

フェロセン系イオン液体の  
電子物性に関する理論的研究

野口 純樹<sup>1</sup>, ○中農 浩史<sup>1,2</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大触媒・電池元素戦略

hnaka@moleng.kyoto-u.ac.jp

フェロセン (Fc) は Fe(II)が2つのシクロペンタジエニルアニオン (Cp) で挟まれた安定な錯体であり、そのカチオン (Fc<sup>+</sup>) は S=1/2 のスピンを持つ。近年、Fc<sup>+</sup>錯体は TFSA などのアニオンとの組み合わせでイオン液体になることが示され、Fc<sup>+</sup>由来の磁性等の電子物性とイオン液体としての特異性を併せ持った興味深い物質として注目を集めている[1]。また、Fc が2つ連結した bis(fulvalene)diiron (BFD)の一価のカチオン (BFD<sup>+</sup>, Fig. 1) も S=1/2 のスピンをもち、イオン液体化出来ることが示されている[2]。BFD<sup>+</sup>中の2つの Fe は+II/+III の混合原子価状態となることから、分子内での酸化還元対の反転といった、Fc<sup>+</sup>にない新たな特性を持ったイオン液体への展開が期待されている。これまでに Fc<sup>+</sup>や BFD<sup>+</sup>の電子状態について量子化学計算が行われているが、それらのイオン液体の溶媒和の効果や溶媒構造は十分に調べられていない。また BFD<sup>+</sup>の混合原子価状態について、先行理論計算では Robin-Day の分類における Class-III (電荷が2つの Fc に非局在化した状態)になるとされているが[3]、溶媒極性を調べた実験結果からは、Cp 環に置換基が導入された場合 Class-II (電荷が一方の Fc に局在化した状態)であることが示唆されており[2]、詳しい理論的検証が必要である。

そこで本研究では、MD, MC-MOZ, RISM-SCF-SEDD[4,5]法を用いて、フェロセン系イオン液体の溶媒構造と Fc<sup>+</sup>, BFD<sup>+</sup>類の電子状態に対する溶媒効果を調べた。Fc<sup>+</sup>, BFD<sup>+</sup>の磁気異方性は spin-orbit coupling と磁場の効果を取り入れた CASSCF/RISM-SCF-SEDD 計算で評価した。BFD<sup>+</sup>の混合原子価状態については、計算レベル依存性を確認しつつ Cp 環に導入された置換基の影響に注目した。

Table 1 に、無置換の Fc<sup>+</sup>, BFD<sup>+</sup>に x, y, z 方向から外部磁場を加えたときに応答するスピンの期待値を示した。Fc<sup>+</sup>, BFD<sup>+</sup>ともに磁化容易軸は Cp 環に垂直な方向 (z 軸方向) であるが、BFD<sup>+</sup>は Fc<sup>+</sup>に比べて磁気異方性が小さいことがわかった。置換基の有無と溶媒和の効果調べたところ、Fc<sup>+</sup>に対するそれらの効果は小さいが、BFD<sup>+</sup>の混合原子価状態、またそれと関連して極性、磁性に対し少なからず影響を与えることが示唆された。

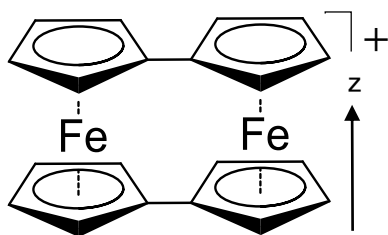


Fig. 1. BFD<sup>+</sup>と z 軸方向

[参考文献]

- [1] Y. Funasako, et al., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4475 – 4477.  
 [2] 濱田、持田, 第7回分子科学討論会 (2013,京都) ,1B13.  
 [3] R. Breuer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 32, 5980 – 5987.  
 [4] D. Yokogawa, et al., *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 064111.  
 [5] D. Yokogawa, et al., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 244504.

Table 1. 外部磁場 ( $H_B = 1.0$  T) に応答するスピン期待値

cation	$\langle S_x \rangle$	$\langle S_y \rangle$	$\langle S_z \rangle$
Fc <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.50
BFD <sup>+</sup>	0.22	0.22	0.50

## 分子動力学法を用いたグラフェン電極系の電位に依存した Li ドープイオン液体の挙動解析

○宮本 洋雄<sup>1</sup>, 横田 泰之<sup>1</sup>, 稲垣 耕司<sup>2</sup>, 森川 良忠<sup>2</sup>, 福井 賢一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup> 阪大院工

miyamoto@surf.chem.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、イオン液体(IL)を電解質として用いた Li イオン電池等の電気化学デバイスが注目を集めている。最近の実験的、理論的研究から IL/電極界面において、カチオンとアニオンが交互に並んだ層が形成し、界面に生じる電気二重層も通常とは大きく異なることが徐々に明らかとなってきた[1]。しかし、このような電極近傍の IL の特異な挙動がデバイスに与える影響、また電極近傍の Li イオンの挙動についての知見は限られているのが現状である。これらは IL の応用を考えるうえで非常に重要な知見であり、本研究では分子動力学シミュレーション(MD)を用いた理論的なアプローチによる解明を試みた。

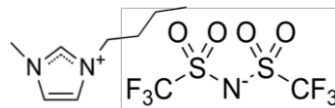


図 1 左: BMI、右: TFSA

【実験】IL として BMI-TFSA(図 1)、電極材料としてグラフェンを使用し、図 3 のようなセルを設定した。IL には Tsuzuki らの考案した力場[2]、Li には Soetens らの考案した力場[3]、グラフェンの力場には Amber[4]を用いた。表 1 より Li のモル分率を 0.10 に調整し 600 K、1 atm の NPT 条件下において境界周期モデルを用い AMBER11 にて MD 計算を行った。

【結果と考察】図 2 にグラフェン電極近傍における Li ドープ後の数密度分布を示す。図 2 より IL および Li の表面近傍における密度が増加していることが示された。電極に電圧を印加していないにもかかわらず、Li が電極付近に偏在することが分かった。またカチオン、アニオン、Li のそれぞれのピーク位置の関係から Li のピークはカチオン、アニオンのそれよりも表面から離れた位置に存在することがわかる。これは IL により形成される層構造、及び Li - IL 間の相互作用の影響であることが予想される。一般に Li は TFSA の O 原子と強く相互作用することが知られており、本研究結果からも強い相互作用を示唆する結果が得られている。現在 Li および TFSA アニオンの構造的解析から、その電位依存性の解明を検討している。

表 1 セル中の分子数

Li	BMI	TFSA
80	720	800

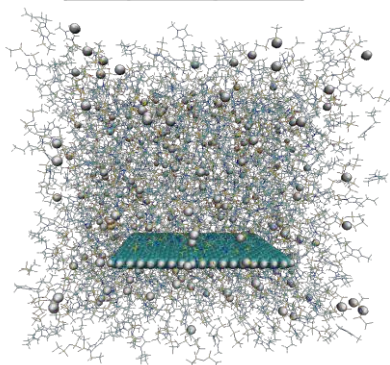


図 3 セルのスナップショット

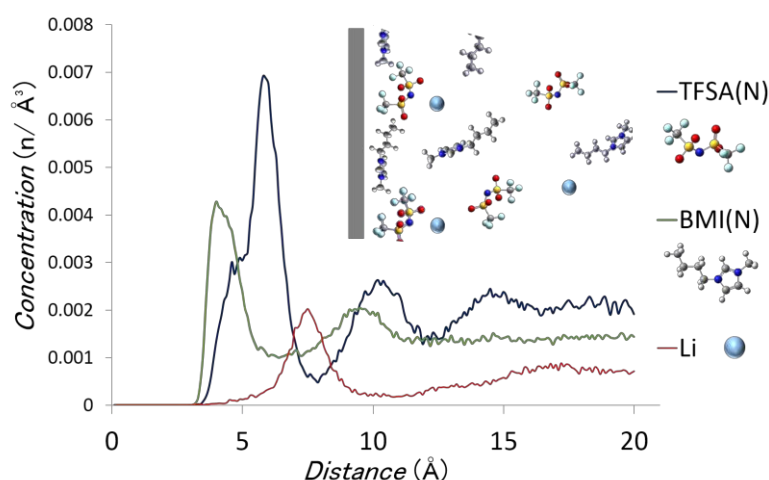


図 2 グラフェン表面近傍の数密度分布

[1] A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 5545, (2007).

[2] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 31, (2009).

[3] J. C. Soetens, C. Millot, B. Maigret, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7, (1998).

[4] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179, (1995).

# 2P03

## RISM-SCF 法によるブルッカーメロシアニンの吸収スペクトルに対する溶媒効果の解析

○田中 佑一, 吉田 紀生, 中野 晴之

九大院理

ta-chan@ccl.scc.kyushu-u.ac.jp

【序論】ブルッカーメロシアニン(BM, 図(a))は、溶媒の種類によって溶液の色が変化する現象であるソルバトクロミズムを示す。和田と佐藤<sup>[1]</sup>は、RISM-SCF-SEDD 法と時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いることで、溶媒の種類に対する BM の吸収スペクトルのシフトの傾向を再現することに成功した。本研究では、吸収スペクトルに対する置換基の効果調べるために、BM の酸素原子のオルト位を *tert*-butyl 基に置換したメロシアニン(*tert*-butyl BM, 図(b))を対象として、RISM-SCF 法を用いて調査した。

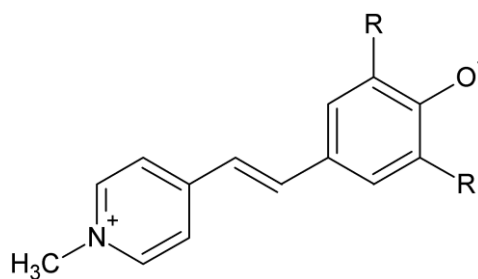


図. (a) BM (R = H),  
(b) *tert*-butyl BM (R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

【計算方法】BM と *tert*-butyl BM を溶質として、孤立状態(Gas)と表に示した 7 種類の溶媒中での計算を行った。電子状態の計算手法として密度汎関数法(DFT)を用い、汎関数として CAM-B3LYP を、基底関数として cc-pVDZ を使用した。溶液中の計算については、連続誘電体モデルの一種である SMD モデル<sup>[2]</sup>を用いて構造最適化をした後、その構造を用いて RISM-SCF 計算および TD-DFT 計算を行った。

【結果と考察】表に  $\pi$ - $\pi^*$ 励起エネルギーの計算値(calc.)と実験値(exp.)を示した。BM と *tert*-butyl BM とともに、計算では(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 中で最小値となったが、実験では CHCl<sub>3</sub> 中で最小値となる。実験で *tert*-butyl BM のプロトン性溶媒(H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>OH)中でのシフトが BM と比べて小さくなるのは、*tert*-butyl 基の立体障害によって溶質の酸素原子と溶媒の水素原子との間の水素結合が形成しにくくなるためだと考えられている。<sup>[3, 4]</sup>今

回の RISM-SCF 計算では、この *tert*-butyl BM のシフトの小ささを再現することはできなかった。これは、RISM-SCF 法では *tert*-butyl 基のかさ高さによる溶質-溶媒間相互作用の立体障害が十分に取り込まれていないことが 1 つの要因だと考えられる。そのため、現在、溶質分子を 3 次元的に取り扱う 3D-RISM-SCF 法を用いて計算を行っている。当日は 3D-RISM-SCF 計算の結果も併せて報告する。

表.  $\pi$ - $\pi^*$ 励起エネルギー (単位: eV)

	BM		<i>tert</i> -butyl BM	
	calc.	exp. <sup>[5]</sup>	calc.	exp. <sup>[3]</sup>
Gas	3.06		2.92	
CCl <sub>4</sub>	2.99	2.01	2.86	
CHCl <sub>3</sub>	2.92	2.00	2.80	1.96
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2.88	2.12	2.74	2.00
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	2.89	2.17	2.77	2.01
CH <sub>3</sub> CN	2.88	2.17	2.75	2.02
CH <sub>3</sub> OH	2.96	2.57	2.83	2.13
H <sub>2</sub> O	3.20	2.81	3.13	2.35

### 【参考文献】

- [1] 和田 拓也; 佐藤 啓文 日本化学会第 93 春季年会 2013, 1G3-52.
- [2] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 6378.
- [3] Catalán, J.; Mena, E.; Meutermaans, W.; Elguero, J. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3615.
- [4] Morley, J. O.; Morley, R. M.; Docherty, R.; Charlton, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10192.
- [5] Jacques, P. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5535.

# 2P04

## *Ab initio* study of the glucose anomer populations in water and ionic liquid

○Arifin<sup>1</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>1,2</sup>, Stephan Irle<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Nagoya University, <sup>2</sup>WPI-ITbM, Nagoya University

arifin@b.mbox.nagoya-u.ac.jp

### Introduction:

Glucose is one of the most abundant monosaccharides in nature. Its structural properties in aqueous phase and many other solvents have been studied during the past few decades. In water, the ratio of  $\alpha$  to  $\beta$  anomers equilibrate to 36:64 [1]. Recently, room temperature ionic liquids (RTILs) gain much interest for transforming sugars to biofuel and value added chemical compounds.

Furthermore, Zhao *et al.* reported that glucose, when dissolved in 1-ethyl-3-imidazolium chloride ([EMIM]Cl), predominantly takes the form of the  $\alpha$  anomer, schematically shown in Fig 1 [2]. The interaction between solvents and glucose therefore play an important role for determining the percentage populations of the anomers.

### Computational Details:

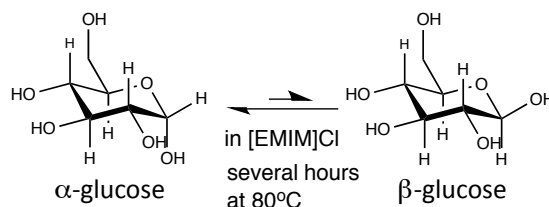
The solvation effects were studied using the reference interaction site model self-consistent field spatial electron density distribution (RISM-SCF-SEDD) method [3], in conjunction with *ab initio* electronic structure theory. All of geometry optimizations were carried out at the RISM-SCF-SEDD-B3LYP/6-31+G(d) level of theory. To evaluate energies, more accurate RISM-SCF-SEDD-CCSD(T)/aug-cc-pVDZ calculations were performed. As model for the ionic liquid we employed 1,3-dimethyl imidazolium chloride ([DMIM]Cl).

### Result and Discussion:

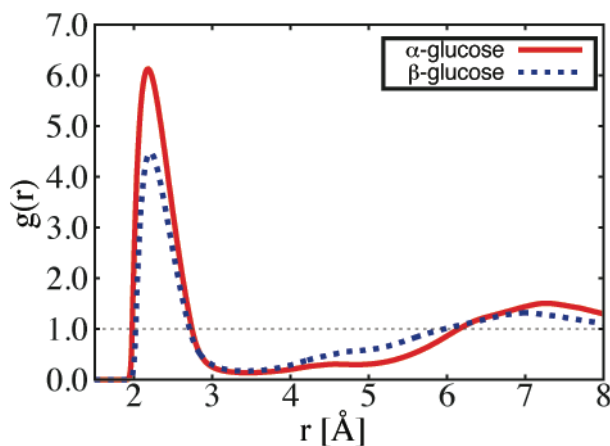
In aqueous phase, it found that the  $\beta$ -glucose anomer is more stable by 0.2 kcal mol<sup>-1</sup> than the  $\alpha$  anomer. On the other hand,  $\alpha$ -glucose is greatly stabilized by 4.4 kcal mol<sup>-1</sup> in [DMIM]Cl. The largest contribution to the stabilization of this anomer is the solvation free energy ( $\Delta\mu$ ) due to strong interaction between the chloride anion (Cl<sup>-</sup>) and the hydrogen in the hydroxyl group at C3, shown in Fig. 2.

### References

- [1] S. J. Angyal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, **8**, 157-226.
- [2] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, and Z. C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597–1600.
- [3] D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 244504.



**Fig 1.** Glucose equilibrium in [EMIM]Cl.



**Fig 2.** Radial distribution functions (RDFs) of hydrogen in OH-group and Cl<sup>-</sup>.

## 積分方程式理論に基づく二次元液晶モデル

本田 龍之介<sup>1</sup>, ○佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大触媒・電池元素戦略

hirofumi@moleng.kyoto-u.ac.jp

液晶は長距離に渡る配向秩序に基づいた様々な相を示し、実用的な観点のみならず学術的な興味からも多くの研究が行われてきた。とりわけ分子シミュレーションによる研究が盛んである一方で、積分方程式理論に代表される統計力学理論による研究は極めて限定されている[1,2]。一般に、これらの理論は周期境界条件を必要とせず、長距離的相関を適切に扱いながら無限系の統計平均を直接計算することが可能である。本研究では配向情報を有する最小自由度の系として二次元平面の棒状モデル分子系を扱う積分方程式理論を開発した。この理論を単一成分からなる純溶媒系及び無限希釈の溶質-溶媒系に適用し、様々な条件下における解の性質について調べた。

【理論】 二次元平面上における棒状分子の座標及び配向を Fig.1 のように定義する。この系では 2 分子間の相対的な関係は、位置について 2 つ、配向について 1 つ、合計 3 つの自由度で表される。この系における closure 方程式と MOZ 方程式はそれぞれ次のように書ける。

$$\text{closure 方程式: } c(\bar{r}, \theta) = \exp[-\beta u(\bar{r}, \theta) + \eta(\bar{r}, \theta) + B(\bar{r}, \theta)] - \eta(\bar{r}, \theta) - 1 \quad (\text{i})$$

$$\text{MOZ 方程式: } \eta(\bar{r}_{12}, \theta_{12}) = \frac{\rho}{2\pi} \iint d\bar{r}_3 d\theta_3 c(\bar{r}_{13}, \theta_{13}) (c(\bar{r}_{32}, \theta_{32}) + \eta(\bar{r}_{32}, \theta_{32})) \quad (\text{ii})$$

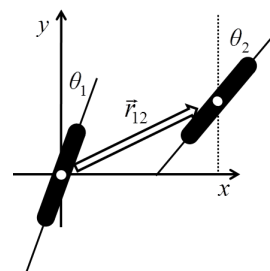
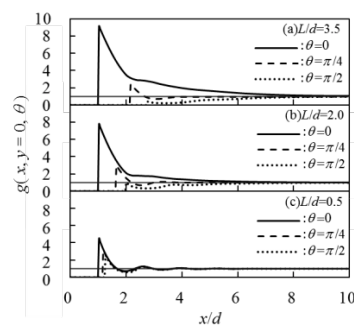


Fig.1 二次元平面上の棒状分子

$c$ ,  $\eta$  はそれぞれ直接相関関数、間接相関関数であり、この 2 つが連立方程式で求める未知関数である。また、 $u$  と  $B$  はそれぞれ 2 体ポテンシャル関数とブリッジ関数である。計算には広く用いられている剛体の斥力冠球円柱モデルを平面に射影したものを液晶モデルとした。分子の幅  $d$  と、長さとの比  $L/d$  は系を特徴づける無次元の数となる。また、各分子が占める面積を  $S$ 、系の数密度  $\rho$  とすれば、無次元数  $\rho S$  は面積充填率を表す。系はこれら二つの無次元数のパラメータで網羅される。

【結果】 Fig.2 に面積充填率を  $\rho S = 0.6$  で固定し  $L/d$  を (a) 3.5、(b) 2.0、(c) 0.5 と変化させた結果を示す。全て KH closure で計算し、 $x$  軸方向の分布関数  $g(x, y=0, \theta)$  を示す。実線は  $\theta=0$ 、破線は  $\theta=\pi/4$ 、点線は  $\theta=\pi/2$  のグラフである。本研究で用いた剛体斥力モデルでは分子同士が重なる場合は  $g=0$  となる。また、十分に遠方では 1 に収束する。いずれの  $L/d$  においても  $\theta=0$  のグラフが最大値をとり、 $\theta=\pi/4$ 、 $\theta=\pi/2$  と小さくなる傾向が見られた。 $L/d$  が大きい場合はこの傾向が顕著であり、配向異方性が強いことを示す。一方、 $L/d$  が小さい場合は  $\theta$  による差異も小さく、配向はより等方的になっていることが分かる。 $L/d$  を固定した時の  $\rho S$  依存性や溶質溶媒和系など他の計算結果についても当日報告する。

Fig.2  $L/d$  による比較 ( $\rho S = 0.6$ )[1] R. Ishizuka, N. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, **136**, 114106 (2012).[2] A. Giacometti, F. Lado, J. Largo, G. Pastore, F. Sciortino, *J. Chem. Phys.*, **131**, 174114 (2009).

