

3P141

不均一触媒系の反応活性に対する理論的研究： 様々な金属種におけるアンモニア合成の解析

(¹早大先進理工、²早大理工研、³京大 ESICB、⁴JST-CREST)

○土井 俊輝¹, 石川 敦之^{2,3}, 中井 浩巳^{1,2,3,4}

Theoretical study on activity in heterogeneous-catalyzed reaction: Analysis of the ammonia synthesis by various metal

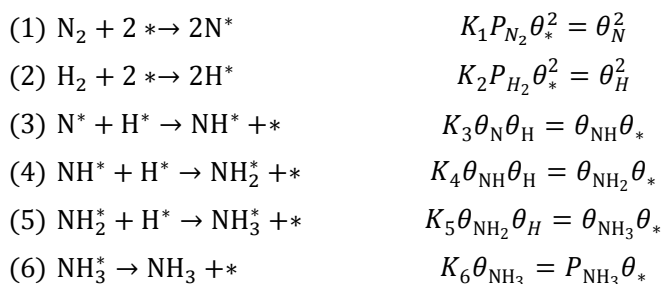
(¹Department of Chemistry and Biochemistry Waseda Univ., ² Research Institute for Science and Engineering, Waseda Univ., ³ESICB, Kyoto Univ., ⁴CREST, JST Agency)

○Toshiki Doi¹, Atsushi Ishikawa^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】不均一系触媒反応の反応過程を検討するうえで、反応速度の分圧依存性等を詳細に解析するためには、律速段階以外の過程も考察する必要があることが知られている。本研究では、こうした触媒活性の詳細な検討を第一原理計算から解析することを目的としており、そのためのモデルとして、NH₃合成反応 (N₂+3H₂→2NH₃) を対象として研究を行った。

NH₃合成反応で用いられる金属触媒の活性については、第一原理計算に基づく研究も盛んに報告されている。先行研究により、金属表面の活性サイトや律速段階、吸着エネルギーと反応速度の傾向など多くのことが明らかになっているものの、複数の金属種に対して系統的に解析した例は少ない。本研究では様々な金属種に対して第一原理計算を用いることにより反応経路全体のエネルギーダイアグラムを具体的に作成し、それに基づく速度論的解析を実行した。それらの結果から、どのような金属種がNH₃合成に適しているか、また各素反応に対してどのような速度論的・熱力学的特徴を持つかを理論的に解析した。

【理論】解析はNørskovらにより提案されているモデル[1]を用いて行った。このモデルではNH₃合成反応を構成する6つの素反応とそれぞれの平衡定数の式を以下のように表す。



ここで*は金属表面上の空きサイト、 θ_j ($j = H, N, NH, NH_2, NH_3, *$)は吸着種 j の被覆率を表す。アンモニア合成反応の律速段階は素反応(1)で表現されるN₂の解離吸着であることが知られており、そのため全反応速度 R はこの素反応の速度 r_1 で表現される。

$$R = r_1 = k_1 P_{N_2} \theta_*^2 (1 - \gamma) \quad (1)$$

k_1 は速度定数、 γ は逆反応の大きさを示す変数であり、これらは次式で表される。

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{TS}}{q_{gas}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad \gamma = \frac{P_{NH_3}^2}{K_{eq} P_{N_2} P_{H_2}^3} \quad (2)$$

q_{TS} 、 q_{gas} は遷移状態、気相の窒素分子の分配関数、 E_a は活性化エネルギー、 K_{eq} は系全体の平衡定数である。ここで、素反応(1)以外の過程が全て平衡状態にあるとする(定常状態近似)とそれぞれの平衡定数の式から $\lambda_j = \theta_j / \theta_*$ を解くことができる。被覆率 θ_j の和は1であることから、 $\theta_* + \sum_{j \neq *} \theta_j = 1$ より、 $\theta_* = (1 + \sum_{j \neq *} \lambda_j)^{-1}$ が計算できる。これらの値を式(1)に代入して反応速度を求めることで、触媒活性の評価を実行できる。

【計算手法】各素反応のエネルギー変化や活性化エネルギーを、スラブモデルに基づいて計算した。N₂解離吸着の活性化エネルギー計算は step サイトで行い、他は terrace サイトで進行するものとした。計算は平面波基底に基づく projector-augmented wave (PAW)法を使用した。交換・相関汎関数には PBE 汎関数を使用し、k 点は Ru,Os の step サイトモデルについては 5×3×1、その他のモデルについては 5×5×1 とした。全ての計算に Vienna *ab initio* simulation package (VASP)を使用した。

【結果】Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt における NH₃ 合成反応の相対ギブスエネルギー変化を図 1 に示す。全圧 100 bar, N₂:H₂ = 1:3, 転化率 10%, 温度は 700 K としている。この図から、Ru や Os で NH_x 種の生成が発エルゴンの起こることが解る。一方、Rh, Ir, Pd, Pt ではこれらの化学種の生成は吸エルゴンのである。

同様の圧力条件で計算した反応速度の温度依存性を図 2 に示す。今回のモデルでは N₂ 解離吸着の活性化エネルギーは Os が最も低い値(0.03 eV)をとると計算され、反応速度も最も大きな値となる。また、Rh, Ir に着目すると、活性化エネルギーは Rh の方が低いものの(Rh: 0.75 eV, Ir: 0.97 eV)、反応速度では高温領域で Ir の方が高くなるという逆転が起こる。各吸着種の吸着エネルギーが Ir の方が低く、空きサイトの割合が大きいためと考えられ、被覆率による影響が顕著に現れている。

【参考文献】

[1] J.K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bilgaard, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*, 1st, John Wiley & Sons, Inc., 1-84 (2014). [2] A. Logadottir, J. K. Nørskov, *Journal of Catalysis*, **220**, 273 (2003).

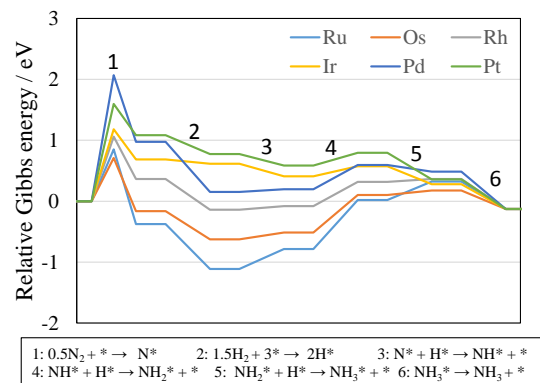


Figure 1. Energy diagram of synthesis of NH₃.

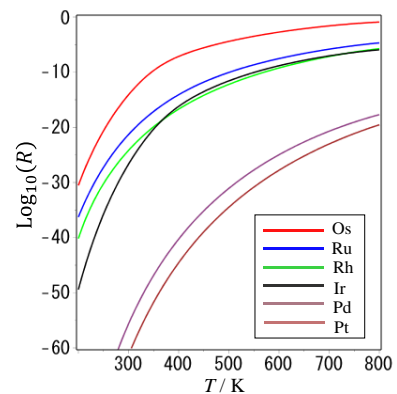


Figure 2. Reaction rate of synthesis of NH₃.

NO 還元反応における Rh ナノクラスターのサイズ効果に関する理論的研究

¹ 早大先進理工, ² 早大理工研, ³ 京大 ESICB, ⁴ JST-CREST)○ 出牛 史子¹, 平井 貴裕¹, 石川 敦之^{2,3}, 中井 浩巳^{1,4}

Theoretical study on the size effect of catalytic NO reduction by Rh clusters

¹ Waseda Univ., ² Waseda Univ. RISE, ³ ESICB, ⁴ JST-CREST)○ Fumiko Deushi¹, Hirai Takahiro¹, Atsushi Ishikawa^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,4}

【緒言】

自動車の普及により、自動車排ガスやそれらが光反応を起こすことによって生じる有害物質による大気汚染が大きな問題となっている。[1] そのような大気汚染物質の浄化方法の一つとして、CO・HC を酸化し、NO_x を還元してそれら無害な CO₂、N₂、H₂O に変換するいわゆる三元触媒の利用が一般的である。[2] 三元触媒による NO_x 還元反応では通常 CO、HC が還元剤として用いられる。NO と CO の反応は三元触媒における NO 還元反応の基礎的なモデルとして、実験においても理論においても非常によく研究されてきた。[3-5] 本研究では、NO + CO 反応の反応メカニズムの詳細を第一原理計算に基づく理論的手法から検討した。

【理論モデル・計算条件】

NO + CO 反応では以下の4つの素過程が考えられる。N₂O 生成反応は式(1)→式(2)→式(3)で進行し、N₂ 生成反応は式(1)→式(4)→式(3)で進行する。近年、金属クラスターのナノサイズ効果が注目されているが、実際に用いられている触媒の状態を考慮するとナノクラスターの形状も考慮する必要があると考えられる。そこで、本研究では正 20 面体構造の Rh₅₅ クラスタおよび Rh₁₄₇ クラスタに関しては、あらわに反応性を評価する。また、さらに大きな構造については、Wruff の定理に基づきクラスターを構築し、結晶面による反応性の違いからクラスター全体の反応性を評価した。吸着エネルギー・活性化エネルギー・反応エネルギーは Table 2 の計算条件により算出した。

Table 1. NO 還元反応の素反応一覧

NO* → N* + O*	(NO 解離)	(1)
N* + NO* → N ₂ O*	(表面 N ₂ O 生成)	(2)
CO* + O* → CO ₂ *	(表面 CO ₂ 生成)	(3)
N* + N* → N ₂ *	(表面 N ₂ 生成)	(4)

Table 2. 計算条件

Program	VASP
package	
Functional	RPBE
Potential	PAW.51_PBE
Energy cutoff	400 eV
K point	クラスター: 1×1×1 表面: 5×5×1
Spin	Spin-polarized

【結果と考察】

・クラスターにおける検討結果

直径 1 nm 程度の微小なクラスターにおいてはコーナーサイトやエッジサイトといった不飽和サイトの割合が高い。これらのクラスターとして、Rh₅₅ クラスタ及び Rh₁₄₇ クラスタを対象に計算した。対象とした系を Fig. 1 に示した。コーナーサイトを(C)、エッジサイトを(E)、テラスサイトを(T)とし、活性化エネルギーと反応熱を Table 3 に示した。また、最も活性化エネルギーが低い場所での反応を仮定した反応スキームを Fig. 2 に示した。

NO 解離反応は、0.6 eV 程度の活性化エネルギーであり、原子が強く吸着しやすい Rh₅₅ クラスタやコーナーサイトで活性が高い。それに対して、N₂O の生成においては、Rh₁₄₇ クラスタの方がより反応が進

行しやすく、サイトによる違いはない。また、N₂ 生成においても Rh₁₄₇ クラスタが有利となる。N₂O 生成及び N₂ 生成は、初期構造の N 原子の吸着が強いため吸熱反応であり、活性化エネルギーも約 2 eV と非常に高い。反応スキームから表面と同様これらの反応が律速となることからわかる。全体の反応スキームから、N₂ 生成の方が反応熱の点から反応しやすいと考えられる。CO₂ 生成は 0.6 eV 程度の活性化エネルギーであった。

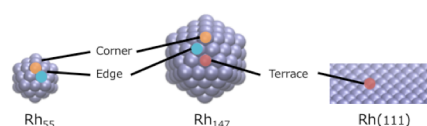


Figure 1. 計算対象としたクラスター

Table 3. クラスタにおける反応熱(ΔE)と活性化エネルギー(E_a) [eV]

