

プロトン移動反応による ubiquitin イオンの立体構造変化に関する研究

(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科)

たにむらいたいじゅ みやざわさと あきやまひろき ささおかはやと うすいゆう ののせしんじ
○谷村大樹・宮澤雅人・秋山寛貴・笹岡映也人・臼井優・野々瀬真司

Conformation change of ubiquitin ion probed by proton transfer reaction

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University)

○T. Tanimura, M. Miyazawa, H. Akiyama, H. Sasaoka, Y. Usui, S. Nonose

【序論】

生体分子は通常、ほかの生体分子や周囲の水分子と相互作用をすることで機能している。その相互作用の機構を解明できれば、生命現象を理解することにつながるが、相互作用は極めて複雑で、液相中での解析は困難である。そこで当研究では、エレクトロスプレーイオン化法を用いて、生体分子を多電荷イオンとして真空中に孤立させた。孤立状態の生体分子には周囲との相互作用がないため、生体分子 1 分子としての振る舞いを見ることが出来る。当実験では気相中での性質を見るために、生体分子多電荷イオンに標的分子を衝突させて、イオンと標的分子の間で起こるプロトン移動反応の温度依存性と時間依存性について調べた。試料生体分子には ubiquitin を用いた。

ubiquitin は 76 のアミノ酸からなるタンパク質で質量は 8564Da、生体内では主に、不要なタンパク質に取り付いて分解酵素の指標となっている。塩基性アミノ酸残基数は 12 で、N 末端と合わせて 13 か所にプロトンの付加できる部位が存在する。

【実験】

実験は ESI-QMASS-TOFMASS タンデム質量分析装置で行った。生体分子を気相中に孤立させる手法として、エレクトロスプレーイオン化法(ESI 法)を用いた。ESI 法はソフトイオン化法の一つであり、生体分子のような大きな分子でも変性やフラグメンテーションを引き起こさずに、気化、イオン化が可能である。ESI で生成した ubiquitin の多電荷イオンを、イオンファンネルによって収束・パルス化した。その後、イオンを四重極質量分析計(QMASS)に導入して、特定の電荷数を持つイオンのみを選別した。選別したイオンを次に、イオントラップと反応系を兼ねる Gas Cell に導入して、標的分子とイオンとの間にプロトン移動反応を引き起こした。Gas Cell には温度と反応時間を調節する機能が備わっている。その機能を用いて、

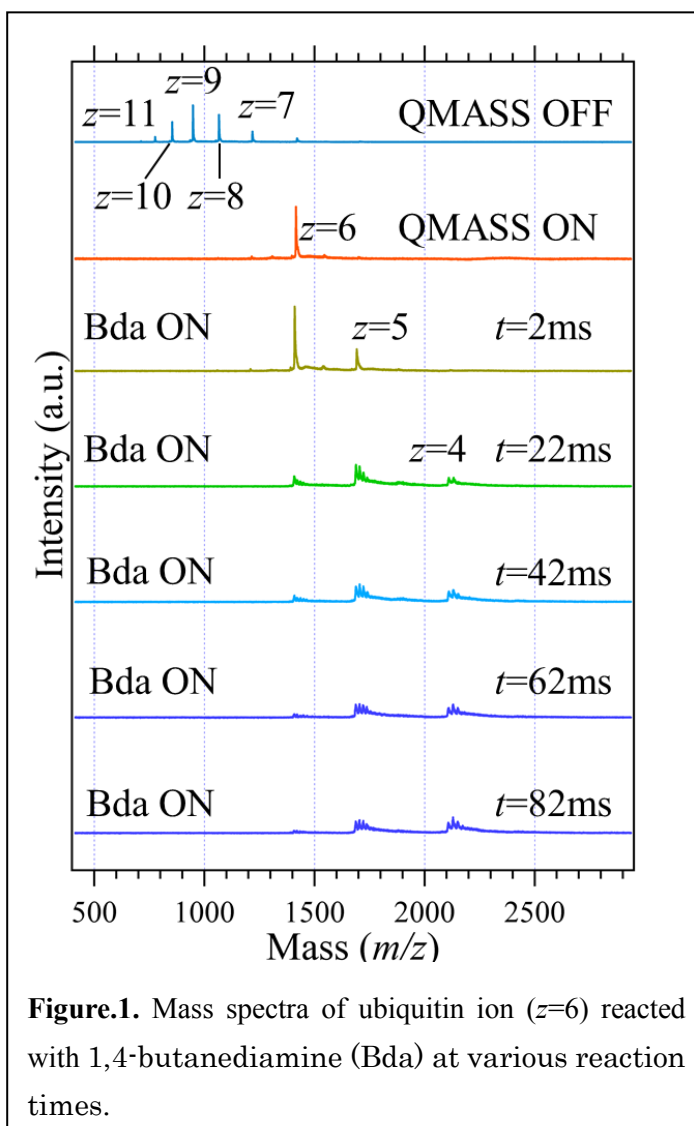


Figure.1. Mass spectra of ubiquitin ion ($z=6$) reacted with 1,4-butanediamine (Bda) at various reaction times.

温度 T が約 290K から 450K, 反応時間 t が 1~87ms の間でプロトン移動反応の温度依存性, 反応時間依存性を調べた。今回は, 1,4-butanediamine (Bda) を標的分子として用いた。飛行時間型質量分析計(TOFMASS)に反応後のイオンを導入して, 質量分析を行った。得られたスペクトルデータを解析し, 分岐比やプロトン移動反応の反応速度定数のプロットを作成し, 反応の温度, 時間依存性を考察した。

【結果】

ubiquitin の多電荷イオン(電荷数 6)に, 標的分子である Bda を反応させた際のマスペクトルを, 反応時間を横軸にとって figure.1 に示した。Gas Cell 内の温度は 320K 程度に保った。最上段は QMASS による選別と標的分子の導入なし, 2 段目は電荷数 6 のイオンのみを選別したマスペクトルである。それ以下は標的分子を導入して, 徐々に反応時間を増した際のマスペクトルである。figure.2 に, 電荷数 6 のイオンに Bda を反応させた際に生じるイオン種の, 反応時間に関する分岐比を示した。figure.1, 2 から, 反応時間が増すほど, より低電荷数のイオンの存在割合が大きくなっていることがわかる。反応時間が増すと電化数 5, 4 のピークの近辺にもピークが観測されていた。

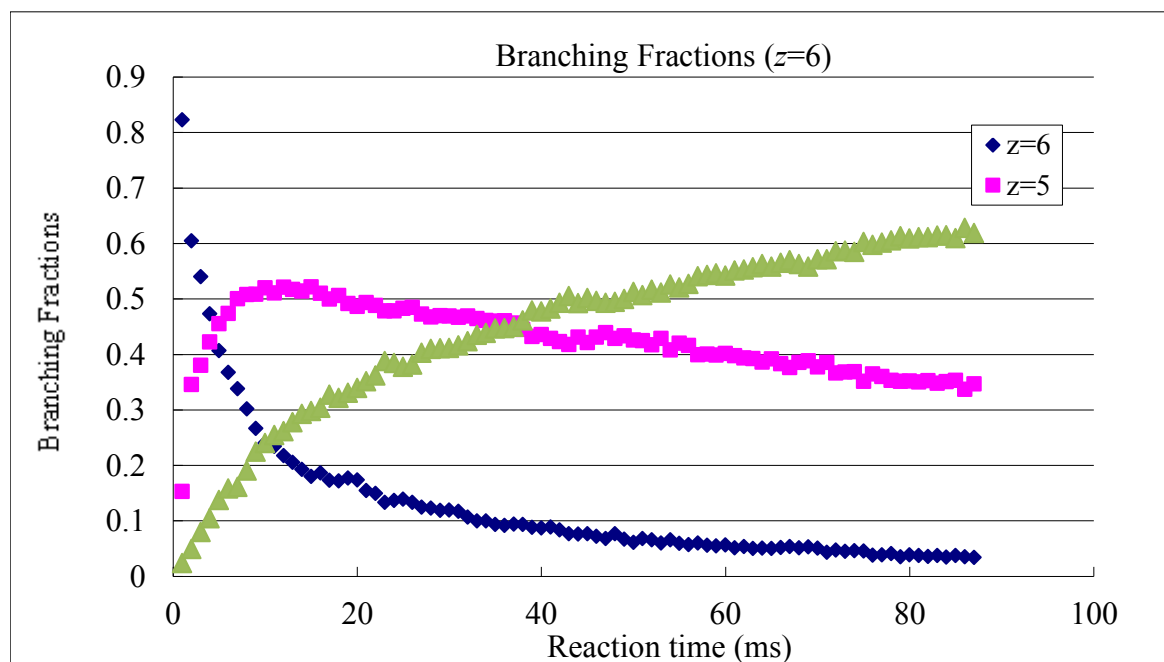


Figure.2. Reaction time dependent Branching Fractions of ubiquitin ion ($z=6$) reacted with 1,4-butanediamine.

【考察】

figure.1 を見ると, 標的分子を導入したことにより, 選別した電荷数(電荷数 6)以外のピーク(電荷数 5, 4)もスペクトルに表れてきている。したがって, ubiquitin の多電荷イオンから bda にプロトンが移動する, プロトン移動反応が起きていることがわかる。反応時間の短い段階では電荷数 6 のピークが大きく出ているが, 反応時間の増大とともに電荷数 6 は指数関数的に減少し, 電荷数 5 の割合が増していく。さらに反応時間が長くなると, 電荷数 5 が減少し, 電荷数 4 が増加してきている。t=80ms のあたりでは電荷数 6 はほぼ存在しなくなる。これは, イオンが Gas Cell に滞在する時間が増え, 標的分子との衝突回数が増すことで, プロトン移動の逐次反応が促進されるためである。figure.1 にある, 反応時間が増すことによって生じた電化数 5 と 6 近辺のピークは, ubiquitin 多電荷イオンに Bda が 1 つ以上取りついたイオン由来である。これらは, 比較的低温の条件下でイオンと Bda との衝突回数が増したために形成された。ポスターでは, 反応速度定数に関する考察, 温度依存性に関する考察も行う。

Cu、Zn を含む活性酸素除去触媒の反応メカニズムの関する理論的研究

(京府大院^{*}、京大院工^{**})

○山田 知明^{*}、リントウルオト正美^{*}、ユハ リントウルオト^{**}

Theoretical study on mechanism of Cu and Zn containing Superoxide Dismutase

(Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University^{*}, Graduate School of Engineering, Department of Synthetic Chemistry^{**})

○Chiaki Yamada^{*}, Masami Lintuluoto^{*}, Juha Lintuluoto^{**}

【緒言】

ヒトの活性酸素種除去酵素である SOD には 3 種類存在し、それぞれ金属を含有し異なる部位に存在している。SOD3 は Fig. 1 に示すように銅、亜鉛を含むホモ 4 量体で細胞外に存在する (CuZnSOD3)[1]。反応サイトは Cu であり、また Zn は反応サイト周辺の電荷保持の役割を担うと考えられている。実験結果より Fig. 2 に示すような反応機構が提案されている。Cu は接近するスーパーオキシドアニオンラジカルによって酸化され、Cu と Zn の間に架橋する形で配位している His113 は活性酸素種の還元過程でプロトン化すると考えられている。

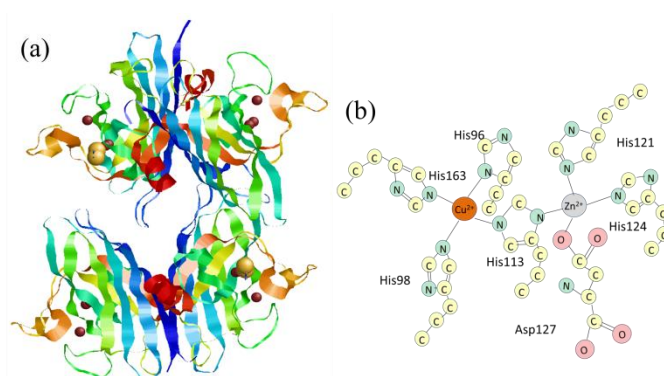


Fig. 1 SOD3の構造 (a) ホモ4量体 (PDB ID: 2jlp)
(b) SOD3の活性部位

銅から 5.8 Å 離れた場所にある Arg186 は活性酸素種を活性サイトまで誘導する役割や結合を保持する役割を果たしていると考えられ[2][3]、Asp167 は Cu と Zn にそれぞれ配位している His96 と His121 に配位することで立体構造を安定化している。また、Asn180 は Cu の上部に存在し、周辺の水分子と水素結合ネットワークを形成している。

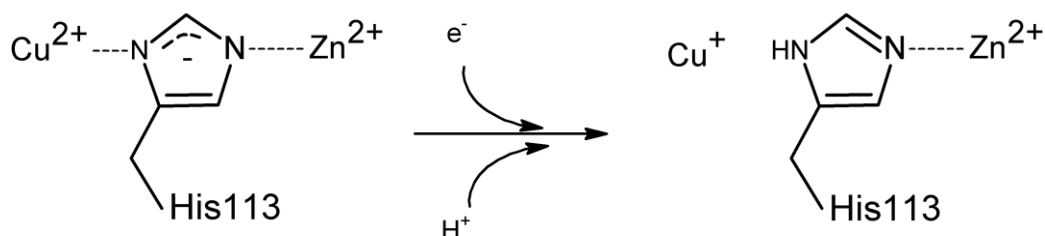
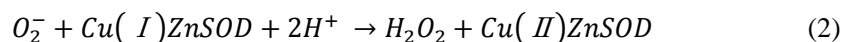
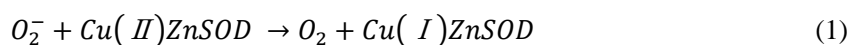


Fig. 2 提案されている SOD3 反応機構

本研究では SOD3 の反応機構の解明を目的とし、これまでの計算化学的研究において考慮されなかった第二配位圏のアミノ酸までを含んだ QM/MM モデルを用い計算を行った。

【計算方法】

X線結晶構造解析(PDB ID:2JLP)を使用しモデル化を行った。活性サイトである Cu、Zn から 10 Å 内に存在する 56 個のアミノ酸残基、8 つの水分子を選択し、これらのうち、銅と亜鉛、銅と亜鉛に配位するアミノ酸残基(His96、His98、His121、His124、Asp127、His163)と 3 つの水分子を QM 領域、それ以外の分子を MM 領域とした。計算方法として、ONIOM(B3LYP:UFF)法を用いた。基底関数として金属には SDD、それ以外には 6-31G(d, p)を用いた。構造最適化において QM 領域および第二配位圏でも反応に寄与していると考えられる残基である Asp167、Asn180、Arg186 の構造最適化を行った。自由エネルギー計算では、QM 領域の構造最適化を行い、溶媒効果は PCM で計算した。タンパク質環境として誘電率 $\epsilon = 4.0$ を用いた。

【計算結果】

銅の還元および N^ε-His113 のプロトン化による構造変化について調べた。銅の還元ではあまり大きな変化がみられなかったが、N^ε-His113 のプロトン化により、銅周辺の構造に大きな変化が見られた。特に、銅周辺に存在する水分子の配列が大きく変化し、また Arg186 側鎖が回転し Fig. 3 に示すようにタンパク質表面上から銅が見えなくなってしまった。Arg186 の C^β-C^γ-C^δ-N^ε の二面角は N^ε-His113 のプロトン化に伴い回転し、-96.8° から

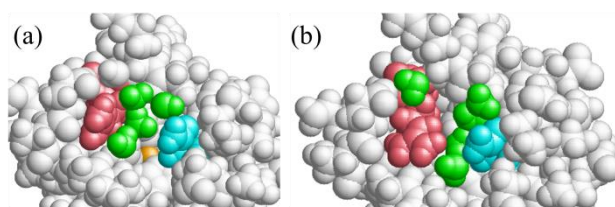


Fig. 3 構造最適化したSOD3のCPKモデル
(a) N^ε-His113のプロトン化前の構造
(b) N^ε-His113のプロトン化後の構造
オレンジ、青、ピンク、緑はそれぞれ銅、Asn180、Arg186、水分子を示す

-174.0°に変化した。Fig. 4 に示すように Arg186 の回転に伴い Cu 上部の水の配列が大きく変化していることがわかった。

次に Cu の還元電位および N^ε-His113 の pK_a を調べた。その結果、Cu の還元電位は N^ε-His113 のプロトン化によって 1.91 V から 0.08 V に変化する。また、pK_a は Cu の還元により -0.70 から 24.6 へと変化する。この数値より還元とプロトン化の順番を判断することは困難である。

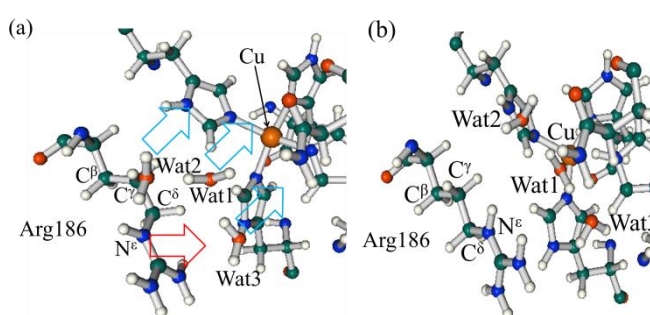


Fig. 4 N^ε-His113プロトン化前後におけるArg186および銅周囲の水の動き
(a) N^ε-His113のプロトン化前の構造
(b) N^ε-His113のプロトン化後の構造

現在、活性酸素種の接近経路や Arg186 の揺らぎと反応機構の関連性について検討中である。

【参考文献】

- [1] Antonyuk, S.V., et.al, (2009) *J.Mol.Biol.*, **388**, 310-326
- [2] Fisher, C. L., et.al, (1994) *Proteins. Structure, Function and Genesis* **19**, 24-34
- [3] Tainer, J. A., et.al, (1982) *Nature* **306**, 284-287

酵素反応機構解明のための軌道相互作用解析法の開発と応用

(九大院・総理工¹, JST-CREST²) ○折本 裕一¹, 青木 百合子^{1,2}

Development of orbital interaction analysis method for investigating enzymatic reaction mechanism

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Yuuichi Orimoto¹, Yuriko Aoki^{1,2}

【序】 生体内の様々な反応は酵素の特異的触媒作用に支えられて機能し、その分子論的メカニズムの理解は医・薬学発展の重要な一歩となる。本研究では、特定の軌道相互作用が引き起こす特異的な遷移状態安定化という視点から酵素反応をとらえ、その遷移状態・反応経路を支配している相互作用を定量的に解析可能な量子化学手法の開発を目指している。当グループ開発の Through-Space/Bond 相互作用解析法を軸に、個々の軌道相互作用と遷移状態・反応経路の関係を明らかにできるよう手法開発を行い、さらに別途当グループで開発している巨大系の高速・高精度計算のための Elongation 法との結合により巨大酵素系内における相互作用解析法に発展させる。

【方法】 Through-Space/Bond(TS/TB)相互作用解析法[1]は、基底関数のガウス型関数の軌道指数を人為的に増大させて特定の軌道間相互作用をカットし(図1(a))、カット前後の比較によって系の全エネルギー、電子状態等への個々の相互作用の寄与を非経験的レベルで定量的に見積もることができる。その手順(図1(b))はまず、分子構造に対して通常の軌道指数をもつ基底関数(File-1)、軌道指数を人為的に増大させた基底関数(File-2)それぞれで各種原子軌道(AO)基底の積分を計算する。カットして調べたい相互作用に対応する積分の非対角行列要素について File-1 と File-2 を交換する(積分 merging)。

merging 後の積分を用いた SCF 計算により、相互作用カット状態における系の全エネルギー等が得られる。軌道収縮により、軌道の重なりによる空間的相互作用のカットと同時に、収縮した軌道がつくる点電荷が適切な量だけ核電荷を遮蔽し、核間反発・電子間反発・核-電子引力の各エネルギー項のバランスを意識することなく自動的に静電相互作用もカットされる。積分レベルでの相互作用カットのため、CI/MP 法との結合による電子相関効果の考慮時にカットの効果が正しく取り込まれ、さらに励起状態の相互作用解析も可能である。AO 基底以外の、例えば σ , π 等の NBO 表現を基底とした TS/TB 解析も可能であり、この場合、解析手順中で各種積分を NBO ベースに変換することで実現する(図1(b))。

