2P01

青色光受容体LOVドメインの光サイクル反応に関する QM/MM 研究

○中川 節子[1], Oliver Weingart[2], Christel Marian[2]
[1]金城学院大学, [2] Heinrich Heine Univ.
naka@kinjo-u.ac.jp

［序論］LOV(Light, Oxygen and Voltage)ドメインは植物から細菌において利用されている青色光受容体であり、発色団として酸化型のフラビンモノヌクレオチド(FMN) 1 分子を含む。光照射により励起したFMNは、一部は蛍光を発し基底状態に戻るが、残りは項間交差(ISC)により三重項に移る。その後、近接しているシステイン側鎖と共有結合を形成する。この時、システインのチオール基の水素はイソアロキサジン環のN(5)上に移動して、ラジカルペアが生じると推定されている。ラジカルペアは、再度ISC を経て基底状態に落ち、付加物を形成する。この時の構造変化がシグナルとして伝達される。本研究では、LOV ドメインをQM/MM 法で扱い、戻り反応を含む光サイクル反応を詳細に解析した。

［方法］コアLOVの初期モデルは、YtvA タンパク質のＸ線結晶構造(PDB 2PR5)をもとに構築した。結晶水を含むアミノ酸102残基とFMNを 35Åの水の球内に配置した。QM領域は図１に示すように、ルミフラビンとそれに近接するCys62側鎖を含む。QM/MM 計算には、ChemShellを用いた。MM部分にはCHARMM/TIP3Pの力場を用いた。構造最適化はTDDFT/B3LYPで行った。最適化構造の１点計算には、DFT/MRCIを用いた。すべての計算において基底関数はTZVPを用いた。使用したパッケージはTURBOMOLE である。S_0、S_1、T_1、T_1 rad (T_1ラジカルペア)、S_0 add（S_0付加物）の最適化構造をそれぞれ求めた。チオール基の水素がイソアロキサジン環のN(5)上に移動する時の明暗の二つの遷移状態(T_1 ts, S_0 ts)は、遷移状態探索で決定した。

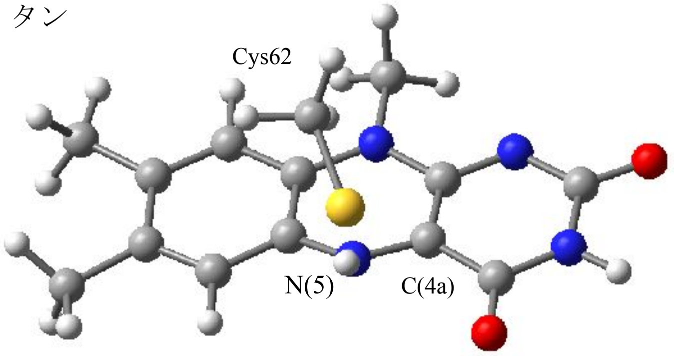


図１　T_1ラジカルペア最適化構造で示すQM領域

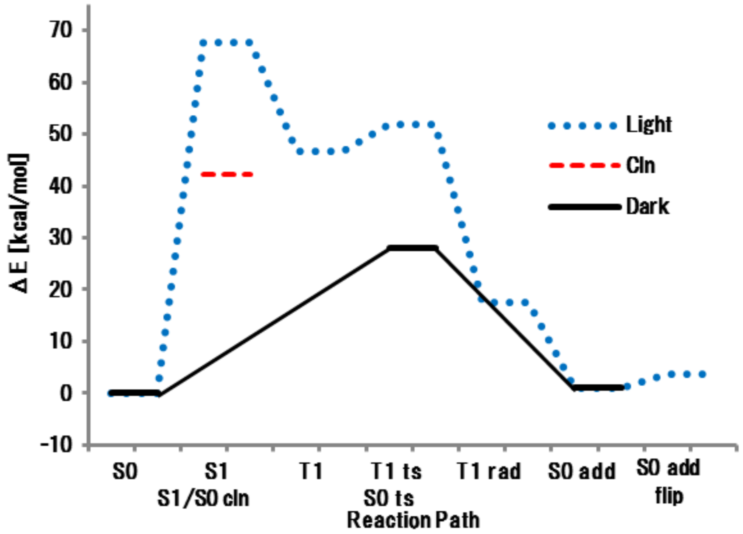


図２　光サイクル反応のQM/MMエネルギープロフィール

［結果と考察］図２には、光励起後の各状態の相対的なエネルギーを示した。S_1に励起後、ISCを経てより低いT_1に移る可能性はあると考えられる。チオール基の水素の移動には5 kcal/molの障壁があるが、その後35 kcal/mol安定化しラジカルペアが得られている. S-C(4a)結合を形成する付加物は、更に16 kcal/mol安定化する。この径路とは別に、S_1励起状態においてチオール基の水素がN(5)に移動した、S_1／S_0円錐型交差(Cln)が見つかった。暗状態の戻り反応のエネルギー障壁は27 kcal/molであった。現在、この反応プロフィールと実験値との対応を検討している。

2P02

ＧＲＲＭを用いたアミノ酸の配座異性体と遷移状態の効率的自動探索

原山麻奈美 [1]、○岸本直樹 [2]、大野公一 [2,3]

[1] 東北大理、[2] 東北大院理、[3] 量子化学探索研究所

kishimoto@m.tohoku.ac.jp

【序】アミノ酸から構成されるタンパク質の構造は、水素結合やジスルフィド結合などのアミノ酸分子内及び分子間の相互作用によって形作られ、それらの構造によって特有の機能を発現する。タンパク質を構成するアミノ酸の構造や異性化のエネルギープロファイルを高精度に得ることは、タンパク質の受容体と薬との相互作用や、フォールディングや変性によるタンパク質の構造変化等の研究に重要となる。アミノ酸のように、分子内に回転可能な基が複数存在する分子の場合には、回転角を一つ一つ指定して最適化することで配座異性体の構造が決定されており、官能基が増えると大変な手間を要するという問題が存在した。化学反応経路自動探索(Global Reaction Route Mapping: GRRM)法[1]を用いることにより、分子内の基の角度を指定することなく、複数の異性体が安定に存在する分子の配座異性体及び配座異性体間の異性化経路を自動的に探索することが可能となる。しかし、従来の GRRM をそのまま配座異性体探索に適用すると、共有結合が組み変わった構造異性体の探索も可能であるために、計算コストが大きくなるという問題が生じる。本研究では、GRRM 11 プログラム[2]を用いて、共有結合を維持した構造や反応経路を効率的に探索する Fixed-Bond 法[3]を適用することにより、上記 2 点の問題を解消し、セリン及びトレオニンの配座異性体及び異性化経路を探索した。

【方法】セリン及びトレオニンの安定構造を初期構造とし、GRRM 11 プログラムによる探索の際に「初期構造の結合の長さの 1.2 倍を超えた構造が出現してもその周囲はそれ以上探索を続けない」という条件を設定した。GRRM 計算には MP2/6-31G を用い、再構造最適化を MP2/aug-cc-pVDZ で行った。また、自由エネルギー計算には、同様に、MP2/aug-cc-pVDZ を用いた。

【結果と考察】セリン及びトレオニンの GRRM (Fixed-Bond 法) による配座異性体探索により、超音速分子線のマイクロ波分光による実験[4,5]において観測された構造は、全て自動的に探索することが出来た。図 1 に、実験[5]で観測されたセリンの配座異性体の割合と、温度 100 K、 298 K ならびに 400 K での自由エネルギーの計算から平衡状態を仮定して得た割合を比較して示した。温度によって割合が大きく変化する配座異性体は、分子振動によるエントロピーの変化が大きい。低温では実験による割合を再現することは出来なかったが、高温（400K）では実験結果にかなり近い結果を得ることが出来た。実験では、レーザーアブレーションによる高温の状態から分子線を用いた断熱膨張で急激に冷却しており、高温の自由エネルギー計算に近い結果になったと考えられる。

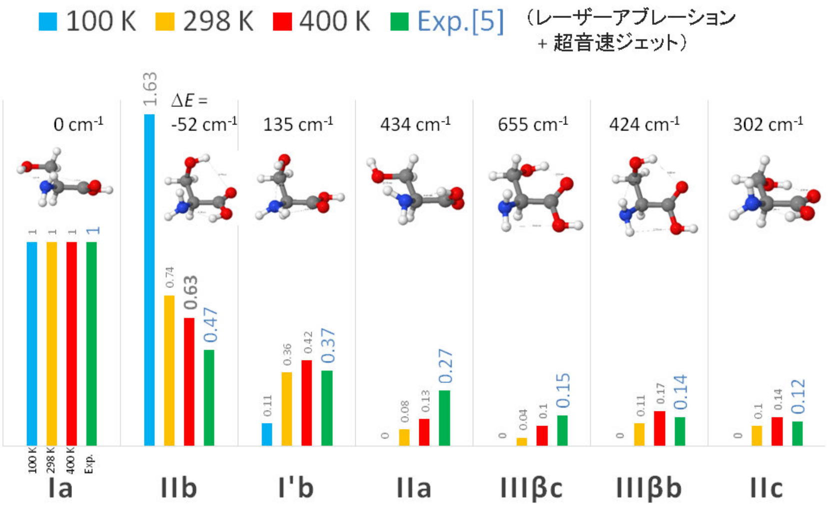


図１. GRRM(Fixed-bond 法)で探索したセリンの配座異性体のエネルギーならびに、３つの温度での自由エネルギー計算から算出した異性体の割合と実験[5]との比較。

References

[1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004)など.

[2] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.

[3] 大野公一, 第 17 回理論化学討論会, 2L01 (2014).

[4] J. L. Alonso, *et al.*, *Chem. Phys.* **11**, 617 (2009).

[5] S. Blanco, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 20183 (2007).

2P03

フラグメント分子軌道計算に基づく固体表面とペプチドの相互作用解析

加藤　幸一郎[1]，福澤　薫[2,3]，○望月　祐志[3,4]

[1]みずほ情報総研，[2]日大松戸歯，[3]東大生産研，[4]立教大理

fullmoon@rikkyo.ac.jp

【序】　フラグメント分子軌道(FMO)法は、フラグメント間相互作用エネルギーなど解析に有用な指標が得られるため、これまではタンパク質とリガンドの複合系などを対象に創薬や生物物理のバイオ系の分野で使われてきた[1,2]。しかし、最近では非バイオ系あるいはナノバイオ系の応用も試みられつつある。こうした中、私たちは独自の FMO 計算プログラム ABINIT-MP[2]に実装された 4 体までフラグメント展開を進めた FMO4 計算[3]によって、人造ペプチドと固体表面との相互作用解析を行っている。ここでは、2 例を紹介させていただく。

【シリカ-RKLPDA】　最初の例は、シリカ(およびチタニア)に特異的に吸着する RKLPDA (=Arg1-Lys2-Leu3-Pro4-Asp5-Ala6)の解析である[4]。シリカ側は $Si_{257}O_{618}H_{208}$ のクラスターモデルで、古典力場計算に基づいてペプチドと水和水を合わせた。この複合系に対して FMO4-MP2/6-31G 法を適用し、相互作用エネルギーや電荷移動量などを評価した。図１の左側、ペプチド側の安定化エネルギーを赤色で表示しており、荷電した Arg や Asp の寄与が大きいことが分かる。一方、図１右のシリカ側はペプチドの近接領域が安定化しているので様子が見てとれる。なお、ペプチドからシリカへの電荷移動は 0.13e 程と見積もられた(HF レベル)。

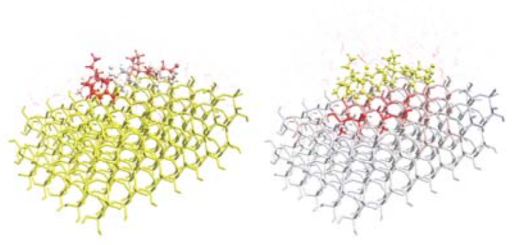


図１：RKLPDA とシリカの相互作用

【ヒドロキシアパタイト-ESQES】　ヒドロキシアパタイト(HA)は歯や骨を形成する主成分であり、生体由来分子との相互作用は長年関心が持たれてきたが、電子状態レベルでの解析はほとんど行われてこなかった。私たちは今回[5]、4x4x2 の超格子(総原子数は 1408 個)の結晶に対して親和性の高い ESQES(=Glu1-Ser2-Gln3-Glu4-Ser5)を水和条件下で吸着させ、古典分子動力学計算によって 30 個のサンプル構造を調製し、FMO4-MP2/6-31G*計算を行った(電子密度も MP2 レベル)。解析の結果、図２に示すように Ser5 がヒドロキシアパタイト表面への固着に効いていることが分かった(主にリン酸からの電荷移動)。他方で、Ser2 は二次的な役割に過ぎず､表面との位置関係によって働きに差があることも示された。また、Glu1 と Glu4 は静電的な安定化を与えることが明らかになった。

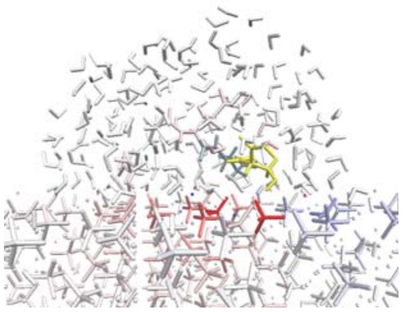


図２：Ser5 と HA との相互作用

【今後の展望】　「京」やポスト「京」のような超並列の計算資源を利用すれば、多数の構造サンプルを同時並行的に効率よく処理出来る。また、コラーゲンのような大型タンパク質も容易に扱える。

【謝辞】　本研究は、HPCI-戦略分野 4 ならびに立教大 SFR からの支援を受けて実施した。

【文献】　[1] D. G. Fedorov, T. Nagata, K. Kitaura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 7562.　[2] S. Tanaka, Y. Mochizuki, Y. Komeiji, Y. Okiyama, K. Fukuzawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310.　[3] T Nakano, Y. Mochizuki, K. Yamashita, C. Watanabe, K. Fukuzawa, K. Segawa, Y. Okiyama, T. Tsukamoto, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **523** (2012) 128.　[4] Y. Okiyama, T. Tsukamoto, C. Watanabe, K. Fukuzawa, S. Tanaka, Y. Mochizuki, *Chem. Phys. Lett.* **566** (2013) 25. [5] K. Kato, K. Fukuzawa, Y. Mochizuki, *Chem. Phys. Lett.*, in press (10.1016/j.cplett.2015.03.057).

2P04

Cu および Cu-Ru 混合金属微粒子の構造、電子状態と CO、NO 吸着特性に関する理論研究

○ 高木 望[1], 石村 和也[2], 松井 正冬[1], 福田 良一[2], 松井 亨[3],
中嶋 隆人[3], 江原 正博[2], 榊 茂好[1,4,5]
[1]京大 ESICB, [2]分子研, [3]理研 AICS, [4]京大 FIFC, [5]JST-CREST
takagi@esicb.kyoto-u.ac.jp

【緒言】希少金属の減量・代替を指向した新規触媒の開発が活発に研究されている。その一環として、汎用金属に貴金属を微量加えた混合金属触媒が CO 酸化や NOx 還元に対して、単一貴金属触媒と同等以上の高活性を示すことが報告され、興味を持たれている。しかしながら、このような混合金属微粒子のサイズや構造（コアシェル型、相分離型、固溶体合金型など）、および高活性の理由などは明らかになっていない。新規触媒の効率的な設計のためには、理論的な理解が必要不可欠である。また、触媒活性は混合金属微粒子の電子状態とも関連するはずであり、それらの構造、電子状態と触媒作用の関連は理論化学的にも興味深い。本研究では、最近実験分野で NOx 還元活性が高いと報告された Cu-Ru 混合金属微粒子を取り上げ、そのモデルとして、八面体型のコア構造と Cu(100), Cu(111)表面を有する Cu_{38}, $Cu_{37}Ru$, $Cu_{36}Ru_2$, $Cu_{32}Ru_6$ の構造と電子状態、および CO、NO 吸着特性の理論的検討をおこなった。

【計算方法】理論計算は、DFT(B3LYP)法に Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を用い、*Gaussian09*, *NTChem* および *SMASH* プログラムを使用した。

【考察】$Cu_{37}Ru$ における Ru の位置を検討した結果、Ru 原子は微粒子表面より、内部に位置する場合がより安定となる。同様に $Cu_{36}Ru_2$ および $Cu_{32}Ru_6$ でも、Ru 原子は微粒子内部かつ隣接位置でより安定となる(Figure 1)。これは、金属微粒子では内部の電子密度が高く、空の *d* 軌道をもつ Ru 原子が電子豊富な微粒子内部に位置し、電子を受け取ることで安定化されること、Ru-Ru 結合 (51.9 kcal/mol) が Cu-Cu 結合(43.8 kcal/mol)や Ru-Cu 結合(37.0 kcal/mol)より強いことに由来すると考えられる。以上の結果から、Cu-Ru 混合金属微粒子は、Ru 原子を内包したコアシェル型構造を取ることが示唆された。Cu_{38} およびコアシェル型 $Cu_{37}Ru$, $Cu_{32}Ru_6$ に対する CO および NO 吸着の検討から、CO は Cu 原子上に on-top 型で、NO は Cu 2 原子間に架橋して吸着する構造がより安定であった。吸着エネルギーは、Cu_{38} よりも $Cu_{37}Ru_1$, $Cu_{32}Ru_6$ の方が大きくなり、混合金属微粒子の高活性に関連すると考えられる。詳細は、当日報告する。

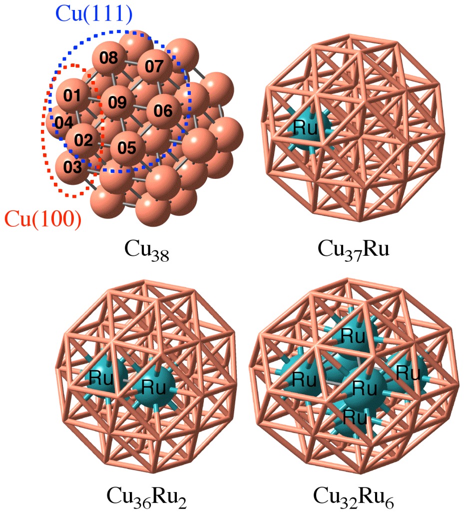


Figure 1. The most stable structure of Cu and Cu-Ru mixed-metal nanoclusters.

Table 1. CO and NO adsorption energies (in kcal/mol) on Cu_{38}, $Cu_{37}Ru$, and $Cu_{32}Ru_6$.

	CO		NO				
	Cu^{01}	Cu^{09}	Cu^{01}	Cu^{09}	Cu^{01}-Cu^{09}	Cu^{01}-Cu^{02}	Cu^{01}-Cu^{08}
Cu_{38} (a)	-13.7 (c)	-5.7 (c)	-14.3 (b)	- (d)	- (d)	-18.7 (b)	-19.5 (b)
$Cu_{37}Ru$ (b)	-18.1 (b)	-10.1 (b)	- (d)	- (d)	- (d)	-20.6 (a)	-29.0 (a)
$Cu_{32}Ru_6$ (a)	-16.7 (a)	-18.1 (a)	- (d)	- (d)	-17.6 (b,e)	-12.7 (b)	-21.5 (b)

(a) Triplet state. (b) Doublet state. (c) Singlet state.
(d) Adsorbed structure was not located. (e) Adsorbed on the Cu^{01}-Cu^{08}-Cu^{09} plane.

2P05

量子論および半古典論による分子内 OH 伸縮振動の基音及び高次倍音吸収強度

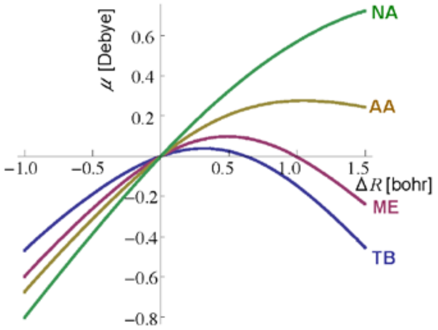
高橋 博一[1]、高橋 開人[2]、○藪下 聡[1]

[1]慶應大理工，[2]台湾中研院原分所

yabusita@chem.keio.ac.jp

RXH(X=C,O)の分子内 XH 伸縮振動には、量子数変化が $0\to 1$ の基音強度は置換基 R の電子吸引性に強く依存するが，$0\to v(v\geq 2)$ の倍音強度は R にほとんど依存しないという”Universal Intensity Concept (UIC) [1]”の振舞いが見られる。本発表では酸とアルコール (ROH) 分子の OH 基の伸縮振動について、その双極子モーメント関数 (DMF) の R 依存性と、量子論および半古典論の間に存在する関係を調べて得た結果を述べる。

特にOH基の伸縮振動においてはlocal mode モデル[2]がよく成立する。そこで、硝酸（NA）、酢酸（AA）、メタノール（ME）、tert-ブチルアルコール（TB）について、B3LYP/6-311++G(3df,3pd)を用い、平衡構造からOHの核間距離のズレΔRを１次元的に変化させ、DMFとポテンシャル関数を作成し、前者を６次多項式に、後者をMorse関数にfitした後、１次元振動計算を行った。右図は各分子のDMFの有効方向成分[3]を$\Delta R=0$のDMFが重なるようにシフトしてプロットした。特に分子AのDMFを $\mu^A(\Delta R) = \Sigma M_n^A \Delta R^n$ と表記すると、A=NA, AA, ME,TBの順にM_1は減少し、またM_2もより負になるという、M_1、M_2間の相関関係が見られる。これは置換基Rの電気的性質（酸性度）を反映したものである。ポテンシャル関数の分子依存性はほぼ無視でき、量子数vのMorse固有関数系を$\{\phi_v\}$とすると、分子Aの$0\to v$ 遷移モーメントは、$\mathbf{M}^A=(M_1^A,M_2^A,\cdots)$と$\mathbf{I}_v=(\langle\phi_v|\Delta R|\phi_0\rangle,\langle\phi_v|\Delta R^2|\phi_0\rangle,\cdots)$の内積$\mathbf{M}^A\cdot\mathbf{I}_v$で表現され、異なる分子A,Bが同じ$0\to v$ の遷移モーメントを持つ条件は$(\mathbf{M}^A-\mathbf{M}^B)\cdot\mathbf{I}_v=0$である。上の$M_1$、$M_2$間の相関関係を表現する$M_n$直線と$\mathbf{I}_v$ベクトルのなす角度は、v=1 の基音では小さいが、倍音ではほぼ直交するため、冒頭で述べた遷移強度のR依存性の特徴が理解できる。[4]



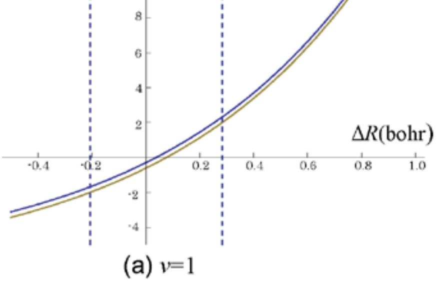
DMF を、次式の（近似）振動波動関数の完全性を用いた波動関数展開法[3,4]で表現する。

$$\mu(\Delta R) = <\phi_0|\mu|\phi_0> + <\phi_1|\mu|\phi_0>(\phi_1/\phi_0) + <\phi_2|\mu|\phi_0>(\phi_2/\phi_0) + \cdots \qquad (1)$$

これを（対応原理）半古典論で用いられる時間依存 DMF の Fourier 級数と比較すると、

$$\mu(\Delta R(t)) = \mu_0/2 + \mu_1\cos\omega t + \mu_2\cos 2\omega t + \cdots \qquad (2)$$

$F_{v0}=\phi_v/\phi_0$で定義される商関数は、半古典論における$2\cos v\omega t$に対応する。これらの商関数はϕ_0^2を重み関数とする規格直交関数で、DMF を最小自乗展開するときの展開係数が遷移モーメントである。右図で量子論（青）と半古典論のF_{10}を比較した。縦波線は古典軌跡の転向点で、計算法の違いは主に重み関数の違いによる。量子論と半古典論の比較をこの新たな概念を使って検討する。



(a) v=1

[1] M.S.Burberry *et al. JCP*,**71**,4768(1979). ; [2] M.S.Child *et al*, *Adv.Chem.Phys.***57**,1(1984).; [3] K.Takahashi *et al.*, *JPCA*, **109**, 4242 (2005).; [4] H. Takahashi *et al*, *JPCA*, **117**, 5491 (2013), and *ibid*, submitted.