	Rh ₅₅ (C)		Rh ₅₅ (E)		Rh ₁₄₇ (C)		Rh ₁₄₇ (E)		Rh ₁₄₇ (T)	
	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE
NO 解離	0.63	-1.63	0.63	-1.18	0.68	-1.11	1.01	-0.72	0.96	-0.81
N ₂ O 生成	2.14	2.09	2.13	1.37	—	—	1.69	1.52	—	—
N ₂ 生成	—	—	2.14	1.06	—	—	1.79	-0.55	3.44	0.34
CO ₂ 生成	1.19	0.60	1.37	0.77	—	—	—	—	—	—

・表面における検討結果

直径 1 nm を超えるクラスターを直接計算対象とすることは計算コストの観点から困難であるため、本研究では DFT 計算から算出した結晶面の表面エネルギーの値を Wruuff の定理(式(5))に代入し、様々な大きさのクラスターを作成した。ここで h_i は i 面の直径からの距離、 γ_i は i 面の表面エネルギー、 λ は体積不変に関わる未定係数である。直径 2 nm、直径 20 nm、直径が無尽大のクラスターを Fig. 3 に示す。

$$\frac{h_i}{\gamma_i} = \frac{1}{\lambda} = const. \quad (5)$$

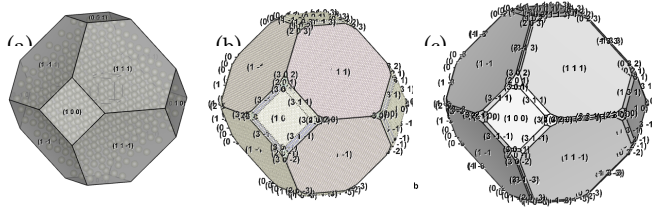


Figure 3. Wruuff の定理により作成されたクラスター:
(a) 直径 $d = 2$ nm, (b) $d = 20$ nm, (c) $d = \infty$

Wruuff の定理により作成したクラスターに現れる面はどの大きさにおいても(111)、(100)が大部分を占めている。これらの面について NO 解離反応、 N_2O 生成反応、 N_2 生成反応、 CO_2 生成反応を計算した。(100)面及び(111)面における、活性化エネルギーが最小となる場合の反応熱と活性化エネルギーを Table 3 に示した。また、(100)面、(111)面における NO 還元反応の反応スキームを Fig. 3 に示した。

NO 解離反応は活性化エネルギーが 0.7 eV 程度であり、(100)面と(111)面における活性化エネルギーに大きな差はない。一方、解離原子が 3-fold hollow に吸着する(111)面での反応エンタルピーは約 -0.9 eV であり、(100)面の反応より発熱的である。 N_2O 生成においては、活性化エネルギー・反応熱ともに面による差は 0.1 eV 程度のみであるが、 N_2 生成反応においては、(100)面と(111)面との活性化エネルギーの差が 1 eV 程度異なるという特徴が確認できた。 CO_2 生成反応においては吸熱反応であるものの活性化エネルギーは、1 eV 程度とあまり高くはない。これらの結果から、(100)面において最も活性化エネルギーが高くなるのは N_2 生成反応であり、(111)面においては N_2O 生成反応であることが示された。

【参考文献】

[1] Twigg, M.V., *Appl. Catal. B*, **70**, 2 (2007), [2] Summers J.C., Hegedus L.L., *J. Catal.*, **51**, 185 (1978), [3] T. Ravileerthi, R. Thyagarajan, N. S. Kaisare, P. Aghalayam, *Int. J. Chem. Kinet.*, **44**, 577 (2012), [4] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Reports.*, **29**, 31 (1997), [5] B-F. Su, H-Q. Fu, H-Q. Y., C-W. Hu, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 3203 (2015), [6] B. Hammer, *J. Catal.*, **199**, 171 (2001), [7] G. D-Mariadassou, *Catal. Today*, **90**, 27 (2004)

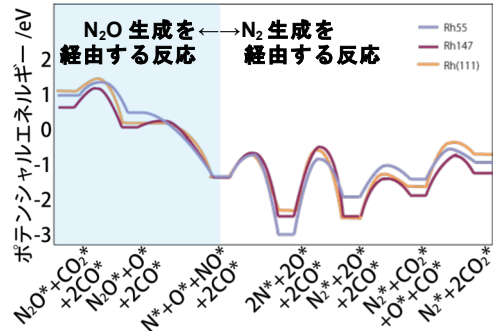


Figure 2. NO 還元反応の反応スキーム

Table 3.(100)面及び(111)面での活性化エネルギー(E_a)と反応熱(ΔE)[eV]

	(100)		(111)	
	E_a	ΔE	E_a	ΔE
NO 解離	0.65	-0.11	0.66	-0.9
N_2O 生成	1.51	1.51	1.56	1.5
N_2 生成	2.76	-1.01	1.71	-0.2
CO_2 生成	0.83	0.65	1.25	0.9

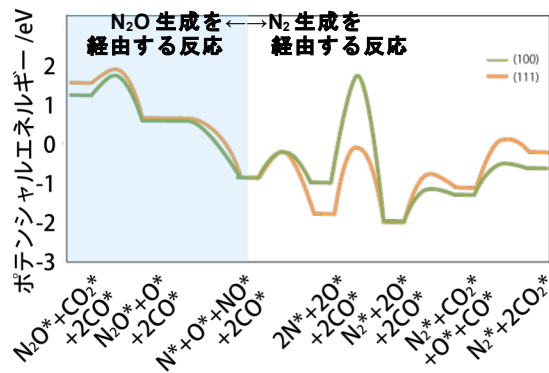


Figure 5. NO 還元反応の反応スキーム

Rh (I) complexes with anionic aluminum ligand: Theoretical study of geometry and bonding nature.

(Fukui Institute of Fundamental Chemistry, Kyoto University)

○ Nishamol Kuriakose, Masayuki Nakagaki, Teruhiko Saito, Yoshiaki Nakao, and Shigeyoshi Sakaki

[Introduction] Newly synthesized Rh(I) complexes **1a**, **1b** and **1c** (Figure 1) with anionic aluminium ligand possess interesting geometry and bonding interaction.¹ In **1a** and **1b**, for instance, norbornadiene coordinates at an unusual position above the Rh-Al molecular plane which deviates very much from the normal square planar geometry of Rh(I) complexes. The characteristic features of aluminum ligand are the presence of a lone pair and a vacant π -orbitals at the Al center which in turn leads to its bifunctional nature of nucleophilicity and electrophilicity. The NBO and molecular orbital analyses clearly show that Al is positively charged but has a lone pair orbital at high energy, indicating this is strongly σ -donating. This suggests also that the Rh-Al bond is covalent rather than usual coordinate bond.

We investigated the geometry and bonding nature of the anionic aluminium ligand with Rh centre using the DFT and CAS-CI methods.

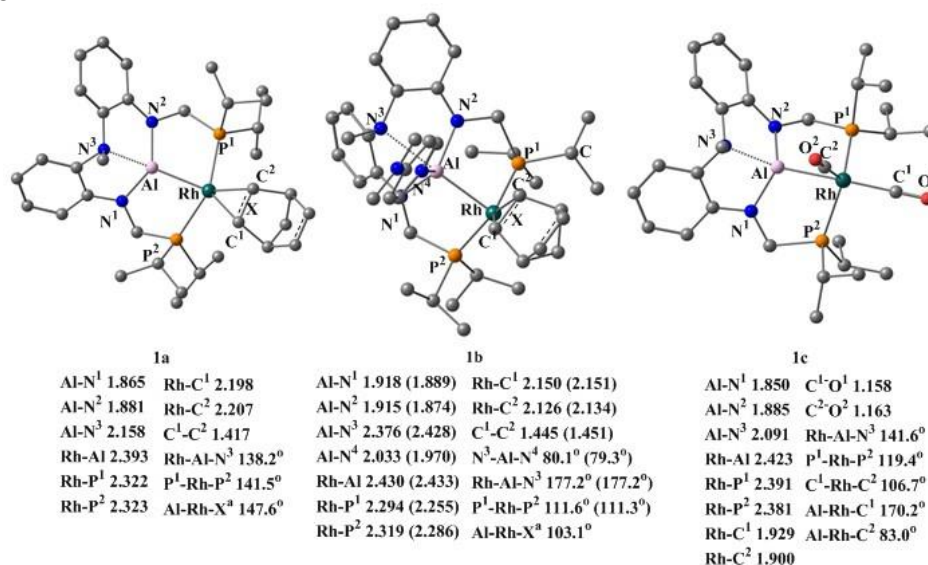


Figure 1. The optimized geometry of rhodium complexes **1a**, **1b** and **1c** with selected bond lengths (Å) and bond angles (°); the experimental values are given inside the parenthesis; H atoms have been omitted for clarity..

[Computations] Geometry optimization was carried out by the DFT method with the B3LYP functional. The LANL2DZ basis set was used for Rh atom. In evaluation of energy, the functional wB97XD was employed, where the 6-311G(d) basis sets were used for all nonmetal elements, 6-311+G(2d) basis set was used for Al atom, and the SDD (Stuttgart-Dresden-Bonn) basis set was

employed for the Rh atom. The CAS-CI calculation was performed with localized MOs (LMO) after CAS-SCF calculation with a (2e, 2o) active space. This active space was taken here to make valence bond type analysis.

[Results and Discussion] As shown in Figure 1, **1a** and **1b** have a similar trigonal pyramidal structure to each other and **1c** has a five-coordinated trigonal bipyramidal structure. The analysis of the frontier orbitals of a model anionic aluminum ligand suggests this Al ligand (abbreviated as PAIP) is understood with a canonical form of diamido–Al⁺. The Kohn-Sham orbitals of the Rh-complexes show significantly large bonding overlap between the Rh d and the Al lone pair orbitals [Figure 2(a-c)]. Because the d orbital (-8.5 eV) of a neutral [Rh(nbd)] is at considerably lower energy than the Al valence orbital (-4.7 eV) of PAIP, the Rh-Al bond is polarized as Rh^{δ-} and Al^{δ+}. Because the d orbital (-8.5 eV) of a neutral [Rh(nbd)] is at considerably lower energy than the Al valence orbital (-4.7 eV) of PAIP, the Rh-Al bond is polarized as Rh^{δ-} and Al^{δ+}. These results suggest that a large covalent bonding interaction is formed between the Rh and Al atoms in these complexes. The CAS-CI analysis indicates that the covalency is about 60%, which clearly shows that the Rh-Al bond is considerably different from the usual coordinate bond.

