

電子状態計算に基づく分子類似性解析とその応用

○杉本 学, 岩根 陵

熊本大院自然科学

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

目的に合致した機能を分子材料で実現するには、必要な特性を持つ分子を発見ないしは創造する必要がある。それには、全く新しい原子の組み合わせを探索するか、有望な既知化合物あるいはそれらの新しい組み合わせを探索することが必要である。何れにしても、分子開発の出発点は「分子を探索すること」であり、そのための有用な技術開発が望まれる。

電子状態理論の進展と計算機性能の大幅な向上のため、現在、電子状態理論の応用によって様々な物性・反応性を解析することが可能である。このため「大規模かつ高精度な電子状態計算ができれば、分子設計は可能である」という主張がなされるに至っているが、現実はどうであろうか？確かに化学現象の解析は大きく進展し、様々な分子設計の指針が提案されるに至っているが、これは分子設計そのものではない。求められるのは「具体的な分子を設計すること」である。電子状態計算を実行するには分子をインプットとして指定する必要があるため、それによって分子を設計することはできない。できることは、計算者が検討に値する有望な分子を複数個提案し、電子状態計算で最も有望な分子を選び出すことである。やはりここでも、計算で検討すべき「分子を探索すること」が出発点となる。つまり、優れた電子状態理論を有効に活用するためにも、分子探索が大変重要となる。

以上の観点から、我々は「分子探索技術」は極めて重要な研究課題と認識し、その手法の開発を行っている。本講演では、その一つとして行っている類似分子の探索手法の開発とその応用について報告する。ここでは、電子状態計算で得られる数値を分子を表現する「記述子」とみなし、それに基づいて分子の類似性を数値的に評価することとした。

実際の応用例として、(1) ある分子群 (図1) の中から電子的に類似した分子を電子状態計算によって探索すること、(2) 様々な動物に含まれるカロテノイドの電子状態的類似性と動物の分類との相関を調べることで、この2つの応用を試みたので報告する。

(1) ではカロテノイドの一種であるルテインAを参照分子とし、これに対する他の分子の電子的類似度を評価した。その結果、同じカロテノイドに分類できる分子の類似度が70%以上と評価された。これは電子状態的特徴だけで分子の類似性を識別できることを示している。

(2) については、海洋細菌、二枚貝、魚類に含まれる30種類のカロテノイドに注目し、相互の類似度を評価した。得られた類似度に基づく順位付けを行ったところ、分子の分類と動物種の分類がよく対応した。これは、カロテノイドの電子レベルの特徴が種の違いに対応づけられることを示唆している点でも興味深い。