【結果と考察】 本 TS/TB 法の解析例として、 S_N2 遷移状態の安定化機構解明への応用を示す(図2(a))[1b]。臭化アリルの S_N2 反応が臭化プロピルより早く進むことが知られている。TS/TB 法によって臭化アリルの遷移状態における分子内 σ - π^* 相互作用をカットしたところ、カット後の活性化エネルギーが増大し、反応座標が臭化プロピルに近づくことがわかった。本解析により、 σ - π^* 相互作用が臭化アリルの遷移状態を 3.2 kcal/mol 安定化させ、 S_N2 反応性を高めていることが明らかとなった。その後、連続誘電体モデルとの結合によって溶媒効果を考慮した解析も可能となった[1c]。今後更に、本解析法を軸に、

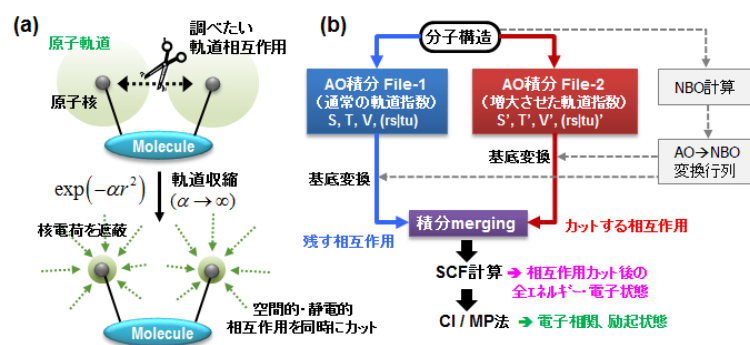


図 1 TS/TB 解析法における(a)相互作用カットの概念と(b)計算手順

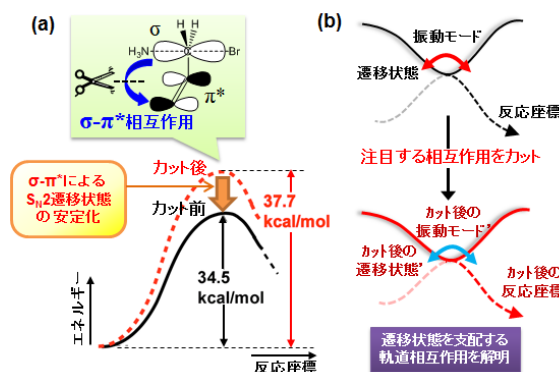


図 2 (a) S_N2 遷移状態安定化に対する TS/TB 解析、(b)遷移状態支配因子解析の概念

今後更に、本解析法を軸に、

振動解析・反応経路解析法との結合により、特定の相互作用をカットしたときの遷移状態構造や振動モード、反応座標などを得られるようにし(図 2(b))、酵素反応における遷移状態を支配する軌道相互作用を特定可能となるよう開発を進める。また、TS/TB 法を構造最適化手法とも結合させ、酵素-基質間の相互作用エネルギーを構造緩和も含めてさらに高精度に評価可能とし、酵素の分子認識機構解明にも応用可能となるよう開発する。

本方法を巨大酵素系中の効率的相互作用解析手法に発展させるため、当グループで別途開発している巨大系の高速・高精度計算のための Elongation(ELG)法[2]との結合を行う。ELG 法は、高分子の重合反応のように反応末端にモノマーを順次付加させつつ反応末端とモノマーのみ固有値問題を解くことで効率的に系の電子状態を伸長できる(図 3(a))。まず、出発クラスターの計算から得た正準分子軌道をユニタリ変換によって反応末端側の Active 領域局在化軌道(RLMO)と反対側の Frozen RLMO に変換する。このとき、Frozen 領域は付加モノマーと相互作用のない距離に自動設定される。Active RLMO と付加モノマーからなる相互作用領域のみ解くが、Frozen RLMO はモノマーと相互作用がないため固有値問題から外しても計算精度に影響しない。軌道局在化と部分固有値問題を繰り返すことで、計算精度を保ちつつ高効率に電子状態を伸長できる。DNA モデル系を用いた ELG 法の計算時間について(図 3(b))、従来法(CONV)では系のサイズ N (塩基対数)とともに計算時間が急激に増大するのに対し、ELG 法では AO カットオフ法(軌道の tailing が及ばなくなった領域の AO 基底関数を計算から外す)が開始後、各ステップにかかる計算時間がほぼ一定となり、 N に一次比例したオーダー N の計算時間が実現する。さらに従来法との全エネルギーの誤差は、 $N=20$ で僅かに 2.16×10^{-9} hartree/atom であり、1 万原子を想定しても系全体の誤差が約 0.01 kcal/mol と十分に化学精度を満たす。また、ELG 法は各ステップで一定サイズの固有値問題を解くため SCF の収束性が従来法に比べて格段に向上することが分かっており、従来法で計算困難なモデル(非局在系など)も容易に計算可能である。

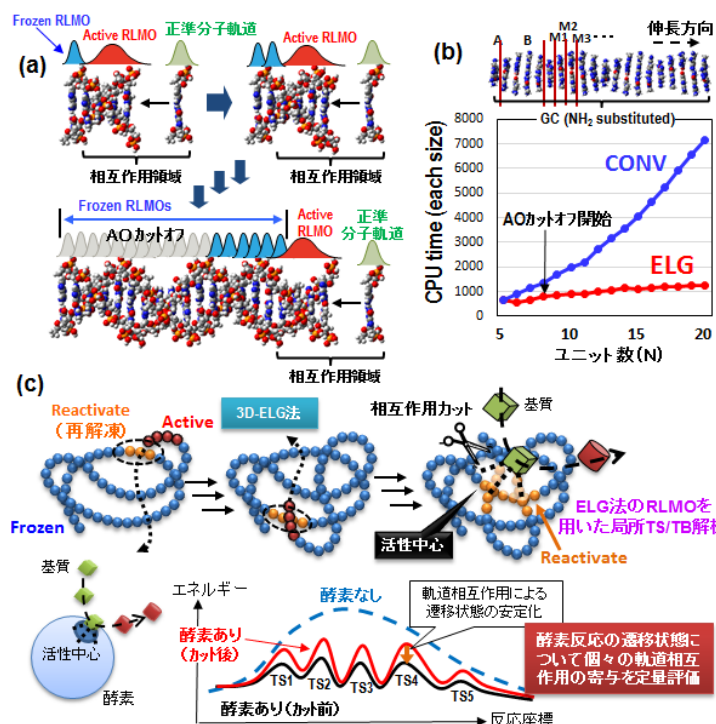


図 3 (a)Elongation 法の手順、(b)従来法との計算時間の比較、(c)3D-ELG 法との結合による酵素内局所 TS/TB 解析

ELG 法の酵素への適用について、反応末端が Frozen 領域に再接近した時に Frozen 部を再解凍(reactivate)することで、3 次元的に絡み合った酵素にも ELG 法は応用可能である(3D-ELG 法、図 3(c)上)。ELG 法から得た RLMO を利用した局所 TS/TB 解析法を開発することで、系全体の電子状態を考慮しつつ、“活性中心+基質”部分に対して特定の相互作用をカットした状態での遷移状態解析(遷移状態構造・活性化エネルギー・振動モード・反応経路等)が可能となり、個々の軌道相互作用の寄与を定量評価できる(図 3(c)下)。同様に、構造緩和を考慮した相互作用エネルギー高精度評価によって酵素の分子認識機構解明にも適用する。当該開発手法によって酵素反応の触媒効果や分子認識機構を分子軌道レベルで明らかにしていく。

討論会当日は、上記開発手法とその応用検証について、進捗状況を発表する。

【謝辞】 本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 CREST、及び科学研究費助成事業(課題番号:15KT0146, 16K08321, 25810103)により実施されたものであり、計算の一部は九州大学情報基盤研究開発センター・研究用計算機システムにより行った。

【参考文献】 [1] (a) A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **1999**, 74, 761; (b) Y. Orimoto, K. Naka, Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, 104, 911; (c) L. Jiang, Y. Orimoto, Y. Aoki, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, 4035. [2] (a) A. Imamura, Y. Aoki and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 5419; (b) Y. Aoki and F. L. Gu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 7640; (c) Y. Orimoto, K. Liu, and Y. Aoki, *J. Comput. Chem.*, **2015**, 36, 2103; (d) Y. Orimoto and Y. Aoki, *J. Chem. Phys.*, **2016**, 145, 024107.

マルチプレックス CARS 顕微鏡を用いた ランゲルハンス細胞の分子分光イメージング

(筑波大・数理¹, 資生堂グローバルイノベーションセンター²)

○木村将大¹, 米山弘亮¹, 江川麻里子², 岩永慎也², 細井純一², 加納英明¹

Molecular spectroscopic imaging of a Langerhans cell
using multiplex CARS microspectroscopy

(¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,
²Shiseido Global Innovation Center)

○Masahiro Kimura¹, Hiroaki Yoneyama¹, Mariko Egawa², Shinya Iwanaga²,
Junichi Hosoi², and Hideaki Kano¹

【序】 近年、ランゲルハンス細胞(Langerhans Cell ; LC)が注目を集めている。LC は皮膚の有棘層近くに存在する表皮細胞の一つであり、病原性細菌や有害物質に対して防御態勢を整える指令を出す指令機能や、乾燥・紫外線などの慢性的な刺激に対して炎症が起こらないよう鎮静化する自己防御機能を果たすことが知られている。このように皮膚の免疫機能において重要な役割を果たす LC は、蛍光標識などで細胞の局在を知る方法が知られているが、非標識にて識別する方法は確立していない。そこで本研究では、非染色・非標識で分子情報を取得できる coherent anti-Stokes Raman scattering(CARS) 分光顕微鏡を用いて、分子の指紋に基づく LC 同定を試みた。

【実験方法】 実験装置は当研究室で開発したマルチモード多光子顕微鏡を用いた。光源には、繰り返し周波数 33kHz のレーザー(パルス幅 800ps)を用いた。基本波(1064nm)と、広帯域の波長成分を持つスーパーコンティニューム光を使用し、この二つの光軸を合わせて試料に照射した。試料にて発生した複数の非線形光学過程を分光測定した。試料にはヒト臍帯血由来の培養 LC を用い、培養に用いたスライドチャンバーをカバーガラスでシーリングし測定を行った。

【結果・考察】 LC の各点において CARS スペクトルを取得した。得られたスペクトルを最大エントロピー法により $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ スペクトルに変換し(図 1)、バンド解析を行った。図 2 に様々な振動バンドにおける CARS イメージングの結果を示す。CH 伸縮領域は 4 つのガウス関数(ピーク波数 2965, 2931, 2864, 2850 cm^{-1})でフィッティングすることで、それぞれのラマンバンドに基づいたイメージを再構成した。また、指紋領域においては 1665, 1447, 1003, 961 cm^{-1} のバンドを用いてイメージングを行った。この中で 1665, 1447, 1003 cm^{-1} のバンドは、生細胞において一般的に観測されるバンドで、それぞれアミド I (及び *cis* C=C str.), CH 変角、タンパク質アミノ酸残基の一つであるフェニルアラニン(Phe)残基に帰属できる。これに対して、961 cm^{-1} のバンドは今回 LC においてのみ特徴的に顕れるバンドである可能性がある。指紋領域の他のバンド (1665, 1447, 1003 cm^{-1}) の強度と比べて 8 倍程度大きいこと、近赤外レーザーによる共鳴効果を受けた分子を検出した可能性がある。

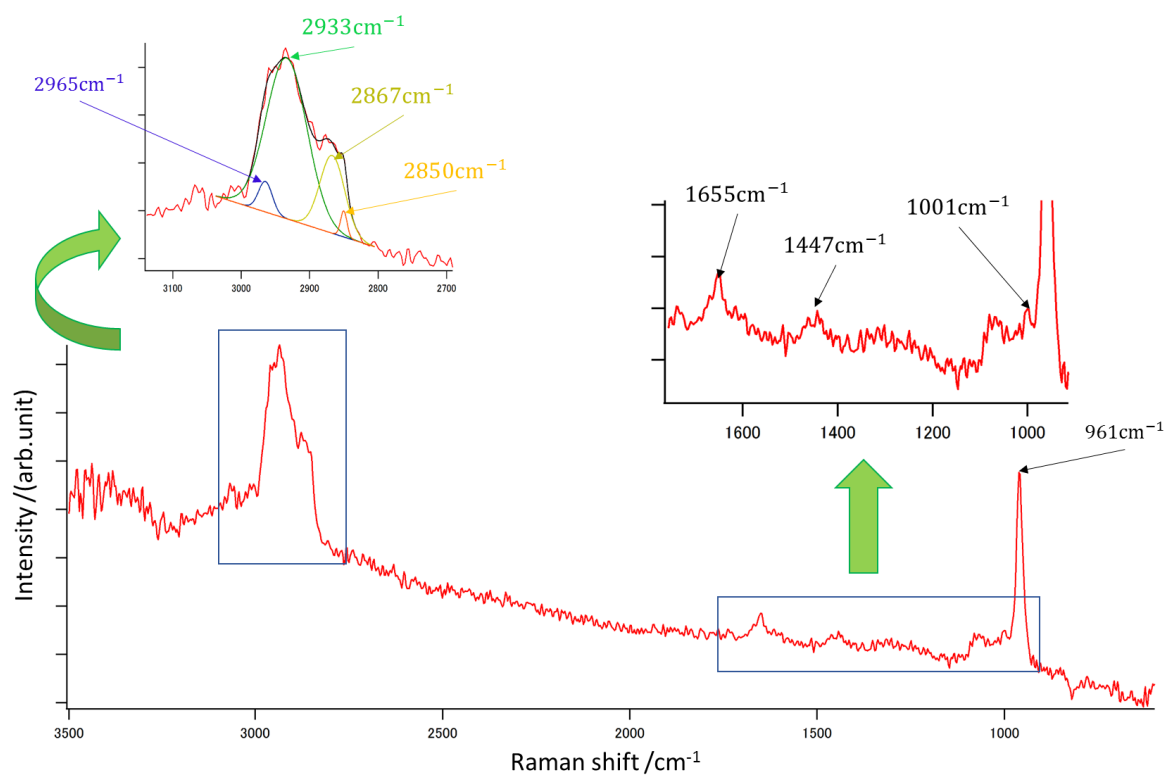
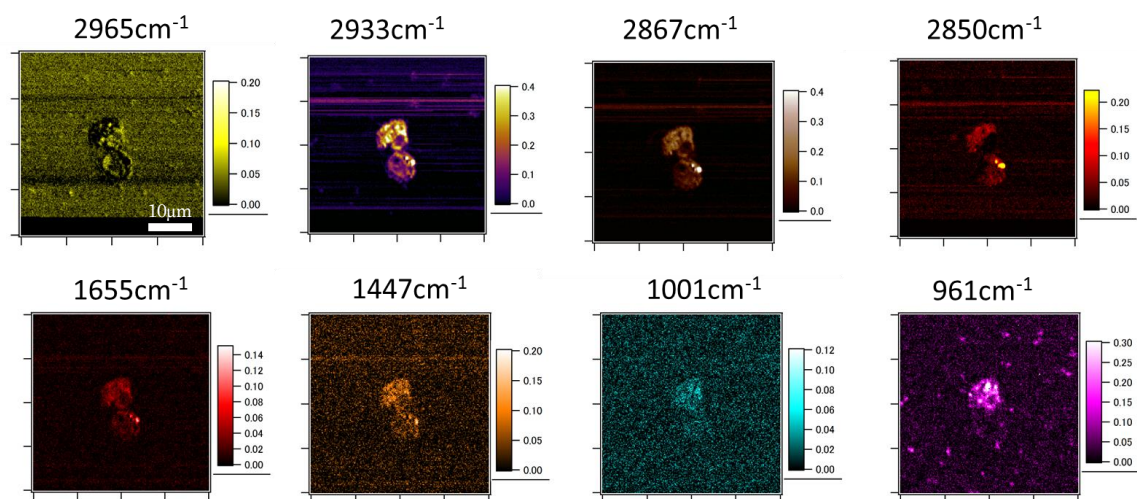


図1：細胞内における $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ 平均スペクトル



培養 LC の再構成イメージ

【背景】 有機アミンは、化学吸収を利用した二酸化炭素の回収と貯蔵（CCS）技術で用いられる二酸化炭素吸着剤の有力な候補のひとつである。CCS 技術の実用化では、吸着剤やその劣化物としてアミン類が大気に放散される可能性がある。ガス状アミンおよびエアロゾルの健康への影響に加えて、大気中でのアミンの反応による分解生成物のうち毒性が高いニトロソアミンなどによる健康影響が懸念される。しかし、アミンが大気中で反応するきっかけは様々であり、どの様な反応経路で生成物が生じるのかは未解明である。本研究では、量子化学計算を用いてメチルアミンとオゾン O₃ との初期反応機構を理論的に解明し、反応速度定数を算出して実験の裏付けを行う。

【方法】 網羅的反応経路探索法である人工力誘起反応 SC-AFIR 法[1]を用いてメチルアミンと O₃ の反応経路を探索し、量子化学計算[M06-2X 法]により O₃ の結合形成解離を含む遷移状態(TS)と初期反応過程を決定した[2]。遷移状態理論による反応速度定数の算出に必要なエネルギー計算は CCSD 法および CCSD(T)法、分配関数は M06-2X/aug-cc-pVDZ 法での調和振動解析計算結果を用いた。ここでは得られた複数の素反応過程の速度定数の和から反応速度定数を決定した。なお、電子状態の多配置性を考慮した CASPT2 計算も実施した。基底関数には aug-cc-pVDZ を用いた。

【結果・考察】 アミンと O₃ の初期反応過程は、i)炭素に結合した水素が O₃ により脱離、ii) 窒素に結合した水素が O₃ により脱離、iii) 窒素と O₃ 酸素の共有結合形成、に大別される。SC-AFIR 法で探索した範囲では、i)はモノ・ジ・トリメチルアミンで、ii)はモノ・ジメチルアミンで、iii)はジメチルアミンでのみ TS 構造が得られた[2]。反応速度定数 *k* は、Table 1 に示すように CCSD(T)法のレベルでのみ、実験と同じ $k[\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_3] \ll k[(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{O}_3] < k[(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{O}_3]$ の速度定数の順番と桁数とを再現した。

Table 1. Kinetic rate constants *k* for amine and ozone reactions (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹).

	M06-2X	CCSD	CCSD(T)	Explt. [3]
CH ₃ NH ₂ + O ₃	4.70×10^{-17}	1.44×10^{-22}	3.26×10^{-21}	$(7.4 \pm 2.4) \times 10^{-21}$
(CH ₃) ₂ NH + O ₃	3.34×10^{-15}	1.22×10^{-19}	3.21×10^{-18}	$(1.67 \pm 0.20) \times 10^{-18}$
(CH ₃) ₃ N + O ₃	1.70×10^{-15}	6.47×10^{-20}	8.78×10^{-18}	$(7.84 \pm 0.87) \times 10^{-18}$

モノメチルアミンでは、反応過程 i)における CCSD(T)法による相対エネルギーが低く、反応速度定数を決める主要な反応経路となった。ジメチルアミンでは、反応速度定数に主に寄与したのは反応過程 i)と ii)であった。また、反応過程 iii)と反応過程 ii)のうち後述する炭素を介する環状 TS 構造を経ない経路では相対エネルギーが高くなるか振動分配関数が他の TS 構造よりも減少し、反応速度定数への寄与が無視できる大きさになった。更に反応過程 i)– iii)に対応する主要な TS 構造および反応中間体・生成物の平衡構造 EQ を Figs. 1, 2 に示す。ここで、反応過程 iii)に相当する TS12/15 を経る反応速度定数の寄与は無視できた。一方、反応過程 ii)に相当する経路では、二つの炭素を介する環状の TS 構造(TS10/1、TS8/16)から得られた反応経路からの速度定数に対

する寄与が高くなった。加えて、更なる量子化学計算により EQ1、EQ16 から O₂ や HO₂...OH が形成する反応過程が初期反応よりも低い相対エネルギーで進むことが明らかになった。

なお、OH ラジカル構造を含む EQ13 生成には【窒素に結合した水素】と【二つの炭素を介する環状の TS 構造(TS8/16)】の両方の存在が必要である。従って、二つの炭素と環状構造を形成しない第 1 級アミンと窒素に結合した水素が存在しない第 3 級アミンでは OH ラジカル生成が進まないと考えられる。この様な第 2 級アミンにおいてのみ OH ラジカルが生成する理論的解釈は、実験での OH ラジカルの量子収率の測定結果[4]とも対応しており、実験結果を説明できる。

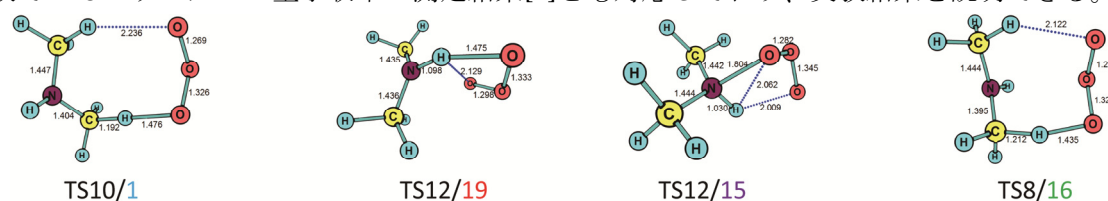


Fig. 1. TS structures between pre-reactant complexes (EQ10, EQ12, EQ8) and intermediates (EQ1, EQ19, EQ15, EQ16) for dimethylamine and ozone reactions.

