

QM/MM 計算による変異型ジオールデヒドラターゼの解析

○土井富 一城¹, 蒲池 高志¹ 虎谷 哲夫², 吉澤 一成¹¹九大先導研, ²岡山大工

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

【緒言】ジオールデヒドラターゼ (DD)はアデノシルコバラミン由来の酵素であり、1,2-ジオールを相当するアルデヒドへと変換する反応を触媒する。この酵素は本来の基質ではないグリセロール(GOL)の脱水反応を触媒する際に、不活性化されやすいことが知られている。最近、GOL が結合した DD の結晶構造が報告された(図 1)[1]。GOL が結合した構造では本来の基質である 1,2-プロパンジオールの場合と違い、GOL の 3 個目の水酸基が Gln336 と Ser301 の近傍に存在し、Ser301 と水素結合するが、Gln336 とは水素結合していない。山西らはこれらの残基が反応に与える影響を検討するために酵素に変異を導入し Gln336Ala、Ser301Ala 変異型を作製し、野生型よりも不活性化しにくいと報告した[1]。本研究では野生型が不活性化する原因と変異型が野生型よりも不活性化しにくい原因について QM/MM 法を用いて検討した。

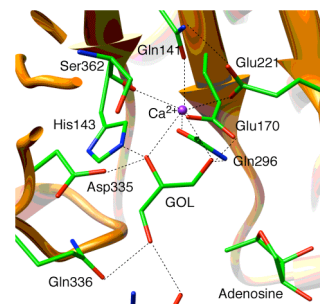


図 1. 活性中心近傍の構造

【計算方法】本計算の QM 領域を図 1 に示す。QM/MM 計算のインターフェイスとして ChemShell プログラムを用いた。QM 計算は TURBOMOLE プログラムを用いて B3LYP 法で計算を行い、基底関数は SV(P)を適用した。MM 計算は DL_POLY プログラムで行い、力場パラメータは CHARMm を適用した。QM/MM の境界領域は原子の電荷を 0 とする L2 法を適用した。

【結果】図 2 に示すのは脱水反応と不活性化に寄与する副反応の反応機構である[3]。GOL の脱水反応では水酸基転移反応(脱水反応)と水素移動反応(副反応)が競争的に進行する。GOL が DD に結合した構造がふたつ存在すること(GS、GR) [2]が知られており、GR 構造は脱水反応のみが起き、GS 構造では不活性化が進行しやすい。野生型の GS と GR 構造それぞれにおける水酸基転移反応と水素移動反応の活性化エネルギーを図 3 に示す。それらのエネルギー差は GS、GR 構造でそれぞれ 11.2、15.6 kcal/mol である。GS 構造ではそのエネルギー差が小さいため、水素移動反応が進行しやすく、不活性化しやすいことが明らかにされた[3]。また、変異を導入すると水素移動反応と水酸基転移反応の活性化エネルギーの差は変化しないが、基質の結合構造に違いが確認された。例えば、Gln336Ala 変異型では不活性化しにくい GR 構造を取りやすくなり、不活性化が抑制される。当日はこれまでに得られた知見を基に野生型が不活性化する原因と変異型が野生型よりも不活性化しにくい理由について議論する。

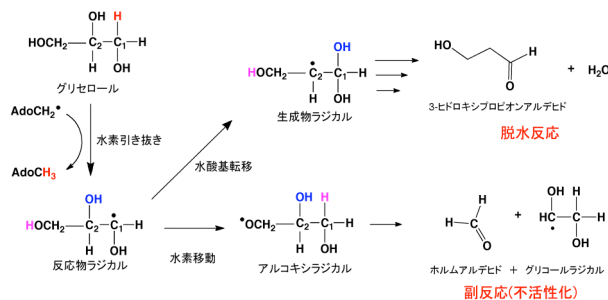


図 2. 脱水反応(上)と副反応(下)の機構

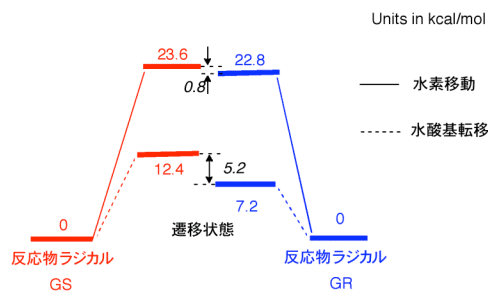


図 3. 不活性化と基質結合構造の関係

[1] Yamanishi, *et al.* *FEBS J.* **2012**, 279, 793.[2] Bachovchin, W. W.; Eagar, J. R. G.; Moore, K. W.; Richards, J. H. *Biochemistry* **1977**, 16, 1082.[3] Doitomi, K.; Kamachi, T.; Toraya, T.; Yoshizawa, K. *Biochemistry* **2012**, 51, 9202.

【序】近赤外高強度パルスを原子・分子に照射すると、電子のトンネルイオン化・再衝突過程を経て、高次高調波発生(HHG)が起こる。HHGは分子の構造や電子ダイナミクスの情報を含んでおり、化学反応における電子の動きを追跡する有力なツールである^[1]。近年HHGにおけるsingle-active-electron近似を超えた多軌道描像の重要性が指摘され、注目を集めている^[2]。しかしその電子ダイナミクスの詳細はわかっておらず、HHGの特性を実験的に十分に引き出すためには理論的な解明が必須である^{[1],[2]}。多軌道を介した電子相関を含む複雑な多電子ダイナミクスを記述するために、本研究では多配置時間依存Hartree-Fock(MCTDHF)法^[3]を用いた。これにより電子相関を含んだ分子軌道を通してHHGへ至る多電子ダイナミクスを計算した。

【理論】MCTDHF法は電子波動関数 $\Phi(t)$ を時間依存分子軌道のスレーター行列式 $\Phi_I(t)$ で

$$\Phi(t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(t)$$

と表す。ここで $C_I(t)$ はCI係数である。これを時間依存変分原理に代入することで $C_I(t)$ と分子軌道をそれぞれ時間発展させ効率よくダイナミクスを計算できる。

このMCTDHF法によって得られた誘起双極子モーメント $\Delta d(t)$ をフーリエ変換してHHGスペクトルを求める。このとき分子軌道を自然軌道に変換することで、双極子モーメントの期待値 $d(t)$ は自然軌道 j の占有数 $n_j(t)$ を用いて

$$d(t) = \langle \Phi(t) | \hat{d} | \Phi(t) \rangle = \sum_j n_j(t) \langle j(t) | \hat{d} | j(t) \rangle$$

と分解され軌道ごとのスペクトルを求めることができる。さらにどの軌道からトンネルイオン化し再衝突するかを見積もるために初期状態の軌道 $|j_0\rangle$ に射影すると次式が得られる。

$$d(t) \approx \sum_j \sum_{j'} n_{j'}(t) \text{Re}[\langle j_0 | \hat{d} | j'(t) \rangle \langle j'(t) | j_0 \rangle]$$

右辺の各項は軌道 j_0 から電場との相互作用により連続状態を含む $j'(t)$ へ時間発展し、HHG過程により j_0 へ戻る成分と解釈できる。

【結果と考察】以上の議論をLiH分子(基底配置： $1\sigma^2 2\sigma^2$)に適用し解析した。計算には3軌道($1\sigma, 2\sigma, 3\sigma$)9配置を用いた。レーザー電場は波長1,520 nm、最大光強度 $3.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 、分子軸偏光の2サイクルパルスを仮定している。

図1に $j_0 \rightarrow j(t) \rightarrow j_0$ という経路を表す $n_j(t) \text{Re}[\langle j_0 | \hat{d} | j(t) \rangle \langle j(t) | j_0 \rangle]$ から得られるスペクトルを示す。高次高調波の特徴である奇数次のピークに加えて、異核二原子分子特有の偶数次のピークも見られる。この図から、基底配置のHOMOである 2σ 軌道が支配的であると同時に、今の場合、他の軌道のHHGへの寄与が1%以下であることがわかる。また、違う時間発展軌道を経由する $j_0 \rightarrow j'(t) \rightarrow j_0$ ($j' \neq j$)成分の影響はさらに小さいことを見出した。

[1] H. J. Wörner et al., *Nature* **466**, 604 (2010)

[2] O. Smirnova et al., *Nature* **460**, 972 (2009) [3] T. Kato and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **128**, 184102 (2008)

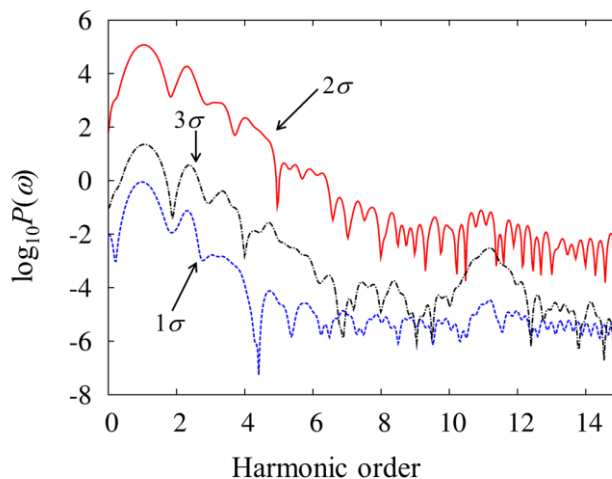


図1： $j_0 \rightarrow j(t) \rightarrow j_0$ 成分のフーリエ変換のパワースペクトル $P(\omega)$ の常用対数プロット。それぞれ $j=1\sigma$ (青色点線)、 $j=2\sigma$ (赤色実線)、 $j=3\sigma$ (黒色破線)。 2σ 軌道が支配的である。他の軌道の寄与も見られる。

フェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素の電気伝導性に関する理論研究

○木下啓二, 川上貴資, 伊藤章, 吉村翔平,

北河康隆, 山中秀介, 奥村光隆

阪大院理

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

多環芳香族炭化水素を用いた分子デバイスの電気伝導性、光吸収などの特性において、非局在化した π 電子は重要な役割を担っており、化学修飾によりこれらの特性が制御できると期待されている。特に、電気伝導性が敏感に変化することを利用した分子デバイスの特性制御は盛んに研究されており、榎らはグラフェンへの酸素吸着による電気伝導性の制御に関して報告している[1]。分子素子を実現する上で、分子の量子輸送やその制御に関する機構を解明することは非常に重要である。

これまでの我々の研究では小さなモデル分子を用いることで、芳香族炭化水素への三重項酸素分子の吸着可能性や電子状態への影響を探ってきた。その結果、閉殻構造(ピレン)に対する吸着可能性は低く、開殻構造(フェナレニル)に対しては比較的容易に吸着することが明らかとなった。今回はこの結果を踏まえて、フェナレニル骨格を持つゼトレン分子への三重項酸素の吸着特性を調べた。また、吸着の前後で金電極に接続した際のゼトレン分子 (Fig. 1.) の電気伝導度がどのように変化するかを調べた。グリーン関数法を用いた電気伝導度には多くの先行研究があるが、我々のグループではこれを開殻系へと拡張し各種開殻系への適用をしてきた[2]。本研究ではこれを用いて酸素吸着状態の伝導度を評価した(Fig. 2.)。

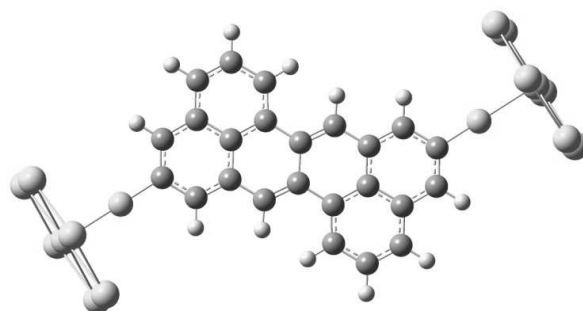


Fig.1. S 原子により金電極へ接続したゼトレン分子。

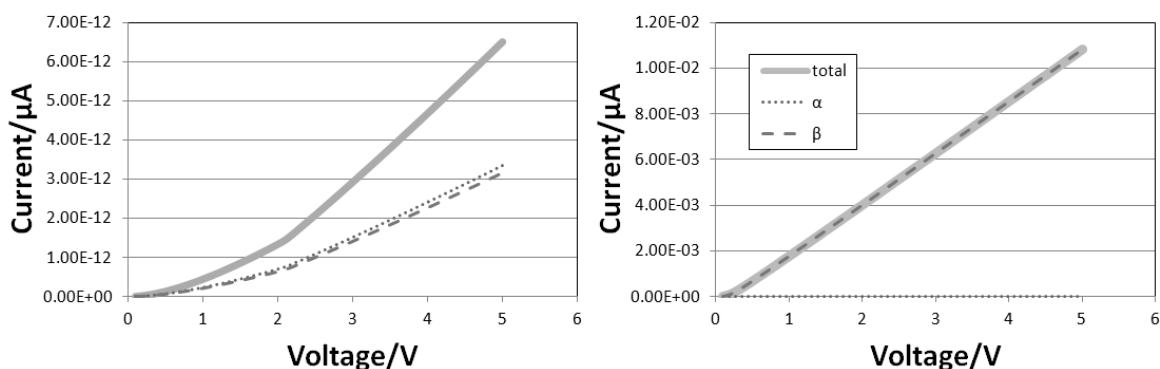


Fig. 2. ゼトレンの I-V 特性。(左) 酸素吸着前。(右) 酸素吸着後。

参考文献

[1] Y. Sato, K. Takai, T. Enoki, *Nano Lett.* **11** (2011) 3468.[2] Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84** (2011) 366.

密度汎関数法による環状シロキサン化合物の
励起エネルギーに対する水溶媒および置換基効果の研究

篠原 大明、○工藤 貴子

群馬大院理工

tkudo@gunma-u.ac.jp

【緒言】

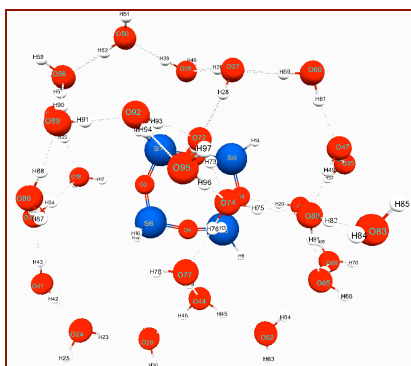
環状・かご状シロキサン化合物は一般には水に難溶で、水溶媒中での挙動は殆ど知られていない。また、紫外/可視領域に吸収を持たないため、実験的に扱いにくく光化学についての研究もあまりなされていない。本研究では、環状シロキサンの一種であるシクロテトラシロキサン、 $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ 、 (D_4) を対象として、これらの化合物の水溶媒中での光化学的挙動を明らかにすることを目的とする。まず少数の水分子との水和構造とそれらの構造における最低励起一重項エネルギーについて DFT 計算を行った。次に、ケイ素上の置換基を水素から様々なものに変えて、 D_4 の構造や励起エネルギーに及ぼす影響、更に溶媒と置換基との相互作用について詳細に研究した。

【計算方法】

本研究では、 D_4 の構造最適化および基準振動解析を B3LYP/DZP+diffuse 関数レベルで行った。また水溶液中での挙動を記述するため、対象分子を囲む広範囲の溶媒効果を PCM 法で考慮した。環状シロキサンと水素結合などで相互作用する極近傍の水分子は、実際に水分子を作用させた。電子励起エネルギーは構造最適化と同様の基底関数を用いて汎関数を CAM-B3LYP に変えた TDDFT 計算により求めた。プログラムは GAMESS を用いた。

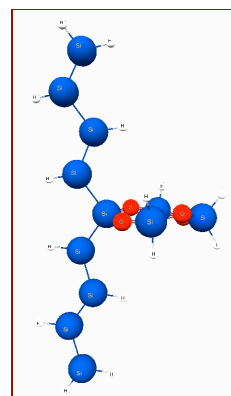
【結果】

まず H 置換 D_4 、 $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ 、の周囲に少数の水分子を一個から始めて次第に増やして作用させ、その水和構造と S_1 励起エネルギーを求めた。左図は D_4 が近傍の 27 個の水分子と相互作用している様子である。水分子は骨格ケイ素とは直接相互作用せず 4 個の酸素と相互作用し、更に水分子同士が水素結合でネットワークを形成する。また、 S_1 励起はほぼ D_4 骨格に偏在した HOMO-LUMO 遷移が中心であるが、水分子の増加に伴いこれらフロンティア軌道への水分子の関与が増し、励起エネルギーはわずかに短波長シフトしていくことが判明した。また、励起エネルギーは長距離補



正汎関数の使用により著しく増大する。

次に、H 以外の置換基の構造と励起エネルギーに及ぼす効果を調べた。右図に H 置換 D_4 の 2 つの水素を不飽和テトラシル基、 Si_4H_5 、に置換した分子の構造を示す。これはシロキサン骨格のケイ素一つを介して 2 つの鎖状置換基が連結した環状シロキサン特有の構造で、その共役効果で S_1 励起エネルギーは大きく長波長シフトする。他の炭素類縁体や飽和のテトラシル基などの鎖状置換基でも同様な傾向が見られた。しかし、これに水分子が作用すると共役効果が低下して励起エネルギーは増大する。これら鎖状置換基以外にも、アルカリ金属やハロゲン、シル基、アミノ基など様々な置換基の D_4 の S_1 励起エネルギーに及ぼす効果や水分子との相互作用についても検討し、置換基の種類による一定の傾向を見出した。



○大野公一

東北大院理・量子化学探索研究所

ohnok@m.tohoku.ac.jp

序 ポテンシャル表面上の化学構造（平衡構造 EQ, 遷移構造 TS）を量子化学計算に基づいて調べあげることが5原子以上では不可能であった[1]が、ポテンシャルの非調和下方歪(ADD)を利用することでこれを可能とし[2]、これまでに自動探索プログラム GRRM[3, 4]及び並列アルゴリズムを搭載した GRRM11[5]を開発してきた。本発表では、従来 node 内に限定されていた並列化を node 間に拡張する超並列 GRRM プログラム NeoGRRM の開発状況について報告する。GRRM プログラムでは、多原子系のポテンシャルエネルギー超曲面上の一点の電子状態計算を多数回繰り返す。一点計算としては必ずしも大規模計算でなくとも計算回数が膨大となるため、GRRM プログラムによる計算は一般に全体として大規模なものとなる。自動探索の途中において個々の電子状態計算は独立であるから、本質的に GRRM 法は超並列計算機に適している。しかしながら、計算の実行にあたっては、一点計算の結果を解析し、それまでの計算結果を参照しつつ、次の一点計算をどう行うかを判定して進行するため、効率的に計算機を利用するよう、全体の JOB 管理に特別な工夫が必要となる。

<GRRM プログラム> 化学反応経路自動探索プログラム GRRM は、平衡構造 EQ の周囲の反応経路の自動探索（1点周り探索）を繰り返して EQ, TS, IRC 及び解離経路(DC)を芋づる式に探索する自動解析プログラムであり、1点周り探索を順次繰り返す（非並列）GRRM1.22 と、1 node 内で1点周り探索を複数同時に行う（並列）GRRM11 がリリースされている。

<NeoGRRM プログラム> NeoGRRM では、複数の node を利用して GRRM11 による並列探索（超並列探索）を行う。このため、以下の3点への対応が必要である。

- (1)各 node で行う探索が node 間で重複しないよう全体の探索を合理的に管理する。
- (2)探索に要する計算時間と比べて node 間のデータ通信時間をできるだけ短縮する。
- (3)多数の node で別々に探索した結果を統合する。

node 間の情報の記録・参照を login せずにできるクラスター計算機を対象を絞り、JOB の投入は rlogin で行う方式を採用した。通常の GRRM11 による node 内並列 JOB をメイン JOB として投入し、GRRM11 による1点周り探索をサブ JOB として投入して空いているコアを有効に活用するようにした。1点周りのサブ JOB は、探索された EQ リスト中1点周り未探索の EQ のうち最低エネルギーのものについて行うようにし、1点周り探索を行った EQ を Done リストに記録して、以降重複して1点周り探索が行われないようにした。

図1に示したように、コアの利用率は、NeoGRRM の投入後急速に立ち上がり、高い利用率が続いた後、1点周り未探索の EQ が減少すると利用率が低下する。5原子系(BCNOS)の全面探索について、2 core の計算機で6カ月以上かかったものが、16 core/node の4 node 計算システムで NeoGRRM 法を用いた場合は5日程度で終了した。この結果から、NeoGRRM 法により、マルチノード環境でも GRRM11 プログラムを効果的に利用できることがわかった。

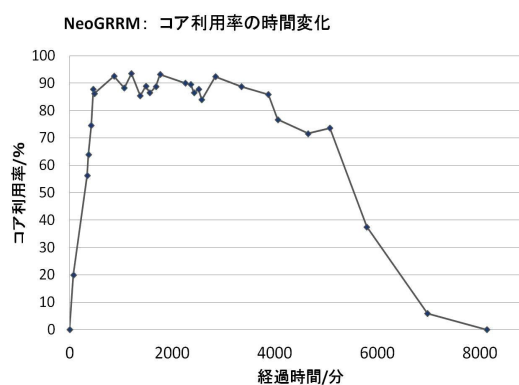


図1. NeoGRRM コア利用率の経時変化

[1] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 1999, Wiley.

