

II 部

目 次

1	平成 15 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	15 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 40,000 点未満)	1
1.2	15 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 40,000 点以上)	4
2	ユーザ発表論文	232
2.1	ユーザ論文一覧	232
2.2	プロジェクト論文別刷り	259
3	計算科学研究センターにおける論文等の成果について	262

1 平成 15 年度研究課題および利用報告書

平成 15 年度研究課題のうち、利用実績が 40,000 点(CPU100 時間)未満のプロジェクトに関しては 1.1 項に研究課題名の一覧として記載しました。また利用実績が 40,000 点(CPU100 時間)以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を 1.2 項に掲載しました。

1.1 平成 15 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 40,000 点未満)

<分子科学>

協力研究・前期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
BQ2	タンパク質の折り畳みに対する溶媒効果の分子論的研究	福岡大・理	山口敏男 (2)	0/80,000 ○
BY1	多量体分子クラスターの分子間ポテンシャル	九州大院・理	田中桂一 (2)	0/80,000 ○
BY5	水中における胆汁酸塩ミセルの MD シミュレーション	大分大・教育 教育福祉	中島俊男 (1)	0/199,600 ○
BY9	シリコン表面吸着種の振動分光データの理論的解析	産総研・四国 センター	大井健太 (2)	0/80,000 ○
BZ0	生体高分子の長時間ダイナミクス：粗視化モデルの構築	産総研・計算 科学研究部門	篠田渉 (1)	0/80,000 ○
BZ1	水中における胆汁酸塩ミセルの MD シミュレーション	東北大院・理	福村裕史 (2)	265/143,600 ○

協力研究・後期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
BQ2	タンパク質の折り畳みに対する溶媒効果の分子論的研究	福岡大・理	山口敏男 (2)	0/80,000 ○

施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CB4	ヘモグロビンの構造と機能の研究	東海大・総合 科学技術研	妹尾康喜 (3)	2,698/80,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CK0	生体分子の構造と機能に関する理論 化学的研究	東工大院・生 命理工	櫻井 実 (7)	0/80,000 ○
CV5	分子内水素結合を有する化合物の分子 軌道法による研究	弘前大・理工	須藤 進 (1)	500/80,000 ○
CZ0	励起状態を生成するペニングイオン 化の生成過程	新潟大・理	徳江 郁雄 (1)	20,146/80,000 ○
DA8	電子状態も考慮した分子動力学シミュ レーションによる固体物性の研究	慶大・理工	能勢 修一 (6)	0/80,000 ○
DF0	密度汎関数法分子軌道計算によるジ メチルスルフィドとその関連化合物 の金属単結晶表面における吸着構造 解析	早大・理工	伊藤 鋲一 (1)	0/80,000 ○
DH3	非線形量子系におけるソリトンとカ オス	鈴鹿国際大・ 国際	大野 稔彦 (1)	20,272/80,000 ○
DM9	生体分子の量子化学的、情報化学的 研究	東大・生産技 術研	佐藤 文俊 (2)	8,739/80,000 ○
DP6	化学反応の ab initio 計算による研 究	愛媛大・理	長岡 伸一 (1)	29,753/80,000 ○
EH4	大規模系の分子軌道計算法の開発と 金属を含む小さな分子の精密非経験 的分子軌道計算	産総研・グリ ッド研究セン ター	長嶋 雲兵 (5)	0/80,000 ○
EK8	プラズマおよび熱 CVD の非経験的 分子軌道法及び実験による研究	横国大・工	佐藤 浩太 (3)	0/80,000 ○
ES9	ペリレン顔料の結晶構造と電子構造	横国大院・工	千住 孝俊 (1)	11,129/80,000 ○
EU1	内部回転を持つ分子の回転スペクト ルの解析	富山大・理	小田島 仁司 (2)	11,968/80,000 ○
EW5	低温ヘリウム気体中において、アル カリ金属原子とヘリウム原子が作る 励起分子の分光研究	京大・理	榎本 勝成 (1)	23,326/80,000 ○
EX0	固相・液相・ガス相ヘリウム中の原 子・イオンの分光	富山大・理	森脇 喜紀 (1)	271/80,000 ○
EY0	窒素末端表面における有機化合物の 選択的吸着法の開発	鳥取大・工	小山 聖史 (1)	2/80,000 ×
EY4	ビノキシ型ラジカルの励起状態にお ける無輻射遷移機構	(財)産業創造 研柏研	山口 真 (1)	1,182/80,000 ○

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CA8	固体メタンおよび水の物性	法政大・工	片岡 洋 右 (6)	0/320,000 ○
CH8	遷移金属化合物および合金の電子構造	名大院・工	森 永 正 彦 (18)	33,375/640,000 ○
DF8	反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究	北大院・工	田地川 浩 人 (4)	0/80,400 ○
EE7	溶液内化学反応の理論研究	名大院・理	大 峰 巖 (16)	372/4,400,000 ○

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
AD4	分子の動的諸過程の理論的研究	理論	中 村 宏 樹 (4)	0/324,000 ○
AJ0	クラスターの電子構造と幾何構造	電子構造	西 信 之 (5)	0/400,000 ○
AK7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬 師 久 弥 (5)	12,433/80,000 ○
AV4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小 林 速 男 (14)	7/80,000 ○
AW3	固体レーザーの解析	分子制御レーザー開発研究センター	平 等 拓 範 (2)	4,377/80,000 ○
AY3	蛋白質反応駆動力の量子構造生物学	統合バイオサイエンスセンター	倭 剛 久 (1)	0/400,000 ○
AY8	電子顕微鏡による一分子 DNA シーケンシングのための人工核酸塩基プローブの開発	計算科学研究センター	片 岡 正 典 (1)	0/80,000 ○

1.2 平成 15 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 40,000 点以上)

<分子科学>

施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CG4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大・理工	関山秀雄 (1)	83,019/80,000 (10)
CL8	有機ラジカルの電子状態 ab initio MO 計算	奈女大・理	竹内孝江 (4)	14,508/80,000 (11)
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬大・薬	宇野文二 (2)	79,051/80,000 (13)
DU6	表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程	姫工大・理	島信幸 (8)	81,762/80,000 (14)
EH3	金属クラスターイオンの幾何構造・電子構造と反応性	豊田工大	近藤保 (5)	79,700/80,000 (15)
EO6	負イオンラジカル反応における生成物の構造と安定性	東大院・総合文化研究	永田敬 (3)	78,068/80,000 (16)
EQ3	電子・金属イオンの微視的溶媒和	神戸大・理	富宅喜代一 (5)	67,825/80,000 (17)
ER4	マルチカノニカルモンテカルロ法によるバルクなアルゴン系の液体-固体相転位の研究	中京大・教養	六車千鶴 (1)	60,397/80,000 (18)
EX9	強光子場中にある分子の第一原理計算	筑波大・物理	矢花一浩 (1)	51,910/80,000 (20)
EY2	有機単原子層の電子構造	東京農工・工	尾崎弘行 (3)	40,905/80,000 (21)

協力研究・前期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
BZ2	フラーレン骨格上にメチレン炭素ユニットを導入した C ₆₀ 誘導体の計算分子科学による構造決定と物性の予測	名大院・環境	岩松将一 (1)	223,247/240,000 (26)

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CB1	分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究	神奈川大・理	田 仲 二 朗 (2)	927,392/924,400 (28)
CC1	生体分子の機能発現反応に関する理論的研究	千葉大院・薬	星 野 忠 次 (9)	2,364,837/2,400,000 (32)
CC2	分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応	京大院・工	中 辻 博 (20)	355,555/1,800,000 (38)
CD2	複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究	京大院・工	柳 茂 好 (12)	1,432,515/1,920,000 (42)
CE2	化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	大産大・工	酒 井 章 吾 (4)	1,007,355/1,000,000 (46)
CG9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	広大院・理	相 田 美砂子 (9)	1,200,192/1,199,600 (50)
CI9	ナノ構造体の原子構造と伝導現象	筑波大・物理	押 山 淳 (9)	1,464,040/5,600,000 (52)
CJ0	有機反応の経路と微視的機構	立教大・理	山 高 博 (1)	1,973,415/2,000,000 (56)
CO1	活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬	新 矢 時 寛 (3)	121,531/117,600 (58)
CR4	分子の励起状態とその動的挙動の研究	大学評価・学位授与機構	岩 田 末 廣 (2)	163,236/600,000 (60)
CV8	面選択性の起源に関する理論研究. エノラートのアルキル化反応、求電子付加反応	東大院・総合文化	友 田 修 司 (3)	1,426,584/2,925,200 (62)
DB0	シクロデキストリンのウラシル系分子の包接効果に関する研究	茨城大・理	寺 阪 利 孝 (2)	90,207/394,000 (66)
DE3	水溶液中におけるイオンの構造	岡山大・歯	正 村 眞佐雄 (1)	205,527/799,600 (68)
DH9	低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究	千葉大・理	太 田 幸 則 (8)	498,739/519,600 (70)
DI9	気相および液相における化学反応の理論的研究	京大院・理	加 藤 重 樹 (10)	188,747/320,000 (74)
DQ1	クラスターの計算化学	都立大院・理	橋 本 健 朗 (5)	381,528/800,000 (76)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
DR3	微小半導体における量子干渉効果及び電子相関	山形大・教育	野々山 信 二 (2)	53,642/159,600 (80)
DS3	分子の構造、力場と内部回転エネルギーの <i>ab initio</i> 計算	北大院・理	竹 内 浩 (6)	164,185/219,600 (82)
DU1	層状人口格子における磁気円二色性	奈良県医大・医	平 井 國 友 (1)	154,763/199,600 (84)
DU5	分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発	東大院・理	中 村 栄 一 (7)	1,262,216/1,264,800 (86)
DU7	熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	広大院・理	齊 藤 昊 (9)	252,327/480,000 (90)
DW5	化合反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	東大院・工	山 下 晃 一 (9)	440,519/600,000 (92)
DX6	第一原理電子構造理論の拡張と物質設計	東大・工	藤 原 毅 夫 (7)	168,790/400,000 (96)
DX8	分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測	東大院・薬	大和田 智 彦 (6)	1,212,559/1,182,000 (98)
DY4	不安定分子の電子構造と反応性	立教大・理	長 村 吉 洋 (1)	97,983/912,600 (102)
DY7	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	阪大・理	山 口 兆 (17)	140,957/320,000 (106)
EC0	気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究	秋田大・工	天 辰 禎 晃 (1)	159,067/159,600 (108)
EC7	新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象	名大院・工	井 上 順一郎 (8)	57,128/159,600 (110)
ED8	分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究	名大院・人間情報	古 賀 伸 明 (6)	831,850/800,000 (112)
EE8	フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性の総合研究	東工大・理工	斎 藤 晋 (7)	2,392,975/2,400,000 (116)
EG2	励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	慶大・理工	藪 下 聡 (5)	1,584,526/1,600,000 (120)
EH1	化学反応および分子特性に関する理論的研究	京大・福井謙一記念研究センター	松 原 世 明 (1)	405,998/399,600 (124)
EH5	金属原子-分子相互系の幾何構造・電子構造の解明とポテンシャル曲面の解析	東北大院・理	大 野 公 一 (9)	268,089/279,600 (126)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EI6	星間空間の多原子分子が関与する化学反応の量子化学的研究	静大・理	相原 惇一 (4)	659,074/558,400 (128)
EJ4	超純水による化学的加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション	阪大・工	後藤 英和 (2)	150,594/570,400 (130)
EL1	シルセスキオキサン of <i>ab initio</i> 分子軌道法による研究	群馬大・工	工藤 貴子 (1)	393,577/798,000 (132)
EL7	第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索	早大・理工	武田 京三郎 (3)	899,603/880,000 (134)
EM6	ONIOM 研究：マイクロ溶媒和クラスター中でのリチウムエノラートのアルキル化反応	琉球大・教育	安藤 香織 (1)	769,903/879,200 (138)
EO8	量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ	九大・有機化学基礎研究センター	吉澤 一成 (9)	1,209,204/5,999,600 (142)
EP1	固体触媒および生体分子における励起ダイナミクスと反応メカニズムに関する理論的研究	早大・理工	中井 浩巳 (12)	1,237,087/3,600,000 (146)
EP5	単一アミノ酸ポテンシャル(SAAP)力場の開発	東海大・理	岩岡 道夫 (1)	910,506/1,200,000 (150)
EQ9	ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究	筑波大・物理	岡田 晋 (7)	4,010,922/3,960,000 (152)
ER1	分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究	弘前大・理工	斎藤 稔 (2)	155,206/160,000 (154)
ER2	アクチノイドイオンの水和反応の量子化学的検討	名大院・工	津島 悟 (2)	296,291/1,573,600 (156)
ES4	環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発	茨城大・理	森 聖治 (5)	781,072/780,000 (158)
ET1	金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究	熊本大・理	藤本 斉 (3)	219,366/400,000 (160)
ET4	機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究	京大院・工	田中 一義 (11)	347,323/395,600 (162)
ET7	高分子濃厚系における1本の高分子鎖の動的性質	慶大・理工	萩田 克美 (2)	1,963,913/2,000,000 (164)
EU8	拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究	慶大・理工	光武 亜代理 (1)	63,188/1,000,000 (168)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EV1	常磁性遷移金属カルベン錯体の解析	慶大・理工	池野 健人 (2)	1,183,966/1,192,400 (172)
EV3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横市大院・総合理	木寺 詔紀 (7)	202,176/400,000 (176)
EW1	分子軌道計算による不斉活性化機構の解明及び自己集合性不斉活性化触媒の開発	東工大院・理工	三上 幸一 (3)	257,355/211,600 (178)
EW9	実空間差分法に基づく第一原理計算手法の開発	阪大院・工	小野 倫也 (1)	408,215/400,000 (180)
EX1	イオン液体の液体構造研究とジフェニルアセチレン関連化合物の電子励起状態に関する研究	東大院・理	濱口 宏夫 (4)	300,568/396,400 (184)
EX3	半導体ナノ構造形成機構の解明と新機能ナノ構造体の設計	筑波大・物理	白石 賢二 (5)	685,776/3,953,200 (186)
EX4	機能性複合化金属錯体の励起状態と光応答機能に関する電子論的研究	熊本大院・自然科学	杉本 学 (9)	592,277/600,000 (190)
EX6	第一原理分子動力学法による液体金属及び液体半導体の物性研究	産総研	森下 徹也 (1)	3,105,968/3,196,800 (192)
EX8	Pt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応に関する理論的研究	阪大院・工	津田 宗幸 (1)	197,842/192,800 (196)
EY1	ab initio MO法による芳香族クラスターの研究	日本原子力研・物質科学	佐伯 盛久 (1)	415,346/478,000 (198)

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
AQ9	多核錯体の構造と磁気特性の相関	分子構造	古川 貢 (1)	80,643/80,000 (22)
AY0	分子の構造と反応の理論研究	理論	永瀬 茂 (3)	47,570/80,000 (23)
AY7	内部官能基を持つかご状化合物の分子動力学	分子スケール ナノサイエンスセンター	永田 央 (1)	59,481/80,000 (25)
AA6	分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究	計算科学研究センター	南部 伸孝 (7)	1,017,503/1,400,000 (202)
AU5	拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション	理論	岡本 祐幸 (12)	8,055,459/8,000,000 (206)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
AW2	反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定	電子構造	藤井正明 (6)	1,708,511/1,720,000 (210)
AX6	シリコン表面の化学反応ダイナミクス	極端紫外光科学	宇理須恒雄 (2)	723,726/1,200,000 (214)
AX7	量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション	計算科学研究センター	岡崎進 (10)	7,032,770/13,200,000 (216)
AX8	ヘムセンサー蛋白質による小分子感知機構に関する理論的研究	統合バイオサイエンスセンター	太田雄大 (1)	403,272/720,000 (220)
AX9	化学反応・スペクトル変化の量子化学的・反応動力的研究	分子スケールナノサイエンスセンター	石田俊正 (1)	880,406/800,000 (222)
AY6	種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用	理論	鳥居肇 (1)	1,881,759/1,880,000 (224)

<生理学>

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
IA4	蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質構造安定性の解明について	統合バイオサイエンスセンター	永山國昭 (8)	1,532,088/1,600,000 (228)

金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○関山 秀雄 (静岡理工科大)

1 研究目的

遷移金属錯体は、中心金属の種類、酸化状態、配位子の種類によりさまざまな構造をとる。これまでは主として単量体の分子を扱ってきたが、今後、分子設計にからみ3量体および4量体の遷移金属クラスターに関する研究する必要が生じた。多量体における非経験的計算では、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE: Basis Set Superposition Error)等、種々の問題がある。Boysらによる Counterpoise(CP)法がよく用いられているが、これについてはいくつかの問題があることが指摘されており必ずしも有効性が明らかでない。昨年度は、典型的な2分子クラスター Ar_2 , Ar/CO 、 Ar/NH_3 について基底関数重ね合わせ誤差の観点から種々の検討を行った。今年度は、3分子クラスター He_2/NH_3 , Ar_2/NH_3 について最安定構造を詳細に検討した。

2 研究方法

計算は非経験的方法でプログラム Gaussian98 で行なった。計算方法は MP2 で基底関数は Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた。このレベルの計算では、ファンデルワールス錯体の代表例である Ar_2 について、計算値として平衡原子間距離は 3.8 Å (実測値 3.8 Å)、相互作用エネルギーは -3.8×10^{-4} a.u. (実測値 -4.4×10^{-4} a.u.) の値が得られている。3分子クラスター R_2/NH_3 ($\text{R}=\text{He}, \text{Ar}$)の計算では、 R_2 分子と NH_3 分子との二分子クラスターと考え、種々の R_2 と NH_3 の配置について、原子間距離 (R_2 と NH_3 , R と R)を変化させ、3分子クラスターのポテンシャル曲面を作成した。基底関数重ね合わせ誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)補正は、Boysらによる counterpoise 法で行った。安定構造を探したのちは、振動数計算により振動解析を行なった。

3 研究成果

3分子クラスター R_2/NH_3 ($\text{R}=\text{He}, \text{Ar}$)の最安定構造において、希ガスの原子 R の位置は、ともにアンモニアの3つの水素が作る平面近傍に位置している。このうち、 He_2/NH_3 では、最適化された原子間距離は $\text{R}(\text{He}-\text{He})=5.8\text{Å}$, $\text{R}(\text{N}-\text{He})=3.3\text{Å}$ であり、2分子クラスターである He_2 の原子間距離 $\text{R}(\text{He}-\text{He})=3.3\text{Å}$ 比べると $\text{He}-\text{He}$ 間はかなり長くなっていることから、3分子クラスター He_2/NH_3 では、 $\text{He}-\text{He}$ 間の相互作用はあまり大きくないことが予想される。また、 Ar_2/NH_3 では、 $\text{R}(\text{Ar}-\text{Ar})=3.8\text{Å}$, $\text{R}(\text{N}-\text{Ar}1)=3.5\text{Å}$, $\text{R}(\text{N}-\text{Ar}2)=3.8\text{Å}$ であり、2分子クラスターの Ar_2 の原子間距離 $\text{R}(\text{Ar}-\text{Ar})=3.8\text{Å}$ と比べると $\text{Ar}-\text{Ar}$ 間の原子間距離はまったく等しくなっている。したがって、 Ar_2/NH_3 では、 He_2/NH_3 と異なり希ガス原子間の相互作用がかなり大きいといえる。現在、計算精度をあげるため基底関数系に bond function を追加すること、また、計算方法として CCSD、CCSD(T)の計算を行なっている。また、相互作用エネルギーの分割も検討中である。

4 発表、出版実績または予定

★関山, 平山, 原川, 松本, 静岡理工科大学紀要 11 (2003) 243.

★関山, 平山, 高橋, 加藤, 第26回情報化学討論会 2003.11 (東京) .

有機ラジカルの電子状態 *ab initio* MO 計算

Ab Initio MO Calculation of Electronic Structure of Organic Radicals

○ 竹内 孝江、岩井 薫、白井 裕子、中津 佳余子 (奈良女大理)

1 研究目的、内容

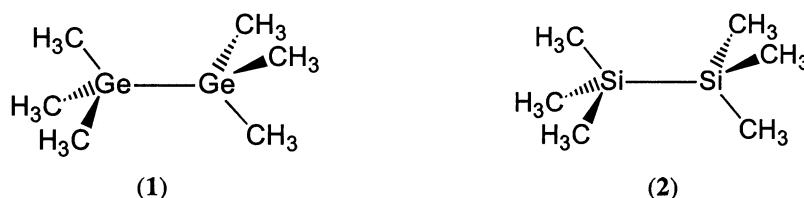
ケイ素やゲルマニウムは炭素と同族元素であるが、有機化合物の骨格炭素をこれらの14族高周期元素で置換すると、異なる構造や反応性をしばしば示す。これまで、我々は一連の有機ケイ素化合物および有機ゲルマニウム化合物のEIMS、CIMS、FABMS および ESIMS におけるフラグメンテーション機構について報告した。

本研究では、マススペクトルに現れた分子イオンとプロトン化分子からのフラグメンテーション機構を *Ab initio* 法による理論計算の結果から検討した。特に、偶数電子をもつプロトン化分子と、奇数電子をもつ分子ラジカルカチオンからのフラグメンテーション機構の違いに着目した。

2 研究方法、計算方法

プログラムは、Gaussian 98を使用した。有機ケイ素化合物と有機ゲルマニウム化合物には Hexamethyldisilane (1) と Hexamethyldigermene (2) を用いた。ゲルマニウムは 3d,4s,4p 軌道を持ち、また分解反応では電子相関が重要であるため、すべての計算には電子相関を考慮した密度汎関数法 B3LYP/6-31G(2df,p) を用いた。MS 実験で現れた、中性分子、分子イオン、プロトン化分子、およびそのフラグメントイオンの最適化構造とエネルギーを計算した。振動解析からその構造が遷移状態であるか、安定なエネルギー最小構造であるかを確認した。

反応機構を調べるため *Ab Initio* 計算により、観測されたフラグメンテーション機構についてのポテンシャルエネルギー曲面(PES)を計算した。



3 研究成果

Fig.1 に 1 の中性分子と分子イオン、およびプロトン化分子の最適化構造を示す。プロトン化分子は HMDG、HMDS とともに2つの Si および Ge の間にプロトンが橋架けされた構造であった。また、分子イオン、プロトン化分子になるにつれて、Si-Si、および Ge-Ge 結合距離は大きくなることがわかった。

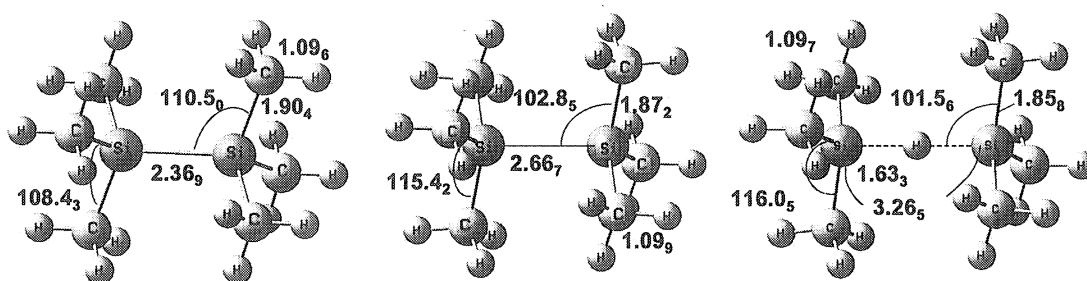


Fig.1 Optimized Geometries of (a)Neutral HMDS (b)HMDS Radical Cation and (c) Protonated HMDS

MS 実験から、Hexamethyldisilane と Hexamethyldigermene それぞれの分子イオンおよびプロトン化分子において、ほぼ同じフラグメントイオンが生じた。MS/MS 実験からケイ素化合物とゲルマニウム化合物でフラグメンテーション過程は類似していることがわかった。しかし、それぞれ化合物の PES より、Si-Si と C-Si、および Ge-Ge と C-Ge 間の結合解離エネルギーの関係は異なっていた。[(CH₃)₃SiSi(CH₃)₃]⁺⁺ からの一次開裂において Si-Si 結合は 202kJmol⁻¹、C-Si 結合は 166.3kJmol⁻¹ と、Si-Si 結合解離エネルギーの方が 35.7kJmol⁻¹ 小さいことがわかった。一方、[(CH₃)₃GeGe(CH₃)₃]⁺⁺ では、Ge-Ge 結合は 190.0kJmol⁻¹、C-Ge 結合は 183.6kJmol⁻¹ となりほとんど変わらないという結果になった。この結果は、EIMS 実験において、衝撃電子エネルギーが低いときのマススペクトルからも裏付けられた。すべてのフラグメンテーション機構において、この結合解離エネルギーの傾向を示した。

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ からの一次開裂において、メタン脱離が主に生じることがわかった。Fig.2 はメタン脱離によって生じる $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2]^+$ と、Si-Si 結合が開裂して生じる $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ の生成の PES である。メタン脱離の方が活性化エネルギーが高くなった。実験でメタン脱離が主に起こる理由としては、(a)の構造のプロトン化分子の他に、(b)のイオンも存在するためと考えられる。(a)と(b)のエネルギー差は、 86.7kJmol^{-1} と小さく、(b)のプロトン化分子も存在し得り、(b)のイオンは速やかにメタン脱離を生じるためと考えられる。

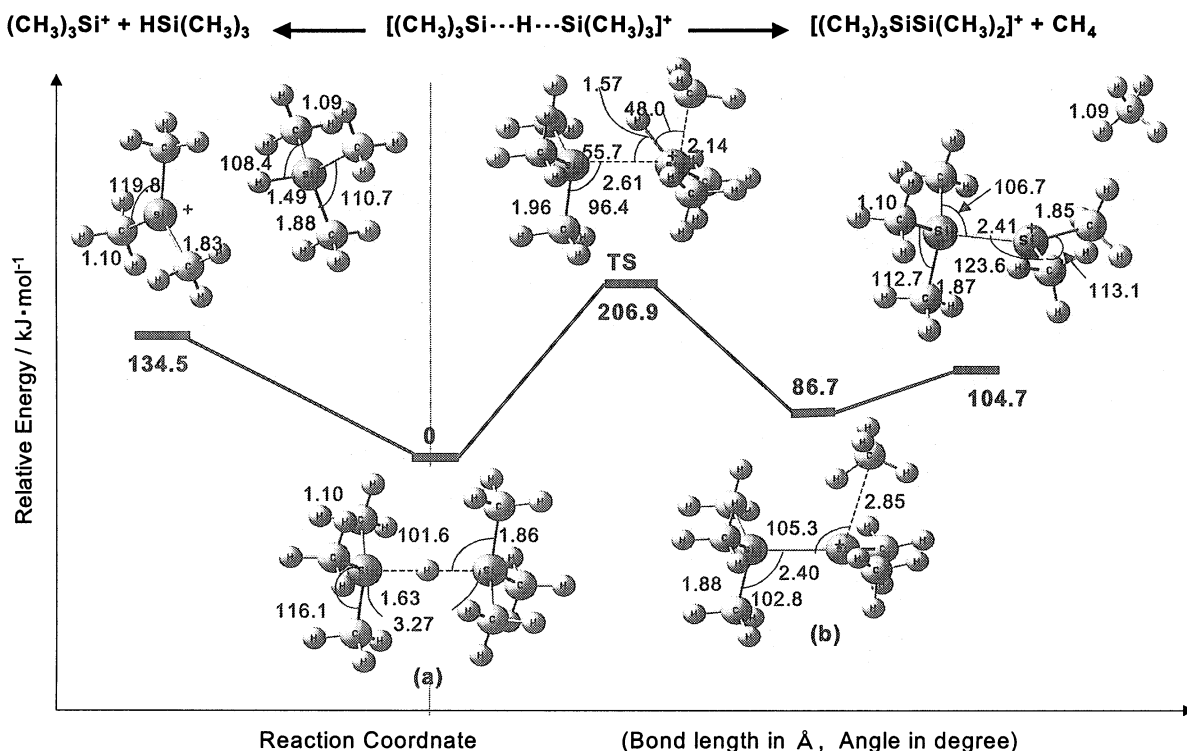


Fig.2 Potential Energy Surface of $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2]^+$

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ および $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}^+$ からの Linked Scan から、どちらのイオンもエチレン脱離とエタン脱離が生じることがわかった。それぞれの PES によりエチレン分子の脱離の方が起こりやすいことがわかった。

4 発表、出版実績または予定

- ★竹内、白井、笠間、山田、澤田、関口 第 51 回質量分析総合討論会、2003 年 5 月筑波
- ★竹内、笠間、山田、関口 16th International Mass Spectrometry Conference, UK, 2003 年 9 月 Edinburgh
- ★竹内、白井、松谷 第 50 回有機金属化学討論会、2003 年 9 月大阪
- ★竹内、白井、松谷 第 8 回ケイ素化学協会シンポジウム、2003 年 10 月京都
- ★竹内 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 116 回研究会、2004 年 5 月大阪
- ★T. Takeuchi, K. Iwai, K. Momoji, I. Miyamoto, K. Saiki and K. Hashimoto, *Appl. Surf. Sci.*, **203 / 204** (2003) 605-608.
- ★T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi and T. Takeuchi, *Surf. Coat. Tech.*, **169 / 170** (2003) 624-627.
- ★S. Hayakawa, K. Tomazawa, T. Takeuchi, K. Asakawa and N. Morishita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 2386-2390.
- ★T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi and T. Takeuchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **206** (2003) 343-347.
- ★M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Takeuchi, T. Matsumoto, S. Sugimoto and S. Goto, *Surf. Coat. Tech.*, **177 / 178**, 260-263 (2004).
- ★T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi and T. Takeuchi, *Surf. Coat. Tech.*, **177 / 178**, 365-368 (2004).
- ★M. Iida, M. Inoue, T. Tanase, T. Takeuchi, M. Sugibayashi, and K. Ohta, *acceptid* (2004).

分子の電子状態と分子スペクトル

Molecular Electronic States and Molecular Spectra

○宇野 文二, 奥村 典子 (岐阜薬大)

1 研究目的、内容

本研究の目的は分光学的及び電気化学的測定で得られるデータを分子軌道計算結果に基づいて解析し、薬物関連分子の電子状態に関する基礎的知見を得ることである。今年、オルトキノンの電極還元生成物（アニオンラジカル (OQ^-)、ダイアニオン (OQ^{2-})) のエントロピー支配的水素結合錯体生成に関する研究¹⁾、キノンを電極上に固定した修飾電極を用いて水素結合が仲介する電子移動反応の研究を行った²⁾。

2 研究方法、計算方法

2.1 オルトキノンの還元体のエントロピー支配的水素結合

モデル系として *o*-オルトキノンの還元体 (OQ^- 及び OQ^{2-}) と MeOH 及びジメチル尿素 (DMU) の水素結合系を用い、これらの水素結合錯体生成の熱力学的諸量を電気化学的手法により評価し、HF/6-31G(d)法および UHF/6-31G(d)法による構造最適化と MP4 レベルのエネルギー計算を行い、 OQ^- 還元体の水素結合錯体の構造論的特徴とエントロピー支配的水素結合錯体生成の意義を明らかにした。

2.2 キノン類修飾電極の水素結合仲介型電子移動反応

金電極上にキノンを固定化し、水素供与体（アルコール類、フェノール類、安息香酸類）への電子移動反応を電気化学的に観測した。そして、その基質特異性を考察し、分子軌道計算によりその電子移動反応を解析した。計算は HF/6-31G(d)による構造最適化とエネルギー計算である。以上の計算は貴計算センターの公開プログラム Gaussian98 および Gaussian03 を利用させて頂いた。

3 研究成果

3.1 オルトキノンの還元体のエントロピー支配的水素結合¹⁾

OQ^{2-} は DMU とエンタルピー支配的な 1:1 水素結合錯体とエントロピー支配的な 1:2 錯体を生成することを明らかにした。これらの水素結合様式の違いは、生成した錯体の構造論的な特徴（1:1 錯体がリジッドな構造、1:2 錯体により柔軟な構造）に起因していることを明らかにした。

3.2 キノン類修飾電極の水素結合仲介型電子移動反応²⁾

金電極上に固定化されたキノンを基質としたとき水素結合の強さに依存して見かけ上アップヒル方向に効率的に電子移動することを明らかにした。この電子移動は、Marcus 理論と同様の効果がキノンの 2 価イオンと基質間の強い水素結合によって達成され、エネルギー収支していることを明らかにした。

4 発表、出版実績または予定

- 1) ★奥村, 宇野, Proc. Electrochem. Soc., (2004)印刷中: 宇野, 第 26 回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2003 年 6 月, 札幌: ★宇野, 奥村, J. Org. Chem., 投稿中.
- 2) ★宇野, 奥村, 勝見, J. Am. Chem. Soc., 投稿予定.

表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程

Electronic state and reaction process of surface, thin film and micro cluster

○島 信幸、本間 健二、馬越 健次、西本 和子、野沢 和生、土手 朋、大塚 泰弘、
寺田 和人（姫路工業大学大学院理学研究科）

1 研究目的、内容

近年の実験技術の進歩により様々な物質の高温高圧下での物性が調べられるようになって来ている。その際には広範な温度圧力領域にわたる高精度な圧力スケールの使用が不可欠であり、Anderson らあるいは Jamieson らによる金の圧力スケールが良く用いられている。しかし両者共に電子圧力の効果を正しく考慮していないため高温での適用に際しては注意が必要となる事が指摘されている。特に最近地球マントル 660Km 不連続面での圧力についての見積りが 1Gpa ほど低いとの報告が為されている。我々は金の電子圧力をジェリウムモデルに基づいた RPA 近似の枠内で広範な温度圧力範囲について計算し、全圧力への電子圧力の寄与の大きさを検討する。

2 研究方法、計算方法

金の電子物性をジェリウムモデルを用いる事により記述する。電子の運動エネルギーの効果のみでなく交換エネルギーと共に相関エネルギーを正しく扱う事が電子圧力の計算では本質的に重要である。ここでは相関エネルギーについては RPA 近似の範囲で取り扱う。交換相互作用からの電子圧力の計算に際してはフェルミ分布関数を含んだ積分計算等について数値的に注意深く扱う必要がある。

3 研究成果

計算は $V/V_0=1.0, 0.88, 0.76, 0.64$ (V_0 は常温常圧下での体積) のそれぞれについて、室温から 20000K の範囲で行った。ここでは電子圧力を各体積における、室温からの差として定義する。体積一定下での電子圧力は、温度 T の 2 乗にほぼ比例して増加する事及び体積には余り依存しない事が分かった。格子の熱振動による熱圧力は一般にデバイ温度より高い領域で温度の 1 乗に比例して増加するので電子圧力の寄与は温度増大と共にますます重要になる。 $V/V_0=1.0$ の時、温度 $T=2000, 5000, 10000$ K における電子圧力はそれぞれ 0.087、0.549、2.065Gpa である事を見出した。故に温度 2000~3000K では電子圧力の寄与は金では余り重要でないといえる。660Km マントル不連続面付近の温度条件下 (1800~1900K) では金による電子圧力の寄与は 0.1Gpa 以下でありスケールの誤差の要因では無いと思われる。

4 発表、出版実績または予定

★松井、島 地球惑星科学関連学会、 2003 年 5 月東京
M.Matsui and N.Shima J.Appl.Phys. 93, 9679,2003
大塚、島、馬越 日本物理学会、 2004 年 3 月福岡

金属クラスターイオンの幾何構造・電子構造と反応性

Geometric and Electronic Structures of Metal Cluster Ions and Their Reactivity

○近藤 保、寺寄 亨、真船文隆、安松久登、市橋正彦 (豊田工大)

1 研究目的、内容

数個から数十個程度の原子集合体であるクラスターでは、構成原子数(サイズ)の変化によって、物性および反応性が特徴的に変化することが様々な実験や理論によって見出され、そうしたサイズ特異性の解明をおこなうべく精力的に研究が行われている。我々はサイズ選別した銅クラスターイオンとメタノール分子との反応を実験的に研究するとともに、それを解明するために量子力学計算を用いた理論的考察を行なった。

2 研究方法、計算方法

実験では Cu_n^+ ($n=6-8$) と CH_3OH との反応によって、 CH_3OH からの脱メタン反応が進行し、 Cu_nO^+ が生成することが観測された。この反応経路に沿ったクラスターの構造変化を考察するために、Gaussian98 を用いて、B3LYP/6-311G レベルで、反応中間体の構造最適化計算を行なった。

3 研究成果

このサイズ領域での反応の特徴を抜き出すために、 Cu_6^+ と CH_3OH との反応中間体を計算によって求めた(図1 参照)。 CH_3OH は Cu_6^+ に分子状吸着した後、解離し、 $\text{Cu}_6^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ になる。さらに O-H 結合が開裂し、 $\text{Cu}_6\text{O}^+(\text{H})(\text{CH}_3)$ を生成する。最終的には Cu_6O^+ 上で CH_3 と H が結合し、 CH_4 が生成し Cu_6O^+ から脱離するものと考えられる。この経路にそった反応では Cu_6^+ の構造はほぼ平面に保たれている。このような反応経路に沿って反応が進行し、 Cu_6^+ 上での CH_3OH からの脱メタン反応が発熱的に進行するものと考えられる。

4 発表、出版実績または予定

[1] 市橋、Corbett、半村、Lisy、近藤、分子構造総合討論会 2003、2003 年 9 月 京都

[2] 市橋、Corbett、半村、Lisy、近藤、J. Phys. Chem. 投稿予定

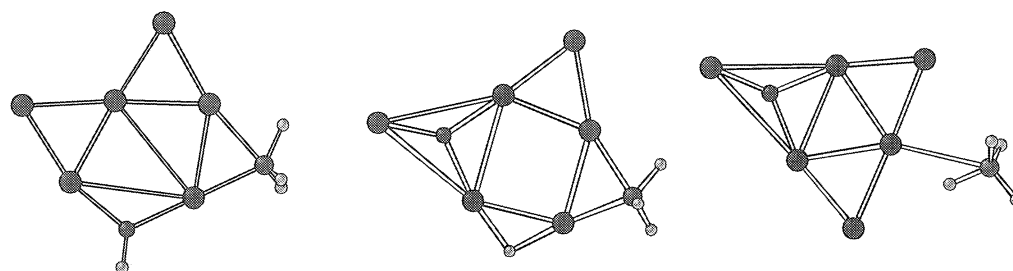


図1. $\text{Cu}_6^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ における反応中間体の構造。H:○, C:●, O:●, Cu:●。左から $\text{Cu}_6^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$, $\text{Cu}_6\text{O}^+(\text{CH}_3)(\text{H})$, $\text{Cu}_6\text{O}^+(\text{CH}_4)$ 。始状態からみたエネルギーはそれぞれ -4.08, -4.02, -2.84 eV。

負イオンラジカル反応における生成物の構造と安定性

Structures and Stabilities of Product Ions in Anion Radical Reactions

○永田 敬, 中西隆造, 松山 靖 (東大院総合)

1 研究目的、内容

当グループでは、イオン-分子反応実験によって $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の組成を持つ気相クラスター負イオンが $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルの合成等価体となることを見出した。一方、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の光電子スペクトルを測定することにより、余剰電子の局在様式が異なる2種類の構造異性体の存在を明らかにした。更に、*ab initio* 計算による $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($n = 1, 2$)の構造最適化の結果、 $n = 2$ について CO_2^- をイオンコアとする $[\text{CO}_2^- \cdots \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 構造と、 C_2O_4^- をコアとする $[\text{C}_2\text{O}_4^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$ 構造が得られた。本研究では、更にサイズの大きな $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1-3, m = 1, 2$)に着目し*ab initio* 計算を行った。各異性体の構造最適化を行うことにより、電子構造、イオンコアなどの幾何構造を決定し、それにより $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ 混合系の構造を支配する分子間相互作用に関する知見を得ることを目的とした。

2 研究方法、計算方法

$[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1-3, m = 1, 2$)について、UHF/6-31+G(d)レベルで構造を最適化した後、得られた安定構造を初期構造として再度MP2/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化を行った。更に、実験で得られているIRスペクトルとの比較を行うために、MP2/6-311++G(d,p)レベルで振動計算を行った。また、実験で得られた光電子スペクトルと直接比較するために、最適化された負イオンと同じ構造を持つ中性状態のエネルギー計算を行い、それらのエネルギーの差をとる事でVDE値を見積もった。VDE値の計算にはCCSD(T)/6-311++G(d,p)レベルを用いた。計算プログラムはGAUSSIAN98を使用した。

3 研究成果

今回行った $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の計算では、 $(n, m) = (1, 2)$ について6種、 $(2, 2)$ について16種、 $(3, 1)$ について9種、 $(3, 2)$ について24種の安定構造が得られた。各 (n, m) 構造について、 CO_2^- をイオンコアとする構造(Type I)、および C_2O_4^- をイオンコアとする構造(Type II)の中でそれぞれ最安定なものを図1に示す。図の括弧内の数字はMullikenの電荷分布を示している。

IR及び光電子スペクトルの実験結果と、各異性体の安定化エネルギーを総括して考えると、 $(n, m) = (1, 1) \sim (3, 1)$ 構造は、イオンコアと水分子が関与した、ある特定の基本構造を共通して保有することが分かった。すなわち、 CO_2^- イオンコアを含む異性体では、 CO_2^- と H_2O が対称性の高い配置をしているType Iを含み、 C_2O_4^- イオンコアを含む異性体においては、 D_{2d} 構造の C_2O_4^- を中心にして H_2O が溶媒和したType IIが基本構造となっている。Type I, IIのいずれの構造も、イオンコアに対して水分子が2つの水素原子両方を配向させた、等価な水素結合を形成していることが特徴である。

4 発表、出版実績または予定

★佃, 永田 *J. Phys. Chem. A*107, 8476(2003).

★村岡, 井口, 永田 *J. Chem. Phys.* 投稿予定.

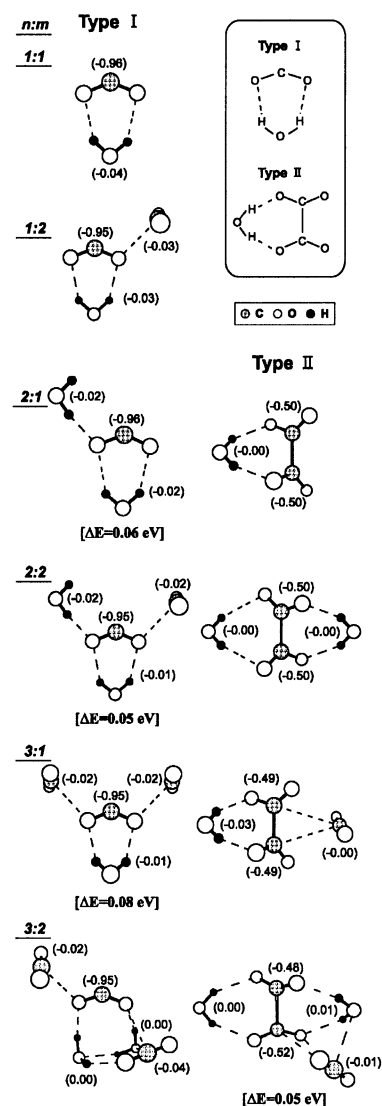


図1. MP2/6-311++G(d,p)レベルでの $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の安定構造

電子・金属イオンの微視的溶媒和

Microscopic solvation of electrons and metal ions in cluster

○富宅喜代一、宮田千代子、岩岡咲枝 岡井信裕 藤原亮正（神戸大学）

1 研究目的、内容

溶媒数を限定した溶媒和金属イオンの構造とダイナミックスは、バルク溶液中での溶媒和電子を含む化学現象を微視的に理解する上で、非常に重要な基礎的情報となる。本研究では、気相クラスター中での金属イオンの配位構造とその動力学的特性の情報を得るために、負イオンや中性クラスターの光イオン化、光解離および光電子分光実験を進めている。本申請課題では、これらの実験的研究結果の分子論的解釈を得るために、非経験的分子軌道法によるクラスターの構造と光電子スペクトルの計算を行った。

2 研究方法、計算方法

本課題では Al と Na₂ の負イオン水和クラスターについて、ライブラリー中の Gaussian98 を用いて計算を進めた。Al(H₂O)_n⁻(n=2,3)、Na₂(H₂O)_n⁻の構造最適化を行った基底関数は MP2/6-31++G(d,p)である。Al(H₂O)_n⁻(n=1 ? 3)の光電子スペクトルの計算は、基底関数として MP4/aug-cc-pVTZ と B3LYP/6-311++G(d,p)を用いた。

3 研究成果

3.1 金属クラスターの微視的溶媒和過程

Al(H₂O)_n⁻の光電子分光で非常に特徴的な異性体が観測された。この異性体の同定とスペクトルの帰属を行うため、幾何構造と光電子スペクトルを *ab initio* MO 法により計算した。Al(H₂O)_n⁻では、水和に伴い ²P—³P 型遷移が高エネルギーシフトを示し、実測の第一バンドのスペクトルと一致した。スペクトルシフトから、余剰電子は Al 原子に局在し、水分子が静電相互作用によって H 原子側から Al に配位していると結論づけた。理論計算との比較から、第二バンドは HAlOH⁻(H₂O)_{n-1} の遷移と帰属した。計算から、挿入化合物の負イオン HAlOH⁻ とその水和物 HAlOH⁻(H₂O)_n (n ≤ 4) の VDE を決定した。

3.2 溶出の微視的過程

金属—溶液界面で起こる金属の溶出過程及び溶媒和電子の生成過程を分子レベルで解明するために行った、Na₂-(H₂O)_n の光電子スペクトルを帰属するため、幾何構造を *ab initio* MO 法により計算した。結果の特徴は、以前に計算された Na⁻(H₂O)_n とは逆に、水分子が O 原子側から Na 原子に配位した構造をとることである。また、Na₂-(H₂O)₃ では 2 つの異性体が予測され、最安定な異性体 (C_{2v}) は 2-1 型の構造をとる。つまり、3 個目の水分子が、Na 原子に配位した 2 個の水分子に水素結合することで第二溶媒和圏を形成する。他の異性体 (C₁) は、3 個の水分子が Na 原子に O 原子側から三角形型に配位し、その水分子 2 個にもう一方の Na 原子が反対側から結合した Na 二量体の解離型の構造をとることが予測された。

4. 発表、出版実績または予定

2004 宮田千代子、藤原亮正、富宅喜代一、分子構造総合討論会 発表予定
藤原亮正、宮田千代子、橋本健朗、富宅喜代一、J. Phys. Chem. 投稿準備中

マルチカノニカルモンテカルロ法による バルクなアルゴン系の液体—固体相転移の研究

A Multicanonical Monte Carlo study of the liquid-solid phase transition of the bulk argon system

○六車 千鶴 (中京大学教養部)

1 研究目的、内容

マルチカノニカルアンサンブルは、どのエネルギー値も同じ確率分布で出現するように重み因子を決定した人工的アンサンブルで、局所的安定構造に捕らわれることなく、系の複雑なポテンシャルエネルギー面をくまなく探索することができるという特長をもつ。既にスピン系の一次相転移や生体高分子の構造決定などに広く適用され、有効であることが報告されている。本研究では、複雑な相互作用をもつバルクなアルゴン系にマルチカノニカルモンテカルロ (MUCAMC) 法を適用し、液体 - 固体間の一次相転移を調べることを目的として研究を行った。

2 研究方法、計算方法

108 個のアルゴン粒子を、周期的境界条件を課した立方体セルに入れて、MUCAMC 計算を行った。立方体セルのサイズは、40.15 K での固体アルゴンの密度 (1.65cm^3) になるように決定した。すべての計算で、粒子数および体積一定条件で計算を行っている。MUCAMC 計算は、(1)マルチカノニカル重み因子の決定と(2)長い production run およびその結果を用いた再重法によるカノニカルアンサンブルでの熱力学量の期待値の計算からなる。マルチカノニカル重み因子は反復法により決定することになるが、そのアップデートには Berg の方法を用いた。

3 研究成果

108 個アルゴン系のマルチカノニカル重みを決定し、長い production run を行った。決定したマルチカノニカル重みで、 -4.5 kJ/mol から -6.9 kJ/mol のエネルギー領域が一様にサンプリングされることを確認した。60K と 250K で行ったカノニカルモンテカルロ計算でサンプルされたエネルギー領域は MUCAMC 計算でサンプルされたエネルギー幅の上限と下限とほぼ一致しており、決定したマルチカノニカル重みによって 60–250K の温度領域がサンプルできていることを示した。また、この結果に再重法を適用し、150 K 付近において平均エネルギー、エントロピー、圧力で不連続点が、定積熱容量と自由エネルギーに特異点がみられたこと、高温側のスナップショットでは粒子配置が不規則なのに対し、低温側では粒子が規則的に配置していたことから、150 K 付近に液体 - 固体間の相転移点があることがわかった。

MUCAMC 法の特長のひとつは、高温から低温まで平衡をくずすことなく連続的に熱力学量の変化を追うことができることである。そこで、さらにマルチカノニカル重みを解析し、エネルギー、エントロピー、圧力は 150 K 付近で S 字型の変化をしていること、その途中では粒子の状態は液体 - 固体間の遷移状態にあることを示した。また、粒子配置の変化を調べ、遷移状態にある粒子の配置を特定した。

系のサイズ効果を調べるため、256 個、500 個のアルゴン粒子系の MUCAMC 計算を行っている。

4 発表、出版実績または予定

4.1 論文

- ★ “New Approach to the First-Order Phase Transition of Lennard-Jones Fluids”, C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, J. Chem. Phys. **120**, (2004) 7557-7563.

4.2 発表

- ★ Chizuru Muguruma, Yuko Okamoto, Masuhiro Mikami “A multicanonical Monte Carlo study of the first-order phase transition of bulk argon system” “International Conference on Molecular Simulation(ICMC)” and “Computational Science Workshop(CSW2004)”, Tsukuba, January 2004.
- ★ Chizuru Muguruma, Yuko Okamoto, Masuhiro Mikami “An application of the multicanonical Monte Carlo method to the bulk water system” The Third International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, November 2003.
- ★ Chizuru Muguruma, Yuko Okamoto, Masuhiro Mikami, “Theoretical studies of the liquid and solid phase transition of bulk argon system”, Third Indo-US Workshop on Mathematical Chemistry, Duluth, August 2003.
- ★ 六車千鶴, 岡本祐幸, 三上益広, “Lennard-Jones 流体の一次相転移に関する新しいアプローチ”, 第 59 回日本物理学会年次大会, 福岡, 2004 年 3 月.
- ★ 六車千鶴, 岡本祐幸, 三上益広, “マルチカノニカルモンテカルロ法のアルゴン系への適用 II”, 2003 分子構造総合討論会, 京都, 2003 年 9 月.

強光子場中にある分子の第一原理計算

First principle calculation for molecules in intense laser field

○矢花 一浩 (筑波大学)

1 研究目的、内容

我々は強レーザー場と原子・分子の相互作用過程を密度汎関数法を用いた第一原理計算により定量的に議論し、理解することを目的とした。その第一歩として、原子・分子の静電場中でのトンネルイオン化率を計算した。Kohn-Sham 方程式を実空間法で解き、吸収境界条件を用いてガモフ状態の複素固有値を求め、電子状態の崩壊確率の計算を行った。崩壊状態であるガモフ状態のエネルギーは複素数になり、その虚部から崩壊確率を算出することができる。

2 研究方法、計算方法

ポテンシャル障壁を持つポテンシャル $V(\mathbf{r})$ にある準安定状態 $\phi(\mathbf{r})$ を考える。このような状態は束縛されていた電子が障壁を透過していくため、十分時間が経てば外向き波の境界条件のもとでの静的シュレディンガー方程式の解、

$$\{-\hbar^2 \nabla^2 + V(\mathbf{r})\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}), \quad \phi(\mathbf{r}) \rightarrow f(\Theta, \phi) \exp[ikr] r \quad (r \rightarrow \infty)$$

となる。この状態をガモフ状態という。ガモフ状態の固有値 ε は虚数部 $\text{Im}[\varepsilon]$ を持ち、イオン化率 w と $w = 2\pi \hbar |\text{Im}[\varepsilon]|$ で関係する。電子に対するポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は、電場中の原子・分子に対する Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解くことにより得られる。空間対称性を持たない分子系を扱う為、3次元実空間法を用いて(イオンコアの周りに格子点を密に取った非一様格子を採用する)、3次元のシュレディンガー方程式を解きガモフ状態を求める。その際、外向き波の境界条件を課すのは困難であるため、我々は分子から遠方に吸収ポテンシャルを設置することで疑似的に外向き波の境界条件を満たすようにした。この結果、ガモフ状態に対する方程式は、疎な係数を持つ大次元複素対称行列に対する固有値問題となる。我々は逆反復法を用いることにより効率的に固有値を求めることに成功した。

3 研究成果

トンネルイオン化の一例として Xe 原子と O₂分子のイオン化率の計算を行った。Xe 原子と O₂分子はイオン化ポテンシャルがほぼ同じである。しかし O₂分子のイオン化率は Xe 原子より約一桁小さくなる事が実験で確かめられており、その原因が大きな謎とされてきた。我々の計算は O₂分子のイオン化の抑制を再現しており、計算内容の分析から、この様なイオン化率の差が現れていることの原因は、O₂分子の HOMO の特徴に起因していることを明らかにした。

4 発表、出版実績または予定

出版論文

★題名 「First-principles calculations for the tunnel ionization rate of atoms and molecules」

著者 乙部智仁 (筑波大物理)、矢花一浩 (筑波大物理)、岩田潤一 (産総研ナノテク)

雑誌名 Physical Review A 64 (2004) 053404

有機単原子層の電子構造

Electronic Structures of Organic Monatomic Layers

○尾崎 弘行、遠藤 理、栖原 正典 (東京農工大学)

1 研究目的、内容

適度に冷却したグラファイトの劈開面に 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) や 1,15,17,31-dotriacontatetrayne を蒸着すると、分子が炭素骨格面を基板表面に平行にして配列した単分子層が形成される。ここに紫外線を照射すると炭素原子の平面ネットワーク (有機単原子層) 化が起こり、帯状巨大分子 (*atomic sash*) や織物状巨大分子が生成する。STM や電子分光の実験結果の解析に資するため、非経験的計算による単原子層の電子構造の検討を *atomic sash* から開始した。

われわれは、STM 観察により *atomic sash* には all-*trans* のアルキル鎖がポリジアセチレン(PD)鎖と斜交し全炭素原子が同一平面に保持された構造 I (図 1(a)) と PD 鎖に隣接する β - γ 位のメチレンが *gauche* となり PD・アルキル鎖がほぼ直交することにより PD 鎖が持ち上げられた構造 II (図 1(b)) が存在し、加熱・冷却や探針からの電圧印加により両者を可逆的に変換できることを見出した。この変化の原因を検討するための基礎として、基板との相互作用を考慮せずに構造 I と構造 II の *atomic sash* のオリゴマーおよび無限鎖の電子構造を比較した。

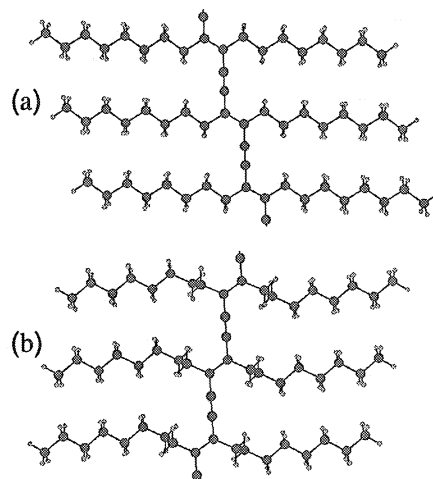


図1. *atomic sash* の構造 I(a) と構造 II(b)

2 研究方法、計算方法

Gaussian 03 により次の計算を行った。(1) アルキル鎖の炭素数 n を 0 から 24 まで変えた構造 I の 10 量体に対して MM2 で最適化した構造を用いて無限鎖の RHF/6-31G 計算を行い、状態密度図と分散図を描いた。(2) $n=8$ の構造 I と構造 II の 5 量体、10 量体および無限鎖に対して、平面構造 (構造 II の場合は PD および α メチレン炭素が成す平面、 β 位以遠のメチレン炭素の平面) を保持させるために C-C-C 二面角を固定して BLYP/6-31G レベルで構造最適化後、B3LYP/6-31G (d,p) レベルでエネルギーを計算した。

3 研究成果

(1) HTDY の HOMO に由来する π バンドの幅は $n=0$ の場合に比べて $n=8$ の場合は 80 % になった。これは共役系の成長により安定化した PD の π 軌道が同じ対称性を有するアルキル鎖の擬 π 軌道 (炭素骨格面に垂直な炭素の 2p 軌道と水素の 1s 軌道から成る) とエネルギー的に接近し、両者の混合が起こるためと考えられる。しかし、 $n=8$ と $n=24$ とではこのバンドの幅はほとんど変わらなかった。(2) 表 1 に構造 I と構造 II のエネルギーを示す。重合度が同じ場合、構造 I と構造 II のエネルギーには有意な差は認められない。*atomic sash* の構造には基板との相互作用が大きく寄与していることが示唆される。

表 1. 構造 I と構造 II の最適化後のエネルギー E と単位格子あたりのエネルギー E_{uc}

	構造 I			構造 II		
	5 量体	10 量体	無限鎖	5 量体	10 量体	無限鎖
$E / \text{a.u.}$	-3838.1239	-7751.2269		-3838.1267	-7751.2297	
$E_{uc} / \text{a.u.}$	-767.6248	-775.1227	-782.6167	-767.6253	-775.1230	-782.6169

4 発表、出版実績または予定

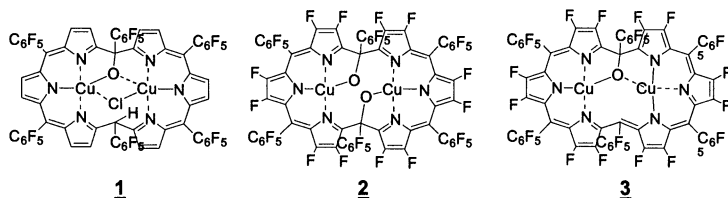
未定

多核錯体の構造と磁気特性の相関 Magneto-Structural Correlation of multi-nuclear complexes

○古川貢 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

ピロール環を6つ要する拡張ポルフィリン(ヘキサフィリン)では、遷移金属イオンを配位する空間が広がり、複数の遷移金属イオンを取り込むことができる。この場合、遷移金属イオン間の架橋配位子を介した超交換相互作用が磁気特性に重要な役割を果たしていると期待される。本研究では、2つの架橋配位子(O及びCl)を持つ**1**、Cu間に架橋配位子を持たない**2**、Cu-O-Cu構造をもつ**3**の拡張ポルフィリンの磁気特性を解明した。磁化率測定、ESRスペクトル測定を行い、分子内のCu(II)間磁気相互作用と分子構造との相関を明らかにした。



2 研究方法、計算方法

測定は、Bruker E500 を使用し**1-3**の X-band ESR スペクトルを測定した。得られた無秩序配向 ESR スペクトルのシミュレーションを行い、スピンハミルトニアンパラメータを決定した。シミュレーションは eigenfield 法を用いて行った。この方法では eigenfield 方程式、

$$[h\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - H_D \otimes \mathbf{E} + \mathbf{E} \otimes H_D^*] \mathbf{V} = [H_{zz} \otimes \mathbf{E} - \mathbf{E} \otimes H_{zz}^*] \mathbf{V}, \quad (1)$$

を解くことにより直接共鳴磁場を得る方法である。行列の対角化は Lapack を用いて行った。無秩序配向 ESR スペクトルは、 \mathbf{g} (及び \mathbf{D})テンソルと磁場ベクトル \mathbf{B} とのあらゆる配向の和として表すことができ、本研究では 32400 配向の ESR スペクトルの和とした。プログラムは Fortran90 により coding し、配向に対して parallel 化し計算した。

3 研究成果

磁化率測定から架橋配位子を持たない**2**では Cu スピン間に相互作用はなく、**1**と**3**では反強磁性相互作用が観測された。**1**と**3**では、磁化率 χ_p の温度依存性を Bleaney-Bowers の式でフィットさせた結果、それぞれ $J/k_B = -6.57$ 、 -42.1 K であった。詳細なスピン構造を得るために ESR スペクトルを測定した。**2**では、孤立した1つのスピンを考慮することでシミュレーションすることができた。**3**では、反強磁性的交換相互作用が大きすぎるために ESR シグナルは観測されなかった。一方、**1**では、**2**と非常に良く似たスペクトルを得たが 0.36T のシグナルは孤立した1つのスピンを考慮することでは再現できなかった。そこで2つの Cu 核($S = 1/2$, $I = 3/2$)が相互作用し、核スピン間の相互作用を無視できると仮定した以下のようなスピンハミルトニアンを用いてスペクトルシミュレーションを行った。

$$H = \sum_{n=0}^3 \mu_B S_n \cdot \mathbf{g}_n \cdot \mathbf{B} + S_n \cdot \mathbf{D}_n \cdot S_n + S_n \cdot \mathbf{A}_{S-n} \cdot \mathbf{I}_{I-n}, \quad (2)$$

(2)式を用いることにより、0.36T のシグナルも完全にシミュレーションすることができた。シミュレーションの結果、**1**では2つの Cu スピンは反強磁性的相互作用しており、超微細相互作用が 0.0175 cm^{-1} であることが明らかになった。また**1**と**3**での相互作用の大きさの違いは、超交換相互作用の経路によって説明できる。架橋配位子 O はヘキサフィリン環上の C 原子との C-O 結合を形成しており、 p_x 軌道を C-O 方向に採れば、当然、 p_x , p_y 軌道の縮重が破れる。したがって、Cu-O-Cu 経路の超交換相互作用のスピン分極構造は $\alpha\text{-}\beta\text{-}\alpha\text{-}\beta$ となり、遷移金属イオン間に反強磁性的相互作用が働く。一方、Cu-Cl-Cu の経路を上記と同様の議論により考える。架橋配位子 Cl の周りには結合を形成しておらず、 p_x と p_y 軌道の縮重は破れていない。したがって、Cl を介した超交換相互作用は強磁性的になると期待される。その結果、O を介した反強磁性相互作用を、Cl を介した強磁性相互作用が打ち消して、**3**よりも小さな反強磁性的相互作用が働いたと結論付けられる。

4 発表、出版実績または予定

- ★古川貢, 他 2003 年分子構造総合討論会 2003 年 9 月 京都
- ★古川貢, 他 第 42 回電子スピンサイエンス学会年会 2003 年 10 月 広島大
- ★古川貢, 他 日本化学会 第 84 春季年会 2004 年 3 月 関学大
- ★K. Furukawa *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10933-10937 (2003).

分子の構造と反応の理論研究

Theoretical Study of Molecular Structures and Reactions

○永瀬茂、小林郁、崔隆基（分子科学研究所）

1 研究目的、内容

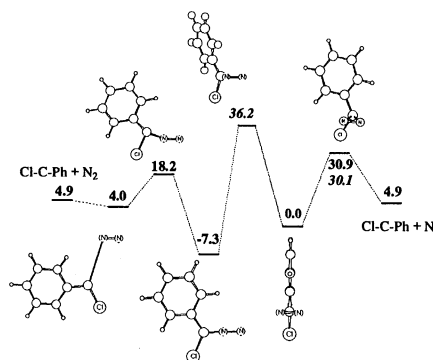
新しい結合や構造をもつ分子の設計と、特異な反応を理論的に解明する。

2 研究方法、計算方法

計算は主に Gaussian98 と GAMESS 使って行なった。

3 研究成果

(1) ジアジリンの熱分解反応機構：ジアジリンはカルベン先駆物質として有機合成に幅広く用いられているが、その熱分解機構は明らかでない。我々は理論と実験とのインタープレイによりこの問題にチャレンジした。図 1 は phenylchlorodiazirine の熱分解反応のポテンシャルを表したものである。斜体の数字は MRMP(8,8)法によって得られたエネルギーで、その他は B3LYP 法で得られた値である。MRMP レベルでカルベンへの分解反応がジアゾアルカンへの異性化より 6.1kcal/mol 低いのが分かる。実際実験を行ったところカルベンが唯一の生成物として検出され、計算結果と良い一致を示している。我々の計算結果から導かれた反応機構はすべての実験事実をうまく説明する。



(2) 内包フラーレンの反応性及び物性：我々はこれまでに、C80 フラーレンの内側で 2 つの La 原子が室温で高速に回転することを、理論予測と実験から明らかにしてきた。このランダムな回転を、二次元や三次元運動に制御し、特定方向への磁場や電流を新しく発生させることは、磁気デバイスや光スイッチへの応用の観点からも興味深い。そこで最近では、有機ケイ素分子をフラーレンの外側から化学修飾することによって、内包された La 原子の回転を一定方向の円運動に変換できることを明らかにした。本年度は、まず La₂@C₈₀ の還元に着目し、付加反応を施すのではなく、フラーレンの外側から電子を与えてアニオンにすることによっても、同様の La 原子の回転制御が可能であることを示した。このことは、最近の ESR 実験でも確認されている。付加反応を用いた運動変換に関しては、内包クラスターを La₂ から Sc₃N にするとどのような変化が起こるかを、現在検討中である。また、フラーレンに内包されている原子を金属から典型元素に変えても、フラーレンの外側に付加した有機分子が、内包原子の性質を大きく変えることを見出した。例えば、量子コンピュータや医療機器への応用が期待されている N@C₆₀ や P@C₆₀ では、有機ケイ素誘導体になると内包された N や P 原子のスピン密度が大きく増加することを明らかにした。このように、フラーレンの外側から、直接触れることなく内包原子の性質を変換する方法は、フラーレン類やホストゲスト分子を活用するための新しい開発手法として期待できる。

4 発表、出版実績または予定

N. Takagi, K. Yamazaki, S. Nagase, Bull. Kor. Chem. Soc. (a special issue), **24**, 832-836 (2003), ★T. Wakahara, M. Kako, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, Curr. Org. Chem. **7**, 927-943 (2003), ★K. Nagayoshi, K. Kitaura, S. Koseki, S. Re, K. Kobayashi, Y.-K. Choe, S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **369**, 597-604 (2003), K. Nagayoshi, T. Ikeda, K. Kitaura, S. Nagase, J. Theor. Comput. Chem. **2**, 233-244 (2003), ★K. Kobayashi, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, Chem. Phys. Lett. **374**, 562-566 (2003), ★K. Kobayashi, S. Nagase, K-P, Dinse, Chem. Phys. Lett. **377**, 93-98 (2003), J. Lu, S. Re, Y.-K. Choe, S. Nagase, Y. Zhou, R. Han, L. Peng, X. Zhang, X. Zhao, Phys. Rev. B. **67**, 125415 (2003), J. Lu, S. Nagase, Phys. Rev. Lett. **90**, 115506 (2003), J. Lu, S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **372**, 394-398 (2003)

Z. Slanina, K. Kobayashi, S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **372**, 810-814 (2003), G. M. A, Rahman, Y. Maeda, T. Wakahara, M. Kako, S. Sato, M. Okamura, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, ITE Lett. Batt. New Tech. Med. **4**, 60-66 (2003)

T. Wakahara, G. M. A, Rahman, Y. Maeda, M. Kako, S. Sato, M. Okamura, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, ITE Lett. Batt. New. Tech. Med. **4**, 67-73 (2003), ★T. H. M. Liu, Y.-K. Choe, M. M. Kimura, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Wakahara, Y. Niino, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda T. Akasaka, J. Org. Chem, **68**, 7471-7478 (2003), ★T. Wakahara, Y. Matsunaga, Y. Maeda, A. Katayama, M. Kako, T. Akasaka, M. Okamura, T. Kato, Y. -K. Choe, K. Kobayashi, S. Nagase, H. Huang, M. Ata, Chem. Comm, **23**, 2940-2941 (2003). S. Re, S. Nagase, Chem. Comm, **6**, 658-659 (2004)

内部官能基を持つかご状化合物の分子動力学

Molecular Dynamics of Cage-like Compounds with Internal Functional Groups

○永田 央 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

官能基を持つ樹枝状分子（ dendroliマー）は、溶液中で規制されたナノ構造を有するため、特異な化学反応の場として興味深い。本研究では、われわれのグループで最近合成した内部官能基を持つ dendroliマーについて、分子動力学を用いて溶液中の構造を予測し、分子設計に関する指針を得ることを目的とする。

2 研究方法、計算方法

本研究の対象とした分子は右のようなもので、 dendroliマーの内部に 14 個のカルボン酸エステル基を有する。分子動力学計算は AMBER7 パッケージを用いた。各原子

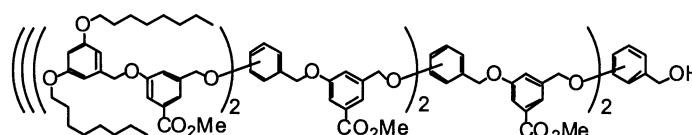


図 1. 対象化合物 1

の RESP 電荷の値は、 dendroliマーのくり返し単位を切り出したモデル化合物について Gaussian98 計算を行って求めた (AM1 構造最適化後 HF/6-31G* 1 点計算)。クロロホルム溶媒中の計算を行うため、AMBER7 付属のパラメータを用いて、10Å の solvent box (solvent unit box 56.496Å³, 469 個のクロロホルム分子) を作成した。

3 研究成果

図 2 に分子動力学前後の 1 の分子構造を示す。溶媒中では、溶媒和を受けて大きく広がった構造を保っていることがわかる。また、動径分布関数の解析から、一番内側のエステル基にも溶媒分子が自由に接近できることがわかった。実験的に、1 のエステル基は小分子と同程度の反応性を持つことがわかっている。

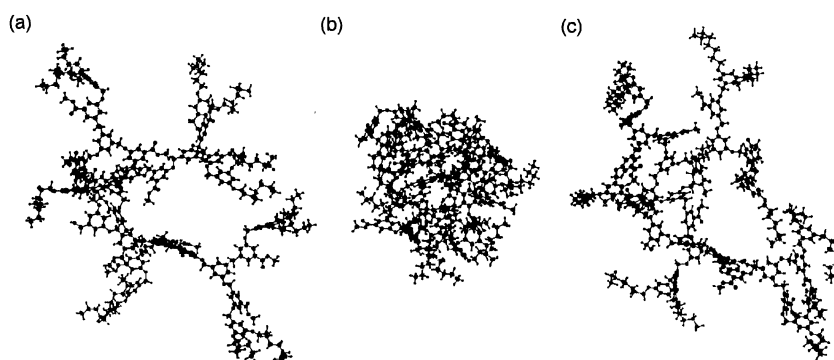


図 2. 1 の分子構造、(a) MM2 最適化構造、(b) 真空中の 100 ps 分子動力学後、(c) クロロホルム中の 100 ps 分子動力学後。

今回の計算結果と合わせて考えると、1 は溶媒による膨潤効果を受けることで、巨大分子に起こりがちな反応性の低下が避けられたものと考えられる。

4 発表、出版実績または予定

★ "Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups," Y. Kikuzawa and T. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. in press.

フラーレン骨格上にメチレン炭素ユニットを導入した C₆₀ 誘導体の

計算分子科学による構造決定と物性の予測

Theoretical studies on the structural assignment and the prediction of the physical properties of the novel C₆₀ derivatives bearing a methylene carbon on C₆₀ surface

○岩松 将一 (名古屋大学大学院環境学研究科)

1 研究目的、内容

分子内包フラーレンには、その構造と物性に高い興味関心が寄せられている。しかしながら一方で、フラーレンを合成する際にターゲットを共存させて封入する現行の合成法には、低収率、サイズ選択性、分子種の制約といった課題が残されている。「有機化学反応で C₆₀ 結合を切断して開口部を作り、分子を挿入した後修復する」このコンセプトは、上記問題を解決する内包フラーレンの新合成法として提示された。その後、鍵化合物である「穴あきフラーレン」については、近年水素、ヘリウム挿入が実現するに至っている。我々の研究室では開口ジケトン体 (1) の高度官能化に関する検討を行った結果、窒素系試剤を用いたフラーレン骨格切断反応を見出した。特にフェニレンジアミン **2** を用いて得られる生成物 **4** は、自発的かつ可逆的に水分子を包接することを見出した (図 1)。

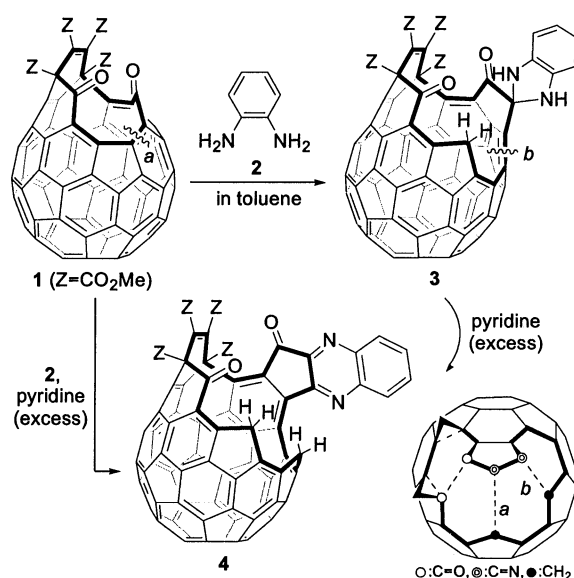


図 1

ここでは生成物 **4** 及び水内包体 H₂O@**4** の密度汎関数法を用いた構造最適化と NMR 計算の結果について述べる。有機修飾フラーレンは、結晶構造解析が可能な単結晶を得るのが一般に容易でなく、NMR から得られる分子対称性に関する情報が構造決定の有力な手がかりである。しかしながら高次修飾体 **4** は、もはや対称性もなく、精度の高い構造最適化と NMR 予測が構造決定の決め手となった。

2 研究方法、計算方法

生成物 **4** は、質量分析より **1** と **2** の 1:1 付加組成であり、¹H, ¹³C NMR より二箇所の C₆₀ 結合が切断されメチレン炭素へ変換されていることが分かっている。さらに他の実験データにも矛盾しない推定構造について、Gaussian 98 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで構造最適化を行った。その後、水分子を完全に内包した構造とオリフィス近傍に配置した構造について同様に構造最適化、NMR 予測を行った。

3 研究成果

開口体 **4** の最適化構造の上面図をスティックモデル、空間充填モデルで図 2 に示す。開口部は 20 員環からなる楕円形状であり、長径が 6.5 Å、短径が 4.2 Å 程度と計算された。この大きさはこれまでに合成された開口誘導体の中で現在最大である。原料 **1** が生成する際の C₆₀ 骨格の酸化的開裂を含めると、生成物 **4** は C₆₀ の [6,6] 結合が計三本開裂しており、その結果、五員環の一つが完全に C₆₀ 球面から外れてフェニレンジアミン **2** に由来するキノキサリン部位と同一平面上にあることが分かる。また、**2** の窒素原子は反応に伴い、sp³ から sp² へと変化すると予測されるが、¹⁵N NMR 計算値は実測値と良好な一致を示した。

次に水内包フラーレン H₂O@**4** の最適化構造を NMR 実測値、計算値の主要データとともに図 3 に示す。内包された水分子はフラーレンケージの強い遮蔽効果を反映して ¹H NMR において -11.4 ppm にシャープな単一線として観測される (図 3a)。最適化構造をもとにした内包水分子の ¹H NMR 予測値は -11.51, -11.59 ppm であり、測定値と非常に良い一致を示した (図 3b)。一方、水が開口部に載った構造についても同様の構造最適化、及び NMR 計算を行ったが、実験データと大きく異なる結果を与えた (図 3c)。これらの計算結果より、生成物は水を内包した構造 H₂O@**4** であると決定した。

4 発表、出版実績または予定

- [1] Sho-ichi Iwamatsu, Fumiaki Ono, and Shizuaki Murata, *Chem. Commun.* **2003**, 1268-1269.
- [2] Sho-ichi Iwamatsu, Fumiaki Ono, and Shizuaki Murata, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 614-615.
- [3] 岩松 将一, 村田 静昭, *化学工業*, **2004**, 55 124-128.
- [4] ★Sho-ichi Iwamatsu, Takeshi Uozaki, Kaoru Kobayashi, Suyong Re, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2668-2669.
- [5] ★Sho-ichi Iwamatsu, Toshiki Kuwayama, Kaoru Kobayashi, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata, *Synthesis* **2004**, submitted.
- [6] Sho-ichi Iwamatsu and Shizuaki Murata, *Tetrahedron Letters* **2004**, submitted.

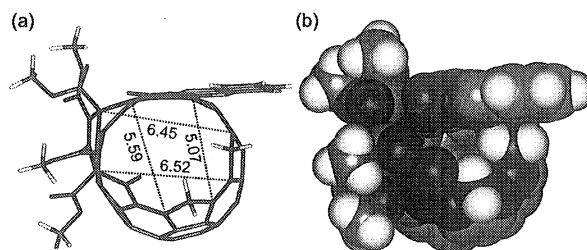


図 2. 開口体 **4** の上面図 (a) スティックモデル, (b) 空間充填モデル.

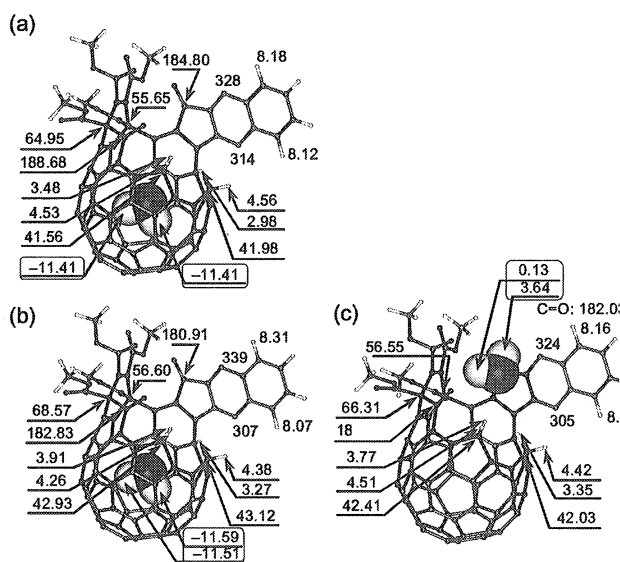


図 3. H₂O@**4** の ¹H, ¹³C NMR. (a) 実測値 (b), (c) 計算値.

分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究

Molecular Orbital Studies on Intra- and Inter-Molecular Electron Transfer

○田仲 二郎 田仲 智津子 (神奈川大 理学部)

1 研究目的、内容

1.1 銅酸化物超伝導体の電子構造

銅酸化物超伝導体は、1986年 Bednorz と Muller により発見されてから、世界中で多くの研究がなされているが、電子対を形成する力の本質について、まだ定説はない。各種の銅酸化物超伝導体で、結晶を構成する原子の電子軌道がどのようになっているかを、クラスターの MO を研究して、電子対を安定化する力の本質を明らかにすることを、目的とする。Muller らが最初に発見した、 La_2CuO_4 の超伝導は、La の一部を Ba や Sr で doping してから現れる。この doping による電子構造の変化を、適当な大きさの、クラスターについて研究して、金属性、超伝導性の発現機構を研究した。

1.2 化学発光性分子 m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane と p-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の電子構造

化学発光効率がもっとも高い分子として知られる m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane について、hydroxyl 基の解離により、phenolate anion 環からの分子内電子移動がおこり、dioxetane 環の O-O 結合が開裂して、励起状態が生成し、m-hydroxybenzaldehyde の分子内電子移動励起状態から発光することを研究した。p-誘導体では、発光効率が低くなることを、研究した。

2 研究方法、計算方法

2.1 銅酸化物のモデルクラスター

銅酸化物のモデルクラスターについては、結晶構造がよく分かっている物質の部分構造について、母体の組成と同じ比率の原子数を含むクラスターを考えて、Gaussian 98 program の B3LYP で分子軌道を計算し、金属状態を示す状態を求めた。uB3LYP 法で HOMO-LUMO mix の方法を用いることで、スピン相関のある超伝導状態を示す波動関数を計算し、全系のエネルギーを求め、転移温度との関係を調べた。

2.2 Hydroxylphenyl-1,2-dioxetane の化学発光

Hydroxylphenyl-1,2-dioxetane anion の計算では、基底状態での分解反応を、uB3LYP 法で IRC にそって計算し、そこで得られた最適化構造を使って、IRC 上の各点において、励起状態と基底状態を MCSCF 法で計算した。これにより、dioxetane 環の O-O 結合の切断後におこる、励起状態が出現する機構を明らかにした。

3 研究成果

3.1 銅酸化物超伝導体

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) のドーピング変化にともなう超伝導発現機構について研究した。LSCO はドーピング レベルが $x = 0.01$ から電気伝導性を示し、 $x = 0.06$ で超伝導を示すようになり、 $x = 0.30$ を越えると、再び超伝導を示さなくなる。この変化を理解するために、各種のモデルクラスターについて、研究した。初めに LSCO の基本になる、 La_2CuO_4 の 4 量体である、 $\text{La}_8\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ の

結果について、説明する。 通常バンド理論などでは、銅酸化物の基本単位は、 CuO_2 であると考
 ているが、銅酸化物超伝導体では、相関の強い $\text{Cu } 3d x^2 - y^2$ 軌道と、 $\text{O } 2p \sigma$ 軌道が、隣り合っ
 て存在するので、4量体を基本に考えることが、もっとも重要な出発点になる。 そこで 対称性をでき
 るだけ保って、図 1 に示す Cu を正方形においた形のクラスターについて、計算した。(なお四量体
 であればよいのであって、正方形は後の説明をわかりやすくするためのものである)

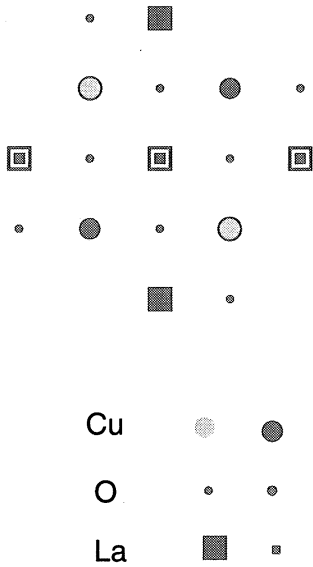


図 1
 赤丸と黄色丸は Cu 原子の位置を、
 青小丸は O 原子、四角は La 原子
 の位置を示す。

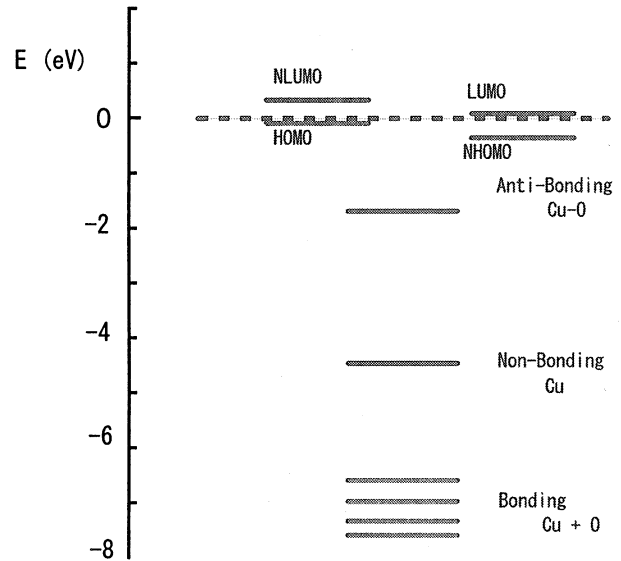


図 2
 Cu $3d x^2 - y^2$ 軌道を多く含む MO の Energy Level Diagram

図 2 は得られた MO の中で Cu $3d x^2 - y^2$ 軌道と O $2p \sigma$ 軌道の寄与の大きな MO は Bonding,
 Non-bonding, Anti-bonding の三型に分かれ、Anti-Bonding 型のものが、Fermi level の近くにあること
 を示す。この四量体の La の一つを Sr で置換すると、 $x = 0.25$ の doping に相当する。この置換で、
 図 2 の HOMO の中の電子 1 個が失われ、この単位構造の中に、不対電子が一個生じることになる。
 この不対電子が、LSCO の電気伝導性のもとになり、またこの不対電子が対を作ることで、超伝導状
 態ができる。結晶の中で、doping された La 原子の位置が、周期性のある構造をもつと仮定すると、
 $x = 0.03$ から、 $x = 0.33$ の範囲では、dopant site を推定することができる。図 3 と図 4 に $x = 0.06$ と、
 $x = 0.05$ の場合の dopant の位置と、上記の四角形を示した。

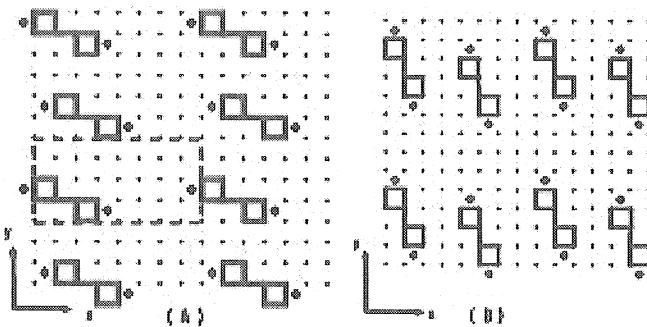


図 3

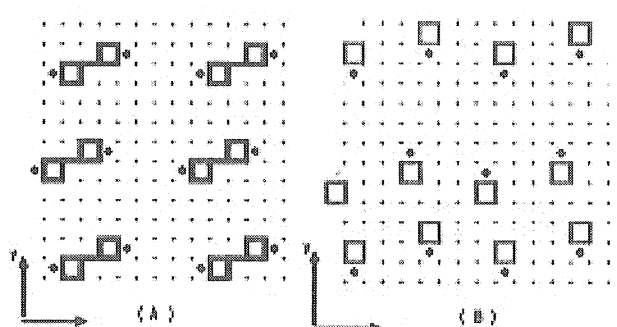


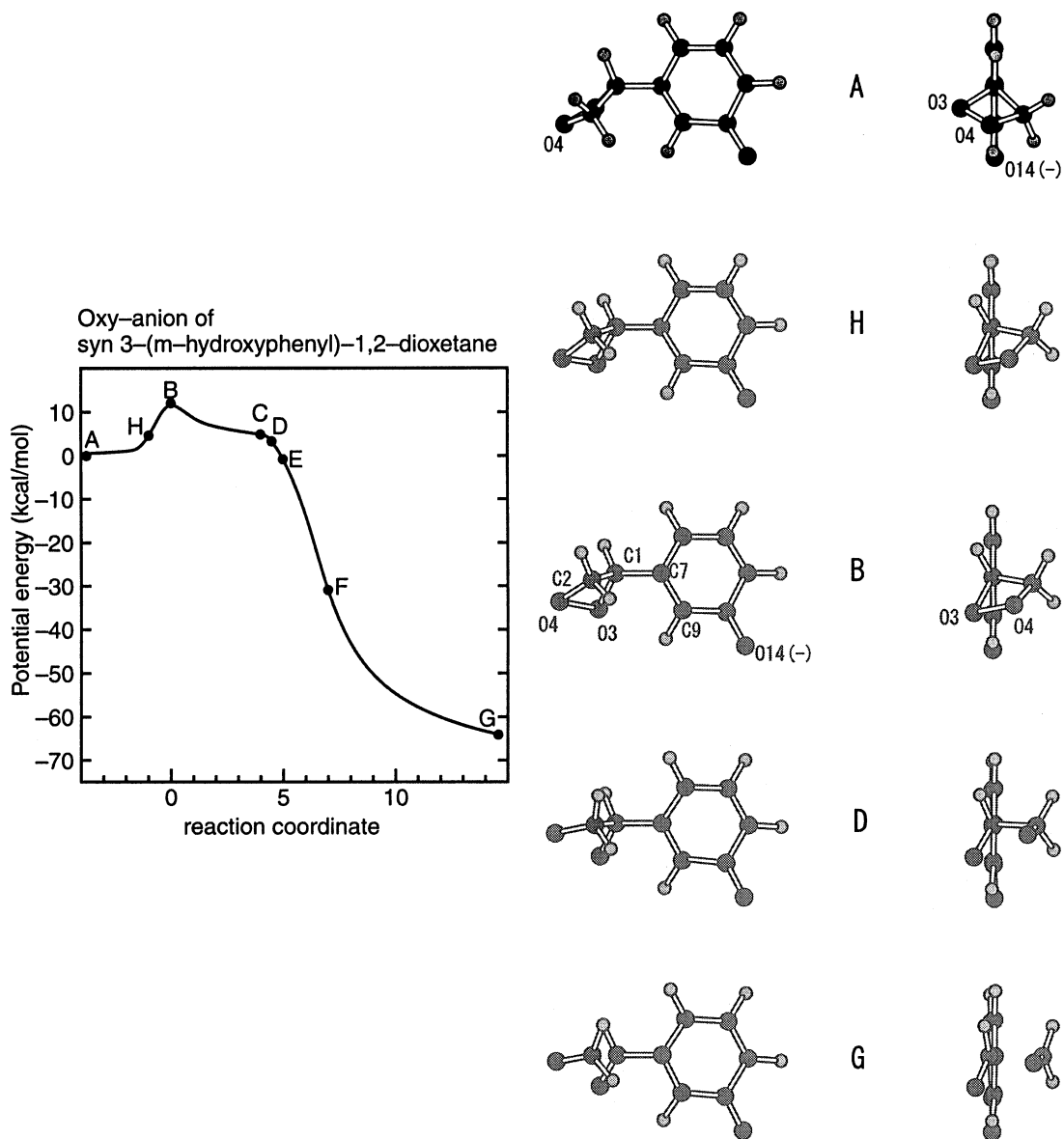
図 4

図 3 では、中心の Cu – Cu が、x 軸方向にも、y 軸方向にも結ばれているが、図 4 では、x 軸方向には結ばれるが、y 方向には結ばれていない。

図 3 の x 軸、y 軸方向に結ばれている、8 個の Cu からなるクラスターについて、uB3LYP 法で、spin correlation のある MO を与える解を得た。spin correlation を考えない場合との全エネルギー差が、超伝導電子対を与えるエネルギーとなると考えた。通常の金属では、電子は同じ形の軌道に 2 個ずつ入っているとしているが、電子相関の強い銅酸化物の場合、Fermi 面近傍の電子が、スピンにより、異なる形の軌道に入った方が、安定になるのである。X = 0.06 – 0.25 の doping level で、X = 0.06 – 0.14 の範囲では、stripe ができているように考えて、この安定化エネルギーと、実験できめられている超伝導転移温度 Tc の間により相関があることが示された。この安定化エネルギーは、CuO₂ 面外の上下にある、La 層の波動関数の重なり由来する。従って、結合力の本質は面外層の原子の波動関数と Cu の軌道との相互作用を明らかにすれば分かる。また x = 0.06 からこの安定化がおこるのが、図 3 に示した、x, y 軸方向だけでなく、面外の c 軸方向の上の層の CuO₂ 面との相互作用がおこるので、三次元的に相互作用があることが、超伝導発生に必要なことが分かった。また x = 0.33 を越えると、HOMO の成分は、La と Sr の軌道の寄与が大きくなり、これらは、電子相関が弱いので、上述の安定化は起こらず超伝導を示さなくなる。

3.2 m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane と p-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の化学発光

syn 3-(m-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane の oxyanion が分解して、m-hydroxybenzaldehyde anion と formaldehyde へ分解していく過程の全エネルギー変化を、Intrinsic reaction coordinate (IRC) にそって、図 5 に示し、IRC の各点における分子構造変化を、図 6 に示した。反応の出発点は、m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の hydroxyl 基の解離により、anion が生ずるところであるから、この点を (A) 点として、エネルギーの基準点とした。(A) 点では dioxetane 環の平面は、benzene ring を平面において、上から見ると、benzene ring に対してほぼ垂直で、benzene 面を垂直にして、横から見ると、傾いている。Anion の全電荷 -1e は、hydroxybenzene 環に -0.58e、dioxetane 環に -0.42e 存在し、ここでは閉殻構造で、spin は現れない。分解反応が始まると、(H) 点では、dioxetane 環の O3-O4 結合が benzene 環の上下にまたがるような位置に動いて、O3-O4 の反結合性の軌道と、benzene ring の π 軌道の位相が揃った形になる。すなわち電子移動が起こりやすい形になる。同時に O3-O4 結合長は (A) では 1.50 Å であったのが、(H) では、1.62 Å に伸び、さらにもうすこし進むと、1.71 Å までなる。そのあたりで、分子内で spin が現れるようになり、遷移状態の(B) 点では、O3-O4 結合長は 1.85 Å で、さらに 0.21 e の電荷移動が起こって、dioxetane 環の電荷は -0.63 e になる。反応の活性化エネルギーは 12 kcal となったが、関連する化合物での実測値は 16–21 kcal で、実測値より小さくなっているが、対イオンを無視し、溶媒の効果も考慮されていないためと思われる。反応の進行にともなって、各点での MO は複雑に変化する。(B) から (C) の間は、負の電荷が dioxetane 環上にあるので、HOMO, LUMO をはじめ、energy の高い MO はほとんど dioxetane 環のものが占める。(D) 点付近で、benzene 環をふくむ励起状態へ移れる形をした MO が HOMO に見えるようになる。励起状態を中心にした研究は、MCSCF 法により行い、最終的に hydroxybenzene ring から C1-O3 の carbonyl 基の反結合性の軌道へ分子内電子移動をした励起状態が出現することが、示された。これによりこの分子の化学発光が、分子内電子移動型化学発光であることを、示すことができた。なお para 誘導体については、励起状態のエネルギーが高いので、発光効率が低くなることが、明らかになった。



4 発表、出版実績または予定

- 発表 ★ 1. J. Tanaka, 16th International Symposium on Superconductivity, October 2003, Tsukuba
 ★ 2. C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, 13th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, August 2004, Yokohama (予定)
- 論文 ★ 1. J. Tanaka, Physica C, in press (2004).

生体分子の機能発現反応に関する理論的研究

Theoretical research on reaction mechanisms in biomolecules

○星野忠次、畑 晶之、片桐大輔、森 健一、石川英典、幸 瞳、
太田雅美、服部知秀、大出裕高（千葉大学大学院薬学研究院）

1 研究目的、内容

蛋白質や酵素の高次構造が生み出す分子間相互作用は、特定の化学反応を誘起し、この化学反応の連鎖が生命活動の根幹になっている。従って、蛋白質の持つ特定の高度構造によってもたらされる化学素反応と、その素反応間の連鎖関係とを明確に掌握して行くことが、これからの分子生物学の主要な研究課題の一つであり、これを本プロジェクトの目的としている。本年度は、(a)センサリーロドプシン、(b) 低分子量Gタンパク質、(c)β-ラクタマーゼ等の蛋白質について、その機能発現機構について理論的解析を行った。

2 研究方法、計算方法

計算には、ab initio MO法、DFT法、分子動力学法を用い、分子研ライブラリープログラムとしては Gaussian98 等を利用した。

3 研究成果

3.1 レチナル蛋白質（センサリーロドプシン）の光反応サイクルの解明

細菌性のレチナル蛋白質は、すべてその中心に発色団であるレチナル分子を持ち、7回膜貫通型である。幾つかのレチナル蛋白質種で、その構造は非常に類似しているが、その機能は大きく二つに分類され、イオンポンプの役割をするものと情報伝達を行うものとに分かれる。本研究では光センサーとして情報伝達を行うフォボロドプシン(sRII)を取り上げる。フォボロドプシンはレチナルが光異性化することで光反応サイクルが始まり、ヘリックス F の構造変化をへて transducer である TM2 にその動きが伝わり、TM2 が回転し、この動きがさらに細胞内へと伝達されることが分光法やX線結晶解析の実験から提案されている(図 1.1)。ところが、その駆動力や短い時間スケール、原子レベルにおける構造変化は明らかにされておらず、本研究では、これらを計算機シミュレーションで解析した。

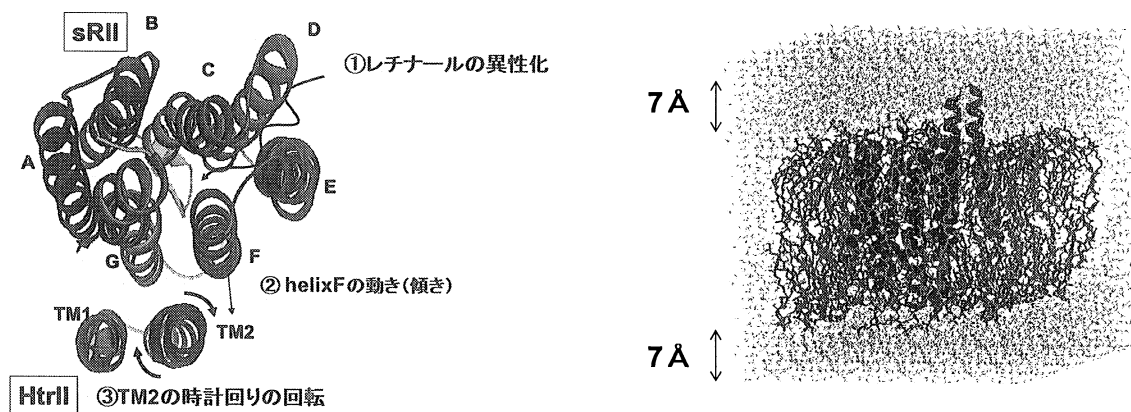


図 1.1：細胞質側から見た sRII-HtrII 複合体構造

図 1.2：蛋白質複合体—脂質二重膜の計算モデル

近年フォボロドプシン(sRII)とそのトランスデューサー(HtrII)との複合体構造が X 線結晶解析により解明さ

れた。この構造を元にレチナールが異性化した K 中間体、さらにプロトンがレチナールから Asp75 に転移した M 中間体の構造をモデリングし、基底状態である結晶構造と合わせて 3 種類の構造に対して脂質二重膜を発生させ (図 1.2)、生体内条件で各中間体 500ps の MD シミュレーションを行った。

はじめにこのシミュレーションの正当性を検証するため X 線結晶解析で得られた温度因子、electron diffraction の実験で得られた膜厚をそれぞれシミュレーションの値と比較した。その結果、膜厚 (図 1.3)、温度因子ともに、計算値は実験測定値に非常に近い値が得られ、蛋白質複合体、脂質二重膜の揺らぎを正確に再現できていることを確認した。次に、この三種類の間接体の helixF の動きを観察したところ、M 中間体において helixF の細胞膜側が、K 中間体、基底状態に比べ蛋白質の外側に移動していた。さらにレチナールとフォボロドプシンの各アミノ酸残基とのファンデルワールス相互作用 (図 1.4) を調べたところ Trp171 に対する相互作用が M 中間体において顕著に不安定になっており、さらに蛋白質内の配置からもこの立体障害が helixF の動きの原因であることがわかった。

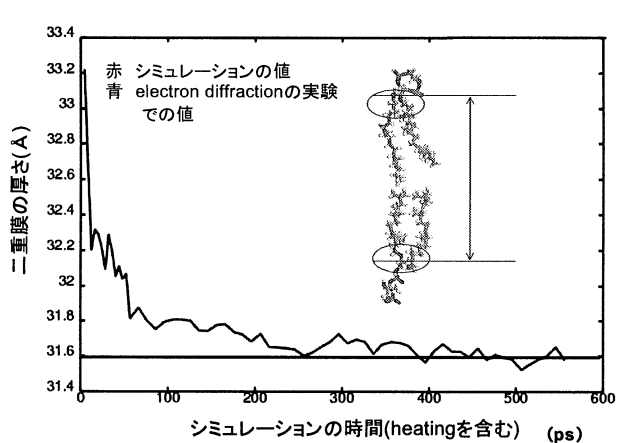


図 1.3 : 脂質二重膜の膜厚変化

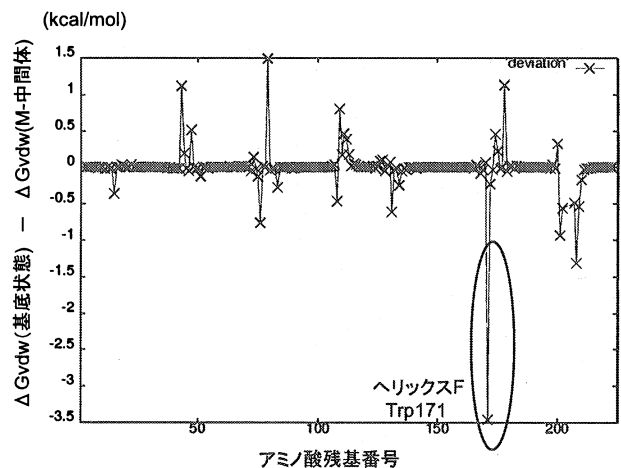


図 1.4 : VDW エネルギーの異なる状態間の差

計算から、フォボロドプシン(sRII) は M 中間体において情報伝達の引き金となるヘリックス F の動きがおこり、他のレチナール蛋白質も持っているプロトン転移機能をスイッチの役割として使用していることが確認できた。さらに M 中間体において合計 2ns のシミュレーションを行い TM2 の動きを観測したところ、helixF の動きが起こった後、その動きが transducer である TM2 に伝わり、TM2 が時計回りに回転していた。TM2 の側鎖の動きは 1.5 Å ~ 3 Å の変位であり、Wegener et al らが EPR の実験で得た動きと一致した。ヘリックス F の細胞質側の動き → TM2 の時計回りの回転という一連の動きは分光法の実験と一致するものであった。

3.2 低分子量 G タンパク質における Mg²⁺の役割

低分子量 G タンパク質は、細胞内の多様な機能を制御している分子スイッチである。これらのタンパク質は Ras、Rho、Rab、Arf、Ran の 5 つの family に分類される。細胞外から、情報伝達物質やタンパク質相互作用などのシグナルが入ると、これらの低分子量 G タンパク質は細胞内で、不活性な GDP 結合型から、活性な GTP 結合型に変換され、下流のタンパク質と相互作用できるようになり、細胞内に情報を伝達する。このシグナル伝達機構は、グアニンヌクレオチド交換因子 (GEF) と GTP 加水分解促進タンパク質 (GAP) の 2 種類のタンパク質により調節される。GEF により GDP 型 → GTP 型への変換が促進されると、G タンパク質はスイッチが「On」の状態になり、GAP により GTP の加水分解が促されると「Off」の状態になる (図 2.1)。

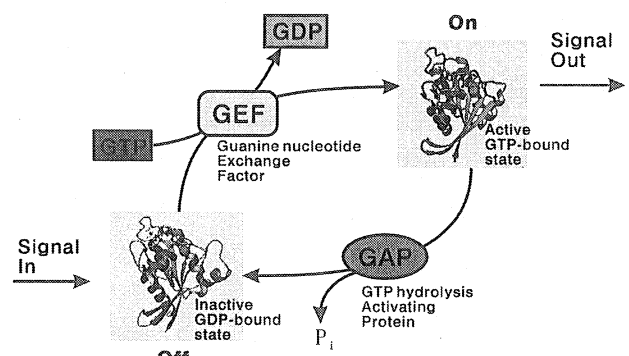


図 2.1 : 低分子量 G タンパク質のシグナル伝達機構

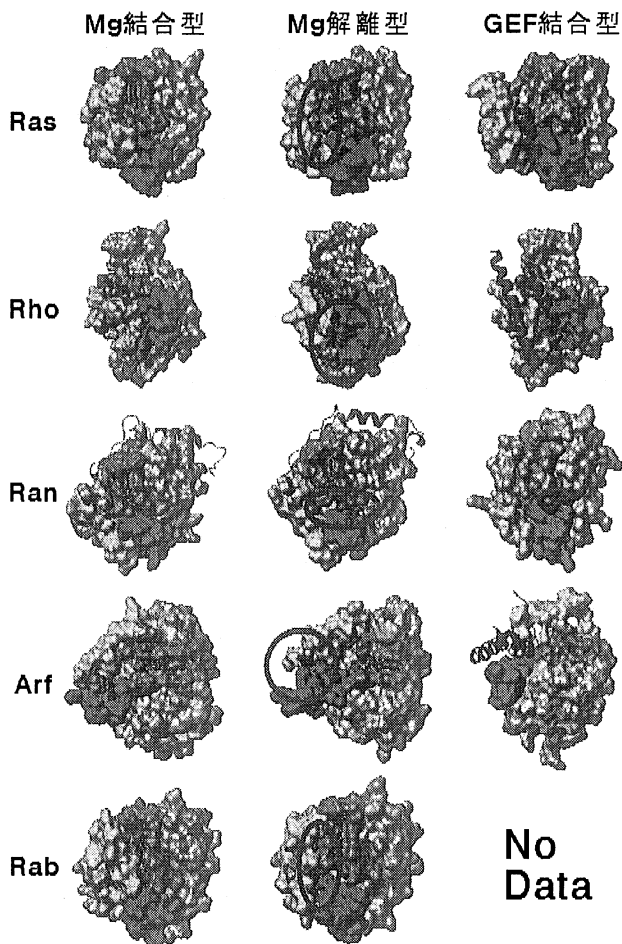


図 2.2 : Ras, Rho, Ran, Arf, Rab の構造変化計算結果 (左、中) と GEF 結合型 X 線結晶構造 (右)

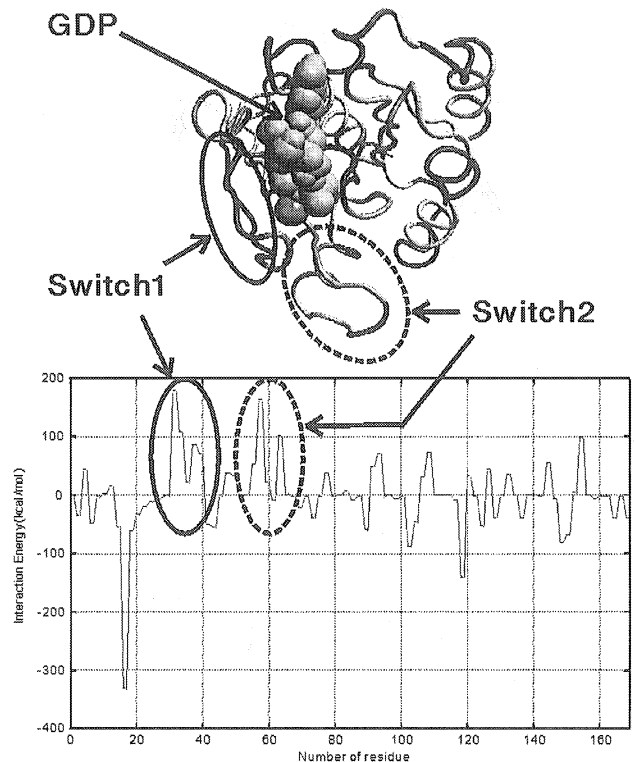


図 2.3 : 量子化学計算による GDP — タンパク質間の相互作用エネルギー。相互作用エネルギーが負の部分(青)、正の部分(赤)を示した(上段)。相互作用エネルギーを縦軸、残基番号を横軸にプロットした(下段)。

5つの低分子量Gタンパク質ファミリーは、ほぼ共通の3次構造を持っており、補因子としてMgイオンを配位している。近年、X線結晶解析や蛍光分析により、GDPに配位しているMgの脱離がGEFの結合を促進することが示唆されたが、なぜ、Mgを取り除くとGEFの結合が促進されるのか、などMgによるGタンパク質の詳細な制御機構は分かっていない。本研究ではGDP結合型のRas、Rho、Rab、Arf、RanのMgが配位した構造と、Mgを取り除いた構造を用いて、分子動力学(MD)計算を行い、それらの構造変化を比較した。これにより、GEFとGタンパク質の結合におけるMgの制御機構を明らかにした。

図 2.2 に、Mg 結合型と Mg 解離型の低分子量Gタンパク質の MD 計算の結果を示した。Mg 解離型では全て、Switch 領域と呼ばれる部位周辺に、大きな溝が生じることが分かった。Mg 結合型ではこの溝は観測されなかった。また、これらの溝の位置は、それぞれの GEF の結合部位と一致していた。図 2.3 に、量子化学計算により、Ras タンパク質における GDP-タンパク質間の相互作用エネルギーを計算した結果を示した。Switch 領域と GDP との間に、強い斥力が働いていることが分かった。

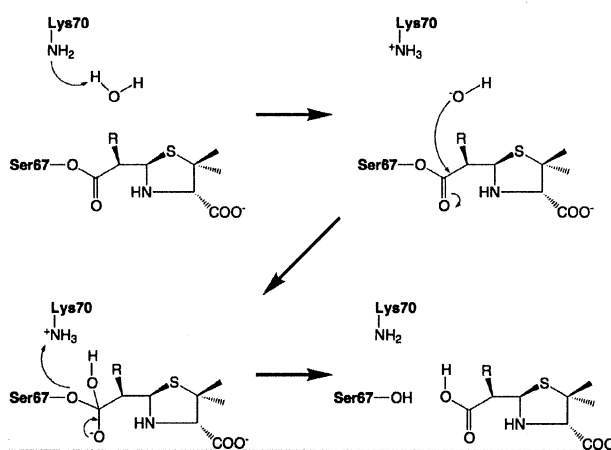
計算の結果から、低分子量Gタンパク質はMgの脱離により、Switch領域が開いた「半開き構造」をとることが示唆された。GEF結合型のX線結晶解析構造と、計算後のMg解離型の構造を比較すると、Mgを取り除いた結果できた溝とGEF結合部位が一致していた。これまではGEFがGDP-Mg結合型に直接結合すると考えられてきたが、それではMgを取り除いた効果を上手く説明できなかった。今回のMD計算の結果から、Gタンパク質はMgの脱離により、Switch領域が半開き状態になった後、GEFがこの半開きのSwitch領域を認識して結合するという、2段階のGEF結合機構が示唆された。

量子化学計算を実行した結果、GDP と Switch 領域の間には強い斥力が働いていることが分かった。Switch 領域には強い負電荷を持ったアミノ酸残基が集中していることから、この斥力は GDP の負電荷と、Switch 領域の負電荷によるクーロン反発によると考えられる。このことから、Mg 除去により Switch 領域に構造変化が生じて溝ができる理由は、このクーロン反発による斥力のためであると示唆される。つまり、Mg はこのクーロン反発を打ち消し、Switch 領域を一定の構造に保つ役割があると考えられる。

今回の分子動力学計算ならびに量子化学計算で、実験では得ることが難しい時間分解能での構造変化が、細胞内シグナル伝達において重要であること、また、Mg 濃度によるシグナル伝達の制御が起こっている可能性を示唆することができた。

3.3 Class D β -ラクタマーゼによる脱アシル化反応機構の解析

化学療法剤に耐性を持つ病原微生物の増加が院内感染をはじめとした臨床現場において問題となっている。これらの病原微生物は化学療法剤を分解する酵素を産生することで、化学療法剤を不活化していることが明らかとなっている。化学療法剤の中でも重要な位置を占める β -lactam 系抗生物質およびその関連化合物は、病原微生物が産生する β -lactamase により加水分解され、耐性の原因となっている。 β -lactamase にはアミノ酸一次配列の相同性により分類された 4 つのクラスがあり、Class A,C,D は活性部位に Serine 残基を持つ Serine- β -lactamase、Class B は Zn を co-factor とする



Metallo β -lactamase に区別される。この中で Serine- β -lactamase は、Serine proteinase と同様に反応中間体としてアシル酵素中間体を生じることが知られており、これと同様に Serine- β -lactamase による基質不活化反応はアシル化反応と脱アシル化反応の二段階反応である。このうち脱アシル化反応において Class A では Lys73 と Glu166、Class C では Lys73 と Tyr150 がそれぞれアシル酵素にプロトンを供与する残基、水分子のプロトンを受容する残基として反応の開始に必須であることが知られている。ところが、Class D では X 線結晶構造解析によりアシル酵素にプロトンを供与する残基である Lys70 は認められるものの、水分子のプロトンを受容できる酸性アミノ酸残基が活性中心に認められない。本研究では Class D におけるプロトン受容可能残基として、プロトン化されていない中性 Lys70 がその役割を担っていると上記の反応スキームを仮説として立て、アシル酵素中間体における中性 Lys70 の水分子保持能を分子動力学計算によって検証することで Class D β -lactamase の脱アシル化反応メカニズムの解明を行った。また、近年の研究でカルバモイル化された Lys70 が高い加水分解活性を示すことが明らかとなっており、カルバモイル化の影響もあわせて検証した。

方法として、OXA-13 Class D β -lactamase の X 線結晶構造(PDB code: 1H8Y)をもとに Lys70 を中性状態とした基質 Amoxicillin(図 3.1)-酵素複合体、および阻害剤 Meropenem(図 3.2)-酵素複合体を、同様に Lys70 をカルバモイル化した基質-酵素複合体、および阻害剤-酵素複合体をモデリングし、生体内条件で各モデルについて、1ns の MD シミュレーションを行った。

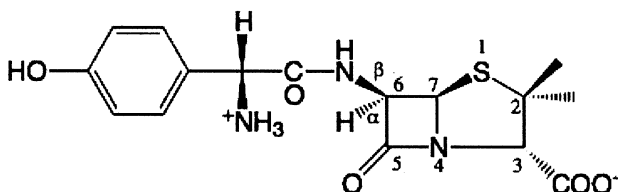


図 3.1：基質 Amoxicillin の構造式

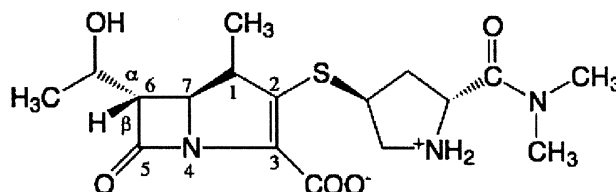


図 3.2：阻害剤 Meropenem の構造式

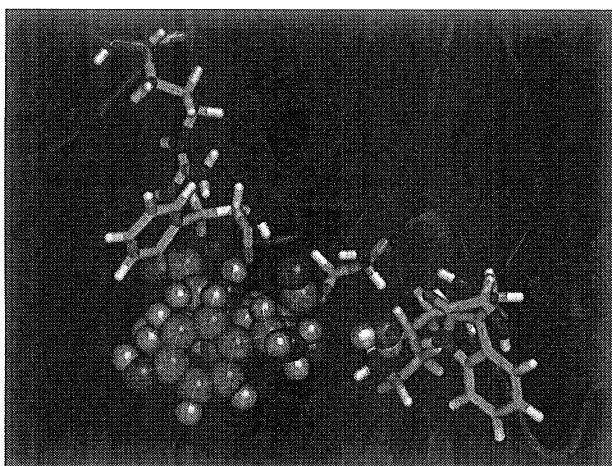


図 3.3： 中性 Lys70 基質-酵素複合体平均構造

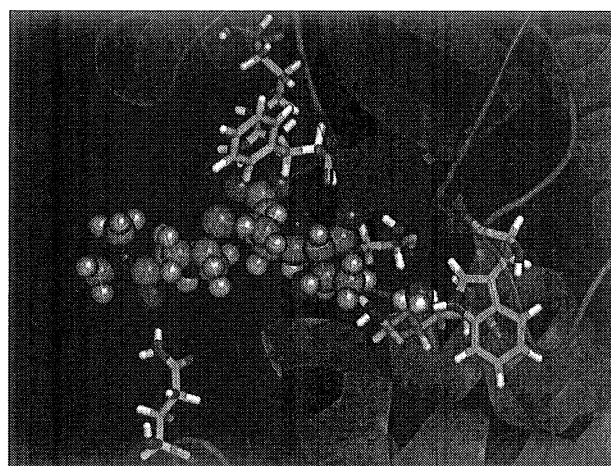


図 3.4： 中性 Lys70 阻害剤-酵素複合体平均構造

計算は、a) 中性 Lys70 基質-酵素複合体、b) 中性 Lys70 阻害剤-酵素複合体、c) カルバモイル化 Lys70 基質-酵素複合体、d) カルバモイル化 Lys70 阻害剤-酵素複合体について行い、それぞれ次の結果を得た。

a) 中性 Lys70 基質-酵素複合体

脱アシル化反応に必須となる水分子は Lys70, Trp154, および基質 Amoxicillin の 6 位側鎖アミド基の 3 つの相互作用系を持つことが分かった(図 3.3)。各々のシミュレーション中における 600-1000ps の平均重原子間距離は 2.89 Å, 3.02 Å, および 3.10 Å であった。

b) 中性 Lys70 阻害剤-酵素複合体

阻害剤-酵素複合体において水分子は Lys70 および Trp154 と相互作用し、600-1000ps の平均重原子間距離は 2.83 Å および 2.93 Å であった(図 3.4)。

まず中性 Lys70 モデルにおいては、基質/阻害剤複合体とも水分子を保持する相互作用系がシミュレーション中で維持され、脱アシル化反応に必須である水分子を中性の Lys70 が活性中心に保持しうることが分かった。阻害剤-酵素複合体で、脱アシル化反応に関与する水分子が活性中心に保持されているにもかかわらず脱アシル化反応の進行を阻害できる原因は、水分子の酸素原子と基質/阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子間の距離の差にあると考えられる。Amoxicillin は 7 位側鎖を β 位に持つのに対して、Meropenem は 7 位側鎖を α 位に持つ。阻害剤-酵素複合体では、阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子と水分子の間に 7 α 位ヒドロキシエチル基が位置するために立体障害となり、水分子は阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子より遠方に位置することとなる。なお基質 7 位側鎖は β 位であるため、立体障害となりにくい。そのため水分子の酸素原子と基質 5 位カルボニル基炭素原子の 600-1000ps における平均原子間距離は 3.91 Å であるのに対し、阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子では 4.92 Å であった。この水分子は中性 Lys70 がプロトンを受容することで、OH⁻として基質 5 位カルボニル基炭素原子に求核攻撃をする。この求核反応距離が阻害剤では基質と比べておよそ 1 Å ほど遠くなっていることが反応進行の障害となり、脱アシル化を阻害しているものと考えられる。

c) カルバモイル化 Lys70 基質-酵素複合体

Lys70 をカルバモイル化したモデルにおける水分子は主に Lys70 カルバモイル基と相互作用しており、600-1000ps の平均重原子間距離は 2.59 Å であった。なお水分子と Trp154 の間にカルバモイル基が位置するため立体障害となり、相互作用系は解消していた。

d) カルバモイル化 Lys70 阻害剤-酵素複合体

阻害剤-酵素複合体でも同様に水分子は Lys70 カルバモイル基と相互作用し、600-1000ps の平均重原子間距離は 2.61 Å であった。水分子と Trp154 の相互作用については基質-酵素複合体同様に解消していた。カルバ

モイル化 Lys70 モデルでは、水分子はカルバモイル基の持つ強い静電的相互作用によって水分子が反応中心に保持されることが分かった。また水分子水素原子と基質/阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子間の距離は基質 3.42 Å, 阻害剤 4.00 Å であった。Lys70 N₃ 位にカルバモイル基が位置したことで水分子がより基質/阻害剤 5 位カルボニル基炭素原子に近い場所に保持されているため、この距離は中性 Lys70 モデルと比較して約 0.5 Å 近くなっている。中性 Lys70 モデルでは Lys70 が水分子のプロトンを受容することで脱アシル化反応が開始されるが、カルバモイル化 Lys70 では非常に強い負電荷を持つカルバモイル基が水分子のプロトンを受容することで反応が開始される。中性 Lys70 と比較するとカルバモイル化 Lys70 は強い Lewis 塩基であり、より高いプロトン受容能を持つ。カルバモイル化による加水分解活性の上昇は水分子の位置とプロトン受容能の 2 つで説明できる。

以上より Class D β-lactamase では中性 Lys70 がプロトンの受容と供与を同時に行うという、他のクラスの β-lactamase では見られない脱アシル化反応メカニズムが起こっていることを明確にした。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 畑：第 242 回 CBI 学会研究講演会、2004 年 5 月東京
- ★[2] 星野、畑、他：J. Phys. Chem. B, in press (2004)
 - [3] 星野、畑、他：J. Electrochem. Soc. (2004) in press
- ★[4] 星野、畑、佐藤、他：Chem-Bio Inform. J., **4**, 15 (2004)；J. Mol. Struct. (Theochem), **664/665**, 125 (2003)
 - [5] 星野、佐藤、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪
- ★[6] 星野、畑、森、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪；フィジカルファーマフォーラム 2004、2004 年 3 月大阪；第 7 回理論化学討論会、2003 年 5 月岡崎；日本コンピュータ化学会 2003 春季年会、2003 年 5 月東京；第 13 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム、2003 年 6 月千葉；情報計算化学生物学会 2003 大会、2003 年 9 月東京
- ★[7] 星野、畑、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪；J. Phys. Chem. B, **107**, 10274 (2003)；日本コンピュータ化学会 2003 春季年会、2003 年 5 月東京；43rd Interscience Conference on Antimicrobial Agents and Chemotherapy, Chicago, USA, (2003)
- ★[8] 星野、畑、石川、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪；2003 分子構造総合討論会、2003 年 9 月京都
- ★[9] 星野、畑、他：Chem-Bio Inform. J., **3**, 1 (2003)
- ★[10] 星野、畑、他：第 13 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム、2003 年 6 月千葉；第 26 回情報化学討論会、2003 年 11 月東京
 - [11] 星野、畑、他：Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6535-6542 (2003)；Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3560 (2003)
- ★[12] 星野、畑、片桐、他：J. Phys. Chem. B, **107**, 3278 (2003)；日本コンピュータ化学会 2003 春季年会、2003 年 5 月東京
- ★[13] 星野、畑、片桐、石川、他：情報計算化学生物学会 2003 大会、2003 年 9 月東京
- ★[14] 星野、畑、大出、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪；第 17 回日本エイズ学会、2003 年 11 月神戸
- ★[15] 星野、畑、木下、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 3 月大阪；第 26 回情報化学討論会、2003 年 11 月東京

分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応

Quantum chemistry of molecules, biosystems, and surfaces: Excited states and chemical reactions

○ 中辻 博、江原正博、長谷川淳也、福田良一、本田 康、宮原友夫、大塚勇起、尾藤真郷、万 堅、D. Mukherjee, B. Hess, A. Das, 中嶋浩之、倉本圭、一色潤貴、大八木文人、松宗 憲彦、藤本 和宏、安居淳、佐藤大樹 (京大院工)

1 研究目的、内容

本研究プロジェクトにより実施した研究の中から次の5テーマについて、その結果を報告する。

- (1.1) Green Fluorescent Protein (GFP)とその変異体の構造と励起状態に関する研究
- (1.2) Free-base porphyrin の励起状態の構造最適化
- (1.3) 表面吸着分子の光電子スペクトルと振動スペクトルに関する研究
- (1.4) GUHF/SECI 法による磁気円二色性における相対論的效果
- (1.5) 183-タングステン NMR 化学シフトにおける電子的メカニズムと相対論効果

2 研究方法、計算方法

- (2.1) (1.1-3,5)の研究には SAC-CI 法(SAC-CI プログラム)を用いた。
- (2.2) (1.3)の研究には Dipped-Adcluster Model(DAM)を用いた。
- (2.3) (1.4,5)の研究には GUHF 計算プログラムを用いた。
- (2.4) (1.5)の研究には擬相対論(Douglas-Kroll-Hess 2nd order)に基く NMR 計算プログラムを用いた。

3 研究成果

(3.1) Green Fluorescent Protein (GFP)とその変異体の構造と励起状態に関する研究

分子マーカーとして有用な GFP とその変異体はオワンクラゲ(*Aequorea victoria*)に含まれる緑色蛍光タンパク質である。GFP の光化学を研究する上では、基底状態の分子構造やタンパク質との電子移動過程を理解する必要がある。図 1.と表 1.に GFP と mutant の構造と励起・蛍光エネルギーを示す。SAC-CI 法の結果は実験値をよく再現し、これまで未確定であった BFP と CFP の構造を決定した。

また、GFP は光照射(4.9, 3.2eV)により、GFP_{UV}へと非可逆的に構造変化することが示され、Glu222 から色素への電子移動が引き金となる仮説が提案されている。そこで周辺アミノ酸残基を全て含めた大規模な SAC-CI 計算 (447active MOs) を行い励起状態を求めた。その結果、Glu222 から GFP 色素への CT 励起状態が 4.2eV に算出された。4.9eV の光照射に対して CT 状態の生成が可能であるが、3.2eV の光照射では既存のメカニズムでは説明できない。即ち、他のメカニズムが存在する可能性が示唆された。

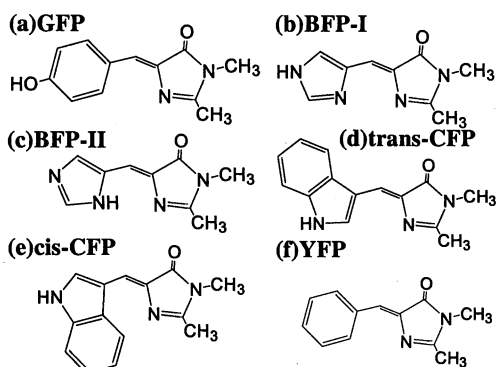


図 1. Structure of GFP chromophore and its mutants.

