

2P121

## 銅亜硝酸還元酵素の反応機構の理論的解明

(京都府大・院生命環境<sup>1</sup>, 京大工<sup>2</sup>) ○リントウルオト 正美<sup>1</sup>, リントウルオト ユハ<sup>2</sup>

Theoretical study on reaction mechanism of Cu-containing nitrite reductase

(<sup>1</sup> Grad. Sch. of Life and Environ. Sci., Kyoto Pref. Univ., <sup>2</sup> Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.)

○Masami Lintuluoto<sup>1</sup>, Juha Lintuluoto<sup>2</sup>

【序】亜硝酸還元酵素は脱窒過程の第 2 段階で亜硝酸の一酸化窒素への一電子還元を触媒している。銅含有亜硝酸還元酵素(CuNiR)はホモ 3 量体であり、それぞれの単量体は 2 つの Cu サイト T1、T2 を含んでいる。T1 は電子輸送サイトとして単量体内部に、亜硝酸の還元サイトである T2 は 2 つの単量体間に存在している。X 線結晶構造解析より、亜硝酸は Cu T2 に配位し、プロトン移動と T1 からの電子伝達により HONO を経て一酸化窒素として脱離する ordered mechanism が提案されている。一方で亜硝酸の結合前に電子移動が起こるパスと亜硝酸結合後に電子移動が起こるパスが競合する random sequential mechanism が電気化学的手法を用いた実験結果などから提案されている。

我々は好熱性グラム陽性バクテリアである *Geobacillus thermodenitrificans* 由来の亜硝酸還元酵素 (GtNiR) の Cu T2 サイトを中心としたモデルを用いた DFT 計算を行ってきた。pKa や還元電位の結果から、resting 状態において、吸熱的な亜硝酸結合に先んじて Cu T2 サイトの還元が起きる経路と発熱的な亜硝酸結合に続いて Cu T2 サイトの還元が起きる経路が存在が明らかとなった。このことから我々は反応機構として random sequential mechanism を提案している。

我々の先の研究結果において Cu T2 まわりのアミノ酸残基の構造変化を調べた結果、Cu T2 サイトに配位している His100 や His134 は亜硝酸結合や Cu の還元過程において、構造変化をすることがわかった。His100 はたんぱく質表面につながっているセンサーループの末端に存在し、His134-Cys135 は T1 および T2 サイトをリンクしている。センサーループは ordered mechanism において、亜硝酸結合の情報伝達に関与していることが示唆されている。また、触媒残基である His244 は Cu T2 周辺の水素結合ネットワークの変化に伴って構造変化することがわかった。His244 は周りのアミノ酸残基との水素結合を組み替えることによりプロトン移動のスイッチングを制御していることが実験的に提案されている。

本研究では Cu T1 および T2 やセンサーループなどの反応に関与が示唆されている第 2 配位圏のアミノ酸残基を含む QM/MM モデルを用い、これらの第 2 配位圏のアミノ酸残基の機能を明らかにする。また、一般的に CuNiR には Cu T2 サイトとタンパク質表面をつなぐ 2 つのプロトンチャネルが存在しており、触媒 Asp 残基と表面をつなぐチャネルがメインのチャネルとされており、GtNiR にはこのチャネルは存在するが他方は途中で途切れたプロトンプールと呼ばれる構造をとっている。この 2 つのチャネルのそれぞれの役割も明らかにする。

【実験】 GtNiR の X 線結晶構造をもとに QM/MM model は Fig. 1 に示すように T1、T2 Cu サイトおよび 122 のアミノ酸残基と 16 個の結晶水からなる。T1、T2 Cu サイトに配位しているア

ミノ酸残基および2つの触媒残基)、5つの水(WAT1~5)がQM領域に含まれる。

MM領域中のセンサーループ (Met89~Ala101) を除くペプチド主鎖は固定し、側鎖部分は構造最適化した。基底関数には Cu、N、O には 6-31G(d,p)、Cu には SDD を用いた。交換相関関数には B3LYP を用い、Gaussian 09 プログラムを用いた。

**【結果と考察】** Cu T2 サイトを中心とした QM モデルを用いたこれまでの研究によって亜硝酸の還元には触媒残基 Asp98 や His244 のプロトン化が必要であり、亜硝酸のプロトン化に必要な水素結合ネットワークが形成されることを報告してきた。今回の QM/MM モデルにおいても同様に亜硝酸結合状態で触媒残基のプロトン化により Cu T2 サイト周辺の水素結合ネットワークの構造変化が見られたが、T1 サイト周辺では構造変化は見られなかった。我々が提案している触媒反応サイクル中 Asp98 の側鎖は常にプロトン化されており、亜硝酸が結合し、Cu T2 サイトの還元を経て、His244 のプロトン化が起きる。Asp98 の側鎖のプロトン化の前後で His244 の  $N^{\delta}-C^{\gamma}-C^{\beta}-C^{\alpha}$  の2面角は 55.34 度から 74.9 度へと変化した。Asp98 のプロトン化前には  $HN^{\delta}$ -His244 は GLN267 の骨格酸素のみと相互作用しているが、Asp98 のプロトン化により GLN267 の骨格酸素と  $O^{\gamma}$ -Thr268 と相互作用する。 $HN^{\delta}$ -His244 と GLN267 骨格酸素および  $O^{\gamma}$ -Thr268 との距離は 2.24 および 2.55 Å であった。

酵素反応サイクル中に含まれる各反応ステップにおける構造変化などの詳細について検討中である。

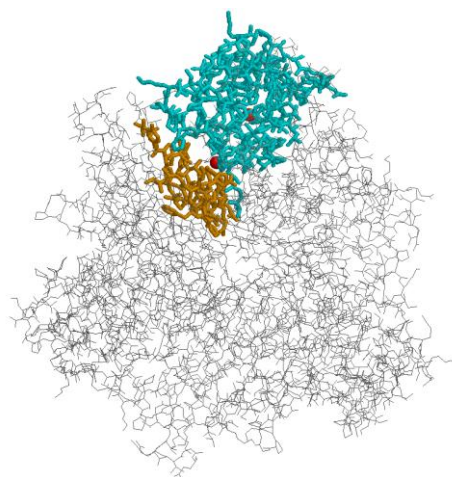


Figure 1. QM/MM 計算に用いたモデル。緑とオレンジのスティックで表した領域が QM/MM 領域。赤い球は T1 および T2 Cu サイト。

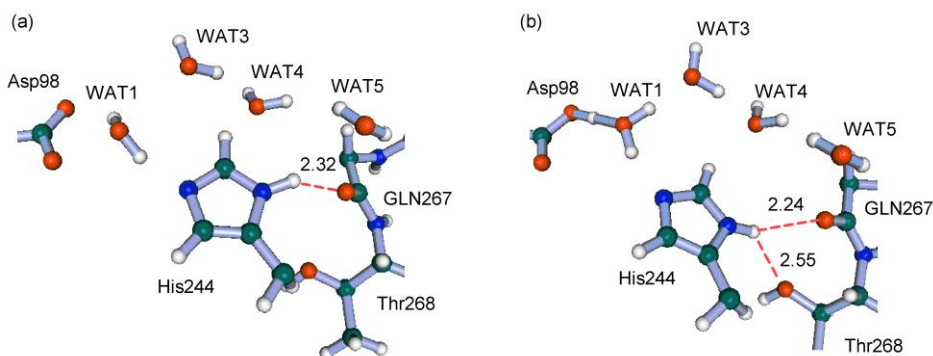


Figure 2. Asp98 のプロトン化による His244 の構造変化と周囲のアミノ酸残基との相互作用変化。(a) プロトン化前の構造。  $HN^{\delta}$ -His244 は GLN267 の骨格酸素のみと相互作用。(b) プロトン化後の構造。  $HN^{\delta}$ -His244 は GLN267 の骨格酸素と  $O^{\gamma}$ -Thr268 と相互作用する

2P122

## ケトンの酸化還元電位に関する理論的研究

(金沢高専<sup>1)</sup>、金沢大自然<sup>2)</sup>、○兒玉 浩一<sup>1)2)</sup>、Isman Kurniawan<sup>2)</sup>、  
川口 一朋<sup>2)</sup>、長尾 秀実<sup>2)</sup>

Theoretical studies on the redox potential of organic compound  
of ketone

(Kanazawa Technical Collage<sup>1)</sup>, Kanazawa univ. Nat.Sci.Tech<sup>2)</sup>  
○K.Kodama<sup>1)2)</sup>, Isman Kuniawan<sup>2)</sup>, K.Kawaguchi<sup>2)</sup>, H.Nagao<sup>2)</sup>

### 1. はじめに

ケトンは、化学工業や生命現象において重要な役割を果たす化合物で、その現象では、酸化還元反応が密接に関係している。電子移動を伴う酸化還元反応の研究では、電位差、電子の移動方向、および反応経路の情報を含む酸化還元電位を詳細に解析することが重要である。

当研究室岩山らにより、BHC法<sup>[1]</sup>による酸化還元電位の計算をアセトン、3-ペンタノンで行い、3.7V、3.5Vという結果を得た。この結果は実験値の0.16V(アセトン)、0.14V(3-ペンタノン)とは大きくずれているが、その差については有意な結果が得られた。<sup>[2]</sup>

本研究では、分子動力学計算によりアセトンや他のケトンにおける酸化還元電位の精度の向上をあげることで、酸化還元電位に影響を与える因子をさぐる。

### 2. シミュレーション手法

酸化還元電位  $E^0$  は、Nernst の式により求められる。

$$E^0 = \frac{\Delta G}{nF} + E^{NHE} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta G$  は酸化反応のギブスの自由エネルギー、 $F$  はファラデー定数、 $n$  は反応に寄与する電子数、 $E^{NHE}$  は標準水素電極電位である。 $\Delta G$  は図1に示すBHCモデルを用いて次式で表される。

$$\Delta G = \Delta E + (\Delta \mu_{(N-1)} - \Delta \mu_{(N)}) \quad (2)$$

ここで、 $\Delta E$  はイオン化自由エネルギーであり、 $\Delta E = E_{(N-1)} - E_{(N)}$  で表される。 $E_{(N-1)}$  および、 $E_{(N)}$  は酸化型および還元型分子の全エネルギー、 $\Delta \mu_{(N-1)}$ 、 $\Delta \mu_{(N)}$  は酸化型、還元型分

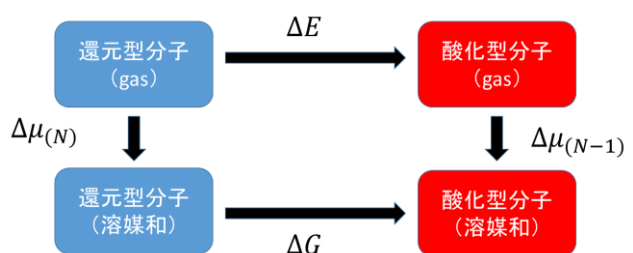


図1 酸化反応のBHCモデル

子の溶媒和自由エネルギー、Nは分子の価数を表す。ここで、溶媒和自由エネルギーはエネルギー表示法（ER法）<sup>3)</sup>で計算する。

$$\Delta\mu = -k_B T \int dx \left[ (\rho(x;\nu) - \rho(x;0)) + \rho(x;\nu) \frac{\omega(x;\nu)}{k_B T} - \int_0^1 d\lambda \frac{\omega(x;\rho_\lambda)}{k_B T} \frac{\partial \rho(x;u_\lambda)}{\partial \lambda} \right] \quad (3)$$

計算は酸化型、および還元型それぞれの分子の水溶液中における熱平衡化 MD 計算を実行する。MD 計算には、namd を使用し、Langevin 熱浴による 300K の温度制御、および 1atm の圧力制御をする。水溶媒には TIP3P を使用し、力場には Amber force field 03(Parm99)を用いた。時間刻み 2.0fs で 5.0ns の十分な熱平衡化 MD 計算を実行する。

溶媒和自由エネルギーの計算は ER 法に従い、熱平衡化 MD 計算から得られたサンプル構造もとに ERMOD を用いて計算する。

### 3. シミュレーション

アセトンの還元型および酸化型分子のシミュレーションを行う。下の表の通り、酸化型の計算では、カウンターイオンの個数を変化してどのような影響がでるか調べる。

	還元型	酸化型		
BOX SIZE Å×Å×Å	37.1×34.6×35.7	37.1×39.0×36.5	37.2×43.4×36.8	42.6×43.8×39.9
cut off	12			
H <sub>2</sub> O	1335	1544	1882	1976
Na <sup>+</sup>	0	0	1	2
Cl <sup>-</sup>	0	1	2	3

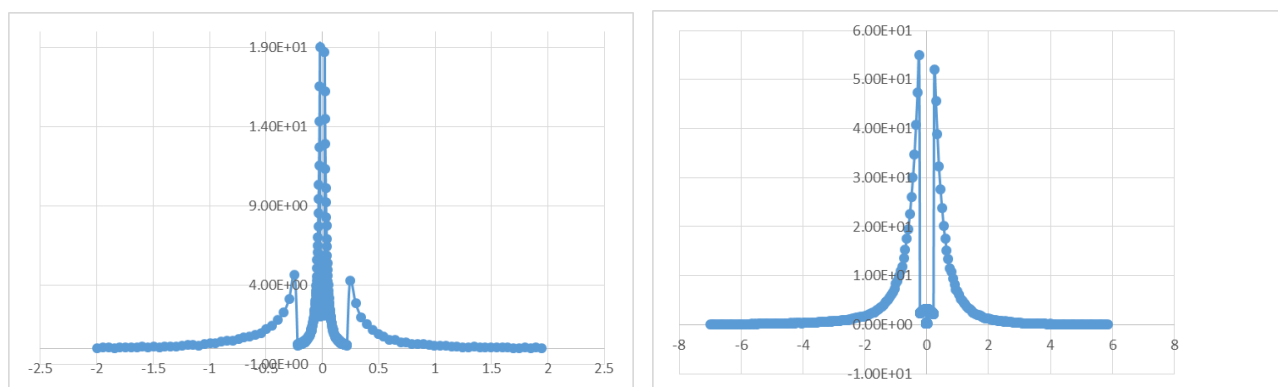


図 2. 還元型（左）と酸化型（Cl<sup>-</sup> 1個，右）のエネルギー座標における  $\rho(\epsilon)$ .

### 参考文献

- [1] Y. Fu, *et al.*, J.Am.Chem.Soc., **127**, 7227 (2005).
- [2] M.Iwayama, *et al.*, Mol.Simul.,**22**,(2015)
- [3] N.Matsubayashi, *et al.*, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000)

## 2P123

### 光駆動イオン輸送型ロドプシンのイオン輸送メカニズムの解明

(量子化学研究協会研究所) ○宮原 友夫、中辻 博

#### Ion transport mechanism of light-driven ion pumping rhodopsins

(QCRI) ○Tomoo Miyahara, Hiroshi Nakatsuji

**【序】** 光駆動イオン輸送型ロドプシンは  $H^+$ を細胞外に排出するバクテリオロドプシン(BR)と、 $Cl^-$ を細胞内に取り込むハロロドプシン(HR)が良く研究されてきた[1]。2013年に神取秀樹教授グループにより *Krokinobacter eikastus* と呼ばれる海洋微生物から  $Na^+$ を細胞外に排出するイオンポンプ型ロドプシン (KR2) が初めて発見された[2]。BR, HR, KR2は異なる波長を吸収して、異なるイオンを輸送する。そこで、光励起状態の計算に有用な SAC-CI 法 [3-5]を用いて、BR, HR, KR2の吸収する光の波長やイオン輸送メカニズムの違いを明らかにすることを目的とする。

**【計算方法】** 計算に用いた構造は、X線結晶構造を初期構造として、QM/MM法により構造最適化した。励起エネルギーは SAC-CI法により D95(d)レベルの基底関数を用いて、LevelTwoで計算した。SAC-CI計算では、レチナール色素とその周辺のアミノ酸と水のみをQM領域とし、残りを点電荷としてMM領域に加えた。

**【結果】** BR, HR, KR2の HOMO-LUMO 励起の SAC-CI エネルギーを表1に示す。HRが高めに計算されたが、これは  $Cl^-$ を含みレチナール周辺の蛋白質環境が異なるためである。次に3種類のロドプシンの光異性化反応における中間状態の吸収エネルギーの変化を SAC-CI法により計算し、イオン輸送メカニズムについて考察する。

BRは光異性化反応により、基底状態  $(G) \rightarrow K \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O \rightarrow G$ と構造が変化し(図2)、 $H^+$ を細胞内から細胞外へと運ぶ。基底状態のレチナールは

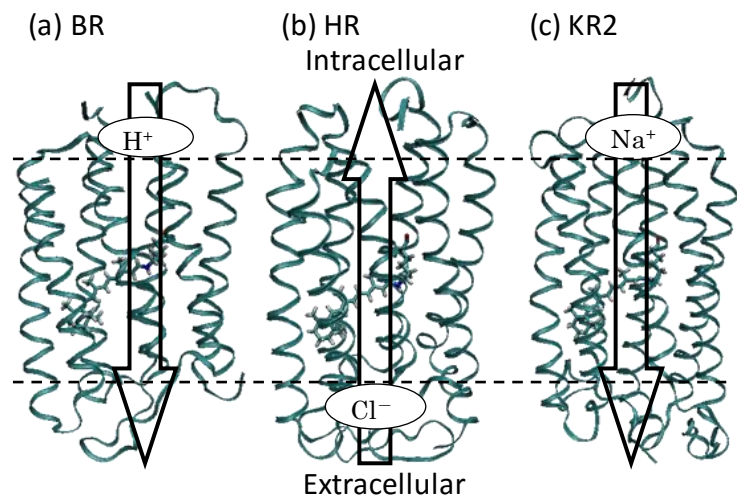


図1. BR, HR, KR2の構造

表1. BR, HR, KR2の HOMO-LUMO 励起エネルギー(eV)

