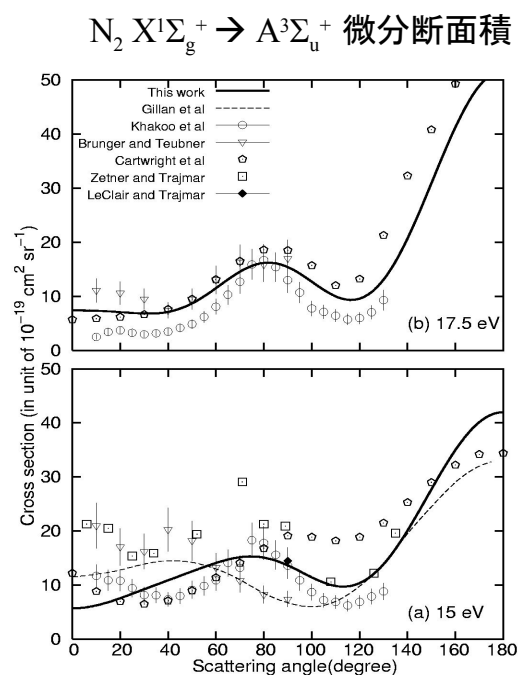
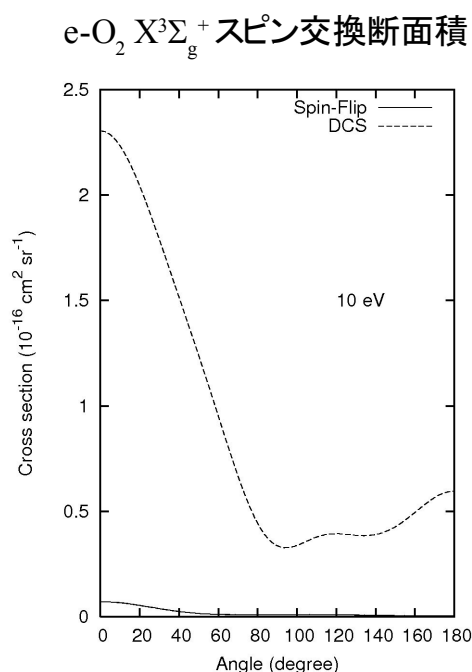


R行列法を用いた電子・分子衝突過程の研究

京大福井センター ○田代 基慶、 諸熊奎治

tashiro@fukui.kyoto-u.ac.jp

我々は第一原理R行列法を用いて低エネルギー電子と分子の衝突過程に関する研究を行っている。この方法では電子・分子の距離に応じて空間を内側と外側に分割し、内側の領域では通常の電子状態計算とほぼ同様の全電子計算が行われる。一方、外側の領域では散乱電子と標的分子の電子相関を無視する近似が取られ、散乱電子の動径方向自由度が緊密結合方程式によって取り扱われる。本研究ではイギリスのグループによって開発されてきた UK molecular R-matrix codes を出発点にし、必要に応じて様々な改良を独自に施している。たとえば、電子・分子衝突時に電子状態励起が起きる場合は標的分子の励起状態の記述が重要となる。そこで、従来のHF軌道のかわりに State-Averaged Complete Active Space SCF 軌道を使用できるようにした。他にも、振動励起や解離性電子付加といった核間距離が変化する場合への拡張にも取り組んでいる。本発表では電子と酸素分子/窒素分子衝突での電子状態励起断面積や、スピン交換過程などについて議論を行う予定である。



双極子モーメントを再現する有効電荷決定法

(京大院工) 佐藤啓文・榊茂好

hirofumi@moleng.kyoto-u.ac.jp

【序論】量子化学計算で得られた波動関数から、各原子に有効電荷を割り当てる方法はこれまでに数多く報告されている。例えば、Mulliken 電荷解析法 (MPA) は最も基本的な方法であり、多くのプログラムパッケージで計算を行った場合に標準的に出力される。分子内における電荷分布の大凡の目安としてこの電荷が使われる限りは十分である。しかしながら、Mulliken 電荷が周囲に作る静電場は、波動関数から求められる電荷分布が作る静電場からはしばしば大きくかけ離れてしまうことが知られている。これは QM/MM 法で代表されるようなハイブリッド型の計算や、分子シミュレーションで用いる経験的な相互作用ポテンシャルを作成する際には深刻な問題になる。我々は、Mulliken 電荷を算出するのと同程度の計算量で、波動関数から直接計算される双極子モーメントを厳密に再現する電荷決定法について検討を行った。¹

【理論と方法】双極子モーメントは位置に関する一次モーメントの分子積分から計算される。そこでこの積分を用い、かつ電荷総量を保存することに注意し、以下の演算子を導入した。

$$1 = \delta_{AB} \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{B \neq A}^{N-1} \frac{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2} \right\} + (1 - \delta_{AB}) \frac{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}, \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{R}_A は原子 A の位置、 N は系の原子数を表す。第一項目は net population に、第二項目は overlap population にそれぞれ対応している。

【結果と考察】新たに得た表式は、直線分子について、波動関数から直接計算される双極子モーメントを厳密に再現した。表 1 に様々な分子に関する計算結果の一例を示す。“net” と “overlap” は各項のみ作用させた場合、“total” は双方を同時に作用させた時の電荷である。それらの電荷から古典的に計算した双極子モーメントも示した。例えば BF の場合は、MPA と本方法で電荷の符号が逆転していることが分かる。本方法で決定した電荷は基底関数依存性が比較的小さく、三原子以上の分子や電子相関を考慮した場合についても双極子モーメントを保存し、かつ直感にも合致する結果を与えることが分かった。表式や他の計算結果の詳細については当日議論する。

表 1: 様々な分子における電荷と双極子モーメント

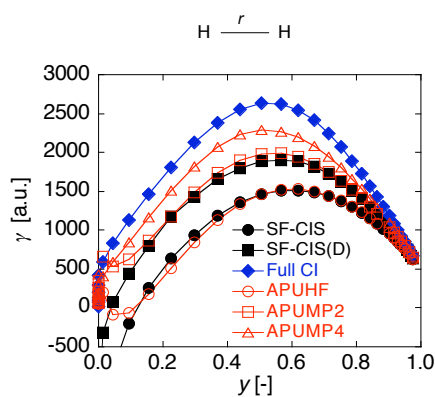
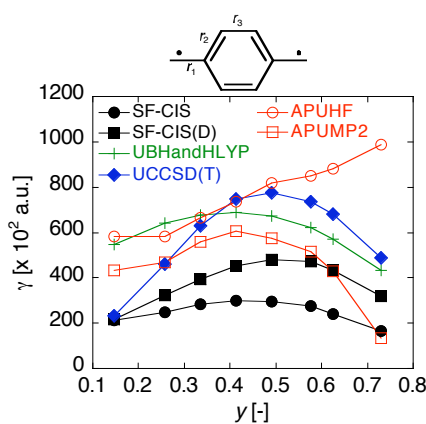
Molecule		電荷 / e			
		MPA	net	overlap	total
HF (R=0.9169 Å)	電荷 (H)	0.1816	0.4851	-0.0191	0.2844
	μ_z /Debye	0.7998	2.1366	-0.0842	1.2526
BF (R=1.2626 Å)	電荷 (B)	0.1980	-0.1850	0.2119	-0.1710
	μ_z /Debye	1.2007	-1.1218	1.2853	-1.0372
KOH (R=0.91, 2.212 Å)	電荷 (H)	0.2464	0.4585	-0.0499	0.1621
	電荷 (O)	-1.0215	-1.1193	-0.8104	-0.9083
	電荷 (K)	0.7751	0.6608	0.8604	0.7461
	μ_z /Debye	-7.1584	-5.0171	-9.3596	-7.2182

¹H. Sato and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 165-169 (2007).

【序】我々は中間のジラジカル因子を有する一重項開殻系が大きな第二超分極率 (γ) を有するという設計指針を提案してきた[1]。一般にはそのような電子状態は多参照波動関数により記述される。しかし、計算コストの面から多参照関数に基づく高精度計算の实在分子系への適用範囲は限られており、これらを扱うことのできる単一参照関数に基づく有効な計算法が必要となる。本研究では、結合解離のポテンシャル面などの計算に有効な手法であるSpin-flip CI (SF-CI) 法[2]に基づいて、種々の一重項ジラジカル分子の静的 γ を算出し、高精度電子相関法や密度汎関数法による結果との比較により、实在のジラジカル分子に適用可能な計算法について議論した。

【方法】Hartree-Fock 三重項波動関数を参照とした1電子励起によるSF-CIS法、二次の動的電子相関補正を考慮したSF-CIS(D)法により基底状態のエネルギーを算出し、有限場法を用いて静的 γ を算出した。これらの結果を、近似スピン射影 (AP) 法[3]、密度汎関数法 (UBHandHLYP)、高精度電子相関法 (Full CI, UCCSD(T)) などの結果と比較した。SF-CI 計算はQ-CHEM 3.0 [4]により行った。

【結果】図1は最も単純なジラジカルモデルの水素分子の解離におけるジラジカル因子 (y) と γ との関係である (基底関数 ; 6-31G**+sp ($\xi_{s,p} = 0.0406$ on H atoms)。これよりSF-CIS、SF-CIS(D)法はFull CIの結果 (γ のピーク位置、各 y での γ の大きさ) を定性的、半定量的に再現することがわかった。またこれらはAPUHF、APUMP2の結果とほぼ一致したことから、SF-CISは三重項単一参照配置からの一電子励起配置のみの考慮により静的電子相関をよく記述していると言える。また、動的電子相関は、2次の摂動論補正により取り込まれ、 γ の絶対値を改善していることがわかる。図2は p -quinodimethane (PQM) と呼ばれる π 共役ジラジカル分子モデルでの y と γ との関係である (基底関数 ; 6-31G**+p ($\xi_p = 0.0523$ on C atoms))。SF-CIS、SF-CIS(D)法は平衡構造 ($y = 0.146$) ではUCCSD(T)の値とほぼ一致している。 y が中間の領域では絶対値は過小評価しているが、SF-CIS(D)ではピークとなる位置や変化の傾向はUCCSD(T)のものと比較可能である。これらの結果らから、SF-CI法はジラジカル系のポテンシャル面だけでなく、定性的、半定量的な γ の算出への有用性も示唆され、大きなサイズをもつ实在のジラジカル分子への適用が期待できる。

図1 水素分子の解離過程の γ 図2 p -quinodimethaneの γ

【参考文献】 [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006); *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (2006). [2] A. I. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 522 (2001). [3] S. Yamanaka, et al., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **310**, 205 (1994). [4] Y. Shao, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006).

正準変換電子相関理論：一般化 normal order 公式による変換理論の開発

(分子研、Cornell 大学) ○柳井 毅、Garnet K.-L. Chan

yanait@ims.ac.jp

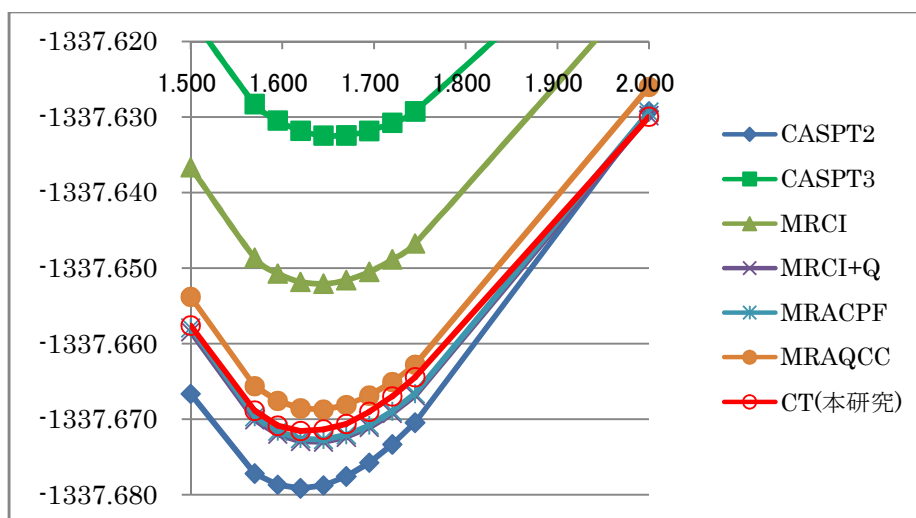
大規模な多参照電子状態計算に向けた、新しい電子相関理論(正準変換理論)の開発について発表する。化学反応の多重結合の解離、共役系の励起状態、金属化合物の電子状態に現れる、複雑な電子状態に対して、一電子的な平均場近似を出発点とするスタンダードな電子状態計算法(CCSD(T)など)は、一般的に正確な値を算出することが難しく、一方、高次への摂動展開は効率が良くない。このような問題は、価電子の電子状態が指数関数的に複雑に相関する現象(多参照問題)に起因し、それらを効率よく解くことは電子状態理論の分野にとって本質的な難問である。本開発では、このような問題に対して、化学の定性的現象に關与する重要な電子配置を多配置的に取り扱い、それを出発点として効率よく電子状態を定量的に見積もる「多参照電子状態計算法」の理論的枠組みに基づき、大規模な多参照計算の実現を目指す「正準変換電子相関理論」を開発した。理論開発のキーは、大規模な Hilbert 空間をコンパクトに扱える密度行列繰り込み群(DMRG)の波動関数を参照することを念頭に、複雑な波動関数を縮約密度行列を通じて取り扱い、また二次の摂動を超える高いレベルの電子相関を unitary な exponential ansatz により記述する。指数型変換演算子は二電子励起までで CCSD 公式に似た形式をとる。

$$\Psi = e^A \Psi_{\text{Reference}}$$

導入された変換演算子から、正準変換有効ハミルトニアンは生成され、

$$\bar{H} = e^{-A} H e^A = H + [H, A] + \frac{1}{2} [[H, A], A] + \dots$$

指数型変換演算子の amplitude は stationary な方程式から決定される。本開発では、有効ハミルトニアンを構築する際に現れる三体以上の多体演算子に対して、Mukherjee と Kutzelnigg により導入された一般化 normal order 公式のアイデアに基づき、三体演算子に対する新しい近似法(分解法)を開発し、その分解法が有効ハミルトニアンを高い精度で二体演算子により近似できることを示した。下図に FeO($1^5 \Delta$)の解離ポテンシャルの計算結果を示す。計算時間は、CT(全繰り返しパート)は 4500 秒、CASPT2(molpro)は 5850 秒を要した。



FeO($1^5 \Delta$)の解離ポテンシャル

【緒言】2003年にGrimme^[1]によってMP2相関エネルギーを反平行スピンの寄与に分割し、それぞれ次式のようにスケールするというSCS (spin component scaled)-MP2法が提案された。

$$E_{corr}^{SCS-MP2} = p_T E_T + p_S E_S = p_T \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j} e_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} e_{ij} \right) + p_S \sum_{i,j} e_{ij} \quad (p_T = 0.33, p_S = 1.20)$$

ここで、対相関エネルギーおよびMP2振幅は次式のように与えられる。

$$e_{ij} = \sum_{a,b} (t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) (ia|jb), \quad e_{ij} = \sum_{\bar{a},\bar{b}} (t_{ij}^{\bar{a}\bar{b}} - t_{ij}^{\bar{b}\bar{a}}) (\bar{i}\bar{a}|\bar{j}\bar{b}), \quad e_{ij} = \sum_{a,b} t_{ij}^{a\bar{b}} (ia|\bar{j}\bar{b}), \quad t_{ij}^{ab} = \frac{(ia|jb)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

このSCS-MP2法は、従来のMP2法に比べて計算コストの増加なしに、反応熱やイオン化エネルギー、さらに結合距離や振動数などの分子物性までも高精度に見積ることができるため注目を集めている。また、Grimmeら^[2]により励起状態計算手法であるCIS(D)法と組み合わせられたり、Head-Gordonら^[3]により簡便なSOS (scaled opposite-spin)-MP2法 ($p_T = 0.00, p_S = 1.30$)が提案されたり理論的な拡がりもみせている。しかしながら、スケール係数は経験的に決められ、必ずしもその物理的な意味は明らかでない。最近、Szabados^[4]によりFeenbergスケールリング (3次摂動エネルギーを変分的に最小にするスケールリング; $\bar{p}_T = 0.84, \bar{p}_S = 1.12$)を用いた理論的な解釈を試みられた。本研究では、スピン対称性に着目して、これらのスケールリングの物理的描像を明らかにすることを目指した。

【考察】平行スピンの対相関エネルギーには $\{i \neq j\}$ のみ含まれるが、反平行スピンの対相関エネルギーには $\{i \neq j\}$ および $\{i = j\}$ が含まれる。そこで本研究では、反平行スピンの対相関エネルギーをさらに $\{i \neq j\}$ (p_S) と $\{i = j\}$ (p_P) に分割して検討した。Grimmeは、反応熱(QCISD(T)/QZV)を再現するようにスケール係数を決定したが、本研究では、10個のテスト分子 $\{H_2, CH_2 (^1A_1), NH_3, H_2O, HF, N_2, CO, BF, Ne, F_2\}$ に対して、(A)各基底関数に対するCCSD(T)エネルギー、(B)擬似完全解(CCSD(T)/cc-pV(TQ)Z)を再現する2通りの最小2乗フィットを行った(表1)。(A)の場合、基底関数に対する依存性は少なく、またSOS-MP2のスケール係数とかなり近い結果となったことは興味深い。一方、(B)の場合には、基底関数依存性は大きくなった。特に、pVDZ基底では、 p_T が1.0を超える結果となった。一般に、平行スピンの相関はHF近似により取り込まれる(Fermi孔)が、小さな基底関数ではその効果も不十分である。実際、図1においてもpVDZからpVTZへはHFエネルギーが大きく改善されている。すなわち、 p_T によるスケールリングにはこのHFエネルギー改善の効果も含まれることになる。逆に、pVTZ以上では p_T が1.0以下となり、MP2法による平行スピンの過大評価を改善しようとしていることがわかる。(A),(B)いずれの場合でも、 p_S と p_P は多少の相違は見られるが、比較的似た挙動を示している。これは、従来のスケールリングの妥当性を示すものである。MP摂動論において3次の効果は概して小さく、それを用いたSzabadosの(p_T, p_S)はともに1.0に近い。結果として、スケールリングによる効果は小さいと予想される。このアプローチはSCS-MP2の理論的な解釈を謳っているが、今回の数値検証からは別の効果を調べていると言える。

[1] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **118**, 9095 (2003).

[2] S. Grimme, E. Izgorodina, *Chem. Phys.*, **305**, 223 (2004).

[3] Y. Jung, R.C. Lochan, A.D. Dutoi, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **121**, 9793 (2004).

[4] A. Szabados, *J. Chem. Phys.*, **125**, 214105 (2006).

Table 1. Scaling parameters (p_T, p_S, p_P).

Fitting	Parameter	pVDZ	pVTZ	pVQZ
(A)	p_T	-0.07	0.06	0.09
	p_S	1.37	1.35	1.33
	p_P	1.56	1.43	1.38
(B)	p_T	1.33	0.57	0.22
	p_S	1.92	1.45	1.37
	p_P	1.71	1.41	1.37

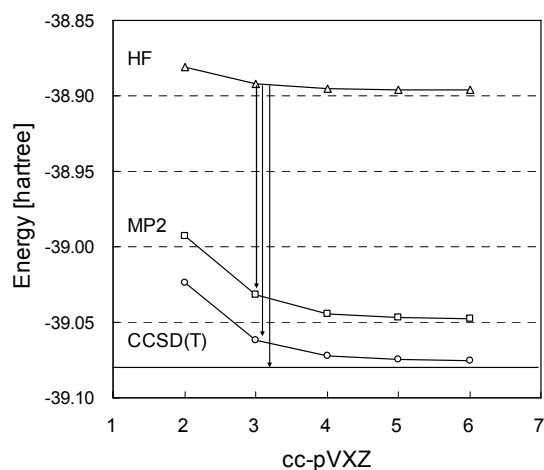


Fig. 1. Basis-set dependence of HF, MP2, and CCSD(T) energies of $CH_2 (^1A_1)$.

1P06

長距離相互作用補正を考慮した密度汎関数法による(超)分極率算定に関する研究

(豊橋技術科学大学・JST-CREST*) ○松本啓紀、関野秀男*

hironori@theo.tutkie.tut.ac.jp

【序】

密度汎関数理論に基づく密度汎関数法(DFT)を用いて、(超)分極率などの光学応答量を算出すると、厳密な第一原理量子化学計算による結果に比べ、過大に評価してしまうことが知られている。特に鎖状分子などでは、外電場によって誘起された電荷の分極応答における非局所局所的効果を、既存の DFT が再現できていないために、分子数の増大に対して、現実の物理的モデルからのギャップが大きくなり、精度が極端に減少してしまうことがわかっている。この問題に対し、長距離間相互作用補正(Long Range Correction)を用いた DFT(DFT-LC)が提案されている[1]。

DFT-LC は、長距離における相互作用を、電子反発をオペレータレベルで長距離/短距離に分割し、距離に応じた割合で Hartree-Fock(HF)交換ポテンシャルを混ぜる新しいタイプの Hybrid 法である。本研究では、DFT-LC を用いて、分極率および 2 次超分極率を算出する。対象分子として、 π 共役鎖状分子である polydiacetylene(PDA)および polybutatriene(PBT)を選択した[2]。また polyene 超分極率算定において良い結果を得ている Optimized Effective Potential(OEP)の問題点についても議論する。

【理論】

DFT における交換汎関数の長距離における計算を、Hartree-Fock(HF)法によって行う近似法であり、補正式は以下で与えられる。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(ur_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(ur_{12})}{r_{12}}$$

2 電子間の距離が大きくなるにつれて、DFT に変わって HF により交換項が算出される割合が増えることにより、長距離における相互作用が補正される。

【計算方法】

図 1 および図 2 に示す PDA および PBT を、それぞれ 1 ユニットから 6 ユニット、2 ユニットから 6 ユニットに対して、Coupled Perturbed -DFT(CP-DFT)によって分極率を算出し、さらに Romberg procedure により導出した分極率より超分極率を算出する。計算プログラムパッケージには UTChem を用いた。計算の詳細は、当日会場にて発表する。

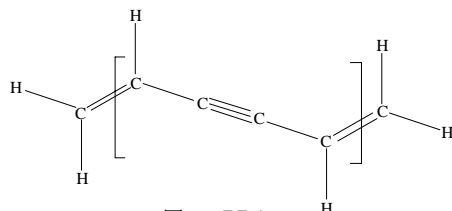


図 1 : PDA

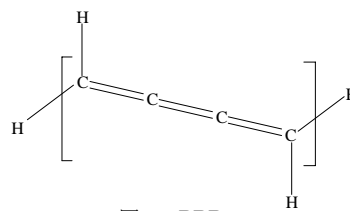


図 2 : PBD

謝辞 本研究は部分的に JST-CREST のサポートによって実現した。

[1] Hideo Sekino, Yasuyuki Maeda, Muneaki Kamiya and Kimihiko Hirao, J. Chem. Phys. 126, 014107(2007)

[2] Benoit Champagne, Feilpe A. Bulat, Weitao Yang, Sean Bonness, Bernard Kirtman, J., J. Chem. Phys. 125(9), 194114(2007)

1P07

大規模分子系の電子状態計算に向けたスケーラブルなクーロン行列計算法の開発

(東大院工) ○倉重 佑輝,* M.A. Watson, 中嶋 隆人, 平尾 公彦

* kura@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

[序] 現在, 密度汎関数法を用いた大規模分子系の計算において最も計算時間を要する部分は, AO 基底関数の数 N に対し $O(N^4)$ で計算コストが増大するクーロン積分である. この問題に対して私たちは, $O(N)$ でクーロン積分を高速に計算する Gaussian and Finite-element Coulomb method (GFC 法)¹ という方法を開発してきた. GFC 法ではクーロンポテンシャルを一様な立方体有限要素とガウス関数からなる混合補助基底で展開し, クーロン積分を AO 基底関数と混合補助基底の重なり積分を用いて計算する. ゆえに時間のかかる二電子反発積分を全く必要とせず大幅な計算時間の短縮が可能になる. 今回は GFC 法の改良と応用について発表する予定である.

[方法] GFC 法ではクーロンポテンシャルを式(1)のように補助基底 $\xi_i(r)$ を用いて展開する. 展開係数 \mathbf{c}_i は Poisson 方程式 $-\nabla^2 v(r) = 4\pi\rho(r)$ を離散化した式(2)の線型方程式に適切な境界条件を課して解くことにより得る. そしてクーロン積分を式(3)の重なり積分より計算する.

$$v(r) = \sum_i c_i^G \xi_i^G(r) + \sum_i c_i^{FE} \xi_i^{FE}(r) \quad (1)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}, \quad \mathbf{A}_{ij} = \int dr \nabla \xi_i(r) \nabla \xi_j(r), \quad \mathbf{b}_i = 4\pi \int dr \rho(r) \xi_i(r) \quad (2)$$

$$J_{pq} = \sum_i c_i^G \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) \xi_i^G(r) + \sum_i c_i^{FE} \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) \xi_i^{FE}(r) \quad (3)$$

補助基底の局在性から \mathbf{A} は非常に疎な行列になり、式(2)は共役勾配法を用いて効率的に解くことができる. クーロン積分に必要な重なり積分はガウス関数の局在性を反映して疎であるから積分スクリーニングが有効である. 境界値条件を評価するためには, 境界点におけるクーロンポテンシャルを解析積分により計算していたが, 境界点と分子は遠く離れているので高速多重極子展開法を用いることにより大幅に高速化することができた. 発表当日は境界値条件の計算高速化と生体分子に対する GFC 法を用いた密度汎関数法の計算パフォーマンスを発表する予定である.

¹ Y. Kurashige, T. Nakajima, and K. Hirao J. Chem. Phys. *in press*

(早大先進理工) ○赤間 知子、中井 浩巳

a.tomo__s-b_l-r@suou.waseda.jp

【緒言】 時間依存 Hartree-Fock 法及び時間依存密度汎関数理論(TDHF/TDDFT)は、時間変化する外場を考慮することによって、電子励起や光学応答などを記述する方法である。特に TDDFT は、励起状態を取り扱う量子化学計算の中では比較的少ない計算コストで定量的に励起エネルギーを計算できるため、広く用いられている。現在、一般的に行われている TDHF/TDDFT 計算では、励起配置を考慮して固有値問題に帰着させ、これを解くことにより励起エネルギーを求めている。別の方法として、実際に時間発展を行い TDHF または TD Kohn-Sham (KS)方程式を数値的に解くという方法がある[1]が、分子系に対する適用例は少ない。従来の TDHF/TDDFT では外場によらず励起エネルギーを求めるのに対して、実時間発展(RT) TDHF/TDDFT は様々な外場による系の励起の違いを評価したり、外場の存在下での電子状態の実時間変化を追うことができると考えられる。そこで、本研究では、RT-TDHF/TDDFT の精査を行うことを目的として、まずこの方法を実装し、外場など種々の条件を変えた場合に得られる結果について検証を行う。

【理論・方法】 時間に依存した Schrödinger 方程式から、TDHF または TDKS 方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(\mathbf{r},t) = \hat{F}\psi_i(\mathbf{r},t) \quad (1)$$

が導かれる。ここで、 $\psi_i(\mathbf{r},t)$ は分子軌道または KS 軌道、 \hat{F} は Fock 演算子である。RT-TDHF/TDDFT では式(1)の微分方程式を数値的に積分する、すなわち時間発展させることにより解く。本研究では、式(1)から得られる密度行列 \mathbf{D} についての運動方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] \quad (2)$$

に関して、時間発展を行った。ここで \mathbf{F} は系と外場の相互作用を含む Fock 行列、 $[\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)]$ は $\mathbf{F}(t)$ と $\mathbf{D}(t)$ の交換関係を表す。式(2)を数値積分して解くことにより、各時刻での密度行列 $\mathbf{D}(t)$ を求めることができる。 $\mathbf{D}(t)$ を用いて各時刻の分極ベクトル $\mathbf{P}(t) = -\sum_j \langle \phi_j | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle D_{ij}(t)$ が計算され、 $\mathbf{P}(t)$ の

Fourier 変換(FT)により励起スペクトルが得られる。本研究では RT-TDHF 法を量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。数値積分法としては 4 次の Runge-Kutta 法を、外場と系の相互作用の記述には双極子近似を用いた。

【結果・考察】 実装した RT-TDHF 法のプログラムを用いて、ホルムアルデヒド分子 CH_2O の計算を行った。外場に特定の周波数($\omega_0 = 10$ 及び 315 eV)近傍の電場を用いて、シミュレーションを $-10 \sim 160$ fs まで時間刻み 0.5 as で行った。この結果を $0 \sim 160$ fs で FT して得られた励起スペクトルを図 1 に示す。いずれの場合も、電場に対応したエネルギーの励起のピークのみが現れた。このことから、RT-TDHF 計算では、特定の波長の光を照射した時に起こる励起現象に対応する結果を得られることがわかった。発表時には、 $\mathbf{P}(t)$ の短時間 FT より得られる電子励起状態のダイナミクスについても報告する。

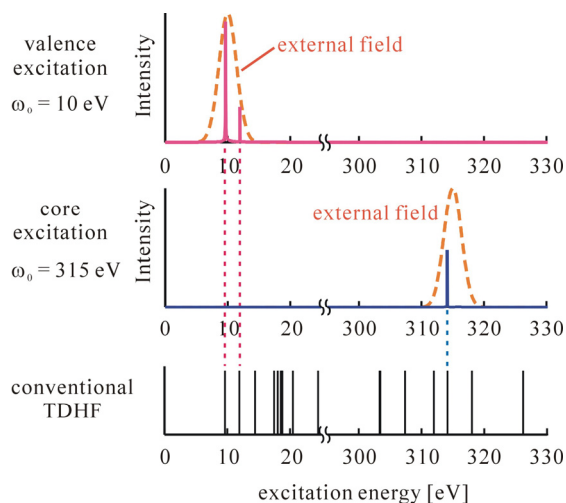


Fig. 1. Excitation spectra obtained by RT-TDHF/6-31G calculations with external fields around 10 and 315 eV.

[1] C. Y. Yam, S. Yokojima and G.H. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003).

金城学院大学 ○中川節子 Royal Institute of Technology Pekka Mark、Hans Ågren
naka@kinjo-u.ac.jp

過去四半世紀、溶液や生体系の分子シミュレーションでは、二体ポテンシャルが主に使用されてきたが、コンピュータの演算速度の向上に伴い、タンパクや核酸などのシミュレーションにおいても、多体効果を取り込む分極力場が検討されるようになってきた。分極力場の利用に先立って、分極率パラメータの開発が必要となるが、量子化学計算から自動的にパラメータを決定する方法(分極一電子ポテンシャル最適化法(POP 法))が既に提案されており、実際的な方法として使用できることも一因である。¹⁾ここでは、力場開発に利用できる分子内分極を考慮した方法について検討した。

POP 法は、分子表面にテスト電荷を置き、それによる分極を分子表面にてモニターし、分子の多中心分極率を最適化する方法である。量子化学計算の過程で、分子内分極は暗黙のうちに取り込まれているので、SCF 前後の電荷密度変化をうまく再現し得ると共に、力場として利用できる簡単な誘起双極子を採用することができる。このようなモデルとして、等方的に分極する原子分極モデル(a)とボンドに沿って分極する異方的なモデル(b)、更に両者を結合したモデル(ab)について検討し、abが合理的なモデルであることを示してきた。¹⁾ 一方、分子内の誘起分極を一つの過程として捉えれば、明示的に分子内分極を取り込むモデルも POP 法で扱うことができる。

分子内分極を考慮したモデルは古くから、経験的に原子分極パラメータを決定する方法として検討されており、近接した誘起双極子間のダンピングに関していくつかのモデルが Thole によって提案された。²⁾ また、点双極子の代わりに Drude 振動子を用いる場合も近年報告されており、ここでは異なるダンピングモデルが使用されている。³⁾ そこで、これらのモデルについて、POP 法で分極パラメータを決定し、核酸塩基複合体のエネルギー計算に適用し比較検討を行った。計算には、MP2/6-31+G*を参照として用いた。表に示すように、Thole Exp 1 タイプでは、モデルabと同程度の良好な結果が得られた。

表 ワトソン-クリック型シトシン-グアニンペアの相互作用エネルギー、双極子モーメント、静電ポテンシャルに関する分極モデルの比較

Model	Dumping Type	E	E_{plz}	Dipole Moment	Rmsd ESP
a		-28.6	-9.3	6.3	2.5 (16)
b		-27.5	-8.2	6.5	1.6 (10)
ab		-28.4	-9.1	6.4	1.7 (11)
Applequist		-29.1	-9.9	5.4	1.3 (9)
Thole	Exp 1	-29.6	-10.4	6.3	1.6 (11)
Thole	Exp 2	-34.3	-15.1	6.5	2.4 (15)
Drude	Exp 3 1-2, 1-3	-24.8	-5.5	5.7	2.6 (17)
$E_{es}+E_{vdw}$		-19.3		4.6	2.4 (16)
MP2/6-31+G*		-27.5		6.1	0.7 (4)
MP2/6-311++G(3df,2pd)		-30.0		5.8	

単位) 相互作用エネルギー:kcal/mol、双極子モーメント:debye、

Rmsd 静電ポテンシャル:kcal/mol. 括弧内は相対的 rmsd:%.

1. S. Nakagawa, N. Kosugi, Chem. Phys. Let., 210, 180 (1993); S. Nakagawa, J. Comput. Chem., in press (2007).
2. J. Applequist, J.R. Carl, K-K. Fung, J. Am. Chem. Soc. 94, 2952 (1972); B.T. Thole, Chem. Phys. 59, 341 (1981).
3. E. Harder, V.M. Anisiimov, I.V. Vorobyov, P.E.M. Lopes, S.Y. Noskov, A.D. MacKerell, B. Roux, J. Chem. Theo. Comp. 2, 1586 (2006).

1. 背景

元来、高分子物理の分野では、一般に気-液および、液-液相分離の臨界点近傍において、高分子は凝縮すると考えられてきた。しかし近年、当研究室での理論的研究により、気-液相転移の臨界点近傍では、高分子が膨張する可能性が示唆された[1]。これは、臨界点近傍における密度揺らぎによる現象である事が明らかとなった。

以上のことに関して、我々は、筑波の PF において、放射光を用いた実験を行い、ポリエチレンにおいて、このような現象が実際に観測されるのか調べる予定である。

2. 目的

液-液相分離は気-液相分離において気泡であった部分を、他の溶媒に置き換えた状態に対応する。

本研究では、この液-液相分離の臨界点近傍において、高分子-溶媒間相互作用の強さを变化させたときに、高分子がどのような振る舞いをするかを、2種の溶媒分子の分布に基づき系統的に解析する。

3. 計算方法

本研究では、2成分混合溶媒のモデルとして、Lennard-Jones(LJ)流体を用いる。溶媒 2(S_2)の大きさは溶媒 1(S_1)の大きさの約 1.2 倍とする。高分子には溶媒分子 2 と同直径を持つ、セグメントが自由連結されたモデルを採用した。また、高分子-溶媒間相互作用には次に示す 3 通りの LJ ポテンシャル(LJP)を用いた。

高分子-溶媒間相互作用の引力 : $S_1 > S_2$, $S_1 < S_2$, $S_1 = S_2$

超臨界流体中の高分子の振る舞いを考えるには、高分子だけでなく周りの全ての溶媒分子の自由度も考えなくてはならない。しかし、溶媒分子全ての自由度を考慮するには、膨大な計算コストが要求される。本研究では、溶媒効果を考慮した高分子の有効ハミルトニアンを用いて効率的に高分子シミュレーションを行う。

4. 結果

図 1 にケース 1 ~ 3 の慣性半径の温度依存性を示す。横軸は温度、縦軸は慣性半径を表す。 S_1 と S_2 の大きさに差があるケース 1 と 2 では、臨界点近傍(左端)に近づくほど高分子が膨張しているのが分かる。

また、 $S_1 = S_2$ の大きさに殆ど差がないケース 3 では高分子の顕著な膨張は見られなかった。

図 2 に臨界点近傍、図 3 に臨界点から高温側に離れた状態点での各溶媒分子の分布を示す。縦軸が分布、横軸が高分子と溶媒分子との距離を表している。図 2 よりケース 1 の場合、高分子付近に溶媒 1 が多く分布している。ケース 2 は溶媒 2 が高分子付近に多く分布している。共に一方の溶媒分子が高分子に近づき、もう一方の溶媒分子は遠ざかっているという特徴が見られる。一方、溶媒 1 と溶媒 2 の分布に差が無ければ、臨界点近傍においても高分子は膨張しないことがケース 3 から示される。高分子の膨張が見られない状態でのシミュレーションである図 3 では、ケース 1 ~ 3 いずれの場合も、図 2 で見られたような高分子による溶媒の顕著な凝集・排除は見られない。

以上のことから、臨界点近傍での高分子の挙動には溶媒分子の分布が大きく関わることが分かる。

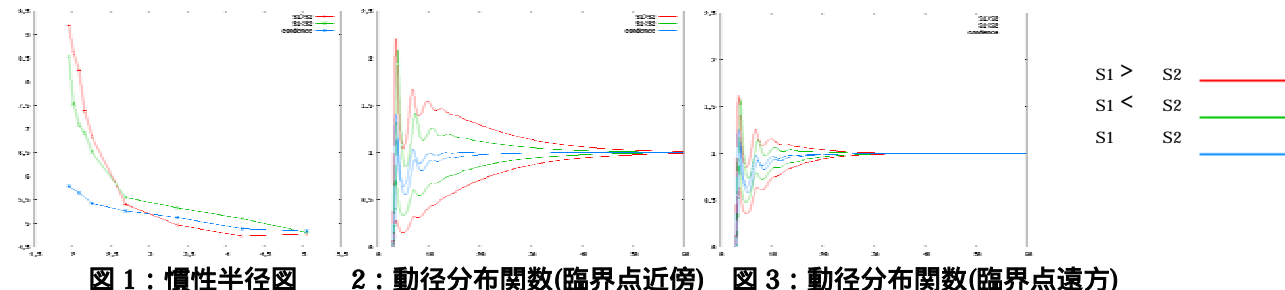


図 1 : 慣性半径図 2 : 動径分布関数(臨界点近傍) 3 : 動径分布関数(臨界点遠方)

5. まとめ

液-液相分離の臨界点近傍での高分子は、臨界点に近づくほど膨張が顕著に見られ、気-液相分離でのシミュレーションと同様な振る舞いを見ることが分かった。

また、一方の溶媒の分布が高分子の付近に多く分布し、もう一方の溶媒の分布が遠くに多く分布する程、高分子は大きく膨張することが明らかとなった。

[1]. T.Sumi and H.Sekino, J.Chem.Phys122, 194910(2005)

Poisson-Boltzmann 誘電連続モデルを用いたイオン対の 水和自由エネルギーの解析

(阪府大院理) ○麻田俊雄、臼井靖弘

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

水和自由エネルギー変化を正しく評価することができれば、酵素反応における触媒機能の制御や免疫反応における分子識別機構を解明する上で有用であるばかりでなく、タンパク質の立体構造の形成問題や医薬品の開発にも貢献しうることが期待できる。

水和自由エネルギーを求める方法としては、統計理論に基づく RISM 法、実際に水分子を置いてシミュレーションを行う自由エネルギー摂動法(FEP)、水を誘電連続体で近似する誘電連続モデルなどがある。なかでも誘電連続モデルのひとつである Poisson-Boltzmann(PB)モデルは高速かつ簡便な方法として広く用いられてきた。しかしながら、従来の PB モデルはイオン対が強く相互作用する近距離領域では精度が悪く、イオン間の距離に対して図 2 に示すように系統的誤差が現れることが報告されている。

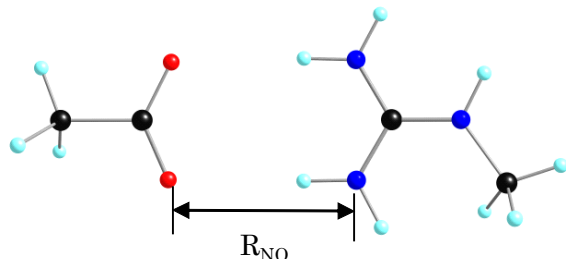


図 1 アセテートイオンとグアニジウムイオン対

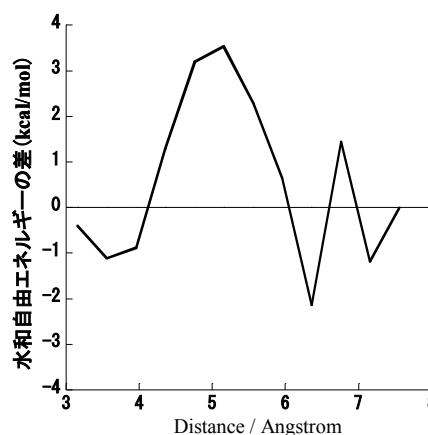


図 2 PB 計算の FEP 計算からの差

そこで本研究では PB モデルを改良し、系統的誤差の改善を試みた。

イオン対として、アセテートイオンとグアニジウムイオンを用いた (図 1)。通常、高い電荷をもつ原子周辺の水分子の運動は強く束縛されると考えられる。そこで、高い電荷をもつ原子の第一水和圏に局所比誘電率を導入した PB モデル (局所誘電率モデル) を提案し、N-O 間距離 R_{NO} に対する水和自由エネルギーを求めた。さらに、イオン対に架橋した水分子の配向が重要であると考えられることから、その位置での配向に影響を与える電場を解析し、水和自由エネルギーの電場依存性を調べた。

局所誘電率モデルと FEP から得られた水和自由エネルギー差を比較すると、局所誘電率モデルでは全体的に絶対値が大幅に改善され、電場の変化を考慮した局所比誘電率を定義すると距離依存性が改善しうることがわかった。

【参考文献】

- 1) Y.Zhiyun et al., J.Phys.Chem.B. **2004**, *108*, 6643.
- 2) J.Israelachivili, 「分子間力と表面力」 (近藤保、大島広行訳), 朝倉書店(1991).

多成分分子軌道法を用いた水素分子のエネルギー計算
 ○石元孝佳・立川仁典・稲富雄一・梅田宏明・渡邊寿雄・長嶋雲兵
 (産総研・JST-CREST・横浜市大院総合理学・九大基盤センター)
 E-mail: t.ishimoto@aist.go.jp

【緒言】

水素結合系やプロトン(水素)移動反応等においては、多くの実験結果から原子核の量子力学的取り扱いの重要性が指摘されている。そこで我々は、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンやデュートロンなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC_MO: multi-component molecular orbital)法を開発している[1]。このMC_MO法では原子核の基底関数としてガウス型関数(GTF: Gaussian-type function)が用いられているため、完全変分型分子軌道(FVMO: fully variational MO)法[2]によって最適な軌道指数・軌道中心の決定が可能となる。これまでに原子核のGTFに含まれる最適化された軌道指数の値が核の量子的な振る舞いを化学的・物理的に理解するうえで重要な役割を果たすことを明らかにしてきた[3]。一方、最近では精度よく系のエネルギーを記述するために、量子力学的に取り扱った原子核の運動エネルギー項から並進と回転を取り除く手法が提案されている[4]。そこで本研究では、MC_MO法とFVMO法を用いて原子核からの並進・回転エネルギーの分離がプロトン・デュートロンに対するGTF中の軌道指数に与える影響を検討した。

【方法】

本研究では、 H_2 , D_2 分子を取り上げ、電子・核ともに量子力学的に取り扱った。全てのプロトン・デュートロンの基底関数には[1s], [1s1p], [1s1p1d]GTFを設定し、軌道指数(α)、軌道中心(R)を最適化した。

【結果】

Figure 1には H_2 分子に対して並進、並進・回転エネルギーを取り除き、軌道指数を最適化した際のMC_MO-HF法の計算結果を示した。このときプロトンには[1s1p1d]GTFを設定した。並進エネルギーを取り除くことで約0.02 [hartree]、さらに回転エネルギーを取り除くことで約0.03 [hartree]の安定化が見られた。軌道指数および構造パラメータについての詳細は D_2 分子と合わせて当日報告する。

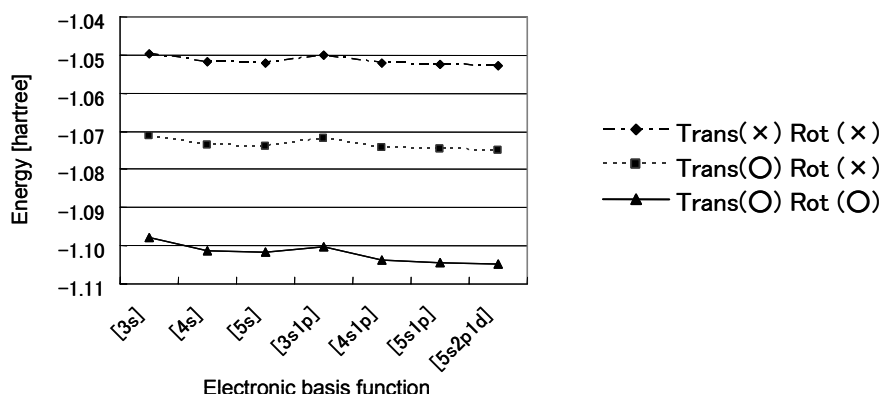


Table 1 Total energies obtained by MC_MO-HF method using protonic [1s1p1d] GTFs with various electronic basis functions.