表 1. GFP とその変異体の色素の励起・蛍光エネルギー

Molecule	Excitation energy (eV)		Fluorescence energy (eV)	
	SAC-CI	Exptl.	SAC-CI	Exptl.
	Gas ^a	Protein ^b	Gas	Protein
GFP	3.23	3.21	3.12	2.70
BFP-I	3.41	3.16	2.92	
BFP-II	3.11	3.22	3.25	2.78 (青)
cis-CFP	3.15		2.68	
trans-CF	2.99		2.84	2.56 (紺)
YFP	3.33	3.44	2.81	2.81 (青)

^aGas phase calculations. ^bElectrostatic effect is included by point-charge model.

(3.2) Free-base porphin の励起状態の構造最適化

SAC-CI 解析的微分法の計算プログラムの開発を行い、ポルフィリンサイズの分子の構造最適化が可能となった。これを励起ポルフィリン化合物の基底状態・一重項励起状態(Q, B, and N-bands)・三重項励起状態・イオン化状態の構造決定に応用した。多様な物性に関するポルフィリンの 4-orbital 励起 (Q,B-band) は、励起状態における構造変化が一般に小さく、同様にストークスシフトについても非常に小さく算出された。この結果は波動関数において励起配置が擬縮退することにより、励起に関する軌道の結合/反結合性の性質が弱まることに起因することがわかった。このことは、4-orbital 励起が分子構造を変えることなく電子的性質を変化させるという有用な性質を有することを示している。

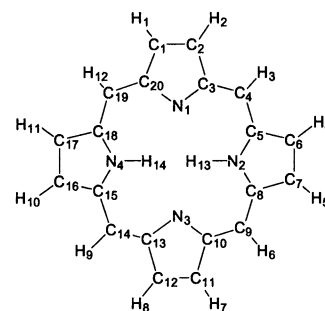


図 2. Structure of free-base porphin (C₂₀N₄H₁₄).

表 2. Fluorescence, phosphorescence, adiabatic excitation, and vertical excitation energies of free-base porphin calculated by the SAC-CI method. D95 basis sets were used.

State	Singlet states				Triplet states		Ionized states		
	Ground	Excited							
	X ¹ A _{1g}	1 ¹ B _{3u} (Q _x)	1 ¹ B _{2u} (Q _y)	1 ³ B _{2u}	1 ³ B _{3u}	1 ² B _{1u}	1 ² A _u		
	SAC	SAC-CI Exptl.	SAC-CI Exptl.	SAC-CI	Exptl.	SAC-CI	SAC-CI	SAC-CI	
ΔE _{ver} (eV)	—	1.87	1.96^b	2.30	2.31^b	1.58	1.72	5.76	5.84
ΔE _{adi} (eV) ^d	—	1.85		2.29		1.54	1.58^e	5.72	5.78
ΔE _{lumi} (eV) ^f	—	1.83	1.95^b	2.28		1.36		5.69	5.72
Bond distances									
C ₁ -C ₂	1.360	1.363	1.364	1.366		1.358	1.365	1.350	
C ₂ -C ₃	1.465	1.462	1.461	1.461		1.470	1.465	1.479	
C ₃ -C ₄	1.397	1.404	1.403	1.422		1.397	1.406	1.400	
C ₄ -C ₅	1.393	1.397	1.398	1.371		1.402	1.400	1.386	
C ₅ -C ₆	1.439	1.436	1.440	1.467		1.438	1.440	1.456	
C ₆ -C ₇	1.375	1.381	1.377	1.356		1.379	1.380	1.361	
N ₁ -C ₃	1.369	1.374	1.374	1.369		1.375	1.367	1.368	
N ₂ -C ₅	1.374	1.380	1.377	1.385		1.376	1.375	1.374	
C ₂ -H ₂	1.070	1.069	1.070	1.069		1.070	1.085	1.068	
C ₄ -H ₃	1.075	1.075	1.075	1.074		1.075	1.087	1.073	
C ₆ -H ₄	1.070	1.070	1.069	1.070		1.069	1.084	1.069	
N ₂ -H ₁₃	1.002	1.000	1.003	1.000		1.003	1.016	1.002	

^aFor data in the parenthesis, geometry optimization with lower symmetry is now under study. ^bPeak maximum of the spectrum in benzene. ^cAdiabatic energy. ^dAbsorption spectrum in gas phase. ^eExperimental phosphorescence. Gouterman et al. J. Mol. Spectrosc. 52 (1974) 88. ^fExcitation energy at the geometry optimized for excited, and ionized states.

(3.3) 表面吸着分子の光電子スペクトルと振動スペクトルに関する研究

表面-吸着分子の相互作用を知る上で重要となる光電子および振動スペクトルを精密な理論で解析した例は少ない。本研究では、SAC-CI 法および DAM 法を用い、正確にスペクトルを再現することに成功した。

(3.3-1)CO/Ni(100) : DAM+SAC-CI 法により得られた吸着構造とエネルギーは実験値をよく再現できた (表 3)。また、CO が吸着した Ni 表面の価電子イオン化スペク

トルのピーク値を表 4 に、C1s および O1s 内核イオン化スペクトルのピーク値を表 5 に示す。クラスターモデル(CM)では再現されなかったイオン化エネルギーの絶対値を

表 3. CO/Ni(100)における吸着構造とエネルギー

	DAM	Exptl.
R _{C-O} (Å)	1.16	1.13
R _{Ni-C} (Å)	1.90	1.80
E _{ad} (eV)	1.4	1.3

表 4. 吸着した CO のイオン化エネルギー(eV)

MO	Surface		Exptl.
	SAC-CI		
	CM	DAM	
2π	8.0	5.9	6-7
5σ	15.4	12.2	12.7
1π	15.5	13.2	13.2
4σ	19.3	17.5	15.7

DAM+SAC-CI 法によって再現することができた。

表 5. 気相・表面 CO 分子の内殻電子イオン化ポテンシャル(eV)

hole	Gas phase		Surface	
	SAC-CI	Exptl.	SAC-CI	Exptl.
C1s	296.3	296.2	291.3	291.1
O1s	542.4	542.4	537.2	537.4

(3.3-2)NO/Pt(111) : 図 3 に最適化した吸着構造とエネルギーダイアグラムを示した。3-fold サイトに吸着するのが最も安定であり計算された吸着エネルギーは 1.25eV であった。実験値は 1.29eV であり、DAM による結果は実験をよく再現している。また、CM を用いると吸着エネルギーを過大に見積もる結果となった。

また、吸着構造を用いて行った振動解析および内殻電子のイオン化ポテンシャルの結果を表 6 に示した。CO/Ni(100)の系と同様に DAM による結果は実験をよく再現した。

表 6. NO/Pt(111)における NO 分子の振動数、吸着エネルギー、N1s および O1s 電子のイオン化ポテンシャル(eV)

adsorption site	ν_{N-O} (cm ⁻¹)		E_{ad} (eV)		N1s CEBE (eV)		C1s CEBE (eV)	
	DAM	Exptl.	DAM	Exptl.	DAM+ SAC-CI	Exptl.	DAM+ SAC-CI	Exptl.
	on-top	1706	1700-25	0.37		406.3		538.5
3-fold fcc	1482	1476	1.25	1.29	407.4	407.0	537.5	537.0
hollow hcp	1475	-1516	1.25		407.6		537.2	537.0

*表面の仕事関数を 6.40eV とした

(3.4) GUHF/SECI 法による磁気円二色性(MCD)における相対論的効果

MCD スペクトルは、吸収スペクトルと併せて議論することにより、近接した吸収帯の帰属に絶大な威力を発揮する。重原子を含む分子の MCD は相対論的補正が困難だったため、多くの実験結果の理論的解析は少ない。本研究では磁場およびスピン-軌道相互作用に適切に応答する励起状態を記述できる相対論的 GUHF/SECI 法を開発し、CH₃I の MCD に応用した(表 7)。¹Q₁ 状態の MCD A 項, B 項は、相対論的効果により大きく値が改善され、実験値に近づいている。また ³Q₁, ³Q₀ 状態の MCD 各項は、相対論的効果の取り込みにより初めて値をもつことがわかる。このように重原子系の MCD の理論的計算において相対論的効果は重要である。この相対論的効果は、主に一電子スピン-軌道相互作用の効果によることを明らかにした。

表 7 GUHF/SECI 法により計算された、CH₃I の ³Q₁, ³Q₀, ¹Q₁ 状態の励起エネルギー、MCD A 項 (A), B 項 (B), 双極子強度 (D), 振動子強度 (f)

property †1	GUHF/SECI			exptl. †4	
	Non-Rel †2	Full-Rel †2	Full-Rel †3	Gedanken <i>et al.</i>	Johnson <i>et al.</i>
³ Q ₁ state					
Energy	40252	39188	38368	33350	34900
A	0.0	-0.0140	-0.0025	-0.0015	-0.0097
B	0.0	0.1778	0.0746	0.0018	-0.000057
D	0.0	0.0267	0.0048	0.0029	0.0193
f	0.0	0.00049	0.000088	0.000046	0.00032
³ Q ₀ state					
Energy	40252	38326	37506	38300	38900
A	—	—	—	—	—
B	0.0	-0.1453	-0.0655	-0.015	-0.0222
D	0.0	0.3629	0.3715	0.32	0.284
f	0.0	0.0065	0.0066	0.0057	0.0051
¹ Q ₁ state					
Energy	48226	47850	46905	41700	40900
A	-0.2394	-0.0756	-0.0092	-0.044	-0.0377
B	0.1976	0.0184	0.0073	0.014	0.0257
D	0.4893	0.1257	0.0167	0.088	0.0753
f	0.0111	0.0028	0.00037	0.0017	0.0014

†1 エネルギー, A, B, D の単位はそれぞれ, cm⁻¹, D²(μ_B), 10⁻³ D²(μ_B)/cm⁻¹, D². ただし, D はデバイ単位, μ_B はボーア磁子. †2 非相対論的基底関数を用いて計算. †3 相対論的に最適化された基底関数を用いて計算. †4 斜体の値は、磁

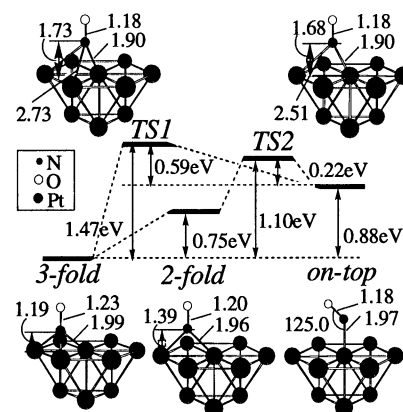


図 3. NO/Pt(111)の構造およびエネルギーダイアグラム

気モーメントの大きさを $1 \mu_B$ と仮定して算出。

(3.5) ^{183}W -タングステン NMR 化学シフトにおける電子的メカニズムと相対論効果

重原子であるタングステンにおいて、 $\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$ ($n=1\dots 4$) の NMR 化学シフトを相対論的計算 (QR-GUHF 法) により求めた (図 4)。 ^{183}W を含む分子の磁気遮蔽定数には相対論効果が重要である。相対論的計算法による値は理論値とほぼ一致し、非相対論による結果を大きく改善した。また、解析により paramagnetic 項と Fermi contact 項が NMR 化学シフトに寄与を示し、Fermi contact 項が特に重要であることが明らかになった。

以前、同族の ^{95}Mo 化合物において NMR 化学シフトが $d-d^*$ 遷移エネルギーの逆数に比例することを明らかにした。同様に W 化合物においても SAC-CI 計算により、W 化合物の $d-d^*$ 遷移エネルギーを見積もった。図 5 に NMR 化学シフトの実験値と、 $d-d^*$ 遷移エネルギーの逆数の関係を示す。図 5 から、化学シフトと $d-d^*$ 遷移エネルギーには相関が観られ、Mo 化合物と同様に $d-d^*$ 遷移が W 化合物の NMR 化学シフトを決定する主要な電子的要因であることが言える。 $5d^*$ 空軌道が硫黄の p 軌道と mixing することにより軌道エネルギーを下げると同時に、 $5d$ 占有軌道の軌道エネルギーはほぼ一定である。従って $d-d^*$ 遷移エネルギーは硫黄の置換数の増加に伴って小さくなる。しかし、W 化合物では図 5 に見られるように、一部で相関が崩れていることがわかる。これは Fermi contact 項が NMR 化学シフトに影響することに起因することが分った。

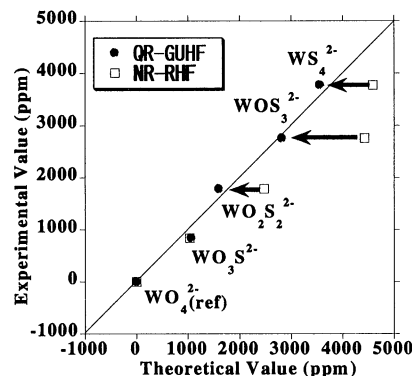


図 4. $\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$ ($n=1\dots 4$) の NMR 化学シフトと実験値との比較

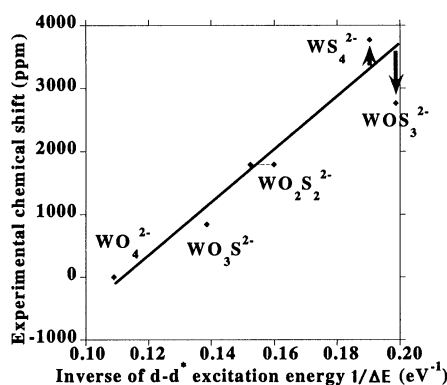


図 5 $\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$ ($n=1\dots 4$) における、NMR 化学シフトの実験値と、 $d-d^*$ 遷移エネルギーの逆数の関係

4 発表、出版実績または予定

出版業績

- (1) M. Ishida, K. Toyota and M. Ehara, M.J. Frisch, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 120, 2593-2605 (2004)
- (2) H. Yamashita, S. Takada, M. Hada, H. Nakatsuji, M. Anpo, J. Photochem. Photobio. A, 160, 37-42 (2003)
- (3) M. Nakata, M. Ehara and H. Nakatsuji, Fund. Worl. Quat. Chem., I, 543-557 (2003)
- (4) A.K. Das, J. Hasegawa, T. Miyahara, M. Ehara and H. Nakatsuji, J. Comp. Chem., 24, 1421-1431 (2003)
- (5) Generalized-UHF Theory for Magnetic Properties with Quasi-Relativistic Hamiltonian
R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, Rec. Adv. Comp. Chem. 5, 191-220.
- (6) J. Hasegawa, K. Takata, T. Miyahara, S. Neya, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. A, submitted.
- (7) H. Nakashima, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, J. Am. Chem. Soc. Submitted

複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究

A Theoretical Study of Geometries, Electronic Structures, Reaction Processes, and Solvation of Complexes Chemical Species

○榊 茂好、佐藤 啓文、隅本 倫徳、小野 紘平、中島 晋吾、今林 知柔、亀野 優、北田 哲也、蔵本 有紀、中尾 嘉秀（京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子物性工学講座）、高浜 智彦、物井 尚（熊本大学大学院自然科学研究科）

1 研究目的、内容

有機分子のみでなく、遷移金属元素や、ヘテロ重元素、典型金属元素などを含む分子や分子集団は、その中に、s, p, sp³, sp²などの軌道の他に、d 電子や hypervalency を持ち、また、Lewis 塩基性に関連する空の軌道を持つことから、従来の有機分子や遷移金属錯体とは異なる複合電子系であり、電子状態と結合性に興味を持たれる。その電子状態と結合性が多様な構造や反応性に関連し、さらにはこの種の分子および分子集団の触媒作用や更には分子素子に関する機能にも関連している。例えば、遷移金属元素を含む錯体は生体金属酵素の活性中心として生体化学反応に関与し、また、ケイ素、ゲルマニウムなどのヘテロ重元素化合物やボロンなどの典型金属化合物と組み合わせて、多くの有機合成反応や工業反応の触媒反応に利用されている。遷移金属錯体は太陽電池や発光素子にも応用されようとしているが、複合電子系の特徴を活かすことにより一層すぐれた素子が開発される可能性が高い。一方、これらの構造、結合性、反応性を複合電子系の電子状態の観点から分子論的に明らかにすることは、新しい原子価理論や反応理論の開発に結びつく可能性もあり、応用面のみならず、興味深い。

我々はこれまで主に遷移金属錯体と有機分子やヘテロ重元素化合物からなる系の構造、結合、反応性に関する理論的研究を行って来た。最近では遷移金属錯体による σ 結合の活性化反応に興味を持ち、パラジウム(II)および白金(II)錯体によるベンゼン、メタンの C-H 結合のヘテロリテックな σ 結合活性化反応に関する理論的研究を行い、 σ 結合活性化反応の分子論的かつ統一的な理解と予測を行ってきた。また、それらの σ 結合活性化を含む白金(0)、ロジウム(I)錯体によるオレフィンのヒドロシリル化触媒反応の反応機構が何故異なるのか、また、ジルコニウム錯体では白金、ロジウム錯体双方とも異なる機構で進行することを明らかにし、その理由が金属の d 軌道エネルギーにあることを解明した。また、ルテニウム(II)、ロジウム(I)およびロジウム(III)錯体による二酸化炭素の水素化触媒反応に関する理論的研究を行い、反応機構と反応の特徴を明らかにした。本年度は、錯体触媒反応に関する理論的研究としてパラジウム(II)錯体を触媒とするジボロンによるハロベンゼンのボリル化反応、イリジウム錯体を触媒としたジボロンによるベンゼンの直接ボリル化反応の反応機構に関する理論的研究を行った。また、金属錯体の構造と結合性に関する理論的研究としてシリレン、ジシレン架橋白金(0)、パラジウム(0)、ロジウム(0)錯体の構造と結合性に関する理論的研究も行った。

2 研究方法、計算方法

多くの場合、DFT 法により構造最適化を行い、エネルギー変化は DFT, MP2, MP4(SDQ), CCSD(T)法で検討した。DFT 計算には B3LYP 交換相関汎関数を用いた。Pd, Ir などの遷移金属元素には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)を使用し、原子価電子は split-valence 型基底関数で表した。また、配位子には 6-31G(d)基底

を使用した。反応に直接関係する原子には d 分極関数を加えた。場合により、6-311G 基底を用い、また、必要に応じて d 分極関数を追加した。主に、Gaussian98 プログラムを使用し、GAMESS, HONDO も必要に応じて使用した。

3 研究成果

3.1 イリジウム(I)錯体を触媒としたジボロンによるベンゼンの直接ボリル化反応

$\text{IrCl}(\text{COD})/\text{bpy}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) を触媒として、ジボロンによるベンゼンの直接的ボリル化反応が報告され、有機金属化学、合成化学分野で興味を持たれているが、この反応は 2 種類の σ 結合活性化、ベンゼンの C-H 結合とジボロンの B-B 結合活性化を反応サイクル中に含むことから、理論的にも興味深い。触媒サイクルと活性種についても実験分野で明らかになっていない。本研究ではこの触媒反応の理論的研究を行い、活性種と反応機構を明らかに

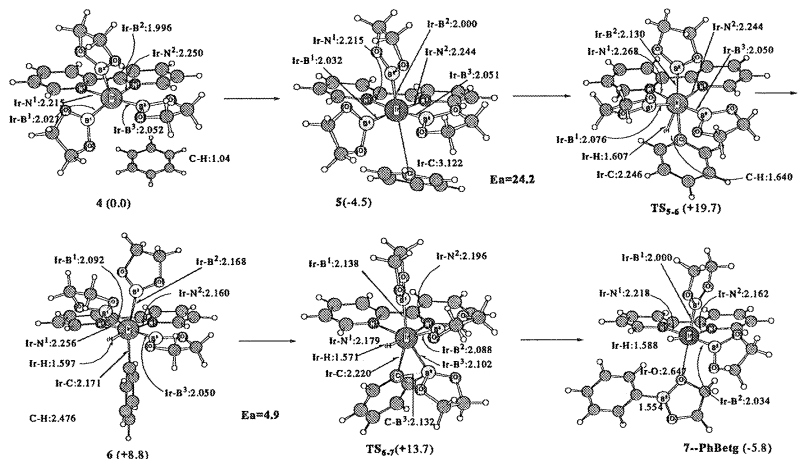
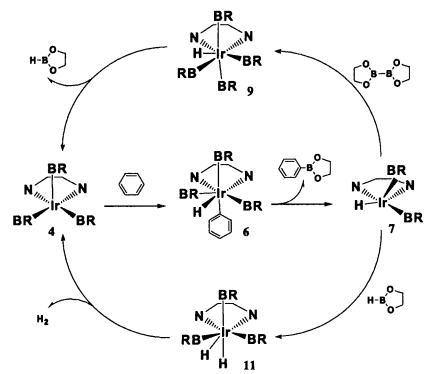


Fig. 1 DFT-optimized geometry and energy changes in the reaction of benzene with $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$ to afford Ph-Beg

した。可能な活性種として $\text{Ir}(\text{Beg})(\text{bpy})$ が上げられる。ベンゼンの C-H 結合はこの $\text{Ir}(\text{I})$ 錯体に容易に酸化的付加を行い、引き続き、 Beg と Ph の還元脱離が進行する。しかし、この $\text{Ir}(\text{I})$ 錯体へはジボロンがベンゼンよりも容易に酸化的付加し、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$ を生成する。従って、 $\text{Ir}(\text{Beg})(\text{bpy})$ は反応系中では安定に存在しておらず、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$ が活性種と考えられる。Fig. 1 に示すように、この $\text{Ir}(\text{III})$ 錯体にベンゼンの C-H 結合が酸化的付加し、 $\text{Ir}(\text{V})$ 錯体、 $\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph})(\text{Beg})_3(\text{bpy})$ を生成し、次に、 Rh と Beg が還元脱離する反応が容易に進行する。生成する $\text{Ir}(\text{H})(\text{Beg})_2(\text{bpy})$ は反応系中のジボロン、 $\text{B}_2(\text{Beg})_2$ と反応し、Scheme 1



Scheme 1

に示すように、 $\text{Ir}(\text{V})$ 錯体を経て、活性種、 $\text{Ir}(\text{Beg})_3(\text{bpy})$ を再生する。ジボロンが消費すると HBeg と反応し、 H_2 を生成しつつ、活性種を再生する。これら全ての過程を理論的に明らかにし、活性種と触媒サイクルを解明した。

3.2 パラジウム(II)-フェニル錯体とジボランのトランスメタル化反応

石山・宮浦らにより開発されたパラジウムを触媒としたハロベンゼンとジボランからのフェニルボランの合成反応では、パラジウム(II)-フェニル錯体とジボランのトランスメタル化反応が含まれていると考えられている。また、この触媒反応は塩基性雰囲気中で容易に進行する。その理由の一つにトランスメタル化反応の $\text{Pd}(\text{II})\text{-OH}$ 結合による促進が提案されている。しかし、実際にそうなのか、その理由はなぜか、まだ明らかになっていない。ここでは、ジボランとのトランスメタル化反応を $\text{Pd}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$ と $\text{PdCl}(\text{Ph})(\text{PH}_3)_2$ とで比較し、トランスメタル化反応の電子的過程を明らかにすると共に、塩基性雰囲気が必要な理由の解明を試みた。

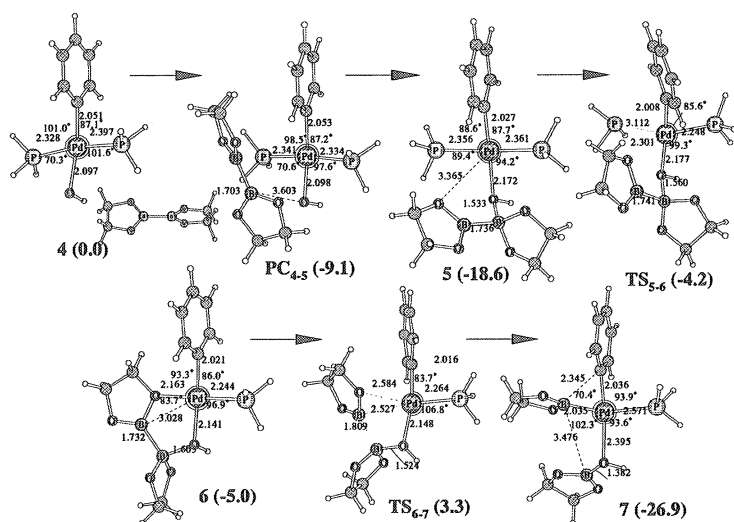


Fig. 2 Geometry and energy changes in the trans-metallation of Pd(OH)(Ph)(PH₃)₂ with diboron. In parentheses are energy changes (kcal/mol)

この場合もジボランは Pd 中心に O 原子で配位しており、もう一方のボリル基が OH 配位子に接近して行く。そして、B-B 結合が切断され、Pd(Bpin)(Ph)(PH₃) (HOBpin)を生成する。カッコ内にエネルギー変化を示したが、会合的な反応ではジボランによる PH₃ の置換に 14.4kcal/mol、B-B の切断には 8.3kcal/mol の活性障壁が必要とされる。脱離的な反応では PH₃ の解離に 13.3kcal/mol のエネルギー不安定化が、その後の B-B 結合の切断に 8.3kcal/mol の活性障壁が必要とされる。双方とも同程度の活性障壁が必要とされるが、ジボランの OH への接近は 18.6kcal/mol ものエネルギー安定化を引き起こすことから、会合的な反応で進行する方が有利である。PdCl(Ph)(PH₃)₂ とジボランの反応を次に検討し、構造変化を Fig. 3 に示した。OH 配位子の場合と大きな相違がいくつか見られる。一つは Cl 配位子とボリル基とほとんど相互作用をしていない。従って、前駆錯体の安定性が小さい。また、遷移状態でも Cl とボリルの距離が 3.44Å も離れていて、OH 錯体の場合のような安定化は起きていない。この結果、B-B 結合を切断する遷移状態は Pd(II)への酸化的付加のような形になり、活性障壁も 22.2kcal/mol と非常に高い。解離的反應の場合も同様に活性障壁は 29.4kcal/mol もの値になる。この高い活性障壁の理由は、やはり、Cl 配位子とボリルの相互作用が無いためである。この触媒的有機合成反応の最終段階はボリルとフェニルの還元脱離であるが、この過程は中心金属が Pd であり、ごくわずかの活性障壁(1.8kcal/mol)で進行する。従って、律速過程はトランスメタル化である。

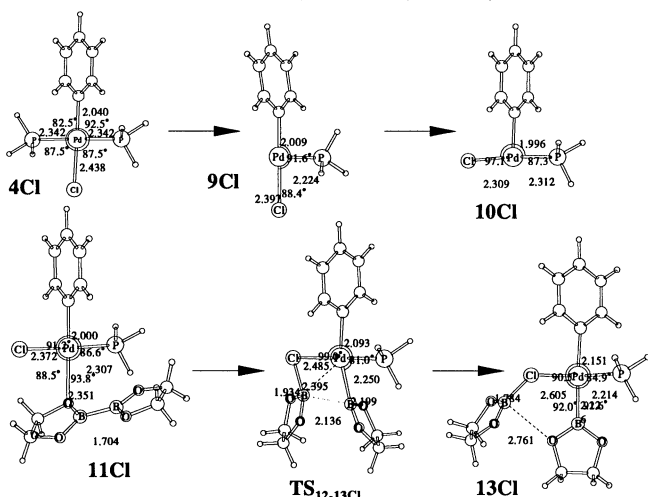


Fig. 3 Geometry and energy changes in the trans-metallation of PdCl(Ph)(PH₃)₂ with diboron

Fig. 2 に Pd(OH)(Ph)(PH₃)₂ とジボラン、B₂pin₂ (pin = ピナコールのモデル、-OCH₂CH₂O-)、の反応における構造変化を示した。ジボランが Pd 中心に接近し、OH 配位子の O 原子とジボランの B 原子が結合した前駆錯体を与える。次に、もう一方のボリルが O 原子で Pd 中心に接近しながら、会合的にホスフィンを置換する。その後、B-B 結合が切断されながら、OH 配位子と一方のボリル基が結合し、メタセシスと同様に Pd(Bpin)(Ph)(PH₃)(HOBpin) を生成する。HOBpin は O 原子で Pd 中心に配位している。もう一つの可能性は PH₃ が解離してからジボランが接近し、メタセシスを行う機構である。

次の疑問として、なぜ、OH 配位子はトランスメタル化が容易で、Cl 配位子は困難なのだろうか。この点は結合エネルギーを見ると理解できる。X-Bpin の結合エネルギーは X=F (163) > OH (147) > Cl (120) > I (92) の順に小さくなる (カッコ内は結合エネルギー (kcal/mol))。従って、Cl や I が Pd 中心に配位していてもトランスメタル化は困難であるが、OH や F が配位していると、X-Bpin が安定になり、トラン

スメタル化が容易に進行する。以上、ボリルと強い結合を形成出来る電気陰性度の大きな配位子がトランススメタル化に有利であることが明らかとなった。

3.3 $M_2(\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ (M = Rh, Pd, or Pt)の構造と結合性

$M_2(\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ の組成で表される 2 核 Rh(0), Pd(0), Pt(0)錯体は、架橋部分がシリレンなのかジシレンなのか、2 通りの理解が可能であり、構造と結合性と d 電子のエネルギーとの関連から興味を持たれる。これらの錯体の構造を求め、結合性を検討したところ、Pd ではジシレン架橋構造、Rh, Pt ではシリレン架橋構造であることが示された。さらに Fig. 4 に示すように Rh 錯体で 2 電子還元することにより、シリレン架橋構造からジシレン架橋構造になることが明らかとなった。エネルギー変化は比較的小さく、約 60kcal/mol の吸熱であった (CCSD(T) 計算)。また、極性溶媒中では約 20kcal/mol の発熱となることが、PCM 計算から示された。即ち、溶媒により、この変換を制御出来る可能性が高い。Pd, Pt 錯体では 2 電子酸化によりシリレン架橋構造になるが、この場合は、非常に大きな吸熱であった (約 320kcal/mol; CCSD(T))。しかし、対イオンを生成する場合は安定化が起こる。例えば、 Cl_2 による酸化では Pd では約 30kcal/mol, Pt では 20kcal/mol の安定化が示された。従って、Rh 錯体では電気化学的にジシレン-シリレン架橋構造間の構造変化が、また Pd, Pt 錯体では試薬還元でこの種の変換が可能であることが予測される。

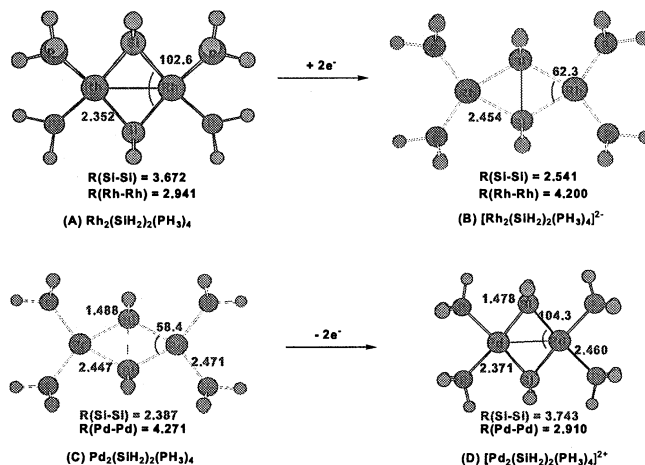


Fig. 4 Two-electron reduction of $\text{Rh}_2(\mu\text{-SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$ and two-electron oxidation of $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_4$

4 発表、出版実績または予定

★S. Sakaki, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, 829 (2003). ★H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (51), 16114 - 16126 (2003). Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, 108, pp. 1629-1634 (2004). Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A*, 108, pp. 2097 - 2102 (2004). ★S. Sakaki, T. Takayama, M. Sumimoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, pp. 3332-3348 (2004). ★M. Sumimoto, N. Iwane, T. Takahama, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. ★S. Nakajima, D. Yokokawa, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics*, in press. Y. Nakao, K Hirao, *J. Chem. Phys.* 120, 6375 (2004). Sakaki, S. *Topics Organomet. Chem.*, Elsevier, in press. Sakaki, S. 10th Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical/Computational Chemistry (invited), (2003, January 12-15, Pohang). S. Sakaki, Gratama Workshop (invited) (2003, May 12-15, Utrecht, Netherlands), S. Sakaki, T. Takayama, M. Sugimoto, H. Sato, XIth ICQC (2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany), H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato, S. Sakaki, XIth ICQC (2003.7.20-26, Univ. of Bonn, Germany), 中島、中尾、佐藤、榊、分子構造総合討論会 1 Pp009 (京都、2003.9.24), 隅本、武蔵、中尾、佐藤、榊、分子構造総合討論会 1 Pp010 (京都、2003.9.24), 小野、佐藤、榊、分子構造総合討論会 1Pp028 (京都、2003.9.24), 隅本、榊、藤本、分子構造総合討論会 4 Pa1123 (京都、2003.9.26), 蔵本、澤井、藤原、隅本、中尾、佐藤、榊、分子構造総合討論会 (2003.9, 京都), 田村、山崎、佐藤、榊、第50回有機金属化学討論会(A106) (豊中、2003,9), 藤原、佐藤、榊、第50回有機金属化学討論会(PA232) (豊中、2003,9), 他 10 件。

化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

Theoretical Studies on the classification of chemical reactions and the molecular design

○ 酒井章吾、森田正二、橋爪秀幸、定久勝（大阪産大工）

1 研究目的・内容

化学反応の進行における本質を見いだすため分子軌道論に基づいた電子の動的過程という観点で化学反応の解釈および分類を行い定量性のある予測方法の可能性を検討することを目的とした。今年度は以下のように化学反応の遷移状態、中間体の安定性の指標となる芳香族性および溶媒効果に対する方法について検討した。

2 計算方法

ab initio 分子軌道法を用いて行った。特に CASSCF MO, Density Functional 法を用いた。解析には CiLC, CiLC-IRC 法を用いて取り扱った。CiLC 法の手順は次のとおりである。

(1) 取り扱う化合物の π 軌道の全空間において CASSCF 計算を行う。

(2) CASSCF 計算の後、CAS 空間においてユニタリー変換を行い局在化軌道を求める。この求められた局在化軌道は原子軌道様の軌道になっている。

(3) 求められた局在化軌道空間内で *determinante* レベルでフル CI を行う。この結果電子状態は分子の原子軌道様の軌道に対する電子の占有状態で表わすことができる。

CiLC 解析法は各配置で一つの結合をシングレットカップリング項と分極項で表わされるものとする。すなわち各配置の中で、隣り合せの軌道間が同じスピン同士の結合（トリプレットカップリングと呼ぶ）に線を入れた場合、ある特定の結合の部分とその他の部分に分かれる配置が存在する。この配置をその結合に対するシングレットカップリング項と呼ぶ。また、その軌道間で、一方の軌道に電子が偏った形の配置が存在し、これをその結合の分極項として取り扱う。

用いたプログラムとしては GAUSSIAN98, および GAMESS を使用した。

3 研究成果

(A) 芳香族性に対する基準および評式

芳香族性は現代有機化学において非常に重要な概念であるが、理論的な基準がまだ明確に成っていない。芳香族性のよく知られた定義は π 共役環状化合物とその線形化合物の π 共役エネルギーの差として知られる。この概念から π Huckel 分子軌道により $4n + 2$ 則が生まれた。この HMO 理論を用いた芳香族性の概念は解りやすい。しかし、非平面分子や複雑な分子にこの概念を適用するのはしばしば困難な場合がある。最近、Schleyer らにより核磁気共鳴の化学シフトに対する遮へい効果かを基にした芳香族性に対する指標として NICS が提唱されている。NICS の値は芳香族性と反芳香族性の分類としては適当であるが、その定量正に関してはしばしば問題がある。

昨年度、我々は共役環状化合物の芳香族性に関する $4n + 2$ 則を分子軌道法を基にした CiLC 解析法を用いて検討し我々の仮定した芳香族性の基準においても満足することを示した。今年度はこの定義をさらに拡張し定式化し検討した。

芳香族性に対する指標 IDA (Index of Deviation from Aromaticity)

一つの環状に対する芳香族性の指標として次のような定義を行う。

(1) 環を構成する各結合の電子状態は等価で在ること。

(2) 各結合においてシングレットカップリング項と分極項が等価になること。

以上の2つの条件からの擦れを芳香族性からの擦れとして表す。(1)については当然であり、(2)は共鳴安定化を示す。このような条件で以下の様な指標として表す。

$$IDA = D_s + D_p + G_{sp} \quad (1)$$

$$D_s = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - S_{av}|}{S_{av}} \right) / n \quad (2)$$

$$D_p = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|PA_i - P_{av}| + |PB_i - P_{av}|}{2P_{av}} \right) / n \quad (3)$$

$$G_{sp} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{|S_i - PA_i| + |S_i - PB_i|}{2S_i} \right) / n \quad (4)$$

S_i : weight of the singlet coupling term for the i-th bond

S_{av} : average of the weights of the singlet coupling terms for all bonds

PA_i, PB_i : weights of the polarization terms for the i-th bond

P_{av} : average of the weights of the polarization terms for all bonds

n : number of bonds in the ring

(A-1) 共役環状化合物: C_nH_n の環状化合物の化合物の指標を表に示す。表から C_nH_n ($n=4,6,8, 10$) の化合物において全てその構造を芳香族性と仮定 (環状の全ての結合を等しいと仮定: 条件 (1) を仮定) した場合においても $n=4,8$ と $n=6,10$ の場合の IDA の値に差が見られる。同様に平衡構造の場合はさらに IDA の値に顕著な差が見られる。

表 1 C_nH_n 環状化合物の芳香族性

Molecules	D_s	D_p	G_{sp}	IDA
C_4H_4 (D_{4h})	0.0	0.0	0.1272	0.1272
C_4H_4 (D_{2h})	0.9621	0.9111	0.5738	2.4470
C_6H_6 (D_{6h})	0.0	0.0	0.0474	0.0474
C_6H_6 (D_{3h})	0.6800	0.4101	0.4175	1.5076
C_8H_8 (D_{8h})	0.0	0.0	0.1375	0.1375
C_8H_8 (D_{4h})	0.9103	0.6361	1.0415	2.5878
C_8H_8 (D_{2d} :boat)	0.9922	0.8769	3.7037	5.5729

$C_{10}H_{10}$ (D_{10h})	0.0	0.0	0.0225	0.0225
$C_{10}H_{10}$ (C_2) (Twist type)	0.9929	0.8931	7.3124	9.1984
$C_{10}H_{10}$ (C_2) (Naphthalen-like)	0.9845	0.8334	2.7106	4.5285
$C_{10}H_{10}(C_s)$ (Heart type)	0.0269	0.0577	0.0607	0.1453

(A-2) 遷移状態 : 表 2 に種々の反応に関する遷移状態での芳香族性の指標、IDA を示す。ペリ環化反応に関して、軌道対称性から禁制である反応に関しては大きな値を示し、対称許容である反応に関しては 0.3 から 0.4 と小さな値を示している。また、Diels-Alder 反応や Cope 転移反応に対しても妥当な結果が得られた。

表 2. 遷移状態の芳香族性

Reactions	D_s	D_p	G_{sp}	IDA	NICS
Peri-cyclic reaction					
C_6H_8 (C_2 symm)	0.533	0.486	0.326	1.345	
C_6H_8 (C_s symm)	0.126	0.123	0.191	0.440	-25.4
C_8H_{10} (C_2 symm)	0.063	0.112	0.104	0.280	-6.6 ~ -13.2
C_8H_{10} (C_s symm)	0.763	0.712	19.560	21.037	
Diels-Alder ($C_4H_6 + C_2H_4$)	0.023	0.088	0.157	0.268	-21.4 ~ -27.2
Cope (Chair type)	0.025	0.096	0.136	0.257	-25.4
Cope (Boat type)	0.342	0.378	0.243	0.963	-22.7
Cope (Dewar type)	0.978	0.790	0.682	2.451	

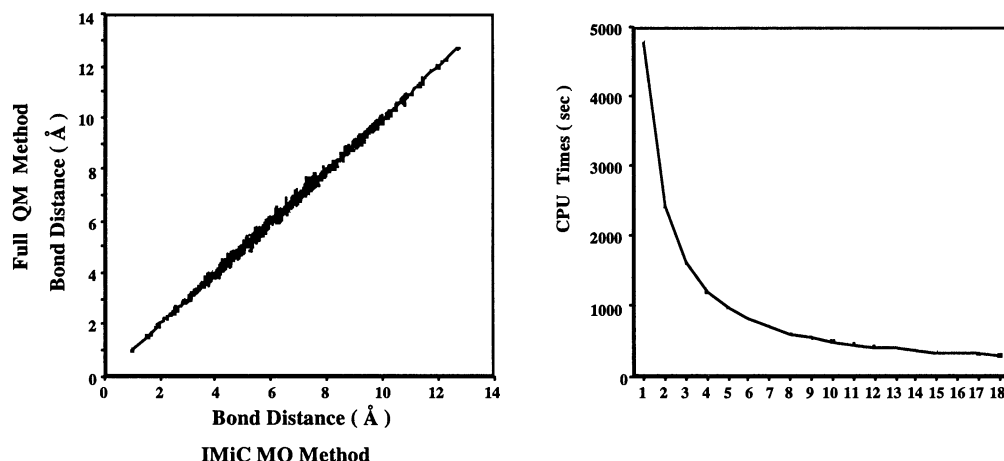
(B) 溶媒効果に関する IMiC MO 法による取り扱い

近年、コンピュータの高速化に伴い、*ab initio* MO 法を基にした分子動力学計算が行われるようになってきた。特に取り扱う分子系が小さい場合その信頼性が高くなり種々の有効な知見が得られる。しかし、溶媒中の分子の反応などの挙動を取り扱う場合、溶媒を含めた系全体を既存の *ab initio* MO 法で取り扱うことは現在の高速計算機を用いても難しい問題がある。そのため、誘電体モデル、ONIOM, QM/MM 法等の近似法がしばしば用いられている。しかし、これらの近似方法は精度や理論モデルなどに問題点がある場合がある。そこで、我々は最近全系の *ab initio* MO 計算の近似法 (IMiC MO) を提案した。この方法、及びこれを用いた反応等への応用を行った。

IMiC MO 法 (Integrated Ab Initio Multicenter Molecular Orbital Method) : IMiC MO 法では取り扱う系全体を個々の分子に分割する。これは反応により分子に対する原子の組み合わせが変化することに対応するためである。分子に分割された後、1つの分子を目的分子とし、この目的分子に隣接している分子を隣接分子、それ以外

の分子を環境分子として定義する。目的分子と隣接分子を QM で、環境分子を点電荷で近似し、計算し目的分子に働く力を求める。これを全ての分子について行ない系全体の力を求める。この力に基づいて分子動力学計算を行う。

IMiC MO 法と Full QM 法による分子の構造最適化に対する精度の比較を下の図に示す。



これは $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{14}$ のクラスターである。また、 $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ の系の並列化の効率をも示した。

また、我々は IMiC MO における全エネルギー、Hessian 行列を定義した。また、水 5 および 6 のクラスター、プロトンと水 14 個のクラスターについて、構造、振動数、安定化エネルギーを IMiC MO と全系を QM で計算した結果と比較した。両者の一致は非常に良かった。

また、これらを CH_3F と F の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の系にたいし、水分子が周りにある場合と無い場合について分子動力学計算を行い非常に興味ある結果が得られた。

4. 発表・出版実績

酒井章吾、第 7 回理論化学討論会、2003 年 5 月、岡崎

酒井章吾、分子構造総合討論会、2003 年 9 月、京都

森田正二、酒井章吾、分子構造総合討論会、2003 年 9 月、京都

橋爪秀幸、定久勝、芝野裕邦、高根慎也、酒井章吾、分子構造総合討論会、2003 年 9 月、京都

酒井章吾、第 33 回構造有機化学討論会、2003 年 10 月、富山

酒井章吾、日本コンピュータ化学会 2003 秋季年会、2003 年 10 月、東広島

酒井章吾、第 26 回情報化学討論会、2003 年 11 月、東京

Shogo Sakai, International Conference of Quantum Chemistry, (Bon, Germany) 2003 年 7 月

Shogo Sakai, ICMS-CSW2004, (Tsukuba, Japan) 2004 年 1 月

Shogo Sakai, TACC (韓国) 2004 年 2 月

P. S. Lee, S. Sakai, P. Horstmann, W. R. Roth, E. A. Kallel, K. N. Houk,

J. Am. Chem. Soc., **125**, 5839-5848 (2003)

Shogo Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **630**, 177-185 (2003)

Shogo Sakai, Mol. Phys. **101**, 1339-1343 (2003)

Shogo Sakai, J. Phys. Chem. A, **107**, 9422-9427 (2003)

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions Of Biological Molecules

○ 相田 美砂子, 田中 雅人, 三宅 敏子, 吉田 智喜, 大方 勝男, 岡田 圭司,
大久 真幸, 坂宗 和明 (広大院理), 中山 勉 (静岡県立大)

1 研究目的、内容

本プロジェクトは、非経験的分子軌道法と分子動力学法を用いて、生体高分子や溶液反応等を分子集合体としてとらえ、それらの構造や反応のメカニズムを分子レベルで明らかにすることを目的としている。

【1】水溶液中で進行する有機化学反応のメカニズムの解明

反応に直接関与している分子は QM で (量子化学的に)、そのまわりの多数の溶媒分子を MM (分子力場) として扱ったシミュレーションを行うことによって、溶液中において進行する反応の自由エネルギー変化を求める。また、溶質分子のまわりの溶媒分子の分布を求める。

【2】核酸塩基とアミノ酸側鎖間の特異的な相互作用の解明

遺伝子発現の時間的空間的制御は複雑な生命現象において重要な役割を果たしている。蛋白質・核酸間の認識には、冗長性や構造の柔軟性があることがわかってきた。そこで、このような複雑な特異性を解析するために、核酸塩基とアミノ酸の相互作用のシミュレーションを行う。

【3】水分子クラスターの構造の数え上げ

水分子クラスターにおける水素結合のパターンを、有向グラフおよび水素結合行列を定義することによって、トポロジ的に区別できるすべての可能な水分子クラスターの構造を知る。さらに、水分子クラスターの熱力学的な安定性とトポロジとの関係について検討する。

【4】分子動力学法に基づいた振動解析

IR と Raman スペクトルの振動数および強度を、direct ab initio MD 法に基づいて計算する。基音だけでなく結合音や倍音も求める。

2 研究方法、計算方法

【1】既存の非経験的分子軌道法プログラム HONDO に新しいオプションを導入する形で、QM/MM-MC 法に基づく自由エネルギー計算が効率よくできるシステムを構築した。自由エネルギーは、反応のステップごとに MC 法によって 2,000 万の溶媒の配置を発生させ摂動法によって求めた。

【2】非経験的分子軌道法を基にして導出した力場を用いて、核酸塩基とアミノ酸側鎖間の相互作用エネルギーを計算し、さまざまなコンフォメーションを系統的にサンプリングすることによって、相互作用の自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーのマップを求める。自作のプログラムはを用いる。

【3】数え上げのプログラムはフォートランで自作している。数え上げの結果得られた水素結合パターンをもとにして安定構造を求める際は、HONDO を用いてさまざまな計算レベルで構造最適化した。

【4】D₂O 分子に対して、MP2/aug-cc-pVDZ の計算レベルでの非経験的分子軌道法計算に基づく ab initio MD 計算をおこなった。プログラムは HONDO-2002 を用いた。

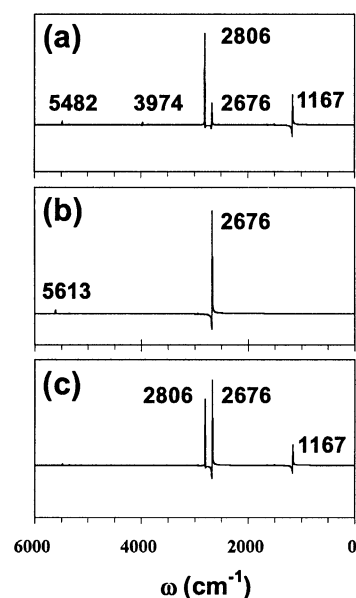
3 研究成果

【1】ハロゲン化アルキルのハロゲン交換反応、 $\text{Cl}^- + \text{CR}_3\text{Cl} + 100\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{H}$ or CH_3)、を計算対象として、QM/MM-MC 法を用いて反応の進行に伴う自由エネルギー変化や溶媒の寄与等を求めることによって、それぞれの反応のメカニズムに対する溶媒の影響を検討している。自由エネルギーは、反応のステップごとに MC 法によって 2,000 万の溶媒の配置を発生させ摂動法によって求めた。メチル置換基数が増加するにつれて $\text{S}_{\text{N}}2$ タイプの反応の遷移状態が溶媒によって、より安定化することが見出された。

【2】DNA 中でスタッキングしている 3 対あるいは 5 対の核酸塩基対と蛋白質側鎖間の相互作用の自由エネルギーを求めるための計算をすすめている。その結果、PDB データで多く見出されている相互作用パターンがよく再現されることがわかってきた。この結果は、特異的認識には相互作用エネルギーが最も安定であることだけでなく、自由エネルギー的な概念が重要であることを示している。

【3】水クラスターの張る多次元の座標空間は、水素結合パターンによって分割することが可能である。各水素結合パターンに対応する領域とその接合関係をグラフで表現したものを、水素結合パターン地図と定義した。3 分子系の場合、解離した状態を含め、トポロジ的に可能な水素結合パターンは 7 通りであり、Monte Carlo 法によって NVT アンサンブルを生成し、アンサンブルを形成する全ての状態点を、各水素結合パターンに属する部分アンサンブルに分割した。これによって、有限温度においてこの系がとっている水素結合パターンの分布を、水素結合パターン地図上の分布として表した。

【4】Direct ab initio MD 計算の各ステップにおいて双極子モーメントと分極率テンソルを計算し、その時間変化の自己相関関数のフーリエ変換をすることによって、IR と Raman スペクトルの振動数だけでなく強度を求めることができることを示した。右図は、 D_2O 分子に対して、MP2/aug-cc-pVDZ の計算レベルでの非経験的分子軌道法計算に基づく Direct ab initio MD 計算をすることによって得られた、IR スペクトル(a)、Raman スペクトル(b) および density of states (c) である。



4 発表、出版実績または予定

- ★ 三宅, 相田, 第 7 回理論化学討論会, 2003 年 5 月 (岡崎)
- ★ 吉田, 相田, 皿井, M.M. Gromiha, 第 3 回蛋白質学会年会, 2003 年 6 月 (札幌)
- ★ 田中, 相田, 2003 分子構造総合討論会, 2003 年 9 月 (京都)
- ★ M. Ohisa, M. Aida & H. Yamataka, KISPOC-X, Sept., 2003 (Fukuoka)
- ★ 坂宗, 相田, 第 26 回情報化学討論会, 2003 年 11 月 (東京)
(この他に数件の討論会発表)
- ★ M. Aida & M. Dupuis, Journal of Molecular Structure (Theochem), 633, 247–255 (2003).
- ★ K. Okada, M. Tanaka & K. Ohkata, Heterocycles, 62, 235–249 (2004).

ナノ構造体の原子構造と伝導現象

Atomic structures and transport phenomena in nano-meter scale structures

○ 押山 淳、岡野 真也、ボエロ マウロ、岩田 潤一、福士 輝、若槻 哲郎、和田 玲子
(以上筑波大学物理)、秋山 亨 (三重大学)、ジョン グ サクミン (チョンブク大学)

1 研究目的、内容

凝縮物質の性質は、構成要素である元素固有の特性と物質内での相互作用のバランスで決まっている。そのバランスは物質のサイズに依存しており、従ってナノスケールの構造体においては、マクロな物質では封印されていた、新しい物性が発現する可能性がある。言い換えれば、ナノスケールの物質・構造体では化学種に加えて、ナノ構造の形そのものが物質設計の新しい要素として登場すると我々は考えている。本プロジェクトでは、ナノ構造体の原子構造と電子的性質の因果関係を明らかにし、新しい現象を探索することを目的としている。またナノ構造の生成機構の解明も重要なターゲットである。

2 研究方法、計算方法

本グループでの主なる計算手法は密度汎関数法に立脚している。全エネルギー・電子構造計算においては、原子核と殻電子は第一原理的に構成される擬ポテンシャルでシミュレートされ、価電子同士の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似 (LDA) ないしは局所スピン密度近似 (LSDA)、あるいは一般化 (スピン) 密度勾配近似 (GGA) で扱われている。密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式は、① 波動関数ならびに電子密度分布を平面波基底で展開するか、若しくは、② 実空間で離散メッシュを導入して微分を差分で近似することによって解かれる。両者は計算パラメータを同等の精度になるように選べば同一の答えを与える。Kohn-Sham 方程式の解法としては、再帰的方法のひとつである共役勾配法を用いている。原子核位置についての全エネルギー最小化にも共役勾配法を用いた。さらに有限温度における動的性質の解明のためには、密度汎関数法の枠内での分子動力学法を用いた。電子系の励起を記述するために、電子温度とイオン温度が異なる場合の自由エネルギー分子動力学法を開発した。

また様々な原子反応経路の決定と対応する活性化エネルギーの計算では、拘束条件付エネルギー最小化を行っている。すなわち安定構造及び準安定構造の決定の後に、任意の二つの (準) 安定構造間の反応経路を探索するために、この安定構造を結ぶ多次元空間でのベクトルを考える。そしてこのベクトルに直交する多次元空間面を複数枚定義し、そこでの拘束条件付全エネルギー最小化を行っている。これにより、もっともらしい拡散経路を決定することができる。

さらにナノワイヤーでのコンダクタンス計算は、波動関数マッチング法によって行われている。ナノワイヤーに電極部分を両端に並べ、遠方からのプロッホ波をナノワイヤー中で接続して波動関数を求める。その結果としてナノワイヤーでの反射率及び透過率が計算され、フェルミ準位近傍のエネルギーをもつ入射波の透過率よりコンダクタンスが求められる。

3 研究成果

3.1 窒化物半導体のバンドギャップとエピタキシャル成長

GaN 及び InGaN は青色レーザーの材料として脚光を浴びている。特に最近 InN のバンドギャップが従来信じられてきた 1.8 eV 程度ではなく 1 eV 以下であるとの実験報告が出現し、AlN も加えた窒化物系は、赤外から紫外までをカバーする光学材料としての重要性を増している。我々はまず、この InGaN 系のバンドギャップを、殻電子も考慮に入れた FLAPW 計算を行い、さらに密度汎関数法を越えて、グリーン関数に関する GW 近似 (GWA) によって一電子のスペクトルを求めた[1]。密度汎関数法の局所密度近似 (LDA) を行うとバンドギャップが過小評価されることは良く知られているが、この GWA により GaN に対してバンドギャップの実験値を再現することがわかる。InGaN のバンドギャップについては実験値はばらついているが、GWA は最近の実験値に近い値を与える。特に InN のバンドギャップは 1 eV 以下であることが強く示唆され、窒化物材料の重要性が示されている。

また GaN の良質な薄膜を形成するためには適当な基板の存在が重要である。Al₂O₃、SiC、さらには GaN 基板も用意され始めているが、未だ決定的なものはない。その中でひとつの有望な可能性は、ZrB₂ である。これは GaN と格子マッチし、熱膨張係数も近い。また熱伝導率が高いことも利点である。さらに金属であることを考慮すると、直接オーミック接合を作る可能性もある。今回我々は GaN/ZrB₂ のいくつかの界面モデル構造を考え、その安定性、ショットキーバリアー高さを、密度汎関数法で計算した[2]。界面で、(a) N 原子が Ga 1 原子、Zr 3 原子とボンドを作る構造 (図 2)、(b) N 原子が Ga 3 原子、Zr 1 原子とボンドを作る構造、(c) N 原子が B 原子とボンドを作る構造、を考えた。(c) の場合には、強い BN 結合で界面近くの原子緩和が生じ、しかも 1.6 eV のショットキーバリアーが生じることがわかった。従って GaN/ZrB₂ の形成では、Zr 面上に GaN を成長させた方が良いであろう。(a)、(b) 2 種類の構造では、ショットキーバリアーは、(a) 0.05 eV、(b) 1.00 eV であり、(a) の界面構造の場合に、基板としての ZrB₂ の利点を最大限に生かせるであろうことが判明した。

3.2 SiO₂ へのレーザー照射と物質改変

レーザー照射による物質改変は実験的にはいくつかの試みがある。一つの例は、SiO₂ のレーザー照射による Si 結晶化の試みである。我々は、レーザー照射あるいは電子励起による SiO₂ の原子構造変化を、密度汎関数法による第一原理分子動力学法で調べた。その際、電子温度とイオン系の温度が異なる場合を扱う自由

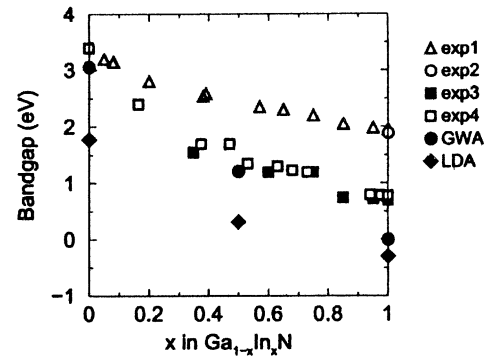


図 1 : InGaN のバンドギャップ。LDA と GWA による計算値。実験値は、exp1 = J. Appl. Phys. **46**, 3432 (1975), exp2 = J. Appl. Phys. **59**, 3241 (1986), exp3 = phys. status solidi **230**, R4 (2002), exp4 = Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 2549 (2003)、からの引用。GWA は GaN の実験値を良く再現し、また InN については、旧来の実験値より最近の実験値に近い値を与える。

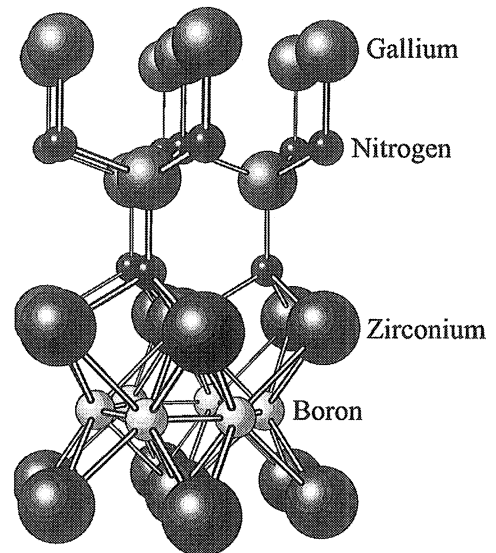


図 2 : 最も有望な GaN/ZrB₂ の界面構造。

エネルギー分子動力学法を用いた。その結果として、電子の捕獲・放出に起因して、酸素原子が格子間位置に飛びだし、実験的に検出可能な E' 中心が出現すること (図3) [3]、またレーザー照射により電子温度が高くなると、SiO₂ の融点以下でも酸素原子の大きな移動が起こり、残された Si 原子間にボンドが形成されること、すなわちナノ Si 結晶が形成される可能性のあることが見出された (図4)。この現象のミクロな原因は、Si 原子が周囲の酸素と 4 配位構造を作り移動しにくいのに対して、酸素原子は周囲の Si と 2 配位を形成し、電子励起に対してより敏感に移動することである。

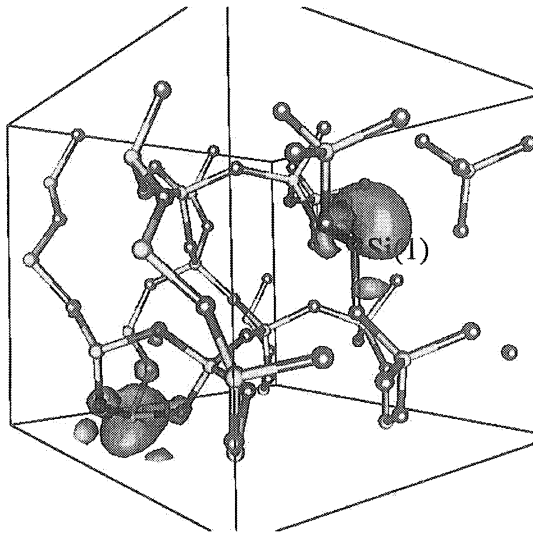


図3：ホール注入により SiO₂ 中に誘起されたスピン中心の波動関数。酸素原子が格子間位置に移動し、スピンの大きさ $S=1$ をもつようなスピン中心が形成される。

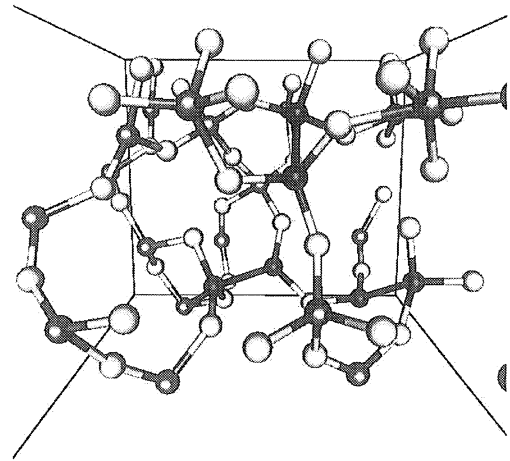


図4：レーザー照射により形成された Si-Si 結合。白丸が酸素、灰色及び黒丸が Si を表す。黒丸が Si-Si 結合した Si 原子を表している

3.3 炭素ナノチューブの二重入れ子構造による金属化

ナノ物質の形状そのものも電子物性に大きな影響を及ぼす。ジグザグナノチューブ (n,0) は n が 3 の倍数で無い場合には半導体である。しかしふたつのナノチューブを入れ子にした二重ナノチューブは必ずしも半導体にはならないことがわかった。図5は一重及び二重ナノチューブのバンド構造である。見てわかるように、二重ナノチューブでは、価電子帯と伝導帯の間隔が狭くなっており、(7,0)@(17,0) 二重チューブでは、

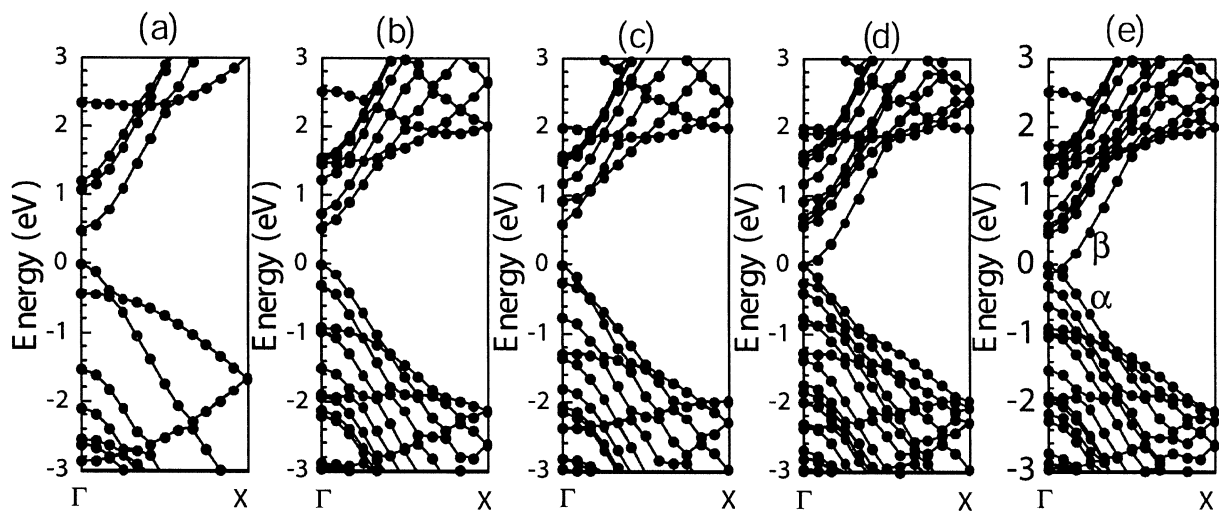


図5：(a) (7,0)、(b) (16,0)、(c) (17,0) 一重炭素ナノチューブ、及び (d) (7,0)@(16,0)、(e) (7,0)@(17,0) 二重炭素ナノチューブのバンド構造。電子はエネルギーが 0 eV の状態までつまっている。

電子とホールが共存する金属になっている[4]。キャリア数は、チューブをバンドルにできたとすると、 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。この金属化はチューブの曲率によるものである。グラファイトシートを曲げてチューブを作ると、グラファイトの場合のフェルミ準位付近の π 軌道の性質をもつ状態に、 s 軌道の性質が混ざってくる。曲げれば曲げるほどその混ざりが大きくなる。 s 成分の混ざりが増えると、その電子状態のエネルギー準位は下がる。従って二重チューブの場合、外側のチューブの軌道の性質を持つ準位と内側のチューブの性質を持つ準位の位置は相対的にずれる。内側のチューブ起因の状態のエネルギーがより下方に移動し、その結果金属化が起こるのである。この状況は図6に明瞭に見て取れる。

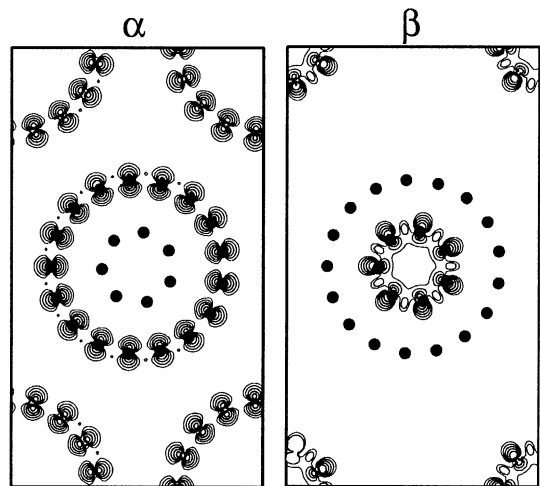


図6：ふたつのジグザグナノチューブ、(7,0)と(17,0)を入れ子にした二重ナノチューブ(7,0)@(17,0)のフェルミ準位付近の状態の波動関数をチューブに垂直な断面上で表したものである。図5(e)の α 、 β 状態に対応している。

4 出版実績

1. M. Usuda, N. Hamada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *Band Structures of Wurtzite InN and Ga_{1-x}In_xN by All-Electron GW Calculation* Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L407.
2. J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *First-Principles Studies of GaN Epilayer on Lattice Matched ZrB₂ Substrates* Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2560.
3. M. Boero, A. Oshiyama and Pier Luigi Silvestrelli, *E' Centers in α Quartz in the Absence of Oxygen Vacancies* Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 206401.
4. S. Okada and A. Oshiyama, *Curvature-Induced Metallization of Double-Walled Semiconducting Zigzag Carbon Nanotubes* Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 216801.
5. S. Okada and A. Oshiyama, *Nanoscale Ferromagnets: Carbon Nanotubes with Finite Length* J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1510.
6. X.-R. Chen, A. Oshiyama and S. Okada, *First-Principles Calculation for Scanning-Tunneling-Microscopy Images of Kr Adsorbed on a Monolayer Graphite Surface* Phys. Rev. **B67** (2003) 033408.
7. M. Otani, S. Okada and A. Oshiyama, *Energetics and Electronic Structures of One-dimensional Fullerene Chains Encapsulated in Zigzag Nanotubes* Phys. Rev. B **68** (2003) 125424.
8. M. Otani, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *First-Principles Calculations of Boron-related Defects in SiO₂* Phys. Rev. **B68** (2003) 184112.
9. S. Okano and A. Oshiyama, *A New Identification of C-Type Defects on Si(100) Surfaces* Surf. Sci. **554** (2003) 272.
10. S. Okano, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *Density Functional Calculations and Eigenchannel Analyses for Electron Transport in Al and Si Atomic Wires* Phys. Rev. B **69** (2004) 045401.

有機反応の経路と微視的機構

Reaction Pathway and Mechanistic Details in Organic Chemistry

○山高 博 (立教大学理)

1 研究目的、内容

理論計算と実験を相補的に用いることによって、物理有機化学の反応論が永年根拠としてきた遷移状態論の是非の検証や反応概念の再構築が可能になっている。本プロジェクトでは、基礎有機化学の分野で残された最大の問題である反応経路選択性と遷移状態構造、および反応における溶媒の微視的関与機構について有機化学のセンスに基づいた理論計算を行い、それを通して上記の命題を解明するとともに、有機化学と理論化学の境界領域の分野を開拓する事を目的とする。本年度は、(1) LFER、KIE と有機反応機構の関連性、(2) 分子内異性化反応経路の変動、および(3) 各種カルボン酸誘導体エノールの安定性と反応性について検討した。(3)については昨年度の研究の継続であるので、ここでは(1)と(2)について報告する。

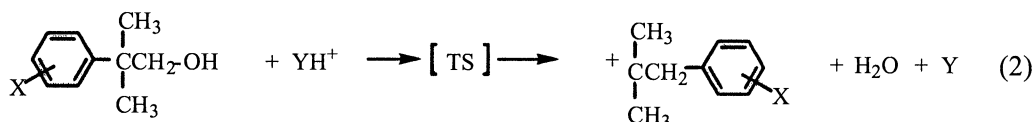
2 研究方法、計算方法

Gaussian98 を使い、目的と系のサイズに応じて、HF、B3LYP および MP2 法を使い、6-31 G や 6-311+G** などの basis set で計算を行った。

3 研究成果

(1) 直線自由エネルギー関係則、速度同位体効果と有機反応機構の関連性

有機反応の機構を研究する上で、直線自由エネルギー関係則 (LFER) や反応速度同位体効果 (KIE) は最も有効な実験的手法である。KIE や代表的な LFER である Hammett 則、Brønsted 則は遷移状態の性質を反映するが、これら実験から得られる情報から反応機構を考察する際には経験的な仮定や暗黙の了解が介在する。量子化学計算は、そのような経験則や暗黙の概念が真に正しいのか検証するのに有効である。本研究では置換フェノフィアルアルコールの酸触媒イオン化反応 (式 2) を取り上げ、実験化学者がこれまで使用してきた

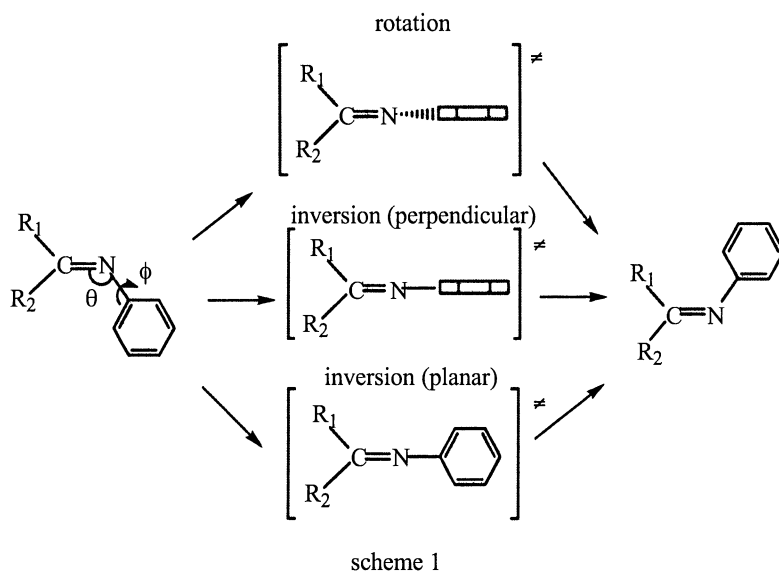


方法論の検証を行った。計算は B3LYP/6-311+G**で行った。ここで、Yとしては水の3量体を用いた。

計算で求めた活性化エネルギーならびに反応エネルギーに対する置換基効果から得られた Brønsted プロットは明らかに曲がっており、置換基による遷移状態の変化が示唆される。本研究によって得られた結論は、以下のようにまとめることができる。(i) Yukawa-Tsuno 式や Taft 式で代表される2変数 Hammett 則の取り扱いで得られた直線 Hammett プロットは、invariable TS の証拠とはならない。(ii) KIE の変化に基づいた遷移状態構造の変化の予想は、実際の遷移状態構造の変化と対応している。(iii) 協奏的一段階的機構の境界領域を判定する際に、段階的機構の証拠としてよく用いられる Brønsted プロットの曲がりは、必ずしも段階的機構を支持する証拠とはなり得ない (投稿準備中)。

(2) 分子内異性化反応経路の変動

一般に、炭素-窒素二重結合の熱異性化反応には回転機構と反転機構の2種の経路が存在する。また、回転機構の枠内でも planar な TS を経る経路と perpendicular な TS を経る経路の2種の機構が考えられる (scheme 1)。これまでに我々は $(CF_3)_2C=N-Ar$ (1) の異性化が C-N-Ar 結合角 (θ) の変化を伴った反転機構で進行することを実験により明らかにした。また、Ar 上の置換基によって planar な機構から perpendicular な機構へと変化することが示唆された。 $R_1R_2C=N-Ar$ の異性化反応は置換基によって機構の変動する単分子反応であり、機構変動の様子を理論的手法によって解明するのに最適の反応系である。本研究では上記1の他に $Ar_1C(CF_3)=NAr_2$ (2) や $Ar_1CH=NAr_2$ (3) を取り上げ、このような機構の変動がどのような微細なメカニズムで起こるのか、理論計算によって調べた。



化合物1：置換基 X = H の場合にはほぼ planar な TS、X = p-NO₂ では perpendicular な TS が得られ、この反応系では置換基によって機構が変動しているという実験からの示唆が確認された。この機構の変動は、芳香環のπ電子と C=N 二重結合あるいは N 上の非共有電子対との共役が競争的に起こることに起因していると考えられる。15種の置換体について同様の計算によって活性化自由エネルギーを求め、Hammett plot を得た。プロットは明らかなV字型をしており、

m-CN 付近で機構がシャープに変化することを示している。一方、遷移状態での C=N 二重結合と芳香環のなす二面角 (ϕ) は置換基によってなめらかな変化を示した。このような現象は1つの遷移状態の性質が徐々に変化する反応に典型的なものであると考えられる。化合物2や3の結果と合わせ、投稿中である。

発表、出版実績または予定

★H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 475 (2003). ★J. Song, H. Yamataka, and Z. Rappoport, *J. Fluor. Chem.*, **124**, 119 (2003). ★S. C. Ammal, M. Mishima, and H. Yamataka, *J. Org. Chem.*, **68**, 7772 (2003). ★H. Yamataka and S. C. Ammal, *ARKIVOC*, **2003**, 59. ★H. Yamataka and S. C. Ammal, 3rd International Isotope Effect Conference, June 22-27, Uppsala, Sweden. ★H. Yamataka and S. C. Ammal, 9th European Symposium on Organic Reactivity, July 12-17, Oslo, Norway. ★Z. Rappoport and H. Yamataka, 9th European Symposium on Organic Reactivity, July 12-17, Oslo, Norway. ★H. Yamataka, S. C. Ammal, Y. Ohga, and T. Asano, 10th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Sep. 29-Oct. 3, 2003, Fukuoka, Japan. ★Z. Rappoport, S. C. Ammal, and H. Yamataka, 10th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Sep. 29-Oct. 3, 2003, Fukuoka, Japan. ★山高、アマル、浅野、大賀、第53回有機反応化学討論会、2003年9月、大分。早川、前多、水野、山高、第33回構造有機化学討論会、2003年10月、富山。

活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups

○新矢 時寛、池田 浩人、湯川 美穂（福岡大 薬）

1 研究目的、内容

塩基触媒を用いた活性アルキル基のニトロソ化反応は、反応物、塩基触媒、反応溶媒等の違いによって、生成する hydroxyimino 化合物の構造が異なる特徴を有する。特に、その位置異性体や *E*-、*Z*-異性体の生成比(*E/Z*)は、反応条件によって大きく影響される。さらに、生成した異性体は光によって相互に異性化する。この反応性の差異の要因、異性体の生成機構ならびに光異性化機構を分子軌道法により検討し、各種活性アルキル基と多くの求電子試薬との反応についての一般的な理論を確立することを目的としている。

isovalerophenone ($C_6H_5C^1O^1C^2H_2CH(CH_3)_2$) の Li-enolate(**1**)と *tert*-butyl nitrite ($tert\text{-}BuO^3NO^2$)のニトロソ化反応 (Chart 1) では、2 種類の oxime (**2E** または **2Z**) が得られる。平成 15 年度は、その反応機構を検討した。特に、**1** の各配座 (**1E** または **1Z**) から、**2E** あるいは **2Z** のどちらの配座が生成するかどうか注目して検討を行った。

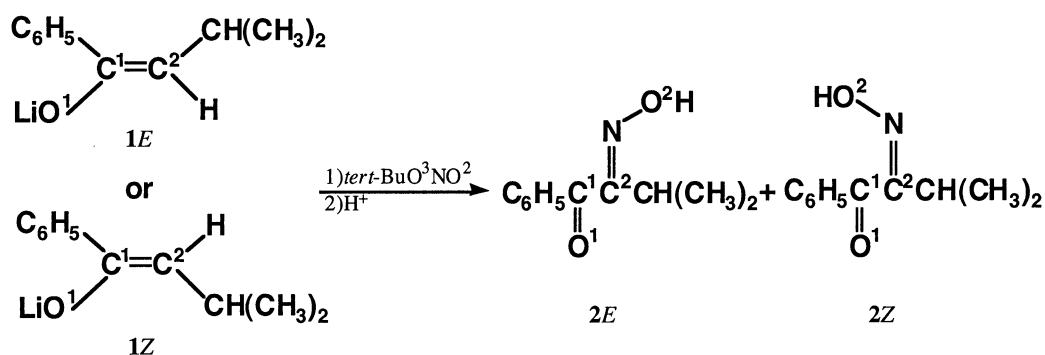


Chart 1

2 研究方法、計算方法

まず、**1E** および **1Z** の最適化構造を求めた。得られた **1E** または **1Z** の最適化構造に $tert\text{-}BuO^3NO^2$ が攻撃する過程 (C-N bond formation process) について計算を行い、遷移状態の最適化構造 (TS1) を求めた。得られた TS1 から IRC 法によって反応系 complex の最適化構造 (C-I) と生成系 complex の最適化構造 (C-II) を求めた。この計算の構造最適化には RHF/6-31G を使い、最適化構造のエネルギー計算は MP3/6-31+G を用いた。

次に、上記計算で得られた C-II の C^2 の水素原子に塩基触媒 ($CH_3CH_2^-$) が攻撃することで、 C^2 上の水素原子の引き抜きと $tert\text{-}BuO^3NO^2$ の $tert\text{-}BuO^3$ 基の脱離が生じる過程 (elimination process) について計算を行い、遷移状態の最適化構造 (TS2) を求めた。得られた TS2 から IRC 法によって反応系 complex の最適化構造 (C-III) と生成系 complex の最適化構造 (C-IV) を求めた。この計算の構造最適化には RHF/6-31G を使い、最適化構造のエネルギー計算は MP3/6-31G (Disk 容量不足のため、6-31+G を用いた計算はできなかった。) を用いた。

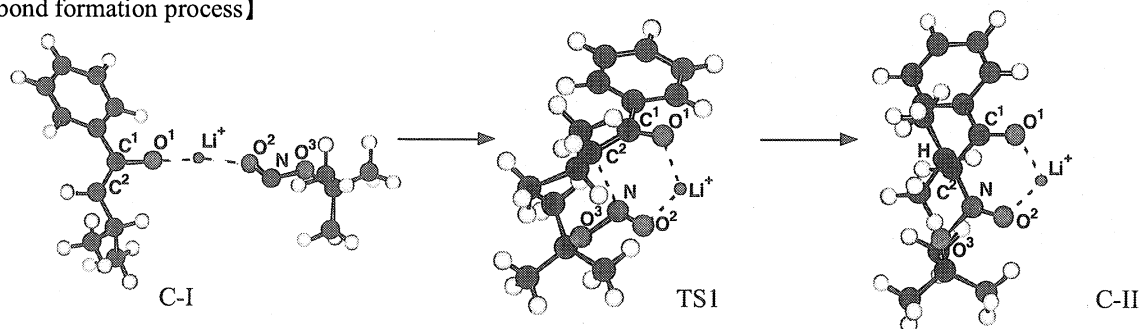
C-IV が生成する過程では、oxime は得られなかった。今回の計算では、酸による中和という実験での過程を考慮に入れ、 $tert\text{-}BuO^3$ 基の O^3 にプロトンが攻撃する過程を新規に追加することで、oxime を得た。

計算プログラムは Gaussian98 を用いた。

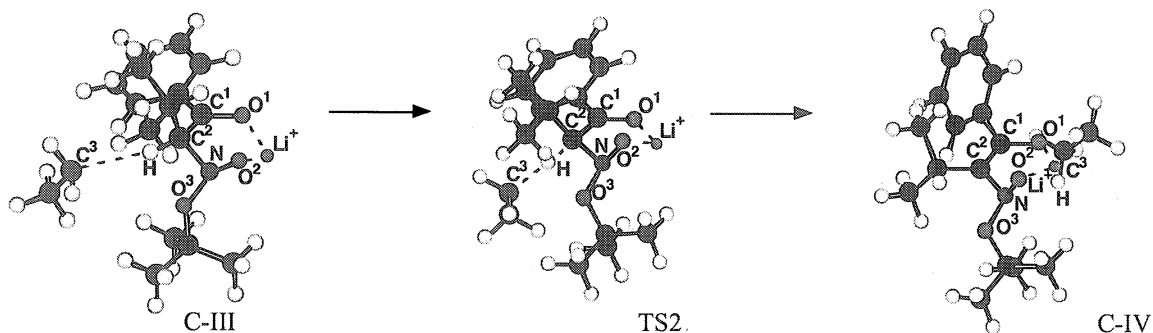
3 研究成果

1E の反応では、C-N bond formation process において 2 種の反応経路 (pathA および pathB) を計算した。各反応経路から生成する最終生成物は共に 2Z であった。1Z の反応においても 2 種の反応経路を計算し、pathA では 2Z、pathB では 2E が得られた。活性化エネルギー (E_a) 値より、pathB による反応が有利であることが判明した。本反応の律速段階とされている C-N bond formation process の E_a 値 ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) は、1Z の反応 (pathA : 9.1, pathB : 6.5) の方が 1E (pathA : 14.1, pathB : 9.8) より小さく、さらに 1Z の elimination process は、non-energy barrier で進行することより、1Z の反応の方が進行しやすく、2E が容易に生成することが明らかとなった。最も有利に進行する反応過程を Fig.1 に示す。

【C-N bond formation process】



【elimination process】



【oxime の生成】

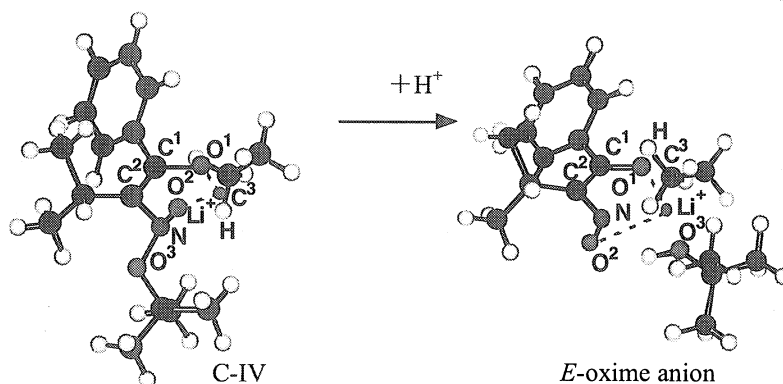


Fig.1 Nitrosation Reaction of 1Z with *tert*-BuONO via pathB

4 発表、出版実績または予定

- 1) 池田、湯川、新矢 日本化学会第 84 回春期年会 (2004)
- 2) 池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* (2004) 執筆中

分子の励起状態とその動的挙動の研究

Theoretical studies of excited states and their dynamics of molecules

○岩田 末廣 (大学評価・学位授与機構), 平田 聡 (PNNL)

1 研究目的、内容

分子クラスターの量子化学を研究する方法の開発と、その応用を意図する。今年度は、引き続き基底関数欠損誤差を含まない計算法の開発を中心に研究を進め、また、以前計算途中のままであった水負イオンクラスターの電子スペクトル理論計算を完成し論文とする。

2 研究方法、計算法

分子構造の決定や通常の分子軌道計算には、Gaussian 98 を利用し、主な計算は独自に作成している MOLYX システムに必要なプログラムを作成・追加して実行した。

3 研究成果

3.1 基底関数欠損誤差(BSSE)を取り除く局在 MO による摂動展開法と物理量の計算

BSSE は弱い分子間相互作用を量子化学計算によって見積もる際、困難をもたらす。通常は、counterpoise (CP) 法によって補正が行われているが、電子相関(例えば MP2)を考慮すると、CP 補正を過大評価気味となることが知られている。BSSE を本質的に含まない方法として、多成分系にも応用でき、波動関数も得られる局所射影(Locally Projected)SCF(LP SCF)法を開発した。この方法は電子の非局在を過小に見積もりそのために相互作用エネルギーが CP 法で得られる値より小さくなる。これらの困難の克服のために、摂動展開法(MP2)をプログラムを開発した。図 1 は、水 2 量体のポテンシャルエネルギー曲線である。通常の MP2 及びそれに CP 修正したものと比較した。本方法は、CP 補正 MP2 よりわずかに大きな結合エネルギーを与えており、MP2 に

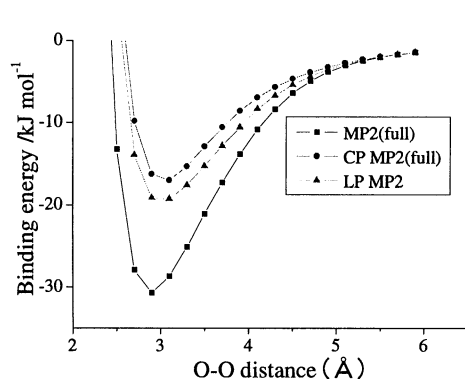


図 1 水 2 量体のポテンシャル曲線

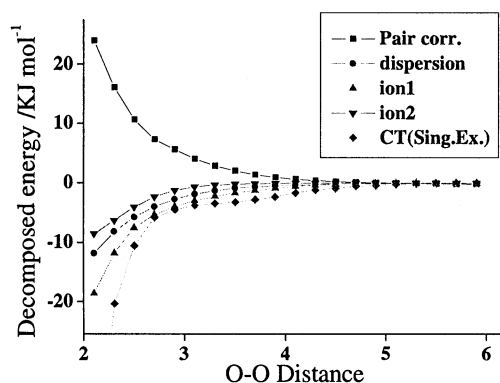


図 2 水 2 量体のエネルギー分割

対する CP 補正が大きく見積もる傾向があることをつじつまのある結果になっている。本方法では結合エネ

ルギーへの寄与を分割することができ、その結果を図2に示す・pair corr は分子内電子対相関、dispersion は分散項、CT は1電子移動（電荷移動）項である。(ion1, ion2)という項は、電荷移動に伴う軌道緩和による安定化エネルギーである。

3.2 水クラスター負イオンの電子スペクトル

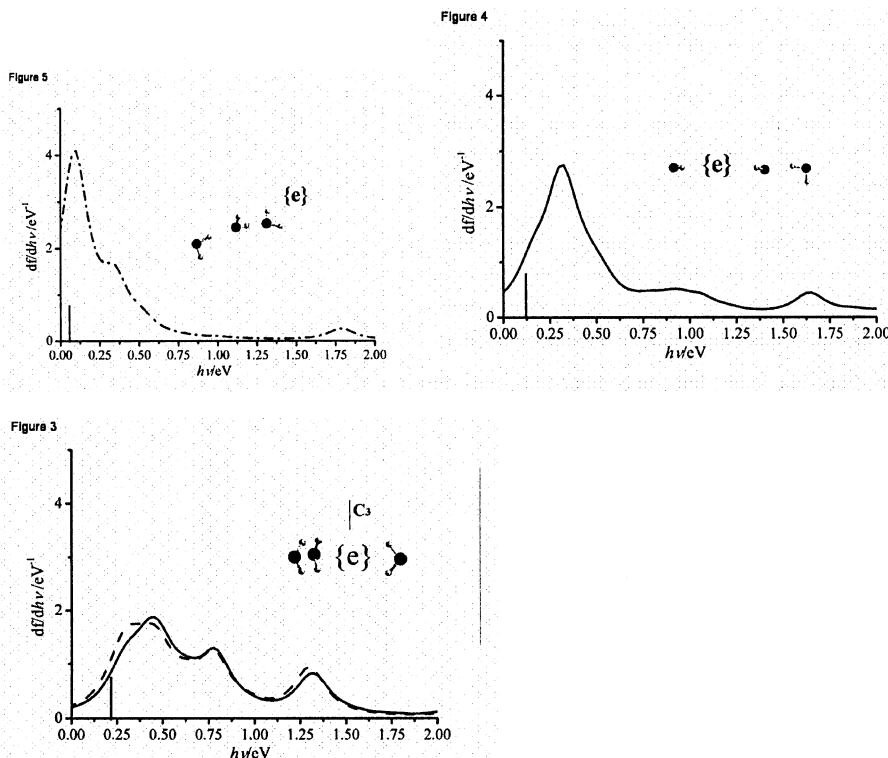


図3 3量体負イオンの電子スペクトル

水クラスターは2量体から電子を付着する。水分子クラスターの双極子場に余剰電子が束縛されていると考えられていた。しかし、数年前、単純な双極子束縛型ではない負イオンクラスターを量子化学計算によって見出した。それらは特徴的なOH(e)HOと呼べる電子雲と水分子の複合体で、電子とHOは、電子-水素結合と呼ぶことのできる相互作用をしている。既に、これらに特徴

的な振動スペクトルの理論的研究を行ったが、今回は電子スペクトルを理論計算した。電子遷移は、いわゆるbound-free遷移であるが、放出される電子の波動関数を記述するために、多くのガウス型関数を基底関数として加えて、遷移確率分布を計算した。二つの2量体、三つの3量体について計算し、構造異性体による電子スペクトルの変化を調べた。図3に示すように、3量体では、顕著な構造依存性が得られた。2量体や3量体の実験的研究は困難と予想されるが、本計算によって電子スペクトルが構造に敏感であることが明らかになったので、今後の実験・理論両面での、より大きなクラスターに対する研究が必要となっている。

4 発表、出版実績

- (1*) Osamu Takahashi, Masanori Joyabu, Masaki Mitani, Ko Saito and Suehiro Iwata, J. Comp. Chem. 24, 1329-1335 (2003) (2*) Takeshi Nagata and Suehiro Iwata, J. Chem. Phys. 120, 3555-3563 (2004) (3*) Takeshi Nagata, Mutsumi Aoyagi, and Suehiro Iwata, J. Phys. Chem. 108, 683-690 (2004) (4*) Suehiro Iwata and Feiwu Chen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. in press. (2004)

面選択性の起源に関する理論研究. エノラートのアルキル化反応、

求電子付加反応

How to write the utilization report Theoretical studies on facial-selectivity. Alkylation of enolate, Electrophilic addition reaction.

○友田 修司、三浦 雅也、生田 靖弘（東大院総合）

1 研究目的、内容

反応における面選択性の起源の問題は有機合成化学における理論的に興味深い課題の一つである。我々は有機軌道論を基に、面選択性の起源は反応の始原系、すなわち基底状態の構造的な特徴から予測可能であると考へ、独自の理論モデルとしてエクステリアフロンティア軌道広がりモデル (EFOE モデル) を構築しケトンのヒドリド還元をはじめ、カルベンの分子間、分子内反応およびカルボカチオンへの求核付加反応の予測理論を行ってきた。本プロジェクトでは、(1) エノラートのアルキル化反応 (2) 二位置換シクロヘキサノンのヒドリド還元 の面選択性の起源について研究を行った。

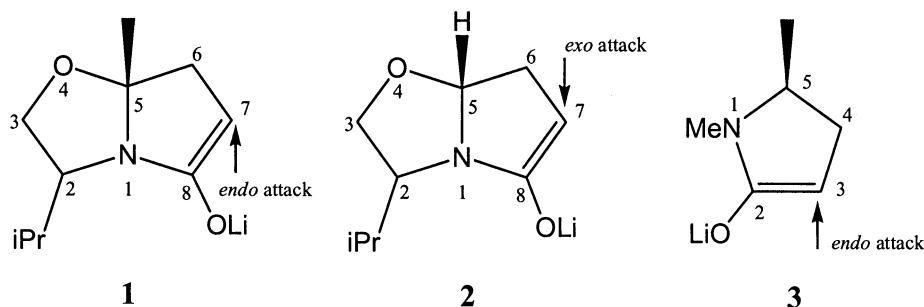
2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 98 および GAMESS プログラムを用いて行なった。計算手法として構造最適化には主に B3LYP 法を用い、エネルギー計算の際には MP2 法も用いた。また、溶媒効果の検証には CPCM 法を用いた。基底関数には臭素については HUZINAGA 基底を、その他の原子については 6-31G(d), 6-31+G(d) または 6-31+G(d,p) を用いた。また、面選択性の予測は当研究室で作成した EFOE プログラム (HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) など) により行った。

3 研究成果

3.1 エノラートのアルキル化反応

2-isopropyl-4-oxa-5-methyl-azabicyclo[3.3.0]octan-8-one (**1**) のアルキル化反応は高選択的に *endo* 体を生成する。この反応は二環性ラクタムの concave 内で反応が進行する大変興味深い反応である。



この選択性の起源を明らかにするためにこれまで、1,5-dimethylpyrrolidin-2-one (3) をモデル化合物として実験および理論計算の両面から様々な検討がなされているが、どの議論もこの系における選択性を明確に説明できるところまでには至っていない。我々は、2 の選択性は反応原系における構造に由来しているのではないかと考え、本研究ではまず始めに検系中に存在可能な化学種を検討した。その結果、反応原系として5つの化学種を最適化構造として得ることができた(図1)。これらについて気相中および THF 中における安定性を考慮したところリチウムが *endo* 側から C=C の π 電子に配位した化学種 (**C-endo**) が最も安定であった(気相中で 98.3%、THF 中で 99.2%)。そこで **C-endo** に EFOE model を適用したところリチウムが存在する面 (*endo* 側) で、フロンティア軌道の広がり (EFOE density(%))及び試薬接近可能空間 (PDAS (au³)) が *exo* 側に比べてかなり大きいことがわかった(表1)。また、**C-endo** の *exo* 側の PDAS は 19.7 au³ であり、この値はシクロヘキサノンの *axial* 側の PDAS の値(19.7 au³)と同程度であることから、この反応は排他的に *endo* 側で反応が進行する可能性が示唆された。

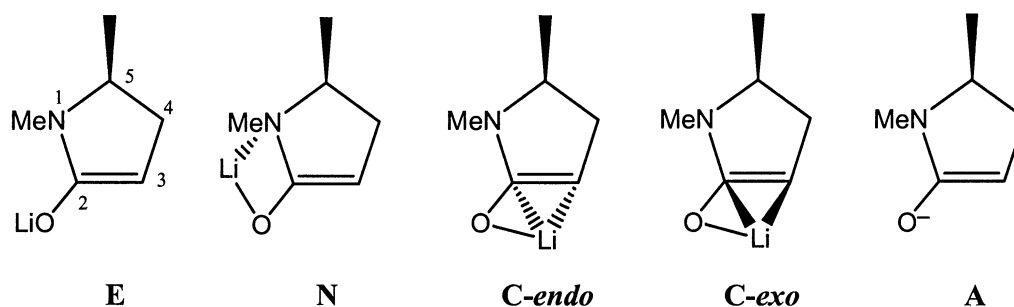


図1. Possible enolate species of 3

さらに、この基底状態とつながっている遷移状態を検討したところ実験の選択性とよく一致した。また、各化学種間の相対エネルギーは溶媒効果を考慮した場合にも大きな変化はなかったことから、この系の選択性に関しては、溶媒効果は顕著には効いていないことが分かった。(気相中で *endo* : *exo* = 98 : 2、THF 中で *endo* : *exo* = 96 : 4)

enolates	Gas phase		THF		EFOE density (%)		PDAS (au ³)		predicted
	ΔE	pop.	ΔE	pop.	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	
Ct- <i>endo</i>	0.00	98.3	0.00	99.2	1.780	0.587	58.1	19.7	<i>endo</i>
Ct- <i>exo</i>	1.78	1.0	2.61	0.1	0.866	1.540	23.4	61.6	<i>exo</i>
Ct- <i>exo</i>	1.98	0.7	2.29	0.3	0.575	1.743	17.9	58.4	<i>exo</i>
Et	7.60	0.0	2.15	0.4	1.767	1.008	147.1	81.5	<i>endo</i> > <i>exo</i>
Ec	10.42	0.0	4.90	0.0	1.035	1.618	83.6	105.7	<i>exo</i> > <i>endo</i>
Nt	4.57	0.0	3.49	0.0	1.269	1.253	111.0	67.6	<i>endo</i> > <i>exo</i>
Nc	6.50	0.0	4.68	0.0	1.420	1.243	102.0	108.4	<i>endo</i> <> <i>exo</i>

表1. Thermodynamic stability in gas phase and in THF, and EFOE analysis of possible enolate isomers

一方、2-isopropyl-3-oxa-azabicyclo[2.2.0]octan-8-one (**2**) のアルキル化反応は高選択的に *exo* 体 (99%) が生成する。この反応について **3** の場合と同様に反応原系の各化学種を検討したところ、リチウムが環酸素とカルボニル酸素に配位した基底状態 (**2O-GS**) が、気相中および溶媒中 (THF) のいずれにおいても最安定であった。ところが、**2O-GS** 由来である遷移状態 (**2O-TS**) は気相中では他の遷移状態と比べて不安定であり、その存在確率は 0% であった。そこで遷移状態についても溶媒効果を考慮した結果、**2O-TS** は THF 中で非常に安定化され最も安定な遷移状態 (95%) となることが明らかとなった (図 2)。すなわち、溶媒効果を考慮しない場合には実験値を再現せず、**2** の系では **3** の場合と異なり溶媒効果が反応選択性において重要な因子であることを表しており、この結果は THF のような誘電率 ($\epsilon = 7.53$ D) が小さい溶媒に対しても溶媒効果を考慮すべきであるということを強く示唆している。

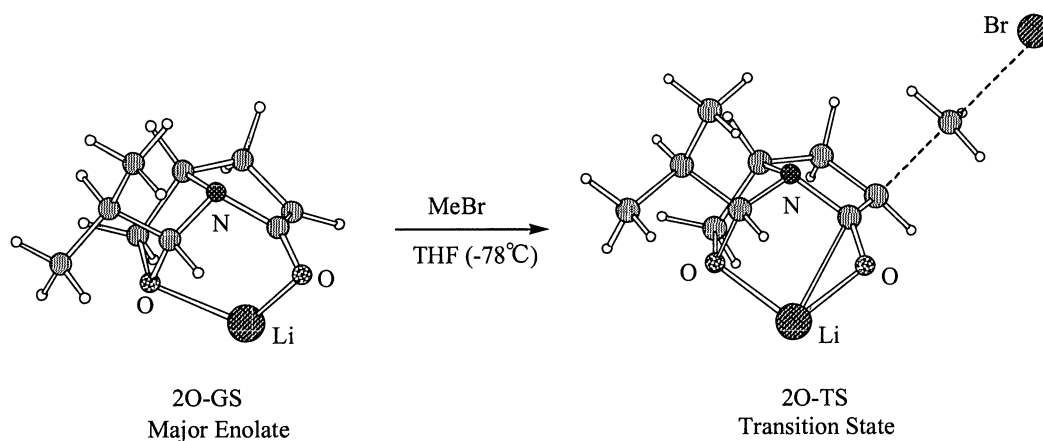


図 2. Structures for the reaction of enolate (**2**) with MeBr

以上のことから、反応原系における分子構造の面差を確認することで面選択性の予測が可能であること、また、2 環性ラクタムのアルキル化反応における選択性には、溶媒効果が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

3.2 2 位置換シクロヘキサノン系のヒドリド還元

Rosenberg らは、4-*tert*-butyl-2-*x*-cyclohexanone ($X = \text{F, Cl, Br}$) のヒドリド還元反応における選択性に関して量子化学計算を用いることで説明を試みたが、求められた結果は実際の選択性とは一致せず、計算ではこの系における選択性に対して満足いく説明はできないと結論付けた。しかしながら彼らは遷移状態構造を求める際の還元剤として、実際にはケトン還元する能力のない水素化リチウムを用いており、その点が彼らの計算手法の問題点となった可能性がある。そこで我々は実際の実験に用いられた水素化アルミニウムリチウムとカルボニル化合物との遷移状態構造を計算により求めた。その結果、2 位の置換基が *equatorial* 位に存在する場合、置換基であるハロゲンとカルボニル酸素がともにリチウムに配位することでキレーションを形成した遷移状態を経由して反応が進行している可能性を見出した (図 3)。

一方、置換基が *axial* 位に存在する場合、置換基とカルボニル酸素の距離を考慮すると *equatorial* 位の場合のようなキレーションを形成するためには、大きく骨格を歪ませなければならない。したがってキレーションを形成した遷移状態 (ねじれ舟型遷移状態) はかなり不利であると予想される。実際、構造最適化計算を行った結果、置換基が塩素や臭素であった場合のねじれ舟型遷移状態はいす型遷移状態に比べてかなり不安

定であり、選択性には関与していないと推測された。しかしながらフッ素の場合は意外にも、ねじれ舟形遷移状態が無視できない程度に存在している可能性が示唆された。またさらに溶媒効果を連続誘電体モデルにより検討したところ、塩素、臭素の場合の選択性は気相中における計算値よりも実験値に近く、フッ素においても選択性の傾向と一致することが明らかとなった（表2）。

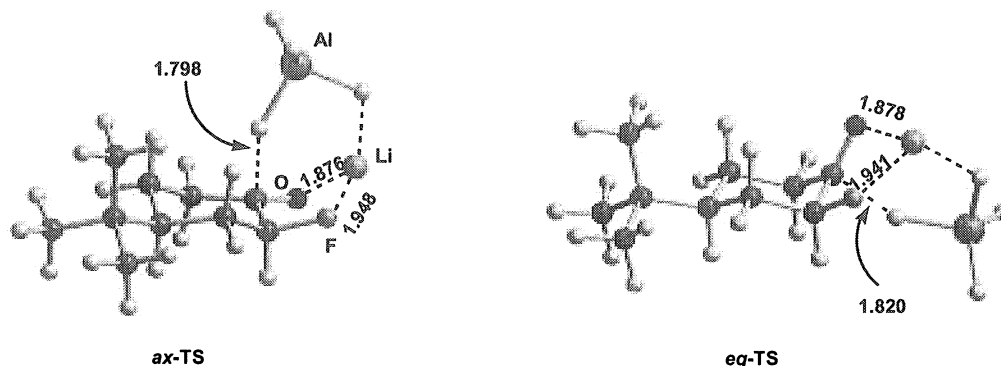


図3. Transition structures for the reaction of 2-F-cyclohexanone with LiAlH₄

X	condition	axial attack (%)			equatorial attack			obs. axial (%)
		Chair	Twist boat	Total	Chair	Twist boat	Total	
F	Gas phase	0.0	25.2	25.2	0.0	74.8	74.8	91
	THF	39.4	16.2	55.6	7.1	37.3	44.4	
Cl	Gas phase	86.4	2.5	88.9	0.1	10.1	11.1	99.1
	THF	96.6	0.7	97.3	0.8	1.9	2.7	
Br	Gas phase	93.7	2.5	96.2	0.2	3.6	3.8	98.6
	THF	94.9	1.4	96.3	0.5	3.2	3.7	

表2. The ratio of diastereoselectivity in the reaction of 2-X-cyclohexanones with LiAlH₄.

