う比較的穏やかな条件下でラジカル開始剤として振る舞うことが知られている。<sup>[1]</sup>しかし、本反 応では高活性なラジカル中間体が連鎖的に生じるため、反応機構を実験のみで解析することは難 しい。また、有機化学者の間でも主な活性種については複数の意見があり、未解明な部分が多い。 そこで本研究では、理論計算によるトリエチルボラン/酸素系の反応機構の精査と、活性種の特定 を目的とした。手法としては、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の一つである人 工力誘起反応(AFIR, Artificial Force Induced Reaction)法<sup>[2]</sup>を適用し、系統的探索を実施した。 これらの機構を解明することで、将来的には、より優れた開始剤の設計につながると考えた。



【計算】計算は以下の四段階で実行した。① 各化学種および複合体の最安定構造を決定する。 ② SC(Single-component)-AFIR 法によって反応物間に人工力を加え、系統的に反応経路を探索 する。③ 得られた複数の AFIR 経路から効率よく遷移状態を決定するために、AFIR 経路の最適 化を実施する。④ 最安定な遷移状態構造に対し最終計算レベルで構造最適化を行い、IRC(固有反 応座標)計算、振動解析を行う。

最終的な電子状態計算には Gaussian09 を用いた密度汎関数法を適用し、汎関数にスピン非制限の B3LYP、基底関数に 6-31+G(d,p)を用い、分散力を経験的ポテンシャルで補正した。

【結果と考察】解析結果から、ESR や NMR で観測された化学種の発生が支持された。得られた 経路において反応障壁の高さを比較したところ、開始段階では、SH2 機構によりエチルラジカル を生じる反応(図 2: 平衡構造 1 から 2)が最も有利であった。しかし、反応障壁が大きく、反応物 よりも生成物の方が不安定であるため、従来速いと言われていた第一段階の反応は遅いことが示 唆された。さらに、エチルラジカルが即座に酸素と反応することと併せ、ラジカルが増殖する過 程の存在が予想された。今回我々は、従来予想されていた機構に加え、先行研究で言及されてい ないジエチルボリルエチルペルオキシドにおける O-O 結合開裂(図 2: 平衡構造 7 から 8)を律速 段階として、連鎖的にエチルラジカルが増えるサイクルが存在することを見出した。このサイク ルはトリエチルボランと酸素を消費して進行する。このため、より良い開始剤の開発には、開始 段階ではなく、開裂による増殖段階の反応障壁を低くする工夫が求められると示唆される。

エチルラジカルがラジカル反応開始剤として基質と反応するか、エトキシボランを生成する終 末反応を起こすかは、系中の化学種の濃度次第だと考えられる。しかしながら、エチルラジカル 以外にもラジカル中間体が反応系中には存在するため、トリエチルボランや酸素の濃度次第では、 それらが開始剤として挙動する可能性もあると言える。そこで、中間体として生じる様々なラジ カル種から真の活性種を特定すべく、反応プロファイルに対する速度論解析も行った。



UB3LYP+D3/6-31+G\*\* | 25°C, 1.0 atm

**Reaction Coordinate** 

図 2. 自由エネルギープロファイル (TS(3/4)\*は無障壁経路上の自由エネルギー極大点)

【参考文献】

[1] Olliver, C.; Renaud, P. Chem. Rev. 2001, 101, 3415-3434

[2] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. J. Comput. Chem. 2014, 35, 166-173

# ランタノイドの錯体の発光収率に関する理論的研究 (近大理工) 〇畑中 美穂

# Theoretical study of the photoluminescence quantum yield of lanthanide complexes (Kinki Univ.) OMiho Hatanaka

### ランタノイド(Ln)発光センサー

ランタノイド(Ln)化合物は、4f<sup>w</sup>準位間の電子遷移(f-f 遷移)による発光を示し、その発光波 長は周囲環境にほとんど依存しないという他の化合物にはない特徴を持つため、この特徴を 活かした様々な発光材料が報告されている。特に、環境変化・分子認識・化学反応により、発 光強度(または発光の量子収率)や発光の ON/OFF が変わる「発光センサー」は、近年注目を集 めており、生体内プローブや温度センサーなど様々な分野で応用されている。このように Ln 発光センサーは実験的には広く用いられているものの、Ln 化合物の励起状態の計算が困難であ るため、理論化学による機構解明や分子設計はほとんど行われていない状態であった。

### Ln 化合物の発光・消光過程

初めに、理論化学計算を用いて、Ln化合物の発光センサーとしての性能を評価するために は、どこに着目をすれば良いかを説明する。図1に示すのは、一般的なLn<sup>3+</sup>化合物の発光・ 消光過程である。まず、光吸収によって(1)配位子内励起が起こり、続いて(2)配位子の三重項

(T1)状態への項間交差(ISC)、(3)配位子のT1からLn<sup>3+</sup>の4f<sup>N</sup>励起状態への励起エネルギー移動(EET)の後、
(4)Ln<sup>3+</sup>のf-f遷移による発光が起こる。ここで、f-f遷移はパリティ禁制遷移であるため、発光寿命が長い。そのため、(5a)の逆向きEETや、(5b)の配位子内のISCにおけるポテンシャルの交差点が十分に低いエネルギー領域にある場合、無輻射遷移により基底状態に緩和する。つまり、発光強度が弱くなる。

例えば Ln<sup>3+</sup>の発光強度が温度に依存する温度セン サー<sup>III</sup>に着目すると、(4)の f-f 発光の速度は温度に依 存しないのに対し、(5a),(5b)の過程は、交差点が反応 障壁を決める役割をするために、温度上昇と共に反応 速度が増加する。そのため、適切な温度センサーの設 計には、T1 のエネルギー準位と、(5a),(5b)の交差点の エネルギーを制御することが必要となる。