2P06

ニトリル水和酵素の触媒機構に関する理論的研究

○栢沼 愛[1]，庄司 光男[2]，重田 育照[2]
[1]筑波大計算セ，[2]筑波大数理
kayanuma.megumi.fw@u.tsukuba.ac.jp

【序論】ニトリル水和酵素は、ニトリルの水和によるアミド合成に広く用いられている、化学工業において重要な生体触媒の一つである[1]。活性中心に位置する Fe(III)、又は Co(III)イオンには、2 つの主鎖の窒素及び 3 つのシステイン残基の硫黄が配位しているが、後者のうち、1 つは-SO、1 つは-SO_2に酸化されているという、特殊な配位構造を持つ。これまで、活性中心を切り出したモデル構造を用いた量子化学計算による解析は行われているが[2]、周囲のタンパク質環境まで考慮した理論研究はなされていない。本研究では、量子力学／分子力学混合法（QM/MM 法）を用い、活性中心モデルに対する既往研究で想定されていた 4 種の反応経路のエナジェティクスを比較し、タンパク質環境の及ぼす影響を議論した。

【計算方法】初期構造として X 線結晶構造（PDBid:3A8O）を用いた[3]。QM 領域は図 1 に示したとおりである。QM 法には密度汎関数法（DFT）の B3LYP 汎関数を用い、基底関数として Fe に LANL2DZ、他の原子には 6-31G(d)を用いた。MM 法には AMBER99 力場を用いた。C-O 結合が形成される反応の初期のステップに関し、先行研究で示唆されている 4 つの反応経路（図 2）の比較を行った。プログラムは NWChem6.3 を用いた。

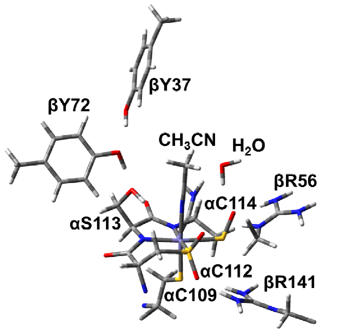


図 1　QM 領域の構造

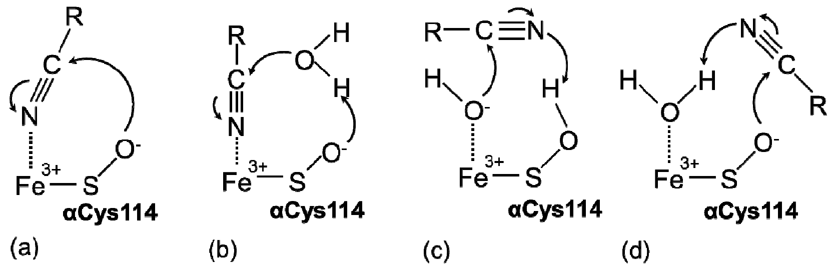


図 2　想定される 4 種の反応機構

【結果と考察】Fe(III)に配位した基質と αCys114-SO^-が直接反応する経路(a)では、反応障壁が +33.5 kJ/mol となり、今回比較を行った 4 種の反応経路中で最も障壁が低くなった。続いて、Fe(III)に配位した基質が αCys114-SO^-により活性化された水分子と反応すると同時に βTyr72 →αSer114→基質へのプロトン移動が起こる経路(b)では、反応障壁が+51.25 kJ/mol となった。一方、Fe(III)に水分子が配位して進む反応経路は、経路(c)は反応障壁が+113.9 kJ/mol と高く、経路(d)では生成する中間体が+62.6 kJ/mol と不安定であった。経路(b)、(c)、(d)は、活性中心モデル構造を用いた先行理論研究では反応障壁が同程度であると報告されていた[4]が、タンパク質環境を考慮することで有意な差が見られた。この差の要因として、経路(c)では、モデル構造中で見られた βArg56 から αCys114-SO^-へのプロトン移動は、タンパク質環境中では起こりにくい為に、αCys114-SOH から基質へのプロトン移動を伴う反応の障壁が高くなったと考えられる。一方、経路(d)に関しては、基質のメチル基と周囲のアミノ酸残基（αQ90 及び βR56）との立体反発により不安定化されたと考えられる。

【参考文献】[1] S. Prasad *et al.*, *Biotechnol. Adv.* **28**, 725 (2010).　[2] K.H. Hopmann, *Inorg. Chem.* **53**, 2760 (2014). [3] Y. Yamanaka *et al.*, *J. Biol. Inorg. Chem.* **15**, 655 (2010). [4] K.H.Hopmann *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1406 (2008).

2P07

多角柱型炭素一次元周期構造の探索

○時子山宏明[1]、山門英雄[1]、大野公一[2,3]

[1]和歌山大学、[2]東北大院理、[3]量子化学探索研究所

s043035@center.wakayama-u.ac.jp

【序】炭素には、３次元的に広がるダイヤモンド、２次元的に広がるグラフェン、１次元的に伸びるカーボンナノチューブ、分子状のフラーレンなど、種々の形態があるが、その多くが炭素六員環を基本とし一部に５員環を含んでいる。最近､炭素４員環を連ねて丸めた構造をもつ Prism-C_{2n} 分子[1]の存在が DFT 計算で示され、さらに Prism-C_{2n} が重合して平面的に広がった Prism Carbon Sheet[2]の存在が明らかになりつつある。本研究では、Prism-C_{2n} を１次元的に積み上げた形の多角柱型炭素一次元周期構造の探索を試みた結果について報告する。

【方法】Gaussian 09 プログラムの周期境界条件(PBC)オプションを利用し、一軸方向への並進周期の初期値を 0.160 nm に設定して、構造最適化を行った。環状炭素の初期構造は平面正多角形を仮定し、一辺の長さの初期値は単結合の標準値 0.154 nm もしくは Prism-C_{2n} で得られている *n* 員環の CC 結合長を用いた。計算レベルは、Gaussian プログラムの PBC 計算の特徴を考慮し、RHF/STO-3G を使用した。

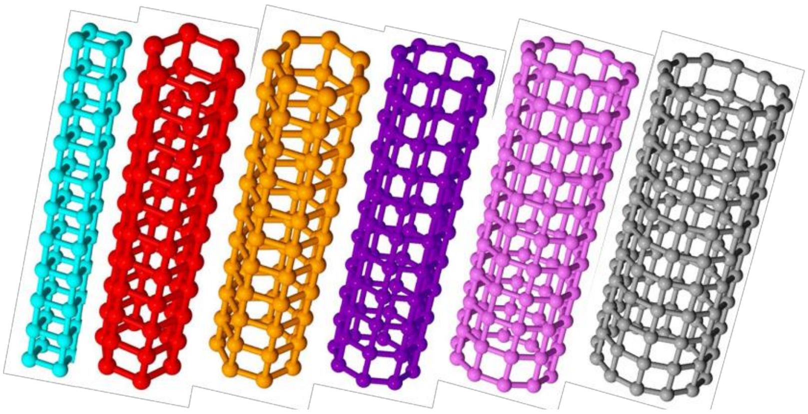


図１． Prism-C_n-Tube (n=4, 6, 7, 8, 10, 12)

【結果と考察】PBC 計算で最適化して得られた周期構造(Prism-C_n-Tube)を軸方向の 11 段目まででカットしたものを、図１に示す。軸方向の CC 結合の長さは n=4~8 は 0.160 nm、n=10, 12 は 0.161 nm となった。軸と垂直な方向に広がる *n* 角形の形はすべて正多角形であり、一辺の長さは、n=4~8 は 0.157 nm、n=10, 12 は 0.158 nm となった。各 Prism Carbon Tube の炭素原子はすべて同等であり、原子価４を満たしている。炭素１原子当たりのエネルギーを、同じ計算レベルで最適化したグラフェンの場合と比較すると、200-300 kJ/mol 高エネルギーであり、環が大きいほどエネルギーが高くなる傾向あるが、４員環よりは６員環の方がエネルギー的に安定であることがわかった。最高被占結晶軌道（HOCO）と最低空結晶軌道（LUCO）のエネルギーギャップは、環が大きくなるにつれて狭くなるものの、n=12 でも 6.28 eV でかなり大きくなることから、Prism Carbon Tube は無色の絶縁体であると推定される。

今回得られた Prism Carbon Tube の熱的安定性がどの程度あるかは、平衡構造から遷移状態までのエネルギー障壁の高さを知る必要がある。GRRM 法[3]を用いると、平衡構造の周囲の反応経路を調べることができるが、周期系への適用は容易でない。そこで、四角柱型の炭化水素分子 $C_{12}H_8$（ジキュバン）に GRRM 法を適用し、最低エネルギー障壁を DFT 計算（B3LYP/6-31G*）で求めたところ、その大きさは、零点エネルギー補正を含めて 147.5 kJ/mol であり、遷移状態を超えると、六員環３つと四員環４つからなる構造を生じることが見いだされた。CC 結合が部分的に切れる変形の障壁は、常温での熱エネルギーではほとんど超えられない高さであることから、Prism Carbon Tube は十分熱的に安定であると推定される。

[1] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.
[2] 大野公一、佐藤寛子、岩本武明, 第 18 回理論化学討論会, 2L11 (2015).
[3] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 110, 8933 (2006); S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013).

2P08

AFIR 法と周期境界条件を用いた結晶構造探索

○高木 牧人[1]，前田 理[2]，武次 徹也[2]

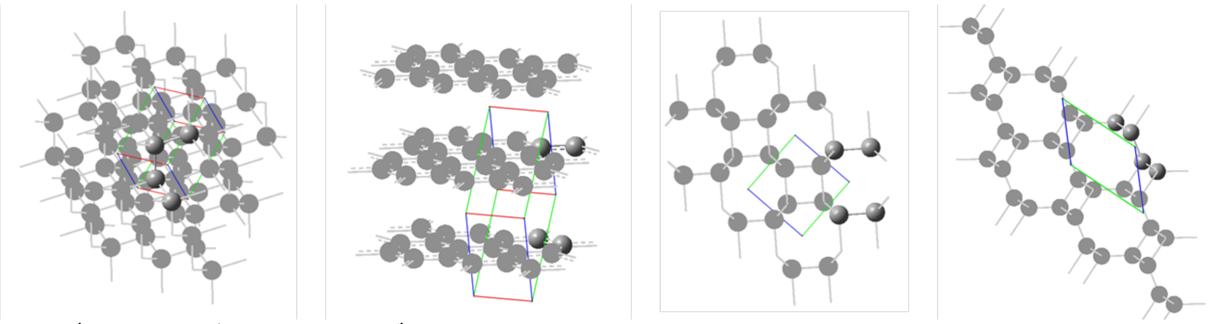
[1]北大院総化，[2]北大院理

m.takagi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】結晶は多くの局所安定構造を持ち，構造によって異なる性質を持つ．そのため，実験条件をコントロールし，様々な結晶構造を作り出すことに多くの努力が割かれている．理論化学の分野においても，結晶構造の予測が挑戦的課題となっており，効率のよい網羅的探索手法が求められている．一方，当研究室では化学反応の反応経路を自動的かつ効率的に探索することができる反応経路自動探索法の開発を進めている．近年，反応物同士に人工力をかけて反応を誘起させる AFIR 法[1]を分子内反応に拡張した単成分人工力誘起反応法（SC-AFIR 法[2]）が開発された．本研究では，SC-AFIR 法を炭素及び窒化ホウ素の結晶構造探索に応用した．

【計算手法】結晶構造の記述には周期境界条件を用いた．このとき単位格子にかかる力は Sheppard らによる scaled stress[3], $F = -\Omega\sigma / J$ を用いた．ここで Ω は単位格子の体積, σ は応力, N を単位格子中の原子数として $J = \Omega^{1/3} N^{1/3}$ である．本計算には GRRM プログラム開発者版を利用し，エネルギーとエネルギー勾配，応力テンソルは SIESTA プログラムを用いた DFT 計算により求めた．汎関数は PBE を使用し，基底関数は DZP を用いた．

【結果】テスト計算として，ダイヤモンド構造を初期構造にして 4 つの炭素原子を単位格子中に含む結晶の構造探索を行った．その結果，グラファイトを含む多数の構造が得られた．図 1 に一部の構造を示す．当日は，炭素や窒化ホウ素に対し，さらに多くの原子を単位格子に含む結晶について構造探索した結果についても報告する．



ダイヤモンド　　グラファイト

図 1. SC-AFIR 法による探索で得られた構造

【参考文献】

[1] S. Maeda, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).
[2] S. Maeda, et al., *J. Comp. Chem.*, **35**, 166 (2014).
[3] D. Sheppard, et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 074103 (2012).

2P09

金触媒を用いたグルコース酸化反応の理論的研究

○小國敦，多田幸平，坂田晃平,近藤勇大,斎藤徹,川上貴資,山中秀介,奥村光隆
阪大院理,
ogunia13@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】
金を含む金属ナノクラスター触媒が、グルコース酸化反応において高い活性と選択率を示すことが実験から知られている[1]。この特異な活性は、金のみからなる金属ナノクラスター触媒においても見られる。高分子担持のクラスターは保護基からの電荷供与を受けて負に帯電することが知られているので[2]、負に帯電した金の構造がグルコース酸化に重要な影響を及ぼすのではないか考えられる。しかしその詳細な機構については議論が未だ不十分であるため、今回 DFT による計算で詳細な反応経路を明らかにすることを目指した。

【計算手法】
液相中の金クラスターの計算のモデルとして Au_6^- を採用した。グルコースは環状のものと鎖状のものの両方を反応基質として考えた。それぞれのグルコースから一つプロトンが脱離したアニオン体のものも計算した。
すべての計算は密度汎関数法を用いて行った。汎関数には PBE0、基底関数は金に LANL2DZ、それ以外の分子に 6-31+G(d,p)を使用した。溶媒効果は PCM によって取り込んだ。得られた遷移状態には振動数解析を実施すると共に、IRC により反応経路を確定した。すべての計算は Gaussian09 を用いて実行した。

【計算結果】
一連の反応は金表面にグルコースと酸素が共吸着する過程から始まり、金触媒から負電荷を供与され活性化した酸素がグルコース吸着端の C-H から H を引き抜くことにより進行することが示唆された。またこの引き抜き過程が全反応経路中での律速段階となることも明らかになった。
さらに途中過酸化水素を発生させる過程が存在し、過酸化水素の分解によって金オキソが生成することが示唆された。この金オキソは先ほどの活性化酸素よりも活性が高く、過酸化水素の濃度に反応速度が一次に比例するという実験のデータとよい一致を示している[3]。
また反応基質を表 1 のように変えて、同様の計算を行った結果、基質によって反応の経路と律速段階の活性エネルギーが変化することが分かった。

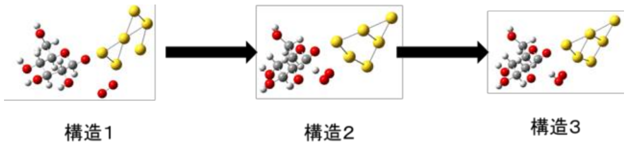


図 1　律速段階の反応

反応基質	律速段階の活性障壁(kJ/mol)
鎖状アニオン	102.27
鎖状中性	105.82
環状アニオン	92.38
環状中性	100.21

表 1　基質ごとの活性化エネルギー

【参考文献】
1. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 9265 –9268　Tamao Ishida, Naoto Kinoshita, Hiroko Okatsu, Tomoki Akita, Takashi Takei, and　Masatake Haruta
2. Chemical Physics Letters 459 (2008) 133–136　Mitsutaka Okumura , Yasutaka Kitagawa , Takashi Kawakami, Masatake Haruta
3. Adv.synth.catal.2006.348.313-316　Massimiliano , Comotti,Cristina Dellla Pina ,Ermelinda Falletta, Michele Rossi

2P10

古典分子動力学法によるイオン液体／基板界面における分子の秩序化と運動性の評価

○宮本 洋雄[1]，横田 泰之[1]，今西 哲士[1]，稲垣 耕司[2]，森川 良忠[2]，福井 賢一[1]

[1]阪大院基礎工，[2]阪大院工

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

【緒言】

イオン液体は難燃性、高い安定性などの特徴を併せもち，次世代の電解質として電気化学デバイスへの応用が期待されている。しかし、過去の研究から電極固体界面においてイオン液体が層構造を形成することが報告されており，電気化学反応への多大な影響が危惧されている。我々のグループでは周波数変調分子間力顕微鏡(FM-AFM)により，Graphite，Mica 基板とイミダゾリウム系イオン液体との界面において領域によって異なる層数からなるイオン液体の固体的構造を見出しており[1]，本研究では「層形成の微視的要因の解明」を目的にイオン液体の秩序化や各イオンの配向，さらに運動性について分子動力学シミュレーション(MD)を用いて評価を試みた。

【実験】

イオン液体には BMI-TFSI(Figure1 下)、基板には界面で固体的層構造の形成が確認されている Graphite、Mica を用い、Figure1 上のようなセルを作製した。計算には分子動力学プログラム AMBER11 を使用し，400 K において 5.0 ns の NVT 計算を行った。

（ 力場：BMI[2]、TFSI[3]、Graphite[4]、Mica[5] ）

【結果と考察】

数密度分布(Figure1 下)より Graphite、Mica 両基板上においてカチオンを最近接とした強固なイオン液体層が形成されていることを確認した。ここで，ピーク強度と分布に基板依存性がみられたため，よりミクロな視点からの検討を試みた。基板最表面から Z 軸方向 6.0 Åまでを表面第一層と定義しその構造を観察したところ，Graphite 上では不規則な構造がみられた一方で，Mica 上では規則的な構造がみられ，顕著な基板依存性が確認された。また、表面第一層の構造からイオンの吸着配向の違いが示唆されたため，角度分布解析を用いてイオンの吸着構造を詳細に検討した。解析の結果，Graphite では疎溶媒性相互作用，Mica では静電相互作用を強く反映した吸着構造が得られており，現在のところ，この相互作用の違いが基板に依存した層形成能として発現したと考えている。また，表面第一層のイオンはバルクよりも運動性が劣ることも確認されていて、表面近傍のイオン液体の固体的傾向を示唆していると予想される。現在は、より詳細な運動性の評価と表面第一層が二層目以降に与える影響ついて検討を進めている。

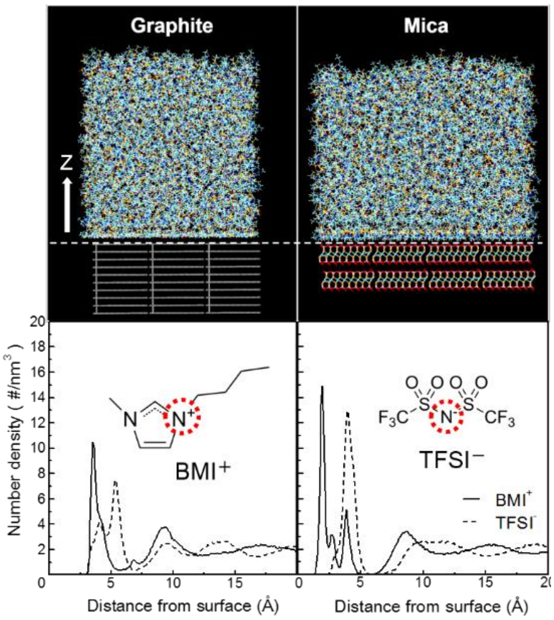


Figure 1: Snapshots (upper panel) and the number density profiles (lower panel) of IL at IL/graphite and IL/mica. The marked nitrogen atoms were used to represent the position of the cation and the anion, respectively.

