

II 部

目 次

1	平成 16 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	16 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 40,000 点未満)	1
1.2	16 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 40,000 点以上)	6
2	ユーザ発表論文	234
2.1	ユーザ論文一覧	234
2.2	プロジェクト論文別刷り	258

1 平成 16 年度研究課題および利用報告書

平成 16 年度研究課題のうち、利用実績が 40,000 点(CPU100 時間)未満のプロジェクトに関しては 1.1 項に研究課題名の一覧として記載しました。また利用実績が 40,000 点(CPU100 時間)以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を 1.2 項に掲載しました。

1.1 平成 16 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績 40,000 点未満)

<分 子 科 学>

協力研究・前期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
WA1	胆汁酸ミセルの MD シミュレーション	大分大・教育 教育福祉	中 島 俊 男 (1)	0/165,200 ○
WA2	計算機実験による液体の相分離ダイナミクス	東北大院・理	福 村 裕 史 (3)	0/127,200 ○
WA3	シリコン表面吸着分子の分光と反応の理論的解析	九大・情報基 盤センター	青 柳 睦 (2)	0/80,000 ○
WA4	タンパク質の折り畳みに対する溶媒効果の分子論的研究	福岡大・理	山 口 敏 男 (2)	0/80,000 ○
WA5	ビニルラジカルのポテンシャル曲面と運動の理論的研究	九大院・理	田 中 桂 一 (2)	0/80,000 ○

協力研究・後期

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
WA6	多量体分子クラスターの分子間ポテンシャル	九大院・理	原 田 賢 介 (2)	0/80,000 ○

施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CA0	動的界面の存在する非平衡現象の研究	名大院・情報	渡 辺 宙 志 (5)	5/80,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CA5	Tight Binding 分子動力学によるカーボンナノチューブの構造欠陥のシミュレーション	横浜市大・総合理	若生 啓 (1)	3,1238/80,000 ○
CA8	液体・溶液の構造と物性	法政大・工	片岡 洋右 (1)	0/80,000 ○
CB4	ヘモグロビンの構造と機能の研究	東海大・総合科学技術研	妹尾 康喜 (3)	6,614/80,000 ○
CB5	レーザー冷却された量子縮退原子による分子 BEC とハバードモデルへの数値的アプローチ	京大院・理	高橋 義朗 (2)	0/80,000 ○
CB9	単一分子素子の理論	産総研・ナノテクノロジー研究	小林 伸彦 (6)	0/80,000 ○
CC3	非経験的分子軌道計算による有機ラジカルの電子状態の研究	広大院・工	太田 信昭 (1)	0/80,000 ○
CC4	希土類添加窒化物蛍光体開発のための紫外域多重項準位間遷移の解析	関学大・理工	石井 琢悟 (1)	0/80,000 ○
CV5	分子内水素結合の研究	弘前大・理工	須藤 進 (1)	2/80,000 ○
DA8	電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究	慶大・理工	能勢 修一 (5)	0/80,000 ○
DH3	非線形量子系におけるソリトンとカオス	鈴鹿国際大・国際	大野 稔彦 (1)	9,679/80,000 ○
DL4	非経験的分子軌道法によるチタン表面酸化過程	岡山理大・理	中川 幸子 (1)	10/80,000 ○
DM9	生体分子の量子化学的、情報化学的研究	東大・生産技術研	佐藤 文俊 (3)	0/80,000 ○
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)	2,237/80,000 ○
EE2	タンパク質の情報伝達機能の分子論	名大院・理	倭 剛久 (1)	0/80,000 ○
EH4	大規模系の分子軌道計算法の開発と金属を含む小さな分子の精密非経験的分子軌道計算	産総研・グリッド研究センター	長嶋 雲兵 (5)	0/80,000 ○
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)	0/80,000 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
EK8	プラズマおよび熱 CVD の非経験的分子軌道法及び実験による研究	横国大・工	佐藤 浩太 (3)	0/80,000 ○
ES9	チオキナクリドン誘導体の結晶構造と電子構造	横国大院・工	千住 孝俊 (1)	14,947/80,000 ○
EU1	内部回転を持つ分子の回転スペクトルの解析	明治大・理工	小田島 仁司 (3)	15/80,000 ○
EX0	固相・液相・ガス相ヘリウムの原子・イオンの分光	富山大・理	森 脇 喜 紀 (1)	0/80,000 ○
EY4	ビノキシ型ラジカルの励起状態における無輻射遷移機構	(財)産業創造 研柏研	山 口 真 (1)	0/80,000 ○
EY7	動的クラスター近似を用いた強相関電子系の研究	名大院・理	平 島 大 (2)	115/80,000 ○
EY9	芳香族カルボニル分子の回転異性体	広大・総合科学	伊 藤 隆 夫 (1)	62/80,000 ○

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CA2	数理モデルによる生物の分岐パターン形成機構の解明	横浜市大・総合理学	岡 田 勇 (2)	31,699/207,200 ○
CA9	一次元格子熱伝導系における定常速度の漸近的振舞いと局所平衡	大阪府大院・工	上 田 彰 (1)	0/298,400 ○
CH8	遷移金属化合物および合金の電子構造	名大院・工	森 永 正 彦 (19)	0/631,600 ○
CR4	分子の励起状態とその動的挙動の研究	広大院・理	岩 田 末 廣 (1)	535/1,200,000 ○
DB0	シクロデキストリンのウラシル系分子の包接効果に関する研究	茨城大・理	寺 阪 利 孝 (2)	1/266,400 ○
DR3	メゾスコップ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)	0/158,000 ○
DW5	化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	東大院・工	山 下 晃 一 (10)	36,437/399,600 ○

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)
DY7	分子磁性体の分子軌道法による理論解析及び新規手法の開発	阪大院・理	山口 兆 (17)	37,378/320,000 ○
EC0	気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究	秋田大・工	天 辰 禎 晃 (1)	19,292/159,600 ○
EE7	溶液内化学反応の理論研究	名大院・理	大 峰 巖 (13)	0/4,384,000 ○
EJ4	超純水による化学的加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション	阪大院・工	後 藤 英 和 (3)	0/488,000 ○
EL1	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)	322/735,600 ○
EP5	単一アミノ酸ポテンシャル(SAAP)力場の開発	東海大・理	岩 岡 道 夫 (2)	36,296/1,142,400 ○
ER2	アクチノイドイオンの水和反応の量子化学的検討	名大院・工	津 島 悟 (2)	0/1,711,200 ○
ET7	高分子濃厚系における1本の高分子鎖の動的性質	慶大・理工	萩 田 克 美 (2)	37,726/1,657,600 ○
EW6	重原子を含む化合物の基底・励起電子状態と分子物性に関する量子化学計算	都立大・理	波 田 雅 彦 (4)	0/159,200 ○
EX4	機能性複合化金属錯体の励起状態と光応答機能に関する電子論的研究	熊本大院・自然科学	杉 本 学 (7)	0/583,200 ○
EZ4	気相(分子)－固相(半導体)界面での分子ヘテロ成長過程の第一原理電子論	早大院・理工	宮城島 規 (1)	0/785,200 ○
EZ5	第一遷移系列金属イオンを中心とする配位化合物の反応におけるd電子の効果に関する理論的研究	名工大院・工	和佐田 祐 子 (1)	28,795/367,200 ○

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)
AA1	金属内包フラーレンの光電離と1電子ポテンシャル	総研大	カフビームプラウド (1)	0/80,000 ×
AD4	分子の動的諸過程の理論的研究	理論	中 村 宏 樹 (4)	0/324,000 ○

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)
AV4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小林 速 男 (14)	0/80,000 ○
AY0	分子の構造と反応の理論研究	理論	永 瀬 茂 (3)	0/80,000 ○
AY7	内部官能基を持つかご状化合物の分子動力学	分子スケールナノサイエンスセンター	永 田 央 (1)	17,568/80,000 ○
AY9	ボウル型共役化合物の物性調査	分子スケールナノサイエンスセンター	櫻 井 英 博 (1)	22,905/400,000 ○

<生 理 学>

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
IA4	透過型電子顕微鏡による1分子DNA配列解析のための人工核酸塩基プローブの開発	計算科学研究センター	片 岡 正 典 (1)	0/1,600,000 ○
IA7	近赤外スペクトロスコピーと核磁気共鳴画像を用いた、光刺激に対するヘモグロビン濃度とBOLD信号応答の同時計測	大脳皮質機能	豊 田 浩 士 (1)	0/80,000 ○

<基礎生物学>

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
OA0	数理モデルによる生物の分岐パターン形成機構の解明	情報生物学研究センター	遠 矢 周 作 (1)	0/80,000 ○
OA1	安定な発生分化を作り出す遺伝子ネットワーク構造の数理的解明	理論生物学	望 月 敦 史 (1)	0/80,000 ○

1.2 平成 16 年度研究課題一覧と利用報告書(利用点数実績 40,000 点以上)

<分 子 科 学>

施設利用(A)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CA6	QM/MM 法によるタンパク質全原子計算から振動スペクトルを解析する	東北大・多元物質科学研	海野 雅 司 (1)	76,798/80,000 (13)
CB3	数値シミュレーションによる分光スペクトルの計算	京大院・理	谷 村 吉 隆 (1)	80,567/80,000 (14)
CB6	フッ素を含むフェロモン活性物質の分子歯配座と生理活性との関係	鳥取大・工	早 瀬 修 一 (1)	61,833/80,000 (15)
CC5	ナノスケール領域でのシリコン・酸化窒化膜界面構造の研究	武蔵工大・工	丸 泉 琢 也 (1)	46,559/80,000 (16)
CG4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大・理工	関 山 秀 雄 (1)	82,002/80,000 (17)
CV6	有機分子を用いた単分子素子の量子輸送特性の理論的研究	東大院・理	田 上 勝 規 (3)	81,103/80,000 (18)
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)	89,006/80,000 (19)
DP6	化学反応の ab initio 計算による研究	愛媛大・理	長 岡 伸 一 (3)	58,815/80,000 (20)
EO6	負イオンラジカル反応における生成物の構造と安定性	東大院・総合文化研究	永 田 敬 (4)	116,303/80,000 (21)
EQ3	溶媒和クラスターの微視的構造と反応ダイナミックスの研究	神戸大・理	富 宅 喜 代 一 (5)	119,679/80,000 (22)
ES5	炭素系星間分子の分子構造および生成機構に関する理論的研究	明治学大・法	高 橋 順 子 (1)	78,119/80,000 (24)
EY2	有機単原子層の電子構造	東京農工・工	尾 崎 弘 行 (3)	83,286/80,000 (25)
EY6	電子状態計算によるタンパク質・低分子間相互作用解析	京大院・薬	仲 西 功 (3)	109,192/80,000 (26)
FA0	低原子価六族金属カルボニル錯体を触媒とする炭素骨格構築反応の機構解明	東工大・理工	岩 澤 伸 治 (2)	132,485/80,000 (27)
FA1	分子のひずみを介した有機固相反応の計算機シミュレーション	慶大・理工	フジヤル プラテイプタ (1)	81,499/80,000 (29)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
FA2	蛋白質の構造機能相関計算	立命館大・情報理工	高橋 卓也 (1)	74,016/80,000 (30)
FA5	ビニルアントラセンの基底・励起状態における振れ運動に関する量子化学計算	星薬大・薬	坂田 健 (1)	49,473/80,000 (31)

課題研究

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
WA0	固体表面上の生体分子認識反応系の構築と構造解析	分子研・極端紫外光科学	宇理須 恒雄 (3)	809,211/1,124,800 (34)

施設利用(B)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CA3	密度汎関数法を用いた半導体薄膜の電子状態と輸送特性の第一原理的研究	慶大・理工	山内 淳 (1)	363,021/348,400 (36)
CB1	分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究	神奈川大・理	田仲 二郎 (2)	3,566,196/3,556,400 (38)
CC1	生体分子の機能発現反応に関する理論的研究	千葉大院・薬	星野 忠次 (9)	3,672,028/3,600,000 (40)
CC2	分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応	京大院・工	中辻 博 (22)	867,905/1,800,000 (44)
CC6	グラフェンシートにおける原子空孔の第一原理計算	金沢大院・自然科学	斎藤 峯雄 (1)	122,659/120,000 (48)
CD2	複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究	京大院・工	榊 茂好 (17)	4,096,535/4,880,000 (50)
CE2	化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	岐阜大・工	酒井 章吾 (5)	997,225/997,600 (54)
CG9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	広大院・理	相田 美砂子 (12)	2,986,787/3,200,000 (58)
CI9	ナノ構造体の原子構造と伝導現象	筑波大・物理	押山 淳 (11)	4,862,055/5,590,400 (60)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
CJ0	有機反応の経路と微視的機構	立教大・理	山高博 (2)	1,966,936/1,964,800 (64)
CL8	有機ラジカルの電子状態 <i>ab initio</i> MO 計算	奈女大・理	竹内孝江 (5)	268,362/268,000 (66)
CO1	活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬	新矢時寛 (3)	543,069/559,200 (68)
CO5	計算化学による加水分解経路の追跡	奈良教育大・教育	山邊信一 (1)	470,344/243,200 (72)
CV8	面選択性の起源に関する理論研究. エノラートのアルキル化反応、求電子付加反応	東大院・総合文化	友田修司 (3)	721,254/1,552,400 (74)
CZ0	励起状態を生成するペニングイオン化過程	新潟大・理	徳江郁雄 (1)	1,114,547/1,262,800 (78)
DE3	水溶液中におけるイオンの構造	岡山大・歯	正村眞佐雄 (1)	770,247/735,600 (80)
DH9	低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究	千葉大・理	太田幸則 (8)	67,288/446,000 (82)
DI9	気相および液相における化学反応の理論的研究	京大院・理	加藤重樹 (11)	283,365/320,000 (86)
DN5	第一原理計算による Si (001 表面上) のアデニン吸着	鳥取大・工	石井晃 (4)	324,511/512,000 (88)
DS3	分子の構造、力場と内部回転エネルギーの <i>ab initio</i> 計算	北大院・理	竹内浩 (3)	56,332/208,000 (90)
DU1	層状人口格子における磁気円二色性	奈良県医大・医	平井國友 (1)	211,706/216,000 (92)
DU5	分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発	東大院・理	中村栄一 (7)	771,058/1,428,000 (94)
DU7	熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	広大院・理	齊藤昊 (9)	468,373/478,400 (98)
DX6	第一原理電子構造理論の拡張と物質設計	東大・工	藤原毅夫 (7)	71,402/384,400 (100)
DX8	分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測	東大院・薬	大和田智彦 (8)	1,703,258/2,199,600 (102)
ED8	分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究	名大院・人間情報	古賀伸明 (6)	218,091/999,600 (106)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EE8	フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性の総合研究	東工大・理工	斎藤 晋 (6)	782,858/2,372,800 (110)
EG2	励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	慶大・理工	藪下 聡 (6)	1,901,758/2,399,600 (114)
EH3	金属クラスターイオンの構造解明と反応の解釈	豊田工大	近藤 保 (4)	170,892/120,000 (118)
EH5	金属原子-分子相互系の幾何構造・電子構造の解明とポテンシャル曲面の解析	東北大院・理	大野 公一 (9)	321,728/320,000 (120)
EH7	遷移系列イオンを含む化合物の反応制御に関する理論研究	岐阜大・地域科学	和佐田 裕昭 (3)	223,657/335,200 (122)
EI6	気相および星間空間での多原子分子が関与する化学反応の量子化学的・反応動力的研究	静大・理	相原 惇一 (4)	1,191,333/1,053,200 (124)
EK3	金属錯体の構造・反応・電子遷移に関する理論的研究	お茶大・理	鷹野 景子 (3)	409,370/478,800 (126)
EL7	第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索	早大・理工	武田 京三郎 (3)	1,199,700/1,080,000 (128)
EM1	種々の分子及び分子集合体の赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用および分子間相互作用	静大・教育	鳥居 肇 (1)	2,975,540/3,000,000 (132)
EM6	金属錯体ナノ空孔内での有機反応に関する理論研究	琉球大・教育	安藤 香織 (1)	743,580/723,200 (136)
EP1	固体触媒および生体分子における励起ダイナミクスと反応メカニズムに関する理論的研究	早大・理工	中井 浩巳 (17)	324,306/3,599,600 (140)
EQ9	ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究	筑波大・物理	岡田 晋 (7)	4,068,848/3,861,200 (144)
ER1	分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究	弘前大・理工	斎藤 稔 (2)	171,463/279,600 (146)
ES4	環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発	茨城大・理	森 聖治 (9)	766,663/764,400 (148)
ET1	金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究	熊本大・理	藤本 斉 (2)	157,650/367,200 (152)
ET4	機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究	京大院・工	田中 一義 (9)	712,142/702,400 (154)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
ET8	開口部にメチレン炭素ユニットを導入した開口 C60 誘導体の構造決定、及び物性の予測	名大院・環境	岩 松 将 一 (1)	344,635/343,600 (156)
EU5	第一原理計算によるナノクラスターの新しい側面	横浜国大・工	大 野 かおる (5)	182,882/735,600 (158)
EU8	拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究	慶大・理工	光 武 亜代理 (1)	199,893/199,200 (160)
EV1	シッフ塩基遷移金属錯体を触媒とする反応機構の理論解析	慶大・理工	池 野 健 人 (2)	2,688,382/2,760,000 (162)
EV3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横市大院・総合理	木 寺 詔 紀 (4)	282,813/400,000 (166)
EW1	分子軌道計算による不斉活性化機構の解明及び自己集合性不斉活性化触媒の開発	東工大院・理工	三 上 幸 一 (2)	105,798/108,000 (168)
EX1	溶液系およびイオン液体の電子および分子構造に関する研究	東大院・理	濱 口 宏 夫 (4)	305,111/343,600 (170)
EX3	半導体ナノ構造形成機構の解明と新機能ナノ構造体の設計	筑波大・物理	白 石 賢 二 (4)	1,590,064/3,370,000 (172)
EX6	第一原理分子動力学法による液体金属及び液体半導体の物性研究	産総研・計算科学	森 下 徹 也 (1)	1,637,942/1,875,600 (176)
EX7	フレドキンタンパク活性部位の電子状態および磁性	金沢大・理	小 田 竜 樹 (6)	398,059/398,000 (180)
EX8	Pt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応に関する理論的研究	阪大院・工	津 田 宗 幸 (1)	1,317,757/246,400 (182)
EY1	ab initio MO 法による芳香族クラスターの研究	日本原子力研・物質科学	佐 伯 盛 久 (1)	372,369/634,000 (184)
EY5	ab initio 分子軌道法による α -シアル酸 β -ガラクトース、及びシアルルガラクトースのコンフォメーション解析	岐阜大・連合農	澤 田 敏 彦 (1)	333,658/251,600 (188)
EY8	ジオキセタノンの分解に伴うホタルオキシルフェリンの高効率電子励起生成反応素過程の量子化学計算	湘北短大・情報メディア	小田井 圭 (1)	172,442/157,600 (190)
EZ0	円偏光軟X線のアミノ酸への作用に関する理論的研究	神戸大院・人間科学	沖 山 佳 生 (2)	389,962/279,600 (192)
EZ1	光酸化還元反応によるプロトントンネルの制御を利用した新規光スイッチ分子の理論設計	九大院・総合理工	三 好 永 作 (3)	4,763,158/4,755,600 (194)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
EZ2	生体超分子の立体構造変化と機能	東大・分子細胞生物学研	北尾 彰 朗 (2)	3,872,408/3,931,600 (196)
EZ3	半導体ナノ構造における酸化反応の理論的研究	三重大・工	秋山 亨 (1)	3,407,374/3,404,000 (200)
EZ6	ベンザインを用いる有機合成反応における機構解明	東工大院・理工	鈴木 啓 介 (3)	275,722/341,200 (202)
EZ7	タンパク質・生体関連巨大分子系の量子化学計算に基づくアプローチ	産総研・計算科学	Dmitri Fedorov (3)	367,366/367,200 (204)
EZ8	分子軌道計算を基盤とする複核金属触媒の設計と開発	立教大・理	山中 正 浩 (1)	126,511/130,800 (206)
EZ9	ナノサイズ・チャンネルを透過する荷電高分子の分子動力学研究	核融合研	田中 基 彦 (1)	200,262/200,000 (20-8)

所 内

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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)	48,592/80,000 (32)
AQ9	有機導体の電子物性とスピン構造	分子集団	古 川 貢 (1)	69,326/80,000 (33)
AA6	分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究	計算科学研究センター	南 部 伸 孝 (9)	2,003,308/2,000,000 (210)
AJ0	クラスターの電子構造と幾何構造	電子構造	西 信 之 (3)	287,502/800,000 (214)
AU5	拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション	理論	岡 本 祐 幸 (13)	4,026,835/8,000,000 (216)
AX7	量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション	計算科学研究センター	岡 崎 進 (9)	970,448/3,600,000 (220)
AX8	シトクロム c 酸化酵素の P 中間体の電子状態の理論的研究	統合バイオサイエンスセンター	太 田 雄 大 (1)	190,387/2,000,000 (224)
AY2	シトクロム c 酸化酵素の高原子価中間体に関する理論的研究	統合バイオサイエンスセンター	ハウエル コスロフスキー (1)	1,172,991/800,000 (226)
AY5	アミロイド化蛋白質フィブリル化会合体の偏光顕微赤外分光	統合バイオサイエンスセンター	平 松 弘 嗣 (2)	161,011/160,000 (228)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
AZ0	界面非線形分光の理論	計算科学研究センター	森田明弘 (2)	1,921,389/1,920,000 (230)
AZ1	シトクロム c 酸化酵素 CuB サイトモデル錯体の紫外共鳴ラマンスペクトル	統合バイオサイエンスセンター	長野恭朋 (1)	1,188,995/1,200,000 (232)

QM/MM 法によるタンパク質全原子計算から振動スペクトルを解析する

Interpretation of Vibrational Spectra of Proteins by QM/MM Method

○海野 雅司 (東北大多元研)

1 研究目的、内容

タンパク質などの生体分子の構造を解析する手法に共鳴ラマン分光法などの振動分光法がある。分子振動は分子の構造や分子のおかれている環境に敏感なため、重要な構造解析手段として使われてきた。またパルスレーザーなどを用いることでピコ秒程度の時間領域で分子構造の変化を追跡できる点も特徴の一つである。しかし、対象分子がタンパク質などの巨大分子の場合、観測した振動スペクトルの解釈は容易ではない。そのため、一部のいわゆる“マーカーバンド”を用いたパターン認識的な解釈に留まることが多く、実験データが本来もっている情報を十分に活用出来ていない。そこで我々タンパク質などの生体分子の振動スペクトルの解析に量子化学計算を積極的に取り入れた研究を行ってきた。昨年度は2つの青色光受容タンパク質について、振動解析などを行った。

2 研究方法、計算方法

本研究では青色光受容タンパク質としてイエロープロテイン (Photoactive Yellow Protein) および BLUF タンパク質を用いた。イエロープロテインについては結晶構造をもとに発色団部分を量子化学計算 (QM) で取り扱い、その他のタンパク部分を分子力学法 (MM) で計算する QM/MM 計算を行った。BLUF タンパク質については発色団のフラビン (FAD, flavin adenine dinucleotide) のモデルとしてルミフラビンを用いた。これらの計算はともに Gaussian03 を用い、構造最適化および振動解析を行った。

3 研究成果

まずイエロープロテインについては暗状態についての結晶構造を元に構造最適化および振動解析を行った。この系は原子数が約 2000 個あり、小型のワークステーションでは振動解析が実行できなかったが、センターを利用することで問題なく計算できることが確認できた。現在、出力ファイを整理、解析するプログラムを自作中である。

BLUF タンパク質については発色団-タンパク相互作用に関する知見を得るため、ルミフラビンのまわりに水分子を配置したモデルなどについて振動解析を行った。その結果、実験結果と計算結果を比較・検討することで、BLUF タンパク質に光を照射するとフラビン C4=O 部位の水素結合が強くなる (または新に形成される) と共に、N10-リビチル基周辺の構造変化が示唆された。

4 発表、出版実績または予定

★海野, El-Mashtoly, 熊内, 濱田, 徳永, 山内 日本生物物理学会 2004 年 12 月 京都国際会議場

★佐野, 海野, 増田, 小野, 山内 日本生物物理学会 2004 年 12 月 京都国際会議場

★高見, 海野, 濱田, 徳永, 山内 日本化学会第 85 春季年会 2005 年 3 月 神奈川大学

★Unno, Sano, Masuda, Ono, Yamauchi *J. Phys. Chem. B* 印刷中

unno, Kumauchi, Hamada, Tokunaga, Yamauchi *J. Biol. Chem.* 279, 23855-23858 (2004)

数値シミュレーションによる分光スペクトルの計算

Numerical study of Spectroscopy

○谷村吉隆（京都大学大学院理学研究科）

1 研究目的、内容

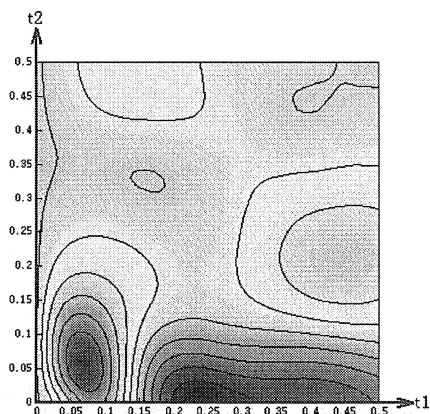
二次元ラマン分光法が、液体のダイナミクスの均一性、不均一性を判別する手段として有用であることが示されて以降、実験を行う上で様々な努力がなされ、近年ついに正確な実験が行われるまでに至った。二次元ラマン分光で得られるマップはそれ自体非常に複雑なため、実験結果を理解する手段としてシミュレーションが多用されている。こういった状況下で、分子のダイナミクスが変化すれば二次元分光のマップはどのように変化するかにも興味をもたれるようになった。本研究では固層、液層でダイナミクスはどのような振る舞いをするか、あるいは二次元分光としてどういった情報が得られるかを調べた。

2 研究方法、計算方法

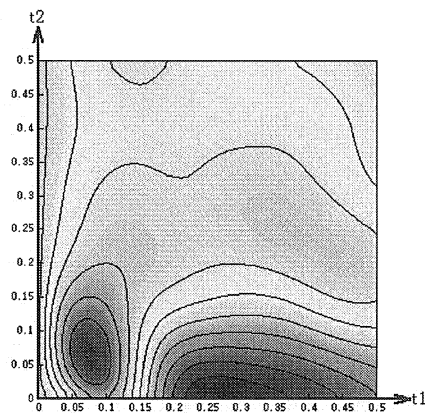
固層、液層における単純液体の分子動力学計算を行った。この情報を基に、双極子-誘起双極子モデルを用いて分光スペクトルを計算した。通常のラマン分光で得られる分光スペクトルを計算する際には、トラジェクトリーを計算し、その情報から分極率を計算すれば良いが、二次元ラマン分光法で得られる分光スペクトルを計算するためには、安定性行列を求める必要があり、N粒子系では1サンプルのデータを取得するのに、通常のラマン分光における計算と比較して二次元分光における計算では計算時間は N^2 倍増加する。

3 研究成果

単純液体における固層、液層での二次元分光スペクトルを以下に示す。



$kT=0.215$ での 5 次の応答関数



$kT=0.155$ での 5 次の応答関数

4 発表、出版実績または予定

当センターの計算機を用いて行った研究に対する発表、出版実績は今のところない。また、半年以内に論文を提出する予定である。

フッ素を含むフェロモン活性物質の分子配座と生理活性との関係

Relationship between molecular conformation and EAG activity in fluorinated pheromone derivatives

○早瀬 修一 (鳥取大学・工学部)

1 研究目的, 内容

フェロモン認識の分子論的起源を探る方法の一つとして, フェロモンとそのフッ素化誘導体の活性比較を行なう方法は古くから使われてきた. ところがフッ素化による活性変化の起源自体は, よく分かっていない. 我々は, 昆虫フェロモン eldanolide のフッ素化誘導体において, それらのフェロモン活性が分子中のフッ素化部位に依存する現象¹⁾が, それらフッ素化誘導体の分子配座の熱平衡分布がフッ素化によって変化するか否かに関係していることを明らかにした²⁾. 本課題は, この相関関係が eldanolide 以外のフェロモン一般についても成り立つか否かを確認するために, フェロモン及びそのフッ素化誘導体分子の第一原理電子状態計算 (主に密度汎関数法) を使った配座解析を行なうことを目的としている.

2 研究方法, 計算方法

集合フェロモン (3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1**) とそのポイントフッ素化誘導体 (**2,3**) について B3LYP/6-31++G**レベルで構造最適化と振動解析を行なった. (図1)

3 研究成果

現段階では, 炭素主鎖の配座を全て s-トランスとした時の, 3つあるアルコール水素の配向配座異性体の占有確率計算が完了し, その結果図2を得た. フェロモン **1** では, 3つの配座がほぼ等確率で占有されるのに対し, 活性の大きく低下したフッ素化物 **2** では, 特定の配座に占有確率が集中する傾向が見られた. また, 活性評価の無い **3** の占有パターンは **1** と **2** の中間的なものとなった³⁾. 残った主鎖配座に関する計算は現在進行中である.

4 発表, 出版実績または予定

- 1) 伊藤, 他 *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 406-412. (参考文献)
- 2) 早瀬, Renou, 伊藤 *Eur. J. Org. Chem.* 印刷中. (eldanolide 誘導体の配座解析)
- 3) 早瀬, 伊藤 日本化学会第 85 春期年会 3G7-25, 2005 年春期年会予稿集 II p1410. (**1,2,3** の配座解析)
- 4) 早瀬, 伊藤 *PacifiChem2005(Hawaii)*にて発表予定. (**1,2,3** の配座解析)

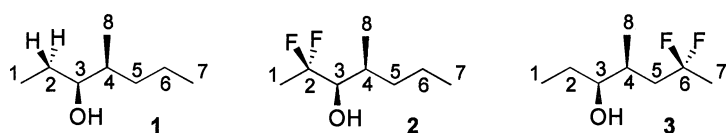


図1. 集合フェロモン(3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1**)とそのポイントフッ素化誘導体(**2,3**)

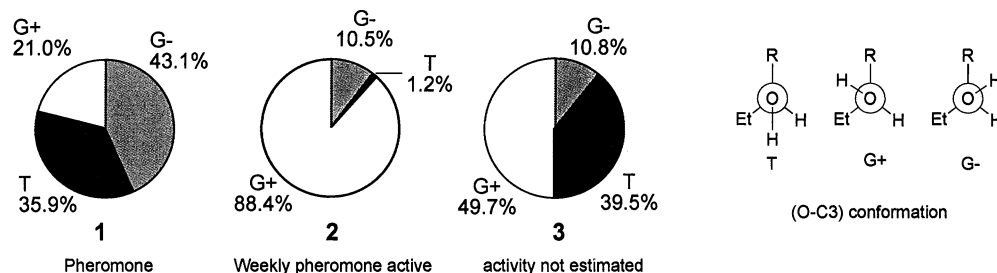


図2. (3*S*,4*S*)-4-methyl-3-heptanol(**1**)とそのポイントフッ素化誘導体(**2,3**)に対する, 炭素主鎖の配座を全て s-トランスとした時の, アルコール水素に関する配座異性体の占有確率.

ナノスケール領域でのシリコン・酸化窒素界面構造の研究

Study on interface structure between silicon and oxinitride in nanometer scale

○丸泉琢也（武蔵工業大学工学部）

1 研究目的、内容

高度情報社会を支えるシリコン半導体では、表面構造、界面構造の計測と制御が重要な研究課題である。これには、高分解 X 線光電子分光法（XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy）が有力な分析方法であるが、XPS スペクトルより詳細な化学結合状態を解析、評価するには、量子化学計算が必要である。現在、MOS デバイスの高信頼化にむけ、N₂ プラズマによるゲート酸化膜の表面窒化が行われている。その際、酸化膜中に導入される微量窒素関連化学種がゲート絶縁膜の信頼性を左右するが、その詳細構造については不明な点が多い。そこで、本研究では、膜中化学種の同定を目的とし、XPS ケミカルシフトの第一原理計算を進めた。

2 研究方法、計算方法

シリコン酸化膜の表面窒化により得られた酸化窒素膜の N1s コアレベルスペクトルを図 1 に示す¹⁾。398eV を中心とする主ピークはナイトライド結合 Si₃N に対応する。

一方、約 4.8eV 高エネルギー側に観測されるピーク (N_{high}) に関しては、その結合形態が不明である。そこで、本研究では、分子モデルを用い、XPS スペクトルに対応するイオン化

エネルギーを Δ SCF の方法により計算した。使用プログラムには、VWN ポテンシャルを用いる密度汎関数プログラム deMon を用いた。

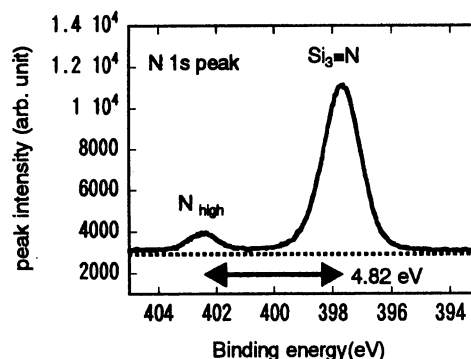


図 1. 酸化窒素膜の N1s-XPS スペクトル

3 研究成果

N_{high} に関しては、窒化後の 600°C-UHV アニールにより消滅する事、昇温脱離の実験から膜中より、N₂ が脱離する事が知られている¹⁾。そこで、分子内に N-N 結合を持つ分子を仮定し、N1s コアレベルシフトを計算した。この結果、下表に示すとおり、N_{high} の構造としては、H₃Si-N=N-SiH₃ 構造が最も近い値を与える事がわかった。今後、さらに検討を進め、N_{high} 構造の解明に注力する。

モデル分子	(H ₃ Si)-N=N-(SiH ₃)	(H ₃ Si)-N=N-(SiH ₃) ⁺	(H ₃ Si) ₂ -N=N-(SiH ₃) ₂ ⁺	(H ₃ Si) ₂ -N=N-(SiH ₃) ⁺
N1s コアレベル計算値(eV)	403.5	410.7	407.9	408.7/409.8

4 発表、出版実績または予定

現状の解析結果に関しては、発表予定なし。今後、引き続き、解析を継続する。

1) 河瀬他、シリコンテクノロジー、No.61-2, p8 (2004).

金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○関山 秀雄 (静岡理工科大)

1 研究目的

遷移金属錯体は、中心金属の種類、酸化状態、配位子の種類によりさまざまな構造をとる。これまでは主として単量体の分子を扱ってきたが、今後、分子設計にからみ3量体および4量体の遷移金属クラスターに関する研究する必要性が生じた。多量体における非経験的計算では、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE: Basis Set Superposition Error)等、種々の問題がある。昨年度は、3分子クラスター He_2/NH_3 , Ar_2/NH_3 について最安定構造を詳細に検討した。今年度はさらに3分子クラスター Ne_2/NH_3 に加えて、希ガスとアンモニア二量体で形成される3分子クラスター $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ について行い、種々の配向における分子間ポテンシャルを計算し、いくつかの安定構造を検討した。

2 研究方法

計算は非経験的方法でプログラム Gaussian98 および Gaussian03 で行なった。計算方法はこれまで行ってきた分子クラスターと同様、MP2法で基底関数はDunningらの aug-cc-pVTZを用いた。3分子クラスター Ne_2/NH_3 の計算では、 Ne_2 分子と NH_3 分子との二分子クラスターと考え、種々の Ne_2 と NH_3 の配置について、原子間距離(R_2 と NH_3 , R と R)を変化させ、3分子クラスターのポテンシャル曲面を作成した。また、3分子クラスター $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ では、(1) Ar と $(\text{NH}_3)_2$ との2分子クラスター (2) Ar/NH_3 と NH_3 との2分子クラスター と考えることにより、種々の分子間配向で相互作用エネルギーの計算を行った。基底関数重ね合わせ誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)補正は、Boysらによる counterpoise 法で行った。安定構造を探したのちは、振動数計算により振動解析を行なった。

3 研究成果

3分子クラスター Ne_2/NH_3 の最安定構造で、 Ne 原子の位置は、アンモニアの3つの水素が作る平面近傍に位置している。最適化された原子間距離は $R(\text{Ne}-\text{Ne})=3.2\text{\AA}$, $R(\text{N}-\text{Ne}1)=3.3\text{\AA}$, $R(\text{N}-\text{Ne}2)=3.6\text{\AA}$ であり、このうち $R(\text{Ne}-\text{Ne})$ は2分子クラスターである Ne_2 の原子間距離 $R(\text{Ne}-\text{Ne})=3.2\text{\AA}$ 比べるとほぼ一致していることから、3分子クラスター Ne_2/NH_3 では昨年度報告した Ar_2/NH_3 と同様、希ガス原子間の相互作用がかなり大きくなっていることがわかる。また、希ガス原子同士の結合軸とアンモニアの C_3 軸は、 He_2/NH_3 の場合は直交しているが、 Ne_2/NH_3 , Ar_2/NH_3 では約 70° くらいになっていることがわかった。一方、3分子クラスター $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ では2個の安定構造が得られたが、どちらもアンモニア分子同志の相互作用は大きく、アンモニアの部分の構造はアンモニア2量体のものとほぼ同じであることがわかった。

4 発表、出版実績または予定

- ★関山, 平山, 高橋, 加藤, 第27回情報化学討論会 2004.12 (つくば)
- ★平山, 関山, 第27回情報化学討論会 2004.12 (つくば) .

有機分子を用いた単分子素子の量子輸送特性の理論的研究

Theoretical Research on quantum transport properties of single molecular devices

○ 田上勝規、塚田捷、王利光（早大院ナノ理工）

1 研究目的、内容

近年、探針—基板間に様々な有機分子膜を生成し、そのコンダクタンスを計測する実験がなされるようになって来た。しかし、コンダクタンスの定量的な評価は難しく、伝導メカニズムも含め、実際に何を測定しているのかは定かではない。本研究では、単分子架橋系のコンダクタンスを、コヒーレントな極限で理論計算し、電極との接合形態によるコンダクタンスの変化を定量的に議論する。

2 研究方法、計算方法

電子状態計算の1手法であるDFTB法を、半無限系である電極—分子—電極系に拡張し、そのプログラムを開発した。これを用い、有機分子の単分子トンネルコンダクタンスの計算を行った。分子構造については、先にGaussian98を用いて最適化を行った。両電極とも理想Au(111)面とし、分子とはAu-Sボンドで結合するとした。

3 研究成果

図にあるような2種類の有機分子について結果を示す。左はアルカンで、右は3重及び2重結合を含む分子である。これらがfcc-hollowサイトで電極と結合した場合のゼロバイアスコンダクタンスはそれぞれ、 3.2×10^{-4} , $4.1 \times 10^{-2} G_0$ (G_0 : 量子コンダクタンス)であった。また、これらの分子がfcc-bridgeサイトで架橋すると、コンダクタンスは 1.6×10^{-4} , $2.2 \times 10^{-2} G_0$ と半減することが分かった。このような変化は、ベンゼンジチオールに対する第一原理計算でも報告されており、我々の計算手法の妥当性が確認できた。

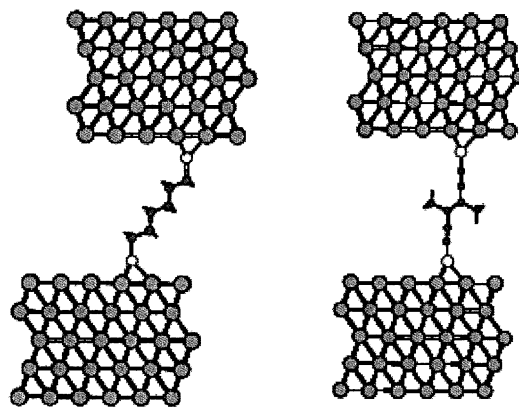


図1: 単分子による分子架橋系

4 発表、出版実績または予定

なし。

分子の電子状態と分子スペクトル

Molecular Electronic States and Molecular Spectra

○宇野 文二, 奥村 典子 (岐阜薬科大学)

1 研究目的, 内容

我々の研究プロジェクトでは, 薬物関連分子の電子状態及びそれらの相互作用を明らかにし, その生体機能モデルの構築と理解を目指した基礎薬学的研究を行っている. 今年度は, (1) 生理活性キノンの電子移動反応における分子間および分子内水素結合の役割に関する研究¹⁾, (2) キノン修飾電極上での生体電子移動モデル系の構築に関する研究²⁾を行った.

2 研究方法, 計算方法

2.1 生理活性キノンの電子移動反応における分子間および分子内水素結合の役割に関する研究

研究モデル系として, *o*-オルトキノ (OQ) 類と MeOH 及びジメチル尿素 (DMU) の分子間水素結合系, および天然資源に多く存在する OH 基置換アントラキノン類に見られる分子内水素結合系を用いた. これらキノ還元体の水素結合錯体生成の熱力学的諸量を電気化学的手法により評価し, Gaussian03 プログラムを用いた HF/6-31G(d)法および UHF/6-31G(d)法による構造最適化と DFT レベルのエネルギー計算を行った.

2.2 キノン修飾電極上での生体電子移動モデル系の構築に関する研究

金電極上に水素受容体のキノ類を固定化し, フェノール類, アルコール類や安息香酸類を水素供与体として水素結合が電子移動に直接関与する電子移動モデル系を構築して, その電気化学的測定と分光学的測定を行う. これらの電子移動反応の解析に, 2.1 と同様の分子軌道計算を行った.

3 研究成果

3.1 生理活性キノンの電子移動反応における分子間および分子内水素結合の役割に関する研究

OQ 還元体の分子間水素結合錯体の構造論的特徴とエントロピー支配的水素錯体生成がオルトキノ類の電子移動を制御していることを明らかにした. また, 分子内水素結合系では, 分子内における水素移動によって電子移動が制御されるが, 分子間水素結合の場合と異なり 2 ステップの 1 電子移動反応であることを明らかにした.

3.2 キノン修飾電極上での生体電子移動モデル系の構築に関する研究

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

4 発表, 出版実績または予定

★(1) N. Okumura, B. Uno, *Proc. Electrochem. Soc.*, **2004** (10), 189-192 (2004). 宇野, 奥村, 第 28 回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2004, 福岡.

★(2) 澤村, 奥村, 宇野, 第 50 回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2004, 京都.

化学反応の ab initio 計算による研究

ab initio Study on Chemical Reaction

○長岡伸一、日野めぐみ、竹本真唯

1. 研究目的、内容

プロトン移動は最も基本的な化学反応のひとつで、プロトンが分子間あるいは分子内を移動するだけという単純な反応である。このため、測定や理論解析に適しており、多くの研究が行われている。本研究では、多くの効能を持つことで知られているアロエの紫外線防御作用に注目し、そのメカニズムを解明を目指した。このため、アロエに含まれる Aloesaponarin I とその関連物質(Fig.1)を用いて、励起状態での分子内水素結合 (A、B) に沿ったプロトン移動を発光分光法と ab initio 計算により明らかにした。

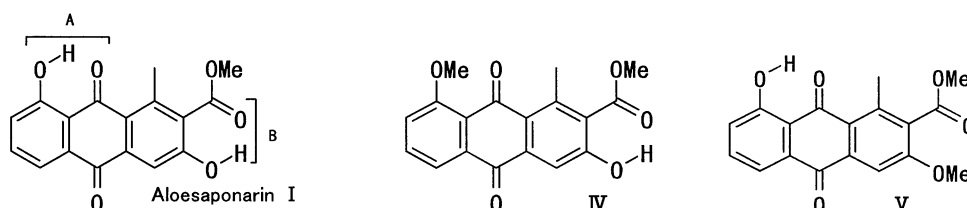


Fig.1 Aloesaponarin I とその関連物質

2. 研究方法、計算方法

Aloesaponarin I とその関連物質の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル(Fig.2)の測定はシクロヘキサンを溶媒として行い、蛍光量子収量の標準サンプルとして、9,10-ジフェニルアントラセンを用いた。

アロエサポナリンのモデルである化合物(Fig.3)を Gaussian03 を用いて、CIS/6-31+G**//HF/6-31+G** で計算した。

3. 研究成果

励起状態ではプロトン移動が起こると、ストークスシフトを示す蛍光が現れる。実際、Aloesaponarin I、化合物Vは Fig.2 のようにストークスシフトを示す蛍光が観測されるが、化合物IVでは蛍光量子収量は無視できるほど小さい。計算結果によると、Aloesaponarin I で A の部位のプロトン移動をしたとき、最低励起一重項 $\pi\pi^*$ 状態のエネルギーが安定化する。B の部位でのプロトン移動では逆にエネルギーが上昇する(Fig.4)。そこで、一連の分子では A の部位のみで励起状態プロトン移動が起こると考えられる。プロトン移動が起こらないため、化合物IVでは、ストークスシフトを示す蛍光が観測されないのであろう。

4. 発表、出版実績または予定

S. Nagaoka et al. 著書 1 冊、J. Phys. Chem. A 投稿中
1 報、分子構造総合討論会にて発表予定

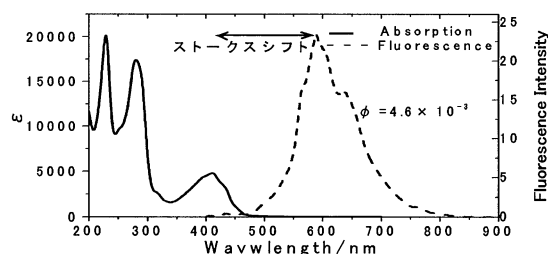


Fig.2 Aloesaponarin I の吸収・蛍光スペクトル

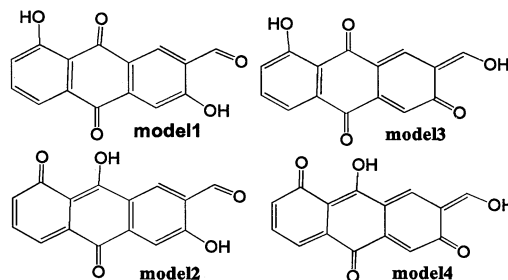


Fig.3 アロエサポナリンのプロトン移動のモデル

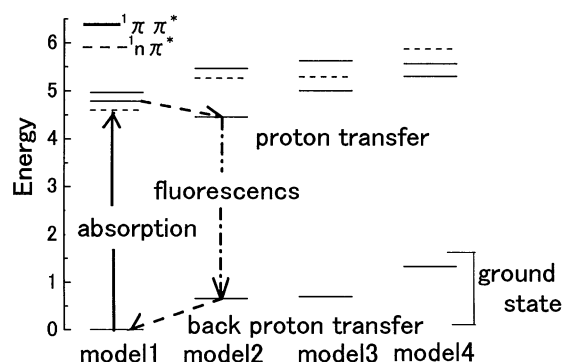


Fig.4. モデルの励起状態のエネルギー図(一重項状態、CIS/6-31+G**//HF/6-31+G**)

負イオンラジカル反応における反応試剤と生成物の構造と安定性

Structures and Stabilities of Reactant and Product Ions in Anion Radical Reactions

○永田 敬, 中西隆造, 松山 靖, 村岡 梓 (東大院総合)

1 研究目的, 内容

気相の負イオンラジカル反応において, 溶液中の $\cdot\text{CO}_2^-$ の合成等価体として機能する $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の電子構造を明らかにすることを目的とし, 昨年度に引き続き *ab initio* 計算を実施した. 特に, 本年度に分子科学研究所との共同研究で測定した $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の赤外光解離スペクトルと計算結果とを比較することにより, $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ 内でのイオンコア(CO_2^- あるいは C_2O_4^-)周辺の水和構造を決定することを目指した. 水和によって $\cdot\text{CO}_2^-$ が電子脱離過程に対して特異的に安定化するメカニズムを明らかにすることが主な狙いである. また, $(\text{CS}_2)_2^-$ についても構造最適化を行った. $(\text{CS}_2)_2^-$ は C_2S_4^- , $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ など複数の構造異性体の存在が指摘されているが, その同定には未だに多くの議論がある. 当グループで行った光解離スペクトル, 光電子スペクトル等の測定結果を解釈し, ビーム中に実在する異性体を同定するために *ab initio* 計算を実施した.

2 研究方法, 計算方法

$[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ についてはMP2/6-311++G(d,p), $(\text{CS}_2)_2^-$ についてはMP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化・振動解析を行った. $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の垂直電子脱離エネルギー(VDE)値の計算にはCCSD(T)/6-311++G(d,p), $(\text{CS}_2)_2^-$ のVDE計算にはMP2/aug-cc-pVDZを用いた. 計算プログラムはGAUSSIAN98を使用した.

3 研究成果

$[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の $(n, m) = (1, 1) - (3, 2)$ について, 総計84種の構造異性体に対応する安定構造が得られた. 各構造についての振動解析の結果を実測の赤外光解離スペクトルと比較検討することにより, 図1に示す構造を各 (n, m) 異性体のスペクトルキャリアとして同定した. この結果から, (i)対象としたサイズ領域では, 水分子が直接 CO_2^- あるいは C_2O_4^- イオンコアに水和して基本骨格が形成される. (ii)これらの基本骨格が赤外振動スペクトルの構造を支配する. (iii) $n=1-3, m=1$ は同じ基本骨格を持つが, $n=1-2, m=2$ の基本骨格は $n=3, m=2$ では保持されず, イオンコアと水分子2つを含む環状骨格が形成される, などがわかった.

$(\text{CS}_2)_2^-$ については図2に示す7種の構造が得られた. VDEの実測値と計算値との比較, および $(\text{CS}_2)_2^-$ のSOMOと光解離フラグメントであるSCCS $^-$ の分子軌道との相関を調べることによって, ビーム中に存在している $(\text{CS}_2)_2^-$ 構造異性体はイオン-分子錯体 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ VIおよび分子アニオン C_2S_4^- ($\text{C}_{2v}, {}^2\text{B}_1$)IIIであると結論した.

4 発表, 出版実績または予定

★松山, 中西, 井口, 永田, 化学反応討論会, 東京, 2004年6月★松山, 中西, 井口, 永田, 分子構造総合討論会, 広島, 2004年9月★村岡, 井口, 西, 永田, 分子構造総合討論会, 広島, 2004年9月★村岡, 井口, 西, 永田 *J. Chem. Phys.* **122**, 094303(2005). ★松山, 中西, 井口, 永田, *J. Chem. Phys.* 投稿予定.