### Ln 錯体の励起状態をどう取り扱うか?

(5a)(5b)の交差点の計算には、Ln 化合物の励起状態計



図 1. Ln<sup>3+</sup>(Tb<sup>3+</sup>)錯体の発光・消光過程



図 2. エネルギーシフト法の概略

算が不可欠であるが、前述の通り非常に難しいという問題があった。そこでこの状況を打開する ために、Ln化合物の煩雑な励起状態計算を完全に回避し、密度汎関数法のような簡便な基底状態 の計算だけを用いて、発光・消光に関わる基底・励起状態のポテンシャル局面(PES)を記述する近 似法「エネルギーシフト法」を提案した。<sup>[2]</sup>ポイントは、Ln<sup>3+</sup>の特殊な電子状態にある。Ln<sup>3+</sup>の4f 電子は外側から閉殻 5s・5p 電子に囲まれているため、周囲環境の影響をほとんど受けない。 このため、4f<sup>N</sup>励起状態のエネルギー準位は、系に依存せずほぼ一定となる。また、4f<sup>N</sup>状態の PESの形は、4f 軌道への電子配置が異なっても、ほとんど変わらない。つまり、4f<sup>N</sup>励起状態 の PES は、図 2 に示すように 4f<sup>V</sup> 基底状態の PES に励起エネルギー(実験値) $\Delta$ の分だけシフト させることで近似的に記述できる。このことにより、着目する 3 つの状態における Ln<sup>3+</sup>部分 の電子状態は、全て基底状態になる。そのため、Ln<sup>3+</sup>の 4f<sup>N</sup> 電子を有効内殻ポテンシャルに含 めれば、3 つの状態は全て 1、3 重項の基底状態の計算で求めることが可能となる。

### 提案した近似法の応用例

この方法を利用することで、**Tb**<sup>3+</sup>錯体の 発光強度の温度に対する変化率が、**Tb**<sup>3+</sup>周り の配位子によって異なる<sup>[3]</sup>理由を明らかに することに成功した。図3に示すのは、発光 強度の温度に対する変化率が異なる**Tb**<sup>3+</sup>錯 体である。図3(a)(b)のβジケトン型配位子を 持つ**Tb**<sup>3+</sup>錯体では、発光強度が温度の上昇



に伴い減少する。これに対し、図 3(c)に示す硝酸イオンを配位子に持つ Tb<sup>3+</sup>錯体の場合、発光強 度が温度上昇に伴い僅かに増加する。この理由を明らかにするため、図 2 に示される局所安定構 造とポテンシャル交差点を調べたところ、図 3(a)(b)の錯体では消光過程にのみ反応障壁があり、 律速段階は(5b)の配位子内の ISC であった。これに対し(c)の錯体では、発光過程に反応障壁が あることがわかった。

### 分子設計指針の構築を目指して

これらの情報から、発光強度の温度依存性について定性的に説明することはできた。<sup>[2]</sup>しかし、 温度に対する感度がより高い(または低い)センサーを作るための分子設計の指針は未だ得られ ていない。そこで、本研究では側鎖の異なるβ-ジケトン型配位子を持つLn<sup>3+</sup>錯体について、図2に

示される局所安定構造とポテンシャル交差点を 調べることで、側鎖と発光・消光特性の関係を明 らかにすることを目指す。着目するβ-ジケトン型 配位子の一例を図4に示す。発表では、どのよう な物理量が発光・消光特性(またはポテンシャル 交差点の安定性)と強い相関を持つか議論する。



【参考文献】[1] X. Wang, et al, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7834 (2013). [2] M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014). [3] S. Katagiri, et al, *Chem. Lett.* **33**, 1438 (2004).

# 二価金属ハロゲン化物の水和構造に関する理論化学的研究

(広大院理,広大 QuLiS) ○菅原 貴弘,相田 美砂子

Theoretical study on hydration structures of divalent metal halide (Graduate School of Science, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.) • Takahiro Sugahara, Misako Aida

### 【序】

金属イオンはタンパク質の機能発現など様々な面において非常に重要な役割を果たしている。 金属イオンの水和について研究することは、それらが生体内でどのような配位構造または働きを しているかの解明に繋がる。本研究では二価金属イオンのハロゲン化物である塩化カルシウムに 注目する。QM/MM-MD を用いて塩化カルシウムの水溶液中における平均構造と水分子の平均的 分布を求め、QM/MM-optimization を行い、ある一つの安定構造を求める。また、ab initio MO 法 計算を用いて、QM/MM-optimization によって得られたある一つの安定構造の MM 水分子を QM 水 分子に置き換え、静電ポテンシャルマップを描く。Ca-Cl 間の距離、Cl-Ca-Cl の角度、カルシウム イオンと塩化物イオンが共有している水分子の数、水和している水分子表面の電荷分布に注目し、 塩化物イオンが水和構造や水和している水分子に与える影響を明らかにする。

【計算手法】

1. QM/MM 計算

 $CaCl_2(H_2O)_{200}$ において、QM 部分を CaCl<sub>2</sub>、MM 部分を(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> と し、NVT アンサンブルで 40000step(time step=0.2fs)の QM/MM-MD を行った。得られた構造からカルシウムイオンと塩化物イオンの周り の水分子の動径分布を求め、水溶液中における塩化カルシウムの平均 的構造を求めた。また、QM/MM-optimization においては、simulated annealing を 3 回行った後、系全体を構造最適化するという手順を 3 回 繰り返し、ある一つの安定構造を求めた。また、Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> において、 QM 部分を Ca, MM 部分を(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> とし、上記と同様の操作を行った。 Figure 1 は QM/MM-optimization によって得られた CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>のあ る一つの安定構造である。計算レベルは、QM 部分は HF/6-31G\*、MM 部分は TIP3P を使用した。プログラムは HONDO である。

### 2. ab initio MO 法計算

CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>, Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> において、QM/MM-optimization によって 得られたある一つの安定構造の 200 個の MM 水分子の内、Figure 2 に 示している A~F 層の領域の MM 水分子を QM 水分子に置き換え QM/MM(pc)計算を行った。CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub> と Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>の A~F 層にお ける QM 部分の静電ポテンシャルマップを描いた。計算レベルは HF/6-31G\*を使用し、プログラムは Gaussian09 である。



Figure 1. QM/MM optimized structure of CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>