	SAC-CI	Exptl.
BR	2.11	2.18
HR	2.34	2.14
KR2	2.45	2.36

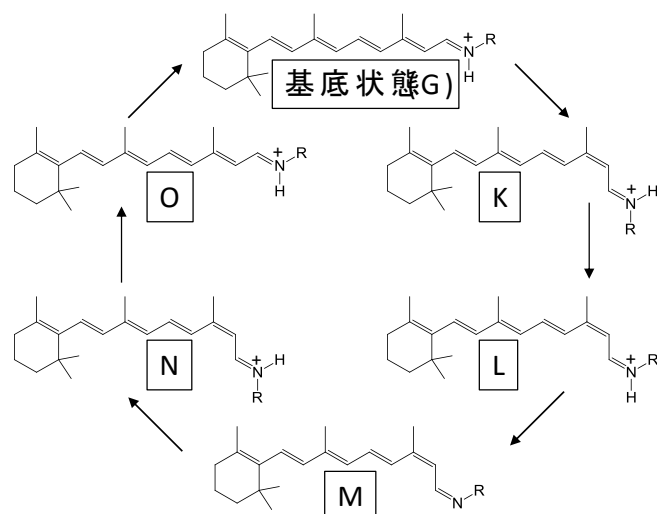


図2. BRの光異性化反応

all-trans 型であるが、光により 13-cis 型に異性化し K 状態になる。構造緩和によりシッフ塩基と ASP85 の間に水素結合が形成した L 状態を経由し、シッフ塩基のプロトンが ASP85 に移動した M 状態を作る。細胞内から取り込んだプロトンがシッフ塩基を再プロトン化した N 状態、13-cis 型から all-trans 型に熱異性化した O 状態を経由して元の基底状態になる。

BR の HOMO-LUMO 励起エネルギーを表 2 と図 3 に示す。SAC-CI の励起エネルギーは 0.1~0.2 eV の誤差で一致しているが、N 状態の励起エネルギーは実験値より 0.5 eV 以上低く計算された。これはレチナール周辺にある水が、シッフ塩基に引き抜かれ OH<sup>-</sup>として存在しているためだと考えられる。

HR は BR と同様の光異性化反応により Cl<sup>-</sup>を細胞外から細胞内に取り込む。シッフ塩基からカウンターイオンへの H<sup>+</sup>移動は起こらず、Cl<sup>-</sup>がシッフ塩基の回転とともに移動する。

HR の HOMO-LUMO 励起エネルギーを表 3 と図 4 に示す。SAC-CI 励起エネルギーは 0.1~0.2 eV の誤差で一致しているが、O 状態の励起エネルギーは実験値より 0.4eV 以上低く計算された。これは Cl<sup>-</sup>が蛋白質外へ排出され、レチナール周辺の正電荷が大きくなりすぎたためだと考えられる。そこでレチナールと水素結合している水を OH<sup>-</sup>に置き換えたモデル(OH モデル)を作成して計算したところ、励起エネルギーは実験値に近づいた。これらの結果から、Cl<sup>-</sup>は H<sup>+</sup>と一緒に蛋白質に取り込まれ、Cl<sup>-</sup>のみが蛋白質を通過すると考えることができる。

KR2 は BR と同様の光異性化反応により、Na<sup>+</sup>を細胞内から細胞外へと運ぶ。しかし、KR2 の Na<sup>+</sup>輸送メカニズムは、BR の H<sup>+</sup>輸送メカニズムと異なると考えられていて、現在検討中である。

発表当日は、BR, HR, KR2 のイオン輸送メカニズムの詳細について考察する予定である。

**【謝辞】** 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

**【参考文献】** [1] O. P. Ernst, D.T. Lodowski, M. Elstner, P. Hegemann, L. S. Brown, H. Kandori, *Chem. Rev.* 2014, 114, 126. [2] H. E. Kato, K. Inoue, H. Kandori, O. Nureki, et. al. *Nature*, 2015, 521, 48. [3] Nakatsuji, H.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2053; Nakatsuji, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362.; **1979**, 67, 329, 334; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1705. [4]. Ehara, M.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H.; *Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Elsevier Oxford, 2005; p1099. [5] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (16/12/2012).

表 2. BR の HOMO-LUMO 励起エネルギー(eV)

	SAC-CI	Exptl.
G	2.11	2.18
K	1.78	2.03
L	2.05	2.25
M	3.14	3.01
N	1.66	2.21
O	1.77	1.94

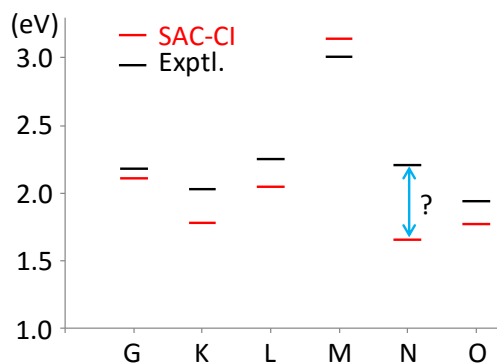


図 3. BR の励起エネルギー

表 3. HR の HOMO-LUMO 励起エネルギー(eV)

	SAC-CI	Exptl.
G	2.34	2.14
L	2.34	2.34-2.38
N	2.45	2.39
O	1.62	2.04
	2.19 <sup>(a)</sup>	

<sup>(a)</sup> OH モデルによる計算結果。

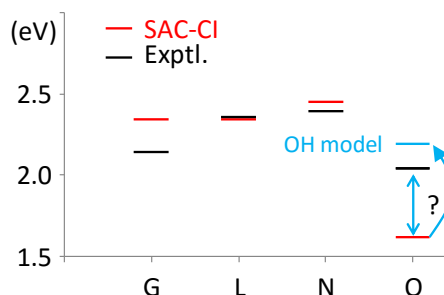


図 4. HR の励起エネルギー

# エネルギー揺らぎの制御スキームを導入した 定 pH 分子シミュレーション法の開発

(名大院・情報科学<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 京都大学・電池元素戦略ユニット<sup>3</sup>) 北村勇吉<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3</sup>

## Development of constant pH molecular simulation method with the control scheme of energy fluctuation scheme

(Graduate School of Information Sciences, Nagoya Univ<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, ESICB<sup>3</sup>)

Yukichi Kitamura<sup>1,2</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,3</sup>

### 1. 序論

溶液中の pH は、温度や圧力などと同様に溶質の組成や物性を制御するうえで重要な環境変数の 1 つであるが、一般的な分子シミュレーション手法を用いて、直接的に取り扱うことは困難である。我々は、pH 条件にตอบสนองして溶質の化学種の組成が逐次変化する分子シミュレーションを実現するために、モンテカルロ判定に用いる全エネルギーの揺らぎを制御することを目的としてガウシアンフィルターおよびエネルギー補正関数を導入した。この手続きによって溶媒分子をあらわに扱いつつ、溶質分子の平均イオン化率を効率的に評価することが可能である。本研究では、この手法をアミノ酸残基に対して適用し、実験の pH 曲線と比較した。

### 2. 理論

#### 2.1. 離散的定 pH シミュレーションアルゴリズム

定 pH 法では、酸塩基平衡 (酸解離定数  $K_a$ ) における自由エネルギー変化 ( $= (\ln 10)k_B(\text{pH} - \text{p}K_a)$ ) を用いて、プロトン化状態  $\lambda$  (プロトン化状態では 0、脱プロトン化状態では 1) を pH および局所環境に応じて変化させることで、pH を考慮した統計アンサンブルを有効的に発生させる。二状態間を離散的に遷移させる場合には、微視的な詳細つり合い関係を満たす遷移確率 (式 (1)) に従って逐次的に  $\lambda$  を決定する。

$$T(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \lambda \rightarrow \mathbf{q}', \mathbf{p}', \lambda') = \min \left[ 1, e^{-\beta[\tilde{H}^*(\mathbf{q}', \mathbf{p}', \lambda') - \tilde{H}^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \lambda)]} \right] = \min \left[ 1, e^{-\beta\Delta\tilde{H}^*} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{H}^*$  は、 $\lambda$  および pH に依存するハミルトニアン

$$\tilde{H}^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \lambda) = K(\mathbf{p}) + \lambda U_{\lambda=1}(\mathbf{q}) + (1-\lambda)U_{\lambda=0}(\mathbf{q}) + \lambda \left\{ (\ln 10)k_B T (\text{pH} - \text{p}K_a) - \Delta G^{\text{MM}} \right\} \quad (2)$$

である。また、 $\text{p}K_a$  および  $\Delta G^{\text{MM}}$  は経験的な定数項であり、それぞれ実験値、力場による評価値を事前に得ておく。これらは、化学結合の切断にともなう量子力学的寄与 (分子内ポテンシャル変化やゼロ点振動など) や分子力場依存性を相殺するために導入される。分子の配置空間サンプリングのための分子動力学 (MD) シミュレーションとプロトン化状態間を遷移させるモンテカルロ (MC) サンプリングを交互に繰り返すことによって、設定した pH 条件に依存して溶質の化学種の組成が逐次変化する分子シミュレーションが実現される。

上記のようなMDとMCを組み合わせた分子シミュレーション法として、hybrid Monte Carlo法[1]が提案されている。我々の手法は化学種のプロトン化状態を指定するパラメータ $\lambda$ をMC試行変数とした手法とみなすことができる。

## 2.2. ガウス型フィルターおよびエネルギー補正関数の導入

系の熱揺らぎはサンプリングの収束性に大きな影響をもたらす。pHに依存したエネルギー付加項は1pH単位あたり1.4 [kcal/mol] ( $=k_B T \cdot \ln 10$ ) 程度であるので、素朴に(1)式を用いてMC試行を行ったとしても系の揺らぎが大きすぎるためにエネルギー付加項の寄与が相対的に小さくなり、収束値を得るには多数回のMC試行が必要となる。そこで我々は、MC試行の判定に用いるエネルギー差 $\Delta\tilde{H}^*$ に対してガウス型フィルター関数による事前判定スキームを導入した。ガウス型の確率密度を持つフィルター関数((3)式、ここで $\sigma^2$ は分散)を用いることで、エネルギー揺らぎ幅が十分に小さい探索点( $\mathbf{q}', \mathbf{p}', \lambda'$ )によるMC試行が可能となる。

$$f(\varepsilon) = \left(1/\sqrt{2\pi\sigma^2}\right) \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2) \quad (3)$$

関係式(1)から算出される解離度の理論値と揺らぎを含んだ場合の推定値は、ガウス型フィルターを導入することによって、フィルター関数の分散の大きさ $\sigma^2$ に比例して数値的ずれを生じる。推定値と理論値とのこのずれを補正するエネルギー補正関数として次式を得た。

$$C_{\sigma^2=10k_B T}^* (\text{pH} - \text{p}K_a) = 5.012 \left(1 - \exp(0.692 \cdot (\text{pH} - \text{p}K_a))\right)^{-1.026} \quad (5)$$

## 3. 結果および考察

今回のMD実行のためにAMBER14[2]を用いた。溶質としてリジンジペプチド(Lys-Lys)1分子(図1)、溶媒としてSPC/E水分子2313分子からなる系についてNPT条件下での定pH法を適用した。リジンジペプチドにおいて算出された $\text{p}K_a$ およびモデル系(リジン1残基)の $\text{p}K_a$ (=10.34 [3])からの $\text{p}K_a$ シフトを表1にまとめた。ジペプチドのpH曲線は、全体的に低pH側にシフトし、 $\text{p}K_a$ はモデル系での $\text{p}K_a$ に比べて小さな値になった。第一段階のプロトン化が起こると、隣接する側鎖同士の間で静電的反発が増大し、第二段階のプロトン化反応が阻害されることが考えられる。この結果は、実験とも定性的に一致した[4]。このように、本手法では静電的寄与による $\text{p}K_a$ シフトを説明できる。当日は、2つのプロトン化側鎖の $\text{p}K_a$ シフトの違いやそれらの分子論的な起源について議論を行う。

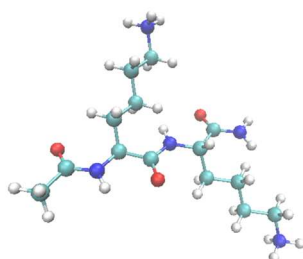


図1. リジンジペプチド

表1. リジンジペプチドの $\text{p}K_a$ および $\text{p}K_a$ シフト

$\text{p}K_{a1}$	7.58	(-2.76)
$\text{p}K_{a2}$	10.05	(-0.29)

参考文献 [1] S. Duane, A. D. Kennedy, B. J. Pendleton and D. Roweth, *Phys. Lett. B* **2**, 216 (1987).  
 [2] D.A. Case, et al., AMBER 2015, University of California, San Francisco. [3] G. Platzer, M. Okon and L. P. McIntosh, *J. Biomol. NMR* **60**, 109 (2014). [4] J. Makowska, A. Liwo, L. Chmurnyński and H. A. Scheraga, *J. Solution. Chem.* **41**, 1738 (2012).



## 2P125

### 光カチオン重合開始剤の量子化学計算による二光子吸収特性の予測と実測との対比

(旭化成\*, 産総研\*\*) ○高橋 利明\*, 鎌田 賢司\*\*

### Comparison between Theoretical Calculation and Experiment of Two-photon Absorption Properties of Photo Cationic Polymerization Initiators

(Asahi Kasei\*, AIST\*\*) ○Toshiaki Takahashi\*, Kenji Kamada\*\*

#### 【序論】

二光子吸収は、高い光強度の下で二個の光子が同時吸収される現象で、一光子では吸収の起こらない長波長の光により分子の空間選択的な励起が可能となることから、三次元空間でのイメージング、高感度蛍光分析、光線力学療法、三次元微細光造形など様々な用途が期待される。例えば、光学部材として光を制御するために盛んに研究されているメタマテリアルやフォトニック結晶などの波長以下の構造を加工するには、二光子吸収による三次元微細光造形が有効な手段の一つとなると考えられる。また他にもマイクロマシンなど微細構造の加工への展開も考えられる。二光子吸収による光造形の活用には、効率的に二光子吸収によって光重合できる感光性材料が重要になると考えられる。このような二光子吸収材料開発のための分子設計において、比較的 low コストな計算により二光子吸収特性を予測することが可能になれば、開発の加速に繋がれると考えられる。そこで、本検討では、光カチオン重合開始剤分子を対象に、どの程度の予測が可能かを明らかにすることを目的とし、Z-Scan<sup>[1]</sup>法による実測と量子化学計算による予測を比較して計算条件の検討を行った。

#### 【検討】

図1に示すトリアジン系光カチオン重合開始剤分子のジクロロメタン溶液における二光子吸収断面積を Z-Scan 法を用いて実測した。量子化学計算では Gaussian09 Rev.D を用いて、表1に示す観点で計算条件を変えながら二光子吸収断面積を計算し、その結果と実測を比較して計算条件の検討を行った。

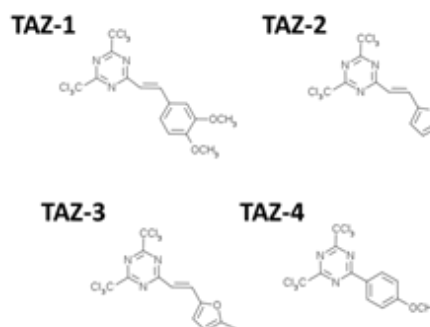


図1. トリアジン系光カチオン重合開始剤

表 1. 計算条件検討の観点

汎関数 : B3LYP、 $\omega$ B97XD、CAM-B3LYP
基底関数 : 6-31G(d)、6-31+G(d,p)、cc-pVDZ、aug-cc-pVDZ
溶媒効果 : 真空、連続誘電体近似
励起状態準位数 : $\leq 40$

【結果と考察】

実測により得られた二光子吸収断面積のスペクトルを図 2 に示す。強度の大小関係は TAZ-1 > 3 > 2 > 4 であり、ピーク波長は TAZ-3 > 1  $\approx$  2 > 4 である。B3LYP/6-31G(d)(真空、20 励起準位)の条件における計算で得られた二光子吸収断面積を図 3 に示す。TAZ-2,3 ではピークが得られず、予測として使うには精度が不十分であることがわかる。

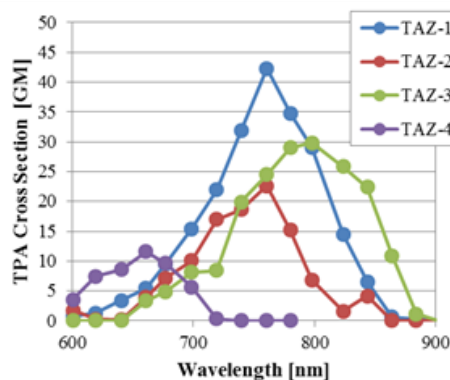


図 2. 二光子吸収断面積の実測

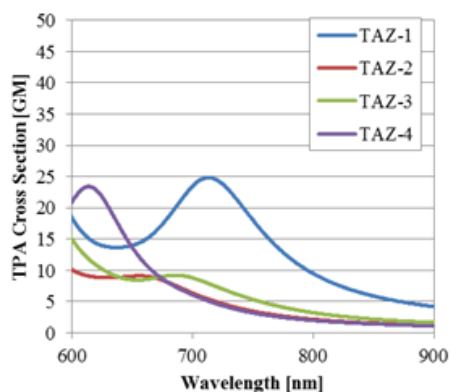


図 3. 二光子吸収断面積の計算 (B3LYP/6-31G(d))

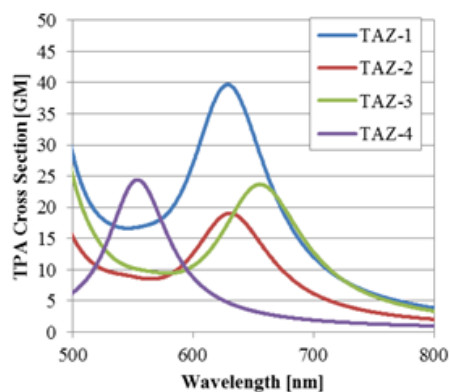


図 4. 二光子吸収断面積の計算 (CAM-B3LYP/6-31+G(d,p))

続いて、CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)(真空、20 励起準位)での結果を図 4 に示す。いずれの分子も二光子吸収断面積のスペクトルにピークが得られ、ピーク波長の相対関係も実測に近い。比較的低コストな計算でも汎関数を変えることで精度向上できることが確認できた。ただし、ピーク波長の領域が 100 nm 程度短く見積もられ、強度に関しても TAZ-4 が大きく見積もられている。当日は、溶媒効果および励起状態の準位数を変えた場合の効果を合わせて発表を行う。

【参考文献】

[1] K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino, and K. Ohta, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2003**, 20, 529

2P126

## 開殻性を持つシクロパラフェニレンの 電子構造と非線形光学特性に関する理論研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 京大化研<sup>2</sup>)

○松下尚之<sup>1</sup>、松井啓史<sup>1</sup>、高椋章太<sup>1</sup>、永海貴識<sup>1</sup>、岸亮平<sup>1</sup>、茅原栄一<sup>2</sup>、山子茂<sup>2</sup>、  
中野雅由<sup>1</sup>

Theoretical study on the relationship between the electronic structure and 3rd  
NLO property of open-shell cycloparaphenylene

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.<sup>1</sup>, Institute for Chemical Research,  
Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Naoyuki Matsushita<sup>1</sup>, Hiroshi Matsui<sup>1</sup>, Shota Takamuku<sup>1</sup>, Takanori  
Nagami<sup>1</sup>, Ryohei Kishi<sup>1</sup>, Eiichi Kayahara<sup>2</sup>, Shigeru Yamago<sup>2</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

【序】シクロパラフェニレン ( $[n]$ CPP,  $n$ : 共役するベンゼン環の個数) はベンゼン環がパラ位で環状に繋がった形状を持つ分子(Fig 1a)であり、その特異な光学的性質から活発に研究が行われている[1]。近年、山子らの研究により、この CPP がジカチオン状態において開殻性を発現することが報告された[1a]。さらに、この報告では CPP の共役環数の違いに応じてジカチオン状態の開殻性が変化することが示されており、このような電子状態の変化は光学物性に影響を与える可能性が考えられ、新しい光機能性物質の観点からも非常に興味深い。

一方、我々は量子化学により定義される開殻性の指標となるジラジカル因子  $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ,  $y = 0$ : 完全開殻,  $0 < y < 1$ : 中間開殻,  $y = 1$ : 完全閉殻) に基づき、開殻分子系が持つ特異な電子状態を解明し、開殻性と非線形光学 (NLO) 物性との相関について、「中間的な開殻性を持つ系は、閉殻系や完全開殻系に比べて顕著に大きな NLO 物性を示す」という開殻 NLO 物質の設計原理を提案した[2]。

以上のような背景を踏まえ、本研究では、CPP<sup>2+</sup>を開殻 NLO 分子系という観点から検討し、構造-特性相関を明らかにすることを目的とする。

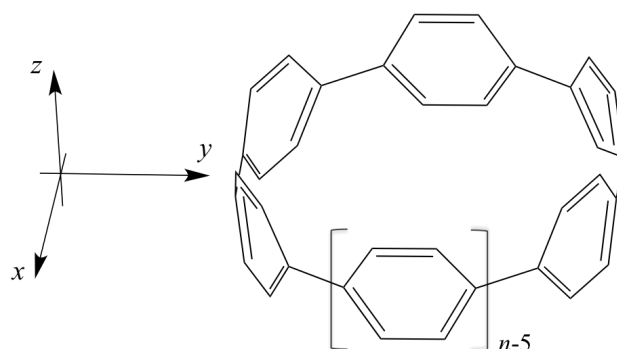


Figure 1. Model structures of  $[n]$ CPP.