## 定圧分子動力学シミュレーションによるレナード-ジョーンズ系の相平衡

○山田 祐理<sup>1</sup>、片岡 洋右<sup>2</sup><sup>1</sup>東電大理工、<sup>2</sup>法政大生命

yuri@mail.dendai.ac.jp

**[まとめ]** 相図(状態図)を分子動力学で求めるには、一般には  $NpT$  法が使用されるが、低温低圧の固・気平衡線(昇華蒸気圧曲線)を得るのは難しい[1]。また、二相の共存状態を得るのは困難である。そこで今回は、定圧分子動力学(MD)シミュレーション( $NpH$ )により、レナード-ジョーンズ(LJ)系の三相平衡図を求めた。高圧・中圧・低圧に応じて、直方体セルで固体と真空部分という初期配置を適切に選ぶことにより、二相の共存状態を得て合理的な転移温度を得ることができた。自由エネルギー計算による転移温度とも良い対応を示す。

**[方法]** LJ系は相互作用が簡単であり、エネルギー定数  $\epsilon$ 、サイズパラメータ  $\sigma$  の二個のパラメータを持ち、これらで換算して系の熱力学的量を表示できる。

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

系の体積  $V_{\text{sim}}$  をも変数とし、外圧  $P_{\text{ext}}$  の  $NpH$  法の拡張系のハミルトニアンは次のように書かれる。 $\Phi$  は相互作用エネルギーである。第三項が大きくないときは、この量はエンタルピーとみなすことができる。

$$\tilde{H} = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{p_i^{(n)}}{2\mu_n} \right\}^2 + \Phi(r_i^{(n)}) + \frac{W\dot{V}_{\text{sim}}^2}{2} + P_{\text{ext}} V_{\text{sim}}$$

$NpH$  分子動力学法では圧力のみを指定し、温度は初期構造と初期温度に応じて、緩和後の平均値として求められる。初期構造では、固体層を直方体セルの中央に、真空部分をその上下に配置した。

低温低圧で固気平衡を得るために、直方体の長軸方向を  $c$  軸と選んで  $c(\text{真空})/c(\text{固体}) = 99$  とした。常圧から臨界圧付近までは  $c(\text{真空})/c(\text{固体}) = 9$ 、それ以上の高圧では、固体を  $c$  軸方向に 5% 引き伸ばした構造を初期配置とした。MD の方法:  $NpH$  法、積分法: Gear 法および Hernandez 法、時間刻み: 1 fs および 0.1 fs、分子数  $N = 1000$ 、三次元周期境界条件。

**[結果]** アルゴンの場合のエンタルピー  $H$  等の経時変化を図 1 に示した。温度とポテンシャルエネルギーが緩和している。 $H$  の変化は小さい。緩和した構造は固体と気体の共存系である。

計算で得られた相転移点と、自由エネルギー計算から得られたもの[2]とを図 2 で比較した。こちらは換算変数で示した。広い温度圧力範囲について良い一致を得た。

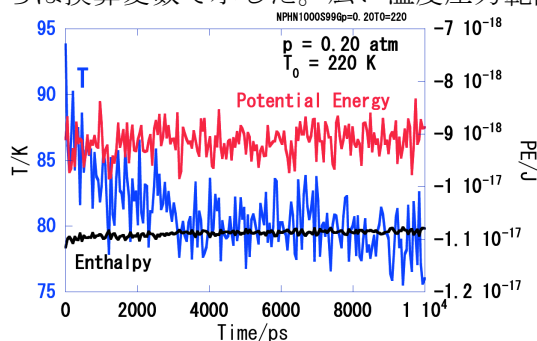


図 1. 瞬間の温度などの経時変化。

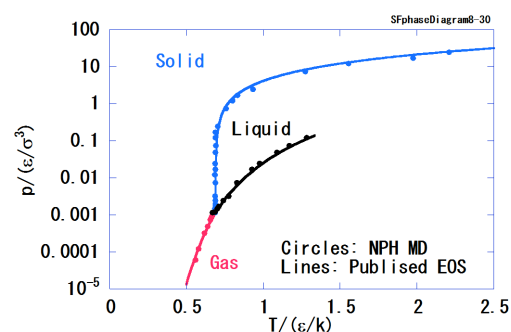


図 2. LJ 系の相図。

**[参考文献]**

- [1] Y. Kataoka Y. Yamada, DN/JST.JSTAGE/jccj/2013-0023  
 [2] M.A. van der Hoef, *J. Chem. Phys.* **113**, 8142 (2000).

## 凝縮系における自己集合過程の分子統計力学理論

○松村 祥宏<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大 ESICB

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

**【Introduction】** 自己組織化・自己集合では分子が自発的に組み上がり、一意的な分子集合体が高効率に生成する。これは生体系・ナノマテリアルに共通した普遍的な現象である。分子が組み上がる形成過程(Figure 1)は実験による観測が困難なため、未だよく理解されていない。

本研究では積分方程式理論に基づき、形成過程を記述するための新たな方法論を開発する。自己集合の典型例であるウイルスのカプシド形成のモデル系に適用し、形成過程を検討する。

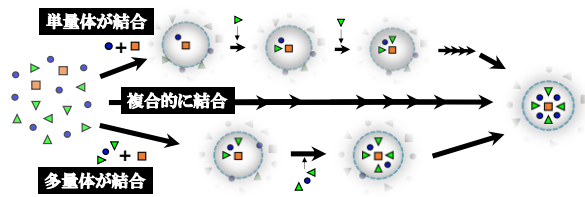


Figure 1 Mechanism of self-assembly

**【Method】** 形成過程を記述するための積分方程式理論について説明する。従来の RISM 法を拡張した以下の方程式に基づく。

$$h_i = \omega_i * c_i * (\omega_0 + \rho^V h_0), \quad h_i = \exp(-\beta u + h_i - c_i) - 1$$

$$\omega_i \equiv \omega_i(\omega_{i-1}, h_{i-1}), \quad i = 1, 2, 3..$$

ここで、 $i$  は計算におけるステップ数を表し、 $h_i$ ,  $c_i$ ,  $\omega_i$  は各ステップでの全相関関数、直接相関関数、分子内相関関数である。 $\omega_i$  は前ステップの相関関数  $h_{i-1}$ ,  $\omega_{i-1}$  から再帰的に計算する。各ステップの連立方程式を解くことで  $h_i$ ,  $c_i$ ,  $\omega_i$  を求める。インプットとして用いる関数  $\omega_0$  は基準とする構成分子の分子内相関関数であり、 $h_0$  は構成分子の均質溶液系の全相関関数である。分子の構造を表す一連の  $\omega_i$  を求めていくことで形成過程を議論する。

**【Model】** Wales によって提案された粗視化モデル[1, 2]を用いる。1つの斥力サイト R と5つの結合サイト a で構成されるペンタマー分子を基本単位としている(Figure 2)。分子間の相互作用は、斥力サイト R 間の距離の12乗に反比例する斥力項及び結合サイト a 間の結合を表すモースポテンシャル項で考慮する。

**【Results】** ペンタマーを構成分子とした均質溶液系の動径分布関数( $g_0=h_0-1$ )の RISM/HNC 法及び MC 法による計算結果を Figure 2 に示す。計算は  $k_B T/\epsilon=0.27$ ,  $\rho/\sigma^3=0.0356$  (MC では単位セルの粒子数は 120)で行っている。結果をみると、長距離で RISM と MC の結果は一致を示し、ピークの位置もおおよそ再現できている。一方で、ピークの高さに関してははずれがみられる。

当日は形成過程のための積分方程式理論を適用した結果を報告する予定である。

**【References】**

- [1] D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A* **363**, 357(2005).  
 [2] I. G Johnston, A. A Louis, and J. P K Doye, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 104101 (2010).

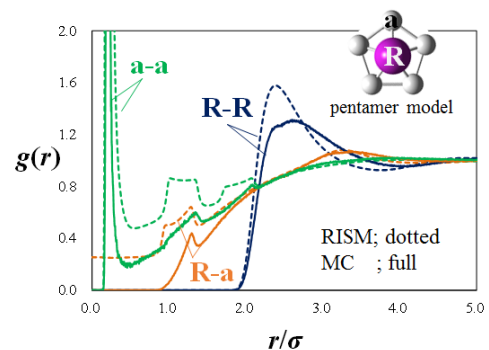


Figure 2 Radial distribution functions between pentamer model sites

## レプリカ交換分子動力学法と非調和振動状態計算によるポリペプチドの構造決定

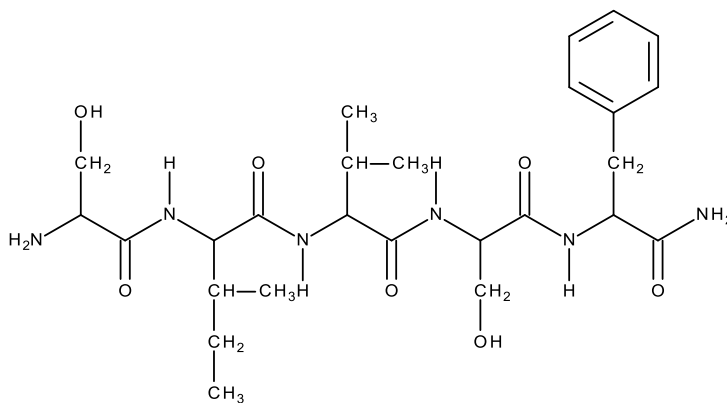
○大滝 大樹<sup>1</sup>, 八木 清<sup>1</sup>, 杉田 有治<sup>1,2,3</sup>, 石内 俊一<sup>4</sup>, 藤井 正明<sup>4</sup><sup>1</sup>理研杉田理論分子科学, <sup>2</sup>理研 AICS, <sup>3</sup>理研 QBiC, <sup>4</sup>東工大資源研

otaki@riken.jp

近年、実験技術の進歩により、蛋白質の一部を切り取ったポリペプチドを非破壊的に気化し、高分解能の振動スペクトルを取得することが可能になった。系の巨大化に伴いスペクトルは複雑化するため、100 原子に及ぶポリペプチドの振動スペクトルの帰属と構造決定には理論計算が必要不可欠である。従来、分子の構造決定は、量子化学的手法を用いて最安定構造の探索と調和近似に基づくスペクトル計算を行い、振動分光実験により得られたスペクトルと比較することで行われてきた。しかし、ポリペプチドは非常に柔らかい構造を持ち、膨大な数の準安定状態が存在するため、最安定構造の探索は容易ではない。さらに、非調和性の強い水素結合が分子内に多数存在し、調和近似に基づく振動スペクトルは信頼性が低い。

本研究では、レプリカ交換分子動力学法による効率的な配座サンプリングと非調和性を考慮した振動状態計算を組み合わせることで、上記の問題を克服する。アドレナリン受容体の末端部に相当する 5 残基ペプチド (SIVSF: 下図) の振動スペクトルを計算し、実験で得られたスペクトルと比較することで構造決定を行った。

最初に、レプリカ交換分子動力学法により構造探索を行った。この方法は、温度の異なる複数の系のコピー (レプリカ) の分子動力学計算を独立・並行的に実行し、適当な頻度で隣り合うレプリカ間の温度を交換することで、幅広い構造空間のサンプリングを可能とする。ペプチドの力場は CHARMM36 を使用し、シミュレーションの温度領域は 300K-1300K として 12 個のレプリカを用意し、30,000 点のスナップショットを取得した。次に、得られたスナップショットに対してクラスタ解析を行い、約 150 個の候補構造を抽出した。得られた候補構造に対して量子化学計算による構造最適化を行い、その結果からエネルギーが低い構造を数点選びスペクトル計算を行った。スペクトル計算は、1) 量子化学計算により基準振動座標を計算、2) 基準振動座標に基づき、4 次のテイラー展開ポテンシャル (Quartic Force Field: QFF) を構築、3) QFF から非調和性が特に強い領域を判別し、その領域に対しグリッドポテンシャル[1]を構築、4) 振動擬縮退摂動法[2,3]を用いて、得られた非調和ポテンシャルに基づく振動状態計算を実行、という手順で行った。計算の詳細およびスペクトルの帰属については当日報告する。

[1] K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.*, **118**, 681 (2007)[2] K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1781 (2008)[3] K. Yagi, H. Otaki, *J. Chem. Phys.*, **140**, 084113 (2014)



## 溶液中振動スペクトルに対する双振動解析手法の開発

○北村 勇吉<sup>1,2†</sup>, 竹中 規雄<sup>1,3</sup>, 小谷野 哲之<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>日本学術振興会特別研究員 DC, <sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>4</sup>JST-CREST

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

**1. 研究背景** 気相中では、平衡構造の同定やその分子論的解釈をするために、量子化学を用いた基準振動解析がよく行われる[1]。他方、凝集分子系では、基準振動解析には高い計算コストが必要となるため、近似的に連続誘電モデルによる基準振動数が用いられてきた。しかしながら、局所的に水素結合を形成する水溶液系ではその微視的な溶媒効果の欠如による問題点が指摘されている[2]。そこで本研究では、これらを考慮するために、量子力学(QM)/分子力学的(MM)分子動力学(QM/MM-MD)法から得られる2種類の解析的ヘシアン行列を相補的に用いる双振動数解析手法を提案・開発した。テスト系として中性型グリシン水溶液系に採用し、その振動数の評価における微視的な溶媒効果を考察した。

**2. 双振動数解析手法** 自由エネルギー勾配(FEG)法[3]によって溶液中の平衡構造を求め、その構造に固定してMDサンプリングおよび解析的ヘシアン[4]の計算を行った。ヘシアン行列をアンサンブル平均して自由エネルギーヘシアン(FEH) $\mathbf{H}^{\text{FE}}$ を定義し、それを対角化して溶液中の有効的な振動数および振動モード( $\omega^{\text{FE}}, \mathbf{v}^{\text{FE}}$ )を得た。また、瞬間的なヘシアンを逐次対角化を行うことで瞬間的振動モード(Instantaneous Normal Mode; INM)が得られ、それに対応する瞬間的振動数 $\omega^{\text{INM}}$ の累積分布に赤外強度( $w^{\text{IR}}$ )を掛けることで近似的なIRスペクトルを作成した。以上の2種類のヘシアンを相補的に用いることで、有限温度下での振動スペクトルについて振動モードの同定およびさらなる詳細な解析が可能となる[4]。このとき、AMBER-GAUSSIANインターフェイス[5]を用いて、TIP3P水モデル中にグリシン1分子をQM分子とするQM/MM-MD計算を実行した。QM理論レベルはMP2/6-31+G(d,p)を採用した。

**3. 結果と考察** 図1に水溶液中での高振動領域での振動数スペクトルを示した。気相から水溶液中への変化に伴って、水酸基およびアミノ基の伸縮振動モードはレッドシフトした( $\nu(\text{OH}): 3570 [\text{cm}^{-1}] \rightarrow 3077 [\text{cm}^{-1}]$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2): 3476 [\text{cm}^{-1}] \rightarrow 3416 [\text{cm}^{-1}]$ )。一方、1500[ $\text{cm}^{-1}$ ]以下の指紋領域での振動数は全体的にブルーシフトする傾向が見られた。これらの傾向は、これまでの実験的な報告[6]とも一致している。平衡構造の変化および溶媒和構造の解析から、①水溶液中では分子間水素結合を形成し、結合距離が伸長することで伸縮振動モードはソフト化する一方、②溶質に配位している水分子によって変角運動は阻害され、変角振動モードにおいてはハード化することが判った。

さらに、カルボニル基および水酸基について最近接水分子との距離 $d_{\text{HB}}$ と振動数 $\omega$ との相関を調査した。その結果、水酸基は $d_{\text{HB}}$ に比例して結合性軌道の電子密度が減少することでレッドシフトした。一方、カルボニル基は逆にブルーシフトし、自然結合軌道(NBO)解析から超共役相互作用の増加が原因であることが示唆された。

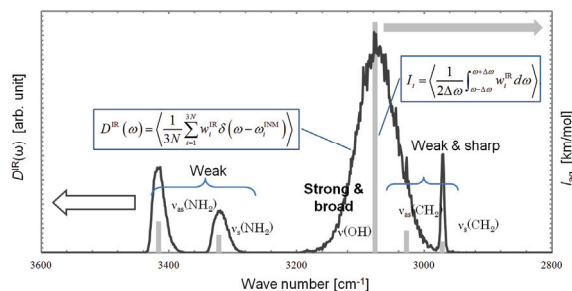


図1. 高振動領域の振動スペクトル

灰色の棒線は、FEG-Hessianから評価される水溶液中での有効的基準振動数を表す。

[1] S.G. Stepanian, et al., *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 1041 (1998). [2] (a) Y. Kitamura, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **514**, 261 (2011). (b) O. Acevedo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6141 (2006). [3] (a) N. Okuyama-Yoshida, et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 95 (1998). (b) M. Nagaoka, et al., *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 8202 (1998). [4] (a) H.C. Georg, et al., in "Practical Aspects of Computational Chemistry III", Eds. M. Shukla, J. Leszczynski, Springer UK (2014). (b) Y. Kitamura, et al., *J. Comp. Theoret. Chem.*, in revision. [5] T. Okamoto, et al., *J. Comp. Chem.*, **32**, 932 (2011). [6] B. Boeckx, et al., *J. Phys. Chem. B.*, **116**, 11890 (2012).