【結果と考察】

QM/MM-MDから得た40000構造からカルシウムイオンと 塩化物イオンの周りの水分子の動径分布とそれを積算して 水分子の数を求めた。カルシウムイオンの周りには約 2.4Å に 8 個の水分子が配位していることが分かった。塩化物イオ ンについては、塩化物イオンから約 3.2Åの距離に 6~7 個の 水分子が配位していることが分かった。また、カルシウムイ オンと塩化物イオンの平均距離は 5.02Å, 5.36Åであった。 これらの結果は、LAXS(Large Angle X-ray Scattering)から得 られた値<sup>[11</sup>と一致していた。Figure 3 はカルシウムイオンと それぞれの塩化物イオンが共有している水分子の数と

Cl-Ca-Cl の角度をプロットしたグラフである。Cl-Ca-Cl の角



Figure 3. (left axis) The number of water molecules shared with Ca and Cl; (right axis) Cl-Ca-Cl angle (degree)

度は約 120°~180°の間で変化しており、それぞれの塩化物イオンはカルシウムイオンと 1~2 個の水 分子を共有している。また、塩化物イオンとカルシウムイオンに共有されている水分子は頻繁に 交換されるのではなく、平均 1ps 程度留まっている。QM/MM-optimization によって得られた CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>のある一つの安定構造では Cl-Ca-Cl の角度は約 180°であり、カルシウムイオンはそ れぞれの塩化物イオンと水分子を一つずつ共有していた。Figure 4 の I は Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>、II は CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>における A~C 層の QM 水分子の静電ポテンシャルマップである。Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>におい ては、A, B 層の QM 部分の水分子が通常の水分子とは大きく異なっていることがわかる。一方、

CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>においては、A 層の水分子はわずかに通常の 水分子とは異なるが、B, C 層では通常の水分子と同じよ うな電荷分布を持つ水分子が多い。

【まとめ】

QM/MM-MD から得られた結果は実験値と一致してお り、Cl-Ca-Clの角度は 120°~180°の間で変化している。水 溶液中における塩化カルシウムは、カルシウムイオンと 塩化物イオンが遠く離れているのではなく、1~2 個の水 分子を共有して、約 5Å程度離れて存在している。 CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>, Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>200</sub>の静電ポテンシャルマップから、 塩化物イオンが存在することにより、カルシウムイオン から B 層までの水分子の電子構造が大きく異なることが わかった。

【参考文献】

[1] Jalilehvand, F.; Spangberg, D.; Lindqvist-Reis, P.;
Hermansson, K.; Persson, I.; Sandstrom, M. J. Am. Chem. Soc., 123, 431-441 (2001).



Figure 4. The electro static potential map of QM water molecules in A~C layers I :  $Ca(H_2O)_{200}$  II :  $CaCl_2(H_2O)_{200}$ 

# 4P115 ジアザ[7] ヘリセンのラセミ化における置換基効果に関する理論的研究

(<sup>1</sup>熊本大院自然、<sup>2</sup>山口大院理工)〇濱本 信次<sup>1</sup>,重田 優輔<sup>1</sup>,上田 大樹<sup>1</sup>,荒江 祥永<sup>1</sup>, 隅本 倫徳<sup>2</sup>,堀 憲次<sup>2</sup>,入江 亮<sup>1</sup>,藤本 斉<sup>1</sup>

### Theoretical study on substituent effect for racemization of diaza[7]helicenes

(<sup>1</sup>Kumamoto Univ., <sup>2</sup>Yamaguchi Univ.)ONobutsugu Hamamoto<sup>1</sup>, Yusuke Shigeta<sup>1</sup>, Daiki Ueda<sup>1</sup>, Sachie Arae<sup>1</sup>, Michinori Sumimoto<sup>2</sup>, Kenji Hori<sup>2</sup>, Ryo Irie<sup>1</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>1</sup>

### 【緒言】

ヘリセンは芳香環が螺旋状に縮環した多環式芳香族化合物である。この分子はオルト縮環しているために末端の環同士が反発し 捻れた構造となっており、これに起因した特有のキラリティーを 有している。近年では、複素芳香族環がヘリセン骨格に取り込ま れたヘテロヘリセンの合成も盛んに行われている。カルバゾール を含む  $\pi$  共役系は、電子豊富なことから様々な有機材料へ応用さ れている。ヘリセンにおけるキロプティカル特性とカルバゾール における電子豊富さを兼ね備えたジアザ[7]ヘリセンは、新規  $\pi$ 共 役系物質としての応用が期待出来る。入江らは、フラン環が取り 込まれたジオキサ[7]ヘリセン(**O**)の合成に成功し、この分子は室 温で速やかにラセミ化することを報告した<sup>III</sup>。この物質の密度

汎関数理論(DFT)法における異性化 の活性化自由エネルギー $\Delta G^{\dagger}$ は、22.9 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。この結果を 基に、ヘテロ環の酸素原子を窒素原 子にかえたジアザ[7]ヘリセン(N) (Fig. 1)の  $\Delta G^{\dagger}$ を DFT 計算で評価する と、この物質においても異性化を起 こすことを示唆する結果が得られた (Fig. 2)。本研究では、これらの物質 の異性化のメカニズムとそれを制御 するために導入すべき置換基を計算 化学から精査することを目的とした。



Fig. 1. ジアザ[7]ヘリセン (N)の構造



Fig. 2. ジアザ[7]ヘリセン(N)の異性化の  $\Delta G^{\ddagger}$ 

### 【実験】

計算は Gaussian09 プログラムを使用した。全ての構造最適化及び各種物性評価には DFT 法を用いて計算した。汎関数には B3LYP を用い、基底関数には 6-311G(d, p)を用いた。

### 【結果と考察】

ジオキサ[7]ヘリセン T	able 1.	ヘテロヘリセンの	異性化の活性化自由	エネルギーとヘテロ
(0)とジアザ[7]ヘリセン 弱	<b>罰分の</b>	) C-X 結合長		
(N)に関して、異性化反応の	Х	$\Delta G^{\ddagger}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	C-X [Å]	<b>C</b>
反応解析を行った。ヘテロ	Ν	21.0	1.298	v
環部分に着目すると、ヘテ	Ο	22.9	1.369	
ロ原子と炭素原子の結合	NH	24.8	1.381	

