

基板固定された生体高分子に対する 二次元蛍光寿命相関分光法の適用

¹埼玉大院理工, ²理研・田原分子分光, ³理研・光量子工学

○長谷川一途^{1,2}, 石井邦彦^{2,3}, 田原太平^{2,3}

Application of two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy to immobilized biomolecules

○Kazuto Hasegawa^{1,2}, Kunihiro Ishii^{2,3}, Tahei Tahara^{2,3}

¹Department of Chemistry, Saitama University, Japan

²Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan

³RIKEN Center for Advanced Photonics, Japan

【Abstract】 Two dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy (2D FLCS) is a new method of single-molecule measurements, which enables us to observe structural dynamics of biomolecules in the microsecond time region. In 2D FLCS, however, the observation time window has been limited to several milliseconds because of the translational diffusion of the molecules. In the last JSMS meeting, we reported development of scanning 2D FLCS in which we applied 2D FLCS to immobilized molecules on a glass substrate by scanning sample stage in order to extend the observation time window. In this presentation, we report an attempt of application of 2D FLCS to individual single molecules through determining the position of immobilized molecules for further extending the observation time window. Structural dynamics of Holliday junction (HJ), which contains four arms of double stranded DNA, was studied by using these two methods and results are compared.

【序】 生体機能の発現機構の解明には生体分子の静的な構造を知るだけでなく、その構造が時間変化する様子を捉えることが重要である。近年、生体分子の自発的な構造変化を観測するための手法として一分子計測法が発展している。当研究グループでは、従来の一分子計測法では観測することが困難であったマイクロ秒からミリ秒スケールの速い構造ダイナミクスを捉えることができる新規の一分子計測法として二次元蛍光寿命相関分光法(2D-FLCS)を開発した[1]。しかし、溶液中では並進拡散運動の影響でミリ秒より遅いダイナミクスは観測不可能であった。そこで我々は基板上に固定化された測定対象分子に対して 2D-FLCS を適用することを目指している。昨年 の 討 論 会 での は ステージを連続的に走査しながら測定を行う走査型 2D-FLCS を報告した[2]。今回我々は固定化された個々の分子の位置を決定することにより、正確に単一の分子から蛍光を計測するシステムを構築した。2D-FLCS を本手法に適用することで、さらに観測時間領域が延長されるとともに、分子毎の不均一性の情報が得られると期待される。

【方法 (実験・理論)】 高繰り返しパルス光源(Fianium sc-400-4)及び時間相関光子計数装置(Becker&Hickl SPC-130 EM)を用いた従来の 2D-FLCS 測定装置に加え、顕微鏡の試料部にピエゾステージ(ナノコントロール B16-055)を設置した走査型 2D-FLCS 測定装置を使用した[2]。試料を固定した基板を 1 $\mu\text{m/s}$ の速度で走査することで得られた光子列データより作成したラスタ画像(Fig.2(a))から、分子の位置を特定しステ

ジを対象分子の位置に合わせ計測した。測定対象として DNA 四本鎖により形成され、 Mg^{2+} 濃度に依存してダイナミクスの時間スケールが変化する Holliday junction を使用した (Fig.1)[3]。FRET 色素対である Atto532 及び Atto647, 基板固定化用のビオチンをそれぞれ標識した相補的な四本の DNA 鎖をアニーリングし、ビオチン-アビジン相互作用を介して固定し測定を行った。試料の非特異的な吸着を防ぐために、カバーガラス基板をポリエチレングリコール(PEG)で被覆し、PEG の一部はビオチン化されたものを用いた。

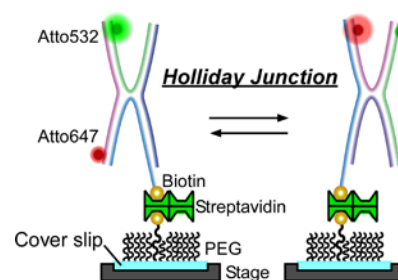


Fig. 1. Schematic illustration of immobilized Holliday junction on glass substrate.

【結果・考察】 Fig.2(b)に $MgCl_2$ 1 mM, 10 mM における一分子 FRET 計測の結果を示す。10 mM においては FRET に由来するドナー(緑線), アクセプター(赤線)の蛍光強度の変化が観測され, 1 mM においては蛍光強度の変化は観測されなかった。Fig.2(c)に Fig.2(b)で示した一分子 FRET 計測より得られた光子列データから算出したドナー, アクセプターの自己相関関数及び相互相関関数を示す。1 mM では数 10 マイクロ秒, 10 mM では約 100 ミリ秒においてそれぞれドナー(緑線)及びアクセプター(赤線)の自己相関の減衰に伴って相互相関(黒線)の立ち上がりが観測され, 実際にダイナミクスの時間スケールが Mg^{2+} 濃度に依存することが確認された[3]。この結果から, Fig.2(b)の 1 mM の場合にはダイナミクスがビンニング幅の 50 ms より速いために蛍光強度変化が観測されなかったと考えられる。

Fig.2(d)には連続的なステージ走査によって得られた自己相関関数及び相互相関関数を示す。Fig.2(c)の結果と比べるとダイナミクスの時間スケールは一致しており, 走査型では一分子 FRET 計測と同様に一分子レベルでの計測が可能であり, 長時間積算(5-10 時間)によりマイクロ秒の時間領域においても低ノイズでの計測が可能であることが示された。一方, 一分子 FRET 計測では観測時間領域が走査速度に依存することなく, 走査型では計測困難な 100 ミリ秒以降の時間領域においても計測可能であるという知見を得ることに成功した。ポスター発表ではこれらのデータの 2D-FLCS の解析結果も合わせ, ダイナミクスの詳細及び基板固定系 2D-FLCS の今後の可能性について議論する。

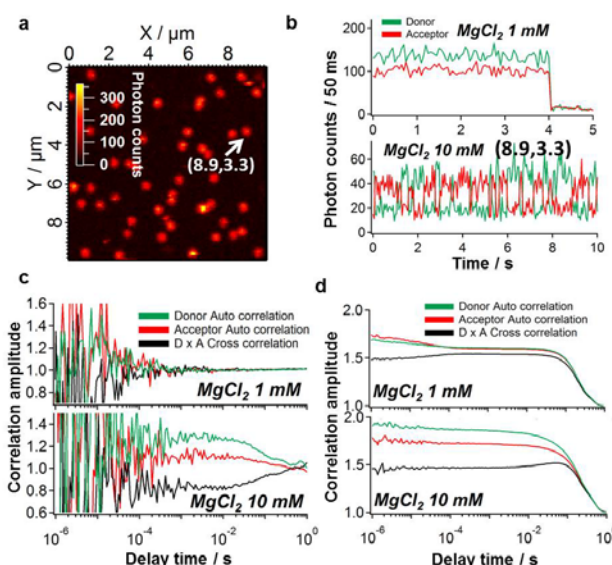


Fig. 2. (a) Raster image of immobilized HJ for smFRET measurement at 10 mM $MgCl_2$. (b) FRET time traces obtained for individual HJ molecules. (c) Auto correlation and cross correlation of donor and acceptor obtained for individual HJ molecule. (d) Auto correlation and cross correlation of donor and acceptor obtained by scanning FCS.

【参考文献】

- [1] K. Ishii and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **117**, 11414-11422; 11423-11432 (2013).
- [2] 長谷川, Vaidya, 石井, 田原, 第11回分子科学討論会, 4P076(2017).
- [3] M. Pirchi, et al., *J. Phys. Chem. B* **120**, 13065-13075 (2016).

超低振動数顕微ラマン分光法を用いたバイオフィーム内の 温度および分子クラウディングの評価

関学大院理工

○吉川友貴, 島端要典, 安田充, 重藤真介

Evaluating Temperature and Molecular Crowding in Biofilms by Ultralow-Frequency Raman Microspectroscopy

○Yuki Yoshikawa, Yosuke Shimabata, Mitsuru Yasuda, Shinsuke Shigeto
Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan

【Abstract】 Biofilms, which are structured communities of microorganisms, exhibit distinctly different properties from their planktonic counterparts and, such as, they have been attracting keen interest. Temperature is one of the most important physical quantities that determine the state and reactivity of chemical substances in biofilms and hence affect many biological processes taking place therein. Viscosity is another factor of importance that reflects intermolecular interactions in a highly dense biological environment (known as molecular crowding). Here we present that ultralow-frequency ($<200 \text{ cm}^{-1}$) Raman spectra can be utilized to obtain information on molecular temperature and intermolecular interactions in biofilms with high spatial resolution. We constructed a confocal Raman microspectrometer capable of measuring Raman spectra down to $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$. For measuring biofilm temperature, we derived correction coefficients for each anti-Stokes-to-Stokes intensity ratio by using the Raman spectrum of liquid water with a known temperature. In addition, by converting observed low-frequency Raman spectra of biofilms to "reduced" spectra, we attempted to evaluate the degree of molecular crowding in a biofilm environment.

【序】 バイオフィーム (BF) は抗生物質耐性などの性質が浮遊状態の微生物とは大きく異なることが知られており, そのような BF 特有の性質の理解には BF の分子レベルでの研究が必須である. 温度は BF 中の物質の状態や反応性を決める重要な物理量である. また, 極めて混み合った生体環境 (分子クラウディング) 中の分子間相互作用を反映すると考えられる粘度も, BF を特徴付ける重要なファクターである. 我々は低振動数 ($<200 \text{ cm}^{-1}$) 領域のラマンスペクトルを用いれば, 生きた BF 内の温度および分子間相互作用に関する情報を高空間分解能で得られることに着目し, ストークス・アンチストークス領域両方で約 10 cm^{-1} まで測定可能な共焦点顕微ラマン分光装置を構築した. BF 内温度測定に向け, 温度が既知の水のラマンスペクトルを用いてアンチストークス対ストークス強度比の補正を行った (実験 1). また, BF の超低振動数ラマンスペクトルを測定し, 温度を仮定して還元スペクトルに変換することで BF 内の分子クラウディングに関する情報の取得を試みた (実験 2).

【実験 1】 非共鳴ラマン散乱におけるアンチストークス対ストークス強度比 I_{as}/I_s は, 式(1)で与えられる:

$$I_{as}/I_s = [(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})/(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})]^3 \exp(-hc\tilde{\nu}/k_B T) \quad (1)$$

ここで $\tilde{\nu}$ はラマンシフト, $\tilde{\nu}_0$ は励起レーザーの波数, c は光速, h はプランク定数, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である. I_{as}/I_s から正確に温度 T を求めるためには分光

装置の感度校正が重要になる．そこで，熱電対により温度 T_{obs} を測定した水の低振動数ラマンスペクトルから計算される $I_{\text{as}}/I_{\text{s}}$ の実測値で，式(1)に既知温度 T_{obs} を代入して得られる $I_{\text{as}}/I_{\text{s}}$ の理論値を割ることにより，強度比 $I_{\text{as}}/I_{\text{s}}$ の補正係数を求めた．ここでは常温（24.0 °C）の水の低振動数ラマンスペクトル（532 nm 励起，試料におけるレーザーパワー3 mW，露光時間 90 s，測定回数 10 回）を用いた．水の温度を変化させて低振動数ラマンスペクトルを測定し，上記の補正方法および市販の標準光源（IntelliCal, Princeton Instruments）による感度校正を用いて得られた温度と熱電対による実測値の比較を Fig. 1 に示す．本手法の方が，点灯条件の制御と再現が難しい標準光源を用いた方法よりも確度よく温度を決定できることが示された．熱電対による測定値との誤差は最小 0.3 K，最大 1.7 K であった．最小値は，N₂ の回転ラマンスペクトルを用いる方法[1]と比べて同程度に良いが，本手法では高 NA の対物レンズを用いて圧倒的に短い測定時間で補正が行えるという利点がある．

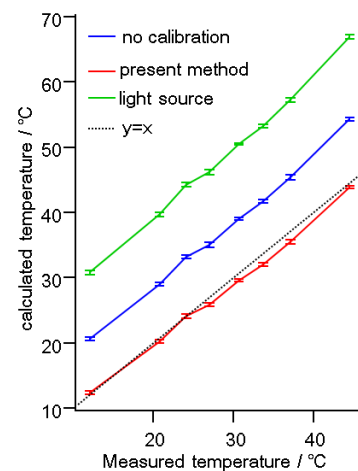


Fig.1. Temperature measurement of water using the present sensitivity calibration method (red) and a standard light source (green), and without any calibration (blue).

【実験 2】 実験 1 で測定した水の低振動数ラマンスペクトル $I_{\text{obs}}(\tilde{\nu})$ を，式(2)を用いて還元ラマンスペクトル $I_{\text{red}}(\tilde{\nu})$ に変換した (Fig. 2a)．

$$I_{\text{red}}(\tilde{\nu}) = [1 - \exp(-hc\tilde{\nu}/k_B T)](\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3 I_{\text{obs}}(\tilde{\nu}) \quad (2)$$

ここで温度 T として，強度比 $I_{\text{as}}/I_{\text{s}}$ の補正係数から求めた計算値を使用した．水の温度が高くなる（すなわち粘度が減少する）と $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ の水素結合の変角振動に帰属されるピークがレッドシフトすることが分かる．次に，温度一定の条件でスクロース水溶液の低振動数ラマンスペクトルを測定すると，その還元スペクトルは Fig. 2b のようになり， $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ のピークはスクロースの質量パーセント濃度が高くなり，粘度が上昇するほどブルーシフトした．BF のマトリクスは細胞外多糖で構成されているため，Fig. 2b と同様のシフトが観測されると予想される．そこで，脱窒細菌 *Paracoccus denitrificans* が形成する BF を試料として測定を行った．得られたラマンスペクトルから自家蛍光によるバックグラウンドを推定して除去し，24 °C を仮定して還元スペクトルに変換したものを Fig. 2c に示す．BF のピークは水や培地と比べてさらに高波数側にシフトしていることから，より混み合った高粘度状態であることが示唆される．

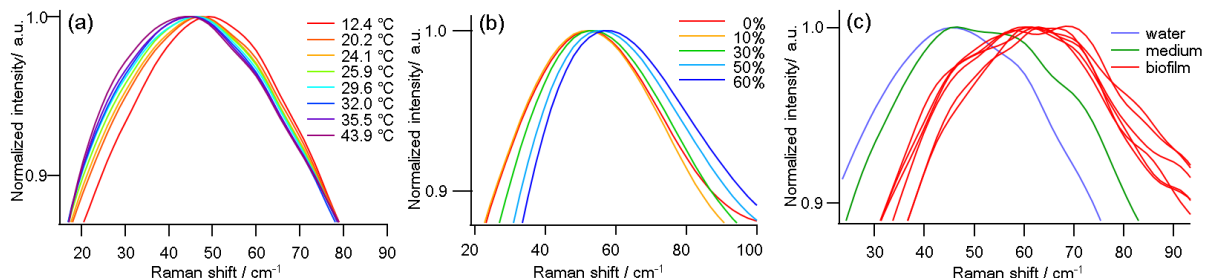


Fig. 2. Reduced Raman spectra (smoothed and normalized) of water at different temperatures (a), sucrose solutions at different concentrations of sucrose (b), and *P. denitrificans* BF, together with those of water and medium (c).

【参考文献】

[1] H. Okajima and H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1140 (2015).

金属腐食性細菌のバイオフィルムの顕微ラマン分光

¹関学大院理工, ²筑波大院生命環境科学
○重吉康平¹, 尾花望², 重藤真介¹

Raman Microspectroscopic Study of Bacterial Biofilms That Corrode Stainless Steel

○Kohei Shigeyoshi¹, Nozomu Obana², Shinsuke Shigeto¹

¹ Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

² Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 The marine bacterium *Aestuuriibacter* sp. FT01 has been found to form biofilms on the surface of stainless steel and corrode the stainless steel. Although visualization of biofilm formation and corroded steel surface has been reported, the molecular mechanism of this microbially induced corrosion (MIC) and its relationship with biofilm formation remain largely unclear. In the present study, we used confocal Raman microspectroscopy, which can monitor biofilm formation in a nondestructive manner and with high molecular specificity, to investigate biofilms of FT01 with a view to elucidate the mechanism of MIC. We observed space-resolved Raman spectra of FT01 biofilms forming on stainless steel. During the course of the observation, we found that after a certain culture time, a characteristic Raman band appears at $\sim 1737\text{ cm}^{-1}$, and that the intensity of this band increases with the biofilm development. This Raman band is most likely assignable to the C=O stretch mode of the ester linkage in exopolysaccharides and is closely related to the biofilm formation.

