

2P01

一次元テトララジカル系の三次非線形光学物性の開殻因子依存性

○中野 雅由, 南 拓也, 伊藤 聡一, 岸 亮平, 重田 育照

阪大院基礎工

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

これまでの研究で、我々は、開殻一重項分子系の非線形光学効果のジラジカル因子依存性を理論化学に基づいて解明し、ジラジカル性を制御することにより三次非線形光学物性を増大させる新たな物質設計指針を提案した[1]。すなわち、2サイト系の valence configuration interaction 法による2電子2軌道モデルの解析解に基づき、「中間ジラジカル性を有する分子系の三次非線形光学物性は閉殻系や完全開殻系に比べて増大し、顕著なスピン状態依存性を示す」ことを明らかにした[2]。最近、グラフェンを含む多環芳香族炭化水素や遷移金属-金属多重結合を含む開殻性を有する分子系についての *ab initio* MO 法やスピン非制限密度汎関数法による理論計算や安定ピラジカロイドの合成とその非線形光学物性の測定に基づいて、これらの理論設計指針の妥当性が実証された[3]。さらに、ジラジカルを越えるマルチラジカル性を有する分子や分子集合体に着目し、多重ジラジカル因子と非線形光学物性の相関について研究を進めている[4]。これらの系は、中間および強電子相関領域に属し、比較的大きな開殻因子を与える軌道が多数存在するため、その信頼できる基底/励起状態の記述は極めて困難であり、大きなサイズの実在開殻系に適用可能な電子相関手法の開発が必要な状況にある。

電子状態計算法については、小サイズの開殻系に対して UCCSD(T)法により求められた応答量を半定量的に再現するスピン非制限密度汎関数法 (UDFT) の選定と汎関数のチューニングを行い、これを大規模開殻系に適用してきたが、これらの解の信頼性については十分に検討されていなかった。そこで本研究では、三次非線形光学物性とマルチラジカル性との相関を系統的に、より正確に明らかにするため、一次元 H_4 テトララジカルモデルを考慮し、full CI 法を適用し sum-over-states(SOS)法により第二超分極率 γ を算出した。LUNO および LUNO+1 の占有数で定義したジラジカル因子(y_0, y_1)に対する γ の依存性およびこれらの H 間距離との相関について解析した結果、 y_0 が中間、 y_1 がそれよりさらに小さな領域で γ が最大値をとることが明らかになった (図 1)。詳細は当日報告する。

参考論文

- [1] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007). (c) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011). (d) H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011).
- [2] (a) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (b) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009).
- [3] (a) K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). (b) K. Kishida et al. *Thin. Sol. Films* **519**, 1028 (2010). (c) M. Ishida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15533 (2011). (d) Kamada et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 937 (2010).
- [4] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 8767 (2011). (b) K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2009); K. Yoneda et al., *ChemPhysChem*, **12**, 1697 (2011).

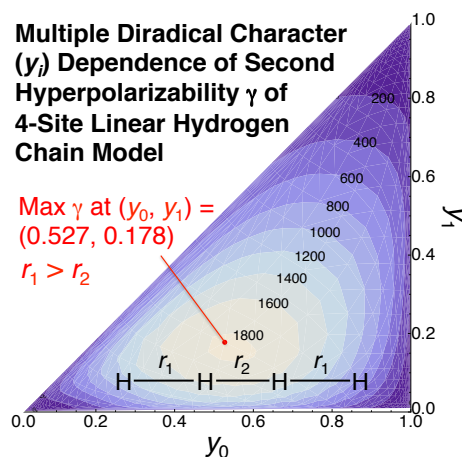


図 1. 一次元 H_4 モデルの第二超分極率 γ の (y_0, y_1) 依存性

エタノールアミン・ジエタノールアミンの構造に関する分子軌道計算

○寺前裕之^{1*}、丸尾容子²¹城西大院理, ²NTT 環境エネルギー研

teramae@gmail.com

【序論】地球温暖化問題に関連し、大気中の二酸化炭素を削減することが国際的に求められている。二酸化炭素回収は古くから実施されているが、地球温暖化防止のためにはより低エネルギー・低コストの二酸化炭素回収技術が求められている。エタノールアミン類は二酸化炭素の吸蔵物質としては代表的なものである。

エタノールアミンによる二酸化炭素吸収は以下のように起こると考えられている。(1)では二酸化炭素分子との complex が形成され、(2)では(1)で出来た complex からプロトン脱離することで二酸化炭素分子が吸蔵される。塩基 B はプロトンまたはエタノールアミンであることが実験から示唆されている。



気相・液相ではエタノールアミン類には多くの幾何異性体が存在すると考えられるが、従来の論文では顕わに考慮された計算はなされていない。そこで本研究では、我々が提唱してきた高次元アルゴリズムを用いて、エタノールアミン・ジエタノールアミンの幾何異性体を求め、またエタノールアミンについては水を2分子または4分子付加した構造も計算した。次いで(1)に相当する二酸化炭素分子との complex の構造を求める事を試みた。

【計算方法】分子軌道計算には Gamess および Gaussian09 プログラムを使用した。最初に高次元アルゴリズムを用い HF/3-21G レベルで構造最適化を行った。得られた構造は HF/6-31++G(d,p)によりさらに構造最適化を行った。最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめる予定である。

【結果と考察】高次元アルゴリズムによる最適化計算によりモノエタノールアミンでは鏡像体も含めて 13 個、ジエタノールアミンでは 22 個の最適化構造が得られた。いずれもトランス構造よりもゴーシュ構造が安定となった。水を4分子付加した構造で、最安定なトランス

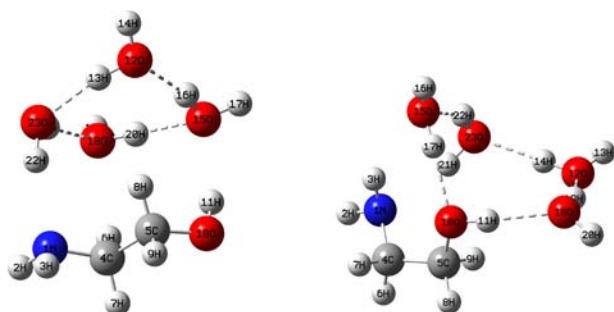


図1 エタノールアミン+水4分子の最適化構造。
トランス構造およびゴーシュ構造

構造およびゴーシュ構造を図1に示した。エネルギーは HF/6-31+G**レベルでそれぞれ -510.41165a.u.および-510.41463 a.u.であり、やはりトランス構造よりもゴーシュ構造の方が約 2kcal/mol ではあるが安定と計算された。水分子を付加しない場合には、-209.12441a.u.および-209.12796 a.u.であり、やはり約 2kcal/mol だけゴーシュ構造が安定と計算された。ジエタノールアミン、CO₂を含む結果に

については当日発表する。

FMO 計算プログラム ABINIT-MP (X) の新しい機能

○沖山 佳生¹, 渡邊 千鶴¹, 福澤 薫^{1,2}, 望月 祐志^{1,3}, 中野 達也^{1,4}, 田中 成典⁵

¹東大生研, ²みずほ情報総研, ³立教大理, ⁴国立衛研, ⁵神戸大院シス情

okiyama@iis.u-tokyo.ac.jp

【要旨】北浦らによって提唱されたフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1] は、これまでタンパク質や核酸などのさまざまな大規模生体分子系に適用されて来た。FMO 計算から得られる特徴的な指標であるフラグメント間相互作用エネルギー (IFIE) は、特にそのような巨大分子系において、特定部位間の電子的な相互作用を解析する上で非常に有用である。FMO 計算プログラム ABINIT-MP (X) [2, 3] は、MPI および OpenMP に準拠した並列化アルゴリズムおよび高速アルゴリズムの開発、行列演算ライブラリの導入によって、タンパク質をはじめとする大規模生体分子系に対する MP2 計算を効率よく処理することを可能にした。最近では従来の 2 体近似の枠組みを拡張し、4 体補正まで含む FMO 計算 (FMO4) [4] を開発することによって、より微細なフラグメント化においても十分な計算精度を確保し、高解像度のフラグメント間相互作用解析を可能にしている (詳細は 3B2b での口頭発表を参照)。

FMO 法のさらなる実用化を目指し、以下のような拡張が行われているので、当日はその詳細な報告をポスター発表で行う。

コレスキー分解の拡張 FMO 計算における高次の多体展開が適用される一方で、増大する MP2 計算コストを縮小するため、コレスキー分解による二電子積分の高速化 (CDAM; Cholesky Decomposition with Adaptive Metric) [5] を行い、PC クラスタ上での実用時間内での計算を可能にしている。

CAFI 解析の拡張 水素結合相互作用の詳細な軌道解析を行う CAFI (Configuration Analysis for Fragment Interaction) [6] は配置解析の FMO 法への応用であり、軌道間の電荷移動相互作用および誘起分極効果を解析することができる。本実装では、これまで未対応であった BDA (Bond Detached Atom) を共有する場合の解析にも対応し、隣接するフラグメント間での電子の非局在化による緩和効果の見積もりが可能である。

ESP 電荷の導入 静電ポテンシャル (ESP) フィッティングによって決定される原子電荷 (ESP 電荷) はその周囲の静電場の再現性の良さから、分子力場などへの応用が可能である。本実装では Merz-Kollman [7, 8] や CHELPG [9] のほか、制限付きフィッティング (RESP) [10, 11] への対応を行い、様々な拘束条件の下での ESP 電荷決定を可能にしている。

PB 溶媒モデルの導入 タンパク質などに対するより現実的な生体条件下での FMO 計算を可能にするため、Poisson-Boltzmann (PB) 方程式に基づく連続誘電体モデルとの連携を行った。先行研究 [10] における外部 PB ソルバとの連携を上述の ESP 電荷計算モジュールの導入とともに押し進め、さらに現在 PB ソルバの開発・内蔵化を目指している。

【謝辞】文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発プログラム「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発 (RISS)」プロジェクトの支援を受けています。

【参考文献】[1] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 319. [2] T. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 475. [3] Y. Mochizuki et al., Chem. Phys. Lett. 457 (2008) 396. [4] T. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. 523 (2012) 128. [5] Y. Okiyama et al., Chem. Phys. Lett. 490 (2010) 84. [6] Y. Mochizuki et al., Chem. Phys. Lett. 410 (2005) 247. [7] U. C. Singh et al., J. Comp. Chem. 5 (1984) 129. [8] B. H. Besler et al., J. Comp. Chem. 11 (1990) 431. [9] C. M. Breneman et al., J. Comp. Chem. 11 (1990) 361. [10] C. I. Bayly et al., J. Phys. Chem. 97 (93) 10269. [11] W. D. Cornell et al., J. Am. Chem. Soc. 115 (93) 9620. [12] H. Watanabe, et al., Chem. Phys. Lett. 500 (2010) 116.

2P04

FMO4 法と新規フラグメント分割に基づく

Grb2 SH2 ドメイン-トリペプチド複合体の CH/ π 相互作用解析

○渡邊 千鶴¹, 福澤 薫^{1,2}, 中野 達也^{1,3}, 望月祐志^{1,4}, 梅沢 洋二⁵, 西尾 元宏⁶

¹東京大生産研, ²みずほ情報総研, ³国立衛研, ⁴立教大理, ⁵微化研, ⁶CHPI 研究所

chiduru@iis.u-tokyo.ac.jp

Growth receptor binding protein 2 (Grb2)の SH2 ドメインは、成長因子受容体のチロシンリン酸化された配列に結合するタンパク質である。その阻害剤であるチロシンリン酸化構造と n 員環 (n=3~7)構造を持つ Ac-pTyr-Xaa-Asn (トリペプチド) は、n 員環のサイズが大きくなるにつれて阻害剤の結合親和性が上がることが確認されている[1]。その要因として、n 員環と Phe108 の側鎖の芳環、His107 の主鎖のカルボニル酸素や、Gln106 とのファンデルワールス力 (CH/ π 相互作用など) が指摘されている。しかし、それらの相互作用は X 線結晶構造からの推測であり、定量的な解析によっては確認されていない。最近、我々のグループでは 4 体補正フラグメント分子軌道(FMO4)法と新規フラグメント分割法を用いて、分子内・分子間の相互作用をアミノ酸は主鎖と側鎖ごと、低分子は官能基ごとに 4 体補正フラグメント間相互作用エネルギー(FMO4-IFIE)解析出来るようになった[2, 3, 口頭発表 3B2b 参照]。この解析に、CHPI プログラム[4]を併せることで、CH/ π 相互作用が容易に特定出来るようになった。本研究では、この FMO4 計算と CHPI プログラムを用いた解析を Grb2 SH2 ドメインと阻害剤の複合体に対して行い、CH/ π 相互作用の特定を行った。

始めに、CHPI プログラムを使用すると、環のサイズによって検出される Phe108 との CH/ π 相互作用の数が異なることを確認した。また、六員環構造を持つトリペプチドと Grb2 SH2 ドメインとの間には六つの CH/ π 相互作用が検出され、六員環部分と Phe108 間で二つの CH/ π 相互作用が候補として挙げられた。この CH/ π 相互作用を特定するため、トリペプチドを CH/ π 相互作用している部位毎に三分割し、Grb2 SH2 ドメインを主鎖と側鎖に分割して FMO4 計算を行った。この結果を FMO4-IFIE 解析すると、六員環と Phe108 の側鎖が CH/ π 相互作用していることが特定出来た。発表当日は、六員環以外の環構造 (三員環など) を持つトリペプチドに対しても同様の解析を行い、n 員環のサイズに依る相互作用の違いについて報告する予定である。

謝辞

本研究は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトにおいて実施された。

参考文献

- [1] J. M. Myslinski, J. E. DeLorbe, J. H. Clements, and S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18518–18521 (2011)
- [2] T. Nakano, Y. Mochizuki, K. Yamashita, C. Watanabe, K. Fukuzawa, K. Segawa, Y. Okiyama, T. Tsukamoto, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **523**, 128–133 (2012).
- [3] BioStation 6.0: ABINIT-MP and BioStation Viewer. The program package is due to be released.
- [4] Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa, M. Nishio, *Tetrahedron*, **55**, 10047–10056 (1999).

