

3A1a

ab initio 計算のターゲットとなるべき実験値とは何か

○馬場 正昭¹, 中山 尚史², 石元 孝佳³, 長嶋 雲兵⁴

¹京都大院理, ²コンプレックス, ³九州大稲盛セ, ⁴産業技術総合研

baba@kuchem.kyoto-u.ac.jp

【序】高分解能レーザー分子分光を用いると、孤立分子の振動、回転準位、電子励起状態のエネルギーを正確に決定できる。近年我々は、多環芳香族炭化水素(PAH)について、各々の分子に固有な定数を高精度で決定する研究を進めてきた。と同時に、それらの値が ab initio 計算で再現できないかを試み、いくつかの典型的な分子で良い結果が得られた。そこで問題になったのは、信頼性の高い実験値を出すのがいかに難しいか、またその再現を追求すべき計算方法がいかに恣意的任意性を持っているか、ということである。この講演で議論したいのは、計算のターゲットとなるべき実験値をどのようにして評価するのか、それを真の意味で再現するためにはどのような計算手法を用いればよいのか、という課題である。

【回転定数】図1は、超音速ジェット中の重水素化ナフタレン分子の超高分解能スペクトルであるが、高精度の波長較正と詳細な解析により回転定数を有効数字5桁以上の精度で決定するができた。ただし、それはゼロ振動準位における零点振動に対する平均値で、ab initio 計算が出力するポテンシャル極小における値とは異なるはずである。その差は1%を超えると推察されるが、MP2/6-31G(d,p)で計算すると、0.04%以下の差で実験値を再現した。表1は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、およびその重水素化物の回転定数の実験値と計算値を波数単位(cm^{-1})で示したものである。2つの値の一致について必然性は見出せないが、これによって零点振動平均値としての結合長を $2\text{m}\text{\AA}$ の精度で推定できた。

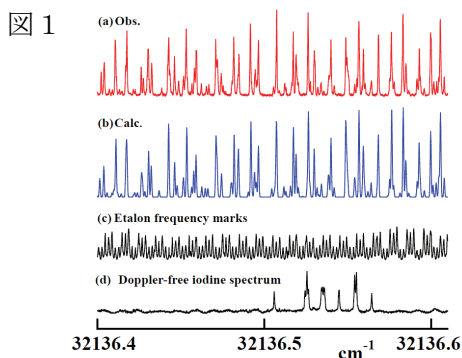


表1

| | | A | B | C |
|------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| C_6H_6 | Exp. | 0.189772 | 0.189772 | 0.0948858 |
| | Calc. | 0.189781 | 0.189781 | 0.0948906 |
| C_6D_6 | Exp. | 0.157013 | 0.157013 | 0.0785065 |
| | Calc. | 0.157000 | 0.157000 | 0.0785000 |
| C_{10}H_8 | Exp. | 0.104052 | 0.0411269 | 0.0294838 |
| | Calc. | 0.104058 | 0.0411351 | 0.0294810 |
| C_{10}D_8 | Exp. | 0.0872880 | 0.0365063 | 0.0257480 |
| | Calc. | 0.0872842 | 0.0365065 | 0.0257406 |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ | Exp. | 0.071591 | 0.015095 | 0.012477 |
| | Calc. | 0.071578 | 0.015090 | 0.012463 |
| $\text{C}_{14}\text{D}_{10}$ | Exp. | 0.060344 | 0.013745 | 0.011199 |
| | Calc. | 0.060368 | 0.013740 | 0.011190 |

【振動エネルギー】電子遷移に対応する分子の紫外・可視吸収スペクトルには、振動励起準位への遷移(振電バンド)が観測される場合が多く、その遷移波長を測定することによって、いくつかの基準振動のエネルギーを知ることができる。問題は実験値に含まれている非調和項の寄与であり、それを考慮していない ab initio 計算の出力値は少し大きなものになっている。通常は0.95~0.98程度のスケール因子を使って実験値と合わせ、これによって観測された振電バンドの帰属・同定を行っているが、単一のスケール因子ですべての振動エネルギーを合わせるのには難しい。

【電子励起状態のエネルギー】ab initio 計算で基底状態と電子励起状態の構造をそれぞれ最適化し、そのエネルギー差から励起エネルギーが算出されるが、これと比較するのに最もふさわしいのが電子スペクトルに現れるゼロ振動準位間の遷移(0-0バンド)のエネルギーである。そのときに、2つの状態での零点振動エネルギーを補正する必要があるが、たとえばナフタレンではおよそ0.1eVくらいであり、現状では計算自体の誤差の方がはるかに大きい。