# 2P10

## RNA ポリメラーゼ II の C 末端領域の分子シミュレーションによる構造空間解析

○米澤 康滋<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 近大先端技研高圧蛋白

Yonezawa2ipr@gmail.com

RNA ポリメラーゼは巨大な複合体酵素でリボヌクレオチドを重合させて RNA を合成する。真核生物の RNA ポリメラーゼ II 最大サブユニット Rpb1 の C 末端領域(CTD)は良く保存されている 7 残基の繰り返し配列(Tyr-Ser-Pro-Thr-Ser-Pro-Ser)が種によって 26-52 回繰り返すドメインを成している。CTDは転写開始、伸長、集結などの転写制御に深く関わり様々な転写過程に必須であることが報告されている。一方、CTDは X 線結晶構造解析や NMR 実験からは定まった構造を取らず不定な構造を取ることが知られている。

これまでに CTD はその中に含まれている、2,5、(7)番目の Ser 残基がリン酸化酵素によってリン酸化されることによって制御・調整を受け様々な転写因子酵素と特異的に作用することが知られている。現在までにいくつかの RNA 転写制御に関わる転写因子と CTD の複合体構造が明らかにされているが、CTD の転写因子に対する相互作用機構の詳細は不明である。従って CTD に関わる転写過程を理解する為には CTD の様々な分子機能を解明するためにはその構造空間と自由エネルギー地形を原子レベルで知ることが必須であると思われる。

一般に蛋白質の自由エネルギー面は大変起伏に富んでおり通常の分子シミュレーションによる構造空間探索はこの大きく複雑な自由エネルギー地形に阻まれ大変困難である。この構造空間探索に関する問題を解決する為にレプリカ交換法やメタダイナミクス法等の拡張アンサンブル法等の様々な理論的方法が開発されている。

それらの方法の一つであるマルチカノニカル法は、温度を反応座標としてこの反応座標上でのランダムウォークを実現する事で、通常の分子シミュレーションでは広範囲な探索が大変困難な生体高分子等の希な構造空間領域を効率よく広範に探索することを可能としている。

本研究発表ではマルチカノニカル分子動力学シミュレーションを用いて CTD の構造空間を探索した結果を報告する。計算に用いたモデル CTD ペプチド は基本繰り返しユニット長で、2 番目の Ser がリン酸化された配列、5 番目の Ser がリン酸化された配列、2 番目と 5 番目が同時にリン酸化された配列、及びリン酸化されていない配列でプロリン残基がトランス状態のペプチド 3 種類を計算に用いた。これに加えて、6 番目のプロリン残基がシス状態を取り、5 番目のセリン残基がリン酸化された状態とリン酸化されない状態のペプチドについても分子シミュレーション計算を実施した。

これらの計算結果の解析から、セリン残基に対するリン酸化の効果を明らかにすることができた。また 6 番目の Pro の異性化効果についても新たな知見が得られた。詳細な解析結果は発表時に解説する。

# 2P11

## 分子動力学法による Ferredoxin-NADP<sup>+</sup>-Reductase の構造と活性の相関

○菅野 龍馬, 井田 朋智, 瀬尾 倣介, 水野 元博

金沢大院自然

kannoaspect04@yahoo.co.jp

【序論】近年、光合成反応は環境負荷が小さく、エネルギー貯蔵が行える観点から注目されており、光合成に寄与する酵素の変異耐性などの研究が盛んに行われている。

Ferredoxin-NADP<sup>+</sup>-Reductase(EC.1.18.1.2, FNR)は微生物、植物などに存在し、自然界に広く分布する多様な生物の酸化還元代謝に関与する酵素である。その中でも特に、緑色植物やシアノバクテリアに見られるフェレドキシンを介した NADP の酸化還元反応は、非循環型光合成反応において重要な役割を果たしており、FNR に関する知見が様々な分野において報告されている。X 線構造解析により、FNR の補酵素である Flavin Adenine Dinucleotide(FAD)のイソアロキサジン環の *si* 面と *re* 面、双方に位置する Tyrosine(TYR)が生物種に関係なく共通する構造であり、2つの TYR が FAD のドメインとなることが報告されている(Fig.2)[1]。また、酵素活性測定実験によるアプローチから *re* 面の SER 変異体における NADP の還元速度が Wild Type より上昇することが方向されており、その要因として Wild Type における *re* 面の TYR が NADP 結合の阻害要因ではないかと報告されている[2]。本研究では、分子動力学(MD)計算より、X 線構造解析からは得られにくい、NADP 結合前後の Wild Type 及び変異体の局所構造解析を行い、NADP 結合による局所構造の挙動の変化を比較することで、FNR の基質結合描像を推察するとともに、構造と活性の相関を明らかにする。

【計算方法・結果】 MD 計算の初期構造として Wild Type Pea-FNR 1 ユニットの X 線構造解析結果を用い、溶媒に TIP3P 水分子を用いた。変異体 FNR の初期構造は、Wild Type の X 線構造より Amber tool を用いて作成した。基質である FAD の電荷計算には Hartree-Fock/6-31\*を選択し、Gaussian 09 にて行った。また、MD 計算には Amber 12 を用い、力場は learprc.ff12SB 及び leaprc.gaff とした。まず、NPT アンサンブル条件下において、昇温過程として時間刻み 2fs で計 5,000,000 Steps(10 ns) のアニーリングを行った後、NVT アンサンブルにて構造データをサンプリングした。

NADP 結合後の FNR の構造において、FAD と ligand 残基の結合する原子間の距離が増大し、*si* 面の特異的な配置は保たれない傾向が見られた。今回、計算に用いた構造において、NADP を還元型の NADPH とし、FAD は酸化型の構造とし、FAD の環状部の  $\pi$  電子性を維持したにも関わらず、*si* 面の配置が大きく変化したことから、NADP 結合前の TYR の安定要因と考えられる水素結合や stack の効果はあまり大きくないと考えられる。また、NADP の酸化還元反応状態における *si* 面の TYR の寄与は小さいと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Arakaki, A.K., Ceccarelli, E.A., and Carrillo, N.(1997) *FADEB J.* 11, 133-140
- [2] Isaias Lans, Milagros Medina, (2012) *J. Am. Chem. Soc.* 134, 20544-20553

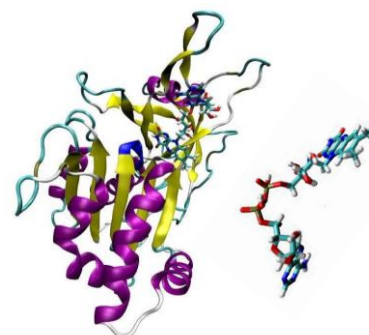


Fig. 1 FNR 全体構造(左)  
補酵素 FAD(右)

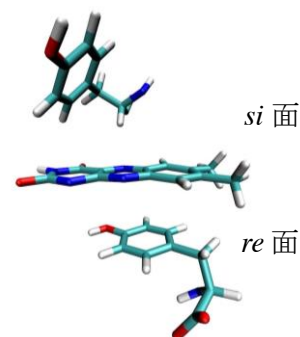


Fig. 2 ドメイン TYR

## アミロイド線維形成メカニズム解明に向けた分子動力学シミュレーション

○西川 直宏<sup>1,2</sup>, Phuong Nguyen<sup>3</sup>, Philippe Derreumaux<sup>3</sup>, 岡本 祐幸<sup>1,4,5,6</sup><sup>1</sup>名大院理,<sup>2</sup>分子研,<sup>3</sup>IBPC,<sup>4</sup>名大院理構セ,<sup>5</sup>名大院工計セ,<sup>6</sup>名大情セ

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

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

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

我々の研究対象であるアルツハイマー病もこの病気の一つである。アルツハイマー病はアミロイド $\beta$ (A $\beta$ )という 39 残基から 43 残基程度のタンパク質のミスフォールディング及び自己凝集が原因となって引き起こされると考えられている。この有力な仮説をアミロイド仮説といい、我々もこの仮説を支持している。

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

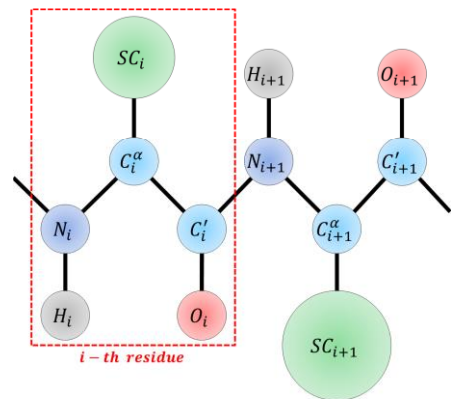


Fig 1. The peptide model in OPEP program.

## 参考文献

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

## グロビンタンパク質におけるリガンド侵入経路の理論的研究

○平尾 昌吾<sup>1</sup>, 高柳 昌芳<sup>1,2</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>CREST-JST, <sup>3</sup>京大 ESICB

Email: s-hirao@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**【序論】** ミオグロビン (Mb) とヘモグロビン (Hb) は典型的なグロビンタンパク質であり、酸素分子 ( $O_2$ ) を結合部位と呼ばれる空洞に取り込み、へムに結合することで貯蔵する。結晶構造では、溶媒と結合部位間に  $O_2$  が移動可能な経路は見られないため、 $O_2$  の結合部位への侵入経路が議論されている。遠位ヒスチジン (His) 近傍の His ゲート (His gate) と呼ばれる通路が主であるとする His gate 説と、複数の内部空洞を経由する経路が主であるとする複数経路説があり、我々はリガンドのダイナミクスがタンパク質の構造に与える影響[1-3]を取り込むことが可能な IPIC 法を用いて、ヒトヘモグロビン (HbA) での侵入経路は複数経路であることを示した[4]。本研究では HbA に加え、野生型ミオグロビン (wtMb) の  $O_2$  侵入経路の解析を行った。さらに、遠位 His をグリシン (Gly) 置換した H64G 変異ミオグロビン (H64G Mb) では完全に開いた His gate を通って  $O_2$  侵入が生じることが実験で測定されているため、His gate 経由の  $O_2$  侵入も IPIC 法により解析可能であることを確認するため、H64G Mb における侵入経路の解析も行った。

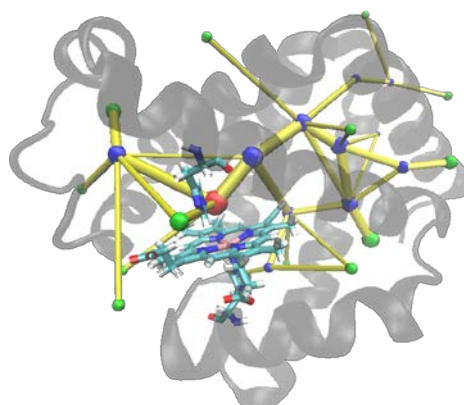
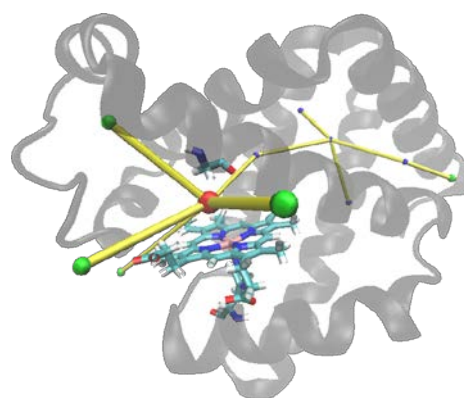
**【計算方法】** wtMb の初期構造は Protein Data Bank から取得し (PDB ID: 1BZP)、遠位 His を Gly に置換して H64G Mb の初期構造を作成した。両者を  $O_2$  7 分子を含む TIP3P 水溶媒 ( $H_2O$  約 7,000 分子) 中に配置し、溶媒から結合部位への  $O_2$  侵入過程をシミュレートした。AMBER9 を用いて、wtMb では  $10 \text{ ns} \times 256$  本の、H64GMb では  $5 \text{ ns} \times 256$  本の NPT 一定条件での MD 計算を行ない、IPIC 法 [4] による結合部位への  $O_2$  侵入経路の解析・可視化を行った。

**【結果と考察】** IPIC 法を用いた統計的な解析により、wtMb と H64G Mb における  $O_2$  の結合部位への侵入経路がそれぞれ 68 本、39 本得られた。また、同手法を用いてこれらの経路を可視化した結果をそれぞれ図 1 と図 2 に示した。wtMb では多数の疎水性内部空洞によって形成される複数の経路を通して大半の  $O_2$  が結合部位に侵入した。一方、H64G Mb の場合はほとんどの  $O_2$  は His64 の変異によって溶媒に開いた状態となった His gate を通って溶媒から結合部位へと直接侵入することを確認した。さらに  $O_2$  の侵入時定数  $k_{\text{entry}}$  を見積もったところ、wtMb, H64G Mb に対して  $113, 245 (\mu\text{mol/L})^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。これは実験値  $60, 950 (\mu\text{mol/L})^{-1}\text{s}^{-1}$  [5] と同程度の速度であり、速度論的にも得られた侵入経路の結果の妥当性が示された。

実験的に主要経路が His gate だと示されている H64G Mb に対し、IPIC 法による解析は正しく His gate を特定した。この一致は IPIC 法の妥当性を示すものであり、HbA で得られた複数侵入経路の確からしさを補強するものである。

**【参考文献】**

[1] Takayanagi M., Okumura H., Nagaoka M. *J. Phys. Chem. B* **111**, 864 (2007). [2] Takayanagi M., Iwahashi C., Nagaoka M. *J. Phys. Chem. B* **114**, 12340 (2010). [3] Takayanagi M., Nagaoka M. *Theor. Chem. Acc.* **130**, 1115 (2011). [4] Takayanagi M., Kurisaki, I., Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B.* **117**, 6082 (2013). [5] Scott, E.E., Gibson, Q.H., Olson, J.S.J. *Biol. Chem.* **276**, 5177 (2001).

図 1. wtMb における  $O_2$  侵入経路図 2. H64G Mb における  $O_2$  侵入経路

## T 構造ヘモグロビンにおける酸素分子進入経路の理論的研究

○高柳 昌芳<sup>1,2</sup>, 栗崎 以久男<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>CREST-JST, <sup>3</sup>京大 ESICB

takayana@nucbe.human.nagoya-u.ac.jp

ヒトヘモグロビン (HbA) はサブユニット 4 つ ( $\alpha \cdot \beta$  鎖各 2 本) で構成され、各サブユニットは酸素分子 ( $O_2$ ) をへむに結合することで  $O_2$  運搬機能を発揮している。溶媒と  $O_2$  結合部位の空洞 (へむポケット) 間の  $O_2$  侵入・離脱の移動経路として、遠位ヒスチジン近傍に位置するへむポケットから直接溶媒へとつながるヒスチジンゲート (His gate) 説と、サブユニット内の多数の疎水性空洞を経由する疎水的複数経路説が提唱されている。我々は、これまでにリガンド分子のダイナミクスがタンパク質構造に与える影響についての研究を行っており [1-3]、本研究では高濃度  $O_2$  溶液内 HbA のアンサンブル MD 計算を行うことで HbA への  $O_2$  侵入過程を解析し、 $O_2$  移動経路を特定することで上記の 2 つの説を検証した [4]。

$O_2$  分子を多数溶解させた水溶媒内に T 構造四量体 HbA を配置して 8 ns の MD 計算 128 本を実行し、溶媒からへむポケットへの  $O_2$  移動トラジェクトリを多数得た。階層的クラスタリングにより各サブユニット近傍  $O_2$  分布を分類し、移動の頻度をカウントすることで、図 1 に示す侵入経路を得た。両サブユニットにおいて、His gate に相当する経路の頻度は極めて小さく ( $\alpha$  鎖で 5.0%、 $\beta$  鎖で 0.2%)、疎水的複数経路説が正しいことを示す結果となった。

さらに、 $O_2$  侵入時定数  $k_{\text{entry}}^x$  ( $x = \alpha$  or  $\beta$  鎖) を算出したところ、報告されている実験値 [5] をよく再現する結果が得られた (例えば  $\alpha$  鎖で実験値 48~69 ( $\mu\text{mol/L}$ )<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> に対して 45 ( $\mu\text{mol/L}$ )<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)。また  $\beta$  鎖の方が侵入時定数は 2 倍程度早い結果も再現された。この一致は MD 計算による  $O_2$  侵入過程は正しく再現されていることを強く示唆しており、得られた  $O_2$  分布、移動通路はアロステリック効果を含めた HbA の機能発現機構を原子レベルから解析、理解する上で重要な知見となり得るものである。

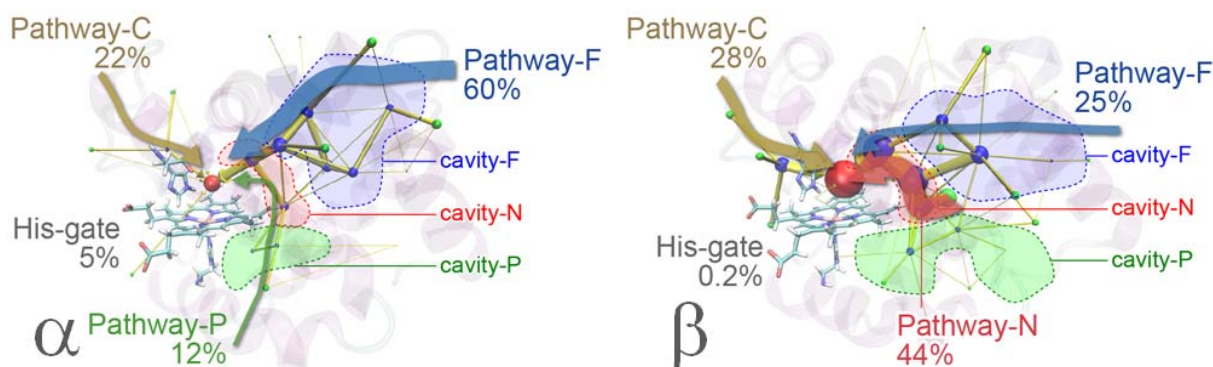


図 1.  $O_2$  分布のクラスタリング解析により得られた HbA への  $O_2$  侵入経路。(左)  $\alpha$  鎖 (右)  $\beta$  鎖。赤色球はへむポケットに対応する、青色球はサブユニット内部の、緑色球はサブユニット表面のクラスタ重心であり、へむポケットに到達した  $O_2$  が通過した頻度に対応して球の大きさを描画。同様にクラスタ間移動頻度に対応して黄色の円筒を描画。

## 【参考文献】

- [1] Takayanagi M., Okumura H., Nagaoka M. *J. Phys. Chem. B* 111, 864 (2007).
- [2] Takayanagi M., Iwahashi C., Nagaoka M. *J. Phys. Chem. B* 114, 12340 (2010).
- [3] Takayanagi M., Nagaoka M. *Theor. Chem. Acc.* 130, 1115 (2011).
- [4] Takayanagi M., Kurisaki I., Nagaoka M. *J. Phys. Chem. B*, 117, 6082 (2013).
- [5] Birukou I., Schweers R.L., Olson, J.S. *J. Biol. Chem.* 285, 8840 (2010).