In **1a** and **1b**, the position of the C=C double bond of norbornadiene is above the molecular plane. This position can be understood as a result of the geometrical constraint by the Al-N(Ph)-CH₂-P chain structure which allows the PiPr₂ moieties taking positions below the molecular plane with the PRhP angle of 141.5° and 111.6° (Figure 1). The two phosphines groups destabilizes d orbital which expands to the opposite direction from the phosphines. Because of the strong π-back donation, the C=C double bond takes the position trans to these two phosphines, which in turn lead to the strong overlap with the d orbital. The presence of the empty Al 3p orbitals allow the Rh-complexes to coordinates with DMAP very easily. This coordination increases the constraint on the Al-N(Ph)-CH₂-P chain to decrease the P-Rh-P angle. This in turn leads a further change in position of PiPr moieties more downward from the molecular plane and the C=C double bond moves more upward. Therefore, in **1b** the C=C double bond occupies almost perpendicular position to the Rh-Al bond. In **1c**, smaller steric repulsion by CO molecule causes the coordination of two CO molecules with the Rh centre. The Rh-C¹ at the position trans to the PAIP is moderately longer than the Rh-C² by 0.03 Å, suggesting that the trans-influence of PAIP is strong. In the presence of the CH₃ ligand, the Rh-C¹ distance is moderately shorter than in **1c**. This result indicates that the trans-influence of PAIP is as strong as that of CH₃. From these features, it is concluded that this new PAIP ligand has unique natures and its Rh(I) complex **1a** is reactive for the heterolytic σ-bond activation because the empty 3p of Al can interact a nucleophilic moiety of reactant and the doubly occupied 4d of Rh can interact with an electrophilic moiety.

Reference

- 1) T. Saito, N. Kuriakose, S. Sakaki, Y. Nakao, *to be published*.

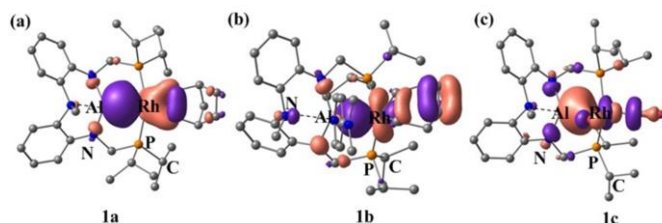


Figure 2. Kohn-Sham MOs of **1a**, **1b**, and **1c**

電流中のスピンに関する局所物理量の理論的研究

(京大院工) ○稲田 健, 曾我 康太, 福田 将大, 瀬波 大土, 立花 明知

Theoretical studies of local physical quantities for spin in electronic current

(Kyoto University) ○Ken Inada, Kota Soga, Masahiro Fukuda,
Masato Senami, Akitomo Tachibana

量子力学においては全空間での期待値を取り扱うため、物理量の局所的な寄与は失われてしまう。したがってデバイス内のような微小領域の物性評価を行うには、場の量子論に基づいた局所的な力学的物理量を取り扱う必要がある。そのため、我々は QED(Quantum ElectroDynamics, 量子電磁力学)に基づき定義された局所的な物理量を用いて、全く新しい観点から微小領域内の局所的描像を調べている[1]。

スピントロニクス分野の進歩により、電子スピンに関する観測・制御技術が発達してきた。将来的に実験の更なる高精度化が進み、全空間での期待値のみを記述する従来の量子力学的な計算手法では予測できない、局所的な効果が観測されることが期待される。そのため、場の理論に立脚した局所的なスピンドYNAMIKSの描像が必要となる。

場の量子論では、立花により提唱されている量子電子スピン渦理論[2]によって以下の電子スピンの運動方程式が導かれる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}_e(x) = \hat{t}_e(x) + \hat{\zeta}_e(x)$$

スピン角運動量密度 \hat{s}_e , スピントルク密度 \hat{t}_e , 及びツェータ力密度 $\hat{\zeta}_e$ は以下のように定義される。

$$\hat{s}_e = \left(\frac{\hbar}{2}\right) \hat{\psi}^\dagger \Sigma^k \hat{\psi}, \quad \hat{t}_e = -\varepsilon_{ijk} \hat{t}_e^{Pij}, \quad \hat{\zeta}_e = -\partial_k \hat{\phi}_5$$

ここで、 Σ^k は 4×4 パウリ行列である。また $\hat{\phi}_5$ はツェータポテンシャルと呼ばれ、次のように表される。

$$\hat{\phi}_5 = \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}^\dagger \gamma_5 \hat{\psi}, \quad \gamma_5 = i\gamma^0 \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3$$

このように電子スピンの時間発展は、スピントルクとツェータ力により支配される。スピントルクは量子力学におけるハイゼンベルクの運動方程式に現れるトルクに対応するが、ツェータ力は局所的な効果を表し、量子力学では記述できない量である。これらは定常状態においても有限な値を持ち、空間の各点で拮抗することで電子スピンの定常状態は保たれる。

ツェータ力はツェータポテンシャルの勾配として表される。ツェータポテンシャルは右手型電子と左手型電子の密度差に比例するため、分子構造の対称性に関連した性質を持つ。

我々は様々な簡単な分子に対して電子スピンの局所物理量を計算し、局所的な効果について研究してきたが、本研究では、定常電流をかけたカーボン材料に対して局所物理量の計算を行い、電流との関係を調べた。まずプログラムコード OpenMX[3]を用いて量子力学に基づく波束を計算し、その計算結果から、プログラムコード QEDynamics[4]を用いて局所物理量の計算を行った。

例として、ベンゼンが一次元無限炭素鎖と結合され、一様なバイアス電圧 V が印加された系におけるツェータポテンシャル分布を図 1 に示す。 $V=0[V]$ のとき、「分子軌道スピノルが n 回回転対称性を持つならばツェータポテンシャルも n 回回転対称性を持ち、分子軌道スピノルが鏡映対称性を持つならばツェータポテンシャルは鏡映面に対して符号が逆転する」という分子構造に依存した性質を満たすことが確認できる。バイアス電圧を大きくすると、ツェータポテンシャルの値は大きくなっていき、対称に関する性質は崩れることがわかる。

今後の展望として、他の分子に対しても計算を行い、様々な局所物理量と電流の関係を明らかにする。

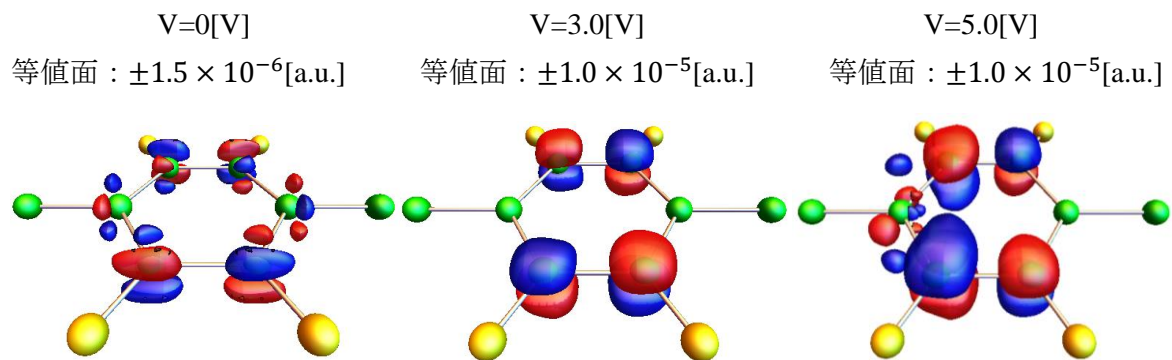


図 1. バイアス電圧を変化させた時のツェータポテンシャル分布。
図は等値面を示している(正 : 赤色, 負 : 青色)。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**, 138 (2010).
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012)
- [3] T. Ozaki, K. Nishio, and H. Kino, Phys. Rev. B **81** 035116 (2010); T. Ozaki, Phys. Rev. B **67** 115108 (2003).
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana

(¹ 阪府大院理, ² RIMED) ○野中 康太郎 ¹, 麻田 俊雄 ^{1,2}, 小関 史朗 ^{1,2}

Theoretical analysis of structural basis of specificity of protein inhibitor using free energy component analysis method

(¹ Osaka pref. univ., ² RIMED) ○Nonaka Kotaro¹, Asada Toshio^{1,2}, Koseki Shiro^{1,2}

【序論】セリンプロテアーゼであるトリプシンはタンパク質中の塩基性アミノ酸 Lys および Arg を識別し、その隣にあるペプチド結合を切断する。一方その阻害剤 Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor (BPTI) はトリプシンの活性部位に結合し、その働きを阻害するが、その詳細な阻害メカニズムは明らかにされていない。そこで本研究では Free Energy Gradient(FEG) 法 ¹ と Nudged Elastic Band(NEB) 法 ² を組み合わせた FEG-NEB 法による自由エネルギー面上の反応経路最適化を行い、得られた反応経路に対して自由エネルギー成分分割法による残基間相互作用の解析を行うことで BPTI の阻害メカニズムを明らかにすることを試みた。FEG の算出は外場や分子構造の変化に対する分子の誘起分極を高速かつ高い信頼性で計算することができる Charge and atom Dipole Response Kernel(CDRK) モデル ³ を用いて行った。また、モデル分子として BPTI の残基配列の一部を抜き出したものを作成した上で、トリプシン-モデル複合体の反応についても同様に計算を行い、比較検討を行った。

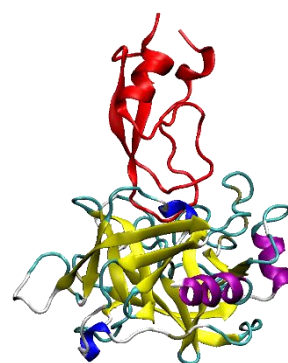


図1 トリプシン-BPTI 複合体の構造。赤色はBPTIを表している。

【方法】反応経路最適化は FEG-NEB 法を用いて行った。さらに CDRK モデルを用いた自由エネルギー成分分割法を提案した。CDRK モデルでは下記に示す4つの応答核を用いている。

$$\chi_{ab} = \frac{\partial Q_a}{\partial v(\mathbf{r}_b)} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial v(\mathbf{r}_b)}, \quad \kappa_{a,rb} = \frac{\partial Q_a}{\partial \mathbf{r}_b^r} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^r}, \quad (1)$$

$$\gamma_{ra,sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial \mathbf{r}_b^s} = - \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{E}^r(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^s}, \quad \zeta_{ra,sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b)} = - \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b)}, \quad (2)$$

a, b は原子のラベルを表し、 Q, μ は原子上の電荷および原子双極子モーメントを表している。 \mathbf{r} は原子の座標を表し、 v, \mathbf{E} はそれぞれ静電ポテンシャルと電場を表している。CDRK モデルを用いた自由エネルギー成分分割法では、自由エネルギー変化は QM 領域のエネルギー変化と周辺アミノ酸残基からの自由エネルギー変化への寄与 ΔA_i の和として表すことができる。ここで ΔA_i は次式となる。

$$\Delta A_i = \left\langle \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Bigg|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Bigg|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{vdW}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Bigg|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{cov}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Bigg|_i \right\rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}} \cdot \Delta \mathbf{r}_{\text{QM}} \quad (3)$$

ここで QM 領域の分極エネルギー $E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}}$ および QM-MM 間の静電相互作用エネルギー $E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}}$ の QM 構造に関する微分は, CDRK モデルを用いると以下で表される.

$$\left. \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}}}{\partial \mathbf{r}_a^r} \right|_i + \left. \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}}}{\partial \mathbf{r}_a^r} \right|_i = -Q_a \mathbf{E}^r(\mathbf{r}_a)_i - \sum_{t \in x,y,z} \mu'_a \frac{\partial \mathbf{E}^t(\mathbf{r}_a)}{\partial \mathbf{r}_a^r} \Big|_i + \sum_b \kappa_{b,ra} v(\mathbf{r}_b)_i - \sum_b \sum_{s \in x,y,z} \gamma_{sb,ra} \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b)_i \quad (4)$$

FEG の算出に CDRK モデルを用いる上記手法を QM(CDRK)/MM 法と呼ぶことにする. QM 領域は M06/6-31G(d) を用い, MM 領域は Amber9 の GAFF 力場を用いて計算した.