[2] Ohno, K.; Maeda, S. Chem. Phys. Lett. 2004, 384, 277.

[3] Maeda, S.; Ohno, K. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5742.

[4] Ohno, K.; Maeda, S. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 8933.

[5] 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第14回理論化学討論会(岡山) 2D1b (2011).

DFT+U study of Cu/CeO₂ model catalysts

Lucie Szabova^{1,2}, Oleksander Stetsovych¹, Filip Dvorak¹, Matteo Farnesi Camellone³,

Josef Myslivecek¹, Vladimir Matolin¹, Stefano Fabris³, Yoshitaka Tateyama^{2,4}

¹カレル大, ²物材機構, ³CNR DEMOCRITOS,IOM/SISSA, ⁴JST さきがけ

szabovalucie@gmail.com

Density functional theory (DFT+U) calculations were employed to investigate thermodynamic, structural and electronic properties of copper-ceria (CeO₂) surfaces and interfaces for the strong electronic correlation in ceria based systems. The model systems considered in this study are composed of i) Cu atoms supported by stoichiometric and reduced CeO₂(111) surfaces, ii) extended CeO₂(111)/Cu(111) interface and iii) thin ceria layers on Cu(111) substrate.

Calculations revealed extensive charge reorganisation at the contact of metal and oxide in all systems studied. The charge transfer in the case of Cu supported by stoichiometric ceria resulted in Cu oxidation, ceria reduction and presence of interfacial Ce³⁺ ion. Thermodynamic analysis predict that Cu adatoms on stoichiometric surfaces are more stable than on O vacancies of reduced surfaces at all temperatures and pressures relevant for catalytic applications, even in extremely reducing chemical environments. In contrast with behaviour observed for many other metal/ceria systems the Cu nanoparticles are more likely to nucleate at stoichiometric flat ceria terraces than at surface O vacancies or steps.

The charge reorganisation was observed also in the case of the extended CeO₂(111)/Cu(111) interface. The calculations predict the full reduction of the interfacial ceria trilayer. Cu nanoparticles supported by ceria are proposed to lie above a subsurface layer of Ce³⁺ ions that extends up to the perimeter of the metal/oxide interface.

The study was extended to more realistic catalytic systems composed of discontinuous ceria (CeO₂) layers on Cu(111) substrate which represent heterogeneous catalysts with notable activities in water-gas shift and CO oxidation reactions. Ultrathin ceria islands in these catalysts consist of CeO₂(111) monolayers (1 ML CeO₂(111), O-Ce-O trilayer) exhibiting CeO₂(111) surface ordering. Calculations were performed on model systems composed of 1 and 2 ML of ceria on Cu(111) substrate.

The calculation results supported by the STM experiments showed differences in strain, morphology and electronic structure of the isolated monolayer compared to the thicker layers. These are ascribed to the finite size effect as well as the metal-substrate interaction. 1ML ceria layer on Cu was predicted to have an ordered array of interfacial O vacancies and be composed of exclusively Ce³⁺ ions, while already 2ML layer has stoichiometry of CeO₂ and reveals surface composed of Ce⁴⁺ ions. These systems are thus ideal for study of molecular adsorption on ceria systems and distinguishing the effect of electronic defect (Ce³⁺ ion) from structural defect (O vacancy) on adsorption properties of catalytic ceria systems.

1P07

分子二量体間のプロトン移動における透熱ポテンシャル

○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

金沢大院・自然

yhori10@stu.kanazawa-u.ac.jp

[序]

プロトン移動反応のような化学反応の理論的取り扱いとして、ポテンシャルエネルギー曲面の作成が挙げられる。実際の計算においては、Born-Oppenheimer 近似に基づき、ある核配置に対する全電子エネルギーを計算することによって断熱ポテンシャルエネルギーが得られる。ポテンシャル曲面が得られれば、量子力学的・統計力学的な取り扱いから、散乱断面積や反応速度定数、またポテンシャル曲面上のダイナミクスから反応経路などの解析が可能となる。一方、断熱ポテンシャルとは別に透熱ポテンシャルを求めることによって化学反応全体を理解しようとする研究もなされている。断熱ポテンシャルとは違い、透熱ポテンシャルは量子化学計算からは一意的には決まらず、一般的にはある程度の近似が必要であるが、断熱表現では数値的に便利ではない電子励起状態との非断熱相互作用をあらわにポテンシャルに含めることができ、運動方程式の観点からは取り扱いが容易となる。

プロトン移動反応は、化学反応の中でも基礎的かつ重要な反応であり、多くの場合 1 次元の反応座標に沿った断熱ポテンシャル上の力学として取り扱われてきた。しかし、最近では電子がカップルしたプロトン移動反応(electron coupled proton transfer; ECPT)が有機化学における互変異性や生体反応として注目され、これらの反応機構を調べる上でも透熱ポテンシャル上での議論が重要になると考えられる。また、透熱ポテンシャルは反応前後の化学結合が明確であるため、断熱表現では見えてこないダイナミクスによる状態の変化を容易に解析できる。そこで本研究では、分子二量体のプロトン移動反応に注目し、量子化学計算によって得られる断熱ポテンシャルから透熱ポテンシャルを作成し、その詳細を解析することによって、プロトン移動反応のダイナミクスの解析を目的とする。

[計算・理論]

透熱波動関数 χ^{di} の断熱波動関数 χ^{ad} への変換は、断熱-透熱変換行列 U を用いると、 $\chi^{ad} = U\chi^{di}$ となる。断熱ポテンシャルエネルギー行列 V^{ad} は透熱ポテンシャルエネルギー行列 V^{di} を対角化することによって得られる。

$$V^{ad} = UV^{di}U^\dagger$$

今回は透熱ポテンシャルとしてプロトン移動前後の結合に対する 2 つの valence bond 配置を考え、対角要素はポテンシャルの最小付近で正確な V_{11}^{di} と V_{22}^{di} を仮定し、非対角要素を $V_{12}^{di} = V_{21}^{di}$ とした。量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル曲面を多項式フィッティングすることによって、変換行列 U および、 V_{11}^{di} , V_{22}^{di} , V_{12}^{di} を求めた。

本研究では、二量体分子として、アンモニア(N_2H_7^+)およびイミダゾール($\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_9^+$)に注目し、断熱ポテンシャルの計算には DFT を使い、汎関数を B3LYP、基底関数として Aug-CC-pVDZ を選択した。透熱ポテンシャルの詳細はポスターにて報告する。

[参考文献]

- [1] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* 94, 5884, (1990).
- [2] Y. Kim, et al, *J. Chem. Phys.*, 112, 6, (2000).

ジアリールエテン誘導体の熱的安定性と芳香族性の相関

○奥野 克樹, 重田 育照, 岸 亮平, 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6 π 電子環開閉型のフォトクロミズムを示す。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]。しかし、ジアリールエテン誘導体の熱的安定性についてはあまり研究例がなく、その制御指針も明らかになっていない。

ジアリールエテン誘導体の閉環体の熱的安定性（基底状態における開環反応の活性化エネルギー）は、開環体・閉環体におけるアリール基の芳香族性の差と関係することが示唆されている[2]。図1に示すように、両異性体の芳香族性の差が大きい場合、閉環反応による不安定化は大きく、活性化エネルギーが小さくなり、芳香族性の差が小さい場合、閉環反応による不安定化は小さく、活性化エネルギーは大きくなると考えられる。しかし、その相関は定量的には明らかになっていない。

本研究では、芳香族性の指標として、磁氣的指標であるNICS (Nuclear Independent Chemical Shift, ref.3) を用い、種々の分子の芳香族性を定量化し、活性化エネルギーとの相関を調べた。実際の計算は B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。開環体および閉環体の計算にはスピン制限法を用い、遷移状態の計算には broken-symmetry 法を用いた。NICS の計算には GIAO (Gauge Independent Atomic Orbital) 法を用いた。NICS はアリール環の中心から両面に1Å離れた点で計算値を平均し、分子全体の芳香族性の指標として、それぞれのアリール環のNICSの値を合計した値を用いた。ヘキサトリエン/シクロヘキサジエン系ではアリール環が存在しないので、NICSの値は0とした。計算した分子を図2に示す。

計算の結果、図3に示すように、活性化エネルギーとNICSの差の間には良好な直線関係が成り立つことが分かった。また、活性化エネルギーはNICSの差が大きくなるに従って低下する。これは、開環体と閉環体の芳香族性の差が熱的安定性に関係するという予測を裏付ける。詳細は当日報告する。

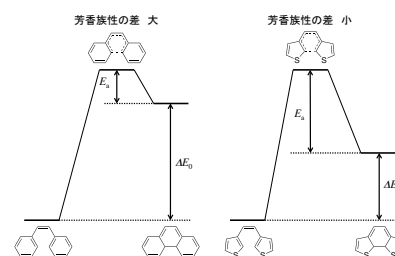
[1] M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).[2] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **53**, 6136 (1988).[3] P. von Ragué Schleyer et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317 (1996).

図1 ジアリールエテン誘導体の環開閉反応のエネルギーダイアグラム

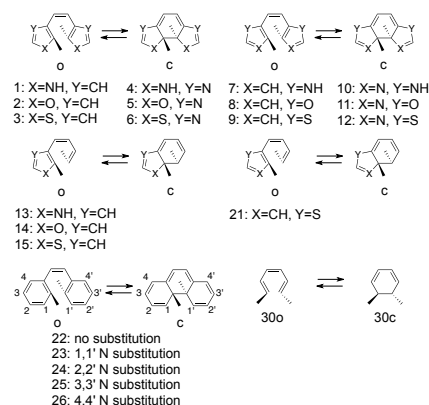


図2 計算した分子

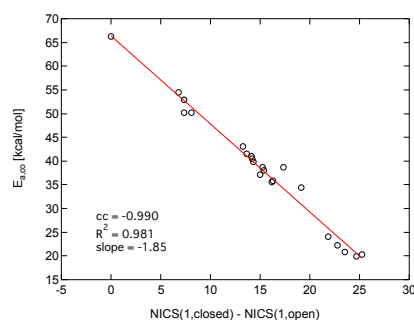


図3 閉環体と開環体のNICSの差と開環反応の活性化エネルギーの相関

Ru 錯体における内部アルキン／ビニリデン異性化反応の理論的研究

-配位子の立体的および電子的効果-

太田千裕¹, ○大塚美穂², 土田敦子², 池田洋輔³, 伊藤彰³, 武藤雄一郎⁴, 石井洋一³,
鷹野景子²

¹お茶大理, ²お茶大院人間文化創成科学, ³中大理工, ⁴東理大理

g1370604@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】ビニリデンの合成法には、第 8 族遷移金属錯体によるアルキン分子還元法がある。従来、アルキンからビニリデンへの異性化反応は水素およびシリル基のようなヘテロ分子の転位に限られていたが、我々は Ru 錯体を用いた内部アルキン錯体からのビニリデン錯体生成を報告し、理論計算を用いて、反応が求核的に進行することを明らかにした [1-3]。しかしながら、反応機構の詳細な解明にはまだ残された課題がある。実験から、電子供与性や嵩高さが異なる配位子をもつ錯体 ($[\text{CpRuL}_2]^+$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$)) では、本異性化反応の反応速度に有意な差がある ($\text{L} = \text{PMe}_3$: 20 h, $\text{L} = \text{PPh}_3$: 0.5 h) ことがわかっている [4]。本研究では、反応に及ぼす配位子の影響について、DFT 計算により電子的及び立体効果の観点から考察した。

【計算】Ru 錯体 $[\text{CpRu}(\text{PhC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)\text{L}_2]^+$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$) を対象とし、密度汎関数法 (B3PW91) による構造最適化・振動数解析・IRC 計算を行った。基底関数として、Ru に SDD、他の原子には 6-31G(d) を用いた (B3PW91/SDD+6-31G(d))。また、HF 法 (HF/SDD+6-31G(d)) を用いて NBO 解析を行った。

【結果と考察】 PMe_3 または PPh_3 をもつ両錯体において、2 種の反応経路が得られた。反応障壁エネルギー (ΔG_R) の比較から、本異性化反応はいずれの錯体においても、遷移状態においてアルキンの多重結合が Ru-Cp 軸に対して平行に配向する構造をとる経路で優位に進行することが分かった。最有力経路に対して、両錯体間で反応障壁エネルギー (ΔG_R) を比較すると、 $\text{L} = \text{PPh}_3$ (9.2 kcal/mol) の方が $\text{L} = \text{PMe}_3$ (18.2 kcal/mol) の場合よりも低い反応障壁をもち、これは、 PPh_3 を配位子とする錯体の反応が速いという実験結果と一致する。 $\text{L} = \text{PMe}_3$ において反応障壁が高くなる要因を明らかにするために、反応錯体の構造比較を行ったところ、 PRuC1C2 の二面角に明確な違いが見られた (図 1)。分子軌道図の考察から、この構造の違いは配位子とアルキン間の CH/π 相互作用の有無に起因することが示唆された (図 2)。さらに、反応錯体の安定性を考察するため、反応錯体構造における、金属と CC 多重結合部分の軌道間相互作用を調べた。その結果、 $\text{L} = \text{PMe}_3$ の場合の方が、軌道間相互作用が大きいことが示され、この相互作用による反応錯体構造の安定化が $\text{L} = \text{PMe}_3$ におけるより高い反応障壁エネルギーの要因の一つと考えられる。

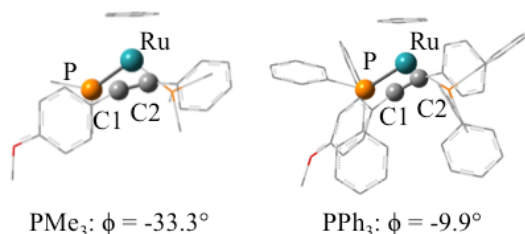


図 1 反応錯体構造における PRuC1C2 二面角 ϕ (degree)

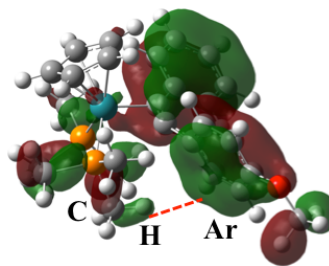


図 2 $\text{L} = \text{PMe}_3$ の反応錯体にみられる CH/π 相互作用

【参考文献】 [1] Y. Ikeda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16856. [2] Y. Mutoh et al., *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 534. [3] M. Otsuka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(42), 17746. [4] 池田洋輔, 修士論文 (中央大学)

1P10

電子伝播関数法におけるスピンスケール補正

井田 朋智

金沢大院自然

ida@se.kanazawa-u.ac.jp

2003年に Grimme によって提唱された二次の Møller-Plesset(MP2) 摂動項にスピン成分別の補正係数をかけるというアイデア (SCS-MP2) は、これまで議論の的となりながらも多くの成果を示すこととなった。さらに CI-Singles や Coupled Cluster 法へも適用され、ある種の密度汎関数法に似た広がりを見せつつある。補正の簡便さの割に計算精度の向上は著しく、計算方法や対象によって平行スピンおよび反平行スピンの補正係数を変えるだけで、様々な系に対応可能という魅力も備えている。Grimme の Review¹では、「Hartree-Fock 参照系を用いて電子相関を導入する際、スピン平行部分と反平行部分のバランスを取ることで精度が上がる」とあるが、本当なのか、また本当なら対象により係数が変わるの何故か、など疑問も残る。本研究ではその答えの提示はできないが、MP2 法に似た二次の電子伝播関数法 (EP2) にスピンスケール補正を適用することで、その真髄に迫るための実験的サンプルの一つを与えることはできる。

以下に幾つかの分子における垂直イオン化エネルギーの計算結果を示す。SCS-EP2 の下に Grimme とあるのは平行スピン係数が 0.33、反平行が 1.2 であり、本研究では平行が 1.3、反平行に 0.0 を用いた結果である。

Table. Calculated vertical ionization energies (eV) by EP2/Aug-CC-pVDZ.

| Molecule | MO | Koopmans | EP2 | SCS-EP2 | | Exp. |
|-------------------------------|------------------|----------|--------|---------|---------|-------|
| | | | | Grimme | Present | |
| H ₂ O | 1b ₂ | 19.404 | 17.867 | 18.160 | 18.433 | 18.51 |
| | 3a ₁ | 15.916 | 13.572 | 13.839 | 14.794 | 14.74 |
| | 1b ₁ | 13.839 | 11.237 | 11.487 | 12.561 | 12.62 |
| CO | 1π | 17.175 | 15.999 | 16.125 | 16.577 | 16.91 |
| | 5σ | 15.149 | 13.836 | 14.002 | 14.489 | 14.01 |
| N ₂ | 1π _u | 16.353 | 16.725 | 16.766 | 16.409 | 16.98 |
| | 3σ _g | 17.175 | 14.756 | 15.029 | 15.917 | 15.60 |
| C ₂ H ₄ | 1b _{3u} | 17.394 | 15.630 | 15.921 | 16.315 | 15.87 |
| | 3a _g | 15.872 | 14.207 | 14.540 | 14.783 | 14.66 |
| | 1b _{2g} | 13.795 | 12.591 | 12.920 | 12.881 | 12.85 |
| | 1b _{2u} | 10.155 | 10.067 | 10.189 | 9.934 | 10.51 |
| AAE | | 0.994 | 0.616 | 0.411 | 0.277 | |

表より、明らかにスピンスケール補正によって計算精度の向上が見られる。未だ係数の最適化には検討の余地が残るものの、今回用いた係数は Head-Gordon らの SOS 近似²とは全く逆であり、不飽和化合物のスタッキング用に決められた係数³の傾向と似た値を示した。この結果を摂動展開という観点から見ると、RSPT である MP2 と BWPT like な EP2 の違いとなるが、スピン成分のバランスという面からは大きく崩れることとなる。更なる検証結果はポスターにて報告する。

¹S. Grimme, L. Goerigk, R. Fink, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, 2, 886-906.

²Y. Jung, R.C. Lochan, A.D. Dutoi, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 9793-9802.

³J.G. Hill, J.A. Platts, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3, 80-85.