## リチウムイオン電池における固体電解液相間(SEI)膜形成の理論的解析

○竹中 規雄<sup>1,2</sup>, 鈴木 雄一<sup>1</sup>, 酒井 裕史<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>京大 ESICB, <sup>3</sup>CREST-JST

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

### 1. 序論

一般的に、リチウムイオン電池では、非プロトン性溶媒であるエチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) 等が用いられている。こうした非プロトン性電解液を用いた二次電池の性能は、負極での安定な固体電解液相間 (Solid Electrolyte Interphase (SEI)) 膜の形成に強く依存する。黒鉛負極を用いた場合、EC 系電解液では安定な SEI 膜が形成されるが、PC 系電解液では、黒鉛の表面層が剥離して安定な SEI 膜が形成されないことが知られている。しかしながら、何故 PC 系電解液中でのみ剥離が起こるのかまだ良く判っていない。

### 2. 方法

最近我々が開発した新しい反応シミュレーション手法である混合 MC/MD 反応法[1]を用いて、実際に、EC 系電解液と PC 系電解液の黒鉛負極界面 (図 1 参照) を想定した SEI 膜形成過程を原子レベルからシミュレートした。本研究では、過去の実験データや量子化学計算の知見に基づいて、図 1 の素反応過程群を考慮した反応スキームを仮定してシミュレーションを行った[2]。

### 3. 結果と考察

図 2 では、定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布を比較した。このとき、無機塩のピークはダイマーのピークの内側 (電極側) に存在しており、過去の実験事実と定性的に一致することが判った。また、EC 系電解液では、PC 系電解液の場合とは異なり、ダイマーの分布に明確なピークが存在する。これは、EC 系電解液で形成された SEI 膜内において、ダイマーの密なネットワークが存在することを示唆している。さらに、PC 系電解液では、電極表面のガス (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) の量が、EC 系電解液の場合 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) に比べて大幅に増加することが判った。このようなガスの量の増加も、PC 系電解液で形成される SEI 膜を不安定化させる一因だと考えられる。SEI 膜構造を詳細に解析した結果、EC 系電解液では、SEI 膜は密になり電解液を還元から保護可能であるのに対して、PC 系電解液における SEI 膜は疎となり、電解液の保護が不十分になることが判った。これは、SEI 膜形成過程において、PC およびその還元生成物のメチル基が重合反応を阻害するように働いた結果だと考えられる。

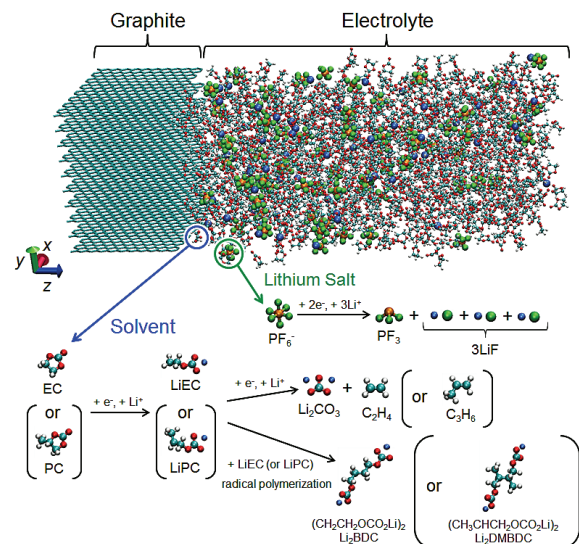


図 1 本シミュレーションの計算モデルと混合 MC/MD 反応法で考慮した素反応過程群

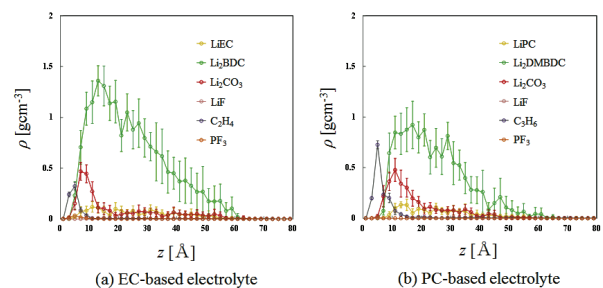


図 2 定常状態における SEI 膜の質量密度空間分布

[1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).

[2] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, in revision.

## 芳香族ポリアミド膜の重合反応過程とナノ構造解析：混合 MC/MD 反応法の適用

○鈴木 雄一<sup>1</sup>, 小谷野 哲之<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>京大 ESICB, <sup>3</sup>CREST-JST

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

**【序論】** 芳香族ポリアミドである FT-30 膜は、逆浸透膜として利用されている。この膜は、*m*-phenylenediamine (MPD) と benzene 1,3,5-tricarboxylic acid chloride (TMC) の二つの単量体分子がそれぞれ溶解する水相と有機相との界面において、重合反応によって生成される。実験によってその特性が調査されているが、膜の詳細な微視的構造を確定するには至っていない。そこで、我々は、混合 MC/MD 反応法[1]を重合反応法として拡張し、原子レベルでその立体構造モデルを作製した[2]。得られた膜モデルから高分子架橋度 (DPC) や組成比を計算し、実験値と比較することで、膜構造の特徴を明らかにするとともに、モデルの立体構造の忠実性を検討した。

**【方法】** 計 500 分子の MPD と TMC を、一辺 48.7 Å の基本セル内に配置し、1 ns 間の平衡化 MD 計算を実行した。MPD と TMC のそれぞれの分子数は、それらの比率が 1:4, 1:1, 3:2, 4:1 となるように 4 つの場合における初期構造を準備した。各比率の初期構造をもとに、重合反応法として拡張した混合 MC/MD 反応法によって、膜の全原子モデルを作製した[2]。

**【結果と考察】** 表に、各比率における FT-30 膜の DPC 及び炭素、酸素、窒素の組成比を、対応する実験値と共に示した。比率 1:4 と 1:1 の結果は、それぞれ X 線光電子分光法 (XPS) とラザフォード後方散乱法 (RBS) による実験結果に近いことが分かった。

この反応機構は、水相から有機相内へと拡散した MPD が、有機相内の TMC とアミド結合を形成することによって進行するため、その律速段階は、水相内の MPD が有機相内に拡散する過程である。したがって、MPD の濃度は、界面から有機相にかけて減少する。

また、実験の観測により、FT-30 膜は、コーティング層と一部の活性層からなる近表面活性領域と、膜構造の大半を占める活性層からなる内部活性領域とで構成されているが報告されている。近表面活性領域は、界面近傍において生成した内部活性領域と有機相との境界面において生成されると考えられる。さらに、前者の領域は XPS によって明らかとなり、後者の領域は RBS によって特徴づけられることが示されている。

本研究の計算結果(表参照)と実験結果に基づく考察から、FT-30 膜を構成する MPD と TMC の比率を分析した。律速となっている MPD の濃度が有機相内で減少することにより、近表面活性領域の MPD の濃度は低くなることが予想される。一方で、内部活性領域は MPD と TMC が同量程度に混在する界面近傍で生成されることから、それらの濃度は同程度ではないかと予想される。当日はより詳細な考察を紹介する予定である。

表. FT-30 膜の DPC 及び炭素, 酸素, 窒素の組成比

	Present				Experiment	
	Ratio 1:4	Ratio 1:1	Ratio 3:2	Ratio 4:1	XPS	RBS
DPC	94.3 ± 0.1	96.9 ± 0.1	99.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	91.7 ± 3.9	96.2 ± 0.2
%C	67.8 ± 0.1	71.6 ± 0.1	73.6 ± 0.1	74.9 ± 0.0	71.0 ± 1.6	71.0 ± 1.2
%O	25.7 ± 0.1	18.6 ± 0.1	14.2 ± 0.1	9.4 ± 0.0	26.2 ± 1.7	17.4 ± 0.4
%N	6.5 ± 0.1	9.9 ± 0.1	12.2 ± 0.0	15.6 ± 0.0	2.8 ± 1.7	11.5 ± 0.6

[1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).[2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, to be submitted.



## QM/MM法を用いたジオールデヒドラターゼのグリセロール脱水反応の ミュートーション解析

○土井富 一城<sup>1</sup>, 蒲池 高志<sup>1</sup>, 田中 宏昌<sup>1</sup>, 虎谷 哲夫<sup>2</sup>, 吉澤 一成<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九大先導研, <sup>2</sup>岡山大工

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

【緒言】 Site-Directed mutagenesisはタンパク質のアミノ酸残基を置換する手法のひとつである。この方法は酵素反応の解析、機能改変に有用な手段であると考えられている。しかし、与えられた結果は様々な影響が複雑に絡み合っているため解釈することが難しい。我々はQM/MM法を用いた計算ミュートーションという手法によりミュートーションの影響を解析してきた。今回、この方法を用いて野生型および変異型ジオールデヒドラターゼによるグリセロール(GOL)の脱水反応を解析した。GOLはこの酵素の本来の基質でないため不活性化しやすい。最近、虎谷らにより野生型よりも不活性化しにくいGln336AlaおよびSer301Ala変異型が報告された。本研究では野生型が不活性化する原因と変異型が不活性化しにくい理由についてQM/MM法を用いて検討した。

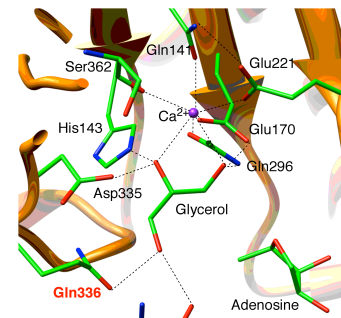


図1. 活性中心近傍の構造

【計算方法】 QM領域の原子は反応に重要な10個のアミノ酸残基、金属イオン(Ca<sup>2+</sup>)、GOL、アデノシルラジカルのリボース部位とした。変異型の計算においてはGln336、Ser301をそれぞれアラニンに置換した。QM領域ではTURBOMOLEプログラムを用いてB3LYP/TZVP//B3LYP/SV(P)レベルの計算を行った。それ以外の領域をMM領域として力場にCHARMmを適用し、計算をDL\_POLYプログラムで行った。計算のインターフェイスとしてChemShellプログラムを用いた。

【結果】 図2に示すのは脱水反応と不活性化に寄与する副反応の反応機構である。この酵素では水酸基転移反応(脱水反応)と水素移動反応(副反応)が競争的に進行する。GOLが酵素に結合した構造がふたつ存在すること(GS、GR)が知られており[2]、GR構造では脱水反応が進行し、GS構造では酵素が不活性化しやすい。野生型のGSとGR構造それぞれにおける水酸基転移反応と水素移動反応の活性化エネルギーを図3に示す。それらのエネルギー差はGS、GR構造でそれぞれ10.0、14.1 kcal/molである。GS構造ではそのエネルギー差が小さいため、不活性化が進行しやすい。また、変異導入により水素移動反応と水酸基転移反応の活性化エネルギーの差は変化しないが、GSとGR構造の選択制に違いが見られた。当日はこれまでに得られた知見を基に野生型が不活性化する原因と変異型が不活性化しにくい理由について議論する。

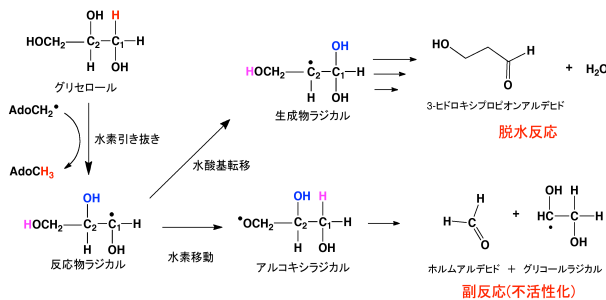


図2. 脱水反応(上)と副反応(下)の機構

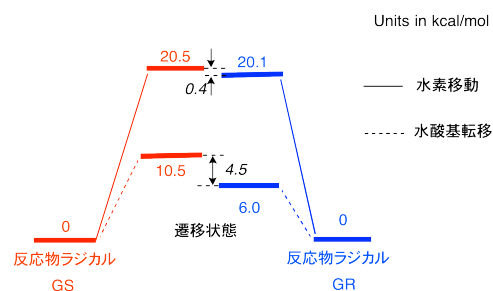


図3. 不活性化と基質結合構造の関係

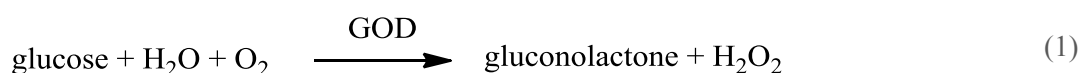
[1] Yamanishi, *et.al.* *FEBS J.* **2012**, 279, 793.

[2] Bachovchin, W. W.; Eagar, J. R. G.; Moore, K. W.; Richards, J. H. *Biochemistry* **1977**, 16, 1082.

○吉田洵也<sup>1</sup>, 平野敏行<sup>2</sup>, 佐藤文俊<sup>2</sup><sup>1</sup>東大院工, <sup>2</sup>東大生研

yosjunya@iis.u-tokyo.ac.jp

グルコースオキシダーゼ(GOD)はグルコースを特異的に酸化し、酸素分子を過酸化水素に還元する酵素である(式(1))。



還元型GODの活性中心にあるフラビンアデニンジヌクレオチド(FADH<sub>2</sub>)が電子伝達体を還元する反応を利用して、血中のグルコース濃度を測定するバイオセンサに利用されている。FADの酸化還元電位を制御する周辺アミノ酸残基を特定し改変することで、任意の電子伝達体を利用できると考えられる。本研究では、立体構造が明らかになっている酸化型GODの電子状態を明らかにし、FAD周辺アミノ酸残基の役割を明らかにすることを目的とした。

計算モデルは酸化状態GODのX線構造データ(PDBID: 3QVP<sup>[1]</sup>)を基に作成した。まず、GODの活性中心にあるFADから半径 8 Å の範囲のアミノ酸を切り出した。X線構造データで欠落していた水素を付加した。ペプチド鎖のC末端、N末端はアセチル基、Nメチル基でそれぞれ修飾した。表面の荷電アミノ酸に対して、対イオンを配置した。全ての付加した原子は分子動力学法で構造最適化を行った。作成した計算モデルを図1に示す。電子状態計算はGaussian 09を用いてwB97XD/6-31G\*で一点計算を行った。モデルに含まれる原子数は1989個、軌道数は17901であった。周辺のアミノ酸残基がFADの電子状態に与える効果を中心に、詳細を当日報告する。

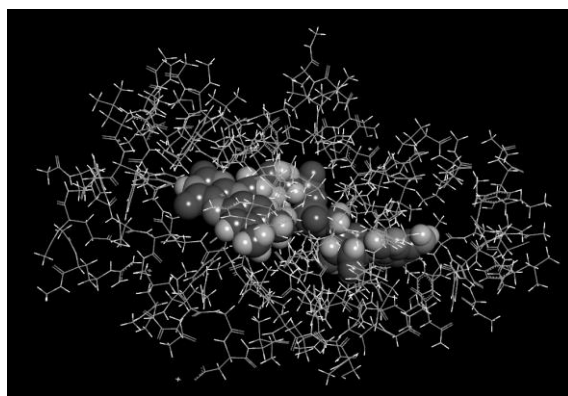


図1 作成した計算モデル。FADをCPKモデルで、周辺アミノ酸残基をstickモデルで示した。

#### 参考文献

- [1] Phaneeswara-Rao Kommoju, Zhi-wei Chen, Robert C.Bruckner, F.Scott Mathews, Marilyn Schuman Jorns, Probing Oxygen Activation Sites in Two Flavoprotein Oxidases Using Chloride as an Oxygen Surrogate, *Biochemistry*, **50**, 5521-5534, (2011).

## 励起状態の $pK_a$ を利用した酸性条件下でのホタルルシフェリン蛍光スペクトルの解析

○樋山 みやび<sup>1</sup>, 秋山 英文<sup>1</sup>, 古賀 伸明<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>名大院情報科学

miyabi@issp.u-tokyo.ac.jp

【序論】ホタルルシフェリン（以下、ルシフェリンとする）は、ホタル生物発光における基質の一つであり、かつ、その発光起源であるオキシルシフェリンの関連物質である。ホタル生物発光の理解のため、ルシフェリンの分光的性質にも興味を持たれ研究されてきた[1-9]。ルシフェリンの蛍光スペクトルは「吸収→励起状態→発光」という過程で起きており、ルシフェリンのように水溶液中での緩和が起きる場合、複数の分子種の励起状態を経由する可能性があるため、その経路はわかっていない。そこで本研究では、ルシフェリン蛍光スペクトルの経路の解析を目的とする。ルシフェリンとその共役酸・塩基の理論吸収強度および励起状態における自由エネルギーを用いた蛍光スペクトルの解析方法を提唱し、350 nm の励起光エネルギーによる pH ごとのルシフェリン蛍光スペクトルにおける発光経路を検証する。

【方法】基底状態と第一励起状態のルシフェリンとその共役酸・塩基の  $pK_a$  を得るために、密度汎関数法を用いて基底状態と励起状態それぞれの安定構造の振動解析を行った。振動解析計算から得られる酸解離反応の Gibbs 自由エネルギー変化から  $pK_a$  を見積った。さらに、 $pK_a$  の値が実験的に知られた分子において  $pK_a$  の計算値がもつ誤差を利用して、 $pK_a$  の補正を行った。基底状態の補正された  $pK_a$  から得られるモル分率と振動子強度を用いて、350 nm の励起光エネルギーによる理論吸収強度を見積もった。励起状態の相対自由エネルギーは、励起状態における  $pK_a$  から得た。理論吸収強度と励起状態の相対自由エネルギーを用いて、350 nm の励起光エネルギーによる吸収・発光経路を解析した。

【結果】励起状態におけるフェノール型アニオンのプロトン脱離に対する  $pK_a$  値は 2.0 となった。この値は Morton らにより報告されている -1.0 より大きい値になっている。Morton らは吸収エネルギーのみを考慮した Förster サイクル[10, 11]を仮定して  $pK_a$  値を見積もっているが、本方法では吸収エネルギーだけでなく、第一励起状態における緩和エネルギーも考慮している。Morton らの結果と本結果とのずれは、緩和エネルギーに起因すると言える。また、これまで 550 nm 付近の緑色の蛍光スペクトルは pH の値によらずジアニオンからの発光であると考えられていたが、本研究結果より、pH の小さいところでおきる発光は中性ルシフェリンの励起状態を経由したフェノレート型アニオンからの発光であることがわかった。また、赤色発光はジアニオンの窒素原子にプロトン付加した化学種からの発光とフェノール型アニオンからの発光であることがわかった。

- [1] Seliger, H. H. and E. W. McElroy (1960) *Arch. Biochem. Biophys.* **88**, 136.
- [2] Seliger, H. H. et al. (1961) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **47**, 1129.
- [3] Morton, R. A. et al. (1969) *Biochem.* **8**, 1598.
- [4] Jung, J. et al. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3949.
- [5] Gandelman, O. A. et al. (1993) *J. Photochem. Photobio. B: Biol.* **19**, 187.
- [6] Ando, Y. and H. Akiyama (2010) *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 117002.
- [7] Hiyama, M. et al. (2012) *Photochem. Photobio.* **88**, 889.
- [8] Hiyama, M. et al. (2012) *Photochem. Photobio.* **89**, 571.
- [9] Hiyama, M. et al. (2012) *Photochem. Photobio.* **90**, 35.
- [10] Förster V. T. (1950) *Z. Elektrochem.* **54**, 42.
- [11] Jaffè H. H. et al., (1964) *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2932.