以上の結果は溶媒効果を考慮することによって得られる結果であり、先に述べたアルキル化反応の場合と同様にこの系においても溶媒効果を適切に考慮する必要があることを示唆している。今後の展開としては、本研究で用いた系等において置換基や試薬の違い等による選択性の変化を検証すると共に、汎用的な選択性予測理論の構築を目指している。

4 発表、出版実績または予定

★生田、友田、*Tetrahedron Lett.*, **44**, 5931-5934(2003)

★金野、友田、*Org. Lett.*, **5**, 2947-2949(2003)

★生田、友田、*Org. Lett.*, **6**, 189-192(2004)

★生田、友田、第53会有機反応討論会、2003年、大分

★生田、友田、日本化学会第84回春季年会 2004年3月、神戸

★三浦、金野、友田、日本化学会第84回春季年会 2004年3月、神戸

シクロデキストリンのウラシル系分子の包接効果に関する研究

Theoretical Studies on Uracil Recognition by Cyclodextrins

○寺阪 利孝 (茨城大理)、東 美和子 (茨城大共研センター)

1 研究目的・内容

シクロデキストリン (CyD) は環状オリゴ糖で、一分子に含まれるグルコース単位の数により α -CyD (6量体)、 β -CyD (7量体)、 γ -CyD (8量体) などの種類が存在する。また、シクロデキストリンは円錐台形状の筒型構造をし、この空洞内側は疎水性空間となっている。一方、筒の外側には親水基があり、シクロデキストリンは高い水溶性を示す。このため、シクロデキストリンは水溶液中で疎水空間を与え、その空洞内にゲスト分子全体またはその一部を立体選択的に取り込むこと (包接) ができる。この包接によって、ゲスト分子の物理化学的な性質を修飾することができる。このため、シクロデキストリンは酵素化学、農芸化学、遺伝子工学、製薬、食品などの多分野にわたり利用されている。このように、シクロデキストリンについては非常に多くの分野で研究がなされ、かつ応用が進んでいる。しかし、包接機構の電子的性質や構造についてはまだ詳細に解明されているとは言えない。

本研究では、ゲスト分子としてウラシル類縁体 (uracil, 2-thiouracil, 4-thiouracil, dithiouracil, cyanuric acid, trithiocyanuric acid) に着目した。チオウラシルは抗甲状腺薬として知られており、すぐれた治療薬であるが、白血球に対して有毒である。シクロデキストリン類を利用した分子制御によって、この欠陥を改善できるものと思われる。ウラシル類縁体が比較的小さな分子であるため、シクロデキストリンとして α -CyD および β -CyD を取り上げた。このシクロデキストリンとウラシル類縁体との包接体の包接構造を求め、さらにゲスト分子による包接構造の違いを検討する事によって包接機構を詳細に解明する。この包接機構の解明によって、より高い選択性を付加した修飾シクロデキストリンを分子設計するための重要な指針を得ることを研究目的にしている。

2 研究方法・計算方法

シクロデキストリンとゲスト分子 (ウラシル類縁体) との包接構造を解明するために、誘起円二色性(ICD) スペクトルを測定した。シクロデキストリン包接体において、ゲスト分子の各電子遷移モーメントの方向とシクロデキストリン分子軸方向との間の角度は ICD スペクトルの符号と関連している事がすでに知られている。ホスト?ゲスト系における ICD スペクトルの形や符号により、包接構造に関する有用な知見を得ることができる。さらに、包接構造をより詳細に調べるために、核磁気共鳴(NMR)スペクトルの測定を行った。

計算方法として、計算化学研究センターの Silicon Graphics 社製 SGI2800 cco2k1 ノード上の、計算ソフト Gaussian 98, Revision A.9 を使用した。 α -CyD および β -CyD については HF/3-21G*計算レベル、ゲスト分子であるウラシル類縁体については HF/6-31G*レベルでの最適化計算を行った。現在、HF/3-21G*計算レベルでのシクロデキストリン包接体の最適化計算を実施している。

3 研究成果

ゲスト分子とシクロデキストリンとの包接構造に影響を与えるものとして、①シクロデキストリン空洞とゲスト分子との相対的な大きさ、②ゲスト分子における置換基とシクロデキストリンの各構成原子との相互作用という2つの項が考えられる。これまでのICDスペクトルの測定結果から、ウラシル類縁体における置換基の位置等が包接される際の分子の配向に大きな影響を与えることがわかった。さらにジチオウラシルと β -CyDとの包接体においては、ICDスペクトルの形状からジチオウラシルが二量体として存在する事が示された。また最近のシクロデキストリン包接体に対するNMRスペクトル等の実験結果から、シクロデキストリンの広い口（二級水酸基側）からゲスト分子が入る構造だけではなく、狭い口（一級水酸基側）にゲスト分子が存在する構造をもつ可能性も示されている。シクロデキストリン単体とゲスト分子を包接したシクロデキストリンとのNMRスペクトルを比較すると、狭い口（一級水酸基側）のHの化学シフトに変化が見られた。しかし、まだ包接構造に関するはっきりとした確証が得られていない。そのため、計算による最適化構造の決定が非常に重要になる。今後、 α -CyDおよび β -CyD以外のシクロデキストリンによる包接体について検討し、さらに温度やpHによる効果も考慮し、包接構造に関するより詳細な実験的データを得る予定である。

これまでゲスト分子に関しては、HF/6-31G*、B3LYP/6-31G*、さらにB3LYP/6-31+G(D,P)レベルでの完全最適化計算を行い、同レベルでの振動計算により極小構造であることを確認した。また、ゲスト分子について複数の異性体が考えられるので、異性化の安定性についても検討した。ゲスト分子やシクロデキストリンの電荷密度や構造に関する計算結果とICDやNMRスペクトルから得られた実験結果とを比較し、包接構造のモデル系についての検討し、モデル計算を実施している。今後、シクロデキストリンの狭い口（一級水酸基側）にゲスト分子が存在するモデル系に関する計算についても検討する予定である。

このプロジェクトに参加していた大学院学生が修了したため、平成15年度当初に予定していた計算計画を十分に達成することができなかった。平成15年度で達成できなかった部分は、引き続き平成16年度で実施する予定である。

4 発表・出版実績または予定

永井、森、東、寺阪 日本化学会第81春季年会、2002年3月東京

水溶液中におけるイオンの構造

The geometries of ions in aqueous solution: ab initio study

○正村 眞佐雄 (岡大院医歯総)

1 研究目的、内容

昨年度の続きで、分子間相互作用エネルギーに対する基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) の影響を研究した。

2 研究方法、計算方法

プログラムは Gaussian94, Gaussian 98 と Molpro を使った。

最初に、21 個の deprotonated hydrogen-bonded complexes, 23 個の protonated hydrogen-bonded complexes と 21 個の neutral hydrogen-bonded complexes に対して、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで完全構造最適化を行った。次に、それらの最適化構造に固定して、エネルギーを MP2/aug-cc-pVxZ, MP4SDTQ/aug-cc-pVxZ、QCISD(T)/aug-cc-pVxZ と CCSD(T)/aug-cc-pVxZ ($x = D, T, Q, 5, 6$) を使って計算した。OH⁻(H₂O)_n の分子間相互作用エネルギー ($\Delta E_{n-1,n}$) は、 $\Delta E_{n-1,n} = E(\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n) - E(\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}) - E(\text{H}_2\text{O})$ で求めた。CBS limit は、次の 2 つの方法で求めた：

$$\Delta E(x) = \Delta E_{\text{CBS}} + B \exp[-(x-1)] + C \exp[-(x-1)^2] \quad (1)$$

$$\Delta E(x) = \Delta E_{\text{CBS}} + D(x+1)^{-4} + E(x+1)^{-5} \quad (2)$$

BSSE は、counterpoise 法で求めた。同様の計算を、各複合体に対して行った。

3 研究成果

3.1 Deprotonated hydrogen-bonded complexes

(1) CBS limit で、BSSE がほとんどゼロである。

(2) MP2/aug-cc-pVDZ： counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーは counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit に近い。BSSE と BSIE が打ち消しあうために、counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.4 kcal/mol より小さかった。

(3) MP2/aug-cc-pVTZ： counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.5 kcal/mol より小さかった。MP2/aug-cc-pVTZ で求めた counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーは、MP2/aug-cc-pVDZ で求めた counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit の値から離れていた。

(4) MP2/aug-cc-pVQZ： counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.3 kcal/mol より小さかった。

(5) MP2/aug-cc-pV5Z： counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.1 kcal/mol より小さかった。

3.2 Protonated hydrogen-bonded complexes

(1) CBS limit で、BSSE がほとんどゼロである

(2) MP2/aug-cc-pVDZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーは counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit に近い。BSSE と BSIE が打ち消しあうために、counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.4 kcal/mol より小さい。

(3) MP2/aug-cc-pVTZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.4 kcal/mol より小さい。MP2/aug-cc-pVTZ で求めた counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーは、MP2/aug-cc-pVDZ で求めた counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit の値から離れていた。

(4) MP2/aug-cc-pVQZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.3 kcal/mol より小さい。

(5) MP2/aug-cc-pV5Z : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.2 kcal/mol より小さい。

3.3 Neutral hydrogen-bonded complexes

(1) CBS limit で、BSSE がほとんどゼロである

(2) MP2/aug-cc-pVDZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーは counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit に近い。BSSE と BSIE が打ち消しあうために、counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.4 kcal/mol より小さい。

(3) MP2/aug-cc-pVTZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.2 kcal/mol より小さい。MP2/aug-cc-pVTZ で求めた counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーは、MP2/aug-cc-pVDZ で求めた counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit の値に近い。

(4) MP2/aug-cc-pVQZ : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.2 kcal/mol より小さい。

(5) MP2/aug-cc-pV5Z : counterpoise 法で補正していない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.1 kcal/mol より小さい。

4 発表・出版実績または予定

正村 Int.J.Quantum.Chem. 印刷中

正村 J.Comp.Chem. 投稿中

正村 J.Comp.Chem. 投稿中

正村 J.Comp.Chem. 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究

Numerical study of the anomalous electronic properties of low-dimensional strongly correlated electron systems

○ 太田 幸則、大濱 哲夫、西本 理、柴田 良教、江島聡、
柏原 道丸、白川 知功、山口葉司 (千葉大学)

1 研究目的、内容

本プロジェクトの目的は、強相関電子系の基本模型であるハバード模型や関連する種々の理論模型の量子化学的ないし計算物理学的手法を通して、有機導体、遷移金属酸化物、重い電子系化合物等によって代表される強く相互作用する多電子系の基底電子状態およびその低エネルギー励起を究明することである。特に、少数系の数値的厳密対角化法、密度行列繰り込み群の方法、量子モンテカルロ法などの数値的手法を駆使して研究を遂行する。

具体的な研究内容は、大きく分ければ次の3つに分類される。

- (1) 低次元ハバードおよび tJ 模型における新規な量子流体の研究、
- (2) 準1次元強相関有機導体の電子状態の研究、
- (3) 遷移金属酸化物における電荷整列とそれに伴う異常物性の研究、

である。

平成15年度の主要な成果は、次の通りである。具体的内容は、以下の3に詳述する。

- (i) 拡張ハバード二重鎖系におけるスピングャップ流体。成果発表済 [9,11]。論文 [1,5,6]。
- (ii) 擬1次元パイロキシン化合物 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ における軌道秩序化の理論。成果発表済 [7]、論文準備中。
- (iii) ドープされた異方的三角格子 tJ 模型の超伝導相関。成果発表済 [8]、論文準備中。
- (iv) 1次元拡張ハバード模型の基底状態相図とラッティンジャー流体パラメータの計算。論文準備中。

2 研究方法、計算方法

本研究では、次の3種類の数値計算の方法を問題に応じて使い分けることにより、成果を得ている。

- (i) 数値的厳密対角化法： 基本的にはランチョス法による大規模行列の対角化であり、モデル・ハミルトニアンに対する少数有限格子上の電子状態、特に基底状態および種々の静的および動的相関関数を厳密に求めることができるものである。使用したプログラムは、我々が独自に開発した厳密対角化法のパッケージ・プログラム EHCPACK および TJPACK である。これらは、基本的にはランチョス法あるいは逆反復法に基づく大規模行列の対角化パッケージであるが、ハミルトニアンを特徴づけるパラメータ、格子形、および空間群の既約表現行列を入力するだけで、低エネルギー固有状態、および種々の同時刻相関関数、動的相関関数が計算できるものである。
- (ii) DMRG 法： S. R. White により提案された密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group) の考えを用いた数値計算手法であり、種々の1次元量子系の研究に威力を発揮する。最近本グループでもプログラムの開発を進め、現在、有限系・無限系のアルゴリズム、周期境界条件を課した有限系のアルゴリズム、さらには、動力学量を計算する方法や有限温度のアルゴリズムが、幾つかの準1次元格子

のハバード模型、 t - J 模型に対し利用可能である。

(iii) QMC 法：世界線法や確率論的級数展開法などによる量子モンテカルロ (Quantum Monte Carlo) 法 (ループアルゴリズムを含む) のプログラム開発を進め、それらを利用している。また、最大エントロピー法と組み合わせて、種々の励起スペクトルの計算も可能になっている。

3 研究成果

平成15年度に行った上記1の研究のうち、特に成果が得られた研究、および現在成果を得つつある研究について報告する。

3.1 拡張ハバード二重鎖系におけるスピングャップ流体

DMRG の方法を用いて、非超伝導銅酸化物 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の CuO 二重鎖に対応するクォータフィリング二重鎖拡張ハバード模型の電子状態の計算を行った。我々は、この模型が、基底状態のパラメータ空間でストライプ型の電荷秩序とインライン型の電荷秩序構造を持ち、これら2つの秩序状態の間に電荷ギャップが消える幅広い金属領域を持つことを示した。この金属状態は、パラメータの値によって、朝永・ラッティンジャー流体であるかスピングャップのある金属状態であるかどちらかであることが示される (下図参照)。我々は実験事実をふまえ、現実の CuO 二重鎖がスピングャップのある金属状態である可能性を指摘した (文献 [1])。実験的検証が期待される。

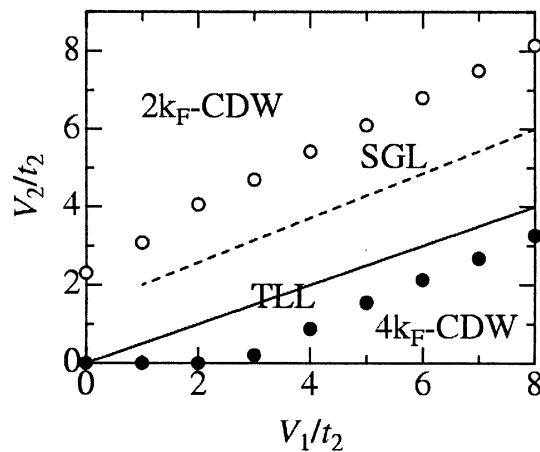


図 1. 2重鎖ハバード模型の基底状態相図 (文献 [1])

3.2 擬1次元パイロキシン化合物 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ における軌道秩序化の理論

最近、東大物性研の磯部らは、アルカリ金属パイロキシン化合物であるスピン $1/2$ の1次元チェーン系 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ において $T_c=210\text{K}$ に新規な相転移を発見した。これは Ti^{3+} (d^1) の t_{2g} 軌道の軌道秩序化に関する可能性を提案した。詳しい結晶構造解析の結果、 Ti-Ti 結合距離の交替が相転移点温度以下で見つかり、 $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ がスピン1重項を形成する直接の証拠を与えた。また、高温で二重縮退している d 軌道が低温で d_{xy} と d_{yz} 軌道に縮退が解けることが分かった。この物質は従って、1次元軌道秩序系の典型物質となる可能性を

持つ。

我々は、この物質の電子状態を、複数バンド $d-p$ 模型から出発して、理論的に調べた。まず、強相関極限における4次摂動までの摂動計算を実行し、スピン・擬スピン（軌道）有効ハミルトニアンを導出した。これにより、(i) 軌道が *ferro*、スピンが *antiferro* の状態が現実的なパラメータ領域に存在すること、(ii) 擬スピンの量子ゆらぎは4次摂動の結果からは現われず、また2次摂動からも非常に弱いことを見つけた。このことは、この物質の相転移を議論する際にたいへん重要である。また、複数バンドハバード模型に対してハートリー・フォック計算を実行し、基底状態の相図を求めた。詳しい計算結果は、現在出版準備中である。

3.3 ドープされた異方的三角格子 t - J 模型の超伝導相関

異方的三角格子系の超伝導の問題は、(BEDT-TTF)₂X 系有機導体やコバルト酸化物等における超伝導の発見によって、最近非常に注目を集めている。理論的には、異方的三角格子系ハバード模型における超伝導の可能性、さらにはそのペアリング対称性の問題をまず調べる必要がある。

本研究では、ドープされた異方的三角格子 t - J 模型の超伝導相関を DMRG の方法を用いて調べた。その結果、正方格子模型（そこでは良く知られているようにシングレットの $d(x^2-y^2)$ 対称性が最も安定である）から、対角ホッピングの強度を強くして三角格子系に近づけると、 d_{xy} 対称性のペアリング相関が発達してくることが分かった。相関距離のベキ指数の逆数を下図に示す。これら以外のペアリング対称性は、常に比較的短距離的であった。現在さらに詳しい計算を行っている。

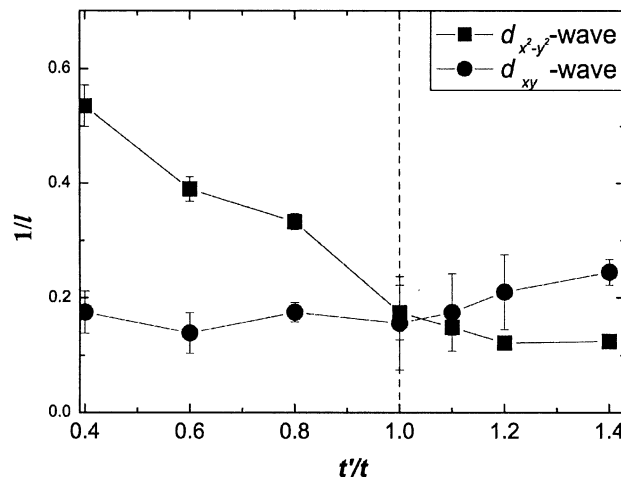


図 2. 異方的三角格子 t - J 模型の超伝導相関 (文献 [8])

3.4 1次元拡張ハバード模型の基底状態相図とラッティンジャー流体パラメータの計算

1次元拡張ハバード模型のクォータフィリングの基底状態を、DMRG の方法を用いて精密に調べた。この系は、擬1次元有機導体 (TMTSF)₂X や (TMTTF)₂X 等の基本模型であり、最近接および次近接サイトに斥力相互作用 (V_1 および V_2) を導入することにより、2種類の電荷秩序状態が実現し、かつその中間領域に金属相が実現する。この金属相は、電荷秩序の融解した電子系の特異性という観点から興味深い。

この模型に対し、ラッティンジャー流体パラメータ K_ρ をパラメータ空間で詳しく調べた。結果を下図に示す。この結果から、(i) この模型の K_ρ の値は 0.25 を超えないこと、(ii) $K_\rho > 0.25$ では系は常に朝永・ラッティ

ンジャー流体であり、(iii) $K_p = 0.25$ の点で電荷秩序相に転移すること、が明らかとなった。また、(iv) スピンギャップは、 $2k_F$ -CDW 相でのみ現われ、流体相では消えることが示された。対応する実験結果は、概ねこの計算結果と整合する。他方、TTF-TCNQ 系では、かなり小さな K_p の実験結果が報告されているが、この実験結果は、我々の計算結果から、例えば系がクォータフィリングからずれている等の可能性を意味することが分かる。更なる詳しい実験的研究の必要性を示唆している。

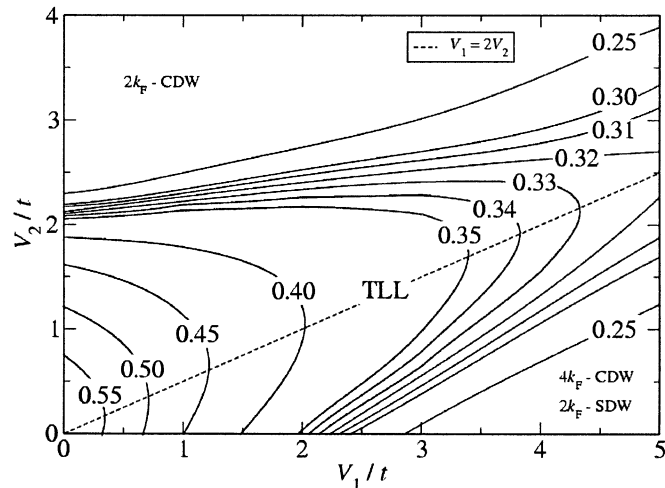


図 3. 1次元拡張ハバード模型の基底状態相図 (文献 [12])

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★西本、太田、Phys. Rev. B **68**, 235114 (9 pages) (2003).
- [2] Eder、太田、Phys. Rev. B **69**, 100502 (4 pages) (2004).
- [3] Eder、太田、Phys. Rev. B **69**, 094433 (4 pages) (2004).
- [4] ★仲江川、太田、J. Phys. Soc. Jpn., 投稿中. cond-mat/0204165.
- [5] ★太田、尼崎、柴田、Physica B **329-333**, 1467 (2003).
- [6] ★太田、江島、柴田、仲江川、Physica B **329-333**, 996 (2003).
- [7] ★白川、太田、溝川、日本物理学会 (2004年3月、九州大学) .
- [8] ★山口、西本、太田、日本物理学会 (2004年3月、九州大学) .
- [9] ★西本、太田、第3回科研費TMO国際ワークショップ(2003年11月、仙台).
- [10] ★西本、太田、日本物理学会(2003年9月、岡山大学).
- [11] ★太田、科研費特定領域研究会「遷移金属酸化物」(2003年1月、東大物性研).
- [12] ★江島、西本、太田、論文準備中 (2004) .

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○加藤 重樹、森田 明弘、山下 雄史、石田 豊和、米原 丈博、井内 哲、
嶺澤 範行、山崎 祥平、青野 信治、小田 剛正 (京大理)

1 研究目的・内容

本研究では、分子の電子状態理論を基礎として、気相および液相における化学反応のダイナミクスを記述するモデルを構築し、反応の速度過程を理論的に調べることを目的としている。気相における化学反応では、NOCI の励起状態のポテンシャル関数の構築を完成させ、光吸収スペクトルおよび Raman スペクトルの形状を量子動力学計算により求めた、また、吸収強度の一番強い $4^1A'$ 状態からの非断熱遷移を介した光解離反応の速度を求め、これまでの実験結果を統一的に理解する描像を得ることを目的とした。更に、多原子分子の反応速度を量子動力学法により精度良く求めるため、Watson Hamiltonian に基づく cumulative reaction probability を効率的に求める方法を開発し、 H_2CO の分子解離および異性化反応に適用した。溶液内の過程では、励起状態におけるプロトン移動反応を取り上げ、RISM-SCF 法および MRMP 法により S_1 状態における反応の自由エネルギー面を求めた。また、従来から開発を続けている Charge response kernel (CRK) を用いた分極可能分子モデルを Ni^{2+} の基底及び励起状態のポテンシャル面を求めることが有効ハミルトニアンに組み込み、分子動力学計算により水溶液中での電子スペクトルの計算を行った。また、QM/MM 法による酵素反応の研究を行い、Serine Proteases の反応機構についての考察を行った。今年度は、反応中心にある残基 Asp102 の触媒反応における役割を明らかにするため、ダブルプロトン移動機構と Asp を Asn に置換した mutant の反応に対する自由エネルギー面を求め、以前に求めたシングルプロトン移動機構との比較を行った。

2 研究方法、計算方法

本研究では、反応のポテンシャル面の計算に ab initio 分子軌道法を用いたが、主として、HONDO、GAMESS、MOLPRO を用いた。NOCI のポテンシャル関数は、解析関数を仮定し最小二乗法によりパラメータを決めた。遷移モーメント、非断熱カップリング行列要素及びスピン軌道相互作用行列要素は、moving least square 法により原子核座標の関数として表した。また、QM/MM 法についても自作のプログラムを HONDO をベースとして作成し、自由エネルギーを求めるための MD 計算は、Nose-Hoover 法を用いて自由エネルギー摂動法によった。気相反応の量子ダイナミクスの計算は、自作のプログラムを開発し、計算を行った。NOCI 分子の反応では、DAF 基底を採用し、時間に依存しない filter diagonalization 法およびチェビシェフ展開による波束の発展法を用いた。また、Watson ハミルトニアンによる cumulative reaction probability の計算では、部分和法を用いて演算回数を減らした。

3 研究成果

3.1 NOCI の励起状態ダイナミクス

NOCI の励起状態については、古くから研究が行われてきたが、最も強度の強い A バンドについては明確な結論が得られていない。実験的には、3 個のバンド (A_a , A_b , A_c) から成っていると考えられており、それらは $3^3A'$, $3^1A'$, $4^1A'$ 状態への遷移と考えられているが、スピン軌道相互作用を解する 3 重項状態への吸収強度

を求めたところ、その強度は極めて小さく吸収スペクトルに殆ど寄与しないことが分かった。図1に、量子動力学計算により求めた吸収スペクトルの形状を示し

たが、実験により得られたものをほぼ再現している。低エネルギー領域での実験結果との相違は温度による効果であると考えられる。図1のスペクトルを各励起状態への遷移の寄与に分けることにより、Aバンドの形状は $41A'$ 状態への遷移によって決まり、5eV以下の領域で $3^1A'$ と $3^1A''$ 状態への遷移の寄与があることが分かった。次に、Aバンドでの光解離反応の実験結果を説明するため、Aバンドへの垂直遷移により生成された波束に対してenergy filter関数を掛けることにより作られた波動関数の組を用いて $41A'$ 状態から下の状態

への非断熱遷移の速度の励起エネルギー依存性を求めた。結果は、励起エネルギーの増加と共に遷移速度が小さくなり、それが解離生成物の異方性パラメータを決め、従来の実験結果を整合的に説明することが分かった。即ち、Aバンドの3つの成分は異なる電子状態への遷移によるものではなく、励起状態でのダイナミクスによることが分かった。

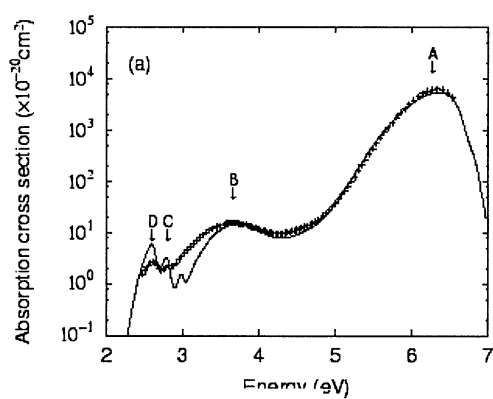


図1

3.2 Watson ハミルトニアンを用いた H_2CO の単分子反応の cumulative reaction probability

Watson ハミルトニアンを用いて量子ダイナミクス計算を行う場合、振動角運動量項の計算に多くの時間を要し、これまでの取り扱いでは3原子分子系を除いて無視されてきた。ここでは、部分和の方法を用いて効率的に取り扱うアルゴリズムを考案した。結果は、従来の近似法に比べて約2倍の計算量で済むことが分かった。この方法を、 H_2CO の分子解離及び異性化反

応に適用した。J=0 とし、6個の自由度は全て考慮に入れた。結果は、図2に示したが、活性障壁エネルギーの前後数 kcal/mol の範囲においては、解離反応の cumulative reaction probability が異性化反応のもの約1.5倍になっていることが分かった。また、これまでこの反応の速度を求める際に用いられてきた遷移状態理論とのずれは、約10%であることが分かった。

3.3 Serine Proteases の酵素反応における Asp102 の役割

図2

Serine Proteases の反応における Asp102 の役割は、アシル化過程で生成されるプロトン化された His57 を安定化させることと、酵素-基質複合体の構造を反応に有利なように整列させる点であることが分かった。また、charge relay 機構は、反応中心だけのエネルギーを考えれば有利であるが、タンパク質場による安定化が小さく、不利であることが示された。

4 発表、出版実績または予定

大宮、加藤、J. Chem. Phys. 119, 1601 (2003)、山下、加藤、J. Chem. Phys. 119, 4251 (2003)、石田、加藤、J. Am. Chem. Soc., 125, 12035 (2003)、山崎、加藤、Chem. Phys. Lett., 384, 414 (2004)、★石田、加藤、J. Am. Chem. Soc., 印刷中、★山下、加藤、J. Chem. Phys. 印刷中、★米原、山本、加藤、Chem. Phys. Lett., 印刷中、井内、森田、加藤、J. Chem. Phys. 投稿中

クラスターの計算化学

Computational Chemistry of Clusters

○橋本 健朗、大極 光太、清水 俊彦、左部 顕芳、近藤 紗登美 (都立大院理)

1 研究目的、内容

(1) 典型的酸塩基対フェノール・(アンモニア) n で S_1 への光励起後、従来言われていたプロトン移動ではなく、OH のラジカル開裂が起こることを実験と共同して実証してきた。これを発展させるべく、他の溶質-溶媒の組み合わせについて検討し、水素移動反応の一般性の研究を進めている。

(2) 地球の熱収支バランスへの寄与が疑われている、大気主成分分子同士の二分子錯体の構造、分光の解析、存在量見積りに必要な計算手続きの開発と応用を行っている。O₂-H₂O 錯体で未解決であった FTMW スペクトルから演繹される構造と理論計算の結果との違いの原因を明らかにし、錯体の解離、振動の非調和性を考慮した平衡定数の温度依存性の精密見積りに初めて成功した。

(3) 金属の溶解と溶媒和電子生成機構の解明のためアルカリ原子やアルカリ土類イオンの溶媒和クラスターの研究を蓄積してきた。Mg+(NH₃) n と Mg+(H₂O) n の水素脱離反応のエネルギー関係の違いを、金属の自発的酸化過程の溶媒依存性から説明した。

2 研究成果

2.1 ナフトール・(アンモニア) n の溶媒和構造

S_1 への電子励起で溶液の酸性度が著しく上がる *trans*-1-naphthol(1-NpOH)-アンモニア系は、これまで励起状態プロトン移動(ESPT)のモデルとされてきたが、その構造すらわかっていなかった。一方、フェノール(PhOH)との構造的類似性から、励起状態水素移動(ESHT)も期待されるものの、実験的には ESHT 生成物は観測されない。そこでまず基底状態での 1-NpOH-(NH₃) n の構造を、DFT および MP2 での理論計算と IR dip 法により研究した。実験と理論の振動スペクトルの比較から 1-NpOH はクラスター中でプロトン供与体として作用し、1-NpOH-(NH₃) n ($n=2, 3$) では単環状構造水素結合ネットワークを形成するのに対し、 $n=4$ では複環状構造へと変化することがわかった (図 1)。PhOH と比較すると、ともに基底状態プロトン移動が起こる n から 1 個少ないサイズで、単環状構造から複環状構造へと変化する。1-NpOH(NH₃) n で ESHT が観測されない理由として、(1) $\pi\sigma^*$ 状態が高い励起状態になっている、(2) $\pi\pi^*/\pi\sigma^*$ 交差が基底状態の OH の解離のバリアより OH 距離の短いところにあり、基底状態へ内部転換後基底状態のバリアのため平衡構造へ緩和してしまう、(3)基底状態の最安定構造が PT 型 (イオン対型) で励起状態の様子が中性型 (ラジカル対型) と大きく異なっているなどが考えられ、現

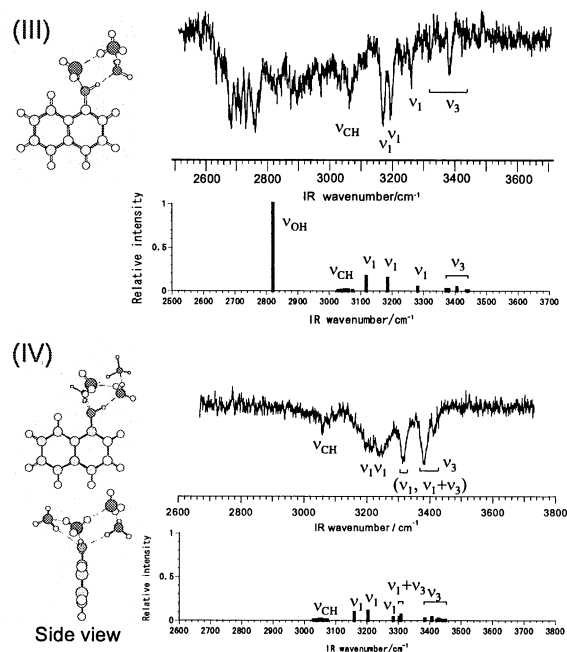


図 1 Optimized structures and comparison of experimental and theoretical IR spectra for 1-NpOH(NH₃) n ($n=3$ and 4).

在研究を進めている。また ESHT 生成物 NH_4 や H_3O は溶媒和電子の発生源となっている可能性もあり、実験的捕捉のため、それらの単体および溶媒和物の振動を非調和性を考慮して予測する研究も行っている。

2.2 大気分子錯体の構造、平衡定数、存在量

錯体の平衡定数の見積もりには分配関数が必要だが、その材料として通常の最適化構造と調和振動数は用いることができない。なぜなら、解離を記述することができず、また局所的な安定構造での振動数では不十分だからである。調和振動解析は一般に振動数を過大評価する欠点もよく知られている。本研究では、(1) 回転定数と対称性の実験的情報があればそれに基づく候補構造の絞込み、(2) 大域的ポテンシャル面の作成、(3) 解離と非調和性を考慮した最大3次元までの有限要素法による振動解析、(4) 分子統計力学に基づく分配関数および平衡定数の見積もりからなる計算手続きを開発した。(1)、(3)、(4)に必要なプログラムは自作し、(2)にはMOLPROなど既存のプログラムを用いた。

$\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ について単体の面内相対回転 (2次元) と分子間伸縮(R)に沿ったポテンシャル面を調べた。図2には、(a)座標の取り方と R について最適化した値を使った内部回転座標に関する PES(b)を示した。近似レベルはMRSDCI/aug-cc-pVTZで、結合エネルギーは 168 cm^{-1} と計算された。等価な A1-4 を最安定とする四極小 PES であり、 O_2 と H_2O の逆旋(A1 \leftrightarrow A2 など)、逆旋 (A1 \leftrightarrow A3 など) 回転のそれぞれに対して、二極小型になっている。前者の TS (B1,B2) は A1-4 より 25 cm^{-1} 上に、後者の山(中央の θ も ϕ もゼロ付近)は、 100 cm^{-1} 以上上にある。図3には内部回転 (振動) のエネルギーの低い波動関数を描いた。括弧内左右の量子数は、同旋、逆旋回転に対応する。同旋準位は縮重し、逆旋準位は 6.9 cm^{-1} 分裂している。このことは、逆旋がアンモニアの傘型振動のように feasible であることを示す。FTMW スペクトルの超微細構造は最低準位での遷移を観測している。

図から振動波動関数は逆旋回転でつながれるポテンシャルミニマム、TS 上に非局在化していて、スペクトルが C_{2v} 対称性を反映すると結論でき、実験と過去の理論計算の相違に決着をつけることができた。そのほかの面外分子間振動、分子内振動の準位も精密計算し、得られた分配関数で計算した平衡定数の温度依存性を図4に示した。C1-4 様の直線型構造による調和近似の文献値(Ref.1)、A1-4 様の C_s 構造による調和近似の文献値(Ref.5)、今回あらたに MP2 で計算した A1-4 様構造で BSSE を補正した結合エネルギーと調和近似を用

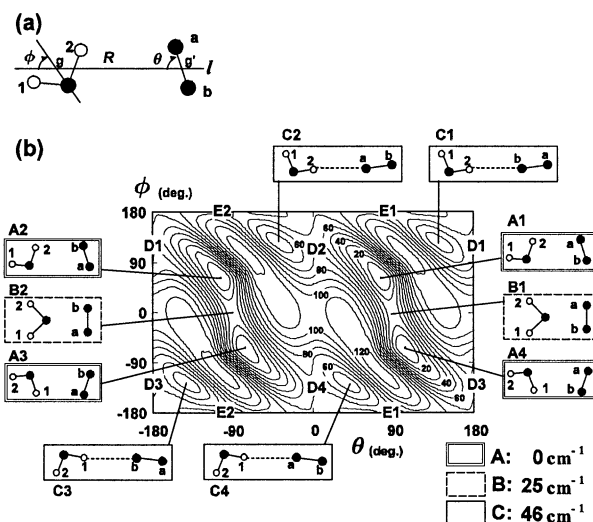


図2 (a) Coordinates for three in-plane intermolecular vibrations. (b) Contour map of the potential energy surface along the in-plane mutual rotation coordinates of O_2 and H_2O at the MRSDCI level.

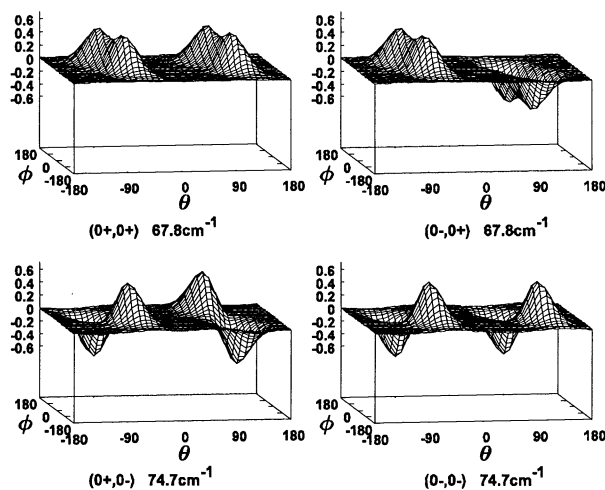


図3 Nuclear wave functions of the four lowest levels for in-plane mutual rotations of O_2 and H_2O . Function values at the potential minimum with respect to R for each combination of θ and ϕ are used.

いた結果も合わせて示した。唯一今回の最高精度計算が温度上昇に伴う平衡定数の減少を記述できている。また我々の見積もりでは、調和近似に比べてこの温度領域でおよそ二桁平衡定数が小さい。図5は平衡定数の理論予測と成分分子の分圧の文献値からもとめた存在量の高度依存性である。平衡定数の違いを反映し、存在量は地表付近で従来値より二桁小さいが、高度依存性は調和近似と定性的に似ている。これは平衡定数よりもH₂Oの分圧の変化が主に錯体の高度依存性を支配していることによる。このほかN₂-H₂Oなどにも応用し、O₂-H₂Oとの比較を行った。これらの結果は、すでに地球規模の錯体分布シミュレーションに使われ始めており、大気科学分野に貢献する基礎データとなっている。

2.3 金属の溶解と溶媒和電子生成機構

アルカリ金属やアルカリ土類イオンの溶解、酸化に伴う水素脱離反応が、溶媒クラスターとの衝突実験で盛んに研究されている。Mg⁺ + (H₂O)_nではn=5-6で生成物がMg⁺(H₂O)_nからMgOH⁺(H₂O)_{n-1}に変わること(product switching)が知られていたが、NH₃ではそれが起こらないことが最近報告された。我々は、Gaussianなどを用いたMP2/6-31++G(d,p)レベルの計算と自作プログラムによる電子状態の解析によりこの溶媒依存性の原因を明らかにした。Mg⁺(NH₃)_nは、より多くのMg-N結合を持つ構造(interior構造)が最安定構になる(図6)。Mg金属酸化状態を不対電子の動径分布関数に基づき定量的な解析したところ、nが大きくなるにつれて、不対電子が空間的に広がり、n=5,6ではMg²⁺を中心とした1中心イオ

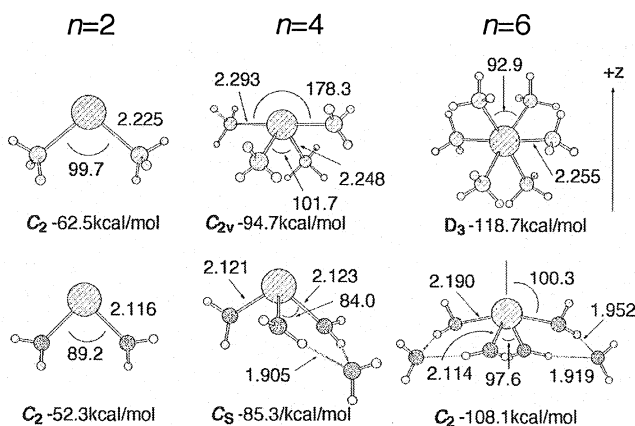


図6 Optimized structures of Mg⁺(NH₃)_n (upper) and Mg⁺(H₂O)_n (lower) (n=2,4,6)

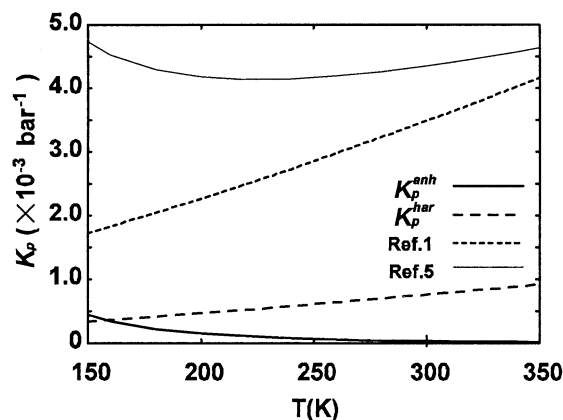


図4 Plots of the equilibrium constants as a function of the temperature.

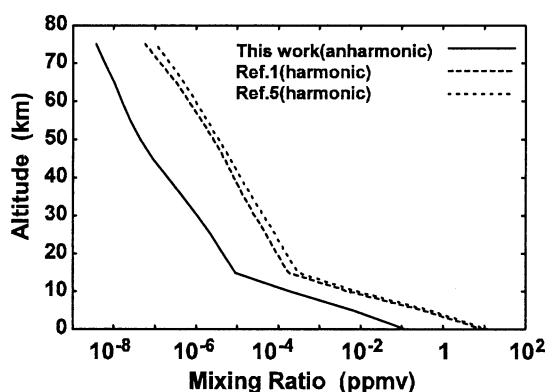


図5 Altitude dependence of the mixing ratio (ppmv) for O₂-H₂O by K_p^{anh} (solid line) together with those by a harmonic treatment from Ref.1 (dashed line) and Ref.5 (dotted line).

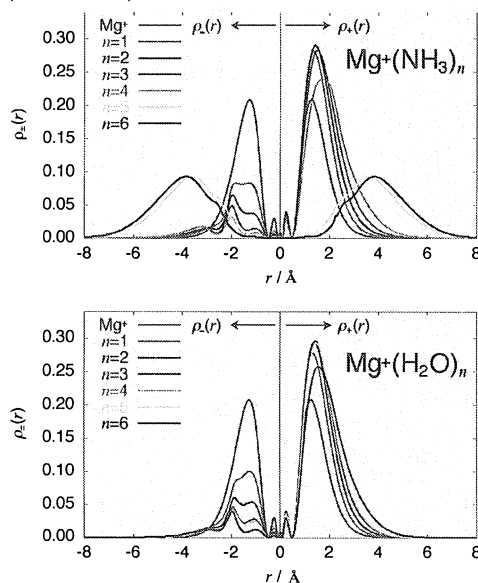


図7 Components of radial distribution function $\rho_{\pm}(r)$ for unpaired electron in Mg⁺(NH₃)_n and Mg⁺(H₂O)_n calculated with Mg at the origin.

ンペア状態、すなわち溶媒による Mg^{2+} への自発的酸化が起こることを明らかにした。(図 7. Z の正の方向は、図 6 の構造の溶媒の存在しない向き。) 一方、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では、 $n \leq 3$ の状況は $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ と本質的に同じであるが、 $n \geq 4$ では H_2O 分子が第 2 溶媒和層を形成するため、不対電子が Mg 金属のそばに局在化した Mg^+ の酸化状態を保つ。これに対し、反応生成物の電子状態は $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ となっている。したがって Mg^{2+} と H_2O 分子との強い静電相互作用のため $\text{Mg}^{2+}\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ の水 1 分子あたりの溶媒和エネルギーが $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の場合よりも大きくなり、 $n \approx 6$ での product switching に至る。一方、 $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_2)^-(\text{NH}_3)_{n-1}$ のアンモニア 1 分子あたりの溶媒和エネルギーは、 $n \leq 4$ では水の場合と同様に Mg^{2+} と NH_3 分子との強い静電相互作用のため $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ よりも大きい、 $n=5,6$ では両者の Mg 金属はどちらも Mg^{2+} になるため同程度となる。このため $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_2)^-(\text{NH}_3)_{n-1}$ の全溶媒和エネルギーを持ってしても、H 脱離反応 $\text{Mg}^+\text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{NH}_2)^- + \text{H}$ の吸熱エネルギー(84.7kcal/mol)を超える事ができない。以上から、 NH_3 の場合には H 脱離生成物が観測されないという溶媒依存性の原因を、電子状態の違いに基づき明らかにした。

3 発表、出版実績または予定

発表

- ★橋本、分子研研究会、2003.6 岡崎
- ★橋本、分子研研究会、2003.7 岡崎
- ★橋本、Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium、2003.7 京都
- ★左部、近藤、橋本、Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium、2003.7 京都
- ★近藤、左部、橋本、Spectroscopy and Atmospheric Chemistry Symposium、2003.7 京都
- ★大極、石内、藤井、橋本、XXIst International Conference on Photochemistry、2003.7 奈良
- ★左部、近藤、橋本、XXIst International Conference on Photochemistry、2003.7 奈良
- ★近藤、左部、橋本、XXIst International Conference on Photochemistry、2003.7 奈良
- ★大極、橋本、分子構造総合討論会、2003.9 京都
- ★左部、近藤、橋本、分子構造総合討論会、2003.9 京都
- ★石内、大極、橋本、藤井、分子構造総合討論会、2003.9 京都
- ★藤原、宮田、大極、村田、橋本、富宅、ナノ学会第二回大会、2004.5 東京
- ★大極、村田、橋本、宮田、富宅、ナノ学会第二回大会、2004.5 東京
- ★左部、近藤、橋本、1st APACTC、2004.5 岡崎
- ★藤原、宮田、大極、村田、橋本、富宅、ISSPIC12、2004.9 Nanjin

論文

- ★大極、石内、堺、藤井、橋本、J. Chem. Phys.,119(2003),5149-5158.
- ★C.P.Schulz, C. Bobbert, 下里、大極、三浦、橋本、J. Chem. Phys.,119(2003),11620-11629.
- ★左部、近藤、三浦、橋本、Chem. Phys. Lett., 319(2004), 101-105.
- ★大極、橋本、J. Chem. Phys., 投稿中
- ★左部、近藤、齋藤、笠井、橋本、J. Phys. Chem. A., 投稿中
- ★橋本、大極、紙本、下里、三浦、J. Amer. Chem. Soc., 投稿予定
- ★清水、奥田、大極、三浦、橋本、J. Phys. Chem. A., 投稿予定
- ★左部、近藤、橋本、準備中
- 石内、大極、橋本、藤井、J. Chem. Phys. 120(2004),3215-3220.

微小半導体における量子干渉効果および 電子相関

Effect of the Quantum Interference and Electron Correlation on Transport
Phenomena in a Small Structure of Semiconductor

○野々山信二（山形大教育）、中村厚信（阿南高専）

1. 研究目的、内容

メゾスコピックスケールの金属細線や、原子スケールの試料（原子架橋）が作られ、様々な実験が行われている。特に磁性細線は、磁壁の研究には極めて興味深い対象である。実験では磁壁の発生により抵抗が減少するという現象が見られ、表面散乱の抑制効果や弱局在の消失効果などにより説明が試みられている。

我々は現在、FeやNiなどの強磁性金属の細線や原始架橋の一部に磁壁を持つ場合、磁壁近傍でのスピン揺らぎが電気伝導に対してどのような影響を与えているかを調べている。

2. 研究方法、計算方法

次のハミルトニアンで表される磁気異方性を含むモデルを考え、強磁性細線の磁壁近傍でのスピン揺らぎと、スピン波モードを乱雑位相近似(RPA)の範囲内で取り入れ、それらのスピン揺らぎによる伝導度変化を、スピン系と伝導電子系の相互作用の2次までで調べる。

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{spin}} + H_{\text{cond}} - 2I \sum_{n=1}^N (C_{n,\sigma}^\dagger \mathbf{s}_{\sigma\sigma'} C_{n,\sigma'}) \cdot \mathbf{S}_n, \\
 H_{\text{spin}} &= H_L - 2JS_0 \cdot \mathbf{S}_1 + H_w - 2JS_N \cdot \mathbf{S}_{N+1} + H_R, \\
 H_w &= -2J \sum_{n=1}^{N-1} \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} - (A/2) \sum_{n=1}^N (S_n^z)^2.
 \end{aligned}$$

ここで、 N はサンプル領域のサイト数、 A は磁気異方性エネルギー、 H_L は左側の導線部分（半無限領域）のハミルトニアンであり、 H_R は右側の導線部分（半無限領域）で H_L と同型である。 H_{cond} は伝導電子のハミルトニアン(tight binding modelで記述)で、スピン系とs-d型の相互作用をしているとする。

計算方法は、先ずスピン系の遅延グリーン関数 $\chi^{(\ell)}(t) = -i\theta(t)\langle [S^+(t), (S^z)^\ell S^-] \rangle$ の運動方程式を、RPAを用いて次の $(N+2) \times (N+2)$ のダイソン型の方程式に書き直す。

$$\langle n | \chi_W^{(\ell)}(\omega) | n' \rangle = g_n^{(\ell)}(\omega) \delta_{nn'} + \sum_{n''=0}^{N+1} g_n^{(\ell)}(\omega) V_{nn''} \langle n'' | \chi_W^{(\ell)}(\omega) | n' \rangle. \quad (1)$$

ここで、 $\chi_W^{(\ell)}(\omega)$ はof $\chi_W^{(\ell)}(t)$ のフーリエ変換である。この方程式を左側の導線部分はスピン上向き、右側導線部分は下向きという境界条件で自己無撞着に解く。次に久保公式により、コンダクタンスを I の2次までで定式化し、得られたグリーン関数を用いて、温度依存性や異方性エネルギー依存性などを計算する。また、

他に、導線部分が2次元になった場合(1次元の磁性細線に2次元の導線が接続した場合)の計算も行った。このときの励起スペクトル等から、磁気抵抗の考察も行った。

3. 研究成果

細線のコンダクタンス G を、 $G = G_0 + \Delta G$ として計算した。ここで、 $G_0 = 2e^2/h$ であり、 ΔG がスピン揺らぎの影響で、磁壁近傍に局在したスピン揺らぎからの項(ΔG_{DW})と、スピン波からの項(ΔG_{SW})に分けることができる。下図は $S = 1$ 、異方性エネルギー $A/J = 0.1$ (J は交換積分)、 $N = 50$ のときの ΔG_{DW} 、 ΔG_{SW} の温度依存性を示したものである。

磁壁の寄与は、スピン波からの寄与よりも大きいことが分かった。磁壁がピン止めサイトからずれた位置にあれば、 ΔG_{SW} への影響が表れるが、これは小さい。従って、電気抵抗 $R = 1/G$ は、ほぼ、ピン止めサイトなしの場合と同程度である。しかし、磁壁が移動し、ピン止めサイトの位置に来れば、 ΔG_{DW} は増大、即ち、抵抗 R は減少する。さらに磁壁が移動し、ピン止めサイトから離れると、再び抵抗は元の値へと増大する。

磁壁とピン止めサイトの相対的な位置変化による抵抗値の変化、即ち磁壁近傍のスピン揺らぎのピン止めサイトによる抑止効果により、実験で報告された抵抗値の飛びの定性的な説明が可能であることが分かった。

また、この他、構造的にくびれ部がある細線の励起スペクトル計算も行い、実験事実と矛盾のない結果が得られた。

4. 発表、出版実績または予定

野々山、中村 日本物理学会 03年9月(岡山)

中村、野々山 日本物理学会 04年3月(福岡)

S. Nonoyama, S. Motoki, J. Inoue, Int. J. Mod. Phys. B17, 2863 (2003).

S. Nonoyama and G. Kirczenow, Physica E18, 120 (2003).

A. Nakamura and S. Nonoyama, Phys. Lett., A324, 51 (2004).

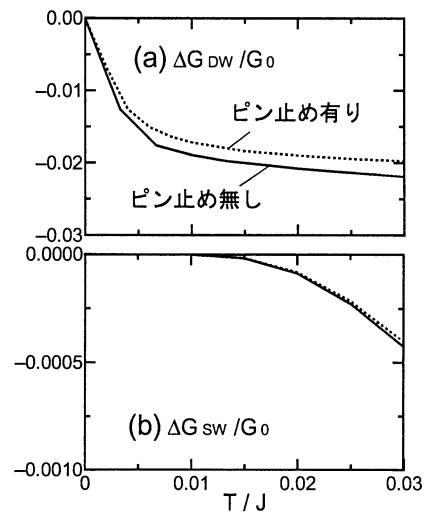


図 1. ΔG_{DW} 、 ΔG_{SW} の温度依存性

分子の構造，力場と内部回転エネルギーの *ab initio* 計算

Ab initio calculations of the structures, force fields and conformational energies of molecules

○ 竹内 浩，井川 駿一，江川 徹，武島 嗣英，
佐藤 大介，日崎 誠（北大院理）

1 研究目的、内容

有機分子の安定なコンホマーのエネルギーと構造を *ab initio* 計算で求める。計算結果を参考にして、気相または液相中の分子構造とコンホメーションを気体電子回折，赤外，NMR分光法により決定する。今回は，ヨードホルムとカラメル様の香りを持つマルトールとイソマルトールについて計算を行った。

2 研究方法、計算方法

プログラムGAUSSIAN98を用い，構造最適化を実行した。また，密度汎関数法による計算も行い，得られた2次の力の定数を修正して実測振動数を再現するようにした。得られた力の定数は，実験データを解析する際に必要となる平均振幅等の物理量の計算に用いた。

3 研究成果

3.1 ヨードホルム (CHI_3)

密度汎関数法 (B3LYP/3-21G**) で得られた2次の力の定数をもとに平均振幅を計算した。その値を初期値にして，分子構造を気体電子回折により決定した。

3.2 マルトール (図1)

水酸基に関する二面角 (ϕ) を変えながら，MP2/6-31G**レベルで構造最適化を実行し，内部回転ポテンシャルを求めた (図2)。この結果から，カルボニル基の酸素原子と水酸基の水素原子が水素結合することにより，図1に示した配座 ($\phi=0^\circ$) が最安定になることがわかった。

結晶中では，隣接する分子との分子間水素結合により二量体を形成し，二量体中の2つの六員環は，ほぼ同一平面上にある。これについても，同レベルで構造を最適化した。最適化構造 (図3) では，結晶中と異なり，水酸基が約40度回転し，また，2つの六員環が同一平面上にないことがわかった。さらに，マルトールと水分子，マルトールとアセトアミドの水素結合について計算した (図4と5)。その結果によると，水素結合による安定化エネルギーは，マルトールの二量体と同程度 (約13 kcal mol⁻¹) であった。

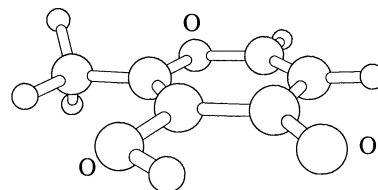


図1 マルトールの最安定配座

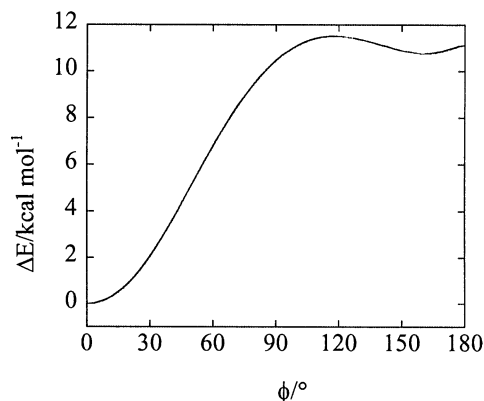


図2 マルトールの内部回転ポテンシャル

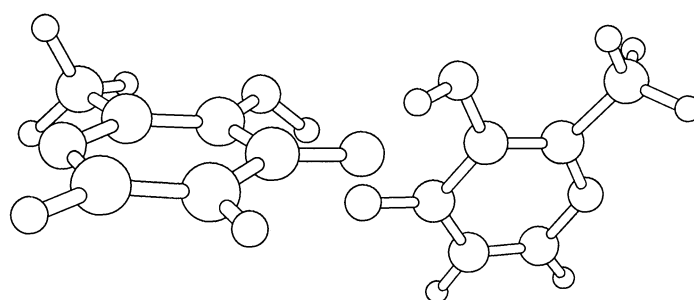


図3 マルトールの二量体

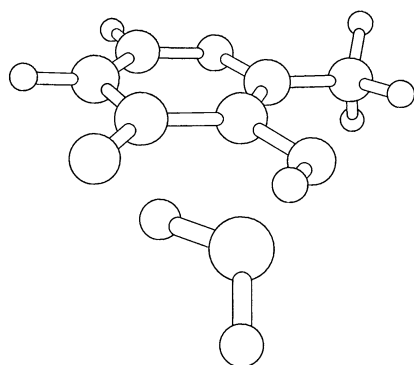


図4 マルトールと水分子の水素結合

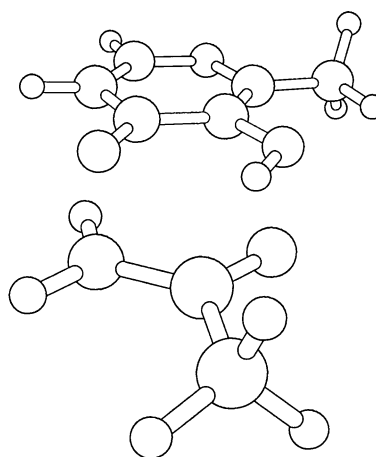


図5 マルトールとアセトアミドの水素結合

3.3 イソマルトール (図6)

分子内水素結合を形成している配座について、MP2/6-31G**レベルで構造最適化を実行した。カルボニル基のOと水酸基のHの距離は、1.96 Åであり、マルトールにおける距離 2.02 Åと 0.06 Åの違いしかない。したがって、カラメル様の香りを持つ分子の条件として、カルボニル基のOと水酸基のHの距離が重要であるという仮説と矛盾しない結果が得られた。

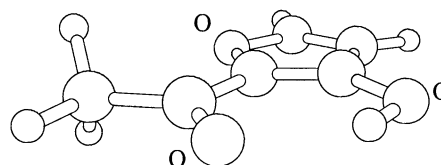


図6 イソマルトール

4 発表、出版実績または予定

- ★江川，加地，武島，竹内，小中 J. Mol. Struct. 658, 241(2003)
- ★竹内，尾崎，武島，江川，小中 J. Mol. Struct. 657, 381(2003)
- ★江川，坂本，竹内，小中 J. Phys. Chem. A 107, 2757(2003)
- ★武島，竹内，江川，小中 J. Mol. Struct. 644, 197(2003)
- ★久世，小林，増田，浜田，酒泉，大橋，辻，江川，小中 J. Mol. Struct. 612, 171(2002)
- ★武島，福本，江川，小中 J. Phys. Chem. A 106, 8734(2002)
- ★久世，高田，酒泉，大橋，武島，江川，小中 分子構造総合討論会，2003年9月京都
- ★佐藤，武島，竹内，江川，小中 分子構造総合討論会，2003年9月京都

層状人工格子における磁気円二色性

Magnetic circular dichroism in layered superlattices

○平井國友（奈良医大）

1 研究目的、内容

本研究は層状の磁性人工格子の電子状態を第一原理から計算し、その X 線磁気円二色性 (XMCD) の議論を通じて、層状人工格子の電子状態の特性を明らかにすることを目的とする。現在、放射光の発展によって、XMCD は電子状態を解明する有力な手段となり、層状人工格子においても盛んに XMCD の測定が行われている。本研究では、層状人工格子の各位置における XMCD スペクトルが、人工格子の構成や層の厚さあるいは界面の様々な違いによって、どのように変化するかを調べ、そこでの電子状態の変化を議論する。第一原理計算の結果と測定結果を比較することにより、界面の様子が予測でき得ることを期待しており、これらの議論を通じて、層状人工格子における界面の役割を明確にしたい。

2 研究方法、計算方法

KKR 法および KKR-CPA 法を用い、局所スピン密度汎関数近似 (LSD) に基づいて、第一原理から層状の強磁性/常磁性人工格子の電子構造の計算を行う。XMCD スペクトルや軌道磁気モーメントは第一原理計算にスピン軌道相互作用を摂動的に取り入れることにより求める。当初は、理想的な人工格子、すなわち、各単原子層内には構造のない人工格子について計算を行う。続いて、界面の単原子層内に構造、例えば、縞状の構造がある、すなわち、界面に段差がある人工格子についても計算を行う。あるいは、界面をはさんでのそれぞれの層からの原子の拡散を想定して、界面層を不規則合金の層として計算を行う。このような界面の構造が XMCD スペクトルあるいは強磁性層の近接効果にどのような影響を与えるのかを調べる。

3 研究成果

今年度は各単原子層内に構造のない理想的な Fe/Cu および Fe/V 人工格子について計算を行い、それらの XMCD スペクトルの比較を行った。これらの強磁性/常磁性人工格子では、強磁性層 (Fe 層) の磁化により、常磁性層 (Cu あるいは V 層) にも局在磁気モーメントが誘起される。このため、これらの人工格子中では、通常は常磁性である Cu あるいは V 原子にも XMCD が観測されるようになる。測定結果では、Fe/Cu 人工格子中の Cu の K 吸収端での XMCD の強度は Fe の強度の数分の一程度であり、両者の XMCD スペクトルの形状が互いによく似ている。

第一原理計算の結果は、図 1 に示すように、測定結果をほぼ定量的に再現している (ただし、図は Fe が 5 層、Cu が 7 層の人工格子についての計算結果である)。すなわち、Cu の XMCD の強度が Fe の強度のおよそ半分程度の大きさであり、そのスペクトルの大まかな形状、特に、吸収端付近の形状が Fe と Cu で良く似ている。計算では、誘起される Cu の局在磁気モーメントは最大で $0.07 \mu_B$ 程度であり、Fe の局在磁気モーメントの $2 \mu_B$ 程度に比べて、かなり小さい。また、Cu の局在磁気モーメントの値は Fe 層との界面から離れると急激に小さくなる。このような傾向はスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントのいずれでもほぼ同様であり、人工格子中の Cu の XMCD 強度を単純に局在磁気モーメントの大きさから説明することは難しい。いいかえると、局在磁気モーメントの大きさが XMCD 強度に単純に反映されるのではない。これは K 吸収

端の XMCD の特徴であり、吸収端付近では、XMCD がその原子自身の電子状態そのものよりは隣の原子の電子状態を反映していることに因っている。K 吸収端では、1s から 4p への遷移を見ているが、4p 状態は隣の原子の 3d 状態と混成しているために、結果として、隣の原子の局在磁気モーメント、特に、その 3d スピン磁気モーメントが XMCD に反映されるためである。この K 吸収端での XMCD の特徴から、人工格子では、大まかにいえば、隣の層の局在磁気モーメントが XMCD に反映されることになるが、これは図 1 の右に示した XMCD スペクトルの各原子層からの寄与によって確かめることができる。例えば、界面の Cu 原子 (Cu-1) は隣の Fe 原子 (Fe-1) の局在磁気モーメントを反映して、大きな XMCD を生み出し、スペクトルの形状はバルクの Fe に似ることになる。一方、界面の Fe 原子 (Fe-1) は隣の Fe 原子 (Fe-2) と Cu 原子 (Cu-1) の局在磁気モーメントが大きく異なることを反映して、スペクトルの形状はバルクの Fe から大きく異なってしまう。しかし、Fe 層内部の Fe 原子 (Fe-2, Fe-3) では、スペクトルの形状はやはりバルクの Fe に似ている。結果として、Fe 全体の XMCD スペクトルはバルクの Fe に似ており、Cu 全体の XMCD スペクトルはほぼ界面の Cu 原子 (Cu-1) からの寄与であり、これがバルクの Fe に似ているため、これらのスペクトルの形状が互いに似ることになる。

一方、Fe/V 人工格子では、Cu と V とで 3d バンドの位置が違うために界面での電子状態の混成が異なり、V には Cu よりも大きな磁気モーメントが誘起される。ところが、XMCD の強度は逆に小さくなる。やはり、局在磁気モーメントの大きさが XMCD 強度に単純に反映されるのではないことが確かめられる。

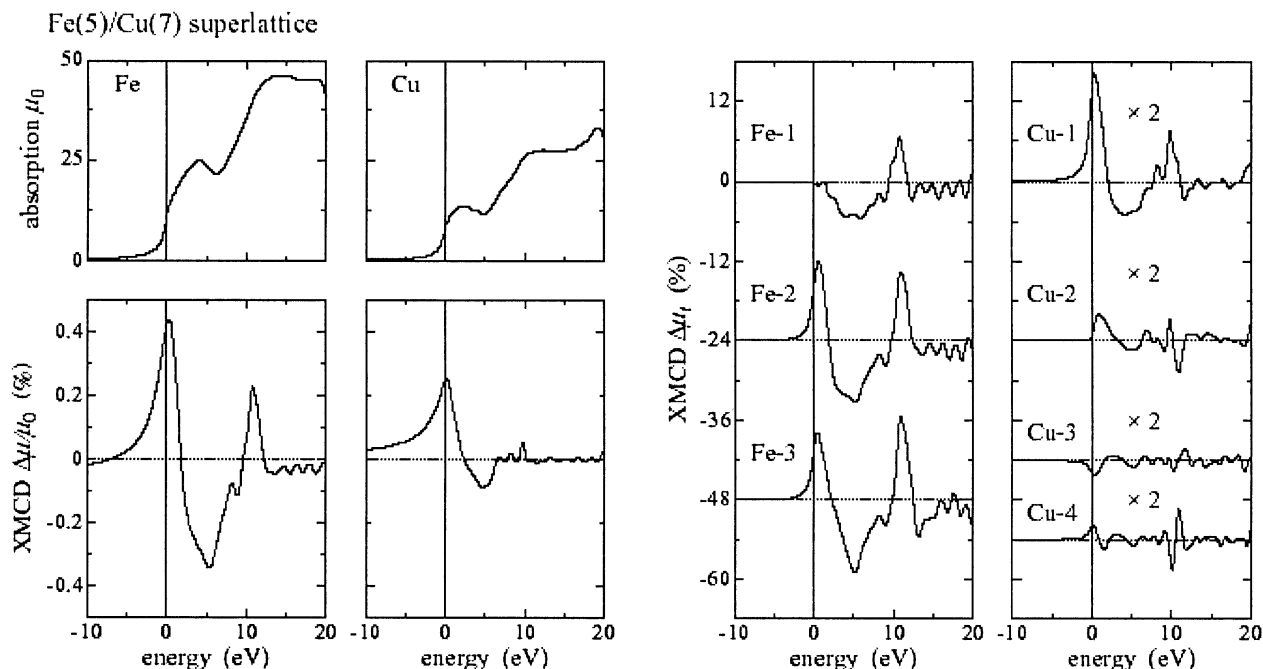


図 1. Fe/Cu 人工格子の K 吸収端での X 線吸収および XMCD スペクトル。

4 発表、出版実績または予定

- 1) 平井 Physica B 345 (2004) 209.
- 2) 平井 Polarized Neutrons and Synchrotron X-ray for Magnetism (PNSXM 2003) , 2003 年 8 月 Venice.
- 3) 平井 日本物理学会 2003 年秋季大会, 2003 年 9 月岡山.
- 4) 平井 日本物理学会第 59 回年次大会, 2004 年 3 月福岡.

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○ 中村 栄一, 中村 正治, 磯部 寛之, 松尾 豊, Salai Cheettu Ammal, 吉戒 直彦,
中西 和嘉 (東大院理)

1 研究目的、内容

典型金属・遷移金属を問わず、クラスター性有機金属化合物の反応機構は実験的手法によって解明できない点が多い。例えば、有機リチウム・マグネシウム・亜鉛などの求核的有機金属化合物は、一般に複数の会合種の平衡状態にあり、その反応機構は複雑を極める。一方、遷移金属複核錯体は比較的強固な骨格を持つものの、微妙な構造変化が反応性に大きく影響することが示唆されている。以上の背景を踏まえ、本研究では量子化学計算による有機金属会合体の反応経路・反応機構の解明と、それに基づく反応設計を基盤とした精密合成反応の開発を行っている。本年度の研究の中から、二核ロジウム触媒による分子内 C-H 挿入反応の経路および立体選択性の発現機構の解明、亜鉛エナミド活性種の不飽和炭化水素への立体選択的付加反応の精密設計について以下に報告する。

2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 98 プログラムを用いて行った。まず単純なモデル系の高精度計算を行い、その結果に基づいて現実の(あるいはそれに近い)反応系へと計算モデルの拡張を行った。モデル系の計算手法には B3LYP 法を用い、基底関数にはロジウムについて有効内核ポテンシャルを含む LANL2DZ 基底、亜鉛について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底、他の元素について 6-31G(d)または 6-31+G(d)基底を用いた。これらの計算方法は、我々の以前の研究において用いられてきたものであり、構造・エネルギー的に信頼性の高い結果を与えることを確認している。リアル系の計算方法としては、ロジウムの反応について構造パラメータの一部を固定して PM3 法を適用し、亜鉛の反応には三層 (B3LYP:HF:MNDO) の ONIOM 法を適用した。

3 研究成果

3.1 二核ロジウム触媒による分子内 C-H 挿入反応の反応経路および立体選択性

二核ロジウムカルボキシレート錯体によって触媒されるジアゾ化合物とアルカンの反応は、不活性な C-H 結合を直接的かつ位置および立体選択的に化学変換できる有用な合成手法である。我々は最近、密度汎関数計算により本反応の経路を検討し、鍵となる C-H 結合切断および C-C 結合生成の機構とともにロジウムの複核効果を明らかにしている。今回、我々は分子内 C-H 挿入による環化反応について検討を行い、反応経路および立体 (ジアステレオ・エナンチオ) 選択性の発現要因を明らかにした。以下、5員環形成反応の経路およびジアステレオ選択性について述べる。

まず、無置換のモデル化合物 **1a** の環化反応について B3LYP 法により反応経路の検討を行った (図 1)。その結果、カルベン錯体 **CP1a** からの C-H 挿入の遷移状態は水素原子を含む 6員環構造をとっており、いす型 (**TS1a-1**) および舟型 (**TS1a-2**) の 2種類があることが分かった。いす型の遷移状態は舟型のものより 1.2 kcal/mol 安定である。

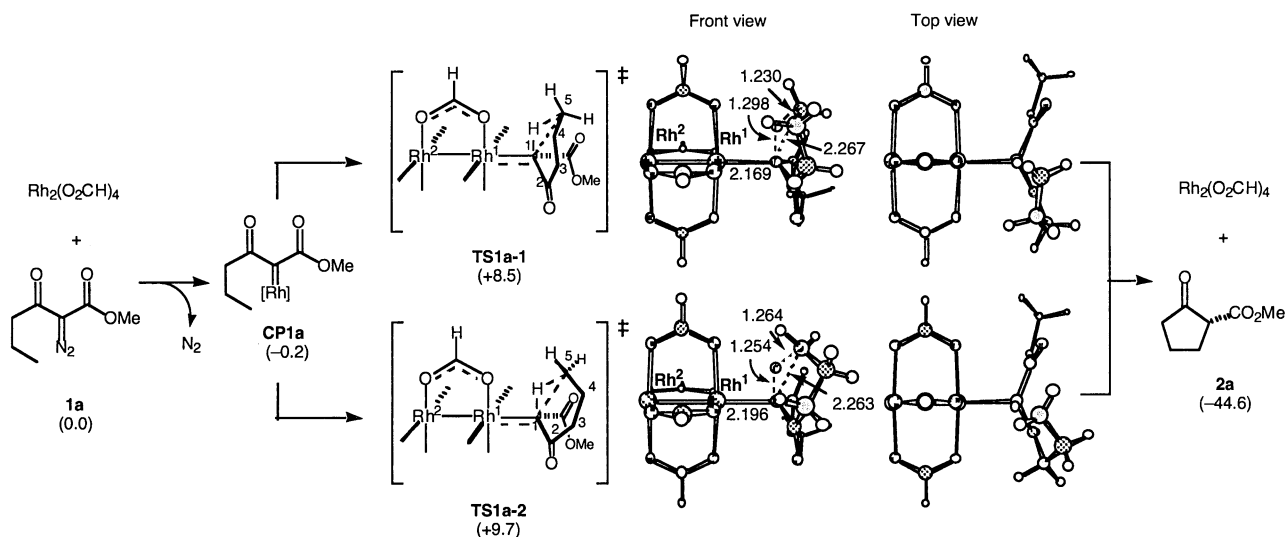


図1. $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ による **1a** の分子内 C-H 挿入・環化反応の反応経路および遷移状態

この結果を受けて、実際の反応におけるジアステレオ選択性の検討を行った。ロジウム錯体の骨格および C-H 挿入の反応中心を固定して、PM3 法により構造最適化を行った。反応実施例のある化合物をモデルにとり、立体配置 (*trans/cis*) および立体配座 (*half-chair/boat*) の異なる 4 種類の遷移構造を求め、エネルギーの比較を行った (図 2 及び次頁表)。これらの反応はすべて実験的には *trans* 体のみを選択的に与えるが、置換基 R がアルキル基のモデルについては計算結果もトランス体が 99%あるいはそれ以上の選択性で得られることを示しており (entry 1-3)、よく一致する。置換基 R とエステル基 E の 1,3-ジアキシャル反発によって *cis* 体を与える遷移状態が不利となることから、選択性の発現要因であることが分かった。

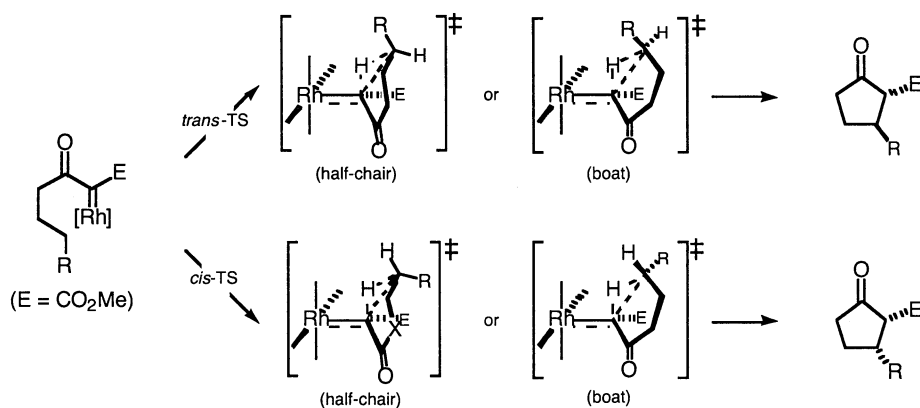


図2. ロジウムカルベン錯体の 5 員環形成反応における 4 つのジアステレオメリックな遷移状態

R がビニル基の場合の計算結果 (entry 4) は選択性の低下を示唆しているが、これは実験と必ずしも一致しない。我々の以前の研究で、C-H 挿入を受ける炭素原子は遷移状態においてカチオン性を帯びることが分かっており、カチオンを大きく安定化するビニル基やフェニル基のような置換基がついた場合は反応中心の構造そのものが相当程度変化するためであろうと考えられる。

上記の他、4 員環形成反応におけるジアステレオ選択性、5 員環形成反応における 3 連続中心のジアステレオ選択性、および不斉配位を用いたエナンチオ選択的環化反応について詳細に検討した。n 員環形成反

応は[n+1]員環の遷移状態を通して進行し、立体選択性は[n+1]員環の立体配座・化合物の置換様式・ロジウムの配位子がつくる立体的環境、3つの要素が密接にかかわりあって決まることがわかった。これらの検討結果は、実際の反応設計を合理的に進めるための有効なプラットフォームとなることが期待される。

3.2 亜鉛エナミドの単純アルケンへの高立体選択的付加反応の精密設計

我々は近年金属エノラト活性種の炭素炭素不飽和結合への付加（カルボメタル化）反応の開発を精力的に行ってきた。今回我々は、不斉補助基を有する亜鉛エナミドがエチレンなどの不飽和炭化水素に極めて高立体選択的かつ高効率で付加することを見出した（図3）。本反応を達成するうえで鍵となったのが、理論計算に基づく反応遷移状態の精密設計であり、その詳細を以下に述べる。

entry	starting material	major product	E_{rel} (kcal/mol) and calculated product ratio	
			<i>trans</i> -TS ^[a]	<i>cis</i> -TS ^[a]
1			0.0 (+4.5)	+4.9 (+4.9)
			> 99.9	: 0.1
2			0.0 (+2.9)	+6.7 (+2.9)
			99.2	: 0.8
3			0.0 (+3.5)	+2.5 (+7.4)
			98.5	: 1.5
4			0.0 (+1.3)	+1.3 (+3.8)
			90.9	: 9.1

^[a] Relative energies of half-chair and boat TSs (kcal/mol) are shown in plain and in parentheses, respectively.

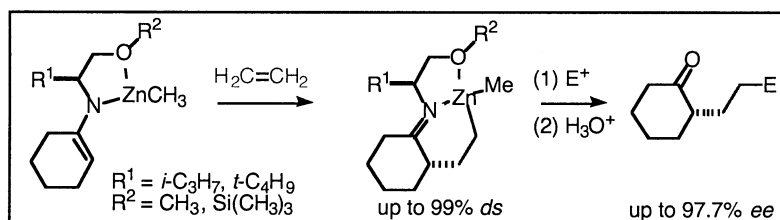


図3. キラル亜鉛エナミドのエチレンへの立体選択的付加反応

まず、モデル系としてアセトアルデヒド由来の亜鉛エナミドのエチレンへの付加の反応経路を検討した（図4）。反応経路の概要は以下の通りである。出発物質の亜鉛エナミドには *syn* 体と *anti* 体の2種類の異性体が存在し、それぞれエチレンとπ錯体（ CP_{syn} , CP_{anti} ）を形成する。エチレンとの反応において、これらの異性体はそれぞれ半いす型（ TS_{chair} ）、舟型（ TS_{boat} ）の遷移状態に対応する。舟型の反応経路はいす型に比べて速度論的にも熱力学的にも非常に有利であることが明らかとなった。

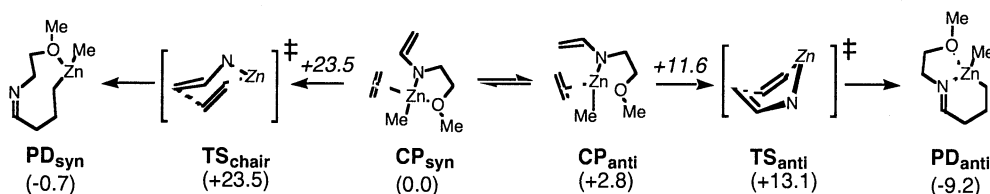


図4. 亜鉛エナミドのエチレンへの付加反応の経路（B3LYP/Ahlrichs SVP for Zn, 6-31+G(d) for the rest）.

続いて、不斉補助基を有する亜鉛エナミドの付加反応について ONIOM 法 (B3LYP:HF:MNDO) を用いて検討した (図 5)。その結果、立体配座 (いす型・舟型) およびエナミドの面選択の異なる 4 つの 6 中心遷移状態が求まった。舟型の TS A が最も安定であり、生成物の立体選択性は実験結果と一致する。舟型の TS B と椅子型の TS D は逆の選択性を与えるが、A と比べ 5 kcal/mol 以上不安定である。TS A-B 間では不斉補助基上の置換基がかさ高い程、エネルギー差が大きくなり、TS A-C 間では亜鉛上のアルキル基の電子供与能、及びエーテル酸素の配位能が大きい程エネルギー差が小さくなると示唆された。この結果を受け、不斉補助基上の置換基を *t*-ブチル基、亜鉛上のアルキル配位子をメチル基、さらにエーテル部位をトリメチルシリルエーテルとした場合、最も高い選択性が発現した。

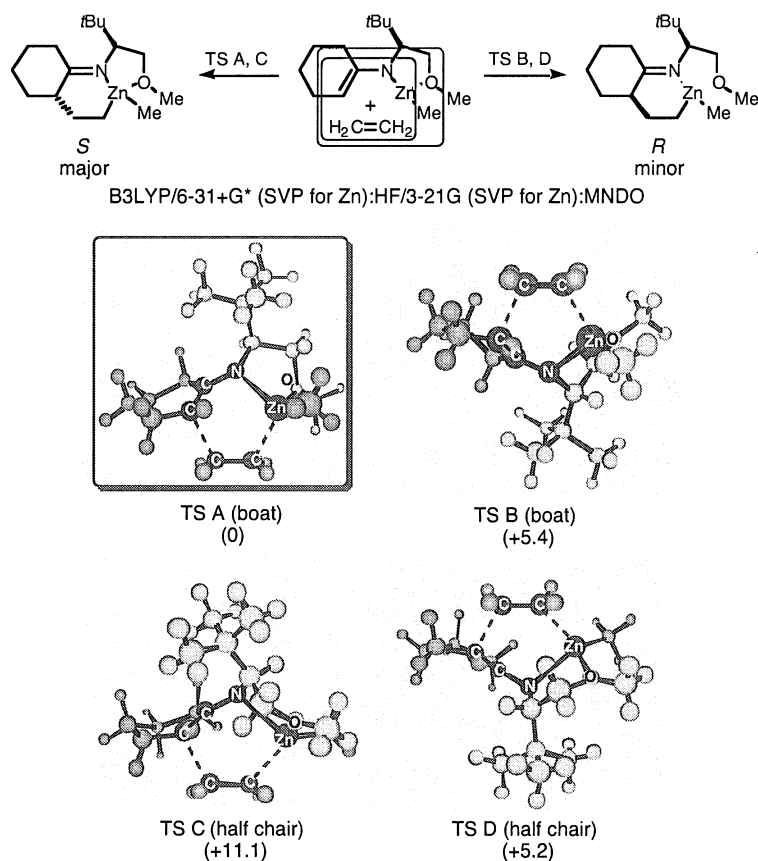


図 5. ONIOM 法により最適化したキラル亜鉛エナミドのエチレンへの付加反応における 4 種類の遷移構造

4 発表、出版実績または予定

- ★吉戒, 中村, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1159-1171 (2003).
- ★中村, 畠山, 原, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6362-6363 (2003).
- ★山中, 稲垣, 中村, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1401-1409 (2003).
- ★戸叶, 鈴木, 宇田川, 平井, 澤村, 中村, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 2604-2611 (2003).
- ★松尾, 田原, 中村, *Org. Lett.*, **5**, 3181-3184 (2003).
- ★森, 中村, 諸熊, *Organometallics*, **23**, 1081-1088 (2004).
- ★中村, 吉戒, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1-12 (2004).
- ★山中, 加藤, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6287-6293 (2004).
- ★吉戒, 中村, 第 7 回理論化学討論会, 2003 年 5 月, 岡崎
- ★中村, 畠山, 福留, 中村, 第 50 回有機金属化学討論会, 2003 年 9 月, 大阪
- ★吉戒, 中村, 日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月, 西宮
- ★Ammal, 吉戒, 稲田, 西林, 中村, 日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月, 西宮

熱化学反応および光化学反応に関する理論的研究

Theoretical studies on thermal chemical reactions and photochemical reactions

○ 齊藤昊、田林清彦、高橋修、河野雄次、権藤好信、青山淳一、須田修平、浅野広巳、多田修吾 (広島大院理)

1 研究目的、内容

本課題で行った研究の中から以下のテーマについてその結果を簡単に述べる。

- 1) エネルギー物質 NTO 同位体の IR 及び Raman スペクトルに関する研究
- 2) δD 理論に基づく高エネルギー物質の初期反応過程に関する研究
- 3) ベンゾニトリルの紫外多光子解離過程の研究

2,3 研究方法、計算方法と研究成果

2.1 高エネルギー物質 NTO 同位体の IR 及び Raman スペクトルに関する研究

NTO(5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one)は、RDX 及び、HMX 等の様な通常使用されているニトロラミン系爆薬と同等な性能を有し、さらに著しく感度が低い特性を持つ高性能爆薬である。この様に、感度の低い爆薬として知られている NTO が、起爆の際に外界からの刺激に対しどのように構造変化しているのか、ダイヤモンドアンビルセルを用いて 5~10GPa までの静圧下での特異的なラマン及び IR バンドシフトから検討している。その際各振動モードの帰属が重要な問題となるが過去に発表されている文献においては、実験と計算の両方とも十分に検討されていない。特に高エネルギー物質の反応パスに関わると考えられるニトロ基の帰属に関して、過去に DFT による計算値と実験値が著しく異なる事が報告され、この原因についての詳細は不明であると述べられている。

本研究では、 ^{15}N , ^{13}C , D, でラベルした NTO を合成し、それらの IR 及び Raman スペクトルを測定した。更に、最新の量子化学計算による基準振動数及び各振動モードの解析により、実験値を詳細に検討した。その結果、ニトロ基の非対称伸縮振動の従来の帰属は間違っており、我々の実験と理論値(DFT)は良く適合している事が判明した。更に、カルボニル基の伸縮振動の解析から水素結合の影響が結晶の NTO の振動スペクトルに現れていることが明らかになった。従って、今回の結果は、ダイヤモンドアンビルセルを用いての 5~10GPa までの静圧下での特異的なラマン及び IR バンドシフトから圧力に対する構造変化について論じる際の有力なデータになると考えられる。

2.2 δD 理論に基づく高エネルギー物質の初期反応過程に関する研究

高エネルギー物質による爆轟反応はその初期過程の挙動においてまだ不明確な点が多く、高精度の理論計算を必要とする。最新の量子化学計算により、高エネルギー物質の反応初期における衝撃感度と結晶構造の関係である δD 理論を著者らは既に発表した。最近、 δD 理論を利用することにより、感度の高いエネルギー物質を安全性の高いエネルギー物質に変換する試みが始まっている。本研究では、最新の量子化学計算により、著者らが提案した δD 理論に基づき、安全性の高いエネルギー物質の分子設計の具体的な指針になる様な計算データを高精度の理論計算で更に詳しく検討した。

本研究では、安全性の高いエネルギー物質の分子設計の具体的な指針になる様な計算データに関して、クラスターモデルを使用する事により高精度の理論計算で求める事により、結晶中における初期反応過程に関与すると考えられる N-N 結合の距離が、結晶軸方向において異なる事が確認された。この計算結果は、実験

事実と良く一致しており、溶媒等を用いて N-N 結合の歪みを緩和すれば、安全性の高いエネルギー物質が得られる可能性が示唆された。

2.3 ベンゾニトリルの紫外多光子解離過程の研究

芳香族分子は紫外領域に励起状態を持つことが知られている。その状態を共鳴状態とした多光子励起を行うことにより、真空紫外領域に励起された分子の解離メカニズムを検討することが可能となる。

今回、我々はベンゾニトリルの(π, π^*)状態を共鳴状態として 266 nm 共鳴多光子励起を行い、解離生成物 CN(A,B)の蛍光を観測した。CN(A-X)、CN(B-X)の蛍光分散スペクトルをシミュレーション解析することにより生成物の内部エネルギー分布を決定した結果、各フラグメントの振動、回転分布がともに緩和的であることが解った。さらに、余剰エネルギーの再分配過程に注目して解離過程を検討するため、統計的モデル(prior model)に基づき生成物の内部エネルギー分布を計算した。モデル計算に用いた $C_6H_5(X)$ の分子定数は、Gaussian 98 プログラムを用い UB3LYP/6-31G(d)レベルで求めた。また振動解析を行い、分子骨格に関する振動モードを割り出した。

この結果、ベンゾニトリルの多光子励起後、高い Rydberg 状態から生成すると考えられる CN(B)は、prior model より著しくホットな内部エネルギー分布を示した。また、低い励起中間状態から生成する CN(A)は、prior 分布よりホットであるが、 $C_6H_5(X)$ の骨格自由度にのみ余剰エネルギーを分配するモデルを考えたとき、観測された CN(A)の分布をより説明できることがわかった。従って我々は、生成物 CN(A,B)の解離過程を以下のように結論づけた。

- ・ CN(A)生成過程；CN(A)は、Franck-Condon 励起によって骨格モードに局在化した振動励起と、解離と比べて遅い IVR のため、分子骨格の振動自由度を中心に余剰エネルギーを分配して解離する。
- ・ CN(B)生成過程；CN(B)は、反発的なポテンシャル面によって Rydberg 状態から振動前期解離し、出口チャンネル効果によって顕著な振動励起がもたらされる。

4 発表、出版実績または予定

浅野、浅野、安永、河野、高橋、齊藤、第 41 回燃焼シンポジウム 2003 年筑波

田林、多田、青山、齊藤、仙波、吉田、和田、平谷、田中、分子構造総合討論会 2003 年京都。

青山、田林、齊藤、第 19 回化学反応討論会 2003 年仙台。

多田、青山、田林、齊藤、横山、第 19 回化学反応討論会 2003 年仙台。

J. Aoyama, T. Sugihara, K. Tabayashi, and K. Saito, *J. Chem. Phys.*, **118** 6348 (2003).

O. Takahashi, M. Joyabu, M. Mitani, K. Saito, and S. Iwata, *J. Comp. Chem.*, **24** 1329 (2003).

Y. Kohno, O. Takahashi, R. I. Hiyoshi, J. Nakamura, and K. Saito, *J. Phys. Chem. A.*, **107** 6444 (2003).

O. Takahashi, Y. Kohno, and K. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **378** 509 (2003).

O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno, H. Suezawa, S. Ishihara, and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **76** 2167 (2003).

O. Takahashi, Y. Kohno, Y. Gondoh, K. Saito, H. Suezawa, T. Yoshida, S. Ishihara, and M. Nishio, *New J. Chem.*, **27** 1639 (2003).

H. Suezawa, S. Ishihara, O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno and M. Nishio, *New J. Chem.*, **27** 1609 (2003).

O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno, H. Suezawa, S. Ishihara, and M. Nishio, *New J. Chem.*, **28** 355 (2004).

R. I. Hiyoshi, Y. Kohno, and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. A.* (2004, in press)

J. Aoyama, K. Tabayashi, and K. Saito, *J. Photochem. Photobiol. A*, to be submitted.

Y. Kohno, T. Yashima, O. Takahashi, K. Saito, T. Saito, and K. Takayama, *Shock Waves*, to be submitted.

化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical Study on the Quantum Dynamics Processes of Chemical Reactions

○山下晃一、中村恒夫、神坂英幸、阿部孝俊、島崎智実、足立貴久、永田勇樹、丸山仁志、鈴木進吾（東大院工）

1 研究目的、内容

- 1.1 Pt-NO の光誘起脱離(DIET) 反応固体表面上では、触媒反応に代表される多くの興味深い反応を起こす。特に光励起などによる非熱的反応では、気相孤立分子の反応に対し、表面電子やフォノンが反応にかかわるため、素過程も非常に複雑である。そこで我々は表面系における非熱的反応の素過程である光誘起脱離反応をとりあげ、量子ダイナミクス計算手法を開発した。またこれを Pt 表面 NO 分子に適用しその特性を調べた。
- 1.2 DNA 分子中の電荷移動 最近、生体分子を分子回路やバイオセンサーに利用するという可能性が注目をあつめている。その基本プロセスは生体分子内での電荷移動にある。一方、酵素反応などの生体反応の量子化学計算は既に多くの成果があがっている。そこで我々は量子化学計算に基づいた生体分子の電荷移動反応の理論的取り扱いを試みた。具体的系としては DNA 分子の正孔移動を取り上げ、その数値シミュレーションを行った。
- 1.3 酸化チタンの光学応答 酸化チタンに代表される半導体は吸着分子と合わせて、光触媒、太陽電池等の応用面から非常に期待されている系である。特に効率的な光エネルギーの利用を実現するため、表面の光学応答を可視光領域にシフトすることは従来からの課題である。我々は量子化学計算の材料設計への試みとして、炭素ドーピングした酸化チタンの光学応答の第一原理計算をおこない、可視光応答性とその要因を解析した。

2 研究方法、計算方法

- 2.1 Pt-NO の光誘起脱離(DIET)反応 動力学はリウヴィル方程式による密度演算子の時間発展により記述した。緩和項として電子緩和と電子-正孔対生成による振動緩和、そして表面フォノンへの振動緩和を取り込んだ。電子-正孔対については、Pt を熱浴とし NO 分子の空位軌道への部分的電子の出し入れとして相互作用項を導出した。また表面フォノンについては NO の伸縮振動と表面フォノンについて 3 フォノン過程まで求めた。Pt-NO 系をクラスター近似し、GAUSSIAN で分子軌道を求めこれから電子-正孔対生成との相互作用を決定した。また表面フォノンと NO の伸縮振動についても GAUSSIAN を用いて基準振動解析を行い、振動緩和パラメーターを決定した。
- 2.2 DNA 分子中の電荷移動 溶液内 DNA 分子の配置の寄与を電荷移動反応に取り込むため、古典 MD を行い、得られたトラジェクトリーから正孔移動が可能な DNA の構造をフランクコンドン近似により

抽出し、集団座標を定義した。定義された座標の下、一般化 Mulliken-Hush 法で電子カップリングを GAUSSIAN により計算した。これらの因子から Marcus 理論によってホールの移動速度を計算した。

- 2.3 酸化チタンの光学応答 炭素ドープした酸化チタンに対してバンド計算を行い、その光学応答を調べ単位セルとしては、8 倍のルチル型およびアナターゼ型酸化チタンを採用した。計算手法は、DFT を LDA の範囲で適用した。基底関数には平面波基底を用い、ウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いた。また双極子近似のもとバンド間遷移確率を求めた。

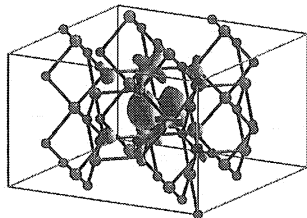


図1 酸化チタン8倍セル

3 研究成果

- 3.1 Pt-NO の光誘起脱離(DIET)反応 振動緩和を全く入れない場合、解離後の振動分布は $P_{v=1}/P_{v=0}=0.55$ と実験値より 1 桁以上大きい。一方電子-正孔対生成による振動緩和項を入れると解離後の NO 分子の振動エネルギーは約 10%程度減少することがわかった。また、得られた緩和時間が 800 fs 程度であることとあわせると、電子-正孔対生成は解離反応に対する重要な摩擦要因であることがわかる。一方、表面フォノンとの相互作用は 2 フォノン過程が支配的であることがわかった。しかし電子-正孔対生成に比べ、その影響はほとんど無視できる。

- 3.2 DNA 分子中の電荷移動 計算結果から電子カップリングは DNA の構造に強く依存する。また塩基対間距離が大きくなるほど電子カップリングは小さくなることがわかった。正孔移動速度は Thermal Induced Hopping 機構の場合 A-T 塩基対に対し変化しないが、Super Exchange 機構ではドナーとアクセプター間のブリッジ数依存性が強く、A-T 塩基対の増加とともに急激に減少した。(図 2) この結果は Giese らの実験をよく再現する。

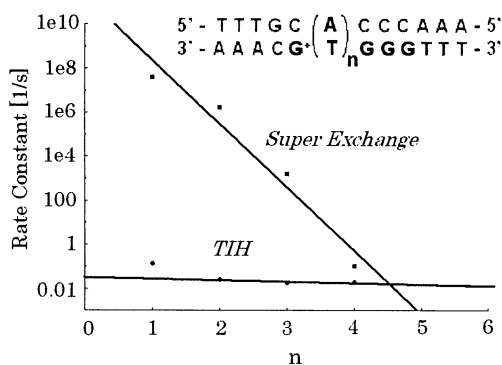


図2 A-T 塩基対 VS. 速度定数

3-3 酸化チタンの光学応答 バンド計算の結果、炭素ドーパの場合酸化チタンのバンドギャップに炭素の 2p 軌道に対応する 3 つの不純物準位が現れることがわかった。そのうちの 1 つは非占有準位である。従ってこの不純物準位への遷移が光学応答の可視光領域へのシフトをもたらさうと推測される。遷移確率の計算により遷移確率が十分大きいことが確認された。つまり炭素ドーパによる可視光応答性とその要因がしめされたことになる。また比較のため酸素欠陥の計算も行った。この場合占有された欠陥準位は炭素ドーパの不純物準位より高いことがわかった。従って酸素欠陥と炭素ドーパを対で行うと光学応答性や光触媒効率を抑制することも予想される。

4 発表、出版実績または予定

4.1 出版

“Quantum Chemical Calculations on Al CVD using DMEAA: Surface Reaction Mechanism of AlH₃ on Al(111)” , T. Nakajima, M. Nakatomi, and K. Yamashita, *Mol. Physics*, 101, 267-276 (2003).

★ “Quantum Chemical Study on Dielectric Constants of Siloxane and its Derivatives” , T. Adachi and K. Yamashita, *Advanced Metallization Conference*, Tokyo, 2002, 677-682 (2003).

“A DFT Study on the Reaction of O⁻ with CH₃F” , M. Yamamoto, K. Yamashita, and M. Sadakata, *THEOCHEM*, 634, 31-39 (2003).

★ “STM- and Laser-Driven Atom Switch: An Open-System Density Matrix Study for H/Si(100)” , A. Abe, K. Yamashita, and P. Saalfrank, *Phys. Rev. B*, 67, 235411-1-235411-9 (2003).

★ “A Wavepacket Study on Translational energy Distributions of the Photo-stimulated Desorbed Xe from an Oxidized Si(001)” , A. Abe and K. Yamashita, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, 691-694 (2003)

★ “Effects of Vibrational Relaxation on the Photodesorption of NO from Pt(111): A Density Matrix Study” , A. Abe and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* 119, 9710-9718 (2003).

“Local Electronic Excitation Mechanism for Nanofabrication of Polydiacetylene Molecular Wire” , Y. Asai, S. Hirata and K. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72, 3286-3290 (2003).

“Ab initio Study on the Spin-Forbidden Reaction HNO(1A') + H₂ -> NH(3) + H₂O” , M. Yamamoto, Y. Maruyama, K. Yamashita, and M. Sadakata, *THEOCHEM*, 674, 55-59 (2004).

★ “A Hybrid Quantum/Classical Correlation Function Approach to Surface Diffusions” , T. Taniike and K. Yamashita, *Chem. Phys.* in press (2004).

★ “A Theoretical Study of Vibrational Relaxation of NO Absorbed on a Pt(111) Surface: Multi-dimensional and Multi-phonon Study” , A. Abe and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. in press (2004).

“Effects of Spin States on the Ionization of Two-electron Molecules in an Intense Laser” , N. Suzuki, I. Kawata, and K. Yamashita, THEOCHEM, submitted (2004).

★ “Ab initio Calculations on Electronic Couplings of Hole Transfer between DNA Nucleobases” , T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. submitted (2004).

★ “Flux-Flux Cross-Correlation Function Approach to Quantum Rate Constants” , T. Taniike and K. Yamashita, THEOCHEM, submitted (2004).

★ “A Theoretical Study on the Rate Constant of the Hole Transfer in DNA” , T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, J. Phys. Chem. submitted (2004).

★ “Estimation of Rate Constants of Hole Transfer in DNA Analogues with Chemical Modifications” , T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, J. Phys. Chem. Submitted (2004).

4.2 学会発表

★ M. Nakatomi, K. Yamashita, “Theoretical Study of Point Defects in ZrO₂/Silicon Interfaces” , MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 2003.

★ T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, “A theoretical study on the hole transfer in DNA”, International conference on molecular simulation and computer science workshop, Tsukuba, Jan. 2004.

★ A. Abe and K. Yamashita, “Effects of Vibrational Relaxation on the Photodesorption of NO from Pt(111): A Density Matrix Study” , Royal Australian Chemical Institute National Meeting, Tasmania, Feb. 2004.

★ 丸山仁志、浅井美博、山下晃一、「単一有機分子の電気伝導に関する理論的研究」、分子構造総合討論会、平成15年9月京都

★ 中村恒夫、山下晃一、「半無限性を考慮した金属表面電子の光励起と光脱離の理論的研究」、分子構造総合討論会、平成15年9月京都

★ 足立貴久、薄田学、山下晃一、「ドーピングした酸化チタンの電子構造」、光化学討論会、平成15年11月松江

第一原理電子構造理論の拡張と物質設計

Extension of *ab initio* Electronic Structure Theory and Material Design

○藤原 毅夫、山元 進、星 健夫、高山立、下司雅章、井口 雄介、三浦 沖（東大工）

1 研究目的、内容

第一原理電子構造理論の進展と計算機の能力の著しい発達、種々の新物質の創成とその応用への期待等により、電子間相互作用の強い物質系が、応用および基礎の両面から注目されている。しかし電子間相互作用の強い系を第一原理の立場から、すなわち現実の物質に則して、理論的に取り扱う基礎的理論と計算手法の発展は十分ではない。一方、普通の半導体や金属に対してもナノシステムとしての興味や期待が大きい割に、理論的に十分信頼性を保証される方法で量子力学的に、数千? 数100万原子を取り扱うことは、未だに行われていない。

本研究は、上の2つの問題を取り扱うことにより、(1) 強相関電子系を第一原理の立場から取り扱う手法の開発と応用、(2) 数千? 数100万原子系に対する量子力学的な分子動力学シミュレーション手法を開発し、ナノ物質系の電子過程を含む変形・破壊のプロセスに応用することにより、新しいナノ物質系のプロセス設計に資することを目的としている。

2 研究方法、計算方法

2.1 強相関電子系に関する方法論の開発と応用

我々は従来から、GW 法の開発を行ってきた。この方法は密度汎関数理論とは異なり、摂動論に基づく理論で、動的な遮蔽効果、電子—正孔相互作用、励起状態の取り扱いが可能となる。一方、この方法は LDA 等と比べ、著しく計算負荷が大きくなる。本研究では、新たに Off-setmethod を導入し、これに対処するとともに、並列計算を行った。[1-1、1-3] さらに GW 法に加え、LDA と DMFT（動的平均場理論）の接合により、多電子理論と第一原理電子構造理論を接合する事に着手した。[1-2]

2.2 オーダーN 法

量子力学に基づく大規模電子構造計算は、ナノスケール・マテリアルデザインに必須である。大規模系では、量子力学に従う電子系固有状態を計算せずに物理量を計算することが基本である。本研究では基礎理論として、一般化ワニア状態理論、クリロフ部分空間法、ヒルベルト空間分割によるハイブリッド手法などを新たに構築し、さらにその上での計算理論を構築した。[2-1,2-2,2-3]

3 研究成果

[1-1]では GW 法で強磁性遷移金属である Ni、Fe と常磁性 Cu をあつかい、特に Ni の有効クーロン相互作用の大きさを議論した。[1-2]では GW 法を用いて、ZrO の誘電関数を計算した。[1-3]は LDA と DMFT を格子上で接合したものである。DMFT はバルクな強相関系を1サイト不純物問題にマップする。1サイト問題として、多電子配置を正しく取り扱い、ionization、affinity レベルを共に反映したスペクトルを得る事ができた。さらに、LDA と配位子場理論を DMFT により接合する事ができた。

従来開発してきたワニエ表示を用いたオーダーN法 (T.Hoshi and T. Fujiwara, J.Phys.Soc.Jpn., **69**, 3773 (2000))

をもちい、強束縛ハミルトニアンのもとで100万原子以上のテスト計算[2-2]と、約12万原子系までの動的脆性破壊シミュレーション[2-1]を行った。また並列計算アルゴリズムもテスト中である。シリコンの亀裂破壊のシミュレーションでは、初期過程としての電子過程と後期過程としての脆性破壊を区別して見いだした。さらに大きな系では、表面の歪みエネルギーが蓄積し、これを解消するために、原子面のステップが現れることを見いだした。原子面ステップ形成は、ナノあるいはマクロ系の特徴であり、従来行われてきたミクロな系では見いだされないものである。以上の意味でも、我々のオーダーN法はナノスケールの動的プロセスを研究する手法としては大変有効なものであることは示された。

ワニエ表示を用いた方法は半導体には有効であるが、金属では適切ではない。[2-3]では金属系、半導体系を問わず有効な方法である。クリロフ部分空間法を開発し、Si(001)表面に非対称ダイマ形成過程を議論した。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1-1] Electronic Structure of transition metal Fe, Ni and Cu in the GW approximation ,
A.Yamasaki and T.Fujiwara, J.Phys.Soc.Jpn. **72**, 607-610 (2003).
- ★[1-2] Generalization of the iterative perturbation theory and metal-insulator transition in multi-orbital Hubbard bands,
T.Fujiwara, S.Yamamoto and Y.Ishii, J.Phys.Soc.Jpn. **72**, 777-780 (2003).
- ★[1-3] Electronic structure and dielectric properties of cubic zirconia,
S. Kobayashi, A. Yamasaki and T. Fujiwara, Jpn. J. Appl.Phys. **42**, 6946-50 (2003).
- ★[2-1] Dynamical brittle fractures of nanocrystalline silicon using large-scale electronic structure calculations,
T.Hoshi and T.Fujiwara, J.Phys.Soc.Jpn. **72**, 2429-2432 (2003).
- ★[2-2] Million-atom molecular dynamics simulation by order-N electronic structure theory and parallel computation,
M.Geshi, T.Hoshi and T.Fujiwara, J.Phys.Soc.Jpn. **72**, 2880-2885 (2003).
- ★[2-3] Krylov Subspace Method for Molecular Dynamics Simulation based on Large-Scale Electronic Structure Theory, R.Takayama, T. Hoshi and T.Fujiwara, J. Phys.Soc.Jpn. **73**, no.6, 1519-1524 (2004) .
- [3-1] Electronic structure in aperiodic systems, in Structure and Properties of Aperiodic Materials,
H.Tanaka and T.Fujiwara, (Advances in Materials Research vol.5, Eds. Y.Kawazoe and Y.Waseda, Springer Verlag, June 2003).

分子軌道計算による有機反応設計および 分子構造設計のための電子構造予測

Theoretical Evaluation of Structures and Energetics of Molecules Relevant to Reactions and Molecular Architecture

○大和田 智彦、内山 真伸、尾谷 優子、松本 洋太郎、中村 聡、
中村 信二（東大院薬）

1 研究目的、内容

本プロジェクトは構造有機化学研究から反応開拓までの広い範囲の実験的な観測を計算化学と比較し理論的体系化を試みることを目的としている。

アート錯体は、配位子の数や種類、対カチオンの種類など錯体環境を制御し得る要因を数多く有するといった構造的特徴により、反応性に多くの可能性を秘めた錯体である（図1）。実際、同一中心金属を持つ錯体が、配位子や対カチオンの種類によって、全く異なる性質、化学選択性および反応性を示すことが知られている。本研究は、配位環境が亜鉛アート錯体の構造、電子状態、反応性に及ぼす影響を高精度量子化学計算を用いて理論的に明らかにすることを目的とする。

図 1.