(C-X: X=O, N)において、N の場合には二重結合が存在するため C-X 結合が短くなっている。 また、N のヘテロ環部分をピロール環に変えた化合物(NH)と O を比較すると、C-X 結合は NH の方が長くなっていることが分かった。 $\Delta G^{\ddagger}$ は、N が 21.0 kcal mol<sup>-1</sup>、O が 22.9 kcal mol<sup>-1</sup>、 NH が 24.8 kcal mol<sup>-1</sup> とそれぞれ計算された。これらの結果より、C-X 結合が長いほど  $\Delta G^{\ddagger}$ が 大きくなっており、これは C-X 結合が伸びることによりヘリセンの末端部分の重なりが大き くなるためだと考えられる。ゆえに、ヘテロ環の C-X 結合が伸びるように置換基を導入すれ ば、ラセミ化を抑制することが出来ると考えられる。

ラセミ化制御のための置換基として、窒素原子上にトシル(Ts)基 を導入したヘテロヘリセン(NTs)の異性化反応の反応解析を行った。 この化合物では Ts 基の立体配座の異なる安定構造がいくつか考え られ、またその Ts 基の回転障壁は 10 kcal mol<sup>-1</sup>以下であり、室温 で容易にその立体配座を変化させていると考えられる。そこで、M

form として Ts 基の立体 配座の異なる10種類の 安定構造について計算 を行い、ボルツマン分布 を用いて粒子数の比を 計算すると、室温(25 ℃) で 95.8%の分子が最安定 構造 Type 8 (Fig. 3)をと ることが示された(Table 2)。この*M* form の最安定 構造から P form への異 性化を起こすときの遷 移状態を求めると、 $\Delta G^{\dagger}$ は 35.2 kcal mol<sup>-1</sup> となり、 異性化を抑制出来る事 を示唆する結果となっ た(Fig. 4)。NTs における C-X 結合の長さは 1.435 ÅでNHよりさらに伸び ており、先に示した傾向と 一致している。その他の置



Fig. 4. NTs の異性化におけるエネルギーダイアグラム

換基導入によるラセミ化の活性化自由エネルギーの評価及び NTs における詳しい評価は当日報告する。

とボルツマン分布										
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Туре б	Type 7	Type 8	Type 9	Type 10
	2.4×10 <sup>-2</sup>	2.8×10 <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	6.2×10 <sup>-6</sup>	1.2×10 <sup>-2</sup>	5.2×10 <sup>-7</sup>	8.3×10 <sup>-10</sup>	1.0	5.0×10 <sup>-3</sup>	3.8×10 <sup>-5</sup>
$\Delta G$	2.2	3.5	9.4	7.1	2.6	8.6	12.4	0.0	3.1	6.0
						$\Delta G$ : Tv	pe 8 を基	進とした	自由エネ	ルギー差

Table 2. Ts 基の立体配座の違いによる自由エネルギー差( $\Delta G^{\dagger}$  [kcal mol<sup>-1</sup>])

【参考文献】

1. R. Irie, A. Tanoue, S. Urakawa, T. Imahori, K. Igawa, T. Matsumoto, K. Tomooka, S. Kikuta, T. Uchida, T. Katsuki, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1343.

# ホスフィン配位子を有するレニウム錯体における光誘起配位子 交換反応機構の理論的研究

(1北大院・理, 2JST-CREST) 〇斉田 謙一郎 <sup>1,2</sup>, 原渕 祐 <sup>1,2</sup>, 前田 理 <sup>1,2</sup>, 武次 徹也 <sup>1,2</sup>

Theoretical study on mechanism of the photochemical ligand substitution reactions of *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> complex

(<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>JST-CREST) <u>Kenichiro Saita</u><sup>1,2</sup>, Yu Harabuchi<sup>1,2</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

【序】室温でのリン光発光や二酸化炭素還元反応に対する光触媒能といった性質を有することか ら、レニウム錯体 fac [Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>L]<sup>n+</sup>の光化学は注目を集めている。とりわけ光照射に対して 安定な(分解しない)ハロゲン配位子を有する錯体が広範に利用されている。一方、ホスフィン 配位子を有する錯体では、光照射により3つのカルボニル配位子のうちアキシアル位のものが選 択的に脱離し、溶媒分子や別の CO 分子に置換されることが実験的に報告された [1]。この光誘 起配位子交換反応は、レニウム錯体に種々の配位子を選択的に導入できるという合成戦略的視点 のみならず、レニウム錯体の励起状態ダイナミクスと光安定性を議論する上で非常に興味深い。 そこで本研究では、ホスフィン(亜リン酸トリメチル)配位子をもつ fac [Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (錯体 1) と CI 配位子をもつ fac [Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>CI] (錯体 2) について、カルボニル配位子脱離 反応経路の系統的探索を行い、反応性を支配する因子について検討した。



図1. レニウム錯体 fac [Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>L]<sup>n+</sup>における光誘起配位子交換反応

【計算手法】単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法による反応経路自動探索:SC-AFIR 法は、系の内部に定義されたフラグメント間に適当な人工力を加えて反応を誘起する方法である。 座標Qに依存したポテンシャルエネルギー $E(\mathbf{Q})$ にフラグメント A-B 間の距離 $r_{AB}$ と力の強さを 決める定数 $\alpha$ によって定義される人工力を加えた AFIR 関数  $F(\mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q}) + \alpha r_{AB}$ の上で構造最 適化計算を行うことで、系統的かつ効率的にエネルギー極小点を探索できる [2,3]。

Seam Model Function (SMF) 法と分岐面更新法を用いた交差領域内エネルギー極小点 (MECI および MESX)の自動探索: AFIR 法をポテンシャル交差空間へ適用するために SMF 法[4]を利用した。近接した2つの電子状態のエネルギー差が小さく、かつ、平均エネルギーが 低い構造で極小になる、つぎのモデル関数を考える。

$$F^{SMF}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left( E^{State1}(\mathbf{Q}) + E^{State2}(\mathbf{Q}) \right) + \frac{\left( E^{State1}(\mathbf{Q}) - E^{State2}(\mathbf{Q}) \right)^2}{\alpha}$$