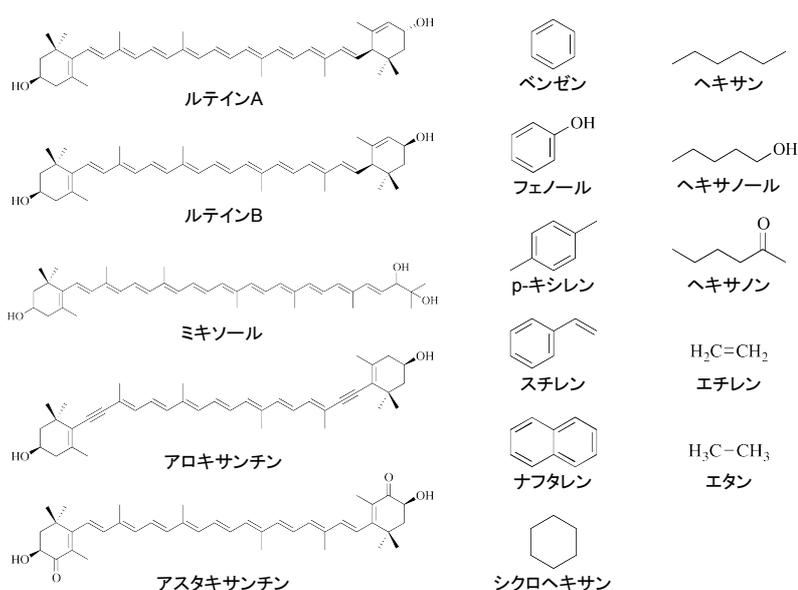


図1. 電子状態による類似性探索の有用性を検証するために検討した分子群

スピン-軌道相互作用を考慮したルテニウム錯体吸収スペクトルの摂動計算

○三嶋 謙二¹, 木下 卓巳¹, 林 倫年², 瀬川 浩司¹, 山下 晃一³, Sheng Hsien Lin⁴¹東大先端研, ²台湾大学擬態中心, ³東大院工, ⁴National Chiao Tung University

erdao@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】光電変換効率 10%を超える有機色素増感型太陽電池の実現が、1991年に Grätzel ら¹によって初めて報告されて以来、変換効率向上を目的とした実験的・理論的研究が世界規模で盛んに行われている。特に、光電変換効率向上を目的として、近赤外領域の長波長太陽光を十分に吸収する、ルテニウム錯体光増感色素の開発が急務である。例えば、最近、瀬川らは、光電変換効率 11.4%、~740nm に吸収ピークを持つ、ルテニウムホスフィン錯体(DX)タンデム型太陽電池の開発に成功した²。そのような分子の物性を理論的に考察するためには、長波長領域での吸収スペクトルを理論的に精度よく再現することが前提となるが、通常吸収スペクトルの理論計算では、スピン-軌道相互作用が考慮されないため、実験結果とは全く一致しない。本発表では、スピン-軌道相互作用を摂動として考慮した、時間依存型密度汎関数法を用いることによって、重金属錯体吸収スペクトルを理論的に再現する方法について述べる。また、DX の吸収スペクトルの実験結果と理論計算との比較を行う。

【計算方法】DX の構造最適化、励起エネルギー、振動子強度の計算には、相対論的效果を含まない、密度汎関数法 B3LYP/LANL2DZ を用いた。メタノール溶媒効果を考慮するために、PCM(分極連続体モデル)を用いた。更に、スピン-軌道相互作用の影響は、以下のような一次摂動法を用いることによって、近似的に考慮した。(4d)⁶ 電子配置にあるルテニウム原子のスピン-軌道相互作用定数(1081cm⁻¹~0.13 eV)は、典型的な HOMO-LUMO 遷移エネルギーの一割程度に過ぎないので、遷移エネルギーハミルトニアンに対して、分子のスピン-軌道相互作用ハミルトニアンを、一次の摂動項として扱うことが可能である。また、スピン-軌道相互作用ハミルトニアンによって摂動を受けた分子軌道は、非摂動一重項、三重項状態の線形結合として表される。非摂動励起分子軌道間のスピン-軌道相互作用マトリクス要素は、一電子励起配置の線形結合によって近似的に表された励起状態を用いて計算した。スピン-軌道相互作用によって摂動を受けた吸収スペクトルの振動子強度と遷移エネルギーは、永年方程式を解くことによって得られる、波動関数の展開係数から計算される³。

【結果】図 2 に、実験結果と計算結果を示す。長波長帯での吸収ピーク(~1.66 eV)は、相対論

効果を考慮しない量子化学計算では全く再現できない(赤点、一重項-三重項遷移は禁制であるため、振動子強度ゼロ)。しかし、摂動計算を用いることによって、強度とピーク位置とを正確に再現することがわかる。

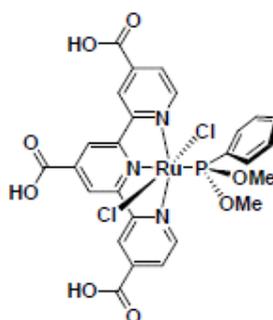


図1: DX1

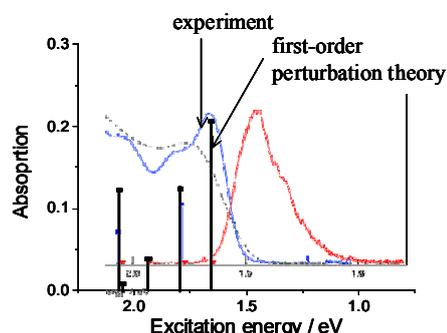


図2:メタノール溶液中における、DX1の吸収スペクトル(実験:青、赤点:三重項励起、摂動計算:黒)

[1] B. O' Regan and M. Grätzel, Nature, **353** (1991) 737.