[1] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010)
[2]J. de Andrade, E. S. Böws, H. Stassen, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13344 (2002)
[3]J. N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004)
[4]W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995)
[5]R.T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1255 (2004)

2P11

重原子化合物の構造最適化計算のための高速な電子反発積分の微分計算アルゴリズムの開発

○速水 雅生[1]，清野 淳司[2]，中井 浩巳[1,2,3,4]

[1]早大先進理工，[2]早大理工研，[3]JST-CREST，[4]京大 ESICB

m_h_below_f@akane.waseda.jp

【緒言】近年の相対論的量子化学の発展により、大規模な重元素化合物の高精度計算が可能になりつつある。また、こうした化合物の構造を得るために、構造最適化計算への拡張も行われている[1]。しかし、構造最適化計算の最大のボトルネックは、従来と同様に電子反発積分（ERI）の微分値（DERI）であり、特に重元素を扱う際はより高い計算コストが要求されるため大規模系への適用が困難となる。これは重元素の基底関数には長い縮約と高い軌道角運動量を持つ関数が必要となり、しばしば一般縮約（GC）型が採用されることに起因する。当研究室ではこうした重元素の基底関数に適した ERI 計算手法として、随伴座標展開[2]-移項関係式（ACE-TRR）法とその GC へと最適化した GC-ACE-TRR 法の開発を行ってきた[3]。本研究では、ACE-TRR 法に基づいた高速な DERI 計算アルゴリズムの開発を行った。

【理論】構造最適化計算には 4 つの軌道中心 A, B, C, D に関する DERI が必要である。ここで、軌道中心 A_r（$r = x,y,z$）に関する DERI は、次のように軌道角運動量の異なる 2 つの ERI の線形結合として表わすことができる。

$$\frac{d}{dA_r}\mathrm{ERI} = -l_{Ar}\left(\boldsymbol{L}_A - \boldsymbol{1}_r, \boldsymbol{L}_B \mid \boldsymbol{L}_C, \boldsymbol{L}_D\right) + 2\sum_{\lambda}^{K_A}\sum_{\mu}^{K_D}\sum_{\nu}^{K_C}\sum_{\xi}^{K_D} d_{p\lambda}^{A}\alpha_{\lambda}^{A} d_{q\mu}^{B} d_{r\nu}^{C} d_{s\xi}^{D}\left[\boldsymbol{L}_A + \boldsymbol{1}_r, \boldsymbol{L}_B \mid \boldsymbol{L}_C, \boldsymbol{L}_D\right] \quad (1)$$

ここで、$\boldsymbol{L}_A = (l_{Ax}, l_{Ay}, l_{Az})$ は軌道角運動量、K_A は縮約の長さ、α_{λ}^{A} は軌道指数、$d_{p\lambda}^{A}$ は縮約係数である。ACE-TRR 法を用いて（$\boldsymbol{L}_A - \boldsymbol{1}_r, \boldsymbol{L}_B \mid \boldsymbol{L}_C, \boldsymbol{L}_D$）を計算するが、その計算過程では移項漸化式を用いており、他の軌道中心に関する DERI で現れる（$\boldsymbol{L}_A, \boldsymbol{L}_B - \boldsymbol{1}_r \mid \boldsymbol{L}_C, \boldsymbol{L}_D$）などが中間積分として現れる。これらを再利用することで計算コストを削減できる。次に、式（1）の第 2 項目の縮約係数を $D_{p\lambda}^{A} = \alpha_{\lambda}^{A} d_{p\lambda}^{A}$ と再定義する。他の軌道中心に関する DERI の第 2 項目に対しても同様に縮約係数を置き換え、$D_{p\lambda}^{A} d_{q\mu}^{B} d_{r\nu}^{C} d_{s\xi}^{D}$、$d_{\lambda}^{A} D_{q\mu}^{B} d_{r\nu}^{C} d_{s\xi}^{D}$、$d_{\lambda}^{A} d_{q\mu}^{B} D_{r\nu}^{C} d_{s\xi}^{D}$、$d_{\lambda}^{A} d_{q\mu}^{B} d_{r\nu}^{C} D_{s\xi}^{D}$ の 4 つの組に対する ERI へと変換する。これは、1 組の軌道指数に縮約係数の異なる組を当て表現された GC 型軌道に対する ERI と同様の形式である。そこで、GC 型アルゴリズムを適用し、4 種類の ERI で共通の計算を 1 度のみ行うことで効率的な計算が可能となる。

【性能検証】Table 1 にピラミッド型構造の Au_{10} に対する DERI 計算の CPU 時間を示す。基底関数は部分縮約（SC）型である Sapporo-DKH3-2012-DZP、GC 型である minimal DKH3、SC・GC 型が混在した DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP を用いた。基底関数のサイズは順に、(24s18p14d10f)/[8s6p5d2f]、(27s23p15d10f)/[6s4p3d1f]、(26s24p19d16f)/[7s5p6d2f]である。アルゴリズムには SC・GC にそれぞれ最適化された SC-ACE-TRR、GC-ACE-TRR を用い、比較のため Rotated Axes 法と Gauss-Rys 法を実装した GAMESS の結果も載せる。この結果、ACE-TRR 法は GC 型基底関数で有効であり、GAMESS に対して最大で約 35 倍の高速化に成功した。

Table 1. CPU times on the DERI calculations of Au_{10}. Ratio is defined as *t*(GAMESS)/*t*(X).

Basis set	CPU time *t* [hour]		
	SC-ACE-TRR (ratio)	GC-ACE-TRR (ratio)	GAMESS
Sapporo-DKH3-DZP-2012	3.05 (0.98)	3.36 (0.89)	3.00
minimal DKH3	26.96 (4.47)	3.44 (35.04)	120.37
DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP	42.42 (4.38)	15.39 (12.07)	185.76

[1] Y. Nakajima, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **139**, 244107 (2013). [2] K. Ishida, *J. Comput. Chem.*, **19**, 923 (1998). [3] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, submitted.

2P12

高強度超短パルスによる分子の高次高調波発生の自然軌道解析と制御

○大村 周[1]，河野 裕彦[1]，小山田 隆行[2], 加藤 毅[3]，中井 克典[3]，小関 史朗[4]

[1]東北大院理，[2]横市大院生命ナノ, [3]東大院理, [4]大阪府大院理

shu.ohmura.s6@dc.tohoku.ac.jp

序　強レーザー場中の分子がトンネルイオン化し、レーザー電場の反転に伴い電子が親イオンと再結合すると、入射電場の整数倍の振動数を持つ光を生成する。この現象を高次高調波発生と呼び、非線形光学的応用に加え分子軌道イメージング[1]にも用いられる。近年複数の軌道からの高次高調波発生が観測され[2]異なる軌道間の相互作用などが議論されている。そこで我々は二原子分子を対象に時間依存分子軌道法に基づく電子ダイナミクスのシミュレーションから軌道ごとの高調波スペクトルを求め解析を行った。さらに電場の搬送波位相を変えて計算し、異核二原子分子の異方性を利用して各軌道からの寄与を制御できるか検証した。

理論　本研究では多配置時間依存 Hartree-Fock（MCTDHF）法[3]を用いて時間依存 Schrödinger 方程式を数値的に解いた。MCTDHF 法では電子波動関数を $\Phi(t)=\sum_I C_I(t)\Phi_I(t)$ と展開し、スレーター行列式 $\{\Phi_I(t)\}$ を構成する分子軌道と係数 $\{C_I(t)\}$ を時間依存変分原理に基づいて時間発展させる。軌道ごとのスペクトルを得るために、分子軌道を各時間ステップで自然軌道 $\{\phi_j(t)\}$ に変換して電気双極子モーメント $\hat{d}$ の期待値 $\mathbf{d}(t)$ を次式のように分解する[4]。

$$\mathbf{d}(t)=\sum_j n_j(t)\langle\phi_j(t)|\hat{d}|\phi_j(t)\rangle\approx\sum_j\sum_{j'}\langle\phi_j(0)|\hat{d}|\phi_{j'}(t)\rangle n_j(t)\langle\phi_{j'}(t)|\phi_j(0)\rangle \quad (1)$$

ここで $n_j(t)$ は $\phi_j(t)$ の占有数である。最右辺の各項は、時刻 t で $\phi_j(0)$ から $\phi_{j'}(t)$ に遷移し、双極子相互作用によって元の軌道に戻ってくる過程を表しており、これらの項をそれぞれフーリエ変換して各過程の高調波スペクトルを求めることができる。

結果と考察　LiH を対象に 3 軌道（1σ、2σ、3σ）9 配置を考慮して計算した。電場は $\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin^2(\pi t/T)\sin(\omega_0 t-\varphi)$ を用いた。ここで ε_0 はピーク電場強度、T はパルス長、ω_0 は搬送波の振動数、φ は搬送波位相である。$\varepsilon_0=1.4\times10^{13}$ W/cm^2、$\lambda=2\pi c/\omega_0=1{,}522$nm として分子軸 z 偏光の 2 サイクルパルスを仮定し、φ を変えてシミュレーションを行った。得られた $\mathbf{d}(t)$ を(1)式にしたがって分解し高調波スペクトルを計算した。図 1 は $\varphi=0$ の場合の全スペクトル（黒点線）と 2σ 軌道のみを遷移する $\phi_{2\sigma}(0)\rightarrow\phi_{2\sigma}(t)\rightarrow\phi_{2\sigma}(0)$ という過程の高調波スペクトル（灰実線）である。この二つのスペクトルがよく一致していることから LiH では、ほぼ 2σ 軌道のみが高次高調波発生に関与していることがわかる。図 1 に $\varphi=1.5\pi$ とした場合の 2σ 軌道のみを遷移する過程のスペクトル（黒実線）もプロットした。これは電子が Li 側に傾く方向に電場が最大になる条件であり、図から特に次数が 10 以上の高振動数領域の強度が $\varphi=0$ に比べて増加していることがわかる。$\varphi=0.5\pi$ の場合は逆に強度が減少しており、H 側に局在化した 2σ 軌道が Li 側にイオン化しやすいことを反映している。以上から、異方性を利用した高調波スペクトルの強度制御が可能であると考えられる。同様の計算を複数の価電子軌道を持つ CO についても行った。その結果、搬送波位相を変えて 5σ 軌道と 1π 軌道からの寄与を制御できることがわかった。詳細は当日発表する。

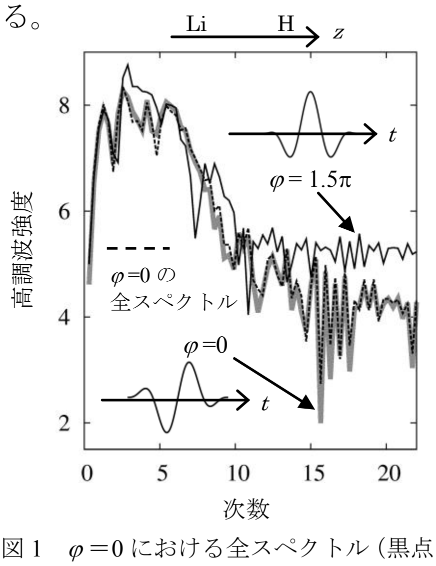


図 1　φ = 0 における全スペクトル（黒点線）と $\phi_{2\sigma}(0)\rightarrow\phi_{2\sigma}(t)\rightarrow\phi_{2\sigma}(0)$ のスペクトル（灰実線）、及び φ = 1.5π における $\phi_{2\sigma}(0)\rightarrow\phi_{2\sigma}(t)\rightarrow\phi_{2\sigma}(0)$ のスペクトル（黒実線）。高振動数領域では φ = 1.5π におけるスペクトル強度の方が大きくなっている。

文献　[1] J. Itatani et al., Nature **432** (2004) 867 [2] B.K. McFarland et al., Science **322**, 1232 (2008) [3] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004) [4] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. **1** 013087 (2014)

2P13

曲線座標系を用いた精密振動解析理論

○岩瀬 響[1]，橋本 健朗[1]

[1] 首都大学東京 理工学研究科

iwase-hibiki@ed.tmu.ac.jp

【序】近年、VSCF-CI 法が非調和振動解析に広く用いられている。この方法では一般に基準座標系を利用して振動モードを分割する。しかし、多極小ポテンシャルを持つ分子などではポテンシャル関数の振動モード間の結合が強く、精密な振動解析は困難である。基準座標系を曲線座標系に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF-CI を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標系は、分子振動のポテンシャル関数$V(S_1, \ldots, S_f)$の二次交差項が零であるように定義される。また一般にVの一階微分係数が零になるように原点を取る。

$$V(S_1, \ldots, S_f) = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f} V_{kk}{S_k}^2 + \frac{1}{6}\sum_{k,l,m=1}^{f} V_{klm}S_kS_lS_m + \cdots \qquad (1)$$

ここで、S_kは振動の基準座標、fは振動の自由度である。次の様な曲線座標系Q_kへの変換を行う事で、ポテンシャル関数の三次交差項を零にすることが出来る。

$$S_k = Q_k + \frac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{f} Z_{lm}^k Q_l Q_m \qquad (2)$$

$$Z_{lm}^k = \begin{cases} 0 & (k \geq l \cup k \geq m) \\ -\dfrac{V_{klm}}{V_{kk}} & (else) \end{cases} \qquad (3)$$

この時、座標変換に(3)式の性質を持たせる事で、座標変換のヤコビ行列式が 1 になる。この為、一般に複雑になる振動ハミルトニアンの変換が非常に容易になる。

【結果】NH_3 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面を図 1 に、曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF-CI 計算の結果を表 1 に示した。ポテンシャル関数は CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算して多項式に最小二乗フィットし、Watson の振動ハミルトニアンを用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態に取った。

表 1. NH_3 分子の振動数(cm^{-1})

		実験	基準座標	曲線座標	
			VSCF	VSCF	VCI
トンネル分裂		0.793	0.021	0.679	0.655
傘反転	v_2^+	932.43	1471.90	1019.77	959.92
	v_2^-	968.12	1473.28	1055.27	985.34
縮重変角	v_4^+	1626.28	1670.26	1672.68	1653.21
	v_4^-	1627.37	1670.28	1673.36	1654.76
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.86	3691.58	3378.32
	v_1^-	3337.11	3207.88	3692.26	3380.51
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3577.13	3648.59	3478.35
	v_3^-	3443.99	3577.15	3649.27	3479.05

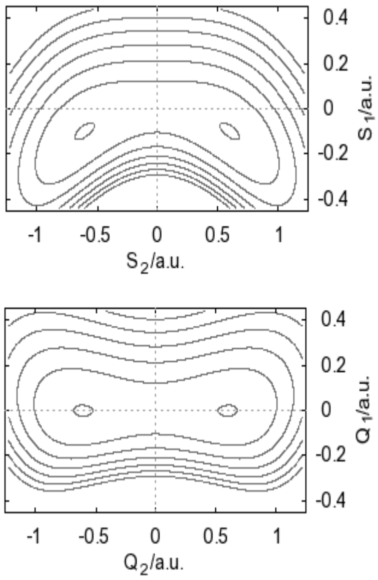


図 1. NH_3 分子の傘反転及び伸縮のポテンシャル曲面。(上)基準座標、(下) 曲線座標 (本研究) ただし、S_1, Q_1は伸縮、S_2, Q_2は傘反転を表す。

基準座標系ではポテンシャルボトムが傘反転の軸上に無い為伸縮と強く結合する。曲線座標系は軸上に極小があるように取られ、モード結合が小さくなる。振動数も VSCF レベルで既に大幅に改良され、曲線座標の有効性を示している。

2P14

ケルセチナーゼ模倣錯体の反応機構の理論的研究

○齋藤　徹，川上　貴資，山中　秀介，奥村　光隆
阪大院理
tsaito@chem.sci.osaka-u.ac.jp

ケルセチン 2,4-ジオキシゲナーゼ(ケルセチナーゼ)は基質である flavonolate 種(ケルセチンなど)を二原子子添加酵素し、一酸化炭素と phenolic carboxylic acid ester を生成する酵素である [1]。我々はこれまでに量子化学計算を用いてケルセチナーゼの反応機構の解明を行ってきた [2]。本研究ではその模倣錯体に着目する。タンパク質の場合、基質は Glu73 との水素結合のため単座配位しているが、一方人工錯体は二座配位したものしか合成されていない [3,4]。この違いが反応性にどのように影響するのかを明らかにすることを目的とした。また、中心金属 (M= Cu, Fe, Mn など)と反応活性の相関についても検証した。

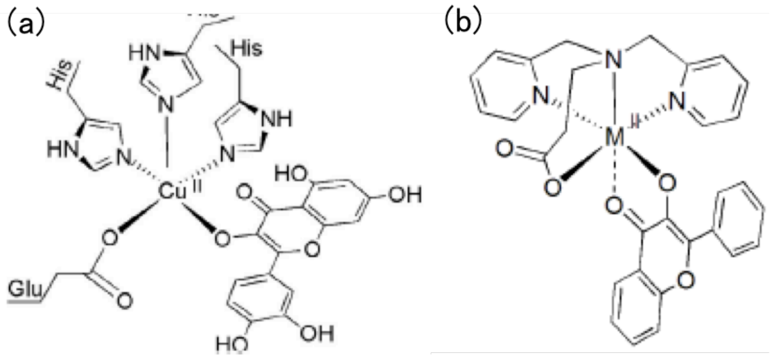


図 1 (a) ケルセチナーゼの活性部位、(b)　模倣錯体（M = Cu, Fe, Mn など）

計算には Gaussian 09 プログラムを用い、UB3LYP/def2-SVP レベルで構造最適化を行い、反応経路を探索した。最初の酸素分子はタンパク質と違い、flavonolate に結合すること明らかとなった。計算結果の詳細は当日発表する。

[1] E. I. Solomon et al. Chem. Rev. 114, 3659 (2014).

[2] T.Saito et al. submitted.

[3] A. Matuz et al. Polyhedron, 63, 41 (2013).

[4] Y. –J. Sun et al. Inorg. Chem. 52, 10936 (2013).

2P15

多成分分子軌道-NEB 法の開発と分子内水素移動反応への応用

○宇田川 太郎 [1]，鈴木 机倫 [2]，立川 仁典 [2]
[1] 岐阜大工，[2] 横市大院・生命ナノ
udagawa@gifu-u.ac.jp

【序論】我々はこれまでに、原子核自身の量子効果を直接取り込むための手法、多成分分子軌道(MC_MO)法を開発してきた。MC_MO 法では任意の軽い原子核を、電子と同様量子力学的に取り扱うことで、原子核の量子性を電子状態に直接反映させることが可能である。既に我々は MC_MO 法を用いて、様々な水素結合系における幾何学的同位体効果の解析に成功してきた。しかしながら、これまでに MC_MO 法を化学反応解析へと適用した例は少ない。これは、MC_MO 法において量子粒子として取り扱った原子核を含む振動モードは従来の基準振動解析では得られず、反応の遷移状態(TS)構造を定義することが困難なためである。そのためこれまで MC_MO 法による化学反応解析は、TS 構造を系の対称性から決定できる系、もしくは、予想される TS 構造付近の有効ポテンシャル曲面を計算可能な比較的小規模な系に限られていた。そこで本研究では、MC_MO 法を幅広く化学反応へと応用するため、Climbing image-nudged elastic band (CI-NEB)法と組み合わせた MC_MO-CI-NEB 法を開発し、種々の分子内水素移動反応における速度論的同位体効果(k_H/k_D)の解析を試みた。

【理論】NEB 法では、$\left[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N\right]$で表される N+1 個のイメージをつなぎ、$\mathbf{R}_1$ から $\mathbf{R}_{N-1}$ までのイメージを最適化することで反応経路を得る。ここで $\mathbf{R}_i$ は各イメージの位置ベクトルであり、始点 $\mathbf{R}_0$ と終点 $\mathbf{R}_N$ はそれぞれ反応物と生成物に対応するエネルギー極小値構造である。NEB 法ではあるイメージにかかる力は、次式により計算される。

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s\Big|_{\parallel} - \nabla V\left(\mathbf{R}_i\right)\Big|_{\perp} \tag{1}$$

ここで右辺第一項はイメージ間を繋ぐバネに働く力の反応経路に沿った成分であり、本研究では Henkelman らによる評価式[1]

$$\mathbf{F}_i^s\Big|_{\parallel} = k\left(\left|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i\right| - \left|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}\right|\right)\hat{\tau}_i, \quad \tau_i = \begin{cases} \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i & \text{if} \quad V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1} & \text{if} \quad V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases} \tag{2}$$

により評価した。ここで V は系のエネルギーである。また、TS 構造を求めるための CI-NEB 法は、Henkelman らによる手法[2]を実装した。

【結果】本研究では、種々の分子内水素移動反応 XHCHCHCHY ↔ XCHCHCHYH (X, Y = O, NH, or CH_2) における H/D 同位体効果について、HF レベルの MC_MO-CI-NEB 法を用いて解析した[3]。ここでは、(X,Y) = (O,NH)の結果を図に示した。MC_MO-CI-NEB 法により、非対称な系の TS 構造および反応経路を求めることが可能となった。また、通常の HF 法と MC_MO 法で得られた反応経路は明らかに異なっており、移動する水素原子核の量子効果が、TS 構造のみならず反応経路にまで影響を及ぼしていることが示された。当日はその他の系及び速度論的同位体効果ついても報告する。

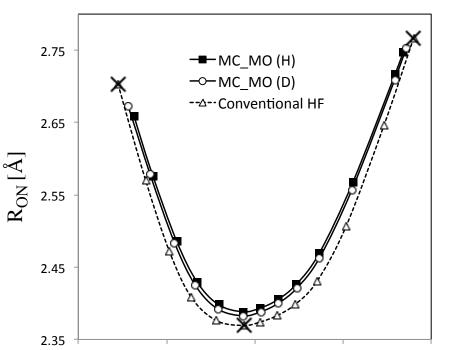


Figure. Minimum energy path of hydrogen tranfer reaction in (X,Y) = (O,NH) system.