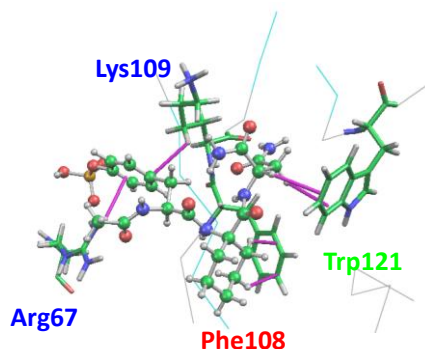


図 Grb2 SH ドメインと阻害剤間の CHPI 解析

ハイブリッド DFT 法における HF 交換項の混合割合と有効交換積分値

○北河康隆・安田奈都美・畑ヶ宇宙・松井亨・川上貴資・山中秀介・奥村光隆

阪大院理

kitagawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】スピン間の磁気的な相互作用を定量的に見積もることは、磁性物質の研究のみならず、反応中間体や化学結合の安定性を見積もる上でも大変重要である。一般的に、分子間および分子内の磁気的相互作用は、ハイゼンベルグハミルトニアン¹の交換積分 (J) 値で議論される。

$$\hat{H} = -2 \sum_{ab} J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$$

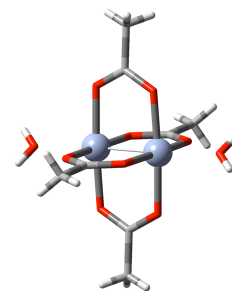
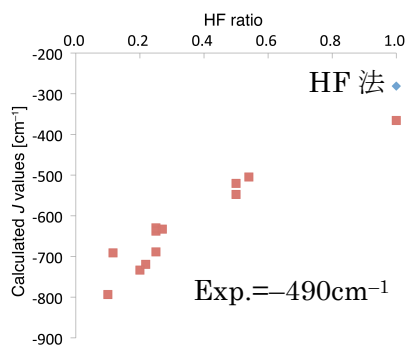
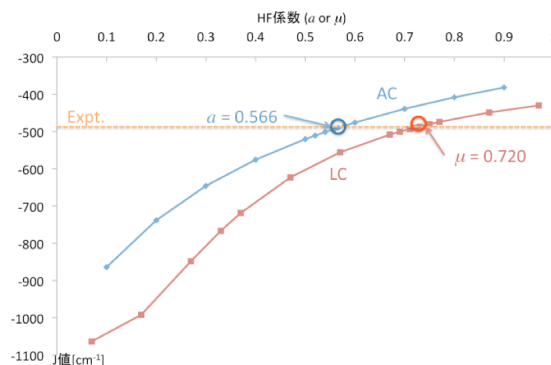
巨大な多核遷移金属錯体の金属イオン間に働く磁気的相互作用の計算には、post Hartree-Fock (HF) 法などは計算機コストの問題から適用が難しく、密度汎関数 (DFT) 法を Broken-symmetry 法とともに使用する場合が多い。従って、BS-DFT 法による J 値の定量的算出が課題となる。当研究グループでは以前より、HF 交換項を含んだ hybrid DFT 法が J 値の計算には有効で、その混合割合が重要である事は指摘してきたが[1]、様々な汎関数での系統的な考察は行ってこなかった。そこで、本研究では、Cr(II) 2核錯体 (図 1) の分子内磁気的相互作用に着目し、現在提案されている様々な汎関数での HF 交換項の割合と J 値を比較検討した。

【計算】錯体は、図 1 に示したクロム(II) 2核アセテート錯体： $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OH}_2)_2$ (**1**) に着目した。構造は X 線構造解析の結果を使用した。擬縮退した電子状態の計算には BS 法を用い、 J 値は、スピン分極型の 1 重項(BS)と 9 重項(HS)とのエネルギー差から山口式

$$J = \frac{E^{BS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{BS}}$$

を用いて算出した。基底関数は Cr(II) には MIDI+pd、その他には 6-31++G**を使用した。

【結果】様々な汎関数で J 値の計算を行い、得られた結果を HF 交換項の割合と J 値の関係でまとめたものが図 2 である。 J 値は大まかには HF 交換項の割合に比例する事が明らかになった。続いて、Adiabatic connection (AC) 法と Long-range Correction (LC) 法において混合係数を変化させながら J 値を求めたところ、図 3 のようになり、実験値を再現する係数は、AC で 0.566、LC で 0.720 であった。

図 1 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OH}_2)_2$ 錯体図 2 計算された J 値図 3 HF 混合係数と J 値

密度汎関数法による pKa 値をもちいたホタルルシフェリン蛍光スペクトルの解析

○樋山 みやび¹、秋山 英文²、山田 健太¹、古賀伸明¹

¹名大院情報科学, ²東大物性研

hymmyb@is.nagoya-u.ac.jp

【序論】ホタルルシフェリン（以下、ルシフェリンと呼ぶ）は、ホタル生物発光の基質であり、かつ、その発光起源であるオキシルシフェリンの関連物質である。ホタル生物発光の理解のため、ルシフェリンの分光的性質にも古くから興味を持たれ研究されてきた[1-8]。ルシフェリンの蛍光は「吸収→励起状態→発光」という過程で起きており、ルシフェリンのように水溶液中での緩和が起きる場合、複数の分子種の励起状態を経由する可能性があるため、その経路は明確ではない。

水溶液中での発光過程の理解のために有用な情報の一つに、pKa が挙げられる。基底状態や励起状態でのそれぞれの安定構造における pKa がわかれば、どの分子が水溶液中に存在するかがわかる。基底状態における pKa は実験から得ることができるが、励起状態の pKa の見積もりは実験的に難しい。Morton らが Forster Cycle を用いて、吸収エネルギーから、第一励起状態においてルシフェリン共役塩基 (6'OH,4COO⁻) の 6'-プロトンが解離する pKa は-1 であると報告している[3]。他の分子についても基底状態及び励起状態の pKa を知ることができれば、電子状態のエネルギー準位だけから考える場合よりも、ルシフェリンの発光経路の詳細を明らかにすることができると考えられる。そこで本研究では、ルシフェリンとその共役酸・塩基の pKa を見積もることにより、pH ごとのルシフェリン蛍光スペクトルにおける発光経路を検証することを目的とする。

【方法】基底状態と第一励起状態の pKa を得るため、ルシフェリンとその共役酸・塩基について密度汎関数法を用いて得られた基底状態と励起状態のそれぞれの安定構造における振動解析を行った。振動解析の計算から得られる Gibbs の自由エネルギーを用いて、それぞれの分子の基底状態と励起状態における pKa を見積った。さらに、実験値を利用することにより pKa の補正を行った。

【結果】ルシフェリンとその共役塩基の基底状態の場合、有機化学分子の実験から得られているフェノール基の pKa やカルボキシル基の pKa とほぼ一致する結果となった。また、第一励起状態において、ルシフェリン共役塩基 (6'OH,4COO⁻) の 6'-プロトンが解離する pKa は 2.0 となった。この結果は Morton らの結果[3]とは異なるが、Ando らにより得られている蛍光スペクトルにおいて、pH 1-2 の場合に(6'OH,4COO⁻)の励起状態からの発光が観測されている[7]ことに矛盾しない結果となった。また、これまで蛍光スペクトルの 550nm にある主ピークは(6'O⁻,4COO⁻)からの発光であると帰属されていたが、pH が小さい場合は(6'O⁻,4COOH)からの発光である可能性が高いことがわかった。計算の詳細については当日発表する。

[1]Seliger, H. H. and E. W. McElroy (1960) *Arch. Biochem. Biophys.* **88**, 136.

[2]Seliger, H. H. et al. (1961) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **47**, 1129.

[3]Morton, R. A. et al. (1969) *Biochem.* **8**, 1598.

[4]White E. H. et al. (1971) *Bioorg. Chem.* **1**, 92.

[5]Jung, J. et al. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3949.

[6]Gandelman, O. A. et al. (1993) *J. Photochem. Photobio. B: Biol.* **19**, 187.

[7]Ando, Y. and H. Akiyama (2010) *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 117002.

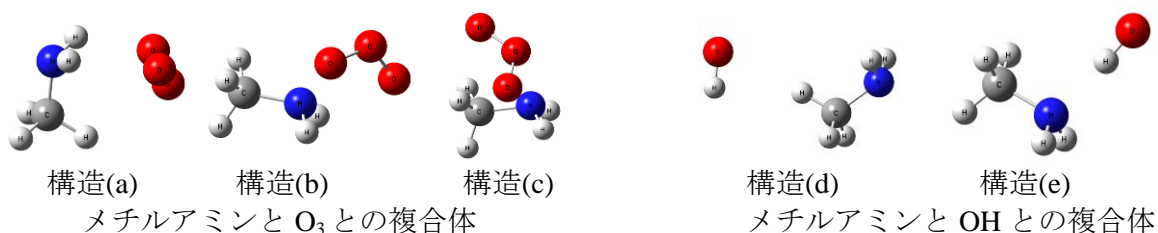
[8]Hiyama, M. et al. (2012) *Photochem. Photobio. in press*

アミンと O₃ または OH との複合体の構造予測○古濱 彩子¹, 白石 寛明¹, 今村 隆史¹, 武次 徹也²¹(独)国立環境研究所, ²北大院理

ayako.furuhama@nies.go.jp

【はじめに】大気中の化学物質の挙動を知る上で、大気中のオゾン(O₃)やヒドロキシルラジカル(OH)との気相反応速度定数は重要な指標である。また、反応生成物の予測は、二次粒子生成物の生成機構と有害性を解明する上で重要である。大気中の化学物質と O₃ または OH との反応速度定数を、化学物質の部分構造 (フラグメント) の係数から推算するシステム (例: 米国環境保護庁の AOPWINTM[1]) も公開されている。化学物質のうちアミンでは、O₃ との反応速度定数の実験例が少なく、反応機構や生成物に関して未解明な点が多い。一方で、OH との反応では実験で得られた反応速度定数を検討する量子化学計算に基づく研究も報告されつつある。本発表ではアミンの反応機構解明及び速度定数予測の前段階として、メチルアミンと O₃ または OH との複合体の構造を密度汎関数法および *ab initio* 法で検討した結果を示す。

【計算方法】メチルアミンと O₃ との複合体の初期構造 3 種類に対して、CCSD 法および密度汎関数 (B3LYP, BHandHLYP, LC-wPBE, wB97XD, M062X)法を用いてエネルギー極小構造計算と振動解析計算を行った。メチルアミンと OH との複合体に対しては、文献の構造[2]を基に 2 種類の初期構造を定義した。計算には Gaussian09 を用いた。



【結果・考察】基底関数 cc-pVDZ を用いてエネルギー極小構造を求めた結果のうち、メチルアミンと O₃ との複合体の結果を表 1 に示す。各計算方法で図に示した構造(a)~(e)に対応する極小構造が得られたが、最小エネルギーを与える構造は方法に依存して変動した。表 1 では、ゼロ点補正を行った結果は CCSD と M062X で類似していた。diffuse 関数の効果や BSSE 補正值、自由エネルギー等の詳細、及び OH との複合体の構造については当日議論する。

表 1 構造(c)を基準としたメチルアミンと O₃ 複合体の相対エネルギー値 (kJ/mol)

| | エネルギー | | | +ゼロ点補正 | | |
|-----------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 構造(a) | 構造(b) | 構造(c) | 構造(a) | 構造(b) | 構造(c) |
| B3LYP | -10.40 | -5.09 | 0.00 | -9.41 | -4.86 | 0.00 |
| BHandHLYP | 2.23 | -0.82 | 0.00 | 2.60 | -0.78 | 0.00 |
| LC-wPBE | 3.60 | -1.24 | 0.00 | 4.14 | -0.68 | 0.00 |
| WN97XD | -2.33 | -2.11 | 0.00 | -1.73 | -1.55 | 0.00 |
| M062X | 1.21 | 1.16 | 0.00 | 2.01 | 0.40 | 0.00 |
| CCSD | 4.39 | 0.50 | 0.00 | 3.06 | 0.42 | 0.00 |

Ref.: [1] <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm> よりダウンロード可能[2] Tian, W.; Wang, W.; Zhang, Y.; Wang, W., Direct Dynamics Study on the Mechanism and the Kinetics of the Reaction of CH₃NH₂ with OH. *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 1566-1575.

開殻因子に基づくシングレットフィッシュン分子の理論設計

○南 拓也, 伊藤 聡一, 岸 亮平, 重田 育照, 中野 雅由

阪大院基礎工

minami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】シングレットフィッシュンは、一つの一重項励起子 (S_1) が二つの三重項励起子 (T_1) に分裂する現象である。近年、シングレットフィッシュンを利用した新規高効率太陽電池 (色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池) の研究に注目が集まっているが[1,2]、現時点ではまだ報告例は少ない。その原因の一つに、これまでシングレットフィッシュンが観測された分子種が極めて少ないことが挙げられる。すなわち、シングレットフィッシュンを起こす新規分子の設計が、新機構の太陽電池の研究を推進する鍵になると予想される。

シングレットフィッシュンを起こす分子は以下の条件を満たす[2]。

$$\Delta E_1 = 2E(T_1) - E(S_1) \leq 0 \quad (1)$$

$$\Delta E_2 = 2E(T_1) - E(T_2) \leq 0 \quad (2)$$

式 (1) は一重項励起子 (S_1) から二つの三重項励起子 (T_1) に分裂するために要求される条件式であり、式 (2) は二つの三重項励起子 (T_1) が再結合して別の三重項励起子 (T_2) を生じる阻害過程の抑制に要求される条件式である。

以前我々は、モデル計算に基づき、シングレットフィッシュンに関する励起エネルギーが分子の開殻性に強く依存することを明らかにした[3]。また、その結果として、弱～中程度のジラジカル性 ($y_0 \sim 0.3$) をもつ分子がシングレットフィッシュンを起こす候補として有望であることを示した。本研究では、具体的な分子系についてこの設計指針の妥当性を検証すること、及び、シングレットフィッシュンを起こす新規分子を提案することを目的とする。

【計算手法、結果】 ジラジカル因子の計算にはスピン射影 Hartree-Fock (PUHF) 法[4]を用い、励起状態計算にはパラメータチューニングを施した長距離補正密度汎関数 (Tuned-LC-BLYP) 法[5]を用いた。今回検討した分子を図 1 に示す。これら多環芳香族炭化水素分子は、どれも中程度のジラジカル性 ($y_0 \sim 0.4$) をもつことが表 1 から確認できる。また、どの分子も条件式 (1) (2) の両方を満たすことが新たに判明した。これは、ジラジカル因子に基づく分子設計指針の妥当性を支持する結果である。また、今回の励起状態計算の結果から、これまで未検討の分子 a-c は新規シングレットフィッシュン分子として有望であると期待される。

【参考文献】 [1] M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006). [2] M. J. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). [3] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). [4] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1990; p 727. [5] R. Baer, E. Livshits, U. Salzner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 85 (2010); T. Minami, M. Nakano, F. Castet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1725 (2011).

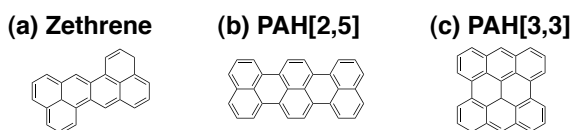


図 1. シングレットフィッシュンの候補分子

表 1. 分子 a, b, c のジラジカル因子[-]と励起エネルギー[eV]

| | a | b | c |
|--------------|-------|-------|-------|
| y_0 | 0.41 | 0.37 | 0.51 |
| y_1 | 0.04 | 0.06 | 0.05 |
| $E(S_1)$ | 2.38 | 2.43 | 1.98 |
| $E(T_1)$ | 0.63 | 1.14 | 0.24 |
| $E(T_2)$ | 2.40 | 2.38 | 2.18 |
| ΔE_1 | -1.12 | -0.15 | -1.50 |
| ΔE_2 | -1.14 | -0.10 | -1.70 |

ジアリールエテン誘導体の励起状態安定構造解析：
開環反応量子収率の支配因子

○奥野 克樹, 重田 育照, 岸 亮平, 宮坂 博, 中野 雅由

阪大院基礎工

okuno@cheng.es.osaka-u.ac.jp

フォトクロミズムとは2つの異性体間の変換のうち少なくとも一方が光照射によって誘起される可逆的異性化反応過程と定義される。この反応に伴って物質の吸収スペクトル、屈折率、誘電率、酸化還元電位などの物性が迅速に変化するため、フォトクロミック反応は光メモリーや光スイッチなどの光電子デバイスへの応用という観点から注目を集めている。多くのフォトクロミック化合物の中でもジアリールエテン誘導体は 6π 電子環開閉型のフォトクロミズムを行う。両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が著しく高いことから、光電子デバイスへの応用に有利な化合物である[1]。

ジアリールエテン誘導体の開環反応では理論計算や反応ダイナミクスに対する温度効果の実験結果から、励起状態において遷移状態が存在することが示唆されている。そこで本研究ではフランク・コンドン状態と遷移状態の間にある励起状態安定構造の解析を行った。量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。すべての計算で汎関数にはジアリールエテン誘導体用にパラメータを最適化した CAM-B3LYP 汎関数[2,3]を、基底関数には 6-311G** を用いた。励起状態の計算には TD-DFT 法を用いた。基底状態の最安定構造を初期構造として励起状態における構造最適化を行った。

14 種のジアリールエテン誘導体に対して励起状態の構造最適化を行った結果、励起状態の安定構造では基底状態の最安定構造に比べて、開環反応で開裂する C-C 結合の結合長が長くなることが分かった。実験から得られた開環反応量子収率はこの C-C 結合長の差と正の相関があることが分かった (図 1 参照)。また、超高速時間分解計測の結果から算出した遷移状態を越える速度定数は C-C 結合長の差と正の相関があることが分かった (図 2 参照)。以上の結果より、開環反応量子収率の C-C 結合長差に対する依存性は速度論の立場から説明することができる。

[1] M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).

[2] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 51 (2004).

[3] K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, H. Miyasaka, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. A*, **235**, 29 (2012).