参考文献

- [1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).
 [2] M. Tachikawa, K. Taneda, and K. Mori, *Int. J. Quantum Chem.*, **75**, 497 (1999).
 [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144103 (2006).
 [4] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, and S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164101 (2005).

【はじめに】 平衡構造や遷移状態のまわりの分子振動の安定性・不安定性を正しく評価することは、化学反応や生体高分子の反応速度や選択性を理解する上で本質的に重要である。従来の基準振動解析は、エネルギー曲面の局所的な構造のみに基づいて分子振動の安定性を評価するため、化学反応のような大規模な変形運動を扱う上では、必ずしも最善の方法とは限らない。また、分子の大振幅運動においては、変形と回転の相互作用も大きいため、分子フレームの動きを正しく扱うことも重要である。そこで本発表では、分子フレームと分子内質量分布という大域的な運動モードに着目して分子振動の動的安定性を正しく評価し、反応速度論を展開する。

【超球座標モードの導入】 本研究ではまず、基準振動解析に替わる振動解析の手法として、超球座標を用いる方法を提案する。この方法では、 N 原子分子の内部運動は3つの慣性半径モードと $3N-9$ 個の内部回転モードによって記述される。例として、図1に4原子系の6つの内部運動モードを示した。慣性半径モード(a)~(c)は、3本の各慣性主軸方向への質量分布の伸縮を表しており、分子全体の大振幅運動に関与する集団モード（遅いモード）である。一方、残りの内部回転モード(d)~(f)は、全角運動量ゼロの条件下で分子内の質量分布の「回転」を生み出す内部モードであり、サイクリックな熱浴的モード（速いモード）である。

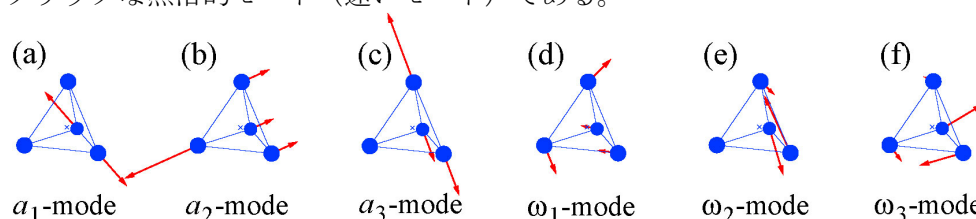


図1：同種4原子系の正四面体構造近傍での6つの内部運動モード。(a)~(c)は慣性半径モードであり、3本の慣性主軸方向への伸縮運動を表す。一方、(d)~(f)は内部回転モードであり、分子内質量分布の「回転」を生み出す。

【分子振動の安定性評価と反応速度論】 集団モードである慣性半径モードには分子振動由来の「内部遠心力」が作用して、大規模構造変化の引き金となることが、我々のこれまでの研究において明らかになっている[1,2]。一方、内部回転モードの運動は Euler-Poincaré 方程式によって表され[3]、分子振動は、あたかも多次元空間内で揺動力を受けながら回転する「多次元コマ」の運動として記述できることが明らかになった。そこで、この多次元コマの動的安定性を分子の局所平衡構造および遷移状態のまわりで評価することによって、反応速度を効果的に評価する方法を提案する。さらに、この方法を用いて、図2に示すようなクラスターの異性化反応速度の温度依存性を説明づける。

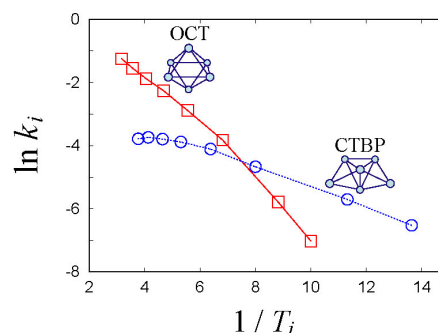


図2：6原子 Ar クラスターの異性化反応速度に関するアレニウスプロット。このクラスターには OCT と CTBP と呼ばれる2つの異性体が存在し、OCT から CTBP への反応速度は□で示し、CTBP から OCT への反応速度は○で示した。 T_i は各異性体の有効温度。

References

- [1] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, *J. Chem. Phys.* **126**, 124102 (2007).
- [2] T. Yanao and K. Takatsuka, *Adv. Chem. Phys.* **130 B**, 87 (2005).
- [3] Caltech の W. S. Koon 博士と J. E. Marsden 教授の有益なご助言に感謝致します。

1P14

分子の電子状態と振動状態を用いた量子ゲートの最適制御

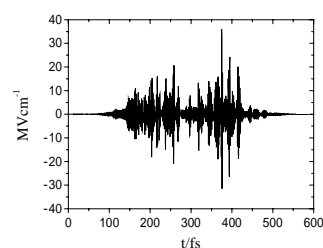
(東大院工¹、JST-CREST²) 三嶋謙二^{1,2}、山下晃一^{1,2}

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

【序論】物理学の分野では、量子コンピュータや量子情報の理論的、実験的な研究が、前世紀末から、飛躍的な速さで推進されつつある。物質系としては、イオントラップ、NMR、量子ドット、超伝導素子、光子などが有望である。化学においては、分子が対象となる。分子の異なる2つの振動モードを2つの qubit と見なした理論的研究が2001年に初めて行われたが、分子の電子状態と1つの振動モードを qubit と見立てた研究はまだない。その際問題となるのは、2つの異なる電子状態 qubit が擁している振動状態が必ずしも正規直交系をなさないことである。量子コンピュータでは、qubit の2つの準位が正規直交系をなさなければ、効率的な演算はできない。しかし、振動状態が必ずしも正規直交系をなさないことが、量子演算において、有利であることがわかった。当研究では、最適制御理論(OCT)を用いて様々な量子ゲートの設計を数値的に行う。化学系としては、Na₂分子とLi₂分子をターゲットとし、それらの $X^1\Sigma_g^+$ と $A^1\Sigma_u^+$ 電子状態を、電子状態 qubit の正規直交系をなす2準位とする。また、 $X^1\Sigma_g^+$

電子状態の擁する振動状態を、振動状態 qubit の正規直交系とし、 $A^1\Sigma_u^+$ 電子状態の擁する振動状態をそれらの線形結合で表わすこととする。

【結果】我々は、予備的な数値計算により、振動状態が正規直交系をなさない電子基底、励起状態を用いれば、電子-振動状態の間に、レーザーを照射しただけで、量子演算の要であるエンタングルメント状態を生成することができることを確認した。このことは、多くの分子の電子-振動状態の間で、量子演算が可能であることを示唆している。次に、マルチターゲットを目的としたOCTによって、ユニバーサルな量子ゲートパルスを数値的に設計した。NOT、CNOT、Hadamard ゲートなどを設計したが、どのパルスでも、おおよそ、500fs から700fs のパルス長を持つものが、最大の平均遷移確率とフィデリティーを持つことがわかった(下図参照: NOT レーザーパルス)。それらは、おおよそ、最大0.9であった。その間に、波束は、2つの電子状態で2往復する。パルス長が短すぎると波束がポテンシャル上を十分 propagate することができず、目的の最終状態に達することができない。逆に、パルス長が長すぎると、波束がポテンシャルの非調和性のために形状を大いに崩してしまう。我々の研究結果は、電子と振動の自由度を用いても、Na₂分子やLi₂分子で、ある程度の効率で量子コンピュータの演算が可能であることを示唆している。詳細と数値的計算の結果は当日報告する。



1P15 スピン軌道相互作用を含む遷移双極子モーメントの計算方法

(慶大院理工) 畑中美穂・岩松望・藪下聡

miho@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】重原子などを含む、スピン軌道(SO)相互作用が顕著な系における遷移双極子モーメントを計算する場合、原子価電子のみを考慮する相対論的有効内殻ポテンシャル法が用いられている。遷移双極子モーメントには、座標演算子と速度演算子による2種類の表記方法があり、座標演算子を用いた場合、相対論的効果は波動関数にのみ含まれるのに対し、速度演算子を用いた場合には、演算子にも相対論的効果が含まれるため、演算子に相対論的補正項を加える必要がある。これまでの遷移双極子モーメントの計算に関する報告は、ほとんどが座標演算子による表式を用いた計算であり、速度演算子を用いた計算例は少ない。

本研究では、遷移双極子モーメントの速度演算子による表記に相対論的補正項を加え、SO相互作用が顕著な系での影響を調べる。

【理論】遷移演算子 U で表すと、状態 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移確率は、以下のように表される。

$$a_{if} = \frac{1}{c} \left| \frac{k_{if}}{2\pi\hbar} \langle i|U|f\rangle \right|^2 \quad \text{ただし、} k_{if} = |E_i - E_f|/\hbar c$$

遷移演算子 U には、座標演算子と速度演算子を用いた2通りの表記法 $U(\mathbf{r}), U(\mathbf{p})$ がある。ここで、相対論的有効内殻ポテンシャル V^{ps} を含めた有効ハミルトニアンを H^{eff} と表すと、座標演算子及び速度演算子を用いた遷移演算子は、以下のように表すことができる。

$$\text{座標演算子による表記:} \quad U^{eff}(\mathbf{r}) \approx \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}^{ed} [\mathbf{r}, H^{eff}]$$

$$\text{速度演算子による表記:} \quad U^{eff}(\mathbf{p}) \approx -e\mathbf{A}^{ed} \left(\frac{\mathbf{p}}{mc} - \frac{i}{\hbar c} [\mathbf{r}, V^{ps}] \right)$$

ここで、座標演算子を用いた表記では、演算子に相対論的効果を含めた項はなく、相対論的寄与は波動関数のみが与えるので、相対論的な影響を考える時でも、非相対論的計算を行う時と同じ演算子を用いることができる。これに対し、速度演算子を用いた表記では、波動関数だけでなく、第二項のような相対論的効果による演算子も含める必要がある。これまで、速度演算子を用いて遷移双極子モーメントを計算した例はほとんどなかったが、本研究では、速度演算子による遷移双極子モーメントの第二項を計算するプログラムを作成し、SO相互作用が顕著な系での遷移双極子モーメントの計算において、SO相互作用による項がどのような影響を及ぼすかを調べる。

マルチウェーブレット基底による超分極率の算定

加藤哲也¹⁾、前田康行¹⁾、柳井毅²⁾、R.J.Harrison³⁾、関野秀男^{1),4)}

1) 豊橋技科大院、2) 分子研、3) ORNL、4) JST CREST

tetsuya@theo.tutkie.tut.ac.jp

【研究内容】

計算化学の分野では一般的に、基底関数としてガウス型基底関数を用いられる。しかしながら、これは分子の基底状態を記述するために設計されたもので、電場をかけた状態を記述するのに適しているとは限らない。実際に分子分極率や超分極率の算定では、基底関数の選択に大きく依存することが知られている。

そこで本研究では、数学的に設計された基底関数であるマルチウェーブレット基底関数を用いて、分子の超分極率を算定し、厳密値と比較した。

【マルチウェーブレット基底関数】

本研究では、マルチウェーブレット基底関数を利用して量子化学計算を行なうライブラリである、ORNL で開発された MADNESS (Multi-resolution ADaptive NumERical Scientific Simulation) に、応答理論を適用して解析的に分極率の算定をしたプログラム [1] を利用している。

マルチウェーブレット基底関数とは、一般にウェーブレット変換と呼ばれる関数解析手法を、量子化学計算の基底関数に利用したものである。

ガウス型基底関数を用いる場合、diffuse 型の関数や分極関数などを計算する物性によって選択し、また基底関数の数を増やすことで表現力を高めている。

一方、マルチウェーブレットでは、スケーリング関数として Haar のウェーブレットをルジャンドル多項式で多重化したものを用いており、この多重度 k で表現力が決まる。

【計算手法】

まず、 x 軸、 y 軸、 z 軸の各方向に正負の微小電場をかけ、それぞれの状態で CPHF/KS 法によって応答関数を求め、分極率 α を算出する。同様に、電場をかけない状態でも計算する。

これらの結果を利用し、数値微分によって、超分極率 β 、 γ を算出する。微小電場を δ とすると、

$$\beta_{xxx} \simeq \frac{\alpha_{xx}(+\delta, 0, 0) - \alpha_{xx}(-\delta, 0, 0)}{2\delta}$$

$$\gamma_{xxx} \simeq \frac{\alpha_{xx}(0, 0, +\delta) - 2\alpha_{xx}(0, 0, 0) + \alpha_{xx}(0, 0, -\delta)}{\delta^2}$$

$$\simeq \frac{\alpha_{zz}(+\delta, 0, 0) - 2\alpha_{zz}(0, 0, 0) + \alpha_{zz}(-\delta, 0, 0)}{\delta^2}$$

のようになる。 β_{zzz} 、 γ_{xxx} 等も同様である。

【計算結果】

H_2 について計算した結果を、表 1 に示す。 H_2 は z 軸上に原点から等間隔に配置し、原子間の距離は 1.4[a.u.] である。 k はマルチウェーブレットの多重度である。厳密値として文献 [2] を用いた。

表 1: H_2 の超分極率

	厳密値	k=5	相対誤差	k=7	相対誤差	k=9	相対誤差
γ_{xxx}	575.9	585.0	1.57%	578.0	0.37%	580.9	0.86%
γ_{zzz}	682.5	705.0	3.30%	681.1	-0.21%	688.0	0.80%
γ_{xxz}	211.9	266.1	25.58%	238.0	12.33%	238.0	12.33%
γ_{zzx}	211.9	264.9	24.99%	246.9	16.52%	248.0	17.03%

厳密値に対して、概ね良い精度で算出できていることがわかる。しかし、 γ_{xxz} については精度が低く、今後、他の分子についても計算するなど、更に検証を進めていく予定である。

【参考文献】

- [1] 前田康行、柳井毅、Robert J. Harrison、関野秀男：2005 年 (東京) 分子構造総合討論会 1P061
 [2] D. M. Bishop, J. Pipin, and S. M. Cybulski, Phys. Rev. A 43, 4845 (1991); D. M. Bishop and B. Lam, J. Chem. Phys. 89, 1571 (1988); D. M. Bishop, J. Pipin, and M. Rérat, *ibid.* 92, 1902 (1990).

ICI 法による核の動きを含んだ計算

(1京大院工・2量子化学研究協会) 土方 優¹, 中嶋 浩之^{1,2}, 中辻 博^{1,2}hjikata@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

中辻によりシュレディンガー方程式の解を正確に求める目的で提案された ICI 法は、与えられたハミルトニアンに対する正確な解析解を求める方法であり、今までに電子ハミルトニアンに対して多くの成果が得られている[1]。今回、電子だけでなく核も量子化したハミルトニアンを用いる事で non-Born Oppenheimer (nonBO)の計算を試み、BO 近似との比較も行う。nonBO での計算は軽い原子に対して重要であり、軽い分子の例として水素分子イオンに適用した。

2. 結果

核の励起状態に適した関数形を調べるために、ICI 法において異なる 3 種の初期関数での比較を行った。

$$\text{タイプ 1(核用無し): } \psi_0 = e^{-\alpha(r_1+r_2)}$$

$$\text{タイプ 2(Gauss 型): } \psi_0 = \sum (R - R_e)^i e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{-\beta(R-R_e)^2} \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\text{タイプ 3(Morse 型): } \psi_0 = \sum e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{-ae^{-b(R-R_e)}} e^{-\beta_1(R-R_e)} \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

パラメータは BO におけるポテンシャルカーブから決定した。結果を以下の表に示す。

(表)各初期関数形による振動のエネルギー準位[a.u.] (BO の基底状態: -0.60263437 [a.u.])

v	タイプ 1 iter12(dim252)	タイプ 2 iter3(dim243)	タイプ 3 iter3(dim247)	BO(調和)	BO(モーソ)	Ref.[2]
0	-0.59199284	-0.59713976	-0.59681908	-0.59889033	-0.59593244	-0.59713932
1	-0.56520495	-0.58715768	-0.58667150	-0.59140226	-0.58326930	-0.58715483
2	-0.53327641	-0.57775279	-0.57705935	-0.58391419	-0.57150210	-0.57775005
3	-0.51118737	-0.56887533	-0.56790378	-0.57642611	-0.56063085	-0.56890573
4	-0.50186272	-0.56024434	-0.55879307	-0.56893804	-0.55065556	-0.56060565
5	-0.49988355	-0.55107743	-0.54889897	-0.56144997	-0.54157621	-0.55283645
6	-0.49949060	-0.54064799	-0.53817474	-0.55396189	-0.53339282	-0.54558772
7	-0.49514709	-0.52876123	-0.52863193	-0.54647382	-0.52610538	-0.53885193
8	-0.47144434	-0.51543883	-0.52045545	-0.53898575	-0.51971389	-0.53262447
9	-0.40472578	-0.50070564	-0.51223015	-0.53149767	-0.51421835	-0.52603880
10	-0.22721727	-0.48455225	-0.50448795	-0.52400960	-0.50961876	-0.52169191

ICI 法は電子・核ともに量子化したハミルトニアンに対しても適用可能であり、正確な vibronic state をあたえることが確認される。ゼロ点エネルギーを考慮した基底状態は、BO 近似のもとで調和振動であると考えた場合のエネルギーよりも 0.00175057 [a.u.]だけ高く得られた。これは核を量子化して扱うことで核の運動も取り込んだ状態を表している事を示している。今回は ICI 法によって振動の励起状態も同時に得ることができ、振動の非調和性も表現されている。詳しい検討は当日発表する。

- [1] H.Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000); H.Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004); H.Nakatsuji, *Phys.Rev.A* **72**, 062110 (2005) [2] H.Wind, *J. Chem. Phys.* **43**, 2956 (1965)

表面における電子ダイナミクスにおいて電子フォノン相互作用はその主要な支配要因として理解すべき重要な対象である。特に近年の高分解光電子分光法や低温での走査型トンネル分光法などの高精度かつ高分解能な表面科学実験技術が可能となったことで、電子フォノン相互作用の重要性が定量的に示されるようになってきた。こうした実験的な知見を基に我々は表面における電子フォノン相互作用に関する理論的な研究を行った。これまで超伝導などに関連し、数多くの研究が行われてきたバルクと表面での伝導電子による遮蔽効果の差異について考察するため、電子フォノン相互作用による変形ポテンシャルを第一原理的に求め、その減衰距離について検討した。その結果を図 1 に示す。変形ポテンシャルが各原子に局在していることが分かる。また、半無限結晶を近似的に扱う際の標準的な手法であるスラブモデルの電子フォノン相互作用を計算する際の妥当性についても簡単なモデル計算から検討を行った。結果を図 2 に示す。表面状態の局在の程度により必要なスラブの厚さが強く依存することを明らかにした。

波動関数は実験結果を再現するように決定された一次元ポテンシャルを用いて導出した。表面平行方向には平面波で展開した。今後は表面フォノンの分散構造について検討し特に表面モードや吸着種に局在するようなモードと表面状態がどの様に電子フォノン相互作用に寄与するのかについての知見を得ることを目的とする。

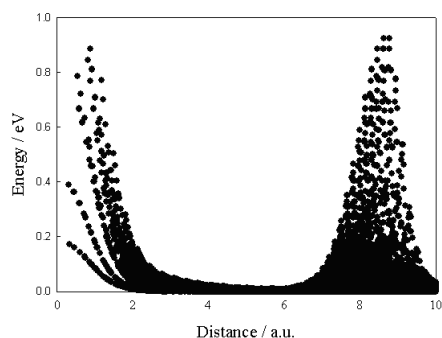


図 1 Be(2×2)表面における
変形ポテンシャル

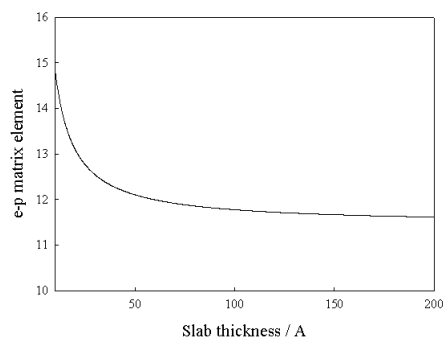


図 2 Be 表面における電子フォノン相互作用行列要素とそのスラブ厚さに対する収束

1P19 発表中止

1P20 ホスホールおよびチオフェンを含む新規ポルフィリン類似金属錯体の構造、反応と電子状態

(京大院工) ○越智紀章、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好、宮島徹、俣野善博

e-mail: Noriaki.Ochi@mol.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

金属ポルフィリンは多様な電子状態をとり様々な原子価を有することから幅広く研究されている。新規の配位能や物性を開発する目的からポルフィリンのピロール(NC₄H₄)をチオフェン(SC₄H₄)やホスホール(PC₄H₄)で置換したカリックスフィリン **1** が最近合成された¹。 **1** の環に Pd が取込まれた錯体 **2** は Pd(II)錯体であるにも関わらず、C-Br σ結合活性化を起こすことが報告されており²興味を持たれている。本研究では C-Br σ結合活性化を起こす典型的な錯体 Pd(PH₃)₂ と Pd-ポルフィリン錯体を **2** と比較し、その構造変化及び遷移状態の特徴、エネルギー変化を明らかにした。

計算は DFT 法を用いて行い、B3PW91 汎関数を使用した。 Fig. 2 に示した **2m** について理論的研究を行った。 PhBr の C-Br σ結合活性化反応による構造変化を Fig. 3 に示した。 Pd は前駆体(PC)から遷移状態(TS)にかけて環平面上から大きく移動し、生成物(PRD)はカリックスフィリンの P と N に配位した平面四角形型構造となることが示された。この反応は 13.5 kcal/mol の発熱で進行する。一方、Pd-ポルフィリン錯体による C-Br σ結合活性化反応では Pd は環平面上から移動せず、生成物は正八面体型構造をとり、反応は 57.9 kcal/mol もの吸熱で進行する。Pd における d 軌道の NAO(Natural Atomic Orbital) Occupancy から Pd-ポルフィリン錯体は Pd(II)から Pd(IV)へ変化することが示される。一方、**2m** では Pd(II)の状態から TS で Pd(0)に近い状態となっているが、明確な Pd(0)を経ずに反応は進行し再び Pd(II)となる。これは Fig. 2 に示すように、**2m** では結合の生成・開裂を経ずに Pd の原子価を変えることができるためである。各構造の詳細な解析や基質の相違による反応性の差などについては当日発表する。

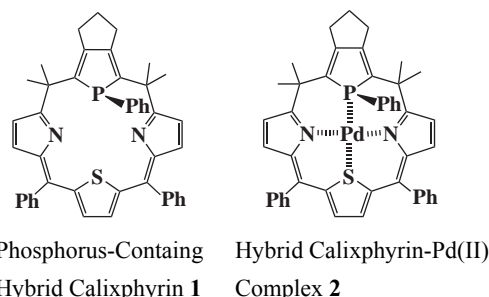


Fig. 1 Structure of Calixphyrin examined in this work

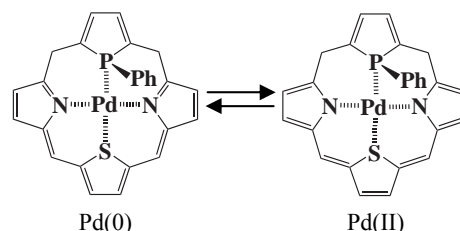


Fig. 2. Possible state of **2m**

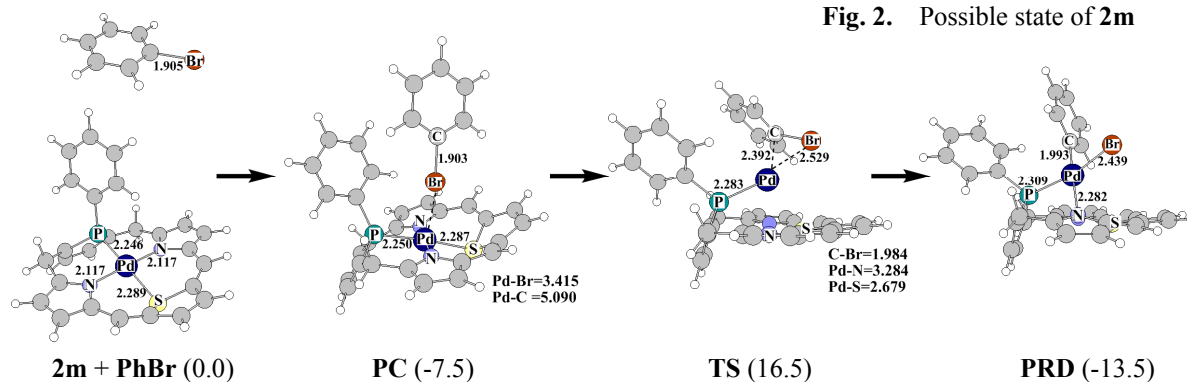


Fig. 3 C-Br σ-bond activation of PhBr by **2m**. In parentheses are energy changes (kcal/mol)

1) Matano, Y.; Nakabuchi, T.; Miyajima, T.; Imahori, H. *Organometallics* **2006**, 25, 3105.

2) Matano, Y.; Miyajima, T.; Nakabuchi, T.; Imahori, H.; Ochi, N.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11760.

遷移金属とベンゼンから成るサンドイッチクラスターの

電子状態についての理論的研究

慶大院理工 ○後藤綾美、藪下聡

aeiisst@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】3d 中性遷移金属とベンゼンが交互に積み重なった多層サンドイッチ構造を持つクラスター(図 1)は強磁性体としての期待が持たれている¹⁾。また 3d 金属錯体の電子状態では Aufbau 原理/Hund 規則のバランスが重要で、その多様性を知ることは材料開発の可能性を考える上で有用である。本研究では遷移金属としてバナジウム、チタンを扱った。これらのクラスターの電子状態等を明らかにしたので、ここで報告する。

【計算方法】主に GAUSSIAN98、03 を用い、DFT 法により行った。

【理論と結果】

◆ V_2Bz_3 (Bz =ベンゼン)クラスター

基底関数を 6-311G**, LanI2dz, MIDI に選んだ(汎関数は B3LYP)。基底状態として一重項と三重項が考えられ²⁾、そのエネルギー差 ($\Delta^{13}E=^1E-^3E$) と電子状態を求めた。表 1 はエネルギー差の結果であり、三重項の方が安定であるが差は小さいことがわかった。図 2 は電子配置である。一重項は閉殻状態ではなく、2つの V の d_{xy} 軌道に電子が一つずつ入るジラジカル状態をとることがわかった。

次に、汎関数を BLYP、B2LYP、B3LYP に選んだ(基底関数は 6-311G**)。全てにおいて三重項が安定となったが汎関数によって

$\Delta^{13}E$ の大きさは様々であり、BLYP-B3LYP-B2LYP の順で三重項が相対的に安定であった。V 原子の d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道の間には強い交換相互作用(K)が存在し、BLYP-B3LYP-B2LYP の順でこの K が大きく評価

される傾向があることから K の大きさが三重項の相対的安定性の原因になっていることがわかった。つまり、一重項と三重項のエネルギー差は K に起因している。一重項の場合、それぞれの d_{xy} 軌道には逆向きスピンが入るため K による安定化効果は打ち消されてしまうが、三重項では同向きスピンのため K の効果が反映され安定化が起こり、ここにエネルギー差が生じる。

◆ Ti_nBz_{n+1} ($n=1\sim 3$)クラスター

基底状態として一重項と五重項が考えられる³⁾。基底関数を 6-311G** に選び(汎関数は B3LYP)、一重項、五重項状態のエネルギー差 ($\Delta^{15}E=^1E-^5E$) と電子状態を求めた。表 2 はそのエネルギー差であり、 $n=1$ では一重項が、 $n=2\sim 3$ では五重項が安定となった。このエネルギー差は V_2Bz_3 クラスターの場合に比べ非常に大きいことから、 Ti_nBz_{n+1} クラスターは強磁性体として大きな期待を持てる結果となった。図 3 は $n=2$ の一重項と五重項の電子配置である。閉殻一重項状態より、Hund の規則を満足する五重項状態が安定となることがわかった。 V_2Bz_3 クラスターと同様に、ここでも Ti 原子の d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道間の K の効果が重要である。一重項の場合、 d_{xy} 軌道にはスピンがないので K はないが、五重項の場合はそれがあるので、ここで安定化が起こる。

【文献】[1]K.Miyajima, *J.Am.Chem.Soc.*, 2004, **126**, 13202; [2]T.Yasuike, *J.Phys.ChemA*, 1999, **103**, 4533; [3]J.Kua, *J.Phys.Chem.A*, 2006, **110**, 11988

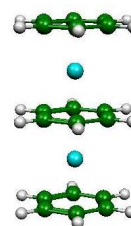
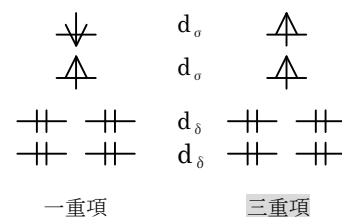


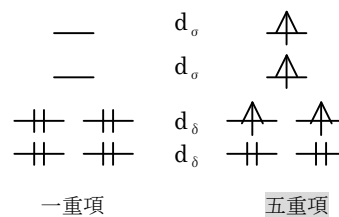
図 1 サンドイッチクラスター

表 1 $\Delta^{13}E$ (cm^{-1})

6-311G**	LanI2dz	MIDI
75.06	90.34	92.18

図 2 V_2Bz_3 の電子配置表 2 $\Delta^{15}E$ (cm^{-1})

TiBz ₂	Ti ₂ Bz ₃	Ti ₃ Bz ₄
-13070	5198	7624

図 3 Ti_2Bz_3 の電子配置

遷移金属錯体の d-d 及び CT 吸収スペクトルの振動子強度に関する理論的研究

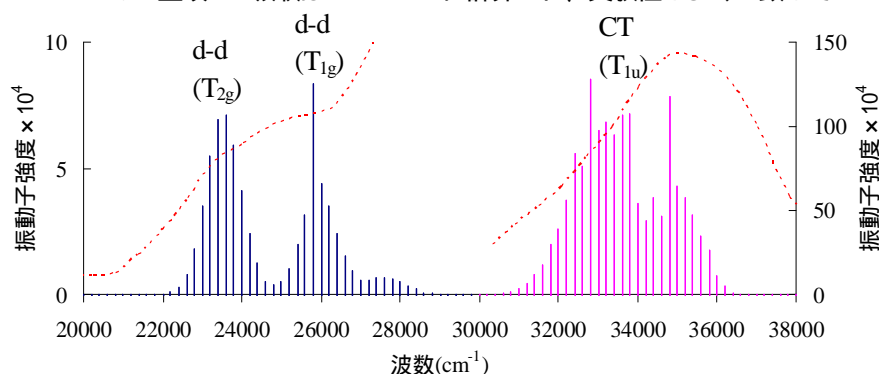
(京大院工) 榮代良典、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

eishiro.yoshinori@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

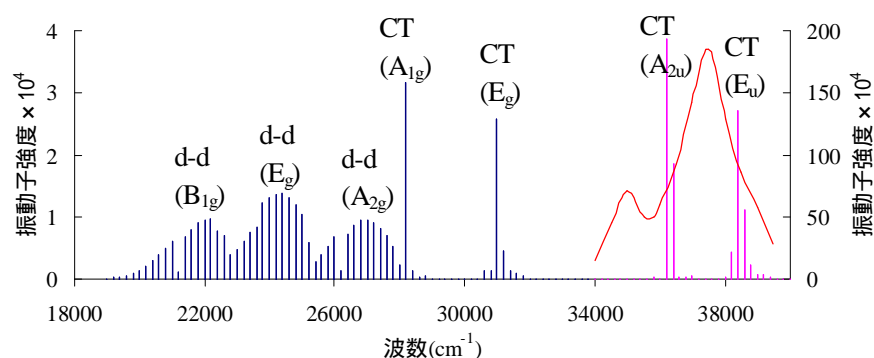
【緒言】遷移金属錯体の d-d 吸収スペクトルの振動子強度に関する理論的研究はほとんど行われていない。本研究では典型的な六配位八面体錯体である $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、及び典型的な平面四配位錯体である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ の理論的研究を行い、対称禁制 d-d 吸収の振動子強度と d-d 及び CT 吸収スペクトルの形状の支配因子を検討した。

【計算方法】振動計算より基準振動を求め、その方向に歪んだ構造について振動子強度を計算した。得られたポテンシャルを調和振動子近似して、核の波動関数を求めた。核の波動関数を $v=0$ から $v=1$ まで考えることにより、基準振動方向に歪んだ構造の probability が求められる。その歪んだ構造に対する振動子強度と probability の積をとることにより、その基準振動の作り出す振動子強度が求められる。この操作を全ての基準振動について行い、禁制吸収の振動子強度を算出した。また、核の波動関数からフランク-コンドン因子を計算し、スペクトルの形状を求めた。吸収エネルギーと振動子強度は TDDFT 法で求め、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。以上の計算は Gaussian03 で行った。

【結果と考察】 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ では 23500 および 26000 cm^{-1} に一重項 d-d 吸収が、34000 cm^{-1} に一重項 CT 吸収が計算された。一方、実験では 22100、28300 及び 38200 cm^{-1} に吸収が見られ、それらは三重項 d-d、一重項 d-d 及び一重項 CT 吸収と帰属されている。28300 cm^{-1} の一重項 d-d 吸収は 23500 cm^{-1} に計算され、実験値とよく一致している。26000 cm^{-1} に計算された d-d 吸収に対応する d-d 吸収は観測されていないが、本来六配位錯体には 2 つの d-d 吸収があるはずであり、26000 cm^{-1} からの急激なスペクトルの立ち上がりにより隠されていると考えられる。(Fig. 1) CT 吸収の吸収位置および振動子強度は実験とよく一致した。 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ については当日発表する。

Figure 1. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の吸収波数および振動子強度

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の吸収位置・振動子強度およびその帰属は実験とよく一致した。(Fig. 2) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の CT 吸収の半値幅は約 2000 cm^{-1} であるが、d-d 吸収は 4000 cm^{-1} 以上である。また、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ では d-d、CT 吸収双方とも半値幅は約 4000 cm^{-1} 以上にのぼる。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の d-d 励起や $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の d-d、CT 励起による構造変化は大きいのにに対し、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の CT 励起は非常に小さい。これは d-d 吸収や LMCT は配位子や弱い反結合性 d 軌道から、反結合的な $d(x^2-y^2)$ 軌道への励起であるため、大きな構造変化が誘起される。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の MLCT は反結合性の弱い d 軌道から CN * への励起のため、構造変化が小さい。このため、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の CT 吸収はその d-d 吸収や $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の d-d・CT 吸収に比べて吸収幅が小さくなること became clear. $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ については当日発表する。

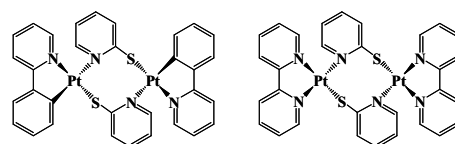
Figure 2. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ の吸収波数および振動子強度

1P23 燐光性ピリジンチオラト架橋白金(II)二核錯体の項間交差に関する理論的研究

(京大院工) ○齋藤 健、中尾 嘉秀、榎 茂好

Ken.Saito@t01.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 可視域に燐光を示す錯体は、高効率な発光素子への応用が期待され、活発に研究されている。燐光の量子収率や励起状態寿命は、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差に大きく依存するため、項間交差に関する研究は多数行われている。しかし、そのほとんどは単核錯体に関する研究であり¹、二核錯体の研究例は少ない。我々は、ピリジンチオラト架橋フェニルピリジン配位白金(II)二核錯体 **1** と類似のビピリジン配位白金(II)二核錯体 **2** (Scheme 1)^{2,3} を理論的に検討し、スピン-軌道相互作用カップリング定数を求め、どのような項間交差が起こり易いのかを明らかにした。



Scheme 1

【方法】 錯体 **1**、**2** に関して、 S_1 、 T_1 、 T_2 状態の電子状態を CAS-CI 法から求めた。得られた波動関数と Breit-Pauli ハミルトニアン H' からスピン-軌道相互作用カップリング定数 $\langle \Psi_S | H' | \Psi_T \rangle$ を求めた。以上の計算は GAMESS で行った。

【結果と考察】 錯体 **1** は (1) 光吸収によって S_1 状態 (singlet metal-to ligand charge transfer ($^1\text{MMLCT}$) 状態) に励起した後に T_1 状態 ($^3\text{MMLCT}$ 状態) から燐光を放出すること、(2) S_1 状態とほぼ同じエネルギー領域に T_2 状態 (T_1 状態と対称性の異なる $^3\text{MMLCT}$ 状態) があること、(3) 光吸収から発光までの過程で Pt-Pt 間距離が短くなる構造変化が起きることがこれまでに我々が行った研究や文献²で報告されている。そこで、 S_1 状態から T_1 状態への項間交差と S_1 状態から T_2 状態への項間交差のどちらが起こり易いのかをスピン-軌道相互作用カップリング定数から検討した。

Figure 1 に示すように、**1** の S_1 - T_1 間のスピン-軌道相互作用カップリング定数は S_1 - T_2 間のカップリング定数よりも Pt-Pt 間距離に関わらず大きい。また、 T_2 状態のほうが T_1 状態よりもエネルギー的に S_1 状態に近く、 S_1 - T_2 遷移の Franck-Condon 因子は S_1 - T_1 遷移よりも大きいと考えられる。したがって、 S_1 状態から T_2 状態への項間交差のほうが S_1 状態から T_1 状態への項間交差よりも起こり易いと言える。 S_1 - T_1 間と S_1 - T_2 間のスピン-軌道相互作用カップリング定数の相違は波動関数の対称性から説明できる。錯体 **1** は C_2 対称であるが、Pt-Pt 間方向の対称性に注目すると C_{2v} 対称とみなすことができる。この場合、スピン-軌道相互作用ハミルトニアンは Pt-Pt 間方向に関して反対称であり⁴、Pt-Pt 間方向に関して反対称な S_1 状態と T_1 状態とのカップリング定数は $\langle \text{反対称} | \text{反対称} | \text{反対称} \rangle$ となる。一方、Pt-Pt 間方向に関して反対称な S_1 状態と全対称な T_2 状態とのカップリング定数は $\langle \text{反対称} | \text{反対称} | \text{全対称} \rangle$ となる。このため、 S_1 - T_2 間のカップリング定数は S_1 - T_1 間よりも大きくなる。錯体 **2** のスピン-軌道相互作用カップリング定数も **1** と同様の傾向を示したが、 S_1 - T_1 間と S_1 - T_2 間のカップリング定数の差は **1** よりも小さかった。

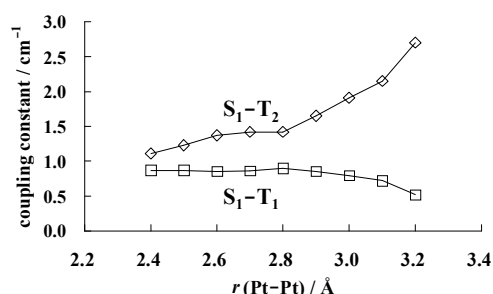


Figure 1. Spin-orbit coupling constants between S_1 and T_1 states and between S_1 and T_2 states.

(1) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295. (2) Koshiyama, T.; Omura, A.; Kato, M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1386. (3) Kato, M.; Omura, A.; Toshikawa, A.; Kishi, S.; Sugimoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3183. (4) Sidman, J. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 644.

1P24

On the fullerene formation mechanism by means of Benzene combustions: MD study

O Biswajit Saha, Stephan Irle, Keiji Morokuma

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606-8103, Japan

saha@fukui.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

Although subject to intensive studies, the formation mechanism of buckminsterfullerene C_{60} and related higher fullerenes has long evaded discovery. To elucidate their atomistic self-assembly mechanism, we have previously performed high-temperature quantum chemical molecular dynamics simulations on carbon vapor model systems initially consisting of C_2 molecules. Our simulations revealed a coherent mechanism how highly ordered fullerene cages are naturally self-assembled under nonequilibrium conditions, following a series of irreversible processes from the polymerization of C_2 molecules to vibrationally excited giant fullerenes, which then shrink by C_2 evaporation down to the smallest spherical, isolated pentagon rule obeying species C_{70} and C_{60} as the smallest and kinetically most stable species of the shrinking process. We showed that the potential energy surface associated with giant fullerene cage growth, measured by an average cluster curvature, is downhill all the way, and in agreement with high level energetics from density functional theory. The fullerene formation mechanism turned out to be a good example for dynamic self-assembly leading to dissipative structures far from thermodynamic equilibrium, and the shrinking hot giant road provides a natural explanation for the observed cage size distributions. Here, we present new simulations with benzene molecules as carbon feedstock instead of C_2 molecules.