1P11

ボランあるいはシリル配位子を軸上に持つ三方両錘型コバルトおよび鉄錯体の CASSCF 研究

○塚本 晋也, 榊 茂好

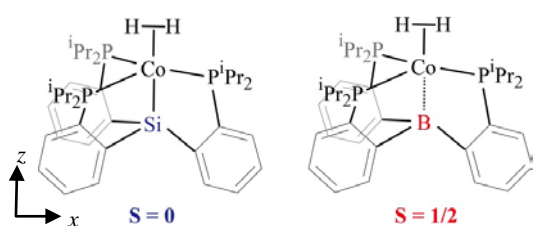
京大福井謙一研究セ

stsukamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp

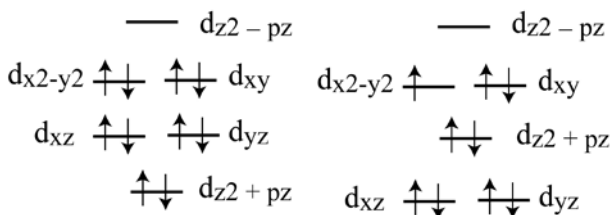
【背景】 三方両錘型遷移金属は、広く知られている八面体六配位、平面四配位錯体等と d-d 分裂や電子配置が異なることから興味深い。最近、ボラン配位子 TPB (tris-phosphino-borane) あるいはシリル配位子 TPS (tris-phosphino-silyl) を持つ三方両錘型構造を持つ Co, Fe の水素分子や窒素分子錯体が単離された[1,2] (Scheme 1)。これらの錯体は、軸配位子がシリルかボランかにより構造が異なり、Co(TPS)錯体は C_3 構造であるが、Co(TPB)錯体は C_1 構造である。これらの三方両錘型遷移金属錯体の電子状態の解明は、ホウ素-遷移金属相互作用、三方両錘型の配位子場内の d 電子状態の基礎的な理解のため重要である。本研究では、これらの三方両錘形の遷移金属錯体の構造と電子状態を DFT 及び CASSCF 計算によって明らかにした。

【計算方法】 二種類の基底関数(BS-I, BS-II)を用いた。BS-I では Co, Fe の内殻電子を Stuttgart ECP で置き換え、原子価軌道には 2f 分極関数を加えたものを用い、その他の原子に 6-31G(d)を用いた。BS-II では Co, Fe には BS-I と同じ基底関数と ECP を、それ以外の原子に cc-pVDZ を用いた。構造最適化には M06L/BSI, DFT での電荷分布解析及びエネルギー評価には M06/BS-II, CASSCF には BS-II を用いた。CASSCF では、フェニル基をビニル基に置き換えたモデル錯体を用い、活性空間には double shell effect を考慮し、11 軌道(10d 軌道と σ anti-bonding 軌道)を採用した。

【結果】 Co(TPS)の最適化構造は C_3 対称に近く、Co(TPB), Fe(TPS), Fe(TPB)⁺ では equatorial 面が T 型の分子構造を持つことが示された。これらの結果は実験結果に一致している。Co(TPB)の CASSCF 波動関数の基底状態は、 $d_{x^2-y^2}$ を SOMO、 d_{xy} 軌道を電子が二重占有する電子配置が主な配置のため、P-Co-P 角が大きくなり Jahn-Teller (JT)歪みを起こすことが示唆された(Table 1, Scheme 2)。一方、Co(TPS)では $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 双方が二重占有されるため JT 歪みは起こらない。最適化構造から、 H_2 は side on, N_2 は end on で配位することが示された。 N_2 の BE (-18.6 kcal/mol) は H_2 の BE (-13.4 kcal/mol) より大きい。NBO 電荷解析から H_2 配位では d_{z^2} donation、 N_2 分子配位では、 d_{z^2} への donation と $d\pi_x, d\pi_y$ からの back donation が配位に寄与していることが分かった。Fe(TPS), Fe(TPB)⁺ の構造及び電子状態については当日発表する。



Scheme 1. H_2 -Co(TPS) and H_2 -Co(TPB)



(A) Co(TPS)

(B) Co(TPB)

Scheme 2. Energy diagram of Co(TPS) and Co(TPB)

Table 1. CASSCF wave function of Co(TPB)

| configuration | weight | C_1 | C_3 |
|---|--------|-------|--------|
| $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2}^*)^0$ | 0.70 | | M06L |
| $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^0(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2}^*)^2$ | 0.08 | 0.00 | 1.25 |
| $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^\beta(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2}^*)^\alpha$ | 0.06 | | CASSCF |
| $(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^\alpha(3d_{xy})^\beta(3d_{z^2}^*)^\alpha$ | 0.04 | 0.00 | 1.07 |

[1] J. D. M. Suess *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14158.

[2] J. S. Anderson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 534.

電解質膜中の二核鉄(III)錯体の密度汎関数法計算

○山口 真¹, 大平 昭博^{1,2}¹技術研究組合 FC-Cubic, ²産総研

m-yamaguchi@fc-cubic.or.jp

【序】固体高分子形燃料電池に用いられる Nafion などのフッ素系電解質膜中には製造に伴う不純物および運転時の金属材料腐食生成物として鉄イオンが混入し、発電特性への影響が懸念されている。Nafion 中の鉄イオンの存在形態に関しては既に多くの分析があり、鉄(III)イオン交換した Nafion 膜のメスバウアースペクトルでは 2 種類の二核鉄(III)錯体が認められ、ひとつは EXAFS 等の測定結果から μ -オキソ二核鉄(III)水和錯体 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ と同定された¹⁾。もうひとつは $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_3\text{O}_2)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ の構造が提案されたが²⁾、実験結果の裏付けが少ないことから、DFT 計算を行い帰属の再検討を試みた。

【方法】計算は Gaussian09(Rev.C.01)で行った。ハイブリッド交換相関汎関数(B3LYP、PBE0、LC- ω PBE)と TZVP 基底関数を用い、孤立分子の高スピン状態(S=5)で構造最適化を行い、その構造で 2 個の鉄(III)錯体(S=5/2)と架橋分子(S=0)のフラグメント軌道から反強磁性結合状態(S=0)の初期軌道を設定し構造最適化を行った。溶媒効果は結合原子空孔の分極連続体モデルで考慮した。得られた最適化構造で電場勾配テンソル、基準振動解析、TDDFT による励起状態計算、交換相互作用定数の計算を行った。

【結果】 μ -オキソ二核鉄(III)水和錯体 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ の最適化構造は溶媒効果の考慮で Fe-O-Fe が直線型から屈曲型に変化し、実験値と非常によく一致した。電場勾配テンソルから求めたメスバウアースペクトルの四重極分裂幅、Fe-O 結合の非対称伸縮振動数、紫外光吸収極大も、計算値と実測値はよく一致し、既往文献の帰属を確認できた。

一方、 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_3\text{O}_2)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ は孤立分子の計算で Ci 点群の最適化構造が鞍点となったことから、観察された化学種ではないと判断し、これに代わる構造を探索したところ、最も妥当な構造としてヒドロキソ二核鉄(III)水和錯体 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{OH})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ が得られた。最適化構造はオキソ二核錯体よりも Fe-O-Fe の屈曲が大きく、Fe-O 結合距離も長い。四重極分裂幅は約 0.5mm/s で、実測値 (0.46 mm/s)とよく一致した。また、交換相互作用定数は -29cm^{-1} で、オキソ二核錯体(-139cm^{-1})の約 1/4 と小さく、メスバウアースペクトルのダブルレットが非対称なことで整合的である。架橋 OH 基の横揺れ振動は約 1000cm^{-1} 、紫外光吸収極大は 330~400nm と計算されたが、前者は非調和性が大きいと予想され、後者はオキソ二核錯体の吸収極大と重なるため、いずれもスペクトル中には顕著なピークを示さないと予測される。

【文献】1)Pan et al., *J. Chem. Phys.* **79**, 4736(1983). 2)Kiwi et al., *Langmuir* **18**,9054(2002).

表 1 オキソ架橋錯体の計算結果

| 計算方法 | B3LYP | PBE0 | LC- ω PBE | Exp. |
|---|-------|-------|------------------|--------------------|
| R(Fe-O) (Å) | 1.791 | 1.782 | 1.771 | 1.77 ¹⁾ |
| R(Fe-Fe) (Å) | 3.509 | 3.489 | 3.471 | 3.42 ¹⁾ |
| a(FeOFe) (deg.) | 157 | 156 | 157 | 150 ¹⁾ |
| 四重極分裂(mm/s) | 1.55 | 1.54 | 1.65 | 1.65 ¹⁾ |
| v_{as} (FeOFe.) (cm^{-1}) | 841 | 862 | 885 | 870 ²⁾ |
| λ_{max} (nm) | 360 | 330 | 320 | 334 ²⁾ |

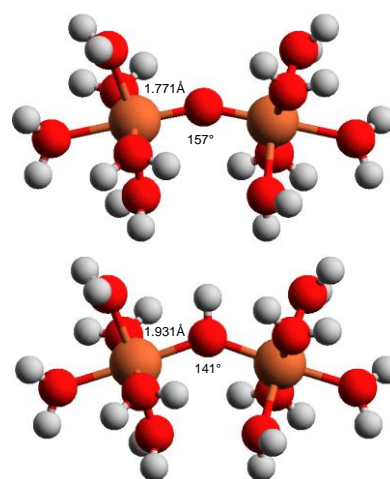


図 1 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ (上)
 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOHFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$ (下)
 最適化構造 (LC- ω PBE)

<謝辞>本発表は経済産業省資源エネルギー庁および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の「燃料電池先端科学研究事業」によるものである。

マトリックス中における希ガス化合物の第一原理スペクトルシミュレーション

○新見 佳祐¹, 中山 哲², 小野 ゆり子², 武次 徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

niimi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【緒言】不安定分子種の分光定数を測定する手段として、希ガスの不活性な性質を利用した「希ガスマトリックス単離法」が広く利用されている。通常、希ガス原子が分光測定結果に及ぼす影響は無視できるほど小さいとされているが、希ガス原子が特異的に結合を形成する希ガス化合物の分光測定では、希ガス原子の結合による振動数シフトのみならず、周囲の希ガスマトリックス環境が振動数に影響を与えているという報告がなされている。一つの例として、希ガス化合物 HXeCl の振動分光測定が挙げられる。分子内で大きく電荷分離している HXeCl は、強い双極子モーメントを持ち、希ガス環境の影響を受けやすい。希ガスは Xe>Kr>Ne の順で分極率が大きく、HXeCl と希ガス原子間の相互作用の大きさも同じ順序となる。しかし、実験で観測された H-Xe 伸縮の振動数は Kr>Xe>Ne マトリックスの順となり[1-2]、この原因を相互作用の観点から説明することは難しい。そこで、本研究ではモンテカルロシミュレーションにより、実在する希ガス環境を再現し、HXeCl の振動数に与える影響について定量的に考察する。また、希ガスマトリックス効果が顕著に現れる希ガス化合物 Xe(Ar)BeO に対しても、同様のシミュレーション手法を適用する。異なるタイプの希ガス化合物の振動数を算出し、希ガスマトリックスが対象分子に及ぼす効果に対して系統的な議論を行う。

【計算方法】分子振動を量子的に扱い、周囲の希ガス原子を古典的に扱うため、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義し、モンテカルロシミュレーションを行う。

$$H = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(i)} + V_{\text{qm}}(\hat{\mathbf{q}}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{qm-Rg}}(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{R}^{(i)}) + \sum_{i<j}^N V_{\text{Rg-Rg}}(|\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}|)$$

ここで、 \mathbf{q} , \mathbf{p} は分子種の基準座標と運動量、 \mathbf{R} , \mathbf{P} は希ガス原子の座標と運動量である。希ガス化合物内の分子振動を量子自由度とし、上式で必要となるポテンシャルは、すべて CCSD(T) 計算の結果を解析関数に fitting して求めた。量子自由度を含む項については、基準座標を用いた PO-DVR 法により、マトリックス環境下での振動エネルギー準位を求めた。上式のエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションを行い、振動スペクトルを得た。

【結果】シミュレーションにより、希ガスマトリックス環境下での H-Xe 伸縮振動の振動数シフトを求めたところ、気相中と比べて Ne, Kr, Xe マトリックス中では、それぞれ 52cm⁻¹, 111cm⁻¹, 83cm⁻¹ ブルーシフトした(図 1 参照)。実験からはマトリックス中における測定値しか報告されていない

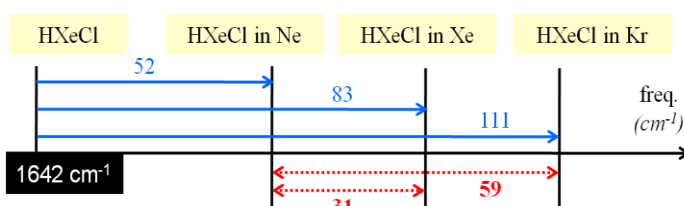


図 1: HXeCl の振動数シフト

ため、気相からのシフト量を直接比較できないが、Ne マトリックスを基準とした相対値は Kr, Xe マトリックスでそれぞれ 52 cm⁻¹ と 37 cm⁻¹ であり、これは計算で得られた 59 cm⁻¹ と 31 cm⁻¹ と非常に良い一致を示す。本研究により、マトリックス中の特異な振動数シフトを再現することに成功した。HXeCl では振動数はブルーシフトするが、同様にシミュレーションを行った別の希ガス化合物 Xe(Ar)BeO では Be-O 伸縮の振動数がレッドシフトすることが明らかになっており[3]、希ガス原子を露わに取り扱うシミュレーションが振動数シフトの定量的議論に不可欠であることを示した。結果の詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Pettersson, J. Lundell, and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* **102**, 6423 (1995).
 [2] M. Lorenz, M. Räsänen, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3770 (2000).
 [3] A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **136**, 054506 (2012).

1P14

分子磁性体 Pd(dmit)₂ のラマン・IR スペクトル に関する分子軌道法を用いた解析

伊藤章・○川上貴資・木下啓二・吉村翔平・北河康隆・山中秀介・奥村光隆

阪大院理

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

【序】本研究は Pd(dmit)₂ 錯体の分子性結晶を対象とした。Pd(dmit)₂ は反強磁性や超伝導、スピンプラストラーション、電荷分離状態という多様な基底状態をとるという点で注目されている。興味深いことにどの状態でも共通して、結晶中では Pd(dmit)₂ が強く二量体化し積層構造(図 1)をとるにも関わらず、二量体内、二量体間の電荷の揺らぎや、相互作用の変化などにより、この多様性を生じさせている。これらについて詳細な解析が必要であり特に理論計算によるアプローチが重要である。

本研究では我々は多角的にアプローチしているが、特に本講演では、分子軌道から予測される Pd(dmit)₂ 二量体の物性量を、実験結果と関係づけて議論する。

【計算と結果】ラマン・IR 分光測定による実験に関しては、山本(阪大)らによって詳細に報告されている[1]。特に、興味深いことは、Pd(dmit)₂ 分子性結晶での 4 個の振動モード(A, B, C, D) (図 2)が、各分子内の dmit 部位間や、□2 分子間の dmit 部位間の相互作用に強く依存することが、定量的に議論されていることである。

初めに、我々の計算では、振電相互作用を算出することで、多くの振動モードのうちのどれが、どのような機構によって、分子環境を反映するのかを解析した。その結果、実験で観測される dmit 配位子内の炭素二重結合の伸縮振動モードが重要であること立証した。

次に、この伸縮振動モードに起因する、分子性結晶での 4 個の振動モードに関して、分子軌道を用いて解析した。具体的には、計算系(二量体で-1 価)に関して、UB3LYP 法などやそれらに分散力を加味した UB3LYP-D 法などの、各種密度汎関数法にて、振動モードを計算して、実験値と比較した。計算の結果、理論計算でこれらの定量的に再現は非常に困難であった。この原因として、電荷分布および各 dmit 間の相互作用の見積りが、適用した各手法では不十分であったためと考えられる。これらに関して、現在改良をしている。

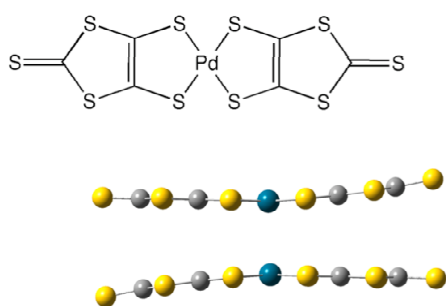


図 1 Pd(dmit)₂ 分子とその二量体

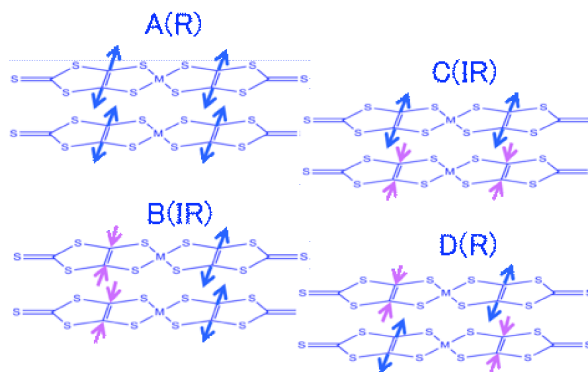


図 2 Pd(dmit)₂ 分子性結晶での 4 個の振動モード

[1] T. Yamamoto, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 80, 074717 (2011)

最適レーザーパルスによる同位体選択的な分子整列

○中島 薫¹, 中嶋 克宏¹, 大槻 幸義¹, 河野 裕彦¹¹東北大院理

tohoku_naka@yahoo.co.jp

【序】同位体は物理的・化学的に極めて似通った性質を示し、それらを分離することは広く興味を持たれている。分離の最初のステップは同位体のごくわずかな違い（同位体シフト）を増幅することである。近年、量子干渉を利用した同位体シフトの増幅法が提案されている。例えば、レーザーパルスで分子の電子励起状態に振動波束を生成する方法がある。その方法では、同位体間の質量の違いによる振動周期のずれを波束の空間的な位置のずれとして増幅する[1]。しかし、共鳴遷移を利用することからレーザーの発振波長の制限や、同位体シフトが質量数に依存するために重元素への適用が困難といった難点が存在する。

一方、回転波束を利用する方法では、回転ラマン遷移を利用するため、レーザー波長の制限が少ない。また、同位体シフトは質量差だけに依存するため、重元素への応用が議論されている[2]。そこで本研究では、 $C^{16}O/C^{18}O$ の混合気体を具体例として、回転準位の多光子遷移の観点から確率振幅を通じて同位体シフトを効率的に増幅していく方法[3]を議論する。

【結果】波長約 800 nm の直線偏光レーザーパルスを想定し、分子は分極を通してレーザーパルスと相互作用する。レーザーパルスの光振動数が回転遷移振動数よりも非常に大きいことから、相互作用はパルスの包絡線関数で表わされる（光振動数に関するサイクル平均）。

$C^{16}O/C^{18}O$ の 1:1 混合気体にパルスを照射し、 $C^{16}O$ を偏光ベクトルの方向に揃え（整列）、 $C^{18}O$ を偏光ベクトルに垂直な面に揃える（反整列）ことを制御目的にする。分子軸と偏光ベクトルとのなす角を θ と表せば、それぞれ $\cos^2\theta$ と $\sin^2\theta$ の期待値を同時に最大にする電場として、最適な選択的整列パルスを定義できる。変分法によりパルス包絡線の設計方程式を導き、それを数値的に解くことでレーザーパルス形を求める。

図 1 に $T=10$ K における $C^{16}O/C^{18}O$ 選択的な分子整列のシミュレーション結果を示す。制御時間として 2 回転周期を仮定した（回転周期、 T_{rot} は最低の回転遷移エネルギーの逆数として定義され、 $T_{rot} = 9$ ps である）。 $C^{16}O$ の整列と $C^{18}O$ の反整列の期待値の和は 1.53 となり、 $t/T_{rot}=1.0$ に大きなサブパルスを持つパルス列が得られた。また、このサブパルスのみを入射したところ、期待値はほとんど変わらなかったため（1.50）、単一パルスによる回転波束の励起が本制御において重要な機構であると考えられる。この結果から単一 δ パルスによる解析を行ったところ、同位体の $\cos^2\theta$ の期待値の差は温度によらず、 $t/T_{rot}=1.0$ のタイミングでパルスを入射した時に最大となる（図 2）ことがわかった。