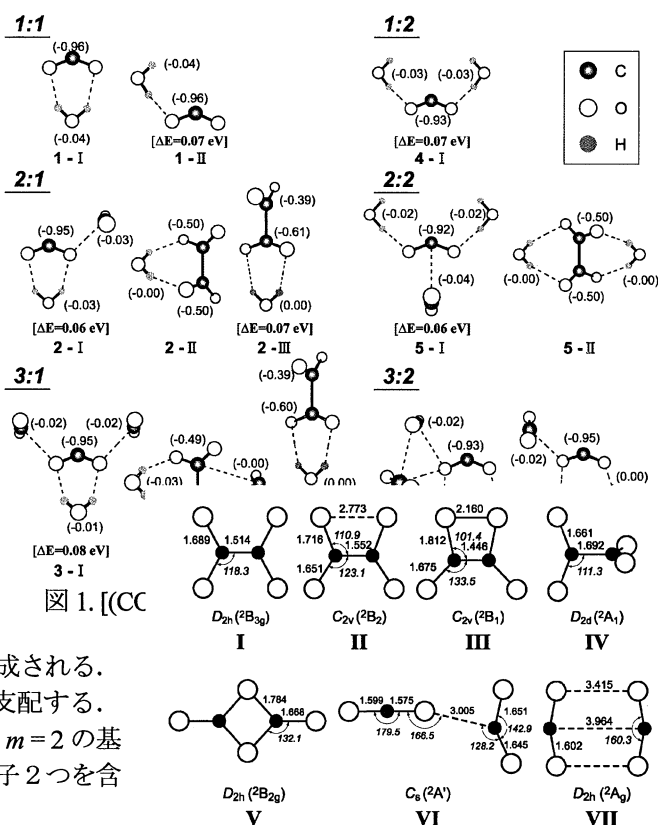


図1. $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造異性体

図2. $(\text{CS}_2)_2^-$ の構造異性体

溶媒和クラスターの微視的構造と反応ダイナミクスの研究

Structure and Dynamics of Solvated clusters

○富宅喜代一、宮田知代子、荒西研吾 岡井信裕 藤原亮正 (神戸大学)

1 研究目的、内容

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

2 研究方法、計算方法

本課題では Mg, Ca と Na_3 の負イオン水和クラスターについて、ライブラリー中の Gaussian98 を用いて計算を進めた。構造最適化の基底関数は MP2/6-31++G(d,p) である。 $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-3$) の光電子スペクトルの計算は、基底関数として MP4/aug-cc-pVTZ と B3LYP/6-311++G(d,p) を用いた。

3 研究成果

(1) 金属の溶出の微視的過程

金属—溶液界面で起こる金属の溶出過程及び溶媒和電子の生成過程を分子レベルで解明するために $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の光電子分光と理論計算を行った。 $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 4$) の光電子スペクトルでは、負イオン基底状態 ($1^1\Sigma_g^+$) から中性基底状態 ($1^2\Sigma_u^+$)、中性励起状態 ($1^2\Sigma_g^+$ 、 $2^2\Sigma_u^+$) への遷移に相当する三本のバンドを観測した。クラスターサイズの増加とともに、中性基底状態 ($1^2\Sigma_u^+$) への遷移が高エネルギーシフトし、 $n=3$ で第二バンドに縮重するのに対し、中性励起状態 ($1^2\Sigma_g^+$ 、 $2^2\Sigma_u^+$) への遷移はほとんどエネルギーシフトを示さない。これらの顕著なスペクトル変化を説明するために、 $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 3$) について安定構造と光電子遷移の理論計算を行った。図1に示すように、水分子は直線型の Na_3^- の中央の Na 原子に、O 原子側から選択的に結合し、水分子の増加とともに Na-Na 間距離が増加する。 $n=3$ では、水分子が Na-Na 間に完全に入りこんだ解離型構造が予測された。解離型構造が顕著となる $n=3$ では、Na 三量体の結合性軌道 $6\sigma_g^+$ が Na 二量体の結合性軌道 (σ_g^+) へ、反結合性軌道 $5\sigma_u^+$ が Na 原子の s 軌道に類似した軌道へと分裂することを見出した。また各サイズの最安定構造の異性体について、光電子遷移の計算値は実測値を再現した。

この結果から、クラスター中での Na_3 の解離現象を段階的にとらえていると結論した。

(2) 金属イオンの酸化反応と溶媒和ダイナミクス

クラスター中での金属イオンの酸化還元反応の動的機構を解明するために、 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n$ について、Ti サファイアフェムト秒レーザー (800 nm) を用いた多光子イオン化過程の検討を行い、蒸発過程の他に新たに以下

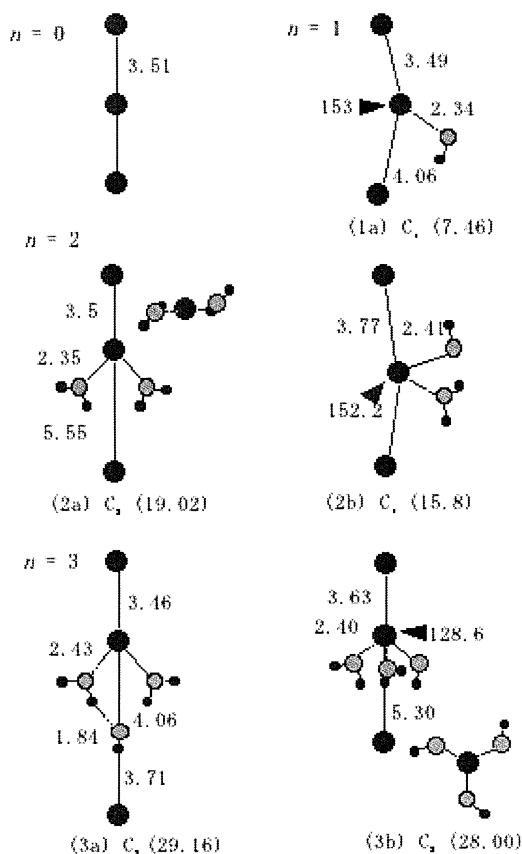


図1

の過程が重要となることを明らかにした。



過程(1)は二価イオンの生成過程で、過程(2)では、 $\text{MgNH}_2^+(\text{NH}_3)_m$ が高収率で検出される。 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n (n \geq 3)$ の第一励起状態への光励起では MgNH_2^+ の生成を伴った金属イオンの酸化反応は起こらないことが明らかになっている。従って、 $n \geq 3$ の酸化反応(2)は、一価イオンの高い励起状態で第二イオン化過程と競合して進む。ここでは、励起状態の動的緩和過程および上記の二つの過程の競合関係の情報を得るために、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$ についてフェムト秒レーザー (800nm)を用いたポンプ-プローブ実験を行った。 $\text{MgNH}_2^+(\text{NH}_3)_3$ の時間変化より励起状態の寿命は 800 fs と得られた。この結果は、溶媒和に伴って励起状態が非常に大きく安定化され、基底状態への無輻射過程の速度が非常に速くなることを示している。他方、蒸発生成物 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ イオンは、 $t=0$ で信号が最も小さくなり、信号変化は親イオン $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$ の励起後の吸収回復に相当する。この信号変化の時定数は、1.2 ps と得られた。従って、励起状態のクラスターは 800 fs で基底状態に内部転換し、振動緩和で始状態に戻る。また、 $n=4$ の構造計算や光解離スペクトルの結果より、分子線中には(4+0)構造の他に、ほぼ等エネルギーの 800 nm に吸収の無い(3+1)構造が混在している。以上の結果、内部転換後のクラスターはこれらの異性体構造をとり、上記の回復時間には(3+1)構造から(4+0)構造への異性化過程も含まれると結論した。現在、この溶媒和ダイナミクスを説明するために、(3+1)と(4+0)構造の活性障壁の計算を進めている。

(3) 金属原子の水和過程

$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ 等のアルカリ金属原子を含む水クラスターでは、4個以上の水分子の配位により、価電子(ns)がクラスター内で自発的にイオン化し、イオン対状態が生成することが我々の以前の研究で明らかになっている。しかし、閉殻構造をとる Mg 原子を始めとしたアルカリ土類金属ではこのイオン化は起こらないと長らく信じられてきた。この仮説を検証するために、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの電子状態の研究を行った。ここではレーザー蒸発で生成したこれらのクラスターについて、光イオン化過程の検討を行った。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$)のイオン化ポテンシャル(IP)は、Li原子の系と同じように8個以上の水分子が配位すると、IPは一定の値をとり、氷の光電子放出のしきい値(3.2 eV)と一致する。この結果は、アルカリ金属の系と同様に、自発的なイオン化が起こっていることを強く示唆している。これらのクラスターのIPのサイズ依存性の特徴

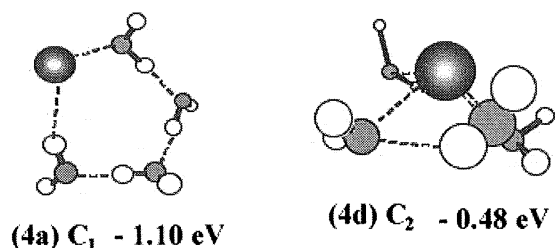


図 2

は、Mgの系で明確に見られるように、4個以上の水分子の配位でIPの急激な減少する点である。このサイズ依存性をさらに詳しく理解するために、クラスターの構造計算を進めている。図2に $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4$ の結果を示す。Mg原子は閉殻構造をとるため、 $n \leq 4$ では Mg-水分子間より水分子間の水素結合の方

が強く、水素結合ネットワークをもった構造 4a が最安定と

なる。自発的なイオン化が起こるために、Mg-O結合が最多となる4dの構造へ構造転移が起こることが予測される。観測されているIPの急激な変化は、この転移を示唆していると考えられる。この構造転移を検証するために、現在、さらに大きなサイズのクラスターの構造と電子状態の計算を進めている。

3 発表、出版実績または予定

*1. N. Okai, S. Yoshida, K. Aranishi, A. Takahata and K. Fuke, "Multiphoton Ionization and Oxidation Processes of Mg-Ammonia Clusters", Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 921-929 (2005).

*2. A. Fujihara, C. Miyata, and K. Fuke, "Microscopic Dissolution Process of Na_3 in Water Clusters", Chem. Phys. Lett. in press.

炭素系星間分子の分子構造および生成機構に関する理論的研究

Theoretical Study of Structures and Formation Mechanisms of Carbonaceous Interstellar Molecules

○高橋 順子 (明治学院大学)

1 研究目的、内容

超低温超低压の極限環境にある星間空間では、三員環や鎖構造など地上にはないタイプの奇妙な分子構造を持つ多種多様な星間分子が発見されてきた。また、超低压の星間空間では三体衝突がほとんど起こらないため、気相中での反応障壁がないイオン-分子反応や中性-中性分子反応、あるいは、星間塵上での固体表面反応による生成機構が重要な役割を持つ。本研究は、生命関連分子の前駆体となり得る新たな炭素系星間分子の実験室での分光学的検出と天体観測による星間空間中での検出を目指して、可能な分子構造や生成機構を量子化学計算によって予測することを目的とする。本年度は、最も単純なアミノ酸である Glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) の骨格に当たる分子である NCCO radical の星間空間中での生成機構について検討した。

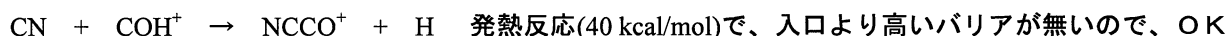
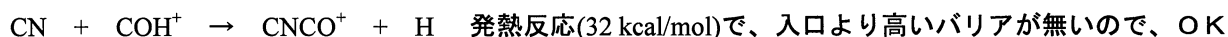
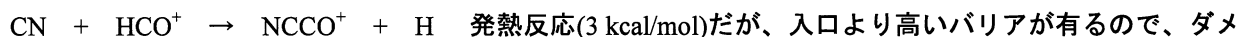
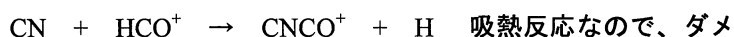
2 研究方法、計算方法

Gaussian03 を用いて量子化学計算を行った。B3LYP/6-31G(p,d)法で平衡構造と反応ポテンシャルエネルギー面の計算を行った。さらに、平衡構造と遷移状態のエネルギー準位を詳細に検討するため、G3(MP2B3)法による計算を行った。

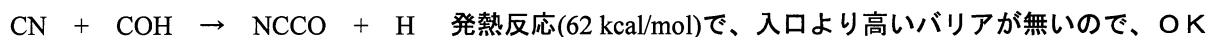
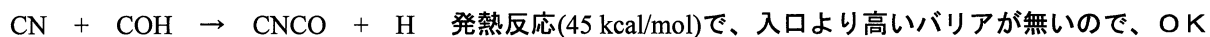
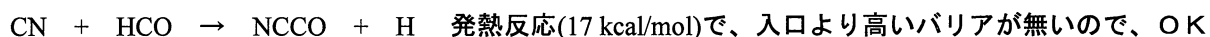
3 研究成果

NCCO radical およびその異性体の反応ポテンシャルエネルギー面を検討した結果、星間空間中での生成機構として、以下のルートが可能であることがわかった。

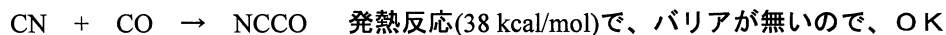
(1) 星間気相中でのイオン-分子反応



(2) 星間気相中での中性ラジカル-中性ラジカル反応



(3) 星間塵表面上でのラジカル-分子付加反応



4 発表、出版実績または予定

★高橋順子、分子構造総合討論会、2005年東京、発表予定。

★Junko Takahashi, Chem. Phys. Lett., to be published (2005).

有機単原子層の電子構造

Electronic Structures of Organic Monatomic Layers

○尾崎 弘行、遠藤 理、栖原 正典 (東京農工大学)

1 研究目的、内容

グラファイトの劈開面に形成した 17,19-hexatriacontadiyne の蒸着単分子層を冷却して紫外線を照射すると、帯状巨大分子の単一層 (*atomic sash* (AS)) が生成する。STM 観察の結果によれば、図 1(b) のような *all trans* 配座のアルキル鎖の炭素とポリジアセチレン (PD) 鎖が同一平面に保持された "有機単原子層" (AS-II) が生ずる前に、PD 鎖の sp^2 炭素 (C_2) とアルキル鎖の α 位メチレン炭素 (C_α) の間および $C_\beta - C_\gamma$ 間が捻れ、基板と接する β 位以遠のアルキル鎖の zigzag 面よりも PD 鎖と C_α が高い位置に保持された構造 AS-I (図 1(a)) が生成する。AS-I は紫外線照射の継続や昇温により AS-II に変わる。今年度は AS のエネルギーの立体配座依存性を調べ、構造変化の原因を探った。

2 研究方法、計算方法

計算には Gaussian 03 を使用した。アルキル鎖の炭素数 n が 2-6 までの AS に対して、PD 鎖と C_α が成す平面を C_β 以遠の zigzag 面と平行に、PD 鎖の C_2 と C_3 およびアルキル鎖の C_α と C_β が成す二面角 ϕ と $C_\alpha, C_\beta, C_\gamma, C_\delta$ が成す二面角 ϕ' を等しく保持し、 $\phi = \phi'$ を 60° から 180° まで 10° ごとに固定する制約のもとで、BLYP/6-31G レベルで周期的境界条件 (PBC) を課して構造最適化を行った後、B3LYP/6-31G レベルでエネルギーの算出を行った。

3 研究成果

図 2 に示すように AS のエネルギーの ϕ 依存性は n によって異なる。 $n=2, 3$ では AS-II に比べ AS-I が安定であり、 $n \geq 4$ では AS-I と AS-II のエネルギーがほぼ等しい。その理由は次のように説明できる。 $n=2, 3$ の場合、AS-I から AS-II に向かうと $C_\alpha - C_2$ 結合に関して C_β と C_1 が重なり型に近づくため、系は不安定化する。一方、 $n \geq 4$ の場合は、図 1(a) の $C_\beta - C_\gamma$ 結合に関して C_α と C_δ が *gauche* に近い関係から図 1(b) の *anti* に変わることによる立体反発の低減と $C_\beta - C_1$ 間の立体反発増加とのトレードオフの結果、AS-I と AS-II のエネルギーは同程度となり、 $n=16$ の実在の AS に対して両構造が観測されることと矛盾しない。反応初期または低温で AS-I が生ずることからモノマー単分子層における分子配向・充填、基板との整合関係では AS-II よりも AS-I を生成するための障壁が小さいと想像され、また、分子内運動の活性化により AS-I が AS-II に変換されることから基板との相互作用を考慮すると AS-II の方が安定であることが示唆される。

4 発表、出版実績または予定

栖原、遠藤、尾崎、石田、片桐、河東田、江川、分子構造総合討論会、2005 年 9 月、東京、発表予定。

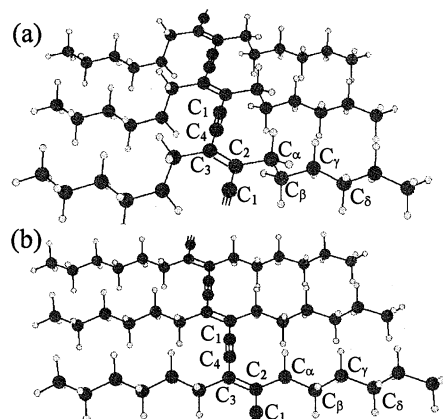


図1. アルキル鎖の炭素数 (n) が 6 の *atomic sash* (AS) - I (a) と AS - II (b)。

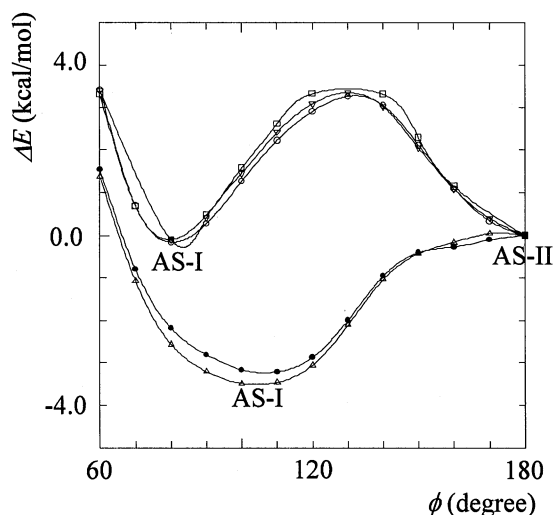


図2. AS ($n=2-6$) のエネルギーの ϕ 依存性。 $\phi = 180^\circ$ の場合 (AS-II) との差で示した。●: $n=2$ 、△: $n=3$ 、□: $n=4$ 、○: $n=5$ 、▽: $n=6$ 。

電子状態計算によるタンパク質・低分子間相互作用解析

○仲西 功、村田 克美、北浦 和夫（京都大学大学院・薬学研究科）

1 研究目的、内容

蛋白質の立体構造に基づく論理的な医薬品分子設計（SBDD）が日常的に利用されている。しかし現在のSBDDは、設計したリガンド分子の蛋白質に対する結合アフィニティーの予測精度が低いため、立体構造の定性的な解釈による化合物デザインにとどまり、定量的なデザインは困難な状況にある。アフィニティーは概ね、リガンド分子と蛋白質間の相互作用エネルギー、複合体形成時の脱溶媒和エネルギー、及び、リガンド分子のフレキシビリティ、の組み合わせと高く相関することが知られている。実測アフィニティー値を再現するようにこれらのファクターを考慮した各種予測式が提唱されているが、それらの精度が低い要因の一つは、分子間相互作用エネルギーの計算に分子力場を用いていることであると考えている。分子力場は蛋白質や核酸などの生体高分子用に開発されたものであり、低分子との分子間相互作用に関しては精度と汎用性の面で限界がある。我々は、蛋白質とリガンド間の相互作用を量子化学計算によって評価することで、汎用性と信頼性の高い結合エネルギーの計算方法を確立し、結合アフィニティーの予測精度の問題点を克服することを目指している。

2 研究方法、計算方法

FK506 Binding Protein(FKBP)をターゲットとし、アフィニティーと分子サイズの異なる4種のリガンドとの複合体について計算を行った。初期構造はX線結晶構造を用い、フラグメントMO(FMO)法により複合体状態におけるリガンドの構造のみを3-21Gで最適化した。その際、リガンドの各原子のvdw半径の2倍の距離以内にあるFKBPのアミノ酸残基を取り出してモデル構造として用いた。最適化後のモデル構造を、もとの蛋白質構造に埋め戻し、相互作用エネルギーの計算をFMO-MP2/6-31G*で行った。

3 研究成果

モデル構造を最適化した際のリガンド分子の構造は、結晶構造に比べRMSDで0.3~0.8Åのズレが見られた。蛋白質と接触している部分でのズレはほとんど見られず、本来溶媒領域にある構造的に自由度の高い領域でのズレが大きかった。この領域は結晶構造中では隣接する蛋白質分子と相互作用している部位であることから、ズレをもたらす要因のひとつとして結晶中におけるパッキングの影響が考えられる。一方FKBPとリガンド分子間の相互作用エネルギーに関しては、実測アフィニティーと相関が見られた。また、相互作用エネルギーの約半分が電子相関の寄与であるという知見が得られた。しかし、現状では実測アフィニティーの定量的な予測には至っておらず、脱溶媒和エネルギーやエントロピーなどの考慮が必須と考えている。そこで、今年度は脱溶媒和エネルギーに焦点をあてた研究を行っていく予定である。

4 発表、出版実績または予定

★村田, 仲西, Fedorov, 北浦 分子構造総合討論会 2004, 広島

低原子価六族金属カルボニル錯体を触媒とする

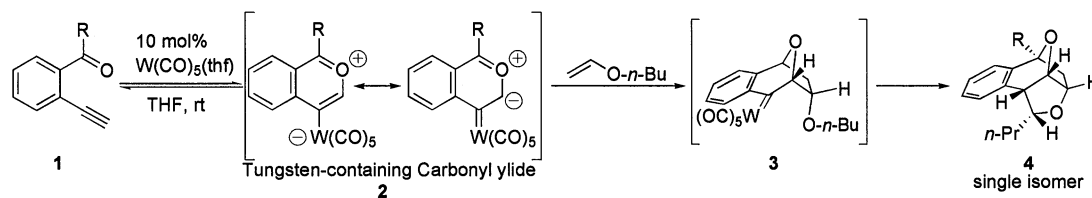
炭素骨格構築反応の機構解明

Theoretical Studies on the Mechanism of Carbon-Carbon Bond Formations Catalyzed by Carbonyl Complexes of Group 6 Metals

○岩澤 伸治、原 貴宏（東工大院理工）

1 研究目的、内容

当研究室では現在、タングステン（0）カルボニル錯体を触媒として用いる、新規炭素骨格構築反応の開発を多面的に展開している。その1つに、タングステンペンタカルボニル錯体を触媒とする、*o*-エチニルフェニルカルボニル化合物と電子豊富オレフィンからの多環性化合物 **4** の合成が挙げられる。この反応は、まず、*o*-エチニルフェニルカルボニル化合物とタングステンペンタカルボニル種との反応により、新規反応活性種であるタングステン含有カルボニルイリドが生成する。次いでこれが電子豊富オレフィンと [3 + 2] 付加環化反応を起こし、不安定カルベン中間体 **3** を生じる。さらにこのカルベン錯体部位が近傍の C-H 結合に挿入を起こし、多環性化合物 **4** を与えるものと考えられている。しかしながら、反応の鍵となる活性中間体の同定は困難であり、その反応機構の詳細はいまだ明らかとなっておらず、本反応の動的挙動を深く理解する大きな障害となっている。



N. Iwasawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5814(2001).

式 1

本研究ではこれらの反応における反応機構の詳細を明らかにし、六族金属カルボニル錯体を用いる合成手法の開発に新展開をもたらすため、本反応における、反応活性種の電子状態、[3 + 2] 付加環化反応が協奏的であるか否か、また、付加環化後、生成すると考えられるカルベン錯体部位の反応性に関し、量子化学計算を用いて理論的な解明を目指す。なお平成 16 年度は主に、タングステン含有カルボニルイリドとメチルビニルエーテルとの [3 + 2] 付加環化反応の詳細、ならびに高い *endo*-選択性の起源について量子化学計算を用いて検討を行ったので以下に報告する。

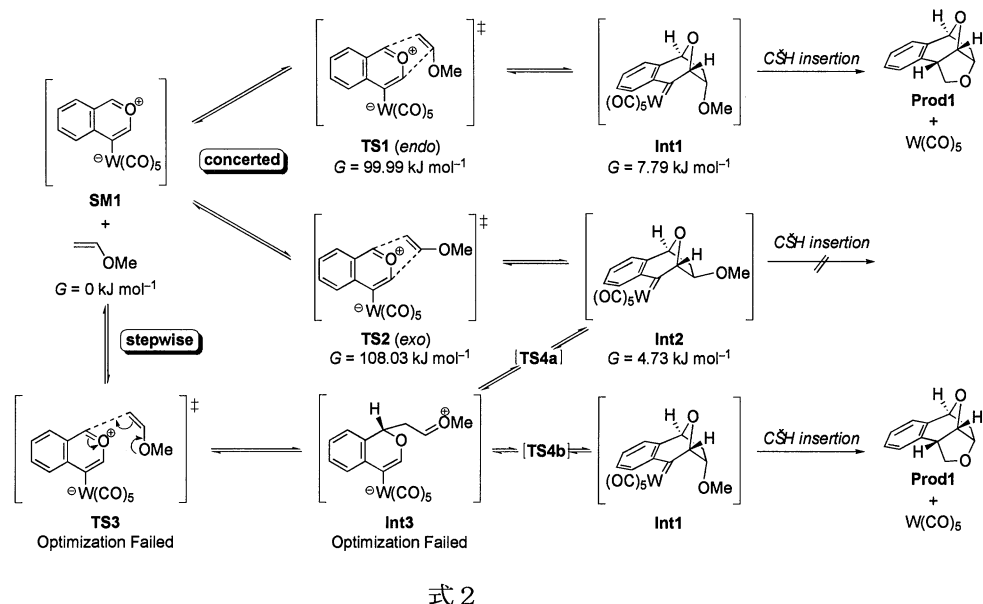
2 研究方法、計算方法

[3 + 2] 付加環化反応の詳細について量子化学計算を用いて検討を行うために、協奏的および段階的な [3 + 2] 付加環化反応を想定し、さらにアルケンの面選択の異なる *endo* 型および *exo* 型環化を考慮して、式 2 に示したそれぞれの遷移状態ならびに中間体の構造最適化を行った。

計算プログラムには Gaussian 03 を使い、計算手法としては B3LYP 密度汎関数法を、基底関数としてタングステンには有効内核ポテンシャルを含む LanL2DZ 基底を、その他の原子には 6-31G*基底を使用した。なお今回の研究結果は気相における振る舞いを示したものである。

3 研究成果

式2に示したそれぞれの遷移状態ならびに中間体の構造最適化を行った結果、協奏的な付加環化については *endo* 環化および *exo* 環化それぞれについて対応する遷移状態 TS 1、TS 2 と不安定型カルベン錯体中間体 Int 1、Int 2 の構造が求まった。式2には、それぞれの複数求ま



った配座異性体のうち最安定な構造の Gibbs 自由エネルギーを、タングステン含有カルボニルイリド SM1 とメチルビニルエーテルとのエネルギーの和を基準とした相対的な値として示してある。一方、段階的な [3 + 2] 付加環化に相当する遷移状態 TS 3 および双性イオン型中間体 Int 3 の構造は得られず、[3 + 2] 付加環化は（少なくとも気相条件下においては）段階的には進行しないことが示唆された。

また、求まった *endo*、*exo*、2つの環化経路を比較すると、*endo* 環化における活性化エネルギーは 99.99 kJ/mol と *exo* 環化における活性化エネルギーよりも 8.04 kJ/mol エネルギー的に安定であり、これをもとに本反応の *endo/exo* 選択性を算出すると *endo* : *exo* = 96 : 4 となり高い *endo*-選択性を示すことが量子化学計算によっても再現された。

立体的にはより不利と考えられる *endo*

環化の活性化エネルギーの方が *exo* 環化のそれに比べて低くなるのは、*endo* 環化の遷移状態において最高被占軌道よりも3つ下の被占軌道 (HOMO-3) において、ビニルエーテル部位のアルコキシ酸素の非共有電子対とタングステン含有カルボニルイリドとの間に二次的な軌道相互作用が存在するためであることが示唆された。従来カルボニルイリド種と電子豊富アルケンとの [3 + 2] 付加環化反応の例は少なく、また今回の研究によって、二次的な軌道相互作用による選択性の発現が示唆されたことは大変興味深い。

なお本研究は茨城大学理学部、森聖治助教授の助言を得て行った。ここに感謝の意を示します。

4 発表、出版実績または予定

1、Hiroyuki Kusama, Hideaki Funami, Masahide Shido, Yoshihiro Hara, Jun Takaya and Nobuharu Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2709-2716 (2005).

2、原, 舟見, 森, 草間, 岩澤, 日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月, 神奈川。

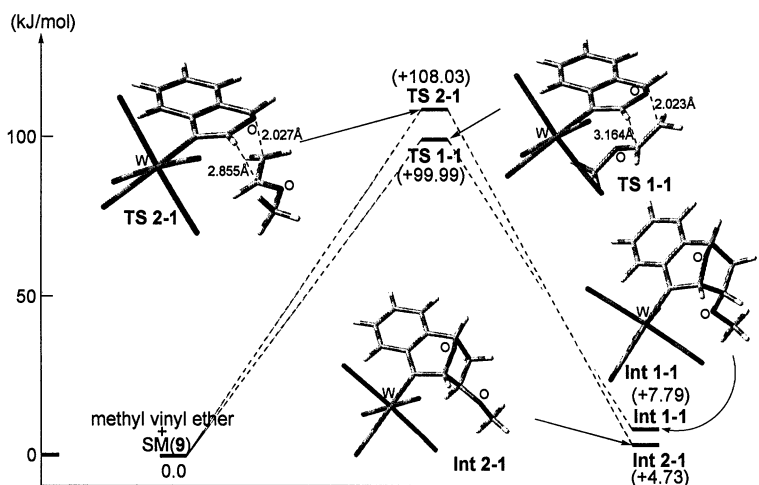


図 1

関応力による不安定状態を経由した固相有機反応の分子軌計算による解析

A computational study on the solid state Diels-Alder reaction via strain-induced destabilized states

○M. Fajar Pradipta (Keio University)

1 研究目的、内容

固体反応あるいは無溶媒の反応にはいくつかのメリットがあります。有機溶媒による汚染の減少や低コスト化や簡単な過程で反応を行なえるということが挙げられます。これらのファクターは産業において非常に重要です。有機固体状態の反応には光化学や熱化学やメカノケミカル反応などが挙げられます。本研究ではメカノケミカル反応の協奏と段階メカニズムを解明するために計算シミュレーションを行っています。

2 研究方法、計算方法

応力印加によってもたらされた不安定状態を経由した引き起こされる固相反応に関して考えています。反応系としては、ジエンとジエノフィルによる Diels-Alder 反応を選択しています。アントラセン誘導体をジエンとして使われるのは anthracene (A), 9-methylanthracene (B), 9,10-dimethylanthracene (C), 9,10-bis(chloromethyl)anthracene (D), and 9,10-bis(bromomethyl)anthracene (E)です。ジエノフィルとして使われるのは fullerene と p-benzoquinone です。速度論的安定性の尺度として広く用いられる最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギーの差 (intramolecular HLG) を、2 個の反応物間のバンドギャップ (intermolecular HLG) に拡張し、双方を半経験的分子軌道法計算プログラム (Spartan04) および ab-initio 計算プログラム (HF/3-21G(*), Gaussian03) によって計算しました。

3 研究成果

アントラセンおよび p-benzoquinone の 2 個の自由分子間に Diels-Alder 反応が起きるとき、アントラセンスケレトン(ASK)が屈曲し ASK を中心から対象に折り曲げたときに中心角として定義される二面角 (DHA) が 180 度から活性錯体における 150 度まで減少することに着目し、固体における歪んだジエンのモデルとして DHA の減少したアントラセンおよびその誘導体を選択しました。アントラセン誘導体の HLG が二面角を減らすことに減少すると結論を下す。halomethyl で増加したが、メチルグループと共に HLG が減らした分子間は固定二面角で分類されます。少なくとも質的に分子張りによる反応を mechanochemical するこの種類の原始の計算適切。

4 発表、出版実績または予定

- Pradipta, M. F.; Watanabe H.; Senna M.; Solid State Ionics 172 (2004) 169-172
- Semiempirical computation of the solid phase Diels – Alder reaction between anthracene derivatives and p-benzoquinone via molecular distortion; Pradipta M.F., Watanabe H., Senna M.; The 15th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS) at Kyoto, on November 10, 2003
- Mechanisms of solid state Diels – Alder reaction between anthracene derivatives and dienophiles under mild mechanical stressing; Watanabe H., Kubo T., Pradipta M. F., Senna M.; The 15th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS) at Kyoto, on November 10, 2003
- The concerted and stepwise mechanism of Diels – Alder reaction: Semiempirical study; Pradipta M.F., Watanabe H., Senna M.; The International Symposium on Functional Colloids and Surfaces at Hiyoshi, on January 21, 2005

蛋白質の構造機能相関計算

Calculation of correlation between protein structure and function

○高橋卓也 (立命館大学)

1 研究目的、内容

蛋白質溶媒系の相互作用は、ガス相とは全く異なる振る舞いをするため、それを正しく高速に評価することは構造形成問題 (folding) や分子認識問題、それに触媒反応計算問題などを解決するためには非常に重要である。近年、溶媒効果を取り込んで、巨大分子における構造機能相関の解明を行い、論文としても報告してきた⁽¹⁾。今回、K イオンチャネル分子のイオン透過現象を説明するため、最近開発された周期境界条件と差分法を組み合わせる外場の効果を計算する Brownian Dynamics (BD) シミュレーションソフトウェアの開発を行い、チャネル近傍での静電的自由エネルギープロファイルの計算と、イオンのシミュレーションを行ったので報告する。

2 研究方法、計算方法

周期境界条件と差分法を組み合わせる外場の効果を計算する Brownian Dynamics (BD) シミュレーションソフトウェアを元に、計算の高速化のために、チャネル遠方のイオン間のポテンシャルは解析解を近似的に適用する手法を開発した。

3 研究成果

イオンチャネル分子のイオン透過現象の基礎となる、溶媒イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^-) の拡散定数は実験からの値との一致を見た。イオンチャネル分子 Kir の置換体は、イオンの透過能に変化があることがわかっているため、我々は、置換体の構造を既に立体構造が明らかにされている K チャネルからモデリングし、静電エネルギープロファイルを計算した。プロファイルから 3 個の K イオンが共同的に通過する時にはエネルギー障壁が ~ 2 kBT 程度にまで低下することが示された。

開発した BD シミュレーションソフトウェアによって、印加電場に対して、どれだけイオンがチャネルを透過するかをシミュレートした。イオンの移動度はチャネル分子近傍において明らかに遅くなった。

今後、プログラミングにおいてパラレル化 (SX7 等であればベクトル化も) が可能な部分が多いので、最適化を進行中である。また現有のアルゴリズムを改善して、さらなる高速化についても推進中である。

<参考文献>

(1) Takahashi & Kuyucak, Biophys.J. (2003) 84, 2256-2263

4 発表、出版実績または予定

上記の成果に基づき、さらに研究を進めて論文を作成予定である

<学会発表>

高橋卓也 中村春木 日本生物物理学会第 42 回年会、日本生物物理学会、京都、2004 年・12 月

ビニルアントラセンの基底・励起状態における振れ振動に関する

量子化学的研究

***Ab initio* study on the torsional motion of vinylanthracenes in the ground and excited states**

○坂田 健 (星薬科大学)

1 研究目的

分子内の単結合間の振れ振動は、分子の構造やダイナミクスの研究において重要な役割を果たす。本研究では、9-vinylanthracene (9VA) の振れ振動に注目した。9VA の振れ振動は、振れ角に対する一次元ポテンシャルではうまく説明できないことが LIF スペクトルの結果より指摘されている。

2 計算方法

基底状態には RHF 法、励起状態には CIS 法を用い、構造最適化ならびにエネルギー2次微分の計算を実施した。基底関数には、Dunning-Hay らの (9s5p/4s)[3s2p/2s] 縮約基底関数に加え、C 原子に *d* 型分極関数 ($\alpha=0.75$)、H 原子に *p* 型分極関数 ($\alpha=1.00$) を含めた関数系を用いた。以上の電子状態計算には、*Gaussian98* プログラムを用いた。

次に、 S_0 , S_1 状態それぞれの最適化構造に対して基準振動解析を実施し、フランク・コンドン係数を求めた。

3 研究成果

アントラセンとビニル基の間の振れ角とみなした二面角は、基底状態の安定構造では 69.9° であるのに対し、励起状態では 47.4° となり、 S_1 状態では基底状態よりも平面に近づこうとすることがわかった。

基底状態では振動数が 67cm^{-1} の振動モード $\nu_{S_0,1}$ 、 S_1 状態では振動数が 100cm^{-1} の振動モード $\nu_{S_1,2}$ と 144cm^{-1} の振動モード $\nu_{S_1,4}$ がそれぞれ振れ振動に対応することがわかった。 $\nu_{S_1,2}$, $\nu_{S_1,4}$ については、いずれも振れ角の変位の寄与が大きいものの、アントラセン骨格の面外変角の成分も無視できないことがわかった。これは水素原子間の反発のためと考えられる。

最後に、基準振動が微小振幅運動であると仮定してフランク・コンドン係数を求め、 S_0 状態の零点振動準位から S_1 状態の各振動準位への励起の強度を見積もった。大きな値をもつものは S_0 状態の零点振動準位から S_1 状態の $\nu_{S_1,2}$, $\nu_{S_1,4}$ 各振動準位への励起に相当するものであることがわかった。励起状態では、振れ振動とみなされる振動モードが二つ存在し、これらの振動準位への励起はいずれも強い強度をもつことから LIF スペクトルは複雑なものになるということが明らかになった。

4 発表、出版実績または予定

★ K. Sakata, *Chem. Phys.* 312, 69 (2005).

★ 坂田 分子構造総合討論会 2004、2004年9月 広島

導電性有機物質の構造と物性の研究

Study on the Structure and Properties of Conducting Organic Materials

○薬師久弥、売市幹大、中野千賀子、山本薫、山本貴（分子科学研究所）

1 研究目的、内容

有機固体の諸物性、特に輸送・光学的性質に興味があり、試料合成、結晶構造解析、偏光反射スペクトル（遠赤外～可視領域）およびラマンスペクトルの測定解析を行う。これらの研究から得られた結果を新たな指針として新規有機分子の設計開発、およびこれらを用いた新規有機（超）伝導体の合成を目指している。

BEDT-TTF系のラジカル塩およびTCNQ系のラジカル塩等の各種有機（超）伝導体における反射スペクトルを分散解析することにより、伝導バンド形成に寄与している分子間相互作用の強度と異方性について系統的に研究を進めており、これから構成分子に求められる要請を満たす新規分子デザインを行うとともに、これらの合成開発に全力を注いでいる。

2 研究方法、計算方法

再結晶により得られた単結晶を四軸X線結晶構造解析装置理学電気 AFC-7R、R-AXIS-IVにより測定した。そのデータを大型計算機に転送し計算機上のX線結晶構造解析用ソフトウェア teXsanにより構造解析を行った。解析によって得られた原子座標データを大型計算機に転送し、計算機上のプログラム EXTDH および SCAL を用いて分子軌道を求め分子間の重なり積分を計算した。

3 研究成果

BEDT-TTF および BEDT-TTF 類縁体のラジカル塩 1,2,3,4,5 の結晶について構造を解くことができた。分子の電子状態を計算により求めた。下記の学会において発表し、論文を発表した。DI-DCNQI のラジカル塩 6 の結晶について構造を解き電子状態を計算により求めた。下記の論文を発表した。

4 発表、出版実績または予定

1. 山本、売市、薬師、河本 物理学会年次大会 2004 年福岡
2. K. Suzuki, K. Yamamoto, and K. Yakushi, Phys. Rev. B, 69, 085114 (11) (2004).
3. O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, D. B. Tanner, Phys. Rev. B, 70, 075107 (8) (2004).
4. T. Yamamoto, K. Yakushi, Y. Shimizu, and G. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2326-2332 (2004).
5. T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, J. Yamaura, and H. Tajima, Phys. Rev. B, 70, 125102 (11) (2004).
6. K. Yamamoto, T. Yamamoto, K. Yakushi, C. Pecile, and M. Meneghetti, Phys. Rev. B, 71, 045118 (10) (2005).

有機導体の電子物性とスピン構造 Electronic and Spin Structures of Organic Conductors

○古川貢 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

有機導体の研究は現在までに数多くなされており、中でも TMTTF (図 1) は、アニオンをかえることにより、スピンパイエルスや SDW、電荷秩序などのさまざまな電子物性が発現することから、多くの研究者の注目を集めている。さまざまな物理現象に関する研究はされてきているが、その物理現象と分子構造、及び、結晶構造との相関に関する知見はほとんど得られていない。そこで、本研究の目的は有機導体(TMTTF)₂X のスピン構造と分子構造との相関を解明することである。典型的な例として、X = SbF₆ を取り上げた。現在までの研究により、SbF₆ 塩は、150 K 近傍で電荷秩序相転移し、8 K で反強磁性相転移することがすでに報告されている。しかし、常磁性相における電荷秩序状態の電子構造、スピン構造、分子構造の相関はあきらかにされていない。そこで、ESR スペクトル、X 線結晶構造解析、密度汎関数法による分子軌道計算を行い、実験的に得られたスピン構造と分子構造との相関の解明を試みた。

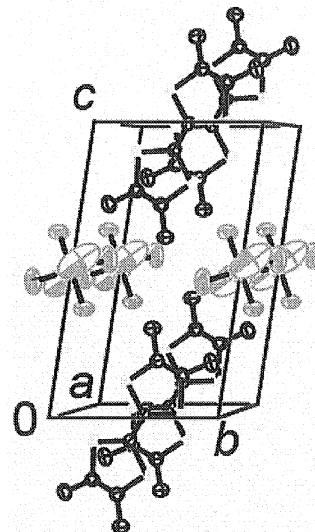


図 1. (TMTTF)₂SbF₆ の結晶構造。

2 研究方法、計算方法

100 K – 室温の温度領域で、X 線構造解析を行い、得られた原子座標を元に分子軌道計算を行った。分子軌道計算の温度依存性を原子座標の温度依存性として計算を行った。計算にはドナー分子である TMTTF のみを考慮し、(TMTTF)21- という原子座標を用いた。分子軌道計算には、gaussian'03 パッケージを使用し、計算方法および基底関数は UB2LYP//6-31G** を使用した。また得られた密度汎関数法による分子軌道計算の結果に Gauge-Included Atomic Orbital (GIAO) 法を適用することにより、g 値の理論計算を行った。その結果を ESR スペクトル測定から得られる g 値を比較した。

3 研究成果

図 2 に単結晶 ESR スペクトル測定により得られる g 値の温度依存性を示した。本来、温度に依存しないはずの g 値が 20-300K の領域で異常な g シフトを観測した。この g シフトの温度領域が非常に広いことから、磁気秩序の発達によるものではなく、分子・結晶構造の温度変化がスピン物性に現れていると考えられる。温度変化によって分子構造の熱収縮がおり、その結果スピン-軌道相互作用に摂動が加わったことが原因と考えられる。そこで、TMTTF 分子の収縮を仮定し、理論的計算 g 値の収縮率依存性を調べた。スピン密度のほとんどは S 原子上に存在し、TMTTF 分子平面内での収縮に対してスピン密度が大きく変化しその結果として g 値がシフトすることが明らかになった。これをもとに実際に X 線結晶構造解析により決定した原子座標を用いて g 値の計算を行った。

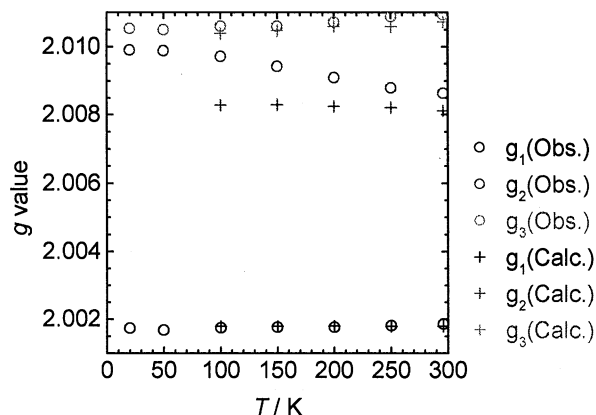


図 2. ESR スペクトルより決定した g 値(○)と GIAO 法より計算された g 値(+)

その結果を図 2 に示した。室温での g 値は再現されたが明らかに、温度依存性は再現できていない。これは観測された異常 g シフトが単純な分子収縮によるものではないことを示している。またカウンターアニオンを含めたスピン物性を考慮しなければならないことを明らかにした。

4 発表、出版実績または予定

★古川貢, 他	2004 年分子構造総合討論会	2004 年 9 月	広島
★古川貢, 他	第 43 回電子スピンサイエンス学会年会	2004 年 11 月	共立薬科大
★古川貢, 他	日本化学会 第 84 春季年会	2005 年 3 月	神奈川大

固体表面上の生体分子認識反応系の構築と構造解析

Analysis and modeling of the biomolecular reaction system on the solid surfaces

○宇理須恒雄、手老 龍吾（分子科学研究所）、渡辺 秀和（九州大学）

1 研究目的、内容

本グループでは、シリコン基盤上に生体物質を、その生理活性を保ったまま吸着させる方法の開発を行っている。これは、将来医療分野などへの応用をめざしている。その前段階として、シリコン表面上における、水素や水分子のさまざまな反応について、実験を行なっている。BML-IRRAS(buried metal layer substrates)法により赤外スペクトルを測定し、ab initio 分子軌道法で振動解析したところ、酸化反応が起きていることを示す、特徴的なピークを新しく見つけた。さらに、分子軌道計算による、酸化反応の反応経路の解析も行なった。

2 研究方法、計算方法

Ab initio 分子軌道法を用いて、構造最適化を行なっている。すべての最適化構造について、基準振動解析により、極小構造あるいは遷移状態であることを、確認している。赤外スペクトルについては、スケーリングファクターを用いて、振動数の計算値の補正をし、実験の定量的な帰属ができるようにしている。分子軌道法の計算は、センターのライブラリプログラムである Gaussian98, Gaussian03 を使っている。

3 研究成果

3.1 水素および水吸着端シリコン表面の酸化反応

水吸着端シリコン表面に水素原子を照射した系 $2\text{H}+\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ および、水素吸着端シリコン表面に水分子を照射した系 $\text{H}_2\text{O}+\text{H}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ について、BML-IRRAS による赤外線分光を行なっているが、 900cm^{-1} から 1000cm^{-1} の領域に特徴的な 2 本 1 組の、3 組のバンドを新しく見つけている。そこで、シリコン表面を、最上層にシリコン 2 原子を含んだ、4 層まで切り出したクラスターモデルを作り、ab initio 分子軌道法を用いて構造最適化、基準振動解析より、スペクトルを帰属した。その結果、新しく見つけた特徴的なバンドは、シリコンバックボンドに酸素原子が挿入した構造に、由来することがわかった。

同様のクラスターモデルにより、ab initio 分子軌道法を用いて、系 $2\text{H}+\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ の酸素挿入反応の経路を調べた。計算レベルは、HF/6-31+G*である。反応は、エネルギー的にきわめて安定な、準安定状態 $\text{HSiH} \dots \text{HSiOH}$ を経由すると考えられる。初期状態から準安定状態までの遷移状態の障壁は MP2/6-31+G で 1 点計算すると、約 25kJ/mol であり、約 100°C という実験条件で容易に越えられると考えられる。準安定状態以降の遷移状態は、OH 基のシリコンバックボンドへの転位、水素原子の第 1 層のシリコン原子へのシフトの、ふたつの素過程からなっているが、どちらも、初期状態よりエネルギー的に低いので、この反応は熱的

に進行することがわかる。

反応系 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ の場合も、反応中間体として、準安定状態 $\text{HSiH} \dots \text{HSiOH}$ を経由することが考えられる。したがって、それ以降の反応は、 $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ のときと同じ経路を取るようになる。しかし、水素シフトの遷移状態のエネルギーが初期状態から約 170kJ/mol 高く、熱的に越えるのは無理である。ところが、水素原子のトンネル遷移が起きる確率を計算すると、OH 転位の遷移状態と等しいエネルギーを系が持っていたとして、約 8% になる。したがって、わずかに酸素転位反応が起きているという、実験事実を説明できる。

3.2 シリコン表面上での、水クラスター形成の可能性

はだかのシリコン表面に水分子を吸着させた系 $\text{H}_2\text{O} + \text{Si}(100)-(2\times 1)$ の、赤外スペクトルを、水のドーズ量を変化させながら測定した。Si-OH の OH 変角の大きなピーク (823 cm^{-1}) が特徴的だが、水のドーズ量をふやしていくと、 850 から 1000cm^{-1} の領域に小さなピークがいくつか現われる。シリコン 1 原子あたりの酸素原子が多いことが予測されているが、バックボンドへの挿入酸素が 1 原子の場合、水クラスターの生成がありえることがわかった。

3.3 酸化シリコン表面上の脂質膜形成におよぼす影響。

酸化シリコン表面の OH 密度が、脂質膜形成におよぼす可能性を調べるために、表面 OH と水素結合する表面近傍の水分子の層の構造を調べた。酸化シリコン表面をクラスター化して、*ab initio* 計算で構造最適化し、さまざまな異性体の安定性を比較した。シリコン 2 量体ユニットに、OH 基がふたつある親水的表面では、両方の OH と水素結合した構造が現れ、これが従来考えられている「安定な水の層」と思われる。これに対し、OH 基がひとつ結合した、中程度に親水的な表面では、水だけのクラスターとほぼ同様な構造を取るが、OH 基のない疎水面に見られるような構造にはならないことがわかった。

4 発表、出版実績または予定

★ Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi, G. Ranga Rao, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, Mutsumi Aoyagi, *Surf. Sci.*, **575**, 330-342, (2005).

G. Ranga Rao, Zhi-Hong Wang, Hidekazu Watanabe, Mutsumi Aoyagi, Tsuneo Urisu, *Surf. Sci.* **570**, 178-188, (2004).

★ Hidekazu Watanabe, Shinkoh Nanbu, Zhi-Hong Wang, Jun Maki, Tsuneo Urisu, Mutsumi Aoyagi, Kenta Ooi; *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 523-527, (2004).

★ Zhi-Hong Wang, Tsuneo Urisu, Shinkoh Nanbu, Jun Maki, G. Ranga Rao, Mutsumi Aoyagi, Hidekazu Watanabe, Kenta Ooi, *Phys. Rev. B* **69**, 045309 (2004).

密度汎関数法を用いた半導体薄膜の電子状態と輸送特性の第一原理的研究

A first-principles study on the electronic structure and the transport properties of semiconductor thin films using the density functional theory

○山内 淳 (慶應義塾大学理工学部)

1 研究目的、内容

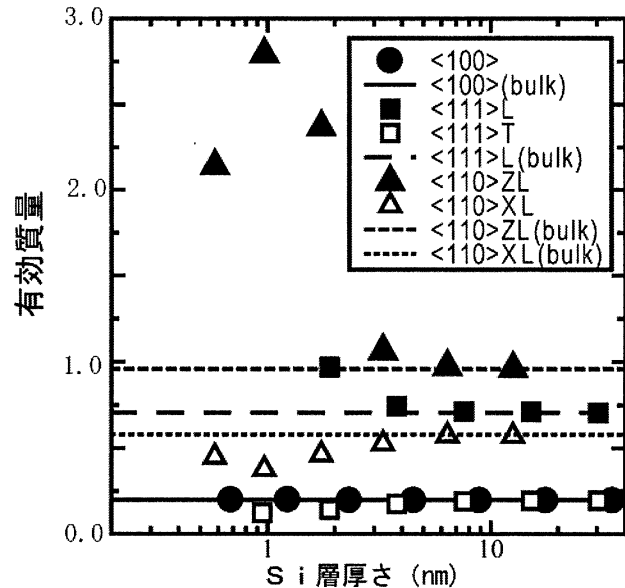
近年、半導体デバイスの分野では、SOI(Silicon on Insulator)と呼ばれる構造が実用化され、市販されている。例えば、Intel や AMD の発売している CPU の基板として使われている。この SOI 基板は 100nm 程度の厚さの Si 薄膜領域がキャリア伝導を担っているもので、高性能化の要求とともに薄くなりつつあり、2003 年末には 1nm を切る厚さのデバイスの transistor 動作が確認されている。産業的に注目されている系であるので、多くの新しい実験事実が今後発表されると期待される系である。一方で、理論的には、このような厚さ (~100nm) の薄膜や、超格子構造の解析では有効質量近似が使用されることが多いが、その前提として原子間隔程度では十分緩やかに外場の影響が変動するという仮定が含まれているため、1nm 程度の膜厚では精度が期待できない。そこで本研究では、数十 nm から sub nm に渡る膜厚の領域を密度汎関数法を基礎とした第一原理計算により電子状態を解析して、固体領域から原子スケール薄膜領域に至るまでの膜厚に関して系統的に輸送特性並びに有効質量近似の妥当性について検討する。また、このような薄膜系では表面の構造が薄膜内部の電子輸送特性に影響を与えることが期待されるが、この影響がどの程度の膜厚から顕著になってくるかも重要な問題である。言い方を変えれば、どの程度の膜厚で、3次元的なバルク固体から2次元的な薄膜の特性が顕著になっていくかについての知見を得ることが一つの大きな研究課題である。さらに、応用上も今後の高性能なデバイス特性を実現する上で、どのような構造の表面(界面)で高性能な輸送特性を実現できるか、また逆の意味でどの程度までの不規則な表面(界面)であれば、輸送特性の劣化を許容範囲内に押さえることができるかは、今後 SOI 技術がより薄い膜厚を実現するに伴い重要になってくると考えられる。

2 研究方法、計算方法

前述の研究を行うにあたり、Si 薄膜のモデルとして水素原子で表面修飾した(100)、(110)、(111)面に配向したスラブモデルを採用して、電子状態について計算を行った。これらのモデルにおける原子数は、数個程度(sub nm 厚さ)から数百原子(30nm 程度)である。この電子状態計算の際には、有効質量を初めとする輸送特性の他にも、有効質量近似から予想される band gap shift、valley shift 等についても検討を行った。計算方法は密度汎関数法を基礎とした擬ポテンシャル近似を用いた。汎関数としては、密度勾配近似(GGA: PBE96)を用いた。計算に使用するプログラムは、TAPP(Tokyo Ab initio Program Package)と名付けたもので、旧東京大学理学系研究科物理学専攻塚田研究室において、申請者が中心になって開発したものである。このプログラムは、局所密度近似並びに一般化勾配近似を適用した密度汎関数法を基礎とした ultrasoft 擬ポテンシャルの使用が可能な平面波基底の標準的な第一原理計算プログラムで、主にベクトル機向けに開発された。有効質量は計算したバンドのエネルギー準位を6次多項式に数値的にフィッティングして求めた。

3 研究成果

図に<100> (●)、<111> (■)、並びに<110> (▲) 方向に閉じ込めた Si 薄膜有効質量の膜厚依存性をまとめた。Si 結晶は<100>軸のGX線上の0.85付近に極小値をもつ電子ポケットを6個有していて、バルクでは等価であった6個の電子ポケットが閉じ込め面に射影された2次元電子ポケットを形成する。<100>閉じ込めでは、G点の周りの等方的なポケット1個と、4個の等価な楕円形のポケットが生じ、<111>では等価な6個の楕円形のポケットが、<110>では2種類の非等価なポケット(図中XとZで区別している)が2個ずつ生じる。図中の記号でL、Tとあ



るのはそれぞれ longitudinal、transverse で非等方的な有効質量テンソルの場合に、G点からの向きに応じて名づけられている。図中に (bulk) と注記のある線は、バルクの有効質量から予想される閉じ込められた面へ射影した有効質量である。閉じ込め方向によらずにSi層の厚さが増大するにつれて、このバルクから予想される値へ近づいていくのは自然な振る舞いである。興味深いのは<100>閉じ込めの場合には、有効質量の厚さ依存性がほとんど見られないことである。その一方で、<111>並びに<110>閉じ込めの場合には、大体4nm付近からバルクの予想値からずれ始める。このずれは、閉じ込めによるバンドギャップの増大値、バンド端間のエネルギーシフト等に関しては、<100>閉じ込め時も含めて同様の振る舞いを示す。逆に、<100>で膜厚依存性が見られない有効質量の特異的な振る舞いは、この閉じ込め方向の場合にはバルクの有効質量テンソルの非対角要素がなくなることが原因であると考えられる。応用上は、有効質量が表面、界面の影響を受けにくいことから<100>方向閉じ込めのSOIは他の方向の場合に比べて有利であることを示唆している。

4 発表、出版実績または予定

J. Yamauchi, "Electronic Transport Properties of Si Thin Film from Bulk to sub-nm Thickness: a First-principles study", Proceedings of the 27th International Conference on the Physics of Semiconductors(to be published).