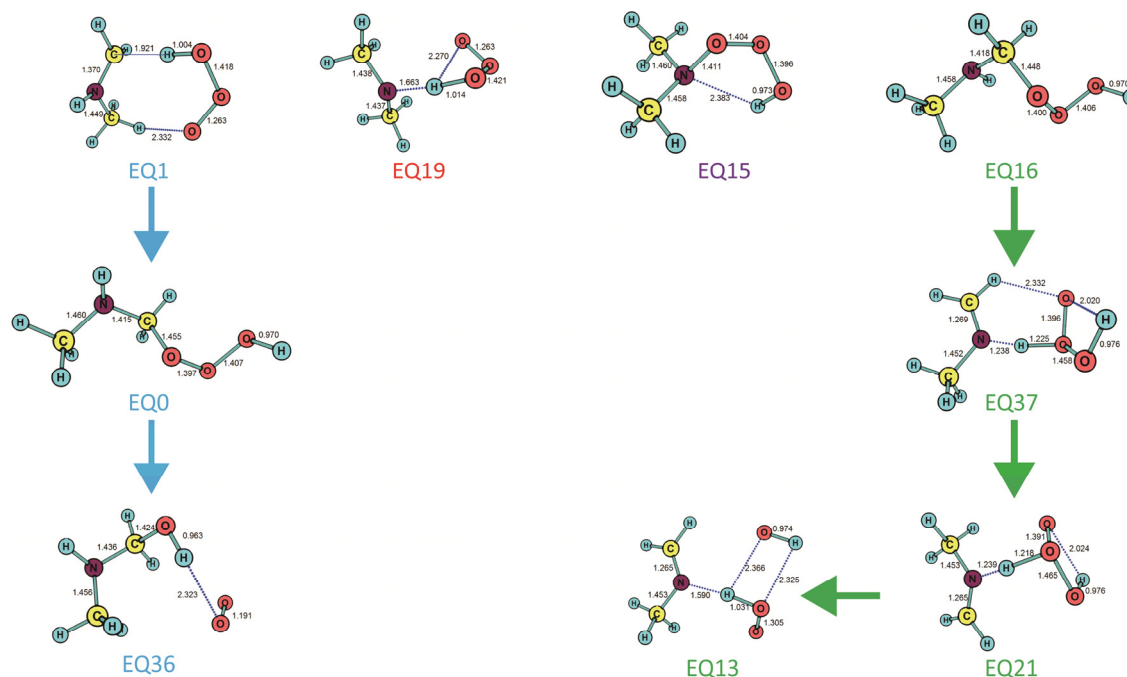


Fig. 2. EQ structures after initial reactions for dimethylamine and ozone.

【謝辞】 本研究は、主に国立環境研究所のコンピュータシステム(SGI UV 20)を用いて行なわれ、一部は自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターの計算機を利用した。

[1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K., *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 166–173. [2] 古濱; 今村; 前田; 武次, 第 31 回化学反応討論会, **2015**. [3] Tuazon E. C.; Atkinson R.; Aschmann S. M.; Arey J., *Res. Chem. Intermed.* **1994**, 20, 303–320. [4] Seta T.; Sato K.; Imamura T., 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, **2016**.

(静岡大理¹、お茶大理²) ○岡林恵美¹、岡林利明¹、平野恒夫

High-level ab initio calculations of gold monosulfide, AuS

(Shizuoka Univ.¹, Ochanomizu Univ.²)Emi Okabayashi¹, Toshiaki Okabayashi¹, Tsuneo Hirano²

【序】硫黄原子は金原子に対して高い親和性を持つことが知られている。そのため、例えば、金ナノクラスターや金基板にチオール基を接近させると、S-H 結合が開裂し、代わって金表面上に Au-S 結合が新たに生成する。これを利用すると、末端をチオール化した任意の有機化合物を金表面上に装飾することが可能である¹⁾。この手法は、チオール基を利用した金ナノクラスターの表面修飾、金基板上での SAM (Self-assembled Monolayer: 自己集積単分子層) 作成などに応用されており、さらには金-黄間結合に着目した材料開発へと大きな広がりを見せている。

これらの反応を理解する際に鍵となるのが金-硫黄間結合であり、その最も単純なモデル分子となるのが一硫化金 AuS である。我々は数年前に、この分子種の回転遷移を観測して、電子基底状態に関する基本的な物理化学的性質を初めて明らかにした²⁾。続く Kokkin らによる電子遷移の観測³⁾で、電子励起状態についても性質が少しずつ分かってきているものの、全容の解明にはほど遠い。AuS については、これまでに高精度な理論計算はほとんど行われていないことから、今回、相対論補正を含めた高精度な ab initio 計算を用いて、計算化学の面から金-硫黄間結合の理解を目指すこととした。

【計算方法・結果】計算パッケージとして

Molpro2012.1 を用い、すべての計算を C_{2v} 対称下で行った。まず $Au^+(1S)$ と $S^-(2P)$ の MCSCF 自然軌道を merge して AuS の初期軌道を作成し、Au 5d6s, S 3s3p を active space とした状態平均 CASSCF 計算を行った。この際、2 重項電子状態に対しては $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^2\Delta$ の 6 状態について、4 重項状態に対しては $^4\Pi$, $^4\Sigma^-$, $^4\Delta$ の 5 状態について、それぞれ状態平均した。これらを元に MR-AQCC 計算を行い、各電子状態でのエネルギーを用いて MR-SDCI レベルで Spin-Orbit 相互作用を評価した。なお、相対論効果については 3 次の Douglas-Kroll (DK3) 法により補正した。

核間距離 2.1~2.4 Å で得られた結果を Morse ポテンシャル曲線にフィットし、平衡核間距離等の分光学的定数を決定した。

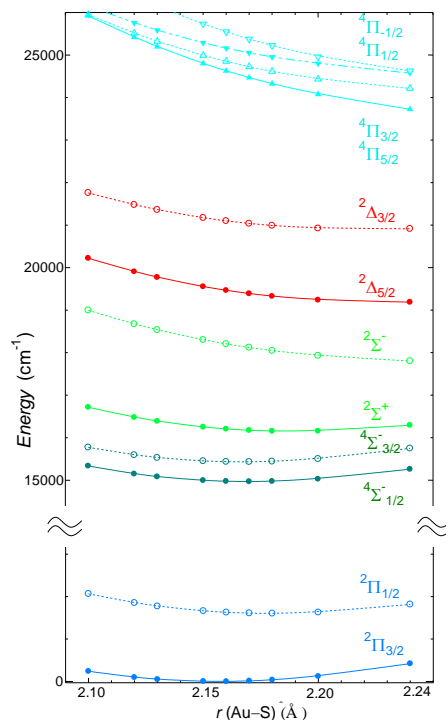


Fig. 1 Potential energy curve of AuS

得られたポテンシャル曲線を Fig. 1 に、基底電子状態 $X^2\Pi_{3/2}$ に対する分光学的定数を Table 1 に示す。

【結果・考察】試行錯誤の結果、既知の AuS の分光学的定数を再現するためには、基底関数としては Au: 5ZP ANO-RCC, S: aug-cc-pV(5+d)Z が妥当であり、MR-AQCC 計算の active space は CASSCF と同じ Au: 5d6s, S: 3s3p としたうえで、closed shell に Au: 5s5p4f, S: 2s2p を含めた core-valence 電子相関の計算が必要であることがわかった。これらのことから、AuS のような系を分光学的精度で予測するためには、(1) S の基底関数に tight な d 関数が含まれること (2) 各原子の内殻軌道からの電子相関を考慮する必要があること、の 2 点が重要であると考えられる。

この方法で得られた $X^2\Pi_{3/2}$ の結合距離および伸縮振動数は $r_0 = 2.1591 \text{ \AA}$, $\omega_e = 412 \text{ cm}^{-1}$ であり、既報の実験値を非常によく再現している。また MR-SDCI 波動関数から $X^2\Pi_{3/2}$ の平衡核間位置 $r_e = 2.156 \text{ \AA}$ において Au 核上での電場勾配を計算し、核四極子相互作用定数 eQq の値を見積もったところ 173 MHz となった。これも我々がマイクロ波分光により決定した値 190(27) MHz と実験誤差内で一致しており、今回の計算手法は電場勾配の予測に関しても妥当であると判断できる。

さらに、本研究では 24000 cm^{-1} 付近までの電子励起状態についても計算を行い、電子構造に関する詳しい知見を得た。詳細については当日報告する。

Table 1 Spectroscopic constants of AuS in the $X^2\Pi_{3/2}$ state

	$r_e (\text{\AA})$	$r_0 (\text{\AA})$	$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	$\nu (\text{cm}^{-1})$
This work ^a				
MR-AQCC	2.1565	2.1591	412	408
Experimental				
MW ²⁾	—	2.159	408 ^b	—
Vis. ³⁾	2.156(² Π)		410	

^a core, Au:[Kr]4d S:1s; closed, Au:5s5p4f S:2s2p; active, Au:5d6s S:3s3p.

^b Estimated value without anharmonic terms

1) e.g., J. C. Love *et al.*, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 1103

2) 水野翔平・徳元美春・岡林利明, 第 12 回分子分光研究会 L4

3) D. L Kokkin *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 11659

経路積分分子動力学法を用いた ミュオニウム化分子の理論解析

(横浜市大院*) ○大場優生*, 河津励*, 立川仁典*

Path Integral Molecular Dynamics Study
on Muoniated Radical.

(Yokohama City Univ.*) ○Yuki Oba*, Tsutomu Kawatsu*,
Masanori Tachikawa*

【序論】正ミュオン(μ^+)の質量はプロトンの約1/9であり、その量子揺らぎはプロトンよりも大きい。また、ミュオニウム(Mu)は1個の μ^+ と1個の電子から成る原子様構造体[1]であり、分子と結合してミュオニウム化分子を形成することが知られている。このとき μ^+ が磁場に敏感である性質を利用することで、核磁気共鳴法や電子スピン共鳴法では測定できない短寿命化学種の測定やプロトンの追跡が可能であるが、それには実験から得られる超微細結合定数を計算によって帰属することが必要である。Fig. 1にミュオニウム化分子のひとつである、Muが

アセトンに結合したミュオニウム化アセトンラジカル(Mu-ACE)の分子構造、原子のラベルおよび後述される構造パラメータの定義を示した。D. Buttarらによって、Mu-ACEのMuに対する超微細結合定数のプロトン換算値 A_μ' は水溶媒中で300 Kにおいて8.56 MHzと報告されている[2]。また温度減少に伴って A_μ' が減少することも報告されている[2]。しかし、Mu-ACEの A_μ' を一般的な電子状態計算(0 K)で算出しても-5.18 MHz[3]となり実験値を帰属できない。そこで我々は熱揺らぎの効果や μ^+ の軽さによる量子効果を経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いることで取り入れてMu-ACEの A_μ' を計算し、実験値の A_μ' の起源を解明することを目的とした。

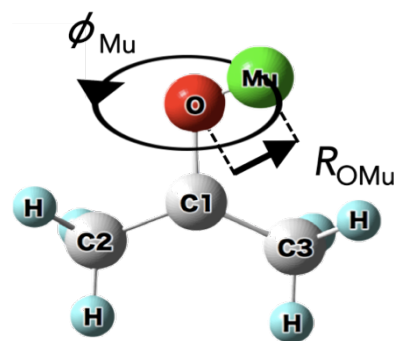


Fig. 1: The molecular structure of muoniated acetone radical.

【計算詳細】 Mu-ACEと水素化アセトンラジカル(H-ACE)のPIMD計算を行った。本計算ではMu化体およびH化体に対してビーズ数は64および16とした。粒子間ポテンシャルの計算レベルにはO3LYP/6-31+Gを用い、温度は150 Kおよび300 Kとした。step数および時間刻みはMu-ACE、H-ACEでそれぞれ95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step)とした。

【結果と考察】 Table 1に本研究で得られた A_{μ}' の値を示した。Mu-ACEとH-ACEの A_{μ}' の大小関係および温度による A_{μ}' の減少を定性的に再現することができた。また結合長 R_{OMu} と、Mu上の電荷に相関が見られたことから、Muの大きな量子効果によってMuがアセトンの酸素原子から中性解離するような構造分布が増え、Muまわりの電子密度が増大したために一般的な電子状態計算と比べて A_{μ}' が大きくなったと考えられる。また、 ϕ_{Mu} に対するポテンシャルエネルギー計算の結果やPIMDで得られた構造分布と比較することで、温度が上昇に伴って A_{μ}' が増大するのは、 A_{μ}' に相関する ϕ_{Mu} の変化のしやすさが温度によって変わるためであることが分かった。一方で、PIMDによる計算値が実験値を上回っているのは、実験においては、Mu-ACEと溶媒の間でスピン交換が起きるためであることが示唆された。従って今後は溶媒とのスピン交換の寄与を取り込んで、 A_{μ}' の定量的な再現と溶媒の影響を解析していく予定である。以上の成果は論文として発表済みである [5]。

Table 1: Calculated A_{μ}' values for Mu-ACE in PIMD simulation (Mu-ACE^{PIMD}), H-ACE in PIMD simulation (H-ACE^{PIMD}), simple geometrical optimization for H-ACE (H-ACE^{EQ}), and corresponding experimental results (Mu-ACE^{Exptl.}, H-ACE^{Exptl.}).

Hyperfine Coupling Constant A_{μ}' [MHz]			
Method	300 K	150 K	Static
Mu-ACE ^{PIMD}	32.12	28.76	-
H-ACE ^{PIMD}	3.97	-1.40	-
H-ACE ^{EQ}	-	-	-5.76 ^[3]
Mu-ACE ^{Exptl.}	8.56 (300 K) ^[2]	3.64 (180 K) ^[2]	-
H-ACE ^{Exptl.}	0.9 (301 K) ^[4]	0.0 (251 K) ^[4]	-

References

- [1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, **26** 1 (1979).
- [2] D. Buttar, R. M. Macrae, and B. C. Webster, *Hyperfine Interact.* **65** 927 (1990).
- [3] R. M. Macrae et al., *Physica B*, **326** 81 (2003).
- [4] R. Improta and V. Barone, *Chem. Rev.* **104** 1231 (2004).
- [5] Y. Oba, T. Kawatsu, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* (in press).

1P108

$H_2/HD@C_{60}$ フラーレンにおける NMR 核磁気遮蔽定数の計算

(分子研¹,横浜市大・生命ナノ²)○河津 励^{1,2},立川 仁典²

A computational study for the NMR magnetic shielding constant of $H_2/HD@C_{60}$ fullerene

(IMS¹, Yokohama City Univ.²) ○Tsutomu Kawatsu^{1,2}, Masanori Tachikawa²

【序】

フラーレン内部は限られた体積を持つ疎水空間であり、そこに内包された中性分子は、ほぼフラーレンのみと相互作用すると考えられる。村田らによって合成された水素分子内包フラーレン($H_2@C_{60}$)[1]では、水素の NMR 化学シフトやその同位体効果が報告されており、それを利用した実験から、フラーレン外部との相互作用が小さいことが報告されている[2]。本研究では、核の量子効果を含み、同位体効果についても導出可能である第一原理経路積分分子動力学法[3]を用いて、真空、フラーレン様レナード-ジョーンズ力場ケージ内、フラーレン内という三つのモデルに関して核磁気遮蔽定数の計算を行った。経路積分分子動力学法は、量子系のビーズ展開により生成した古典粒子系の分布関数と、本来の量子系の分布関数が等価になることを利用しており、量子系の物理量を従来の古典核近似を用いた手法とほぼ同様の手順により計算する手法である。ビーズ展開した $H_2@C_{60}$ のスナップショットを図 1 に示す。

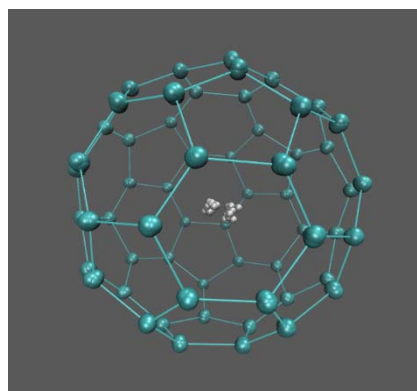


図 1 経路積分法に伴う $H_2@C_{60}$ のビーズ展開描像。

【計算】

個々の $H_2@C_{60}$ の経路積分分子動力学計算では、293 K の温度に対応する初期速度をランダムに与えたうえで、時間間隔 0.1 fs/step で 1 ps の平衡化シミュレーションを行ったのち、3 ps の構造サンプリングを行った。このとき温度制御に能勢フーバー鎖を用いることで、293K のカノニカルアンサンブルを生成している。その他の二つのモデルについても、同様の平衡化ののち、各 9 ps のサンプリングを行った。また、三つのモデル全てについて、同様の手順で通常の分子動力学シミュレーションを行い、それぞれ、16 ps、72 ps、72 ps のサンプリングを行った。経路積分分子動力学法、お

よび通常の分子動力学法の計算にはこれまでも我々の研究室で使われてきたハウスコードを用いている[4]。シミュレーションで用いる原子間ポテンシャルの計算には Gaussian09 を用いており、計算レベルは B97D/3-21G(p)である。経路積分分子動力学法によるビーズ展開数は 32 個とした。核磁気遮蔽定数は wB97/6-311G(,2pd)(水素), 6-31G(炭素)で、1 fs ごとの構造を用いて計算した。

【結果と考察】

それぞれのモデルを用いて計算した核磁気遮蔽定数を表 1 に示した。計算された核磁気遮蔽定数は、それぞれのモデルに対して異なった値を示している。今回の計算では電子と原子核の間にボルン=オッペンハイマー近似を用いているため、二原子分子である水素分子単体における核磁気遮蔽定数は水素間の結合距離のみの構造分布に依存して決まる。表 1 で真空の水素分子の経路積分分子動力学法による結果(PI)が古典核近似(cia)と比べて、小さいのは、水素結合長が長い方に多く分布を持つことに対応する。これは電荷のない力場ケージ内の水素分子についても同様で、真空中の水素と力場ケージ内の水素の核磁気遮蔽定数の違いは力場に閉じ込められたことによって、水素結合長の分布が短い方へ移ったことに対応している。一方で、H₂@C₆₀ の水素の核磁気遮蔽定数は他の二つと比べて際立って大きい。これは、C₆₀ の電子状態の寄与である。その他、H/D 同位体効果の影響や、構造分布と核磁気遮蔽定数の関係についても報告を行う予定である。

Models	H2 (Cla)	H2 (PI)	H2 in VDW cage (Cla)	H2 in VDW cage (PI)	H2@C60 (Cla)	H2@C60 (PI)
NQE for H2	×	○	×	○	×	○
C ₆₀ static	×	×	○	○	○	○
C ₆₀ electronic	×	×	×	×	○	○

Models	H2 (Cla)	H2 (PI)	H2 in VDW cage (Cla)	H2 in VDW cage (PI)	H2@C60 (Cla)	H2@C60 (PI)
Sigma (ppm)	26.470	26.193	26.511	26.250	36.192	35.630
Upper error	0.003	0.005	0.003	0.003	0.010	0.009
Lower error	0.003	0.003	0.004	0.003	0.009	0.007

表 1 各種モデルにおける物理的効果の有無(上)とそれらを用いて計算した水素原子の核磁気遮蔽定数 σ (下)。

参考文献

- [1] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* 307, 238 (2005).
- [2] N. J. Turro, A. A. Marí, J. Y.-C. Chen, S. Jockusch, R. G. Lawler, M. Ruzzi, E. Sartori, S.-C. Chuang, K. Komatsu, Y. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10506 (2008).
- [3] M. J. Gillan, *The Path-integral Simulation of Quantum Systems*, C. R. A. Catlow et al. (eds.), Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids, 155-188.
- [4] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 129, 144310 (2008).