3A2b

MCQDPTによるパラシクロファンに関する理論的研究

(豊田中研¹, JST-CREST², 豊田理研³) ○白井聡一^{1,2}, 岩田末廣³, 前川佳史^{1,2}, 谷孝夫^{1,2}, 稲垣伸二^{1,2}
shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】芳香族分子が面と面を向け合う配向に固定されたシクロファンは、 π - π 相互作用の本質を抽出したモデル化合物として伝統的に活用されている[1]。最近では、太陽電池・LED等の有機電子材料の開発において、 π - π 相互作用が要素過程(エネルギー移動・電子移動など)の支配的因子として注目されており、シクロファンの電子物性に関する理解は、応用研究の観点からも重要性を増している[2]。シクロファンの電子状態解析では、*ab initio* 計算が大きな役割を担ってきたが、励起状態に関する計算はあまり行われてこなかった。その理由のひとつは、励起状態における有機基間相互作用の記述の困難にあると考えられる。最近、我々は多参照擬縮退摂動論(MCQDPT)[3]を用いて芳香族二量体の励起状態に関する系統的な計算を行い、励起状態における強い分子間相互作用および吸収・蛍光波長等の物性について、実験と比較可能な精度の記述が可能であることを示した[4]。そこで、本研究では、その技術を応用し、Figure 1に示す[2.2]PCP, [3.3]PCPおよびSiPCPの励起状態を系統的に計算し、分子構造および電子物性を解析したので報告する。

【方法】分子構造をMP2(基底状態)およびTD-B3LYP(励起状態)を用いて最適化し、得られた構造についてMCQDPTを用い、基底状態 S_0 、励起状態 S_1 および S_2 を計算した。遷移強度は、CASSCF関数より得られる遷移双極子モーメントおよびMCQDPTによる遷移エネルギーを用いて求めた。CASSCFおよびMCQDPTのactive空間は12 π 電子12 π 軌道より構成した。基底関数系として6-31G(d)を用いた。

【結果】計算結果をTable 1に示す。全ての場合で、励起状態ではベンゼン間距離 $r(R-R)$ が基底状態より短く、環平面の相対的なずれが解消する。これらの構造的特徴は、エキシマーの形成を示唆している。SiPCPでは、Si-O-Si架橋のために基底状態の $r(R-R)$ が他より長い。励起状態では同程度に環が接近しており、大きな構造変化が見られる。遷移エネルギーはいずれも実験値に近く、シクロファン間の序列も実験値の傾向と概ね対応しており、分子構造および各電子状態がバランスよく記述できていると考えられる。励起状態の最適化構造における S_0 - S_1 遷移エネルギーは顕著に小さく、エキシマーの特徴である長波長の蛍光と整合する。一方、遷移強度はベンゼン環の配向を反映し、環が相対的にねじれている基底状態の[2.2]PCPでは S_1 , S_2 ともに遷移許容、ねじれがほぼ無い他の構造では S_2 のみが遷移許容となることを示唆しており、実験的傾向と対応する。以上より、適用した計算手法および計算手順により、パラシクロファンの構造および電子状態が適切に記述され、系統的な解析が可能になったと考えられる[5]。

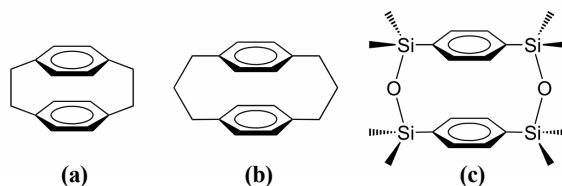


Figure 1. Structures of (a) [2.2]paracyclophane ([2.2]PCP), (b) [3.3]paracyclophane ([3.3]PCP) and (c) Siloxane-bridged paracyclophane (SiPCP).

Table 1 Calculated inter-ring distances, $r(R-R)$, transition energies and oscillator strength of [2.2]PCP, [3.3]PCP and SiPCP. Available experimental values are also shown.

| molecule | $r(R-R)$ (Å) | S_0 - S_1 | | S_0 - S_2 | |
|--|-----------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| | | transition energy (eV) | oscillator strength | transition energy (eV) | oscillator strength |
| <u>At the ground state optimized geometry</u> | | | | | |
| [2.2]PCP calc | 3.07 | 4.12 | 0.0002 | 4.53 | 0.0002 |
| exptl | | 4.06, 4.11 | 0.0010 | 4.90, 4.43 | |
| [3.3]PCP calc | 3.24 | 4.34 | 0.0000 | 4.77 | 0.0014 |
| exptl | | 4.22 | | 4.64 | |
| SiPCP calc | 3.53 | 4.64 | 0.0000 | 4.68 | 0.0310 |
| exptl | | | | 4.56 | |
| <u>At the excited state optimized geometry</u> | | | | | |
| [2.2]PCP calc | 2.95 | 3.70 | 0.0000 | 4.44 | 0.0005 |
| exptl | | 3.68 | | | |
| [3.3]PCP calc | 3.15 | 3.73 | 0.0000 | 4.56 | 0.0005 |
| exptl | | 3.44 | | | |
| SiPCP calc | 3.16 | 3.82 | 0.0000 | 4.51 | 0.0057 |
| exptl | | 3.63 | | | |

[1] Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 587. [2] (a) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, 1999. (b) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926. [3] Nakano, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 7983. [4] Shirai, S.; Iwata, S.; Tani, T.; Inagaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 7687. [5] Shirai, S.; Iwata, S.; Tani, T.; Inagaki, S. to be submitted.