【結果】 トリプシン-BPTI およびトリプシン-モデル複合体で起こる反応はアシル化反応と, 脱アシル化反応からなるが, 本発表では律速反応であるアシル化反応について考える. 反応経路最適化を行い, 得られた自由エネルギープロファイルを示した (図 2). トリプシン-BPTI の活性化自由エネルギーの値は 30.1kcal/mol であり, トリプシン-モデルの値 18.4kcal/mol と比較して 11.7 kcal/mol 高く, 熱力学的に不安定な反応であることが明らかである. さらにトリプシン-BPTI のアシル化反応の生成物は 9.8kcal/mol の自由エネルギーを持ち, トリプシン-モデルの値 -3.7kcal/mol と比較して 13.5 kcal/mol 不安定である. このことから速度論的にも反応が進行しにくいことを解明した.

上記の差が得られた理由を明らかにするため, 自由エネルギー成分分割法を用いた解析を行った. 下記に各複合体の分割計算の結果をまとめた (図 3). 遷移状態に及ぼす安定化の寄与に大きな差がみられた成分は, 基質側のアミノ酸残基と QM/MM 結合エネルギーであることが明らかになった.

一方, 生成物の自由エネルギー差には QM エネルギーと QM/MM 結合エネルギーの成分が主に寄与している. また, ここでは示していないがトリプシン-モデル複合体におけるアシル化反応では, 溶媒である水分子からより大きな安定化を受けることも明らかにした. 基質を構成する残基の原子単位での解析結果については, 当日発表する.

【参考文献】

1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 8202-8208
2. N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, T. Asada, and M. Nagaoka, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 130, 215-226
3. T. Asada, K. Ando, S. Koseki, M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26955-26968

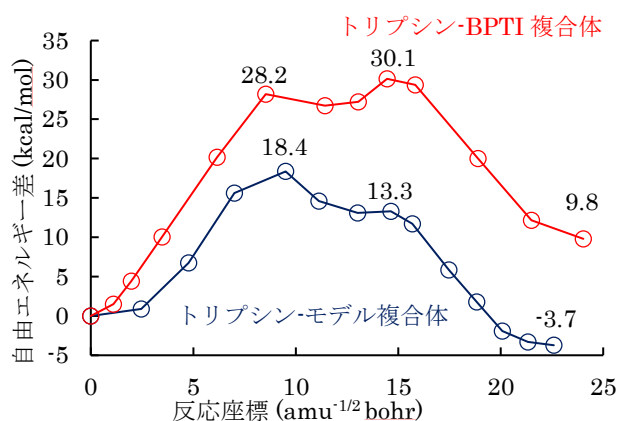


図 2 アシル化反応の自由エネルギープロファイル

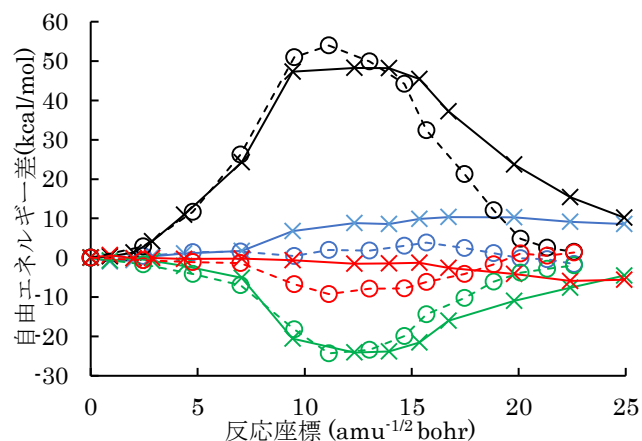


図 3 自由エネルギー成分分割法による解析
 実線:トリプシン-BPTI, 破線:トリプシン-モデル, 黒: QM エネルギー, 水色: QM/MM 結合エネルギー, 赤: 基質の各残基からの寄与の和, 緑: 酵素の各アミノ酸残基から受ける寄与の和

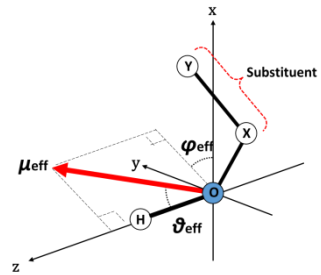
On the intramolecular charge density migration caused by the OH stretching vibrations
of some acids and alcohols

(Keio Univ.) ○Ryo Hosaka, Satoshi Yabushita

【序】 分子物性を議論する上で重要な物理量の一つに分子内電荷分布が挙げられる。特に原子ごとの電荷を評価する量子化学的手法として、Mulliken の電荷密度解析法^[1]や Bader の Atoms in Molecules(AIM)法^[2]など多くの方法が知られている。しかし、これらの方法を用いて得られる電荷は観測可能量と直接関係する訳ではない^[3]。赤外吸収強度 $A(\nu)$ は観測可能量の一つであり、分子振動に伴って生じる分子内電荷分布の変化をその双極子モーメント関数(DMF) $\mu(\Delta R)$ の変化を通して表現する。特に酸やアルコール (ROH と記す) の OH 基の吸収強度には、基音 ($\Delta\nu = 1$) の場合は置換基 R の性質に顕著に依存する一方、倍音 ($\Delta\nu \geq 2$) の場合は R の性質にほとんど依存しない(Universal Intensity Concept^[4](UIC))という性質があり興味深い^[5]。本研究では理論計算により、最適構造の ROH において OH 間結合距離を、 R_e から ΔR だけ変化させた際に生じる電荷の偏り $q(\Delta R)$ や $\mu(\Delta R)$ の変化の ΔR 依存性を local mode 描像で調べ、それらの置換基依存性を議論する。更にこの結果と UIC の相関に対し、Trischka らの手法^[6]や点電荷モデル^[5]を用いた解釈を与える。

【計算・議論】

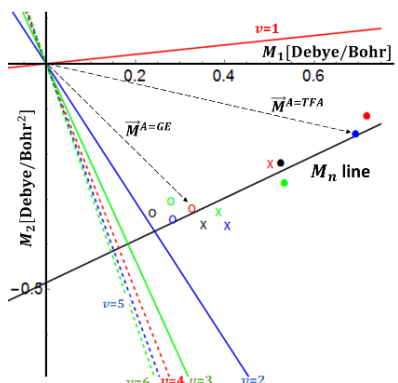
Gaussian09 で B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による一点計算を行い、12 種類の ROH における $\mu(\Delta R)$ の3成分を求めた。特に高次の赤外吸収強度 $A(\nu)$ には O-H 軸(z)方向 ($\mu_z(\Delta R)$ と記す) 以外に、それに直交する $\mu_x(\Delta R)$ も寄与することが分かっている^[7]。そこで $\mu(\Delta R)$ の3成分を含む低次倍音吸収強度を忠実に再現する DMF の有効方向 ($\theta_{\text{eff}}, \phi_{\text{eff}}$)^[7] を sum-rule^[8] から決定し、1成分の DMF $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ とした。Local Mode 描像に基づき Grid 法を用い、



ΔR 毎の $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ とエネルギーの計算値から振動波動関数 ψ_ν と遷移振動数 $\tilde{\nu}_{0\nu}$ を決定した。12 種類の ROH の Potential Energy Curve(PEC)に分子依存性は殆ど見られなかったため、 ψ_ν と $\tilde{\nu}_{0\nu}$ を分子に共通するものとみなし、分子 A の $0 \rightarrow \nu$ 遷移の遷移モーメント $d_{0\nu}^A$ の挙動から UIC に対する分析を行った。

分子 A の DMF を $\mu_{\text{eff}}^A(\Delta R) = \sum_{n=0} M_n^A \Delta R^n$ と、 ΔR の6次の多項式で展開し、その $d_{0\nu}^A$ に対する置換基依存性を評価した。

$\vec{T}_\nu = (\langle \psi_0 | \Delta R | \psi_\nu \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^2 | \psi_\nu \rangle, \langle \psi_0 | \Delta R^3 | \psi_\nu \rangle, \dots)$ と表記し、さらに $\vec{M}^A = (M_1^A, M_2^A, M_3^A, \dots)$ と定義すると $d_{0\nu}^A$ は、 $d_{0\nu}^A = \langle \psi_0 | \mu_{\text{eff}}^A(\Delta R) | \psi_\nu \rangle = \sum_{n=1} M_n^A \langle \psi_0 | \Delta R^n | \psi_\nu \rangle = \vec{M}^A \cdot \vec{T}_\nu = |\vec{M}^A| |\vec{T}_\nu| \cos \theta$ と前記 2 つのベクトルの内積として表現できる。分子 A の \vec{M}^A を位置ベクトルとし、それらを補間する近似直線を M_n 直線とよぶ。上述の通り、PEC や \vec{T}_ν に分子依存性はほとんど見られないため、 \vec{T}_ν としては MeOH の値を用いてプロットした。 ν 毎に比較すると、 $\nu=1$ の \vec{T}_1 直線は、基音励起の特徴を示してほぼ M_1 軸に平行で M_n 直線となす角度は小さいため置換基依存性は強い。一方、 $\nu=2$ 以上の \vec{T}_ν 直線の $n=1,2$ の成分は互いに逆符号で、後者は前者の 3



倍近い値を持つ。このため、倍音吸収遷移の \vec{I}_v 直線は M_n 直線と 90° に近い交差角度 θ で交わり、 $(\vec{M}^A - \vec{M}^B) \cdot \vec{I}_v \approx 0$ となるため、強度の置換基依存性は弱い。この M_n 直線と \vec{I}_v 直線の関係は、CH結合でもSH結合でも見られた。つまりある分子群がUICの振舞いを示すときには、それらのDMFの展開係数である M_1 と M_2 の間に、線形の関係が期待できる。以下この線形性について考察を加えた。

次に、Trischkaらの波動関数展開法に基づく考察を行った。PECにMorseパラメタ α を持つMorse Potentialを用いると、 $d_{v0}^A \cong d_{v0}^B (v \geq 2) \leftrightarrow (M_2^A - M_2^B)/(M_1^A - M_1^B) \cong \alpha/2$ として M_n 直線の傾きを表現できる。また、Gallas^[9]らの表式を使うと、 $v \geq 2$ で $\langle \psi_v | \Delta R^2 | \psi_0 \rangle / \langle \psi_v | \Delta R^1 | \psi_0 \rangle \cong -2/\alpha$ となることが分かる。ここから、 d_{0v}^A 分子依存性が小さい時に、 M_n 直線と \vec{I}_v が直角に近い角度で交わることが理解できる。調和近似のもとでは、 $\langle \psi_1 | \Delta R^2 | \psi_0 \rangle$ と $\langle \psi_v | \Delta R^1 | \psi_0 \rangle (v \geq 2)$ の値はいずれも0となり、 \vec{I}_1 は M_1 軸と平行な傾き0の直線、 $\vec{I}_v (v \geq 2)$ は M_1 軸と直交する傾き ∞ の直線となる。つまり上で述べた \vec{I}_v 直線の傾きは非調和性を反映している。