Reference [1] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9978 (2000). [2] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9901 (2000). [3] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *in preparation.*

2P16

ウィルスカプシドをモデル化した
荷電球殻内における電解質水溶液の物理化学的研究

○藤本 和士[1], Faten Hakim[1], 小嶋 秀和[1], 安藤 嘉倫[2],
吉井 範行[2], 篠田 渉[1], 岡崎 進[1]
[1]名大院工, [2]名大院工計算セ
okazaki@apchem.nagoya-u.ac.jp

はじめに

我々は、これまでにポリオウィルスカプシドの全原子分子動力学（MD）計算を行い[1]、ウィルスカプシドの外側の圧力は正圧である一方、カプシド内部は負圧であることを示した。そこで、このことについて我々はカプシドの電荷ならびに電解質水溶液そのものが負圧を生成するという仮説を立て、ポリオウィルスカプシドをモデル化し、荷電球殻内における電解質水溶液の物理化学的性質を分子動力学シミュレーションに基づいて厳密な解を得ることにより、この仮説を検証した。なお、Javidpour et al.[2]によって行われた Debye-Hückel 理論に沿ったモデル解析により、殻の電荷と反対電荷の多価イオンにより圧力が負になりえるとの報告があるが、線形理論だけで記述できるかどうかについては検討を要する。

計算方法

ポリオウィルスカプシドのモデルとして、半径 2.0 nm の球殻を考える。現実のポリオウィルスカプシドと同じにするために、表面電荷密度は-1.07 x 10^{17} e/m^2 とし、合計電荷は−5e である。計算系はナトリウムを 63 個、塩化物イオンを 58 個、水分子 19520 分子である。圧力 0.1 MPa、温度 310.15 K の *NPT* アンサンブルを 90 ns 行った。電荷計算は Fast Multipole Method で行い、Lennard-Jone 相互作用のカットオフ距離は 1.2 nm とした。MD 計算プログラムには MODYLAS を用いた。また、局所圧力の計算にはビリアル定理を用いた。

結果と考察

ポリオウィルスの全原子 MD 計算と同様に、モデル化した荷電球殻内の圧力は負になり、球殻外は正の圧力となった。負電荷の寄与として、イオンの価数や電解質水溶液の濃度など、色々な要因が考えられるが、本計算により負の圧力の起源は球殻の表面電荷が最も重要な役割を担っていることが明らかとなった。その他詳細は当日報告する。

参考文献

1. Y. Andoh, N. Yoshii, A. Yamada, K. Fujimoto, H. Kojima, K. Mizutani, A. Nakagawa, A. Nomoto, and S. Okazaki, J Chem Phys **141**, 165101 (2014).
2. Leili Javidpour, Anze Losdorfer Bozic, Ali Naji, and Rudolf Podgornik, J. Chem. Phys. **139,** 154709 (2013)

2P17

4 成分 Rigged QED における遅延ポテンシャル項の二重指数関数型変換を用いた数値積分について

○稲田健 [1]、福田将大 [1]、内藤健人 [1]、市川和秀 [1]、立花明知 [1]
[1] 京大院工
inada.ken.43r@st.kyoto-u.ac.jp

我々は 4 成分 Rigged QED(Quantum ElectroDynamics, 量子電磁力学) [1] に基づいた原子・分子系の時間発展シミュレーション方法の開発を行っている [2,3]。Rigged QED とは、電子・光子・原子核を全て場の量子論で扱う理論である。この理論では、電磁相互作用は光子の受け渡しであると見なすが、光子の伝播速度は有限であるため、過去の電流の影響が遅れて到達する。この時間遅れを遅延時間と呼び、その効果を表すのが遅延ポテンシャルである。

系の時間発展を追うにあたって演算子の時間発展方程式を導出すると、遅延ポテンシャルに起因する積分項が現れるが、その中には解析的に計算できない積分項が現れる。この積分項は数値積分を行って計算する必要があるが、被積分関数が激しく振動するため、通常の積分法での収束は困難である。そこで今回は二重指数関数型変換を用いた数値積分の結果を示す。

時間発展シミュレーションのため、ハイゼンベルク描像のもとで電子場・光子場・原子核場の正準量子化を行う。光子場にはクーロンゲージを用い、原子核場には BO 近似を適用する。電子場は $\hat{\psi}(ct,\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D}\sum_{a=\pm}\hat{e}_{n^a}(t)\psi_{n^a}(\vec{r})$ のように、原子核が作る外場中での Dirac 方程式の解 $\psi_{n^a}(\vec{r})$ で展開し、ここで電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ を定義する。

電子の生成消滅演算子の時間発展方程式を導くと現れる次の積分項の数値計算を行う。

$$K_{jj,n^am^bp^cq^d}(t-u') \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\, I_{jj,n^am^bp^cq^d}(\alpha)\exp\left(i\alpha(t-u')^2\right) \qquad (1)$$

ここで、

$$I_{jj,n^am^bp^cq^d}(\alpha) \equiv \sum_{k=1}^{3}\int d^3\vec{r}\,d^3\vec{s}\,j^k_{n^am^b}(\vec{r})j^k_{p^cq^d}(\vec{s})\exp\left(-i\alpha\frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right) \qquad (2)$$

$$j^k_{n^am^b}(\vec{r}) = Z_e ec[\psi^\dagger_{n^a}(\vec{r})\gamma^0\gamma^k\psi_{m^b}(\vec{r})] \qquad (3)$$

である。ただし $Z_e = -1$ であり、$I_{jj,n^am^bp^cq^d}(\alpha)$ は展開関数にガウス型関数を用いれば解析的に計算することができる。

電子場の演算子の展開においては、原点においた水素原子の波動関数を用いて展開関数系を作る。$K_{jj,n^am^bp^cq^d}(t-u')$ の各成分について計算を行い、積分項の振る舞いを調べる。

参考文献

[1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

[2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567(2014).

[3] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html

2P18

位相空間表示に基づくガウス基底核波束動力学法の改良

○荒井 雄太，菅野 学，河野 裕彦

東北大院理

y-arai3@dc.tohoku.ac.jp

【序】近年、多次元系の量子ダイナミクスの追跡に適した時間依存 Schrödinger 方程式の近似解法が数々提唱されている。その一例として、波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開する Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[1]がある。BEL MCG 法では展開係数のみが時間に依存するが、波束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ことで波束の時間発展を適切に記述できる。また、波束の時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になり、多次元系の On-the-fly 動力学計算に適している。しかし、展開に要する基底の数が多くなる傾向にあり、計算量が膨大になる。overcomplete な基底が多数生じて重なりが大きくなるために運動方程式の解が不安定になる問題が生じる。

一方で、位相空間を von Neumann lattice と呼ばれるセルに分割し、そのセル上に配置したガウス基底で波動関数を展開する手法が提唱されている[2]。overcomplete になり過ぎないように基底間を離して配置することで重なりが小さくなり、運動方程式の解が安定する利点がある。そこで、本研究では von Neumann lattice の手法を基に、より少数のガウス基底で波動関数を展開するように BEL MCG 法を改良した。その適用例として、1 次元 2 重井戸型ポテンシャルにおける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。

【モデルと手法】モデル系として Fig. 1(a)の 2 重井戸型ポテンシャルを採用した。2 準位に分裂した基底状態 0^+と 0^-の分裂値は $\Delta E = 2.2$ cm^{-1} である。0^+と 0^-を重ね合わせると一方の井戸に局在した波束を生成でき、それは個々の井戸を調和近似したときの基底状態固有関数（ガウス型）で近似できる。このガウス関数の標準偏差（位置の不確定性）は Δq = 0.21 a_0(ボーア半径)である。

von Neumann lattice の手法に従って、Fig. 1(b)に示した 0^+の Wigner 表示 $f_w(q,p)$を覆い尽くす基底の組を位相空間に用意すると、0^+と 0^-を表現できる。上記のガウス関数の運動量の標準偏差は $\Delta p = 2.4\ \hbar/a_0$ なので、位置座標軸上（$p = 0$）に等間隔で配置すればカバーできる。基底の数を 14 個とし、その間隔は位置の標準偏差と同じ 0.21 a_0 とした。初期時刻で左の井戸の中心にあるガウス関数の展開係数を 1、他の展開係数は 0 とおいて、Dirac-Frenkel 変分原理から導かれる運動方程式に従って時間発展させた。

【結果と考察】波束はトンネル分裂値 ΔE = 2.2 cm^{-1} に対応する 15.2 ps の周期で左右の井戸を行き来した。基底間の間隔を大きくすると周期は 15.2 ps からずれてトンネル効果を適切に評価できなかった。また、運動量方向に余剰に基底を配置すると数値的に不安定になった。これらの結果から、ガウス関数を位置の不確定性 Δq に相当する間隔で波束が運動する領域に限定して配置することで、overcomplete になり過ぎずトンネル効果を正確に評価できることがわかった。当日の発表では、von Neumann lattice の手法に基づいて BEL MCG 法の基底の配置を解析し、改良した結果を報告する。

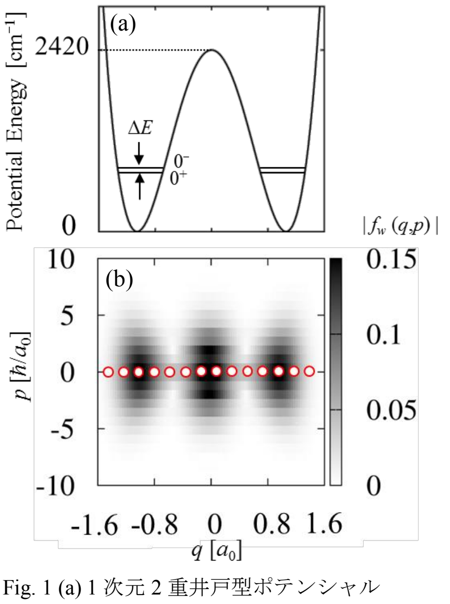


Fig. 1 (a) 1 次元 2 重井戸型ポテンシャル
(b) 基底状態0^+の Wigner 表示と位相空間に配置した 14 個のガウス基底の中心

[1] W. Koch and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013)
[2] A. Shimshovitz and D. J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070402 (2012)

2P19

Ruオキソ錯体によるメタノール酸化反応に関する理論的研究

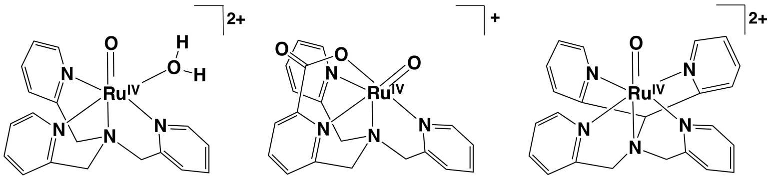
○塩田 淑仁[1], 髙橋 翔也[1], 小島隆彦[2], 吉澤一成[1,3]

[1]九大先導研, [2]筑波大数理, [3]京大 ESCIB

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

序 近年、小島らにより図 **1** に示す Ru 錯体を触媒としたアルコールやオレフィン類の高効率かつ高選択的な酸化反応例が報告された [1)]。反応活性種である Ru(IV)=O 錯体は Ru(II)(H_2O)錯体からプロトン共役電子移動反応 (PCET) により水溶液中で生成する。また、３種類の錯体の反応性はほぼ同じであると報告されている [2), 3)]。本研究では、密度汎関数法により３種類の錯体それぞれについてメタノールからホルムアルデヒドへの酸化反応機構を解析するとともに、配位環境が反応機構にもたらす影響を考察する。

計算方法 B3LYP 法を用いて安定構造と遷移状態の構造最適化を行った。基底関数は Ru 原子に対して LANL2DZ 基底を、C,O,N,H 原子に対しては D95**基底を用いて最適化構造を求め、SDD 基底と 6-311+G**基底によりエネルギーを算出した。スピン多重度は一重項と三重項を考慮した。PCM 法により溶媒効果（水中）も考慮した。計算プログラムは Gaussian09 を用いた。



1a　　1b　　1c

図 1．Ru(IV)=O 錯体

結果と考察 Ru(IV)=O 錯体はメタノールから２つの水素原子を引き抜くと同時に Ru(II)(H_2O)錯体へ還元される。錯体 **1a**、**1b**、**1c** を構造最適化した結果、三重項状態のほうが一重項状態よりもそれぞれ 18.4、14.9、23.4 kcal/mol 安定であった。一方、Ru(II)(H_2O)錯体では一重項状態のほうが 30 kcal/mol 以上安定であった。したがって、スピン状態は反応の途中で三重項から一重項へ反転する。

メタノールの酸化では図 **2** に示すように、どちらの水素原子が先に引き抜かれるかによって２つの反応経路が考えられる。どちらの経路もその後ラジカル中間体を経由し、もう一方の水素原子が引き抜かれる。反応解析の結果、２つの反応経路のポテンシャルエネルギー図に３つの錯体間で大きな違いは見られなかった。

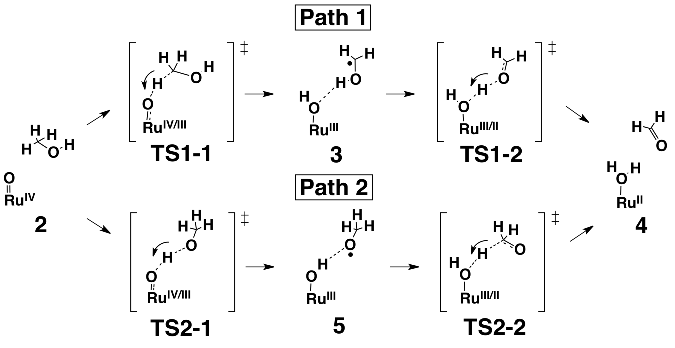


図 **2**. Ru(IV)=O 錯体によるメタノールの酸化経路

３つの錯体とも **TS1–1** と **TS2–2** がそれぞれ **Path 1** と **Path 2** の中で最もエネルギーの高い遷移状態であった。したがって、どちらの反応経路でもメチル基からの水素原子引き抜きが律速段階であると考えられ、実験結果と一致する。また、２つの反応経路はエネルギー的に拮抗しており、配位子によってエネルギー的に優勢な反応経路の異なることがわかった。錯体 **1b** はアニオン性の配位子を有する点で他の錯体と異なり、この違いが反応機構に影響を及ぼしていると考えられる。

2P20

Au/TiO_2触媒上での水分子の働きに関しての密度汎関数法を用いた理論的研究

○近藤 勇大[1]，古賀 裕明[2]，小國 敦[1]，多田 幸平[1]，坂田 晃平[1]，齋藤 徹[1]，川上 貴資[1]，山中 秀介[1]，奥村 光隆[1]

[1]阪大院理，[2]京大触媒電池

kondoy14@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序論】金は通常では化学的に不活性な原子種であるが、微粒子化することによって非常に高い触媒活性を持つことが知られている[1]。その中でも金微粒子を担持した TiO_2 触媒は CO 酸化反応に対して優れた活性を持ち、室温以下でも活性を持つ触媒である。この触媒反応は系に水分子を添加することによって活性が大幅に向上することが報告されている。しかし、その反応機構については様々な説が唱えられており、未だはっきりとはしていない。反応機構を明らかにするために、本研究では金ロッドを担持させた TiO2 触媒表面モデルを用いて、表面での水分子の開裂反応について量子力学計算を行った。

【計算手法】TiO_2 触媒モデル、および TiO_2 の(100)面に Au Rod を担持した Au/TiO_2 触媒モデルの二つを対象として DFT 計算を行った。触媒モデルのサイズとして TiO_2、Au/TiO_2 それぞれで 3x1x1 のものと 3x2x1 のものを用意した。DFT 計算には GGA-PBE 交換相関汎関数を用いた。平面波基底のカットオフエネルギーは波動関数の展開については 25 Ry、補強電荷の展開については 225 Ry とした。また、計算プログラムとして STATE (**S**imulation **T**ool for **A**tom **TE**chnology)を使用した。

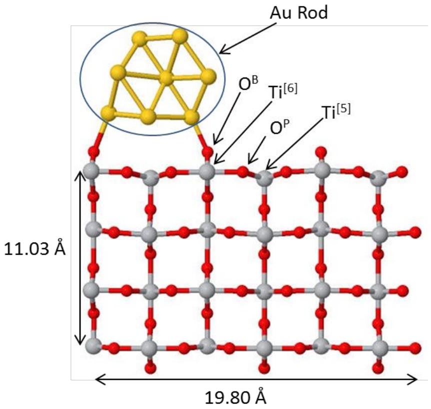


図 1　3x1x1 Au/TiO_2 モデル

【結果及び考察】(100)面に水分子を吸着させた構造を計算した所、図 2 のとおり、3x1x1、3x2x1 それぞれで TiO2 の方が Au/TiO_2 よりも約 0.03eV ほど安定であった。吸着エネルギーに関してはどちらのモデルでもほぼ差がないといえる。また、3x1x1 と 3x2x1 のモデルでは吸着エネルギーについて 0.1 eV ほどの差がうまれた。これは、吸着した水分子同士で生じる水素結合がモデルのサイズを変えたことにより弱まったことが原因であると考えられる。吸着後の開裂については、3x1x1 のモデルでは水素結合の影響のためにはっきりとした遷移状態が現れなかったが、3x2x1 Au/TiO_2 では図 3 のように+0.336 eV の活性化エネルギーが生じた。当日は、吸着及び開裂反応について AuRod の効果に対しての考察を交えながら発表する予定である。

モデル	吸着 E_{ads} / eV
3x1 Au/TiO_2	-0.803
3x2 Au/TiO_2	-0.702
3x1 TiO_2	-0.837
3x2 TiO_2	-0.738

図 2　各モデルでの吸着エネルギー

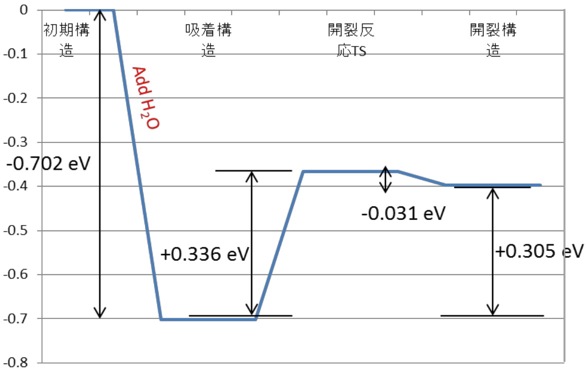


図 1　3x2x1 Au/TiO_2 のエネルギーダイアグラム

【参考文献】

[1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. *Chem. Lett.* **1987**, 16, 405.

2P21

古典分子動力学法を用いた
グラファイト基板と界面を形成する電解質水溶液の構造評価

○今井　雅也[1]、横田　泰之[1]、稲垣　耕司[2]、森川　良忠[2]、福井　賢一[1]
[1]阪大院基礎工，[2]阪大院工
imai@surf.chem.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】
水溶液／グラファイト界面は電気化学デバイスの反応場として重要である。界面では水分子および電解質イオンの挙動が電子移動反応に直接影響を与えると考えられるため、分子スケールでの理解が求められている。過去の原子間力顕微鏡(AFM)を用いた研究では、水／グラファイト界面において水分子のサイズに対応する水和層が観察されたり[1]、グラファイトの電位や電解質の種類に依存して水和層の厚みや構造化の度合いが異なることが見出されている[2]。本研究では理論的背景から界面について分子スケールの理解を得るために、水溶液／グラファイト基板界面における水分子、電解質イオンの配向や層構造について、古典分子動力学法により評価を行った。

【実験】
グラファイト(73.92×68.28 Å^2)上に、SPC/E モデルの水 7200 分子と LiCl、あるいは CsCl 130 対から構成される約 1 M 水溶液を配置したユニットセルを設計した。周期境界条件のもとで、それぞれについて 298 K において 4 ns の NVT 計算を行った。計算プログラムには AMBER11 を用いた。(力場：グラファイト[3]、SPC/E [4]、Li^+、Cs^+、Cl^- [5])

【結果と考察】
2 つのユニットセルについての MD から水分子、電解質イオンについての数密度分布(図)を解析すると、それぞれグラファイト垂直方向に層状構造が形成され、さらにアルカリ金属イオンはそのイオン半径によって分布が異なることが確認された。そこでグラファイト最表面から 3.4 Åまでの水溶液の領域を第 1 水和層と定義し、この領域に含まれるアルカリ金属イオンの数平均を求めると、Li^+が Cs^+より多く含まれていた。イオン半径に応じた分極率の違いから、Li^+は構造形成性イオン、Cs^+は構造破壊性イオンとして知られており、それぞれが第 1 水和層の水素結合ネットワークに対して親水的、疎水的に水和をすることが原因であると考えている。また、グラファイト最表面層の炭素原子に電荷を与えることで電位印加した電極を再現し、両水溶液のグラファイト電極界面についての MD も行った。同様に数密度分布を解析することで、水分子、電解質イオンの分布に明瞭な違いが確認された。界面の電子密度分布およびポテンシャルについて解析を進めている。

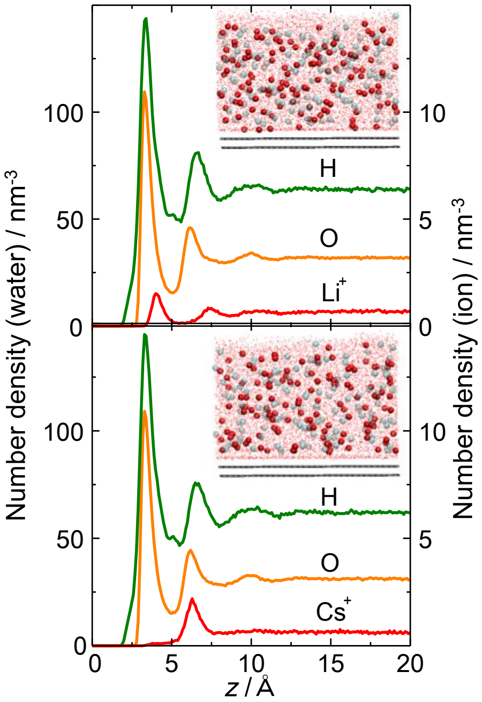


図. 水溶液／グラファイト界面のスナップショットと数密度分布(電位印加なし)
上：LiCl 水溶液、下：CsCl 水溶液

参考文献
[1] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, et al., *Appl. Phys. Express,* **4**, 125102 (2011).
[2] T. Ustunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **50**, 15337 (2014).
[3] W. D. Cornell, et al., *J. Am. Chem. Soc.,* **117**, 5179 (1995).
[4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigerat, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.,* **91**, 6269 (1987).
[5] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, et al., *J. Phys. Chem. B,* **102,** 4193 (1998).