# 2P20

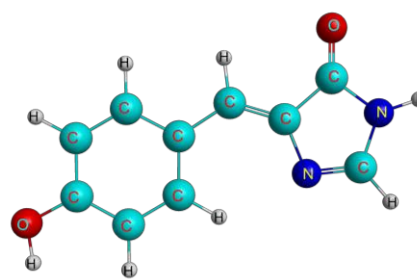
## GFP 発色団分子の水溶液における円錐交差の理解: SF-TDDFT/LRFE 法

○嶺澤 範行<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大福井セ

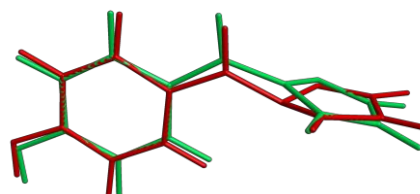
minezawa@fukui.kyoto-u.ac.jp

緑色蛍光タンパク質 (GFP) は、生化学の分野において分子マーカーとして広く用いられている。しかし、タンパク質を取り除いた発色団 (HBI) 分子の水溶液では、蛍光の量子収率が著しく減少する。これは、励起状態からの緩和過程として無輻射遷移が優位になることを示している。



GFP 発色団 (HBI)

本研究では、HBI 分子の水溶液における非断熱過程を解析する。電子状態計算として SF-TDDFT 法[1]を採用した。この方法は、過去に気相中や溶媒和クラスターの円錐交差を与えることに成功している。今回、線形応答自由エネルギー法[2, 3]による非平衡自由



HBI 分子の円錐交差  
赤: 孤立系、緑: 水溶液

エネルギーを導入した。交差領域を分岐面更新法[4]で同定し、溶液における円錐交差を求めた。得られた分子構造を右図に示す。5員環において面外角が減少し、平面となっていることがわかる。励起状態では5員環側に電子が移動し、架橋部の炭素原子は大きな面外角をもつことでエネルギー縮退を実現する。水溶液では、溶媒による安定化が優位であり、分子内の構造変化をそれほど必要としないことを示唆している。

当日は自由エネルギープロファイルや、余裕があれば非平衡溶媒和の効果も考察する。

### 参考文献

1. Y. Shao, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **118**, 4807 (2003).
2. S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 114510 (2005).
3. T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **133**, 064107 (2010).
4. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1538 (2010).

## キラル理論分子技術、キラサクの生体分子への応用

○宮原 友夫<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所

t.miyahara@qcri.or.jp

円二色性(CD)スペクトルは、一重結合の回転のような低エネルギー自由度や、水素結合・スタッキング等の弱い相互作用に鋭敏に反映する。SAC-CI法[1-3]を用いれば、CDスペクトルの持つこれらの分子情報を、全て克明に解析することができ、予言することもできる[4]。そこで、キラル分子のCDスペクトルの持つ分子情報の理論解析・予測を目的として、SAC-CI法と Gaussian 中の有用な方法論を統合したキラサクを構築している[5,6]。

CDスペクトルは、溶液中の生体分子の構造を調べるためによく使われている[7]。例えば、DNAは右巻きと左巻きで正負逆のCDスペクトルが観測されるが、DNAとRNAでも正負逆のCDスペクトルが観測される(図1, [8,9])。すなわちDNAの左巻きのCDスペクトルの特徴は、RNAの右巻きのCDと同じである。また、ロドプシンのCDスペクトルは、光異性化反応に伴って変化する(図2, [10,11])。これまでの研究でDNAの右巻きと左巻きのCDスペクトルが異なる理由を明らかにしたが[4]、本発表ではDNAとRNAで何故このような違いが起こるのかについて、ロドプシンの構造変化とCDスペクトルの関係について、キラル理論分子技術「キラサク」によって得られた結果を考察する。

DNAとRNAの4量体モデルのSAC-CI CDスペクトルは、実験CDスペクトルの特徴をよく再現している。高エネルギー(低波長)領域では、求めた励起状態の数が足りないため、必ずしも一致していないが、螺旋構造を同定している低エネルギー領域(295 nm)の符号は一致している。DNAの研究では、核酸塩基同士が強くスタックしたZ-DNA(左巻き)で負の符号が表れることを示したが[4]、RNAでも同様に強くスタックしたA-RNA(右巻き)で295 nmに負の符号が表れることを理論計算により明らかにした。当日は、これらの詳細及びロドプシンのCDスペクトルについて発表する予定である。

本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

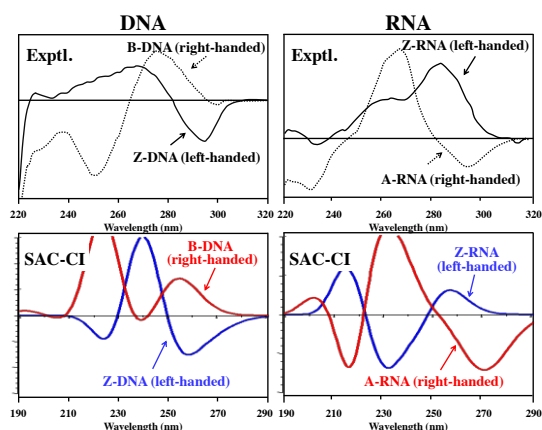


図1. DNA(左)とRNA(右)の実験(上,[8,9])とSAC-CI(下)のCDスペクトル。

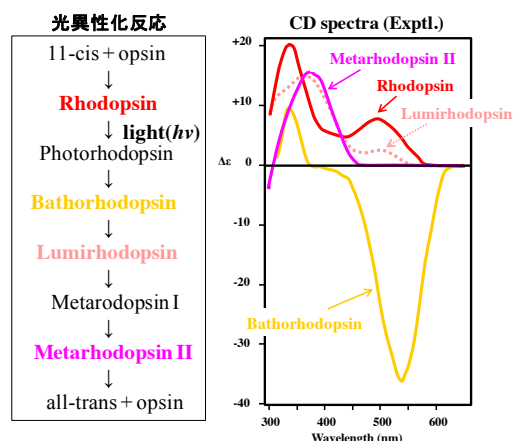


図2. Rhodopsinの光異性化反応(左)と実験CDスペクトル(右,[10,11])。

- [1] Nakatsuji, H.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2053; Nakatsuji, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 362.; **1979**, *67*, 329, 334; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1705. [2] Ehara, M.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H.; Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years, Elsevier Oxford, 2005; p1099. [3] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/saccli/> (16/12/2012). [4] Miyahara, T.; Nakatsuji, H.; Sugiyama, H.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 42. [5] Miyahara, T.; Nakatsuji, H.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 14065. [6] Miyahara, T.; Nakatsuji, H.; Wada, T.; *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, (in press). [7] Beroya, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. Circular Dichroism: Principles and Applications, 2nd ed.; Wiley-VCH, New York, (2000). [8] Xu, Y.; Ikeda, R.; Sugiyama, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13519. [9] Tashiro, R.; Sugiyama, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2094. [10] Thomas, Y. G.; Szundi, I.; Lewis, J. W.; Kliger, D. S.; *Biochemistry*, **2009**, *48*, 12283. [11] Horiuchi, S.; Tokunaga, F.; Yoshizawa, T.; *Biochimica et Biophysica Acta*, **1980**, *591*, 445.

## SAC-CI 法を用いた有機分子の

## 三重項励起状態における零磁場分裂テンソルの計算

○豊田 和男, 杉崎 研司, 佐藤 和信, 塩見 大輔, 工位 武治

阪市大院理

toyota@sci.osaka-cu.ac.jp

スピン三重項以上の系においては外部磁場が零であってもスピン副準位の分裂が観測される。これを零磁場分裂と言い、実験的にはスピンハミルトニアンのパラメーターの1つである二階のテンソル  $D$  によって記述される。我々はこれまで  $D$  テンソルについて混成 CASSCF/MRMP2 法や DFT 法による量子化学計算を報告してきた[1]。特に前者は高い精度で励起状態を含む多様な電子状態について  $D$  を計算しうる方法であるが、系の大きさに対する計算量の増加が激しく、多数の原子を含む系に適用するには限界がある。今回我々は比較的大きな閉殻分子の三重項励起状態を効率的に記述しうる理論である symmetry adapted cluster configuration interaction (SAC-CI) 法[2]を  $D$  テンソルの計算に適用することを試みたので報告する。非相対論を出発点とする摂動論では一次で電子のスピン-スピン双極子相互作用 (SS) が、二次でスピン-軌道相互作用 (SO) が  $D$  テンソルに寄与する。純有機化合物においては SO の結合は相対的に小さく、SS が  $D$  への支配的な寄与となる。Harriman によれば SS のみを考慮した  $D$  への一次の寄与 ( $D^{SS}$ ) は次式で与えられる[3]。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_n^{M_s=S} \left| \sum_{i<j}^{\text{elec.}} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^3 - 3(r_{ij})_a (r_{ij})_b}{r_{ij}^5} (2s_{iz}s_{jz} - s_{ix}s_{jx} - s_{iy}s_{jy}) \right| \Psi_n^{M_s=S} \right\rangle \quad (1)$$

ここで  $ab$  はテンソルの成分を表し、 $i$  と  $j$  は電子の添字である。本研究では波動関数を左固有ベクトル及び右固有ベクトルに置き換えることによって SAC-CI 法に対する表式を求める。そのようにして得られる  $D^{SS}$  は

$$D_{ab}^{SS} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \sum_{pqrs}^{\text{MO}} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(1)\psi_q^*(2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^3 - 3(r_{12})_a (r_{12})_b}{r_{12}^5} \psi_r(1)\psi_s(2) d1d2 \quad (2)$$

のように表現できる。ここで行列要素  $\Gamma_{pqrs}^{SS}$  は式 (1) の演算子のスピン部分を考慮した下記のような行列要素の和として計算される。

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \left\langle L \left| a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} \right. \right. \\ \left. \left. - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta} \right| \Psi^{\text{SAC-CI}} \right\rangle \quad (3)$$

ここで  $\langle L |$  は SAC-CI 波動関数に対応する左固有ベクトルである。実際の計算は式 (2) の  $\Gamma_{pqrs}^{SS}$  を基底関数 (原子軌道) の表現に逆変換して行う。計算結果については当日発表する。

## 参考文献

- [1] K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369-373.  
 [2] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *59*, 362-364.  
 [3] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, **1978**.

## ヘム錯体における酸素結合過程のポテンシャル面に関する理論的研究

○北川 裕也<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大触媒化学研究センター

kitagawa@cat.hokudai.ac.jp

【序論】ヘムは鉄イオンとポルフィリンからなる錯体であり、生体中では、蛋白質中に取り込まれ広く酵素反応の活性中心となっている。ヘモグロビンによる酸素の運搬は、中心の鉄と酸素分子との結合・解離反応を可逆的に行うことで達成されており、アロステリックな調節が行われていることが知られる。ヘム中の鉄はそのリガンドの種類、配位数によって様々な電子状態を取る。酸素結合反応は系間交差を含み、系のスピン状態が3重項状態(解離状態  $T_{1\infty}$ [デオキシヘム(5重項)+ $O_2$ (3重項)])から1重項状態(結合状態  $S_{0min}$ [オキシヘム])へと変化する点が興味深い。過去の研究から系のスピン状態とヘムの構造の変化がポテンシャル面の結合性/解離性に影響を与えることが示唆されたが[1]、より正確で詳細なメカニズムの解明が期待されている。本研究では密度汎関数法を用いてヘムの酸素結合過程のポテンシャル面を計算しその錯体構造の変化や電子状態について再検討した。

【計算方法】オキシヘムのモデル錯体として鉄ポルフィン錯体に酸素分子およびイミダゾールが配位した6配位錯体を、デオキシヘムには鉄ポルフィン-イミダゾール錯体を用いた(図1)。鉄-酸素間距離( $R$ )を反応座標にとり密度汎関数法を用いて解離状態から酸素結合状態に至るポテンシャルエネルギーを計算した。計算方法はUB3LYP/cc-pVDZを用いた。また最小エネルギー系間交差点(MECP)についても計算を行った。

【結果・考察】図1に  $S_0$ 、 $T_1$  状態のエネルギー曲線を示す。横軸に Fe-O 距離を、縦軸に酸素結合1重項状態( $S_{0min}$ )に対するエネルギーをとった。 $R=\infty$ における解離状態では3重項状態( $T_1$ )が+4.2 kcal/mol で最も安定であり、 $R=3.03\text{\AA}$  で  $T_{1min}$  となる(+1.0 kcal/mol)。  $T_1$  に沿って酸素結合過程を辿った場合、 $R=2.11\text{\AA}$  で1重項状態と交差する( $CP_{T_1}$ )(+5.0 kcal/mol)。一方、MECP を経由した場合、 $R=2.78\text{\AA}$  で  $S_0/T_1$  の交差が生じ(+3.4 kcal/mol)、反応障壁は  $T_1$  のポテンシャル面に沿った場合と比べおよそ 1.6 kcal/mol 低く、エネルギー障壁の観点ではより有利な反応経路となっている。

図2に  $S_{0min}$ 、 $CP_{T_1}$ 、MECP、 $T_{1\infty}$  における幾つの特徴的な構造パラメータを示す。ポルフィリン分子面を基準としたヘムの鉄原子の変位  $d$  はヘムのスピン状態を決める重要なパラメータである。 $T_{1\infty}$  ではイミダゾール側に  $0.34\text{\AA}$  外れ、高スピン状態が相対的に安定化される。酸素が近づくにつれ  $d$  は小さくなり、逆に  $S_0$  状態が安定化され、 $S_{0min}$  では  $d=-0.02\text{\AA}$  でほぼ面内にある。 $T_1$  状態の最小エネルギー経路に沿った  $S_0$  との交差点においても  $d=0.07$  でほぼ面内にあり、安定化された  $S_0$  との交差を生じる。一方、MECP では  $d=0.16\text{\AA}$  で鉄は面外にあるが、ポルフィリン環全体が縮み Fe-N<sub>pyrr</sub> 間の距離が短くなることで1重項状態を安定化することが特徴である。

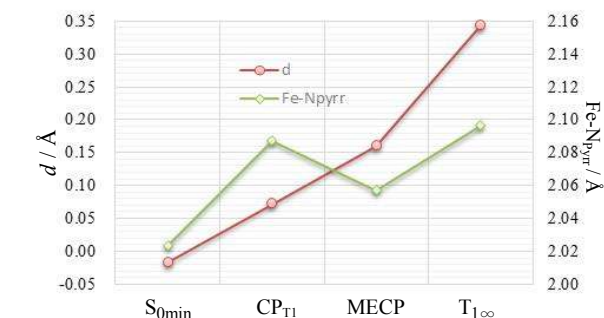
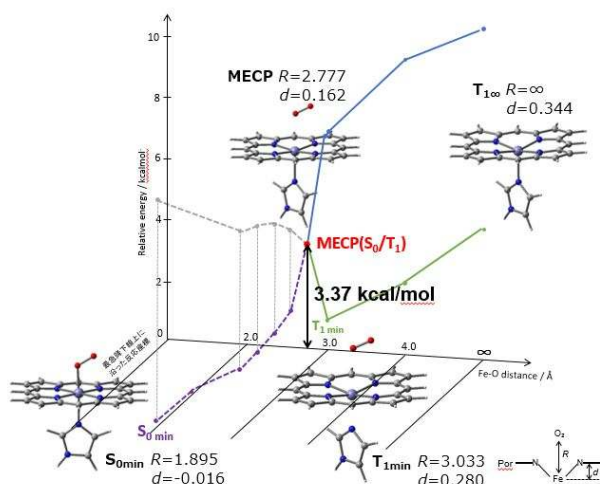


図1. MECPを経由するヘム-酸素結合過程の  $S_0$ 、 $T_1$  状態のポテンシャルエネルギー図 図2. 各構造の Fe-N<sub>pyrr</sub> 平均距離と Fe-Por 面間距離( $d$ )

参考文献: [1] H. Nakashima, J.-Y. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Comput. Chem.* **27**, 426 (2006)

## 高スピン Fe(IV)オキソポルフィリン錯体によるオレフィンのエポキシ化反応

○宇梶 かすみ<sup>1,2</sup>、阿部 穰里<sup>1,2</sup>、波田 雅彦<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 首都大学東京大学院 理工学研究科、<sup>2</sup>JST-CREST

ukaji-kasumi@ed.tmu.ac.jp

【緒言】 鉄(IV)オキソポルフィリン $\pi$ カチオンラジカル錯体によるオレフィンのエポキシ化反応では、反応過程において全系の電子状態が4重項から6重項へと変化することが報告されている<sup>1)</sup>。過去の理論研究では、主としてDFT計算が適用されてきたが、高スピン系であるゆえに方法的に問題がある。そこで本研究では、高精度な多配置電子相関理論CASSCF/CASPT2を用い、図1に示す錯体を触媒としたエポキシ化反応過程におけるスピncrossオーバー現象を解析することを目的とする。

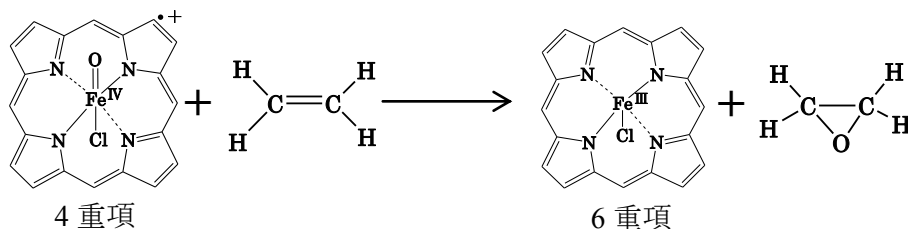


図1 鉄(IV)オキソポルフィリン錯体によるエポキシ化反応

【鉄ポルフィリン錯体の電子配置】 図2abにそれぞれ実験的に示唆される鉄ポルフィリン錯体の電子配置を示す。Reactantの電子配置はFe(IV)であり、ポルフィリン $\pi$ 軌道のスピncrossオーバー現象が3d(Fe)軌道のスピncrossオーバーと強磁性的に結合している。一方、Productの電子配置はFe(III)に還元され、ポルフィリン $\pi$ 軌道は閉殻状態になると示唆されている。

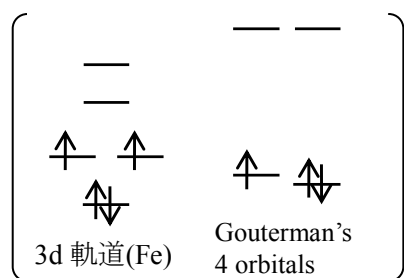


図2a Reactantの電子配置

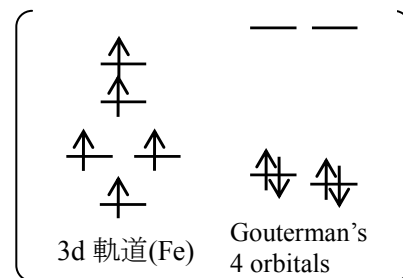


図2b Productの電子配置

【計算方法】 まず、計算対象分子(図1)の分子構造をDFT法(LC-BLYP)で最適化した。その後、図2に示した軌道を活性空間として、Reactantでは7電子9軌道CASSCF(7,9)/CASPT2、Productでは9電子9軌道CASSCF(9,9)/CASPT2の計算を順次実施した。基底関数は、全ての計算においてcc-pVTZ(Fe,N,Cl,O)、cc-pVDZ(C,H)を用いた。

【結果】 CASSCF/CASPT2計算では、Reactantは4重項、Productは6重項が基底状態として得られ、実験の示唆と一致した。Reactantの基底状態である4重項の電子配置は、既存のDFT計算とは異なる電子配置となった。また、Reactantの4重項と6重項のエネルギー差は約0.65kcal/molと僅かであった。また、SAC-CI法による同等の計算も実施した。SAC-CI計算の結果でも図2abを再現することを確認した。詳細については、当日発表する。