3A3b

Multi-product 展開を用いた Reptation Monte Carlo 法の開発:

多原子分子の振動状態への適用

○北 幸海¹, 立川 仁典¹

¹横浜市立大学大学院・生命ナノシステム科学研究科

ykita@yokohama-cu.ac.jp

量子モンテカルロ(QMC)法[1]は、孤立系・周期系を問わず適用可能な高精度第一原理法として近年注目されている。特に、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を用いる拡散モンテカルロ(DMC)法により、従来の量子化学的手法と比較して遥かに高い精度で変分エネルギーの解析が可能である[2]。しかしながら DMC 法には、(i)配置数変動による誤差 (population control bias) が不可避である、(ii)mixed estimator という特殊な期待値の算定方法を用いるために系のハミルトニアンと非可換な物理量の算定が困難である、(iii)高精度な結果を得るためには虚時間ステップ($\Delta\tau$)に関する外挿が必要不可欠である、といった問題点が知られている。

そこで本研究では、これらの問題点を解決した新しい量子モンテカルロ法の開発を行った。具体的には、配置数変動による誤差を伴わず、ハミルトニアンと非可換な物理量を厳密な表式で算定可能な Reptation Monte Carlo (RMC) 法[3]に、近年 Chin によって開発された虚時間プロパゲータに対する高次展開法である Multi-product (MP) 展開[4]を組み合わせた手法を開発し、その有効性を検証するために多原子分子(H_2 , H_2O)の振動基底状態の解析を行った。

Figure 1 に、本研究で開発した手法から得られた H_2 分子の零点振動エネルギー (ZPE) を示す。この解析では $\Delta\tau = 1 \times 10^{-6} K^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} K^{-1}$ とし、MP 展開の次数(N_{MP})は 2~24 とした。Figure 1 より、最もプロパゲータの精度が低い $N_{MP} = 2$ の場合には、非常に小さな時間ステップ ($\Delta\tau = 1 \times 10^{-6} K^{-1}$) を用いなければ、数値的厳密解と同等の結果は得られないことがわかる。一方、MP 展開による高次プロパゲータを用いることで ZPE は系統的に改善し、 $N_{MP} \geq 22$ では使用した全ての時間ステップで厳密解と同等の結果が得られることがわかった。

発表当日は、RMC 法と MP 展開法の詳細、および H_2O 分子の振動基底状態の解析結果についても報告を行う。

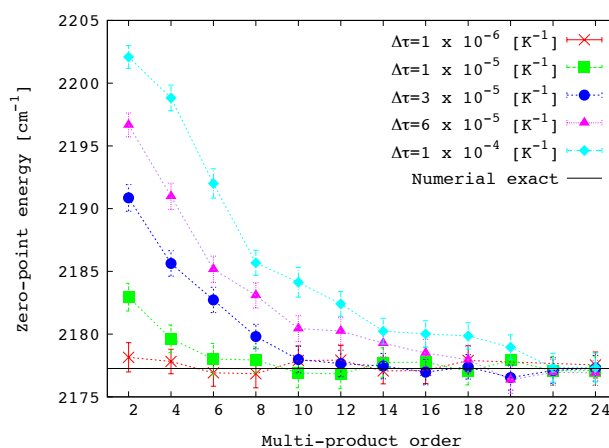


Fig. 1. The multi-product order dependence on the zero-point energy (ZPE) of H_2 molecules obtained with reptation Monte Carlo calculations. The error bar in each symbol means the standard deviation of ZPE. The numerical exact value obtained with Störmer-Levy method (black solid line) is also shown.

【参考文献】

- [1] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr. and P. J. Reynolds, “*Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*” (World Scientific, 1994).
- [2] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011).
- [3] S. Baroni and S. Moroni, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4745 (1999).
- [4] S. A. Chin, e-print arXiv:0809.0914v2 (2009); R. E. Zillich, J. M. Mayrhofer, and S. A. Chin, *J. Chem. Phys.*, **132**, 044103 (2010).