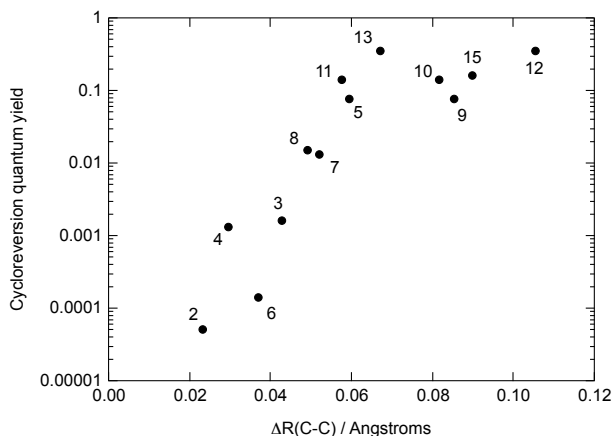


図 1 C-C 結合長の差と開環反応量子収率の関係

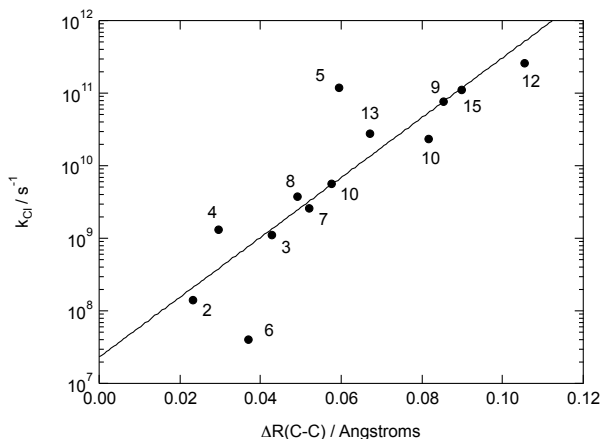


図 2 C-C 結合長の差と速度定数の関係

スピン依存 2 成分相対論に基づく電子相関計算手法の開発

○中野 匡彦¹, 清野 淳司¹, 中井 浩巳^{1,2,3}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST

pico.yokohama@ruri.waseda.jp

【緒言】近年, 4 成分相対論と同等の精度で相対論効果を取り込むことのできる 2 成分相対論の研究が盛んに行われている。そのような手法の一つである IODK/IODK 法[1]は, 電子に関する情報のみを用いてエネルギーや波動関数を記述することができる。これまで IODK/IODK 法に関して Hartree-Fock (HF)法レベルでの開発・整備が行われてきたが, 本研究では電子相関計算手法への拡張を目指す。IODK/IODK 法のハミルトニアンには, スピン非依存(SF)項とスピン依存(SD)項が存在する。SF 項のみ扱う場合は, HF および電子相関計算が非相対論法と同様の手続きで可能である。一方, スピン-軌道相互作用などの SD 項を考慮する場合は, 一般化非制限 HF (GUHF)法を基盤とした理論構築を行う必要がある。そこで本研究では, IODK/IODK 法の SD 項に対しても適用可能な一般化非制限 Møller-Plesset 二次摂動 (GUMP2)法を開発し, その精度の検証を行った。

【理論】IODK/IODK ハミルトニアンに基づく GUMP2 エネルギー計算を行うためには, このハミルトニアン中の各相互作用項に対する原子軌道(AO)積分を分子軌道(MO)積分に変換する必要がある。このためには SD 項に対して非相対論と異なる新たな表式が必要となる。IODK/IODK ハミルトニアンに含まれる SD 項は, Pauli のスピン行列 σ の含み方によって, (1) σ_i のみを含む項, (2) σ_j のみを含む項, (3) σ_i と σ_j の両方を含む項という三種類に大別することができる。通常, 非相対論における二電子積分は電子 i, j に関して, それぞれ α スピンと β スピンの混成を伴わない ($\alpha\alpha | \beta\beta$) のようなパターンのみ値を持つ。それに対して, 例えば(1)のタイプの SD 項は電子 i に関するスピン混成を引き起こすことから, スピン関数のパターンとして新たに ($\alpha\beta | \beta\beta$) など許容となる。すなわち,

$$(ia|\sigma_i \cdot \Omega_i|jb) = \sum_{\omega, \omega', \tau, \tau'}^{\{\alpha, \beta\}} \sum_{\mu, \nu, \rho, \lambda}^K (C_{\mu i}^{\omega'})^* C_{\nu \alpha}^{\omega} (C_{\rho j}^{\tau'})^* C_{\lambda \beta}^{\tau} (\mu\nu | [\omega' \sigma_i \cdot \Omega_i | \omega] \rho\lambda) \delta_{\tau\tau'}$$

という形式で積分変換が行われる。ここで, Ω は IODK/IODK 法に固有の軌道角運動量に相当する演算子である。また, スピンの混成を考慮するために MO 係数 C は, GUHF 法から得られるものを用いる。本研究では, (1)~(3)の全タイプのスピン依存項に対応した積分変換の表式を導出し, それに基づくプログラムの実装を行った。

【数値検証】 Fig. 1 にホウ素様原子(五電子系)の GUMP2 相関エネルギーを示す。本研究で開発した SD-IODK/IODK 法に加えて, 非相対論法(NR/C), ハミルトニアンの一電子項のみに IODK 変換を適用した SD-IODK/C 法, および SF-IODK/C 法, SF-IODK/IODK 法に基づく結果も併せて記載している。Fig. 1 より, NR/C では相関エネルギーが原子番号に対して減少し続けるが, 相対論補正を行うことにより, その挙動は大きく変動する。特に超重元素に対しては, SD-IODK/C と SD-IODK/IODK との差分である二電子相対論補正の効果により過剰な安定化が改善される。また, SF-IODK/IODK と SD-IODK/IODK との差分である SD 相互作用による安定化も確認できる。発表当日はその他の系に関する計算結果や, 本手法の高速化についても併せて議論する予定である。

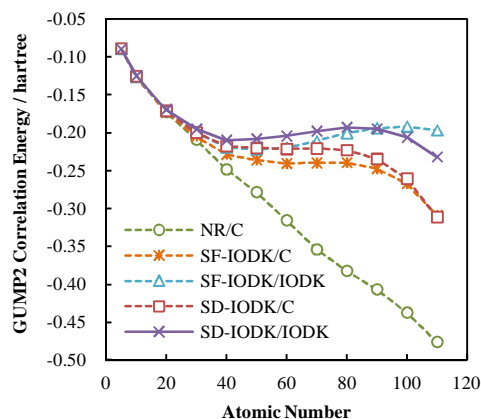


Fig. 1. GUMP2 correlation energies of boron-isoelectronic sequence using different Hamiltonians.

【参考文献】 [1] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).

局所ユニタリー変換を用いた無限次 Douglas-Kroll 法による 高速な構造最適化手法の開発

○中嶋 裕也¹, 清野 淳司¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST

n-azure@ruri.waseda.jp

【緒言】近年, 2 成分相対論に基づいた高精度かつ高効率な相対論的計算手法が開発されている。その中でも無限次 Douglas-Kroll 法 (IODK 法) は 1 電子項に関して 4 成分 Dirac ハミルトニアンと等価な精度を与える手法の 1 つである^[1]。これまで当研究室では, 相対論効果の局所性に注目することで IODK 法を高速に計算可能な局所ユニタリー変換 (LUT) 法の開発を行ってきた^[2]。本研究では LUT 法を IODK 法の解析的微分に適用することで高速な構造最適化手法を開発した。

【理論】IODK 法では Dirac ハミルトニアンを全系に対するユニタリー変換 \mathbf{U} によりブロック対角化する (図 1(a))。LUT 法では \mathbf{U} を部分系 (ここでは原子 A, B,

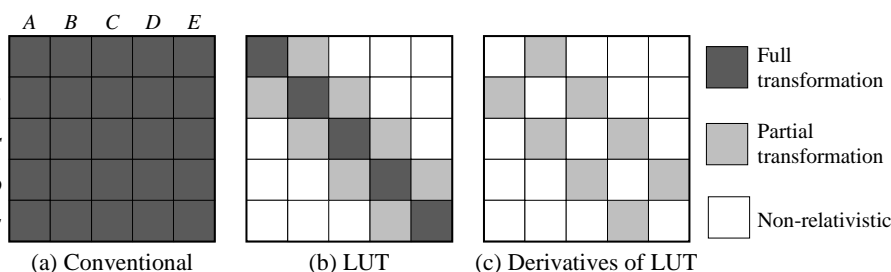


Fig. 1. Conceptual model of Hamiltonian or its derivatives

…) に対するユニタリー変換の直和 $\mathbf{U} \approx \mathbf{U}_1 \oplus \mathbf{U}_2 \oplus \dots$ として表す。さらにカットオフ半径を導入し, 長距離相互作用を非相対論的な取り扱いとする (図 1(b))。解析的微分法の場合, 通常の IODK 法ではエネルギー計算と同様, 全系に対するユニタリー変換が必要である (図 1(a))。一方, LUT 法では, 図 1(c) のようにユニタリー変換が必要となる領域がエネルギー計算よりも更に小さくなる。

【結果と考察】Table 1 は本研究で開発した LUT-IODK/C 解析的微分法により求めた M_2 , MH ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) の結合距離を示している。比較として, 非相対論 (NR), 従来の IODK/C 法, 4 成分 Dirac-Coulomb (DC) 法の結果も

Table 1. Bond length of diatomic molecules (Å)

| Molecule | NR | LUT-IODK/C | | IODK/C | DC |
|-----------------|-------|------------|------------|--------|-------|
| | R_e | R_e | Δ^* | R_e | R_e |
| CuH | 1.568 | 1.539 | (0.001) | 1.540 | 1.540 |
| Cu ₂ | 2.444 | 2.401 | (0.000) | 2.401 | — |
| AgH | 1.778 | 1.701 | (0.000) | 1.701 | 1.701 |
| Ag ₂ | 2.818 | 2.707 | (0.001) | 2.706 | 2.705 |

Δ^* : Bond length difference from IODK/C

示す。いずれの分子でも LUT-IODK/C は IODK/C の結果を 0.01 Å 未満の誤差で精度よく再現している。さらに Table 2 に Ag₁₀ クラスターの計算時間を示す。LUT 法では従来法と比較して 1 電子積分のユニタリー変換およびその微分において大幅に計算時間が短縮された。その結果, 全体の計算時間も NR と同程度まで高速化されていることがわかる。

Table 2. CPU time for Ag₁₀ cluster (second)

| Method | NR | LUT-IODK/C | | | IODK/C |
|-----------------------------|--------|--------------|--------------|-----------------|---------|
| | | $\tau = 0.0$ | $\tau = 3.5$ | $\tau = \infty$ | |
| One-electron integral (OEI) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Unitary transformation | 0.0 | 7.2 | 8.4 | 10.2 | 2555.5 |
| Two-electron integral (TEI) | 2067.2 | 2065.9 | 2042.6 | 2087.2 | 2070.8 |
| SCF (first step) | 408.2 | 338.6 | 338.3 | 338.9 | 326.8 |
| Derivatives of OEI | 4.2 | 4.2 | 42.5 | 81.8 | 52397.0 |
| Derivatives of TEI | 3016.2 | 2735.6 | 2737.0 | 2749.8 | 3090.1 |

[1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and H. Nakai, submitted.

QED 効果を取り入れた 2 電子 Gaunt-Pauli 近似の精度検証

○清野 淳司¹, 中野 匡彦¹, 中井 浩巳^{1,2,3}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST

j.seino@y.kurenai.waseda.jp

【緒言】 超重原子を含んだ化合物の精密な電子状態や分子物性を得るためには、量子電磁気学 (QED) の効果が不可欠である。この QED 効果を簡便に取り込む方法として、4 成分相対論では Dirac-Coulomb ハミルトニアンに、低次の QED 補正に対応する磁気的な Gaunt 相互作用 (あるいは遅延効果も表す Breit 相互作用) を加える方法が一般的である。一方、2 成分相対論では Pauli 近似を Gaunt 相互作用に適用した形式で用いられる。しかし、Pauli 近似は低次の近似理論であるため、無限次 Douglas-Kroll (IODK) 変換のような高次の 2 成分相対論へと拡張する必要がある。本研究ではその第一段階として Gaunt 相互作用に由来する Pauli 近似 (Gaunt-Pauli) 単独の精度検証を行う。従来 Pauli 近似は 1 電子 Dirac ハミルトニアン、2 電子 Coulomb、Gaunt 相互作用の全てに適用され、この検証は困難であった。しかし Pauli 近似の Dirac-Coulomb ハミルトニアンに対応する部分を、4 成分相対論と同等の精度を持つ IODK/IODK 法¹でのハミルトニアンに置きかえることで検証可能にする。

【理論】 本研究における多電子ハミルトニアンは以下のように表される。

$$H_2^{\text{Gaunt}} = H_2^{\text{IODK/IODK}} + H_2^{\text{SS}} + H_2^{\text{SOO}} + H_2^{\text{OO}} \quad (1)$$

$$H_2^{\text{SS}} = \frac{1}{8c^2} \sum_{i \neq j} \left(\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \frac{1}{r_{ij}^3} \boldsymbol{\sigma}_j - 3\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} \frac{1}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}_j - \frac{8\pi}{3} \delta(r_{ij}) \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j \right) \quad (2)$$

$$H_2^{\text{SOO}} = \frac{1}{2c^2} \sum_{i \neq j} \frac{\boldsymbol{\sigma}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} \quad (3)$$

$$H_2^{\text{OO}} = -\frac{1}{2c^2} \sum_{i \neq j} (\mathbf{p}_i \cdot r_{ij}^{-1} \mathbf{p}_j + \pi \delta(r_{ij})) \quad (4)$$

ここで $H_2^{\text{IODK/IODK}}$ は IODK/IODK ハミルトニアン、 H_2^{SS} は spin-spin (SS) 相互作用、 H_2^{SOO} は spin-other-orbit (SOO) 相互作用、 H_2^{OO} は orbit-orbit (OO) 相互作用である。また $\boldsymbol{\sigma}_i$ は Pauli 行列、 c は光速度である。

【結果】 表 1 に様々な核電荷 Z をもつ 2 電子原子について、SCF エネルギーにおける Gaunt 補正を示す。また GP 補正 (Total) を SS、SOO、OO 相互作用の寄与に分けて示した。参照値として 4 成分 Dirac-Coulomb-Gaunt (DCG) ハミルトニアンを用いた場合の Gaunt 補正も示している。 Z が小さいとき Total は DCG をほぼ再現しているが、 Z が大きくなると破綻していることがわかる。これは特に SS と OO 相互作用が原因であり、式 (2) と (4) 内の δ 関数により SCF が破綻したためだと考えられる。また SOO がすべて 0 であるのは、この系は 1s のみが満たされている状態であり、SOO の寄与が無いためである。当日は他の系による数値検証と電子相関への寄与について議論する予定である。

【参考文献】 [1] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).

Table 1. Gaunt corrections in total SCF energies for He-like atoms (mE_h).

| Z | IODK/IODK+GP | | | Total | DCG |
|-----|--------------|---------|-------------|-------------|-------------|
| | SS | SOO | OO | | |
| 2 | 0.06377 | 0.00000 | 0.00167 | 0.06544 | 0.06374 |
| 10 | 12.22584 | 0.00000 | 0.45074 | 12.67629 | 12.09720 |
| 20 | 106.60487 | 0.00000 | 3.79941 | 110.39938 | 102.06465 |
| 30 | 389.81090 | 0.00000 | 12.51564 | 402.30354 | 352.94282 |
| 40 | 1020.69185 | 0.00000 | 27.46776 | 1048.09131 | 853.20549 |
| 50 | 2262.90844 | 0.00000 | 46.18919 | 2308.99868 | 1701.22162 |
| 60 | 4580.40562 | 0.00000 | 56.48289 | 4636.96877 | 3006.26220 |
| 70 | 8875.64510 | 0.00000 | 31.05011 | 8908.17768 | 4909.57695 |
| 80 | 16998.26703 | 0.00000 | -112.12078 | 16895.03246 | 7584.02015 |
| 90 | 33144.58952 | 0.00000 | -604.64732 | 32585.11910 | 11259.80331 |
| 100 | 68198.32772 | 0.00000 | -2162.84928 | 66275.44796 | 16290.28991 |

CDFT 計算による PPV の三重項電子移動過程の解析

○相川 小春, 守橋 健二

筑波大院化

aikaw@dmb.chem.tsukuba.ac.jp

【序】

有機 EL の材料として用いられる poly-*paraphenylenevinylene* (PPV; 図 1)の蛍光とリン光の外部量子収率の比 $QE_{\text{ext}}(\text{EL})/QE_{\text{ext}}(\text{PL})$ が 50%を超えることが報告されている¹. 多重度の関係よりこの比は 25%を超えないはずである. このことに対して, Shuai らは反応断面積から説明した².

我々はこの現象を三重項と一重項の電子移動速度定数の違いから説明できないかと考えた. そこでまずは再現が容易である三重項状態での電子移動について Constrained DFT を用いて計算を行い, マーカス理論に基づいて速度定数を算出した.

【計算手法】

PPV はポリマーなのでモデル系として *trans-stilbene* (図 2) と OPV3 (図 3)を用いた. これらの分子を $D^{\cdot-}$, 1D , $A^{\cdot+}$, ${}^3A^*$ の状態について B3LYP/6-31G(d)で構造最適化の計算をした. マーカス理論のパラメーターを決定するためそれらの分子を組み合わせ, 以下の 4 点について CDFT を用いて B3LYP/6-31G(d)でダイマー計算を行った. ダイマーの配置は平行に 4 Å 離れたものを用いた.