## 【参考文献】

1) A.Takahashi, D.Yamaki, K.Ikemura, T.Kurahashi, T.Ogura, M.Hada, H.Fujii, *Inorg. Chem.* **51**,7296-7305 (2012)



## Co(II)錯体の電子状態と分子間相互作用:

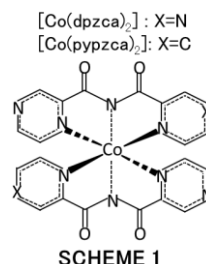
## スピנקロスオーバー現象の制御因子

○中垣雅之 青野信治 榊茂好

京大福井謙一研究センター

nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】Co(II)と2つのピラジン環をもつイミド配位子との錯体[Co(dpzca)]<sub>2</sub> (SCHEME 1)は、高温領域で4重項、低温領域で2重項をとり、スピנקロスオーバー現象を示す<sup>1</sup>。一方、ピラジン環の1つをピリジン環に置き換えた類似体[Co(pypzca)]<sub>2</sub>は、低温においても高スピン状態のみをとる<sup>2</sup>。このような僅かな配位子の差によるスピנקロスオーバー現象の違いは興味深く、その起源の解明には金属錯体の電子状態と分子間相互作用の双方を正しく評価する詳細な理論研究が不可欠である。本研究では、2つの金属錯体の比較を行い、スピנקロスオーバーの支配因子の解明を試みた。



【計算方法】[Co(dpzca)]<sub>2</sub>及び[Co(pypzca)]<sub>2</sub>錯体について、各スピン状態についてPBE0汎関数を用いた密度汎関数法による構造最適化を行い、複数の計算法によりスピン状態間のエネルギー差を求めた。また、配位子及びその一部をモデル化した二量体の計算、及び、分子性結晶のためのQM/MM法を用いて分子間相互作用を評価した。

【結果及び考察】4重項及び2重項状態について最適化した構造は、それぞれ298K及び90Kにおける結晶構造と6つのCo-N結合長が0.02Åの誤差範囲内で一致した。[Co(dpzca)]<sub>2</sub>の最適化構造を用いて計算した2重項と4重項のエネルギー差を表1に示す。M06Lを除く全ての計算で、孤立系では4重項状態が安定である。そのエネルギー差はMP4法で17.1kcal/molとかなり大きい。結晶構造を用いた計算では、低温(90K)構造では2重項状態が4重項状態よりも安定であるが、そのエネルギーは高温(298K)構造の4重項状態よりも高い。このことから、2重項状態の安定化は主に結晶中の分子間相互作用に起因していると考えられる。また[Co(pypzca)]<sub>2</sub>錯体の計算結果も[Co(dpzca)]<sub>2</sub>錯体に類似しており孤立分子において両者の違いは見られなかった。

結晶構造(298K)を用いたピラジン二量体の相互作用エネルギーを表2に示す。2分子が平行の場合及び垂直の場合、双方共に約3kcal/molの安定化が見られた。また、(Hdpzca)二量体によって求めたCo側の相互作用エネルギーは5.7kcal/mol(B3LYP-D3)である。低温の結晶構造ではこれらの相互作用エネルギーはそれぞれ1.6, 1.4, 5.8kcal/molであり、僅かに減少したものの2つの結晶構造で大きな違いは見られなかった。[Co(pypzca)]<sub>2</sub>では、水平方向の相互作用は[Co(dpzca)]<sub>2</sub>とほぼ同様であったが、ピリジン環が垂直方向に配位する位置で大きな反発(-7.9kcal/mol)が見られた。この反発が結晶の構造変化を阻害している可能性が考えられる。

CASSCF法を用いたより詳細な電子状態の考察及びQM/MM法の結果に関しては当日報告する。

表1. 最適化構造におけるスピン状態間のエネルギー差(kcal/mol)

method	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	PBE0	B3LYP	B3LYP-D3	M06	M06L
ΔE(2et-4et)	49.1	16.6	26.7	17.1	7.1	2.4	0.7	7.1	-1.8

表2. 結晶構造(298K)を用いたピラジン二量体の相互作用エネルギー(kcal/mol)

method	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	PBE0	B3LYP	B3LYP-D3	M06	M06L
ΔE(//)	-2.6	6.1	3.0	3.0	-0.4	0.8	3.3	2.2	2.8
ΔE(⊥)	-0.1	3.8	2.8	2.7	-1.7	0.0	2.6	1.9	2.1

[1] M. G. Cowan, J. Olguín, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2892–2894[2] M. G. Cowan and S. Brooker, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1465–1474

## 炭素繊維-エポキシ樹脂接着に関する分子論的研究

瀬本 貴之, 辻 雄太, 田中 宏昌, 吉澤 一成

九大先導研

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

### < 緒言 >

炭素繊維複合材料は軽量かつ高強度の高性能材料であり、金属に代替する材料として航空産業や自動車産業をはじめとする多くの工業分野で用いられている。その強度は炭素繊維と母材であるエポキシ樹脂等の高分子との接着性に強く依存する。炭素繊維の接着性に関する多くの実験的研究が行われており、酸化的表面処理により表面に生じたヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、エステル基などの酸素原子を含む官能基が接着性を高めることが明らかとなっている[1,2]。しかしながら、それぞれの官能基が母材の高分子とどのように相互作用するのかは解明されていない。炭素繊維表面での接着機構や、酸化処理によって表面に生じた官能基の影響を理論的に解明することは、接着性を高めるための表面処理の技術に非常に有用な知見を与えると考えられる。本研究では炭素繊維とエポキシ樹脂との接着相互作用を量子化学計算に基づいて分子論的に解析する。

### < 計算方法 >

計算を実行するにあたり、炭素繊維表面をグラファイトの(110)面 (アームチェア末端) でモデル化した。この表面をヒドロキシル基及びカルボキシル基で修飾した表面モデルをそれぞれ構築した。更に、表面に吸着した水分子の影響も考慮した。これらのグラファイト表面とエポキシ樹脂からなる接着モデルの構造を量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した。計算には GGA-PBE 法を用い、系には周期境界条件を適応した。最適化構造をもとに、界面の引張シミュレーション[3-6]を行うことで、炭素繊維・エポキシ樹脂間にはたらく接着力を理論的に評価した。

### < 結果及び考察 >

接着モデルの最適化構造から炭素繊維表面のヒドロキシル基やカルボキシル基がエポキシ樹脂のヒドロキシル基と水素結合を形成して安定化することが明らかとなった。接着界面の結合エネルギーはヒドロキシル化された表面では 13.8 kcal/mol、カルボキシル化されたものでは 19.1 kcal/mol であった。両者の差は水素結合の数によるもので、より構造的自由度の高いカルボキシル基の方がより多くの水素結合を形成できるためだと考えられる。エポキシ樹脂分子モデルを最適構造の位置から炭素表面に対して垂直方向に引き離していき、変位  $\Delta r$  に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットをポテンシャル曲線に近似し、その微分から接着力-距離曲線を得た。最大接着力はヒドロキシル化、カルボキシル化された表面についてそれぞれ 0.52 nN、0.70 nN であり、カルボキシル化された表面の方が強い接着力を示す。得られた結果は過去の研究とよく一致し、この系の接着は水素結合に支配されているといえる[5]。

### < 参考文献 >

- [1] Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. *Carbon* **1996**, *34*, 983.
- [2] Park, S.-J.; Kim, B.-J. *Mater. Sci. Eng. A*, **2005**, *408*, 269.
- [3] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集, **68**, 72 (2011).
- [4] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [5] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, **48** 144, (2012).
- [6] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Bull. Chem. Soc.* **2012**, *85*, 672.
- [7] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Tanaka, T.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24830.

## 電子状態計算に基づく分子類似性解析とその応用 (3)

## - Bioisostere に関するクラスター解析 -

○岩根 陵, 杉本 学

熊本大院自然科学

135d8311@st.kumamoto-u.ac.jp

【緒言】 新薬や機能性分子の開発において、注目する機能を発現する分子の代替物（類似分子）を探索することは極めて重要である。これまで、特に創薬分野において、構造的な類似性に基づいた物質探索が行われ、分子設計に応用されてきたが、構造類似性が分子機能の類似性に一致するとの根拠は必ずしも明確ではない。物質の構造、物性、反応性の支配因子が分子の電子状態や振動状態であることを考えると、これらの量子状態の性質に基づく類似性が分子類似性を決定しているものと考えられる。この観点から、現在我々は電子状態計算によって得られる量子化学的類似性を評価する方法を開発し、その応用可能性と方法の改善を行っている。本研究では、創薬化学で知られている bioisostere（生物学的同等性を有する官能基）に注目し、量子化学的類似性によって類似の生体機能を示す物質群を正しく分類できるか否かについて検討した。

【計算方法】 本研究では catechol 系、ester 系、thiourea 系の bioisostere として知られる計 21 個の分子について検討した。一例として catechol 系の bioisostere を図 1 に示す。これらの分子に対して DFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)法による構造最適化と振動解析を行い、TDDFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)法を用いて励起状態計算を行った。得られた UV/vis スペクトル、励起エネルギースペクトル（電子状態密度）、軌道エネルギースペクトル（軌道の状態密度）、HOMO および LUMO のエネルギー準位、HOMO-LUMO ギャップ、を記述子として電子的類似度 ( $S_e$ ) を評価した。同様に IR スペクトル、Raman スペクトル、振動の状態密度に基づく振動類似度 ( $S_v$ ) も評価し、両者の平均をとった量子化学的類似度 ( $S_{qc}$ ) にも注目した。これらのパラメータに基づく分布の解析には、ウォード法によるクラスター解析法を用いた。

【結果と考察】 catechol 1 を参照物質とし、他の 20 個の分子との  $S_{qc}$  を求めた。得られた  $S_{qc}$  によって 20 種類の分子の分類を試みたところ、catechol 1 に対する catechol 3-6 の  $S_{qc}$  には ester 1-11 や thiourea 1-4 の値と顕著な差が見られなかった。従って、 $S_{qc}$  では catechol 1 の bioisostere を分類することはできなかった。次に  $S_e$  と  $S_v$  の 2 次元空間でのサンプル点の分布を調べたところ、図 2 のようになった。図 2 によれば、3 つの系の分子が比較的近傍にかたまって分布する傾向が見られるが、クラスター解析の結果では明瞭な分類はできなかった。従って、現在検討している分子単独の量子化学的類似性は bioisostere の分類には不十分であると考えられる。その一つの原因は、生体系での分子間相互作用に関する指標が考慮されていないことにあると考えられる。現在それに関連した記述子に注目した解析を検討しており、その詳細については発表当日に議論する。

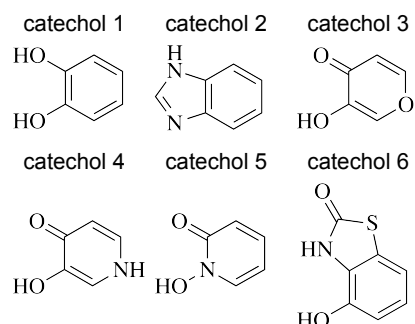


図 1. catechol 系の bioisostere

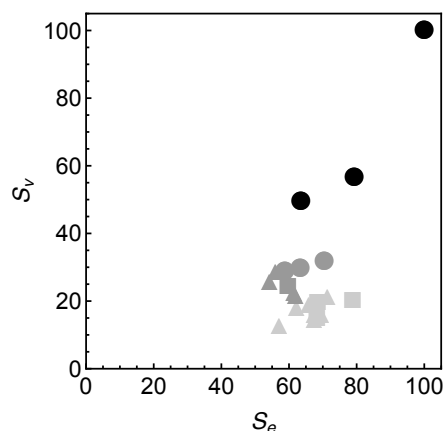


図 2. catechol 1 に対する電子的類似度 ( $S_e$ ) と振動類似度 ( $S_v$ ) に基づく bioisostere の分布。●、▲、■はそれぞれ catechol 系、ester 系、thiourea 系の bioisostere を示す。

## 電子状態データマイニングによる物性解析 (1)

## -基本アルゴリズム開発と簡単な応用-

○黒木 孝行, 杉本 学

熊本大院自然科学

144d8313@st.kumamoto-u.ac.jp

**【緒言】** 現在、化学のほとんどの分野において、電子状態計算を活用した研究が活発に行われている。これまでの適用事例を見ると、多くの場合、分子構造論や物性理論あるいは化学反応理論で現れるパラメータを定量的に評価する手法として、電子状態計算が用いられている。一方、最近の報告例では、その信頼性がかなり高まったことから、実験を代替する模擬実験（「電子状態シミュレーション」）のような位置づけで用いられることも多い。これらの研究を通じて様々な分子科学的現象の発現メカニズムや支配因子が解明されてきたことを考えると、電子状態計算に含まれる数値情報から化学現象に関する理論的概念や規則性、法則を発見できる可能性があると思われる。この観点から、我々は電子状態計算の結果（データ）から価値ある情報を発見（マイニング）する手法（電子状態データマイニング手法）の開発を目指した研究を行っている。本講演では、実験結果と良い相関がある電子状態記述子を見いだす方法を開発し、実際の物性値の解析に応用したので報告する。

**【解析手法】** 電子状態計算を行って分子の軌道エネルギー、励起エネルギー、双極子モーメント、イオン化エネルギー、電子親和力などの電子的因子を求め、これらと実験値の相関を記述する関数を自動的に発見するプログラムを作成した。この相関は、実験値を前述の計算値の何れか一つに対してフィッティングすることにより探索した。用いた関数は、一次関数から六次関数までの多項式と、正規分布、指数分布、レイリー分布、シグモイド関数、Box Lucas モデル、冪乗則である。分子の電子状態計算は、B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数(DFT)法によって行った。励起状態は同じ汎関数を用いた時間依存DFT法で計算した。基底関数に、6-31G\*\*を用いた。

**【結果と考察】** エチレンやベンゼン等の不飽和炭化水素のスピン-重項励起状態とイオン化エネルギー (IE) に関する解析を行った。ここでは、イオン化エネルギーの計算について述べる。実験による IE と最も良い相関がある電子的因子は電子状態計算による IE ( $IE_{\text{calcd.}}$ ) であり、両者の相関は一次関数でよく表現できることを自動的に見いだすことができた。 $IE_{\text{calcd.}}$  とフロンティア軌道近傍の軌道エネルギーの相関を調べたところ、HOMO の軌道エネルギー ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) と良好な相関があり、その関数形が一次関数である際に相関が最も良好であることが見いだされた (図 1(a))。これは、DFT 計算においても Koopmans の定理のような関係が見られるという従来の知見と一致する。励起状態の解析については、当日の発表で議論する。

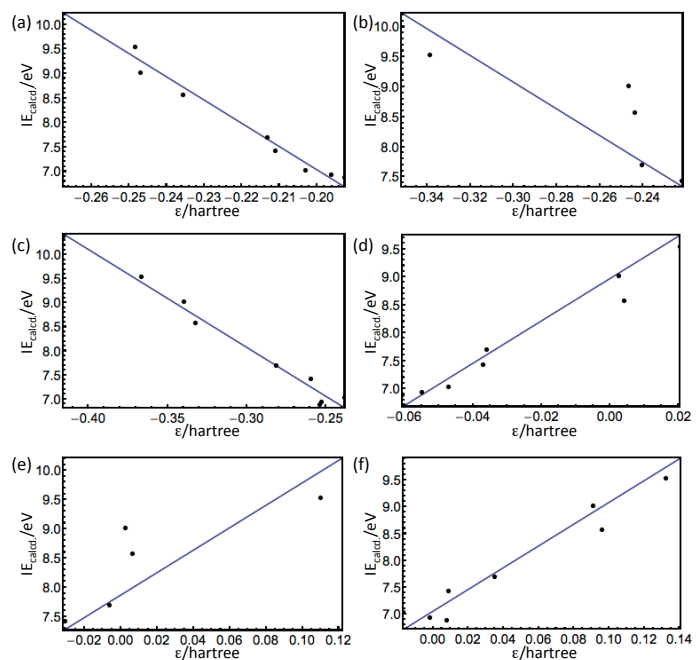


図 1 不飽和炭化水素の(a)  $\epsilon_{\text{HOMO}}$ 、(b)  $\epsilon_{\text{HOMO}-1}$ 、(c)  $\epsilon_{\text{HOMO}-2}$ 、(d)  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ 、(e)  $\epsilon_{\text{LUMO}+1}$ 、(f)  $\epsilon_{\text{LUMO}+2}$  とイオン化エネルギー (IE) の相関

## 量子モンテカルロ法を用いた多原子分子の分光定数に関する理論的解析

○藤岡 蔵<sup>1</sup>、北 幸海<sup>1</sup>、立川 仁典<sup>1</sup><sup>1</sup> 横浜市大院生命ナノ

n135221c@yokohama-cu.ac.jp

**【序論】** 第一原理計算における分子の構造解析及び振動解析は、赤外・ラマン分光法により得られた振動スペクトルを帰属する際に必要不可欠な解析手法であり、分子構造を決定する重要な役割を担っている。しかしながら、一般的に良く用いられる基準振動解析では、振動ポテンシャルに調和近似を用いるため、ポテンシャルの非調和性や振動モード間のカップリングを無視してしまう。特に、水素結合系に対しては、そのような問題から振動数を誤って評価してしまう問題が知られている<sup>[1-3]</sup>。このような問題を解決するために、当研究室ではこれまでに、量子モンテカルロ (QMC) 法の一つである Reptation Monte Carlo (RMC) 法<sup>[4]</sup> に、Multi-Product (MP) 展開法<sup>[5]</sup> を組み合わせた、新しい量子モンテカルロ法 (RMC+MP 法) の開発を行ってきた<sup>[6]</sup>。

本研究では、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングを精密に考慮した高精度振動状態解析を実現することを目的に、RMC+MP 法による振動状態解析の精度検証を行った。具体的には、H<sub>2</sub>O 分子とその同位体である D<sub>2</sub>O、HOD 分子の振動状態へ RMC+MP 法を適用し、分光定数の代表例である基本振動数、回転定数の計算、及び存在確率密度の解析を行った。

**【計算の詳細】** 基準振動座標と多次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、分子軌道計算プログラム Gaussian09 を用いて、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルで算出した。配置空間中の grid 点の数は 9,261 (= 21<sup>3</sup>) 点である。

QMC 計算におけるハミルトニアンには振動と回転の寄与を考慮した Watson ハミルトニアン<sup>[7]</sup> を用いた。試行波動関数には平均場近似を用い、各振動モードをそれぞれ 8 個の基底関数で展開し、試行波動関数内に含まれる変分パラメータは線形最適化法<sup>[8]</sup> により最適化した。

RMC+MP 計算では、全虚時間長  $\beta = 3.0 \times 10^{-3}$  [1/K] の虚時間発展シミュレーションを行った。このとき、虚時間プロパゲータには 12 次の Multi-Product 展開を用いた。また虚時間 Path の生成数は 2 本とし、各々 1,000,000 ステップのサンプリングを行った。

**【結果と考察】** Table 1 に、RMC+MP 計算による H<sub>2</sub>O 分子の基本振動数と対応する実験値<sup>[9]</sup> を示す。表中の「HA」は基準振動解析、「VCI」は Yagi らが開発した Dircet VCI 法による計算値であり、最下段は各手法による実験値からの平均絶対誤差 (MAD) である。

HA による基本振動数は実験値を大きく過大評価しており、その MAD は約 138cm<sup>-1</sup> と大きな値になった。一方、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングをより精密に取り込める RMC+MP 法を適用すること

Table 1: H<sub>2</sub>O の基本振動数 [cm<sup>-1</sup>]

振動モード	HA	RMC+MP	VCI[1]	Expt.[9]
HOH 変角	1641	1591(1)	1576	1594.59
OH 対称伸縮	3838	3662(2)	3647	3657.05
OH 逆対称伸縮	3942	3753(1)	3760	3755.97
MAD	138	3(1)	11	—

ことで、基本振動数は大きく改善し、MAD は約 3cm<sup>-1</sup> となった。また VCI による MAD の結果との比較から、RMC+MP 法は基本振動数の実験値をより定量的に再現することが分かった。さらに、D<sub>2</sub>O、HOD 分子に関しても、RMC+MP 法による MAD はそれぞれ約 2cm<sup>-1</sup>、約 7cm<sup>-1</sup> となり、同位体分子に対しても実験値をより定量的に再現することが分かった。詳しい基本振動数の結果、回転定数の結果については、ポスター発表にて報告する。

[1] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000). [2] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 034111 (2007). [3] A. B. McCoy, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 064317 (2005). [4] S. Baroni, *et al.*, *NIC Series*, **10**, 75 (2000). [5] S. A. Chin, *et al.*, arXiv:08009.0914v2 (2009). [6] Y. Kita, *et al.*, In preparation. [7] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968). [8] U. Toulouse, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007). [9] D. F. Smith, Jr., *et al.*, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 474 (1972).