★J. Yamauchi and N. Aoki, "Deactivation mechanism of In atoms doped in a Si crystal and reactivation due to codoping with B and C" (to be published in Phys. Rev. B)

★ 山内 淳、「水素終端Si薄膜における電子輸送特性の第一原理的研究」日本物理学会 第60回年次大会、東京理科大学野田キャンパス (2005年3月)

★ J. Yamauchi, "Electronic Transport Properties of Thin Channel Regions from SOI through GOI: a First-Principles Study", 4th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (2005年5月予定)

分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究

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

○田仲 二朗、田仲 智津子 (神奈川大 理学部)

1 研究目的、内容

1.1 銅酸化物超伝導体の電子構造

銅酸化物超伝導体で、超伝導をおこす電子対が形成される結合力の本質については、まだはっきりした定説はない。昨年度は La_2CuO_4 結晶をドーピングした状態のモデルとなるクラスターについて研究し、反強磁性型の UHF 解が、RHF 型の解より、安定になることを示した。この考えが、他の銅酸化物超伝導体などで、成り立つかどうかについて、明らかにすることを、目的とした。

1.2 化学発光性分子の電子構造

発光効率の高い m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の anion と、それよりは発光効率の低い、p-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane anion について、dioxetane 環の分解が、分子内電子移動機構でおこり、さらにヒドロキシベンゼンアニオン環からカルボニル基への電子移動型励起状態ができる過程について、biradical 状態の生成機構、さらに励起状態の生成過程を明らかにすることを目的とした。

2 研究方法、計算方法

2.1 銅酸化物超伝導体のモデルクラスター計算では、結晶構造が詳細に解析されてある

結晶について、組成と同じ比率の原子を含むクラスターについて、計算した。Gaussian 03 の uB3LYP と PBE1PBE programs を用いて、RHF 解を求めて、HOMO-LUMO mix の方法で、UHF 解を計算して、エネルギーとスピン状態を研究した。

2.2 化学発光性分子の計算では、uB3LYP 法で、基底状態の分解反応を計算した。反応の遷移状態をはじめ、電子構造に大きな変化がおこる場所について、電子密度、スピン密度と電子軌道の変化を考察して、さらに MCSCF 法で励起状態の計算を行った。

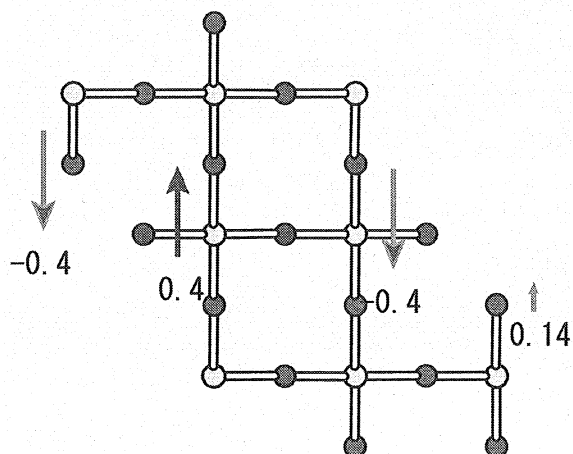
3 研究成果

3.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ は、 CuO_2 層の上下に SrO , BiO の二層が積み重なった構造をもち、 Sr を部分的に La で置換すると、 $T_c = 30\text{K}$ の超伝導体となる。ところが Sr を部分的に Bi で置換すると、超伝導は現れない。(Eisaki et al. Phys.Rev.B69, 064512, 2004) この事実を、モデルクラスターの計算により明らかにするために、

$\text{Bi}_{16}\text{Sr}_{12}\text{La}_4\text{Cu}_8\text{O}_{49}$ と $\text{Bi}_{20}\text{Sr}_{12}\text{Cu}_8\text{O}_{49}$ について計算して、前者では UHF 型の解が RHF 型の解に比して、 0.8 eV 安定になるが、後者では、安定化はほとんどないことが示された。(全エネルギーは $-158,722\text{ eV}$) 両者について、 CuO_2 層上に生じるスピンの大きさを図 1 に示し、反強磁性型の電子構造が、超伝導の発現に必要なことを明らかにした。

3.2 次の図 2 に m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の anion について、遷移状態 B から、化学励起がおこる場所 D を経て、基底状態 G にいたる過程の、スピン密度を、dioxetane 環が分解して生じる formaldehyde 側 ($\text{O}(4)\text{CH}_2$) と、hydroxybenzaldehyde anion 側、さらにその中の carbonyl group ($\text{O}(3)\text{CH}$) に分けて、示した。反応の途中は、biradical を経て推移し、励起状態ができる場所では、 $\text{O}(4)$, $\text{O}(3)$ 上の電荷が複雑に変化することが、明らかになった。

図 1 クラスタ $\text{Bi}_{16}\text{Sr}_{12}\text{La}_4\text{Cu}_8\text{O}_{49}$ の CuO 面上のスピンを示す。この他にも BiO 面上の Bi と O、SrO 面上の La の上にもある。



クラスタ $\text{Bi}_{20}\text{Sr}_{12}\text{Cu}_8\text{O}_{49}$ では スピンは非常に小さい。

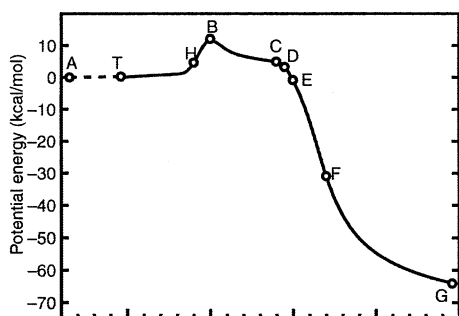
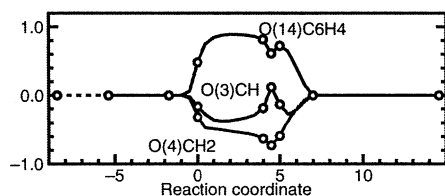


図 2 m -hydroxyphenyl-1,2-dioxetane の anion の分解 についての potential energy 曲線

下図は分子内の各部分に α スピンと β スピンが現れた、biradical 状態が できていることを示す。



発表、出版実績

- 発表
1. C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, 13th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, August 2004, Yokohama
 2. J. Tanaka, C. Tanaka and M. Matsumoto, 13th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, August 2004, Yokohama
 3. J. Tanaka, 17th International Symposium on Superconductivity, November 2004, Niigata

論文

1. J. Tanaka, Physica C, in press (2005)
2. J. Tanaka, C. Tanaka and M. Matsumoto, Bioluminescence and Chemiluminescence, p205-208, edited by A. Tsuji, M. Matsumoto, M. Maeda, L.J. Kricka and P.E. Stanley, World Scientific (2005)
3. C. Tanaka, J. Tanaka and M. Matsumoto, Bioluminescence and Chemiluminescence, p209-212, edited by A. Tsuji, M. Matsumoto, M. Maeda, L.J. Kricka and P.E. Stanley, World Scientific (2005)

生体分子の機能発現反応に関する理論的研究

Theoretical research on reaction mechanisms in biomolecules

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

1 研究目的、内容

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

2 研究方法、計算方法

計算には、ab initio MO法、DFT法、分子動力学法を用い、分子研ライブラリープログラムとしては Gaussian98 等を利用した。分子動力学法には、AMBER8 ならびに NAMD を利用した。

3 研究成果

3.1 レチナル蛋白質（バクテリオロドプシン）の光反応サイクル

細菌性のレチナル蛋白質は、すべてその中心に発色団であるレチナル分子を持ち、7回膜貫通型である。幾つかのレチナル蛋白質種で、その構造は非常に類似しているが、その機能は大きく二つに分類され、イオンポンプの役割をするものと情報伝達を行うものとに分かれる。本研究では、光駆動型のプロトンポンプであるバクテリオロドプシンについて、そのプロトンが移動する反応について、分子動力学計算ならびに量子化学計算により解析をした。バクテリオロドプシンは7つの α -ヘリックスが膜を貫通しており、その7つのヘリックスの集合体の真中に空洞部分ができる。この空洞部分の端（膜内側）には Asp96 が位置しており、その反対側（膜外側）には Asp85 が位置している。空洞部分の中間位置には、レチナル分子と Lys 残基が共有結合し、シッフ塩基構造をとる部分が存在する。プロトンは Asp96 からシッフ塩基を経て Asp85 まで移動し、膜外側に排出される。従って、バクテリオロドプシンは、細胞内部のプロトンを汲み上げて細胞外部に排出するポンプとしての機能を果たす。実際には、Asp85 がプロトンを放出した後に、シッフ塩基から Asp85 へのプロトン移動反応が起こり、次に Asp96 からシッフ塩基へのプロトン移動反応が起こることで、見かけ上、Asp96 からシッフ塩基を経て Asp85 までのプロトン移動があることになる。

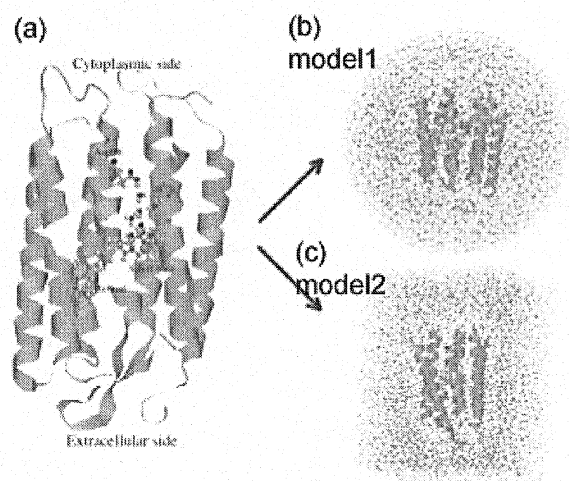


図 1.1 MD 計算のモデル構造

Asp96 からシッフ塩基までは距離があり、プロトンの Asp96 からの脱離とシッフ塩基への吸着は、かなりのエネルギーが必要となってしまう。そこで Asp96 からシッフ塩基までの間を水分子が鎖状に繋がって、い

いわゆるプロトンリレー反応が起こって、プロトン移動が可能になっているのではないかと想像されてきた。実験的には X 線結晶解析では、この水分子が鎖状に繋がった状態は、一つの報告（光反応サイクル中のプロトン移動に関係ないステップ）を除いて、観察されていない。赤外線分光法による研究では、この水分子が鎖状に繋がった状態に相当するピークが観測されるという報告がある。但し、分光法ゆえに、観測されているピークが本当に水分子の連鎖を見ているかどうかは判然としない。本研究では、分子動力学計算によって、300K において果たしてバクテリオロドプシンの内部で、水分子の連鎖構造が出現するかどうかを調べた。計算モデルとして、図 1.1 に示すようにバクテリオロドプシンを、水分子で球状に囲み長距離相互作用をカットオフ無しで考慮した場合(b)と、箱状に囲み周期境界条件を入れた場合(c)で計算を行った。結果はいずれの場合も水分子の連鎖構造が出現した。シミュレーション中でこの構造は揺らぐものの消失してしまうことはなかった。図 1.2 はシミュレーションの最後の 200 p Sec.における構造の揺らぎを示している。上段は、長距離相互作用をカットオフ無しで考慮した場合、下段は、周期境界条件を入れた場合をしめしている。

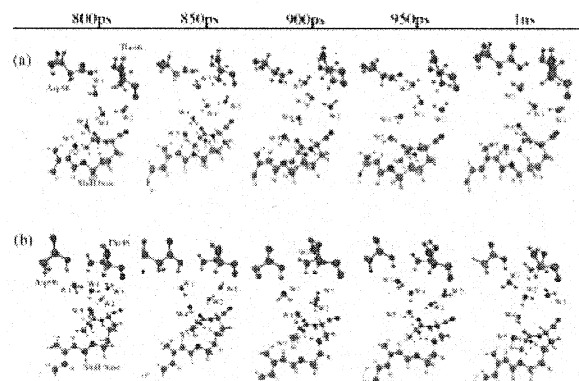


図 1.2 MD 計算中の水分子連鎖構造の変化

水分子の連鎖構造が出現することが判ったので、この水分子と Asp96 ならびにシッフ塩基を取り入れたモデル分子を作成して、量子化学計算を実行した。量子化学計算には、6-31G**基底関数系を用いて、密度汎関数法 (B3LYP) で計算を行った。これにより Asp96 からシッフ塩基までプロトンが移るときの化学反応経路を求めた。反応に伴うエネルギー変化を図 1.3 に示す。これからこのプロトン移動には、9.7kcal/mol の活性化エネルギーが必要であることが判った。計算は周辺環境を SCRF 法で取り込んで行った。さらにこの周辺環境の影響を調べるために、QM/MM 法ならびにフラグメント MO 法を実行して、求めた反応経路とエネルギー変化が妥当であることを確認した。

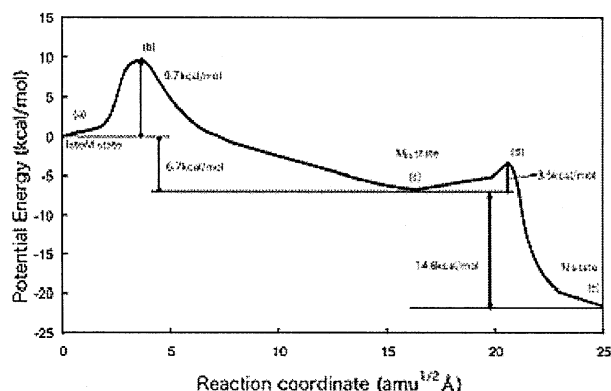


図 1.3 プロトン移動反応に伴うエネルギー変化

3.2 G タンパク質と生体膜との相互作用

Ras、Rho、Rab、Arf、Ran などの低分子量 G タンパク質は、生体制御因子として働く。Ras は細胞増殖、Rho は細胞骨格、Rab と Arf は小胞輸送、Ran は核輸送に関与している。G タンパク質は、GTP→GDP 分解反応に伴い、活性型から不活性型へと状態変化を起こすことで、スイッチとして働く。これら G タンパク質は、いずれも細胞膜周辺で発現することが知られている。本研究では、低分子量 G タンパク質と膜の複合体を作成して研究を進めたが、膜を構成する脂質の種類やこれに結合する糖鎖が、酵素反応に深く関与していることが判ってきた。そこで、まず脂質二重膜や糖鎖を容易にモデリングできるソフトウェアの開発を進めた。このソフトウェアを使って、糖鎖等のモデリングとその分子動力学計算への試行を繰り返した。生体膜を正確に再現し、膜タンパク質の分子シミュレーションに関する方法論を確立することを目標とした。昨今の計算機の性能の向上に伴い、生体膜を実際に脂質分子の集合体として構成して、シミュレーション計算ができ

るようになってきた。代表的な脂質分子として、フォスファチジルコリン(PC)が用いられることが多かった。最近では、脂質二重膜を構成する分子に、フォスファチジルコリン(PC)の他に、フォスファチジエタノールアミン(PE)やフォスファチジルセリン(PS)を、膜の構成比に応じて混合させて使用することで、より正確なモデル作りの試みが行われている。

我々は、これらをさらに発展させて分子シミュレーションを行う準備を整えた。具体的には、脂質分子を生体膜の構成比に応じて混合させた上で、コレステロールやイオンさらにはスフィンゴ脂質を導入し、より生体膜に近い環境を再現する。例えば、図 2.1 は、試行的に作成した脂質膜である。フォスファチジルコリン(PC)を茶、フォスファチジエタノールアミン(PE)を黄、フォスファチジルセリン(PS)を赤、コレステロールを小球集合体、Na⁺イオンを黄球、Cl⁻イオンを緑球で表している。本研究では、このような複雑な計算モデルを作成できるソフトウェアの開発に成功した。このソフトウェアを用いることにより、膜を構成する脂質分子の組成を変えたり、コレステロールの含有量を変えたり、イオン濃度を変化させたり、膜の内側と外側で電荷イオンの量を変化させたりと、様々な実験条件を再現できるようになった。

生体膜には、さらにスフィンゴ脂質が含有されていることが知られている。例えば、ガングリオシドは神経系に豊富に存在する酸性スフィンゴ脂質であり、神経機能に少なからず影響を及ぼしていると推測されている。ガングリオシドのようなスフィンゴ糖脂質は、生体膜の外側に糖鎖を持つために、これをモデル化しなければ正確なシミュレーションはできない。そこで申請者らは、糖鎖の組成を読み込み、これをモデル化するソフトウェアの開発を行い、これに成功した。糖鎖の組成については、京都大学のゲノムネット上に GLYCAN というデータベースが存在する。このデータベースより糖鎖の組成を示す文字列データを読み込み、自動的に脂質膜に糖鎖が結合した計算モデルを構築することができるようになった。

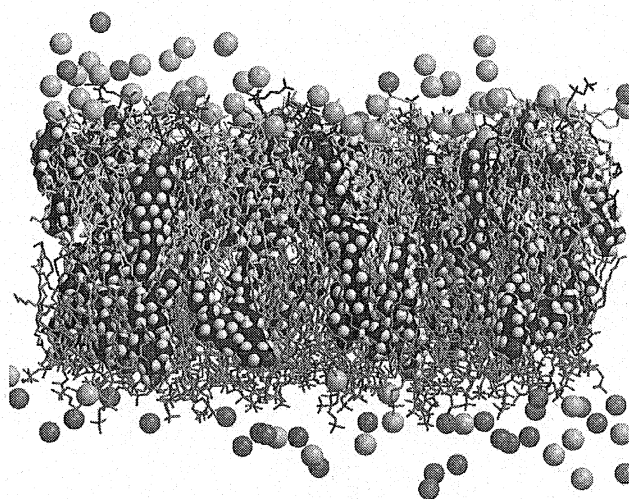
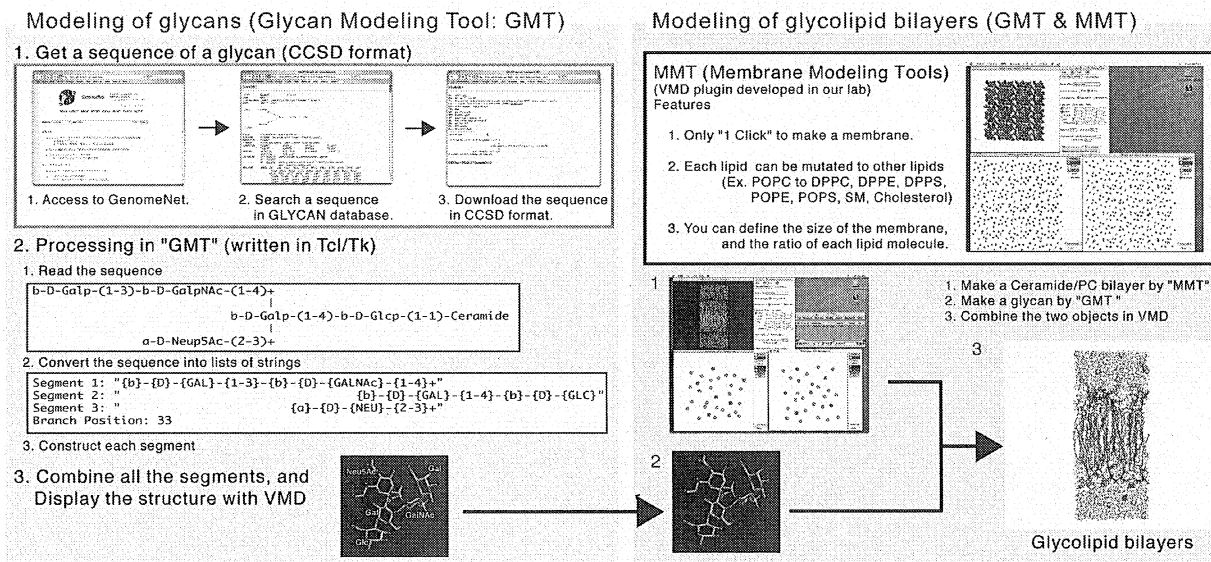


図 2.1 脂質二重膜のモデル例

図 2.2 モデリングソフトウェアの概要



本研究で開発されたモデリングソフトウェアは、生体膜を脂質分子の組成を自由に変えてモデリングし、さらに任意の糖鎖の組成を読み込み、モデル化することができる。このソフトウェアは、膜をモデリングする部分(Membrane Modeling Tool: MMT)と糖鎖をモデリングする部分(Glycan Modeling Tool: GMT)から成っている。いずれも相当に開発が進んでいる。図 2.2 は、GMT で発生させた糖鎖モデル分子を、MMT で作成した生体膜モデルに結合させる手順を示している。糖鎖の組成については、京都大学のゲノムネット上の GLYCAN というデータベースから情報を読み込み (図左 1)、データフォーマットを内部で変換し部分構造(セグメント)に分け (図左 2)、セグメント毎に原子配置を確定しこれを合わせて糖鎖の全体構造が自動的に生成される (図左 3)。生体膜は、マウスクリックのみでフォスファチジルコリン(PC)で膜が作成され (図右囲み 1)、これの一部を別の脂質分子やコレステロールならびにスフィンゴミエリン(SM)等に変換でき (図右囲み 2)、膜サイズや各分子の組成を自由に変えられる (図右囲み 3)。スフィンゴミエリンをスフィンゴ糖脂質に置換する形で、糖を膜に結合させ複合体モデルを構築する (図右下)。今後さらに機能を充実させ、ソフトウェアを改良し、より信頼性の高いプログラムツールとする計画である。現在、このプログラムは、VMD (University of Illinois)というソフトウェアにプラグインして動作する。

3.3 Class D β -ラクタマーゼによる脱アシル化反応機構の解析

メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)等のラクタム剤耐性細菌の増加は人の生命を脅かしている。我々のグループでは、class A, B, C, D の全ての種類の β -ラクタマーゼについて、分子軌道法ならびに分子動力学法により、反応機構から阻害剤の機能まで詳細に解析している。今年度は、class D の β -ラクタマーゼについて、量子化学計算により脱アシル化の反応経路を解析した。class D β -ラクタマーゼ OXA-13 の X 線結晶構造(PDB code 1H8Y)をもとに Lys70 を中性残基、基質(Amoxicillin)をアシル構造中間体としたモデルを作成した。分子動力学計算終了後の構造より Lys70 を含めて反応機構に関与すると思われる幾つかの残基を抽出して原子数 83 のモデルを構築した。HF/6-31G**にて TS 構造を探索し、IRC 計算により反応座標を求めた。また Lys70 をカルバモイル化したモデルについても同様に、原子数 97 の反応モデルを構築し、TS 構造の探索と反応座標を求めた。各局所安定構造と繊維状態構造については DFT(B3LYP)/6-31G**および 6-31+G**にてエネルギー計算を行い、より正確なエネルギーを得た。全ての量子化学計算について溶媒効果を加味するため、Onsager モデルによる SCRF 法を用いて再計算した。量子化学計算には Gaussian03 プログラムを用いた。計算の結果、中性 Lys70 では反応の活性化エネルギーが 29.7kcal/mol であり、カルバモイル化 Lys70 では 16.5kcal/mol であった。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 畑、平野、星野、西田、津田： J. Phys. Chem. B, 108, 11189-11195 (2004)
- ★[2] 刑部、藤井、畑、津田、根矢、星野： Chem-Bio Inform. J., 4, 73-92 (2004)
- ★[3] 佐藤、畑、根矢、星野： Protein Science, 14, 183-192 (2005)
- ★[4] 大出、太田、根矢、畑、星野： J. Phys. Chem. B 109, 564-574 (2005)
- ★[5] 畑、平野、星野、西田、津田： J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 722, 133-137 (2005)
- ★[6] 平野、新本、畑、津田、星野： J. Mol. Struct.: THEOCHEM, in press (2005)
- ★[7] 庄司、他：レトロウィルス研究会夏期セミナー、2004 年 6 月千葉
- ★[8] 大出、他：情報計算化学生物学会、2004 年 8 月東京；日本薬学会関東支部大会、2004 年 10 月千葉
- ★[9] 森、他：情報計算化学生物学会、2004 年 8 月東京；ナノテクノロジーフォーラム・ジョイントフェア、2004 年 11 月東京；日本生物物理学会、2004 年 12 月京都；フィジカルファーマフォーラム、2005 年 3 月湯河原；日本薬学会第 125 年会、2005 年 3 月東京
- ★[10] 星野、他：日本薬学会関東支部大会、2004 年 10 月千葉；日本エイズ学会、2004 年 12 月静岡
- ★[11] 畑、石川、他：日本薬学会第 124 年会、2004 年 7 月広島；日本薬学会関東支部大会、2004 年 10 月千葉；日本薬学会第 125 年会、2005 年 3 月東京

分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応

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

○中辻 博、江原正博、長谷川淳也、福田良一、本田 康、宮原友夫、大塚勇起、万 堅、
D. Mukherjee, B. Hess, A. Das, 中嶋浩之、倉本圭、藤本 和宏、安居淳、佐藤大樹、
胡 振明、Xu Xin、藤村 和正、伊原 悠索、山田 直昭、西山 嘉一 (京大院工)

1 研究目的、内容

本研究プロジェクトにより実施した研究の中から次の4テーマについて、その結果を報告する。

- (1.1) SAC-CI 法による理論精密分光: Furan と FCN のイオン化スペクトル
- (1.2) レチナル蛋白質の color-tuning メカニズム
- (1.3) ポルフィリン類縁化合物の励起状態
- (1.4) 125-テルミウム NMR 化学シフトにおける電子的メカニズムと相対論効果

2 研究方法、計算方法

- (2.1) (1.1-3)の研究には SAC-CI 法(SAC-CI プログラム)を用いた。
- (2.2) (1.2)の研究には QM/MM 法を用いて蛋白質-色素系の構造最適化を行なった。
- (2.3) (1.4)の研究には GUHF/GUMP2 計算プログラムを用いた。
- (2.4) (1.4)の研究には擬相対論(Douglas-Kroll-Hess 2nd order)に基く NMR 計算プログラムを用いた。

3 研究成果

(3.1) SAC-CI 法による理論精密分光: Furan と FCN のイオン化スペクトル

SAC-CI 法は、励起状態、イオン化状態、高スピン状態などの様々な電子状態を高い精度で記述できる理論であり、一電子過程だけでなく、多電子過程の状態の記述も可能である。SAC-CI 法は Gaussian03 に導入され、励起状態の理論として確立している。SAC-CI G03 プログラムでは、全ての電子状態で、エネルギーの解析的微分法が可能であり、それらの状態の関与する構造緩和、反応ダイナミクスの研究が可能である。イオン化スペクトルの精密な研究では、主ピークとサテライトピークを同時に精度良く記述することが重要である。SAC-CI プログラム

では、general-R 法により、多電子過程の状態についても精度良く計算できる。図 3.1.1 にフランのイオン化スペクトルを示す。フランでは、相異なる帰属が提案されてきたが、SAC-CI 法は実験スペクトルを高精度に再現し、詳細な帰属を提案することに成功した。

SAC-CI 法は、様々な分子構造において電子状態を高精度で記述することから、精密なポテンシャル

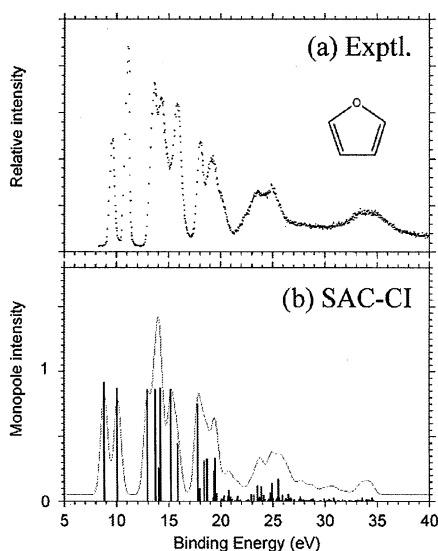


Fig.3.1.1. Valence ionization spectra of furan

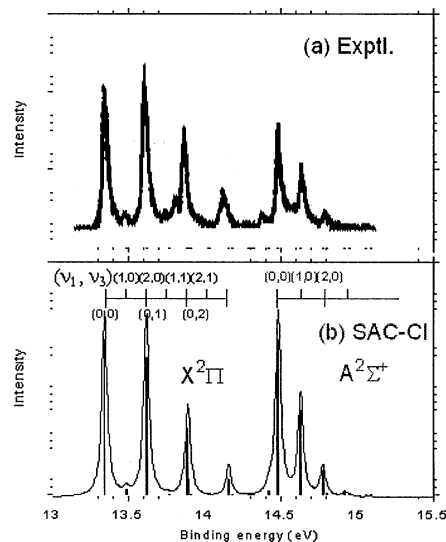


Fig. 3.1.2 Vibrational spectra of ionized states of FCN.

曲面を得ることができる。従って、分子の励起状態・イオン化状態における振動スペクトルの精密な研究が可能である。いくつかの分子のイオン化状態について、精密なポテンシャル曲面に基づく振動解析を行い、それらのスペクトルの精密な帰属を行った。図 3.1.2 に FCN 分子の振動スペクトルを示す。理論は実験を精密に再現し、振動スペクトルの詳細な帰属を行った。

(3.2) レチナール蛋白質の color-tuning メカニズム

視物質ロドプシン(Rh)やプロトンポンプの機能を有するバクテリオロドプシン(bR)に代表されるレチナールタンパク質は、同様のレチナールを有しながら、周辺タンパク質(オプシン)の影響で吸収波長が変化することが知られている。この機構を解明するために多くの研究が行なわれたが、これまで実験値を系統的に再現するには至っていない。これはレチナールの分子サイズゆえに、定量的電子相関理論を用いた励起状態の計算を行うには本来の構造とは異なる粗悪な計算モデルを使わざるを得なかったことによると考えられる。本研究では、大きな系にも応用できる SAC-CI 法と QM/MM 法を 5 種のレチナールタンパク質(ロドプシン; Rh, バクテリオロドプシン; BR, K, KL, センサーロドプシン II; sRII)に応用し、Color tuning メカニズムの起源を考察した。

本研究では現実構造のレチナール分子をそのまま用い、オプシンの静電効果は AMBER 力場による点電荷で近似した。表 3.2.1 に示すように、SAC-CI 法による励起エネルギーは、5 種類全ての系において実験値の系統的な再現に世界で初めて成功した。また、オプシン中における励起エネルギーは気相中と比べて大きくブルーシフトすることが分かった。これは、オプシン(Rh の場合; グルタミン酸、bR, sRII の場合; アスパラギン酸が主)によりレチナール上に生成される不均一な負の静電場が、レチナールの LUMO(第一励起状態の主配置は HOMO-LUMO 遷移)を特異的に不安定化することに起因することが分かった。さらに、Rh、BR、sRII における励起エネルギーの差異の由来について解析した。BR と sRII では、レチナールの構造が同様であるため、気相中での励起エネルギー差は 0.02eV であるが、オプシンの静電場の違いによって、励起エネルギーが 0.31eV 変化することが分かった。また、Rh については、 π -chain 構造のねじれにより BR と比べて 0.21eV ほどブルーシフトすることが分かった。

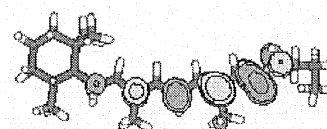


Fig.3.2.1. レチナール(BR)の LUMO

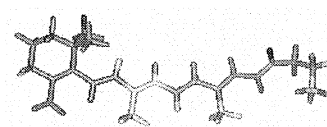


Fig.3.2.2 オプシン(BR)がレチナール上に生成する静電場

表3.2.1. ロドプシタンパクの SAC-CI 励起エネルギー

種類		SAC-CI			実験値 (eV)	CASPT2	MRMP	
		主配置 (C >0.3)	E_{exc} (eV)	f (au)		E_{exc} (eV)	E_{exc} (eV)	
Rh	気相中	0.890(HOMO→LUMO)	1.72	0.53	-	2.72 ^a , 2.72 ^b	-	
	オプシン中	-0.918(HOMO→LUMO)	2.55	0.80	2.49	2.78 ^a , 2.59 ^b	-	
BR	気相中	0.905(HOMO→LUMO)	1.51	0.75	-	-	2.05 ^c	
	オプシン中	0.916(HOMO→LUMO)	2.22	1.01	2.18	-	2.75 ^c	
	BR(R82A) オプシン中	0.916(HOMO→LUMO)	2.26	1.04	2.23	-	-	
bR	K	気相中	0.897(HOMO→LUMO)	1.41	0.69	-	-	-
		オプシン中	0.904(HOMO→LUMO)	1.89	0.88	2.03	-	-
	KL	気相中	-0.898(HOMO→LUMO)	1.44	0.70	-	-	-
		オプシン中	-0.910(HOMO→LUMO)	2.08	0.94	2.10	-	-
sRII	sRII	気相中	0.906(HOMO→LUMO)	1.49	0.74	-	-	-
		オプシン中	-0.920(HOMO→LUMO)	2.53	1.18	2.49	-	-
	sRII(R72A) オプシン中	0.919(HOMO→LUMO)	2.48	1.18	2.48	-	-	

a : N. Ferfe, M. Olivucci, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6868.

b : T. Andrúniów, N. Ferfe, M. Olivucci, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004, 101, 17908.

c : S. Hayashi, I. Ohmine, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10678.

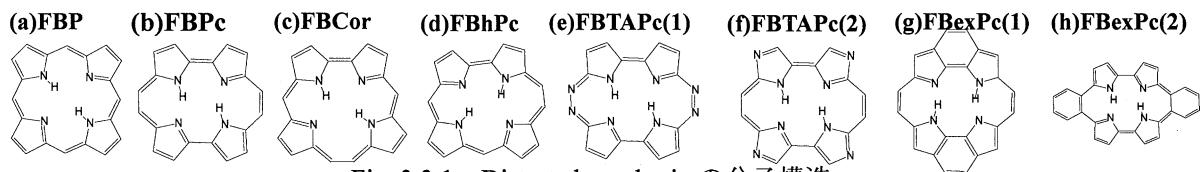


Fig. 3.3.1 Distorted porphyrin の分子構造

(3.3) ポルフィリン類縁化合物の励起状態

Porphycene(Pc, Fig.3.3.1(b)), corrrhphycene(Cor, Fig.3.3.1(c)), hemiporphycene(hPc, Fig.3.3.1(d))らは porphin(P, Fig.3.3.1(a))と同様に、4つの pyrrole 環を有する[18]annulene 型の π 電子系を有する。その光吸収スペクトルは、P と類似の構造を示すが、Q-band の吸収強度の増大や Q-, B-band の中間に X-band が観測されるなど、新たな色素としての応用性が期待されている。本研究では SAC-CI 法を用いて(b)Free Base(FB)Pc, (c)FBCor, (d)FBhPc の励起状態を計算し、吸収スペクトルの帰属と Q-band の吸収強度増大と X-band 出現のメカニズムを解明して、Porphyrin 類縁体の特徴を明らかにした。また、色素設計の立場から、フタロシアニンの様なテトラアゾ化や環の拡張が、FBPc の励起スペクトルに如何に影響を与えるかを、新規化合物 FBTAPc(1,2) (e,f), FBexPc(1,2)(g,h)において SAC-CI 法による予測を行った。

Fig.3.3.2 に FBP, FBPc, FBCor, FBhPc に実験及び SAC-CI 法による理論スペクトルを示す。理論スペクトルは4種類の環構造の差異によるピークの位置と強度の変化をよく再現している。励起状態の解析の結果、FBP と比較して FBPc と FBhPc の Q-band の吸収強度が増大する要因は、分子骨格の構造の対称性の低下($D_{4h} \rightarrow C_{2v}$ (FBPc), C_{2v} (FBhPc))によるものであることが分かった。LUMO の縮退が解けることで Q-band における電子励起配置の縮退が解けて、FBP における吸収強度の相殺機構が崩れるのである。また、FBPc で特異的に観測される X,Y-band はそれぞれ FBP の L,M-band に相当し、LUMO の安定化が原因となって 1eV 以上もの赤方シフトをすることが明らかになった。テトラアゾ置換や環の拡張を行った porphyrin 類縁体についても励起スペクトルを SAC-CI 法により求め、吸収位置や強度への影響を調べ、新規色素としての可能性を検討した。

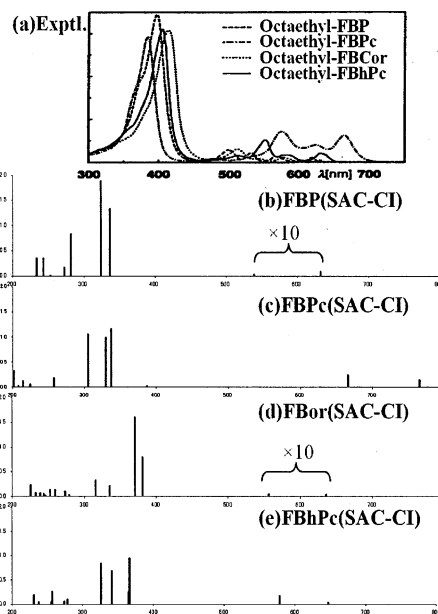


Fig. 3.3.2 Distorted porphyrin の励起スペクトル

(3.4) ^{125}Te -NMR 化学シフトにおける電子的メカニズムと相対論効果

本研究では、我々が開発した相対論的 GUHF 法による磁気遮蔽定数の理論を基に、電子相関を二次摂動論により考慮した相対論的 GUMP2 法を用いて、重原子核 NMR 化学シフトの理論的研究を行った。テルルを含む化合物の ^{125}Te -NMR 化学シフトを研究対象とした。 ^{125}Te -NMR に関して、スピン軌道相互作用を含まない 1 成分相対論による DFT の計算結果が報告されているが、本研究では、スピン軌道相互作用を含めた計算を行いその効果を明らかにするとともに、相対論レベルでの電子相関の効果について考察した。

図 3.4.1 に ^{125}Te -NMR 化学シフトの計算結果と、実験値との相関を示す。本研究の結果は、電子相関を含まない QR-GUHF レベルでも実験値を良く再現しており、これらの分子に関しては電子相関の効果は小さいことが分かった。また、1 成分相対論 DFT の結果よりも、本研究結果の方が、実験値との一致は良く、スピン軌道相互作用が化学シフトに重要な寄与をすることが分かった。スピン軌道相互作用、特にフェルミコンタ

クト項は、4配位と2配位の化合物の間で200~400 ppmほど大きさが異なる。本研究により、スピン軌道相互作用が、配位数の違いによる化学シフトの要因となっていることが明らかとなった。この、スピン軌道相互作用による化学シフトは、 sp^3 混成軌道の2配位化合物と dsp^3 混成軌道の4配位化合物で、価電子軌道のs性が異なること、フェルミコンタクト項の大きさが価電子軌道のs性に大きく依存していることによる。価電子軌道のs性が強い2配位テルル化合物の方が、フェルミコンタクト項の値は大きく、より高磁場にシフトすることが明らかとなった。

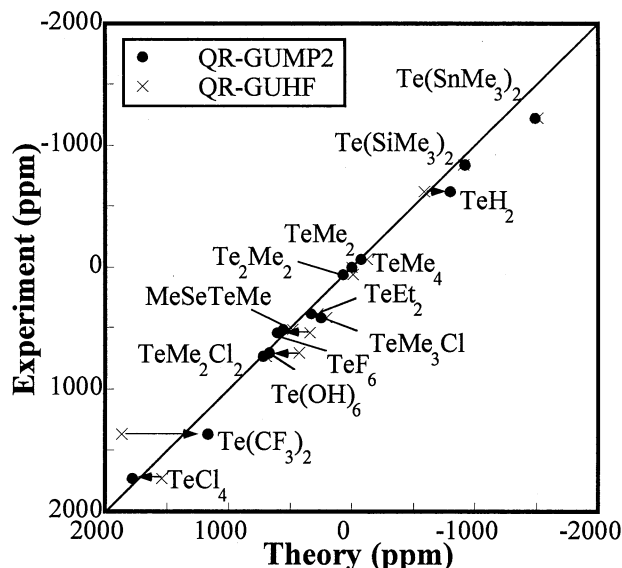


Fig3.4.1 ^{125}Te -NMR 化学シフトの計算結果と、実験値との相関図

4 発表・出版業績または予定

出版業績

- (1) K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 122, 014304-1-7 (2005).
- (2) K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, K. Ueda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 142, 253-259 (2005).
- (3) J. Hasegawa, K. Takata, T. Miyahara, S. Neya, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 109, 3187-3200 (2005)
- (4) H. Nakatsuji, M. Ehara, *J. Chem. Phys.* 122, 194108, (2005).
- (★5) H. Nakatsuji, N. Matsumune, K. Kuramoto, *J. Chem. Theo. Comp.* 1, 239-247, (2005).
- (6) J. Wan, H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* 302, 125-134 (2004).
- (7) M. Ehara, M. Ishida, H. Nakatsuji, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, in press.
- (8) M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.* in press.
- (9) K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, S. Kato, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, (2005) in press.
- (10) J. Hasegawa, T. Kimura, and H. Nakatsuji, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, (2005) in press.
- (11) M. Kato, M. Hada, R. Fukuda, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* (2005) in press.
- (12) M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Theory and Applications in Computational Chemistry* (2005) in press.
- (13) K. Ueda, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, A. De Fanis, Y. Tamenori, M. Ehara, F. Oyagi, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- (14) R. Fukuda and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* (2005) in press.
- (★15) J. Hasegawa, M. Isshiki, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters* (2005) in press.
- (★16) H. Nakashima, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* In press.
- (17) J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Letters* (2005) in press.
- (18) J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Letters* (2005) in press.

グラフェンシートにおける原子空孔の第一原理計算

First principles calculation of graphene sheets

○齋藤 峯雄（金沢大学大学院自然科学研究科）

1 研究目的、内容

カーボンナノチューブやフラーレンなどの新しい炭素材料は、ナノテクノロジーを実現するための有力な材料として注目されている。今日の IT 産業を支えている電子デバイスには、シリコン半導体が材料として使われている。微細化が進むこの分野では、原子レベルでの制御が重要となっており、欠陥・不純物の制御が深刻な課題となっている。上記炭素材料が将来電子デバイス材料に用いられるためには、やはり、欠陥・不純物の制御が不可避であると考えられる。とくに、シリコンの半導体の場合は 3 次元伝導であるが、カーボンナノチューブなどの炭素材料の場合は、低次元伝導となり、欠陥・不純物の制御はますます重要であると考えられる。そこで、本研究では、最も基本的な欠陥である原子空孔の問題を取り上げる。計算の比較的容易なグラフェンシートを取り上げ、この系の多原子空孔の安定性を議論する。

2 研究方法、計算方法

本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算と、強結合近似に基づいた計算を行う。前者の計算では、文部科学省 IT プログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」プロジェクト・ナノシミュレーショングループが開発・公開を行っている PHASE を用いる。本プログラムは、国産スーパーコンピュータ向けに最適化されているのが大きな特徴である。このため、計算科学研究センターにおいてインストールされているコンピュータを用い、効率の良い大規模計算を行うことができる。今回の研究を始めるにあたり、PHASE をセンターのコンピュータにインストールした。

PHASE を用い、一般化勾配近似法に基づく計算を行った。炭素原子に対し、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、平面波の切断エネルギーを 25Ry とした。本プログラムを用い最大 98 サイトを含むスーパーセルを用い、欠陥に対する計算を行った。強結合近似計算では、最大 800 サイトを含むスーパーセルを用いた。この計算から、欠陥近傍の原子緩和が系のエネルギーを決定する上で極めて重要な役割を果たすことが分かった。

3 研究成果

第一原理計算により、単原子空孔と複原子空孔の構造を決定した。前者では、空孔サイト近傍の 3 原子はグラフェン平面から僅かに移動し、対称性は C_{2v} となることが分かった。この結果は、最近のクラスター近似に基づく計算の結果と一致する。また、複原子空孔では、最近接原子の大きな格子緩和があり、新たに弱い結合を作ることがわかった。その結果、この欠陥は、5 員環-8 員環-5 員環の構造をとることが結論される。この結果は、最近の HRTEM の実験結果と矛盾しないものである。

つぎに、強結合近似の計算結果と、第一原理計算の結果を比較し、強結合近似を用いた場合空孔の安定性を議論する上で支障の無いことを確かめた。強結合近似の計算では、800 サイトのスーパーセルを用いる。この大きなサイズのスーパーセルを用いることにより、欠陥近傍の原子の緩和を十分な精度で取り入れる事ができる。

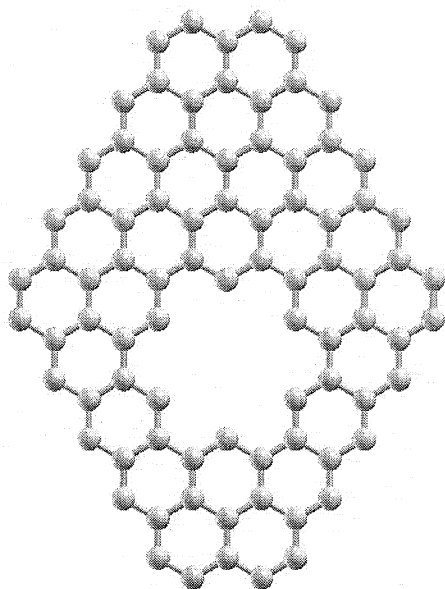


図1 6原子空孔の原子配置

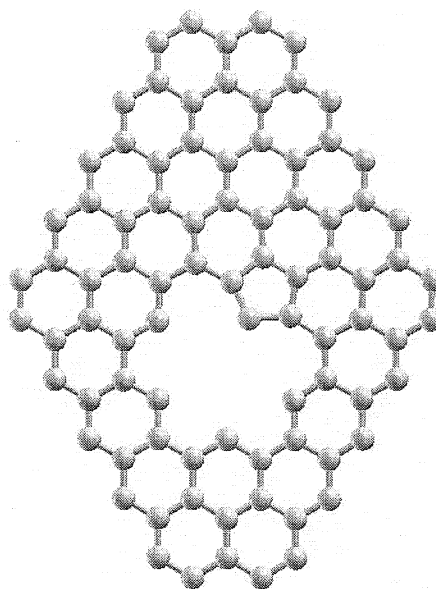


図2 5原子空孔の原子配置

これまでの、多原子空孔の研究では、6原子空孔がエネルギー的に安定であり、6が魔法数であるとされてきた。この欠陥では、6員環を作っていた炭素原子が6個抜けてできたものである(図1)。環状に原子が抜けると、ダングリングボンドの数が抑えられるため、安定であるとする議論がなされていた。しかし、格子緩和を十分に取入れた本計算から、5原子空孔がエネルギー的に安定であることが示唆された。図2に示すように、5原子空孔では、大きな格子緩和により、新たなボンドが形成され5員環が生成する。この5員環の形成により、5原子空孔はエネルギー的に安定となるというのが、本研究の結論である。

4 発表、出版実績または予定

- (1) Self-Energy Correction to Momentum-Density Distribution of Positron-Electron Pairs, Z. Tang, Y. Nagai, K. Inoue, T. Toyama, T. Chiba, M. Saito, and M. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. 94, 106402 (2005).
- (2) Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)7X7, T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai, Phys. Rev. Lett. 93, 105501(1)-105501(4) (2004)
- (3) Muonium as a Shallow Center in GaN, K. Shimomura, R. Kadono, K. Ohishi, M. Mizuta, M. Saito, 他3名、Phys. Rev. Lett. 92, 135505(1)-135505(4) (2004)
- (4) ★Magic Number in Graphene Multivacancy, K. Yamashita, M. Saito, and T. Oda, International Conference of Defects in Semiconductors で発表予定

複合電子系の構造、電子状態、反応過程、溶媒和構造に関する理論的研究

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

○榊 茂好、佐藤 啓文、中尾 嘉秀、隅本 倫徳、高浜 智彦、物井 尚、小野 紘平、
中島 晋吾、今林 知柔、亀野 優、北田 哲也、蔵本 有紀、大西 裕也、楠本 公城、
斎藤 健、清水 孝保、横川 大輔

(京都大学大学院工学研究科分子工学専攻分子物性工学講座)

1 研究目的、内容

遷移金属元素、ヘテロ重元素、典型金属元素、有機官能基などを同一分子、同一系内に含む複合電子系は、有機化学で中心的な働きをする σ , π , sp^3 , sp^2 , sp などの軌道の他に、 d 電子、hypervalency や Lewis 塩基性に関連する空の軌道を持つことから、多様な構造と反応性を示すことが多い。それらの多様な構造や反応性は当然ながら電子状態と結合性に関連している。また、それらの多様な電子状態により遷移金属錯体は触媒や分子素子としても重要な地位を占めている。金属酵素の活性中心には、多くの場合、遷移金属錯体が含まれており、タンパクやアミノ酸残基の静電場の影響下で、様々な触媒作用を発揮している。有機合成化学では、遷移金属錯体がケイ素、ゲルマニウムなどのヘテロ元素化合物やボロンなどの典型金属化合物と組み合わせることにより、精密有機合成反応に利用されている。工業触媒反応に利用されている遷移金属錯体も枚挙に暇が無い。遷移金属錯体は太陽電池や発光素子としても重要な位置を占めている。これらの構造、結合性、反応性を複合電子系の電子状態の観点から分子論的に明らかにすることは、新しい原子価理論や反応理論の開発に結びつく可能性もあり、基礎、応用双方の分野で興味深い研究対象となっている。

我々はこれまで主に遷移金属錯体と有機分子やヘテロ重元素化合物からなる系の構造、結合、反応性に関する理論的研究を行って来た。最近では架橋二核錯体に興味を持ち、ジシレン、シリレン、あるいはシリル架橋二核白金、パラジウム錯体の構造と結合性を明らかにした。また、遷移金属錯体による σ 結合の活性化反応に興味を持ち、パラジウム(II)および白金(II)錯体によるベンゼン、メタンのC-H σ 結合活性化反応に関する理論的研究を行い、 σ 結合活性化反応の分子論的かつ統一的な理解と予測を行った。また、それらの σ 結合活性化を含む白金(0)、ロジウム(I)錯体、ジルコニウム(II)錯体によるオレフィンのヒドロシリル化触媒反応の反応機構が何故異なるのか、を検討し、金属の d 電子数と d 軌道エネルギーにその理由があることを明らかにした。小分子の活性化にも興味を持ち、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。また、統計理論と電子状態理論の融合による溶媒和理論の開発、大きな系の高精度計算方法の開発にも取り組んできた。本年度は、錯体触媒反応に関する理論的研究としてルテニウム(II)錯体を触媒とする二酸化炭素の水素化反応、 Cp_2M ($M = Ti$ or Zr)による二酸化炭素とアセチレンのカップリング反応、アセチレン型およびビニリデン型 Si_2H_2 化学種の遷移金属錯体による安定化、M-M 多重結合錯体、混合原子価錯体の電子状態などに関する理論的研究を行った。

2 研究方法、計算方法

多くの場合、DFT法により構造最適化を行い、エネルギー変化はDFT, MP2, MP4(SDQ), CCSD(T)法で検討した。DFT計算にはB3LYP交換相関汎関数を用いた。Rh, Ru, Pd, Ptなどの遷移金属元素の内殻電子はHay-Wadtの有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、原子価電子はsplit-valence型基底関数で表した。また、配位子には6-31G(d)基底を使用した。反応に直接関係する原子には d 分極関数を加えた。場合により、6-311G

基底を用い、また、必要に応じて d 分極関数を追加した。

主に、Gaussian98 プログラムを使用し、Gamess, HONDO も必要に応じて使用した。

3 研究成果

3.1 ルテニウム(II)錯体による二酸化炭素の水素化反応の理論的研究：反応機構の再検討と水分子の関与

以前、著者の一人は cis-Ru(H₂)(PH₃)₃ による CO₂ の水素化反応の理論的研究を行い、反応が Ru-H 結合への

CO₂ の挿入反応、η¹-OCOH の異性化、H₂ の配位とメタセシスにより進行することを明らかにした。しかし、律速過程が CO₂ 挿入過程であり、「反応は水素分圧の増大により促進される」と言う実験的報告と consistent ではない。また、微量の水分子の存在により反応速度が著しく増加すると言う実験事実の理由も明らかにされていない。本研究では実在触媒、cis-Ru(H₂)(PMe₃)₃ を採用し、理論的研究を行った。

水が存在しない場合、以前の理論計算と同じように Ru-H 結合への CO₂ の挿入反応 (Fig. 1 参照)、η¹-OCOH の異性化、H₂ の配位とメタセシスにより進行すること、Fig.2 に示すように律速過程は CO₂ の挿入反応過程であることを明らかにした。しかし、CO₂ の挿入反応は吸熱的であり、この過程で生成した cis-Ru(H)(η¹-OCOH)(PMe₃)₃ への H₂ の配位が起きないと逆反応が進行してしまい、触媒反応は進行しない。従って、CO₂ 挿入が律速であるが、触媒反応は H₂ に依存することが示された。

水分子が存在する場合、水分子が Ru 中心に配位し、CO₂ の直接配位を抑制し、CO₂ は H₂O と H(hydride) 配位子と弱く相互作用した付加体を生成した後、H 配位子の救核攻撃が進行し、Ru-(η¹-OCOH) が生成する。この後は Ru-(η¹-OCOH) の異性化、H₂ の配位、メタセシスを経て反応が完結する。Fig.2 に示すように、H 配位子の救核攻撃は CO₂ の挿入反応よりも容易に進行し、律速過程は H₂ とのメタセシスとなる。この結果、反応は促進される。以上のように、Ru 錯体による CO₂ の水素化反応の反応機構の解明に成功した。

水分子が存在する場合、水分子が Ru 中心に配位し、CO₂ の直接配位を抑制し、CO₂ は H₂O と H(hydride) 配位子と弱く相互作用した付加体を生成した後、H 配位子の救核攻撃が進行し、Ru-(η¹-OCOH) が生成する。この後は Ru-(η¹-OCOH) の異性化、H₂ の配位、メタセシスを経て反応が完結する。Fig.2 に示すように、H 配位子の救核攻撃は CO₂ の挿入反応よりも容易に進行し、律速過程は H₂ とのメタセシスとなる。この結果、反応は促進される。以上のように、Ru 錯体による CO₂ の水素化反応の反応機構の解明に成功した。