【序】 海洋由来の *Aestuuriibacter* 属細菌 FT01 はステンレス鋼表面にバイオフィルムを形成し、その下でステンレス鋼を腐食するということが先行研究により見出されている[1]。反射顕微鏡技術を用いたバイオフィルム形成過程および金属腐食の可視化は報告されているものの[1]、微生物腐食の詳細な機構については完全に解明されていない。そこで本研究では、バイオフィルムの非破壊解析に適したラマン分光法[2]を用いることで、FT01 のバイオフィルム形成およびその金属腐食との関係を明らかにすることを目的とした。様々な培養時間における FT01 バイオフィルムの観察を行う過程で、バイオフィルムの成長に伴って特徴的なラマンバンドが 1737 cm^{-1} 付近に現れることを見出したので報告する。このバンドを与える生体物質はバイオフィルム形成に重要な役割を果たす細胞外多糖である可能性が考えられる。

【実験】 バイオフィルム中の生体物質に関する基礎的な知見を獲得するため、まずステンレス鋼 (SUS303) の腐食を起こすことが確認されている条件 (培地中の Fe^{2+} 濃度が $0.4\text{ }\mu\text{M}$ 以下) とそうでない条件 ($[\text{Fe}^{2+}] > 0.6\text{ }\mu\text{M}$) で FT01 (筑波大学・野村研究室提供) をステンレス鋼なしで培養し、形成されたバイオフィルムを自作の倒立型共焦点顕微ラマン分光装置 (励起波長 632.8 nm , レーザーパワー約 3 mW , 露光時間 300 s) を用いて測定した。一方、実際にステンレス片表面に形成された FT01 のバイオフィ

イルムの測定には、正立型共焦点顕微ラマン分光装置 (XploRA Nano, HORIBA ; 励起波長 532 nm, レーザーパワー約 4.4 mW) を用いた。超長作動距離対物レンズ (50×, NA 0.5) を使用することで、対物レンズを液体培地に浸すことなく測定することを可能にした。

【結果・考察】 倒立型顕微ラマン分光装置を用いて FT01 バイオフィーム内で測定した空間分解ラマンスペクトル (培地などによるバックグラウンドは差し引いてある) を植菌後の経過時間ごとに平均したものを Fig. 1 に示す。培養時間が長くなるのに伴って、 $\sim 1737\text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドの強度が大きくなるのがわかる。したがって、このバンドを示す成分はバイオフィームの成長とともに濃度が増加する物質であると推測することができる。

1737 cm^{-1} バンドの帰属の手がかりを得るため、このバンドが観測されたラマンスペクトルから観測されなかったラマンスペクトル (短い培養時間におけるスペクトル) を引いた差スペクトルを計算した (Fig. 2)。Fig. 1 から、タンパク質のラマンバンド (例えば $\sim 1655\text{ cm}^{-1}$ のアミド I 振動や 1003 cm^{-1} のフェニアラニン残基の環呼吸振動) の強度が培養時間に対してほとんど変化していないことがわかるので、ここでは 1003 cm^{-1} バンドの強度を基準として引き算を行った。Fig. 2 の差スペクトルから、 1737 cm^{-1} バンドを示す成分は、 $1347, 1457\text{ cm}^{-1}$ 付近 (C-H 変角振動) や $830, 852, 1058\text{ cm}^{-1}$ などにも顕著なバンドを有することが明らかになった。細胞のラマンスペクトルに現れる 1740 cm^{-1} 付近のラマンバンドは一般的に、エステル結合の C=O 伸縮振動に由来することが知られている。したがって、Fig. 2 の差スペクトルを与える生体物質の候補の一つとして、生体膜の構成成分であるリン脂質が挙げられる。しかし、リン脂質のラマンスペクトルに現れるその他の特徴的なラマンバンド ($\sim 1654\text{ cm}^{-1}$ の C=C 伸縮振動や $\sim 1303\text{ cm}^{-1}$ の CH_2 ねじれ振動など) がまったく観測されていないことから、この可能性は高くないと考えられる。我々は現在のところ、Fig. 2 のラマンスペクトルを与える物質は、バイオフィームマトリックスの主要構成成分である細胞外多糖ではないかと解釈している。実際、細胞外多糖の一種であるアルギン酸は 1740 cm^{-1} 付近に強いラマンバンドを示すことが報告されているが[3]、バイオフィーム中での観測例は限られており、その意味で本研究の結果は重要である。

【参考文献】

- [1] 宮野, 稲葉, 野村, 材料と環境, **64**, 492 (2015).
- [2] Y.-T. Zheng, M. Toyofuku, N. Nomura, and S. Shigeto, *Anal. Chem.* **85**, 7295 (2013).
- [3] N. P. Ivleva, M. Wagner, H. Horn, R. Niessner, and C. Haisch, *Anal. Bioanal. Chem.* **393**, 197 (2008).

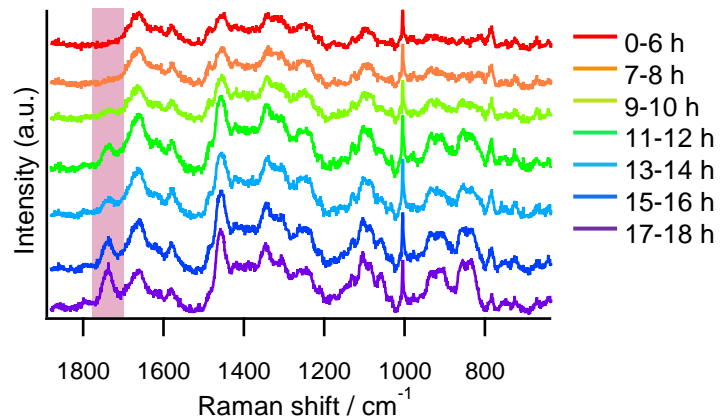


Fig. 1. Averaged space-resolved Raman spectra of FT01 biofilms measured at different culture times.

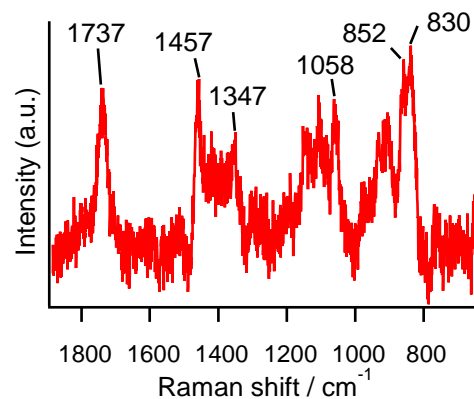


Fig. 2. Difference Raman spectrum associated with the component showing the 1737 cm^{-1} band.

QM/MM計算に基づいた一酸化窒素を還元する酵素活性部位の 非調和振動解析

¹理研・杉田理論分子科学, ²理研・計算科学研究セ, ³理研・生命機能科学研究セ
○山田健太¹, 八木清¹, 杉田有治^{1,2,3}

Anharmonic vibrational analysis on the active site of nitric-oxide reductase: a QM/MM study

○Kenta Yamada¹, Kiyoshi Yagi¹, Yuji Sugita^{1,2,3}
¹TMS, RIKEN, Japan; ²R-CCS, RIKEN, Japan; ³BDR, RIKEN, Japan

【Abstract】 We have developed a QM/MM module in a MD program, GENESIS, to perform anharmonic vibrational analysis of large biological molecules by combining external QM software and SINDO, a molecular vibrational program. Using this package, such an analysis was applied to a nitric-oxide (NO)-bound state of cytochrome P450 NO reductase (P450nor). P450nor is a heme-containing enzyme that catalyzes NO reduction in soil-dwelling fungi and yeast. The intermediate NO-bound state has a six-coordinate low-spin ferric (Fe^{3+}) heme-nitrosyl complex. QM/MM optimization and vibrational analysis were carried out for several representative structures, prepared using MD simulations on the basis of X-ray crystal structure (PDBID: 5Y5H). We found the following: 1) hydration causes an increase in the N–O stretching frequency; 2) in the previous study, the contribution of anharmonicity to N–O stretching vibration was overestimated; 3) N–O stretching frequency calculated here is higher than the experimental value by about 100 cm^{-1} .

【序】 われわれは、QM/MM 計算に基づいた非調和振動解析を実施するために、汎用量子化学計算プログラム、および、分子振動解析プログラム SINDO[1]用のインターフェイスを分子動力学計算プログラム GENESIS[2]に組み込んだ[3]。このプログラムパッケージによる QM/MM 計算の適用例として、これまでに広く研究されてきた生体分子の 1 つである、脱窒カビ一酸化窒素 (NO)還元酵素 P450nor の NO 結合状態(Figure 1)[4]に対する計算を実施した。

P450nor は、NO 2 分子を亜酸化窒素(N_2O)に還元する酵素である($2\text{NO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$)。この還元反応の中間体である NO 結合状態では、活性部位である ferric heme に NO 1 分子が配位している。通常、6 配位 ferric heme–NO unit は $\angle \text{Fe–N–O} (\theta_{\text{Fe–N–O}}) \approx 180^\circ$ (直線型)を示すが、結晶構造(PDBID: 5Y5H)によれば $\theta_{\text{Fe–N–O}} = 158^\circ$ と屈曲しており(Figure 1)、この主因は軸配位子 Cys352 による強いトランス影響だと考えられている。また、溶液中と結晶での分光実験によって、NO 配位子の N–O 伸縮振動数はほぼ変化しないことが示されている[5]。

そこで、結晶構造、ならびに、溶液中の P450nor をモデリングした構造に対し、QM/MM 構造最適化と非調和振動解析を行い、それらの環境間における NO 配位子と Cys352 の構造変化、それに伴う N–O と Fe–NO 伸縮振動数の変化を調査した。

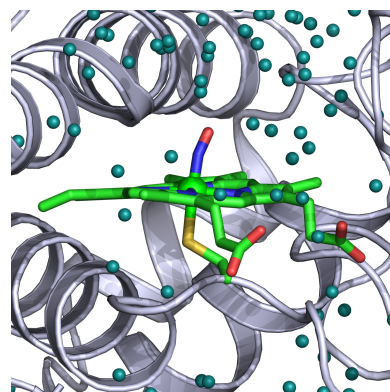


Figure 1. Active site of P450nor and the surrounding protein and water molecules in XtalW. These are shown, respectively, in stick, cartoon, and sphere representations.

【計算方法】 結晶構造、水和した結晶構造、そして NVT 計算のトラジェクトリから 5 つの代表構造を取り出し、それぞれ XtalV, XtalW, NVT1-5 とした。これらを求める MD 計算には CHARMM36 力場[6]を用いたが、NO 配位子とその配位によって生じる Fe-NO 結合伸縮項などの力場パラメータは存在しない。そのため、既存研究で提案されたパラメータや結晶構造に基づいて作成したパラメータを使用した[3, 7]。

QM 領域を、ferric heme-NO unit と軸配位子 Cys352 の側鎖に選び (QM 原子数は 79)、その他は MM 領域とした (全 MM 原子数は 123,286)。構造最適化計算では、NO ligand から 20 Å 以上離れた水分子の座標を固定した (固定する MM 原子数は 115,914)。

QM 計算は、B3LYP 汎関数と D3(BJ)分散力を用いた。基底関数は全電子基底 def2svp を採用し、Fe 原子に配位する N、S 原子と NO 配位子の O 原子には diffuse 関数を加えた (基底関数の数は 892)。この計算の実行には、Gaussian09 プログラム[8]を使用した。MM 計算には、MD 計算と同じ力場を使った。Cys352 の C_β-C_α 結合間の QM-MM 境界領域では、QM 領域の C_β 原子にはリンク H 原子を付加し、MM 領域の C_α 原子を含むグループ内のすべての原子電荷は 0.0 とした。

Macro/micro-iteration scheme によって求めた QM/MM 最適化構造を用い、heme の Fe 原子、Cys352 の S 原子、NO 配位子の N、O 両原子の 4 原子に対して基準振動解析を実施した。その後、全 12 振動モードから S 原子に大きく関わる 3 つのモードを除く 9 モードに対して 3MR-QFF と 1MR-grid ポテンシャルをつくり、VQDPT2 計算によって、非調和振動数を求めた。

【結果・考察】 Table 1 に QM/MM 計算によって求めた、代表的な構造パラメータと振動数をまとめた。結晶構造から、水和によるタンパク質構造の緩和を考慮すると、NO 配位様式が直線型に近づいた。それに対応して、 ν_{N-O} と ν_{Fe-NO} は高くなった。これは Cys352 によるトランス影響が、水和により弱まったためだと考えられる。非調和と調和振動数の比 (ν_{N-O}/ω_{N-O}) はおよそ 0.983 であり、既存研究において非調和振動数を見積もるために使われた比 0.9614 は、この振動の非調和性を過大評価する結果を与えることが分かった。

計算で求めた ν_{N-O} には、実験結果と異なり、結晶と溶液中の間に 20–70 cm⁻¹ の差が存在した。また、NVT1-5 では実験値より 100 cm⁻¹ 程度高くなった。XtalW より NVT1-5 において水和の効果が強くなる一因として、NVT 計算によって ferric heme-NO unit の位置が変化することが考えられる。結果ならびに考察の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] Yagi, K., *Mol Sci* **2016**, *10*, A0085. [2] Jung, J.; Mori, T., *et al.*, *WIREs Comput Mol Sci* **2015**, *5*, 310. [3] Yagi, K.; Yamada, K.; Sugita, Y., *To be submitted*. [4] (a) Obayashi, E., *et al.*, *J Am Chem Soc* **1998**, *120*, 12964.; (b) Riplinger, C., *et al.*, *Chem Eur J* **2014**, *20*, 1602.; (c) Goodrich, L. E., *et al.*, *Inorg Chem* **2010**, *49*, 6293. [5] (a) Obayashi, E., *et al.*, *J Am Chem Soc* **1997**, *119*, 7807; (b) Tosha, T., *et al.*, *Nat Commun* **2017**, *8*, 1585. [6] Best, R. B., *et al.*, *J Chem Theory Comput* **2012**, *8*, 3257. [7] (a) Meuwly, M., *et al.*, *Biophys Chem* **2002**, *98*, 183.; (b) Mishra, S., *et al.*, *Biophys J* **2009**, *96*, 2105 [8] Frisch, M. J., *et al.*, *Gaussian 09 Rev. D.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.

Table 1. Typical structural parameters and stretching frequencies of the P450nor active site from QM/MM calculations, together with the experimental results.

	QM/MM (Closed-shell 1et)			Exptl.
	XtalV	XtalW	NVT2	
r_{Fe-NO}^a	1.680	1.672	1.665	1.67
r_{N-O}^a	1.146	1.143	1.140	1.15
r_{Fe-S}^a	2.287	2.301	2.296	2.33
θ_{Fe-N-O}^b	155.7	158.3	161.9	158
ω_{N-O}^c	1946.2	1967.6	1988.9	–
ν_{N-O}^d	1913.4	1932.1	1956.8	1853
ω_{Fe-NO}^c	605.1	607.2	614.9	–
ν_{Fe-NO}^d	587.7	585.6	596.2	530

^aBond lengths in Å. ^bBond angles in degree. ^cHarmonic frequencies in cm⁻¹. ^dVQDPT2 frequencies in cm⁻¹.

近紫外光による光開裂タンパク質の開裂・解離反応ダイナミクス

京大院理

○生駒 美里, 中曾根 祐介, 寺嶋 正秀

Dynamics of the near-UV-light-induced peptide backbone cleavage and dissociation of photo-cleavable protein

○Misato Ikoma, Yusuke Nakasone, Masahide Terazima
Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Photo-cleavable protein (PhoCl), which is an engineered protein from mMaple (a kind of photo-convertible fluorescent protein), shows a near-UV-light-induced peptide backbone cleavage around its chromophore and a following spontaneous dissociation into two fragments. PhoCl exists as a green fluorescent form (Ex 490 nm, Em 505 nm) in the ground state. Upon UV light illumination, a transient red fluorescent form (Ex 566 nm, Em 583 nm) is produced (photo-conversion), and the red fluorescence ceases with the following dissociation. Here, we studied this light-induced cleavage and dissociation reaction by the transient grating (TG) method. TG signal shows that PhoCl undergoes a significant increase of the diffusion coefficient (D) upon photoexcitation, which has been tentatively assigned to a D change associated with the dissociation. Static measurements of accumulation of the dissociated form indicate the rate of dissociation is much slower than the photo-conversion (cleavage) process.

【序】 GFP に代表される蛍光タンパク質(FPs)は、生体分子に遺伝学的に付加できる蛍光プローブとして主にバイオテクノロジーの分野で広く用いられている。FPs にはさまざまな蛍光特性を持つ分子が知られているが、その中でも、Kaede, Dendra2 などのサンゴに由来する光変換型蛍光タンパク質(pcFPs)は、近紫外光照射によって発色団付近でペプチド骨格の開裂を生じ、緑色から赤色へと不可逆的に蛍光波長を変化させるという特徴を持つ。2017年に、pcFPs の一種である mMaple[1]の改変体として、光開裂タンパク質(photo-cleavable protein, PhoCl)が報告された[2]。このタンパク質は、pcFPs と同様に近紫外光照射により発色団付近で開裂し、緑から赤への光変換を生じたのちに、タンパク質が自発的に二断片に解離して蛍光を失う(Fig.1)。PhoCl はペプチド断片の不可逆的な解離を生じるという点で他に例のない光反応を示しており、光遺伝学への応用などが大いに期待される。本研究では、吸収測定および過渡回折格子法(TG法)を用いて、PhoCl の光照射による解離反応を時間分解で検出することで、開裂・解離反応の詳細なダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

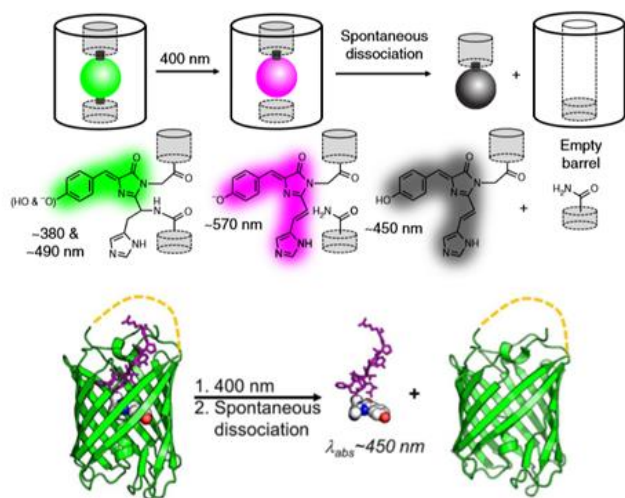


Fig.1. Expected reaction scheme of PhoCl [2]

【方法】 サンプルは、先行研究[2]で示された PhoCl (27 kDa)の C 末端側に 8 kDa の linker を加えたもの(PhoCl-linker, 35 kDa)を用いた. 吸収測定では励起光に中心波長 380 nm の LED を用いた. TG 測定では、励起光に 355 nm のナノ秒パルスレーザー、プローブ光に 633 nm の CW レーザーを用いた.

【結果・考察】 PhoCl の発色団はプロトン化状態および非プロトン化状態の平衡にあり、前者が 385 nm、後者が 490 nm に吸収極大を持つ. 光開裂・解離反応は、プロトン化状態の分子種を励起することによってのみ生じることが知られている[1].

Fig.2 に時間ゼロで UV-LED の照射を開始した後の吸収変化を追跡した結果を示す. 複数波長での吸光度変化をグローバル解析したところ、三成分($\tau_1 = 8.5 \times 10^2$ s, $\tau_2 = 1.5 \times 10^3$ s, $\tau_3 = 3.7 \times 10^3$ s)で再現できた. このうち、565 nm の吸収変化は τ_1 , τ_2 の二成分で再現でき、 τ_1 が 565 nm に吸収を持つ過渡的な中間体の生成、 τ_2 がその減少に対応する. これは、前者が光変換 (開裂)、後者が解離を反映すると推定される. また、565 nm 以外の吸収変化を再現するためには、時定数 τ_3 が必要であり、PhoCl の反応には開裂・解離以外の要素が存在することが示唆された.