図 1 (a) 最適パルスの包絡線関数
(b) $C^{16}O, C^{18}O$ の整列度合いの時間変化をそれぞれ実線、破線で示す

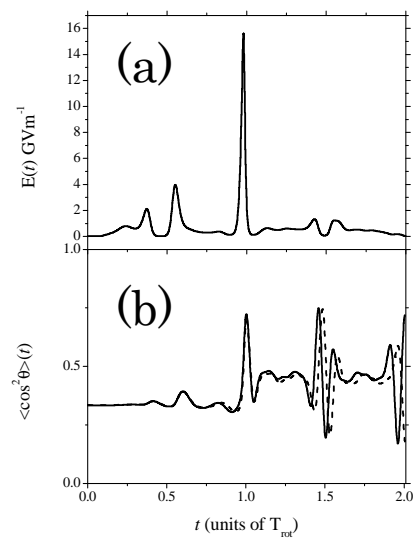


図 1 (a) 最適パルスの包絡線関数
(b) $C^{16}O, C^{18}O$ の整列度合いの時間変化をそれぞれ実線、破線で示す

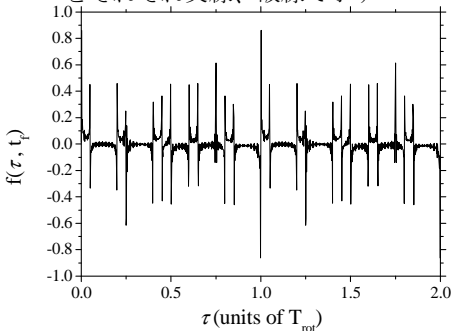


図 2 δ パルスの入射時刻 τ とそのときの終時刻での同位体の整列度合いの差

$$f(\tau, t_f)$$

【参考文献】

- [1] I. Sh. Averbukh et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3518 (1996)
 [2] H. Akagi et al., *Appl. Phys. B* **95**, 17 (2009)
 [3] Y. Ohtsuki and Y. Fujimura, *Chem. Phys.* **338**, 285 (2007)

1P16

差密度行列解析の置換基効果・分子間相互作用への適用

○山木大輔

高度情報科学技術研究機構(RIST)

yamaki@rist.or.jp

【序】 計算機の発展により分子軌道計算の対象分子はどんどん巨大化している。こういった分子の比較や解析には、分子軌道の微小な差異を一つ一つ比較する従来の方法は事実上実行不可能である。この事態を解決するため、我々は電子状態の変化のみを抽出し、最小限の情報を可視化できる差密度行列解析法を提案してきた。本発表では、この解析法をベンゼンの置換基効果や、水素結合的な相互作用をする分子等に適用し、本手法の性質、有用性を示す。

【差密度行列解析】 本解析法においては、比較する2つの分子の一電子縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 φ_i と固有値 ε_i を利用する (図1)。このとき両方の密度行列が単一行列式由来の場合、非整数の固有値 ε_i は、正負で一対一に対応する。この ε_i の絶対値が一致し、符号が異なる二つの軌道は電子状態の変化をあらわす。電子状態の差や変化は、この二つの軌道間の電子励起もしくは移動として解釈でき、絶対値 $|\varepsilon_i|$ は変化した電子数を表す。絶対値 $|\varepsilon_i|$ の大きい軌道対から解析すればよいので、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。また、固有値の小さい軌道も解析すれば、電子状態の詳細な変化も捉えることができる。

【置換基効果への応用】 置換基効果による電子状態の変化を解析する例として、ベンゼンの水素をニトロ基に置換した場合の電子状態変化の解析をおこなった。

図2に、その主要な電子移動 (軌道対) を示す。固有値が最も大きい ± 0.28 の軌道対は、ベンゼンの炭素の σ 型の軌道から、ニトロ基の窒素へ σ 型の軌道への電子移動を示しており、誘起効果に対応した電子状態変化である。固有値が ± 0.18 の2番目の軌道対は、ベンゼン環のオルトとパラ位の π の軌道から、CN の π 軌道へ電子が移動しており、共鳴効果に対応する変化を表している。水素結合的な相互作用をする系の結果は当日発表する。

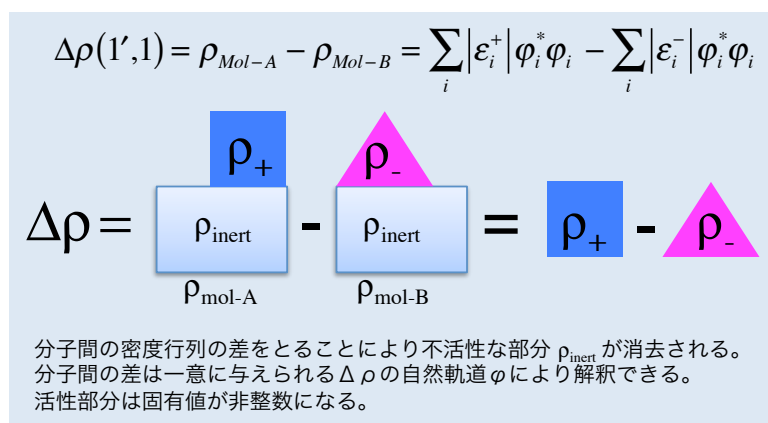


図1 差密度行列解析法(電子状態の活性部分の抽出)

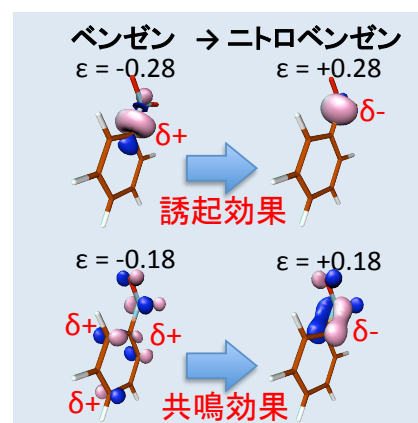


図2 差密度行列解析法による置換基効果の解析

ab initio 経路積分分子動力学法を用いた

低障壁水素結合を持つプロトン化リシンの解析

○緒方 勇大¹, 大道 雅史¹, 川島 雪生¹, 立川 仁典¹¹横浜市大院生命ナノ

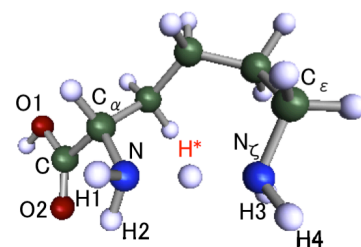
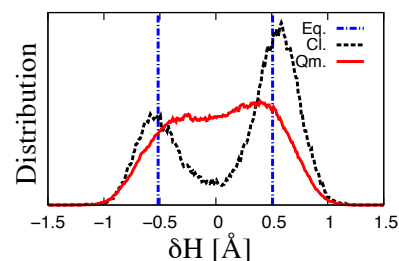
n135206b@yokohama-cu.ac.jp

【序論】近年、低障壁水素結合(Low Barrier Hydrogen Bond; LBHB)は、Photoactive Yellow Proteinのような生体分子の機能に影響を与えることが示唆されており、注目を集めている[1]。畠山らはプロトン化リシン(LysH⁺)の理論計算から、平衡構造として環状構造をとり、プロトン(H⁺)が α 炭素のアミノ基に付加する構造と、側鎖のアミノ基に付加する構造があると報告しており、LysH⁺は LBHBをもつことが示唆される[2]。しかし、このような特異的な水素結合を持つ分子の構造を正しく表現するには、温度効果および原子核の量子効果の考慮が不可欠である[3]。そこで本研究では、分子内水素結合を持つLysH⁺の構造に関する温度効果および原子核の量子効果の影響を調べることを目的とする。特に本研究では、低障壁水素結合部分でのプロトンの位置に着目した結果を報告する。

【手法】本研究では、有限温度下で原子核の量子効果を考慮できる経路積分分子動力学(Path Integral Molecular Dynamics; PIMD)法を用いた[2]。経路積分法では N 個の量子粒子を $N \times P$ 個の古典粒子(P :ビーズ数)と考えることで、原子核を量子的に取り扱う。計算条件は、温度300 K、 $P = 16$ 、150,000 stepsである。また、原子核の量子効果を考慮しない古典核分子動力学計算(古典核MD)も行った。計算条件は、温度300 K、 $P = 1$ 、900,000 stepsである。電子状態計算は、共に TURBOMOLE[4]を用いてRI-BVWN/def2-TZVPP [for H⁺] & def2-TZVP [for N, N_ζ, O1, O2, C, C_α, C_ε, H1~H4] & def2-SVP [for others]の条件で行った。

【結果・考察】LysH⁺の構造をFigure 1に示す。分子軌道計算から、H⁺がどちらかのNに局在した二つの平衡構造が得られた。また、H⁺移動のエネルギー障壁が約1.1 kcal/molであり、低障壁であることがわかる。

H⁺の相対的な位置を表すため、 $\delta H = R_{NH^*} - R_{N_\zeta H^*}$ というパラメータを定義する。 δH は、正(負)の値ならばH⁺がN_ζ(N)に寄ることを意味する。Figure 2に δH の一次元分布を示す。実線(Qm.)はPIMD、破線(Cl.)は古典核MDの分布を、縦の一点鎖線(Eq.)は分子軌道計算による平衡構造の値を表している。Figure 2から、温度効果のみを考慮する古典核MDでは $\delta H \approx \pm 0.6$ [Å]にそれぞれピークをもち、H⁺はどちらかのNに局在するという分子軌道計算と同様の結果が得られた。一方、温度効果と原子核の量子効果の両方を考慮するPIMDでは、一つの広がった分布を持つ。このことから温度効果だけでなく原子核の量子効果を考慮することで、H⁺は二つのNの中央に非局在することを初めて見出した。また、PIMDと古典核MD共に、 δH は分子軌道計算と同様に正の範囲に大きな分布をもち、原子核の量子効果を考慮しても二つの平衡構造の安定性は変わらないこともわかった。

Fig. 1: Schematic illustration of LysH⁺Fig. 1: One dimensional distribution of δH

[1] S. Yamaguchi, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. USA*, 2011, **46**, 376. [2] M. Hatakeyama, *et al.*, *J. Mass. Spectrom.* 2011, **4**, 376. [3] K. Suzuki, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2008, **129**, 144310. [4] R. Ahlrichs, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 1989, **162**, 165.

Rigged QED に基づくスピントルクダイナミクスと 分子キラリティの理論的研究

福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

京大院工

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

分子のキラリティが有する旋光性に関する理論的研究は、これまで古典電磁気学や量子力学の摂動論に基づいてなされてきた。しかし、光子と相互作用しながら時々刻々と電子状態が変化し続ける原子・分子スケールの微小領域では、従来の方法によって旋光性を評価することはできない。

原子・分子系に対して、より基本的な理論である場の量子論に基づき荷電粒子と光子を統一的に扱う Rigged QED [1] の数値シミュレーションを行うことにより、初めて微小領域の電子と光子のダイナミクスが明らかとなる。ここでは、Rigged QED 数値シミュレーション [2,3] から得られる電子スピントルクダイナミクスの描像から局所的な旋光性を評価する方法について紹介する。

電子スピンにはスピントルクとツェータ力という2種類のトルクが働いていることが場の量子論から導かれる [1,4]。ある分子が外部からの光子と相互作用する系においてこれら2つの局所的な物理量の時間変化を調べることにより、電子スピんに働くトルクが明らかになり、その反作用として光子に働くトルクを評価することができる。

本研究では、円偏光の存在下における仮想的なキラル分子モデルに対して、Rigged QED 数値シミュレーションを行い、スピン角運動量密度、スピントルク密度とツェータ力密度の時間変化を調べ、その結果について考察する。

また、発表では局所的な屈折率を用いた旋光性の評価方法についての展望を示す予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 3, 190-202 (2013).
- [3] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [4] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012)

励起プロトン移動によるトンネル分裂の第一原理計算：トロポロンへの適用

○佐藤 彩¹、原渕 祐²、大谷 優介³、武次 徹也²¹北大院総合化学、²北大院理、³理研 AICS

st_aya@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】 プロトン移動では核の量子性に由来するトンネル効果が重要な役割を果たす。図 1 に示すように、プロトン移動を伴う互変異性では電子励起状態において一般に活性化障壁が下がるため、トンネル効果の寄与が大きくなる。実験的には、トンネル効果は速度論的同位体効果や対称二重井戸ポテンシャルにおける零点準位の分裂として観測されるが、トンネル過程にはプロトン移動以外の分子内自由度も関与するため、理論的に、トンネルダイナミクスを解析する第一原理動力学計算手法の開発が求められている。

当研究室では最近、*ab initio* 分子動力学(AIMD)プログラムにトンネル分裂を半古典的に見積もる Makri-Miller の方法を実装し、マロンアルデヒドの電子基底状態におけるトンネル分裂計算に適用して実験値と良い一致を得ることに成功した[1]。本研究では、この手法を電子励起状態に拡張し、トロポロン($C_7H_6O_2$)へと適用する。分光実験により、トロポロンの第一電子励起状態における零点状態のトンネル分裂値は 18.9 cm^{-1} と報告されており、同位体(D, ^{18}O)置換した時の分裂値や、面外振動を励起させた時は分裂値が減少し面内振動を励起させた時は分裂値が増加するなどトンネル効果のモード依存性についても報告がある[2]。一方、理論研究では、自由度を2~3次元に制限した量子力学計算によりトンネル分裂値が計算され、議論されている[3]。本研究では、全自由度を考慮した第一原理分子動力学計算によりトロポロンの励起状態におけるトンネル分裂値を計算し、トンネル経路への依存性や重要な自由度に関する知見を得ることを目的とする。

【計算】 トロポロンの電子基底状態、第一励起状態($\pi\pi^*$ 状態)に対し、多参照二次摂動法レベルの電子状態計算(MS-CASPT2/aug-cc-pVDZ)により、励起プロトン移動過程の極小構造と遷移状態構造を決定した。続いて電子励起状態におけるダイナミクス計算を実行するため計算手法を検討し、MS-CASPT2 によるエネルギー障壁と反応経路距離を最も良く再現するTDDFT(LC-BLYP)/6-31+G*を電子状態計算に用いることとした。まず固有反応座標(IRC)をトンネル経路と仮定して WKB 近似の下でトンネル分裂値を求めたところ、反応経路の曲がり起因してトンネル分裂値が約 1/10 と過小評価されることを確認した。次に AIMD 計算によりトンネル分裂値の計算を行った。計算結果とトンネル経路に関する議論の詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] Y. Ootani and T. Taketsugu, *J. Comp. Chem.*, **33**, 60 (2012).
 [2] H. Sekiya, Y. Nagashima, T. Tsuji, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10311 (1991).
 [3] M. J. Wojcik, L. Boda, and M. Boczar, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6322 (2000).

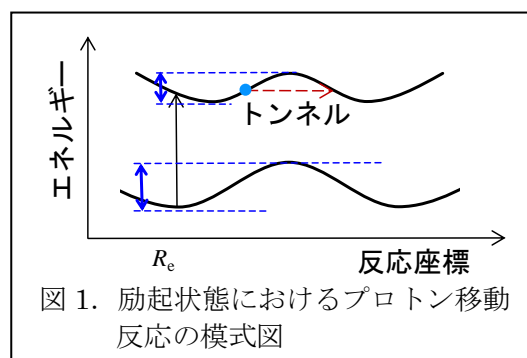


図 1. 励起状態におけるプロトン移動反応の模式図

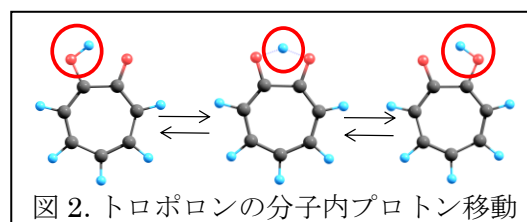


図 2. トロポロンの分子内プロトン移動

電子ストレステンソル密度を用いた結合次数についての理論的研究

埜崎 寛雄¹、市川 和秀¹、立花 明知¹¹ 京大院工

nozaki.hiro.76e@st.kyoto-u.ac.jp

近年、電子ストレステンソル密度 $\tau^{Sk l}$ [1] を用いた化学結合に対する理論的研究が発達しつつある [2]. その代表例の一つとして、結合次数 b_ϵ [3] を挙げる事ができる. この b_ϵ は、電子ストレステンソルの発散で与えられるテンションと言うベクトル場に対し、それが原子間で 0 となる点 (この点をラグランジュ点と呼称する) でのエネルギー密度 ϵ_τ^S を、水素分子における値で規格化することによって定義されている. なお、このエネルギー密度とは電子ストレステンソル密度から計算される量であり、 $\epsilon_\tau^S(\vec{r}) = \tau^{Skk}(\vec{r})/2$ と表される.

電子ストレステンソル密度の定義式を以下に示す.

$$\tau^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right]. \quad (1)$$

ただし、 \hbar は換算プランク定数、 m は電子の質量であり、 ψ_i と ν_i は自然軌道とその占有数である. なお、本発表で用いる電子ストレステンソル密度は、すべてプログラムパッケージ QEDynamics を使用して得られたものである.

なお、結合次数 b_ϵ は従来の研究において、結合距離に対して負の相関を有している事が確認されている. 具体例として、図 1 に炭化水素と $\text{Li}_n, \text{Na}_n (n = 2 - 8)$, および $\text{Al}_n \text{H}_m (n = 2 - 7, m = 0, 2)$ クラスタに対するこの結合次数の計算結果を示す. この図から、結合距離と b_ϵ の間に負の相関を認める事が出来る. これに対し、本発表では b_ϵ の物理的な背景に関する知見を深めるべく、力の定数行列 (Force Constant Matrix) からバネ定数を計算し、このバネ定数と b_ϵ の相関を調査する. 例として、図 2 に $\text{Li}_n (n = 2 - 8)$ クラスタに対する b_ϵ とバネ定数の計算結果を示す. $\text{Li}_n (n = 2 - 8)$ クラスタに関しては、 b_ϵ とバネ定数の間に正の相関が存在すると言える.

本発表では、炭化水素や他の金属クラスター等、さらに多くの分子に対して両者の相関を調査し、その結果から b_ϵ とその物理的な意味について考察する. また、これに加え、結合の乖離エネルギーに対しても b_ϵ との相関について議論する事を予定している.

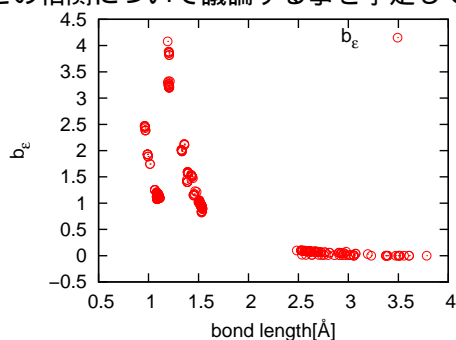


図 1 各種炭化水素と $\text{Li}_n, \text{Na}_n (n = 2 - 8)$, および $\text{Al}_n \text{H}_m (n = 2 - 7, m = 0, 2)$ クラスタの結合距離と結合次数 b_ϵ . b_ϵ と結合距離の間に負の相関を確認する事ができる.

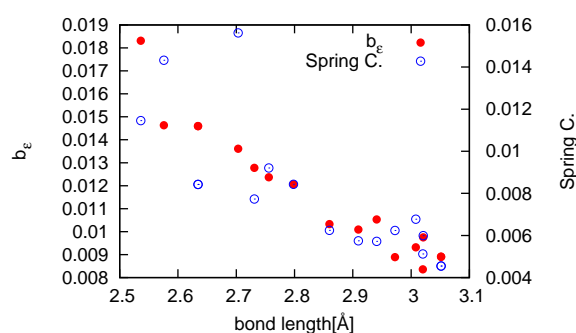


図 2 $\text{Li}_n (n = 2 - 8)$ クラスタに対する結合次数 b_ϵ (実点) とバネ定数 (空点) の計算結果を結合距離に対して示す. b_ϵ とバネ定数の間に正の相関を確認できる.