1P25

多環芳香族炭化水素の遷移金属錯体: 結合性と配位位置に関する理論的研究

(京大院工) 菊盛千紗、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

chisa.kikumori@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 フラーレン(C_{60})の一部と考えられる半球面状 π 共役系、コラヌレン($C_{20}H_{10}$)、スマネン($C_{21}H_{12}$)などの金属錯体は C_{60} の金属錯体同様、新しい性質が期待され興味を持たれている。 $[Cp^*Ir]^{2+}$ はこれらの凸面から η^6 配位することが報告されているが、 C_{60} との錯体は報告されていない。また 1,2,5,6-tetramethylcorannulene($C_{20}Me_4H_6$)と $[Cp^*Ir]^{2+}$ の錯体では $[Cp^*Ir]^{2+}$ が $C_{20}Me_4H_6$ の外側のベンゼン環を移動すると考えられているが、詳細は不明である。本研究では $C_{20}H_{10}$ 、 C_{60} 、 $C_{21}H_{12}$ 、 $C_{20}Me_4H_6$ 、比較のために平面 共役電子系のコロネン($C_{24}H_{12}$)と $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ 、 $[CpRu]^+$ との錯体について構造、電子状態、結合エネルギーを DFT 法、MP 法を用いて検討した。

【結果と考察】 いずれの金属でも、 $C_{20}H_{10}$ では凸面から 6 員環に配位した構造(Fig. 1(d))が、 $C_{21}H_{12}$ では凸面から外側の 6 員環に配位した構造が、 $C_{24}H_{12}$ では縁の 6 員環に配位した構造が安定であった。しかし C_{60} では $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ は 5 員環に配位した構造、 $[CpRu]^+$ は 6 員環に配位した構造が安定であった。合成例が報告されている $C_{20}H_{10}$ 錯体より $C_{21}H_{12}$ 錯体、 $C_{24}H_{12}$ 錯体の方が安定であることから、これらと $[Cp^*Ir]^{2+}$ との錯体も合成可能と考えられる。また Figure 2 に示すように $C_{20}Me_4H_6$ のそれぞれのベンゼン環を A、B、C としたとき、DFT 法では結合エネルギーにほとんど差がない。しかし、MP 法で求めた結合エネルギーを比較すると、どの金属においても B に配位した場合が約 3kcal/mol 安定となり、実験結果と一致する。以上より、以下の配位位置の移動は MP4 法で求めた活性障壁から議論する。

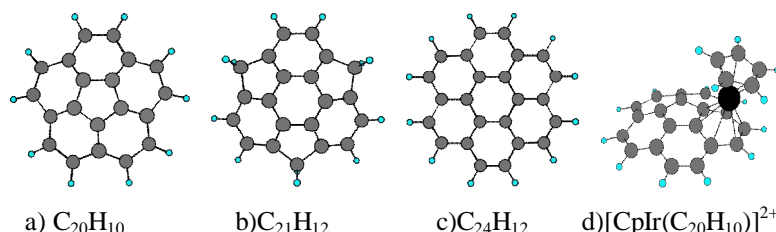


Figure 1. $C_{20}H_{10}$ 、 $C_{21}H_{12}$ 、 $C_{24}H_{12}$ とその錯体の代表例

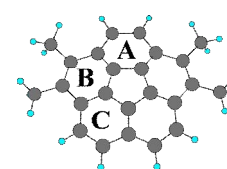


Figure 2. 1,2,5,6- $C_{20}Me_4H_6$ の構造

コラヌレン錯体における配位位置の移動の活性障壁は Ir 錯体では 33.5kcal/mol、Rh 錯体では 34.2kcal/mol と比較的低い、Ru 錯体では 45.2kcal/mol と高い。従って $[CpRu]^+$ はベンゼン環を移動しないと考えられる。コロネン錯体における配位位置の移動の活性障壁は Ir 錯体では 40.9kcal/mol、Rh 錯体では 36.5kcal/mol、Ru 錯体では 50.3kcal/mol であることが示され、この場合も Ru 錯体の活性障壁が最も高い。これら錯体においては 電子系から金属への charge transfer(CT)により結合が形成されていると考えられる。Ru 錯体ではこの CT 相互作用が強いため、活性障壁が大きくなったと考えられる。また C_{60} 錯体の活性障壁は Ir 錯体では 19.5kcal/mol、Rh 錯体では 19.3kcal/mol、Ru 錯体では 17.3kcal/mol であることが示され、Ru 錯体において最も活性障壁は低くなった。これは C_{60} 錯体においては金属から 電子系への CT により結合が形成されていると考えられるため、 π -供与性の強い Ru 錯体の活性障壁が逆に小さくなったと考えられる。

(阪大院基礎工) ○中野雅由・岸亮平・竹部晶仁・梅崎慎也・名手将人・高橋英明

E-mail : mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は、これまでの理論的研究[1]に基づき、「中間ジラジカル性をもつ閉殻分子系が大きな第二超分極率 γ を与える」という新しい非線形光学物質の設計指針を提案してきた。最近、三次非線形光学効果の一つである二光子吸収の実験において、ジフェナレニルラジカル分子が従来の閉殻分子系に比べて著しく大きな二光子吸収係数を与えることが明らかになり、我々の理論的予測が実証された[2]。本研究では、新たなモデル系として、従来、閉殻系と考えられていたゼスレン系について検討を行った。UHF自然軌道による解析から、これらの系には中間のジラジカル性を持つものがあることが判明し、通常の閉殻縮環系に比べて、大きな γ を与えることが期待される。本研究では、密度汎関数法を用いてジラジカル性と γ との相関、ジラジカル性の構造依存性、などを明らかにする。

【分子系と方法】図1に考慮したゼスレン系**1-3**および対照系として閉殻構造をもつと予測される2つのピレン環を含む系**4-6**の構造を示す。ゼスレン系は六員環のみからなる縮環構造をもつ分子であり、閉殻分子と考えられてきたが、キノイドとジラジカルとの共鳴極限構造がかけることから、中間的なジラジカル性を持つことが推測される。B3LYP/6-31G**による最適化構造を用い、UHF自然軌道のHOMO、LUMOの占有数から以下の式によりジラジカル因子 y を算出した。

$$y = 1 - \frac{2T}{1+T^2}, \quad \text{ここで、} T = \frac{n_{\text{HOMO}} - n_{\text{LUMO}}}{2} \quad (1)$$

静的な γ は、有限場法に基づき、UBHandHLYP/6-31G*法により求められた外場存在下での系のエネルギーの4階微分を行うことで算出した。

【結果・考察】図1のゼスレン系**1-3**および対照系**4-6**の長軸(x軸)方向の γ とジラジカル因子 y を表1に示す。予想通り、**1-3**は、中間ジラジカル性を示すが、**4-6**はほぼ閉殻とみなしてよいことがわかる。また、ゼスレン系では中央の芳香族環の長さが増大するにつれて（中央部の芳香属性が増大するにつれて）ジラジカル因子が増大する傾向を示す。閉殻系**1-3**の γ は、ほぼ同じ長軸長さをもつ閉殻系の γ に比べて大きくなり、我々の設計指針と一致する結果が得られた。また、長軸方向の長さが伸びジラジカル因子が増大するにつれて、各長さでの増大比率は、 $\gamma_1/\gamma_4 = 9.1$, $\gamma_2/\gamma_5 = 7.4$, $\gamma_3/\gamma_6 = 4.7$ と小さくなっていく傾向が見られた。これは γ の鎖長依存性については閉殻系の方が大きいことを示している。この結果は、水素分子鎖で得られた傾向と一致する[3]。詳細は当日発表する。

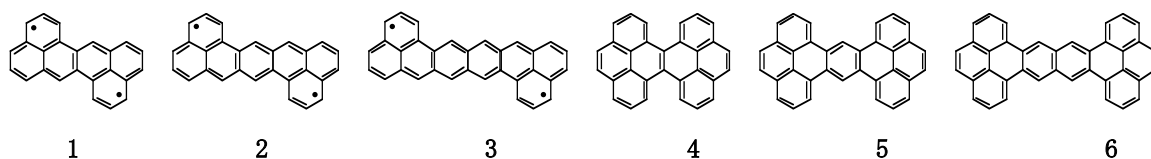


図1. ゼスレン系**1-3**と対照系**4-6**。主寄与の構造を示す。横軸がx軸。

表1. **1-6**のジラジカル因子 y と γ [$\times 10^3$ a. u.]

	1	2	3	4	5	6
y	0.407	0.537	0.628	0.0	0.0	0.061
γ [$\times 10^3$ a. u.]	375	863	1442	41	116	307

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. J. Phys. Chem. A, 109, 5, 885 (2005); J. Chem. Phys., 125, 234707-1 (2006); Chem. Phys. Lett. 418, 142 (2006); Chem. Phys. Lett. 420, 432 (2006); J. Phys. Chem. A 110, 4238 (2006)
- [2] K. Kamada et al. Angew. Chem. Int. Ed., in press. DOI 10.1002/anie.200605061 (2007)
- [3] M. Nakano et al. Chem. Phys. Lett., 432, 473 (2006).

和周波発生分光でプローブされる水溶性界面の電気二重層構造

(東北大院理、分子研) 石山達也、○森田明弘

amorita@mail.tains.tohoku.ac.jp

界面構造を分子レベルで観測する実験手段として、2次の非線形光学過程に基づく可視—赤外の和周波発生分光は、近年広く用いられるようになった。大気圧下の表面や液体表面を観測する手段としては特に有効であり、固体表面科学はもとより、触媒化学、高分子化学、電気化学、大気化学など多くの関連分野への展開が図られている。本グループでは分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し、理論的に解析する手法を開発してきた。本研究では近年注目されている電解質水溶液界面の構造解析について報告する。

電解質水溶液界面において、表面張力の濃度依存性の実験事実や誘電体モデルによる鏡像電荷の理論によって、イオンは水溶液界面から遠ざかる傾向があると長年信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションでは、Br⁻やI⁻などのように大きくて分極率の大きいアニオンは界面から露出する状態が安定であると予想されており、大きな議論を呼んでいる。実験的に液体表面を観測する手段が乏しいことが検証を困難にしているが、その問題を解決する上で界面和周波発生分光は非常に有力な手段である。近年その実験結果が報告されたが、同様の実験結果に対して相異なる解釈と結論が両立しており、十分な解決に至っていない。そこで理論計算との比較に基づいて曖昧さのない解釈を与えることを試みた。その結果、分子シミュレーションと界面和周波分光実験との間に矛盾のない解決が得ることができた。とくに(1)界面の非線形感受率が表面分子の数密度と分子配向の積で表わされる ($\chi \approx N\langle\beta\rangle$) という従来からの前提が、水溶液界面では顕著に破れること、および(2)偏光面の違いによって界面構造の見え方が大きく違い、通常誘電体表面で多く用いられる ssp 偏光ではなく、とくに sps 偏光の測定は電気二重層構造に敏感であること、を明らかにした。

また HCl, HI 溶液など酸解離する水溶液の和周波分光の測定では、NaCl, NaI 水溶液とは異なった特徴を示すが、これらが界面構造に対してもつ意味の解釈は直感的に容易ではなかった。これらの系の和周波スペクトルを分子シミュレーションで計算することによって実験結果を再現し、酸水溶液中でのスペクトルの違いは、酸解離したプロトンが表面に露出する構造を反映していることを明らかにした。

1. T. Ishiyama and A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **431** (2006) 78-82.
2. T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 721-737.
3. T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 738-748.
4. T. Ishiyama and A. Morita, submitted for publication (2007), "Molecular Dynamics Analysis of Interfacial Structures and Sum Frequency Generation Spectra of Aqueous Hydrogen Halide Solutions."

【研究背景】

DNA などの高分子をサイズごとに分離する一般的な手法として、様々なゲル電気泳動法が用いられてきた。これは、ゲルが分子ふるいの役割を果たすことで、長さの異なる高分子の電気泳動での移動性が変化することを利用している。しかし、ゲル電気泳動法では高分子の長さが長くなるにつれて分離効率が低下したり、高速に分離させるために高電場を掛けると、温度制御が難しくなり DNA が変性するという問題がある。

一方、マイクロ総分析システム (micro total analysis systems: μ -TAS) の開発に伴い、小型かつより高性能な分離デバイスが必要とされている。そこで開発されたのがマイクロチップ電気泳動法である。これは小型のチップ上に作成されたマイクロチャンネル中で高速電気泳動を行う方法である。このような DNA の高速な分離・解析を可能にしているのが、日本が得意とする微細加工技術を用いてチャンネル中に作成されている分離用ストラクチャーである。このストラクチャーも、nano-pillar、や nano-sphere を用いて作成されたものや entropic trap と呼ばれているものなど様々であるが、共にゲルやポリマー溶液などの媒体が必要ないため簡便に解析が行え、強い電場を掛けることができるため、巨大な高分子も高速に分離可能であることが利点である。

【計算方法】

本研究では、この中で、ナノピラーを用いた分離用ストラクチャーを模したものを作成し、ランジュバン方程式に基づいたブラウニアン動力学法を用いて、拡散のシミュレーションを行い、分離実験を検証する。

まず、この分離シミュレーションを簡潔に表現するため、次のような実験モデルを作成した。重合度の異なる高分子は、つなぐビーズ A の個数を変化させてモデル化する。また、ピラーは図 1 のようにモデル化を行った。なお、高分子のモデルとピラーのモデルの間には Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルによる相互作用が働くものとする。電場によって分子を移動させる電気泳動を擬似的に表現するため、一定方向に外力をかけることで高分子がナノピラー中を移動するようにする。このようにモデル化したものを、周期的境界条件を課した単位セル内に、図 2 のように配列し、その中に適当な大きさの高分子を配置して、シミュレーションを開始する。このシミュレーションから得られた座標データを用いて、平均移動距離を求める。それを、配置する高分子の長さ、ナノピラーのサイズ、およびピラー間の間隔や配列、付加する外場の強さを変化させて行う。また、それが、高分子の長さ、付加する外力の変化によってどう変化するかを調べる。

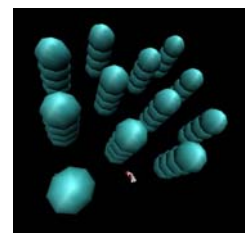


図 1:モデル化した
ナノピラー

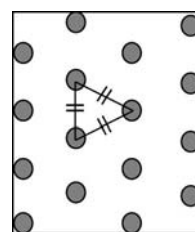


図 2:ピラーを
配置したセル

[1] M. Germana Paterlini, David M. Ferguson, Chem. Phys. 236, 243 (1998).

[2] W.F. van Gunsteren, H.J.C. Berendsen, Molec. Phys. 45, 637 (1982).

[3] 堀池靖浩・片岡一則著 「バイオナノテクノロジー」 オーム社 110 (2003)

氷の融解は、最も身近な相転移であり、ミクロな構造変化がマクロな状態を大きく変える点で物理化学的にも非常に興味深い現象である。従って、水に関する物理化学の研究が始まって以来、幾多の研究がなされてきた (1, 2)。しかし、融解過程における分子レベルでの構造変化のダイナミクスは未だ十分に解明されていない。我々は、分子動力学法を用いて氷の融解過程を再現し、規則正しい構造をもつ氷の水素結合ネットワークが、如何に壊れ、その規則性が崩壊していくのかを明らかにすることを目的とした。

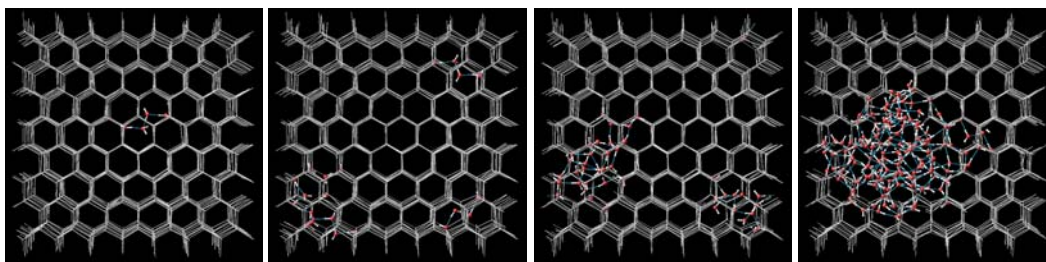


図 1 : 融解過程のスナップショット (左から A, B, C, D)

まず、融解過程の構造変化の特徴を調べた。図 1 に示したように、構造を均一に乱していくのではなく、核生成的に融解が進行することが分かった。そして、系の融解進行の程度は氷と液体の水との構造的特徴の違いを表すパラメータ (四配位分子の数、結晶点からのズレ) によって表せることを明らかにした。この 2 つのパラメータを用いて系の状態密度分布を調べたところ、ある時点で分布の傾きが変化していることが分かった (図 2)。傾きの変化の境目では、状態密度が小さく自由エネルギーのバリアが存在すると考えられる。

次に、この傾きの変化と構造・運動における変化との対応を調べた。構造的な特徴として、領域 B に入ると図 1-C のような乱れた分子が数十個集中しているため、乱れの中心部分では液体の水に近い構造が現れる。運動的な特徴として、運動の不均一性を調べたところ、領域 B に入るとその値が急激に増加していることが分かった。つまり、領域 B に入ると構造的にも運動的にも液体の水と呼べる領域が出現し、その後は水の領域が増加し続ける。

現在、構造の乱れの成長の原因を解明するため、基準振動解析を行っている。乱れた領域の大きさと、構造変化に関するモードとの対応について当日発表する予定である。

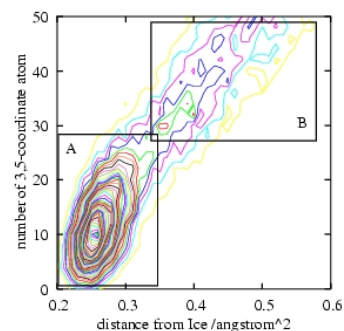


図 2 : 融解の状態密度分布

1 Grishina, N. and Buch, V. J. Chem. Phys. 2004, 120, 5217.

2 Parrinello, M. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 5421.

【序論】近年、分子軌道(MO)計算や密度汎関数理論(DFT)計算により、様々な化学反応における真空中のエネルギー諸量を計算することが可能となっている。しかし、ほとんどの化学反応は水、アセトニトリル、アルコールなどといった溶媒中で行われている。従って、実際の実験に即した形で化学反応を解析するためには、溶媒効果を含んだ計算を行うことが求められる。本研究では、実験的によく知られている Diels-Alder 反応に及ぼす溶媒効果を、溶媒として水、メタノール、プロパンを用いた MO/MC 法(MO 計算を用いたモンテカルロシミュレーション)により算出し、極性溶媒により反応加速される実験結果との比較検討を行った。

【計算方法】 MO/MC 法に使用する反応物、遷移状態、生成物の反応解析は Gaussian03 を用いて B3LYP/6-311++G**//MP2/6-31G*レベルで計算を行った。MO/MO 法での溶媒和エネルギーの算出は MOPAC2000 プログラムを用いて PM3 レベルで行った。1回 25 万ステップの計算を行い、系の溶媒和エネルギーを得た。この計算を数回繰り返し、得られたデータを平均化することにより溶媒効果の評価を行った。

【結果と考察】シクロペンタジエン(CP)とメチルビニルケトン(MVK)間の Diels-Alder 反応の endo-cis 環化を(1)式に、得られた真空中におけるエネルギー相関を図 1 に示した。この環化反応は 1 段階で進行し、真空中での活性化エネルギーは 18.3 kcal/mol と算出された。

MO/MC 法より得られた溶媒和エネルギーを反応速度定数の実験値と共に表 1 に示した。真空中では 18.3 kcal/mol であった活性化エネルギーが水中で 5.6 kcal/mol、メタノール中で 4.5 kcal/mol、プロパン中で 3.1 kcal/mol 低下する結果が得られた。この結果は、極性溶媒中における溶媒と TS の相互作用(-25.1 kcal/mol)が、相当する反応物の値(-19.5 kcal/mol)より大きいことに由来する。遷移状態と溶媒である水分子の相互作用の様子を図 2 に示した。CP の C に結合する水素と水の酸素が近くに配置されている。この炭素における電荷の推移は、反応物、遷移状態、生成物の順で、0.177、-0.192、-0.387 と計算された。この部分が極性溶媒により安定化されるため活性化エネルギーの低下が起こると考えられる。

MO/MC 法で求められた活性化エネルギー差は、実験的に得られた反応速度の差に比べて小さい。これは系のエネルギー算出に半経験的 MO 計算を使用しているため、計算精度があまり高くないことに起因していると考えられる。今後、計算コストをさらに削減させ、系のエネルギー算出に非経験的 MO 計算による MO/MC 法を用いた計算が必要である。

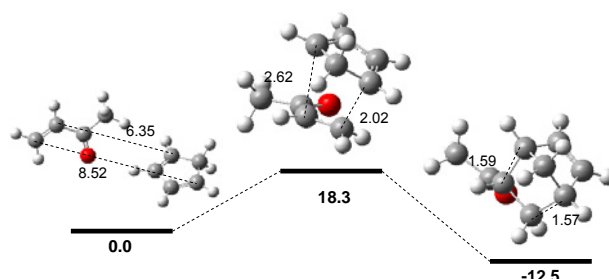
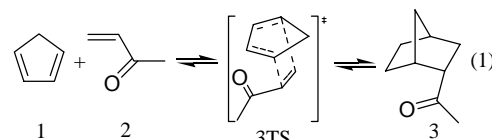


図1 Diels-Alder反応の真空中のエネルギー相関図

表1 MO/MC法で求められた溶媒和エネルギー(kcal mol⁻¹)と反応速度定数の実験値(M⁻¹s⁻¹)

	反応物	遷移状態	生成物	k × 10 ⁵ (20 °C)
H ₂ O	-19.5(0.0)	-25.1(-5.6)	-21.9(-2.4)	4400 ± 70
CH ₃ OH	-15.4(0.0)	-19.9(-4.5)	-18.4(-3.0)	75.5
C ₃ H ₈	-15.9(0.0)	-19.0(-3.1)	-21.0(-4.9)	5.94*

*isooctane中の値

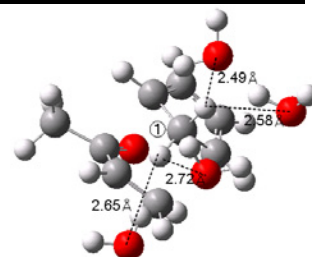


図2 TSにおける水との相互作用

I₃の光解離過程に関する動力学研究(慶大院理工¹、東大院総合²)小鷲聡美¹、大野智代¹、菅原道彦¹、中西隆造²、齋藤直哉²、永田敬²、藪下聡¹

satomi@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】近紫外領域に強い光吸収帯を有する I₃ は、光解離生成物 I₂ と異なった光吸収帯を持つことや、重原子系で解離速度が小さく光解離ダイナミクスを測定し易いことから、数多くの液相光解離実験に用いられてきた。近年、永田らによって気相における光解離実験が行われ、複数の光解離生成物が観測されるとともに、3 体、2 体解離や I、I₂ の分岐比が励起波長に強く依存することが見出された[1]。これは、液相中で光解離生成物が I₂+I のみである結果と対照的で興味深い。本研究では、気相における光解離過程を明らかにし、上記の分岐比に関する説明を与えるため、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算し、特に、C バンドへの励起エネルギー(3.35, 3.49, 3.59eV)に関して半古典的軌跡計算を行った。

【計算】光励起後の解離過程に関与する PES は、COLUMBUS プログラムを用いて first-order のスピン軌道配置間相互作用(SOCI)法によって求めた。ここでは、Christiansen 等の RECP と基底関数[4s4p1d1f]を用いた。求めた共線形の PES は、2 つの核間距離(R₁, R₂)の関数として解析関数にフィットした。動力学計算には、PES 間の非断熱遷移を扱うことのできる Tully の fewest switches 法[2]を用いた。ただし非断熱相互作用は、遷移の可能性が高い隣接した 2 つの PES 間についてのみ考慮した。

【結果と考察】C バンド(S₃面)励起後の解離過程に関与する PES を図 1 に、解離の軌跡を図 2 に示す。図 2 より、励起エネルギーが小さいほど 2 体解離が進行する割合が高いことがわかる。これは、励起エネルギーが小さいほど円錐交差通過後の速度が小さいため、2 体解離方向に勾配を持つ S₂ 面の影響を受け易くなるためで、実験と一致する結果となった。発表では、半経験的 PES に関する軌跡計算の結果も示し、解離過程と、I、I₂ の分岐比が波長依存性を示す理由についても考察する。

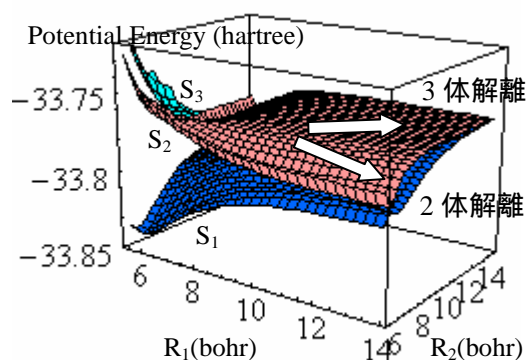
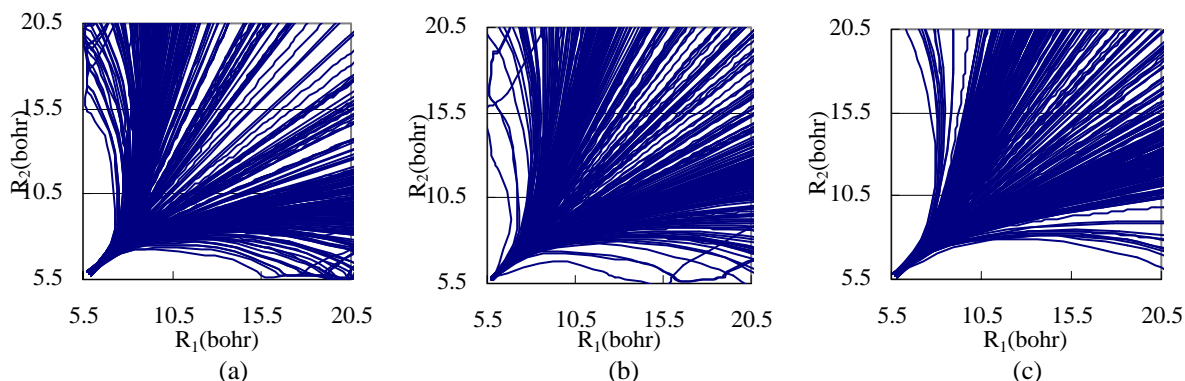


図 1 C バンド励起に関する PES

図 2 核間距離(R₁, R₂)に関する軌跡 (励起エネルギー: (a)3.35, (b)3.49, (c)3.59eV)

MD 及び DFT 計算による DNA 二重鎖の水和構造とその電子状態の解析

(豊橋技科大院工¹、プエルトリコ大²)塚本貴志¹、Yasuyuki Ishikawa²、夏目貴行¹、出立兼一¹、栗田典之¹

tsukamoto@theo.tutkie.tut.ac.jp

【はじめに】

DNA中の長距離の電荷移動は、ホールがグアニン塩基を介して移動することで起こり、DNA中のグアニン塩基間に複数のアデニン塩基が存在すると、ホールの移動効率が指数関数的に減少することが知られている。また、DNA周囲の湿度が高いとDNAの電気伝導度が上がる現象など、DNA周囲の環境に依存した特性変化も報告され、DNA中の電荷移動機構の解明には、溶媒などDNA周囲の環境を考慮した解析が必要とされている。

本研究では、DNA周囲の水和水がDNAの電子状態に与える影響を明らかにする目的で、DNA水和構造の構造変化に伴う電子状態変化を解析した。その結果、DNAのアデニン-チミン (A-T) 塩基対を含むDNA副溝内に、ホールの移動に関与する特異的な水和水が存在する可能性を明らかにした。

【計算手法】

本研究では、塩基配列が 5'-d(CCATTAATGG)₂-3'の水和した10塩基対DNAの実験構造を基に水和構造を作成した。この構造に含まれる cross-strand water bridge (Fig.1(b)-(d)) に関与する特異的な水和水(以下、CSBW)の熱的構造変化を、300 Kでの1 nsの古典分子動力学 (MD) 計算で解析し、構造変化に伴うDNAの電子状態変化を密度汎関数法 (DFT) により解析した。

【計算結果】

Fig.1 (a) に示すように、MD計算で得た構造において、A-T塩基対の副溝内に5つのCSBWが存在することを確認した。Fig.1 (b)-(d) に示すように、これらのCSBWはアデニン又はチミン塩基に水素結合し、グアニン-シトシン (G-C) 塩基対副溝内には存在しない。また、これらのCSBWは他の水分子に比べ長い時間、副溝内に特異的に水素結合することをMD計算により明らかにした。

次に、MD計算で得たDNA水和構造から、100 psごとの構造をサンプリングし、それらの電子状態をDFT計算により求めた。各水和構造のHOMO周辺のMOを重ね合わせた図をFig.2に示す。ホール移動に関与するHOMO周辺のMOが、Gua19、Gua9及びA-T塩基対副溝内に水素結合した5つのCSBWに分布することが明らかになった。従って、CSBWがホールの移動サイトとして働き、Gua19 CSBWs Gua9 というホール移動が実現すると考えられる。

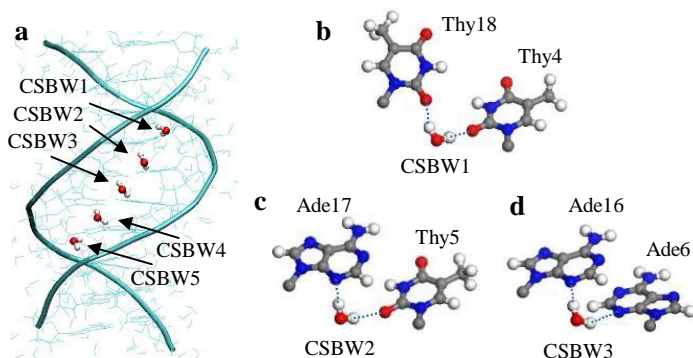


Fig.1(a) Structures of Cross-Strand binding Water molecules (CSBW) in the minor groove of the hydrated DNA; (b)-(d) CSBW1-3

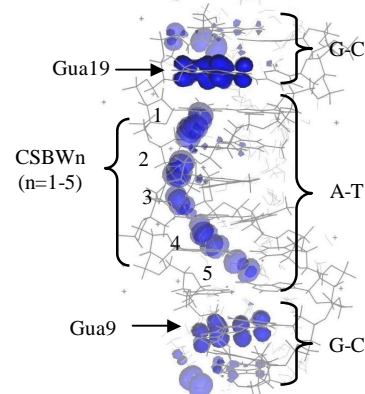


Fig.2 Superimposed HOMO distribution for the nine structures obtained by MD simulation.

密度汎関数によるミスマッチのある LNA-DNA 二重鎖の電子状態解析

(豊橋技科大院工¹、プエルトリコ大²)夏目貴行¹、Yasuyuki Ishikawa²、出立兼一¹、塚本貴志¹、栗田典之¹

natsume@theo.tutkie.tut.ac.jp

【はじめに】

遺伝情報をより高速且つ高精度に解析するため、DNA 以外の様々な人工核酸を用いたバイオチップの開発が進められ、特に LNA (locked nucleic acid) を用いたバイオチップに注目が集まっている。LNA は DNA との結合能力が高く、LNA-DNA 二重鎖は DNA-DNA 二重鎖よりも安定な二重鎖を形成するため、DNA 塩基配列をより高精度に検出できる。また、二重鎖形成時に塩基間にミスマッチが発生した場合、LNA-DNA の安定性が大きく変化するため、LNA 一重鎖を用いたチップは、一塩基変異多型の検出にも優れている。我々は、密度汎関数法に基づく第一原理分子軌道計算により、ミスマッチのある LNA-DNA 及び DNA-DNA の電子状態を解析し、ミスマッチによる影響を明らかにした。

【計算手法】

これまでの実験で、ミスマッチを含む LNA-DNA 二重鎖の融解温度が解析されており、ミスマッチによる安定性の変化が明らかにされている。本研究では、実験構造と同じ塩基配列を持つ、8 塩基対から成る B 型 DNA-DNA 及び LNA-DNA の二重鎖構造を作成した。その構造に、Fig.1 に示す 2 種類の T-G ミスマッチを導入し、その部分のみ AMBER 力場で構造最適化し、ミスマッチを含む二重鎖の構造を作成した。その構造の電子状態を、非経験的分子軌道計算プログラム Dmol³ の RPBE 汎関数、及び DNP の基底関数を用いて計算した。

【計算結果】

各二重鎖構造に対する、一重鎖間の結合エネルギーを Table 1 に示す。LNA-DNA に 2 種類のミスマッチを導入した場合、結合エネルギーは共に減少し、実験で得られたミスマッチによる融解温度の変化と定性的に一致する。一方、DNA-DNA の場合は、Fig.1(a)のミスマッチを導入した場合、結合エネルギーが増加し、実験結果を説明できない。しかし、Fig.1(b)のミスマッチを導入すると、結合エネルギーは 15.3 kcal/mol 減少し、実験結果と定性的に一致する。従って、DNA-DNA 中に導入された T-G ミスマッチは、Fig.1(b)の構造を取ると予測できる。

このような結合エネルギーの変化の原因を説明するため、各二重鎖構造の水素結合部位の電荷分布を解析した。その結果、LNA-DNA では、水素結合に関与する水素原子の電荷が、ミスマッチにより大きく減少することが明らかになった。そのため、LNA-DNA では、ミスマッチによって水素結合がより弱くなり、結合エネルギーの減少が DNA-DNA より大きくなったと結論できる。

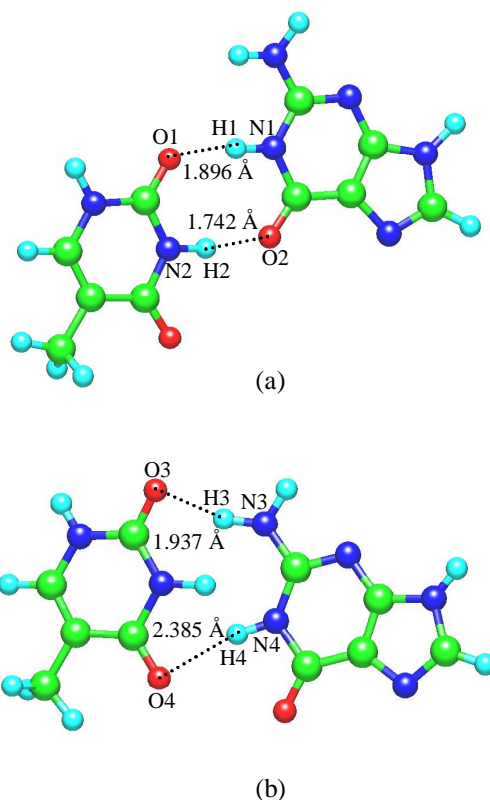


Figure 1. (a) More stable T-G mismatch, (b) Less stable T-G mismatch.

Table 1. The hybridization energies (kcal/mol) for DNA-DNA and LNA-DNA with and without the T-G mismatches.

	No mismatch	T-G mismatch (a)	T-G mismatch (b)
DNA-DNA	-135.7	-138.1	-120.4
LNA-DNA	-151.5	-148.6	-132.6

1P34

光合成反応中心における電子移動の エナジェティクスに関する理論的研究

(¹京大院工、²量子化学研究協会) 清田 泰臣¹、藤本 和宏¹、長谷川 淳也¹、中辻 博^{1,2}

E-mail: kiyota@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

【序】光合成細菌の光合成反応中心における光誘起電子移動過程は、special pair(P)から bacteriopheophytin(H)へと、擬二回回転対称に並んだ色素の一方を選択的に経由する(図1)。本研究室では以前より光合成反応中心における経路選択性について、速度定数に比例する電子的因子により理論的研究を行ってきた^[1]。現在まで、この光誘起電子移動過程におけるエナジェティクスの解明に向け、複数の色素を含んだ巨大系の構造最適化ができるようなQM/MMプログラムの開発を行ってきた。今回、紅色光合成細菌*Rhodobacter sphaeroides*を対象として、複数のQM領域を self-consistent に構造最適化できるQM/MMプログラムを開発し、光合成蛋白質の電子移動過程における各状態の構造最適化を行った。

【計算と結果】今回開発した QM/MM アルゴリズムでは、ある1つのQM領域を計算する際は、他のQM領域をMM領域と同等に扱っている。QM領域の atomic charge は静電ポテンシャルを最小二乗フィット(ESP fit charge)して計算し、構造最適化のステップ毎に更新している。図2にフローチャートをまとめた。

Special pair(P)、bacteriochlorophyll(B_A, B_B)、bacteriopheophytin(H_A, H_B)をQM領域として取り扱い、基底状態(PBH)、Pの局所励起状態(P*BH)およびCT状態(P⁺B⁻H, P⁺BH⁻)の構造最適化を行った。側鎖であるフィチル基に関してはポルフィリン環の電子状態に影響を与えない箇所よりMM領域(Amber)とし、基底状態およびイオン化状態の構造最適化に密度汎関数法(b3lyp/6-31g)を、第一励起状態の構造最適化にCIS/6-31gを用いた。図3に示すように、基底状態の force、displacementの収束が確認できた。

当日は開発した QM/MM プログラムの詳細とともに、得られた各状態の構造より、光合成反応中心における電子移動過程のエナジェティクスについて説明する予定である。

[1] J.Hasegawa and H.Nakatsuji J.Phys.Chem.B 102, 10420-10430(1998)

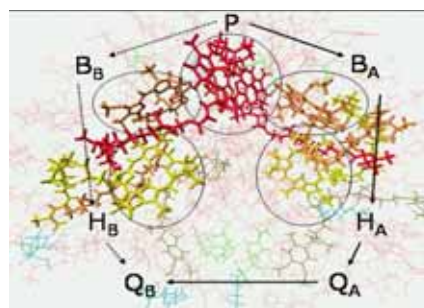


図1: *Rhodobacter sphaeroides* の光合成反応中心

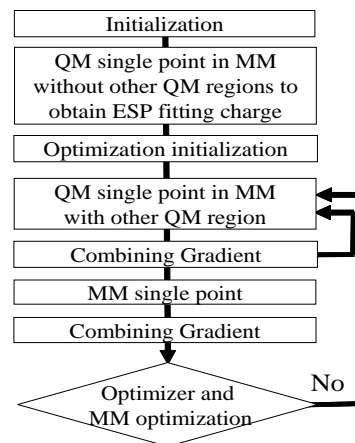


図2: 開発した QM/MM プログラムにおける計算アルゴリズム

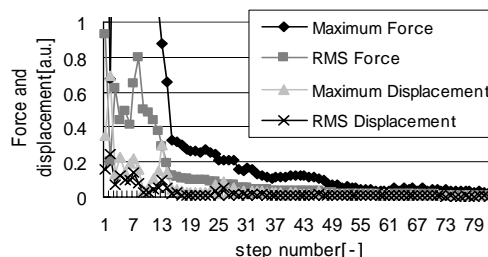


図3: 基底状態の構造最適化における force, displacement の収束状況

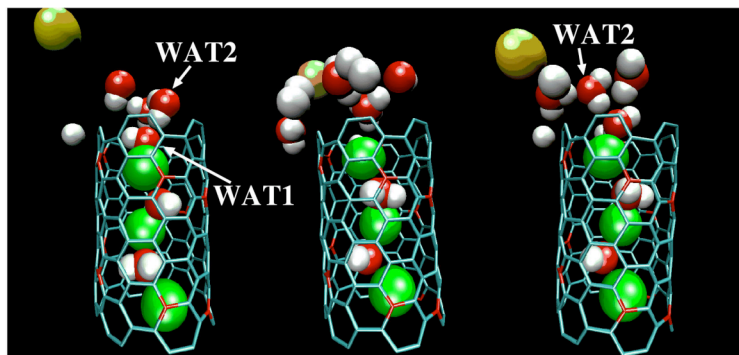
モデルチャネルにおけるイオン透過機構；アニオンを付加したカーボンナノチューブ
 における K^+ イオンのダイナミクスとイオン透過に関する自由エネルギー面

名大院理¹・分子研² ○炭竈 享司¹・斉藤 真司²・大峰 巖¹

sumi@chem.nagoya-u.ac.jp

イオンチャネルとは、膜電位に駆動されたイオンの受動輸送により、神経伝達などの役割を果たす膜タンパク質である。1998年に K^+ チャネルの X線構造解析がなされて以来¹、さまざまな理論的研究がなされてきたが、イオンの透過過程については未だ十分な理解が得られていない。そこで我々は、 K^+ チャネルをカーボンナノチューブに負電荷を付加したモデルチャネルで模倣することにより、モデルチャネルにおける K^+ イオンの透過を分子動力学法によるシミュレーションで計算することに成功し、 K^+ イオンの透過に関して、ダイナミクス・自由エネルギー面を解析した²。

その結果、イオン透過の律速段階はイオンがどのようにチャネルに入るかであることを明らかにした。イオンのチャネルへの侵入は、チャネルの入口に存在する水分子(WAT2)により阻まれており、実際、チャネル入口へ到達したイオンのうち、わ



ずか約 10% が透過することができた。透過することができるイオンの割合はチャネル入口近傍の水分子の位置に敏感であり、その位置はナノチューブ上の電荷の大きさに容易に調節できることが分かった。例えば、本研究のモデルチャネルにおいては、ナノチューブ上の負電荷が $-5.4e$ の時に最大チャネルコンダクタンスを有する。また、この電荷においては、チャネル内のイオンの個数の揺らぎがチャネル内におけるイオンの移動を容易にしていることも分かった。したがって、本研究のモデルチャネルにおけるイオン透過機構は、イオン間反発により近づいてきたイオンがチャネル内のイオンを弾き出すモデル、いわゆる生体系のチャネルで言われる「ロックオン機構」とは異なることが分かった。

我々は、イオン透過における遷移状態の構造も求めており、その構造は、次にチャネルに入る近づいてきたイオン、WAT1、WAT2 が正三角形を成している時であることが分かった。さらに現在、イオン透過に関するエネルギー面、エントロピー面も計算中であり、まだ十分な精度ではないが、イオン-水の相互作用により、チャネル入口近傍にエネルギー障壁が出来ることが分かった。これは遷移状態における構造はエネルギー的に不利であり、それによりエネルギー、さらには自由エネルギーに障壁が出来ることを示している。詳細な解析は当日示す予定である。

1. Doyle, D. A., Cabral, J. M., Pfuetzber, R. A., et al., *Science* **280**, 69 (1998).
2. Sumikama, T., Saito, S., and Ohmine, I. *J. Phys. Chem. B* **110**, 20671 (2006).