さらに、議論の単純化のために点電荷モデルを用い $\mu_{\text{eff}}(R) = q(R)R$ とおき、両辺を R で微分し、 $d\mu_{\text{eff}}/dR = q + q'R$ 、 $d^2\mu_{\text{eff}}/dR^2 = 2q' + q''R$ を得る。これら2式で $R=R_e$ と置いたものが M_1 と M_2 である。さらに q' を消去することで、 M_1 と M_2 の間の線形関係式 $M_2 = M_1/R_e + \{q''(R_e)R_e/2 - q(R_e)/R_e\}$ を得る。この傾きは $1/R_e$ であり、OH結合距離を原子単位系で表現して得る約0.5の傾きは、図2の直線の傾きとよく対応する。この説明における $M_1 = q(R_e) + q'(R_e)R_e$ を用いると、 M_1 は原子上の電荷 q と電荷易動度 q' の寄与を含み、また $q'' \approx 0$ の近似範囲内において $M_2 = q'(R_e)$ と解釈できる。OH軸の極性はOとHの電気陰性度差および置換基Rの電気的性質に依存し、通常は $O^{\delta-} \dots H^{\delta+}$ のような電荷の偏り q を持つ。また $\Delta R \rightarrow \infty$ の解離極限でH原子は中性になるため、一般に $q' < 0$ であるが、 q が ΔR の変化に依らず一定、即ち $q' \cong 0$ であればH上の電荷は正に分極したままであるため、 $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ は ΔR に対し正の大きな傾きを持ち直線的に振る舞う。高い酸性度を有する硝酸などのROH群にこの傾向が見られた。一方、酸性度の弱いアルコールなどのROH群では、 ΔR が大きくなるにつれO上の負電荷がH上に流れ込むため $q' < 0$ となり、酸性度の高いROH群に比べ $\mu_{\text{eff}}(\Delta R)$ の正の傾きが小さくなった。以上の議論から、 M_1 は酸・塩基性度、 M_2 は電荷易動度を表現し、後者は硬さ・軟らかさに関係した化合物特性を反映すると解釈できる。

次に M_1 、 M_2 と置換基Rの関係を考察する。電子求引基Rを有するROH群の場合、O上の電子が隣接するRに求引されるため R_e におけるO-H間の電荷の偏り q は大きく、さらにRを伸ばしてもOからHへの電子移動は起こりにくい。従って M_1 の値が大きく、 $|M_2|$ の値は小さくなる。一方、電子供与性Rを有するROH群の場合、O上に隣接するRから電子が供与されるため R_e におけるO-H間の電荷の偏り q は小さく、さらにRを伸ばした際にOからHへの電子移動は起こりやすい。従って、 M_1 の値は小さく、 $|M_2|$ の値は大きくなる。つまり上で述べた M_1 と M_2 の間の線形関係式に結びついたUICの化学的理由の本質は、置換基RがOH基の伸縮に伴ってDMFに及ぼす変化の様子によることが分かった。以上の内容は、原子核の位置の変化(外部ポテンシャルの変化)が電子密度の変化に及ぼす影響を、分子軌道法の枠内ではCoupled-Perturbed Hartree-Fock法を用いて、あるいは摂動論的にはBaderの理論^[10]を使って、さらには化学ポテンシャルやHardnessの概念に基づくParrとPearsonのCDFT法をつかって精密化できる。このようにOH基をはじめとするXH基の基音・倍音吸収強度はその分子の様々な化学的性質を反映することが理解できる。

【参考文献】[1] R.S.Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. [2] R.F.W.Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893. [3] G.Zerbi *et al.* *J. Mol. Struct.* **2010**, *976*, 342. [4] M.S.Burbery *et al.* *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768. [5] H.Takahashi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5491. [6] J. Trischka *et al.* *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 218. [7] K.Takahashi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11092. [8] K. Takahashi *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4242. [9] J. A. Gallas *Phys. Rev. A* **1980**, *21*, 1829. [10] R.F.W.Bader. *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1164.

スピン制約を導入した Elongation 法の開発

(九大院・総理¹, JST CREST²) ○水上 渉¹, 青木 百合子^{1,2}

Development of a spin-restrained Elongation method

(Dept. Sci. & Eng. Kyushu Univ.¹, JST CREST²)○Wataru Mizukami¹, Yuriko Aoki^{1,2}

【緒言】 キュリー点を始めとする種々の磁気物性を電子状態計算から直接決定することは計算機性能が大幅に向上した今日でも現実的とは言い難い。物質の磁氣的性質を理解・予測する上では Heisenberg モデルに代表される簡素な現象論的モデルの構築が不可欠である。現在、第一原理計算から有効模型のパラメータ(J 値等)を決定する手段としては、密度汎関数法 (DFT) の Broken Symmetry 解 (BS 解)と高スピン解のエネルギー差を利用する方法が一般的である。このアプローチは計算コストの低い DFT を使用でき且つ計算法が簡便であるという大きな利点を持つが、幾つかの問題点も抱えている。第一に BS 解と現象論的モデルとの対応が弱く、算出されるパラメータの汎関数依存性が大きいという点が挙げられる。また、系に依っては望んだ BS 解を得ることがそもそも容易ではないという実用上の難点もある。スピンサイトが多数存在する系でこれは特に顕著となる。前者に対する改善策として Van Voorhis らは制約密度汎関数 (CDFT) を用いることでモデルハミルトニアンとの対応が良い電子密度を得る方法を提案している。[1-2] しかしながら CDFT は導入する制約条件の数が増えるに従い収束性が著しく悪化することが知られており、ポリマーのような多数のスピンサイトを持つ系に適用することは難しい。そこで制約条件の代わりに調和型のバイアスポテンシャルを導入した DFT (Restrained DFT, RDFT) を Elongation 法 [3] に応用することで上記の2点に対する改善を試みた。

【方法】 次式のような harmonic restrain を加えたエネルギーに対して電子密度を最適化する。

$$\tilde{E}[\rho] = E[\rho] + \frac{1}{2} \sum_i V^i \left\{ \int dr w^i(r) \rho(r) - N_c^i \right\}^2$$

ここで $\rho(r)$ は電子密度、 w^i はある局所領域 i に対するスピン密度を求める演算子である。 w^i には今回は Löwdin population を使用した。 N_c^i は領域 i においてターゲットとするスピンの大きさを示している。バイアスの大きさを決めるパラメータ V^i は小分子系に対する CDFT 計算から求める方法を採用した。 w^i と N_c^i はユーザー側で指定する必要がある。そのため CDFT もこの RDFT も共に LDA+U のような経験的な要素を多く含む手法と言える。RDFT と CDFT を比較すると、バイアスポテンシャル V^i を指定する必要がない CDFT のほうが一見すると任意性が低く好ましいように見える。しかしながら、長距離電荷移動などを除けば拘束条件を正確に定義すること自体が難し

く、より緩い条件である **harmonic restrain** のほうが数値計算上の安定性が高く実用的であると捉えている。本研究では **RDFT** と **CDFT** を **GAMESS** に実装・使用した。

【結果】 先ず **RDFT** の精度と妥当性を調べるために右図に挙げた4つの分子に対して、**Cu-Cu** 間の **J** 値の算出をおこなった。この4種類の分子は **J** 値の決定について網羅的な計算が既におこなわれておりベンチマーク系に適している。**[4]** 汎関数には **B3LYP** を使用し、基底関数は分子 **A,B,D** に対して **def2-SV(P)** を、分子 **C** については **O** に **aug-cc-pVTZ** を **Cu** と **Cl** に対しては **TZVP** を用いた。CDFT と RDFT の計算結果から文献 1,2 の方法に従って算出したハイゼンベルクモデルの有効交換

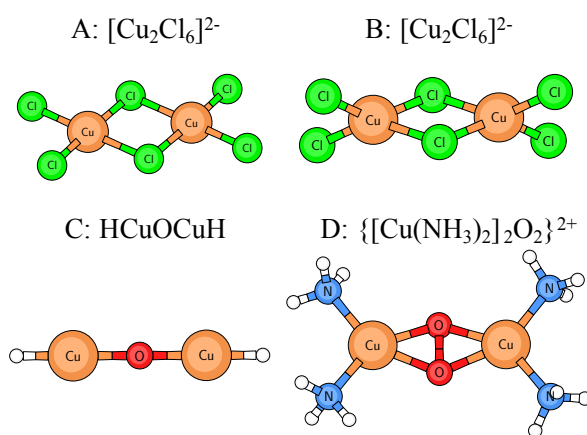


図 1: RDFT のベンチマーク計算に用いた分子

積分値(**J** 値)を下表に示す。表中の **BS-DFT** の値は山口らの式によって決められたものである。**[4]** この表から **BS-DFT** や **CDFT** と比べて **RDFT** は実験値ないし高精度量子化学計算 (**BNO-Mk-MRCCSD**) の結果を良好に再現していることが見て取れる。対して **BS-DFT** は分子 **C** について、**CDFT** は分子 **B,C** についてそれぞれ正負が参照値と異なる結果となった。**J** 値の符号が正の場合は強磁性相互作用を、負の場合は反強磁性相互作用を意味しており、**RDFT** のみが全ての系の磁氣的性質を正しく記述できていることとなる。なお分子 **D** については **CDFT** や **RDFT** よりも **BS-DFT** のほうが参考値に近い結果を与えているが、この系では多参照理波動関数理論を用いた場合でも計算方法による差異が大きいことがわかっている。**RDFT** の **Elongation** 法への応用とその結果については当日報告する。

表 1: 図1に挙げた銅二核錯体の有効交換積分値 (**J** 値)。単位は cm^{-1} 。計算には **B3LYP/def2-SV(P)** ないし **TZVP, aug-cc-pVTZ** を用いた。CDFT 及び RDFT 以外の **J** 値は参考文献 4 から抜粋。

	BS-DFT	CDFT	RDFT	BNO-Mk-MRCCSD	Expt.
A	-72	-18	-19	-42	-47
B	69	-12	24	36	23
C	2989	3	-30	-104	
D	-2234	-391	-1413	-2839	

【参考文献】 [1] I. Rudra, Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **124**, 024103 (2006) [2] I. Rudra, Q. Wu, T. Van Voorhis, *Inorg. Chem.* **46**, 10539 (2007) [3] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419-5431 (1991). [4] T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **505**, 11 (2011)

3P148

電子 EDM 探査を目指した二原子分子内の有効電場の方向に関する考察

(首都大院・理工*, 東工大院・理工**) ○砂賀彩光*, 阿部穰里*, Bhanu Das**, 波田雅彦*

Study of the direction of effective electric field in diatomic molecules for electron electric dipole moment searches

(Tokyo Metropolitan Univ. *, Tokyo Institute of Technology **)

○Ayaki Sunaga*, Minori Abe*, Bhanu Das**, Msahiko Hada*

【緒言】 Charge-Parity(CP)対称性の破れは、実験的にも理論的にも其の存在が証明されている。しかし、現在観測されているCP対称性の破れは小さいため、宇宙生成の過程で反物質のほとんどが消滅した理由を説明することができない。この理由を説明するためには、CP対称性が大きく破れている物理現象を発見することが必要である。