- (1) $D^{\cdot-}-A^{\cdot+}/D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$, (2) $D^{\cdot-}-A^{\cdot+}/{}^1D-{}^3A^*$,
(3) ${}^1D-{}^3A^*/D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$, (4) ${}^1D-{}^3A^*/{}^1D-{}^3A^*$

これらのエネルギーより ΔG^0 , λ が求められる.

また, (1)と(2)の MO からカップリング行列要素 H_{ab} を計算した.

これらの計算結果より, マーカス式

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} H_{ab}^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right)$$

にパラメーターを代入して速度定数を求めた.

【結果】

計算結果は以下の表 1, 2 のようになった.

表 2: *trans-stilbene* のダイマーエネルギー

| 系 | 絶対エネルギー (a.u.) | 相対エネルギー (kJ/mol) |
|----------|-------------------|---------------------|
| (1) | -1081.25074 | 0.0 |
| (2) | -1081.32563 | -196.6 |
| (3) | -1081.23884 | 31.3 |
| (4) | -1081.33766 | -228.2 |
| H_{ab} | (-0.00736) | -19.3 |

表 1: OPV3 のダイマーエネルギー

| 系 | 絶対エネルギー (a.u.) | 相対エネルギー (kJ/mol) |
|----------|-------------------|---------------------|
| (1) | -1698.21021 | 0.0 |
| (2) | -1698.26259 | -137.5 |
| (3) | -1698.20053 | 25.4 |
| (4) | -1698.27217 | -162.7 |
| H_{ab} | (-0.00739) | -19.4 |

以上より得られたパラメーター及び速度定数は以下のようになった.

trans-stilbene: $\Delta G^0 = -228.2$ kJ/mol, $\lambda = 31.6$ kJ/mol, $\Delta G^{\ddagger} = 305.8$ kJ/mol, $k_{\text{ET}} = 0.31 \times 10^{-38} \text{ s}^{-1}$
OPV3: $\Delta G^0 = -162.7$ kJ/mol, $\lambda = 25.2$ kJ/mol, $\Delta G^{\ddagger} = 188.0$ kJ/mol, $k_{\text{ET}} = 0.16 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$

¹ Yong Cao, Ian D. Parker, Gang Yu, Chi Zhang, and Alan J. Heeger, *Nature* **397**, 414(1999).

² Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, and J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 131 (2000).

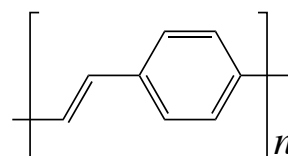


図 1: PPV

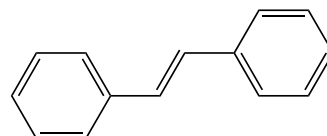
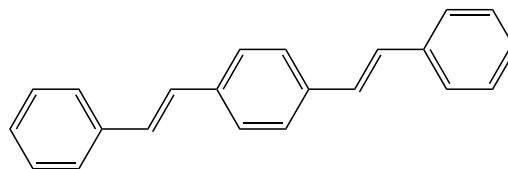
図 2: *trans-stilbene*

図 3: OPV3

三重項励起エネルギー移動のトンネル経路

○河津 励^{1,2}, 長谷川 淳也^{2,3}¹分子研, ²京大福セ, ³量化研

kawatsu@fukui.kyoto-u.ac.jp

励起エネルギー移動(EET)は、ドナーに局在する電子励起状態のエネルギーがアクセプターにシフトする現象であり、その始状態はドナーが励起かつアクセプターが基底状態、終状態は逆にドナーが基底状態でアクセプターが励起状態である。このとき、これらの始、終状態間の Electronic coupling T_{IF} が重要な役割を果たし、Born-Oppenheimer 近似下では速度定数はその二乗に比例する。 T_{IF} はドナーとアクセプターの直接のカップリングの他に、周りの原子分子の励起状態を仮想的に利用した超交換機構によっても作られる。このとき用いられる仮想励起状態を EET のトンネル経路と呼ぶことにする。

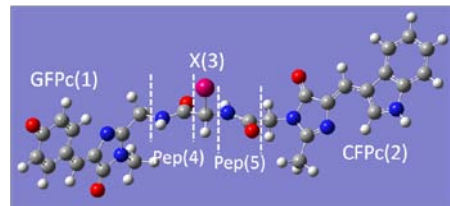


Fig.1. GFPc-pep-X-pep-GFPx model. カッコ内の番号はフラグメント番号。

我々は以前より EET トンネル経路の決定法を開発しており、一重項 EET での計算を行い報告している¹⁻²。一重項 EET では長距離力である擬クーロン相互作用の寄与により、ドナー、アクセプター間の直接経路や架橋分子の局所励起子(exciton)を経由する経路が有利であることを示した。今回の発表では同じ方法で三重項 EET を計算した結果を報告する。三重項 EET では擬クーロン相互作用が禁制であるため、代わりに電子移動とホール移動を組み合わせた経路が多く見られた。Fig.1 に今回用いたモデル系を示してある。参考文献²で用いたものと同じ構造で、X のところには Ala, Val, His, Phe, Trp, Tyr のいずれかが入る。左右端にそれぞれ GFP と CFP の色素(c)がついており CFPc から GFPc への EET を仮定している。分子軌道を Fig.1 のフラグメント毎に MOD 法および Pipek-Mazey 法で局在化し³、それらの間の電子励起からタイプ別に Fig.2 の右表のようなグループを定義した。これらのグループ間のトンネル電子の流れ K_{NM} を計算することでトンネル経路を決定した。Fig.2 に一重項と三重項のトンネル経路マップを示した。一重項ではグループ 1 と 7 の間の直接経路が大きく、それ以外の経路も Exciton タイプである。一方、三重項では電子もしくはホールの片方が先に移動する経路が主要になっており、ブリッジ経由の際にもそれに類する経路が現れていることがわかる。

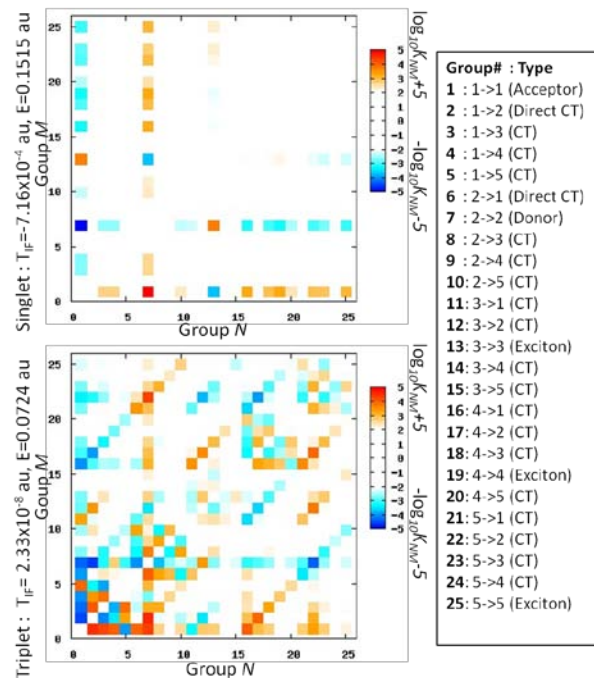


Fig.2. 一重項(上)と三重項(下)の励起移動トンネル経路マップ。縦横の軸はグループ番号。右の表はグループ番号とフラグメント間電子励起の対応表。X=Tyr。

- (1) Kawatsu, T.; Matsuda, K.; Hasegawa, J. *J Phys Chem A* **2011**, *115*, 10814-10822.
- (2) Kawatsu, T.; Hasegawa, J. *Int J Quantum Chem* **2012**, published online.
- (3) Hasegawa, J.; Kawatsu, T.; Toyota, K.; Matsuda, K. *Chem Phys Lett* **2011**, *508*,

2P15

Rigged QED に基づくスピンドYNAMIKSの数値シミュレーション

福田将大¹、市川和秀¹、立花明知¹

¹ 京大院工

fukuda.masahiro.57w@st.kyoto-u.ac.jp

場の量子論的方法に基づき、原子・分子系における荷電粒子（電子と原子核）と光子のダイナミクスを扱うために提案された Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) 理論 [1] を数値シミュレーションする手法について議論する。また、そのシミュレーションから明らかになる原子と光子の相互作用から生じるスピンドYNAMIKSの局所的な描像について議論する。

Rigged QED では、Dirac 場と U(1) ゲージ場の量子論を用いることで電子の場の演算子の方程式 [2] は、

$$i\hbar\gamma^\mu\hat{D}_{e\mu}(x)\hat{\psi}(x) = m_e c\hat{\psi}(x) \quad (1)$$

$$\hat{D}_{e\mu}(x) = \partial_\mu + i\frac{Z_e e}{\hbar c}\hat{A}_\mu(x), \quad Z_e = -1, \quad (2)$$

と書ける。原子・分子を計算対象としているため、自由電子を摂動論的に扱う通常の QED とは異なり、原子核により束縛された電子を非摂動論的に扱う必要がある。そのため、Dirac 場を原子核ポテンシャル中の Dirac 方程式の解と電子・陽電子の生成消滅演算子で展開する方法

$$\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{c}_{na}(t)\psi_{na}(\vec{r}) \quad (3)$$

を採用する。ここで、 $\psi_{n+}(\vec{r})$ と $\psi_{n-}(\vec{r})$ はそれぞれ外場中での Dirac 方程式の規格化された電子、陽電子解（ n 番目の分子軌道）である。 $\hat{c}_{n+}(t)$ は電子の消滅演算子で、 $\hat{c}_{n-}(t)$ は陽電子の生成演算子を表す。この展開式を場の演算子の方程式に代入することによって、生成消滅演算子の時間微分の式が得られる。

生成消滅演算子は非可換な代数に従うため、時間微分の式を用いて物理量の時間発展を計算するには膨大な計算量が必要となる。その問題を解決するため、得られた時間発展の式に Born-Oppenheimer 近似と密度行列近似 [3] を行う。すると、光子と電子のスピンドYNAMIKSをシミュレーションするための単純化された方程式が導出され、局所的な物理量の時間発展を計算することが可能となる。

発表では、この Rigged QED 数値シミュレーションをキラル構造を持つように原子核を配置した仮想分子モデル (H_4^{3+}) に対して行い、コヒーレント状態の 2 種類の円偏光の違いによるスピン角運動量密度の時間発展の変化を示す。また、立花による電子スピンの力学的描像 [2,4] を与えることでスピンドYNAMIKSを可視化し、微視的なキラル構造を持つ旋光性を考察する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211.
- [2] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, *Int. J. Quantum Chem.*, published online (2012). [DOI: 10.1002/qua.24087]
- [4] T. Hara, M. Senami, A. Tachibana, *Phys. Lett. A*. **376**, 17, 1434 (2012).

Rigged QED に基づく原子・分子の誘電応答に関する数値シミュレーション

○宮里 敏秀, 瀬波 大土, 池田 裕治, 立花 明知*

京大院工

miyazato.toshihide.37w@st.kyoto-u.ac.jp

これまで、量子電磁力学(Quantum Electrodynamics)によって量子的な系に対する原理的で正確な描像に基づく多くの議論が行われてきた。しかし QED が量子的に扱うのは電子と光子のみであり、量子的粒子としての原子核を含む束縛系の扱いに対して十分な理論とは言えない。一方で、近年半導体分野に於いて注目されている high- k 材料などでは原子核が誘電率に対し大きな寄与を持つことが分かっており、原子核をも統一的に扱える理論に基づく誘電物性の研究手法の開発、議論が望まれている。

本研究では、立花の提唱する Rigged QED[1]に基づき量子化された電子場、原子核場、光子場の時間発展を動的にシミュレートする計算コードを新たに開発し、実際にそのコードを用いて原子核密度と電子密度の時間発展について議論を行う。

コーディングにおいて特に課題となるのは、非可換な演算子の取り扱いと繰込みの問題である。即ち、時間発展の計算中演算子の情報をその積の順序まで完全に保持することは不可能である。また通常の QED では相互作用の前と後の漸近場に基づいて繰込みを行うが、この新しいコードは相互作用により生じる変化を時々刻々追うことを目指しており、繰込みの手法についても新たに考慮する必要がある。本研究では、まず演算子の情報について、計算中随時、設定した次数以上の q 数を c 数に変換する操作を行うことで計算機上での演算を可能とした。また繰込みについては、系に存在する各粒子の数が常に保存するような繰込みを行うこととした。

このコードを用いた実際の計算として、まず水素原子を対象に、実光子を入射しない状態での時間発展を計算した。与えた初期条件とその後の時間発展を図 1 に示す。尚原子核場の初期条件は文献[2]を参考に Gauss 型関数の線形結合で与えた。この計算では初期条件及び原子核場・電子場を張る基底関数の選択などにより時間発展の様子が大きく変化することが確認されたため、今後も慎重な議論を行っていく。

次に、同じ水素原子に対して、実光子を入射した場合の計算を行った。電子密度変化の結果を図 2 に示す。尚図 2 では、実光子を入射しない計算において生じた変化分は差し引いて示している。この結果から実光子との相互作用によって電子密度が変化の様子が確認できた。特に原子核を点電荷とした場合の計算結果と比較すると定量的に明らかな違いが見られ、Rigged QED シミュレーションを用いた議論が有意であると言える。

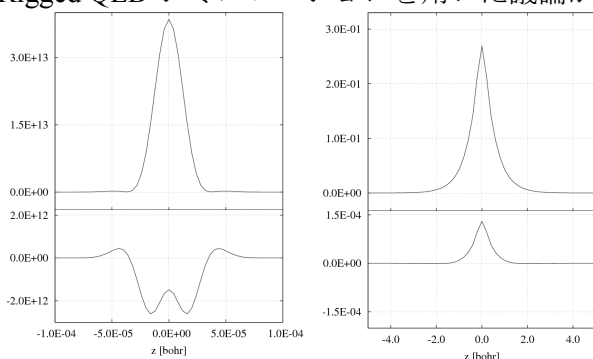


図 1. 原子核密度(左列),電子密度(右列)の初期状態(上段)と 3 原子単位時間経過後の変化(下段). 全て z 軸断面での値. 変化については差分で表示.

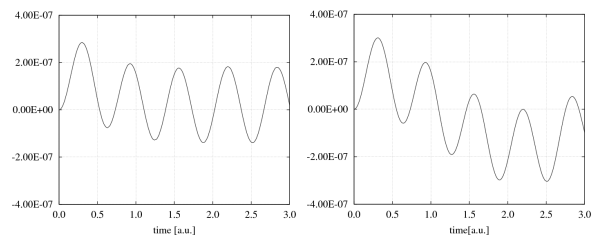


図 2. 点 $(x,y,z)=(0,0,0.8)$ [bohr] における実光子との相互作用に依る電子密度の時間変化(左)と、原子核を点電荷として扱った時の同じ点における電子密度の時間変化(右).

[1]A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**, 138 (2010) ; A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005)

[2]L. Visscher, K. G. Dyall, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES **67**, 207 (1997)

*E-mail address: akimoto@scl.kyoto-u.ac.jp

2P17

Rigged QED に基づく原子核場の挙動とその統計性の関係についての理論的研究

○高田 崇二郎¹, 宮里 敏秀, 池田 裕治, 瀬波 大士, 立花 明知²

京大院工

takada.sojiro.25r@st.kyoto-u.ac.jp¹

1. 研究の背景・目的

近年、量子力学的現象が巨視的なスケールで観測できる Bose-Einstein 凝縮 (BEC) が脚光を浴びている。BEC は電子数が同じ原子であっても原子核がボソンかフェルミオンかにより、BEC を起こすかどうかが決まる。

また、QED (quantum electrodynamics) に基づく研究は自由粒子に対しては完成度の高いものとなっているが、束縛状態に対しては満足いくものとなっていない。

本研究では、光子の放出・吸収が相互作用の本質的役割を果たすという立場に立ち、原子核も場の演算子として取り入れた立花の提唱する Rigged QED[1],[2] に基づき、束縛状態系の時間発展を計算するコードを開発し、原子核の統計性による影響を調べる。

2. 理論

Rigged QED の中でも非相対論的近似を施したものを Primary Rigged QED と呼び、本研究では非相対論の範囲内での議論を行う。非常に重い原子や非常にエネルギー状態の高い状況を考えない限りは非相対論の範囲内の議論で十分である。

実際の計算には Heisenberg 描像に基づき計算を行っており、任意の時間における演算子を、初期状態における演算子で展開している。種々の演算子は時間発展に伴い、展開に用いた演算子の次数が爆発的に増大するため、高次の演算子に対しては期待値を取ることによって対処した。

また、原子核がボソンかフェルミオンかでそれが満たす交換関係・反交換関係は異なり、種々の物理量においてその統計性による違いを調べる。

3. 結果及び考察

初期状態の原子の中心を点(x,y,z)=(0,0,±2.55) [bohr]に置いた2つのリチウム原子に対して、計算を行った。

図1、2に原子核がボソン、フェルミオンそれぞれの場合についての、時刻 0.12[a.u.]