3.2 Si₂H₂ の遷移金属錯体の構造と安定性に関する理論的研究

Si-Si 三重結合を持つアセチレン型 Si₂H₂ は容易に 2H-架橋型 Si₂H₂ に異性化してしまい単離は困難であるこ

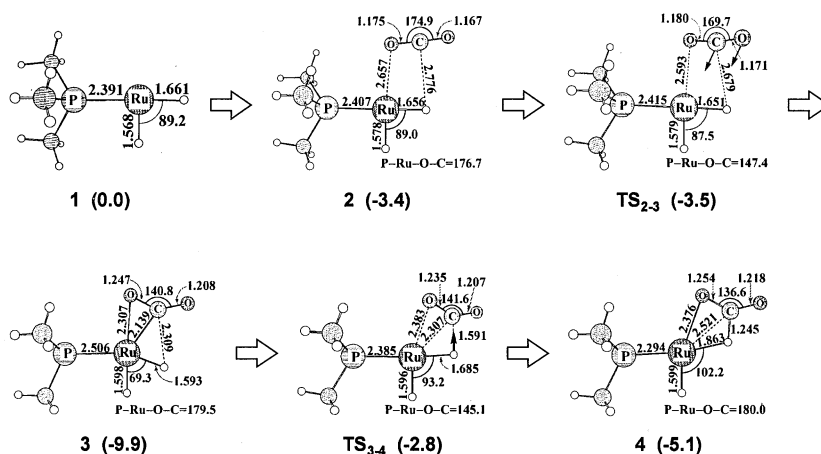


Fig.1. Geometry changes in CO₂ insertion into the Ru-H bond

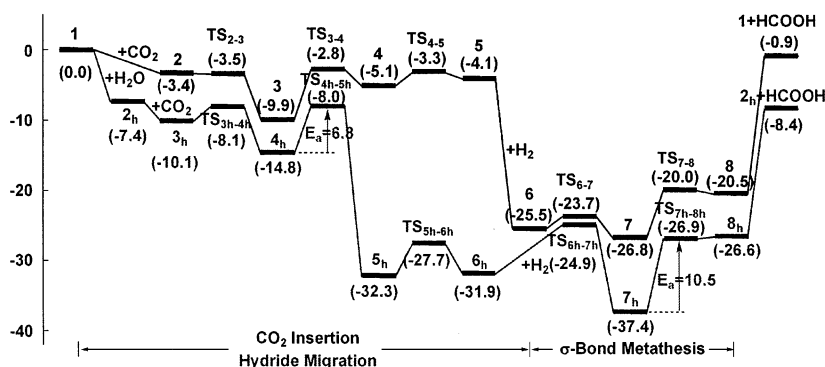


Fig.2. Energy Changes along CO₂ hydrogenation

とは実験的にも理論的にも知られている。またビニリデン型の Si_2H_2 も不安定で単離されてはいない。我々は遷移金属錯体に配位させることでアセチレン型およびビニリデン型 Si_2H_2 の安定化が期待されると考え、理論的検討を行った。遷移金属錯体としては $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$, $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2$ などを取り上げた。最適構造の 1 部を Fig.3 に示したが、いずれの Si_2H_2 異性体も $\text{Pt}(0)$, $\text{Rh}(I)$ と錯体を形成する。興味深いことに、 $\text{Pt}(0)$ 錯体ではアセチレン型 Si_2H_2 は 2H-架橋型よりも不安定であるが、free のアセチレン型 Si_2H_2 と 2H-架橋型とのエネルギー差に比べれば、はるかにエネルギー差は小さい。また、 $\text{Rh}(I)$ 錯体ではビニリデン型 Si_2H_2 が最も安定であった。異性化過程も検討したが、アセチレン型や 1H 架橋型 Si_2H_2 からは容易にビニリデン型 Si_2H_2 の $\text{Rh}(I)$ 錯体へと異性化する。Pt(0) 錯体でもビニリデン型 Si_2H_2 は最も安定な 2H-架橋型 Si_2H_2 の錯体と同程度の安定性であった。以上の結果から、これらの金属錯体を利用するとビニリデン型 Si_2H_2 が単離可能なことが理論的に示された。

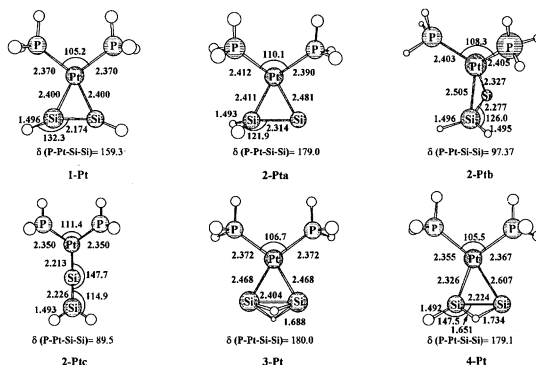


Fig.3 Optimized geometries of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$

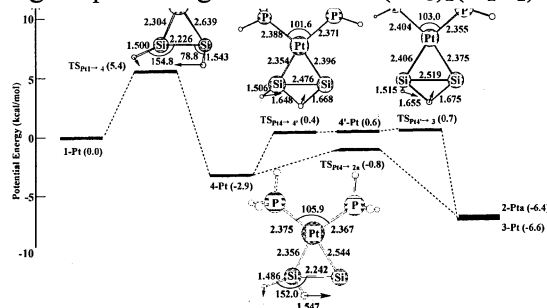


Fig.4 Isomerization of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$

3.3 コラニユレン、スマネン、 C_{60} の白金(0)錯体の理論的研究

コラニユレン、スマネン、 C_{60} の $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ との錯体の構造と結合エネルギーを検討した。構造は DFT(B3LYP) 法で最適化した。結合エネルギー(BE)は DFT, MP2-MP4(SDQ)法で求めた。コラニユレン、スマネンの金属錯体では、DFT 法は BE を非常に過小評価していること、MP2-MP4(SDQ)法でははるかに大きな BE が得られている。Pt(PH_3)₂(C_{60})の BE を検討したが、同様に、B3LYP 法では BE が過小評価され、MP2 法では約 40kcal/mol の BE が得られた。しかし、MP2 法ではまだ、収束しておらず、MP4(SDQ)法で求める必要があるが、split-valence+polarization 基底で MP4(SDQ)計算を行うことは出来ない。そこで ONIOM 法(MP4(SDQ):UFF)および(MP4(SDQ):B3LYP)法で BE を求めた。表 1 に示すように、BE は約 37kcal/mol と計算され、DFT(B3LYP)法の 2 倍以上の値となった。OINOM の high level と low level の組み合わせは何通りか検討し、金属錯体の HOMO に大きな寄与をする炭素を切断しない場合に良い結果が得られることを確認している。

Table 1. Binding energies (kcal/mol) of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{20}\text{H}_{10})$, $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{12})$, and $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$

(A) $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{20}\text{H}_{10})$		DFT	MP2	MP3	MP4(DQ)	MP4(SDQ)
		5.8	36.6	16.0	22.9	24.9
(B) $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{12})$		B1-B4 は配位位置				
B1		-2.6	36.5	12.0	23.0	26.1
B2		-5.1	33.7	8.0	18.6	23.2
B4		-0.2	31.7	10.5	17.9	20.6
(C) $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$		ONIOM(cut 2: MP4(SDQ)/BS-3→BS-5:UFF) ^{a)}				
		44.8				
		ONIOM(cut 2: MP4(SDQ)/BS-3→BS-5:B3LYP)				
		44.5				
		DFT(B3LYP)/BS-5				
		14.9				
		DFT(BPW91)/BS-5				
		19.7				

3.4 凝縮系の量子化学

固体や液体など凝

縮系にある分子では、量子状態の決定に関与する粒子が極めて数多く、近接した状態が多数存在することや、温度効果によって分子の相対位置や配向が刻一刻と変化して、それに伴って量子状態間の相互作用も多様な変化を見せる。こうした複雑な状態を理解するためには凝縮系全体の電子状態に関する情報が必要であり、Car-Parrinello(CP)法はそれを実現しうる手法である。しかしながら、CP法の最大の問題点はその計算時間にある。特に凝縮系に関する詳細な議論を行うためには原子配置に対する統計平均が必要であるが、各ステップ当りの計算量が莫大であるために、現実には十分な統計集団を作ることは難しい。そこで、量子力学系を適切にマッピングしたモデル系を構築し、このモデルを用いたシミュレーション計算を行うことで十分な統計平均を保証する試みが提案されている(PIM、AIM、CIM)。本研究では、典型的なMX₂型分子であるMgCl₂の溶融塩についてCP計算を行い、PIM型ポテンシャルの作成を試みた。またCP計算から、イオン近傍の電子(ワニエ関数中心)の動径分布関数を計算した。これらの結果から、凝縮相におけるClおよびMgは形式的電荷からずれた状態になっているものが無視できない程度の確率で存在していると考えられることが分かった。

3.5 レニウムの二核錯体の電子構造の理論的研究

レニウムの二核錯体は様々な構造をとることが知られている。例えば、[Re₂Cl₈]²⁻は2つのRe原子が直接結合した構造をとり、[Re₂(μ-Cl)₃Cl₆]²⁻、[Re₂(μ-Cl)₃Cl₆]⁻、[Re₂(μ-Cl)₂Cl₈]²⁻はCl配位子によってRe原子が架橋される。架橋の形態にも違いがあり、前者の2つは面共有構造、残りの1つは辺共有構造である。本研究では、これらの錯体に関する電子状態計算を行い、構造とRe-Re間結合及び電子状態の関連を明らかにした。電子状態計算ではMRMP2法とMCQDPT法を用いて、錯体の構造にはX線解析の結果を使用した。[Re₂Cl₈]²⁻の基底状態¹A_{1g}には強いσ、π結合と弱いδ結合が存在する。[Re₂(μ-Cl)₃Cl₆]⁻の基底状態¹A₁'には強いσ結合と弱いδ結合が存在する。一方、[Re₂(μ-Cl)₂Cl₈]²⁻の⁷B_{1u}状態にはσ、π、δのいずれの結合も存在せず、⁷B_{1u}、⁵A_g、³B_{1u}、¹A_gの4つの電子状態間にエネルギーの差がほとんど現れない。この結果は常磁性を示すという実験結果と一致する。

4 発表、出版実績または予定

H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 108, 1629-1634 (2004). H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 108, 2097-2102 (2004). ★S. Sakaki, T. Takayama, M. Sumimoto, and M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3332-3348 (2004). ★M. Sumimoto, N. Iwane, T. Takahama, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10457 - 10471 (2004). ★S. Nakajima, D. Yokogawa, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *Organometallics*, 23, 4672-4681 (2004). ★T. Imabayashi, Y. Fujiwara, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *Organometallics*, 24 (9): 2129-2140 (2005). ★Y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, in press. S. Sakaki, Y. Ohnishi, Y. Nakao, and H. Sato, *ICCC36 (36 th ICC)* O-7.14 (Merida, Mexco). S. Sakaki, D. Yokogawa, Y. Nakao, and H. Sato, *ICCC36 (36 th ICC)* P-5.143 (Merida, Mexco). H. Sato and S. Sakaki, *u-theochem*, OC1 (August 1-4, 2004, Lucca, Italy). Y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *WATOC (Seventh Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists) (Invited)*, (1/17-21, 2005, Cape Town). 錯体触媒反応の理論的研究—遷移状態構造に注目して— 第94回触媒討論会A (特別講演) 3E1 (仙台, 2004, 9/27-30)、大西, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P072(広島, 2004.9)、齋藤, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P073(広島, 2004.9)、横川, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P091(広島, 2004.9)、亀野, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P113(広島, 2004.9)、北田, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 4P132(広島, 2004.9)、蔵本, 中尾, 佐藤, 榊, 錯体化学討論会 2B08(熊本, 2004.9)、大西, 中尾, 佐藤, 榊, 錯体化学討論会 3Eb11(熊本, 2004.9)、他 21 件。

化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

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

○ 酒井章吾（岐阜大・工）、森田正二、定久勝、木本淳、佐藤航生、（大阪産大・工）

1 研究目的・内容

化学反応の進行におけるその機構の本質を見いだすために分子軌道論に基づいた電子の動的過程という観点で反応の解釈およびそれによる分類を行い定量性のある予測方法の可能性を検討することを目的とした。今年度は以下のようなペリ環状反応、水和プロトン、集積型錯体の分子軌道論的取り扱い方法について検討した。

2 計算方法

計算するエネルギーに対し *ab initio* 分子軌道法を用いて行った。分子軌道法としては HF 法、密度関数法、CASSCF 法を用いた。また、基底関数としては目的等により 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p) 等を使用した。反応機構の解析には反応座標に沿った CiLC 解析を行った。

3 研究成果

(A) (Z)-1, 2, 4, 6-Heptatetraene とそのヘテロ置換体の電子環化反応機構（ペリ環状反応と擬ペリ環状反応）

(z)-1, 2, 4, 6 - Heptatetraene とそのヘテロ置換体である (2Z)-2, 4, 5-Hexatrienal, (zZ)-2, 4,5-Hexatrien-1-imine の熱的環化反応機構に関し、図-1 に示すようなペリ環状遷移状態を経る反応機構と擬ペリ環状遷移状態を経る反応機構が提案されており、どちらの遷移状態（反応機構）を経るかに関して多くの議論がなされているが、未だ定まっていない。

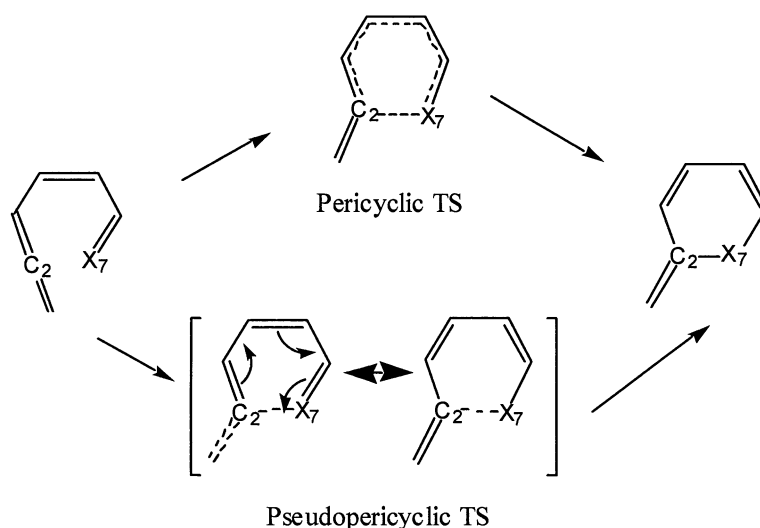


図-1. (z)-1, 2, 4, 6-Heptatetraene 類のペリ環状反応および擬ペリ環状反応のモデル

すなわち、ペリ環状逆旋的電子環化機構と7位のヘテロ原子のローンペアによる求核反応機構である。この反応機構に関し上記の3つの化合物の環化反応機構について *ab initio* 分子軌道法に基づいた CiLC-IRC 解

析を行い調べた。

ab initio 分子軌道法を用いて反応の各平衡構造を求めた。特に CASSCF MO, Density Functional 法を用いた。基底関数としては 6-31G(d) を使用した。反応機構の解析には CiLC-IRC 法を用いて行った。

(z)-1, 2, 4, 6-Heptatetraene の環化反応に沿った CiLC-IRC の結果を図-2 に示す。

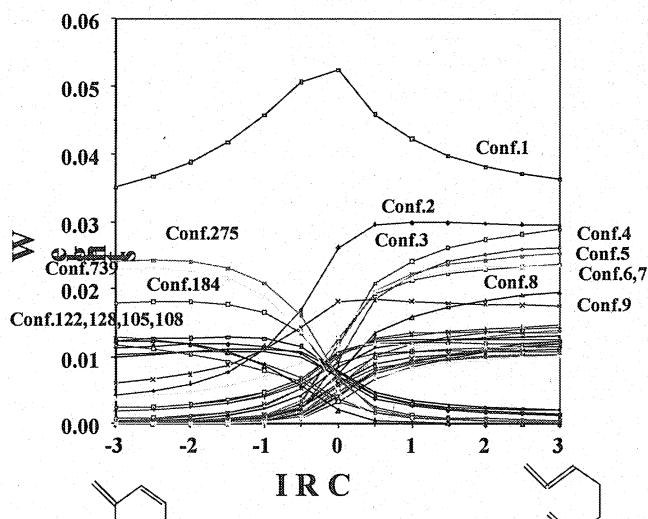


図-2 CiLC-IRC 解析

この CiLC 解析から最も特徴的なものは Conf. 2 (C_1-C_2 の結合に関するシングレットカップリング項) が Reactant 側 ((z)-1, 2, 4, 6-Heptatetraene) から遷移状態近くまでほとんど変化が見られない。また同様に、Conf. 9 (C_1-C_2 の分極項) も遷移状態に向かって幾分増加している。これは、反応の前半、reactant から遷移状態まで、 C_1-C_2 の π 結合はほとんど反応に関与していない事が明らかである。それに対し Conf. 3 (C_6-C_7 の結合に関するシングレットカップリング項) は Reactant 側から遷移状態に向かって減少が見られる。また、同様に Conf. 6 および Conf. 7 (それぞれ C_4-C_5 結合、 C_2-C_3 結合のシングレットカップリング項) も Reactant 側から遷移状態に向かって減少が見られる。すなわち、反応の前半では C_2 から C_7 のケクレ型 π 結合の減少が見られる。また、遷移状態から閉環反応側に対し、Conf. 275, Conf. 184 はそれぞれ C_5-C_6 および C_3-C_4 のシングレットカップリング項に対応し、Conf. 739 は C_1-C_2 および C_2-C_7 のシングレットカップリング項がカップルしたものである。これらは C_2-C_7 の σ 結合の生成と C_1 から C_6 のケクレ型 π 結合の生成を示すものであり、(z)-1, 2, 4, 6-Heptatetraene の閉環反応は逆施的に起こっている事を示している。

(B) 水和ヒドロニウムイオンの構造に関する IMiCMO 法による分子動力学的研究

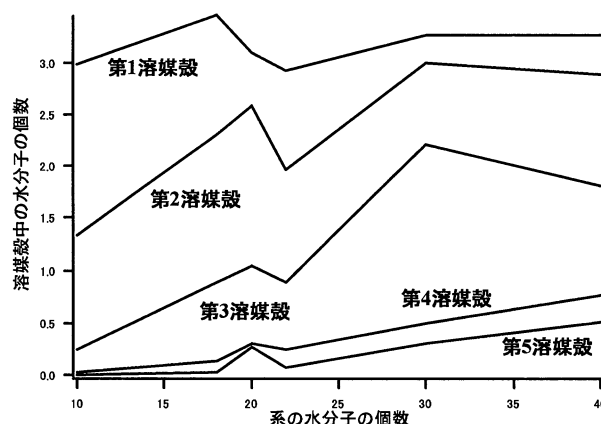
水溶液中におけるヒドロニウムイオンは、イオンの周りに水分子が水素結合した水素結合クラスターを形成することが知られており、その構造やプロトン移動過程の解析は、生体内におけるイオンチャネルのプロトン取り込み過程の研究や、プロトン移動を伴う酸化還元反応の研究の基礎的な部分として重要である。近年、Johnson らのグループ、および Mikami らは、 $H^+ \cdot (H_2O)_n$ ($n = 4 \sim 27$) の IR スペクトルの観測に成功した。その結果、プロトンの入った水クラスター、 $H^+ \cdot (H_2O)_n$ で $n = 20$ 付近でスペクトルが急激に変化する

るのが観測された。この 20 という数はプロトンの入った水の “magic number “ と呼ばれ、その数付近では、クラスター構造は 2 次元から 3 次元に変化すると彼らは予測した。しかし、それらのクラスターの正確な構造までは観測されていない。一方、理論計算では、数種の最適化された構造は求められているがクラスターの安定な構造は無数にあるため、その全てを探すのは困難である。そのため、水溶液中におけるヒドロニウムイオンの構造解析には、分子動力学シミュレーションを行うことが重要である。

分子動力学シミュレーションの計算には、系に含まれる全ての分子にかかる相互作用を等価に非経験的分子軌道法で取り扱える IMiCMO (Integrated Multi Center Molecular Orbital) 法 を用いた。IMiCMO 法は、HF/6-31G** レベルの計算手法を用いた。系 $H^+(H_2O)_n$ に含まれる水分子の数は 10 から 50 までのクラスターについて分子動力学計算を行い、その構造の変化について調べた。特に、系に含まれる水分子の数が 20 個付近では、18, 19, 20, 21, 22 個の系について計算を行った。

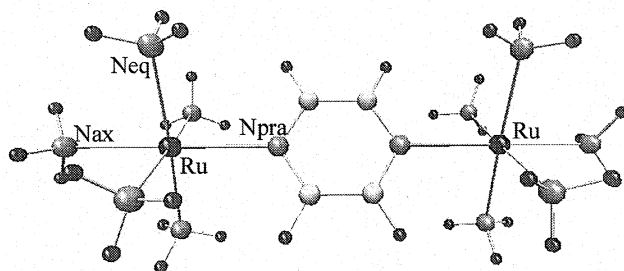
系中において、 H^+ が移動する過程で、比較的長時間、 H^+ が 2 個の水分子の間で存在する ” Zundel model “ と似た構造が観察された。右の図はヒドロニウムイオンが形成する溶媒殻中 (水素結合でつながったクラスター)

の水分子の個数の変化を示した。グラフより、系の水分子の個数が 20 個付近の系において各溶媒殻中の水分子数が大きく変化していることがわかる。この結果より、実験と同じように “magic number “ 付近でクラスター構造が変化するのが確認された。



(C) IMiCMO 法の金属錯体への適用に関する理論的研究

近年、コンピュータの高性能化に伴い理論計算で取り扱うことのできる分子サイズは急速に増大した。しかしながら DNA、ナノ材料等の巨大分子系をそのまま ab initio MO 法で取り扱うことは、計算時間はもとより種々の問題があり、未だに現実的ではない。本研究室ではこれまでに溶媒等のような大規模分子クラスターに対するシミュレーションを ab initio MO 法のレベルで扱う方法として、IMiCMO(Integrated Multi Center Molecular Orbital)法を提唱してきた。我々は IMiCMO 法に対する巨大分子系への適応の試みとして、金属錯体の取り扱いについて検討した。今回、モデル分子として Fig.1 に示すピラジン架橋ルテニウム二核錯体 $[(NH_3)_5Ru(pra)Ru(NH_3)_5]^{4+}$ (pra = pyrazine) に対し IMiCMO 法を用い、構造、エネルギー等の安定性を調べた。



IMiCMO 法は先に示したように系全体を結合の有無により分子単位に分割し、構造最適化のための力を求めるための3つの領域分子群、目的分子(Target molecule)、隣接分子(Adjacent molecules)、環境分子(Environment molecules)に分け、順次計算を行う手法である。ここで錯体にこの手法を適応する場合、分子単位に分割するとき、配位結合を先の溶媒の取り扱いの水素結合と同様、強い化学結合でなく弱い相互作用とみなす。これにより金属と配位子は別々の分子として取り扱う。IMiCMO 法および Full-QM 計算により HF/3-21G レベルで計算を行い、それぞれの結果を比較した。

構造最適化を行って求めた構造の一部を Table.1 に示す。Table.1 に示したように、Ru - N 間距離は Ru - Nax、ならびに Ru - Npra 間が約 0.01 Å、Full-QM の場合が長く、Ru - Neq 間が約 0.001Å だけ IMiCMO 法の結果が長かった。このように IMiCMO 法により求められた構造は Full-QM 計算の構造とよい一致を示した。次に分子の全

Table.1 Ru - N distance of $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pra})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$

	Ru - Nax	Ru - Neq	Ru - Npra
Full - QM	2.247	2.227	2.386
IMiCMO	2.237	2.228	2.377

エネルギーの計算においては、IMiCMO 法 : - 9660.9110240776 a.u.、Full-QM : - 9660.92213739 a.u.、となって、2つの方法における全エネルギーの差は約 7.6 kcal / mol であった。

以上のように IMiCMO 法の遷移金属錯体への応用に対し、構造、エネルギーにおいて Full-QM 計算とよい一致を示した。

4 発表・出版実績

野村師子、海老原昌弘、川村尚、酒井章吾、第54回錯体化学討論会、2004年9月、熊本
 宮下長武、海老原昌弘、川村尚、酒井章吾、第54回錯体化学討論会、2004年9月、熊本
 夫馬康博、海老原昌弘、川村尚、酒井章吾、第54回錯体化学討論会、2004年9月、熊本
 佐野義孝、海老原昌弘、川村尚、酒井章吾、第54回錯体化学討論会、2004年9月、熊本
 酒井章吾、分子構造総合討論会、2004年9月、広島

小泉直樹、海老原昌弘、酒井章吾、日本化学会第85春期年会、2005年3月、横浜

Shogo Sakai, Tomohiro Okumura, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **685**, 89-95 (2004)

Shogo Sakai, M. T. Nguyen, J. Phys. Chem. A, **108**, 9169-9179 (2004)

Shogo Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **715**, 101-105 (2005)

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions of Biological Molecules

○ 相田 美砂子, 田中 雅人, 三宅 敏子, 吉田 智喜, 大方 勝男, 大久 真幸, 坂宗 和明,
榮 慶丈, 松原 世明, 原田 隆範, 小島 聡志 (広大院理), 中山 勉 (静岡県立大)

1 研究目的, 内容

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

【1】分子動力学法に基づいた振動解析

分子の振動状態を, quasi-classical direct ab initio MD 法を適用することによって, 古典的に扱う。この手法によって, 基準振動解析からだけでは得られない非調和性等を明らかにする。

【2】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, そのまわりの多数の溶媒分子を MM (分子力場) として扱ったシミュレーションを行うことによって, 溶液中において進行する反応の自由エネルギー変化を求める。

【3】アルカリカチオンの溶媒和構造

M^+ ($M=Li, Na, K$)水溶液系について, イオン-溶媒水分子間の軌道相互作用および電荷分布を ab initio MO 法を用いて明らかにする。

【3】タンパク質の反応メカニズム

生分解性プラスチック分解酵素やシチジンデアミナーゼ等の作用機構を ab initio MO 法を用いて明らかにする。それによって, より活性の高い酵素, および, 反応を受けやすい基質の双方の分子設計をめざす。

2 研究方法, 計算方法

【1】 D_2 分子に対して, full CI/aug-cc-pVTZ の計算レベルでの非経験的分子軌道法計算に基づく quasi-classical direct ab initio MD 計算をおこなった。プログラムは HONDO-2002 を用いた。

【2】既存の非経験的分子軌道法プログラム HONDO に新しいオプションを導入する形で, QM/MM-MC 法に基づく自由エネルギー計算が効率よくできるシステムを構築した。自由エネルギーは, 反応のステップごとに MC 法によって 2,000 万以上の溶媒の配置を発生させ摂動法によって求める。

【3】QM/MM 法を用いてイオンの周りに 171 個の溶媒水分子を含んだ系の構造最適化を行い, 得られた最適化構造を用いてイオンおよび 130 個程度の溶媒水分子までを量子化学的に取り扱った計算を行った。QM 部分には HF/6-31G*を使用した。使用したプログラムは HONDO-2002 である。

【4】生分解性プラスチック分解酵素やシチジンデアミナーゼの反応に関与する部分の座標は PDB に登録されている座標を初期座標として利用し, 非経験的分子軌道法計算によって構造最適化や遷移状態を求める。計算には既存の非経験的分子軌道法プログラム HONDO および GAUSSIAN を用いた。

3 研究成果

【1】MD計算の1ステップごとに非経験的分子軌道法計算をおこない、さらに、量子力学的な振動の離散レベルに相当する古典的振動をモニターする手法を、Quasi-Classical Direct Ab Initio MD法とよぶことにする。系の全エネルギー一定のシミュレーションを、MDの1step = 0.1fsecで行う。ベンチマーク的計算としてD₂分子をとりあげ、full-SDCI/aug-cc-pVTZの計算レベルで30,000ステップのQuasi-Classical Direct Ab Initio MD計算をおこなった。このようなMD計算をすることによって、振動の非調和項をMD計算から導き出すことができることを示した。

【2】ハロゲン化アルキルのハロゲン交換反応、 $X^- + CR_3X + 100H_2O$ (R=H or CH₃, X=Cl or F)を対象として、QM/MM-MC法を用いて反応のメカニズムに対する溶媒の影響を計算している。メチル置換基数の違い、およびハロゲンの違いによって遷移状態付近における溶媒による安定化が異なることが見出された。

【3】金属イオンは、生体において重要な役割を果たしている。ここではアルカリカチオンに注目し、イオンのまわりの水和構造、およびイオンと水分子間の相互作用について詳細な知見を得ることを目的として、イオン-溶媒水分子間の軌道相互作用および電荷分布の計算を行った。中心のイオンからの距離によって水和層に分割し、各水和層における溶媒水分子1個あたりの平均値として解析を行った。その結果、イオン-溶媒水分子間の軌道相互作用にはイオンの最外殻軌道による寄与が大部分を占めていることが見出された。

【4】多くの酵素の結晶や溶液中における構造解析がX線回折やNMRによってなされ、Protein Data Bank (PDB)に座標が集められている。そのような「静的」なデータから、反応のメカニズムを明らかにし、さらに、より活性の高い酵素や、反応を受けやすい基質の分子設計をするためには、大規模な計算化学による計算が必要である。本プロジェクトでは、生分解性プラスチック分解酵素とシチジンデアミナーゼを取り上げ、それらの反応機構を明らかにする計算に取り掛かった。今年度は、反応に関与する部分だけを含めた ab initio MO計算を実行することによって、反応の本質を明らかにすることができた。

4 発表, 出版実績または予定

★三宅, 相田, 第8回理論化学討論会, 2004年5月(東広島).

★田中, 相田, 2004分子構造総合討論会, 2004年9月(広島).

★榮, 相田, 近藤, 正木, 家藤, CBI学会2004年大会, 2004年7月(東京). 《学会発表はこの他にも多数》

★M. Aida and M. Dupuis, "Fundamental absorption frequency from quasi-classical direct ab initio molecular dynamics: Diatomic Molecule," *Chemical Physics Letters*, **401**, 170-174 (2005).

★M. Tanaka and M. Aida, "An Ab Initio MO Study on Orbital Interaction and Charge Distribution in Alkali Metal Aqueous Solution: Li⁺, Na⁺ and K⁺," *Journal of Solution Chemistry*, **33** (6-7), 887-901 (2004).

★K. Okada, M. Tanaka and K. Ohkata, "Computational study on conformational features of protonated 5H,7H-dibenzo[b,g][1,5]dithiocin oxides by ab initio MO," *Heterocycles*, **62**, 235-250 (2004).

• K. Ohkata, Y. Tamura, B. B. Shetuni, R. Takagi, W. Miyanaga, S. Kojima and L. A. Paquette, "Stereoselectivity control by oxaspiro rings during Diels-Alder cycloadditions to cross-conjugated cyclohexadienones. The syn oxygen phenomenon," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16783-16792 (2004).

• R. Takagi, K. Tojo, M. Iwata and K. Ohkata, "Synthesis of a 4,5-epoxy-2-cyclohexen-1-one derivative via epoxide ring opening, 1,3-carbonyl transposition and epoxide ring regeneration: a synthetic study on a scyphostatin analogue," *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2031-2036 (2005).

ナノ・バイオ物質の電子状態・構造・機能の相関

Correlation among electron states, structures and functions of nano-bio materials

○ 押山 淳、ボエロ マウロ、岡野 真也、岩田 潤一、福士 輝、若槻 哲郎、和田 玲子、梅澤 直人、Savas Berber、高井 健太郎（以上筑波大学物理）、秋山 亨（三重大学）

1 研究目的、内容

凝縮物質の性質は、構成要素である元素固有の特性と物質内での相互作用のバランスで決まっている。そのバランスは物質のサイズに依存しており、従ってナノスケールの構造体においては、マクロな物質では封印されていた、新しい物性が発現する可能性がある。言い換えれば、ナノスケールの物質・構造体では化学種に加えて、ナノ構造の形そのものが物質設計の新しい要素として登場すると我々は考えている。本プロジェクトでは、ナノ・バイオ物質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。

2 研究方法、計算方法

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

本年度は、実空間密度汎関数法のコード高速化、並列化を行った。擬ポテンシャルの局所性の利用、フーリエ変換を必要としないための並列性の効率化、により従来の平面波基底を用いたコードと比較して、数倍の高速化が達成された。また Car-Parrinello 法による化学反応の経路探索と自由エネルギー障壁の計算のために、メタ・ダイナミクス法を開発した。

メタ・ダイナミクス法では、各原子の座標の関数としての集団座標 s_α を導入し、その集団座標の自由度に対応する項を通常の Car-Parrinello 型ラグランジアン L^{CP} に付け加える。この集団座標として、例えば原子の配位数をとれば、その原子のボンドの状態が変化するような反応を追うことができる。この集団座標 s_α に対応する項を L^{CP} に付け加えると、

$$L = L^{CP} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}^2(q) - \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} [s_{\alpha}(q) - s_{\alpha}^0]^2 + V(s_{\alpha}, t)$$

となる。ここで $V(s_{\alpha}, t)$ は集団座標に対応した履歴関数であり、シミュレーションが効率よく位相空間をサンプリングするためのものである。具体的には、

$$V(s_\alpha, t) = \sum_{t' < t} A_{t'} \cdot \exp\left(-\frac{|s_\alpha - s_{\alpha'}|}{2\Delta s^2}\right)$$

であり、ガウシアン振幅 $A_{t'}$ はランダム変数である。反応の自由エネルギーは、結局この履歴関数の最終的振る舞いで与えられることが示される。

また、ナノワイヤーでのコンダクタンス計算は、波動関数マッチング法によって行われている。ナノワイヤーに電極部分を両端に並べ、遠方からの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、フェルミ準位近傍のエネルギーをもつ入射波の透過率よりコンダクタンスが求められる。

3 研究成果

3.1 原子ワイヤーのコンダクタンス

原子ナノワイヤーが実験的に作成され、コンダクタンスの量子化などの興味深い報告が成されている。我々は上記の波動関数マッチング法により、Si 及び Al の原子ワイヤーのコンダクタンスを計算し、典型的な金属原子から成る原子ワイヤーと異なる振舞いを見出した。図 1 に示すように、これら III 族、IV 族の元素には複数の軌道がコンダクタンスのチャンネルとして働く。その軌道の透過率は、元素の距離に依存している。しかし、その依存性は決して単純なものではない。元素の距離が離れている場合には、電子状態は s と p でラベルされ、二種の電子状態間にはギャップが存在する。元素が近づいてくると、s、p バンドはマージしてギャップが消失する。さらに近づくと s と p のミキシングにより、電子状態は撥ねあい、再びギャップが

出現する。ギャップの出現により、コンダクタンスは減少するので、元素間距離が縮むことによるコンダクタンスの減少あるいはワイヤーの引き伸ばしによるコンダクタンスの増加が期待できる。実際我々の計算では、Al 原子間距離を 4.6 bohr から 5.4 bohr に引き伸ばすとコンダクタンスが、1.9 G から 3.0 G ($G = 2e^2/h$) することが見出された。ナノ物質での構造制御による電気的性質の改変の例と云える。

3.2 Si 表面 C 欠陥の新しい微視的特定

半導体表面の欠陥の特定は表面科学と半導体工学にとって重要なテーマである。最も典型的な Si(100)面においては、走査型プローブにより、A 欠陥、B 欠陥、C 欠陥という代表的な 3 つのタイプの欠陥が見出され、A は表面 Si ダイマーの欠損、B はふたつの表面ダイマーの欠損と特定された。しかし、C 欠陥では、ダイマーを形成する Si 原子の片方の位置、それも隣り合うダ

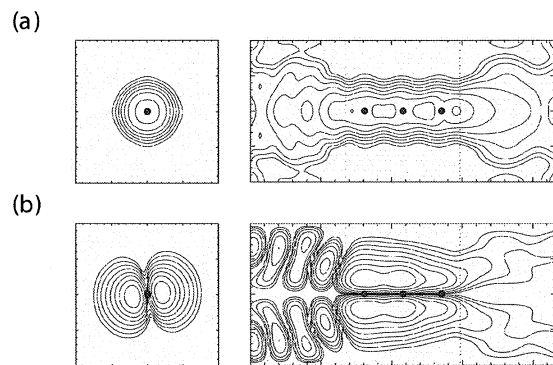


図 1 : 3 Al 原子から成るワイヤーのフェルミ準位での固有チャンネルの波動関数。全部で 3 つのチャンネルが有効であり、(a) σ 的チャンネルと 2 つの (b) π 的チャンネルが存在する。左は、ワイヤーを輪切りにした面、右はワイヤーに沿った面であり、原子位置は黒丸で示してある。

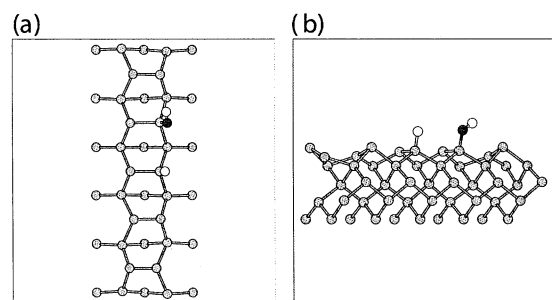


図 2 : Si(100)上での H と OH の吸着構造

イマーのそれぞれの片方の位置が暗いスポットとして観測されており、その微視的の同定は未だ成されていない。

我々は、通常の実験環境で微量に存在する水分子に着目した。水分子が Si 表面に解離吸着した場合に、図 2 にあるように、Si ダイマーの片側の Si 原子に吸着する可能性を見出し、またその構造での STM イメージは、実験で見られている暗いスポットに見事に対応することを見出した。水素及び OH 基が吸着することにより、その吸着場所でのフェルミ準位付近の状態密度が減少し、STM イメージとしては暗いスポットになることがわかった。

3.3 リボザイムの自己切断反応の原子スケールでの機構解明

触媒機能を有する RNA 分子 - RNA 酵素もしくはリボザイム (ribozyme) - は癌の遺伝子治療における第一線の研究対象となっている。実際、リボザイムは他のターゲット RNA 分子を切断するようにデザインすることもでき、遺伝子発現の阻害剤として極めて有用である。自己切断機能を有するリボザイムの場合、その化学反応は例外なく RNA 中の決まった部位、リン酸エステル結合箇所で見られる。それは加水分解反応によるリン酸エステル結合の切断である (トランス

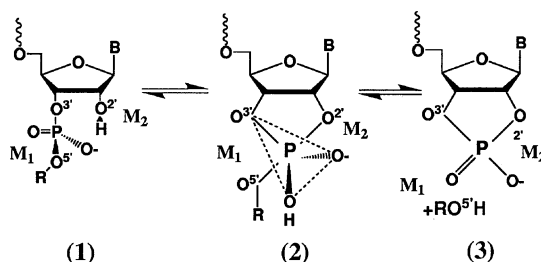
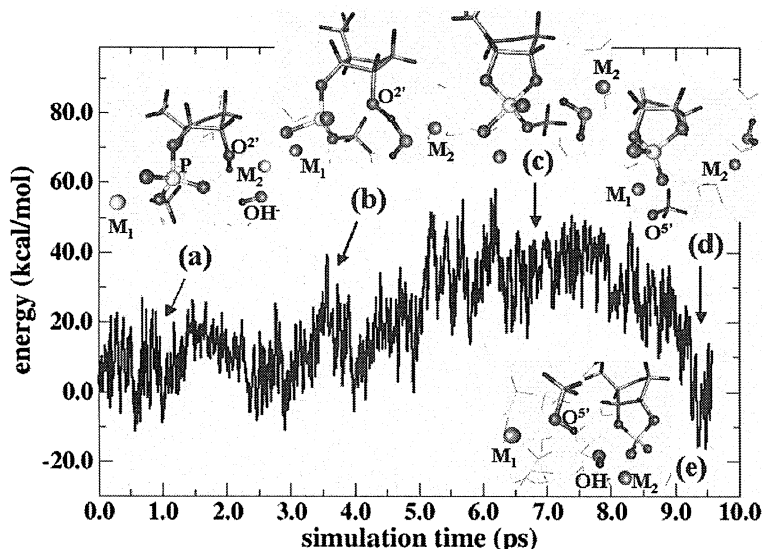


図 3：2つの金属イオン M_1 、 M_2 の存在下でのトランスエステル反応の模式図

エステル化)。図 3 にこのトランスエステル化 (自己切断反応) の模式図を示す。この自己切断反応においては、金属イオンが重要な触媒効果をもつことが実験的に知られているが、そのミクロな機構については、経験的な仮定と単純化されたモデルに対する静的な量子化学計算が唯一のアプローチであった。我々は上記のメタ・ダイナミクス法を Car-Parrinello 分子動力学計算手法に導入し、この自己切断反応を調べた。

図 4 は、典型的な自己切断反応中の構造のスナップショットと自由エネルギー変化である。糖 1 分子当たり 2 個の金属イオン (Mg^{2+}) が触媒として最も有効に働くことがわかった。その触媒作用の起源は、電子を供与することによりターゲットボンドの結合を弱めること、その幾何的な配置により自己切断と競合する他の反応を抑制すること、の 2 点であることがわかった。また水分子及び OH 基は切断反応におけるプロトン移動に対して、本質的な役割を果たしていることもわかった。

図 4：2 個の金属イオン、OH 基、 H_2O 分子が存在するときのリボザイムの自己切断反応。主なる反応過程は、(a) 初期状態、(b) O^{2-} -H からのプロトン引き抜き、(c) 遷移状態、(d) $P-O^5$ 箇所での自己切断、(e) 切断された O^5 グループへの水からのプロトン供与。V 型のスティックは周囲の水分子を表している。



4 出版実績と招待講演

1. S. Okano, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *Density Functional Calculations and Eigenchannel Analyses for Electron Transport in Al and Si Atomic Wires* Phys. Rev. B **69** (2004) 045401.
2. S. Okano and A. Oshiyama, "A New Identification of C-Type Defects on Si(100) Surfaces" Surf. Sci. **554** (2004) 272-279.
3. M. Usuda, N. Hamada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Band Structures of Wurtzite InN and Ga_{1-x}In_xN by All-Electron GW Calculation", Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L407-L410.
4. M. Boero, A. Oshiyama and P. L. Silvestrelli, "E' Centers in Silicon Dioxide: First Principles Molecular Dynamics Studies" Mod. Phys. Lett. B **18** (2004) 707.
5. K. Kamiya, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "Electronic Structure of Polyglycine and Active sites of Cytochrome c Oxidase" J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3198-3208.
6. ボエロマウロ、押山淳, "RNA の触媒作用：第一原理分子動力学法計算" 固体物理 (アグネ、東京) **39** (2004) 178.
7. M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura and M. Parrinello, *Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ε-caprolactam in supercritical water*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 6280.
8. L. M. Ramaniah, M. Boero and M. Laghate, *Tantalum-Fullerene Clusters: A First-Principles Study of Static Properties and Dynamical Behavior*, Phys. Rev. B **70** (2004) 035411.
9. H. Kino, M. Tateno, M. Boero, J. A. Torres, T. Ohno, K. Terakura, H. Fukuyama, *A Possible Origin of Carrier Doping into DNA Polymer and Effects of Anderson Localization*, J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 2089.
10. H. Aizawa, K. Terakura and M. Boero, *Prediction of properties of catalysts by first principles calculations*, Solid State Physics (Kotai Butsuri) **39** (2004) 120 [in Japanese].

招待講演

1. A. Oshiyama, "Density Functional Approach to Hard and Soft Nanomaterials" International Center for Theoretical Physics: Asian/Pacific Regional School on *Electronic Structure Methods and Their Applications*, (Beijin, July 2004).
2. 押山淳, "SiO₂ における酸素の挙動とボンド形成：自由エネルギー分子動力学法によるアプローチ" 日本物理学会 (青森大学, 2004年)
3. A. Oshiyama, "Nano-shapes and Electronic Properties of Carbon Materials" 12th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods (ICTP, Trieste, Italy; January, 2005).
4. Mauro Boero, *Car-Parrinello molecular dynamics: principles of the method and few examples of applications*, The 2nd International COE Symposium on Large-Scale Computing Methods for Materials Chemistry and Biosciences, Sendai, Japan, 2 November 2004

有機反応の経路と微視的機構

Reaction Pathway and Mechanistic Details in Organic Chemistry

○山高 博、サライ チェトウ アマル (立教大学理)

1 研究目的、内容

理論計算と実験を相補的に用いることによって、物理有機化学の反応論が永年根拠としてきた遷移状態論の是非の検証や反応概念の再構築が可能になっている。本プロジェクトでは、基礎有機化学の分野で残された最大の問題である反応経路選択性と遷移状態構造、および反応における溶媒の微視的関与機構について有機化学のセンスに基づいた理論計算を行い、それを通して上記の命題を解明するとともに、有機化学と理論化学の境界領域の分野を開拓する事を目的とする。本年度は、(1) ベンズアルデヒドの金属水素化物による還元、(2) アジリジン開環反応、(3) ベックマン転位・断片化反応の経路について検討した。(3) については現在も検討中であり、ここでは(1)、(2)の結果について述べる。

2 研究方法、計算方法

Gaussian98, 03 を用い、目的と系のサイズに応じて、HF、B3LYP および MP2 法を用い、6-31G*や 6-311+G** などの basis set で計算を行った。

3 研究成果

3.1 ベンズアルデヒドの金属水素化物による還元

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。本研究では置換ベンゾフェノンの単純金属水素化物による還元 (式 1) を取り上げ、その反応機構を検討するとともに、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 MP2/6-311G*で行った。

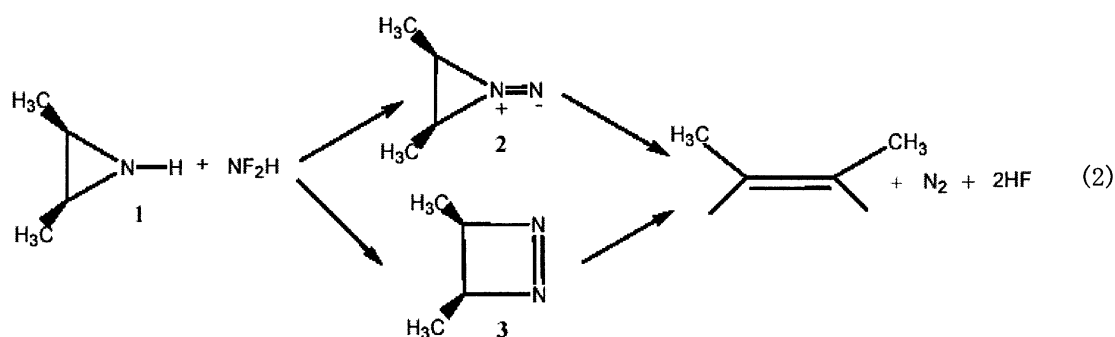


我々はこれまでに、 BH_3 、9-BBN、 AlH_3 、DIBAL-H による還元反応の機構を実験的に検討してきた。今回計算に用いた BH_3 、 BMe_2H 、 AlH_3 、 AlMe_2H は、それぞれ上記の金属水素化物に対応している。これらの単純金属水素化物による還元反応は、カルボニル酸素と金属との錯体生成平衡とそれに続くヒドリド移動によって進行する。計算結果を解析することによって、以下のような結論が得られた。(1) Al 還元剤は B 還元剤に比べて高い反応性を示すが、この違いは金属のルイス酸性の違いに由来する。(2) Al や B 上の Me 基

置換は還元剤の反応性を低下させる。金属とカルボニル酸素との錯体生成による安定化が、Me 基の立体障害によって減少するためである。(3) 錯体生成段階のハメットのρ値は常に正の値を与えるが、ヒドリド移動の段階のρ値は負である。見かけのρ値は出発物と反応前錯体との相対的な安定性によって、正の値も負の値も取りうる。これまでの実験で置換ベンゾフェノンと 9-BBN の反応が負のρ値を与え、一方置換ベンゾフェノンと AlH₃ が正のρ値を与えたのは、錯体生成の安定化が 9-BBN では小さく、AlH₃ で非常に大きいためであることがわかった。(4) 遷移状態の構造は置換基によって変化する。その変化の様子はハモンドの仮説に従っている。(5) 遷移状態構造の変化は、速度同位体効果の大きさに反映される。(6) 最後に、反応自由エネルギーの考察から、ボランの反応ではより安定なボランの 2 量体は単量体に解離してから反応することがわかった。(J. Org. Chem., in press)。

3.2 アジリジン開環反応の機構

cis-2,3-Dimethylaziridine は difluoroamine と反応して立体特異的に *cis*-2-butene を与えることが知られている。この反応は、立体特異的にアルケンを生成する反応として合成化学的に重要な反応であるが、その機構はほとんど解明されていない。今回、この反応の立体特異性の原因を明らかにするために、詳細な反応経路を MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G*レベルで解析した。2 や 3 を含む 4 種類の反応経路、16 種の間体や遷移状態を計算し、IRC 計算などを用いて最も低エネルギーの反応経路を求めたところ、このアジリジン開環反応は中間体 2 を含む 5 段階の機構で進行していることがわかった。律速段階は、1 が NF₂H と反応して (MeCH)₂N⁺-NF⁻ と HF を生成する段階である。この過程は、アミン窒素上での S_N2 反応と HF の脱離とが同時に起る興味深い反応である。この反応では、まず初期段階でアジリジン窒素がアミン窒素を攻撃して F⁻ の脱離を促進し、次いで脱離しつつある F⁻ がアミン上の水素原子をプロトンとして引き抜いて HF を生成するという、1-step-2-stage の反応であることがわかった。一方、生成物の立体化学は 2 から窒素分子が協奏的に脱離する過程で決定される。この過程は形式的に Woodward-Hoffmann 則禁制であるが、二つの C-N 結合の開裂が非等価に 2-stage で起きるため、協奏的に進行し、立体特異的に立体保持の生成物を与えたものと考えられる。(J. Phys. Chem. A, in press)



4 発表、出版実績または予定

★A. Kalaiselvan, S. C. Ammal, P. Venuvanalingam, and H. Yamataka *J. Phys. Chem. A.*, in press. ★T. Kudo, T. Higashide, S. Ikedate, and H. Yamataka. *J. Org. Chem.* in press. ★H. Yamataka, S. C. Ammal, T. Asano, Y. Ohga, 16th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, August 15-20, Shanghai. ★山高、アマル、浅野、大賀、第 8 回理論化学討論会、2004 年 5 月、東広島。★山高、アマル、浅野、大賀、第 17 回基礎有機化学連合討論会、2004 年 9 月、仙台。★アマル、山高、第 17 回基礎有機化学連合討論会、2004 年 9 月、仙台。

有機ラジカルの電子状態 *ab initio* MO 計算

Ab Initio MO Calculation of Electronic Structure of Organic Radicals

○竹内孝江、岩井薫、白井裕子、中津佳余子、池田真愛（奈良女大理）

1 研究目的、内容

クラウンエーテルには陽イオンを捕え保持するという性質があり、ホスト-ゲストの化学として注目されている。近年、イオントラップ型質量分析計を用いた実験によって Ag_3^+ とクラウンエーテルの気相中におけるイオン-分子反応が報告された。¹⁾ 本研究では、銀イオンとクラウンエーテルを気相中で反応させたとき生成する錯イオンの構造とその生成機構を *ab initio* 分子軌道法を用いて理論的に検討した。

2 研究方法、計算方法

RCCS ライブラリープログラム Gaussian 98 および 03 を使用した。核近傍の電子を有効内殻ポテンシャルで近似した LanL2DZ 基底および CEP-4G 基底、Hartree-Fock 法、Coupled Cluster 法および Moller-Plesset 摂動法(MP2)を用いて、 $[\text{Ag}_n(12\text{-crown-}4)_m]^+$ 、 $[\text{Ag}_n(15\text{-crown-}5)_m]^+$ 、 Ag_n^+ および $\text{Ag}_n(n=1\sim 3, m=0\sim 2)$ のエネルギー最適化構造を計算した。²⁾ また振動解析を行い、その構造が安定なエネルギー極小構造であるか、遷移状態構造であるかを確認した。

3 研究成果

Fig.1 に $[\text{Ag}_n(12\text{-crown-}4)_m]^+$ ($n=1\sim 3, m=1\sim 2$) の最適化構造を示した。

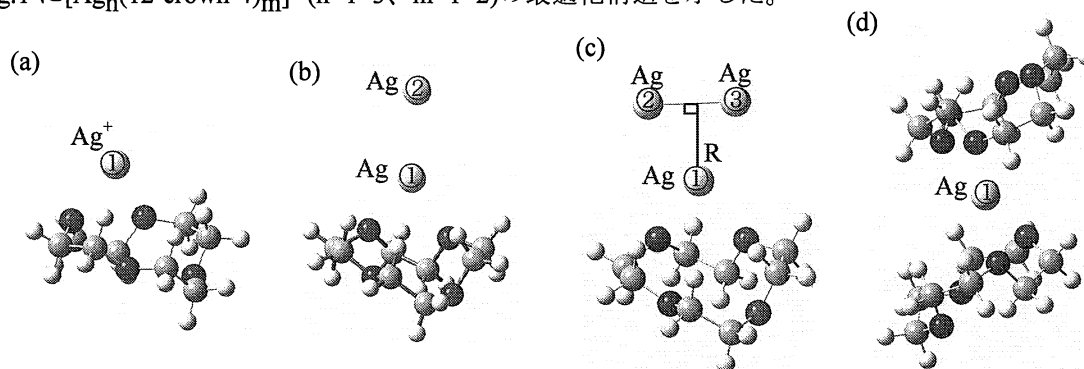
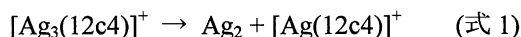


Fig.1 Optimized geometries of (a) $[\text{Ag}(12\text{-crown-}4)]^+$, (b) $[\text{Ag}_2(12\text{-crown-}4)]^+$, (c) $[\text{Ag}_3(12\text{-crown-}4)]^+$, and (d) $[\text{Ag}(12\text{-crown-}4)_2]^+$

(a)の構造は、 Ag_0 がクラウンエーテル環のエーテル酸素から約2.4Å上に位置しており、この Ag_0 に正電荷が局在していた。また Ag_0 と4つのエーテル酸素がイオン-双極子相互作用によって結合していた。(b)の構造でも(a)と同様に Ag_0 はクラウンエーテル環の上に位置しており、正電荷が局在していた。また Ag_0 - Ag_2 間の距離は3.024Åであり、これは Ag_2^+ のAg-Ag間距離(3.016Å)よりも長いことから、 Ag_0 - Ag_2 の結合は弱いことがわかった。(c)の構造でも(a)、(b)と同様にクラウンエーテル環の上に Ag_0 、 Ag_2 、 Ag_3 が位置し、 Ag_0 に正電荷が局在していた。 Ag_0 - Ag_2 、 Ag_0 - Ag_3 間の距離はそれぞれ2.955、2.953Åであり、 Ag_3^+ のAg-Ag間距離(2.907Å)よりも長く、 Ag_2 - Ag_3 間の距離は2.816Åで、 Ag_3^+ のAg-Ag間距離よりも短い。このことから、 Ag_2 が $[\text{Ag}(12\text{c}4)]^+$ に弱く結合していることがわかった。さらに(d)の構造では、 Ag_0 をクラウンエーテル

でサンドイッチ状に挟んだ構造をとり、Ag_①に正電荷が局在していることがわかった。

次にイオントラップ内で起こると考えられる反応(式1)において、



[Ag₃(12c4)]⁺から Ag₂ が脱離する反応を、Fig.1(c)の Ag-Ag₂ 間の距離 R を変化させたときの反応座標として Fig.2 に示す。この反応座標と RHF のエネルギーから式 1 の反応には遷移状態がなく、吸熱的に反応が起こることがわかった。(Table 1 参照) したがって、イオントラップ内で生成した[Ag₃(12c4)]⁺は Ag₂ 脱離を容易に起こし、[Ag(12c4)]⁺を生成すると考えられる。

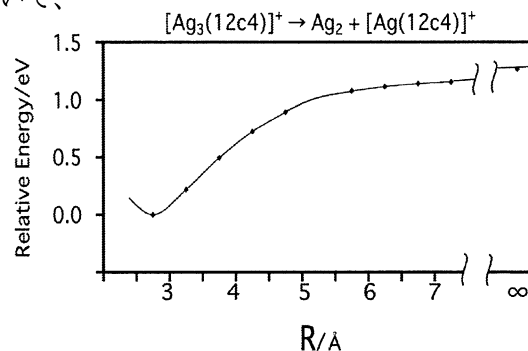


Fig.2 Reaction coordinate of

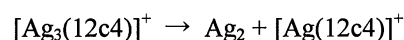


Table 1. RHF Total Energies

	basis	theory	geometry	Energy(a.u.)
[Ag(12c4)] ⁺	LanL2DZ	HF	HF/LanL2DZ	-756.2260
[Ag ₂ (12c4)] ⁺	LanL2DZ	HF	HF/LanL2DZ	-901.1395
[Ag ₃ (12c4)] ⁺	LanL2DZ	HF	HF/LanL2DZ	-1046.0668
12c4	LanL2DZ	HF	HF/LanL2DZ	-611.4818
Ag ₂	LanL2DZ	HF	HF/LanL2DZ	-289.7950

¹⁾ 公文代康祐、第 49 回質量分析総合討論会講演要旨集(2001)

²⁾ 12-crown-4 = 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane; 15-crown-5 = 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane

4 発表、出版実績または予定

★ T. Takeuchi, Y. Shirai, T. Matsutani, M. Kiuchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, in press.

