

## II 部

### 目 次

1. 平成 14 年度研究課題および利用報告書-----	1
1. 1 平成 14 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(実績 40,000 点未満)-----	2
1. 2 平成 14 年度利用報告書(実績 40,000 点以上)-----	8
2. ユーザ発表論文-----	222
2. 1 ユーザ論文一覧-----	222
2. 2 プロジェクト別論文別刷り-----	252



# 1. 平成14年度研究課題および利用報告書

平成14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た。また利用実績が40,000点(100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項に掲載した。

<略号の説明>

1. 利用分野
- |        |       |
|--------|-------|
| 分----- | 分子科学  |
| 生----- | 生理学   |
| 基----- | 基礎生物学 |

## 2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A
	課題・協力研究	B
	施設利用	C~E
生理学関係	所内	I
	共同研究	J
	施設利用	K~N
基礎生物学関係	所内	O
	共同研究	P
	施設利用	Q~T

## 3. 利用区分

所内 ----- 分子研,生理研あるいは基生研の所内利用  
課 ----- 課題研究  
協前 ----- 協力研究前期  
協後 ----- 協力研究後期  
施 ----- 施設利用 A,B  
共 ----- 生理研あるいは基生研の共同研究

## 4. 利用点数の実績/許可

実 ----- 利用点数実績  
許 ----- 利用許可点数

1. 1 平成 14 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)

(平成 15 年 10 月 31 日現在)

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)
<分子科学>				
協力研究・前期				
BY4	準安定励起原子と分子との反応過程の理論的研究	新潟大・理	徳江郁雄 (1)	2143/120000 ○
BY5	生体二分子膜中の胆汁酸-コレステロールミセルの MD シミュレーション	大分大・教 育福祉	中島俊男 (1)	0/199600 ○
協力研究・後期				
BY4	準安定励起原子と分子との反応過程の理論的研究	新潟大・理	徳江郁雄 (1)	12142/60000 ○
BY8	高周期元素の特性を活かした新規ナノスケール分子の開発	京大・化学 研	時任宣博 (3)	0/120000 ○
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)	0/40000 ○
施設利用 (B)				
CL8	有機ラジカルの電子状態の ab initio MO 計算	奈良女子大 理	竹内孝江 (3)	30679/80000 ○
DA2	分子の構造とその反応性に関する理論的研究	山口大・工	堀 憲次 (7)	8012/74400 ○
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 (7)	0/16000 ○
DC6	アルコキシアルコールを含む 2 成分溶液系の熱力学的性質と水素結合に関する研究	東海大・開 発工	大路浩之 (1)	0/60000 ×

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)
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)	1706/80000 ○
DR3	メゾスコピック系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)	15143/79600 ○
DX6	第一原理電子構造計算に基づく物質設計	東大・工	藤 原 毅 夫 (4)	10926/400000 ○
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・工	井 上 順一郎 (5)	29875/240000 ○
EF4	$\pi$ 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究	名大・工	川 内 進 (3)	39540/788000 ○
EG2	励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	名大・工	藪 下 聡 (8)	7/1600000 ○
EI1	シルセスキオキサンの <i>ab initio</i> 分子軌道法による研究	群馬大・工	工 藤 貴 子 (1)	0/476000 ○
EP7	分極モデルポテンシャル関数を用いた生体分子の理論研究	金城学院大 家政	中 川 節 子 (1)	16671/79200 ○
EU7	自己組織化単分子膜のナノファブリケーションと分子認識	名大院・工	杉 村 博 之 (1)	755/194800 ○
EW0	第一原理計算と分子動力学のハイブリッド計算の研究	金沢大・理	仙 田 康 浩 (1)	16/199600 ×
施設利用 (A)				
CB4	ヘモグロビンの構造と機能の研究	東海大・総 合科技研	妹 尾 康 喜 (3)	16756/36000 ○
CG4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工大 理工	関 山 秀 雄 (1)	3042/36000 ○

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)	3042/36000 ○
CK1	機能性材料設計のための分子軌道法的研究	広大院・理	青木 百合子 (1)	0/36000 ○
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)	0/36000 ○
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)	36364/36000 ○
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)	12837/36000 ○
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 (2)	29123/36000 ○
DM9	生体分子の量子化学的、情報化学的研究	九州工大・情報工	佐藤 文俊 (1)	0/36000 ○
DP6	化学反応の <i>ab initio</i> 計算による研究	愛媛大・理	長岡 伸一 (1)	12180/36000 ○
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)	37769/36000 ○
DY8	運動量分光のための電子状態の計算	東北大・多 元物質科学研	宇田川 康夫 (4)	8798/36000 ○
DZ4	情報受容蛋白質の電子状態	愛知学院大 情報社会政策	別府 良孝 (1)	0/36000 ○
EA5	分子間相互作用過程のシミュレーション	国際基督教 大・教養	梅本 公子 (1)	0/36000 ×
EG3	触媒による小分子活性に関する分子軌道研究	熊本大・総 合情報処理 センター	武蔵 泰雄 (1)	21435/36000 ○

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)
EK5	分子シミュレーションによる分子集合体の研究	名古屋文理大・情報文化	本多一彦 (1)	11/36000 ○
EK7	ab initio 計算によるオキシム化合物の分子構造と内部回転ポテンシャルの決定	上智大・理工	大橋修 (3)	18749/36000 ○
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	横浜国大・理工	佐藤浩太 (4)	0/36000 ○
EM0	グラファイト・ネットワーク中の位相欠陥のSTM像	お茶大・理工	小林功佳 (3)	0/36000 ○
EM7	ウイルス外殻蛋白質の分子動力学計算	北里大・理工	米田茂隆 (1)	0/36000 ○
EM8	安定ラジカルの構造、スピン密度に関する研究	阪市大院・理工	岡田恵次 (1)	0/36000 ○
EO0	ガウシアン98による芳香族フリーラジカルの励起状態のCASSCF計算	広島市大・情報科学	福島勝 (1)	0/36000 ○
EO7	遷移金属酸化物の電子状態	京大院・理工	井川淳志 (1)	0/36000 ○
EP3	分子性磁性体における低次元量子スピン系の磁性	阪市大・理工	塩見大輔 (1)	0/36000 ○
ER8	三重項シリレン架橋遷移金属二核錯体の構造に関する理論的研究	東北大院・理工	飛田博実 (2)	4/36000 ○
ET9	流れの在る系での相分離過程の数値的研究	大教大・教育	喜綿洋人 (1)	0/36000 ○
EU9	単一分子磁石の磁化曲線の解析	阪大院・理工	中野元裕 (1)	10764/36000 ○
EVO	炭化水素類の燃焼における素反応機構の理論的検討	豊技大・理工	小口達夫 (1)	0/36000 ○

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)
EW2	ペルオキシダーゼ中間体と第二基質との間の電子移動機構	東京理科大 基礎工	三浦成敏 (2)	0/36000 ○
EW3	量子化学計算による Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 担体上での炭化水素を用いた Nox 選択還元反応機構の解明	早大院・理工	荒木崇 (1)	39443/36000 ○
EW4	環境ホルモンの高分子（プラスチックおよびエストロゲンレセプター）からの遊離過程のシュミレーション	昭和薬大・薬	小林茂樹 (1)	0/36000 ○
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・理工	榎本勝成 (1)	14865/36000 ○
EW6	重原子を含む化合物の化学反応と分子物性のための電子状態理論	都立大・理工	波田雅彦 (1)	0/36000 ○
EW7	多重安定状態を有する神経回路網モデルのダイナミクスの研究	奈良女大院 人間文化	上江洌達也 (1)	1814/36000 ○
EW8	エタノール・水二成分溶液中の MEGA-8 ミセルの水和構造とダイナミクス	福岡大・理工	山口敏男 (1)	5079/36000 ○
EX0	液体ヘリウム中の原子・イオンの分光	富山大・理工	森脇喜紀 (1)	0/36000 ○
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・理工	浜口宏夫 (4)	22153/36000 ○
EX2	ナノグラファイト上への水素吸着	総研大・先端科学	松本吉泰 (1)	21412/36000 ○

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 (8)	0/324000 ○
AJ0	クラスターの電子構造と幾何構造	電子構造	西信之 (5)	0/864000 ○
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)	7699/36000 ○
AV2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米満賢治 (4)	0/360000 ○
AV4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小林速男 (10)	14/85600 ○
AV5	新規分子性磁性体の開発	相関領域	井上克也 (7)	34168/36000 ○
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)	11862/36000 ○
AY0	分子の構造と反応の理論研究	理論	永瀬茂 (1)	1/36000 ○
AY3	蛋白質反応ダイナミクスの研究	統合バイオサイ エンスセンター	倭剛久 (1)	1854/360000 ○
AY4	非線形2次元分光法による化学反応の解 析	理論	Oliver Kuehn (1)	16249/36000 ○
AY5	偏光赤外吸収分光法を用いたアミロイド	統合バイオサイ エンスセンター	平松弘嗣 (1)	21854/36000 ○

1. 2 平成 14 年度利用報告書 (利用点数実績 40,000 点以上)

## 利用報告書目次

(利用許可点数 80,000 点未満)

分子軌道法を用いた、シリコン表面における吸着反応の研究-----	渡 邊 秀 和-----	11
包接体ホストに閉じ込められた CT 錯体の電荷移動相互作用-----	錦 織 紳 一・他-----	12
金属錯体の経験的力場計算と ab initio 分子軌道計算-----	吉 川 雄 三・他-----	13
活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討-----	後 藤 良 宣・他-----	14
種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル-----	坂 本 章・他-----	15
クラスターイオンの電子・幾何構造と物性・反応性-----	近 藤 保・他-----	16
分子クラスター負イオンの電子構造と反応性-----	永 田 敬・他-----	17
キナクリドン誘導体の結晶構造と電子構造-----	千 住 孝 俊-----	18
内部回転を持つ分子の回転スペクトルの解析-----	小田島 仁 司・他-----	19

(利用許可点数 80,000 点以上)

生体二分子膜中の胆汁酸-コレステロールミセルの MD シミュレーション-----	中 島 俊 男-----	20
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-----	相 原 惇 一・他-----	22
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-----	相 原 惇 一・他-----	24
固体メタンおよび水の物性-----	片 岡 洋 右・他-----	26
分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究-----	田 仲 二 朗・他-----	28
生体分子の機能発現反応に関する理論的研究-----	星 野 忠 次・他-----	32
分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応-----	中 辻 博・他-----	36
遷移金属化学種の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究-----	榊 茂 好・他-----	40
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究-----	酒 井 章 吾・他-----	44
生体分子の構造と機能に関する理論的研究-----	相 田 美砂子・他-----	48
遷移金属化合物および合金の電子構造-----	森 永 正 彦・他-----	52
ナノ構造体の原子構造と量子伝導-----	押 山 淳・他-----	56
有機反応の経路と微視的機構-----	山 高 博・他-----	60
分子の励起状態とその動的挙動の研究-----	岩 田 末 廣・他-----	64
面選択性に関する理論研究. エノラート、カルボカチオン、カルベン および有機金属錯体の面選択性-----	友 田 修 司・他-----	66
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-----	寺 阪 利 孝・他-----	68
水溶液中におけるイオンの構造-----	正 村 眞佐雄-----	70

密度汎関数法分子軌道計算によるエチレン、エチレンオキサイドなど			
の金属単結晶表面吸着種の振動スペクトル解析-----	伊藤	紘一	74
気相および液相における化学反応の理論的研究-----	加藤	重樹・他	76
クラスターの計算化学-----	橋本	健朗・他	80
分子の構造、力場と内部回転エネルギーの <i>ab initio</i> 計算----	小中	重弘・他	84
クロム系人工格子のスピンドensity波-----	平井	國友	86
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-----	中村	栄一・他	88
熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究-----	齊藤	昊・他	92
化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究-----	山下	晃一・他	96
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-----	大和田	智彦	100
不安定分子の電子構造と反応性-----	長村	吉洋・他	104
量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究-----	山口	兆・他	106
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-----	天辰	禎晃	108
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-----	古賀	伸明・他	110
溶液内化学反応の理論研究-----	大峰	巖・他	114
フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と新固体相の研究-----	斎藤	晋・他	118
化学反応および分子特性に関する理論的研究-----	松原	世明・他	122
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-----	大野	公一・他	124
超純水による化学的加工現象の第一原理シミュレーション-----	後藤	英和・他	126
第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索-----	武田	京三郎・他	128
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 相互作用-----	鳥居	肇	130
<b>5-endo-trig</b> 環化反応に関する理論研究-----	安藤	香織	134
酵素系における化学反応に関する量子化学的研究-----	吉澤	一成・他	138
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-----	中井	浩巳・他	142
タンパク質構造の支配因子に関する理論研究-----	岩岡	道夫・他	146
フラーレン、ナノチューブの構造と電子状態についての第一原理的研 究-----	岡田	晋・他	148
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-----	斎藤	稔・他	152
固液界面におけるウランの存在化学状態解明-----	津島	悟・他	154
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-----	森	聖治・他	158
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-----	藤本	斉・他	160
機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究-----	田中	一義・他	162

非経験的分子軌道法によるダイオキシン前駆物質の塩化反応に対する 重金属の触媒効果解析-----	廣田光仁-----	164
濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和-----	萩田克美・他---	166
フラレン誘導体ビスフレロイドの光酸化反応による環開裂反応に関 する理論的研究-----	岩松将一-----	170
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-----	光武 亜代理-----	172
シッフ塩基遷移金属錯体を触媒とする不斉反応の理論解析と合理的な 配位子設計-----	池野健人・他---	176
蛋白質の動的構造と機能の解析-----	木寺詔紀・他---	180
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-----	三上幸一・他---	182
実空間差分法に基づく第一原理計算手法の開発-----	小野倫也・他---	184
高振動励起状態の理論的研究-----	青柳 陸・他---	186
電子スピン共鳴スペクトルの計算機シミュレーション-----	加藤立久・他---	190
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----	岡本祐幸・他---	192
反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定-----	藤井正明・他---	196
チトクロム P450 の反応機構に関する理論的研究-----	崔 隆基-----	200
シリコン表面の化学反応ダイナミクス-----	宇理須恒雄・他---	204
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-----	岡崎 進・他---	206
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-----	太田雄大・他---	210
化学反応・スペクトル変化の量子化学的・反応動力的研究-----	石田俊正-----	212
ヘム蛋白質の活性中心の電子状態および振動構造の解析-----	Pawel Kozlowski -----	214
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-----	高橋卓也・他---	218

分 by3 協前

分子軌道法を用いた、シリコン表面における吸着反応の研究

実 48126

**Ab initio molecular orbital studies of the absorption reaction on the silicon surface.**

許 57200

○ 渡邊 秀和 (産総研四国)

## 1. 研究目的、内容

現在、シリコン表面の水や水素の吸着反応に関する、赤外スペクトルの実験が、宇理須グループによりなされている。水吸着端のシリコン表面  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  に、水素原子を付加させた場合と、水素吸着端のシリコン表面  $\text{H}/\text{Si}(100)$  に、水分子を付加させた場合について、測定されている。その結果第1層と第2層のシリコン原子のあいだに挿入するという、それまでに知られてない反応が起きていることがわかった。この酸素転位反応は反応性に差があり、 $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$  で多く起きているが、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$  では少しである。

## 2. 研究方法、計算方法

シリコン表面、およびその酸化物の表面を、結晶から4層目まで切り取ったクラスターモデルで現わした。その構造を ab initio 分子軌道法で最適化して、酸素転位反応の反応経路や遷移状態を求めた。基底関数は、HF/6-31+G\*を使った。また、トンネル確率は R-matrix 伝播法によった。Ab initio 計算のプログラムは、計算科学研究センターのライブラリである GAUSSIAN 98 を使った。

## 3. 研究結果

表面反応  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$  のいずれも、第1層上に水分子が H と OH に解離した、共通の中間体を経由する。以後の酸素転位反応は、同じプロセスをたどる。共通の中間体構造は、OH 基がつく位置によってふたつの異性体がある。これによって、酸素転位反応もふたつの経路があり、構造、エネルギーともに、きわめて類似している。どちらの反応経路もふたつの素反応過程からなっている。最初の素反応は、OH 基が転位して、第1層と第2層のシリコン原子のあいだに入り込むプロセスである。つぎに、OH 基の水素原子が転位して、第1層のシリコン原子に結合し、酸素転位反応が完了する。

反応  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$  においては、一番高い遷移状態よりも、解離極限のほうが  $87\text{kJ/mol}$  エネルギー的に高い。よって、この転位反応がおこりやすいという実験結果と一致する。また、反応  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$  では、OH 転位の障壁は約  $+80\text{kJ/mol}$  であり、H 転位の障壁は約  $175\text{kJ/mol}$  である。実験条件では、反応は約  $100^\circ\text{C}$  で起きていると考えられるので、OH 転位の障壁は越えられるが、水素転位の障壁は熱的に超えるには高すぎると考えられる。しかし、水素転位のトンネル効果の確率を求めると、OH 転位の障壁と同じだけのエネルギーを持っている場合約 8% となる。したがって、実験条件でも多少酸素転位反応が起こり、実験の反応性と一致している。

## 4. 発表、出版実績

- Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, Mutsumi Aoyagi, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi; Phys. Rev. Letters 投稿中
- 第63回 秋季応用物理学会学術講演会、2002年9月、2002年 分子構造総合討論会、2002年10月、第50回 応用物理学関係連合講演会、2003年3月、第7回 理論化学討論会、2003年5月、第19回 化学反応討論会、2003年6月予定、計6件

分 by7 協前

実 40975

許 40000

包接体ホストに閉じ込められた CT 錯体の電荷移動相互作用

Charge transfer interaction of a CT complex enclathrated in a host.

○錦織紳一、吉川浩史(東大院総合)

### 1. 研究目的・内容

本研究は、シアン化カドミウム系ホストに包接されたメチルビオロゲン( $MV^{2+}$ )と芳香族ドナーからなる電荷移動(CT)錯体の CT 遷移に対する包接構造の影響を実験および分子軌道計算より解明することを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

始めに、CT 錯体の励起状態の計算を行い、遷移エネルギーおよび遷移方向を決定する。それらと実測との比較から、包接された化学種が包接体内で CT 錯体を形成していることを確認した。

包接体内の CT 錯体の CT 吸収帯が、アセトニトリル溶液中の CT 吸収帯に比べ大きく長波長シフトすることが観測されたが、次にこの原因について以下の二点から検討した。一つは、中性のドナー(D)、アクセプター(A)間 CT 錯体において長波長シフトの原因と言われている DA 間距離の短縮、もう一つは、ホストおよび隣接する CT 錯体ゲスト持つ効果である。前者については、中性の CT 錯体と本研究の  $MV^{2+}$  CT 錯体のそれぞれにおいて DA 間距離と励起エネルギーとの関係を、後者については、ホストおよび隣接する CT 錯体ゲストの静電的な効果を含めた計算を行った。なお、すべての計算は Gaussian98 プログラムを用いて行った。

### 3. 研究成果

実測された可視部の吸収の遷移方向は、計算から求めたドナーに局在する HOMO からアクセプターに局在する LUMO への遷移方向と一致し、包接体内での  $MV^{2+}$  と芳香族ゲストの CT 錯体形成が確認された。

続いて、長波長シフトについて考察を行った。まず、DA 間距離の短縮による効果を検討した。中性の CT 錯体の場合には、DA 間距離を短くすると、励起エネルギーは小さくなり、通常言われている、DA 間距離が短くなるほど長波長シフトを示すという傾向と一致したが、本研究の  $MV^{2+}$  CT 錯体においては、DA 間距離が短くなるほど、励起エネルギーが大きくなった。これは、中性の CT 錯体と  $MV^{2+}$  CT 錯体では電荷の配分が異なるためである。このことから、本包接体でみられる長波長シフトは、DA 間距離の短縮によるものではないことが明らかとなった。

次に、CT 錯体の周りのホストおよび他のゲストを含めた計算をおこなった。これは、溶媒効果を固相においてモデル化したものと言える。ホストおよび隣接ゲストの各原子に電荷を置き、これらからの静電的作用を考慮した計算をおこなった結果、ホストよりも隣接した CT 錯体からの作用が長波長シフトに大きく寄与していることがわかった。要はジカチオンである  $MV^{2+}$  同士が近接していることによる基底状態の不安定化が遷移エネルギーの低下に大きく寄与しているということである。このようなジカチオン同士が近接した配列は、CT 錯体結晶では通常見られず、ホストに束縛されることで可能となる配列である。以上、本包接体における CT 錯体の形成および包接構造がその CT 錯体に与える効果が明らかとなった。

### 4. 発表・出版実績または予定

吉川、錦織、石田 分子構造総合討論会、2002年10月、神戸

吉川、錦織、石田 *J. Chem. Phys. B*, 投稿中

分 cd4 施  
実 63106  
許 70000

金属錯体の経験的力場計算と ab initio 分子軌道計算

Empirical force field calculation and ab initio molecular orbital calculation for metal complexes

○吉川雄三、黒田泰重、鈴木淳司、中島正 (岡山大)

### 1. 研究目的

ケイ素化合物は地殻上部の約 60%を占めるほど豊富に存在しており、ケイ素は通常、酸化物やケイ酸塩の形をとっている。また、この地球上に豊富に存在するケイ素が生体系において重要な役割を果たしていることも明らかにされている。さらに、ケイ素が錯体の形で生体内に存在していることから、ケイ素錯体の合成や研究が行われている。

ケイ素錯体の配位形式として考えられるのは、四配位四面体型構造と六配位八面体型構造である。四配位四面体型構造のケイ素 - 配位子間の結合は、共有結合性を有しており、比較的強い結合であることがわかっている。しかし、六配位八面体型構造のケイ素 - 配位子間の結合は共有結合性を有しているのか、錯形成に必要な d 軌道を用いて結合しているのかは明らかにされていない。

そこで分子軌道計算法を用いて、六配位八面体構造錯体の電子状態や分子軌道、原子間の結合について検討を行った。

計算には、水溶液中で安定であり、光学分割できることがこれまでに報告されているトリスフェナントロリンケイ素(IV)錯体を用いた。

### 2. 計算方法

ab initio (非経験的分子軌道計算) における DFT (Density Functional Theory) 計算を行った。基底関数には 6-31G(d) を使用し、計算方法は B3LYP を用いた。

### 3. 研究成果

ケイ素錯体の MO 計算を行ったところ、最適化構造の原子間距離、結合角度は実測値にほぼ一致していた。また、各原子の電荷についても電気陰性度に従っていた。Gross orbital populations において、ケイ素の d 軌道に電子がほぼないことからこの錯体の結合には d 軌道を用いていないことが考えられる。

そして、この錯体の Si-N 間の結合は SF<sub>6</sub>と同様に、sp 混成したケイ素の二つの sp 混成軌道のそれぞれに窒素原子が通常の共有結合(二中心二電子結合)で結合し、残った混成していない二つの p 軌道に二つずつの窒素原子が三中心四電子結合したものであると考えられる。

このように、一つの共有結合と二つの三中心四電子結合からなるこのケイ素錯体は超原子価化合物と考えられる。

### 4. 発表実績

笠原慎矢 吉川雄三 錯体化学討論会、2002 年 10 月東京

分 601 施

実 63883

許 79200

○後藤 良宣、新矢 時寛、湯川 美穂、池田 浩人

### 1. 研究内容・目的

医薬品合成原料として広く用いられているアルキル置換ヘテロ芳香環化合物やacyclic carbonyl化合物の活性アルキル基は、アルキル基の種類やその結合位置、反応溶媒の種類、塩基触媒の種類等の反応条件によって、求電子試薬との反応性が異なる。本研究はこの反応性の差異の要因を検討し、塩基触媒を用いた活性アルキル基と求電子試薬との反応、特に成績体の異性体生成機構について一般性のある理論を確立することを目的としている。

H14年度は、2-Butanone (1) の  $\text{CH}_3\text{O}^-$  による deprotonation process に関するエネルギーの再評価と acetone (2) の *tert*-Butyl Nitrite によるニトロソ化反応機構について検討を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

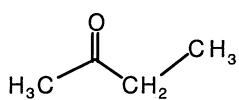
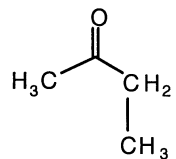
反応に関与する各 complex (反応系、遷移状態および生成系) の構造最適化は RHF/6-31G で行った。また最適化構造のエネルギー計算は MP3/6-31+G//RHF/6-31G で行った。

さらに 1 の  $\text{CH}_3\text{O}^-$  による deprotonation については、IPCM 法による溶媒効果を考慮した計算を行った。

### 3. 研究成果

1 の  $\text{CH}_3\text{O}^-$  による deprotonation process に関するエネルギーの再評価: MP3 法による各 complex のエネルギー値では、実験事実を説明できないことが判明し、さらに IPCM 法による溶媒効果を取り入れることで、実験を支持する結果を得た。(Table)

Table Calculated Energy (a.u.) using IPCM for Complexes and Activation Energy (kcal mol<sup>-1</sup>) of the Reaction of 1 and  $\text{CH}_3\text{O}^-$

Compound	Reaction Site	$E_{c-1}$	$E_{TS1}$	$E_{c-11}$	$E_a$
	$\text{CH}_3$	-346.60669	-346.59997	-346.61723	4.22
	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	-346.61297	-346.60050	-346.62233	7.82
	$\text{CH}_3$	-346.60572	-346.59858	-346.61764	4.48
	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	-346.60574	-346.59488	-346.61426	6.81

2 の *tert*-Butyl Nitrite によるニトロソ化反応機構: 主に antiperiplanar form をとるとされている *tert*-butyl nitrite を用いて、acetone enolate のニトロソ化反応機構を検討した。塩基触媒の counter cation が反応系に関与する系では、*Z*-oxime anion が成績体として得られ、counter cation が反応系に関与しない系では専ら *E*-oxime anion が得られることが判明した。

### 4. 発表・出版実績または予定

新矢, 池田, 湯川, 後藤, Chem. Pharm. Bull., 49, 473, (2001)

池田, 湯川, 新矢, 後藤, Chem. Pharm. Bull., 49, 1651, (2001)

新矢, 池田, 湯川, 後藤, Chem. Pharm. Bull., 50, 1502, (2002)

池田, 湯川, 新矢, 後藤, Pham. Bull. Fukuoka Uni., 2, 40, (2002)



分 df6 施

種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル

実 58 655

Structures and Vibrational Spectra of Various Macromolecules and Their Model Compounds

許 58800

○坂本 章(埼玉大理), 江花 哲(埼玉大理), 佐藤 浩司(埼玉大理), 松野 真也(埼玉大理)

## 1. 研究目的・内容

トランス-ポリアセチレンにおいて約  $1010\text{ cm}^{-1}$  に強く観測される赤外吸収バンドは、同位相 CH 面外変角振動に帰属される。トランス-ポリアセチレンが完全な平面構造であるとする対称心が存在し交互禁制律が成立するため、このモードはラマン不活性でなければならない。しかしながら、約  $1010\text{ cm}^{-1}$  に弱いラマンバンドが観測される。我々はこのラマンバンドの起源を、ポリアセチレン分子が平面構造からねじれて分子の対称性が低下するためにラマン活性となる同位相 CH 面外変角振動モードであると考えた。本研究ではこの作業仮説を検証するために、モデル分子(1,3,5-ヘキサトリエン, 1,3,5,7,9-デカペンタエン, 1,3,5,7,9,11,13-テトラデカヘプタエン)の平面構造とねじれた構造について密度汎関数法を用いて振動スペクトルを計算し、ポリエン分子のねじれと同位相 CH 面外変角振動のラマン強度の関係について解析した。

## 2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は Gaussian98 プログラムを用いて B3LYP/6-311+G\*\* レベルで行った。まず平面構造のモデル分子について構造最適化及び振動数計算を行い、次に他の構造パラメータを変化させずに1つの C-C 結合または C=C 結合まわりの二面角を  $0^\circ$  から  $20^\circ$  まで  $4^\circ$  ずつ変化させて、それぞれ振動数計算を行った。また、ねじれによるエネルギー変化が約  $0.1\text{ kcal/mol}$  となるようなねじれ角を選び、全ての CC 結合を同じ向きにねじった「らせん構造」と交互にねじる方向を変えた「交互ねじれ構造」についても計算を行った。

## 3. 研究成果

(1) どのモデル分子においても、C-C 結合または C=C 結合まわりの二面角が  $0^\circ$  から大きくなるにしたがって、同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度は 0 から急激に増加した。(2) 中央の C=C 結合まわりにねじった場合で比較すると、トランス-ポリエン分子の共役鎖が長くなるにしたがって、同位相 CH 面外変角振動モードのラマン強度は大きく増加した。この様な共役鎖長依存性は、他の結合のまわりでねじった時にも同様に現れた。(3) 1つの結合まわりに分子をねじっただけでは同位相以外の CH 面外変角振動のラマン強度も増加した。しかし全ての結合をねじった「らせん構造」のスペクトルでは、同位相 CH 面外変角振動のラマン強度が他の CH 面外変角振動に比べて大きな強度をもつようになり、その強度は「交互ねじれ構造」の約 18 倍にも達し、実測ラマンスペクトルをより良く再現した(図 1)。

## 4. 発表・出版実績または予定

藤森, 坂本, 田隅 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月東京 ほか 2 件発表

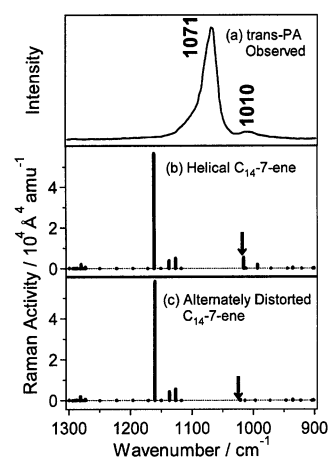


図 1 トランス-ポリアセチレンの実測ラマンスペクトル(a)とモデル分子の計算ラマンスペクトル(b,c)

分 eh3 施

クラスターイオンの電子・幾何構造と物性・反応性

実 58128

Electronic and Geometric Structures of Cluster Ions and Their Properties

許 58000

○ 近藤 保、寺嵯 亨、真船文隆、安松久登、市橋正彦 (豊田工大)

### 研究目的・内容

金属クラスターの反応性はサイズによって特徴的な変化を示す。このような反応性の変化はクラスターの幾何構造および電子構造の変化に起因しているものと考えられる。クラスターサイズと反応性の関係を明らかにするために、銅クラスターイオン  $\text{Cu}_n^+$  とメタノール分子  $\text{CH}_3\text{OH}$  との反応を実験・計算の両面から研究した。

### 研究方法・計算方法

実験はタンデム型質量分析計を用いて行なった。イオンスパッタリング法を用いて、真空中に  $\text{Cu}_n^+$  を生成し、四重極質量選別器である特定のサイズのクラスターのみを選別し、メタノール蒸気の満たされた反応室を通過させる。生成したイオンを四重極質量分析器で再び質量分析し、質量スペクトルを得る。この質量スペクトルから反応断面積を計算し、そのサイズ依存性、衝突エネルギー依存性を求めた。

反応機構を解明するために、構造最適化によって  $\text{Cu}_n^+$  ( $n=2-9$ )、反応中間体、生成物の構造を求めた。計算は Gaussian 94 を用いて、B3LYP/6-311G レベルで行なった  $\text{Cu}_n^+$  の構造最適化では、平面的な配置や最密構造に近い配置など数種類の初期配置から出発し、いくつかの異性体を得た。このようにして得た  $\text{Cu}_n^+$  のさまざまな吸着サイトに、メタノール分子やその解離種を付加し、これらの構造最適化も行なった。

### 研究成果

実験で観測された主な生成イオンは、 $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ 、 $\text{Cu}_n\text{O}^+$  および  $\text{Cu}_{n-1}^+(\text{OH})(\text{H})$  であった。 $\text{Cu}_{n-1}^+(\text{OH})(\text{H})$  の生成は  $n=4, 5$  で観測され、 $\text{Cu}_n\text{O}^+$  の生成は、 $n=6-8$  で主に観測された。一方、 $n \geq 9$  では  $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$  の生成のみが観測された。

また、構造最適化によって得られた  $\text{Cu}_n^+$  の安定構造を図1に示す。安定構造としては2次元構造と3次元構造 ( $n \geq 5$ ) が得られた。サイズが小さい場合には、2次元構造の方がエネルギー的に安定であるが、そのエネルギー差はサイズの増加とともに小さくなる。 $n=8$  では、2つの構造の安定性はほぼ等しく、 $n=9$  では面心立方構造的な3次元構造の方がエネルギー的に安定となる。 $\text{Cu}_n^+$  と  $\text{CH}_3\text{OH}$  との反応において観測されたメタノール解離 ( $\text{Cu}_{n-1}^+(\text{OH})(\text{H})$  や  $\text{Cu}_n\text{O}^+$  の生成) の進行は2次元から3次元への構造変化と一致しており、構造と反応性との関連を示唆している。

### 発表・出版実績または予定

[1] 市橋、Corbett、半村、Lisy、近藤、11th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters、2002年9月 Strasbourg

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

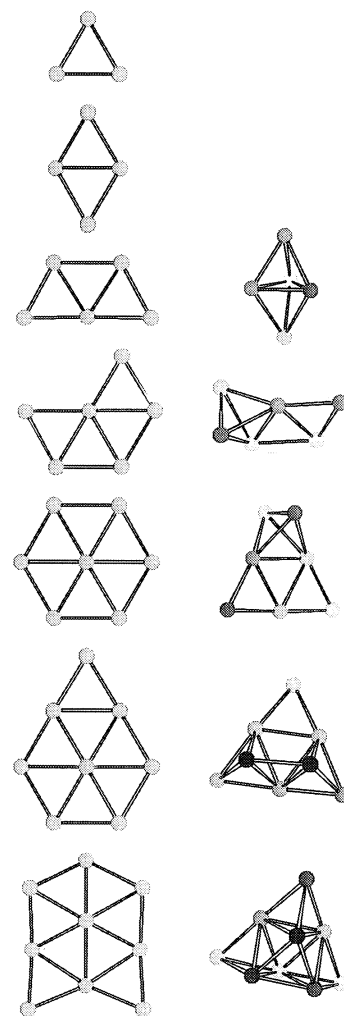


図1.  $\text{Cu}_n^+$  ( $n=3-9$ ) の安定構造。2次元構造(左列)と3次元構造(右列)。

分 eo6 施

実 72637

許 79600

分子クラスター負イオンの構造と反応性

Structures and Reactivities of Negatively-Charged Molecular Clusters

○永田 敬(東大院総合), 斎藤直哉(東大院総合), 佐伯盛久(物質・材料研究機構), 渡辺一雄(東大院総合)

### 1. 研究目的・内容

我々は、分子クラスター負イオンを反応試剤とする新規な気相反応の開拓を目的として研究を進めている。本計算プロジェクトでは、*ab initio*計算によって二酸化炭素ラジカル負イオン $\text{CO}_2^-$ の水和クラスター $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の幾何構造・電子構造を調べ、反応試剤としての特徴を明らかにした。この研究のモチベーションは以下である。

ラジカル負イオン $\text{CO}_2^-$ は、ラジカル点と電荷が分子内で空間的に分離したディストニック・イオンであるが、水溶液中では効率のよい電子還元剤として負イオン試剤の特徴を示す。一方、我々は気相において $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ がラジカル試剤として反応することを実験的に見出した。そこで、幾何構造・電子構造の観点から $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ が気相ラジカル試剤として働く要因を探ることとした。

### 2. 研究方法・計算方法

$\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の $n = 2-5$ についてUHF/6-31+G\*レベルで構造最適化を行った。初期構造には二個の水分子がO-H...O結合を介して $\text{CO}_2^-$ のO原子と相互作用し、かつC原子上のラジカル点とは反対側に位置する配置を選んだ。このような初期構造を用いたのは、本計算では $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のglobal minimumを求めることを目指してはおらず、ラジカル点を外側に晒したラジカル試剤として有利な安定構造の存在を示すことを目的としたためである。得られた安定構造を初期構造として、さらにMP2/6-31+G\*レベルで構造最適化および振動計算を行った。次に $n = 2$ の安定構造に水素結合を考慮して水分子を配した構造を初期構造とし、 $n = 3$ の安定構造を求めた。同様の方法により $n = 4, 5$ について構造最適化・振動計算を行った。計算プログラムにはGAUSSIAN98を用いた。

### 3. 研究成果

MP2/6-31+G\*レベルにおける構造最適化によって得られた $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 2-5$ )の構造を図1に示す。複数の安定構造が得られたものについては、安定化エネルギーの最も大きなものを図示した。何れの構造においても80%以上のスピン密度が $\text{CO}_2^-$ のC原子上に局在しラジカル点がクラスターの外側に晒されていること、余剰電子は二つのO原子に集中していることが判明した。 $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ がこのような構造をとり得るため、電子移動による還元反応ではなく、ラジカル付加などの反応が進行したと考えられる。また、気相負イオンの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応とは対照的に、 $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の反応では水合によって反応断面積が著しく減少する傾向は観測されなかった。これは、 $\text{CO}_2^-$ の余剰電子が水合に用いられ、 $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ がラジカル試剤として反応したと矛盾しない。水分子一個当りの溶媒和エネルギーは0.54-0.70 eVと計算された。さらに大きな $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターについては、MP2/6-31+G\*レベルにおける構造最適化が多大なCPU時間を消費することから、UHF/6-31+G\*レベルで構造最適化を行い、 $n = 10$ について図2のような安定構造を得た。この構造から矢印で示した五個の水分子を除いて構造最適化を行うと、図1(d)の構造に帰着する。

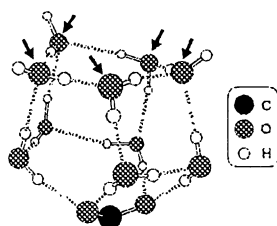


図2.  $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  の安定構造.

### 4. 発表・出版業績または予定

佃, 永田 *J. Phys. Chem. A*. 投稿中.

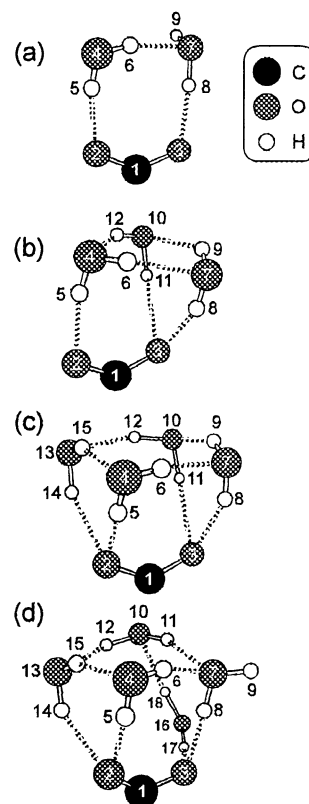


図1.  $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{2-5}$  の安定構造.

分 es9 施

実 40660

許 36000

キナクリドン誘導体の結晶構造と電子構造

Crystal and Electronic Structures of Quinacridone Pigments

○千住孝俊（横国大院工）

## 1. 研究目的・内容

有機顔料は色材のみならず、複写機・レーザープリンターの感光体、ならびにトナーや光記録材料としても用いられ、次世代デバイスの開発に欠かせない高機能ナノ材料として注目されている。

我々は昨年度より、水素結合系の赤色顔料であるキナクリドン(QA)の固体状態における発色機構を結晶構造を基礎として検討している。昨年度は *N,N'*-ジメチルキナクリドン(DMQA)の固体状態における吸収スペクトルの長波長化が遷移モーメントが head-to-tail の配置に揃えられることに起因することを明らかにした。本年度は無置換のキナクリドン、*N*-メチルキナクリドン(MMQA)、ならびにマゼンタの色材として広く用いられている 2,9-ジメチルキナクリドン(2,9-DMQA)を対象として結晶構造と色調の違い（電子構造）との相関を調べた。

## 2. 研究方法・計算方法

単結晶 X 線構造解析の結果から分子座標を求め、それを用いて半経験的分子軌道法 MOPAC, ZINDO ならびに非経験的分子軌道法 Gaussian 98 により、孤立分子の平衡構造、基準振動解析、ならびに励起準位エネルギーと遷移モーメントについて計算を行った。また、実験的には単結晶を用いた偏光反射スペクトルを測定することで固体状態の電子構造を調べた。

## 3. 研究成果

キナクリドンは分子量が約 300 と他の有機顔料に比べると比較的小さな分子ではあるが、分子間 NH $\cdots$ O 水素結合ネットワークが形成されているため、固体状態で極めて高い耐候性や耐熱性を有する。

我々は QA の固体状態における発色機構において、水素結合がどのような役割を果たすかを明らかにするためにモデル系を用いて検討した。用いたモデル系は NH 基を N-Me 基に置換することによって NH $\cdots$ O 分子間水素結合を意図的に分断した *N*-メチルキナクリドン、*N,N'*-ジメチルキナクリドンである。これらを合成し単結晶構造解析を行い、また単結晶を用いた偏光反射スペクトルの測定を行った。また芳香環上の置換基の影響を調べるために 2,9-ジメチルキナクリドンについても同様に検討した。

QA, MMQA, DMQA は DMSO 溶液でほぼ同じ吸収極大(523 nm)を与える。これは半経験的分子軌道計算の結果とも一致する。一方、固体化に伴い QA では約 45 nm の長波長化が見られ、DMQA では 20 nm 程度長波長シフトする。QA では 1 分子が周囲の 4 分子と交差型の分子間 NH $\cdots$ O 水素結合ネットワークを形成しており、このことにより遷移モーメントの方向が長波長化を誘起する head-to-tail の配置に揃えられる。そのため、吸収係数の大きな QA では遷移モーメント間の相互作用が顕著に現れ、結果としてスペクトルが大きく長波長化していると考えられる。一方、DMQA では水素結合が分断されているために遷移モーメントの向きが揃わず、そのために QA に比べ長波長化が起こりにくいものと推察される。MMQA ではその中間の傾向を示した。興味深いことに MMQA は 1 次元的な水素結合ネットワークを形成している。一方、2,9-DMQA は 2 次元シート型の水素結合ネットワークを形成しており、かつ分子間には僅かな段差が存在することが明らかとなった。

## 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 千住、水口、日本画像学会第 90 回研究討論会、2002 年 11 月京都
- 2) 千住、水口、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月東京
- 3) 酒井、千住、水口、日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月東京
- 4) J. Mizuguchi, T. Senju, Z. Kristallogr. NCS, 217, 523 (2002).
- 5) J. Mizuguchi, T. Senju, M. Sakai, Z. Kristallogr. NCS, 217, 525 (2002).
- 6) J. Mizuguchi, T. Senju, Acta. Cryst., E59, o232 (2003).

分 eu1 施  
実 49(29)  
許 49600

内部回転を持つ分子の回転スペクトルの解析  
Analysis of rotational spectra of molecules with internal rotation

○小田島仁司, 小形和己 (富山大)

## 1. 研究目的・内容

内部回転を持つ分子の回転スペクトルは、分子の全回転と内部回転の相互作用のために大変複雑になる。これらの回転スペクトルの多くはマイクロ波領域に現れ、100 kHz 以下の測定誤差で遷移周波数の測定を行うことができる。しかし、測定精度で遷移周波数を再現する有効ハミルトニアンについては、内部回転という大振幅運動のために、いまだに発展途上にある。本研究の目的は、内部回転を持つ分子の最良のハミルトニアンのモデルを探求し、そのパラメーター（分子定数）を決定することである。メタノール、アセトアミドなどが、内部回転を持つ分子の代表例であるが、これらの分子は、星間分子やその候補として電波天文学の分野で重要な分子であるとともに、遠赤外レーザー媒質として、実用上の見地からも重要な分子である。

## 2. 研究方法・計算方法

内部回転・全回転運動に対する有効ハミルトニアンのモデルを設定し、それに含まれるパラメーター（分子定数）を以下の手順で決定する。内部回転・全回転の適当な基底を用いてエネルギー行列を構成し、それを対角化する。これにより、分子の内部回転・全回転エネルギーが求まり、遷移周波数が計算される。この計算値と測定された遷移周波数が一致するように非線形最小二乗法によりパラメーターの値を決定する。

## 3. 研究成果

アセトアミド分子のねじれ振動基底状態の回転遷移を、*A* 対称種 2 4 2 本、*E* 対称種 7 6 本新たに帰属した。これまでに報告されている回転遷移 1 1 2 本を加え、総数 4 3 0 本の吸収線の遷移周波数を、3 6 個のパラメータを含む 6 次の IAM-reduced ハミルトニアンにより解析した。その結果、weighted unitless standard deviation 1.7 でフィットし、分子定数を決定した。現在までのところ *A* 対称種に比べ、*E* 対称種の遷移の帰属が少ない。これは、角運動量 *J* の分子軸方向への射影 *K* が、アセトアミドの場合にはよく定まらないために、特に *E* 対称種の帰属が困難になっているのが原因である。今後は、振動基底状態の *E* 対称種の帰属を進めるとともに、ねじれ振動第一励起状態の解析に進む予定である。

また、メチル基の内部回転を 2 つ持つジメチルエーテル分子のねじれ振動基底状態の解析に着手した。

## 4. 発表・出版実績または予定

山田, 小形, 小田島, 高木, 常川 物理学会北陸支部講演会, 2002年12月 福井大  
近藤, 中村, 小田島, 高木, 常川 物理学会北陸支部講演会, 2002年12月 福井大  
山口, 萩原, 小田島, 高木, 常川 *J. Mol. Spectrosc.* 215, 144 (2002)

分 by5 協後

生体二分子膜中の胆汁酸-コレステロールミセルの MD シミュレーション

実 207781

Molecular Dynamic Simulation of Bile Salts-Cholesterol micelles in Lipid Bilayer Membranes.

許 198800

○ 中島俊男（大分大教育）

## 1. 研究目的・内容

水中における胆汁酸塩の MD シミュレーションによる研究を目的とする。生体関連物質の代表のひとつである胆汁酸はそのミセル形成能、乳化作用などの機能をもつことから胆石の形成のメカニズム、溶解法の研究の医化学分野、実験物理化学分野を中心に多数の研究報告されてきたが、水中での会合状態や溶解のメカニズムなどの考察はほとんど推論のレベルにとどまっている。したがって胆汁酸分子同士の疎水性相互作用、親水部分の水との相互作用を理論的に明らかにすることが胆汁酸のミセルの分子論的研究において重要な課題となる。その疎水性、親水性相互作用を含めた分子論的考察は MD 法で明らかにすることが最適であると考えられる。

平成 14 年度協力研究においては、水中における胆汁酸分子の分子動力学(MD)シミュレーションを行うことを目的に岡崎国立共同研究機構、計算科学研究センターにおいて岡崎進研究グループの協力研究のもとに、研究を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

これまで生体分子である胆汁酸に関しての MD 用のパラメータ、トポロジーはつくられておらず、同年前期では胆汁酸 (CDC, 図 1) の MD 計算に必要な数万行からなる膨大なトポロジーデータと力場パラメータの入力ファイルを手作業で作成するのは不可能である。そこで岡崎教授、岩橋建輔研究員の協力を得て、前期は Perl 言語を使用してトポロジーファイルスクリプトを作成し、胆汁酸 (CDC) の力場パラメータを正確に求めるのに力を注いだ。作成後、それらのパラメータの妥当性を確かめるため、水中でそれを胆汁酸 1 分子の予備計算を行った。その結果、ハミルトニアンは 4 桁まで一定であり、モデルやパラメータ等の妥当性が確かめられた。同年後期協力研究では水中における一分子の胆汁酸塩の MD シミュレーション (原子数 4568 個) を周期境界条件で行った。計算時間を短くするために実空間分布幅のパラメータ、 $\alpha$ 、逆格子ベクトルに関係した整数値、 $h$  の値をさまざまに変えて最適なカットオフ距離を求め、 $13\text{\AA}$  と決定した。ナノ秒スケールのシミュレーション計算を限られた期間内で行い、研究を完成させるために計算科学研究センターのスーパーコンピュータ、オリジンを使用した。また岡崎進研究室で開発された Charmm 形式の生体分子用分子動力学シミュレータ、Mode0.0.4 を使用して計算を 1ns 行った。N, V, T アンサンブルで、温度を 300K に設定した。

### 3. 研究成果

図2の動径分布関数の結果で明らかのように疎水基である19位のメチル基とバルクの水とのピークが約3.5Åで第2ピークが6.5Åから7.0Å比較的低くブロードなピークが観測され通常の親水性の相互作用は観測されなかった。一方、図3での水酸基と水との動径分布関数ではより近接した2.65Åで鋭いピークが観測された。また、図4に見られるように28位のカルボキシル基の酸素とバルクの水とのピークも水酸基と同様2.7Å付近に鋭いピークが観測され、疎水基と親水基の水との相互作用の明確な差が観測された。また1nsのシミュレーションでナトリウムイオンはカルボキシル基に1度接近するがまた離れていき錯体を形成する兆候は観測されなかった。

平成15年度協力研究においては平成14年度で確立した胆汁酸のmodeによるMDシミュレーションのアプローチをもとにして

1. 胆汁酸ミセルのMDシミュレーションおよびシミュレーション後の熱力学的、統計力学的解析。

2. 水中のミセル状態における疎水性相互作用の解明。ミセル内部の構造の明確化。

を目的に研究を推進する予定である。

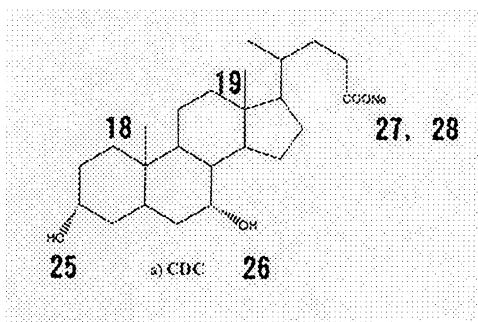


図1

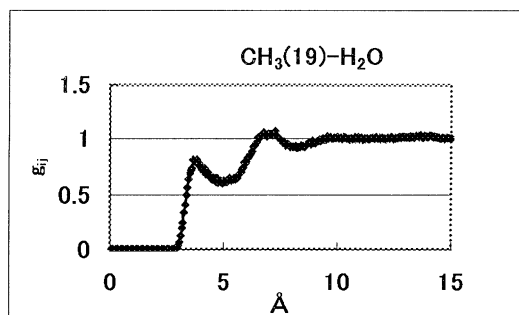


図2

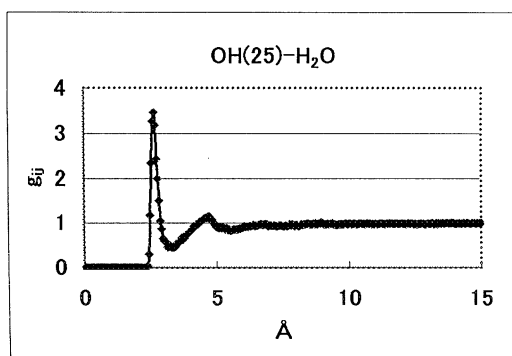


図3

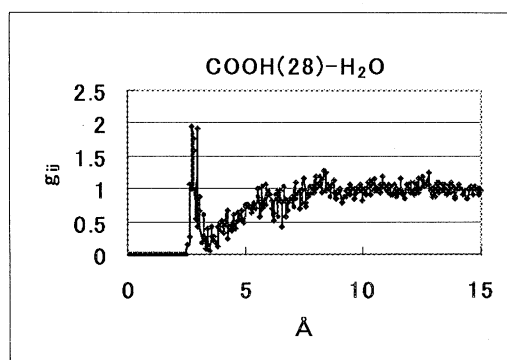


図4

### 4. 発表・出版実績または予定

「なし」

分 by6 協前

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

実 138631

Quantum Chemical Study on Chemical Reactions Mediated by  
Interstellar Polyatomic Molecules

許 120000

○相原惇一、平間睦、溝呂木直美（静岡大理）

## 1. 研究目的・内容

極低温の星間空間で水素分子の生成に多環式芳香族炭化水素（PAH）が関与している可能性を調べるために、ここ数年来分子軌道計算を行ってきたが、昨今は現実的な大きな系の計算が可能になった。本研究では、昨年度に引き続き、十分大きな PAH 陽イオンを触媒とする水素分子生成反応の可能性を密度汎関数（DFT）法を用いて探索し、その天文学的意義を検討する。

## 2. 研究方法・計算方法

ナフタレンからコロネンまでの PAH 陽イオンを触媒として、水素原子から水素分子（ $H_2$ ）が生成する気相反応の経路の探索を行った。分子軌道計算には DFT 法の一つである B3LYP を採用し、基底関数として 6-31G\*\* を用いた。反応に関わるすべての化学種のエネルギーに対して零点エネルギーの補正を行った。計算プログラムには Gaussian 98 を使用した。

## 3. 研究成果

PAH 陽イオンを触媒とする水素生成反応は 2 段階の素反応からなると仮定した。すなわち、1) PAH 陽イオン（ラジカル）に水素原子が付加する、2) 第 1 段階で生じたモノヒドロ PAH 陽イオン（アレニウムイオン）から、もう 1 個の水素原子が水素を引き抜き、水素分子を生じるとする。

アントラセンとピレンの陽イオンを取り上げ、その水素原子と結合した炭素原子を介する反応を調べたところ、このタイプのすべての炭素原子を介して反応が進行することが分かった。この両陽イオンを触媒としたときの反応経路を図 1 と図 2 に示す。いずれも、もっとも求電子反応性の大きな位置で反応が優先的に進行する。第 1 段階の反応は、当該のすべての炭素原子の位置で、活性化エネルギーなしに起こることが分かった。第 2 段階の反応も、ファンデルワールス引力による中間体（PAH 陽イオンと水素原子の距離はファンデルワールス半径の和程度）とわずかな障壁をもつ遷移状態が認められたが、ほぼエネルギー障壁なしで進行すると考えられる（活性化エネルギーは 0.5 kcal/mol 程度）。

2 つの素反応とも見かけはイオン分子反応であるが、典型的なそれとは大きく異なる。その理由としては、中性分子である水素原子が小さな分極率しかもたず、また、イオンであるアレニウムイオンが大きいため電荷が非局在化していることが挙げられる。したがって、活性化エネルギーがほとんどないのは、アレニウムイオンのメチレン CH 結合の解離エネルギーが  $H_2$  の解離エネルギーよりはるかに小さいことによる。図 1 と図 2 には、アレニウムイオンに重水素原子が接近したときの反応経路も示してあるが、この場合は、零点エネルギーの違いにより、最終的に PAH 陽イオンに重水素が残留した方が系全体の



エネルギーは低くなる。PAH 陽イオンが重水素化した場合としない場合のエネルギー差は、アントラセン陽イオンでもピレン陽イオンでも 1.2 kcal/mol である。

以上の計算結果より、水素分子生成反応はほとんどすべての PAH 陽イオンを介して起こると推定される。また、本研究で考えた反応経路が活性化エネルギーをほとんど必要としないことから、この種の反応は、10 K 前後と推定される星間空間で H<sub>2</sub> 分子生成機構の有力な候補となると予想される。また、PAH 陽イオンに重水素を濃縮する傾向があることから、やはり極低温の星間空間で PAH が重水素を濃縮する可能性があることが分かった。宇宙では、ソロ水素をもつ大きくてコンパクトな PAH が大量にあるとされるが、本研究で取り上げたアントラセンはソロ水素をもつ PAH であり、ピレンはコンパクトな PAH の例である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

平間、石田、相原、日本コンピュータ化学会春季年会、東京、2002.7.

溝呂木、木内、相原、日本コンピュータ化学会春季年会、東京、2002.7.

溝呂木、木内、田中、関根、相原、第 23 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、松島、2002.7.

木内、溝呂木、田中、関根、相原、情報化学討論会、豊橋、2002.11.

相原、*Internet Electron. J. Mol. Des.*, 1, 236-241 (2002).

相原、*Chem. Phys. Lett.*, 365, 34-39 (2002)

相原、大江、*Internet Electron. J. Mol. Des.*, 1, 443-449 (2002).

相原、*J. Phys. Chem. A*, 106, 11371-11374 (2002).

平間、石田、相原、*J. Comput. Chem.*, 印刷中。

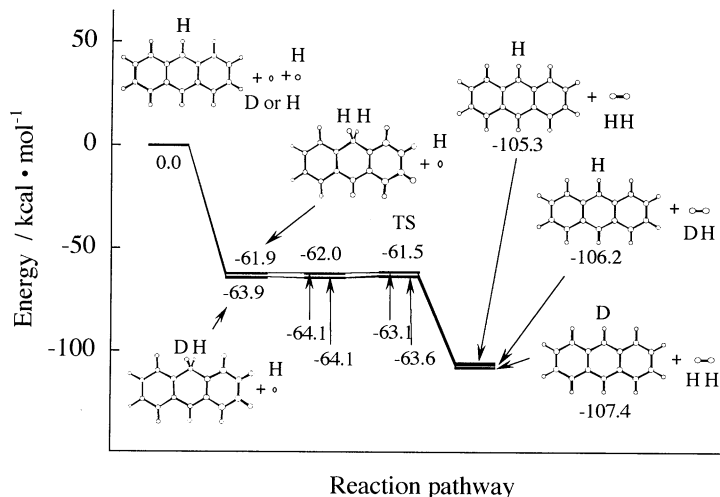


図1 アントラセン陽イオンを介する反応。

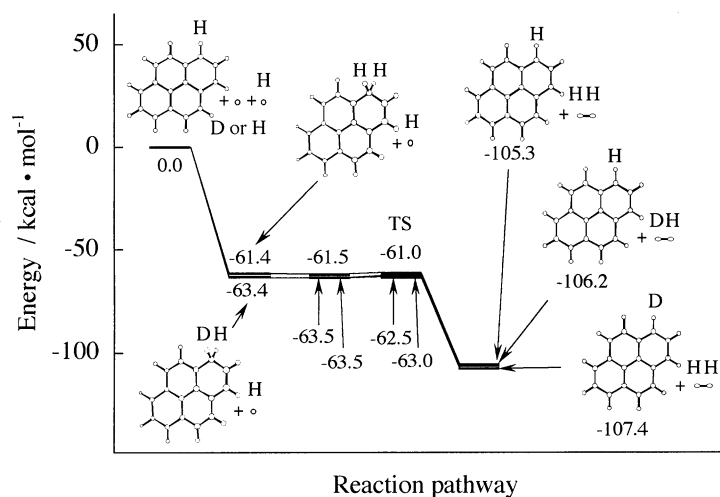


図2 ピレン陽イオンを介する反応。

分 by6 協後

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

実 261339

Quantum Chemical Study on Chemical Reactions Mediated by  
Interstellar Polyatomic Molecules

許 400000

○相原惇一、平間睦（静岡大理）

## 1. 研究目的・内容

極低温の星間空間において、水素原子から水素分子が生成する反応に多環式芳香族炭化水素（PAH）が触媒として関与している可能性を調べるために、分子軌道計算を行ってきたが、現実的に大きな系の計算は最近まで困難であった。本研究では、本年度前期に引き続き、十分大きな PAH 陽イオンを触媒とする水素分子生成反応の可能性を密度汎関数（DFT）法を用いて探索し、その天文学的意義を検討する。

## 2. 研究方法・計算方法

典型的な PAH 陽イオンを触媒として、水素原子から水素分子（ $H_2$ ）が生成する気相反応の経路の探索を行った。分子軌道計算には DFT 法の一つである B3LYP を採用し、基底関数として 6-31G\*\* を用いた。反応に関わるすべての化学種のエネルギーに対して零点エネルギーの補正を行った。計算プログラムには Gaussian 98 を使用した。

## 3. 研究成果

まず前期と同様に、 $H_2$  は 2 段階の素反応からなると仮定した。すなわち、1) まず PAH 陽イオン（ラジカル）に水素原子が付加する、2) 第 1 段階で生じたモノヒドロ PAH 陽イオン（アレーニウムイオン）から、もう 1 個の水素原子が水素を引き抜き、水素分子を生じるとした。これまでは、PAH 陽イオンの水素原子と結合した炭素原子を介する水素分子生成反応を調べたが、今回は水素原子と結合していない炭素原子（隣り合う 3 個の炭素と結合した炭素原子）を介する反応の追跡を行った。

ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロネンの陽イオンについて調べたところ、どのイオンでも、第 1 段階の反応は、それが進行するかぎりにおいては、水素原子と結合した炭素原子を介する場合と同様に、まったく活性化エネルギーなしで進行することが分かった。第 2 段階の反応は、水素原子と結合した炭素原子を介する場合は、ファンデルワールス引力による中間体とわずかな障壁をもつ遷移状態が存在したが、水素原子と結合していない炭素原子を介する場合は、まったくエネルギー障壁なしで進行することが分かった。2 つの素反応がいずれも典型的なイオン分子反応ではないことは、本年度前期の報告書で述べた通りである。

図 1-3 に、アントラセン、ピレン、コロネンの陽イオンを触媒とする水素分子生成反応の経路を要約した。これらの図には、すべての炭素原子を介する反応が示してある。図 1 と図 2 では、最安定の反応経路と関わる化学種の構造は省略した。これらについては、本年度前期の報告書を参照されたい。アントラセンには水素原子と結合していない炭素原子が 4 個あるが、図 1 から分かるように、これらの炭素原子に水素原子が付加する反応の経路は見つからなかった。

水素原子と結合していない炭素原子を介する反応が起こる場合は、水素原子が付加した反応中間体のエネルギーがかなり高くなるので、第1段階の反応は速度論的にやや不利となる。しかし、宇宙には大きくてコンパクトな PAH 分子が大量にあると考えら、これらの分子では水素分子が結合していない炭素原子が多数あるので、星間空間でこのタイプの炭素原子を介する水素分子生成反応が重要となる可能性は十分ある。

いずれにせよ、本研究で考察した反応経路では活性化エネルギーを一切必要としないので、10 K 前後と推定される極端に低温の星間空間での H<sub>2</sub> 分子生成機構の1つの候補にはなると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

溝呂木、木内、田中、関根、相原、  
第24回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、岡崎、  
2003.1.

平間、石田、相原、日本化学会第  
83 春季年会、東京、2003.3.

溝呂木、木内、相原、日本化学会  
第83春季年会、東京、2003.3.

相原、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*,  
76, 103-105 (2003).

相原、溜瀨、*Chem. Phys. Lett.*, 374, 104-109 (2003).

相原、大江、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 印刷中.

相原、*Chem. Phys. Lett.*, 印刷中.

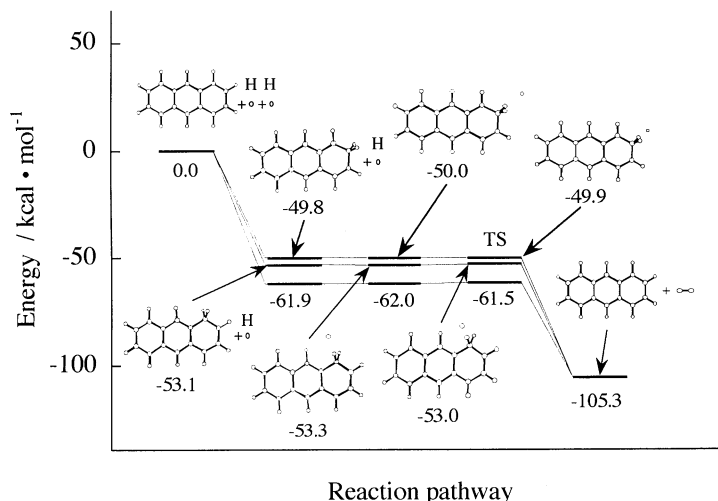


図1 アントラセン陽イオンを介する反応。

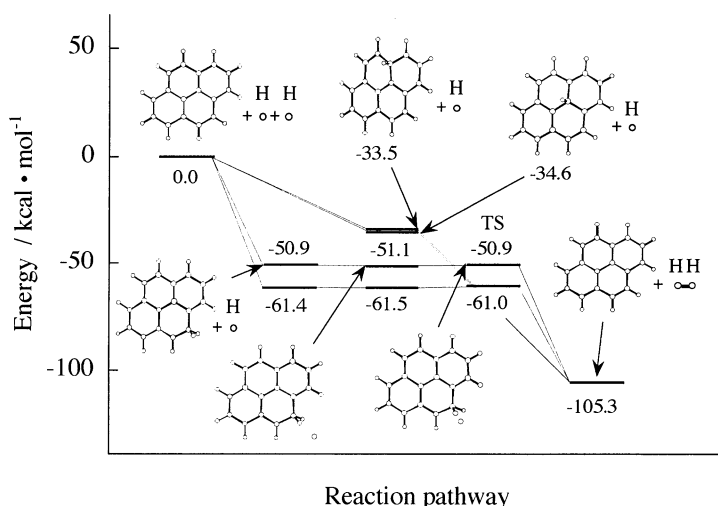


図2 ピレン陽イオンを介する反応。

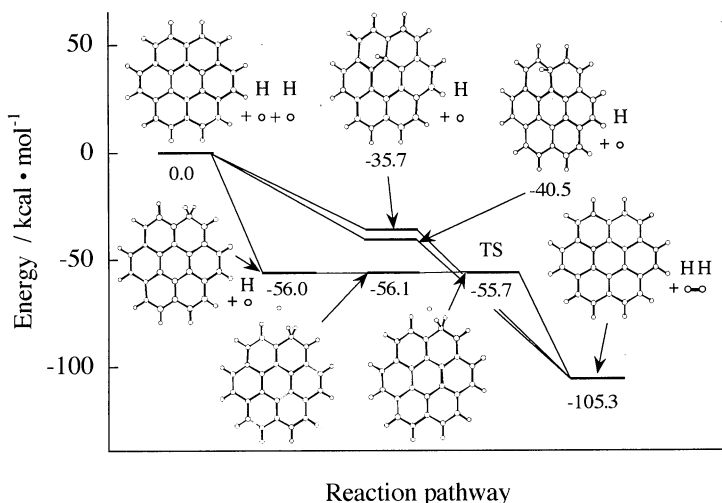


図3 コロネン陽イオンを介する反応。

分 ca8 施  
 実 208905  
 許 320000

固体メタンおよび水の物性

Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右、山田祐理、秋野洋佑、上田洋輔、老沼宏益、(法政大工)、  
 安田秀雄(名古屋大教養)、尾崎芳明(名古屋工大工)

## 1. 研究目的・内容

過飽和蒸気相からはその密度揺らぎの中、様々なサイズの核が生成する。生成した核はある臨界サイズを境にして、その後成長して液滴となるか消滅するかが決定する。この臨界核サイズとそのときの自由エネルギーが、液滴の成長速度に大きな寄与をしており、重要な研究課題である。

我々はこの均質核生成について、モンテカルロ(MC)法を用いた簡単なモデルを提案し計算を行った。 $N$ 粒子からなる系を、全てが結合しひとつのクラスターを成す「クラスター相」と、結合をつくらずバラバラな気相である「モノマー相」の両極端に分け、両者のエネルギー差を計算した。

系のエネルギーは、ヘルムホルツ自由エネルギーの相互作用項  $A^c = U^c - TS^c$  として扱う。右辺のエントロピーの相互作用項  $S^c$  は、相互作用エネルギー  $U^c$  の温度微分から得られる熱容量を用い、これを熱力学的積分することにより求めた。

これまでに、このモデルによって密度一定の系で計算を行い、核生成のヘルムホルツ自由エネルギーを温度と粒子数の関数として状態方程式(EOS)にまとめた。本報告ではこれを拡張し、密度を変えた新たな計算結果を加えて EOS に密度依存を加え、また圧力一定のギブス自由エネルギーの EOS に再構成を試みた。

## 2. 計算方法

系は Lennard-Jones(LJ)粒子を扱い、長さエネルギーの単位に LJ パラメータ  $\sigma, \epsilon$  を用いた。基本セルは立方体で、三次元周期境界条件を適用した。系の粒子数  $N$  は 2~80 個、粒子あたりの体積  $V/N$  は 30, 43.2, 90, 240,  $1000\sigma^3$  と設定し、この範囲で 128 の状態点について計算を行った。相互作用のカットオフ距離はセル幅の半分とし、長距離補正を加えている。計算した温度  $T$  の範囲は  $0.01 \sim 1.00\epsilon/k$  ( $k$  はボルツマン定数)である。

計算は相転移計算、クラスター計算の二種類の計算を各状態点に対して行った。まず、低温で安定したクラスターを作り、これを通常の MC 計算で  $1.00\epsilon/k$  まで加熱することで相転移させ、高温でのモノマー相を得た。この計算結果より、モノマー相の  $U^c, S^c$  は温度に依存しないことが確認されたので、全温度範囲に亘って高温のモノマー相の値を用いた。次に、安定クラスターから、クラスターの分解を禁じるような構造制限を課して加熱し、高温まで過熱クラスターを保つクラスター計算を行った。クラスター相とモノマー相は相転移系の計算によって関連づけ、両者の自由エネルギーから

$$\Delta A = A_c^c - A_m^c, \quad (1)$$

と核生成エネルギーを求めた。下添字  $c, m$  はそれぞれクラスター、モノマー相を表す。

EOS は、(1)式の  $U^c$  と  $S^c$  を、クラスター相については  $(N, T, V/N)$ 、モノマー系は温度依存が無いので  $(N, V/N)$  依存の関数として近似した：

$$\frac{U_c^c}{NT} = \sum_{m=3}^2 \sum_{n=1}^4 \{a_{mn} N^m T^n\} \quad (2), \quad \frac{P_c^c V}{N} = \sum_{p=3}^0 \sum_{q=0}^4 \{b_{pq} N^p T^q\} \quad (3),$$

$$\frac{U_m^c}{N} = \left\{ \sum_{i=0}^2 a_i N^{-i} \right\} / (V/N) \quad (4), \quad \frac{S_m^c}{N} = \left\{ \sum_{i=0}^2 b_i N^{-i} \right\} + k \ln(V/N) \quad (5), \quad \frac{P_m^c V}{N} = \left\{ \sum_{i=0}^2 c_i N^{-i} \right\} / (V/N) \quad (6).$$

クラスター相の相互作用エントロピーは、(2)より熱容量を経て求めることとした。また、後でギブス自由エネルギーを議論するため、圧力の相互作用項  $P^c$  についても近似を行った。最小自乗法による近似結果を図1と2に示す。記号によるプロットが計算結果、実線が近似関数であり、概ね良く近似されていることが分かる。

こうして求められたヘルムホルツ自由エネルギーの EOS を、我々はギブス自由エネルギーに適用するために再構成を行った。圧力一定の核生成におけるギブス自由エネルギーは

$$\Delta G(N,T,P) = \{G_c^{id}(N,T,V_c) + G_c^e(N,T,V_c)\} - \{G_m^{id}(N,T,V_m) + G_m^e(N,T,V_m)\}, \quad (7)$$

と与えられる。\$V\_c\$ と \$V\_m\$ は同一の圧力 \$P\$ を与える体積で、上添字 \$id\$ は理想気体項を表す。これまで(1)の引き算で相殺されるので無視してきた理想気体項と計算結果を関連付けるために、我々はモノマー相のヘルムホルツ自由エネルギーの相互作用項を圧縮率因子の密度積分として再評価した：

$$\frac{\beta A_m^e}{N} = \int_0^{\rho} \left( \frac{\beta P}{\rho} - 1 \right) \frac{1}{\rho} d\rho, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (8)$$

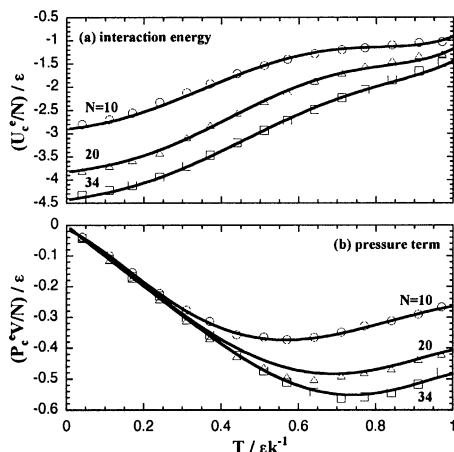


Figure 1. Fitting results for the cluster phase.

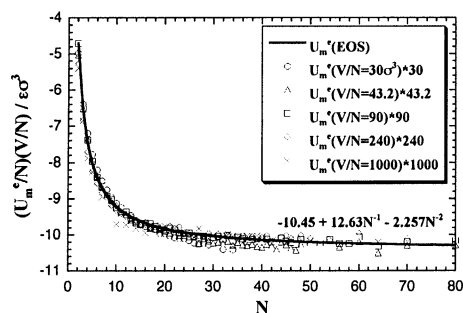


Figure 2. Fitting results for the monomer phase.

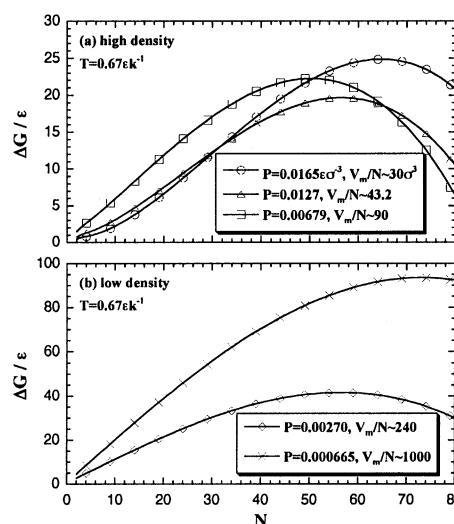


Figure 3. EOS for the Gibbs free energy of the nucleation.

その結果得られた核生成のギブス自由エネルギーの EOS を図 3 に示す。高圧力/高密度領域では、EOS は核生成エネルギーを過大評価しているが、これは該当領域において、クラスター相の粒子あたりの体積 \$V\_c N\$ が \$30\sigma^3\$ 以下にまで外挿されていることに起因すると思われる。このような未解決の課題が残るものの、簡単なモデルを用いた MC シミュレーションから均質核生成のギブス自由エネルギーを求める道筋を示したことは有意義である。

#### 4. 発表・出版実績

Y. Ueda, Y. Yamada and Y. Kataoka, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **1**, 89-96 (2002);

Y. Yamada and Y. Kataoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 81-88 (2003);

山田祐理、片岡洋右、日本コンピュータ化学会 2002 春期年会、1006 (2002 年 7 月);

片岡洋右、日本コンピュータ化学会 2002 春期年会、1P03 (2002 年 7 月);

山田祐理、片岡洋右、第 16 回分子シミュレーション討論会、106P (2002 年 12 月);

山田祐理、片岡洋右、第 16 回分子シミュレーション討論会、206L (2002 年 12 月);

秋野洋佑、片岡洋右、法政大学計算化学研究センター研究報告、**16**、47-52 (2003 年 3 月)

上田洋輔、片岡洋右、法政大学計算化学研究センター研究報告、**16**、53-57 (2003 年 3 月)

分	cb1 施	分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究
実	726523	Molecular Orbital Studies on Intra and Inter Molecular Electron
許	744400	Transfer Systems

○ 田仲 二郎 (神奈川県大 理) 田仲 智津子 (神奈川県大 理)

1. 銅酸化物超伝導体の電子構造に関する分子軌道法による研究

1-1 研究目的・内容

銅酸化物超伝導体が発見されてから 15 年以上経たが、超伝導を示す電子対の生成メカニズムはまだよく分かっていない。本研究は、銅酸化物超伝導体のモデルとなる、クラスターの分子軌道計算により、電子対形成にかかわる電子軌道と、軌道間の相互作用の本質を明らかにすることである。

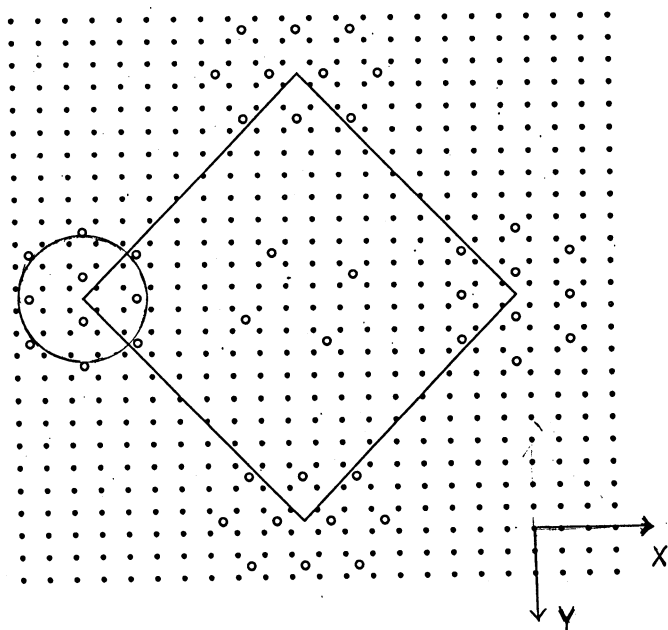
2. 研究方法

適当な大きさのモデルクラスターについて、Gaussian 98 の B3LYP 法および UB3LYP 法により、分子軌道を計算し、配置間相互作用を HOMO-LUMO mix 法で計算して、spin correlation を考慮した、安定な MO の組を求めた。その MO の構成を見ることで、安定化の相互作用の原因を考察した。

3. 研究成果

今年度の研究に用いたモデルは、高野ら (1) の無限層 CuO<sub>2</sub> layer 結晶を模して、CuO<sub>2</sub> 面の上の、Ca, Sr 層に、x % の空の場所を導入してドーピングによる電子構造変化をシミュレートした。

昨年初めに、Davis, 内田ら (2)、および香坂、花栗ら (3) は、STM 測定により、CuO<sub>2</sub> 面上にできる超伝導状態が、不均一な (inhomogeneous) 構造になっていることを、明らかにした。Davis らは、超伝導状態が、直径約 3 nm の領域内に強く発現していることを示したので、本研究でのモデルとして、Cu<sub>24</sub>O<sub>50</sub>Ca<sub>10</sub>Sr<sub>11</sub> を選んで、計算した。実験で想定している低いドーピングレベルに対応する、ドーパントの結晶中での配列を下図のようであると、想定して、上記のモデルクラスターを考えた。



図の黒点は Cu の位置を示し、枠の中に 162 個の Cu がある。白丸はドーパント (空) の位置を示し、この枠の中には、12 個、隣の枠の中には、24 個あるので、平均として、11 % のドーピングになる。大きな円は、直径 3nm の領域を示す。

計算に用いた原子波動関数は、LanL2DZ である。このクラスターの全エネルギーは、約  $-250$  keV であるが、もっとも安定な UHF MO による解は、RHF MO による解に比して、数 eV (全エネルギーに比して、0.01%) 安定である。これを電子対形成に必要な安定化エネルギーであると考えた。

ここで系の自由エネルギーを考えるには、上記のエンタルピー変化に加えて、エントロピーの変化を考察する。Loram ら (4) は、銅酸化物超伝導体 YBCO など、転移温度で、電子エントロピーの変化を実測し、単位格子あたり、 $0.06 - 0.20$  kB 程度の変化を見出した。上記のモデルでこれを考察すると、クラスターの HOMO の近傍の 5 個程度の MO の中に入っている電子が対を形成して、エントロピー変化が生じたとすることで説明できる。この時キャリア数は、一個の Cu あたり 0.07 の程度になり、Uemura ら (5) の  $\mu$ SR の結果などと、矛盾しない。

通常状態の金属では、電子は spin correlation を考えない同じ形の軌道にはいつていると考えている。金属には、電子相関の弱い状態と、強い状態がある。後者の場合、Spin correlation を考慮した、UHF MO に電子が入った状態が、エンタルピーが低くて、その際エントロピーが減少する状態に転移すれば、超伝導転移がおこる。

次に上記クラスターの HOMO と LUMO の形状を考察して、どういう相互作用が重要であるかを、探った。 $\alpha$ -spin HOMO と  $\beta$ -spin HOMO を比較すると、もっとも重要な Cu  $3d(x^2 - y^2)$  軌道の分布は、両軌道では、離れて存在している。すなわち、Cu の 6 行 x 4 列の配列の中で、 $\alpha$ -HOMO では、Cu の  $3d(x^2 - y^2)$  軌道は、右側の 2 列に多く分布し、 $\beta$ -HOMO では、左側の 2 列に多く分布している。すなわち Hubbard model の、U の大きな状態のように、 $\alpha$ -HOMO と、 $\beta$ -HOMO 上の Cu  $3d(x^2 - y^2)$  軌道の電子は、相互に反発し、直接に安定な結合を作っている状況にはない。それでは HOMO の中のどういう軌道が、 $\alpha$ -HOMO と  $\beta$ -HOMO が作る電子対の安定化をもたらしているかという、HOMO に含まれる他の成分の原子軌道中に、有効な軌道間相互作用が見出された。

一つは、CuO<sub>2</sub> 面の上にある、Ca, Sr 層の s 軌道の相互作用である。配置間相互作用を計算する際に、有効な行列要素を与える組み合わせを調べると、Ca, Sr の s 軌道の寄与が大きい時に、大きな安定化が起こることが分かった。この時は、同時にスピンの分極も大きくなる。従って、できた UHF の HOMOs の中には、Sr, Ca の s 軌道が多く混じってくる。したがって、超伝導を与える状態では、面外のカウンターイオンの層は、単なる絶縁層ではなく、キャリアが動くことのできる、伝導状態になっていると考えないといけない。実際に小宮ら (6) は、LSCO の各ドーピング状態について面外方向の電気伝導度を測定して、

超伝導の出現と、面外の電気伝導度の増大が密接な関係にあることを示している。

もう一つは、Cu の 4py または、4px 軌道が  $\alpha$ -HOMO と  $\beta$ -HOMO に、広く分布していて、結合的な組み合わせになっていることである。前図の ○枠の中の、4 列の Cu 上の HOMO の 3d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>) 軌道は、その符号変化から、x 軸方向へ動くと考えられるが、その軌道へは、Cu の 4py 軌道が強く混じり、HOMO 同志の対形成に結合的に働いている。これらの軌道が、HOMO に強く混じっていることは、これまでに考えられたことはなかったが、実験的な証拠の一つとしては、これまで解釈のついていない、mid IR band の起源がここにあるのかも知れない。

このように、電子対形成のメカニズムとして、HOMO , next HOMO 等にまじる、Cu 3d 以外の、他の type の軌道間の、化学結合の力が、重要であることが示された。

なおこの結果は、あくまで、銅酸化物超伝導体を、簡単にした、モデルクラスターについての結果であり、もっと現実に沢山の実験研究がなされている、材料について、今後研究を続ける計画である。

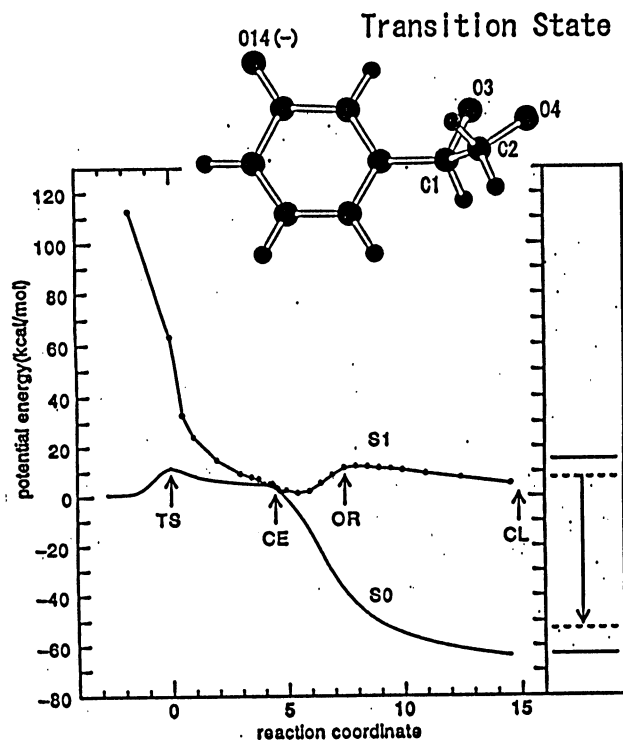
## 2. 3-Hydroxyphenyl-1,2-dioxetane のオキシアニオンの化学発光機構

2-1 目的 CIEEL (Chemically initiated electron exchange luminescence) mechanism を明らかにするため、モデル化合物 3-(m-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane の分解過程を、研究し、化学発光がどのように起こるかについて、詳しく研究する。

2-2 方法 Gaussian 98 の UB3LYP 法により、biradical 構造を持つ、transition state (TS) の構造を決めて、intrinsic reaction coordinate にそって、So 状態の変化を計算した。この potential energy curve の各点で、MCSCF 法により、So と S1 状態のエネルギー差を計算して、その差を So の曲線の上に加えて、S1 状態の curve を、次の図のように求めた。

2-3 結果 次に示した図で、Rc = 4.5 付近で、So と S1 が一致した。すなわちこの点で、化学励起 (chemical excitation) が起こる。この過程の電子状態の変化を精査すると、最初の TS で、m-hydroxyphenyl anion 基から、dioxetane 環の O3-O4 antibonding 軌道へ電子移動が起こる。次に Rc = 4.5 までに、O4 上に増えた電荷密度 0.5 e が、C1-O3 側へ戻る。電荷が C1-O3 基に集積して、エネルギーが高くなり、So 状態 ( $n2\pi^*$  配置) と、S1 状態 ( $n\pi^*2$  配置) の potential energy curve が接触して、化学励起が始まる。さらに反応が進み、次の活性化過程で、電子の再配置が起こり (OR の点) C1-O3 の上に電子移動が起こった、分子内 CT 状態が出現して、化学発光がおこる。





左図の縦軸はポテンシャルエネルギー、横軸は反応座標である。

図の右のコラムには、分解して出来る **m-hydroxybenzaldehyde anion** の吸収スペクトル（実線）と、蛍光スペクトルを同じ方法で、計算した結果を示す。化学発光のエネルギーは、蛍光のそれと、よく一致していることが、示された。

同じ計算方法で、**3-(p-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane oxyanion** の分解過程について行い、この場合は **S<sub>0</sub>** と **S<sub>1</sub>** は離れていて、化学発光の効率が小さくなることが示されて、実験結果をよく説明することができた。

こうして、この発光分子の **CIEEL** には、三つの段階、(1) 最初に **TS** 状態で、電子移動による **dioxetane** の **O-O** 結合の開裂の開始、(2) **S<sub>0</sub>** と **S<sub>1</sub>** のポテンシャル曲線の接触による、化学励起の始まり、(3) **S<sub>1</sub>** 状態の中で、電子配置の変化を経て、効率の良い化学発光状態へ達してから、発光することが、明らかになった。

#### 文献

- (1) M. Azuma et al., Nature 356, 775 (1992) (2) K.M. Lang et al. Nature 415, 412 (2002) (3) Y. Kohsaka et al. Preprint  
 (4) J.W. Loram Phys.Rev.Lett. 71, 1740 (1993) (5) Y.J. Uemura et al., Phys. Rev. Lett., 66, 2665 (1991) (6) S..Komiya et al., Phys.Rev.B 65, 214535 (2002)

#### 発表

1. 田仲智津子、田仲二郎、松本正勝 日本化学会年会 2003 年 3 月 東京
2. 田仲二郎 日本物理学会 春季年会 2003 年 3 月 仙台

分 cc1 施

生体分子の機能発現反応に関する理論的研究

実 1126060

Theoretical research on reaction mechanisms in biomolecules

許 1168800

(千葉大学大学院薬学研究院) ○星野忠次、畑晶之、平野秀典、藤井康之、片桐大輔

### 1. 及び2. 研究目的と方法

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次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)バクテリオロドプシン、(b)ミオシン、(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。計算には、ab initio MO 法、DFT 法、半経験的 MO 法、分子動力学法を用い、分子研ライブラリープログラム Gaussian98 等を利用している。

### 3. 研究成果

#### (1) バクテリオロドプシンのプロトン輸送機構

バクテリオロドプシン蛋白質は、高度好塩菌 *Halobacterium salinarum* の細胞膜に存在する光駆動性のプロトンポンプである。バクテリオロドプシンはその中心にレチナルをもつレチナル蛋白質の一種であり、レチナルが光を吸収し、異性化することで光反応サイクルが始まり、六つの反応中間体 (J, K, L, M, N, O) を経てプロトンを一分子輸送する。六つの中間体の中で、特に L, M, N 中間体間においてプロトンの移動がおり、L→M の変化では Schiff base から Asp85 へのプロトンの転移がおり、M→N の変化では Asp96 から Schiff base へのプロトンの転移が起こることが実験で確かめられている。当研究室では以前、ab initio の手法を用いた研究から、このプロトンの転移が水分子を介したプロトンリレーによって起こることを発見した。今回の研究では、分子動力学計算の手法を用いて、二重膜の環境下で、このプロトンリレーに重要な水分子を介した水素結合連鎖がどのように存在するのかを明らかにした。

初期構造として、lateM 中間体の x 線結晶構造 (PDB code 1CWQ) を用い、二重膜の下で 1ns のシミュレーションを行った。最終 100ps における RMSD 値は水溶液中でシミュレーションした場合の値よりも小さくなり、生体内の条件をより忠実に再現していることが確かめられた。その構造を解析した結果、Asp96 と Schiff base の間は水分子を介した水素結合の連鎖が安定して存在し、Asp85 と Schiff base の間には水素結合の連鎖は存在しなかった。このことから、水分子を介した水素結合の連鎖がプロトンの転移に重要ではあるが、Asp96 から Schiff base を通り Asp85 まで至るような非常に長い結合連鎖は、生体内条件では安定に存在しにくいことを確認した。最近の実験では、M 中間体が M1, M2, M3 などの微妙な構造変化に分けられることも示されており、水分子を介した水素結合が、部分的に安定に形成されたり、プロトンの転移により解消されたりするものと考えられる。

#### (2) ミオシンの ATP 加水分解と構造変化

ミオシンは ATP 加水分解能を持つモータータンパク質である。ミオシンは ATP の加水分解を通してその構造を変化させ、アクチンフィラメントと相互作用しながら筋収縮を起こす。我々は既に、量子化学的手法によりミオシンによる ATP の加水分解機構を明らかにし、分子動力学的手法により ATP の吸着する cleft の開閉の様子を解析した。しかし ATP の加水分解とミオシンの全体構造変化との関連性は十分に明らかにされていない。本研究では、活性部位周辺の構造変化と全体構造変化との相関を探るために分子動力学計算を遂行した。

ミオシンは、加水分解反応により ATP から無機リン酸 (Pi) を生成し、これを外部に放出する。ここで、Pi は Glu459 と Arg238 の側鎖の間を通過して抜けると考えられる (図 1)。しかし、加水分解遷移状態では、Glu459 と Arg238 の側鎖間でイオン結合 (salt bridge) が形成されているため、Pi 放出の前にこのイオン結合が解消され、Glu459 と Arg238 の側鎖の間にスペースが作られる必要がある。そこで、この Arg238 と Glu459 の側鎖間をパラメーターにとり、この距離を変化させながら分子動力学計算を行なった。計算モデルには、 $Mg^{2+}$ -ADP- $VO_4^-$  ミオシン複合体 (PDB code: 1V0M) を使用した。この X 線結晶解析構造では、構造が決定されていないアミノ酸残基 (Ala205-Ser208, Asn711, Ala716-Ser719, Asp724-Leu730) が存在しているので、この部分についてはホモロジーモデリングモジュール Homology (InsightII) を用いて修繕した。また、バナジウム原子をリン酸に置き換え、 $\beta$  リン酸の酸素原子との距離を 2.1 Å から通常の ATP の P-O 間距離 (およそ 1.5 Å) に縮めた。分子動力学計算 (Gibbs 計算) では、Arg238 の CD と Glu459 の CB 原子間の距離をパラメーターにとり、この値を 8.238 Å から 12.243 Å へと変化させた。

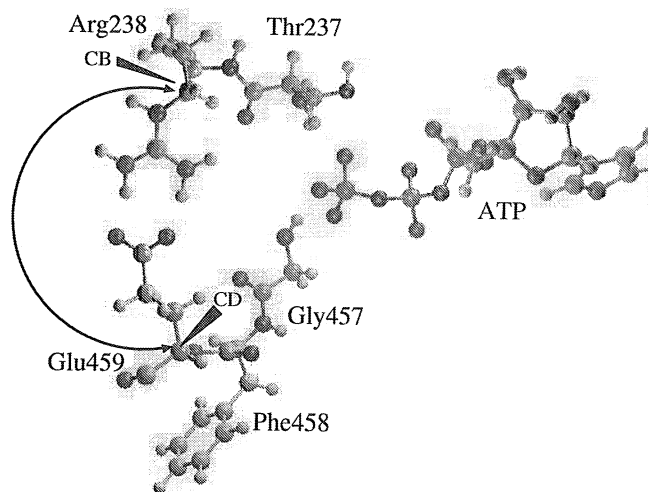


図 1 : ミオシン活性部位の周辺構造

結果として、特に、残基番号 260-262、460-522、694-747 の周辺で、動力学計算の時間経過に沿って、初期構造からの変位が際だって大きくなっている様子が観察された。図 2 (a) に示すように、残基 260-262 は Arg238 に隣接した位置にあることがわかる。そのため、Arg238 の位置が変化するとそれに連動して動く。また、240-247 と 253-261 は  $\beta$ -sheet を形成している。したがって、一つの残基の動きが 240-261 残基全体の動きに連動しやすくなっている。図 2 (b) に示すように、残基 460-522 は Glu459 に続く残基である。そのため、当然この部位も Glu459 が変位すると、それに連動して動く。また、残基 466-491 と 510-518 は  $\alpha$ -helix を形成している。したがって、ここでもまた一つの残基の動きが、460-522 残基全体の動きに連動しやすくなっている。図 2 (c) に示すように、残基 694-747 は Arg238 と Glu459 に直接近い位置にあるわけではない。しかし、残基 694-747 の中の残基 738-745 は残基 460-522 の中の残基 494-499 と非常に近い位置にある。その中でも、Ile741 と Glu497 は水素結合をとっている。つまり、Arg238 と Glu459 の距離が伸びることによって、Glu459 の位置が変わると、それに連動する形で残基 460-522 の位置が動き、その動きが残基 494-499 を介して残基 738-745 に伝わり、ミオシンタンパクの C 末端である残基 694-747 の位置の変化を引き起こす。ここで、残基 694-697 と残基 743-746 は  $\beta$ -sheet を形成している。また、残基 698-706 と残基 719-730 は  $\alpha$ -helix を形成している。このことから、残基 494-499 を介して残基 738-745 へ伝わった位置の変化が 694-747 残基全体の動きに連動しやすくなっていると考えられる。このようにして、活性部位において起こった構造変化はその回りを取り囲む  $\alpha$ -helix や  $\beta$ -sheet といった構造単位によって大きくなり、全体構造変化へと関与していくと考えられる。

今回観察された結果の中で一番興味深いのは、Arg238 の CD と Glu459 の CB 間の距離を変化させただけで、ミオシタンパクの C 末端に動きが見られたことである。ATP の加水分解とミオシンの構造変化は 1 : 1 に対応し、ミオシンの化学状態に伴ってミオシンの軽鎖結合部位(ミオシタンパクの C 末端側にある)が大きく構造変化しレバーアームとして働き筋収縮を引き起こす。今回の結果は、ミオシンの化学状態変化に伴って起こる活性部位の構造変化が C 末端の動きに関与することを示唆するものである。

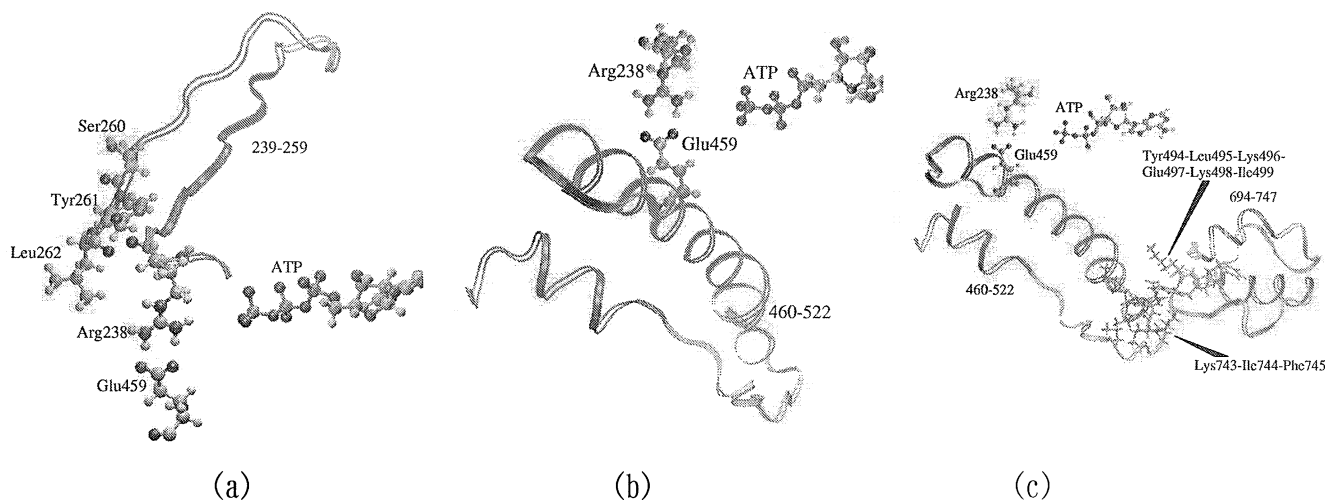


図 2 : ミオシンの周辺構造。(a) 260-262、(b) 460-522、(c) 694-747 残基部位。

### (3) 酵素クラス A $\beta$ -ラクタマーゼの作用機構

$\beta$ -ラクタム剤はラクタム環の解裂によって $\beta$ -ラクタマーゼと結合をつくるが、この結合は容易に加水分解されるので $\beta$ -ラクタマーゼは再生される。これにより $\beta$ -ラクタム剤の不活化が起こる。再生過程の中心となる加水分解反応(脱アシル化反応)について、多くの研究が行われているが、我々は既に、この加水分解反応における Lys73, Glu166 の関与を量子化学計算により明らかにした。今回、クラス A  $\beta$ -ラクタマーゼの基質である penicillin G (PenG)、阻害剤として働く 6APA、ある程度の抵抗性を示すセファロsporin系抗生物質の cephaloridine について、分子動力学計算を実行して、その働きの違いが何に起因しているのかを調べた。

図 3 (a) は、分子動力学計算によって得られた PenG アシル化 Class A  $\beta$ -ラクタマーゼの活性部位構造を表している。原子間距離は、1.6ns 間の平均値を示す。単位はÅである。Class A  $\beta$ -ラクタマーゼの触媒プロセスにおける脱アシル化反応は、基質のアシル半体と Ser70 の側鎖水酸基間のエステル結合の加水分解反応に相当する。図では、PenG アシル化体の C7 の近くに一つの水分子が位置しており、これは一つの水分子が求核性を獲得し基質のカルボニル炭素(C7)に求核攻撃するというメカニズムを示唆している。この水分子の酸素原子(Ow)と Glu166 の 2つの酸素原子(Oe1 と Oe2)の平均原子間距離は、それぞれ 3.26 および 3.25 Åであった。即ち、水分子は Glu166 のカルボキシル基と 2つの水素結合を形成し、求核攻撃反応では、Glu166 のカルボキシル基が水分子から水素原子を引き抜くこと、反応前には、Glu166 によって一つの水分子が拘束されていることが示された。

図 3 (b) は、6APA アシル化 Class A  $\beta$ -ラクタマーゼの活性部位構造を示している。原子間距離は、1.6ns 間の平均値を示す。6APA による $\beta$ -ラクタマーゼ阻害活性の由来を探るために、6APA アシル化体と penG アシル化体を比較した。その結果、penG アシル化体では Lys73Nz-Ser700g 間に水素結合が生成していたのに対し、6APA アシル化体では、当該水素結合は解消していた。すなわち、6APA の 6-hydroxymethyl 基は、Asn132 を介して Lys73 の適切な位置をかき乱し、Lys73 が活性残基として働く事を妨げていた。また、カルバペネム系抗生物質 imipenem は、Class A  $\beta$ -ラクタマーゼに対する阻害活性を示すが、imipenem

もまた、6位にhydroxylalkyl基を持つ。したがって、imipenemの阻害活性の由来は、6APAのそれと同様であると推測できる。

図3(c)は、cephaloridineアシル化Class A  $\beta$ -ラクタマーゼの活性部位構造を示している。PenGアシル化体では、Lys73の側鎖アミド基とSer700gが水素結合を形成していたのに対し、cephaloridineアシル化体では当該水素結合は形成されていなかった。PenGアシル化体では、Lys73NzからSer700gにH<sup>+</sup>が移動する事によって、基質と酵素間の結合が開裂する。ところが、cephaloridineが脱アシル化する場合は、Lys73から直接Ser70にH<sup>+</sup>が移る可能性は低く、Ser70にH<sup>+</sup>が移るための代替反応経路が存在すると予想できる。cephaloridineアシル化体では4位カルボキシル基とLys234間に特異的な水素結合が生成していることが判明した。そこでcephaloridineが脱アシル化するためのLys234からSer70へのH<sup>+</sup>供給反応経路が存在すると考えられる。