[2] T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nat. Photonics (in press).

[3] K. Nozaki, J. Chin. Chem. Soc., **53** (2006) 101.

基底関数の軌道指数を用いた振動数依存分極率の解析接続法による光イオン化断面積の変分的計算

森田 将人¹, ○藪下 聡¹

¹慶大理工

yabusita@chem.keio.ac.jp

【序】 光イオン化の遷移モーメントは束縛状態の始状態と連続状態の終状態の間で評価される物理量であるため、通常の電子状態計算とは異なる扱いが必要である。我々は、連続状態を表現するために広がった基底関数の軌道指数 ζ を複素数にする複素基底関数法¹⁾を用いて解析接続された振動数依存分極率 $\alpha^-(\zeta, \omega)$ を、各光子エネルギー ω で ζ に対して最適化すると、連続状態の情報が効率良く抽出できることを示してきた²⁾。本研究ではさらに、 $\alpha^-(\zeta; \omega)$ が解析的に振る舞う ζ の領域において、その実部、虚部 α_r, α_i ともに $\zeta = \zeta_r + i\zeta_i$ の2変数 ζ_r, ζ_i に関するLaplace方程式を満たすことを用いた新たな理論的手法を示す。本手法は、 $\alpha^-(\zeta; \omega)$ の解析性を活かした方法であるため、幅の狭い共鳴ピークに対してStieltjesモーメント法などが持つ欠点を解消する。

【理論・計算方法】 単純な水素原子の $1s + \hbar\omega \rightarrow kp$ の問題を例に説明する。終状態 kp を近似的に表現するために複素数 ζ の軌道指数を持つ2p-cSTOを用いると、原子単位系で、

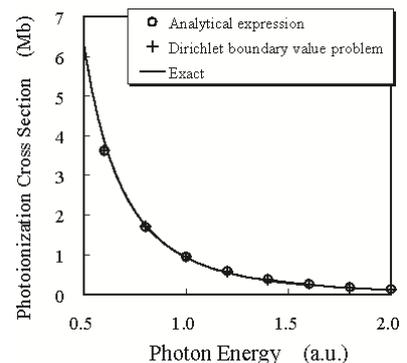
$$\alpha^-(\zeta, \omega) = \frac{(1s | \mu | kp)(kp | \mu | 1s)}{E_{kp}(\zeta) - E_{1s} - \omega} = \frac{2^6 \zeta^5}{(1 + \zeta)^8 (\zeta^2/2 - \zeta/2 + 1/2 - \omega)} \quad (1)$$

つまりこの $\alpha^-(\zeta, \omega)$ は、実軸上の $\zeta = -1, \zeta = (1 \pm \sqrt{8\omega - 3})/2$ に、それぞれ遷移モーメント、 $E_{kp}(\zeta) - E_{1s} = \omega$ に由来する極を持つ²⁾。また $|\zeta| \rightarrow \infty$ に対して $\alpha^-(\zeta, \omega) \rightarrow 0$ 。以下 ζ_r, ζ_i を x, y と表記する。 α_r, α_i は第4象限において解析関数で、Cauchy-Riemannの関係式を満たすので、 α_r, α_i のそれぞれ（以下単に α と代表させる）は、調和関数で x, y に対する2次元Laplace方程式を満たす。3次元の静電場の場合と同様、第4象限内部の $\alpha(x, y)$ は、いわゆるDirichlet境界条件の解として、境界値（表面双極子） $\alpha(x, 0) = f_\omega(x), \alpha(0, y) = g_\omega(y), \alpha(x, -\infty) = 0, \alpha(\infty, y) = 0 (x > 0, y < 0)$ が、2D Laplace方程式のGreen関数により伝搬する形式で表現される。