ガウス基底を用いた多配置核波束動力学法のトンネルダイナミクスへの適用

○荒井 雄太, 山崎 達人, 菅野 学, 河野 裕彦

東北大院理

b4sd5002@s.tohoku.ac.jp

【序】トンネル効果による分子内・分子間プロトン移動反応などの分子の量子ダイナミクスを理論的に追跡するには時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE) を解いて波動関数の時間発展を追う必要がある。しかし、実際の分子系は多自由度であり TDSE を厳密に解ける問題は限りがあり、適当な近似を用いる必要がある。例として近年、ガウス基底を用いた多配置波動関数理論が提唱されている。その1つに、波動関数を時間依存1粒子軌道の Hartree 積の線形結合で表す多配置時間依存 Hartree (MCTDH) 法[1]から派生したガウス基底 MCTDH (G-MCTDH)[2]法がある。G-MCTDH 法は MCTDH 法の1粒子軌道をガウス基底で置き換えた手法であり、波動関数の時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になるため多自由度系の On-the-fly 動力学計算に適している。ポテンシャル関数を局所調和近似することでポテンシャル積分を効率的に計算できるが、非調和性が高い領域では適切に評価できない。また、ガウス基底は非直交であるため、波束の中心座標、運動量などの運動方程式の解が不安定になる問題も生じる。一方で、ガウス基底を用いた新たな手法として Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG) 法[3]も提唱されている。この手法は波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開して、その形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。BEL MCG 法はガウス基底の時間発展が不要であるため G-MCTDH 法と比べて運動方程式の解が安定であるが、波動関数の再展開に要する計算量が膨大になる。そこで本研究ではこれらの手法を改良してモデル系に適用してプロトンのトンネル効果を適切に記述できるかを検証した。

【手法】G-MCTDH 法におけるポテンシャル積分の新しい計算法として Gauss-Hermite (GH) 求積法 (ガウス関数に対応する重みと数点のポテンシャルエネルギー値を用いて積分を近似) を採用して従来の局所調和近似と比較した。BEL MCG 法における波動関数の再展開を効率化させるために、再展開を行う際のガウス基底の中心座標の決め方とその頻度について改良を行った。

【結果】モデル系は Fig.1 に示す1次元2重井戸型ポテンシャルを採用した。初期時刻で左側の井戸にガウス基底を配置して時間発展を追った。G-MCTDH 法は局所調和近似を用いると固有状態のエネルギー差  $\Delta E = 2.209 \text{ cm}^{-1}$  に対応する Hamiltonian 行列の非対角項の時間平均値  $2H_{12} = 5.340 \text{ cm}^{-1}$  が正確な値から大きく外れたためトンネル効果を記述できなかったが、GH 求積法を用いると行列要素  $2H_{12} = 2.367 \text{ cm}^{-1}$  が正確な値になり、波束の周期的な運動を適切に記述できた。本研究で改良した BEL MCG 法は従来法と比べ少ない数のガウス基底でトンネル効果を記述できた。トンネリング周期は  $17.5 \text{ ps}$  となり固有関数の重ね合わせから得られた値  $15.1 \text{ ps}$  と概ね一致した。より詳細な結果とその解析は当日報告する。

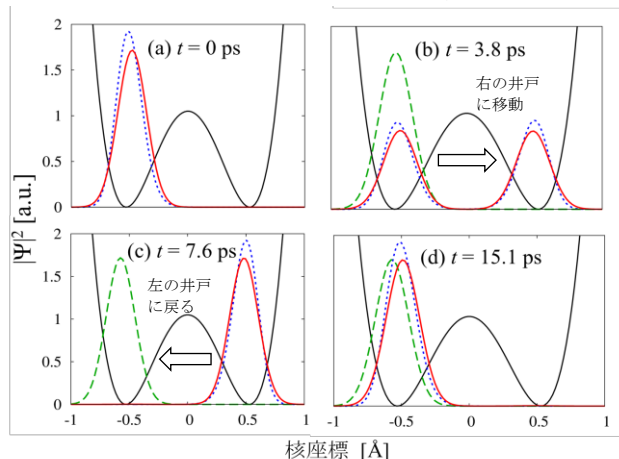


Fig.1 各時刻における波束のスナップショット  
 (赤 実線) G-MCTDH 法 [GH 求積法]  
 (緑 破線) G-MCTDH 法 [局所調和近似]  
 (青 点線) 基底状態と第一励起状態の重ね合わせ

[1] H. -D Meyer et al., *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990); [2] I. Burghardt et al. *J. Chem. Phys.* **111**, 2927 (1999)  
 [3] W. Koch et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013)

ab initio 虚時間離散化経路積分インスタントン法を用いたアンモニア  
同位体の傘反転ゼロ点振動におけるトンネル分裂の定量的再現

○河津 励<sup>1,2</sup>, 三浦 伸一<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東大院総文, <sup>2</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>3</sup>金沢大理工

kawatsu@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

エネルギー的に縮退した2つの状態間に相互作用があるとき、それらの状態の結合/反結合により作られる固有状態間のエネルギー差は相互作用の二倍の値を持つ。これはトンネル分裂と呼ばれる量子効果で、様々な物理現象の中で観測されている。トンネル分裂の中で最も古くから研究されているものの一つに、アンモニア傘反転振動スペクトルの分裂がある。この振動モードでは、アンモニア分子の三つの H-N-H 角が同時に広がったり閉じたりする。一方、アンモニア分子では、すべての H-N-H 角が 180 度反転した状態は同じ分子構造であるため、それら二つの状態における振動モードはそれぞれ縮退している。これらの2つの状態を直接つなぐ方向の振動である傘反転振動モードは水素原子のトンネル移動の寄与により相互作用を持ち、この振動モードのスペクトルはトンネル分裂して観測される(Fig.1)。

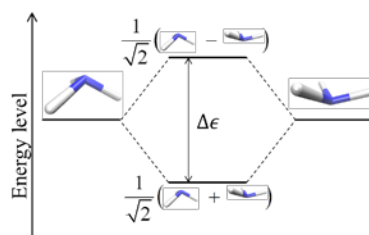


Fig.1. アンモニア傘反転振動スペクトルの模式図。Δεはトンネル分

このスペクトル分裂は水素原子のトンネルによるものであるため、計算するには原子核の量子効果を扱える方法が必要である。そのような理論の代表的なものには経路積分法があり、その半古典近似法の一つに経路積分インスタントン法がある

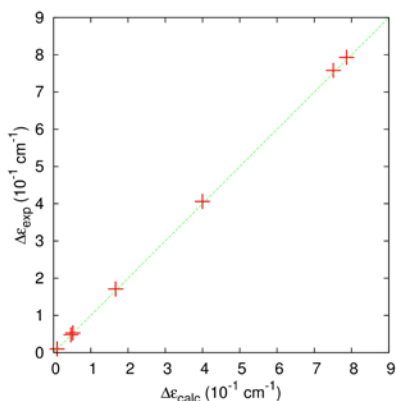


Fig.2. アンモニア傘反転振動トンネル分裂 Δε の 7 種類の同位体についての計算値と実験値の比較。

[1, 2]。一方、経路積分法の実装の一つに虚時間軸を離散化して積分すべき経路を、形式上同形のポリマーとして扱う方法があり、インスタントン法とも組み合わせて用いられている[3, 4]。トンネル分裂は、これらの方法の中でゼロ温度極限を用いて表現されるが、我々は以前の研究で、虚時間離散化経路積分インスタントン法によるトンネル分裂計算におけるゼロ温度極限を解析的に得ることで計算コストをほぼ保ったまま計算精度を向上させることを可能にしている[5]。また、その方法を発展させ、原子間ポテンシャルを on the fly の ab initio 計算によって行う方法を開発し、我々のプログラムに実装している[6]。本発表では、我々の方法を用いた計算において、原子間ポテンシャルを計算するときに基底関数などを適切に選ぶことで、アンモニア傘反転におけるゼロ点振動のトンネル分裂の実験値を、NH<sub>3</sub>, ND<sub>3</sub>, NT<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>15</sup>ND<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>D, NHD<sub>2</sub> の 7 種類の同位体分子のすべてについて定量的に再現できたことを報告する(Fig.2)。

NHD<sub>2</sub> の 7 種類の同位体分子のすべてについて定量的に再現できたことを報告する(Fig.2)。

- [1] H. Nakamura, G. Mil'nikov. *Quantum Mechanical Tunneling in Chemical Physics*. Boca Raton: CRC Press; 2014.
- [2] S. Coleman. *Aspects of Symmetry*. New York, Melbourne: Cambridge University Press; 1985.
- [3] J. O. Richardson, S. C. Althorpe. *J Chem Phys*. **2011**; *134*, 054109.
- [4] T. Kawatsu, S. Miura. *J Phys Conf Ser*. **2013**; *454*, 012030.
- [5] T. Kawatsu, S. Miura. Submitted for publication.
- [6] T. Kawatsu, S. Miura. in preparation.

## 準量子的波束による初期値表示プロパゲータ

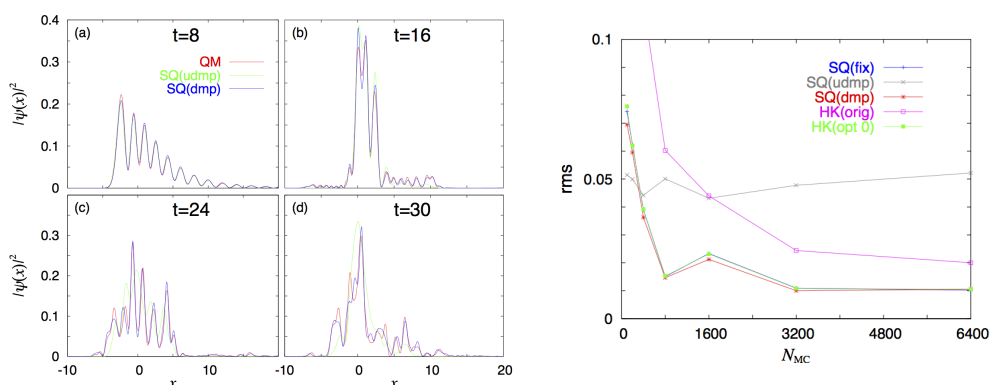
○安藤 耕司

京大院理

ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

我々は近年、準量子的波束動力学法を開発し、水中の水素結合組み替えダイナミクスの解析に適用してきた[1]。また、原子価結合法と組み合わせることで多電子系に拡張し、局在波束によって化学結合のポテンシャル面を精度よく記述できることを示した[2]。これらにおいては、球形または楕円球型のガウス波束を用いて量子拡がりや記述した。この近似は、凝縮系におけるデコヒーレンスのために、平衡状態における諸性質や、拡散などのインコヒーレント過程の記述には適切であった。本研究では、状況に応じて精度を向上させるために、準量子的波束と適合するような初期値表示プロパゲータを考察し、数値的に検討した[3]。

プロパゲータの初期値表示は、主に半古典論の枠内で長年研究されてきた[4]。(「半古典的」とは、位相を表す作用積分が古典軌道に依るという意味である。)これに対し、我々はコヒーレント状態経路積分から自然に現れる準量子的な作用積分を用いる。一次元 Morse ポテンシャルにおける数値評価の結果、準量子的初期値表示法は次の二条件下で参照量子計算を精度良く再現することが分った。(1) 波束幅の初期値を準量子的拡張ポテンシャル上で最適化すること、(2) 時間発展において波束幅を凍結または幅の振動運動を抑制すること。現在、二重井戸型ポテンシャル、多次元系などについて数値的な検証を継続している。



[左] 準量子的初期値表示プロパゲータによる一次元 Morse ポテンシャル上の波動関数時間発展。波束幅の運動を抑制した場合 (dmp) としない場合 (udmp) を量子計算(QM) と比較。

[右] 量子計算からの平均二乗誤差(rms)の初期波束モンテカルロサンプリング数への依存性。

[1] J. Ono, KA, *J. Chem. Phys.* **137**, 174503 (2012). J. Ono, K. Hyeon-Deuk, KA, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 356 (2013).

[2] KA, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009).

[3] KA, *Chem. Phys. Lett.* **591**, 179 (2014). See also, S. Koda, K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **83**, 032117 (2011).

[4] For example, K. G. Kay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 255 (2005).



## トロポロン分子内励起プロトン移動によるトンネル分裂の AIMD-WKB 計算

○佐藤 彩<sup>1</sup>, 原渕 祐<sup>2</sup>, 大谷優介<sup>3</sup>, 武次徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> 物材機構

st\_aya@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】生体分子反応など化学の重要な過程に見られる励起プロトン移動では、核の量子性に由来するトンネル効果を見逃すことができない。一般にトンネル過程にはプロトン移動以外の自由度も関与するため、トンネル効果を理論計算に基づき議論するには多自由度性を考慮した理論が必要となる。当研究室では、全自由度を考慮したシミュレーションが可能な *ab initio* 分子動力学(AIMD)法に Makri-Miller の半古典トンネルモデルを実装した AIMD-WKB プログラムを開発し、マロンアルデヒドの電子基底状態におけるトンネル分裂の計算へと適用して、同位体効果を含め実験値と定量的な一致が得られたことを報告した[1]。本研究ではこの手法を電子励起状態へと拡張し、トロポロン ( $C_7H_6O_2$ ) の電子励起状態におけるプロトン移動に伴うトンネル分裂の計算へと適用する。図 1 に示すように、トロポロンの分子内プロトン移動では CCO 変角振動と OH 伸縮振動が重要な役割を果たす。これらの知見を元に多自由度座標空間におけるトンネル経路の決め方や古典的転回点の決め方を検討し、本手法の性能や限界を議論する。

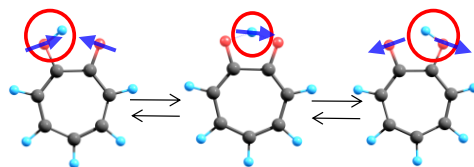


図 1. トロポロンの分子内プロトン移動

【計算と結果】トロポロンの電子励起状態における分子内プロトン移動に対し、TDDFT 法、CASPT2 法を適用して平衡構造及び遷移状態構造を求め、DFT 計算において高精度計算を再現する汎関数と基底関数を検討した。その結果、反応障壁について CASPT2 計算の結果を良く再現する TDDFT(LC-BOP)/6-31+G\*を採用することとした。固有反応座標(IRC)を一次元のトンネル経路と仮定し、WKB 近似に基づきトンネル分裂値を計算すると、 $1.3 \text{ cm}^{-1}$  という結果が得られ、実験値 ( $18.9 \text{ cm}^{-1}$  [2]) を大きく過小評価した。この過小評価は、重原子間を軽原子が移動する反応に特徴的に見られる反応経路の湾曲に起因しており、本過程において多次元効果が重要である事を示唆するものである。

次に、同じ TDDFT(LC-BOP)/6-31+G\*レベルで AIMD-WKB 法を適用し、トロポロンの分子内励起プロトン移動によるトンネル分裂値の計算を行った。AIMD 計算の初期条件としては、トンネルに直接関与する 4 つの自由度 (3 つの CCO 変角モードと OH 伸縮振動モード) に零点振動エネルギーを与え、それ以外の自由度には、bath mode として古典的エネルギー  $kT$  を与えた。各振動モードの振動の位相は乱数で決め、温度  $T=0 \text{ K}$ ,  $10 \text{ K}$ ,  $50 \text{ K}$  についてそれぞれ古典軌道 210 本から統計を取り、トンネル分裂値を算出した。トンネル振幅の作用積分の計算では、始点となる古典的転回点は  $3N$  次元の原子の変位ベクトルとトンネル方向の単位ベクトルとの内積の時間微分が正から負に変わる点と定義した。トンネル経路については、IRC における CCO の結合角と OH 距離の変化の特徴を反映するように定義した。

AIMD-WKB 計算の結果、トンネル分裂値は  $0 \text{ K}$  では  $18.6 \text{ cm}^{-1}$ 、 $10 \text{ K}$  では  $17.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $50 \text{ K}$  では  $29.3 \text{ cm}^{-1}$  となり、実験値と同じオーダーの結果が得られたが bath mode のエネルギーを上げると過大評価する傾向がみられた。計算の詳細については当日報告する。

## 【参考文献】

[1] Y. Ootani and T. Taketsugu, *J. Comp. Chem.*, **33**, 60 (2012).[2] H. Sekiya, Y. Nagashima, T. Tsuji, Y. Nishimura, A. Mori, and H. Takeshita, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10311 (1991).