★ S. Tajima, K. Minegishi, S. Nakajima, T. Takeuchi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**(2), **2005**, 53.

M. Iida, M. Inoue, T. Tanase, T. Takeuchi, M. Sugibayashi, K. Ohta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3920-3929.

T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, T. Takeuchi, *Surf. Coat. Tech.*, **177/178**, 365-368 (2004).

M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Takeuchi, T. Matsumoto, S. Sugimoto, S. Goto, *Surf. Coat. Tech.*, **177/178**, 260-263 (2004).

★ Iwai *et al.*, *Anal. Chem.*, **76**, 1793 (2004).

★ 竹内, マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 116 回研究会, 大阪, 2004 年 5 月.

★ 白井, 竹内, 第 52 回質量分析総合討論会, 名古屋, 2004 年 6 月.

★ T. Takeuchi *et al.*, 85th International Bunsen-Discussion-Meeting. Chemical Processes of Ions-Transport and Reactivity, Marburg (Germany), September, 2004

★ T. Takeuchi, 15th International Workshop on Inelastic Ion Surface Collisions, Ise-Shima, October, 2004

★ 竹内, 白井, 第 51 回有機金属化学討論会, 東京, 2004 年 10 月

★ 竹内, 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム, 東京, 2004 年 10 月

★ T. Takeuchi, R.H. Fokkens, Y. Kabe, W. Ando, N.M.M. Nibbering, International Symposium on Stereodynamics of Chemical Reactions, Osaka, December, 2004.

★ 竹内, 第 47 回イオン反応研究会, 東京, 2004 年 12 月.

★ Takeuchi *et al.*, 53rd ASMS Conference on Mass Spectrometry, San Antonio, June, 2005.

活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

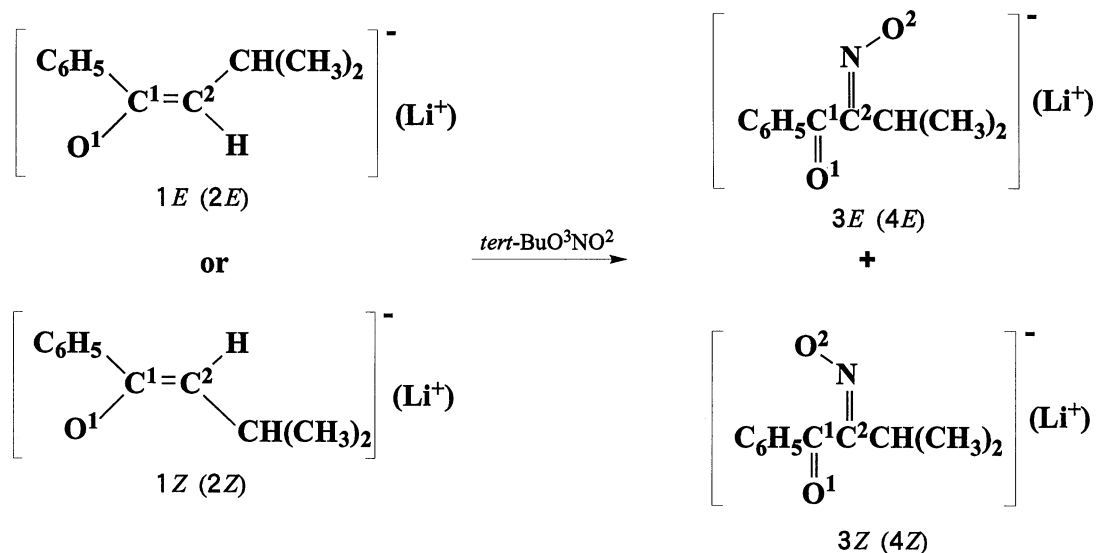
Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups

○新矢 時寛、池田 浩人、湯川 美穂（福岡大 薬）

1 研究目的、内容

塩基触媒を用いた活性アルキル基のニトロソ化反応は、反応物、塩基触媒、反応溶媒等の違いによって、生成する hydroxyimino 化合物の構造が異なる特徴を有する。特に、その位置異性体や *E*-、*Z*-異性体の生成比(*E/Z*)は、反応条件によって大きく影響される。さらに、生成した異性体は光によって相互に異性化する。この反応性の差異の要因、異性体の生成機構ならびに光異性化機構を分子軌道法により解明することを目的としている。現在、塩基触媒の counter cation が反応系に関与するモデルと関与しないモデルを提唱し、各モデルを用いた気相中での計算と溶媒効果を取り入れた計算をそれぞれ行っている。

Isovalerophenone ($C_6H_5C^1O^1C^2H_2CH(CH_3)_2$)の enolate anion (**1**) または Li^+ -enolate (**2**)と *tert*-butyl nitrite (*tert*- BuO^3NO^2)のニトロソ化反応 (Chart 1)では、2種類の oxime anion (**3E** と **3Z**)または oxime の Li^+ 塩 (**4E** と **4Z**)が得られる。平成 16 年度は、counter cation が反応系に関与するモデルである **2** のニトロソ化反応に関する気相中での計算結果を報告した。平成 17 年度は、counter cation が反応系に関与しないモデルである **1** のニトロソ化反応に関する気相中での計算を行った。また、前年度報告した **2** の反応の気相中での計算結果をもとに、溶媒中における counter cation が関与する反応機構について、溶媒効果を考慮した検討を行った。いずれも計算途中ではあるが、現在までに得られた知見を報告する。



2 研究方法、計算方法

【**1** のニトロソ化反応に関する気相中での計算】

まず、**1E** および **1Z** の最適化構造を求めた。得られた **1E** または **1Z** の最適化構造に *tert*- BuO^3NO^2 が攻撃す

る過程 (C-N bond formation process)について計算を行い、遷移状態の最適化構造 (TS1)を求めた。得られた TS1 から IRC 法によって反応系 complex の最適化構造 (C-I)と生成系 complex の最適化構造 (C-II)を求めた。この計算の構造最適化には RHF/6-31G を用い、最適化構造のエネルギー計算は MP3/6-31+G を用いた。

次に、C-N bond formation process の計算で得られた C-II の C² 上の水素原子に塩基触媒 (CH₃CH₂)が攻撃することで、C² 上の水素原子の引き抜きと *tert*-BuO³ 基の脱離という二種の反応が競争的に進行する過程 (elimination process)について、その遷移状態の最適化構造 (TS2)を求めた。得られた elimination 過程の TS2 から IRC 法によって反応系 complex の最適化構造 (C-III)と生成系 complex の最適化構造 (C-IV)を求めた。この計算の構造最適化には RHF/6-31G を用い、最適化構造のエネルギー計算は MP3/6-31G (Disk 容量不足のため、6-31+G を用いた計算はできなかつた。)を用いた。

【2 のニトロソ化反応に関する液相中でのエネルギー計算】

気相中の計算によって得られた C-N bond formation process における遷移状態の最適化構造をもとに、誘電率が大きく異なる 2 種の反応溶媒である hexane ($\epsilon = 1.89$ at 298K)または *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) ($\epsilon = 37.78$ at 298K)中での TS 計算 (SCRF=Dipole)を行い、溶媒中での TS1 の最適化構造を求めた。得られた TS1 の最適化構造をもとに溶媒中での IRC 計算 (SCRF=Dipole)を行い、さらに C-I と C-II の溶媒中での構造最適化 (SCRF=Dipole)を行った。溶媒中での C-I、TS1 および C-II の最適化構造について、そのエネルギー計算を MP3/6-31G (SCRF=IPCM)で行った (Disk 容量不足のため、6-31+G を用いた計算はできなかつた。)

続いて、C-N bond formation process の計算で得られた C-II に塩基触媒 (CH₃CH₂)が攻撃する過程 (elimination process)について計算を行った。上記 C-I、TS1、C-II の構造最適化およびエネルギー計算と同様の方法で、C-III、TS2、C-IV の溶媒中での最適化構造とエネルギー値を算出した。

計算プログラムは Gaussian98 を用いた。

3 研究成果

【1 のニトロソ化反応に関する気相中での計算】

1E および 1Z のニトロソ化反応の C-N bond formation process においては、2 種の反応経路 (pathA および pathB) について検討した。その過程における *E_a* 値(kcal · mol⁻¹)は、それぞれ 1E (pathA:5.9、pathB:3.6)、1Z (pathA:1.6、pathB:1.2)であった。この結果より 1Z の反応の方が、1E の反応よりも進行しやすく、とりわけ 1Z の pathB の反応が有利に進行するという知見が得られた。この傾向は、昨年報告した 2 のニトロソ化反応に関する気相中での計算結果[2E (pathA:14.1、pathB:9.8)、2Z (pathA:9.1、pathB:6.5)]と同様である。また C-N bond formation process の *E_a* 値の比較より、2 よりも 1 の反応の方が進行しやすいことが判明した。

1E のニトロソ化反応では、pathA を経由したときの elimination process からは 3E、pathB を経由すれば 3Z が最終生成物として得られた。pathA を経由したときの elimination process に要する *E_a* 値は 12.7(kcal · mol⁻¹)であり、C-N bond formation process の *E_a* 値(5.9 kcal · mol⁻¹)より大きい。これは 1 のニトロソ化反応における elimination process は、C-N bond formation process で生成したアニオン性の complex に CH₃CH₂が攻撃するので、静電的反発力が大きく寄与しているためと考えられる。一方 pathB を経由した場合には、塩基触媒 CH₃CH₂の炭素原子の C-II の水素原子への接近距離が 1.694 Å になったとき、急激な *tert*-BuO³ 基の脱離が生起し、TS2 の構造最適化を行うことができなかつた。そのため、elimination 過程の *E_a* 値は得られなかつた。1E の pathA のニトロソ化反応に関する計算結果を Fig.1、pathB に関する計算結果を Fig.2 に示した。

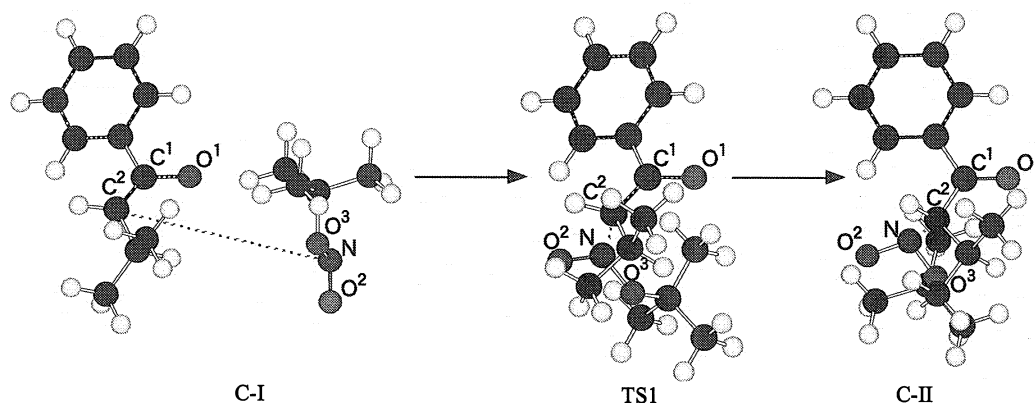
【2 のニトロソ化反応に関する液相中でのエネルギー計算】

2E の C-N bond formation process について、2 種の反応経路 (pathA および pathB)を hexane または DMAC 中

でそれぞれ検討した。hexane 中での C-N bond formation process に要する E_a 値($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)はそれぞれ pathA:2.1、pathB:10.0 であり、DMAC 中での E_a 値($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)はそれぞれ pathA:-4.1、pathB:15.9 であった。これらの E_a 値を比較すると、C-N bond formation process は誘電率の小さな溶媒中の方が進行しやすいことを示している。また、いずれの溶媒を用いても、ニトロソ化反応の C-N bond formation process は、pathA の方が pathB よりも進行しやすいことが示唆された。これは、昨年報告した気相中での計算結果 (E_a 値 ; pathA:14.1、pathB:9.8)と異なっており、大変興味深い。今後、気相および溶媒中における各 complex の構造変化に注目しながら、本反応での溶媒効果の重要性の詳細を比較検討する。

2Z の C-N bond formation process についても、2E と同様に 2 種の反応経路 (pathA および pathB)を hexane または DMAC 中で比較検討中である。現在 pathA および pathB の各 complex の構造最適化まで終了している。

【C-N bond formation process】



【elimination process と oxime の生成】

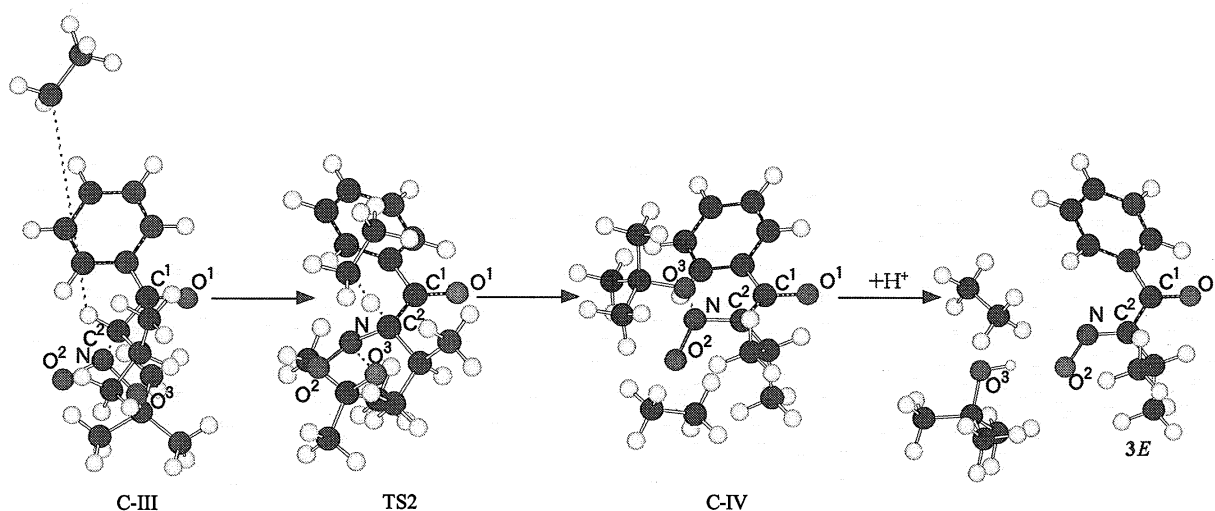
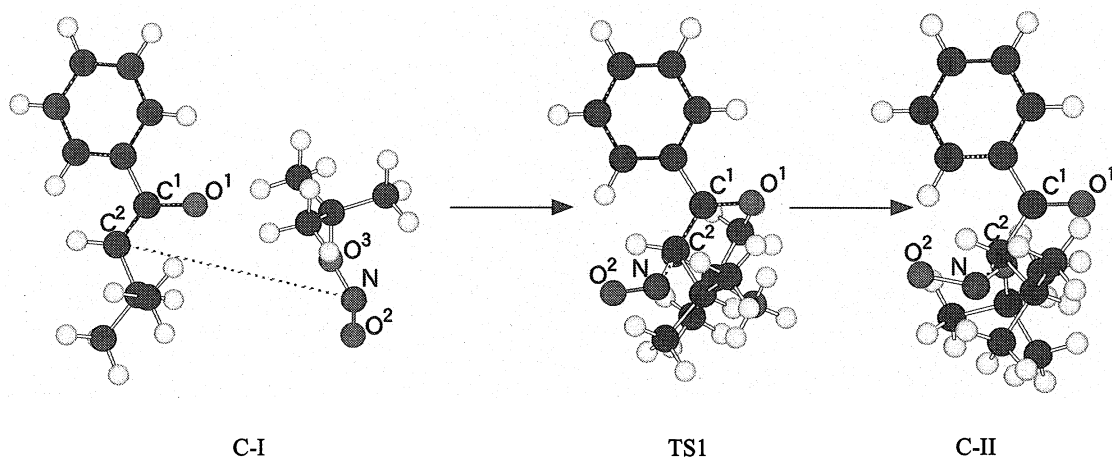


Fig.1 Nitrosation Reaction of 1E with *tert*-BuONO via pathA

【C-N bond formation process】



【elimination process と oxime の生成】

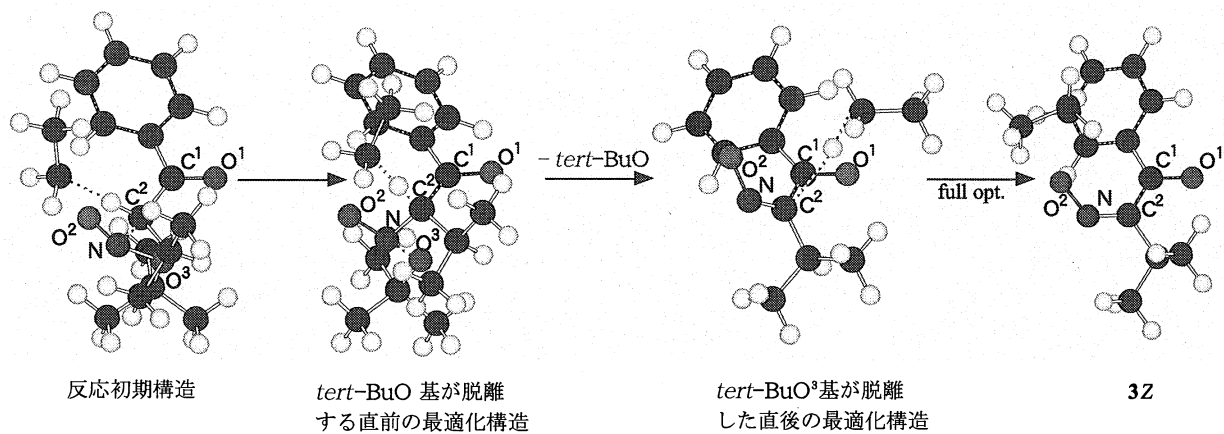


Fig.2 Nitrosation Reaction of 1E with *tert*-BuONO via pathB

発表、出版実績または予定

- 1) ★池田、湯川、新矢 日本薬学会第 125 回春期年会(2005)
- 2) ★池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* (2005) 印刷中
- 3) ★池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* (2005) 執筆中

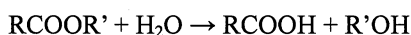
計算化学による加水分解経路の追跡

Search for reaction paths of hydrolyses by means of computational study

○ 山邊 信一(奈良教育大学、教育学部)

1 研究目的、内容

エステルの加水分解は、高校化学の教科書でも記載された基本的な反応である。しかし、この反応機構は未解明のままであった。



今回、水分子の数を系統的に変化させ、反応基質の酢酸エチルエステルとの水素結合による相互作用の様式を吟味した。そして、プロトンリレーの経路を通じて、協奏的な機構及び段階的なそれを比較・検討した。

2 研究方法、計算方法

センター登録の汎用の計算化学プログラムの GAUSSIAN98 を利用した。密度汎関数の RB3LYP/6-31G* の計算方法を使用し、溶媒効果として Onsager の SCRF=dipole を構造最適化条件に含めた。

3 研究成果

まず、協奏的な不飽和炭素上の求核置換反応の経路を調べた。この反応に伴う、Gibbs の自由エネルギー変化($T=300\text{K}$, $P=1\text{ atm}$)を図 1 に示す。

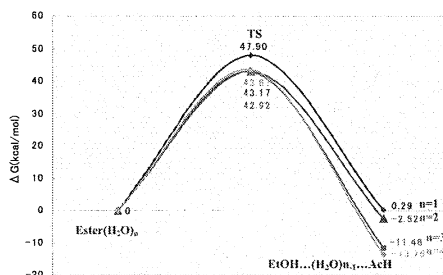


図 1. 協奏的反應での ΔG^\ddagger の变化

実測は $\Delta G^\ddagger=28.43\text{ kcal/mol}$ であったので、いずれの水分子の数(n)を含めたモデルでも ΔG^\ddagger は大きすぎる。つまり、協奏的な経路では加水分解が起こらないことがわかる。

次に、段階的な経路を調べた。中間体として、Int と示された四面体型のそれが介在する経路である。 n を系統的に変化させたときの ΔG^0 と ΔG^\ddagger の変化を図 2 に示す。

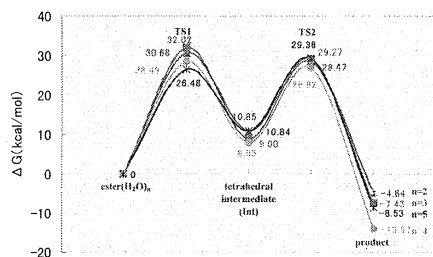


図 2. 段階的反應での ΔG^\ddagger の变化

$n=4$ と $n=5$ で、実測値の ΔG^\ddagger に近いエネルギーが求められている。これらの優劣を決めるため、外側に水分子を更に追加した、 $n=4+5$ と $n=5+7$ での ΔG^\ddagger を比較したところ、前者の ΔG^\ddagger の方が小さかった。すなわち、 $n=4$ を基本としたプロトンリレーでの段階反応経路が妥当であるとの結果が得られた。この $n=4$ の経路を図 3 に示す。

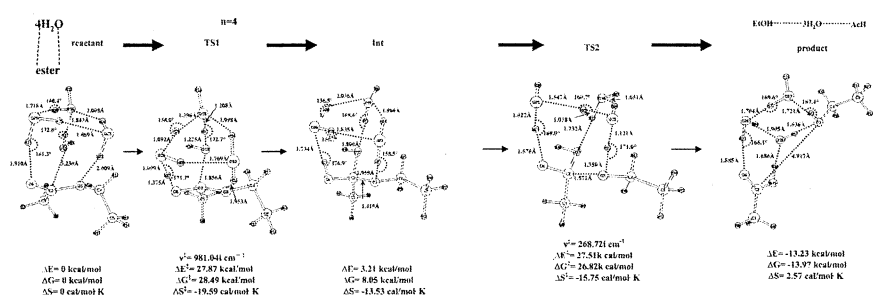


図 3. 酢酸エチルエステル+4H₂O($n=4$)の反応系での段階的な反応経路

興味ある点として、協奏的な経路であるか段階的なそれかまたはたった 1 個のプロトンの位置だけで分岐が与えられることである。図 4 に、この対比を示す。

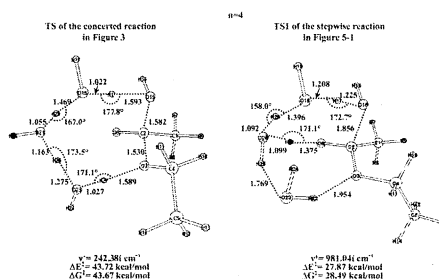


図 4. $n=4$ での協奏的(左)及び段階的(右)経路の遷移状態構造

4 発表、出版実績または予定

S. Yamabe, N. Tsuchida and Y. Hayashida, J. Phys. Chem. A, submitted

面選択性に関する理論研究. エノラート, カルボカチオンおよびカルベンの

面選択性

Theoretical studies on facial diastereo- and enantio-selectivity. Enolate, carbocation and carbene.

○友田 修司、金野 大助、三浦 雅也 (東大院総合)

1 研究目的、内容

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

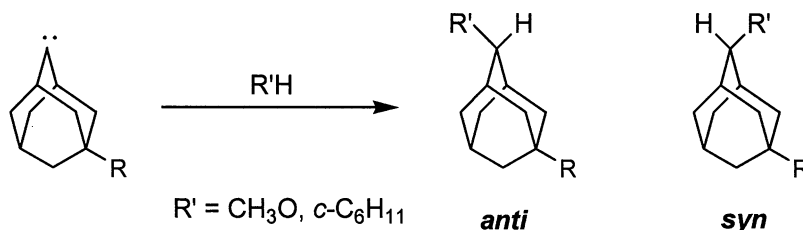
2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian98 および GAMESS プログラムを用いて行った。計算手法として構造最適化には主に B3LYP を用い、エネルギー計算の際には MP2 法も用いた。溶媒効果の検証には CPCM 法を用いた。基底関数は 6-31+G(d)、6-311+G(d,p)、6-311++G(d,p) を用いた。また、面選択性の予測は当研究室で作成した EFOE プログラム(HF/6-31G(d)//B3LYP/6-3+1G(d)など)により行った。

3 研究成果

3.1 Adamantanylidene の分子間挿入反応におけるジアステレオ面選択性

ジアステレオ面選択の起源の問題は近年、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きている。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。我々は adamantanylidene の面選択的分子間挿入反応について、分子軌道計算によって得られた遷移状態構造を用いて遷移状態における AP 結合の伸び率 (%BE) や Bond Population の比較を行うことで遷移状態安定化効果の定量評価を行い、遷移状態モデルの妥当性を検証した。



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り、また AP 効果が効いていれば伸びるはずの AP 結合はいずれの場合も遷移状態で縮んでいる ($0 > \%BE$) 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。

次にこれらのカルベンについて構造最適化を行ったところ、安定構造として二つのコンホマー (*proximal* 体、*distal* 体) が得られた。さらに *anti* 体生成過程の遷移状態を求め IRC 計算によって反応経路を追跡したところ、初期構造 (initial complex) のアダマンチル骨格部分は、対応するカルベンの構造最適化計算で得られた *distal* 体とほぼ同一の構造をしており、*distal* 体から *anti* 体が生成することが示唆された。一方、同様の

R	TS	AP bond length (Å)			bond population (<i>e</i>)		
		GS	TS	%BE	GS	TS	ΔBP
Methanol							
H	–	1.580	1.571	–0.55	1.924	1.932	+0.008
OH	<i>anti</i>	1.571	1.565	–0.35	1.929	1.934	+0.005
	<i>syn</i>	1.582	1.571	–0.68	1.919	1.930	+0.011
SiMe ₃	<i>anti</i>	1.587	1.577	–0.59	1.920	1.928	+0.008
	<i>syn</i>	1.576	1.568	–0.49	1.927	1.933	+0.007
Cyclohexane							
H	–	1.580	1.565	–0.92	1.924	1.944	+0.020
OH	<i>anti</i>	1.571	1.562	–0.55	1.929	1.942	+0.012
	<i>syn</i>	1.581	1.565	–1.06	1.920	1.943	+0.023
SiMe ₃	<i>anti</i>	1.586	1.568	–1.15	1.919	1.942	+0.023
	<i>syn</i>	1.577	1.562	–0.94	1.924	1.944	+0.020

表 1. AP Effects for the Insertion Reactions of 2-Adamantanylidenes to Methanol or Cyclohexane

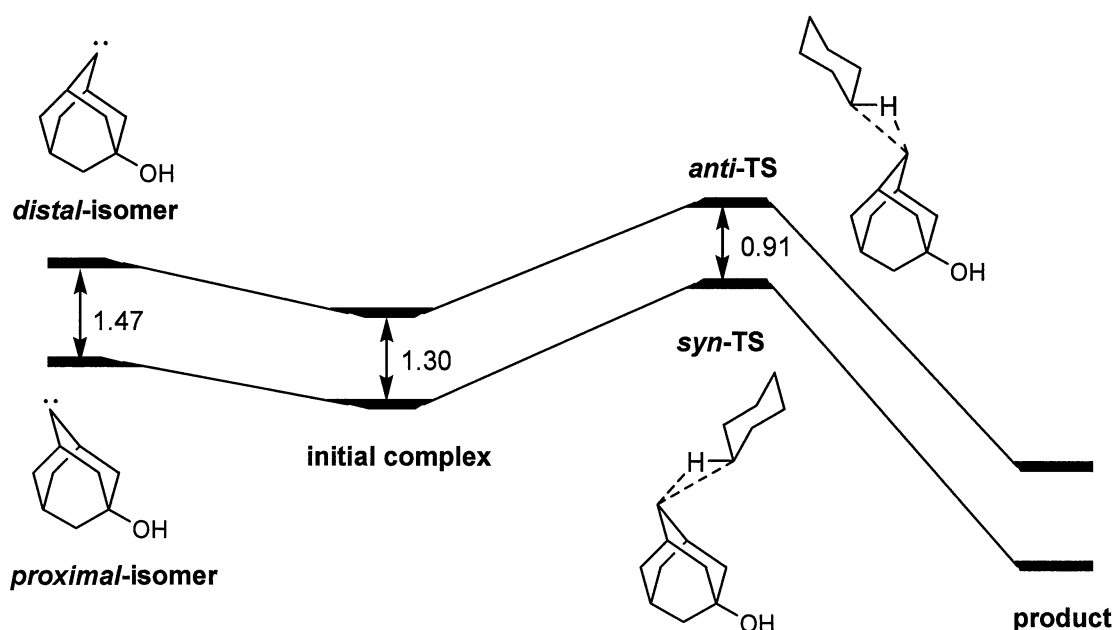
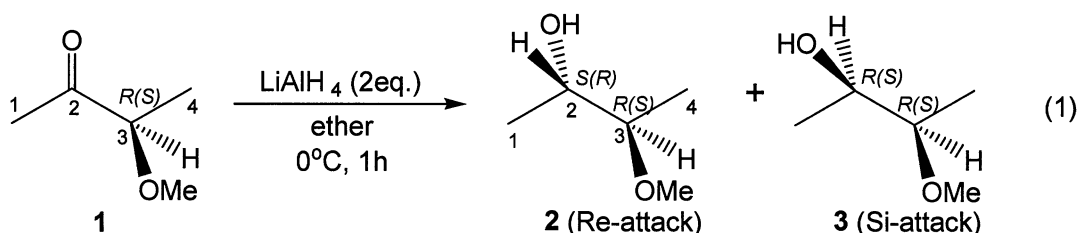


図 1. 5-hydroxy-2-adamantanylidene の cyclohexane への挿入反応における反応図

計算を *syn* 体生成過程についても行ったところ、*syn* 体は *proximal* 体から生成されることが示された。また、IRC 計算によって得られた反応の各段階におけるエネルギーを比較したところ、本反応の律速段階は分子間挿入が行われる時点ではあるが、そのときの活性化エネルギーは *syn* 体生成時と *anti* 体生成時の間にほとんど差がなく、したがって初期構造 (*proximal* 体、*distal* 体) の安定性の差がそのまま遷移状態のエネルギー差となっていることが示された。これらの結果より、この系における選択性は初期構造の安定性、すなわち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。

3.2 α -メトキシ置換カルボニルのヒドリド還元

Felkin-Anh モデル提唱のベースとなっている α -ヘテロ置換カルボニル化合物のヒドリド還元を行い、その結果と分子軌道計算によって得られた結果とを併せて考察し、Felkin-Anh モデルの問題点およびこの反応における面選択性支配因子を解明することを試みた。 α -ヘテロ置換カルボニルとして Felkin-Anh モデル提唱のベースとなっている 3-メトキシ-2-ブタノンを用いて還元反応を行なった。また反応はジエチルエーテル溶媒中で、LAH を基質に対して 2 当量用いて 0°C の条件下で行なった。(式 1)



生成物のジアステレオ選択性の比率決定は ^1H NMR の積分値および **2** の別途合成に基づいて行なった。その結果、生成比は **2:3** = 75:25 と求められ、求核試薬はカルボニル炭素の Re 面方向 (紙面の表側方向) からの攻撃 (Re-attack) が優勢となることが示された。

これらの実験結果を踏まえ B3LYP/6-31+G(d) レベルの構造最適化で気相における遷移状態を求めたところ、18 種類の構造が遷移状態として得られた。それらの存在比を、Boltzmann 分布式を用いて熱力学的に算出した結果、図 2 に示したようなキレーションを形成した 2 つの構造 (Re-TS, Si-TS) が圧倒的に安定な遷移状態として得られた。

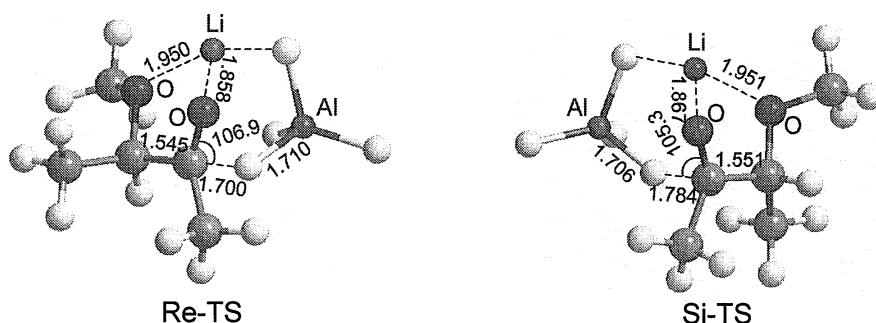


図 2. 3-メトキシ-2-ブタノンのヒドリド還元遷移状態

この結果を基に選択性を見積もったところ、**2:3** = 97:3 (Table 1) であり、実験値 (**2:3** = 75:25) と異なる結果となった。そこで溶媒効果を考慮するため CPCM 法を用いたところ、選択性は Table 1 のようになり実験値との良い一致を示した。Re-TS 及び Si-TS の遷移状態における双極子モーメントはそれぞれ 6.0D, 7.2D であったことから、これは Si-TS の双極子モーメントの溶媒効果による安定化効果と考えられる。

計算方法	Re-attack : Si-attack
B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d), gas phase	97 : 3
B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d), CPCM (ether)	51 : 49
B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d), CPCM (ether)	40 : 60
MP2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d), CPCM (ether)	68 : 32
MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3LYP/6-31+G(d), CPCM (ether)	67 : 33
実験値	75 : 25

表 2. 3-メトキシ-2-ブタノンのヒドリド還元を選択性

さらに、これらの遷移状態における antiperiplanar 効果を、結合の伸び率で評価したところ、Re-TS では -0.37% (C3-CH₃ 結合が遷移状態で縮む) ; Si-TS では $+0.07\%$ (C3-H 結合が遷移状態で僅かに伸びる) ことがわかった。このことから、antiperiplanar 効果は、反応の面選択に拮抗する効果 (逆に作用する効果で、面選択性が低い方が大きい) であることが定量的に示された。すなわち、従来の遷移状態モデルはいずれも面選択の本質を記述していないことが、この反応の例でも明らかとなった。最後にこの反応に対して EFOE 理論の適用を試みた。なお、計算に用いた基底状態は IRC 計算から得られた安定初期錯体 (IC) の構造を用いた (図 3)。IC はキレーション構造をとっており、そもそも Felkin-Anh モデルは適用できず、Cieplak モデルでは Si-attack が優勢になると予想される。Fig.2 の右図に示したように、空間の広がり指標である PDAS、LUMO の広がり指標である EFOE density 共に Re-attack が優勢であることが示された。これは気相の計算において Re-TS が圧倒的に有利であったという事実と一致する。

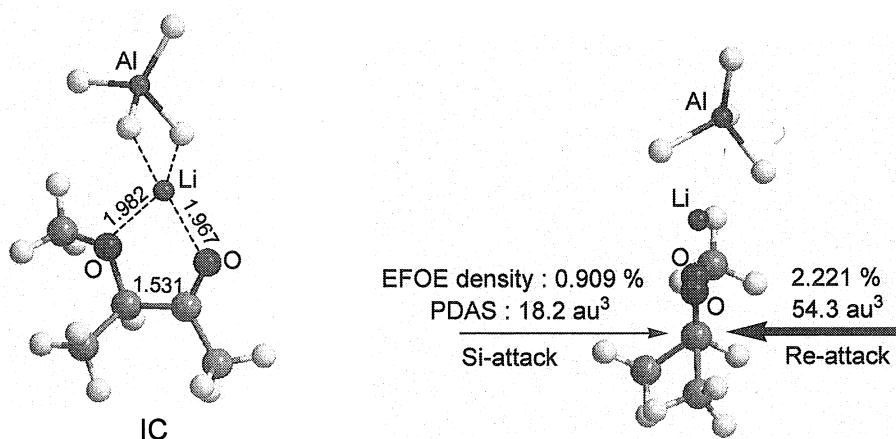


図 3. 初期錯体(IC)の構造(左)と EFOE 解析の結果(右)

4 発表、出版実績または予定

- ★金野、友田、*Tetrahedron Lett.*, **45**, 4559-4562(2004)
- ★大場、小口、西山、金野、友田、*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2412-2415(2004)
- ★金野、友田、17th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, 2004 年, Shanghai, China
- ★金野、友田、第 17 回基礎有機化学連合討論会、2004 年、宮城
- ★三浦、金野、友田、日本化学会第 85 回春季年会 2005 年、神奈川

励起状態を生成するペニングイオン化過程

Theoretical study on Penning ionization producing excited states

○徳江 郁雄 (新潟大理)

1 研究目的、内容

$\text{SiH}_2/\text{SiD}_2(A \rightarrow B)$ 遷移の回転線幅が広がっていることから、 B 状態の前期解離過程の実験データが整理された。この解離過程についての理論的研究の報告はないので、量子波束伝播法による理論計算を行った。これとは別にAINC/CNの電子励起緩和過程を調べるため、 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^1\Pi$ のエネルギーを計算し、3次元ポテンシャル曲面(3D-PES)を決め、振動エネルギーを求めて、Franck-Condon因子(FCF)や遷移確率を決めることを計画し、平成16年度は X と A 状態の平衡構造、3D-PESと3次元遷移モーメント(3D-M)を決定し、量子振動準位を帰属した。 $X \rightarrow A$ 遷移のFCFと3D-Mを考慮した遷移確率(Einstein's B 係数)の計算は平成17年度に行う予定である。

2 研究方法、計算方法

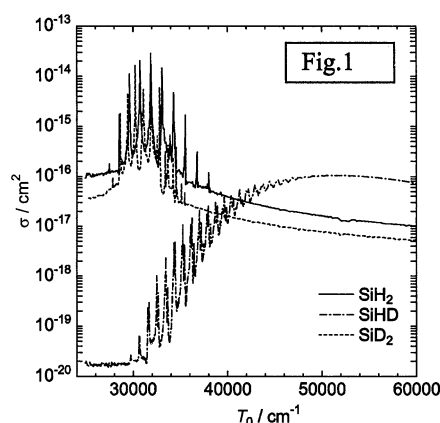
まず $\text{SiH}_2/\text{SiHD}/\text{SiD}_2(A \rightarrow B)$ の光吸収とそれに続く解離過程、 $\text{SiH}_2(B) \rightarrow \text{Si}(^1D) + \text{H}_2$ 、の計算については、平成15年度に求めた B 状態の3D-PES上で、 A 状態の振動波動関数と3D-Mから得られる初期波束を時間発展させ、初期波束との自己相関関数の解析から、光吸収解離断面積と生成する H_2 の振動回転分布の励起波長依存性や初期波束依存性を調べた。この解離過程に大きな同位体効果があることが分かった。

AINC/CNのポテンシャルエネルギーの計算にはmolproプログラムを用い、CASSCF/MRCI法により、avtz基底関数を用いた。約1500点の原子配置についてエネルギーを求め、IMLS/Shepard法により内捜して、3D-PESを得た。量子振動準位の計算はDVR法により、 X, A 状態についてそれぞれ300個を帰属し、実験値と比較した。

3 研究成果

3.1 波束伝播法による SiH_2 の解離過程の研究

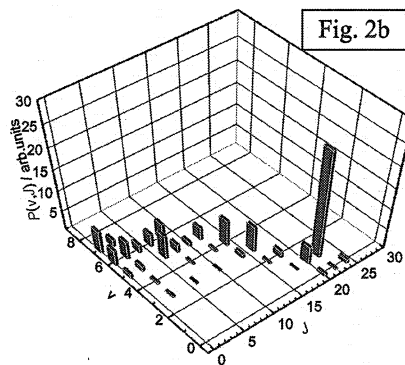
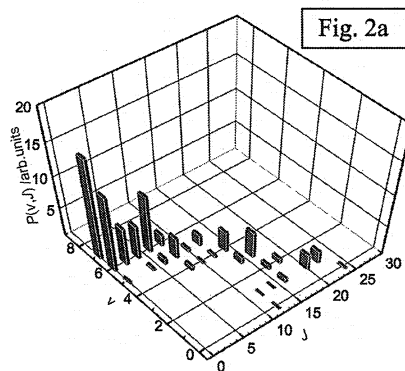
初期波束として振動基底状態を用いた SiH_2 、 SiHD 、 SiD_2 の光吸収断面積を図1に示す。横軸は X 状態の振動基底状態からのエネルギーを示す。 SiH_2 、 SiD_2 はよく似たスペクトルであるが、 SiHD は非常に異なった傾向を示す。さらに前者の振動構造は B 状態の振動準位に良く対応するのに対して、後者のピークは B 状態の振動準位からはズレが大きく帰属が困難である。さらにフラックスの解析から解離成分には240 fs以内に現れる速い成分と、 SiH_2 では1.2 ps、 SiD_2 では2.4 psまで続く遅い成分からなることが分かった。吸収断面積の振動構造は速い成分ではFCFのエンベロップと良く一致するのに対して、遅い成分の強度は特定のピークに集中している。また振動基底状態を初期波束とした SiH_2 から解離する H_2 の振動回転分布(v, J)を図2に示す (Fig. 2aが速い成分、Fig.2bが遅い成分)。この図から、速い成分では振動が高励起で回転は低励起であるのに、遅い成分では逆に振動が低励起で回転が高励起となっていることが分かる。これらの傾向は SiD_2 でも同様であり、振動励起状態を初期波束としてもだいたい同じ傾向である。一方、 SiHD では速い成分だけ



で240 fs以内に100%解離が終了し、生成物のHDの内部状態分布はSiH₂、SiD₂の速い成分と同じである。これらから速い成分はFC原理に従う直接解離であり、遅い成分はFeschbach共鳴を含む解離過程での相互作用を反映している。

3.2 AINC/CNの平衡構造、振動状態の研究

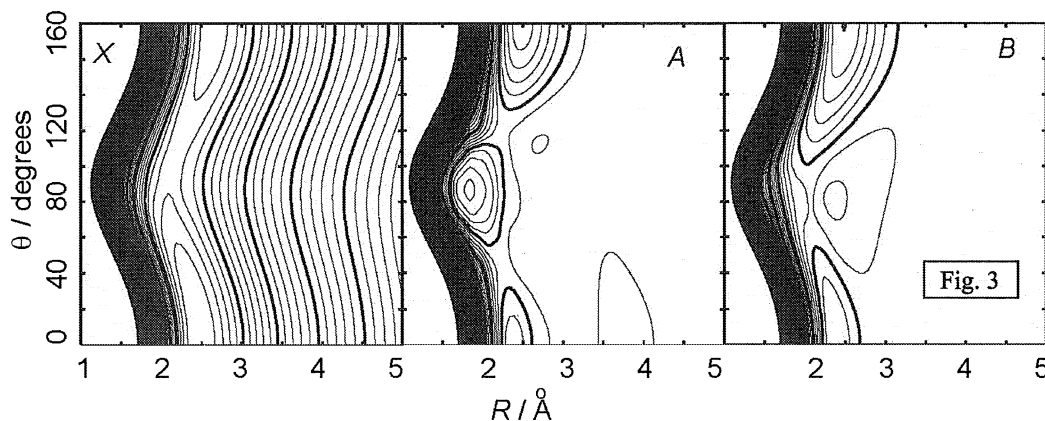
C_s対称性のもとで電子エネルギーを計算した。このためX¹Σ⁺状態は1-¹A'となり、A¹ΠはRenner-Teller(RT)効果によって2-¹A'と1-¹A''に分裂する。得られた平衡構造を下表に示す(結合距離はÅ、角度はdegrees)。2-¹A'は直線配置付近では1-¹A''より高いが、T-shapeに極小があるため直線配置はlocal minimum となり、両者は途中でconical intersectionをしている。図3に3状態(Aは2-¹A', Bは1-¹A''状態)のPESを示す。原子配置はJacobi座標で示してあり、rはCNの距離、RはCNの重心とAlとの距離、θはRとCNのなす角であり、0°はAINC、180°はAINCの直線配置に対応する。図3ではr=1.2 Åに固定している。また各平衡構造で最初に現れる各振動モードのエネルギーを表に示す(v₁: CN str., v₂: AlN/C str., v₃: bend, in cm⁻¹)。RT分裂により直線構造付近では2-¹A'の方が1-¹A''よりポテンシャルが狭いので変角振動状態が高く現れる。基底状



State	r(Al-N)	r(C-N)	<(AINC)	ΔE/eV	G(100)	G(010)*	G(001)	G(002)
1- ¹ A'	1.874	1.188	0.0	0.0	2044	533	119	232
1- ¹ A'	3.202	1.173	180.0	0.224	2089	467	148	286
2- ¹ A'	1.868	1.268	89.5	3.874	1507	698	566	1126
2- ¹ A', 1- ¹ A''	3.076	1.186	180.0	3.947	1926,1927	534,559	328,218	658,426
2- ¹ A', 1- ¹ A''	1.785	1.206	0.0	4.540	---,1811	562,604	---,180	519,351

* 直線構造については l=1.

態を含めて振動エネルギーの実験値との一致は十分満足できる。これらから解るようにX¹Σ⁺→A¹Π遷移ではv₂とv₃のプログレッションが主であると予想される。



4 発表、出版実績または予定

- ★徳江、山崎、南野、南部、J. Theor. Comp. Chem. 4, 225 (2005).
- ★徳江、山崎、南部 J. Chem. Phys. 122, 144307 (2005).