この曲面上での安定構造の系統的探索は、最小エネルギー円錐交差(MECI)もしくは最小エネ ルギー項間交差(MESX)近似構造の自動探索に対応する。このようにして得た近似構造を分岐 面更新法 [5]を用いて最適化することにより MECI および MESX 構造を決定した。この方法で は高コストな非断熱結合要素を計算せずとも交差点を正確に決定することができる。

**電子状態計算**: Gaussian 09 に実装された密度汎関数法(B3LYP)を利用した。Re 原子に SDD (Stuttgart/Dresden ECP)、他の原子には 6-31G (P と Cl 原子には 6-31G\*) 基底を用いて構造 探索をし、得られた構造について Re に SDD、その他に cc-pVDZ 基底を適用した計算を行った。

【結果】電子基底(S<sub>0</sub>)状態から<sup>1</sup>MLCT(錯体1はS<sub>3</sub>、2はS<sub>2</sub>)状態に光励起された後、MECI および MESX を経て速やかに<sup>3</sup>MLCT(T<sub>1</sub>)状態へ緩和する経路がどちらの錯体にも存在するこ とが分かった。この経路において、分子構造はほとんど変化せず、エネルギー障壁も非常に低い。 したがって、カルボニル配位子脱離反応はT<sub>1</sub>状態上の遷移状態(ここで電子状態も<sup>3</sup>MLCT状態

から<sup>3</sup>MC (metal-centered) 状態へと変化する)を越える 経路であることが示唆された。SC-AFIR 法により T<sub>1</sub>状態 上の遷移状態と固有反応座標(IRC)を求めたところ、ア キシアル位 CO の脱離経路に加えてエカトリアル位 CO の 脱離経路がどちらの錯体でも見つかった。しかしながら、 エカトリアル位 CO の脱離障壁はアキシアル位 CO に対す る障壁より高いため反応しないことが示唆された。錯体 1 と 2 の反応性の違いは、T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>状態間の MESX(図 2 中の ×印)が CO 脱離障壁よりも低エネルギー側に存在するか どうかで説明できる。なお、MECI および MESX は数多 く存在し、その中からエネルギーが低く重要な構造をもれ なく探し出すことは、本手法による系統的探索を用いない と非常に困難である。





### 【参考文献】

- K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I. P. Clark, M. W. George, F. P. A. Johnson, J. J. Turner, J. Am. Chem. Soc. 124, 11448 (2002).
- [2] S. Maeda, K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. 7, 2335 (2011).
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).
- [4] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, J. Phys. Chem. 113, 1704 (2009).
- [5] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, J. Chem. Theory Compt. 6, 1538 (2010).

Theoretical study on fluorescence and phosphorescence quantum yields: Application to polycyclic aromatic hydrocarbons.

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup>) <sup>O</sup>Yu Harabuchi<sup>1,2</sup>, Kenichiro Saita<sup>1,2</sup>, Satoshi Maeda<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

### 【研究背景】

4P117

光スイッチ、蛍光プローブ、光増感作用など、光化学反応には幅広い応用があり、その 効率的設計へ向け、反応機構の研究が盛んに行われている。光励起した分子は、円錐交差(CI) や項間交差(SX)を通じた無輻射過程と、蛍光やリン光を伴う輻射過程により基底状態に失活 する。図 1(a)に示すように、光励起後、到達可能な CI 領域または、緩和可能な SX 領域が存 在している場合、分子は基底状態または、

三重項状態へと無輻射失活することがで きる。一方、図1(b)に示すように、交差 領域へと至る経路に高いエネルギー障壁 がある場合、分子が交差領域に達する頻 度が減少し、蛍光過程の相対的な重要性 が増す。

分子の蛍光過程について理論的に議 論するためには、フランクコンドン(FC) 領域近傍のすべての最小エネルギー円錐 交差(MECI)構造と、三重項状態への失活



図 1. ポテンシャルエネルギー曲面の概念図。 (a) 無輻射失活が重要な場合。(b) 蛍光過程が 重要な場合。

経路に対応する一重項・三重項状態間の最小エネルギー項間交差(S<sub>1</sub>/T<sub>n</sub>-MESX)を調べること が重要な第一歩となる。同様に、リン光量子収率を議論する場合には、三重項状態・基底状 態間の MESX(T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-MESX)を求める必要となる。しかし、MECI・MESX 構造は、通常の分子 の安定構造とは大きく異なる場合が多く、初期構造の推定が困難である。また、分子の発光 過程を議論する場合には、すべての交差領域へのエネルギー障壁が高いことを示す必要が有 るため容易ではない。

2009年に、一枚のポテンシャル曲面上の遷移状態構造と安定構造を系統的に自動探索す るために開発された非調和下方歪追跡(ADDF)法と、電子状態間の交差領域で極小となるモデ ル関数によって探索を行う Seam Model Function (SMF)法を用いることにより、5原子程度の 系に対する MECI・MESX 構造の系統的な自動探索が可能になった[1]。2013年には、Spin Flip(SF)-TDDFT法[2]、SMF法、ADDF法を組み合わせることにより、10原子程度を含む分 子系に対する S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>-MECI 構造の自動探索が可能になった[3]。続く 2014年には、SF-TDDFT 法、SMF 法、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[4]を組み合わ せることにより、FC 領域近傍の  $S_0/S_1$ -MECI 構造のみを探索する手法が開発された[5]。これ により、研究室規模の計算機を用いた場合でも 40 原子を超える系に対して、自動的・網羅的 な  $S_0/S_1$ -MECI 構造探索が行えるようになった。また、最近では、TDDFT 法、SMF 法、SC-AFIR 法組み合わせることで、 $S_0/S_1$ 以外の状態間の MECI・MESX 構造の系統探索も可能になり、 一重項/一重項間、一重項/三重項間、三重項/三重項間のすべてのタイプの交差探索が可能に なった。

本研究では、多環芳香族炭化水素(PAH)に対し、MECI・MESX 交差探索手法を適用し、 「芳香環の数の増加により蛍光量子収率が増加する傾向」について、無輻射失活経路のエネ ルギー障壁から蛍光量子収率の違いを議論した。