【理論計算】  $[n]$ CPP,  $[n]$ CPP<sup>2+</sup> ( $n = 4 - 15$ )の各系について U(R)B3LYP/6-31G\* レベルで構造最適化を行い、種々の物性の算出は LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-31G\* レベルで行った。ジラジカル因子  $y$  は非占有自然軌道の占有数  $n_{\text{LUMO}}$  と定義し、静的第二超分極率  $\gamma$  は各方向成分について、有限場 (Finite-Field) 法を用いて算出した。以上すべての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】 共役環数に対する CPP, CPP<sup>2+</sup> のジラジカル因子  $y$  の変化を Figure 2 に示す。CPP は共役環数によらず常にジラジカル因子  $y = 0$  の完全閉殻となった。一方、CPP<sup>2+</sup> は共役環数が 6 以上で有限の  $y$  を与え開殻系となった。次に、共役環数に対する HOMO-LUMO ギャップの変化を Figure 3 に載せる。通常の  $\pi$  共役系とは異なり、CPP は共役環数が増大するに従って HOMO-LUMO ギャップが増大する一方、CPP<sup>2+</sup> は HOMO-LUMO ギャップが減少している。結果として、HOMO-LUMO ギャップが小さな領域で CPP<sup>2+</sup> は開殻性を発現しており、共役環数に対し単調に  $y$  値は増大している。以上の結果は Casado らの結果[1b]と定性的に合致する結果である。

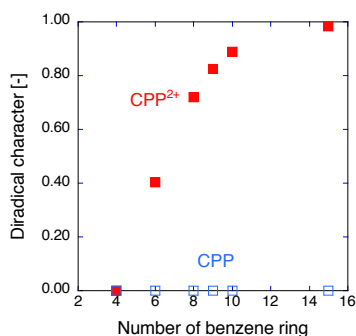


Figure 2. Size-dependences of  $y$ .

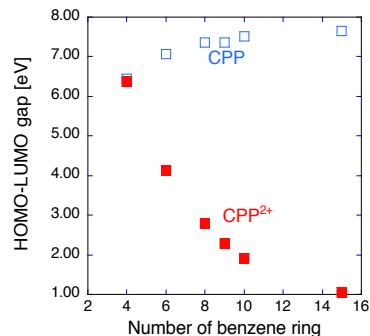


Figure 3. Size-dependences of HOMO-LUMO gap.

Table 1 に[10]CPP および[10]CPP<sup>2+</sup>の、分子レベルでの三次 NLO 特性を示す静的第二超分極率  $\gamma$  を示す。[10]CPP( $y = 0.00$ )に対して[10]CPP<sup>2+</sup>( $y = 0.89$ )は絶対値で約 90 倍という非常に大きな  $\gamma$  値を与えた。これは閉殻系よりも中間開殻系の方が高い  $\gamma$  値を持つという知見と一致しているが、その値は、同サイズで最大級の二光子吸特性 (三次 NLO 効果の一つ) を与える開殻一重項分子であるジフェナレニル化合物 IDPL[2]よりさらに一桁大きい値である。共役環数に対する  $\gamma$  の依存性やこの顕著な増大の機構等の詳細については当日報告する。

Table 1. Second hyperpolarizability of [10]CPP and [10]CPP<sup>2+</sup>

System	[10]CPP	[10]CPP <sup>2+</sup>
$\gamma_{\text{xxxx}} [\times 10^5 \text{ a.u}]$	2.08	-188

#### 【参考文献】

- [1] (a) S. Yamago et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 338–344. (b) J. Casado et al. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 3494. (c) K. Itami et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5979. (d) J. Casado et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 11683-11692. [2] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein.

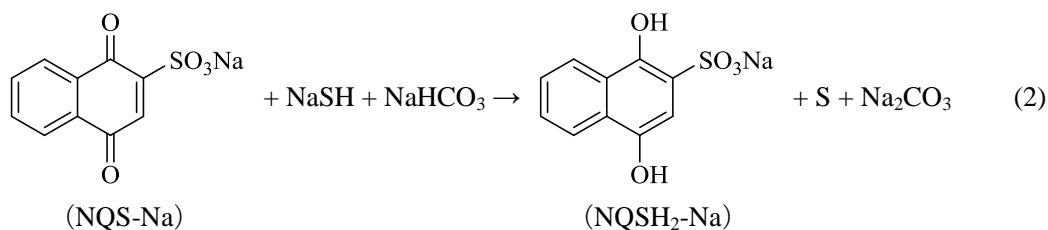
## 工業プロセスにおけるキノン化合物の酸化還元反応機構に関する理論的研究

(新日鐵住金・先端研) ○樽見望都、松崎洋市、鈴木公仁

Theoretical study on the redox reaction mechanism  
of quinone compounds in industrial processes

(NSSMC) ○Moto Tarumi, Yoichi Matsuzaki, and Kimihito Suzuki

【緒言】製鉄所コークス炉からの排出ガス中には有用なエネルギー成分の他、硫化水素等の不純物が含まれる。硫化水素を除去し固体の硫黄として回収する工業プロセスにおいて、下記の主反応からなるタカハックス法が広く利用されている<sup>[1]</sup>。



硫化水素は式(1)のようにアルカリ溶液に溶解させ、硫化水素イオンとしてガスから回収される。式(2)の通り、硫化水素イオンはアルカリ溶液に溶解している 1,4-ナフトキノン-2-スルホン酸 (NQS) 塩により酸化され単体の硫黄となり、同時に NQS は 1,4-ジヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸 (NQSH<sub>2</sub>) 塩に還元される。還元された NQSH<sub>2</sub> は式(3)の通り、プロセス中に吹込まれる酸素によって酸化され、NQS に戻り再利用されるため、触媒と呼ばれている。本研究では、式(2)、(3)の素過程を Gaussian09 を用いた量子化学計算により解析することで、式(2)と(3)の律速過程とそれぞれの反応メカニズムを明らかにした。

【律速過程の特定】式(2)および(3)の反応を素過程に分解し、それぞれの活性化エネルギーを求めた (計算条件: SMD-B3LYP/aug-cc-pVTZ//SMD-B3LYP/6-31+G(d))。その結果、式(2)と(3)のいずれも、図 1 に示す一つ目の水素原子が移動する過程が最も大きい活性化エネルギーを持つことが明らかとなった。

【電子とプロトンの移動順序】水素原子の授受では、電子とプロトンが同時に分子間を移動する場合と、電子とプロトンが段階的に分子間を移動する場合が考えられる。電子とプロトンが同時に移動する場合では、電子とプロトンが同一のルートを通じて移動する水素原子移動 (Hydrogen Atom

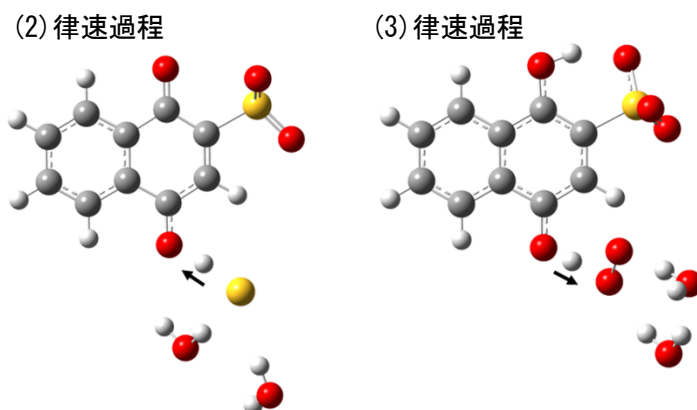


図 1 水分子付加モデルの遷移状態構造  
(矢印は水素原子の移動方向を示す)

Transfer; HAT) と電子とプロトンが別のルートを通じて移動するプロトン共役電子移動 (Proton Coupled Electron Transfer; PCET) の二種類に分類できる<sup>[2]</sup>。また、電子とプロトンが段階的に分子間を移動する場合には、電子が先行して移動する場合と、プロトンが先行して移動する場合が想定される。式(2)および(3)の律速過程は、電子は $\pi$ 軌道を通じて移動し、プロトンは $\sigma$ 軌道間を移動すると考えられるため、電子とプロトンが同時に移動する場合には、PCET になると考えられる。それぞれの律速過程において、①PCET、②電子先行、③プロトン先行での、エネルギー変化を図2にまとめた。相対エネルギーは反応物のエネルギーの和を基準としている。図2において、白抜き、破線で示した結果が、水の溶媒効果を SMD モデルによってのみ取り入れた時の結果である。いずれの反応においても、プロトンが先行して移動した時の中間体は非常に不安定であるため、プロトン先行型の反応は進行しないものと考えられる。また、式(3)の律速過程では PCET における遷移状態が、電子先行における中間体よりも安定であり、PCET が優先して生じると考えられる。一方、式(2)の律速過程では、PCET における遷移状態と電子先行における中間体のエネルギーが拮抗しており、いずれのパスで反応が進行するか判断することが困難である。したがって、溶媒である水分子を露わに取り扱った水分子付加モデルで、PCET と電子先行について計算した結果を、図2に塗りつぶし、実線で示している。水分子付加モデルでは、式(2)の律速過程においても PCET が有利であることが明らかとなった。

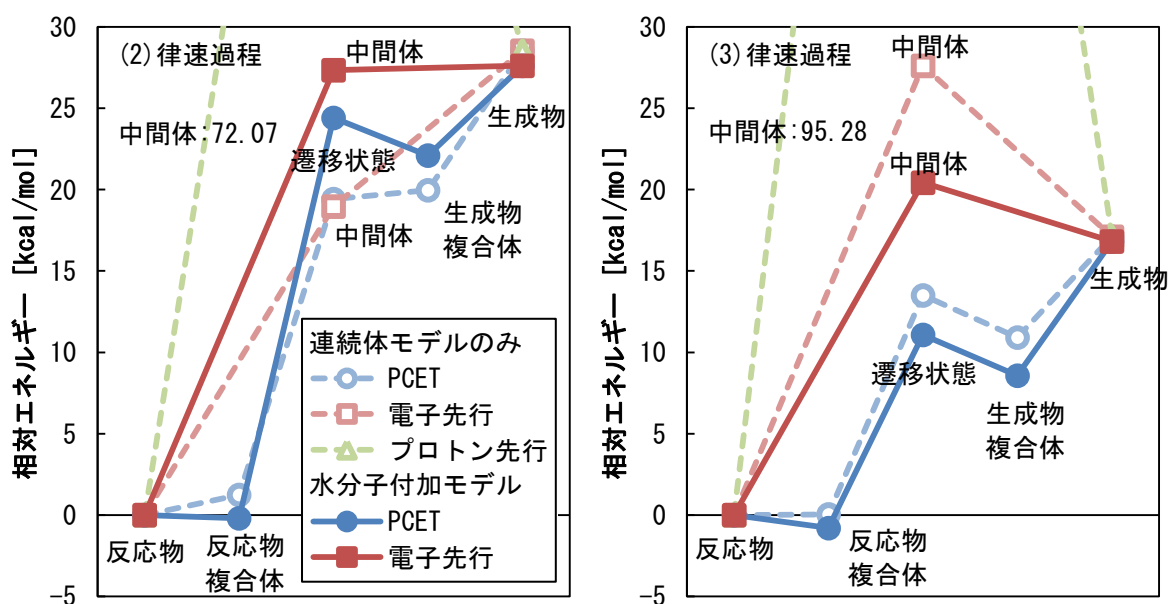


図2 律速過程におけるエネルギー変化

**【遷移状態と電子先行中間体の解析】**遷移状態での電荷の偏りとプロトンの位置を解析した結果、いずれの律速過程も電子は過剰に移動しているが、プロトンは十分に移動していないことが明らかとなり、式(2)と(3)の律速過程で遷移状態の特徴は類似していることが分かった。一方、電子先行の中間体のプロトンの電荷に着目すると、式(3)の律速過程のプロトンの方が、正電荷が大きく酸性度が高いことが明らかとなった。そのため、式(3)の律速過程においては電子先行中間体（プロトン移動前）より遷移状態（プロトン移動途中）がより大きく安定化していると考えられる。

**【参考文献】**[1] K. Izutsu, Y. Tsuru, H. Uchida, and M. Ito, *The Aromatics*, **28**, 162 (1976). [2] J. M. Mayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **55**, 363 (2004).

## スチルベン誘導体の光反応ダイナミクスに関する理論的研究

(北大院・総合化学<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>)○山本梨奈<sup>1</sup>、原渕祐<sup>2</sup>、前田理<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>Theoretical study of photoreaction mechanism  
and dynamics of stilbene derivatives(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>)○Rina Yamamoto<sup>1</sup>, Yu Harabuchi<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

## 【研究背景】

スチルベンは、紫外光照射により *cis* 体から *trans* 体への異性化及び環化反応を示す基礎的な分子であり、光ナノデバイスへの応用を目指し、実験・理論を問わず様々な研究がなされている。分光実験により、スチルベンは *cis* 体励起後、超高速で失活し、*cis* : *trans* : 環化体 = 55 : 35 : 10 で異性化することが示された[1]。また理論研究からその詳細な機構が明らかになってきている[2]。近年、図 1a に示すメチル基で置換されたジメチルスチルベンでも同様の光反応が起こることが示された。時間分解蛍光スペクトルの実験から[3]、スチルベンとジメチルスチルベンの蛍光過程は、2つの異なる波長の過程に分類され、メチル基が付くことで、励起状態での反応ダイナミクスが大幅に変わることが示唆されている[3]。また、図 1b-d に示すフェニル環の一つの水素がアミノ基で置換された *trans*-アミノスチルベン誘導体についての実験では、二重結合・CN 結合の回転を阻害する構造の導入により蛍光量子収率を制御可能であることと、特定の誘導体において顕著な溶媒依存性が示唆されている[4]。一方で、計算コストの限界から現在までにジメチルスチルベン・アミノスチルベンの光励起過程に対する理論研究は行われておらず、その詳細な機構は議論されてこなかった。

## 【計算詳細】

本研究では、まずジメチルスチルベンに対してポテンシャル曲面の解析と spin-flip (SF)-TDDFT[5]に基づく分子動力学(MD)シミュレーションを行い、スチルベンの結果との比

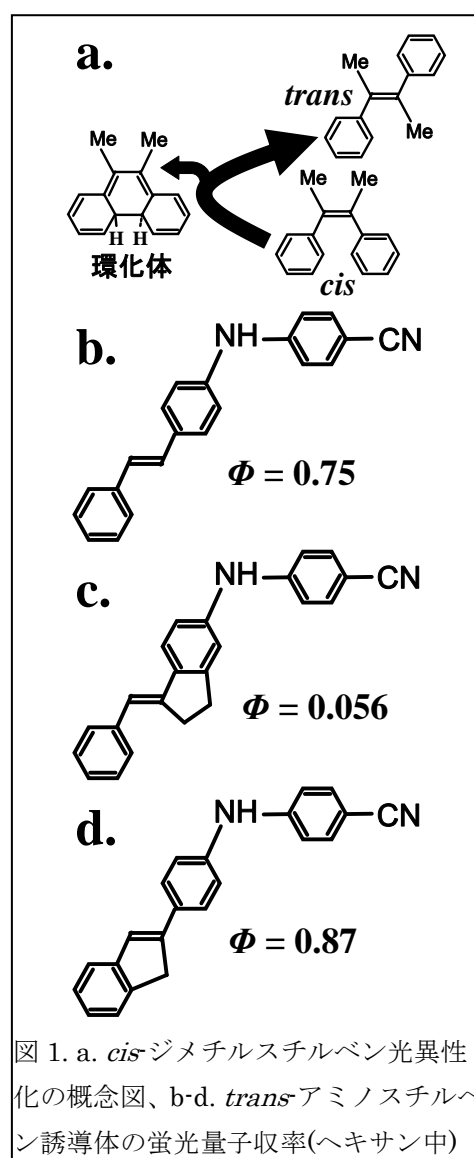


図 1. a. *cis*-ジメチルスチルベン光異性化の概念図、b-d. *trans*-アミノスチルベン誘導体の蛍光量子収率(ヘキサン中)