バクテリオロドプシンの光サイクルにおけるレチナル分子の
カラー・チューニング：SAC-CI 法による研究

(¹京大院工,²QCRI) 浅井康太¹、長谷川淳也^{1,2}、藤本和宏¹、中辻博^{1,2}
asai@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

【序】

バクテリオロドプシンは最小のプロトン輸送タンパク質である。光によるレチナル色素の構造異性化の後、能動的にプロトン輸送する。この機構において、光サイクル中の M 中間体が重要な役割担っているが、そのレチナル周辺の構造は未解明である。また、図 1 に示すようにバクテリオロドプシンの光サイクルにおいては各中間体の光吸収ピークが大きく変化することが知られている。本研究では QM/MM 法による構造最適化および、SAC-CI 法による励起エネルギーにより光サイクルにおける L, M, N 中間体の分子構造を決定し、各中間体におけるカラーチューニングメカニズムを解明することを目的としている。

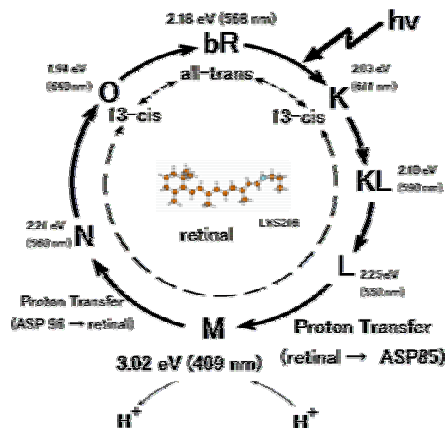


図 1 . バクテリオロドプシンの光サイクル

【計算方法】 X 線構造より得られた構造を初期構造とし、QM/MM 法による構造最適化を行った。QM 領域を図 2 のように (retinal+ASP85+ASP212+ 3 HOH) 決め、それ以外の蛋白質を MM 領域として扱った。QM 領域は B3LYP/6-31g(d)、MM 領域は Amber96 の force field を用いた。SAC-CI 法を用い計算では Retinal,ASP85,HOH402 を QM 領域とし、他を MM 領域として計算を行った。基底関数は DZP レベルを用いた。

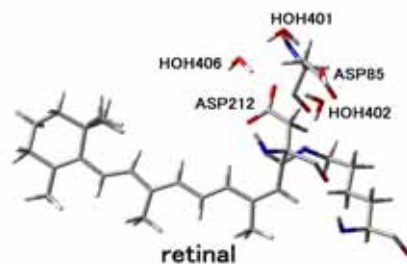


図 2 . レチナル色素と周辺の QM 領域 (M state)

【結果】本研究により、M state におけるレチナル色素の脱プロトン化 SB 周辺の水素結合ネットワークが明らかになった。図 2 に M state レチナル色素周辺の構造を示す。M state では Schiff base (SB) が脱プロトン化し、プロトンがレチナルの SB から ASP85 へ移動する。このプロトンの移動によって、レチナルの SB 周辺に ASP85,HOH402,SB を含む水素結合ネットワーク (ASP85 と HOH402,SB と HOH402) が水素結合ネットワークを形成する。

次に表 1 に SAC-CI 法による bR state と M state の励起エネルギーの計算結果をまとめた。SAC-CI 法による励起エネルギーと実験値の差は 0.14eV であった。M state の吸収エネルギーは bR state と比較して、0.84eV もの blue shift を示している。この原因を以下の 3 つの効果から検討した。その結果、M state ではレチナル色素の SB が脱プロトン化することで 1.67eV の blue shift、蛋白質の静電的な効果によって 0.79eV の red shift、カウンターアミノ酸の量子的な効果によって 0.23eV の red shift することがわかった。つまり、M state における blue shift はレチナル色素自体の励起エネルギーの変化によることが明らかになった。また、M state では蛋白質の静電的な効果、カウンターアミノ酸の量子的な効果が bR state と比べて小さい。励起に伴う差電子密度を解析すると、SB の脱プロトン化により、レチナル色素の電子状態が変化し、分子内 CT 性が小さくなったことが原因であった。

表 1 . bR,M state の励起エネルギーの SAC-CI 法による計算

Protein	色素環境	QM 領域	SAC-CI	
			E _{ex} (eV)	Exptl.(eV)
bR state	蛋白質中	AS *	2.23	2.18**
		レチナル	1.88	
	真空中	レチナル	1.30	
M state	蛋白質中	AS *	2.88	3.02**
		レチナル	2.76	
	真空中	レチナル	2.97	

* AS:QM 領域を retinal,HOH,ASP85 とした。

**Csilla Gergely Laszlo Zimanyi and Gyorgy Varo
J.Phys.Chem.B 1997 101 9390-9395

1P37

生体内過酸化水素をセンシングする蛍光プローブ分子の励起状態と発光メカニズム (熊本大院自然科学) ○二宮寿一・杉本 学

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

1.緒言 近年、生体内分子の *in vivo* 検出に関する研究が活発に行われている。その一つとして、蛍光プローブ分子の開発がある。これは、ある反応部位、反応基質と特異的相互作用により発光挙動が変化する分子である。最近 Miller らは phenoxazine 骨格と xanthone 骨格に boronate 基を導入した、 H_2O_2 を標的とするユニークな蛍光プローブを報告した¹⁾(図 1)。本研究ではこれらの蛍光プローブの分子構造と発光性の相関を明らかにし、より高性能のプローブ分子を設計するための指針を確立することを目的に、理論的研究を行った。

2.計算方法 基底状態の構造最適化に密度汎関数(DFT)法を用いた。交換相関項は B3LYP 汎関数を、基底関数には 6-31+G*を用いた。励起状態計算には時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使用した。

3.結果と考察 PR1 と PR2 の基底状態の平衡構造で計算した S_3 状態までの励起エネルギー準位(ΔE)を図 2 に示す。括弧内は振動子強度(f)を示す。点線は f 値と分子軌道から判断して、対応すると思われる準位を結ぶものである。PR1 では $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の ΔE は 3.16 eV であった。この励起に対する f は 0.314 であり、光学許容遷移である。PR1 を蛍光プローブに用いる場合、実験では 2.34 eV の励起光が用いられる。計算結果から、PR1 はこの励起光を吸収できないと考えられる。一方、PR2 では、最も ΔE の小さな光学許容遷移は $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移であった。 ΔE は 2.74 eV であり、励起光より 0.40 eV の差があるが、この励起が光吸収に寄与すると考えられる。

次に図 2 同様、PX1 と PX2 の基底状態の平衡構造で計算した S_3 状態までの励起エネルギー準位(ΔE)を図 3 に示す。PX1 では $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の ΔE は 3.51 eV であった。これは f が 0.087 と比較的小さい許容遷移である。 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移は ΔE が 4.22 eV、 f が 0.368 であり、光学許容遷移である。PX1 を蛍光プローブに用いる場合、実験では 3.54 eV の励起光が利用される。この励起光では S_3 状態への光吸収は起こらず、 S_1 状態への光吸収が起こると考えられる。このために PX1 が弱発光性となると考えられる。一方、PX2 は $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移、 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移は共に許容遷移であり、後者の方が遷移強度は強い。前者の ΔE は 3.98 eV、後者が 4.02 eV であり、非常に近接している。これらの値は実験の励起光のエネルギーに近いため、光照射によって S_2 、 S_3 状態への励起が可能であると考えられる。この場合、特に f の差のために S_3 状態への光吸収の方が強く起こると思われる。従って PX2 では S_3 状態からの輻射遷移のために強い蛍光を示すものと思われる。

図 2、3 より、PR1/PR2 及び PX1/PX2 が蛍光プローブとなる理由は、 H_2O_2 との反応によって boronate 基が外れ、その結果、強い光学許容遷移に関与する $\pi-\pi^*$ 励起状態が安定化されることにあると考えられる。

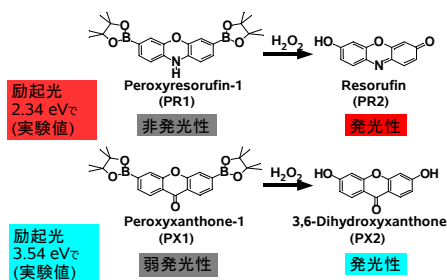


図 1 検討した分子 (PR1/PR2、PX1/PX2)

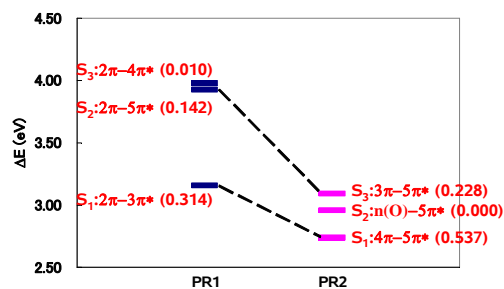


図 2 PR1 及び PR2 の励起エネルギー準位

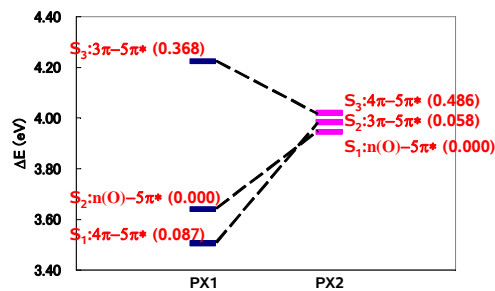


図 3 PX1 及び PX2 の励起エネルギー準位

1) E. W. Miller, A. E. Albers, A. Pralle, E. Y. Isacoff and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16652

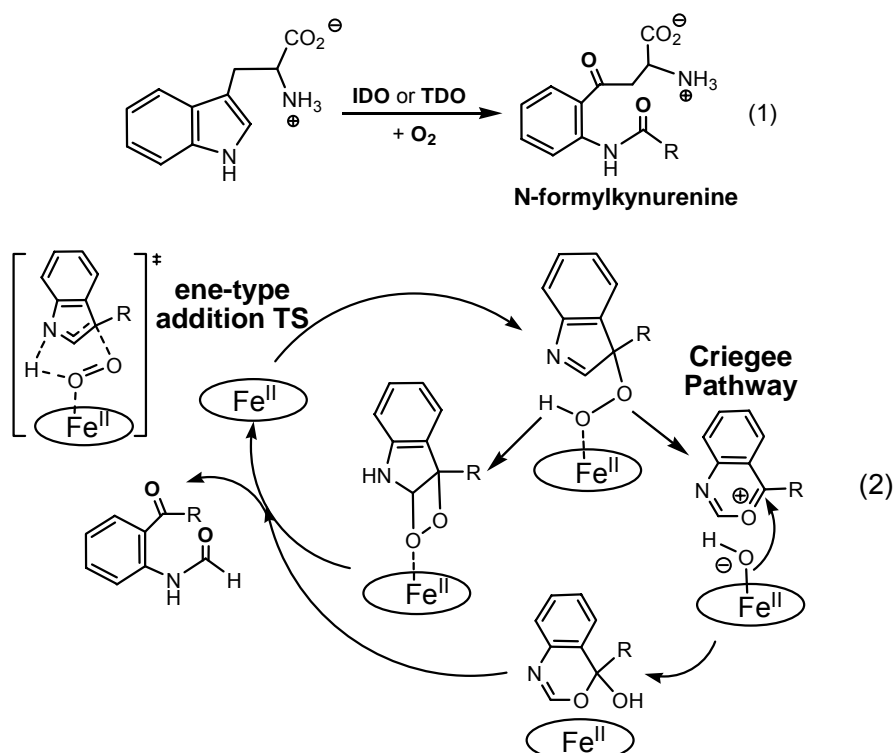
1P38

An Alternative Mechanism of Tryptophan Metabolism? DFT Study on A Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry

(京都大学福井謙一記念研究センター、播磨研究所放射光科学総合研究センター) ◦鍾龍華、杉本宏、城宜嗣、諸熊奎治

chung@fukui.kyoto-u.ac.jp

Indoleamine 2, 3-dioxygenase (IDO) and tryptophan 2, 3-dioxygenase (TDO) are unique heme-containing dioxygenases, which involve oxidative cleavage of the pyrrole ring of indoleamines and incorporate two oxygen atoms of oxygen molecule to give N-formylkynurenine derivatives (Eq. 1). Very recently, three crystal structures of IDO and TDO have been obtained [1]. Two mechanistic pathways (ene-type addition of the dioxygen coupled with proton transfer, followed by either the formation of dioxetane or Criegee rearrangement) were proposed (Eq. 2). B3LYP calculations have been performed to elucidate the reaction mechanism of tryptophan metabolism. The proposed concerted ene-type addition transition state is calculated to be high in energy. Instead, direct distal oxygen attack to both C2 and C3 positions of the indole (via ionic or radical pathway) are computed to be energetically favorable. In addition, the proposed Criegee rearrangement pathway is found to require a very high barrier (~ 49 kcal/mol) for the model compound, due to the absence of a very strong electron-donating substituent of the indole. Such rearrangement transition state could not be located for the heme-indole complex, and ring opening of epoxide transition state are obtained instead. Alternative pathways derived from the calculations will be presented.



Reference: (1) (a) Sugimoto, H., Oda, S.-I., Otsuki, T., Hino, T., Yoshida, T., Shiro, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 2611. (b) Zhang, Y., Kang, S. A., Mukherjee, T., Bale, S., Crane, B. R., Begley, T. P., Ealick, S. E. *Biochemistry* **2007**, *46*, 145. (c) Forouhar, E., Anderson, J. L. R., Mowat, C. G., Vorobiev, S. M., Hussain, A., Abashidze, M., Bruckmann, C., Thackray, S. J., Seetharaman, J., Tucker, T., Xiao, R., Ma, L.-C., Zhao, L., Acton, T. M., Montelione, G. T., Chapman, S. K., Tong, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 473.

1P39 発表中止

1P40

ヒトインスリン二量体のダイナミクス解析

(東大工^A、東大生研^B、東大情基^C) ○伊藤宏比古^A、恒川直樹^B、佐藤文俊^{C,B}

E-mail: hirohiko@iis.u-tokyo.ac.jp

インスリンは、直接注射によって血糖降下作用をもたらすとして投与されるホルモンである。単量体はA鎖(21残基)とB鎖(30残基)から成るが、製剤中では安定に六量体や二量体を形成する。そのため、投与後の単量体への解離時間が問題となっている。単量体同士のB24からB26が逆平行に並ぶβシートが二量体の安定性に重要と考えられてはいるが、解離の詳細なダイナミクスは未だ明らかにされていない。現在、解離速度が異なるアナログが複数開発されており、分子動力学シミュレーションによってアナログのβシート部の安定性が特徴的に変化していることが確認されている^{1-3,5}。本発表では特にワイルドタイプとそのアナログのひとつである、B28のProをAspに変更したアスパルトとの比較をし、解析した結果を発表する。

MDシミュレーションにはAMBERを使用し、PARM03力場を採用した。インスリン二量体と溶媒としてTIP3P水分子約6600個を直方体の箱に含め、周期境界条件下で温度300Kおよび圧力1.0atmのNPT一定で10nsのシミュレーションを実行した。シミュレーション結果では、両インスリンとも解離せずに二量体の構造を維持した。構造全体の揺らぎを見積もるためにRMSDを計算したところ、ワイルドタイプの構造の方が大きく揺らいでいた。

表:アスパルト B 鎖 C 末端部の塩橋の遷移とその割合

	時間(0ns-10ns)									
M1B28-M1A1										
M1B29-M1A21										
M1B29-M1B30										
M1B30-M1A1										
M2B28-M2B29										
M2B29-M1B21										
M2B30-M2A1										

95-100%
80-95%
60-80%
40-60%
20-40%
5-20%

次に、βシート部で4本の水素結合を形成するB24とB26の窒素原子と酸素原子との距離変遷を調査した。その結果、ワイルドタイプは距離がほとんど変化していなかったが、アスパルトではその距離が大きく変化し水素結合が崩れているものが存在した。このことから、アスパルトはワイルドタイプに比べて、特にβシート間の水素結合が不安定であることが示された。さらにアスパルトではモノマー1(M1)B鎖C末端部の構造が大きく変化している時間帯が存在したため、B鎖C末端部の塩橋の遷移を1nsごとに時間を区切り、調査をした。その結果、表に示すように、M1のB鎖C末端部はM1のA鎖N末端部と塩橋をよく結んでいた⁴。このM1内でのイントラな塩橋が、βシート部の水素結合を阻む作用をしていると考えられる。これらの結果の詳細を当日発表する。

- 1) 恒川直樹, 伊藤宏比古, 佐藤文俊, 分子構造総合討論会, 2P079 (2006)
- 2) 伊藤宏比古, 恒川直樹, 佐藤文俊, 分子シミュレーション討論会, 219P (2006)
- 3) 恒川直樹, 伊藤宏比古, 佐藤文俊, 分子シミュレーション討論会, 120P (2006)
- 4) 伊藤宏比古, 恒川直樹, 佐藤文俊, 日本物理学会, 19aTC-1 (2007)
- 5) 恒川直樹, 伊藤宏比古, 佐藤文俊, 日本物理学会, 21pTC-7 (2007)

超球面探索法と熱力学シミュレーションを用いた水素結合クラスターの構造解析

(東北大院理) ○前田 理、大野公一

(smaedaqpc@mail.tains.tohoku.ac.jp)

【序】水素結合クラスターの構造には高い関心が持たれており、実験と理論の両面から、非常に広範に研究が進められている。水素結合は化学結合に比べてずっと弱く、低温でも容易に構造転移が起こりえるため、系の最安定構造だけから有限温度における構造を議論することはできない。モンテカルロ計算や MD 計算によってポテンシャル面をグローバルに探索することが必要となるが、これらの計算量は膨大で、*ab initio* 計算によるポテンシャル面に応用することは困難である。十分信頼できるモデルポテンシャルが利用できる系であれば、これらの方法で解析が行えるが、そうでない系では、ポテンシャルを用意するところから研究を始めなければならない。

我々は、超球面探索法を開発し、10 原子程度までの系のポテンシャル面を自動的・系統的に探索することを可能にした[1]。今回、30 原子程度までの水素結合クラスターの *ab initio* のポテンシャル面上の局所構造を高速探索する問題に本手法を応用し、得られた構造のデータベースに基づく熱力学シミュレーションによって、有限温度におけるクラスター構造の議論を行った[2]。

【方法】安定構造近傍のポテンシャルは調和関数で近似できるが、別の異性体や解離へと向う方向では、実際のポテンシャルは調和関数から下方に歪む。超球面探索法では、非調和下方歪みを化学反応の兆候として追跡することによって、安定構造から始まる反応経路を追跡する。つまり、反応経路を辿って次々と芽づる式に安定構造と遷移構造を探索することができる。これまで、燃焼化学や星間反応などで重要な系について、エネルギーの高い構造も探索するアルゴリズムを用いてきたが[1]、今回、低エネルギー領域の局所構造だけを効率よく探索するアルゴリズムを用いた。また、高い内部エネルギーを持つが、高温で自由エネルギーが低くなる構造も見逃さないように、様々な温度における低自由エネルギー領域を探索するアルゴリズムを導入した[2]。

【結果】今回、非常に詳細に研究されている水八量体に適用した。まず RHF 法のポテンシャル面に適用し、B3LYP 法と MP2 法で構造とエネルギー値を改善して、164 個の局所構造を得た。図 1(a)に示した構造のエネルギー分布から、様々なエネルギー領域を探索できていることが分かる。図 1(b)に、これらの構造と熱力学シミュレーション[3]によるサイコロ型と二重リング型の存在確率の温度依存性を示す。図 1(b)は、低温における

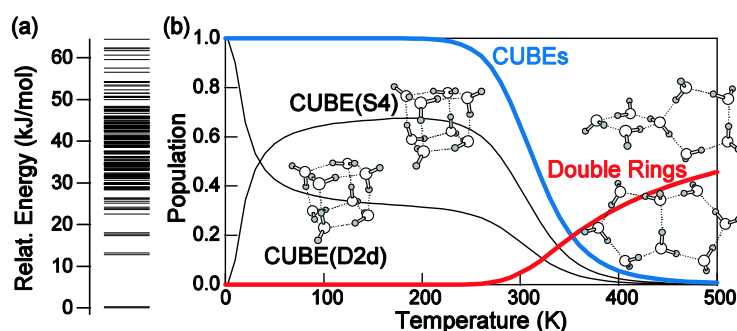


図 1、(a) 超球面探索法で得た 164 個の局所構造のエネルギー分布と(b) それらを用いた熱力学シミュレーションによるサイコロ型と二重リング型のポピュレーションの温度依存性。

D2d および S4 構造の観測[4,5]とそれを支持するモンテカルロ計算[6]、および、高温での二重リング型の重要性を示すモンテカルロ計算[7]を良く再現している。

【結論】本手法によって、有限温度における水素結合クラスターの構造を議論できることを示した。本手法は非常に高効率であるため、*ab initio* のポテンシャル面に直接適用可能であり、今後、信頼できるモデルポテンシャルが存在しない様々な系、例えば、任意の原子・分子の溶媒和クラスター、電荷や孤立電子対を持った水素結合クラスターなどへの応用が期待できる。

【参考文献】 [1] (a) Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.; (b) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.; (c) Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [2] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, (in press). [3] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1. [4] Buck, U.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578. [5] Gruenloh, C. J.; et al. *Science* **1997**, *276*, 1678. [6] Tharrington, A. N.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7380. [7] Miyake, T.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 215.

Global Search for the Dehydrogenation Pathway of Amine-Borane Adduct: An Application of Scaled Hypersphere Search (SHS) Method

(Tohoku Univ.) ○Yi Luo, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno

(yi_luo@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp)

Mechanism is an essential aspect of chemistry in general and of catalytic process in particular. The transition-metal-catalyzed dehydrocoupling of amineboranes has attracted considerable attention because of not only its application in organic synthesis and importance in the development of hydrogen storage materials, but also the advantage of mild temperature over the thermal conditions. In this framework, many experimental studies have been done for exploring the mechanistic aspect and the hetero- vs homogenous mechanism has been well characterized for such kind of reactions. Although a concerted mechanism was proposed for the dehydrogenations of amonia-borane and hydrocarbon-borane, it still remains unknown whether the transition-metal-catalyzed hydrogen releases from amineborane or aminoborane, such as $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ and $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$, are stepwise or concerted processes. Moreover, the global dehydrogenation pathway of these compounds remains unknown to date. In this connection, our group has successfully developed the scaled hypersphere search (SHS) method [1] for global reaction route mapping [2,3]. In this study, we applied the SHS method to global search for both thermal and catalytic dehydrogenation pathways of these substrates.

The SHS method is an uphill walking technique on a potential energy surface (PES) starting from an equilibrium structure (EQ) toward transition state structures (TS) or dissociation channels [1]. The SHS method can follow approximate reaction pathways from an EQ based on a simple principle of chemical reactions “*reaction pathways can be followed starting from an EQ by noting anharmonic downward distortions (ADD) as symptoms of chemical reactions*”. The ADD following by the SHS method can be used for finding many reaction pathways around an EQ, and a one-after-another algorithm has been established for global reaction route mapping (GRRM) on a quantum chemical PES by combining a downhill walking technique with uphill walking by the SHS method [2,3].

Fig. 1 shows global topographies of PESs for H_6BN , H_4BN , and H_2BN connected via thermal dehydrogenation pathways. Fig. 1 is based on the UCCSD(T) energies calculated at B3LYP geometries located by applications of the SHS method. Although some important parts have already been reported by other groups [4,5], global topographies of these PESs with many supplements to previous studies have been disclosed by the SHS method in an automatic way. To further investigate on catalytic dehydrogenation pathways, global reaction route mapping of PESs for metal including systems (i.e. H_6BNM) are in progress, and will be presented in the symposium.

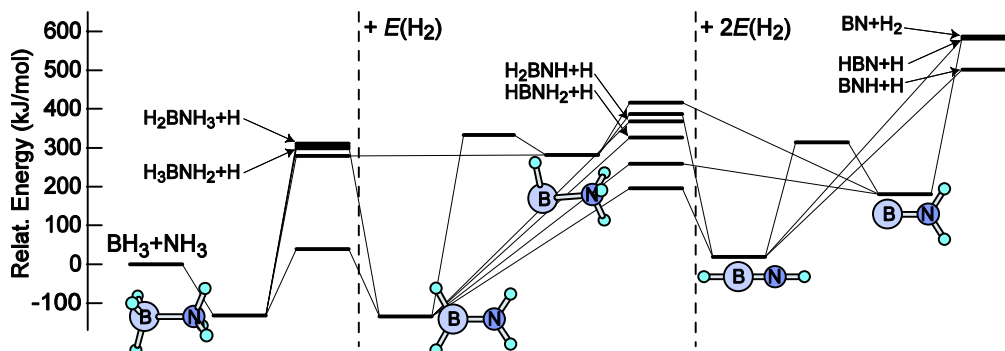


Fig. 1. Global Topographies of PESs for H_6BN , H_4BN , and H_2BN linked by Dehydrogenation Pathways.

References: [1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277. [2] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742. [3] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [4] Li, Q. S.; et al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 101. [5] Zhang, J.; et al. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *717*, 33.

タンパク質構造変動に伴うポケット形状変化の動的表示

(東大院新領域¹、東大生研²、東大情基³)石川寛人¹、西村康幸²、吉廣 保²、佐藤文俊^{2,3}

hiroto@iis.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】

一般的に酵素などのタンパク質に対して行う基質のドッキングシミュレーションでは、タンパク質を剛体と考えることが多い。しかし実際にはタンパク質は常に変動しており、基質が結合する場合には構造が大きく変化すると考えられる^[1]。この構造変動に伴う結合部位のポケット形状変化を視覚的に認識できればシミュレーションに有用と考えられる。そこで本発表では、ポケット形状の動的変化をストレスなく表示するための手法を提案する。

【手法】

ポケットの構造を表示する場合、分子表面のひとつである溶媒排除表面を用いて表示することが多い。これは結合する基質に対して三次元構造の相補性を示すことができるためである。しかし、タンパク質全体の溶媒排除表面を表示する場合、計算時間がかかる上に着目するポケットの認識がしづらい。そこで我々はポケットの周辺部位だけに着目し、図1のようにポケットを検出した後、ポケットを構成する原子を抽出し、その溶媒排除表面を作成するという手法を考案した。本手法において、ポケットの検出には LIGSITE^[2] プログラムのアルゴリズムを採用し、溶媒排除表面の作成には LIGSITE CSC^[3] でも使用されている BALL^[4] ライブラリを用いた。この手法により計算時間も削減でき、かつポケットも認識しやすくなるため、分子動力学法(MD)などによる構造変化後のポケット表面形状の計算と表示がストレスなく行うことができるようになると思われる。また、ポケットを構成する原子の抽出は、その形状を正確に把握するために原子座標の更新後、毎ステップ行う必要がある。

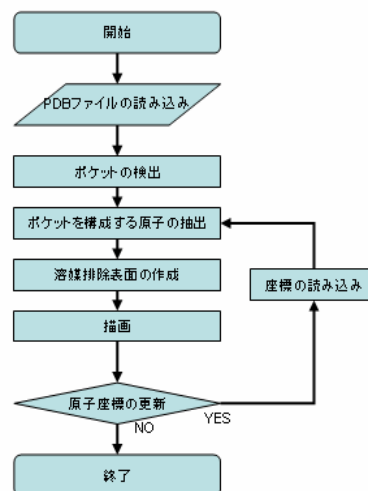


図1. フローチャート

【実験】

血液凝固因子のタンパク質である Human Factor VIIa/Tissue Factor (原子数 4665, PDB ID:1WSS^[5]) に対し、タンパク質全体の溶媒排除表面を作成する場合と本手法を用いたポケット周辺のみの表面を作成する場合に付いて実験を行った。実験には Linux PC (Core2 Duo T7200 2.0GHz, 1.0GB RAM) を使用した。タンパク質全体の溶媒排除表面を作成する場合 4.66 秒の時間がかかったのに対し、本手法を用いた場合、ポケット周辺の原子は 96 原子が抽出され、その表面作成にかかった時間は 0.19 秒であった。

【結論】

本手法では、タンパク質のポケットを構成する原子のみに着目し、その原子に基づいて溶媒排除表面を作成することで、ポケット形状の作成にかかる計算時間を大幅に短縮した。現在のプログラムでは原子座標の更新に MD 計算で出力された座標トラジェクトリを利用しているが、将来的にはハードウェアを用いた MD 計算と連携し、リアルタイムに構造変化を描画できるようになると考えられる。

[1] A. Inoue, Y. Kawakami, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**(3): 130-136 (2004).[2] M. Hendlich, F. Rippmann, G. Barnickel, *J. Mol. Graph. Model*, **15**(6):359-363 (1997).[3] B. Huang, M. Schroeder, *BMC Structural Biology*, **6**:19 (2006).[4] O. Kohlbacher, H. Lenhof, *Bioinformatics*, **16**(9):815-824 (2000).[5] S. Kadono et al., *Acta Crystallographica Sect F*, **61**(2):169-173 (2005).

分子磁化率の計算における First-order basis function (FOBF)の有効性

○三宅 伸尚¹、吉澤 輝高¹、本田 康^{1,2}、波田 雅彦^{1,2} (¹首都大院理工 ²JST-CREST)miyake-nobuhisa@ed.tmu.ac.jp

【緒言】 分子磁化率は、磁場下での分子の磁化の比率を表す磁気物性であり、外部磁場によるエネルギーの2階微分で表される。通常の基底関数を用いてこれを計算すると、結果はゲージ原点の選択に大きく依存することが知られている。この問題を解決するためには、GIAO法のように人為的な手法により原点依存性を完全に消去する方法、FOBF法のように基底関数を系統的に改善する方法がある。FOBF法はEpsteinの提示した条件[1]を満たす次式の基底のexp部分を展開し、第二項までを磁場に対する応答を表現するために必要な基底として使用する方法である。

$$\exp\left[-\frac{i}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{d}) \cdot \mathbf{r}\right] \chi = \left[1 - \frac{i}{2} \sum_t (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_t r_t - \frac{1}{8} \sum_t \sum_u (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_t \times (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_u r_t r_u + \dots\right] \chi \quad (t, u = x, y, z) \quad (1)$$

FOBF法は近似的にゲージ原点依存性を消去する方法であり、核磁気遮蔽定数の計算において有効であることが報告されている[2]。磁気物性の計算においてはGIAO法の方が一般的であるが、本研究では、より自然にゲージ原点依存性を消去できるFOBF法を採用し、分子磁化率の計算における有効性を検証した。

【方法】 計算対象はH₂X (X=O, S, Se, Te)、希ガス(He, Ne, Ar, Kr)、ベンゼンである。分子磁化率の計算に用いた基底関数は、parent基底として水素原子にDZP(Dunning)、他の原子に6-31Gまたは6-311Gを採用し、これにFOBFを加えたものを用いた。また、過去の核磁気遮蔽定数の計算ではvalence部分のFOBFを加えるだけで良好な結果を得られることが分かっている[2]ので、本研究でもcoreまたはvalence部分のFOBFを分割して用いた。

【結果】 分子磁化率の計算結果をTable1に示す。0 Åの値はゲージ原点を重心に置いたときの結果、2 Åの値はゲージ原点を分子の重心から2 Å離れた位置に置いたときの結果を表す。parent関数だけを用いた場合、ゲージ原点を移動させることにより計算結果に極めて大きな依存性が見られ、ゲージ原点依存性を考慮しない分子磁化率計算の危険性が示唆された。一方、基底にFOBFを加えるとゲージ原点にほとんど依存しない結果を得た。しかしcoreまたはvalence部分のFOBFのみを加えても不十分であり、基底全体に対応するFOBFを加えないと、ゲージ原点不変な結果に至らないことがわかった。また、得られた結果を常磁性項と反磁性項に分解した結果、FOBFは常磁性項への寄与が大きい反面、反磁性項への寄与はほとんどないことがわかった。また、FOBF法は、基底の数が大きく増えてしまう欠点を持つため、FOBFの効果的な適用法について、現在検討中である。

Table1. H₂O、H₂S、ベンゼンの分子磁化率の実験値および計算値(10⁻³⁰J/T²)

基底関数	H ₂ O		H ₂ S		ベンゼン	
	0 Å	2 Å	0 Å	2 Å	0 Å	2 Å
(1) parent basis	-226.4	-922.1	-504.2	-2720.1	-3142.7	-7397.8
(2) (1)+core FOBF	-231.1	-879.1	-468.9	-884.6	—	—
(3) (1)+valence FOBF	-228.1	-351.4	-461.8	-2030.1	—	—
(4) (1)+core & valence FOBF	-227.5	-240.4	-454.2	-467.3	-1005.7	-1018.0
実験値	-218±30[a]		-423[b]		-917[c]	

[1] S. T. Epstein, *J.Chem.Phys.*, **58**,1592(1973).[2] M.Sugimoto, H.Nakatsuji, *J.Chem.Phys.*, **102**, 285 (1995).

[a] Weast, R. C., Ed. CRC Handbook of Chemistry and physics; CRC Press: Boca Ration, 1984, 64th ed.

[b] Barter, C.;Meisenheimer, R.G; Stevenson, D. P. *J.Phys. Chem.* 1960, **64**, 1312[c] H. Akamatsu, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 364 (1953)

多孔性配位高分子結晶 CPL-1 に対する酸素分子吸蔵に関する理論的研究

(名大院情報科学¹, 京大院工²) ○人見晴子¹, 太田雄介¹, 長岡正隆¹, 松田亮太郎², 北川進²

ohta@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

1. 序論 近年、新規に合成された多孔性配位高分子(PCP)に対して多大な化学的興味が持たれている^{1,2}。我々はこれまで、PCPの一種CPL-1 ($[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ (pzdc: ピラジン-2,3-ジカルボン酸, pyz: ピラジン)における小分子の吸蔵状態について、電子状態論的に研究してきた³。本研究では、分子力学(MM)計算を用いて、CPL-1 における O_2 分子の吸蔵機構を調査する。尚、本要旨では、簡単のため $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ をCpPy (Cp: $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2$, Py: pyz)と表記する。また、 O_2 分子が飽和吸蔵した状態での化学量論的關係は $\text{CpPy} \cdot 2\text{O}_2$ である。

2. 計算方法 まず、CpPy中における O_2 分子の熱力学的振る舞い(e.g.、細孔中で二分子梯子構造を形成)を適切に記述するため、 O_2 - O_2 相互作用の力場を再調製した。実際、有効ポテンシャル力場として、i) van der Waals相互作用(V_{vdw})のみ、ii) V_{vdw} と電気四極子-四極子相互作用(V_{EQQ})の和、で表現した二種類を用意した。但し V_{EQQ} において O_2 分子を有効三点電荷モデルとして扱った。その後、これらの力場を用いて、CpPy $\cdot 2\text{O}_2$ に対するMM的構造最適化を実行した。但しCpPy骨格は固定した。

3. 結果と考察 力場パラメータは高精度の*ab initio*電子状態計算⁴に対してフィッティングし、信頼性の高い値を得た。そしてCpPy骨格原子にはUniversal Force Field (UFF) 1.02⁵を採用し、Lorentz-Berthelot則を用いて、再調製した O_2 力場と組み合わせ、CpPy $\cdot n\text{O}_2$ ($0 \leq n \leq 2$)に対する全有効ポテンシャル力場を完成した。これらの力場を用いて実行したMM計算による最適化構造を図1に示す。より詳細に解析するため、吸蔵 O_2 分子とCpPy各格子軸との配向角を計算した(表1)。その結果、 V_{EQQ} を含んだ力場 $V_{\text{vdw}}+V_{\text{EQQ}}$ (図1(b))が、 V_{vdw} のみの力場(図1(a))よりも実験値(図1(c))をより良く再現していることが分かった(表1)。従って、 O_2 分子に四極子相互作用を考慮することが非常に重要であると考えられる⁶。当日は、CpPy系に対するモンテカルロシミュレーション⁶および密度汎関数理論(DFT)に基づいた電子状態計算³に関する結果も報告する予定である。

参考文献

- [1] Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Kobayashi, T. C.; Kindo, K.; Mita, Y.; Matsuo, A.; Kobayashi, M.; Chang, H. C.; Ozawa, T. C.; Suzuki, M.; Sakata M.; Takata M. *Science*, **2002**, 298, 2358.
 [2] Nakamura, A.; Ueyama, N.; Yamaguchi, K. Eds., *Organometallic Conjugation* (Springer, **2002**, Berlin).
 [3] Ohta, Y.; Hitomi, H.; Nagaoka, M.; Matsuda, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.*, *submitted*.
 [4] Bussery-Honvault, B.; Veyret, V. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 3243.
 [5] (a) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A., III; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024; (b) Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappé, A. K. *ibid.*, **1992**, 114, 10035; (c) **1992**, 114, 10046.
 [6] Hitomi, H.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Matsuda, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.*, *to be submitted*.

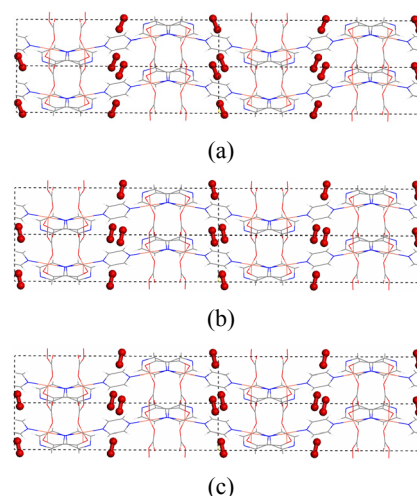


図1. CpPy $\cdot 2\text{O}_2$ の分子力学(MM)的最適化構造(c軸方向). (a) V_{vdw} のみ、(b) $V_{\text{vdw}}+V_{\text{EQQ}}$ 、(c) X線構造(実験値).

表1. CpPyの各格子軸と O_2 分子に対する配向角(deg.)

	V_{vdw}	$V_{\text{vdw}}+V_{\text{EQQ}}$	X線構造
a軸	24.61	11.82	11.56
b軸	67.19	78.36	78.48
c軸	87.64	94.76	97.71

1P46

s II クラスレート構造をとる水分子の水素原子の初期位置を与える方法

○小井手一晴¹ 金政浩² 中野正博² 野田信雄¹ 根本哲也¹ 伊藤安海¹ 松浦弘幸¹
(国立長寿医療センター研究所¹ 産業医科大学²)

E-mail: koide@nils.go.jp

水分子中の酸素原子は、水素原子に比べ重いのでほとんど動かない。X線散乱実験によると水分子が集まってクラスターを作るとき水素分子は近接する酸素原子間に確率的に半分のもものが2つ入っている。分子動力学のシミュレーションをするとき、初期値を与える必要がある。この初期値に酸素原子間の2つのうちひとつを選ぶ必要がある。しかし、正しく選ばなければ、ひとつの酸素原子に2つ以外の水素原子を持つような状態を初期値に選んでしまう。これは好ましくない。収束に必要な時間も長くなるが、それ以上に間違ったところに収束する可能性もある。そこで、体系的にそのひとつを選ぶ方法をここに示す。この方法は、原理的に水素結合で結びつく全ての分子集団の構造に有効である。一つの酸素原子から見ると、近接する酸素原子は4つある。このうち2つの方向に自らの持つ2つの水素原子を向け、残り二つの酸素原子からは、それぞれの水素原子1つを向けられている。この向きを矢印と見なし、水分子集団でこの矢印に沿って線を引き続ける。たとえば、セルユニットの境界条件を用いると、比較的小規模ですむ。最初は、適当な酸素原子を選び、また2つの方向を向いているので、これも一方を適当に選ぶ。なるべく全体を一度に通れるように続ける。すべての酸素原子を2度ずつ通ることになる。スター地点に2度目に戻ると線が引けないので、一旦終了となる。ただし、まだ2度の通過を経験していない酸素原子があればそこを新たなスタート地点として同じことを繰り返す。全ての酸素原子を2度通ると、本当に終了となる。これを“一筆書き法”と名づける。この場合酸素原子は偶点に対応しているので、うまく選べば本当に一筆書きができる。今回の報告では図に示す2種類のケージで作られた s II (Structure II) の場合である。

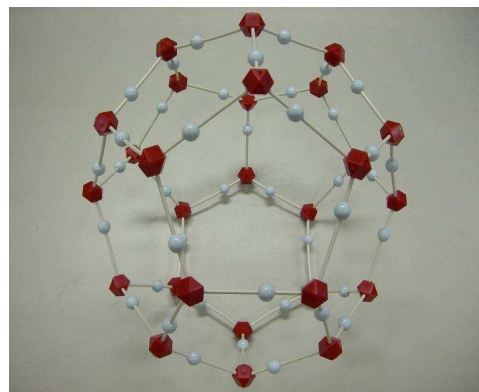
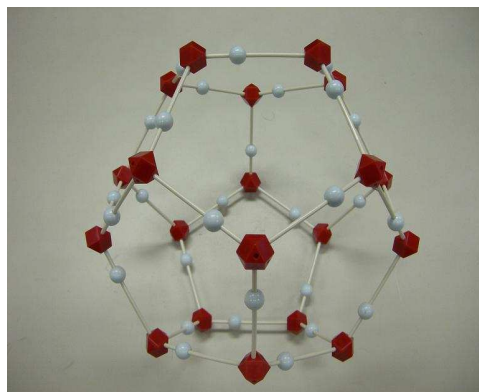


図: 構造 II(sII)を構成する2種類の S(Small)ケージ(左)、L(Large)ケージ(右)

参考文献

Masahiro Nakano, Hajime Endou, Hiroyuki Matsuura, Ken-ichi Makino, Tadahiro Kin, Kazuharu Koide and Nobuo Noda, Clathrate hydrate as a phase of H₂O molecules, Biomedical Soft Computing and Human Sciences, Vol.11 No.1 51-55, 2006

【序】近年、unrestricted Hartree-Fock (UHF) 法あるいはunrestricted DFT (UDFT) 法といった非制限計算 (broken symmetry; BS) 法が様々な分子系の計算に適用されている。BS法は比較的少ない計算機コストで静的電子相関を取り込むことが可能であり、局在スピンの出現する系の電子状態計算において有用であるが、波動関数に高次のスピン状態が混入してしまうという重大な欠点がある。当研究グループではこれまで、低スピン (LS) 状態と高スピン (HS) 状態のエネルギーと $\langle \hat{S}^2 \rangle$ とを用いて、近似的にこのスピン混入を取り除いたエネルギー (E_{AP}^{LS}) を求める手法 (近似スピン射影法) を開発してきた (式(1)) [1]。

$$E_{AP}^{LS} = \alpha E_{BS}^{LS} - \beta E_{BS}^{HS}, \text{ ただし } \alpha = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}}, \quad \beta = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}} \quad (1)$$

ごく最近、当研究グループではこの近似スピン射影 (approximate spin projection; AP) 法を用いた構造最適化法の開発を行い、BS法のスピン混入を近似的に取り除いた構造最適化を可能にした[2]。本発表では、この手法を幾つかのピラジカル種に適用し、従来のBS法での構造最適化結果と比較する事により、AP法による構造最適化の有効性を検証するとともに、一般的な構造最適化に於けるスピン混入の度合いを明らかにした。

【理論】 E_{AP}^{LS} を座標の関数としてTaylor展開すると、次のようにかける。

$$E_{AP}^{LS}(\mathbf{R}_0^{AP}) = E_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) + \mathbf{X}^T \mathbf{G}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{F}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) \mathbf{X} \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{R}_0^{AP} 、 \mathbf{G}_{AP}^{LS} 、 \mathbf{F}_{AP}^{LS} はそれぞれ E_{AP}^{LS} の停留点、勾配、ヘシアンである。また、 \mathbf{R} は現在の位置、 \mathbf{X} は移動ベクトルである。構造最適化に必要な \mathbf{G}_{AP}^{LS} は

$$\mathbf{G}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{BS}^{HS}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ E_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - E_{BS}^{HS}(\mathbf{R}) \right\} \quad (3)$$

となるが、本研究では $\frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$ を数値微分を用いて解くことにより \mathbf{G}_{AP}^{LS} を求め構造最適化を行った。

【結果】ここでは一例として、カルベン (CH_2) の結果を記した。カルベンは平面内と平面外に二つのスピンを有し、ピラジカル構造を有する (図1)。実験的に三重項と一重項の構造が明らかになっているが、BS法による一重項の計算では三重項の混入により、 $\angle \text{H-C-H}$ が過大評価されている。一方、AP法ではスピン混入が除かれ、計算結果と実験結果が良く一致した。詳細は当日報告する。

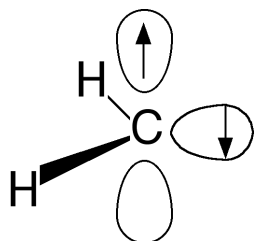


図1 一重項カルベンの模式図

表1 BS法とAP法による CH_2 の構造最適化結果

spin state	method ¹⁾	$r(\text{C-H})/\text{\AA}$	$\angle \text{H-C-H}/\text{deg}$
triplet	BS-HF	1.071	130.7
	Expt. ($^3\text{B}_1$)	1.077	134.0
singlet	BS-HF	1.083	115.5
	AP-HF	1.098	102.9
	Expt. ($^1\text{A}_1$)	1.107	102.4

1) 基底関数は 6-31G* を使用

大規模分子を対象とした量子化学計算近似法の 1 つとして Fragment MO 法がある^[1]。FMO 法では分子を小さなフラグメントに分割して計算することで、従来の第一原理計算では計算自体が困難な巨大系の計算を可能とする手法である。FMO 法は第一原理計算の全エネルギーを数 kcal/mol の誤差で再現できることが知られている。また、分極率や NMR など種々の分子物性算定^[2,3] においても適用が試みられており、これらの物性においても良い精度で第一原理計算を再現できる事が示されつつある。

本研究では、この FMO 法により系のエネルギー、双極子、分極率及びその勾配を算出し、IR やラマンスペクトルの理論予測においても FMO が有用であることを紹介する。

FMO 法では系のエネルギーは以下の式で与えられる。

$$E^{FMO} = \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I$$

ここで N はフラグメントの総数であり、 E_I はフラグメント I のエネルギー、 E_{IJ} はフラグメント I とフラグメント J のペア構造のエネルギーを表す。尚、これらのエネルギーを求める際には周囲のフラグメントからの寄与を静電ポテンシャルの形で取り込むことで精度を向上させている。

これから FMO のエネルギー勾配は次式で求められる^[4]。

$$\frac{\partial E^{FMO}}{\partial r} = \sum_{I>J} \frac{\partial E_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial E_I}{\partial r}$$

同様に FMO における系の双極子、分極率及びそれぞれの勾配が次のように表せる。

$$\begin{aligned} \mu^{FMO} &= \sum_{I>J} \mu_{IJ} - (N-2) \sum_I \mu_I & \alpha^{FMO} &= \sum_{I>J} \alpha_{IJ} - (N-2) \sum_I \alpha_I \\ \frac{\partial \mu^{FMO}}{\partial r} &= \sum_{I>J} \frac{\partial \mu_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial \mu_I}{\partial r} & \frac{\partial \alpha^{FMO}}{\partial r} &= \sum_{I>J} \frac{\partial \alpha_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial \alpha_I}{\partial r} \end{aligned}$$

テスト構造としてアラニン 6 量体を用意し、エネルギー、双極子、分極率及びその勾配の計算を行った。それぞれの結果を表 1 に示す。なお、勾配計算の結果については、全て示すのは冗長であるので、数値的に最も大きい値であった第 6 残基の C についてのみ示す。各物性について、良い精度で従来の HF 法を再現していることがわかる。

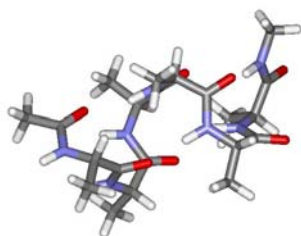


図 1 ALA6 量体

表 1 HF(conventional) と FMO_HF で得られた各物性の比較

HF/6-31G	Conventional HF	FMO HF	Error (%)
Energy	-1721.315	-1721.315	0.0%
Dipole	11.901	11.938	0.3%
Polarizability	254.649	255.360	0.3%
Gradient	Conventional HF	FMO HF	Error (%)
Energy	0.191	0.185	2.8%
Dipole	-2.197	-2.191	0.3%
Polarizability	-1.093	-1.192	9.1%

左：各物性の値 右：各物性の勾配

1. K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 701.
2. 宮原忍, 澤田寛明, 関野秀男, デンドリマー分子の線形及び非線形物性算定, 第 9 回理論化学討論会(2005 京都)
3. 松村直樹, 関野秀男, 巨大生体分子系の NMR 化学シフト理論算定, 分子構造総合討論会(2006 静岡)
4. K. Kitaura, S. Sugiki, T. Nakano, Y. Komeiji, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 336 (2001) 163.