#### 【計算結果】

図2に示す5つのPAHの結果より、得 られた自由エネルギー障壁( $G_{SITS}$  –  $G_{SIMIN}$ )(横軸)と蛍光量子収率の実験値 [6](縦軸)の間に明確な相関があることが明 らかとなった。phenanthreneでは、 $S_{IMIN}$ が 最適化できなかったため、図2から除外し ている。また、PAHの系列では、遷移状態 構造とMECI構造の性質、FC領域と $S_{IMIN}$ の性質が類似しており、FC領域とMECI構造とのエネルギー差( $E_{Lowest-MECI} - E_{FC}$ )も 蛍光量子収率と相関を持つことが示した。



図 2. 蛍光量子収率の実験値[6]と励起状態にお けるエネルギー障壁との相関。

PAH では、サイズが大きくなると、 $\pi$  軌道が広がることにより  $\pi$ - $\pi$ \*状態のエネルギーが 安定化される。そのため、PAH のサイズが大きくなるに従って  $E_{FC}$  や  $E_{SIMIN}$  が低くなる。一 方で、MECI 構造のエネルギーレベルは、PAH のサイズに依存せずほぼ変化しないことが明 らかとなった。以上の性質から、大きな PAH ほど、CI 領域が相対的に不安定化し、蛍光量子 収率が高くなることを突き止めた。この結果より、蛍光量子収率と励起状態エネルギー障壁 の関係が、PAH の系で成り立つことを示した。また、図2に示すように、PAH では、安定な MECI 構造における構造変化が1つのベンゼン環に局在しており、このことが、MECI 構造の エネルギーが PAH のサイズに依存しない理由であることを突き止めた[7]。

当日は、S<sub>1</sub>/T<sub>n</sub>-、T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-MESXの結果に基づき、リン光量子収率についても議論する。

### [Reference]

[1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Ohno, K.; Morokuma, K. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 3433.

[2] Shao, Y. H.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. J. Chem. Phys. 2003, 118, 4807.

[3] Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T.; Minezawa, N.; Morokuma, K. J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 4116.

[4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. J. Comput. Chem. 2014, 35, 166.

[5] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 12050.

[6] Kagaku Binran (Kisohen 1) 5th ed., The Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo, 2004.

[7] Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Maeda, S. Phys. Chem. Chem. Phys., in press.

フグ毒の水溶液中における構造と水和に関する理論化学的研究

(広大院理, 広大 QuLiS) ○渡部 雄大, 相田 美砂子

A theoretical study of structures and hydration of tetrodotoxin in aqueous solution

(Graduate School of Science and Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.) ○Yudai Watanabe, Misako Aida

### 【序】

テトロドトキシン (TTX) やサキシトキシン (STX) (Fig.1)はフグ毒としてよく知られており、 選択的に電位依存性ナトリウムチャネル(Nav)を阻害する。TTX や STX と Nav の相互作用か

ら Nav の構造や性質を説明しようとする試みが行 われている。本研究では TTX、STX と水分子の相 互作用という観点から TTX の水溶液中における特 徴を明らかにする。

TTX は水中で双性イオンであることが考えられ るが、プロトンの位置が確定されていない。プロト ンの位置を明確にするために、本研究では次のよう な表記を用いる。TTX 骨格と炭素の番号を共に Fig.1 に示す。水酸基が結合している炭素はそれぞ れ 4.6.8.9.10.11 である。まず、一般に知られている 構造を TTX-10 と名付けた。このとき、プロトンが 移動し、アニオンになる水酸基のついた炭素の番号 を後ろにつける。また、水酸基の立体化学が変化し たものについては TTX の前に、立体化学が変わっ た炭素番号と epi を TTX の前(つまり接頭)につけ る。Fig.1 の(2)の構造は、プロトンが取れてアニオ ンとなった炭素の番号が10、立体化学が変わった炭 素の番号が4なので4-epi-TTX-10と表記する。

HC ÓН (1) TTX-10 Θ •OH OH 11 HO 6 ÒН (2) 4-epi-TTX-10  $H_2N +$ ΝН HO HN HO NH  $+ NH_2$ 

10

11

6

HO

OH

**\_**OH

### 【計算手法】

A 水中における溶質分子の特定

真空中と、水の誘電率をパラメータとして加えた PCM を用いたときとで、プロトンを移動させ、か

つ、立体化学を変えた、30 種類以上の TTX の異性体と3 種類の STX の回転異性体を構造最適化 し、基準振動解析を行う。計算レベルは MP2(full)/6-31G(d)である。零点振動エネルギーを加えた エネルギーにより、妥当な溶質分子の構造を決定する。

(3) 4-epi-TTX-10

Fig.1 TTX(1),(2) & STX(3)

B Monte Carlo 法 (NVT アンサンブル)による,溶媒(水)分子のサンプリング 溶質1分子 (TTX あるいは STX)と水 1000分子を合わせて密度1g/cm<sup>3</sup>となるような球体の系 を設定する。溶媒(水分子)のパラメータは TIP3Pを使用し,溶質の電荷は,MP2(full)/6-31G(d) によって得た NPA 電荷を用いる。温度 300K において,20万ステップの平衡化計算の後の,4000 万ステップを用いて解析

する。その結果の水分子の 分布を可視化する。

### 【結果と考察】

溶質分子は、Fig.2 で示し た構造が最も安定であっ たので、その構造を用いて MC計算を行った。赤枠で 囲った部分はオルトエス テル、青枠で囲った部分は グアニジル基、緑枠で囲っ た部分はカルバモイル基 である。

Fig.2 はバルクの水を仮 定したときの水分子の数 密度の6倍以上の数密度領 域を示す。TTX においては グアニジル基とオルトエ

ステルの周りに水分子が



Fig.2 TTX と STX の周囲の水分子の分布

特異的に配位する。4 位と6 位と11 位の水酸基それぞれにも水分子が水素結合していることが見 出せるが、6 位の水酸基の出ている領域は6 位に直接水素結合しているものではない。また、4 位、 9 位、10 位の水酸基間での水素結合を保ったまま水和することがわかる。