における z 軸上各点での原子核密度と電子密度の変化量を示した。×印で結んだのは原子核がフェルミオンの場合の図で、□印で結んだのは原子核がボソンの場合の図である。図から分かるように原子核がボソンかフェルミオンかによりその挙動に交換相互作用による違いが現れた。

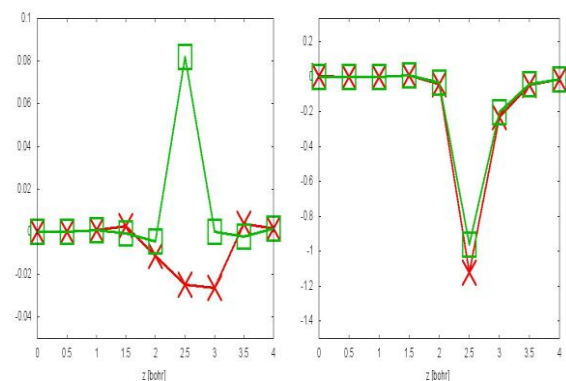


図1.原子核

図2.電子

4. 今後の計画

本研究では Rigged QED に基づき原子核がボソンかフェルミオンかの違いによりその挙動の違いを確認する事ができた。今後は、原子核を展開する際に用いる基底関数として、どのような関数系を用いるべきか考察する。

また、現段階では交換関係・反交換関係が時間発展するにつれて、初期状態で満たしていた関係からずれを生じてしまっている。この事はどのように再規格化を行って行くべきかという議論と密接に関係している。

現在行っているのは全電子数・全原子核数に対する再規格化であり、今後、物理量の再規格化をさらに改良する方法について模索する。

文献

[1] A. Tachibana, J. Mol. Struct. THEOCHEM. **943**, 138 (2010)

[2] A. Tachibana, J. Mol. Modeling **11**, 301 (2005)

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp²

ICI の光解離生成物 Cl が示す角運動量分極と解離方向異方性に関する理論的研究

○松岡 貴英¹, 大西 紗代¹, 藪下 聡¹¹慶大院理工

matsuoka@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】直線分子は平行遷移//と垂直遷移⊥の混合した光励起によって別々の励起状態に同時に遷移される。もしこれら二つの励起状態から共通の解離生成物が得られる場合、その微細構造準位 (m_j) の分布である角運動量の分極に、ヤングの二重スリットに対応するコヒーレント成分、つまり異なる解離経路上の de Broglie 波の位相差に関する情報が含まれる。このため実験的に観測される角運動量分極の励起波長依存性には、遷移双極子モーメント (TDM), ポテンシャルエネルギー曲線 (PEC), 非断熱結合項 (NACT) などの情報が含まれる。これまで ICI の第一吸収帯 (370 nm~560 nm) の光解離生成物 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ について角運動量分極パラメータ $\text{Im}[a_1^{(1)}(//, \perp)]$ を第一原理計算によって求め、実験結果^[1]との比較を行った。第一吸収帯と第二吸収帯 (220nm~300nm) の光解離生成物 $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$, $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の生成比と異方性因子 β についても実験結果^[2,3]との比較を行い、 $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})+\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ に相関する状態について調べた。特に第二吸収帯の光解離過程については、Franck-Condon (FC) 領域において近接する複数の状態が存在するため、高精度な計算手法が求められる。本研究の目的は、ICI の第一吸収帯と第二吸収帯の光解離過程について、第一原理計算によって角運動量分極パラメータと $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})/\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の生成比、異方性パラメータ β を評価し、実験値と比較することで、TDM, PEC, NACT の計算精度を検証し、光解離過程の動力学の詳細を調べることである。

【理論と計算】RECP 法によりスピン軌道 (SO) 相互作用を含んだ電子状態計算を、COLUMBUS を用いて行った。PEC と 1 次 NACT は SO 相互作用を含んだ多参照 2 電子励起配置間相互作用法により計算し、TDM は 1 電子励起配置までを考慮して計算した。PEC, NACT, TDM の情報を用いて、Chebychev 展開による波束計算を行った。各解離チャンネル Z の散乱 T 行列を FC 波束の電子状態 Y で展開すると、 T 行列を振幅 r_{YZ} と位相 φ_{YZ} を用いて $r_{YZ}e^{i\varphi_{YZ}}$ と表せる。電子状態 Y で展開したこの T 行列 $r_{YZ}e^{i\varphi_{YZ}}$ から $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の角運動量分極パラメータ $\text{Im}[a_1^{(1)}(//, \perp)]$, $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$, $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の生成比と異方性因子 β を計算し、第一吸収帯の光解離過程における $Y \rightarrow Z$ の非断熱遷移と電子基底状態 $\text{X}(0^+)$ から Y への光学遷移について調べた。第二吸収帯については、RECP 法の精度を確認するため 3 次の Douglas Kroll 変換により相対論的効果を含めた全電子計算を、GAMESS を用いて行った。

【結果と考察】光解離生成物 $^{35}\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ の角運動量分極 $\text{Im}[a_1^{(1)}(//, \perp)]$ は $\text{A}(1) \rightarrow \text{A}(1)$ と $\text{B}(0^+) \rightarrow \text{B}(0^+)$ の T 行列成分による寄与が大きいため、次式のように表すことができる。

$$\text{Im}[a_1^{(1)}(//, \perp)] \propto r_{AA}r_{BB} \sin(\varphi_{BB} - \varphi_{AA}) \quad (1)$$

本計算から実験結果と位相の部分について定量的に一致する結果が得られた (図 1)。第二吸収帯に存在する $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ 状態はそれぞれ $^3\Pi_{0+}(\sigma^2\pi^3\pi^4\sigma^*1)$ と $^3\Sigma_{0+}(\sigma^2\pi^4\pi^*2\sigma^*2)$ を主成分とするような電子状態であることを同電子状態計算と全電子計算で確認したが、FC 領域より約 1.0 bohr 外側にこれらの状態の回避交差が存在する。光解離過程におけるこれらの電子状態の影響についての詳細は当日に発表する。

[1] T. P. Rakitzis *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 3351(1999).

[2] P. C. Samartzis *et al.*, *J. Chem. Phys.* **133**, 014301(2010).

[3] N. Diamantopoulou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 194314(2011).

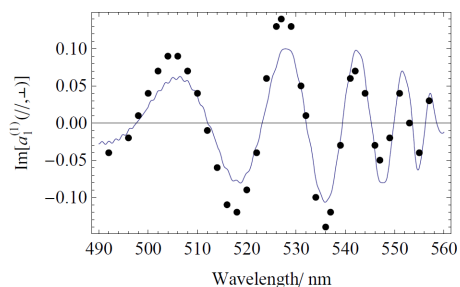


図 1. 一階の分極パラメータ. 実線: 本計算. 点: 実験結果. [1]

レーザーパルス列による分子振動位相緩和過程の制御

○菅原 道彦

慶大院理工

michi@chem.keio.ac.jp

【序】分子内振動エネルギー再分配に代表される分子内振動緩和の初期過程が位相緩和であることを考慮し、レーザーパルス照射による位相関係の回復を利用して振動緩和過程の抑制を試みる。この際、2準位系力学の解釈に使用されるブロッホベクトルモデルを多準位系に拡張し、パルス列による位相回復手法の物理的描像を明らかにする。

【理論】図1の様な Bixon-Jortner (BJ)モデル準位系を考える。初期状態 $|i\rangle$ と光学遷移が許容である中間状態 $|m\rangle$ がレーザー場 $u(t)$ と結合し、中間状態 $|m\rangle$ は等間隔 ε で分布しているバックグラウンド準位 $\{|B_j\rangle\}$ と等しい強度 v で結合している。照射するレーザーパルス $u(t) = u_0 \cos[\omega t + \delta]$ の ω は $|i\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ 遷移に共鳴しており、初期位相 δ が導入されている。レーザー照射中の時間発展演算子 $\tilde{U}_{\text{opt}}(t, \delta)$ 及びパルス間における時間発展演算子 $\tilde{U}_{\text{free}}(t)$ を組み合わせ、位相緩和の抑制が効果的に抑制されるパルス列を設計する。

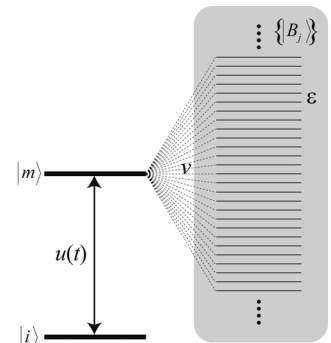


図1 Bixon-Jortner モデル準位系

【結果】BJモデル系のパラメータを $v = 0.01$ 、 $\varepsilon = 0.01$ 、 $\alpha = 0.0$ 、光学過程の相互作用強度を $u_0 \mu = 1$ とした (μ は $|i\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ の遷移モーメント)。また、系の状態 $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ を分子固有状態 $\{|\phi_j\rangle\}$ で展開し、 j 番目のブロッホベクトル \mathbf{B}_j をその展開係数を用いて定義した。この定義に従うと $|i\rangle$ は Z 軸方向の単位ベクトル $(0,0,1)$ 、重ね合わせ状態 $|f\rangle \equiv (|i\rangle + |m\rangle) / \sqrt{2}$ は $(0,-1,0)$ (図2(a))、位相緩和は xy 平面上に散開するブロッホベクトルの扇状の広がりとして表現される (図2(b))。パルス列として $\tilde{U}_{\text{opt}}(\pi/2, 0) \tilde{U}_{\text{opt}}(2\pi, \pi) \tilde{U}_{\text{free}}(\pi/4) \tilde{U}_{\text{free}}(\pi/4)$ を採用し、パルス列照射における準位分布及びブロッホベクトルの運動を示したものが図2である。最初の $\pi/2$ パルス照射の後、 $|m\rangle$ の準位分布は位相緩和によって徐々に $\{|B_j\rangle\}$ に流れていく (図2(b))が、続く 2π パルス照射によってブロッホベクトルの散開の様子が反転している (図2(c)：準位分布はほぼ不変)。このため、その後の時間発展で位相関係が回復され $\{|B_j\rangle\}$ に流れていた準位分布が再び $|m\rangle$ に戻ってきている。(位相緩和の抑制)

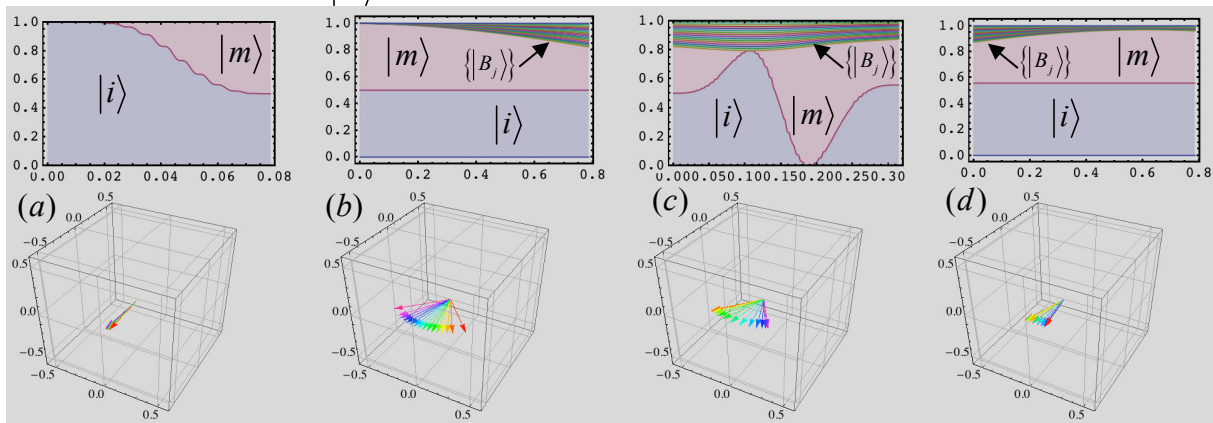


図2 初期状態 $|i\rangle$ に順番に以下の演算子(a)~(d)を演算した場合の準位分布 (上段)、及び各ステージの終時刻におけるブロッホベクトル (下段)の時間変化: (a) $\tilde{U}_{\text{opt}}(\pi/2, 0)$, (b) $\tilde{U}_{\text{free}}(\pi/4)$, (c) $\tilde{U}_{\text{opt}}(2\pi, \pi)$, (d) $\tilde{U}_{\text{free}}(\pi/4)$

多重内殻イオン化状態の理論的研究：XFEL の時間構造測定の実現可能性

○今村 穰¹, 初井 宇記²¹早大先進理工, ²理研播磨研究所

imamura@kurenai.waseda.jp

【緒言】X線自由電子レーザー(XFEL)は、高強度のX線フェムト秒パルスが生成可能ため、X線損傷が起こる前に回折データを取得できる可能性がある。このことは、難結晶性タンパク質・タンパク質単粒子の構造が解析出来ることを意味し、薬剤標的膜タンパク質等の研究で大きな発展が期待される。上述の実験スキームを実用化するためには、XFELの時間幅をフェムト秒オーダーで精密にモニターし、XFEL発生条件を最適化することが求められる。しかし光学領域で使用されているパルス幅測定手法は、X線領域での非線形感受率が極めて小さいため適用が困難である。以前、我々は内殻イオン化が同一分子に逐次的に起こることに注目したパルス幅計測手法を理論計算から提案した。具体的には、アニリン分子の2価イオン化($N1s^2$)状態において、価電子励起吸収帯が可視光帯まで大幅に長波長シフトすることを利用した実験スキームである[1]。本発表では、実現可能な実験条件において目的とする光学応答が測定可能かどうか、反応速度論の観点から定量的検討を行ったので報告する。

【レート方程式】内殻イオン化状態の寿命を見積るため、アニリン分子における中性状態、 $N1s^1$ および $N1s^2$ 状態の存在確率に関して以下のレート方程式を考える[2]。

$$\dot{P}_0(t) = -j(t)P_0(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_{N1s} + \sigma_V) \quad (1)$$

$$\dot{P}_{N1s}(t) = P_0(t)j(t)\sigma_{N1s} - P_{N1s}(t)j(t)\sigma_{N1s^2} - P_{N1s}(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_V) - P_{N1s}(t)\Gamma_{N1s} \quad (2)$$

$$\dot{P}_{N1s^2}(t) = P_{N1s}(t)j(t)\sigma_{N1s} - P_{N1s}(t)j(t)(\sigma_{C1s} + \sigma_V) - P_{N1s^2}(t)\Gamma_{N1s^2} \quad (3)$$

ここで、 σ_{C1s} , σ_{N1s} , σ_{N1s^2} , σ_V は、C1s電子、N1s電子、価電子のイオン化断面積を表し、 $j(t)$ 、 Γ_{N1s} , Γ_{N1s^2} は、それぞれ光のフラックス、 $N1s^1$ 状態と $N1s^2$ 状態のオージェ過程の減衰レートを表す。レート方程式で用いたパラメータの値は、以前の研究で提案されているものを用いた。以上のレート方程式を、Mathematicaを用いて解く。

【結果】図1にレート方程式から得られたアニリン分子の中性状態、 $N1s^1$ 状態および $N1s^2$ 状態の存在確率を示した。照射した光は、 10^{12} フォトン/面積を有する20 fsに中心を持つガウス型パルスである。光が照射されると、 $N1s^1$ がまず生成され、その後 $N1s^2$ 状態が生成されることがわかる。光の強度が弱くなると、オージェ過程で速やかに存在確率が減っていくことがわかる。基本的に照射されている間のみ $N1s^2$ 状態の存在確率のピークがあらわれるため、 $N1s^2$ 状態の存在確率とXFELレーザーのパルス幅が対応することがわかる。このことから、これまで困難であったXFELパルス幅が、 $N1s^2$ 状態による可視光吸収を測定することで見積もれることを明らかにした。イオン化断面積の光の振動数依存性や焦点径の依存性に関してはポスターで詳細を報告する。

[1] 今村穰, 初井宇記, 第5回分子科学討論会(札幌), 1E05 (2011). [2] N. Rohringer and R. Santra, Phys. Rev. A, 76, 033416 (2007).