UV パルス励起によって得られた PhoCl-linker の TG 信号を Fig3 に示す. 熱拡散信号に加えて、拡散係数の変化によって形成される山型の分子拡散信号が観測された. 解析により 3 成分の拡散が含まれていることがわかり、反応物 (二種類) および生成物の拡散係数は $D_{R1} = 8.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{R2} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_P = 14 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた. この解析においては D_{R1} は GFP の拡散係数を参考に PhoCl-linker の拡散係数の予想値で固定した[3]. D_{R2} は PhoCl-linker の多量体の拡散係数と考えられ、サイズ排除クロマトグラフィーによりその存在を確認している. D_P は解離により生じた断片の拡散係数として妥当である. 以上から、PhoCl はモノマーと多量体間の平衡にあり、拡散係数変化は解離反応を捉えたものと考えられる. 一般に pcFPs の光変換の量子収率は非常に低いため、これまで励起状態ダイナミクスの検出にとどまっていたが、TG 法により解離反応を検出可能であることが示された. 今後は多量体を除いた試料の測定を達成し、解離反応の速度についてより詳細な解析を行う予定である.

【参考文献】

[1] Ann L. McEvoy *et al.*, *PLoS One*. 2012;7(12):e51314. [2] W Zhang *et al.*, *Nat Methods*. 2017 Apr;14(4):391-394. [3] M Arrio-Dupont *et al.*, *Biophys J*. 2000 Feb;78(2):901-7.

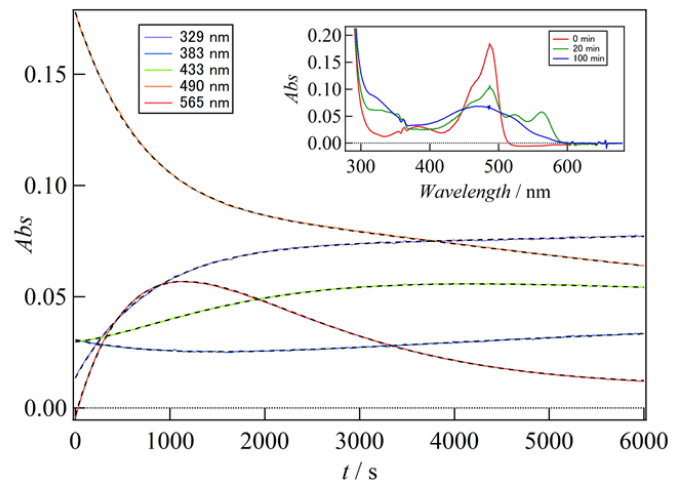


Fig.2. Change of absorbance upon UV-light illumination

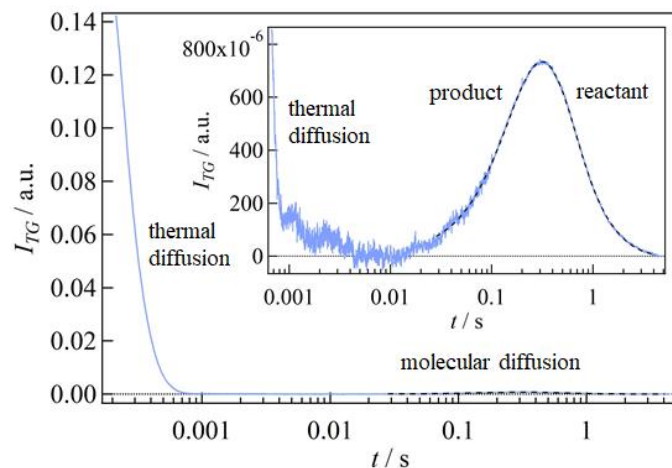


Fig.3. Typical TG signal of PhoCl

多構造マイクロ反復法を用いたオキシドスクアレンシクラーゼの 反応経路解析

¹北大院理,
○鈴木机倫¹, 前田理¹

Reaction mechanisms on oxidosqualene cyclase using multistructural microiteration technique

○Kimichi Suzuki¹, Satoshi Maeda¹

¹ Department of Chemistry, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Recently, we have proposed a multistructural microiteration (MSM) method which is a simple extension of the QM/MM-ONIOM technique. The MSM method allows one to take account of multi-surrounding structures in the reaction path calculations with a reasonable computational cost. In this study, the MSM method has been applied to the reaction mechanism of oxidosqualene cyclase(OSC). We will discuss about the reaction mechanism of OSC and multi-surrounding structural effects along reaction paths.

【序】 オキシドスクアレンシクラーゼ(OSC)は、イソプレン単位の繰り返し構造を持つ鎖状スクアレン化合物を閉環する環化酵素として知られている。また、OSCは生命活動に必須であるステロイドホルモンの前駆体であるラノステロールを効率よく触媒することから実験・理論の双方から反応機構に関する研究がされている[1-3]。X線回折によりOSC構造および触媒機構について報告が行われている。[1] 図1に示すように、Asp455のプロトン移動をトリガーとして、オキシドスクアレン(OS)の2つのメチル基移動と2箇所の水素移動を伴って環化すると考えられている。一方、理論計算からはQM/MM法を用いた反応経路解析が報告されている[2,3]。この報告によると、協奏的にプロトン移動とエポキシ基開環が起こり段階的に閉環とメチル基移動と水素移動することが報告されている。しかしながら、反応物は直鎖状から環化するため反応中心のサイズが大きく変化する。従って、単一の周囲構造を用いた場合、反応中心のサイズ変化を柔軟に扱うことは難しくエネルギーを過大評価する可能性がある。このような場合、周囲の構造揺らぎを考慮するためにQM/MM MD法が用いられる。しかしながら、定量性が向上する一方、各反応経路点でQM計算をサンプリング回数行う必要があり、収束性の低下と計算コストの増大が問題となる。

最近、我々は大規模分子系において低コストで簡便に反応経路解析が可能な多構造マイクロ反復(MSM)法を提案し、種々の酵素反応へと適用している[4,5]。MSM法は、反応経路計算中にMDサンプリングを用いずに複数の周囲構造を考慮することにより反応中心の変化に沿った周囲構造変化を柔軟に記述することが可能である。本研究では、MSM法を用いてOSCの環化反応機構について検討した。

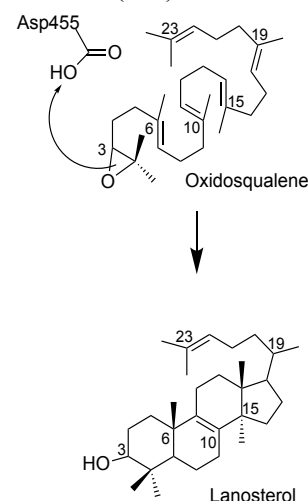


Figure 1. The cyclization hypothesis of OSC.[1]

【理論】MSM 法は、一つの QM 構造に対して複数の周囲構造を考慮する。MSM 法におけるエネルギー表式を以下に示す。

$$E = E^{\text{model-high}} - E^{\text{model-low}} + \sum_{i=1}^N E_i^{\text{real-low}} \frac{\exp[-\beta E_i^{\text{real-low}}]}{\sum_{j=1}^N \exp[-\beta E_j^{\text{real-low}}]}$$

ここで、 N は考慮する周囲構造数を示し予め与えられているものとする。この手法では、 N 個の周囲構造に対して式第 3 項に示す重み付けを行い、最後に式全体を計算する。これにより、QM 計算を増加することなく複数の周囲構造を考慮した最適化が可能となる。

【計算方法】OSC の初期構造は X 線結晶構造を用いた(PDB:1W6K)。X 線結晶構造に水素付加しレプリカ交換 MD を用いて周囲構造を緩和させた。MSM 法の初期周囲構造はレプリカ交換 MD のトラジェクトリからエネルギーが低い 5 つの構造を用いた。反応中心は、図 2 に示す 116 原子を用い、QM と MM 領域の計算レベルはそれぞれ、B3LYP/def2SV および AMBER とした。反応経路探索は、MSM 法を導入した GRRM プログラムを用いた[6]。

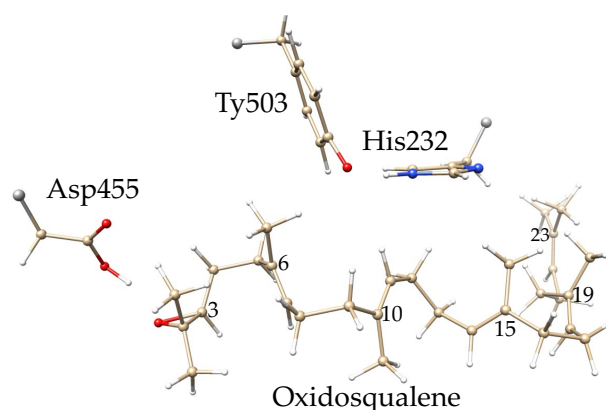


Figure 2. Optimized QM structure at reactant.

【結果】図 3 に単一の周囲構造を用いた従来の QM/MM-ONIOM 法の結果を示す。律速段階は Asp455 から OS へのプロトン移動であり、先行研究と同様の結果が得られた[2]。しかしながら、先行研究ではプロトン移動とエポキシ基の開環は協奏的に起きるのに対して、段階的に起こる結果が得られた。その後、6 員環-6 員環-5 員環の順に段階的に環形成した。環形成後、OS 内の水素移動の障壁が $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ と二番目に高くなった。二つのメチル基移動は、段階的に進行し、それらの反応障壁は 8.1 と $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ であることがわかった。複数の周囲構造を用いる MSM 法の詳細および結果については当日発表する。

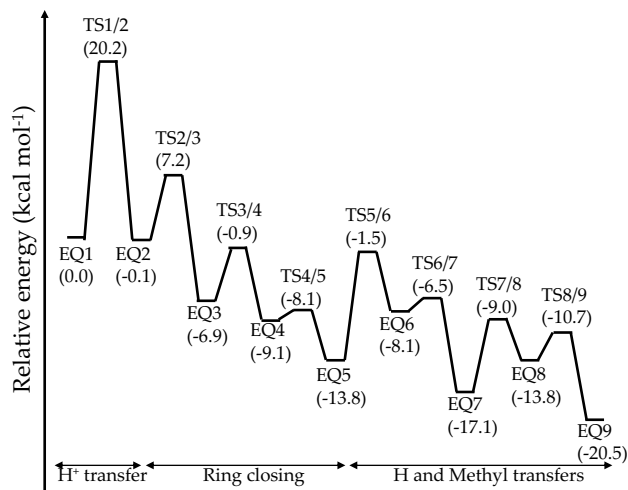


Figure 3. Energy diagram of the cyclization path.

【参考文献】 [1] R. Thoma, T. Schulz-Gasch, B. D'Arcy, J. Benz, J. Aebi, H. Dehmlow, M. Hennig, M. Sthle, and A. Ruf. *Nature*, **432**, 118 (2004). [2] B.-X. Tian and L. A. Eriksson, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13857 (2012). [3] N. Chen, S. Wang, L. Smentek, B. A. Hess, and R. Wu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **127**, 8817 (2015). [4] K. Suzuki, K. Morokuma, and S. Maeda, *J. Comput. Chem.* **38**, 2213 (2015). [5] K. Suzuki, M. Maeda, and K. Morokuma, *Submitted*. [6] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, and Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018)

Carbon nanocage異性体の安定性と光吸収スペクトル

¹静大工, ²東大物性研

○野口良史¹, 杉野修²

Stability and UV-vis absorption spectra of isomers of carbon nanocages

○Yoshifumi Noguchi¹ and Osamu Sugino²

¹Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Shizuoka University, Japan

²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 First-principles GW+Bethe-Salpeter method is applied to three-dimensionally extended π -conjugated carbon nanocages consisting of 156 atoms. We simulated the UV-vis absorption spectra of six possible isomers under the vacuum condition and compared with the experimental spectra measured in the solution. The best agreement with the experiment is found for the most unstable isomer. Our simulation strongly suggests that the external experimental conditions such as solution and finite temperature affect stability.

【序】 実験技術の発展により、近年様々な炭化水素化合物（～200 原子系）が新たに合成されている。特に 3 次元的に広がった π 電子を持つ π 電子共役系分子は特異な光学特性を示すことが報告されており注目を集めている。いくつかの分子ではすでに大量合成やサイズ選択的な合成が可能になっており、工業面での応用も期待が高まってきている。光学特性の詳細な知見を得ることは、今後の応用を考える際に重要であることから実験だけではなく理論的な取り組みも必要になってくるはずである。

第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法は、結晶系や孤立系など幅広い物質の光学特性を高精度に評価することのできる計算手法である。実際に、～数十原子系に対してはすでに数多くの計算が行われており、詳細なベンチマークテスト計算から本手法の計算精度の高さが実証されている。しかし 100 原子系を超えるサイズに対しては主に計算コストの問題からあまり適応例がないのが現状である。

本研究では、200 原子程度の系に対して精度よく光学特性を評価することができる第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法のプログラム開発を行った。まず、 π 電子共役系分子に対する本手法の計算精度を確認するために、ベルト型分子（carbon nanobelt (C₄₈H₂₄), benzocyclacene (C₉₀H₃₀), cyclacene (C₆₀H₁₂), Vogtle belt (C₇₀H₂₈)) と [n,n,n]carbon nanocage (C_{12+18n}H_{6+12n}, n=3, 4, 5, 6)に GW+Bethe-Salpeter 法を適応し、実験の UV-vis 吸収スペクトルと比較を行った。これらの分子に対して計算精度を確認したのちに、図 1 に示すより複雑な分子構造を持った carbon nanocage (C₉₆H₆₀) へ本手法を適応した。この分子は 6 つの異性体が報告されているがこのうちいくつかはエネルギー的に非常に近いために、通常の密度汎関数理論 (DFT) による全エネルギー比較では実験で測定されている carbon nanocage の構造を特定することができない。そこで本研究ではこれら 6 つの異性体の光学特性を計算し、詳細な解析をするとともに、UV-vis 吸収スペクトルの比較から実験で測定されている carbon nanocage 異性体の推定を行った。

【理論】 理論的に光学ギャップあるいは UV-vis 吸収スペクトルを精度よく求めるためには、励起子効果を正しく取り扱う必要がある。グリーン関数法では応答関数 (L) に対する Bethe-Salpeter 方程式 (BSE)

$$L = L_0 + L_0 \Xi L \quad (1)$$

の電子-ホール相互作用核(Ξ)を通して励起子効果を取り入れられる。しかしこの電子-ホール相互作用核は一電子自己エネルギー演算子 (Σ) を一粒子グリーン関数 (G) で汎関数微分した形 ($\Xi \equiv \partial \Sigma / \partial G$) で定義されるために厳密な評価は不可能である。そこで通常は GW 近似 (GWA) による一粒子自己エネルギー演算子 ($\Sigma^{GW} = iGW$) を用いて

$$\Xi^{GW} = \partial \Sigma^{GW} / \partial G \approx W - 2v^{ex} \quad (2)$$

と表し GWA の範囲で BSE を解く (この手法を GW+Bethe-Salpeter 法と呼ぶ)。ここで W は動的遮蔽クーロン相互作用 (直接項)、 v^{ex} は裸のクーロン相互作用 (交換項) である。式 (2) で評価される励起子効果には動的でさらに非局所効果まで考慮されているために信頼性のある光学特性を求めることができる。

本手法は計算精度の面で強みがある一方、膨大な計算コストがかかるために取扱可能な系のサイズには制限がある。そこで本研究ではこの問題を克服すべく、OpenMP と MPI によるハイブリッド並列アルゴリズムを取り入れてプログラム開発を行った。現在、独自に開発を行ってきた全電子混合基底法プログラムでは全国共同利用施設スーパーコンピュータを用いて、200 原子程度の分子を計算できるようになりつつある [1,2]。

【結果・考察】 図 1 に carbon nanocage ($C_{96}H_{60}$) の 6 つの異性体の構造を示す。エネルギーがもっと低い異性体から D_2 , S_4 , C_1 , C_2 , C_3 , T とラベルづけされている。真空中で行った DFT による計算によると D_2 と S_4 のエネルギーが非常に近く実験の環境によって順序は容易に入れ替わることが予想される。事実、結晶化した際には、X 線解析の結果は S_4 と最もよく一致することが報告されている [3]。しかし UV-vis 吸収スペクトルの測定は溶液中で行われているためどの異性体のものかが特定できていない。

本研究ではこれら 6 つの異性体に対して UV-vis 吸収スペクトルを計算し実験と比較を行った (図 2)。いずれの異性体にも大きな違いは見られないが、第一、第二ピークの位置及び相対的なピークの高さが実験と最もよく一致する異性体は (少なくとも真空中では) 最も不安定な T であることがわかった。また $D_2 \rightarrow S_4 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow T$ と安定性が減少するにつれて実験のスペクトルとの一致が増していることもわかった [2]。本発表ではこの他に詳細な励起子解析の結果を示すとともに溶液がスペクトルに与える影響などを議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Noguchi, D. Hirose, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **146**, 144304 (2017).
 [2] Y. Noguchi, D. Hirose, and O. Sugino, *Euro. Phys. J. B*, **91**, 125 (2018).
 [3] E. Kayahara, et. al., *Nat. Comm.* **4**, 2694 (2013).

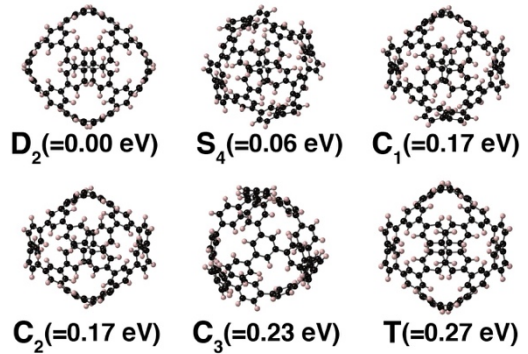


Fig. 2 Atomic geometries of carbon nanocages. Six isomers are labeled as D_2 , S_4 , C_1 , C_2 , C_3 , and T .

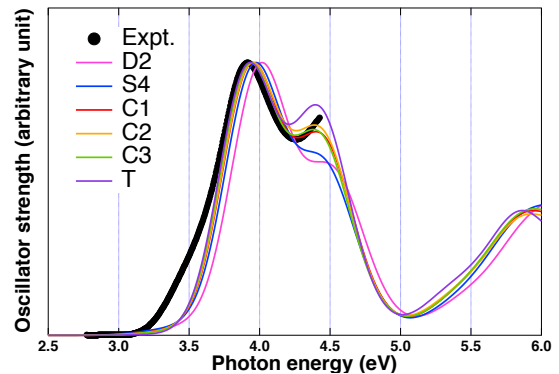


Fig. 1 UV-vis absorption spectra.