2P02

New implementation of QM/MM methods using modified generalized hybrid orbitals (GHO)

J. Jung¹, C.-H. Choi², Y. Sugita³, and S. Ten-no¹

1. Graduate School of information Science, Nagoya University, Nagoya, Japan
2. Department of Chemistry, Kyungbuk National University, Tae-gu, South Korea
3. RIKEN, Tokyo, Japan

E-mail : jwjung@info.human.nagoya-u.ac.jp

We develop novel QM/MM methods based on a frozen orbital treatment named the generalized hybrid orbitals (GHO). In the GHO method, sp^3 hybridized orbitals are generated for each boundary atom. One of them is used as an active orbital quantum mechanically and the rest three are used as frozen auxiliary orbitals. The original GHO method parameterizes the occupation numbers of auxiliary orbitals only from the partial charges of boundary atoms. The occupation number assigned to each auxiliary orbital

is chosen to be $1 - \frac{q_B}{3}$, where q_B is the MM partial charge of the boundary atom, so that the charge is equally distributed over the three auxiliary orbitals.

In our new implementation, all MM atoms linked to the boundary atoms are taken into account. First, the occupation numbers of auxiliary orbitals are determined according to the electronegativity of the neighboring MM atoms. Then, the occupation numbers are modified according to the neutrality condition of the boundary atom and MM atoms that are linked to the boundary. In addition, we introduce an orthogonalization procedure among the auxiliary orbitals of different boundary atoms. The original GHO method assumes that the overlaps between different auxiliary orbitals are zero. Nevertheless there are overlaps between different auxiliary orbitals in reality if there are more than two boundary atoms. In this case, we make a Lowdin orthogonalization procedure among auxiliary orbitals.

We have implemented the analytic gradient method based on the new GHO energy functional. The performance of the method will be discussed in detail.

2次・3次摂動に基づく基底・励起状態でのCCSD法へのエネルギー補正

(東大院工・フロリダ大化学) ○塩崎 亨、平尾 公彦、平田 聡

shiozaki@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

CC法およびEOM-CC法 [SAC-CI法/CC-LR法]は、それぞれ基底状態・励起状態における高精度な計算手法であり、結合クラスター演算子のランクを上げることでFCIに向かう収束列を得ることができる。しかし、計算コストは n をクラスター演算子のランクとして $(2n+2)$ でスケールするため、化学的精度に不可欠な高いランクのクラスター演算子を導入することはしばしば困難である。したがって低い計算コストでこれらの効果を取り込むため、CC法と摂動法(もしくは摂動論的解析に基づく一部のダイアグラムの評価)の組み合わせが、現在では標準的な手法となっている。基底状態におけるCCSD(T)がその代表例である。

本研究の目的は、CCの実効ハミルトニアンに対する系統的なRayleigh-Schrödinger (RS)摂動展開から出発して、基底状態で成功している摂動補正法に対する評価を行うとともに、これらの改良を行うことにある。また依然としてCCSD(T)ほどの有効な理論のない励起状態に対してのアプローチも目的のひとつである。

RS摂動のゼロ次ハミルトニアンは

$$\bar{H}_0 = P\bar{H}P + Q\left[E_0^{(0)} + \sum f_i^j\{i^\dagger j\} + \sum f_a^b\{a^\dagger b\}\right]Q$$

で定義する[1]。ただし \bar{H} はCC法の有効ハミルトニアンであり、 P はEOM-CCを解く空間への射影演算子で、 Q はその補空間へのものである。また $\{\}$ はnormal productを意味する。なおこの定義はMP摂動法やCIS-MP/CIS(D)摂動法と比較して自然である。本研究ではここから出発して2次摂動[2]、3次摂動[3]による基底状態のCCに対するエネルギー補正の表式を導き、Tensor Contraction Engineを利用して空間・スピン対称性を考慮した大規模並列化コードのインプリメントを行った。これらのエネルギー補正は系のサイズに対して正しい振る舞いをする。一方励起状態のエネルギーに対するRS摂動補正はそのままでは系のサイズ依存性が正しくないが、基底状態と励起状態に対する摂動補正のダイアグラムの相殺を課すことにより、正しい依存性を回復することができる。これにより同じ枠組みの中で基底状態と励起状態のエネルギーに対する摂動補正の表式を得た[3]。当日は詳細な定義とともにいくつかのベンチマークの結果を発表する。

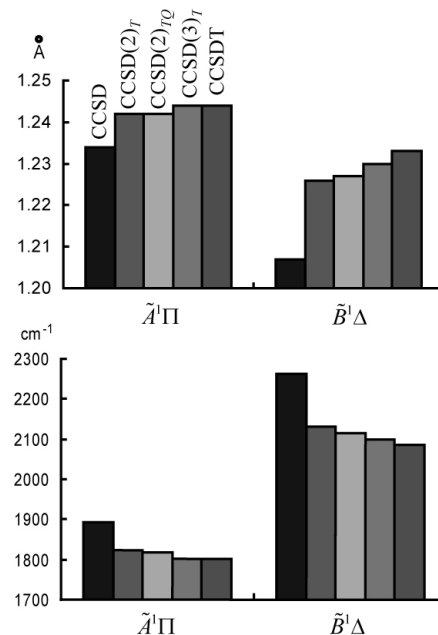


Fig. CH⁺の励起状態の結合距離(上)と調和振動数(下)。

[1] S. Hirata, M. Nooijen, I. Grabowski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **114**, 3919

[2] S. Hirata, P.-D. Fan, A. A. Auer, M. Nooijen, and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **121**, 12197

[3] T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, *submitted*

2P04

Laplace-AO MP2 法によるポテンシャル曲面の計算：計算精度の評価

(分子研) ○河東田道夫、永瀬茂

katouda@ims.ac.jp

【序】Laplace-AO MP2 法は巨大分子系の電子相関エネルギーを低コストで計算することが可能な方法として知られている。しかしながら、Laplace-AO MP2 法の化学反応や分子間相互作用への応用例は非常に少なく、さらに、これらの応用研究を行う際に重要となるポテンシャル曲面計算への応用例は皆無であり、Laplace-AO MP2 法の計算精度の妥当性は十分に評価されていない。本研究ではLaplace-AO MP2 法をポテンシャル曲面の計算に応用し、その計算精度を評価する。

【結果と考察】Laplace-AO MP2 法の計算精度評価の第一段階として結合解離ポテンシャルの計算に適用した。結合解離過程としてMP2 法で記述可能である1重項ケテン CH_2CO のC-C結合解離過程を選択した。なお、この結合解離過程をlocal MP2 法で計算すると結合解離ポテンシャル曲線が不連続になることが以前に報告されている。Laplace-AO MP2 電子相関エネルギー計算の計算精度に関わる要素としてエネルギーの数値積分法とその求積点数、そしてSchwarz不等式を用いた二電子積分カットオフの閾値がある。そこで、結合解離ポテンシャルの記述に対する求積点数と積分カットオフ閾値の依存性を調べた。MP2 電子相関エネルギーの数値積分法にはGauss-Legendre法を用いた。基底関数にはcc-pVDZを用いた。構造最適化はcc-pVDZを用いて通常のMP2 法で行った。まず、積分カットオフ閾値を 10^{-12} に設定して、求積点数を4、6、8点と変えて計算を行い、ポテンシャル曲線の求積点数依存性を調べた。図1(a)に解離ポテンシャル曲線の求積点数依存性を示す。ポテンシャル曲線の形状は通常のMP2 法とほぼ同じで、求積点数には大きく依存しない。求積点数が4点の場合はMP2 法とLaplace-AO MP2 法の平均二乗誤差は 4.3×10^{-4} hartreeであるが、6点の場合は 5.8×10^{-6} hartree、8点の場合は 2.2×10^{-7} hartreeと求積点数の増加に従いポテンシャル曲線の記述が改良される。次に、求積点数を8点に設定して、二電子積分のカットオフ閾値を 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} 、 10^{-10} 、 10^{-12} と変えて計算を行い、ポテンシャル曲線の積分カットオフ閾値依存性を調べた。図1(b)に解離ポテンシャル曲線の積分カットオフ閾値依存性を示す。閾値が 10^{-7} から 10^{-9} ではポテンシャル曲線の底近傍の記述が極めて悪く、形状もMP2 法の計算と大きく異なる。閾値の値を 10^{-10} とするとポテンシャル曲線の形状もMP2 法のものと同様となり、平均二乗誤差も 5.2×10^{-5} hartreeとポテンシャル曲線の記述も大きく改良される。以上の結果より、Laplace-AO MP2 計算はlocal MP2 法と異なり、求積点数と閾値を適切に設定することによりポテンシャル曲面を精密に計算できることが示唆された。

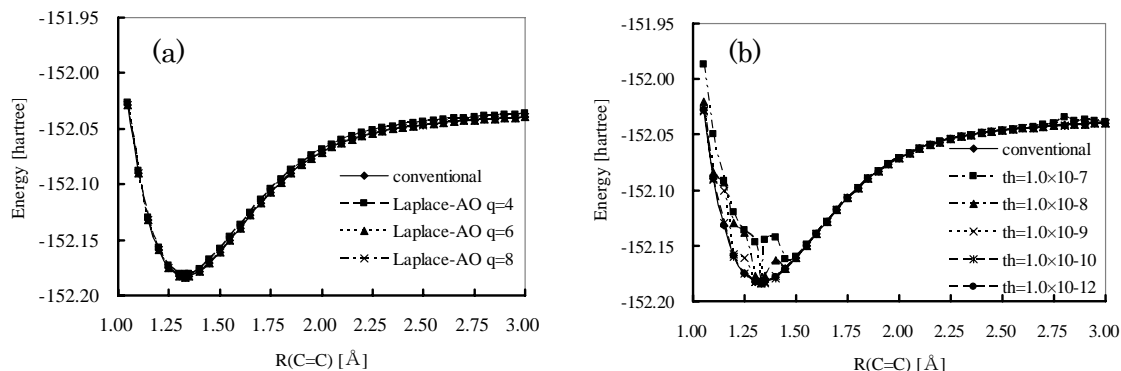


図 1. 1 重項ケテンの C-C 結合解離ポテンシャル曲線 (a)求積点数依存性 (b)積分カットオフ閾値依存性

2P05 多参照摂動法による内殻励起スペクトルに関する理論的研究

(豊田中研) ○白井聡一, 倉本圭

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】X線吸収微細構造(XAFS)や電子エネルギー損失スペクトル(EELS)などにより得られる内殻励起スペクトルを高精度に再現する方法を検討している。内殻電子の励起に伴い、分子の電子状態は基底状態から大きく変化(緩和)する。この緩和と電子相関を共に考慮すれば、定量的精度が達成される[1]。このうち、緩和は軌道凍結を応用した方法によるSCF計算により効率的に取り込むことができるが、active空間の設定、収束解の妥当性など数点の問題を残していた[2]。それらを克服した手法について報告する。

【方法】MCSCFを用いて目的とする内殻励起状態以下のエネルギーをもつすべての状態を考慮しつつSCF計算を行う。MCSCFに用いる空間はCASが一般的であるが、CASの次元はactive軌道・電子数に対して階乗オーダーとなるため、考慮すべき状態数が急増する。その問題を解決するために配置選択を行い、CASでない低次元の空間を構成した。MCSCFと同一の空間を参照とする多参照摂動計算は、GAMESSに実装されているMCQDPTを改造して行った。

【計算結果】基底関数系としてcc-pVTZを使用し、H₂COのC, O, N₂について1s → π*励起エネルギーを計算した結果は実験値をよく再現した(Table 1)。N₂では1σ_g, 1σ_u軌道を局在化させ、対称性を崩した内殻軌道を用いた。H₂Oについて1s → 3s, 3p内殻励起状態を計算した(Table 2)。これらの状態を記述するため、広がった基底関数を含むaug-cc-pVTZ基底関数系を使用した。ここで採用した計算スキームでは、基底状態と内殻励起状態を同じ構成のactive空間を用いて計算するため、両状態のstate-averaged MCSCF関数が得られる。その関数に基づいて遷移モーメントを計算し、状態エネルギーと合わせて振動子強度を求めた(Table 2)。スピン-軌道相互作用によるピーク分裂が起こる場合として、Arの2p → 4s, Krの3d → 5s内殻励起状態を計算した(Table 3)。例えばArの2p → 4s内殻励起状態は、非相対論の範囲において得られる6状態についてstate-averaged MCSCFを実施し、得られた関数に基づくspin-orbit MCQDPTを行って求めた。計算結果は分裂したいずれのピークについても高精度な再現を達成している。Krではscalar相対論的補正により実験値に歩み寄る傾向が見られた。その他は当日発表する。

[1] S. Shirai, *et. al.*, J. Chem. Phys. **121**, 7586 (2004).

[2] 分子構造討論会 2005(1P076)

[3] D.P. Chong, *et. al.*, Chem. Phys. Lett. **262**, 729 (1996).

[4] A.P. Hitchcock, *et. al.*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. **18**, 1 (1980)

[5] A. M. Bradshaw, *et. al.*, Phys. Rev. A. **47**, 1136 (1993)

[6] T. A. Carlson, *et. al.*, Phys. Rev. A. **39**, 1170 (1989)

[7] Z.-S. Yuan, *et. al.*, Phys. Rev. A. **71**, 064701 (2005)

Table 1 Calculated and experimental 1s → π* core excitation energies of H₂CO and N₂ (in eV).

Molecule	Orbital	MCSCF	MCQDPT	Exptl.
H ₂ CO	C 1s	286.58 (+0.58)	286.07 (+0.07)	286.0 ^a
	O 1s	530.72 (-0.08)	531.25 (+0.45)	530.8 ^a
N ₂	N 1s	401.34 (+0.34)	401.37 (+0.37)	401.0 ^b

a. Ref[3] b. Ref[4]

Table 2 Calculated and experimental 1s → 3s, 3p core excitation energies and oscillator strength of H₂O (energies are in eV. Relative oscillator strengths are in square brackets).

Molecule	State	Calc.	Exptl. ^a
H ₂ O	4a ₁	534.01 [43.6]	534.0 [85]
	2b ₂	535.81 [100]	535.9 [100]
	2b ₁	537.47 [54.3]	537.0 [32]
	5a ₁	537.66 [88.2]	

a. Ref[5]

Table 3 Calculated and experimental core excitation energies of Ar and Kr (in eV).

Atom	Transition	State	Non-rela.	Rela.	Exptl.
Ar	2p → 4s	2p _{3/2}	244.22 (-0.17)	244.26 (-0.13)	244.39 ^a
			246.35 (-0.16)	246.40 (-0.11)	246.51 ^a
		2p _{1/2}	91.44 (+1.80)	89.29 (-0.35)	89.64 ^b
Kr	3d → 5s	3d _{5/2}	92.69 (+1.80)	90.53 (-0.36)	90.89 ^b
		3d _{3/2}			

a. Ref[6] b. Ref[7]

2P06

交換相関ポテンシャル計算高精度化に向けた単中心積分数値計算法の研究

(東大院工・東大生研・東大情基) ○平岡克章、井原直樹、平野敏行、佐藤文俊

hiraoka@iis.u-tokyo.ac.jp

【緒言】我々は、ガウス型基底関数に基づく密度汎関数法プログラムである ProteinDF を開発している。密度汎関数法の解法の一つである Kohn-Sham-Roothaan 行列方程式を解く際、交換相関項は解析的に計算することができず、数値的に求めるしかない。その計算精度が全体の精度を決定している。交換相関項の計算は三次元多中心積分となる。その多中心積分は Becke の方法[1]により、原子を中心とした単中心積分の和に置き換えられる。さらに単中心積分は角度方向と動径方向の積に分けることができ、各積分はガウスの求積法などの数値積分法によって求められる。本研究では、単中心数値積分の計算精度を向上し、交換相関ポテンシャルの計算精度を改善することを目的とした。

【計算方法】単中心積分の動径方向の積分において、積分区間が 0 から ∞ であることから、ガウス-ラゲールの積分法(1)に着目した。ガウス型関数の基本形である $\exp(-r^2)$ を被積分関数として、(1)式のグリッド数 k と精度の関係を調べた。

$$\int_0^{\infty} e^{-r} G(r) dr = \sum_{i=1}^k \omega_i G(r_i) + R_k \quad \dots(1) \quad \left[\omega_i : \text{重み係数} \quad R_k = \frac{(k!)^2}{(2k)!} G^{(2k)}(\xi) : \text{誤差関数} \right]$$

【結果】図 1 にグリッド数と精度の関係を示した。(1)の手法では、グリッド点が 20 点でも 10^{-5} 程度の精度しか得られなかった(図 1 青線)。そこで、誤差関数に注目し、式(2)のようにスケールングファクター(α)を導入した。 α を 5.0~15.0 の範囲において変化させた結果、

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dr = \int_0^{\infty} e^{-ar} \cdot e^{-r^2+ar} dr = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-r} \cdot e^{-\frac{1}{a^2}r^2+r} dr \quad \dots(2) \quad \left[\alpha : \text{スケールングファクター} \right]$$

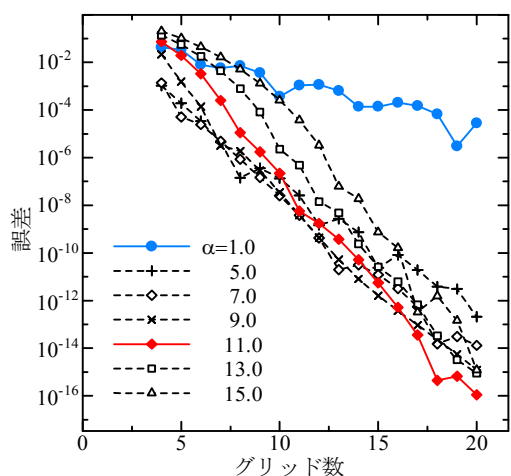


図1 スケールングファクター α ごとのグリッド数と精度

より少ないグリッド数で、高い精度が得られることが明らかとなった。特に α が 11.0 のとき(図 1 赤線)にグリッド数 20 点で 10^{-15} の精度が得られた。被積分関数として他のガウス型関数で調査したところ、少ないグリッド数で精度よく計算できる最適な α の値は、それぞれ異なることがわかった。被積分関数に応じて、最適な α を導く方法については当日発表する。この手法を用いた交換相関項の動径方向の計算および角度方向の計算については現在検討中である。

【参考文献】

[1]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).

相対論的 dual level 密度汎関数法の開発

(東大院工) ○水上渉 中嶋隆人 平尾公彦

mizukami@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 重原子を含む系の化学現象において、相対論効果は極めて重要であることがわかっている。この相対論効果を考慮する上で出発点となるのは Dirac 方程式である。しかし、Dirac 方程式に基づく4成分相対論は非相対論の場合と比べて2倍以上の基底関数を用いなければならず、大規模な分子系に適用するのは困難である。よって、相対論効果の取り扱いに優れた4成分相対論を、重原子を含む様々な化学現象に適用していくためにはより高速な計算手法の開発が必要となってくる。その方法の一つとして相対論的 dual level 密度汎関数法の開発をおこなった。

【理論】 dual level 密度汎関数法(DFT)は、われわれの研究室で開発された、DFT 計算の新しい近似理論である。⁽¹⁾ dual level DFT では、高いレベルの交換相関汎関数と基底関数のセット、低いレベルの汎関数と基底関数のセット、この異なる二つの組を用いて計算をおこなう。低いレベルのセットを用いて SCF 計算を行い、参照となる電子密度を求める。そして、得られた電子密度を用いて0次のエネルギーを計算し、高いレベルのセットの効果は摂動として取り込むのである。今回われわれは、この dual level DFT を4成分相対論に拡張した。dual level DFT は、小さな基底関数を用いる低いレベルの計算でしか SCF の手続きをおこなわないため、非相対論と比べ多大な基底関数を必要とする4成分相対論の計算に有効である。

【結果】 相対論的 dual level DFT を UTChem プログラムの REL4D パートに実装した。その応用例として、AuH の分光学的定数に対する計算結果を下の表に示す。交換相関汎関数としては、B3LYP を高いレベルと低いレベルでともに用いた。Au の基底関数は、高いレベルで[30s26p17d12f2g]/(11s12p8d3f2g)を、低いレベルで[27s23p15d10f]/(9s9p6d2f)を用いた。H の基底関数は高いレベルと低いレベルともに[8s2p]/(3s2p)を用いた。高いレベルでの通常の SCF 計算の結果を high とし、低いレベルでの通常の SCF 計算の結果をlow と示してある。dual level DFT での計算結果は、dual と示した。dual level DFT の計算結果は、高いレベルでの計算結果を精度良く再現しており、低いレベルでの計算結果を大きく改善していることがわかる。また、全計算時間も従来の DFT 計算と比べて少なくとも 4 倍は高速化されていることが確認された。当日は、大きな分子系の結果についても示す予定である。

Table: Spectroscopic constants and CPU times of the AuH molecule

	high	low	dual	Exptl
$R_e(\text{\AA})$	1.537	1.587	1.535	1.524
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	2284	1475	2279	2305
$D_e(\text{kcal/mol})$	78.6	69.1	78.6	77.5
CPU(min)	3530	632	873	-----

【参考文献】 (1) T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **124**, 184108 (2006).

分子内相互作用の理論解析

名大情報科学 ○山田 健太、古賀 伸明

ykenta@nagoya-u.jp

【序】

分子内相互作用は、化合物の性質や機能に対して大きな寄与をしている。例えば、遷移金属錯体触媒では、遷移金属が持つd軌道によるアゴスティック相互作用が起こっている。このような相互作用を理論的に解析することによって、さまざまな分子系の電子論的特徴に対する知見や示唆を得ることができると考えられる。そこでわれわれは、共鳴構造の電子状態を定義して、共鳴効果や超共役の非局在化の解析に用いられてきた、Moら[1]によるBlock-Localized Wavefunction、以下BLW法に注目した。本研究では、 π 性の相互作用だけにしか適用できなかったこの方法を、水素結合のような σ 性の相互作用の解析にも適用できるように一般化し発展させ(modified BLW、以下mBLW)、いろいろなタイプの分子内相互作用の解析を行ってきた。

【理論】

電荷移動相互作用を無効化して、孤立電子対や分子内結合のようなフラグメントに分子軌道が局在化している電子状態を求める方法である、mBLW法で構造最適化したとき(相互作用がない状態、fictitious)のエネルギーと、そのような制限を課さない電子状態で構造最適化したとき(相互作用がある状態、natural)のエネルギーの差(式1)を相互作用エネルギー E_{int} と考える。ただし現状では、電子状態の計算方法としてHartree-Fock (HF)近似を採用している。

$$\begin{aligned}
 E_{int} &= E(natural) - E(fictitious) && \text{(式1)} \\
 &= E(HF//HF) - E(mBLW//mBLW) \\
 &= \{E(HF//HF) - E(mBLW//HF)\} + \{E(mBLW//HF) - E(mBLW//mBLW)\} \\
 &= E_{ct} + E_{def}
 \end{aligned}$$

ここで $E(A//B)$ は、方法Bで最適化した構造において、方法Aで求めた電子エネルギーを表し、 E_{ct} は電荷移動相互作用エネルギー、 E_{def} は変形エネルギーである。

mBLW法で求められる電子状態は、指定する基底関数を用いずに注目する分子軌道を記述するという条件を課して、系全体で最適化することによって求めたもので、架空の電子状態といえることができる。他方、HF法で求められる電子状態は、そのような束縛条件のない、全基底関数を用いて求められる自然な電子状態である。したがって、この解析で求まるエネルギーは可観量ではないが、化学的かつ電子論的に有益な情報であると考えられる。

【計算内容・結果】

mBLW法の適用例として、エタン分子を含め2, 3の分子における分子内相互作用を解析した。エタンの解析結果として、重なり型配座が交換反発相互作用による不安定化が大きいと、相対的にねじれ型配座が安定であることがわかった。詳細やその他の結果は当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] Mo, Y.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1687

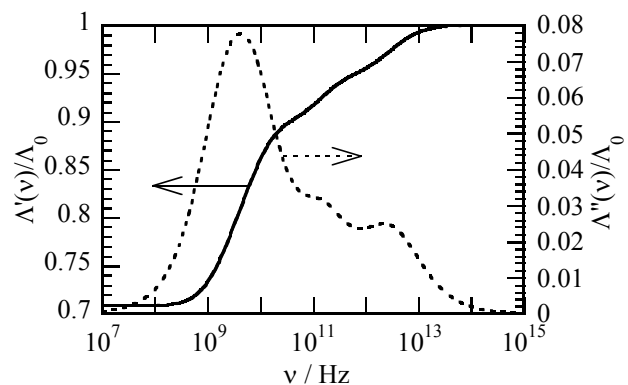
【はじめに】 電解質溶液の電気伝導度は、電気化学において最も重要な物性の一つである。低濃度溶液における極限則は古くから知られており、Debye, Onsager, Falkenhagen らにより、イオン雰囲気緩和の効果として理論的解析が行われている。一方、多価電解質水溶液や、非水溶媒系の電解質溶液では、電気伝導度は複雑な挙動をすることが知られており、これまで ion pair や triplet ion と呼ばれる会合体の形成で説明されてきた。しかし、イオン雰囲気と会合体形成の効果を一元的に扱うことができる理論は、我々の知る限りでは未だ存在していない。

我々はこれまで、射影演算子法を用いて、電解質溶液の超音波吸収を、イオン間の二体分布の圧力変動に対する応答から計算する理論的研究を行ってきた。本理論はモード結合理論の自然な拡張であるため、長距離・連続的なイオン雰囲気緩和の効果も記述することができる。一方本理論は、活性化過程を伴う接触イオン対の解離反応も記述していることが明らかとなった。そこで本研究では、上記の理論を電場に対する電解質溶液の応答に拡張し、周波数依存の電気伝導度の理論計算を試みた。

【理論】 イオンの流れに対する一般化 Langevin 方程式(GLE)から、イオンの流れに働く摩擦力は、イオンの流れに働く揺動力の時間相関関数で与えられる。本理論では、モード結合理論と同様に、この揺動力をイオンの二体分布に射影することで、一般化された摩擦係数である記憶関数を評価する。しかし、モード結合理論では、イオンの二体分布の時間発展を一体分布の時間発展の積で記述するのに対し、本理論では、イオンの二体分布に対する GLE を構築し、二体分布の時間発展を露に考慮することで、「イオン対」のダイナミクスを記述する。理論の詳細に関しては、当日発表する。

【モデル・数値計算】 常温、常圧、170mM(2wt%)の硫酸マグネシウム水溶液を模したモデル系を対象として、数値計算を行った。水には SPC/E モデル、マグネシウムイオンには Åqvist らのモデルを用い、硫酸イオンは、イオン直径を 4.64Å とし、その他はマグネシウムイオンと同じパラメータを用いた。イオン間の平衡相関関数は、DRISM/HNC 積分方程式理論を用いて計算した。イオンの価数が2価の場合には、積分方程式の収束解を得ることができなかつたので、価数を1.5価に減少させた系で計算を行った。溶媒の誘電率、および、無限希釈極限でのイオンの自己拡散係数には、実験値を用いた。

【結果】 周波数依存の複素モル電気伝導率 $\Lambda(\nu) \equiv \Lambda'(\nu) - i\Lambda''(\nu)$ を、周波数 ν の関数としてプロットしたものを図に示す。ここで、 Λ_0 は無限希釈極限におけるモル電気伝導率である。1GHz~10GHz にかけて、大きな周波数分散があるのが見て取れる。実験的にも、Buchner らによって硫酸マグネシウム水溶液の誘電緩和スペクトルが測定され、溶媒の緩和に加えて、1GHz~10GHz にイオン対に起因すると帰属されている緩和が観測されており、我々の今回の計算結果と矛盾しない。また、同じモデル系で計算した超音波吸収スペクトルと比較すると、超音波吸収にのみ見られる接触イオン対の解離・形成過程を除いては、電気伝導度と超音波吸収で同じ周波数帯域に緩和が観測された。当日の発表では、個々の緩和の帰属、モード結合理論との比較、および、接触イオン対の解離に要する活性化エネルギーの効果について検討した結果についても発表する。



図：モデル電解質溶液の周波数依存の複素モル電気伝導率

【序論】

デコヒーレンスは異なる量子状態間の干渉項の消失として定義される。デコヒーレンスは波動関数の収縮問題を解決するための一つの可能性として考えられており、たくさんの研究者から注目を集めている。一方で、分子動力学計算の一手法である量子古典混合計算という方法論的な見地からしても、密度行列のコヒーレンス項をどのように処理するべきか常に意識しなければならないので、デコヒーレンスは非常に重要な問題である。このような学術的な興味にとどまらず、デコヒーレンスは量子通信・量子コンピューターの実現の障害ともなっており、工学的な分野においても非常に関心が高いトピックとなっている。本研究では、Caldeira-Leggettの方法を拡張し、熱浴に接続した2つの自由度 x および y の状態間コヒーレンスがどのように消失していくのかについて理論計算・考察を行った。

【計算方法・結果】

熱浴に接続した自由度 x 、 y を考える。この2つの自由度 x 、 y をシステムと呼ぶことにする。自由度 x 、 y はここでは調和振動子で構成した。 x と y の間には線形の相互作用 $\lambda^2 xy$ が存在する。熱浴は調和振動子浴 $\{q_k\}$ であり、 x と q_k 、 y と q_k の間にはそれぞれ線形の相互作用 $C_{xk}xq_k$ 、 $C_{yk}yq_k$ が存在する。初期状態において系と熱浴を分割して記述することができ、また熱浴が平衡状態にあると仮定するとシステムに関する縮約密度行列 $\rho(x, x', y, y')$ のプロパゲーターを厳密な形で得ることができる。本研究では厳密解を経路積分影響汎関数の方法を用いて導出した。また、 x と y の初期状態を調和振動子の基底関数 $\{\phi_n(x)\phi_m(y)\}$ で張るならば、縮約密度行列の時間発展は単純な(しかし膨大な量の)ガウス積分を実行すると計算できる。

ハミルトニアンのパラメーターを $\omega_x = 100\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_y = 101\text{cm}^{-1}$ 、 $\lambda = (1/5)\omega_x$ とした。調和振動子浴はオーミック熱浴として近似し、スペクトル密度を $I(\omega) = \gamma\omega \exp(-\omega/\omega_c)$ で表した。 γ は定数を行列要素として持つ (2×2) 行列であり、 $\gamma_{xx} = \gamma_{yy} = 0.1\text{ps}^{-1}$ 、 $\gamma_{yx} = \gamma_{xy} = 0$ とした。 ω_c はカットオフ周波数であり、 $\omega_c = 30\omega_x$ とした。ここで x 、 y の初期状態を $\psi(x, y) = (1/\sqrt{2})(\phi_0(x) + \phi_1(x))\phi_0(y)$ とし、自由度 x がもつ状態間コヒーレンスが系の時間発展によりどのように変化するか x に関する縮約密度行列を用いて解析する。 x と y の同時観測も可能であるが、ここではまず $\{q_k\}$ だけではなく自由度 y についてもさらに縮約し、 x についてのみ観測を行うとする。図1に縮約密度行列の対角成分の経時変化を示す。 ρ_{00} 、 ρ_{11} は0.5から出発し、 $t \rightarrow \infty$ で平衡状態に到達する。 x と y は共鳴しあうので、 ρ_{00} 、 ρ_{11} 、 ρ_{22} は10ps程度うなりを持つようになる。図2に縮約密度行列の非対角項の実部 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ (コヒーレンス項)の経時変化を示す。 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ は x の周波数 ω_x で振動しながら減衰していき、デコヒーレンスする。図から明らかのように、 $\text{Re}\rho_{10}(t)$ も密度行列の対角項と同様に単調な減衰とはならず、 y との共鳴によって x のコヒーレンスの生成・消滅が行われる。今後、この方法論を化学的に、また物理的に興味深い様々な現象の基本的理解に応用していく予定である。

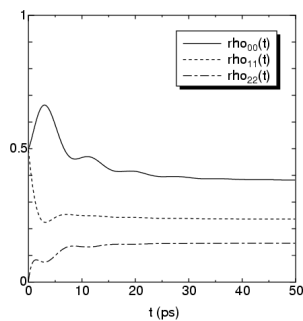


図1: 縮約密度行列の対角項の経時変化

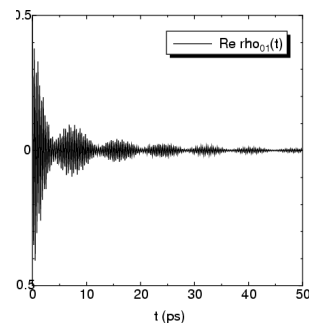


図2: 縮約密度行列の非対角項の経時変化

凝集反応系における分子熱浴の励起・緩和過程の取り扱い

(名大院情報科学) ○岡本拓也、長岡正隆

okamoto@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序】我々はこれまでに凝集反応系において多原子溶質分子系の Kramers-Fokker-Planck (KFP) 方程式を提案した[1]。KFP 方程式では溶媒について、暗に空間的に均一な平衡状態を仮定している。ところが溶媒和構造の影響が無視できないような溶質分子系では、この仮定は十分ではない。本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて、溶質分子の緩和過程に伴う溶媒分子熱浴の振動励起・緩和過程について調査した。

【理論】熱浴とは本来巨視的な体系において定義される。凝集反応系では溶液中のそれぞれの溶質分子近傍の溶媒分子の影響が重要であるため、こうした溶媒分子の統計量として導入される熱浴を特に**分子熱浴**と定義した[2]。一般に任意の密度関数 $A(\mathbf{x}; \mathbf{R}, \mathbf{r})$ は、 N 原子溶質分子の座標 $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ 、 M 個の溶媒分子の座標 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M)$ の関数として表現することができる。ここで $\mathbf{x} = (x, y, z)$ である。例えば、溶媒分子の**運動エネルギー分布** $K(\mathbf{x}; \mathbf{R}, \mathbf{r})$ は、次のように定義される。

$$K(\mathbf{x}; \mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_i)$$

こうして、ある時刻 t における構造 $(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}(t))$ について統計平均をとることによって、時刻 t 、座標 \mathbf{x} における分子熱浴の運動エネルギー分布を導入することができる。

【方法】フッ化水素 HF 分子と水 H₂O 384 分子からなる系を選択した。まず時刻 $t = 0$ ps で HF 分子を振動励起し、その後の周囲の溶媒の時間変化を調査する。100 セットの初期条件に対するシミュレーションを統計平均することにより、分子熱浴の時間変化を解析する[3]。

【結果と考察】HF 分子の場合、その対称性を考慮すると、分子熱浴の温度分布を図 1 のように空間二次元にマップすることができる。その結果、振動励起後、分子熱浴の運動エネルギーは HF 分子軸に沿って増加し、溶質分子周囲に勾配を発生させることがわかった。このことから非平衡状態にある溶質分子は、分子熱浴から、 K の絶対値に依存した影響だけでなく、勾配 $\partial K / \partial \mathbf{x}$ に依存した影響を受けるものと考えられる。

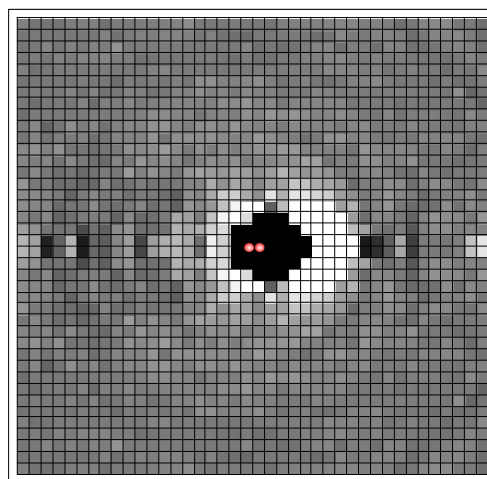


図 1. $t = 0.3$ ps における分子熱浴の運動エネルギー分布

【参考文献】

- [1] M. Nagaoka, T. Okamoto, and Y. Maruyama, J. Chem. Phys. **117**, 5594 (2002)
- [2] M. Nagaoka, T. Okamoto, and Y. Maruyama, Int. J. Quantum. Chem. **80**, 117 (2000)
- [3] T. Okamoto, and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. **407**, 444 (2005)

射影演算子を用いた粗視化粒子モデルの構築

金城友之、兵頭志明 (株) 豊田中央研究所)

e1308 @ mosk.tytlabs.co.jp

多様な構成要素が離散集し構造を形成する複雑な系を扱う場合、電子状態計算や分子動力学計算などの微視的な手法のみを使って計算を行うことは事実上不可能であり、系の自由度の粗視化が必要である。近年、ミセルやベシクルをはじめとする様々な系に適用されている散逸動力学法 (DPD) がその代表例としてあげられる。しかし、その妥当性に関しては結果から評価する以外に無く、*ad hoc* である。本研究では微視的情報を粗視化シミュレーションに反映させる為に、射影演算子を用いて粗視化粒子に対する次のような運動方程式を導出し、分子レベルの微視的情報と粗視化されたメソレベルとの関係を示し、それに基づいて粗視化粒子間に働く平均力を分子動力学シミュレーションを用いて計算した。

$$\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{P}}_{\sigma} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{R}}_{\sigma}} \ln \omega(\hat{\mathbf{R}}) - \beta \sum_{\alpha} \int_0^t ds \langle [\delta \mathbf{F}_{\sigma}^Q(t-s)] [\delta \mathbf{F}_{\alpha}^Q(0)]^T \rangle \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\alpha}(s)}{M_{\alpha}} + \delta \mathbf{F}_{\sigma}^Q(t). \quad (1)$$

右辺第一項が粗視化粒子間平均力、第二項が摩擦力、第三項が遥動力に対応する。我々は方程式 (1) が遥動力の取り方によって、ブラウン動力学および散逸粒子動力学の方程式に帰着することを示した [1]。方程式 (1) では全ての項が微視的な情報と関連付けられている。粗視化粒子間に働く平均力は

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\sigma}} \ln \omega(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha \neq \sigma} \langle \mathbf{f}_{\sigma\alpha} \rangle_{\Gamma_s} \quad (2)$$

と表される。ここで $\mathbf{f}_{\sigma\alpha} \equiv \sum_{i,j} \mathbf{f}_{\sigma i, \alpha j}$ は粗視化粒子 σ と α の間に働く分子間相互作用の総和であり、また $\langle \cdots \rangle_{\Gamma_s}$ は $\hat{\Gamma}_s$ を固定した条件のもとでの平均を表す。 $\omega(\mathbf{R}) \equiv \langle \delta(\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{R}) \rangle_{\text{eq}}$ は重心座標の平衡分布関数である。

ここでは Lennard-Jones 流体についてこのような拘束条件を課した分子動力学シミュレーションを行うことにより、粗視化粒子間の平均力を計算した。我々の方法では、粗視化粒子間の平均力は分子間力などの微視的な情報から直接的に求めることができる。分子動力学計算によって得られた粗視化粒子間の平均力を DPD で用いられる保存力と比較した結果を図 1 に示す。直接計算された粗視化粒子間平均力は DPD で使用されている保存力のおおよそ半分ほどの大きさになった。DPD で通常使われるモデルは非常に単純化されたものであり、定量的な議論には注意を要する。一方、分子動力学計算から直接求められた力は分子レベルの情報を取り込んでおり、これに基づいた粗視化モデルを構築すれば、微視的な情報を取り込んだ粗視化シミュレーションが可能になると期待される。

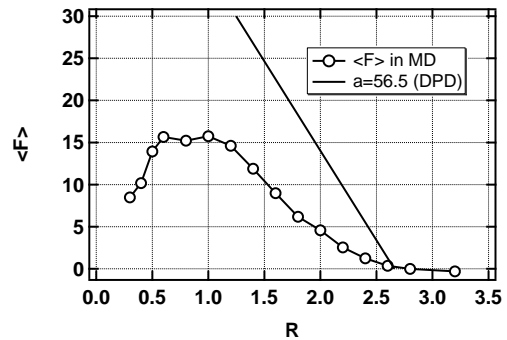


図 1: 散逸粒子動力学における保存力 (実線) と分子動力学計算によって直接求められた粗視化粒子間平均力 (印)

参考文献

- [1] T. Kinjo and S. Hyodo, Phys. Rev. E, (印刷中).

【序】プロトン移動など原子・分子の非平衡ダイナミクスでは量子効果が重要であり、これまで量子波束ダイナミクスによる研究が主派であった。従来の量子波束ダイナミクスは計算コストが高く多次元系への応用が困難であったが、最近 Wyatt らによって提唱された量子トラジェクトリを用いた波束ダイナミクス(QTM)は計算量の低減を可能とした。この方法では、極表示の波動関数を用いて Schrödinger 方程式を連立運動方程式へ変形することで、量子効果を考慮した項を追加した古典的な運動方程式が導出される。よってシミュレーションでは分子力学的な様々な手法が応用可能であるため、計算コストを低く抑えられる。

本研究では化学反応や生体内反応等で重要なプロトン移動反応に注目した。最初に簡単なモデルとして調和振動子-障壁型ポテンシャルを用い、QTMと従来の量子波束ダイナミクスシミュレーションを比較し、その妥当性について議論する。次にプロトン移動系として $N_2H_7^+$ 分子に注目し、分子軌道計算で得られたエネルギーポテンシャル上で多次元QTMを用いたシミュレーションを行い、N-N間の伸縮振動がプロトン移動に与える影響について考察する。

【理論】時間依存の Schrödinger 方程式 $i\hbar\partial_t\psi = H\psi$ に極表示の波動関数 $\psi(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r},t)\exp\{iS(\mathbf{r},t)\}$ ($R,S\in\mathbf{R}$) を代入し、運動方程式の実数部・虚数部から以下の二方程式が得られる。

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2m}R\nabla^2 S - \frac{1}{m}\nabla R\nabla S, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + \frac{1}{2mR}\nabla^2 R - V$$

ここで m は粒子の質量、 V は局所エネルギーポテンシャルである。古典力学との類推から $R^2 = \rho, \mathbf{v} = \nabla S/m$ と考えると、左式は連続の方程式、右式は古典的 Hamilton-Jacobi 方程式に $-\nabla^2 R/2mR$ という非局所ポテンシャルを追加した形になっている。QTM ではこの項を量子ポテンシャルと呼び、古典系ダイナミクスに量子効果を取り入れることが可能となる。

【計算結果】初期波束としてガウス波束 $\psi(\mathbf{r}) = (2\beta/\pi)^{1/4} \exp\{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 - i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\}$ を用い、一次元と二次元ポテンシャルでシミュレーションを行った。Fig.1 に一次元ポテンシャル $V(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(ax)$ 上での基底を用いた量子波束ダイナミクスと、QTM での波束の時間発展を示す。従来の方法と QTM の結果は良い一致を示し、波束の初期エネルギーに依存した透過波や反射波が確認できた。この結果より QTM が量子効果を考慮していることがわかる。二次元でも同様の結果が得られ、

QTM は多次元系においても、従来の方法と遜色ない量子波束ダイナミクスを実現することがわかった。

$N_2H_7^+$ 分子のモデルポテンシャルを用いたシミュレーション結果は当日報告する。

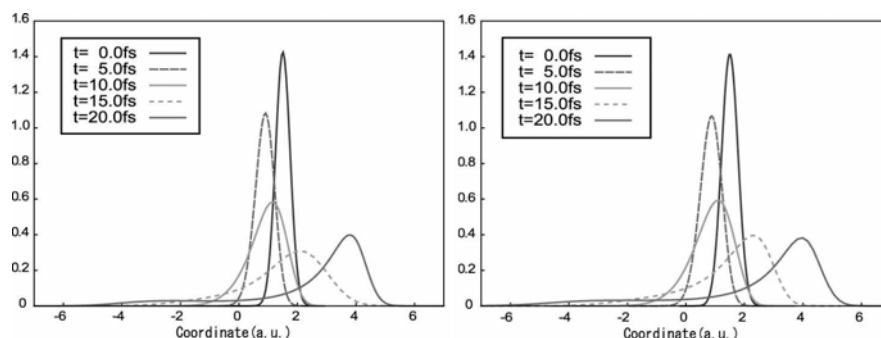


Fig.1 基底を用いた量子波束ダイナミクス (左) と QTM (右) での結果 (一次元)

2P14

水素分子二電子励起状態の複素座標法計算における基底関数の最適化

(慶大院理工) ○前川智亮、森田将人、藪下聡

tomoaki_m@sepia.chem.keio.ac.jp

[序] H_2^+ と電子の衝突や H_2 の光イオン化等により、 H_2 の二電子励起状態が生成される。この二電子励起状態は、一時的な準束縛状態(共鳴状態)であり、有限の寿命の後に崩壊する。複素座標法を用いた共鳴状態の計算には、 H_2^+ と二電子励起状態を記述する実数基底と、散乱状態を記述する複素数基底が必要である。数値計算が煩雑である複素数基底の数を軽減し、かつ精度を落とさないように複素数基底の最適化の可能性を調べるのが本研究の目的である。

[理論・計算方法] 量子力学的共鳴状態のエネルギー $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$ ($E_r, \Gamma \in \mathbf{R}$ $\Gamma \geq 0$) は、複素数であり、規格化可能な固有関数の固有値として得られないが、複素座標法の適用により通常の基底関数展開法で共鳴状態の固有値問題を解くことが可能となる。

Newton-Raphson 法を用いた基底関数最適化のプログラムを作成し、複素座標法を用いた水素分子の二電子励起状態の計算に用いられる基底関数の複素数基底を、基底関数展開近似による不完全性から生じるエネルギーの θ 依存性が最小になるように基底関数の最適化を行った。

取り扱った系は、2 電子励起 $^1\Sigma_g^+$ 状態の中で最もエネルギーの低い $(2p\sigma_u)^2$ 状態と 2 番目にエネルギーの低い $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$ 状態、 $^1\Pi_u$ 状態の $(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$ 状態である。複素数に拡張した配置間相互作用法(CCI)を用いて計算を行った。計算には、CCOLUMBUS プログラムを用いた。

[結果] $^1\Sigma_g^+$ 状態の $(2p\sigma_u)^2$ 状態、 $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$ 状態は、実数基底には Lie-Clementi の(8s)/[5s]に 1s 型関数を 2 個、2p 型関数を 3 個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底には、分子重心上に 3d 型関数を 1 個用いた。 $^1\Pi_u$ 状態は、実数基底には Dunning の(5s)/[3s]に 1s 型関数を 2 個、2p 型関数を 7 個、3d 型関数を 3 個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底として原子核上に 3d 型関数を 1 個置いた。

表 1 共鳴エネルギーの比較

	$(2p\sigma_u)^2$		$(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$		$(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$	
	R=2.0(Å)		R=2.0(Å)		R=1.4(Å)	
	E_r (eV)	Γ (eV)	E_r (eV)	Γ (eV)	E_r (eV)	Γ (eV)
This Work	5.313	1.417	9.914	0.1433	16.75	0.007898
Yabushita ¹	5.390	1.445	9.923	0.1513		
Rašeev ²					16.77	0.007483

複素数軌道指数を最適化する限り、R=2.0(Å)の $^1\Sigma_g^+$ 状態における従来の 10 個の複素数基底を 1 個にしても、R=1.4(Å)の $^1\Pi_u$ 状態における従来の 12 個の複素数基底を 1 個にしても、報告されている共鳴エネルギーとほぼ同程度の精度で計算することが可能であることが分かった。

[参考文献] 1)S. Yabushita and C. W. McCurdy, *J. Chem. Phys.*, **83**,3547 (1985).