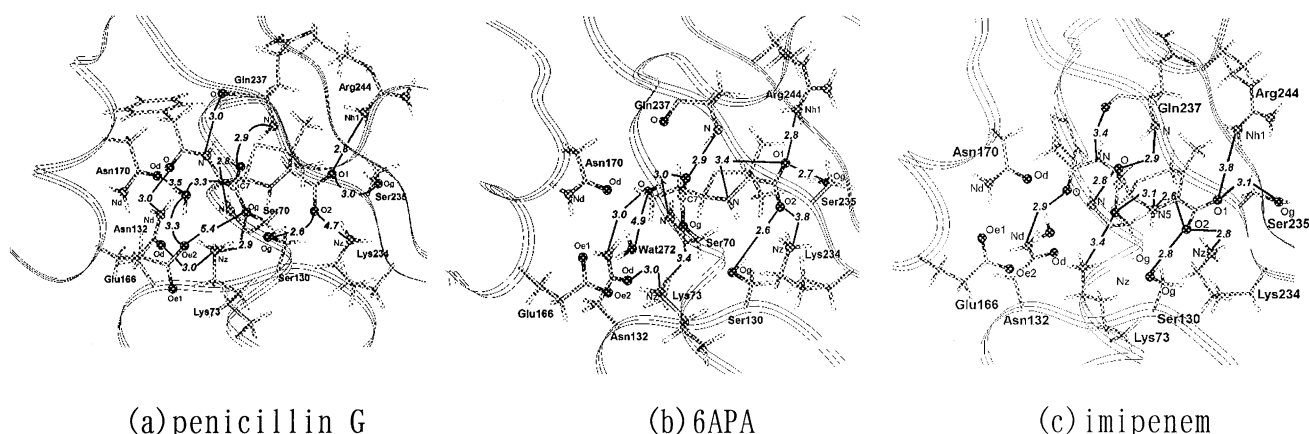


図3：クラスA  $\beta$ -ラクタマーゼ（酵素）と $\beta$ -ラクタム剤（薬剤）との結合構造。

#### 4. 研究発表

- [1] 星野、畑、他：Chem-Bio Inform. J., 2, 97 (2002)
- [2] 星野、畑、藤井、他：J. Phys. Chem. B, 106, 9687 (2002)；日本コンピュータ化学会 2002 春季年会、2002 年 7 月東京；第三回情報計算化学生物学会大会、2002 年 9 月東京
- [3] 星野、畑、藤井：第 11 回理論化学シンポジウム、2002 年 8 月渥美
- [4] 星野、畑、他：Biophys. J, 82, 2746 (2002)；Chem-Bio Inform. J., 2, 147 (2002)；Chem-Bio Inform. J., 3, 1 (2003)
- [5] 星野、畑、平野、他：J. Phys. Chem. B, 106, 5788 (2002)
- [6] 星野、畑、片桐、他：J. Mol. Struct. (Theochem), 589/590, 413 (2002)；J. Phys. Chem. B, 106, 9151 (2002)
- [7] 星野、畑、他：日本コンピュータ化学会 2002 春季年会、2002 年 7 月東京
- [8] 星野、畑、藤井、他：第三回情報計算化学生物学会大会、2002 年 9 月東京
- [9] 星野、畑、他：第三回情報計算化学生物学会大会、2002 年 9 月東京
- [10] 星野、畑、藤井、他：日本生物物理学会第 40 年会、2002 年 11 月名古屋
- [11] 星野、畑、他：日本生物物理学会第 40 年会、2002 年 11 月名古屋
- [12] 星野、畑、藤井、他：日本薬学会第 123 年会、2003 年 3 月長崎
- [13] 星野、畑、他：日本薬学会第 123 年会、2003 年 3 月長崎
- [14] 星野、他：日本薬学会第 123 年会、2003 年 3 月長崎

分 cc2 施

分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応

実 296907  
許 1800000

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

(京大工) ○中辻 博、江原正博、長谷川淳也、豊田和男、本田 康、福田良一、中田真秀、宮原友夫、大塚勇起、尾藤真郷、D. Mukherjee, B. Hess, A. Das, 安部陽子、中島浩之、加藤光伯、倉本 圭、一色潤貴、大八木文人、万 堅、小畑 馨、松宗憲彦、藤本和宏

### 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。

- (a) CS<sub>2</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O, HN<sub>3</sub> の価電子イオン化スペクトルの相関ピークに関する研究
- (b) MEG 法による擬縮退分子系の励起状態に関する研究：結合解離ポテンシャル面と O<sub>3</sub> の励起・イオン化状態
- (c) 開環テトラピロールの励起状態：Phytochrome の光異性化機構の研究
- (d) ヘムにおける可逆的酸素結合過程の研究
- (e) 磁場下の擬相対論を用いた重原子の磁気遮蔽定数：相対論効果と電子相関効果

### 2. 研究方法・計算方法

- (a, b, c) SAC-CI 法 (SAC-CI プログラム) を用いた。
- (d) 密度汎関数理論を用いた。
- (e) 擬相対論 (Douglas-Kroll-Hess) に基づく NMR 計算プログラムを用いた。

### 3. 研究成果

#### (a) CS<sub>2</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O, HN<sub>3</sub> の価電子イオン化スペクトルの相関ピークに関する研究

分子のイオン化スペクトルには、主ピークの他に、分子の電子相関を直接反映した相関ピークが多数観測される。これらの状態は複雑に密集していることから、理論研究による情報が極めて重要となる。本研究では、相関ピークが多数観測されている CS<sub>2</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O, HN<sub>3</sub> 分子の第二イオン化閾値までの詳細なスペクトルを検討した。

Figure a-1 に CS<sub>2</sub> 分子の SRPES スペクトルと SAC-CI 法による理論スペクトルを比較する。SAC-CI 法はスペクトルのピーク位置および相対強度ともに実験スペクトルを極めて精密に再現していることがわかる。実験で

観測された相関ピークすべてについて、理論計算から詳細な帰属を行い、それらが多数の多電子過程の状態から構成されていることを示した。特に、低エネルギー領域では、最近観測された <sup>2</sup>Π<sub>0</sub> 状態を理論的に確認し、高エネルギー領域では、強い final-state 配置間相互作用によって分裂した <sup>2</sup>Σ<sub>0</sub><sup>+</sup> 状態および <sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 状態のピークが存在することを示した。Figure a-2 に N<sub>2</sub>O 分子の dipole (e,2e) スペクトルと SAC-CI 法によるスペクトルを比較する。実験スペクトルでは、5つの相

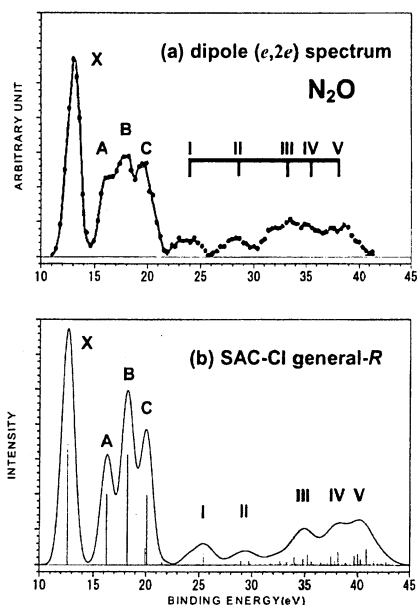
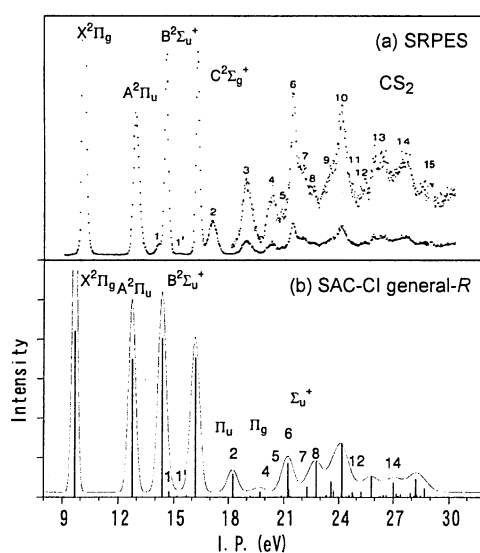


Figure a-1. CS<sub>2</sub>分子の(a) SRPES スペクトルおよび Figure a-2. N<sub>2</sub>O分子の(a) dipole (e,2e) スペクトルおよび SAC-CI 法によるイオン化スペクトル

関ピークによるバンドが観測されているが、これらのスペクトルの形状を理論は詳細に再現した。ピーク I, II はそれぞれ  ${}^2\Pi$  および  ${}^2\Sigma$  状態のサテライトピークであり、ピーク III~V は  $(5\sigma)^{-1}$  および  $(4\sigma)^{-1}$  状態が分裂した相関ピークであることを示した。OCS,  $\text{HN}_3$  分子についても同様の極めて精密な結果が得られており、定量的な帰属を提案した。

(b) MEG 法による擬縮退分子系の励起状態に関する研究：結合解離ポテンシャル面と  $\text{O}_3$  の励起・イオン化状態

原子、分子の基底・励起状態における電子相関を正確に取り扱うことができる SAC/SAC-CI 法は様々な分子の、種々の電子状態に応用され良好な結果を得てきた。Mixed-Exponentially Generated (MEG)4/Excited-(EX-)MEG4 法は SAC/SAC-CI 法を多参照配置型に一般化した理論であり、小分子の基底、励起状態のポテンシャル曲面に応用され、Full-CI 解と良い一致が確認されている。

本研究では MEG4/EX-MEG4 法を水の double dissociation, LiF の ionic-neutral crossing, CO,  $\text{C}_2$  の結合解離に応用した。基底状態に関しては、SAC 方程式が発散し解を得られなかった構造においても、MEG4 法は安定に収束した。Figure b-1,2 に  $\text{H}_2\text{O}$  のポテンシャル・カーブを示すが EX-MEG4 法は Full-CI 法によるポテンシャル・カーブをよく再現し、誤差は基底・励起状態で数 mH 程度であった。同様に LiF や CO においても EX-MEG4 法は Full-CI 解を 2~3 mH 程の誤差で再現し、LiF における基底・励起状態のポテンシャル・カーブの交差についても良好に再現した。

また、オゾンのイオン化スペクトルについて EX-MEG4 法による研究を行なった。結果を figure b-3 に示す。算出されたスペクトルは実験結果を良く再現し、最近の実験、理論による帰属を指示する結果が得られた。また、今まで帰属されていなかった B, C, D のピークも再現し、新たな帰属を提案した。

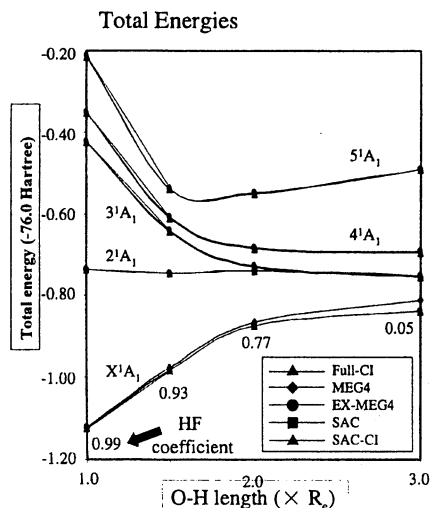


Figure b-1. MEG4/EX-MEG4 法による水の double dissociation のポテンシャル・カーブ

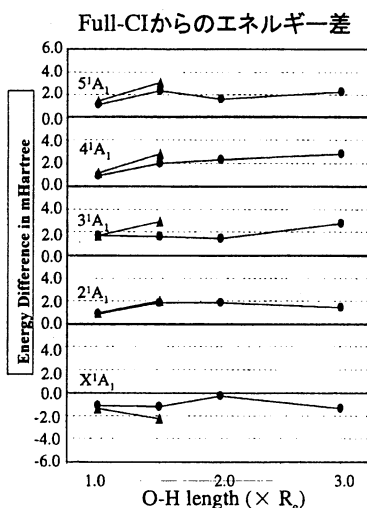


Figure b-2. MEG4/EX-MEG4 法による水の double dissociation. Full CI 解からの誤差

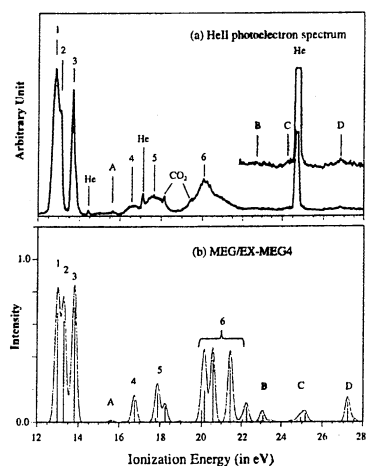


Figure b-3. MEG4/EX-MEG4 法による  $\text{O}_3$  のイオン化スペクトル

(c) 開環テトラピロールの励起状態：Phytochrome の光異性化機構の研究

ポリン化合物はポルフィリン類と同様にテトラピロール構造を有し(Figure c-1)、植物におけるアンテナ色素蛋白質の光吸収や光受容蛋白質における光センサーとして、生体内で重要な役割を担っている。本研究ではポリン化合物としてアンテナ蛋白質、C-フィコシアニンに含まれるフィコシアノビルと、光受容蛋白質、フィトクロムに含まれる色素分子フィトクロモビルについて基底状態、励起状態の電子構造、及び光吸収スペクトルに関する研究を行った。

フィコシアノビルとクロリンについて分子軌道と励起状態を比較し、開環効果が励起状態に及ぼす影響を検討した。クロリンのスペクトルは Gouterman の 4 軌道モデルにより、Q-, B-帯と呼ばれる特徴的なピークが現れる。一方、フィコシアノビルの分子軌道は開環効果によりクロリンに見られるような LUMO, n-LUMO の擬縮退は失われ、末端の酸素原子置換により HOMO, n-HOMO が大きく安定化している。Q 帯に相当する励起状態は主配置が HOMO-LUMO 励起のみで吸収強度は大きく、B 帯に対応する強い吸

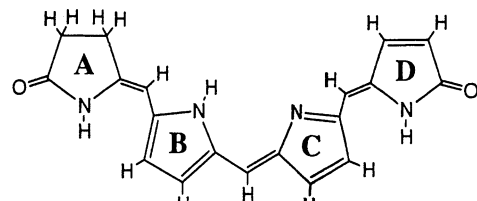


Figure c-1 フィコシアノビリンの基本骨格

収は見られず、4軌道モデルは完全に失われている。また、3種のフィコシアニンを含むC-フィコシアニン単量体の励起スペクトルを計算し、実験スペクトルを帰属した。(Figure c-2)

フィトクロムは赤色・遠赤色光受容蛋白質であり、形態形成など植物の様々な生理反応に深く関わっている。フィトクロムには2つの異性体(Pr, Pfr)が存在する。生理的に活性なPrは赤色光(666 nm)により、不活性なPfrに異性化し、逆にPfrは遠赤色光(730 nm)によりPrに異性化する。これらの変換はフィトクロム中の色素分子であるフィトクロモビリンの光異性化が引き金になっている。これまで2種類の光異性化機構、1) Pr:ZZZasa→Pfr:ZZEass、2) Pr:ZEZaas→Pfr:ZEEaaa が提案されたが、結晶構造は得られていない。本研究では各異性体についてSAC-CI法により励起スペクトルを求め、実験結果と比較し、光異性化機構と色素のプロトン化状態について検討した。

色素をプロトン化すると励起エネルギーは大幅に赤方シフトするので、蛋白質中では中性に近い構造をとると考えられる。また、機構2に対応する異性体は実験の吸収位置から0.3eV程度ずれており、PrとPfrの吸収強度の関係も再現できなかった。機構1に対応する異性体の励起スペクトルが実験結果に近い値を示した(Figure c-3)。従って色素の異性化は機構1によることを示唆する結果が得られた。

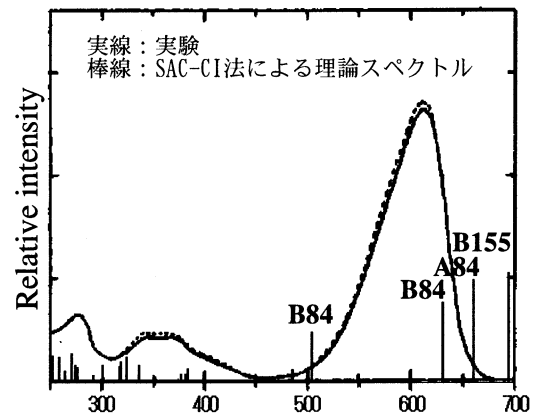


Figure c-2. C-フィコシアニンの光吸収スペクトル

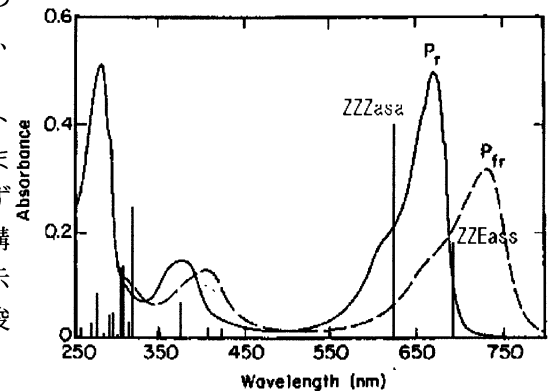


Figure c-3. Pr, Pfrの光吸収スペクトル。

#### (d) ヘムにおける可逆的酸素結合過程の研究

生体内での酸素運搬または貯蔵蛋白質であるヘモグロビンやミオグロビンにおいては、ヘム(鉄ポルフィリン錯体)が酸素分子を結合する活性中心である。本研究ではヘムにおける酸素結合に関して(i)スピン状態の変化、(ii)鉄の面外位置の変化についてのポテンシャル面を研究した。鉄-酸素間距離および鉄の面外位置という2つの反応座標により酸素結合に対するポテンシャル面を三重項状態および一重項状態で求めた(Figure d-1)。三重項状態の面は全体的に解離的で、一重項状態は吸着的であることが分かった。従って、酸素の結合過程は解離状態の三重項状態のままでは酸素は結合できないが、結合過程の途中で見られる系間交差の点で三重項状態から一重項状態に遷移することにより酸素が結合できるようになることが分かった。

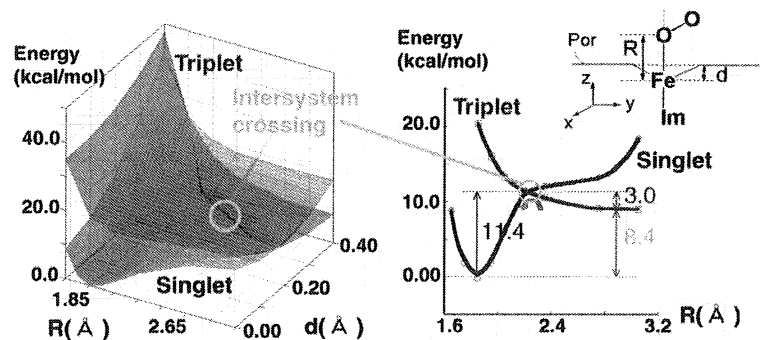


Figure d-1 ヘムにおける酸素結合に対するポテンシャル面

また、実験研究から天然のミオグロビン中の鉄ポルフィリン錯体をポルフィリン類縁体(本研究では鉄ポルフィセン錯体、鉄コルフィセン錯体を扱った。)に置き換えることにより、再構成されたミオグロビンが天然ミオグロビンとは大きく異なる酸素親和性やその他の性質を示すことが明らかになった。そこで、これら類縁体錯体における酸素結合ポテンシャル面をヘム(鉄ポルフィリン錯体)と比較した。鉄ポルフィセン錯体および鉄コルフィセン錯体に関するポテンシャル面を鉄ポルフィリン錯体と同様に求めた。酸素親和性は、鉄ポルフィセン錯体>鉄ポルフィリン錯体>鉄コルフィセン錯体の順に大きく、実験結果と一致した。酸素の解離状態で鉄が面外位置にあるとき、鉄ポルフィセン錯体は三重項状態が鉄ポルフィリン錯体に比べ不安定化し、鉄コルフィセン錯体は逆に安定化していることが分かる。この相違が結果的に酸素結合メカニズムと酸素親和性に最も大きな影響を与えていることが分かった。



#### (e) 磁場下の擬相対論を用いた重原子の磁気遮蔽定数: 相対論効果と電子相関効果

重原子は同属の軽い原子と比べて、超原子価化合物等の多くの配位状態を取りやすく、多様な分子構造を取り得る。NMR スペクトルは共鳴原子の配位数を研究する有効な手段であり、重原子核 NMR 化学シフトを定量的に予測しそのメカニズムを明らかにすることは、理論化学の重要な課題である。様々な化合物の重原子核 NMR 化学シフトを定量的に予測するには、相対論効果と電子相関の効果を検討することが必要であり、本研究では、我々が開発した相対論的二次摂動法(QR-MP2)を重原子核 NMR 化学シフトの電子的メカニズムの解明に応用した。

テルル化合物は、形式酸化数 Te(-II)から Te(VI)の化合物がよく知られており、多くの  $^{125}\text{Te}$ -NMR スペクトルが報告されている。我々の QR-MP2 法は化学シフトの実験値を精度良く再現した。Figure e-1 に Te(I)から Te(VI)のテルル化合物の磁気遮蔽定数の計算値と、テルル原子の電荷の計算値を示す。酸化数と同じ化合物では、テルル原子上の負電荷が大きいほど核は遮蔽され、より電気陰性な置換基が、テルル原子上の電子密度を減少させ、テルル核が反遮蔽されるという描像を提供する。これは、テルル原子の p 軌道の正孔が作る角運動量に起因する遮蔽“p-hole メカニズム”で説明され、周期律表上の位置より予測されるメカニズムに一致する。また、高酸化状態では、低酸化状態と比べて相対論効果であるフェルミコンタクト項が減少することも明らかになった。このことは、相対論的效果が価電子構造の違いを敏感に反映し、その相対論的效果が NMR 化学シフトとして観測されていることを示している。

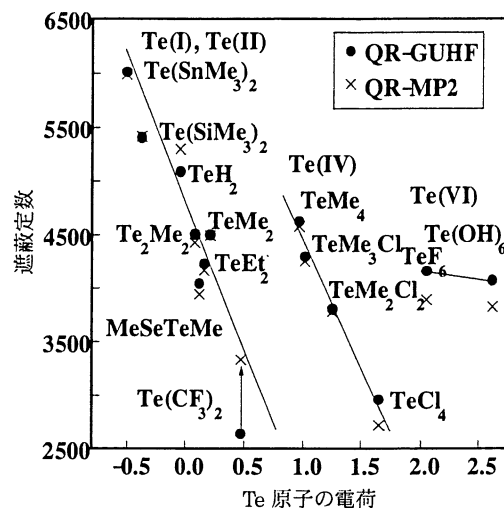


Figure e-1. Te(I-VI)のテルル化合物の磁気遮蔽定数

#### 4. 発表・出版業績

- (1) M. Ehara, S. Yasuda and H. Nakatsuji., *Z. Phys. Chem.*, 217, 161-176 (2003)
- (2) K. Toyota, M. Ishida, M. Ehara, M. J. Frisch, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 367, 730-736 (2003)
- (3) J. Hasegawa, M. Ishida, and H. Nakatsuji, Z. Lu, H. Liu, and W. Yang. *J. Phys. Chem. B.*, 107, 838-847 (2003)
- (4) R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 118, 1027-1035 (2003)
- (5) R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 118, 1015-1026 (2003)
- (6) T. Miyahara, H. Nakatsuji, and J. Hasegawa, A. Osuka, N. Aratani, and A. Tsuda, *J. Chem. Phys.*, 117, 11196-11207 (2002)
- (7) W. Nowak, Y. Ohtsuka, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Int. Jour. Quan. Chem.*, 90, 1174-1187 (2002)
- (8) K. Ishimura, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 117, 6533-6537 (2002)
- (9) K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 356, 1-6 (2002)
- (10) M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 117, 3248-3255 (2002)
- (11) Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, 117, 2045-2052 (2002)
- (12) H. Nakatsuji and M. Ehara, *J. Chem. Phys.*, 117, 9-12 (2002)
- (13) H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* Vol.65, 052122-1-15 (2002)
- (14) M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, H. Nakatsuji, *Reviews in Modern Chemistry*, p. 293-319, edited by K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002).
- (15) P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 118, 5811-5820 (2003).
- (16) A. K. Das, J. Hasegawa, T. Miyahara, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* in press.
- (17) R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Recent advances in computational chemistry*, Vol. 6, in press.

○榊 茂好、佐藤啓文、杉本 学、濱田泰輔、隅本倫徳、今村慎介、高浜智彦、物井 尚、古賀裕章、末松大輔、萩尾円晴、中務尚彦、若原修平、小川敦司、田村仁志、藤原雄介、小野紘平、中島晋吾(京大院工、熊本大工)  
1. 研究目的・内容

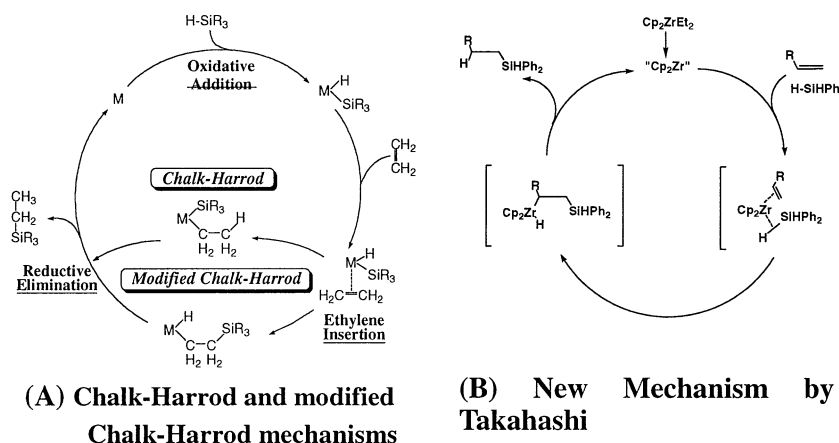
遷移金属錯体は化学の広い分野で重要な役割を果たしている。例えば、生体金属酵素の活性中心として生体化学反応に参与し、また、多くの有機合成反応や工業反応に触媒として参与している。太陽電池の光増感剤や発光材料、感熱材料としての応用も実際に行われ、分子素子としての応用を期待する研究も数多く行われている。このような応用面での興味ばかりでなく、金属錯体の構造、結合性、反応性は多様性に富み、しかも、非古典的な構造と結合性を示す場合も多く、分子科学的にも興味深い研究対象である。このような遷移金属錯体の化学において d 電子が重要な役割を演じており、d 軌道のエネルギー、d 電子数、スピン状態を含む d 電子配置と構造、物性、反応性の関連を明らかにすることは、基礎および応用の双方の面で重要である。

我々はこれまで主に遷移金属錯体、特に、有機金属化学種の構造、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  $\sigma$  結合の活性化反応に興味を持ち、白金(0)、パラジウム(0)、ロジウム(I)などの低原子価錯体による C-H や Si-H、B-X (X=C, Si, Ge)などの  $\sigma$  結合活性化反応、 $\pi$  アリルパラジウム(II)錯体、Pd(XH<sub>3</sub>)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)の還元脱離反応、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  $\sigma$  結合活性化反応に関する理論的研究を行い、 $\sigma$  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  $\sigma$  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やルテニウム(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ジルコニウム(II)錯体によるヒドロシリル化反応の反応機構に関する理論的研究、白金(II)錯体によるメタンの C-H 結合活性化反応に関する理論的研究を、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ル架橋 2 核白金、パラジウム錯体に関する理論的研究を行った。

## 2. Cp<sub>2</sub>Zr(II)錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応

### 2.1 はじめに

遷移金属錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応は有機ケイ素化合物を合成する代表的な触媒反応である。その触媒サイクルにはスキーム 1(A)に示すように Si-H  $\sigma$  結合の活性化(酸化的付加)、生成した金属-ヒドリドあるいは金属-シリル結合へのオレフィンの挿入反応、C-H あるいは Si-C 還元的脱離反応が含まれて居り、代表的な錯体触媒サイクルと言える。これまで 2 種類の反応機構が提案されており、一つは金属-ヒドリド結合にオレフィンが挿入する Chalk-Harrod 機構であり、他の一つは金属-シリル結合に挿入



Scheme 1

する modified Chalk-Harrod 機構である。白金錯体は前者の機構で、ロジウム、イリジウム錯体などでは後者の機構で進行すると実験的には提案されているが、確定的な証拠は無く、また、理由も明らかでなかった。我々はこれまでに白金(0)およびロジウム(I)錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応の理論的研究を行い、前者は Chalk-Harrod 機構で、後者は Modified Chalk-Harrod 機構で進行することを明らかにし、さらに、その理由の解明にも成功して来た。しかし、 $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ を触媒とした場合、これらとは根本的に異なる反応機構(Scheme IB)が提案されている。ここでは  $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ を触媒とするエチレンのヒドロシリル化反応の理論的研究を行い、反応機構を明らかにすると共に、なぜ、白金、ロジウムと反応機構が異なるのか、その理由を解明した。

## 2.2 計算方法

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 交換相関関数を用いた。Zr 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。

## 2.3 結果と考察

Takahashi らによる反応機構 (スキーム 1 (B)) では、 $\text{Zr(II)}$ -エチレン錯体とヒドロシランのカップリング反応(1a 式)が提案されている。この過程は素反応として可能であるか、これまで実証されていない。

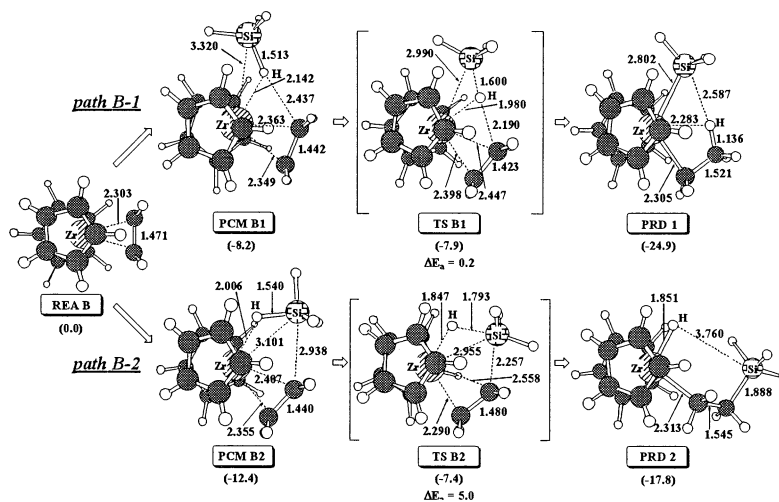
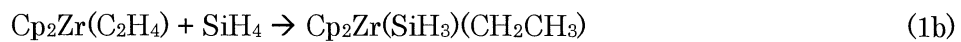
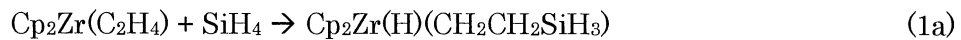


Fig.1 Geometry and energy changes in the reaction between  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)$  and  $\text{SiH}_4$

実際に進行するか、検討したところ、図1に示すように、実験的に提案されている 1a 式のみならず 1b 式の反応も容易に進行することが示された。遷移状態 TSB1 では H 原子は  $\text{SiH}_3$  からエチレンへ移動しようとしている。Zr-Si 距離は 2.99Å で、生成系の 2.8Å に近い。言い換えると Si はひずんだ trigonal-bipyramidal な 5 配位構造で hypervalency を示している。もう一方の TSB2 ではシリル基がエチレンへ移動しているが、Zr と結合しようとしている H 原子は Zr に 1.647Å まで

接近し、また、エチレンの C 原子は Si に 2.297Å まで接近している。生成系での Si-C 距離は 1.886Å であるから、TSB2 では Si-C 結合はかなり強くなっていると言える。この遷移状態での Si も trigonal-bipyramidal な 5 配位構造であり、hypervalency を示している。これらいずれの反応もごくわずかの活性障壁で進行するが、それには Si の hypervalency が大きく寄与していると考えられる。活性障壁を Table 1 に示したが、いずれの方法でも同程度の結果を与える。しかし、反応熱は DFT 法とそれ以外では大きく異なり、DFT 法は反応熱(exothermicity)を過小評価している。DFT 法の結合エネルギーが過小評価する欠点が現われたと考えられる。この新しい反応がどのような相互作用を通して進行しているのか、興味を持たれる。遷移状態での HOMO を図2に示したが、Zr とエチレンとの間に非常に強い  $\pi$  逆供与相互作用が形成されており、この相互作用に Si-H  $\sigma^*$ 軌道が bonding に重なっている。この HOMO では Zr と H の間、エチレンと Si の間に bonding overlap が生じている。このため、Si-H

結合の切断と C-Si 結合、Zr-H 結合形成が協奏的に進行している。従って、Zr とエチレンの間に強い  $\pi$  逆供与相互作用が存在していることが、この反応を有利にしていると考えられる。

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{SiH}_3)$  も活性障壁無しで  $\text{Cp}_2\text{Zr}$  とシラン  $\text{SiH}_4$  から生成する。Zr-H および Zr-SiH<sub>3</sub> へのエチレン挿入反応も検討したが、Zr-H への挿入反応がほぼ活性障壁無しで進行するのに対して、Zr-SiH<sub>3</sub> への挿入反応は活性障壁が約 40kcal/mol であり、modified Chalk-Harrod 機構では進行しないことが明らかとなった。

触媒サイクルの最終段階は Si-C あるいは C-H

Table 1. Activation barrier ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ ) of eq 1 (kcal/mol unit)

	Eq.1a		Eq.1b	
	$E_a$	$\Delta E$	$E_a$	$\Delta E$
DFT	0.3	-24.9	5.0	-17.8
MP2	1.8	-36.4	5.3	-24.2
MP3	1.4	-32.5	6.5	-24.4
MP4DQ	1.2	-33.3	6.3	-24.4
MP4SDQ	0.8	-35.9	4.9	-26.0

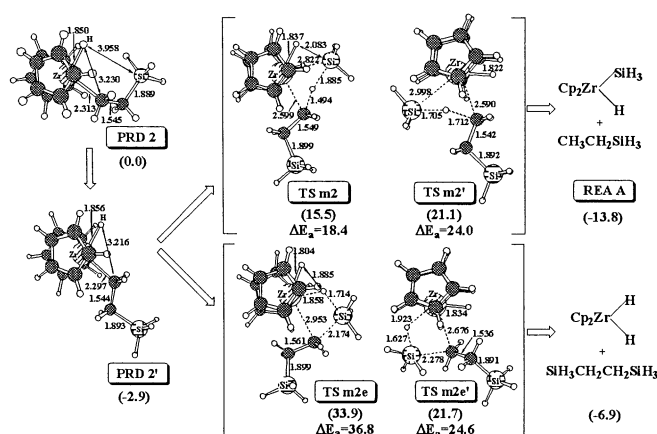
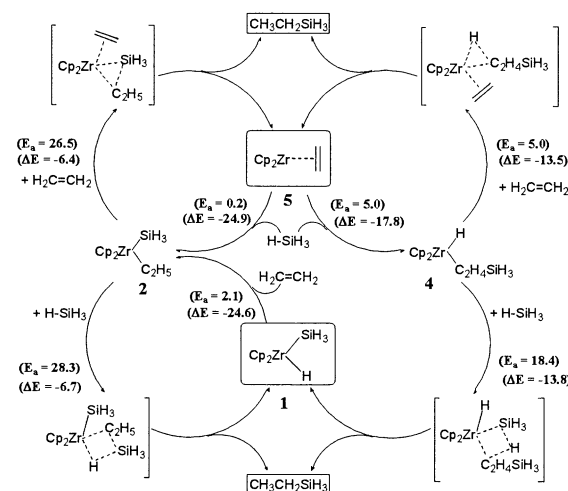


Fig.2 Geometry and energy changes in the metathesis between  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3)$  and  $\text{SiH}_4$



Scheme 2

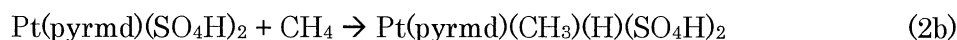
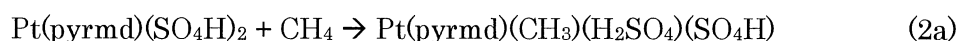
還元脱離であるが、双方の還元脱離は活性障壁も高く、endo-thermic であり、進行は困難であった。しかし、エチレンが配位するとこれらの還元脱離の進行が容易になり、また、もう 1 分子のシランとのメタセシスは容易に進行する。1 例を図 2 に示す。

これらを要約すると、Scheme 2 に示す触媒サイクルが理論的に示される。この触媒サイクルはこれまで提案されて来た Chalk-Harrod 機構を一部含むが、生成物形成過程はエチレンにより促進される還元脱離か、あるいはメタセシスである点が従来と異なる。また、従来知られていなかった Zr(II)-エチレン錯体とシランとの反応が含まれる点でも注目されるものである。理論的研究が実験分野に対して正しい反応機構を提案できたと言える。

### 3. 白金(II)錯体によるメタンの C-H 結合活性化反応の理論的研究

#### 3.1 背景

周知のように遷移金属錯体によるメタンの C-H 結合の活性化はメタンへの官能基導入反応を可能にするものとして興味を持たれている。最近、白金(II)錯体によるメタンの C-H 結合活性化反応が実験分野で報告されたが、この反応が heterolytic な結合切断を経るもの (2a 式)、あるいは酸化的付加による



ものか(2b 式)なのか、明らかでなかった。本研究では白金(II)ピリミジン錯体によるメタンの C-H 結合活性化の理論的検討を行い、反応機構の解明を試みた。

#### 3.2 計算方法

構造は DFT 法で最適化した。Pt には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャルを使用し、配位子には 6-31G(d)

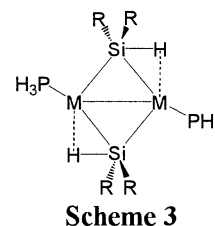
を使用した。

### 3.3 結果と考察

紙面が限られているので、結論のみを述べるが、溶媒効果の考慮、ピリミジン配位子のプロトン化が起きると、酸化的付加は困難になり、heterolytic な結合切断で反応が進行することが、明確に示された。

#### 4. シリル架橋2核白金(I)及びパラジウム(I)錯体の構造と結合:

4.1 背景:最近、遷移金属錯体とヒドロシランとの反応では、多様な化合物が生成することが報告され、それらは、遷移金属錯体によるシラン類の反応の中間体のモデルとして興味も持たれている。それらには、シリルやシリレン架橋2核錯体が含まれて居り、多核金属錯体の創生の観点と共に結合性、電子状態の観点からも興味深い。本研究では、シリルおよびシリレン架橋2核パラジウムおよび白金錯体の構造と電子状態、結合性に関する理論的研究を行った。この錯体は実験的にはスキーム3に示すように、シリル架橋とシリレン架橋の中間のような構造で理解されている。真の構造はどのように理解すれば良いのか、また、架橋部位はシリル、シリレンのいずれであるか、また、メチル、ゲルミル、スタニル錯体では、どのような相違が見られるのか、理論的に明らかにした。



#### 結果と考察:

最適化構造を図3に示した。基本的に実験的構造を良く再現しているが、Pd-Pd 距離および Pd-H 距離は多少過大評価されている。これは、ホスフィンにリアルな PPh<sub>3</sub> を、また、シリルにリアルなフェニル基を導入した錯体の最適構造でも同様であった。

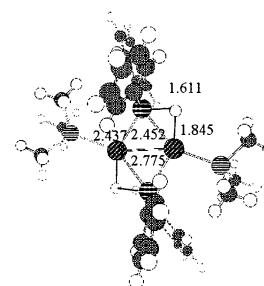


Fig.3 Optimized structure

この錯体の Si NMR chemical shift を計算したところ、典型的なシリル錯体のそれに近く、多少シリレン錯体のそれにシフトしている値であった。以上の結果から、この錯体はシリレン架橋でなく、シリル架橋であり、Si-H 結合が Pd, Pt に agostic 相互作用していると考えべきであることが明らかにされた。

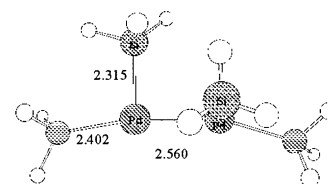


Fig. 4. Geometry of [Pd(SiH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] without agostic interaction

Pd-Pd 結合と Agnostic 相互作用の寄与を明らかにすることは興味深い。agostic 相互作用のない構造を仮定して最適化計算をしたところ、図4に示すように Pd-Pd-Si 面の2面角が約90° になった。

Agostic 相互作用がこの錯体の構造に大きな寄与をしていることが示された。

以上から、M-M 結合と agostic 相互作用の相補的な効果により複核金属錯体が形成可能であることが示された。また、このシリル架橋錯体での安定性はから、この種の錯体は有機ケイ素化合物合成の中間体としても利用可能であることが示唆される。

5. 発表・出版実績 Y. Goto, N. Nakashima, M. Takafuji, S. Sakaki, and H. Ihara, *Chromatographia*, 56 (1-2), 19-23 (2002). Yasuo Musashi Shigeyoshi Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (25), 7588-7603 (2002). Shigeyoshi Sakaki, Michinori Sumimoto, Mari Fukuhara, Manabu Sugimoto, Hitoshi Fujimoto, and Susumu Matsuzaki, *Organometallics*, 21 (8), 3788-3802 (2002). Takasi Tomita, Tomohiko Takahama, Manabu Sugimoto, and Shigeyoshi Sakaki, *Organometallics*, 21 (18), 3788 - 3802 (2002). Significant differences in electronic structure among X-, α- and β-forms of lithium phthalocyanine, Michinori Sumimoto, Shigeyoshi Sakaki, Susumu Matsuzaki, and Hitoshi Fujimoto, *Dalton Trans.*, 31-33 (2002). T. Kimura, N. Matubayasi, H. Sato, F. Hirata and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, 106 (47), 12336-12343 (2002). H. Sato and F. Hirata, *J. Phys. Chem. A*, 106 (10), 2300-2304 (2002).

榊、計算ナノサイエンス研究会、岡崎 (2002.3). 隅本、福原、藤本、松崎、杉本、榊、理論化学討論会、吹田 (2002.5). 榊、第35回有機金属若手の会 夏の学校 招待講演、山崎、田村、杉本、佐藤、榊、第49回有機金属化学討論会(PA119)、神戸、2002、9. 岩根、杉本、榊、第49回有機金属化学討論会(A208)、神戸、2002、9. 高浜、富田、杉本、榊、錯体化学討論会、東京、2002.9. 他7件

分 ce2 施	化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究
実 1000430	Theoretical studies on the classification of chemical reactions and the molecular design
許 999600	

- 酒井章吾、森田正二、奥村友浩、橋爪秀幸  
(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。今年度は以下のプロジェクトについて検討した。

### 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 $\pi$ 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。例えば、エチレンの場合次のような一つのシングレットカップリング項と2つの分極項で $\pi$ 結合の電子状態を表わすことができる。



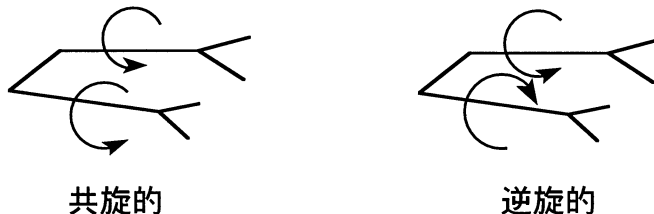
シングレット  
カップリング項                      分極項

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) ブタジェン類の環化反応における軌道対称性則の限界

ブタジェンの環化反応に関しては共旋的反応と逆旋的反応が知られており軌道対称性から熱反応では共旋的であり、光反応では逆旋的であることが示されている。この2つの反応経路におけるエネルギー差は理論的にも実験的にも興味ある問題である。種々のブタジェン誘導体の環化反応について2つの反応経路のエネルギー差が大きく変わることを非経験的分子軌道法を用いて調べた。

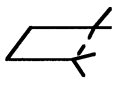
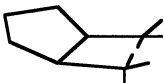
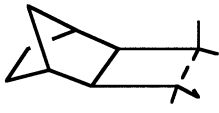


共旋的

逆旋的

シス型のブタジェンはC<sub>2</sub>対称型が安定な構造であることが知られている。また共旋的反応の遷移状態は

同様のC2対称性であるが、逆旋的反應の遷移状態はCs 対称性であり、構造変化から共旋的反應が有利である。そこで、軌道対称性による両方のエネルギー障壁の差を我々は以前に元のエネルギー差の約半分であることを示した。そこで、ブタジエン誘導体として以下に示す3つの化合物の共旋的反應、逆旋的反應におけるエネルギー障壁、およびその差を示す。これら誘導体では逆旋的反應径路のエネルギー障壁が大きく変化している。これら以外の系に対してもより大きく変化していることを見いだしている。

			
<b>Conro</b>	<b>40.4</b>	<b>38.9</b>	<b>37.2</b>
<b>Disro</b>	<b>59.7</b>	<b>48.2</b>	<b>45.2</b>
<b>Gap</b>	<b>19.2</b>	<b>9.2</b>	<b>8.0</b>
<b>Gap(exp)</b>	<b>10.7</b>	<b>4.7-6.4</b>	<b>3.8-5.4</b>

(Kcal/Mol)

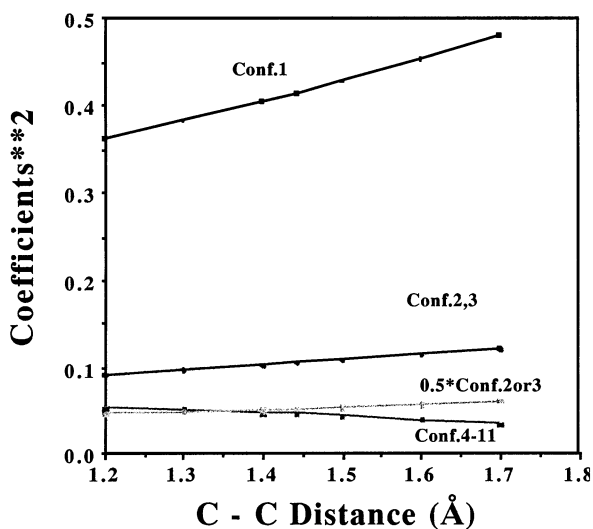
### (B) 芳香族性に対する新しい基準

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なっていない。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πHuckel 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。

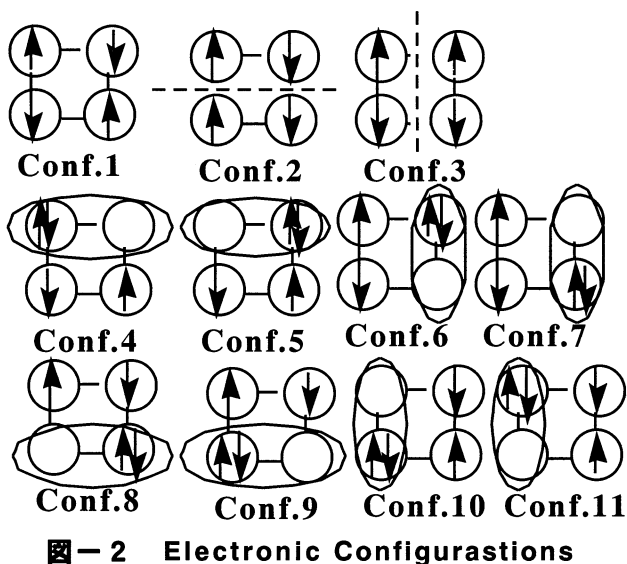
我々は最近分子軌道法を基にしたCiLC解析法を用いてベンゼンの芳香族性を特徴づけた。これに基づき、昨年度六員環π型共役化合物の芳香族性を調べた。この定義をさらに拡張し一般化を検討する。また、 $4n + 2$  則との関係についても調べた。

#### (1) シクロブタジエン

シクロブタジエンのCiLC解析の結果を図1に示す。各電子配置の重みの小さなものは図から省いた。図1に示した各電子配置の主なものは図2に示す。図2で点線はそれぞれの軌道間がトリップレットカップリングになっている場合を示す。また楕円形はそれぞれの軌道の組が結合の分極項



図— 1 CiLC analysis of Cyclobutadiene with D4h symmetry.



になっている場合を示す。Conf.1はreference stateであり、全対称で在るため、構造の変化には不変である。Conf.2, Conf.3 は横同士、および立て同士のシングレットカップリング項である。この場合それぞれ横同士、立て同士の結合のシングレットカップリング項を含む。それゆえ各配置の重みの半分づつを含んでいると見なす。このため図4 1 ではConf.2, Conf.3についてはその値の半分の重みのものも図に示した。図4 1より、各結合においてシングレットカップリング項と分極項の交差点は結合長の3.5オングストロームより短い点で起こっている。D4h対称性における構造最適化の場合の結合距離は1.443Åであり上記の交差点より約0.1Å長い。次にC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>の各結合の長さを同じにした場合の結合長に対するCiLC解析の結果を図4 3および図4 4に示す。それぞれの最適構造距離と交差点の比較からC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>は一致しないがC<sub>10</sub>H<sub>10</sub>は一致している。

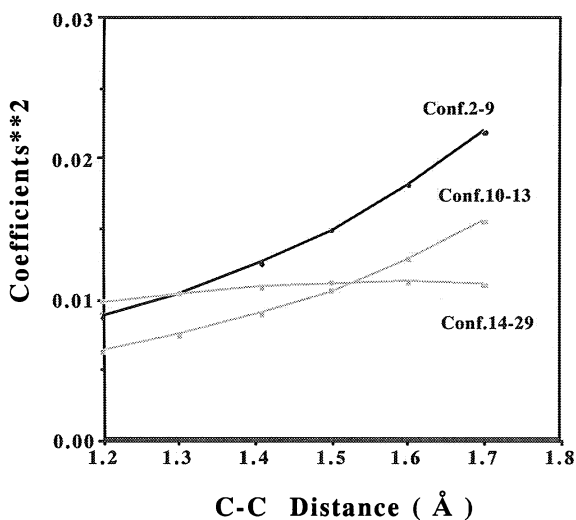


図-3 CiLC analysis of C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> for C-C distance

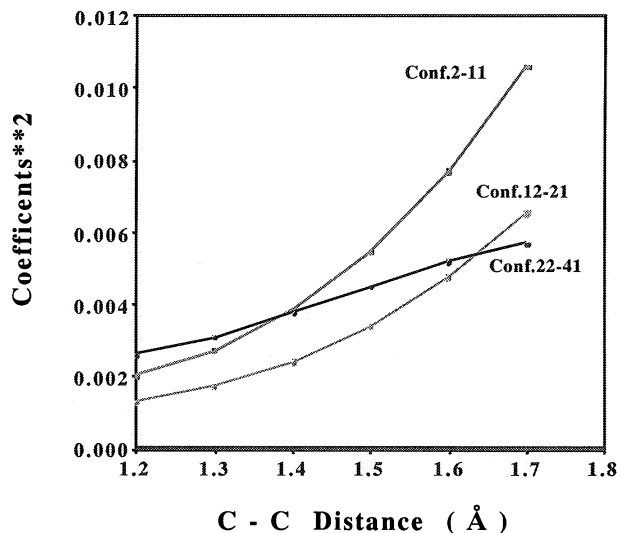


図-4 CiLC analysis of C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> for C-C distance

これらのことから、 $(4n+2)\pi$ 則に一致する場合最適構造で最も大きな安定なエネルギーを得ることが明らかとなった。

### (C) Li<sup>+</sup> イオンの水和に関するIMiC MO法による研究

イオンの水和状態の研究は、溶媒中での化学反応において非常に重要な要素として多くの研究が行われている。また最近では、細胞膜表面のイオンチャネルを使った薬剤開発など、生物化学の分野でもイオンの水和状態は非常に重要になってきた。特にLi<sup>+</sup>は、理論及び実験による水溶液中の第一溶媒和殻の構造解析が多く行われた金属イオンの一つである。しかしこれらは一様な結論に至っておらず、第一溶媒和殻の配位数に関しては手法により3~9の範囲で様々な結果が報告されてきた。そこで我々はこの問題に対して、我々が最近提唱した大規模な系の分子動力学シミュレーションをab initio MO法のレベルで扱えるIMiC MO法を使い、Li<sup>+</sup>と多数水分子が溶媒分子として含まれる系の動力学計算を行った。

IMiC MO法では、二つの原子間の距離が共有結合半径の1.5倍以内にある場合その間には結合があるとして、系に含まれる原子を分子単位に分割していく。全ての原子にかかる力は、全てこの分子の単位でQM計算を行い求めていく。ただしQM計算を行うステップでは、力を求める対象となる分子(Target Molecule)以外の分子を、ファンデルワールス半径以内にある分子を隣接分子(Adjacent Molecules)として共にQMで扱い、その他の分子を環境分子(Environment Molecules)として点電荷で扱う。点電荷の評価に関してはMulliken Populationを用いた。またMDシミュレーションでは温度を293Kと323Kに固定し溶媒分子として水分子100個とLi<sup>+</sup>が含まれる系を扱った。この条件で、1.48psのシミュレーションをそれぞれの設定温度で10本ずつ行った。

図1に293Kでの、Li<sup>+</sup>-OとLi<sup>+</sup>-Hの動径分布を示す。第一溶媒和殻内の水分子の構造に深く関係しているLi<sup>+</sup>-OとLi<sup>+</sup>-Hの第一のピークは、それぞれ1.95Åと2.56Åにある。これは、Neilsonらによる中性子



線回折の実験値である $1.96 \text{ \AA}$ と $2.52 \text{ \AA}$ とよく一致している。しかし平均配位数に関しては、我々の結果である4に対して上記の実験値では6.5と大きな隔たりがある。この違いの原因と他の配位数の可能性、配位数が変化する際のメカニズムに関して検討した。

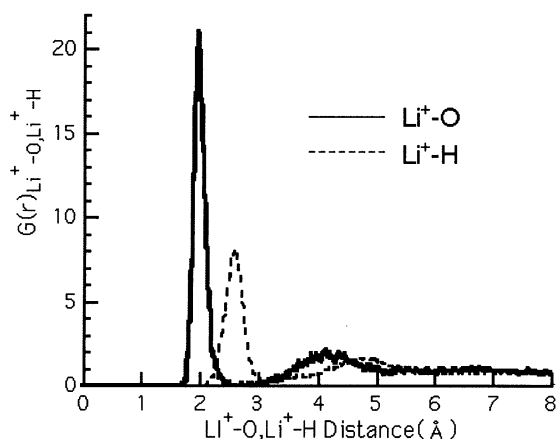


図1.  $293^\circ \text{ K}$  での  $\text{Li-O, Li-H}$  に対する

#### 4. 発表・出版実績

- 酒井章吾、第6回理論化学討論会、2002年5月、吹田  
 酒井章吾、分子構造総合討論会、2002年10月、神戸  
 森田正二、酒井章吾、分子構造総合討論会、2002年10月、神戸  
 奥村知浩、酒井章吾、分子構造総合討論会、2002年10月、神戸  
 酒井章吾、第25回情報化学討論会、2002年11月、豊橋  
 酒井章吾、森田正二、高精度大規模理論計算が開く新しい分子科学、2002年10月、岡崎  
 Shogo Sakai、Exploring Modern Computational Chemistry, (Nottingham, UK) 2002年7-8月  
 Shogo Sakai, WATOC02, (Lugano, Switzerland) 2002年8月  
 Shogo Sakai, 43rd Sanibel Symposium, (St. Augustine, U.S.A.), 2003年3月  
 Shogo Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **583**, 181-188 (2002)  
 Shogo Sakai, Inter. J. Quantum Chem. **90**, 549-554 (2002)  
 Shogo Sakai, J. Phys. Chem. A **106**, 10370-10373 (2002).  
 Shogo Sakai, Internet Elec. J. Mol. Desig. 462-466 (2002).  
 Shogo Sakai, J. Phys. Chem. A **106**, 11526-11532 (2002).  
 P. S. Lee, S. Sakai, P. Horstermann, W. R. Roth, E. A. Kallel, K. N. Houk,  
 J. Am. Chem. Soc., **125**, 5839-5848 (2003)  
 Shogo Sakai, Chem. Phys. 印刷中  
 Shogo Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 印刷中

分 cg9 施

実 1070806

許 1200000

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 (広大院理), 齊藤 肇 (姫路工大理), 中山 勉 (静岡県立大)  
田中 雅人 (広大院理), 三宅 敏子 (広大院理), 吉田 智喜 (広大院理),  
大方 勝男 (広大院理), 岡田 圭司 (広大院理)

## 1. 研究目的・内容

### 【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メカニズムを明らかにするための手法を発展させている。溶媒分子は, 同じような安定性の非常に数多くの構造をとりうる。したがって, 分子動力学法計算あるいはモンテカルロ計算を行い, 気相中とは異なる水溶液中における安定な構造や反応経路を明らかにする。

### 【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・核酸複合体の構造が次々と明らかにされるにつれ, その認識には, 冗長性や構造の柔軟性があることがわかってきた。すなわち, 蛋白質がどのようにしてある DNA 配列を特異的に認識できるのか, についてはまだわかっていない。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は複雑ではあるが, トポロジー的に区別できるすべての構造を網羅することは可能である。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, トポロジー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, 数え上げと構造最適化を組み合わせることによって, 水分子クラスターのすべてのトポロジー的に区別できる安定構造を得る。また, 水分子クラスターの安定性とトポロジーとの関係について検討する。

### 【4】ジベンゾジチオシン誘導体の転位反応の反応経路

含硫黄化合物は有機構造化学的にも有機反応化学的にも興味ある性質を持っている。分子内に 2 個の硫黄原子を含む環状化合物の場合, 渡環反応やユニークな骨格転位反応がおこる。本研究においては, 分子内に 2 個の硫黄原子を有する 8 員環化合物のジベンゾジチオシン誘導体について, それらの優位配座, スルホニウム塩の骨格転位反応の中間体およびスルホキンド化合物の酸触媒酸素転位反応の中間体について詳細に検討する。

## 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-vib 法に基づくエネルギー計算および分子動力学法計算が効率よくできるシステムを構築した。vib としてあるのは MM の水分子に分子内振動を表すポテンシャルを付加

したことを示している。水溶液にこの手法を適用する際には、QM 部分には、HF/6-31G\* あるいは HF/6-31G\*\* を用い、MM 部分には TIP3P のポテンシャルを用いた。

【2】非経験的分子軌道法を基にして導出した力場<sup>\*)</sup>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。使用したプログラムは自作のものである。

<sup>\*)</sup> M. Aida, G. Corongiu, E. Clementi Int J Quantum Chem, **42**, 1353-1381, 1992.

【3】数え上げのプログラムはフォートランで自作した。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 HF/6-31G\* のレベルで構造最適化した。

【4】HF/6-31G\* の計算レベルで非経験的分子軌道法計算をおこなった。反応の遷移状態は振動解析をおこなって確認した。プログラムは HONDO を用いた。

### 3. 研究成果

【1】QM/MM-vib 法の有機化学反応への適用。

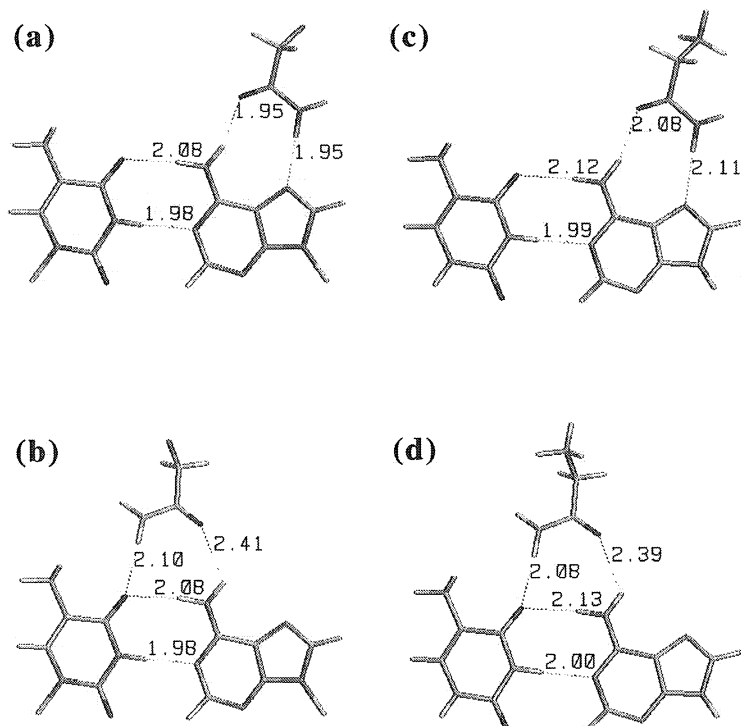
実測される物理量と直接比較しうる量は、ただひとつの構造から得られるものではない。系の平均内部エネルギー等の物理量は、モンテカルロシミュレーションや分子動力学法を行うことによって得ることができる。統計平均をするに足るだけの配置を発生させて、それらに対して QM/MM-vib 計算を実行することは事実上不可能である。そこで、次のような手段をとる。まず、溶媒分子の配置を 100 万程度ランダムに発生し、QM 部分を「MM もどき」として系全体を MM 分子とみなし MM 計算に基づいてモンテカルロシミュレーションを実行する。次に、そのうちランダムに数千程度の配置を選んで、それらに対して QM/MM-vib 計算を行い、それらの平均値を計算することによって、系の平均内部エネルギー等の物理量を得る。QM/MM 計算の利点は、一つ一つの分子をあらわに考慮することによってマイクロな反応経路を知ることができることであるが、さらに、このように統計処理を施すことによってマクロな描像を出すこともできる手法を確立した。

【2】核酸塩基対とアミノ酸残基の間の相互作用について。

B 型 DNA の塩基対の major groove 側に等間隔に約 600 個の格子点をおく。アミノ酸の C<sub>α</sub> をその格子点に順番に置き、それぞれの C<sub>α</sub> 位置において側鎖の二面体角を系統的に変化させることによっていろいろなコンフォメーションを発生させる。それぞれの格子点において約 250 万個のコンフォメーションを発生させる。それらのエネルギーを計算し、ボルツマン平均をとることによって自由エネルギー等の熱力学量を得る。1 つのマップを描くために全部で約 15 億個の配置を発生させそれらのエネルギーを計算している。核酸塩基対（アデニン-チミン、グアニン-シトシン）とアスパラギン残基との間の相互作用について、自由エネルギー変化、エンタルピー変化、エントロピー変化を示すマップを得た。さらに、各 C<sub>α</sub> 位置における約 250 万個のコンフォメーションのうちの最も安定な構造およびそのエネルギーも得た。下図の(a)および(b)は、このようにして、力場計算で得た local minima である。これらの構造を初期構造にして HF/6-31G\* で最適化した構造を図

(c)および(d)に示す。力場計算によって得られた最も安定な構造と、HF/6-31G\*で最適化して得られた安定な構造とは、ほぼ一致していることがわかる。すなわち、ここで用いた力場は、非経験的分子軌道法計算を適用した場合とほぼ同じ結果をあらわすことが確認できた。

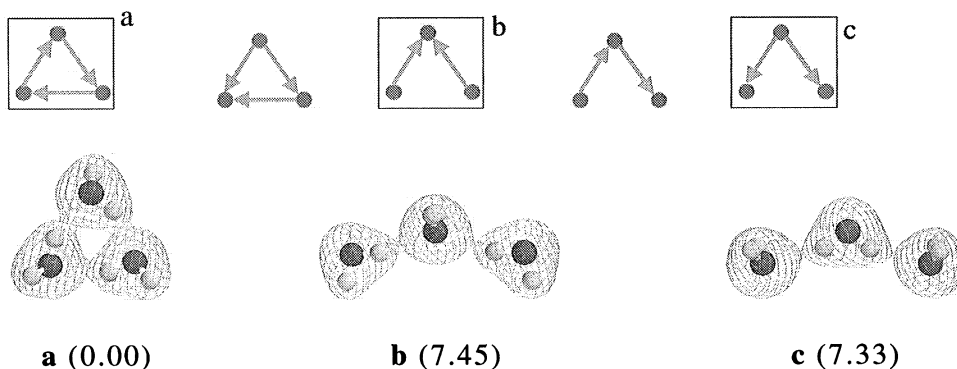
本研究で実行した大規模網羅的計算によって明らかになった最も重要な点は、相互作用エネルギーが最も安定な構造だけでは、認識の特異性は理解できない、ということ、すなわち、同じような安定性でさまざまな相互作用様式をとることができるということが認識には重要である、という点である。

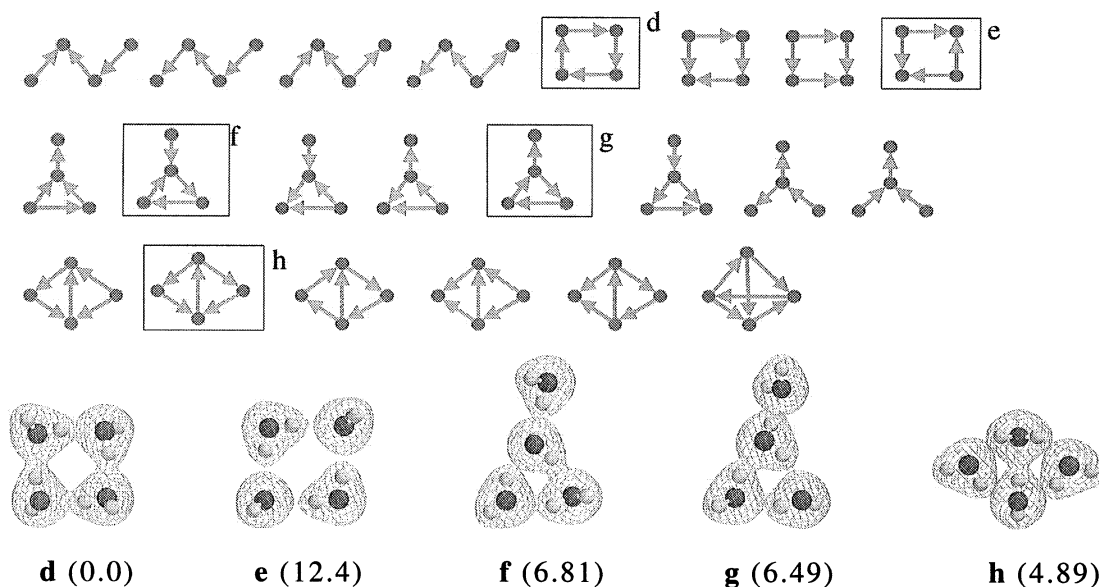


### 【3】水分子クラスター。

水素結合行列を定義することによって、 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 8$ )につい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数え上げた。さらに、それらのトポロジを満足する初期構造をさまざまに作成し、HF/6-31G\*のレベルで構造を最適化することによって、 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 5$ )のすべてのトポロジ的に区別できる安定構造を得た。

水のトリマーとテトラマーについて得られた結果を次に示す。示した有向グラフが、トポロジ的に区別できるすべての可能なクラスターの構造に相当する。四角で囲った有向グラフが、相当する安定構造が存在したものである。それらの安定構造および電子密度図をそれぞれの有向グラフの下に示す。括弧内の数字は、最も安定な構造に対する相対エネルギー(kcal/mol)である。電子密度図は、0.02 electrons/au<sup>3</sup>の面である。





以上の結果から、水分子クラスターの安定性は、水素結合の本数とは必ずしも関係しないことがわかった。さらに、水素結合の向き，という高次の相関が，クラスターの安定性に大きく関与していることが明らかとなった。

#### 【4】ジベンゾジチオシン誘導体。

一連のジベンゾジチオシン誘導体について，考えられるすべての配座について構造を最適化し，それらの相対エネルギーを得た。<sup>1</sup>H NMR 等によって得られた実験的な配座解析の結果と比較したところ，計算値からの予想と実験結果はほぼ一致していた。また，ジベンゾジチオシニウム塩の塩基による骨格転位反応の反応経路を検討するために，考えられる反応中間体および遷移状態の構造とエネルギーを HF/6-31G\*レベルの計算で求めた。その結果，ジベンゾジチアゾシン誘導体の二つの芳香環に結合している置換基が電子吸引基の場合は，実験からあらかじめ予想されていた Sommelet-Hauser 型の転位反応がおこることが確認できた。一方，置換基が電子供与性の場合は，実験からははっきりした反応経路がわかっていなかった。計算の結果，まずベンジルカチオンがもう一方のベンゼン環におけるスルフィド基のオルト位を求電子的に攻撃し，つづいて 1,2 転位してスピロ形中間体を生じる，という新しい反応経路を推定することができた。

#### 4. 発表・出版実績

- 三宅，相田，第 6 回理論化学討論会，2002 年 5 月（吹田）
- 吉田，相田，M.M. Gromiha，皿井，第 2 回蛋白質科学会年会，2002 年 6 月（名古屋）
- 田中，相田，山高，M. Dupuis，分子構造総合討論会，2002 年 10 月（神戸）  
他数件の討論会発表。
- M. Dupuis, M. Aida, Y. Kawashima & K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1242–1255 (2002).
- H. Yamataka & M. Aida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2555–2569 (2002).
- T. Miyake & M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 106–110 (2002).
- T. Miyake & M. Aida, *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, **2**, 24–32 (2003).
- S. C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida & M. Dupuis, *Science*, **299**, 1555–1557 (2003).
- K. Okada & M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2704–2711 (2002).

分 ch8 施

遷移金属化合物および合金の電子構造

実 159523

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

許 640000

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、劉軼、吉野正人、齊藤直樹、小宮健嗣、國枝知徳、加藤勝也、伊藤繁之、赤松孝亮(名古屋大)、江崎尚和、南部智憲(鈴鹿高専)、松本佳久(大分高専)

## 1. 研究目的・内容

分子軌道理論とバンド理論を併せた視点から材料を理解するために、これまで種々の化合物および合金の電子構造を計算してきた。そして電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探究するとともに、その結果を材料設計に適用してきた。平成13年度の研究では、(1)ペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導機構の解明、(2)電子密度分布からみた化学結合の成り立ちの評価、(3)ZnO中の軽元素(H, Liなど)の電子状態の計算、(4)重金属をベースとする合金の電子状態に及ぼす合金元素の影響、(5)ニオブ系合金の水素化物安定性に及ぼす合金元素の影響、(6)種々の合金元素(4d, 5d遷移金属)を含むバナジウム水素化物( $V_2H$ ,  $VH$ ,  $VH_2$ )中の水素の電子状態の計算、(7)格子緩和による電子構造の変化を主なテーマとして取り上げた。本レポートでは、これらのうち、(1)の結果を中心に報告することにする。

アクセプタイオンをドーパした $SrZrO_3$ ,  $SrCeO_3$ ,  $BaZrO_3$ などのペロブスカイト型酸化物は、高温でプロトン伝導性を示す物質として注目されている。このような酸化物は水素ガスセンサや固体酸化物燃料電池(SOFC)のプロトン伝導性電解質、セパレータなどへの応用が期待されている。そのため、より高いプロトン伝導性を示す物質の設計が望まれており、その指針を得るためには伝導機構を解明することが重要である。

そこで本研究は、新しいプロトン伝導体を設計するときには有効な指針を得るために、ペロブスカイト型酸化物 $SrZrO_3$ におけるプロトン伝導のメカニズムを解明することを目的としている。

## 2. 研究方法、計算方法

YやAlなどのアクセプタドーパントが局所電子状態に影響を与え、酸化物中でのプロトン伝導に対してどのような役割を担っているのかを理解するために、 $SrZrO_3$ における局所電子状態をDV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いて計算した。さらに、プロトンの安定な位置と、プロトンとアクセプタドーパントの周りの局所格子ひずみを明らかにするために、プロトンとアクセプタドーパントの周りの局所構造を平面波基底擬ポテンシャル法を用いて計算した。そして、ここで得られた局所構造の結果を局所電子状態の結果と組み合わせて、 $SrZrO_3$ におけるプロトン伝導機構について考察した。また、プロトンの安定位置と移動パスの鞍点における全エネルギーの差を取ることによってプロトン伝導のための活性化エネルギーを見積もった。さらに、水素(プロトン)の電荷状態について調べるために、欠陥を含む場合のエネル

ギーレベル構造と水素欠陥の形成エネルギーを計算し、 $\text{SrZrO}_3$ における水素（プロトン）の状態を調べた。

### 3. 研究成果

#### 3.1 $\text{SrZrO}_3$ 中の水素とアクセプタイオンの周りの局所構造

$\text{SrZrO}_3$ 中の水素の周りの局所構造を調べるために、はじめに計算が簡単な対称性の高い立方晶の場合について、平面波基底擬ポテンシャル法を用いて構造最適化計算を行なった。その結果、水素の導入がその周りに大きな局所格子ひずみを引き起こすことが分かった。すなわち、水素の近くにある酸素イオン同士がお互いに近づく傾向が認められた。特に、水素とともに、酸化物中にアクセプタドープ、Yが存在すると、そのひずみ方がさらに大きくなることが分かった。さらに、水素欠陥の形成エネルギーの比較より、水素( $\text{H}^0$ )ではなくプロトン( $\text{H}^+$ )の状態が安定であり、それが $\text{SrZrO}_3$ 中で浅いドナーとして振る舞っていることが分かった。

引き続き、プロトン伝導を示すほとんどの温度域で安定な斜方晶の $\text{SrZrO}_3$ 中の水素とアクセプタイオンの周りの局所構造についても計算を行なった。その結果を図1に示す。これより、 $\text{SrZrO}_3$ において、水素は酸素イオンに強く結合しており、 $\text{ZrO}_6$ 八面体の外側に位置していることが分かった。この位置は、Scをドープした $\text{SrZrO}_3$ 中のプロトンの位置をミュオンを用いて調べた実験結果とよく似ている。ただし、本計算結果では、図1(b)に示すようにアクセプタイオンをドープした場合、O-H結合の方向はアクセプタイオンの方に若干傾いている。この外、立方晶の場合と同様に水素の導入によって結晶中に大きな局所ひずみが導入されることが分かった。

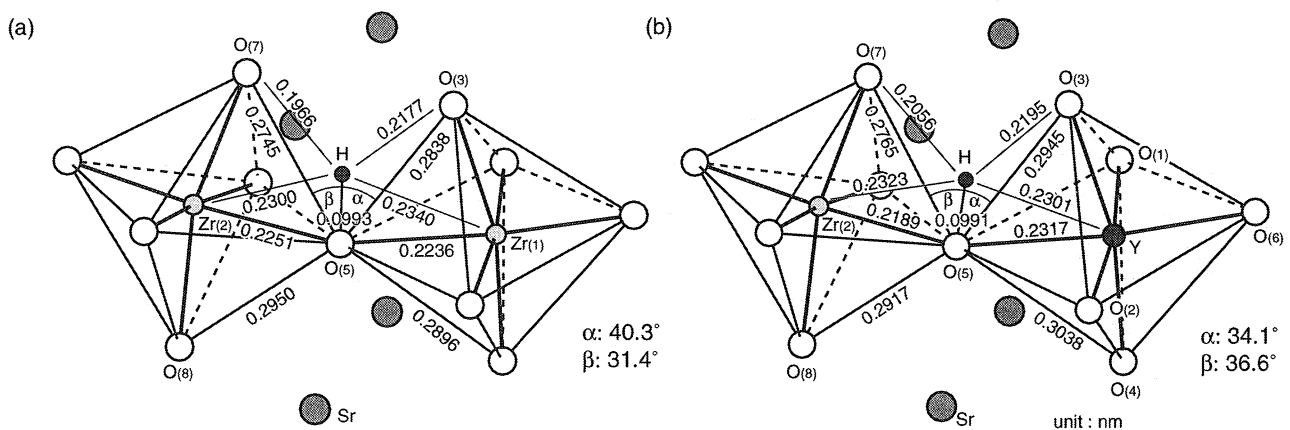


図1 水素とアクセプタイオンの周りの局所構造 (a)純 $\text{SrZrO}_3$ と(b)Yをドープした $\text{SrZrO}_3$

#### 3.2 $\text{SrZrO}_3$ 中の水素とアクセプタイオンの周りの局所電子状態とプロトン伝導性

さらにプロトン伝導を理解し、これら電子論の情報を新しいプロトン伝導体の設計と開発に利用するために、イオン配列やプロトンの位置などの幾何学的な情報とプロトンとアクセ

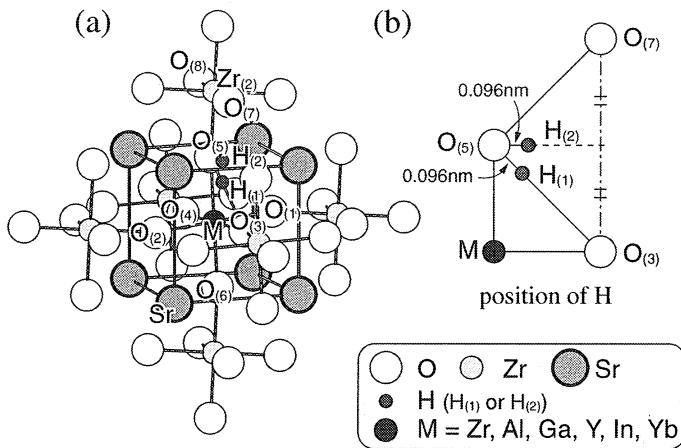


図2 (a)計算に用いたクラスターモデルと(b)水素位置

プタイオンの周りの局所化学結合状態の情報を融合する必要があると考えられる。有効なアクセプタイオンの選択は設計において重要であるために、特に、プロトン伝導におけるアクセプタイオンの役割について詳しく調べる必要がある。

そこで、DV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いて、斜方晶のSrZrO<sub>3</sub>の電子状態を計算し、局所的な化学結合状態を詳しく調べた。計算に用いたクラスターモデルを図2に示す。計算より得られた、アクセプタイオン(M=Yb, Y, In, Al, Ga)およびその周りの酸素のイオン性を図3および図4に示す。これより、アクセプタイオンの周りの局所的な化学結合状態が大きく変化していることが分かった。そして、アクセプタイオン, Mとその周り酸素イオンのイオン性が、Zrとその周り酸素イオンのイオン性と大きくずれるほど、プロトン伝導度が低下する傾向が認められた。これは、これらイオン間の電荷状態の違いが大き

いと、プロトンが移動する際に局所的な電荷状態を調節することが不可欠となり、結果として移動のための活性化エネルギーが大きくなるからであると考えられる。例えば、アクセプタイオンとしてAlをドーブした場合には、Alとその周りの酸素イオンのイオン性がZrとその周りの酸素イオンのイオン性と大きく異なり、活性化エネルギーが大きくなる。一方、Yをドーブした場合には、イオン性の差が小さく、活性化エネルギーが小さくなる。

さらに、M-Oイオン間の結合の強さは、プロトンの移動のパスを作るMO<sub>6</sub>八面体の大きさの変化の目安になる。例えば、図1(b)に示すように、アクセプタイオンとしてYをドーブ

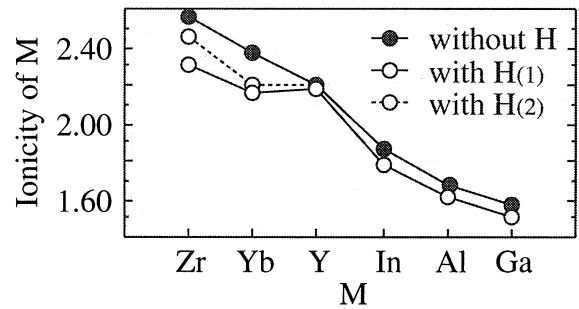


図3 Mのイオン性

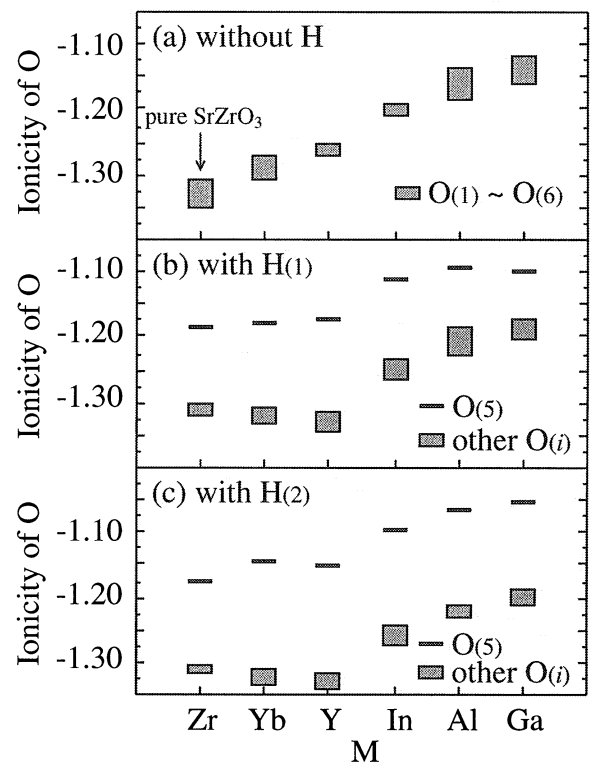


図4 Mの周りOのイオン性



した場合に、Y-Oイオン間の結合がZr-Oイオン間に比べて少し弱いため、YO<sub>6</sub>八面体が僅かに大きくなり、プロトンが隣の酸素イオンの近くまで移動するのに好ましい幾何学的な条件を与えることが分かった。それは、O-HがYO<sub>6</sub>八面体の方へ傾いているので、八面体が大きくなることによって、プロトンからYO<sub>6</sub>八面体とZrO<sub>6</sub>八面体のそれぞれの最近接Oイオン、O<sub>(3)</sub>とO<sub>(7)</sub>までの距離がほぼ等しくなり、プロトンが移動しやすくなり、活性化エネルギーが低くなると考えられるからである。一方、図5に示すように、MとしてAlをドープした場合には、M-Oイオン間の結合が強くなるので、AlO<sub>6</sub>八面体が逆に縮小し、活性化エネルギーが大きくなる。このためAlはアクセプタドープメントとして好ましくない。実際、これらの傾向はプロトン伝導度の実験結果とよく一致している。さらに、MとしてYとAlをドープした場合のそれぞれについて、全エネルギー計算から見積もった活性化エネルギーは実験値と一致している。これらのことは、SrZrO<sub>3</sub>の場合だけでなく、BaZrO<sub>3</sub>やCaZrO<sub>3</sub>の場合についても見られる。したがって、これらの局所的な化学結合状態とプロトン伝導性との関係は、イオン半径や電気陰性度のような従来より使われているパラメータに替わって、プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物におけるアクセプタイオンの選択の有用な指針として利用できる。

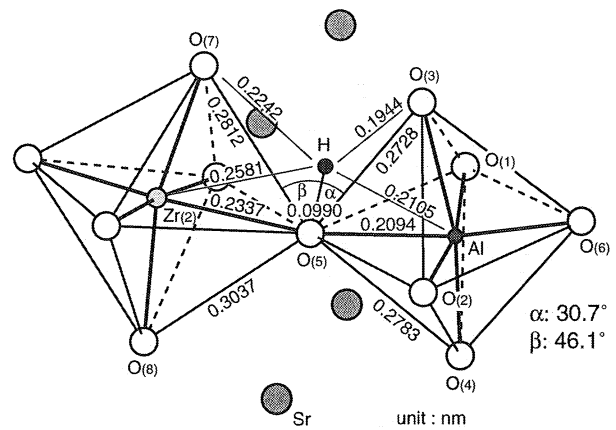


図5 AlをドープしたSrZrO<sub>3</sub>の水素とアクセプタイオンの周りの局所構造

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 吉野、森永、他, Mater. Trans., 43 (7), pp.1444-1450, (2002).
- (2) 吉野、森永、他, セラミックス、第37巻6号、pp.457-462、(2002).
- (3) 湯川、高木、手嶋、森永, J. Alloys and Compounds, 330-332, pp. 105-109, (2002).
- (4) 森永、湯川, 金属、72(7)、pp. 664-669, (2002).
- (5) 森永、湯川、吉野, DV-X $\alpha$  研究協会会報、15(1)、pp.17-24, (2002).
- (6) 劉、湯川、森永, Advances in Quntum Chemistry, 42, pp. 315-330, (2003).
- (7) 湯川、伊藤、山下、森永, Advances in Quntum Chemistry, 42, pp. 263-273, (2003).
- (8) 劉、吉野、森永、他, Solid State Ionics, in press.
- (9) 吉野、森永、他, Chem. Mater., in press.
- (10) 吉野、森永、他: SSPC-11、2002年8月、第11回会議 (University of Surrey、英国) で発表.
- (11) 森永、湯川、他、日本金属学会、2002年11月、秋期大会(大阪大学)、および2003年3月、春期大会(千葉大学)で発表.

分 ci9 施

ナノ構造体の原子構造と量子物性

実 4691484  
許 5600000

**Atomic Geometries and Quantum Properties in Nano-meter Scale Structures**

○押山淳、白石賢二、大谷実、秋山亨、岡野真也、伊藤拓人、神谷克政、若槻哲良、守谷昌己、和田玲子（以上筑波大学物理学系）、Jeong Sukmin（Chonbuk Univ, Korea）

## 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ことで解かれる。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。平面波基底の使用に特徴的な前処理共役勾配法を採用している。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。欠陥を有する物質あるいは物質表面を扱うのにはスーパーセル模型を用いた。すなわち問題にする原子群を切り出し、その原子群を周期的境界条件でならべた。

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。任意のナノワイヤー構造でのセルフコンシスタントなポテンシャルを上記の密度汎関数法計算によって求め、そのナノワイヤーに電極部分を両端に並べ、遠方からのブ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ている。フェルミ準位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

#### ナノワイヤーのコンダクタンス

ナノワイヤーにおける原子構造とコンダクタンスの因果関係を明らかにするために、典型的なアルミニウム・ナノワイヤーとシリコン・ナノワイヤーについてコンダクタンス計算を実行した。固有チャンネル分解法によって各々のチャンネルの電流への寄与が計算され、どのようなミクロな機構によってコンダクタンスが決まるのかが明らかになった。

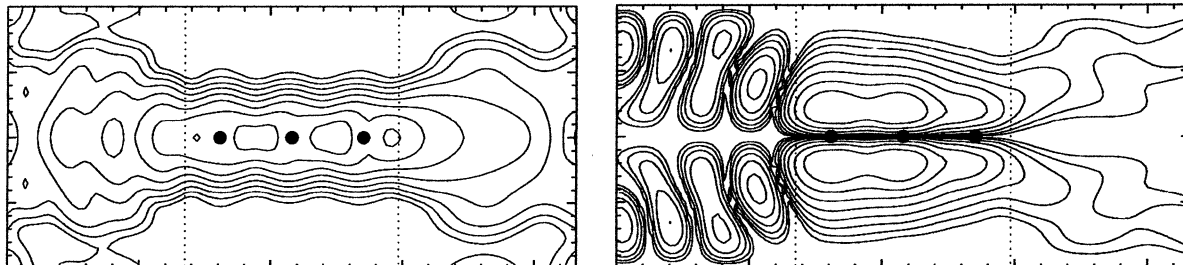


図1：アルミニウム3原子から成るナノワイヤーでのコンダクタンスに寄与する二つのチャンネルの波動関数。黒丸が Al 原子の位置を表し、左の電極から入射したブロッホ波はワイヤー部分を透過し右側の電極に抜ける。左 $\sigma$ チャンネル、右は $\pi$ チャンネルの波動関数。入射波のエネルギーが低い場合には $\sigma$ チャンネルがコンダクタンスに寄与し、エネルギーの上昇とともに $\pi$ チャンネルも寄与する。この系ではフェルミ準位のエネルギーでは二つのチャンネルが同程度寄与している。

ひとつの例として、アルミニウム原子間隔を増やすとコンダクタンスが増加するという驚くべく効果が見出された。これはワイヤーでの電子準位構造の原子構造依存性から理解できることがわかった [1]。すなわち原子間隔の増大によるトランスファー・エネルギーの減少が、価電子帯中深い位置でのギャップの消失を引き起こし、それにより透過率が上昇するためである。

#### Si 表面での磁性発現

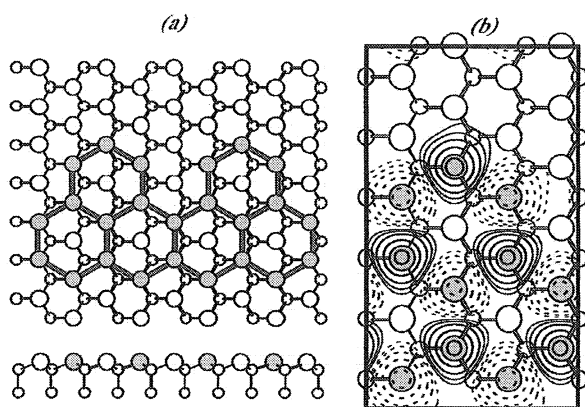


図2：(a) 量子デザインされた Si(111)面上でのダングリングボンドのネットワーク。暗丸がダングリングボンドをもつ Si 原子。(b) そのネットワークでのスピン密度を等高線で表したもの。スピン密度の正の部分は実線、負の部分は点線で表してある。

原子は半導体プロセス中に最も頻繁に登場する元素であり、実際 Si 表面をパッシベートするのに欠かせない。最近の STM を用いた加工技術は、この水素原子の一部を制御良く取り除くことを可能にしている。今回我々は、水素で被覆された Si(111)面のナノ領域の水素を取り除いた場合には、スピン物性・機能が発現することを密度汎関数法計算により見出した [2]。Si(111)面上の最上層原子を水素で被覆し、その内の最近接の 4 Si 原子に付着

した水素を引き抜くと、三角形のダングリング・ボンド・ユニット（三角形の頂点と中心の位置にダングリングボンドが配置）が形づくられる。この究極の三角形ユニットでは、電子の局在性のために高スピン状態  $S=1$  が基底状態であることが判明した。ナノ表面では表面原子再構成によるエネルギー利得よりも、スピン偏極によるエネルギー利得が有利になる状況を作り出すことができるのである。表面上での究極のメモリー単位になる可能性がある。この表面系は、走査型探針により、制御良く水素を引き抜くことが可能であり、そうした場合新機能をもつダングリング・ボンドのネットワークを構築できる可能性がある。実際図 2 はそうしたヘキサゴナル・ネットワークの例であり、計算により強磁性（フェリ磁性）が出現することが見出された。

### 炭素ナノチューブ、ピーポッドの新物性

こうした磁性とは無縁の元素による磁性発現は炭素ナノチューブでも見出された[3]。すなわちジグザグの端をもった炭素ナノチューブが磁性を示すこと、そしてその磁性はチューブ径に敏感に依存することがわかった。チューブはグラファイトの格子の原点と  $(n,m)$  サイトを重ね合わせるようにして丸めることによって形成されるので、そのラベルとして  $(n,m)$  が使用される。 $(7,0)$ 、 $(8,0)$ 、 $(10,0)$  炭素ナノチューブに対する計算結果をみると、スピン密度が主にチューブ端に発生していることがわかる。また  $(7,0)$ 、 $(10,0)$  の場合にはスピンは強磁性的であるが、 $(8,0)$  の場合は反強磁性的である。これは、ジグザグ端での電子状態の特異性と一般的な波動関数に対する境界条件とで説明できる。チューブ径のわずかな違いにより磁性を制御する可能性がある。また端にわずかに欠陥を作ることにより、スピンの大きさを変えることも可能であることがわかった。

炭素チューブ中にフラレンが挿入されたピーポッドは可能性を秘めた新ナノ物質である。我々は、チューブとフラレンの間のスペースを変えることにより、フェルミ準位付近の電子準位構造を大きく変化させ得ることを見出した[4]。これは間隙を有する固体に特徴的な Nearly Free Electron 状態と、炭素の p 軌道との混成がスペースの大小によって制御されるためである。

### SiO<sub>2</sub> 中のボロン原子の拡散機構の解明

Si テクノロジーで最も重要な物質は Si ではなくその酸化膜 SiO<sub>2</sub> である。この良質な絶縁膜も昨今の微細化により絶縁性を脅かされている。特に電極として使用する高ドーパ Si 側からのドーパント不純物の侵入・突抜けが大きな問題となっている。本年度我々は、密度汎関数法計算により、SiO<sub>2</sub> 中のボロンの拡散過程を明らかにした[5]。SiO<sub>2</sub> 中のボロン原子はその荷電状態に応じて、様々な（準）安定構造をとり、ボンドのネットワークの組換えを起こしながら拡散していくことがわかった。ボロン不純物原子は荷電状態に応じて、Si 及び酸素と驚くほどリッチな化学結合を形成することがわかった。Si 基板との接合を作ると、フェルミ準位の位置に依存して荷電状態が異なり、それにより拡散経路も異なることも見出された。特に、中性状態の場合の活性化エネルギーは +1 価あるいは -1 価状態のそれに比べて 1eV 以上減少することが判明した（図 3）。これは荷電状態に依存した化学結合形成の難易度によるものであり、共有性とイオン性の両面をもつ酸化物中の不純物拡散についての、初めての信頼性の高い計算結果である。

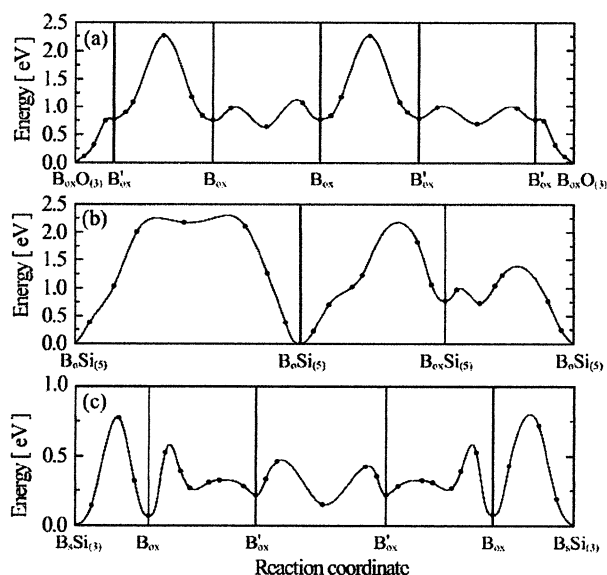


図3：計算で決定された拡散経路に沿っての全エネルギーの変化。横軸にラベルされた様々な安定及び準安定構造を経巡って拡散が起こる。(a) ボロン周囲が+1価に荷電した場合、(b) -1価に荷電した場合、(c) 中性の場合、の結果。横軸左端が拡散の始点で右端の終点で1サイクルが終わる。

### 窒化物半導体のエピタキシャル成長

窒化物半導体はポスト Si の材料として注目を集めている。青色レーザーの材料としての GaN から赤外領域のバンドギャップを有する InN まで、魅力ある光物性を示すと同時に環境に易しい材料群である。しかし薄膜成長のための基板が存在しないことから、結晶の不完全性の問題が愁眉である。今回我々は ZrB<sub>2</sub> という金属物質が GaN と格子整合することに着目し、GaN/ZrB<sub>2</sub> 界面の構造安定性、ショットキー障壁を計算した。その結果、ZrB<sub>2</sub> 上での GaN の成長では、B-N ボンドの形成を抑えれば、安定かつ良好な界面が得られること、また界面での N 原子が 3 個の Zr とボンドを形成する構造では、ショットキー障壁は 50 meV であり、殆どオーミック電極形成の可能性も判明した[6]。

#### 4. 出版実績

1. S. Okano, K. Shiraishi and A. Oshiyama, Phys. Rev. B, submitted; S. Okano, Thesis.
2. S. Okada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 026803.
3. A. Oshiyama, S. Okada and S. Saito, Physica B**323** (2002) 21-29; S. Okada and A. Oshiyama, J. Phys.Soc.Jpn (2003) in press.
4. S. Okada, M. Otani and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **67**, (2003) 205411; M. Otani, S. Okada and A. Oshiyama, Phys. Rev. B, submitted.
5. M. Otani, K. Shiraishi and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 075901; *ibid.*, Proc .4th Int Symposium on Control of Surface and Interfaces ( karuizawa, 2002).
6. J.-I. Iwata, K. Shiraishi and A. Oshiyama, Proc. 5th Int Conf. Nitride Semiconductors ( Nara, 2003); *ibid.*, Appl. Phys. Lett. to be published.