2P22

QM/MM study of CAL-B catalyzed ring-opening polymerization of β-lactam: role of water molecule on the reaction mechanism

○ Chantal Barberot[1,2], Ikuo Kurisaki[1,2], Yuichi Suzuki[1], Masataka Nagaoka[1,2]
[1]Graduate School of information Science, Nagoya University
[2]CREST-JSP
barberot@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

The enzyme-catalyzed polymerization reaction received much attention in the field of green chemistry. This is because this new strategy enables us to synthesize industrially important polymers with a high catalytic efficiency, even under environment-friendly reaction conditions. Among enzymes used in polymerization reaction, *Candida Antartica* Lipase B (CAL-B) has been studied as a catalyst for the enzymatic ring-opening polymerization of β-lactam to produce poly(β-alanine)(Figure)[1]. However, the length of the polyamide chain obtained and the reaction yield are still low compared those required for an industrial use[1].

To overcome this issue, it is indispensable to improve the experimental reaction conditions or the enzymatic function of CAL-B itself. Considering the large amount of possibilities for such improvements, computer simulations can be a powerful approach to predict the quality and quantity of reaction products[2,3]. As the first step toward the improvement, we have examined the enzymatic ring-opening polymerization mechanism and we characterized the energetic profiles of the reaction by employing *ab initio* QM and QM/MM simulations[4,5]. Finally, we elucidated the rate-determining step and the role of a catalytic water molecule in the regulation of the polymerization reaction.

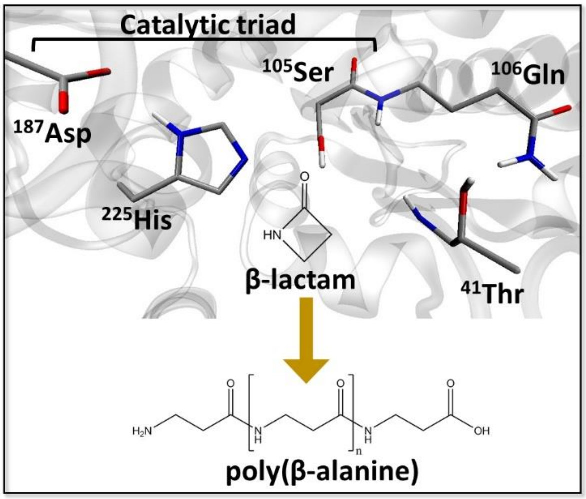


Figure. Enzymatic ring-opening polymerization of β-lactam to produce poly(β-alanine)

(1) Schwab, L.W.; Kroon, R.; Schouten, A.J.; Loos, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (10), 794–797.
(2) Barberot, C.; Boisson, J.C.; Gérard S.; Khartabil, H.; Thiriot, E.; Monard, G.; Hénon, E. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1028*, 7–18.
(3) Kurisaki, I.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (9), 3635–3642.
(4) Okamoto, T.; Yamada, K.; Koyano, Y.; Asada, T.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*(5), 932–942.
(5) Okamoto, T.; Ishikawa, T.; Koyano, Y.; Yamamoto, N.; Kuwata, K.; Nagaoka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*(2), 210-222.

2P23

分子の対称性と自己集合

○吉田 悠一郎[1]，佐藤啓文[1,2]
[1] 京大院工，[2] 京大 ESICB
yoshida.yuichiro.87e@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 自己集合とは，比較的小さな構成要素から，より高次の構造が自発的に構築される現象のことである．自己集合現象は，ウィルスのカプシド形成など広く自然界にみられる普遍的な原理であり，その原理は工学的に応用され，高次の構造を持った様々な人工的な自己集合体が作り出されるに至っている [1]．従って，分子を単位とする自己集合のメカニズムを理解することは，生命科学のみならず，分子科学における極めて重要な課題である．

複雑な幾何を有する構成分子の特徴は自己集合体に反映されると考えられるが，一般に自己集合における構成要素と自己集合体の間の関係は明らかではない．本研究では，特徴的な幾何を有するモデル分子を考案し，モンテカルロシミュレーションを実行した．そして得られた自己集合体を特徴付けるための方法論を開発し，構成分子の対称性と自己集合体の関係性を明らかにした．

【モデル】 Wales のカプシドの粗視化モデル [2] を参考にし，5 つの相互作用点を有するピラミッド型のモデルを提案した．このモデルは，四角い形をした構成要素の自己集合を記述するための一般的なものである．頂点の $\mathbf{a}$ サイトと，4 つの底面の $\mathbf{p}$ サイトからなるこのモデル分子 (i,j) 間の相互作用を以下のように導入した．

$$V_{ij} = V_{\mathrm{apex}}(|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|) + \sum_{u=1}^{4}\sum_{v=1}^{4} V_{\mathrm{M}}(r_{ij}) \quad \text{where} \quad r_{ij} = |\mathbf{p}_i^u - \mathbf{p}_j^v|,$$

$$V_{\mathrm{apex}}(|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|) = \varepsilon_{\mathrm{R}} \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|} \right)^{12}, \quad V_{\mathrm{M}}(r_{ij}) = \varepsilon \left[e^{\rho(1-\frac{r_{ij}}{r_e})} - \{\phi_i(\mathbf{p}^u) + \phi_j(\mathbf{p}^v)\} \right] e^{\rho(1-\frac{r_{ij}}{r_e})},$$

【結果】 このモデルからは2種類の自己集合体が形成していることが既に明らかになっている．1 つはキューブ構造，もう 1 つはシート構造である．これらの異なる 2 種類の複雑な自己集合体を特徴づけるためには，分子の特徴的な幾何，対称性を考慮に入れた秩序変数が必要である．そこで我々は角度分布関数 (ADF) を提案した．ADF は，分子の幾何を特徴付ける配向ベクトルの成す角 θ の分布である．ADF を用いて自己集合体の構造を調べた結果が Fig. 1 である．上からそれぞれ $\mathbf{a}-\mathbf{a}$, $\mathbf{p_4}-\mathbf{p_4}$, $\mathbf{a}-\mathbf{p_4}$ の ADF を表しており，これらは全て，キューブとシートそれぞれに関するピークを明確に区別している．

モデル分子の対称性を低下させたところ (パラメータ $\phi_i(\mathbf{p_4})$ を 1 から 0.9, 0.8 に変化させた)，分布は Fig. 1 のように変化した．結合している 2 分子間の配向の変化を Fig. 2 に示す．モデル分子の対称性が低下し，異方性が強くなるにつれて，得られる自己集合体はシート構造よりもキューブ構造が好まれるという傾向が明らかになった．

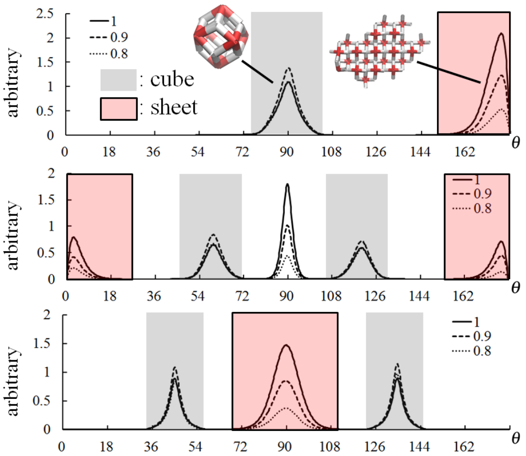


Fig 1: Angular distribution function

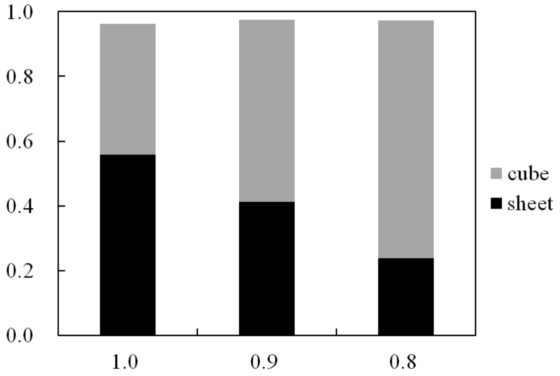


Fig 2: Bond orientation

References:
1. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14368 (2008).
2. D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363 (2005).

2P24

ノロウィルスキャプシドタンパク質と血液型糖鎖抗原との糖鎖認識機構

○石田 豊和[1], 久保田 智巳[2], 白土 東子[3]

[1]産総研ナノ材料, [2]産総研バイオメディカル, [3]感染研ウィルス二部

toyokazu.ishida@aist.go.jp

糖鎖を特異的に認識して結合するタンパク質はレクチンと総称され、細胞表面の様々な糖鎖認識過程においては、多様性に富む糖鎖と種々のレクチン間の相互作用が重要である事が知られている。ウィルス感染の初期過程でも糖鎖認識が鍵であると考えられているが、レクチンの糖鎖特異性や結合力の差異等に関して、分子論的な理解は殆ど得られていないのが現状である。今回我々は、ウィルス感染系の典型例としてノロウィルスキャプシドタンパク質と血液型抗原（糖鎖）との相互作用に注目し、先に提案した糖鎖認識系のモデリング手順を応用する事で、本感染系における糖鎖認識の分子メカニズムの詳細を検討した。

ノロウィルスは冬季に流行する感染性胃腸炎の主要原因ウィルスとして知られるが、感染および複製機構の分子メカニズムの詳細に関しては、依然として未知の部分が多い。しかし近年、キャプシドPドメインと血液型抗原との複合体の立体構造が高分解能で決定された結果、血液型抗原に対する特異性や親和力の分子論的要因の解明に向けて計算化学からのアプローチが可能となっている。そこで我々は、X線結晶解析に基づく詳細な構造解析研究と共同し、QM/MM計算と分子動力学計算を組み合わせた複合シミュレーション手法を適用して、各種血液型糖鎖とキャプシドタンパク質との結合様式を詳細にモデリング／解析し、キャプシドタンパク質と各種糖鎖相互作用の詳細を解析する事を試みた。

初期構造としては天然型キャプシドタンパク質とルイスb糖鎖複合体の結合構造を基準にとり、糖鎖結合状態を記述する自由エネルギー面をQM/MM法で計算し、自由エネルギー空間の安定領域の構造アンサンブルとして糖鎖結合状態をモデル化することで、糖鎖認識を特徴づける構造と相互作用エネルギーの解析を行った。今回は特に、１アミノ酸変位が糖鎖結合に及ぼす相対的エネルギー変化に注目し、相互作用成分解析と結合自由エネルギー変化について議論する。天然型タンパク質の糖鎖結合部位に１アミノ酸変位を導入した場合、ルイスb糖鎖との親和性が向上することは実験事実として知られているが、この分子論的起源は明確ではなく、高分解能の結晶構造解析からも明確な回答が得られていない。そこで先ず初めに、X線結晶データを用いて結合サイト近辺の構造パターンをQM/MM計算から詳細に解析したが、ルイスb糖鎖とキャプシドタンパク質との相互作用に関しては、明確な構造論的差異を見つける事は困難であった。そこで次に、糖鎖結合を定義する自由エネルギー面をQM/MM計算より求める事で、自由エネルギー的に安定な糖鎖の集団構造を解析し、天然型および変位型での構造差を比較した。この場合でもタンパク質との相互作用に関しては有為な違いが認められず、むしろ１アミノ酸置換により誘発された局所的な構造変化、これに伴った水和構造の変化が大きく影響する事が明らかになったが、これは結晶構造解析から示唆される実験事実を良く説明している。

References: 1) Ishida, JPC(B) (2010), **114**, 3950-, 2) Kubota et al. J. Virol. (2012), **86**, 11138-.

2P25

シクロデキストリン触媒によるラクトン開環重合反応：MD 法による開始反応の微視的構造解析

○伊藤 祥子 [1]，高柳 昌芳 [1,2]，長岡 正隆 [1,2]

[1] 名大院情報科学，[2]CREST-JST

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

β-シクロデキストリン（β-CD）触媒によるδ-バレロラクトン（δ-VL）の開環重合反応では、CD に包接されたδ-VL のカルボニル炭素がβ-CD のグルコースの C2 位水酸基（OH 基）から求核攻撃されることによって開始して、重合反応が進行すると報告されている［1-3］。特にβ-CD δ-VL 包接錯体の FT-IR スペクトルの測定から、包接されたδ-VL のカルボニル基はβ-CD の OH 基と水素結合することによって活性化されていると示唆されている[3]。しかしながら、その微視的反応機構は未だ解明されていない。そこで本研究では、まず開環重合反応の開始反応に着目して、δ-VL 溶媒にβ-CD 1 分子を溶解させたモデル系に対し、実験条件と同じ 373K で、分子動力学（MD）シミュレーションを実行し、β-CD 近傍におけるδ-VL の挙動および相互作用を調査した。

MD トラジェクトリから、δ-VL は、β-CD1 分子に対して 1 分子包接され、β-CD の広開口部側と狭開口部側にそれぞれ約 2 分子ずつ存在するような溶媒和構造をとることが確認された。実験的に提案されている反応機構に基づいて、可能な反応物複合体構造を(1) β-CD の C2 位 OH 基酸素原子によるδ-VL のカルボニル炭素原子への求核的配向と、(2) β-CD の OH 基とδ-VL のカルボニル酸素原子による水素結合形成、という 2 つの条件によって探索した。その結果、包接されたδ-VL が包接β-CD の OH 基と水素結合を結合（活性化）しながら求核攻撃が受けられるような配向は見られなかった。しかし、β-CD の広開口部付近では、図 1 のように、広開口部付近で OH 基と水素結合を形成（活性化）しながら求核攻撃を受けられるような反応物複合体構造が多く見られた。当日は、微視的反応機構についてもより詳細に議論する予定である。

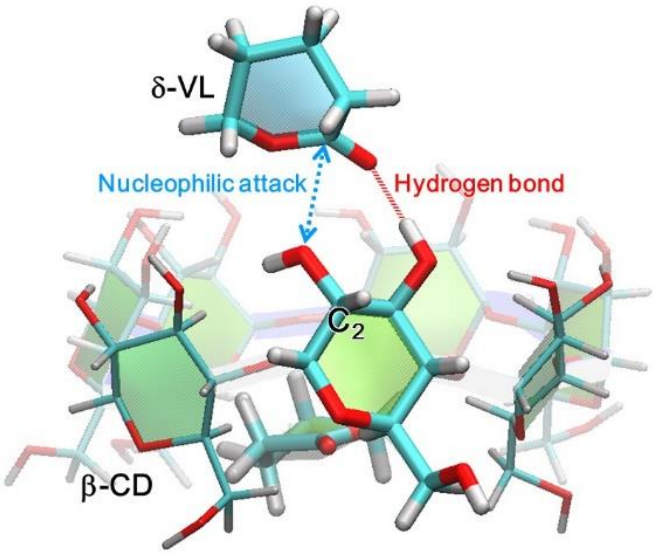


図 1. β-CD と δ-VL の反応物複合体構造の一例

【参考文献】

[1] Harada A. et al. *Accounts of Chemical research*, **2008**, *41,* 1143–1152.
[2] Takashima Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13588–13589.
[3] Osaki M. et al. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3154–3158.

2P26

Dynamical State 表現を用いた ICN 分子の光解離生成物 CN の回転微細構造準位に見られる非統計性に関する理論的研究

○鹿志村 達彦[1]，太田 悠介[1]，池崎 智哉[1]，藪下 聡[1]

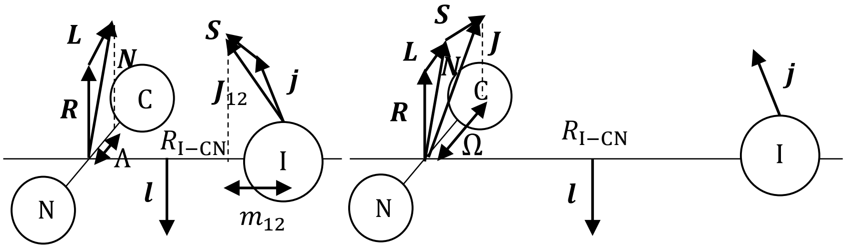
慶大院理工

kashimura@sepia.chem.keio.ac.jp

ICN分子のA-Band($\lambda \cong 230-310$ nm)励起による光解離反応には，次の2つの解離チャネルが存在し，生成物CNの回転準位Nの分布に顕著なチャネル依存性が知られている。

$$\mathrm{ICN}+h\nu \rightarrow \begin{cases} \mathrm{I}(\,^2P_{3/2})+\mathrm{CN}(\,^2\Sigma^+), & \text{high } N \\ \mathrm{I}^*(\,^2P_{1/2})+\mathrm{CN}(\,^2\Sigma^+), & \text{low } N \end{cases}$$

さらに, CNの各回転準位NはSpin-Rotation Couplingによって$F_1=N+\frac{1}{2}, F_2=N-\frac{1}{2}$に微細構造分裂を示すが, I/I*チャネルとも$F_1,F_2$の分布比は非統計的な振舞いを示し，回転量子数$N$，励起波長$\lambda$に強く依存する[1], [2], [3]。これは、光励起により複数のポテンシャル曲面にde Broglie波が生じ, それらが干渉することに起因する[2]と考えられているが，詳細は不明である。そこで, IとCN間距離を解離パラメータとし，ICNの電子状態とCNの回転波動関数の直積を断熱波動関数とするDynamical State(DS)表現基底を使って,この光解離問題の詳細を調べた。ICN分子について解離軸方向の運動エネルギーを除いたハミルトニアンは$H^{\mathrm{dyn}}=H^{\mathrm{el}}+\boldsymbol{R}^2/2\mu r^2+\boldsymbol{l}^2/2MR_{\mathrm{I-CN}}{}^2$と書ける。



H^{el}は電子ハミルトニアンであり，$\boldsymbol{l}$はIとCNの重心の相対運動の軌道角運動量である。解離極限$R_{\mathrm{I-CN}}\rightarrow\infty$(右図)において考えると，第三項が無視でき, CN分子の回転角運動量$\boldsymbol{R}$はCN分子の全角運動量$\boldsymbol{J}$,電子の軌道角運動量$\boldsymbol{L}$，スピン角運動量$\boldsymbol{S}$を用いて$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{J}-\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}$とでき，$\boldsymbol{R}^2/2\mu r^2=(\boldsymbol{J}-\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S})^2/2\mu r^2$と書ける。このうちL-uncoupling演算子の行列要素$\langle\,^2\Pi_{1/2},J|-J^{\pm}L^{\mp}/2\mu r^2|\,^2\Sigma,J\rangle$がCNの波動関数のparityによって異なることが微細構造分裂の原因となる。対して，分子領域(左図)においてはCNのスピン角運動量はIの全角運動量$\boldsymbol{j}$と強く結合し合成角運動量$\boldsymbol{J}_{12}$(分子軸射影値m_{12})を生じる。つまり，分子領域における基底は,スピン角運動量を除いた全角運動量を$\boldsymbol{N}=\boldsymbol{J}-\boldsymbol{S}$(分子軸射影値$\Lambda$)とすれば$|J_{12}m_{12}\rangle|N\Lambda\rangle$と書けるため, これをDSの基底とし$H^{\mathrm{dyn}}$を対角化することとした。CNの$F_1,F_2$へと相関するDS間の$H^{\mathrm{dyn}}$の行列要素は, $R_{\mathrm{I-CN}}$を∞から短くしていくと, CNに対して重原子Iが近づくので重原子効果によりCN上のSOCが急激に増大するため, $R_{\mathrm{I-CN}}$がかなり長い領域で遷移確率=1/2のRozen-Zener-Demkov型非断熱遷移が起きる。これまでの計算結果より, Franck-Condon領域において3A', 4A'状態に対応するDSが同時に励起されるモデルが確からしいことが分かっている。[4]さらに解離の最終段階で, RZD型の非断熱遷移によりF_1,F_2準位に相関するというモデルをたてると$P_{F_1}=1/2\{\mu_{3\mathrm{A}'}^2+\mu_{4\mathrm{A}'}^2-2\mu_{3\mathrm{A}'}\mu_{4\mathrm{A}'}\cos(\theta_{4\mathrm{A}'}-\theta_{3\mathrm{A}'}+\Delta)\}$，$P_{F_2}=1/2\{\mu_{3\mathrm{A}'}^2+\mu_{4\mathrm{A}'}^2+\mu_{3\mathrm{A}'}\mu_{4\mathrm{A}'}\cos(\theta_{4\mathrm{A}'}-\theta_{3\mathrm{A}'}+\Delta)\}$の$F_1,F_2$分布を導出できる。ただし$\mu_{4\mathrm{A}'}$は4A'状態への遷移モーメント、$\theta_{4\mathrm{A}'}$は4A' DSのde Broglie波の作用積分の位相で, 3A'状態のものも同様。Δは非断熱遷移による付加的な位相である。$\theta_{4\mathrm{A}'},\theta_{3\mathrm{A}'}$は励起波長や最終的な回転量子数$N$に依存するため，$F_1,F_2$の分布比に非統計的振る舞いが観測されることになる。

[1]I.Nadler *et al*, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3885 (1985).[2]H.Joswig *et al.*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **82**, 79(1986). [3]J.F.Black *et al*, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3519(1990).[4]太田悠介, 慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士論文, 2009年度.