$$\alpha(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty f_\omega(\xi) \left\{ -\frac{y}{y^2 + (\xi - x)^2} + \frac{y}{y^2 + (\xi + x)^2} \right\} d\xi + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^0 g_\omega(\eta) \left\{ \frac{x}{x^2 + (\eta - y)^2} - \frac{x}{x^2 + (\eta + y)^2} \right\} d\eta. \quad (2)$$

具体的には軌道指数を x, y 軸上で動かし、各軌道指数の値に対する境界値 $\alpha(x, 0) = f_\omega(x), \alpha(0, y) = g_\omega(y)$ を多項式にフィットし、 α_i の停留値から $\sigma(\omega)$ を求める。(1)式から分かるように、実数軌道指数を用いると分極率は実数値しか取らないが、1位の極を持つため、 $f_\omega(x)$ には、 x 軸上での $\alpha^-(\zeta; \omega)$ の特異点の位置と留数の情報だけが含まれる。以上の手法をDirichlet境界条件法よぶが、 $\alpha(0, y) = g_\omega(y)$ の計算のために、純虚数の軌道指数を用いた計算結果も必要である。そこで電子状態計算は実数基底関数だけに制限し、上記の方法と同様に、分極率の実軸上の極における振る舞いを反映させた数値的解析接続法の計算手法も開発した。

【結果及び考察】 水素原子のDirichlet境界条件法による断面積と正確な値を図1の+と実線で比較した。+は、(1)式の $\alpha^-(\zeta, \omega)$ の鞍点での虚数部の値である○と、誤差0.05%以下で重なった。同様に数値的解析接続法の誤差は0.25%以下であった。Heの自動イオン化でも良好な結果を得た。文献、1) T.N. Rescigno *et al. Phys. Rev. A* 32, 2134 (1985); 2) M. Morita *et al. J. Comp. Chem.* 29, 2317 (2008).



2L04

Ln(COT)₂⁻ 錯体 (Ln=La~Lu) の電子状態に関する理論的研究

○中條 恵理華¹, 増田 友秀¹, 藪下 聡¹

¹慶大院理工

nakajoe@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】ランタノイド原子とシクロオクタテトラエン (COT=1,3,5,7-cyclooctatetraene) が交互に配列する Ln-COT 錯体は、磁氣的・光学的性質を示す新規機能性材料として応用が期待されている。中でも Ln(COT)₂ は最も単純なサンドイッチ型錯体であり、負イオン化された Ln(COT)₂ は Ln=Eu, Yb を除いて共通の形式電荷 Ln³⁺(COT₂)₂ を取る。Ln(COT)₂ に関する光電子分光実験によると、Ln が La から Lu にかけて変化するにつれ、HOMO は強く不安定化する一方、n-HOMO はわずかに安定化することが分かっている^[1]。本錯体はイオン結合性の強い化合物であるため、このような軌道エネルギーの変化の違いを理解するためには軌道間相互作用のみならず静電的な効果も考慮する必要がある^[2]。本研究では点電荷モデルを用いた計算を行うことで、軌道エネルギーに対する静電的効果を評価した^[3]。また Ln の種類と錯体の構造パラメータは連動して変化するため、これらを仮想的に独立なもののみならず変化させることで、軌道エネルギーの電子構造依存性と幾何構造依存性を別個に評価した。

【計算方法】LnにはDolgらの4f core ECPと(7s6p5d)/[5s4p3d] 基底関数^[4]を、COTの基底関数には6-31+G(d)を用いてHF法による計算を行い、脱離エネルギーはKoopmansの定理を用いて決定した。