水溶液中におけるイオンの構造

The geometries of ions in aqueous solution: ab initio study

○正村 眞佐雄 (岡大院医歯総)

1 研究目的、内容

今年は、次の3つのテーマを行った。

(A) $I(H_2O)_n$ ($n = 1-6$) 気相クラスターの研究。

(B) hydrogen-bonded complexes の構造に対する BSSE の影響。

(C) 昨年度の続きで、23 個の protonated hydrogen-bonded complexes の QCISD(T) と CCSD(T) レベルの分子間相互作用エネルギーの計算。

2 研究方法、計算方法

プログラムは Gaussian 98, Gaussian03 と Molpro を使った。

(A) $Br(H_2O)_n$ ($n = 1-6$) (*J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6336) の各異性体の br を I におきかえ、各異性体を MP2 レベルで完全構造最適化を行った。さらに、 $n = 4$ の場合、 C_4 対称構造の異性体を少し変形した構造に対して完全構造最適化を行った。次の基底関数を使った。

I: CEP-121G に *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4461 にある diffuse sp と d を augmented した基底関数。

水分子: 6-31++G(2d,2p)。

完全構造最適化された構造に対して、振動解析を行った。最安定な異性体 ($n = 1-4$) に対して、anharmonic frequency 計算を行い、実験値と比較した。さらに、 $n = 1-3$ に対して、I の基底関数を MWB46AVTZ に変えて、同様の計算を行った。

(B) 16 個の hydrogen-bonded complexes に対して、MP2/aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q$) レベルで、counterpoise-optimization を行った。

(C) 23 個の protonated hydrogen-bonded complexes に対して、エネルギーを QCISD(T)/aug-cc-pVXZ と CCSD(T)/aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5$) を使って計算した。構造は MP2/aug-cc-pVDZ レベルの完全最適化構造を使用した。複合体 AB の分子間相互作用エネルギー ($\Delta E_{n-1,n}$) は、 $\Delta E_{n-1,n} = E(AB) - E(A) - E(B)$ で求めた。BSSE は、counterpoise 法で求めた。

3 研究成果

(A) 図 1 は、0 K で最安定な異性体を示している。anharmonic frequency 計算の振動数は、実験値と $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 程度で一致している。 $n = 4$ の場合、 C_4 対称構造 (図 2) が最安定な異性体と考えられていたが、我々の計算では TS であった。 C_4 よりも C_2 の方が 0.2 kcal/mol 安定であった。

(B) counterpoise-optimization は、standard な optimization よりも結果が悪かった。

(C) SX-7 の場合、I/O エラーが頻出した。それで、VPP5000 を使い計算を行った。たまたま I/O エラーが出たが、全ての計算を完了できた。

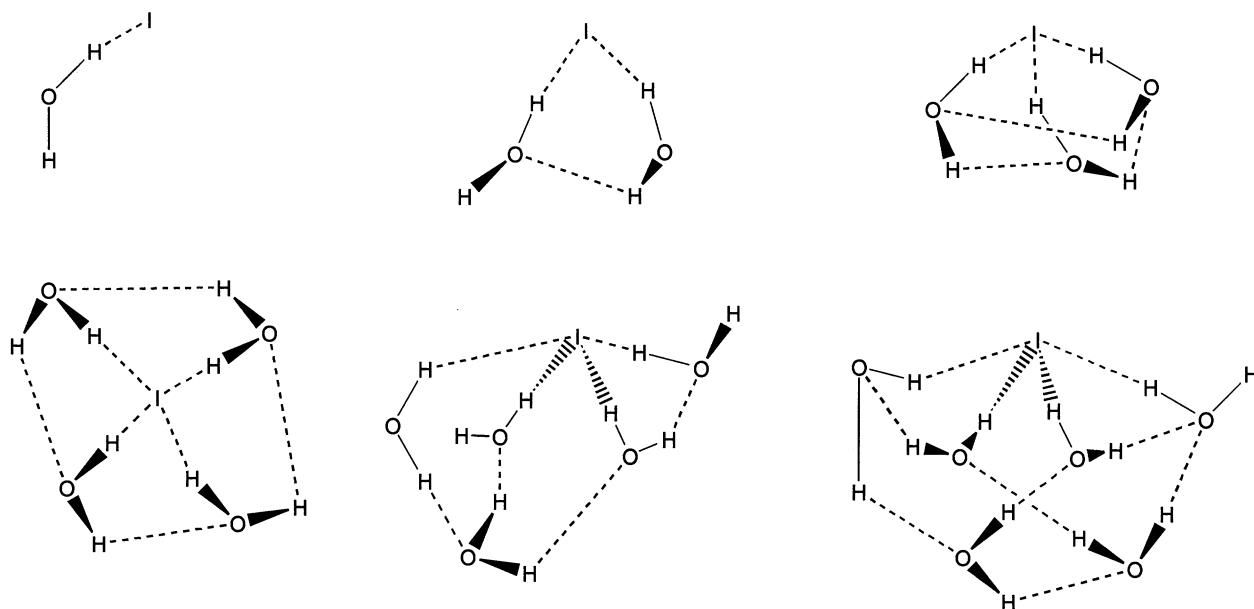


図1 $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) 気相クラスターの最安定な異性体

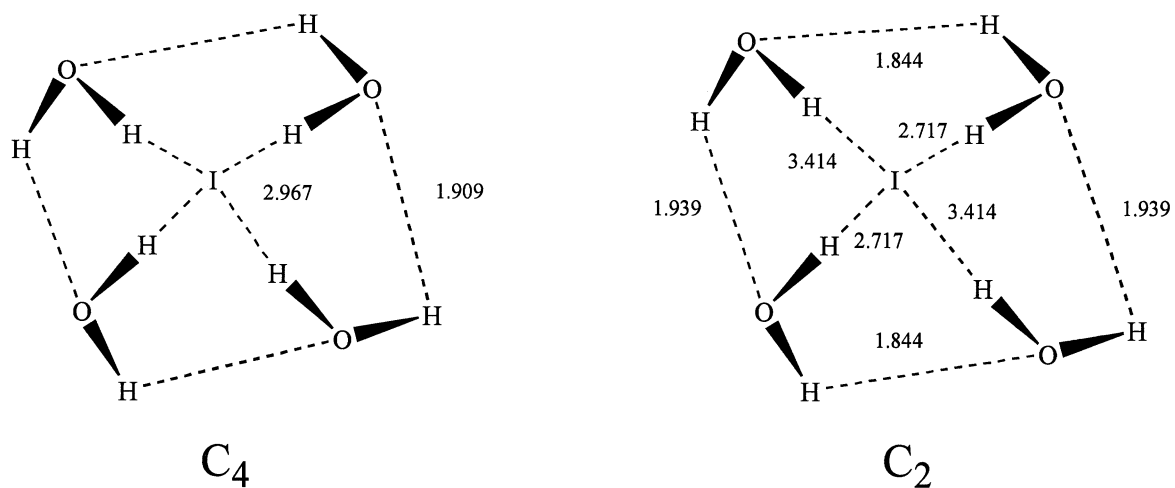


図2 $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_4$ 気相クラスターの最安定な異性体。数字は距離 (Å)

4 発表、出版実績または予定

★正村 *Int. J. Quantum.Chem.* **2004**, *100*, 28

★正村 *J. Comp. Chem.* **2004**, *25*, 1771

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

★正村 229 ACS National Meeting, 2005

★正村 Internet Electronic Conference of Molecular Design, 2004

低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究

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

○ 太田幸則、大濱哲夫、西本理、柴田良教、江島聡、
柏原道丸、白川知功、山口葉司（千葉大学）

1 研究目的、内容

本プロジェクトの目的は、有機導体、遷移金属酸化物、重い電子系化合物などによって代表される強く相互作用する多電子系の電子状態とその低エネルギー励起を、強相関電子系の基本模型であるハバード模型や関連する種々の模型の、量子化学的ないし計算物理学的手法、特に少数系の数値的厳密対角化、密度行列繰り込み群の手法、量子モンテカルロ法などを用いて究明することである。

具体的な研究内容は、大きく分ければ次の3つに分類される。

- (1) 拡張された準1次元ハバードおよび t - J 模型における新規な量子流体の研究、
 - (2) 低次元強相関有機導体の基本的電子構造の解明、
 - (3) 遷移金属酸化物の電荷・スピン・軌道自由度の秩序化とそれに伴う異常物性に関する研究、
- である。

平成16年度の主要な成果は、次の通りである。具体的内容は、以下の3に詳述する。

(論文番号は、下記4の出版実績の論文・発表番号に対応する。)

- (i) 擬1次元有機導体 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ のトリプレット超伝導の発現機構に関し、密度行列繰り込み群の方法を用いて二鎖ハバード模型の電子状態を精密計算し、リング交換機構が本質的役割を果たしているという新規な提案を行った。[論文1,4,6,9]
- (ii) サイト間斥力を入れた1次元拡張ハバード模型に対して密度行列繰り込み群の方法を用いてラッティンジャー流体パラメータの精密な計算を行った。[論文5,10]
- (iii) パイロキシニ化合物の軌道秩序化に関して、ハートリー・フォック計算を行い、摂動展開による有効ハミルトニアンを導出とその密度行列繰り込み群の方法による軌道秩序の計算、さらに有限温度密度行列繰り込み群の方法計算による相転移の再現を行った。[論文2, 11, 13]
- (iv) 擬2次元有機導体をモデル化した異方的三角格子系に対し、対相関関数の密度行列繰り込み群の方法計算を実行し、超伝導対称性のパラメータによる変化を調べた。[論文12]

2 研究方法、計算方法

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

- (i) 数値的厳密対角化法：基本的にはランチョス法による大規模行列の対角化であり、モデル・ハミルトニアンに対する少数有限格子上的電子状態、特に基底状態および種々の静的および動的相関関数を厳密に求めることができるものである。使用したプログラムは、我々が独自に開発した厳密対角化法のパッケージ・プログラム EHCPACK および TJPACK である。これらは、基本的にはランチョス法あるいは逆反復法に基づく大規模行列の対角化パッケージであるが、ハミルトニアンを特徴づけるパラメータ、格

子形、および空間群の既約表現行列を入力するだけで、低エネルギー固有状態、および種々の同時刻相関関数、動的相関関数が計算できるものである。

- (ii) DMRG 法： S. R. White により提案された密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group, DMRG) の考えを用いた数値計算手法であり、種々の 1 次元量子系の研究に威力を発揮する。最近本グループでもプログラムの開発を進め、現在、有限系・無限系のアルゴリズム、周期境界条件を課した有限系のアルゴリズム、さらには、動力学量を計算する方法や有限温度のアルゴリズムが、幾つかの準 1 次元格子のハバード模型、 t - J 模型に対し利用可能である。
- (iii) QMC 法： 世界線法や確率論的級数展開法などによる量子モンテカルロ (Quantum Monte Carlo, QMC) 法 (ループアルゴリズムを含む) のプログラム開発を進め、それらを利用している。また、最大エントロピー法と組み合わせて、種々の励起スペクトルの計算も可能になっている。

3 研究成果

平成 16 年度に行った上記 1 の研究のうち、特に成果が得られた研究、および現在成果を得つつある研究について報告する。

3.1 トリプレット超伝導に対するリング交換機構の提案

(TMTSF)₂X (X = PF₆, ClO₄, etc.) のようないわゆるベッチガード塩における超伝導が発見されて以来 20 年以上が経過している。しかし、この擬 1 次元強相関電子系の超伝導発現機構は、依然未解決のままである。最近、ナイトシフトやスピン格子緩和率の温度依存性の測定あるいは上部臨界磁場の測定などから、この系のクーパーペアがスピン三重項の状態にあるのではないかという実験的証拠が蓄積されてきている。

この非従来型超伝導に関する理論はこれまで幾つか提案されてきているものの、この系が強相関電子系であることに起因する実空間のペアリング機構については、今まで報告はない。本研究では、電子間の強い相互作用をフルに取り込むことができる数値的手法を採用することによって、この系のスピン三重項超伝導を説明する可能性のある新規な機構を提案したい。

まず、この系のホッピング積分のユニークな構造に注目しよう。結晶構造は、基本的には 1 次元鎖方向の結合が強いものの、若干のチェーン間のホッピングもある異方的三角格子系である。電子の 3/4 フィリングのバンドを構成する 1 次元チェーンのサイトを結ぶホッピングは常に正であるのに対し、チェーン間のジグザグボンドのホッピングは隣同士で符号を変える。ホールの 1/4 フィリングのバンドとしてみれば、1 次元チェーンのホッピングは常に負、ジグザグボンドは交互に符号を変える。以下、ホール描像を採用する。

さて、このような三角形を基本的格子構造として含むハバード模型では、適当なホッピングの符号のもとで、いわゆるリング交換機構によって、スピン間に強磁性的な結合が現われることを思い出そう。二鎖ジグザグボンドハバード模型では、ホッピングの符号がある条件を満たし、かつオンサイト斥力 U が大きいとき、全スピンが完全にそろった強磁性が実現することが分かっている。(TMTSF)₂X のホッピングの構造は、それが含むすべての三角形に対し、実際、この強磁性結合を導くホッピングの符号の条件を満たしている。

我々のスピン三重項超伝導の機構は、この強磁性結合を利用する。すなわち、完全強磁性を導くスピン間の強磁性的結合は、もし斥力 U の値がそれほど大きくない場合は、スピン間の短距離的なトリプレット相関を生み出すに留まり、系は強磁性相関の強い常磁性金属状態となる。そして、この状態は、以下に示すように、実はスピン三重項超伝導となっていると考えられる。

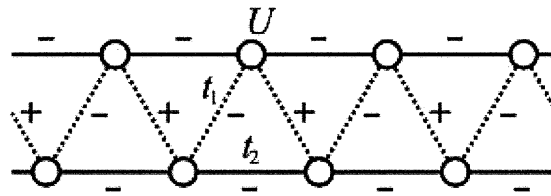


図1. 二鎖ハバード模型の模式図。ホールの1/4フィリングのバンドに対しては実線のボンドは負の、点線のボンドは正負が交替するホッピングの符号を持つ。

我々は、DMRGの方法を用いて、対応する二鎖ハバード模型(図1)の電子状態を精密に調べた。そして、次のことを明らかにした。

- (1) U が中程度の値の場合、強磁性分極はなくなり、基底状態は最近接サイト間(ジグザグボンド)のスピンの相関がフェロ的な金属状態となる。
- (2) スピン相関関数の距離依存性の計算から、1次元チェーンの格子の周期の4倍のスピンの密度波($2k_F$ -SDW)の相関が強いことが分かった。ただし、この相関は、距離に対して指数関数的に減衰する。
- (3) スピンギャップの計算から、数値計算の精度の範囲で、熱力学極限ではスピンギャップは閉じている。
- (4) ホール間には引力が働く。ただし相分離はしない。起源は、2ホールのリング交換機構による運動エネルギーの利得と考えるのが自然である。
- (5) スピン一重項ペアと三重項ペアの対相関関数の距離依存性を調べた結果、ジグザグボンドの三重項ペアの相関が、指数関数的な距離依存性を示すことが分かった。一重項ペアの相関やチェーン内の三重項ペアの相関はむしろべき的に減衰する。

以上の結果から、この系の基底状態は、隣り合う1次元チェーン間のスピン三重項ペアによるスピン三重項超伝導であると考えられる。

以上の結果は、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ において観測されるスピン三重項超伝導の起源を説明する可能性がある。また、オンサイト斥力項だけを含む最も単純な(しかしホッピングの符号を工夫した)ハバード模型が、その基底状態としてスピン三重項超伝導を持つという、純粋に理論の観点からも大変興味深い結果となっている。

3.2 1次元拡張ハバード模型の相関

1次元電子系の低エネルギーの物理は、電子間に相互作用がある場合、一般に朝永ラッティンジャー流体(TLL)理論で記述することができる。グリーン関数や様々な相関関数は、運動量 k や振動数 ω に対して低エネルギーで指数関数的振る舞いを示す。相関関数の距離に対する減衰は、いわゆるTLLパラメータ K_ρ で記述される。 K_ρ の値は相互作用の強さに依存する。様々な1次元金属の K_ρ の値について様々な実験的および理論的研究が成されている。

最近の擬1次元導体TTF-TCNQに対する角度分解光電子分光(ARPES)の実験結果の多くの定性的特徴は、オンサイトの斥力 U のみを考慮に入れた1次元ハバード模型のARPESスペクトルの計算結果と符合する。しかしながら、この1次元ハバード模型の K_ρ の値は、0.5かそれ以上であり、実験結果の $K_\rho = 0.18$ とは整合

しない。また、擬1次元有機導体(TMTSF)₂Xでも $K_p = 0.23$ といった小さな値が観測されている。この事情は、有機導体ばかりでなく遷移金属酸化物 PrBa₂Cu₄O₈ の CuO 二重鎖でも同様であり、そこでは $K_p = 0.24$ という実験結果が得られている。

これらの系に共通する特徴は、バンドフィリングが 1/4 あるいはその近傍であること、従って電荷密度波の不安定性が近傍に位置していると考えられることである。さらに、小さい K_p の値は、ハバード模型に長距離クーロン相互作用の効果を取り入れる必要性を示唆している。

そこで我々は、最近接サイト間および次近接サイト間に斥力相互作用（それぞれ V_1 、 V_2 とする）を取り入れた拡張された1次元ハバード模型の TLL パラメータ K_p の値を、DMRG の方法を用いて詳しく調べた。その結果、図2に示すように、 (V_1, V_2) 平面上の $V_1 = 2V_2$ 線のまわりの幅広い領域が電荷ギャップゼロの金属状態であり、そこではかならず $K_p > 0.25$ であること、 K_p は $V_1 = 2V_2$ で最大値をとること、そしてちょうど $K_p = 0.25$ のところで（パラメータの値に応じて $2k_F$ あるいは $4k_F$ の）電荷秩序のある絶縁体状態に転移することを示した。この結果は、上にあげた現実の擬1次元物質が比較的電荷秩序状態に近いパラメータ領域にあるとすれば、観測される小さな K_p の値と、実験精度の範囲で整合するということを意味している。より精密な実験が期待される。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★太田、西本、白川、山口、Physica B, 投稿中.
- [2] ★白川、太田、溝川、Physica B, 投稿中.
- [3] ★太田、仲江川、江島、J. Phys. Soc. Jpn., 投稿中.
- [4] ★太田、西本、白川、山口、Phys. Rev. B (2005), 印刷中.
- [5] ★江島、Gebhard、西本、太田、Phys. Rev. B (2005), 印刷中.
- [6] ★太田、西本、白川、山口、日本物理学会(2005年3月東京理科大学).
- [7] Eder、太田、Phys. Rev. B 69 (2004) 094433.
- [8] Eder、太田、Phys. Rev. B 69 (2004) 100502.
- [9] ★太田、科研費特定領域研究会「分子性導体」(2004年11月、名古屋).
- [10] ★太田、科研費特定領域研究会「分子性導体」(2004年6月、東大).
- [11] ★白川、西本、太田、2nd Asia-Pacific Physics Workshop "Frontier in Condensed Matter Physics", (2004年6月、香港).
- [12] ★山口、西本、太田、日本物理学会(2004年3月九州大学).
- [13] ★白川、太田、溝川、日本物理学会(2004年3月九州大学).

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical study of chemical reactions in gas and liquid phase

○ 加藤 重樹、山本 武志、米原 丈博、井内 哲、東 雅大、峯澤 範行、山崎 祥平、
西原 泰孝、青野 信治、伊勢川 美穂、小城原 佑亮（京都大学理学研究科）

1 研究目的

分子の電子状態理論を基礎として、気相および液相における化学反応のダイナミクスを研究する方法を開発し、それを用いて反応の速度過程に対する実体的な描像を得ることを目的としている。今年度は、主として、H₂CO 分子の光解離反応に対する量子ダイナミクス計算の方法の開発と、具体的な計算を行った。

2 研究方法、計算方法

本計算機センターは、主として、量子ダイナミクス及び分子動力学計算に用いており、使用したプログラムは自作のものである。

3 研究成果

a. H₂CO の反応量子動力学

フォルムアルデヒドの光解離反応は、多原子分子の代表的な化学反応として古くから研究が行われているが、本研究では精度の高いポテンシャル関数を用いて量子動力学法により反応のダイナミクスを調べることを目的としている。ポテンシャル関数は、modified Shepard 法で行い、用いるポテンシャル位置座標微分は MP2/cc-pVTZ で、エネルギーは CCSD(T) 計算で求めた値を使う。電子多配置効果の重要なラジカル解離については MRMP2、CAS の組み合わせを用いた。また、動力学計算では、ポテンシャル面に多数の井戸をもつ反応系の記述にふさわしいコンパクトな基底関数を角度について開発すると同時に計算労力を削減できるより一般性のある取り扱い法の開発を目指した。座標系として Radau-Jacobi 座標を用い、異性化、分子解離、ラジカル解離が記述できるようにした。核波動関数の基底は primitive 基底として、radial sine DVR basis、coupled angular basis を用いた。角度基底次元は一般に巨大となり、これを縮約するために、複数の井戸を網羅できる reference ポテンシャルを構築し、対角化により縮約基底を作成した。CO の動径部分については H₂CO 平衡点でのポテンシャルを参照した PODVR basis を用いた。この基底関数を採用することにより、Hamiltonian 行列が簡単な形を取り、量子動力学計算の実行が可能となった。ポテンシャル行列が密になるため多くのメモリーを使用するが、構造上、ベクトル化が効きやすく、大型計算機の使用に都合がよいまた精度の収束にとって次元は少なく済むことが見込まれる。波動関数の規模は圧倒的に削減できるため、解析にとっての利点も大きく、大幅な演算量削減に成功した。動力学を行う際の初期状態には、第一励起電子状態面 (CAS-level) で計算した核低振動状態を、電子基底状態面の動径固有状態に射影したものをを用いた。こ

の方法には、物理的に意味のある波動関数の分解を明確な形でパラメータ化できるという利点がある。図1、2に、 S_1 面での基底核波動関数を射影なしのもの(0)、 S_0 上の13番目の動径固有波動関数に射影したもの(13)、同じく20番目に射影したもの(20)についての量子動力学計算から得られたスペクトル及び時間依存生存確率を示した。この順にスペクトルの位置、解離の割合が高くなっていることが確認できる。

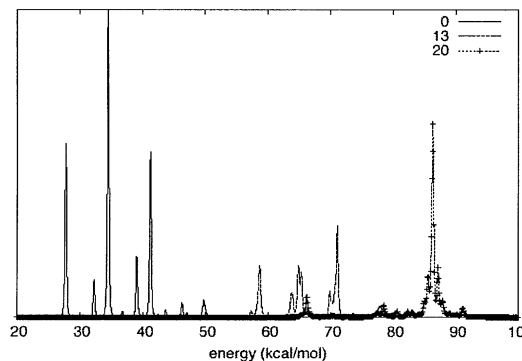


図1

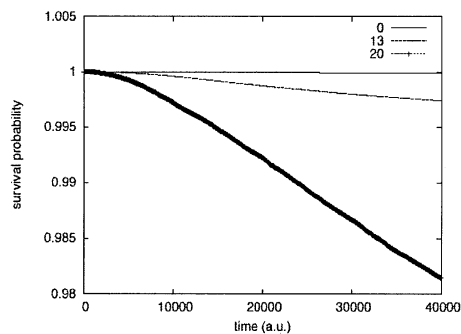


図2

b. その他

その他の研究課題としては、以下について研究を行った。

- 1) NOCl の共鳴ラマンスペクトルの量子動力学計算。
- 2) アセトニトリル中での DMABN の CT 状態生成反応の自由エネルギー面と反応機構
- 3) Ni^{2+} 水溶液の電子励起過程のダイナミクス
- 4) $[Fe_2S_2]^{2+}$ クラスターの電子・スピン状態と酸化・還元過程
- 5) 溶液中での溶質分子の最低自由エネルギー conical intersection 構造の最適化法の開発

4 発表、出版実績または予定

山崎、加藤、Chem. Phys. Lett., 386, 414 (2004)； 米原、山本、加藤、Chem. Phys. Lett., 393, 98 (2004)； 石田、加藤、J. Am. Chem. Soc., 126, 7111 (2004)； 山下、加藤、J. Chem. Phys., 121, 2105 (2004)； 井内、森田、加藤、J. Chem. Phys., 121, 8446 (2004)； 山下、加藤、Chem. Phys. Lett., 405, 142 (200)； 峯澤、加藤、J. Phys. Chem. A, 印刷中； 井内、森田、加藤、J. Chem. Phys., 印刷中； 東、加藤、J. Phys. Chem. A, 投稿中； 山崎、加藤、J. Chem. Phys., 投稿中

第一原理計算による Si(001)表面上のアデニン吸着

The first principle study of Adenine adsorption Si(001)

○石井 晃、長尾 陽二、藤原 勝敏、山本 雅奈 (鳥大工)

1 研究目的、内容

半導体表面上の有機分子吸着は、新たな特性をもつデバイスの作成において重要なポイントとなってきている。例えば、超薄膜ディスプレイや分子エレクトロニクス、バイオセンサーなどが挙げられる。シリコンの(001)表面は、ほとんどすべてのマイクロエレクトロニクスデバイスの起点となっている。それゆえ、これまでもシリコン表面上での酸化、水素化などの表面反応の研究が多く行われてきた。

自己組織化を用いてデザイン通りにデバイスをつくりあげるためには、基板表面に分子を選択的に吸着させる必要がある。そこで、分子を基板表面に選択的吸着をさせるために、Si(001)表面のダイマーを利用する方法が考えられる。Si(001)表面のダイマーのSi=Si π 結合と有機分子の炭素原子などが反応し、Si-C σ 結合を起こすことにより、構造的に安定し、かつ、選択的な吸着が可能になる。

我々は有機分子の中でも塩基を用いることに注目している。塩基を一つの分子素子として用いる利点としてアデニンはチミンとグアニンはシトシンとしか水素結合しないことから、基板表面に配向性と電子状態を維持したままアデニン等を吸着することが出来れば、デバイスの自己組織化の可能性を大きく広げることになると考えられる。

そこで、我々はまず Si(001)表面上でのアデニン吸着の可能な限りの吸着構造を調べ、どの構造が安定するかを調べた。

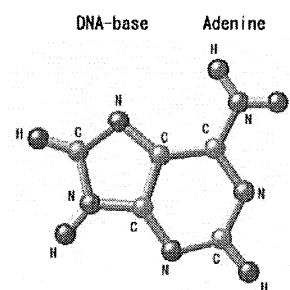


図1. アデニン

2 研究方法、計算方法

密度汎関数理論に基づき電子状態を決定し、ヘルマンフラインマン力を求めることにより構造最適化を行った。基底関数系としては、平面波展開を用い、周期的境界条件下でスラブ模型で分子動力学シミュレーションを行った。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出来る。プログラムは産総研の森川氏らによって開発された STATE を用いた。用いる機種はベクトル型プロセッサを持つ VPP である。エネルギーカットオフは 30Ry で、ウルトラソフト擬ポテンシャルをシリコン原子以外は用いている。

3 研究成果

我々はいくつかの Si(001)表面上でのアデニン吸着について計算した結果、最も結合エネルギーが低く安定となったのは、ダイマーとダイマーの間に橋を架ける構造(図2の構造 C2)となった。結合エネルギーは構造ごとに C2 4x1、D2 4x1、D5 2x2、C2 4x2、D3 4x1、D5 4x2 それぞれ 2.55eV、1.21eV、2.30 eV、2.19 eV、1.09 eV、1.58 eV となった。また、アデニン分子の面がシリコン表面と平行になる配置は不安定であることも確認された。

アデニンが水素結合する方向を上にして吸着している構造のうち、特に安定となったのが D5 2x2 構造とな

った。今後、塩基が持つ水素結合の特性を利用しようと考えた場合、最安定となった C2 4x1 では無理がある。原子間隔が微妙に大きくなることで、ダイマー列間のブリッジサイトの吸着エネルギーが減少する可能性がある。Si(001)表面ではなく Ge(001)表面を利用することも今後の展望として挙げられる。また、ダイマーを利用したデザインには限界(機能的アプリケーションを作成するためにはデザインしたい様に作成する必要がある)がある。そこで、一点で結合することでデザインの自由度が上がる Si(111)表面、SiC(0001)表面での塩基吸着も今後の展望として考えられる。

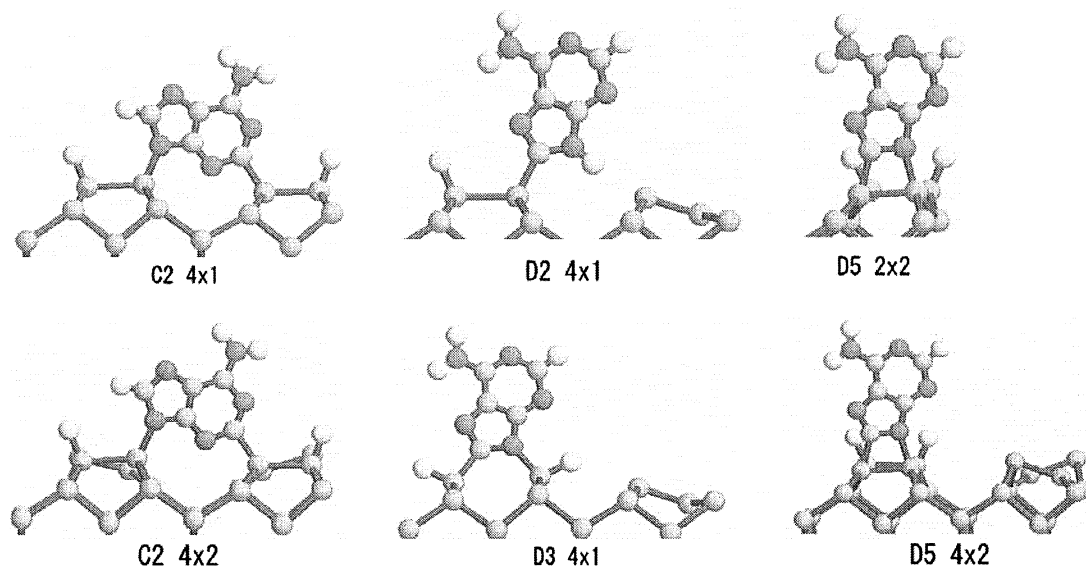


図 1. Si(001)表面でのアデニン吸着構造の代表例

4 発表、出版実績または予定

K.Fujiwara, A.Ishii and T.Aisaka, "First principles calculation of Indium migration barrier energy on an InAs(001) surface" *Thin Solid Films* **464-465** 35-37 (2004)

K.Fujiwara, A.Ishii, J.Ohta, H.Fujioka and M.Oshima, "Experimental and theoretical investigation on the structural properties of InN grown on sapphire" *Thin Solid Films*, **464-465** 112-114 (2004)

*A.Ishii, J.Yamazoe and T.Aisaka, "The simulation study for the nanometer-scale selective growth of Si islands on Si(001) windows in ultrathin SiO₂ films" *Physica E* **21** (2004) 578-582

(予定)

★ 石井 "First principles study of Adenine on Si (001) and Si(111)", ACSIN-8(8th International Conference for Atomically Controlled Surface and Interface for Nanotechnology)で口頭発表(Stockholm, Sweden)2005年6月

★ A.Ishii and Y. Nagao, "First principles study of adenine adsorption on Si (001) surface" 投稿中

分子の構造, 力場と内部回転エネルギーの ab initio 計算

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

○竹内 浩, 井川 駿一, 江川 徹 (北大院理)

1 研究目的、内容

ジェット冷却された有機分子の多光子イオン化スペクトルを理論計算で求めた遷移パターンと比較する事で、コンホメーションについての知見を得る事を目的とした。そのため、電子基底状態と励起状態において、平衡構造、内部回転ポテンシャルを ab initio 計算で求める。得られた結果から振動準位と波動関数を求め、さらに Franck-Condon 因子を計算する。

2 研究方法、計算方法

プログラム GAUSSIAN98 を用い、電子基底状態については MP2 法や密度汎関数法で、 S_1 電子励起状態については CIS 法で、それぞれ平衡構造を求めた。また、内部回転角を少しずつ異なる値に固定しながら構造最適化を行なう事で、それぞれの電子状態での内部回転ポテンシャルを求めた。

3 研究成果

3.1 トリフルオロメトキシベンゼン

この分子の電子基底状態におけるコンホメーションについては、2つの気体電子回折グループから異なる結果が報告されている。一つの報告によると、図 1 a のようにフルオロメトキシ基がベンゼン環と垂直なコンホマー (2面角 $\phi = 90^\circ$) のみが存在している。もう一つの報告によると、図 1 b のようにフッ素を除く骨格が平面をなすコンホマー ($\phi = 0^\circ$) もわずかに存在し、 $\phi = 90^\circ$ のコンホマーと共存している。このように実験結果が異なる

だけでなく、理論計算スペクトルも計算法や基底関数により大きく異なる。

図 2 は今回改めて計算した電子基底状態の内部回転ポテンシャルである。MP2/6-31G** 計算によるポテンシャルは、 $\phi = 90^\circ$ のみが極

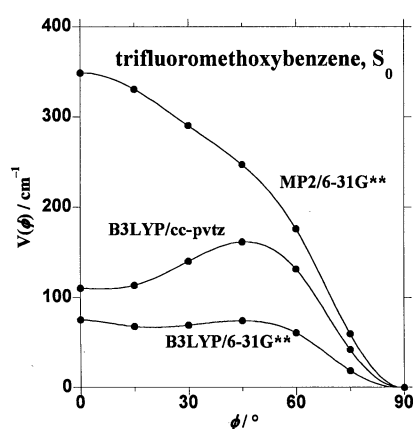
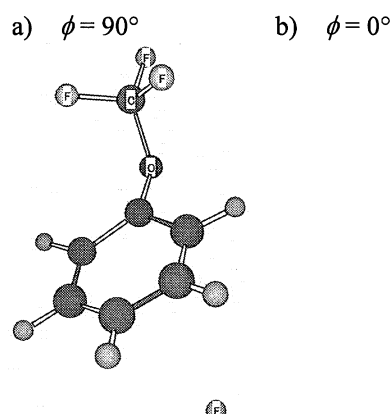


図 3. S_0 状態のポテンシャル

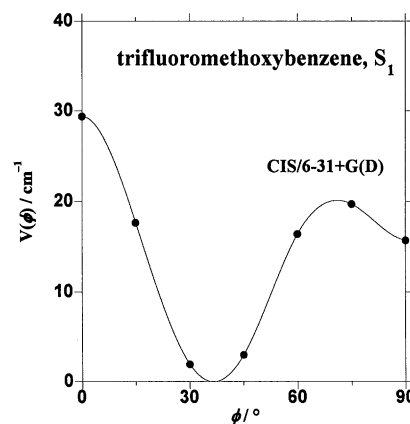


図 2. S_1 状態のポテンシャル

小になっており、 $\phi=90^\circ$ のコンホマーのみが存在すると言う主張を支持している。密度汎関数法でも、同じ基底関数を用いた B3LYP/6-31G**計算の結果は MP2/6-31G**計算と本質的に同じである。一方、基底関数を変えた B3LYP/cc-pvtz 計算のポテンシャルでは、 $\phi=0^\circ$ も極小になっており、2種のコンホマーが共存すると言う主張に矛盾しない。

一方、今回初めて計算した S_1 励起状態の内部回転ポテンシャルは、図3に示すように $\phi=90^\circ$ と $\phi\approx 37^\circ$ に極小を持ち、 S_0 状態のポテンシャルと比べて、非常に起伏が小さい事が判った。このポテンシャルと、B3LYP/cc-pvtz 計算で予測された S_0 状態のポテンシャルから Franck-Condon 因子を計算した所、 S_0 状態の $\phi=90^\circ$ のコンホマーと $\phi=0^\circ$ のコンホマーの両方から、十分な強度の遷移が起こり得る事が予想された。これに対して、MP2/6-31G**計算から予測されたような S_0 状態のポテンシャルでは、遷移は $\phi=90^\circ$ のコンホマーのみからのものになるはずである。

実測の多光子イオン化スペクトルは、全体的にブロードなものとなった。0-0 バンドと思われるピークの低波数側に肩があり、これが $\phi=0^\circ$ のコンホマーからの遷移とすると B3LYP/cc-pvtz 計算で予測されたように、この分子が $\phi=0^\circ$ と $\phi=90^\circ$ のコンホマーを持つ事を支持していると思われる。

3.2 トランス-シナナムアルデヒド

この分子はシナモンの香りを持つ事が知られていて、気体電子回折の実験から、図4 a,b に示した二つのコンホマーが存在している事が示唆されている。この分子

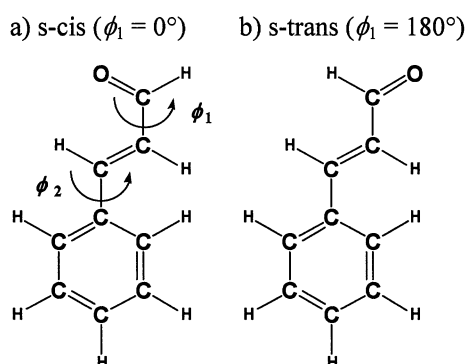


図5. トランスシナナムアルデヒド

の持つ二つの内部回転角のうち、コンホメーションの変化を生じる ϕ_1 の回りの内部回転ポテンシャルの計算結果を図5

に示す。 S_0 状態では $\phi_1=180^\circ$ の s-trans 型がより安定で、 S_1 状態では逆に $\phi_1=0^\circ$ の s-cis 型が安定である事が示唆された。得られたポテンシャルから、s-trans による 0-0 バンドの数百 cm^{-1} 低波数側に s-cis による 0-0 バンドが観測される事が予測されるが、現在測定を進めている。

4 発表、出版実績または予定

- ★ "Laser Jet Spectra of Methyl 3-Chlorobenzoate", A. Hirano, H. Tsumanuma, K. Kishi and T. Egawa, *J. Mol. Struct.*, **701**, 9-11 (2004).
- ★ "Molecular structure and nicotinic activity of arecoline. A gas electron diffraction study combined with theoretical calculations", T. Takeshima, H. Takeuchi, T. Egawa and S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, **734**, 15-22 (2005).
- ★ "Conformational Property of Carvone as Studied by Laser-Jet Spectroscopy and Theoretical Calculations", M. Mineyama and T. Egawa, *J. Mol. Struct.*, **734**, 61-65 (2005).
- ★ "Laser Jet Spectra of Methyl 3-chlorobenzoate and Related Molecules", A. Hirano and T. Egawa, *Twentieth Austin Symposium on Molecular Structure (proceedings)*, P7 (2004).
- ★ 江川, 峯山, 山本, 分子構造総合討論会, 2004年9月, 広島

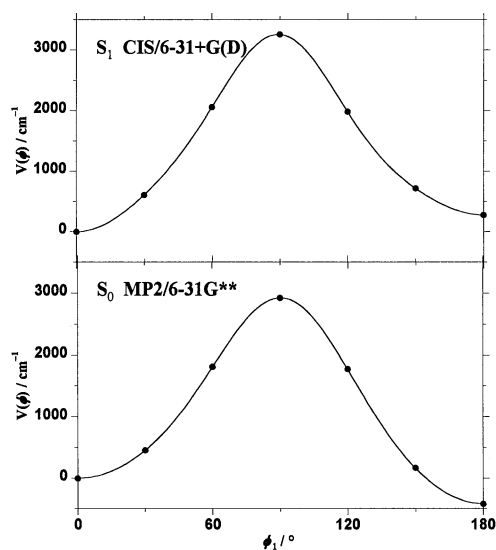


図4. 内部回転ポテンシャル

層状人工格子における磁気円二色性

Magnetic circular dichroism in layered superlattices

○平井國友（奈良医大）

1 研究目的、内容

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

2 研究方法、計算方法

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

3 研究成果

前年度は各単原子層内に構造のない理想的な Fe/Cu および Fe/V 人工格子についての計算を行い、それらの K 吸収端における XMCD スペクトルの比較を行った。得られた XMCD スペクトルは測定結果を定量的にも良く再現しており、K 吸収端の XMCD の特徴、すなわち、XMCD がその原子自身の電子状態そのものよりは隣の原子の電子状態の方を反映するという特徴を明確に示すことができた。K 吸収端では、1s から 4p への遷移を見ており、通常、4p スピンおよび 4p 軌道磁気モーメントはかなり小さいが、この 4p 状態が隣の原子の 3d 状態と混成しているために、結果として、隣の原子の磁気モーメント、特に、その 3d スピン磁気モーメントが XMCD に反映されるためである。人工格子では、大まかにいえば、隣の層の 3d スピン磁気モーメントが XMCD に反映されることになり、界面の Cu や V 原子の K 吸収端での XMCD のスペクトルの形状は、隣の Fe 原子の 3d スピン磁気モーメントを反映して、Fe 原子のスペクトルの形状に似ることになる。また、その強度は大きくなり、例えば、界面の Cu 原子に誘起されるスピン磁気モーメントは $0.07 \mu_B$ 程度と、Fe 原子のスピン磁気モーメントの $2 \mu_B$ 程度に比べてかなり小さいにもかかわらず、界面の Cu 原子の XMCD の強度は Fe 原子の強度の数分の一程度となる。すなわち、K 吸収端の XMCD 強度はその原子の磁気モーメントの大きさを単純に反映するのではない。この点は 2p から 3d への遷移を見ている L 吸収端の XMCD とは本質的に異なっている。

今年度も、前年度に引き続き、各単原子層内に構造のない理想的な Fe/Cu 人工格子などについて計算を行った。Fe 層の厚さ、あるいは、Cu や V 層の厚さを変化させ、各層の磁気モーメントや XMCD スペクトルの変化を分析している。結果として、強磁性層である Fe 層で平均した XMCD 強度は Fe 層の厚さ、あるいは、Cu や V 層の厚さにはあまり依らないことが分かった。一方、常磁性層である Cu や V 層で平均した XMCD 強度は Fe 層の厚さにはあまり依らないが、Cu や V 層の厚さに対しては、ほぼ厚さの逆数に比例して減少する。これは、界面の Cu や V 原子の XMCD の強度が層内の原子の強度に比べてかなり大きく、その寄与が Cu や V 層の XMCD 強度の大部分であることに因っている。また、Co 人工格子についても、Fe 人工格子と同様の計算を始めており、測定結果との比較、および、Fe 人工格子は bcc (100)、Co 人工格子は fcc (100)上の層状人工格子という違いに因る相違点の分析を行っている。

さらに、XMCD の計算に加えて、隣り合う強磁性層間の磁気結合、すなわち、層間磁気結合についても計算を始めている。層間磁気結合は、強磁性/常磁性人工格子において、最も注目されている現象の一つであり、常磁性の厚さを変化させると、通常、平行（強磁性結合）と反平行（反強磁性結合）の間を振動する。層間磁気結合は常磁性の厚さに対して減衰振動することになるが、その大きさに関しては、第一原理計算と測定結果とは必ずしも一致していない。この定量的な不一致の原因は計算で想定している理想的な界面と実際の人工格子の界面との違いであると考えられている。加えて、常磁性の厚さが大きい場合には、層間磁気結合の大きさが第一原理計算の計算精度と同程度であるという困難もある。これらの点、特に、層間磁気結合の大きさと界面の様子との関連性を確認するために、計算を行ってゆく。また、層間磁気結合の減衰振動に関しては、常磁性の厚さが十分厚ければ、振動の周期は常磁性層に固有のものであることが理論的に期待されており、常磁性の厚さの変化に対する減衰の様子はその理論的な説明の根拠となる。このため、現在、層間磁気結合の振動の周期と減衰の様子の分析を行っているが、常磁性の厚さを十分大きくして計算することができず、確定的な結論は未だ得ていない。また、測定結果との比較も行っていない。今後は、常磁性の厚さを十分大きくするとともに、界面の単原子層内に構造がある人工格子や界面層が不規則合金の層である人工格子について、層間磁気結合の計算を行い、界面の構造が層間磁気結合にどのような影響を与えるのかを調べる。これにより、XMCD と層間磁気結合の大きさという異なる側面から、界面の様子を予測でき得ることを期待している。

最後に、これまでの XMCD の計算に加えて、共鳴 X 線散乱 (RXS) の計算にも着手していることを付け加えておく。RXS は化合物の電荷秩序や軌道秩序に対する新しい測定手法として、注目されているが、層状人工格子においても、その電子状態を解明する有力な手段になると期待される。手始めに、Cr のスピン密度波状態について、K 吸収端の RXS の計算を行い、測定結果を定量的に良く再現する結果を得ているが、この場合にも、4p 状態が 3d 状態と混成していることが、重要な役割を果たしている。今後は、層状人工格子における RXS の計算を予定している。

4 発表、出版実績または予定

- 1) 高橋, 五十嵐, 平井 Phys. Rev. B 70 (2004) 174441.
- 2) 高橋, 五十嵐, 平井 International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14),
2004 年 7 月 Cairns
- 3) 高橋, 五十嵐, 平井 日本物理学会 2004 年秋季大会, 2004 年 9 月青森.
- 4) 高橋, 五十嵐, 平井 日本物理学会第 60 回年次大会, 2005 年 3 月野田.

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○中村栄一, 中村正治, 磯部寛之, 松尾 豊, 吉戒直彦, 中西和嘉, 山下達也
(東大院理)

1 研究目的、内容

典型金属・遷移金属を問わず、クラスター性有機金属化合物の反応機構は実験的手法のみによっては解明できない点が多い。例えば、有機リチウム・マグネシウム・亜鉛などの求核的有機金属化合物は、一般に複数の会合種の平衡状態にあり、その反応機構は複雑を極める。一方、遷移金属複核錯体は比較的強固な骨格を持つものの、微妙な構造変化が反応性に大きく影響することが示唆されている。以上の背景を踏まえ、本研究では量子化学計算による有機金属会合体の反応経路・反応機構の解明と、それに基づく反応設計を基盤とした精密合成反応の開発を行っている。本年度の研究の中から、有機銅アート試薬による sp^2 炭素上での求核置換反応の機構に関する研究、有機銅、有機銀、有機金化合物の反応性の比較に関する研究、および亜鉛エナミド活性種の不飽和炭化水素への付加反応の設計について以下に報告する。

2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 98 および Gaussian 03 プログラムを用いて行った。計算方法は主として B3LYP 法を用い、適宜 MP2 法での検討も行った。基底関数には銅・銀・金について有効内核ポテンシャルを含む SDD 基底、亜鉛・臭素について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底、他の元素について 6-31G(d)または 6-31+G(d)基底を用いた。これらの計算方法は、我々の以前の研究において用いられてきたものであり、構造・エネルギー的に信頼性の高い結果を与えることを確認している。

3 研究成果

3.1 有機銅アート試薬による sp^2 炭素上での求核置換反応の機構

有機銅アート試薬によるハロアルケンの求核置換反応は、 sp^2 炭素上での炭素炭素結合生成反応としては、ニッケル・パラジウム触媒によるクロスカップリング反応の原型とも言うべきものであるが、反応機構の詳細は不明であった。従来は、炭素-ハロゲン結合への銅(I)の挿入（酸化的付加）および引き続き還元的脱離によって進行するものと考えられてきたが、銅とリチウムの会合体の役割や炭素-ハロゲン結合の解裂過程の詳細は明らかになっていなかった。本研究では、リチウムクプラート二量体 $[(CH_3)_2CuLi]_2$ による臭化ビニルの置換反応の経路について密度汎関数計算 (B3LYP/SDD for Cu, Ahlrichs SVP for Br, 6-31G(d) for C, H, Li) による検討を行った。その結果、炭素-臭素結合解裂の経路が2通り存在することが明らかとなった(図1)。1つの経路 (path A) では、銅が3中心型の遷移状態を経て炭素-臭素結合間に挿入し、平面4配位・3価の銅錯体を与え、引き続き還元的脱離によって生成物に至る。一方、もう1つの経路 (path B) は、銅がβ炭素との相互作用を保ちつつα炭素上に移る過程で、臭化物イオンが脱離してリチウムカチオンに捕捉され、中間体を経ずに生成物に至る(脱離型経路)という、従来考慮されてこなかったものである。この経路は3

中心型の経路に比べて **3.5 kcal/mol** 活性化エネルギーが低い。エーテルの溶媒効果（極性，リチウムへの配位）を加味した計算においても，脱離型経路が **3-4 kcal/mol** 有利であることが分かった。

本反応が実際にどちらの経路で進行しているかを明らかにするため，炭素の速度論的同位体効果（**KIE**）の測定および理論計算による予測を行った。1-ブロモシクロオクテンと Me_2CuLi の反応について **KIE** を測定・計算したところ，実験値は脱離型経路をもとに計算した予測値と非常によく一致した（図2）。

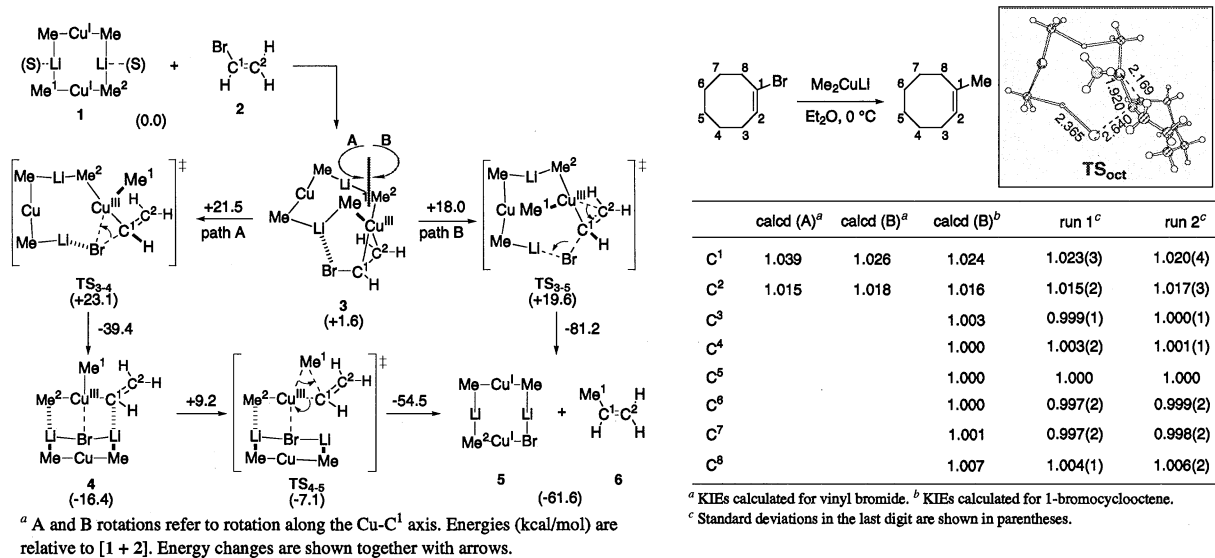


図1. $[\text{Me}_2\text{CuLi}]_2$ と臭化ビニルの反応経路

表1. $[\text{Me}_2\text{CuLi}]_2$ と1-ブロモシクロオクテンの反応における $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 速度論的同位体効果

3.2 有機銅，有機銀，有機金化合物の反応性の比較

有機銅（I）化合物は共役付加，アルキル化など多くの反応に用いられるが，同族の有機銀（I），有機金（I）化合物を用いた反応例は少ない。本研究では，有機銅，有機金で反応例が報告されているアルキル化反応の律速段階である3価のトリアルキル金属の還元的脱離について，中心金属を銅，銀，金として密度汎関数計算(B3LYP)を行い比較した。

計算モデルとして，平面4配位構造を有するトリメチル金属(III)・ホスフィン錯体の直接的還元的脱離と，ホスフィンの解離を想定した平面4配位トリメチル金属(III)からの還元的脱離について検討した。その結果，銅では4配位構造からの還元的脱離経路のみが求まった。一方，銀，金に関しては，4配位構造を原型とした還元的脱離経路においても，遷移状態においてホスフィン配位子が解離し，3配位構造をとることが分かった。これらの反応性の違いは，d軌道のエネルギーレベルの違いなどに起因し，有機銅化合物の高い求核性の要因となっていることを明らかにした。

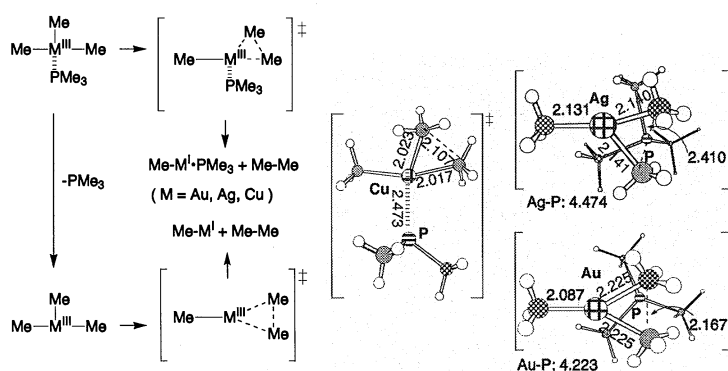


図2. トリメチル銅・銀・金の反応経路

3.3 亜鉛エナミドの単純アルケンへの付加反応

我々はすでに金属エノラートの窒素類縁体である亜鉛化ヒドラゾンがエチレンへ付加することを報告していたが、この活性種は多置換オレフィンに対する反応性が低いという問題があった。そこで、本研究ではより高活性な亜鉛エノラート等価体を創製するべく実験および理論的検討を行った。まず、窒素上にフェニル基を有する亜鉛エナミドが、亜鉛化ヒドラゾンより高い反応性を示すことが分かったので、つづいてフェニル基に種々の置換基を導入したものを検討した。その結果、2,4位にメチル基を導入することで活性が飛躍的に向上することが分かった(図3)。ここで見出された *N*-2,4-ジメチルフェニル亜鉛エナミドはエチレン、プロペンに対して常圧下で円滑に付加し、1-オクテンやイソブテンなどこれまで使用困難であったオレフィン基質に対しても十分な反応性を示した。付加反応は、オレフィンの多置換の炭素に位置選択的に進行し、分岐型の生成物のみを与えるため、リチウムエナミドのハロゲン化アルキルによる捕捉では困難な、2級、3級のアルキル基の導入が容易に行える。付加により生成した γ -亜鉛化イミンは求電子剤による捕捉が可能であり、逐次的に炭素-炭素結合生成と官能基の導入を行うことができる。

上記の実験的検討と並行して、密度汎関数計算により反応経路の解明と反応性の検討を行った(B3LYP/Ahlich's SVP for Zn, 6-31+G(d) for C, H, N, O)。その結果、亜鉛エナミドの亜鉛原子とエチレンが静電的な相互作用により π 錯体を形成した後、炭素-亜鉛結合と炭素-炭素結合が同時に生成する協奏的な6中心舟型遷移状態を経由して生成物へと至る経路が得られた。生成物である γ -亜鉛化イミンにおいて、イミン窒素が亜鉛に対し配位することで出発物質より安定化し、反応進行の駆動力となっている(図4)。また、窒素上のアリール基の構造・電子的性質と反応性の相関に関して検討を行った。その結果、*N*-2,4-ジメチルフェニル亜鉛エナミドにおいては、2つのメチル基の電子供与性により、エナミドの求核性が高まること、2位のメチル基とエナミド側鎖との立体障害により、原系の亜鉛エナミドが不安定化することが高活性の要因であると明らかになった。

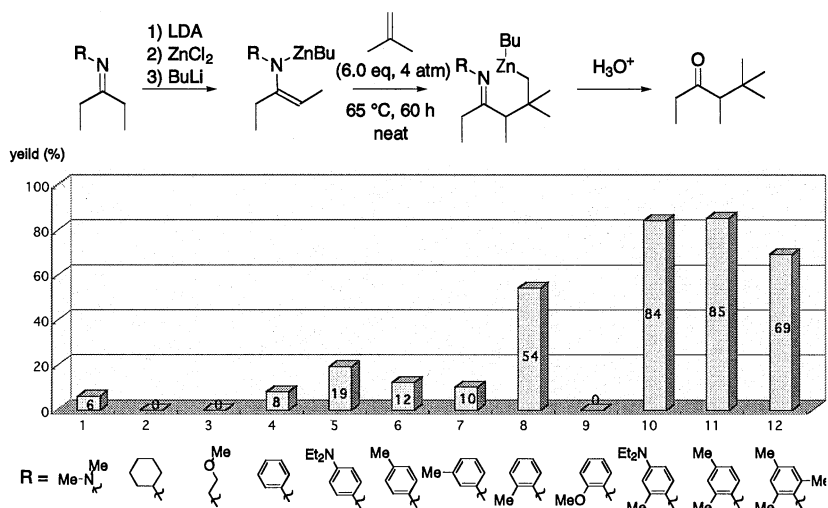


図3. 亜鉛エナミドのイソブテンへの付加反応

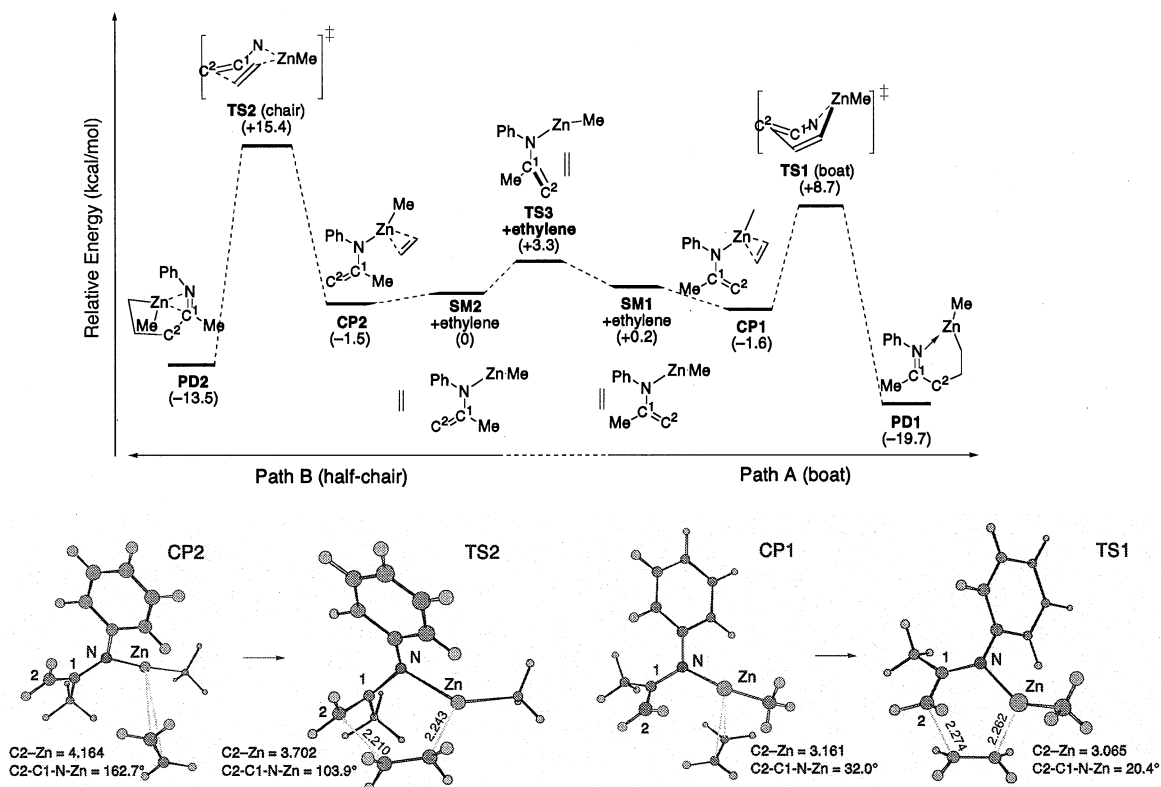


図4. N-アリール亜鉛エナミドのエチレンへの付加反応経路

4 発表、出版実績または予定

- ★吉戒, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12264-12265 (2004).
- ★中村, 畠山, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11820-11825 (2004).
- ★吉戒, Ammal, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12941-12948 (2004).
- ★中村, 畠山, 原, 福留, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14344-14345 (2004).
- ★内山, 中村, 大和田, 中村, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10897-10903 (2004).
- ★中西, 山中, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1446-1453 (2005).
- ★Ammal, 吉戒, 稲田, 西林, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中
- ★吉戒, 山下, 中村, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 印刷中
- ★吉戒, Ammal, 中村, 日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月, 横浜
- ★山下, 吉戒, 中村, 日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月, 横浜
- ★畠山, 原, 中村, 中村, 日本化学会第 85 春季年会, 2005 年 3 月, 横浜

熱化学反応および光化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions

○ 齊藤昊、田林清彦、高橋修、青山淳一、浅野広巳、多田修吾、野村哲央、原田知恵（広島大学大学院理学研究科）河野雄次（東北大学流体科学研究所）

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。

- A) 内殻正孔動力学を考慮したオージェスペクトル計算
- B) ギ酸メチルダイマーからのプロトン移動における分子軌道計算

2 研究方法、計算方法

2.1 内殻正孔動力学を考慮したオージェスペクトル計算

オージェ崩壊過程は内殻励起後の原子、分子の失活過程の1つであり、内殻正孔電子状態そのもののみならず数 fs 存在する内殻正孔状態における動力学がスペクトルに反映される。また特に軽原子の場合失活過程のほとんどはオージェ崩壊過程に支配され、その後の解離過程を議論する上で重要なプロセスである。以前我々は電子密度解析に基づくオージェスペクトルの計算手法を開発し[1]、水、アンモニアの正常オージェ過程に対して本手法を適用した。この度本手法をさらに発展させ、内殻正孔動力学を考慮した計算手法を開発した。

図1に得られたオージェスペクトルを示す。正常オージェでは初期スペクトルとSUMスペクトルの間にあまり変化がなく、内殻正孔動力学に対して鈍感であるのに対し、第1共鳴、第2共鳴オージェスペクトルは大きく形状が変化する。本手法を用いて超高速解離が観測されている第1共鳴励起後のオージェ崩壊現象の解明を試みた。我々の手法は一般的であり、オージェ分光の帰属、ダイナミクス解明に有用である。

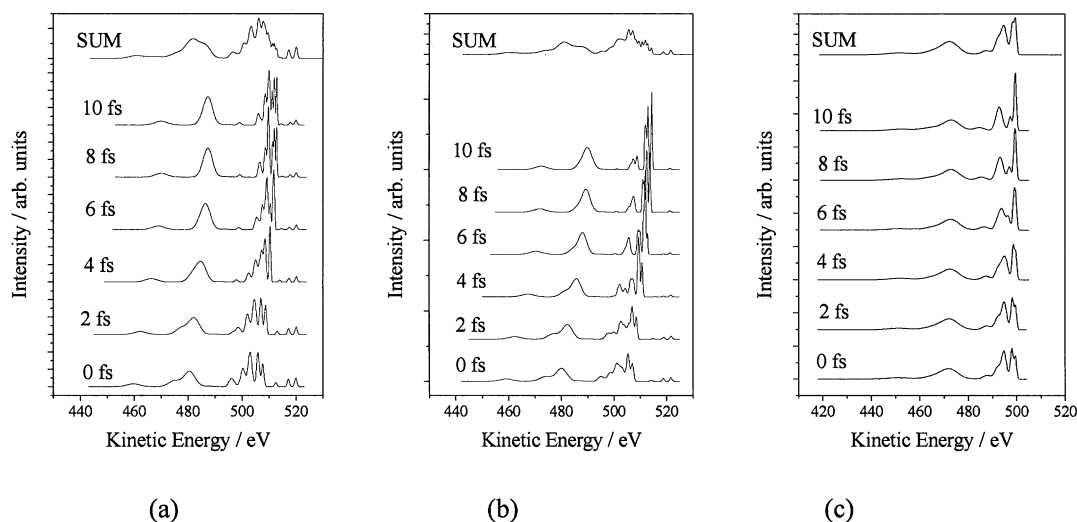


図1 各励起状態からのオージェスペクトル。(a)第1共鳴オージェスペクトル (b) 第2共鳴オージェスペクトル (c) 正常オージェスペクトル

2.2 ギ酸メチルダイマーからのプロトン移動における分子軌道計算

放射光を用いた内殻励起後の化学反応の研究は孤立系や吸着系が主で、クラスター系での報告はあまりされていない。本研究では化学的環境の異なる2つの酸素原子(C-O, C=O)を含むギ酸メチル(HC(O)OCH₃)を用い、O端近傍内殻励起後に起こるクラスター光化学反応の研究を行い、さらに理論計算による解離フラグメントの相対エネルギーと組み合わせ解離メカニズムについて考察した。

実験結果より $m/e=33$ ($[\text{MeOH}\cdot\text{H}]^+$) と $m/e=61$ ($[\text{HCOOCH}_3\cdot\text{H}]^+$) が存在する事から、オーグメント崩壊後の緩和・解離経路を精査すべく分子軌道計算を用い、ギ酸メチルダイマーからのプロトン移動における相対エネルギー差を見積もった。計算方法はB3LYP/cc-pVTZ レベルで行ったものを零点補正し、CP法でBSSEを除去した。結果を図2に示す。

結果は実験での強度比を反映し、

$[\text{MF}\cdot\text{H}]^+$ の方が $[\text{MeOH}\cdot\text{H}]^+$ よりも熱化学的に安定であった。

3 発表、出版実績または予定

浅野、安永、河野、高橋、田林、分子構造総合討論会 2004年広島

浅野、安永、河野、高橋、田林、第42回燃焼シンポジウム 2004年岐阜

高橋、オデリウス、ペターソン、分子構造総合討論会 2004年広島

原田、多田、青山、田林、齊藤、分子構造総合討論会 2004年広島

多田、原田、山本、田林、日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム 2005年佐賀

山本、原田、多田、田林、日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム 2005年佐賀

河野他, 24th Int. Symp. Shock Waves; Beijing, (2004).