較による置換基の効果と反応ダイナミクスの違いの解明を目指した。また、アミノスチルベンに対しては、当研究室で開発中の円錐交差自動探索法と遷移状態探索手法[6]を併用し、ポテンシャル曲面の解析を行った。同じ置換基を持ち骨格が異なる分子同士を比較することで、その光励起過程における蛍光量子収率の骨格依存性の解明を目指した。また PCM により、実験的に示唆された溶媒依存性についても検討した。

## 【結果】

*cis*-ジメチルスチルベンの最急降下経路は、メチル基の重さの効果のためにスチルベンと比べより環化へ向かうことがわかった。MD 計算の結果においても励起後多くの古典軌道が初期の運動において環化方向へ向かい、実験と同様に短寿命で交差に到達する描像が得られた。励起状態における構造最適化計算では、環化体の極小構造と円錐交差構造は非常によく似た構造となったが、*cis* と *trans* の中間の *twist* 領域に存在する極小構造と円錐交差構造の構造は大きく異なることがわかった。このことから、ジメチルスチルベンでは、*twist* 側の極小構造に到達した分子は、 $S_0/S_1$ -の円錐交差に到達しにくいことが予想される。MD 計算では *twist* の領域へ向かう古典軌道も得られたが交差に到達するものはわずかであり、実験により報告されている *twist* 状態の長寿命が理論計算で裏付けられた[7]。これらの結果は、スチルベンの MD 計算で得られた多くの古典軌道が *twist* 側に進み短寿命であったこと、一方で環化方向では長寿命で交差に到達していたこととは対照的な結果である[2]。

アミノスチルベン誘導体については図 1b-d の 3 種類の分子について解析を行った。図 1c、d の分子は、スチルベンでみられた *twist* 領域の円錐交差に関連する炭素-炭素二重結合付近の回転を阻害する骨格を持つ。計算結果から、図 1c では *twist* 領域の円錐交差が不安定化しないことが示された。一方で、図 1d では二重結合周りの回転の阻害により円錐交差領域が大きく不安定化し、無輻射失活過程が抑制されることが明らかとなった。また、このことが、実験的に図 1d の構造が高い蛍光量子収率を持つ機構であることを突き止めた。また図 1d の分子について、アセトニトリル中では溶媒効果により、気相中では不安定な円錐交差領域が安定化され、蛍光量子収率が下がることを突き止めた。

当日は、ジメチルスチルベン光異性化ダイナミクスに加え、*trans*-アミノスチルベン誘導体の光励起過程における骨格依存性と蛍光量子収率溶媒依存性について議論する。

## 【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).
- [2] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 11987 (2014).
- [3] F. Berndt, A.L. Dobryakov, M. Quick, R. Mahrwald, N.P. Ernsting, D. Lenoir, S.A. Kovalenko, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).
- [4] J.S. Yang, K.L. Liau, C.M. Wang, C.Y. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12325 (2004).
- [5] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).
- [6] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.*, *in press*.
- [7] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, T. Taketsugu, *submitted*.



## 2P129

ゲルマノンの Ge=O 結合上での  $\sigma$  結合開裂反応機構に関する理論研究  
(神奈川大学・理) ○伊藤知慶, 松原世明

### Theoretical study of the reaction mechanism of the $\sigma$ -bond cleavage on the Ge=O bond of germanone (Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 安定なケトン ( $R_2C=O$ ) に対し、シラノン ( $R_2Si=O$ ) やゲルマノン ( $R_2Ge=O$ ) は不安定なためこれまで単離されなかった。しかしながら、玉尾らは、置換基を工夫することで安定化することに成功し、2012年、世界で初めてゲルマノンを合成・単離した<sup>1)</sup>。X線回折による構造解析の結果から、中心の Ge は三配位であり、ゲルマニウム周りの結合角の和が  $360^\circ$  であることが明らかになった。また、ゲルマノンの Ge=O は極度に分極しているため、ケトンの場合には起こらない反応が容易に起こる。例えば、 $H_2O$  との反応では、室温で素早く  $H_2O$  の O-H 結合が Ge=O へ付加し、ゲルマンジオールが生成する。ゲルマノンの性質と反応性に関しては量子化学計算によっても解析されているが<sup>2,3)</sup>、Ge=O 上でどのように結合開裂が起こるのか反応機構の詳細は明らかにされていない。本研究では、量子力学的手法および分子動力学法を用い Ge=O 上での  $\sigma$  結合開裂の反応機構の解析を行った。

【計算方法】 ゲルマノンには  $Ph_2Ge=O$ 、基質には  $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $BH_3$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$  モデル分子を用いた。反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は B3LYP レベルで行った。基底関数は、ゲルマノンの Ph 基に 6-31G\*、それ以外は aug-cc-pVTZ を用いた。反応座標は IRC 計算により確認した。また、QM-MD 法<sup>4)</sup>によって反応のシミュレーションを行った。構造やエネルギープロフィールが再現されることを確認し、Ph 基を H 原子で置き換え、QM-MD シミュレーションのエネルギー計算は HF/6-31G\* レベルで行った。シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし 100 ps 行った。

【結果と考察】 基質が  $H_2O$  の場合の結果を図 1 に示す。Ge=O は大きく分極しているため、まず、Ge 原子に  $H_2O$  酸素が配位して中間体 **2** を生成する。中間体 **2** では、図 2 に示すように、 $H_2O$  酸素が非共有電子対を Ge の s 軌道性が強い空の軌道に供与することで相互作用していることが分かった。その相互作用エネルギーは 8.9 kcal/mol

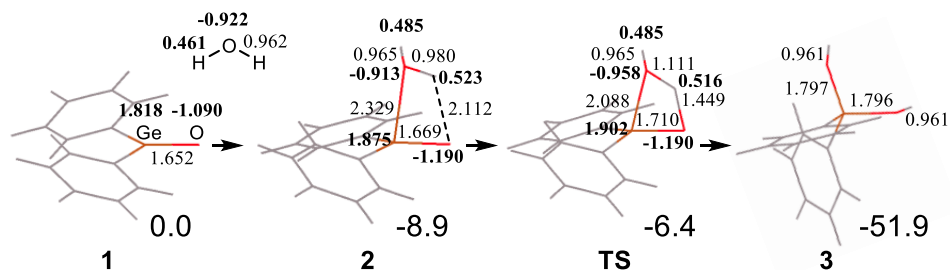


図 1. ゲルマノンと  $H_2O$  の反応の最適化構造(Å)、NBO 電荷(e)、相対エネルギー(kcal/mol)

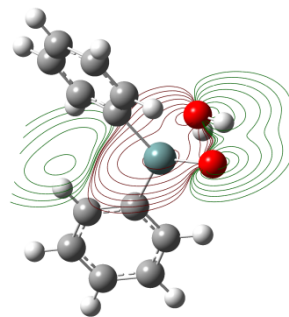
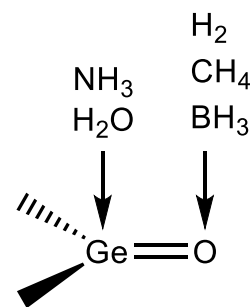


図 2. 中間体 **2** の Ge と  $H_2O$  酸素の相互作用を示す分子軌道

だった。この相互作用により、 $\text{H}_2\text{O}$  水素の電子が  $\text{H-O-Ge-O}$  結合を經由して  $\text{Ge=O}$  酸素に移動することが分かった。その結果、 $\text{H}_2\text{O}$  水素と  $\text{Ge=O}$  酸素はそれぞれより大きく正と負に帯電し、 $\text{H}_2\text{O}$  水素がプロトンとして  $\text{Ge=O}$  酸素に引き抜かれる。同じく非共有電子対を持つ  $\text{NH}_3$  の場合も、同様にして反応が起こる。 $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{NH}_3$  の場合、基質がもう 1 分子寄与して  $\text{Ge=O}$  酸素へのプロトン移動を仲介するとエネルギー障壁はさらに小さくなり反応はより容易になることが分かった。



一方、空の軌道を持つ  $\text{BH}_3$  の場合は、B 原子がまず  $\text{Ge=O}$  酸素に配位し(図 3)、その後、B-H 水素が H として Ge 原子に引き抜かれる。この際、 $\text{Ge-O-B-H}$  結合を經由して B-H 水素に電子が移動する。 $\text{BH}_3$  の場合は、エネルギー障壁は存在せず反応はダウンヒルであることが分かった。また、

図 3. 反応の際、基質が先に相互作用するサイト

$\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  の場合は、 $\text{Ge=O}$  に配位することができないため H 原子の 1 つが最初に  $\text{Ge=O}$  酸素と相互作用し(図 3)、その後 H-H または C-H 結合開裂が起こる。いずれの場合も H 原子はプロトンとして  $\text{Ge=O}$  酸素に引き抜かれる。

$\text{Ge=O}$  に配位することができない  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  の場合、反応のエネルギー障壁は大きい。このように、いずれの基質の場合も

ヘテロリティックに結合が開裂し、基質の  $\text{Ge=O}$  への配位の重要であることが示された。

さらに、 $\text{H}_2\text{O}$  の場合について、QM-MD 法によって熱運動を考慮して解析を行った。熱運動を考慮しても  $\text{H}_2\text{O}$  酸素の Ge への配位は維持され、図 4(A)に示すように、運動エネルギーは  $\text{H}_2\text{O}$  酸素に多く集中していることが分かった。反応が起こる直前は、特に  $\text{H}_2\text{O}$  酸素に運動エネルギーが集中して  $\text{Ge}^2\text{-O}^3$  の伸縮振動が激しくなり、反応の際は、 $\text{Ge}^2\text{-O}^3$  の距離が最も短くなる(図 4(B))。また、この発熱反応の際生じたエネルギーは、 $\text{H}_2\text{O}$  酸素の運動エネルギーに変換され消失する。このように、 $\text{H}_2\text{O}$  酸素の Ge への配位が重要であるとともに、実際に反応が起こる際は  $\text{H}_2\text{O}$  酸素の運動が鍵を握っていると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **4**, 361–365 (2012).
- 2) A. K. Jissy, S. K. Meena, A. Datta, *RSC Adv.*, **3**, 24321–24327 (2013).
- 3) K. K. Pandey, *Comp. Theor. Chem.*, **1073**, 20–26 (2015).
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138–142 (2007).

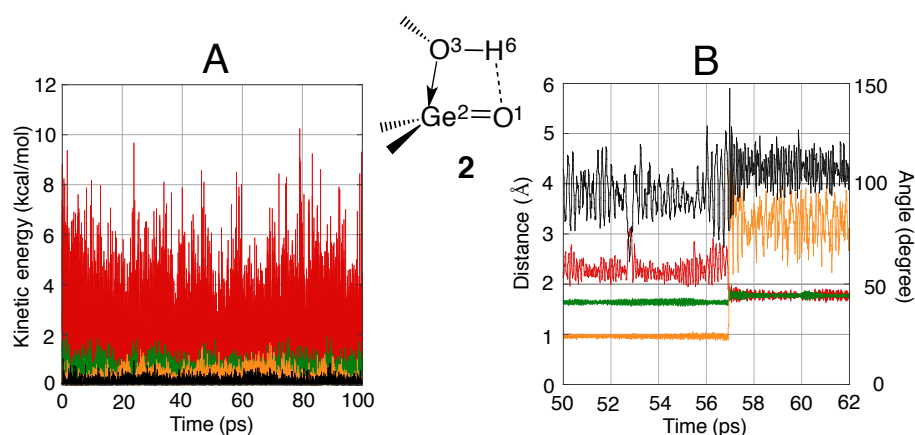


図 4. 300 K における **2** の運動エネルギーの経時変化(A)と 1600 K における **2** の構造パラメータの経時変化(B). A において、黒色： $\text{Ge}^2$ 、橙色： $\text{O}^1$ 、緑色： $\text{H}^6$ 、赤色： $\text{O}^3$ . B において、黒色： $\angle \text{O}^3\text{-Ge}^2\text{-O}^1$ 、橙色： $d(\text{O}^3\text{-H}^6)$ 、緑色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^1)$ 、赤色： $d(\text{Ge}^2\text{-O}^3)$ .

## 2P130

### 大腸菌由来のグルタミン酸デカルボキシラーゼにおける 分子内アルジミンから分子外アルジミンへの転換過程に関する DFT 計算

(三重大院工) ○三谷 昌輝

#### Density functional study on conversion process from internal aldimine to external aldimine in glutamate decarboxylase from *Escherichia coli*

(Mie Univ.) ○Masaki Mitani

【序】大腸菌において、生育環境が酸性になると脱炭酸反応によりプロトンを消費して酸性度を緩和する、5つの耐酸性機構 (AR1~AR5) が知られている [1]。AR2~AR5 はピリドキサール 5'-リン酸 (PLP) 依存の脱炭酸酵素と対向輸送体から構成されており、AR2 の脱炭酸酵素 (GadB) は L-グルタミン酸 (Glu) から二酸化炭素と  $\gamma$ -アミノ酪酸 (GABA) を生成する反応を触媒する。一般に、PLP 依存酵素の反応機構として、分子内アルジミンから分子外アルジミンへの転換により、PLP のピリジン環と垂直に配向する基質アミノ酸の  $C_{\alpha}$  の結合が解離すると考えられている (図 1)。

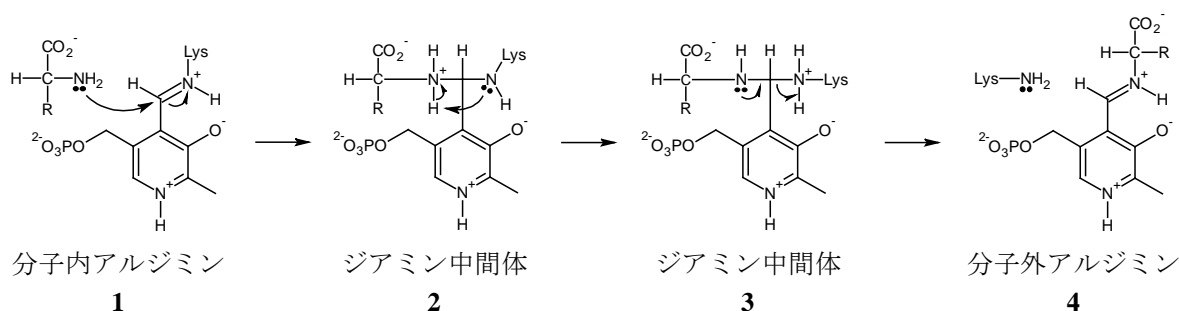


図 1. 分子内アルジミンから分子外アルジミンへの転換反応

しかしながら、阻害剤が結合した酵素の X 線構造は報告されているが [2]、GadB の反応機構の詳細は不明である。本研究では、分子内アルジミンと分子外アルジミン及びその間に存在するジアミン中間体の安定構造を密度汎関数計算により決定し、相対安定性から反応機構を検討した。

【計算】GadB の X 線構造は pH = 7.6 (PDB ID: 1PMO) 及び 4.6 (PDB ID: 1PMM) での構造が報告されており [2]、酵素活性を示す 1PMM 構造では反応活性部位に阻害剤の酢酸イオンが結合している (図 2)。酢酸イオンの結合位置は Glu の側鎖の結合位置と対応すると考えられるので、1PMM 構造から PLP と周辺のアミノ酸 26 残基を取り出し、ペプチド結合を水素原子で終端してモデル分子とした。PLP のピリジン環の窒素と Asp234 の側鎖の酸素は水素結合しており、ピリジン環がプロトン化している構造  $X_{\text{Pyr}}$  と Asp234 がプロトン化している構造  $X_{\text{Asp}}$  を検討した ( $X = 1, 2, 3, 4$ )。

密度汎関数計算には B3LYP 汎関数を用い、基底関数には 6-31G\* を適用した。構造最適化は、各アミノ酸主鎖の原子 (N,  $C_{\alpha}$ , C) を X 線構造の位置に固定して実行した。

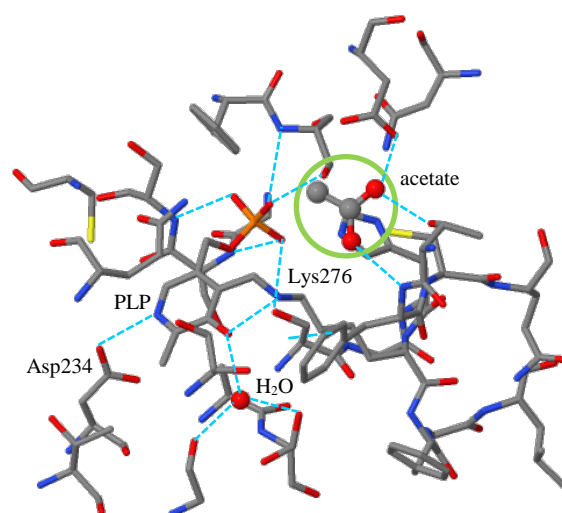


図 2. GadB の反応活性部位の X 線構造

【結果】1~4の安定構造のそれぞれについて、幾つかの異性体の最適化構造が得られた。最安定な構造について、ピリジン環がプロトン化している場合の最適化構造を図3に、相対エネルギー及び結合の生成・解離が起きる炭素(PLP)と窒素(Glu, Lys276)の原子間距離を表1に示す。分子内アルジミンでは1<sub>Py</sub>は1<sub>Asp</sub>より約1 kcal/mol不安定で、ジアミン中間体では2<sub>Py</sub>と3<sub>Py</sub>は2<sub>Asp</sub>と3<sub>Asp</sub>より約2 kcal/mol安定で、分子外アルジミンでは4<sub>Py</sub>は4<sub>Asp</sub>より約1 kcal/mol安定である。1~4に対して、プロトン化状態の違いはPLP-Glu及びPLP-Lys276の結合に大きな影響は与えない。