新たな CP 対称性の破れとして存在が予言されている物理量の一つが、電子の電気双極子モーメント(eEDM) d_e である[1]。eEDM は、重原子に外部電場を印加することで観測が行われていた。しかし最近では、重原子を含んだ2原子分子中の分子内部の電場(\mathbf{E}_{int})と eEDM との相互作用エネルギー ΔE を測定する方法が、注目を浴びている。

$$\Delta E = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{EDM}} | \Psi \rangle = d_e \langle \Psi | \hat{E}_{\text{eff}} | \Psi \rangle = d_e E_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$\hat{E}_{\text{eff}} \equiv -\sum_i^{N_e} \beta \sigma_i \cdot \mathbf{E}_{\text{int}}, \quad \mathbf{E}_{\text{int}} = \mathbf{E}_{\text{Nuc}_A} + \mathbf{E}_{\text{Nuc}_B} + \mathbf{E}_{\text{elec}}. \quad (2)$$

N_e は分子の電子数、 β は Dirac 行列、 σ は Pauli 行列、 Ψ は分子の電子波動関数を表す。 $\mathbf{E}_{\text{Nuc}_A}$, $\mathbf{E}_{\text{Nuc}_B}$, \mathbf{E}_{elec} は、それぞれ原子核 A, B および電子由来の電場である。 i は電子のラベルである。 E_{eff} は有効電場と呼ばれ、相対論を考慮した量子化学計算でのみ求めることができる。

ΔE は非常に小さく、今までの実験報告では観測値より測定誤差の方が大きいため、 d_e の値は上限値が推定されているにすぎない。測定感度は E_{eff} が大きいほど上昇するため、 E_{eff} についての理解を深めることは、今後の実験で eEDM を発見するために、非常に重要である。

式(1), (2)からは、 E_{eff} の方向は、核電荷が大きく電気陰性度が小さい原子から、核電荷が小さく電気陰性度が大きい原子の方向であると予想される。しかし Dmitriev らによる先行研究[2]では、HgF と PbF の E_{eff} は、それぞれ-99.3 (GV/cm), 28.9 (GV/cm)であり、符合が異なっているが、その理由について言及した先行研究は存在しない。またこの計算は、RECP を用いた擬相対論法で行われているため、電子相関および相対論効果を十分に考慮した手法で検討しなおすことが望ましい。

そこで本研究では、4成分相対論的CCSD法で E_{eff} を計算した。また、軌道相互作用の観点から E_{eff} を考察することで、HgF と PbF が異なる符号の E_{eff} を持つ理由を説明することに成功した。

【計算方法】 本研究では、 \hat{E}_{eff} を電子ハミルトニアン的一次の摂動項として計算した。 \hat{E}_{eff} は式(3)のように有効1電子演算子[3]で表すことができるため、本研究ではこれを用いて計算を行った。

$$\hat{E}_{\text{eff}} = 2ic\beta\gamma_5 p^2 \quad (3)$$

i は虚数単位、 c は光速、 γ_5 はディラック行列、 p は運動量演算子である。基底関数は、Hg, Pb 原

子には Dyal Double zeta basis set, F 原子には Watanabe basis set を非縮約で用い、それぞれに分極基底を加えた。計算は、Dirac-Coulomb-CCSD (CCSD)法および Dirac-Coulomb-Fock (DF)法を用いた。UTChem と DIRAC08 を組み合わせ、プログラムの一部を改変して計算を行った。

【結果・考察】 CCSD 法および DF 法による計算結果を表 1 に示す。両方の方法で、HgF は-, PbF は+の符号を示している。このことから、HgF と PbF の E_{eff} の符号は先行研究と同様、異なることが分かる。以下、DF 法による解析を行う。

\hat{E}_{eff} は時間反転対称性が破れている演算子であるため、クラマース制限 DF 法レベルでは SOMO のみが E_{eff} に寄与する。また式(3)の \hat{E}_{eff} が $\beta\gamma_s$ を含むため、large 成分と small 成分の行列要素のみが E_{eff} に寄与する。さらに \hat{E}_{eff} の支配的な項は \mathbf{E}_{Nuc} であるため、重原子核近傍で Parity が異なる波動関数が混成するほど、 E_{eff} は大きな値を持つと考えられる。以上より、 $s, p_{1/2}$ 軌道が主に E_{eff} に寄与すると考えられる。実際、表 1 が示すように DF 法の E_{eff} では $s, p_{1/2}$ 軌道の行列要素が支配的である。以上より、 s 軌道の large 成分(s -large)と $p_{1/2}$ -small の行列要素と、 $p_{1/2}$ -large と s -small の行列要素の符号の違いが、 E_{eff} の符号の違いに寄与することが分かった。

$s, p_{1/2}$ 軌道の行列要素の符号が HgF 及び PbF で異なる理由を、軌道相互作用の観点から解析した。HgF 分子を例にして、SOMO が Hg 原子の $6s, 6p_{1/2}$ 軌道及び F 原子の $2p_{3/2}$ 軌道 (4 成分スピノル) の線形結合で記述でき、large 成分と small 成分に共通の係数 C が掛かると仮定する。

$$\psi_{\text{SOMO}} = C_{6s}\chi_{\text{Hg}6s} + C_{6p}\chi_{\text{Hg}6p} + C_{2p}\chi_{\text{F}2p} \quad (4)$$

$$E_{\text{eff}} \approx -2C_{6s}C_{6p} \text{Re} \left\langle \chi_{\text{Hg}6s}^L \left| \hat{E}_{\text{eff}} \right| \chi_{\text{Hg}6p}^S \right\rangle - 2C_{6p}C_{6s} \text{Re} \left\langle \chi_{\text{Hg}6p}^L \left| \hat{E}_{\text{eff}} \right| \chi_{\text{Hg}6s}^S \right\rangle \quad (5)$$

式(5)の原子軌道積分の符号は HgF と PbF で共通なので、 E_{eff} の符号は C に依存する。拡張 Hückel 法に基づき、更に幾つかの近似を用いると、 C_{6s} と C_{6p} の比は以下のように表せる。

$$\text{HgF} \dots \frac{C_{6p}}{C_{6s}} \approx \frac{(\beta_{2p6s} - \varepsilon_{\text{Hg}6s} S_{2p6s})}{(\varepsilon_{\text{Hg}6s} - \varepsilon_{\text{F}2p})} \frac{(\beta_{6p2p} - \varepsilon_{\text{Hg}6s} S_{6p2p})}{(\varepsilon_{\text{Hg}6s} - \varepsilon_{\text{Hg}6p})}, \quad \varepsilon_{\text{Hg}6s} > \varepsilon_{\text{F}2p}, \quad \varepsilon_{\text{Hg}6s} < \varepsilon_{\text{Hg}6p} \quad (6)$$

$$\text{PbF} \dots \frac{C_{6s}}{C_{6p}} \approx \frac{(\beta_{2p6p} - \varepsilon_{\text{Pb}6p} S_{2p6p})}{(\varepsilon_{\text{Pb}6p} - \varepsilon_{\text{F}2p})} \frac{(\beta_{6s2p} - \varepsilon_{\text{Hg}6p} S_{6s2p})}{(\varepsilon_{\text{Pb}6p} - \varepsilon_{\text{Pb}6s})}, \quad \varepsilon_{\text{Pb}6p} > \varepsilon_{\text{F}2p}, \quad \varepsilon_{\text{Pb}6p} > \varepsilon_{\text{Pb}6s} \quad (7)$$

β は共鳴積分、 ε_{Xa} は X 原子の a 軌道のエネルギー、 S は重なり積分である。Wolfsberg-Helmholtz の近似で β を求めると、式(6), (7)の分子の符号は同じであるが、 ε_{Xa} の大小関係により分母の符号は異なる。これにより $C_{6s} C_{6p}$ の符号が異なることが、 E_{eff} の符号が異なる要因だと考えられる。

上のモデルを用いると、重原子-重原子の分子において、各原子由来の E_{eff} が強め合うか、打ち消し合うかを予想することができるが、これについては当日報告する。

[1] E. E. Salpeter, Phys. Rev. **112**, 1642 (1958). [2] Y. Y. Dmitriev *et al.*, Phys. Lett. A **167**, 280 (1992).

[3] B. P. Das, *in Aspects of Many-Body Effects in Molecules and Extended Systems*, (Springer, Berlin, 1989), p.411.

表 1. 各計算方法で求めた E_{eff} (GV/cm)

large	small	HgF	PbF
s	$p_{1/2}$	263.9	-91.1
$p_{1/2}$	s	-368.6	129.7
Total ($s, p_{1/2}$)		-104.6	38.6
DF		-103.4	39.5
CCSD		-109.5	36.6

Theoretical Study on Electronic Properties of the Active Site of Multicopper Protein

(Div. of Math and Phys. Sci.¹, Div. of High. Edu. Res. and Dev.,², Div. of Mat. Sci.³
Kanazawa Univ.) ○ I. Kurniawan¹, K. Kodama¹, M. Wada¹, S. Nakagawa¹, K. Sugimori²,
T. Sakurai³, H. Nagao¹

[Introduction] The number of metalloproteins is almost half of known protein crystal structure in protein data bank (PDB) file. The metalloprotein takes the important role in many reactions on the biomolecular system, such as redox reaction. The transition metals are the most common ion that exists on the active site of metalloprotein, which copper is the prominent one. There are several popular metalloproteins that contain a varied number of copper ions, such as azurin, plastocyanin, and multicopper oxidase (MCO). The knowledge of electronic properties of these copper protein is important to get the insight into the catalytic mechanism. In this study, we focus on investigating the electronic properties of type I copper site in MCO protein for both reduced (4E9T) and oxidized state (4NER). This protein carries out the oxidation of oxygen into water by involving electron transfer process.

[Computational Method] The type I copper site was extracted from the structure of protein. The hydrogen atom was added into the site and the coordinate was optimized using B3LYP/6-31G(d,p) method. Some electronic properties, such as charge distribution, frontier molecular orbital (FMO) and spin density, was analyzed by recalculating single point energy of optimized structure using B3LYP and M06 method. The electrostatic potential (ESP) charge was derived using Merz-Singh-Kollman scheme. All calculations was conducted using Gaussian 09 package.

[Results and Discussion] The type I copper site in MCO protein consists of copper ion, two histidines, cysteine, and methionine residue. The analysis of FMO in Figure 1 shows that $d_{x^2-y^2}$ orbital of copper ion was found on both HOMO and SOMO. This orbital was involved in the electron transition in ligand to metal charge transfer (LMCT) process. The shape of HOMO and SOMO orbital calculated using both B3LYP and M06 is quite similar. The charge distribution analysis in Figure 2 reveals that partial charge of copper ion calculated using B3LYP is more positive than those calculated using M06. Meanwhile, the partial charge of ligand atom bonded to copper ion is less negative when it was calculated using M06. This reveals that M06 method can account the effect of electron of ligand atom into copper ion better than B3LYP. The existence of one unpaired electron initiates the spin activity on 4NER protein. Figure 3 shows that surface of spin density of 4NER protein calculated using B3LYP and M06 have similar shape with SOMO orbital. The analysis of spin distribution confirms that the activity of unpaired electron was dominant on d orbital of copper ion. The spin distribution of copper ion calculated using M06 is less positive than those calculated using B3LYP. It reveals that the M06 method is better in accounting the activity of unpaired electron on ligand atoms.

[Conclusion] The electronic properties of both reduced and oxidized MCO has been investigated using B3LYP and M06 method. The results show the difference characteristic of electronic properties between both protein. The comparison of calculation method reveals that M06 is better than B3LYP method in representing the electronic properties of type I copper site due to the ability to consider the dispersion effect. It confirms by the difference in charge distribution and spin distribution of copper ion calculated using both methods.