田林他, The 14th international conference on vacuum ultraviolet radiation physics, Cairns (Australia), July (2004).

R. I. Hiyoshi, Y. Kohno, and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. A.*, **108**(27), 5915 (2004).

O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno, H. Suezawa, S. Ishihara, and M. Nishio, *New J. Chem.*, **28**(3), 355-360(2004).

O. Takahashi, K. Saito, Y. Kohno, H. Suezawa, S. Ishihara, and M. Nishio, *Euro. J. Org. Chem.*, 2004 (11), 2398 - 2403.

O. Takahashi and L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **121**(21), 10339-10345(2004).

O. Takahashi, K. Saito, M. Mitani, H. Yoshida, F. Tahara, T. Sunami, K. Waki, Y. Senba, A. Hiraya, and L. G. M. Pettersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **142**(2), 113-119(2005).

J. Aoyama, K. Tabayashi and K. Saito, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **172** (3), 241-249 (2005).

K. Tabayashi, S. Tada, J. Aoyama, K. Saito, H. Yoshida, S. Wada, A. Hiraya, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144-147**, 179-182(2005).

K. Saito, T. Shiose, O. Takahashi, Y. Hidaka, F. Aiba, and K. Tabayashi, *J. Phys. Chem. A*, in press.

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

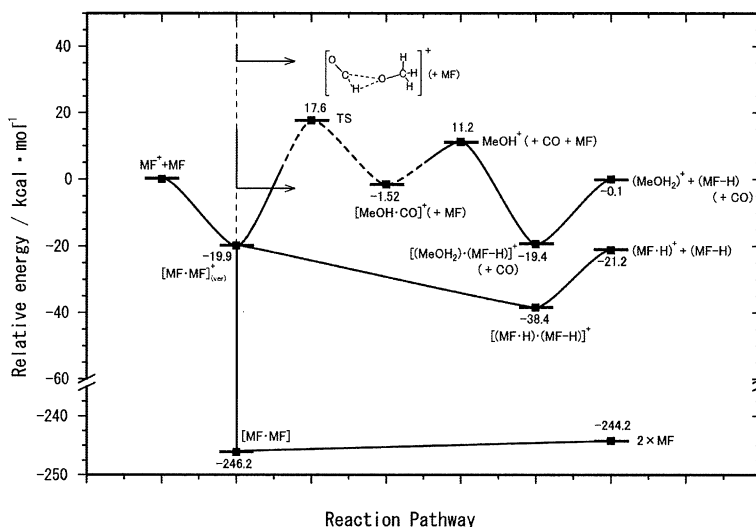


図2 ダイマー内プロトン移動における相対エネルギー図

第一原理電子構造理論の拡張と物質設計

Extension of *ab initio* electronic structure theory and material design

○ 藤原毅夫、山元進、星健夫、高山立、井口雄介、三浦沖、野原善郎
(東京大学工学系研究科物理工学専攻)

1 研究目的、内容

密度汎関数理論の有効性とともにもその限界も詳しく知られるようになった。密度汎関数理論の枠を超える新しい方法論を開発し、様々な物質開発に役立てることが本研究の目的である。本研究成果の第1は、励起状態あるいは電子相関の強い系を取り扱うことを目的として、GW近似の開発、および動的平均場近似とDFTとの結合を試みたこと、第2の成果は、数100万個の原子を含む系の電子構造と量子力学的な分子動力学を可能にする方法論の開発を行い、およびそれらをSiの亀裂伝播過程に適用していくつかの遷移過程を見出したことである。

2 研究目的、計算方法

2.1 GW近似による遷移金属酸化物の研究

多体の摂動展開によるGW近似が古くL. Hedin(1965)により展開され、近年の計算機の発展により現実的な系でGW近似を実行することが試みられている。本課題も、特に遷移金属系などに適用することを念頭において、LMO基底を用い、GW近似のプログラムを開発した。特に積基底展開、クーロン積分に対する代替積分法(オフセット法)に改良を加え、さらにメモリ領域の確保および計算時間の確保のため、OpenMPによる並列化を行った。

2.2 動的平均場近似とLDA

金属-絶縁体転移などの1サイトの電荷揺らぎが本質的に重要な問題を念頭に置きながら、動的平均場理論(DMFT)と(s,p,d波動関数をすべて含んだまま)LDAを、逐次摂動法(IPT)により統合した。量子モンテカルロ法を用いるのがDMFT-LDAでは一般的であるが、交換相互作用を無視すること、また(時間、メモリなどの制限により)d軌道のみしか含めることができないなど、多くの致命的な問題が存在する。本研究の手法はそれらの制限を受けない。

2.3 第一原理電子構造計算におけるオーダーN法の開発と半導体の亀裂伝播

超大規模系における量子力学的分子動力学シミュレーションを行うため、ワニエ関数密度行列法、クリロフ部分空間対角化法、shifted Conjugate Orthogonal Conjugate Gradient(COCG)法を開発し、またそれらを複合的に用いる“複合化手法”を開発した。さらにベンチマークとして107原子系の計算を実行した。

3 研究成果

3.1 GW近似による遷移金属酸化物の研究

反強磁性絶縁体LaMnO₃の電子構造をGW近似により求め、Mnサイト内および異なるMn原子上にある電子間クーロン相互作用を計算した。反強磁性LaMnO₃の単位胞は4単位胞が必要なため、従来のGW近似では大きすぎ、計算することが出来なかったものである。計算結果は、①バンドギャップが約0.8eV、②Mn e_gバンドはLDAの結果に比べ狭くなるが、t_{2g}バンドはさほど変化がない、③スペクトルは実験結果と

よく一致する、④原子内クーロン相互作用は大きなエネルギー依存遮蔽効果を受けているが、異原子上電子間クーロン相互作用は大きなエネルギー依存性はない、など多くの新しい知見を得ることができた。

3.2 動的平均場近似と LDA

金属-絶縁体転移近傍での取り扱いを念頭に置きながら、すべての軌道 (s、p、d、...) を同等に取り入れて、逐次摂動法(Iterative Perturbation Theory=IPT)を新たに一般化して、動的平均場理論と LDA と結合した。これにより、金属絶縁体転移を起す臨界的クーロン相互作用の大きさとバンド幅の比 $(U/W)_c$ が格子構造に大きく依存すること (特に軌道縮重度依存性について) を明らかにした。また b c c F e、f c c N i のスペクトルなどについてスペクトルを求め、s、p 軌道の (混成) 効果を見出した。

3.3 第一原理電子構造計算におけるオーダーN 法の開発と半導体の亀裂伝播

ワニエ関数密度行列法により、S i [0 0 1]、[1 1 1]面亀裂伝播と表面再構成を議論した。S i 単結晶では亀裂が入りやすいのは[1 1 1]面であるが、表面エネルギーが最も低いのは [1 1 1] 面ではない、これはなぜか。亀裂が発生した後、表面再構成はどのように起こるのか。なぜ、多くの表面では原子面ステップが発生するのか。これらに対して答えることが出来た。大きな系では、弾性エネルギーが蓄積すると、1 つのボンドを切断することがより少ないエネルギーの損でまかなうことが出来るため、電子的過程と歪みの競合という新たな現象が見えてくる。これが亀裂伝播のキーであり、ナノ系の計算で初めて上の諸疑問に答えることが出来る。

4 発表、出版実績または予定

- [1] R. Takayama, T. Hoshi and T. Fujiwara, "Krylov Subspace Method for Molecular Dynamics Simulation based on Large-Scale Electronic Structure Theory", J. Phys. Soc. Jpn. vol.73, no.6, 1519 (2004).
- [2] Y. Ishii and T. Fujiwara, "Ab initio studies on chemical bonding in Cd- and Zn-quasicrystals", J. Non-crystalline Solids, vol.334, 336 (2004).
- [3] Y. Iguchi, T. Fujiwara, A. Hida and K. Maeda, "Electronic structure around As antisite near (110) surface of GaAs", Phys. Rev. B. vol.71, 125328 (2005).
- [4] T. Fujiwara, T. Hoshi, and R. Takayama, "Theory for large scale electronic structure calculations - Fracture and surface reconstruction on Silicon", Frontiers on Physics, Imperial College Press (to be published).
- [5] Y. Endoh, H. Hiraka, Y. Tomioka, Y. Tokura, N. Nagaosa and T. Fujiwara, "Orbital Nature of Ferromagnetic Magnons in Manganite", Phys. Rev. Lett. vol.94, no.1, 017206 (2005).
- [6] Oki Miura and Takeo Fujiwara, "k-dependent spectrum and optical conductivity near metal-insulator transition in multi-orbital Hubbard bands", submitted to J. Phys. Soc. Jpn. (cond-mat/0412423).
- [7] R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, "Linear Algebraic Calculation of Green's function for Large-Scale Electronic Structure Theory", submitted to Phys. Rev. B (cond-mat/0503394).
- [8] Takeo Hoshi, Yusuke Iguchi and Takeo Fujiwara, "Nanoscale structures formed in silicon cleavage studied with large-scale electronic structure calculations; surface reconstruction, step and bending", submitted to Phys. Rev. B (cond-mat/0409142).
- [9] 藤原毅夫, "多体電子論に基づく LDA を越える第一原理計算方法と基礎と開発", 固体物理 vol.39, no.11, 707 (2004).
- [10] 藤原毅夫, "第一原理計算における動的平均場近似法の展開と応用", 固体物理 vol.39, no.11, 722 (2004).

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, 内山 真伸, 尾谷 優子, 松本 洋太郎, 中村 聡, 中村 信二,
小林 悠里, 中 寛史 (東京大学大学院薬学系研究科)

1 研究目的、内容

有機反応性軌道 (Reactive Hybrid Orbital) の提案と応用

フロンティア分子軌道論は反応性の指標として用いられているが、軌道のカノニカル性のため反応中心に局在するわけではなく、官能基ないしは反応中心に局在化した反応性を必ずしも表現しない。そこで我々は、単一の混成分子軌道にして反応性混成軌道 (Reactive Hybrid Orbital, RHO) と呼ばれる、well-behaved な反応軌道を得るための手法を開発した。

2 研究方法、計算方法

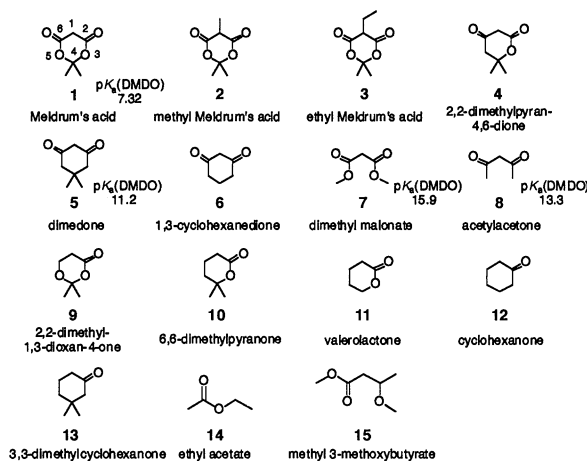
Gaussian 03 および Gaussian 98 を用いて軌道係数を収集した。

3 研究成果

メルドラム酸の酸性度の理論的解析 -CH 酸の酸性度と局在化反応軌道の性質の関係の議論に上記の方法を用いた。

メルドラム酸の酸性度の異常性

メルドラム酸 (Meldrum's acid) はカルボニル基の α 位の酸性に基づく C-H 酸であるが、関連するカルボニル化合物に比べ異常に高い酸性を示し、これは例外であるとみなされてきた (図 1)。酸性度は C-H 空 σ 軌道への塩基電子の非局在化と考え空軌道の電子受容能に着目した。本研究ではフロンティア軌道 (FMO) 理論というカノニカル単一軌道では表現できない反応性を表現する我々が提案した新しい局在化軌道 (反応性軌道) を用い、一連のカルボニル化合物の α 位の C-H 空 σ 軌道の電子受容能を算出した。このような C-H 空 σ 軌道の電子受容能からは、メルドラム酸の酸性度は決して異常なものではなく、他のカルボニル基を有する C-H 酸も含めて例外ではなく期待できる性質であることがわかった。



1

図 1 .

反応性軌道 (Reactive Hybrid Orbital) の定義

混成原子軌道が用いられる状況と同様に、軌道相互作用を全ての関連カノニカル分子軌道を変化させずにそのままの状態調べよりも、単一の混成分子軌道にしてから見る方が簡潔である。さらに、混成分子軌道は軌道相互作用におけるカノニカル分子軌道の相対的重要性が反映することが望まれる。また、混成分子軌道は化学相互作用の局所性に符合するようなものであるべきである。そこで我々は、反応性混成軌道 (**Reactive Hybrid Orbital, RHO**) と呼ばれる、**well-behaved**な反応軌道を得るための手法を開発した。電子受容性軌道 ϕ_{unoc} が分子空軌道の線形結合で以下のように表現される時、

$$\phi_{\text{unoc}} = \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j \psi_j \right) / \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \right)^{1/2}$$

この軌道のエネルギー準位は次のように評価される。

$$\lambda_{\text{unoc}} = \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \varepsilon_j \right) / \left(\sum_j^{\text{unoc}} d_j^2 \right)$$

ここで ε_j は分子軌道 ψ_j のエネルギー準位であり、**Hartree-Fock-Roothaan** 方程式を解くことで得られるものである。 ϕ_{unoc} は原子軌道の線形結合 (**LCAO**) で次のように表現される。

$$\phi_{\text{unoc}} = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu}$$

このうち、反応中心 (ここでは A と表す) 上の寄与だけを抜き出せば、サイト電子密度

$$\phi'_{\text{unoc}} = \sum_{\mu \in A} c_{\mu} \chi_{\mu}$$

f_{unoc} と指数 ρ_{unoc} をそれぞれ

$$f_{\text{unoc}} = \langle \phi_{\text{unoc}} | \phi'_{\text{unoc}} \rangle$$

$$\rho_{\text{unoc}} = f_{\text{unoc}} / \lambda_{\text{unoc}}$$

のように定義できる。 $2f_{\text{unoc}}$ は、原子 A に属する ϕ_{unoc} 内の受容電子数に対応する。また ρ_{unoc} は **Hückel** 近似に基づいた超非局在化度 (**superdelocalizability**) に似た量となっている [2]。我々は第2式中の d_i 値を ρ_{unoc} 値の最大化によって得た。ここで最大化にあたっては、 $1/\rho_{\text{unoc}}$ を **Davidon-Fletcher-Powell** 法によって数値的に最小化した。またこの新しい局在化空軌道は [反応軌道密度] / [軌道エネルギー] という値を最大にするように定義している。このように最適化された d_i によって式(2)で表現される ϕ_{unoc} を、特に空 **RHO** と呼ぶ。電子受容中心の反応性 (C-H σ 空軌道) を図1のカルボニル化合物で評価した。

電子受容能と脱プロトン化エネルギー

DMSO中の塩基性は基相中の脱プロトン化エネルギーと相関がある (図省略)。通常のLUMO(A)とCH σ 空軌道を反応中心とする空RHO軌道(B)を右図 (図2)

に示す。空RHO軌道はより反応中心に局在化しているのがわかる。

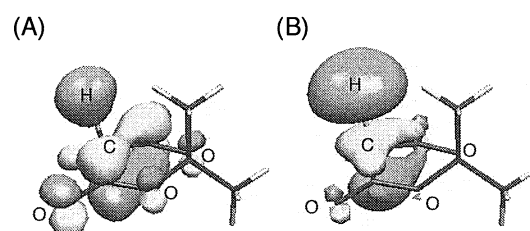


図2.

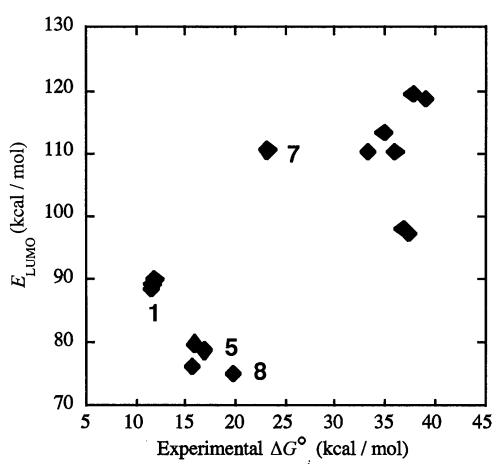


図3. LUMOエネルギーと脱プロトン化エネルギーの関係

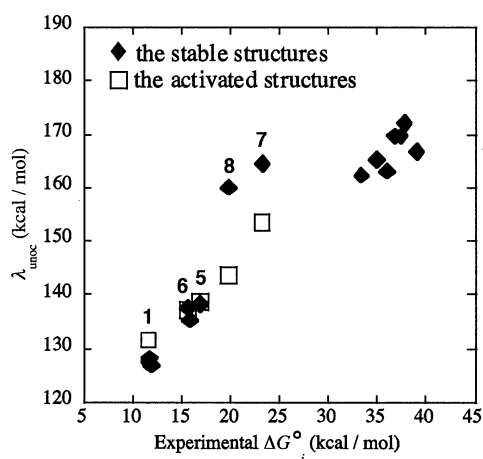


図4. 空RHOエネルギーと脱プロトン化エネルギーの関係

LUMOエネルギーと脱プロトンエネルギーをプロットすると図3の様にばらつきがある。メルドラム酸1は一番低いLUMOエネルギーを持つわけではなく、他の軌道相互作用の大きさにエネルギー準位は依存する。

一方、脱プロトンエネルギーと脱プロトンエネルギーは空RHOの軌道エネルギー λ_{unoc} と相関があることがわかった。7, 8は非環式カルボニル化合物であり、脱プロトンの塩基による脱プロトン化の遷移構造から見積もった活性構造に基づく空RHOの軌道エネルギー λ_{unoc} を採用すると相関はさらに高くなる。以上からメルドラム酸の酸性度は他のカルボニル化合物から予測可能な酸度であると結論した。

4 発表、出版実績または予定

★Satoshi Nakamura, Hajime Hirao, Tomohiko Ohwada

J. Org. Chem., 2004, 69, 4309-4316.

Rationale for the Acidity of Meldrum's Acid. Consistent Relation of C-H Acidities to the Properties of Localized Reactive Orbital

★Tomohiko Ohwada, Hajime Hirao, Atsushi Ogawa

J. Org. Chem., 2004, 69, 7486-7494.

Theoretical Analysis of Lewis Basicity Based on Local Electron-Donating Ability. Origin of Basic Strength of Cyclic Amines

★Uchiyama, M.; Nakamura, S.; Ohwada, T.; Nakamura, M.; Nakamura, E.;

J. Am. Chem. Soc., 2004; 126(35); 10897-10903.

Mechanism and Ligand-Transfer Selectivity of 1,2-Addition of Organozincate Complexes to Aldehyde

★Hajime Hirao, and Tomohiko Ohwada *J. Phys. Chem., A*, 2005, 109, 5, 816-824.

Theoretical Revisit of Regioselectivities of Diels-Alder Reactions. Quantitative Evaluation of Multicentered Reactivity Based on Reactive Hybrid Orbitals

第51回有機金属化学討論会

10月22日 学習院大学(東京), 百周年記念会館小講堂

発表番号 PB104 ポスター

アルミニウムアート塩基による芳香環の制御官能基化

(東大院薬) ○中寛史、松本洋太郎、内山真伸、大和田智彦

第 51 回有機金属化学討論会

10 月 23 日 学習院大学(東京), 百周年記念会館小講堂 PB234

Regio- and Chemoselective Silylzincation of Functionalized Terminal Alkynes

Using Dianion-type Zincate (SiBNOL-Zn-ate)

Shinji Nakamura, Masanobu Uchiyama, and Tomohiko Ohwada

★1st Asia-Pacific International Peptide Symposium-41st Japanese Peptide Symposium

(APIPS-JPS 2004) Fukuoka

11 月 2 日, 2004 講演番号 : OY-05

演題目 : **Synthesis of Nonplanar Peptides Bearing the 7-Azabicyclo[2.2.1]heptane Skeleton, and the Possible Self-organized Structures**

演発表者 : Yuko Otani, Shiro Futaki, Tatsuto Kiwada, Yukio Sugiura, Tomohiko Ohwada

セッション : Young Researchers' Mini Symposium

★第 34 回複素環化学討論会 金沢市観光会館

学会名 : 第 34 回複素環化学討論会

場 所 : 金沢市観光会館 講演番号 10-21

講演日時 2004 年 11 月 17 日(水)18:00-18:18 発表形式:口頭発表

演題:**7-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタン骨格を基本とする非平面アミドペプチドの合成と自己組織化構造**

発表者名:(東大院薬、京大化研)○尾谷優子、大和田智彦、二木史朗、黄檗達人、杉浦幸雄

★講演番号 : 2P-39 ポスター

講演日時 : 11 月 18 日(木) 13:00-14:30

演題 : 亜鉛アート錯体を用いた 3 位および 4 位置換ベンザインの新規発生法および複素環合成への応用

発表者名 : (東大院薬) ○小林悠里、尾谷優子、内山真伸、大和田智彦

★講演番号 : 2P-40 ポスター

講演日時 : 11 月 18 日(木) 13:00-14:30

演題 : 有機亜鉛試薬の反応における環状遷移構造の一般性とヘテロ原子効果

発表者名 : (東大院薬) ○中村信二・内山真伸・大和田智彦

★第 27 回情報化学討論会

つくば国際会議場 (つくば) 12 月 1 日口頭 25 分

J16 メルドラム酸の酸性度の理論的解析-CH 酸の酸性度と局在化反応軌道の性質の関係-

○大和田 智彦 (東京大学大学院薬学系研究科), 中村 聡 (東京大学大学院薬学系研究科), 平尾 一 (東京大学大学院薬学系研究科)

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)、A. Dahy (名大人間情報)、何茂明 (名大人間情報)、山田健太 (名大情報科学)、今樫佑介 (名大情報科学)

1 研究目的、内容

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について、昨年度から引き続いて理論的検討を行った。1) Ru(0)-ジイミン錯体とマレイン酸エステルの環化反応の理論的検討、2) Co 錯体によるアセチレン2分子とアセトニトリルからのピリジン生成の反応機構、3) Rh 錯体および Ir 錯体によるベンゼンおよびピリジン生成反応の機構、4) Cp*₂Gd⁺とAlMe₃との相互作用、5) 分子内相互作用解析法の開発などである。ここでは2)と4)について述べる。

2 研究方法、計算方法

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

3 研究成果

3.1 Co 錯体によるアセチレンとアセトニトリルからのピリジン生成反応の反応機構

CpCo 錯体上アセチレンが3量化しベンゼンが生成する反応についての理論研究の成果は、昨年度の報告書において述べた。今年度は、引き続き、アセチレン2分子とアセチレン1分子から置換ピリジンが生成する反応について、その反応機構を B3LYP/6-31G(d,p)法を用いて詳細に検討した。計算結果は、汎関数を変えても定性的には変わらないこと、および一重項と三重項のエネルギーの大小については CCSD(T)計算を行い確認した。

結果を図1に示す。ビスアセチレン錯体 CpCo(C₂H₂)₂、**1** のアセチレン2分子が酸化的カップリングしてメタラシクロペンタジエン中間体 **2** が生成する反応については昨年度の報告書に記載した。メタラシクロペンタジエンでは三重項状態 (**2T**) が基底状態であり、一重項状態 (**2S**) は、16.6 kcal/mol エネルギーが高い。**2S** と **2T** をつなぐ一重項ポテンシャル面と三重項ポテンシャル面のエネルギー最小交差点が **CP1** である。**2** とアセトニトリルが反応しピリジンが生成するが、図1に示すように、**2T** にアセトニトリルが弱く配位した、中間体 **3T** がまず存在する。この配位は三重項状態を不安定化し、アセトニトリル錯体の基底状態は一重項である。したがって、両電子状態のアセトニトリル錯体をつなぐエネルギー最小交差点 (**CP2**) が存在する。一重項状態では、アセトニトリルが end-on 配位 (**3a**) もしくは side-on 配位 (**3b**) した中間体が存在し、前者が約 10kcal/mol 安定である。**CP2** は **3a** と **3T** の中間の構造を持つ。不安定な side-on アセトニトリル錯体

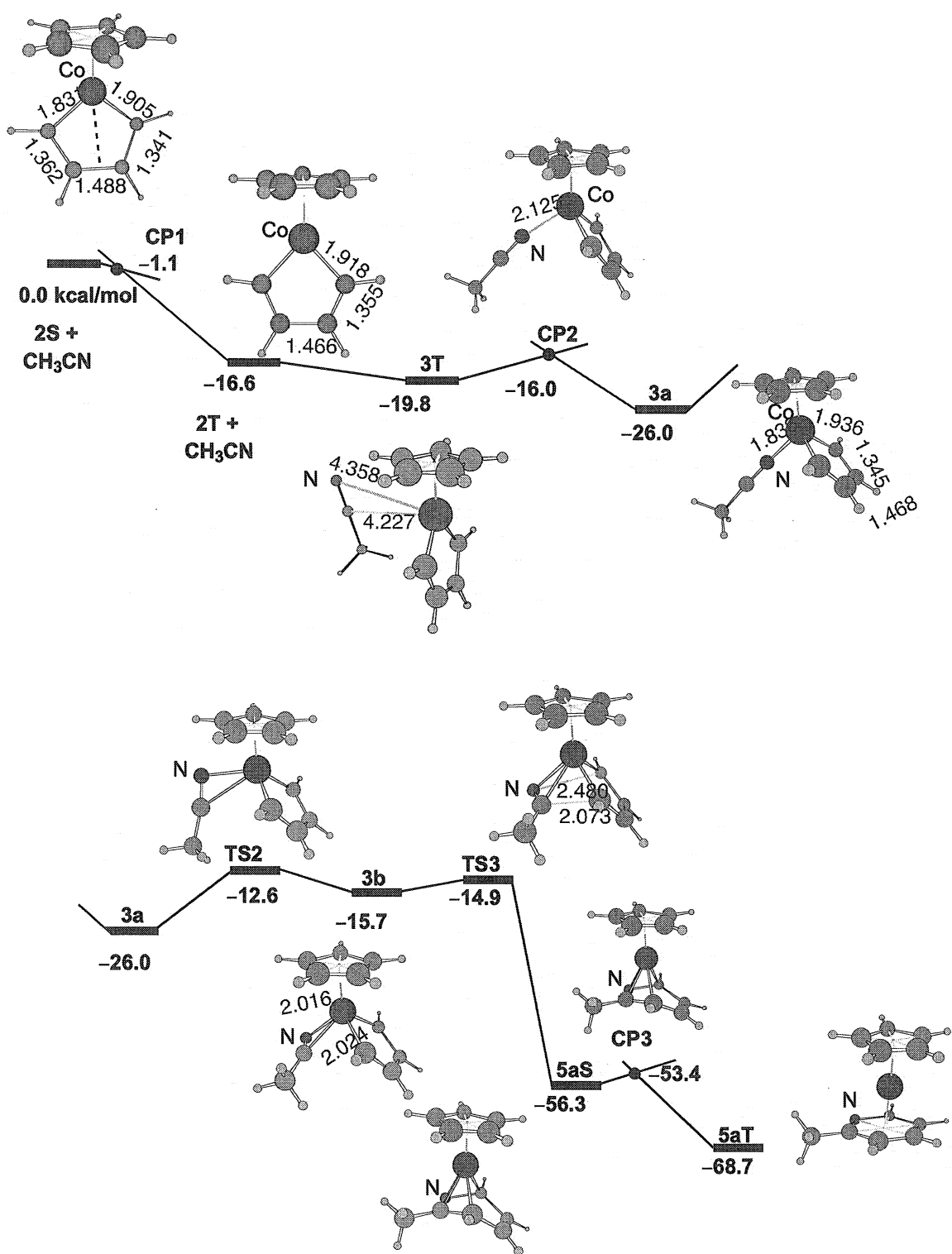


図1 CpCo(C₄H₄)とアセトニトリルの反応プロフィール。一重項CpCo(C₄H₄), 2S + CH₃CNからの相対エネルギー(kcal/mol)と最適化構造。

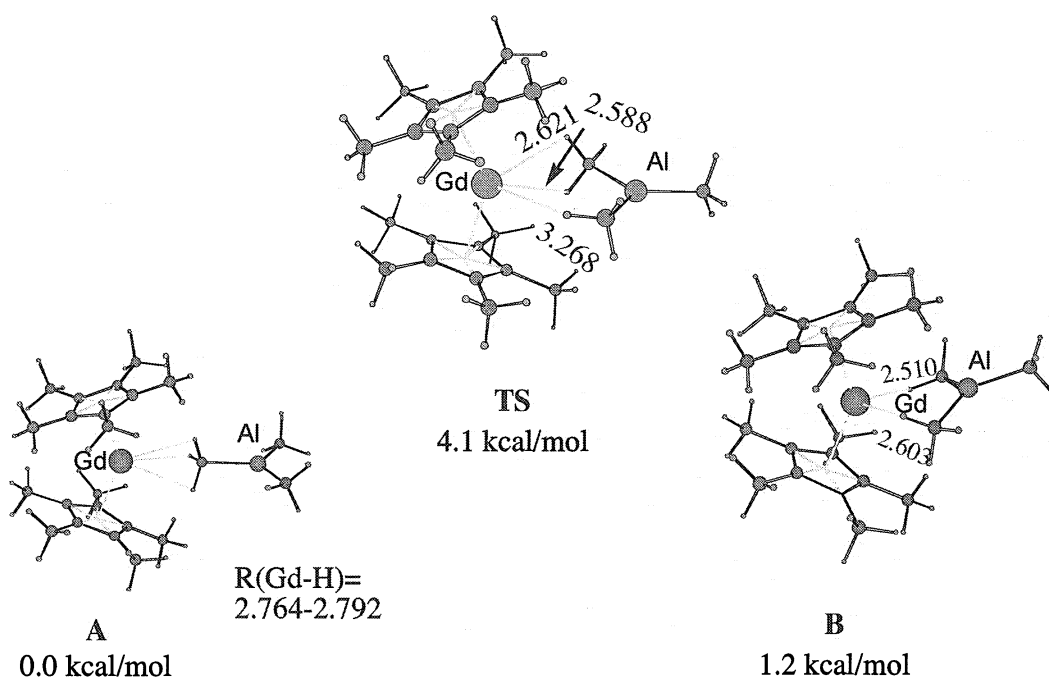


図2. $\text{Cp}_2\text{Gd}^+ - \text{AlMe}_3$ 錯体の最適化構造 (AとB) とその間の遷移状態。数字はAからの相対エネルギー。

3b から、ピリジン錯体へと至る付加反応がすすむ。活性化エネルギーは小さく容易な反応である。その遷移状態 TS3 では、CC 結合 (距離 2.073Å) 生成が、CN 結合 (距離 2.480Å) 生成よりも進行している。この反応の生成物は、ピリジンが CCCN で配位した η^4 ピリジン錯体 5aS である。より安定な 4つの炭素原子で配位した η^4 ピリジン錯体が存在し、15kcal/mol の活性化エネルギーで 5aS からの異性化は進む。しかしながら、ピリジン錯体の基底状態は、ベンゼン錯体と同じように、三重項電子状態が基底状態であり (5aT)、5aS と 5aT の間にあるエネルギー最小交差点 (CP3) は、一重項異性化反応の遷移状態よりも安定であることから、一重項電子状態での異性化よりも、CP3 を経由した三重項基底状態 5aT へと至る反応が有利である。三重項電子状態での環化付加反応も検討したが、その遷移状態は、図 1 に示した中間体や遷移状態よりも不安定であり、CpCo 錯体上でのアセチレン 2 分子とアセトニトリルからのピリジン生成反応では、two-state reactivity とよばれる、一重項電子状態と三重項電子状態を遷移しながら、エネルギー的に最も有利な反応経路をとることが明らかとなった。このピリジン錯体の生成反応と比べると、アセチレン三量化によるベンゼン錯体生成反応はより発熱的で、一重項ポテンシャルエネルギー面の付加反応は down-hill の反応となる。この二つの反応熱の違いには CpCo 錯体はそれほど寄与せず、むしろ、アセチレン 3 分子からベンゼンが生成する反応と、アセチレン 2 分子とアセトニトリルからピリジンが生成する反応の反応熱の違いによるものであることを明らかとした。

3.2 Cp_2Gd^+ と AlMe_3 との相互作用

ランタニド錯体と有機アルミニウム化合物は、オレフィンやジエンの重合反応のよい触媒となることが知られている。その触媒反応の最初の段階における有機アルミニウム化合物とランタニド錯体との相互作用は

興味深い。そこで、 Cp^*_2Gd^+ と AlMe_3 との間の相互作用を、B3LYP 法を用いて理論解析した。計算では、Gd には 4f 電子も ECP で置き換える Stuttgart の large core ECP と対応する基底関数を、それ以外の原子には 6-31G(d)基底関数を用いた。その結果、図 2 に示すように、 Cp^*_2Gd^+ と AlMe_3 が相互作用している平衡構造 **A** と **B** を決定した。**A** は一つのメチル基が橋かけした μ^3 構造を持つが、**B** は二つのメチル基が橋かけしている構造であり、**A** の方が 1.2 kcal/mol 安定である。この二つは、図 2 に示した遷移状態を通して、わずかの活性化エネルギーで異性化する。**B** では、 Cp^* のメチル基の CH 結合が Al の空軌道と相互作用しているために、 AlMe_3 平面が上側に傾いている。また、 Gd^+ の静電的な効果のために、 AlMe_3 フラグメント内では大きな分極がおきている。

4 発表、出版実績または予定

- ・ ★Suresh、古賀、*Organometallics*, **23**, 76 (2004).
- ・ ★中沢、川崎、三吉、Suresh、古賀、*Organometallics*, **23**, 117 (2004).
- ・ ★Suresh、古賀、*J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 59 (2005).
- ・ ★Dahy、古賀、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 781 (2005).
- ・ ★Dahy、Suresh、古賀、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 791 (2005).
- ・ ★Suresh、古賀、*J. Am. Chem. Soc.*、投稿中.
- ・ ★若槻、古賀、*Organometallics*、投稿中.
- ・ ★Suresh、古賀、第 1 回アジア太平洋理論計算化学、2004、5 月.
- ・ ★Dahy、古賀、第 1 回アジア太平洋理論計算化学、2004、5 月.
- ・ ★Dahy、古賀、分子構造総合討論会、広島、2004、9 月.
- ・ ★山田、古賀、分子構造総合討論会、広島、2004、9 月.
- ・ ★玉木、田所、市村、中沢、古賀、大久保、三谷、中筋、第 54 回錯体化学討論会、熊本 2004、9 月
- ・ ★若槻、会田、古賀、日本化学会第 85 春季年会、横浜、2005、3 月

ナノチューブ・フラーレン系の分子物性と固体物性の総合研究

Chemical and Physical Properties of Nanotubes, Fullerenes and their Solids

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

1 研究目的、内容

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

本年度、特に重点を置いて研究展開を進めた項目は、(1) カーボンナノチューブにおける、詳細幾何学構造のカイラリティ依存性の解明とその電子構造に与える影響、(2) カーボンナノチューブと電極からなる多端子ナノ構造体の電流・電圧特性の解明、(3) ナノチューブに鉄原子列を内包した系のエネルギー論と磁気的性質、(4) これまで「金属」と通常分類されてきたカーボンナノチューブにおけるエネルギーギャップ値の予言研究、(5) フラーレン、ナノチューブ、及びその複合体であるピーポッド系における圧力誘起構造総転移、(6) Si フラーレン系と見なされる、いわゆる Si クラスレート系における新物質の理論設計の試みである。

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。Troullier-Martins 型の「ソフト」擬ポテンシャルを用いることにより、平面波のいわゆるカットオフエネルギーを 50Ryd にとることで、種々の炭素構造体における微少なエネルギー変化を 1meV のオーダーまで議論できることが知られている。ベクトル型プロセッサを持つ VPP と SX を用い、この手法を炭素系に適用すると、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、全エネルギー最適化による安定構造の決定を行うことができる。無論、固体のエネルギーバンド分散・状態密度計算なども高精度で行うことが可能である。他方、カーボンナノチューブの場合、螺旋構造を持つことがほとんどであり、平面波基底関数による並進ユニットセルによる計算では、非常に長いセルを取る必要が出てくる。その場合、螺旋対称性をあらわに考慮した密度汎関数法計算を行った。他方、高精度の第一原理電子構造計算として知られる密度汎関数法で得られる電子構造よりもさらに精度の高い準粒子電子構造を求める必要がある場合、たとえば、半導体の場合のエネルギーギャップ値予測を目指す場合等は、いわゆ

るGW法と呼ばれる、グリーン関数を用いた準粒子計算を行った。

また、圧力誘起構造相転移研究など、分子動力学に基づいた系の時間発展を追う研究では、各時間ステップに必要な計算はなるべく軽くする必要がある。しかも、原子間相互作用の距離依存性も、十分な精度を保って記述する手法が望ましい。当研究室では、この様な要請を満たす、炭素系に対する新たなタイトバインディングハミルトニアンを構築し、研究展開を進めている。なお、分子動力学手法としては、通常の新トーン運動方程式に基づく時間発展を求める手法の他、系の温度が設定温度に常に近づく様にフィードバックをかける温度一定の分子動力学、さらには、設定圧力が実現されるように結晶の変形をも許す圧力一定の分子動力学手法を用いている。また、このエネルギー論を高精度で記述できるタイトバインディングハミルトニアンに加え、大きな系の電子構造（バンド分散、状態密度）を高精度で計算できる、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ハミルトニアンも併用している。

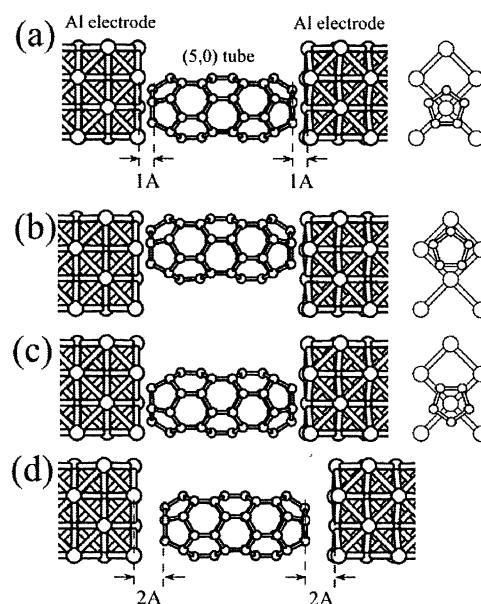
3 研究成果

○ カーボンナノチューブにおける幾何学構造のカイラリティ依存性の解明

カーボンナノチューブの原子間結合距離および結合角は、それぞれのカイラリティに依存して、グラファイトのものから変化していると考えられる。事実、C60をはじめとするフラレンでは、グラファイトの結合長からの変化が理論的に予測され、後に実験でも確認された。しかもその結合長変化は、エネルギーギャップ値に大きな影響を与えている。これまで、ナノチューブでは、カイラリティのそろった資料が合成されていないために、結合距離・角度のカイラリティ依存性の実験研究は進んでいない。理論研究としては、我々の研究室を含むごく少数のグループで、いわゆるジグザグナノチューブ系の研究が行われていた。今年度は、カイラルナノチューブに対して研究を進めた。3種に分類できる結合長が、実際、どのような値を取ると予測されるか、さらに、結合角の予測も試みた。その結果、興味深いことに、カイラル角が小さい段階では、結合長に疑似縮退が見られ、ほぼ2種に分類可能であることが判明した。また、グラファイトの結合長からの変化は、ジグザグナノチューブの場合と同様、直径の2乗に反比例することが確認された。

○ カーボンナノチューブと電極からなる多端子ナノ構造体の電流・電圧特性の解明

ナノメートルスケールの素子を持つ次世代のデバイス素材として研究が進められているカーボンナノチューブであるが、その伝導特性には、カーボンナノ構造体部分と電極として用いる金属部分との接触の様子が、大きな影響を及ぼすと考えられている。これまで、ナノチューブなどの炭素1次元構造体の伝導特性計算では、 π 軌道からなるハミルトニアンを用いた研究が多く、この「炭素—金属元素」接触部分での電荷移動の効果等をきちんと取り入れることが困難であった。我々は、金属電極と炭素ナノ構造体（有限長ナノチューブ、フラレンなど）からなる複合1次元系の伝導特性を第一原理計算により求めるプログラム開発に成功した。右図は、その計算を適用した例である。接触部分の構造に強く依存した電流・電圧特性が見いだされた。



○ ナノチューブに鉄原子列を内包した系のエネルギー論と磁氣的性質

カーボンナノチューブの内部に各種物質を内包した系は、フラーレン同様、ホストの物性を改変する手段として大変興味を持たれている。例えば、アルカリ金属原子列を内包したナノチューブ系は、以前、当研究室の研究により、単なる電子移動ではなく、フェルミ準位付近に新たな伝導状態が出現する可能性を示した。この度、鉄原子列を内包した細いアームチェアナノチューブの物性を、磁気モーメントの有無にも着目して調べた。その結果、鉄原子列は、中心軸から多少ずれた位置で最安定となり、その場合、自発磁化は持たない。他方、中心軸上の位置もエネルギー極小となる安定構造の一つであり、その際には磁化を持つことが分かった。これは、いわゆる GGA 法を用いた結果である。

○ 微少ギャップ半導体ナノチューブ

カーボンナノチューブは、その螺旋度に応じて、金属と半導体とに分類されることはよく知られている。ただ、 π 軌道のみを用いた電子構造計算で通常「金属」と分類されるナノチューブの中で、真に金属的なものは、いわゆるアームチェアナノチューブのみである。曲率の効果による σ と π 軌道の再混成のために、一般のカイラルナノチューブ、さらにはジグザグナノチューブにおいて、フェルミ準位のところに微少ギャップが開く。この微少ギャップの値が実際にどの程度であるかは、エレクトロニクスへの応用上、非常に重要な問題である。我々は、ジグザグナノチューブのひとつである(9,0)チューブに対して、GW 法を用いてそのギャップ値の予測を行った。その結果、0.17 eV という、かなりの大きさを得た。(9,0)チューブは、室温、さらにはかなりの高温においても、半導体的に振舞うことが期待される。

○ 炭素ナノ構造体の圧力誘起構造総転移

フラーレン固体では、圧力により、3種の異なるポリマー結晶相など、新たな興味深い物質相が得られることが知られている。カーボンナノチューブでも、カイラリティのそろった試料の合成が進展すると、その圧力による構造変化が興味深い研究課題となる。この問題に対して、圧力一定の分子動力学手法を用いて、理論研究を展開した。その結果、20 GPa 程度の圧力下において、非常に多様な相が現れることが判明した。

○ Si クラスレート系における新物質の理論設計の試み

Si クラスレートでは、Ba を包接することにより超伝導転移を起こすこと、さらに、Ba の組成比を大きくすると、転移温度が上昇することが知られている。そこで、Ba の組成比の大きく成りうる、いわゆるタイプ II のクラスレート化合物の安定性を調べた。その結果、多少、タイプ I よりもエネルギー的に不安定ではあるものの、合成が期待できる物質であることが分かった。

4 発表、出版実績または予定

国際会議招待講演：

- 1 ★ 齋藤 205th Meeting of the Electrochemical Society (San Antonio, USA, 2004年5月)
- 2 ★ 齋藤 First Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotubes (Jeju, Korea, 2004年10月)
- 3 ★ 齋藤 First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics (東京, 2005年1月)
- 4 ★ 齋藤 Special Symposium on Theoretical and Experimental Condensed Matter Physics in honor of Marvin L. Cohen and Y. Ron Shen (Berkeley, USA, 2005年3月)

国内招待講演：

- 1 ★ 齋藤 日本物理学会第60回年次大会 (2005年3月野田市)

国際会議発表：

- 1 ★ 赤井、齋藤 第27回半導体物理国際会議 (Flagstaff, USA, 2004年7月)
- 2 ★ 松本、齋藤 第27回半導体物理国際会議 (Flagstaff, USA, 2004年7月)
- 3 ★ 三宅、齋藤 第27回半導体物理国際会議 (Flagstaff, USA, 2004年7月)
- 4 ★ 松本、齋藤 First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics (東京、2005年1月)
- 5 ★ 赤井、齋藤 First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics (東京、2005年1月)
- 6 ★ 涌井、齋藤 First International Symposium on Nanometer-scale Quantum Physics (東京、2005年1月)
- 7 ★ 齋藤 Materials Research Society 2005 Spring Meeting (San Francisco, USA, 2005年3月)

国内会議発表：

- 1 ★ 齋藤、S. G. Louie、M. L. Cohen 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2004年7月、東京)
- 2 ★ 赤井、齋藤 日本物理学会2004年秋季大会 (2004年9月、青森市)
- 3 ★ 松本、齋藤 日本物理学会2004年秋季大会 (2004年9月、青森市)
- 4 ★ 三宅、齋藤 日本物理学会2004年秋季大会 (2004年9月、青森市)
- 5 ★ 山上、齋藤、三宅 日本物理学会2004年秋季大会 (2004年9月、青森市)
- 6 ★ 赤井、齋藤 第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年1月、名古屋)
- 7 ★ 松本、齋藤 第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年1月、名古屋)
- 8 ★ 山上、三宅、齋藤 第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年1月、名古屋)
- 9 ★ 涌井、三宅、齋藤 第28回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年1月、名古屋)
- 10 ★ 齋藤 日本物理学会第60回年次大会 (2005年3月野田市)
- 11 ★ 赤井、齋藤 日本物理学会第60回年次大会 (2005年3月野田市)
- 12 ★ 松本、齋藤 日本物理学会第60回年次大会 (2005年3月野田市)

論文：

- 1 ★ 赤井、齋藤 Proc. 27th International Conference on Physics of Semiconductors (2005) (in press).
- 2 ★ 松本、齋藤 Proc. 27th International Conference on Physics of Semiconductors (2005) (in press).
- 3 ★ 三宅、齋藤 Proc. 27th International Conference on Physics of Semiconductors (2005) (in press).
- 4 ★ 齋藤 「計算工学」 No.10, p.1011 (2004)

励起状態とその緩和過程に関する理論的研究

Theoretical studies on excited states and their relaxation processes

○藪下 聡、菅原道彦、高橋開人、竹上竜太、森田将人、中田雄介（慶應大理工）

1 研究目的、内容

我々は、様々な分子系の励起状態とその緩和過程を調べるために、重原子系の量子化学計算、とくにスピ
ン軌道 (SO) CI 法の開発・応用を行ない、また超励起状態や光イオン化過程を複素座標法によって記述する
研究を行なってきた。高振動励起状態の定常・非定常量子力学計算に適した計算法を開発、さらに、金属-芳
香族分子一次元サンドイッチ錯体の理論解析を進めてきた。今年度は特に、フォトクロミック系における円
錐交差、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ 一次元クラスター、OH伸縮モードの高次倍音吸収強度の解析について述べる。

2 研究方法、計算法

今年度の理論計算に用いたプログラムは Columbus、Gaussian98、GAMESS などである。その他に複素座標
法および振動状態計算のプログラムは自作のものである。