2P27

Primary Rigged QED シミュレーションにおける thermalization 計算手法の研究

○田中 友貴[1]，瀬波 大士[1]，立花 明知[1]

[1]京大院工

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

QED (Quantum ElectroDynamics) では量子力学では説明することのできない現象の説明が可能である．我々の研究グループでは，原子核をも量子場として扱うRigged QED[1]に基づいた計算コードであるQEDynamicsの開発を進めている．

この計算コードを用いた QED に基づいた時間発展のシミュレーションにおいては，QED により記述されるハミルトニアンが必要である．我々は，Lorentz 共変な光子場 $\hat{A}^{\mu}$ を用意し，また $\hat{A}^{\mu}_{A,M}$ と電流 $\hat{\vec{j}}$ が Maxwell 方程式に従って互いに無矛盾となるようにするための手続きである thermalization を行い，QED 的なハミルトニアンの導入を行っているが，現在の thermalization の計算方法には解決すべき問題が存在する．そこで本研究では，この問題を解決する新たな thermalization 計算手法を検討する．

本研究で用いる Primary Rigged QED は，原子核を Schrödinger 場として導入し，また電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表すものである．光子場のうち，輻射光子場を除いた相互作用のみを表す光子場 $\hat{A}^{\mu}_{A,M}$ (添字 A は対象とする系を，M はそれ以外の領域を表す．$\hat{A}^{0}_{\mathrm{A,M}}$ はスカラー部分，$\hat{A}^{i}_{A,M}$ はベクトル部分．) および電流 $\hat{\vec{j}}$ (縦波成分 $\hat{\vec{j}}_{L}$) の定義式を以下に示す．式中においては原子の電流 $\hat{\vec{j}}_{\mathrm{e}}$ を示すが，原子核の電流の式は $(\hat{\Psi}, Z_e)$ を $(\hat{\chi}_a, Z_a)$ に変更することにより得られる．Thermalization においては，$\hat{A}^{\mu}_{A}$ が特に重要である．

$$\hat{A}^{0}_{\mathrm{A,M}}(t,\vec{x}) = Z_{\mathrm{e}}e\int_{\mathrm{A,M}} \mathrm{d}^3\vec{s}\,\frac{\hat{\Psi}^{\dagger}(t,\vec{s})\hat{\Psi}(t,\vec{s})}{|\vec{x}-\vec{s}|} + \sum_{\mathrm{a}} Z_{\mathrm{a}}e\int_{\mathrm{A,M}} \mathrm{d}^3\vec{s}\,\frac{\hat{\chi}^{\dagger}_{\mathrm{a}}(t,\vec{s})\hat{\chi}_{\mathrm{a}}(t,\vec{s})}{|\vec{x}-\vec{s}|},\ \hat{\vec{A}}_{\mathrm{A,M}}(t,\vec{x}) = \frac{1}{c}\int_{\mathrm{A,M}} \mathrm{d}^3\vec{s}\,\frac{\hat{\vec{j}}_{\mathrm{eT}}(u,\vec{s})}{|\vec{x}-\vec{s}|} + \frac{1}{c}\int_{\mathrm{A,M}} \mathrm{d}^3\vec{s}\,\frac{\hat{\vec{j}}_{\mathrm{NT}}(u,\vec{s})}{|\vec{x}-\vec{s}|}$$

$$\hat{\vec{j}}_{\mathrm{e}}(u,\vec{s}) \equiv \frac{Z_{\mathrm{e}}e}{2m_{\mathrm{e}}}\left[\hat{\Psi}^{\dagger}\left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{Z_{\mathrm{e}}e}{c}\hat{\vec{A}}\right)\hat{\Psi} + \mathrm{h.c.}\right],\ \hat{\vec{j}}_{\mathrm{eL}_{\mathrm{A,M}}}(u,\vec{s}) = -\frac{1}{4\pi}\mathrm{grad}\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_{0_{\mathrm{A,M}}}(u,\vec{s})$$

これまでに，静電ハミルトニアンに基づく量子力学的な変分計算を用いて物質場の初期状態を作り，その状態のもとで QEDynamics を用いて時間発展計算を行って thermalization の完了を目指す方法を試みた．この計算においては，$\hat{A}^{0}$ は無限の光子交換を行って平均化されたポテンシャルとして扱い，$\hat{A}^{i}_{A}$ は値が 0 の状態から摂動的な相互作用を繰り返して thermalize を行っているが，この $\hat{A}^{i}_{A}$ の取り扱いでは計算効率が低いため，計算を完了することができなかった．よって，より効率的な thermalization の計算手法の確立が必要であることが課題として浮かび上がってきた．

静電ハミルトニアンに基づく量子状態計算を採用した問題点の 1 つとして，$\hat{\vec{j}}$ を $\hat{A}^{i}_{A}$ から，$\hat{\vec{j}}_{L}$ を $\hat{A}^{0}$ から計算していることにより $\hat{\vec{j}}$ と $\hat{\vec{j}}_{L}$ が矛盾し，Maxwell 方程式と矛盾した電流しか得られないことが挙げられる．この問題を，thermalization 過程の中で正しい $\hat{A}^{i}_{A}$ を得ることにより解消するという方針に基づき，$\hat{A}^{i}_{A}$ の効率的な計算の具体的な手順を確立すること目指している．

過去には，$\hat{\vec{j}}$ と $\hat{\vec{j}}_{\mathrm{L}}$ の間の矛盾を $\hat{A}^{i}_{A}$ の存在が解消するという仮定を置いて試行を繰り返したが，この方法では $\hat{A}^{i}_{A}$ の発散が生じてしまい無矛盾な電磁場が作り出されなかった．この計算は，$\hat{A}^{i}_{A}$ の値のみを発展させるという制限を課したことが問題であったため，本研究では，$\hat{A}^{i}_{A}$だけでなく $\hat{\vec{j}}$ も反復計算中で発展させる方法を提案する．$\hat{\vec{j}}$ を $\hat{A}^{i}_{A}$ とともに変化させることで SCF 的な計算を実現し，無矛盾な $\hat{A}^{\mu}$ と $\hat{\vec{j}}$ を得ることを目的とする．本研究では，この方針に基づく具体的な手順について考案し議論を行う．

文献

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

2P28

混合 MC/MD 反応法における MC サイクルー実時間対応に関する理論的研究：対向反応への応用

○鈴木 雄一[1]，竹中 規雄[1,2]，長岡 正隆[1,2,3]

[1]名大院情報科学，[2]京大 ESICB，[3]CREST-JST

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

我々は、大規模な複合化学反応系を取り扱うためのアトミスティックシミュレーション手法として混合 MC/MD 反応法[1]を開発し、これまで、逆浸透膜として用いられる芳香族ポリアミド膜[2]や二次電池の負極表面に生成される不動態被膜[3]などの形成過程に適用し、本手法の有効性についてその成果を報告してきた。本研究では、そのような複雑な化学反応系における経時変化を見積もることを目標とし、速度定数と半減期の関係を基礎に本手法の MC サイクルと実時間との対応関係について考察した。実際、幾つかの典型的な対向反応を具体例として取り上げ、濃度緩和過程を再現することによって、各素反応の化学反応パラメータなどから、試薬濃度の実時間変化の算出を試みた。

N,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中における(*R*)-2-ブロモブタンのラセミ化反応は、R 体(濃度$[x_\mathrm{R}]$)及び S 体(濃度$[x_\mathrm{S}]$)間における一次の対向反応によって生じる。初期濃度$[x_\mathrm{R}]_0$(=1.53 mol/L)の状態から始めて、本手法を適用したところ、図(a)に示す(*R*)-及び(*S*)-2-ブロモブタンの MC サイクル変化に対する濃度変化が得られた。そこで、1 MC サイクルあたりの有効時間をΔtとすると、2-ブロモブタンの各異性体の濃度と時間 t の関係は次式で与えられる。

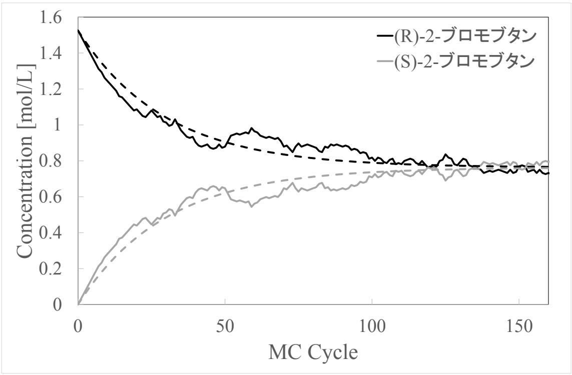
$$\begin{cases} \dfrac{\Delta[x_\mathrm{S}]_i}{\Delta t} = k_1([x_\mathrm{R}]_0 - 2[x_\mathrm{S}]_i) \\ \dfrac{\Delta[x_\mathrm{R}]_i}{\Delta t} = -k_{-1}(2[x_\mathrm{R}]_i - [x_\mathrm{R}]_0) \end{cases} \tag{1}$$

ここで、k_1及び$k_{-1}(= k_1 = \ln 2/\tau = 0.0693\ \mathrm{h}^{-1})$[4]はそれぞれ正反応及び逆反応の速度定数、$\tau$は半減期を表す。(1)式を解くことで、各異性体の時間変化に対する濃度変化が得られる(図(b))。

このようにして、本ラセミ化反応における時刻τにおける$[x_\mathrm{R}]$を求めたところ、0.955 mol/L となり、速度論から求めた解析値 0.954 mol/L と良い一致を示した。

発表当日は、より高次の対向反応系に対する本手法の解析結果と含めて議論する予定である。

(a)



(b)

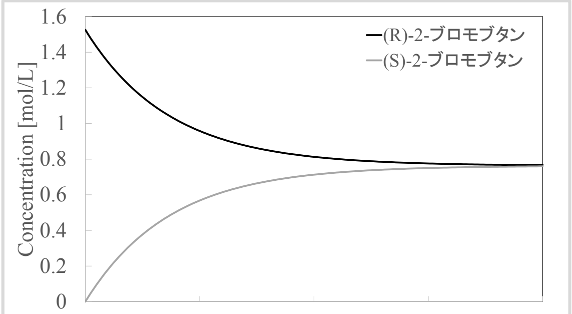


図. (*R*)-及び(*S*)-2-ブロモブタンの MC サイクル(a)と時間(b)変化に対する濃度変化

[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*, *in revision*.
[3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. C, **118(20)**, 10874 (2014).
[4] W. J. Moore, *BASIC PHYSICAL CHEMISTRY*; Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1983.

2P29

分子動力学法を用いた生体膜の水透過における自由エネルギーの解析

○山崎隼也(名大院工)、伊藤太一（名大院工）、安藤嘉倫(名大院工、計算セ)、
篠田渉（名大院工）　岡崎進（名大院工）
名古屋大学大学院　工学研究科
yamazaki.shiyunya@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

はじめに

生体膜の基本構造を担う両親媒性のリン脂質分子から成る脂質二重層生体膜は、外界からの物質の透過に対して一定のバリア機能を有する。一般には膜を側方向に均一とみなしてこのバリアの高さを自由エネルギー障壁として評価する。一方当グループでの以前の研究では DPPC 純膜を不均一とみなして、水の透過経路毎に自由エネルギー障壁を熱力学的積分法(TI 法)により求めた。しかしこの方法は計算に時間がかかり、そのため統計量が十分取れなかったことが課題であった。

そこで本研究では分子動力学シミュレーションを用いて水分子の透過に必要な自由エネルギー障壁 $\Delta G(z)$ を、余剰化学ポテンシャル μ^{ex} を用いて $\Delta G(z\text{-}z_0) = \mu^{ex}(z) - \mu^{ex}(z_0)$ と求める。μ^{ex} の計算には Widom の Caviaty Insertion (CI)法と Overlapping Distribution (OD)法の 2 つのサンプリング方法を用いた。[(1)] これらの方法は熱力学的積分法 (TI) よりもより速く、広い空間のサンプリングを実現できる点で優れている。

方法

CI 法とは系の空隙にのみ粒子を挿入し、その粒子が周囲の原子から感じる相互作用エネルギーを求め、その指数関数 $e^{-\Delta U}$ を全試行回数で平均化することでサンプリングを行う方法である。空隙が多いほど有効なサンプリングを取りやすいので、CI 法は膜中央付近のリン脂質疎水部において非常によい収束性を持つ。

一方 OD 法は粒子を挿入する過程と、挿入された粒子と同種の化学種が系から除去される過程の 2 つを考える。これらの操作を複数回、全トラジェクトリに行った際に、粒子が感じる相互作用エネルギーに対するヒストグラムを取ることができる。Insertion のヒストグラムを $f(\Delta U)$、Deletion のヒストグラムを $g(\Delta U)$ と置くと、余剰化学ポテンシャルは

$$\mu^{ex} = k_B T \ln g(\Delta U) - k_B T \ln f(\Delta U) + \Delta U$$

の式で表される。除去できる水分子が多く存在するほどサンプリングが取りやすいため、リン脂質親水部において非常に収束性が高い。よってこれら 2 つの方法を組み合わせて精度の高い透過自由エネルギーを求めることができる。

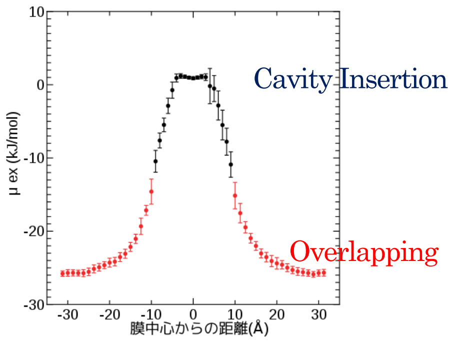


図 1　DPPC 純膜の水透過自由エネルギープロフィール

研究結果

CI 法、OD 法の解析には DPPC 純膜を 100ns 平衡化したトラジェクトリから 25ns 分を用いた。OD 法における、膜中央からの距離 30Å での μ^{ex} の値-25.5kJ/mol を基準としたとき、膜中央（0Å）までの自由エネルギー障壁の高さは 26.5kJ/mol となった。この値は以前に TI 法で得られた結果の 26.0kJ/mol と極めて良い一致を示した。

発表では DPPC 純膜に対して透過経路を考慮した上での CI 法、OD 法による解析、ないしマウス胸腺細胞の正常膜、及び癌化膜についても同様の解析を行い、水透過性の違いについて述べる予定である。

[1] Shinoda,K ; Shinoda,W ; Mikami,M　J.Comput.Chem, 29, 1912-1918 (2008)

2P30

金クラスターと保護高分子の水溶液中での配位構址に関する分子シミュレーション

○坂田 晃平[1]，多田 幸平[1]，小國 敦[1]，齋藤 徹[1]，川上 貴資[1]，山中 秀介[1]，奥村 光隆[1]
[1]阪大院理
sakata@chem.sci.osaka-u.ac.jp

水溶性高分子を保護コロイドとして水中に金ナノ粒子を分散させると、アルコールなどの酸化反応を触媒する。ここで高分子の持つ役割は単に金微粒子の凝集抑制にとどまらない。活性には高分子と金粒子との相互作用が影響を及ぼしており、触媒活性の向上にも一役買っている。

保護高分子に poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)を用いた Au:PVP 触媒は高分子保護金クラスター触媒の代表であり液相で高い酸化触媒活性を示すが、PVP からの電荷移動により金粒子がアニオニックな状態になっていることが触媒活性発現の重要な因子であると実験・理論の両面から示唆されている[1,2]。しかし保護高分子の種類を変えて poly(allylamin)（PAA）を用いた Au:PAA 触媒は Au:PVP 触媒との活性比較をした実験では 1/10 程度の活性しか持たない[1]。このように活性を変化させる主な相互作用は何なのかが、私の研究における問いだ。

これに対して電子供与能の違いと表面被覆の違いという二つの仮説を考えた。PVP と PAA では金微粒子に吸着した際の電荷移動の具合が異なっており活性に差が現れるというものが一つ。もう一つは PVP と PAA では吸着によって金微粒子表面を覆う度合が異なっており、基質が活性サイトへ接近しやすさが異なっているというものだ。

前者の仮説については小さなモデル系を用いてその電子状態を、密度汎関数理論を用いた第一原理計算により比較した。その結果だと Au:PAA のモデルでも金クラスター上の電荷は Au:PVP のモデルでのそれに劣らないことがわかった。

本研究では次段階として後者の仮説検証を行った。水溶液中で金クラスターを取り巻く高分子の動径分布に着目し、これをレプリカ交換分子動力学シミュレーション(REMD [3])により評価した。その結果 PVP も PAA も金粒子周辺にまとわりつき球面占有率が最大となる半径では実に 9 割以上の面積を塞いでいることが分かった。また PAA と PVP の分布のピークを比べると PAA はより金粒子表面に近づくが占有率は PVP のそれよりも低い。当初の予想とは異なり被覆能は若干 PAA の方が低いという結果となった。

しかし計算コスト削減のために仮想溶媒を用いたことにより溶媒の運動が高分子の形状に与える効果が無視された可能性もある。現在はそのことを考え、実溶媒を取りいれたシミュレーションを行っている。

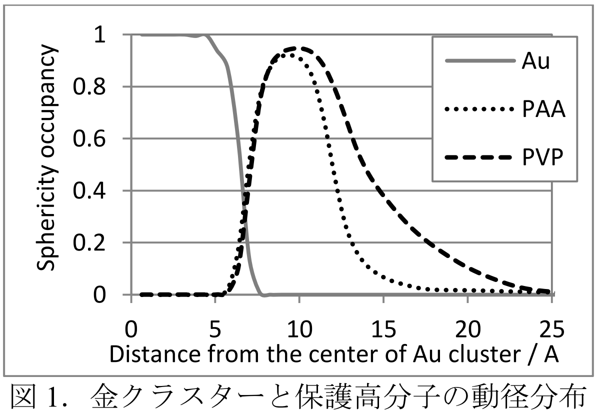


図 1．金クラスターと保護高分子の動径分布

1) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc*, **131**, 7086-7093 (2009)
2) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett*, **459**, 133-136 (2008)
3) Y. Sugita, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 141-151 (1999).

2P31

コバルト触媒による窒素固定反応機構に関する理論的研究

○[1]松尾　裕樹、[2]田中　宏昌、[3]今吉　隆治、[3]中島　一成、[3]西林　仁昭・[1]吉澤　一成

[1]九大先導研，[2]京大 ESICB、[3]東大院工

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

【緒言】窒素–アンモニア変換（窒素固定）は産業的に極めて重要なプロセスであり、エネルギー節約の観点から温和な条件下で反応を進めるための触媒の開発が求められている。遷移金属錯体を用いた触媒的窒素固定反応の例はごく限られており[1,2]、いずれもモリブデン錯体が採用されている。我々は、鉄錯体を触媒とした、アンモニア等価体であるシリルアミン $N(SiMe_3)$の合成法を開発し、理論計算をもとに触媒機構を提案した[3]。さらに最近西林らは、コバルトセンやコバルトカルボニルなどの単純なコバルト錯体が、温和な条件下で 2,2'-ビピリジン bpy を加えることで、窒素分子をシリルアミンに効率的に変換する触媒として働くことを見出した。これはコバルト錯体による触媒的窒素固定の最初の例である。反応機構推定に繋がる実験的情報がほとんど得られていないことから、本研究では反応活性種および触媒サイクルを理論的に検証した[4]。

【計算方法】計算プログラムに Gaussian09 を用い、異なるスピン状態間のエネルギー差を適切に見積もるため計算レベルは B3LYP*とした。今回は全ての原子に 6-31G*基底を用いて構造最適化を行った。続いて、6-311+G**基底を用いたエネルギー一点計算によりエネルギープロファイルを作成した。全ての反応熱および活性化エネルギーには零点エネルギーによる補正を加えた。

【結果および考察】コバルト錯体と窒素分子の結合エネルギーをもとにして活性種を三価のコバルト錯体 $[Co(SiMe_3)_3(bpy)]$と推定した。触媒反応は、最初に活性種の末端窒素に対して一個目のシリルラジカルが付加する。続いて、窒素へのシリルラジカルの付加反応およびコバルトからのシリル基の転移反応により $[Co((SiMe_3)_2NNSiMe_3)(SiMe_3)_2(bpy)]$が生じ、コバルトに配位しているシリル基が窒素へ転移すると同時にヒドラジン化学種$(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)_2$ が脱離して $[Co(SiMe_3)(bpy)]$が生成する。ヒドラジン化学種は活性な化学種であるためシリルラジカルと反応しシリルアミンを生成すると考えられる。その後、$[Co(SiMe_3)(bpy)]$にシリル基と窒素分子が付加することで活性種が再生するということが分かった。律速段階の活性化エネルギーは 12.2 kcal/mol と室温においても十分進行可能な反応であることが確認できた。

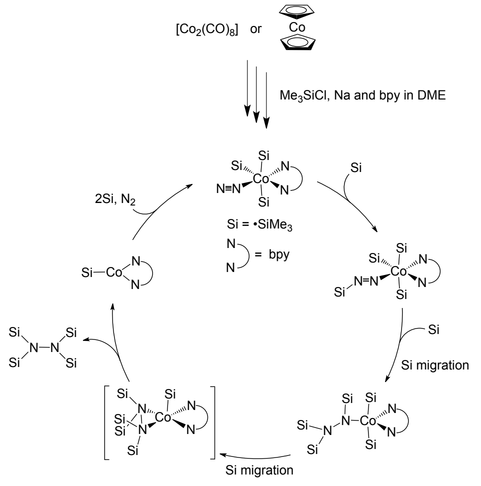


図１．$[Co(SiMe_3)_3(bpy)]$を活性種とした触媒的$(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)_2$合成の反応機構.

[1] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).
[2] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, **3**, 120 (2011).
[3] M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.*, **3**, 1254 (2012).
[4]R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.*, in press (2015).