2)G. Rašeev, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**,423 (1985).

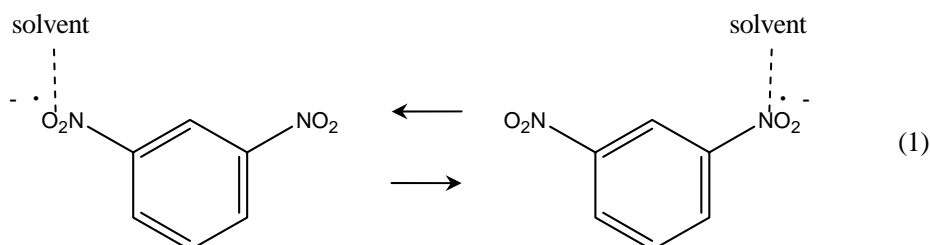
2P15

1,3-ジニトロベンゼンラジカルアニオンの構造に関する量子化学計算

(お茶大院人間文化¹・理研²) 栢沼愛¹・細井晴子²・古谷明子¹・鷹野景子¹・益田祐一¹

g0670604@edu.cc.ocha.ac.jp

【研究背景と目的】1,3-ジニトロベンゼンを一電子還元して得られるラジカルアニオンは、溶液中で分子内電子移動反応(式(1))を示すことが、電子スピン共鳴測定により知られている。その移動速度は溶媒の極性によって変化し、一方のニトロ基が瞬間的に溶媒和することによる電荷の揺らぎに伴い2つのニトロ基間を電子が移動するという、溶媒和に誘起された電子移動反応であるとされている[1, 2]。本研究では、一方のニトロ基に不対電子の局在化する構造が、溶媒がなくとも存在するラジカルアニオン固有の性質であるか否かを *ab initio* 分子軌道計算により明らかにすることを目的とする。



【計算対象と方法】不対電子が一方のニトロ基に局在化する構造(分子平面に鏡面を持つ C_s 対称構造)と、非局在化する構造 (C_{2v} 対称構造)を対象とした。1,3-ジニトロベンゼンの異性体 1,2-置換体および 1,4-置換体のラジカルアニオン及びこれら 3 種の異性体の中性分子も比較のために計算を行った。CASSCF 法による構造最適化計算を行った。アニオンに対する active space は 9 電子 8 軌道、基底関数は aug-cc-pVDZ である。さらに、得られた CASSCF 最適化構造で CASPT2 法および MRCI 法によりエネルギー一点計算を行った。

【結果及び考察】構造最適化計算を行った結果、1,3-ジニトロベンゼンラジカルアニオンの C_s 構造は C_{2v} 構造より 4.4 kcal/mol 安定であった。この構造での CASPT2 法によるエネルギー一点計算でも、 C_s 構造が 4.8 kcal/mol 安定であった。一方、異性体 1,2-置換体および 1,4-置換体のラジカルアニオンでは CASSCF 法では C_s 構造の方が安定であったが、CASPT2 法では C_{2v} 構造が安定という結果になった。また、中性分子では全ての異性体において、 C_s 対称の初期構造は C_{2v} 対称構造に収束した。MRCI 法でのエネルギー一点計算の結果は当日報告する。

【参考文献】

[1] H. Hosoi, Y. Mori, and Y. Masuda, *Chem. Lett.*, (1998) 177

[2] H. Hosoi and Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, 90 (2001) 279

2P16

多電子系シュレーディンガー方程式の解析解法: 高度な並列化計算

(¹京大院工、²量子化学研究協会) 中嶋 浩之^{1,2}, 石川 敦之¹, 中辻 博^{1,2}

hiro@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

シュレーディンガー方程式(SE)は化学現象を理論的に解明し予言できる最も重要な基礎方程式であり、原子・分子系において SE を正確に解くことは量子化学の最も重要な課題の 1 つである。近年中辻により正確な波動関数の構造理論が展開され、Iterative Complement Interaction 法(ICI 法)と呼ばれる SE を正確に解く一般的な解法が提案された [1-3]。ICI 法はこれまで多くの系に適用され、非常に良い成果が得られている。しかし、本理論を一般的な多電子系に適用した場合、解析的な積分が困難な場合に直面する。この問題の解決のため、サンプリング手法を取り入れた Local Schrödinger Equation (LSE)法を提案した。その結果、ICI 法は任意の多電子原子・分子系への適用が可能になった。

2. 計算結果

表 1 に ICI-LSE 法を少数電子系に適用した結果を示す。多くの系で全エネルギーでも化学精度を超えるほどの精度が得られている。5 電子系以上では既存の理論計算では正確なエネルギーからはほど遠い値しか得られず、表中の参照値は実験からの推測値である。それに対し、ICI 法は非常に収束が良く、正確なエネルギーの推測値にかなり近いエネルギー値が得られている。

3. 高度な並列化計算と新たな一般化固有値問題の解法

これからの高速な計算機はマルチコア CPU 計算機が主流となり、並列化が必須の条件となりつつある。既存の電子相関量子化学理論の多くは並列化が非常に困難である中、LSE 法は高度な並列化計算に非常に向いている理論構造となっている。本研究では実際にプログラムの並列化を行い、計算速度は CPU 数に対してほぼ線形の加速が得られることを確認できた。

また、LSE 法は重なり行列を含む密な行列に対する一般化固有値問題を解く必要がある。本研究では逆反復法を基礎とした新たな一般化固有値問題の解法を提案し、並列化も行った。本方法により大規模な密な一般化固有値問題でも安定に解が得られることを確かめた。

表 1 ICI-LSE 法による計算結果

Molecule	NOE ¹	Order	M	Energy (LSE) (a.u.)	Energy (Best Ref.) (a.u.)	$\Delta E = \text{LSE} - \text{Best Ref.}$
Li ⁺	2	4	70 ^{vd}	-7.279 946	-7.279 913	3.30E-05
H ₂	2	7	388 [*]	-1.174 475	-1.174 475	1.00E-07
HeH ⁺	2	5	388 [*]	-2.978 718	-2.978 706	-1.20E-05
Li	3	5	1851 ⁺	-7.478 086	-7.478 060	-2.60E-05
Be ⁺	3	6	2632	-14.324 823	-14.324 800	-2.34E-05
He ₂ ⁺	3	6	2632	-4.994 646	-4.994 644	-2.00E-06
Be	4	5	5076 ⁺	-14.667 389	-14.667 335	5.40E-05
Li ⁻	4	4	1770 ^{vd}	-7.499 443	-7.500 773	-1.33E-03
He ₂	4	5	3377	-5.807 304	-5.807 483	1.79E-04
LiH	4	4	2645 [*]	-8.070 516	-8.070 553	3.70E-05
B	5	4	15038 ^{cd}	-24.653 872	(-24.653 93) ²	(1.70E-04)
C	6	2	1468 ^{cd}	-37.842 216	(-37.845 0) ²	(2.78E-03)
Li ₂	6	3	2454 [*]	-14.997 7	(-14.995 4) ²	(-2.30E-03)

¹ Number of electrons, ² Estimated exact energy, ^{vd} Valence double- ζ , ^{*} Cov. + Ion, ⁺ Logarithm, ^{cd} Core double- ζ

[1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949, 2000. [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403, 2004. [3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110, 2005.

2P17

第二周期元素を含む物質のオージェ電子スペクトルの理論的解析

(金沢大院自然) 高木裕介、加藤謙一、井田朋智、遠藤一央

takagi@wiron1.s.kanazawa-u.ac.jp

【序】 X線を用いた内殻電子の分光法の一つであるオージェ電子スペクトルは、物質の最表面の分析手法として非常に利用価値が高く、固体表面の汚染、酸化、拡散、組成、吸着や深さ方向の元素分布の測定などに広く用いられている。これまで実験によって多くの物質についてのスペクトルは得られているが、そのスペクトルについての電子相関を考慮に入れた理論的な解析例は少ない。そこで本研究では、第二周期元素であるC、N、O、Fを含む固体物質(graphite、GaN、SiO₂、LiF)について密度汎関数法を用いてAESの理論的解析を行う。

【理論】 オージェ電子のエネルギーはgeneralized transition state (GTS)モデル及びJanakの理論から以下のように表される。

$$E_{cjk} \approx I_c - I_j - I_k^* - WD$$

ここで、 I_c は内殻電子結合エネルギー(CEBE)、 I_j はrestricted generalized diffusional ionization (rGDI、 $\frac{F_i(0) + 3F_i(2/3)}{4}$)、 I_k^* はAuger rGDI (A-rGDI、 $\frac{F_i(1) + 3F_i(5/3)}{4}$)、WDは仕事関数を含んだ固体効果のエネルギーである。ただし、

$$F(\lambda) = \partial E(\lambda) / \partial \lambda$$

$$E(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_k = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots$$

である。また、相対強度は以下のように表される。

$$M_{cjk} = N' \sum_{\mu, \nu} |C_{\mu j}|^2 |C_{\nu k}|^2 P_{c\mu\nu}$$

ここで、 $|C_{\mu j}|^2$ 、 $|C_{\nu k}|^2$ はそれぞれ原子軌道 ψ_μ と ψ_ν のelectron density populationsであり、 $P_{c\mu\nu}$ はsubshell Auger transition probabilities[1]である。

【計算方法】 モデル分子として、各物質の単位格子を用い、deMon DFTプログラムを用いて計算した。交換相関ポテンシャルとしてB88/P86を用い、基底関数としてFについてはcc-PVTZ、Liについてはdouble- ζ を用いた。シミュレーションスペクトルは、各輝線スペクトルについてガウス型分布関数の重ね合わせとし、線幅は3.0 eVとした。

【結果】 図1に、LiFのF原子についてのオージェ電子スペクトルを示す。今回のシミュレーションによって、実験のKVV'スペクトルのピークを低エネルギー側から1s-2s2s、1s-2s2p、1s-2p2pの遷移に分類することができた。

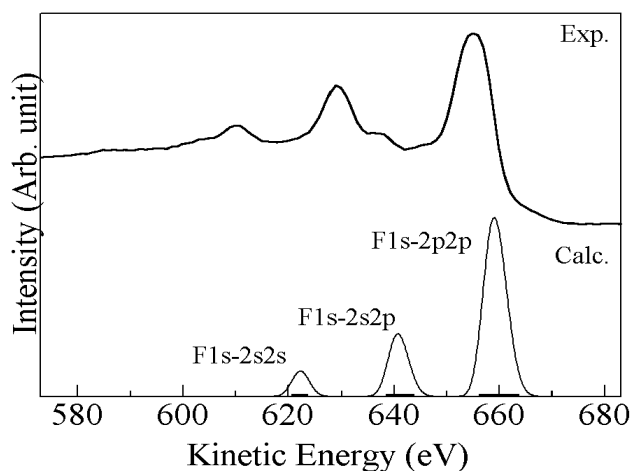


図1 LiFのAES(上:実測 下:理論)

[1] M. H. Chen, F. P. Laukins, B. Crasemann, At Data Nucl Data Tables 1990 (45) 1

(慶大院理工) 常盤浩太郎、菅原道彦、藪下聡

tokiwa@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】分子とレーザーのコヒーレントな相互作用を利用した量子制御法は分子の量子状態分布の反転、移動を実現するための有用な手段である。本研究では、共鳴条件下の 型 3 準位系およびはしご型 4 準位系の分布制御をレーザーのパルス面積の概念を用いて実現した。

【理論】多準位系の例として 型 3 準位系 (図 1a) とはしご型 4 準位系 (図 1b) について考える。光学遷移が可能な準位は、レーザー場との相互作用強度 Ω を通じてそれぞれ結ばれている。時間依存のシュレディンガー方程式より、それぞれの準位の展開係数 $c_i(t)$ は 型 3 準位系では(1)式において $\Omega_{III} = 0$ 、 $c_4(t) = 0$ の場合で与えられ、はしご型 4 準位系では(1)式のように与えられる。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ c_3(t) \\ c_4(t) \end{bmatrix} = -\frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & \Omega_I(t) & 0 & 0 \\ \Omega_I(t) & 0 & \Omega_{II}(t) & 0 \\ 0 & \Omega_{II}(t) & 0 & \Omega_{III}(t) \\ 0 & 0 & \Omega_{III}(t) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ c_3(t) \\ c_4(t) \end{bmatrix} \quad (1)$$

相互作用強度 Ω が共通の形状関数 $f(t)$ を持ち、 $\Omega_k = \eta_k f(t)$ ($k = I, II, III$) と表されるものとする、

$\tau \equiv \int_0^t df(t)$ を定義し、これを用いると (1)式は、

$$\frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} c_1(\tau) \\ c_2(\tau) \\ c_3(\tau) \\ c_4(\tau) \end{bmatrix} = -\frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & \eta_I & 0 & 0 \\ \eta_I & 0 & \eta_{II} & 0 \\ 0 & \eta_{II} & 0 & \eta_{III} \\ 0 & 0 & \eta_{III} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1(\tau) \\ c_2(\tau) \\ c_3(\tau) \\ c_4(\tau) \end{bmatrix} \quad (2)$$

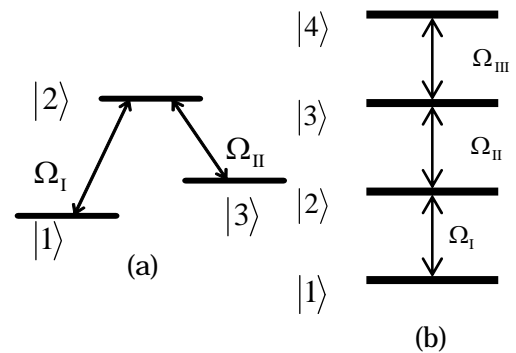


図 1 多準位系モデル図

のように変数変換することができ、ハミルトニアンは時間に非依存となるため、固有値問題に帰着し、解析的に解くことができるようになる。このとき、展開係数の解析解は $S_k = \eta_k \tau$ で与えられるパルス面積に依存し、この解析解から、任意の準位分布を実現させることができるパルス面積を設計し求めることができる。

【結果】分布制御の例として 型 3 準位系においては $|c_1|^2 = 0.3$ 、 $|c_2|^2 = 0.2$ 、 $|c_3|^2 = 0.5$ を目標分布とすると、これを実現するパルス面積は(2)式の解析解より $S_I = 2.330$ 、 $S_{II} = 3.643$ であり、これと合わせて S_I と S_{II} の解の組み合わせは 4 組あることがわかった。はしご型 4 準位系においては $|c_1|^2 = 0.1$ 、 $|c_2|^2 = 0.2$ 、 $|c_3|^2 = 0.3$ 、 $|c_4|^2 = 0.4$ を目標分布とすると、 $S_I = 3.068$ 、 $S_{II} = 4.266$ 、 $S_{III} = 4.145$ であり、これらのパルス面積の解の組み合わせは 8 組あり、型 3 準位系のときも含めて、これら異なるパルス面積の解の組み合わせでは、パルス照射後の展開係数の相対位相関係が異なっていることがわかった。

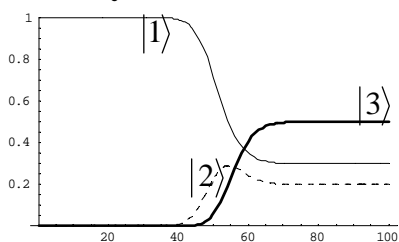


図 2 型 3 準位系の分布制御

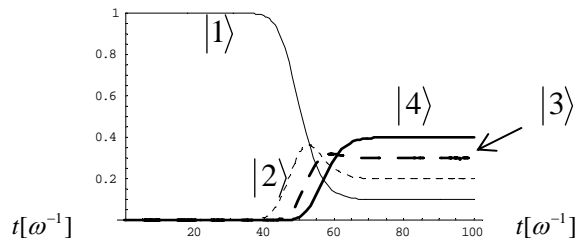


図 3 はしご型 4 準位系の分布制御

2P19

Ab initio 分子軌道法による NaN, MgN, KN, CaN の分光学定数の理論的予測
(東大院工¹・北大院理²) 石井啓策¹・武次徹也²・山下晃一¹

ishii@tel.t.u-tokyo.ac.jp

「序」 アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含む星間分子としては、NaCl, NaCN, MgNC, MgCN, KCl の5種類が、過去の活発な電波天文観測により見つかっている。特に MgNC は、ゲランらが観測した回転定数が約 6GHz の $^2\Sigma^+$ ラジカルの未同定星間スペクトルを、川口らの実験室マイクロ波分光と我々の量子化学計算とにより同定に成功した分子である。これは電波天文・実験室分光・量子化学計算の密接な連携が、星間分子観測に有用であることを示した顕著な例の一つである。元素の宇宙存在度から考えると、新しい金属含有星間分子の候補は、炭化物(MC, M=Na, Mg, K, Ca)、窒化物(MN)、酸化物(MO)である。過去の研究を振り返ると、炭化物及び酸化物に関しては研究例があるが、窒化物に関しては研究例がほとんど無い。またそれらは基本的な二原子分子であるので、その分光学定数を決定する事は物理化学的に重要である。そこで本研究では、アルカリ金属窒化物(NaN,¹ KN²)とアルカリ土類金属(MgN,³ CaN⁴)の実験室分光と電波天文観測を支援するため、上記4つの二原子分子の分光学定数を高精度 ab initio 分子軌道計算により理論的に予測した。

「方法」 方法論としては小さい多原子分子を扱うには最適な Full-Valence CASSCF-MRCI(+Q)法を用いた。金属内殻電子の相関を取り入れた。基底関数としては、NaN, MgN には藤永-Dunning と McLean-Chandler の TZV に原子価領域及び金属の内殻領域の電子相関を表し得る分極関数を加えたものを用い、KN, CaN には Dunning の aug-cc-pVTZ と Sadlej の pVTZ に同様な分極関数を加えたものを用いた。ポテンシャルエネルギー曲線を計算し、それから核の振動回転シュレディンガー方程式を解いて振動回転準位を出し分光学定数を求めた。4つの窒化物に対しては実験的研究が全く無いため、今回の方法の精度を検証するため、既に実験や計算のある NaO, NaF, MgO, KC, KO, KCl, CaO の分光学定数を同様の計算方法で求めた。

「結果」 NaN の基底状態は $^3\Sigma^-(B_0=11.558\text{GHz}, \omega_e=402\text{cm}^{-1}, \mu_e=8\text{D})$ 第一励起状態は $^3\Pi(B_0=13.490\text{GHz}, \omega_e=489\text{cm}^{-1}, \mu_e=8\text{D}, T_e=3146\text{cm}^{-1})$ である。 $^5\Sigma^-$ は解離性である。MgN の基底状態は $^4\Sigma^-(B_0=13.357\text{GHz}, \omega_e=493\text{cm}^{-1}, \mu_e=2.6\text{D})$, 第一励起状態は $^2\Pi(B_0=15.696\text{GHz}, \omega_e=661\text{cm}^{-1}, \mu_e=4\text{D}, T_e=2274\text{cm}^{-1})$ である。KN の基底状態は $^3\Sigma^-(B_0=7.5136\text{GHz}, \omega_e=324\text{cm}^{-1}, \mu_e=10\text{D})$, 第一励起状態は $^3\Pi(B_0=8.8718\text{GHz}, \omega_e=394\text{cm}^{-1}, \mu_e=9\text{D}, T_e=177\text{cm}^{-1})$, $^5\Sigma^-$ は解離性である。CaN の基底状態は $^2\Pi(B_0=10.731\text{GHz}, \omega_e=541\text{cm}^{-1}, \mu_e=3\text{D})$, 第一励起状態は $^4\Sigma^-(B_0=9.3373\text{GHz}, \omega_e=449\text{cm}^{-1}, \mu_e=3.4\text{D}, T_e=493\text{cm}^{-1})$ である。 μ_e の比較からアルカリ金属窒化物はアルカリ土類金属窒化物より強いイオン結合性を持つ。他の検証分子の計算結果も実験値をよく再現したため、これらの金属窒化物の分光学定数の予測は信頼度の高いものであるといえる。ただ、異なった電子配置の電子状態間のエネルギー差を $0.1\text{eV}(800\text{cm}^{-1})$ の精度で予測することは困難なため、KN, CaN に関しては、基底状態がそれぞれ $^3\Sigma^-$ と $^2\Pi$ と切り替えることはできない。今回の上記四つの分子に対する分光学定数の予測はそれらの分子の実験的研究を切望する。

「参考文献」 1 K. Ishii, T. Taketsugu, K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 427, 1-4 (2006). 2 K. Ishii, T. Taketsugu, K. Yamashita (submitted). 3 K. Ishii, T. Taketsugu, Astrophys. J. 626, L33-L35 (2005). 4. K. Ishii, T. Taketsugu, Astrophys. J. 634, L201-L204 (2005).

Transition metal complexes of Si analogue of π -allyl: Interesting Geometry, Bonding Nature, and Stability

(Kyoto University) O Mausumi Ray, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki*

ray@qmst.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

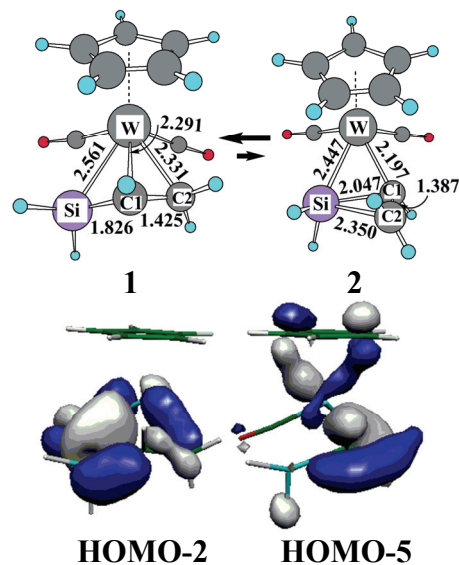
Silaallyl and silapropargyl, which are Si analogue of π -allyl and propargyl, respectively, are interesting species because they are the simplest of all conjugate systems including Si. Though silaallyl and silapropargyl would not be stable, the interaction with transition metal complex is expected to stabilize these species. Thus, the bonding nature of transition metal silaallyl and silapropargyl complexes is interesting. Recently, a tungsten η^3 -silaallyl complex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-Me}_2\text{SiCHCMe}_2)$ **A1** was isolated,¹ while similar tungsten η^3 -silapropargyl complex, $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{SiCC}^t\text{Bu})$ **B1**, was not. Complex **B1** was proposed as intermediate in the formation of $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\text{CC}^t\text{Bu})(\text{SiPh}_2)$ **B2**.² Though **B2** was isolated, its similar vinyl analogue $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\text{CHCMe}_2)(\text{SiMe}_2)$ **A2** was not.

We theoretically investigated bonding nature of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-H}_2\text{SiCHCH}_2)$ **1** in comparison to its carbon analogue, tungsten η^3 -allyl complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-H}_2\text{CCHCH}_2)$ **1C** and the reason why **1** was isolated but similar $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-H}_2\text{SiCCH})$ **3** was not.³ We also investigated conversion reaction of **1** to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{CHCH}_2)(\text{SiH}_2)$ **2** and that of **3** to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{CCH})(\text{SiH}_2)$ **4**,⁴ to make comparison between **1** and **3** and between **2** and **4**, where **1**, **2**, **3**, and **4** are models of **A1**, **A2**, **B1**, and **B2**, respectively. DFT, MP2 to MP4(SDTQ), and CCSD(T) methods were employed here.

By comparing the geometries and frontier orbitals of **1** and **1C**, we found that **1** is much different from **1C**; for instance, Si p orbital more participates in HOMO-2 and less in HOMO-5 than C p orbitals in **1**. Thus, **1** is understood to be between tungsten η^3 -vinylsilyl and η^3 -silaallyl complexes. Complex **1** is calculated to be much more stable than **2** by 21.0 kcal/mol, while **3** is less stable than **4** by 0.7 kcal/mol. These results are consistent with experimental results. These differences are interpreted, as follows: W-(η^3 -H₂SiCHCH₂) interaction is considerably strong in **1**. Moreover, W-vinyl and silylene-vinyl interactions are very weak in **2**. On the other hand, W-(η^3 -H₂SiCCH) interaction is weak in **3**. Moreover, W-acetylide and silylene-acetylide interactions are very strong in **4**. Thus, **1** is isolated but **2** is not, while **4** is isolated but **3** is not.

References:

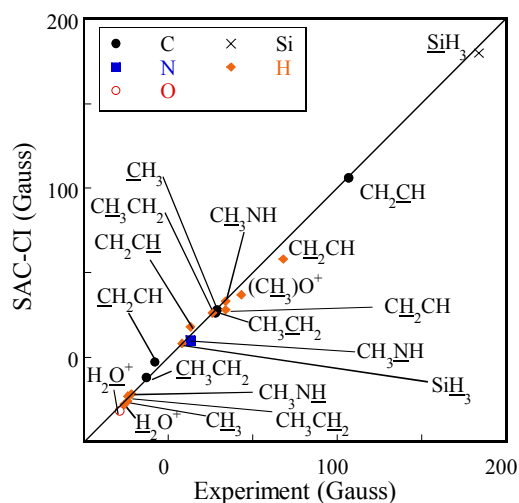
- (1) Sakaba, H.; Watanabe, S.; Kabuto, C.; Kabuto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2842.
- (2) Sakaba, H.; Yoshida, M.; Kabuto, C.; Kabuto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7276.
- (3) Ray, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Submitted.
- (4) Ray, M.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaba, H.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11927.



SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論である。理論の精度と有用性が、現在までの多くの研究により示されている。SAC-CI プログラムは、Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能な状況になっている。今回我々は、SAC/SAC-CI 法をラジカル種の超微細結合定数の計算、及びモリブデン、タングステン錯体のスペクトルの計算に応用した。

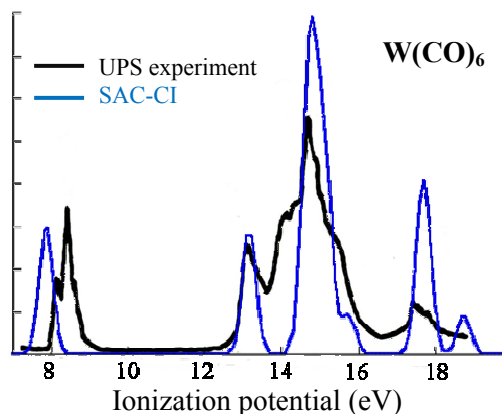
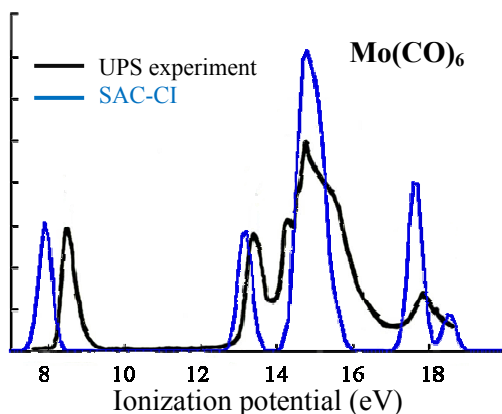
【超微細結合定数】超微細結合定数の等方成分 (isotropic hyperfine splitting constant) は、原子核スピンと核上の電子スピン密度との磁氣的相互作用の強さを表す。SAC-CI 法は、ラジカル種のスピン密度を精度良く求めることが可能であり、超微細結合定数の理論としても有用である。今回は、電子-核カスプを効率良く記述するために、Slater type orbital(STO)を基底関数として用い、相対論的效果を考慮した SAC-CI 法により、幾つかの有機ラジカルや、第 2 周期化合物の等方的超微細結合定数の計算を行った。

右図に SAC-CI による計算結果と実験値との相関を示す。理論と実験の平均絶対偏差(mean absolute deviation)は、2.8(Gauss)であり、SAC-CI 法は、実験値を非常に良く再現した。



【金属錯体のスペクトル】第 6 族重元素モリブデン、タングステンのカルボニル錯体には、豊富な光化学が知られており、多くの実験が報告されている。光化学反応のメカニズムの解明や、光物性の予測、応用のためには、励起状態の正確な帰属が不可欠である。本研究では、相対論效果を考慮した SAC-CI 法により、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 化合物の光励起スペクトル及びイオン化スペクトルの帰属を行った。

光励起スペクトルに関しては、SAC-CI 法により、Rydberg 励起、valence 励起状態共にスペクトルの正確な帰属がなされた。SAC-CI 法及び実験のイオン化スペクトル(UV-photoelectron)を下図に示す。実験値と SAC-CI との差は、0.5 (eV)以下であった。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と $\text{W}(\text{CO})_6$ では、15~16(eV)のピークショルダー部分の構造に違いが見られるが、この部分には、金属の s 軌道が関与しており、スペクトルの形状の違いにタングステンの相対論效果が寄与していることが分かった。

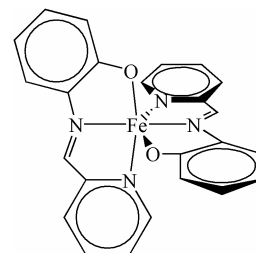


2P22 六配位鉄(II)および鉄(III)錯体の光誘起スピン転移に関する理論的研究

(京大院工) ○安東秀峰・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好

hideo@TICH14.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

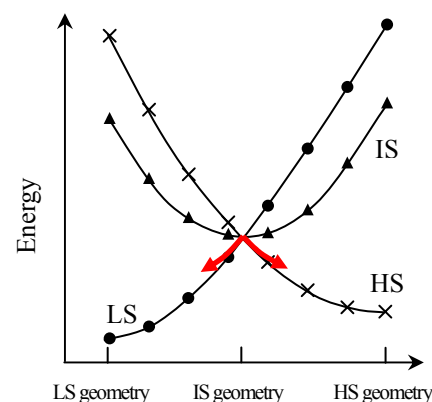
【序】光によって、スピン状態が低スピン状態(LS)と高スピン状態(HS)の間で入れかわる現象は光誘起スピン転移(LIESST)とよばれ、分子スイッチとしての応用が期待されている。しかし、報告された LIESST 錯体は数が少ないだけでなく、実用的なものは見つかっておらず、その機構の詳細や支配因子を理論的に明らかにすることは意義深い。LIESST の機構として Decurtins らは、*d-d* 励起と、中間スピン状態(IS)を経た二回の項間交差からなるモデルを提案し¹, 転移後のスピン状態を保つのに LIESST 錯体の持つべき条件として、(1) LS と HS の励起光波長が異なること、(2) LS と HS の間で熱によるスピン転移やトンネリングがおこりにくいことが必要であるとした。一方、近年 Hayami らは、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ (Scheme 1)²において鉄(III)錯体としては初めて、LS から HS への LIESST を観測した。本研究では、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ とその Fe(II)錯体について電子状態計算を行い、LIESST 機構の詳細と LIESST に対する置換基効果を明らかにした。



Scheme 1.

【計算方法】構造最適化とポテンシャルエネルギー曲面(PES)の作成には B3LYP 法を、励起状態計算には TD-B3LYP 法を用いた。PES の座標には、LS, IS, MS の各構造を内部座標で表現し、すべてのパラメータを内分して得られる Linear internal coordinate を採用した³。基底関数は、Fe に(341/311/41)基底と有効内殻ポテンシャルを、配位子に cc-pVDZ を用いた。重要な構造には、より大きな基底関数を用いた計算を行った。また、異なるスピン状態にある鉄錯体の相対エネルギーを見積もるために Hartree-Fock 交換項の割合を小さくした B3LYP*法⁴も用いた。Spin-orbit coupling(SOC)定数は、一電子近似した Breit-Pauli 型ハミルトニアンにより求めた。プログラムは、Gaussian 03(Rev. C02)と GAMESS を用いた。

【結果】 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ のスピン転移に伴う構造変化は、実験値^{2b}をよく再現した。PES は、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{pap})_2]$ ともに、Scheme 2 のように、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ では、IS より LS は 0.07 eV 安定、HS は 0.12 eV 不安定に、 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]$ では、IS より LS は 0.06 eV 安定、HS は 0.06 eV 不安定になっており、IS の安定構造近くで、すべての状態の PES が交差している。この交差は B3LYP*法でより顕著になり、以上の結果から、IS から LS, HS の両方へのスピン転移がおこりうることを示唆される。配位子に CN, NO₂, F, OCH₃ を導入した誘導体においても、この PES の状況は変わらない。 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ の LIESST に用いられた励起光の波長は約 2.25 eV で^{2b}, この領域には、LS の励起として配位子内の LLCT(2.12 eV)と *d-d* 励起(2.28 eV)がある一方、HS では励起がおこらない。 $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ では、PES の相対関係と光吸収の観点から、LS から HS への LIESST が優先的におこることが確かめられた。SOC 定数の結果については、当日発表する。



Scheme 2.
PES of three spin states (LS, IS, HS)

(1) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174-2178.

(2) (a) Hayami, S.; Gu, Z. -Z.; Shiro, M.; Einaga, Y.; Fujishima, A.; Sato, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7126-7127.

(b) Juhász, G.; Hayami, S.; Sato, O.; Maeda, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 164-170.

(3) Komornicki, A.; McIver, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5798-5800.

(4) Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48-55.

希土類サンドイッチクラスターの電子状態と幾何構造についての理論的研究

(慶大院理工・JST-CREST¹) 増田友秀、細谷夏樹、中嶋敦¹、藪下聡

masuda@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】希土類金属(Ln)と環状 8 電子系の 1,3,5,7 - シクロオクタテトラエン(C₈H₈;COT)から成る一次元多層サンドイッチクラスターLn - COTは、LnからCOTへの電荷移動に基づいたイオン結合性クラスターである。Dolgらは量子化学計算により、Ln - COTクラスターの基本構成単位であるLn(COT)₂⁻ (Ln=Ce,Nd,Tb,Yb)の幾何構造はD_{8h}対称性を有し、Ln金属の形式電荷は+3 価であると報告している¹)。しかし、光電子スペクトル等の実験結果から、Yb(COT)₂⁻は他のLn金属からなるクラスターと電子構造が異なるとの指摘がなされている²)。本研究ではLnがYbの場合に関して、Yb(COT)₂⁻クラスター中でのYb金属の形式電荷、その形式電荷とクラスターの構造対称性の低下の相関について検証を行った。

【計算方法】Gaussian03, Gamess プログラムで、UHF、DFT、状態平均 CASSCF、CASSCF、MC-QDPT 法を用いた。COT には D95 を、Yb 原子には Stuttgart/Koeln グループによる 2 種類の basis set および ECP(4f valence、4f core)を用いた。DFT 法では、汎関数として B3LYP を用いた。Yb の形式電荷が+2,+3 価の場合を考えて、状態平均にはそれぞれ 4 および 7 状態を含む計 11 状態を用いて計算を行った。

【結果】 Ybの形式電荷 4fをvalenceとしたUHF法、DFT法では、基底状態のYb形式電荷はそれぞれ+3 価、+2 価となり異なる結果を示した。またMC-QDPT法(図 1(b))では、状態平均 CASSCF法の場合に比べてエネルギー準位の逆転が起こり、形式電荷+2 価の状態が安定になった。4f軌道の占有電子数の異なる状態の相対安定性の議論には動的電子相関を十分に取り込む必要性を示唆している。

クラスターの幾何構造 4fをcoreにした計算(形式電荷+2 価)で、安定幾何構造には計算方法の違いが強く反映されていた(表 1)。D_{4h}構造で電子基底状態はB_{1u}状態であり、また、励起状態としてCOTの部分のb_{2g}軌道からb_{1u}軌道へ励起したB_{2g}状態に着目した。この励起エネルギーは状態平均 CASSCFレベルで 0.579(eV)、MC-QDPTレベルで 0.670(eV)と求まり、低励起エネルギーであることが分かった。これらより、基準振動A_{2u}(逆対称伸縮モード)を通しての基底状態B_{1u}と励起状態B_{2g}との振電相互作用(2 次のJahn-Teller効果)の結果、D_{4h}構造からC_{4v}構造への構造対称性の低下が起こったと考えられる(図 2)。また、C_{4v}構造において、電子脱離後の中性状態の電子状態の多配置性と十分な動的電子相関を考慮することで光電子スペクトル実験結果を再現できた。

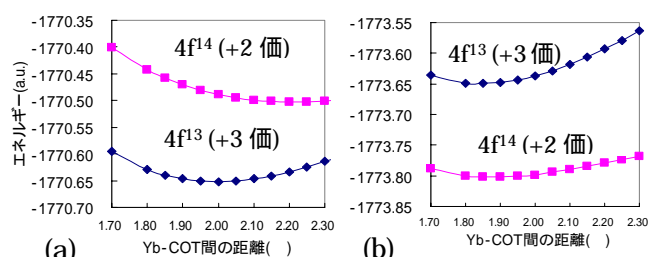
1) Liu, W.; Dolg, M; Fulde, P. *Inorg.Chem.* **1998**,37,1067.2) Kurikawa, T.; Nakajima, A.; Kaya, K.*et al. J.Am.Chem.Soc.* **1998**,120,11766.

図 1 (a) 状態平均 CASSCF 法 (b)MC-QDPT 法のポテンシャル曲面 (幾何構造はD_{8h}構造)

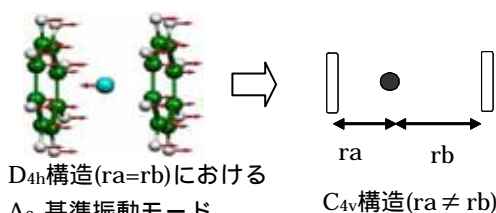


図 2 振電相互作用による幾何構造の対称性の低下

表 1 各計算方法の安定幾何構造と安定化エネルギー

	C _{4v}		D _{4h}	安定化エネルギー (eV)
	ra ()	rb ()	ra=rb ()	
UHF	2.09	2.52	2.23	0.333
CASSCF	2.17	2.52	2.29	0.334
MC-QDPT	2.10	2.25	2.15	0.040
DFT			2.15	

2P24 o-キシリレンの光励起電子環状反応機構に関する理論的研究

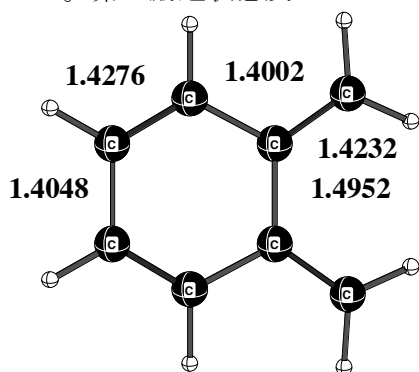
(岐阜大・工) 山田豊和、○酒井章吾

sakai@apchem.gifu-u.ac.jp

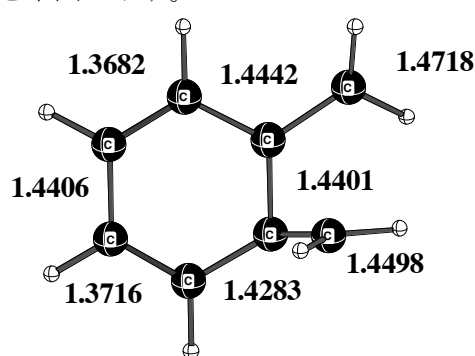
[序] ペリ環状反応の一つであるポリエンの電子環状反応の熱的および光励起による反応過程は軌道対称性から説明されている。熱反応過程においては基底状態のポテンシャルエネルギー面からその根拠について説明される。しかし光励起の反応に関しては励起状態から基底状態への移行に関し **Conical Intersection** を経由されることが知られており、その反応機構は明確ではない。本発表に於いては o-キシリレンの光励起反応の機構について調べたので報告する。

[計算方法] 電子状態の計算には CASSCF 法を基底関数としては 6-31G(d) を使用した。又、基底状態および励起状態の各結合状態は CiLC 解析により調べた。

[結果及び考察] 光励起に関する反応は基底状態から第一励起状態ポテンシャル面に沿って第一励起安定状態を経て **Conical Intersection** を経て基底状態のポテンシャル面に到達する経路と **Conical Intersection** 付近における基底状態での反応経路について調べた。第一励起状態及び **Conical Intersection** の構造を下図に示す。

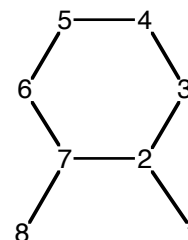
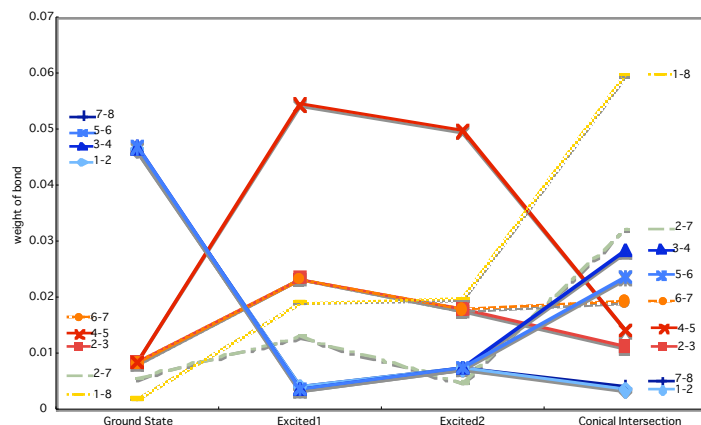


First Excited State



Conical Intersection

第一励起状態の構造では2つのエチレン基の間の C-C 結合が長くポリエン型の構造を示すが **Conical Intersection** に於いては一方のエチレン基の C-C 結合が長く、もう一方のエチレン基は環に垂直状態になっておりブタジェンの場合に類似の傾向を示す。o-キシリレンの基底状態から垂直励起状態、第一励起状態安定構造を経て **Conical Intersection** にいたる各結合の状態を図に示す。



図から基底状態と第一励起状態におけるベンゼン環の局在化が大きく異なり HOMO から LUMO への電子状態変化を顕著に示している。o-キシリレンの2つのメチレン基の間の電子状態が **Conical Intersection** の構造では大きくなり4員環形成過程への導入になっていることがわかる。

○玉置亮太¹、江原正博^{1,2}、福田良一^{1,3}、中辻 博^{1,3}
 (京大院工¹、京大福井セ²、量子化学研究協会³)
 tamaki@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

序 分子は内殻電子過程において特徴的な構造変化を示すが、これらは振動スペクトルとして観測される。近年、高分解能の分光技術により、内殻電子過程による構造変化や励起ダイナミクスの直接観測が可能になりつつある。とりわけ角度分解イオン収量分光法は、空間対称性を分離した振動スペクトルの観測を可能にした。しかし、その詳細を明らかにするためには、やはり理論の情報は必要不可欠である。本研究では、実験グループとの共同研究により、内殻電子過程に伴う構造変化について精密な研究を行った。

方法 N₂O の内殻励起状態・内殻イオン化状態、CO₂ の内殻イオン化状態について計算を行った。SAC-CI法[1]では最近開発されたDirect法のアルゴリズム[2]を用いて計算を行った。N₂Oの内殻励起状態と内殻イオン化状態の計算には Equivalent Core 近似を用いた。CO₂の内殻イオン化状態では、直接内殻イオン化状態を計算した。

N₂O 内殻励起状態の特異的な構造変化と振動スペクトル[3]

N₂O 分子の O1s 内殻励起スペクトルに特徴的な振動スペクトルを観測した(図1)。図2にΣ対称性の励起状態のポテンシャル曲線を示す。3sσ状態は解離型であり、振動構造が観測されないことを説明する。3pσ状態、3dσ状態のポテンシャル曲線はRydberg状態の形状であり、振動構造は通常のRydberg状態の形を示す。しかし、4sσ状態は構造変化が格段に大きく、高振動励起状態が励起される。これはValence-Rydberg couplingが4sσ状態で大きいことによる。図3に示す励起状態のsecond momentから3sσ、4sσ状態においてValence-Rydberg couplingが大きいことが分かる。理論は実験スペクトルを良く再現し(図4)、特徴的な高振動励起を説明した。Π状態の振動スペクトルは通常のRydberg励起状態に順ずる。

CO₂[4]、N₂O[5]の内殻イオン化状態の構造変化

内殻イオン化スペクトルにおける振動励起の強度比を理論のFranck-Condon因子は極めて精度良く再現し、精密な振動スペクトルの帰属を与えた。C1sではECA近似は問題があり、SAC-CI法により直接内殻電子過程を計算することが重要であった。

[1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978); *ibid.* 67, 329, 334 (1979).