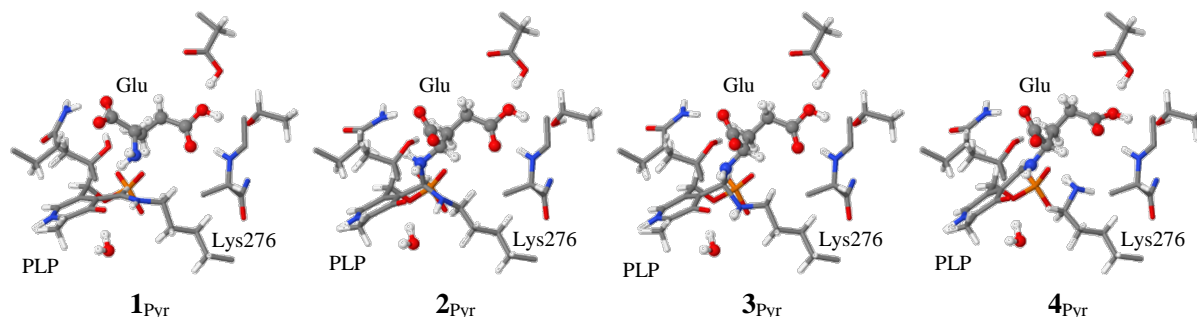


図3. 分子内アルジミン、ジアミン中間体、分子外アルジミンの最適化構造

表1. 分子内アルジミン、ジアミン中間体、分子外アルジミンの相対エネルギーと原子間距離

モデル	$E_{tot}$ (Hartree)	$E_{rel}$ (kcal/mol)	PLP-Glu (Å)	PLP-Lys (Å)
1 <sub>Py</sub>	-11683.815118	0.94	3.908	1.304
1 <sub>Asp</sub>	-11683.816609	0.00	3.979	1.308
2 <sub>Py</sub>	-11683.814253	1.48	1.557	1.423
2 <sub>Asp</sub>	-11683.810489	3.84	1.557	1.425
3 <sub>Py</sub>	-11683.818660	-1.29	1.398	1.605
3 <sub>Asp</sub>	-11683.815160	0.91	1.400	1.605
4 <sub>Py</sub>	-11683.816885	-0.17	1.302	3.375
4 <sub>Asp</sub>	-11683.815710	0.56	1.304	3.388

2 → 3の反応過程ではGluのアミノ基の水素がLys276のアミノ基の窒素へ移動するが、これまでに、直接移動するのではなく、水分子を介して移動する、または、PLPのピリジン環の酸素を経由して移動する、という機構が提案されている。Gluのアミノ基からPLPの酸素へプロトン移動した構造5と5の構造でGluのアミノ基の水素が反転した構造6について、ピリジン環がプロトン化している場合の最適化構造を図4に示す。相対エネルギー(kcal/mol)は、それぞれ、 $E_{rel}$  = 8.50(5<sub>Py</sub>), 8.40(5<sub>Asp</sub>), 8.13(6<sub>Py</sub>), 7.54(6<sub>Asp</sub>)である。

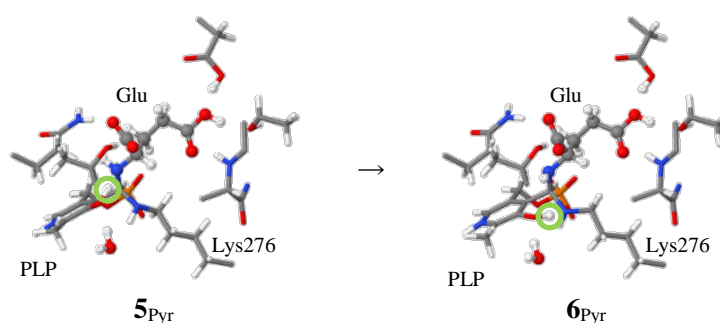


図4. GluからLys276へのプロトン移動における中間体の最適化構造

[1] B. Zhao, W. A. Houry, *Biochem. Cell Biol.*, **88**, 301-314 (2010).

[2] G. Capitani, D. De Biase, C. Aurizi, H. Gut, F. Bossa, M. G. Grütter, *EMBO J.*, **22**, 4027-4037 (2003).

## 2P131

### A 型インフルエンザウイルスの M2 チャンネルにおける His37 のプロトン化構造に関する DFT 計算

(三重大院工) ○稲井 拓也、三谷 昌輝

#### Density functional study on protonated structures of His37 in M2 channel of influenza A virus

(Mie Univ.) ○Takuya Inai, Masaki Mitani

【序】インフルエンザウイルスは、M2 チャンネルがウイルスの外側から内側へプロトンを移動し、ウイルス内部が酸性化することにより RNA を放出して増殖する。

図 1 は M2 チャンネルの X 線構造 (PDB code: 3LBW) [1]で、上と下がウイルスの外側と内側に対応している。M2 チャンネルは 4 本鎖で構成され、イオン透過経路に 6 個の水分子 (Entry cluster)、4 個の His (His-box)、2 個の水分子 (Bridging cluster)、4 個の Trp (Trp-basket) が並んでいる。Entry cluster と His37 及び His37 と Bridging cluster は水素結合しており、3 個の His37 がプロトン化すると His37 から Bridging cluster へプロトンが移動すると考えられているが、プロトンの移動機構の詳細は不明である。本研究では、1~3 個の His37 がプロトン化した構造とその安定性の検討を研究目的とした。

【計算】3LBW の X 線構造から Ala34-Ile35-Leu36-His37-Leu38-Ile39-Leu40-Trp41 の 4 量体を抜き出し、Entry cluster と Bridging cluster の 8 個の水分子を加えてモデル分子とした。X 線構造は G34A の変異型であるため Ala を野生型の Gly に戻し、Ile と Leu の側鎖はプロトン移動に寄与しないため Gly に変えた (Gly-Gly-Gly-His-Gly-Gly-Gly-Trp)。計算方法は B3LYP 密度汎関数法と 6-31G\* 基底関数を用い、アミノ酸主鎖の原子 (N, C $\alpha$ , C) は X 線構造の位置で固定して構造最適化を行った。

図 1 の A 鎖~D 鎖の His37 を HisA, HisB, HisC, HisD とし、HisA~HisD と水素結合する Entry cluster の水分子を W<sub>A</sub>, W<sub>B</sub>, W<sub>C</sub>, W<sub>D</sub> とする。Entry cluster 上部の水分子を W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> とし、Bridging cluster の水分子を W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> とする。Bridging cluster は W<sub>3</sub> の水素が W<sub>4</sub> の酸素を向く構造 H(W<sub>3</sub>)-O(W<sub>4</sub>)と W<sub>4</sub> の水素が W<sub>3</sub> の酸素を向く構造 O(W<sub>3</sub>)-H(W<sub>4</sub>)を検討した。His37 へのプロトン移動経路は W<sub>1</sub>→W<sub>A</sub>→HisA, W<sub>2</sub>→W<sub>B</sub>→HisB, W<sub>2</sub>→W<sub>C</sub>→HisC, W<sub>1</sub>→W<sub>D</sub>→HisD の 4 通りが考えられる。W<sub>1</sub> または W<sub>2</sub> にプロトンが付加してプロトン移動した際に可能な、His37 のプロトン化構造を全て決定した。2 個及び 3 個の His37 がプロトン化した構造は、1 個及び 2 個の His37 がプロトン化した構造で最安定な構造にプロトンが付加するものとした。

【結果】Entry cluster に 1 つ目のプロトンが付加した構造は W<sub>1</sub> と W<sub>2</sub> の間にプロトンが位置しており、O(W<sub>3</sub>)-H(W<sub>4</sub>)の **1b** と H(W<sub>4</sub>)-O(W<sub>3</sub>)の **1a** のエネルギー差は 0.54 kcal/mol で、等エネルギー的である。**1a** 及び **1b** の O(W<sub>1</sub>)-H<sup>+</sup>と H<sup>+</sup>-O(W<sub>2</sub>)の原子間距離は 1.106 Å と 1.346 Å 及び 1.310 Å と 1.128 Å であり、プロトンは **1a** では W<sub>1</sub> に **1b** では W<sub>2</sub> に結合している。

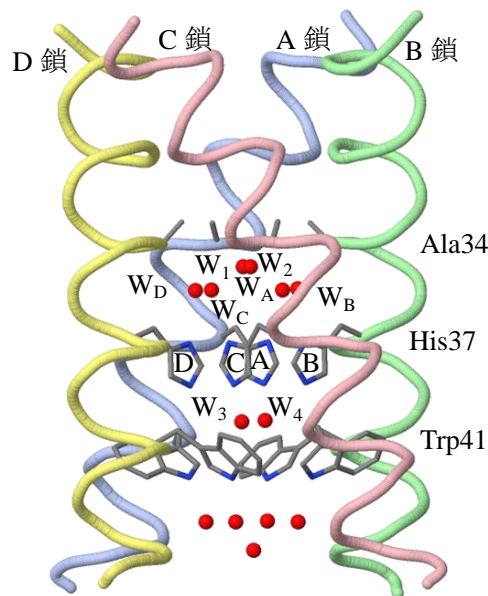


図 1. A 型インフルエンザウイルスの M2 チャンネルの X 線構造

1 個及び 2 個の His37 がプロトン化した構造の相対エネルギーを表 1 及び表 2 に示す。2a ~ 2d と 2e ~ 2h はそれぞれ 1a と 1b から得られた構造であり、3a ~ 3e と 3f ~ 3j はそれぞれ 2a と 2f から得られた構造である。1 個の His37 がプロトン化した場合、H(W<sub>3</sub>)-O(W<sub>4</sub>)の構造では 2a が 2b, 2c, 2d より 2.3 kcal/mol 以上安定で、O(W<sub>3</sub>)-H(W<sub>4</sub>)の構造では 2f が 2e, 2g, 2h より 1.3 kcal/mol 以上安定である。2 つの最安定構造 2a と 2f のエネルギー差は 0.25 kcal/mol で、等エネルギー的である。2 個の His37 がプロトン化した場合、H(W<sub>3</sub>)-O(W<sub>4</sub>)の構造では 3c が 3a, 3b, 3d, 3e より 2.8 kcal/mol 以上安定で、O(W<sub>3</sub>)-H(W<sub>4</sub>)の構造では 3g が 3f, 3h, 3i, 3j より 2.2 kcal/mol 以上安定である。2 つの最安定構造 3c と 3g のエネルギー差は 0.77 kcal/mol で、等エネルギー的である。

表 1. 1 個の His37 がプロトン化した構造の相対エネルギー

モデル	His37 の プロトン化	$E_{rel}$ (kcal/mol)	モデル	His37 の プロトン化	$E_{rel}$ (kcal/mol)
2a	HisA	0.00	2e	HisA	1.99
2b	HisB	3.35	2f	HisB	0.25
2c	HisC	5.77	2g	HisC	2.23
2d	HisD	2.30	2h	HisD	1.62

表 2. 2 個の His37 がプロトン化した構造の相対エネルギー

モデル	水と His37 の プロトン化	$E_{rel}$ (kcal/mol)	モデル	水と His37 の プロトン化	$E_{rel}$ (kcal/mol)
3a	W <sub>1</sub> , HisA, HisB	4.56	3f	W <sub>1</sub> , HisB, HisA	4.31
3b	W <sub>1</sub> , HisA, HisC	3.59	3g	W <sub>1</sub> , HisB, HisD	0.00
3c	W <sub>1</sub> , HisA, HisD	0.77	3h	W <sub>2</sub> , HisB, HisA	3.50
3d	W <sub>2</sub> , HisA, HisB	4.92	3i	W <sub>2</sub> , HisB, HisD	2.22
3e	W <sub>2</sub> , HisA, HisC	4.63	3j	W <sub>2</sub> , HisB, HisC	3.75

1 個及び 2 個の His37 がプロトン化した構造で、最安定な最適化構造を図 2 に示す。1 個の His37 がプロトン化した構造について、His にプロトン化した水素と水分子の水素結合距離は、2a では 1.572 Å、2f では 1.575 Å であり、水分子と水分子及び水分子と他の His の水素結合距離より短い。2 個の His37 がプロトン化した構造について、2a と 3c 及び 2f と 3g で W<sub>C</sub>の向きが変化しており、W<sub>C</sub> と HisC の水素結合距離は、2a の 1.871 Å から 3c の 1.790 Å に、2f の 1.856 Å から 3g の 1.783 Å に短くなり、水素結合が強くなっている。

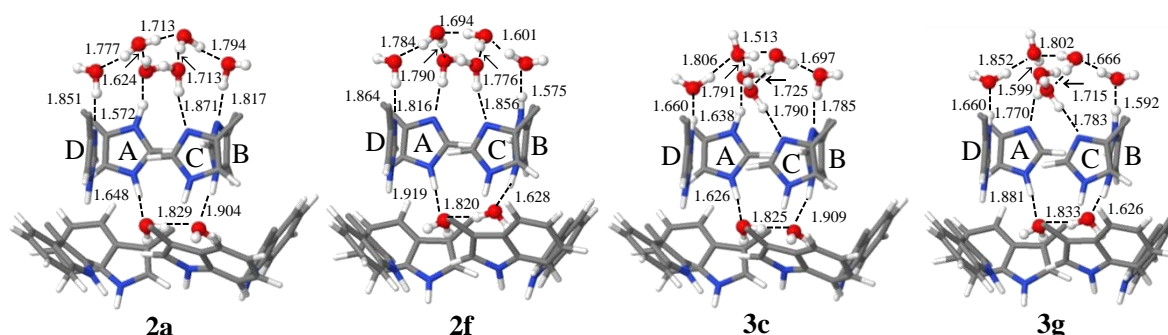


図 2. 1 個及び 2 個の His37 がプロトン化した最適化構造と水素結合距離 (Å)

発表当日は、3 個の His37 がプロトン化した構造とその詳細も併せて報告する。

2P132

## 開殻分子に対する半経験的分子軌道法の評価と改善

(広島市大院・情<sup>1</sup>, 阪大院基礎工<sup>2</sup>)

○齋藤徹<sup>1</sup>, 北河康隆<sup>2</sup>, 鷹野優<sup>1</sup>

### Assessment and modification of semi-empirical molecular orbital theory for open-shell systems

(Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University,<sup>1</sup> Graduate School of  
Engineering Science, Osaka University<sup>2</sup>)

○Toru Saito<sup>1</sup>, Yasutaka Kitagawa<sup>2</sup>, Yu Takano<sup>1</sup>

#### 【序】

軌道が(擬)縮退した開殻電子状態を持つ分子(開殻分子)の計算には、スピン非制限密度汎関数理論(UDFT)が計算精度と計算コストのバランスの良さから広く用いられており、QM/MM法による金属酵素をはじめとする触媒の反応機構の研究も盛んである。反応基質の取り込みから放出までの反応の時間変化を追跡するためには、QM/MM-MD法が必須となるが、DFTの計算量の多さから長時間のシミュレーションは実質計算不可能である。開殻分子を対象とする場合はDFT計算を既存の半経験的分子軌道計算で代用することが多々見られるが、開殻分子の場合は注意が必要である。既存の半経験的分子軌道法が開殻電子状態を正しく記述することを目的として設計されてこなかったためである。

#### 【研究目的・計算】

我々は既存の半経験的分子軌道法のパラメータを再設計することにより開殻分子の計算にも適用可能にすることを目的としているが、本研究ではその第一段階として基本となる4つの元素(H, C, N, O)のみの最適化を行った。具体的には、遷移金属元素を含む70種の元素のパラメータが最適化されているPM6 [1]に着目し、H, C, N, Oの電子構造に関するパラメータ( $U$ ,  $\beta$ ,  $\zeta$ )及び分子構造に関するパラメータ(diatom core-core parameters)(合計43個)を最適化した。主にメチレンやベンザインといったベンチマーク計算に頻用されるビラジカル種[2]及び開殻分子の構造、一重項-三重項エネルギー差からなるトレーニングセットをパラメータの再設計に使用した。また、通常分子の計算に対する精度を維持するためにGrimmeらによって提案されたGMTKN30データベース[3]のうち、半経験的分子軌道法の手法間(AM1, PM3, PM6)で特に大きな差の見られる5つのサブセット(MB08-165, W4-08, BSR36, G2RC, WATER27)もトレーニングセットに加えた。参照値はUB3LYP/6-31G\*レベルで求め、計算にはGaussian 09を使用した。通常PM6と区別するために本研究でパラメータセットを修正したものを以下

rPM6 とする。

### 【結果・考察】

図1に示すように、得られた rPM6 は GMTKN30 データセットに関して従来の PM6 を改善することがわかる。この要因としては、PM6 が非常に大きな平均絶対誤差(124.4 kcal/mol)を与える M08-165 をトレーニングセットに加えたことが挙げられる。同時に、トレーニングセットには加えていない多くのサブセットに対しても精度を損なわないことが示された。

また、実在系への応用として図2に示すようなピラジカル種[4]を計算したところ、開殻一重項(BS)及び三重項(T)状態ともにスピン分極(スピン混入)が大きく抑えられた波動関数が得られた。その結果、BS 状態を基準とした T 状態及び閉殻一重項(CS)のエネルギー

差も既存の計算(UAM1, UPM3, UPM6)から大きな改善が見られ、UDFT 計算の結果をよく再現した。計算の詳細や他の開殻分子の計算結果は当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* 13, 1173 (2007).
- [2] 例えば A. Perera et al. *Theor. Chem. Acc.* 133, 1514 (2014).
- [3] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 6, 107 (2010); L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 7, 291 (2010);
- [4] Z. Sun et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 11896 (2011).