○山高 博、Salai Cheettu Ammal (阪大産研)

### 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) 各種カルボン酸誘導体エノールの安定性と反応性、(2) LFER、KIE と有機反応機構の関連性、および(3) ニトロアルカン異常性の原因について検討した。

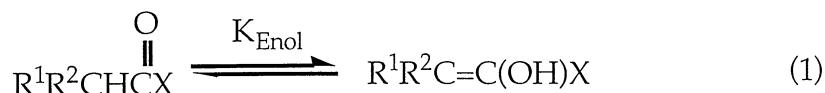
### 2. 研究方法・計算方法

Gaussian98 を用い、目的と系のサイズに応じて、HF/6-31G、B3LYP/6-31G\*\* および MP2/6-311+G\*\*レベルで計算を行った。

### 3. 研究成果

#### (1) エノールの安定性と反応性

アルデヒドやケトンのエノールは異性体であるアルデヒド、ケトンに比べて  $pK_{\text{Enol}}$  (=  $-\log K_{\text{Enol}}$ ) 値が 10 前後と非常に不安定な化合物であるが、レーザーフラッシュ法などによってその存在が確認されている (式 1、X = H or alkyl)。これに対し、カルボン酸誘導体のエノール (X = OH、OMe、NH<sub>2</sub>、OCHO) は更に 10  $pK_{\text{Enol}}$  単位ほど不安定であり、その存在は示唆されてはいるものの、安定性やその他の化学的性質はほとんど未知である。そこで、分子軌道法計算によってβ位の置換基の効果を系統的に調べる事によって、エノールの安定性に対する電子的、立体的効果を明らかにし、更に実験的に合成可能なシステムの検討を行っている。計算法としては、B3LYP/6-31G\*\*レベルでの計



算値が実験値を 2  $pK_{\text{Enol}}$  単位の範囲で再現することを、既に明らかにした (H. Yamataka, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9818 (2000))。本年度は、一連のカルボン酸ハロゲン化物 (X = F, Cl, Br; R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = H,H, Me,Me, F,F, CN,CN, CO<sub>2</sub>Me,CO<sub>2</sub>Me, fluorenyl, Ph,Ph, NO,NO, Mes,Mes, N,CN, H,CO<sub>2</sub>Me, CN,CO<sub>2</sub>Me, Meldrum acid (MA)) について検討した。結果の一部を表 1 に示す。

表からわかるように、X = F, Cl, Br はほぼ同様な傾向を示した。R としては CN, CO<sub>2</sub>Me と NO 基が大きなエノール構造安定化効果を示したが、CN の効果には加成性が成立す

Table 1.  $pK_{\text{Enol}}$  of  $R^1R^2\text{CHCOX}$  calculated at B3LYP/6-31G\*\*

$R^1, R^2$	H	F	Me	CO <sub>2</sub> Me	CN	NO	H	H	H	CN	MA
X	H	F	Me	CO <sub>2</sub> Me	CN	NO	CO <sub>2</sub> Me	CN	NO	CO <sub>2</sub> Me	
F	19.8	22.5	17.1	3.1	3.4	4.0	5.4	11.0	5.6	-2.0	-2.9
Cl	18.5	18.4	15.1	3.9	2.2	3.8	4.8	9.9	4.8	-2.6	-3.1
Br	18.6	18.5	15.2	4.5	2.7	4.3	5.4	10.6	5.5	-1.6	-2.0

るのに対し、CO<sub>2</sub>Me と NO では二つ目の置換基の効果は小さいことがわかった。これは、CO<sub>2</sub>Me と NO のエノール体の安定化効果が特異的な水素結合相互作用に由来しているためである。その結果、CN と CO<sub>2</sub>Me の組み合わせが大きな効果を示し、CH(CO<sub>2</sub>Me)CNCOX 体が、エノール体で存在することが予想された。また MA も、その水素結合安定化効果によって、ケト体よりもエノール体の方が安定であると予想された。現在、これらの化合物の合成研究が進行中である。

また、上記の一連の計算とは別に、ある種のカルボン酸エステル (1-N-(1-methoxycarbonyl-2-phenylethyl)imino-2,2,2-trifluoroethane phosphonate) がエノールとして存在するという実験の論文に対し、理論計算によってその解釈が誤りである事を示して報告した (投稿中)。

## (2) 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ニルエチルアルコールの酸触媒イオン化反応 (式 2) を例に取り、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 プロットを図 1 に示す。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-Tsunō 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-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、必ずしも段階的機構を支持する証拠とはなり得ない。

(iv) 置換基等の摂動による遷移状態構造の変動は、気相で起こりやすく溶液中では起こりにくい。これは、溶液中での多様な相互作用の存在に起因しているものと考えられる（投稿中）。

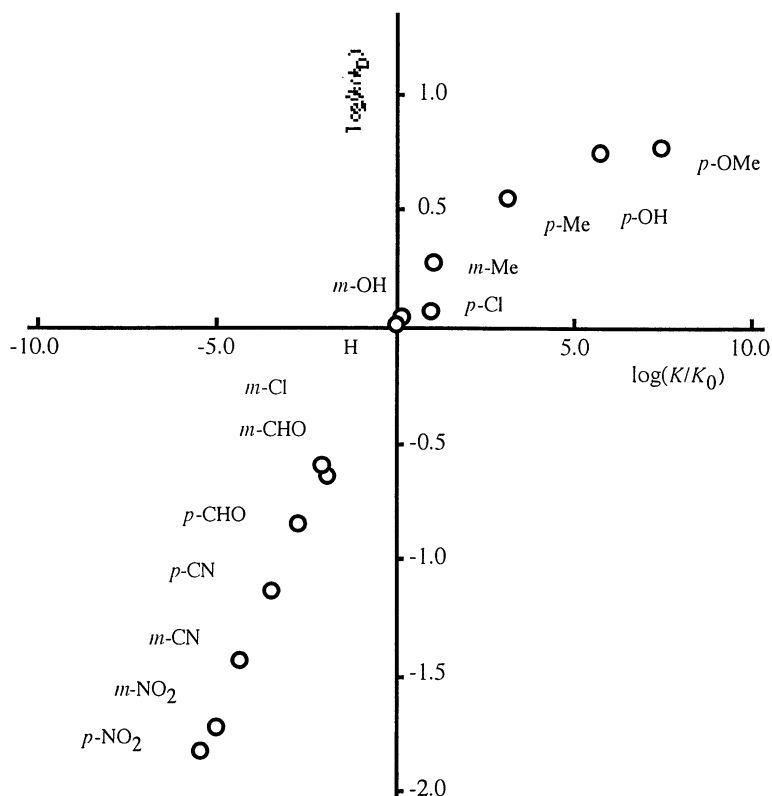
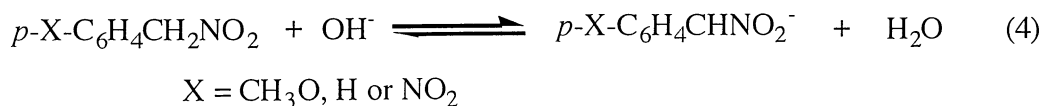
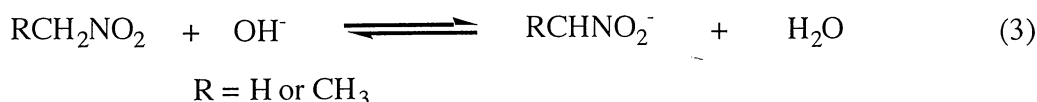


Figure.1. Brønsted plots for the acid-catalyzed ionization of phenylethyl alcohol

### (3) nitroalkane anomaly の原因

酸-塩基間のプロトン移動平衡におけるニトロアルカン類の異常性に関して、引き続き検討を行った。nitroalkane anomaly は、反応 3 についてはニトロエタンの方がニトロメタンよりも強酸であるにもかかわらずその deprotonation の速度が遅いという実験結果として観測され、また反応 4 では置換基 X の効果が平衡よりも反応の方で大きい、すなわち Brønsted 則の係数が 1.0 よりも大きい現象として観測されている。本研究では、反応 3 および 4 についてクラスターモデルおよび連続体モデルによる計算を行った。クラスターモデルでは、塩基に対して 2 個、ニトロ基に対して 1 個の水分子をあからさまに考慮し、B3LYP/6-31G\*、MP2/6-31G\*、ならびに MP2/6-311+G\*\*レベルで反応のプロ





フィールを求めた。さらに、バルクの水の溶媒和の効果をも PCM-UAHF で評価した。その結果、反応 3 については、クラスターモデル、連続体モデル共に、nitroalkane anomaly を再現できた。連続体モデルで得られた反応エネルギープロフィールを図 2 に示す。また、この反応系では、いわゆる電荷の TS imbalance が観測された。TS imbalance とは、ニトロアルカン上の負電荷は生成系のアニオンではほぼ完全にニトロ基上に局在化しているのに対し遷移状態ではかなりの割合で  $\alpha$ -炭素上に存在するという現象で、nitroalkane anomaly の原因として考えられてきたものである。したがって、本研究によって、反応 3 については nitroalkane anomaly の現象と原因とが再現されたことになる。これに対し、反応 4 については、いずれのモデルを用いても、計算で求めた Brønsted 則の係数は 0.5 よりも小さくなり、実験で得られている anomaly は再現できなかった。しかし、この反応においても TS imbalance が観測されたことから、反応 4 の anomaly は遷移状態の構造や電荷分布の偏りに由来するのではなく、動的な imbalance によっていると結論された（印刷中）。

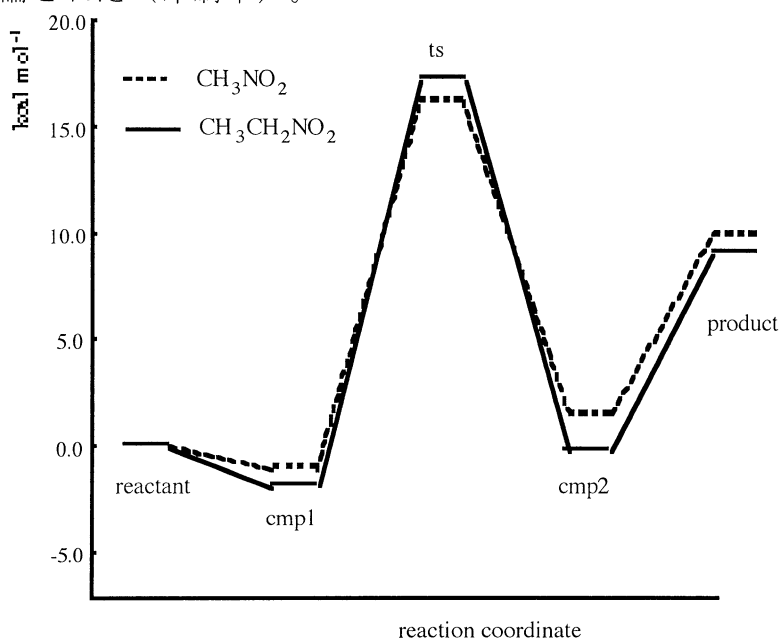


Figure 2. Energy profile for reaction 3 with the PCM model

#### 4. 発表・出版実績

M. Fujita, Y. Sakanishi, M. Nishii, H. Yamataka, and T. Okuyama, *J. Org Chem.*, **67**, 8130-37 (2002). H. Yamataka and M. Aida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2555-2569 (2002). S. C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, *Science*, **299**, 1555-7 (2003). H. Yamataka and S. C. Ammal, *Arkivoc*, in press. H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, *J. Phys. Org. Chem.*, in press. J. Song, H. Yamataka, and Z. Rappoport, submitted. S. C. Ammal, M. Mishima, and H. Yamataka, submitted.

H. Yamataka, S. C. Ammal, M. Aida, and M. Dupuis, 16th IUPAC Conference on Phys. Org. Chem., Aug. 4-9, 2002, San Diego. 山高、浅野、大賀、第 16 回基礎有機化学連合討論会、2002 年 10 月、東京。S. C. Ammal, 山高、相田、M. Dupuis, 第 6 回理論化学討論会、2002 年 5 月、大阪。

(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、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。この困難の克服のために、一電子励起を加えた摂動展開法(LP Sng MP2)を新たに研究し、プログラムを開発した。図1と2は、水2量体とフッ化水素2量体の結合エネルギーが基底関数と計算方法によってどのように変化するかを示している。LP SCFでは、CP法やSCF法より小さい値に収束するが、一電子励起によって電荷移動項を加えることによって、この欠陥を修正することができ、CP法とほぼ同じ値に収束する。

図 1

水2量体結合エネルギーの基底関数依存性

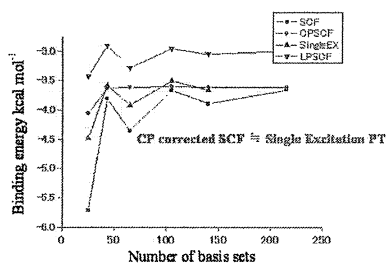


図 2

HF2量体の結合エネルギーの基底関数依存性

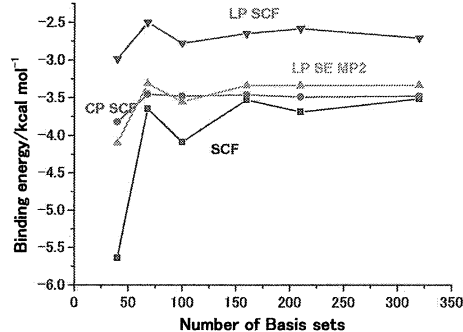


図 3

基底関数依存性  
(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>の双極子モーメント

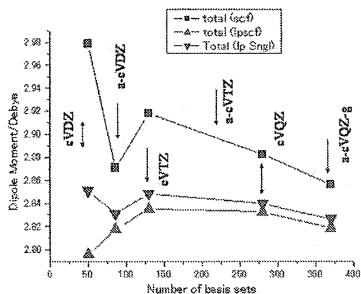
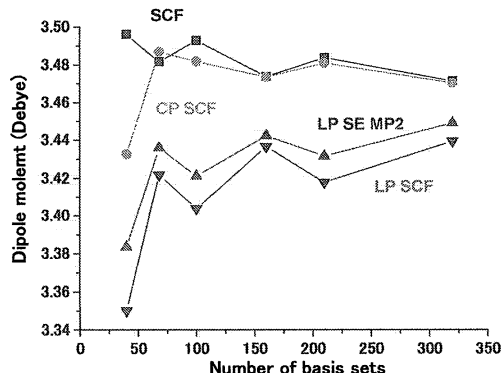


図 4 基底関数依存性

(HF)<sub>2</sub>の双極子モーメント



LP SCF および LP Sng MP2 では、波動関数が求められるので、物理量を直接計算することができる。図3と4は、水2量体とフッ化水素2量体の双極子モーメントが基底関数と方法によってどう変化するかを示している。エネルギーと比べて収束性は高くないが、一電子励起項による補正は、SCF に近づけ、基底関数による収束も早くなることを示している。これらの研究によって、LP SCF に摂動法によって補正を加える方法は有効であることが明らかになった。しかしながら、電子相関項を加えるには、励起軌道の非局在化の扱いなど、まだ理論的にも数値計算上でも詳細な研究が必要である。

## (2) 1族金属陽イオンと希ガス原子クラスターの構造と安定性

1族金属(Li, Na, K, Cs, Rb)の陽イオンが希ガス原子(He, Ne, Ar, Kr)に溶媒和されているクラスターでは、中心金属イオンの電荷と希ガス原子の誘起分極との相互作用が最も重要な項と予想されるが、相互作用エネルギーの加成性の可否や第1核を形成する原子数など明らかにする必要がある。

図5 Na+Ar ポテンシャルエネルギー

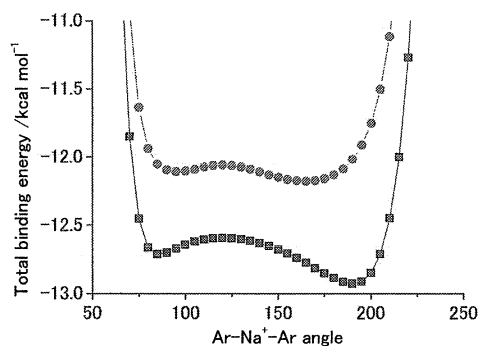
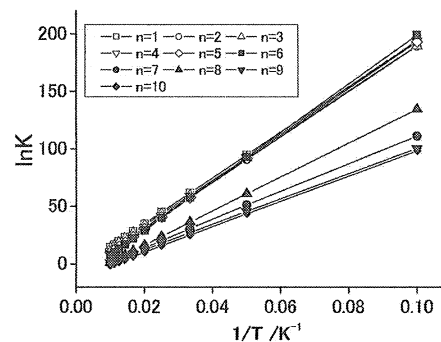


図6  $\text{Na}^+\text{Ar}_{n-1} + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}^+\text{Ar}_n$



□

相互作用エネルギーの加成性を調べるために、平面  $C_{2v}$  形の  $M^+\text{Ar}_3$  ( $M=\text{Li, Na, K}$ ) の角度を変数としたポテンシャル曲線を描いた。図5は  $M=\text{Na}$  の場合で、●がMP2の計算結果、■は、2体の相互作用の和で表した時の結果である。この図から、 $D_{3h}$  の構造は安定点ではなく、別に二つの極小があることが示される。極小は、Ar間の引力によって生じることが明らかになった。2本の曲線の差が多体項に対応している。多体項は、Ar上に生じた誘起双極子間の反発でかなりの部分が説明されるが、形を決める因子として他の項も存在することがわかった。図6は、 $\text{Na}^+\text{Ar}_{n-1} + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}^+\text{Ar}_n$  の平衡定数温度変化を示す。n=6と7、7と8、および8と9で変化がみられる。ここで結合の性質の変化を示唆している。いわゆる「閉殻」の形成である。このクラスターでは、幾何構造の変化が対応している。

[発表論文] 1) T. Nagata, S. Iwata, J. Chem. Phys. 投稿中. 2) T. Nagata, M. Aoyagi, S. Iwata, J. Phys. Chem. A 投稿中.

分 cv8 施

実 1039292

許 1397200

面選択性に関する理論研究. エノラート、カルボカチオン、カルベンおよび有機金属錯体の面選択性

Theoretical studies on facial diastereo- and enantio-selectivity.

Enolate, carbocation, carbene and organometallic complex.

○友田修司 (東大院総合)、金野大助 (東大院総合)、生田靖弘 (東大院理)

### 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。近年、反応の面選択は遷移状態における超共役安定化効果 (antiperiplanar 効果; AP 効果) に着目することで議論が展開されている。しかしこれらの論争において遷移状態効果の定量評価は全くなされていない。そこでアダマンタン系のカチオン、カルベンの選択反応の遷移状態における AP 効果の検証を行った。また、リチウムエノラートの面選択反応における反応活性種などの研究を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

基底状態、遷移状態の構造は gaussian 98 を用いて密度汎関数法 B3LYP、基底関数 6-31+G(d,p) レベルで求め、さらに遷移状態での antiperiplanar 効果の定量評価には NBO 法を併用した。

### 3. 研究成果

#### (a) アダマンタン系に対する面選択反応

アダマンチルカチオン、カルベンの面選択反応における AP 効果の評価方法として、分子軌道計算によって求められた遷移状態における AP 結合の伸び率 (%BE) や Bond Population の比較を行った。その結果、遷移状態における AP 効果の傾向は実際の選択性と逆であることが明らかとなった。また、いずれの場合も %BE は負の値を示したことから、この効果が面選択の起源とはなり得ないことが明らかとなった (Table 1)。

**Table 1.** The magnitude of AP bond elongation for the transition states in the reaction with MeOH. (R = CH<sub>3</sub>, X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

	TS	AP bond length (Å)		%BE <sup>a</sup>
		Reactant (r <sub>G</sub> )	TS (r <sub>TS</sub> )	
cation	<i>anti</i>	1.590	1.566	-1.57
	<i>syn</i>	1.570	1.561	-0.55
carbene	<i>anti</i>	1.565	1.577	-0.57
	<i>syn</i>	1.572	1.568	-0.48

$$^a \%BE = (r_{TS} - r_G) / r_G \times 100 (\%)$$

次にこれらのカチオン、カルベンについて構造最適化を行ったところ、C5 位にいずれの置換基を導入した場合においても二つのコンホマー (E 体、Z 体) が安定構造として得られ、構造解析により E 体から *anti* 付加体、Z 体から *syn* 付加体が生成されることが示唆された。さらに E 体、Z 体間のエネルギー差と面選択性との間に良い相関が見られたことから、この系における選択性は二つのコンホマーの平衡によって決定していることが明らかとなった。

(b) エノラートに対する面選択反応

Meyers らが発表しているピロリジノンエノラートのアルキル化反応におけるジアステレオ面選択性の起源について、これまでの研究報告ではエノラートアニオンが反応活性種であると仮定をし、選択性の起源は、Houk らによって遷移状態における torsional strain であるとされている。これに対し我々はリチウムエノラートに着目し研究を行った。網羅的にリチウムエノラートの異性体を検討した結果、系中において最も濃度が高い化合物が反応活性種である可能性を見出した。(Fig. 1)

さらに、遷移状態について検証した結果、Houk らが主張する torsional strain は存在せず、選択性の起源となっていことを明らかにした。(Fig. 2)

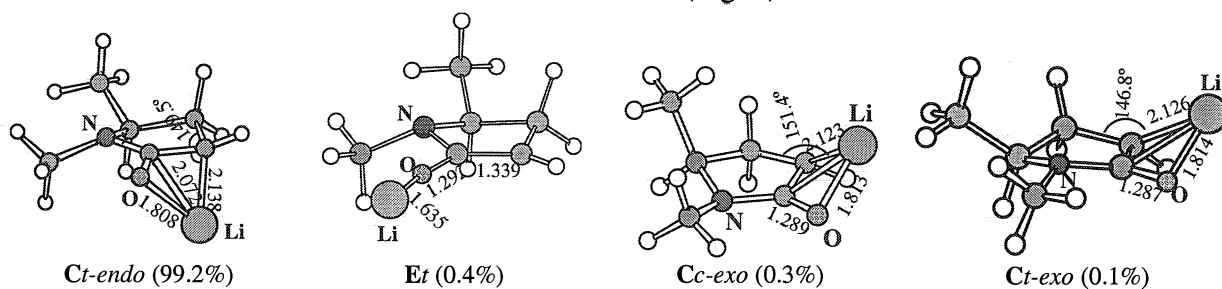


Fig. 1

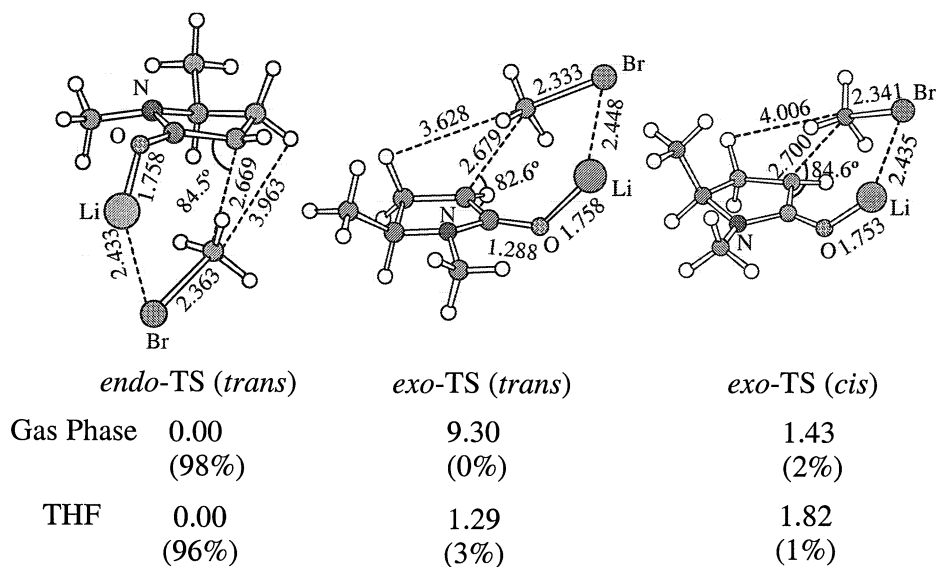


Fig. 2

4. 発表・出版実績または予定

1. 金野、友田    16<sup>th</sup> International Conference on Physical Organic Chemistry, 2002年10月, San Diego, USA
2. 金野、友田    第16回基礎有機化学連合討論会、2002年10月東京
3. 生田、友田    第16回基礎有機化学連合討論会、2002年10月東京
4. 生田、友田    第29回ヘテロ原子化学討論会、2002年12月広島
5. 小口、金野、大場、西山、友田    第83回日本化学会春季年会、2002年3月東京
6. 生田、友田    第83回日本化学会春季年会、2002年3月東京

分 db0 施  
実 351990  
許 385200

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）、永井 基（茨城大理工）

## 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  $\alpha$ -CyD (6 量体)、 $\beta$ -CyD (7 量体) と呼ばれている。また、シクロデキストリンは円錐台形状の筒型構造をしており、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。この包接複合体によって、ゲスト分子の物理化学的な性質を修飾する。この包接という性質から、シクロデキストリンは有機化学、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が、包接機構の電子的性質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。特に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。ウラシル類縁体とシクロデキストリンとの包接体の包接構造を計算し、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ができるものと思われる。

## 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。 $\alpha$ -CyDおよび $\beta$ -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dithiouacilと $\beta$ -CyDとの包接体においては、ICDスペクトルの形状からdithiouacil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。今後、 $\alpha$ -CyDおよび $\beta$ -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。

### 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

東、寺阪、森 第21回シクロデキストリンシンポジウム、2003年9月札幌発表予定

分 de3 施 水溶液中におけるイオンの構造  
実 351990  
許 798000

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、各複合体 (表 1-3) 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。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  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

(I) protonated hydrogen-bonded complexes: 表 5 は、complete basis set (CBS) limit で、BSSE がほとんどゼロであることを示している。ほとんどの複合体で、基底関数が小さい時、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 (<http://ww3.tiki.ne.jp/%7Etokin/30.htm>)。表 6 は、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで求めた counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーは CBS limit に近いことを示している。  
(II) deprotonated hydrogen-bonded complexes と neutral hydrogen-bonded complexes: protonated hydrogen-bonded complexes と同じような結果を得た。

#### 4. 発表

正村 J. Phys. Chem. A 106, 8925 (2002)

正村 J. Chem. Phys. 117, 5257 (2002)

正村 J. Chem. Phys. 118, 6336 (2003)

正村 J. Chem. Phys. 投稿中

正村 J. Phys. Chem. A 投稿中

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 ECCC9 Conference

正村 ECCC9 Conference

正村 2003 分子構造総合討論会、2003 年 9 月京都、発表予定



TABLE I. Protonated hydrogen-bonded complexes.

	HF	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub>
HF	H <sub>2</sub> F <sup>+</sup> (HF)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HF)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HF)	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HF)	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)
H <sub>2</sub> O		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	H <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup> (HCl)	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>			
NH <sub>3</sub>			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )
HCl				H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HCl)	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HCl)	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)
H <sub>2</sub> S					H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)
PH <sub>3</sub>						PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )

TABLE II. Deprotonated hydrogen-bonded complexes.

	FH	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub>
FH	F <sup>-</sup> (HF)	F <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	F <sup>-</sup> (NH <sub>3</sub> )	Cl <sup>-</sup> (HF)	SH <sup>-</sup> (HF)	H <sub>2</sub> P <sup>-</sup> (HF)
H <sub>2</sub> O		OH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	OH <sup>-</sup> (NH <sub>3</sub> )	Cl <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	SH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> P <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)
		OH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>				
NH <sub>3</sub>				Cl <sup>-</sup> (NH <sub>3</sub> )	SH <sup>-</sup> (NH <sub>3</sub> )	H <sub>2</sub> P <sup>-</sup> (NH <sub>3</sub> )
HCl				Cl <sup>-</sup> (HCl)	Cl <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> S)	Cl <sup>-</sup> (PH <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub> S					SH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> S)	SH <sup>-</sup> (PH <sub>3</sub> )
PH <sub>3</sub>						H <sub>2</sub> P <sup>-</sup> (PH <sub>3</sub> )

TABLE III. Neutral hydrogen-bonded complexes.

	HF	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub>
HF	(HF) <sub>2</sub>	(HF) (H <sub>2</sub> O)	(HF) (NH <sub>3</sub> )	(HF) (HCl)	(HF) (H <sub>2</sub> S)	(HF) (PH <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub> O		(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> O) (NH <sub>3</sub> )	(H <sub>2</sub> O) (HCl)	(H <sub>2</sub> O) (H <sub>2</sub> S)	(H <sub>2</sub> O) (PH <sub>3</sub> )
NH <sub>3</sub>			(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>3</sub> ) (HCl)	(NH <sub>3</sub> ) (H <sub>2</sub> S)	(NH <sub>3</sub> ) (PH <sub>3</sub> )
HCl				(HCl) <sub>2</sub>	(HCl) (H <sub>2</sub> S)	(HCl) (PH <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub> S					(H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> S) (PH <sub>3</sub> )
PH <sub>3</sub>						(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

TABLE IV. The intermolecular interaction energies for the protonated hydrogen-bonded complexes in the CBS limit at MP2 and CCSD(T) levels (kcal/mol).<sup>a</sup>

	(1) <sup>b</sup>		(2) <sup>c</sup>		BSSE <sup>d</sup>
	MP2	CCSD(T)	MP2	CCSD(T)	
H <sub>2</sub> F <sup>+</sup> (HF)	32.6	32.6	32.7	32.6	1.4
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HF)	18.5	18.3	18.5	18.4	0.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	12.4		12.4		0.5
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HF)	17.8	17.5	17.9	17.7	0.8
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HF)	11.3		11.4		0.3
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	8.7		8.7		0.4
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	34.1		34.1		1.2

H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	23.3	23.5	0.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	20.5	20.5	0.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	17.1	17.0	0.6
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HCl)	15.6	15.3	0.9
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	21.3	21.3	0.9
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	14.0	14.1	0.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	26.5	26.6	0.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	8.6	8.6	0.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	13.3	13.4	0.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	14.8	14.8	0.5
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HCl)	19.1	19.4	1.5
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HCl)	8.7	8.7	0.6
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	5.5	5.6	0.5
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	15.6	15.8	1.1
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	8.6	8.7	0.6
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	9.4	9.4	0.5

<sup>a</sup>Counterpoise-corrected values.

<sup>b</sup>Based on (1) in text.

<sup>c</sup>Based on (2) in text.

<sup>d</sup>MP2/aug-cc-pVTZ level.

TABLE V. BSSE values for the protonated hydrogen-bonded complexes in the CBS limit (kcal/mol).

	(1) <sup>a</sup>				(2) <sup>b</sup>			
	MP2	MP4	QCISD(T)	CCSD(T)	MP2	MP4	QCISD(T)	CCSD(T)
H <sub>2</sub> F <sup>+</sup> (HF)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	-0.1	-0.1	-0.1
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HF)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	0.0	0.0			-0.1	-0.1		
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HF)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HF)	0.1	0.0			0.1	-0.1		
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	0.1	0.1			0.0	0.0		
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.2	0.2			0.1	-0.3		
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.2				0.0			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.1	0.0			0.1	0.1		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.1				0.2			
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HCl)	0.1	0.1			0.2	-0.2		
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.1	0.1			0.1	0.0		
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.0	0.0			-0.1	-0.1		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	0.1	0.1			0.0	0.1		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	0.1	0.0			0.0	-0.2		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.1	0.0			-0.1	-0.2		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	0.0	-0.1			0.0	-0.1		
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HCl)	0.5	0.0			0.2	-0.5		
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HCl)	0.2	0.1			0.1	0.0		
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	0.0	0.0			-0.1	-0.1		
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.3	0.0			0.1	-0.2		

PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.0	0.0			-0.1	-0.1		
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	0.0	-0.1			-0.1	-0.2		
Mean								
absolute error	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

<sup>a</sup>Based on (1) in text.

<sup>b</sup>Based on (2) in text.

TABLE VI. Differences between the counterpoise-uncorrected intermolecular interaction energies evaluated using MP2/aug-cc-pVDZ level and the CBS limit at MP2 and CCSD(T) levels (kcal/mol).<sup>a</sup>

	MP2	CCSD(T)
H <sub>2</sub> F <sup>+</sup> (HF)	0.1 (2.1)	0.2
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HF)	0.0 (1.2)	0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	0.1 (0.9)	
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HF)	0.2 (1.5)	0.4
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HF)	-0.1 (0.7)	
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HF)	0.3 (0.7)	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.0 (2.3)	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.3 (1.8)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.2 (1.4)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.4 (1.3)	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (HCl)	0.0 (1.3)	
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.4 (2.0)	
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	0.2 (1.1)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	0.4 (1.8)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	0.2 (1.1)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.5 (1.5)	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	0.0 (1.2)	
H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> (HCl)	-0.1 (2.1)	
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (HCl)	0.1 (1.2)	
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (HCl)	0.2 (0.9)	
H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.7 (2.1)	
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> S)	0.6 (1.2)	
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	0.4 (1.0)	
Mean		
absolute error	0.2	0.2

<sup>a</sup>The CBS limit is estimated by (2) in Table II. The values in parentheses are BSSE at the MP2/aug-cc-pVDZ level.

分	df0 施
実	75042
許	310000

密度汎関数法分子軌道計算によるエチレン、エチレンオキサイドなどの金属単結晶表面吸着種の振動スペクトル解析

The analysis of IR spectra of ethylene adsorbed on single metal surfaces-A DFT molecular orbital study

○伊藤 紘一 (早稲田大学理工学部化学科)

## 1. 研究目的・内容

われわれは、クラスターモデルに対する密度汎関数 (DFT) 法による量子化学計算を用いて Cu(110), Ag(110) および Pd(110) 表面に吸着したエチレンの振動スペクトルの解析を吸着サイトや吸着様式を明らかにする研究を進めている。Cu(110) と Ag(110) 表面については、エチレンの C=C 結合が  $\langle 100 \rangle$  方向に対して平行で on-top 型と bridge 型の配位構造を取る吸着状態 (LT, LB 型), および C=C 結合が  $\langle 110 \rangle$  方向に対して平行で on-top 型と bridge 型の配位構造 (ST, SB 型) を取る吸着状態を仮定し、クラスターサイズを 13-34 の範囲で増加させつつ最適化構造と吸着エネルギー計算を行い、(i) 各最適化構造に対する振動スペクトルの計算結果から Cu(110) 表面ではエチレンが表面被覆率の増加に伴って SB 型から ST 型に吸着サイトを変化させること、(ii) Ag(110) 表面ではエチレンは LT 型で吸着すること、などを明らかにして来た。Pd(110) 表面についてはこれまでのところ、吸着モデルとして on-top 型の吸着モデル (ST および LT 型) のみを仮定した計算を行い、ST 型が LT 型より大きな吸着エネルギーを与え、かつ振動スペクトルをよく再現することを示した。この結果は、走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) の測定結果 (S. Ichihara, *et.al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phonom.* 88-91, 1003(1998)) とも対応している。一方、最近の第 1 原理にもとづく計算 (F. Pichierri *et al.* *J. Phys. Chem.* 105B, 8149(2001), Q. Ge. M. Neurock, *Chem. Phys. Lett.*, 358, 377 (2002)) では、最安定吸着構造が bridge 型であるとされ、DFT 計算の結果と矛盾する。そこで本研究では、bridge 型 (SB および LB 型) についての計算も進めて DFT 法による計算結果の妥当性を検討した。

## 2. 研究方法・計算方法

Gaussian98 を使い、BLYP/6-31G\*\* レベルでの DFT 分子軌道計算による吸着構造の最適化と振動数計算を実行した。Pd の基底関数には Hay, Wadt の ECP 基底を採用した。エチレン/Pd(110) クラスターモデルの例を図 1 に示す。図の例えば ETPdST9-4-9 は、3 層 ST 型モデルで第 1 層から 3 層までの金属原子数が 9、4、9 個であることを意味する。構造最適化に際しては、 $C_{2v}$  の対称性を仮定し、金属クラスター部分はバルクの構造に固定した。吸着エネルギー  $E(\text{ads.})$  は、BSSE 補正は行わずに  $E(\text{ads.}) = E(\text{Cluster}) + E(\text{ethylene}) - E(\text{ethylene/cluster})$  なる式で計算した。

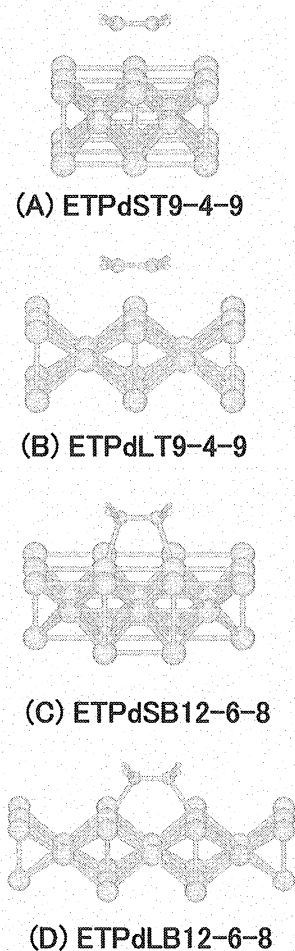


図 1 クラスターモデル

### 3. 研究成果

表 1 に最適化構造での C 原子と最近接金属原子との距離(R(C-M))、CC 結合距離(R(CC))、HCC 面と金属表面との間の 2 面体角(T(CCH))、および吸着エネルギーの計算結果の一部をまとめた。エチレン/Cu(110)の計算結果を参考にすれば、3 層のクラスターでは吸着エネルギーがほぼ収斂するサイ

ズ (Pd 原子数) であり、かつ SB, LB 型の最適化構造に対する構造パラメーターと吸着エネルギーは 12-6 と 12-6-8 モデルで同じ傾向にあることから ETPdST9-

4-9, ETPdLT9-4-9, ETPdSB12-6-8, ETPdSB12-6-8 についての計算結果はかなり信頼すべきものと判断される。結果は、エチレン/Pd(110)の安定性が ST>LT> SB≅ LB の順にあることを示唆している。ST, LT 型では CC 結合距離が 2 重結合の場合に近くエチレン分子面の平面性からのズレが小さく金属表面との  $\pi$ -結合が吸着の主たる要因であるのに対して、SB, LB 型では CC 結合距離

が伸長しかつ分子面がピラミッド型に変形して di- $\sigma$  結合が吸着の主要因となっている。表 2 に ST, LT モデルでの C=C 伸縮( $\nu(\text{C}=\text{C})$ )、CH<sub>2</sub> 対称変角( $\delta_s(\text{CH}_2)$ )、CH<sub>2</sub> 面外変角( $\omega(\text{CH}_2)$ )振動数の計算値を、また SB, LB モデルに対する主として CH<sub>2</sub> 対称変角( $\delta_s(\text{CH}_2)$ )、C-C 伸縮振動( $\nu(\text{C}-\text{C})$ )、および CH<sub>2</sub> 面外変格振動 ( $\omega(\text{CH}_2)$ ) が寄与する振動モードに対する波数の計算結果を示した。HREELS の測定結果によると (M.Nishijima et al. J.Chem.Phys. 90, 5114(1989)), Pd(110)表面に吸着したエチレンの  $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\delta_s(\text{CH}_2)$ および $\omega(\text{CH}_2)$ 振動はそれぞれ 1525, 1235, 900  $\text{cm}^{-1}$ に観測される。表 2 から明らかなように実測値は ST, LT 型の計算結果とよく対応するが、SB, LB 型の計算結果とは対応しない。吸着エネルギーの計算結果も考慮すれば、吸着種が ST 型をとると結論できる。このように on-top 型に bridge 型モデルを加えた DFT 計算結果も STM で明らかにされた吸着構造を支持する。Pd(110)表面の構造緩和を考慮しない点や、クラスターサイズ依存性の検討がまだ不十分ではあるが、本研究の結果はエチレン/金属クラスターモデルでの DFT 計算が表面振動スペクトル解析と吸着様式の解明にきわめて有効な手段であることを示している。

### 4. 発表論文

K. Itoh et al. *J. Phys. Chem.* 106B, 10714-10721 (2002).

	R(Pd-C)/(Å)	R(CC)/(Å)	T(CCH)/(Degree)	E(Ads.)/(kJ/mol)
ETPdST9-4-9	2.319	1.396	9.508	287.906
ETPdLT9-4-9	2.295	1.395	0.449	64.178
ETPdSB12-6	2.134	1.459	19.637	36.600
ETPdSB12-6-8	2.180	1.471	25.130	36.007
ETPdLB12-6	2.180	1.463	23.584	30.867
ETPdLB12-6-8	2.180	1.471	25.130	49.300

表 1 構造パラメーターと吸着エネルギー

	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta_s(\text{CH}_2)$	$\omega(\text{CH}_2)$
ETPdST9-4-9	1519.6	1243.2	885.6
ETPdLT9-4-9	1533.1	1251.7	905.0
	$\delta_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\omega(\text{CH}_2)$
ETPdSB12-6	1454.2	1085.3	940.5
ETPdSB12-6-8	1451.3	1085.0	902.3
ETPdLB12-6	1430.4	1092.2	847.6
ETPdLB12-6-8	1482.5	1085.7	845.3

表 2 吸着エチレンの振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) の計算結果

分 di9 施

気相および液相における化学反応の理論的研究

実 419209

Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

許 400000

○ 加藤重樹、森田明弘、大宮和浩、鈴木昭也、山下雄史、石田豊和、吉田紀生、井内 哲、米原文博、嶺澤範行、石崎章仁、山崎祥平、青野信治、小田剛正(京大理)

本研究室では分子の電子状態理論を基礎にして気相および溶液相における化学反応の理論的研究を行っている。本年度は特に以下の3テーマに関して計算科学研究センターの計算機を用いて研究を行ったので、以下に各テーマごとにその成果を報告する。

1. 気相中における NOCl 分子の高振動励起状態に関する理論研究 (山下)
2. セリンプロテアーゼの反応機構における反応残基の役割の解析 (石田)
3. 溶液内での電子分極の理論 (森田)

## 1 研究目的、内容

### (1) NOCl 分子の高振動励起状態

気相中の高振動励起状態を調べることは、分子ダイナミクスの性質さらには化学反応理論を考察する上で本質的な役割を持つ。広く使われている Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論などの古典遷移状態理論で一般的に仮定されているように、これまで遷移状態付近のエネルギー領域の分子の運動は完全にカオス的であると信じられてきた。しかし、近年可能になった大規模な量子動力学計算により、いくつかの水素を含む三原子分子においてはこのような高振動励起の状態においてもレギュラーであり、カオスは現われないことが報告されている。以上をふまえて、本研究では水素原子を含まない非直線型の三原子分子の典型例である塩化ニトロシル (NOCl) の高振動励起状態を計算し詳細に解析する。

### (2) セリンプロテアーゼの反応機構

昨年からの引き続き、*ab initio* QM/MM 法、分子動力学法による自由エネルギー計算を組み合わせ自由エネルギープロファイルを計算することで、セリンプロテアーゼの酵素反応機構の詳細を分子レベルで解析した。よく知られているように、すべてのセリンプロテアーゼは活性部位に His57、Asp102、Ser195 といったアミノ酸残基の組 (catalytic triad) を持つが、個々のアミノ酸残基が触媒過程でどのような役割を果たすかの詳細は現在のところ分かっていない。今回は特に Asp102 残基の働きを調べるため、Asn102 mutant の反応の自由エネルギープロファイルを計算した。また古くから問題になっている Asp102 と His57 間のプロトン移動を調べるため、いわゆる charge-relay 機構の検証と、最新の反応理論である low-barrier hydrogen bond (LBHB) 仮説の妥当性も合わせて検証した。

### (3) 溶液内での電子分極の理論

我々は溶液中での電子分極を記述する理論として、charge response kernel (CRK) を提案している。CRK は分子内のサイト表示に基づいて、 $\partial Q_a / \partial V_b$  と定義され、ここで  $Q_a$  はサイト  $a$  での部分電荷、 $V_b$  はサイト  $b$  での電位である。ここで  $Q_a$  は、分子周囲の静電場を再現するように最小自乗法から決められるが、その際にしばしば任意性があることが知られており、それは特に分子内に埋もれたサイトがあるとき顕著になる。そのとき CRK にも artificial な成分が混ざり得る可能性がある。そこで本研究では artificial な成分を除いて、robust な適用性をもった CRK を定義する方法を開発した。

また溶液内での分子分極率は、しばしば孤立分子のそれを用いてモデル化されるが、本研究ではその妥当性を検討した。その結果、以下の章に述べるように、分子分極率への溶媒摂動は無視できない大きさであることを見出した。

## 2 研究方法、計算方法

### (1) NOCI 分子の高振動励起状態

量子力学計算を実行するために NOCI のポテンシャルエネルギー面の解析関数が必要である。そこで multireference configuration interaction (MRCI) 法により 911 点でのポテンシャルエネルギーを計算した。基底関数には cc-pVTZ から  $f$  型関数はずし  $sp$  型の diffuse 関数を加えたものを採用した。これらのポテンシャルエネルギーを用いマレルーソビエ型の関数の係数を最小自乗法により決定した。さらに解離エネルギーも再現するように微少補正を加えた。

動力学計算には Jacobi 座標を採用する。角度座標には Gauss-Legendre discrete variable representation (DVR) を基底に選び、動径座標には distributed approximated functional (DAF) を採用し、振動ハミルトニアンを表現した。この振動ハミルトニアンの対角化には Mandelshtam 等のフィルター付き対角化の方法を使用する。ただし、この方法はいくつかの経験的パラメーターを必要とするが、我々は必要な窓関数の幅から iteration 回数を算出する式を導出し、本質的に決定すべき経験パラメーターは目的とするエネルギー区間で予想される固有値の数だけにした。このようにして効率的に対角化をおこない 1397 個の振動固有状態を得た。

### (2) セリンプロテアーゼの反応機構

酵素反応の反応のポテンシャルエネルギー、自由エネルギー変化を解析するため、ab initio QM/MM 電子状態計算、MD/MC 分子シミュレーションを併用した。計算に必要なプログラムは研究室で独自に作成した物を使用して、MM 部分の記述には AMBER(parm. 96) を使用した。

Asn102 mutant に関しては X 線結晶解析から得られた構造が存在するが、今回は天然型酵素の座標を用いて Asn102 の構造をモデル化した（これは研究の目的が天然型と変異型の反応性の違いを見る事による）。昨年報告した結果から明かとなったように、アシル化プロセスにおける律速段階は四面体中間体生成段階であるので、今回の計算はこのステップに限定した。電子状態計算における基底関数は 6-31G\*レベルで構造最適化を行い、MP2 計算で相関エネルギーを見積もった。MD においては nose-hoover-chain を用いて温度制御し NVT アンサンブルを生成させ、QM 領域を固定するため SHAKE/RATTLE 拘束系 MD 手法を応用し、自由エネルギー摂動法により自由エネルギーを計算した。

セリンプロテアーゼの反応機構の中でも最近特に注目されるのは、低障壁水素結合の存在である。この仮説は、結合距離が短くて強い水素結合が形成されて、遷移状態が安定化される事がバリアーの低下に重要だと主張する。これは NMR 化学シフトの異常な低磁場側へのシフトを主な根拠としているので、これを確かめるべく化学シフトを計算するルーチンを QM/MM プログラムに組み込んだ。計算手法は標準的な QM/MM-GIAO で、現在の段階では HF レベルの計算を行っている。

### (3) 溶液内での電子分極の理論

これらの電子状態計算は、HONDO および Gaussian 98 を用いて行われた。特に CRK の計算については、独自に開発したルーチンを HONDO に組み込んで使用した。

電荷  $Q_a$  を fitting する最小自乗の手続きは、模式的に線形方程式  $AQ = b$  で表されるが、そのとき一般に行列  $A$  がゼロに近い固有値をもつとき、fitting が不安定になる。そのとき、擬ゼロ固有値を取り除くように  $A$  行列を修正し、それに基づいて電荷  $Q_a$  および CRK を再定義した。

分子分極率の計算は、クラスターモデルを用いて B3LYP 計算で求めた。まず、水液体の分子配置を古典 MD 計算によってサンプリングし、中心に水分子をもつ適当なクラスターを多数個取り出した。中心に水分子を含むケースと含まないケースの分極率を counterpoise に基づいて計算し、その分極率の差に対して局所電場補正を加え、溶媒和された水分子の分極率を求めた。

## 3 研究結果

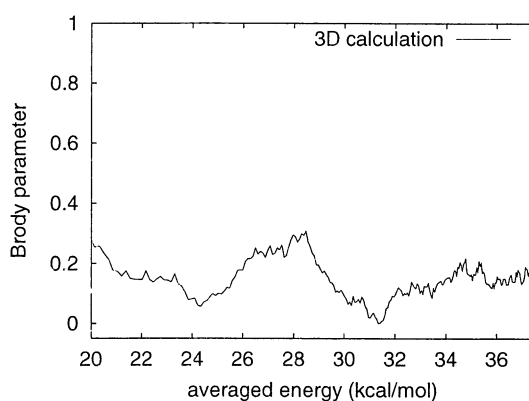
### (1) NOCI 分子の高振動励起状態

計算した 1397 個の振動固有状態を nearest neighbor level spacing (NNLS) 統計により解析する。連続した 200level をプロデュー分布関数に fitting して得られたプロデューパラメーターをカオスの指標として見ると、図のようにプロデューパラメーターは常に小さく、解離極限においてもレギュラーな運動を意味している。このことは、比較的重い分子ではカオスが現われるという予想を否定する大変興味深い結論である。

さらに詳しく解析するために他のモードとのカップリングが弱い NO の振動を固定した二次元モデルを解析した。量子力学計算は、二次元であってもレギュラーであるが、対応する古典力学では広いカオスの海が観測された。

以上のように、NOCI は非常に珍しい運動をする分子であることが分かった。このような分子は将来的には量子カオスの問題や光に対する応答などを考える上で貴重なサンプルであると期待される。

図 1: プロデューパラメーターのエネルギー依存性



## (2) セリンプロテアーゼの反応機構

**触媒リレー系での Asp102 残基の役割** Asn102 mutant の水中での長時間 MD の結果との比較から、Asp102 残基は catalytic triad の相対的な配座（反応に必要な配座）をとらせるのに重要な役割をしている事が認められた。また変異型酵素の場合、四面体中間体形成は協奏的に進行するのではなく、明らかに His57 の電子的性質（塩基性）を変化させている事も認められた。これにより天然型酵素と比較して、活性化エネルギーが増加する事が確かめられた。

また古くから議論されている charge-relay mechanism (double-proton transfer) の可能性も、自由エネルギープロファイルを計算する事で検討した。His57 から Asp102 へのプロトン移動によって、遷移状態におけるタンパク質との静電相互作用による安定化が低下して、single-proton transfer と比較して活性化エネルギーが増加する事が確かめられた。この結果は、Ile212 ~ Ser214 からなるアミノ酸残基の主鎖が His57 残基に残った正電荷を安定化する作用の重要性をさらに裏付けるものとなった。

**触媒リレー系における低障壁水素結合** ES 錯体形成時の His57-Asp102 間のプロトン化学シフトを、天然型酵素、Asn102 mutant の両者に対して計算して、隣接残基が His57 の電子的な性質に及ぼす影響を調べた。変異型酵素の場合、His57-Asp102 間のプロトン化学シフトは 10.8ppm で Ser195 のヒドロキシルプロトンの化学シフトは 5.2ppm である。これに対して天然型は、それぞれ 15.6ppm、6.9ppm とした値を示し、Asp102 の存在下で His57 の性質が大きく変化している事が認められた。

また天然型酵素の場合、四面体中間体を形成した際には His57-Asp102 の結合距離は短くなり ( $\sim 2.6 \text{ \AA}$ )、実際に化学シフトが低磁場側 ( $\sim 19 \text{ ppm}$ ) にシフトしている事が確認された（変異体酵素では認められない）。同様に His57 と Val213 ~ Ser214 の主鎖間での水素結合の存在も、化学シフトの計算から確かめられた。



まとめ 遷移状態（反応中間体）の安定化には、タンパク質内の極性環境に由来した静電相互作用が重要であり、これはタンパク質特有の高次の立体構造と密接な関係がある。従来タンパク質中の環境は疎水的環境として扱われる事が多かったが、活性中心の近辺のアミノ酸配列を見る限りではかなり極性の大きい環境であり、反応の遷移状態に対して相補的な構造を持っている。

セリンプロテアーゼは2つのドメインから成り、一方のドメインに His57 と Asp102 が存在し、もう片方のドメインに Ser195 と oxyanion hole や基質結合部分が存在する。catalytic triad はこの2つのドメインの境界領域に存在し、基質は2つのドメイン間に結合して、微妙な構造変化を伴ったのちに反応が開始される。

反応の進行につれて活性中心に生じた電荷分布が内側から外側に向かって変化し、この変化に対応してタンパク質の配座が微妙に変化して水素結合の形成、消滅を通して遷移状態中間体を安定化させる。この時タンパク質間の相互作用としては、従来から指摘されていた oxyanion hole の働きに加えて、活性中心から離れた場所の高次の相互作用（ドメイン間の微妙な構造変化）が重要となる。こういった反応の進行に伴った構造変化は、例えば NMR の化学シフトの変化にあらわれる。

### (3) 溶液内での電子分極の理論

改良 CRK は、分子周囲の静電場を記述する精度を犠牲にすることなく、埋もれたサイトに伴う不安定な電荷分布の流れだけをきれいに取り除くことができた。これについての詳細は、参考文献 [JPCA, 106, 3909] に示す。さらに与えられた電荷  $Q_a$  は、広く使用されている RESP (restrained electrostatic potential) モデルと同等の性能を示した。

溶液中での分子分極率の例として水中での水分子の分極率を計算し、その結果孤立分子の分極率よりも 7-9% 小さくなることを見出し、その主たる理由を明らかにした。分子分極率は一般に、分子周辺の空間的に diffuse な電子雲のすその振舞いに大きく依存することが知られているが、液相中では周囲の溶媒による交換反発によって、電子雲のすその広がり方が抑制されていることに由来することを示した。これは、分極可能な分子モデルを定量的に改善する上で重要な意味をもった知見である。

## 4 研究発表

山下、加藤 分子構造討論会 2002 年 9 月神戸

石田、加藤 分子構造総合討論会 2002 年 9 月神戸

石田、加藤 第 3 回 CBI 学会大会 2002 年 9 月東京

石田、加藤 Recent progress of advanced molecular science 2003 年 2 月京都

山下、加藤 J. Chem. Phys. 印刷中

石田、加藤 J. Am. Chem. Soc. 印刷中

石田、加藤 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

森田、加藤, J. Phys. Chem. A, 106, 3909 (2002)

森田, J. Comp. Chem., 23, 1466 (2002)

田代、加藤、Chem. Phys. Lett. 354, 14 (2002)

井内、森田、加藤, J. Phys. Chem. B, 106, 3466 (2002)

桜井、加藤, J. Phys. Chem. A, 106, 4350 (2002)

森田、加藤, J. Phys. Chem. A, 106, 3909 (2002)

田代、加藤, J. Chem. Phys., 117, 2053 (2002)

米原、加藤, J. Chem. Phys. 117, 11131 (2002)

大宮、加藤、J. Chem Phys., 印刷中

(都立大院理) ○橋本健朗、清水俊明、大極光太、左部顕芳、近藤紗登美、田中哲彦、鈴木里史、S. Arulmozhiraja

## 1、研究目的・内容

(1)水素結合クラスターの励起状態水素移動(ESHT)、(2)アルカリ原子、アルカリ土類イオンの溶媒和クラスターの電子状態と反応、(3)大気分子錯体の構造、分光の研究を進めている。

(1)では、フェノール・アンモニア( $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$ )系で溶媒補助機構を見出した。また、新たに発見された生成物  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  内反応の機構を明らかにした。(2)では主に  $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$  で未解決の電荷移動、水素脱離反応のサイズ依存性の研究を進めた。

(3)では、大気分子錯体の平衡定数の計算手続きを確立した。

## 2、研究成果

### 2.1 $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$ の ESHT での溶媒効果と $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ 内異性化

【背景】  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  は励起状態プロトン移動反応のモデル系として長い間研究されてきた。最近、励起状態水素原子移動 (ESHT)、つまり OH 基のラジカル開裂が新しく報告され、他の類似生体分子のこれまでの研究結果の見直しを迫っている。我々は生成物  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  の同定を行うことで ESHT の裏付けを与えるなどしてきたが、本研究では反応機構と溶媒効果を明らかにした。

【方法】  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  については、基底状態、励起状態ともに CASSCF(9E10M)/6-31++G(d,p) レベルで計算した。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  については、MP2/6-31++G(d,p) レベルで計算を行った。

【結果と考察】 Fig.1.1 に 1:1 錯体の O-H 結合距離と H-N 水素結合距離に対する  $1^1A'(S_0)$  状態、 $2^1A'(\pi\pi^*)$  状態、 $1^1A''(\pi\sigma^*)$  状態のポテンシャル曲面を示す。縦軸が PhOH と  $\text{NH}_3$  との分子間振動モードに、横軸が水素原子移動モードに対応する。 $1^1A'$  状態では、1つのミニマム構造 (点 A) があり、分子間振動に対して平坦な局面になっている。 $2^1A'$  状態は、 $S_0$  状態のミニマム構造に近い位置 (点 B) に  $\pi\pi^*$  状態のミニマム構造があり、 $S_0$  状態からの垂直遷移はこの領域で起こる。点 C に基底状態の  $\text{PhO}(1^2B_1)$  と励起状態  $\text{NH}_4(1^2T_2)$  とが結合した  $\pi-3p$  状態の安定な異性体が存在するが、点 B より 0.19eV エネルギーが高い。 $2^1A'$  状態は  $1^1A'$  状態と同様にミニマム構造 (点 B) 付

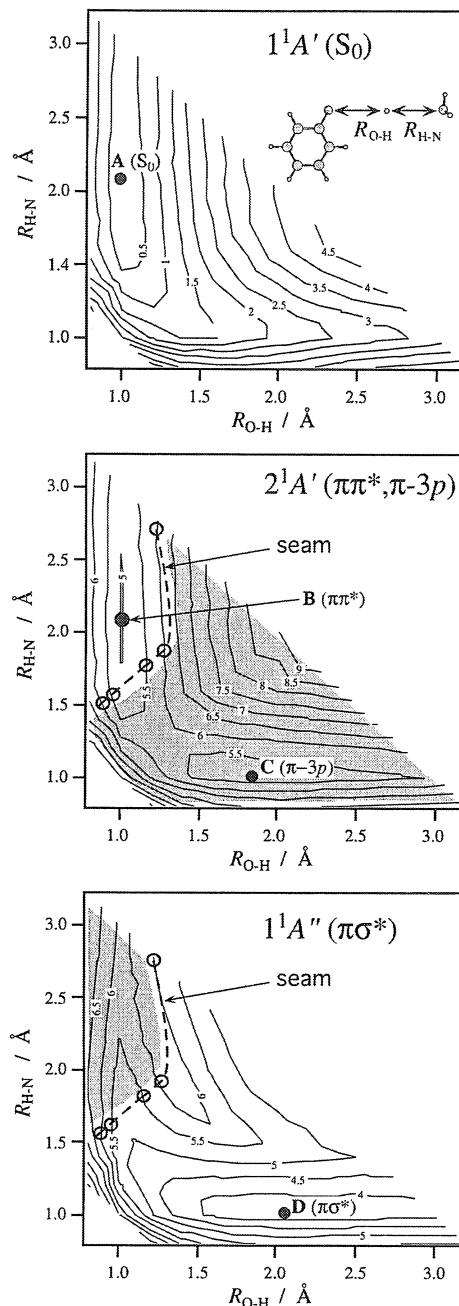


Fig.1.1 Potential energy surfaces along the O-H ( $R_{\text{OH}}$ ) and the H-N ( $R_{\text{H-N}}$ ) distances under the  $C_s$  symmetry.

近では PhOH と NH<sub>3</sub> の分子間振動に対して平坦であり、R<sub>H-N</sub> 距離が短いところで 1<sup>1</sup>A'' 状態と交差している。(2<sup>1</sup>A' 状態と 1<sup>1</sup>A'' 状態で比較し、エネルギーの高い領域を影付きで表している。) 1<sup>1</sup>A'' 状態は、点 B ではエネルギーが高いが、途中で 2<sup>1</sup>A' 状態と交差し、πσ\* 状態のミニマム構造 (点 D) に向かってエネルギーが下がる。したがって S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 電子遷移により πσ\* 状態に励起された後、水素原子が PhOH と NH<sub>3</sub> の分子間振動に助けられて NH<sub>3</sub> 側に移動する。またこの結果から、生成物 NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> の初期構造は PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の初期構造を反映したものになると予測される。我々はこれまでに分かっていた n=4,5 について、初期準安定構造から最安定構造へ異性化する反応経路を明らかにした (Fig.1.2)。PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> と NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> の結合エネルギーと PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 電子遷移エネルギー (実験値) から、ESHT によって得られる余剰エネルギーを見積もり、NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> の分子内異性化がエネルギー的に可能であると事を示した。ESHT は、インドールでも報告されており、またフェノール誘導体でも同じことが起こると期待されることから、それらの先駆的なモデルとしてこの研究は今後重要な役割を果たすと考えられる。

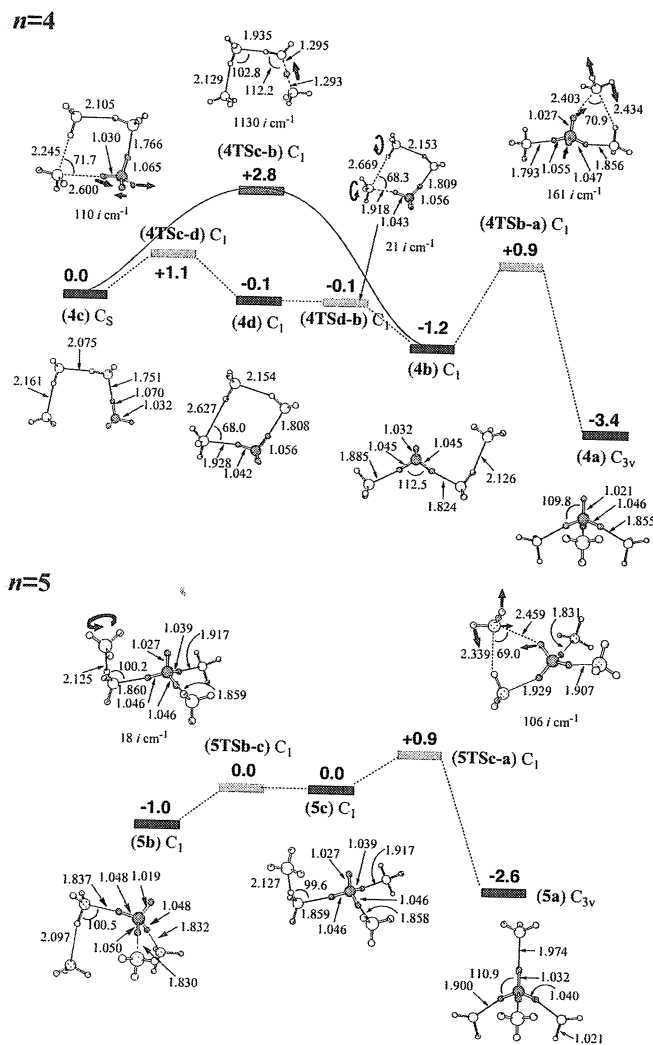


Fig.1.2 Optimized structures and energy diagram of NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> calculated at the MP2/6-31++G(d,p) level.

## 2.2 Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の励起状態水素原子脱離、電荷移動反応のサイズ依存性

【背景】アルカリ土類イオン溶媒和クラスターは、溶液中の酸化還元反応、溶解過程を微視的に解明するためのモデル系として盛んに研究されている。我々はこれまでに Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=1-4) の電子状態と 1:1 錯体における電荷移動(CT)反応の機構を明らかにしてきた。本研究では電荷移動、水素脱離反応のサイズ依存性を理論的に解析した。

【方法】MP2/6-31++G(d,p)法により構造最適化を行った。

【結果と考察】Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の励起状態と Mg + (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> (CT) 状態のポテンシャルエネルギー (PE) を比較すると (Fig.2.1)、n=1 では 2<sup>2</sup>A<sub>1</sub> 状態より CT 状態が 1.35eV 低い n=2 では、2<sup>2</sup>A 状態

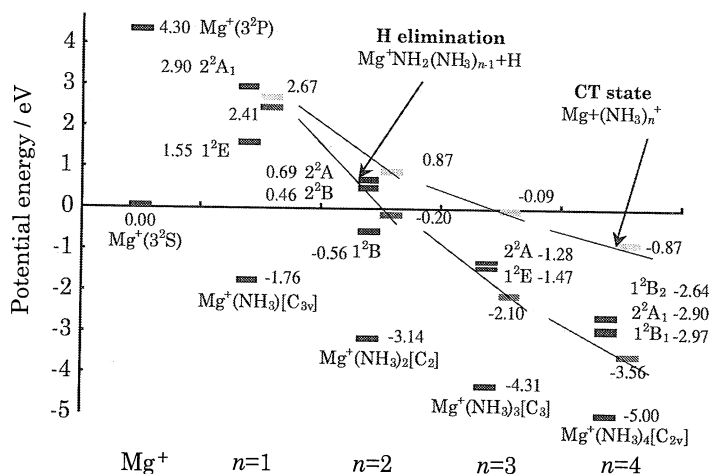


Fig.2.1 Energy diagram of ground and low-lying excited states of Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Levels of Mg<sup>+</sup>(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> + H, and Mg + (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> are also shown.

よりも 0.18eV 高くなり NH<sub>3</sub> の数が増えるにつれてその差は大きくなる。これは、(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>が n ≥ 2 で検出されないという実験結果と一致する。一方、水素原子脱離反応では、Mg<sup>+</sup>(NH<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> + H の PE は CT 状態とは逆に、n が増えるにつれて垂直励起の 3<sup>2</sup>P(Mg<sup>+</sup>)様状態よりも低くなり、さらに基底状態とのエネルギー差も小さくなる。この結果は n ≥ 3 で励起状態水素原子脱離反応が起こらなくなるという実験結果と矛盾することから、エネルギー障壁が存在することが示唆される。これを調べるために現在この反応に関するポテンシャル曲面を計算中である。

### 2.3 O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の平衡定数の理論計算

【背景】近年、大気中の分子錯体は地球大気の熱収支に関与している可能性が示唆され、注目されている。しかしこれらの存在量すら明かになっていない。その原因は分光データの不足と通常の量子化学計算で得られる安定構造と調和振動数の利用が適当でないという点にある。本研究では分子錯体の存在量予測に必要な不可欠な平衡定数を理論予測するための手続きの確立を目的とした。

この手続きの手順は、(1) 回転定数に基づく効率よい候補構造の絞り込み、(2) 高精度量子化学計算による精密ポテンシャル面の作成、(3) ポテンシャルの非調和性を考慮した振動解析、(4) 統計熱力学的手法に基づく平衡定数計算である。この手続きに従い、大気主成分同士の錯体である O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の平衡定数を求めた。

【構造探策】MP2/aug-cc-pVTZ 法に基づくエネルギー勾配法により O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の構造探策を行った結果、これまで未知だった最安定構造として図 1 の平面構造が得られた。O<sub>2</sub> の π, π\* に対応する 4 軌道を活性空間とした二配置 SCF(π<sup>4</sup>π\*<sup>2</sup>, π<sup>2</sup>π\*<sup>4</sup>) 及びその二配置を参照配置とした MRSDCI 法を用いて、分子間振動座標に沿ったポテンシャル面を作成した。CI エネルギーには Davidson 補正を加え、全ての結合エネルギーに基底関数重ね合わせ誤差の補正 (CP 補正) を行った。振動解析には本研究室で開発した有限要素法による振動解析プログラムを用いた。

H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> の回転角を変数に取った 2 次元面内回転ポテンシャルは、4 つの等価な極小をもつ非常に浅いポテンシャルである。非調和振動解析の結果、v = 0 の振動波動関数が最大値を持つ平衡構造は図 2 の MPC 構造であることが分かった。平衡構造での回転定数 ((1/2)(B+C)) は 3.8756GHz で近年の実験と良く一致する。遷移状

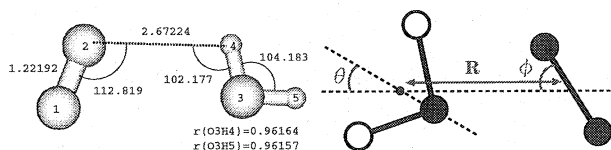


図 1: 最安定構造 (左) と分子間座標の取り方 (右)

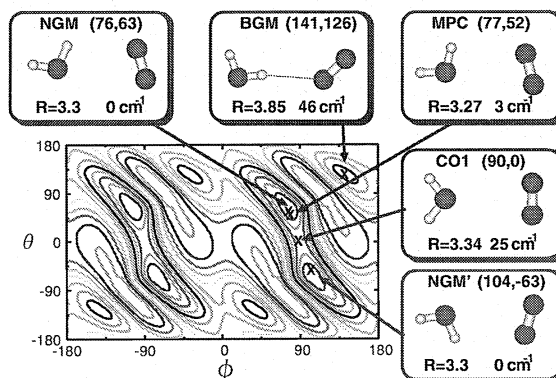


図 2: 面内変角ポテンシャル面

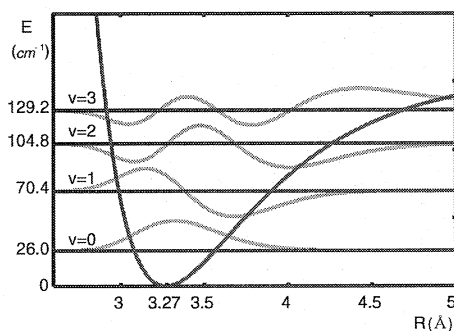


図 3: 分子間伸縮ポテンシャル曲線

態である  $C_{2v}$  対称性の CO1 構造 (図 2) はポテンシャル極小から  $25\text{cm}^{-1}$  の高さに存在する。2次元周期境界条件下で計算した振動波動関数は非局在化していることが解かった。見積もられた面内極小間の構造変化の時間間隔はピコ秒オーダーで、これは  $C_2$  軸に対して錯体が非常に変形しやすい事を表している。この結果は、最近のマイクロ波スペクトルの結果と一致する。

分子間伸縮のポテンシャル (図 3) の深さは  $143\text{cm}^{-1}$  であり、ゼロ点振動準位はポテンシャル極小から  $26\text{cm}^{-1}$  であり、基音は  $44\text{cm}^{-1}$  と計算された。分子間伸縮の準位は  $143\text{cm}^{-1}$  までに  $v=0\sim 3$  の 4 準位のみが存在する。

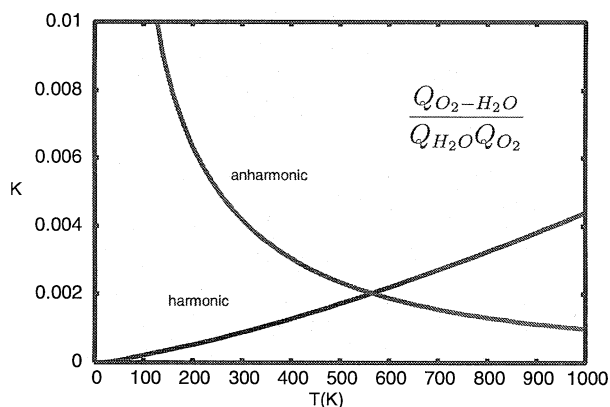


図 4:  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  の平衡定数の温度依存性

両者の温度依存性は正反対になっており、この違いは調和近似では分子間振動モードのゼロ点エネルギーを過大に見積もられてしまうことに起因している。anharmonic の結果は温度上昇に伴う錯体の解離を正しく表している。

【平衡定数】 錯体と単体の分子分配関数の比

$Q_{\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}}/Q_{\text{O}_2}Q_{\text{H}_2\text{O}}$  から  $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$  の平衡定数  $K$  を計算した。分子のエネルギー準位は並進、回転、振動、電子の項がそれぞれ独立なハミルトニアンを用いた。振動準位については、 $\text{H}_2\text{O}$  の内部振動には調和振動数を、 $\text{O}_2$  の伸縮振動と錯体の分子間振動 (分子間伸縮、面内変角、ねじれ、面外変角) に対してはポテンシャルの非調和性を考慮した振動解析により求めた準位を用いた。

図 4 が得られた平衡定数の温度依存性である。今回得られた値 (anharmonic) を、全ての振動モードに調和振動数を用いた値 (harmonic) と比較し

### 3 発表・出版実績、予定

- 石内、大極、佐伯、酒井、橋本、藤井 J.Chem.Phys.,117(2002),7077-7082  
 石内、大極、佐伯、酒井、橋本、藤井 J.Chem.Phys.,117(2002),7083-7093  
 橋本、大極、紙本、下里 J.Mol.Des.,1(2002),503-526  
 吉田、大極、岡井、高畑、左部、橋本、富宅 J.Chem.Phys.,117(2002),8657-8669  
 大極、石内、酒井、藤井、橋本 J.Chem.Phys., 投稿中  
 C.P.Schulz, C.Bobbert, 下里、大極、三浦、橋本 J.Chem.Phys., 投稿中  
 大極、橋本 分子構造総合討論会 2002年10月 神戸  
 鈴木、橋本 分子構造総合討論会 2002年10月 神戸  
 大極、左部、石内、藤井、橋本 分子構造総合討論会 2002年10月 神戸  
 近藤、橋本 分子構造総合討論会 2002年10月 神戸  
 富宅、高畑、岡井、吉田、橋本 分子構造総合討論会 2002年10月 神戸

分 ds3 施

分子の構造、力場と内部回転エネルギーのab initio計算

実 82649

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

許 220000

○小中重弘，江川徹，竹内浩，井川駿一，武島嗣英，亀山晶世，池田勝敏，千原正照，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。

### 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った。以下に研究結果を示した分子のうち，エチルバニリン，2-フェニルエタノール，トランス-シンナムアルデヒドは生理活性分子，トランス-ベンジリデンアニリンが液晶関連分子である。

さらに，密度汎関数法で得られた2次の力の定数は，スケーリングを行なうことにより，実測振動数を再現するように修正した。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。

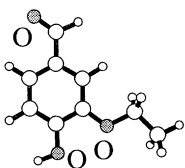
### 3. 研究成果

#### (1) エチルバニリン

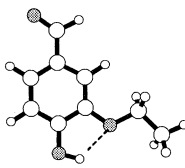
6-31G\*\*基底関数を用いてRHFとMP2レベルで構造最適化を行った。その結果，下図に示した6つの配座が安定であった。これらの中で，分子内水素結合した配座2，4，5，6は分子内水素結合の存在しない配座よりエネルギーが低いことがわかった（表1）。これはバニリンと同様の結果である。さらに，分子内水素結合した配座については，B3LYPレベルの計算を行った。全ての計算で配座4が最も安定であった。

表1 エチルバニリンの安定配座の相対エネルギー  $\Delta E/kJmol^{-1}$

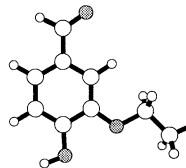
	配座 1	配座 2	配座 3	配座 4	配座 5	配座 6
RHF	26.3	5.3	22.5	0.0	12.6	7.0
MP2	25.0	4.7	21.5	0.0	8.3	3.3
B3LYP		4.7		0.0	10.2	5.2



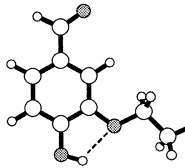
配座 1



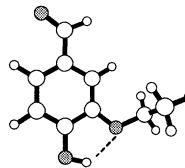
配座 2



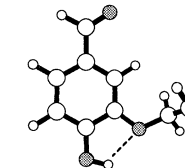
配座 3



配座 4



配座 5

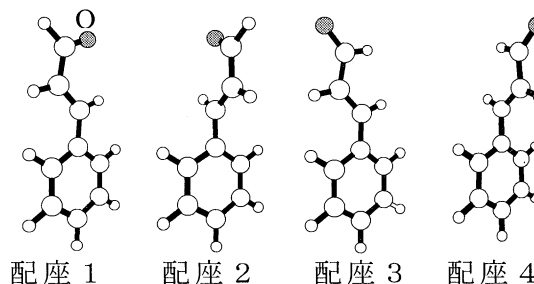


配座 6

#### (2) トランス-シンナムアルデヒド

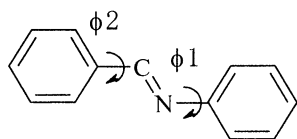
(Ph-CH=CH-CHO)

エチルバニリンと同様に6-31G\*\*基底関数を用いた。RHFとMP2レベルで構造最適化を実行した結果，右図に示した4つの配座が安定であった。さらに，配座1と3についてB3LYP計算を行った。得られた結果（表2）から配座



1と3のエネルギー差は約5 kJ mol<sup>-1</sup> 表2 トランス-シナムアルデヒドの安定配座の相対エネルギー ΔE/kJ mol<sup>-1</sup>

(3) トランス-ベンジリデンアニリン(下図)



フェニル基に関する2面角を変えながら、MP2/6-31+G\*レベルで構造最適化を実行した。それにより、フェニル基の内部回転ポテンシャルを求めた(右図)。

(4) 2-フェニルエタノール

以前にcc-pVDZ基底を用いた計算が報告されている。それによると

下図に示した5つの配座が安定である。今回は、PW91/AUG-cc-pVDZレベルで構造最適化を行った。得られた相対エネルギーを表3に示す。今回の計算では、配座4と5の相対エネルギーが約5 kJ mol<sup>-1</sup>減少した。

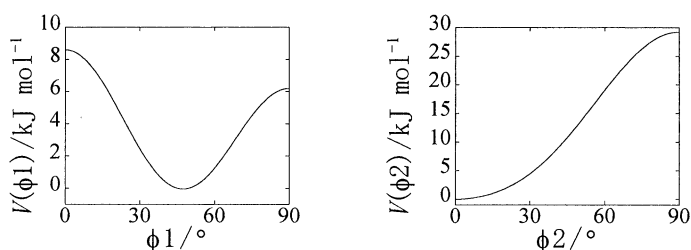
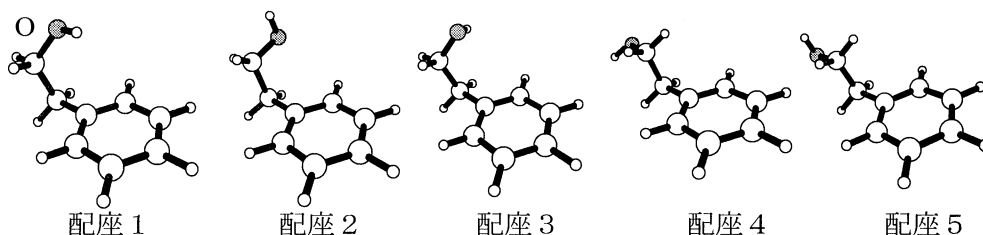


表3 2-フェニルエタノールの安定配座の相対エネルギー ΔE/kJ/mol<sup>-1</sup>

	配座 1	配座 2	配座 3	配座 4	配座 5
PW91/AUG-cc-pVDZ	0.0	6.4	7.6	3.1	3.4
PW91/cc-pVDZ	0.0	8.1	6.5	7.0	9.8
MP2/cc-pVDZ	0.0	7.8	7.9	7.8	9.2



#### 4. 発表・出版実績または予定

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)

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. 664, 197(2003)

竹内 液晶 6, 376(2002)

久世, 森, 高橋, 酒泉, 大橋, 武島, 江川, 小中 2002年10月神戸

竹内, 谷, 武島, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2002年10月神戸

武島, 竹内, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2002年10月神戸

千原, 竹内, 小中 分子構造総合討論会, 2002年10月神戸

江川, 加地, 武島, 竹内, 小中 分子構造総合討論会, 2002年10月神戸

江川, 亀山, 竹内, 小中 日本化学会第83春季年会, 2003年3月東京

竹内, 上野, 辻, 江川, 小中 日本化学会第83春季年会, 2003年3月東京

分 施	クロム系人工格子のスピン密度波
実 158950	Spin Density Wave in Chromium Superlattices
許 159600	

○平井國友 (奈良医大)

### 1. 研究目的・内容

本研究は層状のCr系人工格子の電子構造を第一原理から計算し、Cr層でのスピン密度波 (Spin Density Wave = SDW) 秩序を議論することを主な目的とする。また、この議論を通じて、金属人工格子の電子構造に対する理解を深めることも目的の一つである。金属人工格子のSDW秩序がどのような条件の下で形成されるのか、また、どのようなSDW秩序が形成されるのかが興味の焦点であり、Fe/Cr等の強磁性金属/Cr人工格子およびV/CrあるいはCu/Cr等の常磁性金属/Cr人工格子について計算を進めて行く。これらの人工格子間のSDW秩序の相違や純粋CrのSDW秩序との相違を調べ、そこでの境界層の役割を分析する。さらには、SDW秩序の形成において電子構造がどのような役割を果たしているのかを調べ、これに基づいて金属人工格子の電子構造の特性を議論する。

### 2. 研究方法・計算方法

KKR法を用い、局所スピン密度汎関数近似(LSD)に基づいて(KKR-LSD法)、第一原理から層状のCr系人工格子の電子構造の計算を行う。具体的には、bcc(100)多層構造の人工格子についての計算である。数原子層のFe、VあるいはCuの境界層の上に最大70原子層程度のCr層を積んだ構造を単位胞とし、隣り合う境界層の磁化が平行である場合について計算を行う。さらに、単位胞を2倍にし、隣り合う境界層の磁化が反平行である場合についても計算を行う。これらの計算をCr層の厚さ(単原子層の数で表す) $N_{Cr}$ あるいは格子定数を系統的に変化させて行い、SDW秩序の形成条件や安定性そしてSDW秩序の特徴等を調べる。このとき、境界層のSDW秩序に対する効果(近接効果)についても調べる。

### 3. 研究成果

今年度で本研究は一旦終了し、新たな課題である層状人工格子の磁気円二色性の方に研究の重心を移す。そこで、これまでの成果をまとめることにする。

最初の成果はFe/Cr人工格子において隣合うFe層の磁化が平行あるいは反平行のいずれに結合するの点という点、すなわち、層間磁気結合に関するものである。この層間磁気結合はCr層の厚さ $N_{Cr}$ に関して概ね2原子層の周期で振動するが、その振動に周期的な位相のずれが生じることが見いだされている。第一原理計算の結果はこれら2原子層の周期の振動および位相のずれを再現する。2原子層の周期の振動は磁気秩序のCr層内での整合性、すなわち、磁気秩序が $N_{Cr}$ の偶奇によって決まることに因っている。例えば、反強磁性秩序は層間磁気結合が平行で $N_{Cr}$ が奇数、あるいは、層間磁気結合が反平行で $N_{Cr}$ が偶数であればCr層内に整合し、これが層間磁気結合の2原子層の周期の振動として現われる。一方、位相のずれはCr層内の磁気秩序が、 $N_{Cr}$ が大きくなると、反強磁性からSDWに転移する、さらに、SDWについても、半周期分がCr層に収まるSDWから1周期分がCr層に収まるSDWに転移することによって起こる。これらの磁



気秩序間で、Cr層内での整合性と層間磁気結合の対応が交替するからである。Fe/Cr人工格子では、Fe層の強い磁化のため、Fe層との界面付近でCrの磁気モーメントが大きくなり、Cr層の端にはSDWの腹がくる。このことがSDW秩序のCr層内での整合性を決めている。

Fe/Cr人工格子の界面付近でのこのようなCrの磁気モーメントの様子はV/Cr人工格子では全く異なっている。V層は常磁性であり、V層との界面付近でCrの磁気モーメントが小さくなり、Cr層の端にはほぼSDWの節がくる。このため、Fe/CrとV/Cr人工格子のSDW秩序は、Cr層内での整合性を含めて、大きく異なってしまう。また、V/Cr人工格子では、Fe/Crとは異なり、 $N_{Cr}$ がある程度大きくなるとSDWが出現しない。言い換えれば、 $N_{Cr}$ の変化による常磁性からSDWへの転移がある。Fe/CrとV/Cr人工格子のSDW秩序の間のこれらの相違は界面をはさんだ磁気結合による影響に他ならない。同様の比較はCu/Cr人工格子についても行っている。これは、Cuは常磁性金属という点でVと同じであるが、Cr層との界面での混成、特に、磁気的に重要なdバンドの混成の点でVと異なるからである。すなわち、CuのdバンドとCrのdバンドとの混成が小さいために、Cu層との界面付近でCrの磁気モーメントが大きくなり、Cr層の端にはSDWの腹がくることになる。このため、V/CrとCu/Cr人工格子のSDW秩序は、VとCuがともに常磁性金属であるにもかかわらず、界面の混成の違いによって、大きく異なってしまう。界面磁気結合および界面混成によるSDW秩序に対するこのような影響を明らかにしたことが第2の成果である。

さて、ここまでは境界層との界面磁気結合あるいは界面混成による影響の定性的な議論である。しかし、これら境界層の影響の系統的な議論の過程で、Cr層自体のもつバルク効果と境界層による近接効果を定量的に分離できることを示すことができた。これには、Cr層内に反強磁性とSDWという全く異なる磁気秩序が(安定にあるいは準安定に)存在できることが決め手となっている。結果として、例えば、Fe/Cr人工格子では、Fe層による近接効果は界面からおよそ10層程度内部にまで及んでいることが分かった。一方、Cr層のバルク効果に関しては、 $N_{Cr}$ をかなり大きくした計算を行い、 $N_{Cr}$ がおよそ50層(Fe/Cr人工格子の場合)を超えると、Cr層の中央付近のSDW秩序の振幅や波長が $N_{Cr}$ によってほとんど変化しなくなるという結果が得られた。このCr層の中央付近のSDW秩序の振幅や波長は純粋CrのSDWとほぼ一致している。すなわち、Cr層の中央付近には純粋CrのSDWが形成されるようになる。これは境界層の近接効果の影響を強く受けたSDWからCr層固有のSDWへの転移といえる。ここで、純粋CrのSDWが波数空間でのフェルミ面のネスティングという特性から生じていることを思い起こすと、この転移は実空間と波数空間双方に関連しているという特徴もっている。近接効果およびバルク効果についてこのような定量的な議論ができたことも重要な成果である。

以上のように、Cr人工格子におけるSDW秩序の研究からは示唆に富む成果を得ることができた。この研究は今後もさらに進めてゆくが、これからは、Cr人工格子だけではなく、層状人工格子全般について研究を進める予定である。特に、層状人工格子に対する新たな測定手法として注目されている磁気円二色性を中心に、磁気光学効果に関する研究を推し進め、層状人工格子の電子構造に対する理解を深めてゆきたい。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 平井 Phys. Rev. B **66** (2002) 132406.
- 2) 平井 日本物理学会第58回年次大会, 2003年3月仙台

分 du5 施

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

実 1219579

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

許 1219200

○中村 栄一, 中村 正治, 磯部 寛之, 松尾 豊, 吉戒 直彦, 加藤 誠一 (東大院理)

### 1. 研究目的・内容

金属カチオンとカルバニオンからなる求核的有機金属化合物は、一般に有機溶媒中で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。これらのクラスター性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。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。本年度の研究では、主として二核ロジウムカルベン錯体を經由するアルカンの C-H 挿入反応および亜鉛カルベノイドによるオレフィンのシクロプロパン化 (Simmons-Smith 反応) の機構に関して検討を行った。

### 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。計算手法には主として 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 3-21G, 6-31G(d)または 6-31+G(d)基底を用いた。計算方法の評価は X 線結晶構造や速度論的同位体効果などの実験値との比較で行っており、実験値をよく再現することを確認している。溶媒効果に関する検討は、ロジウムの反応では SCRF 法 (PCM モデル)、亜鉛の反応では SCRF 法あるいは溶媒分子を直接モデルに組み込むことにより行った。

### 3. 研究成果

#### (1) 二核ロジウムカルベン錯体を經由するアルカンの C-H 挿入反応

二核ロジウムカルボキシラ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する方法として、近年目覚ましい発展を遂げている。本反応はロジウムカルベン錯体を經由して進行すると考えられてきたが、反応設計の基盤となるべき C-H 結合切断および C-C 結合生成の過程の機構は不明であった。我々は密度汎関数計算を用いて本反応の経路を明らかにするとともに、ロジウム錯体の複核構造がその高い触媒活性の鍵であることを見出した (文献 1)。

ロジウム錯体として  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH}_4)_4$ 、ジアゾ化合物としてジアゾメタン及びジアゾ酢酸メチル、アルカンとしてメタン及びプロパンについて検討を行った。反応経路及びエネルギー図を示す (Scheme 1, Figure

1). 反応経路の概要は、(1) ロジウムへのジアゾ化合物の配位 (2) 窒素の脱離及びカルベン錯体の生成 (3) 協奏的なアルカンの C-H 挿入である。触媒サイクル全体の律速段階は窒素の脱離であり、その活性化エンタルピーは実験値とよく一致した。C-H 挿入の速度論的同位体効果の計算値は実験値とまずまずの一致を示した。C-H 結合の反応性は実験的な傾向を再現し、2級 > 1級 > CH<sub>4</sub> の順であった。

Scheme 1

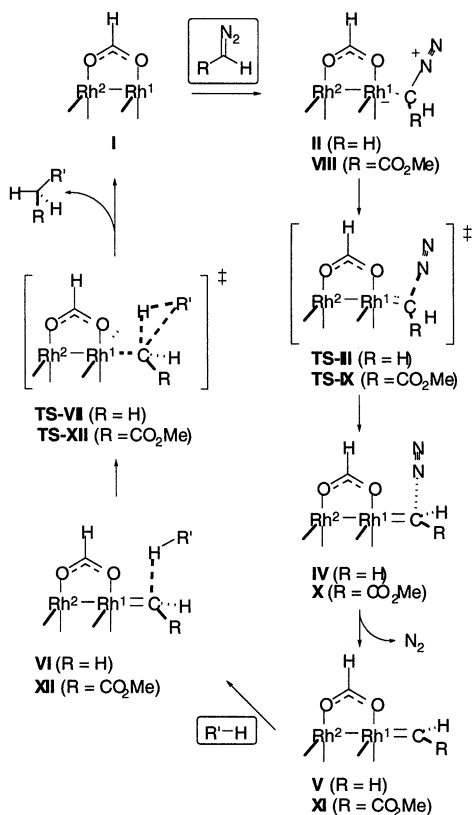
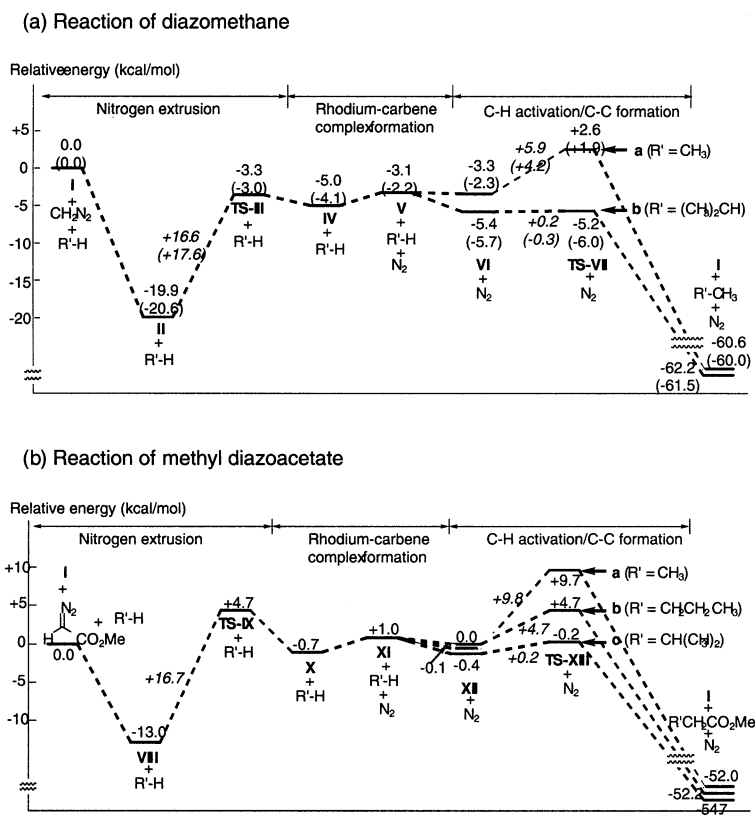


Figure 1



C-H 挿入はアルカンの C-H $\sigma$ 結合性軌道と主にカルベン炭素の p 軌道からなる空軌道との 3 中心的相互作用を主たる駆動力として進行することが局在化軌道解析より明らかとなった (Figure 2)。ロジウム二核錯体が高活性を示す理由を探るべく、他の単核金属カルベン錯体の C-H 挿入反応についても検討し、錯体及び遷移状態の構造の比較および Natural Bond Orbital 解析を行った。その結果、C-H 挿入反応ではカルベン配位子の求電子性のみならず金属-カルベン $\sigma$ 結合の切断されやすさが重要な要素であることを見出した。ロジウム二核錯体では、Rh<sup>2</sup> (カルベンが配位していないロジウム) が Rh<sup>1</sup> に対する強力な配位子として働くことにより、C-H 挿入の段階でロジウム-カルベン $\sigma$ 結合の切断を促進していることが分かった (Figure 3)。

Figure 2

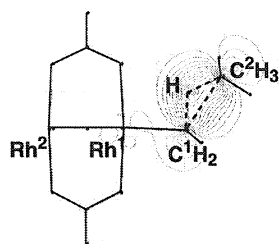
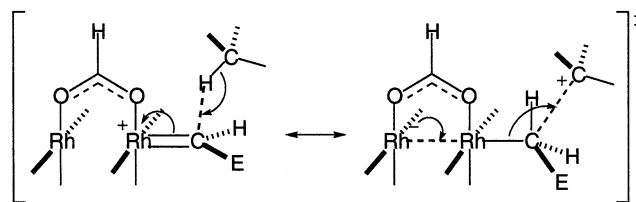


Figure 3

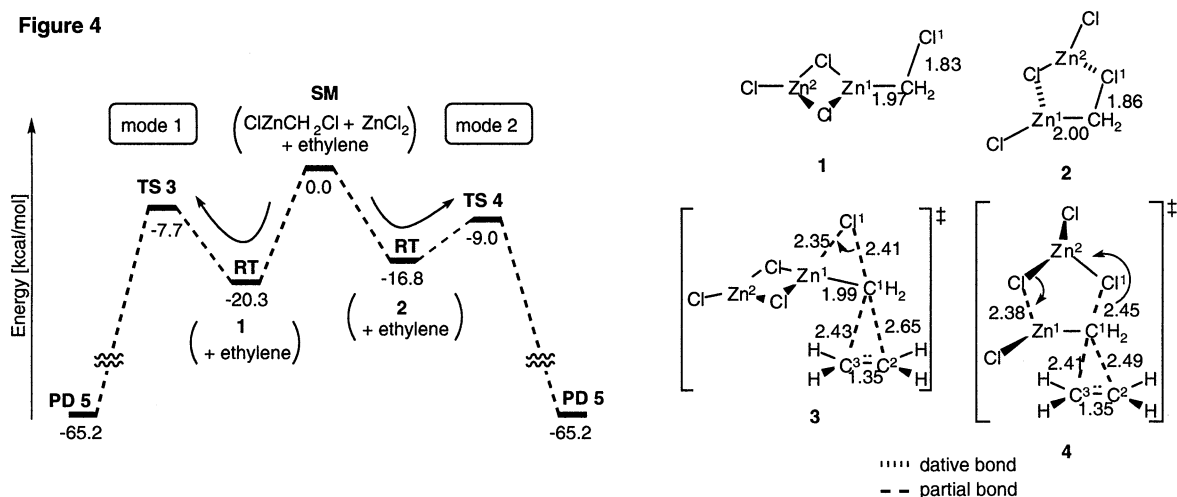


## (2) 亜鉛カルベノイドによるオレフィンのシクロプロパン化反応

オレフィン類への金属カルベノイドの付加によるシクロプロパン化は、種々の生理活性化合物の合成に用いられている反応である。中でも亜鉛カルベノイドを活性種とする Simmons-Smith 反応（以下 SS 反応と略）は最近の不斉合成反応への展開により、最も重要なシクロプロパン化合物の合成手法の一つとなっている。合成化学における重要性が増すに従い、反応制御の為の基盤となる反応機構の解明が求められているものの、その本質的な理解は成されてはいない。我々は密度汎関数計算による SS 反応の反応経路の検討を行い、亜鉛カルベノイド-Lewis 酸会合体の形成が活性化エネルギーの低下をもたらし、反応を促進することを明らかにした（文献2）。

まずモデルとしてエチレンの  $\text{ClCH}_2\text{ZnCl}$  によるシクロプロパン化反応を選び、その反応経路を検討した。その結果、付加脱離型と、協奏的なシクロプロパン化の二つの反応経路が求めたが、後者の方がエネルギー的に有利であることが示された。さらに、Lewis 酸 ( $\text{ZnCl}_2$ ) の影響を検討したところ、協奏的なシクロプロパン化機構において、2通りの活性化の様式があることが明らかとなった（Figure 4）。1つの様式では塩化物イオンの 1,2-転位を  $\text{ZnCl}_2$  が促進し（mode 1）、もう1つでは脱離する塩化物イオンを  $\text{ZnCl}_2$  が活性化している（mode 2）。一般には mode 1 の機構が広く受け入れられてきたが、今回の検討によって mode 2 が速度論的に有利な反応経路であることが明らかとなった。

Figure 4



続いて、不斉反応の報告例が多数あるアリルアルコールの反応について検討を行った。中間体のハロメチルアリロキシ亜鉛の溶液中での構造は、実験的には単量体のみ観測されているが、2量体、4量体などの会合構造が平衡で存在することも考えられる。そこで、それぞれの会合構造について反応経路、Lewis酸の影響を調べた。その結果、Lewis酸 ( $ZnCl_2$ ) の非存在下では、分子内シクロプロパン化に約36 (単量体), 28 (2量体) kcal/mol もの活性化エネルギーを要することが分かった。次に  $ZnCl_2$  をモデルに加えて検討を行ったところ、すべての会合構造において活性化エネルギーの低下が見られた。しかし、単量体モデルでは活性化エネルギーは30 kcal/mol弱と高く、2量体、4量体モデルにおいて約13-14 kcal/mol と、実験条件から見て合理的な結果が得られた (Figure 5, 6)。また、エチレンでの計算結果と同様に、Lewis酸による活性化は mode 2 の様式が有利であることを明らかにした。

Figure 5

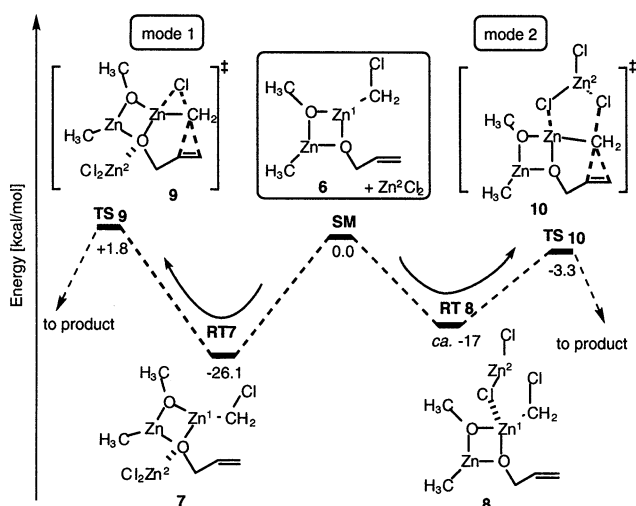
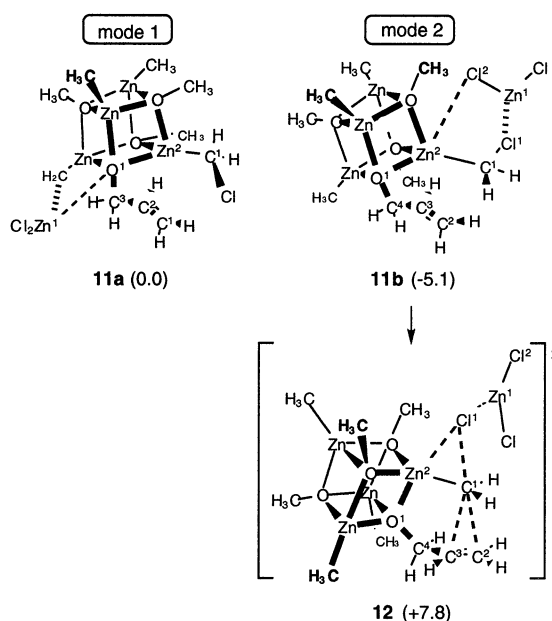


Figure 6



#### 4. 発表・出版実績

1. 中村, 吉戒, 山中, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7181-7192 (2002).
2. 中村, 平井, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2341-2350 (2003).
3. 山中, 森, 中村, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1815-1818 (2002).
4. 中村, 田原, 松尾, 澤村, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2834-2835 (2003).
5. 澤村, 國信, 戸叶, 松尾, 山中, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9354-9355 (2002).
6. 澤村, 戸叶, 飯倉, 松尾, 平井, 中村, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2109-2115 (2002).
7. 畠山, 中村, 中村, 第49回有機金属化学討論会, 2002年9月, 神戸
8. 中西, 山中, 中村, 第49回有機金属化学討論会, 2002年9月, 神戸
9. 吉戒, 中村, International Symposium on Modern Organocopper Chemistry, 2002年10月, ドルトムント
10. 中村, 畠山, 中村, 分子研研究会「高精度大規模計算が開く新しい分子科学」, 2002年11月, 岡崎
11. 吉戒, 山中, 中村, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月, 早稲田
12. 中西, 山中, 中村, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月, 早稲田.
13. 畠山, 原, 中村, 中村, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月, 早稲田
14. 福留, 畠山, 原, 中村, 中村, 日本化学会第83春季年会, 2003年3月, 早稲田
15. 中村, スーパーコンピューターワークショップ, 2003年3月, 岡崎

分 du7 施

熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究

実 460410

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions

許 478800

○齊藤昊、田林清彦、高橋修、青山淳一、河野雄次、権藤好信、須田修平

## 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) 高エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究
- (2) 高エネルギー物質NTOの初期反応過程に関する研究
- (3) PMMA 高分子薄膜の内殻励起化学反応機構に関する理論的研究
- (4) 分子内 CH/ $\pi$ 相互作用を有する化合物の回転異性体の決定

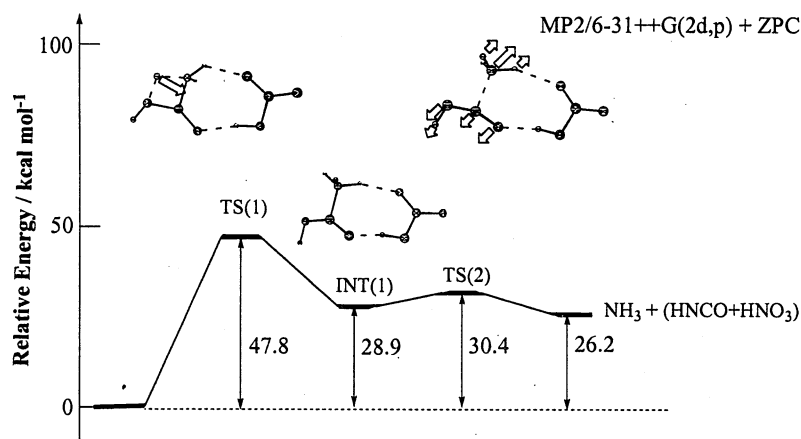
## 2. 研究方法・研究成果

### (1) 高エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究

硝酸尿素(UN)は古くから爆発性のあるエネルギー物質と知られているが、その分子構造と爆発性との関連等、従来のニトロ化合物を主とする火薬類の常識とは異なる特性を有している。本研究では科学警察研究所とアメリカのデラウェア大学プリル研究室との共同研究を行っているが、特殊な耐熱耐圧のセルを使って硝酸尿素の熱分解反応を FT-IR で測定して、反応初期の熱分解生成物を時間とともにトレースしている。その実験値から推定される、反応経路を確認するため、非経験的分子軌道計算により、硝酸尿素の最適構造を基にして TS の検索を行った。その結果、分子内水素移動が関与した、TS が存在する事が明らかとなり、実験値より推定される反応経路と良く適合している事が明らかとなった。

更に、分子内水素結合の二次元ネットワーク構造となっている UN の結晶構造、高エネルギー物質 UN の安定性にとって極めて重要であることが、ベアダー解析(AIM) の結果により判明した。すなわち、普段は UN 結晶の安

定化の為に働く水素結合が、熱分解反応等においては、ネットワーク構造の一部の分子内水素移動が、このエネルギー物質の安全装置を解除する為のスイッチの役割を果たしていることが明らかとなった。



Potential energy profile of UN decomposition

図 1.1 硝酸尿素分解反応のポテンシャルエネルギープロファイル

## (2) 高エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究

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。これに関連した、NTO の熱分解反応機構の解明の為の実験及び理論計算は、既に多くされているにもかかわらず未解明である。特に、NTO の著しい低感度をもたらしている基本的な要因に関しては全く理解されていないのが現状である。本研究では、NTO に低感度をもたらしている要因を主に衝撃波管を用いた熱分解反応による実験と *ab initio* MO 法の両面から検討している。NTO の理論的な研究は Wang(1999)、Yim(2001)らによって報告されている。これらの研究では、主に 1 分子の NTO の安定性を *ab initio* MO 法を用いて計算した結果が報告されているが、熱分解反応で主に生成する CO<sub>2</sub> を発生する反応経路は、現在に至るまで明らかにされていない。そこで、我々は *ab initio* MO 法により、CO<sub>2</sub> を発生する反応経路を NTO2 量体分解反応に着目する事により求めた。

更に、NTO には二つの結晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ )があり、 $\alpha$  が安定で有ることが知られている。その安定性については、現在の所 X 線構造解析による測定及びダイヤモンドセルを使った高圧下ラマンスペクトル及び FT-IR の測定により、 $\alpha$ 、 $\beta$  間の相転移等を時間とともにトレースしている。これらの測定の際に極めて重要になるラマンスペクトルや IR スペクトルの帰属が、過去の報告によると非経験的分子軌道計算と実験値で大きく食い違っている事は良く知られた事実である。今回我々は <sup>15</sup>N、<sup>13</sup>C、D によってラベルした NTO を合成し、IR スペクトルの帰属を行い従来の帰属が不適切であることが判明した。同時に、非経験的分子軌道計算による振動解析も同時に検討した。