[2] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 126, 084104 (2007).

[3] T. Tanaka, K. Ueda, R. Feifel, L. Karlsson, H. Tanaka, M. Hoshino, M. Kitajima, M. Ehara, R. Fukuda, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 435, 182 (2007).

[4] T. Hatamoto, M. Matsumoto, X.-J. Liu, K. Ueda, M. Hoshino, K. Nakagawa, T. Tanaka, H. Tanaka, M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 155, 54 (2007).

[5] M. Ehara, R. Tamaki, H. Nakatsuji, R.R. Lucchese, J. Söderström, T. Tanaka,

M. Hoshino, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, K. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*

438, 14 (2007).

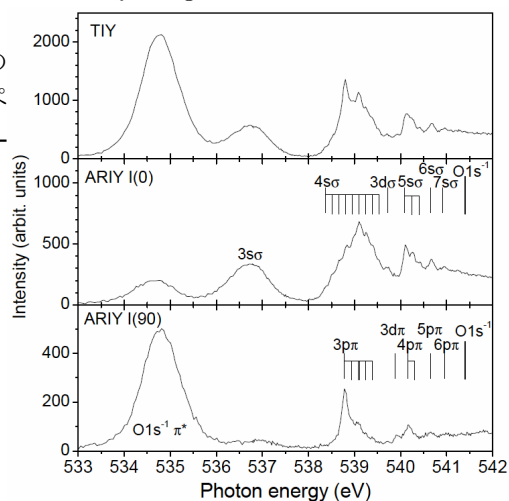


図1. N₂Oの内殻励起スペクトル

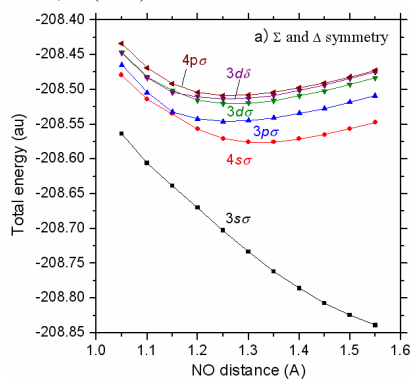


図2. N₂OのO1s内殻励起状態(Σ対称性)のポテンシャル曲線

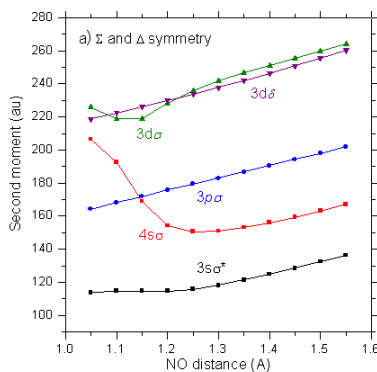


図3. N₂OのO1s内殻励起状態(Σ対称性)のsecond moment

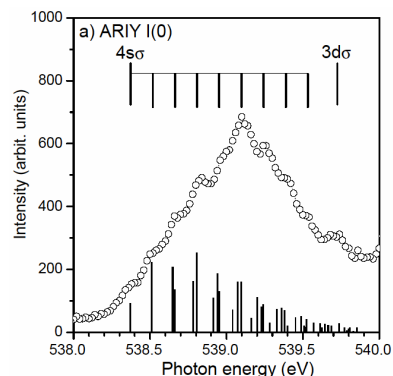


図4. N₂OのO1s 4sσ励起状態の振動スペクトル

有機ナノ回線の可能性について

○林 浩三(豊橋技科大), 谷林 慧(一関高専, JST-CREST), 関野 秀男(豊橋技科大, JST-CREST)
kozo@theo.tutkie.tut.ac.jp

1.概要

現在, 分子トランジスタ等の分子素子を電氣的に結線するための, 連鎖重合反応を利用して形成されるナノワイヤが提唱されている^[1]. このナノワイヤは実験により伝導性があることが示されているが, 別方向からのアプローチとして, ジアセチレン化合物から形成されるナノワイヤの伝導度を理論的に計算することにより, 導線としての利用可能性を探った. その結果, 重合反応により伝導度が数桁上昇することが確認された.

しかし, 本研究で算定したコヒーレントな伝導は重合体の長さと共に急激に落ちてしまうため, インコヒーレントな伝導などの他の要因も含めて計算する必要があるといえる.

2.方法

伝導度の算定には種々の方法があるが, ここでは, 単分子コヒーレント伝導の理論算定に用いられるグリーン関数法を用いて計算する.

$T(E)$ が加電エネルギー E における透過率であり, ここから伝導度が求められる.

計算対象とするジアセチレン化合物分子は, 実際にはナノワイヤ部分の両側にアルキル鎖が結合している. 今回の計算では, 計算時間の短縮のため, このアルキル鎖との部分を水素原子に置き換えた簡単なモデルで計算を行った. このモデルは, HyperChem という分子モデル作成アプリケーションを利用して作成した. HyperChem で作成された対象分子を座標データとして保存し, Gaussian03(汎関数 RB3PW91/基底 LanL2DZ) の入力として構造最適化を行った.

グリーン関数法での計算に必要なハミルトニアン H , セルフエネルギー Σ の算定は Gaussian03(汎関数 RB3PW91/基底 CEP-31G) で行った.

3.結果・考察

上に示した方法を用いて, 重合前の分子, 重合後の分子の両方について, 重合度が 4, 8, 12, 16 の計 8 パターン計算を行った. 結果を図 1 に示す.

重合前の分子では, 重合度が 8 の時点で伝導度がほぼ 0 となっている. 重合度 12 以上では実際には微小な伝導度があるはずだが, プログラムの出力可能な最小量を下回ったため伝導度 0 となっている.

重合後の分子でも, 重合度が増えるに従って伝導度が低下する. しかし, 重合度 16 でも 1^{-6} 程度の伝導度を持っており, 重合前後では明らかに伝導度が上昇している.

得られた結果を見ると, 重合前後では伝導度の変化が見られ, 重合により伝導度が上昇することがわかる.

本研究が目的としているところは, このナノワイヤが分子素子を電氣的に接合しうるだけの伝導度を持っているかどうか調べる, ということである. 重合度 16 の重合後の分子を見ると, ナノワイヤの端から端までの距離はおよそ 8nm であった. ここで参考として, Au 原子を一本に繋いで作成した Au ワイヤの伝導度は, 1 に近い値をとることが知られている. それと比較して, 10nm に満たない距離で伝導度が 1^{-6} 程度まで下降してしまうのは, 導線としては低い伝導度であり, 実用的とはいえない.

グリーン関数法によって求められる伝導度はコヒーレントな伝導のみであるため, 本研究では考慮しなかったインコヒーレントな伝導機など, 他のメカニズムによる伝導の可能性を含めた, より現実的なシミュレーションが必要である.

参考文献

[1] Y. Okawa and M. Aono, RIKEN Review No. 37(2001) 3-6.

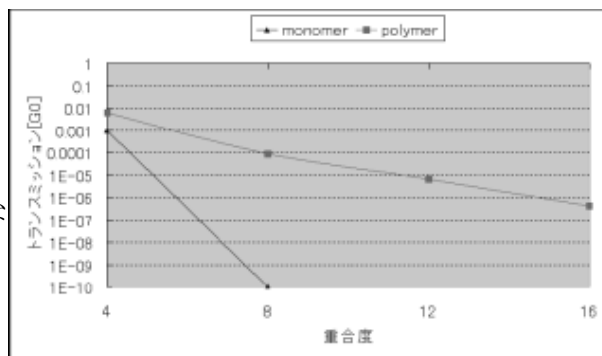


図 1 重合前後での伝導度の変化

2P27

高分子電解質ナフィオン中でのプロトン移動の第一原理分子動力学シミュレーション

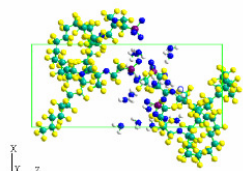
(産総研・豊田中研・JST-CREST) ○崔隆基・土田英二・池庄司民夫・山川俊輔・兵頭志明

yoongkee-choe@aist.go.jp

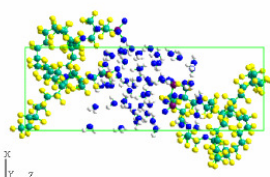
1. 序：高分子電解質型燃料電池は燃料電池のひとつであり、用いられている高分子膜としては現在パーフルオロスルホン酸ポリマーのひとつであるナフィオンがよく知られている。ナフィオンはテフロン骨格にスルホン酸基を末端につけた側鎖がぶら下がった構造をもつ。ナフィオンは化学的、機械的安定性が優れていることと高いプロトン伝導度などの理由により、長い間高分子膜として用いられているが、さらに優れた物理、化学的性質をもちより低コストで製造できる高分子の開発に向けて様々な研究が行われている。新しい高分子の開発をトライ&エラーから合理的設計にするためには、ナフィオン中でのプロトン移動の詳細を分子レベルで理解するのが不可欠である。我々はナフィオン中のプロトン及び水の運動の詳細を得るため第一原理分子動力学シミュレーションを行ったので報告する。

2. 方法：ナフィオン中でのプロトン伝導度はナフィオン中の水の量に依存するため、我々は水の量が少ない (Dry) 系と多い (Wet) 系、二つの系に関して計算を行い比較を行った。Dry な系は含水率 (スルホン酸と水の比) を 4.1 に、Wet な系は 12.7 にした。第一原理計算の前に古典分子動力学計算を行い第一原理計算の初期構造を作った。古典分子動力学計算は Fujitsu Materials Explorer 3.0 を用いて行った。第一原理分子動力学計算は PBE 汎関数を用いて 80°Cで行った。第一原理計算は著者のひとりによって開発されている *FEMTECK*¹を用いた。

(a)



(b)



3. 結果：Fig. 1 に Dry と Wet な系のスナップショットを示す。Dry な系は水の水素結合ネットワークが切れているが、Wet な系はバルクの水のような構造を持っている。このような水の構造の違いは、プロトンの伝導性に影響を与えている。シミュレーションの結果から計算されたプロトンの拡散係数は、0.23 (Dry)と 1.45×10^{-5} (Wet) cm^2/s であり、含水率によってプロトン伝導が大きく影響されていることが分かる。特に含水率がすくなくなると、いわゆる Grötthuss

Fig.1 Snapshots of the simulated final configurations of (a) dry and (b) wet model.

機構によるプロトンの拡散が制限され、プロトン移動が遅くなることがシミュレーション結果の解析から明らかになった。詳細は当日報告する予定である。

¹ http://staff.aist.go.jp/eiji.tsuchida/jp_femteck.htm

水分子内包フラーレンの振動スペクトルに関する理論的研究

2P28

東大院工・○渡部大地、八木清、平尾公彦

daichi@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】物質は空間的制約を受けることで、物理的及び化学的性質に多大なる影響をおよぼされる。ナノチューブやナノケージによる空間的制約を受けた分子の挙動は、振動スペクトルの変化を通して調べることが出来る。最近、Shameemaら^[1]はフラーレンの内部に分子(CH₄、NH₃、H₂O)を配置し調和振動解析を行うことにより、X-H伸縮(X:C,N,O)の振動数にblue shiftが起こる、すなわち結合が硬くなることを理論的に予測した。しかし、彼らの理論計算ではフラーレン内での分子の熱揺らぎの効果、および非調和性の効果が考慮されていない。本研究では、H₂O@C₆₀に対しこれらの効果が水分子に与える影響を詳細に検討した。

【計算方法】まず密度汎関数法により、H₂O@C₆₀の安定構造に対するエネルギー、調和振動数、そして非調和振動数を調べた。汎関数にはB3LYPを、基底関数にはケージとなるC₆₀にSTO-3G、内包される水分子にcc-pVDZを用いた。次に温度一定の分子動力学(MD)シミュレーションを行い、得られたランダムな構造に対し非調和振動計算を行った。MD計算は計算コストが大きいため、半経験的計算手法であるPM3法を用いた。非調和振動数はハイブリット法であるONIOM法により計算した。C₆₀は低レベルなPM3法で、H₂Oは高レベルなB3LYP/cc-pVDZ法を適用した。さらにONIOM法とB3LYP法の結果を比較することで、ONIOM法で得られた振動数に対する補正を行った。

【結果】図1の構造を基準として、フラーレン内部で水分子が存在し得る複数の配向に対し、水分子を反時計回りに回転させた際のエネルギー差は、最も不安定な配向と、最安定配向の間でも約0.7 kcal/molしかない。これは常温におけるエネルギー $k_B T=0.6$ kcal/molと同程度であり、従ってフラーレン内部の水分子は熱運動により自由な配向を取ることが示唆される。複数の異なる配向に対する調和振動計算から、O-H対称伸縮振動に10~30cm⁻¹、逆対称伸縮振動に5~15 cm⁻¹のblue shiftが得られた。一方、3つの安定構造に対する非調和振動計算では対称伸縮はいずれもblue shiftするが、逆対称伸縮は逆にred shiftすることが分かった。以上より、H₂O@C₆₀の赤外吸収スペクトルは水分子の熱運動を反映し有限の線幅を持ち、その定量的な見積もりには非調和性が重要であることが分かった。

そこで、次に熱運動による水分子の配向の揺らぎの効果を考慮するために、温度一定のMDシミュレーションを行った。無作為に取り出した構造に対する非調和振動計

算を行いヒストグラムにすることで、非調和性と熱揺らぎを考慮した振動スペクトルが得られた。図2は、温度100Kにおける振動スペクトルである。その他の振動スペクトルについては、当日発表する。

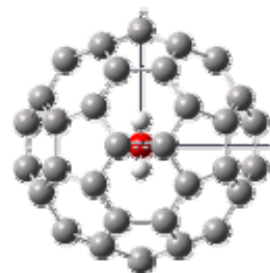


図1 H₂O@C₆₀の構造

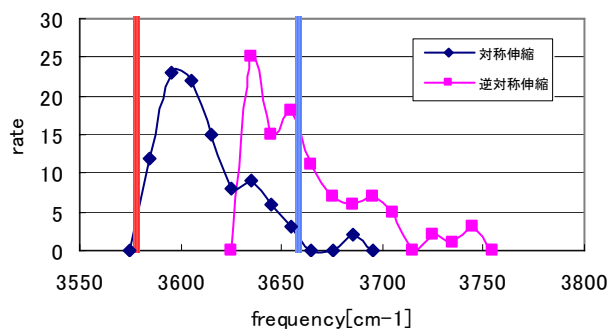


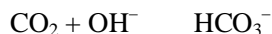
図2 T=100K時の振動スペクトル

(赤線：H₂Oの対称伸縮振動数、青線：H₂Oの逆対称伸縮振動数)

[1]O.Shameema, C. N. Ramachandran, and N. Sathyamurthy, J. Phys. Chem. A,110, 2 (2006)

水中の重炭酸イオン生成に関する理論研究
 (京大院工) 飯田健二、横川大輔、佐藤啓文、榊茂好
iidakenji@t03.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

[緒言] 二酸化炭素と水酸化物イオンが反応して重炭酸イオンが生成する反応



は水中で約 $13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ の活性化障壁を持つことが実験により示されている。¹これは酸塩基反応としては特異的である。Davidson 等の連続誘電体モデル(PCM)を用いた理論的研究により、この反応において活性障壁は気相中で存在しないが、水相中では存在することが示された。²このため溶媒効果は本質的であるといえるが、その詳細な理解は得られなかった。

RISM-SCF 法は、溶媒和構造を統計熱力学的に取り扱う理論である。そのため溶媒効果について分子レベルでの理解が得られる。本研究では

RISM-SCF法を用いて溶媒和構造をあらわに取り扱うことで活性障壁の由来を解明した。

[結果と考察] MP2 を用いて計算した反応座標に対する全エネルギーの計算結果を Fig.1 に示す。障壁の高さは零点エネルギーを含めて計算したところ RISM-SCF 法 ($7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) および PCM ($5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり共に実験における障壁を再現した。また生成エネルギーは RISM-SCF 法 ($-11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) および PCM ($-19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) となり実験における値 ($-12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)³ と近い値となった。

RISM-SCF法により計算した水酸化物イオン由来の酸素(O^{H})及び二酸化炭素由来の酸素(O^{C})と水の水素(H_w)間の動径分布関数(RDF)を Fig.2 に示す。反応の進行に伴い $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の 2\AA 付近のピークは減少し、 $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間のピークは増加した。これは、 O^{H} サイトの脱水和により溶媒和と自由エネルギーが不安定化し、一方で O^{C} サイトでは水和により安定化することを示している。本反応ではこうした水和構造の変化が障壁生成において中心的役割を果たすことが判明した。更なる詳細な解析により、炭素周りの溶媒和と自由エネルギーの増加は結合生成に伴う脱水和効果が原因によることが明らかとなった。また水酸化物イオンの受ける強い水和効果が主な原因となり生じる軌道エネルギー差の変化からもこの障壁についての理解が得られた。

[1] B. R. W. Pinsent, L. Person and F. J. W. Roughton, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512 (1956).

[2] M. M. Davidson, I. H. Hillier, R. J. Hall and N. A. Burton, *Mol. Phys.*, **83**, 327 (1994).

[3] M. J. Welch, J. F. Lifton, J. A. Seck, *J. Phy. Chem.*, **73**, 3351 (1969).

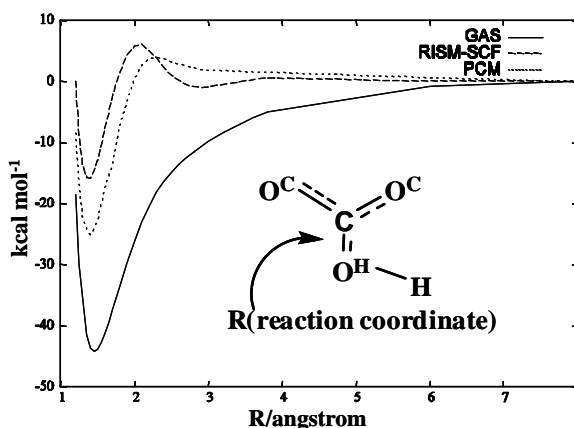


Fig.1. 反応座標に沿って計算した気相中ポテンシャルエネルギー変化(実線),RISM-SCF による計算結果(破線),PCM による自由エネルギーの計算結果(点線)

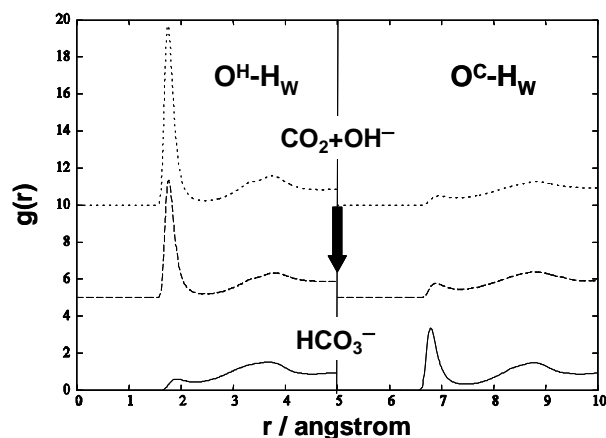


Fig.2. $R=8\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(点線)及び $R=2.1\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(破線)及び $R=1.35\text{\AA}$ における $\text{O}^{\text{H}}-\text{H}_w$ 間の RDF, $\text{O}^{\text{C}}-\text{H}_w$ 間の RDF(実線)

プロトン化水クラスター($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n=4 \sim 6$)の 条件付水素結合パターンと安定構造

(広島大院理、広島大 QuLiS) 杰力買合木提江、三宅敏子、相田美砂子

mjelill@hiroshima-u.ac.jp

[序]プロトン化水クラスターは水素結合パターンのトポロジ的に異なる多様な構造をとる。我々は以前の研究で水素結合パターンをルート有向グラフで用いて表し、数え上げを行うことで、トポロジ的に可能な水素結合パターンの数を得た。さらに、 $n=2 \sim 4$ についてトポロジ的に可能な水素結合パターンのそれぞれについて初期構造を作り非経験的分子軌道法を用いて構造最適化を行うことで、全ての安定構造を得た。しかし、水分子数が多くなるにつれてその数は膨大なものとなる。中サイズ($n=5 \sim 10$)プロトン化水クラスターに対しても、膨大な数のトポロジ的に可能な水素結合パターンが存在するので、安定構造を全て求めるのは難しい。

本研究ではプロトン化水クラスターのトポロジ的に可能な異なるルート有向グラフにいくつか条件を与える。この条件にあてはまるものに限定して数え上げを行う。得られたルート有向グラフを条件付ルート有向グラフとよび、それらに相当する水素結合パターンを条件付水素結合パターンとよぶことにする。得られた条件付水素結合パターンのそれぞれについて、初期構造を作り、非経験的分子軌道法を用いて構造最適化を行い、トポロジ的に異なる全てのプロトン化水クラスターの安定構造を求める。

[計算方法と結果] プロトン化水クラスター($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n=3$)において、全てのトポロジ的に可能な水素結合パターンに、次のような四つの条件を加える。

H_3O^+ は他の水分子からプロトンを受け入れない。

H_3O^+ は必ず二つ以上の水分子にプロトンを供与する形の水素結合を形成する。

H_3O^+ が二つの水分子にプロトンを供与する時、そのプロトンを受け入れた水分子は、他の水分子からプロトンを受け入れる形の水素結合を形成できない。

H_3O^+ が三つの水分子にプロトンを供与する時、三つの水分子の全てが、他の水分子からもう一個プロトンを受け入れた形の水素結合を形成することは、できない。

n	3	4	5	6	7	8
Rooted graph の総数	3	11	58	294	1806	12326
Rooted digraph (トポロジ的に可能な水素結合パターン)の総数	9	63	561	5843	68696	896063
Restricted rooted digraph の総数	1	5	39	338	3523	42074
Local minimum の総数 (MP2/6-31G**))	1	3	9	44	計算中	

表 1 . ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$)について条件付ルートグラフの数え上げと構造最適化の結果

[まとめ] $n=5$ の場合、他の研究で報告された 6 個の安定構造の他に 3 個の新たな構造を見出した。最もエネルギーの低い安定構造は今までの他の研究で報告されたものと同じであった。 $n=6$ の場合、44 種類の安定構造を得た。今までの他の報告されていたものに加えて新たに 35 種類の構造を見出した。最もエネルギーの低い安定構造は今までの他の研究で報告されたものと異なっている。

2P31 ICI の光分解生成物が持つ角運動量ベクトルの空間分布に関する理論的研究

(慶大院理工) 大西紗代、 藪下聡

yabusita@chem.keio.ac.jp

【序】近年、HX, X₂, XY (X = Cl, Br, I) などいくつかの二原子分子において、同じ解離極限に相関する異なる解離経路間の非断熱遷移に関する実験結果が発表されている。これは、同じ解離生成物が、複数の経路を経由して生じる場合、その生成物が持つ角運動量ベクトル J の空間分布に量子干渉が見られることを用いたものである。この量子干渉や同じ解離極限に相関する状態間での非断熱遷移についての研究は、実験理論ともに未だ不十分である。ここでは、そのような現象を明らかにするため、特に ICI 分子の核間距離 R の大きな所で見られる非断熱遷移¹⁾ について研究を行なった。

【計算方法】ICI のポテンシャル曲線を求めるため、COLUMBUS プログラムにより、スピン軌道配置間相互作用(SOCI)計算を行った。基底関数は、Dolg らの aug-cc-pVTZ の基底関数に I と Cl ともに(s,p,d,f,g)の基底関数をそれぞれ一つずつ diffuse 関数として加え、基底状態 (X) と励起状態 (A

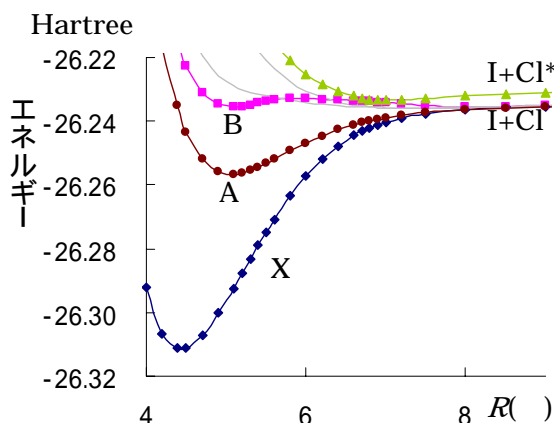


図1 ICI のポテンシャル曲線

(1st1), B (2nd0⁺), a (2nd1), z (3rd1), 3rd0⁺) のポテンシャル曲線(図1)と非断熱結合項を得た。3rd0⁺ 状態以外には I + Cl に断熱的に相関し、3rd0⁺ 状態は I + Cl* に相関する。(ここで原子 X の基底状態 (²P_{3/2}) を X, 励起状態 (²P_{1/2}) を X* と表している。)

【結果と考察】(a) 光吸収断面積および良く知られている B 3rd0⁺ の非断熱遷移確率の波長依存性²⁾ を調べた結果、実験結果とよい一致を示した。

(b) 平行遷移と垂直遷移の二つの励起状態を経由することによって、生成物 Cl 原子の角運動量ベクトル

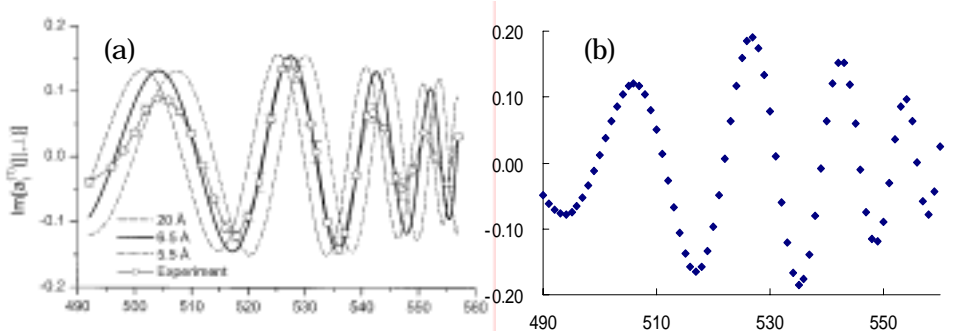


図2 生成物の角運動量ベクトル偏り $\text{Im}[\mathbf{a}_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$ (a) 実験値; (b) 本理論値

J の偏りを表す $\text{Im}[\mathbf{a}_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$ に量子干渉現象が見られるが、図2(a)にその実験値¹⁾を、図2(b)に我々の理論値を示す。文献による非断熱確率と我々が理論的に得たものは、

かなり異なる場合もあるが、この種の実験¹⁾によって得た非断熱遷移確率の推定値は必ずしも unique ではなく、結果として本研究で理論的に得た値は妥当なものであると考えられる。

1) A. J. Alexander, T. P. Rekitziz, *Mol. Phys.* **103** (2005), 1665. 2) T.S. Mashnin, A.V. Chernyshev and L.N. Krasnoperov, *Chem. Phys. Lett.* **207** (1993), 105. D.J. Seery, and D. Britton, *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 2263. M. S. de Vries, N.J.A. Van Veen, M. Hutchinson, and A. E. DeVries, *Chem. Phys.* **51** (1980), 159.

2P32

QM/MM-ER 法によるタンパク質中の補酵素の還元反応に伴う

自由エネルギー変化の計算

(阪大院基礎工) 高橋英明、大野 創、古川信一、岸 亮平、中野雅由

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

1. はじめに タンパク質や溶液系などの凝縮系は、その構造が熱運動によって揺らぐので凝縮系の化学過程を記述するには、量子化学のみならず統計力学の方法論を駆使してその過程に伴う自由エネルギー変化を計算することが本質的に重要である。我々は、最近、実空間グリッドを基底とするQM/MM法と新しい溶液の理論(エネルギー表示の理論[1])を組み合わせることによって、自由エネルギー変化を効率良く且つ正確に計算する方法(QM/MM-ER法)を開発した[2]。エネルギー表示の理論は、通常の溶液論とは異なり、相互作用点の概念を必要としないので、量子化学的な方法との融合が容易であり、波動関数の空間的な広がりや揺らぎを考慮出来るという利点を持つ。

Cholesterol oxidase (1B4V)は、補酵素 FAD (Flavin Adenine Dinucleotide) を内包する酵素であり、生体内で電子伝達に関わるタンパク質として重要な働きをしている。本研究では、タンパク質の機能を解明することを目的として、タンパク質及び水溶液中の補酵素 FAD の 1 電子還元に伴う自由エネルギー変化を QM/MM-ER 法によって計算する。

2. 理論と計算方法 エネルギー表示の理論では、溶質-溶媒間の相互作用エネルギーの分布関数を基本変数として溶質の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を記述する。溶質-溶媒間の相互作用エネルギーを ε とすると、 $\Delta\mu$ は正確に、

$$\Delta\mu = -k_B T \int d\varepsilon \left[(\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon)) + \beta \omega(\varepsilon) \rho(\varepsilon) - \beta \left(\int_0^1 d\lambda \omega(\varepsilon; \lambda) \right) (\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon)) \right]$$

と表せる。ここで、 $\rho(\varepsilon)$ 、 $\rho_0(\varepsilon)$ はそれぞれ溶液系、参照系のエネルギー分布関数で、 β は $k_B T$ の逆数である。溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接項 $\omega(\varepsilon)$ のカップリングパラメータ λ に関する積分には、PY および HNC 近似を用いる。本研究では、余剰電子が、タンパク質にバインドされた FAD に付加する反応の自由エネルギー変化を計算するために、余剰電子を溶質とみなし、それ以外の全ての分子を溶媒とみなす方法を採用した。FAD の活性部位であるイソアロキサジン環の電子状態を、BLYP を交換相関汎関数とする DFT によって計算し、それ以外の部分を Charmm22 を力場とする古典分子動力学シミュレーションによって記述した。

3. 結果と考察 今回の方法によれば、水溶液中のイソアロキサジン環の還元自由エネルギー変化 $\Delta\mu(\text{wat})$ は、 -80.1 kcal/mol と計算された。これは、活性部位全体を溶質とみなす通常の方法によって計算された値 $\Delta\mu(\text{wat}) = -81.7$ kcal/mol と良く一致するので、電子 1 個を溶質とする計算方法の有効性が確かめられた。また、イソアロキサジン環がタンパク質中に存在する時の還元自由エネルギー変化 $\Delta\mu(\text{pro})$ は、 -163.1 kcal/mol と計算された。水溶液及びタンパク質中のイソアロキサジン環の双極子モーメントは、それぞれ 12.3 及び 13.2 Debye であり、これは気相中の値 (= 8.0 Debye) と比較して著しく大きい。タンパク質の作る電場が基質から FAD への電荷移動を促進していることが示唆された。

1. N. Matubayasi and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000).
2. H. Takahashi, N. Matubayasi et al, J. Chem. Phys. **121**, 3989 (2004).

2P33

レチノイド X レセプターとコアクチベーターの相互作用に関する理論的研究

(神戸大院人間発達環境学¹, JST-CREST², みずほ情報総研³, 立教大理⁴, 国立衛研⁵)

○伊藤三香^{1,2}, 福澤薫³, 望月祐志^{4,2}, 中野達也^{5,2}, 田中成典^{1,2}

E-mail: ito@insilico.h.kobe-u.ac.jp

【序】核内受容体(NR)の一種であるレチノイド X レセプター(RXR)は、その内因性リガンドである 9-cis-レチノイン酸(9cRA)の作用に関わる標的遺伝子群の発現を転写レベルで制御する。9cRA は、個体の形態形成制御作用や細胞の分化増殖制御作用を持ち、悪性腫瘍の治療などにも有効であることが知られている。このような 9cRA の作用を効率良く活用するためには、RXR の転写制御機構の理解が重要である。一般に、NR がリガンド依存的に転写を促進するときには、NR へのコアクチベーター結合が必須であり、NR のリガンド結合領域の C 末端側(ヘリックス 12)に位置し AF-2 AD コア(AF2C)と呼ばれる狭い領域とコアクチベーターの LXXLL モチーフがその接触部位となっていることが知られている。実際、RXR を含む様々な NR について、AF2C に変異を加えると転写活性が低下することが報告されている[1,2]。しかしながら、AF2C への変異が、RXR とコアクチベーター間の相互作用にどのような影響を及ぼすのか、その詳細は十分明らかにはされていない。そこで、本研究では、RXR の転写制御機構解明の第一歩として、AF2C への変異が RXR とコアクチベーター SRC1 間の相互作用に及ぼす影響について、フラグメント分子軌道(FMO)法を用いて解析し、転写活性の低下の原因について考察する。

【方法】RXR の野生型(WT)の複合体初期構造は、X線結晶構造(PDB ID: 1FM9, Figure 1)を基に AMBER99 力場を用いて最適化して作成した。RXR の突然変異型(E453K, E456K)の複合体初期構造は、WT の Glu453 または Glu456 を Lys に置換して作成した。これらの初期構造を MD シミュレーション(NPT アンサンブル、周期境界条件、1 ns)によって構造緩和し、そのいくつかのスナップショットを最適化した構造をサンプルとして FMO 計算に用いた。FMO 計算は、ABINIT-MP プログラムを用いて MP2/6-31G レベルで行った。

【結果と考察】はじめに、構造緩和前後の WT について解析した結果、構造緩和後の WT も X 線結晶構造の WT の特徴(構造、SRC1 結合エネルギー、SRC1-RXR 相互作用エネルギー等)[3]が保たれることを確認した。次に、1 ns 構造緩和後の WT、E453K、E456K について解析した結果、SRC1 結合エネルギーと転写活性には相関がある(WT > E456K > E453K)ことが示された。また、SRC1-RXR および SRC1-AF2C 相互作用エネルギーも同様に転写活性と相関することが示された。さらに、LXXLL-AF2C 相互作用エネルギーは WT と E456K では引力(WT > E456K)であるのに対し、E453K では斥力であることが示された。この結果から、E453K における転写活性の著しい低下[2]の原因は LXXLL-AF2C 斥力相互作用による SRC1-RXR 相互作用の阻害であることが予測された。他のサンプルの解析結果については当日報告する。

【参考文献】

[1] Feng, W. et al. *Science* **1998**, 280, 1747. [2] Thompson, P. D. et al. *J. Mol. Endocrinol.* **2001**, 27, 211. [3] Ito, M.; Fukuzawa, K.; Mochizuki, Y.; Nakano, T.; Tanaka, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 3525.

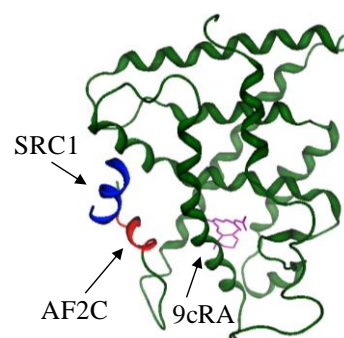


Figure 1. RXR-9cRA-SRC1 complex.

緒言

Green Fluorescent Protein (GFP)は極めて有用な蛍光蛋白質であり生物科学分野において日常的に用いられている。数多くのGFPミュータントが報告され、種々の蛍光色が実現されたが、より長波長発光を示す蛍光タンパク質が必要とされている。これまでは主に色素を構成するアミノ酸残基のミューテーションが行われたが、分子設計上強い制約がある。GFPでは遷移に伴う電子分布の変化が小さいため、蛋白質が励起・吸収エネルギーに及ぼす効果が小さいことが知られており[1]、色素以外のミューテーションによる蛍光の長波長シフトについては未だ設計原理が得られていない。本研究ではオレンジ、赤色発光を示す monomeric kusabira-orange (mKO)と discosoma red (DsRed)に着目し、長波長シフトの起源の詳細を解明すると共に、更に長波長の蛍光を得るための蛋白質の分子設計指針を提案することを目的とした。

計算方法

既報の X 線構造を初期値として、QM/MM 計算により基底・励起状態における蛍光蛋白質の構造最適化した。図 1 に QM 領域の分子構造を示す。基底状態には密度汎関数法

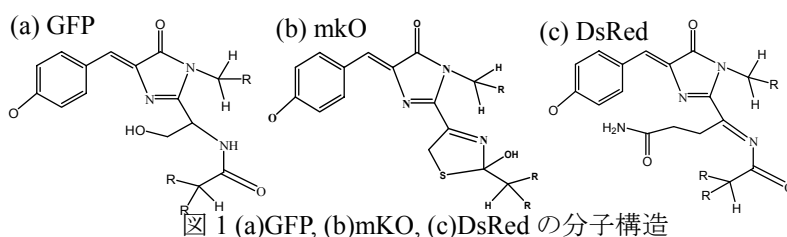


図 1 (a)GFP, (b)mKO, (c)DsRed の分子構造

(B3LYP)、励起状態には CIS 法を用いた。基底関数には 6-31g*を用いた。最適化された構造を用いて、SAC-CI 法により励起・蛍光エネルギーを計算した。基底関数には D95(d)を用いた。

結果

下表に蛍光蛋白質の励起・発光エネルギーの計算値を示す。SAC-CI による結果は実験結果を良好に再現できている。励起・発光に関与する励起状態は HOMO から LUMO への1電子励起状態である。

蛍光蛋白質の色素の分子構造は図 1 から明らかなように、GFP, mKO, DsRedとπ共役系が広がっており、励起・蛍光エネルギーがこの順に低下することが容易に想像される。実際、この傾向は気相中の結果に現れている。しかし、蛍光エネルギーの解析から分かるように、蛋白質による静電的な効果は GFP では小さく 0.09eV であるのに対し、mKOと DsRed では約 0.3eV もの高エネルギーシフトの原因になっている。これはπ共役系の拡大に伴い、励起状態が分子内電荷移動性を強め、蛋白質の静電的な効果を受けやすくなっていることに由来する。

この点に着目し、蛋白質-色素間の静電相互作用を分割解析することで励起・発光エネルギーをブルーシフトさせる原因と新規ミューテーションの指針を得た。当日はその詳細についての説明を行う。

Table. Excitation and emission energies of fluorescent proteins (in eV unit.)

Protein	Excitation energy (eV)			Fluorescence energy (eV)				
	SAC-CI ^a			SAC-CI ^a				
	CRO		Exptl.	CRO	CRO			Exptl.
	Gas	Protein			CRO	CRO+Wat	ALL	
GFP	2.32	2.61	2.61	2.26	2.16	2.22	2.35	2.44
mKO	1.84	2.14	2.26	1.75	1.78	1.86	2.09	2.22
DsRed	1.80	2.28	2.22	1.76	1.71	1.77	2.09	2.14

^a"CRO" denotes that QM region consists of only chromophore. "CRO+Wat" denotes the directly H-bonding water was attached to "CRO". "ALL" denotes that protein electrostatic effect was additionally involved in "CRO+Wat". "Gas" and "Protein" denote the geometry was optimized in the gas phase and in protein,

○江原正博^{1,2}、堀川武則¹、中辻 博^{1,3}、王子田彰夫¹、濱地 格¹
 (京大院工¹、京大福井セ²、量子化学研究協会³)

ehara@sbchem.kyoot-u.ac.jp

序 生体化学センサーは、酵素活性のリアルタイム測定や細胞レベルでの生理活性物質の検出を可能にすることから近年盛んに研究されている。最近、糖転移酵素反応の検出系としてアクリジン型蛍光錯体が開発された[1]。この蛍光錯体は Zn^{2+} イオン存在下で特徴的な蛍光変化を示し、リン酸エステルとの結合による蛍光の変化により反応の追跡を行なう。本研究では、この蛍光プローブ分子における Zn 錯体の安定構造と蛍光発光の変化のメカニズムについて研究した。

方法 Zn 錯体の基底状態の構造最適化はDFT法を用いた。励起状態の理論計算は、DZ1Pの基底関数を用いてSAC-CI SD-R法で行った。励起状態の安定構造は、SAC-CI法またはCIS法による構造最適化により求め、発光エネルギーはSAC-CI法で計算した。溶媒効果はPCMモデルで評価した。

アクリジン型蛍光プローブ分子の一核および二核 Zn 錯体の構造

一核錯体ではアクリジンとアミンの窒素に配位した構造とアミンとビスピコリル基の窒素に配位した構造が安定である結果が得られた。二核錯体では、ビスピコリル-アミン N 配位構造が安定であるが、syn 型と anti 型の構造が同程度に安定であり、これら2つの構造が存在し、蛍光発光に寄与することが示された。

光誘起電子移動過程

アクリジン型蛍光プローブ分子の $\pi\pi^*$ 励起状態と電荷移動(CT)状態について、気相、水溶液中、および Zn^{2+} イオン存在下におけるエネルギー変化を図1に示す。気相では $\pi\pi^*$ 励起状態がCT状態よりも安定であるが、水溶液中ではCT状態が $\pi\pi^*$ 励起状態よりも安定化する。このCT状態の安定化の要因は、電荷移動による構造変化および溶媒和によるものであり、各々1.37eV, 1.20 eV程度であることが分かった。このことから $\pi\pi^*$ 励起状態に光励起した後、電子移動過程がおりCT状態に緩和し、蛍光強度が弱まるということが理論的に示された。さらに Zn^{2+} イオンが配位することにより、CT 状態は不安定化し、 $\pi\pi^*$ 励起状態からの発光が強くなる。このように、アクリジン型蛍光プローブ分子の蛍光発光の変化には励起による構造変化と溶媒効果が重要であることが示され、光誘起電子移動過程を理論的に説明することができた。

Zn^{2+} イオンによる蛍光変化

図1に Zn^{2+} イオンが配位した錯体の安定構造と、各々の錯体の $\pi\pi^*$ 励起状態からの蛍光発光エネルギー変化を示す。一核錯体では Zn^{2+} イオンはアクリジン環の窒素に配位してレッドシフトを示し、二核錯体では一核錯体からブルーシフトする結果が得られ、実験で観測されている特徴的な蛍光スペクトルの変化を説明することができた。また、二核錯体では syn 型と anti 型の構造が予測され、理論からは蛍光発光にはこれら2つの異なる構造が寄与する結果が得られた。

今後、溶媒効果について水素結合を含むより精密な取り扱いを行い、リン酸エステルとの結合による蛍光発光の変化について検討を行なう。

[1] A. Ojida, Y. Miyahara, J. Wongkongkatep, S. Tamaru, K. Sada, I. Hamachi, Chem. Asian J. 2006, 1, 555; A. Ojida, M. Inoue, Y. Mito-oka, H. Tsutsumi, K. Sada, I. Hamachi, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2052.