2 研究方法、計算方法

計算は本計算機センターで公開されている Gaussian 98 プログラムを用いて行った。計算手法については B3LYP 法を用い、基底関数には亜鉛について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底、他の元素については、6-31+G* 基底を用いた。これらの方法は、以前有機亜鉛アート錯体の構造解析において用いた計算手法であり、信頼性の高い計算結果が得られることを確認している。

3 研究成果

実験化学者は、目的の反応を実現させるために、試薬（金属錯体）、基質をデザインし、反応条件（反応温度・時間・溶媒）の選択を行う。時には、反応活性種の結晶解析を行ってみたり、スペクトルによる反応の経時変化の追跡や速度論的な実験を行うこともある。これらは、反応経路に関する情報、すなわち反応系における試薬や中間体の構造、あわよくば遷移状態に関する情報を得ることを目的としている。遷移状態（あるいは遷移構造）は、選択的な化学変換反応の実現に決定的な役割を果たすからである。しかしながら、これら実験的手法では、反応遷移構造を直接『見る』ことはできない。だがたった一つ、その姿を『覗く』ことができる方法がある。『計算化学（科学）』である。近年の計算機の飛躍的な進歩によって、複数の金属種を含む錯体にも高精度量子化学計算が適用できるようになってきた。今回は、バイメタル化合物である亜鉛アート錯体の遷移状態における機能解析について計算化学を用いた昨年度の成果について報告する。

空軌道（Lewis 酸性）を有するジアルキル亜鉛（**1**; M = Zn）は、アルキルリチウム（RLi）などのカルボアニオンと結合して、亜鉛アート錯体（**2**; M₁ = Zn, M₂ = Li）と呼ばれる金属アニオンを生成する。形成されたアート錯体は Zn、Li のいずれにもない特有の反応性・選択性を示すことが知られる。例えば、R₂Zn は単独で

はアルデヒドやケトンとほとんど反応しないのに対し、亜鉛アト錯体 R_3ZnLi では極めて円滑に反応するようになる。 α, β -不飽和ケトンとの反応で見られる高い1,4-付加選択性や様々な官能基共存下での芳香族水素引き抜き (Directed *ortho* Metalation (DoM)) 反応は、アルキルリチウムの化学では説明できない。また、亜鉛アト錯体は、周期表の隣に位置する銅アト錯体と比較して議論されることが多いが、後者の反応性・選択性が酸化還元機構で説明されるのに対し、亜鉛の場合、酸化状態は一つしか持たず異なる反応機構が存在するものと考えられる。

【1,2-付加反応：バイメタルの協同効果/ vs R_2Zn 】¹

ホルムアルデヒドへの1,2-付加反応経路の詳細な解析を行ったところ、Li-activation (Path I)、Zn-activation (Path II)、Double activation (Path III) の三つの経路が存在することが判明した (図2)。中でも、Zn、Li が $\cdots N$ で遷移構造を安定化する Path I では極めて低い活性化エネルギーで反応が進行することが明らかとなった。カウンター金属である Li は、(i) アト錯体の安定化に寄与していること; (ii) カルボニル酸素を静電的に反応中心に近づけていること; (iii) Lewis 酸としてカルボニルの活性化に関与していること、など多くの重要な役割を果たしていることが明らかとなった。Me₂Zn を用いた検討では、同条件下、活性化エネルギーは 33.7 kcal/mol と算出され、この非常に高い反応障壁が実験事実を反映していることから、アト錯体におけるバイメタル金属の協同作用の重要性を明らかにすることができた。

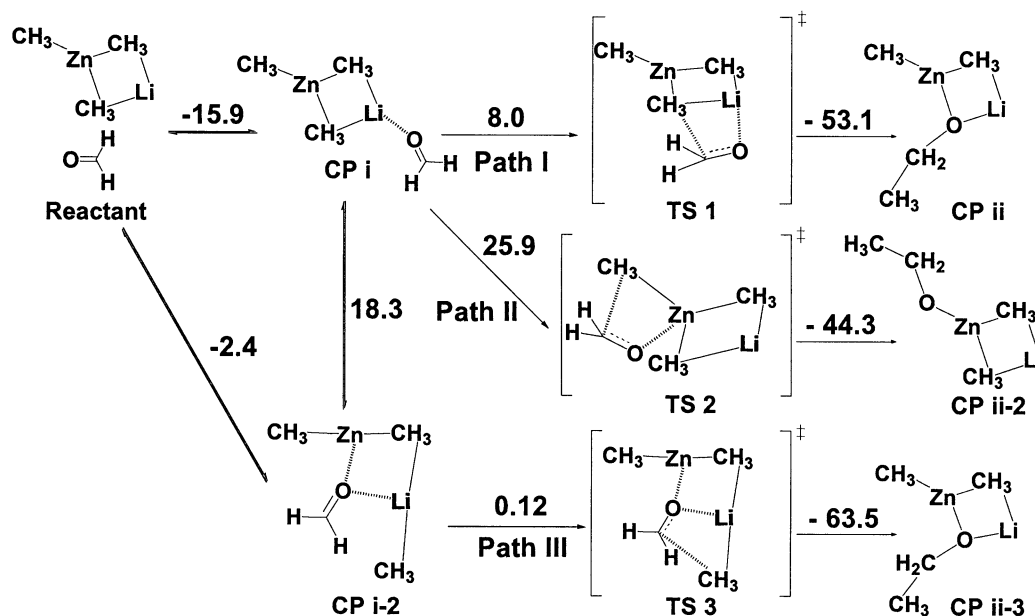


図2. Me₃ZnLi とホルムアルデヒドの反応 (B3LYP/631SVP (kcal/mol))

【1,4-付加反応：ヘテロバイメタル効果/ vs RLi Dimer】

次に、メチルビニルケトン (MVK) との反応について検討した (図3)。アト錯体は、ヘテロバイメタル化合物であるため、本質的に錯体中に電子的・軌道論的な偏りが生じている。たとえば、亜鉛アト錯体では、空軌道は Li 金属に局在化している。したがって、溶媒分子と基質の両方が片側のリチウムに “偏った” 配位をすることになる。その結果、反応遷移状態において Me-Zn-Me-Li の四員環構造が開いた open 型構造をとり、無理なく 1,4-付加できることがわかった。一方、ホモバイメタルであるアルキルリチウムダイマーでは、2つのリチウムの一方に基質、もう一方に溶媒が配位した “対称的な” 配位を優先するため、open 型構造をとりにくく 1,2-付加反応が優先することが判明した。

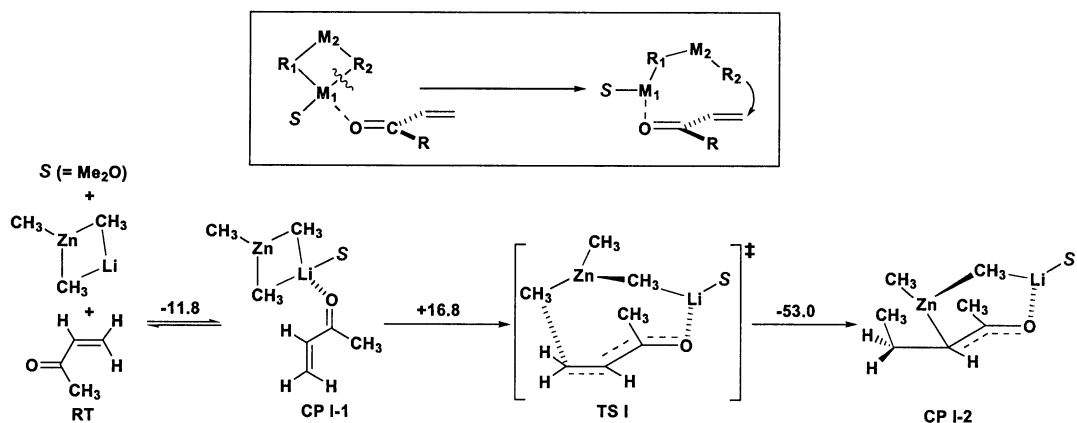


図3. Me_3ZnLi と MVK の反応 (B3LYP/631SVP (kcal/mol))

【DoM 反応：化学選択性の起源/ vs RLi Dimer】

ベンズニトリル (BZN) に対してアルキルリチウムでは 1,2-付加が進行するのに対し、アミドジネケート ($\text{R}_2\text{Zn}(\text{TMP})\text{Li}$) では芳香環上の脱プロトン化が優先することが知られる。アルキルリチウムダイマーでは、2つの Li 金属でシアノ基を活性化する Double Activation (DA) 型遷移構造をとることによって 1,2-付加を優先する一方で、亜鉛アート錯体の場合は、電子的偏りから亜鉛上に Lewis 酸性がほとんど残っていないため DA 型遷移構造をとることができず、DoM が進行することが明らかとなった (図4)。

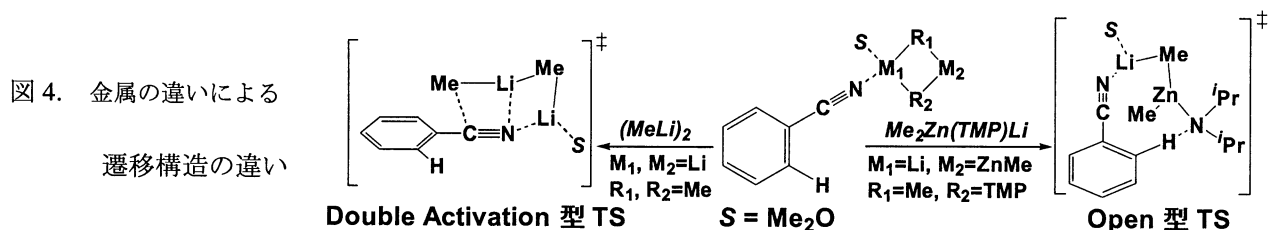


図4. 金属の違いによる
遷移構造の違い

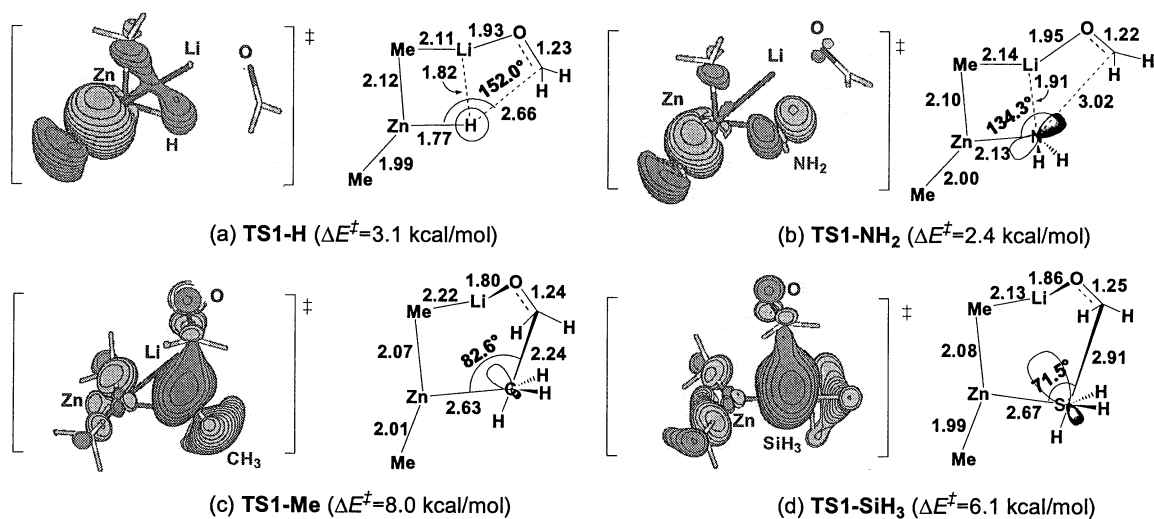


図5. 配位子の違いによる活性化エネルギーの違いと軌道相互作用様式

【配位子転移能：遷移状態における軌道相互作用/ vs 銅アート錯体】

異なる配位子を同一分子内に持つハイブリッド型アート錯体の場合、個々の配位子の転移能の違いが錯

体の反応にとって極めて重要となる。実際、亜鉛上に炭素アニオンと非炭素アニオン (H、N、Si) を配位させた錯体では、選択的に非炭素アニオンが転移することが知られている。また、亜鉛アート錯体の配位子転移能の序列は、銅アート錯体のそれと比べて大きく異なっていることが知られる。銅アート錯体の場合、反応に酸化還元をとまらうため三価の銅をより安定化できる配位子の転移能が高いことが明らかとなっている¹。亜鉛上の選択性の起源を明らかにするため、モデル系での計算を行い、配位子間の反応性の違いについて検討した (図5)。その結果、DFT 計算による活性化エネルギーの相対順序は実験事実をよく反映しており、反応遷移状態における Kohn-Sham 軌道解析から、配位子とカルボニル基との軌道相互作用の様式 (軌道の方向性・種類・大きさ) が配位子間の反応性の差を決定する大きな要因になっていることが判明した。

4 発表、出版実績または予定

- ★1. 内山, 中村, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中.
- 2. 内山, 松本, 中村, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中.
- ★3. 中村, 大和田, *J. Org. Chem.*, **69**, 4309-4316 (2004).
- 4. 松本, 内山, 大和田, *Macromolecules.*, **37**, 4339-4341 (2004).
- ★5. 尾谷, 内山, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15191-15199 (2003).
- 6. 中村, 内山, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5282-5283 (2003).
- ★7. 中村, 内山, 大和田, *Org. Lett.*, **5**, 2087-2090 (2003).
- ★8. 大和田, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2875-2881 (2003).
- ★9. 内山, 松本, 大和田, 第29回反応と合成の進歩シンポジウム, 2003年11月, 岐阜.
- 10. 中, 内山, 大和田, *The 9th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-9)*, 2003年11月, 京都.
- 11. 中村, 内山, 大和田, 第33回複素環化学討論会, 2003年10月, 札幌.
- 12. 松本, 内山, 大和田, 第33回複素環化学討論会, 2003年10月, 札幌.
- ★13. 尾谷, 大和田, 第33回構造有機化学討論会, 2002年10月, 富山.
- 14. 大和田, 内山, AIMECS (アジア国際メキシナル化学シンポジウム), 2003年10月, 京都.
- 15. 大和田, AIMECS (アジア国際メキシナル化学シンポジウム), 2003年10月, 京都.
- ★16. 中村, 内山, 大和田, 日本化学会第84春季年会, 3B4-33, 2004年3月, 西宮.
- ★17. 松本, 内山, 大和田, 日本化学会第84春季年会, 3B4-32, 2004年3月, 西宮.
- ★18. 小林, 内山, 大和田, 日本化学会第84春季年会, 3B4-31, 2004年3月, 西宮.
- 19. 中, 松本, 内山, 大和田, 日本化学会第84春季年会, 1B4-30, 2004年3月, 西宮.
- ★20. 大和田, 日本化学会第84春季年会, 3A1-15, 2004年3月, 西宮.
- ★21. 尾谷優子、大和田智彦, 日本化学会第84春季年会, 1J4-33, 2004年3月, 西宮.
- 22. 大和田, 日本薬学会第124年会, 30[C]1555, 2004年3月, 大阪.
- 23. 中村, 内山, 大和田, 日本薬学会第124年会, 31[P1]I-048, 2004年3月, 大阪.
- ★24. 松本, 内山, 大和田, 日本薬学会第124年会, 31[P1]I-050, 2004年3月, 大阪.
- 25. 小林, 内山, 大和田, 日本薬学会第124年会, 31[P1]I-047, 2004年3月, 大阪.
- ★26. 中, 松本, 内山, 大和田, 日本薬学会第124年会, 31[P1]I-049, 2004年3月, 大阪.
- ★27. 尾谷優子、大和田智彦, 日本薬学会第124年会, 30[P1]I-219, 2004年3月, 大阪.

不安定分子の電子構造と反応性

Electronic structures and chemical reactivity of unstable molecules

○長村 吉洋 (立教大・理)

1 研究目的、内容

本研究では、分子軌道法に基づく種々の化学反応機構を調べるとともに、量子化学計算に必要なツールの開発なども行ってきた。本年度行った研究は、以下の通りである。

(1) 大気中におけるメタンの酸化反応機構において、空気中の水分子がどのような影響を与えるかについて、 $\text{CH}_4 + \text{OH}$, $\text{CH}_3 + \text{O}_2$, $\text{HCO} + \text{O}_2$ 等の反応におけるポテンシャルエネルギー面の変化を検討した。

(2) 地球対流圏におけるアセトン分子が、太陽紫外光により分解する反応過程の中で、水素原子を放出する確率を調べた。水素原子は大気中では HO_x サイクルに寄与する重要な化学種であるからである。

(3) 星間分子として観測されている有機化合物の中には、水素が重水素で置換されたものも多く見つかり、それらの存在量は、宇宙における重水素/水素の比よりもかなり多く、同位体濃縮が起こっていることが知られている。本研究では、メタノールならびにホルムアルデヒドにおける重水素置換反応および水素-重水素交換反応について調べ、星間空間中における気相反応においてそれらが可能かどうかを調べた。

(4) 土星の惑星であるタイタンは、厚い雲に覆われていて、その大気組成や化学反応については、未だわずかしら知られていない。現在までに、 NCCN や NCCCCN といった分子が多く存在することが分かっており、その生成機構には十分な裏づけがない。そこで、これらシアン化合物の生成反応について量子化学計算を用いて調べ、どのような分子がもとになっているのかを明らかにした。

本報告では、大気化学反応に関連したアセトンの光分解ならびに惑星大気におけるシアン化物の生成反応に関する考察に関して得た興味ある結果を述べる。

2 研究方法、計算方法

量子化学計算は、*ab initio* 分子軌道プログラム GAUSSIAN98 を主に用いて行った。振動解析の結果は、長村が分子科学研究所計算科学研究センターに登録した vibfig を用いて解析した。構造最適化において用いた計算方法は主に、B3LYP 密度汎関数法であり、基底関数には 6-311G(d,p)等を用いた。エネルギー値の精度を上げるために CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 法により相対的エネルギーを再評価した。

3 研究成果

(1) アセトンの光分解における水素原子生成過程および単分子分解過程

植物などが生成するイソプレン等の様な不飽和結合を有する揮発性の有機化合物が大気中に放出されると、 OH ラジカルや酸素、オゾンなどによってケトンやアルデヒドに酸化される。アセトンはそういった化合物の代表的なもので、上部対流圏に至る広い範囲にわたって存在していることがわかっている。上空では太陽からの紫外線によって分解されることになるが、その分解生成物によっては、大気中における種々のラジカル連鎖反応と深く関わる可能性がある。通常、紫外光によるアセトンの分解は Norrish type I 反応として知られており、大部分がアセチルラジカルとメチルラジカルに解離する。本研究では、それ以外の反応経路がないかを調べ、特に水素原子が脱離する過程について検討した。もし、水素原子が多く解離するとすれば、

直ちに大気中の酸素分子と結合して HO_2 となり、 HO_x サイクルとして知られているラジカル連鎖機構に影響を与えると考えられる。

図1には、アセトンの基底状態 S_0 ならびに最低励起三重項状態 T_1 における C-C および C-H 解離過程を含むポテンシャルエネルギー面を求めた結果を示す。励起一重項状態 S_1 における C-C 結合解裂についてはすでに Zewail らによって詳しく調べられているが、 S_1 状態における C-H 解離過程については非常に大きな CASSCF などの多配置波動関数を計算することが必要となるが、分子科学研究所計算科学研究センターのスーパーコンピュータでもメモリー、CPU time および disk space いずれにおいても限界を超えるため不可能であった。図1より、アセトンがアセトニルラジカル CH_3COCH_2 と水素原子に解離するには、 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ よりも 13

kcal/mol さらにエネルギーが必要であるが、紫外光ではエネルギー的に充分可能である。また、 CH_3CO からの2次的な水素原子の解離はエネルギー的にかなり不利であることが分かる。また、 S_1 状態から直接水素原子が解離するとすれば、アセトニルラジカルの励起状態が生成しなければならないが、そのエネルギーは T_1 状態における水素原子の解離の遷移状態と同程度のエネルギーとなり、充分な内部エネルギーを有していない限り難しいと推測される。

以上、量子化学計算で得られた結果と、アセトンからの水素原子の量子収率が非常に少ないという実験事実を比較すると、大部分のアセトンは励起状態から直接 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ に解離する過程と、基底状態に内部転換した後、もっともエネルギー的に有利な C-C 解裂を引き起こす経路が大部分であり、C-H 結合の解裂はかなり不利になっているということが結論できる。したがって、アセトンの光分解生成物として水素原子の寄与は無視できるくらい小さいと考えてよく、大気中のラジカル連鎖反応に寄与するものではないと結論できる。

アセトンの分解経路として、Norrish type I および H 脱離の他に、単分子的な分解経路についても検討した。 H_2CO では、 $\text{H} + \text{HCO}$ の他に $\text{H}_2 + \text{CO}$ を生成する経路が存在するが、アセトンでは $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ あるいは $\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$ いずれもかなりエネルギー障壁が高いことが分かる。その他、水素転位によりエノールに異性化した後の単分子分解経路も検討した結果、ほとんどが 90 kcal/mol ものエネルギー障壁を持つことから、アセトンにおけるもっとも有利な分解過程はやはり $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ しかないことが示される。

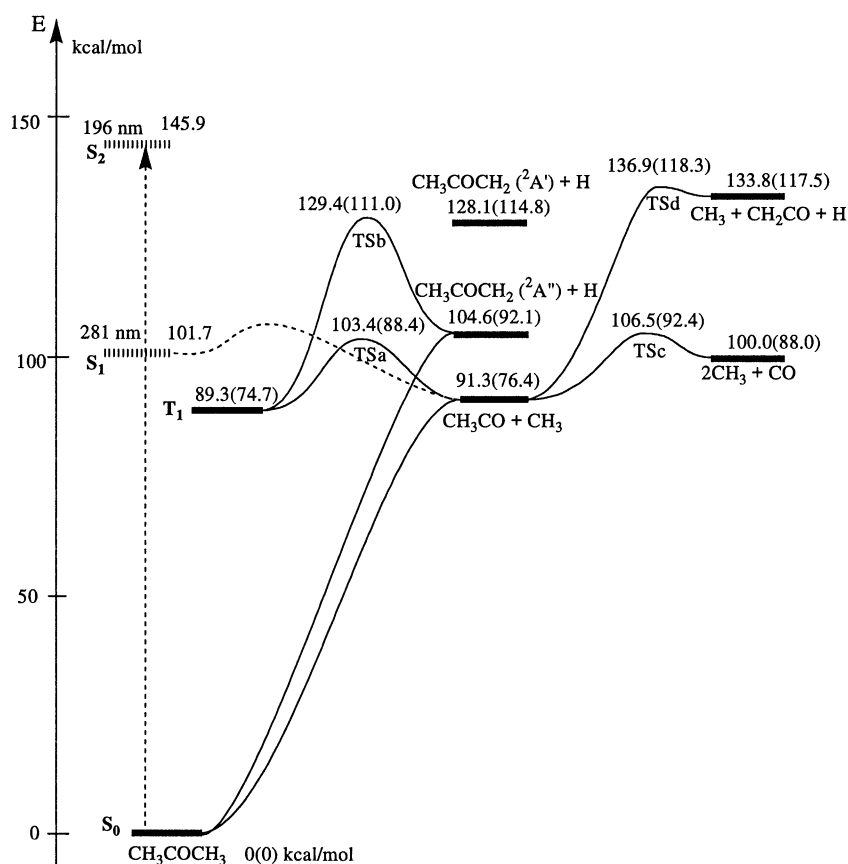


図1. アセトンの基底状態(S_0)および最低3重項状態(T_1)における C-C および C-H 解離を含むポテンシャルエネルギー面。相対的エネルギーは B3LYP/6-311G(d,p)法により得られた構造において CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 法により得られたもので、B3LYP 法によるゼロ点エネルギー補正を行ってある。カッコ内は B3LYP/6-311G(d,p)法により得られたエネルギーを示す。

(2) タイタン大気中におけるシアン化物形成過程についての考察

土星の惑星の中で最も大きいタイタンは、厚い雲に覆われていて、その大気組成や化学反応については、未だ充分わかっていないことが多い。現在までに、ボイジャーによる惑星探査の結果として、NCCN や NCCCCN といった分子が多く存在することが知られており、その大気組成の生成機構に興味を持たれている。これらジシアノポリイン化合物の生成反応についていくつかの反応モデル化学が行われており、それらによると、励起窒素原子とアセチレンとから生成する HCCN が元になって NCCN や NCCCCN が合成されるという機構が提唱されているが、十分な証拠はまったくない。実際、十分な量の NCCN 等を生成するためには、元になるシアノメチレン HCCN がなければならないことになるが、この分子は基底状態が 3 重項であり、きわめて反応性に富むことから、十分な量の HCCN の存在が期待できないという難点がある。そこで、本研究では、HCCN がタイタン大気中に多く存在すると考えられる種々のラジカル、ここでは水素原子とメチルラジカル、との反応を調べ、それらが効率よく反応することを分子軌道計算によって確かめた。さらに、HCCN を元にしないう NCCN や NCCCCN を生成する可能性のある反応を探索し、HNC + CN や HNC + C₃N 等の反応が寄与しているのではないかとという結果を導いた。これらの結果は、2004 年カッシーニによる土星探査とともに、タイタンに降ろされる探査機による化学組成の分析結果が待たれており、実際の観測との対比が期待される。

図 2 および図 3 には、本研究により得られた C₂H₂N および C₃H₄N のポテンシャルエネルギー面を示す。図 2 から分かるように、窒素原子とアセチレンからは HCCN を生成することは出来ず、HCCN は水素原子と容易に反応してしまうことが示される。また、図 3 からは、メチルラジカルと HCCN も反応障壁なく発熱となる生成物を多く与えることから、NCCN の起源とされている HCCN は、種々のラジカルによって容易に反応し、十分な存在量を期待できないことが分かる。

NCCN を
作ることが
できる可能
性の高い反
応 HCN +
CN →
NCCN + H
については、
実験的に非
常に起こり
にくいこと
が確かめら
れており、
理論的にも
エネルギー
障壁が存在
することを
示すことが

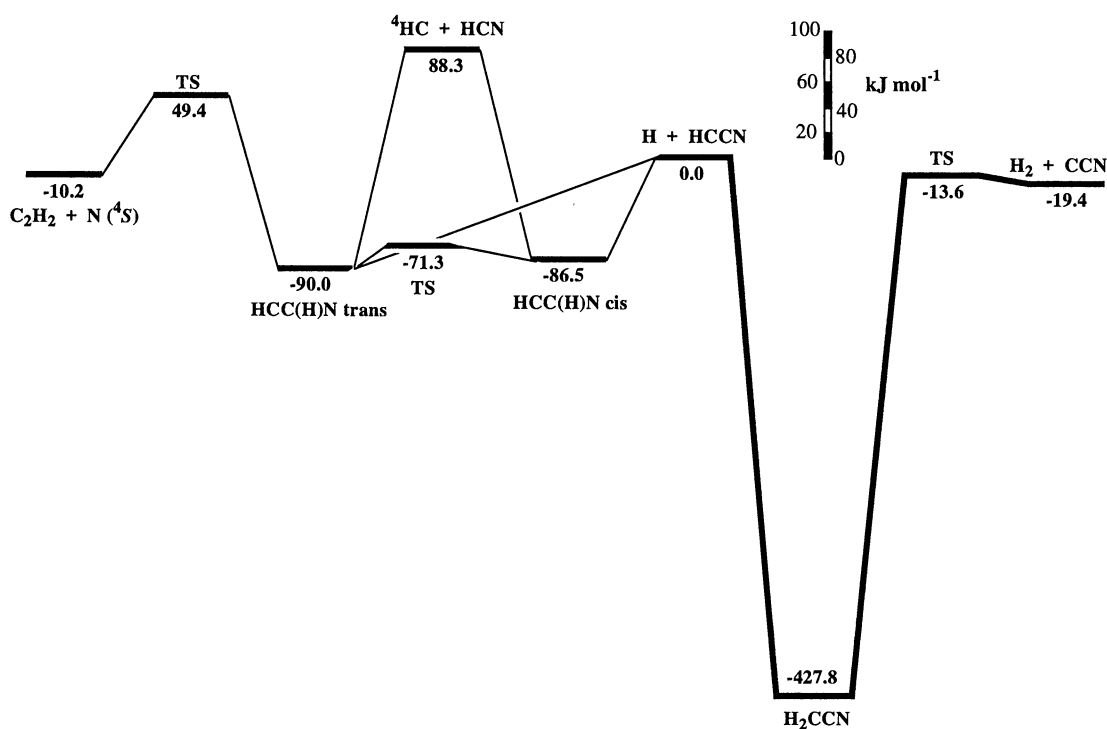


図 2. 左側は C₂H₂N の 4 重項状態、右側 (太線) は C₂H₂N の 2 重項状態のポテンシャルエネルギー面を示す。相対的エネルギーは CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(d,p) 計算により得られたものである。

できる。したがって、ジシアノポリイン化合物を非常に希薄で低温であるタイタンの上層大気で生成するた

めには、エネルギー障壁のほとんどない発熱反応である必要がある。以前、我々は $\text{HNC} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$ が星間空間で効率のよい反応であることを示したが、これと類似の反応 $\text{HNC} + \text{CN}$ について調べてみたところ、エネルギー障壁はやはりなく、発熱反応であることから、タイタン大気でも星間空間と類似の反応が起こっている可能性が高いことを示唆することができる。

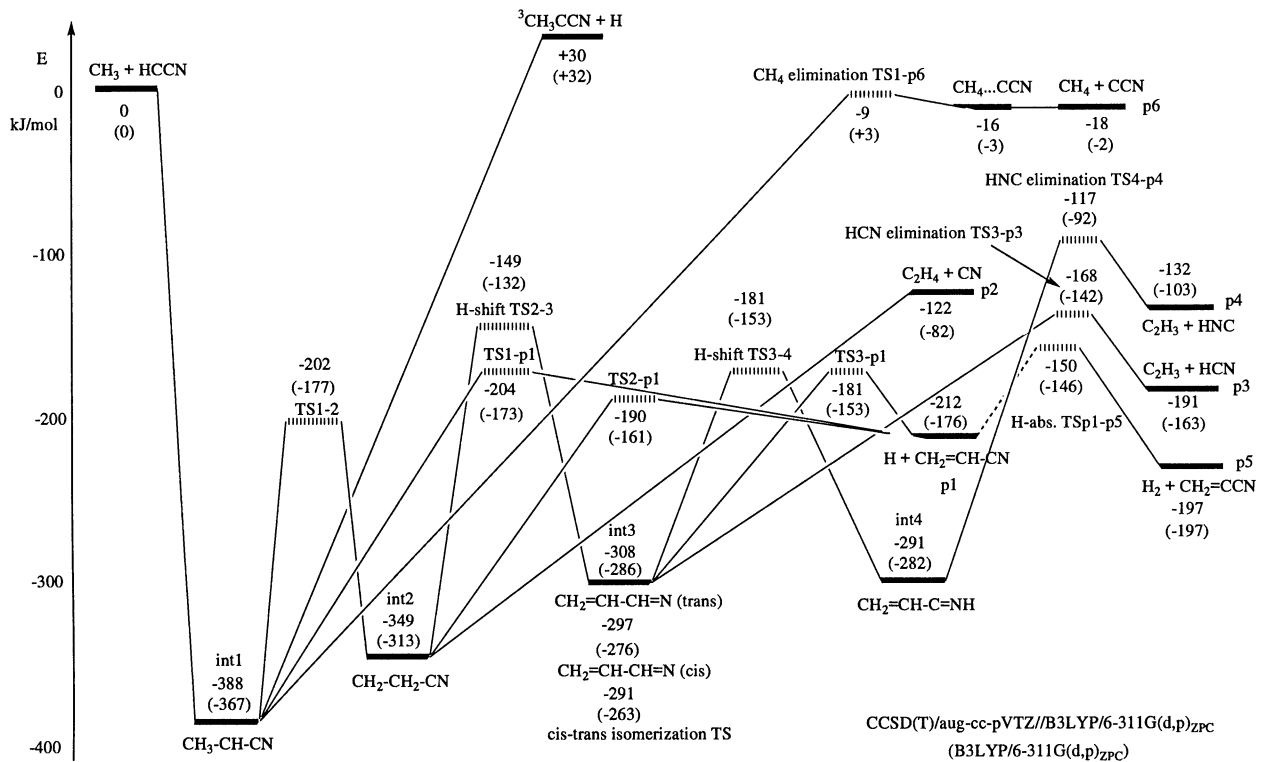


図3. 2重項状態における $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$ の CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(d,p) 計算により得られたポテンシャルエネルギー面。

4 発表、出版実績または予定

- ★ T. Hamura, Y. Ibusuki, K. Sato, T. Matsumoto, Y. Osamura, and K. Suzuki, *Org. Lett.*, **5**(20), 3551-3554 (2003)
- ★ Y. Osamura and S. Petrie, *J. Phys. Chem. A*, **108**(16), 3615-3622 (2004)
- ★ S. Petrie and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, **108**(16), 3623-3631 (2004)
- ★ K. Takahashi, T. Nakayama, Y. Matsumi, and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, in press.
- ★ Y. Osamura, H. Roberts, and E. Herbst, *Astronomy & Astrophysics*, in press.
- ★ D. Sillars, C. J. Bennett, R. I. Kaiser, Y. Osamura, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- ★ 長村 化学反応討論会、2003年6月、仙台。
- ★ 長村、山田 分子構造総合討論会、2003年9月、京都。
- ★ 長村 日本化学会第84春季年会、2004年3月、関西学院大学。
- ★ 里、羽村、松本、長村、鈴木 日本化学会第84春季年会、2004年3月、関西学院大学。

量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

- 山口 兆、川上 貴資、中野 雅由、山木 大輔、山中 秀介、鷹野 優、重田 育照、磯部 寛、北河 康隆、大西 拓、高畑 昌弘、谷口 岳志、武田 亮、庄司 光男、丸野 裕介、西山 祐輔、浜本 智大（大阪大学大学院理学研究科）

1 研究目的、内容

本グループでは、巨大な有機分子系、遷移金属を含む生体系の活性部位、分子集団系などに関して、電子状態計算や量子ダイナミクス計算を実行して、その解析を行う。これらを当研究グループの各メンバーにて多角的な側面から、アプローチする。

磁場応答、非線形光学応答に関しては、その手法の開発を行い、実際にいくつかの系の磁場応答、非線形光学応答の数値シミュレーションを行う。また、磁性研究に関しては、有機結晶における強磁性体に加えて、導電性をも併せ持つポリマー系や分子結晶系にも適用を拡大し、そのメカニズムや新規物質設計指針を提案する。また、ノンコリネア磁性などに適用できる一般化スピン法の開発を行い、現在までのスピンの取り扱いの制限を撤廃し、スピンプラストレーション系など様々な系に適用して、その詳細を解析する。

2 研究方法、計算方法

我々が取り扱う系は、実際に実在系を取り扱うことが多く、しかもそれらで定量的に議論を行うため、各種の post-HF 法で詳細に計算を実行する必要がある。加えて、計算量等を考慮すると密度汎関数法の応用も不可避であった。これらに関しては、手法等の挙動に関して、予め詳細に吟味して活用した。一方、これらの分子軌道法計算ではなく、応答量を算出するためのプログラムを開発する必要があった場面では、計算式の導出から開始した。例えば、光エネルギーの効率良い伝達を行うアンテナ型 dendrimer 系に関しては、そのメカニズムの解析をマスター方程式を数値的に解くことにより実行したが、様々な量子統計性を持つ光子場と相互作用する分子系の数値シミュレーション法を開発し、その量子位相ダイナミクスを利用した解析法を確立した。

3 研究成果

以上、量子物性・反応性のシミュレーションの計算手法、解析手法の開発とその適用による興味深い系の解析が本プロジェクトの神髄であったが、全ての研究成果を記述するのも紙面の都合もあり不可能であるので、その一例として、dendrimer 系でのエキシトンダイナミクスを簡単に述べる。

エネルギーの効率的輸送の観点より注目させている dendritic 構造を持つ分子系の光エネルギー収穫機能の機能解明を行った。この機能を有する代表的なものとして、フェニルアセチレン dendrimer (D25) のモデルなどを作成して、遂行した。電子-格子相互作用を考慮したマスター方程式等を用いてエキシトン

エキシトンダイナミクスを行った。特に、弱い電子? 格子相互作用に起因した緩和項を導入して、エキシトンが外縁部から中心へと移動する機構も検討した。

図1に示した dendritic 分子集合体 D25 及び正方格子 S25 の構造をまず提案し、それに関して計算を実行した。その結果、マスター方程式法を用いて二つの状態間の緩和項がそれらの状態間のエキシトン分布の重なりによって大きく依存していることが示された。特に D25 モデルに関しては、エキシトンが外縁部から中心へ中間領域を通過して多段階に移動した。このことは、エネルギー的に高い状態から低い状態への多段階の緩和の経路に関係している。しかし対照的に S25 モデルに関しては、このような多段階のエキシトン移動は見られなかった。この違いは、D25 モデルでの隣接エキシトン状態間の連続的な緩和を示唆する相対緩和因子と、S25 モデルでの高い状態から低い状態へ直接的に緩和する経路が主要である相対緩和因子に、それぞれ現れてきている。

これらの結論に基づくと、 dendritic 系における特異なエキシトン移動は次の二つの特徴を満たすことによって実現すると結論づけることができた。(A) エキシトンの空間分布がよく分離した多段階のエキシトン状態が存在すること。(B) 電子? 格子相互作用によるエキシトン状態の緩和が存在すること。これらに関して、例えば今回ターゲットとしたフェニルアセチレン dendrimer に関しては、特徴(A)は、ケリーツリー構造と呼ばれるフラクタル構造により実現されている。また、特徴(B)は各世代間のエキシトン分布の重なりがメタ接合部で保たれていることから、実現していると考えられる。よってこれらの特徴を満たすように、化学的あるいは物理的修飾が慣れている場合には、同様な機構が効果的に働くと予測される。例えば、最近報告があった「光合成アンテナ複合体 LH2」での円周状の構造の複合系では、我々のこの結果に深く関係していると考えられる。現在、これに関しても継続的に発展させている。

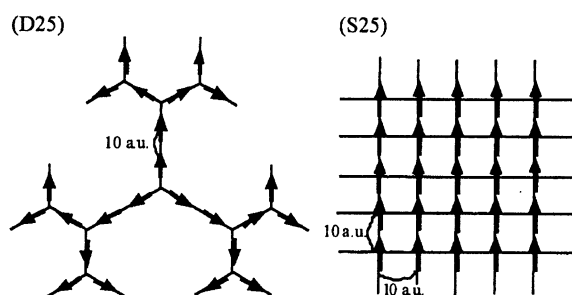


図1 dendritic 分子集合体 D25 及び正方格子 S25 の構造。これらのモデルは 2 準位のモノマー で構成される (各モノマー の励起エネルギー は 38000 cm^{-1} 、遷移モーメントは 10 D である)。各矢印はモノマー の遷移モーメントを表す。分子間距離は 10 a.u. である。

4 発表、出版実績または予定

- ★中野、高畑、山口 分子構造総合討論会(2003).
- ★高畑、中野、山口 分子構造総合討論会(2003).
- ★中野、高畑、山口 日本化学会春季年会(2004).
- ★高畑、中野、山口 日本化学会春季年会(2004).
- ★(その他、提出別刷の一覧表を参照のこと)

気相および凝縮相における光化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Photochemical Reactions in Gas and Condensed Phases

○天辰 禎晃 (秋田大・工学資源学部)

1 研究目的、内容

近年のレーザー分光実験の著しい進歩により、電子励起状態の分子の構造やダイナミクスについての詳細な結果が数多く報告されているが、その解釈のために理論的研究が望まれている。本プロジェクトは、基礎的な分光学の面からだけではなく、材料工学的、また、生物物理などの観点からも大いに興味を持たれている π 電子共役分子を対象とし、CASSCF や MRMP2 法などによって電子基底状態や励起状態のポテンシャル面の計算をし、その光化学反応を理論的立場より検討するものである。本年度は、1) フェニルアセチレン (PA) の S_2 - S_1 内部転換機構、2) ジフェニルアセチレン (DPA) の光化学的挙動における同位体効果、3) push-pull ブタジエン (PPBT) の光異性化過程、についての検討を行った。

2 研究方法、計算方法

CASSCF および MRMP2 レベルでの非経験的分子軌道計算により、電子基底状態や励起状態の分子の安定構造、円錐交差 (CIX)、反応経路などの計算を行った。用いたプログラムは GAUSSIAN98 および GAMESS である。また、振動解析など結果の一部の解析においては自作のプログラムを用いた。

3 研究成果

3.1 PA の S_2 - S_1 内部転換機構

PA (図1) は三重結合を有する π 電子共役分子のプロトタイプの一つであり、電子励起状態に関する多くの研究報告があるが、その合理的な描像は存在していない。昨年度の、フランク-コンドン領域における電子励起状態の特性の解明に続き、本年度は、 S_2 状態へ励起後からの S_1 状態への内部転換機構について検討した。そのために、まず、 S_2 と S_1 の円錐交差 (CIX) を求めた。その特徴的な幾何学パラメーターを表1にまとめ

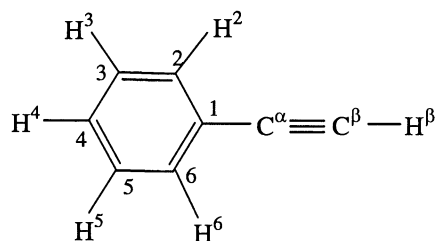


図1 PA

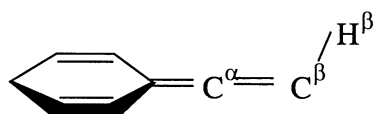


図2 S_2/S_1 -CIX (キノイド構造)

表1 PA の S_0 および S_2/S_1 -CIX の構造

	S_0	S_2/S_1 -CIX
Bond distances (in Å)		
R(C ^α -C ^β)	1.216	1.338
R(C ¹ -C ^α)	1.448	1.358
R(C ¹ -C ²)	1.395	1.482
R(C ² -C ³)	1.395	1.370
R(C ³ -C ⁴)	1.398	1.411
R(C ⁴ -C ⁵)	1.398	1.411
R(C ⁵ -C ⁶)	1.395	1.370
R(C ^β -H ^β)	1.059	1.080
Bond angles (in degree)		
α ($\angle C^1 C^{\alpha} C^{\beta}$)	180.0	179.7
α ($\angle C^{\alpha} C^{\beta} H^{\beta}$)	180.0	121.3
Dihedral angles (in degree)		
$\angle C^1 C^{\alpha} C^{\beta} H^{\beta}$	-	180.0

た。

これより、 S_2/S_1 -CIX はベンゼン環部分はその芳香族性を失い、 $C^1-C^\alpha \equiv C^\beta$ 部分がアレン様($C^1=C^\alpha=C^\beta$)になったキノイド構造で特徴付けられることが分かった(図 2)。そこで、PA が S_2 へ励起されてから S_2/S_1 -CIX へ至るポテンシャル面の計算をしたところ、キノイド構造の形成と $C^\alpha C^\beta H^\beta$ の bending が協奏的に起きていることが分かった。

3.2 DPA の光化学的挙動

DPA は PA とともに三重結合を有するフェニルポリインのプロトタイプであり、工学的にも液晶関連分野からの興味もたれて、基礎、応用を問わず多くの研究が既に存在する。しかしながら、その光化学的挙動については、広く受け入れられている合理的な描像が存在せず、理論的な検討が望まれている。昨年度は、電子励起後 9ps、さらにその後 200ps の寿命を有する励起分子種の幾何学構造と分光学的な知見を計算し、実験結果を良く再現することを確認した。本年度はその同位体効果 (^{13}C や重水素置換体) について検討し、これらについても、実験的に報告されている同位体効果をよく再現していることが分かった (表 2)。

表 2 DPA の各状態における $C^\alpha C^\alpha$ 伸縮振動数

Electronic State	Geometry ^{a)}	Frequencies	
		^{12}C -species	^{13}C -species ^{a)}
S_0	S_0 -geometry	2217(2223) ^{c)}	2133
S_1	B_{1u} -geometry	2055(2099)	1983
S_1	tS_1 -geometry	1602(1577)	1550(1535)

a) S_0 -, B_{1u} -, tS_1 -geometry はそれぞれ S_0 -, D_{2h} 下での S_1 -, C_{2h} 下での安定構造

b) C^α and C^α のみを ^{13}C で置換

c) カッコ内は実験値

3.3 PPBT の光異性化過程

スチルベン、スチレンを含むエチレン誘導体の光異性化反応は当該のエチレン結合の振れが第一義的に重要であるが、共役ポリエン鎖が伸張した場合の光異性化機構について特徴的な点があるか否かについて検討した。具体的な対象分子である共役ブタジエン (図 3) に関して、光異性化にとって一義的に重要と考えられる τ_2 の振れよりも末端の τ_3 がまず振れることに誘発されて初めて、 τ_2 の振れがおき、光異性化が進行するということが分かった。

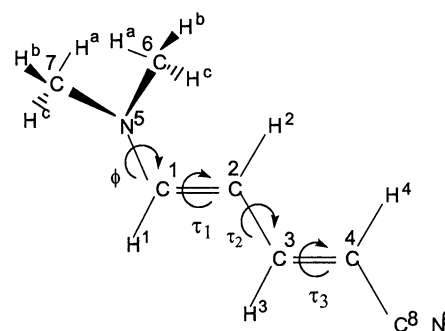


図 3 PPBT

4 発表、出版業績または予定

- ★ 1) 天辰、三浦、理論化学討論会、岡崎、2003 年 5 月.
- ★ 2) Y.Amatatsu, Y.Hasebe and Y.Hosokawa, 第 18 回高分解能分子分光学コロキウム, Dijon, 2003 年 9 月.
- ★ 3) 天辰、長谷部、細川、分子構造総合討論会、京都、2003 年 9 月.
- ★ 4) Y.Amatatsu, THEOCHEM, 624 159-167(2003).
- ★ 5) Y.Amatatsu and Y.Ohara, Chem.Phys.Lett. 373 245-250 (2003)..
- ★ 6) Y. Amatatsu and Y. Hasebe, J.Phys.Chem.A 107 11169-11173 (2003).
- ★ 7) Y.Amatatsu and M.Hosokawa, submitted.
- ★ 8) Y.Amatatsu and M.Yamahatsu, in preparation.

新機能低次元磁性体の電子構造，電子相関および伝導現象

Electronic structures, electron correlations and transport phenomena in advanced magnetic materials with low dimensions

○ 井上 順一郎，伊藤 博介，大澤 友克，久保田 進之介，阪元 圭，渡辺 努
(名大工学研究科)，土浦 宏紀 (科学技術振興事業団)，吉田 亘克 (豊田理化学研究所)

1 研究目的、内容

近年の微細加工技術の進歩により、ナノ・スケール・サイズ以下の物質の制御およびその物性の探索が可能となりつつある。このような微小な系においては、その原子スケールでの幾何学的構造と量子効果および多体効果が複雑に絡み合っており、新規な量子現象が現れる。その例として、(i) 半金属あるいは半導体を用いたトンネル接合における磁気抵抗効果、(ii) 異方的超伝導体接合における近接効果に起因する伝導現象、および (iii) Mn 酸化物の異方的な電気伝導度に対する軌道の効果を調べる。

2 研究方法、計算方法

上記の3項目について、以下のような研究方法、計算方法を用いる。(i) 磁気抵抗効果：これまでは、強磁性体と組み合わせる非磁性体として、非磁性金属および絶縁体を考えてきたが、半金属あるいは半導体を用いた接合について計算を行う。これには現実的な電子構造を計算に取り入れる必要があり、これまで単一軌道模型で行ってきた計算を、複数の軌道を含む模型に拡張する。モデルは3次元単純立方格子にタイトバインディングモデルを用いる。(ii) 異方的超伝導体接合における量子伝導現象：異方的超伝導体と乱れた常伝導体を用いた Josephson 接合における、不純物散乱の効果を調べる。乱れた常伝導体/絶縁体/金属超伝導体接合の電気抵抗は、近接効果のために、直列抵抗の単純な和で表せないことが知られている。そこで様々な異方的超伝導体の接合に拡張し、Bogoliubov-de Gennes 方程式をリカーシブグリーン関数法に基づいて数値的に解き、Josephson 電流とそのゆらぎを調べる。異方的超伝導体では超伝導オーダー・パラメータに内部位相変化があるため、乱れた常伝導体との接合における電気伝導は、従来の金属超伝導体を用いた接合における電気伝導と大きく異なると期待される。(iii) Mn 酸化物の異方的な電気伝導度：これまでの研究で明らかになった Mn 酸化物の電子状態、磁気状態を用い、電気伝導度の異方性、とくに軌道の効果を調べる。電気伝導度の計算には、一様な散乱を仮定して久保公式を適用する。また Mn 酸化物の電気抵抗率は、絶対零度から徐々に上昇して転移温度近傍で鋭いピークを示し、高温ではキュリー的に低下する。電気伝導度の温度依存性について、局在スピンの揺らぎがフント結合を介して伝導電子に与える効果を取り入れて調べる。

3 研究成果

(i) 強磁性金属の間に半金属あるいは半導体を挟んだ3層構造を想定し、久保公式とリカーシブグリーン関数法により絶対零度におけるコンダクタンスを計算し、それより磁気抵抗効果を調べた。結晶内には不純物や格子欠陥、乱れなどが存在せず、電子が伝導する際の横方向の波数は保存するとする。また半金属-半導体転移をバンドの重なりによって表現した。その結果、半金属層厚の減少によりバンド幅が減少する量

子サイズ効果が確認された。また、半金属層のバンドの重なりがゼロとなる半金属-半導体転移付近で、磁気抵抗比がピークを示すことがわかった。また、強磁性金属層と半金属または半導体層のフェルミ面の相互関係が、磁気抵抗比の大きさに影響を与えることが示された。

(ii) 異方的超伝導体の間に乱れた常伝導体を挟んだ Josephson 接合を想定し、その Josephson 電流の乱れの効果について調べた。常伝導体は乱れの極限として拡散伝導領域を持つものを選び、Bogoliubov-de Gennes 方程式をリカーシブグリーン関数法に基づいて数値的に解き、Josephson 電流の統計的な性質を調べた。今回想定した超伝導体のオーダー・パラメータの対称性は、s 波、d(x²-y²)波、d(xy)波、p(x)波、p(y)波、p(x)+ip(y) 波である。その結果、それぞれのオーダー・パラメータの対称性には、特徴的な効果があることがわかった。その中でも p(x)波接合では、接合界面でゼロエネルギー状態と近接効果という 2 つの異なる現象が同時に発生することにより、他の接合では見られなかった Josephson 電流の低温異常が現れることが示された。

(iii) これまでの研究で明らかになった Mn 酸化物の電子状態と磁気状態を用い、電気伝導度の異方性に対する軌道の効果を調べた。まず一様な散乱を仮定して久保公式を適用した場合、電気伝導度の異方性は磁気状態や構造の異方性により決定され、軌道の効果はほとんど影響しないことがわかった。また、局在スピンの揺らぎがフント結合を介して伝導電子に与える効果は、スピン波の臨界散乱をボルン近似で取り入れた。その結果、図 1 に示すように、フェルミ面が小さいときには、転移温度近傍で電気抵抗率が鋭いピークを持つことが示された。

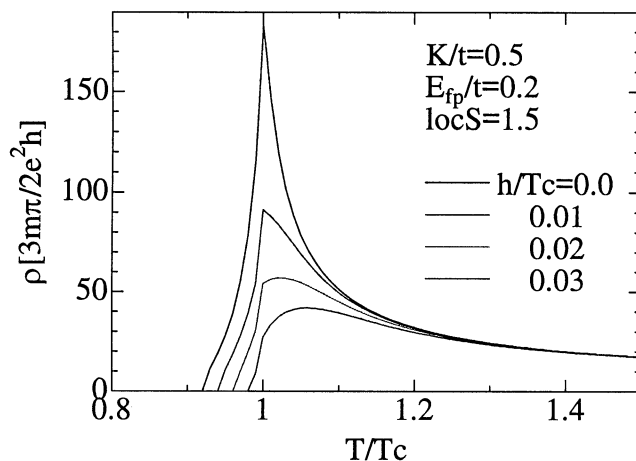


図 1. 転移温度で規格化した温度に対する、電気抵抗率の変化。各線は、磁場を加えたときの抵抗率の変化を示す。

4 発表、出版実績または予定

★T.Ohsawa, and J.Inoue, J. Magn. Magn. Mater. to be published.

H. Itoh, J. Inoue, A. Umerski, and J. Mathon, Phys. Rev. B 68, 174421 (2003)

★大澤友克, 井上順一郎 日本物理学会春の年会 2004年3月 九州大学

★久保田進之介, 大澤友克, 伊藤博介, 井上順一郎 日本物理学会春の年会 2004年3月 九州大学

渡邊努, 横山寿敏, 田仲由喜夫, 井上順一郎 日本物理学会秋の分科会 2003年9月 岡山大学

渡邊努, 横山寿敏, 田仲由喜夫, 井上順一郎 日本物理学会春の年会 2004年3月 九州大学

阪元圭, 浅野泰寛, 田仲由喜夫, 井上順一郎 日本物理学会秋の分科会 2003年9月 岡山大学

分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions

○古賀伸明 (名大情報科学)、C.H. Suresh (名大 VBL)、赤倉松次郎 (愛教大教育)、
A. Dahy (名大人間情報)、何茂明 (名大人間情報)、山田健太 (名大情報科学)

1 研究目的、内容

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について理論的検討を行った。1) Ru(0)-ジイミン錯体とマレイン酸エステルの環化反応の理論的検討、2) Co 錯体によるアセチレン 3 量化ベンゼン生成反応の反応機構、3) Co 錯体によるアセチレン 2 分子とアセトニトリルからのピリジン生成の反応機構、3) Rh 錯体および Ir 錯体によるベンゼンおよびピリジン生成反応の機構、4) チタナシクロペンタジエンとニトリルの反応による芳香族化合物生成の反応機構、5) 分子内相互作用解析法の開発、6) Re 二核ビイミダゾレート錯体の構造と電子状態などである。ここでは2)、4)、6)について述べる。

2 研究方法、計算方法

上記のモデル分子や、モデル反応の反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を RHF 法および B3LYP 法などで行い、電子相関を含めたより信頼度の高い分子軌道法を用いたエネルギー計算を行った。計算には主に Gaussian98、Gaussian03 を用いた。

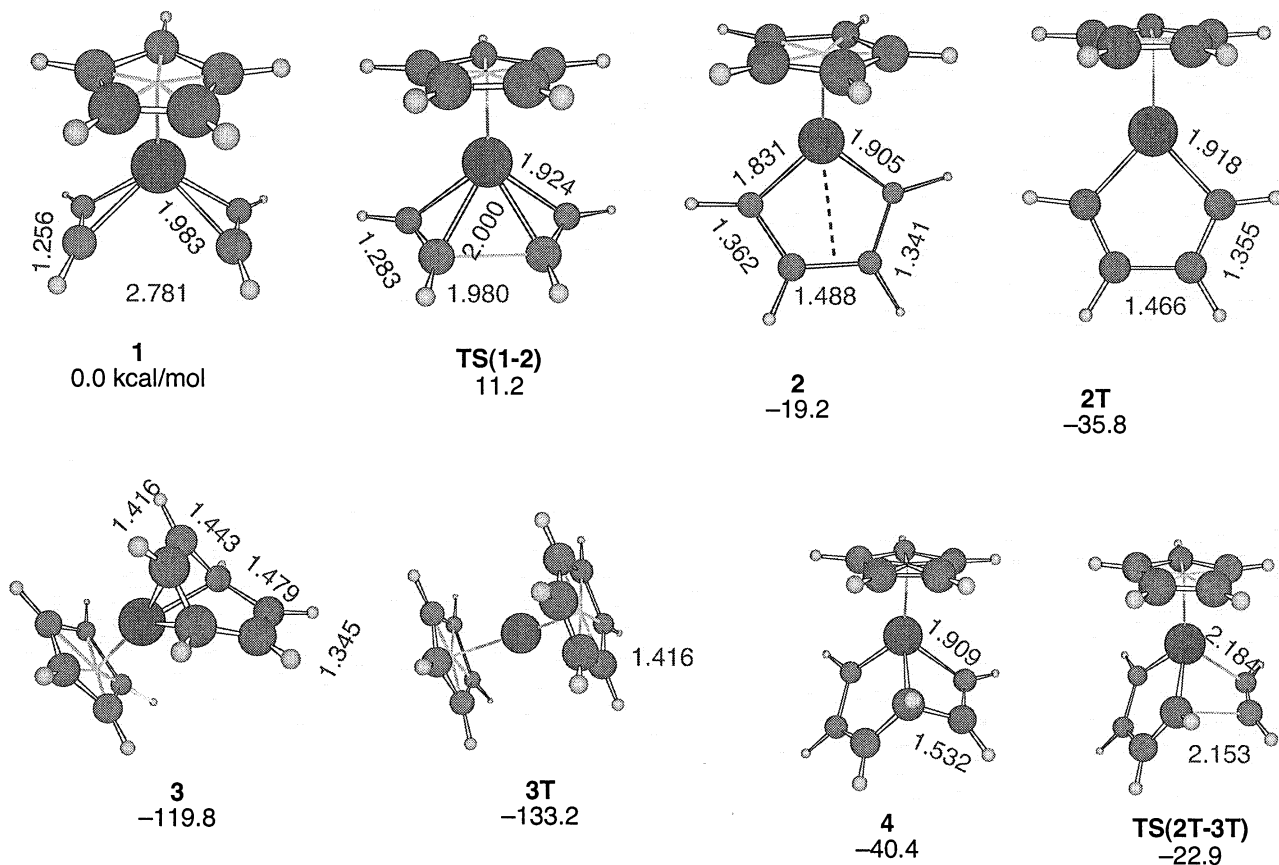
3 研究成果

3.1 Co 錯体によるアセチレン 3 量化ベンゼン生成反応の反応機構

遷移金属錯体触媒によってアセチレンが 3 量化しベンゼンが生成する反応は有機化学的に重要であり、実験的に詳細な検討が行われてきた。Co 錯体上の反応はその典型的な例である。この反応はこれまでも理論的検討も行われてきたが、反応機構についてはかならずしも最終的な結論が得られていたわけではなかった。そこで、我々は B3LYP/6-31G(d,p)法を用いて詳細な検討を行った。結果を Scheme 1 に示す。ビスアセチレン錯体 **1** から反応は進み、メタラシクロペンタジエン **2** が中間体としてまず存在する。**2** では、HOMO-LUMO ギャップが小さく、2 次ヤーンテラー効果のために二つの Co-C 結合の距離は異なる。また、同じ理由で、三重項状態 (**2T**) が基底状態である。**2** とアセチレンとの反応は down-hill で活性化エネルギーを必要とせず、 η^4 ベンゼン錯体 **3** を与える。しかし、**2** と同じように、ベンゼン錯体の基底状態は三重項の η^6 ベンゼン錯体 **3T** である。メタラシクロペンタジエン錯体およびベンゼン錯体近傍での一重項と三重項の間の energy minimum crossing point も求めた。前者は、ほぼ **2** と同じ構造とエネルギーを持ち、後者は 0.6kcal/mol だけ **3** よりエネルギーが高いだけである。三重項ポテンシャル面上では、12.9 kcal/mol の活性化エネルギーで、**2T** から **TS(2T-3T)** を通ってベンゼン生成反応は進む。しかし、一重項ポテンシャル面との交差は、7.0 kcal/mol のエネルギーしか必要としないので、一重項に遷移した後、反応が起こると考えられる。近年、**4**

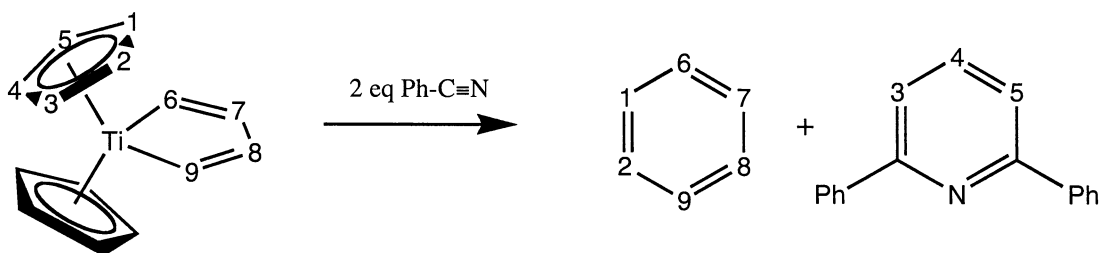
のようなメタラビシクロ中間体の関与が示唆されている。4 から 3 への、メタラシクロヘプテン中間体を経由する反応経路が存在するが、この Co 系では、2 から 4 へと至る反応経路は存在せず、4 はこの反応に関与しないことが明らかとなった。一方、TS(2T-3T)は 4 に似ていることがわかる。この遷移状態を経由する三重項状態の反応の構造変化は、4 からの一重項状態の反応と同じように、メタラシクロヘプテンに似た構造を通る。Rh 錯体および Ir 錯体の場合の反応の違いを現在検討しているところであり、すでに、何点かの興味ある違いを見いだしている。また、アレンイン化合物の分子内環化反応についての理論的検討を進め、3 つの三重結合の環化との比較検討を行っている。

Scheme 1

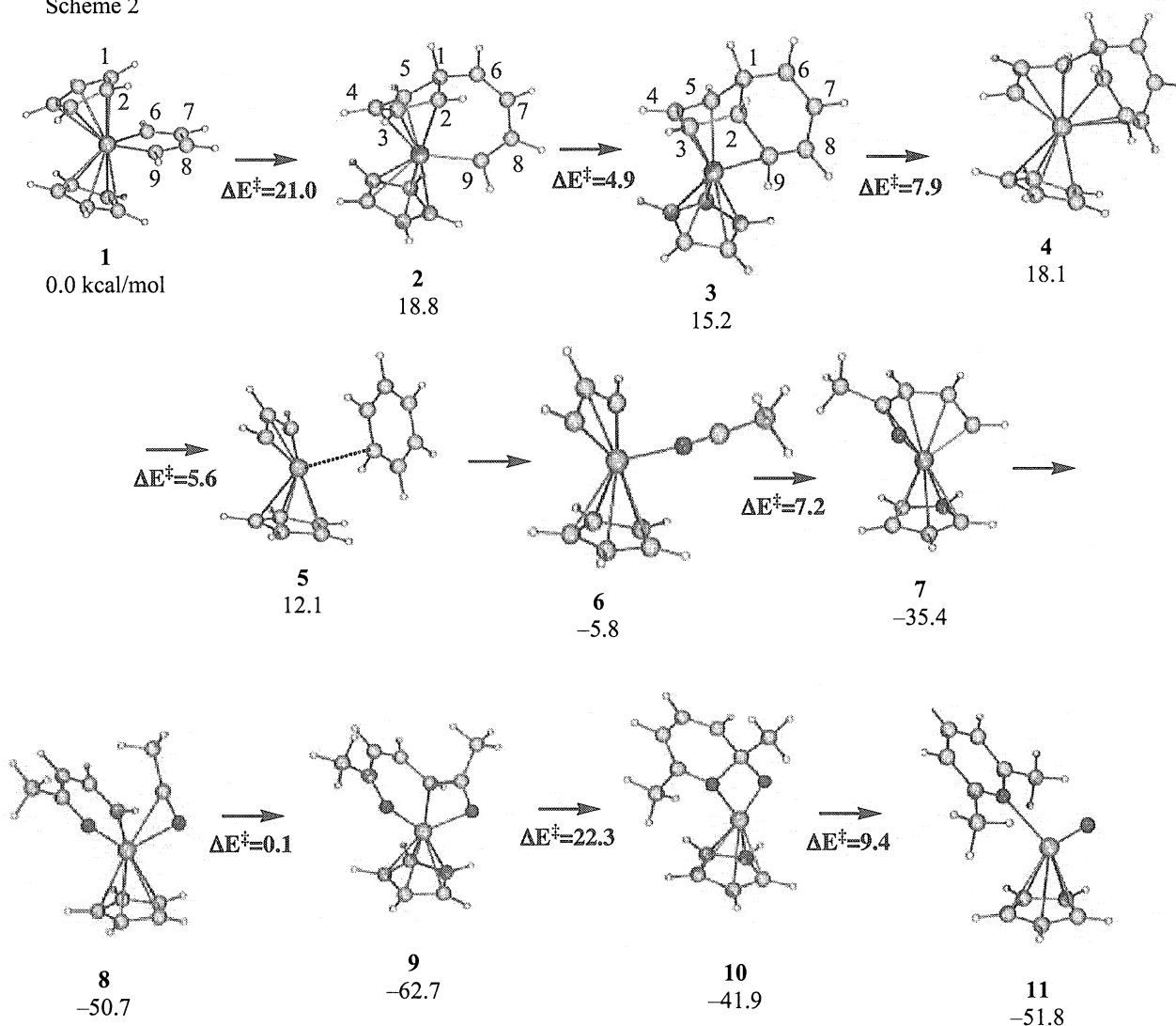


1.2 チタナシクロペンタジエンとニトリルの反応による芳香族化合物生成の反応機構

最近、チタナシクロペンタジエンと PhCN が反応し、強い CC や CN 結合が開裂するとともに、ベンゼンとピリジン誘導体が生成することが高橋らによって報告された(*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568)。



Scheme 2



その反応機構を明らかにするために、B3LYP法 (6-31G* for C, H, N, and Lanl2DZ for Ti) を用いた理論的検討を行った。モデルとして、PhCNの代わりに、MeCNを用いた。

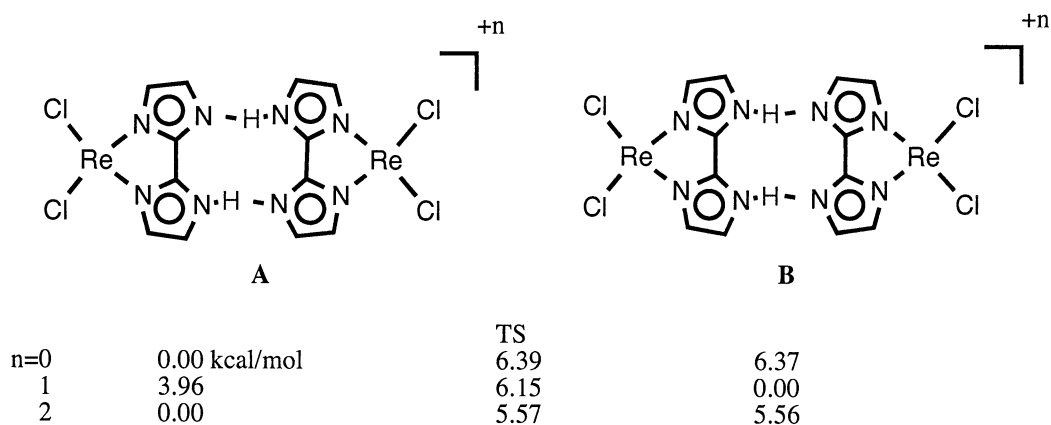
その結果、Scheme 2 に示す反応機構が妥当であることを明らかにした。そこでは、まず、C6 と C9 が、それぞれ、Ti-C1 結合と Ti-C2 結合へ二段階反応で挿入する (1→2→3)。中間体 2 は、チタナシクロプロパン構造 (TiC4C5) と二重結合 (C2C3) が配位した構造を持つ Ti(IV)錯体である。3 は、二員環配位子がアリル (C3C4C5) と二重結合(C8C9)とで π 配位した Ti(II)錯体である。その後、C5-C1 および C3-C2 結合が段階的に解離し (3→4→5)、ベンゼンが Ti に π 配位した中間体 5 となり、ベンゼンが生成する。5 では、チタナシクロブタジエン錯体にベンゼンが配位している。続いて、MeCN がベンゼンと配位子交換し、end-on 配位した後 (6)。二つの MeCN が段階的に TiC 結合に付加し (6→7→8→9)、CN 結合の生成と切断が起こり (9→10→11)、ピリジン誘導体が Ti 上で生成する。9→10 では、TiC 結合と左側の TiN 結合が還元的に脱離し CN 結合が生成し、6員環が生成する。その一方で、右側の TiN 結合は単結合から二重結合に変化することで、Ti は 4 価に保たれている。

1.3 Re 二核ビイミダゾレート錯体の構造と電子状態

田所らは、最近、[MX₂(PR₃)₂(Hbim)]₂ のような水素結合系二核錯体において、酸化状態の変化に伴うブ

ロトン移動と電子移動が結合した興味ある分子系を見いだした。 $[\text{ReCl}_2(\text{PH}_3)_2(\text{Hbim})]_2$ モデル錯体の構造変化のポテンシャル曲線および電子状態変化について B3LYP 法を用いて検討した。用いた基底関数は Re は LanL2DZ、他の原子は 6-31G(d,p)である。その結果を Scheme 3 に示す。中性($n=0$)と2価の陽イオン($n=2$)では対称な構造 A が、プロトン移動した非対称な構造 B より安定で、その活性化エネルギーも無視できるくらい小さい。一方、1価の陽イオンでは、構造 Bの方が安定である。電子状態の解析の結果、 $n=0,2$ の場合、A と B は、それぞれ、Re(III)-Re(III)と Re(IV)-Re(IV)であり、A と B の間ではプロトン移動が起きているだけである。しかし、 $n=+1$ の場合、A の電子状態は対称であるが、プロトン移動に伴い電子状態変化が起こり、B では左の Re は3価に、右の Re は4価になる。

Scheme 3



(PH_3)₂は簡単のため省略してある

4 発表、出版実績または予定

- ・ 市嶋、福永、小林、石原、古賀、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*、**76**, 733 (2003).
- ・ ★Suresh、Vijayalakshmi、岩松、村田、古賀、*J. Org. Chem.*、**68**, 3522 (2003).
- ・ 会田、古賀、侯、土肥、若槻、*Organometallics*、**22**, 3072 (2003).
- ・ ★Suresh、古賀、*Organometallics*、**23**, 76 (2004).
- ・ ★中沢、川崎、三吉、Suresh、古賀、*Organometallics*、**23**, 117 (2004).
- ・ ★Suresh、古賀、*J. Theor. Comput. Chem.* 印刷中.
- ・ ★Dahy、Suresh、古賀、*Organometallics*、投稿中.
- ・ ★Suresh、古賀、*J. Am. Chem. Soc.*、投稿中.
- ・ ★Dahy、Suresh、古賀、第7回理論化学討論会、岡崎、2003、5月.
- ・ ★Suresh、古賀、第7回理論化学討論会、岡崎、2003、5月.
- ・ ★Dahy、Suresh、古賀、分子構造総合討論会、京都、2003、9月.
- ・ ★Suresh、古賀、分子構造総合討論会、京都、2003、9月.
- ・ ★Suresh、古賀、第9回国際有機化学京都会議、2003、11月.
- ・ ★Suresh、古賀、第1回アジア太平洋理論計算化学、2004、5月.
- ・ ★Dahy、古賀、第1回アジア太平洋理論計算化学、2004、5月.

ナノチューブ・フラーレン系の分子物性と固体物性の総合研究

Chemical and Physical Properties of Nanotubes, Fullerenes and their Solids

○齋藤 晋、三宅 隆、赤井 吉郎、松本 剛典、尾亦 康明、山上 雄一郎、
涌井 智史（東工大）

1 研究目的、内容

カーボンナノチューブ・フラーレン系は、今世紀を担うナノサイエンス・ナノテクノロジー分野における最重要物質群として、その研究展開が広くなされつつある。これは、ネットワークポロジリーが分子相・固体相の物性を直接左右し、支配していることから、多様な物性が設計・実現できることがその背景にある。量子論に基づく、物性予測が可能な理論研究が大きな役割を果たしてきた分野である。また、ナノチューブ、フラーレン系共に、その内部空間に大きな異種原子・分子・クラスターなどを内包することで、無限のバリエーションと共に、さらなる新奇物性の発現が期待されている。本プロジェクトでは、ナノチューブ・フラーレンとその固体相の電子構造の解明、新奇物性を持つ物質の設計、各種化合物相の電子構造の解明などを進めることにより、これらネットワークポロジリーが物性を支配する興味深い系の総合研究を展開することを目的としている。

本年度のプロジェクト展開では、以下に述べる通り、(1) 将来のナノメートルスケールでの半導体デバイス素材としてのカーボンナノチューブの応用の際に最も重要な物理量であるエネルギーギャップ値のグリーン関数法を用いた理論予測研究、(2) 近年、フラーレンとナノチューブの融合系として注目され、実験研究が進められているフラーレン列内包カーボンナノチューブ系（いわゆる「ピーポッド」と称される系）において観測されている、フラーレン融合反応による2層カーボンナノチューブ生成プロセスを、当研究室において開発した新タイトバインディング法に分子動力学法を組み合わせる詳細な解明を進めた研究、(3) これまで、C₆₀ 超伝導体の中で合成された最も高い転移温度 ($T_c=33\text{K}$) を持つ Cs₂RbC₆₀ をしのぐ T_c を持つかもしれないとされながら、その合成が報告されていない、fcc 構造を持つ Cs₃C₆₀ 固体のエネルギー論に基づく安定性の解明とその合成可能性を探る研究、等が達成された。

2 研究方法、計算方法

本プロジェクトでは、研究対象・研究課題の詳細により、いわゆる第一原理電子構造計算から、タイトバインディング法、さらには、原子間モデルポテンシャル法まで、多様な手法を駆使して研究を展開している。

第一原理電子構造計算手法としては、密度汎関数理論に基づき、擬ポテンシャル法を平面波基底関数と組み合わせて用いている。この手法では、100原子程度からなる系までは、種々の自由度を考慮する必要のある場合でも、全エネルギーの最適化による安定構造の決定などを行うことができる。用いる機種は、ベクトル型プロセッサを持つ VPP と SX である。全エネルギー計算と固体のエネルギーバンド分散・状態密度計算などを高精度で行うことが可能である。また、高精度の第一原理電子構造計算として知られる密度汎関数法で得られる電子構造よりもさらに精度の高い準粒子電子構造を求める必要がある場合、たとえば、半導体の場合のエネルギーギャップ値予測を目指す場合等は、いわゆる GW法と呼ばれる、グリーン関数を用いた準粒子計算を実行することにより、準粒子状態のエネルギー分散の様子を詳しく調べ、目的とするギャップ値等を得ている。

密度汎関数法では扱うことが困難な数百原子からなる大きな系を扱う場合には、主にタイトバインディング法を用いている。特に、原子配置（幾何構造）を求めたい、という場合は、短距離斥力相互作用と組み合わせて、密度汎関数法のエネルギー論の結果を良く再現するように構築されたタイトバインディング法を用いている。特に、密度汎関数法のエネルギー論を再現する様、我々の研究室で独自にフィッティングを進めた新たなタイトバインディングパラメータを用いた手法は、共有結合を作らないフラーレン間、あるいはフラーレン・ナノチューブ間の遠距離相互作用も定量的に記述できる段階まで達したところである。これを分子動力学と合わせて用いることで、有限温度での構造変化、あるいは、非常に大きな系の構造最適化が可能となりつつある。

他方、大きな系ではあるが、原子配置はある程度予測、あるいは決定されている系の電子構造（バンド分散、状態密度）を計算する場合には、炭素の 2 s、2 p 軌道の重なり積分も考慮した、まったく別のタイトバインディング法を用いている。さらに、必要に応じて、 Tersoff による原子間モデルポテンシャルを用いる。これは、一見、2 体力のポテンシャルに見えるが、原子配置の詳細に依存するパラメータを用いているため、多体相互作用を取り込んだもので、タイトバインディング法で扱うよりもさらに巨大な系に対して、その構造最適化を行うことが可能である。

3 研究成果

○ カーボンナノチューブのエネルギーギャップと電子構造の詳細説明

これまで、カーボンナノチューブの電子構造研究は、密度汎関数法、あるいは、 σ 電子と π 電子を扱うタイトバインディング法、さらには最も簡便な π 電子のみを扱うタイトバインディング法など、多様な手法が適用され、実験値の解釈にも用いられてきた。この背景には、カーボンナノチューブは、その直径と螺旋度の異なる多種多様な構造体が可能であり、かつ、実験的にも、多様なチューブの混在した試料しか得られないため、ある直径・螺旋度を持つ一つのナノチューブの電子状態に関する実験的知見が明確には得られていない、という事情がある。しかしながら、将来、ナノメートルスケールのデバイス素材として着目されているナノチューブ系の研究においては、個々のチューブのエネルギーギャップ値がいくつであるかは、非常に重要な研究課題である。将来、いくつかのチューブの作り分けが実験的に達成された暁には、それらの系のギャップ値は測定が成されるであろうが、望ましいギャップ値を持つナノチューブがどの構造を持つものであるか、即ち、どのナノチューブ系の大量合成を目指すべきか、という実験への指針を与えるためにも、種々のカーボンナノチューブ系の電子構造とエネルギーギャップの高精度理論研究予測は、焦眉の研究課題と言っても過言ではない。

ここでは、いわゆるジグザグナノチューブと呼ばれる系である(5,0)、(6,0)、(7,0)ナノチューブについて、その幾何学構造を密度汎関数法に基づく構造最適化を行って求め、さらに、それら最適化構造における詳細な準粒子電子状態を、GW法により求めた。その結果、 π タイトバインディング法では半導体、密度汎関数法では金属と予測された(5,0)ナノチューブは、密度汎関数法による電子構造とほぼ同等の準粒子電子構造が得られ、やはり金属であることが確認される結果となった。そして、 π タイトバインディング法では金属、 π - σ タイトバインディング法では微少ギャップ半導体、密度汎関数法では金属と予測されている(6,0)チューブに対しても、(5,0)の場合同様、GW法は密度汎関数法とほぼ同じ電子構造を与えることが分かった。他方、(7,0)チューブに対しては、GW法のギャップ値 (0.6eV) は、密度汎関数法における値 (0.2eV) よりもかなり大きいことが判明した。この比較的大きな補正が、その他の半導体カーボンナノチューブにおいても一般的に成り立つ普遍的なことであるかどうか、今後の研究が待たれる状況である。

○ フラーレン列内包カーボンナノチューブ系（「ピーポッド」系）におけるフルーレン融合反応

先端を開ける様に化学処理されたカーボンナノチューブに種々のフルーレン（高次フルーレン、金属内包フルーレン）を挿入できることが発見され、それ自身、非常に興味深い新1次元物質群であるが、C60列を内包した単層カーボンナノチューブ系等の場合、千度数百度での高温での熱処理をすることにより、内部のC60列がお互いに反応し、外枠のナノチューブの中に、一回り細い新たなチューブ層を形成することが実験で確認されている。この反応の詳細を理論的に研究するには、数百原子からなる系のダイナミクス（時間発展）を、遠距離のフルーレン間相互作用、及びフルーレン・ナノチューブ間相互作用もきちんと取り込んだ手法が必要である。これらを満たす手法として開発した、遠距離相互作用までを記述できる様にパラメータ値を最適化したタイトバインディング法を、温度一定の分子動力学手法に組み合わせて用いることにより、上記C60列のカーボンナノチューブ内での融合反応の詳細を研究した。

その結果、興味深いことに、C60同士の反応が起こる際、C60間のみならず、C60と外壁であるナノチューブ間に、化学結合がしばしば合成されることが分かった。即ち、外枠のナノチューブは、フルーレンを閉じこめて反応の場を提供するのみならず、自らも化学結合をフルーレンと作ることにより、C60同士の反応に積極的に関与している、という結果である。さらに、反応の結果としてできる2層カーボンナノチューブにおける各原子の、反応前の「所属」を辿ってみると、原子の入れ替わり、即ち、もともと外枠のナノチューブの構成原子がいくつか内側の新たなチューブ層に入り込むこと、また、その逆に、もともとはC60を構成する原子のいくつかも、反応後、外枠のナノチューブのネットワークに組み込まれる場合があることが判明した。そして、このようなプロセスに置いて、外枠のカーボンナノチューブでは、もしも原子空孔などの欠陥があっても、結局は「補修」されて完全なナノチューブに近づくという、応用上も大変興味深い現象も発見された。

○ fcc構造を持つCs₃C₆₀のエネルギー論に基づく安定性の解明とその合成可能性の探索

これまで、アルカリドーピングfcc固体C₆₀における超伝導体（A₃C₆₀）は、2種以上のアルカリ元素を同時ドーピングすることにより、多種のものが発見されてきた。中でもっともT_cの高いCs₂RbC₆₀は、最も大きな格子定数をもつfcc結晶である。その結晶格子の格子定数を広げることにより、より高いT_cを実現できるのではないかと期待されている。たとえば、アンモニア分子を格子中に取り込むことにより、格子定数を広げる試みなどがなされ、Na₂CsC₆₀においては、確かにfcc相を保って格子が広がり、T_cの上昇が実現されている。しかし、その他の場合では、fcc相から低対称性の格子に変化し、T_cも低下する結果が得られており、fcc相を保ってのアンモニア分子の導入は達成されていない。結局、アルカリドーピングのみでfcc格子を広げた極限であるCs₃C₆₀の合成が、最も魅力的なT_c上昇の候補ということになる。しかし、Cs₃C₆₀系でこれまで合成が報告された系は、A₁₅相とbco相の2種に限られている。そこで、この度、fcc相を含むこれら3種のCs₃C₆₀のエネルギー論からの安定性の比較を、密度汎関数法に基づく全エネルギー計算から展開した。

その結果、実験的に合成が報告されているA₁₅相とbco相は、確かにほぼ同じエネルギー値を持ち、fcc相に比較してC₆₀当たり約0.9eV程安定であることが分かった。ただ、これは、一原子当たりとしてみると、約0.015eVであり、それほど大きなエネルギー差ではない。しかも、期待される格子定数から予測して、約40K以上の超伝導転移温度が期待されることも判明した。今後の合成研究が待たれる結果である。

4 発表、出版

海外招待講演：

- 1 ★ 斎藤 Nanotube 2003 (Seoul、2003年7月)
- 2 ★ 斎藤 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Austria, 2004年3月)

国際会議招待講演：

- 1 ★ 三宅、斎藤 International Conference on Advanced Materials (横浜、2003年10月)

学会発表：

- 1 ★ 赤井、斎藤 フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2003年7月)
- 2 ★ 松本、斎藤 フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2003年7月)
- 3 ★ 三宅、斎藤 フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2003年7月)
- 4 ★ 赤井、斎藤 日本物理学会2003年秋季大会 (2003年10月)
- 5 ★ 松本、斎藤 日本物理学会2003年秋季大会 (2003年10月)
- 6 ★ 赤井、斎藤 6th Asian Workshop of First-Principle Electronic Structure Calculations (2003年11月)
- 7 ★ 松本、斎藤 6th Asian Workshop of First-Principle Electronic Structure Calculations (2003年11月)
- 8 ★ 赤井、斎藤 日本物理学会2004年春季大会 (2004年3月)
- 9 ★ 松本、斎藤 日本物理学会2004年春季大会 (2004年3月)

論文：

- 1 ★ 斎藤、梅本、S. G. Louie, M. L. Cohen, Solid State Communications **130**, 335 (2004)
- 2 ★ 斎藤、梅本、三宅 Structure and Bonding (Springer) **109**, 41 (2004)
- 3 ★ 三宅、斎藤 Physical Review B **68**, 155424 (2003)
- 4 ★ 三宅、斎藤 Transactions of the Materials Research Society of Japan **29**, 553 (2004)
- 5 ★ 三宅、斎藤 Chemical Physics Letters **380**, 589 (2003)
- 6 ★ 斎藤 「パリティ」 **18**, 6 (2003)

励起状態とその緩和過程に関する理論的研究

Theoretical studies on excited states and their relaxation processes

○藪下 聡、菅原道彦、高橋開人、竹上竜太、山内真之（慶應大理工）

1 研究目的、内容

我々は、様々な分子系の励起状態とその緩和過程を調べるために、重原子系の量子化学計算、とくにスピン軌道 (SO) CI 法の開発・応用を行ない、また超励起状態や光イオン化過程を複素座標法によって記述する研究を行ってきた。高振動励起状態の定常・非定常量子力学計算に適した計算法を開発、さらに、金属-芳香族分子一次元サンドイッチ錯体の理論解析を進めてきた。今年度は特に酸素分子の Herzberg 吸収帯への光吸収強度、特にその回転線の強度に関する理論的解析の結果および、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ 一次元錯体、ハロゲン分子の光解離について述べる。

2 研究方法、計算方法

酸素分子、ハロゲン分子には全電子あるいは RECP を用いて SO 相互作用を考慮し SOCI、縮約 SOCI 法により計算を行なった。用いたプログラムは Columbus、Gaussian98、GAMESS など。その他に複素座標法および振動状態計算のプログラムは自作のものである。

3 研究成果

3.1 酸素分子の Herzberg 吸収帯の吸収確率

オゾン生成の key step であり、古くから多くの実験がなされてきた O_2 の Herzberg 吸収帯は、3つの禁制遷移からなり、その大部分は $X(^3\Sigma_g^-) \rightarrow A(^3\Sigma_u^+)$ の第一吸収帯である。(図1) 3つの遷移とも双極禁制であるため、近年までその強度の正確な

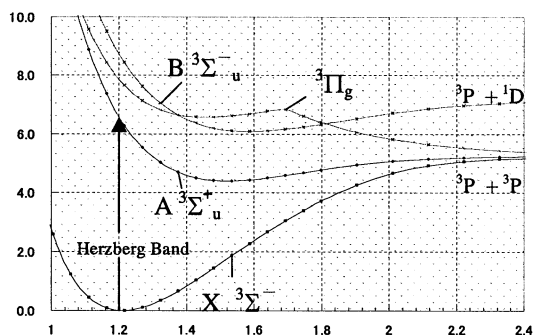


図1. Herzberg 第一吸収バンド

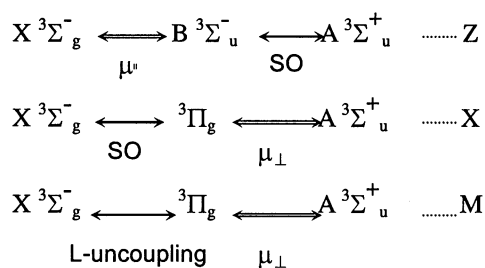


図2. intensity borrowing モデル

解析はなかった。Yoshino らによって回転の微細構造を含む吸収スペクトルが観測され、また England らにより、SO 相互作用と分子回転に基づくコリオリ相互作用 (L-uncoupling) を用いた intensity borrowing 機構 (図2) が考えられた。このモデルはこれまでの実験データの解析に標準的に用いられて来たもので、簡単な理

論モデルでありながら、含まれているパラメータを調節することにより、広範囲の実験データを説明してきた。しかしながら、そのパラメータの物理的意味、精度については十分検討されていない。そこでこの England モデルに忠実にしたがって、波動関数を組み立て、また、正確な 1 次の摂動波動関数、2 次の摂動波動関数、変分的な SOCI 法による波動関数を用い、遷移モーメントの計算結果を比較し、そのモデルの適切さを検討した。この回転線の吸収強度は、禁制遷移であり非常に弱いため、理論手法の妥当性の検証にもなる。図 3 右に England のモデルの結果を示すが、図 3 左のより正確な扱いのものに比べ、明らかに実験値とずれていることがわかる。つまり、この単純なモデルで回転線の吸収強度を計算しても、実験値との一致は悪く、

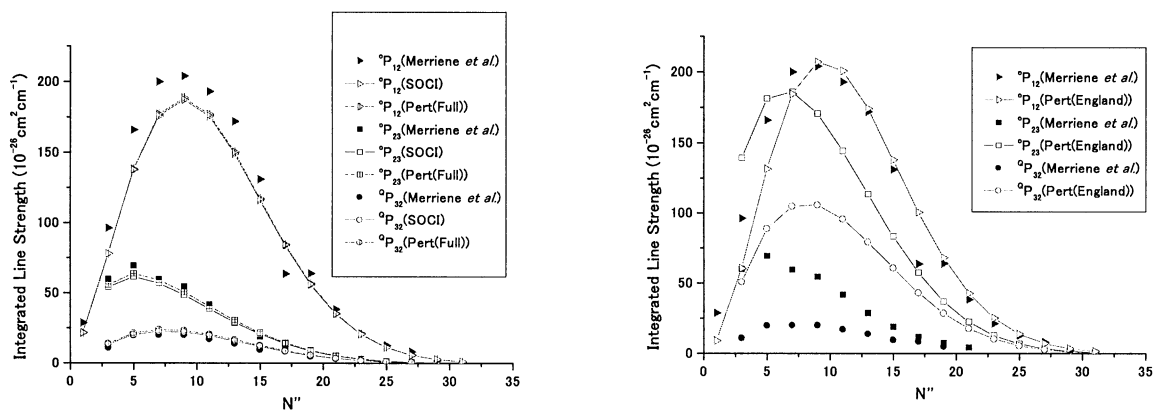


図 3. 回転線の吸収強度の計算結果(線)と実験結果(点)。左図:SOCI 及び Pert(Full)。右図:England モデルでは回転線を再現しない。

従来の解析は、パラメータを調整することで、その矛盾点を経験的に補正していたことになる。また、本研究で、スピン軌道相互作用に対して 2 次の摂動論まで用いることにより、変分的な SOCI 計算と本質的に同じ結果を得ることが分かった。このように delicate な遷移モーメントの計算には、丁寧な理論的考察が必要である。O₂ 分子のように比較的軽い分子の場合、摂動論の 2 次までの計算で、変分的な計算方法が得られたことは、今後より広範な分子に応用する際、計算量を減らすのに重要な情報となる。また、この方法を用いると、O₂ 分子の光解離の初期過程を実験と矛盾無く説明できることも分かり、今後、実際の大気中での O₂ 分子の光解離過程について研究を行い、オゾン生成の初期過程に詳細な知見を与えるべく研究を行っている。

3.2 Ln-COT 一次元多層サンドイッチクラスターの電子状態

本塾中嶋研究室で合成された、ランタノイド金属 (Ln) と C₈H₈(COT) から成る Ln-COT 一次元多層サンドイッチクラスター (*n,n*) はそのサイズに依存した特異的なイオン化エネルギー(IE)や磁気モーメントが測定され、今後の応用が待たれている。(図 4) そこで、ランタノイド金属の内 Eu 金属と COT 分子から成る Eu-COT クラスターに対して *ab initio* 法を用いた解析を行った。

Gaussian98 を使用し、密度汎関数法 (B3LYP) を用いた。COT 上に 6-31+G(d)を、Eu 原子に対しては Dolg らの 2 価型の ECP 及び基底関数を用いた。各クラスターに対して構造最適化計算を行い、

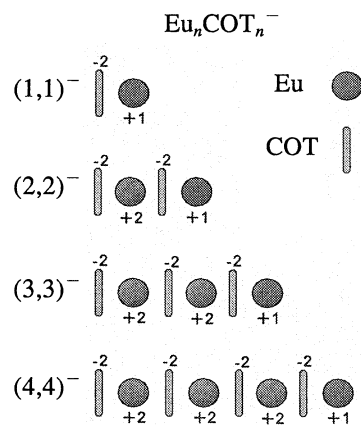


図 4. Eu-COT 一次元多層サンドイッチクラスターの模式図及び電荷分布モデル

Δ DFT 法を用いて垂直 IE を計算した。

実験で得られた Eu-COT クラスタ負イオンに対する光電子スペクトルと計算結果を図 5 に示す。矢印は計算結果で、スペクトルの山のピーク位置に対応し、二種の矢印は末端 Eu^{+1} 金属 (図 4 の最右側金属) からのイオン化と Eu^{+1} と逆の最左末端の COT 分子からのイオン化を表す。スペクトルの特徴をまとめると、

(i) 第一ピークはサイズ増加と共にピーク位置が高エネルギー側にシフト

(ii) 第二ピークはサイズに無関係でピーク位置がほぼ一定のようになる。*ab initio* 計算はその実験の様子を再現していることが分かるが、より明快な描像を得るため、点電荷モデルを考えた。(図 4) このモデルでは各 Eu 金属、COT 分子を +2、-2 の点電荷で近似する。+2、-2 といった値は *ab initio* 法から示唆される値である。図 5 の x 軸上の実線が金属由来のピークに対する結果であるが、非常に簡便なモデルながらその計算結果は実験値や *ab initio* 法の結果を非常に良く再現した。各分子を点電荷で近似することができるため、このクラスタの結合が強いイオン結合性であることが分かる。そこで、スペクトルの振る舞いについてクーロン力に注目した解釈が可能であると考えた。ポイントは、クラスタのサイズ増加は (1,1) ユニットが COT 末端の一つ増加することであり、その (1,1) ユニットが -2、+2 の電荷分布に起因した双極子モーメントを有していることである。つまり、サイズ増加は双極子モーメントの増加に対応する。例えば、上の

(i) の振る舞いは、イオン化する金属上の電子は双極子モーメントによる安定化を受け、クラスタサイズの増加とともにその安定化が一次元的にかつ同方向に大きくなるため、ピーク位置が高エネルギー側にシフトすると解釈できる。(図 6)

現在、これら一連の研究からこのクラスタが発光材料としての可能性があると考えられており、その解析を行っている。また、他のランタノイド金属についても研究を行い、本研究で考えたモデルが同様に適用可能であるかどうか調べている。

3.3 ハロゲン分子の光分解反応

ハロゲン分子 X_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の第一吸収帯の分解によって $\text{X}(^2\text{P}_{3/2})$ と $\text{X}^*(^2\text{P}_{1/2})$ がともに生成するが、その分岐機構や、 $J=1/2, 3/2$ の角運動量の m_J 分布など、最近、様々の進展が見られる。特に興味深い点は、同じ SO 準位に相関する異なる状態間の非断熱遷移まで詳細が明らかになったことである。図 7 に Cl_2 のポテンシャル曲線を示す。ここで n 番目の $\Omega=1_u$ 断熱状態を $1_u^{(n)}$ と記す。最近、 $\lambda=355 \text{ nm}$ の光分解において、ともに $\text{X} + \text{X}$ の解離極限に相関する $\text{C}^1\Pi_u(1_u^{(2)}) \rightarrow \text{A}^3\Pi_{1u}(1_u^{(1)})$ の非断熱遷移 (図 8) が、 Cl_2 では起こるが Br_2 では起こらないことが見出された (Kitsopoulos)。また、 Cl_2 では $\text{C}^1\Pi_u(1_u^{(2)}) \rightarrow 1_u^{(3)}$ や (松見、川崎)、 $1_u^{(3)} \rightarrow 1_u^{(4)}$ の (Zare) 非断熱遷移も観測されている。これらの非断熱遷移の原因は、概ね、その波動関数の角

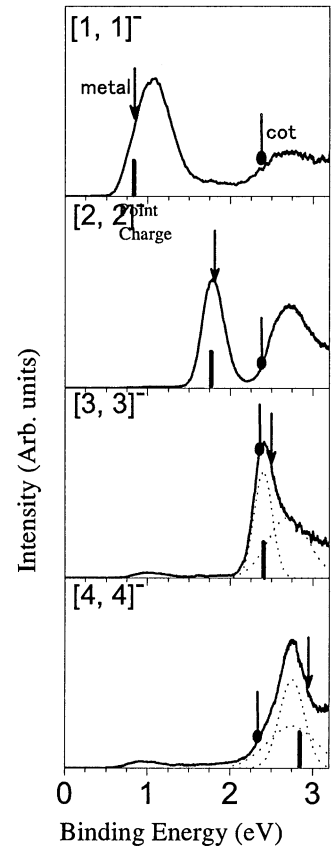


図 5. 光電子スペクトルと計算結果。

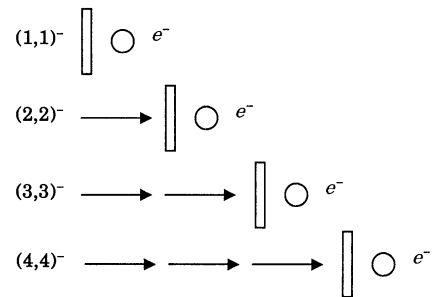


図 6. 点電荷モデルによる Eu-COT クラスタの概念図。

運動量の結合様式が、分子領域における LS-結合から解離領域における jj-結合に変化するため、交換相互作用と SO 相互作用の拮抗である。図 8 に、SOCl 波動関数から求めた、非断熱結合要素、 $g_{kn} = \langle 1_u^{(k)} | d/dR | 1_u^{(n)} \rangle$ のうち、 g_{21} , g_{34} を示す。要するに角運動量の結合様式の変化に基づく分子波動関数から原子波動関数への変化を表している。我々は、これらの情報をもとに、半古典的に断熱電子状態の変化を調べ、その非断熱性を詳細に解析した。その結果、

- (i) $C^1\Pi_u(1_u^{(2)}) \rightarrow A^3\Pi_{1u}(1_u^{(1)})$ は非交差型で、その遷移確率は X が重くなるにつれて小さくなる。
- (ii) 逆に、 $1_u^{(3)} \rightarrow 1_u^{(4)}$ は交差形で、その遷移確率は X が重くなるにつれて大きくなる。
- (iii) また、 $C^1\Pi_u(1_u^{(2)}) \rightarrow 1_u^{(3)}$ が実質的に観測されるのは、 $X=F, Cl$ だけで、 $X=Br, I$ では無視できることなどが明らかになった。また、その主な原因は、(i) (ii) に対しては g_{21} , g_{34} の SO 相互作用の X 依存性に、また (iii) に対しては、 $X=Br, I$ では遷移の起こる断熱エネルギー差 (X の SO 分裂に対応する。図 7 参照) が大き過ぎるためである。

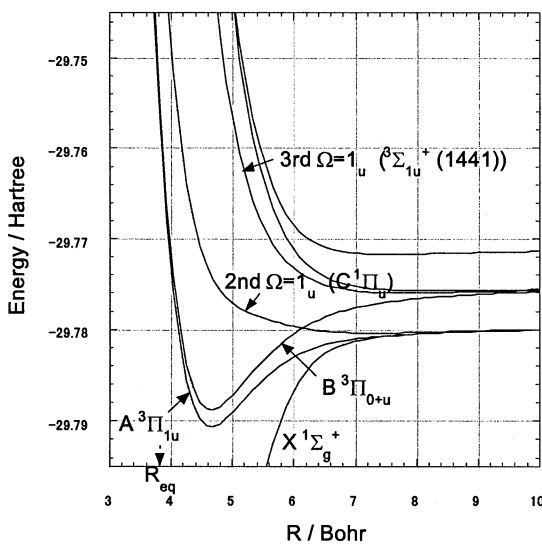


図 7. Cl_2 のポテンシャル曲線

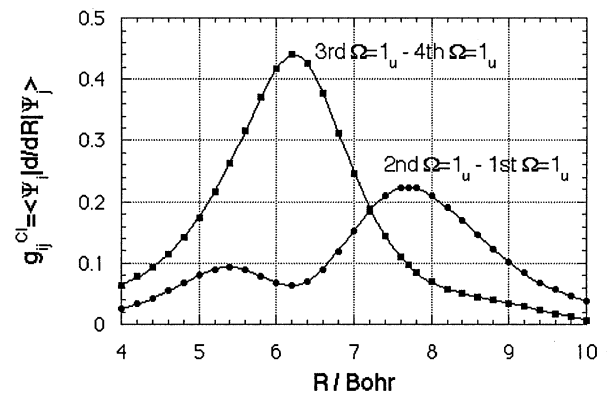


図 8. Cl_2 の g_{ij}^{Cl} の R 依存性

4 発表・出版実績または予定

★高橋, 菅原, 藪下, J.Phys.Chem. A **107**, 11092 (2003); 菅原, Chem.Phys.Lett, **378**, 603 (2003); 菅原, システム/制御/情報, **48**, 119 (2004); 浅野他 8 名, J.Amer.Chem.Soc. in revision; ★竹上, 藪下, J.Mol.Spectr. in revision; ★竹上, 藪下, J.Phys.Chem.A 投稿予定; ★高橋, 菅原, 藪下, J.Phys.Chem. A 投稿予定
 三澤, 藪下, 理論化学討論会, 2003年5月岡崎; 高橋, 菅原, 藪下, 化学反応討論会, 2003年6月仙台; 竹上, 井上, 平林, 藪下, 同学会; 浅野, 藪下, 同学会; 小川, 田上, 藪下, 同学会; 高橋, 菅原, 藪下, The 2nd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy 2003年8月, Nottingham, UK; 菅原, International Symposium on Atoms, Molecules, Clusters in Intense Laser Fields, 2003年8月, 東京;
 高橋, 菅原, 藪下, 分子構造総合討論, 2003年9月京都; 中西, 齊藤, 永田, 藪下, 同学会; 浅野, 藪下, 同学会; 山内, 菅原, 同学会; 菅原, 同学会; 竹上, 井上, 平林, 藪下, 同学会; 藪下, 同学会;
 高橋, 菅原, 藪下, Theory and Applications of Computational Chemistry, 2004, Feb, Gyeongju, Korea; 竹上, 藪下, 同学会; 森田, 藪下, 同学会

化学反応および分子特性に関する理論的研究 Theoretical Study of Chemical Reactions and Molecular Properties

○松原世明 (京都大学 福井謙一記念研究センター)

1. 研究目的

本研究は、化学反応および分子特性を理論的に解明することを目的とする。平成 15 年度は遷移金属錯体による σ 結合解裂と無機イオンクラスターの構造と安定性に関する理論的研究を行った。以下に、主要課題の具体的な研究内容を示す。計算は、Gaussian98 を用い B3LYP レベルで行った。

2. 研究成果

2.1 Pd(0)錯体触媒によるアリインのカルボスタニレーションに関する理論的研究:アピカルサイトは触媒反応にとって本当に重要か?

(PR_3)₂Pd(0)錯体上での H-H や C-H といった σ 結合の解裂は、結合解裂に必要な電荷移動相互作用がエカトリアル平面で起こるため、エカトリアル平面で起こることが理論的に良く知られている。したがって、アピカルサイトの重要性についてはこれまで知られていなかったが、最近我々は、極度に分極した Sn-C σ 結合の解裂・生成反応ではアピカルサイトがエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たし、反応は従来の反応機構とは全く異なる新規反応機構で進行することを理論的に明らかにした。本研究では、素反応同様、触媒反応においてもアピカルサイトが律速過程のエネルギー障壁を低くする重要な役割を果たすことを密度汎関数法(B3LYP)により理論的に明らかにした。

最近実験的に新たに見出されたイミノホスフィンPd(0)錯体触媒によるアリインのカルボスタニレーションについて、アリインおよびアルキニルスタنانのモデル分子としてベンザインおよび $\text{SnH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ をそれぞれ用い解析した。まずベンザインが Pd(0)錯体と相互作用し、 π 錯体 **4** を生成する。次にアルキニルスタナンが **4** と反応するが、二つの反応経路 **b** および **c** が存在することが分かった。中間体 **4** のエカトリアル平面はふさがれており、従来の機構では配位子が解離するなどして活性サイトを用意する必要があるが、反応は配位子が解離することなくアピカルサイトを利用して進行することが明らかになった。経路 **b** では、アルキニルスタنانの Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化的付加することなく、ヘテロリティックに解裂して正電荷をもつ Sn はベンザイン炭素にひきとられる。一方、経路 **c** では、Sn-C σ 結合は Pd に直接酸化的付加し、

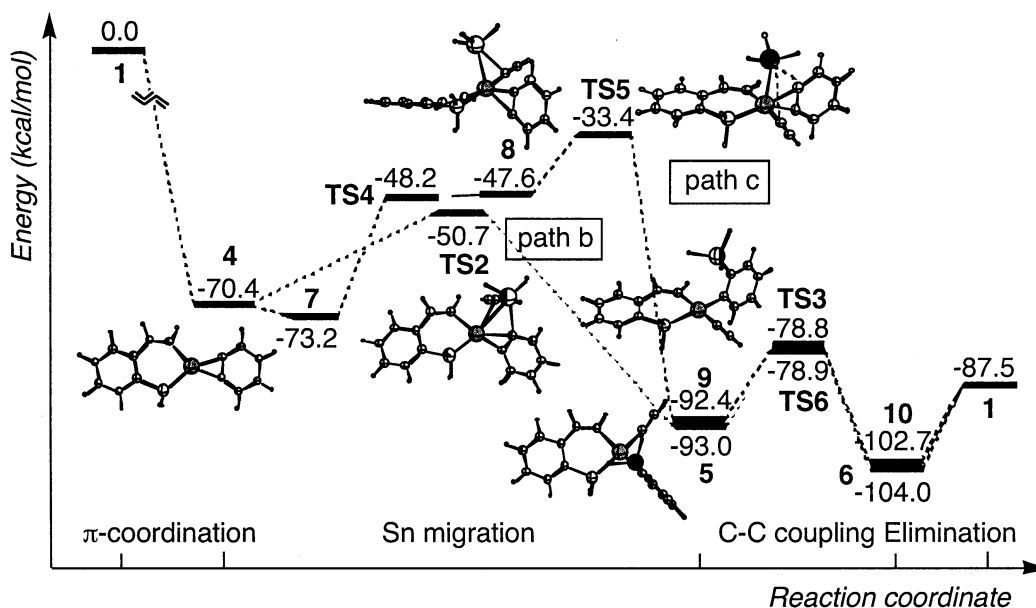


図 1. イミノホスフィン Pd(0)錯体触媒によるベンザインのカルボスタニレーションの反応エネルギー面と主要中間体と遷移状態の最適化構造

遷移状態 **TS5** を経由して反応は進行する。図 1 に示すように、反応のエネルギー面は経路 **b** の方が経路 **c** よりもエネルギー的に安定であることが分かった。

2.2 H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO 二原子分子と H , Li , F アニオンとの相互作用に関する理論的研究: 新規アニオンクラスターの予測

H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO といった二原子分子とイオンとの相互作用は、種々の凝集反応の初期過程として気相系ばかりでなく、溶液系、生体系や表面科学の分野でも興味をもたれている。陰イオンと二原子分子との相互作用は以前から知られているが、意外にも詳しく解析されていない。本研究では、 H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO 二原子分子と H , Li , F アニオンとの相互作用により形成され得るアニオンクラスターについて密度汎関数法 (**B3LYP**) を用いて解析し、新しいタイプのアニオンクラスター構造を理論的に見出した。

極性分子である NO や CO ばかりでなく、陰イオンとの電子的反発が強いと思われる非極性分子 H_2 , O_2 , N_2 も同様に H や F と容易に相互作用する。 H_2 分子と H との相互作用によって形成されるアニオンクラスターの構造を図 1 に示す。 H_2 分子は H と **end-on** 型で相互作用する (**1a1**)。 $H(H_2)_2$ クラスタでは直線構造も存在するが、興味深いことに **1a3** のように折れ曲がった構造の方がより安定であることが分かった。また、 $H(H_2)_3$, $H(H_2)_4$ クラスタでは幾何学的に予測される正三角形、正四面体構造は存在せず、それぞれ **1a4**, **1a5** 構造を持つ。これは、 H と相互作用することによって H_2 分子同士が相互作用するようになるためであることが分かった。さらに興味深いことに、その相互作用の強さは n が増加すると増加し、図 1 に示すように n が増加するとクラスターの安定化する割合は増加する。一方、 F の場合は H_2 分子同士の相互作用はないためそのような構造は存在せず、 $F(H_2)_3$ (**3a4**)、 $F(H_2)_4$ (**3a6**) はそれぞれ正三角形、正四面体構造を持つ。また H の場合とは対照的に n が増加するとクラスターが安定化する割合は減少することが分かった。

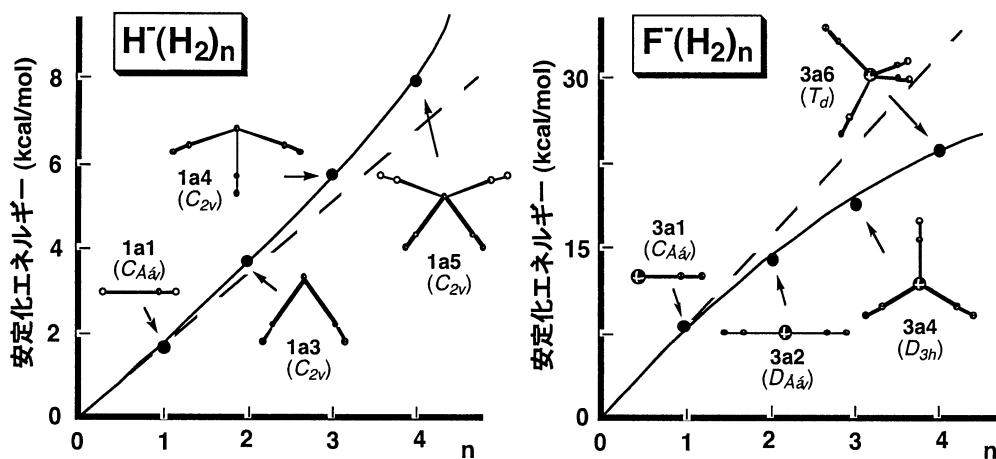


図 2. H_2 アニオンクラスター $X(H_2)_n$ ($X=H, F; n=1-4$) の最適化構造と n に対する安定化エネルギーのプロット図

3. 出版および発表実績

出版

- ★ (1) T. Matsubara and K. Hirao, J. Phys. Chem. A, 107, 2505-2515 (2003).
- ★ (2) T. Matsubara, K. Hirao, H. Nitta, N. Nishikawa, and H. Koike, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 635, 91-103 (2003).
- ★ (3) T. Matsubara, Organometallics, 22, 4286-4296 (2003).
- ★ (4) T. Matsubara, Organometallics, 22, 4297-4304 (2003).
- ★ (5) T. Matsubara, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 676, 177-184 (2004).

発表

- ★ (1) 松原、平尾、第 7 回理論化学討論会、2003 年 5 月、岡崎。
- ★ (2) 松原、2003 年分子構造総合討論会、2003 年 9 月、京都。
- (3) 松原、Singapore International Chemical Conference (SICC-3)、2003 年 12 月、シンガポール。

金属原子-分子相互作用系の幾何構造・電子構造の解明と ポテンシャル曲面の解析

Investigation of geometrical and electronic structures and analysis of potential energy surfaces for metal-molecule interacting systems

○ 大野公一, 美齊津文典, 山北佳宏, 岸本直樹, 角山寛規, 丸山涼, 古屋亜理, 堀尾琢哉,
山崎優一 (東北大院理)

1 研究目的、内容

アルカリ金属原子と分子との相互作用系は、凝縮相での電子移動誘起反応のモデルとして興味深い研究対象である。さらにこの系は気相における希ガス励起原子による分子の衝突イオン化（ペニングイオン化）反応のモデル系としても有用なものである。本研究ではこの様なモデルとしての観点から、金属原子-分子系の幾何構造・電子構造を研究し、その反応性に関する知見を得ることを目的としている。本年度はこの目的に沿って、以下の研究を行った。(1) アルカリハライドクラスターイオン($\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$)の構造最適化計算と励起エネルギー計算を行い、励起状態に関する解析を行った。さらに、メタノール(CH_3OH)との吸着反応性について調べるために、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+-\text{CH}_3\text{OH}$ の構造最適化計算を行った。(2) アルカリ金属(K)-アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)クラスターの構造最適化計算を行い、実測のイオン化エネルギーとの比較を行った。これにより、電子移動誘起重合反応に関する知見を得た。さらに類似の分光学研究として、(3) アルキルベンゼンにおける異常な強度を持つラマンバンドについて、その強度異常の機構の解明および立体配座との関連を明らかにするために、構造最適化計算、分極率計算、基準振動解析を行った。ここではこのうち主として(1)および(3)について得られた結果を報告する。

2 研究方法、計算方法

(1) B3LYP/3-21G レベルで $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ 、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ ($n=1-6$)の構造最適化計算および CIS 計算を行った。(2) K-[1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile]の複数の異性体について構造最適化計算を行った。(3) ベンゾトリクロリド、ベンゾトリフルオリド、アニソール、N-メチルアニリン、2-エチルピリジン、フェニルシラン、トリメチルフェニルシランについて基準振動計算、分極率計算、構造最適化計算を B3LYP/6-31++G** レベルで行った。ラマン強度を計算する際には、差分法を用いた。ここでは、平衡点の分極率とモード方向に座標を一定にずらした点での分極率を出し、これらの差を分極率微分としている。また、誘起双極子モーメントを見積もるために、座標ごとに電場をかけて SCF 計算をした。上記(1)では Gaussian03 を、(2), (3)では Gaussian98 を用いて計算を行った。

3 研究成果

3.1 (1) $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ への極性分子吸着反応に関する研究

$\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ はバルクの NaCl 型結晶と同様、格子状の構造をとることが知られている。従って、このクラスターへの分子吸着を調べることで、バルク結晶表面への吸着反応の微視的知見が得られると期待される。そこで、本研究ではメタノールの $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ への吸着反応性と電子・幾何構造のクラスターサイズ依存性に関して考察を行った。これまでに、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の光解離実験において以下に示すような結果が得られている。ここで、用いた光のエネルギーは 5.2-5.9 eV である。

(a) $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の光解離において NaI の解離を観測 ($\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+ + h\nu \rightarrow \text{Na}_{n-1}\text{I}_{n-2}^+ + \text{NaI}$)

(b) $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CD}_3\text{OD})$ の光解離において吸着分子である CD_3OD ではなく、NaI の解離が優位に進行する。
(CD_3OD は NaI の解離後、熱的に解離する)

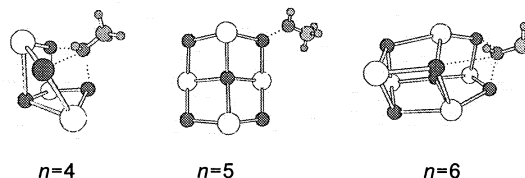
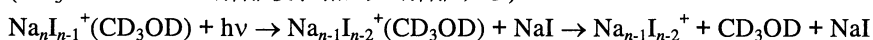


図1 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ の安定構造

B3LYP/3-21G

ここで、 CD_3OD の脱離したイオンの強度は $n=5$ で特に大きく、 $n=6$ で小さい。
 この様な結果について考察するために、密度汎関数法を用いて $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$, $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ クラスターの構造最適化計算と励起エネルギー計算を行った。

まず、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の安定構造を決定し、得られた安定構造における励起エネルギー計算(CIS/3-21G)を行った。その結果、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ は 6.0 eV 付近に $\text{I } 5p \rightarrow \text{Na } 3s$ の電子移動に対応する励起状態が多数あることを確認した。このような電子移動が起こった部分ではイオンが中性化されてしまうために NaI の解離が進行すると考えられる。さらに、求めた $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の構造をもとに $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ の安定構造を決定した(図 1)。これより、 $n=4$ および 6 では直方体の I の欠陥の位置にメタノールの酸素原子が配位して安定化しているのに対して、 $n=5$ では安定な 3×3 の平面格子構造にメタノールが結合しており、容易に脱離しうると考えられる。さらに、励起エネルギー計算の結果、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ も $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ と同様に 6.0 eV 付近に $\text{I } 5p \rightarrow \text{Na } 3s$ の電子移動に対応する励起状態が多数あることが分かった。このため、 NaI の解離が先立って起こっていると考えられる。

3.2 (3) ベンゼン誘導体のラマンスペクトルに関する研究- σ - π 相互作用について-

アルキルベンゼンでは、ラマンスペクトルの低振動数領域に非常に大きなバンドが現れ、これには σ - π 相互作用が関係している可能性が示唆されている。そこで、このラマンバンドがアルキルベンゼンに特有のものであるかどうかを調べるために、種々の分子(図 2a-g)について系統的に研究を行った。

ベンゾトリクロリド(図 2a)の実測および計算によるラマンスペクトル[図 3(a),(b)]において、低振動数側にアルキルベンゼンよりもさらに強いラマンバンドが存在することが分かった。これは、ベンゾトリフルオリド(図 2b)においても同様であった。さらにこの振動モードにおいて、平衡構造から基準座標に沿ってずらした場合の全電子エネルギーの変化および体積の変化は環呼吸振動モードよりも小さいにも関わらず、大きな誘起双極子モーメントを与えることが分かった。しかし、側鎖に相当する分子である四塩化炭素(CCl_4)およびベンゼンのスペクトルでは、低振動数側に大きなピークを持たないことを確認した。このことから、ハロゲンが側鎖についた分子では σ - π 相互作用の可能性があると考えられる。さらに、低振動数側のピークがアルキルベンゼンよりも大きく現れる理由としては、炭素原子よりも分極率の大きなハロゲン原子が付いたためであると考えられる。

次に、側鎖のベンゼン環に隣接する部分に N や O 原子を入れた分子 N-メチルアニリン(図 2c)とアニソール(図 2d)について調べたところ、低振動数側に大きなピークは存在しないことが分かった。一方ベンゼン環に N 原子を持ち、側鎖をアルキル鎖とする 2-エチルピリジン(図 2e)は、低振動数側に強いピークを持つことが分かった。さらに、側鎖に C 原子と同族である Si 原子を入れたフェニルシラン(図 2f)、トリメチルフェニルシラン(図 2g)について計算を行った。その結果、低振動数側に大きなピークを与えることが確かめられた。このことから、低振動数側に現れるピークの相違は孤立電子対の有無に原因があることが示唆された。すなわち、側鎖のベンゼン環に隣接する位置に N や O 原子が入ると孤立電子対を持つものに対して、C 原子や Si 原子ではそれらを持たないという違いが原因となっていると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

★[1] A. Furuya, H. Tsunoyama, F. Misaizu, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 283 (2003). ★[2] H. Tsunoyama, K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *Int.J.Mas.Spectrom.* **232**, 41 (2004). ★[3] F. Misaizu, H. Tsunoyama, Y. Yasumura, K. Ohshimo, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 241 (2004). ★[4] H. Tsunoyama, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, in press. ★[5] 鶴田, 角山, 古屋, 美齊津, 大野, 日本化学会春季年会, 2004 年西宮. ★[6] 磯貝, 山北, 大野, 分子構造総合討論会 2003, 2003 年京都.