計算プログラムは Gaussian98 を用いた。b3lyp/6-31G(d,p) レベルにより NTO 2 分子が関与する遷移状態 (TS) の検索を行い、CO<sub>2</sub> を発生する反応経路を明らかにした。今回明らかとなった TS は、NTO2 量体からなる TS(I) から始まって、酸素陥入型の TS(II)、二酸化炭素脱離型の TS(III)、等、合計 5 個である。これらの結果より、NTO2 量体を考えることにより、CO<sub>2</sub> を発生する反応経路が存在することが初めて明らかとなった。

更に b3lyp/6-31G(d,p) レベルによる振動解析の計算結果は、実験によるスペクトルの帰属と良く一致している事が明らかとなった。

## (3) PMMA 高分子薄膜の内殻励起化学反応機構に関する理論的研究

内殻励起脱離反応は光励起、オージェ崩壊をへて結合解離へ至ると考えられているが、結合解離は内殻ホール状態、オージェ終状態でそれぞれ競争的に起こり、実際の反応メカニズムは複雑である。近年 PMMA 薄膜の光刺激脱離反応において、炭素端、酸素端に対して特異的なイオン脱離が観測された。オージェ崩壊過程との関連性については以前報告したが、今回新たに内殻ホール状態について密度汎関数法を用いて吸収スペクトル、解離ポテンシャルを計算し、その反応機構について考察した。炭素端の反応性についてはすでに報告したので、ここでは酸素端について議論する。

PMMA のモデル分子として、メチルイソブチレートを用いた。内殻励起吸収スペクトルは密度汎関数法による遷移状態法を用いて計算した。さらに内殻イオン化状態、共鳴状態を求め、さらに相対論補正を施すことにより励起準位の補正を行った。また O-CH<sub>3</sub> 間の結合距離を変化させ、ポテンシャル曲線を作成した。解離性ポテンシャルにより、内殻正孔寿命として H<sub>2</sub>O 01s 内殻正孔の寿命として知られている 3.3fs を採用し、その間に伸張する結合距離を古典力学に基づき算出した。

図 3.1 にエーテル酸素の内殻共鳴励起状態のポテンシャル曲線を示す。 $O(1s) \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$  に相当する励起状態が存在し、またこの状態のみ解離性を示す。またこの解離性ポテンシャルによってのびる結合長は約  $0.027 \text{ \AA}$  であった。メチルイオンのような多少大きなイオンが解離する場合、内殻ホール状態における解離過程とオージェ過程は競合しているとは言い難いが、反応の初期段階において強い解離性を受けることによりメチル基の解離が促進されると予想される。このことは酸素端におけるメチルイオンの収量増大と対応し、内殻励起状態における解離性ポテンシャルの存在が重要であることを示唆する。さらに以上のことは類似ポリマーである PMA でも同様の傾向が見られ、また結合状態のみ異なる異性体 PiPac、PMA の異性体である PVAC ではメチル基の解離性ポテンシャルは存在しない。つまり励起原子周辺の化学的環境によってポテンシャルの性質が決まることがわかった。

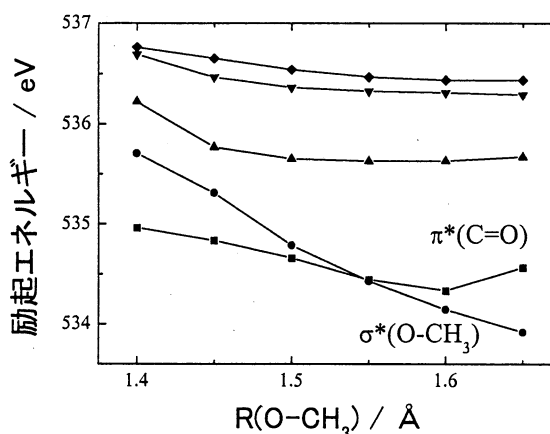


図 3.1  $O(1s)-CH_3$  内殻励起状態のポテンシャル曲

#### (4) 分子内 CH/ $\pi$ 相互作用を有する化合物の回転異性体の決定

CH/ $\pi$ 相互作用は有機化合物、高分子、生体内の分子認識に重要な役割を演じていると言われている。また計算機技術の急速な発達により分子軌道法を用いてサブキロカロリーオーダーの結合エネルギーが定量的に議論できるようになった。さらに CH/ $\pi$ 相互作用の存在を理論的に示す報告例は近年増加傾向にある。しかし結合の方向性についての研究はまだ不十分であり、CH/ $\pi$ 相互作用の化学結合性の本質を解明するという点において理論的に興味深い。本件究では、CH/ $\pi$ 相互作用の存在が提唱された  $Ph-CH_2-X-R$ 、 $Ph-CHCH_3-X-R$  ( $X=CO, CH_2, O, S, SO, SO_2$ ,  $R=H, Me, Et, i-Pr, t-Bu$ ) などの化合物を対象とし、安定な回転異性体の最適化構造を求めた。

プログラムは Gaussian98 を使い、MP2/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d) レベルで行った。得られた各回転異性体について振動数計算を行い、ギブス自由エネルギーに対する補正值を得た。

どの化合物に対しても R と Ph が重なる配置をとるものが安定となる傾向を示し、また安定性の順序も定量的に算出することができた。このことから、ベンゼンなど  $\pi$ 系を有する分子における回転異性体の存在比を支配する因子として CH/ $\pi$ 相互作用は非常に重要であり、さらに一般性があることが示された。





分 dw5 施

実 647789

許 680000

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、阿部孝俊、池上貴志、谷池俊明、中臣政司、足立貴久、永田勇樹、丸山仁志（東大院工）

### 1. 研究目的・内容

(1) 固体表面での素反応は、気相分子反応に比べ、phonon や electron-hole excitation による緩和等が反応に大きく寄与するため、そのメカニズムは非常に複雑である。また、界面を含む表面の電子状態はバルクと大きく異なり、多様な物性をもつため、その構造や電子状態に対する知見は材料開発という観点からも必要である。以上の理由により、我々は表面系での電子状態、及び動力学理論の開発と応用を行った。具体的には電子状態・物性への理論計算の適用として Si-ZnO<sub>2</sub> 界面状態を取り上げ、その構造特性とバンド構造から高誘電率ゲート酸化膜への応用可能性を *ab initio* 計算をもとに、微視的観点から調べた。また動力学理論については、multi-channel の流速相関関数法と Quantum-Classical mixing dynamics を組み合わせた方法を開発し、Cu(111)表面での水素原子の表面拡散過程に対しこれを適用した。

(2) 物質と光の相互作用は光反応や光物性において多様な現象を引き起こす。以前より、我々は chirp pulse を用いた化学反応制御について数値計算を扱ってきた。今回はこのモデルを周期外場下における半導体キャリアのトンネリングの様な系に拡張することを試みた。その為、標的を量子井戸とした場合の周期外場下 1次元系の透過確率に対する解析的表現を求めた。

(3) 分子デバイスの開発に向けて、分子の電気伝導、特に単一分子の伝導特性の詳細と、その分子自体の特性との関係の理解が求められている。そこで我々は、分子コンダクタンスや、その置換基効果を理論計算により扱うため、表面グリーン関数法をもとにした計算手法を開発した。またテスト計算として、ベンゼンジチオオレートのコンダクタンスを計算した。

### 2. 研究方法・計算方法

(2-1-1) Si-ZnO<sub>2</sub> 界面物性： Si 上の ZnO<sub>2</sub> は正方結晶(t-ZrO<sub>2</sub>)としてこの界面構造の歪みを classical MD で動径分布を計算し、モデリングを行った。基本構造としては Si/t-ZrO<sub>2</sub> を、界面に平行方向には 2×2、3×3、垂直方向には Si,t-ZrO<sub>2</sub> を 9層とり O 原子の層を挟んだ配列をとった。また、歪みが基本構造の 2%以内に入るよう拘束条件付での MD を行った。動径分布関数より得られた構造からユニットセルを決め、DFT によるバンド計算を行い、そのバンド構造を調べた。バンド計算には VASP を用いた。

(2-1-2) Cu(111)表面での水素の表面拡散： Cu 表面の1つのサイトに吸着している H に対し拡散として **multi-hop** を速度定数の評価に組み込むため、流速を定義する分割曲面は生成物サイトを囲む閉曲面型にとり、流入する流速の総量を自己相関関数と交差相関関数で定義する。この時間積分により速度定数を求めた。H 原子の運動については波束法により時間発展させた。また表面 Cu 原子を 48 個からなる 3 層のスラブとして扱い、その運動は古典力学により取り込み相関関数を計算した。従って H のトンネルリングおよび **phonon** カップリングを正しく含んだ形式になっている。

(2-2)周期外場下の量子井戸： 1次元ポテンシャルとして長方形の量子井戸ポテンシャルをモデルとし、周期外場における透過確率の解析表現から、そのパラメーター依存性を求めた。特に透過確率の特異的ピークから共鳴現象の機構を一般的な形で考察した。

(2-3)単一分子コンダクタンス： コンダクタンスは伝導がバリスティックだと仮定した場合、ランダウアーの公式を用いると I-V 曲線は以下のように計算される。

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E) \{f_p(E - \mu_p) - f_q(E - \mu_q)\}$$

透過行列  $T(E)$ は

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_p G_{all} \Gamma_q G_{all}^\dagger]$$

とかかれる。ここで  $G_{all}$ は全系（分子+両側の電極）のグリーン関数、 $\Gamma$ は自己エネルギーである。グリーン関数は電極の半無限性を正しくとり込むため **surface matching** 法で求め、自己エネルギーは、このグリーン関数をもとに **embedding** 法により計算した。分子および電極の電子状態は **tight-binding** 法を採用した。具体的計算は Au 電極のもと、ベンゼンジチオレート分子のコンダクタンスを求め、I-V 曲線を計算した。

### 3. 研究成果

(3-1-1) Si-ZnO<sub>2</sub>界面物性： MD の結果、動径分布関数は、界面層では Si-O 距離が 1 ~ 1.2 Å に、Zr-O 距離は 1.9 Å にピークを持つ。基本構造との比較より、緩和による歪みは Si-O の距離変化に顕著であると結論付けられる。また緩和構造において、Zr 原子間に O 原子が格子間酸素として存在することがわかった。次にこの緩和構造をユニットセルとしてバンド計算を行った結果、緩和によるバンド構造の変化は Zr-O 結合長の変化と格子間酸素の存在によることが明らかになった。特に格子間酸素の影響は、価電子帯のすぐ上の界面準位の生成という形で現れるため、ゲート酸化膜としての物性のキーファクターであることがわかった。

(3-1-2) Cu(111)表面での水素の表面拡散： 交差相関関数を考慮に入れた場合と入れない場合の比較により、時間発展の初期過程においては **single-hop** がほとんどであることがわか

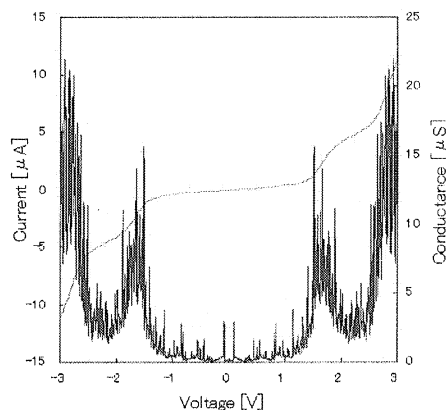
った。しかし  $t > 1500$  au では multi-hop がおこり、拡散係数は phonon への散逸を考えない場合 multi-hop の寄与が重要であることが示された。一方 Cu の運動 (phonon) による散逸も考慮に入れると、multi-hop よりも散逸機構の寄与が大きいことがわかった。したがって特に高温では single-hop の近似が成立する。しかし低温領域ではこのキャンセルが十分でなく、multi-hop の寄与は無視できない。

(3-2) 周期外場下の量子井戸：単純化した場合として 2 つの propagating mode と evanescent mode を考えた場合の解析的表式に、外場に対し weak limit をとり、さらにポテンシャルをデルタ関数型の近似を適用した場合、Bagwell が得た Fano resonance と同じものになることが示された。しかし別なパラメーターとして、井戸幅の変化に対する透過確率の共鳴の変化はデルタ関数モデルからは予測されないものであり、propagating と evanescent mode の機構からは説明できない。量子井戸の問題においてこの resonance 機構とパラメーター依存性が物性に対し寄与することがありうると考えられる。

(3-3) 単一分子コンダクタンス：右に計算結果の I-V 曲線を示す。

電流の絶対値は実験に対し 100 倍程度の overestimate だが、定性的な特性はよく一致している。Overestimate の要因としては、バリスティックの仮定が悪いことが考えられる。

その為、非弾性散乱の効果の見積もりを理論に取り込むことが定量計算に対しては必要であることがわかった。しかし定性的には、我々の手法は非常に有効である。今後は置換基効果と整流作用の可能性をこの手法により探ることを予定している。



#### 4. 発表・出版実績または予定

永田, 山下, 理論化学討論会, 5月大阪 (2002)

丸山, 山下, 理論化学討論会, 5月大阪 (2002)

宮腰, 大脇, 山下, 化学反応討論会, 6月新潟 (2002)

阿部, 山下, 光化学討論会, 9月京都 (2002)

大脇, 村井, 山下, 日本化学会第82秋季年会, 9月大阪 (2002)

池上, 山下, 分子構造討論会, 10月神戸 (2002)

丸山, 山下, 分子構造討論会, 10月神戸 (2002)

谷池, 山下, 分子構造討論会, 10月神戸 (2002)

中臣, 山下, 分子構造討論会, 10月神戸 (2002)

阿部, 山下, 分子構造討論会, 10月神戸 (2002)

- 足立、山下、分子構造討論会、10月神戸(2002)
- 永田、河田、山下、物理学会、3月仙台(2003)
- 丸山、浅井、山下、物理学会、3月仙台(2003)
- 山下、日中理論化学シンポジウム、4月京都(2002)
- 山下、日韓理論化学シンポジウム、1月浦港(2003)
- K. Yamashita, WATOC, Lugano, July 2002.
- T. Adachi, K. Yamashita, Advanced Metallization Conference, Tokyo, Oct. 2002.
- T Adachi, K. Yamashita, Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research, Moscow, Sept. 2002.
- T. Ikegami, K. Yamashita, Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research, Moscow, Sept. 2002.
- M. Nakatomi, K. Yamashita, Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research, Moscow, Sept. 2002.
- T. Ohwaki, T. Murai, and K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75, 45 (2002).
- G. Katz, K. Yamashita, Y. Zeiri, and R. Kosloff, J. Chem. Phys. 116, 4403 (2002).
- T. Tanaka, T. Nakajima, and K. Yamashita, Thin Solid Films, 409, 51 (2002).
- T. Tanaka, T. Nakajima, and K. Yamashita, Thin Solid Films, 409, 66 (2002).
- M. Yamamoto, K. Yamashita, and M. Sadakata, Bull. Chem. Soc. Japan, 75, 1483 (2002).
- J. Shimamura, K. Mishima, and K. Yamashita, in "Laser Control and Manipulation of Molecules", ACS Symp. Ser. 821, 81 (2002).
- Y. Nagata and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett., 144-151(2002).
- T. Nakajima, M. Nakatomi, and K. Yamashita, Mol. Physics, 101, 267-276 (2003).
- M. Yamamoto, K. Yamashita, and M. Sadakata, THEOCHEM, in press (2003).
- A. Abe, K. Yamashita, and P. Saalfrank, Phys. Rev. B, in press (2003).
- A. Abe and K. Yamashita, Bull. of Korean Chem. Soc., in press (2003)
- A. Abe and K. Yamashita, J. Chem. Phys. submitted (2003).
- T. Ohwaki, M. Miyakoshi, and K. Yamashita, Computational Material Sciences, submitted (2003).
- T. Taniike and K. Yamashita, J. Chem. Phys. submitted (2003).

分 dx8 施	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
実 989689	Theoretical Evaluation of Structures and Energetics of Molecules
許 994000	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 信二、中村 聡（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。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。

### 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

#### (1) 亜鉛アート錯体のカルボニル化合物への配位子転移反応に関する理論的解析

はじめに、密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G\*, SVP for Zn) を用いて代表的な3配位型亜鉛アート錯体である  $\text{Me}_3\text{ZnLi}$  のカルボニル化合物 (ホルムアルデヒド) へのメチル基転移反応の詳細な解析を行い、メカニズムの提唱を行った (図1)。この反応過程において、対カチオンはアート錯体の安定化に重要であることやカルボニルの酸素原子を静電的に錯体 (反応中心) に近づけ (Intermediate 1)、さらに Lewis 酸としてカルボニルの活性化を担っていることが判明した。中心金属である亜鉛にも空軌道が存在するものの、Lewis 酸として反応に関与する場合には (TS1)、対カチオンであるリチウムの場合 (TS2) と比べて活性化エネルギーにして約 18 kcal/mol も高いエネルギー経路であることが明らかとなった。

一方、 $\text{Me}_2\text{Zn}$  によるホルムアルデヒドとのメチル基転移反応についても同様に反応解析を行ったところ、33.7 kcal/mol と非常に高い活性化エネルギーを示した。バイメタル化合物であるアー

ト錯体の Zn と Li の2つの金属の synergistic な相互作用によって活性化エネルギーを劇的に下げていることが明らかとなった。

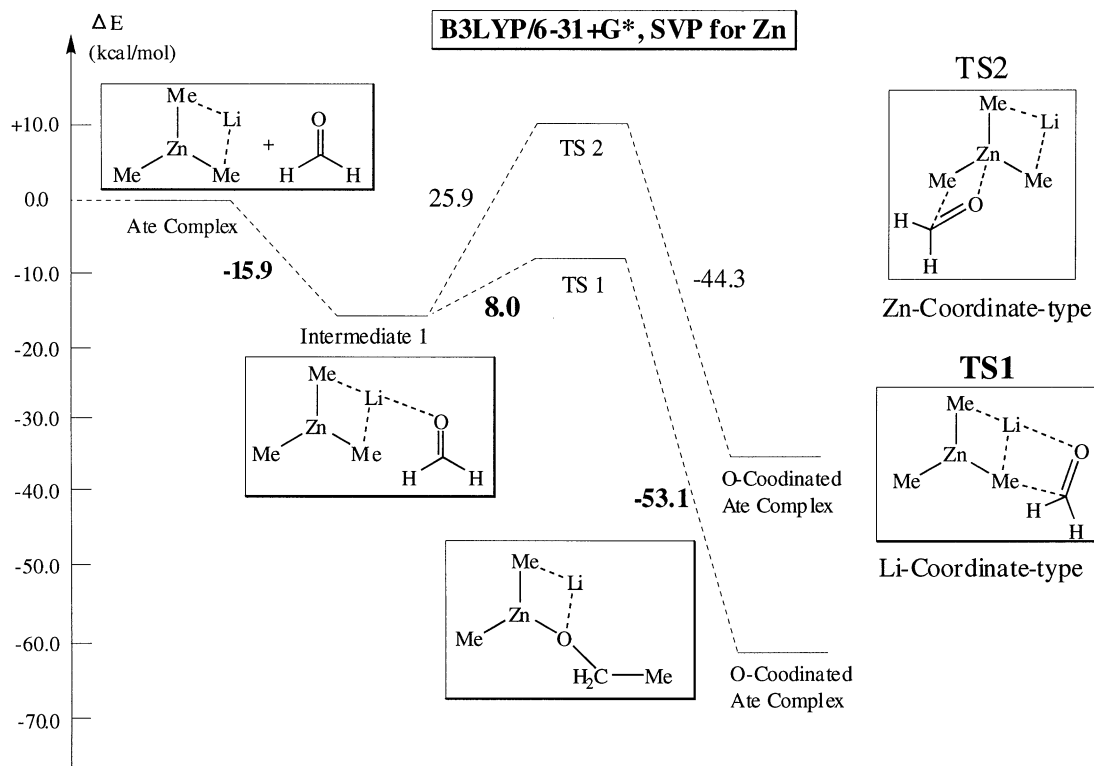


図1 Me<sub>3</sub>ZnLi による HCHO のメチル化反応機構

## (2) ハイブリッド型亜鉛アート錯体の配位子転移選択性に関する理論的考察

異なる配位子を同一分子内に持つハイブリッド（ヘテロレプティック）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性にとって極めて重要となる。従って、亜鉛錯体上の転移能を理論的に順列化・数値化することは、機能性錯体のデザインおよび新規反応設計に有効であると考えられる。実際、生体内亜鉛酵素は、配位子の転移能の違いを有効に活用し、反応を非常に効率良く選択的に触媒化している。我々は、この点に着目し、異なる配位子を亜鉛上に配位させたハイブリッド型錯体の反応性の実験的な解明と、それを利用した高選択的・触媒的合成試薬の開発を行ってきた。

我々は、実験的に LiH や NaH などのメタルヒドライドがジメチル亜鉛と作るアート錯体（Me<sub>2</sub>Zn(H)Metal）が、様々なカルボニル化合物に対して高い還元活性を示す（ヒドライドの優先的な転移反応）こと、LiH や NaH 単独では反応が進行せず、ジメチル亜鉛が触媒として働くこと等を明らかにしている（図2）。しかしながら、なぜヒドライドのみ反応したのか、なぜ触媒サイクルが成立したのかなどを含め詳細な反応機構は判明していない。そこで、本反応機構の解明に向けて計算化学的手法を用いることとした。

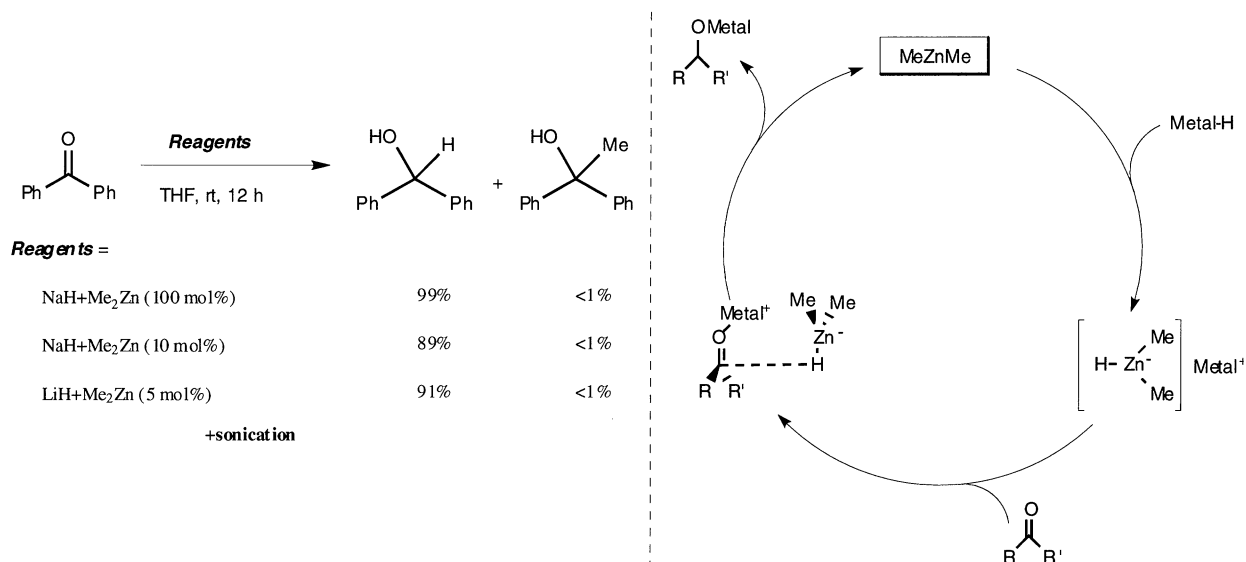


図2 Me<sub>2</sub>Zn(H)Liによるカルボニル化合物の還元反応と反応サイクル

Me<sub>2</sub>ZnHLi (1) とカルボニル化合物としてホルムアルデヒドを用いて、ハイブリッド型亜鉛錯体の反応性・選択性に関する理論的解析を行った (図3)。

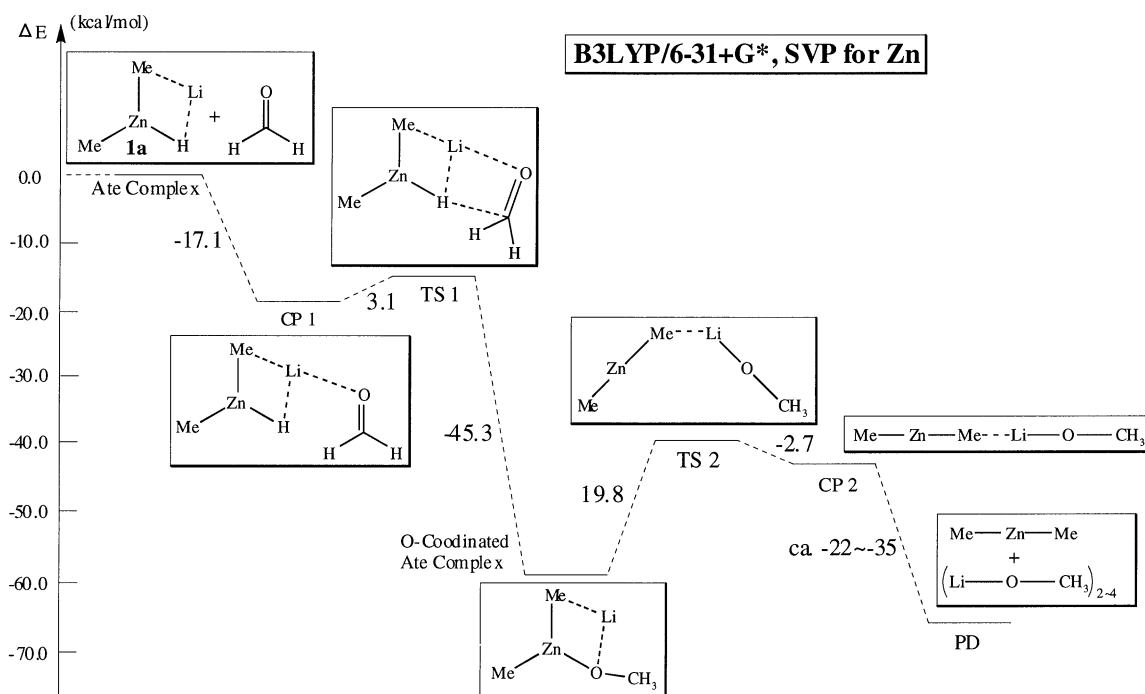


図3 Me<sub>2</sub>ZnHLiによるヒドリド転移過程のエネルギーダイアグラム

密度汎関数法 (DFT) を用いて、カルボニル化合物に対するヒドリド転移反応の中間体、遷移状態および反応経路を解析した結果、1) ハイブリッド型アート錯体の活性種は、ヒドリドにリチウムが配位した非対称構造 (1a) であること、2) カルボニル基へのメチル転移とヒドリド転移では、活



性化エネルギーの違い (6.9 kcal/mol) から速度論的にヒドリド転移が有利であり、メチル基がダミー基として有効であること、3) LiH と Me<sub>2</sub>Zn とからアート錯体 **1** が生成し、還元体の生成と同時に Me<sub>2</sub>Zn が再生するまでの反応サイクルで系全体として約 85 kcal/mol の安定化が起こり、この高い安定化エネルギーが触媒サイクル成立の driving force となっていることなどを理論的に明らかにすることができた。なお、錯体 **1a** の構造は、基準振動計算と実測 ATR-IR スペクトルによる解析により確認した。

現在、ハイブリッド型亜鉛錯体の転移能を H (s 軌道)、C (sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>、および 1°、2°、3°)、ヘテロ元素 (N または F) に分類して高精度量子化学計算を用いて解析を行っている。

以上の結果は、高精度量子化学計算を用いた亜鉛アート錯体の反応機構に関する初めての理論的研究である。本研究を通して、亜鉛アート錯体を取り囲む配位環境の変化・設計が高選択的な反応には不可欠であることを明らかにすることができた。得られた結果は、機能性錯体のデザインや金属酵素の理論的解釈に向けて新たな方法論を提案するものであると考えている。

#### 4. 発表・出版実績

1. 中村, 内山, 大和田, *Org. Lett.*, 印刷中.
2. 大和田, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2875-2881 (2003).
3. 中村, 内山, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5282-5283 (2003).
4. 大和田, 内山, *J. Syn. Org. Chem.*, **61**, 47-59 (2003).
5. 内山, 尾谷, 大和田, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8514-8515 (2002).
6. 内山, 大和田, *Mol. Pharmacol.* **62**, 836-846 (2002).
7. 内山, *YAKUGAKU ZASSHI*, **122**, 29-46 (2002).
8. 大和田, *Mutation Research*, **515**, 63-72 (2002).
9. 大和田, *Mutation Research*, **515**, 73-83 (2002).
10. 大和田, 第3回CBI学会大会, 2002年9月, 東京.
11. 内山, 特定領域研究「多元素環状化合物の創製」, 第2回公開シンポジウム, 2002年9月, 大阪.
12. 内山, 尾谷, 大和田, 第28回反応と合成の進歩シンポジウム, 2002年11月, 東京.
13. 内山, 中村, 大和田, 第28回反応と合成の進歩シンポジウム, 2002年11月, 東京.
14. 尾谷, 内山, 大和田, 日本化学会125周年年会, 2003年3月, 東京.
15. 中村, 内山, 大和田, 日本化学会125周年年会, 2003年3月, 東京.
16. 内山, 中村, 大和田, 日本化学会125周年年会, 2003年3月, 東京.
17. 内山, 大和田, 日本化学会125周年年会, 2003年3月, 東京.
18. 内山, 中村, 大和田, 第123年会日本薬学会, 2003年3月, 長崎.
19. 中村, 内山, 大和田, 第123年会日本薬学会, 2003年3月, 長崎.
20. 中村, 内山, 大和田, 第123年会日本薬学会, 2003年3月, 長崎.

分 dy4 施

実 98637

許 159600

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

(1) 水酸化アルカリの水和過程について、クラスターモデルを用いて検討してきたが、これまで得られた NaOH の水和構造と LiOH の水和構造について比較検討した。

(2) 大気中に存在するラジカル種と水分子との錯体について検討し、ラジカル連鎖に関連する反応過程に、水分子がどのような影響を及ぼすかについて、SH ラジカルの酸化反応、CH<sub>3</sub> ラジカルと酸素分子との反応について検討した。

(3) 有機合成反応に有用な化学反応の機構として、置換ベンザインの[2+2]環化反応、1,2-wittig 反応、面不斉を有する 9 員環エステルの分子内異性化反応、などについて、それらのポテンシャルエネルギー面を検討している。

## 2. 計算方法

量子化学計算には、*ab initio* 分子軌道法プログラム GAUSSIAN98 を主に用いて行った。計算方法は主に密度汎関数 (B3LYP) 法を用いた。基底関数には 6-311G(d,p) 等を用いて構造を最適化し、相対的エネルギーの評価には CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 法を用いた。

## 3. 研究成果

【SH ラジカルと酸素分子との反応における水分子の効果】

H<sub>2</sub>S の大気中における酸化過程では、H<sub>2</sub>S + OH により生成する SH ラジカルが大気中の酸素と反応すると考えられているが、実際には SH ラジカルと酸素分子との反応は非常に遅いとされている。本研究では、SH + O<sub>2</sub> 反応のポテンシャルエネルギー面を分子軌道法を用いた量子化学計算によって明らかにした。そして、SH ラジカルの酸化過程において、大気中に含まれる水分子がどのような影響を与えるのかについても検討した。

Fig.1 は、SH と O<sub>2</sub> とのポテンシャルエネルギー面を B3LYP/6-311G(d,p) によって求めたものである。HS-OO ラジカルの結合エネルギーは本計算方法では過少評価しているが、SO+OH あるいは SO<sub>2</sub>+H を生成するためには H-shift の大きなエネルギー障壁を越えねばならないことが分かる。

水分子が 1 分子関与すると、HS-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 錯体は約 25kJ/mol の安定化を示し、水を介したプロトン移動により H-shift のエネルギー障壁は非常に低くなることが分かった。このことは、SH ラジカルの大気中の酸化過程において水蒸気の影響が反応速度を大きく左右することを示唆している。

【LiOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および NaOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> における水和構造と安定化エネルギー】

Fig.2 は計算によって得られた LiOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および NaOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3) の最安定構造を示した。

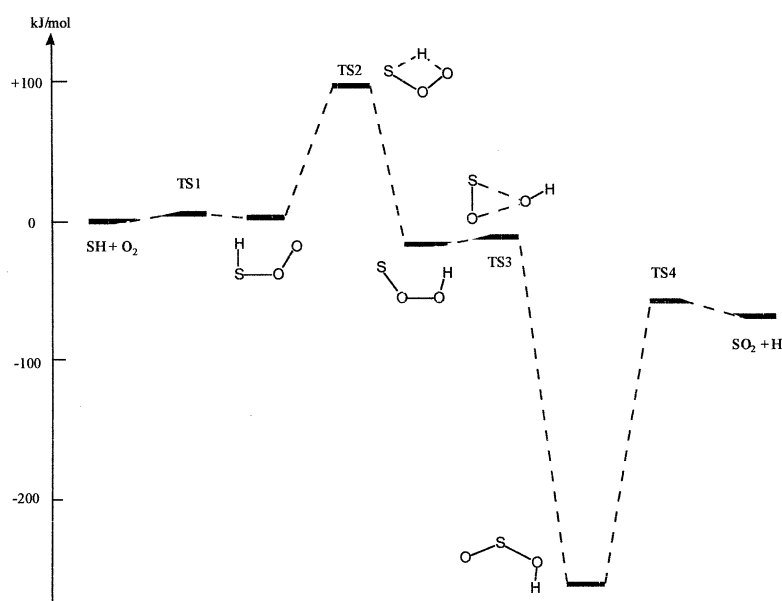


Fig.1 Potential energy surface of the reaction between SH radical and O<sub>2</sub> molecule calculated with B3LYP/6-311G(d,p) method.

LiOH は NaOH よりも共有結合性が強くイオン半径が小さいことから、水分子の数によって、構造ならびに安定性にはいくつかの違いが見られる。水和クラスターの構造は、M-OH が解離したイオン構造と MOH を水分子が取り囲

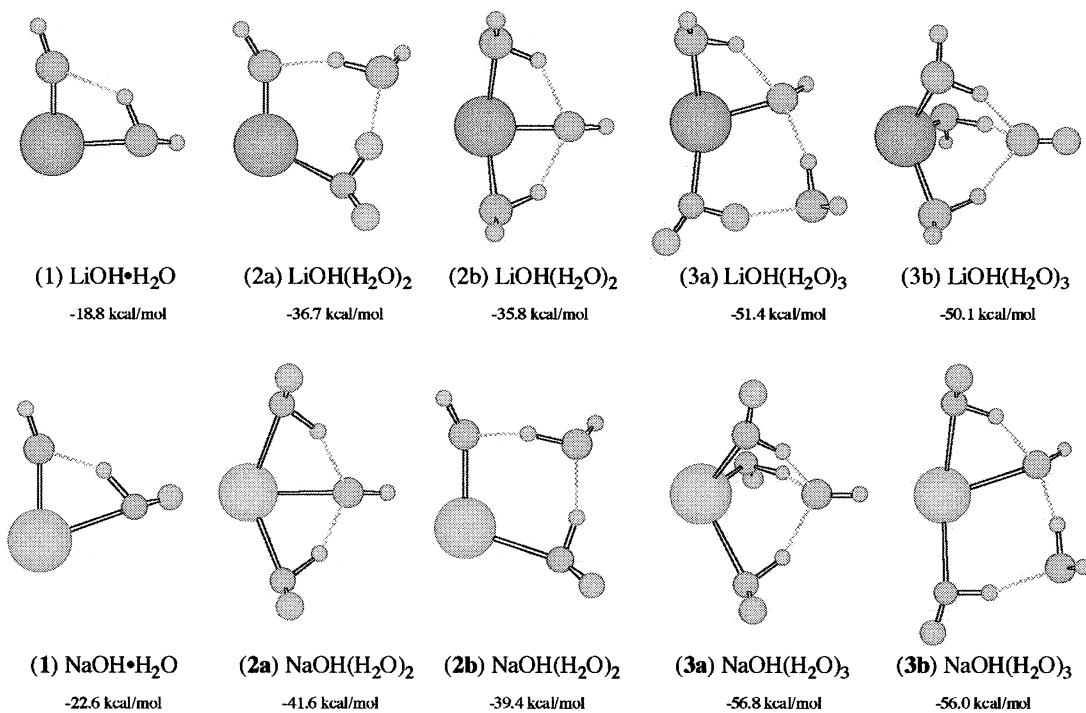


Fig.2 Most stable structures of  $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{O})_n$  for  $n=1\sim 3$  calculated with B3LYP/6-311G(d,p) method.

んでいる非解離型中性構造に分類できる。 $n>4$  における NaOH の場合には、非解離と解離の中間的な部分解離構造も見い出される。Fig.1 に示した単量体からの安定化エネルギーからわかるように水和錯体の安定化は NaOH の方が大きく、イオン解離した構造が  $n=3$  で最安定構造として表れるのに対して、LiOH の水和構造は  $n=5$  でも非解離構造が最安定となっている。 $n$  が増えるに従って異性体の数はかなり多くなるが、イオン構造であっても  $\text{M}^+$  と  $\text{OH}^-$  との間にはかなりの引力が存在し、水分子によって強く引き付けられていることが示される。

#### 4. 発表・出版実績

N. Balucani, O. Asvany, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, **106**(17), 4301-4311 (2002)

R.I. Kaiser, M. Yamada, and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, **106**(19), 4825-4832 (2002)

M. Yamada, Y. Osamura, and R. I. Kaiser, *Astrophys. Astron.*, **395**, 101-1044 (2002)

S. Miyazaki and Y. Osamura, *Bull. Polish Academy of Sciences Chem.*, **50**(4), 465-491 (2002)

M. Yamada, Y. Osamura, Proceeding of SFChem2001, in press.

Y. Osamura (invited), Japanese-Polish Seminar on Advances in Hydrogen Bond Research, June, 2002, KEK, Tsukuba, Japan.

山田昌登、長村吉洋 化学反応討論会、2002年6月、新潟。

S. Miyazaki and Y. Osamura, WATOC 2002, Aug., 2002, Lugano, Switzerland.

Y. Osamura, Aug., 2002, The 224th ACS National Meeting, Boston, MA, U.S.A.

M. Yamada and Y. Osamura, Aug., 2002, SFChem2002, University of Waterloo, Ontario, Canada.

長村吉洋 (依頼講演) 日本物理学会秋季年会、2002年9月 中部大学。

宮崎敏、長村吉洋 分子構造総合討論会、2002年10月、神戸。

真木 淳、南部 伸孝、青柳 睦、長村吉洋 分子構造総合討論会、2002年10月 神戸。

遠藤朋博、長村吉洋 日本化学会春季年会、2003年3月 早稲田大学。

真木 淳、南部伸孝、青柳 睦、長村吉洋 日本化学会春季年会、2003年3月 早稲田大学。

分 dy7 施
実 45049
許 320000

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、中野雅由、川上貴資、北河康隆、山中秀介、山木大輔、重田育照、鷹野優、磯部寛、大西拓、高畑昌弘、武田亮、谷口岳志、庄司光男、西山祐輔、丸野裕介、中野修平 (阪大院理)

## 1. 研究目的・内容

巨大な有機分子系、遷移金属を含む生体系の活性部位、分子集団系などの電子状態計算、量子ダイナミクス手法の開発を行い、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、従来より研究している有機結晶における強磁性体に加え、導電性をも併せ持つポリマー系や分子結晶系のab initioバンド計算を実行し、そのメカニズムや新規物質設計指針を提案する。これらを定量的に議論していくためには、各種のpost-HF法での取り扱いが不可欠である。しかしながら、実際に実在系を取り扱う場合には、計算量等を考慮すると密度汎関数法の応用が不可避である。これらの計算を実行するためには、多ノードパラレルが可能である分子研計算機システムの利用が望まれる。さらに、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、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する。また、様々な量子統計性を持つフォトン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する。これら、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目的である。

## 2. 研究方法・計算方法

### (1) MO・DF理論に基づく方法

MO・DFによる静的物性量をもとにした各種非線形光学応答の計算。一般的なスピン状態も扱える密度汎関数法の開発とCASDFTへの展開。バンド計算により導電性も検討。スピンモデルハミルトニアンを構築し、磁氣的相転移現象をシミュレーションする。

### (2) 量子場下での量子位相ダイナミクス

量子位相および情報エントロピーダイナミクスを分子-フォトン結合系に適用する。非対角密度行列のダイナミクスを検討することで、様々な量子場の統計性がダイナミクスに与える非古典的な影響を解析する。

### (3) マルチエキシトンモデルによる dendrimer 系のエキシトンダイナミクスおよび非線形光学現象の解明

dendrimer 系のエキシトンダイナミクスやその他の物性(非線形光学特性など)をモデル

ハミルトニアンを使用して量子ダイナミクスを実行し、新規の機能発現の可能性を探る。

### 3. 研究成果

特に、前述(3)の dendritic 系のエキソンダイナミクスに関して詳細に述べる。この研究は、最近、エネルギーの効率輸送の観点より非常に注目されている dendritic 構造を持つ分子系の光エネルギー収穫機能の機構解明を目指したものであり、この機能を持つフェニルアセチレン dendritic-D25 のモデルに対して、電子-格子相互作用を考慮したマスター方程式法を用いてエキソンダイナミクスを行った。ここで、弱い電子-格子相互作用に起因した緩和項を解析し、エキソンが外縁部から中心へと移動する機構を検討した。その結果、このようなエキソン移動については、エキソン状態間のエキソン分布の重なりが重要であることが判明した。ここで用いたプログラムは Fortran77 を用いて全て当研究室にて開発したものをを用いた。

まず、dendritic 分子集合体(D25)と正方格子(S25)を考える。これらの二つの分子集合体に対して、ハミルトニアンを対角化することによって基底状態と1エキソン状態との間の励起エネルギーと遷移モーメントを得た。その結果、D25については、幾つかの状態が大きな遷移モーメントを持ち、一方のS25については、1つの状態だけが他の状態にくらべてずっと大きな値をとることが判明した。これらの各状態に関しては、そのエキソン空間分布を視覚化することも行った。

次に、これらD25とS25とにおいて、更に電場印加後のエキソンダイナミクスを見積もった。電場強度と電場振動数に関して適切な条件を課した時の計算結果は、D25及びS25に対する、異なった三つの時刻におけるエキソン空間分布の時間変化として解析された。それより、D25に関してはエキソンが外縁部から中心へ中間領域を経て段階的に移動していること、S25においては対照的に、これらの三つの時刻においてエキシソンの空間分布に大きな変化が見られないことが判明した。

さらに、これらに関して、エキソン状態間の緩和を解析するための緩和経路の見積もりも行った。D25に対する主な緩和経路は多段階であるが、S25に対しては1段階の経路が主であった。これらの緩和の特徴の違いも考慮することができた。

### 4. 発表・出版実績または予定

- 山口 "Organometallic Conjugation"(Kodansha Springer, 2002)
  - 中野、藤田、高畑、山口 J. Am. Chem. Soc., 124, 9648 (2002).
  - 中野、藤田、高畑、山口 Chem. Phys. Lett., 356, 462 (2002).
  - 藤田、中野、高畑、山口 Chem. Phys. Lett., 358, 435 (2002).
  - 高畑、中野、藤田、山口 Chem. Phys. Lett., 363, 422 (2002).
- (その他、提出別刷の一覧表を参照のこと)

分	ec0	施
実	98442	
許	100000	

## 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

秋田大・工学資源学部 ○ 天辰 禎晃

【序論】近年のレーザー実験技術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、基礎的な分光学の観点からだけでなく、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  $\pi$  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) push-pull 型のスチルベン (図 1) の典型例である、4-ジメチルアミノ、4'-シアノスチルベン (DCS) のスチルベン骨格における炭素原子の一つをゲルマニウム原子に置換した場合の電子励起状態の特性、2) DCS に似た push-pull 型のスチルベンでありながらその光化学に関する溶媒特性が DCS とは異なる 4-ジメチルアミノ、4'-ニトロスチルベン (DANS) の光化学反応、3) ジフェニルアセチレンの光化学的挙動、4) ジフェニル関連化合物の置換基と蛍光特性の関連性、についての検討を行った。

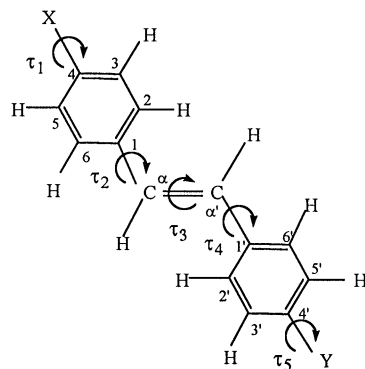


図 1 push-pull スチルベン

X, Y はそれぞれ電子供与性、電子吸引性基

【ゲルマニウム置換 DCS の電子励起状態】push-pull スチルベンは 2 次の非線形光学材料としても興味をもたれており、昨年、DCS のスチルベン骨格における炭素原子の 1 つをケイ素に置換した時、非線形光学能がどのように変化するかを検討した。本年はゲルマニウムに置換した場合について検討し、ケイ素の場合と比較した。その結果、Si、Ge とともに 1 位に置換した場合が、非線形光学能をかなり増大させることが分かった。ただ、Si と Ge の置換原子による顕著な差異は見られなかった。従来は、末端置換基を変えることにより、より高い非線形光学能を有する push-pull スチルベンの探索がなされていた。しかし、Si や Ge を  $\pi$  電子共役系に導入した化合物の合成法が近年報告されていることを考え併せれば、より高い非線形光学能を有する分子の探索に新たな観点を加えたと思われる (論文 8)。

【DANS の光化学反応】DANS の光化学反応は、DCS と同じ push-pull スチルベンでありながら、DCS とは異なる溶媒極性に依存した挙動を示す。極性の低い溶媒中では一種類の蛍光を示すが、高い極性溶媒中では無輻射緩和が起きる。これは、高極性溶媒中で DCS が 2 種類のレッドシフトした蛍光を発するのとは対照的である。この違いは、従来、ニトロ基の振れによるものと考えられてきたが、その正否を理論的に検証した。まず、孤立分子のポテンシャル面を計算したところ、DANS のいずれの振れ角の増大に対しても不安定化するため、フランク-コンドン (FC) 領域から蛍光を発すると結論付けられる。これは実験的観測結果を支持するものである。また、シストランス光異性化の議論のため、円錐交差 (CIX) についても求めた。その幾何学および電子状態的特徴については、DCS、スチレン誘導体のそれと同様であった (論文 6, 7)。

次に、PCM 法で極性溶媒中における自由エネルギー曲線を計算した。図 2 は高極性溶媒 DMSO 中における  $\tau_2$  に関する自由エネルギー曲線およびそのエネルギー分割成分である。 $S_0$  の安定構造から  $\tau_2$  を増大させただけでも、振れとともに安定化する (Ar-TOT)。さらに配座緩和の効果を考慮することにより、

$\tau_2$ が $90^\circ$  振れた構造でさらに安定化する(Qu-TOT)。同様な自由エネルギー曲線を他の自由度について検討したが、高極性溶媒中での安定化は見られなかった。また、低極性溶媒の $\text{CCl}_4$ 中では $\tau_2$ の振れによっても安定化しないことが分かった。以上から、高極性溶媒中での無輻射緩和の効果は従来実験的に指摘されている $\tau_5$ の振れではなく、 $\tau_2$ の振れによるものであると結論した。また、 $\tau_2$ の振れによる安定化は、図2より主に静電相互作用が既報のDCSの場合に比べ1.5倍ほど大きいことに起因するが(Ar-ES)、これはシアノ基とニトロ基の電子吸引能の違いを反映したものであると結論できる。詳細な解析および理論計算から導かれる光化学反応の挙動については現在論文を作成中である(論文9)。

【ジフェニルアセチレンの光化学的挙動】ジフェニルアセチレンは三重結合を有するジ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、その光化学的な挙動については、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。そこで、CASSCFおよびMRMP2法により、ポテンシャル面の計算をした。FC領域における基底および励起状態の分子構造、さらには、光励起後、数十ピコ秒後の $S_1$ 状態における安定構造に関する実験的な知見に関してはよく再現した。現在、FC領域で $S_3$ に励起後、 $S_1$ 状態で最も安定なトランス屈曲形構造に至る反応経路を計算中である。

【ジフェニル関連分子の光化学的挙動】2つのフェニル基が直接連結したジフェニル関連分子の光化学的挙動は、その置換基によって蛍光特性が大いに変わる。そこで、蛍光性の4-ジメチルアミノ、4'-シアノビフェニル(DCB)と無蛍光性のN-メチル、4-ジメチルアミノ、4'-ピリジニウム(MDPY)について、その違いを理論的に検討した。その結果、 $S_1$ の安定構造がDCBについては、2つのフェニル基が同一平面上にあり、MDPYの場合は、2つのフェニル基が互いに垂直に振れていることが分かった。MDPYの場合、安定な $S_1$ 構造では $S_0$ はかなり不安定化し、 $S_1$ 状態とエネルギー的に近接する。すなわち、 $S_1/S_0$ -CIXがこの近傍にあり、そこから無輻射緩和が起きると考えられる。

#### 【研究成果の発表】

- 1) 天辰、小原、理論化学討論会、大阪、2002年5月。
- 2) Y. Amatatsu and Y. Ohara, 第6回世界理論化学者会議, Lugano (Switzerland), 2002年8月。
- 3) 天辰、長谷部、分子構造総合討論会, 神戸、2002年10月。
- 4) Y. Amatatsu, J. Compt. Chem. 23 928-937 (2002). 5) Y. Amatatsu, J. Compt. Chem. 23 950-956 (2002).
- 6) Y. Amatatsu, Chem. Phys. Lett. 369 673-679 (2003). 7) Y. Amatatsu, THEOCHEM in press.
- 8) Y. Amatatsu and Y. Ohara, Chem. Phys. Lett. in press.
- 9) Y. Amatatsu and S. Miura, in preparation 10) Y. Amatatsu and Y. Hasebe, submitted.

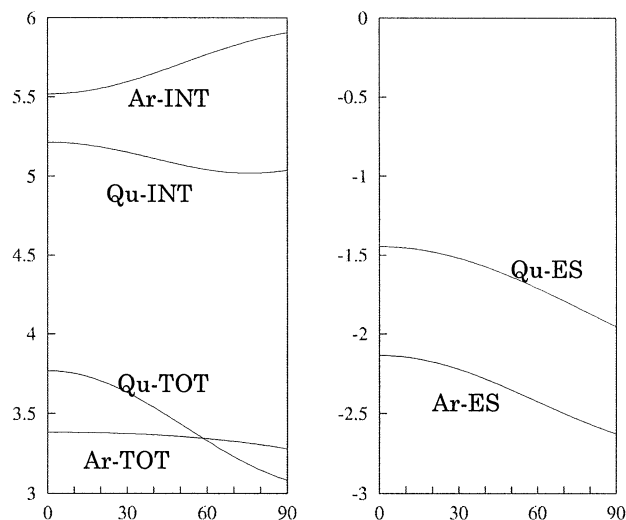


図2 DMSO中における自由エネルギー曲線およびその分割成分

TOT: 自由エネルギー INT: 内部エネルギー  
ES: 静電相互作用

分 ed8 施  
実 671753  
許 800000

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）、赤倉松次郎（愛教大教育）、高山諭之（名大人間情報）、

C.H. Suresh（名大VBL）、Abdel Rahman Dahy（名大人間情報）、何 茂明（名大人間情報）

### 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)  $C_{60}$  のシクロヘキサン誘導体の、bis(fulleroid)と bis(methano)fullerene への異性化、2) Fe 錯体によるアセトニトリルの CC 結合活性化経路、3) 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、4) 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、5) 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などである。ここでは 1-3) 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 を用いた。

### 3. 研究成果

1)  $C_{60}$  のシクロヘキサン誘導体の、bis(fulleroid)と bis(methano)fullerene への異性化

Scheme 1 に示す  $C_{60}$  のシクロヘキサジエン誘導体 **1b** は、光照射下、中間体 **3b** を経由し、bis(fulleroid), **4b** と bis(methano)fullerene, **5b** へ異性化することが岩松らの実験的により明らかにされた。単離された **3b** から **4b** と **5b** への光異性化および **3b** から **1b** への熱反応も知られている。また置換基が  $CO_2^tBu$  ではなく  $CO_2Me$  の場合には **1** から **4** への熱的異性化が起こる。これらの異性化の反応経路の理論的検討を B3LYP/6-31G(d)法を用いて行った。本研究は岩松らとの共同研究である。計算によって得られた中間体 **1b-5b**、および、無置換体 **1a-5a** の相対エネルギーは Scheme 1 に示してある。また、の結果も Scheme 1 に示す。**1** から **4** への異性化は、[4+4]光環化反応によって生成した中間体 **2** からの[2+2+2]熱反応によると考えられていたが、**2b** は **3b** より 6.7kcal/mol 不安定であり、それ以外の反応経路の可能性もある。そこで、可能な反応経路を明らかにするために、無置換体を用いた理論計算を行った。上に述べた実験結果から、**3a** と **1a** をつなぐ一重項電子状態の反応経路が存在するはずである。その遷移状態 **TS1** の構造を図 1 に示す。**3a** から **1a** への活性化エネルギーは 26.6kcal/mol、**1a** から **3a** への活性化エネルギーは 41.8 kcal/mol と計算され、**3a** から **1a** への熱反応が可能である実験事実と一致する。

三重項状態での **1a** から **3a**、**4a** への異性化反応経路の UB3LYP 法による計算結果を、図 2 に実線で示す。破線は、三重項構造を用いて PUB3LYP 法で計算した一重項状態のエネルギーである。三重項状態では、まず、**1a** から **TS2** を経て[6,5]位に 3 員環が生成した中間体 **6** へと至る。次に **TS3** を経てこの 3 員環が開環し、[6,5]位の結合が切断した中間体 **7** へと至る。この **7** から **3a** と **4a** への分岐が進む。三重項状態では **7** からの小さな活性化エネルギーのために **4a** への反応の方が有利であり、



Scheme 1

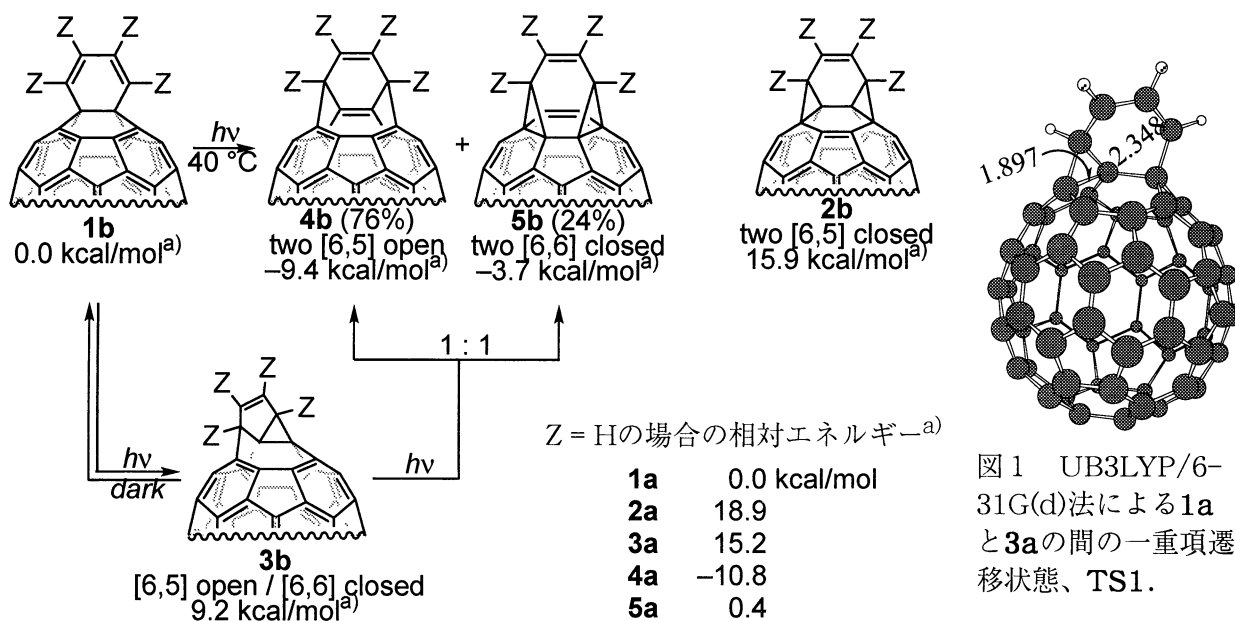


図1 UB3LYP/6-31G(d)法による1aと3aの間の一重項遷移状態、TS1.

<sup>a)</sup>B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)による計算結果

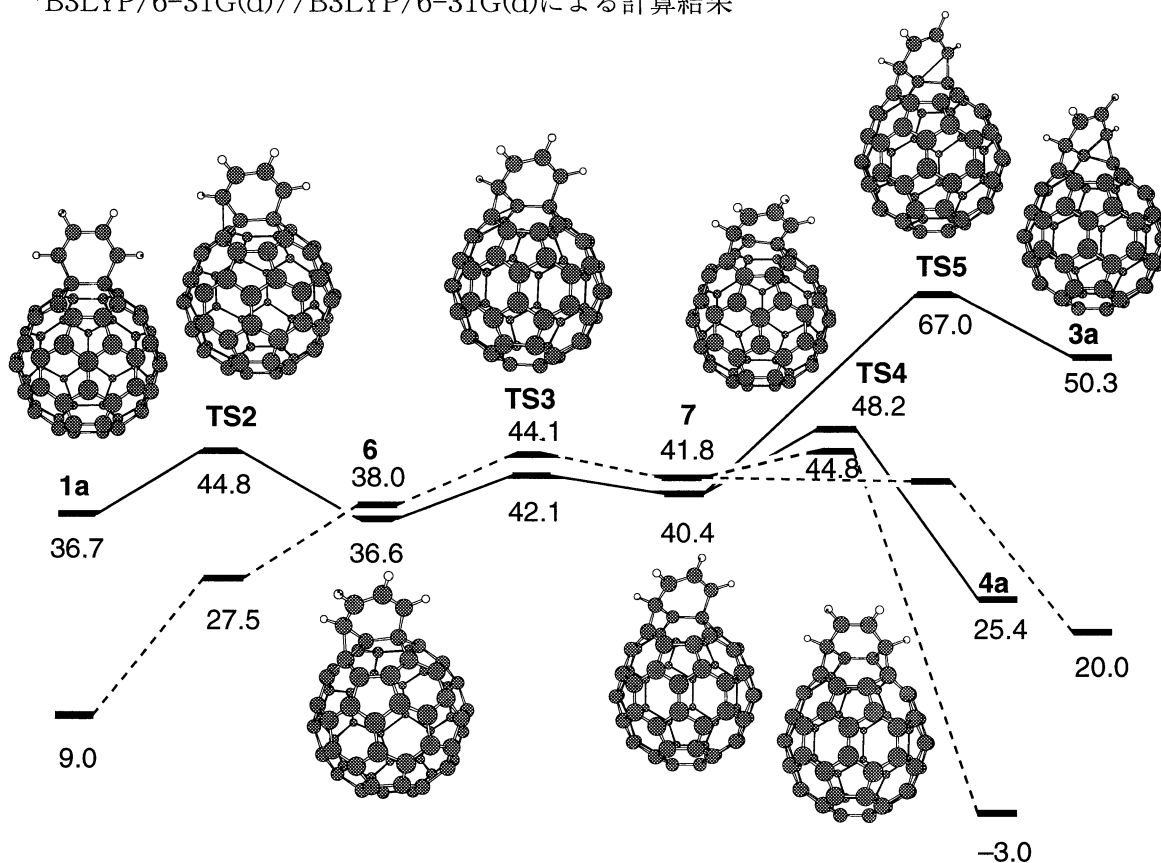
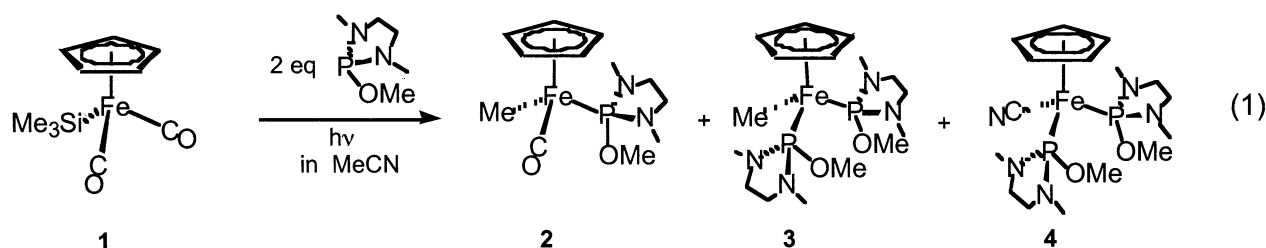


図2 実線：三重項電子状態における、1aから3aと4aへの反応のポテンシャルエネルギープロフィール(kcal/mol). 破線：三重項最適化構造を用いて求めた一重項電子状態のエネルギープロフィール (kcal/mol、PUB3LYP法). エネルギーは一重項状態の1aの最適化構造からの相対値.

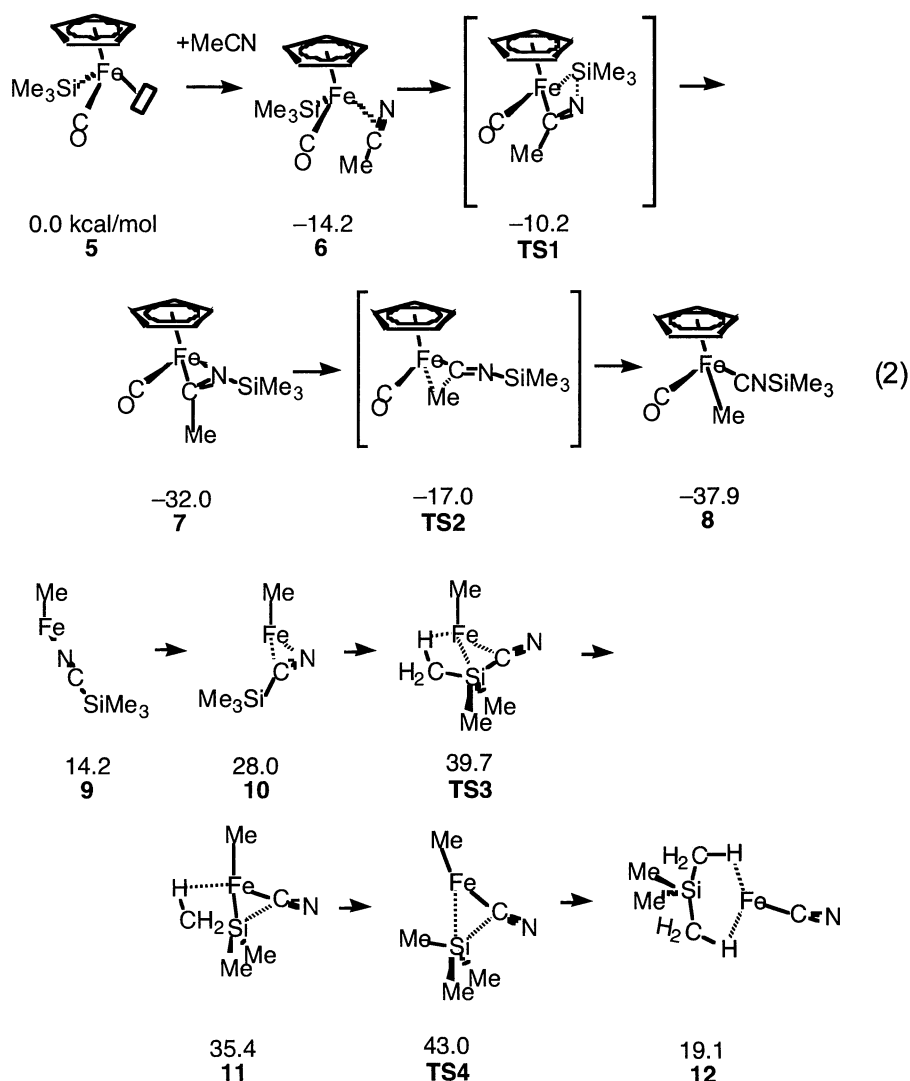
必ずしも **3** が中間体として存在する実験事実と一致しない。しかし、**7** から **TS4**、**TS5** へと進む際に一重項状態への系間交差が起これば、一重項ポテンシャル面では down-hill である **3a** への反応の方が有利である。これらの結果から、実際には、三重項状態から一重項状態への系間交差を経て反応が進んでいるものと思われる。また、[4+4]/[2+2+2]反応機構だけではなく、中間体 **3** を通る di- $\pi$ -methane 反応経路が存在しうることとも明らかとなった。

## 2) Fe 錯体によるアセトニトリルの CC 結合活性化経路

中沢らによって、式1に示すアセトニトリルの CC 結合活性化反応が実験的に明らかにされた。メチル錯体とシアノ錯体を与える反応機構を明らかにするために、B3LYP 法による理論計算を行った。



アセトニトリルは、反応サイトとして CC 結合、CN 三重結合、CH 結合を持つ。式1のような反応の場合、CC 結合が遷移金属に酸化的付加する反応機構が通常考えられる。しかし、計算の結果、酸化的付加の活性化エネルギーは 52.7 kcal/mol と高く、この反応経路には無理がある。そこで CN 結合や CH 結合に関わる反応経路の理論的検討を行った。その結果見いだしたメチル錯体を与える反応機構を式2に示す。光照射によって CO が一つ脱離した Cp(CO)Fe(SiMe<sub>3</sub>), **5** から反応が始まる。アセトニトリル MeCN が side-on 配位した **6** から Fe-Si 結合への CN 挿入によってイミド錯体 Cp(CO)Fe(C(Me)=N-SiMe<sub>3</sub>), **7** が生成する。**7** では窒素の非共有電子対が Fe に配位している。こ

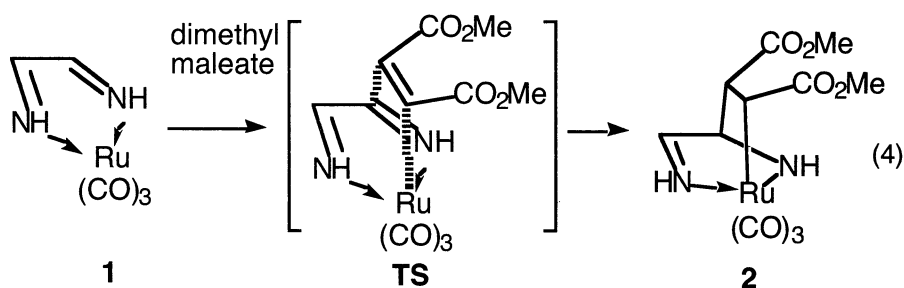


の7から、Fe原子へのMe基転移によってMe-CN結合が切断し、Me錯体8、Cp(CO)Fe(Me)(CNSiMe<sub>3</sub>)が生成する。8から配位子交換によって2が得られると考えられる。

一方CN錯体へと至る反応経路を式3に示す。式3では簡単のために、Cpを省略してある。8からのMe<sub>3</sub>SiNCの解離、Me<sub>3</sub>SiCNへの異性化の後、このMe<sub>3</sub>SiCNの配位とCO解離により生成した中間体9から反応が始まる。Me<sub>3</sub>SiCNがside-on配位した10へ異性化した後、Si-CN結合がTS3を経てFeに酸化的付加し、CpFe(Me)(SiMe<sub>3</sub>)(CN)、11へと至る。ただし、11ではagostic相互作用のためにSiMe<sub>3</sub>基はゆがんでおり、そのためにSi原子とCN基の間には相互作用が生じている。11からMe配位子がシリル基方向に移動し、Si原子とMe配位子間に結合が生じ、SiMe<sub>4</sub>錯体12が生成する。12から配位子交換によって4が生成すると考えられる。

### 3) Ru(0)-ジイミン錯体とマレイン酸エステル類の環化反応の理論的検討

Fruhaufらは、0価のルテニウム-ジイミン錯体とマレイン酸ジメチルが[2+3]環化付加を起し、続いて、一酸化炭素が挿入する反応を報告した。我々はこの特異な環化付加反応の反応機構についてB3LYP法を用い



て理論的検討を行った(式4)。マレイン酸ジメチルのコンフォメーションやエステル基の向きなどいくつかの遷移構造の可能性はあるが、そのいずれの遷移状態も、マレイン酸エステルのC=C二重結合の2つの炭素原子と、Ru(0)-ジイミン錯体のRu原子及びジイミン配位子の炭素原子との[2+3]型環化付加タイプのもので得られた。1におけるジイミンのπ軌道とRu d軌道間の相互作用の結果、協奏的反応が可能になったと考えられ、これに対応して、活性化エネルギーも約20 kcal/mol (B3LYP、コンフォメーションによって違いがある)と妥当な値が得られた。

### 4. 発表・出版実績または予定

1) Suresh, 古賀, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1790(2002). 2) Suresh, 古賀, *J. Org. Chem.*, **67**, 1965(2002). 3) Suresh, 古賀, *Inorg. Chem.*, **41**, 1573(2002). 4) 岩松, Vijayalakshmi, 濱嶋, Suresh, 古賀, 鈴木, 村田, *Org. Lett.*, **4**, 1217(2002). 5) 塩見, Breedlove, 北山, 西岡, 木下, 古賀, 磯辺, *Chem. Commun.* 1756(2002). 6) 赤倉, 古賀, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1785(2002). 7) Suresh, 古賀, *Int. J. Mol. Design*, **1**, 603(2002). 8) 市嶋, 福永, 小林, 石原, 古賀, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 733(2003). 9) Suresh, Vijayalakshmi, 岩松, 村田, 古賀, *J. Org. Chem.*, **68**, 3522(2003). 10) 会田, 古賀, 侯, 土肥, 若槻, *Organometallics*, 印刷中. 11) 中沢, 川崎, 三吉, Suresh, 古賀, *Organometallics*, 印刷中. 12) 古賀, 第35回国際配位化学会議, ハイデルベルグ, 2002, 7月. 13) Dahy, 古賀, 第49回有機金属化学討論会, 神戸, 2002, 9月. 14) Suresh, 古賀, 同. 15) Suresh, 古賀, 2002分子構造総合討論会, 神戸, 2002, 10月. 16) Dahy, 古賀, 同. 17) Suresh, 中沢, 古賀, 第10回日韓理論計算化学シンポジウム, ポハン, 2003, 1月. 18) Vijayalakshmi, Suresh, 岩松, 村田, 古賀, 同. 19) 赤倉, 古賀, 第83春季年会, 東京, 2003, 3月. 20) 若槻, 古賀, 会田, 侯, 土肥, 同. 21) Dahy, Suresh, 古賀, 第7回理論化学シンポジウム, 岡崎, 2003, 5月. 22) Suresh, 古賀, 同.

分 ee7 施

溶液内化学反応の理論研究

実 4257880

A theoretical study of chemical reactions in liquids

許 4800000

○大峰 巖、斉藤真司、林 重彦、松本正和、小林千草、馬場昭典、兼子 祐、矢ヶ崎琢磨、稲垣久司、村田良介、長谷川太祐、鮫島雅彦、石塚良介、神谷基司、高山智史、永元康之（名大理）

**1. 研究内容** 我々は、溶液および溶液内化学反応ダイナミクスに関して以下のような研究を行った。

- (1) 水の均一核生成と結晶化の微視的過程の研究
- (2) 氷の融解過程の理論的研究
- (3) 分子動力学計算に基づく2次元ラマン分光の理論解析
- (4) 超臨界・亜臨界水中の蟻酸分子の解離反応の理論研究
- (5) 生体高分子反応の一意性についての分子機構の解明

## 2. 研究方法

分子動力学計算やモンテカルロ計算に用いたプログラムは当研究室で作成したものであり、また、QM/MM計算のプログラムはGAMESSをもとにして作成した。

## 3. 研究成果

### (1) 水の均一核生成と結晶化の微視的過程の研究

我々は、水の氷化の分子論的機構に関する研究を行った。水は乱れた水素結合ネットワークを持ち、そのポテンシャル面は起伏が激しくエネルギーの非常に低い構造が無数に含まれている。これらは、ただ1つの氷の結晶構造を除いてすべてアモルファス状の構造である。にもかかわらず、水を冷却すると常に氷の結晶構造になる。

我々は水 216 分子周期境界条件のシミュレーションをベクトル計算機を用いて、シミュレーション時間で数百ナノ秒程度の長時間行ない、水の氷化、融解のトラジェクトリーを得た。

この水の運動を解析するため、局所極小構造 (LM) と、その間をつなぐ遷移状態構造 (TS) に着目し、トラジェクトリー全体に対して、100fs 程度の短い時間間隔でこれら LM, TS を求める。TS の計算には、Self-penalty walk と呼ばれる近似的な計算方法を用いることで、計算時間の短縮をはかる。より高い精度の TS が必要な場合には、ポテンシャルの二階微分を用いて探索する RFO などの手法を併用する予定である。

今後、これらの LM, TS を用いて、運動の反応障壁の高さを調べ、基準振動解析を行なって運動の方向と基準振動モードとの関連性を調査する予定である。

### (2) 氷の融解過程の理論的研究

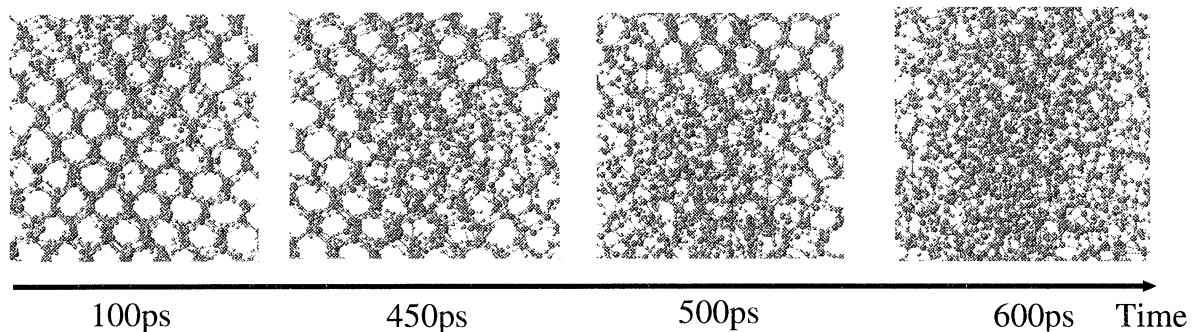
本研究では統計力学、動力学の両面からの水の相転移メカニズムの解明を目的とした。統計力学的な解析としては、モンテカルロシミュレーションを用いて水と氷の自由エネルギーを計算し、固体と液体状態の熱力学的関係を明らかにすることを試みた。また、動力学的な解析においては、密度の揺らぎを考慮した分子動力学シミュレーションを行い、様々なパラメータを用いて融解現象がどのように進行するのかを明らかにした。さらに、融解のダイナミクスと自由エネルギー計算の結果の対応を調べた。

統計力学的な解析では、熱力学的積分法を用いて液体と Proton disordered ice  $I_c$  ( $I_c^d$ )、Proton ordered ice  $I_c$  ( $I_c^o$ ) の各状態について自由エネルギーの絶対値を計算した。任意の系の自由エネルギー

ギーの絶対値を計算することは困難であるが、解析的に分配関数を計算可能な系との自由エネルギー差を熱力学的積分法を用いて計算し、現実の系での自由エネルギーの絶対値を求めた。その結果、プロトン配向のエントロピーによる補正のため、 $I_c^d$  のほうが  $I_c^e$  よりも自由エネルギーが低くなり、 $I_c^d$  と液体状態の自由エネルギー曲線の交点から、 $I_c^d$  の融点が約 200K であることがわかった。

さらに、融点付近において、密度と重心の配列の秩序を表すパラメータ (Q6 パラメータ) に対する自由エネルギー面を描き、解析を行った。その結果、水の氷化の律速段階は密度変化よりも秩序の形成の部分にあることを自由エネルギー面の形状や障壁の高さから明らかにした。

融解過程の解析は温度、圧力一定の分子動力学シミュレーションにより行った。幾つかの水 1000 分子からなる Proton disordered Ice Ic の構造を初期構造とし、圧力 1atm、温度 250K で 1ns の平衡化を行った。その後、1ns に 5K ずつ熱浴の温度を上げ、熱浴の温度が 265~270K の時にどの結晶も融解した。270K で融解が見られた一例について、融解の様子を下図に示す。時間の経過につれて、秩序を保った六員環構造が崩れて行く様子が見られる。



結晶状態では、水は隣接分子とほぼ完全な水素結合を形成し、正四面体構造をとっている。そこで、融解過程における「歪んだ四面体構造の分子」に注目して解析を行った。その結果、まず初めに一部の水素結合の乱れた部分が出現し、それが成長することによって融解過程が進んでいることが明らかになった。

この融解の初期過程に現れる「歪んだ四面体構造の分子」の運動をさらに詳しく調べるため、基準振動解析を行った結果、この「歪んだ四面体構造の分子」は  $300i \sim 0 \text{cm}^{-1}$  と  $300 \sim 500 \text{cm}^{-1}$  の 1) 並進と回転の自由度が混ざっている 2) 構造変化に強く関係する 3) 局在化している モードと関係のあることが明らかとなった。

### (3) 分子動力学計算に基づく 2 次元ラマン分光の理論解析

溶液内や生体系の化学反応や生体の機能性を理解するためには、系の分子内ならびに分子間ダイナミクスの知識は不可欠である。これら分子内・分子間ダイナミクスは、これまで赤外やラマン分光法による 1 次元的な情報から解析されてきた。我々は、液体の詳細な分子間ダイナミクスを調べるために、二硫化炭素および水について分子動力学計算に基づいた 2 次元ラマン分光の計算を行った。2 次元ラマン分光法は、谷村とムカメルにより提案された多次元分光法の 1 種であり、その古典的応答関数は、

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \beta \left( \langle \beta \Pi(t_1 + t_2) \dot{\Pi}(t_1) \dot{\Pi}(0) \rangle - \langle \Pi(t_1 + t_2) \{ \Pi(t_1), \dot{\Pi}(0) \}_{PB} \rangle \right) \\ = -\beta \langle \{ \Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1) \}_{PB} \dot{\Pi}(0) \rangle$$

のように、異なる時刻の分極率のポワソン括弧による 3 点相関関数として与えられるために、1 次元分光法である従来の赤外やラマン分光法とは異なり位相空間ダイナミクスを追うことができる。ここで、 $\Pi(t)$  は系の全分極率を示す。

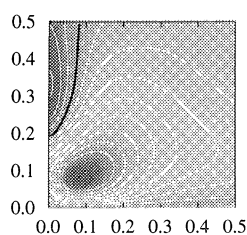


図3 5次応答関数  
(zzzzzz 成分)

ハミルトン方程式と同時に、ポワソン括弧の計算に必要となる安定性方程式の運動方程式については、6次のシンプレクティック積分法で解き、5次応答関数を求めた。

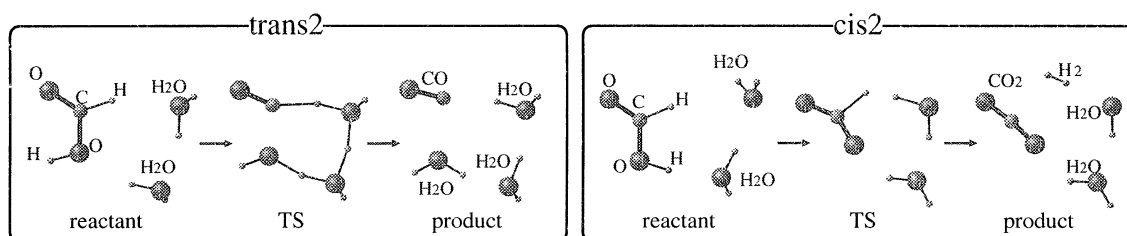
左に二硫化炭素液体の3次および5次の応答関数を示す。ここで特徴的な点は、3次応答関数では約130fsにピークをもつ単調な関数であるのに対し、5次応答関数は、 $(t_1, t_2) \sim (0 \text{ fs}, 200 \text{ fs})$ に節線がみられシグナルの符号が変化する様子が見られることである。シグナルのこのような特徴は、我々の計算とほぼ同時期に行われたカリフォルニア大学バークレー校のFleming教授達の実験とも非常ともよく一致している。

シグナルの符号の変化の物理的起源を明らかにするために、基準振動解析により応答関数を求めると、シグナルの符号の変化おとび節線は見られなくなることから、非調和的なダイナミクスが関係していることが明らかとなった。さらに、非調和的ダイナミクスが与えるシグナルのみ取り出して解析した結果、 $t_1 = 0$ 近傍の $t_2$ 軸に沿った領域にだけシグナルが現れていることが分かり、非調和的成分と調和的ダイナミクスにおいても現れる非線形分極率成分のコンビネーションによりシグナルの符号が変わることが明らかとなった。また、各時刻で基準振動を求め、その基準振動により運動を表して5次応答関数に寄与している運動を調べたところ、CS<sub>2</sub>の回転運動と回転運動のカップリングがシグナルの符号に大きく寄与していることも明らかになった。さらに、安定性行列の非対角要素を常にゼロと仮定した場合にもシグナルの符号の変化は見られないことから、位相空間の回転がこの符号の変化に関係していることも明らかとなった。さらに、非平衡分子動力学法による解析も進めている。

#### (4) 超臨界・亜臨界水中の蟻酸分子の解離反応の理論研究

ギ酸には2種類の解離生成物が存在する。CO + H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> である。詳細なNMR実験から、亜臨界水中ではCO:CO<sub>2</sub>の生成比が1:1、超臨界水中では1:5となることが分かっている。本研究では、水和が反応に与える影響に注目し、この反応機構を解析した。

反応速度に最も大きく寄与するのは活性化エネルギーである。これを求めるため、初めにギ酸と少数の水分子からなる系の分子軌道計算を行った。この計算から、trans体のギ酸はCO + H<sub>2</sub>O、cis体はCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>に解離すること、さらに1~2分子の水が触媒として機能することが明らかになった。活性化エネルギーは水2分子を含む場合に最も小さくなり、水1分子の場合、水分子を含まない場合と続いた。



S<sub>N</sub>2反応などでは、遷移状態と生成物の水和による安定化の程度の違いが反応速度に大きな影響を与えることが知られている。これを確かめるために、水和自由エネルギーを計算した。この結果、気相中と水中では幾らか差が生じるものの、超臨界と亜臨界ではほとんど差がなく、水和自由エネルギーは反応経路の決定にあまり影響を与えないことが分かった。

分子軌道計算の結果から、ギ酸の周囲の水分子が触媒として重要な働きをしていることが分かっている。続いて、これに注目した解析を行った。超臨界水は亜臨界水よりも密度が小さく、そのため溶質周囲の水分子の数も全体的に少ない。しかし、cis体の解離反応の触媒となる水分子につ

いては、超臨界状態でも亜臨界状態と同様にギ酸に配位している場合が多かった。trans 体ではこのようなことはなく、超臨界状態では配位する水分子の数が大きく減少した。

ギ酸に体する水のそれぞれの配位状態が出現する頻度を自由エネルギーに換算し、分子軌道計算ならびに水和自由エネルギー計算から得られた活性化自由エネルギーに加えることにより、水 0~2 分子を含む trans 体と cis 体の解離経路の活性化自由エネルギーを計算した。ギ酸の周囲に豊富に水分子が存在する亜臨界水の場合は、trans 体も cis 体も水 2 分子の経路で解離し、CO:CO<sub>2</sub> の生成比は 1:0.6 と計算された。超臨界水中でも、cis 体の場合は触媒となる水分子が配位している場合が多く、水 2 分子の経路で解離することが分かった。これに対し、trans 体の場合は水分子を含まない経路で解離しやすくなることが分かった。この結果、trans 体の解離経路の寄与が小さくなり、CO:CO<sub>2</sub> の生成比は 1:1.4 となった。

この計算結果は、CO<sub>2</sub> の生成量を若干小さく見積もっているものの、実験とよく一致している。以上のように、触媒となる水分子の配位状態の違いが、超臨界状態と亜臨界状態で異なる反応経路で解離する原因であることが明らかになった。

### (5) 生体高分子反応の一意性についての分子機構の解明

本研究では photoactive yellow protein (PYP) の光サイクルの分子機構の解明を通じて、生体高分子における一意的な反応の本質解明することを目的とする。そこで分子動力学計算を用いて PYP の光サイクルにおいて活性状態とされる pB 状態の構造予測を行った。この計算で N 末端領域の局所的なアンフォールドや発色団周辺の構造変化等、実験の結果に良く対応する構造変化が観測された。今後はこれらの構造変化が如何なる原因で起こり、どのようなエネルギー変化を伴うのかについての解析を進める。

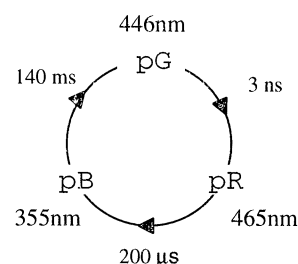


図 5 PYP の光反応サイクル

## 4. 発表・出版実績または予定

- A Theoretical Study in Decomposition of Formic Acid in Sub- and Super-Critical Water, T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **117**, 7631-7639 (2002)
- Heterodyne detected fifth-order nonresonant Raman spectroscopy of CS<sub>2</sub>: Evidence for anharmonic coupling, L.J.Kaufman, S.Saito, L.D.Ziegler, I.Ohmine, G.R.Fleming, in "Ultrafast Phenomena XIII", pp.554-556, Eds. R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, A. M. Weiner, (Springer, Germany, 2003)
- Probing the Spectral Diffusion of Vibrational Transitions of OCN<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup> in Methanol by Three Pulse Infrared Photon Echo Spectroscopy, K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A* (in press).
- Off-Resonant Two-Dimensional Fifth-Order Raman Spectroscopy of Liquid CS<sub>2</sub>: Detection of Anharmonic Dynamics, S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* (submitted).
- I. Ohmine, The international symposium on "Structure and Dynamics of Heterogeneous Systems" (Duisburg, 独) 等海外での招待講演 4 件
- S. Saito, The 1st symposium on multidimensional Vibrational Spectroscopy, (ソウル, 韓国) などの招待講演
- M. Matsumoto, 日本物理学会 シンポジウムなどでの招待講演

分 ee8 施	フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と新固体相の研究
実 2576824	Chemical and Physical Properties of Fullerenes, Nanotubes, and their Solids
許 4000000	

○齋藤 晋、三宅 隆、赤井 吉郎、松本 剛典、尾亦 康明（東工大）

## 1. 研究目的・内容

カーボンナノチューブ、フラーレンをはじめとするナノメートルスケールの炭素構造体は、その顕著な量子効果により、通常の炭素素材（グラファイト、ダイヤモンド等）とは異なる物理的・機械的性質を示す。例えば、ナノチューブの伝導特性は、その直径や螺旋度に依存して、金属から半導体まで変化する。そのため、次世代のナノエレクトロニクス素材として期待され、その応用研究も幅広く展開されている。特に、炭素間結合ネットワークの「強靱性」により、固体 C60、固体 C70、多様なカイラリティを持つナノチューブ群など、その研究対象には、無限種のバリエーションがある。その中で、興味深い物性を示す系を指摘し、さらに、今後合成を目指すべき系を予言する役割を理論研究は担っている。本プロジェクトでは、これらナノメートルスケールの炭素ネットワーク物質の電子構造の予測、そして、それらの物理的性質の解明と新機能物性の探索研究を進めている。

## 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。

数百原子からなる大きな系を扱う場合には、タイトバインディング法を用いる。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。他方、原子配置はある程度予測できる系の電子構造（バンド分散、状態密度）を計算する場合には、炭素の 2s、2p 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

#### ○ 各種カーボンナノチューブの電子状態の詳細説明

現在、カーボンナノチューブ試料として得られるものは、種々の直径・螺旋度を持つ系の集合体であり、トポロジーの均質な試料は得られていない。そのため、おのおののナノチューブが、どのような電子構造をもつか、例えば、半導体ナノチューブのバンドギャップはどの程度かという、基礎的かつ応用上も非常に重要な性質も、実験的には解明されていない。また、量子論に基づく理論研究でも、並進対称性を用いる通常の電子構造計算手法を適用する場合、単位胞が非常に大きくなるという困難がある。しばしば、数百原子、時には一万原子を超える単位胞まで考慮しなければならなくなる。そのため、詳細な電子構造研究の対象とされてきたナノチューブは、螺旋度のないある一群の系に限られてきた。そして、一般のチューブの電子構造には、簡易的な手法による結果が用いられてきた。

本研究では、螺旋対称操作を考慮することにより、どのようなカーボンナノチューブでも、2 原子のみからなる単位胞を持つ系として取り扱えることを利用し、多種多様なナノチューブの電子構造を求めた。その結果、これまでの簡易的な手法による結果からの系統的かつ重要な変化を知ることができた。

#### ○ 多層ナノチューブの伝導特性

ナノチューブの伝導特性研究では、そのスケールの小ささから、電極の接合部（コンタクト）の様子や、試料として用いたチューブのネットワークなどの重要な部分に関する実験的知見が不明確な場合が多く、やはり理論研究による各種系の伝導特性予言研究の意義は、実験の解釈の面からも、そして、機能性炭素ナノ構造体設計の面からも、非常に大きなものがある。これまでの理論研究では、主に最近接炭素原子間のみ電子の移動を考え、第2近接原子以遠への伝導を無視してきた。もちろん、層間相互作用も考慮されていないことが殆どであった。

本研究では、ナノチューブ層間距離（約 3.4 Å）よりも遠距離の原子間にまで

電子の直接移動を考慮した手法を用いることにより、多層ナノチューブ、さらには、フラーレン内包ナノチューブの伝導特性を求めることに成功した。特に、外側のナノチューブから原子を抜き去っていくにつれて、どの様に伝導度が減少するかに関する知見を得ることができた。

#### ○ 2次元フラーレンポリマーの構造の詳細と電子状態の積層依存性の解明

C60は、sp<sup>2</sup>混成軌道を取る炭素原子が有限の0次元ネットワークを組んだ系として、その次元性の新奇さより new form of carbon として着目を集めた。その後に見出された1次元ネットワークからなるカーボンナノチューブの見出も、その物理的な意義は、次元のさらなる新奇さによる、と行って過言ではない。それまでに知られていた sp<sup>2</sup>炭素ネットワーク物質は2次元性を持つグラファイトだけであった。

その後、固体 C60 を高温・高圧処理することにより見出された種々のポリマー相は、実は、sp<sup>2</sup>炭素原子と sp<sup>3</sup>炭素原子両者からなる、全く新たな炭素結晶相であり、その固体物理学上の意義は、非常に大きなものがある。このポリマー相の中で、C60 が2次元三角格子状にポリマー化した系は、rhombohedral 相と呼ばれ、その幾何構造の報告後、電子構造計算を我々が行い、固体 C60 よりもさらにギャップの小さな半導体となることを予測していた。しかし、最近、C60 ポリマー相の高圧合成技術の進歩による単結晶の合成成功により、同相においては、2次元ポリマーの積層パターンが従来の報告とは異なることが示された。そこで、その新たな積層を取った場合の電子構造の詳細を、ポリマー化した部分の幾何構造の最適化ととともに研究した。その結果、新たに報告された積層パターンの場合、C60 の5員環同士が重なり合うことから、その部分により振幅を持つ所謂 t<sub>1u</sub> 軌道からなる伝導体が、より大きな分散を持つことを見いだした。他方、幾何構造の詳細は、炭素間結合距離を X線構造解析から予測された結果と比較し、非常に良い一致を見た。炭素の場合、X線の散乱能が弱いいため、単位胞に数十以上も原子がある系の詳細な構造解析は、困難な場合が多い。両者の一致は、この系での構造解析実験結果の精度の良さを示したのみならず、密度汎関数法の構造予測能力の高さを示したもので、意義深い成果と考えている。

#### 4. 発表・出版

海外招待講演：

- 1 斎藤 Electrochemical Society Meeting (Philadelphia) 2002 年 5 月
- 2 斎藤 Electronic Structure 2002 (Berkeley) 2002 年 6 月

口頭発表：

- 1 斎藤、赤井 フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2002年7月
- 2 三宅、斎藤 フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2002年7月
- 3 斎藤 日本物理学会 2002年9月
- 4 三宅、斎藤 日本物理学会 2002年9月
- 5 松本、斎藤 日本物理学会 2003年3月
- 6 赤井、三宅、斎藤、岩田、矢花 日本物理学会 2003年3月
- 7 尾亦、斎藤 日本物理学会 2003年3月

論文：

- 1 三宅、斎藤 *Physical Review B* 65, 165419 (2002)
- 2 松本、斎藤 *Journal of the Physical Society of Japan* 71, 2765 (2002)
- 3 赤井、斎藤 *Japanese Journal of Applied Physics* 42, 640 (2002)
- 4 梅本、斎藤 *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 12, 263 (2002)
- 5 三宅、斎藤 *Solid State Communications* 125, 201 (2003)
- 6 岡田、斎藤、押山 *Physical Review B* 65, 165410 (2002)
- 7 Tomanek, Berber, 梅本, 斎藤 *Molecular Crystals Liquid Crystals* 386, 189 (2002)
- 8 押山、岡田、斎藤 *American Institute of Physics Conference Proceedings* 633  
366 (2002)
- 9 斎藤 「化学工業」 **53**, 55 (2002)

○松原世明 (基礎化学研究所)

## 1. 研究目的

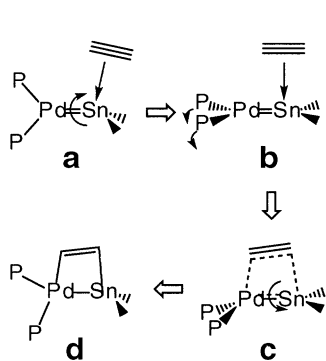
本研究は、化学反応および分子特性を理論的に解明することを目的とする。平成14年度は遷移金属錯体による $\pi$ および $\sigma$ 結合解裂に関する理論的研究を行った。以下に、主要課題の具体的な研究内容を示す。計算は、Gaussian98を用いB3LYPレベルで行った。

## 2. 研究成果

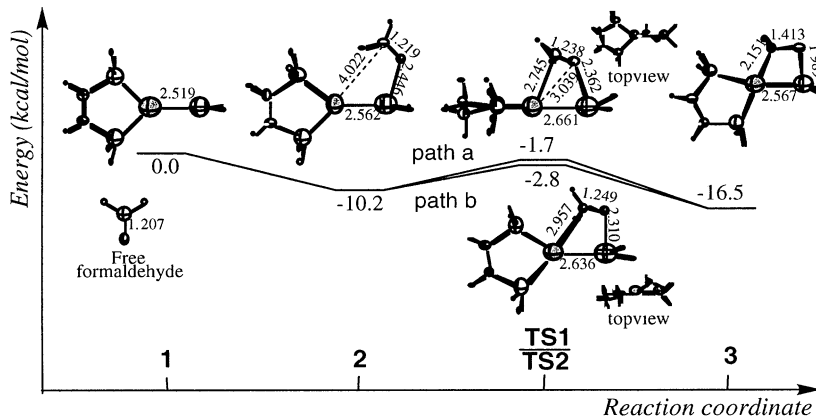
(A) 遷移金属錯体による $\pi$ 結合解裂に関する理論的研究： $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体のPd=Sn結合上での $\pi$ 結合解裂において何故 $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体の構造がPd-Snを軸にねじれるのか？

Pd=Sn結合を持つ遷移金属錯体は特異な物性や触媒活性を示すことから、触媒化学や材料化学の分野で幅広く応用されている。近年著者は、 $\text{L}_n\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体のPd=Sn結合上での種々の $\pi$ 結合および $\sigma$ 結合解裂の理論的研究を行ってきた。そして、エチレンやアセチレンといった $\pi$ 結合の解裂の場合にはスキーム1で示したように、 $\text{L}_n\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体の構造がPd-Snを軸にしてねじれ、反応中に一回転することを見出した。本研究では、何故 $\text{L}_n\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体の構造が反応中にPd-Snを軸にしてねじれるのかを追求した。

錯体は $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 、反応基質はホルムアルデヒドを用いた。図1に示すように、ホルムアルデヒドC=O $\pi$ 結合の解裂の場合、二つの反応経路1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ 3 (path a)と1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ 3 (path b)が存在することが分かった。いずれも共通の中間体2を経由するが、path aでは $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}=\text{SnH}_2$ のねじれを伴うが、path bでは伴わない。エチレンやアセチレンCC $\pi$ 結合解裂の場合は、ねじれを伴わない反応経路path bは存在しない。この違いの原因は、ホルムアルデヒドのC=O $\pi$ 結合は極性でしかも孤立電子対を持っている点にある。path bの場合、まずC=O酸素原子は孤立電子対の電子供与によってSn原子と相互作用する。それによって、Pd( $d\pi$ )-Sn( $p\pi$ )相互作用を通して電子はPd( $d\pi$ )に局在化し、C=O炭素原子の正電荷は増加する。そしてPd原子はC=O炭素原子に求核攻撃する。こうしてC=O $\pi$ 結合はPd=Sn結合上でヘテロリテイクに解裂する。一方、path aではホモリテイクにC=O $\pi$ 結合は解裂し、 $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}$ がPd=Sn軸の囲りを回転することでC=O $\pi$ 軌道からSn p非占軌道への電子の供与およびPd  $d\pi$ 占有軌道からC=O $\pi^*$ 軌道への電子の逆供与が順にスムーズに起こるようにPd=Sn結合上の電子状態がうまく制御される。C=Oは分極しているので、孤立電子対をうまく利用したヘテロリテイク解裂の方が、エネルギー障壁は小さくて済む。今回の研究で、同じ反応基質において、ホモリテイク機構では $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}$ のPd-Sn軸の囲り



スキーム1

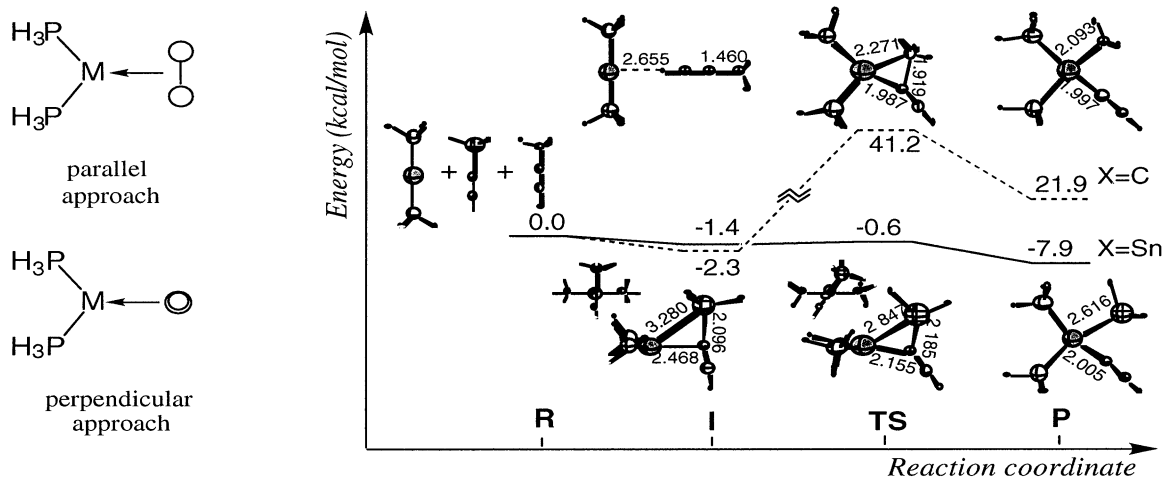
図1.  $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}=\text{SnH}_2$ 錯体のPd=Sn結合上でのホルムアルデヒドC=O $\pi$ 結合解裂のエネルギープロフィールと最適化構造(Å)

の回転を伴い、ヘテロリテック機構では伴わないことを示したことで、ホモリテック機構を効率的に進行させるために $(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)\text{Pd}$ のPd-Sn軸の周りの回転が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

(B) 遷移金属錯体による $\sigma$ 結合解裂に関する理論的研究： $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}$ 錯体による $\text{SnH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ のSn-C  $\sigma$ 結合解裂においてSn-C  $\sigma$ 結合はどのように $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}$ 錯体に近づくのか？

$(\text{PH}_3)_2\text{M}$  (M=Pd(0), Pt(0))錯体上でのH-HやC-Hなどの $\sigma$ 結合解裂については、これまで多くの理論的研究が行われ、 $\sigma$ 結合はP-M-P平面に平行に近づき反応はP-M-P平面で進行することがよく知られている(スキーム2 参照)。その理由は、 $\sigma$ 結合を切断するための電荷移動相互作用は、 $\sigma$ 結合の $\sigma$ および $\sigma^*$ 軌道とP-M-P軸の折れ曲がりにより相互作用が容易になったP-M-P平面上の中心金属の占有d軌道および非占有sp軌道との間で起こるためである。しかしながら本研究では、最近有機合成で注目を集めている $\text{SnH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ のSn-C  $\sigma$ 結合解裂は、従来の機構とは全く異なる垂直に近づく新たな機構で進行することを理論的に見出した。

図2に示すように、Sn-C  $\sigma$ 結合はP-Pd-P軸に対して垂直に近づき、Sn-C軸がP-Pd-P平面に対して垂直に配位した中間錯体Iを形成する。そこからSn-C軸が回転することにより、遷移状態TSを経由して生成物Pを生成する。P-Pd-P平面上で反応が進行する経路は存在しない。反応は発熱的であり、エネルギー障壁は0.8 kcal/molと非常に小さい。これとは対照的に、Sn原子をC原子に置き換えると、C-C  $\sigma$ 結合はP-Pd-P軸に対して平行に近づき、反応はP-Pd-P平面上で進行する。これは吸熱反応であり、エネルギー障壁は43.5 kcal/molと非常に大きい。この違いは、極度に分極したSn-C  $\sigma$ 結合の場合、これまでほとんどその寄与が知られていなかった $d^{10}$  Pd錯体のアピカルサイトが反応に寄与することが原因であることを明らかにした。



スキーム2

図2.  $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}$ 錯体による $\text{XH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  (X=Sn, C) のX-C  $\sigma$ 結合解裂のエネルギープロフィールと最適化構造(Å)

### 3. 出版および発表実績

出版

- (1) T. Matsubara and K. Hirao, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **581**, 203-213 (2002).
- (2) T. Matsubara and K. Hirao, Organometallics, **21**, 1697-1706 (2002).
- (3) T. Matsubara and K. Hirao, Organometallics, **21**, 2662-2673 (2002).
- (4) T. Matsubara and K. Hirao, Organometallics, **21**, 4482-4489 (2002).
- (5) T. Matsubara and K. Hirao, J. Phys. Chem. A, **107**, 2505-2515 (2003).
- (6) T. Matsubara et al., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 印刷中 (2003).
- (7) T. Matsubara, Organometallics, 投稿中.