水素と水のクラスターに関する理論的研究

¹長崎西高校, ²岐阜大・地域科学, ³慶大・理工
○斉藤暖人¹, 中尾一心¹, 雪野真慧¹, 権藤好信¹, 橋本智裕², 岩田末廣³

Theoretical Study of Hydrogen and Water Cluster

○Haruto Saito¹, Isshin Nakao¹, Yukino Masato Yoshinobu Gondoh¹,
Tomohiro Hashimoto², Suehiro Iwata³
¹Nagasaki Nishi High school, Japan
² Department of Regional Studies, Gifu Univ, Japan
³ Department of chemistry, Keio Univ, Japan

【Abstract】

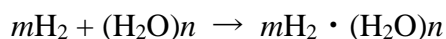
It is said that “hydrogen water” has good effects for our health and beauty^[1]. So we were interested in it and had a doubt that it truly existed or not. Because solubility of hydrogen molecule in water is 1.6mg/L^[3] and the figure is very small. We searched the internet for the structure of “hydrogen water” and found a site^[2] which claims that the “hydrogen water” exists in the form of H₁₄O. Obviously, the structure is impossible to exist because an oxygen atom has two unpaired electrons. Nonpolar molecules are also difficult to dissolve in polar solvent. Therefore, we examined the interaction between hydrogen molecule and water clusters, and computed how much binding energies they have.

【序】

水素水は私たちの健康や美容にいい^[1]とされている。そこで私たちは水素水に興味を持ち、本当に存在するかどうか疑問を抱いた。なぜなら水素の水に対する溶解度は1.6mg/Lと非常に小さいためである。そこでインターネットで水素水の構造について調べてみたところ H₁₄O という形で存在しているとされていたが^[2], 酸素原子の対電子は2つのため有り得ない。また極性溶媒に無極性分子が溶けにくいということから考えても、有り得にくいことである。そこで、水素と水クラスターの相互作用について調べ、水素と水のクラスターが安定して存在し得るかについて量子化学計算を行った。

【方法 (実験・理論)】

本研究では下記の反応：



において、MP2法を用いて構造最適化を行った。基底関数はO原子には aug-cc-pVDZ または aug-cc-pVTZ, H原子には cc-pVDZ または cc-pVTZ を使用し、計算ソフトとして石村の Smash を使用した。

また aug-cc-pVDZ, cc-pVDZ においては LPSPT法を用いて相互作用の解析も行い計算ソフトとして molyx を使用した。

六量体以降については構造異性体が多く考えられ最安定といえる構造発見のためにモンテカルロ法を用いた。

<モンテカルロ法について>

乱数を用いて構造を一時的に決定し温度 25°Cにおいて計算を 1000 回行った。

基底関数は mp2/6-31g**で計算ソフトとして GAMESS を用いた。

<相互作用の解析について>

BSSE・分散力（以降 Disp）の補正つまり基底関数欠損誤差と分子間力による安定化エネルギーの過大評価を計算で求め補正したものである。

【結果・考察】

主なクラスターの構造は次のようになる。

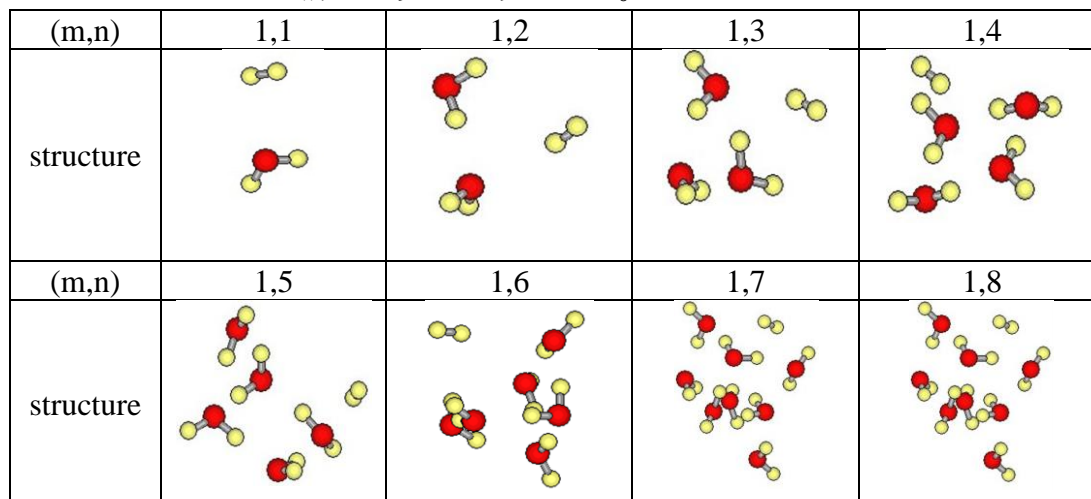


Figure 1 Structure of hydrogen molecule and water cluster

Basic Function \ (m,n)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)	(1,6)	(1,7)	(1,8)
pVDZ	-2.3	-2.0	-2.8	-2.8	2.9	-3.3	-4.2	-6.2
pVDZ (BSSE・Disp correction)	1.4	2.8	3.4	4.0	9.5	2.9	188.7	0.13
pVTZ	-5.31	-8.39	-12.33	-16.02	-14.51	-	-	-

Table1 Binding energy (kJ)

水素と水のクラスター間の結合エネルギーは Table に示す通りである。

基底関数が pVDZ の時の計算については $H_2 \cdot (H_2O)_5$ を除いて水クラスターを形成したほうが安定となる。

基底関数が pVTZ の時の計算については $H_2 \cdot (H_2O)_6$ においてより安定といえる構造をみつけきれておらず、 $H_2 \cdot (H_2O)_7$, $H_2 \cdot (H_2O)_8$ においては pVDZ より各段に計算コストが高く計算がまだできていない。

また BSSE・Disp 補正を加えたデータを分析すると、ほぼ不安定であるため水素と水のクラスターの形成は難しい。

さらに【序】で述べた通り水 1 L における水素分子の^[3]常温常圧での溶解度は 1.6 mg と非常に小さく、これは 1 分子を水和するために約 7 万個の水分子が必要なことを意味する。このことから水素と水のクラスターの形成は難しい。またより大きなクラスターについても研究していく必要がある。

【参考文献】

[1] <https://ja.wikipedia.org/wiki/水素水>

[2] <http://www.h14o.com/process/manufacture.html>

[3] 第一学習社 スクエア最新図説化学

ケギン型ポリタングステン酸イオンにおける 多段階電子移動の量子化学的研究

¹神戸大院理, ²理研R-CCS

○高崎亜希¹, 枝和男¹, 大塚利行¹, 中嶋隆人²

Quantum Chemical Study of Multi-Step Electron Transfer on Keggin-Type Polyoxometalates

○Aki Takazaki¹, Kazuo Eda¹, Toshiyuki Osakai¹, Takahito Nakajima²

¹ Graduate School of Science, Kobe University, Japan

² RIKEN Center for Computational Science, Japan

【Abstract】 In this study, we investigated the first four steps of one-electron transfer processes on Keggin-type polyoxotungstates using first-principles electronic structure calculations. The calculations reproduced the experimental results in which the redox potential exhibits the linear dependence, especially showing almost the same slope regardless of which step of the one-electron transfer process, on the $\mu_4\text{-O-W}$ bond valence. We tried to discuss the reason why the linear dependence of each step showed the same slope, using electron population analysis. The findings obtained in this study will lead to the comprehension of the mechanism of their multi-electron transfer and then to the development of multi-electron transfer catalysts.

【序】ケギン型ポリタングステン酸イオン(Keggin-POM)はタングステンの酸素酸が脱水縮合することによりできたヘテロポリ酸の一種 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^z$ ($X = \text{P, As, Si, etc.}$)であり, プロトン共役多電子移動反応を促進する触媒の有力な候補である. 電子付加によって自身の分子構造を壊さない Keggin-POM は, 中性溶媒中で多段階の電子移動を示し, 酸性溶媒中ではプロトンの共役に伴う電位逆転により多電子移動(2~4 電子程度)への転換を示す[1]. このため, Keggin-POM の多段階の電子移動プロセスは多電子移動メカニズムの理解へとつながる重要な研究対象である. これまでに, 酸化還元波のデジタルシミュレーションの結果などから, Keggin-POM の各段階の 1 電子酸化還元電位は X の原子種によって変化する $\mu_4\text{-O-W}$ 結合の結合原子価^{*1} に線形に依存し, その依存係数はどの段階で起こる酸化還元であるかに関わらず同一であることが明らかにされている[1]. この挙動を理解するため, 本研究では電子を付加させた Keggin-POM の第一原理電子状態計算を行い, その電子構造を調べた.

(*1 結合原子価とは結合上の電子数 s を意味し, その値は Brown の式, $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ を用いて算出された. r は $\mu_4\text{-O-W}$ 結合長であり, r_0 と B は経験的に決定された定数で, それぞれ, 1.917Å, 0.37 Å である.)

【計算方法】

第一原理計算は量子化学計算ソフトウェア NTCChem[2]を用いて、DFT 法により計算レベル ω B97XD/def2-SVP(W 原子のみ有効内核ポテンシャルを使用)で行った。計算対象とした Keggin-POM は $[XW_{12}O_{40}]^z$, $X = P, As, Si, Ge, B, Al, Ga$ の7種で、計算には対称性の制約を加えずに最適化した構造を用いた。なお、それらの n 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n}$ ($n = 1\sim 4$)についても同様に計算を行った。電子密度解析には NBO6.0 を用いた。

【結果・考察】

n 段目($n = 1\sim 4$)の1電子酸化還元電位に関わる量として、計算された n 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n}$ と $n-1$ 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n+1}$ の全エネルギー差(n 段目の1電子付加前後の全エネルギー差)に-1 をかけた量 $-\Delta E_{total}^{nth}$ を求めた。Fig. 1 に μ_4 -O-W 結合原子価 s に対する $-\Delta E_{total}^{nth}$ のプロットを示した。Fig. 1 の破線は実験的に求めた酸化還元電位の μ_4 -O-W 結合原子価 s への依存係数 1.067 V/s[1]と同じ傾きをもつ線が描かれており、各 Keggin-POM の $-\Delta E_{total}^{nth}$ 値はイオン電荷ごとに同じ破線上に位置する。このことは、計算結果が実験の線形依存をよく再現することを示す。当日の発表では、各段の $-\Delta E_{total}^{nth}$ が結合原子価に対して同一の線形依存性を示す起源を議論する。

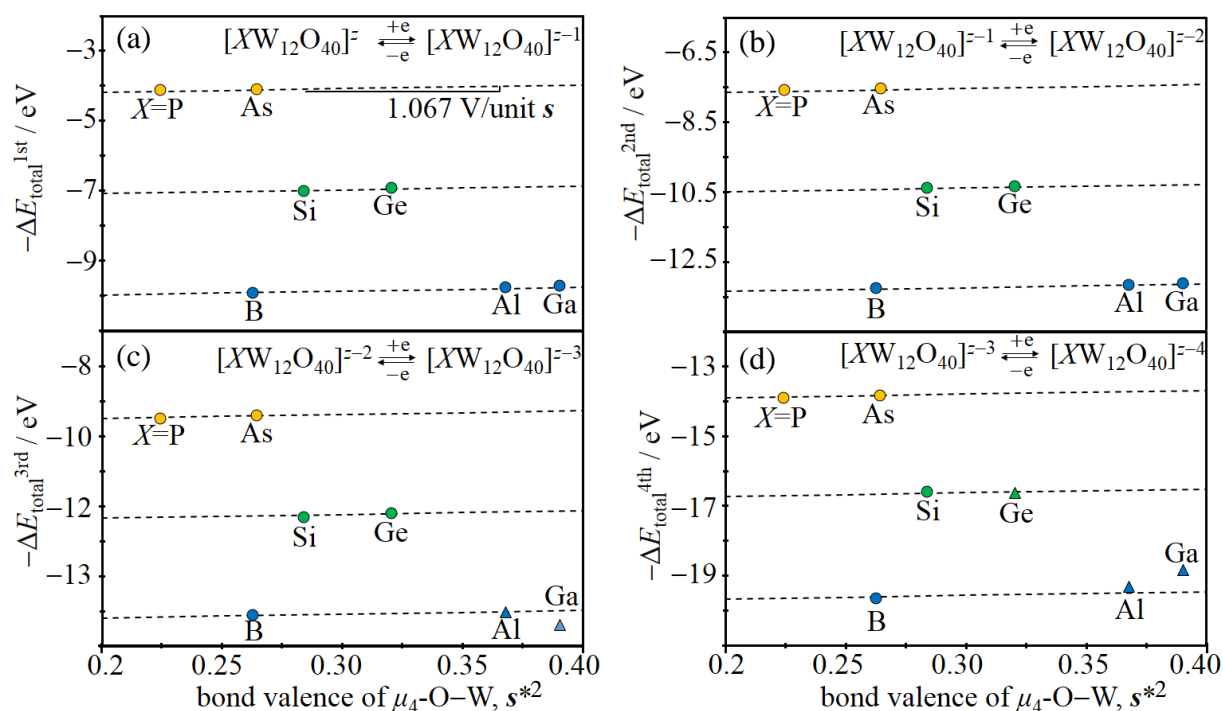


Fig. 1. Plots of $-\Delta E_{total}^{nth}$ ($n = 1\sim 4$) against the μ_4 -O-W bond valence^{*2}: $n = 1$ (a), $n = 2$ (b), $n = 3$ (c), $n = 4$ (d).
* 2 The bond valence was evaluated from the μ_4 -O-W bond length in the oxidized form ($[XW_{12}O_{40}]^z$).

【参考文献】

[1] K. Eda, T. Osakai, *Inorg. Chem.* **54**, 2793 (2015).

[2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015).

PTB7/ITIC非フラーレン型有機薄膜太陽電池における 電荷移動メカニズムの理論的研究

¹日女大院・理, ²東大院・工
○太田希¹, 村岡梓¹, 山下晃一²

Mechanism of charge transfer

in polymer/fullerene-free type organic solar cell

○Nozomi Ohta¹, Azusa Muraoka¹, Koichi Yamashita²

¹ Graduate School of Science, Japan Women's University, Japan

² School of Engineering, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Organic solar cells have advantages of having flexibility, being lightweight, being fabricated at low cost. For this reason, researches on organic solar cells that generate electric with high efficiency have been advanced for practical application.

Recently, in the research fields on the organic solar cells, it has been reported that it succeeded in synthesizing polymer / fullerene-free (donor/acceptor) type organic solar cell, and showed the light conversion efficiency higher than polymer/fullerene-free type. In this study, focusing on polymer / fullerene-free type PTB7 / ITIC complex, we obtain the electronic structure of complex and absorption spectrum at donor / acceptor interface using time dependent density functional theory method. In addition, from the viewpoint of electronic structure, absorption spectrum, and HOMO-LUMO gap, we consider the mechanism of charge transfer in polymer / fullerene-free type organic solar cell.

【序】 有機薄膜太陽電池は、フレキシブル、軽量で且つ低コストで作製が可能という利点を持つ。この事より、実用化へ向けて効率の良い電流生成をする有機薄膜太陽電池の研究が進められてきた。効率の良い電流生成を必要とする太陽電池には、励起子と呼ばれる電子-ホール対の分解（電荷分離）と自由電子キャリアの電極への移動を促進するメカニズムが重要である。近年、有機薄膜太陽電池分野において、ドナー分子にポリマー、アクセプター分子に非フラーレン分子を用いた、ポリマー/非フラーレン型有機薄膜太陽電池（以下、非フラーレン型）の合成に成功し、ポリマー/フラーレン型（以下、フラーレン型）よりも高い光変換効率(PCE) (≈ 13 %)を示すこと^[1]が報告された。そこで本研究は、アクセプター分子として ITIC (3,9-ビス(2-メチレン(3-(1,1-ジシアノメチレン)-インダノン))-5,5,11,11-テトラキス(4-ヘキシルフェニル)-ジチエノ[2,3-d:2',3'-d']-s-インダセン[1,2-b:5,6-b']ジチオフェン))を用いた、非フラーレン型有機薄膜太陽電池 PTB7/ITIC 複合体に着目し、時間依存型密度汎関数法を用いて複合体の電子構造とドナー/アクセプター界面における吸収スペクトルと HOMO-LUMO ギャップの観点から、非フラーレン型有機薄膜太陽電池の電荷移動メカニズムについて考察する。

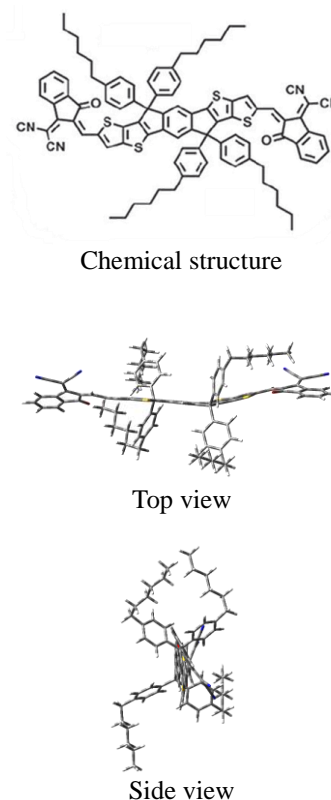


Fig. 1 Structure of acceptor molecule ITIC.

【計算方法】 量子化学計算ソフト Gaussian 09 を用いて行った。ドナー分子にポリマー PTB7、アクセプター分子に π 共役ポリマー ITIC をモデル系とした、PTB7/ITIC 複合体について密度汎関数法を用いて基底状態のエネルギー計算と構造最適化を行った。また、励起状態計算には、時間依存型密度汎関数法を適用した。共に、計算レベルは ω B97XD/6-31G(d)である。

【ITIC の分子構造】 Fig. 1 は構造最適化した、アクセプター分子 ITIC である。側鎖はベンゼン面が平行となる向きにねじれ、主鎖は両端のインダノン基部分がねじれ、安定構造はねじれた構造であった。

【PTB7/ITIC 複合体の吸収】 Fig. 2 は構造最適化した、PTB7/ITIC 複合体である。アクセプター分子 ITIC の主鎖のジチオフェン-インダノン中央部と、ドナー分子 PTB7 の主鎖部分を向かい合わせた構造が安定構造だった。この時のドナー/アクセプター(D/A)の面間距離は、 $\approx 3.1 \text{ \AA}$ だった。

次に、この構造の吸収スペクトルを計算し D/A 遷移の割合を求めた。PTB7/ITIC 複合体の吸収スペクトルは、 $\approx 200 \text{ nm} - 2000 \text{ nm}$ とフラーレン型と比べて広範囲の吸収帯を示す (Fig. 3)。また、複合体の HOMO はドナーとアクセプターどちらにも広がり、LUMO はアクセプターに局在していることから、PTB7/ITIC 複合体は D/A 遷移で電荷移動型であることがわかる。さらに、100 励起状態のうち D/A 遷移 93% を示し、第 1 励起状態や最も強い振動子強度をもつ第 3 励起状態に着目すると、主要な遷移は HOMO \rightarrow LUMO 遷移だった。D/A 遷移の割合は ITIC に対する PTB7 の配置場所によって異なり、高い安定化を示した Fig. 2 のような構造が最も D/A 遷移の割合が大きいことが確認できた。一方、A/D 遷移は確認できなかった。

【フラーレンアクセプターとの比較】 PTB7/ITIC 複合体の特性評価ため、D/A 遷移の割合、電荷移動量、電荷移動距離についてフラーレン型である PTB7/PC₇₁BM 複合体と比較する。非フラーレン型の方がいずれの物理量においても高いことが判明した (Table 1)。この結果は、非フラーレン型はフラーレン型より PCE が高いこと^[1]、フラーレン型において電荷移動距離が長いと PCE は高くなる傾向にある^[2]、という報告より、非フラーレン型においても電荷移動距離が長いことは PCE を向上するための因子になり得ると考えられる。

Table 1. Comparison of characteristic physical quantities with fullerene-free type and fullerene type acceptor.