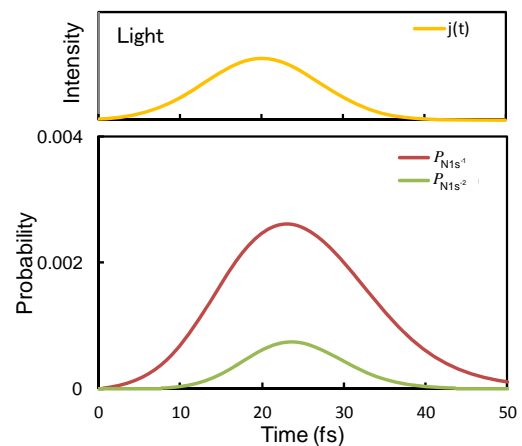


図1 照射した光(焦点径: 0.5 μm)およびレート方程式で得られた $N1s^1$ 状態および $N1s^2$ 状態の存在確率

グリーン関数法によるスマネンの紫外光電子スペクトルの帰属

○山崎 馨¹, 河野 裕彦¹, 見附 孝一郎²¹東北大院理, ²分子研

k-yamazaki@s.tohoku.ac.jp

図1に示すスマネン ($C_{21}H_{12}$) は, C_{60} フラーレンの部分構造を持つお椀型分子の一つである[1,2]. スマネンの結晶はお椀を積み重ねた1次元型の π スタッキング構造を取り, スタッキング方向に対して特異的に C_{60} フラーレンと同程度の良好な電気伝導性を示すことが実験的に明らかになっている [3] (図4). この為, 有機電子材料への応用が期待されている[2,3]. しかし, 光・電子物性を決定するフロンティア軌道のエネルギー準位に関する知見は非常に限られており, 有用なスマネン誘導体を設計・合成する上で大きな障害となっていた. そこで我々は, 価電子領域におけるスマネン薄膜の紫外光電子スペクトル (UPS) を測定し, 第一原理グリーン関数法 (OVGF 法[4]) により帰属した

図2にUVSORのビームラインBL8Bにおいて測定したスマネン薄膜 (基板: グラファイト) のUPSを赤色の実線で示す. 薄膜スマネンのイオン化エネルギーは6.6 eVと測定され, Smithの静電モデル[5]に基づく我々の見積もり (6.2 ± 0.4 eV) と標準誤差の範囲で一致した. また図2に示す様に, OVGF法による気相中の理論UPS (緑色の点線) は薄膜における実験スペクトル (赤実線) の形状をよく再現した.

当日は, スマネン薄膜のUPSの詳細な帰属とともに, スマネンと同程度の大きさを持つ C_{60} フラーレンの部分構造分子コラニユレン (図3a) および平面型多環芳香族分子コロネン (図3b) に対するイオン化エネルギーおよび電子親和力の比較についても議論する予定である.

参考文献:

[1] H. Sakurai *et al.*, *Science* **2003**, *301*, 1878–1878; [2] T. Amaya and T. Hirao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10524–10535; [3] T. Amaya *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 408–409; [4] W. von Niessen, *et al.*, *Comput. Phys. Rep.* **1984**, *1*, 57–125; [5] F. Smith, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 793–801.

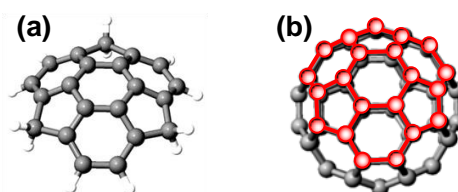


図1: (a) スマネン ($C_{21}H_{12}$) の分子構造. (b) に示す C_{60} フラーレンの赤色で示した部分を抜き出すとスマネンの炭素骨格となる.

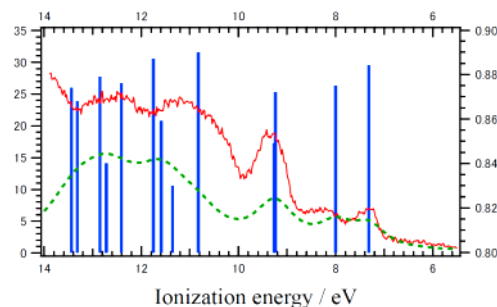


図2 実験値 (赤実線) と OVGF 法による理論値 (青棒線) の比較. 実験値は理論値に合わせる為に 0.7 eV 高エネルギー側にシフトさせてある. また, 理論値に Voigt 関数で幅をつけたものを緑色の点線で示す.

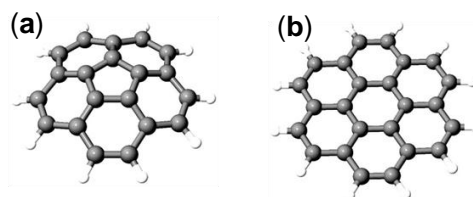


図3 (a) コラニユレン ($C_{20}H_{10}$) と (b) コロネン ($C_{24}H_{12}$) の分子構造

多配置時間依存 Hartree-Fock 法の開発と分子の光イオン化ダイナミクスの自然軌道解析

○小山田 隆行¹, 大村 周¹, 加藤 毅², 河野 裕彦¹¹ 東北大院理, ² 東大院理

oyamada-chem@m.tohoku.ac.jp

化学反応における分子構造変化は、フェムト(10^{-15})秒オーダーのパルスレーザーを用いて、実験的に観測することが可能となっている。しかし、その反応過程における電子の運動については、より高い時間分解能が要求され、従来は実験的に観測することが不可能であった。最近、高強度フェムト秒レーザーを用いた高次高調波発生により、アト(10^{-18})秒パルスが生み出され、原子・分子中の電子の動きを実験的に直接観測することが現実となってきた[1]。

このような「アト秒科学」の発展に伴い、理論的立場から「電子運動の法則」を解明する新規な第一原理計算手法の確立が強く求められている。本研究は、時間変化する電子の相関運動を記述するため、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[2-4]の開発を行っている。本計算手法の大きな特徴は、時間依存変分原理から導かれる運動方程式に従い、CI 係数と数値軌道関数の双方の時間発展を求め、時間依存波動関数を表現することにある。

本研究では、強レーザー場中の分子で起こるトンネルイオン化等の新規現象の解明に向けて、イオン化率の定量評価を行った。計算 Grid の端に設置したマスク関数により、時間発展中の軌道関数の反射を抑制すると同時に、各軌道関数からのイオン化を定量化できる。更に、各時間ステップにおいて時間発展させた軌道関数のノルムの減少分を、自然軌道の占有数の減少分に変換することで、1 体的な描像に基づくイオン化率の定量評価を実現した。図 1 は、核間距離を $R = 1.6 a_0$ (a_0 は Bohr 半径) に固定した場合の水素分子について、強レーザー場中 (時刻 $t = 1.5T_0$) における自然軌道からのイオン化の様子を示している。大きく広がった $2\sigma_g$ 軌道からのイオン化が最も効率的であり、 $1\pi_u$, $1\pi_g$ 軌道からのイオン化は抑制されている。討論会では MCTDHF 法の最近の研究の進展状況についても発表予定である。

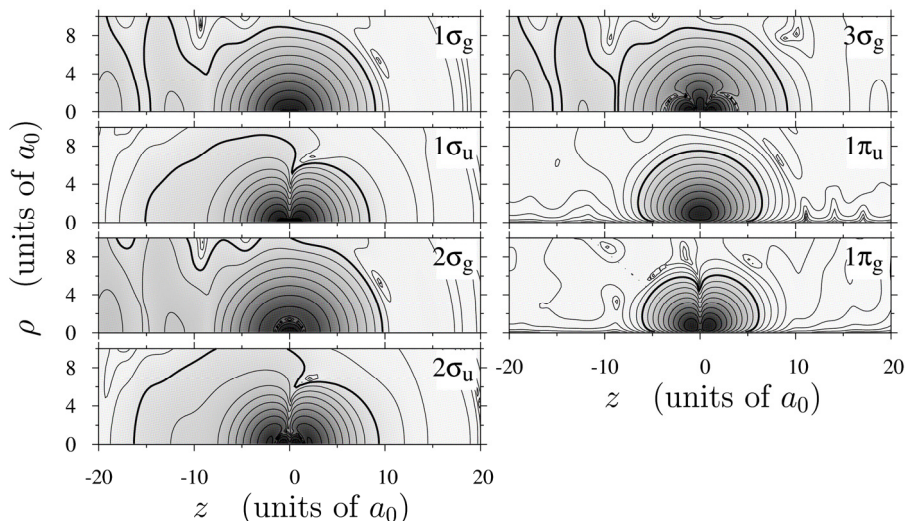


図 1 : 波長 760nm、最大電場強度 $I_{\max} = 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の強レーザー場中における H_2 分子のイオン化の様子 (MCTDHF 法により求めた自然軌道の対数プロット)。

[1] 板谷治郎, 応用物理, **78**, 118, (2009). [2] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004). [3] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008). [4] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009).

多電子ダイナミクスにおける時間依存分子軌道の化学ポテンシャル解析

○大村 周¹, 小山田 隆行¹, 河野 裕彦¹, 加藤 毅², 小関 史朗³¹東北大院理, ²東大院理, ³大阪府大院理

ohmura45@gmail.com

【序】 近年のレーザー技術の発達により、高出力(光強度 $\sim 10^{20}$ W/cm²)かつ超短(フェムトからアト秒)のレーザーパルスが得られるようになった。これに伴い、波長約 800 λ <2000 nm、光強度 10^{12} W/cm² を超える近赤外強レーザー場において内殻からのイオン化を示す実験が報告されている[1]。このような single-active-electron モデルを超えた現象の多電子ダイミクスを求めるためには、様々な電子配置を取り込んだ多配置による取り扱いが必要となる。本研究では多配置時間依存 Hartree-Fock(MCTDHF)法[2]を用いた。さらにこれを使って、非線形、非定常過程にも適用できる時間依存の化学ポテンシャル $\mu(t)$ [3]を計算し、各軌道間のエネルギー交換を定量化した。H₂の場合、各軌道からのイオン化効率とその軌道の $\mu(t)$ の上昇が相関しており、電子ダイナミクスを理解する上で時間依存の化学ポテンシャルが有用であることが明らかになってきた。本研究では、内殻を持つ最少系分子である LiH 分子の強レーザー場に対する応答を計算し、各軌道の $\mu(t)$ からイオン化の様子を解析した。

【理論】 MCTDHF 法において、多電子波動関数は時間依存分子軌道で構成されるスレーター行列式の線形結合で表される。この波動関数に Dirac-Frenkel の時間依存変分原理を適用することで、軌道関数と展開係数(CI 係数)についての運動方程式が導出される。MCTDHF 法では数値軌道関数を用いるので、イオン化のような大振幅の現象を取り扱うことができる。この MCTDHF 法を用いて、 $\mu(t)$ を計算した。全エネルギー $E(t)$ は軌道 j の化学ポテンシャル $\mu_j(t)$ と占有数 $w_j(t)$ を用いて $E(t) = \sum_j w_j(t)\mu_j(t)$ と書くことができる。

【結論と考察】 図1は分子軸偏光の2サイクル電場(波長 $\lambda=1520$ nm、最大強度 $I \sim 3.0 \times 10^{12}$ W/cm²)と相互作用する LiH 分子について、MCTDHF 法により計算した全エネルギーの時間変化である。1 σ 、2 σ 、3 σ の3軌道を用い、9配置考慮した。H \rightarrow Li の方向を電場の正の向きとしている。このエネルギー変化には主に永久双極子と誘起双極子が関わっている。また図2には、各時刻における2 σ 軌道が得た正味の化学ポテンシャル増加分と電場が供給したエネルギーを示した。この図を見ると電場からの供給エネルギーに対して化学ポテンシャル $\mu_{2\sigma}(t)$ の変化が大きい。他軌道でも同様の傾向が見られ、また内殻の $\mu_{1\sigma}(t)$ と外殻の $\mu_{2\sigma}(t)$ 、 $\mu_{3\sigma}(t)$ は逆の増減を示す。すなわち、イオン化に伴い内殻軌道と外殻軌道間でエネルギー交換が行われており、これが内殻からのイオン化の要因になっていると考えられる。

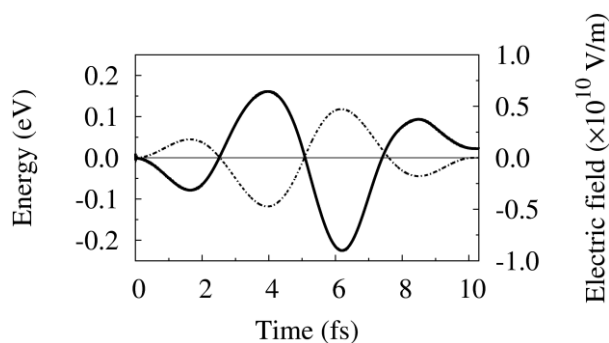
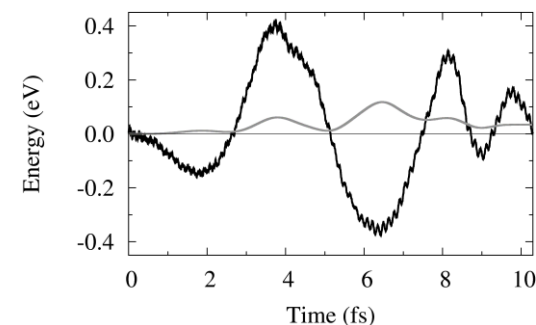
[1] H. Akagi et al., Science **325** (2009) 1364[2] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008).[3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. **366**, 46 (2009).

図1: 全エネルギーの変化分(実線)と電場(破線)

図2: 2 σ 軌道の正味の化学ポテンシャル増加分(黒線)と電場が供給したエネルギー(3倍にしてプロット、灰色線)の比較。

2P24

有機 EL 錯体における燐光過程の理論的考察

○小関 史朗^{1,2}、鎌田 尚也¹、鍵田 侑希¹、麻田 俊雄^{1,2}

¹ 阪府大院理, ²RIMED

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序】

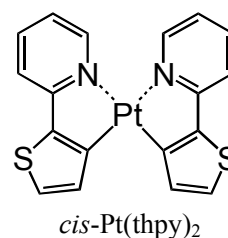
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発には何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、寿命および効率の観点から燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光過程の詳細を理論的に研究し、その変革のきっかけを探す。

【計算方法】

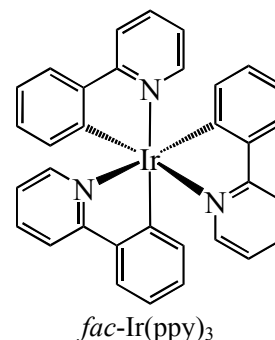
基底状態および最低三重項状態の構造を密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC+p) により最適化し、適切で実行可能な活性空間を用いた MCSCF 法により分子軌道を求め、動的相関を考慮した Second-order configuration interaction 法により波動関数を求め、それらを用いてスピン軌道相互作用行列を構築・対角化し、電子状態 (Spin-mixed (SM) states) を求めた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルを予測した。

【結果と考察】

1. **白金錯体**: 親分子として Pt(thpy)₂ を用い、配位子の置換、配位子への置換基の導入に伴う燐光スペクトルの波長および強度の変化を見積もった。特に、塗布型プロセスによるデバイス作製を目的とした溶解度の高い Thompson 型錯体 (C^N)Pt(O^O) に着目し、より鮮明な赤色の燐光を発する錯体の設計を目指す。本報告では、Pt(thpy)₂ → thpyPt(acac) → bthpyPt(acac) → bthpyPt(bdmp) のシリーズとそれに関連する錯体について計算を行い、比較検討した結果を報告する。



2. **イリジウム錯体**: 白金錯体と同様に、親分子として Ir(ppy)₃ を用い、配位子の置換、配位子への置換基の導入に伴う燐光スペクトルの波長および強度の変化を見積もった。塗布型プロセスによるデバイス作製を念頭におき、O^O 配位子導入の影響を考察した。イリジウム錯体では、特により鮮明な青色燐光を発する錯体の提案・合成が期待されており、多々研究が進められている。現在までに最も有用であるとされているのは、フッ化物を導入した Ir(dfppy)₂(pic), いわゆる FIrpic であり、これ以上に有用な錯体の提案が強く望まれている。本報告では、Ir(ppy)₃ → Ir(ppy)₂(dfppy) → Ir(ppy)(dfppy)₂ → Ir(dfppy)₃ → Ir(dfppy)₂(pic) → Ir(dfppy)₂(acac) のシリーズとそれに関連する錯体について計算を行い、比較検討した結果を報告する。なお、イリジウム錯体については、3 または 4 つの構造異性体 (光学異性体も存在する) の安定性を考慮した上で燐光スペクトルの波長および強度について考察を行った。



【参考文献】

分子科学討論会要旨 (1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011)).