発表

- (1) 松原、平尾、ナノシミュレーション基盤ソフトウェアシンポジウム、2002年5月、東京。
- (2) 松原、平尾、第6回理論化学討論会、2002年5月、大阪。
- (3) 白川、森田、中山、土本、松原、第49回有機金属化学討論会、2002年9月、神戸。
- (4) 松原、分子科学研究所研究会「高精度大規模理論計算の開く新しい分子科学」、2002年12月、岡崎。
- (5) T. Matsubara et al., First Kyoto workshop on computational materials science、2003年1月、京都。

分 eh5 施

実 199615

許 199600

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

Investigation of geometric and electronic structure and analysis of the potential energy surface for metal-molecule interacting systems

(東北大院理) ○大野公一・美齊津文典・山北佳宏・岸本直樹・大下慶次郎・丸山涼・角山寛規

### 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。本研究ではこのよう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) アルカリ金属- $\text{CS}_2$  クラスターにおいて負イオンおよび中性の構造最適化計算を行い、負イオン光電子スペクトルの帰属および電子状態に関する解析を行った。(2) Na 原子と等電子である  $\text{Mg}^+$  イオンと AN からなるクラスターについて構造最適化計算・励起エネルギー計算を行い、サイズ選別されたクラスターイオンの光解離スペクトルの帰属を行い、励起状態における電子移動の程度のクラスターサイズ依存性について考察を行った。(3)  $\text{Mg}^+\text{-CH}_3\text{I}$  1:1 錯体の光解離において観測される複数の解離種についてそれぞれエネルギー計算を行い、解離についてエネルギー論的考察を行った。さらに 1:1 錯体の構造最適化計算および励起エネルギー計算を行い、励起電子状態について考察した。ここではこのうち (1),(2) について報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

Gaussian 98 を用いて以下のような計算を行った。(1) B3LYP/6-311+G(d) レベルで  $\text{Na}_n(\text{CS}_2)_m$  ( $m=0-2, n=1-2$ ) の構造最適化計算を行い、さらに中性の構造も求めることによって垂直電子脱離エネルギー (VDE)、電子親和力 (EA) の見積もりを行った。また QCISD/6-311+G(d) レベルでも同様の計算を行い、得られた結果の妥当性を確認した。(2)  $\text{Mg}^+(\text{AN})_n$  ( $n=1, 2$ ) について B3LYP/6-31+G(d) レベルで構造最適化計算を行った。その最安定構造において CIS/6-31+G(d) 計算を行い光解離スペクトルの帰属および励起状態の電子状態に関する考察を行った。(3) B3LYP/6-31+G(d) レベルで (2) の系からの各解離種のエネルギーを求め、それぞれの解離過程に対応する解離エネルギーを求めた。さらに同レベルにおいて 1:1 錯体の構造を求め、その構造において CIS/6-31+G(d) 計算を行い光解離スペクトルの帰属および励起電子状態に関する考察を行った。

### 3. 研究成果

#### (1) Na- $\text{CS}_2$ 系の負イオン光電子スペクトル

$(\text{CS}_2)_2$  には、2 分子が弱く結合した  $(\text{CS}_2)_2 \cdots (\text{CS}_2)$  と共有結合性の  $\text{C}_2\text{S}_4$  の 2 つの異性体が存在することが、佃ら、および前山らによって見いだされている。 $\text{Na}(\text{CS}_2)_2$  の光電子スペクトルを測定した結果、0.95 eV と 3.04 eV の VDE を持つ二つのピークが観測された。これは以前の佃らの報告にある低電子束縛エネルギー側の  $(\text{CS}_2)_2 \cdots (\text{CS}_2)$  と高エネルギー側の  $\text{C}_2\text{S}_4$  にそれぞれ対応していると考えられ、それに基づいた量子化学計算を行った。構造最適化計算の結果、図 1(a) に示すような Na- $\text{C}_2\text{S}_4$  型の異性体と (b) に示す  $\text{Na}(\text{CS}_2)_2$  型の異性体とが中性状態・負イオンともに見いだされ、それぞれ高電子束縛エネルギー側と低電子束縛エネルギー側のバンドと電子親和力 (EA)、垂直電子脱離エネルギー (VDE) ともによく一致した。 $\text{Na}_2(\text{CS}_2)_2^-$  では VDE が 1.26, 3.23 eV で

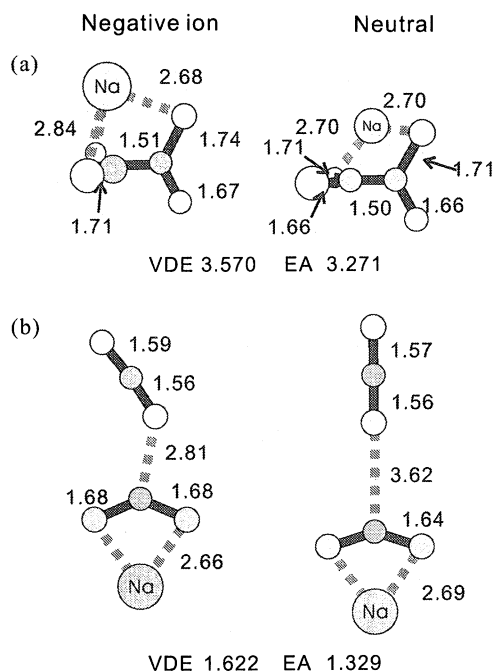


図 1:  $\text{Na}(\text{CS}_2)_2$  の幾何構造と VDE および EA

ある2つのピークが観測され、さらに2.69 eVにもピークが観測された。構造最適化計算の結果、より多くの異性体が存在することがわかったが、大まかには  $\text{Na}_2\text{-C}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Na-C}_2\text{S}_4\text{-Na}$ 、 $\text{Na}_2\text{-(CS}_2)_2$ 、 $\text{Na-(CS}_2)_2\text{-Na}$  のような構造に分類できる。 $\text{Na(CS}_2)_2$  の場合とは異なり、 $\text{Na-C}_2\text{S}_4\text{-Na}$  と  $\text{Na-(CS}_2)_2\text{-Na}$  型の構造での VDE が小さく、 $\text{Na}_2\text{-C}_2\text{S}_4$  や  $\text{Na}_2\text{-(CS}_2)_2$  では VDE が大きいことがわかった。

## (2) $\text{Mg(CH}_2\text{=CHCN)}_n^+$ の光解離スペクトル

$\text{Mg}^+$  は価電子が一つであることと、強い  $2\text{P} \leftarrow 2\text{S}$  遷移を持つことから様々な分子とのクラスターについて研究が行われている。一方、アクリロニトリル ( $\text{CH}_2\text{=CHCN}$ ; AN) は  $\text{C=C}$  結合を持ち金属原子からの電子移動によってクラスター内アニオン重合反応が進行することが見出されている。従って、 $\text{Mg}^+$  と AN からなるクラスター  $\text{Mg(AN)}_n^+$  において光励起によって電子移動が誘起され重合反応が進行するかという点に興味を持たれる。そこで、 $\text{Mg(AN)}_n^+$  の光解離スペクトルの測定、および  $n=1, 2$  の構造最適化計算と励起エネルギー計算を行った。図2に励起エネルギー計算の結果を実験的に得られた光解離スペクトルと併せて示し、図3には得られた最安定構造を示す。 $n=1$  の場合、図3(a)に示したように  $\text{Mg}^+$  が N 原子側から結合した異性体 I と  $\text{C=C}$  結合上に結合した異性体 II が安定構造として得られた。これらの構造における励起エネルギー計算結果を図2(a)にそれぞれ棒線と破線で示した。これより異性体 I が実験によって得られた光解離スペクトルを良く再現していることがわかる。従って、1:1 クラスター  $\text{Mg(AN)}^+$  として異性体 I が主に生成していることが分かった。励起エネルギー計算結果の解析から、スペクトル中に観測されたバンドは  $\text{Mg}^+$  の  $2\text{P} \leftarrow 2\text{S}$  遷移が AN との相互作用によって分裂した状態への遷移に対応することが分かった。さらに電荷分布計算を行った結果、これらの電子励起状態は  $\text{Mg}^+$  の 3p 軌道だけでなく、AN の  $\text{LUMO}(\pi_{\text{CC}}^*-\pi_{\text{CN}}^*)$  も関与していることが分かった。従って、これらの励起状態において  $\text{Mg}^+$  から AN への電子移動が起きていることが分かった。しかしながら、実験においてクラスター内アニオン重合反応が起きているという証拠は得られていない。これは、 $\text{Mg}^+$  と AN との結合エネルギーが 43.0 kcal/mol と非常に大きいために、電子移動が起きても重合反応が進行するような配置への構造変化が起りにくいからであると考えられる。また、1:2 クラスターについては図3(b)に示すような  $\angle\text{N-Mg-N}$  が折れ曲がった構造が得られた。励起エネルギー計算結果 [図2(b)] から、これらのバンドも  $n=1$  の場合と同様に  $\text{Mg}^+$  の  $2\text{P} \leftarrow 2\text{S}$  遷移に由来することが分かった。また図中に矢印で示した  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移は、AN 二分子が  $\text{Mg}^+$  を介して相互作用するために安定化しこのような領域に現れると考えられる。さらに、 $n=1$  から 2 への AN 分子数の変化に伴い各励起状態への遷移エネルギーが変化しているが、これは、 $n=2$  において  $\angle\text{N-Mg-N}$  が折れ曲がった構造となることに起因していることが分かった。

## 4. 発表・出版業績および予定

[1] K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **117**, 5209-5219 (2002). [2] A. Furuya, K. Ohshimo, H. Tsunoyama, F. Misaizu, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **118**, 5456-5464 (2003). [3] K. Ohshimo, F. Misaizu, K. Ohno, *Eur. Phys. J. D* in press. [4] 古屋、大下、角山、美齊津、大野、ISSPIC11、2002年Strasbourg. [5] 角山、安村、大下、美齊津、大野、ISSPIC11、2002年Strasbourg. [6] 大下、美齊津、大野、ISSPIC11、2002年Strasbourg. [7] 古屋、角山、美齊津、大野、分子構造総合討論会2003、2003年神戸 [8] 角山、美齊津、大野、分子構造総合討論会2003、2003年神戸

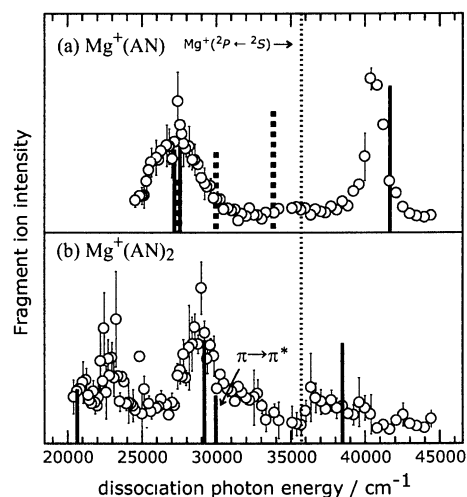


図2:  $\text{Mg(AN)}_n^+$  ( $n=1$  および 2) の実験 (○) および計算 (—) によって得られた光解離スペクトル (a) $n=1$ , (b) $n=2$ .

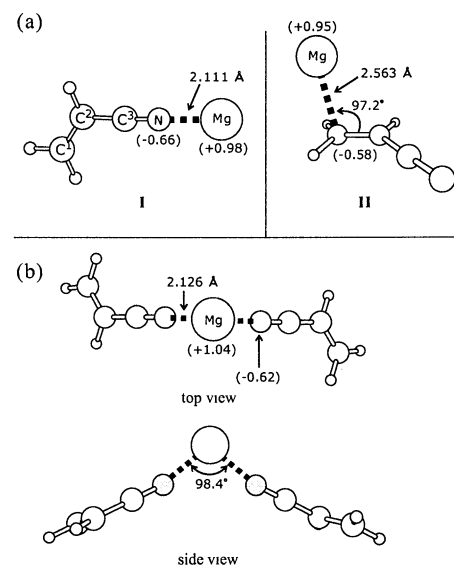


図3:  $\text{Mg(AN)}_n^+$  ( $n=1$  および 2) の最安定構造 (a) $n=1$ , (b) $n=2$ .

分 ej4 施

超純水による化学的加工現象の第一原理シミュレーション

実 55846

First-Principles Simulations of Etching Process by Ultrapure Water

許 359200

○ 後藤英和（阪大工）、稲垣耕司（阪大工）

## 1. 研究目的・内容

超純水中の  $\text{OH}^-$  イオンによって、Si や各種金属の加工現象が誘起されることが実験的に報告されている[1,2]。このような現象を応用し、超純水を利用した加工技術が開発できれば、半導体製造プロセスのみならず、金属材料の超精密加工においても飛躍的な発展が期待される。本研究の目的は、超純水中における材料表面の反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーションを行い、加工機構や加工特性を明らかにすることにある。これまでのシミュレーションでは、水素終端化されていない Si(001)表面に OH を供給しても、酸化反応が進行するだけで加工現象は誘起されないが、水分子と H 原子を供給すると、表面が水素終端化されるとともに OH が生成され、水素終端化 Si(001)表面原子と OH との反応によって Si 表面原子が  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$  分子として除去加工されることがわかった[3-5]。また、この予測は実験によっても証明された[6]。そこで今回のシミュレーションでは、Si と同様に OH を供給するだけでは酸化反応が進行し、除去加工されない[2]ことがわかっている Al の表面反応素過程についてシミュレーションし、Si と同様の反応が生じるかどうかを検討した(4-1)。

## 2. 研究方法・計算条件

TM 型ノルム保存型擬ポテンシャルと、平面波基底（カットオフエネルギー：64Ry、平面波数 65536 個）を用い、Kohn-Sham 方程式によって電子状態を決定し、構造最適化を行った。時間ステップは 2fs である。スーパーセルの大きさは、表面に沿う方向が Al 格子定数  $a_0=4.049\text{\AA}$  の 2 倍、表面に垂直な方向が 4 倍である。3 層の Al(001)原子層（原子 24 個）を設定し、底 1 層の Al 原子（8 個）は、バルク Al 結晶の位置に固定した。

## 3. 研究成果

図 1(a)(b)は、水素終端化されていない Al(001)表面に、1 個の水分子と 1 個の H 原子を配置した初期状態、および構造最適化後の原子配置と電子密度分布である。 $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$  の反応によって OH が生成していること、さらにその OH が Al 表面原子と結合し、バックボンドの強度が低下していることがわかる。以上のことから、Si の場合と同様に Al(001)表面においても、OH が生成されることがわかった。図 2 は、水素終端化 Al(001)表面に 1 個の OH が作用した場合の構造最適化後の原子配置と電子密度分布である。図 1(b)に比較して、さらに表面 Al 原子が上昇した。超純水中で電気化学加工を行う場合、陰極表面には常に H 原子が供給されている。そこで、水素終端化 Al(001)表面に 1 個の OH と 3 個の H 原子を供給した。図 3 に、構造最適化後の原子配置と電子密度分布を示す。バックボンドは完全に切断され、Al 表面原子は、 $\text{AlH}_2(\text{OH})_2$  分子として除去加工されることがわかった。この結果から、超純水中で Al を陰極として電解加工を行い、表面に H 原子を供給すれば、Al 表面原子が水素終端化されるとともに OH が生成され、Al 表面原子が除去加工されることが予測できた。これは、Si と同様、実験的にも加工現象が確認できて



いる [6]。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、  
 稲田 敬、森 勇藏：超純水のみによる電  
 気化学的加工法の研究—Al(001)表面の陰  
 極反応素過程の第一原理分子動力学シミュ  
 レーション—、精密工学会誌、掲載決定

#### 5. 参考文献

- [1] Yuzo MORI, Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, JSPE Publication Series No.3 (1999) 237.
- [2] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島巖貴, 當間 康, 森田健一：超純水による電気化学的加工法の研究—触媒反応を利用した超純水中の OH<sup>-</sup>イオン密度の増加方法—、精密工学会誌、67、6 (2001) pp.932-936.
- [3] 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究—水素終端化されていない Si(001)表面原子と OH との反応素過程—、精密工学会誌、67、8(2001)1321-1326.
- [4] 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陽極 Si(001)表面の反応素過程—、精密工学会誌、67、9 (2001) pp.1438-1442.
- [5] 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陰極 Si(001)表面における除去加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション—、精密工学会誌、67、10 (2001) pp.1680-1686.
- [6] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、西村丈人：超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陰極表面における加工現象—、精密工学会誌、68、9 (2002) pp.1241-1245.

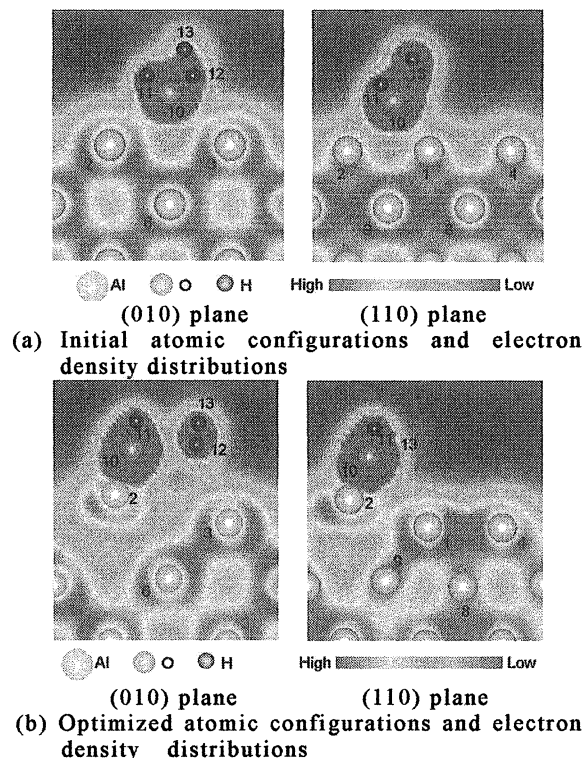


Fig.1 Initial and optimized atomic configurations and electron density distributions for (010) and (110) planes of Al(001) surface interacting with an H<sub>2</sub>O molecule and an H atom

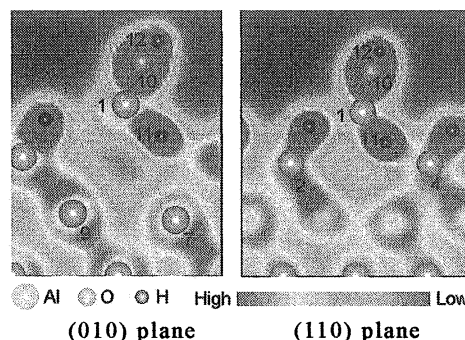


Fig.2 Optimized atomic configurations and electron density distributions for (010) and (110) planes of hydrogen-terminated Al(001) surface interacting with an OH molecule

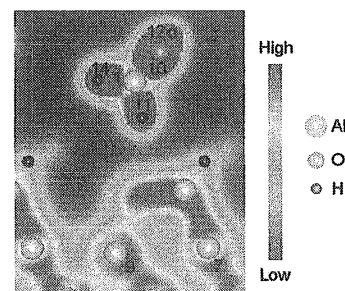


Fig.3 Atomic configurations and electron density distributions for (010) plane of optimized hydrogen-terminated Al(001) surface interacting with three H atoms and an OH molecule

分 e17 施

第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索

実 541234

First-principles Studies on the Novel Quantum Materials

許 519600

○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

### 量子材料学分野

BCN 員環類のスピ多重項状態の理論的解明：

分子磁性体を得るためには、高スピン分子を経て強磁性高分子に至るアプローチがある。これは化学結合を経由する交換相互作用によって分子内にスピンを整列しようという立場である。メタキノジメタン (meta-QDM) はこの範疇で広く注目されている代表的  $\pi$  共役有機分子である。この分子では非結合性軌道 (NBMO) に基づき 3 重項基底状態を示すことが理論的に知られている一方、QDM における meta 型以外の構造異性体 (ortho 型と para 型) では共に基底 1 重項である。我々はこれらの基底 1 重項を示す非縮重系に対してヘテロ原子として  $\pi$  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。2002 年度は QDM 型  $C_6BNH_8$  ヘテロ化合物の基底スピン状態の体系化を行うと共に、B 原子や N 原子が基底スピン状態にもたらす影響について電子論的な解明を行った。

### 量子生物学分野

タンパク質ナノチューブの第一原理電子論：

ポリペプチドの環状構造(ペプチドナノリング)及びその自己積層により形成される「タンパク質ナノチューブ」は、構成アミノ酸の人為修飾が可能な新奇ナノバイオ物質として注目を集めている。すなわちナノリングを構成するアミノ酸の種類や残基数の調節により表面特性や内径の異なる様々なタンパク質ナノチューブの構築が可能となるため、物理、化学、生物に跨る幅広い応用可能性が期待される。我々はこれらペプチドナノリング及びタンパク質ナノチューブの持つ構造多様性に注目し、これまで既に系の取り得る骨格構造の理論探索を進めてきた。その結果、同一アミノ酸数からなるナノリングやナノチューブにおいても内径の異なる 2 種類の骨格構造 (Extended 型と Bound 型) が可能であることが理論予測された。2002 年度は更に 20 種個々のアミノ酸修飾が系のエネルギー的安定性や電子状態に与える影響について検討を行い、アミノ酸個々の持つ電子論的役割を抽出・体系化することをその目標とした。

## 2. 研究方法・計算方法

有限クラスタ構造 (BC 員環、ペプチド員環単位) と無限周期構造 (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。

## 3. 研究成果

BCN 員環類のスピ多重項状態の理論的解明：

Ising スピン近似におけるハイゼンベルグモデルを用いた考察により QDM 型  $C_6BNH_8$  ヘテロ化合物を、基底 1 重項を示す系、基底 3 重項を示す系、さらに 1 重項 - 3 重項不安定性を示す系の 3 種に分類することに成功した。さらに、 $\pi$  電子スピンの非局在化を考慮に入れても同様に分類できることを示唆

し、その結果が定量的に妥当であることを *ab initio* 計算 (UHF 法, CASSCF 法) から明らかにした。また QDM 型  $C_6B_2H_8$  および  $C_6N_2H_8$  ヘテロ化合物を考察することにより、ヘテロ原子である B 原子と N 原子では局在スピン密度については同等であるにもかかわらず、B 原子で置換した方が N 原子で置換するよりも系は高スピン状態に成りやすい事を見いだした。これは B 原子の  $\pi$  電子スピンホールと N 原子の  $\pi$  電子スピンの相違であり、N 原子を導入した場合、系の電子数が増加し HOMO を不安定化するために、より高い軌道まで電子が占有する高スピン状態では不安定性を示すためだと考えられる。

#### タンパク質ナノチューブの電子構造：

20 種個々のアミノ酸残基修飾が Extended 型及び Bound 型ナノリングの安定構造に与える影響について Hartree-Fock 法に基づく非経験的分子軌道計算により検討した。その結果、20 種全てのアミノ酸が Extended 型と Bound 型どちらのリング構造もエネルギー極小構造として取り得ることが示された。またそれら 2 種のナノリング構造の全エネルギー比較により、エネルギー的により好ましいリング骨格型が各アミノ酸の側鎖種に応じて異なることも明らかとなった。つまり Extended 型をより好むアミノ酸 (Trp, His 等) や Bound 型をより好むアミノ酸 (Ser, Thr 等) が存在することが理論予測された。一方、電子論的にはペプチドナノリング骨格及びタンパク質ナノチューブ骨格の HOMO と LUMO は、骨格型に依らずいずれもリング面内  $\pi$  軌道によって形成される。これらの骨格エネルギー準位に加え、各側鎖に局在したエネルギー準位が更にアミノ酸残基修飾により系内に挿入される。とりわけ芳香族員環を側鎖に有するアミノ酸 (Phe, Trp 等) の残基修飾は側鎖の  $\pi$  電子準位をエネルギーギャップ内に挿入し、新たなフロンティア軌道を形成する。そのためこれらの官能基はペプチドナノリング・タンパク質ナノチューブ系において外部物質との反応部位となる可能性や、新規電子・光物性を発現する可能性を含んでいるものと考えられる。

#### 4. 発表

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、永井、武田、小幡谷、三原、畔原、鈴木、水谷、古川、鳥光、Physical Review B, Vol. 66, 165417 (2002);  
高橋・武田、Journal of the Physical Society of Japan, vol. 71, 2295 (2002);  
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;  
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、2002 年 3 月、滋賀;  
高橋・武田、日本化学会 第 81 春季年会、2002 年 3 月、東京;  
高橋・葉桐・成田・武田、分子構造総合討論会、2002 年 10 月、神戸;

分 em1 施  
実 1308990  
許 1360000

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)

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14年度には、以下に示す研究を行った。

### (1) 第3周期原子を含む分子の分子間相互作用と電子構造

#### -特に無極性分子の関わる非分極的な静電相互作用について-

双極子微分が大きな値をとる振動モードの、溶媒和による振動数シフトを考察するには、溶媒分子との静電相互作用を正確に評価する必要がある。ここで重要になる因子は、双極子微分 ( $\partial\mu/\partial Q$ ) と溶媒に由来する電場 ( $E$ ) の内積として表される。つまり、溶質分子に電場  $E$  が作用するとき、その分子のポテンシャル極小点は、

$$\delta Q = \frac{1}{k} \frac{\partial\mu}{\partial Q} E \quad (1)$$

のように変位する [1,2] が (但し  $k$  は振動座標  $Q$  の力の定数)、これによる振動数シフトは、3次の力の定数  $f$  を用いて、

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{f}{2k} \delta Q = \frac{f}{2k^2} \frac{\partial\mu}{\partial Q} E \quad (2)$$

と表される。多くの場合  $E$  は、溶質の双極子に誘起された溶媒の反作用場として表される。

しかし、実測される振動数シフトが反作用場のスキームで説明できない溶媒が数種類存在することが、知られている [3]。アセトン-四塩化炭素混合液体系の C=O 伸縮振動モード [4-6] はその一例である。この液体系で、アセトンのモル分率を 1.0 から 0.004 まで変化させても、アセトンが極性分子であり四塩化炭素が無極性分子であるにも関わらず、C=O 伸縮振動バンドの振動数の変化はわずかに  $3 \text{ cm}^{-1}$  ほど (共鳴的な分子間振動相互作用の影響がないように測定したときの値) である。一方、モル分率 0.004 で測定される C=O 伸縮振動バンドの振動数は、気体より  $17.5 \text{ cm}^{-1}$  も低振動数に位置する。反作用場のスキームから期待される振動数シフトと比較してみると、アセトン純液体で測定される振動数シフトはリーズナブルなのに対して、四塩化炭素溶液での振動数シフトは過大であるように見える。

そこで、この点について理解を深めるための手始めとして、アセトンと4分子の四塩化炭素から成るクラスターを対象に、HF/6-31+G(2df,p) レベルでの ab initio MO 計算を行った。各四塩化炭素分子の1本の C-Cl 結合が、アセトンの O 原子に向くような最適化構造が得られ、溶液で観測され

る C=O 伸縮の振動数シフト ( $\Delta\nu = -17.5 \text{ cm}^{-1}$ ) にかかなり近い値が計算された (未スケールの計算値で  $-17.5 \text{ cm}^{-1}$ )。4つの四塩化炭素分子が C=O 結合に及ぼす静電場は  $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ au}$  で、各原子サイトに適当な分極率を配置して計算した反作用場 ( $1.76 \times 10^{-3} \text{ au}$ ) に比べて、はるかに大きいことがわかった。

ここで得られた、四塩化炭素分子に由来する静電場の性質を検討するため、孤立した四塩化炭素分子を対象に、分子周辺に生じる静電場を計算した。C-Cl 結合方向、その逆方向、および Cl-C-Cl の 2 等分角線方向の電場を、図 1 に示す (実線)。ここでは、分子の内側から外側へ向かう電場を正符号で表している。比較のために、 $q(\text{Cl}) = 0.2 e$ ,  $q(\text{C}) = -0.8 e$  とした点電荷モデルについての計算値を破線で示す。この結果から、(1) C-Cl 結合方向の静電場を点電荷モデルで近似するには、かなり大きな正電荷を Cl 原子上に置く必要があること、(2) MO 計算で得られる分子周辺の静電場全体を近似するのに、点電荷モデルでは不十分なこと、がわかる。特に前者は、C 原子と Cl 原子の電気陰性度の傾向とは逆の結果である。

このような分子周辺の静電場を近似するためには、C 原子および Cl 原子上の点電荷だけではなく、Cl 原子上に四重極子を置くことが必要であると考えられる。フィティングを行った結果、 $q(\text{Cl}) = -0.105 e$ ,  $\Theta(\text{Cl}) = 1.413 \text{ au}$  という値が得られた。これを用いると、図 1 に点線で示すように、MO 計算で得られる分子周辺の静電場を良く再現できることがわかった。

Cl 原子上の四重極子の大きさについて、一般性を確認するために、HCl 分子および Cl<sub>2</sub> 分子についても同様の計算を行った。フィティングの結果、HCl 分子については  $q(\text{H}) = -q(\text{Cl}) = 0.213 e$ ,  $\Theta(\text{H}) = 0.154 \text{ au}$ ,  $\Theta(\text{Cl}) = 1.535 \text{ au}$  という値が、Cl<sub>2</sub> 分子については  $\Theta(\text{Cl}) = 1.249 \text{ au}$  という値が得られた。したがって、 $\Theta(\text{Cl}) \cong 1.5 \text{ au}$  という値はある程度の一般性をもっていると期待できる。

次に、このように Cl 原子上に大きな四重極子が存在する電子構造的理由を明らかにするため、Cl 原子を含む最も簡単な分子の 1 つである Cl<sub>2</sub> 分子について、分子周辺の静電場と分子内の電子分布を検討した。分子内の Cl 原子内部における電子密度は、結合の延長線上で小さく、結合に垂直な方向で大きい (図 2)。これは、 $3p_z$  に由来する被占分子軌道は 1 つであるのに対し、 $3p_x$  および  $3p_y$  に由来する被占分子軌道はそれぞれ 2 つずつあるためである。このような、異方性のある電子分布が、Cl 原子上に大きな四重極子が存在する電子構造的理由と考えられる。

さらに、同属原子間での比較を行うため、CX<sub>4</sub>, HX, X<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br) および CH<sub>4</sub> について、分子周辺の静電ポテンシャルから原子上の四重極子を求めた。その結果、同じ元素については類似した値の四重極子 [ $\Theta(\text{H}) = 0.1\text{--}0.3 \text{ au}$ ,  $\Theta(\text{F}) = 0.3\text{--}0.5 \text{ au}$ ,  $\Theta(\text{Cl}) = 1.2\text{--}1.6 \text{ au}$ ,  $\Theta(\text{Br}) = 1.8\text{--}2.2 \text{ au}$ ] が得られることがわかった。この値を相互に比較すると、周期表中において下側の原子ほど、四重極子の値が大きいことがわかる。また、CO<sub>2</sub> と CS<sub>2</sub> のケースを比較すると、CS<sub>2</sub> の S 原子について大きい四重極子が得られる [ $\Theta(\text{O}) = 0.177 \text{ au}$ ,  $\Theta(\text{S}) = 1.166 \text{ au}$ ]。

以上のことから、共有結合を形成している第 3 周期 (および第 4 周期) 原子の周辺における分子間静電相互作用を的確に表すためには、原子上の四重極子の効果が重要であることがわかる。

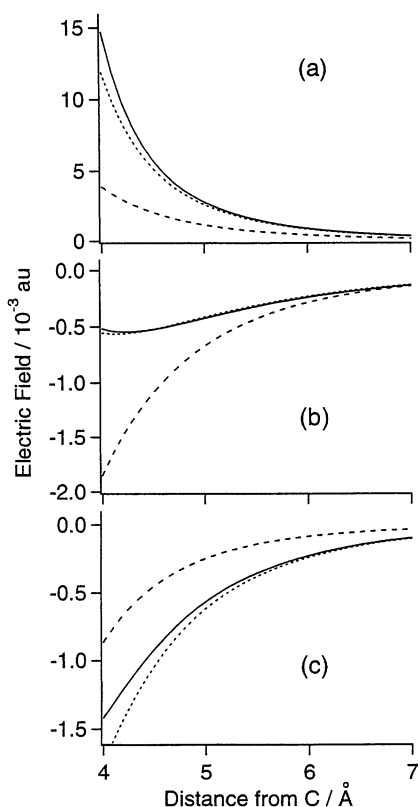


図 1 : 四塩化炭素分子周辺の静電場。(a) C-Cl 結合方向, (b) その逆方向, (c) Cl-C-Cl の 2 等分角線方向。実線 : MO 計算, 破線 :  $q(\text{Cl}) = 0.2 e$ ,  $q(\text{C}) = -0.8 e$  とした点電荷モデル, 点線 : Cl 原子上の四重極子を取り入れたモデル (本文参照)。

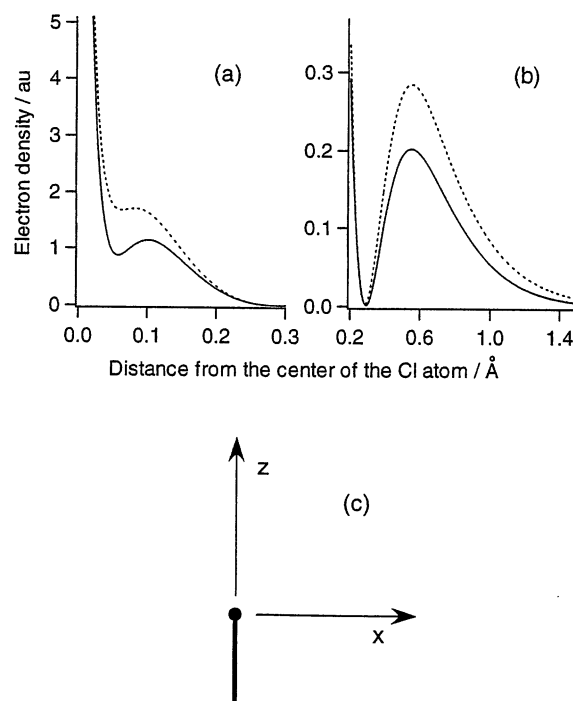


図 2 :  $\text{Cl}_2$  分子の Cl 原子内の電子分布。MP3/6-31+G(2df) レベルでの計算値。(a) 0.0–0.3 Å 領域, (b) 0.2–1.5 Å 領域。z 軸および x 軸方向 (c で定義) の値を実線および破線で示している。

- [1] J. M. Luis, M. Duran, and J. L. Andrés, *J. Chem. Phys.* **107**, 1501 (1997). [2] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1167 (2002). [3] O. W. Kolling, *J. Phys. Chem.* **100**, 16087 (1996). [4] M. Musso, M. G. Giorgini, G. Döge, and A. Asenbaum, *Mol. Phys.* **92**, 97 (1997). [5] H. Torii, M. Musso, M. G. Giorgini, and G. Döge, *Mol. Phys.* **94**, 821 (1998). [6] M. Musso, H. Torii, M. G. Giorgini, and G. Döge, *J. Chem. Phys.* **110**, 10076 (1999).

## (2) アミド化合物液体のダイナミクスと低波数振動スペクトルの強度増大メカニズム

分子液体の低波数振動スペクトルは、そのダイナミクスの解明を目的としてしばしば解析されるが、そのためにはスペクトルの強度生成メカニズムを正しく理解することが重要である。赤外・ラマン強度は、双極子モーメント・分極率テンソルの時間変化によって生ずる。十分に異方的な極性分子から成る液体の場合、低振動数ダイナミクスによる双極子モーメント・分極率の時間変化は、大部分が分子の回転 (librations) に起因するが、分子間相互作用に起因する部分 (分子の並進・回転の両方に依存する) も重要である。

液体ホルムアミドの遠赤外スペクトルの強度については、少数のホルムアミド分子から成るクラスターを対象とした分子軌道計算 [7] から、隣接分子の配置によって大幅に強度が変化することが明らかとなっている。そこで、クラスター内の各原子上に点電荷と分極率を置いたモデルを採用し、dipole-induced dipole (DID) メカニズム

$$\boldsymbol{\mu}_p = \boldsymbol{\mu}_p^M + \sum_{q(\neq p)} \boldsymbol{\alpha}_p^M T_{pq} \boldsymbol{\mu}_q \quad (3)$$

に基づいて双極子微分の値を計算し、分子軌道計算から直接得られる値との比較を行った。(ここで、 $\boldsymbol{\mu}_p$ ,  $\boldsymbol{\alpha}_p$  は  $p$  番目の原子の双極子モーメントと分極率、 $T_{pq}$  は 2 原子間の双極子相互作用テンソルであり、上付添字 M は原子固有の量または点電荷により直接誘起される量であることを表す。)

その結果、各原子上の点電荷と分極率の値を最適化することにより、分子軌道計算から直接得られる双極子微分と良く一致する値が、DID メカニズムに基づいた計算から得られることがわかった。最適化により得られる点電荷と分極率の値は、十分リーズナブルな範囲に収まっている。このことは、遠赤外スペクトルの強度生成メカニズムを表すという目的において、DID メカニズムはかなり妥当なものであることを示していると考えられる。

[7] H. Torii and M. Tasumi, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 241 (1998).

## 発表実績 (平成 14 年度)

### 学会発表

鳥居, 第 6 回理論化学討論会, 2002 年 5 月, 吹田。

鳥居, 第 29 回生体分子科学討論会, 2002 年 7 月, 岡崎。

鳥居, XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, August 2002, Budapest (Hungary).

鳥居, Advanced Study Institute (ASI) on the Physical Chemistry of Liquids Entitled: Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations, September 2002, Rhodes (Greece).

鳥居, 第 24 回溶液化学シンポジウム, 2002 年 9 月, 豊中。

鳥居, 分子構造総合討論会, 2002 年 10 月, 神戸。

鳥居, 第 16 回分子シミュレーション討論会, 2002 年 12 月, 新潟。

鳥居, 日本化学会第 83 春季年会, 2003 年 3 月, 東京。

### 原著論文

鳥居, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281–3286 (2002).

鳥居, *J. Comput. Chem.*, **23**, 997–1006 (2002).

鳥居, *Vib. Spectrosc.*, **29**, 205–209 (2002).

鳥居, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9272–9277 (2002).

Musso, 鳥居, Ottaviani, Asenbaum, Giorgini, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10152–10161 (2002).

鳥居, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 27–33 (2002).

鳥居, *J. Chem. Phys.*, in press.

分 em6 施

5-endo-trig 環化反応に関する理論研究

実 885825

Theoretical Study on 5-endo-Trigonal Cyclization Reaction :  
Disfavored or Favored?

許 876400

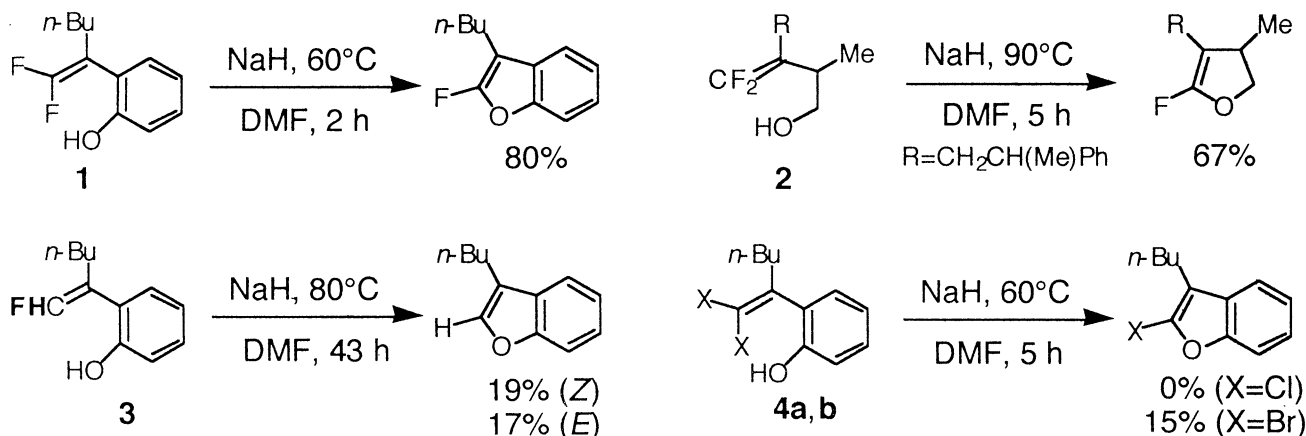
○安藤香織 (琉球大学教育)

## 1、研究の目的

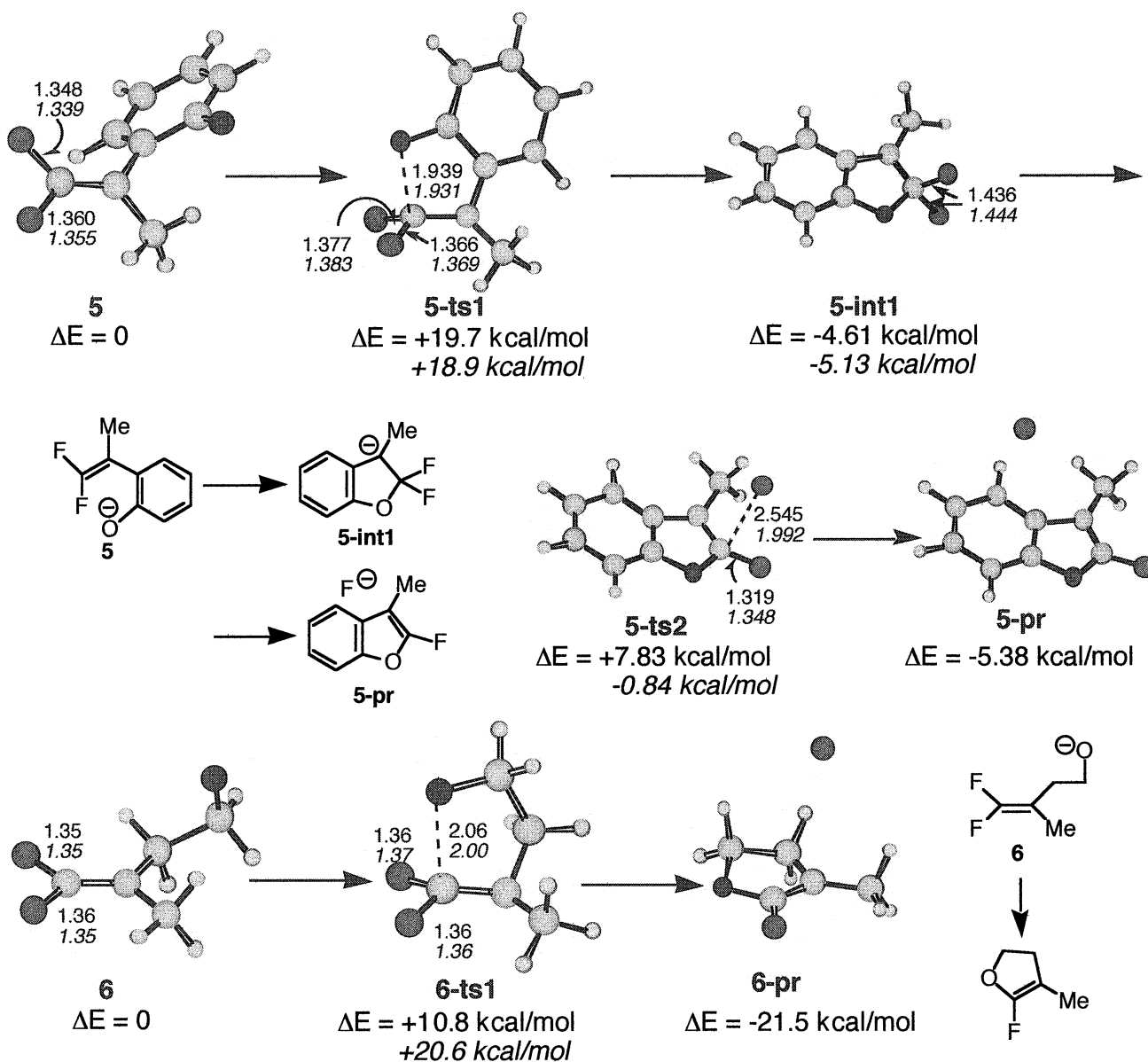
含フッ素有機化合物は、生理活性物質として、機能性材料として特異的な性質を示すことが多く、医農薬を含めた化学産業分野で近年大きな注目を集めている。フッ素は、その大きな電気陰性度と非共有電子対の働きにより、近傍のカチオンやアニオンに特異的な電子的効果を及ぼし、さらに脱離能も有する。そのため、含フッ素有機化合物の合成は活発に研究されている分野となっている。最近、東京大学理学部市川らはオルト位にヘテロ原子を有する $\beta, \beta$ -ジフルオロスチレンの分子内置換反応による含フッ素ヘテロ環化合物の合成を報告している。彼等の成果で特に注目されるのが、5員環の形成である。1976年、Baldwinは環化反応に関する一般則を発表している。その中で、5-endo-trig 環化反応 (trigonal 炭素への分子内求核付加反応で5員環を形成する反応で、付加の方向が環の内側を向くもの) はdisfavoredであるとしている。市川らの報告はこの規則に反するものであった。本研究では、通常はおこらないこの5-endo-trig 環化反応がなぜおこったのか、反応機構はいかなるものなのかを汎密度関数法を用い、溶媒効果については連続誘電体モデルを用いて明らかにすることとした。

## 2、結果と考察

市川らは1をNaH存在下加熱することにより二重結合への付加後、フッ素イオンの脱離がおこり、5員環化合物が良い収率で得られている。また、この反応にはベンゼン環は必要無く、ホモアリルアルコール2を同様に処理しても5員環化合物が得られる。また、モノフルオロ化合物3やジクロロおよびジブromo化合物4a,bでは、低収率でしか反応が進行しないことから、フッ素の効果による反応であることが伺える。これらの反応を理解するために、1、2の塩基処理で得られる化合物のモデル化合物として5と6を用い、汎密度関数計算により、反応の遷移状態計算を行った (Fig. 1)。5では酸素アニオンのオレフィンへの求核付加により中間体5-int1が生成し、その後フッ素イオンの脱離がおこって







**Figure 1.** Transition structures for the nucleophilic 5-endo-trig cyclization of 1,1-difluoro-1-alkenes **5** and **6** [B3LYP/6-31+G(d)]. The italic numbers are the values in [B3LYP/6-31+G(d),SCRF(Dipole,solvent=DMF)].

5員環化合物**5-pr**が生成する。反応の律速段階は活性化エネルギーは求核付加の段階である。また、連続誘電体モデルを用い溶媒効果を入れた計算でも律速段階は求核付加であり、この段階の遷移状態構造および活性化エネルギーはガス相での値とほぼ同じである。溶媒効果を入れると続くフッ素イオンの脱離が容易となる。ベンゼン環を含まないホモアリルアルコール**6**の反応では求核付加がおこると、中間体を経由することなくフッ素イオンの脱離がおこって5員環化合物**6-pr**が一挙に生成する。この反応で特質すべきことは溶媒効果を入れた計算では活性化エネルギーが10 kcal/molも大きいことである。実際の実験では**2**は**1**より反応にやや高温と長時間を要しており溶媒和を入れた活性化エネルギーは実験結果をよく再現している。また、**2**の反応においては、THFのような極性の低い溶媒を用いることにより、より容易に反応を行うことができると考えられる。

以上の環化反応におけるフッ素の効果を明らかにするために、対応するジクロロおよびジブロモ化合物7a,bの求核付加反応の遷移状態を求めた (Figure 2)。得られた活性化エネルギーは実験結果とよく一致し、ジフルオロが最も反応性が高く、続いてジブロモ、ジクロロである。7a,bからの遷移状態では2つのC-X結合の長さは0.1Å以上の差があるのに対し、ジフルオロ体5ではほとんど差がないことも注目される。ジブロモやジクロロでは、付加の遷移状態の段階ですでにC-X結合は分極を開始して付加反応が起こることを助けていると考えられる。これらに対し、ジフルオロ体5では、フッ素原子の強い電子吸引性のためにベータ位置アニオンが安定化されることが求核付加反応の原動力であり、ジブロモおよびジクロロ体ではハロゲンの脱離能が主な役割をになっていることが窺える。

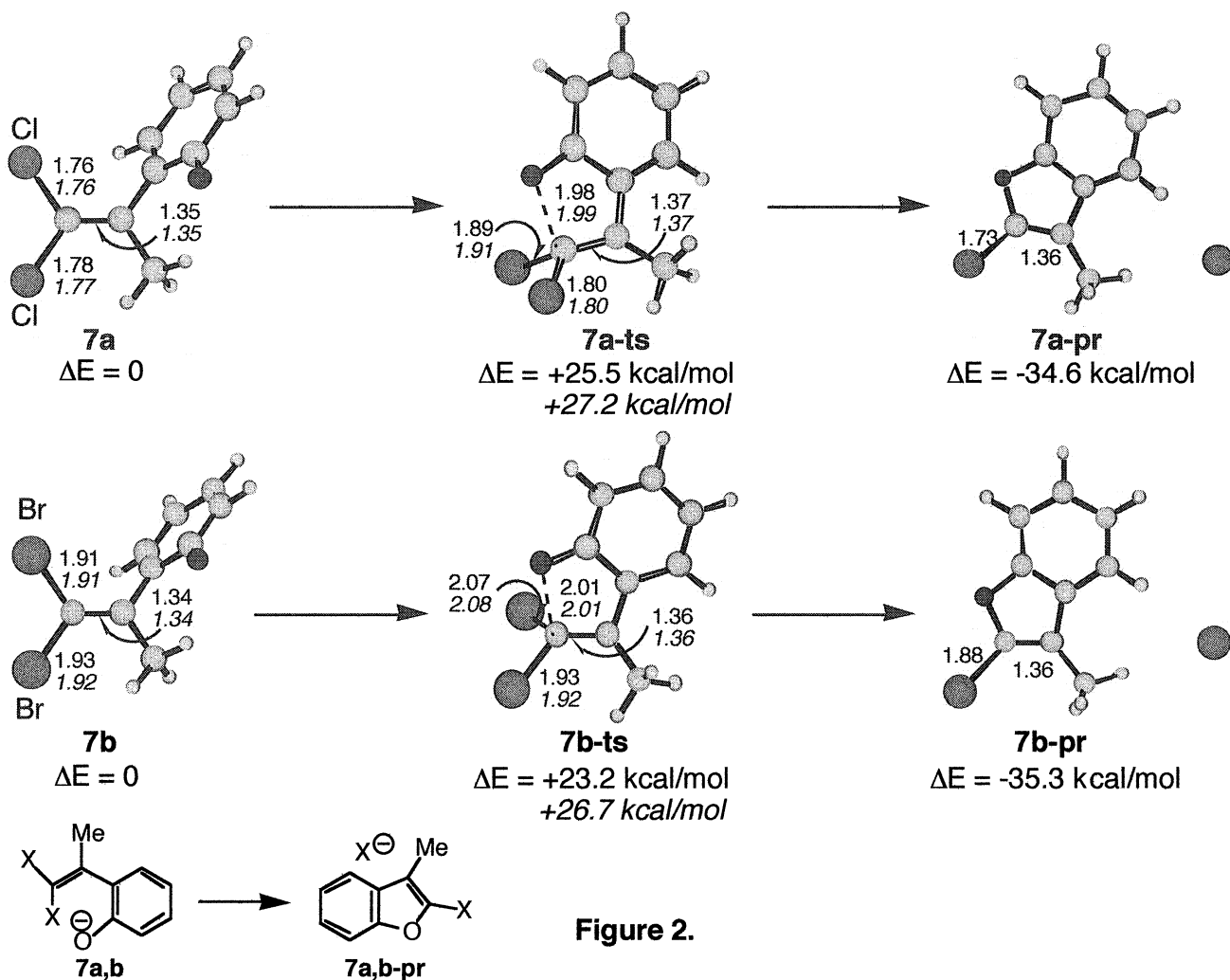


Figure 2.

さらに、モノフルオロ体8a,bについても求核付加反応の遷移状態計算を行った (Figure 3)。E体8bはベンゼン環がオレフィン平面上にあるため、8aに比べ4.5 kcal/mol安定である。活性化エネルギー値が27 kcal/molと大きいことからフッ素原子1個では付加反応を起こすには十分でないことが分かる。また、溶媒も入れた計算で8b-tsの構造が大きく変化していることも注目される。これについては現在さらに検討中である。

以上、フッ素原子の強い電子吸引性によりベータ位アニオンの安定化がこの5員環形成反応の原動力であることが分かった。また、モノフルオロ体では不十分であることもわかった。

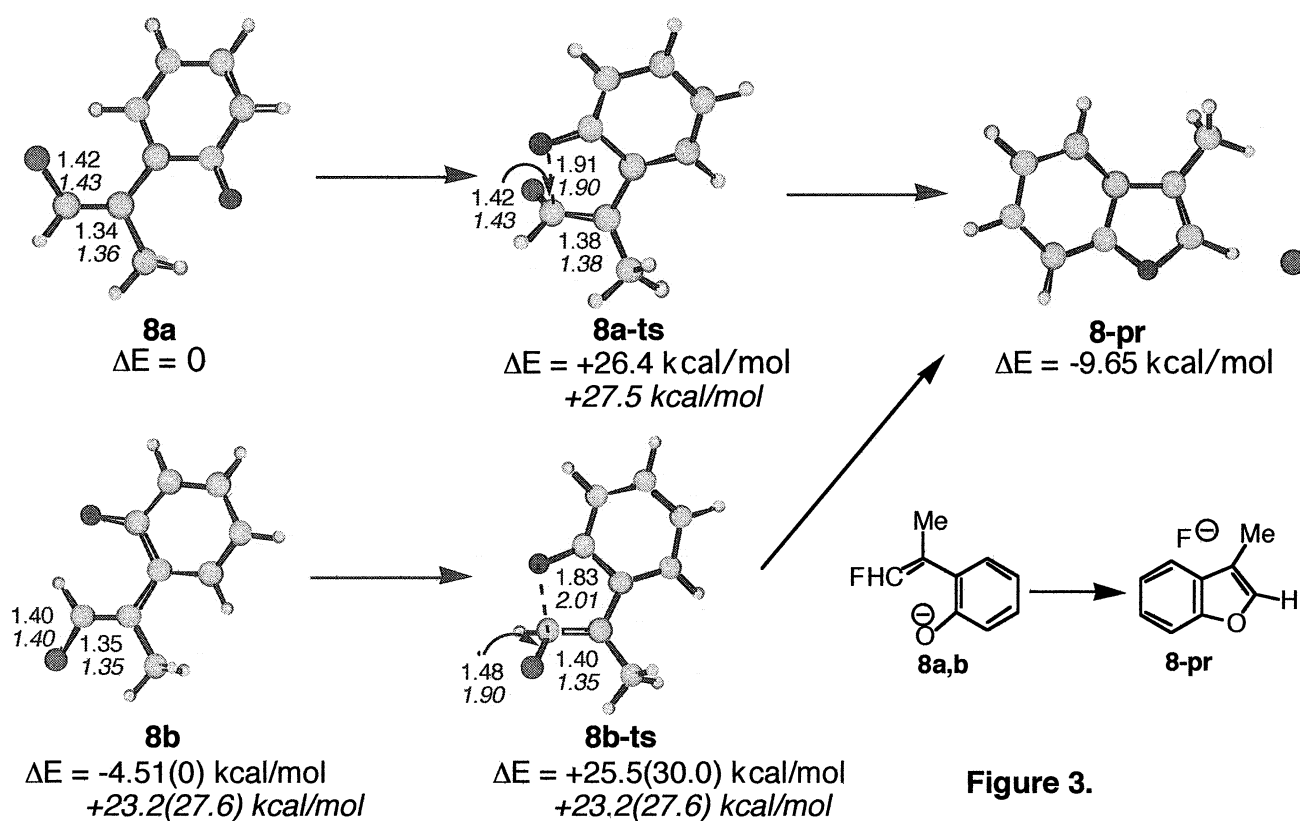


Figure 3.

発表・出版実績または予定

1. 安藤香織、有機合成への理論計算の活用：プロモアレンの分子内アミノ化反応によるシス選択的2-エチニルアジリジン合成への応用、「2002年日本化学会西日本大会」、北九州、2002年（口頭）（依頼講演）
2. 安藤香織、理論計算に基づいた立体選択性の改善：分子内アミノ化反応によるシスアジリジン合成、「高精度大規模計算が開く新しい分子科学シンポジウム」、岡崎、2002年（口頭）（依頼講演）
3. 安藤香織、マイクロソルベーションクラスター中のリチウムエノラートのアルキル化反応に関する理論研究、「日本化学会第83春季年会」、東京、2003年（口頭B講演）
4. 柳澤秀行、三浦佳世、北村充、安藤香織、奈良坂紘一、リチウムアルキリデンカルベノイド炭素上での求核置換反応、「日本化学会第83春季年会」、東京、2003年（口頭B講演）
5. Hiroaki Ohno, Kaori Ando, Hisao Hamaguchi, Yusuke Takeda, Tetsuaki Tanaka; A Highly *cis*-Selective Synthesis of 2-Ethynylaziridines by Intramolecular Amination of Chiral Bromoallenes: Improvement of Stereoselectivity Based on the Computational Investigation; *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15255-15266 (2002年).
6. H. Yanagisawa, K. Miura, M. Kitamura, K. Narasaka, K. Ando; Intramolecular Substitution Reaction of Alkylidene-Lithium Carbenoids: Regioselective Synthesis of Indenes; *Helv. Chim. Acta*, **85**, 3130-3135 (2002年).
7. Yanagisawa, H.; Miura, K.; Kitamura, M.; Narasaka, K.; Ando, K.; Intramolecular Substitution Reaction of Lithium Alkylidene Carbenoids; Regioselective Synthesis of Indenes; *Bull. Chem. Soc. Jp.* submitted.
8. 有機合成化学協会60周年記念出版『My Favorite Organic Synthesis』（野依良治編）2002年7月、p6-p7. 'Z-Selective Horner-Wadsworth-Emmons Reaction' by Kaori Ando

分 eo8 施

酵素系における化学反応に関する量子化学的研究

実 2605102

Quantum Chemical Study on Chemical Reactions in Enzymatic Systems

許 3596800

○ 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）、立花正満（九大先導研）、湯村尚史（九大先導研）、蒲池高志（九大先導研）、近藤正一（九大先導研）

### 1. 研究目的・内容

シトクロムP450のメカニズムに関する研究がまとまったので、報告する(1)。シトクロムP450は多くの脂肪族分子の一原子酸素添加反応を触媒するヘム酵素である。なかでもP450camは立体、位置選択的にCamphorを5-*exo*-hydroxycamphorに転換し、近年のSligar等のX線結晶構造解析をはじめ、速度論的、分光学的解析など、特に多くの検討がなされてきた。そこで、この反応について密度汎関数法を用いた量子化学計算を行い、実験から得られた知見を理論的に評価、検証した。

### 2. 研究方法・計算方法

計算にはGaussian 98 programを使用した。計算方法として密度汎関数法のひとつであるB3LYP法、基底関数は鉄にTZVを残りの原子にはD95を用いた。プロトポルフィリンIXをポルフィンに、軸配位子のシステインを-SCH<sub>3</sub>にそれぞれ置換することでモデル化し、すべての安定点に対して構造最適化を行った。

### 3. 研究成果

Figure 1に水素引き抜き、及び生成したラジカル種が再結合する遷移状態の最適化構造を示した。水素引き抜きの活性化エネルギーは2重項、4重項のそれぞれについて、23.8 kcal/mol、21.4 kcal/molと高く、ethaneを基質とした場合と比べても、わずかに数kcal/mol低いだけであった。また、速度論的同位体効果(KIE)もほぼ同じであり、両基質の水素引き抜き過程は本質的に同じであることが判明した。2重項、4重項共にリバウンドの遷移状態が存在し、その活性化エネルギーは数kcal/molときわめて低いものであった。このリバウンドの遷移状態は水素引き抜きの遷移状態よりも安定であり、観測されている高い立体選択性を説明できる。

しかし、この計算結果からは、P450による高いエネルギー障壁を有するヒドロキシル化が生理的条件下で起こることがうまく説明できない。そこでヒドロキシル化の前段階である酸素分子の活性化に注目することにした。Sligarらはプロトンの供給源としてP450camの活性中心の周辺に存在するアミノ酸残基Asp251とThr252およびふたつの水分子の作る水素結合ネットワークによるプロトンリレー・モデルを提案している。

このモデルに基づいて、酸素分子のプロトン化のエネルギーを算出してみると、この化学反応が顕著な発熱過程であることが分かった。この過程の大きな余剰エネルギーを考慮に入れると、次の段階のヒドロキシル化はエネルギー的に極めて容易に起こることが予想される。つまり、酸素分子のO-O結合が切断されて、鉄オキシ種であるCompound Iが生成すると、即座にヒドロキシル化に移行するものと推測される。このことから、ヒドロキシル化の活性種であるCompound Iが実験的に捕捉されない理由もある程度理解できることが判明した。

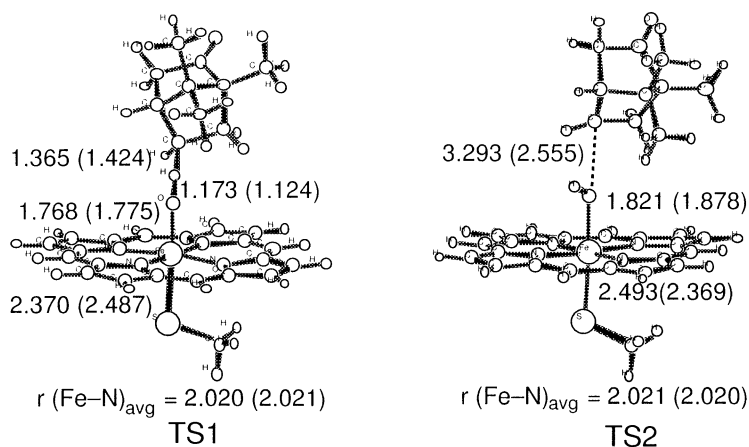


Figure 1. Optimized geometries of the transition states for the H-atom abstraction and recombination in camphor hydroxylation in the doublet (quartet) state. Units in Å.

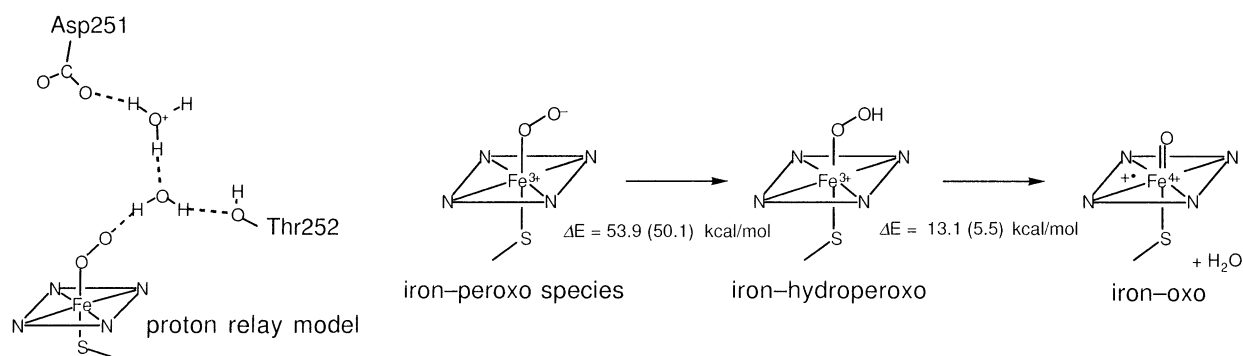


Figure 2. Proton relay model for P450cam proposed by Sligar et al. and calculated energetical change in the process.

## 引用文献

(1) "A Theoretical Study on the Mechanism of Camphor Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450", T. Kamachi and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4652-4661 (2003).

発表論文

論文・著書

- (1) "Mechanism for the Formaldehyde to Formic Acid and the Formic Acid to Carbon Dioxide Conversions Mediated by an Iron-Oxo Species", T. Yumura, T. Amenomori, Y. Kagawa, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 621-630 (2002).
- (2) "Theoretical Study on Kinetic Isotope Effects in the C-H Bond Activation of Alkanes by Iron-Oxo Species", K. Yoshizawa, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 251-259 (2002).
- (3) "Small Bandgap Polymers Involving Tricyclic Nonclassical Thiophene as a Building Block", M. Tachibana, S. Tanaka, Y. Yamashita, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3549-3556 (2002).
- (4) "A Mechanistic Study on the Pt-Catalyzed Reaction between Disilacyclobutene and Acetylene", S.-Y. Kang, A. Naka, M. Ishikawa, and K. Yoshizawa, *Organometallics*, **21**, 150-160 (2002).
- (5) "Electron-Phonon Coupling in Negatively Charged Acene- and Phenanthrene-Edge Type Hydrocarbon Crystals", T. Kato, K. Yoshizawa, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **116**, 3420-3429 (2002).
- (6) "Silicon-Carbon Unsaturated Compounds. 65. Thermal and Photochemical Isomerization of Bis(trimethylsilyl)trimethylsiloxy-substituted Silacyclobut-3-ene", A. Naka, S. Motoike, J. Ikadai, K. Yoshizawa, Y. Kondo, S.-Y. Kang, and M. Ishikawa, *Organometallics*, **21**, 2033-2035 (2002).
- (7) "Theoretical Predictions on the Mechanism of Catalysis of Coenzyme B12-Dependent Diol Dehydratase", M. Eda, T. Kamachi, K. Yoshizawa, and T. Toraya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1469-1481 (2002).
- (8) "Diagonal Silicon-Carbon Interaction in the [2 + 2] Cycloaddition of Silene and Acetylene", K. Yoshizawa, Y. Kondo, S.-Y. Kang, A. Naka, and M. Ishikawa, *Organometallics*, **21**, 3271-3277 (2002).
- (9) "Possible Photoinduced Spin Transitions in Bis(phenylmethylene)[2.2]paracyclophanes. A Spin-Orbit Coupling Study", M. Kondo, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7915-7920 (2002).
- (10) "Second-Order Perturbational Analysis of the Interaction between Graphite Sheets", T. Yumura and K. Yoshizawa, *Chem. Phys.*, **279**, 111-131 (2002).
- (11) "Sulfur-Gold Orbital Interactions which Determine the Structure of Alkanethiolate/Au(111) Self-Assembled Monolayer Systems", M. Tachibana, K. Yoshizawa, A. Ogawa, H. Fujimoto, and R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12727-12736 (2002).
- (12) "Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets", T. Tada and K. Yoshizawa, *Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem. (ChemPhysChem)*, **3**, 1035-1037 (2002).
- (13) "Density Functional Theory Study on the C-H Bond Activation of Alkane by Cytochrome P450", K. Yoshizawa, *Proceedings of the Third International Conference on Oxygen and Life*, 191-195 (2002).
- (14) "A Spin-Orbit Coupling Study on the Spin Inversion Processes in the Direct Methane-to-Methanol Conversion by FeO+", Y. Shiota and K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.*, **118**, 5872-5879 (2003).
- (15) "A Non-Radical Mechanism for Methane Hydroxylation at the Diiron Active Site of Soluble Methane Monooxygenase", K. Yoshizawa and T. Yumura, *Chem. Eur. J.*, **9**, 2347-2358 (2003).
- (16) "A Theoretical Study on the Mechanism of Camphor Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450", T.

Kamachi and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4652-4661 (2003).

(17) "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, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 721-732 (2003).

(18) "A Theoretical Study of Spin-Orbit Coupling in an Fe(II) Spin-Crossover Complex. Mechanism of the LIESST Effect", M. Kondo and K. Yoshizawa, *Chem. Phys. Lett.*, in press (2003).

(19) "A Theoretical Study of Reactivity and Regioselectivity in the Hydroxylation of Adamantane by Ferrate(VI)", Y. Shiota, N. Kihara, T. Kamachi, and K. Yoshizawa, *J. Org. Chem.*, in press (2003).

(20) "Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms" T. Tada and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, in press (2003).

(21) 「量子生物無機化学のすすめ－量子化学計算による生物無機化学の新展開」吉澤一成, 化学, 57(10), 18-22 (2002).

(22) 「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, 58(2), 56-57 (2003).

(23) 「Jack Barrett 構造と結合」吉澤一成訳, 化学同人 2003年刊行予定.

#### 招待講演

(1) "Reaction Dynamics of Alkane Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450", The Second Conference of Quantum Bioinorganic Chemistry (スウェーデン王立科学アカデミーノーベル化学委員会), 2002年7月, オレナス城, スウェーデン.

(2) "A Theoretical Study on the Mechanism of Camphor Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450", The Sixth Conference of European Bioinorganic Chemistry, 2002年7月, ルンド, スウェーデン.

(3) "Frontier Orbital Concept in the Conductance of Single Molecules", The First International Workshop on Computational Materials Science, 2003年3月, 京都大学.

(4) "メタンモノオキシゲナーゼの鉄2核構造における反強磁性相互作用", 新化学発展協会コンピュータワークショップ, 2003年, 3月, 日本化学会, 東京.

(5) "Quantum Chemical Predictions for C-H Bond Activation of Methane and Small Alkanes by the FeO<sup>+</sup> Complex and Related Metalloproteins", Taiwan Bioinorganic Symposium 2003, 2003年, 10月, Hsinchu, 台湾.

分 ep1 施

実 1704 274

許 2399600

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

(早大理工) ○中井浩巳、馬場健、河村芳海、袖山慶太郎、河東田道夫、千葉真人、

星野稔、山内佑介、中田彩子、菊池那明

## 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) ソラレン化合物の励起状態ダイナミクスに対する AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics)シミュレーション、(2) FEM(有限要素法)基底による原子核波動関数の数値的解法、(3) EDA (Energy Density Analysis)法の開発、(4) Cis-Trans 異性化反応への EDA 法の応用、(5) 固体表面系への EDA 法の応用、について報告する。

## 2. 研究成果

(1) ソラレン化合物の励起状態ダイナミクスに対する AIMD シミュレーション:

ソラレン化合物 (図 1) は皮膚病の光化学治療に用いられ、その励起ダイナミクスについてさまざまな研究がなされてきた。過渡吸収スペクトルの実験によると、ソラレンや 5-methoxypsoralen(5-MOP)に

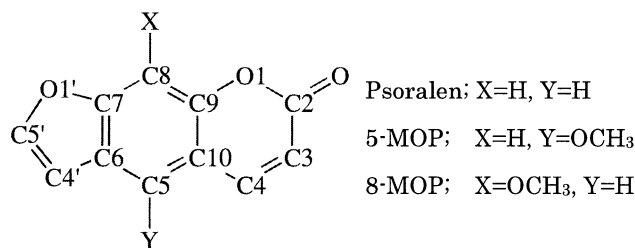


Figure 1. Psoralen compounds.

比べ 8-methoxypsoralen(8-MOP)の三重項励起( $T_1$ )状態の寿命が極端に短いことが報告されている。本研究では、AIMD シミュレーションを用いてこれら3種類の化合物の励起緩和を比較検討した。図 2 は基底( $S_0$ )状態から  $T_1$  へ垂直励起させた後の構造緩和と、その構造における  $S_0$  と  $T_1$  のポテンシャルエネルギーを示している。ソラレンと 5-MOP では構造、エネルギーともに励起による変化はないが、8-MOP では励起にともない O1-C2 結合が開裂し、 $S_0$  と  $T_1$  のエネルギー差が小さくなっており、量子収率の特異的な振る舞いと関係があると予想される。

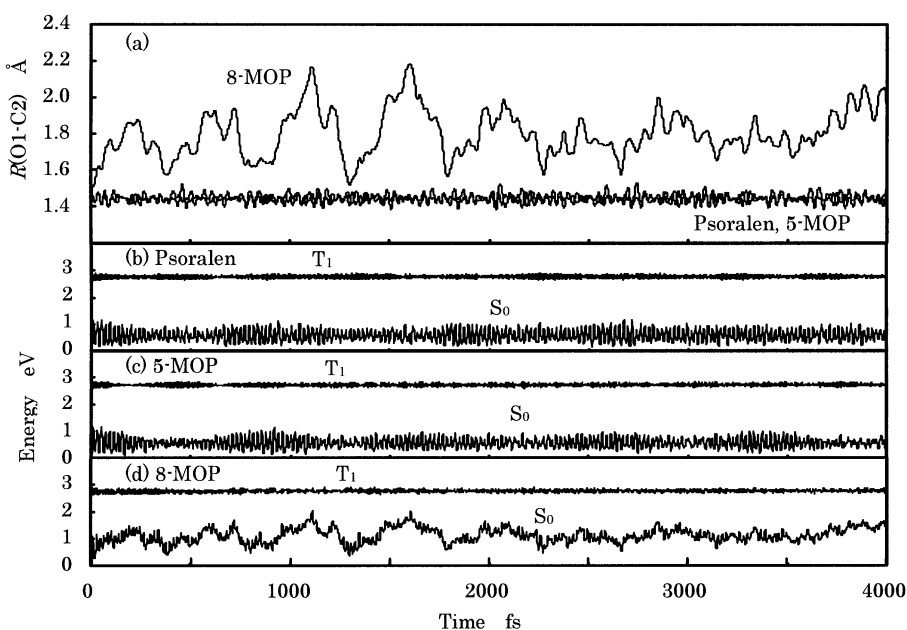


Figure 2. (a) Time evolution of O1-C2 distance in psoralen, 5-MOP, and 8-MOP in the  $T_1$  state, and potential energy curves in the real  $T_1$  and imaginary  $S_0$  state for (b) psoralen, (c) 5-MOP, and (d) 8-MOP. The potential energies in the  $S_0$  state are evaluated by using the geometries in the  $T_1$  state.



(2) FEM 基底による原子核波動関数の数値的解法：

FEM は偏微分方程式の数値解法の一つで、主に構造力学や流体力学などマクロな系に対して適用されてきたが、ミクロな現象、つまり Schrödinger 方程式に対する応用は限定されたものであった。我々はこれまで Gauss 基底を用いた原子核波動関数の取り扱いを提案してきた。そこで、振動に対する基底として Gauss 基底は良い振る舞いをするが、回転に対し

Table 1. Vibrational and rotational energies calculated by FEM in H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> and HCl molecules are given in cm<sup>-1</sup>. Experimental data are shown in parenthesis.

v	l	H <sub>2</sub>		D <sub>2</sub>		HCl	
		Calc.	Exptl.	Calc.	Exptl.	Calc.	Exptl.
0	0	2170.3	2170.3	1542.3	1542.4	1483.3	1482.3
	0 → 1	119.4	118.5	60.1	59.8	20.9	20.9
	0 → 2	357.2	354.2	180.4	179.0	62.7	62.6
	0 → 3	711.1	705.0	360.8	357.2	125.4	125.2
	0 → 4	1177.8	1167.2	601.3	593.6	208.9	208.6
1	0	6329.0	6322.7	4534.5	4535.9	4368.4	4368.3
	0 → 1	115.1	112.6	58.5	57.7	20.4	20.3
	0 → 2	344.4	336.7	175.6	172.8	61.1	60.7
	0 → 3	686.3	669.6	351.3	344.9	122.1	121.5
	0 → 4	1137.9	1107.7	585.5	573.0	203.4	202.3

ては良くないことが示された。本研究では、FEM 基底を用いて原子核波動関数を数値的に求めることを試みた。振動と回転がカップルしない場合とカップルする場合の両方について検討した。前者に対しては厳密解が知られており、FEM によりそれらが正しく再現されることを確かめた。次に、回転と振動がカップルする場合について、次式の汎関数に変分法を適用することにより振動・回転準位を求めた。

$$J[\Psi] = \iiint drd \cos \theta d\phi \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{2} r^2 \left( \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} (1 - \cos^2 \theta) \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \cos \theta} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \cos^2 \theta} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} r^2 (E - V(r)) \Psi^2 \right]$$

ここで、原子間ポテンシャル V(r)として Morse 関数、FEM 基底として Lagrange3 次補間関数を用いた。表1に H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HCl に対する数値結果を示す。振動とのカップリングにより回転準位が red-shift することが正しく再現されている。

(3) EDA 法の開発：

分子軌道(MO)法や密度汎関数理論(DFT)などの量子化学計算を用いた応用研究のボトルネックは、観測を如何に高精度で再現するかというステップから、「なぜか」を導き出すステップに移行しつつある。これは、計算結果から物理・化学現象の理解を導くための解析法が欠けているためである。たとえば、生体分子におけるエネルギー移動を検討する場合、全系のエネルギー変化を求めるだけでは不十分で、活性部位のエネルギー変化を見積もる必要がある。そこで我々は、全系のエネルギーを構成原子に

$$E_{XC}^A = \sum_g^{grid} \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) F_{XC}(\mathbf{r}_g) \quad (1)$$

分割するための解析法(EDA)を提案した。EDA には、二つの分割スキームが含まれる。交換相関エネルギー E<sub>XC</sub> の分割は、分配関数 p<sub>A</sub>(r)を用いた部分和により計算する。

その他の運動エネルギー T<sub>S</sub>, 核引力エネルギー E<sub>NA</sub>, クーロンエネルギー E<sub>CLB</sub> の分割は、Mulliken の電子密度解析の類推を用いる。例えば、原子 A のクーロンエネルギー密度は次式で計算される。

$$E_{CLB}^A = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} (PG)_{\mu\mu} \quad (2)$$

図3は、平衡構造(実験値)から両方の O-H 距離を伸ばした場合(a)と、片方の O-H 距離を伸ばした場合(b)の結果である。(a)では、結合距離の増加とともに O, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> 原子いずれも不安定化している。(b)では、結合距離が増加している O と H<sub>b</sub> 原子は不安定化しているが、H<sub>a</sub> 原子のエネルギー密度はほとんど変化していないことがわかる。EDA により得られたエネルギー密度は、我々の直感とうまく対応している。

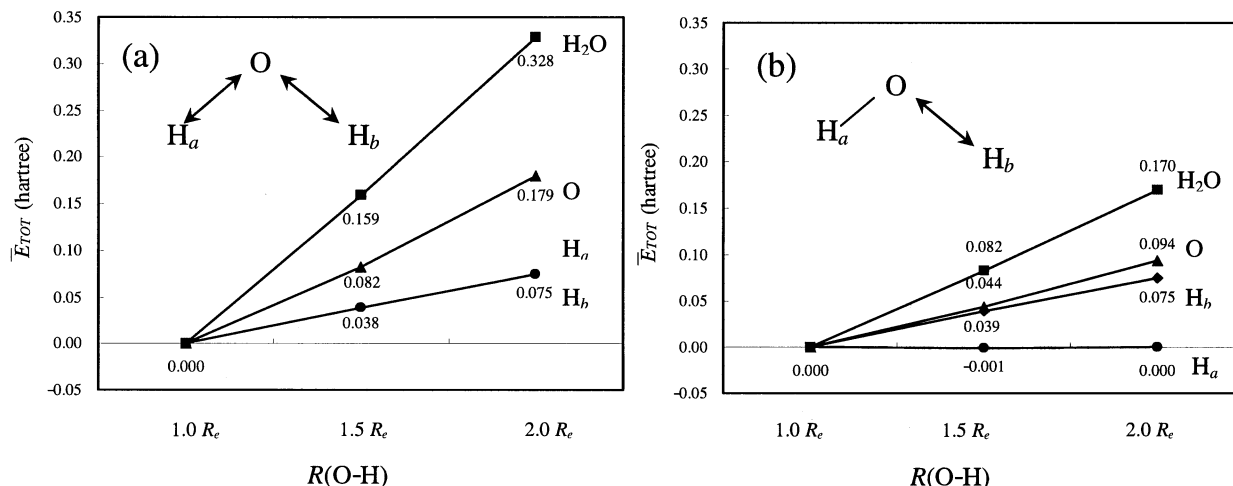


Figure 3. Total energy density changes ( $\Delta E_{TOT}$ ) of H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, and O in H<sub>2</sub>O in the homogeneous (a) and heterogeneous (b) bond-breaking processes, with respect to the values in the stable H<sub>2</sub>O molecule.

#### (4) Cis-Trans 異性化反応への EDA 法の応用:

図4は、マロンアルデヒド(MA)が Trans 体から Cis 体に異性化する際の Energy Diagram である。異性化のバリアは、水素が面外を通る場合(TS)に比べ面内を通る(SOSP)と 20kcal/mol 程度高くなっている。この原因を解明するために、我々は EDA 法を適用した。図5より、酸素原子の不安定化が SOSP の不安定性の原因であることがわかる。さらに、酸素原子に着目してさらに解析すると、TS では  $\angle C-O-H$  がほぼ 110 度に保たれるのに対して、SOSP ではほぼ直線となっている。結局、酸素原子の sp<sup>3</sup> 性がバリアの違いをもたらしたことがわかる。同様の結果は、トロポロンや 9-ヒドロキシフェナレンでも得られた。

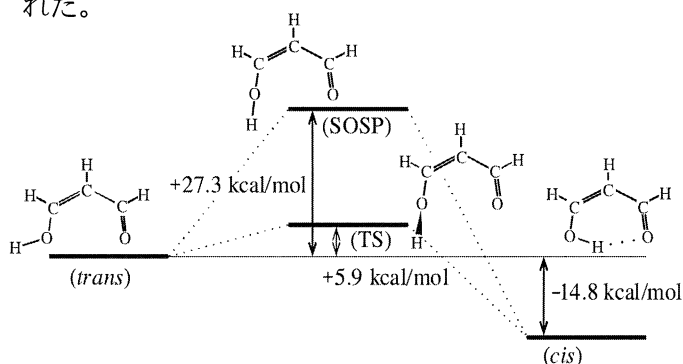


Figure 4. Energy diagram for *cis*, *trans*-enol isomerization of MA along the two reaction pathways.

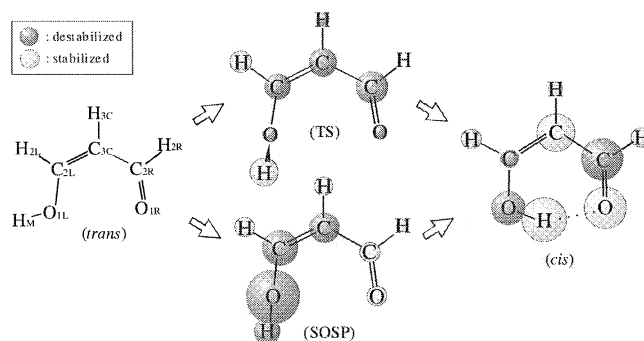


Figure 5. Energy density changes from the *trans* species in MA along the two reaction pathways. Stabilized and destabilized atoms are represented by light and dark balls, respectively, whose volume is proportional to the degree of the stabilization and destabilization.

#### (5) 固体表面系への EDA 法の応用:

固体表面は触媒反応の場として興味深く、近年は表面反応の素過程のメカニズム解明のために電子状態計算が多く用いられるようになった。本研究では、不均一触媒反応の第一ステップである固体表面への分子の吸着に EDA 法を適用し、吸着が吸着分子および固体表面にどのような影響を与えているかを

解析した。図6は、Si(100)(2×1)表面上への(a) H<sub>2</sub>, (b) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, (c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (d) COの吸着に伴うエネルギー密度の変化を示している。いずれの場合でも、表面第1層のSiダイマーが大きく安定化し、一方吸着分子はいずれも不安定化し、活性化された状態にあることがわかる。

イオン結晶表面を電子状態計算で取り扱う際には、量子力学的(QM)に取り扱うクラスターの周りに点電荷などの分子力場(MM)を置くQM/MMモデルが多く用いられる。しかし、QM/MMモデルを用いる際、QMとMMの境界をどこに設けるか、MM場の強さをどのように設定するかなど任意性がある。そこで、EDA法によりQM/MMモデルの妥当性を評価した。イオン結晶MgOのQM/MMモデルとしてQM部分にMg<sub>4</sub>O<sub>4</sub> cluster、MM場に±2.0の点電荷(Madelung Potential; MP)をおいた。表1に示すように、MM場のサイズを大きくすると、全系のエネルギーは大きく減少し、発散する。一方、EDA法を用いると、QM部分だけのエネルギーを定義することができ、これによりMM場のサイズに対する収束性を確認できた。また、EDA法を用いると各部位における凝集エネルギーが計算でき、実験値との比較から最も妥当な点電荷の値を見積もることにも成功した。

### 3. 出版実績

- 1) “Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation: Ab initio NO+MO/HF theory” H. Nakai, Int. J. Quant. Chem., **86** (6), 511-517 (2002).
- 2) “The Stability of Ammonia Cluster Ions and Its Relation to Nucleation Rate” Y. Okada, T. Orii, K. Takeuchi, H. Nakai, T. Ichikawa, J. Aerosol Res., Jpn., **17** (1), 30-38 (2002).
- 3) “Energy Density Analysis with Kohn-Sham Orbitals” H. Nakai, Chem. Phys. Lett., **363** (1-2), 73-79 (2002).
- 4) “Ab initio MD simulation of collision reaction between ammonia cluster ion and ammonia monomer” H. Nakai, Y. Yamauchi, A. Matsuda, Y. Okada, K. Takeuchi, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **592** (1-3), 61-67 (2002).
- 5) “Energy density analysis (EDA) of *cis*, *trans*-enol isomerization reactions in malonaldehyde, tropolone, and 9-hydroxyphenalenone” H. Nakai, K. Sodeyama, Chem. Phys. Lett., **365** (3-4), 203-210 (2002).
- 6) “DFT Calculation Analysis of the Infrared Spectra of Ethylene Adsorbed on Cu(110), Pd(110) and Ag(110)” K. Itoh, T. Kiyohara, H. Shinohara, C. Ohe, Y. Kawamura, H. Nakai, J. Phys. Chem. B, **106** (41), 10714-10721 (2002).
- 7) “Many-body effects in nonadiabatic molecular theory for simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions: Ab initio NOMO/MBPT and CC methods” H. Nakai, K. Sodeyama, J. Chem. Phys., **118** (3), 1119-1127 (2003).
- 8) “Energy density analysis of internal methyl rotations in halogenated toluenes” Y. Kawamura, H. Nakai, Chem. Phys. Lett., **368** (5-6), 673-679 (2003).

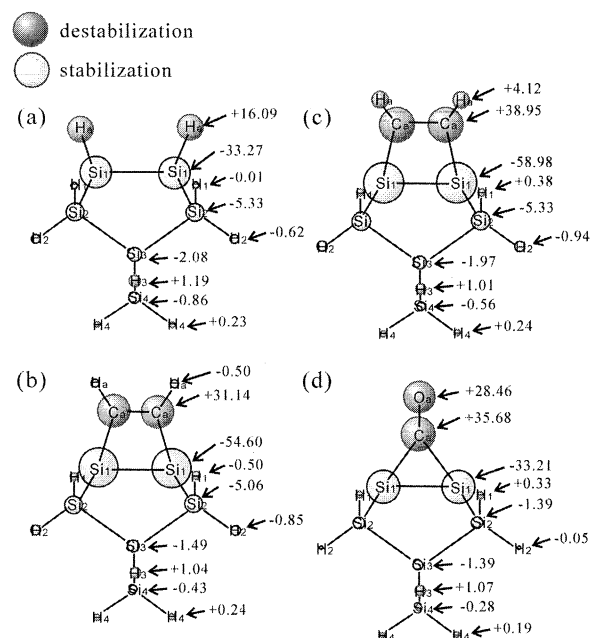


Figure 6. Energy density changes by the adsorption in (a) H<sub>2</sub>/Si<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, (b) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Si<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, (c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Si<sub>9</sub>H<sub>12</sub> and (d) CO/Si<sub>9</sub>H<sub>12</sub> systems in kcal/mol.

Table 2. Total energies of QM/MM system and QM part. [in Hartree]

Model	Number of MP	QM/MM system	QM part
#0	0 (no MP)	-1101.596657	-1101.596657
#1	56 (4 × 4 × 4)	-1148.033554	-1102.488647
#2	208 (6 × 6 × 6)	-1277.331583	-1102.473272
#3	504 (8 × 8 × 8)	-1531.559887	-1102.475605
#4	992 (10 × 10 × 10)	-1952.865636	-1102.474847
#5	1720 (12 × 12 × 12)	-2583.412492	-1102.475174
#6	2736 (14 × 14 × 14)	-3436.310418	-1102.475136
#7	4088 (16 × 16 × 16)	-4640.878186	-1102.475101

分 ep5 施

実 1075604

許 1196000

タンパク質構造の支配因子に関する理論研究

Theoretical Study on the Factors that Control the Structure of Proteins.

○ 岩岡道夫（東大院総合）

## 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造をそのアミノ酸配列から予測しようという試みは多くの研究者によってなされてきたが、未だにその原理の解明は達成されていない。本研究では、タンパク質立体構造の支配因子を有機化学的視点（即ち、原子レベルの相互作用）から明らかにすることを目的として、

- (1) 新しい単一アミノ酸ポテンシャル力場（SAAP 力場）の開発
- (2) タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析
- (3) SAAP 力場を用いたフォールディングシミュレーション・プログラムの開発

を進めている。タンパク質の立体構造を支配する因子は、原理的に単一アミノ酸自身の構造特性( $E_{SAAP}$ )とアミノ酸間に働く弱い相互作用( $E_{INTER}$ )に分割して考えることができる。AMBER などの従来の力場ではポテンシャル全体( $E_{TOTAL}$ )を結合長、結合角、結合二面体角などの個々のポテンシャル関数の総和（一次線形結合）として表しているが、各ポテンシャル関数間の非線形性を示す交差項を完全に無視している点、経験的パラメータに依存した力場である点、構造シミュレーションを溶媒中で実行しようとする膨大な計算時間が必要となる点など、問題点も多い。本研究で開発している SAAP 力場では、ポテンシャル全体( $E_{TOTAL}$ )を  $E_{SAAP}$  項と  $E_{INTER}$  項の和として表すことにより、少なくとも単一アミノ酸内においては、従来の力場で無視されていたポテンシャル関数間の非線形性を取り入れている。また、経験的なパラメータを用いずに基本的な物理法則のみによって力場を構成し、さらに溶媒効果を単一アミノ酸のポテンシャル( $E_{SAAP}$  項)中に予め組込んでおくことによって、従来の力場の問題点を解決するように工夫されている。このような SAAP 力場の開発を進めることによって、タンパク質立体構造を高速かつ正確に予測することができるようになるものと考えている。

## 2. 研究方法・計算方法

単一アミノ酸ポテンシャル( $E_{SAAP}$  項)の作成は、o2k の Gaussian98 プログラムを用い、非経験的分子軌道法によって行ってきた。これまでに、Gly, D-Ala, L-Ala, Pro, Aib, Tle (*tert*-Leu)の6つのアミノ酸について単一アミノ酸ポテンシャルの計算が終了している。本年度は側鎖に回転自由度があるバリン(図1)の単一アミノ酸ポテンシャルの計算を行った。まず、バリンの3つの結合二面体角 $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$ について、それぞれ  $15^\circ$ ずつ変化させながら真空中で構造最適化(HF/6-31G\*レベル)を行った。次に、得られた13,824個の最適化構造について分極連続体モデル(等密度PCM法)を用いたSCRF計算(HF/6-31+G\*レベル)を行い、溶媒中におけるエネルギー計算を行った。溶媒としては、水(タンパク質の変性状態や球状タンパク質の表面に存在するアミノ酸に対応)とエーテル(膜タンパク質や球状タンパク質の内部に存在するアミノ酸に対応)について検討した。

タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析では、既にPDB解析からタンパク質立体構造の新規安定化因子であるS...O相互作用の存在を見出し、これについて相互作用ポテンシャルの計算(MP2/6-31G\*レベル)を行ったので、本年度は主に研究成果のまとめを行った。

SAAP 力場を用いたフォールディングシミュレーション・プログラムの開発では、バリンのように3つの二面体角を有するアミノ酸にも対応したモンテカルロ法のプログラム(fortran77)を新たに作成した。このプログラムを用いて、バリンを含む鎖状ポリペプチド分子について、真空中、エーテル中、水中でのフォールディングシミュレーションを行った。フォールディング温度は280~370 Kと設定した。

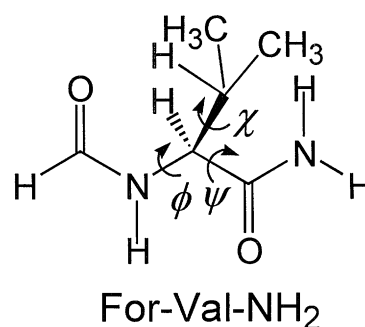


図1. バリンのモデル分子

### 3. 研究成果

バリンについて得られた3次元ポテンシャルマップを解析したところ、次のことが明らかになった。

1. 3つの二面体角 ( $\phi, \psi, \chi$ ) はお互いに独立ではない (結合二面体角間の非線形性を無視することはできない)。
2. 溶媒効果によって、バリンの構造特性は大きく変化する。
3. エーテル中や水中では $\alpha$ ヘリックス領域や $\beta$ シート領域にエネルギー極小点が存在する。

バリン以外のアミノ酸 (例えば Gly, Ala, Pro) のポテンシャルマップにおいても同様なことが観測されており、3つの性質は $\alpha$ アミノ酸に共通した特有の性質であることが推察された。

次に、For-(Val)<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> 分子に対してモンテカルロシミュレーションを行ったところ、次のことが明らかになった。

4. 真空中ではフォールドした構造が生成しないが、エーテル中や水中ではヘリックス構造やシート構造が出現する (図2)。
5. エーテル中や水中における静電相互作用( $E_{ES}$  項)の寄与はファンデルワールス力( $E_{LJ}$  項)やアミノ酸自身の構造特性( $E_{SAAP}$  項)の寄与に比べるとはるかに小さく、ほぼ無視できる。

以上のことより、二次構造の形成には静電相互作用ではなく、単一アミノ酸の構造特性( $E_{SAAP}$ )が重要な役割を果たしていることが示唆された。このような考察は SAAP 力場を用いて初めて可能となったものであり、SAAP 力場の利点を端的に示している。

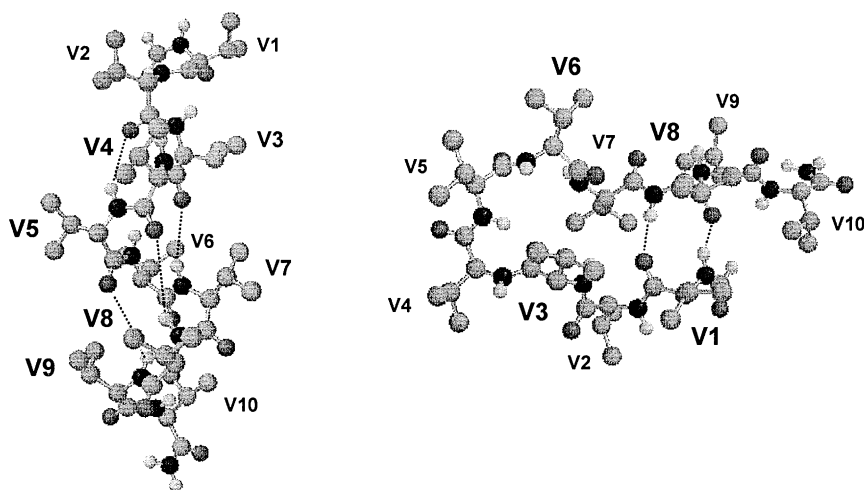


図2. エーテル中 310 K でのモンテカルロシミュレーションにより観測された For-(Val)<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> 分子の2つの準安定構造

### 4. 発表・出版実績または予定

- |                |  |
|----------------|--|
| 岩岡, 岡田, 友田     | J. Mol. Struct. (THEOCHEM), <b>586</b> , 111–114 (2002). |
| 岩岡, 竹本, 岡田, 友田 | Bull. Chem. Soc. Jpn., <b>75</b> , 1611–1625 (2002).     |
| 岩岡, 竹本, 友田     | 第2回日本蛋白質科学会年会, 2002年6月名古屋                                |
| 岩岡, 友田         | 第16回基礎有機化学連合討論会, 2002年10月東京                              |
| 岩岡, 友田         | 日本生物物理学会第40回年会, 2002年11月名古屋                              |
| 岩岡, 友田         | 日本化学会第83春季年会, 2003年3月東京                                  |
| 岩岡, 友田         | J. Comput. Chem., 印刷中.                                   |

分 eq9 施

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

実 4034034

First principle calculation for the geometric and electronic structure of nano-scale carbon materials

許 3960000

○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)

## 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。特に、炭素、BNといった蜂の巣格子状骨格上の $\pi$ 電子ネットワークは、多様な電子物性を示すことが知られている。実際、ナノ物質の例として良く用いられるカーボンナノチューブは、局所的にはグラファイトと全く同じ原子配列を持つにもかかわらず、ナノスケールのチューブ状境界条件が加わることにより多様な電子物性を示すことが知られている。すなわち、カーボンナノチューブではそのチューブの螺旋度に依存して、金属、半導体何れの電子状態をもとりうる。さらに、ナノチューブ以外でも、有限幅のグラファイトリボンにおいて、非常に特異な端局在状態が端形状に依存して出現する。一方、ナノスケール物質自身の物性とは別に、種々の物質に対する物性測定において、その試料微細構造、測定装置の原子構造を考慮に入れた理論的解析も、ナノスケール物質群に対する第一原理的研究として興味深いテーマである。例えば、金属細線の電気伝導における電極原子構造、表面物性測定時のSTM探針原子構造等は、自身、新たな構造を電子状態に誘起し、実験に対するより現実的な解釈を与えることが期待される。これらの特異な電子物性は、系がナノメートルサイズである事に起因する端、界面での量子効果が本質であり、量子力学的アプローチが必要不可欠である。

我々は、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、有限幅のグラファイトリボンと蜂の巣格子BNリボンのヘテロ系界面にスピン長距離秩序が出現すること、グラファイトシートにフッ素を吸着させる事により、特異な平坦バンドが運動量空間に出現し、強磁性秩序が発言する可能性を示してきた。また、これらの発見をもとに、tight-binding計算を用いて、異なる幅をもつ二つのグラファイトリボンを接合した系のコンダクタンスの計算を行い、サイズ効果と端形状がコンダクタンスに及ぼす影響と局在状態との相関を明らかにしてきた。さらに、ナノチューブ上の点欠陥がチューブの量子化されたコンダクタンスに及ぼす特異な影響を明らかにしてきた。

本研究では、ナノサイズ炭素系、*h*-BN系、特にナノグラファイトリボン、BNナノチューブにおける電子物性を理論的に解析することによって、特に蜂の巣格子ネットワークトポロジーと電子物性との関係を明らかにし、新規ナノデバイスの理論的提案を行うことを目指す。また、ナノ欠陥を有する金属表面の仕事関数の表面構造依存性を解明することも目的とする。

## 2 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。なお、表面の仕事関数の解析には、表面鉛直方向に関しては実空間法を適用し、表面鉛直方向にかかる電場勾配を取り込む事を行った。一方、グラファイトリボン系なら

びにナノチューブのコンダクタンスの計算に対しては強結合模型を用いた再帰グリーン関数法に基づいて、ランダウア公式によって調べている

### 3 研究成果

#### 3.1 ナノグラファイトの輸送現象

グラファイトリボンは炭素原子からできた量子細線と見なすことができる。そこで、グラファイトリボンに局所的なゲート電圧を課したときのコンダクタンスの振舞いをランダウア公式を用いて数値的に調べた。グラファイトリボンは、低エネルギー領域で、シングルチャンネルの伝導体である。低バイアス領域では、シングルチャンネル領域におけるコンダクタンスが急速に減少する。これは、ゲート電圧が作るポテンシャルによって、ゼロコンダクタンスの反共鳴状態が準連続的に形成されるためである。この反共鳴状態は、幅の異なるナノグラファイトリボンを接合した系においても見られた状態と同等である。反共鳴状態近傍のエネルギーでは、ケクレパターン状の渦電流状態が実現することが分かっており、非常に興味深い状態である。我々の解析から非常に低電圧のゲート電圧でも、ナノグラファイトがスイッチング素子として機能する可能性があることが明らかとなった。また、離れた二カ所にゲート電圧を加えることによって、量子ドットを形成することも可能であることが明らかとなった。

さらに、グラファイトリボンにおける格子欠陥が電子輸送特性に及ぼす影響を調べた。コンダクタンスが、格子欠陥のサイズや形状に対して強く依存し、特異な振る舞いを示すことが明らかになった。リボンから取り去った A 副格子サイトの数と B 副格子サイトの数の差がゼロか否かによって、シングルチャンネル領域での透過確率が定性的に異なる振る舞いをすることがわかった。これは、通常の量子細線で見られない振る舞いであり、グラファイトリボンの特異性を示していると言える。

最近、ナノチューブなどのナノ炭素系と超伝導や磁性体を接合した系の実験が行われるようになっており、ナノサイズ炭素系の特異な電子物性を利用した新しい電子デバイスの作製も試みられている。そこで、我々は、ナノグラファイトリボンと超伝導を接合した系を考え、この系を流れる直流ジョセフソン電流の数値解析を行った。数値計算は、Bogoljubov-de Gennes 強結合模型を用い、数値的信頼性を高めるために再帰グリーン関数法を用いて行なった。ナノグラファイトのように端をもつ開いたネットワーク構造をもつ系では、 $\pi$  電子状態は端の形状に大きく依存する。そのため、端の形状が接合系の輸送現象に大きな影響を与える。アームチェア型の端をもつリボンを超伝導体で挟み込んだ接合系では、通常のジョセフソン素子と同様の振舞いを示す。これは、アームチェアリボンのフェルミ速度がリボンの幅によらず一定であること、さらにフェルミ準位近傍のエネルギー分散が波数の一次に依存することによって由来する。一方、ジグザグリボンを超伝導体で挟み込んだ接合系では、フェルミ速度がリボンの幅に依存するため、相関長が幅に依存する特異な振舞いを示す。これは、通常のジョセフソン素子には見られない振舞いである。さらに、フェルミ準位近傍でのバンド分散が波数の巾乗に依存するため、極低温においても高温領域での電流の振舞いが強く残ることが分かった。今後は、この系における磁場応答及び応用の可能性について議論を進める。

#### 3.2 多層 BN ナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブの合成後しばらくして、同様のチューブ状構造をもつ蜂の巣ネットワークからなる BN ナノチューブの合成がなされている。BN ナノチューブはその電子状態が常に絶縁体であるという点で、カーボンナノチューブの電子構造と大きく異なることが知られている。

ここでは、密度汎関数理論に基づく全エネルギー計算から、多層 BN ナノチューブのエネルギー論と電子状態の解明を行った。今回計算に用いたチューブは 2 層の BN ナノチューブで、 $(n,0)@(15,0)$  ( $n=5, 6, 7, 8, 9$ )、 $(n,0)@(20,0)$  ( $n=10, 11, 12, 13$ ) である。その結果、最安定な層間距離は  $3.0 \sim 3.5 \text{ \AA}$  であり、そ

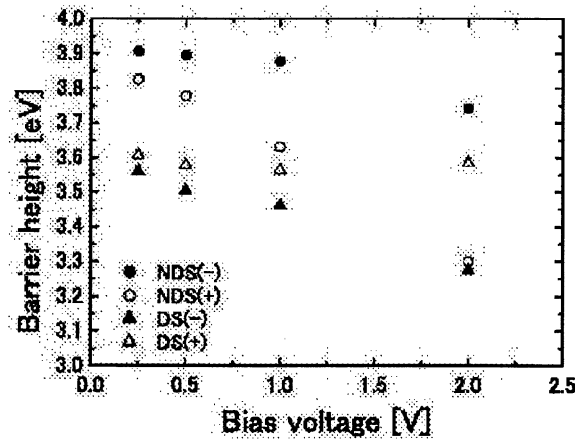


図 1:

れは、(7,0)@(15,0), (6,0)@(15,0), (12,0)@(20,0), (11,0)@(20,0) の多層 BN チューブであることが明らかになった。その結果から、チューブ間における原子配置の整合性は、チューブの限られた領域においてのみ実現されることが予想される。次に、多層 BN ナノチューブの電子構造は、単層チューブと比較してギャップ近傍において変調が生じることが明らかになった: すなわち、チューブの曲率に差による  $\pi$  電子と  $s$  電子との混成に起因する  $\pi$  状態の低エネルギー側へのシフトにより、価電子帯の上端は外側の BN チューブに局在し、伝導帯の底は内側のチューブに局在するような電子構造が実現される。さらに、多層構造に起因する電荷の再配置が見られることも明らかになった。

### 3.3 第一原理計算による金属表面の仕事関数の評価

仕事関数（トンネル障壁高さ）は表面からの電子放出を支配する重要な物理量である。Mizutani 等は Au(111) 再構成面上のトンネル障壁高さを測定し、再構成による電気双極子層によってトンネル障壁高さがバイアス極性に依存することを示した。彼等は、トンネル障壁高さ  $\phi$  を STM によって測定されたトンネル電流  $I_t$  の探針試料間距離依存性と WKB 近似による (1) 式によって評価している。

$$\phi_{\text{app}}(\text{eV}) = 0.952 \left( \frac{d \ln I_t}{ds(\text{\AA})} \right)^2, \quad (1)$$

しかし、(1) 式の導出においてバイアス電圧の効果は考慮されていないため、(1) 式ではバイアス電圧のトンネル障壁高さへの影響を直接評価することは出来ない。また、理論的にもトンネル障壁高さのバイアス電圧依存性については十分な議論がされていない。そこで、我々は、実空間/逆空間方法 [方法欄を参照] を用いて、Al(100) 面上のトンネル障壁高さのバイアス電圧依存性について欠陥のないモデル（以下 NDS）と第 2 層目に空孔クラスタを含むモデル（以下 DS）で解析を行った。図 1 にトンネル障壁高さのバイアス電圧依存性を示す。図 1 より、再構成していない Al(100) 面であっても、トンネル障壁高さがバイアス極性依存性を示すことが分かる。欠陥がない場合のトンネル障壁高さの極性依存性は、印加電圧による探針先端の誘起電荷による有効ポテンシャルの変化が原因であることが分かった。更に、図 1 より欠陥がある場合のトンネル障壁高さは欠陥がない場合と異なる極性依存性を示すことが分かる。欠陥がある場合のトンネル障壁高さは正バイアス電圧において非単調な電圧依存性を示すが、それ以外のトンネル障壁高さはバイ



アス電圧に対して単調減少する。解析の結果、欠陥がある場合のトンネル障壁高さの極性依存性は空孔クラスタ上の Al 層に局在した電子状態の存在から理解出来ることが分かった。

#### 4 発表・出版実績

1. H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, L1174 (2002).
2. K. Wakabayashi and K. Harigaya, J. Phys. Soc. Jpn. ( Letters ), Vol. 72, No.5, in press.
3. K. Wakabayashi, J. Phys. Soc. Jpn. ( Letters ), Vol.72, No.5, in press.
4. K. Wakabayashi and T. Aoki, Int. J. of Mod. Phys. B, Vol. 16, No. 32, 4897 (2002).
5. K. Wakabayashi, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 71, 2500 (2002).
6. K. Wakabayashi, Physica B, in press.
7. 若林克法, 化学フロンティア (9) 【ナノマテリアル最前線】現実になった究極のものづくり (2002年6月刊行, 化学同人) 平尾一之 編; 第21章 ナノグラフィット
8. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B, Vol. 65, art. no. 165410 (2002).
9. S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., Vol. 90, art. no. 026803 (2003).
10. X. R. Chen, A. Oshiyama, and S. Okada, Phys. Rev. B, Vol. 67, art. no. 033408 (2003).
11. S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B, Vol. 67, art. no. 205411 (2003).
12. S. Okada and Atsushi Oshiyama, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 72, No. 6 (2003) in press.
13. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, Physica B, Vol. 323, 224 (2002).
14. M. Saito, Y. Miyamoto and S. Okada, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 386, 97 (2002).