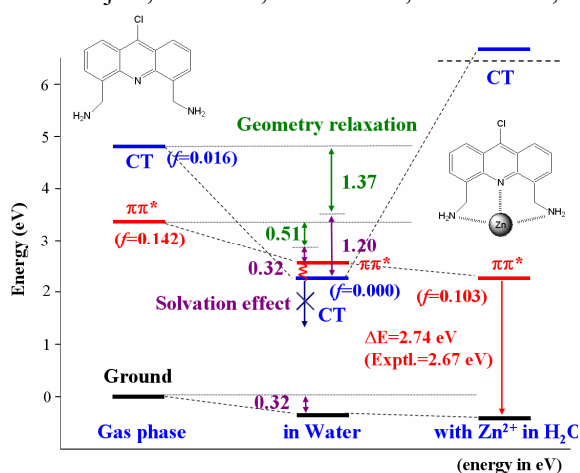


図 1. アクリジン型蛍光プローブ分子の光誘起電子移動過程のエネルギー図

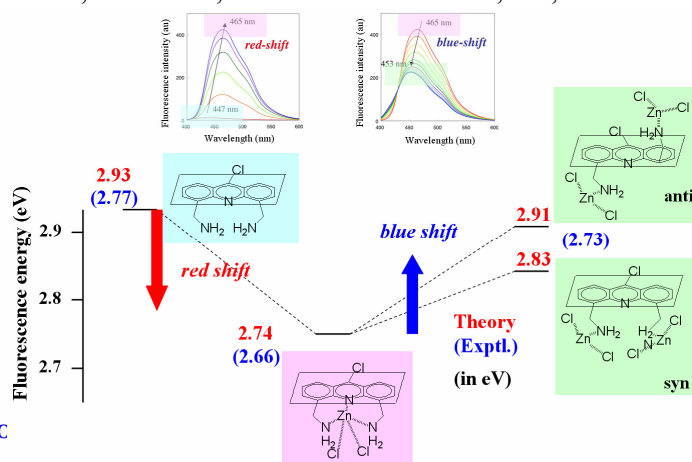


図 2. アクリジン型蛍光プローブ分子の一核および二核 Zn 錯体の構造と $\pi\pi^*$ 励起状態のエネルギー図

MP2、DFT 及び ONIOM 法を用いたウラシル塩基の水和構造の解析

(豊橋技科大院工¹、プエルトリコ大²)出立兼一¹、中津泰輔¹、夏目貴行¹、塚本貴志¹、Yasuyuki Ishikawa²、栗田典之¹

dedachi@theo.tutkie.tut.ac.jp

【はじめに】

生体内における蛋白質や DNA、RNA などの生体高分子の安定性や機能の発現には、それらの周囲に存在する水分子が大きな影響を与えられている。特に DNA や RNA は、側鎖にリン酸基を含むため、水和の影響を受けやすい。そのため、DNA や RNA の構造の安定性やその電子的性質の解明には、水和水を考慮した解析が不可欠になる。しかし、現実的なサイズの 2 重鎖 DNA に対して、水和水を十分に考慮し第一原理的に安定構造と電子状態を解析することは、計算時間の観点から困難である。そこで、我々は、計算精度を保ったまま、計算コストを下げるのが可能であるハイブリッド型手法 (ONIOM 法) を用い、塩基の水和構造を解析し、ONIOM 法の計算精度を検証した。

【計算手法】

本研究では、ウラシル塩基に水分子が 4 個水和した構造 (Fig.1) を、MP2/6-31++G**法で最適化し、5 種類の密度汎関数 (DFT) 法を用いて最適化した結果と比較し、MP2 法の最適化構造を再現できる DFT の汎関数を決定した。さらに、DFT 法と古典分子力場 (MM) を組み合わせた 2-layer ONIOM 法を用いて水和構造を最適化し、どのような ONIOM 法が MP2 法の結果を再現できるかを明らかにした。

DFT 計算には、B3LYP、PBEPBE、PBE1PBE、PW91PW91、MPW1PW91 を用い、基底関数として、6-31++G**、及び 6-31G**を用い、基底関数依存性を確かめた。ONIOM 計算においては、ウラシル塩基を High-layer、4 個の水和水を Low-layer で取り扱い、水和構造を最適化した。High-layer は DFT 法、Low-layer は半経験的分子軌道法である PM3 法、あるいは MM 法を用いて計算した。MM 法の力場には、UFF 及び AMBER 力場を用い、AMBER 力場の Charge には、QEq (電荷平衡法)、PARM96、RESP 計算で求めた Charge を用いた。また、ONIOM 計算における Layer 間の静電相互作用は、mechanical embedding、及び electronic embedding 法を用いて取り扱った。

【計算結果】

上記の 5 種類の DFT 汎関数の中で、MP2 法による最適化構造を最も再現する汎関数は B3LYP であった。そこで、High-layer に B3LYP、Low-layer に UFF 法を用いた ONIOM 法で、水和構造を最適化すると、Fig.2 に示すように、水和構造が壊れた。また、mechanical embedding 法を用いた場合も同様に、水和構造が崩れた。一方、Low-layer に AMBER (electronic embedding) あるいは PM3 法を用いた場合、水和構造をある程度再現できた。さらに、PM3 法で求めた構造よりも、AMBER (Charge: QEq) で求めた構造の方が、DFT 法の最適化構造に近いことが示された。結果の詳細は当日のポスターで紹介する。

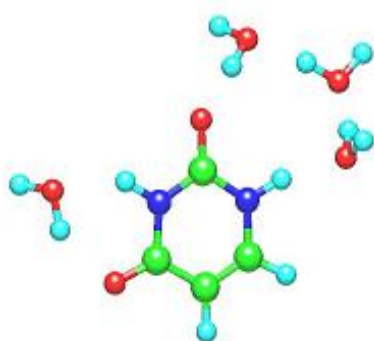


Fig.1 MP2 optimized

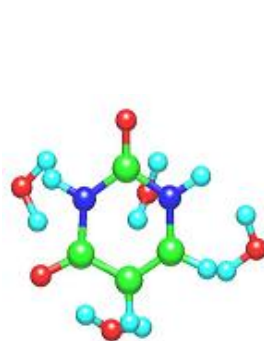


Fig.2 B3LYP + UFF

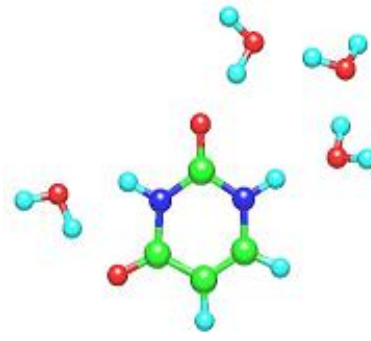


Fig.3 B3LYP + AMBER (QEq)

2P37

Mechanism for Biosynthesis of Antibiotics in Isopenicillin N Synthase Studied by Active-site and QM/MM methods

○Marcus Lundberg and Keiji Morokuma 京都大学 福井謙一記念研究センター
E-mail: lundberg@fukui.kyoto-u.ac.jp

Isopenicillin N synthase (IPNS) catalyzes a key step in the biosynthesis of the important β -lactam antibiotics penicillin and cephalosporin. Industrial production of penicillins requires post-synthetic modifications of the IPNS product. Genetically engineered IPNS that directly make novel penicillin compounds could therefore be an efficient route to design new antibiotics.

To improve the understanding of the natural catalytic reaction in IPNS, the enzyme's activity has been analyzed using an active-site (DFT) model together with an ONIOM QM/MM (B3LYP/Amber) model that includes the full protein. Full optimizations of QM/MM transition states have been performed for seven different reaction steps. This is possible with the use of a novel coupled Hessian algorithm. Based on these calculations, a detailed reaction mechanism can be proposed that is in agreement with experimental observations.

IPNS is an oxygen-activated non-heme iron enzyme and belongs to an enzymatic family where iron is coordinated by two histidines and one carboxylate ligand. In addition to their structural similarity, enzymes in this family also show important similarities when it comes to their reaction mechanisms. The general scheme is: binding of O_2 to iron to form a ferric-superoxo ($Fe(III)-OO^{\cdot}$) species, two-electron oxidation of the substrate (or a cofactor), generation of a ferryl-oxo ($Fe(IV)=O$) species by heterolytic O-O bond cleavage and finally two-electron oxidation of the substrate by the ferryl-oxo intermediate. Iron is in a high-spin configuration and the reaction mainly proceeds on the quintet surface.

IPNS uses O_2 to transform the substrate ACV into the penicillin precursor isopenicillin N (see Fig. 1). Compared to other reactions in the 2-histidine-1-carboxylate family, this reaction is unique in that all four electrons required to reduce dioxygen comes from the substrate. Despite the unique substrate reaction, the present calculations instead highlight the similarities that exist between isopenicillin N synthase and other enzymes of the same family. The proposed mechanism follows the general scheme outlined above. However, compared to previous proposals for IPNS, an alternative mechanism is suggested for the O-O bond cleavage step. This new proposal includes electron transfer from iron concerted with protonation of the distal oxygen by an iron-bound water ligand (see Fig. 1), rather than hydrogen abstraction from the substrate itself. The transition states have direct analogues in the related enzymes pterin-dependent amino acid hydroxylases and α -keto-acid-dependent dioxygenases.

The results show that modeling is an important tool to identify similarities between different enzymes that can be difficult to detect by experiments only.

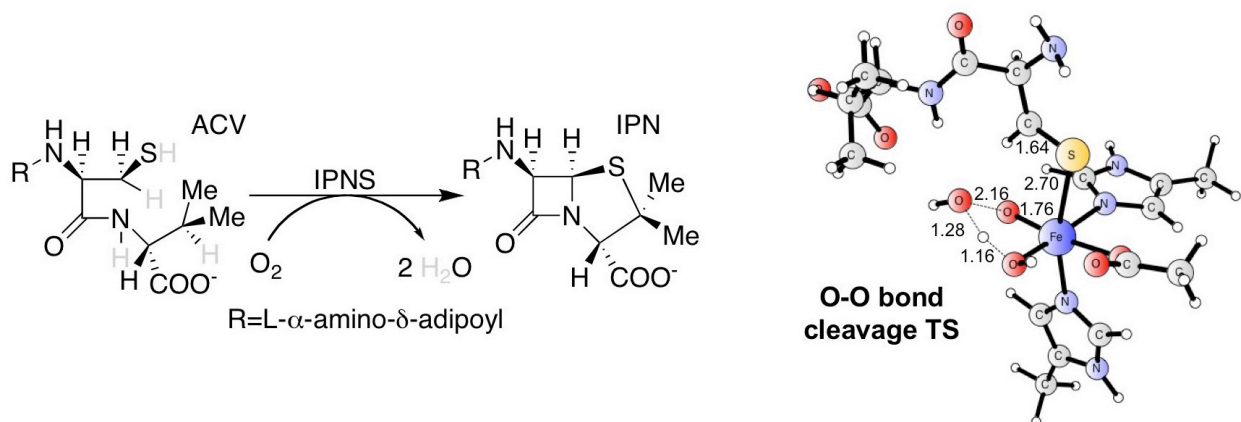


Figure 1. Substrate reaction in isopenicillin N synthase (left) shown together with a transition state for O-O bond cleavage (right). Labels show selected bond distances in Å.

【1. 序論】CO 結合型ミオグロビン (Mb) は光励起に伴うヘムの電子励起状態への遷移により CO の解離が生じ、それに伴い余剰エネルギー緩和と構造変化が起こる。L29F 変異体について励起後 100 ピコ秒の構造が時間分解 X 線結晶解析により得られ、PDB に報告されている[1]。そこで本研究では構造変形の詳細を調査すべく分子動力学 (MD) シミュレーションを実行し解析を行った。なお、この構造変化は 0.1 Å 以下の微小なスケールで進行する現象であり、少数の MD 計算では熱ゆらぎの存在のために十分な精度の解析が不可能である。そこで我々は高分解能解析を可能とするアンサンブル摂動法 (Ensemble perturbation (EP) method) による解析[2]を行った。

【2. シミュレーション手法】 MD シミュレーションは AMBER7 プログラムを用いた。Mb の L29F 変異体の結晶構造 (PDB ID: 2G0R) 周囲に 2989 個の TIP3P 水分子を配置し、平衡化を行った後、常温常圧の NPT 一定条件の MD 計算を 600 ps 行い、1 ps 毎に各原子の座標・速度を出力し 600 個の初期構造を生成した。次に各初期構造からリガンド光解離を行う perturbed MD (PMD) と行わない unperturbed MD (UMD) を NVE 条件下でそれぞれ 600 本ずつ 50 ps 実行した。ここで光解離は、ヘムの力場を基底状態である CO が結合している 6 配位状態から、CO が解離する電子励起状態を再現するような 5 配位状態へと変更し、同時に余剰エネルギーをヘムの各原子に運動エネルギーとして分配することで再現した。

【3. 結果と考察】 PMD、UMD 各 600 本のトラジェクトリにおける各原子の座標を平均することによりリガンド光解離後に生じる微小な構造変化をはっきりと捉えることができた (図 1)。ヘムの変形に伴い近位ヒスチジンが近位側へと押し出され、逆に遠位側の残基は解離した CO リガンド分子との衝突のために遠位側へと変位している。解離した CO リガンド分子の挙動も多くが遠位ポケットに留まり、一部が Xe4 サイトへと移動している。これらは時間分解 X 線結晶解析により得られている構造変化[1]をよく再現している。また時間分解パワースペクトルの算出を行うことでヘムの余剰振動エネルギー緩和過程の調査を行った。詳細は当日発表する。

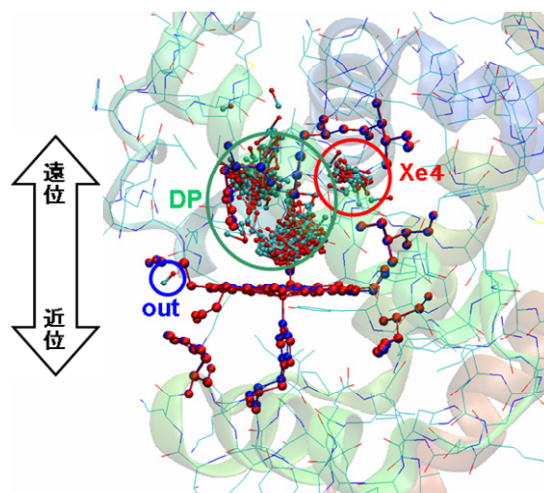


図 1 リガンド光解離後 3 ps での L29F 変異体 Mb の構造変化とリガンドの挙動。青と赤の Ball and Stick モデルはそれぞれ非励起 MD600 本、励起 MD600 本の平均構造を表す。CO リガンドについては 600 本の励起 MD それぞれの位置を全て重ねて描画した。

本研究は、科学技術振興機構 平成 18 年度戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「凝集反応系マルチスケールシミュレーションの研究開発」及び名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「計算科学フロンティア」の支援のもとに行なわれた。

【参考文献】

- [1] R. Aranda IV, E.J. Levin, F. Schotte, P.A. Anfinrud, G.N. Phillips Jr., *Acta Cryst. D* **62**, 776 (2006)
 [2] M. Takayanagi, H. Okumura, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 864 (2007).

(東大院工、筑波大院数理物質科学)○松井 亨・重田 育照・平尾 公彦
matsui@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

DNA に含まれる塩基対は π 共役系であるために、単一分子デバイスとしての機能が期待されている。そのため、DNA がどの程度電気を通すかという議論は実験・理論共に今まで様々な研究がなされている。特にグアニントリプレットはイオン化ポテンシャルが最も低いために電気伝導が起こりやすいことが知られている。

以前の我々の研究¹で 5'-CG-3' となるシーケンスを持った場合、25 kcal/mol 程度のエネルギー障壁で単一プロトン移動反応を起こして電荷分離した 5'-C⁺G^{*}-3' という形を持ちうることを確認した。この系の安定性はイオン化に伴う静電相互作用と分極・電荷移動による影響によることを相互作用解析で明らかにした。この系が電子移動に与える影響が大きいと考え、プロトン移動などの化学修飾により DNA の電気伝導性がどれくらい変化するかに関して定性的な議論を試みることを本発表の目的とする。

2. 理論

電気伝導の計算にあたって、バリスティック伝導を仮定した上で Landauer の公式を用いる。Luo ら²によると V_D の電圧を加えたときに流れる電流 i_{SD} は次式で近似される。

$$i_{SD} = \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 h^3} \times \int_{eV_D}^{\infty} dE_q |T(E)|^2_{\eta} \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f + eV_D - E_i}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f - E_i}{k_B T} \right) \right] \right\}$$

η は軌道を表していて、式中の Σ は HOMO-10 から LUMO+10 までの軌道を足し合わせるものとする。透過係数は電極と結合する硫黄間の電子遷移によって決まるものと仮定していて、具体的には次式で与えられる。

$$|T(E)|^2 = \gamma_{is}^2 \gamma_{df}^2 \sum_{\eta} \frac{|\langle 1 | \eta \rangle|^2 |\langle \eta | N \rangle|^2}{(\epsilon_{\eta} - E)^2 + \Gamma_{\eta}^2}$$

ここで、 ϵ は軌道のエネルギーで γ は硫黄間の電子遷移を表している。この理論は大胆な近似を入れたものであるがベンゼンジチオール²の電気伝導性で実験に近い結果を与えることが報告されていて、様々な分子系に応用が可能である。

3. 系のモデリング、計算手法

対象とする分子は 5'-CGGG-3' と 5'-C⁺G^{*}GG-3' の 2 種類を行う。また、実験で行われている系を再現するためにリン酸部分にアルカンチオール(-R-CH₂S-)を結合させて末端の S 原子に Au(111)面があると仮定して Au 原子を 3 つ配置する。

DFT による計算では B3LYP/6-31G**(金属原子には LanL2DZ)の 1 点計算を用いて得られた軌道から硫黄間での電子の遷移を計算する。結果については当日詳細を報告する。

(参考文献)

[1] T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, K. Hirao, J. Phys. Chem. B submitted.

[2] C. Wang, Y. Fu and Y. Luo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5017

2P40

超球面探索法に基づく高次ポテンシャル関数の構築と振動解析への応用

(東北大院理) 渡辺 暢、前田 理、大野 公一

ywata@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】調和ポテンシャルに基づく振動解析は一般に実測の振動励起エネルギーを過大評価する傾向があるため、経験的なスケール因子を用いて行われるが、倍音、結合音を考慮する場合や、非調和性が振動モードごとに大きく異なる系については解析が困難になる。一方、高精度な振動解析においては、3次や4次の高次項、結合項を考慮する必要があるが、大きな分子ではそれらの非調和項の数が膨大になってしまうので、計算が困難である。しかし、非調和性の強い方向があらかじめわかっているならば、効率的に非調和項を求めることができる。そこで、本研究では、化学反応経路を非調和性の歪みから検出する超球面探索法[1,2]を用いて6次までの非調和項を効率的に計算する手法を開発した。本手法で構築したポテンシャルを用いて多原子分子の振動励起エネルギー、振動子強度を計算し、実測と比較した。

【手法】ポテンシャルの平衡点付近は調和関数によって近似できるが、反応経路に向かう方向では、実際のポテンシャルは下方に歪んでいる。超球面探索法はその歪みを、安定構造を中心とする超球面上の極小として検出し追跡することで、反応経路を効率的に探索できる手法である。本手法で発見した反応経路上でエネルギー計算を行うことで、主要な非調和項を効率的に求める手法を開発した。本研究では、6次の非調和項まで考慮したポテンシャルを用い、振動の波動方程式を数値的に解くことによって、振動励起エネルギーや振動子強度を計算した。

【結果と考察】本手法と高レベルの量子化学計算を組み合わせ構築した水分子とホルムアルデヒド分子の6次のポテンシャルを用いて振動解析を行った結果を表に示す。数字は各振動モードの励起エネルギーで、水においては倍音、結合音を含めても 9cm^{-1} 程度の誤差で実測を再現した。ホルムアルデヒドについても、実測をよく再現している。本手法は、差分法によって4次の非調和項を求めるよりも少ない計算コストで6次の非調和項を求めることができる。したがって、振動スペクトルのシミュレーションを効率的に精度よく行えることがわかった。

[1] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277, (2004).

[2] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005).

表. 本手法で構築したポテンシャルを用いた水とホルムアルデヒド分子の振動数計算の結果。数字は各振動モードの励起エネルギー(cm^{-1})で、()内は実測との誤差の絶対値、MADはその平均値(mean absolute deviation)

H ₂ O	This Work	Expt.	HCHO	This Work	Expt.
ν_1	3658 (1)	3657	ν_1	2777 (5)	2782
ν_2	1597 (2)	1595	ν_2	1746 (0)	1746
ν_3	3754 (2)	3756	ν_3	1506 (6)	1500
1_2	7209 (8)	7201	ν_4	1163 (4)	1167
2_2	3152 (0)	3152	ν_5	2835 (8)	2843
3_2	7453 (8)	7445	ν_6	1249 (1)	1250
$1_1 2_1$	5233 (2)	5235	MAD	4.0	
$2_1 3_1$	5317 (14)	5331			
$1_1 3_1$	7264 (14)	7250			
MAD	5.7				

2P41

超球面探索法を用いた $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$ クラスターの構造と Li-F 結合切断反応経路の解析

(東北大理・東北大院理) 長田有人・前田理・渡辺暢・大野公一

osada@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】水素結合クラスターの構造解析は近年盛んに行われており、中でもアルカリハライドの水和クラスターについては実験、理論の両面で研究が行われている。 $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n$ については、いくつかの構造が最適化計算により報告されているが[1]、有限温度での構造を議論するためには、ポテンシャル面上で多数の安定構造を系統的に見出す必要がある。これにはモンテカルロ計算や MD 計算を行う必要があるが、膨大な計算量のため *ab initio* 計算では困難であり、信頼できるモデルポテンシャルが存在する系でなければ不可能であった。最近我々が開発した超球面探索(SHS)法[2]によって、多数の安定構造を効率的かつ系統的に探索することが可能になったため、*ab initio* ポテンシャル面に基づいた有限温度での水素結合クラスターの構造解析が可能になった[3]。今回、SHS 法を $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$ に応用して、有限温度での LiF 分子の水和構造と Li-F 結合切断反応経路を解析した。

【方法】安定構造の周囲のポテンシャルは調和近似できるが、遷移状態や解離極限へ向かう方向では、実際は調和近似から下方に歪む。SHS 法はそうした非調和下方歪み(ADD)を超球面上の極小点として検出し追跡することで、反応経路を辿る手法である。本研究では、 $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$ に SHS 法を適用して、多数の安定構造を系統的に探索し、Li-F 結合が切断される反応経路の解析、熱力学シミュレーションを用いた有限温度での構造の議論を行った[4]。

【結果】本手法を RHF 法のポテンシャル面に応用、B3LYP 法と MP2 法で構造とエネルギー値を再計算し、計 151 個の安定構造を得た。図 1 に各サイズ n での最安定構造、図 2 に各サイズで得られた全安定構造のエネルギー値の分布を示す。得られた構造には Li-F 結合が電荷分離したものも多数確認されたため、電荷分離した構造と電荷分離していない構造とを結ぶ反応経路を調べたところ、活性化エネルギーは気相での Li-F 結合エネルギーに比べて非常に小さいことが分かった。また、得られた 151 個の構造に基づく熱力学シミュレーションを行ったところ、 $n = 5$ を境に構造の変化が見られた。

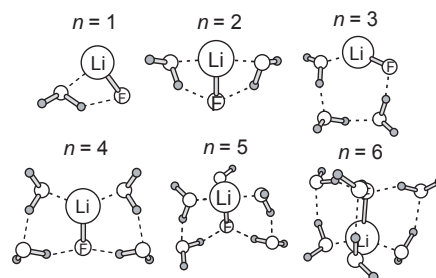


図 1、各サイズ n での最安定構造

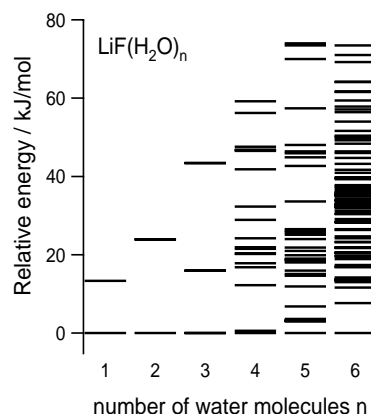


図 2、各サイズ n での全安定構造のエネルギー値の分布 (最安定構造を基準とした相対値)

[1] Upadhyay, D. M.; Mishra, P. C. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1336

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

[3] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A*:(in press).

[4] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.

The Rigged QED density interpretation of physical-chemical properties of molecules and chemical processes.

(Kyoto Univ., Dep. of Microengineering) ○Paweł Szarek, Yutaka Sueda and Akitomo Tachibana

pawel.szarek@lab.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

The electronic energy density associated with electron density ^[1a,b] was used for real space representation of local physical-chemical properties of atoms and molecules. New interaction energy density, regional chemical potential and energy based bond orders were obtained on the frame of the same field theory that was used before for tensorial characterization of chemical bonds and atomic or molecular regions ^[1]. The stress tensor description of covalent bond formation via so called spindle structure, non-positively defined kinetic energy density and mechanical boundaries of atomic and molecular regions in shape of dynamical forces acting on electrons has already proved its usefulness in description of chemical processes ^[2]. This new concepts, all visualized in three-dimensional space, give very fresh and deep insight into the origin and effects of chemical and physical interactions and chemical reactivity.

In the stress tensor analysis, one can visualize the propagation of local force in real space by tracing the congruence of the principal axes, leading to the bond line as the envelope, as shown in Figure 1(a). The spindle structure accommodates a bundle of bond lines carrying tensile stress region in between a pair of compressive ones on the edges with a shape of bond if they connect a pair of R_D 's. In Bader's analysis topologically defined bond paths, bond critical points and electron cloud enclosed regions serve as regions of space carrying the information about bonding interaction and atomic regions ^[3]. Rigged QED analysis at stationary point provides the chemical interaction characteristic with the Lagrange point $\vec{r}_{Lagrange}$ at which the tension (and also the Lorentz force) vanishes for electron to take a rest in course of the chemical bond, as shown in Figure 1(b). We suggest that $\vec{r}_{Lagrange}$ carries heavy load of interaction information, however it may be not complete. The $\vec{r}_{Lagrange}$ are common for all molecules and easy to identify. According to I. Prigogine an open system at stationary state (with constant extensive quantities) organizes itself in a way to minimize total entropy production. The entropy production takes place at the boundaries, not within the system, where extensive properties are exchanged with neighborhood. Here reveals a nature of Lagrange point as the trade centre. In contrast to Bader's AIM analysis ^[3] the Rigged QED peculiar point is determined by dynamical forces acting on electrons thus has mechanical origin instead of being a topological parameter.

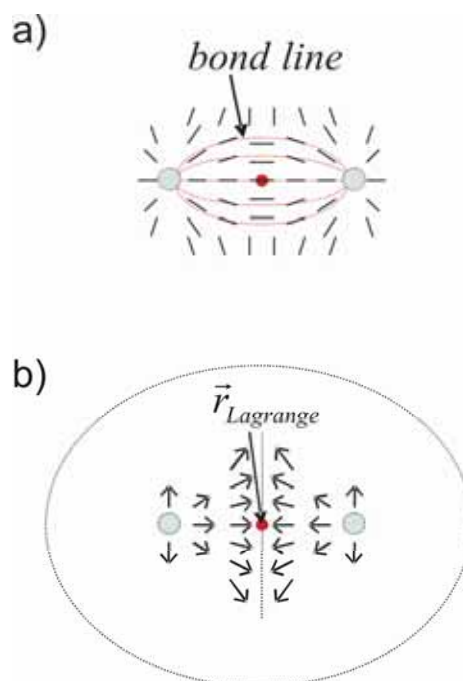


Figure 1. The bond lines and Lagrange point $\vec{r}_{Lagrange}$:

- a) the eigenvectors of principal stress constitute the bond lines,
- b) the cancellation of tension defines Lagrange point (situated on a bond line).

[1] (a) A. Tachibana, *Theor. Chem. Acc.* 102, 188-1999. (b) A. Tachibana, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 21, 181-1987. (c) A. Tachibana, *Int. J. Quantum Chem.* 57, 423-1996; A. Tachibana and R. G. Parr, *ibid.* 41, 527-1992. (d) A. Tachibana, K. Nakamura, K. Sakata, and T. Morisaki, *Int. J. Quantum Chem.* 74, 669-1999.

[2] (a) Tachibana A (2003) Field energy density in chemical reaction systems. In: Brändas E, Kryachko E (eds) *Fundamental perspectives in quantum chemistry: a tribute to the memory of Per-Olov Löwdin*, vol 2. Kluwer, Dordrecht, pp 211–239, (b) Tachibana A (2004) *Int. J. Quantum Chem.* 100:981–993

[3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990

複雑系での形成パターンと個体間相互作用の相関に関するシミュレーション解析

(熊本大院自然科学) ○松尾昭昌・杉本 学

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

1.緒言 自然界での秩序構造に見られるように、多くの構成要素からなる複雑系では興味深いパターンが形成される。電子分布も多くの相互作用の中で形成されるパターンである。この複雑系の研究では要素還元的アプローチがなされるが、近年、適当なモデルに基づく計算機実験によって人為的に特徴的パターンを再現し、その特徴や形成メカニズムを解析する研究がなされている。本研究では、局所的相互作用のみを考慮したパターン形成シミュレーションである“コンウェイのライフゲーム”に注目し、そのアルゴリズムによって形成される時空パターンを定量的に解析した。

2.計算機実験 シミュレーションは2次元空間を50×50個のセルに分割して行なった。各セルの状態は生命体が存在する場合(on状態)、または存在しない場合(off状態)をとるとした。シミュレーションでは、まず空間に生命体を均等かつランダムに発生させた。生命体の分布の経時変化はコンウェイのアルゴリズムに従って計算した。得られる空間パターンが周期的になれば平衡状態に到達したとみなし、それに至るステップ数やその時の空間パターンを解析した。結果の初期状態依存性を除去するため、初期の生命体の割合(R_0)が等しい計算を300回行い、統計平均をとった。

3.結果と考察 R_0 が50%の場合のスナップショットを Fig.1 に示す。ステップ数と共に様々なパターンが形成されることが分かる。Fig.1 で形成されるパターンは、ステップ数が700付近から周期的に変動する平衡状態に到達した。 R_0 の値を変えてシミュレートした場合でも同様に平衡状態に到達した。平衡状態に至る平均ステップ数(T_{eq})、及び平衡状態での生命体の平均の数(N_{eq})と R_0 の関係を Fig.2 に示す。この結果から R_0 が0%、または100%に近いほど T_{eq} 、 N_{eq} は小さい。これは過疎、過密状態では生命体の数を維持できないことを意味する。一方、 R_0 が20-60%付近になると T_{eq} 、 N_{eq} は初期状態の違いにも拘わらずほぼ一定となった。状態を識別する別の指標として次式で計算される化学

$$\mu_{eq} = \frac{\text{(平衡状態における隣接した生命体の対の総和)}}{N_{eq}}$$

ポテンシャル(μ_{eq})を評価した(Table1)。Fig.2 と同様、 μ_{eq} についても R_0 が10-80%の場合にほぼ一定となった。この時の μ_{eq} は約1.1であった。これは平衡状態において生命体が集団化していることを意味する。以上のことから、検討した複雑系では形成される時空パターンの特徴が初期状態の違いに依存しない場合があることが分かった。

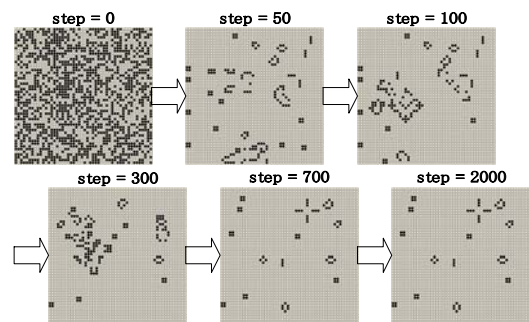


Fig. 1 $R_0 = 50\%$ でのパターン形成の例(ステップ数:2000).

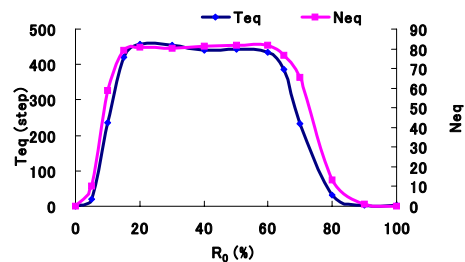


Fig.2 平衡状態に至るまでの平均ステップ数(T_{eq})及び平衡状態での生命体の数の平均値(N_{eq})と R_0 の関係。

Table 1 平衡状態での化学ポテンシャル(μ_{eq})の R_0 依存性。

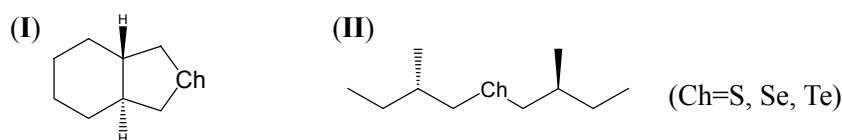
R_0 (%)	μ_{eq}
0	0.00
5	0.99
10	1.11
20	1.12
30	1.13
40	1.14
50	1.12
60	1.14
70	1.13
80	1.18
90	0.39
100	0.00

2P44

種々のカルコゲン化合物の吸収および円二色性スペクトルに関する理論的研究

(¹首都大院理工・²CREST・³量子化学研究協会) ○本田康^{1,2}・栗原篤史¹・波田雅彦^{1,2}・中辻博³
honda@tmp.ac.jp

【はじめに】カルコゲン化合物はタンパク質などの生体内で重要な役割を果たす分子であり、その吸収および円二色性 (CD) スペクトルについては Laur らにより精力的に実験的研究が行われてきた¹。我々は以前、さまざまなジカルコゲン化合物の吸収、CDスペクトルを計算し、精密な帰属と解析を行ってきた²。一方 (モノ) カルコゲン分子については、環状化合物として (-)-(S,S)-2-chalcogena-trans-hydrindan (**I**)、直鎖化合物として (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) chalcogenide (**II**) の吸収、CDスペクトルが実験的に測定されている¹ものの、それらの吸収帯のcharacterはほとんど未帰属の状態である。そこで本研究では、これらの化合物の電子状態を SAC/SAC-CI法により計算し、実験スペクトルを再現した。また各吸収帯の帰属を与え、解析を行った。



【方法】環状化合物(**I**)はB3LYP/LANL2DZdpにより、直鎖化合物(**II**)はMP2/同基底関数により分子構造を最適化し、SAC/SAC-CI SD-R法により電子状態を計算した。基底関数には、カルコゲンにuncontracted LANL2DZ+分極関数+diffuse関数+Rydberg関数を、炭素にaug-cc-pVDZを、水素にD95を採用した。

【結果】図は (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) sulfide (化合物(**II**); Ch=S) の実験¹ および計算CDスペクトルである。この分子の構造は非常にフレキシブルであり、ある1つの構造が特に安定というわけではなく、図に示した6つの配座が安定して存在しうる。これらひとつひとつの配座についてCDスペクトルを計算すると(右側)、いずれも実験結果(左上)の傾向を再現しないことがわかった。そこで各配座のエネルギー差から求められるBoltzmann因子の重みをつけて、それぞれのCDスペクトルの平均スペクトルを計算した(左下)結果、計算結果は実験スペクトルの傾向を良く再現し、高精度で各吸収帯の帰属を行うことができた。環状化合物(**I**)や他の直鎖化合物の結果については当日発表する。

¹ P. H. A. Laur, In *Proceedings of the Third International Symposium on Organic Selenium and Tellurium compounds*; D. Cagniant, G. Kirsch, Ed.; pp 219 (Universite de Metz, 1979).

² J. Seino, Y. Honda, M. Hada, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* 110, 10053 (2006).

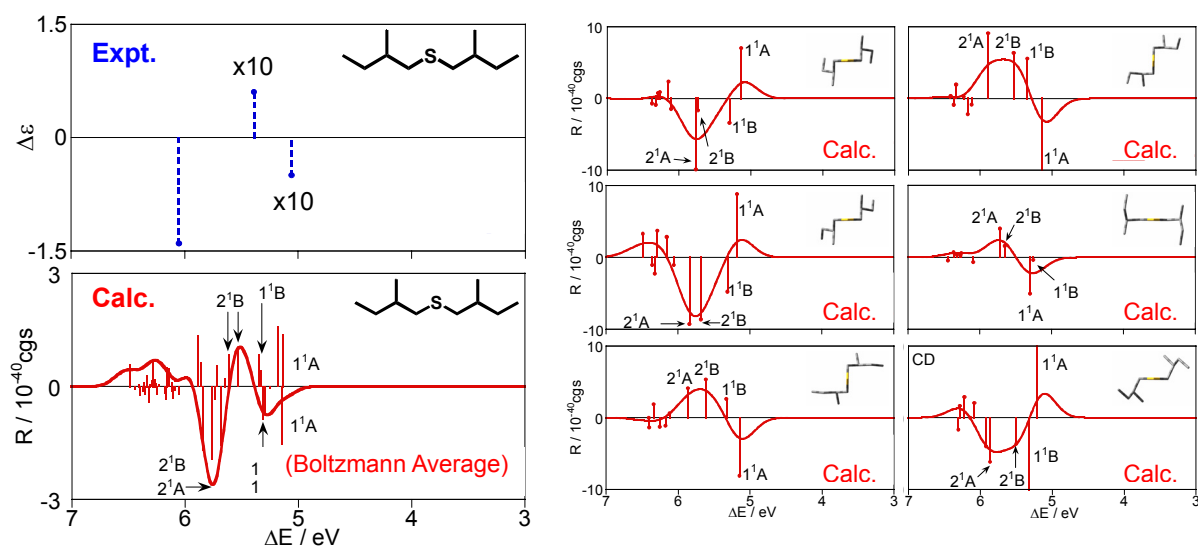


図 (+)-(S,S)-bis(2-methylbutyl) sulfide の実験 CD スペクトル(左上)、および計算 CD スペクトル(左下および右)

2P45

アンモニアイオン化反応における 水和構造変化とエネルギー的安定性の解析

(名大院情報科学) ○小谷野哲之、竹中規雄、中川幸紀、長岡正隆

koyano@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序】 水溶液中でのアンモニアイオン化反応は、その孤立系での解離反応とは異なり、遷移状態を経て安定なイオン化状態へと達する[1]。本研究では、水溶液中溶質構造の最適化方法である自由エネルギー勾配(FEG)法と分子動力学(MD)計算とを用いて、遷移状態(TS)近傍での溶質アンモニア-水分子対の水和構造変化及び溶質内相互作用と溶質-溶媒間相互作用との解析を行い、その水溶液中反応でのエネルギー安定化のミクロな要因を探った。

【計算方法】 周期境界条件を課した一辺 19.34 Å の立方体の基本セル内に、PM3 法により量子力学的(QM)に扱った溶質アンモニア-水分子対と、分子力学的(MM)に扱った溶媒 TIP3P 水分子 241 個とを配置して、NVT 一定の QM/MM-MD 計算を実行した。系の温度は 300 K に制御した。タイムステップは 0.1 fs とし、平衡化後サンプリングを行った。

【結果と考察】 反応座標(図 1)上の 3 点($R(N1-H5)=1.332, 1.452$ (TS に対応)、 1.572 Å)に対して、水溶液中と孤立系とで溶質分子対の構造最適化を行った。水溶液中での最適化構造に対しては、溶媒の有無による影響も調査した。溶質内相互作用は、水溶液中と孤立系、どちらも反応進行に伴い単調に不安定化する。溶媒の影響を無視した場合には水溶液中の溶質構造の方がやや不安定であるが、溶媒の影響を考慮すると溶質 N1-H5 間の軌道の重なりによる安定化のため、溶質内相互作用のエネルギープロファイルは孤立系の場合とほぼ同様となる。イオン化状態側($R(N1-H5)=1.332$ Å)での溶質アンモニア-水分子対の O6 原子周囲における強固な水和構造の形成(図 2 中青線)と溶質の電荷分布とは相関があることから、この反応では溶質-溶媒間相互作用がエネルギー安定化に大きく寄与すると考えられる。

本研究は、科学技術振興機構 平成 18 年度戦略的創造研究推進事業(CREST)「凝集反応系マルチスケールシミュレーションの研究開発」及び名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「計算科学フロンティア」の支援のもとに行なわれた。

[1] M. Nagaoka, Y. Nagae, Y. Koyano and Y. Oishi, J. Phys. Chem. A, **110**, 4555 (2006).

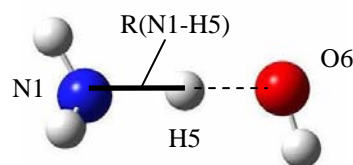


図 1. 溶質アンモニア-水分子対の構造と反応座標 $R(N1-H5)$

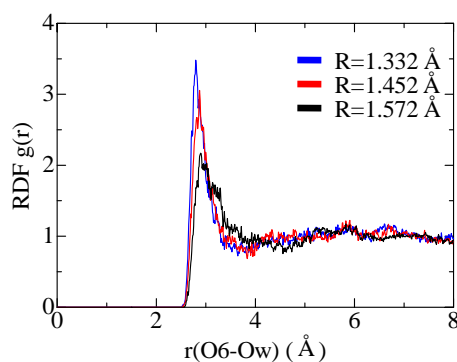


図 2. 溶質分子対 O6 原子と溶媒水分子 Ow 原子との動径分布関数 $g(r(O6-Ow))$ の変化

金クラスターと吸着分子の相互作用に関する理論的研究

(阪大院理) 奥村光隆、北河康隆、川上貴資、山口 兆

e-mail:ok@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】従来、金は装飾品や貨幣に用いられるなど化学的に安定な物質で化学反応には関与しないと思われてきた。しかしながら、この金を超微粒子として酸化物担体上に高分散に担持することにより調製された金触媒は、低温において非常に高い触媒活性を有することが明らかになっている。特に CO 酸化反応では反応ガスへの水分の添加により、その触媒活性が向上するという一般の触媒とは異なる挙動を示す。そこでこれらの触媒反応機構を詳細に検討するために、モデル金クラスター上での水分子等の吸着分子との相互作用を密度汎関数法により検討を行った。

【計算方法】 全ての理論計算は、Gaussian98 を用いて、HF 法と密度汎関数法のハイブリッド法である UB3LYP 法を用いて計算を実行した。また基底関数には金原子に対して、LANL2DZ、水素分子に関しては LANL2DZ に分極関数と分散関数を追加して計算を行った。

金クラスターのモデル構造として担持状態に近いモデルとして、半球状担持モデルとなる Au_{10} クラスター仮定し、水分子および酸素分子との相互作用を詳細に検討した。この際、 Au_{10} クラスターの構造は固定し、他の吸着分子のみの構造を最適化して吸着エネルギーなどを求めた。

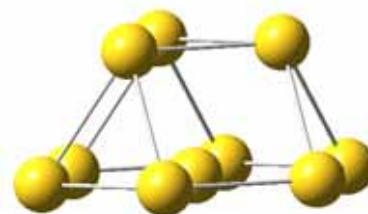


図1 半球状 Au_{10} モデル
クラスター

【結果および考察】中性状態の金クラスターに水分子を吸着させると、吸着エネルギーは、5.28kcal/mol となった。このモデルでは、金クラスターの表面金原子と水分子の酸素原子のサイトがもっとも接していることが計算結果から明らかになった。次に、アニオニックな金クラスターに対しては、水分子は 6.56kcal/mol の吸着エネルギー金クラスターと相互作用することがわかった。このことから、中性状態とアニオン状態のクラスターでは水分子の吸着エネルギーにそれほど大きな変化を起こさないことが明らかになった。ただ得られた吸着構造は中性状態のモデルとは大きく異なり、金クラスター表面と水分子の水素原子が強く相互作用をしていることを示している。ちなみに Au_{10} クラスターに正孔が導入された場合には、水分子の吸着構造は中性状態のモデルと構造は類似しているが、結合エネルギーは 12.46kcal/mol と他の状態の倍以上の結合エネルギーが得られることが明らかになった。これらの計算結果から、酸化物担体状に担持されている金クラスターは、異種接合界面によって創製される電子状態の変化により水分子の結合状態が大きく変化することを示している。

さらに、他の吸着物質などとの相互作用についても検討を行っているが詳細は当日に発表する。

参考文献 : M. Okumura et al. Gold Bulletin in press.