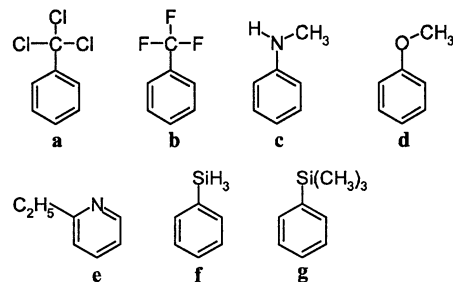


図 2. 計算を行った分子の構造

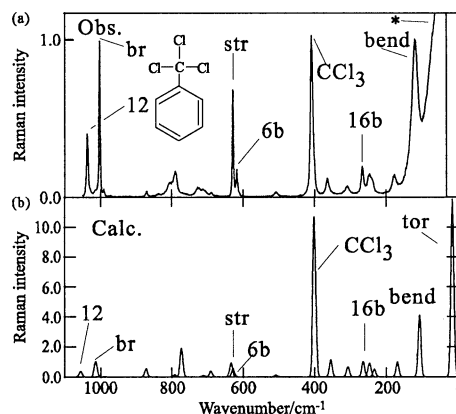


図 3. ベンゾトリクロリドの(a) 実測および (b) 計算によるラマンスペクトル

星間空間の多原子分子が関与する化学反応の量子化学的研究

Quantum Chemical Study on Chemical Reactions Mediated by Interstellar Polyatomic Molecules

○相原惇一、平間睦、溝呂木直美、木内真樹（静岡大理）

1 研究目的

われわれは多環式芳香族炭化水素（PAH）を触媒とする星間水素分子の生成反応を系統的に調べている。それによると、1個の水素原子がPAH陽イオンに付加し、areniumイオン(PAH)H⁺を生成する（これを反応1とする）。この反応は活性化エネルギーを必要としない。次に、もう1個の水素イオンがareniumイオンに接近し、付加した水素を水素分子として引き抜く（これを反応2とする）。B3LYP/6-31G**レベルの分子軌道計算では、反応2は微小な活性化エネルギー（0.5 kcal/mol 以下）を必要とする。ところが最近、DFT分子軌道法では水素移動反応の活性化エネルギーを正確には再現しないとの報告が相次いだ。そこで本研究では、MP2法を用いて反応2の活性化エネルギーの再検討を行った。

2 研究方法、計算方法

一般にMP2は遷移状態の相関エネルギーを過小評価し、B3LYPは過大評価する。TuresekらはB3LYPによる活性化エネルギーとB3LYPで求めた座標をもとにspin-projected MP2（PMP2）で計算した活性化エネルギーの平均をとることにより現実的な活性化エネルギーが得られることを見出した[JACS, 125, 3353 (2003)]。われわれはこれを手がかりにして、ナフタレン陽イオンを触媒とした場合の反応2の活性化エネルギーを再検討することにした。分子軌道計算にはGAUSSIAN 98を使用した。

3 研究成果

これまでにナフタレン（C₁₀H₈）、アントラセン（C₁₄H₁₀）、ピレン（C₁₆H₁₀）、コロネン（C₂₄H₁₂）の陽イオンを触媒とする水素分子生成の経路を確立した。ナフタレン陽イオンの等価でない3個の炭素原子を介する反応を図1に要約した。他のPAH陽イオンを用いた場合でもほぼ同様で、ほとんどの炭素を介して反応は進行する。PMP2/6-31G**で遷移状態（TS）の構造を求めたところ、反応中心のH...H距離がB3LYP/6-31G**の場合と比べて0.2 Å以上異なり、Turesekらの方法を率直に適用できないことがわかった。そこで、われわれはTSに関しては、PMP2/6-31G**により求めた座標でPMP2/6-31G**の計算を行い、それをもとにして活性化エネルギーを再検討した。その結果を表2にまとめた。この表で、PMP2-B3LYPはPMP2/6-31G**による活性化エネルギーとB3LYP/6-31G**//PMP2/6-31G**による活性化エネルギーの平均値である。これから、B3LYP/6-31G**は活性化エネルギーをかなり過小評価することがわかった。

ナフタレン陽イオンの場合、等価でない3個の炭素原子のいずれを経る反応でも、活性化エネルギーは2つの方法で5 kcal/mol以上異なる。特に2位の炭素を経る場合は10 kcal/mol以上異なり、平均の活性化エネルギーPMP2-B3LYPも12.54 kcal/molとなって、もはや極低温の宇宙での反応には向かないと予想される。これに対して、1位の炭素を経る反応は2.5 kcal/mol前後の活性化エネルギーですむ。また、隣り合う3個の炭素と結合した4a位の炭素を経る反応は、0.68 kcal/mol程度の活性化エネルギーで進行するようである。一般に、PAHイオン内で隣り合う3個の炭素と結合した炭素を介する反応は、非常に小さな活性化エネルギーで進行すると予想される。宇宙には大きくてコンパクトなPAHが大量にあるとされているので、この種の炭素

原子を介する反応が小さな活性化エネルギーで進行するとすると、宇宙での PAH 陽イオンを介する水素分子生成反応がかなり現実味を帯びてくる。

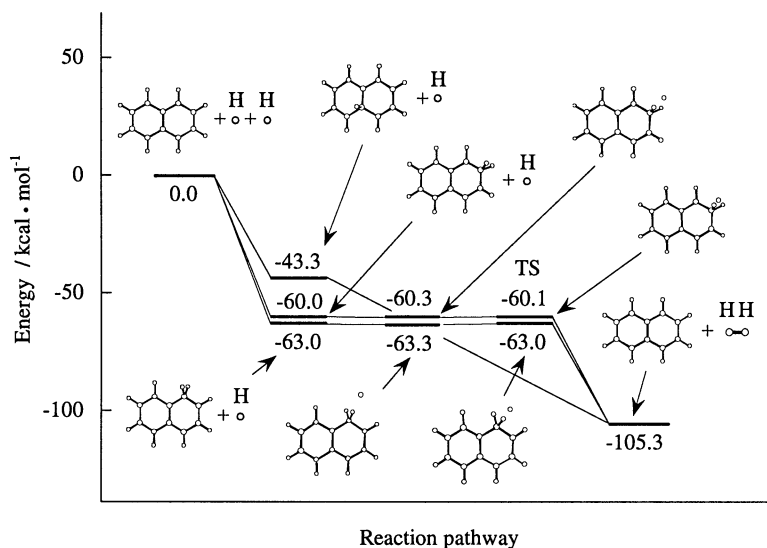


図1 ナフタレン陽イオンを触媒とする水素分子生成反応 (B3LYP/6-31G**+ZPE)。

表1 ナフタレン陽イオンが関わる反応2の活性化エネルギー。

出発物質	活性化エネルギー (kcal mol ⁻¹)		
	PMP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**//PMP2/6-31G**	PMP2-B3LYP
1-ナフタレニウムイオン + H	5.97	-0.92	2.53
2-ナフタレニウムイオン + H	16.48	8.60	12.54
4a-ナフタレニウムイオン + H	3.64	-2.28	0.68

4 研究成果

公表論文 1) ★相原, 溜瀨, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 104-109 (2003). 2) ★相原, 大江, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1363-1364 (2003). 3) ★相原, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 571-575 (2003). 4) ★平間, 石田, 相原, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1378-1382 (2003). 5) ★相原, *Internet Electron. J. Mol. Des.*, **2**, 492-498 (2003). 6) ★溝呂木, 相原, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3368-3371 (2003). 7) ★溝呂木, 木内, 田中, 関根, 相原, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 598-602 (2003). 8) ★相原, *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 147-153 (2003). 9) ★相原, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11553-11557 (2003). 10) ★相原, 石田, *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 393-398 (2004). 11) ★相原, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 651-659 (2004). 12) ★相原, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

口頭発表 1) ★相原, 情報化学討論会, 2003年、東京。2) ★木内, 溝呂木, 相原, 第26回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2004年、岡崎。3) ★溝呂木, 相原, 第26回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2004年、岡崎。

超純水による化学的加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション

First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Etching Process by Ultrapure Water

○後藤 英和、田中 利忠（大阪大学大学院工学研究科）

1 研究目的、内容

超純水中の OH⁻イオンの化学的作用によって、Si などの半導体や各種金属材料の加工が可能であることが実験的に報告されている。これを応用すれば、化学薬品を使用せず、かつ洗浄プロセスが不要な、低コストで環境に優しい画期的な加工プロセスの開発が可能になる。本研究の目的は、超純水と材料表面との化学反応過程を明らかにし、半導体製造プロセスなどの各種超精密加工技術開発への道を切り拓くことにある。

これまでに、超純水中で加工物を陽極とする従来の方法では加工できなかった Si や Al について、加工物を陰極とすることによって加工が可能となることを、計算科学研究センター等を利用したシミュレーションによって予測し、実証実験でこれを確認するという成果を挙げている。しかし、これまでのシミュレーションは、材料表面上に数個の OH や H、H₂O を作用させたモデルを使用しており、水そのものを作用させたシミュレーションとはなっていない。水は、多数の H₂O 分子が水素結合によって互いに連結した「水素結合ネットワーク構造」をとっており、水の物性の多くはこの構造に起因していると考えられている。従って、水と相互作用する表面のシミュレーションを行う場合、「水素結合ネットワーク構造」を取り入れたモデルを用いない限り、正しいモデルによるシミュレーションを行っているとは言えない。そこで当該年度の研究では、まず多数の水分子から成る「水」モデルのシミュレーションを行い、「水素結合ネットワーク構造」が形成されるかどうかを確認するとともに測定結果との比較を行い、本シミュレーションにより得られる結果の信頼性を確立することを主な目的とした。

2 研究方法、計算方法

密度汎関数理論に基づき電子状態を決定し、Hellmann-Feynman 力を求めることにより構造最適化を行った。また、TM 型ノルム保存擬ポテンシャルを用い、時間ステップは 1~2fs とした。基底関数系としては、平面波を用い、周期境界条件下での分子動力学シミュレーションを行った。プログラムは、筆者らが独自に開発し、SX 用にチューニングしたものを利用した。本プログラムの最高速度は、42GFlops である(SX-5, 32CCPU)。

水分子 27 個から成る密度 1g/cm³ の立方体スーパーセルを設定して構造最適化計算を行った。平面波基底数は 32768 個とし、このときのカットオフエネルギーは 456.1eV である。適当な初期原子配置状態から温度を 100℃程度まで上昇させ、その後徐冷することにより最安定状態を求めた。また、ボンドポピュレーションを求めることにより原子間結合強度の相対的評価を行った。

3 研究成果

図 1 に構造最適化後のスーパーセル内の原子配置を示す。図中に示された結合手は、水素結合を表している。O-H 間結合強度を評価するため、すべての O-H 間結合のボンドポピュレーションを計算したところ、図 2 に示すように O-H 間結合強度により 3 種類のグループに分類された。図 3 に示した各グループの O-

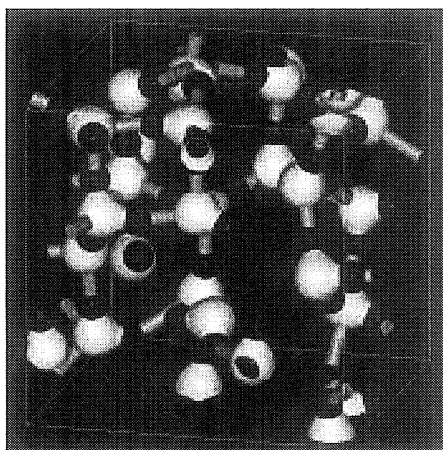


図1 水分子 27 個から成る水モデルより得られた水素結合ネットワーク構造。赤球は水素原子、緑球は酸素原子、白雲は電子密度の高い領域、結合手は水素結合を表す。酸素原子は、電子密度を表す白雲に隠れて見えなくなっている。

H 間結合距離の分布から判断して、最も結合強度の大きいグループは同一水分子内の O-H 間結合に、2 番目に強度の大きいグループは隣接水分子間の O-H 結合（水素結合）に、最も強度の小さいグループは第 3 近接以遠の水分子間の O-H 結合に対応していることがわかる。すなわち、隣接水分子が水素結合により連結していることがわかった。また、図 4 に示すように、酸素原子の動径分布関数も実測値と一致した。これらの結果から、本シミュレーションにより水の水素結合ネットワーク構造が再現されていることが確認できた。

今後は、今回得られたような「水素結合ネットワーク構造」を有する「水」を材料表面上に作用させ、OH との反応による表面原子の除去反応をシミュレーションし、超純水による除去加工プロセスにおける加工機構と加工特性を明らかにしてゆく予定である。

4 発表、出版実績または予定

なし

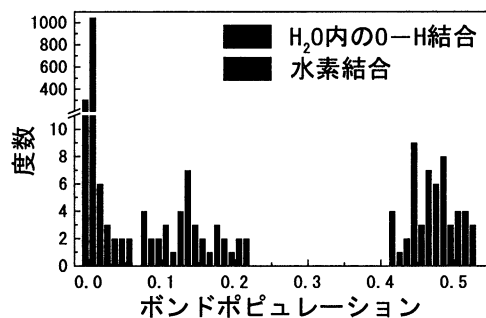


図2 構造最適化された水分子 27 個から成る水モデル内のすべての O-H 間結合に対するボンドポピュレーションの度数分布。

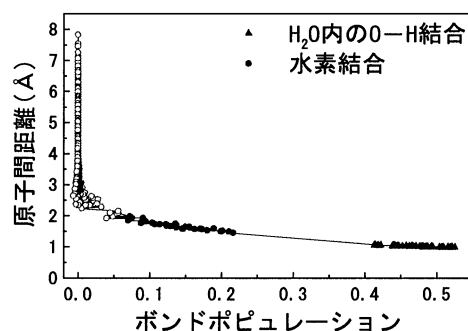


図3 構造最適化された水分子 27 個から成る水モデル内のすべての O-H 間結合に対するボンドポピュレーション原子間距離との関係。

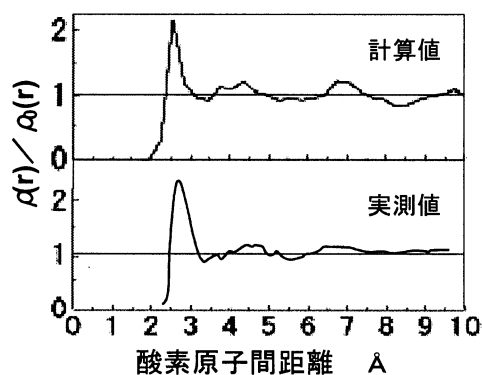


図4 構造最適化された水分子 27 個から成る水モデルより求めた酸素原子の動径分布関数と X 線回折による実測値。

シルセスキオキサンの ab initio 分子軌道法による研究

Ab Initio Study of Silsesquioxanes

○工藤 貴子 (群馬大工)

1 研究目的、内容

シロキサン結合(Si-O-Si)によって構成されるかご状ポリシロキサンのシルセスキオキサン (別名 POSS) , $[(\text{RSiO}_{1.5})_n; n=4,6,8,10,12,16\dots]$ は、優れた機能性化合物として知られその構造や性質に関して以前から多くの研究がなされて来たが、その生成過程は未だに不明の部分が多い。

報告者らは昨年度に引き続き、実験では追跡不可能なシルセスキオキサンの生成過程や、ケイ素をチタンで置換したチタノシルセスキオキサンの構造、安定性、触媒反応などについて ab initio 分子軌道計算を行っている。非常に極性が高く“やわらかな”シロキサン結合が三次元構造を構築していく際の特異な反応様式を調べたり、ケイ素を他の元素で置換した結合と比較することにより、更にこのケイ素-酸素単結合の化学に対する理解を深めることを目的とする。そして、これらの研究から得られる結果は目的とするシルセスキオキサンの効率的合成にとってのみならず、新しい機能性シルセスキオキサンの開発にとっても非常に有用な情報を提供できると考えられる。

2 研究方法、計算方法

ポテンシャルエネルギー面上の定常点の構造は B3LYP/6-31G*レベルで最適化し、基準振動解析によりその性格を確認した。最終的なエネルギーの評価はその構造を用いた MP2 レベルでの一点計算値をゼロ点エネルギー補正したもので行った。使用したプログラムは主に Gaussian03 および 98 である。

3 研究成果

今回はシルセスキオキサンの生成過程のうち、最初の加水分解反応と初期脱水縮合反応から生成するトリシラノール($\text{HSi}(\text{OH})_3$)、ジシロキサン($\text{H}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{H}$)、シクロテトラシロキサン $\text{D}_4((\text{HOHSiO})_4)$ 等から最終生成物のかご状 POSS の一種である $\text{T}_8((\text{HSiO}_{1.5})_8)$ に至る経路について詳細に検討した結果を報告する。

T_8 は立方体類似構造を有し、最も安定なかご状 POSS の一つである。経路には非常に多くの可能性があるが、我々はそのうちの最短経路を選びますそれらの反応熱を計算した。大きな発熱反応では反応障壁は比較的低いという Hammond 則に基づく予想のためである。また、経路上のすべての中間体と遷移構造 (計 40 個) の水素結合の数や、異性体の安定性も比較し、反応機構に重要に関与すると考えられる因子を探索した。

3.1 3つの反応機構と水素結合

反応機構の見通しを良くするため、シラノール→ジシロキサン→シクロテトラシロキサン D_4 に続く脱水縮合反応を 3つに分類して調べることにした。つまり、シラノール単位が脱水縮合してケイ素が一つずつ増えていく“点”増加、ジシロキサン単位が脱水縮合してケイ素が二つずつ増えていく“辺”増加、そして環状の D_4 が付加して T_8 に至る最短の“環”増加機構である。共通して言えることは、ケイ素単位が増えると反応はより発熱的になり、脱水縮合により辺や面が完成する段階では吸熱的になる。前者は水素結合が増えるため、また後者はひずみの発生によると考えられる。また、幾つかの異性体の安定性に関して水素結合は

非常に重要であることが分かった。はしご状よりかご状が有利となるのも水素結合の働きである。また、環ひずみも安定性に関与している。点増加機構では8つのケイ素が揃う中間体までには D_4 から計算して 63kcal/mol もの発熱を伴う。これに対して辺増加機構では 34kcal/mol, 環増加機構では 19kcal/mol の発熱となる。これだけ見ると、点増加が有利に思われるが、前述した様に T_8 に至るまでにはその後吸熱反応を経る必要があり、それに必要なエネルギーを計算すると結果的には環増加機構が最も有利という予想となった。

3.2 環増加機構

出発物質のシラノールから T_8 に至るまでの環増加機構反応のポテンシャルエネルギー面を図1に示した。全体的には V-R 異性化反応以外エネルギー障壁はそれ程高くないが、それぞれの中間体からは比較的高い。しかし、 D_4 から S が生成する過程でかっこ内に示した様に水存在下ではエネルギー障壁は負となり、加水分解や初期脱水縮合反応の場合と同様に反応は非常に早くなると予想される。

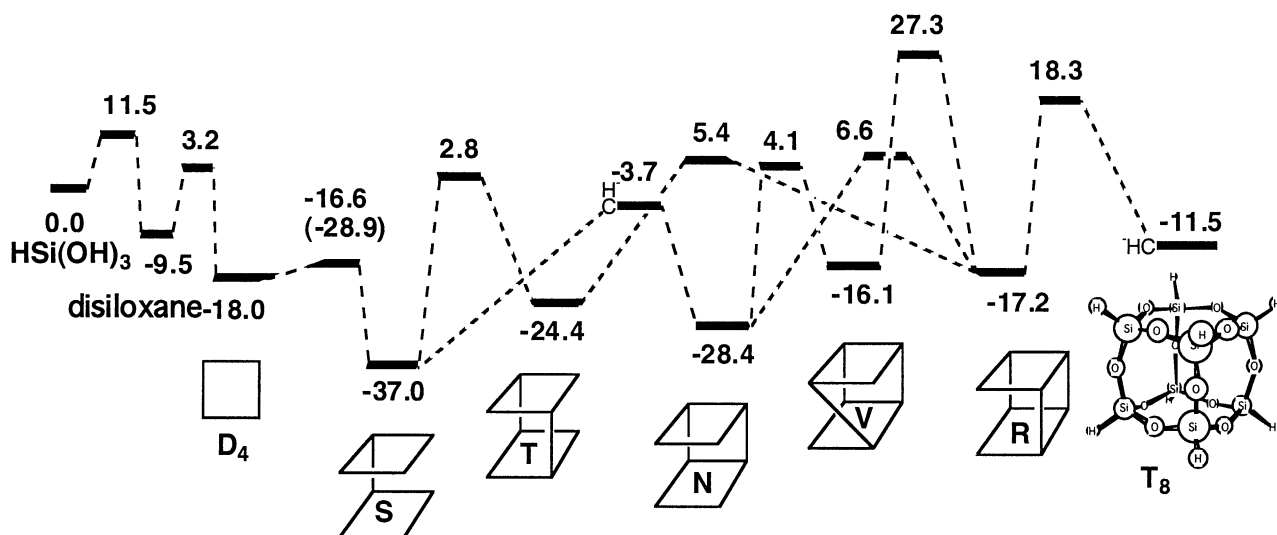


図1. $HSi(OH)_3$ から T_8 への環増加機構反応のポテンシャルエネルギー面(kcal/mol, MP2//B3LYP/6-31G*+ZPC)

4 発表、出版実績または予定

- ★ 1. T. Kudo and M.S. Gordon, Ab Initio Study of the Catalytic Reactivity of Titanosilsesquioxanes and Titanosiloxanes *J. Phys. Chem. A*, 107, 8756-8762 (2003).
- ★ 2. T. Kudo et al., Ab Initio Study of the Effect of Heteroatoms and Bulky Substituents on the Strain Energies of Cyclosilanes *Organometallics*, 22, 4721-4724 (2003).
- ★ 3. 工藤貴子,マーク・ゴードン、2003年9月、山口、シルセスキオキサンの ab initio 分子軌道計算による研究、第52回高分子学会
- ★ 4. 工藤貴子,マーク・ゴードン、2003年10月、京都、シルセスキオキサンと関連化合物の触媒作用に関する分子軌道計算による研究、第8回ケイ素化学協会シンポジウム
- ★ 5. 工藤貴子、東京、秋葉悟、近藤依子、渡邊濱夫、諸熊奎治、Thom Vreven, 2003年11月、ヘテロ原子を含むケイ素環状化合物の歪みエネルギーに関する ab initio 分子軌道計算、第26回情報化学討論会
- ★ 6. T. Kudo and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, to be submitted.

第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索

First-principles Studies on the Novel Quantum Materials

○武田京三郎（早大理工）、高橋憲彦（早大理工）、岡本 創（早大理工）

1 研究目的・内容

本年度は以下の4つのサブテーマを策定して、第一原理電子論に基づいた理論物性予測と計算物質探索を指向した研究を行った。

1.1 導電性高分子の計算物質探索

ポリヘテロールに着目し、特にブロック共重合によるエネルギーバンドギャップの狭小化の可能性を理論的に探った。

1.2 二次元 π 電子系の高スピン基底状態

π 電子余剰・欠損したヘテロ原子を内蔵する二次元 π 電子系における基底高スピン状態創出の理論的可能性を検討した。

1.3 半導体ミスフィット転位の第一原理電子論

半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるミスフィット転位 (MD) の存在に注目し、その電子状態と原子構造を第一原理的に理論解明した。

1.4 タンパク質ナノチューブの第一原理電子論

20種類のアミノ酸連鎖から成るペプチドナノリング (PNR) やその積層構造であるペプチドナノチューブ (PNT) の分子設計を目的に、安定分子構造や電子状態の解明を試みた。特にペプチドナノリングやナノチューブの持つ構造多様性に注目し、構成アミノ酸の種類や数の相違が分子構造や電子状態に与える影響について理論計算に基づく詳細な議論を行った。さらに実際に数種のペプチドナノチューブの合成と分子形状観察を試み、構成アミノ酸の数の相違が自己組織化形状に与える影響についての検討を行った。

2 研究方法・計算方法

有限クラスタ構造 (QDM、ペプチド員環単位) と無限周期構造 (ポリヘテロール、タンパク質ナノチューブ) における電子論的特徴の抽出を行うため、分子軌道法と結晶軌道法を適宜用いた。分子軌道計算に対しては Gaussian98、結晶軌道計算に関しては Crystal98 プログラムを用いた。一方スピン基底状態における電子間相互作用の考察に関してはハイゼンベルグハミルトニアンモデル法また結晶転位の電子状態の一部は tight binding 法を自作し適用した。

3 研究成果

3.1 ポリヘテロールの電子構造

導電性高分子としての可能性を有するチオフェン (S) やピロール (N) 等の複素5員環高分子群一般の電子論を議論するため、7種類の親ポリヘテロールとその共重合体の電子構造を第一原理分子軌道並びに結晶軌道理論を用いて理論検討した。その結果ポロール (B) と他ヘテロール (X) との BXB 型共重合体においてバンドギャップの狭小化が顕著になり、とくに N との共重合体が最小のエネルギーギャップを呈する可能性が明らかとなった (図1)。

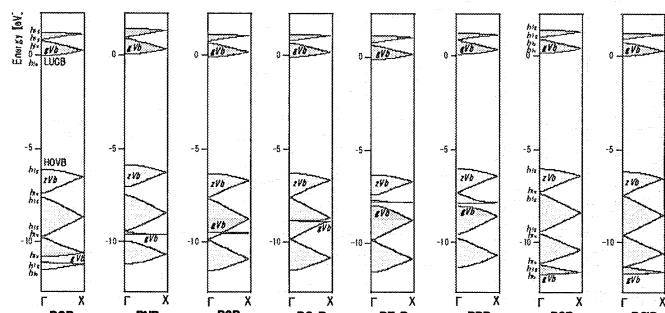


図1. BXB型共重合ポリヘテロールのバンド構造(分子軸方向の分散)

3.2 二次元 π 電子系の高スピン基底状

二次元 π 電子骨格内に π スピンの余剰と欠損がある場合のスピンの状態に関する理論を第一原理分子軌道並びにハイゼンベルグハミルトニアンモデル計算により明らかにし、Huckel 的一電子描像により解釈を行った。第一原理計算を適用させるための具体物質にはキノジメタン (QDM) を想定し、ヘテロ原子として π 電子スピンホール・スピンキャップを有する B 原子、N 原子を導入し、擬縮重軌道を形成させることで高スピン状態を示す系の計算物質探索を行った (図2)。

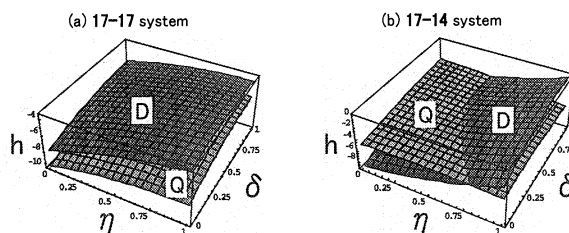


図2. ヘテロ原子 (B,N) を含む QDM 型 2次元 π 電子系の高スピン基底状態

3.3 半導体ミスフィット転位の第一原理電子論

GaSb/GaAs(001) およびInAs/GaAs(111)ヘテロ界面におけるミスフィット転位 (MD) の電子状態と原子構造を第一原理電子構造計算によって理論的に決定した。その結果、前者の系では転位線上にIn原子の非対称5配位構造が出現するのに対し、後者の系では5-7員環構造が現れた。対応する価電子密度を検討することにより、これらの特異な転位芯構造を4配位価電子結合モデルに基づく『構造的制約』と生成されるダンダリングボンド (DB) の安定化に基づく『電子論的制約』との協奏条件に還元出来ることが明らかとなった。この二種の制約条件はヘテロ界面を成す物質群によらない普遍性を有し、種々の半導体ヘテロ界面での他方位面への適用も可能となる。さらにこのMDの内在を考慮してInAs/GaAs(111)におけるMDが自己組織的に交差したネットワーク超構造の可能性を検討した。(111)面方向での半導体ヘテロエピタキシー成長では積層欠陥が可能でありそれに伴う部分欠陥に依るミスフィット転位が新たに生ずる。これらが3回軸対称の下で混合し、完全転位からは六角型交差、部分転位からは三角型交差が生ずることも明らかにした (図3)。

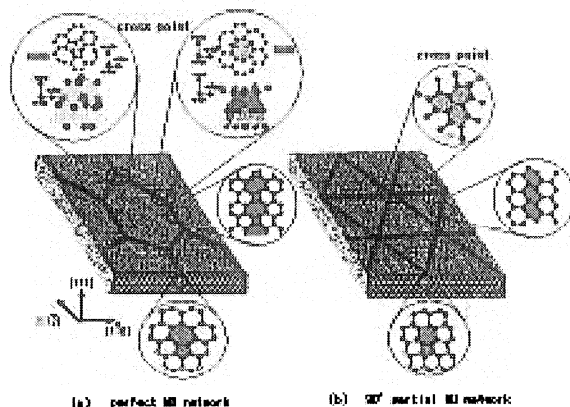


図3. InAs/GaAs(111)ヘテロエピタキシー成長面でのミスフィット転位の自己組織化交差ネットワーク構造

3.4 タンパク質ナノチューブの電子構造

新規高分子骨格の理論提案を行うため、外部パラメータ (ピッチ、螺旋並進、半径) と内部パラメータ (結合長、結合角、内部回転角) を用いて、周期高分子骨格構造の数理探索の定式化を行った。D-L ペプチドでは6残基以上の偶数残基リングが数理的に構築可能である事に加えて、基本的に螺旋を形成するホモLペプチドでも、その右巻きと左巻きの境界にこれまで知られていない新奇5残基リングが存在する可能性を理論予測した (図4)。

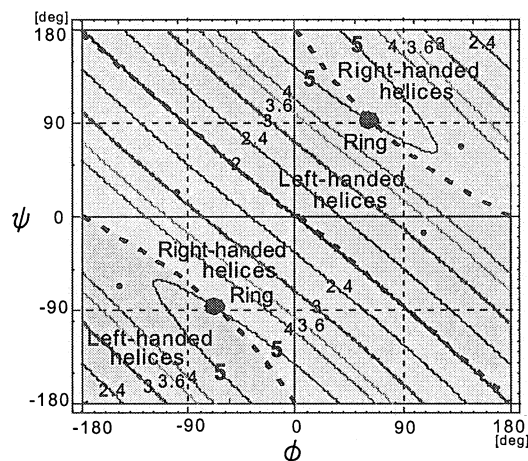


図4. L体アミノ酸のみからなる周期高分子の数理骨格構造

さらに非経験的分子軌道計算を実行することによりこれらの PNR の占有軌道最上端 (HOMO) と空軌道最下端 (LUMO) はリング面内の骨格 π 軌道によって形成されること、Gly 以外のアミノ酸修飾では各アミノ酸側鎖に局在した電子状態が骨格(Gly)の電子構造に挿入され、20種類のアミノ酸修飾によって得られる電子構造は大きく3種類に分類されることを初めて見出した。これらの理論研究を踏まえて6残基及び8残基D-Lペプチドナノチューブの合成を試み、質量分析により同定し、さらに原子間力顕微鏡 (AFM) によりその分子形状観察を行った (図5)。その結果、これまで報告されていないペプチドナノチューブの単一分子像を得るばかりでなく、これらのペプチドナノチューブは単一チューブのみならずバンドル構造をも形成することを見出した。同様にホモL5残基ペプチドナノチューブの合成にも成功し、その湾曲形状がエネルギー安定化の為に5回軸対称崩壊に基づくことを理論的に明ら

かにした。加えて PNR 内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいはハロゲン族を捕捉した PNR—金属複合体の電子論を検討し、同物質群が両性イオノフォア機能を有する可能性を理論的に明らかにした(図 6)。

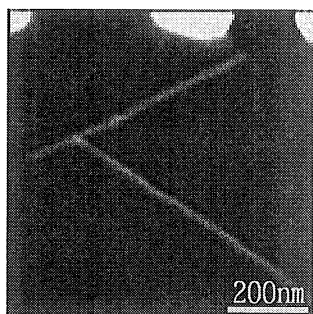


図 5. 合成されたタンパク質ナノチューブの AFM 画像

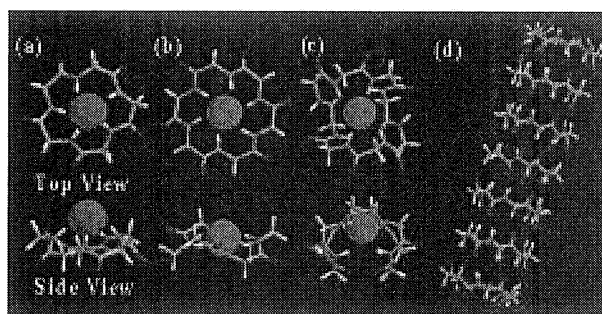


図 6. タンパク質ナノチューブの両性イオノフォアとしての可能性

4 発表

★葉桐、高橋、武田、Journal of Physical Chemistry A, vol.108, 2290 (2004); ★成田、葉桐、高橋、武田 Japanese Journal of Applied Physics, in press (2004); ★岡本、武田、三原、水谷、Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. EXS-1 (2004); ★岡本、中西、永井、笠原、武田、Journal of The American Chemical Society, Vol. 125, (2003) 2756; ★岡本、中西、永井、武田、小幡谷、三原、畔原、水谷、Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42 (2003) 676; ★中西、岡本、笠原、武田、Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics, vol. 41, 2829 (2003); ★岡本、中西、永井、山田、宮崎、武田、Materials Research Society, 2003 年 12 月、ボストン; ★宮崎、山田、中西、岡本、武田、日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月, 西ノ宮; ★山田、宮崎、中西、岡本、武田、日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月, 西ノ宮; ★岡本、中西、永井、笠原、武田、日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月, 東京; ★中西、岡本、永井、武田、日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月, 東京; ★岡本、中西、永井、笠原、武田、第 104 回アメリカ物理学会, 2003 年 3 月、オースティン; ★岡本、中西、永井、武田、小幡谷、三原、畔原、水谷、「有機デバイス関連界面の解明と制御」第一回公開シンポジウム, 2003 年 1 月、名古屋; ★高橋・武田、日本物理学会 第 57 回年次大会; ★宮城島、信田、鈴木、兼子、武田、白石、伊藤、Physica B, vol. 340-342, 1009 (2003); ★宮城島、信田、武田、白石、大野、第 50 回応用物理学会関係連合講演会, 2003 年 3 月、東京; ★宮城島、信田、鈴木、兼子、武田、白石、伊藤、International Conference on Defects in Semiconductors, 2003 年 7 月, デンマーク; ★宮城島、信田、兼子、武田、白石、伊藤、International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2003 年 11 月, 奈良; ★兼子、宮城島、鈴木、篠田、浅見、武田、伊藤、白石、大野、International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2003 年 11 月, 奈良

ONIOM 研究：マイクロ溶媒和クラスター中でのリチウム エノラートのアルキル化反応

ONIOM Study on the Alkylation Reaction of the Lithium Enolate in Microsolvation Cluster

○安藤香織（琉球大学教育）

1 研究目的、内容

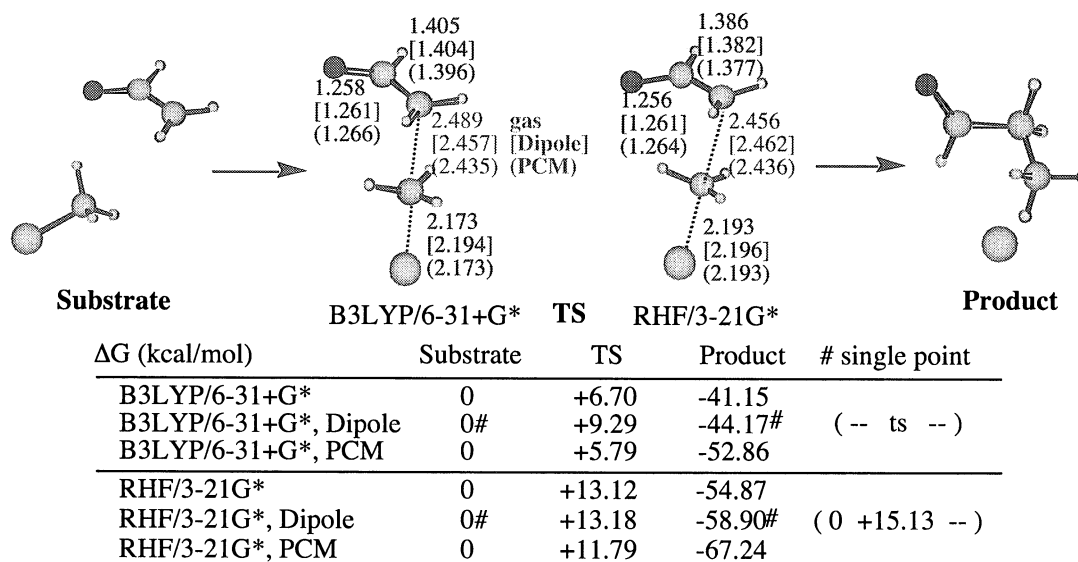
エノラートのアルキル化反応は有機合成化学上最も基本的な反応の一つであり、かつ、医薬品を含め新素材の合成のために頻りに用いられている極めて重要な反応である。しかし、実際にこの反応がどのように起こるかは未だに明らかにされていないと難しい。特に問題となるのが、カチオンの効果、局所的な溶媒と基質との相互作用、バルクの溶媒効果である。本研究ではこれらの効果を明らかにすることを目的として理論計算を行うこととした。モデル反応としてはアセトアルデヒドからテトラヒドロフラン（THF）中得られるリチウムエノラートと塩化メチルとの反応を用いた。フリーエノラートでの計算、リチウムカチオン存在下での計算、さらに1から6分子の THF 存在下での計算を行い、遷移状態構造と反応の活性化エネルギーの比較を行う。さらに ONIOM 法の有用性や適用範囲についても検討を行う。

2 研究方法、計算方法

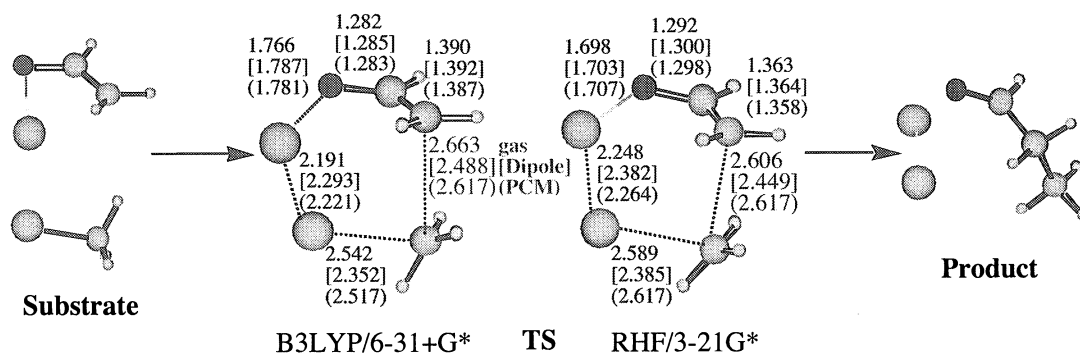
計算はすべてガウシアン98プログラムを用い、計算方法としては B3LYP/6-31(+)*G* (6-31+G* except for Li (6-31G*)), RHF/3-21G*, ONIOM (B3LYP/6-31(+)*G*;RHF/3-21G*)(low layer:THF except oxygen(s))を用いて行う。さらに、バルクの溶媒効果の計算としては PCM 法をシングルポイントで用いて溶媒効果のエネルギー補正を行った。

3 研究成果

フリーエノラートアニオンと塩化メチルの反応の遷移状態計算をおこなったところ、典型的な S_N2 遷移状態構造が得られた。活性化エネルギーは 6.7 kcal/mol で生成する C-C の距離は 2.49 Å であった。

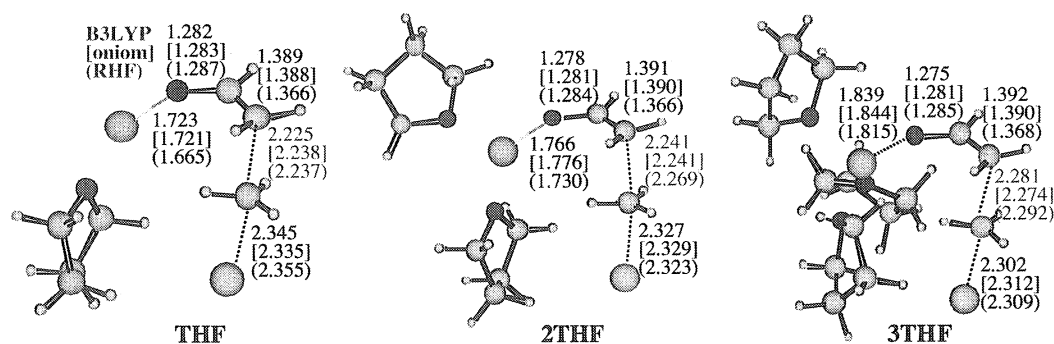


この計算をリチウムカチオン存在下に行うと、Li (ピンク色) と Cl (黄色) との相互作用が強く環状の遷移状態構造が得られた。活性化エネルギーも 34 kcal/mol と大きな値となった。



ΔG (kcal/mol)	Substrate	TS	Product	
B3LYP/6-31+G*	0	+34.46	-42.68	
B3LYP/6-31+G*, Dipole	0	+32.60	-49.96	Li:6-31G*
B3LYP/6-31+G*, PCM	0	+35.58	-49.98	
RHF/3-21G*	0	+50.25	-46.70	
RHF/3-21G*, Dipole	0	+39.94	-55.68	
RHF/3-21G*, PCM	0	+47.82	-57.00	

次に溶媒として THF を入れた計算を行った。一つ目を Li と Cl の間に入れるようにした所、再び S_N2 型の遷移状態構造をとるようになり、活性化エネルギーも 25 kcal/mol となった。2 分子の THF を入れると活性化エネルギーは 19 kcal/mol に低下し、3 分子でも約 19 kcal/mol であった。

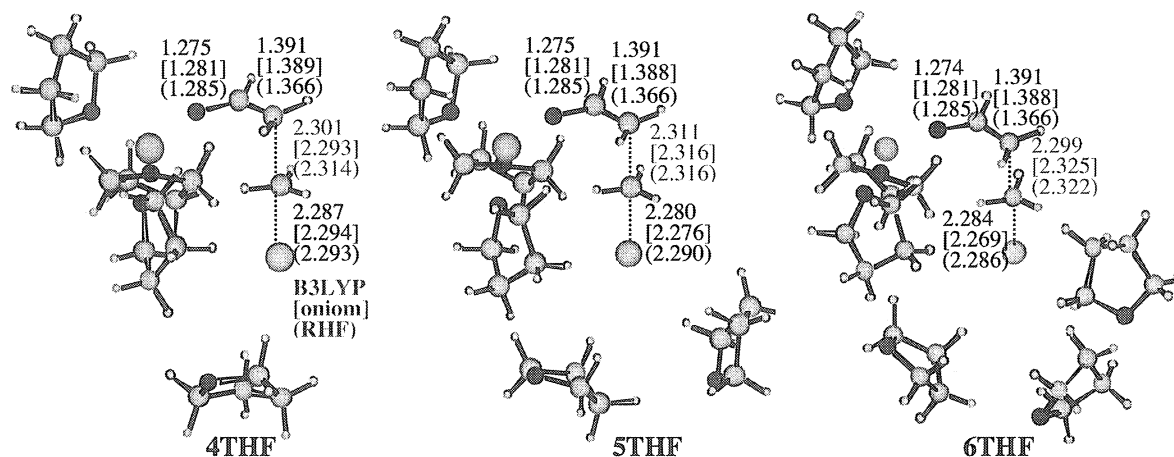


ΔG (kcal/mol)	THF		2THF		3THF	
	TS	Product	TS	Product	TS	Product
B3LYP/6-31(+)G*	+25.12	-40.36	+19.19	-38.47	+19.58	-26.47
oniom	+24.59	-40.30	+19.10	-38.57	+19.32	-35.43
RHF/3-21G*	+29.58	-45.09	+24.14	-43.23	+22.56	-35.35
B3LYP/6-31(+)G*-PCM	+18.83	-46.91	+12.35	-46.80	+11.67	-38.52
oniom-PCM	+18.77	-46.95	+12.54	-46.47	+12.67	-43.72
RHF/3-21G*-PCM	+22.97	-53.63	+16.67	-52.26	+16.44	-44.79

6-31(+)G*: 6-31+G(d) except for Li (6-31G(d)), PCM: SCRFF(IEFPCM,solvent=THF) single point

これでリチウム原子は4つの酸素原子により囲まれ安定化するが、脱離していく塩素イオンを包み込む溶媒効果があると考え THF 6 分子まで入れることとした。4 番目、5 番目、6 番目の THF を塩素原子の近くに置いて遷移状態構造を計算した所、下図のような構造が得られた。THF を加えることによりエントロピー

項が増大する効果もあり、活性化エネルギーはだいたい一定の値にちかづいていることが分かる。



TS ΔG (kcal/mol)	4THF	5THF	6THF
B3LYP/6-31(+) G^*	+18.69	+16.62	+17.65
onium	+16.25	+17.35	+15.21
RHF/3-21 G^*	+20.14	+21.01	+20.26
B3LYP/6-31(+) G^* -PCM	+12.35	+12.96	+11.89
onium-PCM	+11.28	+11.13	+10.76
RHF/3-21 G^* -PCM	+15.63	+15.66	+15.74

6-31(+) G^* : 6-31+ $G(d)$ except for Li (6-31 $G(d)$), PCM: SCRF(IEFPCM,solvent=THF) single point

以上、メタルカチオンは脱離基と強く引き合うために環状の遷移状態となり、反応性も大きく低下することが分かった。溶媒が入ると再び S_N2 型となり反応性が戻ってくる。遷移状態構造についてはエノラート部分の構造は溶媒分子の数によりほとんど変化しないが、生成する C-C の距離は 2.225、2.241、2.281、2.301、2.311 Å と THF 5 分子までしだいに長くなっていき、THF 6 分子で 2.299 Å と短くなった。THF を加えることによって遷移状態構造は一定の形に収束していると考えられる。また、THF 2 分子の計算結果からさらに THF 分子を足していってもそれほど劇的な効果は得られいことも分かった。

次に諸熊教授によって開発された ONIOM 法の適用について検討した。ONIOM 法は全体を低いレベルで計算し、重要な部分だけを高いレベルで計算し、両者の結果をあわせて最終の計算結果を得る方法である。低いレベルとして RHF/3-21 G^* を、高いレベルとしては B3LYP/6-31+ G^* (ただし、Li は 6-31 G^*)を用い、エノラートと塩化メチル、さらに THF の酸素原子までを高いレベルで計算した。結果は前出の 2 つの表にある通り、B3LYP の結果とエネルギー、構造とも非常に良い一致を示した。ただし、4THF から 6THF では誤差が若干大きくなっている。これらの THF 分子は低いレベルで計算されているが、脱離していく塩素原子との相互作用があり、その効果がこの ONIOM 法では入ってこないためと考えられる。以上、ONIOM 計算は使い方さえ誤らなければ少ない cpu で大きな系の計算が正確に行える方法であることが分かった。

さらに、連続誘電体モデルの適用を行った。フリーエノラートの反応の計算では Onsager の方法と Thomasi の PCM 法を使って full optimization を行った。いずれもガス相と似た遷移状態構造が得られたが、Onsager 法では substrate、product とともに塩化メチルまたは脱離した塩素イオンが離れていき計算できなかったため、ガス相での構造を使い single point で計算した結果を用いた。活性化エネルギーは 9.29 kcal/mol で、PCM で

は 5.79 kcal/mol であった。THF 存在下の Onsager 法の計算ではガス相と大きく異なる結果が得られた。この方法では分子の分極率を高めて安定化を得ようとするため、できるだけ分子が長く伸びた形をとろうとし、溶媒分子が離れていってしまうために適用できないことが分かった。また、PCM 法では溶媒分子を持つ系では convergence が極めて悪く、結果を得ることができなかった。そこで、溶媒分子を含んだ系では PCM 計算を single point で入れることとした。活性化エネルギーの結果は前出のテーブルに入れてあり、THF 2 分子以後約 12 kcal/mol のままほぼ一定になっている。

以上の結果から、THF 中におけるリチウムエノラートのアルキル化反応の遷移状態構造と活性化エネルギーを明らかにすることができた。また、合理的な計算方法としては THF 2 分子の系で計算を行い、PCM 計算を single point で行えば十分に活性化エネルギーの評価が行えることもわかった。また、ONIOM 法を用いた場合にも、B3LYP/6-31+G* とほぼ同じエネルギー値および遷移状態構造が得られることから ONIOM 法で代用することも可能である。遷移状態構造の見積もりとしては、溶媒分子の数によりエノラート部分の構造はほとんど変化しないことから、THF 2 分子の結果に生成する C-C 結合距離を長くする補正を加えて考えるのがもっとも合理的であると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

1) Kaori Ando,

Theoretical Study of the Nucleophilic 5-endo-trigonal Cyclization of 1,1-Difluoro-1-alkenes; *J. Org. Chem.* in the press.

2) Hideyuki Yanagisawa, Kasei Miura, Mitsuru Kitamura, Koichi Narasaka, Kaori Ando,

Intramolecular Substitution Reaction of Lithium Alkylidene Carbenoids; Regioselective Synthesis of Indenes; *Bull. Chem. Soc. Jp.* 76, 2009-2026 (2003 年).

3) 2003 年 11 月 13th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XIII), Quanzhou, China

Kaori Ando; "Cis-Selective Horner-Wadsworth-Emmons Reaction" (招待講演)

4) 平成 15 年 6 月 16 日 住友化学農化学品研究所講演会

安藤香織「Z-選択的ホルナー・エモンズ試薬の開発」

5) 平成 15 年 10 月 25 日 2003 年日本化学会西日本大会、(招待講演)

安藤香織「シス選択的 Horner-Wadsworth-Emmons 試薬の開発と反応機構」

6) 平成 16 年 3 月 29 日 2004 年日本化学会第 84 回春季年会

特別企画「これは使える!! 有望な反応・合成試薬」

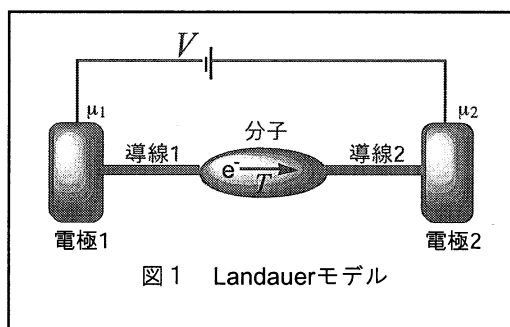
安藤香織「Z-選択的 Horner-Wadsworth-Emmons 試薬の開発」(招待講演)

量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ Quantum Chemical Approach to Bioinorganic Chemistry

○ 吉澤一成（九大先導研）、塩田淑仁（九大先導研）、多田朋史（九大先導研）、蒲池高志（九大先導研）、近藤正一（九大先導研）、木原直樹（九大先導研）、野崎大二郎（九大先導研）、濱山慎也（九大先導研）、安永真（九大先導研）

1. 研究目的・内容

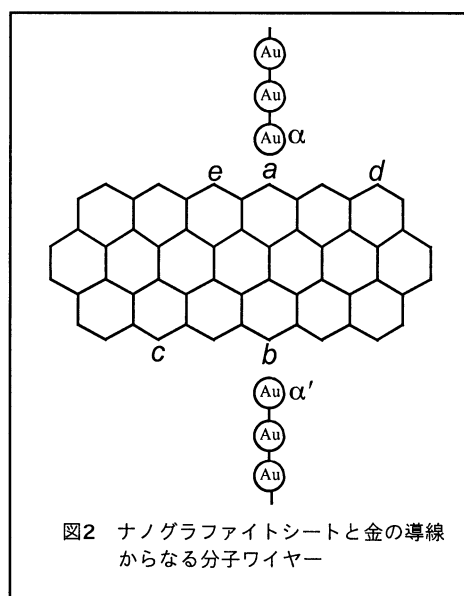
我々のグループでは酵素化学反応の研究とともに分子と固体の電子物性の研究を行っている。今回はその成果について報告する。結晶と単一分子の間にあるナノスケール領域においては、その量子輸送が系の電子状態と密接に関わっているため、従来の電気伝導理論ではそのコンダクタンスを記述することができない。そこで、純一次元系のコンダクタンスを与えるLandauerの理論¹⁾がナノスケール領域における電気伝導理論としてよく用いられるようになり、ナノサイズ分子特有の伝導現象を示す分子ワイヤーのI-V特



性などが再現されている。本稿ではこのLandauerの理論を用いて、分子ワイヤーのコンダクタンスと分子軌道との間における重要な関係について明らかにしていきたいと思う。

2. 研究方法・ 計算方法

Landauerのコンダクタンスを与える仮想的な回路を図1に示す。中心にある分子がコンダクタンスを計算すべき試料であり、その分子は導線1, 2を通じて電極1, 2につながれている。電極1, 2の化学ポテンシャルを μ_1, μ_2 とした場合（但し、 $\mu_1 > \mu_2$ ）、両電極間の電位差 V は $(\mu_1 - \mu_2)/e$ で与えられ、電子は電極1から電極2へと流れることになる。このとき、電子が分子を透過するときの確率を T とする。分子としてナノグラファイトシートを考え、導線を金の一次元鎖とした場合の分子ワイヤーが図2であり、この分子ワイヤーにおけるコンダクタンスはLandauerの式で与えられる。Caroliらが提案した透過確率の表現²⁾によると、 T_{rs} は系の遅延（先進）グリーン関数、ナノグラファイトシートと接触している金原子の局所状態密度により与えられる。



3. 研究成果

図2において片方の導線をaの炭素に接触させたまま、もう一方の導線をbからeの炭素のどれかに接触させて計算すると図3に示す透過確率が得られる。コンダクタンスはフェルミエネルギー E_F における透過確率の定数倍で与えられるので、図3の E_F 上の透過確率が重要な値となる。その4つの接続パターンにおいて E_F 上の透過確率の大きさを比べると、接続の仕方により分子ワイヤーのコンダクタンスが大きく変動することが分かる。以下でこのようなコンダクタンスの変動が生じる理由を考えてみよう。

接続パターンに依存している項は遅延（先進）グリーン関数のみである。このグリーン関数は導線と接触していない状態におけるナノグラファイトシートのグリーン関数の一次の関数とみなすことができる²⁾。よって、接続パターンとコンダクタンスとの関係を考える上でグリーン関数の性質が重要となる。

E_F に対しエネルギー的に近接しているのは最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）なので、グリーン関数に関する和においてHOMOとLUMOに関する項が最も重要であることが分かる。この二つの項の分子に注目すると、導線と接触させた原子のHOMOとLUMOにおけるMO係数が大きい場合、グリーン関数が大きくなり効果的な量子輸送が期待できる。次に、この二つの項の分母に注目すると、 E_F はHOMOとLUMOの間に存在するので、この二つの項の分母の符号は互いに異なっており、よってこの二つの項を足し合わせてグリーン関数が大きくなるためには、 $C_{rHOMO} \times C_{sHOMO}$ の符号と $C_{rLUMO} \times C_{sLUMO}$ の符号とが異なっていなければならないことが分かる。以上をまとめると、効果的な量子輸送は以下の二つの条件を満たしている場合に得られることになる³⁾。

- (I) MO係数がHOMOとLUMOにおいて大きい2原子を導線でつなぐ
- (II) その2原子上のHOMO係数の積の符号がLUMO係数の積の符号と異なっている

このことをふまえて先程の透過確率（図3）とナノグラファイトシートのHOMOとLUMO（図4）とを照らし合わせてみると、上記の規則が成り立っていることがよく分かる。図4において黒丸を正のMO係数、白丸を負のMO係数とする。炭素aとbはHOMOとLUMOにおいてMO係数が大きく、かつaとb上の係数の積の符号がHOMOとLUMOで異なっているため、大きな透過確率を示すことになる。ac間での接続はab間での接続より多少透過確率が小さくなっているが、それはcの

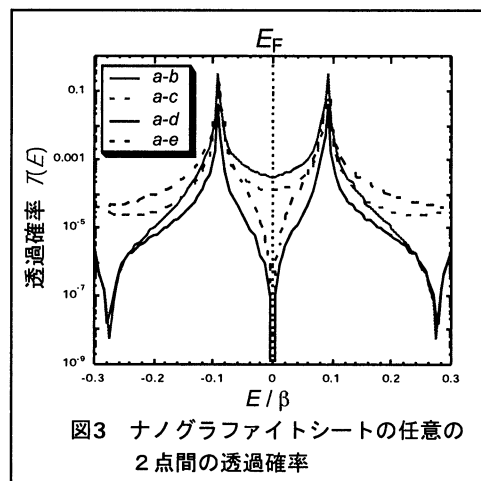


図3 ナノグラファイトシートの任意の2点間の透過確率

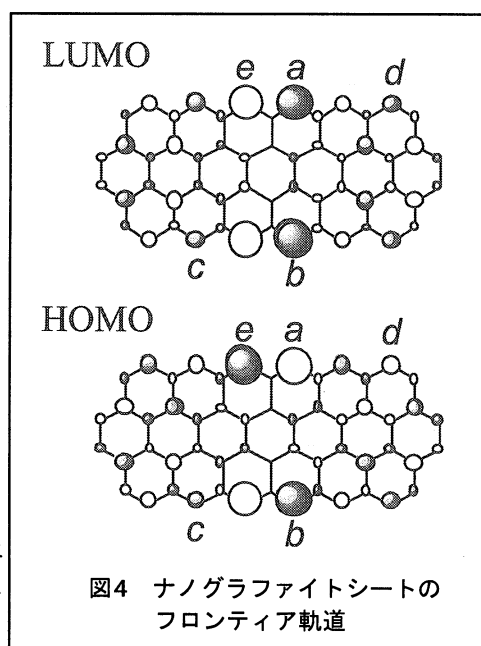


図4 ナノグラファイトシートのフロンティア軌道

MO係数が b よりも小さいためである。もちろん、この場合にも積に関する規則は成立している。それとは逆に、 ad , ae 間での接続は透過確率が0となっている。一見すると、MO係数の大きい ae 間での透過確率が0となるのは奇妙に思えるかもしれないが、積に関する規則を考えると理解できる。つまり、HOMOにおいて a と e の係数を掛けたものの符号はLUMOにおいて a と e の係数を掛けたものの符号と等しく、 k に関する和においてHOMOとLUMOの項が相殺され、グリーン関数が極端に小さくなるからなのである。 ad 間での透過確率が0となる理由もこれと同じである。

このように、分子ワイヤーのコンダクタンスと分子軌道の間には重要な関係が存在するのである。今回導かれた規則は、単一分子の有効な量子輸送を得るための接続ポイントをその分子の電子状態、特にフロンティア軌道から予測することができるという非常に便利なものであり、今後、分子デバイスの設計において大いに役立つ規則であると期待できる。

引用文献

- 1) R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.*, **1**, 223 (1957).
- 2) C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, D. Saint-James, *J. Phys.*, C **4**, 916 (1971).
- 3) a) T. Tada, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem*, **3**, 1035 (2002); b) 多田朋史, 吉澤一成, 化学 58, 56 (2002); c) T. Tada, M. Kondo, K. Yoshizawa, *ChemPhysChem*, **4**, 1256 (2003).

発表論文

論文・著書

- (1) "A Spin-Orbit Coupling Study on the Spin Inversion Processes in the Direct Methane-to-Methanol Conversion by FeO⁺", Y. Shiota and K. Yoshizawa, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 5872-5879 (2003).
- (2) "Does the Hydroperoxo Species of Cytochrome P450 Participate in Olefin Epoxidation with the Main Oxidant, Compound I? Criticism from Density Functional Theory Calculations", T. Kamachi, Y. Shiota, T. Ohta, and K. Yoshizawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **76**, 721-732 (2003).
- (3) "A Theoretical Study on the Mechanism of Camphor Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450". T. Kamachi and K. Yoshizawa, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 4652-4661 (2003).
- (4) "A Non-Radical Mechanism for Methane Hydroxylation at the Diiron Active Site of Soluble Methane Monooxygenase", K. Yoshizawa and T. Yumura, *Chemistry-A European Journal*, **9**, 2347-2358 (2003).
- (5) "A Theoretical Study of Reactivity and Regioselectivity in the Hydroxylation of Adamantane by Ferrate(VI)", Y. Shiota, N. Kihara, T. Kamachi, and K. Yoshizawa, *Journal of Organic Chemistry*, **68**, 3958-3965 (2003).
- (6) "A Theoretical Study of Spin-Orbit Coupling in an Fe(II) Spin-Crossover Complex. Mechanism of the LIESST Effect", M. Kondo and K. Yoshizawa, *Chemical Physics Letters*, **372**, 519-523 (2003).
- (7) "Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms", T. Tada and K. Yoshizawa, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8789-8793 (2003).
- (8) "Alkane Oxidation by VO₂⁺ in the Gas Phase: A Unique Dependence of Reactivity on the Chain Length", M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, T. Yumura, and K. Yoshizawa, *Organometallics*, **22**, 3933-3943 (2003).

- (9) "Mechanistic Proposals for Direct Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5 Zeolite", K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Kamachi, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 11404-11410 (2003).
- (10) "Theoretical Measurements of Conductance in a DNA Molecule", T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (ChemPhysChem)*, 4, 1256-1260 (2003).
- (11) "Orbital Interactions between a C60 Molecule and Cu(111) Surface", A. Ogawa, M. Tachibana, M. Kondo, K. Yoshizawa, H. Fujimoto, and R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 12672-12679 (2003).
- (12) "Molecular Orbital Interactions in the Nanostar Dendrimer", T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 14204-14210 (2003).
- (13) "A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere", T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima, *Chemical Physics Letters*, 386, 38-43 (2004).
- (14) "How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species", T. Kamachi, A. F. Shestakov, and K. Yoshizawa, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3672-3673 (2004).
- (15) "A Vibrational Analysis on Possible Peroxo Forms of Soluble Methane Monooxygenase", T. Yumura and K. Yoshizawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77, in press (2004).
- (16) "Reverse Exponential Decay of Electrical Transmission in Nanosized Graphite Sheets", T. Tada and K. Yoshizawa, *Journal of Physical Chemistry B*, in press (2004).
- (17) 「Jack Barrett 化学結合の基礎」吉澤一成訳, 化学同人 (2004).
- (18) 「単一分子の量子輸送過程とフロンティア軌道」多田朋史, 吉澤一成, *化学*, 8(2), 56-57 (2003).
- (19) 「計算機で測る分子の電気伝導」近藤正一, 多田朋史, 吉澤一成, *化学*, 印刷中.
- (20) 「分子軌道理論による分子ナノワイヤーのコンダクタンス計算—DNA分子を中心に—」多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, *固体物理*, 印刷中.

招待講演

- (1) "Quantum Chemical Predictions for C-H Bond Activation of Methane and Small Alkanes by the FeO⁺ Complex and Related Metalloproteins", Taiwan Bioinorganic Chemistry Symposium 2003 on the Occasion of Sunney Chan's 67th Birthday and his Retirement from Professional life, 2003年, 10月, Hsinchu, 台湾.
- (2) "量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ", 北海道大学触媒化学センター談話会, 2004年, 2月, 札幌.
- (3) "分子ナノワイヤーのトンネル電流に関する理論的研究", 文部科学省ナノテク支援講演会, 2004年, 3月, 福岡.
- (4) "シトクロームP450によるカンファーの水酸化", 情報計算化学生物学会, 2004年, 5月, 東京.

固体触媒および生体分子における励起ダイナミクス

と反応メカニズムに関する理論的研究

Theoretical Study on Excitation Dynamics and Reaction Mechanism of Solid Catalyst and Biological Molecule

○中井 浩巳、馬場 健、河村 芳海、袖山 慶太郎、山内 佑介、菊池 那明、中田 彩子、大塚 教雄、小澤 志保、渥美 照夫、小林 正人、竹内 真理（早大理工）

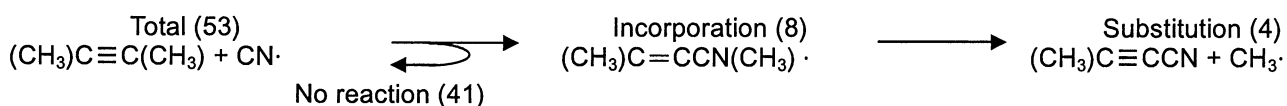
1 研究目的

本研究では、固体表面上で起こる触媒反応や生体分子が引き起こす現象を量子化学計算により検討し、メカニズムとダイナミクスの解明を目指した。また、そのために必要となる理論的手法の開発も同時に目指した。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1) *Ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションを用いた非平衡ダイナミクスの解明、(2)エネルギー密度解析法と相互作用エネルギー分割法との組み合わせ:Interaction-EDA、(3)エネルギー密度解析法の結合領域への拡張:Bond-EDA、(4)分子積分計算の効率化、について報告する。

2 研究成果

2.1 *Ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションを用いた非平衡ダイナミクスの解明

従来、近似ポテンシャルを用いた MD 法では結合の開裂・生成を記述することが困難であった。近年発達してきた AIMD 法は、分子軌道(MO)/密度汎関数理論(DFT)計算によりポテンシャル超曲面を評価しており、結合の開裂・生成を伴う化学反応も時々刻々追跡することが可能である。本研究では、土星の衛星 Titan のシアノ化学や生物以前の原始地球における窒素化学などを知る上で興味深いシアノラジカル(CN \cdot)とジメチルアセチレン(C $_4$ H $_6$)の衝突反応を AIMD 法により取り扱った。



53本のAIMDシミュレーションを行った。そのうち、41本が無反応性衝突、8本がCN \cdot の吸着反応、4本がCN \cdot とメチルラジカル(CH $_3\cdot$)の置換反応であった。これらの違いを振動レベルから解析する目的で、速度の自己相関関数の短時間フーリエ変換(ST-FT)を行った。Fig. 1は、ST-FTにより得られたスペクトログラムと呼ばれる図であり、振動の強度比が濃淡で表され、その時間変化を観察することができる。(a)の無反応の図では衝突過程を通じて振動モードに大きな変化が見られない。(b)の吸着反応の図ではCH $_3$ 横揺れ(1150 cm $^{-1}$)やCH $_3$ 変角(1550 cm $^{-1}$)、CH伸縮(3200 cm $^{-1}$)といったモードが誘起されており、新たに生成したC-CN間の結合エネルギーが、C $_4$ H $_6$ の内部振動エネルギーに分配している様子が見られる。(c)の置換反応の図では、CCN変角(350 cm $^{-1}$)が誘起しており、C-CN内の結合エネルギーを分子内の運動エネルギーで分配できないためにポテンシャルエネルギーによる緩和、すなわちCH $_3$ 解離へと反応が進行することが確認できた。このようにAIMDシミュレーション結果のST-FTによる解析方法は、非平衡ダイナミクスを詳細に解明できること

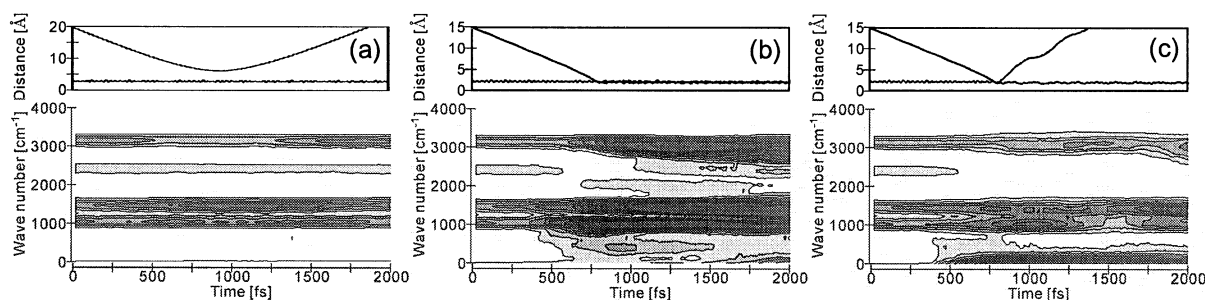


Fig. 1. Time development of $(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{C} \cdots \text{CN}$ and $(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{C} \cdots \text{CH}_3$ distance (upper). Spectrogram for (a) no reaction, (b) incorporation, and (c) substitution (lower).

が分かった。

2.2 エネルギー密度解析法と相互作用エネルギー分割法との組み合わせ

分子間相互作用の理解のために、Kitaura-Morokuma 法や制限変分空間自己無撞着(RVS-SCF)法など、量子化学計算から得られる相互作用エネルギーを静電(ES)・交換(EX)・分極(PL)・電荷移動(CT)などの物理的に意味のある成分に分割するエネルギー分割法が古くから用いられてきた。しかし、電子状態計算で取り扱う系は近年 1000 原子を超えるような大規模系を対象としており、そのような大規模分子間の相互作用においては、系内のどの原子、どの置換基が相互作用に寄与しているかを特定することは困難であった。これに対し、当研究室で提案したエネルギー密度解析法(EDA)とエネルギー分割法を組み合わせることにより、相互作用エネルギー成分を局所領域に分割することを試みた(Interaction-EDA)。Table 1 は、この Interaction-EDA 法を Si(100)-(2×1)表面への CO 吸着に適用した結果である。反発的な ES+EX 相互作用のほとんどは、C 原子と吸

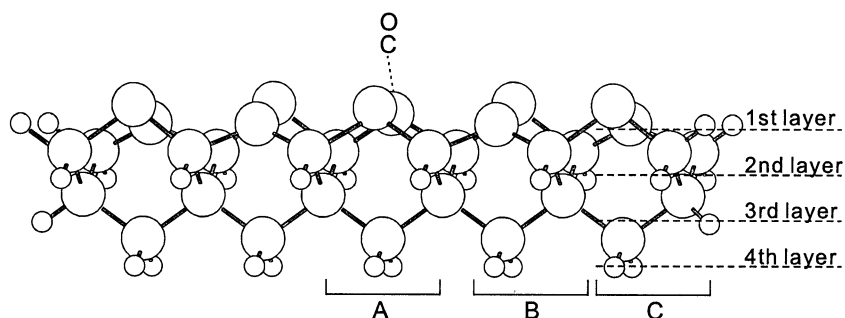


Fig. 2. Geometry of CO adsorption on $\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ cluster

Table 1. Interaction-EDA results for CO adsorption on $\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ cluster (in kcal/mol).

	electrostatic + exchange	polarization		charge transfer		total	full variational
		S	A	S→A	A→S		
Adsorbate O	-1.2	0.0	6.1	1.0	2.0	7.8	7.4
C	34.5	-23.7	-14.6	-19.0	29.2	6.4	13.9
A 1L	39.8	3.4	-9.6	0.5	-50.4	-16.2	-14.2
2L	-4.3	6.5	0.0	1.6	-5.1	-1.3	-7.5
3L	-0.5	2.9	1.3	0.2	0.4	4.3	5.2
4L	-0.9	0.4	-0.8	0.0	-0.6	-2.0	-1.2
B 1L	-0.6	-0.9	-0.6	1.0	-0.6	-1.7	-2.7
2L	-0.1	-0.4	-0.1	0.3	-0.1	-0.4	-0.5
3L	0.2	-0.2	0.3	-0.1	0.2	0.4	0.0
4L	-0.7	-0.6	-0.5	0.3	-0.4	-1.9	-1.3
C 1L	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1
2L	0.0	0.0	-0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1
3L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4L	-0.1	0.0	-0.1	0.1	-0.1	-0.2	-0.1
total	65.1	-16.0	-18.8	-11.4	-25.9	-7.0	-8.1

着サイトの Si 原子のみに由来している。表面の PL 効果により、C 原子の安定化がもたらされていることは興味深い。また、吸着子から表面への CT および表面から吸着子への CT はそれぞれ、 σ donation と π back-donation に対応している。これらの CT 相互作用では電子を与えた原子が不安定化し、受け取った原子が安定化している。このように、エネルギー分割法と EDA を組み合わせた Interaction-EDA により、さまざまな相互作用系に対して詳細な解析が可能となり、メカニズムの解明の助けになると考えられる。

2.3 エネルギー密度解析法の結合領域への拡張

Mulliken の電子密度解析では、非対角項を用いて結合次数を見積ることができる。そこで、当研究室で開発した EDA の拡張として、その非対角項を用いて結合エネルギーを見積る方法、Bond-EDA を開発した。これにより化学反応に見られる結合の生成・開裂を解析することが可能となる。この Bond-EDA をエタンの回転障壁や Diels-Alder 反応のメカニズム解析に適用した。

1-メトキシブタジエンとアクロレインの Diels-Alder 反応には、生成物がオルト異性体しか得られないという配向選択性がある。実際、反応障壁は、HF/cc-pVDZ レベルでオルト異性体(42.9 kcal/mol)の方がメタ異性体(44.9 kcal/mol)より小さく計算される。Fig. 3 に反応物から遷移状態に変化した際の結合エネルギーを示す。これらの値は Bond-EDA により初めて求められたものである。どちらの異性体も環化付加で生成する結合のうち C4-C5 の方が C1-C6 よりも安定化が大きく、結合長(Table 2)と対応している。また、この大小関係は分子軌道の重なりにも対応している。Bond-EDA により、メタ異性体の遷移状態では環化付加で生成する結合が弱いため、不安定化していることがわかった。

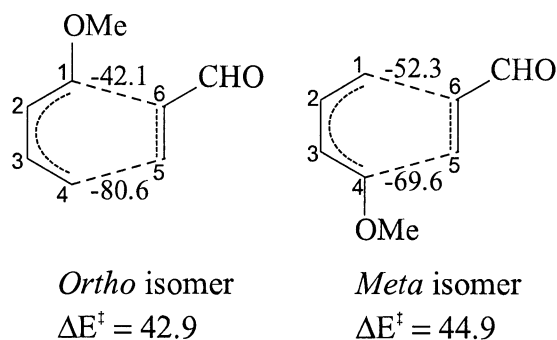


Fig. 3. Bond energies and reaction barrier in the Diels-Alder reaction between 1-methoxyl-1,3-butadiene and acrolein.

Table 2. Bond lengths (*R*) and bond energy (*E*) by Bond-EDA method in the Diels-Alder reaction of 1-methoxyl-1,3-butadiene and acrolein.

		TS		Product	
		<i>R</i> [Å]	<i>E</i> [kcal/mol]	<i>R</i> [Å]	<i>E</i> [kcal/mol]
<i>ortho</i>	C1-C6	2.49	-42.1	1.53	-140.9
	C4-C5	1.99	-80.6	1.53	-139.1
<i>meta</i>	C1-C6	2.22	-52.3	1.53	-151.6
	C4-C5	2.12	-69.6	1.53	-144.2

2.4 分子積分計算の効率化

化学が扱う元素数はあわせて 100 を超えるが、実際に我々が対象とする系は、10 種を超えることは少なく、DNA のような生体高分子(数百~数千原子系)でも C, H, O, N, P, S の 6 種類である。本研究室ではこのような性質を利用して、電子状態計算の中で最も時間のかかる電子反撥積分(ERI)の計算を高速に計算する方法、元

素基底アルゴリズム(EBA)を開発した。従来はすべての計算を原子数のループの中で計算していたが、EBAは、「同一の元素には同一の基底関数系を用いる」という考え方にに基づき、より数の少ない元素数のループの中で ERI の一部を計算し、高速化を図ったものである。Fig. 4 に仮想的に元素数を変えたときの C_{24} の ERI 計算時間を示す。元素数 N_E を 24 としたもの(従来計算と等価)に比べて、EBA によって N_E を 1 とした場合は、計算時間が 20%程度高速化されることがわかった。このように、EBA は生体分子や固体表面など、原子数が多くても元素数の少ない系に有効となる。

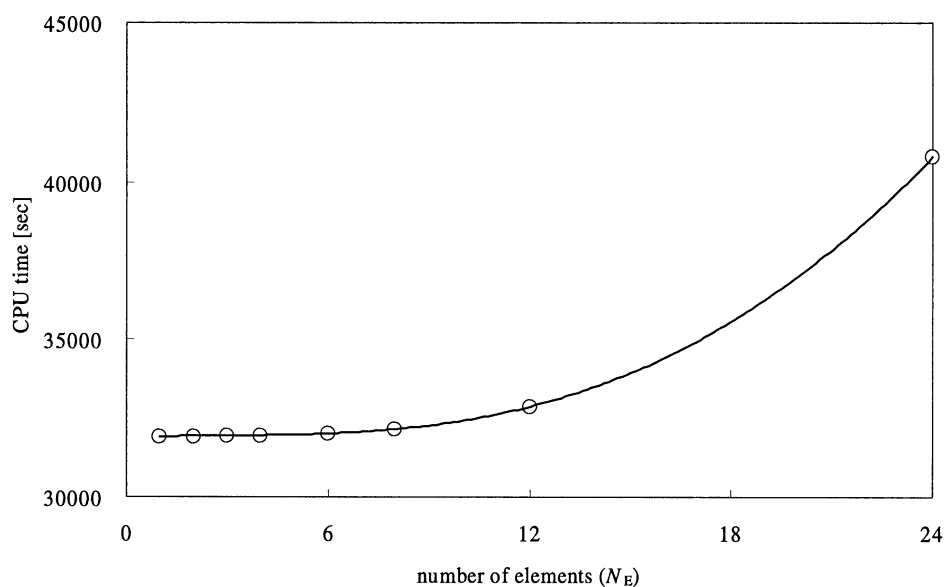


Fig. 4. CPU time of the ERI computation of C_{24} with respect to the virtual number of elements N_E from 1 to 24.

3 出版実績

- ★ “Reactions of Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n = 1-6$) with Dimethylsulfoxide in a Guided Ion Beam Apparatus”, Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **377** (1-2), 69-73 (2003).
- ★ “Ab Initio Molecular Dynamics Study on the Excitation Dynamics of Psoralen Compounds”, H. Nakai, Y. Yamauchi, A. Nakata, T. Baba, H. Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **119** (8), 4223-4228 (2003).
- ★ “Energy Density Analysis (EDA) of Proton Transfer Reactions in Malonaldehyde, Tropolone, and 9-Hydroxyphenalenone”, H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **637** (1-3), 27-35 (2003).
- ★ “Molecular Orbital Study on the Reaction Process of Dimethylamine Borane as a Reductant for Electroless Deposition”, T. Homma, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, *J. Electroanalytical Chem.*, **559**, 131-136 (2003).
- ★ “Size-Dependent Reaction Cross Section of Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n = 2-11$) with D_2O ”, S. Yamaguchi, S. Kudoh, Y. Okada, T. Orii, K. Takeuchi, T. Ichikawa, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **107** (50), 10904-10910 (2003).
- ★ “Theoretical Study on the Excited States of Psoralen Compounds Bonded to a Thymine Residue”, A. Nakata, T. Baba, H. Takahashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **25** (2), 179-188 (2004).

単一アミノ酸ポテンシャル (SAAP) 力場の開発

Development of Single Amino Acid Potential (SAAP) Force Field

○岩岡 道夫 (東海大学理学部)

1 研究目的、内容

力場はタンパク質立体構造を研究する上で必要不可欠な研究基盤であり、これまでに AMBER、CHARMM、ECEPP といった力場が開発されてきた。これらの力場は長年にわたって改良が加えられてきたものの、結合角、二面体角などのパラメータ間の非線形性を無視している点や溶媒中のシミュレーションに莫大な計算時間を必要とする点など、問題点も多い。本研究代表者は平成 10 年秋より「タンパク質立体構造の支配因子に関する理論研究」という課題で本計算機施設利用を申請し、溶媒中における単一アミノ酸の構造特性が二次構造トポロジーの主たる支配因子である可能性があること、タンパク質立体構造の新たな安定化因子として S---O 相互作用が存在することなどを明らかにしてきた。平成 15 年度からはこれまでの研究成果を踏まえ、タンパク質のための新しい全原子力場 (SAAP 力場) の開発を本格的に進めている。SAAP 力場の特徴は、従来の力場で無視されていた構造パラメータ間の非線形性を一つのアミノ酸内については完全に考慮している点と、溶媒効果を予め考慮した単一アミノ酸ポテンシャルを用いることによって溶媒中の高速シミュレーションを可能としている点である。本年度は、セリンの 4 次元ポテンシャルの計算を行った。

2 研究方法、計算方法

SAAP 力場では、従来の力場で採用されていた Lifson 式 (力場全体のポテンシャルを結合距離項、結合角項、二面体角項、静電相互作用項、ファンデルワールス力項の線形結合で表す) による表現形式を捨て、力場全体を基本的に単一アミノ酸ポテンシャル項とアミノ酸間相互作用項の和として単純化して表す。単一アミノ酸ポテンシャルはモデル分子に対する *ab initio* 分子軌道計算 (Gaussian98 使用) により精密に決定する。セリンのモデル分子の構造を図 1 に示す。セリンには主鎖と側鎖のコンフォメーションを考慮すると 4 つの可変な二面体角 (ϕ , ψ , χ_1 , χ_2) が存在する。これら全ての二面体角を 15 度ずつ変化させながら構造最適化とエネルギー計算を HF/6-31G* レベルで行った。また、溶媒中の力場パラメータを作成するために、真空中で得られた構造に対して IPCM 法による SCRF 計算 (HF/6-31+G* レベル) も行った。

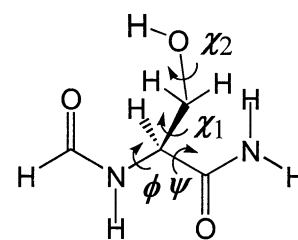


図 1. セリンのモデル分子

SAAP 力場では、アミノ酸間の相互作用は *ab initio* 計算によって得られた最適化構造をつなぎ合わせて分子全体の立体構造を決定した後に、その原子座標と原子電荷から計算する。ここで重要なことは、単一アミノ酸ポテンシャルを求める際に真空中だけでなくエーテル中や水中におけるポテンシャル面も計算しておくことである。このことによって、溶媒効果を力場の付加項として後から付け足す必要がなくなることになる。

3 研究成果

溶媒中の計算はまだ完了はしていないが、これまでに真空中 ($\epsilon = 1.0$)、エーテル中 ($\epsilon = 4.3$)、水中 ($\epsilon = 78.4$) で得られたセリンの最安定構造を図 2 に示す。

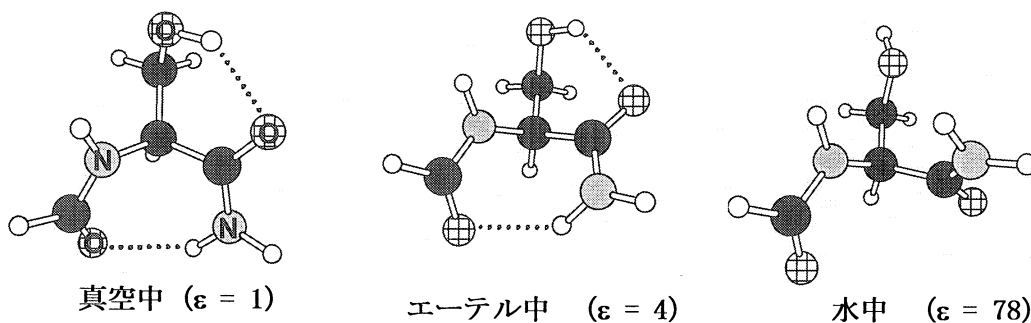


図2. セリンの最安定構造

真空中で得られたセリンの最安定構造は、 ϕ が -90 度、 ψ が 75 度、 χ_1 と χ_2 が共に 60 度であり、2つの分子内水素結合によってそのコンホメーションが強く制限されていることがわかった。この ϕ と ψ の組み合わせは、セリンがタンパク質中で実際に取っている構造のものとは大きく異なるものであった(図3)。エーテル中の最安定構造は、真空中とほとんど同じであったが、水中で得られた最安定構造では、主鎖および側鎖の二面体角の値が大きく異なり、分子内水素結合はもはや存在しないことがわかった。 ϕ - ψ 平面で見ると、最安定構造は真空中から水中で図3のように移動し、水中では丁度、タンパク質中の α ヘリックスの領域と一致した。このことは、水中においてはセリン自身が、単一アミノ酸として α ヘリックス構造を取り易い性質をもっていることを示している。

これまでの解析結果をまとめると、セリンの単一アミノ酸ポテンシャルについて以下のようなことがわかった。(1)真空中のセリンの構造は、分子内水素結合によって支配されている。(2)水中では水素結合は存在せず、側鎖の立体電子効果は小さい。(3)タンパク質中のセリンの構造は、水中のポテンシャルに一致している可能性がある。現在、得られたポテンシャルを SAAP 力場に組み込むことを進めている。

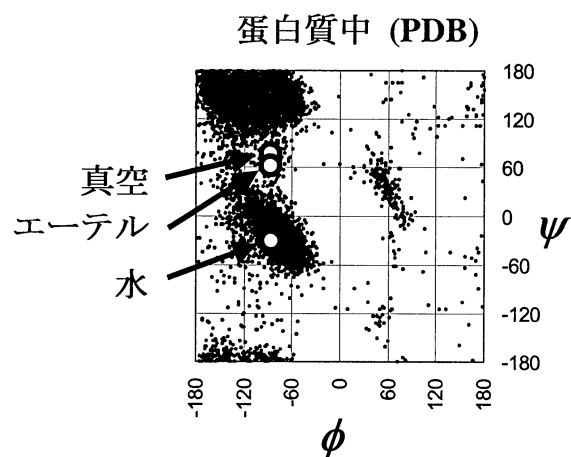


図3. タンパク質中のセリンの構造と ab initio 計算で得られた最安定構造との比較

4 発表、出版実績または予定

★岩岡, 友田, J. Comput. Chem., 24, 1192-1200 (2003).

★岩岡, 生物物理, 44, 64-69 (2004).

岩岡, 吉田, 日本生物物理学会第41回年会, 2003年9月, 新潟.

岩岡, 分子科学研究所研究会, 2003年12月, 岡崎.

岩岡, 吉田, 日本化学会第84春季年会, 2004年3月, 神戸.

岩岡, 吉田, 第1回環太平洋国際蛋白質科学会議, 2004年4月, 横浜.

ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究

First principles calculation for the geometric and electronic structures of nano-scale carbon materials

○岡田 晋(筑波大), 大橋洋士(筑波大), 中田恭子(青学大), 若林克法(広島大),
高木祥光(新潟大), 戸塚英臣(日大理工), 堺入憲司(筑波大)

1 研究目的、内容

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。本研究では、ナノサイズ炭素系(ナノチューブ、フラーレン)の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。我々は今回、近年注目を集めている、フラーレン内包ナノチューブ(ピーポッド)、欠陥ナノチューブ、多層ナノチューブ、フラーレンポリマーに対して非経験的量子論に根ざした第一原理電子状態計算の手法を用いて、その電子構造と安定性の解明を行った。

2 研究方法、計算方法

密度汎関数理論に基づく、第一原理電子状態を用いて計算を行った。その際、局所密度近似(LDA)、局所スピン密度近似(LSDA)、スピン分極一般化勾配近似(Spin-GGA)を系の特性に合わせて適用した。また、原子核ポテンシャルの記述には、擬ポテンシャル法を用い、内核の電子の影響を間接的に取扱った。波動関数の基底展開には平面波を用いた。ここで、使用したプログラムは押山淳教授(筑波大物理学系)、杉野修助教授(東大物性研)、宮本良之氏(NEC 基礎環境研)等によって開発された第一原理計算パッケージを基に本計算用に我々のグループにおいて改良を施した物である。

3 研究成果

3.1 炭素ピーポッドのエネルギー論と電子構造

1998年に発見された炭素ピーポッド(さやえんどう)は、フラーレン分子がチューブ内空隙に内包された新しい階層構造を持つ炭素固体相として注目を集めている。内包されるフラーレン分子種は球状のC60のみならず、C70といった異方性のあるフラーレンまでと多様性に富んでいる。ここではC60ピーポッドに対して、その電子構造とエネルギー論のチューブ-C60間空隙依存性について調べた。その結果、ピーポッドの電子構造ならびにエネルギー安定性は、空隙の大きさに依存する事が明らかになった。特に、半導体ピーポッドにおいては、そのバンドギャップが空隙の僅かな変化によって大きく変調され、最大で0.5eV程度のギャップ幅の違いが生じる事が明らかになった。次に、C70ピーポッドに対して、その電子構造とエネルギー論の探索を行った。この場合、フラーレン分子が異方性を持つため、分子のチューブ内配向がピーポッドの電子状態とエネルギー安定性を決定する。これらの結果は、フラーレンをチューブ内に内包させる事によりチューブ

ブの電子構造制御実現の可能性がある事を示した結果として注目されている。

3.2 有限長ナノチューブ磁性

zigzag 形と呼ばれる炭素ナノチューブを有限の長さで切断し、その両端を水素原子で終端すると、切断された両端の2配位サイトに局在した π 電子状態が出現し、端の円周にそって強磁性的な磁気秩序が発現することを示した(図1)。さらに、チューブ両端の分極スピン間のカップリングは、チューブの直径、長さに大きく依存して、反強磁性、強磁性両者の振舞いを取りうる事が明らかになった。例えば、(10,0)、(7,0)からなる有限長チューブは高スピン状態が基底状態となるのに対して、直径がわずかに異なる(8,0)では反強磁性的なカップリングにより、全スピン=0の状態が基底状態となる。これらの磁気秩序発現の機構は、グラファイトを有限幅にしたグラファイトリボンにおける特異な端局在状態、すなわちエッジ状態の離散化によって理解できる事を明らかにした。

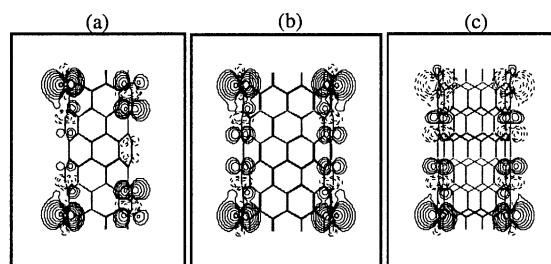


図1 有限長ナノチューブ(a)(7,0), (b)(10,0), (c)(8,0)のスピン密度分布等高線。実線が↑スピン、点線が↓スピン分布を表している。

3.3 C60 ポリマーの電子構造

C60分子は、高压高温下において、分子間に共有結合を形成し、互いに重合したC60ポリマー相を形成する事が知られている。これまでに、実験的に合成が報告されているポリマー相はいずれも半導体的な電子構造を持つ事が、知られている。しかし、近年、C60ポリマー相において強磁性的な振舞いを示す新たな相の合成が報告されており、その構造と電子物性の解明が期待されている。本研究では、金属的なポリマー相の構造候補を予言し、そのエネルギー安定性を明らかにした(図2)。また、その電子状態の詳細な検討から、この系が磁性C60ポリマー系の候補になり得ない事を明らかにした。

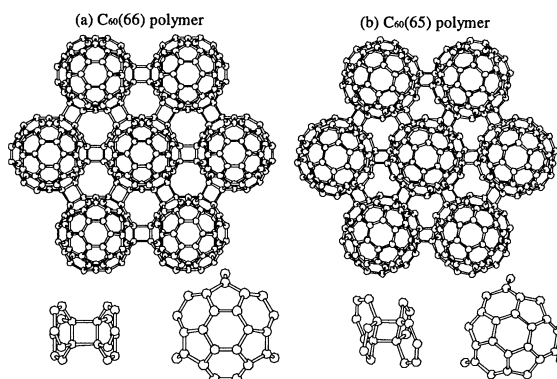


図2 C60ポリマー相の構造。右が今回発見した金属相

4 発表、出版実績または予定

- [1]X. R. Chen, A. Oshiyama, and S. Okada, Phys. Rev. B **67**, 033408 (2003).
- [2]★S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **67**, 205411 (2003).
- [3]★S. Okada and A. Oshiyama, J. Phys. Soc. Japan, **72**, 1510 (2003).
- [4]★L. Kavan, L. Dunsch, H. Kataura, A. Oshiyama, M. Otani, S. Okada, J.Phys.Chem. B **107**, 7666 (2003).
- [5]★M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **68**, 125424 (2003).
- [6]★S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama, New J. Phys., **5**, 122.1 (2003).
- [7]★S. Okada and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., **91**, 216801 (2003).
- [8]★S. Okada and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **68**, 235402 (2003).

分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法 による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究 Physicochemical studies on functions and properties of proteins and nucleic acids by free energy calculation method based on molecular dynamics simulation

○ 齋藤 稔、岡崎 功（弘前大理工）

1 研究目的、内容

蛋白質や核酸のような巨大でかつ複雑である系を独自の計算方法と並列計算機とを使うことによって、単純化せず複雑なまま取り扱い、高精度で信頼性の高い分子動力学(MD)シミュレーションを行なう。そしてMDシミュレーションに基づく自由エネルギー計算から、蛋白質や核酸の機能と物性を、物理化学的な見地に立って理論的に解明することが目的である。蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下で機能する。したがって周囲の水溶媒を系に取り込み、相互作用を正しく取り入れるため、齋藤はPPPC法を考案し、MDシミュレーションプログラムCOSMOS90を開発した。同時にアミノ酸(分子)置換を行なうプログラムPERTURB、自由エネルギー計算を行なうプログラムFENEを開発した。その結果、蛋白質の熱安定性と蛋白質と核酸との結合自由エネルギーを定量的に求めることに成功し、理論計算の信頼性を目覚しく向上させた[文献1など]。

15年度は、昨年度から引き続き「MDシミュレーション/アミノ酸(分子)置換/自由エネルギー計算」に基づいた次の研究を行った。(1) 熱安定性計算をもとにしたヒトリゾチーム蛋白質の変性状態の構造予測。(2) 触媒抗体6D9と抗原CPDの結合自由エネルギー計算と解析。さらに今年度は(3) ポリエンドガラクトソナーゼ蛋白質と糖(ポリガラクトロン酸)の複合体についての予備計算を行った。

2 研究方法、計算方法

いずれの計算もVPP5000を利用し、独自のプログラム(COSMOS90、PERTURB、FENE)を使用した。MDシミュレーションの力場パラメータは、P.A.Kollmanらによって開発され、評価されているAmber Force Field 96を使用した。糖の力場パラメータはR.J.WoodsらによるGlycam50を使用した。

3 研究成果

3.1 ヒトリゾチームの変性状態の構造予測[文献2,3]

蛋白質の天然状態の構造は次々と明らかにされているが、変性状態の構造は依然として曖昧である。蛋白質は変性剤を加えたり、温度を上げたりすることで変性する。この2つの変性状態(変性剤変性と熱変性)は顕著に異なることが我々と高野(阪大)との共同研究によって示唆された。熱変性では高次構造が部分的に残っていると予想される。ある立体構造モデルを仮定することで、熱安定性の計算値($\Delta\Delta G$)が熱変性による実験値と一致するならば、その構造モデルは熱変性時の構造であると結論できる。

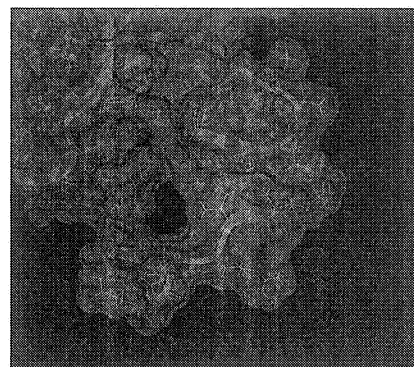


図1 実験値と良く一致した構造のV100近傍

我々は、ヒトリゾチームについて長時間の高温 MD シミュレーションを行ない(昨年度とあわせて 12.6ns)、天然状態から完全に変性した状態までの様々な立体構造モデルを得た。これらの構造モデルからいくつかを選び、昨年度とあわせて 30 個程について、V100T の熱安定性計算を行った。その結果、熱変性による熱安定性の実験値(-0.3kcal/mol)に一致した構造モデルは少数であった。これ以外に変性剤変性による熱安定性の実験値(-1.9kcal/mol)に一致するモデルや、両者の中間の値を示すモデルを得た。各構造モデルで自由エネルギー成分、変異アミノ酸(V100)の溶媒露出や他のアミノ酸残基との近接性等の詳細な解析を行うことで、熱変性時の V100 近傍の構造的特徴を明らかにした。図 1 に熱変性による実験値と良く一致した構造モデルの V100 近傍を示す。黄色部分が V100 である。

3.2 触媒抗体 6D9 と抗原 CPD の結合自由エネルギー[文献 4,5,6]

結晶構造をもとに、6D9 と CPD との結合自由エネルギー変化を求めた。CPD の力場は Amber から類似したパラメタを選び使用した。ただし、フッ素原子の vdW パラメタについては A.D.MacKerel らにより開発された値を用いた。原子電荷は分子軌道計算(HF,6-31G*)により構造最適化した後、ESP 電荷を求めて使用した。図 2 に結合部位周辺を示す。CPD の官能基 CF₃(黄色部分)を CH₃ に置換したときの結合自由エネルギー変化の計算値は $\Delta G = 2.88 \pm 0.09$ kcal/mol となり、藤井らによる類似の抗原 CPP についての実験値 1.4 kcal/mol に近い値となった。この自由エネルギー変化の理由を明らかにした。

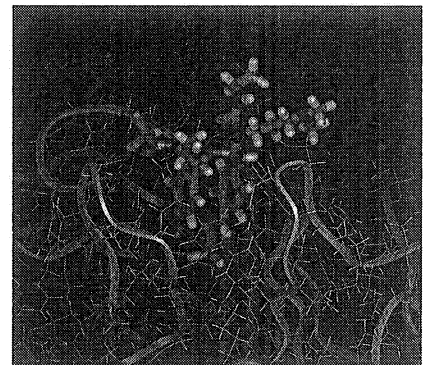


図 2 結合部位周辺と CPD の構造

3.3 ポリエンドガラクトナーゼと糖の複合体

ポリエンドガラクトナーゼ(endoPG)は、ポリガラクトロン酸を加水分解する酵素である。最近、リンゴ銀葉病菌由来の endoPG の結晶構造が決定された。我々は endoPG の機能と物性を解明するため MD シミュレーションの予備計算を行い、宮入、橋本(弘前大)らと共同研究を進めた。

基質である糖の力場は Glycam を使用し、その他は Amber を使用した。また、Glycam の特殊なパラメタに合わせるためにプログラム COSMOS90 を拡張した。図 3 に endoPG と糖の複合体の構造(150ps 後)を示す。中央にポリガラクトロン酸(四糖)が結合している。MD シミュレーションは結晶構造から準備した複合体を半径 42Å の水球に浸して行った(全原子数は約 3 万 1 千個)。endoPG は糖鎖をもつが、計算では糖鎖を省略した。主鎖の RMSD は約 0.85 Å であり良好な結果を得た。

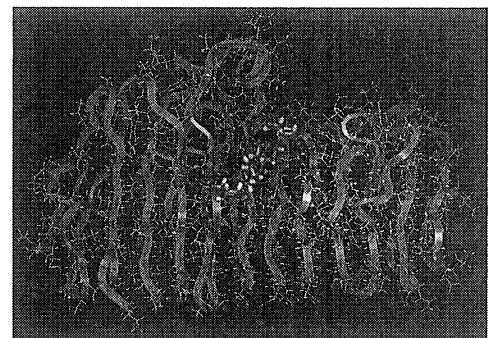


図 3 endoPG と糖の複合体の構造

4 発表、出版実績または予定

- ★1 M.Saito and A.Sarai, PROTEINS 52, pp129-136 (2003)
- ★2 斎藤、岡崎、高野、第 3 回蛋白質科学会年会 2003 年 6 月
- ★3 斎藤、岡崎、高野、生物物理第 41 回年会 2003 年 9 月
- ★4 岡崎、斎藤、織田、藤井、第 3 回蛋白質科学会年会 2003 年 6 月
- ★5 岡崎、斎藤、織田、藤井、生物物理第 41 回年会 2003 年 9 月
- ★6 斎藤、岡崎、織田、藤井、PROTEINS 投稿予定

アクチノイドイオンの水和反応の量子化学的検討

Hydration of Actinide Ions as Studied by Quantum Chemistry

○津島 悟、鈴木 義規 (名古屋大学)

1 研究目的、内容

本研究では、アクチノイドイオンの水和反応について、量子化学計算を用いて調べることを目的とする。アクチノイド元素は水溶液中において3価から7価と高い酸化状態を有し、強い水和反応ひいては加水分解反応を起こす。本年度の研究では、水溶液中において4価イオンの状態で安定に存在し、また閉殻構造を有するTh⁴⁺イオンの水和挙動について調べた。

2 研究方法、計算方法

計算にはGaussian98を使用した。計算理論としてはB3LYP法を用いた。Thの基底関数にはKüchleらのlarge core RECPを用いた(12価電子)。溶媒和はGaussian98のCPCMモデルを使用した。構造最適化計算には、対称性に関する制約は与えなかった。計算では基底関数重ね合わせ誤差に関する補正やスピン軌道相互作用は考慮されなかった。

3 研究成果

溶媒中における[Th(H₂O)₉]⁴⁺および[Th(H₂O)₁₀]⁴⁺の構造最適化計算をHF/6-31G*およびB3LYP/6-31G*計算レベルでおこなった。最適化された[Th(H₂O)₉]⁴⁺はD_{3h}対称性を有した。Th-Oの結合距離は、真空中での計算(溶媒和を考慮しない計算)に較べて、HF/6-31G*レベルにおいて2.552-2.600 Åから2.492-2.500 Åと、またB3LYP/6-31G*レベルにおいては2.531-2.575 Åから2.471-2.476 Åと大幅に改善された。[Th(H₂O)₁₀]⁴⁺はおおまかにD_{4d}対称性を有した。Th-Oの結合距離は、真空中での計算に較べて、HF/6-31G*レベルにおいて0.052-0.096 Å、またB3LYP/6-31G*レベルにおいては0.045-0.111 Å改善された。最適化された[Th(H₂O)₉]⁴⁺のTh-O結合距離は2.47 ÅはEXAFSなどの実験により得られている値の2.45~2.50 Åと非常に一致をみた。結合距離という観点から見ると、[Th(H₂O)₉]⁴⁺の方が[Th(H₂O)₁₀]⁴⁺よりも実験と一致を見た。

さらに、溶媒中における生成エネルギーの比較も行った。[Th(H₂O)₈(H₂O)₁]⁴⁺、[Th(H₂O)₉(H₂O)₁]⁴⁺、[Th(H₂O)₉(H₂O)₃]⁴⁺、および[Th(H₂O)₁₀(H₂O)₂]⁴⁺の構造最適化計算をB3LYP/6-31G*レベルで行った。その結果、[Th(H₂O)₉]⁴⁺[Th(H₂O)₈(H₂O)₁]⁴⁺よりも8.78 kcal/mol安定であることがわかった。[Th(H₂O)₁₀]⁴⁺は[Th(H₂O)₉(H₂O)₁]⁴⁺よりも0.23 kcal/molであり、[Th(H₂O)₈(H₂O)₂]⁴⁺よりも12.35 kcal/mol安定であることがわかった。[Th(H₂O)₉(H₂O)₃]⁴⁺は[Th(H₂O)₁₀(H₂O)₂]⁴⁺よりも1.68 kcal/mol安定であることもわかった。[Th(H₂O)₁₀]⁴⁺ / [Th(H₂O)₉(H₂O)₁]⁴⁺間および[Th(H₂O)₉(H₂O)₃]⁴⁺ / [Th(H₂O)₁₀(H₂O)₂]⁴⁺間のエネルギー差は極めて小さい。この結果は、昨年度の気相中における計算結果とほぼ同じ結果であった。また、この結果はTh⁴⁺の水和数は9か10であるという昨年度の結果とも一致を見た。このことは、構造を正確に得るためには溶媒和も考慮した計算をおこなうことが必要ではあるが、エネルギーを議論するには真空中での計算で十分であることも示しているといえる。

昨年度の我々の計算結果から、Th(IV)水和物の第一水和圏の水分子1個が第二水和圏の水分子2個との結

論を得た。そこで、次に第二水和圏の水分子をすべて配位させて計算することを試みた。全部で 27 個の水分子を配位させた計算モデル $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{4+}$ を検討した。18 個の水分子が第 1 水和圏の 9 個の水分子の水素に水素結合しているモデルを考えた。計算は、B3LYP/6-31G* レベルにおいて行い、分子には対称性に関する制約は与えなかった。構造最適化した $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{4+}$ の構造を図 1 に示す。振動数解析の結果、この構造は虚数の振動数を持たないことも明らかにされた。Th と第一水和圏の水分子の結合距離 Th-O は、2.500 Å と第 2 水和圏を配位しない場合と較べて 0.04-0.05 Å 短い結合距離が得られた。このことから、第一水和圏の構造は第 2 水和圏の水分子により大きく影響を受けており、第一水和圏の構造を正確に知るためには第二水和圏以遠の水分子も取り込むことが重要であることがわかる。

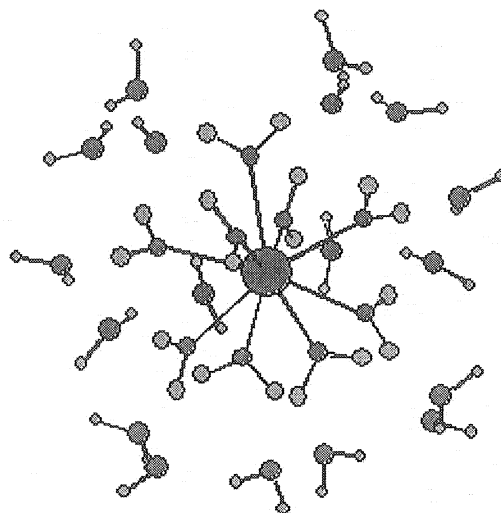


図 1 $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_2\text{O})_{18}^{4+}$ の構造

構造最適化された第二水和圏の水分子と Th との結合距離 Th-O には 3 種類の結合距離が見られた。D3h 構造を持つ第一水和圏の中央面の水分子に配位する第二水和圏の水分子の酸素の Th との結合距離 Th-O は 4.70 Å であった。また、D3h 構造を持つ第一水和圏の上下の面の水分子の酸素に配位している第二水和圏の水分子の酸素と Th との結合距離は 4.45 Å と 5.00 Å の 2 種類が見られた。

溶質と溶媒との静電的な相互作用は溶媒中での構造最適化に重要な役割を果たす。溶液中における正確な構造を得るためには、連続誘電体モデルや水分子を配位することによる溶媒和効果の取り込みが必要になると考えられる。

4 発表、出版実績または予定

論文

望月祐志, 津島悟 Chem.Phys.Lett. 372 (2003) 114-120.

岡本稔治, 望月祐志, 津島悟 Chem.Phys.Lett. 373 (2003) 213-217.

★楊天笑, 津島悟, 鈴木篤之 J.Solid State Chem. 171 (2003) 235-241.

★津島悟, 楊天笑, 望月祐志, 岡本稔治 Chem.Phys.Lett. 375 (2003) 204-212.

津島悟, 鈴木篤之 原子力バックエンド研究 9 (2003) 103-108.

学会発表

岡本稔治, 望月祐志, 津島悟 日本原子力学会 2003 年春の年会, 佐世保

★津島悟 Migration2003 国際会議, 韓国

楊天笑, Bruce E. Bursten, 津島悟 第 58 回分子分光に関する国際シンポジウム, 米国

津島悟 楊天笑 第 227 回米国化学会総会, 米国

環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発

Theoretical Studies on Environmental-Oriented Organic and Organometallic Reactions

○森 聖治 (茨城大理)、新藤 充 (徳島大医薬資源研セ)、宍戸宏造 (徳島大医薬資源研セ)、川上 崇 (茨城大理)、伊藤 康昭 (茨城大理)

1 研究目的、内容

本研究では、平成14年度に引き続き地球規模の環境問題を解決する上で重要な課題である、

(1) 理論化学を基盤としたなるべく無駄な試薬を使用しない、かつ無駄な副生成物を出さない(すなわち環境に優しい)効率的有機反応の開発、(2) 環境科学的に興味深い有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明を行うことを目的とする。本報告では(1)について主に述べる。

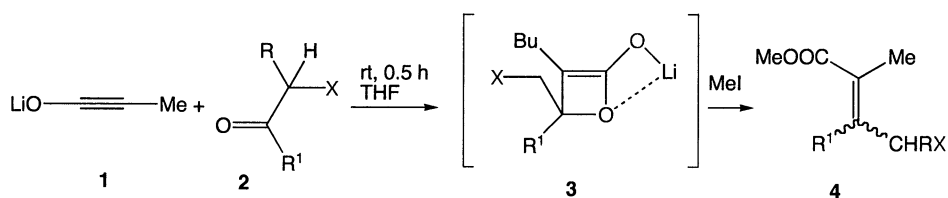
イノラートアニオンを用いたカルボニル化合物のアルケン化は、多置換アルケンを高選択的に得る有用な方法である。このアルケン化の *E/Z* 選択性は、オキセテノキッド中間体の熱開環段階で制御されている。本研究では、この反応の一般性を広げるために、オキシケトンのアルケン化を実験的に検討し、またアルケンの選択性の要因について理論的に検討した。

2 研究方法、計算方法

この計算は Gaussian 98 プログラムを使用し B3LYP hybrid 汎関数を使用した。計算は主に SGI Origin2000 上で行った。基底関数として 6-31G(d)を用いた。

3 研究成果

イノラート **1** に対し α -メトキシメチルフェニルケトン(表 1、entry 2)を室温で反応させた結果、与える四置換アルケンの *Z* 選択性が高いことを見出した(表 1、entry 2)。この選択性はイノラートとメトキシメチルフェニルケトンの反応で生成



entry	X	R	R ¹	<i>Z/E</i>	yield (%)
1	Me	H	Ph	0.28	89
2	OMe	Me	Ph	>99	81
3	OSi ^t -BuMe ₂	Me	Ph	50	85
4	OSi ^t -BuMe ₂ w 20eq.15-crown-4	Me	Ph	99	40
5	OTBS	H	Me	>99	59

表 1. アルコキシケトンとリチウムイノラートとの反応

する四置換アルケンの立体選択性よりも劣っていることがわかった(表 1、entry 1)。表 1 に示したいずれの

アルコキシケトンのケースも立体選択性が高い。クラウンエーテル過剰量を加えて反応させた場合の生成物はクラウンエーテルを加えない場合(表 1, entry3)と比べてかえって Z 選択性が向上した(表 1, entry4)。この実験結果は、この反応がキレーションしていない中間体を経由している事を示唆している。これらの反応の中間体として提唱されているリチウム 3-メチル-4-メトキシメチル-4-メチル-2-オキセテノキッド(3, R = H, R¹ = Me, X = OMe)の開環反応機構を密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31G(d)) を用いて検討した。その結果溶媒和を考慮した場合 Z 体を生成する遷移状態の方が E 体を生成する場合に比べ 7.4 kJ/mol Gibbs エネルギーで安定だと分かった(図 1)。更にキレートしている遷移状態とキレートしていない遷移状態を E, Z 体について比較したところ、Z 体の場合は 20.2 kJ/mol、E 体の場合は 35.2 kJ/mol 不安定であった。

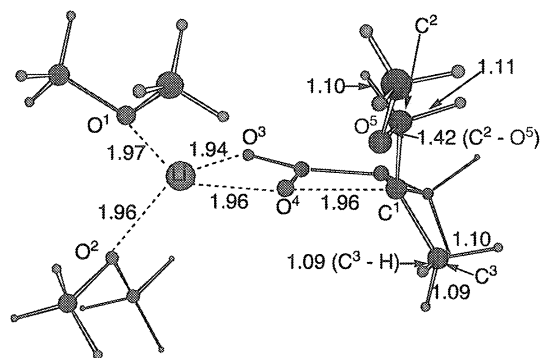


図 1. 最安定配座をもつ Z 体を生成するオキセテノキッド 3 の開環遷移状態

Z 選択性が高い理由について NBO 解析を用い検討した。その結果、開裂する C••O σ*軌道へのドナー性が C-O 結合に比べて高い C-H 結合の数が多い置換基が outward の配置をとる傾向をもつことがわかった。

4 発表、出版実績または予定

著書

森 聖治、第 5 版 実験化学講座、12 計算化学、丸善(2004) (分担執筆)。

論文

1. 新藤 充、*Synthesis*、2275-2288 (2003)。
2. 新藤、佐藤、是恒、吉川、松本、伊藤、宍戸、*Chem. Pharm. Bull.*、51、477-478 (2003)。
3. 森 聖治、中村栄一、有機合成化学協会誌、50、144 (2003)。
4. ★森 聖治、中村栄一、諸熊奎治、*Organometallics*、23、1081-1088(2004)。

特別・招待・依頼講演

新藤、カルバニオンのルネッサンススイノラートによる新オレフィン化反応、第 13 回福岡シンポジウム、福岡、2003 年 5 月

学会発表

1. ★森、岸、須藤、第 30 回日本トキシコロジー学会学術年会、相模原、2003 年 8 月
2. 新藤、大槻、土屋、伊藤、宍戸、第 29 回反応と合成の進歩シンポジウム、岐阜、2003 年 10 月
3. 新藤、松本、宍戸、IKCOC-9、京都、2003 年 10 月
4. ★川上、森、第 26 回情報化学討論会、東京、2003 年 11 月
5. 亀井、新藤、宍戸、第 47 回香料テルペン及び精油化学に関する討論会、東京、2003 年 11 月
6. ★伊藤、森、新藤、松本、宍戸、日本化学会第 84 春季年会、西宮、2004 年 3 月
7. ★森、岸、須藤、遠藤、日本化学会第 84 春季年会、西宮、2004 年 3 月

金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究

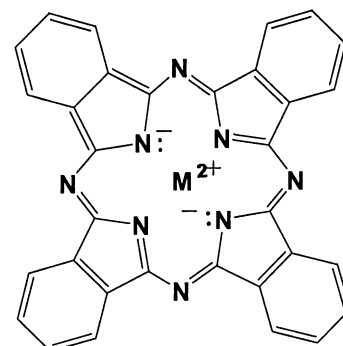
A Theoretical Study on Geometric and Electronic Structures of Phthalocyanine

Compounds

○藤本 齊、堤 裕美、中堀 靖範（熊本大理、熊本大院自然）

1 研究目的、内容

機能性色素として古くから利用されてきたフタロシアニン(Pc)類は、大きな環状 π 共役系 (Pc 環、Pc = phthalocyaninato anion, $C_{32}N_4H_8^{2-}$) を持ち、その触媒作用、半導体的性質に興味を持たれている。この Pc 類は多くの金属と錯体を作る (MPc; M = 二価金属)。MPc (Scheme) は大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることによりその性質が変化することが知られている。3d 遷移金属において、Fe, Co, Ni がフタロシアニンの中心に配位したものと、Cu, Zn が配位したものとでは、化合物の物性が大きく変化することが確認されているが、その電子状態や物性変化の原因などに関する知見は乏しい。通常、金属フタロシアニンは平面構造をしており、 D_{4h} の分子対称性を持っている。しかしながら、Pc 環の中心に入りきらないようなイオン半径の大きい Pb や Sn が配位した場合、バトミントンの羽根のようなシャトルコック型構造になることが知られている。PbPc および SnPc では、分子構造が近いにもかかわらず吸収スペクトルには違いが見られる。しかしながら、その詳細な理由については解明されていない。本研究では、このように様々な金属が中心に配位した MPc について、理論計算を様々な計算レベルで行い、最適化構造を求め、イオン化エネルギー、電子状態、軌道エネルギー、励起状態を解析し、MPc の物性を分子構造・電子構造の面から解明することを目的としている。本研究報告書では、PbPc および SnPc の分子構造、電子構造および励起状態について報告する。



Scheme.