分 er1 施

実 244512  
許 240000

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

○ 斎藤稔 (弘前大理工)、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な生体高分子の機能と物性を理論的に研究する。すなわち、まずこれらの巨大であり、かつ複雑でも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。次に、MD シミュレーションに基づく自由エネルギー計算から、蛋白質分子や核酸分子の機能と物性を、物理化学的な見地に立って理論的に解明することがこのプロジェクトの目的である。

蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下で機能を発揮する。したがって、周囲の水溶媒を系に取り込み、働く相互作用を正しく取り入れなくてはならない。斎藤は独自の方法(PPPC 法)を考案し、PPPC 法による MD シミュレーションプログラム COSMOS90、アミノ酸(分子)置換を行なうプログラム PERTURB、自由エネルギー摂動計算を行なうプログラム FENE を開発した。COSMOS90 は VPP5000 に移植し、ベクトル並列計算機としての性能を最大限に引き出すことのできるように、ベクトル化・並列化を行なっている。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、蛋白質と核酸の機能と物性に関する理論計算の信頼性を目覚しく向上させた。

本年度は、これまでの計算手法、「MD シミュレーション/アミノ酸(分子)置換/自由エネルギー摂動計算」に基づいて、(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、さらに、(2) 触媒抗体 6D9 とハプテンとの結合自由エネルギーの計算を行なった。

## 2. 研究方法・計算方法

(1) 変性状態の構造予測、(2) 結合自由エネルギーの理論計算、いずれの場合も、VPP5000 を使用し、独自に開発したプログラム(COSMOS90、PERTURB、FENE)を使用して計算を行なった。MD シミュレーションの力場は、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。我々の計算は、これまでになく大規模であるが、プログラムを高度に並列化することによって、なお且つ VPP5000 のジョブクラス VP6 (8CPU)を利用することによって、どうにか実施できている。しかし、最近(平成 15 年 5 月)、ジョブの多重度を許したために、VPP5000 で高度な並列計算を実施することが非常に困難になった。

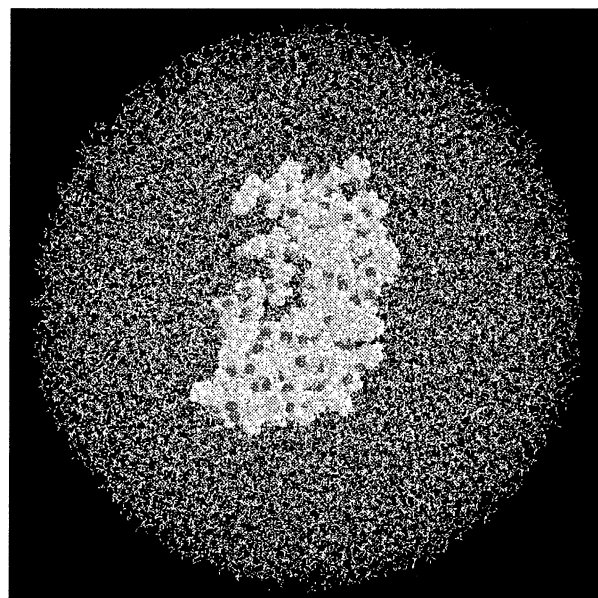
## 3. 研究成果

### (1) 変性状態の構造予測

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なままである。すべての蛋白質にとって、変性状態の構造は折れ畳まりの出発点として重要であり、これまではこの問題を避けて議論せざるを得なかった。実験では、蛋白質を変性させるために、変性剤を加えるか高温にしていた。最近、これらの2つの実験条件から得られる変性状態は、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。

我々は、ヒトリゾチーム(130 残基)の温度変性による変性状態の全体構造を求めるために、高温(500K)で長時間の MD シミュレーションを行なった。その結果、天然状態から完全に変性した状態にわたった全体構造を得ることができた。幾分構造が崩れた状態を図 1 に示す。また、系のサイズは表 1 に載せた。

蛋白質の熱安定性は、天然状態と変性状態とのエネルギーバランスで決まっている。そこで変性状態の全体構造から幾つかを選び、熱安定性計算を行なった。これが熱安定性計算上での唯一の任意性である。従って、計算値が熱安定性の実験値に一致するならば、その構造が実際の変性構造である。現在、高野による実験結果とよく一致した計算結果を得ている。



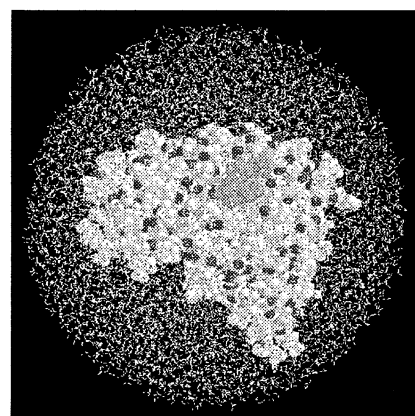
(図 1) 5.4 ナノ秒後のヒトリゾチームの構造

(表 1) 系のサイズ

タンパク質	水球の半径	全原子数	水分子の数
リゾチーム	59 Å	69,307	22,428
触媒抗体	41 Å	28,703	8,347

## (2) 結合自由エネルギーの理論計算

抗体 6D9 は遷移状態アナログの手法で作成された触媒抗体であり、ハプテンであるホスホン酸エステル(CPD)の免疫反応から得られる。6D9 の Fab 断片の X 線結晶構造をもとに、CPD と結合する部位を含んだ Fab 断片の約半分(L 鎖 1-113, H 鎖 114-246)の抗体部分と CPD との結合自由エネルギー変化を求めた。系のサイズと構造を表 1 と図 2 に示す。結合自由エネルギー変化は、これまでの計算手法、「MD シミュレーション/アミノ酸(分子)置換/自由エネルギー摂動計算」により求めた。なお、CPD の原子電荷は分子軌道計算(HF,MP2 レベル)で求めた。CPD の官能基  $-CF_3$  を、 $-CH_3$  に置換したときの自由エネルギー変化の計算値は、藤井らによる実験値と近い値になった。



(図 2) 触媒抗体 6D9 の構造

## 4. 発表・出版実績または予定

斎藤、岡崎、高野、第 3 回蛋白質科学会年会 2003 年 6 月(予定) ; 岡崎、斎藤、織田、藤井、第 3 回蛋白質科学会年会 2003 年 6 月(予定) ; 斎藤、岡崎、高野、生物物理第 40 回年会 2002 年 11 月 ; 岡崎、斎藤、第 2 回蛋白質科学会年会 2002 年 6 月

分 er2 施  
 実 946393  
 許 1188800

固液界面におけるウランの存在化学状態の解明  
 4. トリウムイオンの水和と加水分解

Speciation of Uranium at the Solid-Liquid Interface  
 4. Hydration and Hydrolysis of Thorium Ion

○津島 悟 楊 天笑 (東大)

1. 研究目的・内容

本研究の最終的な目標は、固液界面におけるウランの存在状態を明らかにすることにある。本年度は、4価トリウムイオン( $\text{Th}^{4+}$ )の水和反応と加水分解反応についての知見を得ることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

計算は、量子化学計算コード Gaussian 98 を使用しておこなった。必要な ECP と基底関数は文献から引用し、入力として用いた。本研究では、ウランの構造やエネルギーの計算が比較的よい精度で求められるとされる B3LYP ハイブリッド密度汎関数法を用いて計算をおこなった。ただし、本研究で扱う系は閉殻系であるため、計算にはスピン軌道相互作用は考慮しなかった。計算に使用した基底関数は、Th については Dolg らの ECP を用いた。構造最適化の際には対称性に関する制約は加えなかった。計算された電子のエネルギーに、零点エネルギー、熱エネルギーの項を加えた。Gibbs の自由エネルギーは  $H = E + RT$ ,  $G = H - TS$ , より計算をおこなった。エントロピー  $S$  は分配関数より計算をおこなった。以上のエネルギーは溶媒の影響を無視した真空中での分子のエネルギーである。そこで、Tomasi らの分極連続体モデル (Polarized Continuum Model, PCM) を用いた各分子の溶媒和(水和)エネルギーの計算をおこない、これを計算した分子のエネルギーに加えた。

3.  $\text{Th(IV)}$ の水和挙動の量子化学計算

$\text{Th(IV)}$ イオンは、高い実効電荷を有することから、水和の傾向が強く現れる。本研究では、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ の量子化学計算を行い、最も安定な水和数を求めることを試みた。

計 16 種類の  $\text{Th(IV)}$ のクラスター $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$  ( $n=6,8,9,10,12$ )について計算を行った。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_h]^{4+}$  ( $n$  = 第一水和圏,  $h$  = 第二水和圏)の結合エネルギーの計算結果を表 1 に示す。

表 1  $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_h^{4+}$  クラスターの結合エネルギー

n+h	Clusters	$\Delta E$ (g)	$\Delta E$ (aq)
8	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{T}_h)$	-724.12	-121.09
	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-742.38	-160.32
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-747.26	-163.11
9	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{4v})$	-785.23	-148.73
	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{3h})$	-777.02	-144.65
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$	-789.47	-136.32
10	$\text{Th}^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{T}_h)$	-782.44	-134.51
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-820.09	-143.44
	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{C}_{4v})$	-815.33	-157.92
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{4d})$	-804.71	-157.22
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{5d})$	-756.07	-119.27
12	$\text{Th}^{4+} \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-888.09	-173.57
	$\text{Th}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-894.31	-165.88
	$\text{Th}^{4+} \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{4d})$	-872.56	-173.28
	$\text{Th}^{4+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2d})$	-801.53	-123.36
	$\text{Th}^{4+} \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{D}_{2h})$	-820.09	-122.94

溶液中での結合エネルギーの比較から、水和数9で  $\text{C}_{4v}$  対称を持つクラスターが最も低い結合エネルギーを有し、最も安定であることがわかる。しかし、水和数9と水和数10のクラスターでの結合エネルギーの差は小さいこともわかる。たとえば、クラスター”9+1”とクラスター”10”の結合エネルギーの差は、0.70kcal/mol にすぎない。また、クラスター”10+2”とクラスター”9+3”のエネルギーの差も0.29kcal/mol に過ぎない。このことから、水和数9と水和数10の安定性の違いというのは、室温での  $kT$  と同じくらい小さいものであり、 $\text{Th(IV)}$ の水和数は9と10の間であるということが出来る。これは、実験により得られている水和数9~11 とほぼ一致を見る結果である。一方、気相中の結合エネルギーを用いて評価した場合、水和数8が最も安定で

あるということもわかり、水和数の評価にあたっては、溶媒和エネルギーやエントロピーの効果も含めて考えることが重要であることがわかる。

#### 4. Th(IV)水和物および加水分解物の水和水交換反応

Th(IV)水和物および加水分解生成物の水和水交換反応のメカニズムについて調べた。解離機構(D)、交換機構(I)、会合機構(A)すべての可能性を考えて計算を行った。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (式 1-3)、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  (式 4-6)、 $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  (式 7-9)

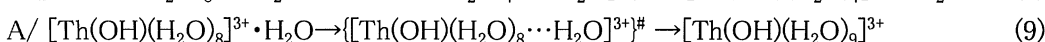
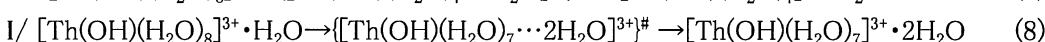
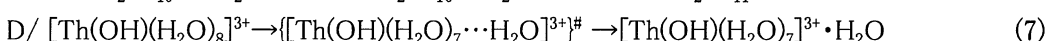
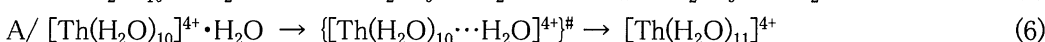
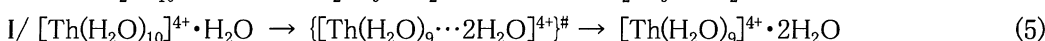
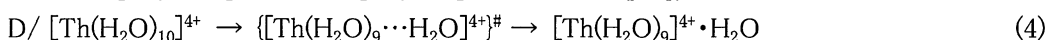
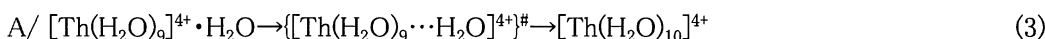
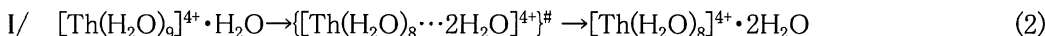
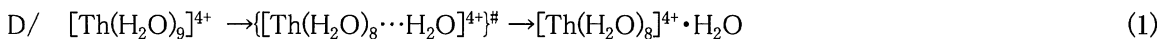


表 2  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  and  $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  の水和水交換反応の活性化エネルギーおよび Th-O 結合距離の変化  $\Delta\Sigma d(\text{Th}-\text{O})$

化学種	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta\Sigma d(\text{Th}-\text{O})$ (Å)
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (reactant)	0	0
$\{[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9 \cdots (\text{H}_2\text{O})]^{4+\ddagger}\}$ (D)	3.06	0.351
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	1.68	1.220
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ (reactant)	0	0
$\{cis-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdots (\text{H}_2\text{O})]^{3+\ddagger}\}$ (D)	6.97	0.741
$[cis-\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	1.90	1.414
$\{trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdots (\text{H}_2\text{O})]^{3+\ddagger}\}$ (D)	7.40	0.830
$[trans-\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (D-intermediate)	4.00	1.469
$[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (reactant)	0	0
$\{trans/trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdots 2\text{H}_2\text{O}]^{3+\ddagger}\}$ (I)	6.60	0.872
$trans/trans-[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (I-intermediate)	3.48	1.449

ここでは、Gibbs 自由エネルギー変化  $\cdot G_{298}^\ddagger$  を活性化エネルギーとした。最も反応が進行しやすい交換機構 (A,I,D) が最も低い活性化エネルギーを有するものと考えられる。反応物、生成物、および中間体は負の振動数を持たず、遷移状態は負の振動数を一つ持つものとして定義された。

今回用いた計算理論 (密度汎関数法) では、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の遷移状

態を確認することはできず、したがって、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の水和水交換機構を明らかにすることはできなかった。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  と  $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  について、計算された活性化エネルギー  $\Delta E^\ddagger$  および Th-O 結合距離の変化  $\Delta \cdot d(\text{Th}-\text{O})$  を表 2 に示す。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  の D 機構に基づく水和水交換反応では (式 4)、 $\Delta \cdot d(\text{Th}-\text{O})$  は 0.351 Å と求められた。この値が正の値を取ることから、 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  は D か I<sub>d</sub> のメカニズムを持つものと考えられる。しかし、本研究では式 5 の反応の遷移状態  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9 \cdots 2\text{H}_2\text{O}]^{4+\ddagger}$  を正しく求めることができなかった。したがって、D か I<sub>d</sub> か区別することはできなかった。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  の水和水交換はおそらく D 機構に基づくものと考えられる。その活性化エネルギーは 3.06 kcal/mol であった。 $[\text{Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  の D 機構に基づく水和水交換反応について、2つの遷移状態に関して計算を行った。一つは、脱離する水が水酸基にたいしてシス位にあるもの、もう一つはトランス位にあるものである。それぞれについて、活性化エネルギーを計算した結果、6.97 kcal/mol、

7.40kcal/mol となった。このことから、シス位にある方が、D 機構で交換反応を起こしやすいことがわかる。 $\Delta \cdot d(\text{Th}-\text{O})$ は 0.741 Åと求められた。次に I 機構に基づく交換反応を調べた。式 8 の遷移状態  $[\text{trans/trans-Th}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7 \cdots 2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ において、第2水和圏の水分子が第一水和圏に入ろうとする傾向は見られなかった。したがって、I<sub>d</sub>機構による交換は起こらないものと考えられる。

## 5. Th(IV)水和物の分子動力学計算

4価トリウムイオンのような高い電荷を有するイオンにおいては、第一水和圏の水分子と強く分極を起こす。しかし分極の効果を定量的に取り込んで分子動力学(MD)計算を行うのは容易ではない。本研究では、「水和イオンモデル」を用いて、Th<sup>4+</sup>イオンの MD 計算を行うことを試みた。このモデルでは、Th<sup>4+</sup>イオンの代わりに  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ や  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ をカチオンとして取り扱う。本研究では、第二水和圏の水分子の数、水和水交換メカニズム、および水分子の交換速度定数などを調べた。さらに、それらに及ぼす Cl<sup>-</sup>濃度や温度の影響を調べた。

MD 計算には AMBER6.0 プログラムを用いた。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ と  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の電荷の計算には ESP 法を用いた。Thと第一水和圏の水分子のHのLJパラメータは0とし、第一水和圏の水分子のOのLJパラメータは  $R_{O_i}^* = 2.0$  Å and  $\epsilon_{O_i} = 0.08$  kcal/molとした。MD 計算の際に、溶質(ここでは  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ か  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ )の位置を固定しておこなった。周期境界条件を用い、0.2 フェムト秒きざみで 1atm の条件で 1500 ピコ秒の MD シミュレーションを行った。

いくつかの異なる Cl<sup>-</sup>濃度、および異なる温度での MD シミュレーションの結果を表 3、表 4 に示す。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ では、Cl<sup>-</sup>濃度が 0.39M から 4.57M にあがると、配位する Cl<sup>-</sup>の数が 0.0 から 5.6 にと増加し、また配位する O の数も 15.7 へと減少する。 $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ では、Cl<sup>-</sup>濃度が 0.32M から 5.00M にあがると、配位する Cl<sup>-</sup>の数が 0.0 から 3.9 にと増加し、また配位する O の数も 16.7 へと減少する。このことから、Cl<sup>-</sup>濃度が高くなると、Cl<sup>-</sup>分子が水分子と置き換わり、しかし全体の配位数はほぼ変わらないものと考えられる。第二水和圏の配位数は 19-21 の値を取るものと考えられる。温度の効果についても調べた。50°Cおよび 75°Cについて、シミュレーションを行った。その結果、温度が上昇すると、配位数が減少する傾向が明確に見られた。さらには、温度が高い条件では、Cl<sup>-</sup>濃度が低いうちでも Cl<sup>-</sup>が第二水和圏に入り込むことが明らかにされた。

表 3 Th<sup>4+</sup>の第 2 水和圏の Cl<sup>-</sup>濃度依存性

	Cl <sup>-</sup> (M)	N <sub>O</sub>	N <sub>Cl</sub>	CN	$\tau_{res}$ (ps)		Cl <sup>-</sup> (M)	N <sub>O</sub>	N <sub>Cl</sub>	CN	$\tau_{res}$ (ps)
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} + 4\text{Cl}^- + 569\text{H}_2\text{O}$	0.39	18.9	0.0	18.9	423	$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} + 4\text{Cl}^- + 676\text{H}_2\text{O}$	0.32	20.6	0.0	20.6	5008
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} + 40\text{Cl}^- + 36\text{Na}^+ + 743\text{H}_2\text{O}$	2.89	19.2	0.0	19.2	340	$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} + 20\text{Cl}^- + 16\text{Na}^+ + 676\text{H}_2\text{O}$	1.72	21.0	0.0	21.0	626
$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} + 50\text{Cl}^- + 46\text{Na}^+ + 571\text{H}_2\text{O}$	4.57	15.7	5.6	21.3	306	$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} + 40\text{Cl}^- + 36\text{Na}^+ + 604\text{H}_2\text{O}$	3.96	20.0	1.0	21.0	563
						$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+} + 63\text{Cl}^- + 59\text{Na}^+ + 560\text{H}_2\text{O}$	5.90	16.7	3.9	20.6	459

N<sub>O</sub> 配位している水分子の酸素の数 N<sub>Cl</sub> 配位している Cl<sup>-</sup>の数、全配位数は  $CN = N_O + N_{Cl}$ .

表 4 Th<sup>4+</sup>の第 2 水和圏の温度依存性

$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	25 °C	50 °C	75 °C	$[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$	25 °C	50 °C	75 °C
N <sub>O</sub>	18.9	18.7	18.0	N <sub>O</sub>	20.6	19.2	18.4
N <sub>Cl</sub>	0.0	0.0	1.0	N <sub>Cl</sub>	0.0	1.0	1.1
CN	18.9	18.7	19.0	CN	20.6	20.2	19.5
$\tau_{res}$ (ps)	423	334	109				

N<sub>O</sub> 配位している水分子の酸素の数 N<sub>Cl</sub> 配位している Cl<sup>-</sup>の数、全配位数は  $CN = N_O + N_{Cl}$ .

## 6. 発表・出版業績

### 論文

津島悟, 内田幸宏, Tobias Reich *Chem.Phys.Lett.* **357** (2002) 73-77.

楊天笑, 津島悟, 鈴木篤之 *Chem.Phys.Lett.* **360** (2002) 534-542.

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.* アクセプト済み

津島悟, 鈴木篤之 *原子力バックエンド研究* アクセプト済み

### 学会発表

津島悟, 鈴木篤之 日本原子力学会 2002 年春の年会, 神戸

内田幸宏, 津島悟, 鈴木篤之 日本原子力学会 2002 年春の年会, 神戸

楊天笑, 津島悟, 鈴木篤之 日本原子力学会 2002 年春の年会, 神戸

津島悟, 鈴木篤之 日本原子力学会 2002 年秋の大会, いわき

望月祐志, 津島悟 日本原子力学会 2002 年秋の大会, いわき

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, 発表予定

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, 発表予定

分 es4 施

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

実 505657

Theoretical Studies on Environmental-Oriented Organic and Organometallic Reactions

許 500000

○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）

### 1. 研究目的・内容

本研究では，平成13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，

I.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

II.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IIについて簡単に述べる．

### 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，II.での金属種のシステインとの相互作用については，重金属と硫黄原子について SDD 有効内核 potential を，その他の元素には 6-31G(d)を用いた．また，硫黄原子には，硫黄原子のエネルギーが最小になるように決定した指数係数を含む d 関数を加えた．

### 3. 研究成果

水銀などの重金属は毒性が高く、それは重金属がタンパク質（とくに-SH基）に結合しやすいためであると言われている。とくに有機水銀化合物は無機水銀に比べて、脂質との親和性が高く体内に残りやすい。有機水銀化学種の結合した中性アミノ酸やタンパク質はいくつか知られているが、有機水銀の毒性の分子レベルでの機構については、いまだ不明な点が多い。

昨年では，メチル水銀イオンとシステインの相互作用について検討したが，本研究では重金属化学種のシステインと相互作用した錯体の立体配座について、B3LYP 密度汎関数法を用いて理論的検討を行った．環境科学で重要な，水銀，カドミウム化学種およびシステインとの相互作用に関する検討を行い，興味深い成果を得た．まず水銀(II)-システイン錯体の配座解析を PM3 半経験的分子軌道法で行い，そこで得られた配座を B3LYP 法で最適化した．つぎに

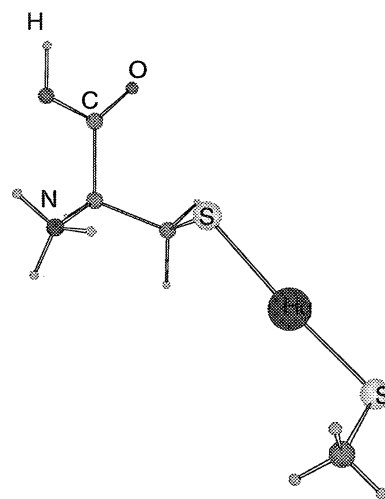


図1 MeSHgCys<sup>+</sup>の最安定立体配座



この成果をもとに[MeSHg(Cys)]<sup>+</sup>の配座の検討(図1)を行い、Cys-Hg<sup>2+</sup>と比較した。金属(II)イオンとシステインの結合エネルギーは、B3LYP(PCM)/6-311+G\*\*<sup>-</sup>-SDD+d//B3LYP/6-31G\*-SDD+d法によると359 kJ/molであり、カドミウム(II)、亜鉛(II)よりも強いことがわかった。溶媒効果を考慮しない場合は、亜鉛(II)の方が水銀(II)よりも強いことは興味深く、その原因について現在解析中である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

##### 著書

森, 中村, "Mechanism of Copper-mediated Addition and Substitution Reactions", *Modern Organocopper Chemistry*, Chapter 10, N. Krause Ed. Wiley-VCH, p. 315-346, 2002

##### 論文

- (1) 新藤, 松本, 森, 宍戸, "The First General Method for Z-Selective Olefination of Silyl Ketones via Ynolate Anions Providing Multisubstituted Alkenes.", *J. Am. Chem. Soc.* 124, 6840 (2002)
- (2) 新藤, 佐藤, 宍戸, *Tetrahedron Lett.* 43, 5039-5041 (2002).
- (3) 新藤, 伊藤, 土屋, 宍戸, *Org. Lett.* 4, 3119-3121 (2002).
- (4) 山中, 森, 中村, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 2002, 75, 1815-1818.
- (5) 森, 中村, 高精度量子化学計算を用いた有機金属反応の解明, *有機合成化学協会誌*, 2003, 50, 144-151.

##### 特別・招待・依頼講演

- (1) 森, "Theoretical Exploration of Copper-Mediated Reaction Mechanisms. Not Only Directed to Organic Syntheses but also to Environmental Chemistry.", International Symposium on Modern Organocopper Chemistry, Dortmund University, Germany, 2002年10月 (plenary lecture).
- (2) 新藤, カルバニオンのルネッサンス、イノラートの化学、日本薬学会東海支部特別講演会, 岐阜薬科大学, 2002年12月
- (3) 新藤, カルバニオンのルネッサンス、イノラートの化学、京都大学大学院薬学研究科特別講演会, 2002年12月
- (4) 新藤, カルバニオンのルネッサンス イノラートによる新オレフィン化反応, ディスカバリー有機化学シンポジウム, 京都大学薬学部記念講堂, 2003年3月
- (5) 新藤, カルバニオンのルネッサンスー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

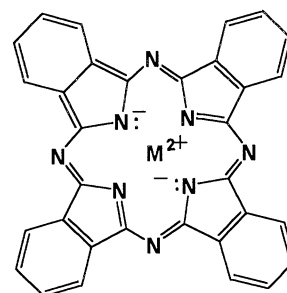
##### 学会発表

- (1) 松本, 新藤, 宍戸, Th 9th Korea-Japan Joint Symposium on Drug Design and Development, p34, Seoul, Korea, 2002年5月
  - (2) 新藤, 吉川, 佐藤, 宍戸, 日本プロセス化学会創設記念シンポジウム, P-7, 東京, 2002年7月
  - (3) 森, 新藤, 松本, 佐藤, 宍戸, オキセテン中間体の開環反応の置換基効果の理論的解明, 2002分子構造総合討論会, 1P039, 神戸, 2002年10月
  - (4) 新藤, 佐藤, 宍戸, International Symposium on the Chemistry of Essential Oils, Terpenes and Aromatics, 2V-6, 徳島, 2002年10月
  - (5) イノラートによるアシルシランの高Z選択的オレフィン化反応, 新藤, 松本, 宍戸, 森, 第7回ケイ素化学協会シンポジウム P32, 神奈川, 2002年11月25日
  - (6) 森, 須藤, 岸, 第13回構造活性相関シンポジウム, 豊橋, 2002年11月
  - (7) 新藤, 松本, 宍戸, 森, 第28回反応と合成の進歩シンポジウム, 東京, 2002年11月
- (他5件)

○藤本 齊、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 $\pi$ 共役系 (Pc 環、Pc = phthalocyaninato anion,  $C_{32}N_{16}H_8^{2-}$ ) 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 $\pi$ 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。また、この Pc 類の中心金属がリチウム (一価) やランタノイド (三価) の場合、空気中でも安定なラジカルとなり、真性半導体的性質をもつことは興味深い。本研究では、Li, Zn, Pb などが中心に配位した 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、軌道エネルギーを解析し、MPc の物性を解明することを目的としている。また、得られた MPc 単量体構造を利用して、二量体の構造、電子状態、スペクトルを解析し、結晶構造による物性変化の原因に詳細な解釈を与えることを試みた。



Scheme.

### 2. 研究方法・計算方法

構造は、DFT/B3LYP 法を用いて最適化を行った。金属フタロシアニンは、対称性が重要であるので、対称性があるものとないものについて慎重に構造最適化を行った。それらの構造の相対安定性は、DFT/B3LYP 法、2 軌道 2 電子系の CAS-SCF 法 (LiPc ダイマーの場合) で検討した。得られた安定構造を用いて、 $\Delta$ SCF 法によりイオン化エネルギーを求めた。プログラムには、Pople group の Gaussian 98 を用いた。構造最適化には、3-21G、6-31G 基底関数を使用し、 $\Delta$ SCF 法には Huzinaga-Dunning 基底関数を用いた。Pb の内殻電子は、Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換えた。

### 3. 研究成果

#### <LiPc 結晶のモデルダイマーに関する研究>

以前までの研究において、LiPc 結晶構造のモデルダイマーとして Figure 1 に示す三種類のダイマーの構造最適化に成功した。これらの構造はすべて一重項、三重項について構造最適化を行い、エネルギー比較を行ってきた。今回は、これらの計算から得られた安定構造に関して、二軌道二電子系 CAS-SCF 計算を行い、さらに詳細な解析を行った。これらの構造のエネルギー差を Table に示した。X-type 二量体は、計算方法を変えても一重項状態が安定化して

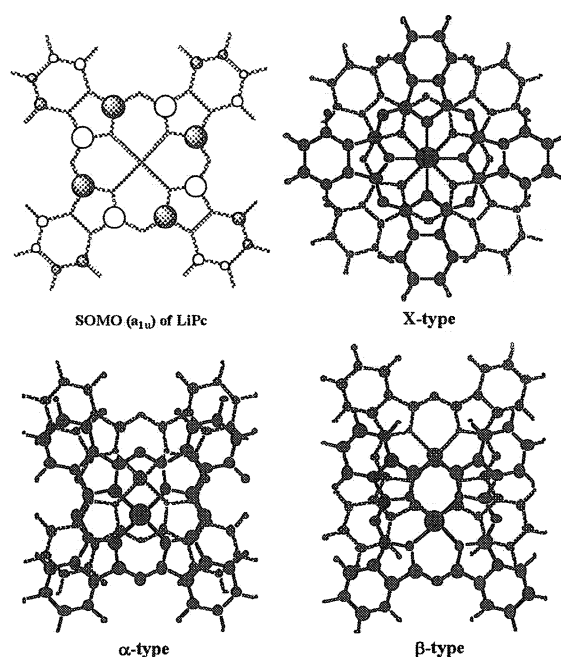


Figure 1. SOMO of the LiPc molecule and overlap of two LiPc moieties in the X-,  $\alpha$ - and  $\beta$ -type dimers.

いる。しかしながら、 $\alpha$ -、 $\beta$ -type 二量体において、DFT 法で計算したとき三重項状態が約 5.0 kcal/mol ほど安定であったが、CAS-SCF 法を用いた場合、 $\alpha$ -、 $\beta$ -type 二量体の一重項状態と三重項状態のエネルギー差はほとんど見られなくなった。これらの結果から、X-type 二量体

では二つの LiPc 単量体間に反強磁性相互作用が存在し、 $\alpha$ -、 $\beta$ -type 二量体では、二つの Pc 環間の相互作用がほとんど見られずに独立していることがわかった。これらの結果は、3 種の結晶系に対する磁性測定の結果と一致している。一方、X-type 二量体において、実際の X 線結晶構造解析から得られた LiPc-LiPc 回転角は  $38.7^\circ$  であり、構造最適化で得られた  $45^\circ$  とは異なっている。実際の結晶構造では、LiPc は縦に一直線に並んでいる訳ではなく、両隣にも存在しており、立体障害が生じるために、実測値がそのような結果になったものと考えられる。実際、 $38.7^\circ$  でエネルギー計算を行ったものは 10.0 kcal/mol 不安定になった。

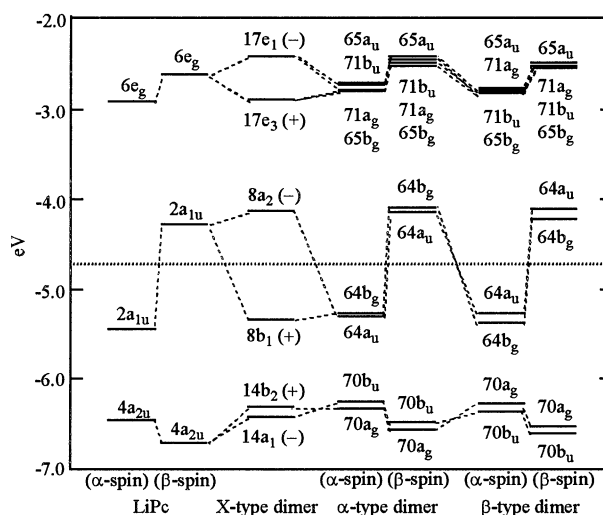
次に、LiPc 二量体の電子構造の解明を試みた。これら二量体の軌道エネルギーダイアグラムを Figure 2 に示す。Figure 2 から、次のことを結論付けることができる。(1)  $\alpha$ -、 $\beta$ -type 結晶系において LiPc 分子はお互いに独立に存在しているので、LiPc 単量体の紫外可視吸収スペクトルと似通ったスペクトルを示す。(2) X-type 結晶系は、 $8b_1$  軌道が二重被占であるため、他の二つの結晶系や溶液中のものとは完全に異なったスペクトルを示す。(3) X-type 結晶系において、低エネルギー領域に四つの励起が起こる。一つ目は近赤外領域に観測される  $8b_1$  から  $8a_2$  への励起である。残りの三つは紫外可視領域に観測される  $8b_1$  から  $17e_3$ 、 $14b_2$  から  $17e_3$  及び  $14a_1$  から  $17e_1$  への励起である。(4) 最初の励起は、分子平面に垂直な遷移双極子モーメントを持ち、残りの励起は分子平面と平行な遷移双極子モーメントを持つ。つまり、X-type 二量体では、近赤外領域に分子平面と垂直な吸収が現れ、フタロシアニン面内方向の吸収が紫外可視領域に見られる。これらは、以前 Yakushi らによって報告された実験結果と完全に一致する。

#### 4. 発表・出版実績

- (1) M. Sumimoto, S. Sakaki, S. Matsuzaki and H. Fujimoto, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 31 (2003).
- (2) 隅本、榊、松崎、藤本、分子構造総合討論会、(2002.10) 神戸、2D07
- (3) 隅本、榊、松崎、藤本、分子構造総合討論会、(2002.10) 神戸、2P103
- (4) 隅本、福原、藤本、松崎、杉本、榊、理論化学討論会 (2002.5) 大阪、3O05B
- (5) 岡島、藤本、隅本、荒木、伊藤、石井、大内、関、放射光科学合同シンポジウム (2002.1) 東京

**Table.** The stabilization energy of three LiPc dimers relative to two LiPc molecules.

method	spin state	X-type	$\alpha$ -type	$\beta$ -type
DFT	singlet	-12.3	-0.7	-3.1
	triplet	-7.1	-6.5	-8.5
CAS-SCF	singlet	-9.8	-3.3	-5.4
	triplet	-4.9	-4.0	-6.4



**Figure 2.** Several important orbitals near HOMO and LUMO of LiPc and its dimers. The orbital symmetries are labeled under the  $D_{4h}$ ,  $D_{4d}$ ,  $C_{2h}$ , and  $C_{2h}$  symmetries for the LiPc molecule, X-,  $\alpha$ -, and  $\beta$ -type dimers, respectively. The orbitals below the dotted line are occupied.

分 et4 施

実 405944

許 400000

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、井野晴洋、浦部匡史、大森滋和、中野義明、加藤豪樹、平尾泰一（京大工）

### 1. 研究目的

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。

今年度は、非局在化したパイ電子と比較的局在化しているラジカル電子を持つ磁性材料モデル化合物中に働く分子内スピン相関について調べた。また、内分泌攪乱物質であるジベンゾフランの生成機構に関して検討した。

### 2. 研究方法

ライブラリープログラム（Gaussian 98）により非経験的分子軌道計算を行った。ジベンゾフラン生成機構に関しては、MP2/6-31G\* 法により構造最適化を行った。

### 3. 研究成果

#### 3. 1 磁性材料モデル化合物中に働く分子内スピン相関

ひとつのサイト上で非局在化したパイ電子と、比較的局在化しているラジカル電子との間に強磁性的相互作用が働く場合に、キャラクターの異なる2つの電子系の間にはどのようなスピン相関が生じるかを調べることは、新しい磁性材料を開発する上で重要なテーマであると考えられる。本研究では、2サイト系を中心として、いくつかのモデル化合物中に働く分子内スピン相関を理論的に調べた。

具体的には図1に示すようなパラフェニレンに炭素ラジカル基やアミノ基が置換した2サイトのモデル分子を考え、それらの酸化状態におけるスピン電子状態を分子軌道法を用いて詳細に検討した。パラフェニレンビスメチレンでは、中性状態では2つのメチルラジカル間に反強磁性的相互作用が働いているのに対

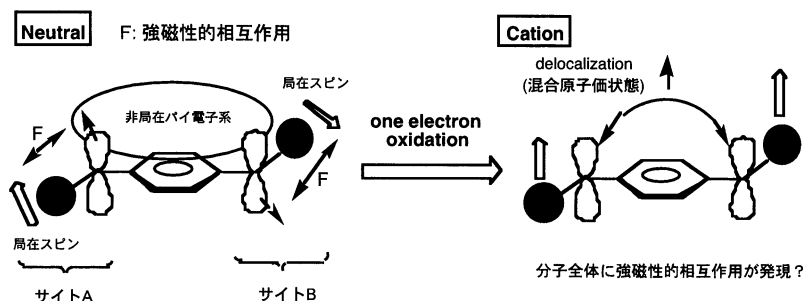


図1 パラフェニレン置換体2サイトモデル

し、一電子酸化状態においてはトリラジカルの電子構造を有し、スピン四重項状態が基底状態であることがわかった。また、パラフェニレンジアミンにニトロキシドラジカルが置換したような系でも、一電子酸化することにより高スピン状態が発現する可能性のあることがわかった。一方、2サイト系としてのパラフェニレンビスメチレンを3サイト、4サイトにしたモデル化合物に関しても同様の計算を行った結果、カルベン部位に特有の構造変化が起こり、低スピン状態が基底状態になることが予測された。また酸化状態によって

も磁氣的相互作用が変わることがわかった。このことより二重交換相互作用系をポリマー状態へと拡張することは容易でないことが予想される。しかしながら、一電子酸化することにより、少なくとも2サイト系では、一種の二重交換相互作用が働いていることが考えられる。実際にモデル化合物を合成し、酸化状態のスピン電子状態を調べることは非常に興味深いと考えられる。

### 3. 2 フェナントレンを出発物質とするジベンゾフラン生成機構

ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)は内分泌攪乱物質の一種であり、生成機構の一つとして多環芳香族炭化水素(PAH)から生成することが報告されている。本研究では、PAHの一種であるフェナントレンが酸素原子と反応し、ジベンゾフランを生成する機構を分子軌道計算により解析した。

図2のように、フェナントレンが一重項及び三重項の酸素原子と反応し、分子内で酸素原子が架橋する構造(中間体)を経てジベンゾフランが生成する反応機構について検討した。MP2/6-31G\*法により得られた相対エネルギー値を図2に示した。三重項状態においては、フェナントレンに酸素原子が付加する過程の活性化エネルギーが74.8kcal/molと高い。そして、生成物ではアセチレン

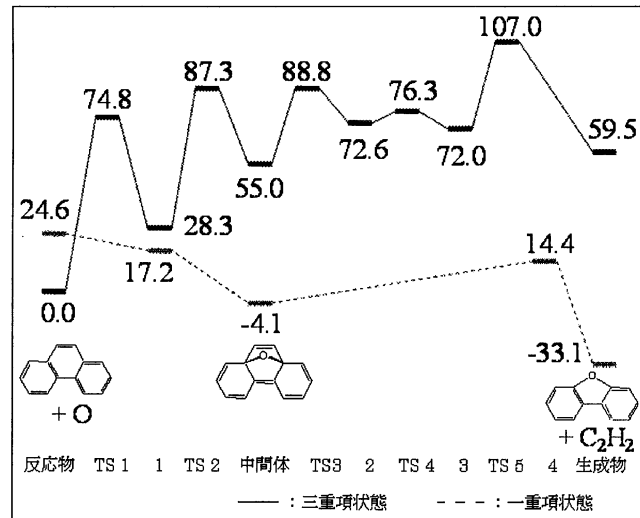


図2 MP2/6-31G\*法によるジベンゾフラン生成反応経路における相対エネルギー値 (kcal/mol)

が三重項状態であった。また、一重項状態はアセチレンの基底一重項状態へつながる経路であり、活性化エネルギーは求められていないが、三重項状態より反応が進行しやすいと言える結果となった。

### 4. 発表、出版実績

A. Ito, H. Ino, H. Ichiki and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8716(2002).

A. Ito, Y. Natsume, S. Ohmori and K. Tanaka, *Nano Lett.*, **2**, 6293(2002).

H. Fueno, K. Tanaka and S. Sugawa *Chemosphere*, **48**, 7718 (2002).

K. Takahashi, H. Tanioka, H. Fueno, Y. Misaki and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2002**, 1002 (2002).

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).

久保、高橋、谷岡、御崎、笛野、田中 第46回日本学術会議材料研究連合講演会、2002年9月、京都

中野、伊藤、田中 8th International Conference on Molecule-based Magnets、2002年10月、Valencia(Spain)

山中、前田、笛野、御崎、田中 第29回ヘテロ原子化学討論会、2002年12月、広島

御崎、渡辺、久保、笛野、田中 第29回ヘテロ原子化学討論会、2002年12月、広島

中野、伊藤、田中 日本化学会第83春季年会、2003年3月 東京

平尾、井野、伊藤、田中、加藤 日本化学会第83春季年会、2003年3月 東京

中筋、笛野、田中 日本化学会第83春季年会、2003年3月 東京

林、渡辺、笛野、御崎、田中 日本化学会第83春季年会、2003年3月 東京

分 et5 施  
実 108503  
許 152000

非経験的分子軌道法によるダイオキシン前駆物質の塩化反応に対する重金属の触媒効果解析  
ab initio study for catalytic roles of copper on chlorination of dioxins precursor substances.

○廣田光仁(早大・理工)

**1.研究目的** 近年、ダイオキシン類の汚染が深刻な環境問題の一つとされている。主な発生源である廃棄物焼却プロセスへの対策が急務になっているが、焼却炉内の温度を高温に保つことで比較的大きい分子量を持つダイオキシン類は分解できるものの、ダイオキシン前駆物質である塩化ベンゼン及びフェノール類が分解されずに残ってしまう問題が生じる。これら分解されなかった前駆物質が焼却炉から排出後、飛灰に含まれる重金属を触媒としてダイオキシンを生成する。また、排ガス中に高濃度で含まれる HCl が Deacon 反応( $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )などを経て、より反応性の高い  $\text{Cl}_2$  を生成し、塩素化度の高いダイオキシン類の生成を促進する。以前から我々は計算化学的手法を用いることによりダイオキシン生成反応に対する重金属の触媒効果解析を試み、置換塩素原子がダイオキシン類の骨格形成反応の反応性に寄与が大きいという知見を得た。つまり、ダイオキシン類生成反応において最も重要である反応過程は前駆物質の塩化反応であるといえる。この前駆物質の塩化反応機構を明らかにすることは、ダイオキシン類の抑制技術の確立に対しても有用な知見を与えるものであると考えられる。そこで本研究では、非経験的分子軌道法を用いて気固不均一相におけるダイオキシン前駆物質の塩化反応で最も妥当とされる3つの反応、すなわち(1)Deacon 反応、(2) $\text{CuCl}_2$  からの塩素の脱離反応及び(3) $\text{CuCl}_2$  と前駆物質の直接塩化反応の反応解析と重金属触媒効果の定性的評価を行った。

## 2.計算方法

**2-1.計算レベル** 本研究の非経験的分子軌道法計算は全て ab initio 計算プログラム Gaussian98 を用いて行った。最適化構造及び全エネルギーの算出には混成 functional である Becke の3パラメータ形式(B3LYP)を用いた。基底関数は、H,C,O 及び Cl 原子に対して 3-21g\* を使用した。Cu 原子に関しては、Ne 殻を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル、原子価電子を Valence Double Zeta basis sets で記述した。遷移状態は基準振動解析及び絶対的反応座標(IRC)計算により確認した。

### 2-2.クラスターモデル

**2-2-1.Cu クラスター** 本研究では銅表面を、 $\text{C}_{2v}$  対称性を持った  $\text{Cu}_{12}$  クラスターモデルで記述した。Cu-Cu 原子間距離は実験値で固定し、今回の計算では吸着反応及び表面移動による構造緩和を考慮していない。このクラスターモデルの基底状態における電子状態は  $^1\text{A}_1(\text{C}_{2v})$  である。

**2-2-2. $\text{CuCl}_2$  クラスター** 本研究では、飛灰に付着した銅を表現するために飛灰の主成分である  $\text{SiO}_2$  を母体とし、その吸着サイトに銅原子を担持させたクラスターモデルを使用した。(Figure 1 参照)クラスターの  $\text{SiO}_2$  部には、実験報告に基づき  $\beta$ -Cristobalite 構造を与え、吸着サイトを除く全ての dangling bond を水素原子で終端させた。吸着・表面反応による構造の緩和は吸着種及び吸着サイトの酸素原子とした。このクラスターモデルの基底状態における電子状態は  $^2\text{A}_2(\text{C}_{2v})$  である。

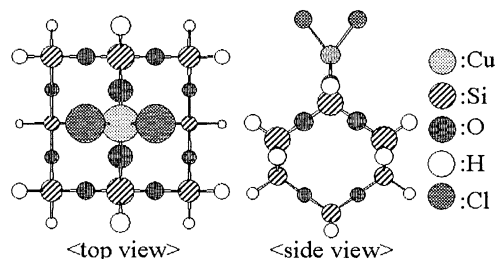


Figure 1 Geometry of  $\text{CuCl}_2$  cluster model

## 3.計算成果

**3-1.Deacon 反応[pathway(A)]** ダイオキシン塩化反応源  $\text{Cl}_2$  は HCl の重金属上への吸着反応及び表面移動過程を経て生成する。そこで、本研究では銅表面( $\text{Cu}_{12}$  クラスター)上における HCl の吸着構造及び表面移動反応の活性化エネルギーを算出した。吸着した HCl 分子の H-Cl 結合間距離は 2.968 Å と HCl 時における結合距離 1.289 Å より長くなっており、これは HCl 分子が銅表面上に解離吸着することを示している。また、解離吸着した H 原子及び Cl 原子が隣接するサイトに表面移動するときの活

性化エネルギーはそれぞれ 33.87 及び 16.68kcal/mol と小さく、HCl 分子が銅表面上で容易に移動可能であることがわかる。Deacon 反応における見かけの活性化エネルギーは気相均一相反応 (84.61kcal/mol) よりも気固不均一相反応(16.87kcal/mol)の方が低く、銅触媒が Deacon 反応を促進していることがわかる。吸着した Cl<sub>2</sub> 分子の Cl-Cl 結合間距離は 3.178 Å と Cl<sub>2</sub> 時における結合距離 1.987 Å よりも長くなっている。Deacon 反応から生成した Cl<sub>2</sub> ガスから起こるフェノールの塩化反応の方が重金属に吸着した Cl 原子から起こるそれよりも反応に必要なエネルギーが大きい。それ故、吸着した塩素原子が前駆物質フェノールと塩化反応[pathway(C)]するのが妥当だと考えられる。

**3-2. CuCl<sub>2</sub> からの塩素脱離反応[pathway(B)]** CuCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> クラスタ (Figure 1 参照) からの Cl<sub>2</sub> 脱離エネルギーは 11.23kcal/mol で、Cl<sub>2</sub> は容易に抜けてしまう。クラスタから Cl<sub>2</sub> 分子が抜けた後は、hollow bridge site にある Cu 原子に Deacon 反応を通じて生成した Cl<sub>2</sub> 分子が反応し、再び CuCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> クラスタを作る。つまり、Cl<sub>2</sub> は Deacon 反応と塩化銅の分解反応の両方が平行して作られる。これは実験報告とも良い一致を見せている。

**3-3. CuCl<sub>2</sub> と前駆物質の直接塩化反応[pathway(C)]** ダイオキシン前駆物質フェノールの塩化反応は、最終生成物 chlorophenol に塩素置換位置の違いによって 5 つの異性体が存在する。この 5 つの異性体に対して、気相均一相における塩化反応の活性化エネルギーを算出すると、パラ位への塩化反応のそれが 46.80kcal/mol と最も低い。そこで本研究の目的生成物を *p*-chlorophenol とする。フェノールの塩化反応の反応性を決定づける構造因子は σ [Cl-Cl] 結合である。ここで、Figure 2 に CuCl<sub>2</sub> クラスタ上におけるフェノールの塩化反応の遷移状態構造を示す。*para* 位の C-H 原子間距離は 1.084 Å (gaseous phenol) から 1.125 Å (adsorbed phenol) となっている。これはフェノールのベンゼン環部分における非局在化した π 電子が Cl 原子からの *para* 位の C 原子に電荷移動することによって局在化することからである。H-Cl 原子間距離は 2.190 Å (adsorbed phenol) から 2.108 Å (transition state: 以下 TS で表記)、C-Cl 原子間距離は 2.244 Å (adsorbed phenol) から 1.867 Å (TS) となっている。これは Cl 原子がラジカルのように移動可能だからである。前駆物質フェノールの塩化反応における気相均一相と気固不均一相反応における見かけの活性化エネルギーはそれぞれ、40.62kcal/mol と 28.61kcal/mol となっており、またこの塩化反応の反応性を決定づける Cl-Cl 結合力がクラスタからの back donation によって弱まっている。これらはフェノールの塩化反応における銅の触媒効果である。

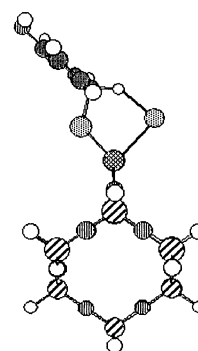


Figure 2 Geometry of phenol on CuCl<sub>2</sub> cluster at transition state

**3-4. 気固不均一相における前駆物質の塩化反応機構** 前駆物質フェノールの塩化反応における銅や塩化銅の役割は、(1)Cl<sub>2</sub> の供給源であること、(2) 金属表面における塩化反応を促進することの 2 つである。具体的に書くと、pathway(A)と(B)では(1)の、pathway(C)では(2)の役割を持っている。しかし、3 つそれぞれの反応が独立して起こるのではなく、互いに織り交ざる形で起きている。

Figure 3 に反応の流れを示す。これらの反応が協奏的に起こることにより、前駆物質の塩化反応は進行すると考えられる。

Figure 3 に反応の流れを示す。これらの反応が協奏的に起こることにより、前駆物質の塩化反応は進行すると考えられる。

#### 4. 発表及び出版実績

- [1]道橋, 荒木, 廣田, 不破 日本コンピュータ化学会 2002 春季年会、2002 年 7 月、東京、1P20
- [2]M.Hirota, T.Araki, M.Michihashi and A.Fuwa, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing; Technical and Economic Aspects, 16<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> June 2002, Lulea, Sweden, pp735-741

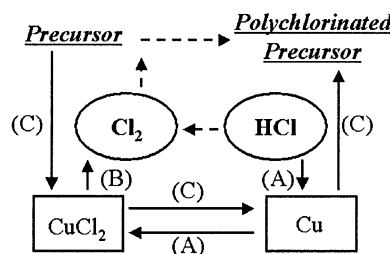


Figure 3 Schematic diagram of reaction mechanism on chlorination of precursor substances for dioxins

分 et7 施

実 1859299

許 1942400

濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和

Relaxation of a Polymer Chain in a Polymer Melt

○ 萩田克美 (慶大理工)、高野宏 (慶大理工)

## 1 研究目的・内容

本研究の目的は、シミュレーションにより濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の遅い緩和と自己拡散の振る舞い、特にその重合度依存性を明らかにすることである。高分子の濃厚系に対するレプテーション理論では、高分子鎖の重合度  $N$  が十分大きい場合に、最長緩和時間  $\tau$  が  $N$  の3乗に比例し、重心の自己拡散係数  $D$  が  $N$  の-2乗に比例すると予想している。[3, 4] 一方、実験によると、 $\tau$  は、 $N$  が大きい場合に、 $\tau \propto N^{3.4}$  と振る舞うことが観測されている。[3, 4]  $D$  の  $N$  依存性に関しては、従来の実験からは  $D \propto N^{-2}$  という結果が得られていた。[3, 4] しかし、最近の実験では、 $D \propto N^{-2.4}$  という振る舞いが報告されている。[5] このように、理論的予想は実験結果と合っていない。最長緩和時間  $\tau$  の  $N$  依存性に関しては、鎖長のゆらぎの効果を理論に取り入れることで、実験結果が説明されると考えられている。[4] 鎖長のゆらぎのために、緩和時間  $\tau$  が当初の理論の予想より短くなる。この効果は  $N$  が小さい程大きい。その結果、 $\tau$  の  $N$  依存性の見かけの指数が増え、 $N$  が  $10N_e$  から  $100N_e$  の間で  $\tau \propto N^{3.4}$  と振る舞うように見えることが予想されている。ここで、 $N_e$  は絡まり合いの長さという特徴的な量である。ただし、この鎖長のゆらぎを取り入れた理論では、 $N \simeq N_e$  の領域から  $N \gg N_e$  の領域への移り変わりは記述できない。自己拡散係数  $D$  の  $N$  依存性に関しては、従来、鎖長のゆらぎは影響を及ぼさないと考えられていた。最近の理論的研究では、鎖長のゆらぎの影響で、 $N \sim 80N_e$  の近傍で  $D$  が  $D \propto N^{-2.25}$  のように振る舞うことが報告されている。[6]

本研究では、シミュレーションにより、以下のことを明らかにする。(1)  $N \simeq N_e$  の領域から  $N > 10N_e$  の領域迄の  $\tau$  の変化の様子がどうなるか。(2)  $N > 10N_e$  の領域において、 $\tau$  の  $N$  依存性の見かけの指数がどうなるか。(3)  $N > 10N_e$  の領域において、 $D$  の  $N$  依存性の見かけの指数がどうなるか。従来の実験のように  $D \propto N^{-2}$  なのか、最近の実験のように  $D \propto N^{-2.4}$  なのか。

本研究では、ボンドフラクチュエーション模型 [7] を用いてモンテカルロ・シミュレーションを行い、体積分率  $\phi \simeq 0.5$  の濃厚高分子系の系中の1本の高分子鎖の緩和と自己拡散についてについて調べた。セグメント間の相互作用としては、排除体積相互作用のみを考えた。高分子鎖のセグメント数  $N$  が、32, 48, 64, 96, 128, 192, 256, 384, 512 の場合について扱った。これまでの研究 [8] から、この系の  $N_e$  は、30強であると予想されている。これより、本研究では  $N \simeq N_e$  から  $N \simeq 15N_e$  までの範囲を扱っていることになる。高分子鎖が周期境界条件によって作られた自分自身の像と相互作用しないように、シミュレーションを行う箱は十分大きいものを用いた。なお、従来シミュレーションによる研究 [9] では、箱が十分大きくないため、高分子鎖が自分自身の像と相互作用する可能性があるという問題があった。

前年度までの研究により、 $N$  が大きくなるにつれて、1本の高分子鎖の最長緩和時間  $\tau$  の  $N$  依存性の見かけの指数が大きくなっていき、3よりも大きくなることを明らかにした。特に、 $N$  が 128, 192, 256 に対し  $\tau \propto N^{3.1}$  と、 $N$  が 256, 384, 512 に対し  $\tau \propto N^{3.5}$  と振る舞っていた。

今年度の研究では、セグメント数  $N$  が、32, 48, 64, 96, 128, 192, 256, 384, 512 の場合に対して、1本の高分子鎖の重心の自己拡散係数  $D$  の評価を行った。特に、平均2乗変位の評価に関して、 $N = 512$  の系の計算を増強し、統計を改善する必要があるがあった。この計算の増強により、1本の高分子鎖の最長緩和時間  $\tau$  の評価に関しても統計が改善された。



## 2 研究方法・計算方法

本研究では、ボンドフラクチュエーション模型 [7] 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  $(\mathbf{r}_{k,1}, \mathbf{r}_{k,2}, \dots, \mathbf{r}_{k,N})$  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ついても制限を課す。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。

$N \leq 192$  に対しては、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。 $N \geq 256$  に対しては、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 [10] を用いて、RCCS (岡崎・計算科学研究センター) の VPP5000 で計算した。

高分子鎖の初期配置の作成は、最初に  $N = 3$  の高分子鎖 (trimer) を分布させ、高分子鎖を動かしながら両端を成長させていく方法で行った。

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を用いた。[11, 12] 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、 $\mathbf{r}_{k,i}$  を  $\mathbf{r}_i$  のように書く。緩和モード  $\mathbf{X}_p$  の試行関数として、 $\mathbf{X}_p(Q) = \sum_{i=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} \bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t_0/2; Q)$  を用いる。ここで、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{(i-1)n+k}$ 、 $N = nN'$  である。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$  は、 $j$  番目のセグメントの重心からの相対的な位置ベクトルである。 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t_1; Q)$  は、全セグメントの配置  $Q$  から出発し、 $t_1$  だけ時間発展した後の  $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}$  の期待値を表している。パラメータ  $t_0$  は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}$  に含まれる速い緩和モードの相対的な比率を小さくするためのものである。[12] シミュレーションで求めた時間相関行列  $C_{i,j}^{(n)}(t) = \frac{1}{3} \langle \bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_j^{(n)}(0) \rangle$  に対する一般化固有値問題  $\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0 + t_1) f_{p,j}^{(n)} = \exp(-\lambda_p t_1) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$  を、直交条件  $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{q,j}^{(n)} = \delta_{p,q}$  の下で解くことで、 $p$  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  $\lambda_p$  を評価することができる。[11, 12] 一般化固有値問題の数値解法のためには、Fujitsu SSL II ライブラリを用いた。このようにして評価した緩和モード [11, 12] の時間相関関数は  $\frac{1}{3} \langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle \simeq \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$  と振る舞うと考えられる。緩和モードから位置への逆変換 [12] は、 $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$  を用いて、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)} \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \mathbf{X}_p(Q)$  と与えられる。時間相関関数  $C_{i,j}^{(n)}(t)$  は、 $t \geq t_0$  に対し、 $C_{i,j}^{(n)}(t) \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \tilde{g}_{j,p}^{(n)} \exp(-\lambda_p t)$  と再構成できる。このようにして再構成した相関関数を、実際にシミュレーションで評価した相関関数と比較することにより、得られた緩和率  $\lambda_p$  と緩和モードを表すパラメータ  $f_{p,i}^{(n)}$  がうまく評価されているかどうかを検査することができる。

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  $\langle (\mathbf{r}_c(t) - \mathbf{r}_c(0))^2 \rangle$  を、経過時間  $t$  が最長緩和時間  $\tau$  より長い領域で、 $\langle (\mathbf{r}_c(t) - \mathbf{r}_c(0))^2 \rangle = 6Dt + \text{const.}$  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  $C_{i,j}^{(n)}$  や平均 2 乗変位  $\langle (\mathbf{r}_c(t) - \mathbf{r}_c(0))^2 \rangle$  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。

## 3 研究成果

表 1 に、本研究で扱った  $N$  の値と、各  $N$  の値に対して用いた  $M_1, L, \phi, T_1, N_1$  の値を示す。

表 1: 各  $N$  の値に対する  $M, L, \phi, T_I, N_I, \langle R_e^2 \rangle, 1/\tau, D$  の値。

$N$	$M$	$L$	$\phi$	$T_I$	$t_I$	$N_I$	$\langle R_e^2 \rangle$	$1/\tau$	$D$
32	4096	128	0.5	0.5M	0.5k	16k	292	$1.33 \times 10^{-5}$	$1.27 \times 10^{-4}$
48	2720	128	0.498	0.5M	0.5k	16k	451	$5.03 \times 10^{-6}$	$7.11 \times 10^{-5}$
64	2048	128	0.5	2M	1k	32k	614	$2.43 \times 10^{-6}$	$4.44 \times 10^{-5}$
96	1360	128	0.498	2M	5k	1.6k	939	$8.63 \times 10^{-7}$	$2.33 \times 10^{-5}$
128	1024	128	0.5	5M	5k	4k	1261	$3.98 \times 10^{-7}$	$1.30 \times 10^{-5}$
192	680	128	0.498	20M	20k	4k	1919	$1.20 \times 10^{-7}$	$5.65 \times 10^{-6}$
256	512	128	0.5	40M	20k	8k	2570	$4.65 \times 10^{-8}$	$2.78 \times 10^{-6}$
384	1152	192	0.5	100M	0.4M	1k	3894	$1.13 \times 10^{-8}$	$1.05 \times 10^{-6}$
512	864	192	0.5	280M	0.4M	2.4k	5226	$4.05 \times 10^{-9}$	$5.10 \times 10^{-7}$

平均 2 乗端点間距離  $\langle R_e^2 \rangle$  を評価した結果を表 1 に示す。 $\langle R_e^2 \rangle$  は調べた  $N$  の範囲でほぼ  $N$  に比例していた。これは、排除体積のないランダム・ウォークに対するのと同じ結果で、排除体積効果が遮蔽されるという濃厚高分子系の性質に対応している。 $\langle R_e^2 \rangle$  対  $N$  の両対数プロット中で、 $N = 256, 384, 512$  のデータ点を、直線へ最小 2 乗フィットを行って、 $N$  依存性の指数を評価したところ、 $\langle R_e^2 \rangle \propto N^{1.02}$  が得られた。

相関行列  $C_{i,j}^{(n)}(t_0 + t_1)$  と  $C_{i,j}^{(n)}(t_0)$  を評価し、前節で説明した方法を用い、緩和率と緩和モードを評価した。ここで、各  $N$  の値に対する  $\lambda_p$  の近似の精度をそろえるために、 $\lambda_1 t_0 \approx 0.12$  となるように  $t_0$  を選んだ。各  $N$  の値に対して、得られた最小緩和率  $1/\tau = \lambda_1$  の結果を表 1 に示す。

1 本の高分子鎖の重心の平均 2 乗変位  $\langle (r_c(t) - r_c(0))^2 \rangle$  を評価し、前節で説明した方法を用い、自己拡散係数  $D$  を評価した。各  $N$  の値に対して、得られた自己拡散係数  $D$  の結果を表 1 に示す。

$\tau/N^2$  対  $N$  と  $1/(DN)$  対  $N$  の両対数プロットを図 1(a) に示す。最長緩和時間  $\tau$  は、 $N$  が約 100 より小さい場合には  $N^3$  よりも弱い  $N$  依存性を示していた。 $N$  が大きくなるにつれ  $\tau$  の  $N$  依存性が強くなり、 $N$  が約 100 よりも大きいところでは  $\tau$  は  $N^3$  よりも強い  $N$  依存性を示していた。 $D$  も同様で、 $N$  が約 100 より小さい場合には  $N^{-2}$  よりも弱く、約 100 よりも大きい場合には  $N^{-2}$  より強い  $N$  依存性を示していた。 $\tau$  対  $N$  と  $D$  対  $N$  の両対数プロット中で、 $N = 256, 384, 512$  のデータ点に対し、 $\tau \propto N^{x_\tau}$  と  $D \propto N^{x_d}$  に対応する直線への最小 2 乗フィットを行ったところ、 $x_\tau \approx 3.52, x_d \approx -2.44$  が得られた。

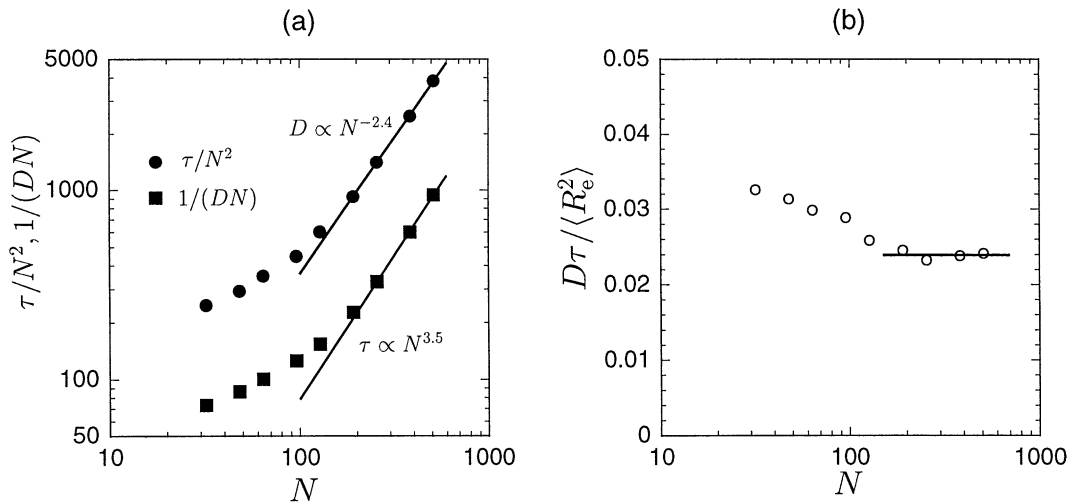


図 1: (a)  $\tau/N^2$  対  $N$  と  $1/(DN)$  対  $N$  の両対数プロット。(b)  $D\tau/R_e^2$  対  $N$  のプロット。

$\langle R_e^2 \rangle, \tau, D$  の  $N$  依存性を表す指数から、 $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  の  $N$  依存性がほとんどないことが示唆される。 $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  対  $N$  のプロットを、図 1(b) に示す。 $N$  が 192 よりも大きい場合には、ほぼ定数に収束しているように見える。レプテーション理論では、 $\tau \propto N^3$  と振る舞うくらい  $N$  が十分大きい場合に  $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  が定数になると予想している。ここで得られた結果は、 $\tau \propto N^3$  が見えないような、 $N$  が十分に大きくない領域でも、 $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  が定数のように振る舞うことを示している。レプテーション理論では、 $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  の値は調節可能なパラメータを含まない  $1/(3\pi^2) \simeq 0.034$  という値であると予想している。これに対し、図 1(b) に示された定数値はおよそ 0.024 である。この値が十分大きい  $N$  に対する値と同じであるとする、理論の予想より約 30% 小さいことになる。この一致の程度に関しては、さらに研究が必要であるが、緩和時間の評価が変分法に基づいているため、緩和時間を短かめに評価する傾向の誤差が予想されることや、レプテーション理論そのものが、単純化したモデルに基づく理論であることを考慮すると、この程度の一致は妥当なものと考えられる。また、レプテーション理論では、 $D\tau/\langle R_e^2 \rangle$  は濃度  $\phi$  にもよらないと予想されている。 $D, \tau, \langle R_e^2 \rangle$  の  $\phi$  依存性について調べこの理論的予想を検証する研究が現在進行中である。

## 4 発表・出版実績

- Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: J. Phys. Soc. Jpn. submitted. (cond-mat/030514)
- 萩田克美, 高野宏: “濃厚高分子溶液中の 1 本の高分子鎖の緩和 V”, 日本物理学会 2002 年秋季分科会, 愛知 中部大学, 2002 年 9 月
- Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: “Slow Dynamics of a Polymer Chain in a Melt”, The Royal Society Discussion Meeting “Slow dynamics in soft matter”, London, UK, 2002 年 9 月
- 萩田克美, 高野宏: “濃厚系の高分子鎖の緩和時間-拡散係数間の関係の重合度依存性”, 日本物理学会 第 58 回年会, 仙台 東北大学, 2003 年 3 月

## 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. submitted. (cond-mat/030514)
- [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, E. D. Meerwall: *Macromolecules* **33** (2000) 1747.
- [6] A. L. Frischknecht and S. T. Milner: *Macromolecules* **33** (2000) 5273.
- [7] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [8] K. Binder: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [9] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller and K. Binder: *Macromolecules* **34** (2001) 1105.
- [10] H. -P. Wittmann and K. Kremer: *Comput. Phys. Commun.* **61** (1990) 309, **71** (1992) 343.
- [11] H. Takano and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3688.
- [12] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1631.

分 et8 施  
実 183424  
許 184000

フラーレン誘導体ビスフレロイドの光酸化反応による環開裂反応に関する理論的研究  
Theoretical study on the photooxygenative ring cleavage of bis(fulleroid)

○岩松 将一 (名古屋大学大学院環境学研究科)

## 1. 研究目的

本プロジェクトは開口フラーレン誘導体 (穴のあいたフラーレン) の理論計算による構造特性、反応性の解明を目的としている。実際の反応として、2 つの [6,5] 開環構造 (=フレロイド) を炭素鎖で連結した C<sub>60</sub> 誘導体 “ビス(フレロイド)” は、酸素の存在下、光を照射すると C<sub>60</sub> 炭素-炭素結合の位置選択的な酸化的開裂を起こし、開口ジケトン体へと量的に変換されることをこれまでに見出している。本年度は (1) ビス(フレロイド) の生成メカニズムに関する研究、及び (2) 開口ジケトン体の NMR 予測等による構造決定を行った。ここでは後者について報告する。

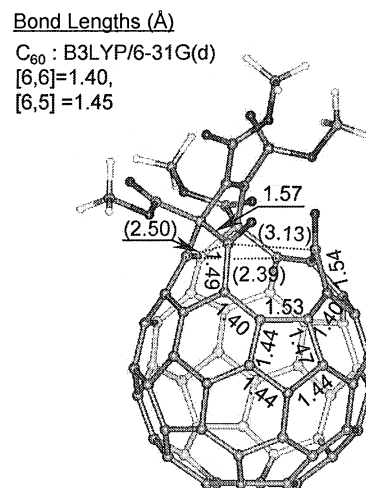
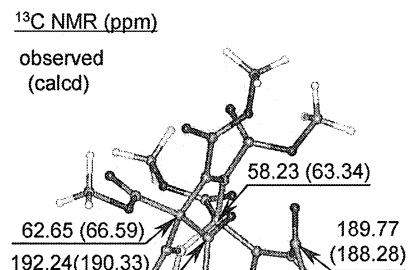
## 2. 研究方法

実験データを満たす開口ジケトン体の可能な 12 の構造についてまず AM1 レベルで構造最適化を行った。次いで最安定構造 (フレロイドの隣接位の [6,6] 結合が開裂した構造) について Gaussian 98 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで構造最適化、NMR 予測を行った。

## 3. 研究成果

### 3-1. 開口ジケトン体の構造と NMR 予測

C<sub>60</sub> 外部修飾体の構造決定においては、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR から得られる分子の対称性が有力な情報源となるが、本化合物のように対称性を失うと可能な位置異性体が非常に多くなることから、結晶構造解析以外での決定が困難となる。このような場合に B3LYP/6-31G(d) レベルでの <sup>13</sup>C NMR 予測が実スペクトルを高い精度で再現できることがこれまでの研究で分かっている。そこで開口ジケトン体の実験データを満たす 12 の構造のうち最安定となったものについて B3LYP/6-31(d) レベルで構造最適化を行った後、NMR 予測を行った。構造に特徴的な 2 つのカルボニル炭素、フレロイド炭素についての <sup>13</sup>C NMR 予測結果を実測値とあわせて図に示す。実測値との誤差は最大 5.1 ppm と比較的良い一致を示し、またそのずれもこれまで予測を行った化合物と同様の傾向であることから、本構造を支持する結果が得られた (最近京大・村田らが結晶構造解析により構造を確認した)。主な結合長を下図に示す。このような穴のあいたフラーレン誘導体は開口部からの小分子挿入に興味をもたれているが、2 つのカルボニル炭素間の

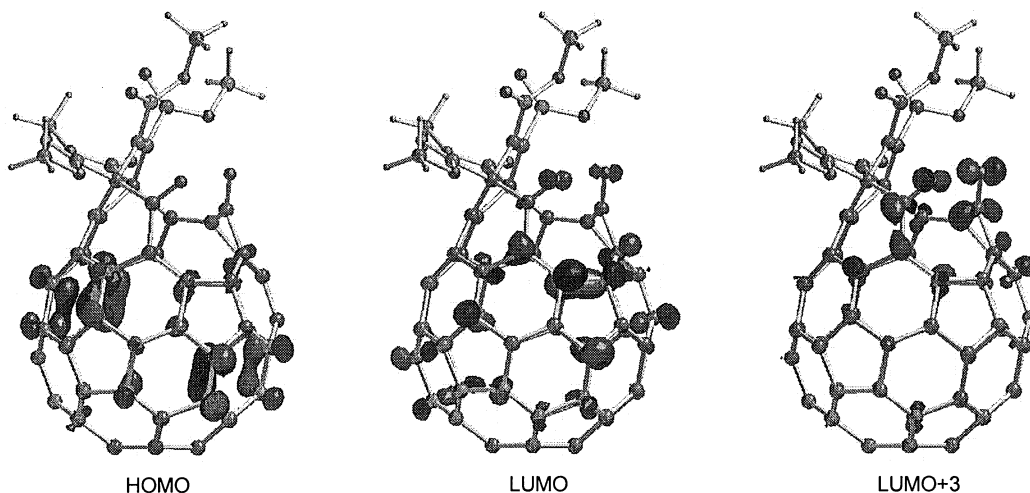
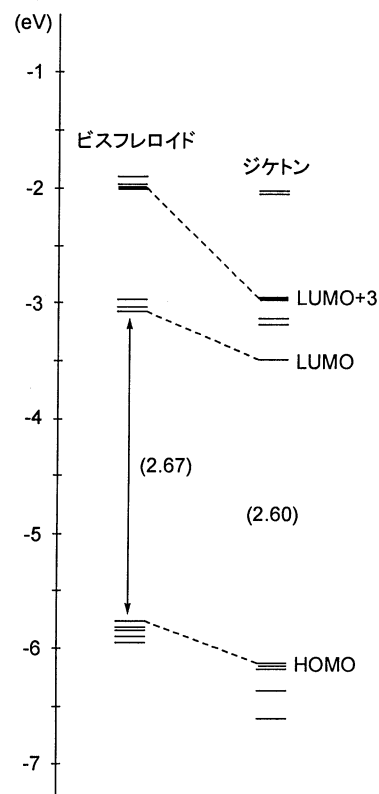


距離は 3.13 Å であり、van der waals 半径を考慮すると依然十分な大きさではないことが分かる。また、C<sub>60</sub> の [6,5] 結合長が 1.45 Å であるのに対し、両カルボニル基の β 位炭素間は 1.53 Å と非常に長くなっていることが明らかとなった。

### 3-2. 開口ジケトン誘導体の分子軌道と反応性

C<sub>60</sub> の有機試剤に対する反応性は、C<sub>60</sub> の三重に縮退した低い LUMO のレベルでよく説明される。フラーレンの骨格が割れるとどのような影響が出るだろうか？ 開口ジケトン体の軌道のエネルギー準位を右図に示す。C<sub>60</sub> と同じ 60π 電子系を保持したビス(フレロイド)と比較して HOMO-LUMO のギャップにはあまり変化ないものの、LUMO は構造から推察できる通り α,β-不飽和カルボニル構造部分に局在化していることが確認できた。また、LUMO+3 のレベルが下がってきているがこれはカルボニル基に由来するものであることも確認できた。これらの結果は電気化学測定結果とも矛盾しない。

ところでフラーレンの定められた位置に複数の官能団を導入するのは細工のない一般的な反応では通常難しいが、これは同等の反応性を有する活性点が多数存在するためである。一方、本化合物の LUMO は上述のように局在化していることから、異性体を生じることなくさらに化学修飾を施すことが可能と期待される。実際我々は最近、非常に高い位置選択性で新たな官能基を導入することに成功した。しかしながら、得られた化合物の構造は上の計算結果から当初予想したものとは全く異なっており、今後その理由について明らかとしていく予定である。



### 4. 発表・出版実績

- C. H. Suresh, P. S. Vijayalakshmi, S.-i. Iwamatsu, S. Murata, and N. Koga, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 3522-3531.
- S.-i. Iwamatsu, H. Inoue, and S. Murata, *Tetrahedron.*, 準備中.
- S.-i. Iwamatsu, F. Ono, and S. Murata, *Tetrahedron.*, 準備中.
- S.-i. Iwamatsu, T. Uozaki, and S. Murata, *Tetrahedron.*, 準備中.

分 eu8 施

実 1052070

許 1596800

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ルするのに対し、非ボルツマン因子を用いて状態をサンプルする方法である。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、配位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)、シミュレーテッド・テンパリング法 (ST)、レプリカ交換法 (REM) がある。私は、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、分子動力学法でレプリカ交換法とマルチカノニカル法を合体する新しい拡張アンサンブル法が開発された [1]。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が開発された。それぞれのレプリカの重み因子は短いレプリカ交換シミュレーションの結果から得られる。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 [1]。本研究では、これらの手法をモンテカルロシミュレーションに適用し、有効性を示した [2,3,4]。また、レプリカ交換シミュレイトド・テンパリング法 (REST) を独自で開発したが [5]、この手法の改良も継続中である。

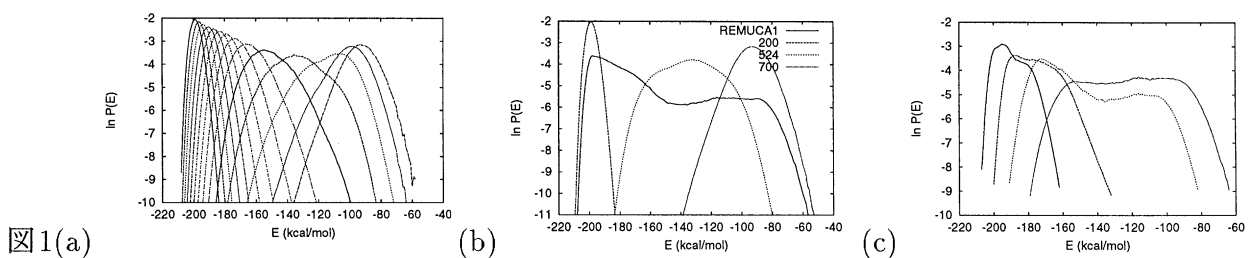
エネルギー関数に関して、溶媒とタンパク質の相互作用を見積もる必要があり、これに対しては、実験に基づいた溶媒和を溶媒接触表面積に比例するとした近似法を用いたり、統計力学に基づく分子性液体論の RISM 理論から厳密に溶媒和エネルギーを見積もる方法を用いている。

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、MUCAREM 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、REMUCA では、Fujitsu VPP5000、NEC SX-5 を用いた。

### 3 研究成果

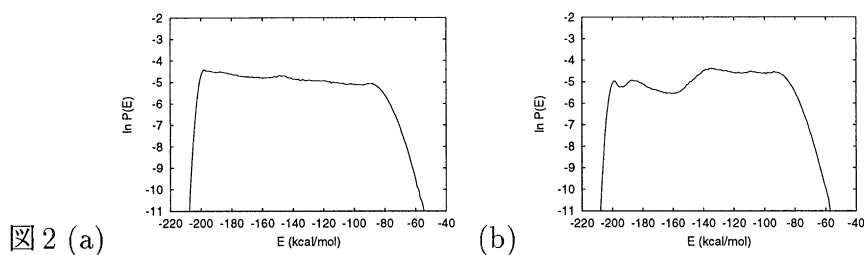
#### 3.1 REMUCA, MUCAREM のモンテカルロ版の開発

本研究で、REMUCA、MUCAREM をモンテカルロ法に適用し、その有効性を示した。まず、5 残基のエンケファリンの系においてこれらの手法が適用できることを示した [2,3]。また、より大きな系でこれらの方法を適用し、その有効性を示すために、17 残基のヘリカルペプチド系のシミュレーションも行った [2,4]。以下、17 残基のシミュレーションの結果について報告する。溶媒効果を溶媒和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。レプリカ交換の際、200K から 700K の間の 14 個の温度を用いた。60,000MC sweeps の短いレプリカ交換シミュレーションで得られたエネルギーヒストグラムを図 1(a) に示す。これを用いて、REMUCA、MUCAREM の重み因子を計算した。MUCAREM では 4 つのマルチカノニカルレプリカを用いた。図 1(b) と (c) は、それぞれ、REMUCA、MUCAREM から得られたエネルギーヒストグラムである。図 1(b) と (c) より、エネルギー空間上のランダムウォークを実現することができ、幅広い温度領域の状態をサンプルできていることがわかる。また、図 1(b) の 200、524、700 で示されたグラフは、reweighting 法により得られた 200K、524K、700K のカノニカル分布であり、任意の温度のカノニカル分布を再現できることを示している。この系では、従来のマルチカノニカル重み因子決定法では、重みを決めることができず、極小状態にトラップしてしまい、エネルギー空間上のランダムウォークを再現できなかったが、この方法を用いると、容易に重みを決定できることがわかった。



また、さらに REMUCA と MUCAREM の短いシミュレーションの結果を使って、マルチカノニカル重みを決め直し、新しいマルチカノニカルシミュレーションを行った (それぞれ、REMUCA2、

REMUCA3 と呼ぶ)。これらのエネルギーヒストグラムを図 2(a) と (b) に示す。エネルギーヒストグラムが REMUCA より、よりフラットになっていることがわかる。



どの方法が一番良くランダムウォークするか調べるために、全 step 数を固定して、それぞれのトンネリングの回数を調べた。ここでのトンネリングとは高いエネルギー状態から、一度低いエネルギー状態に移り、高いエネルギー状態に戻ったときをトンネリング 1 回とした。トンネリングの回数が多いほど、効率のよいサンプリング法だといえる。各シミュレーションで、トータルで 4,000,000 MCsweeps のシミュレーションを行ったときの結果を示す。トンネリングの回数は REM、REMUCA、MUCAREM、REMUCA2、REMUCA3 でそれぞれ 9、17、22、32、38 回であった。MUCAREM、REMUCA はレプリカ交換よりトンネリングが多かった。このことから、レプリカ交換シミュレーションのみでもエネルギー空間上のランダムウォークを再現することができるが、短いレプリカ交換シミュレーションをして、MUCAREM、REMUCA の重み因子を決め、シミュレーションを行う方が、レプリカの数も減らすことができ、エネルギー空間上のランダムウォークを頻繁に繰り返すので、より効率の良い方法であることがわかった。また、更に、REMUCA、MUCAREM を組み合わせることにさらに効率良く状態をサンプルするシミュレーションを行えることがわかった。

### 3.2 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。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、主鎖と周りの水で水素結合をする傾向がみられ、のびた構造が得られた。これは、NMR の実験と良く一致する。図 4 に真空中と溶媒中のエンケファリンの末端間距離の温度依存性のグラフを示す。溶媒中では広い温度領域で伸びていることがわかる。

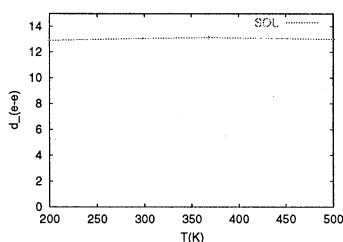


図 4

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 5 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 つのミニマムがあり、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。



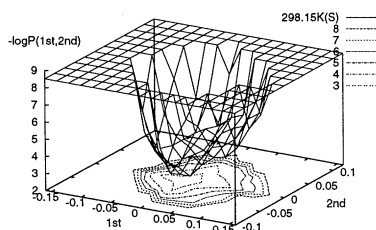


図5

### 3.3 C-peptide のレプリカ交換シミュレーション

本研究では、C-peptide のレプリカ交換シミュレーションを行った。溶媒効果を溶媒和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。そして、拡張アンサンブル法から得られたデータを用いて、NMR のタンパク質のダイナミクスに関するデータを得た。現在、論文投稿中である。

### [引用文献]

- [1] Y. Sugita and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. **329**, 261 (2000).
- [2] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, Biopolymers (Peptide Science), **60** (2001) 96-123.
- [3] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, J. Chem. Phys., **118** (2003) 6664-6675.
- [4] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, J. Chem. Phys., **118** (2003) 6677-6688.
- [5] A. Mitsutake and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. **332**, 131 (2000).

## 4 発表・出版実績または予定

### 4.1 招待講演

高次ゲノム ” アブイニシオ研究会 ” 2002年7月 分子研  
日本応用数理学会年会 2002年9月 慶応義塾大学

### 4.2 学会発表

光武、杉田、岡本 第57回日本物理学会年会 2002年3月 立命館大学  
光武、岡本 第2回蛋白質科学会 2002年6月 名古屋国際会議場  
光武、木下、岡本、平田 理論化学シンポジウム 2002年8月  
光武、木下、岡本、平田 第40回日本生物物理学会年会 2002年9月 名古屋大学

### 4.3 論文

- T. Nakazawa, S. Ban, Y. Okuda, M. Masuya, A. Mitsutake, and Y. Okamoto, Biopolymers (Peptide Science) **63** (2002) 273 - 279.
- T. Nagasima, Y. Sugita, A. Mitsutake, and Y. Okamoto, Comput. Phys. Commun., **146** (2002) 69-76.
- 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, submitted to Chem. Phys. Lett.

分 ev1 施

実 1111417

許 966000

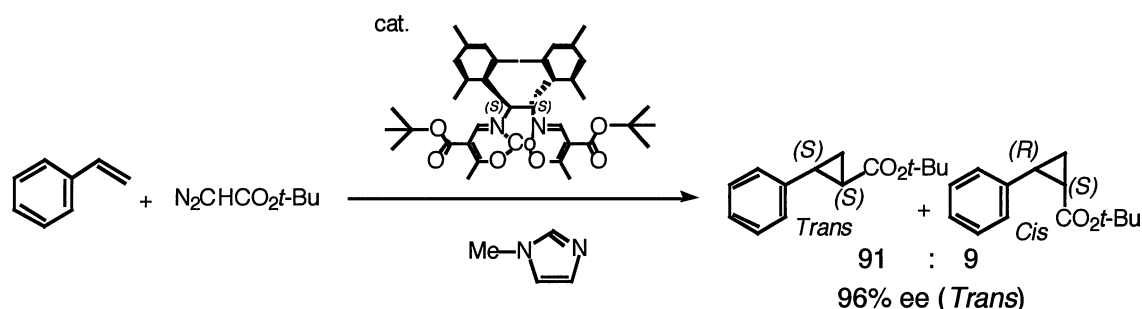
シッフ塩基遷移金属錯体を触媒とする不斉反応の理論解析と合理的な配位子設計

Theoretical Analysis of the Reaction Pathway Catalyzed by Transition-Metal Complexes with Schiff Base Ligands and Rational

○池野 健人・岩倉 いずみ (慶大理工)

### 1.研究目的・内容

研究者は、光学活性β-ケトイミナト型コバルト(II)錯体を触媒として用いることにより、ジアゾ酢酸エステルとスチレンとのシクロプロパン化反応が、高トランス選択的かつ高エナンチオ選択的に進行することをすでに報告した(式1)。この反応では、軸配位子として触媒量の*N*-メチルイミダゾールを添加することにより反応が加速されるとともに、不斉収率が向上する。平成13年度には、理論解析を通してシクロプロパン化反応の機構・立体選択性・軸配位子の効果を明らかにした。平成14年度は、反応活性種であるコバルト-カルベン錯体の性質を明らかにし、さらにラジカル性を有する常磁性カルベン錯体の性質の一般化を試みた。



### 2.研究方法

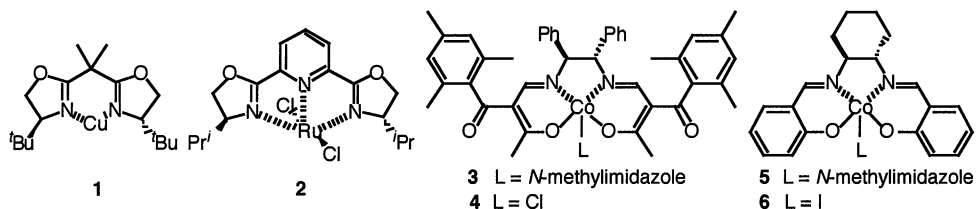
Gaussian 98, Revision A.11.1,を用いて、UB3LYP/LANL2DZ レベルと UB3LYP/6-31G\*レベルで種々のカルベン錯体を計算した。

### 3.研究成果

オレフィン類とジアゾ酢酸エステルとの触媒的不斉シクロプロパン化反応が1966年に報告されて以来、多くの遷移金属錯体触媒が開発されてきたが、反応機構やカルベン中間体の性質はごく最近に到るまでほとんど検討されていなかった。我々は、合理的な錯体触媒設計の方法論の提案を目指し、カルベン中間体に関して実験と理論解析を組み合わせることで検討したところ、従来、2重結合とされてきた金属-カルベン炭素結合が、β-ケトイミナト型-コバルト錯体や salen-コバルト錯体では単結合であることを見いだした。

触媒的シクロプロパン化反応では、錯体触媒とジアゾ酢酸エステルとが反応して生成する金属-カルベン錯体が反応中間体であると考えられている。平成13年度に行った密度汎関数法を用いた解析から反応活性種であるコバルト-カルベン錯体はラジカル性を有していることが示唆された。しかし、これまでに単離・報告された金属-カルベン錯体はすべて閉殻構造でありラジカル性を有するカルベン錯体の報告例はない。理論解析で求めたようにコバルト-カルベン錯体がラジカル性を有しているのだから

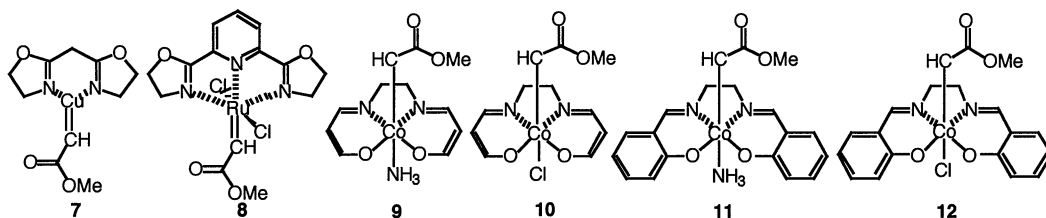
ばカルベン炭素に隣接するカルボニル基の伸縮振動が低波数シフトすると考え、シクロプロパン化反応の触媒として用いられている、銅-ビスオキサゾリン錯体 **1** とルテニウム-pybox 錯体 **2**、 $\beta$ -ケトイミナト-コバルト(II) (III) 錯体 **3**, **4**・コバルト(II) (III)錯体 **5**, **6** とジアゾ酢酸メチルとの反応を時間分解 FT-IR を用いて測定し追跡した(Table 1)。その結果、ジアゾ酢酸メチルのカルボニルの伸縮振動は 1699  $\text{cm}^{-1}$  に、カルベン錯体のカルベン炭素に隣接しているカルボニル基の伸縮振動は、錯体 **1** と **2** においては、1650 $\text{cm}^{-1}$ に現れた。一方、錯体 **3-6** のカルボニル基の吸収波数は顕著に約 50 $\text{cm}^{-1}$ 低波数シフトし、1600  $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れた。



**Table 1.** Absorption Wavenumber of the Carbonyl Groups of the Generated Metal-Carbene Complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

complex	$\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$\nu_{\text{C=O}}$	1699	1650	1651	1595	1600	1601	1617

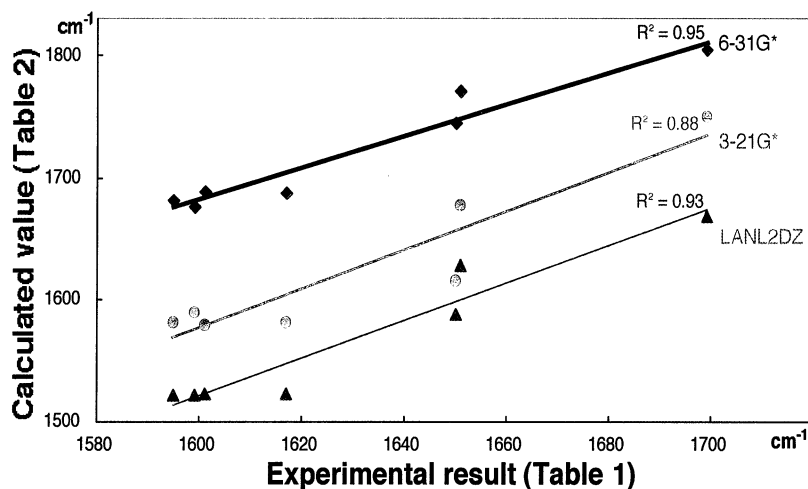
コバルト-カルベン錯体のカルボニル伸縮振動の異常な低波数シフトの原因を明らかにするために、モデル錯体 **7-12** の理論解析を B3LYP 法を用い、LANL2DZ, 3-21G\*, 6-31G\*を基底関数として行なった。銅錯体 **7** とルテニウム錯体 **8** は従来知られている 1 重項で計算した。コバルト(II)錯体 **9** と **11** は 2 重項状態と 4 重項状態を、コバルト(III)錯体 **10** と **12** は 3 重項状態と 5 重項状態を各々解析したところ Co(II) 錯体は 2 重項状態が安定であり、Co(III)錯体は 3 重項状態が安定であることがわかった。また、カルベン炭素のエステル部位のコンフォメーション解析を行った結果、数種類の構造が得られたが、カルボニル基の伸縮振動数はほぼ同じ値を示し、各々最安定コンフォマーを用いてさらに解析を行った。



**Table 2.** Vibrational Frequencies of the Carbonyl Group ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{C=O}}$	$\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$	Complex					
		<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
LANL2DZ	1668	1588	1629	1521	1523	1522	1523
3-21G*	1749	1615	1677	1581	1579	1588	1581
6-31G*	1804	1744	1770	1681	1688	1676	1688

ジアゾ酢酸エステル、銅錯体 **7** およびルテニウム錯体 **8**、コバルト錯体 **9-12** の最安定スピン状態のカルボニル振動波数(計算値 Table 2)を各々横軸に、縦軸を実測値としてプロットした(Fig. 1)。その結果、すべての基底関数で良好な相関が得られたことから理論的にも異常な低波数シフトが支持されることがわかった。



**Fig 1.** Correlation diagram between the experimental and calculated results.

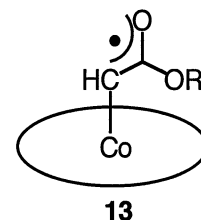
さらに、Natural Bond Orbital 解析法を用いて金属-カルベン炭素とカルボニル基の炭素-酸素結合次数を調べた。銅錯体 **7** およびルテニウム錯体 **8** の金属-カルベン炭素結合次数はともに 1.7 であるのに対して、コバルト錯体 **9-12** の金属-カルベン炭素結合次数は 0.78-0.87 であった (Table 3)。一方、銅-カルベン錯体錯体 **7** とルテニウム-カルベン錯体錯体 **8** のカルボニル基の結合次数は 1.8 であるのに対して、コバルト-カルベン錯体では 1.4 であり、コバルト-カルベン錯体ではカルボニル基の反結合性軌道に電子が流れ込み、結合が伸長していることがわかった。

**Table 3.** Bond Orderes and Bond Distances of the Metal-Carbene Carbon and Carbonyl Group<sup>a)</sup>

Complex	Bond Order		Bond Distance (Å)	
	M-Cc	C=O	M-Cc	C=O
<b>7</b>	1.706	1.812	1.781	1.223
<b>8</b>	1.684	1.847	1.867	1.219
<b>9</b>	0.868	1.391	1.886	1.231
<b>10</b>	0.781	1.410	1.918	1.228
<b>11</b>	0.861	1.417	1.887	1.230
<b>12</b>	0.793	1.415	1.913	1.230

a) Calculation was performed at B3LYP/6-31G\*.