【序】 化学反応では反応物分子同士や触媒との衝突を通して、互いに強い静電場を及ぼし合う。これにより電子の分布変化が誘起され、化学結合は切断され新たな結合が生成する。レーザーパルスを用いれば同程度の制御された強電場を直接分子に印加できる。共鳴パルスを利用する場合、振動数やフランク・コンドン領域などの制限を受ける。一方、非共鳴パルスを用いればこれらの制約を受けないため、分極相互作用を用いて目的の状態を直接制御できる。回転ラマン散乱を利用した分子の整列制御は代表的な応用例である。光化学反応における非断熱遷移に対しては、

分極相互作用を通して誘起される光誘起ポテンシャル(動的シュタルク効果)による制御が期待される。IBrの選択的光解離を目的に動的シュタルク制御実験[1]が報告されたが、詳細な機構や最適な制御法は明らかになっていない。そこで本研究は、我々が開発した非線形の最適制御シミュレーション[2]を適用し、IBrにおける選択的光解離の最適な制御機構を明らかにする。

【理論】 IBr の光解離を図 1 に示す 3 電子状態(X , B , Y)で記述する。まず①共鳴ポンプパルス $E_{\text{pump}}(t)$ により B 状態に振動波束を生成する。これに②最適な非共鳴レーザーパルス $E(t)$ を照射し、Br または Br^* の一方を選択的に生成する。そこで以下のシュレーディンガー方程式を考える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} H_Y^0 - \frac{\alpha_Y}{2} [E(t)]^2 & V_{YB} & 0 \\ V_{YB} & H_B^0 - \frac{\alpha_B}{2} [E(t)]^2 & -\mu_{BX} E_{\text{pump}}(t) \\ 0 & -\mu_{BX} E_{\text{pump}}(t) & H_X^0 - \frac{\alpha_X}{2} [E(t)]^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_Y(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで H_X^0 , H_B^0 , H_Y^0 は X , B , Y 状態の振動ハミルトニアン, $|\psi_X(t)\rangle$, $|\psi_B(t)\rangle$, $|\psi_Y(t)\rangle$ は各電子状態の振動波束であり、分極率関数 α_X , α_B , α_Y を通して $E(t)$ と相互作用する。また、 μ_{BX} は X - B 状態間の遷移双極子モーメント関数である。

最適なパルスを設計するために目的時刻 t_f における目的汎関数 F を次のように設定する。

$$F = \langle \Psi(t_f) | W | \Psi(t_f) \rangle \quad (2)$$

$$W = \int dr |Dr\rangle w(r) \langle Dr|, D = B \text{ または } Y \quad (3)$$

ここで W はターゲット演算子であり、 $w(r)$ は解離とみなす核間距離を指定する重み関数である。最適なパルスは目的時刻 t_f における B 状態または Y 状態の解離確率を最大にするパルスと定義される。この目的汎関数 F をシュレーディンガー方程式の拘束条件下で変分法を用いて解くことで、次のレーザーパルス設計方程式が導出される。

$$\text{Im} \left\langle \Xi(t) \left| \begin{pmatrix} \alpha_Y & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_B & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_X \end{pmatrix} \right| \Psi(t) \right\rangle E(t) = 0, \quad |\Xi(t)\rangle = \begin{pmatrix} |\xi_Y(t)\rangle \\ |\xi_B(t)\rangle \\ |\xi_X(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (4)$$

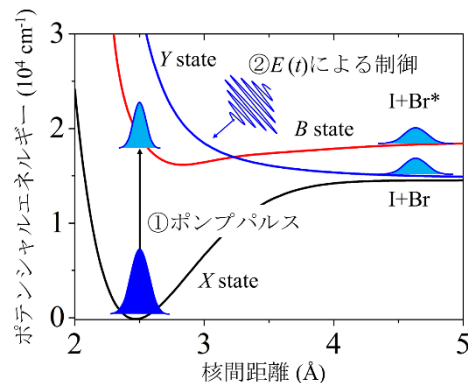


図 1 IBr の透熱ポテンシャル曲線

ただし、 $|\Xi(t)\rangle$ は(1)式の拘束条件を表すラグランジュ未定乗数である。最適制御シミュレーションでは、レーザーパルス設計方程式を解きながら、系の時間発展をシミュレーションする。目的汎関数 F の値が収束するまで繰り返し計算を行う。なお、系の時間発展はスプリットオペレータ法と拘束フーリエ変換(FFT)を組み合わせることで数値的に計算する。

【結果・解釈】準備評価として、初期時刻 $t = 0$ に B 状態にフランク・コンドン波束が生成したと仮定し、 Br^* と Br の解離を促進する最適パルスと解離確率をそれぞれ求めた(図 2)。目的時刻は $t_f = 1.5$ psに設定した。いずれの場合も最適なパルスは 2 つのピークを持つパルスとして求められた。

以下に詳細を説明するが、第 1 パルスは主に波束の速度を増加または減少させ、第 2 パルスは擬交差点でのポテンシャル間隔を制御すると解釈している。

まず、エーレンフェストの定理(5)式に基づいて、第 1 パルスによる制御を考える。分極率(図 3b)の勾配が正の領域でパルスが照射されると波束の速度 v は増加し、勾配が負の領域で照射されると波束の速度が減少する。

$$\mu \frac{d}{dt} \langle v \rangle = - \left\langle \frac{\partial V_B}{\partial r} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \frac{d\alpha_B(r)}{dr} \right\rangle [E(t)]^2 \quad (5)$$

ここで μ は IBr の換算質量、 V_B は B 状態のポテンシャルエネルギー、 r は核間距離である。また、Landau-Zener の式によると $B \cdot Y$ 状態間の非断熱遷移の確率は

$$P_{\text{LZ}}(B \rightarrow Y) = 1 - \exp \left\{ \frac{-2\pi V_{YB}^2}{\hbar v \partial_r |V_B(r) - V_Y(r)|} \right\} \quad (6)$$

である。つまり波束の速度が増加すると非断熱遷移確率が減少(Br^* が増加)し、波束の速度が減少すると遷移確率が増加(Br が増加)する。よって Br^* への解離促進パルスは分極率の勾配が正の領域($r = 2.8 \text{ \AA}$)に波束があるとき($t = 40 \text{ fs}$)に照射されると解釈できる。また、 Br への解離促進パルスは分極率の勾配が負の領域($r = 3.1 \text{ \AA}$)に波束があるとき($t = 50 \text{ fs}$)に照射される。

一方、後半の高強度のパルスは波束がポテンシャル交差点を通過する前後にそれぞれ照射される。これは動的シュタルク効果による光誘起ポテンシャル(図 3a)を利用して、波束が交差点を通過するタイミングと遷移確率を制御していると考えられる。

X 状態からの共鳴電子遷移を考慮した最適制御シミュレーションの結果と制御機構については当日、報告する。

【参考文献】

- [1] B. J. Sussman *et al.*, *Science* **314**, 278 (2006).
- [2] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

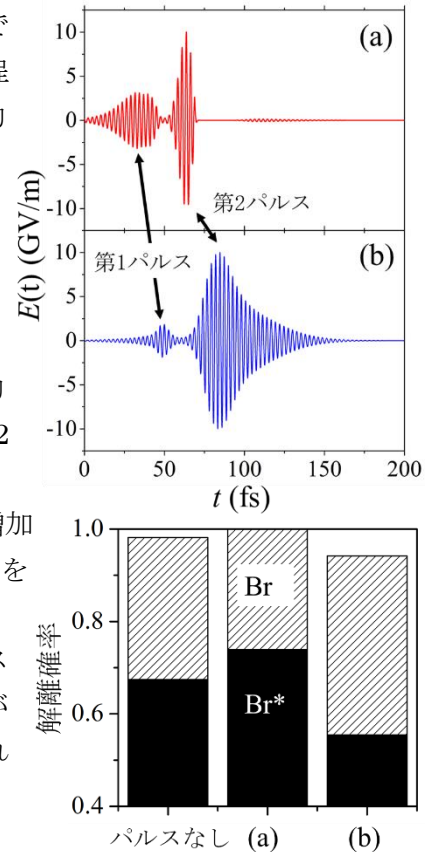


図 2 最適パルスと解離確率(a: Br^* への解離を促進, b: Br への解離を促進)

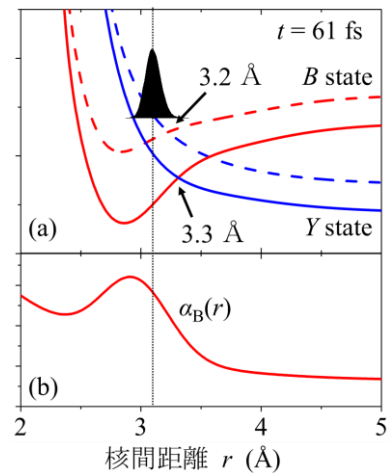


図 3 光誘起ポテンシャル(実線)とパルス照射時の B 状態上の波束の位置(a), および B 状態の分極率関数(b)

強い振動モード結合がある系における VSCF-CI 計算手法

(首都大学東京 理工学研究科¹, 放送大学²) ○岩瀬 響¹, 橋本 健朗^{1,2}

VSCF-CI calculations of strongly coupled systems

(Tokyo Metropolitan University¹, The Open University of Japan²) ○HibikiIwase¹, Kenro Hashimoto^{1,2}

【序】近年、VSCF[1]、VSCF-CI[2]及びVQDPT2法[3]が非調和振動解析に広く用いられている。これら方法では一般に基準座標を利用して振動モードを分割する。しかし、基準座標系において振動モードが強く結合する分子では、モード分割が十分に行えない。この為、CI計算では多くの配置関数を取らなければ精密な振動数やIR強度の計算は困難である。また、VSCFが良い近似である事を前提にしている為QDPT2では精度が不足する。本研究では、基準座標を曲線座標に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF波動関数を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標 Q_k は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, \dots, Q_f)$ のヘッセ行列 $H(V)$ が基準座標原点において対角であるように定義される。また、一般に基準座標原点におけるポテンシャル関数の勾配がゼロであるように定める。

$H_{kl}(V) _0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} + \sum_{m=1}^f \Gamma_{kl}^m \frac{\partial V}{\partial Q_m} \right) \Big _0 = V_{kk} \delta_{kl}$	(1)
--	-----

ここで、 f は振動自由度数、 Γ_{kl}^m とはクリストッフェル記号、 V_{kk} はポテンシャル関数の原点における振動モード Q_k の二階偏微分係数である。本研究では、(2)式のように、基準座標の二次媒介変数表示される曲線座標 S_k を導入する。この曲線座標を S_k の一次が無視できない原点近傍で直交座標であり、ヘッセ行列 $H(V)$ を対角化するように定義すると、媒介変数表示のパラメータ Z_{lm}^k は(3)式で表される。この曲線座標 S_k は基準座標よりポテンシャル関数のモード結合が小さくなるので、モード分割近似の精度が向上する。また、パラメータ Z_{kk}^k を(4)式のように定める事で、Podolsky trick[4]を用いる際の擬ポテンシャル項が部分的に簡単になる。

$Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^f Z_{ll}^k S_l^2 - \sum_{l=1}^f Z_{kk}^l S_k S_l$	(2)	$Z_{ll}^k = \begin{cases} 0 & (V_{kk} = V_{ll}) \\ \frac{V_{kl}}{V_{kk} - V_{ll}} & (else) \end{cases}, Z_{kk}^k = \sum_{l \neq k}^f Z_{ll}^k$	(3), (4)
---	-----	--	-------------

【結果】図1に H_3O^+ 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面(PES)及びVSCFとVCIの波動関数を示した。ポテンシャル関数はCCSD(T)/aug-cc-pvqzで計算して七次多項式に最小二乗フィットした。振動のハミルトニアンにはWatsonハミルトニアン[5]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。OH伸縮 S_1 と縮重伸縮モード S_3 は擬縮重しているとみなし、 $Z_{33}^1 = Z_{11}^3 = 0$ とした。VSCFの単モード波動関数はDVR[6]を用いた。

H_3O^+ 分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標系においてはこの二つの極小を結ぶPESの谷線は Q_1, Q_2 面上で大きく曲がっている。この為にOH伸縮と傘反転に大きいモード結合があり、VSCF-CI波動関数はVSCF波動関数に比べ谷線に沿って大きく歪む。一方、曲線座標における傘反転の軸 S_2 は基準座標におけるPESの谷線に近づき、二つの極小点がほとんど S_2 軸上に乗る。この為VCI波動関数の歪みは小さくなり、VSCFでも良い近似となる。基準座標における基底状態のVSCF-CI波動関数に含まれるVSCFの基底状態は95%であるが、曲線座標においてはVSCFの基底状態で99%VSCF-CIの基底状態が表される。

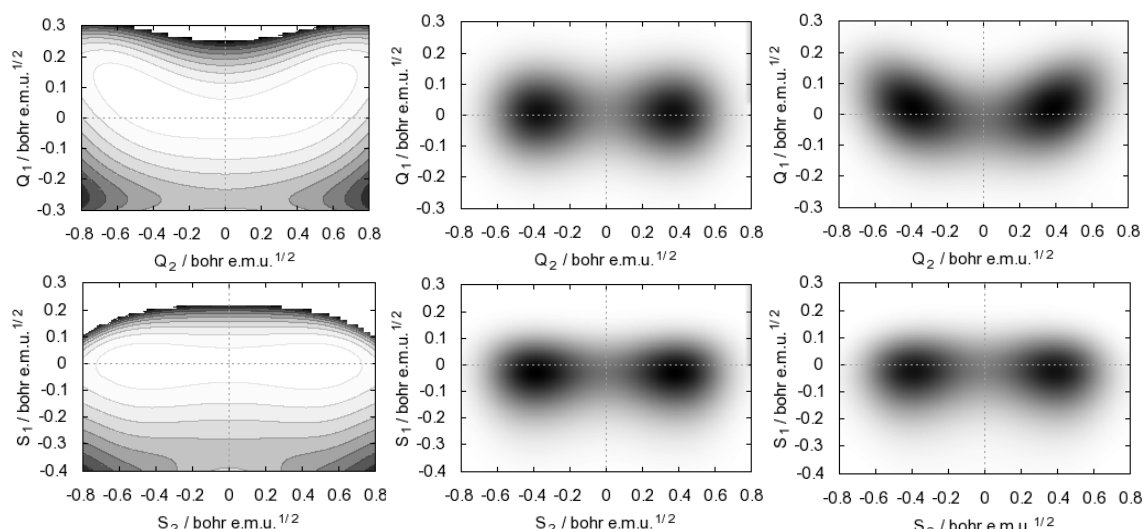


図 1. (上) 左から、基準座標における OH 伸縮 Q_1 と傘反転 Q_2 の面上の PES 及び基底状態の VSCF、VSCF-CI 波動関数。(下) 左から、曲線座標における OH 伸縮 S_1 と傘反転 S_2 の面上の PES 及び伸縮の基底状態の VSCF、VSCF-CI 波動関数。

H_3O^+ 分子の曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF 及び VCI の振動数の計算結果を表 1 に示した。基準座標を用いると VSCF 波動関数の精度が悪い為、VQDPT2 で計算した傘反転のトンネル分裂幅が VSCF よりも悪くなった。一方、曲線座標では VSCF 波動関数の精度が向上し、VQDPT2 の振動数が著しく改善された。傘反転のトンネル分裂幅は実験と非常に良く一致した。他の基音や倍音振動数の誤差の原因は、ポテンシャル関数を有限次多項式にフィットしている為と考えられる。

		実験	基準座標			曲線座標		
			VSCF	VQDPT2	VSCF-CI	VSCF	VQDPT2	VSCF-CI
トンネル分裂		56	69	83	62	68	61	60
傘反転	v_2^+	526	737	623	595	613	598	598
	v_2^-	954	1206	1076	1006	1042	1002	999
縮重変角	v_4^+	1626	1615	1612	1592	1608	1592	1590
伸縮	v_1^+	3390	3522	3485	3436	3601	3464	3439
	v_1^-	3491	3591	3561	3485	3669	3519	3474
縮重伸縮	v_3^+	3519	3741	3513	3547	3766	3574	3556

表 1. H_3O^+ 分子の振動数(cm^{-1})

H_3O^+ 分子の伸縮の吸収スペクトルを図 2 に示した。シミュレーションには曲線座標の VSCF-CI 波動関数を利用した。振動回転のコリオリ結合は無視した。スペクトルの形状は実験とよく一致した。吸収の相対強度のずれは、コリオリ結合を無視した事や電気双極子モーメントの精度の悪さによると考えられる。当日は、スペクトルの帰属及び大域的な IR スペクトルシミュレーション結果も報告する。

【参考文献】 [1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. **107**(24), 22 (1997) [2]J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, J. Phys. Chem. **83**(8), 1979 [3]K. Yagi, H. Otaki, J. Chem. Phys. **140**, 2014 [4]B. Podolsky, Phys. Rev. **32**, 812(1928) [5]James K. G. Watson, Mol. Phys. **15**(5), 479 (1968) [6]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **43**, 1515 (1965) [7]M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff, and R. J. Saykally, Phys. Rev. Lett. **51**, 554(1983)

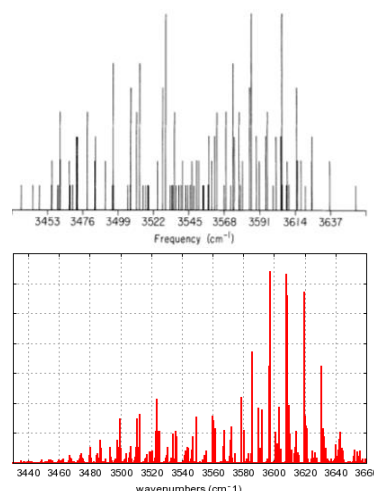


図 2. H_3O^+ 分子の IR スペクトル。(上) 実験[7]及び (下) シミュレーション。

異性化反応の量子制御における分子回転の効果

(量子科学技術研究開発機構¹, プリンストン大²) ○黒崎 譲¹, Tak-San Ho², Herschel Rabitz²

Rotational effects on the quantum control of isomerization

(QST¹, Princeton univ.²) ○Yuzuru Kurosaki¹, Tak-San Ho², Herschel Rabitz²

【序】我々はこれまでにオゾン分子(O₃)の open-cyclic 異性化について、一次元モデルに基づく量子制御計算に取り組んできた[1-3]。その結果、open 体から cyclic 体への異性化を高効率で実現するパルス(電場)を理論的に予測すると同時に、異性化の重要な反応経路と励起状態が反応制御に与える影響について明らかにしてきた。しかしこれまでの計算では、分子の回転運動は凍結し双極子モーメントとパルスの偏光の向きは平行に固定していた。そこで本研究では分子回転の効果 sudden approximation により考慮し、回転が制御機構に与える影響について最適制御理論(OCT)に基づき考察する。