Donor	Acceptor	
	ITIC	PC ₇₁ BM ^[2]
PTB7		
D / A transition (%)	93	83
Charge transfer amount	0.987	0.552
Charge transfer distance (\AA)	2.933	1.020

【参考文献】

[1] W. Zhao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7148–7151 (2017)

[2] A. Muraoka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 12193–12199 (2018)

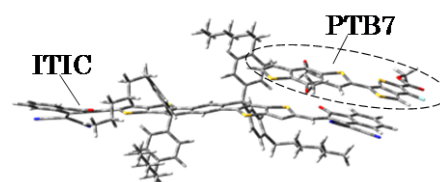


Fig. 2 Structure of PTB7 / ITIC.

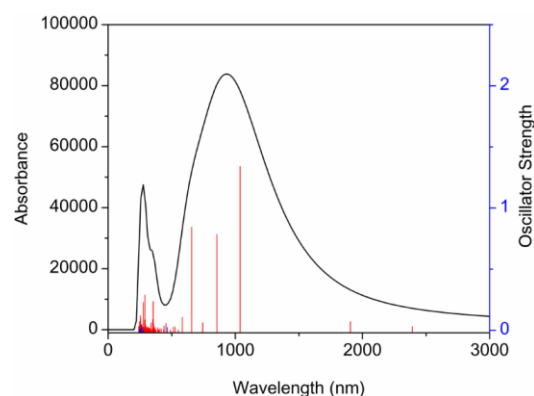


Fig. 3 Absorption spectrum of PTB 7 / ITIC.

スピン対称化Hartree-Fock法による等核分子の解離ポテンシャル

¹金沢大院・自然, ²金沢大・新学術,
○茂木眞智¹, 林方漢¹, 西田愛美¹, 井田朋智¹, 水野元博²

**Dissociation potential curve of homonuclear molecule
by spin-symmetrized Hartree-Fock**

○Masato Mogi¹, Fang Han Lim¹, Manami Nishida¹, Tomonori Ida¹, Motohiro Mizuno²
¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan
² Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 In quantum chemistry calculation, the Hartree-Fock (HF) method gained early prominence in determination of wave function and energy of molecular stationary states. However, it is very difficult to calculate the dissociation potential curve of homonuclear molecules. In order to improve this problem, we employ Spin-Symmetrized Hartree-Fock (SSHF) method [1]. SSHF uses a double-reference connected by the time-reversal operator and can be expected to avoid spin-contamination in the calculation. Additionally, since the number of references does not change with respect to the size of system, it is possible to calculate at twice computational cost of HF level. We examine this method for dissociation potential curve of homonuclear molecules and confirm the validity for the quantum chemistry.

【序】 量子化学計算は化学分野のみに留まらず工学、生物学など様々な研究分野で用いられている。その基礎として Hartree-Fock (HF)法が良く用いられているが、この方法では分子の解離状態を記述することが困難である。その原因の一つとして、制限型 HF (RHF)法では α スピンと β スピンを同じ軌道に制限しているため、解離極限における不安定化が過大に見積もられてしまう。これに対して α スピンと β スピンを異なる軌道に入れることにより、その制限を取り除いた非制限型 HF (UHF)法が存在する。UHF では正しい解離極限を記述することが出来るが、波動関数にスピン汚染が必然的に存在するため、スピン対称性が保たれない問題が発生する。勿論、多参照法を用いることでこれらの問題は克服可能であるが、計算時間の甚大な増加という課題があり、一般的に興味ある系に適用するのは困難である。1985年に Luzanov によってスピン対称化 HF (SSHF)法が提唱された。この方法は時間反転演算子を用いて新たな参照状態を作り、2つの参照状態で系のエネルギーを計算する。SSHF は参照状態を加えたことにより解離過程の記述が改善されることが予想され、加えて系の大きさに依らず通常の HF の2倍の計算コストで計算を実行できる。しかし本手法はこれまで十分な検証が行われていなかった。そこで本研究ではこの方法を等核二原子分子の解離ポテンシャル計算に適用し、その有用性について議論する。

【理論】 SSHF では一つの UHF 波動関数と、これのスピンを反転させた状態の線形結合を波動関数として用いる。

$$|\Psi_{SSHf}\rangle = N(|\Psi_{UHF}^1\rangle + |\Psi_{UHF}^2\rangle)$$

$$|\Psi_{UHF}^1\rangle = |\{\psi_i\}\{\bar{\psi}^i\}\rangle, |\Psi_{UHF}^2\rangle = |\{\psi^i\}\{\bar{\psi}_i\}\rangle$$

ここで N は規格化定数であり、一般的に $\psi_i \neq \psi^i$ である。2 電子系の場合はスピン汚染を完全に除去することができ、 $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ となり常に一重項状態となる。SSHf により得られるエネルギー期待値は

$$\langle \Psi_{SSHf} | \hat{H} | \Psi_{SSHf} \rangle = 2N^2(E_{UHF} + E_c)$$

E_{UHF} は UHF 描像によるエネルギー期待値で、 E_c は $\langle \Psi_{UHF}^1 | \hat{H} | \Psi_{UHF}^2 \rangle$ と表記される。ここで 1 電子項、2 電子項に以下の表記を導入する。

$$\int dr \psi_i \hat{h} \psi^j = h_i^j, \quad \int dr \psi_i(1) \psi_j(2) \hat{r}_{12}^{-1} \psi^k(1) \psi^l(2) = L_{ij}^{kl}$$

また ψ_i と ψ^j の重なりを

$$\int dr \psi_i \psi^j = S_i^j$$

と表記する。これらの表記を用いると 2 電子系の場合、SSHf による全エネルギー E_{SSHf} を以下のように記述することが出来る。

$$E_c = 2h_1^1 S_1^1 + L_{11}^{11}$$

$$E_{SSHf} = \frac{1}{1 + S_1^1 S_1^1} (E_{UHF} + 2h_1^1 S_1^1 + L_{11}^{11})$$

【結果】 2 電子分子の解離ポテンシャルに注目し、基底関数 6-31G で計算した結果を Fig. 1 に示す。SSHf, UHF の計算には PyQuante[2] を用い、FullCI の計算には Gaussian09 を用いた。この計算に用いた FullCI の配置数は 16 配置であるが、SSHf ではわずか 2 配置のみである。水素分子のエネルギー計算(A)では、SSHf の結果は FullCI の計算結果と良く一致した。He₂²⁺ の計算(B)でも、SSHf の計算結果は従来の UHF 法よりも改善され、FullCI に近い値を算出した。どちらも配置数を 1 つ増やすことで、解離状態の補正だけでなく平衡核間距離の補正も行うことが出来ていることが分かる。より詳細な理論や結果についてはポスターにて報告する。

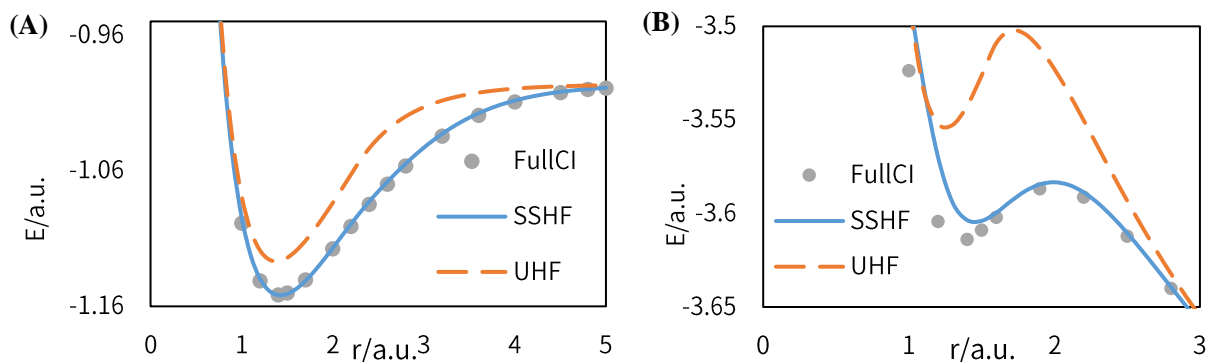


Figure 1 Dissociation potential curve (A) Hydrogen molecule and (B) He₂²⁺

【参考文献】

- [1] A. V. Luzanov, J. Struct. Chem., 25, 837, (1985).
 [2] R. Muller, (2005). PyQuante. <http://pyquante.sourceforge.net>

シクロオクタテトラエン導入縮環共役開殻系における 三次非線形光学物性の理論研究

阪大院基礎工

○西垣佑亮, 高椋章太, 山根将暉, 當波孝凱, 岡田健治, 岸亮平, 中野雅由

Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Cyclooctatetraene-Involved Open-Shell Conjugated Systems

○Yusuke Nishigaki, Shota Takamuku, Masaki Yamane, Takayoshi Tonami, Kenji Okada,
Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Recent theoretical analyses combined with experimental studies have revealed several relationships among geometric features, aromaticity, open-shell character, and third-order nonlinear optical (NLO) properties of fused polycyclic hydrocarbons composed mainly of five- and/or six-membered rings. On the other hand, eight-membered ring cyclooctatetraene (COT) derivatives have also been studied actively from the viewpoint of their aromatic characters. On the basis of the aromatic natures and charge transfer characters between the five- and eight-membered rings, we here design fused polycyclic hydrocarbons involving a COT skeleton at the center and five-membered rings at the terminal as a novel candidate for open-shell polycyclic hydrocarbons, and then investigate their electronic structures and third-order NLO properties in order to clarify the structure-property relationship for the class of systems.

【序】 将来の光エレクトロニクスへの応用に非線形光学 (NLO) 現象が期待されている。中野らは量子化学計算に基づき、一重項分子系の開殻性と三次の NLO 特性である第二超分極率 γ との相関を理論的に提案し、開殻性の指標であるジラジカル因子 $y[0(\text{閉殻}) \leq y \leq 1(\text{完全開殻})]$ が中間の領域で γ が極大値を示すことを明らかにした[2]。五員環と六員環からなる縮環共役系は、縮環様式によって様々な開殻性を示すことが明らかになっており、芳香族性の観点だけでなく開殻 NLO 分子の対象としても興味深い[3]。一方、八員環の cyclooctatetraene (COT) は 8π 電子系であり、一重項基底状態の安定構造は平面ではなく tub 型の構造をとることが知られている。近年、COT を組み込んだ縮環系の研究が実験、理論の両面から盛んに行われているが[1]、開殻性の観点からの物性制御に関する研究は未だに行われていない。本研究では、COT に五員環 (5π 電子系) を縮環させた系 (Fig. 1, **A1**) について、一重項基底状態の構造、芳香族性、開殻性、NLO 特性について量子化学計算を用いて検討する。この系では、両端五員環由来の開殻性は、八員環から五員環への電荷移動による各環の芳香族性 (6π 電子系) 回復の程度と相関すると考えられる。そこでこの効果を明らかにするため、間に六員環を挟んだ系 **A2** についても検討する。また、比較対象として Fig. 1 に示す異なる π 電子数を有する縮環系 **Bn, Cn, Dn** ($n = 1, 2$) も同様に検討を行った。

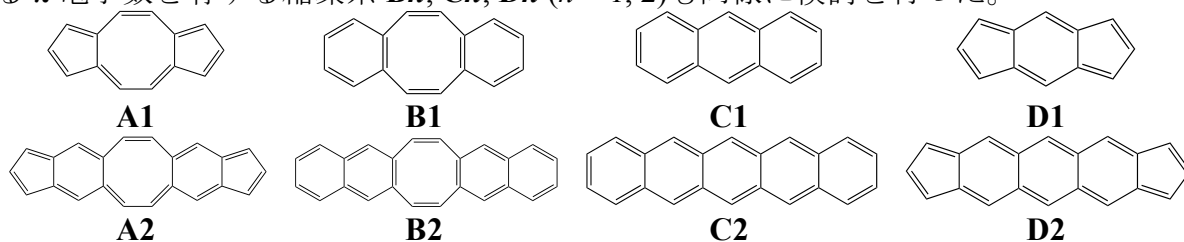


Figure 1. Calculated model systems **An-Dn** ($n = 1, 2$)

【方法】 各系の基底状態の構造最適化は RB3LYP/6-311G*レベルで行い、ジラジカル

因子 y は LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)/6-311+G*レベルで求めた自然軌道 LUNO の占有数を用いて算出した。芳香族性の評価には gauge-including magnetically induced current(GIMIC)法を採用し、磁場誘導電流(MIC)密度を算出した。分子の両端の環の重心を結ぶ方向を分子長軸と定義し、長軸方向成分の静的 γ を全エネルギー計算に基づく有限場法により算出した。以上の電子状態計算は Gaussian09 を用いて LC-UBLYP($\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$)/6-311+G*レベルで行った。

【結果・考察】構造最適化の結果、**A1**、**C1**、**D1** は平面構造となったが、**B1** は COT の tub 型構造由来の V 字型の構造となった。**A2**、**B2**、**C2**、**D2** でも同様に **B2** のみ V 字型構造となった。**A1** の MIC 密度を可視化した結果を Fig. 2 に示す。この図は分子に紙面奥側から手前側に向かう方向に磁場をかけた際の MIC 密度 (ベクトル量) を矢印で表示しており、時計回りは反磁性 (芳香族性) 電流、反時計回りは常磁性 (反芳香族性) 電流に対応する。また、MIC の強度は矢印が青色から赤色になるに連れて大きくなる。**A1** は分子全体が芳香族性となっており、強い反磁性電流の寄与が分子全体の外周で見られる。これは八員環と五員環の縮環により直接の電荷移動が生じ、芳香族性が回復した結果が反映されていると考えられる。一方の **A2** は COT 骨格の内側で常磁性電流の寄与が強く、分子全体では **A1** と比べて外周の反磁性電流の強度が小さいことがわかる。これは、**A2** では間に六員環を挟んだことで、八員環-五員環間の電荷移動に伴う芳香族性回復の寄与が小さいためと考えられる。Table 1, 2 に各系の y と γ の計算結果を示す。**B1** と **C1** は閉殻である一方、**D1** は $y=0.26$ の中間開殻性を示した。また、**A1** は $y = 0.03$ の非常に弱い開殻性を示すが、このことは八員環-五員環間の電荷移動に伴うジラジカル型の共鳴構造の寄与の低下と関連していると考えられる。実際、電荷移動の効果が小さいと考えられる **A2** では $y = 0.51$ と中間の開殻性を示した。 γ の結果は、**A1-D1** では **D1** が最も大きな値を示す一方、**A2-D2** では **A2** が最も大きな値を示した。**A2** の γ 値は閉殻の **B2**、**C2** と比べて 1 桁程度大きいだけでなく、同じく中間開殻性を有する **D2** よりも 1.4 倍程度大きくなった。これらの結果から、COT と五員環を有する縮環系は、電荷移動と芳香族性回復に基づく開殻性制御の可能性を有し、新たな開殻 π 共役 NLO 分子系の候補としても期待できる。

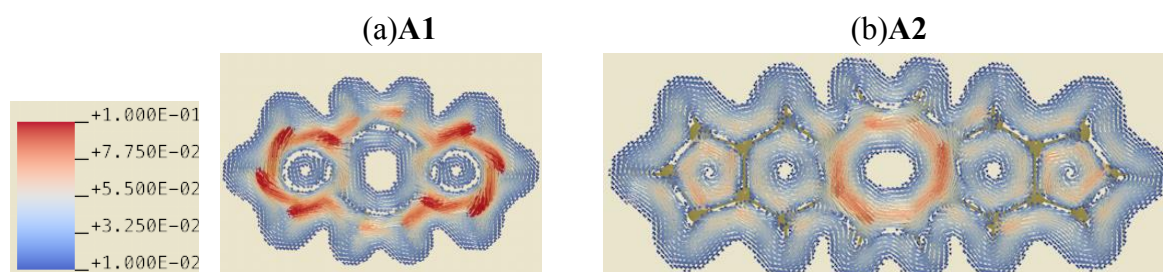


Figure 2. Magnetically induced current (MIC) density plots of **A1** (a) and **A2** (b).

Table 1. Diradical characters y and second hyperpolarizabilities γ of **A1-D1**

	A1	B1	C1	D1
y	0.03	0.00	0.00	0.26
$\gamma[\times 10^3 \text{ a.u.}]$	37.0	12.8	22.6	75.8

Table 2. Diradical characters y and second hyperpolarizabilities γ of **A2-D2**

	A2	B2	C2	D2
y	0.51	0.00	0.10	0.69
$\gamma[\times 10^3 \text{ a.u.}]$	1300	48.8	152	913

【参考文献】 [1] C. Yuan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842. [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 885. [3] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575; K. Fukuda et al., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 10620.

弾性散乱Green関数法を用いた金属-金属結合を有する パドルホイール型錯体の単分子電気伝導性に関する理論研究

阪大院基礎工

○多田隼人, 江良伊織, 寺本玲奈, 青木笙悟, 北河康隆, 中野雅由

Theoretical Study on Single-Molecular Electron Conductivity of Paddlewheel-Type Complexes with Metal–Metal Bonds Using the Elastic Scattering Green’s Function Method

○Hayato Tada, Iori Era, Rena Teramoto, Shogo Aoki, Yasutaka Kitagawa,
Masayoshi Nakano

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Recently, a single-molecular electron conductivity has been studied actively by theoretical approaches as well as by experimental ones toward a realization of molecular electronic devices. We focused on paddlewheel-type acetate-bridged binuclear complexes because these complexes have many derivatives, and have two possible spin states called ferromagnetic and antiferromagnetic states. In this study, we evaluated electron conductivities of these complexes using the elastic scattering Green’s function approach with the broken-symmetry (BS) density functional theory (DFT) method. In order to clarify the relationship between spin polarization, metal-ligand energy difference and electron conductivity, we compared the conductivity of the Cr complex with that of the Mo complex. We also focused on the effect of changing their spin states to evaluate the possibility of a molecular switch by the external magnetic field.