2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 98 プログラムを使用した。構造最適化、及びエネルギー計算には DFT 法、励起エネルギー計算には Time-dependent DFT (TDDFT) 法を用いて計算した。DFT 法においては、交換相関項を B3LYP 関数で近似した。構造最適化計算には、Pb, Sn に LanL2DZ、C, N, H に 3-21G の基底関数を用いた。なお、Pb, Sn には d-分極関数を加えた。励起エネルギーを求める際には、C, N, H には Huzinaga-Dunning 基底関数を使用し、C, N には d-分極関数を加えた。Pb, Sn には構造最適化計算と同じ基底関数を用いた。

3 研究成果

<PbPc および SnPc の分子構造>

PbPc および SnPc の構造最適化を行ったところ、Figure 1 に示すような C_{4v} 対称構造が安定構造として得られた。イオン半径の大きな原子がフタロシアニン環の中心に配位した場合、環内に入ることができず環の外側に飛び出し、Pc 環は湾曲したシャトルコック型構造を取る。また、イオン半径がより大きくなれば、フタロシアニン環からの飛び出し方も大きくなる。これらの構造は以前に報告された X 線結晶構造解析の結果とほぼ一致していた。

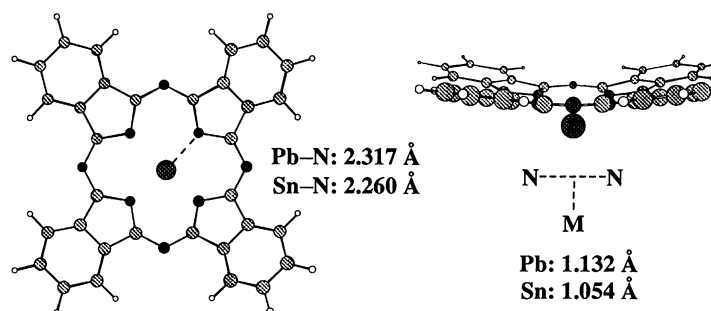


Figure 1. DFT-optimized structures of PbPc and SnPc.

<PbPc および SnPc の電子構造と励起状態>

得られた最適構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。TDDFT法で得られた励起エネルギーと実測した吸収スペクトルを **Figure 2** に示す。計算結果で●および×印は、 C_{4v} 対称下での許容および禁制励起状態を示している。実測のスペクトルで SnPc は、1.7 eV 付近の吸収帯 (Q バンド) がわずかに幅広くなっている以外は通常の D_{4h} 対称構造を持った金属フタロシアニンと同様な吸収スペクトルを示す。しかし、PbPc では、2.6 eV 付近にブロードな吸収帯の存在が確認でき、通常の金属フタロシアニンや SnPc とは異なった励起状態を持っていると考えられる。

TDDFT 法を用いて得られた励起エネルギーは、PbPc の 2.6 eV 付近に現れるブロードな吸収帯を含めて実測したスペクトルと良く一致している。得られた計算値から PbPc および SnPc の吸収スペクトルの相異について考察する。両者の 3.0~4.0 eV 付近に見られる吸収帯に関係する励起状態は、ほぼ同じ性質の遷移から生じており、それぞれのエネルギーもほぼ等しい。これらは、HOMO と次の準位 (HOMO-1) よりの深い準位から縮退した LUMO への一電子励起を主な寄与としてもつ励起状態である。注目すべき点は、PbPc の 1E 励起状態と SnPc の 2E 励起状態が同じ性質の一電子励起 (HOMO→LUMO) からなることであり、実測スペクトルの Q バンドはこの励起状態への遷移と帰属できる。一方、PbPc で見られる 2.6 eV 付近のブロードな吸収帯は、2E 励起状態に帰属でき、この励起状態の主な一電子励起の成分は HOMO-1→LUMO である。これは、以前我々が報告した MgPc の $3E_u$ 状態 (3.58 eV) に相当し、PbPc では MgPc より 0.9 eV も低エネルギー側にシフトしていることになる。SnPc では 1E 励起状態が、同じ HOMO-1→LUMO 励起を持つことがわかった。この SnPc の 1E 状態のエネルギーは 1.74 eV であり、PbPc のときよりさらに低エネルギーシフトしている。実際の吸収スペクトルでは、SnPc の Q バンドは PbPc の Q バンドに比べてブロードになっており、この 1E 励起状態と 2E 励起状態が重なって測定されていると考えられる。PbPc と SnPc のエネルギーシフトする吸収帯に大きく関与している HOMO-1 の軌道は、Pb および Sn の s 軌道の寄与があり、両者でその寄与の大きさに違いが見られた。中心金属の寄与があることから、この吸収帯は π - π^* 遷移と金属-配位子 (M-L) 遷移の両方の性格を持つことになる。このような金属の s 軌道とフタロシアニン環の π 軌道の混成は、フタロシアニン環が折れ曲がったことにより可能となる。この混成のため軌道エネルギーが不安定化し、励起状態のエネルギーに違いが見られるということが我々の理論研究によって初めて明らかとなった。

4 発表、出版実績

- ★(1) K. Tsutsumi, H. Yoshida, N. Sato, M. Sumimoto, H. Fujimoto, and S. Sakaki, *Appl. Sur. Sci.*, **212-213**, 438 (2003).
- ★(2) 隅本、榊、藤本、NAREGI ナノサイエンス実証研究第 2 回公開シンポジウム、(2004.2) 岡崎、2P04
- ★(3) 隅本、榊、藤本、First Symposium of Fukui Institute for Fundamental Chemistry、(2003.11) 京都、56
- ★(4) 隅本、榊、藤本、分子構造総合討論会 (2003.9) 京都、4Pa123

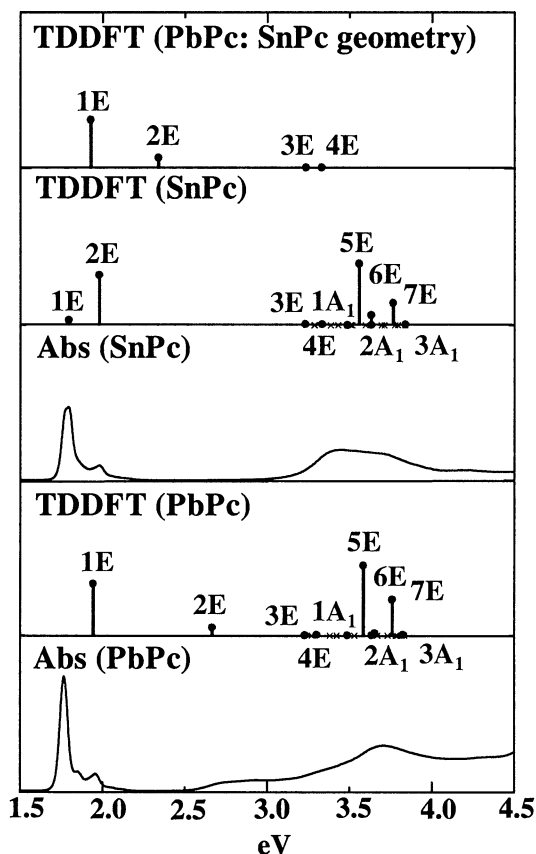


Figure 2. Excited states of PbPc, SnPc and PbPc(Sn) obtained by the TDDFT method.

機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究

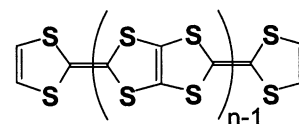
Theoretical Studies on Electronic Properties of Functional Materials

○田中一義、御崎洋二、笛野博之、伊藤彰浩、浦部匡史、大森滋和、中野義明、平尾泰一、久保亜依子、吉田真司、井野晴洋（京大工）

1 研究目的、内容

本研究は、金属的導電性や超伝導性を示す有機材料の合成と固体物性解析、分子磁性体の設計と開発、フラーレン、カーボンナノチューブ、アモルファスカーボンなどの炭素系電子材料の開発のために、機能性有機材料の電子物性解析を量子化学の手法を用いて理論的に行うことを目的としている。

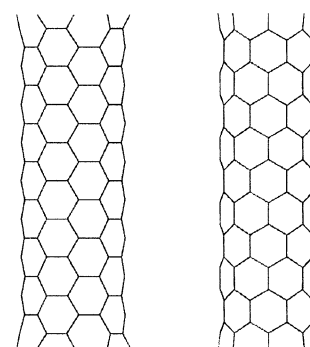
近年、TTF (tetrathiafulvalene) **1** を鎖状に融合した融合型 TTF オリゴマーの開発が大きく注目を集め、TTF を三つ融合した 2,2-bi[5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalenyldene] (TTPY) **3** の合成も行われている。そこで今年度は、融合型 TTF オリゴマーの電子状態について理論的に検討した。また、カーボンナノチューブ (CNT) はあらゆる有機溶媒に不溶であるが、CNT の壁面や切断面に官能基を導入することによって可溶化できることが知られている。本研究では CNT の末端に置換基を導入した場合、置換基が CNT の電子状態にどのように影響を与えるかについて、量子化学計算により明らかにした。



2 研究方法、計算方法

TTF ならびに融合型 TTF オリゴマー **1-6** の電子状態を、ライブラリープログラム (Gaussian 98) により密度汎関数法 B3LYP/6-31G** 法を用いて解析した。また、計算に用いた CNT は直径 0.7nm 程度のアームチェア型、ジグザグ型と呼ばれる 2 種類で、キラルベクトルで表すと (5,5), (8,0) となる (Fig. 1)。末端の影響を調べるため、長さ 2nm 程度のフラグメントを用い、両端のダングリングボンドは水素終端した。これらの CNT と末端の一つの水素をヒドロキシル基、チオール基、及びカルボキシル基に置換したものについて、HOMO-LUMO 付近の軌道準位と分子軌道相を比較した。計算には半経験的量子化学計算 PM3 法を用いた。

Multi-fused TTF oligomers
1-6 (n = 1~6)



CNT(5,5)

CNT(8,0)

3 研究成果

3.1 融合型 TTF オリゴマーの電子状態

TTP (tetrathiapentalene) **2** の最適化構造は椅子型となり、**3-6** は TTP 部位の構造を同様に維持しながら波打つような構造となった。HOMO と LUMO の形状を Fig.2 に示す。HOMO は TTF **1** からその六量体 **6** まで、TTF ユニットの HOMO が節を作らないように並んだ構造をとり、硫黄原子上と炭素原子上の位相がそれぞれそろろう。LUMO は TTF ユニットの LUMO が逆位相に並んだ構造をとり、中心に局在している。また、融合するにつれて HOMO の軌道エネルギー準位が下がるという興味深い結果となり、HOMO-LUMO gap は小

Fig. 1 Schematic illustration

さくなっていくが、その度合いはオリゴアセン分子よりもかなり小さいことが確認された。このことより、融合型 TTF オリゴマーはオリゴアセン分子よりも融合に伴う共役の広がりの度合いが小さいと考えられる。

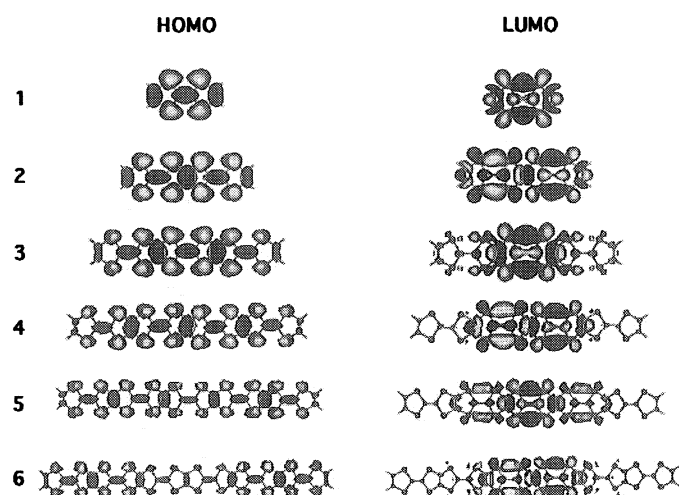


Fig. 2 HOMO and LUMO patterns of 1 - 6

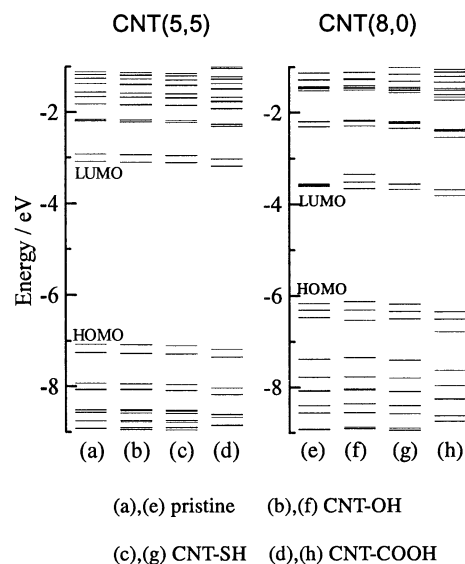


Fig. 3 MO levels for modified CNT.

3.2 置換基を導入したカーボンナノチューブの電子状態

水素終端した CNT フラグメントの構造では明確な結合交替が見られ、無限大の長さの CNT の構造と類似していた。末端に置換基を導入した CNT でも結合交替の構造に大きな変化はなかった。HOMO-LUMO 付近の軌道には置換基の寄与がほとんどなく、個々の軌道準位もほとんど変化しなかった (Fig. 3)。CNT の長さが長くなるにつれて HOMO と LUMO の軌道は接近するので、置換基に局在化した軌道係数の CNT への寄与は更に小さくなると考えられる。以上の結果から、CNT の末端への置換基の導入に対して、CNT の電子状態は保持されることがわかった。

4 発表、出版実績

A. Ito, M. Urabe and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 921 (2003).

A. Ito, M. Urabe and K. Tanaka, *Polyhedron*, 22, 1829 (2003).

★Y. Misaki, Y. Natsume, K. Takahashi, H. Fueno and K. Tanaka, *Synth. Met.* 135-136, 671(2003).

★Y. Misaki, K. Takahashi, S. Watanabe, H. Fueno and K. Tanaka, *Synth. Met.* 137, 937(2003).

★笛野、御崎、田中、松本 第 64 回応用物理学会学術講演会、2003 年 8 月 福岡

★笛野、林、御崎、田中 第 64 回応用物理学会学術講演会、2003 年 8 月 福岡

加藤、平尾、伊藤、田中 分子構造総合討論会 2003、2003 年 9 月 京都

★柳生、中野、伊藤、田中 分子構造総合討論会 2003、2003 年 9 月 京都

★村上、山中、笛野、御崎、田中 第 33 回構造有機化学討論会、2003 年 10 月、富山

★御崎、渡辺、林、笛野、田中 The 4th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals、2003 年 11 月 東京

★平山、大森、伊藤、田中 第 26 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2004 年 1 月 岡崎

★村上、山中、笛野、御崎、田中 日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 西宮

★中野、浦部、伊藤、田中 日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 西宮

高分子濃厚系における 1 本の高分子鎖の動的性質

Dynamics of a Polymer Chain in a Polymer Melt

○萩田 克美、高野 宏 (慶大理工)

1 研究目的、内容

本研究の目的は、濃厚系の 1 本の高分子鎖に関する最長緩和時間、重心の拡散係数などの、動的性質を明らかにすることである。

濃厚系の高分子鎖の動的性質に着目した実験によると、1 本の高分子鎖の重合度 M が大きくなるにつれ、最長緩和時間 τ の M 依存性が強くなり、 M の 3.4 乗に比例する結果が観測されている[1]。レプテーション理論[1]は τ が M の 3 乗に比例すると予想し、実験の振る舞いと食い違っている。この食い違いを説明するための修正理論[2]も存在しているが、この緩和時間の挙動を直接シミュレーションで検証した例はこれまでなかった。

我々のこれまでの研究[3,4]では、1 本の高分子鎖のモノマー数 N が 32,48,64,96,128,192,256,384,512 である体積分率 0.5 の濃厚系について、格子模型のモンテカルロ・シミュレーションを行った。明らかにした主要な結果は、次の 3 点である。

- (1) N が 128 以上で、最長緩和時間 τ の N 依存性が N の 3 乗より強くなる。また、自己拡散係数 D の N 依存性が N の -2 乗より強くなる。
- (2) N が 256,384,512 に対する結果からは、 τ が N の 3.5 乗、 D が N の -2.4 乗に比例して見える。
- (3) R_e^2 を端点間距離の 2 乗平均とすると、 N が 192 以上で $D\tau/R_e^2$ がほぼ一定値になる。

(2)の結果は、 τ の重合度依存性に関する従来の実験結果と一致している。また、最近の実験的研究[5]で、 D の重合度依存性の指数が-2.4 であることが報告されている。(2)の結果は、この実験結果を支持する初めてのシミュレーション結果である。また、(3)にあげた $D\tau/R_e^2$ は、理論では N が十分大きい場合に、濃度によらず一定値になると予想されているが、体積分率 0.5 の場合には N が十分に大きくない場合でも、 $D\tau/R_e^2$ が一定値であった。

本研究では、さらに、 $D\tau/R_e^2$ の濃度依存性を調べ、濃度によらない定数になるかどうかを検証する。この量は、理論的に興味があるばかりでなく、実験でも観測可能な量であり、この研究により、実験的研究のさらなる発展に寄与することができる。

本研究では、 N が十分大きくない領域でも、 $D\tau/R_e^2$ が濃度によらない定数になること確かめるために、ボンドフラクチュエーション模型[6]を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行う。その結果、体積分率が 0.5 で $N=32\sim 512$ 、体積分率が 0.375 で $N=32\sim 512$ 、体積分率が 0.625 で $N=32\sim 256$ の系を扱う。体積分率が 0.375 で $N=256,384,512$ の場合、体積分率が 0.5 で $N=192,256,384,512$ の場合、体積分率が 0.625 で $N=128,192,256$ の場合に、 $D\tau/R_e^2$ がほぼ一定になることを確認した。

また、体積分率に応じた絡まりあいの長さ N_e を相対的に推定し、無次元量である $D\tau/R_e^2$ が、同じ N/N_e 依存性を示すことも確かめた。

2 研究方法、計算方法

本研究では、高分子鎖の排除体積条件のみを考慮したボンドフラクチュエーション模型を用い、モンテカルロ・シミュレーションを行う。セグメント数 N の高分子鎖が M 本、周期的境界条件を課した $L \times L \times L$ の単純立方格子に配置された系を扱う。 k 番目の高分子鎖の配置は、各セグメントの重心の位置を表す N 個の格子点 $(r_{k,1}, r_{k,2}, \dots, r_{k,N})$ で表現される。各セグメントは、 $2 \times 2 \times 2$ の体積を持ち、互いに重ならない。また、高分子鎖に沿って隣り合うセグメント間をつなぐボンドベクトルの長さに関しても制限を課す。個々のセグメントは、独立に確率的に最隣接の格子点へ移動する。最隣接の格子点へ移動する単位時間当たりの遷移確率は、移動先の格子点が上記の条件を満たすときはある一定値をとり、満たさないときは 0 である。

シミュレーションでは、高分子鎖が自分自身の周期境界条件の像と相互作用しないように、 $N=384,512$ に対しては、 $L=192$ の周期境界条件の箱 ($L \times L \times L$) を用い、 $N=256$ に対しては、 $L=128$ を用いる。

N が 192 以下の場合には、他機関の計算資源(北海道大学情報基盤センターなど)を利用して、計算を行った。 N が 256 以上の場合には、計算を高速に実行するために、ベクトル計算機用のアルゴリズム[7]を用いて、RCCS(岡崎・計算科学研究センター)の VPP5000 で計算した。

緩和モードと緩和率の評価については、系の時間発展演算子の固有値問題を変分法で解く方法[8,9]を用いた。緩和モード X_p は、 $\langle X_p(t) X_q(0) \rangle = \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$ のように、緩和率 λ_p で単指数緩和する物理量として定義される。いま、濃厚高分子溶液中の 1 本の高分子鎖の緩和に興味があるので、ある 1 本の高分子鎖について考えることにする。以後、1 本の高分子鎖のみを考え、高分子鎖の番号を省略し、 $r_{k,i}$ を r_i のように書く。緩和モード X_p の試行関数として、 $X_p(Q) = \sum_{i=1}^N f_{p,i}^{(n)} \bar{R}_i^{(n)}(t_0/2; Q)$ を考える。シミュレーションでは、 n 個のセグメントを粗視化したセグメントの位置座標 $\bar{R}_i^{(n)} = (1/n) \sum_{k=1}^n R_{(i-1)n+k}$ の時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t) = \langle \bar{R}_i^{(n)}(t) \cdot \bar{R}_j^{(n)}(0) \rangle / 3$ を記録する。ここで、 $R_j = r_i - (1/N) \sum_{i=1}^N r_i$ および $N = nN'$ である。

シミュレーションで求めた時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t)$ に対する一般化固有値問題

$$\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t) f_{p,j}^{(n)} = \exp(-\lambda_p t_1) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$$

を $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} C_{i,j}^{(n)}(t) f_{q,j}^{(n)} = \delta_{p,q}$ の条件のもとで解くことにより、 p 番目に遅い緩和モードを表す変分パラメータ $f_{p,i}^{(n)}$ と対応する緩和率 λ_p を評価することができる。なお、この一般化固有値問題を数値的に解くための計算ライブラリとして、Fujitsu SSL II ライブラリを用いた。

自己拡散係数 D は、1 本の高分子鎖の重心の平均 2 乗変位 $\langle (r_c(t) - r_c(0))^2 \rangle$ を、経過時間 t が最長緩和時間 τ より長い領域で、 $\langle (r_c(t) - r_c(0))^2 \rangle = 6Dt + \text{Const.}$ に最小 2 乗フィットすることで評価した。

最長緩和時間としては、上記の方法で求めた $\tau = 1/\lambda_1$ を用いた。

時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t)$ や平均 2 乗変位 $\langle (r_c(t) - r_c(0))^2 \rangle$ などの統計平均は、次のようにして計算した。

一つの系に対し、平衡化のために最初に M_1 MCS 捨てた後、 t_1 MCS ごとに N_1 個の状態を用いて 1 本の高分子鎖に関する量の平均を計算し、それをすべての高分子鎖について平均する。さらに、この計算を 4 個の統計的に独立な系について行い、その結果を平均する。ここで、1MCS は、すべてのセグメントあたり、1 回の更新試行を行うことに対応した時間の単位である。なお、シミュレーションでは、 M_1 として、最長緩和時間よりも長くなる値を用いた。

3 研究成果

本研究では、体積分率がおよそ 0.375、0.5、0.625 の 3 つの場合について、最長緩和時間と自己拡散係数の N 依存性について調べた。

濃厚系における静的な性質として知られる排除体積効果の遮蔽を確認するために、平均 2 乗端点間距離 R_e^2 を評価した。 R_e^2 は調べた N の範囲でほぼ N に比例していた。このことから、扱った系は濃厚系であるといえる。

前節で説明した方法を用いて、緩和率と緩和モード、および、自己拡散係数を評価した。

異なる体積分率の τ 対 N と D 対 N の両対数プロットが、1 つのマスターカーブに乗るように、 N_e を相対的に推定した。Binder や Kreer らの研究[10,11]で体積分率が 0.5 の系の N_e は 35 程度と評価されていることから、体積分率 0.5 の場合の N_e を 35 とし、体積分率 0.375 の場合の N_e を 46、体積分率 0.625 の場合の N_e を 24 と評価した。この N_e を用いてスケールした最小緩和率 $\lambda_1 (=1/\tau)$ と D の振る舞いを図 1 に示す。

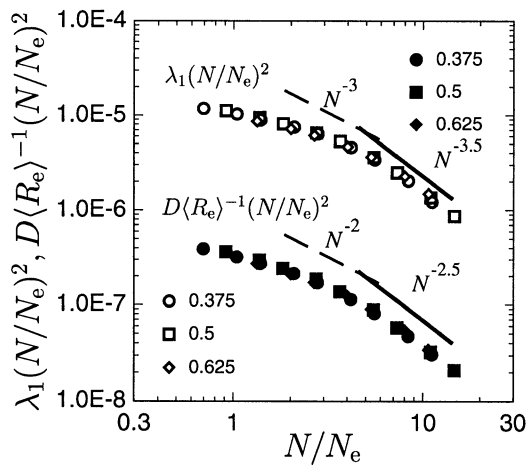


図 1. 最小緩和率と自己拡散係数の重合度依存性

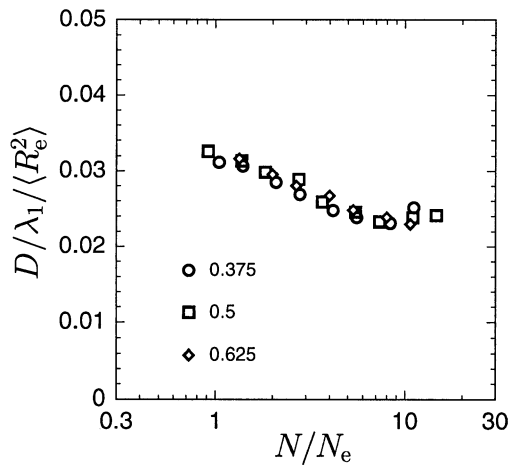


図 2. 無次元量 $D\tau/R_e^2$ の重合度依存性

昨年度までに計算を実施した体積分率が 0.5 の系について、 $N=256, 384, 512$ のデータ点に対し、 τ 対 N と D 対 N の両対数プロット中で、 τ と D が N のべき乗に比例する関数として対応する直線への最小 2 乗フィットを行ったところ、 τ は N の 3.52 乗、 D は N の -2.44 に比例していた。

今年度の計算では、体積分率が 0.375 と 0.625 の系は、 N/N_e が約 10 までの領域について調べた。 N/N_e が約 5~10 の 3 つのデータ点を用いて、上記と同様に τ と D が N のべき指数を評価したところ、下記の結果を得た。

- ・ 体積分率 0.375 では、 $N=256, 384, 512$ のデータ点に対し、 τ は N の 3.39 乗、 D は N の -2.38 に比例。
- ・ 体積分率 0.5 では、 $N=192, 256, 384$ のデータ点に対し、 τ は N の 3.41 乗、 D は N の -2.43 に比例。
- ・ 体積分率 0.625 では、 $N=128, 192, 256$ のデータ点に対し、 τ は N の 3.28 乗、 D は N の -2.36 に比例。

図 2 には、無次元量である $D\tau/R_e^2$ の N 依存性を示す。 N/N_e が 5 以上の場合には無次元量である $D\tau/R_e^2$ は 0.024 あたりでほぼ一定になっていた。レプテーション理論で予想される値(0.034)よりも小さい値であった。

4 発表、出版実績または予定

4.1 査読付き論文

- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Self-Diffusion of a Polymer Chain in a Melt", *Journal of Physical Society of Japan*, **72** (2003) 1824.
- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Dynamics of a Polymer Chain in a Melt", *AIP Conference Proceedings*, **690** (2003) 382.
- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Relaxation and Self-Diffusion of a Polymer Chain in a Melt", *AIP Conference Proceedings*, in press.

4.2 国際会議発表

- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Dynamics of a Polymer Chain in a Melt", *The Monte Carlo Method in the Physical Sciences* (於 ロスアラモス、アメリカ), 2003.
- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Relaxation and Self-Diffusion of a Polymer Chain in a Melt", *Slow Dynamics in Complex Systems* (於 仙台、日本), 2003.
- ★Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: "Relaxation and Self-Diffusion of a Polymer Chain in a Melt", *International Workshop on Dynamics of Complex Fluids* (於 京都、日本), 2004.

4.3 国内会議発表

- ★萩田克美、高野宏: "濃厚系の高分子鎖の緩和率と自己拡散係数の濃度依存性", 日本物理学会 2003 年秋の分科会 (於 岡山大学)
- ★萩田克美、高野宏: "平行板間に閉じ込められた濃厚系中の高分子鎖の緩和と拡散", 日本物理学会 2004 年第 59 回年会 (於 九州大学)

参考文献

- [1] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 673.
- [2] K. Hagita and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1824.
- [3] P.G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press Ithaca, 1984), 高分子の物理学—スケーリングを中心にして—, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [4] M. Doi and S.F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- [5] H. Tao, T.P. Lodge and E.D. Meerwall: *Macromolecules* **33** (2000) 1747.
- [6] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [7] H.-P. Wittmann and K. Kremer: *Comput Phys. Commun.* **61** (1990) 309. **71** (1992) 343.
- [8] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [9] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.
- [10] K. Binder: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [11] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller and K. Binder: *Macromolecules* **34** (2001) 1105.

拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究

Study of polymer systems by generalized-ensemble simulations

○光武 亜代理 (慶應義塾大学)

1 研究目的、内容

試験管内の実験で、折れ畳まれたタンパク質に変性剤を加えてランダムコイルにし、その後、変性剤を除くことにより、元の立体構造に折れ畳まれることが示されている。これは、タンパク質の天然立体構造がアミノ酸配列の1次配列とペプチド鎖-溶媒分子(水)間の相互作用により決定されていることを意味しており、タンパク質の折れ畳み反応が物理化学的な研究対象となることを示唆している。本研究では、タンパク質とその周りの溶媒だけを考慮にいたしたポテンシャルを考え、その条件下での自由エネルギー最小の状態をシミュレーションで求めることにより、アミノ酸配列情報のみからタンパク質の立体構造を予測したり、フォールディング機構を解明することを目的としている。

生体高分子のシミュレーションをする際、シミュレーションがエネルギー極小状態に留まるのを効率良く避けるために強力なサンプリング手法を採用することや系のエネルギー関数を正確に取り入れたりすることは重要である。本研究では、強力なサンプリング手法である拡張アンサンブル法の適用、開発、また、拡張アンサンブル法と溶媒効果を取り入れる方法を結合したシミュレーションアルゴリズムの開発を行っている。

2 研究方法、計算方法

シミュレーションがエネルギー極小状態に留まるのを効率良く避けるための強力なサンプリング手法として拡張アンサンブル法を用いている。これは、従来のカノニカルモンテカルロ法が、ボルツマン因子($\exp(-\beta E)$)に基づいて状態をサンプリングするのに対し、人工の重み因子を用いて状態をサンプリングする方法である。これにより、エネルギー空間上をランダムウォークし、広い構造空間の探索を実現する。この方法は、1回のシミュレーションの結果から、エネルギー極小状態ばかりでなく、任意の温度における熱力学量を計算することができ、変性状態や折り畳み中間状態などを含む、構造空間の全体像を調べることができるので、タンパク質の折れ畳み問題に適した手法である。

良く知られている従来の方法として、マルチカノニカル法 (MUCA)、シミュレーティッド・テンパリング法 (ST)、レプリカ交換法 (REM)がある。マルチカノニカル法はエネルギー空間上のランダムウォークを実現し、シミュレーティッド・テンパリング法は温度空間上のランダムウォークを実現する。レプリカ交換法はいろいろな温度でのカノニカルシミュレーションを同時に行い、ある頻度でそれぞれの温度を交換する。これにより、各レプリカがいろいろな温度に対応する構造をサンプリングする方法である。これまでの研究で、拡張アンサンブル法の1つであるマルチカノニカル法を、タンパク質系のシミュレーションに適用してきた。マルチカノニカル法や、シミュレーティッド・テンパリング法は、一度重み因子が決定すれば、非常に強力な方法であるが、この重み因子を決定するのが難しく、熟練しなくてはならない。それでも、系が大きくなると従来の方法で重みを決定することは、非常に難しい。よって、より大きな系に適用できるように新しい拡張アンサンブル法の開発が必要になる。

最近、従来の手法を合体することにより新しい拡張アンサンブル法が開発された。これは、短いレプリカ交換シミュレーションの結果を用いて、マルチカノニカル法の重み因子を決める方法で、レプリカ交換マルチカ

ノニカル法(REMUCA)と呼ばれている。また、その拡張版として、あるエネルギー領域内でマルチカノニカルアンサンブルが実現できるいくつかのレプリカを用意し、それぞれをレプリカ交換することにより、エネルギー空間上のランダムウォークを実現する方法も開発された。これは、マルチカノニカルレプリカ交換法(MUCAREM)と呼ばれている。また、レプリカ交換法とシミュレーティッド・テンパリング法を合体したレプリカ交換シミュレーティッド・テンパリング法 (REST) とシミュレーティッド・テンパリングレプリカ交換法 (STREM) も最近開発された。これらの手法を用いて蛋白質系のシミュレーションを行い、フォールディング問題の研究を行っている。

エネルギー関数に関して、溶媒とタンパク質の相互作用を見積もる必要があり、これに対しては、実験に基づいた溶媒和を溶媒接触表面積に比例するとした近似法を用いたり、統計力学に基づく分子性液体論の RISM 理論から厳密に溶媒和エネルギーを見積もる方法を用いている。

上記のシミュレーションを行う際、エネルギー関数は ECEPP/2 を用いた。2 面角を変数とした。計算プログラムはモンテカルロシミュレーションプログラムである KONF90 を溶媒効果を取り入れたり、拡張アンサンブルシミュレーションができるように改良し、これを用いた。初期構造は、ランダムな構造から始めた。レプリカ交換、STREM のシミュレーションを行う場合は、並列コンピュータである SGI の Origin を、REST では、Fujitsu VPP5000、NEC SX-5 を用いた。

3 研究成果

3.1 RISM 理論により溶媒効果を取り入れたエンケファリンのレプリカ交換シミュレーション

本研究では、溶媒効果を見積もる RISM 理論とレプリカ交換法の結合アルゴリズムの開発を行った。そして、5 残基からなるエンケファリンで、アルゴリズムのテストを行った。4 つの温度 (200.0K, 298.15K, 368.4K, 500.0K) のエネルギーが温度に依存する場合のレプリカ交換シミュレーションを行った。各レプリカはエネルギー空間上のランダムウォークを実現した。真空中では、主鎖内で水素結合をつくり、コンパクトな構造であったが、溶媒効果をいれると、主鎖が周りの水と水素結合し、伸びた構造になることがわかった。これは、NMR の実験と良く一致する。図 1 に真空中と溶媒中のエンケファリンの温度の関数とした末端間距離を示す。真空中の場合、低温では主鎖内で水素結合をつくりコンパクトな構造をとるので末端間距離が短い。温度が高くなるとこの水素結合が切れ、ランダムな構造をとり伸びる。一方、溶媒中では全温度領域において伸びていることがわかる。また、主成分解析を行い、第 1,2 主成分軸を用いて、真空中、溶媒中の自由エネルギー曲面を計算した。図 2 に低温での溶媒中の自由エネルギー曲面を示す。真空中では 2 つの極小値があり、その間のエネルギー障壁が高いが、溶媒中では、滑らかな自由エネルギー曲面が得られた。

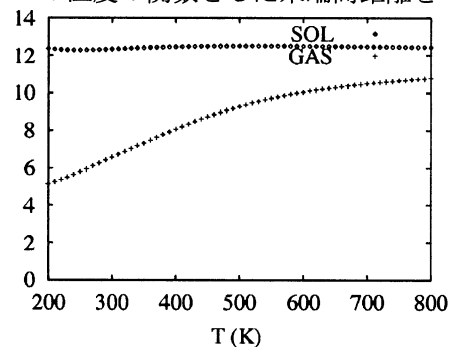


図 1 温度の関数とした末端間距離

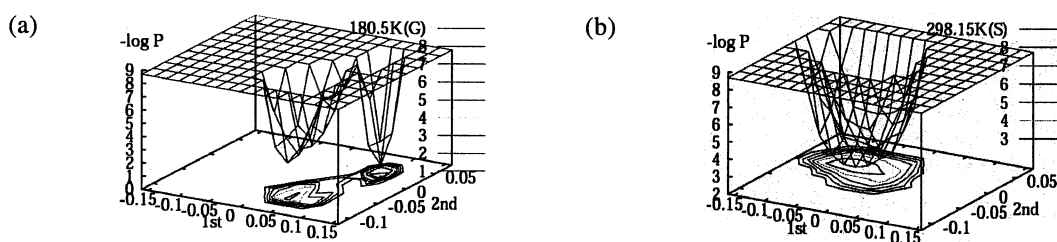


図 2 真空中(a)と溶媒中(b)の第 1,第 2 主成分軸の関数とした場合の自由エネルギー曲面

3.2 C-peptide のレプリカ交換シミュレーション

C-peptide は NMR の実験で 50% から 60% がヘリックスであり、N 末端から 3 つの残基はヘリックスでないことが知られている。このペプチドに対して、レプリカ交換シミュレーションを行い、温度に対するいろいろな熱力学量の計算を行った。溶媒効果は、溶媒和自由エネルギーが溶媒接触表面積に比例すると近似して取り入れた。200K から 800K まで、10 個の温度を用意して、シミュレーションを行った。図 3 に 1 つのレプリカの温度の Time series(a) と energy series(b) を示す。温度に対してランダムウォークしていることがわかる。また、温度に対応してエネルギー空間上のランダムウォークも再現している。

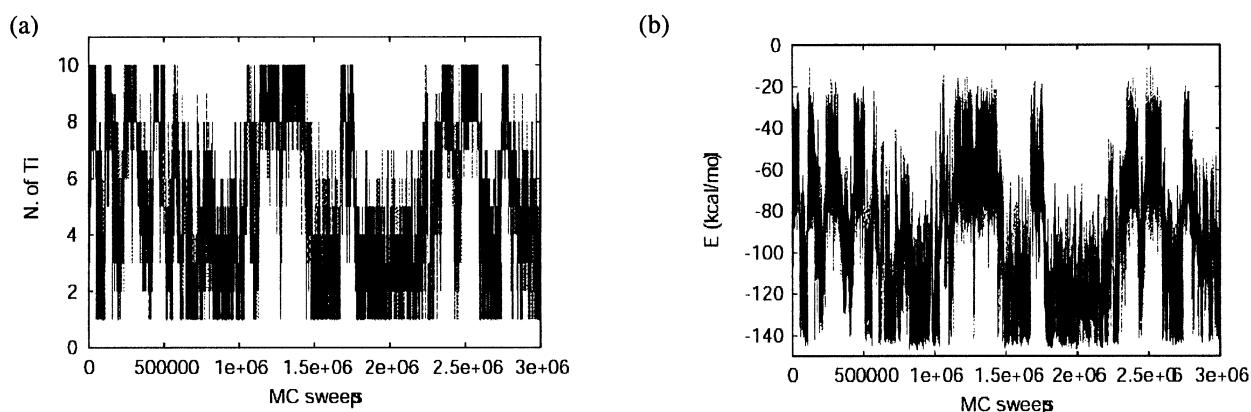


図 3 温度(a)とエネルギー(b)の Time series

これらの結果を用いてアミノ酸配列の関数として 4 つの温度 (276K, 370K, 504K, 686K) の平均ヘリシティを図 4 に示す。縦軸はヘリックス形成傾向性であり、アミノ酸の状態がシミュレーション中でほとんどヘリックス状態であった場合、1 を示す。低温では、6 残基目から 12 残基目まで完全にヘリックスであり、温度を上げるとヘリックスが壊れていくことがわかる。また、N 末端から 3 残基までは全温度領域でヘリックスでないことが

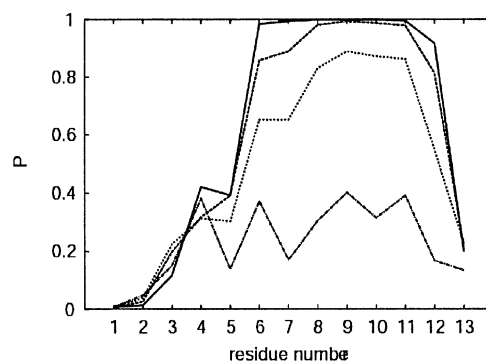


図 4 276K(solid line), 370K(dashed line), 504K (dotted line), 686K(dotted-dashed line)でのアミノ酸配列の関数としたヘリックス形成傾向性

3.3 新しい拡張アンサンブル法 (REST、STREM) の開発

2 で述べた REMUCA や MUCAREM と同様、短いレプリカ交換シミュレーションの結果を用いてシミュレーティッド・テンパリングのパラメータを決定する REST と、その拡張版として、ある温度領域内でシミュレーティッド・テンパリングアンサンブルが実現できるいくつかのレプリカを用意し、それぞれをレプリカ交換するシミュレーティッド・テンパリングレプリカ交換法 (STREM) を開発し、有効性を調べた。用いた系は REMUCA, MUCAREM の有効性を調べた時と同様 17 残基からなるヘリカルペプチドの系を用いた。200K から 700K までの 14 つの温度を用いた。短いレプリカ交換シミュレーションから得られたパラメータを用いて温度空間上のランダムウォークを実現でき、シミュレーティッド・テンパリングアンサンブルを得ることができた。図 5 に温度(a)とエネルギー(b)に対するヒストグラムを示す。温度の関数としたヒストグラムがフラットになっており、温度空間上のランダムウォークが再現できたことがわかる。また、温度と対応してエネルギー空間上でも -200Kcal/mol (ほとんどヘリックス構造) から -80kcal/mol (ほとんどランダムコイル) まで

広く状態をサンプルすることができた。

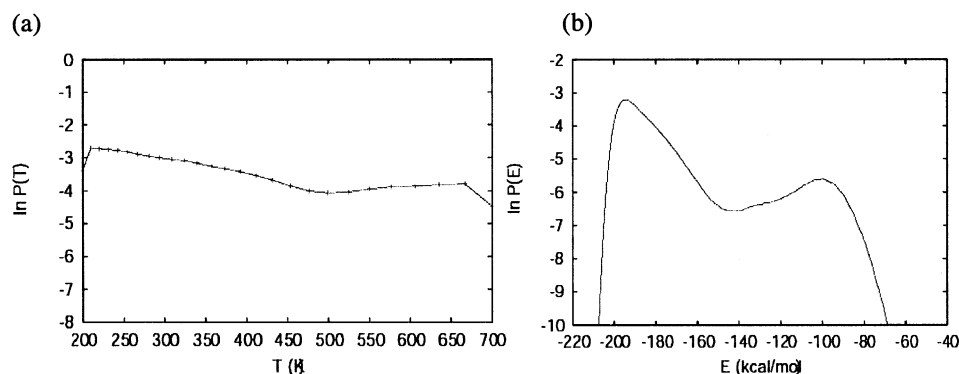


図5 REST シミュレーションから得られた温度(a)とエネルギー(b)のヒストグラム

次に STREM の結果を示す。図6に温度(a)とエネルギー(b)のヒストグラムを示す。各アンサンブルは各温度領域でフラットであり、それぞれシミュレートッド・テンパリングアンサンブルを実現していることがわかる。また、温度に対応してエネルギーについても、温度に対応するエネルギー領域における広いサンプリングを各アンサンブルが行っていることがわかる。

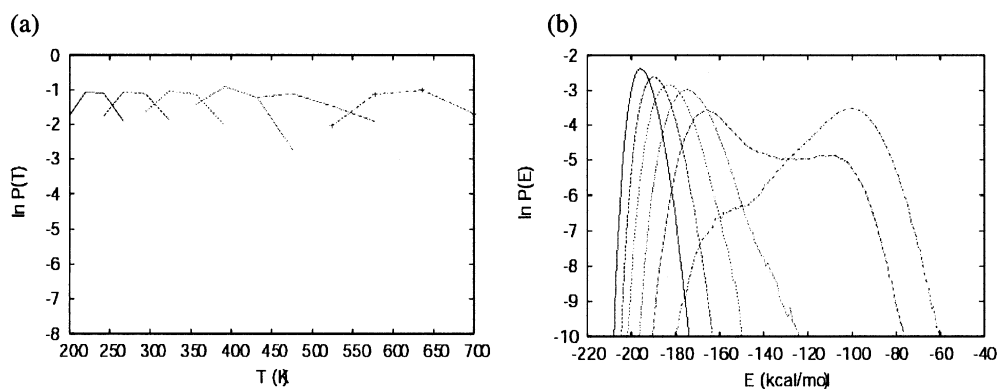


図6 STREM シミュレーションから得られた温度(a)とエネルギー (b) のヒストグラム

4 発表、出版実績または予定

- ★A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, J. Chem. Phys., 118 (2003) 6664-6675.
- ★A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, J. Chem. Phys., 118 (2003) 6677-6688.
- ★G. La Penna, A. Mitsutake, M. Masuya, and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett., 380 (2003) 609-619.
- ★A. Mitsutake and Y. Okamoto, J. Chem. Phys, in press
- ★A. Mitsutake, M. Kinoshita, Y. Okamoto, and F. Hirata, submitted to J. Phys. Chem. B.

- ★光武、G.L Penna, 升屋、岡本 日本生物物理学会第41回年会、新潟、9月
飯島、光武、高野 日本物理学会2003年秋季大会、岡山、9月
- ★A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, 3rd International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, November

常磁性遷移金属カルベン錯体の解析

Theoretical Analysis of the Paramagnetic Carbene Complexes

○池野 健人・岩倉 いずみ (慶大理工)

1 研究目的、内容

今まで、多数のカルベン錯体が報告されているが、それらの錯体は全て1重項状態が安定であり、その金属-カルベン炭素結合は2重結合性であることが知られている。平成14年度我々はケトイミナトコバルト-カルベン(II), (III)錯体・Salen コバルト-カルベン(II), (III)錯体の解析を行い、初めて多重項(常磁性)カルベン錯体の同定・解析に成功し、金属-カルベン炭素結合が単結合性であることを見出した。今年度は、ポルフィリン-カルベン錯体を解析し、多重項カルベン錯体の性質の一般化を目指した。

また、常磁性カルベン錯体である、コバルト-カルベン(II)錯体を反応中間体とする、シクロプロパン化反応の反応機構の解析も併せて行った。

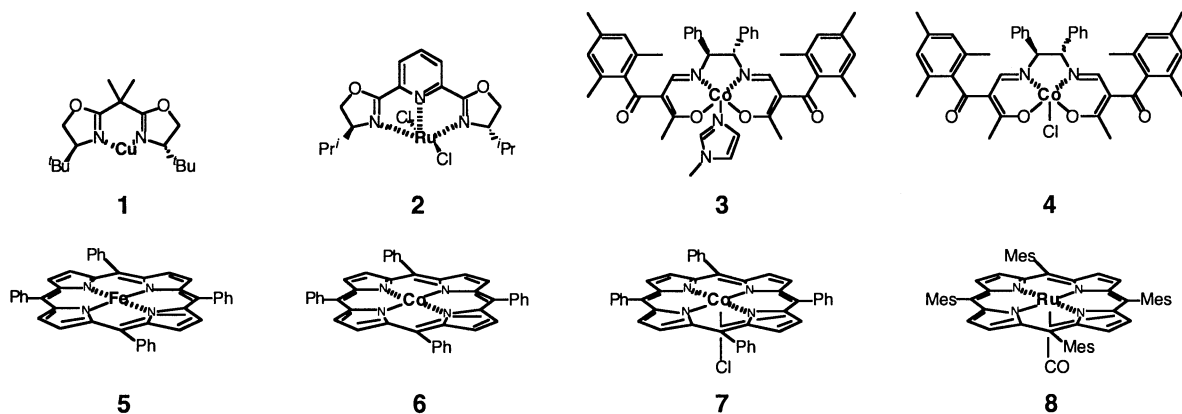
2 研究方法、計算方法

Gaussian 98, Revision A.11.1を用いて、B3LYP/LANL2DZ レベルと B3LYP/6-31G*レベルで種々のカルベン錯体と、シクロプロパン化反応の反応機構を計算した。

3 研究成果

3.1 常磁性カルベン錯体の解析

遷移金属錯体を触媒とするシクロプロパン化反応の多くは、遷移金属錯体がジアゾ酢酸エステルと反応して金属カルベン錯体中間体を生成し、これがオレフィンと反応してシクロプロパン体を与える2段階の反応であると考えられている。また、一般に反応中間体である金属-カルベン錯体の金属-カルベン炭素結合は2重結合であるとされている。しかし、銅錯体やルテニウム錯体を触媒として用いた場合にはジアゾ化合物の2量体が副生するのに対し、コバルト錯体を触媒として用いた場合には2量体は生成しないことから、それぞれの反応活性種のカルベン錯体の性質が異なると考え解析した。まず、Cu(I)-bis(oxazoline)錯体 **1**・Ru(II)-2,6-di(2-oxazolin-2-yl)pyridine 錯体 **2**・ketoiminato-Co(II), Co(III) 錯体 **3**, **4** とジアゾ酢酸メチルとの反応をIR分析した。その結果、ジアゾ酢酸メチルのカルボニル基の伸縮振動は 1699 cm^{-1} 近辺に、カルベン錯体のエステルカルボニル基の伸縮振動は、銅錯体とルテニウム錯体では 1650 cm^{-1} に現れたのに対して、コバルト錯体のカルボニル基は顕著に約 50 cm^{-1} 程低波数シフトし 1600 cm^{-1} 付近に現れた。さらに密度汎関数法による解析を行った結果、銅-カルベン炭素結合とルテニウム-カルベン炭素結合は2重結合であるのに対して、コバルト-カルベン炭素結合は単結合であった。コバルト-カルベン錯体が他のカルベン錯体と異なる性質を示すことはCo(II)の場合を例にとると次のように定性的に説明できる。すなわち、Co(II)錯体は、 $(d_{x^2-y^2})^2$, $(d_{xz})^2$, $(d_{yz})^2$, $(d_{z^2})^1$ 電子配置の d^7 錯体である。ジアゾ酢酸エステルと反応すると、コバルト錯体の (d_{z^2}) 軌道とジアゾ酢酸エステルの p_z 軌道とが混成し σ 結合が生成し、カルベン炭素上に存在するスピン電子は隣接するカルボニル基に非局在化することによって安定化するため、単結合性を示したと考えることができる。



この現象が、コバルト錯体に特有のものであるのかどうか疑問に思いポルフィリン錯体を用いて同様に解析を行った。Fe(TPP)錯体 **5** (tpp: tetraphenylporphyrinato dianion)、Co(TPP)錯体 **6**、Co(TPP)Cl 錯体 **7**、Ru(TMP)CO 錯体 **8** (tmp: tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl)porphyrinato dianion)を選び、ジアゾ酢酸エチルとの反応をIR分析により追跡した。

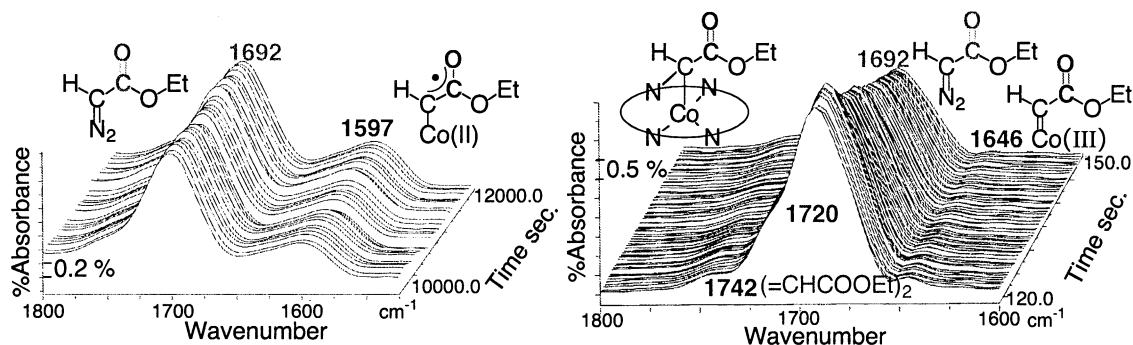


図 1. コバルトポルフィリンカルベン錯体 (**6**, **7**) のカルボニル吸収バンド

図 1 に示したように Co(TPP)錯体 **6** においてはケイミナト-Co(II)錯体 **3** の場合と同様、カルベン錯体のカルボニル伸縮振動が 1597 cm⁻¹ に現れたのに対し、Co(TPP)Cl 錯体 **7** においては約 50 cm⁻¹ 程高波数シフトし、1646 cm⁻¹ に現れた。また、Co(TPP)Cl 錯体から生成するカルベン錯体は容易に転位しカルベン炭素とポルフィリン配位子の窒素原子が結合することが知られており、転位した錯体のカルボニル基が 1720 cm⁻¹ に認められるとともに、ジアゾ酢酸エチル由来の 2 量体としてフマル酸ジエチルとマレイン酸ジエチルのカルボニル伸縮振動が 1742 cm⁻¹ に現れた。Fe(TPP)カルベン錯体では 1594 cm⁻¹ に、Ru(TMP)CO カルベン錯体では 1646 cm⁻¹ にそれぞれカルボニル基の伸縮振動が現れた。予想通り約 50 cm⁻¹ 異なる 2 つの領域にカルベン錯体のカルボニル吸収バンドが現れたので、金属-カルベン炭素の結合次数を密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) を用い Natural Bond Orbital 解析した結果、Fe(TPP)カルベン錯体と Co(TPP)カルベン錯体では単結合であるのに対し、Co(TPP)Cl カルベン錯体と Ru(TMP)CO カルベン錯体では 2 重結合であった。

ポルフィリン錯体のスピン多重度は、Fe(TPP)錯体 **1** は 3 重項、Co(TPP)錯体 **2** は 2 重項、Co(TPP)Cl 錯体 **3** と Ru(TMP)CO 錯体 **4** は 1 重項が安定であった。これらの結果から金属-カルベン炭素の結合次数は中心金属の種類によって決まるのではなく、中心金属のスピン状態に依存していると考えられる。

3.2 コバルト-カルベン(II)錯体を反応中間体とする、シクロプロパン化反応の反応機構の解析

コバルト錯体を触媒とする不斉シクロプロパン化反応は中村らによるグリオキシマト錯体を用いた例が報告されて以来、香月らによる Salen 錯体や、当研究室で開発したケトイミナト錯体などを触媒とする反応が検討されてきた。しかし、それらの反応機構に関しては、それぞれの実験結果が説明できる遷移状態、例えば中村らはメタラサイクル経由の反応機構、香月らは協奏的な反応機構を提唱しており、詳細は明らかになっていない。そこで、これらの反応機構の解明を目的として、Salen 錯体、ケトイミナト錯体、グリオキシマト錯体のモデル化合物について理論的な解析を行った。Salen 錯体とケトイミナト錯体のモデルとしてはエチレン架橋を持つコバルト錯体を、グリオキシム錯体のモデルとしてはエチレン架橋を持たないコバルト錯体を想定した。解析の結果、図 2、図 3 のようなエネルギー断面図が得られた。エチレン架橋を有する錯体においては配位子が平面構造に固定されるため協奏的な機構で反応が進行するのに対し、エチレン架橋を持たない錯体では配位子の自由度が増すため、オレフィンの存在下ではオレフィンがエカトリアル位に配位した *cis*- β 構造が安定となり、結果としてメタラサイクル経由の機構で反応が進行することが明らかになった。この結果は、エチレン架橋の有無により 2 つの反応機構を制御できることを示しており、コバルトカルベン錯体を触媒として用いる新反応開発の可能性を拓くことが期待される。

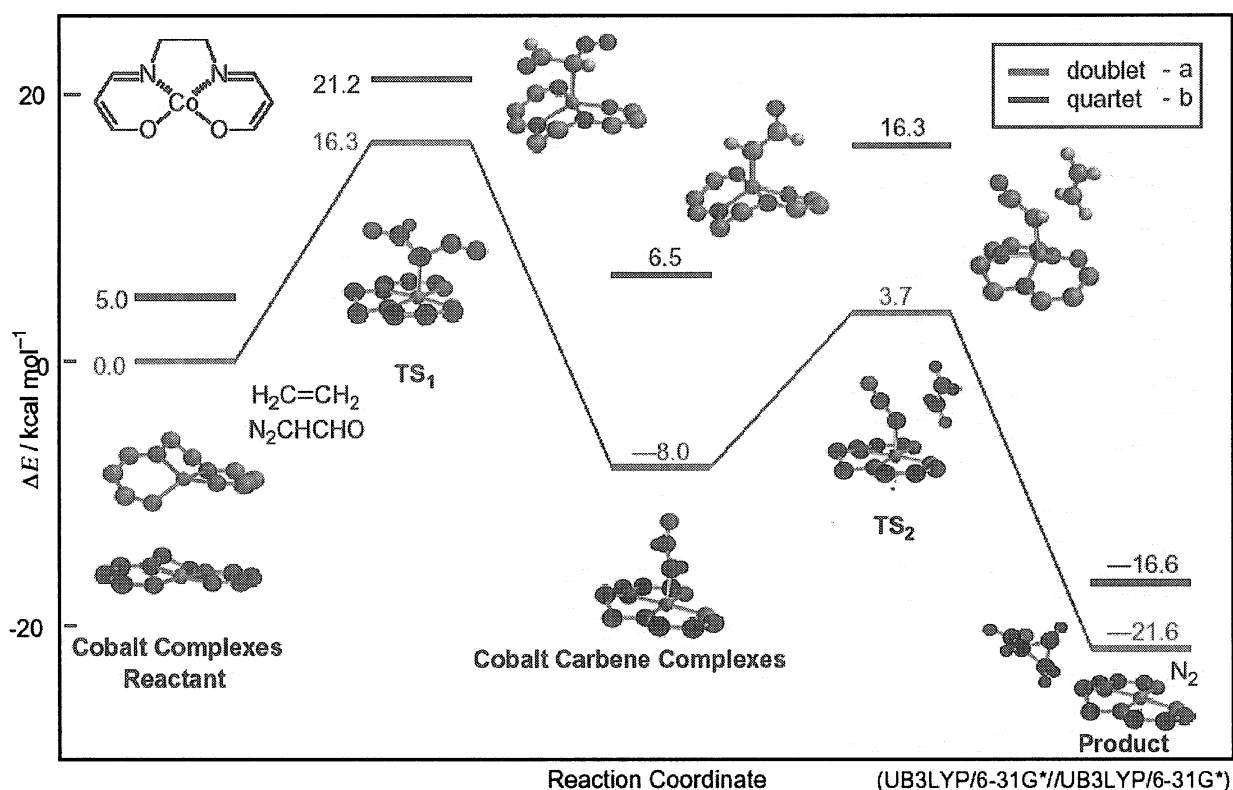


図 2. エチレン架橋を有するコバルト錯体を触媒とするシクロプロパン化反応の反応機構

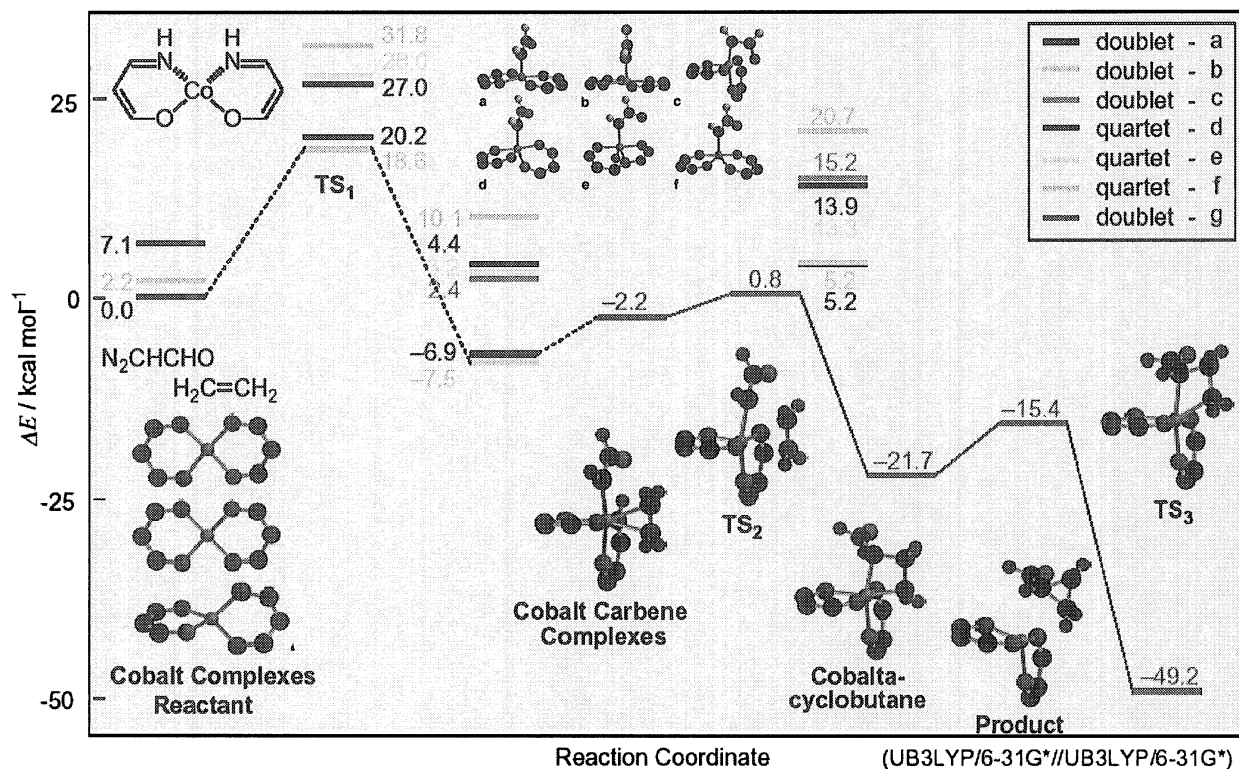


図 3. エチレン架橋を有さないコバルト錯体を触媒とするシクロプロパン化反応の反応機構

4 発表、出版実績または予定

4.1 発表論文

- (★) Yuusuke Seike, Yuriko Okude, Izumi Iwakura, Ikuka Chiba, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1876-1881 (2003).
- (★) Daichi Miyazaki, Kouhei Nomura, Tatuya Yamashita, Izumi Iwakura, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, *Org. Lett.*, **5**(20), 3555-3558 (2003).
- (★) Izumi Iwakura, Hiroataka Tanaka, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, *Chem. Lett.*, **33**, 140-141 (2004).
- (★) Izumi Iwakura, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, *Org. Lett.*, **6**(6), 949-952 (2004).

4.2 学会発表

- (★) Izumi Iwakura, Mitsuo Sato, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, 3rd PPG-SIPSY (September, 2003), France.
- (★) Izumi Iwakura, Mitsuo Sato, Taketo Ikeno, and Tohru Yamada, 13th European symposium on Organic Chemistry (September, 2003), Croatia.
- (★) 池野健人・岩倉いずみ・山田徹、第 50 回有機金属化学討論会、2003 年 9 月、大阪。
- (★) 宮崎大地・山下達也・岩倉いずみ・池野健人・山田徹、第 46 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2002 年 11 月、新潟。
- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、第 46 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2002 年 11 月、新潟。
- (★) 池野健人、若い世代の特別講演会、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月、兵庫。
- (★) 池野健人・芦沢朋子・中寫孝浩・小神陽一・岩倉いずみ・山田徹、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月、兵庫。
- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月、兵庫。

蛋白質の動的構造と機能の解析

Dynamic Structure of Protein and its relation to function

○木寺 詔紀、木下 賢吾、小池 亮太郎、森次 圭、加藤 雅樹、橋戸 公則、
佐藤 美和（横浜市大）

1 研究目的・内容

蛋白質はそのアミノ酸配列によって特定の静的及び動的構造をとり、それによって特定の機能を発現する。20種類のアミノ酸から構成される種々の蛋白質分子の生物学的機能は、原理的に物質科学の範囲内で理解できると考えられる。本プロジェクトでは特に蛋白質の動的構造に着目し、蛋白質の機能発現メカニズムの解明を目指す。今年度は、主成分解析で得られるモードの時間変化により分子動力学計算での蛋白質の非調和的な運動を解析する方法を開発し、モード座標系の並進と回転のなかにどのように非調和的な運動が現われかを解析した。次に、膜蛋白質の機能発現機構の解析を行うために、脂質二重膜中での蛋白質（ロドプシンとアクアポリン）の長時間分子動力学計算を行った。また継続的な課題として、膜蛋白質のような巨大の系を原子レベルで高精度に計算可能な分子動力学プログラム（MARBLE）の開発を行っている。

2 研究方法・計算方法

蛋白質の非調和的な運動の解析を行うため、ミオグロビンの水中と真空中の系についてマイクロカノニカル分子動力学シミュレーションを行った。得られたトラジェクトリーについて、短い時間幅での主成分解析を時間軸に沿って行い、モード座標系の並進と回転を計算した。系の温度や主成分解析の時間幅を変え、観測されるモード座標系の時間発展がどのように変化するか解析した。プログラムには PRESTO を用いた。

膜蛋白質の機能解析は、我々の開発した MARBLE を用い、光受容体である牛ロドプシンと水チャネルであるアクアポリンの分子動力学シミュレーションを行った。温度・圧力一定のシミュレーションを行った結果、それぞれ 10~20ns のトラジェクトリーを得た。このトラジェクトリーを用いて、ロドプシンに関しては、レチナルの運動性、分子内の水分子の振る舞いについて解析し、アクアポリンについては、チャネル内側に面した側鎖の構造変化、チャネル半径の時間変化、チャネル内部の水のプロファイル、水の透過速度について解析した。

3 研究成果

ミオグロビンの非調和運動の解析

モード空間が時間とともに並進・回転する系として分子動力学計算による軌跡を捉える。モード空間座標系の時間発展が運動の非調和性を表現することとなる。解析は並進と回転の自己相関関数の時間発展を通して行った。

モード空間の並進についての解析の結果、運動の振動成分はミオグロビンで約 1ns で消滅し、残るすべての運動は拡散成分として同定された。より大きな系では、この時間スケールは大きくなるであろうが、基本的には ns オーダーより遅い運動は、拡散運動として扱うことができることを示している。このことは、生物機能的に重要な運動が、拡散運動によって説明可能なことを物語っている。例えば、平衡状態における拡散運動は微少な凹凸を除けばフラットなポテンシャル上の運動と考えることができる。ここで、外部からの摂

動（この場合遅い基質結合などの外場を考えている）は、その平衡位置をずらすことに対応し、一方向にバイアスされた拡散運動としての構造変化が起こる。これが、基質結合に伴う構造変化の意味であると結論される。

モード空間の回転は、低振動モード空間で急速に起こることが、緩和時間の測定と、正準相関分析によって明らかにされた。これは、低振動モードの空間はそれ自体として安定（高振動モードと混ざらないという意味）であるが、それぞれの低振動モードは、容易に他の低振動モードと混ざり合い（強いカップリングをしている）持続的に存在しないことを示している。低振動モード空間における強い非調和性をモード空間の回転として捉えることで、蛋白質の運動の本質を捉えることができたと考えている。

アクアポリンの分子動力学シミュレーション

水・脂質二重膜を含むアクアポリンの全原子分子動力学シミュレーションを行い 10ns のトラジェクトリーを得た。これを解析し蛋白質の挙動、及びチャンネル内部の水の動きを解析した。その結果チャンネル内部に水が停留するサイトが離散的に分布していることがわかった。また、水の透過は上下の水が協動的に移動することで起きていることも確認された。チャンネル内部の水は基本的に 1 次元的な列をなしているが、上下の水分子が交換する現象も見られた。これはチャンネルの幅が一時的に広がったことを示していると思われる。チャンネル半径の解析結果をみると、チャンネル半径が通常より 1 Å ほど広がる瞬間があることが確認されており、上下の水が交換可能なことを裏付けている。

以上の結果から、チャンネル内部の水の性質がある程度明らかになった。本研究の結果から、アクアポリンの高い水透過効率の要因が明らかになることが期待される。また、アクアポリンに限らず Å オーダーの細管内における水の一般的な物理的性質を理解が可能になると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

R. Koike, K. Kinoshita, and A. Kidera

Ring and zipper formation is the key to understanding the structural variety in all beta proteins

FEBS Lett. 533, 9-13 (2003).

★K. Moritsugu, O. Miyashita, and A. Kidera

Temperature Dependence of Vibrational Energy Transfer in a Protein Molecule

J. Phys. Chem. B 107, 3309-3317 (2003).

★K. Moritsugu and A. Kidera

Protein motions represented in moving normal mode coordinates

J. Phys. Chem. B. 108, 3890-3898 (2004)

R. Koike, K. Kinoshita, and A. Kidera

Probabilistic Description of Protein Alignments for Sequences and Structures

Proteins: Struct. Funct. Bioinf. 56, 157-166 (2004)

分子軌道計算による不斉活性化機構の解明及び自己集合性不斉触媒の開発

Studies on the Mechanism of Asymmetric Activation Process and Development of Self-Assembled Asymmetric Activation Catalysts with Molecular Orbital Calculations

○三上 幸一、山中 正浩、伊藤 喜光 (東工大院理工)

1 研究目的、内容

我々は潜在的キラリティーを有する遷移金属錯体に対して不斉活性化剤を複合化させ、不斉場を顕在化させると同時に錯体触媒としての活性を向上させることにより(不斉活性化)、高いエナンチオ選択性が達成されることを見出している。昨年度にはアトロプ異性が潜在するビフェニルホスフィン (BIPHEP) 配位子を有する Ru 錯体について検討し、アトロプ異性化機構が P-Ru 配位の解離を伴った軸周りの回転に続く Ru 上への再配位により起こることを見出した。これは BIPHEP 遷移金属錯体の動的性質がホスフィン-金属間(P-M)相互作用の強さに依存することを意味する。一方、我々は BIPHEP 遷移金属錯体において中心金属が Ru の場合、BIPHEP の不斉軸周りが自由回転する *Tropos*, Pd の場合は軸周りが回転しない *Atropos* となることをすでに報告している。そこで本年度は BIPHEP, 遷移金属, ジアミンの三成分より構成される種々の遷移金属錯体の動的性質を検討・予測した。

2,3 研究方法、計算方法、研究成果

研究対象である遷移金属錯体は巨大分子系であるため、本研究では ONIOM 法を用いて理論的検討を行うこととした。種々の計算方法、基底関数の組み合わせを探索したところ、Figure 1 に示すようにモデル系に B3LYP/631SDD (SDD for the metals, 6-31G* for the rest), リアル系に HF/321LAN (LANL2DZ for the metals, 3-21G for the rest) を組み合わせることによって、X 線構

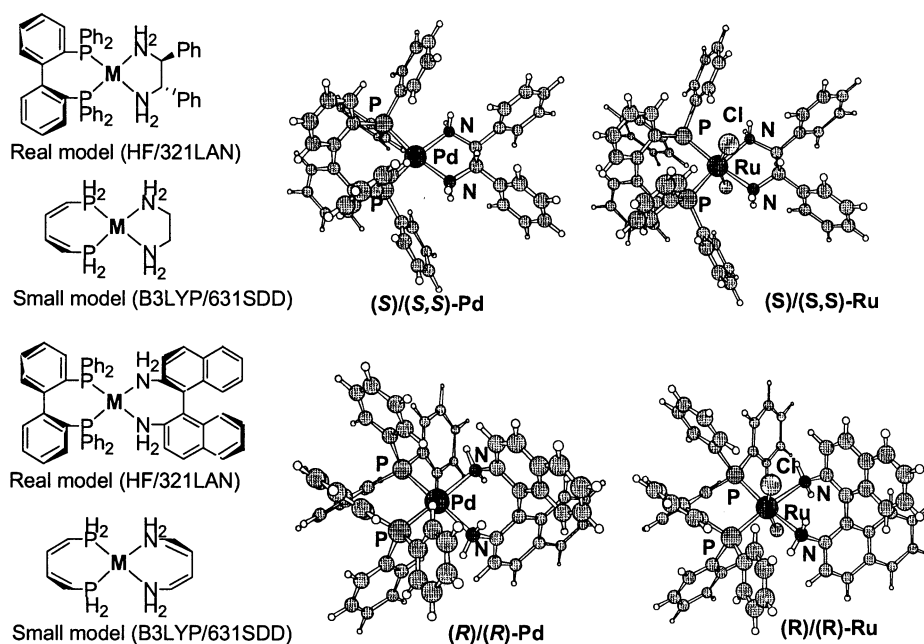
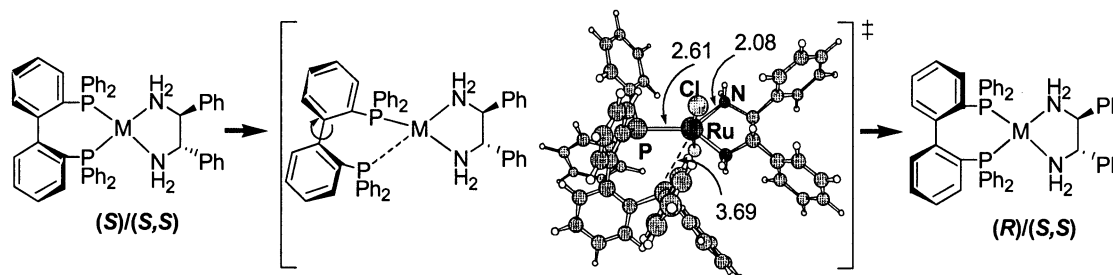


Figure 1. Chemical model and method

造解析結果によく一致した BIPHEP 遷移金属錯体の構造を再現できることが分かった(平均誤差 ; Pd-N:3%, Pd-P:1%).

上述のように、アトロプ異性化は一方のホスフィンのみが開裂し、不斉軸周りの回転後に中心金属に再び配位する機構(Figure2)であるため、BIPHEP 金属錯体の動的性質 (*Tropos* or *Atropos*) は P-M 相互作用の強さに依存することがわかる。



Scheme 1. *Tropo*-inversion mechanism of BIPHEP-RuCl₂/DPEN (ONIOM(B3LYP:HF))

そこで P-M 相互作用の強さをエネルギー一点計算 (B3LYP/631SDD) により見積もったところ、その強さは Pd >> Ru であり、BIPHEP-Pd 錯体が *Atropos*, BIPHEP-RuCl₂ 錯体が *Tropos* という実験事実によく一致することが分かった (Table 1). 興味深いことに周期表で Ru と Pd の中間に位置する Rh の場合、BIPHEP-Rh 間の相互作用エネルギーはジアミン配位子に依存しており、BIPHEP-Rh-DPEN 錯体は *Atropos*, BIPHEP-Rh-DABN 錯体は *Tropos* となることが予想され、実験的に証明することができた。また Rh の下に位置する Ir では Pd 錯体と同様に、どちらのジアミンも相互作用エネルギーは大きいことから、BIPHEP-Ir 錯体は *Atropos* 性を示すことが予想できる。

実験的検討は現在検討中である。

diamine-M	Δ INT (kcal/mol)	diamine-M	Δ INT (kcal/mol)
DPEN-RuCl ₂	-93.7	DABN-RuCl ₂	-99.6
DPEN-Rh ⁺	-185.9	DABN-Rh ⁺	-125.2
DPEN-Pd ²⁺	-185.5	DABN-Pd ²⁺	-167.9
DPEN-Ir ⁺	-217.4	DABN-Ir ⁺	-152.9

Table 1. Interaction energies between BIPHEP and metals (B3LYP/631SDD//ONIOM(B3LYP:HF))

4 発表、出版実績

Hatano, M.; Yamanaka, M.; Mikami, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2552-2555.

Mikami, K.; Yamanaka, M. *Chem Rev.* **2003**, 103, 3369-3400.

Mikami, K.; Aikawa, K.; Yamanaka, M. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 537-540.

Itoh, Y.; Yamanaka, M.; Mikami, K. *Org. Lett.* **2003**, 5(25), 4807-4809.

Itoh, Y.; Yamanaka, M.; Mikami, K. *Org. Lett.* **2003**, 5(25), 4803-4806.

実空間差分法に基づく第一原理計算手法の開発

Development of First-Principles Calculation Method Based on Real-Space Finite-Difference Approach

○小野 倫也 (大阪大学大学院工学研究科)

1 研究目的、内容

近年のデバイスの微細化にともない、原子・分子を用いた配線構築が脚光を浴びている。このようなナノデバイスにおいては、電子の通路である配線が電子の平均自由行程よりもはるかに小さな構造をしているために、電子の伝導は弾道的になりオームの法則は適用されない。このような特異な電気伝導は、ナノデバイスの新しい動作原理として利用できるものと期待されている。しかし、ナノデバイスのどの部分が電気伝導を支配しているかなどナノスケールでの電子輸送現象の全貌を実験で捉えることは容易でなく、正確な輸送現象解明のためには、実験と連携した理論計算による解析が必要である。そこで、本研究では独自に開発した第一原理に基づくナノ構造体の電子輸送特性計算プログラムを用いて、最も小さいフラーレンである C_{20} 分子の 1 次元鎖の電気伝導特性の解析を行った。

2 研究方法、計算方法

我々の用いた第一原理分子動力学シミュレーションプログラムは、実空間差分法と呼ばれる計算手法に基づいている。この計算手法は、固体表面の電子状態計算によく用いられている平面波展開法と異なり、基底関数を全く用いないため任意の境界条件の設定が可能である。特に、従来の平面波展開法では、表面のように深さ方向に半無限に結晶が続くようなモデルを扱うことが困難であるため、薄膜が周期的に続くスラブ構造で近似せざるを得なかったが、本計算手法ではこのような問題はない。したがって、半無限の表面深部か

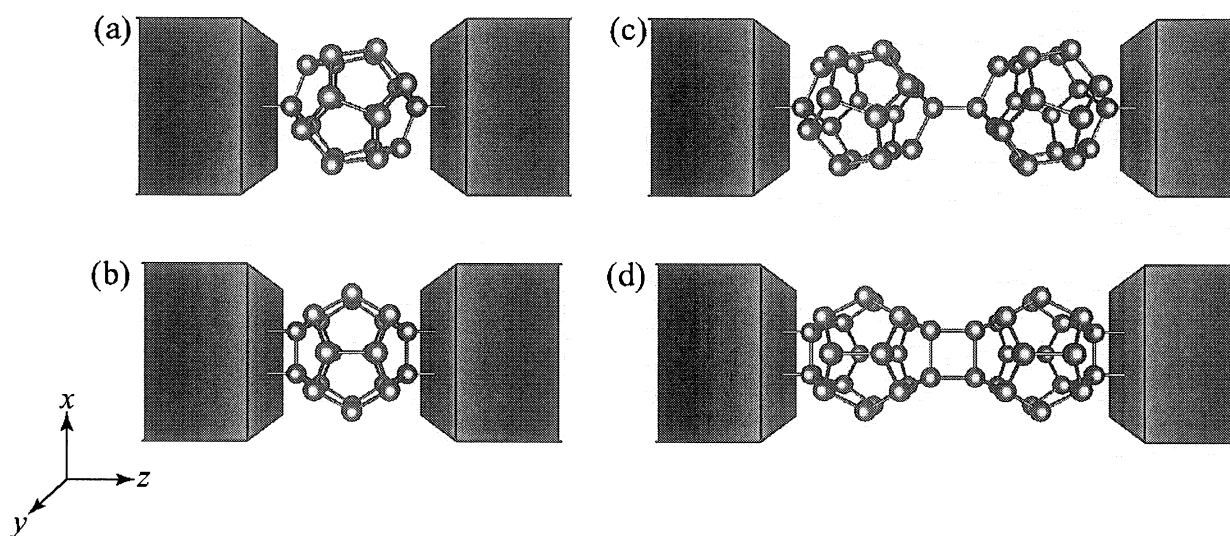


図1 計算モデル。(a) 単結合モノマー。(b) 二重結合モノマー。(c) 単結合ダイマー。(d) 二重結合モノマー。

らの続く波動関数が重要な役割を担う物理現象、たとえば電極間に挟まれた分子の電子輸送特性などを正確に計算することができる。

本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.4 a.u. とし、ポテンシャルが急峻に変化する原子の近傍のみ Timesaving Double-grid 法を用いて 0.13 a.u. とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似を用いた。電極間に挟まれた分子の波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスはランダウアーの公式を用いて計算した。

図 1 に、計算に用いたモデルを示す。C₂₀ 分子は金の jellium 電極で挟まれており、電極表面とは単結合[図 1(a), (c)]、または二重結合[図 1(b), (d)]で結ばれている。各モデルは、電極に挟まれていない孤立状態での C₂₀ 分子を構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.91 a.u. になるように電極で挟み、再び構造最適化したものを用いている。

3 研究成果

各分子鎖のコンダクタンスを表 1 に示す。孤立状態で C₂₀ 分子はバンドギャップを持っているにもかかわらず、電極に挟むとある程度のコンダクタンスを持つ。これは電極から分子に電子が流れ込み、分子が半導体的になるためである。分子の部分で増えた電子の量は、単結合のモノマーで 3.15%、二重結合のモノマー場合で 2.30%、単結合のダイマーで 0.68%、二重結合のダイマーで 0.68% であり、モノマーの方が多くの電子が流れ込んでいる。

表 1. 各モデルのコンダクタンス

	コンダクタンス (G ₀)
(a) 単結合モノマー	0.83
(b) 二重結合モノマー	1.57
(c) 単結合ダイマー	0.17
(d) 二重結合モノマー	0.18

まず、モノマーとダイマーのコンダクタンスを比べてみると、ダイマーの方が極端に小さい。仮にオームの法則が成り立つとすれば、分子と電極の接触抵抗を無視したとしてもダイマーのコンダクタンスはモノマーの場合の半分程度になるはずである。このようにダイマーのコンダクタンスが小さくなる理由は、分子内のある部分で多くの電子が散乱されるためである。図 2 に電気伝導に関わる電子の電子密度分布を示す。入射電子の多くは、電極と分子の結合部分で散乱されているが、特に注目すべき点は、ダイマーの場合、結合部分でも電子が散乱されているところである。このことから、ダイマーよりもモノマーの方がコンダクタンスが大きいことが理解できる。

次に結合手の数で比較してみると、モノマーは二重結合鎖の方が単結合鎖よりもコンダクタンスが大きい。これは、二重結合鎖の方が電子の伝わる通路が多いためと考えられる。一方、ダイマーになると状況は一転し、単結合鎖の場合でも二重結合鎖の場合でもコンダクタンスの方はそれほど変わらない。この理由は、無限長の分子鎖の電子状態から説明できる。無限長の単結合鎖は、二重結合鎖よりもバンドギャップの幅が小さいため、C₂₀ の結合部分での電子の散乱が少ないものと考えられる。

最後に、電子が分子のどの部分を通って流れているかを調べた結果、いずれのモデルにおいても、電子は C₂₀ の籠の中を流れるのではなく、籠に沿って流れていた。また、籠の外側の原子の周りに炭素原子の p 軌道が関与してできたループ電流が発生しており、この電流により磁場が誘導される可能性もある。

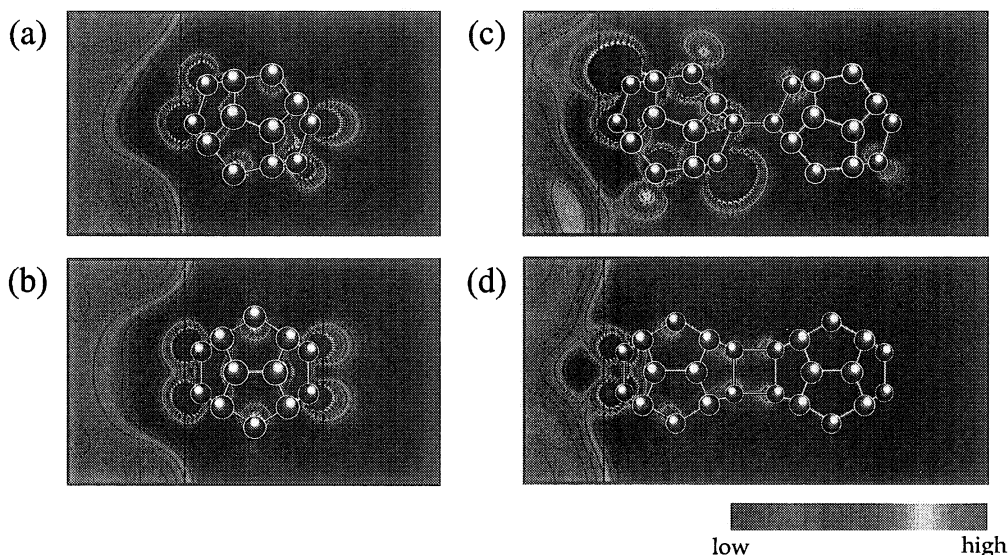


図2 伝導に関わる電子の電子密度分布。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。

このように、ナノスケールの分子デバイスでは、通常のおームの法則では説明できない現象が数多く存在する。実験では、 C_{20} フラーレンは合成が確認された程度で、未だその電気伝導特性が調べられた例は報告されていないが、 C_{60} ぐらいの大きさになると実験でも電気伝導特性を調べるための研究が盛んに行われている。今後は、計算速度の向上を図り、実験でも調べられているような分子の電気伝導特性を調べる予定である。

4 発表、出版実績または予定

★(1) Tomoya Ono and Kikuji Hirose: First-principles study on field evaporation for silicon atom on Si(001) surface, *J. Appl. Phys.* **95**, 1568-1571 (2004). ★(2) M. Otani, T. Ono, and K. Hirose: First-principles study of electron transport through C_{20} cages, *Phys. Rev. B*, **69**, 121408 1-4, (2004). (3) T. Sasaki, Y. Egami, A. Tanide, T. Ono, H. Goto, and K. Hirose: First-principles Calculation Method for Electronic Structures of Nanojunctions Suspended between Semi-infinite Electrodes, *Mater. Trans. JIM*, **45**, 1419-1421 (2004). (4) Y. Egami, T. Sasaki, S. Tsukamoto, T. Ono, K. Inagaki, and K. Hirose: First-Principles Study on Electron Conduction Property of Monatomic Sodium Nanowire, *Mater. Trans. JIM*, **45**, 1433-1436 (2004). ★(5) Tomoya Ono and Kikuji Hirose: Geometry and conductance of Al wires suspended between semi-infinite crystalline electrodes, *Phys. Rev. B*, in Press. ★(6) 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算による金属原子鎖の電気伝導特性解析, 日本物理学会講演概要集, 58-2, 793-793 (2003). (7) 佐々木孝, 谷出敦, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理に基づくオーダーN 電子状態計算手法の開発, 日本物理学会講演概要集, 58-2, 794-794 (2003). ★(8) 大谷めぐみ, 小野倫也, 稲垣耕司, 広瀬喜久治: 第一原理計算によるフラーレン鎖の電気特性の解析 II, 日本物理学会講演概要集, 58-2, 794-794 (2003). (9) 江上喜幸, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算によるナトリウムナノワイヤーの電気伝導特性の予測, 日本物理学会講演概要集, 58-2, 795-795 (2003). ★(10) 若狭加奈子, 小野倫也, 後藤英和, 広瀬喜久治: 第一原理分子動力学シミュレーションによる水分子解離過程の解析, 日本物理学会講演概要集, 58-2, 264-264 (2003). (11) 佐々木孝, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理に基づくオーダーN 電子状態計算手法の開発 II, 日本物理学会講演概要集, 59-1, 889-889 (2004). (12) 江上喜幸, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算によるナノストラクチャーの電気伝導

特性の予測, 日本物理学会講演概要集, 59-1, 901-901 (2004). ★(13) 中川大輔, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算による酸化シリコン薄膜のリーク電流の予測, 日本物理学会講演概要集, 59-1, 901-901 (2004). ★(14) 小野倫也, 広瀬喜久治: 金属原子鎖の構造と電気伝導特性, 日本物理学会講演概要集, 59-1, 934-934 (2004). (15) 佐々木孝, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理に基づくオーダーN 電子状態計算, 分子スケールエレクトロニクス研究会プログラム, P-1, (2004). ★(16) 小野倫也, 広瀬喜久治: 金属原子鎖の構造と電子輸送特性, 分子スケールエレクトロニクス研究会プログラム, P-2, (2004). (17) 江上喜幸, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算によるナノ構造体の電子輸送特性の予測, 分子スケールエレクトロニクス研究会プログラム, P-3, (2004). ★(18) 中川大輔, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理に基づく酸化シリコン薄膜のリーク電流計算, 分子スケールエレクトロニクス研究会プログラム, P-4, (2004).

イオン液体の液体構造研究とジフェニルアセチレン関連化合物の 電子励起状態に関する研究

Study on the structure of ionic liquids and electronic excited states of diphenylacetylene derivatives

小澤 亮介、野本 知理、渡辺 大助、○濱口 宏夫 (東大院理 化学)

1 研究内容および方法、成果

1.1 イオン液体の液体構造研究

イオン液体はイオンのみから構成される新しい種類の液体として、多方面から注目されている。イオン液体の新規な性質、物性を理解する上で構造化学的研究は必須であるものの、イオン液体自体の液体構造に関しては未だ研究例が少ない。振動分光法は分子の構造解析において強力な武器であるが、比較的大きな分子では振動スペクトルは複雑化し、振動モードの帰属が困難になる場合もある。そこで、Gaussian98を用いてイオン液体のカチオン部分であるアルキルイミダゾリウムに関して密度汎関数法による構造最適化、振動数計算を行い、実測のスペクトルと比較することで各振動モードの帰属を行い、イオン液体中のイミダゾリウムカチオンの構造についての情報を得た。

我々はこれまでに、イオン液体を構成する代表的なカチオンであるブチルメチルイミダゾリウムの構造について、塩化ブチルメチルイミダゾリウム ([bmim]Cl) の二種類の結晶多形および臭化ブチルメチルイミダゾリウム ([bmim]Br) X線結晶解析によって、カチオンの構造にはブチル基のコンホメーションが異なる二種類の構造が存在することを明らかにしている (図1参照)。ブチル基のコンホメーションは[bmim]ClのCrystal(1)においてはC₈-C₉、C₉-C₁₀がともに *trans* (TT)、[bmim]BrにおいてはC₈-C₉炭素が *gauche*、C₉-C₁₀炭素が *trans* (GT) であった。この二つの異なるカチオン構造のラマンスペクトルにおける相違は、[bmim]Clで625 cm⁻¹、730 cm⁻¹、[bmim]Brで500 cm⁻¹、603 cm⁻¹、701 cm⁻¹に現れるバンドである。これらのバンドはアルキル鎖のコンホメーションに関するキーバンドと見なせる。ラマンスペクトルの帰属を行うため、ブチル基のコンホメーションがTTおよびGTの[bmim]⁺に関して、Gaussian98によって構造最適化後、振動数計算を行った。結果を図2に示す。計算結果は実測のラマンスペクトルを非常によく再現した。[bmim]Clの625 cm⁻¹、[bmim]Brの603 cm⁻¹のバンドおよび[bmim]Clの730 cm⁻¹、[bmim]Brの701 cm⁻¹のバンドはそれぞれ類似のイミダゾリウム環の振動に帰属される。これらのバンドの振動数の違いはC₈炭素におけるCH₂の横揺れ振動とのカップリングの程度の相違に由来する。また、[bmim]Brに現れる500 cm⁻¹のバンドはブチル基の骨格変角振動に対応している。従って、[bmim]Clと[bmim]Brのラマンスペクトルの違いが、結晶内の環境の相違によるものではなく、カチオンの構造の相違すなわちブチル基のコンホメーションの相違によるものであることが結論できる。そして、C₈-C₉炭素でのコンホメーションは、500-730 cm⁻¹付近のバンドによって区別することができる。これらのキーバンドがC₈-C₉炭素のコンホメーションのみに関連することは、その他の全ての可能なコンホメーション (TG, GG) での計算結果からも裏付けることができた。結晶でのカチオンには2種類の構造があることが明らかになった現在、イオン液体の液体状態でのカチオンの構造に興味を持たれる。イオン液体[bmim]BF₄のラマンスペクトルを[bmim]Cl、[bmim]Brのスペクトルとあわせて図3に示す。[bmim]BF₄のラマンスペクトルでは500-730 cm⁻¹付近のバンドは[bmim]Cl、[bmim]Brのスペクトルを足し合わせたものに酷似しているが、これはイオン液体中ではアルキル鎖のコンホメーションがC₈-C₉結合のまわりでT型とG型の構造が混在していることを示唆している。

ここで報告したように、密度汎関数法による振動数計算によって、実測の振動スペクトルと相補的に用いることで、

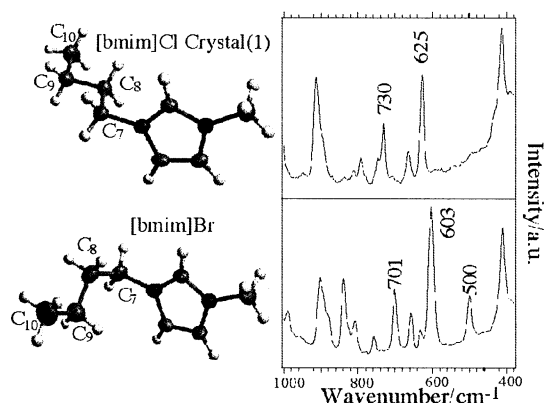


図1 [bmim]Cl、[bmim]Brのラマンスペクトルと構造

イオン液体の構造に関して多くの知見を得ることができた。

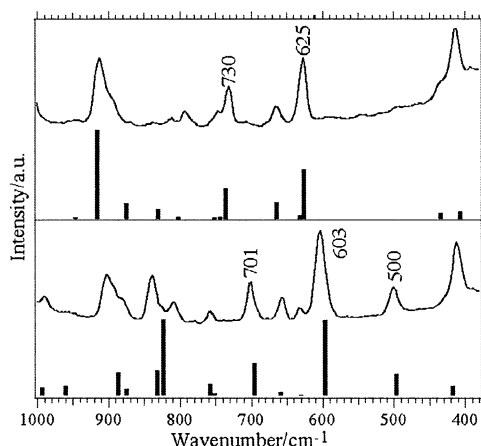


図2 [bmim]Cl Crystal(1) (上)と[bmim]Br (下)の実測のラマンスペクトル (実線) と計算のラマンスペクトル (棒)

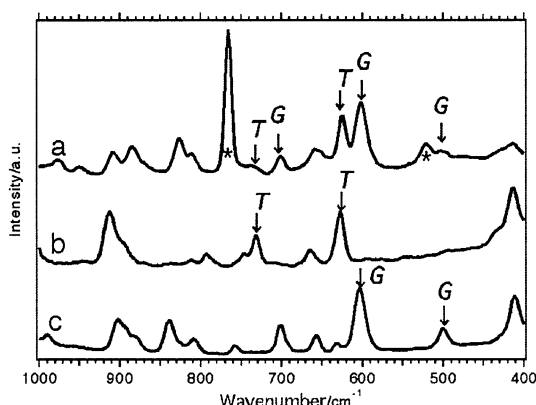


図3 a) [bmim]BF₄, b) [bmim]Cl Crystal(1), c) [bmim]Br のラマンスペクトル

1.2 ジフェニルアセチレン関連化合物の電子励起状態に関する研究

近年、フェニルアセチレン dendrimer において dendrimer 部の励起エネルギーが中央のペリレン環からの発光として観測されることが報告されたが、これは dendrimer がエネルギー捕集アンテナとして働いていることを示しており、注目を集めている。1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene, TPB は、このフェニルアセチレン dendrimer の最小構成要素となる分子であり、その電子励起状態はフェニルアセチレン dendrimer の電子励起状態を解明する上で重要である。

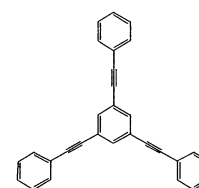


図4 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene, TPB

我々は定常および時間分解蛍光分光法により、溶液中におけるこの分子の電子励起状態の構造・ダイナミクスに関する研究を行ってきた。TPB では定常吸収・蛍光のストークスシフトが非常に大きく、また励起直後に定常蛍光よりも短波長側でごく短い寿命の発光が現れる。このことから電子励起状態で構造変化が起きていることが予想される。しかし、TPB の分子構造については、基底状態についても X 線結晶解析による結晶構造が報告されているのみであった。

そこで TPB の基底状態構造について、考えうるいくつかの構造から構造最適化を行い、振動計算と振動スペクトルを対応づけることで基底状態構造を見積ることができないかと考えた。計算は Gaussian98 の HF/6-31G(d) および B3LYP/6-31G(d) レベルで行い、構造最適化は 3 回対称性を持つ平面構造と結晶構造に近い構造、さらに 1 個もしくは 2 個のフェニル環が他の環と垂直な構造から始めた。

計算の結果、平面構造の TPB が最安定配置となり、1 個または 2 個のフェニル環が垂直な TPB についてはエネルギー極小値ではなく鞍点となった。これら鞍点は平面構造と比べてそれぞれ +0.8 kcal/mol および +1.7 kcal/mol (B3LYP/6-31G(d)) 高い。しかし、X 線結晶解析で TPB 結晶が平面ではなく 2 個のフェニル環が 9°、81° と傾いた構造をとることが報告されていることも考慮に入れると、室温の溶液中で多くの分子が平面構造を取っていない可能性も高いと考えられる。

実際の溶液中の TPB の構造について検討するため、結晶と溶液中の振動スペクトルと振動計算の比較を試みたが、500cm⁻¹ 以上では構造の違いによる振動計算結果の波数変化は小さく、結晶と溶液の赤外・ラマンスペクトルの比較でも顕著な差は出ていない。現在、より低波数のラマンスペクトルを測定し、比較することを検討中である。

2 発表、出版実績または予定

1) Rotational Isomerism and Structure of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation in the Ionic Liquid State

Ryosuke Ozawa, Satoshi Hayashi, Satyen Saha, Akiko Kobayashi, and Hiro-o Hamaguchi, Chem. Lett., 32, 948(2003)

2) イオン液体の液体構造と回転異性

小澤亮介、林賢、濱口宏夫 分子構造討論会 京都 2003年9月27日 ポスター発表

3) Picosecond Time-resolved Fluorescence Studies of Diphenylacetylene and Its Derivatives

Tomonori Nomoto and Hiro-o Hamaguchi, The 14th SNU-UT-NTU Joint Chemistry Symposium, Seoul, Korea, Oct 4, 2003, Poster

半導体ナノ構造形成機構の解明と新機能ナノ構造体の設計

Mechanism of Nano-Structure Formation and Design of New Functional Nano-Structures

○白石賢二、大谷実、神谷克政、小林裕一郎、守谷昌巳（筑波大学物理学系）

1 研究目的、内容

ナノ構造体は複雑な量子効果が絡み合うため、従来のミクロン世界の常識では考えられないような新奇な現象が発現することが知られている。このように物性予測の難しいナノ構造を基本単位として形成されるナノ構造結合系が発現する物性・機能については、殆ど体系的知見が得られていないのが現状である。本研究プロジェクトは、半導体を基本とするナノ構造結合系の新物性・新機能に対して第一原理計算による予測を行い、実験を先導する新概念を創出することをその目的とする。具体的には、(1) 所望のナノ構造体作製への指針獲得を目指した「ナノ構造形成機構の解明」、(2) 新機能ナノ構造体のデザインを目指した「ナノ構造体の新物性・新機能探索」、の2つを大きな柱とし、第一原理計算による検討を基礎に、ナノ構造体をもつ可能性を体系的に明らかにする。15年度は、(1) 半導体ナノ界面における原子拡散機構の解明、(2) 半導体ナノ構造結合系のスピン機能デザインの2テーマを中心に大きな成果を得ることができた。

2 研究方法、計算方法

2.1 半導体ナノ界面における原子拡散機構の解明の研究においては、一般化スピン密度勾配近似による第一原理計算と Constraint Minimization を組み合わせた手法によりシリコン熱酸化膜中のボロン原子の拡散経路と拡散障壁を決定し、LSI 微細加工技術に理論面から提言を行うことを目指した。

2.2 半導体ナノ構造結合系のスピン機能デザインの研究には、量子ドット内の電子を有効質量近似で扱い、電子間に働く交換相関相互作用はスピン密度汎関数法で電子状態を明らかにし、その電子状態の特徴を記述する物理モデルを構築した。さらにこうして構築された物理モデルに基づいて半導体ナノ構造結合系のスピン物性、スピン機能のデザインを行った。

以上の計算には塚田捷教授（現早稲田大学）、山内淳博士（現慶応大学）を中心をして作製された Tokyo Ab initio Program Package (TAPP)を用いて計算を行った。

3 研究成果

3.1 シリコン酸化膜中およびシリコン/シリコン酸化膜界面における B 拡散の検討

シリコン酸化膜中の不純物拡散はトランジスタの基本的特性を左右する重要な現象である。中でもシリコン酸化膜中の B 不純物はトランジスタ特性に甚大な影響を与えるためその拡散機構の解明は非常に重要である。今年度はシリコン酸化膜中およびシリコン/シリコン酸化膜界面の B の拡散について第一原理計算による検討を行い、B の拡散機構に対してひとつの統一的モデルを提案することを目指した。計算は α 水晶構造で近似したモデルシリコン酸化膜中を BO 複合体が拡散する様子を検討した。ここでは+1の荷電状態の拡散機構について説明する。まず拡散の最初の状況で B は3個の酸素原子に囲まれていて BO₃ 的結合を作っていることがわかる（図1）。

強いBO結合のみから形成されていることから、この構造は安定であることが予想される。最も特徴的なのは、Bと結合しているO原子が3配位になっていることである。この3配位酸素の形成は、「スカスカな」SiO₂中の格子間領域にボンド形成を保ちながらBOが挿入されたため、元来原子間距離が遠くて3配位結合が形成し得なかった酸素原子とBの距離が短くなったためである。BO複合体は、B不純物がSiの置換サイトに存在する場合には「B(Si)SiO複合体」とみなすことができる。このようにBO 或いは「BSiO複合体」の存在によって「広い範囲にわたって」共有結合を形成することが可能になる。この共有結合の形成が相対的に拡散のエネルギー障壁を低下させ、計算によって得られるエネルギー障壁は2.5 eV程度で、実験とよい一致をみる。

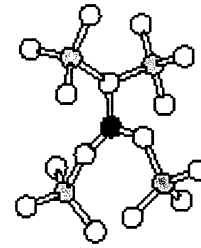


図1：格子間酸素原子と結合した、荷電状態+1のB原子の原子構造。

また、シリコン/シリコン酸化膜界面におけるB不純物の拡散を検討した。その結果、界面付近に酸素原子が存在しないときにはB原子はシリコン基板側にとどまるのに対し、酸素原子が存在するとB原子はシリコン基板から酸化膜側に拡散してBO複合体を形成することがわかった。これまで、無酸素条件の実験が行われていたことに疑問がある状況であることを考え合わせると、本計算結果はB拡散の制御に示唆を与えるものである。

3.2 量子ドット結合系による新しい材料設計

量子ドットのサイズとバリア高さを制御することにより、各量子ドットに1つのスピンを立てることができるとまづ明らかにした。このように孤立スピンをもつ量子ドットを伝導電子が存在する宿主半導体の中に制御よく配列させることにより、量子ドット中のスピン間に働く交換相互作用の符号をプラスにもマイナスにも人為的に制御することができることを示した(図2)。これはRKKY相互作用の量子ドット版と言えるものである。さらに、我々の見積もりによると現存する半導体自己組織化を用いた量子ドット列作製技術によって、ドットサイズ、ドット間距離、宿主半導体のキャリア数を制御することで、量子ドット間の交換相互作用の符号を人為的に制御することができることを明らかにした。今後は実験グループとの連携の上、本理論的提案の実験的検証を目指す予定である。

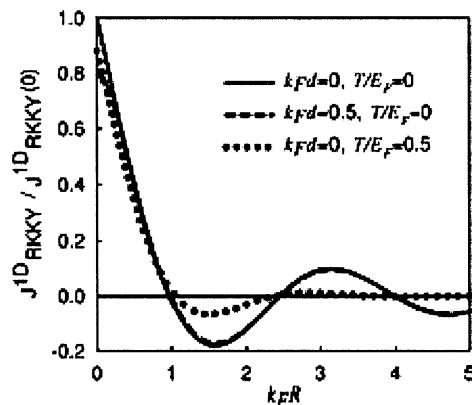


図2：ドット間RKKY相互作用のドット間距離依存性

4 発表、出版実績または予定

4.1 発表論文

- ★[1] H. Tamura, K. Shiraishi, and H. Takayanagi, "Tunable Exchange Interaction in Quantum Dot Devices" Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **43** (2004) L691-693.
- ★[2] M. Otani, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Theoretical Study on Stable Structures and Diffusion Mechanisms of B in SiO₂" Appl. Surf. Sci. **216** (2003) 490.
- ★[3] M. Otani, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Charge-State Dependent Boron Diffusion in SiO₂" Physica **B340-342** (2003) 949-952.
- ★[4] M. Otani, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "First-Principles Calculations of Boron-related Defects in SiO₂" Phys. Rev. **B68** (2003) 184112.
- ★[5] J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "First-Principles Studies of GaN Epilayer on Lattice Matched ZrB₂ Substrates", Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2560.
- ★[6] J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "First-Principles Studies of GaN Epilayer on ZrB₂ Substrates", phys. stat. solid **0** (2003) 2482-2485.
- ★[7] 白石 賢二, 岩田 潤一, 押山 淳 "第一原理計算による ZrB₂ 基板上 GaN エピタキシャル成長の理論的研究" 日本結晶成長学会誌 **30** (2003) 68-72.
- [8] M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, K. Shiraishi, and U. Gosele, "Modeling of Si self-diffusion in SiO₂: Effect of the Si/SiO₂ interface including time-dependent diffusivity", Appl. Phys. Lett. **84**, (2004) 876-878.
- [9] S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, and U. Gosele, "Effect of the Si/SiO₂ interface on self-diffusion of Si in semiconductor-grade SiO₂", Appl. Phys. Lett. **83**, 3897-3899 (2003).
- [10] S. Fukatsu, T. Takahashi, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, and K. Shiraishi, "The effect of partial pressure of oxygen on self-diffusion of Si in SiO₂", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **42**, L1492-1494 (2003).
- [11] Kimura T, Tamura H, Kuroki K, Shiraishi K, Takayanagi H, and Arita R, "Quantum wire networks for superconducting quantum-dot superlattices", Physica B, **329**, (2003) 1395-1396.
- [12] M. Nagase, S. Horiguchi, K. Shiraishi, A. Fujiwara, and Y. Takahashi, Single-electron devices formed by thermal oxidation", J. Electroanal. Chem. **559**, (2003) 19-23.
- [13] N. Miyagishima, T. Shinoda, K. Suzuki, T. Kaneko, K. Takeda, K. Shiraishi, and T. Ito, "Atomic and electronic structure of misfit dislocations in GaSb/GaAs(001)", Physica B, **340**, (2003) 1009-1012.