コバルト-カルベン錯体が特異な性質を示すことは次のように定性的に説明できる。すなわち、コバルト(II)錯体は  $d^7$  電子で、 $(d_{x^2-y^2})^2$ ,  $(d_{xz})^2$ ,  $(d_{yz})^2$ ,  $(d_{z^2})^1$  の電子配置である。コバルトの  $(d_{z^2})^1$  軌道とジアゾ化合物の  $p_z$  軌道との相互作用で窒素の脱離と同時に  $\sigma$  結合が生成し、スピン電子がカルベン炭素上に残る。 $d_{xz}$  軌道・ $d_{yz}$  軌道ともに被占軌道であるため、 $\pi$  結合をつくるためには、 $d_{xz}$  軌道もしくは  $d_{yz}$  軌道から  $d_{xy}$  軌道への励起が必要である。しかし  $d_{xy}$  軌道への励起は不安定であるため、炭素上の 1 電子は  $\pi$  結合に使われることなく、エステル部位に非局在化し (13)、カルボニル伸縮振動が低波数シフトしたと考えられる。従来、カルベン錯体の金属-カルベン炭素結合は 2 重結合であると考えられてきたが、今回初めて単結合性カルベン錯体の存在を示した。



このように、平面型金属錯体の  $d_{z^2}$  軌道にラジカル電子が存在する場合には金属-カルベン炭素結合が単結合になることを確かめるために、更にポルフィリン錯体を用いた解析を行った。同様にカルベン炭素に隣接するカルボニル基の伸縮振動を測定したところコバルト(II)(TPP)カルベン錯体 (2 重項) では  $1600\text{ cm}^{-1}$  に現れたのに対して、ルテニウム(II)(TMP)CO 錯体 (1 重項) では  $1650\text{ cm}^{-1}$  に現れた。また、3 重項のコバルト(III)(TMP)Cl カルベン錯体では  $1600\text{ cm}^{-1}$  に現れた。これに対し、1 重項のコバルト(III)(TPP)Cl カルベン錯体では予想通り、 $d_{z^2}$  軌道に電子が存在しないため  $1650\text{ cm}^{-1}$  に現れた。また、3 重項状態の鉄(II)(TPP)カルベン錯体では、3 重項のコバルト(III)錯体と同様  $d_{z^2}$  軌道に 1 電子存在するため  $1600\text{ cm}^{-1}$  に現れた。これらの解析結果から、金属-カルベン炭素結合次数は、金属種によるものではなく錯体の電子状態によって決定されていることが明らかになった。

#### 4.発表・出版実績または予定

##### 論文

- 1) T. Ikeno, I. Iwakura, and T. Yamada, "Cobalt Carbene Complex with Single Bond Character: Intermediate for the Cobalt Complex Catalyzed Cyclopropanation" *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15152-15153 (2002).
- 2) I. Iwakura, H. Tanaka, T. Ikeno, and T. Yamada, "Identification of the Paramagnetic Porphyrin Carbene Complexes and the Characteristic Bonding Properties of the Carbene Carbon-Metal Bond" *Submitted*.

##### 学会発表

- 1) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、第49回有機金属化学討論会、2002年9月、神戸
- 2) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、第44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
- 3) 池野健人・岩倉いずみ・山田徹、日本化学会第83春季年会、2003年3月、東京
- 4) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、日本化学会第83春季年会、2003年3月、東京

分 ev3 施

蛋白質の動的構造と機能の解析

実 395928

Dynamic Structure of Proteins and its relation to function

許 400000

○ 木寺 詔紀、木下 賢吾、小池 亮太郎、森次 圭、加藤 雅樹、  
上野 次郎、橋戸 公則

## 1. 研究目的・内容

強い非線形性を含む蛋白質の運動は、その生物学的な機能の特異的かつ規則的な発現に密接に関わっている。原子レベルの空間分解能をもつ分子動力学シミュレーションは、蛋白質の非線形ダイナミクスを解析する最も強力な手段のひとつである。本研究では、各時間での運動を調和近似により定義し、その調和運動の時間変化により長い時間スケールの運動を記述する。つまり、モデルとして下式のようなラグランジアンを考え、蛋白質のダイナミックな運動の解析を行った。

$$L \approx \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} [\dot{\vec{x}} \cdot \vec{e}_i(t)]^2 - \frac{1}{2} \omega_i(t)^2 [(\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle_i) \cdot \vec{e}_i(t)]^2 \right)$$

調和運動の時間変化は、線形なモードで張られる座標系の並進（平均構造の変化）と回転（モードの方向の変化）として表現される。時間窓をずらしながら主成分解析の計算を繰り返すことにより、モード座標系の並進と回転を時間軸に沿って観測した。

## 2. 研究方法・計算方法

蛋白質の非線形運動を解析するため、本研究ではミオグロビン(PDB:1mwd)を用いて分子動力学シミュレーションを行った。プログラム PRESTO を用いて、溶媒中で温度一定のシミュレーションを実行した。その結果、30 K と 300 K の温度について、5 ns のトラジェクトリを得た。

各時間での調和運動の計算には、短い時間幅のトラジェクトリを用いて主成分解析を行った。並進は、主成分解析を行う時間幅での平均構造をつなぎあわせることにより計算できる。また回転は、主成分モードのセットについて一対一の対応関係を追跡することにより計算した。2つの温度について、いろいろな時間幅での解析を行い、モード座標系の並進や回転の時間幅依存性や温度依存性を解析した。

### 3. 研究成果

ミオグロビンの水中での温度一定の平衡状態に対してこのモデルを適用し、蛋白質の非線形な運動の温度依存性を解析した。

始めに、時間変化する座標系に沿った運動の様子を見た。つまり、各時間で定義された回転するモードに沿った運動を観測した。その結果、固定軸方向には拡散的であった運動が振動的なものになることがわかった。つまり、この調和近似による見方が妥当であることが確認された。

次に、非線形性をあらかず並進と回転のパラメータの時間変化を、主成分解析の時間幅をいろいろと変えながら解析した。並進速度は、時間幅を大きくすると小さくなった。これは、平均を取るにより、振動運動が取り除かれ拡散運動のみを抽出することを示している。低温では減少の割合が大きいことから、低温ほど運動が振動的であるという結果が得られた。また、並進速度とモードの方向を対比すると、調和近似での揺らぎの大きな方向に大きな並進が起こる傾向が見られた。これは、調和的な運動が平均構造の並進を決定づけていることを示している。

また、各々のモード回転の時間変化に注目すると、揺らぎが同程度のモード方向への共鳴的な回転が主であり、全体的な調和運動はそれほど変化が見られなかった。しかしながら、調和運動の変化に寄与する回転は高温になるほど大きくなっており、高温での運動の強い非線形性を示唆している。

以上の結果から、本研究での調和近似モデルにより、蛋白質の非線形ダイナミクスを時間軸に沿って解析することが有効であることが示された。今後このモデルを、構造変化のような蛋白質の機能に関わる長時間での大きな振幅の運動に適用することにより、特異的な立体構造を有する蛋白質がその機能を生体内で発現・制御する物理化学的過程が明らかになると期待される。

### 4. 発表・出版実績または予定

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 by a Dynamic

Coordinate System. submitted.

分 ew1 施  
 実 160 533  
 許 165200

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  
**Studies on the Mechanism of Asymmetric Activation Process and Development of Self-Assembled Asymmetric Activation Catalysts**

○三上幸一、山中正浩、伊藤喜光、遊佐雪徳（東工大院理工）

1. 我々は在来のキラル触媒による触媒的不斉合成に対し、より実用的な環境調和型プロセスとしてラセミ触媒の動的制御に基づく新規触媒的不斉合成反応の開発を行っている。即ち、潜在的キラリティー(動的キラリティー)を有する遷移金属錯体に対して不斉活性化剤を自己組織的に複合化させ、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。本研究では、単結合の自由回転に起因する動的キララル配位子として、ビフェニル骨格のアトロプ異性に起因する動的キララル配位子であるビフェニルホスフィン (BIPHEP) 配位子に着目し、その遷移金属錯体の動的挙動、触媒作用について理論的検討を行った。

2, 3. BIPHEP 配位子の不斉軸の回転に基づくキラリティー制御機構を明らかにするため、BIPHEP-RuCl<sub>2</sub>/DPEN 錯体の化学モデルとして (S)/(S,S)-1 を用い、アトロプ異性化機構について理論的検討を行った。異性化機構としては BIPHEP 配位子が解離せずに軸回りの回転が起こる **path a** と解離した後に回転して再び配位する **path b** が考えられる。これら二種の遷移状態(TS)について B3LYP/631SDD レベルで検討したところ、活性化エネルギーは **TS1** が 34 kcal/mol であり、**TS2** が 55 kcal/mol であった (Figure 1)。

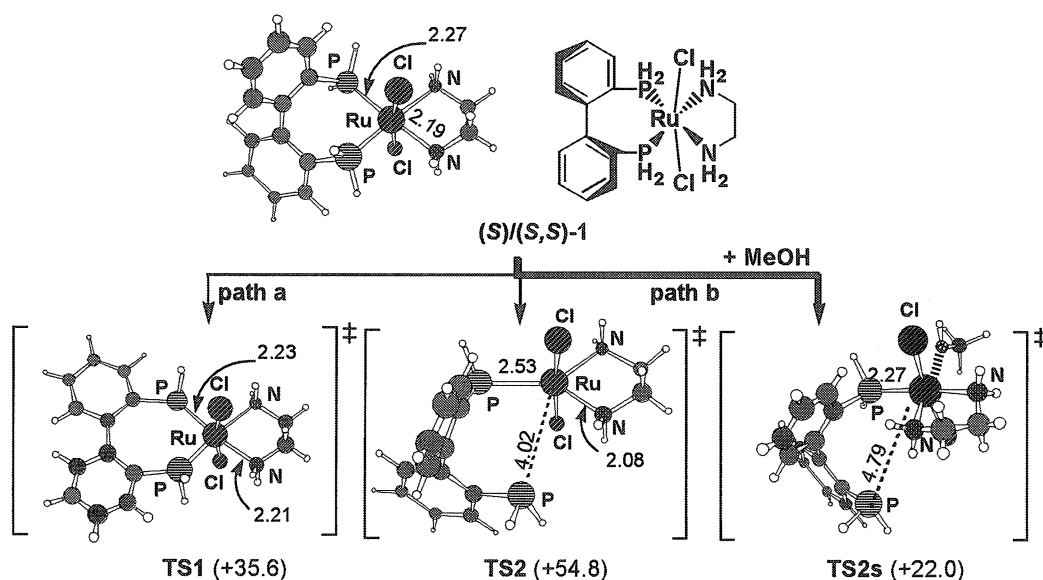


Figure 1. 3D structures and the relative energies (in parentheses) of **TS1**, and **TS2** at the B3LYP/631SDD level. Bond lengths and angles (*italic*) are in Å and deg, respectively.

TS の構造に着目すると、**TS2** は Ru 上が配位不飽和な三方両錐構造であり、配位性溶媒によって安定化する可能性があるのに対し、**TS1** は配位飽和であるため、そのような安定化は起こらない事がわかる。実際、MeOH を溶媒分子とした **TS2s** では活性化エネルギーは 22 kcal/mol にまで低下した。



BIPHEP の回転の活性化エネルギーは実験的に 22 kcal/mol であることが報告されていることから、**TS2** を経由した **path b** が最も有利な反応経路ということが分かった。さらに実際の反応系である BIPHEP-RuCl<sub>2</sub>/DPEN 錯体について **TS1**, **TS2** を ONIOM 法により構造最適化したところ、活性化エネルギーは **TS2** ではほとんど変化しなかったが、**TS1** では P 上の Ph 基の立体障害により 55 kcal/mol まで上昇した。以上の結果より、BIPHEP-RuCl<sub>2</sub>/DPEN 錯体のアトロプ異性化は、BIPHEP 配位子の解離を伴った軸周りの回転により起こることを見出した。

また、我々はラセミ触媒の活用についても研究を行っており、ラセミな BIANP-RuCl<sub>2</sub> 錯体の一方の光学活性体を DM-DABN により不活性化し、もう一方の光学活性体を DPEN により活性化することによって、ラセミ触媒を用いたケトンの不斉水素化反応を報告している。本反応における活性化・不活性化の原因を明らかとするため、化学モデルとして **2a**, **2b** を用いて理論的検討を行った。BINAP-RuCl<sub>2</sub>/DPEN 錯体による不斉水素化の反応効率は水素圧に大きく依存することから、Ru アミド錯体(**2**)における水素開裂過程において DM-DABM による不活性化、DPEN による活性化が起きると考え、水素開裂過程(**2** → **3** → **4**)について B3LYP/631SDD レベルで検討を行った。その結果、確かに DM-DABN 錯体の方が DPEN 錯体に比べて水素挿入の活性化エネルギーが 4 kcal/mol 大きいことが分かった(Figure 2)。さらに Ru アミド錯体 **2a**, **2b** において Khon-Sham 軌道解析を行ったところ、**2a** の最高被占軌道は Ru-N 結合部位に局在化しているのに対し、**4b** の最高被占軌道は Ru-N 結合部位から DM-DABN 部位に非局在化しているために、より水素開裂過程が不利となる事が分かった。

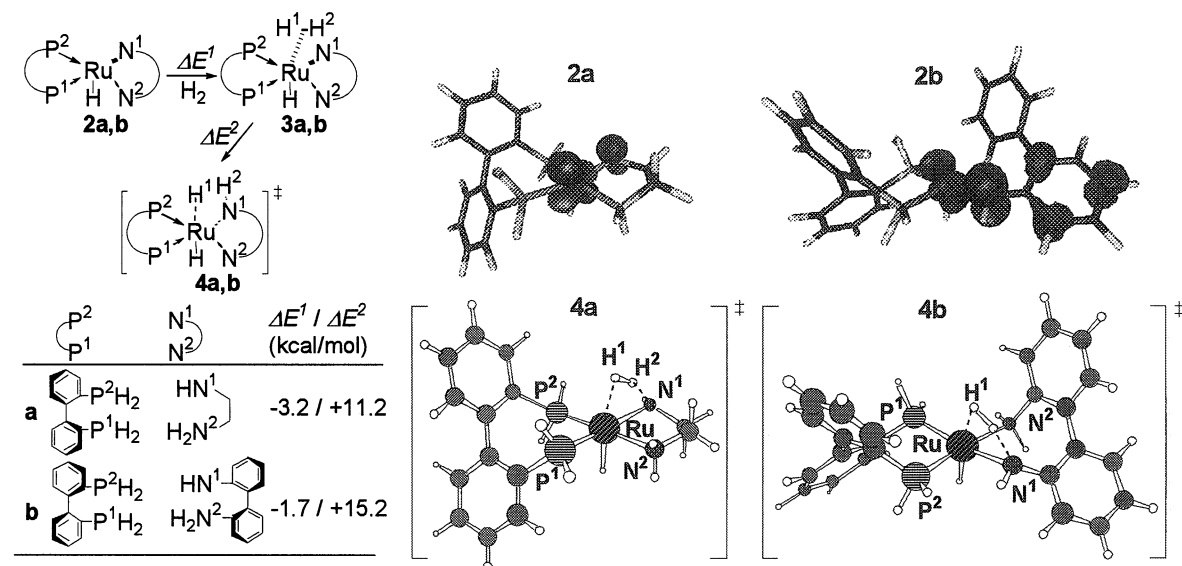


Figure 2. Activation energies and 3D structures of the hydrogen-splitting transition states **4a** and **4b** at the B3LYP/631SDD level. Bond lengths are shown in Å. The highest occupied Kohn-Sham orbitals of **2a** and **2b**

4. Mikami, K.; Aikawa, K.; Yusa, Y.; Jodry, J. J.; Yamanaka, M. *Synlett*, **2002**, 1561-1578.

Yamanaka, M.; Mikami, K. *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 4264-4270.

Yamanaka, M.; Mikami, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 5847-5851.

Mikami, K.; Ohmura, H.; Yamanaka, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1081-1088.

Mikami, K.; Korenaga, T.; Yusa, Y.; Yamanaka, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 246-254.

分 ew9 施

実空間差分法に基づく第一原理計算手法の開発

実 228435

Development of First-Principles Calculation Method Based on Real-Space Finite-Difference Approach

許 799200

○ 小野倫也（阪大工）

## 1. 研究目的・内容

現在の表面物性分野の計算物理における関心事のひとつは、大規模な系の電子状態を量子力学の第一原理に基づいて高精度に計算することである。特に、表面上での原子の拡散や振動、表面への原子の吸着、表面からの原子の脱離現象、表面に構築されたナノストラクチャーの機能を高精度にシミュレートするための計算システムを構築することが必要とされている。ところが、現在の表面電子状態計算法の主流である平面波展開法は、表面垂直方向にも周期性を仮定するため、表面垂直方向に電界がかかったモデルを扱うには適していない。このような問題を持たない手法として最近、実空間差分法が提案された。実空間差分法とは、平面波展開法のように波動関数を基底関数に展開しその展開係数を求める方法とは異なり、空間内に配置したメッシュ点上の波動関数の値を直接求める方法である。したがって、任意の境界条件の設定が可能であり、孤立境界条件を課したクラスターの計算や周期境界条件を課した結晶の計算のみならず、周期境界条件と孤立境界条件が入り混ざった表面の電子状態計算、特に電位差のある電極間に挟まれた原子・分子の電子輸送現象を厳密に扱うことが可能である。本プロジェクトでは、実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法を用いて、電界下での電子輸送現象を扱うことができる解析システムを構築することを目的としている。

今年度は、電極間に構築されたアルミニウムナノワイヤーの電子輸送現象を解明する第一歩として、開発したプログラムを用いてアルミニウムナノワイヤーの原子構造と電子状態を計算した。

## 2. 研究方法・計算方法

計算には、我々が独自に開発した実空間差分法に基づく第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを用いた。計算モデルを、図1に示す。ナノワイヤーの両端は、7原子層からなる電極上に配置された正方形の台座に固定されている。原子核はノルム保存型擬ポテンシャルで近似し、交換相関項には局所スピン密度近似を用いた。グリッド幅は、0.63 a.u.とし、原子核の近傍で擬ポテンシャルの変動が激しい部分のみ Timesaving-double grid 法を用いて、グリッド幅を細かく(0.21 a.u.)した。

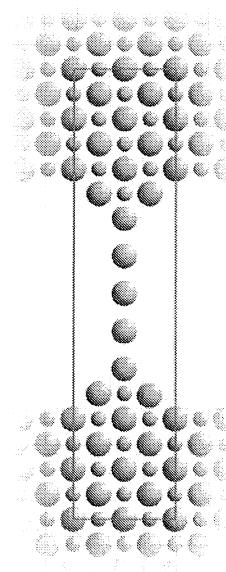


図1 アルミニウムナノワイヤーモデル。  
図中の長方形は、計算に用いたスーパーセルを表す。

### 3. 研究成果

まず、3個のアルミニウム原子からなるナノワイヤーの電子状態を計算したところ、常磁性の電子状態であった。次に、5つの原子からなるナノワイヤーの電子状態を計算したところ、図2に示すようにナノワイヤー両端の原子が電極の方に移動し、真中の3個のアルミニウム原子がトリマーを形成し、スピン分極した強磁性の電子状態となった。アルミニウムトリマーの総荷電子数が9個であることから強磁性体の電子状態になることは理解できるが、本来磁性を持たないアルミニウム原子のみで、磁性ナノワイヤーが構築されることは非常に興味深い。図3に、真中の原子近傍での局所状態密度(LDOS)分布を示す。5原子ワイヤーは、フェルミレベルに、 $p_{x,y}$ と $p_z$ からなる準位を持ち、 $p_{x,y}$ 準位が、スピン分極に大きく貢献していることが分かる。さらに驚くべきことに、8個の原子からなるナノワイヤーは、ワイヤー中に2つのトリマーを形成し、半強磁性体の電子状態を取りうることも明らかになった。今後、これらのナノワイヤーの電子輸送特性を、我々が独自に開発した第一原理計算プログラムで、予測していく予定である。

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) T. Ono, S. Tsukamoto, and K. Hirose: Magnetic orderings in Al nanowires suspended between electrodes, Appl. Phys. Lett., in press.
- 2) T. Ono and K. Hirose: First-principles study on Peierls instability in infinite single-row Al wires, Phys. Rev. B, in press.
- 3) 小野倫也, 稲垣耕司, 後藤英和, 広瀬喜久治: 金属単原子鎖の構造と安定性 III, 日本物理学会講演概要集, 58-1, 886-886 (2003).
- 4) 江上喜幸, 小野倫也, 広瀬喜久治: 第一原理計算によるナノチューブの電気伝導特性の予測, 日本物理学会講演概要集, 58-1, 857-857 (2003).

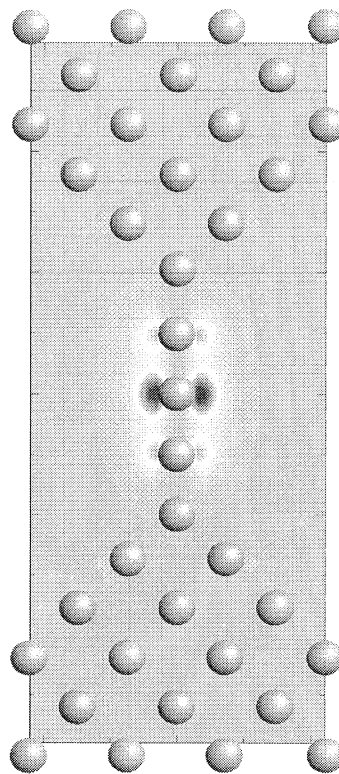


図2 アルミニウム5原子ナノワイヤーのスピン密度分極分布  $\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)$ 。トリマーを形成するようにスピン分極している。

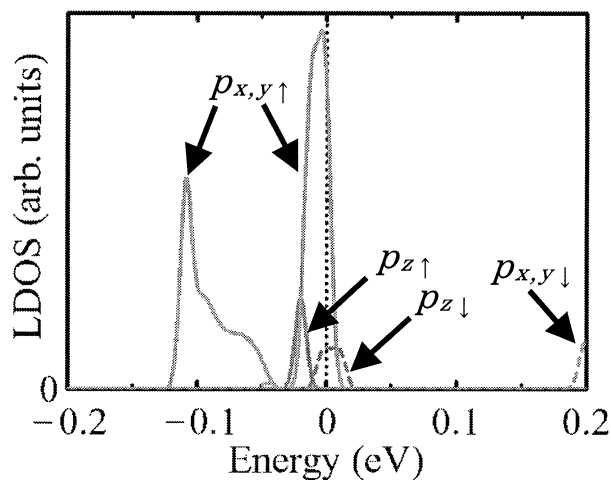


図3 5原子ナノワイヤーのフェルミレベル付近での真中の原子近傍の局所状態密度(LDOS)。

分 aa6 所内  
 実 166 5066  
 許 1800000

電子励起状態の関与する素反応ダイナミクス

Reaction dynamics of electronically excited states

○青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、真木淳、木下朋子、永田武史、伊藤正勝、鄭 圭城、Stephen K.Gray, Choe Jong-In

## 1. 分子錯体の分子間振動及び回転準位の理論的研究（南部）

昨年に引き続き、分子錯体内における分子間(van der Waals, vdW)振動とよばれる大振幅振動の研究を行った。この vdW 振動を観測することはクラスターのポテンシャル面(PES)を知る上で極めて重要である。例えば後で述べる  $O(^1D) + HCl$  二分子反応における研究においても、二分子がどのように近づきクラスターを形成するか？そして、形成されたクラスターがその後起きる反応過程に深く関与していることが、理論的に見出した。従って、この vdW 力あるいは分子間大振幅振動は反応の中の一過程としても重要であることがわかる。さて、この vdW 振動は、通常、遠赤外領域にあるが、結合力の極めて弱いクラスターでは、ミリ波( $1\sim 10\text{ cm}^{-1}$ )にまで振動数が低下する。本研究は九州大学理学部化学、田中

桂一教授及び原田健介助手との実験と理論研究による共同研究を行い、その結果を報告した。現在まで、対象分子クラスターとして D 化物も含め、五種類の分子 ( $ArHCN$ 、 $ArDCN$ 、 $NeHCN$ 、 $NeDCN$ 、 $HeHCN$ ) について、実験による観測と帰属、及び、過去の理論計算によって決められたポテンシャルエネルギー面を用いた振動回転計算を行い、実験結果との比較等を行ってきました。図 1 が  $He-HCl$  の振動回転準位を示し、矢印が観測され

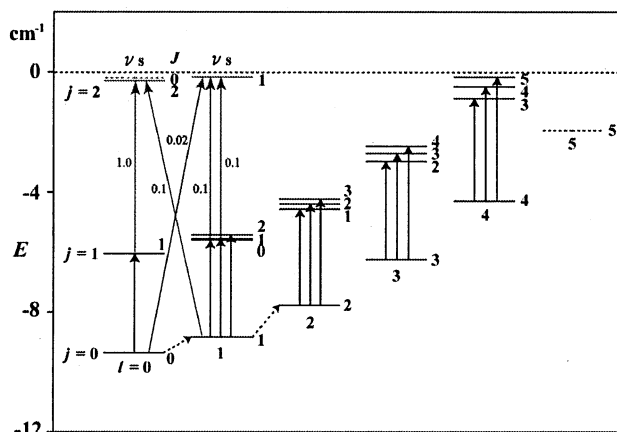


図 1  $He-HCl$  の振動回転準位

ている遷移である。ここで注目される遷移は、分子間伸縮振動 $\nu_s$ であり、40年間あるだろうと言われていた振動が、この共同研究で突き止められることになる。また、その伸縮振動の振幅は、実に  $15a_0$  程度まで達している。今後は、4原子系への応用が期待される。

## 2. 多原子分子系におけるグローバルポテンシャルエネルギー曲面を決定するためのプログラム開発（南部）

昨年に引き続き、グローバルポテンシャルエネルギー曲面の決定を主に  $O(^1D) + HCl$  反応について行った。実際に、量子散乱計算にも用いられ、実験結果を再現し、20年間に及ぶ、実験と理論の差異を説明することができた。一方、使われた内挿プログラムの開発者である静岡大の石田教授とともに、四原子系である  $O(^1D) + N_2O$  反応のグローバルポテンシャルエネルギー面決定を始めた。この反応は大気化学に重要な

反応である。その他、 $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}({}^3\text{P})$  反応、 $\text{OCS}$  と  $\text{N}_2\text{O}$  の光解離過程に関与する3つの電子励起状態についても引き続き行った。現在、量子波束計算や古典トラジェクトリー計算を行い、ポテンシャル面の評価を行うとともに、反応動力学研究を行っている。

### 3. $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{HCl}$ 反応に関与するポテンシャル面の決定と量子波束計算 (南部)

昨年に引き続き、励起酸素原子と塩酸の反応の研究を行っている。特に今年は、微分断面積を求めるため、全角運動量が非ゼロの反応確率の決定を行うための理論の開発とプログラム開発を行なっている。また、反応経路入り口と生成経路の二つの出口付近に存在する非断熱結合要素を求める準備を行った。今年度後半から来年度前半にかけて透熱ポテンシャル面の決定を行い、量子動力学の計算を行い、微分断面積の決定を行う予定である。

### 4. $\text{He}({}^2^3\text{S})$ ペニングイオン化により生じる $\text{H}_2\text{S}^+$ イオンの内部エネルギー分布に関する研究 (南部)

本研究では、原子分子の価電子素過程の一つとして、希ガスの準安定励起分子と分子との衝突イオン化反応過程を取り上げ、その動的過程を解明する。また具体的な系としては、等原子価分子である  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  分子の  $\text{He}({}^2^3\text{S})$  ペニングイオン化により生じる  $\text{H}_2\text{S}^+$  及び  $\text{H}_2\text{O}^+$  イオンの内部エネルギー分布を解析することによりこれら分子のペニングイオン化過程を調べる。また、この研究によって電子状態が類似な系ではあるが、その動的過程において、共通点等を議論することを目的とする。

計算方法は中性分子の電子基底状態及びイオン分子の電子基底状態と二つの励起状態を多配置参照相互作用計算により求め、大域的ポテンシャルエネルギー面の決定を行った。さらに、得られてポテンシャルエネルギー曲面上で核の運動を解き、振動回転準位を求めた。また、得られた核の波動関数からフランク・コンドン因子や Einstein の A 係数を求め、イオン化のダイナミクスを定量的に理論計算により見積もった。図2が  $\text{H}_2\text{S} + \text{イオン分子}$  の実験により観測した発光スペクトル (○印) と理論により求めた Einstein の A 係数である。このとき、振動回転準位のボルツマン分布を仮定し、回転温度を 500~900K とした場合、よい一致を得た。今後は、 $\text{H}_2\text{O}$  の場合を行う。

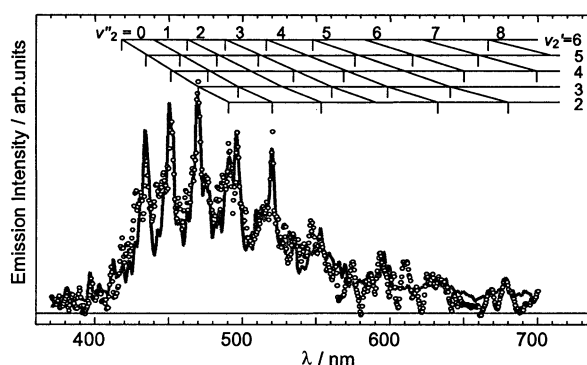


図2  $\text{H}_2\text{S}^+$  (A-X 遷移) Einstein A 係数との比較

### 5. 環状分子を利用した分子スイッチの可能性 (南部)

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3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[1-3]。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3の右側を参照）。

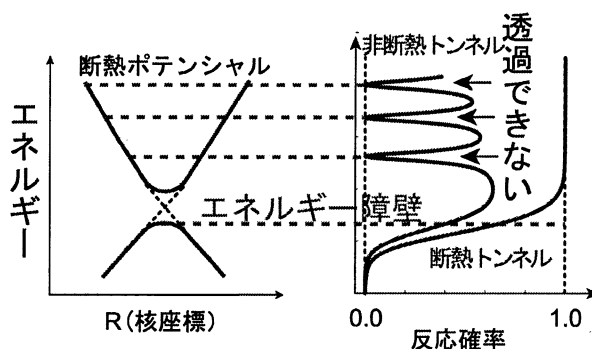


図3 非断熱トンネル

本研究ではこの現象を利用した分子スイッチの可能性を、環状分子と原子の系に探り、その特性を理論的に解析し報告する。

環状分子と原子からなる系において、原子が環状分子の環の真ん中を貫くような核配置について電子励起状態を求める。求める方法は、多配置参照 SCF 計算あるいは多配置参照配置間相互作用計算によりある程度、計算精度が保障される方法で行なう。つまり、一次元のポテンシャルエネルギー曲線（一次元モデル）を求める。多原子分子の系であることから単純な一次元モデルでは不確定な要素が多いが、親分子である環状分子の自由度を考慮しながら、その影響を調べる予定である。一方、このようにして得た電子基底及び励起状態のポテンシャルをもとに、原子の環透過性及び環に捕らわれた原子の振動準位を動力学計算により求める。透過確率は R 行列伝播法により求め、振動準位についても DVR 法等を用い求める。

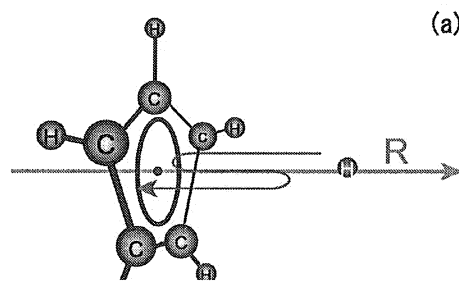


図4(a) 核配置

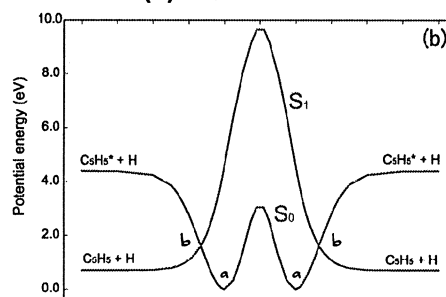


図4(b) ポテンシャル曲線

図4がシクロペンタジエニルラジカルと水素原子の系の結果である。分子と原子の核配置を図4(a)のように環の真ん中を透過する経路に沿って求めたポテンシャルエネルギー曲線が図4(b)となる。計算精度は、二つのポテンシャルの解離極限での差は、実験値が3.67eVであるのに対し、3.68eVである。（但し、理論値では零点エネルギーの補正を行っていない。）aの位置にエネルギー最小値を取る核配置がある。環の手前と向こう側に対称に2重井戸が現れる。一方、この安定構造は密度汎関数法（B3LYP）用いて探索しても安定な井戸であることが確認されている。bの位置は、我々が着目しているポテンシャルエネルギー曲線が擬交差を起こしている部分である。電子状態の特徴は、bより内側では、シクロペンタジエニルアニオンとプロトン（ $C_5H_5^-H^+$ ）という構造に近いものとなっている。つまり、もり打ち機構に近い描像となっている点が面白い。次にこのポテンシャルを用い透過確率を求めた（図5を参照、(b)は解離付近を拡大した図）。透過確率がデルタ関数のように線として現れている。2.0eV以上4.4eV以下の衝突エネルギーを与えると透過する可能性が出てくる。また、2.0eV以下では殆ど確率がゼロとなっている。これは、非

断熱結合要素がかなり小さいことと基底状態の立体障害で出来た壁をトンネル効果で透過できず、殆どの水素原子が反射されることを示唆している。一方、逆に一度、aにあるポテンシャルの井戸に水素原子が捕らわれると、かなり高いエネルギー準位まで2重井戸の中に捕らわれたままになることを示している。そこで、この2重井戸に対し、振動計算を行った結果を図6に示す。この共鳴準位のエネルギーは3.79eVで、基底状態から47番目の準位となる。このように実に奇異な特性を示す分子となったが、量子コンピュータ等への原理に良い指針を与えるモデルとなると思われる。

## 6. 出版実績

- (1) S. Nanbu, M. Aoyagi, H. Kamisaka, H. Nakamura, W. Bian, and K. Tanaka, "Chemical reactions in the  $O(^1D) + HCl$  system I. Ab initio global potential energy surfaces for the  $1^1A'$ ,  $2^1A'$ , and  $1^1A''$  states," *J. Theo. Comp. Chem.* **1**, 263-273, (2002).
- (2) H. Kamisaka, H. Nakamura, S. Nanbu, M. Aoyagi, W. Bian, and K. Tanaka, "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," *J. Theo. Comp. Chem.* **1**, 275-284, (2002).
- (3) H. Kamisaka, H. Nakamura, S. Nanbu, M. Aoyagi, W. Bian, and K. Tanaka, "Chemical reactions in the  $O(^1D) + HCl$  system III. Quantum dynamics on the excited ( $1^1A''$ , and  $2^1A'$ ) potential energy surfaces," *J. Theo. Comp. Chem.* **1**, 285-293, (2002).
- (4) I. Tokue, H. Tanaka, K. Yamasaki, and S. Nanbu, "Formation of  $HCl^+$  ( $A^2\Sigma^+$ ) and  $HBr^+$  ( $A^2\Sigma^+$ ) resulting from He ( $2^3S$ ) Penning ionization of HCl and HBr," *J. Phys. Chem. A* **106**, 6068-6074, (2002).
- (5) K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, S. Nanbu and M. Aoyagi, "Millimeter-wave Spectroscopy of the Internal Rotation Band of the He-HCN Cluster and Determination of the Empirical Intermolecular Potential Energy Surface," *J. Chem. Phys.* **117**, 7041-7050, (2002).
- (6) J.-I. Choe, S.-K. Chang, S. Minamino, and S. Nanbu, "Ab Initio Study of Complexation Behavior of Calix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations," *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 75-80, (2003).
- (7) S. Minamino, J.-I. Choe, S.-K. Chang, F. Mizutani, and S. Nanbu, "Theoretical study of vibrational spectra of p-tert-butylcalix[4]crown-6-ether complexed with ethyl ammonium cation," *Chem. Phys. Lett.* **374**, 572-576, (2003).

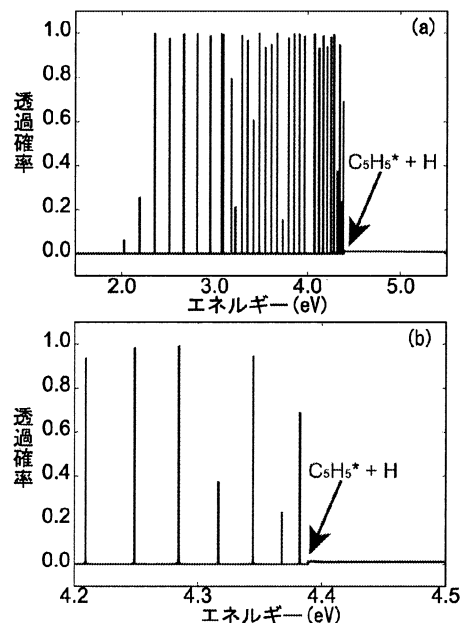


図5 透過確率

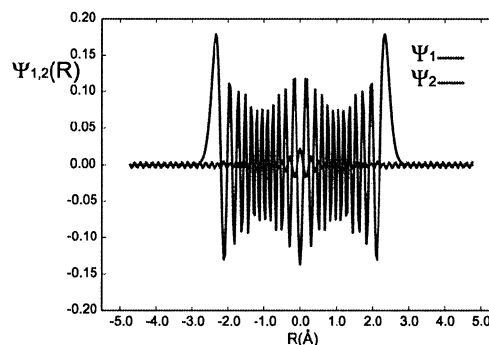


図6 透熱表現での波動関数

分 aq9 所内  
実 90564  
許 114800

電子スピン共鳴スペクトルの計算機シミュレーション

Simulation of an electron spin resonance spectrum

加藤立久, 古川貢, 外山南美樹, 松岡秀人 (分子研)

## 1. 研究目的・内容

これまでLa@C<sub>82</sub>, Y@C<sub>82</sub>, Sc@C<sub>82</sub>はX-band ESR測定を用いて電子状態が報告されている。これらは金属の電子配置がnd<sup>1</sup>(n+1)s<sup>2</sup>であって、分子内電荷移動の結果フラレンケージのπ軌道上にラジカル電子が生じて、単純な二重項状態になる。Gd([Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>)を内包した場合には、s軌道上の2つの電子とd軌道上の1つの電子が、C<sub>82</sub>に電荷移動しGd<sup>3+</sup>@C<sub>82</sub><sup>3+</sup>という電子状態を形成されることが明らかにされている。この場合、Gd<sup>3+</sup> (S = 7/2)とC<sub>82</sub>ケージ上のπラジカル(S = 1/2)間に、磁氣的相互作用が働くことが期待され、系全体としてどのようなスピン状態を形成するのか興味を持たれる。また、一般に希土類金属を内包したフラレンでは、ゼロ磁場分裂定数DがX-band ESRのマイクロ波のエネルギーと同程度の大きさになり、解析が困難になることが知られている。そこで、本研究では、Gd@C<sub>82</sub>のスピン状態を、X-, W-band ESRスペクトルを用いて解明することが目的である。

## 2. 研究方法・計算方法

測定には、Bruker E500/E680を使用しGd@C<sub>82</sub>の粉末状態とTCB溶液のX-及びW-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、

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

を解くことにより直接共鳴磁場を得ることができる。ここで、H<sub>ez</sub>, H<sub>D</sub>, **E**, **V**, h, νは、スピンハミルトニアン  
の磁場依存項、磁場不依存項、単位行列、固有ベクトル、プランク定数、マイクロ波周波数である。  
シグナル強度Iは、Boltzman populationと遷移確率の2乗の積によってあらわした。行列の対角化  
はLapackを用いて行った。行列の次元は最大で、256 x 256である。無秩序配向ESRスペクトルは、  
**g**(及び**D**)テンソルと磁場ベクトル**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、SGI2800上(8CPU)で計算した。

## 3. 研究成果

**1. Gd@C<sub>82</sub> powder** Gd@C<sub>82</sub>より得られたW-band ESRスペクトルを図1(a)に示す。Gd@C<sub>82</sub>から得られたX-band ESRスペクトルは、Dの大きな系の典型的なスペクトルであり、0.2 T以下に2つの大きなシグナルと、0.2 T以上ではextra lineと思われるシグナルが現れている。一方、W-band ESRスペクトルでは、3.4Tを中心に対称的なスペクトルが得られた。得られたシグナルはGd<sup>3+</sup>イオンに由来するシグナルと考えられる。この場合のスピンハミルトニアンは

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、**S**, **g**, **D**はそれぞれ、スピン演算子、**g**テンソル、**D**テンソルである。微細



構造の高次の項は無視した。(1)式のスピンハミルトニアンを用いてX-, W-band ESR スペクトルのシミュレーションを行った。W-band ESR スペクトルのシミュレーション結果を図 1(b)に示す。用いたパラメータは  $S = 7/2$ ,  $g = (1.99, 1.99, 2.00)$ ,  $D = +0.21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.018 \text{ cm}^{-1}$  である。同一のパラメータで X-, W-band ESR スペクトルを良く再現した。 $S = 7/2$  で再現されたことより、粉末状態の  $\text{Gd}@C_{82}$  では磁氣的二量体を形成し、 $C_{82}$  ケージ上のラジカルは打ち消しあっていると考えられる。また隣接する Gd 間には磁氣的相互作用は働かないと考えれ、 $\text{Gd}@C_{82}$  powder では  $\text{Gd}^{3+}$  イオンに由来する  $S = 7/2$  で記述できると結論づけられる。

**3.  $\text{Gd}@C_{82}$  in TCB solution**  $\text{Gd}@C_{82}$  / TCB ( $\sim 10^{-4}\text{M}$ )の W-band ESR スペクトルを図 2 に示した。得られた W-band ESR スペクトルは  $g = 2$  付近のシグナルと 0.3, 0.4 T のシグナルの強度に大きな差が見られない。これは non-Kramers 系のスペクトルパターンであり、Powder の場合とは、明らかに異なるスピン

状態になっていることを示している。 $\text{Gd}@C_{82}$  が単体で存在した場合には、 $\text{Gd}^{3+}$  スピン ( $S = 7/2$ ) と  $C_{82}$  ケージ上のラジカル ( $S = 1/2$ ) との交換相互作用が期待され、合成角運動量では  $S = 3$  および、 $S = 4$  の状態が考えられる。そこで、交換相互作用を含めた厳密なスピンハミルトニアン、

$$H = \mu_B \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{g}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{B} + \mu_B \mathbf{S}_{\text{R}} \cdot \mathbf{g}_{\text{R}} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{D}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Gd}} + \mathbf{S}_{\text{R}} \cdot \mathbf{D}_{\text{R}} \cdot \mathbf{S}_{\text{R}} + \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{D}_{\text{Gd-R}} \cdot \mathbf{S}_{\text{R}} - 2J \mathbf{S}_{\text{Gd}} \cdot \mathbf{S}_{\text{R}}, \quad (3)$$

を用いてシミュレーションを行えば交換相互作用を決定することが可能である。ここで  $\mathbf{S}_n$ ,  $\mathbf{g}_n$ ,  $\mathbf{D}_n$  ( $n = \text{Gd}, \text{R}$ ) は  $\text{Gd}^{3+}$  とラジカルに対する、スピン演算子、 $g$  テンソル、 $\mathbf{D}$  テンソルである。 $\mathbf{D}_{\text{Gd-R}}$ ,  $J$  は、 $\text{Gd}^{3+}$  とラジカル間の磁気双極子-双極子相互作用テンソルと交換相互作用パラメータである。図 2(d)にシミュレーションの結果を示した。実測値と計算値がよく一致している。交換相互作用パラメータ  $J$  は  $-5.5 \text{ cm}^{-1}$  であった。 $J$  の符号が負であることより、 $\text{Gd}^{3+}$  スピンとラジカルスピンは反強磁性的に相互作用し、基底状態が  $S = 3$ , 励起状態が  $S = 4$  であることを示している。また基底状態と励起状態間のエネルギーギャップは  $11.0 \text{ cm}^{-1}$  であることが明らかになった。

#### 4. 発表・出版実績

- 古川, 加藤 分子構造総合討論会, 2002 年 10 月, 神戸
- 古川, 加藤 第 41 回 ESR 討論会/第 7 回 in vivo ESR 研究会連合討論会, 2002 年 10 月, 東京
- 古川, 加藤 Sendai-Berlin Joint Seminar on Advanced EPR, 2002 年 10 月, ベルリン
- 古川, 加藤 第 24 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2003 年 1 月, 岡崎
- 古川, 加藤 日本化学会 第 81 春季年会, 2003 年 3 月, 東京
- 古川, 加藤 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

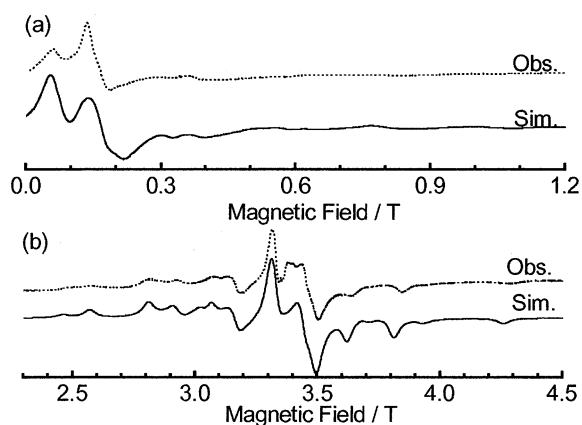


図 1. 粉末  $\text{Gd}@C_{82}$  の (a) X-, (b) W-band ESR スペクトル。

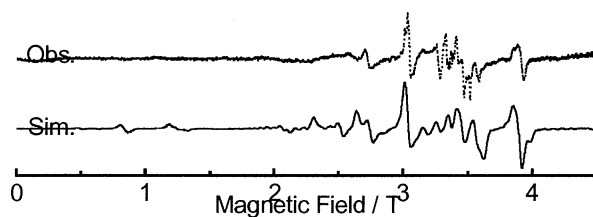


図 2.  $\text{Gd}@C_{82}$  TCB 溶液の W-band ESR スペクトル。

分 au5 所内

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

実 3227037

Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

許 7200000

○ 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 のものを用いた。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)) や水分子を陽に取り入れる方法 (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。

方法論に関しては、マルチカノニカル法を定圧・低温アンサンブルに拡張した (実績 14)。マルチカノニカル法では、ポテンシャルエネルギー空間上の 1 次元ランダムウォークが得られるが、この手法では、ポテンシャル空間及び体積空間上の 2 次元ランダムウォークが実現される。これによって、1 回のシミュレーションの結果から、任意の温度及び圧力における物理量の平均値が求められるようになった。図 1 で、レナード・ジョーンズ流体系における、体積の経時変化について、従来の定圧・低温アンサンブルの結果 (図 1(a)) と新手法による結果 (図 1(b)) を比較する。新手法では、幅広い体積のランダムウォークが得られていることが分かる。

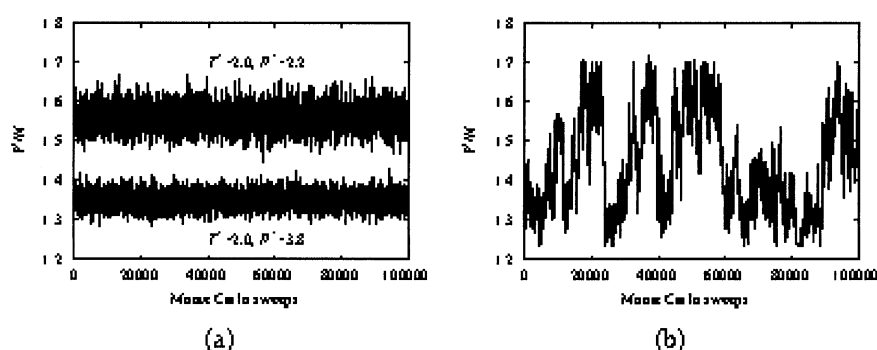


図 1

タンパク質の立体構造はX線やNMRなどの実験的手法によって、現在のところ、約2万個決定されており、Protein Data Bank (PDB) に登録されている。しかし、これらは、ほとんど球状タンパク質のものであり、膜タンパク質については、その実験の困難のため、立体構造が決定されているものは、数十個に過ぎない。よって、計算機シミュレーションによる、膜タンパク質の立体構造を決定する手法を確立することが重要となってくる。われわれは、レプリカ交換シミュレーションによる膜タンパク質の立体構造予測法を提案した(実績15)。この手法は、まず、SOSUIなどのWeb上のルーチンを使って、アミノ酸配列の情報から、膜タンパク質かどうかの判定をするとともに、膜貫通ヘリックス部分のアミノ酸配列を得る。次に、膜貫通部分のヘリックスの主鎖を剛体として扱い、その平行移動と回転の自由度と更には側鎖の2面角の自由度を更新するレプリカ交換モンテカルロシミュレーションを実行し、そのエネルギー最小状態を予測構造とする。2本の膜貫通ヘリックスからなる glycophorin A において、我々の手法の有効性を確かめた。図2に、ある温度における、レプリカ空間上のランダムウォーク(図2(a))、あるレプリカにおける、温度のランダムウォーク(図2(b))、ポテンシャルエネルギーのランダムウォーク(図2(c))、主鎖のNMR構造からの根2乗平均距離のランダムウォーク(図2(d))を示す。

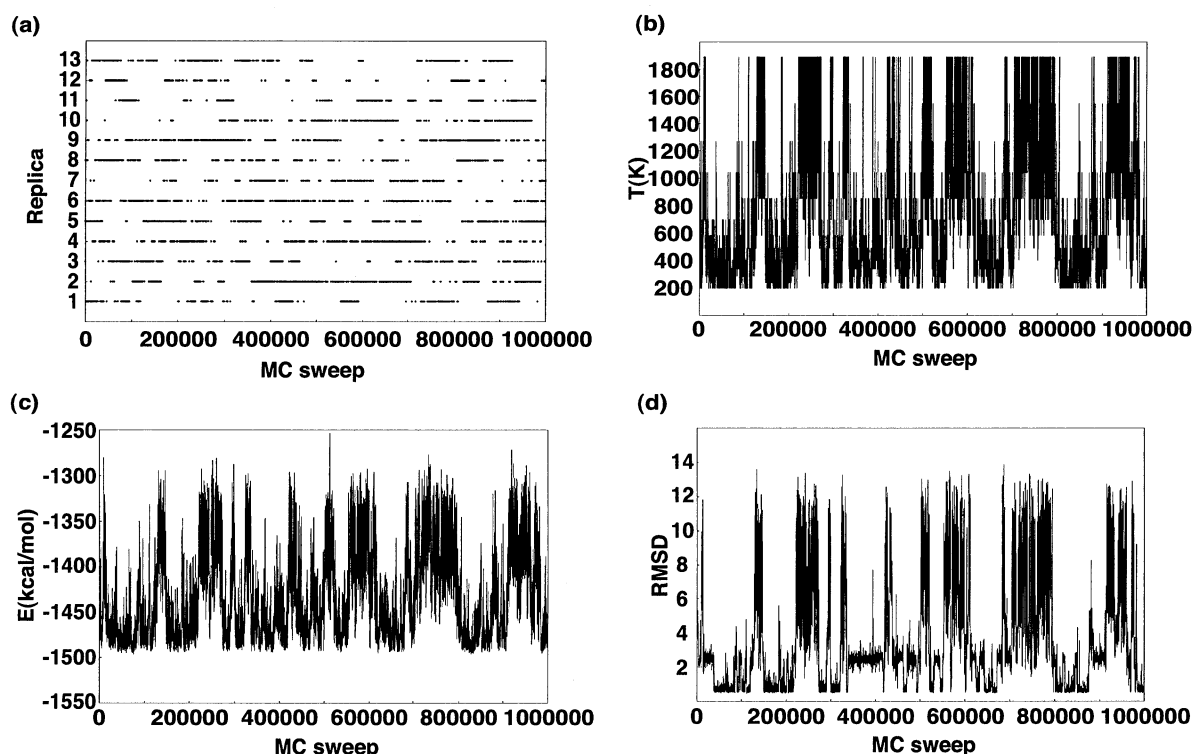


図2

これらから、レプリカ交換シミュレーションが正しく実行されたことが分かる。また、図3に、NMR実験で決められた立体構造(図3(a))とレプリカ交換シミュレーションで得られた最小エネルギー構造(図3(b))を比較する。

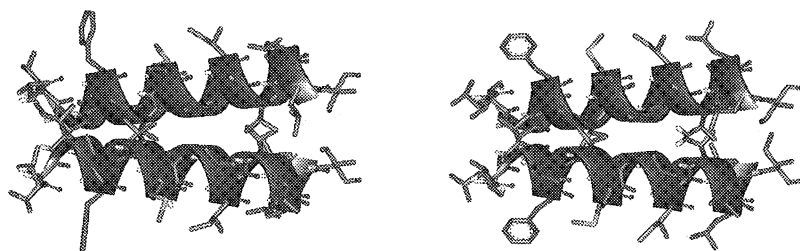


図 3

両者が良く一致していることが分かる。

#### 4. 発表・出版実績

##### 国際会議招待講演

1. 岡本                    The 223rd American Chemical Society National Meeting: Symposium under the Computers in Chemistry (COMP) Division, 2002年4月, Orlando, Florida, USA
2. 岡本                    StatPhys-Taiwan-2002, 2002年5月, Taipei, Taiwan
3. 岡本                    Japanese-Polish Seminar “Advances in Hydrogen Bond Research”, 2002年6月, Tsukuba, Japan
4. 岡本                    Second KIAS Conference on Protein Structure and Function, 2002年9月, Seoul, Korea
5. 岡本                    The 11th Current Trends in Computational Chemistry, 2002年11月, Jackson, Mississippi, U.S.A
6. 岡本                    Trilateral Symposium on Structural Biology: Japan, UK and USA, 2002年11月, Yokohama, Japan
7. 岡本                    The 2002 COE Conference of IMS: Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins, 2002年11月, Okazaki, Japan

##### 本・解説

8. 岡崎、岡本（編著）                    化学フロンティア No. 8「生体系のコンピュータ・シミュレーション」（化学同人、2002）  
パリテイ、18巻1月号, 54 (2003).
9. 岡本

##### 論文

10. 六車、岡本、三上                    Intnet Electronic J. Mol. Design 1, 583 (2002)
11. 光武、杉田、岡本                    J. Chem. Phys. 118, 6664 (2003)
12. バーク、野口、岡本                    Phys. Rev. E, 投稿中
13. ラペンナ、光武、升屋、岡本                    Chem. Phys. Lett., 投稿中
14. 奥村、岡本                    原稿準備中
15. 小久保、岡本                    原稿準備中
16. 村田、岡本                    原稿準備中
17. 榮、岡本                    原稿準備中

分 aw2 所内  
実 2586979  
許 2754800

反応活性溶媒和分子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、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。反応の様子を調べるためには、そのクラスターの幾何構造について情報を得ることが必須であり、そのために多種の溶媒和分子クラスターについて、その赤外スペクトルを測定している。しかし、クラスターの構造を決定する為には、赤外スペクトルだけでは不十分であり、理論計算の助けが必要となる。そこで、我々は IR-Dip 分光法と *ab initio* MO 計算を併用することにより、様々なクラスターの構造を明らかにしてきた。近年では、溶媒和分子クラスターだけでなく、光励起による逐次的なプロトン移動もしくは水素移動が起こることが期待される、フェノールやナフトールなどの水素結合分子クラスターの構造も調べ始めている。昨年度は、1-ナフトール多量体クラスターの赤外スペクトルを測定し、その構造に関する議論を行ってきた。その結果、1-ナフトールは大きな芳香族環と水酸基を合わせもつために、1-ナフトール多量体クラスターの構造は芳香族環どうしにはたらく分散力 ( $\pi$ - $\pi$  相互作用) と水素結合力との2つの相互作用によって決定されることを明らかにした。これは、水素結合よりも強い分散力の存在を明らかにした初めての例である。本年度は、その  $\pi$ - $\pi$  相互作用についてさらに詳細な議論を行う為、ナフタレン2量体の構造や振動モードに関して計算を行ったのでここに報告する。

## 2. 研究方法・計算方法

我々は1-ナフトール2量体の安定構造を Møller-Plesset 法および密度汎関数法 B3LYP の2種類の計算法で探索し、その結果、実験を説明できる安定構造を導き出すためには分散力を適切に考慮することのできる Møller-Plesset 法を用いることが必須であることを明らかにしている。そこで、1-ナフトールの元となるナフタレンクラスターの構造を調べる時には、MP2/6-31G(d)レベルで構造最適化を行った。その際、shallow なポテンシャルの途中で構造最適化が止まってしまうのを避けるために、opt=tight のオプションをつけて計算した。さらに、求めた最適化構造が真の安定構造であるかを確認するために、MP2/6-31G(d)レベルで振動数計算を行った。使用した計算プログラムは GAUSSIAN98 である。

## 3. 研究成果

ナフタレン2量体の構造は Kim ら (J. Chem. Phys. **116**, 7910 (2002)) や Walsh (Chem. Phys. Lett. **363**, 45 (2002)) により計算されているが、彼等は構造最適化のみを行っており、実際に安定構造であるが遷移状態であるかの区別は行っていなかった。そこで、我々は MP2/6-31G(d)レベルにおいて得られた最適化構造に対して振動数計算を行い、安定構造を決定した。まず、Walsh らが調べたナフタレン2量体の構造を MP2/6-31G(d)レベルで最適化しなおした結果を図1に示す。1、2、3、4の構造は比較的高い対称性をもち、それぞれ、 $D_{2d}$ 、 $C_{2h}$ 、 $C_{2v}$ 、 $C_{2v}$ の点群に属している。1-4の構造について振動数を計算すると、1は3次、2は1次、3は2次、4は2次の遷移状態である

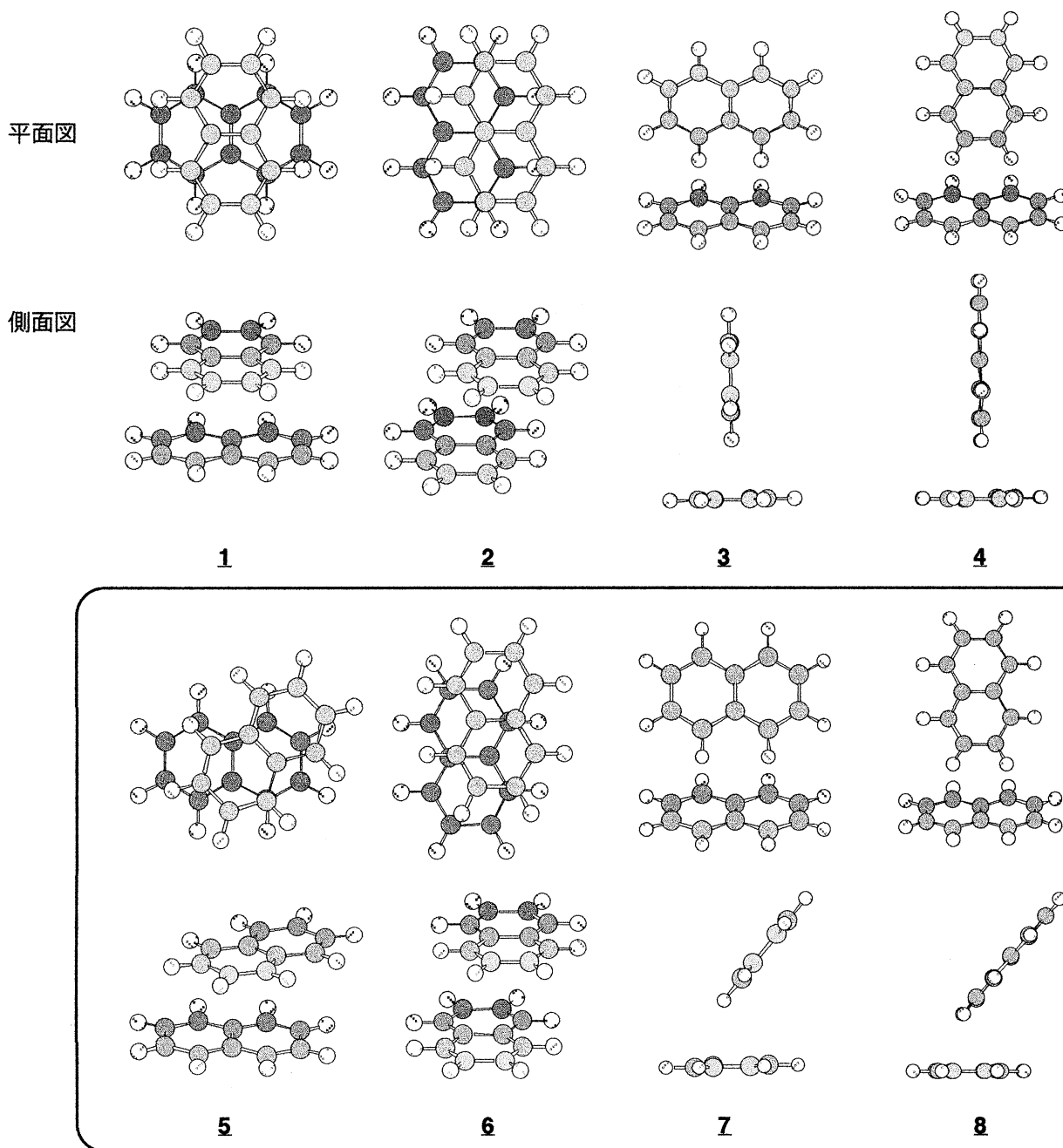


図1 ナフタレン2量体の8種類の最適化構造

ことがわかった。一方、5-8の振動数は全て実数であることが確認でき、これらの構造は安定構造であることがわかった。5、6、7、8はそれぞれ、 $C_2$ 、 $C_i$ 、 $C_s$ 、 $C_1$ の点群に属している。さらに、1-4の構造について虚の振動数をもつモード方向に構造をずらし、それを初期構造として構造最適化を再び行くと、1→5、2→6、3→7、4→8のように全て5-8の構造に収束することがわかった。以上、MP2/6-31G(d)レベルでナフタレンの構造探索を行った結果、5-8の4種類の構造だけが安定構造であることがわかった。

MP2/6-31G(d)レベルでは、5、6、7、8のうち5が最安定構造であり、それらの相対的なエネルギー差は5を基準とすると0.00、0.48、2.18、3.36kcal/molと計算された。5および6はナフタレンが環どうしを向き合わせて配位しており、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって安定化していることがわかる。一方、7および8はC-H部位と芳香族環どうしに働くC-H... $\pi$ 相互作用により安定化して

いる。8 よりも 7 の方が安定なのは、C-H 部位が芳香族環に対して直角に配位する方がより強く相互作用できる為と考えられる。5、6 の方が 7、8 よりも安定であるということは、ナフタレンの場合には $\pi$ - $\pi$ 相互作用の方が C-H... $\pi$ 相互作用よりも強いことを示している。

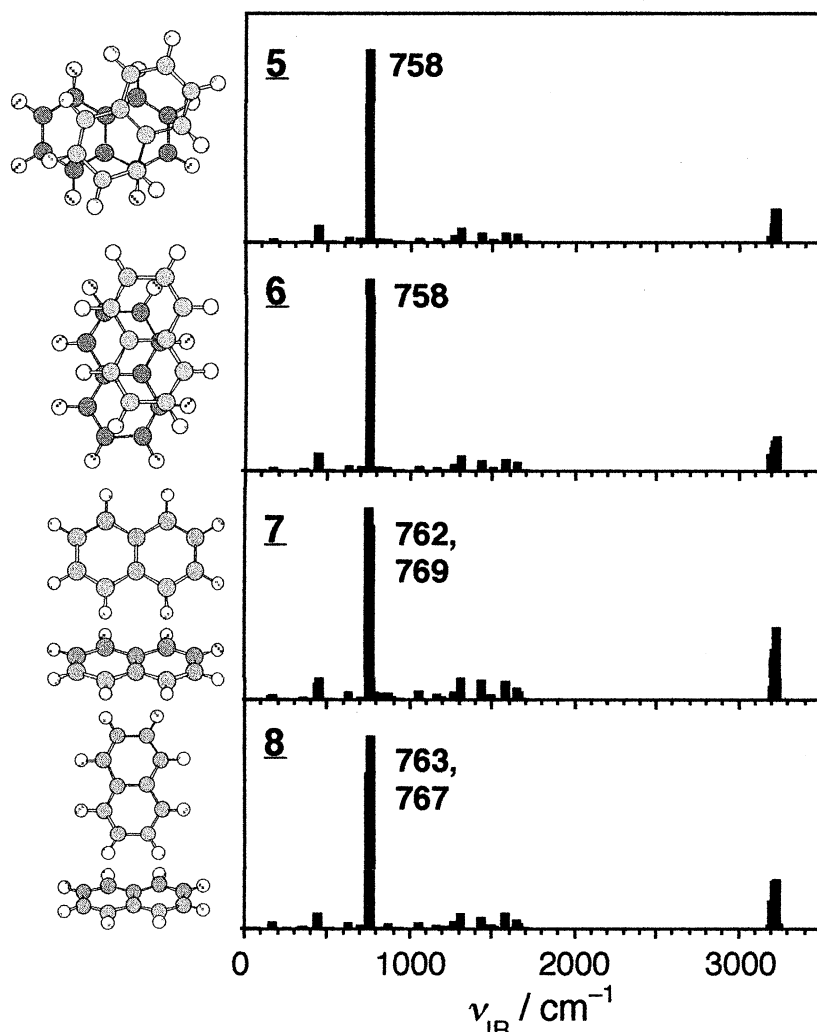


図2 ナフタレン2量体の安定構造の振動数

以上、我々はナフタレン2量体の安定構造を決定し、さらにその振動スペクトルに関する情報を得た。現在、この決定したナフタレン2量体の構造を元にして、ナフタレン誘導体の1-ナフトール2量体の構造探索を行っている。1-ナフトール2量体では $\pi$ - $\pi$ 相互作用と水素結合の両方をバランスよく考慮した計算法を用いることが必要となってくる。このような問題に関しては Hobza らが取り組んでおり(例えば Chem. Phys. Lett. 267, 263 (1997))、MP2 レベルにおいて cc-pVTZ や aug-cc-pVTZ のような大規模な基底関数を用いることが必要とされている。DNA のような生体分子を計算しようとする、上述のような問題は避けることができず、効率的で正確な計算法を開発していくことが重要になってくる。

計算により予想されるナフタレン2量体の赤外スペクトルを図2に示す。振動数のスケールリングは行っていない。この図より、どの異性体でも  $760\text{cm}^{-1}$  付近と  $3200\text{--}3400\text{cm}^{-1}$  の領域に特徴的な振動バンドが観測できることがわかる。特に  $760\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは非常に強いバンドであり、モード解析を行うことにより、ナフタレンのすべての水素がそろって面外方向に動く振動モード(図3)に帰属できる。そのため、面に垂直な方向に対して対称軸を持たない7および8ではこのモードは2本に分裂し、それぞれの分裂幅は7および  $4\text{cm}^{-1}$  となる。よって、この領域の赤外スペクトルを測定することができれば、ナフタレン2量体の構造に関する情報を得ることができる。一方、 $3200\text{--}3400\text{cm}^{-1}$  の領域の振動バンドはナフタレンの C-H 伸縮運動に帰属することができる。この領域には16個の振動バンドが集まって観測される為、スペクトルは非常に複雑なものとなる。

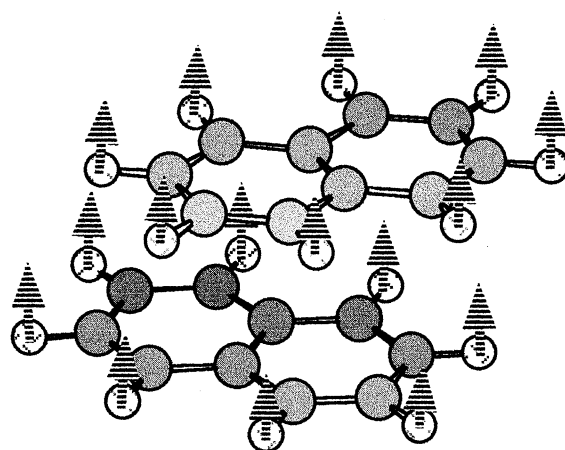


図3 ナフタレン2量体の  $760\text{cm}^{-1}$  付近の振動モード(5の場合)



1-ナフトールクラスターはこのような計算法を開発していく上で、モデルに適切な系であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 渡部、大槻、池滝、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [2] 池滝、渡邊、石内、酒井、山元、尾松、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [3] 大極、左部、藤井、橋本 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [4] 佐伯、石内、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [5] 藤井、石内、O. Dopfer 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [6] 林、鈴木、佐伯、石内、酒井、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [7] 渡邊、池滝、尾松、山元、酒井、石内、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [8] 酒井、石内、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [9] 西村、岩瀬、三枝、酒井、藤井 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [10] 石内 分子構造総合討論会、2002 年神戸
- [11] 石内、大極、佐伯、酒井、橋本、藤井 J. Chem. Phys. 117, 7077 (2002)
- [12] 石内、大極、佐伯、酒井、橋本、藤井 J. Chem. Phys. 117, 7083 (2002)

分 ax4 所内  
実 102813  
許 540000

チトクロム P450 の反応機構に関する理論的研究

A Theoretical Study on the reaction mechanism of Cytochrom P450

分子研 ○崔隆基

副題：チトクロム P450 の反応性に及ぼす配位子の影響

### 1. 研究の目的・内容

ヘムタンパクは生体の中で様々な化学反応に関与しておりその反応の本質を探るのは非常に重要な課題である。ヘムタンパクは酸化酵素のチトクロム P450、過酸化水素を水と酸素に分解するカタラーゼ、気質から電子を奪うパーオキシダーゼなどがあり、これらの活性部位には共通的に鉄ポルヒイリンが存在する。しかしこれら酵素の多様な反応性がどこから由来するのかはいまだに明らかにされていない。チトクロム P450 は C-H 結合を切り酸素を挿入することができる非常に特異的な働きをする酵素である。その特異的な機能の原因は様々な要素からくると考えられるが、特に活性部位の鉄ポルヒイリンに配位しているシステインもそのうちの一つと信じられている。チトク

ロム P450 がアルカンをアルコールに変換する反応は鉄オキソポルヒイリンが水素を引き抜く反応とアルカンラジカルが酸素と結合を作る二つの反応によって進行すると信じられている。本研究ではこの二つの反応に及ぼす配位子の影響を検討するため、活性部位のチトクロム P450 に配位するリガンドを図一のようにほかの酵素

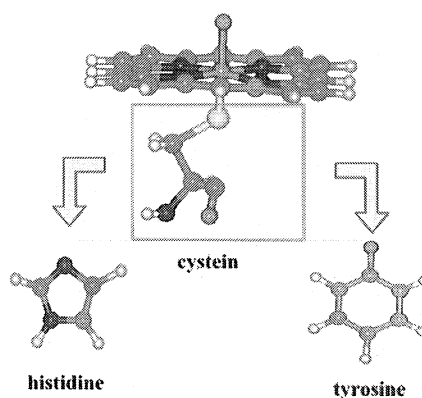


Fig. 1

の配位子に変えて反応性の変化を分子軌道法で探った。またヘムの中心金属が反応性に及ぼす影響も考察し、C-H 結合活性化の有効な触媒を計算結果を基にデザインすることを試みた。

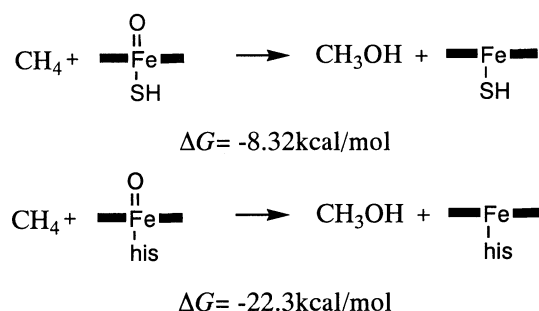
### 2. 研究方法・計算方法

プログラムは Gaussian98 を利用した。炭素、酸素、窒素、水素、硫黄、塩素には Pople

の 3-21G 基底関数を、金属は LANL2DZ の ECP 及び基底関数を用いた。全ての反応経路は B3LYP 法によって計算された。酸化される気質のモデルとしてメタンを用いた。

### 3. 研究成果

計算した結果、鉄に配位している置換基を、ほかのアミノ酸に変えても反応性はほとんど変わらないことがわかった。微妙ではあるが、システインよりかえってチロシンやヒスチジンの方が 1kcal/mol ほど反応障壁が低かった。



Scheme 1

また上に示してあるように反応自由エネルギーを計算した結果ヒスチジンを配位子にしたほうが、約 14kcal/mol ほど自由エネルギーが低くなっていることが分かった。これらの結果によりチトクロム P450 の特異的反応は鉄に配位したシステインによるものではないことが明らかになった。我々の結果はこれまでチトクロム P450 の反応性の原因と信じられてきた活性部位への配位子の影響より、活性部位周辺のアミノ酸が与える影響のほうが極めて大きいことを明らかにした。またヘムの中心金属を鉄から Ru, Mn に置換することによって水素引き抜きの遷移状態が表 1 のようになることがわかった。

表 1

	Fe(IV)	Ru(IV)	Mn(IV)
Barrier	24.0	19.7	12.8

Ru, Mn とともに鉄よりも遷移状態のエネルギーが低く、C-H 結合活性化に有効な触媒になる

と期待される。

4. 発表・出版実績または予定

崔、永瀬 6<sup>th</sup> Congress of World Association of Theoretically Oriented Chemists, 2002,

Lugano, Swiss 8月

崔、永瀬 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定



分 ax6 施

シリコン表面の化学反応ダイナミクス

実 664480

reaction dynamics of silicon surface

許 1116000

○宇理須恒雄、王志宏(分子研)

研究目的、内容

現在当グループでは、シリコン表面の水や水素の吸着反応に関する、赤外スペクトルの実験を行なっているが、水吸着端のシリコン表面に、水素原子を照射させた  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  と、水素吸着端のシリコン表面に、水分子を照射させた  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  において、酸素原子が Si バックボンドに挿入するという反応が起きていることがわかった。また、この反応は、 $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  で多く起きているが、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  では少しだけであることもわかっている。

研究方法、計算方法

シリコン表面とその酸化物の表面を、結晶から4層目まで切り取ったクラスターモデルで表わした。その構造を ab initio 分子軌道法で最適化して、酸素転位反応の反応経路や遷移状態を求めた。基底関数は、HF/6-31+G\*を使った。また、トンネル確率は R-matrix 伝播法によった。Ab initio 計算のプログラムは、計算科学研究センターのライブラリである GAUSSIAN 98 を使った。

研究結果

表面反応  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  のいずれも、共通の準安定構造を経由し、以後は同じ反応経路をたどる。図1に準安定構造 M(1), M(2) から、酸素転位生成物までの最適化構造を示す。準安定構造は、OH 基がつく位置によりふたつの異性体があり、以後の反応経路もふたつになる。どちらの反応経路もふたつの素反応過程からなっている。最初の素反応は、OH 基が転位して、第1層と第2層のシリコン原子のあいだに入り込むプロセスである。つぎに、OH 基の水素原子が転位して、第1層のシリコン原子に結合し、酸素転位反応が完了する。

図2に酸素転位反応のエネルギーダイヤグラムを示す。反応  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  においては、一番高い遷移状態よりも、解離極限のほうが約  $87\text{kJ/mol}$  エネルギー的に高く、転位反応がおこりやすいという実験結果と一致する。また、反応  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  では、H 転位の障壁は約  $175\text{kJ/mol}$  であり、約  $100^\circ\text{C}$  という実験条件では、熱的に超えるには高すぎると考えられる。水素転位のトンネル効果の確率を計算して、図3に示したが、OH 転位の障壁と同じエネルギーを持っているとき、約8%となる。したがって、実験条件でも多少酸素転位反応が起こるとわかり、実験の反応性と一致している。

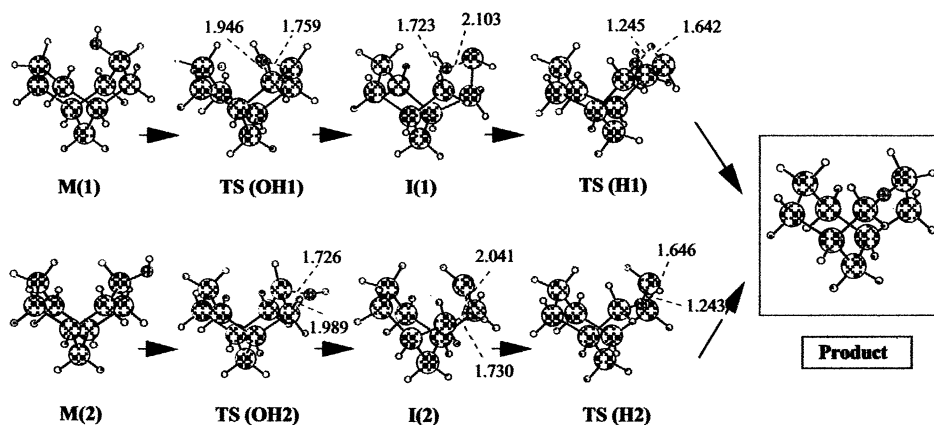


図1: 共通の準安定構造M(1), M(2)から、酸素転位生成物にいたるまでの、中間体と、遷移状態の最適化構造。

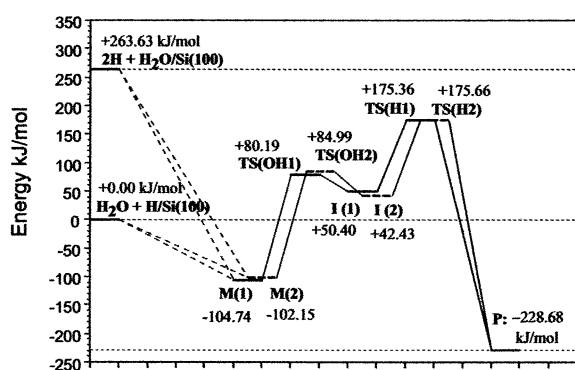


図2: 酸素転位反応のエネルギーダイアグラム

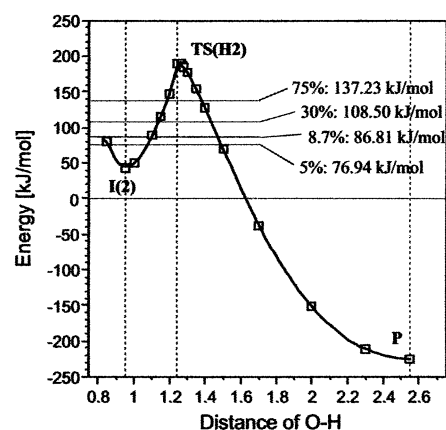


図3: 水素原子シフト過程、I(2) → TS(2) → Pのポテンシャルエネルギー曲線とトンネル確率。

## 発表、出版業績

Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, G. Rang Rao, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, Mutsumi Aoyagi, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi Rhys Rev Lett. 2003, 投稿中

Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, G. Rang Rao, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, Mutsumi Aoyagi, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi Rhys Rev B. 2003, 投稿中

Hidekazu Watanabe, Shinkoh Nanbu, Zhi-Hong Wang, Jun Maki, Tsuneo Urisu, Mutsumi Aoyagi, Kenta Ooi Chem. Phys. Lett. 2003, 投稿中

第7回 理論化学討論会、第19回 化学反応討論会など。

分 ax7 所内

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

実 2971898

Molecular dynamics study of quantum and classical systems in the condensed phase

許 3600000

- 岡崎進<sup>a</sup>、三浦伸一<sup>a</sup>、岩橋建輔<sup>a</sup>、田中純志<sup>a</sup>、小松孝弘<sup>b</sup>、三上泰治<sup>b</sup>、佐藤昌宏<sup>b</sup>、岡本慶之<sup>b</sup>、川西信也<sup>b</sup> (岡崎機構計算科学<sup>a</sup>・東工大総合理理工<sup>b</sup>) **Rukman Hertadi**<sup>b</sup>、飯野里子<sup>b</sup>、篠田渉 (産総研)

## 1. 研究目的・内容

本研究では液体・溶液系での量子力学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 14 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の振動緩和過程における溶媒効果の解析
- (B) 液相における振動緩和過程の特徴—量子古典混合系近似に基づく分子動力学計算—
- (C) タンパク質—分子操作の計算機シミュレーション
- (D) 超流動ヘリウム内の量子論的溶媒和

## 2. 研究成果

- (A) 経路積分影響汎関数理論を用いた凝縮相中の振動緩和過程における溶媒効果の解析

溶質とそれを取り巻く溶媒との間のエネルギー交換速度は、凝集系における化学動力学と深い関わりを持ち、溶質分子のエネルギー緩和過程の解明は物理化学の主要な課題のひとつになっている。その中でも特に、溶質から溶媒へのエネルギー移動がどのような分子機構に基づいたものであるかを明らかにしていくことは重要である。我々はこれまでに経路積分影響汎関数理論を用いて溶液中の溶質分子振動緩和過程を解析する方法を提案してきた。この方法では、影響汎関数の代数的表式を得るために、基準振動解析を経て溶媒分子を調和振動子として近似する。これより、溶質分子の振動子と溶媒モードとの間のエネルギー移動過程の描像が得られることになる。しかしながら、この方法では、振動状態の遷移速度と溶媒和構造との関係といったような、エネルギー移動に対して個々の溶媒分子が果たす役割を直接検討することが出来ない。そこで、本研究においては、相互作用ハミルトニアンにおけるカップリング係数に注目し、カップリング係数を溶媒分子それぞれが与える成分に分け、`分子カップリング係数`として定義し、この定数を元に、個々の溶媒分子の、水溶液中における CN<sup>-</sup> イオンの振動緩和過程への寄与について議論と考察を行うことを目的とする。

振動エネルギー移動を支配するモードにおいて、溶媒分子  $i$  が緩和過程に与える寄与と、溶質分子と溶媒分子  $i$  との距離の関係を解析した。振動エネルギー移動において最も大きな寄与を行う溶

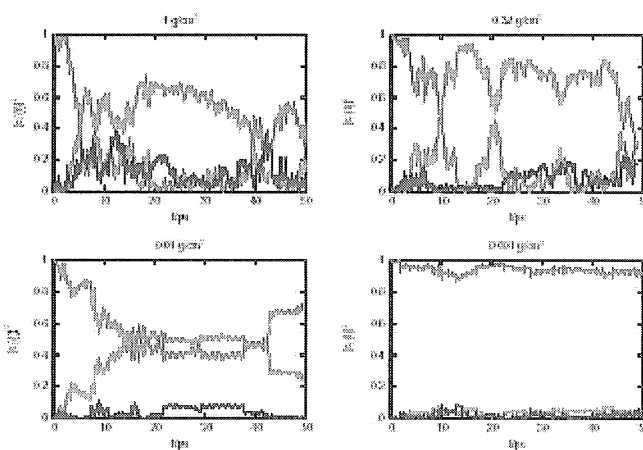


媒分子は第一水和殻内に存在する分子であり、水和殻の外にいる分子の寄与は無視できるほど小さい。また、溶質分子自身も振動エネルギー移動に寄与することができるが、第一水和殻圏内にいる分子と比較するとその寄与は大変小さなものである。また、 $\text{Na}^+$  イオンは  $\text{H}_2\text{O}$  と比較すると  $10^4$  倍程度もエネルギー移動への寄与が小さい。これは遷移確率に大きく寄与することができる溶媒モードは（回転・変角）のカップリングであるが、 $\text{Na}^+$  イオンは単原子分子であるため、このどちらの自由度も持っていないからである。さらに、 $\text{CN}^-$  の結合軸の延長方向に存在する水分子が、エネルギー移動に対して大きな寄与を与えていることも明らかにした。

### (B) 液相における振動緩和過程の特徴—量子古典混合系近似に基づく分子動力学計算—

本研究では、超臨界状態の水溶液の各密度におけるシアン化物イオン  $\text{CN}^-$  の振動励起状態の緩和過程についての量子古典混合系近似に基づく分子動力学計算を行った。この計算を用いることで、緩和速度だけではなく、実験では測定されていない、具体的な振動子の各エネルギー準位の存在確率のダイナミクス、密度依存性についての情報が得られる。超臨界状態では密度を任意に調節できるのが常温の液体とは異なる特徴であるが、このダイナミクスが密度に対してどのように依存するかが興味深い点である。

下図に水の臨界温度の 1.1 倍の温度で、密度は常温常圧の水の密度  $1 \text{ g/cm}^3$ 、臨界密度  $0.32 \text{ g/cm}^3$ 、低密度  $0.01 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.001 \text{ g/cm}^3$  それぞれにおける溶質の振動状態を表す存在確率のダイナミクスの典型的な例を示した。振動の初期状態は第一励起状態であるが、時間が経つにつれ緩和していく様子を表している。 $1 \text{ g/cm}^3$  と  $0.32 \text{ g/cm}^3$  を比較すると、そのダイナミクス、緩和速度ともに大きな変化はなく、上記の推測通りの結果が得られた。しかしながらそれらに対して低密度では、ダイナミクスは図のように明らかな違いが見られる。分子動力学計算を用いると、時々刻々のすべての分子の位置座標のダイナミクスがわかるが、それによると、 $0.01 \text{ g/cm}^3$  では溶質周辺の溶媒分子の位置的な分布は他の密度におけるものと異なり、非常に疎に分布しており、少数の水分子がまとわりついていることがわかる。その後カウンターイオンである  $\text{Na}^+$  が溶質分子に近づいてきて、溶質とこれが結合すると全電荷は 0 となり、水分子が離れていく。その後、図からわかるように緩和のダイナミクスの振る舞いに明確な変化が現れる。大きな階段状の変化は、水が一つ近づいて離れていく間におこっている。 $0.001 \text{ g/cm}^3$  では常に  $\text{Na}^+$  が結合しているが、その結果ほとんど緩和が起っていないことがわかった。



### (C) タンパク質—分子操作の計算機シミュレーション

近年、AFM カンチレバーによるタンパク質一分子の延伸実験などのナノ力学の実験が行われるようになってきた。この延伸実験の分子論的描像を得るために、 $\alpha$  ヘリックス構造を持つタンパク質一分子に対して分子動力学法に基づいた計算機シミュレーションを行なってきた。力の起源や延伸に伴う分子構造の解析を行ない、その描像を明らかにした。

計算機シミュレーションには、アラニン 26 残基からなるポリアラニン一分子を水 1,500 分子の中に配置した系とした。 $\alpha$  ヘリックスが両端からほどけるのを防ぐために、両端から 4 本ずつの水素結合に関しては酸素水素原子間距離を水素結合距離に拘束した。5 番目の  $C_\alpha$  を固定し、22 番目の  $C_\alpha$  を強制的に動かし、この 2 原子間距離を  $L$  とした。AFM 実験から得られる力に相当する、固定した原子の平均力を計算した。

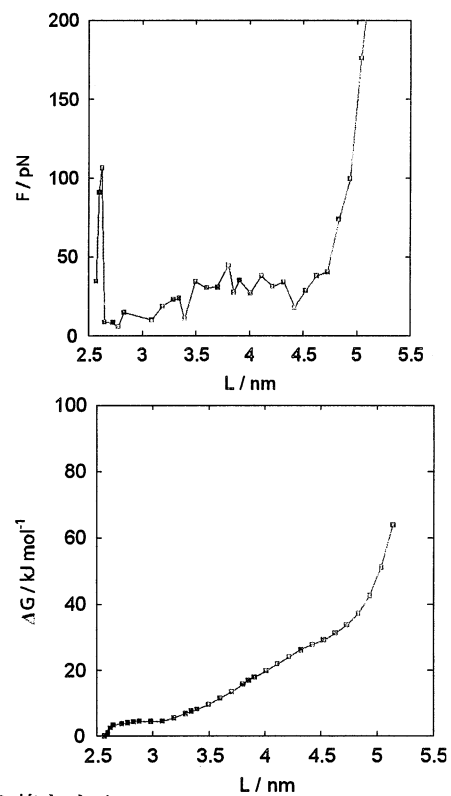
ポリアラニンを延伸したときの力のプロファイルを右図（上図）に示す。延伸過程は 3 つ過程があることがわかった。初期の延伸のときに

現れる鋭いピークは  $\alpha$  ヘリックス構造がバネとして働く過程で、フックの法則に従う。実験では、完全な  $\alpha$  ヘリックスの構造ではないため、この過程は現れない。第二の過程は、 $\alpha$  ヘリックス構造が完全に壊れ、ポリアラニン内部の疎水性相互作用を壊す過程である。数百ピコ秒以上の計算をすると、部分的に  $\alpha$  ヘリ

ックス構造を持った平衡構造は現れない。最後の過程は、十分に伸び切ったポリアラニンを無理に延伸する過程で、変角の自由度に由来している。下図は、力のプロファイルから、熱力学的積分法を用いて、延伸に伴う自由エネルギー差をプロットしたものである。最初の過程のバネを壊すのに必要な自由エネルギーは、

6kJ/mol、第二の過程の疎水性相互作用を壊すのに必要な自由エネルギーは 28kJ/mol で、これは、一残基あたり、

2kJ/mol/residue で、非常に弱いことがわかった。また、ポリアラニン一分子だけの分子動力学計算を 4 ナノ秒したところ、平衡長より 10% 伸ばした状態でも、 $\alpha$  ヘリックス構造は瞬間的に壊れそうになるものの最後まで  $\alpha$  ヘリックス構造を保った。



#### (D) 超流動ヘリウム内の量子論的溶媒和

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。この相転移はボーズ統計に由来する現象であり、超流動相では通常の液体状態には見られない種々の特異な性質を示すことが知られている。例えば、粘性率

が極めて小さい ( $\sim 0$ )、熱伝導効率が桁違いに良いなどの性質が挙げられる。このような特異な媒体内での化学的なプロセスはどのようなものになるであろうか？近年の実験技術の進歩によりこの問い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。

我々はこのような状況に鑑み、量子凝縮相内での化学的プロセスを記述する方法論の開発を行っている。その中の一つにボーズ多体系に対する経路積分ハイブリッドモンテカルロ法がある。先に行われた予備的な計算より、ハイブリッドモンテカルロ法により超流動相および常流動相にあるヘリウムの物性を極めて良く記述できることを示した。

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 ( $^3\text{He}$ ,  $\text{Ne}$  と  $\text{Xe}$ ) 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。超流動性を特徴づける巨視的なパラメータとして超流動密度が挙げられるが、溶質まわりの微視的な環境を特徴づけるために“微視的な超流動密度”を新たに導入した。計算より得られた溶質周りの数密度プロファイルの温度依存性は小さいが、超流動密度は大きく変化する。このような知見はヘリウム内での化学過程をモデル化する際に重要な役割を果たすだろう。

### 3. 発表・出版実績または予定

榊形、猪飼、岡崎 Appl. Surf. Sci., 188 372-376 (2002) .

岡崎 進、岡本祐幸(共編):「生体系のコンピュータシミュレーション」化学フロンティア, 1-262 (2002)。

佐藤、岡崎、分子構造総合討論会、2002年9月神戸。

三上、岡崎、同上。

三上、猪飼、岡崎、第25回溶液化学シンポジウム、2002年9月大阪。

三上、岩橋、猪飼、岡崎、第16回分子シミュレーション討論会、2002年12月新潟。

三上、岡崎、同上。

三浦、田中、岡崎、同上。

三浦、Morino Foundation Workshop: Chemistry in Quantum Condensed Phases、2003年3月京都。

三浦、日本化学会第83春季年会、2003年3月東京。

分 ax8 所内

実 354624

許 720000

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

**Nature of Five-coordinate CO-heme adduct:**

**A Density Functional Theory Study**

○太田雄大

(統合バイオサイエンスセンター)

## 1. 研究目的

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。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ーゼ (sGC) 蛋白質が、ある条件下において 5 配位 CO 結合型ヘムを生成する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 結合型ヘムに関しては、様々な理論的アプローチが現在でもなされ、速報論文誌上に度々あがるトピックであるが、5 配位 CO ヘム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。

## 2. 計算方法

密度汎関数法の計算には、量子化学計算プログラム Gaussian 98 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。また、基底関数としては、6-31G(d)および 6-311+G(d)を用いた。この理論レベルは、これまでにヘム分子の多くの研究において適用され、その分光的性質をよく再現できることが知られている。これらの理論を用いて分子構造を最適化し、その構造について振動解析を行った。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 (Time-dependent (TD) /B3LYP 法) を用いた解析を行った。5 配位 CO 結合型ヘムのスピン状態としては、1, 3, 5 重項状態について検討した。

### 3. 結果

B3LYP/6-311+G(d)の理論レベルで、1重項状態 Fe-C-O 直線型が基底状態であることが明らかになった。CO 結合型ヘムの Fe-C-O 部の構造に関しては、直線型のみが安定構造であることが知られていたが、5配位 CO 結合型ヘムにおいては、折れ曲がった Fe-C-O 構造が準安定構造として存在することが明らかになった。テーブル 1 に振動解析によって明らかにされた基底状態の振動構造を示す。従来知られていた 6 配位型 CO 結合型ヘムにおいては、Fe-CO 伸縮振動がその変角振動の振動数よりも低いことが知られていたが、5 配位型においては、それらの振動数の大きさが逆転することが明らかになった。実際に、5 配位型 CO 結合ヘムの生成にともない、2つの同位体シフトを示すバンドが 490, 525 $\text{cm}^{-1}$  付近に現れることが本研究グループによる sGC の研究もしくは他のグループによるある変異体ヘム蛋白質において報告されていたが、そのバンドの由来が不明であった。この解析から、そのバンドが変角モードに帰属される可能性が示唆された。

**Table 1.** Calculated CO-isotope sensitive vibrational frequencies of the singlet ground state 5c CO-heme adducts.

Frequency ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}^{18}\text{O}, ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ) / $\text{cm}^{-1}$	Mode description
99 (99, 99, 98)	Doming
260 (259, 259, 258)	Inverse doming
497 (483, 494, 481)	Fe-C-O deformation
575 (571, 564, 560)	Fe-CO stretch
2089 (2040, 2042, 1992)	C-O stretch

### 4. 発表予定の論文

- (1) Takehiro Ohta and Teizo Kitagawa, *J. Phys. Chem. B* manuscript in preparation.
- (2) Biswajit Pal, Takehiro Ohta, Zhengqiang Li, Shigeo Takenaka, Shingo Tsuyama, and Teizo Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* manuscript in preparation.