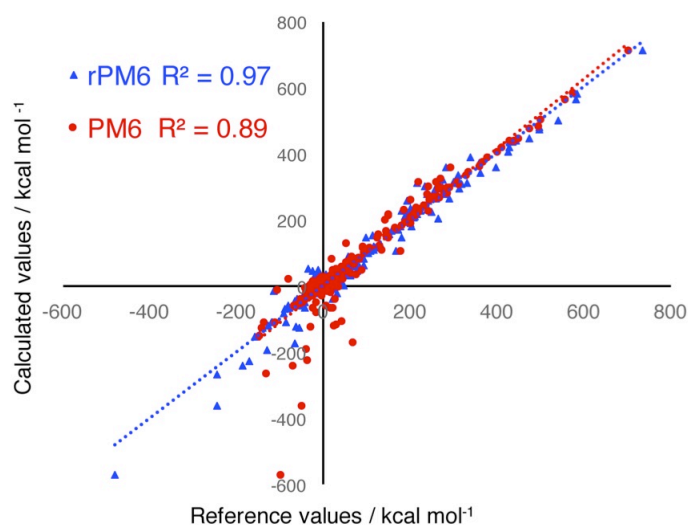


図1 GMTKN30 データベースに対する PM6 と rPM6 の計算誤差の比較

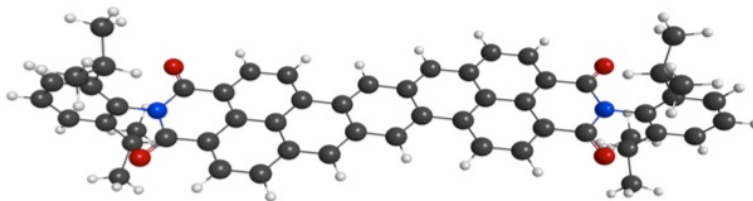


図2 heptazethrenebis(dicarboximide)



Study on Energy gradient of density functional calculation  
based on grid-free method

(Institute of Industrial Science, the Univ. of Tokyo)

Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato<sup>1</sup>

## 【序】

我々は次世代の大規模分子の電子状態計算方法として、第3世代密度汎関数計算法を提案し[1]、大規模量子化学計算プログラム ProteinDF に実装している[2]。第3世代密度汎関数計算法において、計算律速なクーロン項ならびに Fock 交換項はコレスキー分解法によって、また交換相関項は AZ グリッドフリー法[3]により求める。SCF 繰り返し計算中は、分子積分・数値積分を行わず、行列演算のみで完結するため、大規模分散メモリ型並列計算機でもロードバランスを損なうことなく、安定かつ高速に計算可能な計算法である。

グリッドフリー法は、交換相関項の解析的計算法であることに加え、密度の行列表現からの行列演算のみ得られるため、各種並列計算機に最適化された線形演算ライブラリを利用した高速演算が容易であることが特長である。課題となっていたグリッドフリー法のシミュレーション精度については、密度の行列表現に対する基底関数セットを用意することで大幅に改善することを報告済みである[4]。本研究では、グリッドフリー法の適用範囲を広げるため、エネルギー勾配計算の高精度化を目的とした。

## 【グリッドフリー法による交換相関項計算】

AZ グリッドフリー法において、交換相関項は密度の行列表現  $\mathbf{M}$  から行列の関数として以下のように求められる。

$$M_{\mu\nu}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \mu\nu rs \rangle \quad (1)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{M}[\rho] \mathbf{X} \quad (2)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{U} \boldsymbol{\lambda} \mathbf{U}^\dagger \quad (3)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[f(\rho)] = \mathbf{U} f(\boldsymbol{\lambda}) \mathbf{U}^\dagger \quad (4)$$

$$\mathbf{M}[f(\rho)] = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{U} f(\boldsymbol{\lambda}) (\mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{U})^\dagger \quad (5)$$

$$S_{p\mu} = \langle p\mu \rangle = \int g_p(\mathbf{r})g_\mu(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{P}$ は密度行列、 $\langle \alpha\beta rs \rangle$ は4中心重なり積分、 $\mathbf{X}$ は直交化行列である。 $g(\mathbf{r})$ は基底関数を表し、添字のラテン文字は原子軌道(AO)基底を、ギリシャ文字は密度の行列表現(MRD)基底を表す。

AZ グリッドフリー法における交換相関エネルギーの核座標微分は

$$\left\langle \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \middle| \widehat{K}^{xc} \middle| q \right\rangle \approx \sum_m \left\langle \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right) \theta_m \right\rangle \langle \theta_m | \widehat{K}^{xc} | q \rangle \quad (7)$$

として得られる。この恒等変換(RI)は補助基底関数 $\{\theta_m\}$ が完全基底系の時に成り立つ。しかし、実際の系では基底関数の数は有限である。AZ グリッドフリー法において、このエネルギー勾配計算の精度は補助基底関数 $\{\theta_m\}$ に対する依存性が強く、グリッド法に比べてシミュレーション誤差が大きかった。

そこで、基底関数の線形従属性を排除するため、特異値分解に基づく擬似逆行列によってエネルギー勾配計算を行った。具体的には、重なり積分の固有値を求め、固有値の最大値に応じて微小な固有値と対応する固有ベクトルを排除した。

図1にNH<sub>3</sub>の角度ポテンシャルを示した。N-H原子間距離は1.0496 Åと固定し、基底関数・MRD基底関数はそれぞれcc-pVDZ, cc-pVTZ-sp、交換相関汎関数にはSVWNを用いた。重なり積分の最大固有値に対し、100%、99%、97%の固有値を用いてエネルギー勾配計算を行

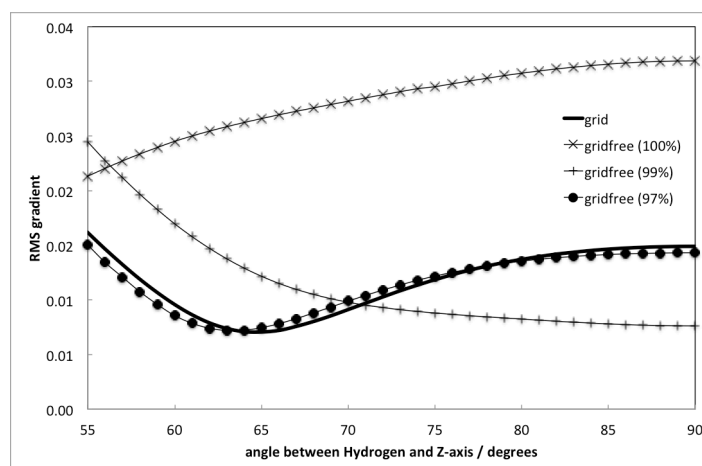


図1. NH<sub>3</sub> bend potential with SVWN/cc-pVDZ basis set

った。この系の場合、97%の固有値を用いたときに良好な結果が得られた。

線形従属性は基底関数の種類だけでなく、分子サイズにも影響すると考えられる。様々な系におけるテスト計算を行い、目安となる閾値を求めている。

#### 【参考文献】

1. T. Hirano, *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
2. <https://proteindf.github.io/>
3. Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 397 (1993).
4. 平野敏行, 佐藤文俊, 第8回分子科学討論会 2014, 3P111.

2P134

## シャトルcock型フタロシアニンの結晶多形と電子物性のモデル構造による理論的研究

(<sup>1</sup>熊本大院自然、<sup>2</sup>山口大院創成)

○濱本 信次<sup>1</sup>, 藺田 浩光<sup>1</sup>, 隅本 倫徳<sup>2</sup>, 堀 憲次<sup>2</sup>, 藤本 齊<sup>1</sup>

### Theoretical study on crystal polymorphisms and electronic structures of shuttlecock-type phthalocyanine using model structures

(<sup>1</sup>Kumamoto Univ., <sup>2</sup>Yamaguchi Univ.)○Nobutsugu Hamamoto<sup>1</sup>, Hiromitsu Sonoda<sup>1</sup>, Michinori Sumimoto<sup>2</sup>, Kenji Hori<sup>2</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>1</sup>

#### 【緒言】

フタロシアニン( $\text{Pc}=\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$ )は、 $18\pi$  電子系の大環状  $\pi$  共役系を有する配位子であり、多くの金属と一般に  $D_{4h}$  対称性を有した平面構造の金属フタロシアニン (MPc) を形成する。さらに、中心金属を変えることにより様々な性質を有することが知られている。本研究で着目している鉛(II)フタロシアニン(PbPc)及びスズ(II)フタ

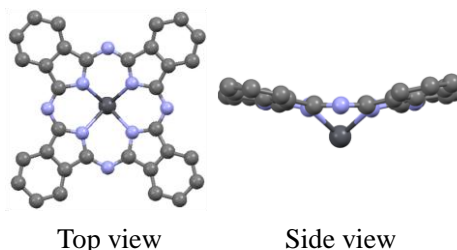


Fig. 1 Molecular geometry of PbPc .

ロシアニン(SnPc)は、Fig. 1 に示すように中心金属が Pc 環平面から飛び出し、対称性  $C_{4v}$  のシャトルcock型構造をとることが報告されている[1]。MPc は結晶多形を示し、本研究の2つの化合物では、SnPc は  $P\bar{1}$  の三斜晶系のみが[2]、PbPc は  $P2_1/b$  の単斜晶系と  $P\bar{1}$  の三斜晶系の2種類の結晶系[1, 3]が報告されている。Sn と Pb は同族元素であり、SnPc と PbPc は同様の分子構造をとるにも関わらず、PbPc には単斜晶系があり、SnPc にはその報告がないことは興味深い。最近、我々は SnPc 単斜晶系結晶中の分子配列を基に抽出した二量体及び三量体に密度汎関数理論(DFT)法を適用し、SnPc 結晶の電子構造について精査することに成功した[4]。本研究では、PbPc においても同様の手法を用い、2種類の結晶構造における電子構造について精査し、結晶構造の有無の原因について考察した。

#### 【実験】

計算には Gaussian09 プログラムを使用し、構造最適化及び振動計算には DFT 計算を用い、励起状態の計算に時間依存 DFT(TD-DFT)法を適用した。2量体モデル MPc の計算を行う際の汎関数について検討を行った報告がなされており[5]、本研究ではその結果から推奨されている M06 汎関数を用いることとした。中心金属である Sn 及び Pb の価電子には LANL2DZ(d,p) 基底関数を用い、内殻電子は有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換えた。また、Pc 環の C, N, H 原子にはそれぞれ 6-311G(d)基底関数を用いた。

#### 【結果と考察】

PbPc の2種類の結晶構造から二量体モデルが3種類(**Fig. 2**)、三量体モデルが2種類考えられる。これらのモデル構造について、各 PbPc 分子は最適化した単量体の構造に固定し、PbPc 間の距離について構造最適化を試みた結果、結晶内での PbPc

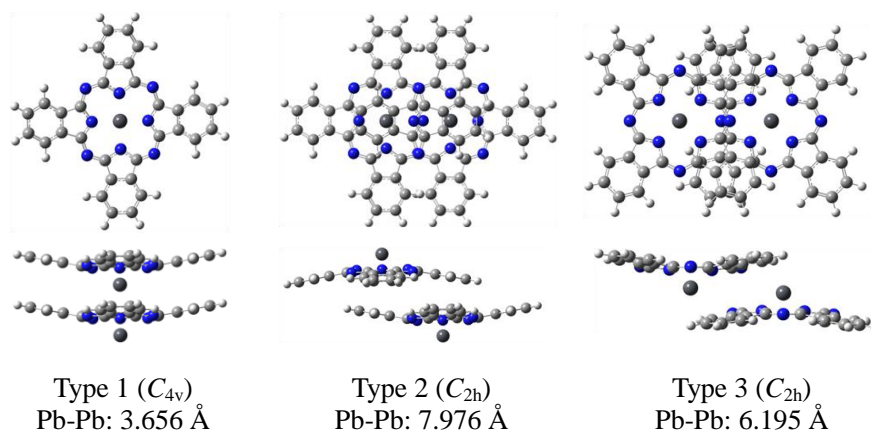
間の実測値に比較的近い構造で収束させることが出来た。単斜晶系における三量体モデルのギブス自由エネルギーを計算すると、PbPc の場合、単量体の自由エネルギーの合計より  $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  と大きな安定化が見られた。対して SnPc の場合、 $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  だけ低くなるのみであり、PbPc より安定化が小さい結果となった。これは SnPc において単斜晶系の報告がなされていない実験結果と一致する。この原因としては、SnPc の構造は皿形に近い Pc 環の反りの小さい構造であることなどが考えられる。

得られた PbPc 二量体及び三量体モデル構造を用いて、TDDFT 法で得られた励起エネルギー及び実測した紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 3** に示す。単斜晶系 PbPc 蒸着膜は、アニールすることで三斜晶系に変化することが報告されており[6]、そのスペクトルと三斜晶系の二量体および三量体モデルを用いた紫外可視吸収スペクトルのシミュレート結果は良い一致を示した。その他の

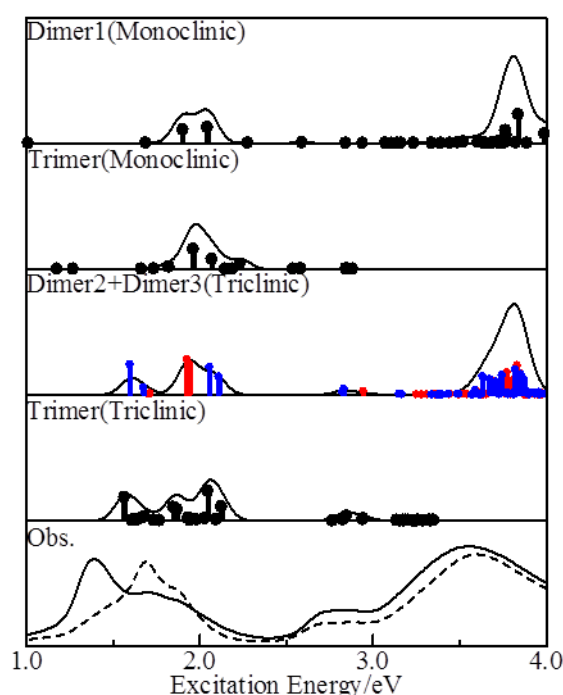
その他のスペクトルに関する議論や帰属などについては、当日の発表で詳細に報告する。

#### 【参考文献】

1. Y. Iyechika *et al.*, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 766.
2. R. Kubiak *et al.*, *J. Alloys Compd.* 1992, **189**, 107.
3. K. Ueki, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2290.
4. M. Sumimoto *et al.*, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12798.
5. M. Sumimoto *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 3062.
6. A. Miyamoto *et al.*, *Thin Solid Films* **1995**, 256, 64.



**Fig. 2** Optimized geometries of the model dimers of PbPc. The symmetries of these geometries are shown in parentheses.



**Fig. 3** Excited states of the PbPc model dimers and trimers obtained by the TD-M06 calculations. The experimental absorption spectra for the thin films before and after annealing are shown in the bottom panel by broken and solid curves, respectively.

# Theoretical studies on chirality-selective carbon nanotube cap etching

(Nagoya University<sup>†</sup>, WPI-ITbM<sup>‡</sup>, University of Newcastle<sup>§</sup>)

○Ryuto Kimura<sup>†</sup>, Yuh Hijikata<sup>†, ‡</sup>, Clothilde Eveleens<sup>§</sup>, Alister Page<sup>§</sup> and Stephan Irle<sup>†, ‡</sup>

## Introduction

Carbon materials such as graphene and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are promising advanced materials interesting for many researchers because of their various applicable properties, for instance conductivity, catalysis, and magnetic properties. In the case of SWCNTs, such properties depend much on nanotube chirality, which can be defined by chiral indices,  $(n,m)$ , or chiral angle,  $\theta$ . A lot of efforts have been devoted to control the chiral SWCNT parameters. For instance, chemical vapor deposition (CVD) with metal clusters are one of the most successful approaches to synthesize them, while limited success has been achieved in experiments so far to control their chirality. Theoretical studies also have revealed the dependency of the chirality in nanotube growth on the metals clusters, however the studies have not mentioned the roles of additive species which are used to activate the metal catalysts.

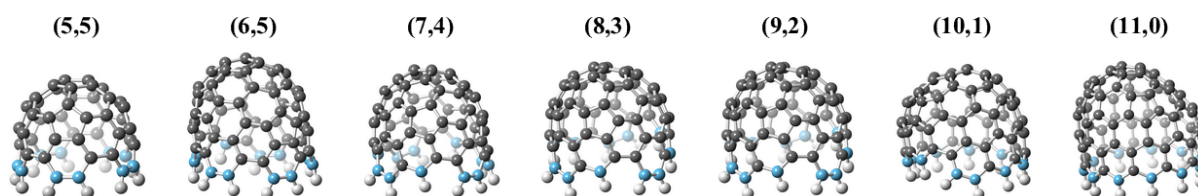
In this work, we focused on etching effects of H<sub>2</sub>O, which is one of the typical additive species, on SWCNTs growth. Under CVD, OH and H radicals are formed and they can react with not only the metal clusters but also the nanotubes, which means the radicals etch the nascent caps, possibility chirality-dependent. We theoretically uncover the reactivity of  $(n,m)$  SWCNTs with the radicals using density functional theory.

## Models and Computational Details

We employed cap structures to focus on the early stage of SWCNTs growth as shown in Figure 1. We considered  $(n,m) = (5,5), (6,5), (7,4), (8,3), (9,2), (10,1)$  and  $(11,0)$  as caps and X = H and OH radicals as etchant species. We evaluated the binding energies ( $\Delta E$ ) of X on the caps after geometry optimizations with the lowest spin states in each system. The  $\Delta E$  were defined as follow;

$$\Delta E = E_{\text{cap-X}} - (E_{\text{cap}} + E_{\text{X}}),$$

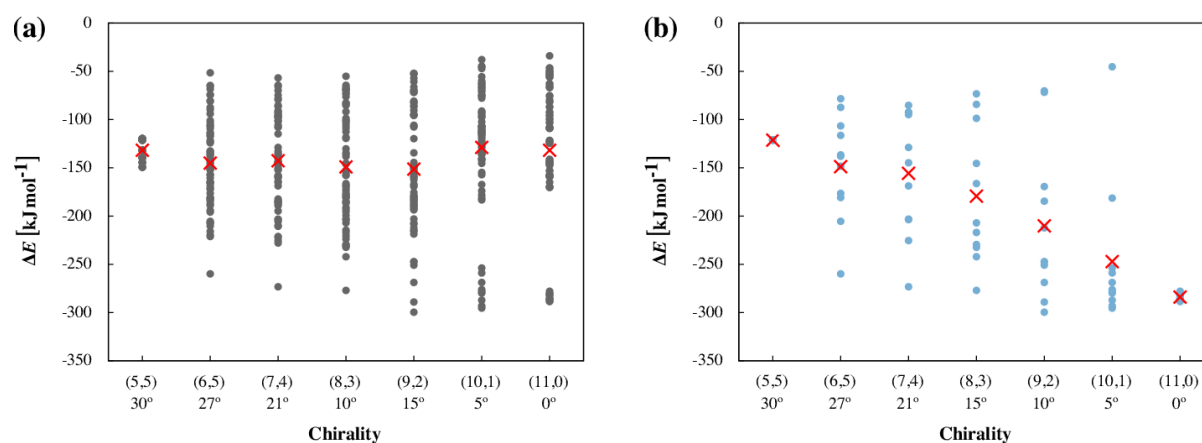
where  $E_{\text{cap-X}}$ ,  $E_{\text{cap}}$  and  $E_{\text{X}}$  are state energies of cap-X, cap and X, respectively. All calculations were performed at the B3LYP/6-31G(d) level of theory using Gaussian 09.



**Figure 1.** Optimized (5,5), (6,5), (7,4), (8,3), (9,2), (10,1) and (11,0) cap geometries. Gray, light blue, and white spheres indicate the carbon of the caps, carbon on the edge, and hydrogen.