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**,8 (2001).
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model. **13**, 651 (2007).
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

1P 21

制約密度汎関数計算を用いた極性溶媒中の分子内電子移動過程

○村岡 慧, 守橋 健二

筑波大院化

muraoka@dmb.chem.tsukuba.ac.jp

[序論]

対称構造を持つジニトロ芳香族化合物は最初に研究が行われた有機混合原子価(Mixed Valence, MV)化合物の一つであり, そのラジカルアニオンは分子内電子移動(Electron Transfer, ET)反応を起こすものがある. この反応は ESR スペクトル測定を用いて研究されており, その分子内 ET 速度定数は化合物及び溶媒の種類によって変化することが知られている. 溶媒効果を取り入れた計算の一つに連続体モデルを用いた計算[1]があるが, この方法では溶媒を分極可能な連続体として近似するため, 溶質分子-溶媒分子間の直接的な相互作用を見積もることができない. 本研究では制約密度汎関数理論(Constrained Density Functional Theory, CDFT)計算[2]を用いて, 溶質分子-溶媒分子間の直接的な相互作用を取り込んだ電子カップリング行列要素と再配向エネルギーを見積もり, 分子内 ET 速度定数を評価することを目指した.

[計算方法]

m-dinitrobenzene (*m*-DNB)は有機 MV 化合物の中でも最も単純な構造を持つ化合物であり, そのラジカルアニオンは二つのニトロ基の間で分子内 ET 反応を起こす[3]. *m*-DNB のラジカルアニオンを溶質分子とし, 溶媒分子に極性溶媒 acetonitrile (MeCN)を使用した. *m*-DNB 一分子の周囲に MeCN 一分子を配置した 14 種類の構造を作成した(Fig.1). ①~⑦は MeCN のメチル基を, ⑧~⑭はシアノ基を *m*-DNB に向けた構造を表す. *m*-DNB と MeCN の距離を, ①, ③については 1.5~6.0Å, ②, ④~⑭については 3.0~6.0Å の範囲で 0.5Å ごとに変化させた構造を作成した. それぞれの構造について CDFT B3LYP/6-31G(d)でエネルギー一点計算を行った.

[結果]

①~⑦の構造はエネルギー的に比較的安定, ⑧~⑭の構造は非常に不安定であり, 最も安定な構造は①(R=4.0Å)であることが確認できた. また ET 反応速度定数 k_{ET} は①の構造で最も小さく, ③の構造で最も大きくなるという結果から, 溶媒分子による直接的な相互作用を CDFT 計算により表現可能であることが確認できた.

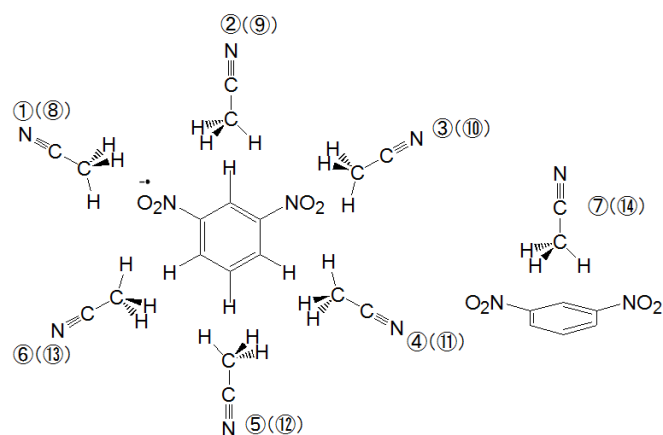


Fig.1 14 種類の構造

Table 1 ①, ③の速度定数

| | ①(R=4.0 Å) | ③(R=4.0 Å) | vac | expt[3] |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| k_{ET} [s ⁻¹] | 7.87×10^8 | 2.30×10^{13} | 2.09×10^{11} | 4.63×10^{10} |
| log k_{ET} | 8.90 | 13.36 | 11.32 | 10.67 |

[1] O. Kikuchi, T. Matsuoka, H. Sawahata, O. Takahashi, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **1994**, 305, 79.

[2] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 765.

[3] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.* **2001**, 90, 279.

1P22

フェムト秒パルスと THz パルスを組み合わせた CO 分子の配向制御： 最適化シミュレーションとモデルパルス解析

○吉田 将隆、中島 薫、大槻 幸義、河野 裕彦

東北大院理

milktc99m@gmail.com

【序】分子を特定の空間固定系に対して配向できれば、配向平均を伴わない分子座標系での実験が可能となる。分子の配向制御には、空間的に非対称な相互作用が必要である。THz パルスと永久双極子モーメントの相互作用では、現在のところ分子を配向させるのに十分な強度のパルスは実現されていない。一方、フェムト秒パルスと超分極との相互作用では、位相ロックの難しさや試料分子を十分に冷却するなどの条件が課される[1]。実際、CO 分子を用いた実証実験においても低い配向度合いに留まっている[2, 3]。そこで近年、共鳴遷移を誘起する THz パルスと非共鳴なフェムト秒パルスを組み合わせた制御の可能性が着目されている。しかし性質の異なる双極子、分極相互作用が同時に関与するため、効果的に配向度合いを高める方法は良く知られていない。そこで、本研究では我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法を用い[4]、CO 分子を例に高い配向度合いを実現するための THz パルスとフェムト秒パルスを数値設計する。パルス波形から最適な配向制御機構を解析する。

【理論】剛体回転子でモデル化した CO 分子に、直線偏光した THz パルスと フェムト秒パルスを照射する ($|J=0\rangle$ と $|J=1\rangle$ の間の遷移振動数の逆数として定義される回転周期は $T_{\text{rot}}=8.68$ ps)。分子軸とレーザーパルスの偏光方向のなす角を θ とすると (図(1))、配向度合いは $\cos \theta$ の期待値で評価される。配向度合いを最大にする最適なレーザーパルスは、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適制御シミュレーションでは、この最適パルスを求めながら系の時間発展をシミュレーションする。

【結果】2周期を目的時刻とした場合、最適な波形を図 2 (a) に示す。最適パルスは高い配向度合い 0.92 を実現する (図 2 (b))。各回転状態の分布の時間発展から、THz パルスは主に $|J=0\rangle \rightarrow |J=1\rangle$ 遷移を誘起し、図 2 (c) から分かるように、回転量子数が偶数・奇数である状態間の重ね合わせ状態を作る。このような共鳴遷移を誘起することは、強度スペクトルからも確認している。一方、フェムト秒パルスは回転ラマン過程を通して $\Delta J=\pm 2$ の状態への遷移を誘起する。特に、目的時刻付近に現れる高強度のフェムト秒パルスは、一挙に複数の回転状態を励起し、高い配向度合いを達成させている。また、THz パルスの位相を π シフトすると、配向度合いはちょうど正負が反転する。この位相依存性については現在検討中である。

【参考文献】

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Chem. A 116, 11219 (2012).
- [2] S. De et al., Phys. Rev. Lett. 103, 153002 (2009).
- [3] K. Oda et al., Phys. Rev. Lett. 104, 213901 (2010).
- [4] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, Phys. Rev. A 77, 033414 (2008).

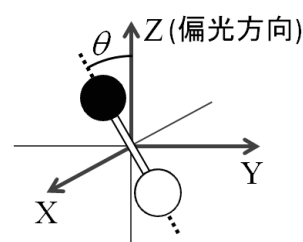


図 1: 分子軸と偏光方向のなす角 θ

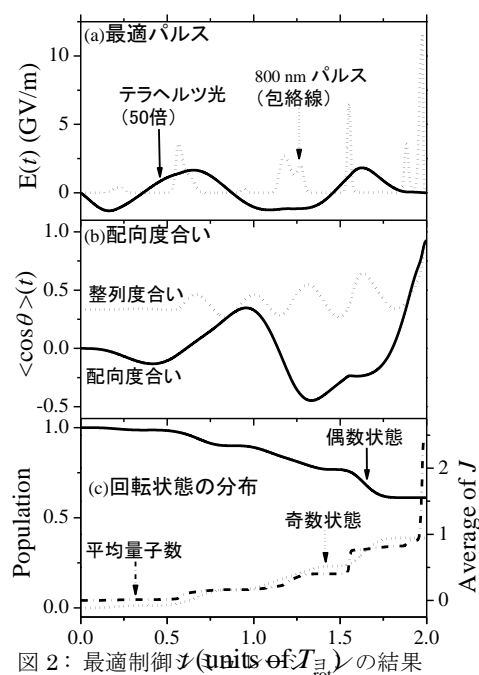


図 2: 最適制御パルス (units of T_{rot}) の結果

QM/MM-MD シミュレーションによる
チミン分子の光励起緩和過程に関する理論的研究

○岡井 昌幸¹, 中山 哲², 山崎 祥平³, 武次 徹也²

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ 弘前大院理工

msyk_okai@mail.sci.hokudai.ac.jp

【研究背景】

DNA 塩基は紫外領域に吸収帯を持つが、高効率な無輻射失活経路を有しており、この性質が DNA の光安定性として知られている。近年の精力的な研究により、この失活過程はサブピコ秒のオーダーで起こり、ポテンシャル曲面の円錐交差点が重要な役割を果たしていることが分かってきた。気相中の単分子塩基の失活過程に関しては多くの知見が得られてきたが、溶液内や DNA 骨格内での失活過程に関しては、周囲の環境が励起寿命に及ぼす影響等、未だ十分に理解はされていない。最近、様々な溶媒中でのチミン分子の時間分解蛍光スペクトルが得られたが、溶媒の極性、粘性といったマクロな物性値と励起寿命との明確な相関は得られなかったと報告されている。そこで、本研究では溶媒を露わに取り扱う QM/MM-MD シミュレーションを行い、周囲の溶媒分子が失活過程に与える影響を議論する。

【計算手法】

チミン分子に対して、気相中(QM)と溶液中(QM/MM)での MD シミュレーションを行った。QM 領域として取り扱うチミン分子の量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては CASSCF(2,2), CASSCF(4,4)を参照関数とした CASPT2 法を用いた (それぞれ CASPT2(2,2), CASPT2(4,4)とする)。基底関数は全て Sapporo-DZP を用いた。また、MM 領域である溶媒分子には、水には SPC/F、メタノール、アセトニトリルには AMBER の力場をそれぞれ用いた。

【結果】

QM/MM-MD 計算からチミンの吸収スペクトルを求めたところ、溶媒によって大きく変化することがわかった。これは主に溶媒分子との水素結合の有無による影響が大きい。チミンの光励起緩和過程には、 $^1\pi\pi^*$ と $^1n\pi^*$ の二つの状態が関与することが報告されているが、本発表では明状態である $^1\pi\pi^*$ 状態のみを経由した過程に焦点を当てる。これまでに、C5=C6のねじれを伴う円錐交差点($^1\pi\pi^*(C5=C6)/gs$)_{CI}を経由した失活過程が報告されている。

基底状態で温度一定(300 K)の MD シミュレーションを行い、系を平衡化させた後、一定時間間隔で座標と運動量を取り出し、 $^1\pi\pi^*$ 状態での QM(QM/MM)-MD シミュレーションを開始した。MD シミュレーションでは、計算コストの観点から活性空間の小さい CASPT2(2,2)または CASPT2(4,4)を用いているが、トラジェクトリに沿って一定の間隔で CASPT2(12,9)のエネルギー計算を行い、 $^1\pi\pi^*$ 状態に関してはこれらの小さな活性空間の計算で十分な精度が得られていることを確認した。CASPT2(12,9)の計算により $^1n\pi^*$ 状態を調べることで、時間分解蛍光スペクトルの緩和成分の解釈として、(i)明状態である $^1\pi\pi^*$ のみを経由して円錐交差領域に到達する過程と(ii) $^1\pi\pi^*$ から暗状態の $^1n\pi^*$ へ遷移する過程に着目し、それぞれの時定数と割合を求め、溶媒を変えた時の相対的变化を調べた。実験結果の解釈等、詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli and M. Elhanine, J. Chem. Phys. **122**, 074316 (2005).
- [2] T. Gustavsson, Á. Bányász, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone and R. Improta, J. Am. Chem. Soc. **128**, 607 (2006).
- [3] T. Gustavsson, Á. Bányász, N. Sarkar, D. Markovitsi and R. Improta, Chem. Phys. **350**, 186 (2008).

F(H₂O)_n⁻および Cl(H₂O)_n⁻ (n=1-7) クラスターの水素結合における 電荷移動項と分散項の関係

○石橋 千晶¹, 岩田 末廣², 尾上 薫¹, 松澤 秀則¹

¹千葉工大院工, ²慶大理工

s1379501UJ@s.chibakoudai.jp

【緒言】近年、計算機の性能の向上により極めて弱い分子間相互作用を見積もることが出来る様々な理論が開発され、数多くの水素結合に関する理論研究が報告されている。しかし、分子間相互作用の計算では、BSSE (basis set superposition error) が含まれるため、この「基底関数の不均衡」を正しく、高速に評価することが課題となっている。そこで、本研究では、岩田によって開発されている局所射影分子軌道(LPMO)法に基づいた三次 single excitation 摂動論に分散項を加えた LPMO 3SPT+Disp を用いて、BSSE を原理的に排除し、F(H₂O)_n⁻および Cl(H₂O)_n⁻ (n=1-7) クラスターの水素結合における電荷移動項と分散項の寄与を明らかにした。

【計算方法】F(H₂O)_n⁻ および Cl(H₂O)_n⁻ (n=1-7)の構造最適化はMP2 / aug-cc-pvDZで行い、電荷移動項 E_{CT} と分散項 E_{Disp} の計算には LPMO 3SPT + Disp 法を用いた。

【結果および考察】F(H₂O)₄⁻ と Cl(H₂O)₄⁻ の異性体のうち、ハロゲンイオンが水クラスターの外側にある a タイプと、中心にある b タイプを図 1 に示す。破線は水素結合を示し、赤の数字が E_{CT} 、青の数字が E_{Disp} である。F 系と Cl 系のそれぞれ、a タイプと b タイプで E_{CT} と E_{Disp} の値が異なる。F 系では H₂O と F⁻ の水素結合で E_{CT} と E_{Disp} の値が大きい。また、Cl 系では、H₂O と Cl⁻ の E_{CT} と E_{Disp} が F 系にくらべて小さく、一方、水分子同士の E_{CT} と E_{Disp} は、F 系よりも Cl 系の方が大きい。また、どちらの系も E_{CT} が大きくなると、 E_{Disp} も大きくなる傾向がある。表 1 から、Cl 系では MP2 計算と $E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT} + E_{Disp}$ 値はほぼ同じであるが、F 系ではそれらの差が大きいことがわかる。これは、MP2 計算には HF エネルギー部に BSSE が含まれているためと推定される。 $E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT}$ は静電項、誘起項、交換項、電荷移動項の和であり、これらだけでは結合エネルギーは負にならず、分散項を加えてはじめて結合エネルギーが負になることが明らかとなった。

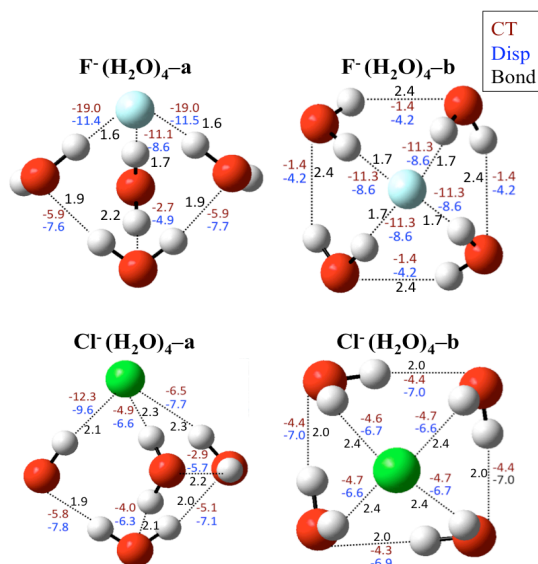


図 1. F(H₂O)₄⁻、Cl(H₂O)₄⁻ の電荷移動項と分散項

表 1. F(H₂O)₄⁻、Cl(H₂O)₄⁻ の最安定構造からの
相対エネルギーとエネルギー成分/(kJ mol⁻¹)

| isomer | MP2 | $E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT} + E_{Disp}$ | $E_{BindE}^{LPMO} + E_{CT}$ | E_{Disp} |
|--------------------------------------|------|--|-----------------------------|------------|
| F(H ₂ O) ₄ _a | 0.0 | 0.0 | 4.0 | -58.2 |
| F(H ₂ O) ₄ _b | 1.9 | 8.9 | 3.3 | -48.6 |
| F(H ₂ O) ₄ _c | 5.7 | 5.8 | 3.8 | -52.3 |
| Cl(H ₂ O) ₄ _a | 0.0 | 0.0 | 3.5 | -55.5 |
| Cl(H ₂ O) ₄ _b | 4.3 | 2.4 | 3.6 | -53.2 |
| Cl(H ₂ O) ₄ _c | 6.8 | 6.1 | 3.2 | -49.1 |
| Cl(H ₂ O) ₄ _d | 6.8 | 6.1 | 3.2 | -49.1 |
| Cl(H ₂ O) ₄ _e | 11.6 | 6.5 | 3.8 | -49.3 |

金属錯体のゼロ磁場分裂定数 D の分子軌道法による計算

○吉村 翔平, 伊藤 章, 木下 啓二, 川上 貴資, 北河 康隆, 山中 秀介, 奥村 光隆

阪大院理

Yoshimuras11@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】

単分子磁石と呼ばれる物質群が、単分子で磁石であるかのようにふるまうために、分子メモリなどへの応用が期待されている。これは単分子磁石では、1 次元的な磁気異方性により分子内のスピンの磁化容易軸の方向のみを向くことと、そのスピン反転においてエネルギー障壁が存在するために、そのスピンのあたかも磁石であるかのようにふるまうことが理由である。

この単分子磁石の特性はゼロ磁場分裂に起因するものであり、その性質はゼロ磁場分裂定数 D 、 E という 2 つのパラメーターで記述することが出来る。特に実用的な単分子磁石という観点においては、ゼロ磁場分裂定数 D が負の値を持つことと、大きな絶対値を有することが必要である。これは単分子磁石においては、負の D 値は 1 次元的な磁気異方性、つまり磁化容易軸の存在に対応し、 D 値の絶対値の大きさはエネルギー障壁の大きさに相当するためである。これらのパラメーターは、スピンハミルトニアンにおいて以下のように記述される。

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

しかし D 値、 E 値については、その符号や絶対値が何により決定されるかは明らかにされていない。本研究では、とくに D 値の符号に着目し、これがどのような要素により毛呈されるかを明らかにすることを目指すものである。ゼロ磁場分裂には Spin-Spin Coupling、Spin-Orbit Coupling という 2 つの異なる現象が寄与する。前者は主に有機分子で、後者は主に金属錯体で主要な項となる。(両社がともに無視できない場合もある) 単分子磁石は金属錯体であるから、本研究では特に金属錯体で主要な項となる Spin-Orbit Coupling 項を中心に解析を行った。

【計算】

今回は、モデル錯体 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ の D 値の計算結果を報告する。種々の $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ について、金属種、酸化状態、分子構造などを系統的に変化させることで、これらの効果が D 値に与える影響について調査した。計算は、まず B3LYP 汎関数により構造最適化を行い、その後 CASSCF 計算を行った。Spin-Spin Coupling 項の計算は、SCF 解のスピン密度を McWeeny-Mizuno の式^[1]に代入することで行った。Spin-Orbit Coupling 項は、B3LYP による計算結果に対し Pederson-Kahanna の方法^[2](PK 法)、Coupled-Perturbed 法^[3](CP 法)を適用することで求めた。また、Spin-Orbit Coupling 項の計算については、CASSCF による計算結果に対して Quasi-Degenerate Perturbation Theory 法^[4](QDPT 法)を用いる計算方法も併せて用いた。基底関数には、金属イオンと金属イオンに直接結合している原子には def2-TZVP を、その他の原子には SV を用いた。また、すべての量子化学計算には、計算プログラム Gaussian09、ORCA2.9.1 を用いた。計算結果の詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] R. McWeeny, Y. Mizuno, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **259**, 554, 1961
- [2] M. R. Pederson, S. N. Kahanna, *Phys. Rev. B*, **60**, 9566, 1999
- [3] F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **127**, 164112, 2007
- [4] F. Neese, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **37**, 6568, 1998