【結果】光電子分光実験で得られた脱離エネルギーの変化の傾向は、HF法を用いた計算からも再現された(図1)。HOMOとn-HOMOに相当するHF軌道の概形を見ると、前者はCOT上の軌道のみから成るのに対し、後者ではCOT上の軌道とLnの5d軌道が同位相で重なり合い(図2)、若干の共有結合性に寄与している。また本錯体の最適化構造は、LaからLuにかけて価電子軌道である5s・5p軌道が縮小化するため(Ln収縮)、Ln-COT間の距離は0.25 Å程度短縮した。HOMOの不安定化は錯体の縮小化に伴い軌道が節面に接近し、運動エネルギーが増加することに起因する。一方 n-HOMOの安定化は錯体中心のLn核に軌道が接近することによる、静電的な安定化に起因する。n-HOMOに関しては、錯体が縮小化するとCOT上のe_{2g} π軌道と5d軌道との相互作用が増大すると考えられるため、共有結合的な安定化が期待されるが、実際は空軌道である5d軌道も収縮を起こすため、これらの軌道間相互作用には顕著なLn依存性はなく、LaからLuにかけて単純に予想されるような大きな安定化は得られないことが分かった。

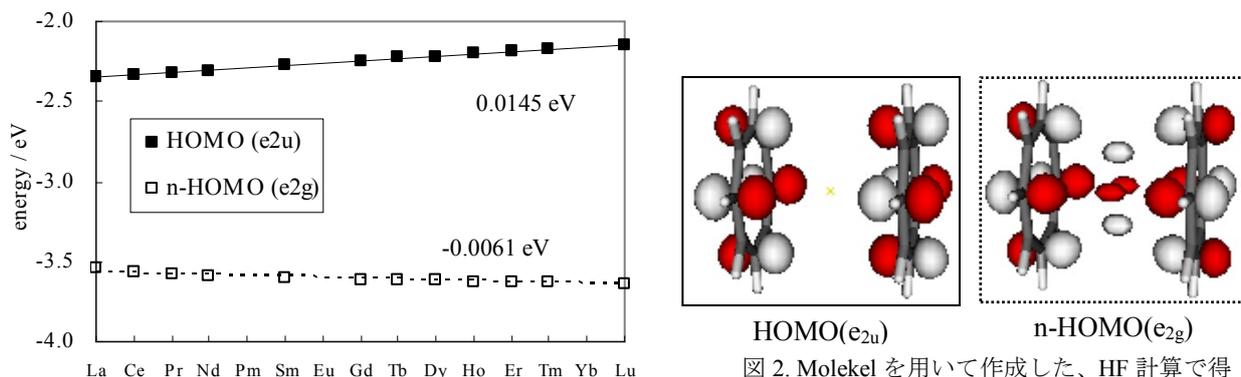


図1. HF計算により得られた各軌道のエネルギー。図中の数値はLnの原子番号に対するエネルギー変化の傾きの値を表示している。

図2. Molekelを用いて作成した、HF計算で得られたHOMOとn-HOMOの概形。

- [1] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11766 (1998).
- [2] R. Takegami, N. Hosoya, J. Suzumura, K. Yada, A. Nakajima, S. Yabushita, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 169 (2005).
- [3] R. Takegami, N. Hosoya, J. Suzumura, A. Nakajima, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2476 (2005).
- [4] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.*, **75**, 173 (1989).

2L05

ランタノイド触媒を用いる水中向山アルドール反応の機構と立体選択性

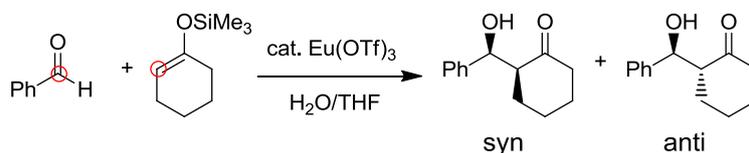
○畑中 美穂¹、前田 理²、諸熊 奎治¹

¹京大福井謙一研究セ、²北大院理

miho@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】ランタノイド(Ln)を触媒とする水中での C-C 結合生成反応は、環境負荷が低いことから、様々な種類の反応への応用が期待されているが、これまで、限られた基質でしか実現しておらず、なかでも、立体選択的な反応の報告例は、非常に少ない。