【序】 Aviram と Ratner が 1974 年に分子ダイオードの概念を初めて提唱して以降、分子デバイスの実現に向けた研究が進められている[1]。この分子デバイスは分子一つに電圧をかけて電流を流すため、単一分子の電流-電圧特性を調べることは必要不可欠である。近年では、実験技術の向上によって電極間に接合された単分子の電気伝導性の直接測定や、理論計算を用いた単分子電気伝導の予測も可能となってきた[2,3]。一般的なデバイスは、ワイヤーやスイッチ、ダイオードなどの素子によって構成されている。この中でも特に我々は、回路内の配線の役割を果たすワイヤーに加え、回路の on/off を切り替えることのできるスイッチ機能に注目した。これらの分子ワイヤーの候補として、Extended Metal Atom Chains (EMACs) と呼ばれる一連の金属錯体がある。これは、一次元に配列した金属イオンを架橋配位子が保持する構造を持っており、最小の導線として注目されている。この EMACs に関する研究として、伝導性の金属種依存性、鎖長依存性、スピン状態依存性など様々なものが実験と理論の双方から行われているが、現在のところ具体的な分子の設計指針は得られていない[4,5,6]。

そこで、本研究ではモデル錯体としてパドルホイール型二核錯体を採用し(Fig. 1)、金属イオン種(M)を変化させたときの電気伝導性と電子状態との関係性を明らかにすることを試みた。また、M のスピン状態を変化させ

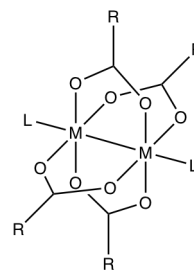


Fig. 1. Model structure of paddlewheel-type dinuclear complex

たときの伝導性の変化についても調べた。

【計算方法】 計算対象とした分子は Fig.1 の基本骨格において R に methyl 基、 L に pyrazine 基、 M に Cr(II)あるいは Mo(II)を導入した 2 種類の錯体とした。電極として金(111)面のブリッジサイトを仮定し、接合部分のみを考慮した金二量体モデルを採用した。錯体の構造は X 線構造解析結晶を利用し、水素原子のみ構造最適化した。電子状態計算にはスピン非制限型密度汎関数法を用い、汎関数として B3LYP を、また基底関数として Mo, Au には LANL2DZ、それ以外には 6-31G*を用いた。反強磁性(AFM)状態と強磁性(FM)状態の 2 種類のスピン状態で計算を行い、得られた分子軌道と軌道エネルギーから弾性散乱 Green 関数法により電気伝導性の計算を行った[7]。

【結果と考察】 基底スピン状態である AFM 状態の 2 種類の錯体の伝導性計算の結果から電流-電圧特性を求めると Fig. 2 のようになり、Mo 錯体の 1V における電流値は Cr 錯体のものよりも約 60 倍以上大きいことが分かった。自然軌道(NO)解析と分子軌道(MO)解析の結果、これらの錯体の伝導性の変化は、金属イオンの軌道の局在/非局在性の違いに起因していることが明らかになった。また、Cr 錯体と Mo 錯体の FM 状態での電流-電圧特性を求めると、Fig. 3 のようになり、どちらも FM 状態の電流値は AFM 状態のものよりも大きな値を示すことが分かった。これは、AFM 状態では金属イオン部分に局在していた軌道が FM 状態に変化することにより軸上配位子末端の窒素原子に軌道が分布することが原因であると分かった。このことから、もし磁場などの外場によりスピン状態を変化させることができれば、電流を大きく変えることができ、結果として分子スイッチとして機能する可能性があることが明らかになった。

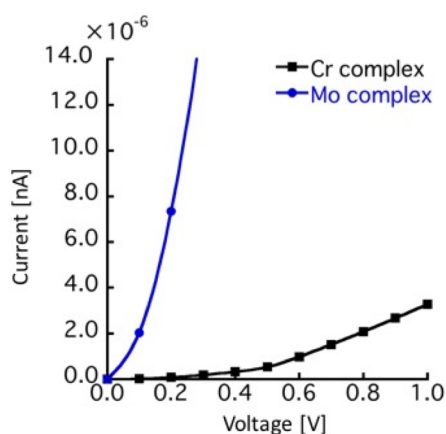


Fig. 2. I-V characteristics of Cr complex and Mo complex.



Fig. 3. I-V characteristics of Cr complex in AFM and FM states.

【参考文献】

- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [2] M. A. Reed et al., *Science*, **278**, 252 (1997).
- [3] C.-K. Wang et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5017 (2001).
- [4] I-W. P. Chen et al., *Angew. Chem. Int.Ed.*, **45**, 5814(2006).
- [5] Vihar P.Georgiev et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20163(2012).
- [6] Y. Kitagawa et al., *Polyhedron.*, **136**, 125 (2017).
- [7] T. Dittrich et al., *Quantum Transport and Dissipation*, Wiley-VCH.

1-メチル-3-(*N*-(1,8-ナフタルイミジル)エチル)イミダゾリウム塩の発光・呈色推定モデル

¹筑波大院理, ²理研AIP, ³京大院医, ⁴鳥取大工, ⁵東大院メ情, ⁶物材研MI²I
○藤田健宏¹, 寺山慧^{2,3}, 隅田真人², 井澤浩則⁴, 津田宏治^{2,5,6}, 守橋健二¹

Estimation model for photochemical behavior of 1-methyl-3-(*N*-(1,8-naphthalimidyl)ethyl)imidazolium salt

○Takehiro Fujita¹, Kei Terayama^{2,3}, Masato Sumita³,
Hironori Izawa⁴, Koji Tsuda^{2,5,6}, Kenji Morihashi¹

¹ Department of Chemistry, University of Tsukuba, Japan

² Advanced Intelligence Project, RIKEN, Japan

³ Graduate School of Medicine, Kyoto University, Japan

⁴ Department of Chemistry and Biotechnology, Tottori University, Japan

⁵ Department of Computational Biology and Medical Sciences, University of Tokyo, Japan

⁶ Materials research by Information Integration Initiative, NIMS, Japan

【Abstract】 1-methyl-3-(*N*-(1,8-naphthalimidyl)ethyl)imidazolium (MNEI) is a compound has a high affinity for anions by virtue of its positive charge on the imidazolium group. Because MNEI shows colorific and fluorescent depending on guest anions after irradiation, MNEI has a potential as an anion discriminating reagent. However, there are two main issues for practical use. First, it is impossible to cover photochemical phenomena of MNEI against vast of anions experimentally before practical use. Second, properties of anion that induce these photochemical phenomena, that is, discriminable properties of anion are still unknown. In this study, we prepare estimation models through principal component analyses with experimentally known photochemical characteristics as a label. Physical values are extracted from quantum chemistry calculation and database. We aim to estimate the photochemical behavior of MNEI salts with unspecified anions and identify the application range as the discriminating reagent.

【序】 1-メチル-3-(*N*-(1,8-ナフタルイミジル)エチル)イミダゾリウム(MNEI)[1]は正電荷を持つイミダゾリウム基の静電相互作用によって陰イオンとの親和力が強い化合物である(図1)。光照射後, MNEIはゲストである陰イオンに依存して発光・呈色現象を示すため, 陰イオン識別試薬としての応用が期待できる。

しかしながら, 識別試薬としての実用化には二つの課題が残されている。第一に, あらゆる陰イオンに対して実験的に光化学特性を前もって網羅することは不可能である。しかし, 定性分析において, 対象に未特定の陰イオンが含まれている場合を考慮しなければならない。この際, 既知のMNEI塩の性質から未特定のMNEI塩が起こす光化学現象を推定し, 未特定の陰イオンについての情報を得る必要がある。第二に, 発光・呈色現象を誘起する陰イオンの性質が不明であるため, 識別試薬としての適用範囲が不明である。この課題の解決には, 陰イオンの様々な物理量を用意し, 実験結果に寄与している物理量を選定することが有効である。最終的には, 選定した物理量から分類

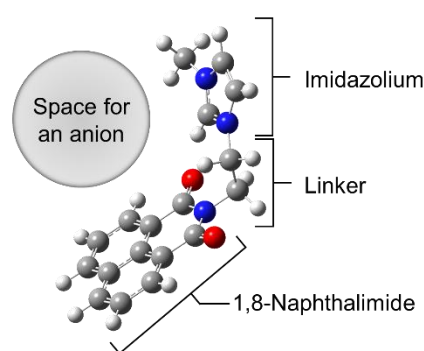


Fig 1. Molecular structure of MNEI

可能な陰イオンの種類を提示すべきである。

そこで本研究では実験的に既知の MNEI 塩の光化学特性をラベルとして、量子化学計算等から抽出した物理量を用意し、推定モデルを作成する。このモデルを用いて実験的に未特定の陰イオンと MNEI の複合体の光化学的挙動を推定し、識別試薬としての適用範囲を特定することを目的とする。

【計算手法】 推定モデルの作成に用いた陰イオンはハロゲン、カルボン酸、アニオン性ポリマーを含む 15 種である。これらの陰イオンを MNEI と組み合わせた量子化学計算用モデルを構築し、DFT/X3LYP/6-31G(d)の精度で構造最適化を行った。この結果から HOMO-LUMO のエネルギー差等の物理量を得た。更に陰イオン単体の情報として、酸化還元電位等の物理量を算出した。また主に実験値から陰イオンの pK_a を得た。

MNEI 塩の発光強度の指標には、蛍光スペクトルのピーク積分値について、単体の MNEI との比を用いた。また呈色強度の指標には、吸収スペクトルのピーク積分値について、最大の値をもつフェニル酢酸の系との比を用いた。

以上の物理量とラベルから、Lasso 回帰[2]を用いて推定モデルを作成し、モデル構築に寄与している物理量を選定した。さらに主成分分析[3]を用いて次元圧縮を行い、推定モデルの妥当性を視覚的に検証した。

【結果・考察】 leave-one-out 交差検定を行い、両モデルの RMSD を見積もったところ、発光・呈色モデルの誤差はそれぞれ 0.2, 0.3 以内に収まっていた。また Lasso 回帰の結果、両モデルの構築に寄与する物理量は HOMO-LUMO のエネルギー差、分子量、陰イオンの価数であった。さらに発光には陰イオンの Mulliken 電荷が大きく寄与し、呈色には pK_a が大きく寄与することが分かった。

図 2, 3 は発光・呈色の各モデルで選択された物理量に基づく主成分分析の結果である。図 2, 3 の各点はそれぞれ実験的な蛍光・吸収スペクトルのラベルに基づいて色付けされている。実験的に発光・呈色を示す陰イオンのほとんどが色付けされた領域に集中していることがわかる。図 2 についてはフッ素とクエン酸が領域の外に出ているが、両者とも極めて特異な性質を持つ陰イオンであるため、Lasso 回帰で得られた推定モデルの信頼性を大きく損なうものではない。今後はモデルの信頼性の向上と、発光・呈色性を同時に予測できる包括的なモデルの構築を目指す。

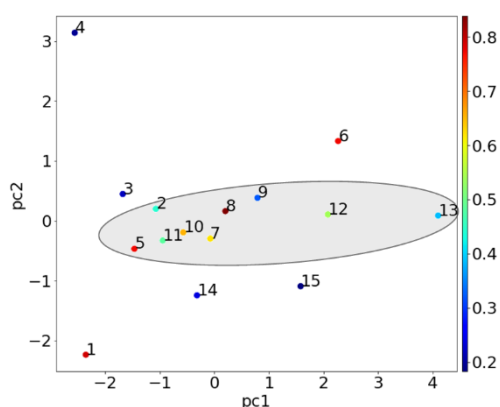


Fig 2. PC plot for fluorescent estimation

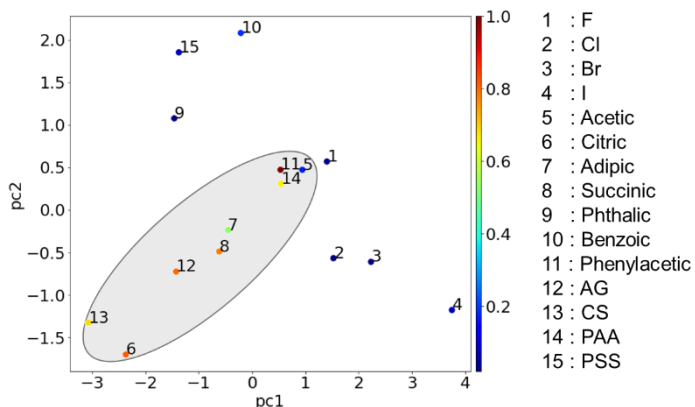


Fig 3. PC plot for colorific estimation

【参考文献】

[1] H. Izawa *et al.* *Chem. Commn.* **51**, 8596 (2015).

[2] R. Tibshinari, *J. R. Statist. Soc. B* **58**, 267 (1996).

[3] S. Wold, K. Esbensen and P. Geladi, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **2**, 37 (1987).

アルミニウム水溶液における凝集過程の理論的解明 —その初期過程とpH依存性—

¹名大院情, ²CREST, ³ESICB

○吉田正一¹, 北村勇吉^{1,2}, 長岡正隆^{1,2,3}

Theoretical elucidation of aggregation process in aqueous aluminum solution - its initial process and pH dependence -

○Shoichi Yoshida¹, Yukichi Kitamura¹, Masataka Nagaoka^{1,2,3}

¹ Graduate School of Infomatics, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

² Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Agency, Honmachi, Kawaguchi 332-0012, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Kyodai Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520, Japan

【Abstract】

Aluminum is one of amphoteric elements. In aqueous solution, its solubility changes drastically depending on pH, by forming the metal complexes involving water molecules and hydroxyl ions as ligands [1]. So far, constant pH (CpH) methods have been developed as molecular simulation methods that take pH effect into consideration [2]. However, in the conventional methods, solute molecules are treated by a classical molecular mechanics (MM) manner, so it is difficult to deal with pH-dependent physical properties, because it originates from chemical equilibrium shifts of protonation state of solute molecules. Therefore, we developed a new CpH method based on quantum mechanics (QM) method. We applied it to the Al complex system in aqueous solution with the average ratio of the protonation state of solute molecule. It is concluded that our calculation results were qualitatively consistent with the experimental ones [5].

【序】 アルミニウム (Al) は、両性元素の一種であり、そのイオン化物 (Al^{3+}) は、酸性条件下では脱プロトン化反応によって様々な水酸化金属錯体が生成され、溶解度が劇的に変化することが知られている[1]。近年、モノヒドロキシアンミン錯体 AlOH^{2+} は、錯イオンを形成する他の三価金属イオン M^{III} の類推から6つの配位水分子を持つ八面体構造 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) であるとされてきたが、五配位構造 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) を安定的にとることが NMR 実験および量子分子動力学法により示唆されている[1]。そこで我々は、金属錯体の pH に依存した物性を分子論的に解析するための理論的手法を確立するために、アルミニウム錯体の配位構造および溶解度の pH 依存性に注目した。まずは、それらを再現するための分子シミュレーション手法の開発を行った。pH の効果を有効的に取り入れる分子シミュレーション手法として、定 pH 法が開発されている[2]。しかしながら、従来の分子力場 (Molecular Mechanics; MM) を用いた方法では、 AlOH^{2+} のような複数の錯体構造をもつ化学種では適切な力場を一意に推定することは困難であり、アルミニウム錯体系を扱うことができない。そこで我々は量子力学 (Quantum Mechanics; QM) に基づく定 pH 法の提案および開発を行った。本手法をアルミニウム錯体系に適用し、 pK_a を見積もった。その結果、実験結果と定性的に一致する結果が得られたので報告する。

【方法 (実験・理論)】 本手法では、溶質分子のプロトン化状態 λ は、モンテカルロ (MC) 法を用いて離散的に切り替えられる。ここで、 λ はプロトン化状態“0”または、脱プロトン化状態“1”の二状態をとる。このときの試行する配置は、分子動力学 (MD) 法によって生成した。また、判定に用いる状態遷移前後のエネルギー差 ΔE_i に、pH に依存する以下のようなエネルギー補正項 ΔG を加えることによって、プロトン化状態の存在比の pH 依存性を有効的に考慮することができる。

$$\Delta G = (\ln 10) RT (\text{p}K_a - \text{pH}) - \Delta G_{\text{ref}} \quad (1)$$

ΔG_{ref} は脱プロトン化反応の自由エネルギー差であり、熱力学積分法から見積もった。

$$\Delta G_{\text{ref}} = \int_0^1 \left\langle \frac{dV_\lambda}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \approx \sum_{\lambda_i=0}^1 \left\langle \frac{dV_{\lambda_i}}{d\lambda_i} \right\rangle_{\lambda_i} \Delta\lambda_i \quad (2)$$

ここで、 λ はプロトン化状態を規定する変数であり、 V_{λ_i} は内挿点 λ_i における系のポテンシャルエネルギーである。MD 計算には AMBER16[3]を使用し、QM ハミルトニアンとして AM1 法、溶媒和モデルとして一般化ボルン法を採用した。系はアルミニウム原子 1 個と 6 分子の水分子から構成され、プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\lambda=0$) では全原子を QM 領域とした。一方、脱プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $\lambda=1$) では、脱離するプロトン 1 原子のみを MM 領域へと除外し、このプロトンは周囲の原子と相互作用をしないダミー原子として取り扱った。

【結果・考察】

熱力学積分により、アルミニウム錯体の脱プロトン化反応の反応自由エネルギー ΔG_{ref} を見積もった。それを用いて、pH が $\text{p}K_a$ と等しい条件での平均脱プロトン化率の収束経過を図 1 に示す。状態遷移の試行数の増加に伴って平均脱プロトン化率が約 50% に収束し、設定条件 ($\text{pH} = \text{p}K_a$) で予測される結果と一致した。これは、適切な状態遷移が行われていることを示している。

さらに、pH を 1.5 から 12.5 まで 1pH 単位で変化させ、滴定曲線を作成した (図 2)。ヘンダーソン・ハッセルバルヒ式[4]へのフィッティングから $\text{p}K_a$ は 5.76 と見積もられた (図 2 の緑実線)。これは、実験値 (5.5[1]) とほぼ一致した。また、赤実線は硫酸イオン (MM 分子) を加えた場合での結果であり、 $\text{p}K_a$ は大きくなるようにシフトした。これは、純水中およびイオン強度が大きい条件での実験結果[5]から導かれる $\text{p}K_a$ シフトの傾向と定性的に一致していた。上記の $\text{p}K_a$ シフトは、プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) がより大きな安定化しており、錯イオンと負電荷を持つ対イオン形成に伴う静電相互作用から説明できた。当日は、さらに詳細な解析結果についても議論したい。

【参考文献】

- [1] T. W. Swaddle, et al., *Science*, **308** 1450 (2005).
- [2] J. Mongan, et al., *J. Comput. Chem.*, **25** 2038 (2004).
- [3] D. A. Case, et al., (2016), AMBER 2016, University of California, San Francisco.
- [4] (a) L. J. Henderson, *Am. J. Physiol.*, **21**, 173 (1908); (b) K. A. Hasselbalch, *Biochem. Z.*, **78**, 112(1917).
- [5] T. Nishide. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** 1398 (1965).