4.2 口頭発表

- ★[1] M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, "Electronic structures of metallofullerene peapods" APS March meeting (March 2004 Montreal, Canada)
- ★[2] H. Tamura, K. Shiraishi, and H. Takayanagi, "Toward Tunable Magnetism in Quantum Dot Devices", International Symposium on Mesoscopic Superconductivity, and Spintronics 2004 (March 2004, Atsugi, Japan)
- ★[3] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Charge-state dependent boron diffusion in SiO₂" The 22nd International Conference on Defects in Semiconductors (July 2003, Aarhus, Denmark)
- ★[4] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "First-principle calculations for B diffusion in SiO₂" The 6th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (November 2003, Tsukuba, Japan)
- ★[5] M. Otani, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Atomistic Mechanism of B Diffusion in Gate Si-Oxides", 2003 MRS Fall Meeting (December, 2003, Boston, USA)
- ★[6] 大谷 実, 白石 賢二, 押山 淳, "SiO₂ 中の B 拡散の第一原理計算" 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会「ゲート絶縁膜, 容量膜, 機能膜およびメモリ技術」合同開催: 応用物理学会 シリコンテクノロジー一分科会 研究集会「極薄ゲート絶縁膜・シリコン界面の評価技術・解析技術」(広島市、広島大学, 2003年6月)
- ★[7] J.-I. Iwata, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "First-principles studies of GaN epitaxy on ZrB₂ substrates", 5th International Conference on Nitride Semiconductor (May, 2003, Nara, Japan).
- ★[8] H. Kageshima, T. Akiyama, K. Akagi, M. Uematsu, K. Shiraishi, and S. Tsuneyuki, "First-principles study of behavior of excess Si atoms around ultra thin Si-Oxide/Si interfaces", 2003 MRS Fall Meeting (December, 2003, Boston, USA)
- ★[9] H. Kageshima, T. Akiyama, K. Akagi, M. Uematsu, K. Shiraishi, and S. Tsuneyuki, "Stability of excess Si defects near SiO₂/Si(100) interfaces", 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and

Nanostructures (November 2003, Nara, Japan)

- [10] K. Shiraishi, M. Saito, and T. Ohno, "Charge State Dependent Point Defect in High- k Dielectric HfO_2 ", International Workshop on Gate Insulator (IWGI2003), (November, 2003, Tokyo)
- ★[11] K. Shiraishi, H. Tamura, and H. Takayanagi, "Design of New Properties and Functions Based on Quantum Wire Networks", The International Symposium on Functional Semiconductor Nanosystems (November 2003, Atsugi, Japan)
- [12](招待講演) 白石賢二、山田啓作、齋藤峯雄、大野隆央、川原孝昭、鳥居和功、三橋理一郎、武藤彰良、堀内淳、伊藤浩之、北島洋、有門経敏, "High- k 絶縁膜中 HfO_2 中の欠陥の原子構造と電子構造? 第一原理計算による検討?", 応用物理学会春季講演会シンポジウム「High- k ゲート絶縁膜- 現状と課題」(八王子市、東京工科大学、2004年3月)
- ★[13] 影島博之、植松真司、秋山 亨、赤木和人、常行真司、白石賢二, "シリコン酸化膜/シリコン界面における界面放出 Si の安定性(II)", 応用物理学会春季講演 (八王子市、東京工科大学、2004年3月)
- [14] 小林裕一郎、白石賢二、押山 淳、"Tight-binding 法による Si(001)表面・ステップの反射率差スペクトルのスラブモデル層厚依存性" 応用物理学会春季講演 (八王子市、東京工科大学、2004年3月)
- ★[15] 神谷克政、白石賢二、押山淳, "密度汎関数理論に基づくポリグリシンおよびチトクロム酸化酵素の電子構造", 日本物理学会 2004年 第59回年次大会, (福岡市, 九州 大学), 2004年3月
- [16] N. Miyagishima, T. Shinoda, K. Suzuki, T. Kaneko, K. Takeda, K. Shirahsi, and T. Ito, "Atomic and electronic structure of misfit dislocations in GaSb/GaAs(001)", 22nd International Conference on Defects in Semiconductors (July 2003, Aarhus, Denmark)
- ★[17] K. Shiraishi, H. Tamura, and H. Takayanagi, "Design of New Properties and Functions Based on Quantum Wire Networks", The International Symposium on Functional Semiconductor Nanosystems (FSNS2003), (Nov. 2003, Atsugi, Japan)

機能性複合化錯体の励起状態と光応答機能に関する電子論的研究

Electronic Structure Studies on Excited States and Optical Responses of Hybridized Functional Metal Complexes

○杉本 学, 櫻井英夫, 坂井由美, 戸高葉子, 松本暁典, 若原修平,
太田雄介, 三瓶秀和, 光山知宏 (熊本大院自然科学)

1 研究目的、内容

近年、金属錯体を機能性有機分子、異種金属錯体などと複合化することによって、興味深い機能を示す様々な金属錯体が数多く合成されている。本プロジェクトでは、そのような複合金属錯体が示す光応答機能の理論的解析を通じて、複合化される錯体モジュールの性質がどのように複合分子に反映されるか、あるいはどのような新しい性質を発現するかを解明することを目的とした理論研究を行なっている。今年度は(1) Ir イミン錯体とポルフィリンとの複合分子、(2) フェロセンとキノンの複合分子、(3) 複数の Pt エチレンジアミン錯体の複合化による分子スクエア、(4) アゾベンゼンと複合化されたフェロセンおよび Pt 錯体、などの分子系に関する検討を行なった。以下にこれまで得られた研究成果の一部を報告する。

2 計算方法

分子構造を密度汎関数(DFT)法で最適化し、Time Dependent DFT(TDDFT)法を用いて励起状態計算を行なった。交換相関項を B3LYP 関数で近似した。溶媒効果については、Polarizable Continuum Model (PCM) を用いた。励起スペクトルは 3000cm^{-1} 程度の半値幅を仮定した Gauss 関数の重ね合わせによって計算した。計算には Gaussian98 プログラムを用いた。

3 研究成果

3.1 Ir イミン錯体-ポルフィリン複合分子

Sauvage ら (*J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 6663) は、tetraphenyl porphyrin(TPP)と iridium(III) bisterpyridine 錯体($[\text{Ir}(\text{terpy})_2]^{3+}$)を連結したハイブリッド錯体 (TPP-Ir : 図 1) を合成し、励起波長の選択によって分子内電子移動と分子内エネルギー移動を制御できることを報告した。この錯体の電子過程に関する興味から、我々はその励起状態の性質に関する検討を行なった。

孤立分子の 1 重項基底状態に関するポピュレーション解析を行ったところ、TPP から $\text{Ir}(\text{terpy})_2^{3+}$ へ電子が流れこむことが分かった(表 1)。実験的には、この分子の基底状態はアセトニトリル中で TPP-Ir(III)に相当する状態であるとされているが、我々の計算は基底状態が $\text{TPP}^+\text{-Ir(II)}$ に相当することを示唆する。PCM 法を用いてアセトニトリルによる

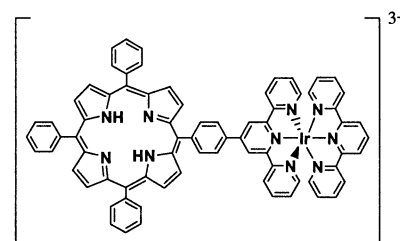


図 1. TPP-Ir 錯体の構造

表 1. 1 重項基底状態における TPP-Ir の電荷分布 (NBO 解析による)

	TPP	$\text{Ir}(\text{terpy})_2$
In vacuum	+0.88	+2.12
In acetonitrile	+0.16	+2.84

溶媒効果を考慮して計算したところ、電荷分布は $\text{TPP}^0\text{-Ir(III)}$ に相当するものになった。これはこの錯体での電子移動とエネルギー移動にも溶媒効果が本質的に重要な役割を演じることを示す点で興味深い。また、我々の計算では 1000nm 近傍の近赤外領域に吸収バンドが現れる結果を得た (図 2)。実験的にはこの吸収バンドは観測されていない。このバンドは分子内電荷移動遷移に相当するため、この錯体で観測されている電子移動過程で重要な中間状態となる可能性があると思われる。

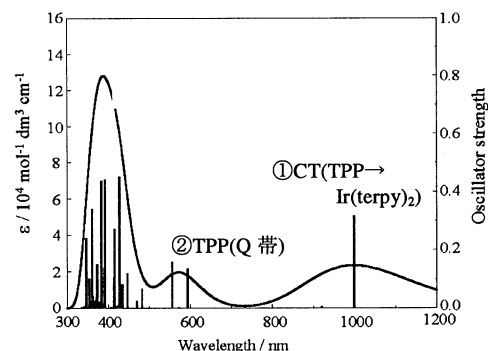


図 2. TDDFT 法により計算した TPP-Ir 錯体の励起スペクトル

3.2 フェロセン-キノン複合分子

フェロセン(Fc)とアントラキノン(Aq)をエチニレンで架橋した FcAq π 共役系錯体 (図 3) では、プロトン化による励起スペクトルの顕著な変化が観測される。(H. Nishihara et al., *Chem. Lett.* **11**, 1328(2000); *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12903(2001)) この変化は原子価互変異性との相関が示唆されている点で興味深い。本研究では、プロトン化による励起スペクトルの変化を電子状態計算による解析した。

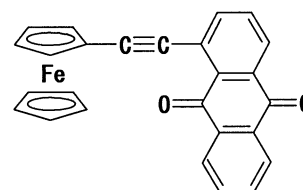


図 3. 1-FcAq の分子構造

プロトンが Aq の Fc 側の酸素に付加するとして計算した励起スペクトルを図 4 に示す (溶媒: ベンズニトリル)。プロトン付加錯体 FcAqH^+ の実験スペクトルで観測される 1.32 eV (939 nm) のブロードなピークは、我々の計算では 1.14 eV (1086 nm) に計算された。この遷移は Fe 3d 軌道から Aq の π^* 軌道への MLCT 遷移に帰属できる。プロトン化前の錯体 FcAq では、対応する MLCT 遷移は 1.82 eV (681 nm) に計算された。振動子強度は、FcAq、 FcAqH^+ に対してそれぞれ 0.005、0.071 であった。従って、プロトン化は、MLCT バンドのレッドシフトと吸収強度の増大を引き起こすと言える。NBO 解析による電子分布の比較から、プロトン付加によって Aq がより電子吸引的になっていることがわかった。これに対応して Aq π^* 軌道に相当する LUMO が安定化しており、この変化のために MLCT 遷移がレッドシフトすると説明できる。Fc 部位と Aq 部位の電子的な混合はそれほど強くなく、プロトン化の効果は、Aq における局在軌道 (アクセプター軌道) の準位の変化としてモデル化できるものと思われる。

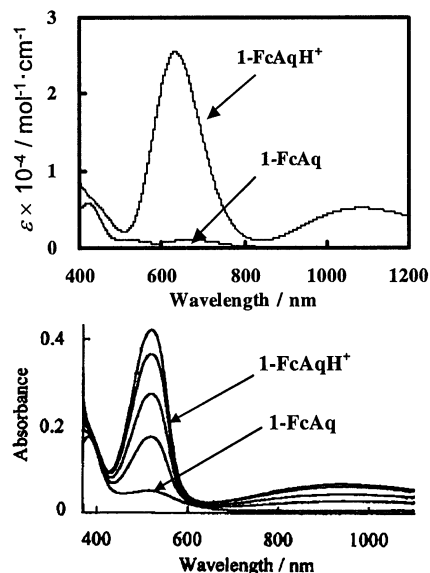


図 4. 1-FcAq 系の理論 (上) と実験 (下) UV スペクトル

4 発表、出版実績または予定

- (1) Y. Shigemitsu, M. Sugimoto, S. Itonaga, K. Komiya, and Y. Tominaga, *Dyes and Pigments*, **56**, 167-179 (2003);
- (2) A. Kato, K.-i. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, and M. Yamashita, *Chem. Lett.* **33**, 578-579(2004); ★ (3) H. Sakurai and M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **689**, 2236-2241 (2004); ★(4) 杉本他, 2003 分子構造 (京都), 2Ta04, 1Pa027, 4Pa006, 4Pa014 (2003); ★(5) 杉本他, 第 53 回錯体化学討論会 (山形), 1Ac08, 1B06, 1B07, 2EP196, 2EP197, 2EP221, 3Eb09 (2003)

第一原理分子動力学法による液体金属及び液体半導体の物性研究

A study of liquid metal and semiconductor by *ab initio* molecular dynamics simulations

○森下 徹也（産業技術総合研究所）

1 研究目的、内容

本研究では、非秩序相である液体金属・半導体やアモルファス物質の静的及び動的な性質を、第一原理分子動力学シミュレーションによって解明することを目的としている。特に二体の原子間相互作用の足し合わせでは記述が難しい、共有結合性が保持されている液体やアモルファス相をメインターゲットとする。このような液体は単純液体とは違い、温度や圧力変化に対して様々な異常な振る舞いを示す。また、異なる液相間やアモルファス相間の相転移の可能性を秘めており、物性研究において大きな興味もたれている。本研究では、様々な温度・圧力下における原子レベルの静的・動的構造を調べることで、上記のような相転移の可能性や物性変化を明らかにする。

今年度は、液体リンの結晶化及びアモルファスシリコン(Si)の圧力変化に伴う構造変化を中心に調べた。特にアモルファス Si に関して、常圧で液相を冷却することで得られた低密度アモルファス相が、加圧により高密度アモルファス相へ構造転移することが明らかになった。

2 研究方法、計算方法

単純液体は多くの場合、古典的な分子動力学計算でよく用いられている原子間相互作用で十分記述される。ほとんどの場合、原子間相互作用を二体間の相互作用の足し合わせで近似しており、レナードジョーンズポテンシャルはその代表例である。一方、共有結合性が原子間の相互作用に大きく占める液体（物質）は、このような取り扱いは不十分なことが多い。こういった物質を扱うための古典分子動力学計算用の原子間相互作用もいくつか提案されているが、結晶や液体、アモルファス相などのいくつかの相を同じ精度で扱うことは難しい。従って、複数の相や様々な温度圧力下での物性を系統的に調べるには、電子状態計算に基づく原子間相互作用をあらわに取り入れた第一原理分子動力学計算が必要となる。本研究では、第一原理分子動力学計算として Car-Parrinello の動力学手法を採用している。電子状態計算は、密度汎関数法を基に局所密度近似を取り入れて行っている。さらに温度制御に加えて圧力制御も行うため、圧力及び温度制御手法を組み込んだ定温定圧第一原理分子動力学計算[1]を実行している。

3 研究成果

3.1 アモルファス Si の構造変化

常圧で Si のダイヤモンド型結晶を加熱すると 1700 K 以上で融解し、氷と同様に融解によって密度が高くなる。我々のシミュレーションでも、融解に伴い体積が縮むのが確認された。この液体 Si を冷却することで、アモルファス Si を作成した。アモルファス化に伴いダイヤモンド構造が局所構造として回復されるため、体積は再び増加した。得られたアモルファス構造は、これまでに報告されている実験結果と調和的であ

る。このアモルファス相(LDA)を室温で加圧したところ、12 GPa 近傍で大きな体積変化を伴って、高密度の別なアモルファス相(HDA)へ転移した [2]。このような結晶構造相転移に対応する振舞いはアモルファス氷でも観測されており、Si でも同様な振舞いを示すことは興味深い [3]。図 1 に転移に伴う体積の時間変化を示す。得られた HDA の構造を解析した結果、元々の四面体構造にひずみを伴いながら余分な原子を押し込んだ構造に近いことがわかった。各原子の平均配位数は 4 から 5.1 に増加していた。この HDA の構造は、アモルファス氷の HDA の構造とよく一致する。また LDA の加圧によって得られた HDA は、12 GPa 下の高圧液体 Si を冷却しガラス化することでも得られた [4]。従って HDA Si は、高圧下の液体構造をよく反映していると考えられる。12 GPa 以下及び 800 K 以上のガラス化（あるいはアモルファス化）しない液体領域では、液体構造は連続的に変化し各原子の平均配位数は 5 以上であった。また LDA は液体 Si より密度がかなり低く、配位数は 4 である。以上のことから、水で言われているような、HDA に対応する高密度液体(HDL)と LDA に対応する低密度液体(LDL)の二つの液相間の相転移は今回の計算では観測されず、実現した液体 Si はすべて HDL に対応することがわかった[4]。

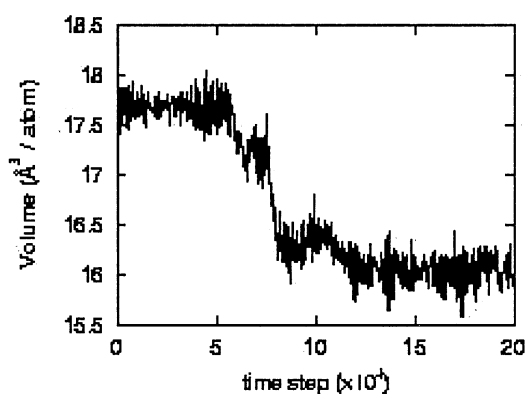


図 1. LDA から HDA への構造転移に伴う体積変化

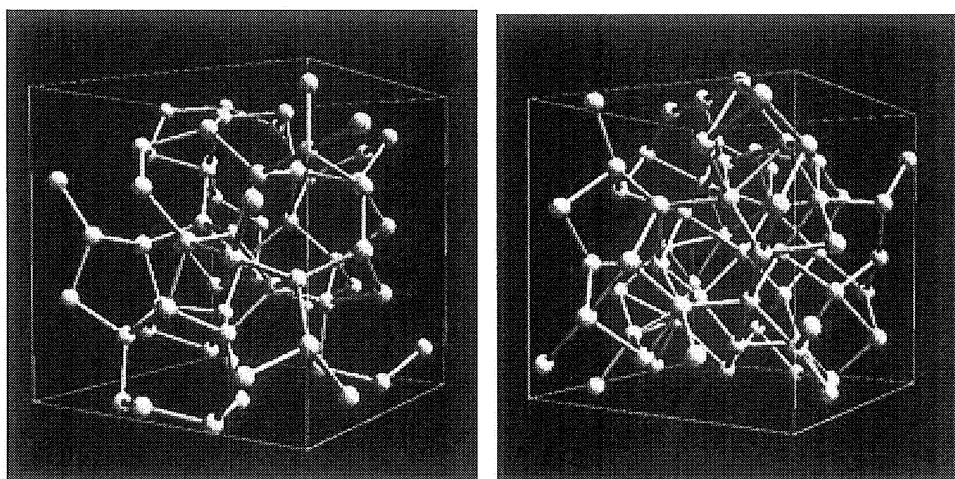


図 2. LDA (左図) と HDA (右図) の構造

3.2 液体リンの高圧下における結晶化

固体のリンは、同素体として黒リン、白リン、赤リンといった様々な形態をとる。この中では黒リンが最も安定で、常温常圧で orthorhombic 構造をとる。この構造は、5 GPa でひずんだ単純立方格子(A7)構造へ、10GPa ではひずみのない単純立方格子(sc)構造へ転移する。一方、黒リンを融解して得られる液体では、1 GPa で液-液相転移が生じることがわかっている [5,6]。この液体リンは、低圧では四面体分子からなる分子性液体だが、高圧では分子の存在しないポリマー性液体になる。我々はこれまでに、圧力及び温度変化によって生じる分子解離を伴った液-液相転移を、定温定圧第一原理分子動力学シミュレーションによって原子レベルから明らかにしてきた [6]。このポリマー性液体は、我々のシミュレーションでは超高压下で結晶化した。ここでは結晶化シミュレーションを報告する。

結晶化は、60GPa 下のポリマー性液体を加圧又は冷却することで実現した [7]。圧力誘起の結晶化は、温度を 1400 K に保ったまま 70 GPa へ瞬間的に加圧することで生じた。加圧後もしばらくは、MD セルの体積変化を一様（立方体に保ったまま）にしたが、約 4 ps 経過後に体積が減少し始めて結晶化の兆候が現れた。ここで、セルの形の変化も許す Parrinello-Rahman(PR) 型の定圧法に切替えたところ、さらに大きな体積変化が生じた。セルの各辺の長さとその間の角度が大きく変化し、安定な結晶構造を形成した。生じた結晶は、歪みを伴った sc 構造であった。常温では 10–110 GPa もの広い圧力領域で、sc 構造が安定に存在することが実験で確認されている [8]。我々の計算結果は、これまでの実験結果と調和的である。圧力を 60 GPa に保ちつつ温度を 1000 K に下げた場合も、同様に歪んだ sc 構造への結晶化が実現した。セルの形の変化を許さない場合も大きな体積減少とともに結晶化したが、sc 構造より不安定な結晶しか実現しなかった。これより、結晶化のシミュレーションにおける PR 法の重要性が確認できた。

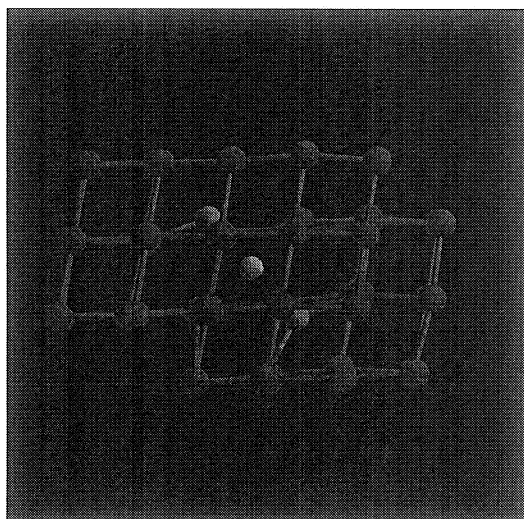


図4. 結晶化により得られた歪んだsc構造

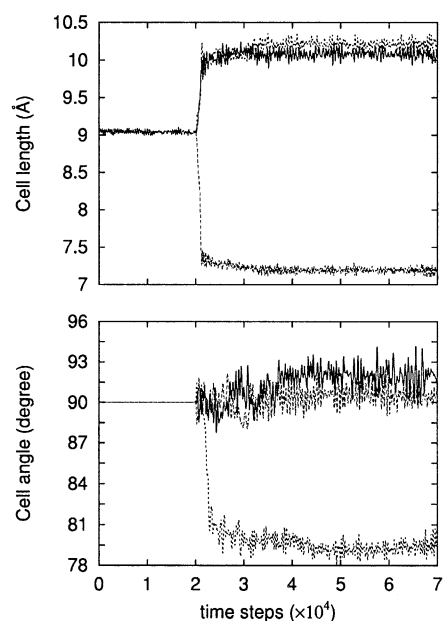


図5. 結晶化に伴うセル形状の時間変化

4 参考文献

- ★[1] T. Morishita and S. Nosé, *Mol. Simul.* **23**, 249 (2002).
- ★[2] 森下徹也, 日本物理学会 03 年秋季大会, 22aZA-8.
[3] O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
- ★[4] T. Morishita, (submitted).
[5] Y. Katayama *et al.*, *Nature* **403**, 170 (2000).
- ★[6] T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 105701 (2001).
- ★[7] T. Morishita, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 342 (2003).
- [8] Y. Akahama *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 3139 (2000).

学会発表

- T. Morishita, “International Conference on Molecular Simulation and Computational Science Workshop 2004”, Jan. 13-15, 2004, Tsukuba, Japan.
- 森下徹也, 日本物理学会第 59 回年次大会, 2004 年 3 月, 九州大学
- 森下徹也, 第 44 回高压討論会, 2003 年 11 月, 慶応義塾大学
- 森下徹也, 日本物理学会 03 年秋季大会, 2003 年 9 月, 岡山大学

Pt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応に関する理論的研究

The theoretical study of dehydrogenation of cyclohexane on Pt(111)

○津田 宗幸 (大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻)

1 研究目的、内容

大気汚染や地球温暖化などの環境問題を解決するために燃料電池を代表例とした水素エネルギー利用の試みがなされている。その実現に向けての最大の課題として、水素貯蔵供給媒体の確立がある。その候補として圧縮水素、液体水素、水素吸蔵合金、炭素材料などがあるが、未だ決定打となるに至っていない。そのような背景の中、新たな候補の一つとして有機ハイドライド (シクロヘキサン(C_6H_{12})・デカリン($C_{10}H_{18}$)など)が注目されている。有機ハイドライドは常温・常圧で液体であるため、安定した形で水素を貯蔵・供給することが可能である上、貯蔵能に優れている (シクロヘキサン $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$: 7.2 wt%, 56.0 kgH_2/m^3 , デカリン $C_{10}H_{18} \rightarrow C_{10}H_8 + 5H_2$: 7.3 wt%, 64.7 kgH_2/m^3 , cf. アメリカ DOE 目標値: 6.5 wt%, 62.0 kgH_2/m^3) という点から大きな期待が寄せられている。有機ハイドライドを効率良く脱水素するには、573 K 程度の高温下で白金などの遷移金属触媒が必要である。

本研究では、有機ハイドライドの基本構造であるシクロヘキサンを対象とする。シクロヘキサンは気相中で D_{3d} 対称の安定な椅子形構造をとるので、ここではその構造を考慮する。シクロヘキサンは Pt(111)表面上に吸着するとき、その分子面を表面に平行に、すなわち 3 個のアクシアル水素を表面の 3 個の Pt 原子(1-fold サイト)の真上に向けて、 C_{3v} 対称の吸着構造をとることが理論、実験の両面で確認されている。しかし、遷移金属触媒を用いたシクロヘキサンの脱水素反応に関しては、その系の複雑性のために、ナノオーダー、さらには原子・分子レベルのような微視的な観点からの解析はほとんどなされていないのが現状である。

2 研究方法、計算方法

本研究では、密度汎関数理論(DFT)に基づいた全エネルギー計算を行い、シクロヘキサンと M 原子(M: Pt, Pd, Ni, Cu)、および Pt(111)表面内の Pt_3 クラスタと相互作用を解析する。ここで、 Pt_3 クラスタの Pt-Pt 間距離は、バルクにおける距離 2.77 Å に固定する。M 原子、および Pt_3 クラスタ内の Pt 原子に、 D_{3d} 対称で構造最適化したシクロヘキサンのアクシアル水素の 1 つを、C-H-M(C-H-Pt)が一直線上となるようなモデルを構成し、C-M(C-Pt)結合長、C-H 結合長を変化させ、脱水素反応過程における最初の重要なステップである中間体のシクロヘキシル(C_6H_{11})への変換、すなわちシクロヘキサンの第一 C-H 結合の解離プロセスを系のポテンシャルエネルギー曲面(PES)から導く。

計算は Gaussian98 プログラムを用い、DFT に基づいた全エネルギー計算を行う。DFT には Becke の 3 パラメータハイブリッド汎関数、Perdew-Wang の相関汎関数、Hay-Wadt の基底系を用いる。

3 研究成果

上記の手法により、シクロヘキサンの第一 C-H 結合の解離プロセスを系の PES から導いた結果、シクロヘキサンの M 原子への接近に伴い、まず H 原子は M 原子に引き寄せられ、H-M 結合が形成される。次に、M 原子からシクロヘキシル(C_6H_{11})が分離する過程で C-H 結合が解離することがわかった。この M 原子の触媒作用は、M 原子と直接相互作用している C-H 結合にのみ影響している。また、C-H 結合を解離する際、M 原子

の中で最も高活性な Pt 原子に比べ、Pd、Cu 原子では C-H 結合の結合性軌道である σ 軌道からの供与が支配的であり、一方、Ni 原子では C-H 結合の反結合性軌道である σ^* 軌道への逆供与が支配的である。このような Pd、Ni、Cu 原子での過剰な電荷移動が、C-H 結合を解離するのに必要なエネルギーを Pt 原子に比べて大きくする原因となっていることもわかった。

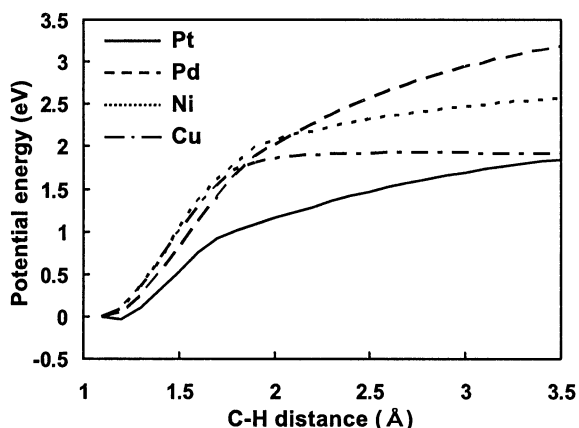


図 1. M 原子を用い、シクロヘキサンの構造緩和を考慮した上での C-H 結合長を変化させたときの系のポテンシャルエネルギー曲線の比較

続いて、Pt 原子 3 個のクラスターを用いて Pt(111)表面上でのシクロヘキサンの最も安定な吸着サイトである 1-fold サイトにおけるシクロヘキサンの脱水素反応を解析した。Pt(111)表面内の Pt_3 クラスターとシクロヘキサンとの吸着状態から、上記のシクロヘキサン-単原子モデルと同様に、シクロヘキサンの第一 C-H 結合の解離プロセスを系の PES から導いた。その結果、前回の原子系から、今回のクラスター系へと Pt 原子数を増やしたことにより、シクロヘキサンの吸着した平衡位置が表面から高いというクラスター依存性が見られたが、C-H 結合の解離プロセス自体は上記のシクロヘキサン-単原子モデルで導いた結果と同様であることがわかった。また、シクロヘキサンと Pt 表面との電子の授受をより詳細に考慮するために、シクロヘキサンの構造緩和を考慮し、反応経路に沿って、考慮した C-(axial-H)···Pt 内の C、H、Pt に関する Orbital Population をプロットした。その結果、シクロヘキサンの接近プロセスでは、シクロヘキサンが平衡位置から C-H 結合長を伸ばしながら Pt 表面へ接近することに伴う C-H 結合の結合性軌道である σ 軌道からの供与が支配的であり、シクロヘキシル(C_6H_{11})の脱離プロセスでは、シクロヘキシル(C_6H_{11})の対電子と Pt の s 電子との反発によってシクロヘキシル(C_6H_{11})を脱離させることに伴う電子移動が支配的であることがわかった。また、シクロヘキサンの構造緩和を考慮すると、シクロヘキサンの構造を固定したときに比べて、シクロヘキサンの接近プロセスでは、系のポテンシャルエネルギーにはほとんど変化が見られず、一方、シクロヘキシル(C_6H_{11})の脱離プロセスでは、系のポテンシャルエネルギーが減少した。これは、C-H 結合が解離することによって、シクロヘキサンの-C-H₂部の sp^3 型結合が、シクロヘキシル(C_6H_{11})の-C-H 部の sp^2 型結合に変化し、構造が安定化することが原因である。

4 発表、出版実績または予定

- ★ M. Tsuda, W. A. Diño, H. Nakanishi and H. Kasai, J. Phys. Soc. Jpn. (2004) in press.
- ★ M. Tsuda, W. A. Diño, H. Nakanishi and H. Kasai, J. Vac. Soc. Jpn. (2004) in press.
- ★ M. Tsuda, W. A. Diño, H. Nakanishi, S. Watanabe and H. Kasai, J. Appl. Phys. submitted
- ★ 津田宗幸 他, 日本物理学会第 58 年次大会, 仙台国際センター, 2003 年 3 月.
- ★ 津田宗幸 他, 真空に関する連合講演会, 機械振興会館, 2003 年 11 月.
- ★ 津田宗幸 他, 日本物理学会第 59 年次大会, 九州大学箱崎地区, 2004 年 3 月.

ab initio MO 法による芳香族クラスターの研究

An ab initio MO study of the structure of the aromatic cluster

○佐伯盛久（日本原子力研究所）

1 研究目的、内容

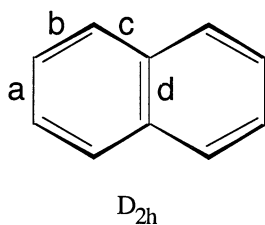
クラスターは凝縮相の微視的なモデルとして捉えられることが多いが、実際に中性の大きなサイズのクラスターの構造を調べ、凝縮相の構造との比較を直接行った研究例はほとんどない。近年、報告者はナフタレン誘導体である 1-ナフトールのクラスター(1-NpOH)_n (n=1-30) を真空中において生成し、赤外-紫外二重共鳴法により n=1-9 の振動スペクトルを測定することに成功した。そして測定した振動スペクトルに基づき、1-ナフトールは結晶中では鎖状構造をとるのに対し、n=3-9 のサイズ領域ではクラスターの構造は結晶とは異なっていることを明らかにした (2002 年分子構造総合討論会 3C02)。

通常、赤外-紫外二重共鳴法により測定したクラスターの振動スペクトルの解析は、ab initio MO 計算によりいくつかの安定構造を求め、それぞれの安定構造の振動数を計算し、計算結果と測定した振動スペクトルとの比較をすることにより行われる。そこで、本研究でも ab initio MO 法により(1-NpOH)_n の構造最適化を行うことを試みた。しかしその過程において、「1-NpOH は芳香族環と水酸基をあわせ持つ分子なので、芳香族環どうしに働くπ-π相互作用と水酸基間で形成される水素結合の双方を適切に見積もることのできる、電子相関を考慮した高精度計算を行う必要がある」ことが明らかになってきた。特に、水素結合に関しては数多くの研究例がある一方で、π-π相互作用について詳細な議論を行っている研究は少なく、この研究を進めていく上でπ-π相互作用の定性的および定量的な理解の深化は欠かすことはできない。このような状況を踏まえ、平成 15 年度は 1-ナフトールの部分系であるナフタレンの 2 量体(Naph)₂ をモデルとして様々なレベルでの計算を行い、π-π相互作用に関する知見を得ることを目的として研究を行った。

2 研究方法、計算方法

π-π相互作用では分散力が非常に重要であるので、電子相関を考慮した計算法を使わなければならない。そこで、本研究では MP2 法で構造最適化し、求められた構造について振動数を計算することにより安定構造であることを確認した。使用したプログラムは Gaussian98 である。

(Naph)₂ の計算を行う前に、ナフタレン単量体について 6-31G*, 6-31G*(0.25)および cc-pVDZ の 3 種類の基底関数を用いて構造最適化を行い、どのような基底関数を使用するのが適当か調べてみた (表 1)。



	symmetry	a	b	c	d
MP2/6-31G*	C _{2h}	1.415 (+0.003)	1.379 (+0.008)	1.419 (-0.003)	1.432 (+0.012)
MP2/6-31G*(0.25)	D _{2h}	1.438 (+0.026)	1.402 (+0.031)	1.440 (+0.018)	1.456 (+0.036)
MP2/cc-pVDZ	D _{2h}	1.423 (+0.011)	1.389 (+0.018)	1.427 (+0.005)	1.441 (+0.021)
Exptl. ^{a)}		1.412	1.371	1.422	1.420

a) O. Bastiansen and P. N. Skancke, Adv. Chem. Phys., 3, 323 (1961)

表 1. ナフタレンの構造の基底関数依存性 (単位はÅ)

なお、6-31G*(0.25)とは 6-31G*中の d-型分極関数を 0.80→0.25 に置換した基底関数であり、 π - π 相互作用を適切に見積もるために開発された基底関数である (L. M. J. Kroon-Batenburg and F. B. Duijneveldt, J. Mol. Struct. 121, 185 (1985))。この結果より、平面对称性をもつはずのナフタレンの D_{2h} 構造が、6-31G*では平面より歪んだ C_{2h} 構造として計算され、さらに、この問題は 6-31G*を改良した 6-31G*(0.25)を用いることにより解決されることがわかった。そして、より大きな基底関数である cc-pVDZ を用いると、より実験値に近い構造を得ることができた。すなわち、6-31G*, 6-31G*(0.25), cc-pVDZ の順に計算精度が改良されていると言える。本研究ではこのうち、ナフタレンの D_{2h} 構造を再現することのできる 6-31G*(0.25)および cc-pVDZ の 2 つの基底関数を用いて(Naph)₂の計算を行った。

3 研究成果

ナフタレン 2 量体(Naph)₂の構造探索を行うために、まず初期構造を設定する必要がある。そこで、すでに計算例のあるベンゼン 2 量体の安定構造を基にして(Naph)₂の初期構造を決定した。ベンゼン 2 量体では①2つのベンゼン環の間に働く π - π 相互作用により安定化した「 π - π 相互作用型」構造と、②一方のベンゼンの C-H 部位がもう一方のベンゼンの π 電子系と水素結合した「C-H \cdots π 水素結合型」構造が存在する。これらの構造に基づき、 π - π 相互作用型では2つのナフタレンが完全に重なった D_{2h} 構造(A)と 90° ずれて重なった D_{2d} 構造(B)を、C-H \cdots π 水素結合型では一方のナフタレンが横方向に配位した C_{2v} 構造(C)と縦方向に配位した C_{2v} 構造(D)を初期構造として選んだ (図 1)。

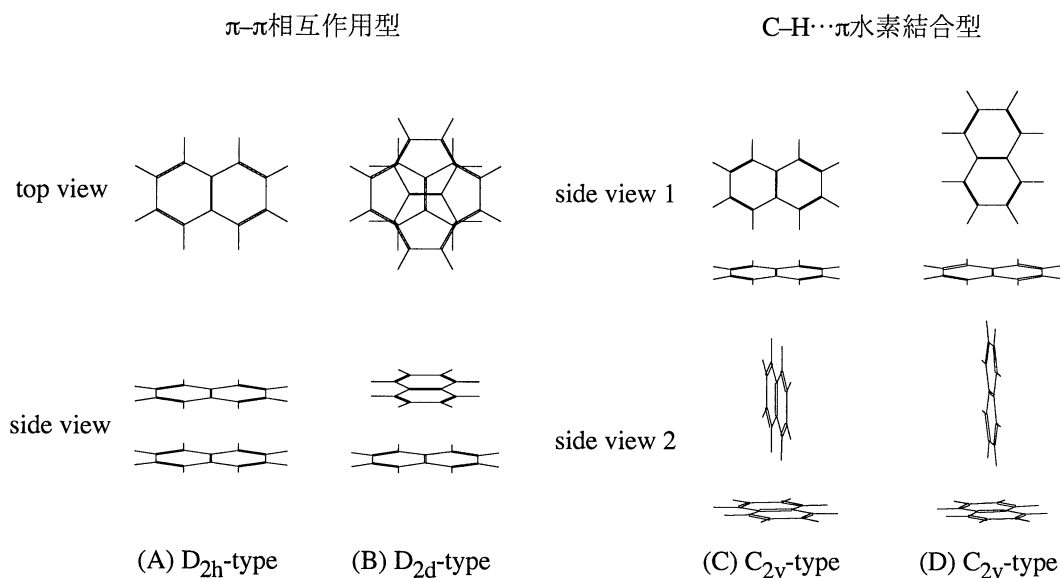


図 1. (Naph)₂の初期構造

そして最適化を行った後にその振動数を計算し、もし負の振動数があらわれた場合にはその座標方向について構造を歪め、最終的にすべてが正の振動数をもつような安定構造を得るまで繰り返し続けた。その結果を図 2 に示す。図 2 において実線は MP2/6-31G*(0.25)の結果を、波線は MP2/cc-pVDZ の結果を表している。また、 iA_u^* などの記号は A_u の対称性をもつ負の振動モード方向に再度構造最適化を行ったことを意味する。MP2/6-31G*(0.25)および MP2/cc-pVDZ レベルにおいて得られた安定構造はそれぞれ実線および波線で囲ってある。この計算により、stacked- C_2 および stacked- D_{2d} 構造はどちらのレベルにおいても安定構造として計算されているのに対し、stacked- C_i および H-bonded- C_{2v} 構造は MP2/cc-pVDZ レベルにおいてのみ安定であることがわかった。さらに、BSSE を考慮した計算により分子間の結合エネルギーを見積ると、stacked- C_2 で

は-5.61/-5.30 (kcal/mol)、stacked- C_i では -5.00 (kcal/mol)、stacked- D_{2d} では-4.84/-4.53 (kcal/mol)、H-bonded- C_{2v} では -3.55 (kcal/mol)となり (/ の前が 6-31G*(0.25)、後ろが cc-pVDZ の結果)、いずれの計算レベルにおいても stacked- C_2 が最安定構造であることがわかった。

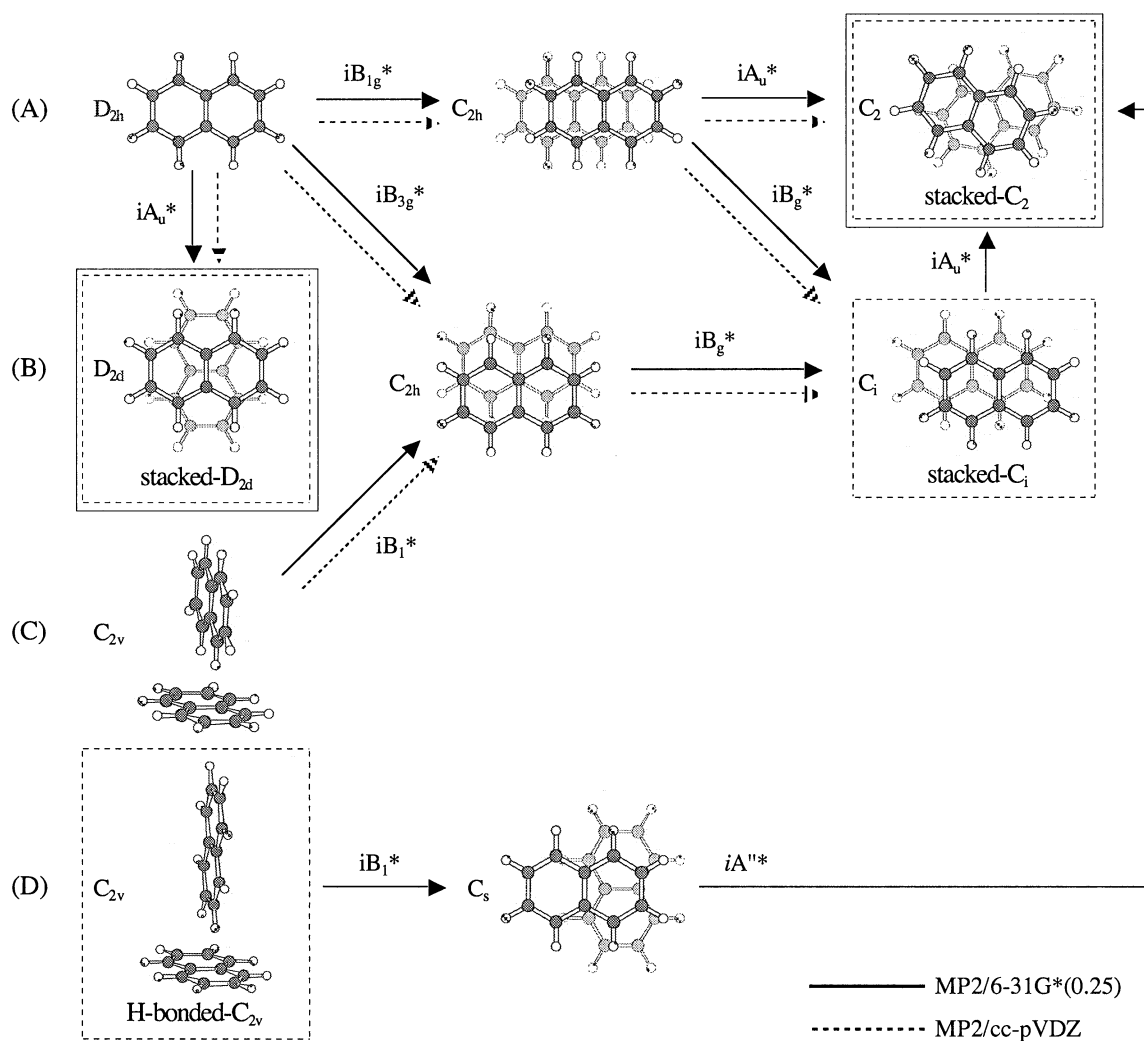


図2. (Naph)₂の構造最適化

以上の計算結果より、報告者はナフタレンでの π - π 相互作用に関して以下のようなことを見いだした。

① ナフタレンでは π - π 相互作用が構造を支配している。より小さな芳香族環をもつベンゼンではC-H \cdots π 水素結合の方が π - π 相互作用よりも支配的であることを考えると (例えば B. F. Henson et. al, J. Chem. Phys., 97, 2189 (1992))、環が大きくなることにより π - π 相互作用も大きくなり、ナフタレンぐらいの大きさと相互作用の強弱関係が逆転すると言える。

② 二つのナフタレンが π - π 相互作用する場合、対称性の高い stacked- D_{2d} 構造よりも対称性の低い stacked- C_2 構造をとる方が安定になる。

特に、②の原因について定性的な考察を行う為に、本研究において計算した(Naph)₂の軌道エネルギーおよび対称性に基づき、図3に示すような分子軌道法に基づくモデルを構築した(分子軌道論的 π - π 相互作用モデル)。このモデルでは、まず、ナフタレン単量体の π 型 HOMO, LUMO 軌道間の相互作用が π - π 相互作用に寄与していると仮定し、 D_{2d} および C_2 対称性の配置をとった場合に(Naph)₂の分子軌道がどのように形成されるか、分子軌道の重なりに基づき予測する。この時、エネルギーの近接した軌道どうし、すなわち、単量体

の HOMO は HOMO 軌道と LUMO は LUMO 軌道と相互作用すると考える。そして形成された分子軌道のうち、占有軌道と非占有軌道の相互作用の大きさを考え、最終的に系全体の安定化の度合いより π - π 相互作用の大きさを推測する。

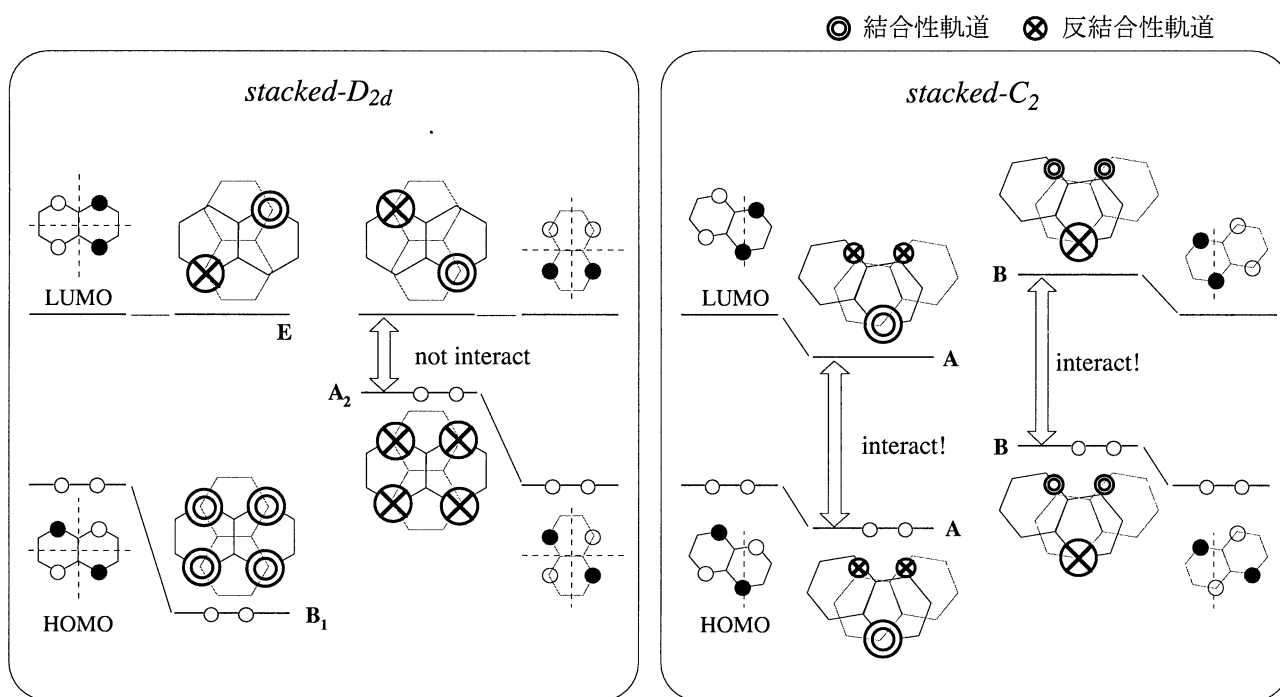


図3. ナフタレン環がずれて重なる理由

このようなモデルを考えた場合、*stacked-D_{2d}*の配置をとった時には単量体の HOMO 軌道から B₁ および A₂ 対称性をもつ占有軌道が、LUMO 軌道からは E 対称性をもつ縮重した非占有軌道が形成されるが、対称性を考慮すると占有-非占有軌道間の相互作用は起こらない。よって、 π - π 相互作用による(Naph)₂への安定化の度合いは小さいものと予想される。一方、*stacked-C₂*の配置では、HOMO 軌道から A, B 対称性の占有軌道が、LUMO 軌道からも A, B 対称性の非占有軌道が形成され、それぞれ同じ対称性をもつ占有-非占有軌道間の相互作用により占有軌道の安定化が可能になる。この結果、*stacked-C₂*構造では(Naph)₂形成により系全体のエネルギーが低下するので、 π - π 相互作用が強まり *stacked-D_{2d}*構造よりも安定になることが説明できる。このように、「分子軌道論的 π - π 相互作用モデル」を用いることにより、ナフタレンどうしにはたらく π - π 相互作用を定性的にうまく記述できることがわかった。

4 発表、出版実績または予定

- ・ 王、大場、佐伯、宮部、宮武、飯村 日本物理学会 2003 年秋季大会 2003 年 9 月 (岡山)
- ・ 王、大場、佐伯、宮部、宮武、飯村 第 5 回光量子科学研究シンポジウム 2003 年 11 月 (京都)
- ・ ★佐伯、横山、藤井、日本化学会第 84 春季年会 2004 年 3 月 (神戸)

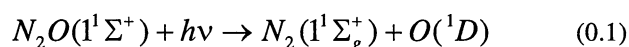
分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究

Theoretical studies on electronic structure and dynamics of electronically excited states

○ 南部 伸孝、高見利也、南野智 (分子科学研究所)、永田武史、真木淳 (九州大学)、木下朋子 (総研大)、Choe Jong-In (韓国中央大学)

1 一酸化二窒素同位体の光解離断面積に関する理論的研究 (南部)

1.1 **研究の背景と目的** 大気において窒素分子に次いで存在量が多い窒化物が一酸化二窒素(N_2O)である。ご存知のように窒素分子は極端に不活性な分子であるが、一酸化二窒素はそれに比べると不安定な分子であり、生物地球化学的な窒素循環の中で中心的な役割を果たしている。また、京都議定書の中で取り上げられた温室効果ガスの一つであり、¹成層圏におけるその酸化反応が触媒となりオゾン層破壊の主な要因となっている。さらに、 N_2O の大気中の濃度が産業革命以前のレベルより、約17%も増加しているのが現状である。¹一方、この大気中の N_2O の発生源についてであるが、主に土壌や海洋における微生物からであり、窒素肥料によってその発生が活性化される。ところが、この発生による排出があまりにも拡散的であるため、その排出量を見積もることが困難であり、結果として大気中の同位体解析を行い、 N_2O の総量試算が行われている。同位体分布に関する観測は、本来安定とされる同位体元素 ^{14}N 、 ^{15}N 、 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O を使い、数々の野外実験によりなされている。その中で、重要な同位体種として、 $^{14}N^{14}N^{16}O$ (略して、446)、456、546、556、447、448が上げられる。一酸化二窒素の主な発生源である土壌及び海洋中の細菌が対流圏の空気に比べて重い窒素や酸素の同位体を含んだ N_2O を枯渇させ、軽い N_2O を生成している。一方、拡散量が不明ではあったが、大気における一酸化二窒素の減少に関するメカニズムは大変明解である。つまり、90%が成層圏の紫外線領域における光分解 (反応式(1.1)を参照) であり、残り10%が $O(^1D)$ との反応である。反応式は以下の通りである。



この反応は182nm付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。そこで1990年代初頭、185nm光による光分解実験や173~197nm領域における同位体種(446、456、546、556)の吸収断面積の実験室での観測が盛んに行われたが、大気中の N_2O の総量を理解する上で重要であり、最も基礎的な問題である同位体濃縮現象と結びつく手がかりが観測されなかった。そのため、 N_2O 同位体濃縮に関連した他の付加的な発生源が提案された。ところが1997年YungとMillerにより、同位体分離における光解離過程の役割についての我々の理解を、零点振動エネルギー(ZPE)モデルを用い、訂正する提案がなされた。²そしてそれとともに、野外実験によりその兆候が観測されることとなる。このモデルでは要するに、同位体種との入れ替えに伴うZPEの差異により吸収帯の位置がシフトするというものである。彼らの言葉を引用すると、ZPEモデルは同位体の代用に対してポテンシャルエネルギー曲面は不変である(これをもとに新たにBorn-Oppenheimerモデルと称しているが、私にしてみれば自明で、無意味に思われる)ことを組み入れたことと、励起状態が反発形であることから垂直励起エネルギーがZPEの差異により増加し、同位体効果を近似できると結論付けている。大気における光分解反応(1.1)は、吸収帯の最大のところから

離れたところで起こりかつ、バンド位置のちょっとしたエネルギー差異が重い同位体種の光分解速度を十分に遅くさせることとなる。ところが、その後の実験によると、定性的には一致した結果が観測されるが、ZPE モデルによって予想される同位体濃縮効果と2倍以上の差を生じていることが最新の実験結果から判明している。³ 本研究では、量子論に基づく反応動力学計算を行い、単純明快な Yung と Miller のモデルによる同位体効果の予想値と最新の実験結果との間にある2倍以上の差異の原因を理論的に説明することを目的とする。

1.2 **同位体分離定数** 波束動力学計算により理論吸収スペクトルを求め、この吸収スペクトルを基に決められる同位体分離定数 ϵ についての結果をしめす。一般にこの定数の定義式は以下の通りである。

$$\epsilon_{ijk} = \frac{\sigma_{ijk}}{\sigma_{446}} - 1 \quad (0.2)$$

ここで、 i, j, k は同位体種を示す。吸収断面積(??)が分かれば、明確な答えが得られる。また、この定数を直接使わず千分率の値を用いる。この式において、特に注意すべき点は、負の値が同位体濃縮につながる事となる。図1が $T=233K$ で 546 種における結果である。

過去の二つの理論は Yung-Miller と Johnson et al. であり、最新の黒丸で示される実験値3とは2倍以上の差をしめす。一方、我々の結果(一点破線)はほぼ実験の特徴を再現するが、高エネルギー側へシフトしたような形となっている。これは、理論の吸収強度の幅が狭くなっていることにある。原因は、ポテンシャルエネルギー面の精度によるものと思われる。また、この特徴は、他の種や温度でも同じような差異をしめすものとなった。さてこのように、我々の量子ダイナミクスにより初めて実験結果を理論的にほぼ再現することができたが、では何故 ZPE モデルでは、不十分であったか? である。我々の理論計算では振動励起状態、特に変角振動に関する励起状態からの遷移やそれとは別に遷移双極子モーメントの影響も含まれている。つまりは、同位体種によって単に振動エネルギーが変化するだけではなく、振動の波動関数の形状が変化し、それとともに遷移双極子モーメントの値も異なり、最終的に大きな差異をもたらされたものと思われる。また、光分解は積分された過程であることから、直接的証拠を見出すことは不可能ではあるが、上記のように波動関数の変形が主な原因と考えている。

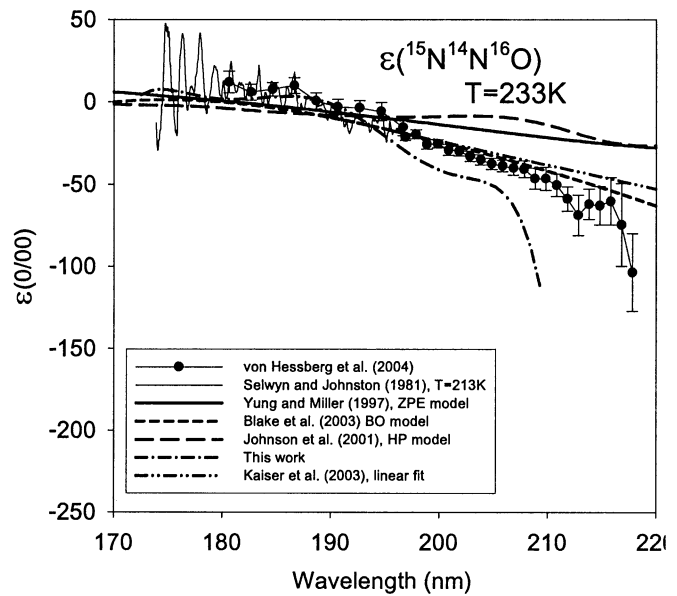


図1 546種に対する同位体分離定数

- 1.3 **参考文献** [1]Prather, M. et al. Atmospheric chemistry and greenhouse gases, in Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton et al., pp. 239–287, Cambridge Univ. Press, New York, 2001; [2]Yung, Y. L.; Miller, C. E. *Science* 1997, 278, 1778; [3]von Hessberg, P. von; Kaiser, J.; Enghoff, M. B.; McLinden, C. A.; Sorensen, S. L.; Röckmann, T.; Johnson, M. S. *Atmos. Chem. Phys.* (submitted) and references therein; [4]Nanbu, S.; Johnson, M. S. *Memorial Festschrift for Prof. Billing in J. Phys. Chem.* (submitted).

2 非断熱トンネル現象を利用した機能分子の理論提案 (南部)

- 2.1 **研究の背景と目的** 量子力学の発祥からトンネル効果は有名な量子力学現象として重要視され、多くの研究者を魅了してきた。しかし、主な研究対象は単一断熱ポテンシャル上での過程であった。実際には、二つ以上の断熱ポテンシャルが近接していて、非断熱トンネル現象が生じている場合も多いと思われる。一方我々はこれまで、一次元非断熱

トンネル型交差二準位ポテンシャル (図1の左側を参照) を仮定し、このユニットを複数個並べた系を取り上げ、この系に特徴的な現象である完全反射及び完全透過現象を利用した分子スイッチの可能性を追求してきた。¹⁻⁴ 特に、完全反射現象は新奇な現象であり、断熱トンネルとは全く異なった透過確率をもたらす (図1の右側を参照)。本研究では、この特異な現象を積極

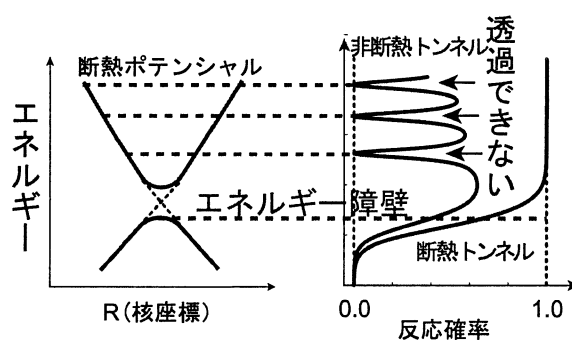


図1 非断熱トンネル

的に利用した分子スイッチ及び分子ゲートの理論的提案を行うことを目的とする。特に昨年までの研究で、モデル系ではあるが、シクロペンタジエニルラジカルと水素原子からなる系を取り上げ、5員環の中心を透過あるいは捕獲される可能性を調べた。その結果は、ほぼ期待されたものとなった。本年度はその結果を踏まえ、フラーレン及びカーボンナノチューブ等への応用につながるモデル計算を行い、原子の捕捉制御 (内包や透過) の可能性を示す。

- 2.2 **結果と考察** フラーレン等を直接計算することはかなり困難であり、それを実行する以前に、より小さなモデルで可能性を探る計算を行った。実際はフラーレン C_{60} や C_{100} の曲面の一部をカットしたコロヌルネンモデル ($C_{20}H_{10}$) の中心を水素原子が透過する過程を考察した。特に、注意すべき点は、ホウ素を導入することにより、かなりシクロペンタジエニルラジカルの系と同様な電子状態を得ることが出来た。図2は、多配置参照配置間相互作用計算を行い求めたポテンシャルエネルギー曲線である。予想されたようにb付近に擬交差が現

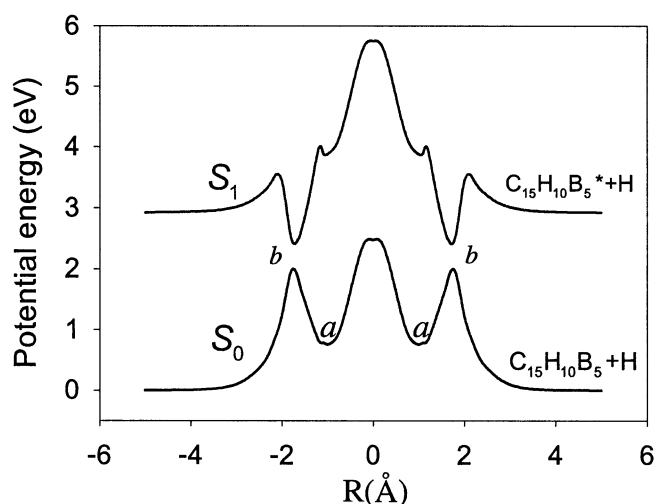


図2 コロヌルネンモデルにおけるポテンシャル曲線

れ、a で分子面に捕らわれる可能性を示す。また、b 付近に擬交差付近で電荷移動が起こり、二つの電子状態が混ざること示す。得られた断熱ポテンシャルを基に透熱ポテンシャル曲線を決定し、非断熱遷移を考慮した R 行列伝播法に基づく数値計算を行い、水素原子の透過確率を求めた結果を図 3 に示す。シクロペンタジエニルラジカルの系の結果と少し異なり、かなり幅を持った透過確率を示す。これは、非断熱結合要素が大きくなっているからである。特に、この問題は、分子の構造が持つ分子の対称性と電子状態の特徴が密接に関連し、電子励起状態と基底状態のポテンシャル面間における円錐交差の問題と深く関係する。しかしながら、本研究では、一次元経路を基に可能性を探る研究を中心に行った。したがって、多次元経路における可能性の探索が今後の課題となる。

- 2.3 参考文献 [1] Nakamura, J. Chem. Phys. 97, 256 (1992); [2] Nanbu, Nakamura, Goodman, J. Chem. Phys. 107, 5445 (1997); [3] Nakamura, J. Chem. Phys. 110, 10253 (1999); [4] Nakamura, "Nonadiabatic Transition" World Scientific.

3 発表、出版実績または予定

★ Ab Initio Study of Complexation Behavior of Calix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations,"

Jong-In Choe, Suk-Kyu Chang, Satoshi Minamino, and Shinkoh Nanbu, Bull. Korean Chem. Soc. 24, 75-80, (2003).

★ Theoretical study of vibrational spectra of p-tert-butylcalix[4]crown-6-ether complexed with ethyl ammonium cation,"

S. Minamino, J.-I. Choe, S.-K. Chang, F. Mizutani, and S. Nanbu, Chem. Phys. Lett. 374, 572-576, (2003).

★ He (2^3S) Penning ionization of H_2S I. Theoretical Franck-Condon factors for the H_2S ($X^1A_1, v'=0$) \rightarrow H_2S^+ (X^2B_1, A^2A_1) ionization and the H_2S^+ (A-X) transition,"

Ikuo Tokue, Katsuyoshi Yamasaki, and Shinkoh Nanbu, J. Chem. Phys. 119, 5874-5881, (2003).

★ He (2^3S) Penning ionization of H_2S II. Formation of the $SH^+(A^3\Sigma^-)$ and $H_2S^+(A^2A_1)$ ions,"

Ikuo Tokue, Katsuyoshi Yamasaki, and Shinkoh Nanbu, J. Chem. Phys. 119, 5882-5888, (2003).

★ The 8th East Asian Workshop on Chemical Reactions" 2004 年 3 月、岡崎「*Isotopic Fractionation of Stratospheric Nitrous Oxide*」 Shinkoh Nanbu.

★ The 1th Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APACTC)" 2004 年 5 月、岡崎「*Analysis of Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D wave packet propagation*」 Shinkoh Nanbu.

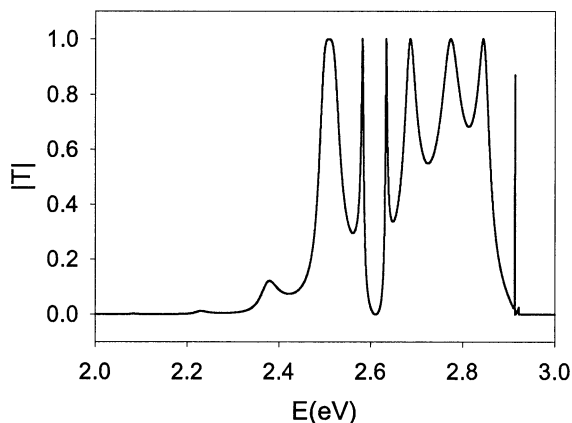


図 3 透過確率

拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

○ 岡本祐幸、依田隆夫、川島雪生、小久保裕功、榮慶丈、村田克美、伊藤暁（分子研・総研大）、HANSMANN, Ulrich（ミシガン工大）、ISHIKAWA, Yasuyuki（プエルトリコ大）、西川武志（産総研）、長島剛宏（遺伝研）、杉田有治（東大）

1. 研究目的・内容

1960年代のアンフィンゼンの実験以来、蛋白質の自然の立体構造は、アミノ酸配列の情報のみで決まっています。自由エネルギーの最小状態に対応すると広く信じられている。よって、系の正しいハミルトニアンが与えられれば、あとは計算機シミュレーションによって、第一原理から立体構造を予測することができるという希望を多くの人々が持ったが、現在に至るまで、百発百中の確率でそれに成功する手法は存在しない。それは、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、一定温度のモンテカルロ法や分子動力学法等による従来のシミュレーションでは、それら極小状態の近傍に留まってしまっていて、エネルギー最小値に対応する構造に到達することが絶望的に難しくなるためである。よって、第一原理からの構造予測は不可能というのが「常識」とされてきた。

本研究の目標は、従来の手法の困難を克服する強力なシミュレーション法を使うことによって、第一原理からのタンパク質の立体構造予測を可能にすることである。そして、最小エネルギー構造を捜すばかりでなく、タンパク質の折り畳みに関する熱力学的考察を行うことも目的としている。

2. 研究方法・計算方法

我々は、マルチカノニカル法（multicanonical algorithm）の蛋白質の立体構造予測問題への適用を提唱した（Hansmann、岡本、*J. Comput. Chem.* **14**, 1333 (1993)）。普通のモンテカルロ法がカノニカル分布に従って状態を発生させるのに対し、この方法はどのエネルギーの状態も同じ重みで発生させ、エネルギー空間上の1次元ランダムウォークを実現する。よって、どんなエネルギーの障壁も乗り越えられ、極小状態に留まることを避けられる。マルチカノニカル法の利点は唯一回のシミュレーションを実行するだけで、最小エネルギー構造ばかりでなく、任意の温度の熱力学量が計算できることにある。

我々は新手法の開発にも努めており、特に、マルチカノニカル法の類似法として、焼き戻し法（simulated tempering）や1/k法も同様に有効であることを示した（Hansmann、岡本、*J. Comput. Chem.* **18**, 920 (1997)）。マルチカノニカル法とその類似法は拡張アンサンブル（generalized ensemble）上のシミュレーション法と総称することができる。我々は更にTsallis統計による拡張アンサンブル法を開発したり（Hansmann、岡本、*Phys. Rev. E.* **56**, 2228 (1997)）、レプリカ交換法（replica-exchange method）という拡張アンサンブル法の分子動力学法版を新たに開発したが（杉田、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **314**, 141 (1999)）、最近ではレプリカ交換法とマルチカノニカル法や焼き戻し法を合体させた、より強力な手法を開発する（杉田、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **329**, 261 (2000); 光武、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **332**, 131 (2000)）とともに、レプリカ交換法の多次元（多変数）版も開発した（杉田、北尾、岡本、*J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000)）。

エネルギー関数としては、ECEPP/2及びAMBERやCHARMMのものを用いた。実は、強力な拡張アンサンブル法の開発によって、初めて、これらのエネルギー関数の精度の議論ができるようになったところである。また、計算プログラムのコードは我々が独自に開発し、改良したもの（KONF90）及びPRESTOを改良

したものを使用した。溶媒の効果は、距離に依存した誘電率を使う簡単なもの（レベル1）から、溶媒接触表面積に比例する項を使うもの（レベル2）、更には RISM 理論など液体の統計力学に基づくもの（木下、岡本、平田、J. Comput. Chem. **18**, 1320 (1997)) や水分子をあらわに取り入れる方法（レベル3）など、幾つかの可能性を試みている。

我々の方法の特徴は、初期構造として特定の構造を用いたり、最終構造として既知の実験結果に向かうような重みは一切付けず、ランダムな初期構造からシミュレーションを始めることにある。

3. 研究成果

本年度の成果のうち、幾つかを以下に述べる。

まず、我々が開発した強力な拡張アンサンブル法を厳密な溶媒効果を取り入れた（TIP3Pの水分子をあらわに取り入れた）シミュレーションに適用し、広く使われている AMBER、CHARMM、OPLS、GROMOS などの標準的なエネルギー関数（力場）が蛋白質の立体構造予測が可能な程度の精度を持つか否かを調べた（実績 15）。具体的には、実験で α -ヘリックスを形成することが知られている、C-peptide（13 残基）と β -ヘアピンを形成することが知られている G-peptide（16 残基）を半径 22~26Åの水の球に配置して、ランダムな初期構造から拡張アンサンブルシミュレーションを実行した。図 1 に C-peptide の室温における α -ヘリックス形成傾向性を示す。図において、値 1.0 は 100%のヘリックス形成を表す。太い実線は AMBER94、太いダッシュ線は AMBER96、太い点線は AMBER99、細い実線は CHARMM22、細いダッシュ線は OPLS-AA/L、細い点線は GROMOS96 の力場における結果に対応する。力場によって、振る舞いが大きく違うことが分かるであろう。このように、二つのペプチドについて、二次構造（ α -ヘリックスまたは β -シート）の形成される傾向を温度の関数として求めることによって、力場の比較をおこなった。我々の結論は、完璧な力場はなく、 α -ヘリックスを作るタンパク質では、AMBER99 と CHARMM22、 β -ヘアピンを作るタンパク質では、OPLS-AA/L と GROMOS96 がお薦めということである。これでは、2次構造未知のタンパク質の折り畳みシミュレーションはどうして良いかわからず、力場の精度を上げることが必要だということが判明した。

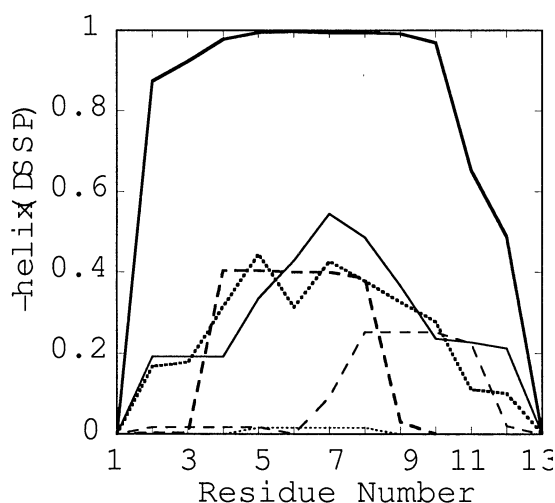


図 1

よって、我々は最適な力場パラメーターを独自に開発することにして、新しいエネルギーパラメーターの最適化法を提案した（実績 11）。我々の手法は、既に二万個以上存在する、実験で決定された蛋白質の立体構造のデータベースから、できるだけ多くの立体構造を取り出し、それらの構造にできるだけ矛盾がないように、エネルギーパラメーターを最適化することによっている。とりあえず、100個のデータを取りだしたが、

図2にそれらの立体構造の一部を示す。

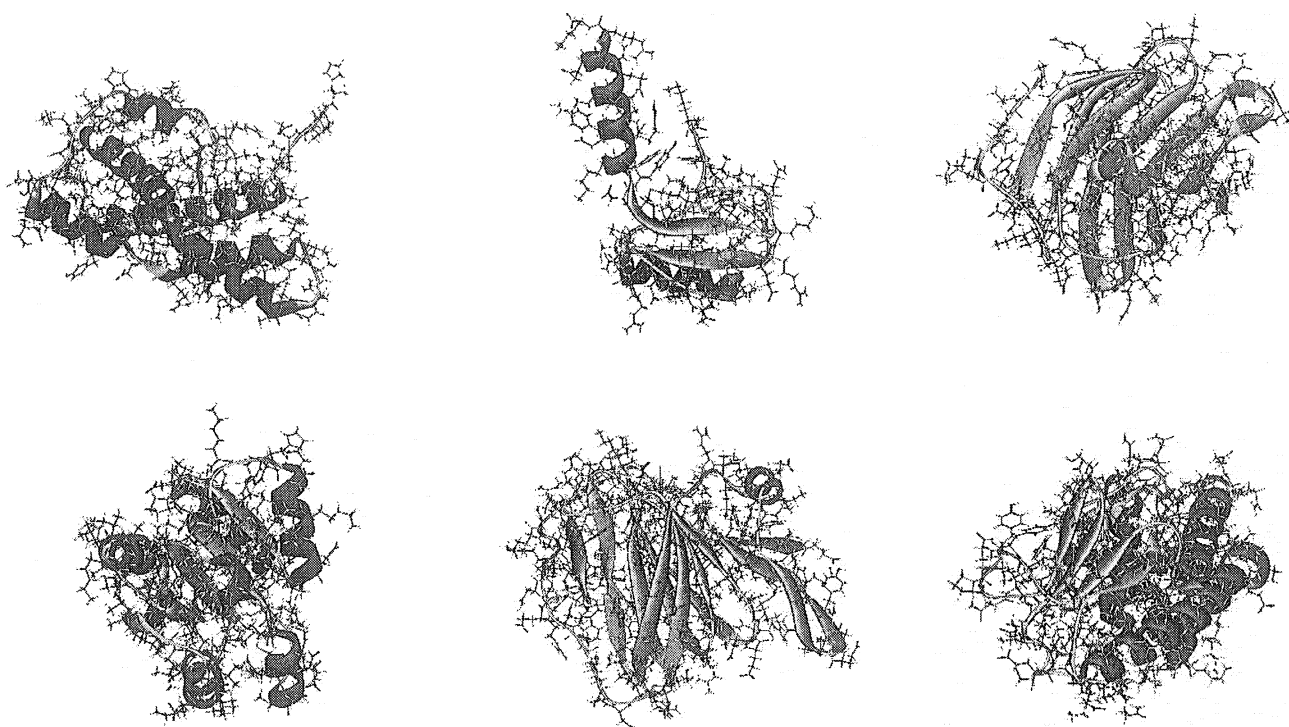


図 2

ここでは、力場パラメーターのうち、部分電荷と主鎖のねじれエネルギー項のパラメーターのみを最適化した。そして、オリジナルのパラメーターより、最適化されたパラメーターの方が、より実験と一致する結果を導くことを示した。文献 11 では、AMBER parm94 のみの結果を示したが、その後、AMBER parm96、AMBER parm99、CHARMM、OPLS-AA においても、同様の最適化を行い、全ての結果が、一つの「理想的なパラメーター」に収束する傾向があることを示すことができた (Sakae and Okamoto, *J. Theor. Comput. Chem.*, in press)。

4. 発表・出版実績

国際会議招待講演

1. 岡本 CECAM Workshop: Metastability and Landscapes in Complex Systems,
2003年5月, Lyon, France
2. 岡本 The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th
Anniversary of the Metropolis Algorithm, 2003年6月, Los Alamos, New Mexico,
U.S.A.
3. 岡本 Telluride Workshop: Protein Dynamics, 2003年7月, Telluride, Colorado, U.S.A.
4. 岡本 The 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics
(SCI2003), 2003年7月, Orlando, Florida, U.S.A.
5. 岡本 Keihanna Symposium: Physical Aspects of Protein Folding and Function,
2004年1月, Keihanna, Japan

国際会議会議録

6. 岡本 in: The Monte Carlo Method in the Physical Sciences: Celebrating the 50th Anniversary of the Metropolis Algorithm, J.E. Gubernatis (ed.) (American Institute of Physics, Melville, 2003) pp. 248-260.

7. 廣安、三木、小椋、青井、吉田、岡本 Proceedings of the 7th World Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI2003), Vol. XIV, 117 (2003).

解説

8. 岡本 物性研究 **81**, 10月号, 93 (2003) 特集「数学者のための分子生物学入門—新しい数学を造ろう」内.

論文

- | | |
|-------------------|--|
| 9. バージ、野口、岡本 | Phys. Rev. E 68 , 036126 (2003). |
| 10. ラペンナ、光武、升屋、岡本 | Chem. Phys. Lett. 380 , 609 (2003). |
| 11. 榮、岡本 | Chem. Phys. Lett. 382 , 626 (2003). |
| 12. 奥村、岡本 | Chem. Phys. Lett. 383 , 391 (2004). |
| 13. 小久保、岡本 | Chem. Phys. Lett. 383 , 397 (2004). |
| 14. 村田、杉田、岡本 | Chem. Phys. Lett. 385 , 1 (2004). |
| 15. 依田、杉田、岡本 | Chem. Phys. Lett. 386 , 460 (2004). |

反応活性溶媒和クラスターの構造決定

Structure of reactive solvated molecular cluster

○藤井正明 (分子研)、石内俊一 (分子研)、酒井 誠 (分子研)、渡邊武史 (分子研)、
篠崎美奈子 (分子研)、Henrik. G. Kjaergaard (OTAGO 大学)

1 研究目的、内容

当グループでは、光励起により誘起されるプロトン移動や水素移動反応のメカニズムを調べるために、分子内水素結合を形成している分子や溶媒和分子クラスターをモデルとして、蛍光検出/イオン化検出赤外 (IR-Dip) 分光法やパルス電場イオン光電子分光法さらにはピコ秒時間分解測定法などの実験手法を用いて研究を行っている。そして、測定した分子および溶媒和クラスターの振動スペクトルを解析するために、理論計算による分子・クラスターの構造計算や振動スペクトルの予測などを行っている。本年度は、非共鳴イオン化 (NID) 検出分光法により測定したカテコール- d_0 , d_1 , d_2 (図 1) の倍音の振動スペクトルに関する研究を行った。カテコールでは 2 つの隣り合う OH 基が分子内水素結合を形成しており、プロトン供与側の OH_b とプロトン受容側の OH_f とで振動数が異なる。そして、それらのバンド強度比は倍音の振動量子数 ν に依存し、さらに、重置換をすることにより変化する。この現象を理解するために、理論計算により実験結果を再現することを試み、そして、カテコールの分子内水素結合に関する知見を得ることができたので、ここに報告する。

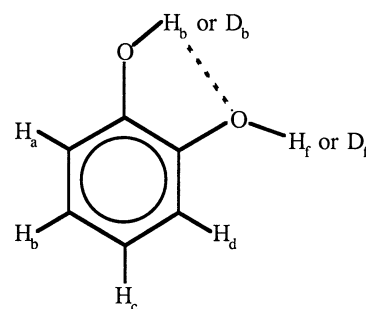


図 1. カテコール- d_0 , d_1 , d_2 の構造

2 研究方法、計算方法

本研究ではカテコールの CH, OH 基の振動数および振動強度を計算した。倍音のスペクトルは local mode model によりよく再現できることが知られている (M. S. Child and L. Halonen, Adv. Chem. Phys. 57, 1 (1984))。そこで、カテコール内の CH, OH 基は全て非等価でありお互いの相互作用は小さいという仮定のもと、振動数を harmonically coupled anharmonic oscillator (HCAO) local mode model により計算した。さらに、ab initio に計算した dipole moment function (DMF) と HCAO local mode model を組み合わせることにより、振動強度を見積もった。なお、全ての ab initio 計算には Gaussian94 プログラムを用いた。以下にその手順を示す (詳細は H. G. Kjaergaard *et. al.*, J. Phys. Chem. 106, 258 (2002))。

このモデルでは C-H および O-H の振動モードを Morse 振動子により記述する。この時、振動量子数 ν の振動数 ν は

$$\nu / \nu = \omega - (\nu + 1) \omega \chi \quad (2.1)$$

となる。ここで、 ω および $\omega \chi$ は local mode の振動数および非調和項である。 ω および $\omega \chi$ の値は HF または B3LYP レベルで 6-311++G(2d, 2p) 基底関数により C-H および O-H 方向のポテンシャルを求め、その 2 次および 3 次微分を計算することにより得た。この時、C-H ではベンゼン、O-H の場合にはフェノールの計算と実験結果を比較することにより算出したスケールリングファクターを考慮した。そのようにして求めた OH の振動数を NID 分光法により測定した値とともに表 1 に示す。この表より、HCAO local mode model は実験結果をよく再現することがわかる。

method	bond	$\Delta v = 1$	$\Delta v = 2$	$\Delta v = 3$	$\Delta v = 4$	ϖ	$\varpi\chi$
NID	OH _b	3611	7063	10318	13406	3788±7	87.1±1.8
	OH _f	3668	7188	10512	13679	3839±8	83.5±2.2
calc.	OH _b	3617	7066	10346	13457	3786	84.4
	OH _f	3670	7172	10507	13673	3838	83.9

表 1. OH伸縮振動の振動数およびlocal modeパラメーター (単位はcm⁻¹)

一方、振動基底状態 g から振動励起状態 e への振動強度 f は以下の式で与えられる。

$$f = 4.702 \times 10^{-7} [\text{cm}^{-1} \text{D}^{-2}] \nu_{eg} |\mu_{eg}|^2 \quad (2.2)$$

ここで、 ν_{eg} は振動数、 $\mu_{eg} = \langle e | \mu | g \rangle$ は遷移双極子モーメントを表す。 ν_{eg} を求める方法はすでに述べたので、 μ_{eg} を求める方法について述べる。まず、 $|g\rangle$ および $|e\rangle$ の振動波動関数は

$$(H - E_{0v}) / hc = v\varpi - (v^2 + v)\varpi\chi \quad (2.3)$$

によって記述される Morse 振動子の固有関数を用いる。ここで、 E_{0v} は振動基底状態のエネルギーである。さらに、 μ は C-H または O-H の振動方向 q を座標軸にとり、その軸方向に双極子モーメントを平衡位置を中心として 5 次の項まで Taylor 展開した DMF により記述する。

$$\mu(q) = \sum_{i=1}^5 \mu_i q^i \quad (2.4)$$

ここで展開係数 μ_i は

$$\mu_i = \frac{1}{i!} \left. \frac{\partial^i \mu}{\partial q^i} \right|_e \quad (2.5)$$

である。この係数は HF/6-311++G(2d, 2p) または B3LYP/6-311++G(2d, 2p) レベルで構造最適化を行い、さらに、C-H または O-H 結合長を変化させながら双極子モーメントを計算し、その結果を多項式によりフィッティングすることにより求めた。以上、求めた DMF と振動波動関数および振動数を式(2.2)に代入することにより、振動強度を *ab initio* に計算することができた。

3 研究成果

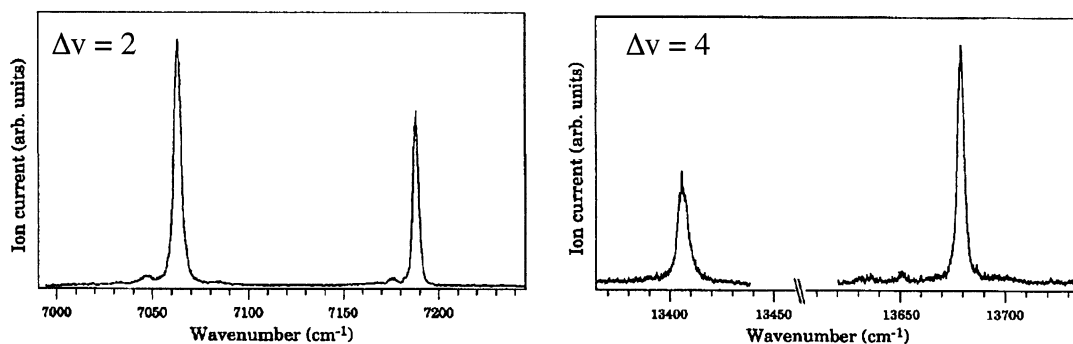


図 2. カテコール-d₀のOH伸縮振動の倍音のスペクトル

ここでは特に、OH 振動モードの結果に集中して報告する。図 2 に NID 分光法により測定したカテコール-d₀ の $\Delta v = 2$ および 4 における OH 伸縮振動のスペクトルを示す。このスペクトルでは 2 つの振動バンドが現

れており、低波数側のバンドはプロトン供与体側の OH_b 、高波数側のバンドはプロトン受容体側の OH_f に帰属される。図 2 からあきらかなように、 Δv に依存して OH_b および OH_f の振動バンドの強度比は大きく変化する。このような強度比の変化を計算結果とともに表 2 に示す。この表より、 $\Delta v = 1, 2$ では OH_b のバンド強度は OH_f よりも~2 倍強く、 $\Delta v = 3$ では強度はほぼ同程度、 $\Delta v = 4$ では $\Delta v = 1, 2$ の場合とは逆に OH_f のバンド強度の方が OH_b よりも~2 倍強くなっていることがわかる。水素結合が形成されると、 $\Delta v = 1$ においてプロトン供与体側の OH 伸縮振動のバンド強度が極端に増加することはよく知られている。カテコールの場合、 $\Delta v = 1$ において OH_b の振動強度が OH_f よりも極端に大きいとは言えず、さらに、 $\Delta v = 2$ では OH_b の振動強度は強くなっている。これら 2 つの実験事実より、我々はカテコールにおいて形成されている分子内水素結合は弱いものである、と結論した。

Δv	observed	calculated	
	NID	HF	B3LYP
1	1.78	1.27	1.41
2	1.86	0.86	0.85
3	1.08	1.02	0.95
4	0.59	1.28	1.21

表 2. 計算したカテコール- d_0 の OH_b および OH_f 伸縮振動の振動子強度比

計算した振動強度比と実験結果を比較すると、計算方法に依らず、 $\Delta v = 1, 3$ では計算が実験値をよく再現しているのに対し、 $\Delta v = 2$ では計算値が実験値を大きく下回り、 $\Delta v = 4$ では計算値が実験値を大きく上回っている。この系において倍音の計算値が実験値と一致しないのは、水素結合により式(2.4)で表される DMF の一次項が倍音においてより重要になる高次項よりも非常に大きくなり、高次項による DMF の補正が効かなくなっているためであると考えている。

一方、2 つの OH を重置換したカテコール- d_2 では (表 3)、 $\Delta v=1-3$ において計算値が実験値をよく再現していた。なお、現在のモデルでは、OD 伸縮振動の計算については OH と同じ取り扱いをしている。よって、Born-Oppenheimer 近似の元では両者の DMF は全く同じ関数となる。重置換効果は、local mode パラメーターを求めるときに使う換算質量の違いとして考慮されており、その結果、OD と OH で振動強度が異なる。

以上、カテコール- d_0 , d_2 について測定した振動バンドの強度を ab initio に再現することを試み、いくつかの倍音に関してはよい一致をみることができた。また、カテコールで形成される分子内水素結合は弱いものであると結論した。

Δv	observed	calculated	
	NID	HF	B3LYP
1	1.17	1.26	1.39
2	0.96	0.86	0.85
3	0.85	1.03	0.96
4		1.30	1.26

表 3. 計算したカテコール- d_2 の OD_b および OD_f 伸縮振動の振動子強度比

4 発表、出版実績または予定

- ★Kjaergaard, Howard, Schfield, Robinson, 石内、藤井、J. Phys. Chem. A, 106, 258 (2002)
- 迫田、山本、大橋、佐伯、石内、酒井、藤井、関谷、Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1775 (2003)
- 渡邊、池滝、尾松、山元、石内、酒井、藤井、Chem. Phys. Lett., 371, 634 (2003)
- 池滝、渡邊、石内、酒井、尾松、山本、藤井、渡辺、Chem. Phys. Lett., 372, 773 (2003)
- 大極、石内、酒井、藤井、橋本、J. Chem. Phys., 119, 5149 (2003)
- 酒井、上田、山中、藤井、Bull. Chem. Soc. Jpn., 76, 509 (2003)

- 石内、大極、橋本、藤井、J. Chem. Phys., 120, 3215 (2004)
- 上田、酒井、山中、藤井、2003年分子構造総合討論会（京都）
- 酒井、石内、藤井、2003年分子構造総合討論会（京都）
- 石内、大極、橋本、藤井、2003年分子構造総合討論会（京都）
- 林、鈴木、草野、石内、酒井、藤井、2003年分子構造総合討論会（京都）
- 渡邊、池滝、尾松、山元、酒井、石内、藤井、2003年分子構造総合討論会（京都）

シリコン表面の化学反応ダイナミクス

Reaction dynamics of silicon surface

○宇理須恒雄、王 志宏 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容、

当研究グループでは、シリコン表面上で起きる化学反応のダイナミクスを研究している。水素原子を照射させた水吸着端のシリコン表面反応系(1) $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ および、水分子を照射させた水素吸着端のシリコン表面反応系(2) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ について、BML-IRRAS による赤外吸収スペクトルを測定したところ、新しく $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ の領域に 2 本 1 組の特徴的な 3 組のピークが見つけ出された。そこで *ab initio* 分子軌道法を用いた基準振動解析からこのピークを帰属し、シリコン表面で起きている反応について調べた。

2 研究方法、計算方法

シリコンの結晶表面を表面層のシリコン原子を 2 原子含み、第 4 層まで切り出したクラスターモデルで近似して、*ab initio* 分子軌道法により構造を最適化。基準振動数を計算してピークの帰属を行ない、シリコン表面で起きている反応経路を求めた。プログラムはライブラリに登録されている GAUSSIAN98 を使った。

3 研究成果

3.1 *Ab initio* 分子軌道法による、2 本 1 組の特徴的な 3 組のピークの帰属

図 1 に表面反応系(1) $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 、(2) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ について BML-IRRAS により測定した赤外スペクトルをしめす。とくに反応系(1)において、 $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ の領域に 2 本 1 組の特徴的なピークが 3 組見られる。クラスターモデルを用いて、*ab initio* 分子軌道法(基底関数は B3LYP/6-31G**)で基準振動数を求めると、酸素原子がシリコンバックボンドに挿入した構造($\text{HSi}(\text{O})_n\text{H}\dots\text{HSi}(\text{O})_m\text{H}$, $n, m = 0, 1, 2$)においての、Si-H の変角振動 δSiH に帰属されることがわかった。したがってシリコン表面上で、酸素原子の挿入反応が起きていることがわかる。反応系(2)においては、 δSiH のピークは現われているが、ごく弱い。したがって、系(1)の反応性は高く、系(2)では反応が少しだけ起きていることになる。

3.2 シリコン表面上での酸素挿入反応の反応経路

つぎに同じクラスターモデルを用いて、*ab initio* 分子軌道法により、この酸素挿入反応の反応経路について解析した。基底関数は HF/6-31+G*を用いて構造最適化し、MP2 でエネルギーを 1 点計算した。図 2 に酸素 1 原子が挿入するまでのエネルギーダイアグラムを示す。表面反応系(1)、(2)のどちらも、エネルギー的にきわめて安定な準安定状態 $\text{HSiH}\dots\text{HSiOH}$ を経由し、それ以後は共通の反応経路をたどる。

表面反応系(1) $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ の初期状態から準安定状態までは、3 つの反応経路がある。遷移状態はそれぞれの経路にひとつあり、障壁の高さは MP2 で一点計算して約 $+25\text{kJ/mol}$ である。これは全反応経路の中でもっとも高い遷移状態であり、室温から約 100°C という実験条件で、この反応は進むと考えることができる。表面反応系(2) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ の初期状態から準安定状態までの反応経路はまだはっきりしていないが、ファンデルワールス中間体があり、遷移状態の障壁の高さは約 50kJ/mol と推定される。

準安定状態以降の経路はふたつあり、それぞれに遷移状態がふたつずつある。はじめの素過程で OH が挿入して $\text{HSiH}\dots\text{Si}(\text{OH})\text{H}$ となり、つぎの素過程で水素原子が表面層の Si にシフトし、酸素転位反応が完了す

る。反応系(2)の初期状態からは、水素シフト反応の障壁は初期状態より約 175kJ/mol 高く、実験条件では熱的に越えるのは難しい。そこで水素原子のトンネル確率を R-行列伝播法で計算すると、OH 挿入の反応障壁と同じエネルギーのとき、約 8.7%となる。したがって、系(1)では酸素挿入反応はわりあい起きやすく、系(2)では少しだけ酸素挿入が起きるといふ実験結果を説明している。

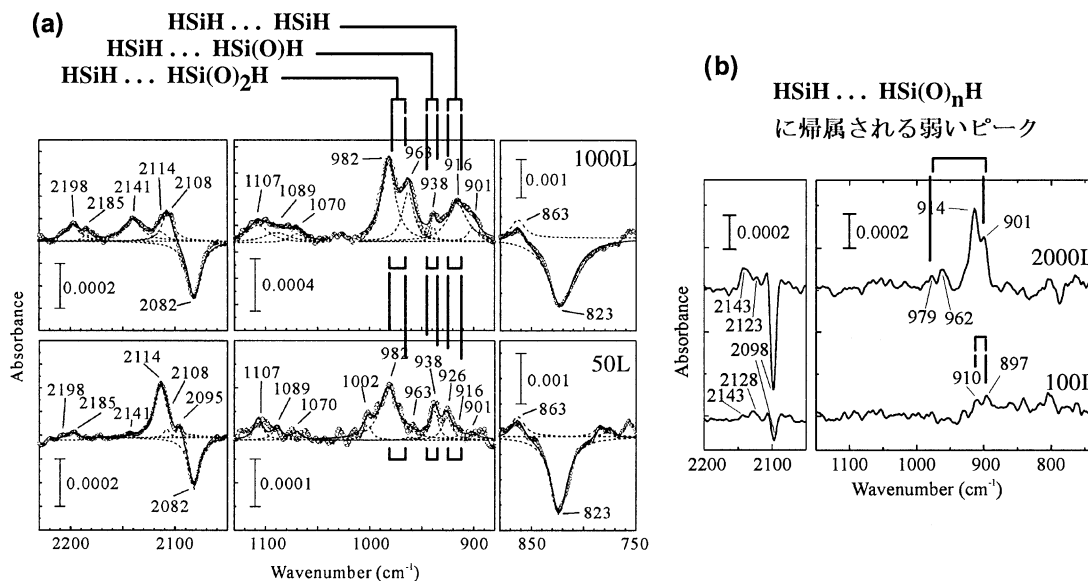


図 1. BML-IRRAS による赤外吸収スペクトル。

(a) 反応系(1) $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-2 \times 1$ 、(b) 反応系(2) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-2 \times 1$ 。

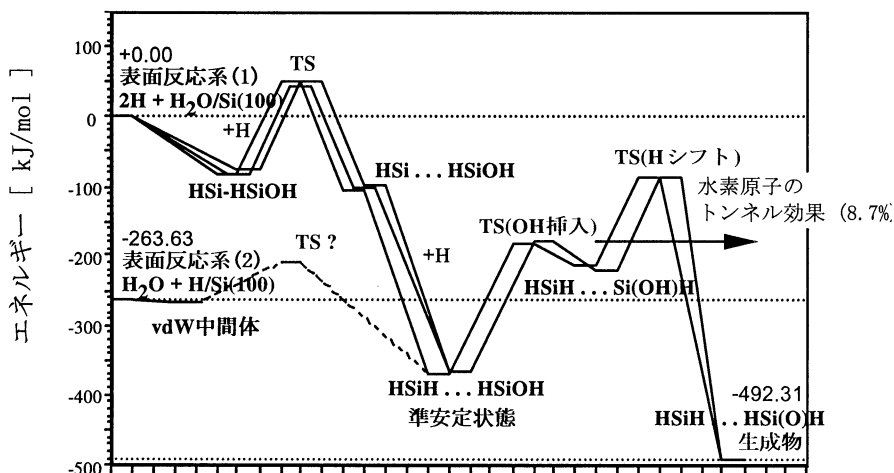


図 2. シリコン表面反応系のエネルギーダイアグラム。

4 発表、出版実績または予定

★ Z.-H. Wang et al. Phys. Rev. B, 69, 045309, (2004). ★ H. Watanabe et al. Chem Phys. Lett 383, 523, (2004)

★ G. R. Rao et al. Surface Sci. 印刷中. ★ Z.-H. Wang et al. Surface Sci. 投稿中

★学会発表数件 (第 7 回理論化学討論会、第 19 回化学反応討論会、第 8 回理論化学討論会、第 20 回化学反応討論会)

量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション

Molecular dynamics study of quantum and classical systems in the condensed phase

- 岡崎進^a、三浦伸一^a、吉井範行^a、岩橋建輔^a、田中純志^a、小松孝弘^b、三上泰治^b、
佐藤昌宏^b、岡本慶之^b、川西信也^b（岡崎機構計算科学^a・東工大総合理工^b）

1 研究目的、内容

本研究では液体・溶液系などの凝集系における古典的・量子的過程を計算機シミュレーションの手法を用いて明らかにすることを目的としている。特に微視的な液体・溶液構造および分子レベルでの動力学に主眼におき解析を進め、また量子多体系のシミュレーション技法の開発も行っている。対象としているのは溶液中での振動エネルギー緩和、また極低温での化学反応を念頭においた液体ヘリウムである。さらに洗練された反応系を提供するタンパク質や生体膜、非常に効率の良い反応溶媒として知られている超臨界水自身の微視的な性質も研究対象とした。これは反応量子動力学の舞台として分子レベルでの性質の解明が待たれている系である。

具体的には平成 15 年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 経路積分影響汎関数理論を用いた凝縮相中における溶質分子の振動コヒーレンス動力学
- (B) 量子古典混合近似に基づく分子動力学計算による超臨界水中の溶質分子の振動緩和
- (C) AFM カンチレバーのメカニズムを利用したタンパク質の機械的延伸
- (D) 超流動ヘリウム溶液の微視的構造

2 研究成果

2.1 経路積分影響汎関数理論を用いた凝縮相中における溶質分子の振動コヒーレンス動力学

凝縮相中における溶質分子の振動コヒーレンス動力学の研究は、多くの物理化学者の注目を集めており、たくさんの理論的アプローチが単純化されたモデル系に対し適用されている。しかしながら、凝縮相中のコヒーレンス動力学に関しては、量子系、なおかつ実在系に対する計算は今まで行われていない。そこで本研究においては、凝縮相中の溶質分子のコヒーレンス動力学に対して、水溶液中の CN⁻イオンの振動状態を対象として経路積分影響汎関数理論に基づく解析を行った。

水溶液中の CN⁻イオンの振動コヒーレンス動力学を解析するため、縮約化された密度行列の非対角項を計算する必要がある。まずはじめに、溶液全体のハミルトニアンを注目する系 $H_{\text{sys}}(x)$ 、熱浴 $H_{\text{bath}}(\{q_k\})$ 、そしてそれらの相互作用 $V(x, \{q_k\})$ の 3 つのハミルトニアンの和として書くことができると仮定する。座標 x 、 $\{q_k\}$ はそれぞれ CN⁻イオンの振動座標、座標 x を除く溶液中の残りの自由度全てを表すとする。 $H_{\text{sys}}(x)$ 、 $H_{\text{bath}}(\{q_k\})$ 、 $V(x, \{q_k\})$ はそれぞれ調和振動子、調和振動子の和、 x と $\{q_k\}$ に関するテーラー展開で表されるとする。縮約化された密度行列の時間発展は影響汎関数を用いて書き下すことができる。本研究では、影響汎関数のキュムラント展開の一次までを取り入れ、縮約化された密度行列の非対角項の時間発展の表式を得た。さらに、

これを Redfield 方程式で用いられている表式に則して整理し直すと、 H_{sys} の固有状態 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ との間の密度行列の行列要素 $\rho_{mn}(t)$ は

$$\rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(0) e^{-i\omega_{mn}t + \sum_k \sum_l \{-\Delta_{mk}(t)\delta_{ln} + \delta_{nk}\Delta_n(t) - R_{mnkl}(t)\}} \rho_{kl}(0) / \rho_{nn}(0)$$

となる。ここで、 $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ であり、 E_m は、 H_{sys} の固有エネルギーである。 $\Delta_{ab}(t)$ は密度行列の第一摂動項であり、 $R_{mnkl}(t)$ は relaxation matrix と呼ばれる。本研究においては、ハミルトニアン各係数は分子動力学計算で用いられるポテンシャル関数から決定されている。NaCN 水溶液の溶液構造を分子動力学計算を用いて発生させ、分子配置のサンプリングを行う。これらの分子配置に関して基準振動解析を行い、 H_{sys} 、 H_{bath} の振動数、 V の展開係数を得ることができる。 $\text{Re } \rho_{10}(t)$ の計算結果から振動緩和時間、位相緩和時間を求めることができ、それぞれ 7.9 ps、7.5 ps と見積もることができた。

2.2 量子古典混合近似に基づく分子動力学計算による超臨界水中の溶質分子の振動緩和

超臨界流体における疎溶媒性溶質の振動緩和速度は、臨界温度以上の等温線上では、溶媒の密度が液体のような高密度から気体のような低密度になるに従って遅くなるのが実験的に測定されている。更に、臨界温度付近では、上記の振動緩和速度の密度依存性は変曲点を持つことが知られている。本研究においては、量子古典混合近似に基づく分子動力学計算を用いて、超臨界水における親水性の 2 原子分子のモデル溶質の振動緩和速度の密度依存性について計算した。溶質の振動の自由度のダイナミクスについては、時間依存のシュレディンガー方程式を用いて計算し、一方その他の溶質の自由度と溶媒の自由度については古典力学を用いて計算した。温度は能勢の熱浴を用いて 672 K に設定した。モデル溶質のパラメータは NO のモデルのものを用いているが、各原子上の点電荷は元の値以上にすることで親水性になるように設定した。溶媒の水については、フレキシブルモデルである SPC/E を用いた。MD 計算における基本セル中には 1 個の溶質と 254 個の水分子を入れ、周期境界条件を適用した。平衡化の後に、溶質の振動状態を第一励起状態に設定した。図 1 に溶質に対する水和数の時間平均を液体のバルクの密度の関数としてプロットした。明らかに溶質が親水性であることが示されており、特に 0.29 g/cm^3 (水モデルの臨界密度) 付近では水和数の密度依存性が小さい。このモデルは親水性のモデルとして有効であることがわかる。図 2 に振動緩和速度をバルクの密度の関数としてプロットした。図 1 と図 2 を比較すると臨界密度近傍のほぼ同じ密度領域、つまり 0.29 g/cm^3 から 0.435 g/cm^3 において同様に平坦な振舞いをしていることから、振動緩和速度と溶質への水和数の間に強い相関があることがわかる。

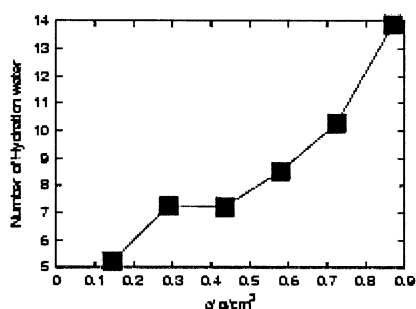


図 1. 水和数

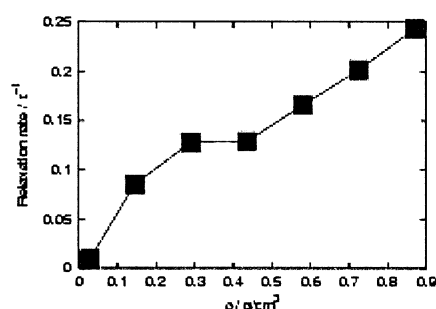


図 2. 緩和時間

2.3 AFM カンチレバーのメカニズムを利用したタンパク質の機械的延伸

近年、原子間力顕微鏡(AFM)を使った様々なナノスケールの実験が行われるようになってきた。それらの実験の一つに、AFM の探針と固定基板表面の二箇所固定したタンパク質一分子を人為的に延伸し、AFM カンチレバーで制御される印加張力に対する分子の延伸距離を測定する実験がある。得られた力-延伸曲線からタンパク質の立体構造に関する情報が得られることが期待されているが、実験からその詳細な分子論的解釈に限界がある。そこで、本研究では、分子動力学法を用いて、タンパク質一分子が人為的に延伸されるときメカニズムの解明を目指した。

図3は、水中で延伸率0%(平衡長のまま)から100%(平衡長の2倍)までのそれぞれのポリアラニンの初期構造と1ns後の構造のスナップショットである。初期構造では延伸率が小さいときほど α ヘリックス構造を残している。1ns後の構造では延伸率1%のときを除くすべての遠心率でポリアラニンは、 α ヘリックスを構成する水素結合がばねのように均等に伸びていたり、部分的に切れていたりするのではなく、ほぼ全部切れ、 α ヘリックス構造を残さなかった。図4は、延伸率を3%に保ったときのトラジェクトリーのスナップショットで、溶液中のポリアラニンの崩壊過程を示している。80psでポリアラニン分子の部分的な α ヘリックス構造の崩壊を引き起こし、その後の崩壊につながっていることがわかった。比較のためポリグルタミン酸に対しても同様の計算を行った。ポリグルタミン酸のときの特徴は、長時間の分子動力学計算を行っても、 α ヘリックス構造を保っており、ポリアラニンの場合よりも延伸に必要な力が大きいことが分かった。

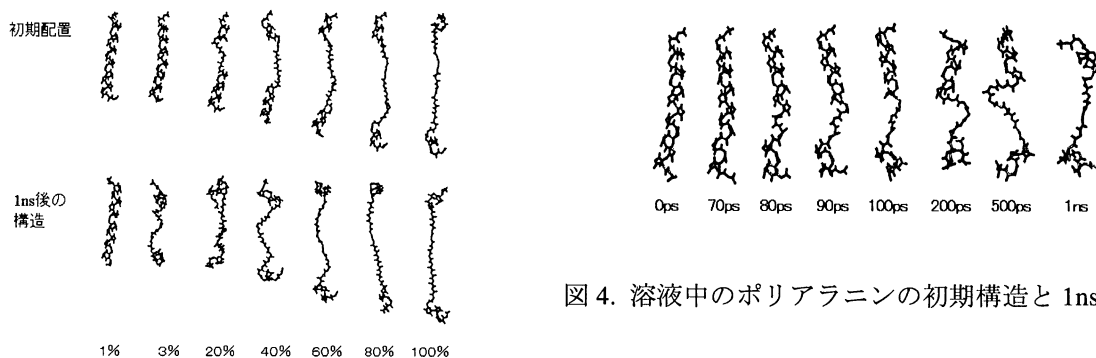


図4. 溶液中のポリアラニンの初期構造と1ns後の構造

図3. 溶液中のポリアラニンの延伸率3%のときのスナップショット

2.4 超流動ヘリウム溶液の微視的構造

ヘリウムは極低温下においても結晶化せず液体状態を保ち、その物性には量子力学的な特徴が顕著に表れる。特に、気液共存曲線に沿って系の温度を下げていくと、2.17Kで相転移を起こし、超流動相と呼ばれる新たな液相に転移する。近年の実験技術の進歩によりこのような特異な媒体内での化学的なプロセスに迫ることが可能になってきた。分光学的な測定から明らかになってきたことは、超流動ヘリウム内の化学的なプロセスは媒体の量子性に由来する様々な“奇妙な”振る舞いを示すということである。

本研究では超流動状態にある液体ヘリウム内での希ガス原子の溶媒和を取りあげる。この系は液体ヘリウム内の不純物状態を理解するための雛形の一つであり、種々のモデルによる解析がなされている。また最近の実験より希ガス原子の集合体が液体ヘリウム(液滴)内での化学反応を促進する“触媒”の役割を

果たすという報告もあり、微視的な解析が待たれている系の一つである。本研究では、希ガス原子 (^3He , Ne と Xe) が超流動ヘリウム内に溶媒和している系を経路積分ハイブリッドモンテカルロ法により解析した。右図に計算より得られた溶質周りの密度プロファイルを示す (Ne-He 対のみ)。黒線は数密度を、青線は超流動密度を、赤線は常流動密度を示している。図に示されている数密度プロファイルより、溶質まわりには振動的な密度の構造、つまり溶媒和殻が形成されていることが見て取れる。この溶媒和殻の構造は温度によりほとんど変化していない。しかしながら超流動密度（および相補的な常流動密度）は、この温度変化により大きく様相が変化していることがわかる。つまり温度が低下するに従い溶媒和殻内の超流動成分の顕著な発達が見られることがわかった。

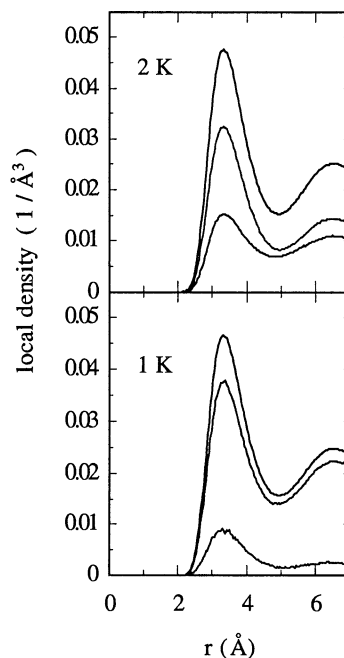


図 5. 溶質まわりのヘリウム密度プロファイル

3 発表、出版実績または予定

★三上、岡崎 J. Chem. Phys. **119**, 4790-4797 (2003).

★三浦、田中 J. Chem. Phys. **120**, 2160-2168 (2004).

★佐藤、岡崎 J. Mol. Liq. (印刷中).

★三浦 J. Mol. Liq. (印刷中).

★岩橋、三上、猪飼、岡崎 第7回理論化学討論会、2003年5月岡崎。

★三上、岡崎 同上。

★三浦 同上。

★岩橋、三上、猪飼、岡崎 分子構造総合討論会、2003年9月京都。

★三浦 同上。

★岡崎 第26回溶液化学シンポジウム、2003年10月草津。

★三浦 同上。

★岡崎 Joint meeting: “International Conference on Molecular Simulation” and “Computational Science Workshop 2004”、2004年1月筑波。

★岩橋、三上、猪飼、岡崎 同上。

★三上、岡崎 同上。

★佐藤、岡崎 同上。

★三浦 同上。

ヘムセンサー蛋白質による小分子感知機構に関する理論的研究

A theoretical study of small molecule sensing mechanism by heme-based sensor proteins

○ 太田 雄大 (岡崎統合バイオ)

1 研究目的、内容

本研究グループではこれまでに共鳴ラマン分光法を主たる手段として、種々のヘム蛋白質の振動構造を明らかにし、その機能と構造の相関について解析してきた。しかしながら、それらの研究において見いだされた現象のなかで、未だ物理化学的解釈が未解決な問題がある。それらについて、理論的手法を併用することで、実験のみでは解釈できない現象の理解に役立てることが貴センター利用の目的である。

2 研究方法、計算方法

密度汎関数法の計算には、Gaussian 98 プログラムを使用した。用いた理論は、遷移金属を含む分子に精度の高い結果を与えるハートリーフォック・密度汎関数法混合法(B3LYP 法)である。さらに分子の励起状態に関する知見を得るために、時間依存密度汎関数法計算を行った。

3 研究成果

3.1 光解離しない一酸化炭素結合型ヘムに関する理論的研究

【序論】これまで CO 結合型ヘムは容易に光解離すると信じられてきた。しかしながら、本研究グループでは最近 NO センサー蛋白質である可溶性グアニル酸シクレゼ蛋白質が、ある条件下において 5 配位 CO 結合型ヘムを生成し光解離しないことを見いだしている。この 5 配位 CO 結合型ヘムは、これまで天然ヘム蛋白質において報告された例がなく、その物理化学的性質は十分には理解されていない。6 配位 CO 結合型ヘム(6cH-Im)に関しては、様々な理論的アプローチが現在でもなされてきたが、5 配位 CO 結合型ヘム(5cH)に関する理論的研究はほとんどなされていない。したがって、密度汎関数法を用いてこの分子の、電子状態、振動構造、および励起状態について解析することが本研究の目的である。

【結果と考察】図 1 に 6 配位 CO 結合型ヘム(6cH-Im)の光解離反応座標および励起状態のポテンシャル曲線を示す。光解離反応は Fe-CO bending によって著しく促進されることが励起状態ポテンシャルから明らかになった。反応はその Fe-CO bending によって開始され、Fe-CO 結合が伸長されることなく解離性のある励起状態が Q 状態より安定化される

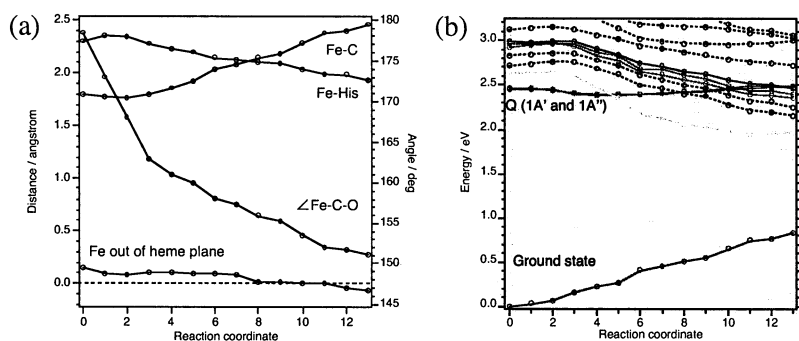


Fig. 1. (a) Selected geometrical parameter changes of 6cH-Im along the presumed photo-excited reaction coordinate. (b) Potential energy curves of the ground state and singlet excited states of 6cH-Im along the reaction coordinate computed by the TD-DFT/B3LYP theory level.

ことが明らかになった。さらに Fe-CO 結合長が 2.3Å になるといくつかの解離性の励起状態がさらに Q 状態より安定化され、この励起状態プロファイルが光解離に本質的な性質でありうることを明らかにした。一方で光解離しない CO 結合型ヘム(5cH)においては、6 配位 CO 結合型ヘム(6cH-Im)のようには

解離性の励起状態が安定化されることが無いことを見いだした。したがって、5cH では Fe-CO の光異性化が起こりその光解離を妨げていることが考えられる。

3.2 バクテリアシトクロムc酸化酵素によるNO還元機構に関する理論的研究

【序論】シトクロム c 酸化酵素(CcO)は酸素の四電子還元を触媒する酵素であり、その活性中心にはヘム-銅の二核錯体が存在することが知られている。CcO 蛋白質群は、バクテリア由来の一酸化窒素還元酵素(NOR)と同じ祖先から進化したと考えられている。実際に近年、高熱菌由来の CcO (ba3 と caa3)は、一酸化窒素(NO)を笑気ガス(N₂O)へ還元すること(2NO + 2e⁻ + 2H⁺ → N₂O + H₂O)が報告された。太古地球の大気にはO₂よりもNOの濃度が高く含まれていたと推定されていることから、このバクテリア由来の CcO が NO の還元によってもその本来の機能であるプロトンポンプの役割を果たしていたと考えられる。我々はこれまでに、共鳴ラマン分光法によりバクテリア由来 CcO である ba3 の NO 還元機構を検討し、還元型 ba3 においては6配位 NO 結合型ヘムが生成することを見いだしている。本研究では、密度汎関数法(DFT)計算によりヘム-銅の二核活性中心でのNO還元機構について考察した。

【結果と考察】触媒サイクルは、NO分子がヘム-銅二核活性中心に結合して開始されると考えられるが、2個のNOがヘム鉄および銅の両活性中心に結合したNO錯体が本DFT計算により安定構造として得られた(Fig.1)。このときM-NO (M=Fe,Cu)結合はBent構造をしており、N•••N間距離は1.8 Åである。この後、プロトン

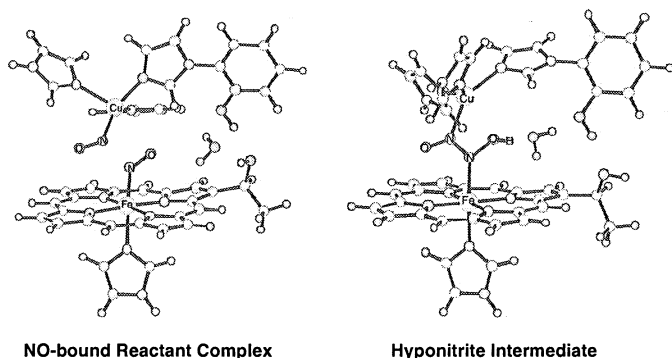


Fig 1. Optimized geometries of the reactant complex and intermediate for reduction of NO by the heme-Cu binuclear center.

ンが活性中心へ輸送されることを想定し構造最適化すると、エネルギー障壁なくヘム鉄に結合したNOがプロトン化されてHyponitrite中間体が生成する事が明らかになった。ヘム鉄に結合したNOのプロトン親和力は207 kcal/molと見積もられ、NOの2量化がプロトンポンプを果たす上で有利な化学反応である事が示された。Hyponitrite中間体の水酸基はさらにプロトン化されN-O結合開裂經由してN₂Oを生成する事が明らかになった。

4 発表、出版実績または予定

学会発表

★太田、Varotsis、北川、日本化学会第84回春季年会、2004年3月、西宮

招待講演

太田、吉村、加藤、松木、中島、青野、北川、環太平洋蛋白質科学年会、2004年3月、横浜

発表論文および発表予定

B. Pal, Z. Li, T. Ohta, S. Takenaka, S. Tsuyama, T. Kitagawa, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 824-832 (2004).

T. Ohta, E. Pinakoulaki, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5389-5491 (2004).

E. Pinakoulaki, T. Ohta, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis, *J. Biol. Chem.*, **279**, 22791-22794 (2004).

K.-I. Oinuma, T. Ohta, K. Konishi, Y. Hashimoto, H. Higashibata, T. Kitagawa, M. Kobayashi, *FEBS Lett.*, **568**, 44-48 (2004).

★Ohta, T.; Pal, B.; Kitagawa, T. manuscript in preparation.

★Ohta, T.; Varotsis, C.; Kitagawa, T. manuscript in preparation.