Ln は、水中で主に Ln³⁺として存在し、その電子配置は、1s²…4f^N5s²5p⁶のように、開殻 4f 電子が、閉殻な 5s5p 電子に外側から遮蔽されるため、Ln³⁺は、配位子と直接共有結合を形成しない。そのため、Ln³⁺を含む錯体は、室温条件下では構造がゆらいでおり、立体選択性の制御に、構造ゆらぎの効果を無視することはできない。そこで、本研究では、Scheme 1 の Eu³⁺を触媒とする向山アルドール反応^{1,2}を例に、以下の3点：**(1)**水中での Eu³⁺まわりの構造、配位数、**(2)**向山アルドール反応の機構、**(3)**構造ゆらぎが大きい系の *syn/anti* の生成物比をどのように求めればよいかについて議論する。



Scheme 1. Ln 触媒を用いる向山アルドール反応

【計算方法】はじめに、人工力誘起反応(AFIR)法を用いた反応経路探索を行った。この段階では、近似的に反応経路を探索するため、計算コストの低い方法を採用する。B3LYP 法を用い、Eu³⁺には 4f 電子を内殻に含めた相対論的 ECP(RECP)及びその基底関数(7s6p5d)/[2s1p1d]を、他の原子には 6-31G を用いた。溶媒と効果は PCM 法(水)で考慮した。次に、得られた近似反応経路を用いて、中間体や遷移状態の構造を最適化した。ここでは、B3LYP-D 法を用い、Eu³⁺には RECP 基底関数(7s6p5d)/[5s4p3d]を、他には 6-31+G*を用いた。最後に、B3LYP-D3 法で一点計算を行った。基底関数には、Eu³⁺には RECP 基底関数(8s7p6d)/[6s5p4d]を、他の原子には cc-pVTZ を用いた。

【結果と考察】**(1)** まず、Eu³⁺にいくつか水が配位した構造に対して、さらに水一分子が配位する際に必要な反応障壁と生成物のエネルギーを比較することで、安定な配位構造を議論した。その結果、Eu³⁺に水のみが配位する場合は、8~9 配位が安定であり、基質のベンズアルデヒドが Eu³⁺に配位する場合は、水 8 分子とアルデヒドの合計 9 配位が最も安定であることが分かった。**(2)** 次に、(1)で得られた配位構造を用いて AFIR 法で反応経路を探索した。本反応の完結には、C-C 結合形成、プロトン移動、SiMe₃の脱離の 3 ステップが必要であるが、これらが段階的に起こること、プロトンの供給源は Eu³⁺周りの配位水であること、SiMe₃の脱離には配位しない水が必要であることを明らかにした。**(3)** 最後に、*syn*、*anti* 生成物の比を求める方法について議論する。ここでは、立体選択性を決める C-C 結合生成段階にのみ注目する。一般的な反応系では、*syn*、*anti* 生成物を与える遷移状態を一つずつ求め、そのエネルギー差によって *syn*、*anti* の生成物比を議論する。しかし本反応では、Eu³⁺まわりの構造ゆらぎがあるため、構造が少しずつ異なる遷移状態が、多数存在する可能性がある。そこで、配向、反応方向をランダムに決めた 437 個の初期構造から、AFIR 法によって、C-C 結合を形成する方向に人工力をかけることで、様々な構造の遷移状態を求める試みをし、実際に、*syn*、*anti* の生成物を与える遷移状態をそれぞれ 91、74 個得た。これらの遷移状態のうち、エネルギー差が 2kcal/mol 以下の 17 構造が、*syn*、*anti* の生成物比を決めるのに重要な役割を持ち、これら全ての遷移状態を考慮することで、*syn*、*anti* の生成物比の実験値¹を説明できた。

参考文献：(1) Kobayashi, S. *Synlett* **1994**, 689. (2) Dissanayake, P.; Allen, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6342.