【理論と計算】sudden approximation はパルスの照射時間内では回転運動は凍結しているとみなす近似である。最低の回転遷移エネルギーの逆数として定義される回転周期は、オゾン分子では非対称コマ分子の回転エネルギー準位よりごく大まかに 1.8×10^6 a.u.程度と見積もられる。本研究では下記のように全時間 $T=80000$ a.u.のパルスを用いるのでこの近似はさほど悪くないと思われる。この近似の下で回転の効果を議論するためにはパルスの偏光方向に対してランダムな向きを持つ分子の混合アンサンブルを考え、このアンサンブル全体に対する制御計算を実施する必要がある。そこで、パルスの偏光方向と分子の双極子モーメントがなす角を θ とし、 N_θ 個のグリッドを置いて θ に依存する波束 $\psi(t, \theta)$, $\theta = 2\pi(i-1)/(N_\theta-1)$, $i = 1, \dots, N_\theta$ を考えると、最大化すべき汎関数は

$$J = \frac{\sum_i^{N_\theta} \left| \langle \psi(T, \theta_i) | \Phi \rangle \right|^2 \sin \theta_i}{\sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i} - \alpha_0 \int_0^T dt \varepsilon(t)^2 - \frac{2}{\sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i} \sum_i^{N_\theta} \sin \theta_i \operatorname{Re} \left[\langle \psi(T, \theta_i) | \Phi \rangle \int_0^T dt \left\langle \chi(t, \theta_i) \left| \frac{\partial}{\partial t} + i(H_0 - \cos \theta_i \mu \varepsilon(t)) \right| \psi(t, \theta_i) \right\rangle \right]$$

と書くことができる。 J の第1項は最大化される項で、ターゲット状態 Φ への sine 関数で重み付けされた遷移確率の和から成る。第2項は最小化される項でパルス $\varepsilon(t)$ のフルエンスを表す。ここで α_0 は正の数である。第3項は ψ が Schrödinger 方程式を満たすという拘束条件を表す項で、 $\chi(t, \theta)$ は角度に依存する Lagrange 未定乗数である。ここで Re は実部を意味し、 H_0 は field-free Hamiltonian、 μ は双極子モーメントである。 ψ , χ , ε それぞれに関して $\delta J = 0$ の条件より得られる連立方程式を J 値が収束するまで繰り返し解くことで最適パルスを得る。本研究では1次元3状態モデル(図1)を用い、波束の時間発展計算を行列形式に基づき split-operator 法により行う：

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

【結果と考察】初期状態を open 体の振動基底状態、ターゲット状態を cyclic 体の振動基底状態とする。また、反応座標上に 256 個のグリッドポイントを置き、全時間 $T = 80000$ a.u. (1.9 ps) に対し時間ステップ数を 8192 とする。OCT 計算では 2 つの収束法(Monotonic convergence, MC; Conjugate gradient, CG)を採用し、MC 法では $N_\theta = 9$ 、CG 法では $N_\theta = 13$ とする。主な結果を表 1 に示す。MC 法では収率 0.451 を得たが、最適パルスの最大振幅とフルエンスはそれぞれ 2.852 と 5654.3 a.u. となり極めて大きい。CG 法での収率は 0.171 と小さく、最大振幅とフルエンスは 0.305 と 288.2 a.u. となり MC 法の結果と比較してかなり小さい。アンサンブル中には θ が $\pi/2$ に近くパルスとの相互作用が非常に小さい分子も含まれることから、ある程度大きな収率を得るには必然的にパルス強度が大きくなる。CG 法で得た最適パルスを図 2 に、そのスペクトルを図 3 に示す。最適パルスの前半は振動数が高く、基底状態から励起状態への励起が主なプロセスである。一方後半では、同一状態での振動遷移が主に起こっている。最適パルスのスペクトルははっきりと 2 つのエネルギー領域に分かれている。 $\omega = 0.15$ a.u. 付近の振動数成分は open 体の V_{11} 状態から V_{22} 状態への励起に対応している(図 1 参照)。 $\omega = 0.05$ a.u. 付近の低い振動数成分は V_{22} 上で波束がターゲット状態へ向かう過程での振動遷移に対応している。より詳細な計算結果は当日発表の予定である。

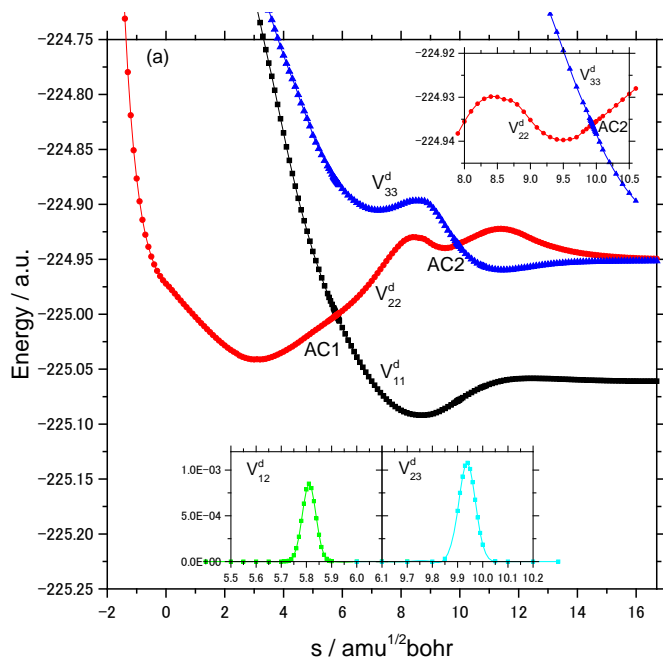


図 1. 1 次元 3 状態モデルポテンシャル

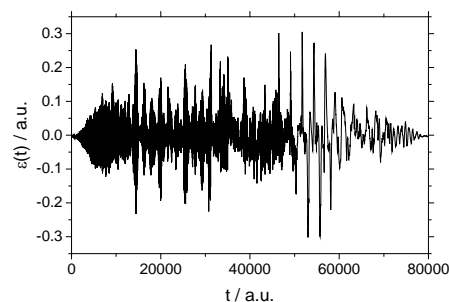


図 2. 最適パルス

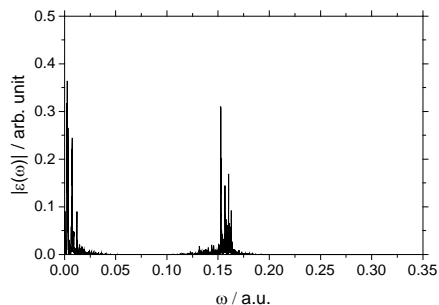


図 3. 最適パルスのスペクトル

表 1. OCT 計算の結果

Results	Method	α_0	Max. field amp. /a.u	Fluence/a.u.	Yield
1	MC	0.00005	2.852	5654.3	0.451
2	CG	0.00001	0.305	288.2	0.171

【参考文献】

- [1] Y. Kurosaki, M. Artamonov, T.-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **131**, 044306 (2009).
- [2] Y. Kurosaki, T.-S. Ho, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **140**, 084305 (2014).
- [3] Y. Kurosaki, T.-S. Ho, and H. Rabitz, Chem. Phys. **469**, 115 (2016).

LPMO PT による Fused cube 水 12 量体の解析: 電荷移動項と水素結合ネットワークの相関

([†] 広島大院理, [‡] 広島大 QuLiS, [§] 慶応大理工) ○赤瀬 大^{†,‡}, 相田 美砂子^{†,‡}, 岩田 末廣[§]

Analysis of fused cubic (H₂O)₁₂ based on LPMO PT: Correlation of charge-transfer term with hydrogen bond network

[†]Hiroshima Univ., [‡]Center for Quantum Life Sciences, [§]Keio Univ.

Dai Akase,^{†,‡} Misako Aida,^{†,‡} Suehiro Iwata[§]

【緒言】水クラスター (H₂O)_n における水素結合の強さは加成性が成り立たず、周りの水素結合ネットワークに依存することは広く認識されている。しかしながら、一般に水クラスターは多様な構造をとり、同じサイズのクラスターでもそれぞれの水分子の相対配置が一定ではないため、水素結合の強さの水素結合ネットワーク依存性を定量的に評価することは単純ではない。そのような目的のためには分子の相対配置が概ね一定で水素結合ネットワークだけが異なるような系を選択する必要がある。この条件を満たす系の一つとして多面体水クラスターがある。多面体水クラスターでは、各水分子が多面体の頂点、水分子間の水素結合が多面体の辺に対応する。特に、正多面体である立方体と正十二面体や角柱である正六角柱などに対応する水クラスターは、すべての可能な水素結合ネットワークが網羅されている。これらの多面体は各頂点が3つの辺を共有する凸多面体であり、対応する水クラスターの各水分子は3本の水素結合を形成している。よって、水分子にはダブルドナー・シングルアクセプター (dda) とシングルドナー・ダブルアクセプター (daa) の2種類のタイプが存在し、それらの組み合わせによって水素結合ネットワークが形成されている。

我々は最近、fused cube 型 (Fig. 1) の水 12 量体について可能な水素結合ネットワークを網羅し、対応する安定構造を得た。Fused cube は上に挙げた各頂点が3つの辺を共有する凸多面体と異なり、4つの辺を共有する頂点があるため、対応する水クラスターに4本の水素結合を形成するダブルドナー・ダブルアクセプター (ddaa) の水分子が含まれる。そのため、水素結合ネットワークは dda, daa, ddaa の3種類のタイプの水分子が構成している。

局所射影分子軌道に基づく摂動法 (LPMO PT) [1, 2] は、分子対ごとに電荷移動項と分散項をそれぞれ算出できるため分子クラスターの相互作用エネルギーの解析に適している。様々な構造の水クラスターにおいて、電荷移動項と分散項は水素結合距離と強く相関し、ドナー分子とアクセプター分子の水素結合のタイプにも依存する [3, 4]。さらに最近、各頂点が3つの辺を共有する凸多面体水クラスターにおいて水素結合している分子対に水素結合している水分子の水素結合のタイプにも依存することが示された [5]。本研究では、LPMO PT を fused cube 水 12 量体に適用し、水素結合した分子対間の電荷移動項と水素結合ネットワークとの相関を解析した。

【方法】Fused cube 水 12 量体は、すべての可能な水素結合ネットワークを考慮して初期構造を構築し非経験的分子軌道法 (MP2/aug-cc-pVDZ) で構造最適化した。構造最適化は Gaussian 09 を用いた。MP2 レベルで構造最適化した構造に対して LPMO PT 計算を行い、各分子対ごとの電荷移動項を算出した。

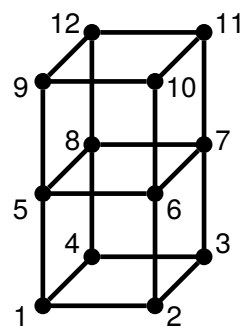


Fig. 1 Fused cube

【結果】 Fused cube の頂点は 3 本の水素結合をもつ dda もしくは daa の水分子に対応する端の点 $V_3 = \{1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12\}$ と 4 本の水素結合をもつ $ddaa$ の水分子に対応する中央の点 $V_4 = \{5, 6, 7, 8\}$ に分けられる (Fig. 1). さらに, fused cube の辺は V_3 の 2 点の間の辺 E_{3-3} , V_4 の 2 点の間の辺 E_{4-4} , V_3 の点と V_4 の点間の辺 E_{3-4} の 3 種類に分類できる. daa が水素ドナー, dda が水素アクセプターとなる水素結合を $dda \leftarrow daa$ と表すとする, 同様の記法を用いて, E_{3-3} には $dda \leftarrow daa$, $daa \leftarrow daa$, $dda \leftarrow dda$, $daa \leftarrow dda$ の 4 種類, E_{3-4} には $ddaa \leftarrow daa$, $ddaa \leftarrow dda$, $dda \leftarrow ddaa$, $daa \leftarrow ddaa$ の 4 種類, E_{4-4} には $ddaa \leftarrow ddaa$ の 1 種類のタイプの水素結合が形成する.

Fig. 2 に fused cube 水 12 量体の水素結合した分子対の電荷移動項と水素結合距離 $R(\text{OH}\cdots\text{O})$ の分布を示す. 3 種類の辺を別々にプロットし, 水素結合のタイプで色分けしている. E_{3-3} に対応する水素結合は水素結合距離が最も短いところまで分布し, E_{3-4} に対応する水素結合は水素結合距離が最も長いところまで分布する. E_{4-4} に対応する水素結合は水素結合距離の分布が最も狭く, すべて 2.0 \AA より短い. 辺の種類および水素結合のタイプの違いに依らず, 水素結合距離が短くなると電荷移動項が負に大きくなるという一般的な傾向が現れている. 水素結合のタイプごとに比較すると, 水素結合のタイプによって分布が異なり, 最も強い (電荷移動項が大きく水素結合距離が短い) 水素結合は $dda \leftarrow daa$ のタイプである. 一方, 最も弱い水素結合は $daa \leftarrow ddaa$ のタイプである. これは, fused cube の中央の V_4 に対応する分子が, 水素ドナーとして同時に両端 (V_3) の分子へ水素結合する場合, 幾何的な制約で強い水素結合を形成することができないためである. E_{3-3} の中の 4 種類のタイプの水素結合が強さは, $dda \leftarrow daa > dda \leftarrow dda \approx daa \leftarrow daa > daa \leftarrow dda$ の関係となっている. これは立方体型の cube 水 8 量体におけるこれらのタイプの水素結合の強さの関係と同じである [5]. また, 大半の水素結合のタイプで電荷移動項と水素結合距離はひとつつながりの幅の狭い分布を示すが, $ddaa \leftarrow daa$, $ddaa \leftarrow dda$, $ddaa \leftarrow ddaa$ のタイプではその幅の狭い分布が別々に 2 つあるような分布をもつ. 取り分け $ddaa \leftarrow daa$ と $ddaa \leftarrow dda$ のタイプで顕著である. 解析の結果, この異なる分布は水素結合のドナー分子とアクセプター分子の相対配向の違いから生じていることを見出した. Fused cube 水 12 量体では, 各水分子の配向はどの水分子と水素結合するかでほぼ決まるので, この相対配向の違いはローカルな水素結合ネットワークの違いを反映している.

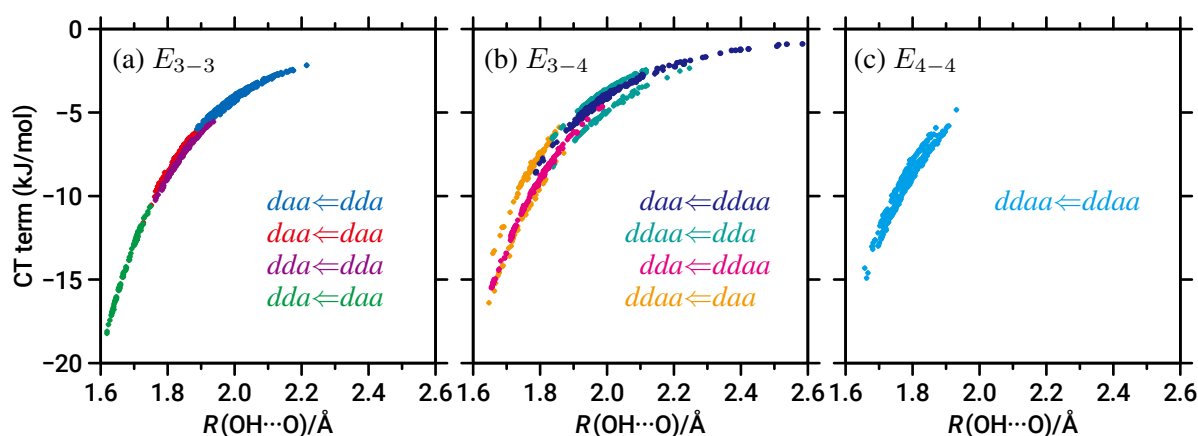


Fig. 2 CT term and HB distance for each HB pair corresponding to edge (a) E_{3-3} , (b) E_{3-4} , and (c) E_{4-4}

【参考文献】 [1] S. Iwata, T. Nagata, *Theor. Chem. Acc.*, **117**, 137 (2007). [2] S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **135**, 094101 (2011). [3] S. Iwata, P. Bandyopadhyay, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 6641 (2013). [4] S. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11310 (2014). [5] S. Iwata, D. Akase, M. Aida, S. S. Xantheas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 19746 (2016).

1P113

価電子励起安息香酸分子の内殻励起解離過程に関する理論計算

(広島大学大学院・理 1、広島大学サステナブル・ディベロップメント実践研究センター²)

○乾遥香¹、平谷篤也¹、高橋修²

Theoretical calculations for core excitation and dissociation process of the valence excited benzoic acid molecules

(Hiroshima University) ○Haruka Inui, Atsunari Hiraya, Osamu Takahashi

【序論】

内殻励起における内殻正孔と価電子準位の相互作用や内殻励起状態からの反応機構の詳細を調べるには価電子励起状態、特に実験が容易となる長寿命の励起三重項状態からの内殻励起が有効である。安息香酸と安息香酸メチル(以下 BzA、BzAMe)は、長寿命の励起三重項状態が高い収率で生成されることが知られており[1]、価電子励起状態からの内殻吸収測定に適切である。本研究では、初めての試みとなる安息香酸系分子の励起三重項状態からの内殻励起測定に先立って、内殻吸収スペクトルと励起後の結合ダイナミクスを計算によって求めた。

【計算方法】

電子配置やスピン多重度による違いを検討するために励起三重項(T_1)だけでなく、基底状態(S_0)と励起一重項状態(S_1)からの内殻励起についても計算を行った。 S_0 , S_1 , T_1 状態の構造最適化には Gaussian09 プログラム[2]を用い、両分子とも MP2/cc-pVTZ レベルで計算した。内殻吸収遷移のエネルギーと強度の計算には Stobe-deMon プログラム[3]を使用した。基底関数は C, O(5211/411/1)を H(311/1)、補助基底関数は C,O(5,2;5,2)、H(3,1;3,1)、交換汎関数は Perdew と Wang(PD86)、相関汎関数は PD91 を用い、酸素 1s に対する相対論補正(+0.33eV)も行った。実験と比較する内殻吸収スペクトルはガウス関数によるたたみこみによって得た。 S_0 からの酸素内殻励起では LUMO から LUMO+3 まで、 S_1 , T_1 については価電子励起によって正孔が生じた HOMO から LUMO+3 まで遷移先を指定して計算した。分子ダイナミクス(MD)計算では、各内殻励起状態でのポテンシャルエネルギー面上での構造変化を Newton 運動方程式で 20fs まで求め、各結合長の時間変化を求めた。

【結果と考察】

両分子の S_0 , T_1 , S_1 の XAS を Fig.1 に示す。 T_1 , S_1 の XAS には $O_{(C=O)}$ 1s から価電子励起により生じた最低電子占有軌道(L-SOMO)への遷移が S_0 -XAS の第一ピークより低エネルギー側の約 527 eV に現れるが、その強度は非常に弱い。ピーク位置は予測と合致しているが、価電子励起状態の L-SOMO が $O_{(C=O)}$ 2p 軌道性の高い非結合性(n)軌道であることにより $O_{(C=O)}$ 1s からの遷移強度は大きいという予測とは異なっている。遷移強度が小さい原因は、価電子励起状態での L-SOMO が $O_{(C=O)}$ 1s 内殻励起に起因する有効核電荷の増加によって大きく軌道エネルギーが下がり、下位の軌道と入れ替わった

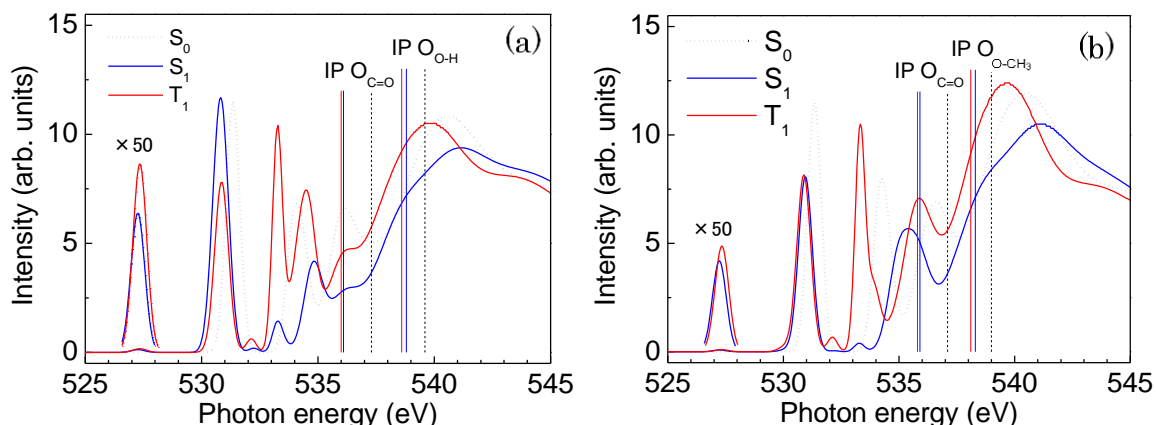


Fig.1. 安息香酸(a)と安息香酸メチル(b)の S_0 , S_1 , T_1 -XAS。鉛直線は $O_{(C=O)}$ と $O_{(O-CH_3)}$ のイオン化エネルギー。