五員環及び六員環からなる二次元環状縮環共役炭化水素の開殻性及び第二超分極率に関する理論的研究

○福田 幸太郎¹, Benoît CHAMPAGNE², 信末 俊平¹, 清水 章弘¹, 戸部 義人¹, 中野 雅由¹

¹ 阪大院基礎工, ² ナミュール大学

k-fukuda@cheng.es.osaka-u.ac.jp, mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

非線形光学 (NLO) 現象は、物質へ外場を加えた際に生じる分極の非線形項に起因する現象で、三次元メモリなど将来の光エレクトロニクスへの応用が期待されている。これまでに我々は、三次 NLO 現象の起源となる第二超分極率 γ が一重項開殻性の指標となるジラジカル因子 y が中間的な値を有する系において極大を取るという $y-\gamma$ 相関を理論的に予測し、新たな NLO 物質の提案を行ってきた[1]。最近、五員環、六員環からなる一次元縮環共役系を対象として開殻性、 γ の長軸方向成分に関する解析を行い、polyacene (PA) の両端を五員環で置き換えた dicyclopenta-fused acene (DPA) が短鎖領域で中間的な開殻性を持ち、PA に比べ、長軸方向の γ 値が飛躍的に増大することを見出した[2]。さらに、この特異なサイズ依存性を示す DPA を部分構造として一次元縮環共役炭化水素系を設計し、開殻性及び NLO 物性の検討を行ったところ、最も小さな縮環数 3 の DPA を部分骨格とする系が長鎖の領域においても中間的な開殻性を示し、完全開殻と見なせる縮環数 6 の DPA を持つ系、及び PA と比べ、無限鎖長において約 5 倍の長軸方向 γ 値を有することを見出した。そこで本研究では、これまで一次元系のみに限っていた設計対象を二次元系へ拡張し、五員環、六員環からなる二次元環状縮環共役炭化水素系の開殻性、及び配向平均 γ の解析を行うことを目的とする。

二次元環状縮環共役炭化水素の一種である Compound 1[3]について開殻性の評価を行った (Figure 1)。スピン非制限長距離補正密度汎関数法による自然軌道の占有数をジラジカル因子として採用すると、Compound 1 のジラジカル因子は $y_0 = 1.000$ 、 $y_1 = 0.191$ であり、テトララジカル性を有していることが分かった。次に以下の式で定義される奇電子密度[4]の可視化

$$D_{y_i}^{\text{odd}}(\mathbf{r}) = n_{\text{LUNO}+i} \left\{ \left| \phi_{\text{HONO}-i}(\mathbf{r}) \right|^2 + \left| \phi_{\text{LUNO}+i}(\mathbf{r}) \right|^2 \right\}$$

を行ったところ、中間的な値をとる y_1 に関連する不對電子が五員環の zigzag エッジ部分に分布しており、一次元系の場合と同様に中間的な開殻性が五員環部分のスピン分極に起因することが示唆された (Figure 2)。より詳細な解析、配向平均 γ 値、及び他の構造を有する化合物に関する結果は当日報告する。

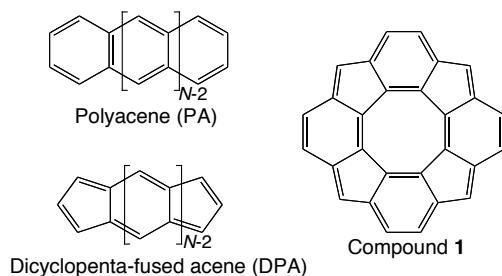


Figure 1. Model Structures

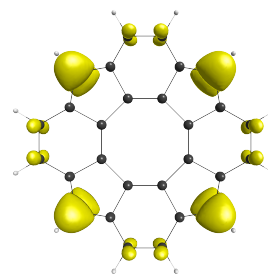


Figure 2. Odd Electron Density Distribution for y_1

[1] (a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010).

[2] S. Motomura, M. Nakano et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20575 (2011).

[3] 信末俊平, 清水章弘, 戸部義人, 第 23 回基礎有機化学討論会, 京都, 1P099 (2012).

[4] M. Nakano et al. *Theor. Chem. Acc.* **130**, 711 (2011).

CuM 錯体の有効交換積分値計算における汎関数および基底関数依存性

○北河 康隆, 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】計算機及び計算手法、特に密度汎関数(DFT)法の進歩に伴い、実在分子の物性が量子力学計算により明らかになってきた。しかし、汎関数や基底関数の依存性は未だ十分に明らかになってはいない。本研究では基底関数極限でのエネルギーを外挿法により求め、分子内磁氣的相互作用の基底関数及び、汎関数依存性を明らかにすることを試みた。具体的な対象系として、fsaen 配位子を用いた二核錯体に着目した(図1)。本錯体ではコンパートメント配位子 H₄fsaen を用いることにより2つの金属2価イオンを含有することが可能である。大川、木田らは、1つのサイトに Cu(II)イオン、他のサイトに様々な金属2価イオン M²⁺ (M= VO, Ni, Fe, Co, Mn, Cu) を挿入することを可能とし、様々なヘテロ二核錯体の合成を報告している[1]。M²⁺イオン種の組み合わせによって、スピン軌道間の相互作用形式が変化するため磁性に変化がみられ、実際に、有効交換積分 (*J*) 値が測定されているものもある。そこで、本研究では、CuM 二核錯体における基底関数極限での *J* 値を算出し、基底関数誤差を除くことによって、汎関数および基底関数依存性を実験とも比較しながら議論した。

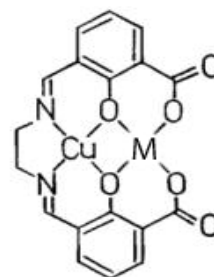


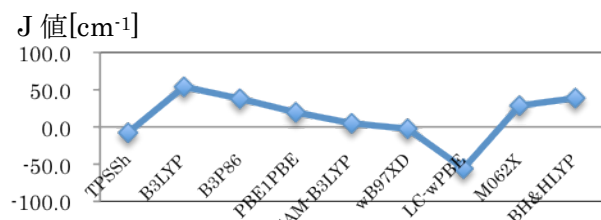
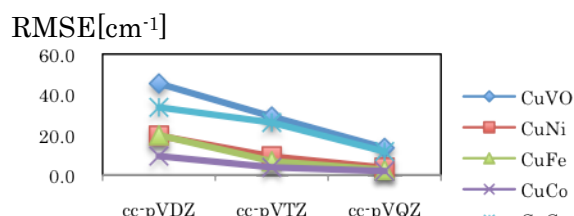
図1 CuMfsaen

【計算】基底関数極限のエネルギーは、exponential 型関数での外挿を行った。しかしエネルギー外挿法では $\langle S^2 \rangle$ の値は求めることができず、スピン射影法が適用できない。そこで、低スピン状態はスピン射影したエネルギー (E^{AP}) で外挿し、基底関数極限のエネルギーを得ることとした[2]。高スピン状態でのスピン混入誤差が無視できるとすると、基底関数極限でのスピン射影した *J* 値は

$$J_{\text{CBS}}^{\text{AP}} = (E_{\text{CBS}}^{\text{AP}} - E_{\text{CBS}}^{\text{HS}}) / \left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}} \right) \quad (1)$$

と得られる。ここで、 E^{HS} は高スピン状態のエネルギー、 $\langle S^2 \rangle_{\text{exact}} = S(S+1)$ である。計算手法として HF 交換項を含むハイブリッド密度汎関数法を用い、混合パラメータの異なる汎関数を比較した。計算した分子構造は X 線結晶構造解析結果を使用した。

【結果】図2に CuVOfsaen 錯体における基底関数極限での *J* 値を示した(実験値: 59 cm⁻¹)。このように基底関数による誤差を除いても汎関数により *J* 値が異なることがわかる。また、図3に各基底関数で基底関数極限と比べてどれ程の誤差があるか RMSE を示した。基底を上げると基底関数極限に近づくことが分かる。当日は実験値との比較なども報告する。

図2 CuVOfsaen 錯体の基底関数極限における *J* 値図3 基底関数極限との *J* 値の RMSE

Reference

- [1]N.Torihara, H.Okawa, S.Kida, *Chem. Lett.*, **1978**, 1269.
 [2]Y. Kitagawa, T. Matsui, N. Yasuda, H. Hatake, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Nihei, M. Okumura, H. Oshio, K. Yamaguchi, *Polyhedron*, *in press*.

凝集系における分子の励起状態に関する理論的研究

○長谷川 淳也

北大触媒センター

hasegawa@cat.hokudai.ac.jp

周辺環境に応じて分子の励起エネルギー準位が変化する現象はソルバトクロミズムとしてよく研究されてきた。我々主にレチナル蛋白質について研究し、周辺環境の静電ポテンシャルが重要な役割を果たすが、他方で周辺環境の電子状態も無視できない影響を与えることも見出した[1]。バクテリオロドプシン(bR)及びメタノール溶液中におけるレチナル色素の第一励起状態について、約6 Å程度の距離にあるアミノ酸までを考慮した CIS 計算を行った。周辺環境を点電荷モデルで記述した結果と比較して、bR では約 0.3 eV、MeOH では約 0.1 eV 励起エネルギーが減少する。この差 0.2 eV は、ソルバトクロミズムを議論する上では無視できない寄与である。我々は周辺環境の電子状態に由来する効果について解析するために、開発した局在化分子軌道を用いて励起状態波動関数を計算し、アミノ酸残基やペプチド結合の軌道が関与する電子励起の寄与を評価した[1]。

本研究では、新たに、水溶液中における s-trans-acrolein の n- π^* 励起状態と π - π^* 励起状態についても同様の解析を行った。気相中の実験結果と比較すると、水溶液中では n- π^* 励起で 0.3 eV の青方シフト、 π - π^* 励起で 0.5 eV もの赤方シフトを示す。解析の結果、蛋白質中や溶液中のレチナル色素の結果[1]と同様に、周辺環境一色素間の CT 励起配置と周辺環境における局所励起配置が波動関数に寄与している。前者は色素波動関数が近傍のアミノ酸の領域へと非局在化する効果であり、後者は周辺環境の波動関数の分極効果を表している。また、周辺のアミノ酸間の CT 励起配置の寄与は非常に小さいことが明らかになった。ONIOM 法を用いて、SAC-CI 法により計算した s-trans-acrolein の励起エネルギーに CIS 法による環境効果を補正したところ、n- π^* 、 π - π^* ともスペクトルシフトに関する実験結果を良好に再現した。

また、本研究では、周辺環境を含んだ励起状態の波動関数における電子励起を制限し、算出される励起エネルギーへの影響を検討した[2]。表 1 に観られるように、周辺のアミノ酸間の CT 励起配置は、数において全波動関数の大部分を占めるにも関わらず、0.02 eV 程度の誤差しか与えない。局在化軌道を用いた結果、アミノ酸間 CT 励起が数値的な意味で first-order interacting space から外れたことを示している。

【参考文献】

[1] J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu, J. Chem. Theo. Comp. 8, 4452-4461(2012). [2] J. Hasegawa, Chem. Phys. Letters, in press (2013).

Table 1 Calculated excitation energies of truncated CIS wave function. The number in parenthesis is the change from “all single excitations” result.

| Wave function ^a | DPSB in bR (M) 3 Å model | DPSB in MeOH 3 Å model | PSB in bR (BR) 6 Å model | DPSB in MeOH 6 Å model | Acrolein n- π^* state in water 6 Å model | Acrolein π - π^* state in water 6 Å model |
|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|--|
| All singles | 3.73 (0.00) | 4.08 (0.00) | 3.22 (0.00) | 4.06 (0.00) | 5.03 (0.00) | 7.01 (0.00) |
| - CT _{env} | 3.74 (+0.01) | 4.09 (+0.01) | 3.24 (+0.02) | 4.07 (+0.01) | 5.03 (+0.00) | 7.03 (+0.02) |
| - CT _{env} - LEx | 3.86 (+0.13) | 4.14 (+0.06) | 3.37 (+0.15) | 4.13 (+0.07) | 5.03 (+0.00) | 7.08 (+0.06) |
| - CT _{env} - CT | 4.11 (+0.39) | 4.44 (+0.36) | 3.65 (+0.43) | 4.43 (+0.37) | 5.28 (+0.25) | 7.46 (+0.45) |

^a “- CT_{env},” “- LEx,” and “- CT” denote that a CIS wave function that does not contain CT excitations between the environmental fragments, local excitation in the environmental fragments, and CT excitations from and to chromophores, respectively.

フォールディング病メカニズム解明へ向けた分子動力学計算

○西川 直宏¹, Phuong Nguyen², Philippe Derreumaux², 岡本 祐幸¹¹名大院理, ²IBPC

nnishi@tb.phys.nagoya-u.ac.jp

タンパク質は 20 種類のアミノ酸が数珠つなぎに結合した高分子であるが、タンパク質が生体内で機能を発揮するためにはそれぞれが特定の立体構造をとる必要がある。タンパク質が合成された直後のひも状の構造から天然構造に変化していくことをフォールディングと呼び、天然構造になったタンパク質は生体に対して有益な機能を発揮する。一方、ある条件下においてタンパク質が間違っただフォールディング(ミスフォールディング)をしてしまうことがある。これが原因で引き起こされる病気をフォールディング病と呼ぶ。

フォールディングの代表例としてアミロイドシスが挙げられる。これはタンパク質が凝集してアミロイド線維と呼ばれる線維状の構造を形成し、それが生体組織に沈着することにより起こる病気の総称である。アミロイド線維は β シート構造をとっていることが知られている。すなわち、個々のタンパク質の自然な立体構造が何らかの原因によりタンパク質間の β シート構造に変化し、それが重なり合ったものがアミロイド線維構造である[2]。

我々の研究対象であるアルツハイマー病もこの病気の一つである。アルツハイマー病はアミロイド β (A β)という 40~43 残基のタンパク質のミスフォールディング及び自己凝集が原因となって引き起こされると考えられている。この有力な仮説をアミロイド仮説といい、我々もこの仮説を支持している。

Fig. 1 はアミロイド β の生体中での自然な構造である。この図のようにアミロイド β は普通、1 本でヘリックス構造を作っている。しかし、この物質が凝集し、構造変化を起こすと Fig. 2 の様な β シート構造をとると考えられている。

今回我々は、OPEP というシミュレーションプログラムを用いて、アミロイド β の一部のフラグメントの様々なオリゴマーの系について計算を行った[3,4]。OPEP はタンパク質の粗視化モデルを用いたシミュレーションパッケージである。主鎖部分は全原子で取り扱うが、側鎖部分を一つの球体として取り扱うといった粗視化を行っている。この粗視化は、二次構造、つまりは主鎖部分の水素結合に着目している本研究においては妥当性の高いものであると我々は考える。また、粗視化に加え、より効率よく構造空間を探索するために、シミュレーション手法としてレプリカ交換法を用いている[1]。

参考文献

- [1] Y. Sugita and Y. Okamoto, *Chemical Physics Letters*, 314, 141 (1999).
- [2] F. Chiti and C. M. Dobson, *Annual review of biochemistry*, 75, 333-66 (2006).
- [3] J. Maupetit, P. Tuffery, and P. Derreumaux, *Proteins* 69, 394-408 (2007).
- [4] G. Wei, W. Song, P. Derreumaux, and N. Mousseau. *Frontiers in Bioscience* 13, 5681-5692 (2008).

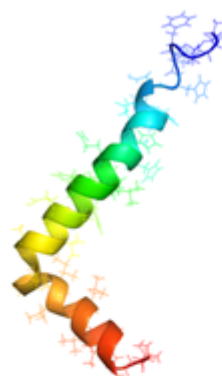


Fig. 1
The structure of
A β monomer
(PDB ID: 1IYT)

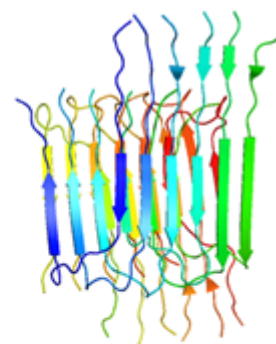


Fig. 2
The structure of A β
after the structural
change

オリゴアセンの一電子および二電子励起状態に関する 光学特性のサイズ依存性について

○伊藤 聡一, 松井 啓史, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

大きな π 電子共役をもつオリゴアセン(Fig. 1)は、基底状態において一重項開殻性を持つことが理論的に予測されており[1]、その励起状態が関与する光学特性は興味深い研究対象である。また、オリゴアセンのサイズが増大するにつれて、一電子励起状態(B_u)と二電子励起状態(A_g)のエネルギー準位が逆転する可能性が示唆されている[2]。このような特徴をもつ分子は、有機太陽電池の光電変換効率を向上させると期待されているシングレットフィッションを起こし易いと考えられる[3]ため、これらのエネルギー準位を第一原理的に定量評価することは非常に重要である。また、これらの基底状態における開殻性のため、その電子状態の記述には多参照摂動法のような多配置の波動関数を用いる方法が必要になる。

本研究では、extended general multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory (X-GMCQDPT)[4]を用いてオリゴアセン [N (縮環数) = 2-10] の励起状態のエネルギー及び遷移モーメントを算出し、開殻性の指標であるジラジカル因子 y [0(閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻)]の変化に基づいてこれらの分子サイズ N に対する依存性を解明する。また、比較のためにtuned long-range corrected RBLYP 汎関数[5]を用いた時間依存密度汎関数法(TD-tuned-LC RBLYP)の結果についても検討した。X-GMCQDPTでは基底状態の開殻性をMCSCFによって露に取り込むことができるが、TD-tuned-LC-RBLYPなどの近似汎関数を用いた方法ではこれを取り込むことが困難である。実際、サイズの増大に伴い y は0.05($N=2$)から0.91($N=10$)へ増大し、両者の一電子励起エネルギー $E(B_u)$ のサイズ依存性はサイズの大きな領域で顕著に異なることが判明した。すなわち、サイズの増大に伴う π 共役長の増大が最高占有軌道-最低非占有軌道のエネルギーギャップを減少させ、その結果、 $E(B_u)$ は減少する(Fig. 2)が、実験値およびX-GMCQDPTではサイズの増大に伴う減少の割合が徐々に小さくなり、 ~ 1 eV に向かって収束するのに対し、TD-tuned-LC-RBLYPでは0 eV に向かってより急勾配で減少する傾向が見られた。この違いは、TD-tuned-LC-RBLYPが基底状態における開殻性を十分に考慮することができず、非物理的に高いエネルギーを与えることに起因すると考えられる。他の状態(A_g)や遷移モーメントの結果および解析の詳細は当日報告する。

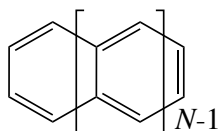


Fig. 1. Molecular structure of oligoacene

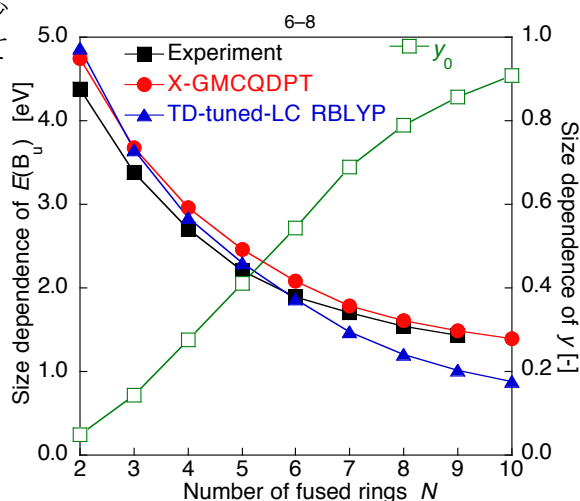


Fig. 2. Size dependence of $E(B_u)$ and diradical character y .