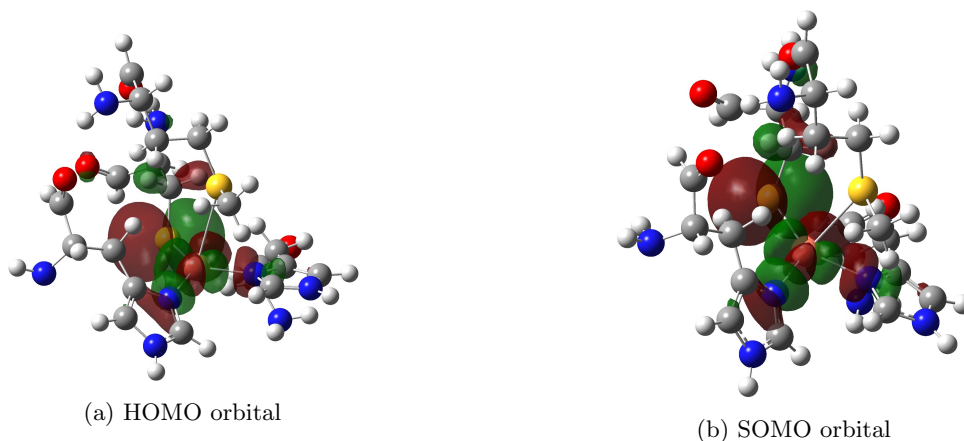


Figure 1: The frontier molecular orbital of (a) 4E9T and (b) 4NER protein.

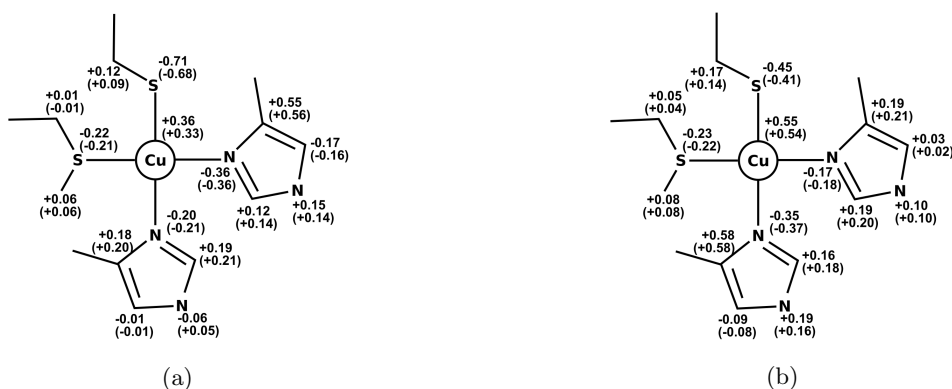


Figure 2: The charge distribution of (a) 4E9T and (b) 4NER protein. The value without parentheses are calculated using B3LYP and these with parentheses are calculated using M06.

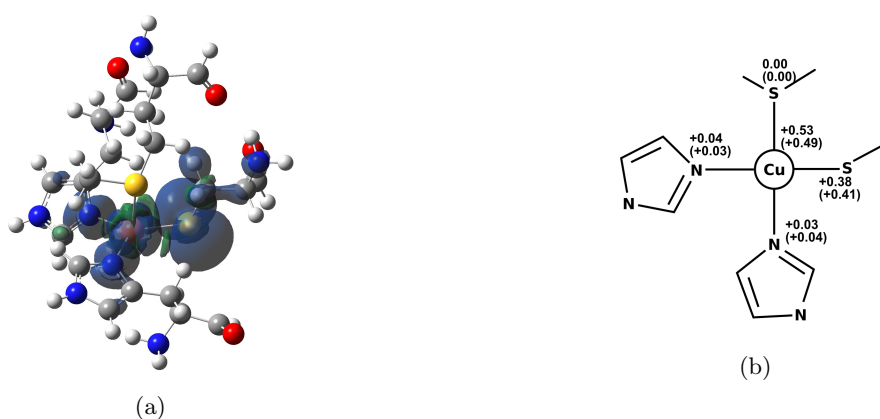


Figure 3: (a) The spin density and (b) spin distribution of 4NER protein. The value without parentheses are calculated using B3LYP and these with parentheses are calculated using M06.

Reference

- [1] Komori, et.al., Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr., 70, 772, 2014.
- [2] Solomon, et.al., Dalton Trans, 3921, 2008.
- [3] Solomon, et.al., Chem. Rev., 104, 419, 2004.
- [4] T. Shuku, et.al., Polyhedron, 24, 2665, 2005.

Al 薄膜を用いた遠紫外 SPR センサー開発に向けた研究

(¹ 関学大院理工, ² 阪大院基礎工, ³ 東大生研, ⁴ 静大院工)○渡利幸治¹, 田邊一郎², 田中嘉人³, 後藤剛喜¹, 居波涉⁴,
川田善正⁴, 尾崎幸洋¹

Study of surface plasmon resonance (SPR) for development of far-ultraviolet SPR sensor using Al thin film

(¹ Kwansei Gakuin Univ., ² Osaka Univ., ³ Tokyo Univ., ⁴ Shizuoka Univ.)○Koji Watari¹, Ichiro Tanabe², Yoshito Tanaka³, Takeyoshi Goto¹,
Wataru Inami⁴, Yoshimasa Kawata⁴, Yukihiro Ozaki¹

【背景】

金属薄膜/誘電体界面で生じる伝搬型表面プラズモン共鳴(SPR)を利用した SPR センサーは、金属表面の屈折率変化に敏感に応答することから、DNA, タンパク質の検出や濃度分析をはじめとした幅広い分野で研究されてきた。本研究では、プラズマ周波数の高いアルミニウム(Al)薄膜を用いることで、遠紫外光(FUV, ≤ 200 nm)を利用した新しい SPR センサーの開発を進めている。遠紫外光を用いることで (1) 多くの物質が大きな誘電率・屈折率を持つことによる、高いセンサー感度。(2) 各物質固有の吸収をもつ遠紫外光を利用することによる、物質選択的センシング (3) 従来よりも短波長の光を用いることによる、極表面領域の空間選択的センシング、という 3 つのメリットが期待される。

本発表では、Al 薄膜上の屈折率を様々な状況下に変化させた時の SPR 特性変化と、ポリスチレンビーズを用いたメリット (3) の検証実験について報告する。

【測定システム】

独自に開発した減衰全反射型 (ATR 型) の遠紫外～可視分光装置を用いて、石英プリズム中に重水素ランプからの光を入射し、Al 薄膜を蒸着した界面で全反射した光を検出する。石英プリズム上には、膜厚約 23 nm の Al 薄膜を蒸着した。AFM 測定より、Al 薄膜の平均粗さは約 4.82×10^{-1} nm であることが分かった。また、図 1 に示すように光路系を窒素パージすることで試料系と分離している。そのため Al 薄膜表面は大気に開放されているので、自由に雰囲気を変化させることができる。それにより、従来までは測定が困難だった Al 薄膜での屈折率依存性の測定が可能となった。

そこで本研究では、Al 薄膜上の雰囲気を Air・HFIP (1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)・粒径の異なるポリスチレンビーズ (直径 1.5, 1.0, 0.5 μm) と変化させた際の反射スペクトルを測定することで、表面プラズモン共鳴の屈折率依存性および粒径依存性の解明を試みた。

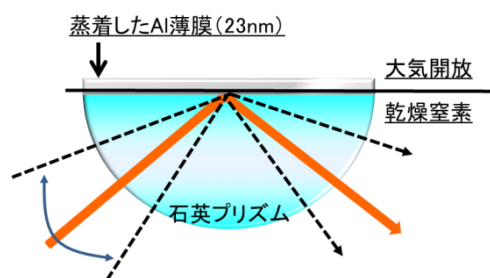


図 1. SPR 測定装置の概要

【結果と考察】

Al 薄膜上の雰囲気が空気（屈折率 ~ 1.00 ）の状態に入射角度を変化させて測定した際の反射スペクトルを図 2a に示す。高角になるにつれ短波長側にピークがシフトしている様子が分かる。また、SPR の分散関係（図 2b）から高エネルギーになるにつれ、シフト量が減少する様子が確認された。

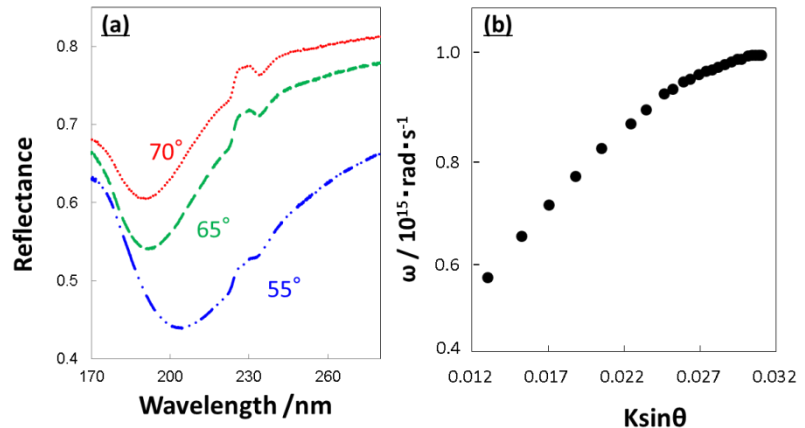


図 2. 異なる入射角による反射スペクトル(a) SPR の分散関係 (b)

次に特定波長での反射率の入射角依存性を取ると、SPR に基づく、ディップが観測された。Air の場合、特定波長が 190 nm と 300 nm では、それぞれディップの位置が 59° と 47° に観測され、長波長ではディップの位置が低角側に観測された。この挙動は、従来の SPR 波長依存性として報告されている結果と特性が一致した。また、Al 薄膜上に HFIP(屈折率 ~ 1.28)をキャストし、同様に反射率の入射角度依存性を測定した（図 3）。その結果、屈折率に対応し、高角側にディップが現れた。この変化は、金や銀で見られる SPR 特性と一致しており、Al における屈折率依存性の測定に成功した。

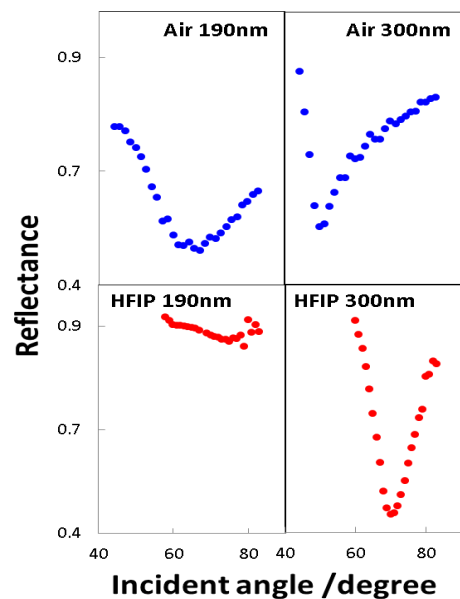


図 3. 特定波長（190nm, 300nm）による反射率の入射角度依存性

さらに、粒径の異なるポリスチレンビーズを Al 薄膜上にキャストし、その粒径の違いによる、反射率の入射角度依存性(図 4)を検証した。特定波長を 190 nm とし、まず、粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の場合、二つのディップ ($55^\circ, 70^\circ$ 付近) が観測された。それは、ポリスチレンビーズと空気の平均屈折率と Air に由来するピークだと考えられる。そこで、粒径を $1.5 \mu\text{m}$ と大きくすると、AIR 部分が多くなり空気のディップが見られた。次に $0.5 \mu\text{m}$ の粒径では、空気のディップは消失し、平均屈折率のみが表れた。これらの結果より、表面の雰囲気変化（粒径依存性）を捉えることに成功した。