## Results and Discussion

Evaluated  $\Delta E$  on the all carbons of each cap are shown in Figure 2(a). The  $\Delta E$  distributed widely expect the (5,5)-cap case. (10,1)-cap showed the largest range of  $\Delta E$ , 213  $\text{kJmol}^{-1}$ . The minimum  $\Delta E$  in each cap were basically increased as the chirality angle decreased. Considering the maximum  $\Delta E$  in each cap, (9,2)-cap was the most reactive, 300  $\text{kJmol}^{-1}$  and (5,5)-cap was the least, 149  $\text{kJmol}^{-1}$ . The maximum  $\Delta E$  increased as the chiral angle decreased from (5,5)-cap to (9,2)-cap. From (9,2)-cap to (11,0)-cap, the maximum  $\Delta E$  slightly decreased. The most reactive carbon atoms were located at the edge except for the (5,5)-cap. As a result, their averaged energies ranged from 100 to 150  $\text{kJ mol}^{-1}$ , which had little dependency on the chirality. However, the average  $\Delta E$  of the edge carbons in Figure 2(b) showed the linear relationship. The average increased along with the decreasing of the chirality angle. The  $(n,m)$  SWCNTs can be formed depending on the average  $\Delta E$ . This results indicate capability of the chiral selective growth. More detailed will be discussed in the poster session.



**Figure 2.**  $\Delta E$  of OH on the (a) all carbons (gray circle) and (b) the edge carbons (blue circle) and averaged ones (red cross) in each cap.

## 振動マッピングによる AIMD 古典軌道解析手法の開発

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>)○佐藤壮太<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2</sup>, 小野ゆり子<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>2</sup>

## Vibrational mapping-based AIMD approach to chemical reactions

(Hokkaido Univ.)

○Sota Satoh, Yu Harabuchi, Yuriko Ono, Tetsuya Taketsugu

**【研究背景】**近年の計算機性能の向上により、原子に働く力を *ab initio* 電子状態計算または DFT 計算により求め、Newton の運動方程式を解くことにより、結合解離や結合生成を伴う化学反応過程のダイナミクスを追跡することのできる *ab initio* 分子動力学(AIMD)法が様々なタイプの化学反応へと適用されるようになり、実在分子系の化学反応ダイナミクスを調べる実用的手法として確立してきた。AIMD 計算では、分子の全自由度があらわに考慮されるため、最初に想定していない生成物が得られたり、重要な役割を果たす自由度が明らかになるなどのメリットがあり、反応分岐比や寿命など時間の関わる情報を得ることもできる。1995 年、AIMD のコードが量子化学計算プログラム GAMESS に実装され、化学反応  $\text{SiH}_4 + \text{H}^- \rightarrow \text{SiH}_5^-$  へと適用された[1]。SiH<sub>4</sub> と H<sup>-</sup> の衝突様式によって SiH<sub>5</sub><sup>-</sup> における Berry pseudorotation のダイナミクスが変化する様子を解析するため、AIMD 計算から得られる古典軌道を分子の基準振動モードにマッピングして基準座標系へと変換する解析法が提案された。当時の研究では、基準振動ベクトルを定義する x-y-z 座標軸と古典軌道を記述する x-y-z 座標軸を合わせるために、反応過程で分子の対称性が崩れない理想的な衝突のみを初期条件とした古典軌道が調べられたが、より汎用的なダイナミクス計算に適用するためには、基準振動ベクトルを定義する座標軸と古典軌道を記述する座標軸を合わせるための基準が必要となる。本研究では、AIMD 計算で得られる古典軌道上の点のデカルト座標と基準振動を定義する平衡構造のデカルト座標の二乗和を最小化することにより座標軸を決め、AIMD 古典軌道を基準座標表示に変換して各自由度へのエネルギー分配の議論を可能にする、より汎用的な振動マッピングによる AIMD 古典軌道解析手法を開発する。

**【解析手法】** AIMD 古典軌道から得られる各時刻の構造及び速度を基準振動モードに対してマッピングを行う手順を以下に示す。まず、参照点となる平衡構造で基準振動解析を行い、基準振動ベクトルを求める。次に、平衡構造から AIMD 古典軌道の時刻  $t$  における構造への変位ベクトルを求め、それを基準振動方向に射影する(式(1))。その際、平衡構造の xyz 座標に合わせて時刻  $t$  における構造との間の距離が最小となるように座標軸を定義する。これにより、分子の対称性が崩れ回転運動を伴う場合でも基準座標への変換が可能となる。

$$\vec{L}_i \cdot \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}(\vec{\mathbf{R}}(t) - \vec{\mathbf{R}}_0) = Q_i(t) \quad [i = 1, 2, \dots, 3N-6] \quad \dots \quad (1)$$

$$\vec{L}_i \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \vec{V}(t) = P_i(t) \quad [i = 1, 2, \dots, 3N-6] \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $\vec{L}_i$ は基準振動ベクトル、 $\mathbf{M}$ は質量行列、 $\vec{R}_0$ は平衡構造のデカルト座標、 $\vec{R}(t)$ と $\vec{V}(t)$ はそれぞれ時刻  $t$  における分子の座標と速度、 $Q_i(t)$ と $P_i(t)$ は  $i$  番目の基準座標とその共役な運動量である。ここで、以下の式(3)、(4)に従い、得られた  $Q_i(t)$ と $P_i(t)$ からポテンシャルエネルギー( $E_{ipot}$ )と運動エネルギー( $E_{ikin}$ )を基準振動モード毎にそれぞれ求める。

$$E_{ipot} = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad \dots \quad (3)$$

$$E_{ikin} = \frac{1}{2} P_i^2 \quad \dots \quad (4)$$

$\lambda_i$ は各基準振動モードの固有値であり、力の定数に対応する。(3)式は調和近似に基づいており、古典軌道が平衡構造から大きくずれるほど非調和項の影響で実際のポテンシャルエネルギーからずれ、物理的意味を失うが、該当する自由度が獲得しているエネルギー量の指標にはなる。こうして得られた  $E_{ipot}$ と $E_{ikin}$ から各基準振動モードに分配されたエネルギーを定義し、古典軌道に沿ったエネルギーの時間変化を議論することができる。

**【適用計算】**我々は最近、実験と理論計算との共同研究として、1,2-ブタジエンの励起状態から基底状態への失活機構のダイナミクスを調べた[2]。実験では、1,2-ブタジエンの時間分解イオン化スペクトルを測定することにより、励起状態から基底状態に失活後、HOMOバンドに対応するスペクトルピークがおおよそ  $200 \text{ cm}^{-1}$ で振動することが示された。一方、1,2-ブタジエンの基底状態における振動解析計算から、アレン部分の変角振動に対応する振動モードが約  $200 \text{ cm}^{-1}$ の振動数を持つことがわかった。励起状態 AIMD 計算で得られた分子の構造変化も併せて考慮することにより、実験で見られたスペクトルピークの振動はこの変角振動に由来すると結論づけた。しかし、この議論は最初に仮定した2つの内部自由度による古典軌道の解析に基づいており、全自由度を考慮したより定量的な議論が必要である。

そこで今回、1,2-ブタジエンの励起状態 AIMD 計算で  $S_1$ - $S_0$  状態の交差領域に到達した構造から出発して基底状態 AIMD 計算を行い、古典軌道に沿って振動マッピング解析を適用して分子の振動エネルギー分配を議論する。以前の研究では定性的な説明しかできなかった光反応における基底状態へ失活後の分子の振動励起について、定量的な説明を試みる。詳細な結果は当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8462 (1995); **99**, 14597 (1995).  
 [2] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463-2468 (2015).



## 2P137

非常に長い C-C 単結合を有する DSAP の構造に対する分散力・環境の効果  
(北大院総合化学<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>) ○黒田悠介<sup>1</sup>、小林正人<sup>2</sup>、武次徹也<sup>2</sup>

Theoretical study on dispersion and environmental effects on the structure of DSAP  
with an ultralong C-C single bond

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>,  
Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)

○Yusuke Kuroda<sup>1</sup>, Masato Kobayashi<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>2</sup>

【緒言】ヘキサフェニルエタン(HPE)は一般に立体障害が大きく不安定でありラジカル開裂を起こす。しかし、フェニル基を繋げることでラジカル開裂を抑え、安定な化合物として単離することができる。ピラセン骨格を有するジスピロビス(10-メチルアクリダン)誘導体(DSAP、図 1)は HPE 類縁体であり、河合・鈴木らによってその合成と X 線結晶構造解析の結果が報告されている<sup>[1-3]</sup>。これによると最小ユニットセルは 4 分子で構成されており、HPE のエタン部分に相当する C-C 単結合(赤線部)が最長で 1.771 Å

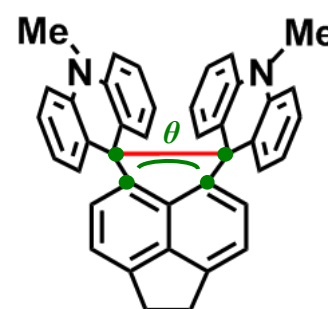


図 1. DSAP の構造

(93 K)と一般的な C-C 単結合長 1.54 Å に比べ非常に長い。昇温させると 233 K でユニットセルを構成する分子数が 4 から 2 へと変化する相転移が起こり、C-C 単結合長は 413 K で 1.791 Å まで伸長することがわかった。さらに、DSAP は温度の変化に応じて結晶の色が無色から赤色へと可逆的に変化することから、スイッチング機能性分子としても注目されている<sup>[3]</sup>。

河合らは、B3LYP 汎関数を用いた単分子系に対する DFT 計算を行い、C-C 結合長が 1.772 Å と実験値に非常に近い結果を得ているが<sup>[2]</sup>、この計算にはいくつかの問題がある。まず、(1) DSAP は 2 つのアクリダン環が向かい合う構造をとり分子内 π-π 相互作用(分散力)が構造に寄与すると考えられるが、B3LYP 汎関数では分散力が考慮されない。次に、(2)ユニットセルを構成する 4 分子の DSAP

表 1. DSAP 結晶(93 K)の単位格子に含まれる 4 分子の C-C 結合長とねじれ角  $\theta$ <sup>[2]</sup>

	C-C結合長[Å]	$\theta$ [°]
Eclipsed1	1.771(3)	-3.4
Eclipsed2	1.758(3)	9.4
Twisted1	1.712(2)	23.4
Twisted2	1.707(2)	24.7

は、それぞれ C-C 単結合長とねじれ角  $\theta$  (図 1 参照)が異なる(表 1)。C-C 結合長は  $\theta$  が小さい eclipsed 構造で最長となるが、 $\theta$  が大きい twisted 構造では C-C 結合長は 1.71 Å 程度と短く、結晶構造を考慮しなくてはこれらの長さの差を説明することはできない。本研究では、分散力の補正法も含む様々な汎関数を用いてこの C-C 結合長を見積もり、また結晶構造における周辺分子の影響を ONIOM 法により考慮した計算を行い、これらの効果が分子構造に与える影響を調べた。

【計算手法】まず、cc-pVDZ 基底関数と様々な DFT 汎関数を用いて、DSAP 単分子の構造最適化計算を行った。周辺分子を考慮する ONIOM 法の計算では、ユニットセル中の各分子を high layer (DFT)、その周辺 6 分子を low layer (PM6 または PM6-D3)として取り出して計算を行

った(図 2)。Low layer の構造は、H 原子以外は実験で得られている結晶構造に固定した。

【結果】単分子の構造最適化計算により得られた C-C 結合長を表 2 に示す。C-C 結合長は、汎関数に大きく依存することがわかる。具体的には、B3LYP では実験の eclipsed1 構造と同程度の長い C-C 結合長が得られたが、HF 交換項の割合が増えた BHandHLYP や M06-2X では 1.70 Å 程度と短くなった。長距離の HF 交換項が 100%となる LC-BLYP では、1.662 Å とさらに短く見積もられた。対照的に、HF 交換項を含まない PBE では 1.79 Å まで長くなり、BLYP では結合が開裂した。また、B3LYP と PBE に対し D3 法により分散力の効果を補正すると、補正なしの結果よりも C-C 結合長は短くなった。予想通り、分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用が、結合長に大きく寄与することが確かめられた。

ONIOM 法により周辺分子の効果を考慮した構造最適化計算の結果を表 3 に示す。D3 法による結果では、中心分子だけでなく周辺分子との相互作用にも分散力補正が考慮されている。いずれの汎関数を用いた場合も、周辺分子の効果を考慮することにより、単分子よりも結合長が長くねじれ角が小さい eclipsed と、その逆の twisted の構造が定性的に再現できていることがわかる。周辺分子の効果と分散力を同時に考慮した B3LYP-D3 計算により、実験結果の C-C 結合長が良く再現できることがわかった。一方、ねじれ角  $\theta$  の大きさに関しては、実験結果と最大で 10° 程度の大きな差があり、検討の余地がある。

現在、周期境界条件を課した擬原子軌道を用いた結晶構造の計算、ならびに色調変化をはじめとする物性と構造の関係についても検討を進めている。これらの進捗に関しては、当日のポスターにて報告する。

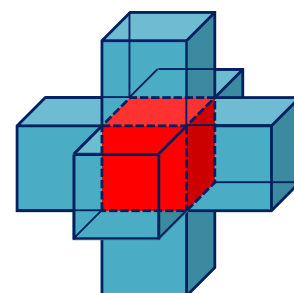


図 2. 周辺分子を考慮した ONIOM 計算の模式図. High layer の 1 分子(赤色)に、青色で示した 6 分子の low layer を含めて計算を行った。

表 2. 単分子 DSAP の構造最適化計算による C-C 結合長の計算法依存性.

Functional	C-C結合長[Å]
BLYP	2.757
PBE	1.790
PBE-D3	1.779
B3LYP	1.772
B3LYP-D3	1.750
BHandHLYP	1.707
M06-2X	1.704
CAM-B3LYP	1.707
LC-BLYP	1.662

表 3. 周辺分子の効果を ONIOM 法により考慮した構造最適化計算による C-C 結合長とねじれ角  $\theta$

	B3LYP		B3LYP-D3		PBE		PBE-D3	
	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]	結合長[Å]	$\theta$ [°]
Eclipsed1	1.781	-14.7	1.771	-14.9	1.802	-15.1	1.809	-14.5
Eclipsed2	1.785	14.9	1.766	17.5	1.808	15.6	1.803	17.1
Twisted1	1.766	20.0	1.745	21.8	1.780	20.6	1.771	21.8
Twisted2	1.758	21.0	1.739	22.5	1.771	21.7	1.762	22.5

[1] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, T. Inabe, T. Suzuki, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2256.

[2] H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2008**, *25*, 5780.

[3] T. Takeda, H. Kawai, R. Herges, E. Mucke, Y. Sawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3693.

## QED の実時間シミュレーションにおける双対コーシー問題と thermalization に関する研究

(京大院工) ○伊藤 圭人, 市川 和秀, 立花 明知

### Study on the dual Cauchy problem and thermalization in the real-time simulation of Quantum ElectroDynamics

(Kyoto University) ○Keito Ito, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

QED(Quantum ElectroDynamics, 量子電磁力学) とは、電子や陽電子などの荷電粒子と光子の相互作用を記述する場の量子論である。我々はこの理論を用いて原子・分子系の時々刻々とした時間発展を追う実時間シミュレーションを行う手法を開発している [1, 2]。

場の量子論において、物理量はハイゼンベルク表示の物理量演算子  $\hat{F}^{(H)}(t, t_i)$  をハイゼンベルク表示の状態ケット  $|\tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t)\rangle_H$  で挟んだ期待値の形で表される。

$$\langle \tilde{F}(t) \rangle_{\alpha_i, t_i} = \frac{{}_H \langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) | \hat{F}^{(H)}(t, t_i) | \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \rangle_H}{{}_H \langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) | \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \rangle_H} \quad (1)$$

引数  $\alpha_i, t_i$  は事象  $\alpha_i$  が時刻  $t_i$  に開始したことを表す。状態ケットは波動関数  $\tilde{\Phi}_N(\alpha_i, t_i; \omega_1, \dots, \omega_N, t)$  を係数として基底ケットで展開する。シュレーディンガー表示では以下のように書ける。

$$|\tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t)\rangle_S = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\omega_1 \cdots d\omega_N |t_i; \omega_1, \dots, \omega_N, t_i\rangle_S \tilde{\Phi}_N(\alpha_i, t_i; \omega_1, \dots, \omega_N, t) \quad (2)$$

引数  $\omega_1, \dots, \omega_N$  は電子、陽電子または光子を表す。したがって、物理量の時間発展を知るためには、演算子と波動関数両方の時間発展を知る必要がある [3]。これを双対コーシー問題と呼ぶ。

QED に基づいた計算を行うためには、QED ハミルトニアン の準備が必要である。この準備作業を thermalization と呼ぶ。thermalization の一つに、遅延ポテンシャルの影響を考慮するということがある。本研究では、QED ハミルトニアン に現れる励起演算子の計算に遅延ポテンシャルに由来する項を加えて波動関数の時間発展を計算し、thermalization の効果を検証した。

計算に際し、ハイゼンベルク描像のもとで電子場・光子場の正準量子化を行う。光子場はマクスウェル方程式からクーロンゲージを用いて生成消滅演算子  $\hat{a}_{\vec{p}\sigma}$  を使って定義する。電子場は電子の生成演算子  $\hat{e}_{n+}(t)$  と陽電子の消滅演算子  $\hat{e}_{n-}(t)$  を用いて、 $\hat{\psi}(x) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \psi_{na}(\vec{r}) \hat{e}_{na}(t)$  のように局在した展開関数  $\psi_{na}(\vec{r})$  (Dirac-Hartree-Fock 方程式の解) で展開する。

波動関数は場の演算子と同じ展開関数で展開する。波動関数の時間発展方程式はシュレーディンガー方程式から導くことができ、波動関数の展開係数を  $c_N$  とおくと、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_N(t) = \sum_M H_{NM}(t) c_M(t) \quad (3)$$

と書ける。ここで  $H_{NM}(t; t)$  は QED ハミルトニアン 演算子を数表示の基底ケットで挟んで行列表示したものである。

ハミルトニアン 演算子を電子と光子の生成消滅演算子で展開し整理すると、励起演算子  $\hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b} = \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{m^b}$  で表すことができる。励起演算子の時間発展は  $\hat{\mathcal{O}}_{n^a m^b} = \hat{e}_{n^a}^\dagger \frac{d\hat{e}_{m^b}}{dt}$  を定義して

$$\frac{d\hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b}(t)}{dt} = (\hat{\mathcal{O}}_{m^b n^a}(t))^\dagger + \hat{\mathcal{O}}_{n^a m^b}(t) \quad (4)$$