- [1] M. Bendikov *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7416 (2004). [2] M. B. Smith *et al.* *J. Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010). [3] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012). [4] A. A. Granovsky *J. Chem. Phys.* **134**, 214113 (2011). [5] R. Baer *et al.* *Annu. Rev. Phys. Chem.* **61**, 85 (2010). [6] D. Biermann *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3163 (1980). [7] R. Mondal *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14281 (2009). [8] C. Tönshoff *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4125 (2010).

電気双極子モーメントとスピントルクについての理論的研究

○小木曾 陽司, 瀬波 大土, 立花 明知

京大院工

ogiso.yoji.24z@st.kyoto-u.ac.jp

拡張的素粒子理論により電子の電気双極子 (EDM) の存在が予言されている. EDM の観測実験にはこれまで原子が主に用いられてきたが、近年 YbF や FrSr などの分子が注目を浴びている. そのため YbF 分子などの内部電場の計算の需要が高まっており、相対論的量子力学を用いた取り扱いが盛んである.

本研究グループでは場の理論に基づいた量子系の取り扱いを目指す一環の基礎研究を行っており、特に場の理論である Rigged QED に基づいた量子状態計算コード QEDynamics[2]を開発している. 本研究では EDM の観点から YbF 分子の特性を解析する. 特に電子が EDM を持つとスピンと電場の内積で与えられるハミルトニアンが存在することから、分子内電子へのスピントルクに影響があると考えられる. これがスピントルクとしてどのように作用するのかを立花により提案されたスピントルク $\hat{t}_e^{k(x)}$ とツェータ力 $\hat{\zeta}_e^k(x)$ の観点から調べる[1]. $\hat{t}_e^{k(x)}$ 及び $\hat{\zeta}_e^k(x)$ は以下で定義される.

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{\text{lnk}} \hat{t}_e^{\text{Pln}}(x), \quad \hat{t}_e^{\text{Pkl}}(x) = \frac{i\hbar c}{2} [\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) - (\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x))^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x)].$$

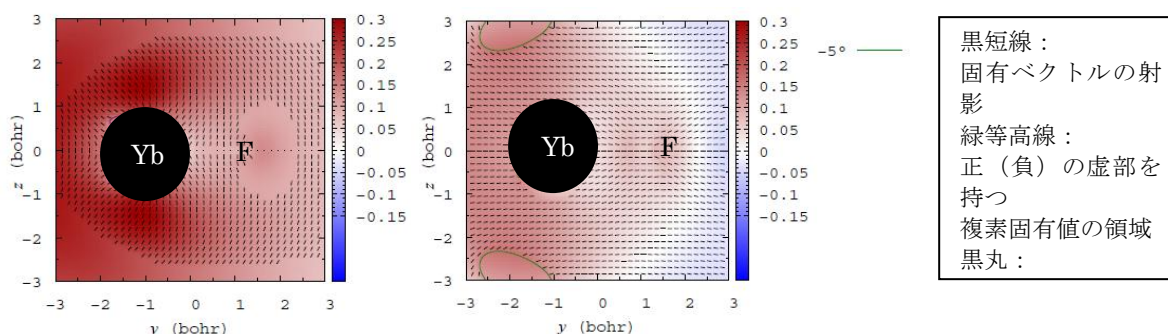
$$\hat{\zeta}_e^k(x) = -\partial_k \hat{\phi}_5(x), \quad \hat{\phi}_5(x) = \frac{\hbar}{2Z_e e} \hat{j}_5^0(x) = \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}(x) \gamma^0 \gamma_j \hat{\psi}(x).$$

また分子の基礎特性をより理解する観点から、Rigged QED[1]における局所誘電率テンソル $\hat{\varepsilon}$ 及び局所分極率テンソル $\hat{\alpha}$ による解析を行う. $\hat{\varepsilon}$ 及び $\hat{\alpha}$ は分極を用いて以下のように定義される. 系 A のスカラーポテンシャルは以下のように計算され、その勾配から分極 $\hat{P}(\vec{r})$ を計算する.

$$\hat{P}(\vec{r}) = \hat{\alpha}(\vec{r}) \hat{D}(\vec{r}), \quad \hat{\varepsilon}(\vec{r}) = \frac{1}{1 - 4\pi \hat{\alpha}(\vec{r})}.$$

$$\hat{A}_{0A}(\vec{r}) = \int_A d^3s \frac{\hat{\rho}(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad \hat{P}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \text{grad} \hat{A}_{0A}(\vec{r}).$$

図 1 及び 2 に YbF 分子の局所分極率テンソル $\hat{\alpha}$ の最大・最小固有値及び固有ベクトルの射影をそれぞれ示す. 分極率の最大固有値の大きな領域が Yb 原子の外側に存在しており、共有結合分子とは異なる性質を示すことが分かった. なおこの計算については電子数が多いため、多くの近似を用いた計算となっている. 今後は相場の理論の効果を取り入れることや基底関数の選択など計算方法を改善し、結果を確認する必要がある.

図 1. $\hat{\alpha}$ の最大固有値図 2. $\hat{\alpha}$ の最小固有値

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

[2] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/>

Rigged QED に基づく光子による相互作用についての理論的研究

○高田 崇二郎, 瀬波 大土, 立花 明知*

京大院工

takada.sojiro.25r@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】QED(Quantum electrodynamics)では量子力学では説明することのできない現象の説明が可能である。本研究グループでは、原子核も場の演算子として取り扱うように拡張された Rigged QED[1]に基づいた物性の解明を目指している。特に低エネルギー理論の運動量保存には Rigged QED が必須であり、Rigged QED により物質内の相互作用が記述できる[2]。これまでに本研究グループでは QEDynamics[3]というプログラムコードを開発してきた。QED では光子の相互作用が最も重要である。そこで、本研究では光子による相互作用を数値計算上でどのように取り扱うことでより正確に取り入れられるか議論する。

【計算方法】Rigged QED に基づき考えているため光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu(t, \vec{x})$ には原子核、電子双方の寄与があって互いに相互作用し合う。クーロンゲージを採用すると、光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu(t, \vec{x})$ のベクトル成分は電流の横波成分を用いて次のように表せる。

$$\hat{A}_{A,M}^\mu(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_{eT}^\mu(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_{NT}^\mu(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} \quad (1)$$

$$u = t - |\vec{x} - \vec{s}|/c \quad (2)$$

添字の A は対象とする領域を、添字の M はそれ以外の領域を表す。ある時刻 t における $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には時刻 t よりも過去の時間の $\hat{j}_{eT}(u, \vec{s})$ 、 $\hat{j}_{NT}(u, \vec{s})$ の値が必要であるため、時間が経過するにつれて計算機上で保存しておくべき値の数が膨大になってしまう。そのため、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には近似が必要となってくる。そこで $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には計算資源の節約のために、領域 A を直方体状の格子点に分割し、その格子点のデータを用いて積分する近似をしている。本研究では $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の格子点間隔等の計算条件に対する依存性を調べ、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算に対して有効な計算条件を検討する。

【結果及び考察】表 1 は水素原子の中心を原点に置いたときの、点 $(x, y, z) = (-0.4, 0, 0)$ [a.u.]における $|\langle \hat{A}_A \rangle|$ の時間発展について、計算条件を変えた場合の結果について示した。格子点間隔、更新頻度を非常に小さくすれば正しく QED による光子の記述になると予想されることから、数値計算上で光子の発展をどのように取り扱って行くべきかについての基礎的なデータを検討する。

| 格子点間隔 [bohr] | 0.2 | | | 0.13 | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $ \langle \hat{A}_A \rangle $ の更新頻度 | 10 | 50 | 100 | 10 | 50 | 100 |
| $ \langle \hat{A}_A \rangle $ の振幅オーダー [a.u.] | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-3} | 10^{-3} |

表 1. $|\langle \hat{A}_A \rangle|$ の計算条件に対する依存性

※ $|\langle \hat{A}_A \rangle|$ の更新頻度とは時間ステップに対して、何ステップおきに $|\langle \hat{A}_A \rangle|$ を計算するかを意味する。

【今後について】今後は、格子点間隔や領域の大きさ等の計算条件による効果をさらに調べるとともに、積分計算の効率的なルーチンの導入を行い、問題設定に対して最適化した計算方法を模索する。

また、場の理論においては繰り込みが不可欠であるが、現在用いている繰り込みは、全粒子数保存による波動関数繰り込みなどに限られている。今後、繰り込みを行う際に $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ をどのように計算するかという事に加えて、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ に対する繰り込みそのものも非常に重要である。時間発展していく系に対してどのような繰り込みが良いか検討する。

また、場の理論においては繰り込みが不可欠であるが、現在用いている繰り込みは、全粒子数保存による波動関数繰り込みなどに限られている。今後、繰り込みを行う際に $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ をどのように計算するかという事に加えて、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ に対する繰り込みそのものも非常に重要である。時間発展していく系に対してどのような繰り込みが良いか検討する。

[1] A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**, 138 (2010); J. Mol. Modeling **11**, 301 (2005).[2] A. Tachibana, Phys. Rev. A, **35**, 18 (1987).[3] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>E-mail address: akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp*

半古典論による ICl 分子の光解離過程における量子干渉効果の評価

○松岡 貴英, 藪下 聡

慶大院理工

matsuoka@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】 ICl の第 2 吸収帯(200~300 nm)に含まれる断熱電子状態のうち $\Omega=0^+$ 対称のものは, それぞれ $2^3\Pi_{0+}(\sigma^2\pi^3\pi^*\sigma^*)$ と $3^3\Sigma_{0+}(\sigma^2\pi^4\pi^*\sigma^*)$ を主配置とする $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ であり, 遷移双極子モーメント (TDM) の二乗値 0.0179, 0.0099 bohr² を持ち, 図 1 のように生成物に相関する. また $\Omega=1$ 対称のものは, I+Cl に断熱的に相関する $3^1\Pi_1(\sigma^2\pi^3\pi^*\sigma^*)$, $1(\text{III})$ と I+Cl* (Cl=Cl(²P_{3/2}), Cl*=Cl(²P_{1/2})) などに断熱的に相関する $1^1\Pi_1(\sigma^2\pi^3\pi^*\sigma^*)$, $1(\text{IV})$ で, それぞれの TDM² 値は, 0.0013, 0.0157 bohr² と理論計算されている[1]. これらの結果は, 図 1 の Av-2 が透熱的であることを考慮すると, 特に長波長側で I+Cl チャンネルの平行成分が垂直成分よりも著しく減少する [2, 3] (図 2) という実験結果と一見食い違う. しかし Av-1 における 2 状態間の干渉効果を考慮することで, 理論と実験の間の矛盾が解消されることを示す. この $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ 状態間の干渉効果は, 励起エネルギー依存性が非常に弱く, その原因についても明らかにする.

【理論と計算】 COLUMBUS を用いたスピン軌道 CI 計算の結果を用いて半古典論による量子干渉効果の励起エネルギー依存性を評価した.

【結果と考察】 計算結果によると $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ の吸光係数 $\tilde{\sigma}_{\text{III}}, \tilde{\sigma}_{\text{IV}}$ は, 第 2 吸収帯の同じ励起エネルギーにおいて共に有限の大きさを持ち強く重なり合い, また Av-1 における非断熱遷移確率は $p_1 \cong 0.80$ と, 完全に透熱的でも断熱的でもなかった. 解離断面積に寄与する干渉効果は $2\sqrt{\tilde{\sigma}_{\text{IV}}p_1 \cdot \tilde{\sigma}_{\text{III}}(1-p_1)} \cos(\Delta\phi)$ と表される ($\Delta\phi$ は $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ 上の波が Av-1 通過時に持つ位相差). 特にこの振幅は, 吸光係数と遷移確率の積 $\tilde{\sigma}_{\text{IV}}p_1$, $\tilde{\sigma}_{\text{III}}(1-p_1)$ の幾何平均であるので, 同じ平行成分の TDM を持ち, スペクトルが強く重なる $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ は, 非断熱遷移により最終的に同じ終状態に至る, という量子干渉効果が強く生じる条件を全て満たす. さらに, 位相差の励起エネルギー依存性 $\partial\Delta\phi/\partial\Delta E$ は Av-1 を通過する前の断熱 PEC の勾配差によって(1)式のように表現される. ここで, $R_{\text{III}}, R_{\text{IV}}$ は各励起エネルギーにおける $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ ポテンシャル曲線(PEC)の転向点である.

$$\frac{\partial\Delta\phi}{\partial\Delta E} = \int_{\Delta E}^{E_c} \sqrt{\frac{\mu}{2(\Delta E - V)}} (dR_{\text{III}}/dV - dR_{\text{IV}}/dV) dV \quad (1)$$

計算結果によると $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の PEC は FC 領域で近接し, 5.3 bohr 近傍の回避交差 Av-1 までほぼ平行であった. 干渉効果が長波長側で顕著に寄与するため, 断面積の平行成分が減少 (β 値も減少) し, 実験値との不一致は解消された (図 2). 通常, 重原子系の干渉効果は励起エネルギー依存性が強く, 乱雑位相的に打ち消される場合が多いが, $0^+(\text{III}), 0^+(\text{IV})$ の PEC の特異性により, (1)式の被積分関数は小さく, その励起エネルギー依存性は, ほとんど無視できる. このために, 有限の大きさの干渉効果が観測結果に強く現れたと考えられる.

[1] S. Yabushita, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **461-462**, 523(1999). [2] N. Diamantopoulou *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 194314(2011). [3] L. Rogers *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 159(1996).

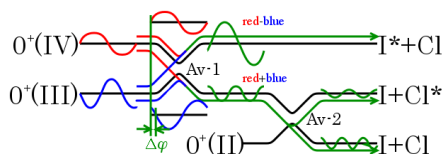


図 1. $0^+(\text{III})$ と $0^+(\text{IV})$ の相関図. Av-1 において 2 つの状態が分岐する. $0^+(\text{III})$ に分岐した成分は再び Av-2 において分岐する.

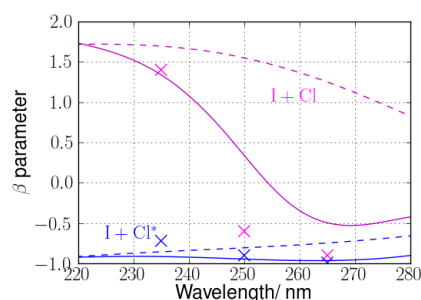


図 2. I+Cl チャンネル (赤) と I+Cl* チャンネル (青) の異方性パラメータ β の計算結果 (実線: 干渉効果有り, 点線: 干渉効果無し) と実験値 [2] (x).

一般化スピン軌道に対応した分割統治法に基づく大規模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^{1,4}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

pico.yokohama@ruri.waseda.jp

【緒言】周期表上の全ての元素に対して一律の高い精度で電子状態計算を行うためには、相対論効果と電子相関効果を同時に考慮する必要がある。これまで我々は最も高精度な 2 成分法の一つである無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH)法[1,2]に着目し、相対論効果の局所性に基づく高速化[3,4]や、電子相関理論への拡張を行ってきた[5]。しかしながら、一般化スピン軌道 (GSO)を用いた一般化非制限 MP2 (GUMP2)法の計算コストは、系の大きさ N に対して $\mathcal{O}(N^5)$ で増加するため、大規模分子系の取り扱いには限界がある。そこで本研究では、当研究室で開発を進めてきた線形スケール理論である分割統治(DC)法[6-8]を GUMP2 法に適用し、高速な DAC-GUMP2 法の開発を行った。

【理論】DC 電子相関法では、まず、分子(全系)をいくつかの部分系 s に分割して相関エネルギー E_{corr}^s の計算を行う。そして、エネルギー密度解析法[9]の考え方を用いて、全系の相関エネルギー E_{corr} を各部分系の寄与の和で

$$E_{\text{corr}} \approx \sum_s^{\{\text{subsystem}\}} E_{\text{corr}}^s \quad (1)$$

と表す。DC-GUMP2 法の場合、部分系の GUMP2 相関エネルギーは、

$$E_{\text{corr}}^s = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\{\text{occ}(s)\}\{\text{vir}(s)\}} \sum_{ab}^{\{\alpha,\beta\}} \sum_{\omega} \sum_{\mu} (C_{\mu i}^{\omega})^* (\mu a | \hat{g}_{ij} | j b) (\tilde{t}_{ij,ab} - \tilde{t}_{ij,ba}) \quad (2)$$

と表される。ここで、 \hat{g}_{ij} は(非)相対論的ハミルトニアン \hat{H} の二電子項、 $\mathcal{C}(s)$ は部分系 s に属する基底関数の集合、 $\tilde{t}_{ij,ab} = (a i | \hat{g}_{ij} | b j) / (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)$ は二電子励起振幅、 C および ϵ はそれぞれ GUHF 法から得られる MO 係数および軌道エネルギーである。MO として GSO を採用していることから、RMP2 法などに比べて、用いる基底関数の個数が倍となり、係数も複素数になるが、スピン依存項による α/β スピンの混成の効果を適切に表現することができる。

【結果と考察】Fig. 1 に非相対論(NR)および IODKH ハミルトニアンを用いた(HI)₁₀の DC-GUMP2 計算におけるバッファサイズ依存性を示す。横軸は部分系周囲からの影響を取り込むためのバッファ領域の大きさ、縦軸は従来の GUMP2 法からの誤差を表している。バッファ領域を大きくすることで、分割に起因する誤差が少なくなる様子が確かめられる。この系では各部分系の左右 2 分子をバッファとすることで、誤差を μE_h 以内に留めながら、計算時間についても線形スケールリングを達成した。この誤差は結合領域に起因しているため、相対論効果による影響は小さく、非相対論と同様の挙動を示す。

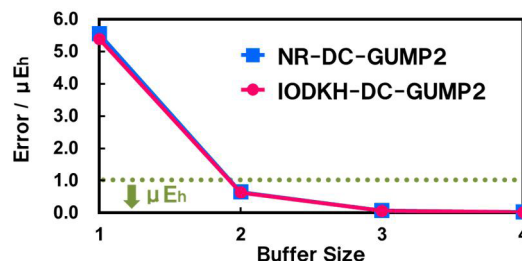


Fig. 1. Buffer size dependency of GUMP2 correlation energy for a zig-zag (HI)₁₀ chain at STO-3G level.