## シングレットフィッション初期過程における分子振動が及ぼす

## 二量体励起状態への効果

○伊藤 聡一, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

シングレットフィッション(singlet fission, 以下 SF)は、光励起により生成した一重項励起子(S)が、二つの三重項励起子(T+T)へと分裂する過程であり、これを利用して有機太陽電池の光電変換効率を高められる可能性が示唆されている[1]。この過程では、二つの三重項が結合し、全体で一重項となっている中間状態(D)を経るため、スピン許容な遷移であり非常に高速に起きる(~sub-ps – ps スケール)。開殻因子に基づく SF 分子の設計指針も提案されているが[2]、その詳細な動的機構については未解明の部分が多く、理論と実験の両面においてさらなる研究が必要とされている状況にある。

SF は非常に高速な過程であるため、原子核と電子の両者が関連し合った複雑なダイナミクスを示す可能性がある[3,4]。そこで本研究では、SF の初期過程に関わっていると考えられる分子二量体の S 状態と D 状態について、分子振動が果たす役割について、量子化学計算を用いて検討した。SF を起こす分子の代表例であるテトラセン、ペンタセンの二量体をモデルとして選択した。簡単のため、各分子が 5Å の距離を置いて完全に向き合った stack 構造を仮定し(Fig. 1)、種々の  $A_g$  対称分子振動モードに沿った励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。分子の振動モードは spin-flip TDDFT 法 (BHLYP 汎関数, 6-311G\*基底関数) を用いて、また、励起状態のエネルギーは CASSCF 法(cc-pVDZ 基底関数)により算出した。その結果、安定構造での各 S 状態、D 状態のエネルギー  $E(S)$ 、 $E(D)$  は、テトラセンでは  $E(D) - E(S) = +0.31\text{eV}$ 、ペンタセンでは  $E(D) - E(S) = -0.15\text{eV}$  を与えた。いずれの分子においても、 $A_g$  対称振動モードに沿った構造変化がこれら二状態のエネルギー差を小さくし、状態間のエネルギー交差を引き起こすことを見出した。その一例を Fig. 2 に示す。時間依存摂動論によると、状態間の遷移が高い確率で起きる要因の一つは、そのエネルギー差が小さいことである。つまり、分子振動のような高速な(~20-100 fs)構造変化が S-D 間のエネルギー差を減少させ、これが高速な SF 過程に寄与していると推測される。詳細は当日報告する。

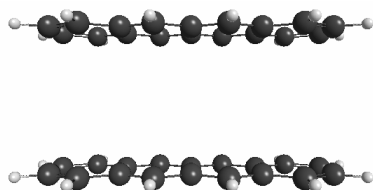


Figure 1 テトラセン二量体の stack 構造 (分子間距離 5Å)。

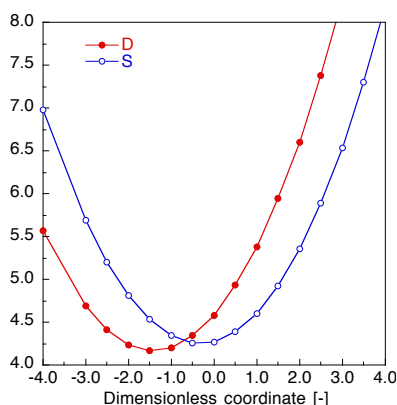


Figure 2 テトラセン二量体における  $1455\text{cm}^{-1}$  の C-C 伸縮振動モードに対するポテンシャルエネルギー曲線。

## 参考文献

- [1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] Minami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145; Minami, T.; Ito, S. et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2133. [3] Zimmerman, R. M.; Musgrave, C. B.; Head-Gordon, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1339. [4] Tayabjee, M. J. Y.; Clady, R. G. C. R.; Schmidt, T. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14797.

## 非一様電場による分子振動励起

○岩佐豪

慶大理工

iwasa@a8.keio.jp

**[はじめに]** 物質近傍に局在する近接場光を利用したナノ光学では双極子近似を超えた理論が必要となる局面が出てくる。例えば基板表面に局在するエバネッセント場を利用した全反射減衰法では原子の四極子応答が報告されており、金属短針表面のプラズモン電場を利用した局所分光では局在電場の強度勾配に由来する双極子禁制励起も考慮する必要がある。局所的な振動分光は例えば分子膜の局所構造や単分子構造を評価する手法として非常に有用であるが、その解析には局在光の非一様電場と分子振動の相互作用を適切に理解するための新たな理論手法の開発が必要である。本研究では物質表面近傍に局在する非一様な電場と分子振動の相互作用の定式化、電子状態計算に基づいて振動スペクトルを計算する数値計算手法、およびその適用結果を報告する。

**[理論]** 多重極ハミルトニアンに基づくと、非一様電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  と重心が  $\mathbf{R}$  にある分子の  $k$  番目の基準振動  $Q_k$  の相互作用項は (1) 式のようにかける。他方、従来の双極子近似を用いると (2) になる。

$$V_{\text{int}}^k = Q_k \int (\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}) / \partial Q_k) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

$$V_{\text{int}}^k = Q_k (\partial \boldsymbol{\mu} / \partial Q_k) \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

分極  $\mathbf{P}$  の定義式を代入し、有効電場  $\mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}))$ 、および分子の電子密度と中性原子の集まりに対する電子密度との差電子密度  $\delta\rho = \rho - \rho^{\text{atom}}$  を用いると、 $\rho^{\text{atom}}$  と原子核の寄与が打ち消し合うため (1) 式の積分は最終的に次のようにかける。

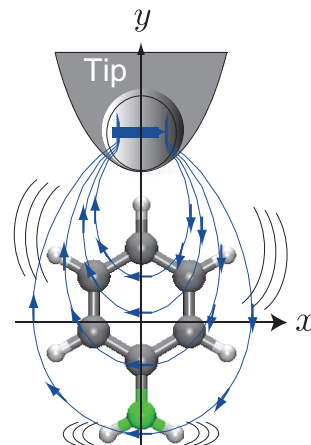
$$\begin{aligned} A &\equiv - \int (\delta\rho(\mathbf{r}) + \rho^{\text{atom}}(\mathbf{r}))(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{R}_{\alpha}) \\ &= - \int \delta\rho(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3)$$

この積分項、および基準座標と原子座標の微小変位  $b_i$  の間の変換行列  $c_{k,i}$  を用いると非一様電場に励起される分子振動の振動子強度は次のようにかける。

$$I_k \propto \left| \frac{\partial A}{\partial Q_k} \right|^2 = \left| \sum_i c_{k,i} \frac{\partial A}{\partial b_i} \right|^2 \quad (4)$$

**[計算]** 分子の差電子密度、分子振動の基準座標および振動数は SIESTA 3.1 を用いて、単位セル  $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ 、Mesh Cutoff は 80 Ry、PBE/DZP の精度で計算した。A は各原子座標を 0.04 a.u. 変位した構造で求めた後に数値微分した。有効電場の計算は  $\mathbf{R}$  から  $\mathbf{r}$  の間を 50 分割し、また計算量を減らすために電子密度が 0 以外のところでのみ行った。

**[結果]** 右図に示すモデル設定でアニリン分子を双極子放射場で励起すると、例えば  $328 \text{ cm}^{-1}$  に見られるアミノ基内の N-H 伸縮振動のピーク強度が著しく小さくなることがわかった。これはアミノ基が放射源から離れているため、他のベンゼン環の振動モードに比べて弱く励起されるためと考えられる。当日は他の振動モードや異なる分子配向のモデルにおける計算結果とその解析結果を併せて報告する。



# 2P36

## 光格子中の KCs 分子を用いるスケーラブルな量子計算に向けた マイクロ波パルスの設計

○新井 健太, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

K.Arai@s.tohoku.ac.jp

【序】光格子中の冷却 KCs 分子は、 $10^4$  個程度の量子ビットを有する大規模な量子コンピュータの実現に期待されている[1]。このモデルでは 1 次元に配列された各量子ビット(qubit)を区別するために不均一な静電場を印加する。そのため分子の固有状態は単純な回転状態ではなく球面調和関数の重ね合わせであるペンデュラー状態で表される[2]。そこにマイクロ波パルスを照射し各量子ビットを周波数選択的に操作する。目的の演算を高精度で実現するパルスの設計法として、最適制御法が有効である。しかし、一般にビットが増加するに従い基底の数が指数関数的に増大するため、最適制御法のスケーラブルな適用は困難である[3]。

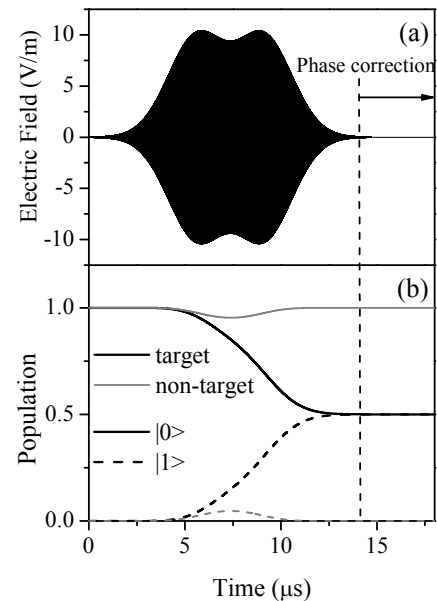
そこで、本研究ではパルスの設計手順を二分割することで、最適制御法のスケーラブルな適用を考える。まず、最適制御法を用いて標的のビットとその近傍のビットのみを考慮して分布の制御を効果的に行う。このとき、パルスの中心周波数から大きく離れるビットの遷移はほとんど誘起されないため、エラーへの寄与は小さい。次に、自由時間発展によって全ての基底を目的の位相に揃えることで演算を完了させる。これによって、最適制御法の計算コストは全ビット数に拠らずに、高精度に演算を行うパルスを設計することができる。

【理論】剛体回転子でモデル化した冷却 KCs 分子を考え、 $M=0$  のペンデュラー状態を基底として用いる( $|0\rangle, |1\rangle$ )。本研究では最適制御法に基づく以下の手順で演算パルスを数値設計する。目的の演算子を  $W$ 、演算パルス  $\varepsilon(t)$  の下での時間発展演算子を  $U(\varepsilon(t))$  とし、(1)式を用いて演算パルスの精度を評価する。

$$F[\varepsilon(t)] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} |W|n\rangle - U(\varepsilon(t))|n\rangle|^2 \quad (|n\rangle \text{ は量子ビットの基底}) \quad (1)$$

最適制御法は変分法を用い、 $F$  の最小化条件から演算パルスの設計方程式を導く。それをシュレーディンガー方程式と連立して解き、最適な演算パルスを求める[4]。

【結果】はじめに 1 ビット系に対してアダマール変換を実行するパルスを設計した。このパルスを 2 ビット系に照射して一方のビットを選択的にアダマール変換させたところ、(1)式で評価したエラーは  $1.12 \times 10^{-2}$  となった。次に、この 2 ビット系に対して最適制御法を用いてパルスを設計した。最適パルスのエラーは  $1.20 \times 10^{-3}$  であり、同等の演算時間、電場強度においてエラーを 10 分の 1 程度に抑えることができた。図(a)に得られた整形パルス、図(b)にそのパルスの元での分布の時間変化を示す。また、図中の破線以降は自由時間発展によって位相を制御している。パルス照射直後のエラーは 0.9998 であったので、自由時間発展によって効果的に位相が制御できていることが確認できた。このパルスのスケーラブルな適用可能性に関しては当日発表する。



### 【参考文献】

- [1] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002).
- [2] Qi Wei *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 124107 (2011).
- [3] P. Palao and R. Kosloff *Phys. Rev. A* **68**, 062308 (2003).
- [4] Y. Ohtsuki, *New J. Phys.* **12**, 045002 (2010).

図：ビット選択的なアダマール変換  
(a)最適パルス  
(b)各量子ビットの分布の時間変化

# 2P37

パルスエネルギー固定の最適化シミュレーションの開発：  
フェムト秒パルスと1サイクルTHzパルスによるCO配向制御への応用

○吉田 将隆, 中島 薫, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

b3sm5068@s.tohoku.ac.jp

【序】分子を特定の空間固定系に対して配向できれば、配向平均を伴わない分子座標系での実験が可能となる。分子の配向制御には空間的に非対称な相互作用が必要である。THzパルスは、双極子相互作用を介した共鳴遷移の誘起によって分子の配向度合いを高めることができる[1]。しかしTHzパルス単独で分子を十分に配向させるには、ある程度の強度を持つ整形THzパルスが必要であり、このようなパルスを実験的に得るのは、現時点では非常に困難である。この強度問題を回避するため、共鳴遷移を誘起するTHzパルスと非共鳴なフェムト秒パルスとを組み合わせる制御の可能性が着目されている[2,3]。しかし性質の異なる双極子、分極相互作用が同時に関与するため、効果的に配向度合いを高める方法は良く知られていない。本研究では、パルスエネルギーを一定に保つ最適制御シミュレーション法を開発し、これを用いてCO分子を例に高い配向度合いを実現するためのTHzパルスと800nmパルスを数値設計する。

【理論】剛体回転子でモデル化したCO分子に、直線偏光したTHzパルス $E(t)$ とフェムト秒パルス $\epsilon(t)$ を照射する ( $|J=0\rangle$ と $|J=1\rangle$ の間の遷移振動数の逆数として定義される回転周期は $T_{rot}=8.68$  ps)。分子軸とレーザーパルスの偏光方向のなす角を $\theta$ とすると、配向度合いは $\cos\theta$ の期待値で評価される。配向度合いを最大にする最適なレーザーパルスは、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。この最適制御シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。結果が収束するまで最適パルスが一定強度になるよう調整しながら、繰り返し計算を行う。手法の詳細は当日、発表する。

【結果】2周期を目的時刻とした場合、最適な波形を図(a)に示す。なお系の温度を5K、THzパルスの最大強度を $|E(t)|_{max}=100$  MV/m、レーザーパルスのフルエンスを $4$  J/cm<sup>2</sup>とした。最適パルスは高い配向度合い0.49を実現する(図(b))。分布の時間発展および強度スペクトルから、THzパルスは回転量子数が偶数・奇数である状態間の重ね合わせ状態を作る(図(c))。一方、フェムト秒パルスは回転ラマン過程を通して $\Delta J=\pm 2$ の状態への遷移を誘起する。異なる計算条件下での最適パルスも用いて、最適な制御機構について議論する。

【参考文献】

[1] Z.-Y. Zhao et al., J. Chem. Phys. 139, 044305 (2013).

[2] K. Kitano et al., Phys. Rev. A 84, 053408 (2011)

[3] C.-C. Shu et al., Phys. Rev. A 87, 013408 (2013)

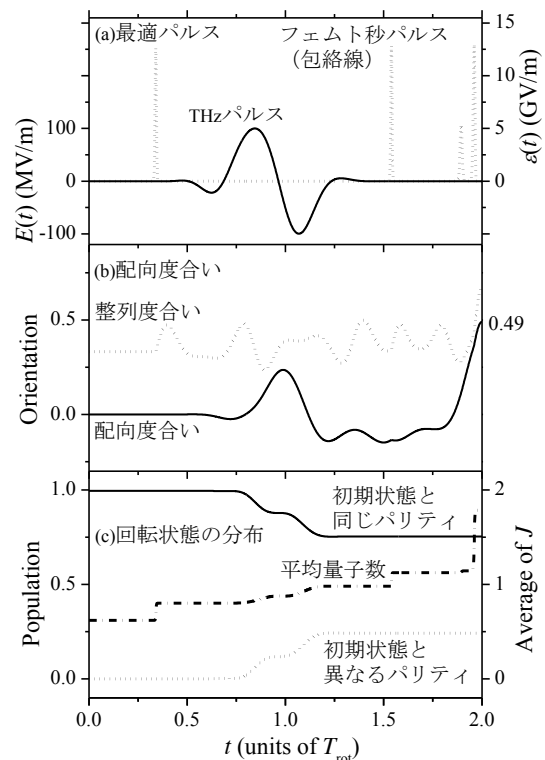


図: 最適制御シミュレーションの結果

# 2P38

## 最適な量子デコヒーレンス抑制法の純粋度を用いた図形的解釈

○安食 徹、新井 健太、大槻 幸義、河野 裕彦

東北大院理

toru\_a\_7385@yahoo.co.jp

【序】 環境体との相互作用により量子系のコヒーレンスが失われる過程はデコヒーレンスと呼ばれる。量子コンピュータなどの量子技術を実現するためには、デコヒーレンスの抑制が不可欠である。近年、パルス列照射を利用する動的デカップリング法が注目され、照射タイミング・強度などが議論されている[1]。そこで本研究では、光化学反応に対して開発されてきた量子制御法を用い、デコヒーレンス抑制を系統的に解析することを目指す。単一量子ビットの例を通して、制御理論に基づき最適なパルスを設計するとともに、パルス制御下のダイナミクスを解析する方法を提案する。

【理論】 環境体と相互作用する単一量子ビット（以下、系と呼ぶ）のダイナミクスは、 $2 \times 2$ の密度行列 $\rho(t)$ で記述される。系のハミルトニアンを $H_0$ 、パルス電場との双極子相互作用を $-\mu E(t)$ とし、運動方程式は次式で与えられると仮定する。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu E(t), \rho(t)] - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \rho(t') \quad (1)$$

ここでは、デコヒーレンスを表す演算子 $\Gamma$ として、指数型の記憶を持った位相緩和を仮定する。本研究では「デコヒーレンス抑制の問題」を「コヒーレンスを最大に保つ問題」として定式化する。指標として、密度行列の非対角要素（相互作用表示）の積分値、 $J = \int_0^\infty dt f(t) \text{Re}\{e^{-i\omega_{10}t} \rho_{01}(t)\}$ を考える。 $\omega_{10}$ は2準位のエネルギー差、 $f(t)$ はコヒーレンスの保持時間を指定する正值関数である。(1)式の拘束条件下で $J$ に変分法を適用し、最適パルスの設計方程式を導く。数値解法には単調収束が保証された繰り返し計算アルゴリズム[2]を用いる。

【結果】 今回はパラメータを無次元量とし、初期条件を2つの準位の1:1の重ね合わせ状態とした。 $\Gamma$ に含まれる緩和パラメータとして、 $t \sim 2.9$ で非対角要素の絶対値 $|\rho_{01}(t)|$ が半値になる値を用いた。本研究ではコヒーレンスの保持を評価する物理量として、純粋度 $\text{Tr}(\rho^2)$ を導入する。純粋度が基底状態の分布 $\rho_{00}$ とコヒーレンスの大きさ $|\rho_{01}|^2$ で表されることに着目し、本研究では図1のように純粋度を $\rho_{00}$ と $|\rho_{01}|^2$ を変数とする等高線で表し、 $\Delta t = 0.5$ 間隔で行列要素をプロットして時間発展を表現した。なお、今回の計算例では、純粋状態で値1、デコヒーレンス後に値は0.5に減少する。図1から、パルス制御しない場合は $t \sim 4$ までに急激に純粋度が低下するが、パルス制御した場合は初めに分布遷移を誘起することで純粋度の減少を抑制し、 $t \sim 10$ まで長時間コヒーレンスを保つことがわかる。

### 【参考文献】

[1] M. J. Biercuk *et al.*, *Nature* **458**, 996-1000 (2009)

[2] Y. Ohtsuki *et al.*, *Phys. Rev. A* **75**, 033407 (2007)

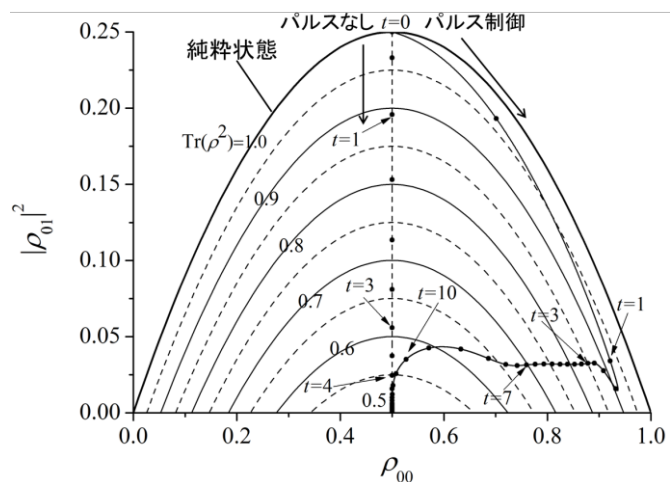


図1. 純粋度の等高線図