分 ax9 施

実 122 003

許 399600

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 (分子研)

## 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。(a)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し、応用する。(b)光応答する分子の結晶、溶媒など周囲の環境によるスペクトル変化を理論的に解明する。

(a)ポテンシャル面生成 反応動力学を考える上で、ポテンシャル面の決定には面倒な手間と経験が必要であるので、それを避けるため、最近では、電子状態を解きながら原子核を運動させていく *ab initio* 動力学がよく行われるようになってきた。しかし、高精度の *ab initio* 計算を行いながら、統計的に有意なトラジェクトリ本数の計算を行うのは大量の CPU 時間を使うことになり容易ではない。われわれは *ab initio* 法において導関数を求めなくて済む IMLS/Shepard 法を提案した[1]。この方法は、Collins らの Shepard 法に内挿移動最小 2 乗 (IMLS) 法を組み合わせたものである。*Ab initio* 計算において導関数を求めなくてよいので、精度の高い最先端の方法論と組み合わせる用いることが可能である。

(b)光機能分子であるメチルビオロゲンは電子供与性分子の  $\sigma$ -ジメトキシベンゼンと電荷移動 (CT) 錯体を作るが、ポリシアノーポリカドメイトホストに包接されるとアセトアニリド溶液中に比べ CT 吸収帯が長波長シフトすることが知られている。この原因を解明するため、*ab initio* 分子軌道計算を行う。

## 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、 $w=1/(\|Z-Z_i\|^2+a^2)^p$  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。

(b)CIS/6-31+G\*で励起エネルギー計算を行った。溶液の場合は分極連続体モデル (PCM) 法、包接体の場合は周囲の電荷を考慮した。包接体の場合、ゲストの CT 錯体については分子表面での静電ポテンシャルを再現するように原子上の電荷を決め、一方、ポリシアノーポリカドメイトホストについては、電荷平衡法 (QEq) により原子上の電荷を決定し、周囲の 26 個の単位格子からの電荷による効果を考慮した。

## 3. 研究成果

(a) $H_2+OH$  系に対する Ochoa de Aspuru と Clary による解析ポテンシャル[2]および Wu らのポテンシャル[3]を用いて、IMLS/Shepard 法の誤差を検討した。Wu らのポテンシャルを使った結果を示す。図 1 に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差 (メジアン値からの偏差の絶対値) の変化を示す。Bettens と Collins により提案されているは Bayes の定理を用いた解析 (Bayesian 解析) を援用した重み関数決定法を用いた場合も示している。解析ポテンシャル面から内挿点をサンプルする際には、乱数を用いた。IMLS/Shepard 法の結果を見ると、この系では、 $p$  の値にかかわらず、Bayesian 解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $0+H_2$  系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $0+H_2$  系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いが Bayesian 解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ  $p$  について見ると、 $p=3, 6, 9$  のうちでは、 $p=6$  の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考え

られる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くの点のみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard 法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合では Shepard 法の精度がよい。ただし、Shepard 法では、内挿点における 2 次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$  倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard 法の方が優れていると考えられる。さらに擬古典トラジェクトリ計算による動力学計算を行った結果を図 2 に示した。IMLS/Shepard 法では、 $p=6$  の時 1,500 点程度で解析ポテンシャルの反応断面積を  $1\sigma$  の誤差 (図中の横軸に平行な二本の線) で再現できることがわかった。Shepard 法で最も誤差の少ない内挿を与える二成分の重み関数 ( $p=12$ ,  $q=2$ ) を用いた場合、トラジェクトリ計算中のエネルギー保存が悪く、有意な断面積が得られず、 $p=6$  の場合は、点を増やしたときに参照した Wu のポテンシャル面より明らかに小さな反応断面積を与えてしまった。

(b) 計算により、CT バンドが  $\sigma$ -ジメトキシベンゼンの HOMO からメチルビオロゲンの LUMO への遷移であることを確認し、旋光実験による CT 遷移モーメントの方向を再現した。包接された CT 錯体の CT 吸収帯が溶液中よりも長波長シフトする原因を調べるため、この CT 錯体について、ジメトキシベンゼンとメチルビオロゲンの距離を変えながら、励起は長の変化を計算したが、通常言われている距離が接近することに寄る長波長シフトにはならず、逆に短波長シフトした。これは、この系のように二価カチオンの関わる場合、CT による励起状態が、おおよそ一価カチオンで表され、反発的なポテンシャルになるためであった。つぎにゲストの効果を取り入れて計算したところ、おもにゲスト間の相互作用のため安定化が起こり、長波長シフトが生じることを示すことができた。一方、溶液中では、気相に比べて短波長シフトすることがわかった。以上により、溶液中に比べ、包接体中で長波長シフトすることが説明できた。

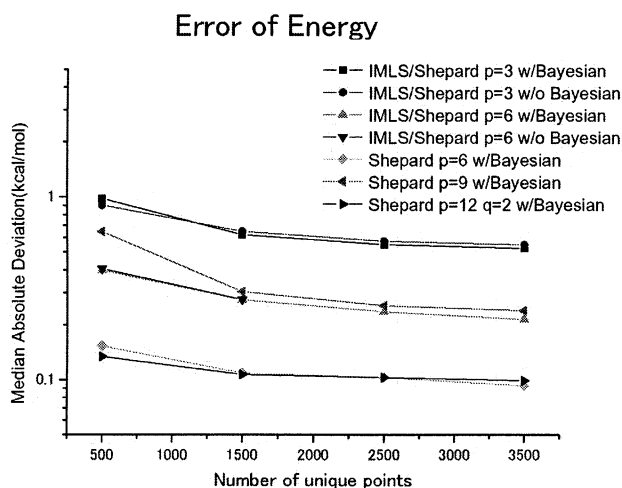


図 1 メジアン絶対値偏差の変化

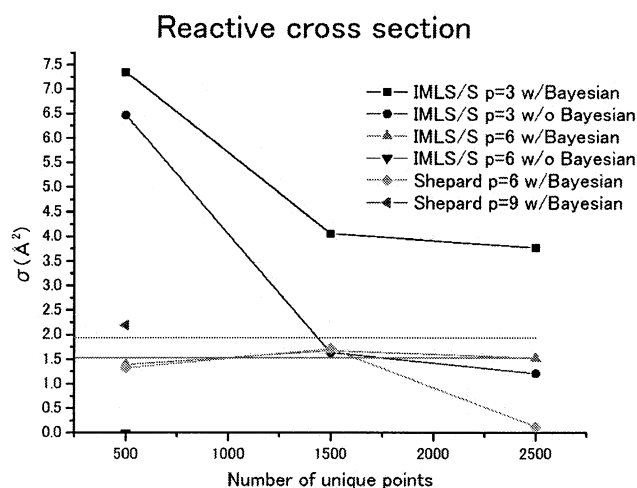


図 2 反応断面積の変化

[1] T. Ishida and G. C. Schatz, Chem. Phys. Lett. 314(3-4), 369-375(1999). [2] G. Ochoa de Aspuru and D. C. Clary, J. Phys. Chem. A102, 9631(1998). [3] Wu et al., J. Chem. Phys 113, 3150 (2000)

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. 小野島、後藤、石田、浦部、喜多尾、Transaction of the Material Research Society of Japan 27(2), 349-352(2002)
2. 石田、村上、渡辺、吉川、錦織 Intemet Electronic J. Mol. Design, 2(1), 14-23 (2003).
3. 石田、Schatz J. Comput. Chem. 印刷中
4. 平間、石田、相原 J. Comput. Chem. 印刷中
5. 石田、Schatz 化学反応討論会 3A11 2002.6.21 新潟
6. 石田、Schatz 4<sup>th</sup> International Conference of Theoretical Chemical Physics, Marie-le-Loi, France 2002.7.12
7. 石田 分子研究会「光、電子および重粒子衝突ダイナミクスの現状と展望」岡崎 2002.7.26
8. 石田、後藤、小野島、木村、喜多尾 分子構造総合計論会2002 3P100 神戸 2002.10.3
9. 吉川、錦織、石田 分子構造総合計論会2002 4P102 神戸 2002.10.4
10. 木村、小野島、後藤、石田、浦部、喜多尾 7th Joint Intemational Conference ELM-12(PP.448-451) 2002.10.4
11. 平間、石田、相原 日本化学会第83春季年会 1J2-18 東京 2003.3.18
12. 木村、小野島、石田、浦部、喜多尾 電気化学会70周年記念大会3C04 東京 2003.4.3

分 ay2 所内

ヘム蛋白質の活性中心の電子状態および振動構造の解析

実 244300

The electronic and vibrational structures of the active sites of hemoproteins

許 1800000

## **DFT analysis of structural and electronic properties of the P intermediate of Cytochrome c oxidase**

○Pawel M. Kozlowski (IMS, Louisville Univ.)

1. Establishing the structural and functional properties of the binuclear center in CcO is essential to understanding the linkage of the structural features with the structure of transient O<sub>2</sub> intermediates that are important for the functioning of the protein as a redox-linked proton pump. Two of these intermediates, termed the P and F, are of particular interest as these have been implicated in the proton pumping mechanism. While it is generally agreed that the F species is formed at the three-electron reduced state of the oxygen adduct, considerable controversy exist about the P intermediate, which is formally at the two-electron reduction level. The debate revolves around the additional redox equivalent which is required for the cleavage of the O=O bond beyond those present in the binuclear center. The Fe<sup>V</sup>(=O)Por state was proposed from Raman spectroscopy, but it is very difficult to chemically produce a model of Fe<sup>V</sup> porphyrin and characterize it spectroscopically. Therefore, most chemists think that Fe<sup>V</sup> heme would not be an intermediate. The oxidation of Cu<sub>B</sub> to Cu<sup>III</sup> was also suggested, but the appearance of the trivalent state seems to be rather unprecedented. However, it remains as a possibility. Earlier spectroscopic studies ruled out the formation of porphyrin π-cation radical, Fe<sup>IV</sup>(=O)Por<sup>+</sup>, and consequently oxidation of the heme a<sub>3</sub> macrocycle since the resonance Raman and optical properties of P intermediate were inconsistent with those that would be expected for a ring-oxidized species. The other possibility is the formation of tyrosine radical, Fe<sup>IV</sup>(=O)Por/Tyr<sup>+</sup>, which would be provided by the unique His-Tyr cross-link ideally positioned relative to the O<sub>2</sub> binding site at heme a<sub>3</sub>.

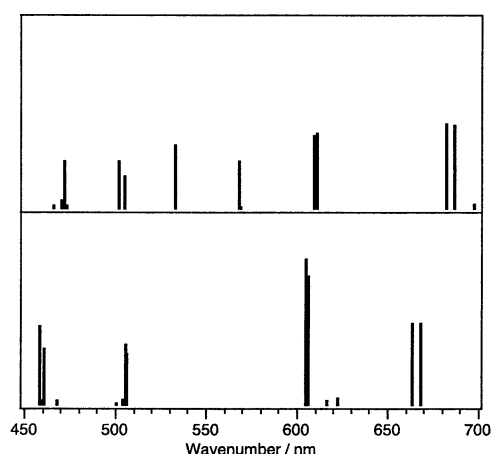


2. To clarify the location of the oxidation equivalent in the P intermediate and to elucidate spectroscopic properties of P and F forms we employed realistic model of binuclear center based on the CcO crystal structure and performed systematic scrutiny of low-lying excited states and vibrational analyses using density functional theory (DFT). The DFT calculations were carried out with the B3LYP exchange-correlation functional and the 6-31G(d) basis sets as implemented in the GAUSSIAN 98 suite of programs. This level of theory was previously successfully applied to study spectroscopic properties of metalloporphyrins and it is appropriate for organometallic compounds containing a 3-d metal atom.

3. The hypothesis that we intend to test is the proposal that the porphyrin ring of heme  $a_3$  is oxidized in the catalytic cycle of CcO. Stated differently, we propose that spectral features of the intermediate P, namely the appearance of the 607 nm band, intensity and shape of the Soret band, as well as lack of frequency change of spin state bands  $\nu_2$  and  $\nu_{10}$  could only be readily explained if one assumes formation of the low-spin porphyrin  $\pi$ -cation radical. Our working hypothesis can be elaborated as follows: when the heterolytic cleavage of the oxygen takes place there are two possible spin states of the resulting iron<sup>IV</sup>oxo radicals, namely a high-spin quartet ( $S=3/2$ ) and a low-spin doublet ( $S=1/2$ ). Preliminary geometry optimization carried out on  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por}^-)]^+$  ( $S=3/2$  or  $S=1/2$ ) models of porphyrin  $\pi$ -cation radicals shows that both spin states are essentially degenerate with the energy difference of 0.08 kcal/mol. The quartet is the lowest electronic state with ferromagnetic coupling between the Fe=O ferryl unit and the porphyrin ring. Approximately two of the unpaired electrons resided in the Fe=O moiety (1.20 on Fe and 0.87 on O) and the remaining one is located on the porphyrin ring. The energetically close-lying doublet state has very similar pattern of spin density distribution (1.23 on Fe and 0.87 on O) but the spin of the Fe=O unit is antiferromagnetically coupled to the porphyrin ring.

One electron reduction of  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por}^*)]^+$  generates a neutral compound with the disappearance of a porphyrin  $\pi$ -cation radical. DFT calculations on  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por})]$  ( $S=1$  or  $S=0$ ) show that the energy of the optimized triplet is about

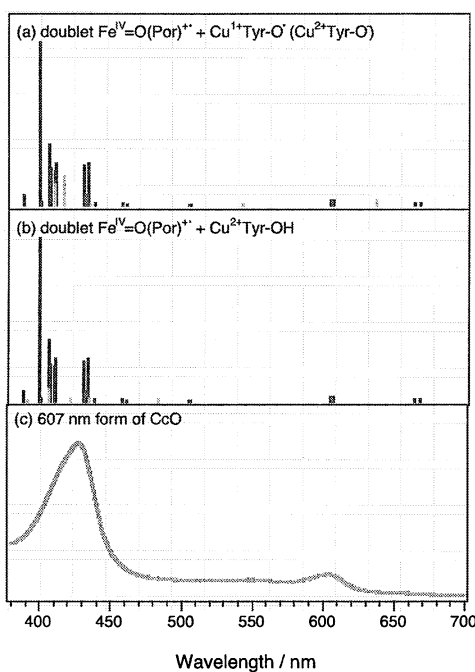
10.0 kcal/mol lower than the corresponding singlet. The optimized Fe=O bond lengths and calculated vibrational frequencies of iron-oxygen stretch are the same for all four models under investigation. However, the computed low-lying excited states are quite distinct (Fig. 2). It is apparent from TD-DFT calculations that both the  $\pi$ -cation radicals, i.e.  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por}^{\bullet})]^+$  ( $S=1/2$  or  $3/2$ ), own low energy electronic transitions with non-zero intensities in 500 – 650 nm spectral range. These are “activated” in comparison to closed-shell analogues by a presence of unpaired electrons. The manifold of low-lying excited states is more complex for high-spin radical ( $S= 3/2$ ) since three electrons are unpaired in distinction to low-spin state ( $S=1/2$ ) with only one unpaired. It is also apparent from TD-DFT analysis that the electronic excitations with noticeable transition moments occur above 550 nm for reduced analogues  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por})]$  ( $S = 0$  or  $S = 1$ ).



**Figure 2.** Fifty lowest excited states of  $[(\text{Im})\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Por}^{\bullet})]^+$  computed via TD-DFT . The upper panel corresponds to  $S=3/2$  while upper panel to  $S=1/2$ . The calculated vertical excitations were uniformly shifted by 50 nm.

Since the copper ( $\text{Cu}_B$ ) complex and the heme  $a_3$  are spatially separated it is reasonable to assume that charge transfer excitations between these moieties are very weak and excited states analysis for both subunits can be carried out independently. Consequently assorted combinations of overall spin states and

charges of the Cu-(Im)<sub>3</sub>-TyrOH system were assumed in order to obtain different oxidation states of the copper, i.e. Cu<sup>I</sup>, Cu<sup>II</sup> or Cu<sup>III</sup> as well as tyrosine TyrOH(O<sup>-</sup>) or TyrO<sup>•</sup>, respectively. To build a diamagnetic model of the P intermediate, various combinations of copper complexes and porphyrin oxo-feryll models were analyzed but systematic scrutiny of the resulting excited states obtained for the model complexes of the Cu<sub>B</sub> and heme a<sub>3</sub> revealed that only one combination (Fig. 2) is compatible with the optical spectrum of the “607 form” and other spectroscopic properties.



**Figure 3.** Structural model of intermediate P obtained from DFT analysis. Comparison of experimental and computed low-lying excited states

4. Pawel M. Kozlowski, Takehiro Ohta, and Teizo Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* manuscript in preparation.

生 ia4 所内	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
実 1223863	Investigation on protein-protein interactions and
許 1286400	protein stability under various solution conditions

○高橋卓也（計算科学研究センター）永山国昭、Radstin Danev, 松本友治（生理研）高野光則、岩下潤、小田原成優、杉谷 正三（東大）

## 1. 研究目的・内容

蛋白質の機能を物理化学的に理解するには、その蛋白質の構造安定性や動的性質を理解し、蛋白質間相互作用を記述することが最終的には重要な課題となる。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。そのためには蛋白質と溶媒との非結合相互作用、特に長距離の静電相互作用を、上手く近似して扱うことが重要だと考えられている。そして蛋白質溶媒系の静電相互作用は、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。今回も引き続き誘電体モデルを用いた計算法によって、多くの原子を含む巨大分子系の機能を構造から理解することを試みたので報告する。

前回、残基数3800程度で直径13nmという巨大タンパク質フェリチンに応用した。フェリチン分子は1本が約160残基の相同なアミノ酸鎖24本がF432という対称性で組合わさった球殻構造をとり、内部に直径8nmの空洞を持つ。そしてこの空洞内部に鉄原子を酸化鉄の形態で4000原子ほど貯蔵することができる。鉄イオンはヘモグロビンの酸素運搬など生体内で重要な機能を持ち、一方で過剰量の鉄イオンは重大な細胞毒性を持つために、その濃度のコントロールは重要であるが、フェリチン分子は生体内の鉄濃度の調整という役割を担っている。また近年、このフェリチン分子を用いて鉄以外の様々な金属を貯蔵し、量子ドットなど電子デバイスとして利用しようとする動きがあり、金属貯蔵特性を制御した変異体をデザインするためにも興味を持たれている。我々は金属イオンのフェリチンへの透過及び貯蔵プロセスを理論的に明らかにするため、イオンの透過における静電的自由エネルギーを計算し、様々な実験結果を説明できた。しかしこの計算手法にはタンパク質領域の誘電率パラメタの恣意性という問題、そして様々な研究グループが極性の異なる各種の電荷パラメタを提案しているがその効果はどうか？という問題があり、それらは未解明であった。今回は、この計算手法の信頼性を確認するために、誘電率と電荷パラメタの計算条件を変えて計算を行った。また現実の系では異なる価数のイオン種が混合した状態でイオンが透過するので、そのような系でのエネルギー障壁がどうなるかも計算した。さらにこの計算手法をKチャンネルのイオン透過過程の計算に応用した。

## 2. 研究方法・計算法

組み替えLフェリチン分子の立体構造（pdbコード1AEW）を用い、その4回対称軸と3回対称軸に存在する2種類の穴（チャンネル）をイオンが通過する時の電气的自由エネルギーを分

子中心からの経路に沿って計算した。フェリチン分子と周囲の溶媒（水及びイオン）から成る系における静電ポテンシャルを計算するため、この系を誘電体として扱い、溶媒イオン分布は Poisson-Boltzmann 式によって計算した。またイオンが通過するチャンネル部分は自己エネルギーが大きいので Poisson-Boltzmann 式は適用できないので、複数のイオンをチャンネルに置いた時の電位を Poisson 式を用いて計算した。溶媒の部分は比誘電率 80, タンパク質部分は比誘電率 2 と 5 の両方の値を用い、計算には差分アルゴリズムを用いた (1, 2, 3)。この 4 回軸及び 3 回軸に沿って単位電荷 (e) を移動したときの静電ポテンシャルから 1 価及び 2 価イオンが移動するときの系の電氣的自由エネルギーを計算する。計算条件は pH 中性で、Asp、Glu の酸性残基、Lys、Arg の塩基性残基、そして N、C 末端のイオン化部位は荷電していると仮定した。His 残基に関しては前回の結果から中性化条件を適用した。また電荷パラメタは極性が強い CHARM のものを用いた。溶媒イオン強度は 0.1 で計算した。K チャンネルに関しては構造および電荷分布最適化を KcsA チャンネルと Kir チャンネルに関して行うための計算を行った。

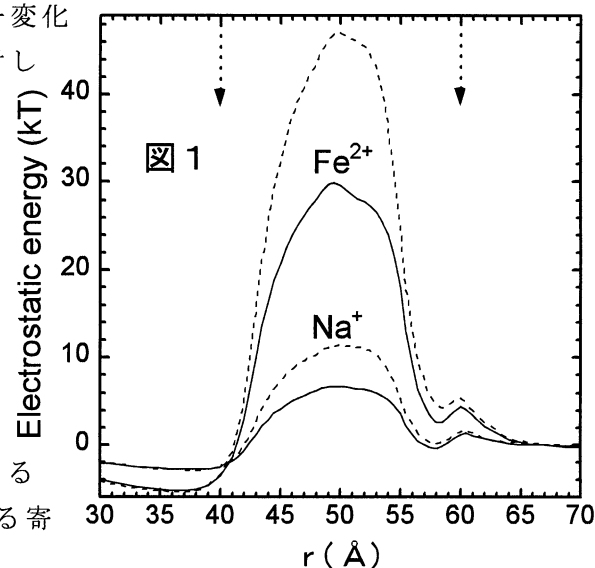
### 3. 研究結果

左図 1 に 4 回対称軸に存在する疎水性チャンネルの中心に沿って、1 価 (Na) および 2 価 (Fe) イオン 1 つが通過する時の静電的自由エネルギー変化

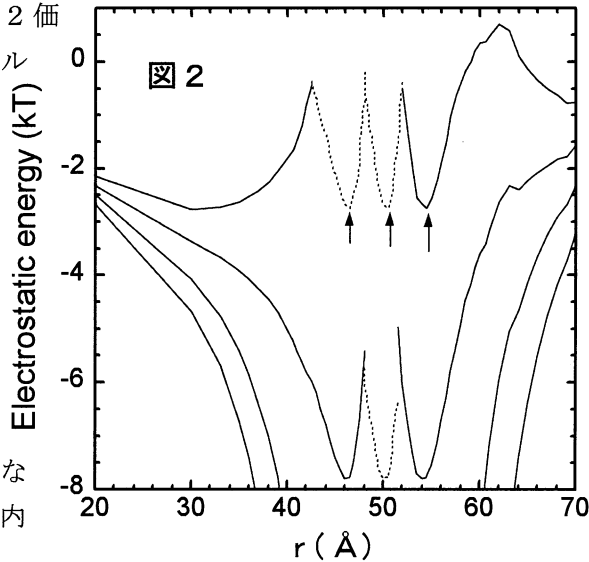
を、フェリチン分子の中心を原点とした座標に対して、常温の熱揺らぎ ( $kT$ ) を単位としてプロットした。山の高さが 1 程度であればほぼ熱揺らぎで通過できることを示し、大きいほどイオンがその位置に存在する確率が指数関数的に減少することを示す。

イオンの透過における全静電エネルギーは、タンパク質の低誘電率によって溶媒による分極効果が失われることに由来する自己エネルギーの寄与、タンパク質の持つ電荷との相互作用による静電エネルギーの寄与、結合した 2 価イオンによる寄与に分解できる。

このチャンネルは疎水性の Leu 12 残基が取り囲んでいるため、大きな水和エネルギーの損失 (自己エネルギー) が生じ、タンパク質部分による安定化の寄与が小さい。点線がタンパク質領域の誘電率 2 の場合を示し、全体でも +10kT 以上のバリアになっている。鉄イオン (+2 価イオン) の場合、これがさらに大きくなり 40 kT 以上のバリアになり、このチャンネルを通過するイオンの量はほとんど無視しうることを強く示している。実線で示すようにタンパク質領域の誘電率を 5 に変えると、自己エネルギーの寄与が半分以下になり 1 価イオンの場合で、バリアは 5 kT にまで低下する。しかし 2 価イオンの場合、それでもまだ 30 kT 以上のバリアが存在する。これは後で述べる 3 回軸チャンネルに比べると 0.001% にも満たない透過しか生じないことを示している。

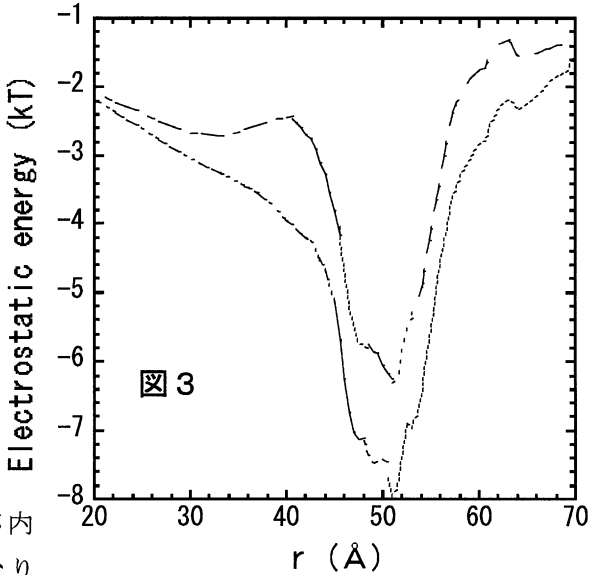


3回対称軸にあるチャンネルは多くの親水性残基に囲まれており、野生型の場合、131番のGlu、134番のAspという酸性残基があり、チャンネル全体で-6の負電荷を持ち、ここに3個の正の2価イオンを結合しうる。前回の計算では、タンパク質領域の誘電率パラメタ2を用いたが、その静電的バリアは2.5 kTと非常に小さかった。図2にCHARMパラメタで誘電率5の値を用いた結果を左図に示す。野生型Lフェリチン3回軸チャンネルを+2価イオンが3個協同して通過する時の静電的自由エネルギー変化を示す。ここで示すように3個の2価イオンが協同して移動する場合、静電的なバリアは非常に小さくなり、2.5 kTという熱揺らぎに近いオーダーとなる。この値はイオンチャンネルと同等なものであり、イオンが非常に高速に通過しうることを示している。またこのように3個も2価イオンが結合しうるサイトを持つイオンチャンネルはまだ見つかっておらず、なぜこのような構造が進化的に安定であるのか興味を持たれる。次に矢印で示された静電的に安定な位置が3カ所あるが、これもX線構造解析の実験で示された2価イオンが結合する位置と良く一致していた。この計算では内部の2価イオンの結合サイトに実際にイオンが結合した時の電位を用いて計算しているが、この結合イオンによる電位の寄与を取り除くと実験結果との一致が悪くなる。やはりチャンネルのイオン結合部位の位置は、内部の結合イオンによる電位によって影響される。



1価イオンに対しても同様な計算を行った所、5個以上のイオンが協同的に動くことでバリアの大きさは1 kT程度にまで小さくなることがわかった。このことは熱揺らぎによって、小さな正の1価イオンは、ほとんど自由に分子内外に拡散できることを示している。

次に図3に1価と2価のイオンが混在する系の場合の結果を報告する。まずチャンネル内部に1価イオンが存在するときの2価のイオン透過に



おけるエネルギー障壁を計算したが、これは~2 kT程度であり、2価イオンのみの場合とほとんど変わらなかった。一方、2価イオンがチャンネル内部に存在する時、1価イオンの透過におけるエネルギー障壁を計算したところ、~5 kTとなることがわかった。これはCaチャンネル同様のゲーティング機構が存在することを示唆している。

そしてその原因はチャンネル内部の6個のマイナス電荷残基(Asp, Glu)にあり、これを削除すると、この効果も消滅する。1価のイオンが内部に余剰に取り込まれると、内部の電位が高くなり、効率的な2価イオンの蓄積が阻害されるが、それを防いでいることがわかる。そしてこれらの残基は複数の生物種で非常に良く保存されていることが報告されており、金属イオン蓄積の効

率アップに役立っているためであることが推測される。

K チャンネルに関しては、まず立体構造既知の KcsA チャンネルに対して過去の研究で報告されているように熱揺らぎ程度のエネルギー障壁でイオンが透過できるモデルを構築できたが、Kir チャンネルに関しては現在、KcsA チャンネルの構造を基に作成し、計算中である。

#### < 結論 >

今回、タンパク質領域での誘電率パラメタを 2 から 5 に変えることで、本計算手法の恣意性の検証を試みた。具体的には各条件における L フェリチン分子が持つ 2 種類のチャンネルへの 1 価及び 2 価イオンの透過に伴う静電的自由エネルギー変化をそれぞれ計算した。その結果、イオン透過において重要な役割を持つと予測される親水的な 3 回対称軸のチャンネルでは、透過イオンとタンパク質電荷との相互作用や自己エネルギーは大きく変化するが、両者の和はほとんど変化しなかった。つまりこのチャンネルの場合、イオン透過においてはタンパク質領域の誘電率変化に依存せず、イオンは熱揺らぎ程度のエネルギー障壁しか感じずに透過できることが確認できた。一方、疎水的な 4 回対称軸チャンネルを透過する時のエネルギー障壁は誘電率を 2 から 5 に変化させることで大きく低下することがわかった。ただし、それでも熱揺らぎに比べて大きな値になることから、やはり金属イオン蓄積過程においては 3 回軸チャンネルが本質的な役割を果たしているという仮説が支持された。また複数の種類の価数イオンの混在系での結果から、3 回軸チャンネルの Asp、Glu 残基は効率的な金属イオン蓄積に寄与していることが示された。また電荷パラメタを ECEPP から極性の高い CHARMM に変えても結果はほとんど変わらなかった。K チャンネルなどに比べると極性基よりも解離基側鎖の電荷がチャンネルに及ぼす影響が大きいことで理解できる。

#### < 参考文献 >

- 1) T. Takahashi, J. Sugiura, and K. Nagayama, *J.Chem.Phys.*, (2002) 116, 8232
- 2) T. Takahashi, Michiru Hogyoku, and K. Nagayama, *J.Cryst.Growth*, (1996) 168, 130-137

発表・出版実績または予定

#### < 学会発表 >

高橋、永山 平成 14 年 日本生物物理学会第 40 回年会 名古屋

#### < Papers, Proceedings 等 >

T. Takahashi and S. Kuyucak, "Functional Properties of 3-fold and 4-fold Channels in Ferritin deduced from Electrostatic Calculations", *Biophys. J.* 84 (2003) 2256-2263.

## 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項に掲載した。発表年度は必ずしも2003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る。またプロジェクト別の提出状況を2.2項に掲載した。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る。

### 2.1 ユーザ論文一覧

本年度提出された論文別刷数は計281件である。以下にその表題、著者名、発表誌名を掲載する。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る。

1. **Molecular Dynamics Simulations of Prion Proteins –Effect of Ala<sup>117</sup>→Val mutation-**  
Noriaki OKIMOTO, Kazunori YAMANAKA, Atsushi SUENAGA, Yoshinori HIRANO, Noriyuki FUTATSUGI, Tetsu NARUMI, Kenji YASUOKA, Ryutaro SUSUKITA, Takahiro KOISHI, Hideaki FURUSAWA, Atsushi KAWAI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Toshikazu EBISUZAKI / Chem-Bio Informatics Journal, 3 No.1 (2003) 1-11
2. **A Study on the Role of Mg<sup>2+</sup> in a Ras Protein by MD Simulation**  
Kenichi MORI, Masayuki HATA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO / Chem-Bio Informatics Journal, 2 No.4, (2002) 147-155
3. **A Factor to Determine the Direction of the Proton Transfer in Bacteriorhodopsin**  
Katsumi MURATA, Tyuji HOSHINO, Yoshiharu SATO, Masayuki HATA and Minoru TSUDA / Chem-Bio Informatics Journal 2 No.3 (2002) 97-103
4. **Computational Analysis of Stability of the  $\beta$ -Sheet Structure**  
Daisuke KATAGIRI, Takahiro TSUCHIYA, Minoru TSUDA, Masayuki HATA and Tyuji HOSHINO / J. Phys. Chem., B 106 No. 35 (2002) 9151-9158
5. **Catalytic Mechanism of Class A  $\beta$ -Lactamase: Role of Lysine 73 and C3-Carboxyl Group of the Substrate Pen G in the Deacylation Step**  
Yasuyuki FUJII, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / J. Phys. Chem., B 106 (2002) 9687-9695
6. **Theoretical Analysis of the Stability of Helices**  
Takahiro TSUCHIYA, Daisuke KATAGIRI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / J. of Mol. Struct., (THEOCHEM) 589-590 (2002) 413-422



7. Computational Studies on Prion Proteins: Effect of Ala<sup>117</sup>→Val Mutation  
Noriaki OKIMOTO, Kazunori YAMANAKA, Atsushi SUENAGA, Masayuki HATA  
and Tyuji HOSHINO / *Biophys. J.*, **82** (2002) 2746-2757
8. Quantum Chemical Study on the Catalytic Mechanism of the C-Subunit of  
cAMP-Dependent Protein Kinase  
Yoshinori HIRANO, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA /  
*J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 5788-5792
9. A Comprehensive Investigation on the Formation of Organo-Sulfur Molecules in Dark  
Clouds Via Neutral-Neutral Reactions  
M. YAMADA, Y. OSAMURA and I. KAISER / *Astrophys. Astron.*, **395** (2002)  
1031-1044
10. Molecular Orbital Study of Hydrated Clusters of LiOH  
Satoshi MIYAZAKI and Yoshihiro OSAMURA / *Bull. Polish Academy of Sciences  
Chem.*, **50** (2002) No.4 463-489
11. Neutral and Ionic Structures of Strong Acids in Water Clusters---Theoretical Studies  
of Acid Ionization of Hydrated Clusters HX[H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>; X=F, Cl, and Br  
Yoshihiro OSAMURA / *Recent Res. Devel. Mol. Structure*, **1** (2002) 117-142,  
Transworld Research Network
12. Intensity-Carrying Modes Important for Vibrational Polarizabilities and Hyper-  
Polarizabilities of Molecules: Derivation from the Algebraic Properties of Formulas  
And Applications  
Hajime TORII / *J. Comput. Chem.*, **23** (2002) No.10 997-1006
13. The Role of Electrical Property Derivatives in Intermolecular Vibrational  
Interactions and Their Effects on Vibrational Spectra  
Hajime TORII / *Vibrational Spectroscopy* **29** (2002) 205-209
14. Vibrational Polarization and Opsin Shift of Retinal Schiff Bases: Theoretical Study  
Hajime TORII / *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) No.31 9272-9277
15. Noncoincidence Effect of Vibrational Bands of Methanol/CCl<sub>4</sub> Mixtures and Its  
Relation with Concentration-Dependent Liquid Structures  
Maurizio MUSSO, Hajime TORII, Paolo OTTAVIANI, Augustinus ASENBAUM  
And Maria Grazia GIORGINI / *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) No.43, 10152-10161
16. Locally Strong Polarity in the Solvent Effect of Nonpolar Solvent Carbon  
Tetrachloride; the Role of Atomic Quadrupoles  
Hajime TORII / *Chem. Phys. Lett.*, **365** (2002) 27-33
17. Enumeration of Topology-Distinct Structures of Hydrogen Bonded Water Clusters  
Toshiko MIYAKE and Misako AIDA / *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002) 106-110

18. Hydrogen Bonding Patterns in Water Clusters: Trimer, Tetramer and Pentamer  
Toshiko MIYAKE and Misako AIDA / Internet Electronic Journal of Molecular Design 2 (2002) 24-32
19. Reinvestigation of Base-Induced Skeletal Conversion via a Spirocyclic Intermediate of Dibenzodithiocinium Derivatives and a Computational Study Using the HF/6-31G\* Basis Set  
Keiji OKADA and Masato TANAKA / J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (2002) 2704-2711
20. Molecular Structure of 1,3-Dichloropropanone by Gas-Phase Electron Diffraction Combined with Ab Initio Calculations  
Nobuhiko KUZE, Kei KOBAYASHI, Yuki MASUDA, Takahiro HAMADA, Takeshi SAKAIZUMI, Osamu OHASHI, Takemasa TSUJI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 612 (2002) 171-180
21. Molecular Structure of Nicotine As Studied by Gas Electron Diffraction Combined with Theoretical Calculations  
Tsuguhide TAKESHIMA, Risaku FUKUMOTO, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem., A 106 (2002) 8734-8740
22. 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
23. 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
24. Quantum Chemical Study of the p*K*<sub>a</sub> Control Mechanism for the Active Center in Bacteriorhodopsin and Its M Intermediate  
Sawako NAKAJIMA, Kazuki OHNO, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI / J. Phys. Chem., B 107 (2003) No.12, 2867-2874
25. Decisive Role of Electronic Polarization of the Protein Environment in Determining the Absorption Maximum of Halorhodopsin  
Minoru SAKURAI, Keiko SAKATA, Shino SAITO, Sawako NAKAJIMA and Yoshio INOUE / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) No.10, 3108-3112
26. Nonadiabatic Unimolecular Reaction Kinetic Theory Based on / th-order Semi-Markov Model

- Akio KAWANO, Osamu TAKAHASHI and Ko SAITO / *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) No.20, 8660-8676
27. A Theoretical Study of the Bifurcation Reaction II: Acetic Acid  
Osamu TAKAHASHI, Kuniharu ITOH and Ko SAITO / *J. Mol. Struct.(Theochem)* 584 (2002) 249-256
28. The Conformation of 2-Phenylpropionaldehyde and Alkyl 1-Phenylethyl Ketones as Evidenced by Ab Initio Calculations. Relevance of the CH/ $\pi$  and CH/O Interactions in Stereochemistry  
Osamu TAKAHASHI, Kenji YASUNAGA, Yoshinobu GONDOH, Yuji KOHNO, Ko SAITO and Motohiro NISHIO / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75 (2002) 1777-1783
29. Theoretical Molecular Auger Spectra with Electron Population Analysis  
Masaki MITANI, Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO and Suehiro IWATA / *J. Elect. Spectro. and Relat. Phenomena* 128 (2003) 103-117
30. General Preference for Alkyl/Phenyl Folded Conformations. Relevance of the CH/ $\pi^*$  and CH/O Interactions to Stereochemistry as Evidenced by Ab Initio MO Calculations  
Osamu TAKAHASHI, Yuji KOHNO, Yoshinobu GONDOH, Ko SAITO and Motohiro NISHIO / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (2003) 369-374
31. Prevalence of the Alkyl/Phenyl-Folded Conformation in Benzylic Compounds  $C_6H_5CH_2-X-R(X=O, CH_2, CO, S, SO, SO_2)$ : Significance of the CH/ $\pi$  Interaction as Evidenced by High-Level Ab Initio MO Calculations  
Osamu TAKAHASHI, Yuji KOHNO, Ko SAITO and Motohiro NISHIO / *Chem. Eur. J.* 9 (2003) No.3, 756-762
32. A Molecular Electrostatic Potential Bond Critical Point Model for Atomic and Group Electronegativities  
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) No.8, 1790-1797
33. Accurate Calculation of Aromaticity of Benzene and Antiaromaticity of Cyclobutadiene: New Homodesmotic Reactions  
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 1965-1968
34. Quantifying the Electronic Effect of Substituted Phosphine Ligands via Molecular Electrostatic Potential  
C. H. SURESH and Nobuaki KOGA / *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 1573-1578
35. A Novel Photorearrangement of a Cyclohexadiene Derivative of  $C_{60}$

- Sho-ichi IWAMATSU, Periya S. VIJAYALAKSHMI, Masanori HAMAJIMA,  
Cherumuttathu H. SURESH, Nobuaki KOGA, Toshiyasu SUZUKI and Shizuaki  
MURATA / *Org. Lett.*, 4 (2002) 1217-1220
36. Structure and Reactivity of a Novel Parallel Thiosulfite (SSO<sub>2</sub>-S:S') Rhodium  
Dinuclear Complex  
Kimie SHIOMI, Brian K. BREEDLOVE, Hiroaki KITAYAMA, Takanori  
NISHIOKA, Isamu KINOSHITA, Nobuaki KOGA and Kiyoshi ISOBE /  
*Chem. Comm.*, (2002) 1756-1757
37. Theoretical Study of Dimethyl Maleate and Its Complexes with Lewis Acids: Effect  
of the Interaction between Two Methoxycarbonyl Groups on Equilibrium Structures  
Matsujiro AKAKURA and Nobuaki KOGA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 1785-  
1793
38. Aromatization Energy of Cyclopropenyl Cation  
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / *Internet Electronic Journal of  
Molecular Design* 1 (2002) 603-609
39. Structures, Energetics and Spectra of Cl-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters, n=1-6: Ab Initio Study  
M. MASAMURA / *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 8925-8932
40. Structures, Energetics, and Spectra of OH-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and SH-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters, n=1-5: Ab  
Initio Study  
M. MASAMURA / *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 5257
41. Structures, Energetics and Spectra of Br-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters, n=1-6: Ab Initio Study  
M. MASAMURA / *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 6336
42. Spherical Aromaticity in Charged Fullerenes and the 2(N+1)<sup>2</sup> Rule  
Jun-ichi AIHARA / *Internet Electron. J. Mol.Des.*, 1 (2002) 236-241
43. Nucleus-Independent Chemical Shifts and Local Aromaticities in Large Polycyclic  
Aromatic Hydrocarbons  
Jun-ichi AIHARA / *Chem. Phys. Lett.*, 365 (2002) 34-39
44. Local Aromaticities in Fullerenes as Estimated by the Bond Resonance Energy  
Model  
Jun-ichi AIHARA and Sumio OE / *Internet Electron. J. Mol. Des.*, 1 (2002) 443-449
45. Many Reactive Fullerenes Tend to Form Stable Metallofullerenes  
Jun-ichi AIHARA / *J. Phys. Chem.*, A 106 (2002) 11371-11374
46. Spherical Aromaticity in Fullerenes and the Nucleous-Independent Chemical Shifts  
at the Cage Centers  
Jun-ichi AIHARA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (2003) 103-105
47. Verification of the 2(N+1)<sup>2</sup> Rule for Fullerenes

- Jun-ichi AIHARA, Tsuguhiro TAMARIBUCHI / Chem. Phys. Lett., 374 (2003) 104-109
48. Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene  
Mutsumi HIRAMA, Toshimasa ISHIDA and Jun-ichi AIHARA / J. Comput. Chem., in press.
49. Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave Functions without Born-Oppenheimer Approximation: Ab Initio NO+MO/HF Theory  
Hiromi NAKAI / Int. J. Quant. Chem., 86 (2002) 511-517
50. The Stability of Ammonia Cluster Ions and Its Relation to Nucleation Rate  
Yoshiki OKADA, Hiromi NAKAI, Takashi ICHIKAWA, Takaaki ORII and Kazuo TAKEUCHI / J. Aerosol Res., Jpn., 17 (2002) 30-38
51. Energy Density Analysis with Kohn-Sham Orbitals  
Hiromi NAKAI / Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 73-79
52. Ab Initio MD Simulation of Collision Reaction between Ammonia Cluster Ion and Ammonia Monomer  
Hiromi NAKAI, Yusuke YAMAUCHI, Aiko MATSUDA, Yoshiki OKADA and Kazuo TAKEUCHI / J. Mol. Struct. (Theochem) 592 (2002) 61-67
53. Energy Density Analysis (EDA) OF *cis, trans*-enol Isomerization in Malonaldehyde, Tropolone and 9-Hydroxyphenalenone  
Hiromi NAKAI and Keitaro SODEYAMA / Chem. Phys. Lett., 365 (2002) 203-210
54. DFT Calculation Analysis of the Infrared Spectra of Ethylene Adsorbed on Cu(110), Pd(110), and Ag(110)  
Koichi ITOH, Tairiku KIYOHARA, Hironao SHINOHARA, Chikaomi OHE, Yoshiumi KAWAMURA and Hiromi NAKAI / J. Phys. Chem. B 106 (2002) 10714-10721
55. Many-body Effects in Nonadiabatic Molecular Theory for Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave Functions: Ab Initio NOMO/MBPT And CC Methods  
Hiromi NAKAI and Keitaro SODEYAMA / J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119-1127
56. Energy Density Analysis of Internal Methyl rotations in Halogenated Toluenes  
Yoshiumi KAWAMURA and Hiromi NAKAI / Chem. Phys. Lett., 368 (2003) 673-679
57. Solvent Effects on the  $\Phi$ - $\psi$  Potential Surfaces of Glycine and Alanine Dipeptides Studied by PCM and I-PCM Methods  
Michio IWAOKA, Mai OKADA and Shuji TOMODA / J. Mol. Struct.(Theochem) 586

- (2002) 111-124
58. Weak Nonbonded S···X(X=O, N, and S) Interactions in Proteins. Statistical and Theoretical Studies  
Michio IWAOKA, Shinya TAKEMOTO, Mai OKADA and Shuji TOMODA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 75 (2002) 1611-1625
  59. Lattice and Magnetic Instabilities Near the Neutral-Ionic Phase Transition of the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials in the Thermodynamic Limit  
K. YONEMITSU / Phys. Rev., B 65 (2002) 205105
  60. Collective Excitations and Confinement in the Excitation Spectra of the Spinless Fermion Model on a Ladder  
K. YONEMITSU / Phys. Rev., B 66 (2002) 035121
  61. A Theoretical Study on the Mechanism of Camphor Hydroxylation by Compound 1 of Cytochrome P450  
Takashi KAMACHI and Kazunari YOSHIZAWA / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 4652-4661
  62. A Spin-Orbit Coupling Study on the Spin Inversion Processes in the Direct Methane-to-Methanol Conversion by FeO<sup>+</sup>  
Yoshihito SHIOTA and Kazunari YOSHIZAWA / J. Chem. Phys., 118 (2003) 5872
  63. Theoretical Study on Kinetic Isotope Effects in the C-H Bond Activation of Alkanes by Iron-Oxo Complexes  
Kazunari YOSHIZAWA / Coordination Chemistry Reviews 226 (2002) 251-259
  64. Does the Hydroperoxo Species of Cytochrome P450 Participate in Olefin Epoxidation with the Main Oxidant, Compound I? Criticism from Density Functional Theory Calculations  
Takashi KAMACHI, Yoshihito SHIOTA, Takehiro OHTA and Kazunari YOSHIZAWA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 76 (2003) 721-732
  65. Role of Diagonal Silicon-Carbon Interaction in the [2+2] Cycloaddition of Silene and Acetylene  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshimasa KONDO, Song-Yun KANG, Akinobu NAKA and Mitsuo ISHIKAWA / Organometallics 21 (2002) 3271-3277
  66. Theoretical Study on the Mechanism of Catalysis of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase  
Masataka EDA, Takashi KAMACHI, Kazunari YOSHIZAWA and Tetsuo TORAYA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 75 (2002) 1469-1481
  67. Sulfur-Gold Orbital Interactions which Determine the Structure of Alkanethiolate/

Au(111) Self-Assembled Monolayer Systems

- Masamitsu TACHIBANA, Kazunari YOSHIZAWA, Atsushi OGAWA, Hiroshi FUJIMOTO and Roald HOFFMANN / *J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 12727-12736
68. Small Band-Gap Polymers Involving Tricyclic Nonclassical Thiophene as a Building Block  
Masamitsu TACHIBANA, Shoji TANAKA, Yoshiro YAMASHITA and Kazunari YOSHIZAWA / *J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 3549-3556
69. Second-Order Perturbational Analysis of the Interaction between Graphite Sheets  
Takashi YUMURA and Kazunari YOSHIZAWA / *Chem. Phys.*, **279** (2002) 111-131
70. Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets  
Tomofumi TADA and Kazunari YOSHIZAWA / *CHEMPHYSICHEM* (2002) No.12 1035-1037
71. Solvolysis of 4-Methylcyclohexylidenemethylidonium Salt: Chirality Probe Approach to a Primary Vinyl Cation Intermediate  
Morifumi FUJITA, Yuichi SAKANISHI, Masayoshi NISHI, Hiroshi YAMATAKA and Tadashi OKUYAMA / *J. Org. Chem.*, **67** (2002) 8130-8137
72. *Ab Initio* Direct Molecular Dynamics Simulations and QM/MM Computations in Search of Organic Reaction Mechanisms  
Hiroshi YAMATAKA and Misako AIDA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (2002) 2555-2569
73. Dynamics-Driven Reaction Pathway in an Intramolecular Rearrangement  
S. C. Ammal, Hiroshi YAMATAKA, Misako AIDA and M. Dupuis / *Science* **299** (2003) 1555-1557
74. *Ab Initio* Study on the Electronic Structures of Styrene in the Franck-Condon Region  
Yoshiaki AMATATSU / *J. Compt. Chem.*, **23** (2002) 928-937
75. *Ab Initio* Study on the Photochemical Behavior of Styrene  
Yoshiaki AMATATSU / *J. Compt. Chem.*, **23** (2002) 950-956
76. *Ab Initio* Study on the Photoisomerization from *trans*-4-Dimethylamino, 4'-Cyano-stilbene  
Yoshiaki AMATATSU / *Chem. Phys. Lett.*, **369** (2003) 673-679
77. Equation of State for Free Energy of Homogeneous Nucleation Derived by Monte Carlo Simulations  
Yuri YAMADA and Yosuke KATAOKA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (2003) 81-88
78. Phase Transition of Minute Argon Microcluster in Molecular Dynamics Simulations  
Yosuke UEDA, Yuri YAMADA and Yosuke KATAOKA / *J. Comput. Chem. Jpn.*, **1**

- (2002) 89-96
79. Fine Theoretical Spectroscopy Using SAC-CI General-*R* Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of N<sub>2</sub>O and HN<sub>3</sub>  
Masahiro EHARA, Shinobu YASUDA and Hiroshi NAKATSUJI / *Z. Phys. Chem.*, 217 (2003) 161-176
  80. Singularity-free Analytical Energy Gradients for the SAC/SAC-CI Method: Coupled Perturbed Minimum Orbital-Deformation (CPMOD) Approach  
Kazuo TOYOTA, Mayumi ISHIDA, Masahiro EHARA, Michael J. FRISCH and Hiroshi NAKATSUJI / *Chem. Phys. Lett.*, 367 (2003) 730-736
  81. Energetics of the Electron Transfer from Bacteriopheophytin to Ubiquinone in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: Theoretical Study  
Jun-ya HASEGAWA, Mayumi ISHIDA, Hiroshi NAKATSUJI, Zhenyu LU, Haiyan LIU and Waitao YANG / *J. Phys. Chem.*, B 107 (2003) 838-847
  82. Quasirelativistic Theory for Magnetic Shielding Constants. II. Gauge-Including Atomic Orbitals and Applications to Molecules  
Ryoichi FUKUDA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 1027-1035
  83. Quasirelativistic Theory for the Magnetic Shielding Constant. I. Formulation of Douglas-Kroll-Hess Transformation for the Magnetic Field and Its Application to Atomic Systems  
Ryoichi FUKUDA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 1015-1026
  84. Ground and Excited States of Linked and Fused Zinc Porphyrin Dimers: Symmetry Adapted Cluster (SAC)—Configuration Interaction (CI) Study  
T. MIYAHARA, H. NAKATSUJI, J. HASEGAWA, A. OSUKA, N. ARATANI and A. TSUDA / *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 11196-11207
  85. Density Functional Study on Geometry and Electronic Structure of Nitrile Hydratase Active Site Model  
W. NOWAK, Y. OHTSUKA, J. HASEGAWA and H. NAKATSUJI / *Int. Jour. Quan. Chem.*, 90 (2002) 1174-1187
  86. Ionized and Excited States of Ferrocene: Symmetry Adapted Cluster-Configuration-Interaction Study  
Kazuya ISHIMURA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 6533-6537
  87. Elimination of Singularities in Molecular Orbital Derivatives: Minimum Orbital-Deformation (MOD) Method



- Kazuo TOYOTA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
Chem. Phys. Lett., 356 (2002) 1-6
88. Fine Theoretical Spectroscopy Using Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction General-*R* Method: Outer-and Inner-Valence Ionization Spectra of CS<sub>2</sub> and OCS  
Masahiro EHARA, Mayumi ISHIDA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 117 (2002) 3248-3255
89. Excited and Ionized States of Aniline: Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction Theoretical Study  
Yasushi HONDA, Masahiko HADA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 117 (2002) 2045-2052
90. Structure of the Exact Wave Function. V. Iterative Configuration Interaction Method for Molecular Systems within Finite Basis  
Hiroshi NAKATSUJI and Masahiro EHARA / J. Chem. Phys., 117 (2002) 9-12
91. Inverse Schrödinger Equation and the Exact Wave Function  
Hiroshi NAKATSUJI / Phys. Rev., A 65 (2002) 052122-1-15
92. Theoretical Investigation on the Valence Ionization Spectra of Cl<sub>2</sub>O, ClOOCl, and F<sub>2</sub>O by Correlation-Based configuration Interaction Methods  
Pasquale TOMASELLO, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 118 (2003) 5811-5820
93. Theoretical Studies on the Validity of B3LYP Density Functional Theory for Symmetrical Electrocyclic Reactions  
Shogo SAKAI / Int. Elect. J. of Mol. Design 1 (2002) 462-466
94. Theoretical Analysis of the Cope Rearrangement of 1,5-Hexadiene and Phenyl Derivatives  
Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. (Theochem) 583 (2002) 181-188
95. New Criterion on the Aromaticity of Six-Membered Rings  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., A 106 (2002) 10370-10373
96. Theoretical Study on the Aromaticity of Benzenes Annelated to Small Rings  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 11526-11532
97. Theoretical Analysis of Cyclic Reaction Mechanisms of Two Ethylenes  
Shogo SAKAI / Int. J. Quant. Chem., 90 (2002) 549-554
98. 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

99. Theoretical Studies on the Mechanism of the *Tropo*-Inversion of the BIPHEP-RuCl<sub>2</sub>/DPEN Complex Using the ONIOM Method  
Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI / *Organometallics* **21** (2002) 5847-5851
100. (2,5)-Ene Cyclization Catalyzed by Mesoporous Solid Acids: Isotope Labeling Study and Ab Initio Calculation for Continuum from Concerted to Stepwise Ene Mechanism  
Koichi MIKAMI, Hirofumi OHMURA and Masahiro YAMANAKA / *J. Org. Chem.*, **68** (2003) 1081-1088
101. *Tropos* or *Atropos*? That is the Question!  
Koichi MIKAMI, Kohsuke AIKAWA, Yukinori YUSA, Jonathan J. JODRY and Masahiro YAMANAKA / *Synlett* 2002 No.10, 1561-1578
102. Theoretical Studies on the Diastereoselectivity in the *Lewis* Acid Catalyzed Carbonyl–Ene Reaction: A Fundamental Role of Electrostatic Interaction  
Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI / *Helvetica Chimica Acta* **85** (2002)4264-4271
103. Asymmetric Activation/Deactivation of Racemic Ru Catalysts for Highly Enantioselective Hydrogenation Irrespective of Ketonic Substrates: Molecular Design of Dimethylbinaphthylamine for Enantiomeric Catalysts Discrimination  
Koichi MIKAMI, Toshinobu KORENAGA, Yukinori YUSA and Masahiro YAMANAKA / *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 246-254
104. Stable Molecular Metals Based on Bis(Ethylenedithio) Tetraselenafulvalene and Halogen Ions:  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>X.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (X=Br, Cl)  
V. GRITSENKO, E. FUJIWARA, H. FUFUWARA and H. KOBAYASHI / *Synthetic Metals* **128** (2002) 273-278
105. Novel  $\pi$ -Electron Donors for Magnetic Conductors Containing a PROXYL Radical  
Hideki FUJIWARA, Emiko FUJIWARA and Hayao KOBAYASHI / *Chem. Lett.*, (2002) 1048-1049
106. A Series of Organic Conductors,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> (0 ≤ x ≤ 4), Exhibiting Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions  
Emiko FUJIWARA, Hideki FUJIWARA, Hayao KOBAYASHI, Takeo OTSUKA and Akiko KOBAYASHI / *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1376
107. Magnetic Molecular Conductors Based on BETS Molecules and Divalent Magnetic Anions [BETS = Bis (Ethylenedithio) Tetraselenafulvalene]  
Emiko FUJIWARA, Victor GRITSENKO, Hideki FUJIWARA, Itaru TAMURA, Hayao KOBAYASHI, Madoka TOKUMOTO and Akiko KOBAYASHI /

- Inorg. Chem., 41 (2002) 3230
108. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups. V. Nitrosation Mechanism of Acetone with *syn*-Form of Methyl Nitrite  
Tokihiko NIIYA, Hirohito IKEDA, Miho YUKAWA and Yoshinobu GOTO /  
Chem. Pharm. Bull., 50 (2002) 1502-1506
  109. Regioselective Nitrosation of 2,4-Lutidine Using n-butyllithium as a Basic Catalyst  
Hirohito IKEDA, Miho YUKAWA, Tokihiko NIIYA and Yoshinobu GOTO /  
福岡大学薬学集報 2 (2002) 40-45
  110. Electrical Conductance of Zigzag Nanographite Ribbons with Locally Applied Gate Voltage  
Katsunori WAKABAYASHI and Takashi AOKI / Int. J. Mod. Phys., B 16 (2002)  
4897-4909
  111. Electronic and Geometric Structures of Multi-Walled BN Nanotubes  
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA / Physica B 323 (2002)  
224-226
  112. Magnetic Ordering of Dangling Bond Networks on Hydrogen-Deposited Si(111) Surfaces  
Susumu OKADA, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett.,  
90 (2003) 026803-1-4
  113. Interwall Interaction and Electronic Structure of Double-Walled BN Nanotubes  
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. B 65  
(2002) 165410-1-4
  114. First-Principles Calculation for Scanning-Tunneling-Microscopy Images of Kr Adsorbed on a Monolayer Graphite Surface  
Xiang-Rong CHEN, Atsushi OSHIYAMA and Susumu OKADA / Phys. Rev., B 67  
(2003) 033408-1-4
  115. Numerical Study of the Lattice Vacancy Effects on the Single-Channel Electron Transport of Graphite Ribbons  
Katsunori WAKABAYASHI / J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002) 2500-2504
  116. First-Principles Study of Apparent Barrier Height  
Hideomi TOTSUKA, Yoshihiro GOHDA, Shinnosuke FURUYA and Satoshi WATANABE / Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L1172-L1174
  117. Electron-State Control of Carbon Nanotubes by Space and Encapsulated Fullerenes  
Susumu OKADA, Minoru OTANI and Atsushi YSHIYAMA / Phys. Rev., B 67  
(2003) 205411-1-5
  118. DC Josephson Current Through Nano-Graphite Ribbons

- Katsunori WAKABAYASHI / JPSJ2.cls (2003) 1-4
119. Magnetic Structure of Nano-Graphite Mobius Ribbon  
Katsunori WAKABAYASHI and Kikuo HARIGAYA / JPSJ2.cls (2003) 1-3
  120. Theoretical Identification of C<sub>20</sub> Fullerene and Prediction of Electronic Properties of Its Solid Phases  
Mineo SAITO, Yoshiyuki MIYAMOTO and Susumu OKADA / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 386 (2002) 97-101
  121. A pH-Dependent Variation in  $\alpha$ -Helix Structure of the S-Peptide of Ribonuclease A Studied by Monte Carlo Simulated Annealing  
Takashi NAKAZAWA, Sumiko BAN, Yuka OKUDA, Masato MASUYA, Ayori MITSUTAKE and Yuko OKAMOTO / Biopolymers 63 (2002) 273-279
  122. Generalized-Ensemble Simulations of Spin Systems and Protein Systems  
Takehiro NAGASIMA, Yuji SUGITA, Ayori MITSUTAKE and Yuko OKAMOTO / Comp. Phys. Commun., 146 (2002) 69-76
  123. 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
  124. 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
  125. A Direct Ab Initio Trajectory Study on the Gas-Phase S<sub>N</sub>2 Reaction OH<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>OH + Cl<sup>-</sup>  
Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Teruo ISHIBASHI / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 10977-10984
  126. A Direct Ab Initio Trajectory Study on a Microsolvated S<sub>N</sub>2 Reaction F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O) + CH<sub>3</sub>Cl at Hyperthermal Collision Energy  
Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Teruo ISHIBASHI / Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 355-361
  127. An *ab-initio* Direct Trajectory Study on the Ionization Processes of the Benzene-NH<sub>3</sub> Complexes: Electronic State Dependence on the Complex Formation Processes  
Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 6018-6026
  128. Electron Detachment Dynamics of the Microsolvated Benzophenone Radical Anion: A Full Dimensional Direct *ab-initio* Trajectory Approach  
Hiroto TACHIKAWA and Tetsuji IYAMA / Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002)

5806-5812

129. A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Finite Temperature Effects on the Hyperfine Coupling Constant of Methyl Radical-Water Complexes  
Manabu IGARASHI, Teruo ISHIBASHI and Hiroto TACHIKAWA /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 594 (2002) 61-69
130. A Direct Ab-Initio Trajectory Study on the Ionization Dynamics of the Water Dimer  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6915-6921
131. Selectivity and Enormous H/D Isotope Effects on H Atom Abstraction by CH<sub>3</sub> Radicals in Solid Methylsilane at 3.0 K-115 K  
Kenji KOMAGUCHI, Yuko ISHIGURI, Hiroto TACHIKAWA and Masaru SHIOTANI / Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 5276-5280
132. Nanospace Due to the Presence of Boron and Nitrogen in Carbon Films Prepared from Polyimide  
H. KONNO, K. SHIBA, H. TACHIKAWA, T. NAKAHASHI, H. OKA and M. INAGAKI / Synthetic Metals 125 (2002) 189-196
133. Ab Initio Molecular Dynamics (MD) Calculations of Hyperfine Coupling Constants of Methyl Radical  
Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Teruo ISHIBASHI /  
Chem. Phys. Lett., 352 (2002) 113-119
134. A Full Dimensional *ab initio* Direct Trajectory Study on the Ionization Dynamics of SiH<sub>4</sub>  
Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 1135-1140
135. *Ab Initio* MO Calculations of Structures and Electronic States of SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub><sup>-</sup>  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. B 35 (2002) 55-60
136. Temperature Dependence of the Hyperfine Coupling Constant of the D<sub>3</sub>O Radical: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics (MD) Study  
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys., 276 (2002) 257-262
137. The Direct Molecular Orbital Dynamics Study on the Hydrogen Species Adsorbed on the Surface of Planar Graphite Cluster Model  
Akira SHIMUZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Sol., 63 (2002) 759-763
138. Diffusion of Li<sup>+</sup> Ion in Graphite Cluster Model at 800 K: A Direct Molecular Orbital Dynamics Study  
Akira SHIMUZU and Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem. Sol., 63 (2002) 619
139. Microwave Spectrum, Molecular Structure, Barrier to Internal Rotation of Methyl Group, and Ab Initio MO Calculation of 1-chloro-2-nitrosopropene, *syn*-ClCH=C

(CH<sub>3</sub>)-N=O

- Takeshi SAKAIZUMI, Daisuke HARIMA, Tsuyoshi USAMI, Megumi TOGASHI,  
Kensaku YAMAMOTO, Nobuhiko KUZE and Osamu OHASHI /  
J. Mol. Struct., 612 (2002) 143-153
140. Molecular Structure of 1,3-Dichloropropanone by Gas-Phase Electron Diffraction  
Combined with Ab Initio Calculations  
Nobuhiko KUZE, Kei KOBAYASHI, Yuki MASUDA, Takahiro HAMADA, Takeshi  
SAKAIZUMI, Osamu OHASHI, Takemasa TSUJI, Toru EGAWA and Shigehiro  
KONAKA / J. Mol. Struct., 612 (2002) 171-180
141. Theoretical Study of Rhodium(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into  
Formic Acid. Significant Differences in Reactivity Among Rhodium(III),  
Rhodium(I), and Ruthenium(II) Complexes  
Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7588-  
7603
142. Hydrogenation of Carbon Dioxide  
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI / Computational Modeling of  
Homogeneous Catalysis, F. Maseras and Lledos(eds.) (2002) 79-105
143. Density Functional Study of the Binding of the Cyclen-Coordinated M(II)  
(M=Zn, Cu, Ni) Complexes to the DNA Base. Why is Zn Better to Bind?  
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / J. Mol. Struct. (Theochem)  
581 (2002) 203-213
144. Density Functional Study of the  $\pi$  Bond Activation at the Pd=Sn Bond of the  
(H<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PH<sub>2</sub>)Pd=SnH<sub>2</sub> Complex. Why Do the (H<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PH<sub>2</sub>)Pd and SnH<sub>2</sub>  
Counterparts Mutually Rotate?  
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 21 (2002) 1697-  
1706
145. Importance of the Apical Site of the (H<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PH<sub>2</sub>)Pd Complex on the Elementary  
Reactions. A Density Functional Study  
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 21 (2002) 2662-  
2673
146. Density Functional Study on the Mechanism of the C-X (X=Sn, Ge, Si, C, H)  $\sigma$  Bond  
Oxidative Addition of HC=CR(R=SnH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H) to the (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M (M=Ni,  
Pd, Pt) Complexes. Does the Substrate Approach the Metal in a Parallel or  
Perpendicular Manner?  
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 21 (2002) 4482-  
4489

147. Density Functional Study of the Interaction of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, and NO Diatomic Molecules with H<sup>-</sup>, Li<sup>-</sup>, and F<sup>-</sup> Anions. Prediction of a New Type of Anion Cluster  
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2505-2515
148. Two-Photon Photochromism of Two Simple Chromene Derivatives  
Minghui HU, Susumu KAWAUCHI, Mitsuru SATOH, Jiro KOMIYAMA, Junji WATANABE, Seiya KOBATAKE and Masahiro IRIE / *J. Photochem. Photobiol. A*: 150 (2002) 131-141
149. Synthesis and Properties of Hyperbranched Poly(Triphenylamine)s Prepared by Palladium Catalyzed C-N Coupling Reaction  
Mitsutoshi JIKEI, Reiko MORI, Susumu KAWAUCHI, Masa-aki KAKIMOTO and Yoshio TANIGUCHI / *Polymer Journal* 34 (2002) 550-557
150. Polycyano-Polycadmate Host Clathrates Including a Methylviologen Dication. Syntheses, Crystal Structures and Photo-Induced Reduction of Methylviologen Dication  
Hirofumi YOSHIKAWA, Shin-ichi NISHIKIORI, Tokuko WATANABE, Toshimasa ISHIDA, Go WATANABE, Makoto MURAKAMI, Kinga SUWINSKA, Roman LUBORADZKI and Janusz LIPKOWSKI / *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 1907-1917
151. Theoretical Study on Photoinduced Color Change and Charge Transfer of Methylviologen  
Toshimasa ISHIDA, Makoto MURAKAMI, Go WATANABE, Hirofumi YOSHIKAWA and Shin-ichi NISHIKIORI / *Internet Electronic J. Mol. Design*, 2 (2003) 14-23
152. Intracluster Multiple Trimeric Cyclization of Acrylonitrile Clusters Initiated by Electron Transfer from a Potassium Atom: Size-Dependent Pathways in Metastable Dissociation of K<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>=CHCN)<sub>n</sub> Photoions  
Keijiro OHSHIMO, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 5209-5220
153. Photodissociation of Mg(CH<sub>2</sub>=CHCN)<sub>n</sub><sup>+</sup>: Excited Electronic States of n=1 and 2 and Intracluster Electron Transfer for n=3 and 4  
Ari FURUYA, Keijiro OHSHIMO, Hironori TSUNOYAMA, Fuminori MISAIZU, Koichi OHNO and Hidekazu WATANABE / *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 5456-5464
154. Hydrogen Transfer in Photoexcited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations. 1. Electronic Transitions

- Shun-ichi ISHIIUCHI, Kota DAIGOKU, Morihisa SAEKI, Makoto SAKAI, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII / J. Chem. Phys., 117 (2002) 7077-7082
155. Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol /Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations. II. Vibrational Transitions  
Shun-ichi ISHIIUCHI, Kota DAIGOKU, Morihisa SAEKI, Makoto SAKAI, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII / J. Chem. Phys., 117 (2002) 7083-7093
156. Preparation and Characterization of Novel Aromatic-Inserted Tris-Fused Tetrathiafulvalenes  
Kazuyuki TAKAHASHI, Hiroaki TANIOKA, Hiroyuki FUENO, Yohji MISAKI and Kazuyoshi TANAKA / Chem. Lett., 10 (2002) 1002-1003
157. Synthesis and Properties of New Extended TTP Analogs  
Y. MISAKI, Y. NATSUME, K. TAKAHASHI, H. FUENO and K. TANAKA / Synth. Met., 135-136 (2003) 671-672
158. Synthesis and Properties of Dimeric BDT-TTP Derivatives  
Y. MISAKI, K. TAKAHASHI, S. WATANABE, H. FUENO and K. TANAKA / Synth. Met., 137 (2003) 937-938
159. Intramolecular Substitution Reaction of Alkylidene-Lithium Carbenoids: Regioselective Synthesis of Indenes  
Hideyuki YANAGISAWA, Kasei MIURA, Mitsuru KITAMURA, Koichi NARASAKA and Kaori ANDO / Helvetica Chimica Acta 85 (2002) 3130-3135
160. A Highly *cis*-Selective Synthesis of 2-Ethynylaziridines by Intramolecular Amination of Chiral Bromoallenes: Improvement of Stereoselectivity Based on the Computational Investigation  
Hiroaki OHNO, Kaori ANDO, Hisao HAMAGUCHI, Yusuke TAKEOKA and Tetsuaki TANAKA / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 15255-15266
161. Mechanism of C-H Bond Activation/C-C Bond Formation Reaction between Daizo Compound and Alkane Catalyzed by Dirhodium Tetracarboxylate  
Eiichi NKAMURA, Naohiko YOSHIKAI and Masahiro YAMANAKA / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7181-7192
162. Reaction Pathways of the Simmons-Smith Reaction  
Masaharu NAKAMURA, Atsushi HIRAI and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 2341-2350
163. Density Functional Studies on Kinetic Reactivity of "Higher Order" Lipshutz Cuprate in Addition Reaction to Acetylene  
Masahiro YAMANAKA, Seiji MORI and Eiichi NAKAMURA / Bull. Chem. Soc,



- Jpn., 75 (2002) 1815-1818
164. Synthesis, Structure, and Aromaticity of a Hoop-Shaped Cyclic Benzenoid [10]  
Cyclophenacene  
Eiichi NAKAMURA, Kazukuni TAHARA, Yutaka MATSUO and Masaya SAWAMURA / J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 2834-2835
165. Hybrid of Ferrocene and Fullerene  
Masaya SAWAMURA, Yoichiro KUNINOBU, Motoki TOGANO, Yutaka MATSUO, Masahiro YAMANAKA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 9354-9355
166. Cu(I)-mediated Regioselective Tri-addition of Grignard Reagent to [70] Fullerene.  
Synthesis of Indenyl-type Metal Ligand Embedded into Graphitic Structure  
Masaya SAWAMURA, Motoki TOGANO, Hitoshi IIKURA, Yutaka MATSUO, Atsushi HIRAI and Eiichi NAKAMURA / J. Matter. Chem., 12 (2002) 2109-2115
167. Ionization of Hexamethyldisilane for SiC Deposition  
Takae TAKEUCHI, Motoko TANAKA, Takaomi MATSUTANI and Masato KIUCHI /  
Surf. Coat. Technol., 158-159 (2002) 408-411
168. 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
169. 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 / Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 624-627
170. Electronic Structures and Cohesion Mechanism of Cd-based Quasicrystals  
Y. ISHII and T. FUJIWARA / J. Non-Cryst. Solids., 312-314 (2002) 494-497
171. Electronic Structures of Cd-based Quasicrystals and Approximants  
Y. ISHII and T. FUJIWARA / J. All. Comp., 342 (2002) 343-347
172. Charge and Spin Order in RNiO<sub>3</sub> (R=Nd, Y) by LSDA + U Method  
Susumu YAMAMOTO and Takeo FUJIWARA / J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002) 1226-1229
173. Electronic Structure of the *MO* Oxides (*M*=Mg, Ca, Ti, V) in the GW Approximation  
Atsushi YAMASAKI and Takeo FUJIWARA / Phys. Rev., B 66 (2002) 245108
174. Electronic Structure of Transition Metals Fe, Ni and Cu in the *GW* Approximation  
Atsushi YAMASAKI and Takeo FUJIWARA / J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 607-610

175. Generalization of the Iterative Perturbation Theory and Metal-Insulator Transition in Multi-Orbital Hubbard Bands  
Takeo FUJIWARA, Susumu YAMAMOTO and Yasushi ISHII / J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 777-780
176. Hydrogen Transfer in Photoexcited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations. I. Electronic Transitions  
Shun-ichi ISHIUCHI, Kota DAIGOKU, Morihisa SAEKI, Makoto SAKAI, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII / J. Chem. Phys., 117 (2002) 7077-7082
177. Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations. II. Vibrational Transitions  
Shun-ichi ISHIUCHI, Kota DAIGOKU, Morihisa SAEKI, Makoto SAKAI, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII / J. Chem. Phys., 117 (2002) 7083-7093
178. Photodissociation and *Ab Initio* Studies of  $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=1-4$ : Electronic Structure and Photoinduced Reaction  
Shinji YOSHIDA, Kota DAIGOKU, Nobuhiro OKAI, Akihiro TAKAHATA, Akiyoshi SABU, Kenro HASHIMOTO and Kiyokazu FUKU / J. Chem. Phys., 117 (2002) 8657-8669
179. Microscopic Solvation and Spontaneous Ionization of Li in Small Polar Solvent Clusters: Theoretical Analysis of Photoelectron Spectra for  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-4$ )  
Kenro HASHIMOTO, Kota DAIGOKU, Tetsuya KAMIMOTO and Taku SHIMOSATO / Int. Electro. J. Mol. Design 1 (2002) 503-526
180. Optical Conductivity in the CuO Double Chains of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ : Consequences of Charge Fluctuation  
R. AMASAKI, Y. SHIBATA and Y. OHTA / Phys. Rev., B 66 (2002) 012502
181. Excitations in the Coupled Spin-Pseudospin Model for Quarter-Filled Ladders  
S. EJIMA, T. NAKAEGAWA and Y. OHTA / Physica B 328 (2003) 105-107
182. Interplay between Spin and Charge Excitations in the Coupled Spin-Pseudospin Systems  
Y. OHTA, S. EJIMA and T. NAKAEGAWA / J. Low Temp. Phys., 131 (2003) 239-243
183. Optical Conductivity in the CuO Double Chains of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$   
Y. OHTA, R. AMASAKI and Y. SHIBATA / J. Low Temp. Phys., 131 (2003) 245-249
184. Prediction of Electronic Properties of Carbon-Based Nanostructures

- Atsushi OSHIYAMA, Susumu OKADA and Susumu SAITO /  
*Physica B* **323** (2002) 21-29
185. Magnetic Ordering of Dangling Bond Networks on Hydrogen-Deposited Si(111) Surfaces  
 Susumu OKADA, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA /  
*Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 026803
186. Electron-State Control of Carbon Nanotubes by Space and Encapsulated Fullerenes  
 Susumu OKADA, Minoru OTANI and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. B* **67**  
 (2003) 205411
187. Mechanisms of Diffusion of Boron Impurities in SiO<sub>2</sub>  
 Minoru OTANI, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. Lett.*, **90**  
 (2003) 075901
188. Analysis of Cis-Trans Photoisomerization Mechanism of Rhodopsin Based on the Tertiary Structure of Rhodopsin  
 Atsushi YAMADA, Takahisa YAMATO, Toshiaki KAKITANI and Shigeyoshi YAMAMOTO / *Journal of Photoscience* **9** (2002) 51-54
189. Destructive Interference in the Electron Tunneling through Protein Media  
 Tsutomu KAWATSU, Toshiaki KAKITANI and Takahisa YAMATO /  
*J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 11356-11366
190. A Computational Study on the Stability of the Protonated Schiff Base of Retinal in Rhodopsin  
 A. YAMADA, T. KAKITANI, S. YAMAMOTO and T. YAMATO / *Chem. Phys. Lett.*,  
**366** (2002) 670-675
191. Unique Mechanisms of Excitation Energy Transfer, Electron Transfer and Photoisomerization in Biological Systems  
 T. KAKITANI, T. KAWATSU, A. KIMURA, A. YAMADA, T. YAMATO and S. YAMAMOTO / *J. Biol. Phys.*, **28** (2002) 367-381
192. On the Anomaly of the Tunneling Matrix Element in Long-Range Electron Transfer  
 Tsutomu KAWATSU, Toshiaki KAKITANI and Takahisa YAMATO /  
*J. Phys. Chem., B* **106** (2002) 5068-5074
193. Energetics of Hydrogen States in SrZrO<sub>3</sub>  
 Masahito YOSHINO, Yi LIU, Kazuyoshi TATSUMI, Isao TANAKA, Masahiko MORINAGA and Hirohiko ADACHI / *Mater. Trans.*, **43** (2002) 1444-1450
194. Alloying Effects on the Stability of Vanadium Hydrides  
 H. YUKAWA, M. TAKAGI, A. TESHIMA and M. MORINAGA / *J. Alloys and Compounds*, **330-332** (2002) 105-109

195. Energetics and Chemical Bonding of Lithium Absorbed Carbon Nanotubes  
Yi LIU, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / *Advances in Quantum Chemistry*, **42** (2003) 315-330
196. Local Electronic Structures and Chemical Bonding in Proton Conducting Perovskite-Type Oxide, SrZrO<sub>3</sub>  
Masahito YOSHINO, ETTY MUTIARA, Katsuya KATO, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / *The Japan Institute of Metals* (2001) 563-566
197. Tunneling Conductance in Normal Metal-High-*T<sub>c</sub>* Cuprate Junctions in the Presence of Magnetic Field  
Yukio TANAKA, Hiroyoshi ITOH, Yasunari TANUMA, Hiroki TSUCHIURA, Junichiro INOUE and Satoshi KASHIWAYA / *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2005-2009
198. Influence of the Impurity-Scattering on Zero-bias Conductance Peak in Ferromagnet/Insulator/*d*-wave Superconductor Junctions  
Nobukatsu YOSHIDA, Yasuhiro ASANO, Hiroyoshi ITOH, Yukio TANAKA, Jun-ichiro INOUE and Satoshi KASHIWAYA / *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72** (2003) 895-899
199. Effect of Randomness on Zero Bias Conductance Peak in Disorderd Normal Metal / *D*-wave Superconductor Junction  
H. ITOH, N. KITaura, Y. TANAKA, J. INOUE, Y. ASANO, N. YOSHIDA and S. KASHIWAYA / *Towards the Controllable Quantum States*, (2003) World Scientific Publishing, 173-178
200. Effects of Disorder on Spin-Polarized Tunneling in Ferromagnetic Metal / *D*-wave Superconductor Junctions  
N. YOSHIDA, H. ITOH, Y. TANAKA, J. INOUE, Y. ASANO and S. KASHIWAYA / *Towards the Controllable quantum States*, (2003) World Scientific Publishing, 149-154
201. A Theoretical Study on the Structures of UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup>, and Ba<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>0</sup>  
Satoru TSUSHIMA, Yukihiro UCHIDA and Tobias REICH / *Chem. Phys. Lett.*, **357** (2002) 73-77
202. Chloride Concentration and Temperature Effects on the Hydration of Th(IV) Ion: A Molecular Dynamics Simulation  
Tianxiao YANG, Satoru TSUSHIMA and Atsuyuki SUZUKI / *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 534-542
203. On the Electronic Structures of Th<sup>4+</sup> and Ac<sup>3+</sup> Hydrate Models

- Yuji MOCHIZUKI and Satoru TSUSHIMA / Chem. Phys. Lett., 372 (2003) 114-120
204. Theoretical Study of Hydrolysis Reactions of Tetravalent Thorium Ion  
Yasuharu OKAMOTO, Yuji MOCHIZUKI and Satoru TSUSHIMA /  
Chem. Phys. Lett., 373 (2003) 213-217
205. 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
206. 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., accepted (2003)
207. Theoretical Studies of Magnetic Interactions in Mn(II)(hfac)<sub>2</sub>{di(4-phridyl)  
Phenylcarbene} and Cu(II)(hfac)<sub>2</sub>{di(4-pyridyl) Phenylcarbene}  
Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Yasunori YOSHIOKA,  
Kizashi YAMAGUCHI, Noboru KOGA and Hiizu IWAMURA /  
J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 450-461
208. Theoretical Study on Second Hyperpolarizabilities of Phenylacetylene Dendrimer:  
Toward an Understanding of Structure-Property Relation in NLO Responses of  
Fractal Antenna Dendrimers  
Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi  
YAMAGUCHI / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 9648-9655
209. Hybrid Density Functional Theory Studies on the Magnetic Interactions and the  
Weak Covalent Bonding for the Phenalenyl Radical Dimeric Pair  
Yu TAKANO, Takeshi TANIGUCHI, Hiroshi ISOBE, Takashi KUBO, Yasushi  
MORITA, Kagetoshi YAMAMOTO, Kazuhiro NAKASUJI, Takeji TAKUI and  
Kizashi YAMAGUCHI / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 11122-11130
210. Intermolecular-Interaction Effects on Quantum-Phase Dynamics of Dimer Systems  
Interacting with a Two-Mode Squeezed Vacuum Field  
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 117 (2002)  
9671-9687
211. Quantum-Phase Dynamics of Dimer Systems Interacting with a Two-Mode  
Squeezed Coherent Field  
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 116 (2002)  
10069-10082

212. Theoretical Study on Second Hyperpolarizability for Cationic Pyridine Derivatives  
Satoru YAMADA, Kizashi YAMAGUCHI and Koji OHTA / Mol. Phys., 100 (2002)  
1839-1846
213. Instability of System and Its Estimation in Terms of the Hybrid Density Functional  
theory Method: A Magnetic Effective Density Functional (MEDF) Approach  
Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI /  
Mol. Phys., 100 (2002) 1829-1838
214. Extended Hartree-Fock (EHF) Theory of Chemical Reactions VI: Hybrid DFT and  
Post-Hartree-Fock Approaches for Concerted and Non-Concerted Transition  
Structures of the Diels-Alder Reaction  
H. ISOBE, Y. TAKANO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, K.  
YAMAGUCHI and K. N. HOUK / Mol. Phys., 100 (2002) 717-727
215. Theoretical Investigation of Magnetic Parameters in Two-Dimensional Sheets of  
Pure Organic BEDT-TTF and BETS Molecules by Using *ab initio* MO and DFT  
Methods  
Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, Yasutaka KITAGAWA, Yu TAKANO,  
Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Phys., 100 (2002) 2641-2652
216. Multiband Superconductivity  
Hidemi NAGAO, Sergei P. KRUCHININ, Anatoli M. YAREMKO and Kizashi  
YAMAGUCHI / Int. J. Mod. Phys., B 16 (2002) 3419-3428
217. CAS-DFT Based on Odd-Electron Density and Radical Density  
R. TAKEDA, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 366 (2002)  
321-328
218. Density Analysis of Imaginary Part of  $\gamma$  Related to Two-Photon Absorption  
Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi  
YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 356 (2002) 462-468
219. A New Strategy of Enhancing Two-Photon Absorption in Conjugated Molecules:  
Introduction of Charged Defects  
Harunori FUJITA, Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA and Kizashi  
YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 358 (2002) 435-441
220. Effective Exchange Integrals and Chemical Indices for a Phenalenyl Radical  
Dimeric Pair  
Yu TAKANO, Takeshi TANIGUCHI, Hiroshi ISOBE, Takashi KUBO, Yasushi  
MORITA, Kagetoshi YAMAMOTO, Kazuhiro NAKASUJI, Takeji TAKUI and  
Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 358 (2002) 17-23
221. Analytical and Ab Initio Studies of Effective Exchange Interactions, Polyradical

- Character, Unpaired Electron Density, and Information Entropy in Radical Clusters  
( $R$ ) $_N$ : Allyl Radical Cluster ( $N=2-10$ ) and Hydrogen Radical Cluster ( $N=50$ )  
Kizashi YAMAGUCHI, Takashi KAWAKAMI, Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA,  
Yoshifumi YAMASHITA and Harunori FUJITA / Int. J. Quant. Chem., 90 (2002)  
370-385
222. Quantum Electrodynamical Density-Matrix Functional Theory and Group Theoretical Consideration of Its Solution  
Tadafumi OHSAKU, Shusuke YAMANAKA, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 90 (2002) 273-281
223. Spin-mediated Superconductivity in Cuprates, Organic Conductors and  $\pi$ -d Conjugated systems  
Kizashi YAMAGUCHI, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Hiroshi ISOBE, Takashi KAWAKAMI, Hidemi NAGAO and Satoshi TAKAMIZAWA / Coord. Chem. Rev., 226 (2002) 235-249
224. Antiferromagnetic Coupling of Transition Metal Spins Across Pyrimidine and Pyrazine Bridges in Dinuclear Manganese(II), Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) 1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentane-2,4-Dionate Complexes  
Takayuki ISHIDA, Takashi KAWAKAMI, Shin-ichi MITSUBORI, Takashi NOGAMI, Kizashi YAMAGUCHI and Hiizu IWAMURA / J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2002) 3177-3186
225. Estimation of Transfer Matrix of AgO System  
Takashi YOSHIMOTO, Hiroaki SAITO, Ryoichi SUZUKI, Shuhei NAKANO, Hidemi NAGAO, Kizashi YAMAGUCHI and Kiyoshi NISHIKAWA / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 519-524
226. Molecular Dynamics Simulation of Metal Oxides Including Ag  
Hiroaki SAITO, Ryoichi SUZUKI, Kaori NISHI, Hidemi NAGAO, Kizashi YAMAGUCHI and Kiyoshi NISHIKAWA / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 501-506
227. Field-induced Superconductivity  
Hidemi NAGAO, Hiroaki SAITO, Ryoichi SUZUKI, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 495-500
228. Theoretical Studies with  $\pi$ -R $\bullet$ Cluster Models for Pure Organomagnetic Conductors  
Takeshi TANIGUCHI, Shuhei NAKANO, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 483-488

229. Theoretical Studies on SDW and CDW States of Cu and Ag Oxides under the Periodic Boundary Condition  
Shuheï NAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 513-518
230. Theoretical Studies on the Electronic States of Hole-Doped Copper Oxides  
Taku ONISHI, Yu TAKANO, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 507-512
231. Theoretical Studies on Magnetic Interactions of Aligned Tetrametal Systems by Using Magnetic Effective Density Functional (MEDF) Method  
Yasutaka KITAGAWA, Shuheï NAKANO, Takashi KAWAKAMI, Kazushi MASHIMA, Kazuhide TANI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 525-530
232. Theoretical Studies on Magnetic Couplings of M- $\pi$  Conjugated Systems via Pyrimidine Coupler  
Yu TAKANO, Hiroshi ISOBE, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 531-536
233. Theoretical Studies on  $\pi$ -d Magnetic Interactions Between BETS Donor and Transition Metal Halides in  $\kappa$ -BETS<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> Crystals  
Takashi KAWAKAMI, Yasutaka KITAGAWA, Takeshi TANIGUCHI, Shuheï NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 489-494
234. Generalized Spin Orbital Density Functional Study of Multicenter Metal Systems  
Shusuke YAMANAKA, Ryo TAKEDA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 537-542
235. Many-Band Effects in Superconductivity  
Hidemi NAGAO, Anatoli M. YAREMKO, Sergei P. KRUCHININ and Kizashi YAMAGUCHI / J.F.ANNETT and S. KRUCHININ Eds., Kluwer-Academic Pub. The Netherland (2002) 155-165
236. Theoretical Study on the Magnetic Interaction for Manganese Oxides  
Taku ONISHI, Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 376 (2002) 335-340
237. Theoretical Studies on Magnetic Interactions of Aligned Tetrametal System by Using Hybrid Density Functional Method  
Yasutaka KITAGAWA, Masamichi NISHINO, Takashi KAWAKAMI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 376 (2002) 347-352



238. Theoretical Studies on Magnetic Properties of TCNQ Organic Crystals with Ab initio and DFT Methods  
Takashi KAWAKAMI, Fumitake MATSUOKA, Yoshifumi YAMASHITA, Yasutaka KITAGAWA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 376 (2002) 411-416
239. Mechanism of Exciton Migration of Dendritic Molecular Aggregate: A Master Equation Approach Including Weak Exciton-Phonon Coupling  
M. TAKAHATA, M. NAKANO, H. FUJITA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 422-428
240. Organometallic Conjugation  
A. NAKAMURA, N. UEYAMA and K. YAMAGUCHI / Springer Series in Chem. Phys., 73 (2002)
241. Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Two-Dimensional Cobalt(II) Complex Containing Cinnamate Anion  
Yoshimi OKA, Hitoshi KUMAGAI, Katsuya INOUE and Mohamedally KURMOO / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379 (2002) 265-270
242. A Three-Dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature ( $T_c$ ) of 53 K Based on a Chiral Molecule  
Katsuya INOUE, Hiroyuki IMAI, Prasanna S. Ghalsasi, Koichi KIKUCHI, Masaaki OHBA, Hisashi OKAWA and J. V. YAKHMI / Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 4242-4245  
with Trisnitroxide Radicals Having Various Metal-Radical Exchange Interactions  
Motoko TANAKA, Yuko HOSOKOSHI, Ashot S. MARKOSYAN, Hizu IWAMURA and Katsuya INOUE / J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 7429-7442
243. Magnetic Properties of Layered Complexes  $[M(\text{hfac})_2]_3(\text{R})_2$ ,  $M=\text{Mn(II)}$  and  $\text{Cu(II)}$ , with Trisnitroxide Radicals Having Various Metal-Radical Exchange Interactions  
Motoko TANAKA, Yuko HOSOKOSHI, Ashot S. MARKOSYAN, Hizu IWAMURA and Katsuya INOUE / J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 7429-7442
244. Significant Differences in Electronic Structure Among X-,  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms of Lithium Phthalocyanine  
Michinori SUMIMOTO, Shigeyoshi SAKAKI, Susumu MATSUZAKI and Hitoshi FUJIMOTO / Dalton Trans., (2003) 31-33
245. Formation of  $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$  and  $\text{HBr}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$  Resulting from  $\text{He}(2^3\text{S})$  Penning Ionization of HCl and HBr  
Ikuro TOKUE, Hiroyuki TANAKA, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6068-6074

246. Principle in Imaging Contrast in Scanning Electron Microscopy for Binary Microstructures Composed of Organosilane Self-Assembled Monolayers  
N. SAITO, Y. WU, K. HAYASHI, H. SUGIMURA and O. TAKAI /  
J. Phys. Chem. B 107 (2003) 664-667
247. Stable Conformations of 12-Crown-O<sub>3</sub>N and Its Li<sup>+</sup> Complex in Aqueous Solution  
Kenzi HORI, Nobumitsu DOU, Katsuhiko OKANO, Ai OHGAMI and Hiroshi TSUKUBE / J. Comput. Chem., 23 (2002) 1226-1235
248. Molecular Dynamics Study of Mechanical Extension of Polyalanine by AFM Cantilever  
Kensuke MASUGATA, Atsushi IKAI and Susumu OKAZAKI / Appl. Surf. Sci., 188 (2002) 372-376
249. Quantum Railroads and Directed Localization at the Juncture of Quantum Hall Systems  
Shinji NONOYAMA and George KIRCZENOW / Phys. Rev. B 66 (2002) 155334
250. Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 3. The Effect of Substituents and Water  
Takako KUDO and Mark S. GORDON / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 11347-11353
251. Temperature Dependence of Vibrational Energy Transfer in a Protein Molecule  
Kei MORITSUGU, Osamu MIYASHITA and Akinori KIDERA / J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3309-3317
252. The Microwave Spectrum of Acetamide (CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>) in the Frequency Range from 12 to 200 GHz  
Akira YAMAGUCHI, Shin'nosuke HAGIWARA, Hitoshi ODASHIMA, Kojiro TAKAGI and Shozo TSUNEKAWA / J. Mol. Spectrosc., 215 (2002) 144-154
253. An Effective Potential Function with Enhanced Charge-Transfer-Type Interaction for Hydrogen-Bonding Liquids  
Kazuhiko HONDA / J. Chem Phys., 117 (2002) 3558-3569
254. Nodal-Plane Model for Excited-state Intramolecular Proton Transfer of *o*-Hydroxybenzaldehyde: Substituent Effect  
Shin-ichi NAGAOKA, Arinobu NAKAMURA and Umpei NAGASHIMA / J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 154 (2002) 23-32
255. Calculation of Restricted Rotational States in the Methyl Group  
Y. OZAKI / Appl. Phys. A 74 (2002) 1101-1103
256. Rearrangement of the Cyclohexadiene Derivatives of C<sub>60</sub> 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
257. Millimeter-Wave Spectroscopy of the Internal-Rotation Band of the He-HCN Complex and the Intermolecular Potential Energy Surface  
Kensuke HARADA, Keiichi TANAKA, Takehiko TANAKA, Shinkoh NANBU and Mutsumi AOYAGI / J. Chem. Phys., 117 (2002) 7041-7050
258. Calculation of the Tunneling Splittings in Water Trimer with a Genetic Algorithm  
Michihiko SUGAWARA, Hiromi NAKANISHI and Satoshi YABUSHITA / Internet Electronic Journal of Molecular Design 1 (2002) 450-461
259. Quasi-Band Electronic Structure of  $V_n(\text{benzene})_{n+1}$  Clusters  
Ken MIYAJIMA, Kazuhiko MURAOKA, Masatomo HASHIMOTO, Tomokazu YASUIKE, Satoshi YABUSHITA and Atsushi NAKAJIMA / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 10777-10781
260. Theoretical Study on Novel Quantum Yields of Dithienylethenes Cyclization Reactions in Crystals  
Yukako ASANO, Akinori MURAKAMI, Takao KOBAYASHI, Seiya KOBATAKE, Masahiro IRIE, Satoshi YABUSHITA and Shinichiro NAKAMURA / J. Molec. Struct. (THEOCHEM) 625 (2003) 227-234
261. General Formulation of Locally Designed Coherent Control Theory for Quantum System  
M. SUGAWARA / J. Chem. Phys., 118 (2003) 6784-6800
262. Theoretical Study of Nonadiabatic Transitions in the Photodissociation of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{Br}_2$   
Yukako ASANO and Satoshi YABUSHITA / Chem. Phys. Lett., 372 (2003) 348-354
263. Theoretical Study on the Nonadiabatic Transitions in the Photodissociation of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , and  $\text{I}_2$   
Yukako ASANO and Satoshi YABUSHITA / Bull. Korean Chem. Soc., 24 (2003) 703-711
264.  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  Penning Ionization of  $\text{H}_2\text{S}$ . I. Theoretical Franck-Condon Factors for the  $\text{H}_2\text{S}(X^1\text{A}_1, v'=0) \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+(X^2\text{B}_1, A^2\text{A}_1)$  Ionization and  $\text{H}_2\text{S}^+(\text{A-X})$  Transition  
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys., 119 (2003) 5874-5881
265.  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  Penning Ionization of  $\text{H}_2\text{S}$ . II. Formation of the  $\text{SH}^+(\text{A}^3\text{II})$  and  $\text{H}_2\text{S}^+(\text{A}^2\text{A}_1)$  Ions  
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys., 119 (2003) 5882-5888

266. Hydrogenation of Carbon Dioxide  
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI / F. Maseras and A. Lledos(eds.),  
Computational Modeling of Homogeneous Catalysis, (2002) 79-105
267. Significant Differences in Electronic Structure Among X-,  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms of  
Lithium Phthalocyanine  
Michinori SUMIMOTO, Shigeyoshi SAKAKI, Susumu MATSUZAKI and Hitoshi  
FUJIMOTO / Dalton Trans., (2003) 31-33
268. Enthalpy and Entropy Decomposition of Free-Energy Changes for Side-Chain  
Conformations of Aspartic Acid and Asparagine in Acidic, Neutral, and Basic  
Aqueous Solutions  
Tomohiro KIMURA, Nobuyuki MATUBAYASI, Hirofumi SATO, Fumio HIRATA  
and Masaru NAKAHARA / J. Phys., Chem. B 106 (2002) 12336-12343
269. Equilibrium and Nonequilibrium Solvation Structure of Hexaammineruthenium  
(II,III) in Aqueous Solution: Ab Initio RISM-SCF Study  
Hirofumi SATO and Fumio HIRATA / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 2300-2304
270. Why Does the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes Take Place through a  
Modified Chalk-Harrod Mechanism? A Theoretical Study  
Shigeyoshi SAKAKI, Michinori SUMIMOTO, Mari FUKUHARA, Manabu  
SUGIMOTO, Hitoshi FUJIMOTO and Susumu MATSUZAKI /  
Organometallics 21 (2002) 3788-3802
271. Why Is the Nickel(II) Diphenyldiimine Complex the Best Catalyst for Poly-  
merization of Ethylene in Three Kinds of Cationic Nickel(II) Complexes, [Ni  
(CH<sub>3</sub>)L]<sup>+</sup> (L=Diphenyldiimine, 2, 2'- Bipyridine, or 1,2-Diphosphinoethane)?  
A Theoretical Study  
Takashi TOMITA, Tomohiko TAKAHAMA, Manabu SUGIMOTO and  
Shigeyoshi SAKAKI / Organometallics 21 (2002) 4138-4146
272. 非磁性スペーサ層による TMR の量子振動の理論  
伊藤博介、井上順一郎 A. UMERSKI, J. MATHON / 日本応用磁気学会誌 27  
(2003) 133-137
273. 内殻励起化学反応機構に対する理論的アプローチ  
高橋 修 / J. Vac. Soc. Jpn. (真空) 46 (2003) 15-19
274. キラル分子磁石  
井上克也 / 固体物理 37 (2002) 57-63
275. 水素修飾されたペロブスカイト型酸化物の局在量子構造  
吉野正人 Liu YI, 森永正彦 / セラミックス 37 (2002) 457-462
276. 水素吸蔵合金形成の電子論

- 森永正彦、湯川 宏 / 金属 72 (2002)
277. 量子生物無機化学のすすめ  
吉澤一成 / 化学 57 (2002) 18-22
278. 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 58 (2003) 56-58
279. レプリカ交換法による長鎖状分子のモンテカルロシミュレーション  
上田洋輔、片岡洋右 / 法政大学計算科学研究センター研究報告 16 (2003) 53-57
280. 剛体球系の自己拡散係数  
秋野洋佑、片岡洋右 / 法政大学計算科学研究センター研究報告 16 (2003) 47-52
281.  $I_3^-$  分子の電子励起状態と光分解過程に関する研究  
藪下 聡 / FIU Letters 3 (2002) 1-3

## 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成15年8月31日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa6	青柳 睦	11	1	257
ad4	中村 宏樹	8		
aj0	西 信之	5		
ak7	薬師 久弥	5		
aq9	加藤 立久	4		
au5	岡本 祐幸	12		
av2	米満 賢治	4	2	59, 60
av4	小林 速男	10	4	104, 105, 106, 107
av5	井上克也	7	4	241, 242, 243, 274
aw2	藤井 正明	6	2	154, 155
aw3	平等 拓範	2		
ax4	崔 隆基	1		
ax6	宇理須恒雄	2		
ax7	岡崎 進	12	1	248
ax8	太田 雄大	1		
ax9	石田 俊正	1	2	150, 151
ay0	永瀬茂	1		
ay2	パウエル コズ ロフスキー	1		
ay3	倭剛久	1	5	188, 189, 190, 191, 192
ay4	Oliver Kuehn	1		
ay5	平松弘嗣	1		
by3	渡邊秀和	2		
by4	徳江 郁雄	1	3	245, 264, 265
by5	中島俊男	2		
by6	相原 惇一	3	7	42, 43, 44, 45, 46, 47, 48
by7	錦織紳一	2		
by8	時任宣博	3		
by9	大井健太	2		
ca8	片岡 洋右	7	5	77, 78, 255, 279, 280
cb1	田仲 二郎	2		
cb4	妹尾 康喜	3		
cc1	星野 忠次	5	8	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
cc2	中辻 博	23	14	79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92
cd2	榊 茂好	18	8	141, 142, 266, 267, 268, 269, 270, 271
cd4	吉川 雄三	4		
ce2	酒井 章吾	4	6	93, 94, 95, 96, 97, 98
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	8	3	17, 18, 19
ch8	森永 正彦	18	6	193, 194, 195, 196, 275, 276
ci9	押山 淳	11	4	184, 185, 186, 187
cj0	山高 博	2	3	71, 72, 73
ck0	櫻井 実	7	2	24, 25
ck1	青木 百合子	1		
cl8	竹内 孝江	3	3	167, 168, 169
col	後藤 良宣	4	2	108, 109
cr4	岩田 末廣	2		
cv5	須藤 進	1		
cv8	友田 修司	3		
cy6	宇野 文二	2		
da2	堀 憲次	7	1	247
da8	能勢 修一	4		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
db0	寺阪 利孝	3		
dc6	大路 浩之	1		
de3	正村 眞佐雄	1	3	39, 40, 41
df0	伊藤 紘一	1		
df6	坂本 章	4		
df8	田地川 浩人	4	14	125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田幸則	7	4	180, 181, 182, 183
di9	加藤 重樹	14		
dm9	佐藤 文俊	1		
dp6	長岡 伸一	1	1	254
dq1	橋本 健朗	8	4	176, 177, 178, 179
dr3	野々山 信二	2	1	249
ds3	小中 重弘	10	4	20, 21, 22, 23
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	6	6	161, 162, 163, 164, 165, 166
du6	島 信幸	9		
du7	齊藤 昊	7	7	26, 27, 28, 29, 30, 31, 273
dw5	山下 晃一	10		
dx6	藤原 毅夫	6	6	170, 171, 172, 173, 174, 175
dx8	大和田 智彦	6		
dy4	長村 吉洋	1	3	9, 10, 11
dy7	山口 兆	17	34	207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240
dy8	宇田川 康夫	4		
dz4	別府 良孝	1		
ea5	梅本 公子	1		
eb6	中村正人	1		
ec0	天辰 禎晃	1	3	74, 75, 76
ec7	井上 順一郎	11	5	197, 198, 199, 200, 272
ed8	古賀 伸明	7	7	32, 33, 34, 35, 36, 37, 38
ee7	大峰 巖	16		
ee8	斎藤 晋	5		
ef4	川内 進	3	2	148, 149
eg2	藪下 聡	8	7	258, 259, 260, 261, 262, 263, 281
eg3	武蔵 泰雄	1		
eh1	松原 世明	1	5	143, 144, 145, 146, 147
eh3	近藤 保	5		
eh5	大野公一	7	2	152, 153
ej4	後藤英和	2		
ek5	本多 一彦	1	1	253
ek7	大橋 修	3	2	139, 140
ek8	佐藤 浩太	4		
e11	工藤 貴子	1	1	250
e17	武田 京三郎	3		
em0	小林 功佳	3		
em1	鳥居 肇	1	5	12, 13, 14, 15, 16
em6	安藤 香織	1	2	159, 160
em7	米田 茂隆	1		
em8	岡田 恵次	1		
eo0	福島勝	1		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
eo6	永田 敬	4		
eo7	井川淳志	2		
eo8	吉澤 一成	7	12	61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 277, 278
ep1	中井 浩巳	10	8	49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56
ep3	塩見 大輔	1		
ep5	岩岡 道夫	1	2	57, 58
ep7	中川 節子	1		
eq9	岡田 晋	6	11	110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120
er1	斎藤 稔	2		
er2	津島 悟	2	6	201, 202, 203, 204, 205, 206
er8	飛田 博実	2		
es4	森 聖治	4		
es9	千住 孝俊	1		
et1	藤本 斉	3	1	244
et4	田中 一義	10	3	156, 157, 158
et5	廣田光仁	1		
et7	萩田 克美	2		
et8	岩松将一	1	1	256
et9	喜綿 洋人	1		
eu1	小田島 仁司	2	1	252
eu7	杉村博之	1	1	246
eu8	光武 亜代理	1	4	121, 122, 123, 124
eu9	中野 元裕	1		
ev0	小口 達夫	1		
ev1	池野 健人	2		
ev3	木寺 詔紀	7	1	251
ew0	仙田康浩	3		
ew1	三上 幸一	4	5	99, 100, 101, 102, 103
ew2	三浦 成敏	2		
ew3	荒木崇	1		
ew4	小林茂樹	1		
ew5	榎本勝成	1		
ew6	波田 雅彦	0		
ew7	上江洌 達也	3		
ew8	山口敏男	1		
ew9	小野 倫也	1		
ex0	森脇喜紀	1		
ex1	浜口 宏夫	4		
ex2	松本吉泰	2		
ia4	高橋 卓也	10		



## 「センターレポート」

平成15年12月発行  
(2002年4月～2003年3月)

<編集・発行>

岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター  
〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38番地  
TEL 0564-55-7462 FAX 0564-55-7025