2 電子占有軌道となることによる。実際に 527 eV 付近に現れるピークの遷移先軌道は内殻励起前には HOMO-1 であり内殻励起によって L-SOMO となった、ほぼベンゼン環に局在する π 軌道であるため、O(C=O) 1s との重なり積分が無く遷移強度が小さい。実験的に S_0 -XAS が無いこの領域に S_1 、 T_1 の強い内殻吸収があることが望ましい。しかし、 T_1 状態からの XAS には両分子ともに、 S_0 状態からの吸収がほぼ無い 533.3 eV 付近に O(C=O) 1s \rightarrow LUMO+2 と帰属される吸収ピークがある。つまり、実験ではこのピークを検出することによって T_1 からの内殻励起を確認し、 S_0 の内殻吸収に邪魔されることなく T_1 を選択的に内殻励起することが可能となる。

BzA の O(O-H) 内殻励起後の O-H 結合と BzAMe の O(O-CH_3) 内殻励起後の O-CH₃ 結合の時間発展を Fig. 2 に示した。BzA では S_1 の O(O-H) 1s \rightarrow LUMO、LUMO+1 励起で O-H 結合が急速に伸長し、O 1s オーজে寿命の 4 fs 時点での O-H 結合伸長の運動エネルギーはそれぞれ 1.0、1.6 eV に達し、約 8.0 fs 以後には運動エネルギーが一定、すなわち力を受けない解離状態となる。BzAMe でも S_0 、 T_1 からの O(O-CH_3) 1s \rightarrow LUMO+2 励起で O-CH₃ 結合が急速に伸長する。特に T_1 からの励起では約 8 fs 以後には運動エネルギーが一定の解離状態になる。 S_0 からの励起では 4 fs 後の運動エネルギーは 0.45 eV に達するが解離には至らず振動励起となり、O-CH₃ 結合は解離しないこと示している。一方、実験では BzAMe と同じカルボン酸メチル基を持つ分子の S_0 からの O 1s 内殻励起で、O-CH₃ 結合解離による CH₃⁺ イオンの収率が 536.5 eV で選択的に増大したピークとして観測されている[4]。この CH₃⁺ 収率のピーク位置は本研究の O(O-CH_3) 1s \rightarrow LUMO+2 励起に対応する。今回の内殻励起状態での MD 計算では O 1s オージェ寿命の 4 fs 時点で O-CH₃ 結合が解離していないことから、実験的に確認されている CH₃⁺ を生成するイオン性解離は内殻励起状態ではなく、オージェ終状態で起きていることを示している。このイオン性解離の促進は O(O-CH_3) 1s \rightarrow LUMO+2 内殻励起状態でオージェ寿命までに CH₃ が得る運動エネルギー(0.45 eV)と O-CH₃ 結合の伸長によって、イオン性解離極限を持つ準安定オージェ終状態の局所バリアーを超える、あるいはバリアーの外側へのオージェ崩壊確率が増大することによるものと考えられる。 T_1 からの内殻励起では CH₃ のオージェ寿命での運動エネルギーが 0.49 eV であり、 S_0 からの 0.45 eV より大きいことから、CH₃⁺ の選択的解離がより促進されると予想される。さらに、安息香酸 S_1 からの O(O-H) 1s \rightarrow LUMO、LUMO+1 励起での O-H 結合では、オージェ寿命での運動エネルギーがそれぞれ 1.0、1.6 eV であることから、O-H 結合の切断が起きると予測される。以上の結合切断はいずれも励起先軌道が σ^* 軌道であることに起因する。

O(C=O) からの内殻励起では、ほとんどの結合は振幅の小さい振動励起となるが、内殻励起原子を含む C=O 結合では内殻励起の始状態(S_0 , S_1 , T_1) や励起先軌道に関わらず、また直接イオン化状態でもオージェ寿命での解離運動エネルギーが 0.5~1 eV と大きく、O-H や O-CH₃ と同様にオージェ終状態で解離に至る可能性が高いと予想される。この C=O 結合解離は O 1s 内殻正孔がもたらす C=O の C-F への置換と同様の効果によって、核間距離が伸長し高振動状態が励起されることが主たる要因と考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Baba and M. Kitamura, J. Mol. Spectrosc. 41 (1972) 302-309
- [2] M. J. Frisch et al., "Gaussian 09, Rev. D.01", Gaussian Inc., Wallingford CT (2013)
- [3] K. Hermann et al., StoBe-deMon version 3.1 (2011)
- [4] S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, K. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S1629

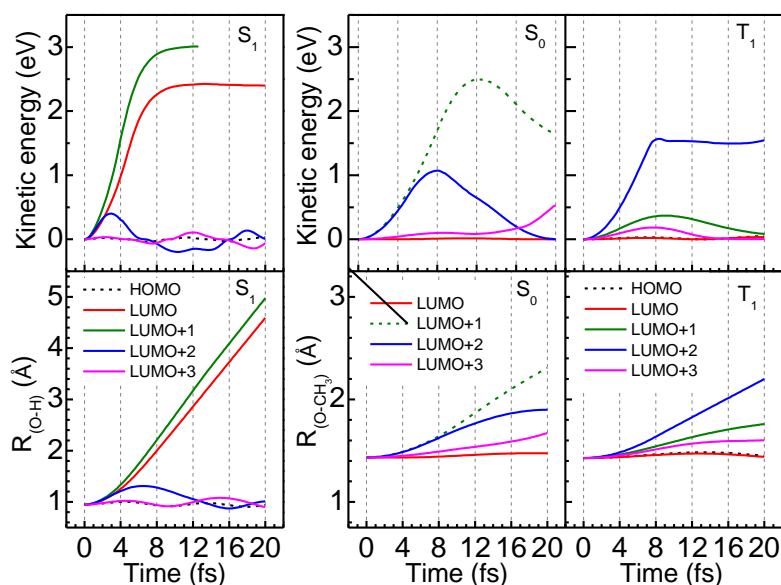


Fig. 2. 安息香酸の O(O-H) 内殻励起後の O-H 結合(左図)と安息香酸メチルの O(O-CH_3) 内殻励起後の O-CH₃ 結合(右図)の核間距離(下部)と解離運動エネルギー(上部)の時間発展。遷移強度の無い励起状態は点線で示した。

Ab initio 半古典 MD 法の開発

(上智大院理工¹, 台湾国立交通大物理所²,
台湾国立交通大分子科学所³, Nakamura Institute of Chemical Dynamics⁴)

○太田亜由美¹, 南部伸孝¹, 寺西慶哲², 中村宏樹^{3,4}

Development of *ab initio* semiclassical MD method

(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.¹, Institute of Physics, National Chiao Tung Univ.²,
Institute of Molecular Science, National Chiao Tung Univ.³, Nakamura Institute of Chemical Dynamics⁴)

○Ayumi Ohta¹, Shinkoh Nanbu¹, Yoshiaki Teranishi², Hiroki Nakamura^{3,4}

[Introduction] The molecular dynamics (MD) simulation method has been widely employed to treat large-scale chemical and biological dynamics. On the other hand, it is necessary to take into account various quantum mechanical effects such as nonadiabatic transition, coherence and quantum mechanical tunneling. In the present work, we focus on the tunneling effect and develop a new theory to incorporate this effect into MD method. [1]

[Methods] Two procedures are needed to integrate the tunneling effect, (1) detection of caustics and (2) determination of tunneling path.

(1) Detection of caustics

We employ the Oloyede-Mil'nikov-Nakamura method [2,3] to detect caustics along classical trajectories. It should be noted that the quantity $\partial p(t)/\partial q(t)$ diverges and its inverse becomes zero at caustics. We introduce the NxN matrix defined by

$$A_{i,j} = \frac{\partial p_i(t)}{\partial q_j(t)} (i, j = 1, N)$$

where p_i and q_i are momentum and coordinate, respectively. This matrix $A(t)$ is propagated along classical trajectory. Since $|A(t_{caustic})| = \infty$ at caustics, when it becomes larger than a certain critical value, its inverse $B(t)$ is propagated to detect caustic [$|B(t_{caustic})| = 0$].

(2) Determination of tunneling path

Once the caustics are detected, the straight line path normal to the caustic hyper-surface is generated and the tunnel action is computed along the path. If the obtained tunnel probability along the straight path is smaller than a criterion, the optimal tunnel path is searched variationally and geometrically by using the straight line as the zero-th order approximation. The coordinates q_j are expanded as

$$q_j(z) = q_j^C + \sum_{n=1}^{N_h} C_{jn} z^n,$$

where the parameter $z = (0,1)$ is introduced: $z = 0 \leftrightarrow C$ (caustic), $z = zp \leftrightarrow P$, $z = 1 \leftrightarrow Q$, where P and Q are the points on the equi-potential surface. The total tunnel action is minimized by changing the coefficients C_{jn} and the optimal tunneling path is determined.

[Results and Perspectives] The MD simulation for the proton transfer in the collinear O-H-Cl system has been investigated [1]. Fig.1 shows the typical trajectory with tunnel at $E_{\text{tot}} = 0.0255$ a.u.. The tunnel occurred at the 26-th caustic from the start in this case. After generating the straight line (green line), the optimal tunneling path (orange line) was determined variationally. The reaction probability was estimated

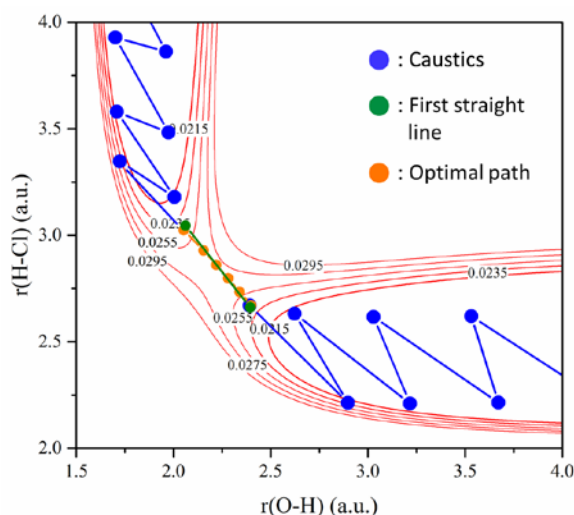


Fig.1 Typical trajectory with tunnel in the collinear

O=H-Cl system

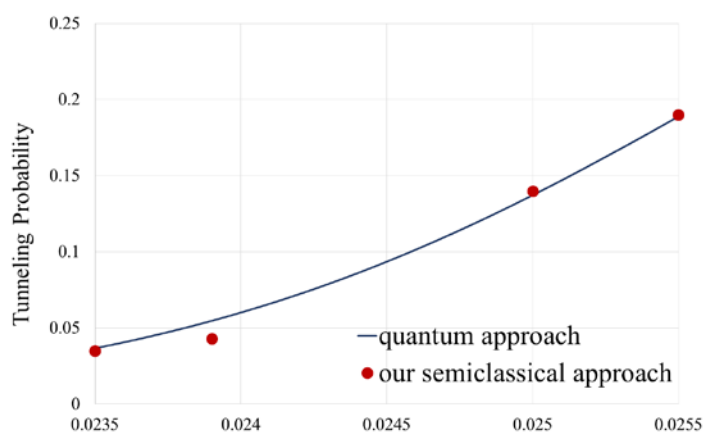


Fig.2 Tunneling probability by our semiclassical (red dots) and quantum (blue line) approaches

in our semiclassical approach with initial conditions generated using random numbers subject to the Wigner distribution (Fig.2). The judgement whether tunneling is carried out or not was determined by generating random numbers. As shown in Fig.2, our result (red dots) agrees well with the quantum result (blue line). The present theoretical approach is applied to multi-dimensional systems. The results of applications will be shown at the poster presentation.

Finally, we will develop the on-the-fly *ab initio* version and combine it with the Zhu-Nakamura trajectory surface hopping (ZN-TSH) method [4,5].

[Reference] [1] H. Nakamura, S. Nanbu, Y. Teranishi, A. Ohta, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 11972 (2016).

[2] P. Oloyede, G.V. Mil'nikov and H. Nakamura, *J. Theo. Comp. Chem.*, **3**, 91 (2004).

[3] H. Nakamura and G. Mil'nikov, "Quantum Mechanical Tunneling in Chemical Physics" (CRC Press, Boca Raton, 2013).

[4] H. Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories, and Applications" 2nd edition (World Scientific, Singapore, 2012).

[5] Appropriate paper of ZN-TSH application from Nanbu group.

非断熱相互作用積分を用いた擬ヤーン・テラー効果の評価

(阪府大院理*, RIMED*, 宮教大**, LIU***)

○小関史朗*, 豊田東雄**, 村松隆**, 麻田俊雄*, 松永仁城太***

Estimation of the pseudo-Jahn-Teller terms using non-adiabatic coupling integrals

(Osaka PU*, RIMED*, Miyagi U.E.**, Long Island U.***)

Shiro Koseki*, Azumao Toyota**, Takasi Muramatsu**, Toshio Asada*, Nikita Matsunaga***

【序】

閉殻電子構造を有する分子において、構造対称性が低下することにより安定化する現象を裏付ける理論として、擬ヤーン・テラー効果はよく知られている。しかしながら、擬ヤーン・テラー効果を導く相互作用積分を直接評価した報告は少ない。本研究では、擬ヤーン・テラー効果に着目し、状態平均化多配置参照自己無撞着場の方法を用いて構造対称性の低下を導く相互作用積分の評価を試みたので報告する。対象とした分子系は、擬ヤーン・テラー分子としてよく知られている典型的な共役炭化水素である cyclobutadiene (CBD), cyclooctatetraene (COT), propylene, pentalene, heptalene および nonalene である。

【擬ヤーン・テラー効果】

高い対称性を有する構造におけるエネルギー E_0 は、微小変位 Q により次のように変化する：

$$(1) \quad E(Q) = E_0 + \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q + \frac{1}{2} \left\{ Q^+ \cdot \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d^2\hat{H}}{dQ^2} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q - 2 \sum_m \left| \left\langle \Psi_m \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle \cdot Q \right|^2 (E_m - E_0)^{-1} \right\} + \dots$$

高い対称性を有する構造が最適化されていれば、右辺第2項 $\left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle$ は零である。従って、第3項に含まれる primary force constant $\left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d^2\hat{H}}{dQ^2} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle = K_0$ と擬ヤーン・テラー(pJT)項 $\left\langle \Psi_m \left| \left(\frac{d\hat{H}}{dQ} \right) \right| \Psi_0 \right\rangle$ を計算することができれば、擬ヤーン・テラー効果による構造対称性の低下に伴うエネルギー低下の大きさを予測することができる。現在、 K_0 は市販のプログラムを用いて計算することはできないが、pJT項は非断熱積分を用いて求めることができる：

$$(2) \quad \left\langle \Psi_m \left| \frac{d\hat{H}}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle = -(E_m - E_0) \left\langle \Psi_m \left| \frac{d}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle,$$

この導出には、波動関数の共役直交性と一次微分 d/dQ の anti-Hermitian 性を用いた。右辺の積分 $\left\langle \Psi_m \left| \frac{d}{dQ} \right| \Psi_0 \right\rangle$ は非断熱相互作用(non-adiabatic coupling = NAC)の積分として良く知られており、近年いくつかの市販の量子化学計算プログラムを用いて求めることができる。その結果、高い対称性を有する構造における振動解析の結果を用いれば、 K_0 を評価することも可能である。

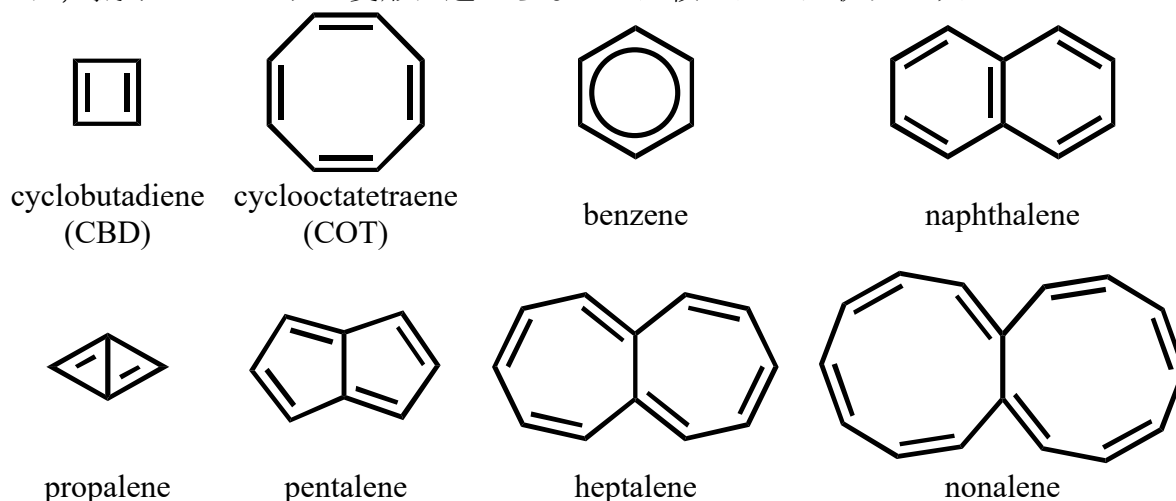
【計算方法】

定常状態の幾何学的構造は、多配置参照自己無撞着場法 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)により最適化した。6-31G(d,p)基底を用い、MCSCF 活性空間には、一組(inner set)の valence π 軌道をすべて含めた。定常状態間のエネルギー差は、多配置参照配置間相互作用法の一つである second-order configuration interaction (SOC)法および多配置参照摂動法(multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory = MCQDPT)を用いて再評価した。

非断熱相互作用(NAC)積分を評価するために、状態平均化 MCSCF (SA-MCSCF)波動関数を用いた。含めた状態は、基底状態と結合交替振動と同じ対称性を有する励起状態である。確認のために、より多くの励起状態を含めた SA-MCSCF 計算も行った。詳細は、各分子の考察において述べる。

【結果と考察】

本研究では、以下に示した典型的な共役炭化水素である。ベンゼンとナフタレンでは、擬ヤーン・テラー変形は起こらないが比較のために取り上げた。



詳細な結果は当日報告するが、pentalene と heptalene を除いて、pJT 項および K_0 項は文献値と比較できる値が得られ、本方法が pJT 効果の定量的な評価に適用可能であることを示すことができた。pentalene と heptalene では、基底状態と第一励起状態のエネルギー差が小さく、摂動法に基づく pJT 項を過大評価する傾向が見られた。

今後は、多様な系に適用し、本方法の有用性を評価していく予定である。現在、COT と propalene における非平面化過程に適用し、その有用性を評価している。さらに、azides および nitrilimines に適用し、線形構造から屈曲構造への変形過程の解釈が可能かどうか評価し始めている。

【参考文献】

- 1) Beersuker, I. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067–1114.
- 2) Toyota, A.; Koseki, S. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*(6), 2100–2106.
- 3) Koseki, S.; Toyota, A. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*(31), 5712–5718.
- 4) Toyota, A.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*(33), 6668–6675.
- 5) Toyota, A.; Muramatsu, T.; Koseki, S. *RSC Advances* **2013**, *3*, 10775–10785.
- 6) Schmidt, M. W. *et al.* (GAMESS). *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.