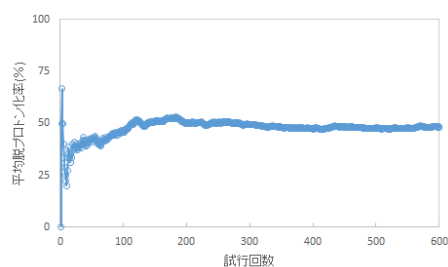


図 1. $\text{pH} = \text{p}K_a$ における平均プロトン化率の収束

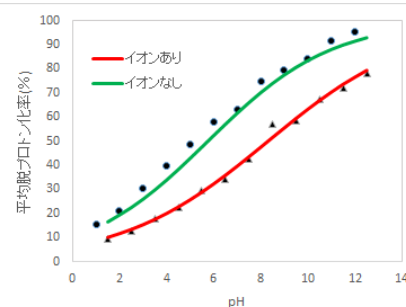


図 2. 硫酸イオンなし条件での滴定曲線 (緑線) と、硫酸イオンあり条件での滴定曲線 (赤線)

アニオンの光電子スペクトルの理論計算

¹埼玉大理, ²日本原子力研究開発機構

○渡部祐也¹, 宮崎貴暉¹, 小座間瑛記¹, 高柳敏幸¹, 志賀基之²

Theoretical calculation of photoelectron spectrum of anion

○Yuya Watabe¹, Takaaki Miyazaki¹, Eiki Ozama¹, Toshiyuki Takayanagi¹, Motoyuki Shiga²

¹ Department of Chemistry, Saitama University, Japan

² JAEA, Japan

【Abstract】 Bowen and coworkers have recently found two peaks in their photoelectron spectrum of an $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion[1]. They have concluded that these two peaks correspond to the two structures where excess electron localizes around Au atom or CO_2 molecule. In this work, we have performed theoretical study of the photoelectron spectrum to interpret them. We have used Path-Integral Molecular Dynamics (PIMD) method, which can describe the nuclear quantum effect and temperature effect. As a result, we found that the structural change occurs between two isomers of the $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion depending on temperature. In addition, the result suggests that the experimental spectrum may contain the information of around the transition state structure.

【序】 Bowen らによって測定された $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの光電子分光実験では、興味深いことに二つのピークが観測された。彼らは、電子状態計算を用いて、これら2つピークは、一方は余剰電子が Au 原子上に局在した構造 $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$, もう一方では CO_2 分子上に局在した構造 $(\text{Au}\cdot\text{CO}_2^-)$ に相当すると結論した。本研究では核量子効果を取りこむことができる経路積分分子動力学法を用い、実験で得られた光電子分光スペクトルの理論的解釈を試みた。その結果、温度に依存して2つの $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの異性体が生じることが分かった。また、実験で得られた光電子スペクトルは遷移状態の情報を含んでいるかもしれないと私たちは推測した。

【方法 (実験・理論)】

経路積分分子動力学法は、有限温度において原子の量子統計的な揺らぎを取り入れたシミュレーション法の一つである。1つの粒子を、 P 個の古典粒子をバネで円状に繋いだリングポリマーで表す。 N 個の粒子系の場合には、古典的なリングから成る NP 粒子系を以下に示すような有効ポテンシャル V_{eff} 上でサンプリングすることで、量子系の統計平均を得ることができる^[2]。

$$V_{eff}(\mathbf{r}_{1,1}, \dots, \mathbf{r}_{N,P}) = \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(\frac{mP}{\beta^2 \hbar^2} \right) (\mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{r}_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} U(\mathbf{r}_{1,s}, \dots, \mathbf{r}_{N,s}) \right\}$$

ここで、 β は逆温度($\beta=1/kT$), $r_{i,s}$ は原子*i*の*s*番目のビーズの位置である。ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ に相当する $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンのポテンシャル曲面は、二状態の Empirical-Valence-Bond (EVB) scheme を用いて作成した。中性クラスターについては2000点のランダム構造における B3LYP の電子エネルギー計算を元にフィッティングを行い、ポテンシャル曲面を作成した。シミュレーションは五つの温度 (50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 300 K) で行った。光電子スペクトルは Lax 氏らによって開発された準古典フランク-コンドン理論^[3]を適用し、アニオンと中性クラスターのエネルギーの差 (Electron Binding Energy, EBE) の分布から得た。

【結果・考察】

Fig.1 は $(\text{Au-CO}_2)^-$ アニオンの二つの異性体を最高占有軌道とともに図示したものである。(a) は $(\text{Au}\cdot\text{CO}_2^-)$ であり, AuC 距離は 2.3 Å である。(b) は $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$ であり, AuC 距離は 3.3 Å である。Fig.2 は作成したポテンシャルと B3LYP レベルから得られたポテンシャルを描いたものである。

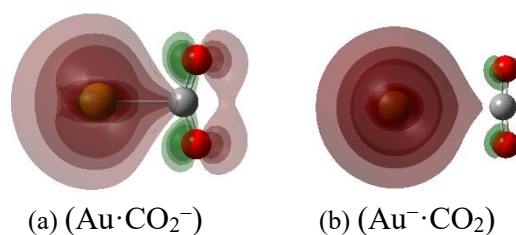


Fig. 1 The highest energy molecular orbitals for the two isomers are shown with isovalues being 0.06, 0.04 and 0.02.

得られた光電子スペクトルが Fig.3 である。Fig.3 からスペクトルには温度依存性があることがわかる。50 K では一つのピーク (EBE = ~3.3 eV) しか現れていないのに対して, 150 K と 200 K では二つのピーク (EBE = ~2.3 eV, ~3.3 eV) が現れている。さらに 300 K では一つのピークが小さくなっており, 高温になるにつれて $(\text{Au}^-\cdot\text{CO}_2)$ の分布が重要になってきていることがわかる。これはエントロピー的要因によるものと思われる。また, 温度が上がるにつれて二つのピーク間 (EBE = ~2.7 eV) の分布が増加している。これは温度上昇に伴い, 二つの異性間のエネルギー障壁を超えることができるようになったからであると考えた。

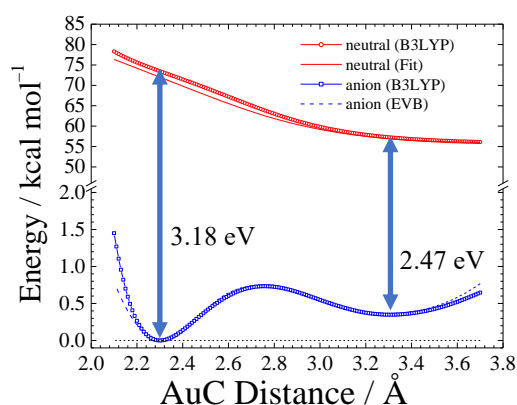


Fig. 2 Minimum potential energy profile of the $(\text{Au-CO}_2)^-$ anion system obtained at the B3LYP level of theory. Basis sets are SDD for Au and 6-311+G(3df) for C and O.

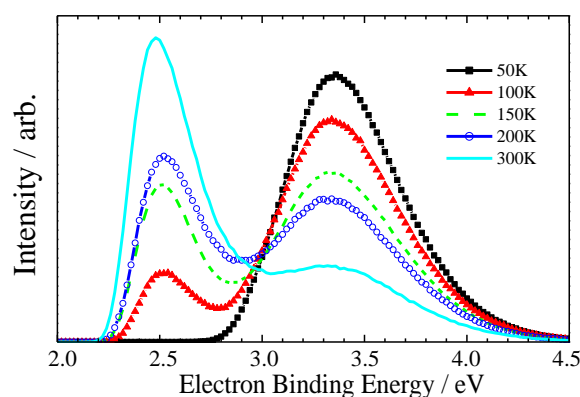


Fig. 3 Spectrum calculated at five different temperature.

【参考文献】

- [1] X. Zhang, E. Lim, S. K. Kim, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 174305–1–6.
- [2] M. Shiga, *Mol. Sci.* **5** (2011), A0038.
- [3] M. Lax, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1752–1760.

プロリン分子における陽電子消滅スペクトルの理論計算

¹埼玉大学・理, ²横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科
○杉浦悠太郎¹, 鈴木健人¹, 高柳敏幸¹, 北幸海², 立川仁典²

Theoretical calculations of positron annihilation spectra for proline

○Yutaro Sugiura¹, Kento Suzuki¹, Toshiyuki Takayanagi¹,
Yukiumi Kita², Masanori Tachikawa²

¹ Department of Chemistry, Saitama University, Japan

² Graduate school of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Positrons having positive charge are anti-particles of electrons. When positrons collide with electrons, gamma rays are emitted through positron-electron annihilation. This unique nature has been widely employed to Positron Emission Tomography (PET) and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS). However, interactions between positron and molecules are not clearly understood at an atomic level. Theoretically, it is known that positrons are bound to polar molecules which have a certain dipole moment. Recently, development of experimental technique has enabled measurement of positron binding energies for various molecules. In this work, we have calculated the annihilation spectrum for proline using the reduced-dimensionality quantum wave packet method. To obtain the positronic potential energy surface, we have used multi-component molecular orbital (MC_MO) theory. Several resonance peaks seen in the calculated spectrum indicate that a positron is temporarily resonance in proline.

【序】陽電子は電子の反粒子であり、正の電荷をもつ。また、電子と衝突すると、ガンマ線を放出し対消滅を起こす。この特異な性質から、陽電子は医療分野では体内の癌細胞を見つけるポジトロン断層法(PET)や、材料工学分野では陽電子対消滅寿命(PALS)法に使われている。しかしながら陽電子と分子の原子レベルでの詳細な相互作用については、あまりわかっていない。そこで我々はアミノ酸の一つであるプロリンに対して、陽電子消滅スペクトルを理論計算により求めた。スペクトルには鋭いピークがみられ、このことは陽電子が一時的に分子に束縛される、共鳴状態が存在していることを示唆している。

【方法】

プロリン分子は気相中で様々な構造をとりうるが、分子内水素結合をしている構造が最安定構造であることが知られている[1]。この構造のプロリン分子において、Fig. 1. のように C-O-H の変角振動と CO の伸縮振動(Q_{36})、OH の伸縮振動(Q_{44})の 2 つの核の自由度を考慮した陽電子付着プロリン分子のポテンシャルエネルギー曲面を多成分分子軌道(MC_MO)法により計算した[2]。得られたポテンシャルエネルギー曲面を Fig. 2. に示す。このポテンシャルエネルギー曲面上で

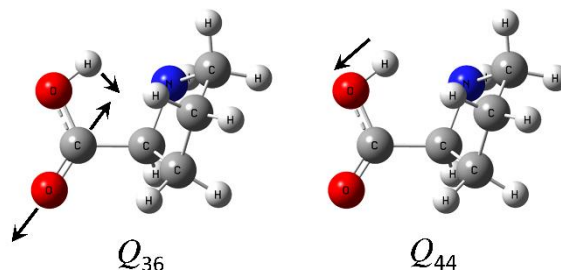


Fig. 1. Two normal-mode vectors of proline

Local-Complex Potential モデルに基づき量子波束法を用いて対消滅速度 $Z_{\text{eff}}(E)$ 計算した。解くべき時間依存の Schrödinger 方程式は、以下のようなになる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi(Q_{36}, Q_{44}, t)}{\partial t} = [T + V^p(Q_{36}, Q_{44}) - i\Gamma/2] \psi(Q_{36}, Q_{44}, t) \quad (1)$$

T は運動量の演算子、 V^p は陽電子付着のポテンシャルエネルギー、 Γ は陽電子付着の寿命を決定する共鳴幅である。 $Z_{\text{eff}}(E)$ は以下のような式になる。

$$Z_{\text{eff}}(E) = \frac{\pi}{k(E)} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \langle \psi(Q_{36}, Q_{44}, t=0) | \rho_d(Q_{36}, Q_{44}) | \psi(Q_{36}, Q_{44}, t) \rangle dt \quad (2)$$

$k(E)$ は陽電子の衝突エネルギー、 ρ_d は電子-陽電子重なり密度である。 ρ_d は MC_MO 法により簡単に求めることができる。また Γ の値は以下の式を用いた。

$$\Gamma = \alpha E_{\text{PA}}(Q_{36}, Q_{44})^\beta \quad (3)$$

E_{PA} は陽電子親和力である。 α と β の値はプロリン分子の最安定構造において、 Γ が Gribakin らの式に合うように定めた[3]。

【結果・考察】

陽電子消滅スペクトルを Fig. 3 に示す。 β の値が大きいと、スペクトルがブロードになっていることが分かる。これは共鳴幅が大きくなるためと考えられる。これらのピークにおいて共鳴波動関数を Fig. 4 に示す。これより 0.034 eV, 0.122 eV の波動関数は、 Q_{36} に沿った振動準位に関連していることが分かる。詳細は当日に発表する。

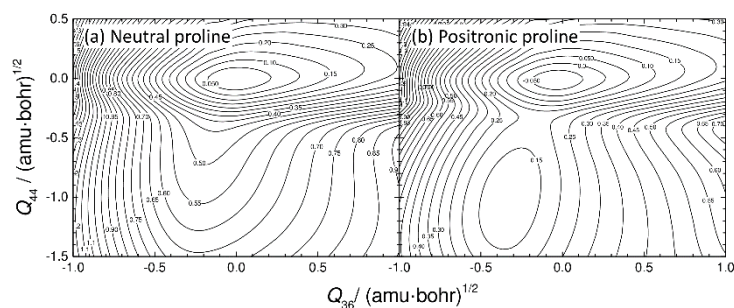


Fig. 2. Potential energy surface

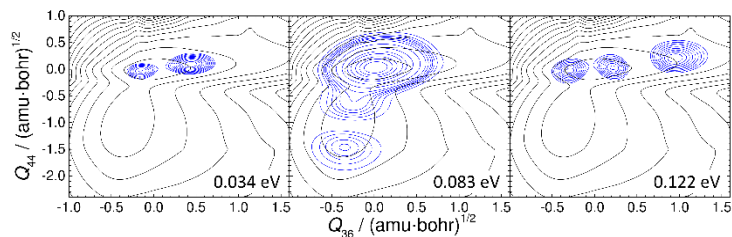


Fig. 4. Resonance wavefunctions

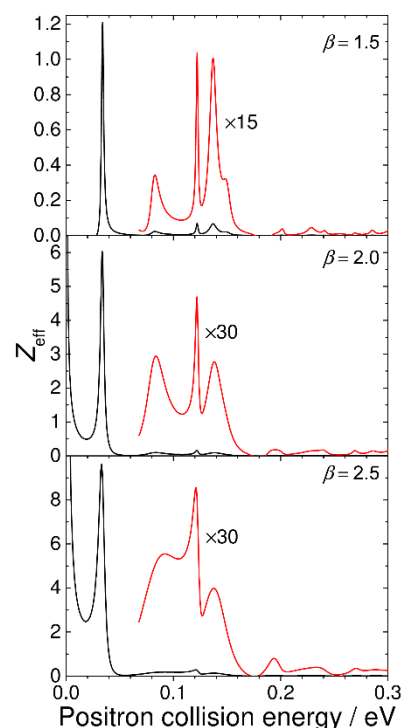


Fig. 3. Calculated annihilation spectra

【参考文献】

- [1] G. Kaur *et al.* *RSC Adv.* **5**, 82587–82604 (2015).
- [2] Y. Sugiura *et al.* *J. Comp. chem.* **39**, in press (2018).
- [3] G. F. Gribakin *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193201 (2006).

動的螺旋分子オルトフェニレン分子における溶媒和効果

¹日女大理

○村岡梓¹, 木脇洋音¹

Theoretical Study of Solvent Effects on Ortho-Phenylene Derivatives

○Azusa Muraoka¹, Hirone Kiwaki¹

¹ Graduate School of Science, Japan Women's University, Japan

【Abstract】 *Ortho-phenylene* derivatives (OPs) have tightly packed *n*-phenylenes with π - π stacking interactions. Although OPs have high activation energy for helical inversion, these helices undergo rapid helical inversion in acetonitrile solution. The solvent effect on helical inversion was investigated by using density functional theory calculations with the polarizable continuum model. We found that the dihedral angles become small, i.e., the twist becomes strong, with an increasing dielectric constant, and the OPs may take the symmetric helical inversion pathway in solution.