と書ける。 $\hat{O}_{n^a m^b}$  は従来用いてきた場の方程式を変形し、以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
i\hbar\hat{O}_{n^a m^b} &= \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \left\{ T_{m^b r^e} + M_{m^b r^e} + \sum_{p=1}^{N_D} \sum_{c=\pm} (m^b r^e | p^c p^c) \right\} \hat{\mathcal{E}}_{n^a r^e}(t) \\
&\quad - \sum_{r,p,q=1}^{N_D} \sum_{e,c,d=\pm} (m^b r^e | p^c q^d) \hat{\mathcal{E}}_{n^a q^d}(t) \hat{\mathcal{E}}_{p^c r^e}(t) \\
&\quad - \frac{1}{c^3 \pi} \sum_{r,p,q=1}^{N_D} \sum_{e,c,d=\pm} \int_{t_0}^t du' \left\{ K_{jj, m^b r^e p^c q^d}(t-u') \hat{\mathcal{E}}_{n^a r^e}(t) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u') \right. \\
&\quad \left. + K_{jE, m^b r^e p^c q^d}(t-u') \hat{\mathcal{E}}_{n^a r^e}(t) \frac{d\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}}{dt}(u') \right\} \\
&\quad - \sqrt{\frac{1}{2\pi^2 \hbar c}} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3 \vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[ \mathcal{F}_{m^b r^e \vec{p} \sigma}(t) \hat{\mathcal{E}}_{n^a r^e}(t) \hat{a}_{\vec{p} \sigma} + \mathcal{F}_{r^e m^b \vec{p} \sigma}^*(t) \hat{\mathcal{E}}_{n^a r^e}(t) \hat{a}_{\vec{p} \sigma}^\dagger \right]
\end{aligned} \tag{5}$$

ここで、 $T_{m^b r^e}$  は運動エネルギー積分、 $M_{m^b r^e}$  は質量エネルギー積分、 $(m^b r^e | p^c q^d)$  は二電子積分、 $\mathcal{F}_{m^b r^e \vec{p} \sigma}(t)$  は輻射光子場由来の積分である。右辺第3項が遅延ポテンシャル由来の項 [1, 4] で、

$$K_{jj, n^a m^b p^c q^d}(t-u') \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha I_{jj, n^a m^b p^c q^d}(\alpha) \exp(i\alpha(t-u')^2) \tag{6}$$

$$K_{jE, n^a m^b p^c q^d}(t-u') \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha I_{jE, n^a m^b p^c q^d}(\alpha) \exp(i\alpha(t-u')^2) \tag{7}$$

および、

$$I_{jj, n^a m^b p^c q^d}(\alpha) \equiv \sum_{k=1}^3 \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{s} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) j_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha \frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right) \tag{8}$$

$$I_{jE, n^a m^b p^c q^d}(\alpha) \equiv \sum_{k=1}^3 \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{s} j_{n^a m^b}^k(\vec{r}) E_{p^c q^d}^k(\vec{s}) \exp\left(-i\alpha \frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right) \tag{9}$$

である。 $j_{n^a m^b}^k(\vec{r})$  は電流密度関数、 $E_{p^c q^d}^k(\vec{s})$  は電場積分である。遅延ポテンシャルは光子の伝播速度が有限であることから生じる過去の影響の到達の遅れを表す。

Thermalization を行うには、遅延ポテンシャルを計算するだけではなく、初期値を適切に選ぶ必要もある。現状では初期値に量子力学波動関数のみを代入しており、transversal current が物理的に完全に欠落している。これは、量子力学は荷電粒子の力学に関して物理的に無内容であるためである。適切な初期値の選択方法が今後の課題である。

## 参考文献

- [1] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 113, 190 (2013); 114, 1567 (2014); M. Fukuda, K. Naito, K. Ichikawa and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 116, 932 (2016).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [3] A. Tachibana, J. Math. Chem. 53, 1943 (2015); 54, 661 (2016).
- [4] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251.

# Theoretical Investigation of Electronic Properties of Gaseous Disulfur

(\*Sophia University) ○Karolis Sarka<sup>\*,‡</sup>, Sebastian O. Danielache<sup>\*</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>\*</sup>

## Introduction

In Archean atmosphere, a large discrepancy in the abundance of stable sulfur isotopes has been observed. The isotope anomaly has significantly changed upon increase in oxygen levels in the atmosphere, and during the Great Oxygenation event, it reached stable values and remained constant until present times. According to Kasting,<sup>1</sup> under anoxic conditions the prevalent sulfur chemistry in the atmosphere is the cyclic photochemical reaction:  $S \longleftrightarrow S_2 \longleftrightarrow S_4 \longleftrightarrow S_8$ , where forward-reaction is propagated by combination with the same compound and the backward path is initiated by photodissociation. The nonadiabatic crossings in the photodissociation mechanisms of the molecules would be the source of mass-independent isotopic fractionation (MIF). In this study we present the computational results for potential energy curves (PECs), found non-adiabatic crossing, and assigned electronic states for  $S_2$ .

## Results and Discussion

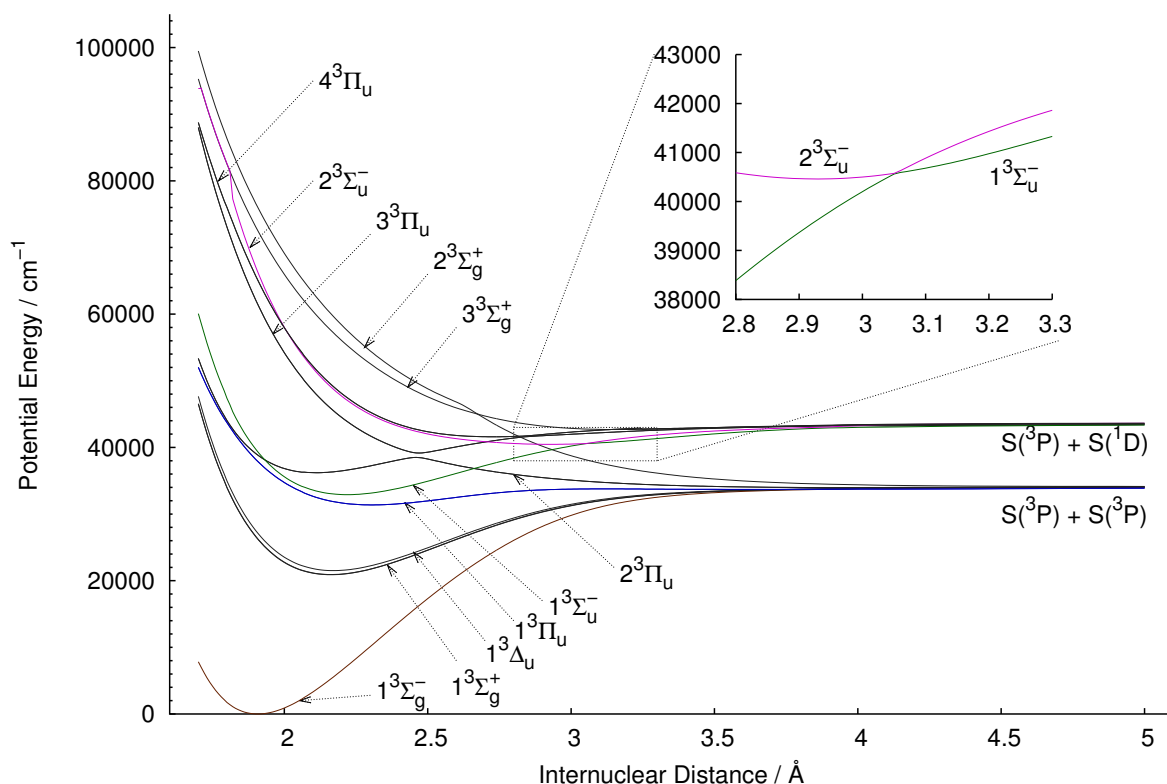


Figure 1: Potential energy curves of the electronic ground and excited states for  $S_2$ . Brown curve – ground state; colored curves denote PECs with allowed transition from ground state. Blue curve:  $1^3\Pi_u$  state; green curve:  $1^3\Sigma_u^-$  state; magenta curve:  $2^3\Sigma_u^-$  state. Magnified – conical intersection.

The global PECs were determined at MRCI-F12 level calculations with aug-cc-pVQZ basis set, using MOLPRO2012 software package. A fine spatial grid was chosen (0.01 Å) to accurately evaluate the exact

<sup>‡</sup>E-mail to: ksarka@eagle.sophia.ac.jp

<sup>1</sup>Kasting, *Science*, **293**, 5531, 2001.

Table 1: S<sub>2</sub> electronic state comparison in term energy without zero-point vibrational energy on theory

Electronic Term	Energy, cm <sup>-1</sup>		Equilibrium Radius, Å	
	Theory	Experiment	Theory	Experiment
1 <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	0	0	1.91	1.889 <sup>2</sup>
1 <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	31371.71	31070 <sup>2</sup>	2.31	2.3 <sup>2</sup>
1 <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	32909.66	31830 <sup>2</sup>	2.22	2.17 <sup>2</sup>
2 <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	40459.54	55582 <sup>2</sup>	2.93	
		55658.29 <sup>3</sup>		
		55598.2 <sup>4</sup>		

avoided curve-crossing (ACC) point between various states. For our study, we only look at symmetry-allowed transitions and the single ACC point between the 1<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> and 2<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> states. The PECs are shown in Fig. 1

The ACC at 3.055 Å was found to be the source for sulfur isotope MIF in atmosphere under anoxic conditions. The nonadiabatic coupling matrix elements (NACMEs) were computed using the DDR procedure in MOLPRO2012, forming the matrix from wavefunctions and transition density matrices at reference geometry and slightly displaced ( $r \pm dr$ ) geometries. The NACMEs were observed to feature a discontinuous function, localized around the conical intersection  $\lim_{r \rightarrow r_{\text{Con}} } f(r) = \pm\infty$ .

As can be seen in Table 1, our results agree quite well with the experimental data for the 1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> and 1<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> states. In higher energy range, all previous experimental data<sup>2-4</sup> predict that the energy of 2<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> state is approximately 15'000 cm<sup>-1</sup> higher than our result; we strongly suspect that it would be due to misassignment of electronic states performed in the experiments. Since the published data regarding the electronic excitations is severely limited, no further comparison is available at the moment.

## Conclusions

We have computed the potential energy surfaces for S<sub>2</sub> with three excited states that have symmetry-allowed transitions from the ground state. An avoided curve-crossing point was found between 1<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> and 2<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup> states at 3.055 Å. The energy levels and equilibrium interatomic distances agree well with experimental data.

Further goals include the computation of an absorption cross section spectrum and quantifying the magnitude of mass-independent fractionation caused by this reaction.

<sup>2</sup>Radzig *et. al.*, Reference Data of Atoms, Molecules, and Ions. *Springer-Verlag*, 1985

<sup>3</sup>Barrow *et. al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **2**, 413, 1969

<sup>4</sup>Maeder *et. al.*, *Nature*, 4089, 1948

量子化学計算を用いた 10 族遷移金属元素平面 4 配位錯体の  
シストランス異性化反応機構の研究  
(群馬大院理工) ○川畑 二葉、工藤 貴子

Theoretical Study for the Cis-trans Isomerization of the Planar Four-  
coordinated Complexes of the Group 10 Transition Metal Elements  
(Gunma University) ○Futaba Kawahata, Takako Kudo

[緒言]Pt などの 10 族遷移金属元素平面 4 配位錯体は、その異性体構造によって触媒や医薬品としての有用性が異なるため、cis-trans 異性化反応には多くの興味を持たれてきた。本研究では、この異性化反応における Ni, Pd, Pt 錯体の系統的な比較を目的として、2 つの PR<sub>3</sub> 基と 2 つの XR<sub>3</sub> 基(X=C, Si, Ge, R=H, Me など)を配位子に持つ錯体(Fig.1)の 2 つの異性体構造とそれらの相対安定性、および 2 種類の異性化反応機構(3 配位機構及び 5 配位機構)を、量子化学計算により調べた。

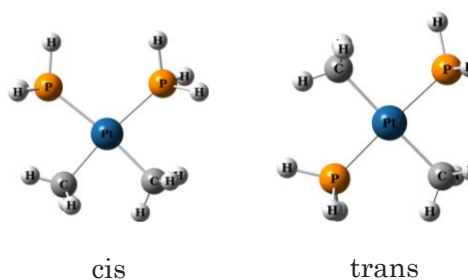


Fig.1 cis and trans-Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

[計算方法] 分子の構造は HF, B3LYP および MP2 レベルで最適化した。また基底関数は 10 族元素に LANL2DZ、その他の原子には 6-31G\*を用いた。

[結果] 3 配位異性化は平面 4 配位状態から PH<sub>3</sub> が脱離し、異性化したのち再度付加する機構が得られた(Fig.2)。これは 10 族元素共通の機構であった。

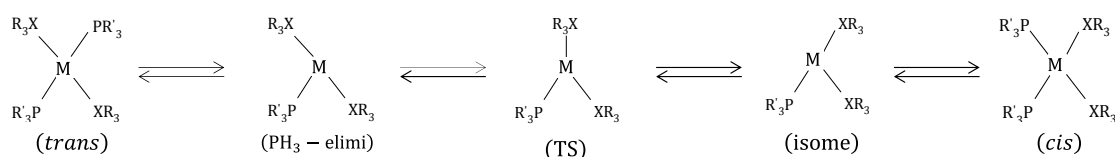


Fig.2 3coor. isomerization mechanism (M=Ni, Pd, Pt)

3 配位異性化機構のエネルギー推移は、Fig.1 に示した Pt 錯体の構造で 14 族元素を変えても、大体類似している。Fig.3 に示したように、これらのエネルギー障壁を比較すると、14 族元素置換基が CH<sub>3</sub> の場合は低めであるが、高周期の SiH<sub>3</sub> と GeH<sub>3</sub> はほぼ同じ傾向が見られた。一方で 14 族元素置換基は変えずに中心金属を変化させた場合は、10 族元素が高周期になるほど異性化に要するエネルギーは高くなった。また研究対象としている錯体の中では、Pd(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が TS から異性化(isome)した際に、他の錯体よりも大きな安定化を受けることが分かった。

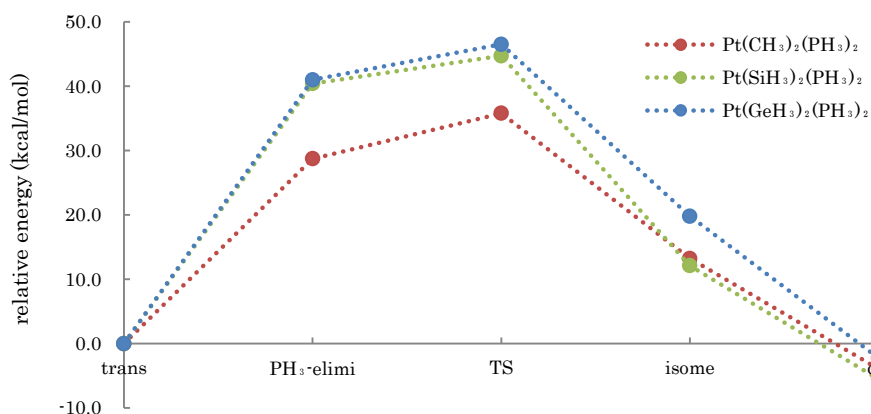


Fig. 3 3coor. isomerization(HF)

5配位異性化は平面4配位状態にPH<sub>3</sub>が付加し、異性化したのち脱離する機構が得られた(Fig.4)。

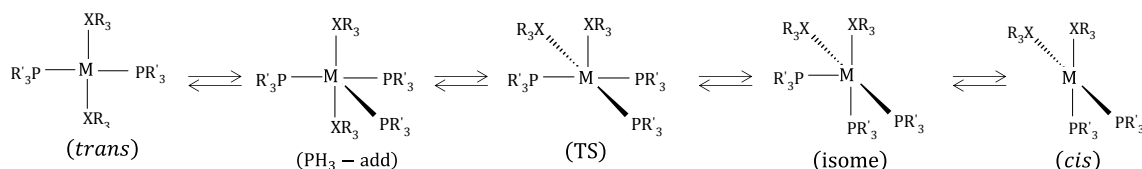


Fig.4 5coor. isomerization mechanism (M=Ni,Pd,Pt)

10族元素、14族元素置換基を変えても反応機構は類似しているものの、Fig.5に示したPt錯体の例の様に、エネルギー推移の様子は14族元素間でかなり異なる。この場合は3配位機構とは逆に、CH<sub>3</sub>置換基のエネルギー障壁が突出して高く、高周期の2つの置換基の場合は炭素の約1/2となる。一方で、中心金属が高周期になるにつれて、異性化に必要なエネルギーが高くなる傾向は3配位機構と一致する。

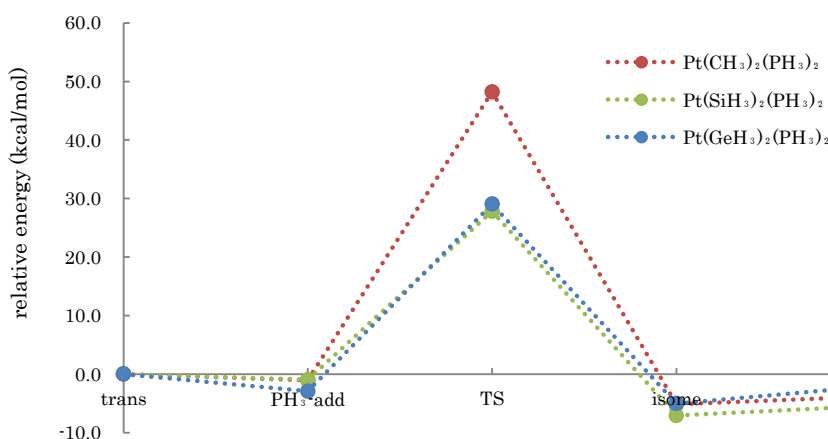


Fig. 5 5coor. isomerization(HF)

以上述べてきた、10族中心金属と14族元素配位子の違いによる異性化反応機構での傾向の差の原因については、電子相関の効果も含めて当日報告する。また14族元素上の置換基が錯体の構造やcis/transの相対安定性、および異性化反応機構に及ぼす影響についても報告する。