T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.

T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.

QM/MM MD 法を用いたリチウム電池の正極における
電解液分解反応に関する理論的解析

○櫻井 耕司¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

¹ 阪府大院理,²RIMED

ko_tsujimoto@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序論】 リチウムイオン電池は他の電池に比べ高容量、高電圧で、携帯電話やノートパソコンなどの電子機器に広く用いられており、負極に金属リチウムを含むため電解液としては非プロトン性の有機溶媒が用いられている。電解液のひとつである propylene carbonate(PC)は電池の充電中に正極付近で二酸化炭素を発生して酸化的に分解されることが報告されており、電池の性能劣化の一因となっている。そこで本研究では量子化学計算と力場計算を組み合わせた quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) シミュレーションを行い、PC の分解反応の機構を理論的に解析し、分解されにくい新規分子の提案を行う。

【計算方法】 PC カチオンラジカル 1 分子の周りに溶媒として 787 個の中性 PC 分子と対イオン PF₆⁻ を配置したものを基本セルとした。平衡構造を 5 ns 間の定圧 MM MD シミュレーションを用いて作成し、反応経路の最適化には QM/MM MD 法を用いた。QM/MM MD 法の QM 領域には M06-2X/6-311G(d) 法を、MM 領域には Amber 99 力場を用いた。また、自由エネルギー面上での反応経路の最適化には Free Energy Gradient (FEG) 法¹ と Nudged Elastic Band (NEB) 法を組み合わせた FEG-NEB 法を用いた。

【結果と考察】

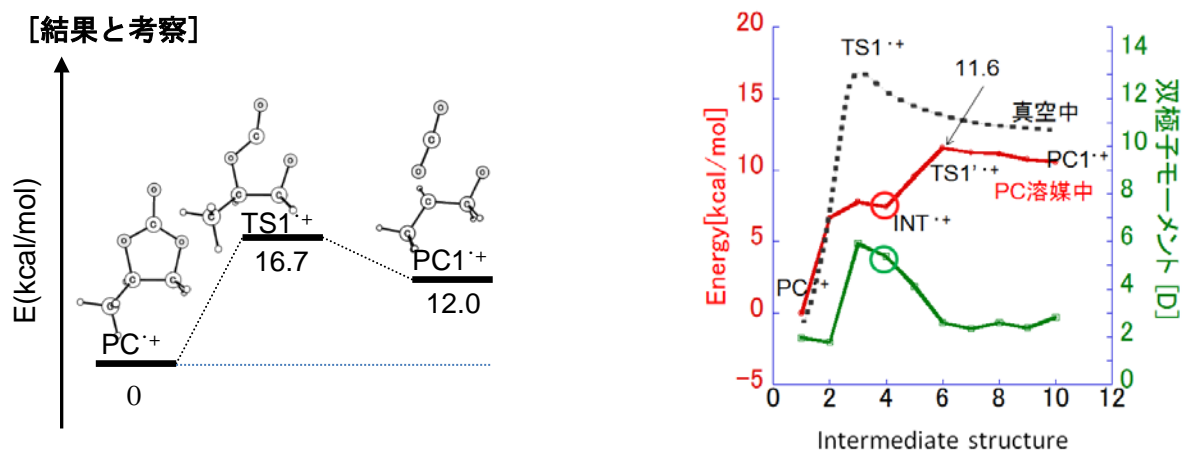


図 1 (左)真空中における PC の分解反応における初期の反応経路(M06-2X/6-311++G(d,p))、(右)最小自由エネルギー反応経路における自由エネルギー変化

真空中における分解反応の反応機構を解析した結果、PC の分解反応は二酸化炭素の脱離過程と異性化過程からなる二段階反応であり、前者が律速過程であることが明らかとなった。

一方、MM MD シミュレーションで作成した平衡構造において、セルの密度は 1.25 g/cm³、PC の平均二乗変位は 4.9 × 10⁻¹⁰ m²/s となりそれぞれ実験値² 1.21 g/cm³ および 5.0 × 10⁻¹⁰ m²/s とよく一致した。得られた平衡構造をもとに QM/MM FEG-NEB 法を用いて PC の分解反応に対して自由エネルギー面上の反応経路を解析した。溶媒の効果により TS1'+の反応障壁が 11.6 kcal/mol と真空中の結果と比べて低くなる結果を得た。これは反応の進行に伴い分子の双極子モーメントがおおきくなることに起因していると考えられる。詳細は当日発表する。

- 【文献】** 1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J.Phys.Chem. A*, **102**,8202(1998)
2. K. Kondo, M. Sano, and A. Hiwara, *J.Phys.Chem. B*, **104**,5040(2000)

【諸言】 界面活性剤分子が水中に形成するミセルは幅広い産業的応用分野を有するものであり、その熱力学、巨視的研究は極めて盛んに行われている。しかしながらその基礎化学としての微視的な研究、特にミセル会合のダイナミクスについてはほとんど未知のままである。一方で、相転移現象などドメイン形成のダイナミクスについては実験的にも、また理論的にも相当に深いところまで理解が進んできている。本研究においては、界面活性剤分子の集合体であるミセルがどのように形成されていくのか相転移理論の成果も踏まえながら微視的な検討を進める。特にドメインが拡散的に成長するモデルを考えた場合、そのダイナミクスはLifshitz-Slyozov(LS)則[1]に従うと言われている。そこで本研究ではイオン性界面活性剤Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)および非イオン性のOctaethyleneglycol monododecyl Ether(C₁₂E₈)について、水中に分散した状態から自発的にミセルを形成する過程を分子動力学(MD)法を用いて追跡し、LS則と比較して会合機構に関する知見を得ることを目的とする。なお、親水基の有無による影響の比較のために、ドデカンの油滴生成シミュレーションも併せて行った。

[1]I.M.Lifshitz,V.V.Slyozov,J.Phys.Chem.solids,19,351961

【計算方法】 MD計算は当研究室を中心に開発した高並列計算が可能な汎用のMD計算ソフトmodylasを用いた。分子間のポテンシャル関数にはCHARMMを用い、静電相互作用の計算にはparticle mesh Ewald法を採用した。個々の分子が会合せずセル中に分散したものを初期配置とした。絶対温度300 K、圧力1 atmとなるように制御しつつ、SDS 60分子、C₁₂E₈ 100分子およびドデカン60分子の系について、それぞれ600、70および6 nsのMD計算を行った。

【結果と考察】 SDS、C₁₂E₈、ドデカンの平均会合数 N の時間 t に対する変化を両対数プロットで図1に示す。ここで N_i をセル内にある会合数 i の会合体の個数とすると、

$$N = \sum_i i^2 N_i / \sum_i i N_i$$

であり、個々の分子の会合数の期待値を表す。いずれの分子も $N \propto t^\alpha$ の関係を満たす。フィッティングにより得られた α の値を表1にまとめた。C₁₂E₈とドデカンについては、LS則($\alpha=1$)とよい一致を示し、拡散的にミセルが成長することが分かった。一方、SDSはLS則には従わず、単純な拡散過程とならないことが分かった。これはSDSミセルの親水基間の静電反発によるものと考えられる。

表1. SDS、C₁₂E₈およびドデカンの α の値

| | SDS | C ₁₂ E ₈ | ドデカン |
|----------|---------|--------------------------------|---------|
| α | 0.3±0.1 | 0.8±0.1 | 0.9±0.4 |

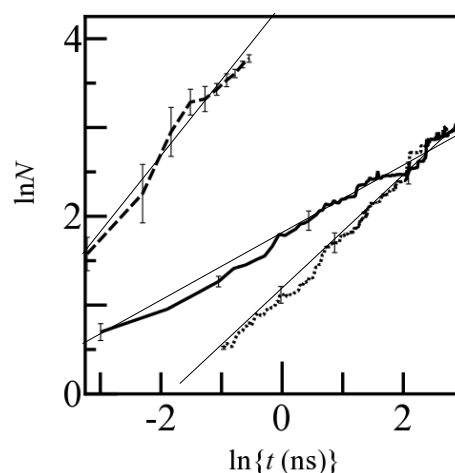


図1 会合数 N と時間 t の関係. 実線: SDS、点線: C₁₂E₈、鎖線: ドデカン.

2P27

分子動力学計算による球状ミセルの構造とダイナミクスについての 球面調和関数解析

瀬高 悠太¹, ○吉井 範行¹, 藤本 和士¹, 岡崎 進¹

¹名大工

yoshii@ccs.engg.nagoya-u.ac.jp

【諸言】 球状ミセルや球状コロイド、あるいはウイルスのような球形あるいはそれに近い構造を持つ物質において、構成分子が作り出す構造やダイナミクスを解析する際に、従来の直交座標系に基づくフーリエ変換を用いた解析では球形の構造を反映した描像が得にくい。この場合、極座標に基づく球面調和関数による解析の方がより自然であり本質をとらえることができるが、このような解析はこれまでほとんど行われてこなかった。本研究では、ミセル内の界面活性剤分子のなす構造やミセル内での分子の流動性といったダイナミクスについて、球面調和関数による新しい解析法を示すとともに、球面上での親水基の作る構造や界面活性剤分子の側方拡散に関する新しい知見を得る。

【計算方法】 MD計算は、高並列計算が可能な汎用ソフト `modylas` を用いた。分子間のポテンシャル関数には `CHARMM` を用い、静電相互作用の計算には `particle mesh Ewald` 法を採用した。イオン性界面活性剤の `sodium dodecyl sulfate(SDS)` および非イオン性の `octaethyleneglycol mono dodecyl ether(C12E8)` について、絶対温度 300 K、圧力 1 atm となるように制御しつつ、水溶液中で安定な `SDS` 60 分子および `C12E8` 100 分子の系について、それぞれ 15 および 30 ns の MD 計算を行った。

【結果】 分子 i の親水基のミセル中心からの方向ベクトルを Ω_i とすると、 N 個の親水基の数密度は $\rho(\Omega) = \sum_i^N \delta(\Omega - \Omega_i)$ で与えられる。これは球面調和関数 $Y_n^m(\Omega)$ を用いて

$$\rho_n^m = \int d\Omega \rho(\Omega) Y_n^m(\Omega) \quad (1)$$

のように変換できる。さらに、この ρ_n^m を用いて親水基のなす構造因子を、従来の液体論のものと同様に

$$S_n = \frac{4\pi}{N} \frac{1}{2n+1} \sum_{m=-n}^n \langle \rho_n^m \rho_n^{*m} \rangle \quad (2)$$

のように定義することができる。MD 計算により得られたこの構造因子を Fig.1 に示す。SDS、`C12E8` それぞれにおいて $n=18$ および 27 にピークが見られる。このピーク位置から、ミセル半径 2.0 および 2.1nm を考慮すると、親水基は表面において、0.7 および 0.5nm の周期構造を有していることがわかる。つまり、イオン性ミセルの方が親水基同士の静電反発により親水基間距離が大きくなっている。またミセル表面上における親水基の側方拡散は、同様の解析から時刻 $t=0$ と t の位置において親水基がミセル中心に作る角度 $\gamma(t)$ を用いて $\langle \cos \gamma(t) \rangle$ で評価できる。これは球面上の拡散方程式から $\exp(-2Dt/R^2)$ に等しい。ここで D はミセル中の界面活性剤分子の側方拡散係数であり、 R はミセル半径である。MD 計算から得られた $\ln \langle \cos \gamma(t) \rangle$ を Fig.2 に示す。

図の勾配から求めた拡散係数はそれぞれ 2.5×10^{-10} および $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ であった。MD 計算ではミセル全体の回転の寄与を含むので、回転拡散モデルに従ってこれを評価し引き去ると、それぞれ 1.5×10^{-10} および $0.1 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ という値になる。`SDS` に比べ `C12E8` は大きな親水基のため側方拡散がかなり抑制されているものと考えられる。

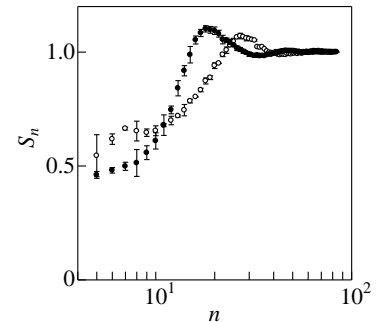


Fig.1. 球面調和関数で定義された構造因子. ●:SDS. ○:C₁₂E₈.

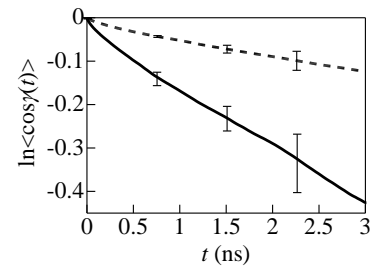


Fig.2. 側方拡散による $\ln \langle \cos \gamma(t) \rangle$ の緩和. 実線:SDS. 破線:C₁₂E₈.

ホスホール誘導体を示すソルバトクロミズムに関する分子論的研究

○長谷 有悟, 早木 清吾, 佐藤 啓文

京大院工

hase.yuugo.54r@st.kyoto-u.ac.jp

[緒言]

ホスホールはピロールやチオフェンのような複素環式化合物と同様、特徴的な光化学物性を持つことが知られている。フェニル基にアミノ基などの置換基が結合している2,5-ジフェニルホスホール **1a** は、ソルバトクロミズムを示す一方、フェニル基に置換基が無い2,5-ジフェニルホスホール **1b** はソルバトクロミズムを示さない。本研究では溶媒和構造の計算を通してこれらの物質の示すソルバトクロミズムについて調査した。溶媒効果については RISM-SCF-SEDD 法で取り込みPCMで得られた結果と比較した。

[結果と考察]

これらのホスホール誘導体の第一励起状態への遷移は、HOMO-LUMO 遷移であり、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移であった。また吸収エネルギーは HOMO-LUMO 準位間のエネルギー差と強く関連していることが分かった。

表は RISM-SCF-SEDD 法によって求めた吸収エネルギー(E_{ab})と発光エネルギー(E_{fl})である。溶媒は下に行くほど π^* の値が大きくなっている。**1a** では、実験値が下の溶媒に行くにつれて小さくなっているが、計算結果もこの傾向を再現できている。**1b** では、実験値は π^* の値によらずほぼ一定であり、計算結果も一定の値をとっている。このことから今回の計算は置換基の有無によるソルバトクロミズムの発現を再現できたと言える。

当日は PCM で得られた計算結果との比較や、溶媒分子と溶質間の動径分布関数の解析も取り上げる予定である。

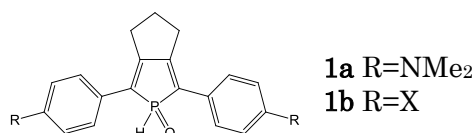


図1 ホスホール誘導体

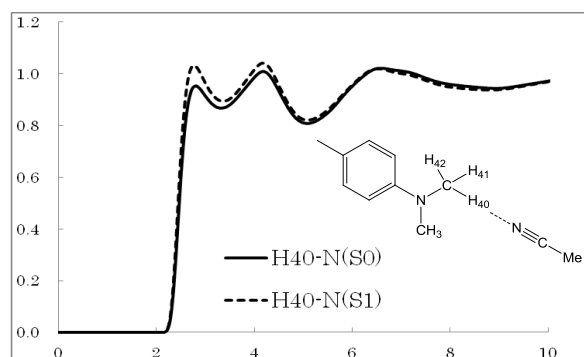


図2 動径分布関数

表 各溶媒における E_{ab} と E_{fl} (カッコ内実験値) /eV

| Solvent | 1a | | 1b | |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | E_{ab} | E_{fl} | E_{ab} | E_{fl} |
| Et ₂ O | 2.50 (2.77) | 1.89 (2.23) | 3.00 (3.25) | 2.21 (2.56) |
| CHCl ₃ | 2.51 (2.68) | 1.93 (2.13) | 2.99 (3.20) | 2.21 (2.54) |
| CH ₂ Cl ₂ | 2.50 (2.67) | 1.90 (2.11) | 2.99 (3.21) | 2.20 (2.52) |
| CH ₃ CN | 2.48 (2.71) | 1.86 (2.07) | 3.00 (3.23) | 2.19 (2.54) |

[参考文献] Y. Matano et al. *Chem. Lett.* **40**, 919, (2011).