【序】 螺旋分子は互いに鏡像関係にあるので分子鎖が左右どちらか一方の巻き方向の螺旋構造をとる。熱力学的によりどちらか一方の螺旋構造を安定となる、例えば、DNA やタンパク質などの生体高分子類は、静的螺旋分子と呼ばれる。これに対し、溶液中で螺旋反転が迅速に起こる性質を示す動的螺旋高分子がある。本研究で着目するオルトフェニレン誘導体分子は、アセトニトリルに溶かすと動的螺旋高分子の 1 つ^[1]である。本研究では、現在までに我々が示した反応経路に基づいて溶媒効果を含めた螺旋反転反応のメカニズムを理論的に探索し、folding に対する溶媒和効果の解明を目的とする。

【計算手法】 オルトフェニレン誘導体分子 (OP 分子) は、フェニル基がオルト位で配位し、3 つで 1 巻きの螺旋構造分子である (Fig. 1)。螺旋最小ユニットである 4 量体 OP 分子 (4-OP) に着目する。また、溶媒効果を考えるため Polarizable Continuum Model (PCM) を用いる。9 種類の異なる値の誘電率 ($\epsilon = 1$ (真空)、2.02 (シクロヘキサン)、4.7 (クロロホルム)、10 (ペンタノール)、15.6 (シクロヘキサノン)、20.5 (アセトン)、24.9 (エタノール)、35.7 (アセトニトリル)、78.4 (水)) の PCM を実行し螺旋反転活性化エネルギーを計算した。Gaussian 09 で、汎関数 ω B97XD、基底関数は 6-31G(d)を用いて計算を行った。

【PCM を適用した各溶媒での螺旋反転反応エネルギー】 まず、オルトフェニレン誘導体 4-OP(H)について、UV-Vis スペクトル実験値と理論値を比較する事で適した汎関数を探索した。吸収領域、分子の対称性の観点から、分子間の弱い相互作用によってねじれが強くなる事より ω B97XD/6-31G(d)を最適な汎関数とした^[3]。この結果を踏まえて Fig. 1 のような末端に NO₂ 基を持つ 4 量体オルトフェニレン誘導体 4-OP(NO₂) の構造最適化を行った。構造は、二面角は $\phi_{1,3} \approx 64.8^\circ$ 、 $\phi_2 \approx 79.3^\circ$ 、平均面間距離は ≈ 3.75 Å で C₂ 対称性を持つ。この構造を 9 つの異なる比誘電率下で構造最適化を行った結果、誘電率が高いほど二面角が小さくなるつまりねじれが大きくなり (きつく) なり

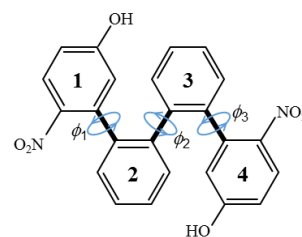


Fig. 1. Labelling of dihedral angles ϕ_n ($n = 1-3$) and arene units (1-4) of tetrameric *ortho*-phenylenes derivatives.

arene(1)と arene(4)の末端分子間が狭くなることがわかった。これは、誘電率が高くなると π/π スタッキングの影響により面間距離が狭まり、*van der waals*力が強くなっていることが考えられる。Fig. 2は、arene(1)-(4)のフェニル基、OH基およびNO₂基の Mulliken 電荷と比誘電率の関係を示す。arene(1)-(4)間の分極つまり双極子モーメントが誘電率の増加と共に強くなることを示している。一方、OH基の Mulliken 電荷は溶媒によって影響を受けにくい。これにより、4-OP(NO₂)の静電相互作用は、フェニル基間の双極子-双極子相互作用によって誘導されるファンデルワールス相互作用を強化し、比誘電率の増加と共に強い $\pi-\pi$ スタッキングをもたらすことが考えられる。またこれらの溶媒効果は比誘電率> 20の溶媒で飽和した。

次に、4OP(NO₂)分子の反転反応経路の溶媒和効果について考える。現在までに4-OP(NO₂)分子が取りうる局所安定構造と遷移状態を網羅的に探索し、 $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$ と段階的に反転するメカニズムを予測した。この反転反応経路に基づき、各誘電率下で、局所安定構造と遷移状態のエネルギーを求め、反転反応エネルギーを算出した。4A, 4B, 4C, 4AAは局所安定構造である。4Aと4AAは右巻き、左巻きの螺旋構造になっており、互いに反転構造になっている。これらは最安定構造である。この2つ最安定構造と局所構造4Bと4Cのエネルギー差は、誘電率が高いほどエネルギー差が大きい。Fig. 3は、真空中とアセトニトリルの場合の反転経路を示す。アセトニトリル溶媒中の4A-TS1-4B-TS2-4Cに沿った経路は、真空中と比較してほぼ保存されている。しかし、4C-TS3-4AA間のエネルギー挙動が特徴的である。真空中では、反転経路が非対称であるのに対して、アセトニトリル中における反転経路は対称に近いランドスケープになった。これは、遷移状態TS3に対する溶媒効果によるエネルギー寄与が、4A、TS1、4B、TS2および4Cのそれとは大きく異なることを示している。真空中でTS3は、最初にアセトニトリル中で不安定化され、次いで構造最適化によって有意に安定化される。これは、遷移状態のTS3が弱い相互作用によって著しく安定した開放螺旋構造を形成するためであると考えられる。つまり、極性溶媒が螺旋反転するための活性化エネルギーを下げるのがわかる。この値は、どの誘電率の極性溶媒でもほぼ近い値をとる。一方、非極性溶媒中では、極性溶媒の場合と異なり、対称な反転経路をとりその活性化エネルギーは ≈ 90 kJ/molと高い。この値は、8-OP(NO₂)についての実験的エネルギー障壁 88.3 kJ/molに匹敵する。以上の結果から、溶媒中では右 \rightarrow 左、左 \rightarrow 右への反転が同様に進行し、螺旋反転を繰り返しやすくなると予想される。

【参考文献】

- [1] B. A. G. Hammer, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2103.
- [2] C. S. Hartley, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 646.
- [3] A. Muraoka, N. Fukabori, *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 693, 95
- [4] A. Muraoka, H. Kiwaki, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 487.

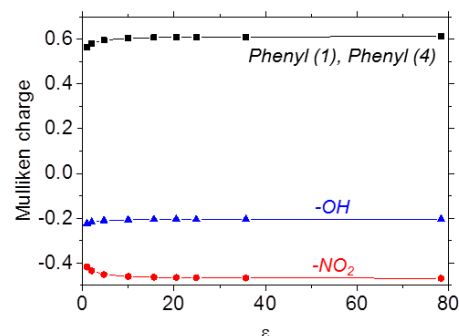


Fig. 2. Dependence of Mulliken charges of phenyl, OH and NO₂ groups of arene (1, 2) on the relative permittivity of the solvent.

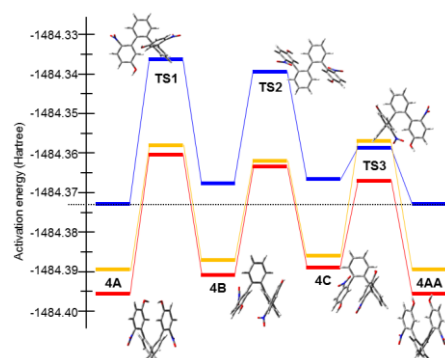


Fig. 3. Energy diagram of the 4-OP step-by-step inversion reaction. (Blue line: *in vacuo*, yellow line: in acetonitrile with the structures *in vacuo* and red line: optimized in acetonitrile.) The structures for the stable and transition-states *in vacuo* are included.

Low-rank型波動関数理論の開発と分子集合体の高精度励起状態計算

京大院理

○西尾宗一郎, 倉重佑輝

Low-rank approximation of molecular aggregates wavefunction for efficient calculations of excited states

○Soichiro Nishio, Yuki Kurashige

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We developed an efficient low-rank approximation for the complete active space wavefunctions of molecular aggregates. For calculations of such systems it is important to appropriately treat each of two different electron entanglement structures; strong intra-molecular entanglement and weak inter-molecular entanglement. In this method, low-lying states of molecular aggregates are expanded by a small number of rank-one basis states which are written as direct products of mono-molecular CAS wavefunctions. The inter-molecular entanglement can be described with effective Hamiltonian in small number of rank-one bases, which is briefly obtained from mono-molecular RDMs and decomposed operators. The efficiency of this method easily leads to dynamical correlation calculation like CASPT2 method.

【序】 分子集合体の効率的な高精度励起状態計算に向けた波動関数理論を開発した。

π 共役分子の集合体における一重項分裂 $^1(\text{TT})$ や電荷移動(DA)などを含む電子構造や反応の素過程に対し、波動関数に基づいた解析を行いたい。分子集合体を構成する π 共役分子は複雑な電子構造を持つため、物性の定量的計算には CAS 空間を用いた高精度計算が有効だが、active 軌道の数に対して参照する CAS 空間の次元が指数関数的に増大するため集合体への適用は困難である。また matrix product states(MPS)表現を用いた DMRG 法では、集合体の 3 次元的な広がりに対して計算量が増大する問題が残る。

このような系においては分子内の強い電子相関と分子間の弱い電子相関をそれぞれ適切に扱うことが精密かつ効率的な計算にとって重要である。本研究では、N 体の分子からなる分子集合体全体の CAS 波動関数を部分系(単分子)の基底・低励起状態を表す CAS 波動関数の直積からなる基底により展開する。基底に含める部分系の状態を低励起状態まで打ち切ることにより精密さを保ちつつ効率の良い表現を得る。またこの表現の簡便さから CASPT2 法など動的相関理論への拡張が容易であり、分子集合体の励起状態を定量的に計算することが可能となる。

【内容】 2 つの部分系 A,B からなる集合体の波動関数 $|\Psi^{AB}\rangle$ が直積空間 $\{\Psi_A^i\} \otimes \{\Psi_B^j\}$ において $|\Psi^{AB}\rangle = \sum_{ij} C_{ij} |\Psi_A^i\rangle |\Psi_B^j\rangle$ と与えられる場合、 C_{ij} に対し特異値分解(SVD)による低ランク近似を行うことにより、 $|\Psi^{AB}\rangle \approx \sum_k w_k |\tilde{\Psi}_A^k\rangle |\tilde{\Psi}_B^k\rangle$ のように $C_{ij} \rightarrow w_k$ と情報を大幅に圧縮することができる。部分系が 3 つ以上(A,B,C,...)の場合、SVD のように情報の損失を最小限にする展開方法は未発見であるが、本研究では N 個の部分系からなる(便宜上 3 部分系 A,B,C とする)集合体の波動関数を以下のように展開し、これを vector product states (VPS) 表現と呼ぶ。

$$|\Psi_{\text{CAS}}\rangle \approx |\Psi_{\text{VPS}}\rangle = \sum_{l,m,n} C_{l,m,n} |\Psi_A^l\rangle |\Psi_B^m\rangle |\Psi_C^n\rangle$$

$|\Psi_A^l\rangle|\Psi_B^m\rangle|\Psi_C^n\rangle$ を rank-one 基底と呼び、これは各部分系について自己無撞着的に最適化した CAS 波動関数の直積となっている。直積空間 $\{\Psi_A^l\}\otimes\{\Psi_B^m\}\otimes\{\Psi_C^n\}$ 全体に渡って展開すると CAS 空間の次元が指数関数的に増大してしまうが l, m, n の組を各部分系の基底・低励起状態までで打ち切って展開することにより次元の増大を抑えつつ精密さを損なわない記述を行うことができる。

また展開係数 $C_{l,m,n}$ は以下の有効ハミルトニアン($|100\rangle = |\Psi_A^{S1}\rangle|\Psi_B^{S0}\rangle|\Psi_C^{S0}\rangle$ などと表記)

$$H^{eff} = \begin{pmatrix} \langle 000|\hat{H}|000\rangle & \langle 000|\hat{H}|100\rangle & \langle 000|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \langle 100|\hat{H}|000\rangle & \langle 100|\hat{H}|100\rangle & \langle 100|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \langle 010|\hat{H}|000\rangle & \langle 010|\hat{H}|100\rangle & \langle 010|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

を対角化することにより計算され、 H^{eff} は部分系の縮約密度行列などから容易に計算できるため(cf. ASD 法^[1])コストは分子数に対し多項式的にしか増加しない。また、rank-one 基底として $|\Psi_A^- \rangle|\Psi_B^+ \rangle|\Psi_C^{S0}\rangle$ のような状態を取ることにより、電荷移動や励起子移動を内包した有効ハミルトニアンを構築することができ、分子集合体の電子構造や反応の素過程の評価が可能となる。

さらに $\langle \Psi_{VPS} | \hat{H} | \Psi_{VPS} \rangle$ を計算して $|\Psi_{VPS}\rangle$ の rank-one 基底に対しての縮約密度行列を求めることにより CASPT2 法への応用が可能であり、現在実装中である。

本理論の計算と実装には量子化学計算ソフトウェア ORZ^[2]を用いた。

【結果・考察】 Table 1 にアントラセン 7 量体の CASSCF 計算の結果を示す。DMRG 法に比べ、VPS 表現は 3 次元的な広がりのある集合体を効率よく計算することができる。

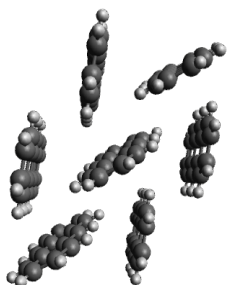


Fig. 1. anthracene heptamer

Table 1. Efficiency of VPS ansatz for anthracene heptamer (E_h)

roots	non-entangled	VPS(S0,S1), dim=8	DMRG, m=128	DMRG, m=256
S0	-3721.909821	-3721.909821	-3721.908880	-3721.910459
S1	-3721.706486	-3721.706572	-3721.704945	-3721.706970
S2	-3721.706354	-3721.706479	-3721.704374	-3721.706906
S3	-3721.706367	-3721.706449	-3721.704370	-3721.706797
S4	-3721.706359	-3721.706426	-3721.704229	-3721.706714
S5	-3721.706354	-3721.706324	-3721.704226	-3721.706560
S6	-3721.706367	-3721.706310	-3721.704086	-3721.706484
S7	-3721.706359	-3721.706085	-3721.704057	-3721.706410
elapsed time		20 min.	10 hours	4 days

電荷移動を含む状態の計算や CASPT2 法へ応用した結果も発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Shane M. Parker, Tamar Seideman, Mark A. Ratner, and Toru Shiozaki J Chem Phys 139, 021108 (2013).
 [2] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, T. Nguyen Lan, and M. Saitow, Int J Quantum Chem, 115, 283–299 (2014).

3P100

拡張された時間依存多配置波動関数法によるCH₃OHの電子-プロトン 波動関数の実時間発展

東大院理

○木村瑠杜, 加藤毅, 山内薫

Real-time propagation of electro-protonic wavefunctions of CH₃OH by extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method

○Ryuto Kimura, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

[Abstract] In order to describe theoretically the ultrafast motion of protons within a hydrocarbon molecule induced by an intense laser field, we developed a calculation code of the extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) method, in which both electrons and protons are treated quantum mechanically using electro-protonic wave functions, and perform real-time propagation of the electro-protonic wave functions of CH₃OH exposed to an intense laser field using a parallelized code.

[Introduction] Recent experimental studies on ionization and dissociation processes of hydrocarbon molecules induced by an ultrashort intense laser field revealed that the hydrogen atoms and/or protons migrate rapidly within the hydrocarbon molecules prior to the breaking of skeletal chemical bonds. For example, it was revealed that a hydrogen atom in methyl group in methanol migrates to hydroxy group within 25 fs by the pump-probe coincidence momentum imaging measurements of the Coulomb explosion processes of methanol dication, CH₃OH²⁺, using few-cycle intense near-IR laser pulses [1]. When the ultrafast hydrogen atom migration proceeds, the interatomic potential along the C-O bond should be influenced by the motion of the hydrogen atom, competing with the C-O bond breaking.

For describing theoretically the ultrafast motion of hydrogen atoms and/or protons within a hydrocarbon molecule, we need to treat the motion of hydrogen atoms separately from the heavier atoms such as carbon and oxygen atoms. In 2009, we proposed a method called extended multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) [2], in which not only the motion of electrons but also the motion of protons are described by time-dependent orbitals, and showed that the ground-state electro-protonic wave function of methanol, CH₃OH, can be derived using the extended MCTDHF method [3].

In order to perform efficiently real-time propagation of orbitals for electrons and protons in CH₃OH, we developed a program code of the extended MCTDHF method, and examined its performance in describing the interaction between the electronic and protonic orbitals and an intense laser field.

[Theory] In the extended MCTDHF method, the molecular wave function of CH₃OH, Φ , is expanded by electro-protonic multiconfiguration wave functions as

$$\Phi(\{x_j\}, \{y_p\}, t; R) = \sum_I \sum_A C_{IA}(t) \Phi_I(\{x_j\}, t; R) \Psi_A(\{y_p\}, t; R), \quad (1)$$

where $x_j = (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ denotes the spatial and spin coordinates of the j -th electron ($1 \leq j \leq 18$), $y_p = (\mathbf{r}_p, \sigma_p)$ denotes the spatial and spin coordinates of the p -th proton ($1 \leq p \leq 4$), R is the inter-nuclear distance between C and O, Φ_I and Ψ_A are the electronic and protonic Slater determinants, respectively, and C_{IA} is a time-dependent configuration interaction (CI) coefficient. The equation of motion of the CI coefficients and spin orbitals are derived based on the Dirac-Frenkel time-dependent variational principle.

[Results and Discussion] For the real-time propagation of the spin orbitals, we apply the split operator technique [4]. First, we write the equation of motion of electronic spin orbitals as

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(x, t) = \left[h_j(t) + \sum_k V_{kj}(t) \right] \phi_j(x, t), \quad (2)$$

where $h_j(t)$ is an orbital-independent operator and $V_{kj}(t)$ is a non-linear operator that depends on the spin orbitals. When propagating the orbitals from time t to $t + \delta t$ starting from the initial orbital $\phi_j(t)$, we regard h_j and V_{kj} to be time-independent and compute the orbital after the propagation, $\phi_j(t + \delta t)$, as

$$\phi_j(t + \delta t) \approx e^{-\frac{i}{\hbar} h_j(t) \delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_k V_{kj}(t) \delta t} e^{-\frac{i}{\hbar} h_j(t) \delta t} \phi_j(t). \quad (3)$$

The exponential operation of the orbital-independent operators are performed by the Crank-Nicolson method and the exponential operation of the non-linear operators are performed by Lanczos method [5]. Because electrons and protons are treated in a parallel manner in the electro-protonic Hamiltonian, we propagate the protonic spin orbitals using the same algorithm adopted for the electronic orbitals.

In order to parallelize the calculation code, we use the library of OpenMP. Using the calculation times, $T(n)$, required when the number of threads n takes the values of $n = 1, 2$, and 4, we obtain the parallelization ratio, p , of $p = 0.92$ for the imaginary-time propagation by a least-squares fit to the Amdahl's law written as

$$T(n) = \left(\frac{p}{n} + 1 - p \right) t_1, \quad (4)$$

where t_1 is the calculation time when $n = 1$. When $n = 8$, for example, the calculation time of the imaginary-time propagation can be 5.1 times shorter than when $n = 1$. The calculation code of real-time propagation is also parallelized in the same manner as in the imaginary-time propagation, and the real-time propagation of the electro-protonic wave functions of CH₃OH exposed to an intense laser field is performed using the parallelized code.

[References]

- [1] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78 (2015).
- [2] T. Kato and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 164118 (2009).
- [3] T. Kato and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. A* **85**, 034504 (2012).
- [4] E. Lötstedt, T. Kato and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. A* **97**, 013423 (2018).
- [5] R. J. LeVeque, "Finite difference methods for ordinary and partial differential equations", (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 2007).