3A4a

レプリカ交換分子動力学計算による糖鎖立体構造ダイナミクスの予測

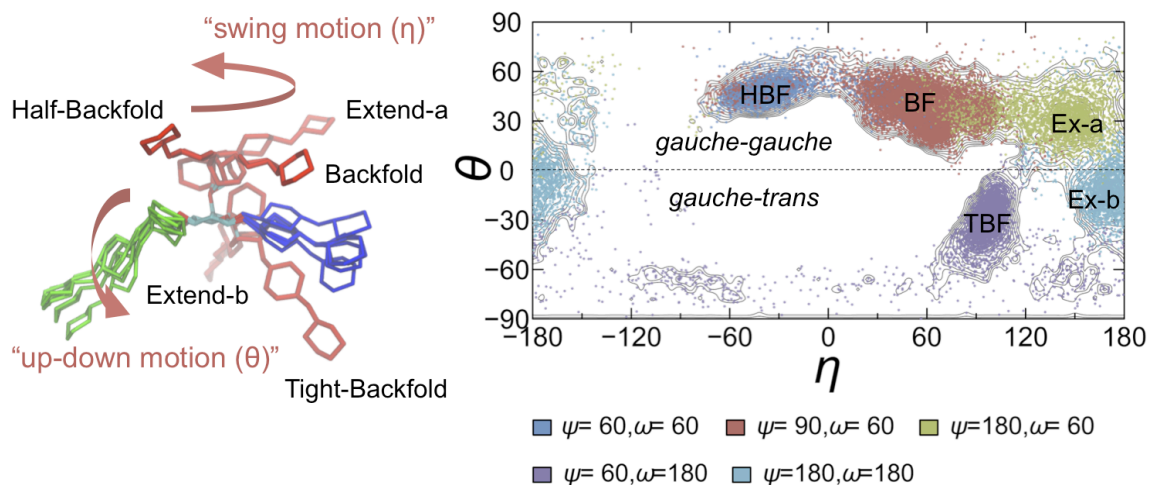
○李秀栄¹, 二島渉¹, 宮下尚之², 山口芳樹¹, 杉田有治^{1,2,3}

¹ 理化学研究所 ASI, ² 理化学研究所 QBiC, ³ 理化学研究所 AICS

suyongre@riken.jp

糖鎖は、タンパク質の安定性・品質管理から細胞間コミュニケーション・ウイルス感染まで、実に多くの生命現象と関わっている。これら糖鎖機能の多くは受容体タンパク質（レクチン）が糖鎖を認識することで発揮される。従来の「鍵と鍵穴」モデルで説明されるタンパク質-リガンド認識とは異なり、高い運動性をもつ糖鎖は多様なコンフォメーション（構造多形）を利用して受容体を認識する（「複数鍵モデル」）。糖鎖機能をその立体構造ダイナミクスの観点から明らかにすることは糖鎖研究の最重要課題である。しかし、一般的に糖タンパク質の結晶化は難しく、仮に結晶化に成功したとしても電子密度を与えるのは糖鎖の一部であることが多い。NMR 解析の場合も、糖鎖の立体構造を規定するパラメータが少なく解析は一筋縄では行かない。タンパク質結合状態の糖鎖構造が、X 線結晶構造解析と NMR 解析の結果で異なることもしばしばある。糖鎖の立体構造ダイナミクスに関する理論計算・分子シミュレーションはこの数年で急速に発展しているが、糖鎖分子の多様なコンフォメーションを十分に探索するのは難しく、これまでの計算は比較的小さな糖鎖に限られている。

本研究では、タンパク質の立体構造を効率良く探索するために杉田・岡本が開発したレプリカ交換分子動力学法[1]を糖鎖の構造探索に用いて、従来の計算では捉えることが難しかった比較的大きな水中 N 型糖鎖の多様なコンフォメーションを明らかにした。[2,3] 計算結果は、N 型糖鎖が、これまで知られていた「Fold/Extend」構造だけではなく、明瞭に区別される 5 つのコンフォメーションをもつことを示す。さらに、**Bisecting GlcNAc** の導入や **Core fucosylation** といった N 型糖鎖によく見られる化学修飾により、ある特定のコンフォメーションを安定化するように平衡分布がシフトすることもわかった。これらの化学修飾は受容体との親和性に大きく影響することが知られており、糖鎖が配座選択により精巧な分子認識を行っていることを示唆する。多様なコンフォメーション分布を考慮することで、理論的に求めた NMR データ（NOE、J-結合定数）も実験値と良く一致する。今後、糖鎖-タンパク質結合に伴うコンフォメーション変化などを調べ、レクチンの糖鎖認識機構を立体構造ダイナミクスの観点から解き明かして行く。



(参考文献)

[1] Sugita, Y., & Okamoto, Y. (1999) *Chem. Phys. Lett.*, 314:141–151. [2] Re, S. et al. (2011) *Biophys. J. (Letter)* 101:L44–L46. [3] Nishima, W. et al. *in revision*.