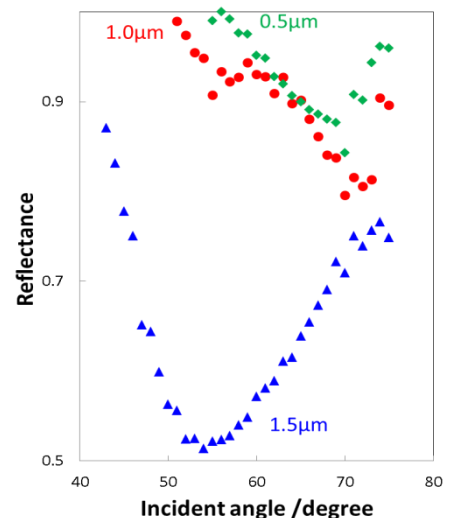


図 4. ポリスチレンビーズの反射率の角度依存性（特定波長: 190 nm）

よって、Al 薄膜の FUV 域において屈折率変化の挙動を捉えることに成功した。また、粒径の異なるポリスチレンビーズを測定することで、FUV センサーのメリット (3) で挙げた「極表面領域のセンシング」が可能になることが示唆された。

時間解像度に依存した反応ネットワークの階層的变化とその予測手法の開発

(¹ジョン・ホプキンス大, ²北大院理, ³北大 電子研)

永幡 裕¹, 前田 理², 寺本 央³, 武次 徹也² ○小松崎 民樹³

Development for predicting hierarchical changes of reaction network in various time-resolutions

(Johns Hopkins Univ.¹, Faculty of Science, Hokkaido Univ.², Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.³)

Yutaka Nagahata¹, Satoshi Maeda², Hiroshi Teramoto³, Tetsuya Taketsugu², ○Tamiki Komatsuzaki³

【序】 観測する時間解像度によっては素早く進行する反応は見えなくなり、反応過程は単純化されて見える。近年開発された反応経路自動探索アルゴリズム[1]を用いれば、電子状態計算と遷移状態理論を使って反応全体を構成する詳細な素反応を得ることができるが、時間解像度に依存して単純化される反応過程を得るためには、さらなる理論開発が必要である。多段階・逐次的に反応が進行する場合、律速段階に着目し迅速平衡近似や定常状態近似を用いて素過程を単純化する方法がある[2]。反応過程が網目状になった、より複雑な反応過程では、平衡化している部分空間をまとめて一つの状態とみなす一般化迅速平衡近似[3]や、ある種の粗視化が可能かどうかを検証する Exact Lumping 法[4]があるが、与えられた系に対して自然な近似を提示する手法ではない。他方で可視化法として、エネルギー面の地形[5]、平衡でのネットワーク上の律速段階(「反応速度の総和」が最小となるネットワークの分割面) [6]、著者らが開発した平衡分布下での反応のしにくさ[7]などに基づく可視化法が提案されているが、いずれもネットワーク上でのダイナミクスを反映した方法ではない。

【理論】 本発表では、観測の時間解像度に応じた見え方の階層を可視化し、第一原理計算と実測結果を橋渡しする解析法を提案する。一次反応の速度式を次のように与える

$$d[X]/dt = M[X]$$

ここで、化学種 j から i への反応の速度定数 k_{ij} に対して、 $M := K - \text{diag}[\mathbf{1}^T K]$, $K := (k_{ij})$ とする。ただし、 $\text{diag}[\mathbf{v}]$ はベクトル \mathbf{v} を対角成分にもつ対角行列、 $\mathbf{1} := (1, \dots, 1)^T$ である。この式の解は、

$$[X](t + \Delta t) = \exp[\Delta t M] [X](t)$$

と書けるが、 $\exp[\Delta t M]$ は $\Delta t M$ の指数行列であり、時間間隔 Δt での遷移確率 $p_{\Delta t}[i|j]$ を成分に持つ行列 $\exp[\Delta t M] = (p_{\Delta t}[i|j])$ であることを示すことができる[7]。本発表では、この行列の列ベクトル成分 $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ に着目する。厳密には、 $\det M \neq 0$ ならば有限の Δt に対して全ての $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ は互いに線形独立であるが、 $\Delta t \rightarrow \infty$ で平衡分布 $\boldsymbol{\pi}$ に、またその途中でも $p_{\Delta t}[\cdot | i] \cong p_{\Delta t}[\cdot | j]$ となる Δt が存在する。この Δt を得るため、 $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ の対(ついで)に対して次の様な類似度を表す関数 $f_{ij}(\Delta t)$ を定義する:

$$f_{ij}(\Delta t) := \max_k \max \left\{ \frac{p_{\Delta t}[k|i]}{p_{\Delta t}[k|j]}, \frac{p_{\Delta t}[k|j]}{p_{\Delta t}[k|i]} \right\}$$

$f_{ij}(\Delta t) = 1 + \varepsilon$ となる時間間隔を $\Delta t_{ij}^\varepsilon$ (注: $\Delta t_{ij}^0 = \infty$)とする。この $\varepsilon = 0.1$ における類似性を、 Δt を増やすにつれて二体間類似度が全て閾値以下になった集合を順にまとめるアルゴリズムで拡張し、観測される

化学種の集合 $V^{(k)} := \{s_1^{(k)}, \dots, s_{n-k}^{(k)}\}$ とその時間スケールの組の列を得た。この時の遷移確率は、次の式

$$p_{\Delta t} \left[s_j^{(k)} \middle| s_i^{(k)} \right] := \frac{\sum_{l \in s_j^{(k)}, m \in s_i^{(k)}} p_{\Delta t}[l|m] \pi[m]}{\sum_{m \in s_i^{(k)}} \pi[m]}$$

を使って求め、これを用いて一般化迅速平衡近似が可能かどうかを得られた階層で検証した。

【結果と考察】 本方法を、計算レベル CCSD(T)/jun-cc-pVTZ//M062X/6-311+G(2d,p)で GRRM 法を用いて得たアリルビニルエーテルの Claisen 転位反応における異性化反応ネットワークに適用した。結果を図1に示す。縦軸が各化学種の構造番号、横軸が観測時間間隔、(a), (b), (c) はそれぞれ平衡、2状態、3状態とみなせる階層の時間間隔の最小値を示す。図2に構造番号、分子構造、階層(円弧)を並べて示した。解析した結果、(b)では一般化迅速平衡近似が良い近似値を与えるが(c)ではそうではないことを縮約した遷移確率行列を速度式の係数行列に戻し比較することで確認した。階層をなしている構造番号①から⑤、⑥から⑩、⑪から⑮が類似した(つまり安定な)部分構造を持つことを、内部座標を比較することで示すことができた。

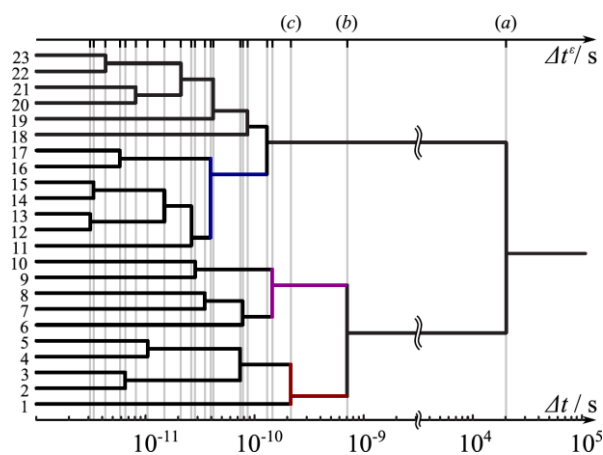


図 1 得られた階層とその時間間隔

開発したアルゴリズムは、4倍精度以上での対称行列の対角化計算 $O(N^3)$ が必要で、ここに最も計算コストが掛かる。既に5万次の対称な正方行列の対角化が128コア6時間(20813秒)で得られたという報告[8]があり、電子状態計算から得られる反応経路のノード数(多くても数千)を十分に上回っていることから、実際の化学反応に応用可能な手法と考えている。今後は計算パッケージを開発し、さらに類似部分構造の列挙アルゴリズムを開発することを計画している。

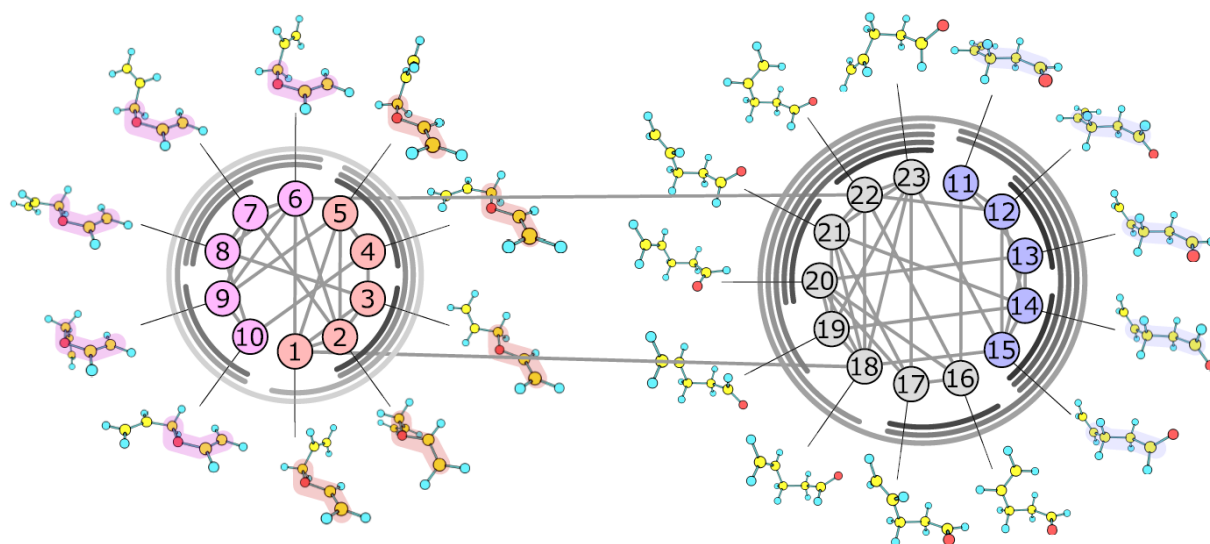


図 2 AVE クライゼン転位反応の構造番号、構造、階層、反応経路

【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [2] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 10th ed. (OUP Oxford, 2014)
- [3] M. Rae and M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **81**, 436 (2004).
- [4] J. Wei and J. C. W. Kuo, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **8**, 114 (1969).
- [5] O. M. Becker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **106**, 1495 (1997).
- [6] S. V. Krivov and M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 14766 (2004).
- [7] YN, S. Maeda, H. Teramoto, T. Horiyama, T. Taketsugu, and T. Komatsuzaki, *J. Phys. Chem. B* **120**, 1961 (2016).
- [8] <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/software.html>