STX においては、カチオンを持ったグアニジル基やカルバモイル基、水酸基に配位する水分子だけでなく、官能基の間の水分子のネットワークも特徴的である。

### 【まとめ】

TTX の4位の立体化学を変えた 4-epi-TTX-10 がエネルギー的に最も安定だが、分子内水素結合 によるもので、水和によって TTX-10 または別の構造が安定になる可能性がある。TTX のオルト エステルとグアニジル基の周りには非常に水分子が集合しやすい。6 位の水酸基が向いている領 域にはオルトエステルとグアニジル基の周りと比べて水分子が集まらない。これは、TTX は親水 的な部分と比較的疎水的な部分を併せ持つことを示している。

STX については、水分子が STX の持つ官能基に直接配位するだけでなく、官能基の間に存在確率が高いことが分かった。

# 4P119 有機分子の励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂テンソルの 量子化学計算:SAC-CI 法の応用

(大阪市立大院・理) の豊田和男、杉崎研司、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

# Quantum chemical calculation of zero-field splitting tensor in excited triplet states of organic molecules: An application of the SAC-CI method

(Osaka City Univ.) Kazuo Toyota, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui

【序】零磁場分裂とは、外部磁場が存在しない条件における電子スピン副準位の分裂であり、三 重項以上のスピン多重度を持つ系において観測されうる。零磁場分裂は系のスピンSと二階テンソ ルDを用いて、現象論的なスピンの空間におけるハミルトニアン(スピンハミルトニアン)の項S・D・S によって記述することができる。また、零磁場分裂はしばしば二つの独立な変数D,Eによって表現 され、これらを零磁場分裂定数と呼ぶ。

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2} (D_{XX} + D_{YY}), \quad E = \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY})$$

ここで*X*,*Y*,*Z*はテンソル**D**を対角化するような座標系の軸を表す。慣習的に*Z*軸は軸対称系ではその軸、そうでない系では三つの対角要素の中で*D*<sub>zz</sub>の絶対値が最大になるように選ぶ。

零磁場分裂は最も理論的観点からの研究が少ないスピンハミルトニアンパラメータである。我々はこれまでに混成 CASSCF/MRMP2 法や DFT 法に基づく零磁場分裂の量子化学計算について報告してきた[1]。今回、励起三重項状態における有機分子の零磁場分裂を非経験的に計算する手法として SAC-CI 法[2]に基づく方法とその計算結果について発表する。

【理論】計算の目的は量子化学的に求められる(非相対論的には縮重した)2S+1 個のエネルギー準位の分裂を、スピンSのみについての2S+1 個の状態ベクトルの組

$$\left\{ \Psi_{M_{S}}^{S} \middle| M_{S} = -S, 1-S, \dots S-1, S \right\}$$

に対して再現する現象論的スピンハミルトニアンS・D・SのパラメータDを決定することである。ここでDは序で述べたようなテンソルであって、そのようなDが任意のスピンSについて存在することはWigner-Eckartの定理が成立することから容易に理解される。これら2S+1個の状態のエネルギーが 摂動のハミルトニアンH'によって分裂するとき、零磁場分裂テンソルDへのH'の一次の寄与は量子化学計算と現象論的なスピンのみの空間とでハミルトニアン行列が一致するという関係から決定することができる。

$$\left\langle \Psi_{M_{S}}^{s} \middle| H' \middle| \Psi_{M_{S}}^{s} \right\rangle = \left\langle SM_{S}' \middle| S \cdot \mathbf{D} \cdot S \middle| SM_{S} \right\rangle$$

ここで左辺は量子化学計算における H' の行列要素、右辺は現象論的なスピンの空間における S・D・S の行列要素である。ここで左辺における S, M<sub>s</sub> は電子系の全スピン及びスピン磁気量子数 であり、右辺の S, M<sub>s</sub> と同一視されている。テンソル演算子についての Wigner-Eckart 定理を用いる と、両辺のスピン磁気量子数依存性を取り除くことができる。H' として二電子スピン双極子相互作用 ハミルトニアン

$$H_{SS} = \sum_{i < j} \left[ \frac{s_i \cdot s_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

だけを用いた場合、最終的にDの各成分への寄与として

$$D_{ab} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_S^{M_S=S} \middle| \sum_{i < j} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5} \times \left[ 2s_{iz} s_{jz} - s_{ix} s_{jx} - s_{iy} s_{jy} \right] \middle| \Psi_S^{M_S=S} \right\rangle$$
$$= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(r_1) \psi_q^*(r_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} \psi_r(r_1) \psi_s(r_2) dr_1 dr_2$$

を得る[3]。ここで $r_{ija}$ は $r_{ij}$ のa成分を、 $s_{iz}$ は $s_i$ のz成分を表す。SAC-CI法に対する $\Gamma_{pqrs}^{SS}$ として、SAC-CI-V 方程式[2]に基づき

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \Big\langle {}^{3}\Psi_{SAC-CI} \Big| \Big[ a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\beta} \Big] \exp(S) \Big| {}^{3}\Psi_{SAC-CI} \Big\rangle$$

を用いた。ここで $\exp(S)$ は参照状態に対してSAC 波動関数を生成する励起演算子であり、

$$\left|{}^{3}\Psi_{SAC-CI}\right\rangle = \sum_{I} d_{I} \left|{}^{3}\Phi_{I}\right\rangle = \sum_{ia} d_{ia} \left|{}^{3}\Phi_{i}^{a}\right\rangle + \sum_{\{iajb\}} d_{iajb} \left|{}^{3}\Phi_{ij}^{ab}\right\rangle,$$

 $\{d_I\}$ は SAC-CI-V 方程式の固有ベクトルである。SAC-CI 法に対する密度行列 $\Gamma_{pqrs}^{SS}$ の具体的な形は Wick 定理などの標準的な第二量子化の手続きを用いて求めた。

純有機化合物においては、スピン軌道相互作用は二電子スピン双極子相互作用よりも小さく(パラメータ D においておおよそ 10%程度かそれ以下の寄与とされる)、二個の電子スピン間の相互作用が精度良く計算できるかどうかを確かめるのに適している。昨年度我々はベンゼン( $C_6H_6$ )分子の最低三重項励起状態( $1^{3}B_{1u}$ )について計算した零磁場分裂定数 D について発表し、CIS 法が D を過大評価する一方で CISD 法は過小評価すること、上述の SAC-CI 法の結果はその中間であり最善の結果を与えることなどについて述べた[4]。今回は linear polyacene を含む、より大きな系の計算を実現するために必要な技術開発として密度行列の計算効率の向上を図った。実際の計算結果については当日発表する。