1P116

分子内 Diels-Alder 反応におけるコンフォメーションエントロピー

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

Conformational entropy in intramolecular Diels-Alder reactions

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

【研究背景】 近年、水中向山アルドール反応における結合組み替えの遷移状態 (TS) まわりの構造揺らぎが、反応選択性に重要な役割を果たすことが指摘された¹。また、アリルビニルエーテルの Claisen 転位のような単純な有機反応においても、反応物領域に含まれる多数のコンフォマー間の構造揺らぎが反応性に大きく影響し得ることが示唆されている²。構造揺らぎの効果は、元々酵素反応などの分野においてコンフォメーションエントロピーとして認識されていたものに対応する^{3,4}。つまり、精度よく反応速度や選択性を予測するには、タンパク質などの大規模分子と比べて遥かに小さく単純な有機分子であっても、これらの効果を考慮してオーバーオール速度定数を求める必要があることが示された^{1,2}。

現在までに我々は、コンフォメーション変化の素反応過程を含む反応経路ネットワークを繰り返し縮約することにより、反応物から結合組み替えを経て生成物へ至るオーバーオール速度定数を求める手法 (“速度定数行列縮約法”と名付けた) を報告している²。そこで本研究では、縮約法を応用し、鎖状分子の環化反応におけるコンフォメーションエントロピーの効果の寄与を明らかにする。また、複数の従来法も適用し、それらの精度と適用範囲についても議論する。反応系としては、反応機構がよく知られている Diels-Alder 反応を選び、鎖状トリエンの分子内反応におけるオーバーオール速度定数を求めた。

【理論】 Diels-Alder 反応はペリ環状反応の一つであり、ジエンと求ジエン体が協奏的に付加することで環状生成物が得られる。鎖状分子は、炭素鎖が長くなると取り得るコンフォメーションの数が増大する。従って、分子内 Diels-Alder 反応のコンフォメーションエントロピーの効果の程度を調べるには、鎖状トリエンの炭素鎖を 1 つずつ伸長し、それぞれの分子のオーバーオール速度定数を求めればよい。本研究では、(a) (2E, 7E), (b) (2E, 8E), (c) (2E, 9E)-トリエンを用いた。本反応は、endo 付加体と exo 付加体の二種類の生成物が得られる。これらの生成比は、各生成物へ至るオーバーオール速度定数の比を取ることで求められる。すなわち、各生成物は反応物に比べてエネルギー的に非常に安定であり、生成物から反応物へ戻る挙動はほとんどないことから、速度論的に選択性が定まる。

まず、(a)-(c)のコンフォメーション変化の反応経路及び結合組み替えの反応経路を求めた。これには GRRM/SC-AFIR 法⁵を B3LYP/6-31G レベルで用いた。

次に、得られた反応経路ネットワークに対して次の 5 つの速度解析法を適用し、473.15 K におけるオーバーオール速度定数の値と生成比を比較した。すなわち、(1) 律速段階(結合組み替えの素反応過程)のみを用いて計算する方法、(2) 最安定コンフォマーと律速段階の遷移状態が直接繋がっていると近似する方法、(3) 反応物領域の全てのコンフォマーが熱平衡に達していると仮定し、結合組み替えの素過程の速度定数にその始点となる反応物のコンフォマーのボルツマン分布を掛けて計算する方法⁶、(4) 律速段階の遷移状態のボルツマン分布の

比から生成比を計算する方法¹、(5) 全反応経路ネットワークを用いて計算する縮約法²から得られる値をそれぞれ比較した。

【結果】 まず、SC-AFIR 法から、(a)のトリエン分子のコンフォマーが 266 個、コンフォマー間の TS が 540 個、endo 付加体へ繋がる TS が 2 個、exo 付加体へ繋がる TS が 2 個得られた。この反応ネットワークに対し、(1)-(5)の方法を適用した結果が表 1 のようになる。

(1), (2), (3), (5)の順でコンフォメーションエントロピーがより良く考慮される。(1)では各生成物へ至る速度定数が 10^{-2} s^{-1} のオーダーとなっており、その対数をとって得られるオーバーオール活性化自由エネルギーは、他の手法より 20-30 kJ/mol も低めに見積もられている。また、速度定数の比から生成比を算出すると、endo 付加体と exo 付加体が 50:50 となった。(2)では、速度定数のオーダーが(1)に対し3桁小さくなり、活性化自由エネルギーでは 20 kJ/mol 以上大きな値が得られた。また、生成比も改善し、実験値⁷により近い値が得られた。(3)では反応物領域の全コンフォマーを考慮し、それらの熱平衡を仮定することで、(2)に対してさらに1桁小さい速度定数が得られた。(4)では平衡構造を使わないため速度定数は得られないが、生成比を精度よく見積もることができる。このとき、(4)から得られる生成比が(3)と同じ精度となることは理論的に証明できる。(5)では (3)とほぼ一致する結果が得られているが、準安定な中間体が存在するときなどは、(3)より精度よく値を算出できる (当日報告する)。

多くの有機化学者が通常使用する(1)と、(3)または(5)から見積もられる活性化自由エネルギーの差は 33.8 kJ/mol となり、この値はコンフォメーションエントロピーの効果に対応する。

当日は、より高精度の電子状態計算から反応経路ネットワークを構築し、各手法の適用結果と炭素鎖が増えたときのコンフォメーションエントロピーの寄与の変化、および各手法の適用範囲について議論する。

表 1. (1)-(5)の方法で得られる(2E, 7E)-トリエンの Diels-Alder 反応におけるオーバーオールの速度定数 k /s、活性化自由エネルギー ΔG kJ/mol、および生成比。

Method	$k(\text{endo})$	$\Delta G(\text{endo})$	$k(\text{exo})$	$\Delta G(\text{exo})$	Ratio (endo:exo)
(1) Rate determining	1.6×10^{-2}	119.5	1.5×10^{-2}	119.6	50:50
(2) Two-level	1.4×10^{-5}	144.2	8.5×10^{-5}	146.0	62:38
(3) Shaffer ⁶	1.0×10^{-6}	153.3	6.4×10^{-7}	155.0	62:38
(4) TS only ¹					62:38
(5) Contraction ²	1.0×10^{-6}	153.3	6.4×10^{-7}	155.0	62:38
(6) Experimental ⁷					60:40

[1] M. Hatanaka, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* 2013, **9**, 2882.

[2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 2015, **119**, 11641.

[3] B. P. English, W. Min, A. M. Van Oijen, K. T. Lee, G. Luo, et al., *Nat. Chem. Biol.* 2006, **2**, 87.

[4] M. B. J. Roeflaers, G. D. Cremer, H. Uji-I, B. Muls, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2007, **104**, 12603.

[5] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.* 2016, in press.

[6] J. S. Shaffer, A. K. Chakraborty, *Macromolecules* 1993, **26**, 1120.

[7] W. D. Wulff, T. S. Powers, *J. Org. Chem.* 1993, **58**, 2381.

2-hydroxyacrylophenone 環化反応の理論的研究

(上智大学) ○加賀屋葉子, 高島壮太, 小林理, 南部伸孝

Theoretical study of 2-hydroxyacrylophenone cyclization reaction

(Sophia Univ.) ○Yoko Kagaya, Sodai Takashima,
Osamu Kobayashi, Shinkoh Nanbu

【序論】 Flavanone は植物中に広く存在し、感染症の予防作用、抗酸化作用などの様々な薬理活性を担っている環状の化合物である。2-hydroxychalcone が UV もしくは DUV 領域の光吸収をすることによって、ヒドロキシ基のプロトンがカルボニル基の酸素へと移動、シス-トランス異性化、その後環化し

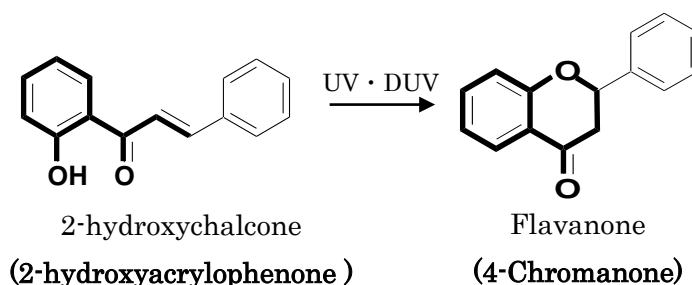


図 1. 2-hydroxychalcone の光環化反応

Flavanone に変化することが静岡大学の松島ら、産業技術総合研究所の長嶋らの研究[1] [2] によって明らかにされている。(図 1 を参照)この反応は量子収率が非常に低く、その反応経路は依然不明な部分が多い。本研究では 2-hydroxychalcone のモデル分子としてより分子量の軽い 2-hydroxyacrylophenone(図 1 太字部分)について理論計算を行い、2-hydroxychalcone の環化反応について知見を深めることを目的とする。

【計算手法】 クラスタモデルの平衡構造近傍で Wigner 分布を仮定して初期条件(初期運動量、初期座標)を発生させた。本研究では、基底状態から S_1 状態への垂直励起を仮定し、40 本のトラジェクトリーについて計算を行った。次に、CASSCF 法で電子状態計算を行い、原子核に働く力の計算を行った。基底関数は cc-pVDZ を用いた。原子核に作用する力を算出した後、速度ベレ式を用い、古典力学に基づいて原子核の運動の計算を行い、次の時間ステップの核の座標を求めた。この計算を繰り返し、核の運動、及びポテンシャルエネルギーの時間発展を求めた。さらに、二つのポテンシャルエネルギーが近づいた時、Zhu-Nakamura 理論を用いて、非断熱遷移の判定を行い、古典軌道ホップ法(TSH)によりホップさせるか、ステイさせるか判定した。

【結果と考察】 TSH 計算の結果、2-hydroxyacrylophenone は異なる反応経路を複数有しており、それぞれ特徴的な分子運動とポテンシャルエネルギーの変化が起きていることが判明した。いずれの古典軌道においても、プロトンのカルボニル基の酸素への移動は、非断熱遷移の前に起きており、また、基底状態に遷移した後にビニル基の運動が始まるという点で共通していた。最も典型的な古典軌道を図 2 に示した。プロトン移動の後、非断熱遷移が 250 fs 付近で起こり、270 fs 付近で S_0 へと遷移した。 S_0 への遷移後、ビニル基が周期的に回転の

向きを変え、繰り返しねじれる運動を始めていることが分かった。しかしながら、この古典軌道では、ビニル基がねじれてもすぐにまた元の位置に戻ってしまうため、環化には至らない反応経路と考えられる。このことは、前述の「**Flavanone** 環化反応の量子収率は非常に低い」という実験結果とも合致している。典型的古典軌道以外では、①プロトン移動及び非断熱遷移後に、移動したプロトンがヒドロキシ期に戻り、その後ビニル基が一方方向のみに回転を続ける古典軌道、また、非常に少数であるが、②180° ねじれた後、周期的なねじれ運動を繰り返す古典軌道、③他の古典軌道と比較し、非常に長い T_1 滞在時間を有する古典軌道などの軌道があった。これらの軌道については、ポスター発表にて詳しく議論する。

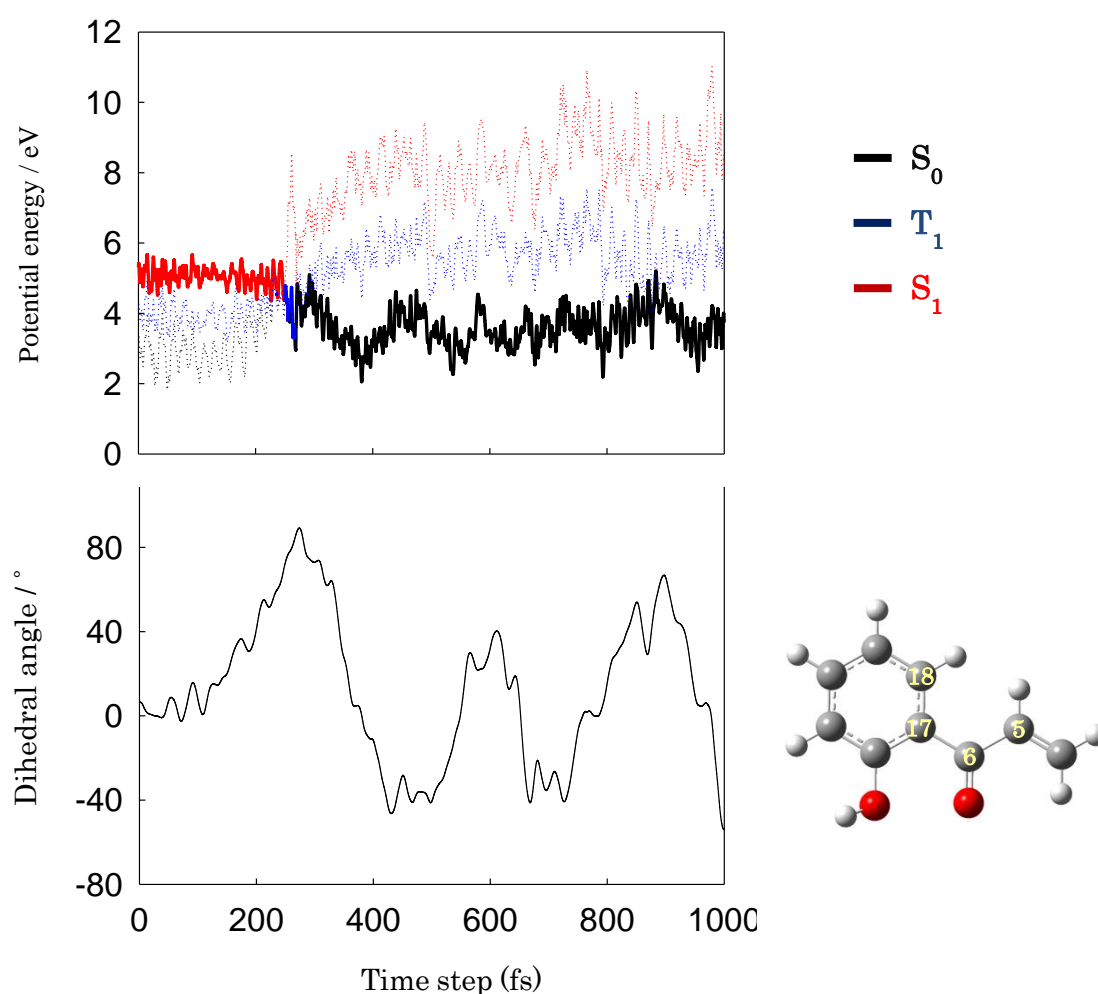


図 2. 2-hydroxyacrylophenone のポテンシャルエネルギー及び 2 面角(C18-C17-C6-C5)の時間発展

- [1] R. Matsushima, H. Kageyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 743-748(1985)
 [2] Y. Norikane, U. Nagashima, *et.al, J. Phys. Chem. A*, **107**, 8659-8664(2003)

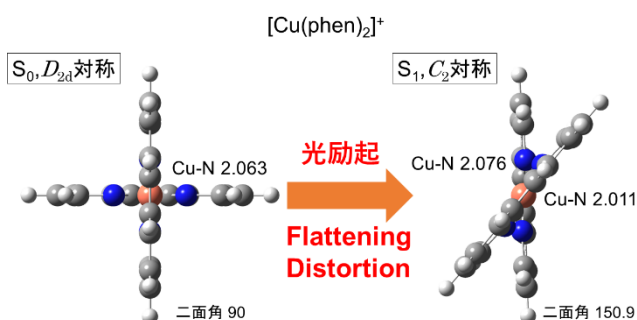
Theoretical investigation on photoexcitation dynamics of bis(diimine)copper(I) complex
with molecular simulations(Univ. of the Ryukyus¹, Nagoya Univ.²) ○Asaka Akena¹, Satoru Iuchi², Masahiro Higashi¹

【背景】ビスジイミン銅(I)錯体は安価な光学材料として期待されており、その光学特性の研究が盛んに行われている。この銅錯体は、基底状態 S_0 では二つの配位子が互いに垂直な構造をとるが、 S_1 状態への MLCT 励起により擬ヤーン・テラー効果が起こり、二つの配位子が平行になろうとする構造変化を起こす。この構造変化の速度は溶媒や置換基によって大きく異なる。例えば、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (phen = 1,10-phenanthroline) における反応速度は、ジクロロメタン中で 300 fs、アセトニトリル中で 200 fs と時間分解分光法により測定されている[1]。

また、 S_1 状態から S_0 状態への緩和の速度がジクロロメタン中で 1.8 ps、アセトニトリル中で 1.4 ps と測定されている。しかし、その詳細なメカニズムは解明されていない。

そこで本研究では、この光励起ダイナミクスを量子化学計算と分子動力学(MD)シミュレーションにより解明することを目的とする。 S_0 状態と S_1 状態のポテンシャルエネルギー関数を作成し、励起状態ダイナミクスの MD シミュレーションを行い、溶媒や置換基の効果を明らかにする。

【計算方法】本研究では、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の光励起ダイナミクスを以下のように解析した。まず、量子化学計算により、配位子間の二面角をさまざまな角度で固定して構造最適化を行い、 S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル曲面を作成した。量子化学計算は B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法を使用し、基底関数は m6-31G* (Cu) [2]、6-31G* (Cu 以外)を用いた。次に、得られた量子化学計算の結果から、MMSIC 法[3]を用いて S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル関数を作成した。MMSIC 法は、分子力場と修正 Shepard 内挿法を組み合わせることで、僅かな量子化学計算の結果から大域的なポテンシャル関数を高精度・低コストに生成する。ポテンシャル関数の作成には、 S_0 状態では 23 点、 S_1 状態では 28 点の構造における二次微分の情報を用いた。このポテンシャル関数を用いて、 S_0 状態に対して 1 ns の MD シミュレーションを行い、1000 個の初期状態を得た。さらに得られた初期状態から、 S_1 状態に対して 5 ps の励起状態ダイナミクスの MD シミュレーションを行った。MD シミュレーションは、錯体のみ、ジクロロメタン中、アセトニトリル中の三つで行った。ジクロロメタンとアセトニトリルのポテンシャル関数は Amber GAFF を用いた。

Figure 1. $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の最安定構造 (距離: Å、二面角: 度)

【結果】 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の S_0 状態と S_1 状態における最安定構造をFig. 1に、二面角に対してエネルギーをプロットしたものをFig. 2に示す。 S_0 状態では、二つの配位子のなす角が90度でCu-N間の距離が全て等しい D_{2d} 対称性が最安定となった。一方 S_1 状態では、二つの配位子のなす角が90度から大きく外れ、二つの配位子のCu-N間の距離も異なった C_2 対称性が最安定となった。

1000個の励起状態MDシミュレーションから計算した S_0 状態と S_1 状態のエネルギー差の平均値の時間変化をFig. 3に示す。平坦化の反応速度を見積もったところ、錯体のみで98 fs、ジクロロメタン中で344 fs、アセトニトリル中で299 fsとなり、実験結果とよく一致した。この結果は、溶媒がダイナミクスに大きな影響を与えることを示している。また、ジクロロメタン中と比べてアセトニトリル中の方がエネルギー差が小さくなったが、これは実験の S_1 状態から S_0 状態への緩和速度の大きさと整合している。このエネルギー差の減少は、アセトニトリルが銅原子に配位するexciplexの生成によるものと分かった(Fig. 4)。

次に、コヒーレント振動の解析の結果をFig. 5に示す。溶媒によりコヒーレント振動が大きく変化し、 150 cm^{-1} 、 280 cm^{-1} 付近にピークが現れ、実験結果とよく一致した。このピークは、銅と窒素の距離が変化する振動モードに対応することが基準振動解析により明らかになった。本研究ではこのように $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の光励起ダイナミクスを明らかにした。また、置換基がダイナミクスに影響を与えることが分かっている。さらに当日は、置換基の効果についても議論する予定である。

【謝辞】本研究は(公財)日本科学協会「笹川科学研究助成」(研究番号：28-335)の支援により行いました。ここに感謝いたします。

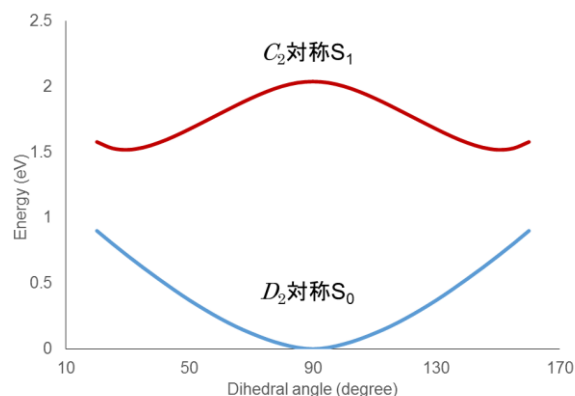


Figure 2. 二面角に対するポテンシャルエネルギー

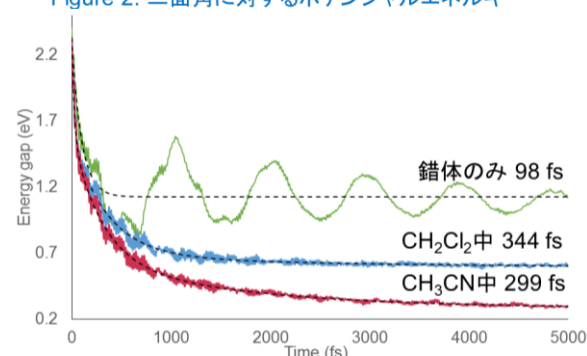


Figure 3. エネルギー差の平均値の時間変化

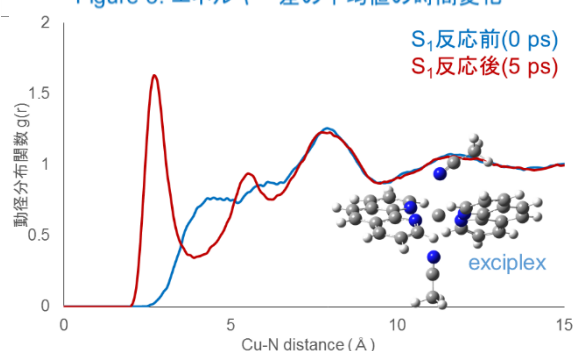


Figure 4. CH_3CN の反応前後の動径分布関数

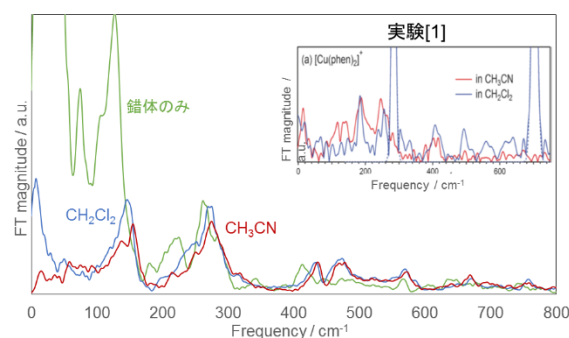


Figure 5. コヒーレント振動

[1] L. Hua, M. Iwamura, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2067–2077.