2P32

金担持触媒調製時における共存ハロゲン種の影響に関する密度汎関数理論を用いた研究

○多田 幸平[1]，古賀 裕明[2]，近藤 勇大[1]，坂田 晃平[1]，小國 敦[1]，齋藤 徹[1]，川上 貴資[1]，奥村 光隆[1,2]

[1]阪大院理，[2]京大触媒電池

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

【諸言】金クラスターを適切な担体上に高分散に担持したものは、高活性で高選択性を示す非常に優れた触媒となる[1]。しかし、その活性は調製法に大きく依存する。従来の貴金属クラスター担持法である含侵法では金が大きく凝集してしまい、高活性な金触媒は得られない。金クラスターが高分散担持された高活性な金触媒を得るには、析出沈殿法や共沈法、固相混合法や気相グラフィティング法といった特別な調製法が必要となる。これらの調製法では中和による金前駆体からの塩素除去や塩素を含まない金前駆体からの調製が行われるため、塩素を調製系から除けば高分散に金クラスターが担持された高活性な金触媒が調製できると考えられる。このことから、「一般的な金前駆体である塩化金酸由来の塩素が金クラスターの凝集を促進している」という作業仮説が立てられた。この仮説は金触媒の発見当初からあるものだが、その理論的裏付けは長らくなく、仮説の域を出ていなかった。この点に関して、我々は密度汎関数理論に基づく量子化学計算（DFT 計算）を実施し、「塩素が金アンカーサイトである酸素欠陥を占有し、金と担体の相互作用を低下させる」ことを示した[2]。本研究では、この研究を発展させ、塩素と同一の機構が他のハロゲン種でも起こりうるのかを検討し、調製段階におけるハロゲン種の混入・共存が金と担体の相互作用をどのように変化させるのかを明らかにすることを目的とし、DFT 計算を実施した。

【計算手法】スピン分極 DFT 計算を実施した。交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し、平面波基底による展開を行った。内殻電子は PAW 法で取り扱った。全ての電子状態計算及び構造最適化を VASP（Vienna Ab-initio Simulation Package）を用いて行った。吸着表面としては、金触媒の担体として一般的であるルチル型 TiO_2 の酸素欠陥のある(110)面を採用した（図１）。

【結果・考察】まず初めに、ハロゲン種（F, Cl, Br, I）と金単原子の酸素欠陥の吸着を計算した。その結果、吸着エネルギーE_{ads}（負に大きいほど安定になるよう定義）の値がそれぞれ、Au: -2.43 eV、 F: -6.10 eV、 Cl: -4.09 eV、Br: -3.37 eV、I: -2.55 eV と求まった。この結果から、Cl 以外のハロゲン種であっても Au よりも強く酸素欠陥サイトに吸着し、金アンカーサイトを占有すると考えられる。次に、各ハロゲン種が共存している表面と共存していない表面への金単原子の吸着を比較する。表 1 に、各モデル表面への金の吸着エネルギーと最安定吸着サイトをまとめた。表 1 の結果から、塩素以外のハロゲン種も塩素と同様に金と担体の相互作用を弱めていることがわかった。

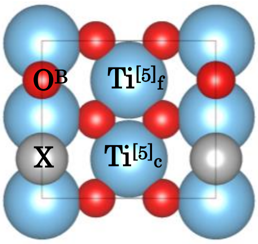


図１ TiO_2(110)モデル表面と吸着サイト。X は酸素欠陥か各ハロゲン種。

表１　各表面への Au 原子の吸着エネルギーE_{ads}と最安定吸着サイト。

X	Au の最安定吸着サイト	E_{ads} /eV
酸素欠陥	酸素欠陥	−2.43
F	on $Ti^{[5]}_f$	−1.20
Cl	on $Ti^{[5]}_f$	−1.20
Br	on $Ti^{[5]}_f$	−1.19
I	on $Ti^{[5]}_c$	−1.40

[1] M. Haruta *et al*., *Adv. Catal*., **55**, 1 (2012)　[2] **K. Tada**, M. Okumura *et al*., *Mol. Phys*., **112**, 365 (2014)

2P33

チオフェンオリゴマーの分子造形と物性発現に関する理論的研究

○杉本 学[1,2]，李 少傑[3]

[1]熊本大院自然科学，[2]分子研，[3]熊本大工

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

【緒言】現在、様々な芳香族化合物をモチーフとして、ユニークな有機導体や光学材料が数多く開発されている。これらの研究には、モチーフとなる分子を新規に合成し、導電性や光学特性等の物性発現を目指す研究と、ユニークなモチーフに焦点をあて、その集合形態を制御することによって、新たな機能発現やデバイス特性最適化を目指す研究がある。本研究では、分子集合体の形状を制御する分子造形と電子状態および電子機能の相関に関する知見を体系化することを目的として、チオフェンのシス形オリゴマーに関する電子状態計算を行った。

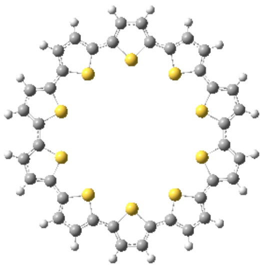


Fig. 1. 平面環状構造に造形したチオフェン 10 量体

【計算方法】Gaussian09 を用いて、DFT(M06)法による構造最適化計算と TDDFT (M06)法による励起状態計算を行った。基底関数には 6-31G(d,p)を用いた。

【結果と考察】本研究では、平面型に固定され、シス形に連結された鎖状（Fig. 1 参照）と環状のオリゴチオフェンに注目し、励起スペクトルを計算した。Fig.2 に 10 量体に関する結果を示す。鎖状では 573.9 nm、環状では 466.0 nm に強い吸収バンドを持つと計算された。これらの吸収バンドは同じ電子遷移に帰属できるため、環状になると吸収バンドが高エネルギー側にシフトすると言える。鎖状オリゴマーでは、573.9 nm の吸収バンドに加えて、410.4 nm にも吸収が予測されたが、環状オリゴマーでは一つの吸収バンドしか予測されなかった。このスペクトル形状の違いは、環状オリゴマーでの高い対称性に由来する。

環状オリゴマーの重合度を大きくしたところ、吸収バンドが低エネルギー側にシフトした（Fig. 3 参照）。このシフトは極めて大きく、6 量体での吸収位置 367.6 nm に対して 50 量体では 748.5 nm となった。吸収強度は一様に増加した。この波長変化と強度変化の特徴を利用すると、任意形状のスペクトルを環状チオフェンオリゴマーの濃度変化によって実現できると考えられる。

このような複合化の一例として、10 量体と 20 量体からなる同心円二重構造モデルで計算を行ったところ、各オリゴマーのスペクトルの重ね合わせに近いものとなった。ただし、内側の 10 量体の吸収バンドの強度が高くなり、外側の 20 量体のそれが低くなる特徴が見られた。

同じ重合度の環状オリゴマーの径を拡大縮小する分子造形（弾性変形）についても検討した。この場合、径を縮小すると吸収バンドが低エネルギー側にシフト（拡大すると高エネルギー側にシフト）した。10 量体の場合、収縮率 13.6 %で S_0-S_1 ギャップがほぼ 0 になると予測された。これは、環状オリゴチオフェンを圧縮すると、特異な導電性を示すことを示唆する。

ここでは、チオフェンをモチーフとしたオリゴマーの分子造形で系統的かつ多彩な電子状態制御と電子物性制御が可能であることを示した。このような知見を機能性材料の自在設計に生かすためには、更に様々な分子モチーフと集合体形状を調べ、幾何学的特徴と実現される電子状態パターンの相関を予測する概念を確立する研究が必要である。

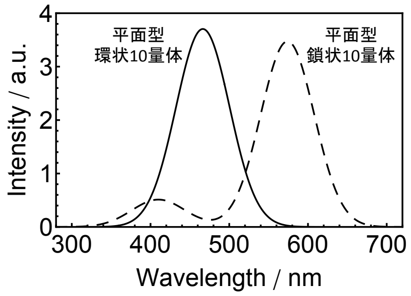


Fig. 2. 鎖状と環状オリゴチオフェンの UV/Vis 吸収スペクトル

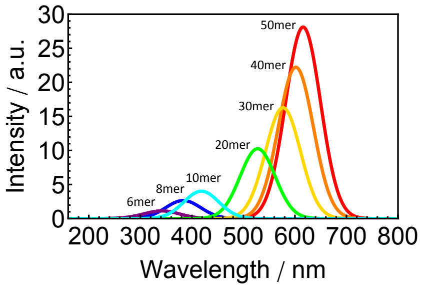


Fig. 3. 平面型環状多量体の UV/Vis 吸収スペクトル

2P34

ピラゾール架橋２核銅(II)錯体の軌道の位相関係と磁気的相互作用に関する理論的研究

○宮城 公磁, 浅岡 瑞稀, 竹林 拓, 北河 康隆, 中野 雅由
阪大院基礎工
koji.miyagi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

異種の配位子が銅(II)イオンを架橋する場合、イオン間に働く磁気的相互作用が、反強磁性的に寄与する場合と強磁性的に寄与する場合とが現れることが知られている。本研究では、ピラゾールアニオンと、アジ化物イオンあるいはカルボン酸イオンとを架橋配位子に有する２核銅(II)錯体に注目した。実験的にはアジ化物イオン架橋では反強磁性的相互作用が、カルボン酸イオン架橋では強磁性的相互作用が報告されており[1]、それは配位子と Cu(II)の軌道の位相関係（軌道相補性）により説明されている。本研究ではまず、実際に Cu(II)のスピン同士が強磁性的ならびに反強磁性的に相互作用した２つの電子状態（図１）、すなわち３重項状態とスピン分極型１重項状態とをスピン非制限型ハイブリッド密度汎関数法により求めた。そして、得られたエネルギー差から山口式[2]

$$J_{ab} = \frac{E_{\mathrm{BS\ singlet}} - E_{\mathrm{triplet}}}{\left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{\mathrm{triplet}} - \left\langle \hat{S}^2 \right\rangle_{\mathrm{BS\ singlet}}}$$

により有効交換積分（J）値を計算し、軌道の位相関係と磁気的相互作用との関係を説明した（図２）。ただし、磁気測定の結果が報告されている錯体は X 線構造が無かったため、実際の計算では N_3^-あるいは $CH_3OCO_2^-$を架橋配位子に有する２種類のピラゾール錯体の X 線構造を用いて計算した[3,4]。さらに、計算された J 値が hybrid DFT に含まれる Hartree-Fock 交換項の割合にどのように依存するかも調べた。結果の詳細は当日報告する。

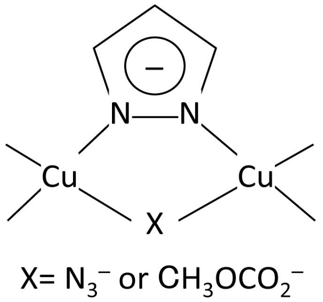


図１ ２核 Cu(II)錯体

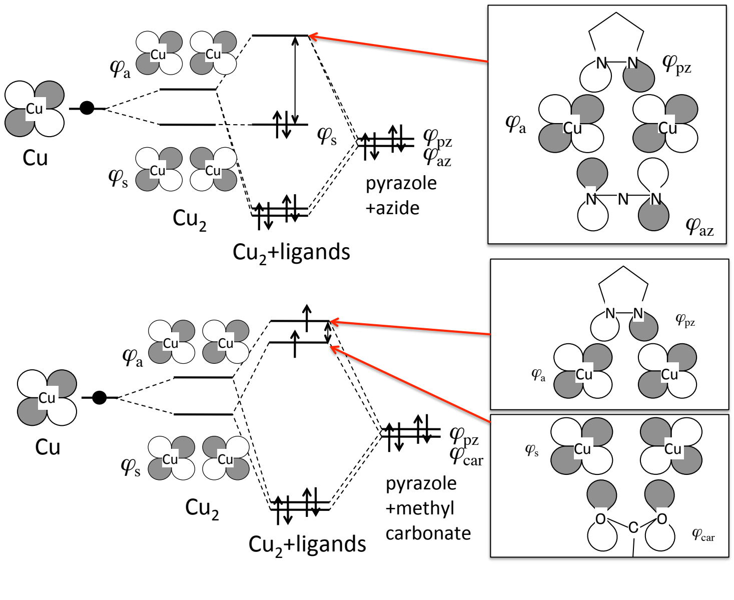


図２ 軌道相関図

【参考文献】[1]T. Kamiusuki et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2077-2081. [2] K. Yamaguchi, T. Fueno, H. Fukutome, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, 22, 460. [3] L.Behle, M.Neuberger, M.Zehndar, T.A.Kaden, *Helv.Chim.Acta,* **1995**, 78, 693. [4] J.Ackermann, F.Meyer, E.Kaifer, H.Pritzkow, *Chem.-Eur.J.*, **2002**, 8, 247.

2P35

Temperature Accelerated 法とレプリカ交換法を用いた マルチスケールサンプリング手法 MuSTAR MD

○山守　優[1]，松林 伸幸[1]，北尾 彰朗[2]
[1]阪大院基礎工，[2]東大分生研
yamamori@cheng.es.osaka-u.ac.jp

生体分子の機能のメカニズムを理解するためには構造変化のメカニズムを理解することが重要である。そのために適切な Collective Variable(CV)上の自由エネルギー地形を計算することが求められる。しかし、生体分子の自由エネルギー地形には多くの局所的安定構造が含まれ、かつ高いエネルギー障壁で隔てられているために、通常のシミュレーションでは初期状態にトラップされてしまい十分なサンプリングが出来ない。

この問題に対処するために、これまでさまざまな効率的サンプリングの方法が開発されてきた。しかし、系が大きくなるにつれて効率が低下するなどの問題があり決定的な方法は未だに存在しない。また、精密な力場に基づいたサンプリングをするのではなく、系の着目する性質の記述に特化した粗視的な力場を構築する研究も行われてきた。しかしこの場合得られる情報の性質や解像度は当然制限される。

本研究では、これらの過去の研究の利点を生かし、欠点を克服する方法を目指しマルチスケールサンプリングの方法である Multi-Scale Temperature Accelerated Replica exchange Molecular Dynamics (MuSTAR MD) を開発した。MuSTAR MD は、明示的に CV 座標の時間発展を導入する Temperature Accelerated MD の方法を使い、精密な系と粗視的な系のマルチスケールシミュレーションを実現している。すなわち、次の運動方程式に示されるように、一つの精密な力場 V^{FG} に基づく原子座標の系と一つ以上の粗視的な力場 $V^{\mathrm{CG}n}(n=1,2,\ldots)$に基づく原子座標の系が CV 系を介して結びつき、三種類の系が同時並行で時間発展している拡張系を扱っている。

$$m_i^\alpha \ddot{\boldsymbol{x}}_i^\alpha = -\frac{\partial V^\alpha(\boldsymbol{x}^\alpha)}{\partial \boldsymbol{x}_i^\alpha} - \frac{\partial W^\alpha(\boldsymbol{x}^\alpha,\boldsymbol{z})}{\partial \boldsymbol{x}_i^\alpha} + (\mathrm{thr},\beta^\alpha),$$

$$m^z \ddot{z}_l = -\sum_{\alpha}^{N} \frac{\partial W^\alpha(\boldsymbol{x}^\alpha,\boldsymbol{z})}{\partial z_l} + (thr,\beta^z).$$

ただし、α=FG,CG$_1$,CG$_2$, … 、m_i^α, $\boldsymbol{x}_i^\alpha$, $(\mathrm{thr},\beta^\alpha)$ はそれぞれの原子座標系の原子 i の質量、座標及び系の熱浴、m^z, z_l, (thr,β^z) は CV 系の仮想的な質量、座標、熱浴である。W^αは、

$$W^\alpha(\boldsymbol{x}^\alpha,\boldsymbol{z}) = \frac{K^\alpha}{2}\sum_{l=1}^{L}(\theta_l(\boldsymbol{x}^\alpha) - z_l)^2$$

と定義され、CV 系と原子座標系のカップリング項を表す。$\theta_l(\boldsymbol{x}^\alpha)$は原子座標系から CV 空間への射影を表す。さらにこの拡張系を CV 系と原子座標の系の結びつきの強さ K^α が違うものを複数用意し、レプリカ交換によって結びつきの強さを交換することで、すべての系に渡って粗視的な系の効率性の高さと精密な系の精度の高さを兼ね備えたサンプリング結果が得られるように設計している。これによって、1）粗視的な力場により構造変化の方向にシミュレーションをガイドできる、2) Temperature Accelerated の方法により CV 系のサンプリングを効率化できる、3) レプリカの交換確率の低下は CV 系のサイズに依存するので、適切な CV 系の選択方法と組み合わせることができれば大きな系にも適用可能、4) CV 系を介して複数のタイプの力場を結びつけることも可能などの利点がある。

この方法を典型的なテスト系である真空中の Ala-dipeptide と Met-Enkephalin に適用し、既存の手法と比較した場合のサンプリング領域の広さと精度の高さを確認した。

2P36

実在コラヌレン骨格を含む開殻一重項π共役系の非線形光学効果に関する理論的研究

○南田 有加[1]，福田 幸太郎[1]，米田 京平[2]，中野 雅由[1]

[1]阪大院基礎工，[2]奈良高専

yuka.minamida@cheng.es.osaka-u.ac.jp

非線形光学(NLO)現象は、三次元メモリなど将来光エレクトロニクスへの応用が期待される現象であり、現在、その機構の解明が理論、実験の両面から盛んに行われている。これまで主に検討してきた閉殻分子系に対して、我々は初めて一重項開殻分子系に着目し、開殻性(ジラジカル因子 y : 0［閉殻］≦y≦1［完全開殻］)と三次 NLO 現象の起源となる第二超分極率 (γ) との間に強い相関関係があること、及び特に中間的な開殻性を示す分子系において著しくγ 値が増大すること(y–γ 相関)を理論的に明らかにし [1]、一重項開殻性に基づいた新規な NLO 物質の設計を行い、近年、様々な実在系について研究を行っている。

一方、近年の有機合成技術の発展により、Figure 1 に示す phenoxyl radical 置換コラヌレン骨格を持つ分子系 **1** の合成が、2010 年、上田らにより報告された[2]。特徴として、コラヌレン骨格は曲面構造を持ち、また共鳴構造から、開殻性の発現が期待され、実際に量子化学計算から一重項開殻性があることが予測されており、y – γ相関に基づくと、優れた NLO 物性を示すことが期待される。そこで本研究では、この系に加えて、末端を OH に換えた還元類似体 **2**(閉殻系と予想)とスピン状態を変化させた(三重項状態)分子系の y と γ の検討を行い、開殻性と曲面性の関係、NLO 物性の開殻性及びスピン状態依存性を明らかにする。

構造最適化は RB3LYP/6-31+G*レベルで行い、種々の物性の算出は LC-UBLYP (μ=0.33)/ 6-31+G*レベル、第二超分極率γ_{zzzz}は有限場(Finite-Field)法を用いて長軸方向成分を算出した。コラヌレン誘導体 **1** の一重項状態は y = 0.841 の中間的な開殻性を示した。これは、共鳴構造において、結合長解析や芳香族性の指標となる NICS(0)、及び奇電子密度の観点から、phenoxyl radical 縮環部位のキノイド型構造の寄与が関係していると考えられる。また、コラヌレン誘導体 **1** は、類似還元体 **2** に比べ 10 倍以上、コラヌレン誘導体 **1** の三重項状態に比べ 2 倍以上と大きな γ 値を示した。これは、系のサイズが同等の類似体において、より中間的な開殻性を示す系で γ が増大する、という y – γ相関に合致することがわかった。より詳細な y と γ の計算結果及び、コラヌレン誘導体 **1** の曲面性と y の関係については当日報告する。

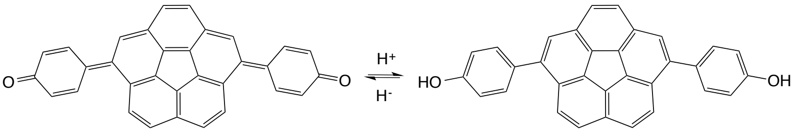


Figure 1. Structures of corannulene derivatives

Table1. y and γ values

System	y	γ [×10^5 a.u.]
1(Singlet)	0.841	18.9
1(Triplet)	ー	9.00
2(Singlet)	0.000	1.15

[1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013) [2] A. Ueda *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1678 (2010)

2P37

1,3-ジラジカル化合物の電子励起および光応答特性に対する理論研究

○齋藤真和[1]、岸亮平[1]、安倍学[2]、中野雅由[1]

[1]阪大院基礎工，[2]広大院理

michika.saito@cheng.es.osaka-u.ac.jp, mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

我々はこれまで、開殻分子系のジラジカル因子(y)と三次非線形光学(NLO)応答特性の相関関係を 2 サイトモデルに基づいて明らかにしてきた[1]。実在分子開殻系における構造-特性相関は、基底状態エネルギーの微分に基づく静的な応答量の検討例は多いが、静的・動的な応答量を Sum-over-states (SOS)表現に基づいて詳細に解析した研究は少ない。開殻分子系では、基底状態(**g**)、HOMO→LUMO の 1 電子励起が主配置となる励起状態(**k**)、および HOMO→LUMO の 2 電子励起が主配置となる励起状態(**f**)の 3 状態を経由する仮想遷移過程が、系の三次 NLO 応答に対し主寄与となると考えられる[1]。実在開殻系においてこれらの状態間の励起状態エネルギーや遷移モーメントといった電子遷移特性を検討することは、詳細な機構解明や応答特性の周波数依存性を理解する上で非常に重要である。

以前の研究で我々は、図 1 に示す 1,3-ジラジカル化合物 **1a**-**1c** の y と静的第二超分極率γに対する置換基効果をエネルギー微分に基づく有限場法により検討し、置換基 X = OH, F の導入が種々の軌道相互作用[2]を通じて y を低下させ、静的γを増大させることを明らかにした[3]。本研究ではこのγの増大機構を SOS 表現に基づいて検討するため、これらの化合物の状態 **g**, **k**, **f** 間の電子遷移特性に対する置換基効果を解析する。また、系 **1** に五員環が結合した、対応する実在系 **2** (図 2)についても比較検討を行った。基底状態の構造最適化は UB3LYP/6-311G*レベルで、y は LC-UBLYP/6-31+G*レベルでそれぞれ計算した。各状態の波動関数は(SA-)CASSCF(2e,2o)レベルで求め、状態 **g**-**k** 間、**k**-**f** 間の遷移モーメントの z 軸方向成分μ^z_{gk}、μ^z_{kf}を算出した。各状態のエネルギーを SS-NEVPT2 法により算出し、励起エネルギーE_{kg}、E_{fg}を求めた。励起状態計算には 6-31+G*基底関数を用い、Molpro を用いて行った。系 **1**、**2** の y、E_{kg}、E_{fg}、$|\mu^z_{gk}|$、$|\mu^z_{kf}|$の計算結果を表 1 に示す。置換基 X = OH, F の導入により両系ともに i) E_{kg}、E_{fg} の上昇、ii) $|\mu^z_{gk}|$の増大、iii) $|\mu^z_{kf}|$の減少が得られた。この傾向は 2 サイトモデルによる結果[1]と一致した。また系 **2** を系 **1** と比較すると、同じ置換基 X を持つ系での$|\mu^z_{gk}|$、$|\mu^z_{kf}|$の差は小さいが、E_{kg}、E_{fg} では 0.1 ~ 0.2 eV 程度の低下が見られた。当日は、活性軌道空間などの計算手法に対する結果の依存性についても議論する予定である。

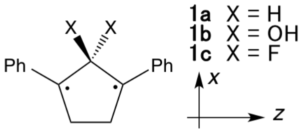


図 1. 系 **1** の構造

表 1. 系 **1** の計算結果

	y [-]	E_{kg} [eV]	E_{fg} [eV]	$\|\mu^z_{gk}\|$ [D]	$\|\mu^z_{gk}\|$ [D]
1a	0.97	1.76	1.83	1.24	19.7
1b	0.72	2.06	2.35	4.97	18.2
1c	0.64	2.29	2.72	5.98	17.5

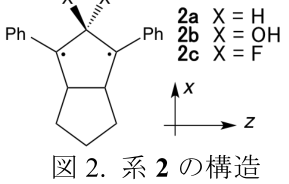


図 2. 系 **2** の構造

表 2. 系 **2** の計算結果

	y [-]	E_{kg} [eV]	E_{fg} [eV]	$\|\mu^z_{gk}\|$ [D]	$\|\mu^z_{gk}\|$ [D]
2a	0.96	1.59	1.67	1.35	19.4
2b	0.72	1.89	2.18	4.83	17.9
2c	0.63	2.13	2.57	5.91	17.1

References [1] Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009). [2] M. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 574 (2003); M. Abe, *Chem. Rev.* **113**, 7011 (2013). [3] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 10837 (2014).