参考文献

- K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16(19), 9171-9181; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011), 13(15), 6970-6980; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *ChemPhysChem* (2010), 11(14), 3146-3151; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Chem. Phys. Lett.* (2009), 477(4-6), 369-373.
- 2. H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 67, 329, 334 (1979).
- 3. J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press: New York, (1978).
- 4. 豊田、杉崎、佐藤、塩見、工位 第8回分子科学討論会 4P129

# ポリオウィルス-CD155 レセプター間の相互作用の

# 分子動力学法による研究

 〇遠藤裕太(名大院工)、水谷圭佑、小嶋秀和(名大院工)、藤本和士(名大院工)、山田篤志(名 大院工)、安藤嘉倫(名大院工)、吉井範行(名大院工・計算科学センター)、篠田 渉(名大院 工)、中川敦史(阪大蛋白研)、岡崎 進(名大院工)

### 1. はじめに

ポリオウィルスはエンベロープを持たない RNA ウィルスの一種であり、その カプシドは VP1-VP4 と呼ばれる4種類のタンパク質からなるサブユニット60 個から構成される。ポリオウィルスの人体への感染は、腸の標的細胞表面に存 在する CD155 と呼ばれるレセプターの D1 ドメインの一部がポリオウィルスの カプシド表面にあるキャニオンと呼ばれる部位に結合することによって進行す る。この過程について、ウィルスとレセプターのおおよその結合部位やウィル スとレセプター双方のタンパク質のどの残基が結合に関与しているかといった ようなことは判明している<sup>[1]</sup>が、原子単位での結合構造や、結合に至る過程、お よび結合の際の自由エネルギープロフィールなどはいまだ解明されていない。 そこで本研究では、ポリオウィルスカプシド全体と CD155 の D1 ドメインとを 含む系について全原子をあらわに取り扱った MD 計算を行うことで、レセプタ ーのウィルス認識の分子論的なメカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 2. シミュレーション手法

分子動力学計算は「京」コンピュータと MODYLAS<sup>[3]</sup>を用いて行った。長距 離力計算には FMM 法を適用した。ポテンシャルとしてタンパクおよびイオン には CHARMM 36、水には TIP3P を用いた。また、アンサンブルについては Andersen の方法および Nose-Hoover chain 法を用い、1 気圧、310.5K の *NPT* アンサンブルを構成した。カプシドとレセプター間の距離およびカプシドから のレセプターの天頂角へ向けた方位角の異なる系を複数用意し、カプシドとレ セプター両者の並進および重心周りの回転をガウスの最小拘束の原理により拘 束しつつカプシドーレセプター間に作用する平均力計算を行った。

ガウスの最小拘束の原理によると、拘束のある n 個の粒子からなる力学系で は原子 iにかかる拘束力 $F_i^c$ について関数 $\sum_i^n F_i^c/m_i$ が最小となる。ここで $m_i$ は原子 iの質量である。 $F_i^c$ の微小変化に対して式(1)が要求される。この式(1)と注目する原子集団の重心に作用する力((2)上式)および原子集団の重心を中心としたトルク((2)下式)を0とする2つの拘束条件とから、拘束力として式(3)が得られる。ここで $F_i$ は原子iに作用するポテンシャルよりの力である。また、 $r'_i$ は原子iの注目する原子集団の重心からの相対位置ベクトルである。 $I'およびN'_G$ は注目する原子集団の重心まわりの慣性テンソルおよびトルクである。 $F_i + F_i^c$ を用い $r_i$ を時間発展させることで、原子集団の並進および回転運動が抑制される。

$$\sum_{i}^{n} \frac{F_{i}^{c}}{m_{i}} \cdot \delta F_{i}^{c} = 0 \cdot \cdot \cdot (1) \qquad \begin{cases} \sum_{i} (F_{i} + F_{i}^{c}) = 0\\ \sum_{i}^{n} r'_{i} \times (F_{i} + F_{i}^{c}) = 0 \end{cases} \cdot \cdot \cdot (2)$$
$$F_{i}^{c} = -m_{i} I'^{-1} N'_{G} \times r'_{i} - \frac{m_{i}}{M} F_{G} \cdot \cdot \cdot (3)$$

また平均力(F)は(4)式より計算した。ここでuはウィルス重心からレセプター 重心に向かう単位ベクトル(図1中のu)、 $m_v,m_r$ はそれぞれカプシドおよび CD155 の質量、 $N_v,N_r$ はそれぞれカプシドおよび CD155 を構成する原子の集合である。

$$\langle F \rangle = \left| \left( \sum_{i \in N_v} \frac{m_r}{m_v + m_r} F_i + \sum_{j \in N_r} \frac{m_v}{m_v + m_r} F_j \right) \cdot \boldsymbol{u} \right| \cdot \cdot \cdot (4)$$

# 3. シミュレーション結果

ポリオウィルスとレセプターは互いに負電荷を持つにも関わらず、特定の配 置において引力的な相互作用が働くことを見い出した。詳細な結果については 当日報告する。

### 参考文献

P. Zhang, S. Mueller, M.C. Morais, C.M. Bator, V.D. Boeman, S. Hafenstein, E. Wimmer, and M.G. Rossman, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105, 18284-18289
 Y. Andoh, N.Yoshii, A. Yamada, K. Fujimoto, H. Kojima, K. Mizutani, A. Nakagawa, A.

Nomoto, and S. Okazaki, J. Chem, Phy, **2014**, 141, 165101 [3] Y. Andoh, N. Yoshii, K. Fujimoto, K. Mizutani, H. Kojima, A. Yamada, S. Okazaki, K.

Kawagushi, H. Nagao, K. Iwahashi, F. Mizutani, K. Minami, S. Ichikawa, H. Komatsu, S. Ishizuki, Y. Takeda, and M. Fukushima, J. Chem. Theory Comput., **2013**, 9, 3201