[1] M. Barysz, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [3] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [4] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [5] 中野匡彦, 清野淳司, 中井浩巳, 日本化学会第 92 春季年会, 慶応大学 (2012). [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007). [7] R. Zaleśny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, J. Leszczynski, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications*, (Springer, Dordrecht, 2011), pp.97-127. [8] M. Kobayashi, H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7629 (2012). [9] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

Primary Rigged QED に基づく量子状態の時間発展に関する研究

○田中 友貴, 高田 崇二郎, 瀬波 大土, 立花 明知

京大院工

tanaka.yuuki.26m@st.kyoto-u.ac.jp

1. 研究の背景・目的

ナノサイズの現象の解析には量子効果を正しく取り入れた解析手法が必要である。現在、実用上最も正しく原理的な描像から粒子の振る舞いを記述するのは QED(Quantum ElectroDynamics) である。我々は、立花の提唱する Rigged QED¹ に基づいた計算コード QEDynamics² の開発を進めてきた。

本研究では、この QEDynamics に対して QED 的なハミルトニアンと初期状態を用意する手続きである thermalization の方法を検討する。また、QED に不可欠な陽電子の効果を、QEDynamics に取り入れる際にどのような近似が有効であるかについても議論する。

2. 理論と計算内容

本研究で用いる Primary Rigged QED とは、原子核を Schrödinger 場として導入し、また電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表示するものである。

QEDynamics は量子力学的な状態をインプットに使用することができるが、QED のハミルトニアンを用意するため、何ステップか QED の計算を行うことにより、QED 的なハミルトニアンと初期状態を作らねばならない。この手続きを thermalization と呼ぶ。本研究では、

$$\left\langle \int d^3\vec{x} \hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{x}) \left(\frac{i\hbar Z_e}{m_e c} \hat{A}_A \cdot \vec{\nabla} + \frac{Z_e^2}{2m_e c^2} \hat{A}_A^2 \right) \hat{\Psi}(t, \vec{x}) \right\rangle$$

なる期待値の変化量から十分 thermalize したかどうかを判断する。

また、QED に基づく正しい計算には陽電子が不可欠である。限られた計算資源で計算を実行可能なものとするために、QEDynamics では平面波を模した軌道を使用して陽電子の展開関数としている。本研究では陽電子をどのように展開することで効率的に計算を行えるかも検討する。

3. 結果及び考察

本研究では、有効な thermalization 条件や陽電子の展開関数の有効性について検討

を行う。本要旨にはその検討の一例として図 1 に Li₂ の結果を示した。z 軸上に Li₂ を核間距離は 5.054[a.u.] として配置し、+z 方向に 0.1 [a.u.] の電場をかけた結果である。Thermalization には、時間間隔 0.001[a.u.] で 20 ステップ時間発展させた後の状態を QED の初期状態と仮定した。図 1 の結果はその初期状態から QED に基づいて 100 ステップ時間発展させたあとの電子密度の変化分である。この結果を他の thermalization 条件や陽電子の展開関数を採用した結果と比較しどのような条件が効率的であるかを検討する。

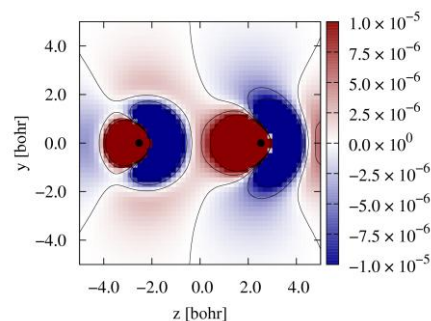


図 1. 電子密度の時間発展

4. 今後の課題

Thermalization の完了の妥当な基準についての議論をさらに深める必要がある。特に、内部での光子の生成・消滅が thermalization に重要な効果をもたらすと考えられるので、計算コードを洗練させて再検討する。陽電子の効果をとり入れる方法については、平面波による展開だけではなく、束縛状態中での仮想陽電子の展開関数としてどのようなものが効率的か検討を進める。

文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010); J. Mol. Modelling 11, 301 (2005).
 [2] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>)

微視的溶媒和を考慮した溶液中振動数解析ルーチンの開発：

中性型グリシン配座異性体への適用

○北村 勇吉^{1,2}, 竹中 規雄^{1,3}, 長岡 正隆^{1,3}

¹名大院情報科学, ²JSPS Research Fellow (DC), ³京大 ESICB

y-kitamura@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

1. 背景

平衡構造の特定やその分子論的解釈をするために、計算化学的手法を用いた基準振動解析がよく行われる[1]。しかし、凝集分子系の基準振動解析には高い計算コストが必要となるため、孤立系あるいは連続誘電体による基準振動数が近似的に用いられてきた。しかしながら、水溶液のような極性溶媒系においては微視的な溶媒効果の欠如による問題点が指摘されている[2]。そこで本研究では、微視的な溶媒効果を考慮した自由エネルギーヘシアンに基づいた基準振動解析を行うために、量子力学(QM)/分子力学的(MM)分子動力学(QM/MM-MD)法を用いる解析ルーチンを開発した。テスト系として中性型グリシン水溶液系に適用し、その振動数の評価における微視的な溶媒効果を考察した。

2. 方法

自由エネルギー勾配(FEG)法[3]によって溶液中の平衡構造を求め、自由エネルギーヘシアン(1)式のアンサンブル平均を対角化する事によって溶液中の有効的な振動数を求めた。(1)式の右辺第1項は、GAUSSIAN09[4]を用いて計算し、第2項は解析的な表式によって評価した[5]。

$$\left\langle \frac{\partial^2 V_{SB}(\mathbf{q}^S)}{\partial \mathbf{q}_a^S \partial \mathbf{q}_b^S} \right\rangle_{\mathbf{q}^a} = \left\langle \frac{\partial^2 \langle \Psi | \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM}^{est} | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{q}^S \partial \mathbf{q}^S} \right\rangle_{\mathbf{q}^a} + \left\langle \frac{\partial^2 \hat{H}_{QM/MM}^{vdW}}{\partial \mathbf{q}^S \partial \mathbf{q}^S} \right\rangle_{\mathbf{q}^a} \quad (1)$$

AMBER-GAUSSIAN インターフェイス[6]を用いて、TIP3P 水モデル中にグリシン1分子をQM分子とするQM/MM-MD計算を実行した。理論レベルはMP2/6-31+G(d,p)を採用した。

3. 結果と考察

図1に気相および水溶液中での高振動領域での振動数スペクトルを示した。気相から水溶液中への変化に伴って、水酸基およびアミノ基の伸縮振動モードはレッドシフトした($\nu(\text{OH})$: 3570 [cm^{-1}] \rightarrow 3077 [cm^{-1}], $\nu_{as}(\text{NH}_2)$: 3476 [cm^{-1}] \rightarrow 3416 [cm^{-1}])。一方、1500 [cm^{-1}]以下の指紋領域での振動数は全体的にブルーシフトする傾向が見られた。また、誘電体モデルでも同様に振動数シフトを検証したところ、変角振動モードではレッドシフトし、定性的にまったく異なる傾向を示した。本研究で得た2種の傾向は、これまでの実験的な報告[7]とも一致している。本手法および連続体モデルで得られる振動数シフトの違いを明らかにするため、グリシン近傍の局所的溶媒構造を調査したところ、①水溶液中では分子間水素結合を形成し、結合距離が伸長することで伸縮振動モードはソフト化すること、②一方、溶質に配位している水分子によって変角運動は阻害され、変角振動モードにおいてはハード化することが分かった。また、中性型グリシン水溶液系で見られる振動数シフトは、分子間水素結合の強さの大小に相関していた。特に、②のような局所的な分子間相互作用に基づく“阻害”は、連続体近似では考慮できない微視的效果である。

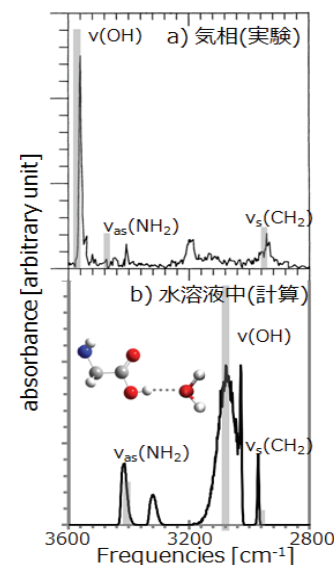


図1. 高振動領域の振動数シフト

a) Ar マトリックス FT-IR スペクトル[1]。灰色の線は MP2/6-31+G(d,p)レベルでの算出された基準振動数を表す。b) QM/MM-MD 法による水溶液中の基準振動数およびその分布

[1] S.G. Stepanian, et al., *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 1041 (1998). [2] (a) Y. Kitamura, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **514**, 261 (2011). (b) O. Acevedo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6141 (2006). [3] (a) N. Okuyama-Yoshida, et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 95 (1998). (b) M. Nagaoka, et al., *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 8202 (1998). [4] M. J. Frisch, et al., Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009. [5] Y. Kitamura, et al., 投稿準備中. [6] T. Okamoto, et al., *J. Comp. Chem.*, **32**, 932 (2011). [7] B. Boeckx, et al., *J. Phys. Chem. B.*, **116**, 11890 (2012).

生理条件での酸性タンパク質の会合における多価カチオンの効果

○藤原 慎吾¹, 秋山 良¹¹ 九大院理

sfujihara@chem.kyuhsu-univ.jp

生体内において同符号の巨大分子間に実効的な引力が発生する現象は広く見られる。例えば、筋線維の一部を構成するアクチン分子は生体内において会合してフィラメントを形成する。溶液中に含まれる反対符号の電荷を帯びたイオン（対イオン）がこのような実効引力を媒介することは先行研究で示されている[1]。一方、アクチンのフィラメント形成やタンパク質の会合において、多価の金属イオン濃度の重要性が実験によって示唆されている[2,3]。そこで今回は価数の異なる対イオンが混在する電解質溶液、特に生理条件を模した系で検討を行った。すなわち、今回扱った電解質溶液は溶媒分子、1価・2価カチオン、1価アニオンからなる。それぞれの粒子直径は2.8 Åで、各分子のモデルには荷電剛体球モデルを採用した。濃度変化を調べる際、これらの分子の数密度は電気的中性条件を満たし、全体の体積充填率が一定になるよう調整した。この電解質水溶液にマクロアニオン2つを沈めた場合のマクロアニオン間実効相互作用をHNC-OZ積分方程式理論を用いて計算した。マクロアニオンが二量体を形成する際の実効相互作用を結合の自由エネルギー ε として、実効相互作用を媒介するカチオンの数でそれぞれのカチオンの働きを評価した。

1価カチオン濃度を100 mMとした際の結合の自由エネルギー ε の2価カチオン濃度依存性をFig.1に示す。2価カチオンをほとんど含まないとき、 ε はほぼゼロである。2価カチオン濃度が大きくなるにつれて ε は減少し、およそ10 mMで最小値をとる(-9 k_BT)。ここで結合は最も安定化される。2価カチオン濃度を更に大きくすると ε は再び増加し、結合が不安定になる。解析の結果、2価カチオンが媒介して実効引力が発生することが分かった。また、局所密度の変化からカチオンの交換によってマクロアニオン間の実効相互作用が変化することが分かった。

以上の結果から、生体溶液のように1価カチオン濃度に比べて2価カチオン濃度が十分に小さい場合においても2価カチオン濃度でマクロアニオン間の実効相互作用を制御できることが明らかになった。興味深いことに2価カチオン濃度がmMオーダーの範囲で結合の自由エネルギーは大きく変化する。この組成はアクチンフィラメント形成の実験における水溶液の組成に類似しており、分子のモデルが非常に粗いものであるにも関わらず現象に一致した結果が得られた。

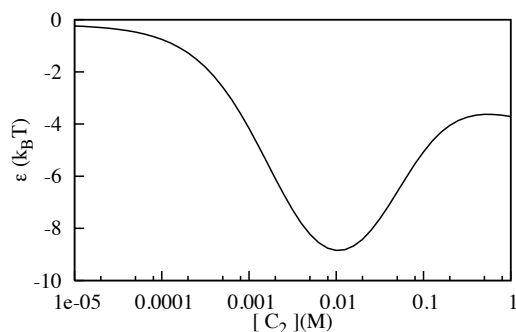


Fig.1 1価カチオン濃度が100 mMのときのマクロアニオンの結合の自由エネルギーの2価カチオン濃度依存性。マクロアニオンの直径は16.8 Å, 電荷は-10 e.

[1] R. Akiyama, R. Sakata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 123602 (2011).

[2] K. Murakami, T. Yasunaga, T. Noguchi, Y. Gomibuchi, K. X. Ngo, T. Uyeda, T. Wakabayashi: *Cell* **143** 275-287 (2010).

[3] F. Zhang, S. Weggler, M. J. Ziller, L. Ianeselli, B. S. Heck, A. Hildebrandt, O. Kohlbacher, M. W. A. Skoda, R. M. J. Jacobs, F. Schreiber: *Proteins*. **78** 3450-3457 (2010).

分子動力学シミュレーションで探るハイパーモバイル水

○久保田 陽二¹, 吉森 明¹, 松林 伸幸², 鈴木 誠³, 秋山 良¹¹九大理, ²京大化研, ³東北大工

ykubota@chem.kyushu-univ.jp

鈴木らによる誘電緩和スペクトル測定[1, 2]により、アクチン等のタンパク質水溶液や電解質水溶液においてバルク水の緩和ピークよりも高周波側に緩和成分が存在する事が報告されている。実験データの解析結果では、この緩和の速い水（ハイパーモバイル水、以降 HMW）は溶質付近に存在している。ATP 加水分解エネルギー変換において周囲の水が重要な役割を担っている事がわかってきており、例えば筋肉繊維が働く際の分子モーターの動作における HMW との関連性について分子描像的な理解を進める事が望まれている。現象論的な考察では HMW は溶質から少し離れた領域に存在すると考えられてきた。少なくとも通常の水分子モデルとアルカリハライドモデルを想定すると、これまでの理論的なアプローチでは HMW を直接的に示す結果は得られていない。そこで分子動力学シミュレーション（以降 MD）を用いて HMW を示す速い誘電緩和の再現を試み、HMW の起源について考察した。

MD を用いた従来の誘電緩和の解析では、システム全体の誘電的な性質が調べられており、溶質付近の局所的な情報を拾い出すのは難しい。一方で溶質近傍の局所的な性質の解析として同一水分子の回転緩和や並進緩和を調べる試みはなされていたが、速い緩和成分を見出す事には成功していない。むしろ、遅い緩和が見られるようである。局所的な性質を評価しているものの、誘電緩和を直接的に評価するものではなかった。MD による解析においてもイオン周りの水の局所的な誘電挙動を調べる必要がある。実験では摂動的な外部電場に対する水溶液の応答を測定している事を踏まえ、揺動散逸定理に基づいて MD で計算すべき物理量を定式化し、局所的な誘電応答に相当する量を求めた。

HMW はアルカリハライド水溶液における実験でも存在が確認されている。本研究では MD を行ない、単一イオン周りの水のイオン近傍の誘電緩和を解析した。MD は常温常圧の条件下で行ない、水のモデルとしてよく用いられている SPC/E モデルを用いた。計算の結果、イオン周りの第 1 及び第 2 水和殻周辺の水はバルクの水と比べて速い緩和成分を持っている事がわかった（上図）。緩和の時定数を調べた所、実験による測定値ともよく一致していた[3]。今回の研究により、(1) 同一水分子の配向緩和を調べるとイオン近傍に遅い運動が見られる（下図）、(2) 粒子間の協調的な運動を含めた量を計算する事で誘電緩和の速い成分が得られる、という事がわかった。また、今回の計算結果により速い緩和成分を持つ水は主に溶質と近接した領域に存在する事がわかり、現象論的な考察に基づく従来の描像を修正する事ができた。

【参考文献】

- [1] S. Kabir, *et al.*, *Biophys. J.* **85** (2003) 3154.
 [2] T. Miyazaki, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 10801.
 [3] Y. Kubota, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 224502.

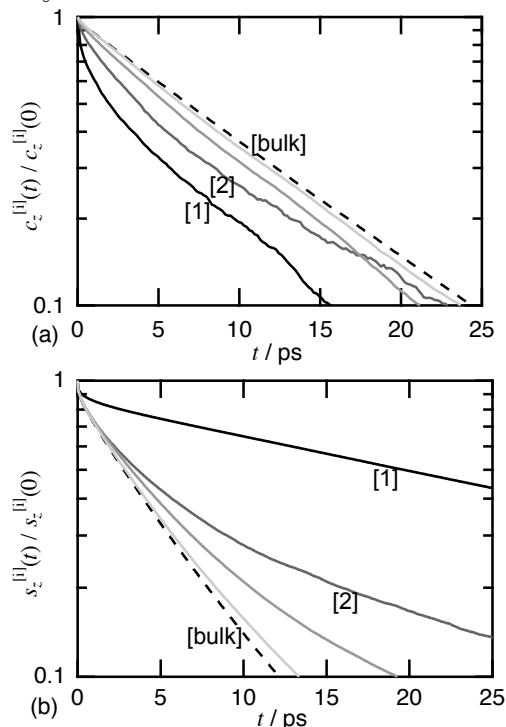


図. イオン周りの誘電緩和(上)と配向緩和(下)。図中の[1],[2]はイオン近傍の領域を表わす。

電子の電気双極子モーメント (EDM) 探査のための

4 成分相対論的分子理論法の確立と応用

○阿部穰里¹, G. Gopakumar¹, B. P. Das², 舘脇洋³, D. Mukherjee⁴, 波田雅彦¹¹ 首都大, Indian Institute of Astrophysics², 名古屋市大³,Indian Association for the Cultivation of Science⁴

minoria@tmu.ac.jp

【緒言】

もしある素粒子がゼロでない電気双極子モーメント (EDM) を潜在的に持つならば、CP 対称性が破れている必要がある。CP 対称性破れは、宇宙創成時から現在までに反物質が消え去った謎をとく手掛かりとして重要視されている。そこで原子や分子を使って電子の EDM を測定する試みが約半世紀ほど行われてきた。これまでの実験では有限値としての電子 EDM は得られておらず、実験誤差の値から電子 EDM の上限値を推定している。しかし近年の実験技術の飛躍的向上によりこの上限値の値も大きく下がってきており、近い将来に確定値が出るのではないかと期待されている。特に分子を用いた方が原子を用いるより測定感度が数桁上昇するため、分子の分光実験による測定の提案が日本国内でも増えてきている。

【理論・方法】

分子を用いた電子 EDM (d_e) の測定において直接 d_e を測ることはできない。分子中に存在する内部電場 (E_{int}) と、分子中の電子 EDM との相互作用エネルギー E は (式 1) で与えられる。電子 EDM の向きは射影定理よりスピン軸方向に平行か反平行となるため、スピン行列と内部電場の内積のように現れる。また β は Dirac 行列であり相対論的な補正から現れる。

$$E = d_e \sum_i^{N_{elec}} \langle \Psi_{rel} | \beta \sigma_i \cdot E_{int} | \Psi_{rel} \rangle = d_e E_{eff} \quad (1)$$

d_e のファクターとなっている電場の期待値 (有効電場: E_{eff}) は実験では求めることができない。相対論を考慮すると有効電場はゼロにならない事がはじめて導出される。それゆえ相対論的分子の電子状態理論に基づき、高精度に有効電場を計算する必要がある。有効電場の大きい分子は実験誤差を小さくするので、大きな有効電場を持つ分子を理論的に調べ、精度よく d_e を調べる候補として提言することも重要である。

本研究では有効電場 E_{eff} の値を No-pair 近似による 4 成分 Dirac-Coulomb-CCSD 法を用いて計算する方法を新たに開発した。プログラム UTChem と DIRAC08 を組み合わせることで、縮約基底、二重群 C_8 対称性を導入し DIRAC08 単体で行うよりも計算コストを低減させた。また CCSD 法による期待値計算に対しては、Taylor 展開を一次で打ち切った行列式として波動関数を近似し計算を行った。テスト分子として過去計算例の最も多い YbF を用いた。基底関数は Dyal(Yb) と Watanabe(F) のものを縮約基底、Gauss 型原始基底ともに評価している。

【結果】

CCSD 計算による結果の一部を右の表にまとめた。TZ レベルで縮約の有無を比較すると、有効電場も永久双極子モーメントも非常にわずかな差しか見られないことが分かり、縮約基底が有効に働いているといえる。

縮約 QZ レベルでは有効電場の値は 20.1GV/cm と求めた。当日は電子相関を考慮する空間の依存性等も論じる。

| 基底関数 | 基底スピノール の数 | 有効電場 E_{eff} (GV/cm) | 分子の双極子モーメント (Debye) |
|-------------|---------------|------------------------------|---------------------|
| TZ レベルの縮約基底 | 450 | 19.1 | 3.44 |
| TZ レベルの原始基底 | 846 | 18.8 | 3.35 |
| QZ レベルの縮約基底 | 510 | 20.1 | 3.43 |
| Exp. | - | - | 3.91 |