2P38

全原子 MD による中高濃度塩水溶液及びイオン液体の電気伝導度の研究

○Kai-Min Tu[1]，石塚 良介[2]，松林 伸幸[2]

[1]京大 ESICB，[2]阪大院基礎工

kmtu@esicb.kyoto-u.ac.jp

Room temperature ionic liquids have been regarded as safer and more effective alternatives to the conventional organic liquid electrolytes used in batteries. The electrical conductivity of [C4mim][NTf2] is analyzed with molecular dynamics simulation within the framework of spatial decomposition, and the results are compared with the 1 *m* NaCl aqueous solution. Based on the Green-Kubo formula and by introducing the spatial decomposition, the contribution of the *I*th ionic species σ_I to the electrical conductivity can be expressed in the autocorrelation (Nernst-Einstein) term and the cross-correlation term as

$$\sigma_I = \frac{q_I^2 \rho_I}{k_\mathrm{B} T} D_I^{(1)} + \sum_L \frac{q_I q_L \rho_I}{k_\mathrm{B} T} \int d\mathbf{r}\, \rho_L g_{IL}(r) D_{IL}^{(2)}(r) \,,$$

where q_I, ρ_I, and D_I are the charge, density, and the diffusion constant of the *I*th ionic species, respectively, k_B is the Boltzmann constant, T is temperature, and $g_{IL}(r)$ is the radial distribution function of the *I-L* ionic species pair. $D_{IL}^{(2)}(r)$ is the time integral of the spatially decomposed velocity time correlation function, which has the same dimension as the diffusion constant and quantifies the contribution to the conductivity of an ion pair of type *I-L* that is separated by a distance r at time zero. The extent of spatial localization of the ion-pair contribution is further analyzed by introducing a cutoff radius λ to the integral in the second term of the above equation, and the resulting conductivity is defined as $\sigma_I(\lambda)$.

σ (S m^{-1})		NaCl	[C_4mim][NTf_2]
Auto	cation	5.5 ± 0.1	0.46 ± 0.01
	anion	7.0 ± 0.1	0.35 ± 0.01
Cross	cation-cation	0.4 ± 0.2	−0.18 ± 0.01
	cation-anion	−2.9 ± 0.2	0.14 ± 0.01
	anion-anion	0.5 ± 0.2	−0.28 ± 0.01
Total		7.6 ± 0.3	0.63 ± 0.03
Experimental		8.4	0.49

Table 1. The contributions of the auto- and cross-correlation terms to the total conductivities for the NaCl and [C_4mim][NTf_2] systems.

The electrical conductivity contributed by each component ionic species and species-pair for the NaCl and [C_4mim][NTf_2] systems are listed in Table 1. The conductivity of [C_4mim][NTf_2] is smaller than that of the NaCl system for an order of magnitude. The cancellation between the contribution of the counter-ion pair and the like-ion pair is more significant for [C_4mim][NTf_2] than for the NaCl system. $\sigma_I(\lambda)$ is shown in Fig. 1. $\sigma_I(\lambda)$ drops steeply when λ is within the first coordination shell for both systems. It converges soon for NaCl, while it oscillates to nanometer scale with decreasing amplitude for [C_4mim][NTf_2]. The ion-pair contribution to the conductivity for [C_4mim][NTf_2] thus extends beyond the first coordination shell, while for the NaCl system the conductivity is localized to the first coordination shell.

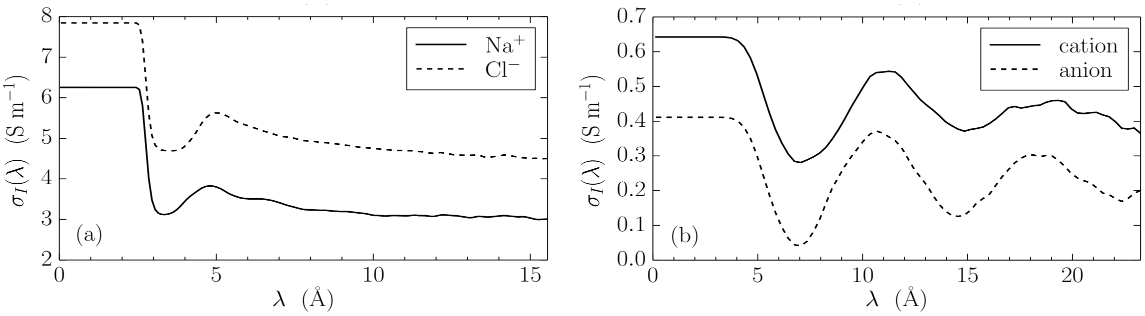


Fig. 1. Conductivity of the (a) NaCl system and (b) [C_4mim][NTf_2] system with the cutoff radius λ introduced, respectively.

2P39

ポリアセンを用いた単分子伝導におけるスピン分極の影響

○竹林　拓[1]，北河　康隆[1]，重田　育照[2]，奥村　光隆[3]，中野　雅由[1]
[1]阪大院基礎工，[2]筑大院数理，[3]阪大院理
taku.takebayashi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

近年、シリコンデバイスのナノ微細加工に限界が示唆されて以来、将来のナノエレクトロニクスを担う候補として単分子伝導が非常に注目されている。また、測定技術の向上により単分子伝導度の測定が可能となり、その成果が多数報告されつつあるが、詳細なメカニズムの解明のために理論研究によるアプローチが必要となっている。 我々はこれまで、弾性散乱 Green 関数法を用いて、遷移金属含有人工 DNA 塩基対や 金属錯体の電気伝導性の計算を行い、遷移金属のスピン状態を変化させることによる 伝導性の影響を研究してきた[1,2]。

一方、我々は分子の一重項開殻性を基にした新奇光機能物質の研究を行い、従来の閉殻系を遥かに凌駕する非線形光学物性を示すことを明らかにした[3]。そこで本研究では、一重項開殻性が伝導性に与える効果に着目し、モデル系として両端にチオール基をもつポリアセン誘導体(N=3,6,9,12)と金の(1 1 1)表面を仮定した金クラスター電極から成る二つのモデル系(*Trans*-type, *Cis*-type)の伝導性を明らかにすることを試みた(Figure 1)。計算手法は構造最適化に RB3LYP/6-31G*を用い、電子状態計算には LC-UBLYP/6-31G*(C,H 原子),6-31+G*(S 原子),LANL2DZ(Au 原子)を用いた。また、弾性散乱 Green 関数法を用い、密度汎関数法で得られた結果よりモデル系の電流電圧特性を得た。ポリアセンは鎖長を伸ばすにつれ、開殻性が増大し、向かい合うジグザグ端にスピン分極が生じることが知られている[4]。そこで我々はスピン分極が伝導性に及ぼす影響を検討した。一般に透過確率 T は鎖長 R に対して指数型の減衰($T \propto \exp(-\beta R)$)を示すことが知られている。ここでβは減衰定数と呼ばれる。本研究ではβを用いてアンカー基位置や外場による伝導性の変化を考察した。Table 1 に両タイプのβを示す。これより、*Trans*-type のβは *Cis*-type に比べて大きく、その外部電場 (F)に対する依存性もより顕著であることがわかる。これらの特徴はポリアセンのスピン分極に起因しており、*Trans*-type では電場により減衰定数が大きく減少するが、*Cis*-type では減衰定数はあまり変化しないことが明らかになった。より詳細な考察については当日報告する。

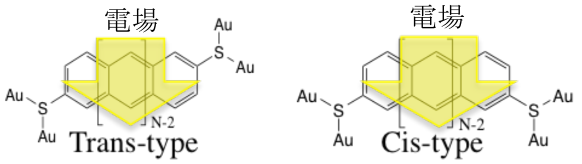


Figure 1. モデル系

Table 1. 減衰定数β /Å^{-1}

	F = 0.0 a.u.	F = 0.002 a.u.
Trans-type	0.68	0.48
Cis-type	0.20	0.18

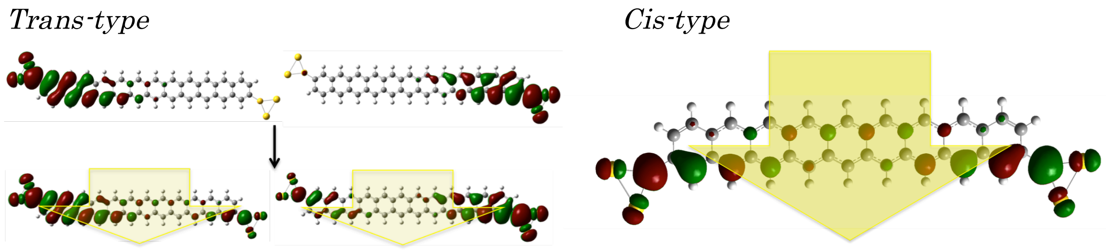


Figure 2. 分子軌道図と電場印加方向

References: [1] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011). [2] Y. Kitagawa et al., *Dalton. Trans.* **42**, 16200 (2013). [3] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [4] S. Motomura *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20575 (2011).

2P40

DFT 並びに TD−DFT 法を用いた 無置換 BODIPY の光吸収特性に関する研究

○浅岡 瑞稀・宮城 公磁・竹林 拓・北河 康隆・中野 雅由

阪大院基礎工

mizuki.asaoka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

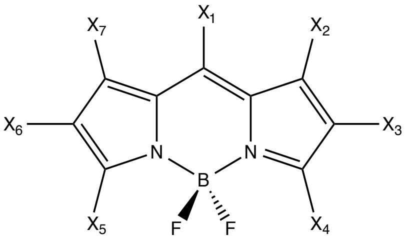


Fig.1 BODIPY dye

【緒言】ボロンジピロメテン(BODIPY)色素は、Fig.1 に示した骨格を有する蛍光色素の一種であり、1968 年に初めて合成が報告されて以来、特に高い蛍光量子収率を示すことで注目されてきた[1]。また、BODIPY 色素は pH や極性によらずその蛍光性を保ち、生体内などの環境下でも安定に存在するという特徴をもつことが知られている。それゆえ現在では、色素レーザーや生体蛍光プローブなどをはじめとする幅広い用途にその蛍光性が利用され、今後さらなる応用展開を目指して、様々な BODIPY 誘導体が合成されている[2]。また、Fig.1 の X がすべて水素原子となる無置換 BODIPY(4,4-difuluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene)も、高い蛍光量子収率をもつ一方、他の BODIPY 色素と異なり、溶媒種による吸収波長および発光波長の変化が小さいことが実験により知られている[3]。さらにこの分子は水溶性も高く、水中でさえも 90%を超える蛍光量子収率を示すという特徴を持つ。しかし無置換 BODIPY の合成が報告されたのは、初めて BODIPY 色素が合成されてから約 40 年後の 2008-2009 年にかけてと最近であるため[3-5]、この特徴的な光学物性の発現メカニズムは十分には明らかになっていない。そこで本研究では、無置換 BODIPY の溶媒種に依存しない光吸収特性を明らかにするために、吸収スペクトルと電子状態・分子構造の関係について、DFT 並びに TD−DFT 計算によって明らかにすることを試みた。

【計算手法】まず、B3LYP 法により構造最適化を行い、その後 TD−B3LYP により励起状態計算をし、吸収スペクトルを算出した。これらの計算において、極性の異なるシクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、THF(テトラヒドロフラン)、エタノールの 5 種類の溶媒効果を考慮し、6−31+G*、6−311++G(2df,2p)の 2 種類の基底関数の結果を比較した。溶媒効果は IEFPCM 法により考慮し、全ての計算において、Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】2 種類の基底関数で計算した結果を比較すると、ほとんど差は見られなかった。TD−B3LYP/6−31+G*の結果から得られた吸収スペクトルを Fig.2 に示す。これより、溶媒の極性による吸収スペクトルの変化もほぼないことが分かった。主となる吸収ピークは HOMO→LUMO の遷移、また第 2 の吸収ピークは HOMO−1→LUMO の遷移にそれぞれ帰属されることがわかった。そこで、吸収波長に溶媒依存性がない原因について、基底状態並びに励起状態の電気双極子モーメントに注目して考察した。詳細は当日報告する。

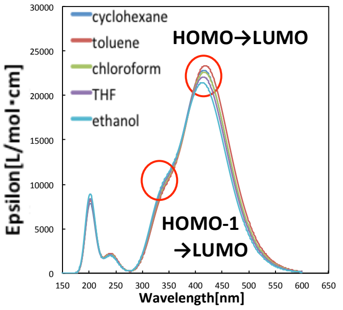


Fig.2 吸収スペクトル
TD−B3LYP/6−31+G*

[1] Treibs, A.; Kreuzer, F-H. et al., *Justus. Liebigs. Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208; [2] Loudet, A. et al., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891; [3] Arroyo, I. J. et al., *J. Org. Chem.* **2009**, *74,* 5719; [4] Tram, K. et al., *Dyes Pigm.* **2009**, *82*, 392; [5] Schmitt, A. et al., *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 755.

2P41

C_{60}フラーレンのセシウム吸着材としての可能性の理論計算

○小林 孝徳[1]，横山 啓一[1]

[1]日本原子力研究開発機構

kobayashi.takanori72@jaea.go.jp

原子力発電において生成される放射性廃棄物(FP)の処理法は長年の議論の的である。現段階では、ガラス固化し、地層深くに埋める計画である。しかし、長年の保管期間において、FP が地層に漏れ出る等の懸念がある。もし、特に長寿命同位体(LLFP)を安定な核種へ核変換する技術が確立すれば、長時間の管理の必要が無くなる為、管理の負担を大幅に減らす事が出来る。その為には、LLFP のみを同位体選択的に回収する必要がある。

セシウム Cs は、原子力発電において生成される FP のひとつである。Cs 同位体の中でも ^{135}Cs はその寿命が 2.3×10^{6} 年であり、最も長寿命な FP のひとつである。私達は、同位体選択的な ^{135}Cs の分離回収の実現の為に、二原子分子 CsI 同位体の回転定数の違いを利用して分離することを計画した。その計画の問題の一つとして、解離した ^{135}Cs のみを選択的に吸着回収する方法の問題が挙げられる。想定される実験状況を考慮すると、CsI は吸着せず Cs は吸着するような性質を持つ物質を吸着材として用いることが考えられる。

この分離には、CsI と Cs の化学的特性の違いを考慮に入れることで実現できる可能性がある。CsI はその電荷が大きく偏り、化学的特性は Cs^+と I^-のそれと同様と考えられる。このことから、CsI との相互作用は静電相互作用によるものが優先されるであろう。それに対し、Cs 原子は電子ドナーと成り、相手と結合を形成することが考えられる。このことから、電子授受による相互作用が優先されるであろう。CsI との静電相互作用は弱いが Cs 原子と電子授受をし易いであろう物質として、C_{60}フラーレンを考えた。本研究では、C_{60}と Cs 等との相互作用エネルギーを分子軌道計算にて求めた。また、土壌中に存在し、Cs^+を吸着する物質として知られているイライトについても、そのクラスターモデルを用いて Cs 等との相互作用エネルギーを計算した。目的は、フラーレンやイライトの、Cs 分離回収の為の吸着材としての有効性を明らかにすることである。

C_{60}、イライトと Cs、Cs^+、CsI との相互作用エネルギーを図 1 に示した。C_{60}との相互作用エネルギーは、Cs とが最も大きく、Cs^+とのそれは約 1/3、CsI とは約 1/10 であった。この結果から、C_{60}は Cs 原子を強く吸着するが CsI を吸着しにくい事が示された。C_{60}のこの性質は、我々の Cs 回収計画に有益な性質である。イライトとの相互作用エネルギーも図 1 に示した。この場合は、Cs^+との相互作用エネルギーが最も大きく、CsI、Cs と続いた。イライトは、Cs^+と CsI の分離であれば利用できる可能性はある。

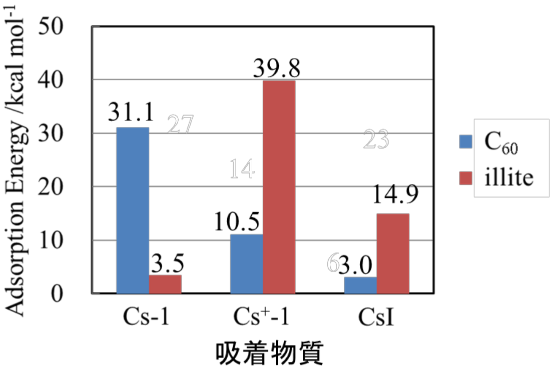


図 1. C_{60}、イライトと各種吸着物質との相互作用エネルギー

2P42

ヘムの構造歪みの電子構造への影響に関する理論的研究

○今田康博[1,2]，中村春木[1]，鷹野優[1,3]
[1]阪大蛋白研，[2]阪大院理，[3]広市大院情報
i_imada@protein.osaka-u.ac.jp

【研究背景】

ヘムは蛋白質中で活性中心を形成し、電子伝達や酸素運搬、酸化還元反応の触媒といった様々な機能を与える。そのようなヘム蛋白質の機能は、ヘムの電子構造や分子構造と密接に関わっていると考えられている**[1]**。**ヘムの機能構造相関を明らかにするために**、本研究では**ヘムの構造歪み**と**電子構造(酸化還元電位)**の関係を電子状態計算を用いて調べた。

【研究手法】

ヘムの構造歪みと酸化還元電位の関係を調べる際、ヘムの構造歪みを定量的にかつ、系統的に表す必要がある。そこで、ヘムの構造歪みを振動モードの線形結合で表す**Normal-coordinate structural decomposition (NSD)[2]**を用いた。まず D_{4h} 対称性のヘムに対して PBE0/6-31G(d)法による構造最適化および振動解析を実施し、NSD に必要な振動モードを決定した。この最適化構造を初期構造にして NSD により構造歪みをもつヘムを複数作成した(図 1)。
そして、作成したヘムの酸化型と還元型のそれぞれの構造について量子化学計算(PBE0/6-31G(d)//6-311G(2df,pd)法)により水素の構造最適化をした後に、エネルギー計算を行い酸化還元電位の評価を行った。本研究では、9 つの振動モードに着目し計算を行ったが本発表ではそのうち PDB に登録されているヘムの構造歪みに多く見られる 4 つの振動モード(saddling, ruffling, doming, breathing)の酸化還元電位への影響計算について報告する。

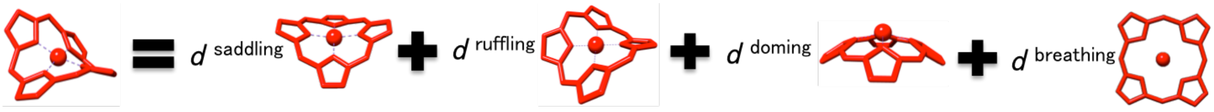


図 1. NSD による構造歪みの作成

【結果】

ヘムの構造歪みを作り出し、量子化学計算によって酸化還元電位を計算した。その結果、酸化還元電位に対しては、面内振動である breathing(ポルフィリンが等方的に振動するモード)が振動数の低い面外振動に比べてより大きく影響していることがわかった(図 2)。

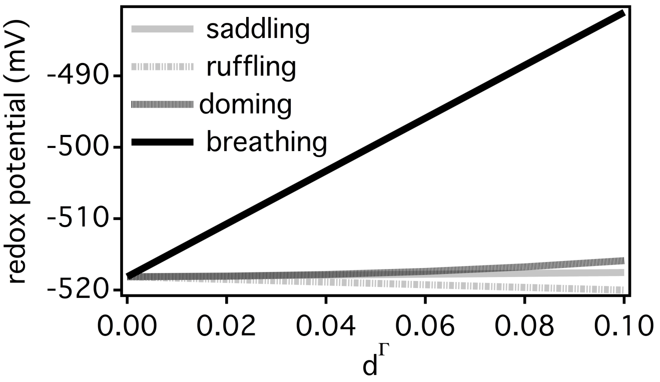


図 2. ヘムの構造歪みと酸化還元電位の関係

【参考文献】

[1] Olea et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 12794–12795 (2010).
[2] Jentzen et al. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1684–1699 (1997).