化学反応・スペクトル変化の量子化学的・反応動力学的研究

Quantum Chemical and Dynamical Studies on Reactions and Spectra

○石田 俊正 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

化学反応・スペクトルを量子化学的・反応動力学的に研究する。1. 量子化学的手法と反応動力学的手法を組み合わせ、ポテンシャル面を生成しながら、断面積などを求めていく手法を開発する。2. エレクトロクロミズム、フォトクロミズムを示す分子のスペクトル変化を理論的に解明する。

2 研究方法、計算方法

- (a) IMLS 法では、 n 個の線形独立な基底を用いて、任意の点での値を基底の線形結合で表す。基底としては、核間距離の逆数 $Z=1/R$ の 2 次までの多項式をとった。座標に依存する展開係数を重みつき最小二乗法により決定することにより、内挿関数が得られる。重み関数は、 $w=1/(PZ-Z_i^p+a^2)^p$ で表した。具体的には、 p として正の整数、 $a=0.03$ を用いた。IMLS 法を内挿点のみに適用し、内挿点における (近似的な) 二次微分までを見積もり、二次微分までを使う Collins らの Shepard 内挿法を適用する。以上の手続きからわかるように、本方法では、基底展開の次数、重み関数の式が決まれば、関数のあてはめが決まるので、簡便なことも特長である。また、修正 Shepard 法に対して有効性が示されている Bayse の定理を援用した重み関数決定法も用い、用いない場合と比較を行った。プログラムは自作のものである。
- (b) フォトクロミズム・エレクトロクロミズムに関して計算を行ったが、今回はエレクトロクロミズムに関する結果を報告する。エレクトロクロミズムについて、酸化タングステンのアモルファスのモデルとして、結晶の組成式 WO_3 に近い組成の W 単核、二核、四核のクラスターモデルを考えて、計算を行った。クラスターの端は水素で終端した。計算は Gaussian03 を用いた。

3 研究成果

- (a) 図 1 に H_2+OH 系に対する Wu らによる解析ポテンシャル[3]を用いて、IMLS/Shepard 法で生成したポテンシャル面上での断面積変化を示した。縦軸は、(原子核の置換対称性に対して) 独立な点の数である。Bayse の定理を援用した重み関数を使用した場合よりも使用しない場合のほうがよいことがわかる。(一方、修正 Shepard 法では Bayse の定理を援用した重み関数を用いた方がよいのでそれのみを示している。) また、独立な 2000 点を用いたとき点線で示された解析ポテンシャルの断面積の 2σ の誤差の範囲で断面積を再現することがわかる。図 2 には内挿ポテンシャルのエネルギー誤差の中央値を示した。2,000 点で 0.02kcal/mol 以下の誤差に到達していることがわかる。2,000 点をとって生成した時のポテンシャル面を調べてみると、まだ凹凸があるものの元の解析ポテンシャルをよく再現している。
- また、 $Li-H_2$ の系に対して、約 7,000 点の *ab initio* CAS-MRCI 計算からポテンシャル面を生成した。[15s8p5d3f/7s3p2d]縮約基底を用い、3 電子 6 軌道の CASSCF 計算で分子軌道を決定した。CAS 活性空間を参照配置として多配置参照 SDCI 計算を行った。その際、Li 内殻からの 1 電子励起を許した。表 1 に示したように、 LiH , H_2 に対して実験とよく一致する分光学的定数を得た。 $LiH+H$ 反応に対して、古典トラジェクトリ計算を行い、振動励起が反応に重要であるという結果を得た。
- (a) 2 核モデル、4 核モデルから、水素結合があるときに赤外スペクトルに大きな低波数シフトと赤外強度の増強があることがわかった。これは電圧印加の過程で着色と同時に実験赤外スペクトルの大きな変化に対応するもので、アモルファス内で電圧印加時に注入された水素原子がこの水素結合に関与していると考えられる。また、 1000cm^{-1} 付近の赤外スペクトルの変化は $W=O$ によるものであったので、水素

結合生成の際、一部のタングステンと酸素を単結合で結んでいるネットワークが切れることが起こっていることも示唆された。また、紫外スペクトルの計算から、着色にはラジカルの生成が関与していることがから示唆された。

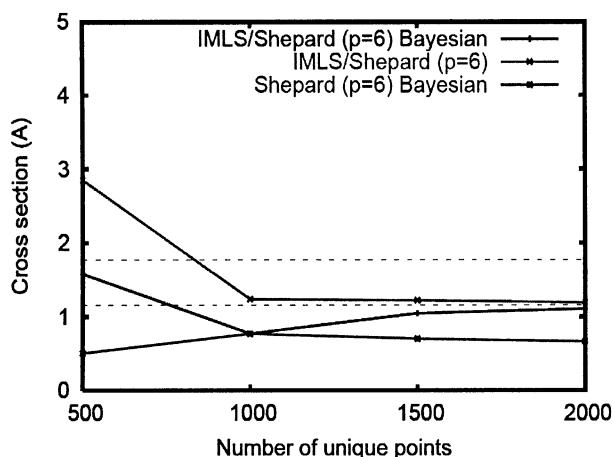


図1 断面積変化

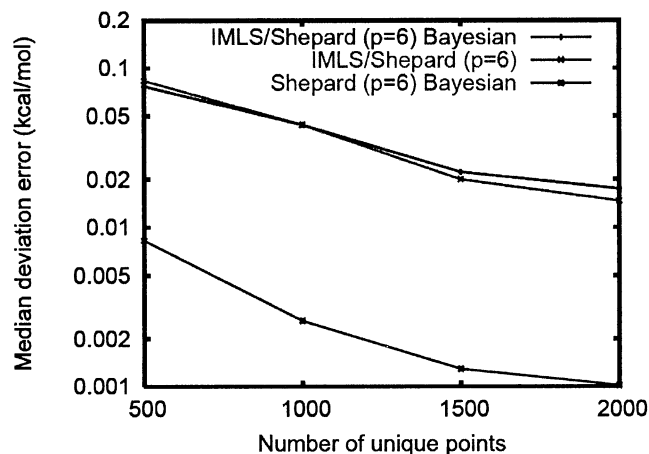


図2 誤差の中央値の変化

TABLE 1. Spectroscopic Data for Li, H₂, and LiH(in cm⁻¹ and Å)

		Calculated	Experimental
H ₂	R _e	0.743	0.74144 ^a
	D _e	37973	37991 ^a
	D ₀	35773	36118.06 ^b
	ω _e	4400	4401.21 ^a
LiH	R _e	1.60	1.595584 ^c
	D _e	19925	20287.7 ^c
	D ₀	19225	19589.8 ^c
	ω _e	1399	1405.1-1406.2 ^c

4 発表、出版実績または予定

- ★T. Ishida and G. C. Schatz, J. Comput. Chem. 24(9), 1077-1086 (2003).
- ★M. Hirama, T. Ishida, and Jun-ichi Aihara, J. Comput. Chem. 24(12), 1378-1382 (2003).
- Kyoung Hoon Kim, Yoon Sup Lee, Gwang-Hi Jeung, and Toshimasa Ishida, J. Chem. Phys. 119(9), 4689-4694 (2003).
- ★ H. Yoshikawa, S. Nishikiori, T. Ishida, J. Phys. Chem. B 107(35), 9261-9267 (2003).
- ★J. Aihara and T. Ishida, J. Phys. Org. Chem., 17(5), 393-398 (2004).
- 木村、石田、浦部、喜多尾、静岡大学電子工学研究所 研究報告 第38巻 69-74 ページ 2003年。
- 水谷、石田、浦部、喜多尾 静岡大学電子工学研究所 研究報告 第38巻 75-80 ページ 2003年。
- ★石田、Schatz, 理論化学討論会 2003 (第7回) 1P08 岡崎、2003年5月13日。
- ★T. Ishida, Satellite Meetings for the 19th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, Sendai, June 10, 2003. 仙台、2003年6月10日。
- ★T. Ishida and G. C. Schatz, Multidimensional Quantum Reaction Dynamics 2003, Satellite Meeting for International Congress of Quantum Chemistry (P6), Berlin, Germany, July 18, 2003.
- ★ H. Yoshikawa, T. Ishida, S. Nishikiori, M. Murakami, and G. Watanabe, International Congress of Quantum Chemistry (C10), Bonn, Germany, July 21, 2003.
- ★ T. Ishida and G. C. Schatz, International Congress of Quantum Chemistry (E21), Berlin, Germany, July 22, 2003.
- 小杉、益田、初井、石田、S. Stranges 分子構造総合討論会 (1Pa019) 京都、2003年9月24日
- ★石田、G. C. Schatz 分子構造総合討論会シンポジウム「理論化学と計算化学の新しい展開」(2Tp01) 京都、2003年9月25日。
- ★Y. Tanaka and T. Ishida, Chirality 2003, 15th International Symposium on Chirality (ISCD-15), Shizuoka Japan, Oct. 21, 2003.
- ★吉川、石田、錦織、第20回 機能性ホスト-ゲスト化学研究会 (大阪大) 2004年3月

種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度 と電子-振動相互作用

Infrared and Raman Intensities and Electron-Vibration interactions in Various Molecules and Molecular Groups

○鳥居 肇 (静岡大教育/分子研理論第3)

1 序

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役π電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成15年度には、以下に示す研究を行った。

2 液体中の分子間振動相互作用と振動数揺らぎの競合による分子振動の非局在性の変化

液体中における分子振動励起は、分子間の共鳴的な振動相互作用（振動ハミルトニアンの非対角項）の大きさに応じて、複数の分子に非局在化する。この非局在化に由来する現象として、振動スペクトルのノンコインシデンス効果 [1]（振動数領域）や、過渡赤外吸収強度の異方性の速い減衰 [2,3]（時間領域）が知られている。一方、液体中の分子間相互作用とダイナミクスによって、各分子の分子振動数（振動ハミルトニアンの対角項）には揺らぎが引き起こされ、その大きさに応じて振動励起の非局在化は阻害される。そこで、これら2つのファクターの競合によって、液体中における振動励起の非局在性と振動スペクトルがどのように変化するかを知ることは、実際の凝縮相系における振動励起の非局在性を実測される振動スペクトルから見積もるために重要であり、また振動スペクトルがどの程度の空間における構造形成のプロブとなり得るのかを明らかにするためにも重要である。そこで本研究では、モデル液体系を対象とした計算によって、この点を定量的に検討した。

2.1 計算方法・理論

計算対象としたモデル液体系は、粒子間に Lennard-Jones 相互作用と双極子間相互作用が働く、Stockmayer 流体である。Lennard-Jones 相互作用を表すパラメーターは、 $\sigma = 4.2 \text{ \AA}$ （アセトンに剛体球で近似したときの値 [4] を参考にした）および $\varepsilon = 150 \text{ K}$ とし、粒子の双極子モーメントは $\mu = 3.097 \text{ D}$ ($\mu^* \equiv \mu(\varepsilon\sigma^3)^{-1/2} = 2.5$) とした。液体の熱力学的状態を表す $T^* \equiv T/\varepsilon$ および $\rho^* \equiv \rho\sigma^3$ としては、 $(T^*, \rho^*) = (2.0, 0.9), (4.0, 0.9), (4.0, 0.45), (4.0, 0.2)$ の4組を計算の対象とした。これらのうち、最初の状態は等方性の液体であり、後3者は臨界温度 ($T^* \approx 2.6$ [5]) を越えた超臨界状態である。512分子から成る系を対象に、液体構造を Monte Carlo 法によってサンプリングした。計算は自作プログラムを用いて、vpp5000 上で行った。

この液体系について、各粒子に振動遷移双極子とラマンテンソルをもつ1次元振動子が埋め込まれているというモデル [3] をたて、振動スペクトルと振動励起の非局在性を計算した。F 行列対角項の平均値は $1.737 \text{ mdyn \AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$ （アセトンの C=O 伸縮振動の値）とし、各分子の F 行列対角項の値は、この値を中心にガウス分布しているものとした。F 行列非対角項は、振動遷移双極子間の相互作用 [1] により決まるものとした。

各粒子の振動遷移双極子は、永久双極子に平行であるとした。また、ラマンテンソルは、主軸が双極子に平行であり、その軸の成分のみをもつものと仮定した。そして、F 行列対角項の分布の幅 σ_f と振動遷移双極子 $\partial\mu/\partial Q$ の大きさを変化させ、振動バンドの幅およびノンコインシデンス効果の大きさと、振動励起の非局在性の変化を解析した。

振動励起の非局在性を表す量として、次の2つを計算した。

(1) Vibrational amplitude correlation function (VACF) m 番目のモードにおける j 番目の分子の規格化された振幅を c_{jm} とし、 j 番目と k 番目の分子間の距離を r_{jk} としたとき、

$$\zeta(r) = \frac{\left\langle \sum_{j,k} \left(\sum_m |c_{jm} c_{km}| \right) \delta(r - r_{jk}) \right\rangle}{\left\langle \sum_{j,k} \delta(r - r_{jk}) \right\rangle} \quad (1)$$

と定義される。分子間距離による振動の相関の変化を表す。

(2) Frequency-dependent participation ratio m 番目のモードの振動数を ω_m としたとき、

$$\eta(\omega) = \frac{\left\langle \sum_m \left(\sum_j c_{jm}^4 \right)^{-1} \delta(\omega - \omega_m) \right\rangle}{\left\langle \sum_m \delta(\omega - \omega_m) \right\rangle} \quad (2)$$

と定義される。各振動数に位置するモードの平均的な非局在性を表す。

2.2 結果と考察

計算した3つの熱力学的状態のいずれにおいても、 $\zeta(r)$ は r が大きくなるとともにほぼ単調に減少する形となった。また、 $\eta(\omega)$ はバンド中央において値が大きくなる山型となった。 $\partial\mu/\partial Q$ が大きいほど、また σ_f が小さいほど、 $\eta(\omega)$ のピーク値 ($\max\{\eta(\omega)\}$ と記す) は大きくなることが分かった。

$\max\{\eta(\omega)\}$ の値を、 $NCE / \sigma_{\text{iso}}$ および $NCE / \sigma_{\text{aniso}}$ に対してプロットすると (但し NCE はノンコインシデンス効果の大きさ、 σ_{iso} および σ_{aniso} はラマンバンドの等方性成分と異方性成分の幅)、図1に示すように、どちらの場合もよい相関が得られた。そこで、実測される振動スペクトルから分子振動励起の非局在性の程度を見積もることができることがわかる。

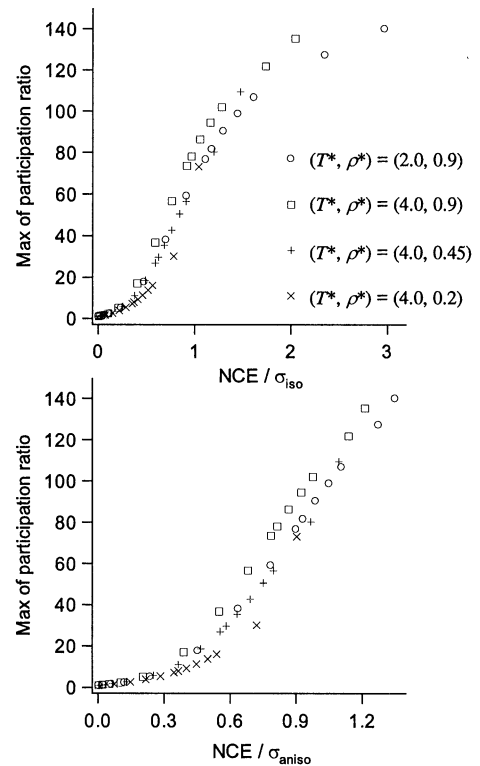


図1 : $\max\{\eta(\omega)\}$ と $NCE / \sigma_{\text{iso}}$ および $NCE / \sigma_{\text{aniso}}$ の間の相関関係。

[1] 鳥居, 分光研究, **48**, 101 (1999). [2] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999). [3] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 382 (2000). [4] H. Torii, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **311**, 199 (1994). [5] M. J. Stevens and G. S. Grest, *Phys. Rev. E* **51** 5976 (1995).

3 クロロアルカンなどの液体構造に対する原子間の電気四重極子相互作用の効果

塩素原子や硫黄原子といった、第3周期（およびそれ以降）の原子を分子末端にもつような分子の静電相互作用を正しく表現するためには、これらの原子上に存在する電気四重極子の効果を考慮する必要があることを、四塩化炭素、塩化水素、および二硫化炭素などの分子を対象とした研究により、明らかにしてきた [6,7]。この四重極子の効果は、塩化水素分子の分子双極子に由来する静電場を、塩素原子周辺の結合延長線上において打消し逆転させるほど大きく、四塩化炭素分子においても、分子の八重極子モーメントを無理なく説明するために重要である。四塩化炭素および二硫化炭素は、分子双極子をもたない無極性分子に分類されるため、分子間の静電相互作用はあまり重要でないと思われがちであるが、極性分子との相互作用や、特に静電場に敏感な振動モードの振動数に対して、重要な役割を果たしていると考えられる。

本研究では、クロロアルカンのうち、特にクロロホルムとジクロロメタンを対象として、液体構造に対する塩素原子上の四重極子の効果を検討した。

3.1 計算方法・理論

分子間相互作用は静電相互作用と Lennard-Jones 相互作用で表し、このうち静電相互作用の取扱い方を入れ替えることにより、その液体構造に対する効果を検討することとした。

静電相互作用パラメーターとしては、以下の6種を検討対象とした：(1) 分子周辺の静電ポテンシャル [MP3/6-31+G(2df,p) レベルの分子軌道法で計算] を、これまでに報告 [6,7] した方法で原子上の部分電荷と四重極子を用いて fit した、“部分電荷プラス四重極子”モデル、(2) 1 から四重極子を省略したモデル、(3) 分子周辺の静電ポテンシャルを、1 と同一の参照点を用いて原子上の部分電荷のみで fit したモデル、(4) Kollman らの手法により求めた部分電荷モデル (MK)、(5) Chirlian らの手法により求めた部分電荷モデル (CHelp)、及び (6) Breneman らの手法により求めた部分電荷モデル (CHelpG) である。四重極子については、C-Cl および C-H 結合方向を主軸とした軸対称形で近似し、且つ炭素原子上の四重極子は無視した。原子上の双極子は、結合双極子（部分電荷により表される）と同様の効果をもつため、fitting からは除外した。この計算のうち、分子軌道計算の部分については、Gaussian 98 を用いて、vpp5000 上で行った。また、fitting の部分については、自作プログラムを用いて行った。

液体構造の計算は、500 分子系を対象とし、原子上の四重極子を含む場合にはモンテカルロ法で、その他の場合には分子動力学法で行った。この部分の計算については、自作プログラムを用いて、vpp5000 上で行った。

3.2 結果と考察

クロロホルムの静電相互作用パラメーターを計算すると、モデル 1 では $q(\text{Cl}) = -0.187 e$ 、 $\alpha(\text{Cl}) = 1.515 ea_0^2$ 、 $q(\text{H}) = -0.058 e$ 、 $\alpha(\text{H}) = 0.486 ea_0^2$ となり、塩素原子に負の部分電荷と大きな四重極子が現れる点において、四塩化炭素の場合と同様の結果が得られた。塩素原子上の部分電荷は、モデル 3 と 4 では正に、モデル 5 と 6 では負になるという、互いに食い違う結果が得られ、点電荷モデルの限界を表していると考えられる。

モデル 1 - 4 について、計算により得られた動径分布関数を、図 2（次頁）に示す。分子間静電相互作用の取扱い方法により、C...C、C...H、及び H...H の関数形が特に影響を受けることがわかる。

ジクロロメタンについても、ほぼ同様の結果が得られた。

[6] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 27 (2002). [7] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **119**, 2192 (2003).

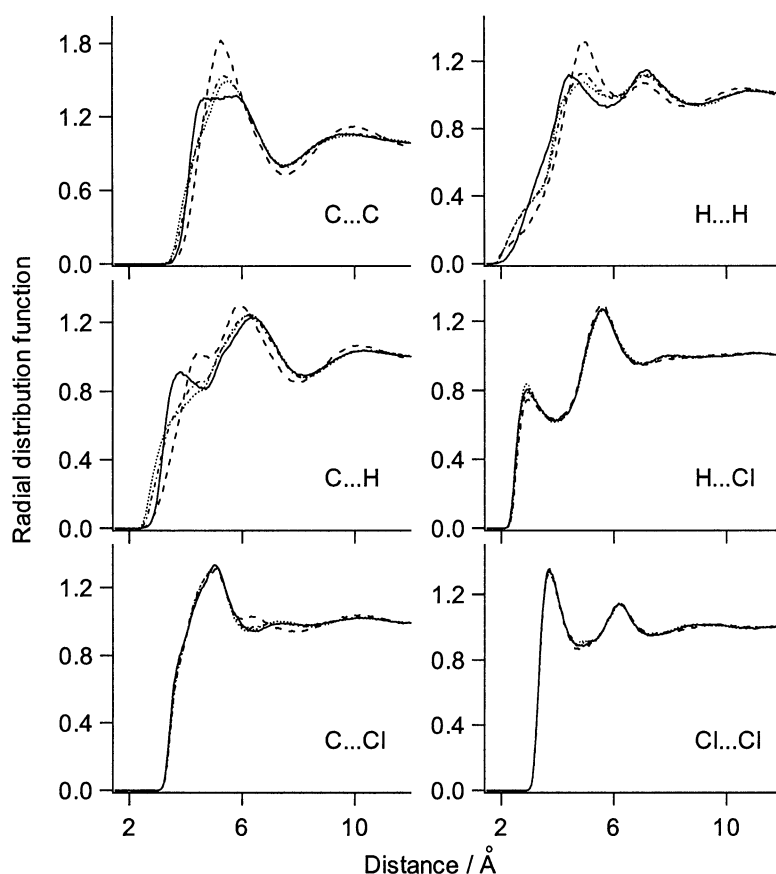


図 2 : 液体クロロホルムの動径分布関数。実線：モデル 1，破線：モデル 2，
点線：モデル 3，一点鎖線：モデル 4（本文参照）。

4 発表実績・原著論文（平成 15 年度）

- ★ H. Torii, *J. Chem. Phys.* **119** (4), 2192–2198 (2003).
- ★ H. Torii, *Pure Appl. Chem.* **76** (1), 247–254 (2004).
- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **108** (11), 2103–2107 (2004).
- ★ H. Torii, *J. Mol. Liq.*, in press.
- ★ 鳥居, 第 7 回理論化学討論会, 2003 年 5 月, 岡崎。
鳥居, 第 30 回生体分子科学討論会, 2003 年 6 月, 京都。
- ★ 鳥居, The 11th International Congress of Quantum Chemistry, July 2003, Bonn.
- ★ 鳥居, The 2nd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, August 2003, Nottingham.
- ★ 鳥居, 分子構造総合討論会, 2003 年 9 月, 京都。
- ★ 鳥居, 第 26 回溶液化学シンポジウム, 2003 年 10 月, 草津。
- ★ 鳥居, 日本コンピュータ化学会 2003 秋季年会 (ミニシンポジウム), 2003 年 10 月, 東広島。
- ★ 鳥居, International Conference of Molecular Simulation (ICMS-CSW 2004), January 2004, Tsukuba.
- ★ 鳥居, 日本化学会第 84 春季年会, 2004 年 3 月, 西宮。

蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質安定性の解明について

Investigation on protein-protein interactions and protein stability under various solution conditions

○永山国昭（生理研），高橋卓也（計算科学センタ），松本友治（生理研），Radstin Danev（生理研），高野光則（東大），岩下潤（東大），小田原成優（東大），杉谷正三（東大）

1 研究目的、内容

生命現象をシミュレーションによって再現し構成的に解明する事は、システムバイオロジーに代表される今後の生命科学の重要なテーマである。その時、素子としての蛋白質の機能を物理化学的に正しく記述し、その蛋白質の構造安定性や動的性質、さらに蛋白質間相互作用を数理的に理解することが重要な課題となる。そうした計算を行うための基礎として、蛋白質と溶媒の厳密かつ効率的な取り扱いを考慮し、巨大分子系にも応用可能な計算技術の開発が必要である。そして蛋白質溶媒系の相互作用は、ガス相とは全く異なる振る舞いをするため、それを正しく高速に評価することは構造形成問題（folding）や分子認識問題、それに触媒反応計算問題などを解決するためには非常に重要である。これまで、溶媒効果を取り込んで、巨大分子における構造機能相関の解明を行い、論文としても報告してきた⁽¹⁾。また蛋白質立体構造エネルギーエネルギー極小化溶媒効果2面角系蛋白質の立体構造エネルギーを計算するときに構造を記述する変数を2面角にとると、自由度が少なくなって計算量が激減し、しかも1ステップの計算時間も大きくすることができるため、より少ない計算機資源（メモリ、CPU）で高速に演算を実行することができる。現在エネルギーの2次微分行列の非常に高速な計算アルゴリズムも開発されており、それをを用いたエネルギー極小化プログラム（FEDER）も存在する。しかし、これまで2面角系においては周囲の溶媒効果を外場として取り込んだエネルギー極小化アルゴリズムが存在しなかった。そのために、特に表面付近の原子に対しては、周囲の水分子との相互作用が欠落している効果が強く現れ、内部との相互作用により極小化構造における分子の慣性半径が小さくなる（よりコンパクトで球形に近くなる）

という問題点があった。今回、溶媒との相互作用をレナード・ジョーンズ・ポテンシャルと静電相互作用の2つの項に分けて計算することで、より現実に近いエネルギー極小化構造を求める方法の開発を試みたので報告する。

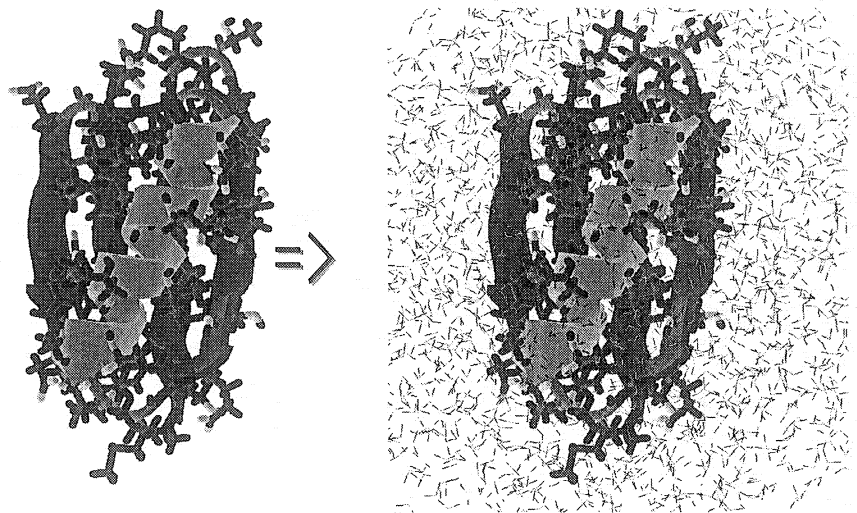


図1. 溶媒効果の模式図

2 研究方法、計算方法

図1に示すような溶媒の効果を取り込むために、まず静電相互作用に関しては、周囲の水溶媒の高い誘電率と蛋白質の低い誘電率の効果を誘電体モデルに基づき取り込み、溶媒イオンの分布に関しては Poisson-Boltzmann 式に従うとして、その効果を計算し、蛋白質溶媒系全体の電位を求める⁽²⁾。そこから一様低誘電率での計算結果を差し引くことで水溶媒の寄与 (reaction potential) を計算する。電位は差分法によって溶質である蛋白質分子を含む空間全体に対して得られるので、そこから1次微分 (電場) と2次微分の両方を Green の相反性定理に依って数値的に計算できる。具体的な計算式は以下のとおりである。

2. 1 溶媒による電気的エネルギーの寄与、 $U^{R_{ele}} = U^{S_{ele}} - U^{P_{ele}}$

$$U^{R_{ele}} = \sum_{i=1}^N q_i \phi^R(r_i) = \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j=1}^N \phi^R_j(r_i) = \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j=1}^N q_j G^R(r_j | r_i)$$

$$\phi^R(r_i) = \phi^S(r_i) - \phi^P(r_i)$$

ここで $\phi^S(r_i)$ は溶媒中での i 番目の原子における電位で、 $\phi^P(r_i)$ は溶媒の誘電率が蛋白質と同じ値(2)の場合の電位であり、 $\phi^R(r_i)$ は、その差電位。 $\phi^R_j(r_i)$ は蛋白質中の j 番目の原子からの寄与。 $G^R(r_j | r_i)$ は、この蛋白質・溶媒系における Green 関数で、誘電体と電荷分布が決まると一意的に定まり、相反性を示す。

2. 2 溶媒電気エネルギーの1次微分 (電荷に働く電気力)

$$F^R_k = -\frac{\partial}{\partial r_k} U^{R_{ele}} = -\frac{1}{2} q_k \sum_j q_j \frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_j | r_k) - \frac{1}{2} \sum_j q_j q_k \frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_k | r_j)$$

$$= -q_k \sum_j q_j \frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_j | r_k) = q_k \sum_{j=1}^N E_j^R = q_k E^R_k$$

2. 3 溶媒電気エネルギーの2次微分 (ヘシアン行列の I, j 成分)

$$H^{R_{kl}} = \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{\partial}{\partial r_k} U^{R_{ele}} \right) = \frac{\partial}{\partial r_i} \left\{ -q_k \sum_j q_j \frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_j | r_k) \right\}$$

$$= -q_k \sum_j q_j \frac{\partial^2}{\partial r_k \partial r_i} G^R(r_j | r_k) \dots \dots \dots (k=i)$$

$$= -q_k q_i \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_i | r_k) \right) = q_k q_i \frac{\partial^2}{\partial r_k \partial r_i} G^R(r_i | r_k) \dots \dots \dots (k \neq i, j=i)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_i} G^R(r_i | r_k) = \frac{\partial}{\partial r_k} G^R(r_i | r_k) \right)$$

一方、溶媒からの非静電的な相互作用の効果に関しては、まず原子ごと全溶媒空間とのレナード-ジョーンズポテンシャルを解析的に積分計算し、そこから数値積分で得られた溶質領域の寄与を差し引くことで求める⁽³⁾。その結果、例えば荷電側鎖が安定した水素結合無しに表面に張り付くような、現実にはあり得ない構造が排除される。デカルト座標系から2面角系への変換は、Noguti-Goの手法⁽⁴⁾を用いた。

3 研究成果

まず水中の球状誘電体 ($\epsilon=2$) の系での解析解との比較から、水溶媒による電位変化、そして溶媒効果によるエネルギーの1次及び2次微分も正しく計算できていることが確認できた。

次に中性化したBPTIタンパク質と水溶媒の系の場合、エネルギー極小化計算を行ったところ、水和エネルギーの寄与は-190kcal/mol程度。一方、エネルギー関数に加えて、天然構造の拘束条件を与えておいて、後者を徐々に0にしていくプロトコルでは、最終的な立体構造はほとんど天然構造からずれなかった(全原子RMSD -0.15)。ただし2次微分と1次微分との整合性がまだ完全にはとれておらず、傾きが十分収束しない(誘電体モデルの数値誤差の問題か?)。溶媒による静電力は、直接項に比べるとかなり小さく、平均して9%程度であった(1原子当たりで~50kcal/mol/Aに対して~4.5kcal/mol/A)。また、両者には、有意な相補性が見いだせなかった。一方電位に関しては右図2に示すような弱い相補性が見いだせた。

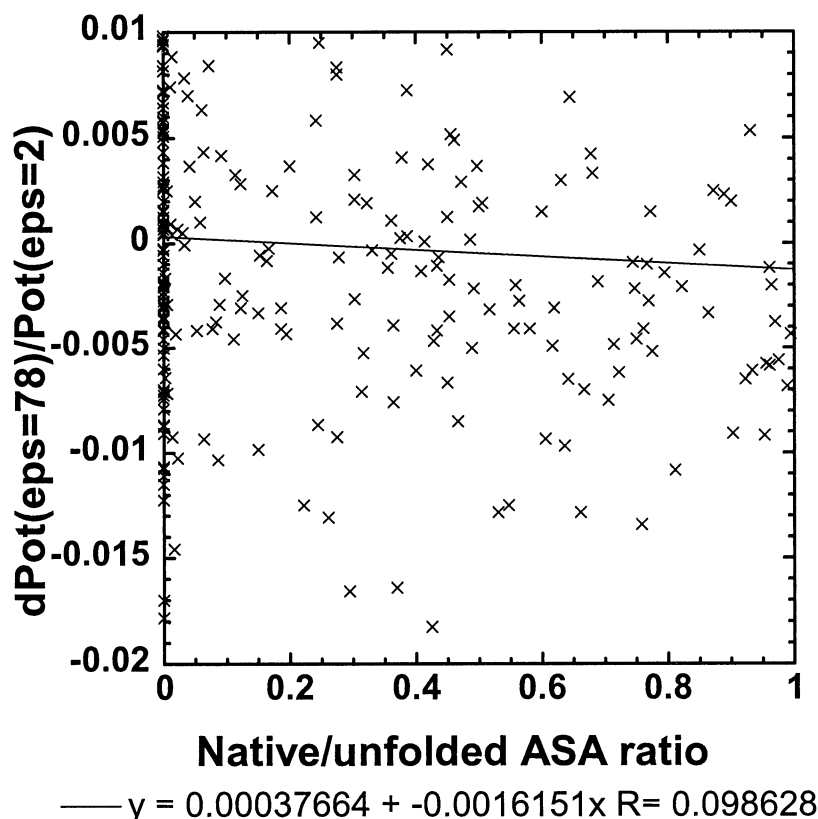


図2. 電位とASAの相関

イオン化したBPTI (全電荷+6e) の系の場合、同様のプロトコルで天然構造近辺での水和エネルギーの寄与は-800kcal/mol程度。最終構造はほぼ同じ(全原子RMSD ? 0.15A)であった。溶媒による静電力は、直接項に比べると圧倒的に小さく、平均して3%程度であった(1原子当たりで~200kcal/mol/Aに対して~6kcal/mol/A)。電位では中性時と異なり明確な相補性が出たが、電場では両者には余り相補性が見られなかった。これは共有結合で隣接している原子電荷の寄与も含んでのことであるから、非共有結合原子からの寄与に着目を見ると、遙かに大きいと思われる。全電荷が0に近くないと、溶媒による電場は分子をコンパクト化させる方向にはならないようだ。現実にはイオンによる遮蔽効果で見かけの全電荷が0に近いので、LJ項や排除体積効果などを正しく評価しないと、やはりコンパクト化させる方向に働くことを示唆している。

今後の課題であるが、現状では水溶媒によるLJポテンシャル項の計算が非常に遅く、静電相互作用の遮蔽を同時に計算すると計算が終了しない問題を解決する必要がある。またアルゴリズムに関しては、二次微分の計算時間が非常に大きいため、常にヘシアン行列を計算しないフレッチャーパウエル等の手法をテストしている。

そして様々な条件、イオン強度0以外でのテスト計算を行い、全電荷が0でない時の誤差をきちんと評価することも必要だ。さらに拘束条件無しの際に、正しい構造に収束するかをチェックし、プログラミングにおいてもパラレル化（SX7 等であればベクトル化も）が可能な部分が多いので、最適化を進行中である。また現有の Poisson-Boltzmann アルゴリズムを改善して、さらなる高速化についても推進中である。

<参考文献>

- (1) Takahashi & Kuyucak, Biophys.J. (2003) 84, 2256-2263
- (2) Takahashi, Nakamura, & Wada, Biopolymers, (1992) 32,897-909
- (3) Irida, Takahashi, Hirata, & Yanagida, Mol. Phys., (1995) 85, 1227-1233
- (4) Noguti & Go, J. Phys.Soc.Japan, 52,3283-3288 (1983)

4 発表、出版実績または予定

上記の成果に基づき、さらに研究を進めて論文を作成予定である

<学会発表>

高橋卓也 猿渡茂、輪湖博 第26回溶液化学シンポジウム、日本溶液化学会、滋賀、2003年・10月
高橋卓也 猿渡茂、輪湖博 日本生物物理学会第41回年会、日本生物物理学会、新潟、2003年・9月

2 ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載しました。発表年度は必ずしも2004年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の分として載せてあります。またプロジェクト別の提出状況を2.2項に掲載しました。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも、明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされます。

2.1 ユーザ論文一覧

本年度提出された論文別刷数は計284件です。以下にその表題、著者名、発表誌名を掲載します。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってあります。

1. NMR and Quantum Chemical Study on the OH... π and CH...O Interactions between Trehalose and Unsaturated Fatty Acids: Implication for the Mechanism of Antioxidant Function of Trehalose
Kazuyuki OKU, Hikaru WATANABE, Michio KUBOTA, Shigeharu FUKUDA, Masashi KURIMOTO, Yoshio TSUJISAKA, Masashi KOMORI, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /
J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 12739-12748
2. Effect of Protein Environment on pK_a Shifts in the Active Site of Photoactive Yellow Protein
Masaki YODA, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /
J. Phys. Chem. B 107 (2003) 14569-14575
3. Nobel Gas Clusters Doped with a Metal Ion I: Ab Initio Studies of Na^+Ar_n
Takeshi NAGATA, Mutsumi AOYAGI and Suehiro IWATA / J. Phys. Chem., A
108 (2004) 683-690
4. Perturbation Expansion Theory Corrected from Basis Set Superposition Error.
I. Locally Projected Excited Orbitals and Single Excitations
Takeshi NAGATA and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 120 No.8 (2004)
3555-3562
5. Emission Spectra of Rb^+He_n Exciplexes in a Cold 4He Gas
K. HIRANO, K. ENOMOTO, M. KUMAKURA, Y. TAKAHASHI and
T. YABUZAKI / Phys. Rev. A 68 (2003) 012722
6. Emission Spectra of Alkali-metal (K, Na, Li) - He Exciplexes in Cold Helium Gas
K. ENOMOTO, K. HIRANO, M. KUMAKURA, Y. TAKAHASHI and
T. YABUZAKI / Phys. Rev. A 69 (2004) 012501

7. Structural Determination of Carvone, a Component of Spearmint, by Means of Gas Electron Diffraction augmented by Theoretical Calculations
Toru EGAWA, Yukari KACHI, Tsuguhide TAKESHIMA, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 658 (2003) 241-251
8. Molecular Structure of Triiodomethane, CHI₃, in the Gas Phase: an Electron Diffraction Study
Hiroshi TAKEUCHI, Toshiharu OZAKI, Tsuguhide TAKESHIMA, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 657 (2003) 381-384
9. Structural Determination of Menthol and Isomenthol, a Minty Compound and Its Nonminty Isomer, by Means of Gas Electron Diffraction Augmented by Theoretical Calculations
Toru EGAWA, Minoru SAKAMOTO, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem. A 107 (2003) 2757-2762
10. Gas-phase Molecular Structure of Nicotinamide Studied by Electron Diffraction Combined with MP2 Calculations
Tsuguhide TAKESHIMA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 644 (2003) 197-205
11. The Role of Atomic Quadrupoles in Intermolecular Electrostatic Interactions of Polar and Nonpolar Molecules
Hajime TORII / J. Chem. Phys., 119 (2003) 2192-2198
12. Pressure Dependence of the Liquid Structure and the Raman Noncoincidence Effect of Liquid Methanol Revisited
Hajime TORII / Pure Appl. Chem., 76 (2004) 247-254
13. Extent of Delocalization of Vibrational Modes in Liquids as a Result of Competition between Diagonal Disorder and Off-Diagonal Coupling
Hajime TORII / J. Phys. Chem., A 108 (2004) 2103-2107
14. Ab Initio Molecular Dynamics Studies on Substitution vs Electron Transfer Reactions of Substituted Ketyl Radical Anions with Chloroalkanes: How do the Two Products form in a Borderline Mechanism?
Hiroshi YAMATAKA, Misako AIDA and Michel DUPUIS / J. Phys. Org. Chem., 16 (2003) 475-483
15. The 1-N-(Methoxycarbonyl-2-Phenylethyl) Imino-2,2,2-Trifluoroethanephosphate Systems are not Stable Enols of Carboxylic Esters
J. SONG, H. YAMATAKA and Z. RAPPOPORT / J. Fluor. Chem., 124 (2003) 119-122
16. Linear Free Energy Relationship and Kinetic Isotope Effects as Measures for the Transition State Variation. A Computational Study
Salai Cheettu AMMAL, Masaaki MISHIMA and Hiroshi YAMATAKA / J. Org. Chem., 68 (2003) 7772-7778

17. Nitroalkane Anomaly: Computational Study with Cluster and Continuum Modeling
Hiroshi YAMATAKA and Salai Cheettu AMMAL / ARKIVOC (2003) 59-68
18. Analytical Energy Gradient of the Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction General-R Method for singlet to Septet Ground and Excited States
Mayumi ISHIDA, Kazuo TOYOTA and Masahiro EHARA / J. Chem. Phys., 120 (2004) 2593-2605
19. Experimental Study and Ab Initio Molecular Orbital Calculation on the Photolysis of n-butyrophenone Included within the Alkali Metal Cation-Exchanged ZSM-5 Zeolite
Hiromi YAMASHITA, Shingo TAKADA, Masahiko HADA, Hiroshi NAKATSUJI and Masakazu ANPO / J. Photochem. Photobio. A 160 (2003) 37-42
20. Density Matrix Variational Theory: Strength of Weinhold-Wilson Inequalities
Maho NAKATA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / Fund. Worl. Quat. Chem., 1 (2003) 543-557
21. Electronic Excitations of the Green Fluorescent Protein Chromophore in Its Protonation States: SAC/SAC-CI Study
ABHIJIT K. DAS, Jun-ya HASEGAWA, Tomoo MIYAHARA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Comp. Chem., 24 (2003) 1421-1431
22. Generalized-UHF Theory for Magnetic Properties with Quasi-Relativistic Hamiltonians
Ryoichi FUKUDA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / Rec. Adv. Comp. Chem., 5 191-220
23. An Analysis of Molecular Origin of Vibrational Energy Transfer from Solute to Solvent Based Upon Path Integral Influence Functional Theory
Taiji MIKAMI and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 119 (2003) 4790-4797
24. Path Integral Hybrid Monte Carlo Algorithm for Correlated Bose Fluids
Shinichi MIURA and Junji TANAKA / J. Chem. Phys., 120 (2004) 2160-2168
25. Ab Initio Study of the Catalytic Reactivity of Titanosilsesquioxanes and Titanosiloxanes
Takako KUDO and Mark. S. GORDON / J. Phys. Chem., A 107 (2003) 8756-8762
26. Ab Initio Study of the Effect of Heteroatoms and Bulky Substituents on the Strain Energies of Cyclosilanes
Takako KUDO, Satoru AKIBA, Yoriko KONDO, Hamao WATANABE, Keiji MOROKUMA and Thom VREVEN / Organometallics 22 (2003) 4721-4724
27. A New N, P-Ligand with Achiral gem-Dimethyloxazoline for Palladium(II)-Catalyzed Cyclization of 1,6-Enynes: Transition State Probe for the N/C trans Mode in Mizoroki-Heck-Type C-C Bond Formation
Manabu HATANO, Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI /

- Eur. J. Org. Chem. (2003) 2552-2555
28. Symmetry Breaking in Asymmetric Catalysis: Racemic Catalysis to Autocatalysis
Koichi MIKAMI and Masahiro YAMANAKA / Chem. Rev., 103 (2003) 3369-3400
 29. Negative Nonlinear Effect in Aquo Palladium Catalysis Depending on Tropos
Biphenylphosphine Ligand Chirality Controlled by Chiral Diaminobinaphthyl
Activator
Koichi MIKAMI, Kohsuke AIKAWA and Masahiro YAMANAKA / Pure. Appl.
Chem., 76 (2004) 537-540
 30. Complete Reversal in Regioselectivity in the Baeyer-Villiger Reaction of an α -CF₃-
Ketone and Theoretical Rationale for Axial Orientation of Sterically Demanding CF₃
Group at the Transition State
Yoshimitsu ITOH, Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI /
Org. Lett., 5 (2003) 4803-4806
 31. Dipole Interaction-Controlled Stereoselectivity in Aldol Reaction of α -CF₃
Enolate with Fluoral
Yoshimitsu ITOH, Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI / Org. Lett., 5
(2003) 4807-4809
 32. Dissociative Excitation of Acetyl Cyanide by Ultraviolet Multiphoton Absorption
Jun-ichi AOYAMA, Takashi SUGIHARA, Kiyohiko TABAYASHI and Ko SAITO/
J. Chem. Phys., 118 (2003) 6348-6357
 33. Theoretical Studies on the Molecular Dependence of Bond Dissociation after Core
Excitations II: CH₃CO(CH₂)_nCN, n=0-3
Osamu TAKAHASHI, Masanori JOYABU, Masaki MITANI, Ko SAITO and
Suehiro IWATA / J. Comp. Chem., 24 (2003) 1329-1335
 34. Theoretical Study of the Initial Decomposition Process of the Energetic Material
Urea Nitrate
 35. Molecular Orbital Calculations of the Substituent Effect on Intermolecular CH/ π
Interaction in C₂H₃X-C₆H₆ Complexes (X=H, F, Cl, Br, and OH)
Osamu TAKAHASHI, Yuji KOHNO and Ko SAITO / Chem. Phys. Lett., 378
(2003) 509-515
 36. The Conformation of 1-Alkyl-2-Phenylpropan-1-ols Studied by Ab Initio MO
Calculations. Relevance of the CH/ π and OH/ π Hydrogen Bonds
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Yuji KOHNO, Hiroko SUEZAWA, Shinji
ISHIHARA and Motohiro NISHIO / Bull. Chem. Soc. Jpn., 76 (2003) 2167-
2173
 37. The Alkyl/Phenyl-Folded Conformation of Alkyl 1-Phenylethyl Sulfides and
Sulfones as Evidenced by ab initio MO Calculations. Implication for the
1,2-Asymmetric Induction
Osamu TAKAHASHI, Yoshinobu GONDOH, Ko SAITO, Yuji KOHNO, Hiroko

SUEZAWA, Takashi YOSHIDA, Shinji ISHIHARA and Motohiro NISHIO /
New J. Chem., 27 (2003) 1639-1643

38. The Molecular Structure of Acyclic Aralkyl Compounds Studied by a
Crystallographic Database Survey. Relevance of the Intramolecular CH/ π
Hydrogen Bond to Conformation
Hiroko SUEZAWA, Shinji ISHIHARA, Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Yuji KOHNO and Motohiro
NISHIO / New J. Chem., 27 (2003) 1609-1613
39. Origin of the Diastereofacial Selectivity in the Nucleophilic Addition to Chiral Acyclic Ketones. An ab initio
MO Study
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Yuji KOHNO, Hiroko SUEZAWA, Shinji ISHIHARA and Motohiro
NISHIO / New J. Chem., 28 (2004) 355-360
40. Reactions of Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with Dimethylsulfoxide in
a Guided Ion Beam Apparatus
Yoko KAWAI, Satoru YAMAGUCHI, Yoshiki OKADA, Kazuo TAKEUCHI, Yusuke
YAMAUCHI, Shiho OZAWA and Hiromi NAKAI / Chem. Phys. Lett., 377
(2003)69-73
41. Ab Initio Molecular Dynamics Study on the Excitation Dynamics of Psoralen Compounds
H. NAKAI, Y. YAMAUCHI, A. NAKATA, T. BABA and H. TAKAHASHI /
J. Chem. Phys., 119 (2003) 4223-4228
42. Energy Density Analysis (EDA) of Proton Transfer Reactions in Malonaldehyde,
Tropolone, and 9-Hydroxyphenalenone
Hiromi NAKAI and Keitaro SODEYAMA / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 637
(2003) 27-35
43. Molecular Orbital Study on the Reaction Process of Dimethylamine Borane as a
Reductant for Electroless Deposition
Takayuki HOMMA, Amiko TAMAKI, Hiromi NAKAI and Tetsuya OSAKA /
J. Electroanalytical Chem., 559 (2003) 131-136
44. Size-Dependent Reaction Cross Section of Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_n$
($n=2-11$) with D_2O
Satoru YAMAGUCHI, Satoshi KUDOH, Yoshiki OKADA, Takaaki ORII, Kazuo
TAKEUCHI, Takashi ICHIKAWA and Hiromi NAKAI / J. Phys. Chem., A 107
(2003) 10904-10910
45. Theoretical Study on the Excited States of Psoralen Compounds Bonded to a
Thymine Residue
A. NAKATA, T. BABA, H. TAKAHASHI and H. NAKAI / J. Comput. Chem.,
25 (2004) 179-188
46. Theoretical Studies on Diastereo- and Enantioselective Rhodium-Catalyzed
Cyclization of Diazo Compound via Intramolecular C-H Bond Insertion
Naohiko YOSHIKAI and Eiichi NAKAMURA / Adv. Synth. Catal., 345 (2003)

1159-1171

47. Enantioselective Synthesis of α -Substituted Ketones by Asymmetric Addition of Chiral Zinc Enamides to 1-Alkenes
Masaharu NAKAMURA, Takuji HATAKEYAMA, Kenji HARA and Eiichi NAKAMURA / *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6362-6363
48. Theoretical Studies on Structures and Reactivities of Organocuprate(I) and Organocuprate(III) Species
Masahiro YAMANAKA, Akiko INAGAKI and Eiichi NAKAMURA / *J. Comput. Chem.*, 24 (2003) 1401-1409
49. Regioselective Synthesis of [60] Fullerene η^5 -Indenide $R_3C_{60}^-$ and η^5 -Cyclopentadienide $R_5C_{60}^-$ Bearing Different R Groups
Motoki TOGANO, Kazuhiro SUZUKI, Rie UDAGAWA, Atsushi HIRAI, Masaya SAWAMURA and Eiichi NAKAMURA / *Org. Biomol. Chem.*, 1 (2003) 2604-2611
50. Theoretical Studies on Structures and Aromaticity of Finite-Length Armchair Carbon Nanotubes
Yutaka MATSUO, Kazukuni TAHARA and Eiichi NAKAMURA / *Org. Lett.*, 5 (2003) 3181-3184
51. Mechanism of Addition of Organocuprates to Alkynyl Carbonyl Compounds. A Mechanistic Bridge between Carbocupration and Conjugate Addition
Seiji MORI, Eiichi NAKAMURA and Keiji MOROKUMA / *Organometallics* 23 (2004) 1081-1088
52. On the Reaction Mechanism of "Higher-Order Cuprate", Alias "Lipshutz Cuprate"
Eiichi NAKAMURA and Naohiko YOSHIKAI / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 1-12
53. Mechanism and Regioselectivity of Reductive Elimination of π -Allylcopper (III) Intermediates
Masahiro YAMANAKA, Seiichi KATO and Eiichi NAKAMURA / *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 6287-6293
54. Anomalous Behavior of the Charge and Spin Degrees of Freedom in the CuO Double Chains of $PrBa_2Cu_4O_8$
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / *Phys. Rev.*, B 68 (2003) 235114-1/9
55. Charge Fluctuation in the CuO Double Chains of $PrBa_2Cu_4O_8$
Y. OHTA, R. AMASAKI and Y. SHIBATA / *Physica B* 329-333 (2003) 1467-1468
56. Anomalous Spin Excitations in a Coupled Spin-Pseudospin Model for Anisotropic Hubbard ladders at Quarter Filling
Y. OHTA, S. EJIMA, Y. SHIBATA and T. NAKAEGAWA / *Physica B* 329-333 (2003) 996-997
57. Dynamical Domain Walls and Spin-Peierls Order in Doped Antiferromagnets: Evidence from Exact Diagonalization of Small Clusters

- R. EDER and Y. OHTA / Phys. Rev., B 69 (2004) 094433-1/4
58. Angle-Resolved Photoemission Spectra of the Stripe Phase in the Two-Dimensional t-J Model
R. EDER and Y. OHTA / Phys. Rev., B 69 (2004) 100502-1/4
59. Ab Initio Study on the Substituent Effect of the S₁/S₀ Conical Intersection of Styrene Derivatives
Yoshiaki AMATATSU / J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 624 (2003) 159-167
60. Ab Initio Design on New Push-Pull Sila- and Germastilbene
Yoshiaki AMATATSU and Yuhki OHARA / Chem. Phys. Lett., 373 (2003) 245-250
61. Ab Initio Study on Phenylacetylene in S₁ and S₂
Yoshiaki AMATATSU and Yasunori HASEBE / J. Phys. Chem., A 107 (2003) 11169-11173
62. Altering the Allowed/Forbidden Gap in Cyclobutene Electrocyclic Reactions: Experimental and Theoretical Evaluations of the Effect of Planarity Constraints
Patrick S. LEE, Shogo SAKAI, Peter HORSTERMANN, Wolfgang R. ROTH, E. Adam KALLEL and K. N. HOUK / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 5839-5848
63. Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of the Hetero-Diels-Alder Reaction of Butadiene with Formaldehyde and Thioformaldehyde
Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 630 (2003) 177-185
64. Electronic Structures of Trithiapentalene Analogues
Shogo SAKAI / Mol. Phys. 101 (2003) 1339-1343
65. New Criterion of Aromaticity and Implications for the (4n+2) π Rule
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., A 107 (2003) 9422-9427
66. Origin of Stereochemistry in Meyers Enolate Alkylations. Importance of Major Enolate Structure and Population in Tetrahydrofuran
Yasuhiro IKUTA and Shuji TOMODA / Tetrahedron Lett., 44 (2003) 5931-5934
67. Origin of Facial Diastereoselection. Evidence for Negative Role of Antiperiplanar Hyperconjugation Effects in the Transition State of Carbene Insertion
Daisuke KANENO and Shuji TOMODA / Org. Lett., 5 (2003) 2947-2949
68. Origin of Stereochemical Reversal in Meyers-Type Enolate Alkylations. Importance of Intramolecular Li Coordination and Solvent Effects
Yasuhiro IKUTA and Shuji TOMODA / Org. Lett., 6 (2004) 189-192
69. Rearrangement of the Cyclohexadiene Derivatives of C₆₀ to Bis(fulleroid) and Bis(methano) Fullerene: Structure, Stability, and Mechanism
Cherumuttathu H. SURESH, Periya S. VIJAYALAKSHMI, Sho-ichi IWAMATSU, Shizuaki MURATA and Nobuaki KOGA / J. Org. Chem., 68 (2003) 3522-3531
70. Orbital Interactions in the Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / Organometallics 23 (2004) 76-80

71. C-C Bond Cleavage of Acetonitrile by a Carbonyl Iron Complex with a Silyl Ligand
Hiroshi NAKAZAWA, Takafumi KAWASAKI, Katsuhiko MIYOSHI,
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / *Organometallics* 23 (2004)
117-126
72. MD Simulation of Asymmetric Phospholipid Bilayers with Ions and Cholesterols
Kenichi MORI, Masayuki HATA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO /
Chem-Bio Inform. J., 4 (2004) 15-26
73. Probability of Atomic or Molecular Oxygen Species in Silicon and Silicon Dioxide
Tadatsugu HOSHINO, Masayuki HATA, Saburo NEYA, Yasuhiro NISHIOKA,
Takanobu WATANABE, Kosuke TATSUMURA and Iwao OHDOMARI /
Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) 6535-6542
74. Unidirectional Proton Transfer Mechanism in the L → M → N Sequence of
Bacteriorhodopsin
K. MURATA, T. HOSHINO, Y. SATO, M. HATA and M. TSUDA / *J. Mol. Struct.*
(THEOCHEM) 664-665 (2003) 125-133
75. Molecular Dynamics Study on Class A β -Lactamase: Hydrogen Bond Network
Among the Functional Groups of Penicillin G and Side Chains of the Conserved
Residues in the Active
Yasuyuki FUJII, Noriaki OKIMOTO, Masayuki HATA, Tetsu NARUMI, Kenji
YASUOKA, Ryutaro SUSUKITA, Atsushi SUENAGA, Noriyuki FUTATSUGI,
Takahiro KOISHI, Hideaki FURUSAWA, Atsushi KAWAI, Toshikazu
EBISUZAKI, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO / *J. Phys. Chem., B* 107
(2003) 10274-10283
76. Diffusion of Molecular and Atomic Oxygen in Silicon Oxide
Tadatsugu HOSHINO, Masayuki HATA, Saburo NEYA, Yasuhiro NISHIOKA,
Takanobu WATANABE, Kosuke TATSUMURA and Iwao OHDOMARI /
Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) 3560-3565
77. Atomic-Scale Mechanism of the GTP → GDP Hydrolysis Reaction by the $G_i \alpha 1$
Protein
Daisuke KATAGIRI, Masayuki HATA, Takao ITOH, Saburo NEYA and Tyuji
HOSHINO / *J. Phys. Chem., B* 107 (2003) 3278-3283
78. Cobalt-Carbene Complex with Single-Bond Character: Intermediate for the Cobalt
Complex-Catalyzed Cyclopropanation
Taketo IKENO, Izumi IWAKURA and Tohru YAMADA / *J. Am. Chem. Soc.*, 124
(2002) 15152-15153
79. Synthesis of Polyphenylene Ether Derivatives: Estimation of Their Dielectric
Constants
Yuusuke SEIKE, Yuriko OKUDE, Izumi IWAKURA, Ikuka CHIBA, Taketo
IKENO and Tohru YAMADA / *Macromol. Chem. Phys.*, 204 (2003) 1876-1881

80. Enantioselective Borodeuteride Reduction of Aldimines Catalyzed by Cobalt Complexes: Preparation of Optically Active Deuterated Primary Amines
Daichi MIYAZAKI, Kohei NOMURA, Tatsuya YAMASHITA, Izumi IWAKURA, Taketo IKENO and Tohru YAMADA / *Org. Lett.*, 5 (2003) 3555-3558
81. FT-IR and Theoretical Analysis of the Characteristic Bonding Properties in the Multiplet Metal Porphyrin Carbene Complexes
Izumi IWAKURA, Hirotaaka TANAKA, Taketo IKENO and Tohru YAMADA / *Chem. Lett.*, 33 (2004) 140-141
82. Proposal for the Metallacycle Pathway During the Cyclopropanation Catalyzed by Cobalt-Schiff Base Complexes
Izumi IWAKURA, Taketo IKENO and Tohru YAMADA / *Org. Lett.*, 6 (2004) 949-952
83. Photodissociation Spectroscopy of MgCH_3I^+ : Dissociation Processes via Charge Transfer and/or Chemical Bond Rupture
Ari FURUYA, Hironori TSUNOYAMA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / *Chem. Phys. Lett.*, 382 (2003) 283-290
84. Intracluster Cyclization Reaction Producing a Benzene Derivative: Photoionization Mass Spectrometric Study of alkali Metal-Methyl Propiolate Clusters
Hironori TSUNOYAMA, Keijiro OHSHIMO, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / *International Journal of Mass Spectrometry* 232 (2004) 41-50
85. Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation of $\text{Na}_n(\text{CS}_2)^-$ Cluster Negative Ions for $n = 1$ and 2
Fuminori MISAIZU, Hironori TSUNOYAMA, Yuichiro YASUMURA, Keijiro OHSHIMO and Koichi OHNO / *Chem. Phys. Lett.*, 389 (2004) 241-246
86. A Local Interpolation Scheme Using No Derivatives in Potential Sampling: Application to $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ System
Toshimasa ISHIDA and George C. SCHATZ / *J. Comput. Chem.*, 24 (2003) 1077-1086
87. Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene
Mutsumi HIRAMA, Toshimasa ISHIDA and Jun-ichi AIHARA / *J. Comput. Chem.*, 24 (2003) 1378-1382
88. Crystal Structure and Spectroscopic Properties of the CT Complex of Methyl Viologen Dication and *o*-Dimethoxybenzene Included in a Polycyano - Polycadmate Host and Electrostatic Effects on Its CT Absorption
Hirofumi YOSHIKAWA, Shin-ichi NISHIKIORI and Toshimasa ISHIDA / *J. Phys. Chem., B* 107 (2003) 9261-9267
89. Aromatic Character of Annelated Dimethyldihydropyrenes
Jun-ichi AIHARA and Toshimasa ISHIDA / *J. Phys. Org. Chem.*, 17 (2004)

393-398

90. Electron-State Control of Carbon Nanotubes by Space and Encapsulated Fullerenes
Susumu OKADA, Minoru OTANI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 67
(2003) 205411
91. Nanometer-Scale Ferromagnet: Carbon Nanotubes with Finite Length
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Soc. Jpn 72 (2003)
1510-1515
92. Electrochemical Tuning of Electronic Structure of C₆₀ and C₇₀ Fullerene Peapods:
In Situ Visible Near-Infrared and Raman Study
Ladislav KAVAN, Lothar DUNSCH, Hiromichi KATAURA, Atsushi OSHIYAMA,
Minoru OTANI and Susumu OKADA / J. Phys. Chem., B 107 (2003) 7666-7675
93. Energetics and Electronic Structures of One-Dimensional Fullerene Chains
Encapsulated in Zigzag Nanotubes
Minoru OTANI, Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 68
(2003) 125424
94. Energetics and Electronic Structure of C₇₀-Peapods and One-Dimensional Chains of
C₇₀
Susumu OKADA, Minoru OTANI and Atsushi OSHIYAMA / New J. Phys., 5
(2003) 122.1-122.11
95. Curvature-Induced Metallization of Double-Walled Semiconducting Zigzag Carbon
Nanotubes
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 216801
96. Electronic Structure of Metallic Rhombohedral C₆₀ Polymers
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 68 (2003) 235402
97. First-Principle Study on GaN Epitaxy on Lattice-Matched ZrB₂ Substrates
J.-I. IWATA, K. SHIRAIISHI and A. OSHIYAMA / Appl. Phys. Lett., 83 (2003)
2560-2562
98. Curvature-Induced Metallization of Double-Walled Semiconducting Zigzag Carbon
Nanotubes
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 216801
99. Nanometer-Scale Ferromagnet: Carbon Nanotubes with Finite Length
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Soc. Jpn 72 (2003) 1510-1515
100. Energetics and Electronic Structures of One-dimensional Fullerene Chains
Encapsulated in Zigzag Nanotubes
Minoru OTANI, Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. B 68
(2003) 125424
101. First-Principles Calculations of Boron-Related Defects in SiO₂
Minoru OTANI, Kenji SHIRAIISHI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 68
(2003) 184112

102. A New Alternative Model of Type-C Defects on Si(100) Surfaces
Shinya OKANO and Atsushi OSHIYAMA / Surf. Sci., 554 (2004) 272-279
103. Density-Functional Calculations and Eigenchannel Analyses for Electron Transport in Al and Si Atomic Wires
Shinya OKANO, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 69 (2004) 045401
104. Electron-State Control of Carbon Nanotubes by Space and Encapsulated Fullerenes
Susumu OKADA, Minoru OTANI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 67 (2003) 205411
105. Electronic Structure of Metallic Rhombohedral C₆₀ Polymers
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 68 (2003) 235402
106. Charge-State-Dependent Boron Diffusion in SiO₂
Minoru OTANI, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Physica B 340-342 (2003) 949-952
107. E' Centers in α Quartz in the Absence of Oxygen Vacancies: A First-Principles Molecular-Dynamics Study
Mauro BOERO, Atsushi OSHIYAMA and Pier LUIGI SILVESTRELLI / Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 206401
108. Band Structures of Wurtzite InN and Ga_{1-x}In_xN by All-Electron GW Calculation
Manabu USUDA, Noriaki HAMADA, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004) L407
109. Direct Measure of Functional Importance Visualized Atom-By-Atom for Photoactive Yellow Protein: Application To Photoisomerization Reaction
Atsushi YAMADA, Takakazu ISHIKURA and Takahisa YAMATO / PROTEINS: Structure, Function and Bioinformatics 55-4 (2004) 1070-1077
110. Role of Protein in the Primary Step of the Photoreaction of Yellow Protein
Atsushi YAMADA, Takakazu ISHIKURA and Takahisa YAMATO / PROTEINS: Structure, Function and Bioinformatics 55-4 (2004) 1063-1069
111. A Proposal of the Source and the Evolution of the Bubble in the Glass Melts. Molecular Orbital and Molecular Dynamics Studies
Toshiaki MATSUBARA, Kazuyuki HIRAO, Hitoshi NITTA, Nobutaka NISHIKAWA and Hideaki KOIKE / J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 635 (2003) 91-103
112. Density Functional Study on the Mechanism of the Oxidative Addition of the Highly Polarized Sn-C σ -Bond to the (LH₃)(L'H₃)Pd and (LH₂C₂H₄LH₂)Pd(L,L' = N, P, As, Sb) Complexes
Toshiaki MATSUBARA / Organometallics 22 (2003) 4286-4296
113. Density Functional study on the Carbostannylation of Aryne by the Palladium (0)-Iminophosphine Catalyst. Does the Apical Site Really contribute to the

Catalytic Reaction?

Toshiaki MATSUBARA / *Organometallics* 22 (2003) 4297-4304

114. NCCN and NCCCCN Formation in Titan's Atmosphere: 1. Competing Reactions of Precursor HCCN($^3A''$) with H(2S) and CH₃ ($^2A'$)
Yoshihiro OSAMURA and Simon PETRIE / *J. Phys. Chem., A* 108 (2004) 3615-3622
115. NCCN and NCCCCN Formation in Titan's Atmosphere: 2. HNC as a Viable Precursor
Simon PETRIE and Yoshihiro OSAMURA / *J. Phys. Chem., A* 108 (2004) 3623-3631
116. Chemical Reactions in the O(1D) + HCl System I. Ab Initio Global Potential Energy Surfaces for the $1^1A'$, $2^1A''$ and $1^1A''$ State
Shinkoh NANBU, Mutsumi AOYAGI, Hideyuki KAMISAKA, Hiroki NAKAMURA, Wensheng BIAN and Kyoshi TANAKA / *J. Theo. Comput. Chem.*, 1 (2002) 263-273
117. Chemical Reactions in the O(1D) + HCl System III. Quantum Dynamics on the Excited ($1^1A''$ and $2^1A'$) Potential Energy Surfaces
Hideyuki KAMISAKA, Hiroki NAKAMURA, Shinkoh NANBU, Mutsumi AOYAGI, Wensheng BIAN and Kiyoshi TANAKA / *J. Theo. Comput. Chem.*, 1 (2002) 285-293
118. Chemical Reactions in the O(1D) + HCl System II. Dynamics on the Ground $1^1A'$ State and Contributions of the Excited ($1^1A''$ and $2^1A'$) States
Hideyuki KAMISAKA and Hiroki NAKAMURA, Shinkoh NANBU, Mutsumi AOYAGI, Wensheng BIAN and Kiyoshi TANAKA / *J. Theo. Comput. Chem.*, 1 (2002) 275-284
119. Theoretical Study of Vibrational Spectra of p-tert-Butylcalix[4] Crown-6-Ether Complexed with Ethyl Ammonium Cation
Satoshi MINAMINO, Jong-In CHOE, Suk-kyu CHANG, Fumiyasu MIZUTANI and Shinkoh NANBU / *Chem. Phys. Lett.*, 374 (2003) 572-576
120. He* (2^3S) Penning Ionization of H₂S. I. Theoretical Franck-Condon Factors for the H₂S($X^1A_1, v' = 0$) → H₂S⁺(X^2B_1, A^2A_1) Ionization and H₂S⁺ (A-X) Transition
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 5874-5881
121. He* (2^3S) Penning Ionization of H₂S. II. Formation of the SH⁺(A^3II) and H₂S⁺ (A^2A_1) Ions
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 5882-5888
122. Ab Initio Study of p-tert-Butylcalix[4] Crown-6-Ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations

- Jong-In CHOE, Suk-Kyu CHANG, Seung WOOK HAM, Shinkoh NANBU and Mutsumi AOYAGI / Bull. Korean Chem. Soc., 22 (2001) 1248-1254
123. Ab Initio Study of the Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5] Arene Derivative Toward Alkyl Ammonium Cations
Jong-In CHOE, Sang Hyun LEE, Dong-Suk OH, Suk-Kyu CHANG and Shinkoh NANBU / Bull. Korean Chem. Soc., 25 (2004) 190-194
124. Ab Initio Study of the Complexation Behavior of Calix[5] Arene Derivative Toward Alkyl Ammonium Cations
Jong-In CHOE, Suk-Kyu CHANG, Minamino SATOSHI and Shinkoh NANBU / Bull. Korean Chem. Soc., 24 (2003) 75-80
125. Ab Initio Study of the Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5] Arene Derivative Alkyl Ammonium Cations
Jong-In CHOE, Sang Hyun LEE, Dong-Suk OH, Suk-Kyu CHANG and Shinkoh NANBU / Bull. Korean Chem. Soc., 25 (2004) 190-194
126. Potential Energy Surface and Intermolecular Vibrations of $O_2 - H_2O$
Akiyoshi SABU, Satomi KONDO, Nobuaki MIURA and Kenro HASHIMOTO / Chem. Phys. Lett., 391 (2004) 101-105
127. Electronically Excited States of Sodium — Water Clusters
Claus Peter SCHULZ, Christiana BOBBERT, Taku SHIMOSATO, Kota DAIGOKU, Nobuaki MIURA and Kenro HASHIMOTO / J. Chem. Phys., 119 (2003) 11620-11629
128. Photochemistry of Phenol— $(NH_3)_n$ Clusters: Solvent Effect on a Radical Cleavage of an OH Bond in an Electronically Excited State and Intracluster Reactions in the Product $NH_4(NH_3)_{n-1} (n \leq 5)$
Kota DAIGOKU, Shun-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI, Masaaki FUJII and Kenro HASHIMOTO / J. Chem. Phys., 119 (2003) 5149-5158
129. Local Electronic Structures of Hydrogen and Phase Stability of Vanadium Hydride, V_2H
Hiroshi YUKAWA, Shigeyuki ITO, Daisuke YAMASHITA and Masahiko MORINAGA / Advances in Quantum Chemistry 42 (2003) 263-273
130. Energetics and Chemical Bonding of Lithium Absorbed Carbon Nanotubes
Yi LIU, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / Advances in Quantum Chemistry 42 (2003) 315-330
131. Local Geometries and Energetics of Hydrogen in Acceptor-Doped $SrZrO_3$
Masahito YOSHINO, Yi LIU, Kazuyoshi TATSUMI, Isao TANAKA, Masahiko MORINAGA and Hirohiko ADACHI / Solid State Ionics 162-163 (2003) 127-133
132. Energetics of Native Defects in Al_2O_3 and SiO_2
M. YOSHINO, Y. SHINZATO and M. MORINAGA / Materials Science Forum 449-452 (2004) 713-716

133. Characteristics of Electron Density Distributions in Metal Oxides
M. MORINAGA, M. YOSHINO, A. SHIMODE, K. OKABAYASHI, H. NAKAMATSU and R. SEKINE / *Materials Science Forum* 449-452 (2004) 77-80
134. Changes in Electrical Conductivity of ZnO with Hydrogen Implantation
Zhen ZHOU, Katsuya KATO, Takanao KOMAKI, Masahito YOSHINO, Hiroshi YUKAWA, Masahiko MORINAGA and Kenchi MORITA / *J. Ceramic Society of Japan* 112 (2004) S668-S671
135. First-Principles Study on Lithium Absorption in Carbon Nanotubes
Yi LIU, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / *Computational Materials Science* 30 (2004) 50-56
136. First-Principles Study of Protonic Conduction in Acceptor-Doped SrZrO₃
Chunsheng SHI, Masahito YOSHINO and Masahiko MORINAGA / *J. Ceramic Society of Japan* 112 (2004) S742-S746
137. Theoretical Analysis on the Fundamental and Overtone OH Stretching Spectra of Several Simple Acids and Alcohols
Kaito TAKAHASHI, Michihiko SUGAWARA and Satoshi YABUSHITA / *J. Phys. Chem., A* 107 (2003) 11092-11101
138. Tracking of Wave Packet Dynamics by Locally Designed Control field
M. SUGAWARA / *Chem. Phys. Lett.*, 378 (2003) 603-608
139. Tunable Exchange Interaction in Quantum Dot Devices
Hiroyuki TAMURA, Kenji SHIRAISHI and Hideaki TAKAYANAGI / *J. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) L691-L693
140. Theoretical Study on Stable Structures and Diffusion Mechanisms of B in SiO₂
Minoru OTANI, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / *Appl. Surf. Sci.*, 216 (2003) 490-496
141. Charge-State-Dependent Boron Diffusion in SiO₂
Minoru OTANI, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. B* 340-342 (2003) 949-952
142. First-Principles Calculations of Boron-Related Defects in SiO₂
Minoru OTANI, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev., B* 68 (2003) 184112-1/184112-8
143. First-Principle Study on GaN Epitaxy on Lattice-Matched ZrB₂ Substrates
J.-I. IWATA, K. SHIRAISHI and A. OSHIYAMA / *Applied Phys. Lett.*, 83 (2003) 2560-2562
144. Lattice-Matched Interface Between GaN and ZrB₂
J.-I. IWATA, K. SHIRAISHI and A. OSHIYAMA / *Phys. Stat. Sol. Q* (2003) 2482-2485
145. Modeling of Si Self-Diffusion in SiO₂ : Effect of the Si/SiO₂ Interface Including Time-Dependent Diffusivity

- Masashi UEMATSU, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI, Shigeto FUKATSU, Kohei M. ITOH, Kenji SHIRAISHI and Ulrich GOSELE / *Applied Phys. Lett.*, 84 (2004) 876-878
146. Effect of the Si/SiO₂ Interface on Self-Diffusion of Si in Semiconductor-Grade SiO₂
Shigeto FUKATSU, Tomonori TAKAHASHI, Kohei M. ITOH, Masashi UEMATSU, Akira FUJIWARA, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI, Kenji SHIRAISHI and Ulrich GOSELE / *Applied Phys. Lett.*, 83 (2003) 3897-3899
147. The Effect of Partial Pressure of Oxygen on Self-Diffusion of Si in SiO₂
Shigeto FUKATSU, Tomonori TAKAHASHI, Kohei M. ITOH, Masashi UEMATSU Akira FUJIWARA, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI and Kenji SHIRAISHI / *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L1492-L1494
148. Quantum wire Networks for Superconducting quantum-Dot Superlattices
Takashi KIMURA, Hiroyuki TAMURA, Kazuhiko KUROKI, Kenji SHIRAISHI Hideaki TAKAYANAGI and Ryotaro ARITA / *Physica B* 329-333 (2003) 1395-1396
149. Single-Electron Devices Formed by Thermal Oxidation
M. NAGASE, S. HORIGUCHI, K. SHIRAISHI, A. FUJIWARA and Y. TAKAHASHI / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 19-23
150. Atomic and Electronic Structure of Misfit Dislocations in GaSb/GaAs(001)
Nori MIYAGISHIMA, Takuya SHINODA, Ken SUZUKI, Tadasuke KANEKO Kyozauro TAKEDA, Kenji SHIRAISHI and Tomonori ITO / *Physica B* 340-342 (2003) 1009-1012
151. Semiclassical Theory for the Quantum Defect Function of Diatomic Molecules
H. NAKAMURA and E A SOLOV'EV / *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36 (2003) 3697-3705
152. Simple and Accurate Method to Evaluate Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules
Gennady V. MIL'NIKOV, Kiyoshi YAGI, Tetsuya TAKETSUGU, Hiroki NAKAMURA and Kimihiko HIRAO / *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 5036-5054
153. Calculation of Resonances in a dt μ Molecule by the R-Matrix Method
Gennady V. MIL'NIKOV and Hiroki NAKAMURA / *Phys. Rev., A* 67 (2003) 034501
154. Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules: Application to Malonaldehyde
Gennady V. MIL'NIKOV, Kiyoshi YAGI, Tetsuya TAKETSUGU, Hiroki NAKAMURA and Kimihiko HIRAO / *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 10-13
155. On the Determination of Caustics
Ponmile OLOYEDE, Gennady MIL'NIKOV and Hiroki NAKAMURA / *J. Theo. and Comput. Chem.*, 3 (2004) 91-102

156. Semiclassical Theory of Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics:
Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory into the Frozen Gaussian
Propagation Method
A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA / *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 8937
157. Photodissociation of H_2^+ and HD^+ in an Intense Laser Field
A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA / *Phys. Rev., A* 66 (2002) 053412
158. Theoretical Study of Reactivities in Electrophilic Aromatic Substitution Reactions:
Reactive Hybrid Orbital Analysis
Hajime HIRAO and Tomohiko OHWADA / *J. Phys. Chem., A* 107 (2003) 2875-2881
159. Stereoselectivity of Superacid-Catalyzed Pictet-Spengler Cyclization Reactions
Satoshi NAKAMURA, Masaru TANAKA, Tooru TANIGUCHI, Masanobu
UCHIYAMA and Tomohiko OHWADA / *Org. Lett.*, 5 (2003) 2087-2090
160. An Evaluation of Amide Group Planarity in 7-Azabicyclo[2.2.1] Heptane Amides.
Low Amide Bond Rotation Barrier in Solution
Yuko OTANI, Osamu NAGAE, Yuji NARUSE, Satoshi INAGAKI, Masashi OHNO
Kentaro YAMAGUCHI, Gaku YAMAMOTO, Masanobu UCHIYAMA and
Tomohiko OHWADA / *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 15191-15199
161. Re-Interpretation of the $2(N + 1)^2$ Rule for Polyhedral Closed-Shell π -Systems
Jun-ichi AIHARA / *Chem. Phys. Lett.*, 375 (2003) 571-575
162. Verification of the $2(N + 1)^2$ Rule for Fullerenes
Jun-ichi AIHARA and Tsuguhiko TAMARIBUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 374 (2003)
104-109
163. π -Molecular Orbitals in Fullerenes and the Free Electron Model
Naomi MIZOROGI, Masaki Kiuchi, Kumiko TANAKA, Rika SEKINE and
Jun-ichi AIHARA / *Chem. Phys. Lett.*, 378 (2003) 598-602
164. Huckel-Like Rule of Superaromaticity for Charged Paracyclophanes
Jun-ichi AIHARA / *Chem. Phys. Lett.*, 381 (2003) 147-153
165. Aromatic Character of Annelated Dimethyldihydropyrenes
Jun-ichi AIHARA and Toshimasa ISHIDA / *J. Phys. Org. Chem.*, 17 (2004)
393-398
166. Magnetic Resonance Energy and Aromaticity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
Dianions/Dications
Jun-ichi AIHARA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 651-659
167. Graph-Theoretical Re-Interpretation of NICS Values for Polycyclic Aromatic Hydro-
carbons: Naphthalene and Azulene
Jun-ichi AIHARA and Sumio OE / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (2003) 1363-1364
168. π -Electron Currents Induced in Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons and Their
Relationship to Clar Structures
Jun-ichi AIHARA / *J. Phys. Chem., A* 107 (2003) 11553-11557

169. PM3 Localization Energies for the Isolated-Pentagon Isomers of the C₈₄ Fullerene
Naomi MIZOROGI and Jun-ichi AIHARA / Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003)
3368-3371
170. Kinetic Instability of Neutral and Charged Fullerenes with Four-Membered Rings
Jun-ichi AIHARA / Internet Electron. J. Mol. Des., 2 (2003) 492-498
171. Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene
Mutsumi HIRAMA, Toshimasa ISHIDA and Jun-ichi AIHARA / J. of Comput. Chem., 24 (2003) 1378-1382
172. Characterization of Methyl Methacrylate Oligomers Using Secondary Ion Mass Spectrometry, APCI Mass Spectrometry and Molecular Orbital theory
T. TAKEUCHI, K. IWAI, K. MOMOJI, I. MIYAMOTO, K. SAIKI and K. HASHIMOTO / Appl. Surf. Sci., 203-204 (2003) 605-608
173. Ion Beam-Induced Chemical Vapor Deposition with Hexamethyldisilane for Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide and Silicon Carbonitride Films
Takaomi MATSUTANI, Tatsuya ASANUMA, Chang LIU, Masato KIUCHI and Takae TAKEUCHI / Surface and Coatings Technology 169-170 (2003)
624-627
174. Comparison of Surface Morphologies of SiO₂ Films Prepared by Ion-Beam Induced Chemical Vapor Deposition and Ion-Beam Assisted Deposition
T. MATSUTANI, T. ASANUMA, C. LIU, M. KIUCHI and T. TAKEUCHI / Nuc. Inst. and Meth. Phys. Research B 206 (2003) 343-347
175. Theoretical Study of C-H σ -Bond Activation and Related Reactions
Shigeyoshi SAKAKI / Bull. Korean Chem. Soc., 24 (2003) 829-831
176. Iridium-Catalyzed Borylation of Benzene with Diboron. Theoretical Elucidation of Catalytic Cycle Including Unusual Iridium(V) Intermediate
Hitoshi TAMURA, Hideki YAMAZAKI, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 16114-16126
177. Theoretical Study of the Cp₂Zr-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. Reaction Mechanism Including New σ -Bond Activation
Shigeyoshi SAKAKI, Tatsunori TAKAYAMA, Michinori SUMIMOTO and Manabu SUGIMOTO / J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3332-3348
178. Comparison of Electronic Structure Theories for Solvated Molecules: RISM-SCF versus PCM
Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / J. Phys. Chem., A 108 (2004) 1629-1634
179. Distortion of Electronic Structure in Solvated Molecules: Tautomeric Equilibrium of 2-Pyridone and 2-Hydroxypyridine in Water Studied by the RISM-SCF Method
Hirofumi SATO, Fumio HIRATA and Shigeyoshi SAKAKI / J. Phys. Chem., A 108 (2004) 2097-2102

180. A Local Second-Order Moller-Plesset Method with Localized Orbitals: A Parallelized Efficient Electron Correlation Method
Yoshihide NAKAO and Kimihiko HIRAO / J. Chem. Phys., 120 (2004) 6375-6380
181. Energetics and Structural Stability of $C_{53}C_{60}$
Susumu SAITO, Koichiro UMEMOTO, Steven G. LOUIE and Marvin L. COHEN / Solid State Communications 130 (2004) 335-339
182. Electronic Structure and Energetics of Fullerites, Fullerides, and Fullerene Polymers
Susumu SAITO, Koichiro UMEMOTO and Takashi MIYAKE / Structure and Bonding 109 (2004) 41-57
183. Quasiparticle Band Structure of Carbon Nanotubes
Takashi MIYAKE and Susumu SAITO / Physical Review B 68 (2003) 155424
184. Quasiparticle Band Structure of Carbon Nanotubes
Takashi MIYAKE and Susumu SAITO / Transactions of the Materials Research Society of Japan 29 (2004) 553-557
185. Geometry and Electronic Structure of Rhombohedral C_{60} Polymer
Takashi MIYAKE and Susumu SAITO / Chemical Physics Letters 380 (2003) 589-594
186. Effect of Orbital Ordering on Anisotropy of Transport Property of Manganites
T. OHSAWA and J. INOUE / J. Magn. Magn. Mater., 272-276 (2004) 299-300
187. Quantum Oscillation of Magnetoresistance in Tunneling Junctions with a Nonmagnetic Spacer
H. ITOH, J. INOUE, A. UMERSKI and J. MATHON / Phys. Rev., B 68 (2003) 174421
188. On the Electronic Structures of Th^{4+} and Ac^{3+} Hydrate Models
Yuji MOCHIZUKI and Satoru TSUSHIMA / Chem. Phys. Lett., 372 (2003) 114-120
189. Theoretical Study of Hydrolysis Reactions of Tetravalent Thorium Ion
Yasuharu OKAMOTO, Yuji MOCHIZUKI and Satoru TSUSHIMA / Chem. Phys. Lett., 373 (2003) 213-217
190. The Water Exchange Mechanism in Thorium(IV) Hydrates as Studied by Quantum Chemical Methods
Tianxiao YANG, Satoru TSUSHIMA and Atsuyuki SUZUKI / J. Solid State Chem., 171 (2003) 235-241
191. Ab Initio Study on the Structures of Th(IV) Hydrate and Its Hydrolysis Products in Aqueous Solution
Satoru TSUSHIMA, Tianxiao YANG, Yuji MOCHIZUKI and Yasuharu OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 375 (2003) 204-212

192. Molecular Dynamics Simulation for Sodium Atom in and on the Two Layers of $C_{150}H_{30}$ Graphite Plane
Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 2397-2402
193. Molecular Dynamics Calculation on Three Lithium Atoms in Planar Cluster Model $C_{150}H_{30}$ for Glassy Carbon
Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 2235-2243
194. Ionization Dynamics of Trans-Formanilide- H_2O Complexes: A Direct Ab Initio Dynamics Study
Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Teruo ISHIBASHI / J. Phys. Chem., A 107 (2003) 7505-7513
195. Ab Initio and Hybrid DFT Study on the Electronic States of Fluorenone Na—Complexes
Hiroschi KAWABATA and Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 3587-3590
196. Structures and Electronic States of Gallium-Acetone Complexes: Ab-Initio DFT Study
Hiroto TACHIKAWA and Hiroschi KAWABATA / J. Org. Chem., 678 (2003) 56-60
197. Synthesis of Phthalide - Skeleton Using Selective Intramolecular Tishchenko Reaction Over Solid Base Catalysts
Tsunetake SEKI, Hiroto TACHIKAWA, Takashi YAMADA and Hideshi HATTORI / J. Catalysis 217 (2003) 117-126
198. Ab-Initio DFT Study on the Mechanism of the Electron Conductivity of Molecular Devices Composed of Indium Atoms and C=O Carbonyl Compounds
Hiroto TACHIKAWA and Hiroschi KAWABATA / J. Mater. Chem., 13 (2003) 1293-1297
199. Molecular Dynamics Simulation on Diffusion of Lithium Atom Pair in $C_{150}H_{30}$ Cluster Model for Glassy Carbon at Very Low Temperatures
Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / Electrochimica Acta 48 (2003) 1727-1733
200. Ozone-Water 1:1 Complexes O_3-H_2O : An Ab Initio Study
Hiroto TACHIKAWA and Shigeaki ABE / Inorg. Chem., 42 (2003) 2188-2190
201. Electron Capture Dynamics of the Water Dimer: A Direct Ab Initio Dynamics Study
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., 370 (2003) 188-196
202. Thermal Behaviors of Lithium in and on the Two Layers of $C_{150}H_{30}$ Graphite Plane: MD Simulation

- Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003)
807-811
203. Dynamics of the Hole-Capture Processes in Biphenyl and Poly(4-Vinylbiphenyl):
A Direct Ab Initio Trajectory Study
Hiroto TACHIKAWA and Hiroshi KAWABATA / J. Phys. Chem., B 107(2003)
1113-1119
204. Thermal Behavior of Hydrogen Atom Intercalated Between Two Layers of C₁₅₀H₃₀ Graphite Plane: MD
Simulation
Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Solids, 64(2003)
419-423
205. Decomposition Dynamics of Interstellar HCNH: Ab-Initio MO and RRKM Studies
H. TACHIKAWA, T. IYAMA and T. FUKUZUMI / Astronomy & Astrophysics, 397
(2003) 1-6
206. Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte
Carlo Simulations of Peptides. I. Formulation and Benchmark Test
Ayori MITSUTAKE, Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO / J. Chem. Phys., 118
(2003) 6664-6675
207. Replica-Exchange Multicanonical and Multicanonical Replica-Exchange Monte
Carlo Simulations of Peptides. II. Application to a More Complex System
Ayori MITSUTAKE, Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO / J. Chem. Phys., 118
(2003) 6676-6688
208. Molecular Dynamics of C-Peptide of Ribonuclease A Studied by Replica-Exchange
Monte Carlo Method and Diffusion Theory
Giovanni LA PENNA, Ayori MITSUTAKE, Masato MASUYA and Yuko
OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 380 (2003) 609-619
209. Optimization of Protein Force-Field Parameters with the Protein Data Bank
Yoshitake SAKAE and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 382 (2003) 626-636
210. Monte Carlo Simulations in Multibaric-Multithermal Ensemble
Hisashi OKUMURA and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 383 (2004)391-396
211. Prediction of Transmembrane Helix Configurations by Replica-Exchange
Simulations
Hironori KOKUBO and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 383 (2004) 397-402
212. Comparisons of Force Fields for Proteins by Generalized-Ensemble Simulations
Takao YODA, Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 386 (2004)
460-467
213. Equation of State for Free Energy of Homogeneous Nucleation in Supersaturated
Lennard-Jones Vapor Phase Derived by Monte Carlo Simulations
Yuri YAMADA and Yosuke KATAOKA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 76 (2003) 1329-
1339

214. First-Principles Calculations for the Tunnel Ionization Rate of Atoms and Molecules
T. OTOBE, K. YABANA and J.-I. IWATA / Phys. Rev., A 69 (2004) 053404
215. Self-Diffusion of a Polymer Chain in a Melt
Katsumi HAGITA and Hiroshi TAKANO / J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 1824-1827
216. Millimeter-Wave Spectroscopy of the Internal Rotation Hot Band($j = 2-1$) of the Ar-HCN Complex
Asao MIZOGUCHI, Kensuke HARADA, Mitsuaki SHIRASAKA and Keiichi TANAKA / Journal of Molecular Spectroscopy 222 (2003) 74-85
217. A Bowl-Shaped Fullerene Encapsulates a Water into the Cage
Sho-ichi IWAMATSU, Takashi UOZAKI, Kaoru KOBAYASHI, Suyong RE, Shigeru NAGASE and Shizuaki MURATA / J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 2668-2669
218. Convergence Process with quasi-Canonical Localized Orbital in All-Electron SCF Calculation on Proteins
Hiroshi KASHIWAGI, Hiromi IWAI, Kouji TOKIEDA, Makoto ERA, Toyokuni SUMITA, Tamotsu YOSHIHIRO and Fumitoshi SATO / Mol. Phys., 101 (2003) 81-86
219. Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups
Yoshihiro KIKUZAWA and Toshi NAGATA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 77 (2004) 993-1000
220. Gas-Phase Reaction of Hydrated $\text{CO}_2^{\cdot -}$ Anion Radical with CH_3I
Tatsuya TSUKUDA and Takashi NAGATA / J. Phys. Chem. A 107 (2003)8476-8483
221. Global Fit of Rotational Transitions of Methyl Formate (HCOOCH_3) in the Ground and First Excited Torsional States
Kazumi OGATA, Hitoshi ODASHIMA, Kojiro TAKAGI and Shozo TSUNEKAWA / Journal of Molecular Spectroscopy 225 (2004) 14-32
222. Potentiometric Study on Critical Micellization Concentrations (CMC) of Sodium Salts of Bile Acids and their Amino Acid Derivatives
Toshio NAKASHIMA, Tomoyuki ANNO, Hiroshi KANDA, Yuka SATO, Tatsuaki KUROI, Hironari FUJII, Shigemi NAGADOME and Gohsuke SUGIHARA / Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 24 (2002) 103-110
223. New Approach to the First-Order Phase Transition of Lennard-Jones Fluids
Chizuru MUGURUMA, Yuko OKAMOTO and Masuhiro MIKAMI / J. Chem. Phys., 120 (2004) 7557-7563
224. The SAAP Force Field. A Simple Approach to a New All-Atom Protein Force Field by Using Single Amino Acid Potential (SAAP) Functions in Various Solvents
Michio IWAOKA and Shuji TOMODA / J. Comput. Chem., 24 (2003) 1192-1200

225. Ab Initio Molecular Orbital Study on the G-Selectivity of GGG Triplet in Copper(I)-Mediated One-Electron Oxidation
Yasunori YOSHIOKA, Hiroko KAWAI, Tomoko SATO, Kizashi YAMAGUCHI and Isao SAITO / *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 1968-1974
226. Monte Carlo Wave-Function Approach to the Quantum-Phase Dynamics of a Dissipative Molecular System Interacting with a Single-Mode Amplitude-Squeezed Field
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 12106-12118
227. Theoretical Calculations of Effective Exchange Integrals by Spin Projected and Unprojected Broken-Symmetry Methods. I. Cluster Models of K_2NiF_4 -Type Solids
Taku ONISHI, Daisuke YAMAKI, Kizashi YAMAGUCHI and Yu TAKANO / *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 9747-9761
228. Ab Initio Study for Static Hyperpolarizabilities of Several Donor- π -Acceptor Molecules
Satoru YAMADA, Kizashi YAMAGUCHI, Kenji KAMADA and Koji OHTA / *Mol. Phys.*, 101 (2003) 309-314
229. Quantum-Phase Dynamics of an Atomic/Molecular System Interacting with a Two-Mode Squeezed Vacuum Field: Coexistence of Quantum and Thermal Features
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys.*, 286 (2003) 257-266
230. Theoretical Study of Role of H_2O Molecule on Initial Stage of Reduction of O_2 Molecule in Active Site of Cytochrome c Oxidase
Yasunori YOSHIOKA, Hiroko KAWAI and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 374 (2003) 45-52
231. Density Analysis of Intramolecular Orbital-Interaction Effects on the Second Hyperpolarizabilities of π - π Stacking Dimers
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem., A* 107 (2003) 4157-4164
232. Systematic Comparisons between Broken Symmetry and Symmetry-Adapted Approaches to Transition States by Chemical Indices: A Case Study of the Diels-Alder Reactions
Hiroshi ISOBE, Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Syusuke YAMANAKA, Kizashi YAMAGUCHI and K. N. HOUK / *J. Phys. Chem., A* 107 (2003) 682-694
233. Preparation and Magnetic Properties of $Mn(hfac)_2$ -Complexes of 2-(5-Pyrimidinyl)- and 2-(3-Pyridyl)- Substituted Nitronyl Nitroxides
Keiji OKADA, Osami NAGAO, Hiroki MORI, Masatoshi KOZAKI, Daisuke SHIOMI, Kazunobu SATO, Takeji TAKUI, Yasutaka KITAGAWA and Kizashi

- YAMAGUCHI / *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3221-3228
234. One-Dimensional CuBr_4^{2-} Ion Array and CuBr_3^- Ion Chain Included in the π Conducting Framework Composed of Bis(Methylthio) Tetrathiafulvalenothioquinone-1,3-Dithiocarbonatodithiolemethide Molecules
Takuya MATSUMOTO, Yohsuke KAMADA, Toyonari SUGIMOTO, Toshiji TADA
Satoru NOGUCHI, Hiroyuki NAKAZUMI, Takashi KAWAKAMI, Kizashi
YAMAGUCHI and Motoo SHIRO / *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 8638-8645
235. Thermal Reactions of 3-Furyl Fulgide and 3-Thienyl Fulgide. Ab Initio Molecular Orbital and CASSCF Studies
Yasunori YOSHIOKA, Mamoru USAMI, Masayuki WATANABE and Kizashi
YAMAGUCHI / *J. Mol. Structure (Theochem)* 623 (2003) 167-178
236. Superconductivity in Two-Band Model by Renormalization Group Approach
Hidemi NAGAO, Hiroyuki KAWABE, Sergei P. KRUCHININ and Kizashi
YAMAGUCHI / *Int. J. Mod. Phys., B* 17 (2003) 3373-3376
237. Theoretical Studies on Many-Band Effects in Superconductivity by Using Renormalization Group Approach
Hidemi NAGAO, Hiroyuki KAWABE, Sergei P. KRUCHININ, Dirk MANSKE
and Kizashi YAMAGUCHI / *Mod. Phys. Lett.*, 17 (2003) 423-431
238. Exciton Migration in Dendritic Aggregate Systems Using the Quantum Master Equation Approach Involving Weak Exciton-Phonon Coupling
Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /
J. Theo. Comp. Chem., 2 (2003) 459-479
239. Spin and Pseudo Spins in Theoretical Chemistry. A Unified View for Superposed and Entangled Quantum Systems
K. YAMAGUCHI, M. NAKANO, H. NAGAO, M. OKUMURA, S. YAMANAKA,
T. KAWAKAMI, D. YAMAKI, M. NISHINO, Y. SHIGETA, Y. KITAGAWA, Y.
TAKANO and R. TAKEDA / *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24 (2003) 864-880
240. Monte Carlo Wave Function (MCWF) Approach to Dissipative Quantum Systems Interacting with a Single-Mode Quantized Field
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 95 (2003)
461-471
241. Utility of Chemical Indices for Transition Structures of Pericyclic Reactions: Case Study of the Cope Rearrangement
Hiroshi ISOBE, Shusuke YAMANAKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 95 (2003) 532-545
242. One- and Two-Exciton Migration Dynamics of a Dendritic Molecular Aggregate
Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi
YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 95 (2003) 472-478

243. Spin Correlation Functions by Generalized Spin Orbital Density Functional and Multireference Approaches
S. YAMANAKA, R. TAKEDA, T. KAWAKAMI, S. NAKANO, D. YAMAKI, S. YAMADA, K. NAKATA, T. SAKUMA, T. TAKADA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 95 (2003) 512-520
244. Fractional Occupation Numbers and Spin Density Functional Calculations of Degenerate Systems
R. TAKEDA, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 93 (2003) 317-323
245. N-Band Hubbard Models II: Cooperative Mechanisms of Electron - Phonon, Electron Correlation, and Many-Band Effects Toward High- T_c Superconductors
Kizashi YAMAGUCHI, Daisuke YAMAKI, Yasutaka KITAGAWA, Masahiro TAKAHATA, Takashi KAWAKAMI, Tadafumi OHSAKU and Hidemi NAGAO / Int. J. Quant. Chem., 92 (2003) 47-70
246. Generalized Spin Density Functional Study of Radical Reactions
S. YAMANAKA, T. OHSAKU, D. YAMAKI and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 91 (2003) 376-383
247. Theoretical Studies on the Electronic States of Electron-Doped Copper Oxides
Taku ONISHI, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2191-2197
248. Theoretical Study on Pure Organomagnetic Conductors with Model Clusters
Takeshi TANIGUCHI, Shuhei NAKANO, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2039-2043
249. Magnetic Effective Density Functional Studies on Electronic States of $\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4$ and $\text{Pt}_2\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{CH}_3)_4$
Yasutaka KITAGAWA, Shuhei NAKANO, Takashi KAWAKAMI, Kazushi MASHIMA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2019-2025
250. Theoretical Studies on Magnetic Interactions in Many Types of Organic Donor Salts: BEDT-TTF, BETS, TMTTF and TMTSF
Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, Shuhei NAKANO, Yasutaka KITAGAWA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2051-2065
251. Hybrid DFT Study of Electronic Structure on Quasi-one-Dimensional Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes (MMX)
Shuhei NAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2027-2038
252. Hybrid Density-Functional Theory Studies on Stable Polycarbenes
Mitsuo SHOJI, Takeshi TANIGUCHI, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 22 (2003) 2067-2076

253. Theoretical Studies of Molecule-Based Magnetic Conductors
Kizashi YAMAGUCHI, Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, shuhei NAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Hidemi NAGAO, Tadafumi OHSAKU and Ryo TAKEDA / *Polyhedron* 22 (2003) 2077-2090
254. Density Functional Study of Tetrahedral Manganese Clusters
Shusuke YAMANAKA, Ryo TAKEDA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 22 (2003) 2013-2017
255. Theoretical Study on the Structural Dependency of the Exciton Migration of a Dendritic Molecular Aggregate
M. TAKAHATA, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 137 (2003) 875-876
256. Theoretical Analysis of Magnetic Parameters Between Donors in BEDT-TTF, BETS, TMTTF and TMTSF Crystals
T. KAWAKAMI, T. TANIGUCHI, S. NAKANO, Y. KITAGAWA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 137 (2003) 1259-1260
257. Theoretical Study on Pure Organomagnetic Conductors with Cluster Models
T. TANIGUCHI, S. NAKANO, T. KAWAKAMI and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 137 (2003) 1261-1262
258. Theoretical Study on Second Hyperpolarizability of Pyridinium Cation-Chloride Anion Pair: Structure-NLO-Correlation of the Ion Pair
S. YAMADA, K. YAMAGUCHI and K. OHTA / *Synthetic Metals* 137 (2003) 1419-1420
259. Intermolecular-Interaction Effects on the Quantum Dynamics of Dimers Interacting with a Two-Mode Squeezed Vacuum field
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 137 (2003) 1379-1380
260. Remarkable Enhancement of Two-Photon Absorption in Cation Molecules
H. FUJITA, M. NAKANO, M. TAKAHATA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 137 (2003) 1391-1392
261. Theoretical Studies on Electronic States of Rh-C₆₀
S. NAKANO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 135-136 (2003) 779-780
262. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Dimethylthiotetra-thiafulvalenoquinone-1, 3-Dithioleimethide/CuBr₄²⁻ Salt Incorporating Neutral Copper Bromide Arrays
Takuya MATSUMOTO, Yohsuke KAMADA, Toyonari SUGIMOTO, Toshiji TADA Hiroyuki NAKAZUMI, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 135-136 (2003) 575-576
263. Theoretical Determination of All the Effective Parameters in the BETS Related Crystals by HF and DFT Methods

- T. KAWAKAMI, Y. KITAGAWA, T. TANIGUCHI, S. NAKANO, R. TAKEDA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 133-134 (2003) 565-567
264. Theoretical Studies on Contributions of SOMO-SOMO and Other Couplings to the Magnetic Interaction in Radical Clusters
R. TAKEDA, Y. TAKANO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, Y. YAMASHITA, F. MATSUOKA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 133-134 (2003) 593-595
265. Theoretical Studies on Effective Parameters for Ionic Radical Clusters: Possibility of Organic Magnetic Metals
Y. YAMASHITA, T. KAWAKAMI, Y. KITAGAWA, T. TANIGUCHI, S. NAKANO, R. TAKEDA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 133-134 (2003) 589-591
266. Theoretical Studies of Intra- and Inter-Molecular Magnetic Interaction of Organic Polyradicals with $S = 3/2$ and 2 Spin Sites
T. TANIGUCHI, T. KAWAKAMI and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 133-134 (2003) 585-587
267. Direct Production of Hydrogen Peroxide from H_2 and O_2 over Highly Dispersed Au Catalysts
Mitsutaka OKUMURA, Yasutaka KITAGAWA, Kizashi YAMAGUCHI, Tomoki AKITA, Susumu TSUBOTA and Masatake HARUTA / *Chem. Lett.*, 32 (2003) 822-823
268. Multi-Component Noble Metal Catalysts Prepared by Sequential Deposition Precipitation for Low Temperature Decomposition of Dioxin
M. OKUMURA, T. AKITA, M. HARUTA, X. WANG, O. KAJIKAWA and O. OKADA / *Appl. Catal. B: Env.*, 41 (2003) 43-52
269. Electron Holographic 3-D Nano-Analysis of Au/TiO₂ Catalyst at Interface
Satoshi ICHIKAWA, Tomoki AKITA, Mitsutaka OKUMURA, Masatake HARUTA Koji TANAKA and Masanori KOHYAMA / *J. Electron Microscopy* 52 (2003) 21-26
270. Preparation of Supported Gold catalysts by Gas-Phase Grafting of Gold Acetylacetonate for Low-Temperature Oxidation of CO and of H_2
Mitsutaka OKUMURA, Susumu TSUBOTA and Masatake HARUTA / *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 199 (2003) 73-84
271. Analytical TEM Observation of Au and Ir Deposited on Rutile TiO₂
Tomoki AKITA, Mitsutaka OKUMURA, Koji TANAKA, Susumu TSUBOTA and Masatake HARUTA / *J. Electron Microscopy* 52 (2003) 119-124
272. Effect of Surface Chemical Properties and Texture of Mesoporous Titanosilicates on Direct Vapor-Phase Epoxidation of Propylene Over Au Catalysts at High Reaction Temperature
Caixia QI, Tomoki AKITA, Mitsutaka OKUMURA, Koji TANAKA and Masatake HARUTA / *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 75-89
273. Models and Methods of High-Tc Superconductivity: Some Frontal Aspects Volume 1 (Volume 24 in Horizons in World Physics)

H.NAGAO, S.P. KRUCHININ and K. YAMAGUCHI, edited by J.K. SRIVASTAVA,
S. M. RAO, chapter 6 (2003) 202-214

274. *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI, S. H. LIN, A. A. VILLAEYS, Y.
FUJIMURA, Eds. (World Scientific)(2003) 1-146
275. 貴金属複合ナノ粒子触媒の開発を目指して
奥村光隆、前田 泰、秋田知樹、伊達正和、坪田 年 / JITA NEWS (2003) No.3, 12-15
276. 集積型金属錯体の電子構造理論
山中秀介、山口 兆 / 集積型金属錯体の科学-物質機能の多様性を求めて-
大川尚士、伊藤翼 編 化学同人 (2003) 11 章 241-250
277. SAAP 力場:単一アミノ酸ポテンシャルを利用した新しいタンパク質力場の開発
岩岡道夫 / 生物物理 44 (2004) (2) 64-69
278. 分子間ポテンシャルエネルギー曲面に及ぼす基底関数重ね合わせ誤差の影響について
関山秀雄、平山弘和、原川 勇、松本奈穂 / 静岡理工科大学紀要 11 (2003)243
279. 電子密度分布に見られるユニバーサルな関係
吉野正人、岡林功介、下出晃広、森永正彦、中松博英、関根理香 / DV-X α 研究協会
会報 16(2003) 46-48
280. Protein DF システムが目指す理論分子生物学の試験管
佐藤文俊 / CICSJ Bulletin 21 (2003) 109-114
281. レーザーパルスによる新しい反応制御の可能性 — レーザー場設計のための制御理論
菅原道彦 / システム制御情報 48 (2004) 124-129
282. 第一原理計算による ZrB₂ 基板上 GaN エピタキシャル成長の理論的研究
白石賢二、岩田潤一、押山 淳 / 日本結晶成長学会誌 30 (2003) No.2
283. カーボンナノチューブの電子状態
斎藤 晋 / パリティ 18 (2003) No.8
284. ウラニルイオンとカルボン酸の相互作用
津島 悟、鈴木篤之 / 原子力バックエンド研究 9 (2003) 103-108

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成16年7月30日現在)

コード	氏名	メンバー数	論文数	論文番号
aa6	南部 伸孝	7	10	116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125
ad4	中村 宏樹	4	7	151, 152, 153, 154, 155, 156, 157
aj0	西 信之	5		
ak7	薬師 久弥	4		
aq9	古川 貢	1		
au5	岡本 祐幸	14	7	206, 207, 208, 209, 210, 211, 212
aw2	藤井 正明	6		
aw3	平等 拓範	2		
av4	小林 速男	14		
ax6	宇理須恒雄	2		
ax7	岡崎 進	10	2	23, 24
ax8	太田 雄大	1		
ax9	石田 俊正	1	4	86, 87, 88, 89
ay0	永瀬 茂	3		
ay3	倭 剛久	1	2	109, 110
ay6	鳥居 肇	1	3	11, 12, 13
ay7	永田 央	1	1	219
ay8	片岡 正典	1	1	213
by5	中島 俊男	1	1	222
bz0	篠田 涉	1		
bz1	福村 裕史	2		
bq2	山口 敏男	1		
by1	田中 桂一	2	1	216
by9	大井 健太	2		
bz2	岩松 将一	1	1	217
ca8	片岡 洋右	6		
cb1	田仲 二郎	2		
cb4	妹尾 康喜	3		
cc1	星野 忠次	9	6	72, 73, 74, 75, 76, 77
cc2	中辻 博	20	5	18, 19, 20, 21, 22
cd2	榊 茂好	14	6	175, 176, 177, 178, 179, 180
ce2	酒井 章吾	4	4	62, 63, 64, 65
cg4	関山 秀雄	1	1	278
cg9	相田 美砂子	9		
ch8	森永 正彦	26	9	129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 279
ci9	押山 淳	9	12	97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108
cj0	山高 博	1	4	14, 15, 16, 17
ck0	櫻井 実	7	2	1, 2
cl8	竹内 孝江	4	3	172, 173, 174
col	新矢 時寛	3		
cr4	岩田 末廣	2	2	3, 4
cv5	須藤 進	1		
cv8	友田 修司	3	3	66, 67, 68
cy6	宇野 文二	2		
cz0	徳江 郁雄	1		
da8	能勢 修一	6		
db0	寺阪 利孝	3		
de3	正村 眞佐雄	1		
df0	伊藤 紘一	1		
df8	田地川浩人	4	14	192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	8	5	54, 55, 56, 57, 58

コード	氏名	メンバー数	論文数	論文番号
di9	加藤 重樹	10		
dm9	佐藤 文俊	2	2	218, 280
dp6	長岡 伸一	1		
dq1	橋本 健朗	5	3	126, 127, 128
dr3	野々山信二	2		
ds3	竹内 浩	6	4	7, 8, 9, 10
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	7	8	46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53
du6	島 信幸	8		
du7	齊藤 昊	9	8	32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39
dw5	山下 晃一	9		
dx6	藤原 毅夫	8		
dx8	大和田 智彦	6	3	158, 159, 160
dy4	長村 吉洋	1	2	114, 115
dy7	山口 兆	17	52	225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276
ec0	天辰 禎晃	1	3	59, 60, 61
ec7	井上順一郎	8	2	186, 187
ed8	古賀 伸明	6	3	69, 70, 71
ee7	大峰 巖	16		
ee8	斎藤 晋	7	6	181, 182, 183, 184, 185, 283
eg2	藪下 聡	5	3	137, 138, 281
eh1	松原 世明	1	3	111, 112, 113
eh3	近藤 保	5		
eh4	長嶋 雲兵	5		
eh5	大野 公一	9	3	83, 84, 85
ei6	相原 惇一	4	11	161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171
ej4	後藤 英和	2		
ek5	本多 一彦	1		
ek8	佐藤 浩太	3		
el1	工藤 貴子	1	2	25, 26
el7	武田京三郎	3		
em6	安藤 香織	1		
eo6	永田 敬	3	1	220
eo8	吉澤 一成	9		
ep1	中井 浩巳	12	6	40, 41, 42, 43, 44, 45
ep5	岩岡 道夫	1	2	224, 277
eq3	富宅喜代一	5		
eq9	岡田 晋	7	7	90, 91, 92, 93, 94, 95, 96
er1	斎藤 稔	2		
er2	津島 悟	2	5	188, 189, 190, 191, 284
er4	六車 千鶴	1	1	223
es4	森 聖治	6		
es9	千住 孝俊	1		
et1	藤本 斉	3		
et4	田中 一義	11		
et7	萩田 克美	2	1	215
eu1	小田島仁司	2	1	221
eu8	光武重代理	1		
ev1	池野 健人	2	5	78, 79, 80, 81, 82
ev3	木寺 詔紀	7		
ew1	三上 幸一	4	5	27, 28, 29, 30, 31

コード	氏名	メンバー数	論文数	論文番号
ew5	榎本 勝成	1	2	5, 6
ew9	小野 倫也	1		
ex0	森脇 喜紀	1		
ex1	浜口 宏夫	4		
ex3	白石 賢二	5	13	139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 282
ex4	杉本 学	9		
ex6	森下 徹也	1		
ex7	小田 竜樹	4		
ex8	津田 宗幸	1		
ex9	矢花 一浩	2	1	214
ey0	小山 聖史	1		
ey1	佐伯 盛久	1		
ey2	尾崎 弘行	3		
ey4	山口 真	1		
ia4	高橋 卓也	8		

3 計算科学研究センターにおける論文等の成果について

本年度提出された論文別刷数は計 232 件です。これらは、計算科学研究センターのユーザーが、センターのマシンを利用して得た研究の成果です。2003 年に発表・掲載された論文数は 161 報、2004 年に発表・掲載された論文数は 56 報、その他の年が 5 報でした。これらを、論文評価のための基準のひとつであるインパクト・ファクター（IF 値）を用いて解析を行いました。インパクト・ファクターは、ある雑誌において、前年と前々年に掲載した論文が、何回他の論文に引用されたかを示す被引用回数を、掲載した論文の数で割った値です。

前年・前々年の被引用回数

$$\text{インパクト・ファクター (IF 値)} = \frac{\text{前年・前々年の被引用回数}}{\text{前年・前々年の掲載論文数}}$$

今年度で最もインパクト・ファクターの高い論文は Chem. Rev. の 21.036 でした。また、インパクト・ファクターの値が確認できる 150 報（主に 2003 年）の論文の平均値は 2.775 であり、被引用回数が高いことから、質の高い論文がセンターのマシンを利用して発表されたことを示しています。

以下に各雑誌のインパクト・ファクターとその雑誌への論文の投稿数を示します。この表から、幅広くいろいろな分野の代表的な雑誌に論文が投稿されていることが分かります。そのことから、分子科学の幅広いユーザーがセンターを利用して成果を挙げているということがわかります。

表 1 2003 年度報告分のインパクト・ファクター（IF 値）とその雑誌への論文掲載数

雑誌名	Impact Factor(IF 値)	論文数
Adv. Synth. Catal.	3.783	1
Advances in Quantum Chemistry	0.375	2
Appl. Phys. Lett.	4.049	3
Appl. Surf. Sci.	1.284	2
Astronomy & Astrophysics	3.843	1
Bull. Chem. Soc. Jpn.	1.237	3
Bull. Korean Chem. Soc.	0.706	2
Bull. Korean Chem. Soc. (2001)	0.406	1
Chem. Phys. Lett.	2.438	17
Chem. Rev.	21.036	1
Colloids and Surfaces B: Biointerfaces	1.586	1
Electrochimica Acta	1.996	1
Eur. J. Org. Chem.	2.227	1
Inorg. Chem.	3.389	1
J. Am. Chem. Soc.	6.516	6
J. Catalysis	3.276	1
J. Chem. Phys	2.950	11
J. Comput. Chem.	3.186	7
J. Electroanalytical Chem.	2.076	2
J. Mol. Struct.	1.021	3

J. Mol. Struct. (THEOCHEM)	1.027	5
J. of Mol. Spectroscopy	1.395	1
J. Org. Chem.	3.297	2
J. Organomet. Chem	2.042	1
J. Photochem. Photobio. A	1.693	1
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.	1.724	1
J. Phys. Chem. Solids	1.026	4
J. Phys. Chem., A	2.792	11
J. Phys. Chem., B	3.679	6
J. Phys. Org. Chem.	1.182	1
J. Phys. Soc. Jpn	1.903	2
J. Solid State Chem.	1.413	1
Jpn. J. Appl. Phys.	1.171	3
Macromol. Chem. Phys	1.390	1
Mol. Phys.	1.591	2
New J. Chem	2.272	2
New J. Phys.	2.480	1
Nuc. Inst. and Meth. Phys. Research B	1.041	1
Org. Lett.	4.092	6
Organometallics	3.375	3
Phys. B	0.908	6
Phys. Chem. Chem. Phys.	1.959	2
Phys. Rev. A	2.589	2
Phys. Rev. A (2002)	2.986	1
Phys. Rev. B	2.962	11
Phys. Rev. Lett.	7.035	3
Solid State Ionics	1.599	1
Surface and Coatings Technology	1.410	1
Tetrahedron Lett.	2.326	1
合 計	416.236*	150
IF 値不明 (2004 年の論文・日本語の論文含む)	—	82

※ IF 値の合計は、その雑誌の IF 値に、掲載論文数をかけたものの総和です。