水中におけるアニリンのイオン化と溶媒和ダイナミクスに関する理論的研究

○松村 祥宏, 飯田 健二, 佐藤 啓文

京大院工

matsumura.yoshihiro.36s@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】近年、水中の分子の電子構造についての実験的知見が徐々に得られるようになってきている。例えば、水中のイオン化ポテンシャルの測定や水中の化学反応の時間発展の測定が行われている[1,2]。電子構造からは溶媒和効果の知見を得ることができ、時間発展に関しての知見は溶媒の動的な応答の情報を与える。これらを理解するため、本研究では水中のアニリンのイオン化現象に着目した。イオン化ポテンシャルを計算することで溶媒和効果を検討した。またイオン化に伴う溶媒和ダイナミクスを非平衡統計力学に立脚して検討し、溶媒の動的な応答を調べた。

【計算方法】アニリンの構造最適化、エネルギー計算はいずれも DFT(B3LYP)法で行った。基底関数は cc-pVDZ を用いた。水中の計算には RISM-SCF-SEDD 法[3]を用い、温度 298.15 K、密度 1.0 g/mol の条件で計算を行った。

【結果と考察】水中の垂直イオン化ポテンシャルの計算値 8.66 eV は気相中のそれと比べて 1.07 eV 高くなった。これはアニリンの HOMO の安定化 1.05 eV と対応している。水中の断熱イオン化ポテンシャルの計算値 6.36 eV は気相中と比べて 1.23 eV 低くなった。図 1 に示すアニリンの窒素 N と水の水素 H_w の間の動径分布関数(RDF)を見ると、イオン化前に存在した 2Å 付近の水素結合に対応するピークがイオン化後には消失している。

イオン化に伴った溶媒和ダイナミクスを検討するために溶媒和相関関数(STCF)を計算した[4]。系の時間発展を記述する方程式としては 2 通りのものを用いた。1 つは分子性液体の拡散方程式である SSSV 方程式[5]である(model A)。もう一方としては以下の式を提案し(model B)、それを用いた。

$$\frac{\partial^2 \hat{F}(\mathbf{k}, t)}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \hat{F}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} + \hat{\omega}_k^2 \hat{F}(\mathbf{k}, t) = 0$$

model B は intermediate scattering function $\hat{F}(\mathbf{k}, t)$ についての一般化ランジュバン方程式[6]に対してマルコフ近似と単位行列に比例した摩擦係数行列 γ を用いることで導かれる。model B は model A と同様に解析的に解けるという利点がある。以上により計算された 2 通りの結果を図 2 に示す。結果をみると短時間領域で model B の解はガウス型の関数となる。また model B の解には振動が見られる。

【参考文献】[1] J. Barbara, S. Petr, D. Nolting, B. Winter, P.

Jungwirth, *J. Phys. Chem. B Lett.* **112**, 7355 (2008). [2] Y. Suzuki,

H. Shen, Y. Tang, N. Kurahashi, K. Sekiguchi, T. Mizuno, T.

Suzuki, *Chemical Science* **2**, 1094 (2011). [3] D. Yokogawa, H.

Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007). [4] H. L. Friedman, F. O. Raineri, F. Hirata, B. C.

Perng, *J. Statistical Phys.* **78**, 239 (1995). [5] F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **96**, 4619 (1992). [6] S.-H.

Chong, F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3083 (1999).

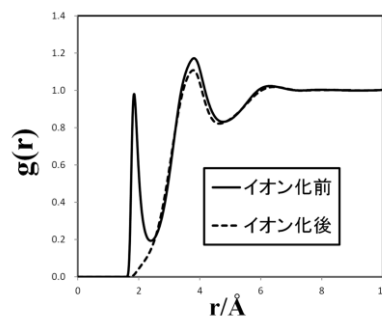
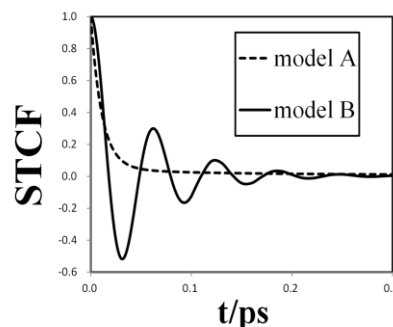
図 1. RDF (N- H_w)

図 2. STCF (水中のアニリン)

アミノ酸側鎖の酸解離定数の新規算出法とその応用

○松井 亨¹, 馬場 剛史², 安田 奈都美¹, 神谷 克政³, 北河 康隆¹, 重田 育照², 奥村 光隆¹

¹ 阪大院理, ² 阪大院基礎工, ³ 筑波大院数物

matsui@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 金属を含むタンパク質における活性中心周辺のプロトンの有無を決定するために、電荷や電子状態に即した酸解離定数(pK_a)を正確に求める量子化学的な手法が必要とされている。従来の方法では、量子化学計算を用いた pK_a の導出において、溶媒内のプロトンのギブスエネルギーを実験値から見積もられた一定値としていた。この手法では、計算手法によって大きく値が異なるなど、正確に pK_a を再現することは困難であった。我々は共通の官能基を持つ化合物に関して計算手法に依存する pK_a 算出法を提案し、アミノ酸側鎖や最小タンパク質に適用し水素結合が pK_a に与える効果を既に検証してきた。本発表では、金属を含む電子伝達タンパク質のモデル錯体に着目し、電子状態や電荷の変化が pK_a に与える影響を考察する。

【理論】 pK_a は溶液中での酸解離反応 ($HA \rightarrow H^+ + A^-$) のギブスエネルギーの差は $\Delta G(aq) = G(A^-, aq) - G(HA, aq) + G_H$ で与えられる。本研究ではプロトンのエネルギーを計算手法に依存する定数 G_H であると仮定する。また、ギブスエネルギーに誤差を補正するスケーリングファクター s をかけ、 $s/(\ln 10)RT$, $s^*G_H/(\ln 10)RT$ をそれぞれ k , C_0 とおくと

$$pK_a = k \{G(A^-, aq) - G(HA, aq)\} + C_0 = k \Delta G_0 + C_0 \quad (1)$$

と近似できる。この表式では $\Delta G_0 = G(A^-, aq) - G(HA, aq)$ と pK_a は線形関係にあるので、計算した ΔG_0 と pK_a の実験値から k , C_0 を線形フィッティングすることで、 pK_a が未知の化合物の自由エネルギー差 ΔG_0 から pK_a が算出可能となる。

【結果】 本発表においては図1のような[2Fe-2S]クラスターに結合したシステインの pK_a に着目した。このクラスターでは脱プロトン化したシステインとクラスターが結合しているが、鉄が2価となる還元型ではクラスター周辺の電荷が-3と大きい負電荷を持つ。それにも拘らず、フェレドキシンにおいてクラスター近傍に正の電荷を持った残基はないことから、負電荷がクラスター周辺に集中していると考えられる。よって、クラスター周辺においてはプロトンが存在する可能性も否定はできない。

実際に各システインにおいて、プロトンがある状態とない状態において構造最適化を行い、 pK_a を見積もると表1のようになった。どちらの鉄イオンも3価となる酸化型では、 pK_a は2程度となり、全てのシステインは脱プロトン化していると考えられる。一方で、還元された2価の鉄イオンに結合したシステインにおける pK_a は7以上となり、通常はプロトン化している可能性が示唆された。また、3価の鉄イオンに結合したシステインについても pK_a は4.5程度でpH等、周りの環境によってはプロトンがある可能性も十分にあることが示唆された。これらの結果から、酸化と同時にプロトンが他のアミノ酸に移動している可能性が示唆された。

本発表においては他に、ヘムのプロピオン酸やその他の鉄-硫黄クラスターについても検討を行う予定である。

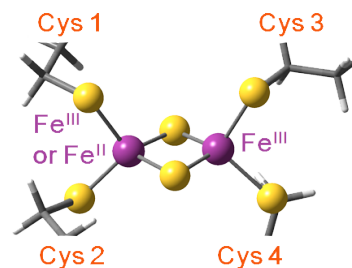


図1: [2Fe-2S]クラスターのモデル錯体

表1: [2Fe-2S]クラスターモデルにおける各システインの pK_a

| | 酸化型 | 還元型 |
|------|------|------|
| Cys1 | 2.42 | 8.29 |
| Cys2 | 1.11 | 7.50 |
| Cys3 | 2.24 | 4.57 |
| Cys4 | 2.11 | 4.52 |

分極ポテンシャルによる核酸の相互作用エネルギーの再現性

○金城学院大 中川節子

naka@kinjo-u.ac.jp

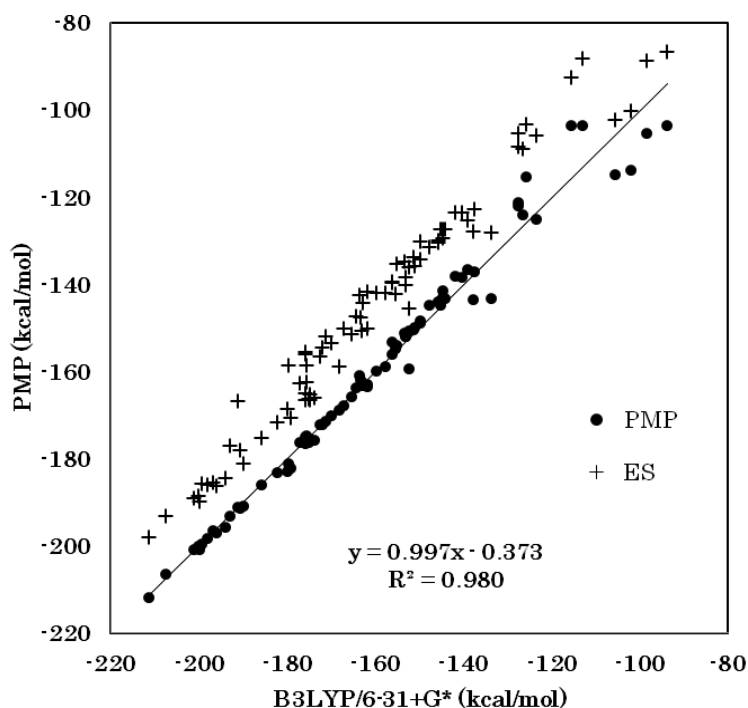
〔序〕近年、生体システムのような不均質な混合系の分子シミュレーションでは、分極項を含むポテンシャルを使用する必要性があると考えられるようになってきた。生体システムの動的構造を理論的に解明するためには、分極モデルポテンシャル (PMP) の開発が望まれる。本研究では、分極一電子ポテンシャル (POP) 最適化法^{1,4}を用い、巨大分子である核酸を具体的な対象として PMP パラメータを決定した。決定したパラメータが、量子化学計算より求めた相互作用エネルギーをどの程度再現するかを検討した。

〔方法〕三つのヌクレオチドを含むモデル分子 (pGpGpG と pCpCpC) を用い、PMP パラメータの決定をおこなった。モデル分子の構造は、タンパク質データバンク (1ZFI) より得たもので、H 原子を最適化した。PMP 関数は、静電 (ES)、レナード・ジョーンズ (VDW)、分極 (PL) 項よりなる。ES 項は、ESP 最適化法で、PL 項は POP 最適化法で各パラメータを求めた。VDW 項は、ペアポテンシャルで使用されてきた値を基本的に用いた。参照とする分子の量子化学 (QM) 計算には、B3LYP/6-31+G*を使用した。

〔結果・考察〕生体内では、リン酸基を含むヌクレオチドはマイナスにイオン化しており、しばしば、カウンターイオンとして Na⁺ が近接している。Na⁺ 近接部分はかなり分極が誘導されると推定される。図には、pCpCpC 分子表面に Na⁺ が近接した場合の相互作用エネルギーをプロットした。9 kcal/mol 以上の差が出るポイントは7か所あるが、PMP が QM 計算をよく再現しているのが分かる。図には、静電項のエネルギー (ES) も示した。この系では、静電エネルギーに分極エネルギーを加えることではじめて、QM の結果を再現することがわかる。また、QM との差が大きいと認められた箇所は、いずれも ES でのバラツキが大きく、ESP 最適化で求めた点電荷に原因があると推定される。

〔参考文献〕

1. S. Nakagawa and N. Kosugi, Chem. Phys. Letters, 210, 180-186 (1993).
2. S. Nakagawa, J. Phys. Chem. A, 104, 5281-5290 (2000).
3. S. Nakagawa, J. Comput. Chem., 1538-1550 (2007).
4. S. Nakagawa, P. Mark, H. Ågren, J. Chem. Theory Comput., 28, 1947-1959 (2007).



π スタック分子ダイオード○辻 雄太¹, Satykov Aleksandar², 吉澤 一成^{1,2}¹九大先導研, ²ICNER

yuta@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

【緒言】

π スタック系の電気伝導物性は DNA や有機伝導体などの系において幅広く調べられている。最近では単一分子レベルでの π スタック系の電気伝導計測が可能となっている[1]。単一分子レベルでの電気伝導物性を明らかにすることは、単一分子デバイスの実現のために非常に重要である。これまでに有機エレクトロニクス分野において、電荷移動錯体や多環芳香族炭化水素などの π スタック系の電気伝導物性が数多く調べられている。特に、電荷移動錯体における電気伝導物性に関しては、分子性金属や有機超伝導体などの興味深い物性が報告されている。本研究では、図 1 に示すようなヒドロキノン（ドナー）とベンゾキノン（アクセプター）からなる電荷移動錯体であるキンヒドロンのシクロファン型分子[2]について、 π スタック方向の電子輸送物性を非平衡 Green 関数法によって調べた。

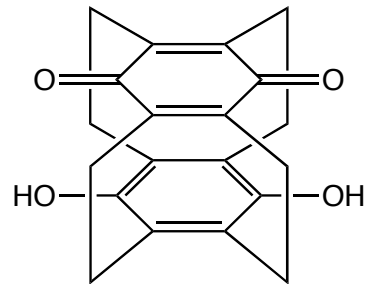


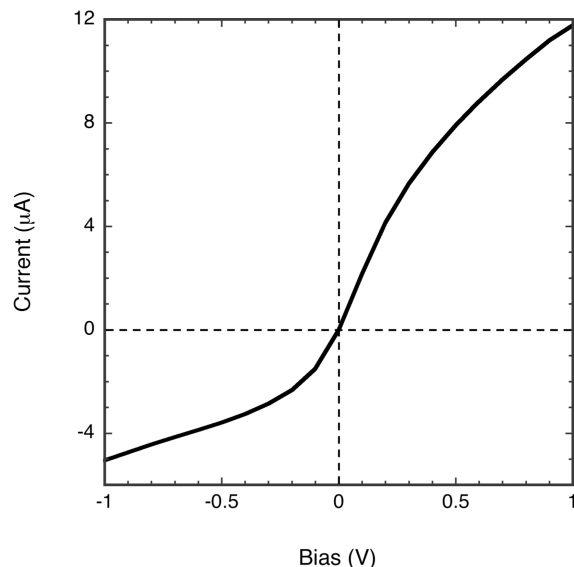
図 1. シクロファン型キンヒドロ分子。

【計算方法】

シクロファン型キンヒドロ分子の構造を B3PW91/6-31+G**レベルで最適化した。得られた最適化構造を用いて密度汎関数法 (PBE/DZP) レベルの非平衡グリーン関数法による第一原理電気伝導計算を行い、透過スペクトルおよび電流—電圧特性を計算した。構造最適化には Gaussian 09 プログラム、第一原理電気伝導計算には ATK 10.8 プログラムをそれぞれ用いた。

【結果および考察】

図 2 にキンヒドロ分子の π スタック方向の電流—電圧特性を示す。キンヒドロ分子の π スタック方向の伝導において整流特性が得られることが明らかとなった[3]。整流比は 0.8 V において 2.37 であった。分子軌道に基づいた伝導性の解析を行ったところ、キンヒドロンの LUMO の電場に対する非対称的な挙動が整流作用の起源であることが明らかとなった。 π スタック系の整流特性を単一分子レベルで示したのは本研究が初めてであり、今後の高機能な単一分子デバイスの設計において大変有用な知見を与える。

図 2. π スタック方向の電流—電圧特性。

【参考文献】

- [1] Kiguchi, M.; Takahashi, T.; Takahashi, Y.; Yamauchi, Y.; Murase, T.; Fujita, M.; Tada, T.; Watanabe, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5708.
 [2] Staab, H. A.; Schwendemann, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 374.
 [3] Tsuji, Y.; Satykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2575.