[2] A. V. Mitin, J. Baker, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775–7782.

[3] M. Higashi and S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, in press.

スルホン酸水和物の結晶および非水溶液中の赤外スペクトルの
第一原理分子動力学シミュレーション
(技術研究組合 FC-Cubic) ○山口真

**Ab initio molecular dynamics simulation of IR spectra of sulfonic acid hydrates in
crystals and nonaqueous solutions**
(FC-Cubic) ○Makoto Yamaguchi

【背景と目的】固体高分子形燃料電池の一層の普及推進に向けて、低コスト化と耐久性向上が重要な開発上の課題となっている。高温低加湿動作による加湿器の省略などシステムの簡素化が検討されているが、電解質膜中のプロトン伝導度の著しい低下や、化学的劣化の進行といった問題があり、その解決には当該条件での電解質膜のミクロな構造の理解が必要である。

プロトンの水和構造を調べる最も有効な方法は振動スペクトル測定である。電解質膜の水分量に伴う IR スペクトルの変化は既によく調べられているが¹⁾、高温での真空排気処理をしない限りスルホン酸基あたり 1 個の水分子が残り、IR スペクトルにはヒドロニウムイオン(H_3O^+)のブロードで強い吸収ピークが 2800cm^{-1} 付近に現れる。このように大きく低波数シフトした OH 伸縮振動ピークは、気相の Eigen カチオン (H_9O_4^+)²⁾や塩酸一水和物結晶($\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$)³⁾など、 H_3O^+ の 3 つの OH が同じ種類の配位子と水素結合を形成したときに観察されているが、これらの系ではピークの線幅は比較的狭い。一方、低温の基板に堆積した硫酸一水和物⁴⁾や、有機溶媒中のトリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)一水和物⁵⁾は、スルホン酸電解質膜に似たブロードなピークを示す。

そこで我々は、電解質膜よりも構造が単純なこれらの系の IR スペクトルを再現することで、スルホン酸電解質膜中の H_3O^+ の配位構造と、その水和に伴う変化に関する知見が得られ、低含水率でのプロトン伝導性向上の手がかりが得られると期待し、第一原理分子動力学シミュレーションを行ってきた。既にこれまでの本討論会において、X 線回折により結晶構造が既知の硫酸水和物や、トリフルオロメタンスルホン酸水和物のシミュレーションを行い、実測の水和物の IR スペクトルを再現する結果を得たことを報告してきた^{6,7)}が、今回は特に最適化構造を詳細に検討したうえでシミュレーションを再度実行し、新たな知見が得られたので報告する^{8,9)}。

【計算方法】AIMD 計算には CP2K(Ver.2.6、3.0)を用いた¹⁰⁾。硫酸一水和物の計算は PBE 汎関数と DZVP 基底関数および GTH 型有効ポテンシャルを用い、前発表では単斜晶系の結晶構造から斜方晶系の単位胞を求め周期境界条件として設定したが、今回は単斜晶系の単位胞を周期境界条件として計算を行った。一方、トリフルオロメタンスルホン酸水和物クラスターは、PBE0 ハイブリッド汎関数と 6-31G*基底関数を用い、周期境界条件なしで計算を行った。いずれの場合も構造最適化および基準振動解析を行った後、第一原理 MD 計算 (NVT、300K、ステップ幅 0.5fs、10ps)を行い、各原子および Wannier 関数の軌跡から Travis コード¹¹⁾を用いて IR スペクトルを得た。

【計算結果】硫酸水和物の最適化構造での基準振動解析から得られた IR スペクトルを図 1 に示す。硫酸

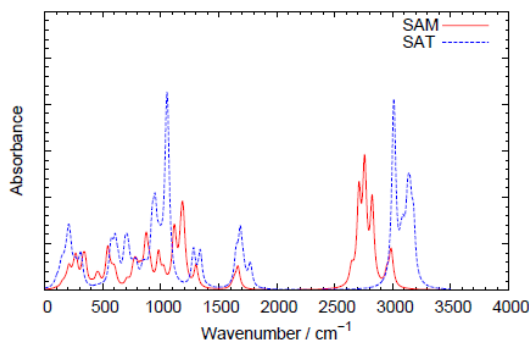


図 1 硫酸水和物結晶の基準振動解析による IR スペクトル

一水和物(Sulfuric Acid Monohydrate:SAM)の場合、 H_3O^+ のOH伸縮振動のピークが 2750 cm^{-1} 付近に低波数シフトしており、 3000 cm^{-1} 付近に出ているピークはbisulfate(HSO_4^-)による。硫酸四水和物(Sulfuric Acid Tetrahydrate:SAT)は硫酸イオン(SO_4^{2-})とZundelカチオン(H_5O_2^+)で構成され、末端OHの伸縮振動ピークが $3000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に現れる。また、 1700 cm^{-1} 付近にはOH変角振動ピークが現れるが、これはSAMよりも強く、高波数側に裾を引いている。

トリフルオロメタンスルホン酸一水和物の四量体の構造最適化計算で得られた構造は、いずれも4個のtriflate(CF_3SO_3^-)のS原子と4個の H_3O^+ のO原子が一辺約 3.62 \AA の立方体の頂点に位置したものであったが、それらのうち図2に示す最も対称性が高い構造が最安定であった。この構造では、triflateのC-S結合と立方体の反対側の頂点に位置する H_3O^+ のO原子が一直線上に位置し、(b)からわかるようにこれが3回回転軸となっている。

さらに立方体の面中心を通る2回回転軸も存在し、この構造は点群 T の対称性に属している。この最安定構造から、立方体構造と水素結合を維持したまま1ないし2個のtriflateが傾いた構造がエネルギーの約1ないし 2.4 kcal mol^{-1} 準安定構造となる。

トリフルオロメタンスルホン酸水和物のIRスペクトルのシミュレーションの結果を図3に示す。一水和物では 2900 cm^{-1} 付近に中心をもつブロードなピークが現れ、二水和物ではZundelカチオンに特徴的なOH伸縮および変角振動ピークが現れており、実験結果の特徴をよく再現していることから、計算で得られたような水和クラスターが有機溶媒中でも存在すると考えられる。さらに、比較のため示したナフィオン膜のIRスペクトルは、低加湿条件においてスルホン酸基が類似のクラスター構造を膜内で形成していることを示唆しており、ナフィオン側鎖モデルでの水和クラスターの構造形成に関する計算を実施中である。

【文献】¹⁾ Buzzoni et al., JPC, **99**, 11937 (1995).

²⁾Headrick et al., Science, **308**, 1765 (2005). ³⁾Buch et al., JCP, **126**, 074503 (2007). ⁴⁾ Nash et al., PCCP, **2**, 4933 (2000). ⁵⁾Stoyanov et al., JPCA, **108**, 9310 (2004). ⁶⁾第8回分子科学討論会、2P093 (2014). ⁷⁾第9回分子科学討論会、1P 095 (2015). ⁸⁾Yamaguchi et al., Comput. Theor. Chem., **1089**, 54 (2016). ⁹⁾Yamaguchi et al., J. Solution Chem., in press. ¹⁰⁾www.cp2k.org. ¹¹⁾www.travis-analyzer.de.

【謝辞】本発表は経済産業省資源エネルギー庁および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業によるものである。計算の一部は東北大学サイバーサイエンスセンターの大規模科学計算システムで実施した。

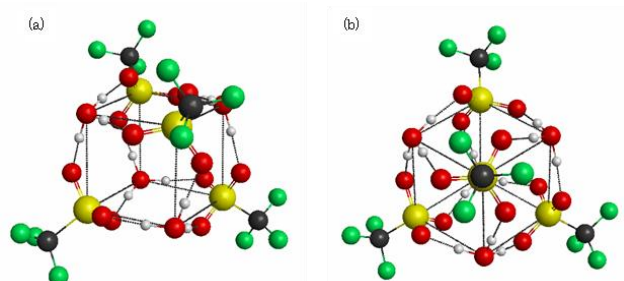


図2 トリフルオロメタンスルホン酸一水和物四量体の最安定構造

(a)通常の表示(b) triflate のC-S結合の上から見た図

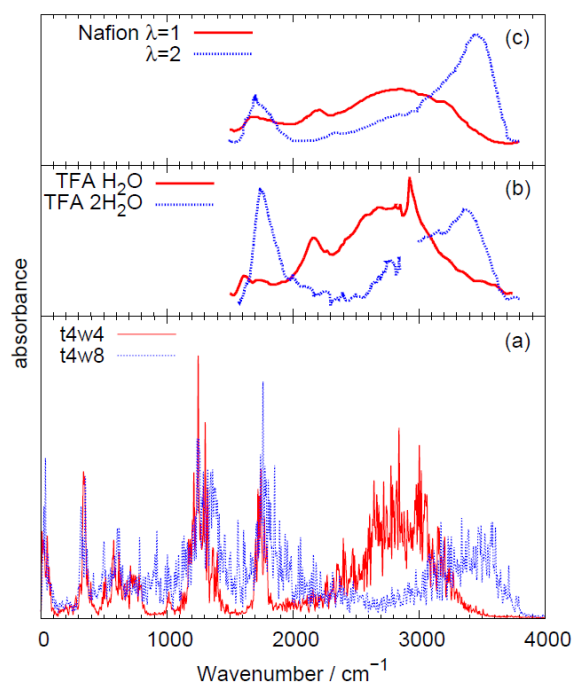


図3 トリフルオロメタンスルホン酸水和物のIRスペクトル

(a)シミュレーション(b)実測(c)ナフィオン膜

1P120

有効フラグメントポテンシャル法を用いた分子動力学計算による 超臨界 CO₂ のゆらぎの検討

(お茶大院人間文化創成科学¹, お茶大基幹研究院²) ○黒木菜保子¹, 森寛敏²

A theoretical study on fluctuation of supercritical CO₂ by molecular dynamics simulation using effective fragment potential

(Ochanomizu Univ.) ○Nahoko Kuroki, Hirotoshi Mori

概要 超臨界流体とは、気体と液体が共存できる限界の臨界温度・圧力を超えた状態にあり、通常の気体・液体とは異なる性質を示す流体である。特に、CO₂ は比較的穏やかな条件で臨界点に達するため、近年、有機溶媒に変わる環境調和型溶媒として注目を集めている。超臨界 CO₂ は気体・液体の性質を併せ持ち、特徴的な密度ゆらぎを示すため、その構造を知るには大規模シミュレーションが必要である。[1] しかし、従来行われてきた第一原理分子動力学計算 (AI-MD) では、系を十分大きく取することは難しく、議論の余地を残している。本研究では、有効フラグメントポテンシャル法と分子動力学計算を組み合わせた手法 (EFP2-MD) により、定量的に超臨界 CO₂ の分子間相互作用について検討した。

理論 EFP2 法とは、量子化学計算に基づいて開発された可分極力場の一種である。[2] EFP2 法では、分子間相互作用の成分をその物理的起源に基づき、静電・分極・交換反発・分散・電荷移動相互作用の項に分割して表現する。各分子の電子状態は、多極子展開点と局在化軌道間の相互作用として表現される。これにより量子化学計算と同程度の精度を保ちつつ、

分子間相互作用をより早く計算することができる。これまでに我々は EFP2-MD 法が特殊な分子間相互作用をもつイオン液体系について適用可能であることを示してきた。[3] 今回は、古典力場の作成が困難である超臨界 CO₂ の分子間相互作用について、第一原理的な力場 EFP2 を用いて調査した。

$$E^{EFP2} = E^{Coul} + E^{pol} + E^{exrep} + E^{disp} + E^{ct}$$

静電相互作用

$$V_k^{Coul}(x) = q_k T(r_{kx}) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^k T_{\alpha}(r_{kx}) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta}^k T_{\alpha\beta}(r_{kx}) - \frac{1}{15} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^k T_{\alpha\beta\gamma}(r_{kx})$$

q: 点電荷, μ : 双極子
 Θ : 四極子, Ω : 八極子
 $T, T_{\alpha}, T_{\alpha\beta}, T_{\alpha\beta\gamma}$: 電場
 r_{kx} : 電子 x と多極子点 k の間の距離

分極相互作用

$$V_k^{pol}(x) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (\mu_{\alpha}^{ind,k} + \tilde{\mu}_{\alpha}^{ind,k}) T_{\alpha}(r_{kx})$$

μ_{ind}^k : 分極点 k における誘起双極子
 $\tilde{\mu}_{ind}^k$: 分極点 k における結合誘起双極子

交換反発相互作用

$$E^{exrep} = \sum_{i,j,k,l} \left[-4 \sqrt{\frac{-2 \ln |S_{ij}|}{\pi}} \frac{S_{ij}^2}{R_{kl}} - 2 S_{ij} \left(\sum_{i \in A} F_{ki}^A S_{il} + \sum_{j \in B} F_{lj}^B S_{jk} - 2 T_{kl} \right) + 2 S_{kl}^2 \left(- \sum_{j \in B} \frac{Z_j}{R_{kl}} - \sum_{i \in A} \frac{Z_i}{R_{kl}} + 2 \sum_{j \in B} \frac{1}{R_{kl}} + 2 \sum_{i \in A} \frac{1}{R_{kl}} - \frac{1}{R_{kl}} \right) \right]$$

i, j, k, l: LMO, I, J: 核, S: 重なり積分, T: 運動エネルギー, F: 分子内フック行列

分散相互作用

$$E^{disp} = \frac{4}{3} \sum_{k,l} \frac{C_{6,kl}}{R_{kl}^6}$$

k, l: フラグメント A, B における LMO 分散点

電荷移動相互作用

$$E_{A(B)}^{ct} = 2 \sum_i \sum_n \sum_m \frac{V_{in}^B - \sum_m^{allA} S_{nm} V_{im}^B}{\left(1 - \sum_m^{allA} S_{nm}^2 \right) (F_{ii}^A - T_{nn})} \left[V_{in}^B - \sum_m^{allA} S_{nm} V_{im}^B + \sum_j^{occB} S_{ij} \left(T_{nj} - \sum_m^{allA} S_{nm} T_{mj} \right) \right]$$

V_B : フラグメント B の
静電ポテンシャル
i, j, m, n: カノニカル軌道

計算方法 本研究ではまず、気相中における CO₂ 一分子について MP2/6-31G(d) レベルで構造最適化を実施し、得られた最適化構造を用いて RHF/6-31G(d) レベルで EFP2 力場を作成した。次に、周期境界条件の適用下、50 ps の EFP2-MD を実施した。EFP2 力場が構造固定であることを鑑み、時間刻みは 5 fs とした。また、岡崎らの先行研究 [4] および NIST Chemistry WebBook [5] を参考に、温度 310K、圧力 61～101 気圧時の密度を設定した。超臨界流体のミクロな構造は気体・液体状態間で揺らいでいる、すなわち、流体を構成する分子密度に差があることが知られている。この不均一さを定量化するために、シミュレーションの結果得られた構造に関して、密度揺らぎを検討した。[6]

結果と考察 310 K、86 気圧で報告された密度を再現するように NVT アンサンブルを発生させ、MD シミュレーションを行った結果得られたスナップショット構造を下図に示した。N = 1000 分子の場合（左）では、単位セル中に密度揺らぎが観測された。一方、N = 256 分子の場合（右）には、単位セル中にクラスターが一つしか形成されず、クラスター形成に必要な分子数に達していないと考えられる。以上から、超臨界 CO₂ の構造を知るためには、大規模シミュレーションが必須であると結論でき、EFP2-MD を用いた高速シミュレーションの必要性が示唆された。当日は、超臨界 CO₂ の構造に与える圧力の影響について、より詳細に議論する。

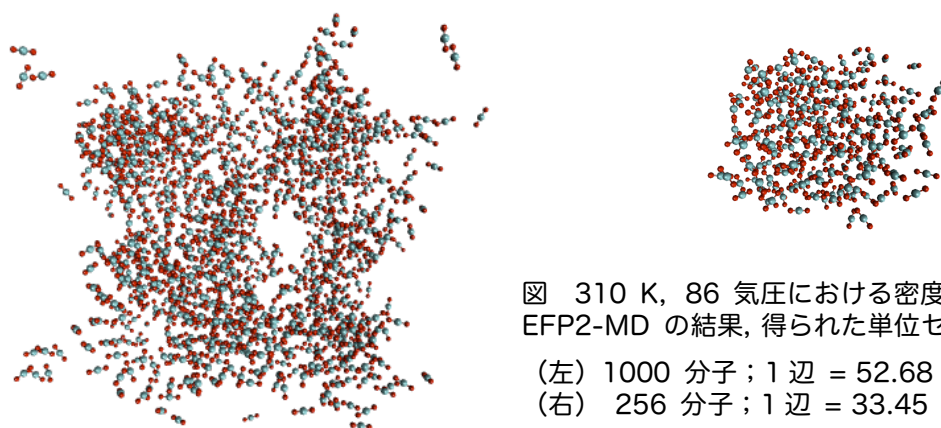


図 310 K、86 気圧における密度を再現した EFP2-MD の結果、得られた単位セル中の構造

(左) 1000 分子；1 辺 = 52.68 Å
(右) 256 分子；1 辺 = 33.45 Å

参考文献 [1] M. Saharaya, S. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9694 (2004)., [2] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11269 (2011)., [3] N. Kuroki, H. Mori, *Chem. Lett.*, 2016, in press (<http://doi.org/10.1246/cl.160366>)., [4] 岡崎進, 岡田 勲, 石井 亮, *物性研究* **62(2)**, 365 (1994)., [5] NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), [6] 西川 恵子, *CHEMISTRY & CHEMICAL INDUSTRY* **Vol.62(8)**, 895 (2009).

謝辞 本研究は科研費（挑戦的萌芽研究 16K13928）の支援により実施された。また、計算には分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせて頂いた。