3 研究成果

3.1 ジチエニルエテンのフォトクロミック開環反応に関する理論的研究 —円錐交差の役割—

様々なジチエニルエテン誘導体のフォトクロミック閉環・開環反応が九州大学の入江らによって調べら
れてきた。閉環反応の反応寿命は、化合物に依存して $2.1 \text{ ps} < 10 \text{ ps} < 325 \text{ ps}$ と変化するが、開環反応では化
合物に依存しない。また、閉環・開環反応において、蛍光発光のような遅い過程は、ほとんど観測されてい
ない。これらの事実は、光によって HOMO-LUMO 一電子励起 (C_2 対称性の下では $1B$ 状態への励起) を
した後、非常に高速な内部変換、例えば、円錐交差が存在
することを示唆している。しかし、計算上の制約から、ジ
チエニルエテンを含むフォトクロミック化合物の円錐交差
を *ab initio* 計算で求めた例はほとんどなく、その反応機構
の解明のためにも重要である。本研究では、ジチエニルエ
テンのモデル系に着目し、MCSCF 法を用いて、ポテンシ
ヤルエネルギー曲面を求めるとともに、開環反応に寄与す
るいくつかの重要な円錐交差の構造を最適化し、円錐交差
と、開環反応の過程および量子収率との関連を調べた。

最適化した円錐交差の構造：

図 1 に、MCSCF 法により求めた、 C_2 対称性の下で
 $R(\text{C}-\text{C})$ に対して部分最適化したポテンシャルエネルギー
曲線、各安定点、閉環体および開環体の FC 励起状態のエネルギ

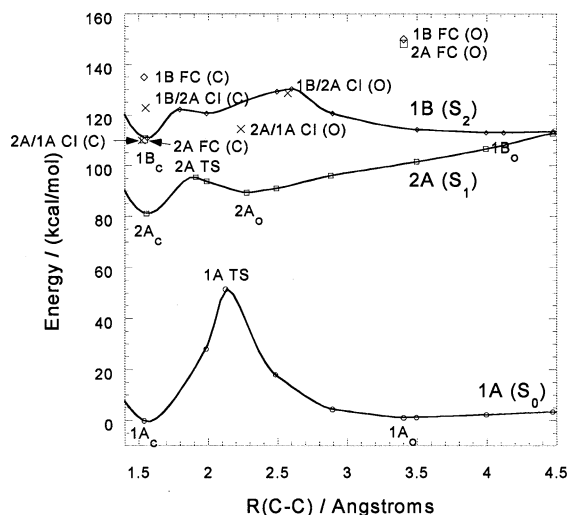


図 1 ジチエニルエテンのモデル系の
ポテンシャルエネルギー曲線

一、および 4 つの円錐交差点のエネルギーを示す。ここで、 ij は、状態 i と状態 j の間の円錐交差を表し、C および O は、閉環体および開環体の構造を区別している。図 2 には、図 1 に示した 4 つの円錐交差点の構造を示す。各構造において、シクロヘキサン環に関する 2 つの二面角 ϕ_1 と ϕ_2 の値は大きく異なっており、その構造は C_2 対称性からかなりずれていることが判明した。

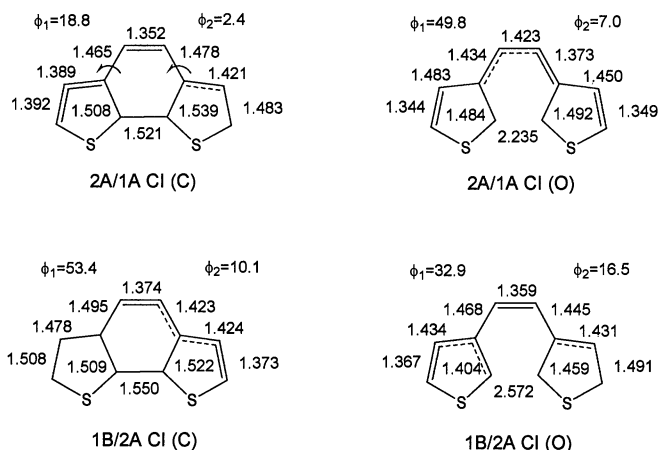


図 2 最適化された円錐交差点の構造

円錐交差点から安定構造への緩和を調べるため、minimum energy path を解析し、開環反応に対しては、 $R(C-C)$, ϕ_1 , ϕ_2 がよい反応座標となっていることが明らかになった。つまり、1B/2A CI (C), 2A/1A CI (C), 2A/1A CI (O) の 3 つの構造について、この 3 つの反応座標の観点から比較すると、1B/2A CI (C) から 2A/1A CI (C) への過程は、 ϕ_1 と ϕ_2 の変化に対応し、1B/2A CI (C) から 2A/1A CI (O) への過程は、 $R(C-C)$ の変化に対応すること。また、2A/1A CI (O) の構造からの minimum energy path として、開環体 $1A_0$ を与える過程と閉環体 $1A_c$ を与える過程の 2 つが求まり、2A/1A CI (O) は、開環体と閉環体の分岐点となっていることが判明した。以上より、ジチエニルエテンの開環反応の過程は、図 3 のように考えられ、円錐交差が重要な役割を果たしていることがわかった。円錐交差と詳しい反応過程や量子収率との関連については、さらに動力学計算を行って解析する必要があるが、ジチエニルエテンのモデル系における円錐交差の構造を求めたことは、今後の光機能材料の研究上からも、意義深いものである。

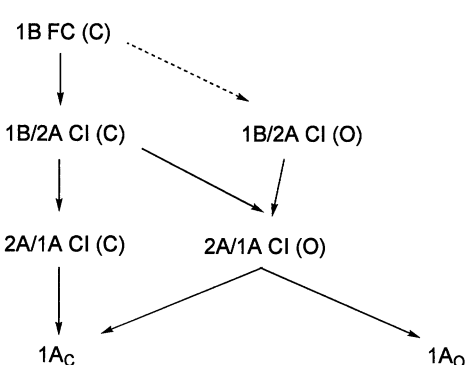


図 3 円錐交差を経由する開環反応

3.2 EuCOT 中性クラスターの電子および幾何構造とイオン化エネルギー

慶應義塾大学理工学部中嶋研究室によって気相合成された、ランタノイド金属 (Ln) と、環状八員環の 1,3,5,7-cyclooctatetraene (C_8H_8 ; COT) から成る一次元多層サンドイッチクラスター Ln-COT は、主に Ln(II, III) と COT^{2-} から成るイオン結合性クラスターである。特に Ln としてユーロピウム (Eu) を選んだ場合、多層構造が 27 層にも及ぶ Eu-COT の合成が最近報告されている。

Eu と COT の 1 対 1 クラスターである Eu_nCOT_n (以後 (n, n) と表記) は、Eu-COT の成長過程の重要な中間体であると考えられており、また、それらの光電子スペクトルは、クラスターサイズに強く依存する。昨年度の報告書に記した、負イオンクラスターの研究に引き続き、今年度は中性 (n, n) の光電子スペクトルに対して密度汎関数法 (DFT) を用いた量子化学計算を行い、Eu-COT の電子構造に対する知見を得た。

まず、中性クラスターの光電子スペクトル、特にその第一イオン化エネルギー (E_i) に注目した。図 4 より、 E_i の実験値はクラスターサイズの増加と共に漸近的に減少する

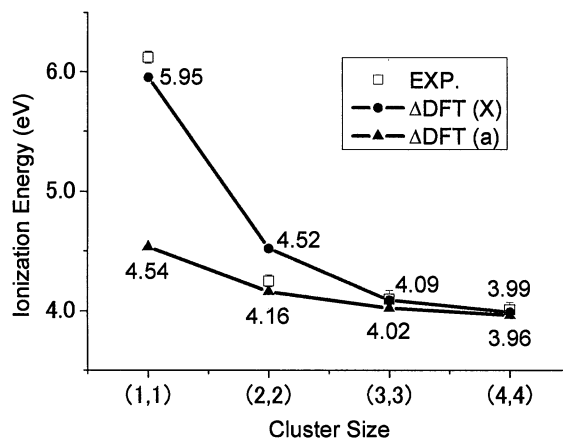


図 4. (n, n) イオン化エネルギー

ことが分かる。

中性状態の構造最適化を行うと、最安定状態としてスピン多重度の異なる二種類の電子状態 X, a が存在することが分かった(図 5)。X, a 状態のスピン多重度はそれぞれ 1 重項と 3 重項であり、a 状態では、両末端の COT と Eu が -1 と +1 価になる 3 重項ジラジカルである。一方、1 重項 X 状態の $n=1,2$ では、全ての COT と Eu が -2 と +2 価の閉殻的な電荷分布を取るが、 $n=3,4$ では左末端の COT から右末端の Eu へ電子が移動した 1 重項ジラジカル状態が基底状態となった。また、正イオン状態では末端の COT が -1 価に、それ以外の COT と Eu が -2 と +2 価であった。

中性状態と、正イオン状態の電荷分布を比較すると、X, a 状態のイオン化チャンネルは以下のようにまとめられる。

- (1) X 状態の $n=1,2$ では左末端 COT^{2-} からイオン化し、 $n \geq 3$ では主に右末端 Eu からイオン化する
- (2) a 状態では、常に右末端 Eu^+ からイオン化する

図 4 に両状態の E_i の計算値を実験値と比較した。 $n=1$ では a 状態からの E_i は実験値から大きくずれるが、 $n \geq 2$ では両状態の E_i はどちらも実験値と良く対応している。

イオン化エネルギーのサイズ依存性：

各状態の E_i のサイズ依存性を、点電荷モデルを用いて考える(図 6)。a 状態のイオン化サイトである右末端の Eu^+ に注目すると、クラスターのサイズ増加は四重極子の付加と見なすことができるため、そのサイズ増加は小さいと理解できる(図 6-a)。また、X 状態の $n=1$ から 2 への E_i の急激な減少については、イオン化サイトである左末端 COT^{2-} に注目すると、クラスターのサイズ増加は双極子の付加と考えることができ、その双極子モーメントはイオン化電子を不安定化させる方向を向いているため、 E_i は急激に減少すると理解できる(図 9-b)。 $n=3$ 以降では X 状態は a 状態の電荷分布に近くなるため、その E_i はほぼ一定となる(図 6-a)。

E_i のみに注目すると、特に $n \geq 2$ ではどちらの電子状態の E_i を測定しているのか区別がつかない。そこで、この二つの電子状態の関係を、二つの電子状態の断熱エネルギー差 (ADE) と永久双極子モーメントの二つに注目して調べた(表 1)。 $n=2$ で、ADE は約 0.4eV と小さく、特に $n \geq 3$ では両状態の電子配置は同じジラジカルとなるため、そのエネルギー差は、クラスターのサイズ増加とともに減少する。よって、サイズの大きなクラスターでは両状態が共存する可能性を示唆している。一方、理論計算によって、これら同じ電子配置を持つ二つの状態の永久双極子モーメントは、大きく異なるこ

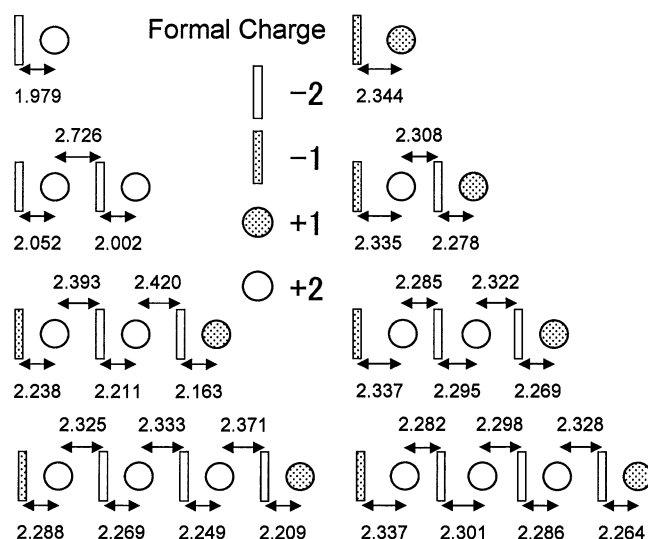


図 5 中性クラスターの最適化構造と形式電荷

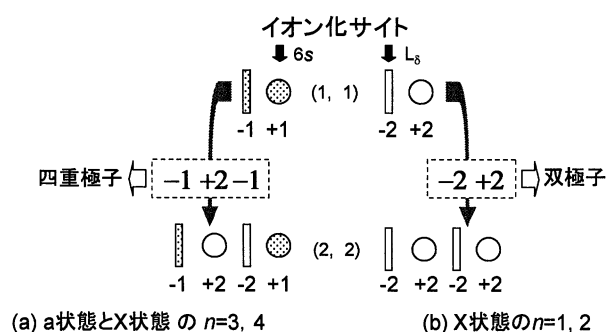


図 6 イオン化エネルギーのサイズ依存性の説明

表 1 断熱エネルギー差と双極子モーメントの比較

(n, n) ADE (eV)	Dipole moment (D)	
	X	A
(1, 1)	1.419	8.482
(2, 2)	0.362	21.825
(3, 3)	0.066	18.938
(4, 4)	0.031	17.477

とが分かった。これは、二つの電子状態の幾何構造と、電荷の分極の度合いの違いが原因であるが、この双極子モーメントの違いに注目して、二つの状態を実験的に区別することは可能であると考えている。

クラスターの光電子スペクトルのサイズ依存性は、Eu-COT クラスタが強いイオン結合と一次元的な幾何構造を有していることに起因し、言い換えれば、このようなスペクトルの振る舞いをするところこそが、その一次元構造の証明になっていると理解できる。

3.3 簡単な酸・アルコールの OH 結合の高次倍音吸収強度に関する理論的解析

これまでの研究で、倍音吸収の遷移モーメントはあまり分子依存性を示さないにもかかわらず、その双極子モーメント関数(DMF)は分子に強く依存した振る舞いをするのが分かっている。この奇妙な現象に対して、波動関数展開法を用いて解析を行った。この方法は、一般的に成立する

$$\mu^*(R_{OH}) = \sum_{v=0}^{\infty} \mu^*_{v0} \frac{\psi_v(R_{OH})}{\psi_0(R_{OH})} \equiv \sum_{v=0}^{\infty} \mu^*_{v0} F_v(R_{OH})$$

により、DMF を波動関数の商関数 $F_v(R_{OH})$ で展開した時の展開係数を遷移モーメントとするものである。振動波動関数も商関数 $F_v(R_{OH})$ も同様に、分子依存性をほとんど示さない。またどちらも量子数が増加するに従って激しく振動する振る舞いをする。

DMF のうち基音を除いた倍音吸収だけに寄与する成分

$$\mu^*_{\text{overtone}}(R_{OH}) = \mu^*(R_{OH}) - \mu^*_{10} F_1(R_{OH})$$

を図7に示す。これからわかるように、分子依存性はほとんど見られない。この縦軸から、倍音の遷移モーメントに寄与する部分は非常に小さい。このように、OH に隣接する置換基によって、 $\mu^*(R_{OH})$ における基音吸収の成分である $F_1(R_{OH})$ の寄与は大き

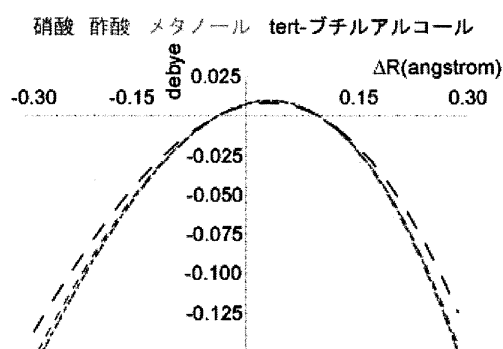


図7 双極子モーメント関数の倍音成分 $\mu^*_{\text{overtone}}(R_{OH})$

きく変化するが、 $F_2(R_{OH})$ 以降の成分にはほとんど分子依存性はない。 $F_{3,4,5,6}(R_{OH})$ が激しく振動する関数であることから、 $\mu^*(R_{OH})$ において、隣接する置換基の違いによる $F_i(R_{OH})$, $i \geq 3$ の寄与が大きく異なることは考えられず、 $\Delta v \geq 3$ の遷移モーメントは分子依存性を持たなくなる。このため、置換基効果は、基音においては顕著であるが、倍音では弱くなり、“Universal Intensity Concept” が成立する。

4 発表・出版実績または予定

浅野他, JACS, 126, 12112 (2004); (*)竹上, 藪下, J.Mol.Spectr.229, 63 (2005); 菅原, 山内, 藪下, Chem.Phys.Lett.396, 136 (2004); 宮島, 中嶋, 藪下, Knickelbein, 茅, JACS, 126, 13202 (2004); 細谷, 竹上, 他, J.Phys.Chem.A, 109, 9 (2005); (*)竹上, 細谷, 鈴村, 矢田, 中嶋, 藪下, Chem.Phys.Lett., 403, 169 (2005); (*)高橋, 菅原, 藪下, J.Phys.Chem.A, 4242 (2005); (*)竹上, 細谷, 鈴村, 中嶋, 藪下, J.Phys.Chem.A, 2476 (2005); 中田, 菅原, 藪下, 理論化学討論会, 2004年6月広島; 竹上, 他4名, 分子構造総合討論会, 2004年9月広島; 高橋, 菅原, 藪下, 同学会; 小鷲, 大野, 菅原, 他4名京都; 森田, 藪下, 同学会; 中田, 菅原, 藪下, 同学会; 菅原, 同学会; 高橋, 菅原, 藪下, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APACTC) 2004年5月岡崎; 竹上, 藪下, 同学会; 森田, 藪下, 同学会; 竹上, 他4名, Molecular Quantum Mechanics (An International Conference in Honour of Professor Nicholas C. Handy, 2004年7月Cambridge, 英国; 森田, 藪下, 同学会

金属クラスターイオンの構造解明と反応性の解釈

Elucidation of Structures and Reactivity of Metal Cluster Ions

○近藤 保、市橋 正彦、寺寄 亨、安松 久登（豊田工業大学）

1 研究目的、内容

気相中に孤立した金属クラスターと分子との反応は、触媒反応理解の観点から重要であるだけでなく、物性と反応性との関連を解明することが期待されている。我々はこれまで衝突反応実験によって、銅クラスターイオン Cu_n^+ とメタノール CH_3OH との反応生成物および反応断面積が、クラスターサイズによって顕著に変化することを見出した。すなわち、4, 5 量体では $\text{Cu}_{n-1}^+(\text{H})(\text{OH})$ が生成する一方、6-8 量体では脱メタン反応が進行し、 Cu_nO^+ が生成することが観測された。また、分子軌道法および密度汎関数法を用いて、反応物、安定中間体、および生成物の幾何構造を決定し、反応機構解明につながる知見を得てきた。今年度は特に反応遷移状態の構造を計算し、反応座標に対するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。

2 研究方法、計算方法

サイズ特異的な反応の典型例として、 $\text{Cu}_4^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH}) + \text{CuCH}_2$ の遷移状態の構造を求めた。前年度までの計算によって、この反応は $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$, $\text{Cu}_4^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)$ および $\text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)\text{Cu}$ を安定中間体として経由して進行することが推測された。そのため、これらの中間体をつなぐ遷移状態の構造を求めることに専念した。計算には、分子軌道法と電子密度汎関数法のハイブリッドである B3LYP 法を用いた。計算プログラムは GAUSSIAN98 を使い、基底関数としては 6-311G を採用した。計算は主に SGI2800 を用いて行なった。計算対象が複雑なため、GAUSSIAN98 に組み込まれている遷移状態探索法の使用はあきらめて、次のような部分最適化法を繰返し用いることによって、遷移状態に近い構造を求めた。すなわち、 $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3\text{OH}) \rightarrow \text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ では、C-O 結合距離 $r_{\text{C-O}}$ が 1.48 Å から 3.87 Å まで変化する。この値の間の C-O 結合距離を 7 箇所程度選び、それぞれで C-O 結合距離を固定して構造最適化を行なった。最適化された構造の中で最も高いエネルギーを持つものを遷移状態の構造とした。同様にして、 $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH}) \rightarrow \text{Cu}_4^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)$ では C-H 結合距離を、 $\text{Cu}_4^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2) \rightarrow \text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)\text{Cu}$ では $\angle\text{CuCuCu}$ を固定して構造最適化を行ない、遷移状態の構造を求めた。

3 研究成果

$\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3\text{OH}) \rightarrow \text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ では図 1 のような構造変化とポテンシャルエネルギー曲線が得られた。まず、 Cu_4^+ に分子状吸着した CH_3OH は、ほぼ同一平面内で CH_3 と OH とに解離していき、 $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ が生成する。始状態である $\text{Cu}_4^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ をエネルギーの原点とすると、 $r_{\text{C-O}} = 2.00$ Å においてエネルギー極大値 -0.42 eV をとり、これが遷移状態の構造に近いことがわかる。さらに、この $\text{Cu}_4^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ は、 Cu_4^+ の形成する菱形構造が、正方形に近い構造を経由して、別の菱形構造へと変形していく(図 2 参照)。この後、 CH_3 が CH_2 と H とに解離し、 $\text{Cu}_4^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)$ が生成する。この解離過程では、 $r_{\text{C-H}} = 2.40$ Å において遷移状態となり、エネルギー極大値 -2.20 eV をとる。ここから、今度は Cu_4^+ の菱形構造が壊れ、 $\text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH})(\text{CH}_2)\text{Cu}$ へと構造変化していき、最終的には CuCH_2 が脱離して、 $\text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH})$ が生成する。この過程では、 $\angle\text{CuCuCu} = 91.6^\circ$ においてエネルギー極大値 -1.63 eV をとる。この反応機構全体では、エネルギーは常に始状態よりも低く、実

験で行なった低エネルギー衝突でも容易に反応が進行することが裏付けられた。さらに、この反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を用いて統計理論を用いた解析を行なったところ、実験で得られた衝突エネルギー依存性を再現する結果が得られた。

4 発表、出版実績または予定

★[1] 市橋、Corbett、半村、Lisy、近藤、*J. Phys. Chem. A*, 投稿中。

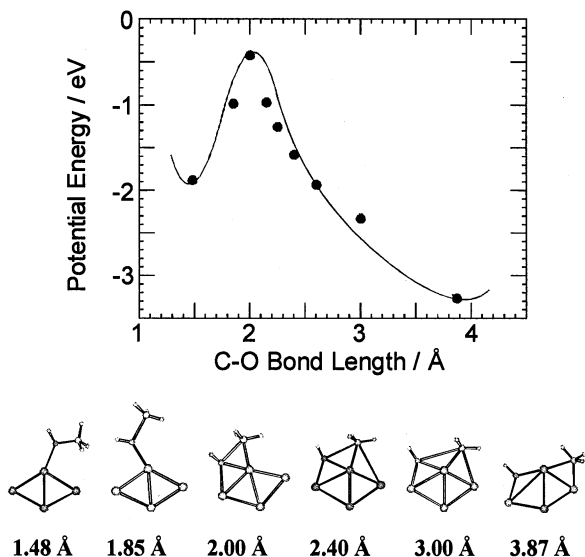


図1. C-O 結合距離によるポテンシャルエネルギー変化と幾何構造 (青はH、明灰色はC、赤はO、暗灰色はCuを表す)。

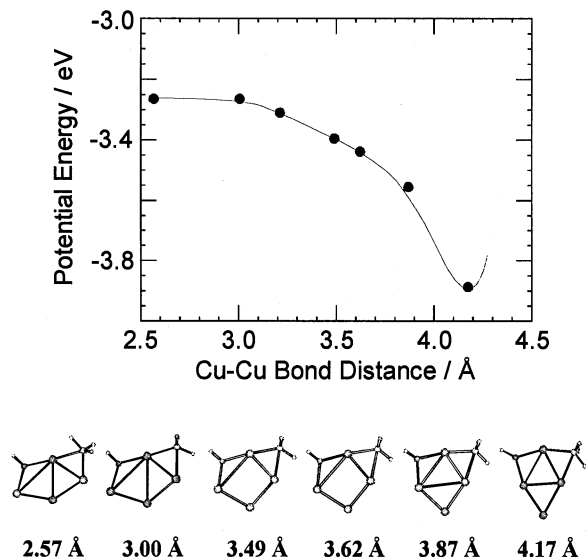


図2. Cu-Cu 結合距離によるポテンシャルエネルギー変化と幾何構造 (青はH、明灰色はC、赤はO、暗灰色はCuを表す)。

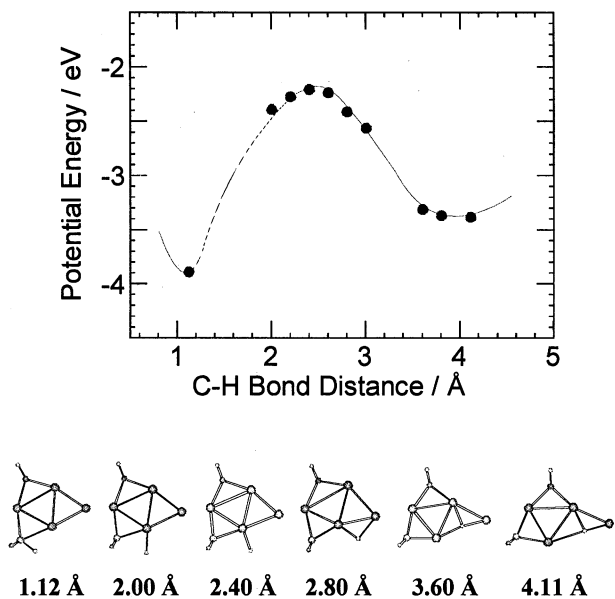


図3. C-H 結合距離によるポテンシャルエネルギー変化と幾何構造 (青はH、明灰色はC、赤はO、暗灰色はCuを表す)。

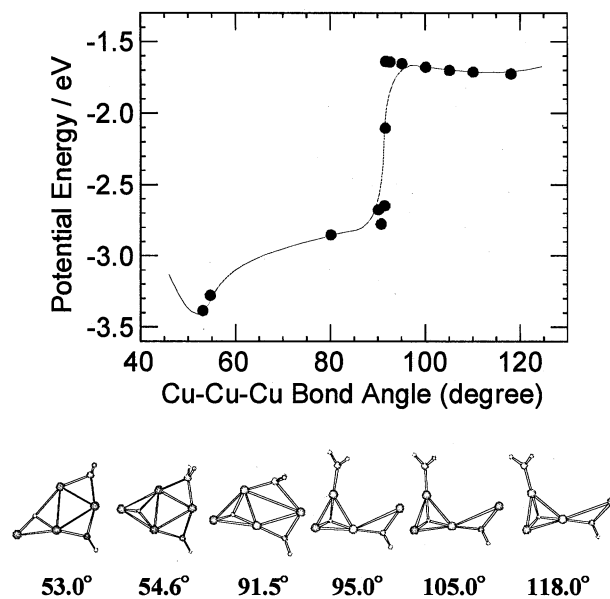


図4. Cu-Cu-Cu 結合角によるポテンシャルエネルギー変化と幾何構造 (青はH、明灰色はC、赤はO、暗灰色はCuを表す)。

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

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

○ 大野公一, 美齊津文典, 山北佳宏, 岸本直樹, 古屋亜理, 堀尾琢哉, 山崎優一, 前田 理,
山田 恵美 (東北大院理)

1 研究目的、内容

アルカリ金属原子と分子との相互作用系は、凝縮相での電子移動誘起反応のモデルとして興味深い研究対象である。さらにこの系は気相における希ガス励起原子による分子の衝突イオン化（ペニングイオン化）反応のモデル系としても有用なものである。本研究ではこの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(K)-アクリロニトリル(CH₂=CHCN, AN)クラスターの構造最適化計算を行い、実測のイオン化エネルギーとの比較を行った。これにより、電子移動誘起重合反応における構造異性体に関する知見を得た。さらに類似の分光学研究として、(2) ベンゼン誘導体における異常な強度を持つラマンバンドについて、その強度異常の機構の解明および立体配座との関連を明らかにするために、構造最適化計算、分極率計算、基準振動解析を行った。上記、(1)および(2)に関して得られた結果を報告する。

2 研究方法、計算方法

(1) B3LYP/6-31+G(d)レベルでカリウム原子と AN 三分子からなる化学種の複数の異性体について構造最適化計算および基準振動解析を行った。(3) ベンゾトリクロリド, ベンゾトリフルオリド, アニソール, N-メチルアニリン, 2-エチルピリジン, フェニルシラン, トリメチルフェニルシランについて基準振動計算、分極率計算、構造最適化計算を B3LYP/6-31++G** レベルで行った。さらに電荷計算およびエネルギー計算は Natural Population 解析を用いた。上記計算は全て Gaussian98 を用いて行った。

3 研究成果

3.1 (1) アルカリ金属(K)-アクリロニトリル(AN)クラスターの構造異性体に関する研究

アルカリ金属原子 M (M = Li, Na, K)とビニル化合物 VC (VC = AN, アクリル酸エステル; CH₂=CHCOOR など)からなる気相クラスター M(VC)_n (n; ビニル化合物の分子数)で、3 分子重合環化反応が起きることが実験的に見出されている。特に K(AN)_n 光イオンの準安定解離の観測では、重合環化せずにアルカリ金属原子に溶媒和した分子を含む構造異性体も同時に存在することが示唆されている。しかし、これらの異性体の生成比や具体的な幾何構造についてはまだわかっていない。そこで、本研究では K(AN)₃ クラスターの様々な異性体の構造最適化計算を行い、実測のイオン化ポテンシャルと比較することによって、構造異性体に関する情報を得た。

n=3において生成していると考えられる環状3分子重合体(1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile; CHTCN)を含む異性体に関する情報を得るため、密度汎関数法を用いて K(AN)₃ の構造最適化計算を行い、いくつかの溶媒和型と環状異性体の安定構造を得た(図 1)。また、これらの構造異性体のイオンについても構造最適化計算を行い、それ

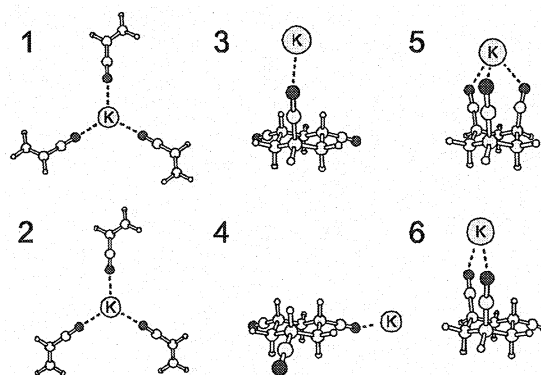


図 1. K(AN)₃ の安定構造(B3LYP/6-31+G(d))

表 1. K(AN)₃ の断熱イオン化ポテンシャル (AIP)と相対エネルギー(ΔE) / eV

is	1	2	3	4	5	6
A	3.51	3.51	3.87	3.80	3.25	3.31
Δ	+1.13	+1.02	+0.19	+0.21	0.00	+0.26

それぞれの断熱イオン化ポテンシャル(AIP)も求めた(表 1)。実験によって得られたイオン化効率曲線(PIE)と計算で得られた AIP 値の比較から(図 2)、環状異性体 **3, 4** の AIP 値は PIE 曲線の 4 eV 付近における急激な立ち上がり位置に近く、溶媒和型異性体 **1, 2** や環状異性体 **5, 6** はそれより小さい AIP 値をもつことがわかった。このことから、**3, 4** のような環状異性体が有利に生成している可能性が高いと考えられる。CHTCN の構造異性体の安定性を比較した場合、異性体 **5, 6** で形成されている CHTCN は **3, 4** に含まれる CHTCN よりエネルギーが 0.1-0.4 eV 高い。したがって、系全体として最も安定である異性体 **5** がほとんど生成されないのは、不安定な CHTCN を含んでいるために反応における活性化障壁が高くなるためであると考えられる。

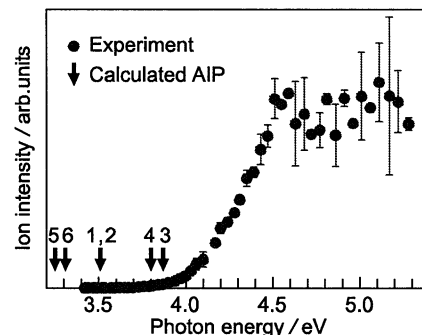


図 2. $K(AN)_3$ の PIE 曲線と計算による AIP 値

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

ベンゼン誘導体のラマンスペクトルでは低振動数領域のラマンバンドにおいて大きな強度を持つ分子とそうでない分子が存在し、これには σ - π 相互作用が関係している可能性が示唆されている。そこで、この低振動数領域の大きな強度をもつラマンバンドの発現機構について考察するために種々のベンゼン誘導体について系統的に構造最適化計算、基準振動計算、分極率計算を行った。ここでは、トリメチルフェニルシランとチオアニソールについて得られた結果を報告する。

実験および計算によるトリメチルフェニルシランのラマンスペクトル[図 3(a), (b)]では、低振動数領域に大きな強度を持つラマンバンドが存在することがわかった。一方、チオアニソールの実験によるラマンスペクトル[図 3(c)]ではそのようなバンドは観測されていない。

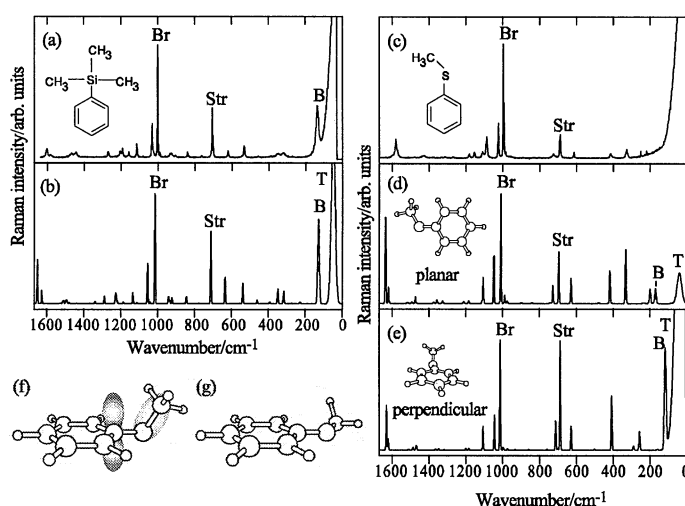


図 3. トリメチルフェニルシランとチオアニソールのラマンスペクトル[(a)-(e)]および σ - π 相互作用の概念図[(f), (g)]

構造最適化計算の結果、チオアニソールでは側鎖のメチル基がベンゼン環面内に存在する平面構造とベンゼン環の面外に存在する垂直構造が存在し、平面構造が最安定であることがわかった。これらの構造異性体におけるラマンスペクトル[図 3(d), (e)]では、平面構造では低振動数領域に大きな強度を持つラマンバンドは存在しないが、垂直構造では大きな強度を持つラマンバンドが低振動数領域に存在している。これは、側鎖の σ 軌道とベンゼン環の π 軌道との σ - π 相互作用によって説明できる。すなわち、垂直構造では図 3(f)に示したように、 σ 軌道と π 軌道との相互作用が存在し振動による電子分布の変化が大きく、ラマンバンドが大きな強度を持つと考えられる。一方、平面構造では側鎖の σ 軌道とベンゼン環の π 軌道の重なりがないため[図 3(g)]、振動による電子分布の変化は小さいため大きな強度のラマンバンドを与えないと考えられる。トリメチルフェニルシランでも、最安定構造において側鎖のメチル基がベンゼン環の面外に存在し σ 軌道と π 軌道との相互作用が存在することがわかった。従って、ベンゼン誘導体のラマンスペクトルにおいて低振動数領域に現れるラマンバンドの強度異常は、側鎖とベンゼン環の σ - π 相互作用に起因すると結論できる。

4 発表、出版実績または予定

★[1] F. Misaizu, A. Furuya, H. Tsunoyama, and K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 193401 (2004). ★[2] H. Tsunoyama, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5944 (2004). ★[3] 鶴田, 古屋, 角山, 美齊津, 大野, リントウルオト 日本化学会春季年会, 2005 年横浜. ★[4] 松嶋, 古屋, 鶴田, 中川原, 角山, 美齊津, 大野 日本化学会春季年会, 2005 年横浜. ★[5] 古屋, 角山, 美齊津, 大野 ステレオダイナミクス国際シンポジウム, 2004 年大阪. ★[6] 中川原, 古屋, 角山, 美齊津, 大野 分子構造総合討論会, 2004 年広島. ★[7] 磯貝, 山北, 大野, 分子構造総合討論会, 2004 年広島. ★[8] 中川原, 角山, 美齊津, 大野 第 20 回化学反応討論会, 2004 年東京.

遷移金属イオンを含む化合物の反応制御に関する理論的研究

Theoretical study on the reaction mechanism control for the compounds containing transition metal ions

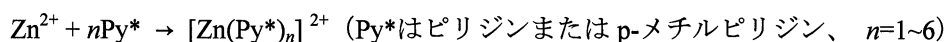
○和佐田裕昭、橋本智裕、添田正樹（岐阜大学地域科学部）

1 研究目的、内容

亜鉛は第一遷移系列金属の右に隣接し、第一遷移系列金属との関連が深く、さまざまな研究がなされてきた。ピリジン系溶媒中での亜鉛イオン配位化合物に関してみた場合、その配位構造と配位数に関して、立場の異なった報告がある。稲田らによると、ピリジン、4-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-メチルピリジンの順に溶媒和数が、6.2、5.9、5.3、4.3 と減少し、それに応じて Zn-N 結合距離が 2.14、2.13、2.04、1.99 Å と変化する。他方、栗原らは、4-メチルピリジンの亜鉛(II)イオンに対する溶媒和数は、3.7 であるとしている。本研究では、これらの矛盾した実験結果に対して、分子軌道法を用いて理論的な解決を与えることを目的とした。

2 研究方法、計算方法

ハイブリッド密度汎関数法 (B3LYP) を用いて、次のモデル反応



における溶媒和構造、自由エネルギー変化を計算した。B3LYP 計算には Gaussian98 を使用した。基底関数には、(1) 6-31G* ; (2) 亜鉛原子に 6-31+G*、窒素原子、炭素原子、水素原子に 6-31G* ; (3) 亜鉛原子と窒素原子に 6-31+G*、炭素原子と水素原子に 6-31G* の三種類を用いた。また、Boys-Bernardi の counterpoise 法により、BSSE 補正を行った。結果の解析には MOLCAT、MOPLOT および MOView を用いた。

3 研究成果

図 1 と図 2 には、理論的に求めた溶媒和構造の代表例として、p-メチルピリジンの五配位体と六配位の構造を示した。五配位状態では、五つのピリジン窒素原子が三方両錐構造を形成している。エカトリアル位の配位構造をみると、一つピリジン分子を軸とし、他の二つのピリジンがプロペラ状に配向した位置関係になっている。各々のピリジン環は、互いに最も立体反発の影響が小さくなるような配向をしている。一方、六配位状態では、Zn を中心に六つのピリジン窒素は、八面体構造を形成している。向かいあったピリジン環は、それぞれねじれの関係にある。また、紙面の都合上詳しく述べることはできないが、ピリジン環の配位数が増加するにしたがって、Zn-N 結合距離は長くなることが示されており、配位子の込み合いによる立体反発や電荷の移動が原因と考えられる。

図 3 および図 4 には、配位ピリジン環数に対する、1 気圧、298.15K での自由エネルギー変化を示した。各配位状態における電子エネルギーの比較から、亜鉛二価イオンに対する配位子としてメチルピリジンを配位させた場合より、ピリジンを配位させた場合の方がエネルギー的な安定化が大きくなる。また、亜鉛二価イオンにピリジンおよびメチルピリジンを配位させていった場合、四配位または五配位構造が最安定であり、その後は、不安定化していることが分かる。すなわち、配位数が四以上になると、亜鉛二価イオンとピリジ

ン環との間での電子のやりとりによる安定化よりも、エントロピーの効果が大きくなってくると考えられる。メチルピリジン配位化合物の場合、四配位状態と五配位状態の自由エネルギーの差が約 0.7 kcal/mol であり、五配位状態と六配位状態の自由エネルギーの差が 4 kcal/mol である。これらを用いて計算すると、五配位状態と四配位状態の割合は 7 : 3 と見積もることができる。

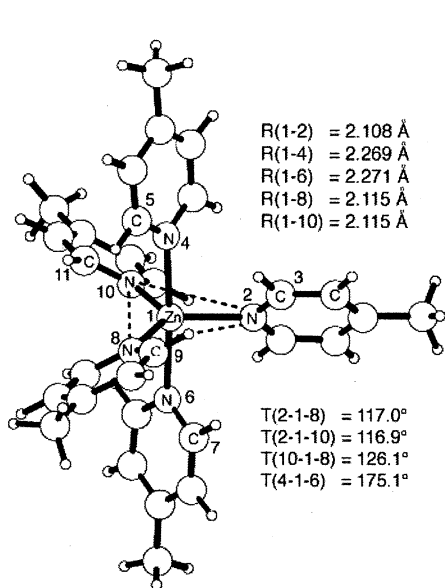


図 1 $[\text{Zn}(\text{MePy})_5]^{2+}$ の最適化構造

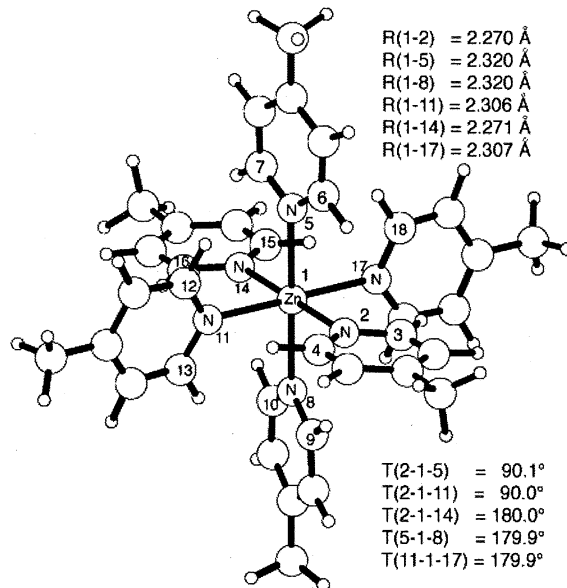


図 2 $[\text{Zn}(\text{MePy})_6]^{2+}$ の最適化構造

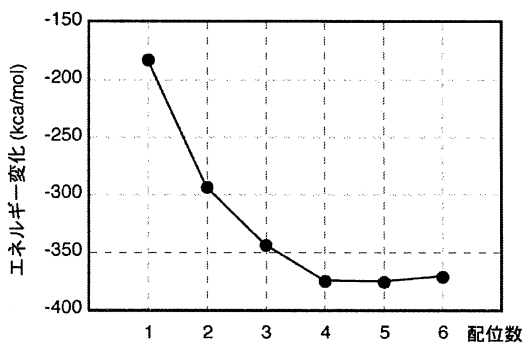


図 3 ピリジンが配位した際の自由エネルギー変化

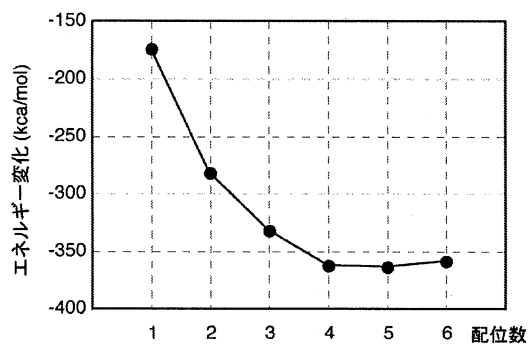


図 4 メチルピリジンが配位した際の自由エネルギー変化

4 発表、出版実績または予定

★「亜鉛二価イオンとピリジン系溶媒分子の配位構造に関する量子化学的考察」添田正樹、和佐田裕昭、和佐田祐子、橋本智裕、舟橋重信、分子構造総合討論会、2004年9月、広島。

★第一遷移系列六配位金属イオンの配位子交換反応における結合配位子効果に関する理論的研究-Fe(III)上での水交換反応- 和佐田(筒井)祐子、和佐田裕昭、舟橋重信、分子構造総合討論会、2004年9月、広島。

気相および星間空間での多原子分子が関与する化学反応の

量子化学的・反応動力学的研究

Quantum Chemical and Reaction Dynamics Study on Polyatomic Chemical Reactions in Gas Phase and in Interstellar Space

○相原惇一、平間睦、福富亮平（静岡大理）、石田俊正（京都大福井センター）

1 研究目的、内容

(1) 計算機の発展に伴い、電子状態を解きながら原子核を運動させていく *ab initio* 動力学が最近行われるようになって来た。このことにより、*ab initio* 計算の結果を解析関数にフィットする必要がなくなったかに見えるが、動力学を正確に記述しようとするならば精度の高い *ab initio* 計算結果が必要であり、古典動力学で満足するとしても統計的に有意なトラジェクトリ計算を行うには、計算精度を落とさなくてはならないことが多い。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 法を提案している。この方法では *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て用いることが可能である。今年度は、これを複数ポテンシャル面と多原子系に適用した。以下では、 $O+HCl$ の 2 状態ポテンシャルに適用した結果について示す。

(2) 多環芳香族炭化水素 (PAH) 陽イオンは星間空間に存在していると考えられる。この PAH 陽イオンを触媒とする星間分子の生成反応を、混成密度汎関数法 KMLYP を用いて探索した。

2 研究方法、計算方法

(1) IMLS 法の部分では、 n 個の線形独立な基底を用いて、内挿点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 次までの多項式を用いた。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。実際には、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。 $O+HCl$ についての *ab initio* 計算は、aug-cc-pVQZ 基底を用い、 A^3 状態、 A^2 状態に対し状態平均を取った CASSCF を行い分子軌道を決定し、MRSDC I を行い、ランダムサンプリングにより 9,598 点を取り、ポテンシャル面を構築した。その際、計算時間を短縮するために、内挿点の微分を表現するのに、近傍の 3,000 点を用いる IMLS 当てはめをおこなった。Gaussian 03 を使用した。

(2) KMLYP/6-311+G(3d,2p) 等を用いて、多環式芳香族炭化水素陽イオン(PAH^+)に水素原子が付加し、それがメチルラジカル、エチニルラジカル等と反応して、メタンやアセチレン等を生成する反応

3 研究成果

(1) 図 1 に基底状態 $A^1(V_1)$ 、励起状態の断熱ポテンシャル $A^2(V_2)$ の等エネルギー線図を示した。 $\angle ClHO=90^\circ$ に固定した。赤の実線が $OH+Cl$ 極限に対して、正を赤の実線、負を緑の破線、零を青の破線で示している。断熱ポテンシャルの表現は良好である。さらに注目する点にもっとも近い N 点のみを内挿点を用いての内挿を、 N を変えて行った。 $N=1,000$ 点で $N=3,000$ 点のときとほぼ変わらない等高線が得られた。IMLS フィットは最小自乗法のため、 N^3 の計算コストがいるので、約 30 倍の高速化が図れると考えられる。

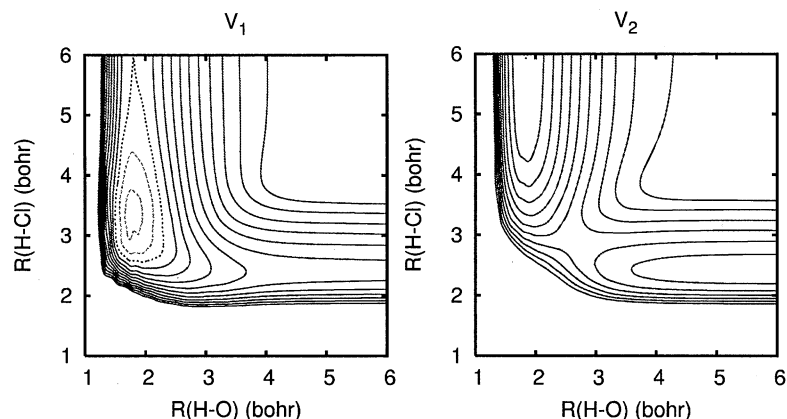


図1. O+HCl の2つの状態の等エネルギー線図

(2) 多環式芳香族炭化水素陽イオン(PAH+)に水素原子が付加し、それがメチルラジカル、エチニルラジカル等と反応して、メタンやアセチレン等を生成する反応がほとんど活性化エネルギーを必要とせずに進行する可能性があることを見出した。したがって、この型の気相触媒反応も極低温の宇宙での星間分子生成のメカニズムとなりうる。

4 発表、出版実績または予定

- (1)★石田、Schatz、分子構造総合討論会 2004 (2P093)、広島、2004年9月。
- (2) 南部、石田、中村、分子構造総合討論会 2004 (1C07)、広島、2004年9月。
- (3) 山崎、石田、岡林、谷本、分子構造総合討論会 2004 (2P074)、広島、2004年9月。
- (4)★平間、相原、石田、分子構造総合討論会 2004 (2P092)、広島、2004年9月。
- (5) 田村、南部、中村、石田、分子構造総合討論会 2004 (4P101)、広島、2004年9月。
- (6) 相原、日本化学会第85春季年会 (3F3-16)、横浜、2005年3月。
- (7) 福富、相原、日本コンピュータ化学会春季年会 (1O13)、東京、2005年5月。
- (8)★Ishida, Schatz, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry (P19), Okazaki, May 12, 2004
- (9) Mizutani, Kimura, Ishida, Urabe, Kitao, 12th International Congress on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu Japan, June 25
- (10) Watanabe, Suzuki, Tanaka, Ishida, Oshikawa, A. Tori-i, *J. Org. Chem.* **69**(23), 7794-7801(2004).
- (11) Tamura, Nanbu, Nakamura, Ishida, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487-491(2005).
- (12) Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**(4), 651-659 (2004).
- (13) Aihara, Sekine, Oe, *Croat. Chem. Acta*, **77**(1-2), 353-359 (2004).
- (14) Aihara, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 7-11 (2004).
- (15)★Hirama, Tokosumi, Ishida, Aihara, *Chem. Phys.*, **305**, 307-316 (2004).
- (16) Kiuchi, Aihara, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **685**, 97-100 (2004).
- (17) Aihara, Kanno, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 440-444 (2004).
- (18) Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**(12), 2179-2183 (2004).
- (19) Aihara, *J. Phys. Org. Chem.*, **18**(3), 235-239 (2005).
- (20) Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**(3), 443-444 (2005).
- (21) Aihara, Kanno, *J. Phys. Chem. A*, **109** (16), 3717-3721 (2005).
- (22) Aihara, Kanno, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **722**, 111 (2005).
- (23) Watanabe, Ishimaru, Mizorogi, Kiuchi, J. Aihara, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, in press.

金属錯体の構造・反応・電子遷移に関する理論的研究

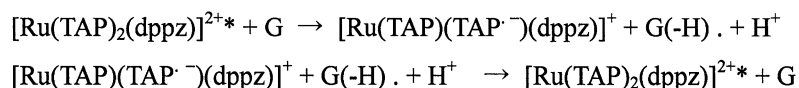
Theoretical Studies on Geometries, Reactions, and Electronic Transition of Metal Complexes

○鷹野景子、渥美裕子、朱振霞（お茶の水女子大学）

1 研究目的、内容

本研究プロジェクトでは、以下の3系列の金属錯体を対象として研究を進めている。(1)マンガン二核錯体の幾何学構造と電子遷移、(2)dppz リガンドを含む錯体の光化学的性質の解明、(3)ジシアノマクロサイクルおよびその金属錯体の構造と電子遷移。今年度は、(2)の研究プロジェクトを重点的に進めたので、本報告では(2)について述べる。

[Ru(bpy)₂(dppz)]²⁺が1985年に合成されて以来、dppz 錯体への注目が集まっている。本研究では、[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺の量子化学計算による解析を行うことにより、光化学的性質を解明することを目的とする。dppz 錯体はDNAのlight-switchとして知られ、水中において強く発光する現象がDNAやポリヌクレオチドとの相互作用と共に研究されている。DNAにおけるlight-switchの効果は、DNA塩基対間へ挿入されるdppz リガンドと金属間のcharge transferに関係し、次のような反応に起因していると考えられている。



[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺をDNAに挿入する箇所が限定されていることは解析されているが、これらのcharge transferをもとにした光化学的性質についての詳細は解明されていない。そこで密度汎関数法(DFT)による[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺の構造最適化計算、および、TDDFT法による励起状態への遷移についての計算を行い、スペクトルの帰属およびcharge transferについての解析を行う。

2 研究方法、計算方法

密度汎関数法を用いて構造最適化計算を行った。研究対象の[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺の構造が報告されてなされていないため、類似錯体[Ru(TAP)₃]²⁺のX線構造解析のデータと比較することにより、ECPおよび基底関数の選択について検討した。ルテニウムにPseudo Potential (MWB)を、炭素と窒素にD95, LanL2DZ, 6-31G*を用いて、[Ru(TAP)₃]²⁺の基底状態での安定構造を求めた。この結果を踏まえて、[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺の構造最適化計算を行った。求めた構造において、TDDFT法、CIS法を用いて、一重項励起状態および三重項励起状態への遷移エネルギーと振動子強度を計算し、実験結果との比較およびcharge transferに関する解析を行った。使用プログラムは、Gaussian03である。

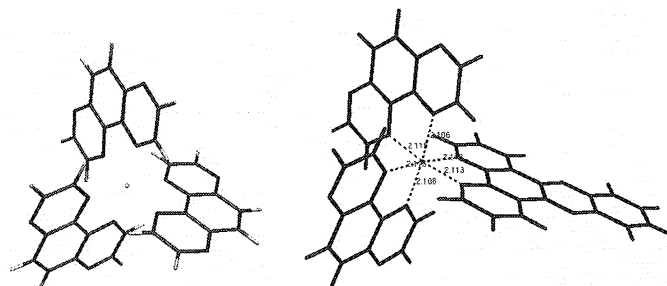
3 研究成果

類似錯体[Ru(TAP)₃]²⁺の最適化構造を図1に、構造パラメータの一部を表1に示す。実験値とよい一致を示している。[Ru(TAP)₂(dppz)]²⁺の構造最適化計算においては、炭素と窒素に6-31G*を用いた。得られた最適化構造を図2に、構造パラメータの一部を表1に示す。TDDFT法により得られた遷移エネルギーと振動子強

度の計算結果について、実験結果と比較検討した。光ルミネセンスにおいて、金属-リガンド間の charge transfer に起因すると考えられるピークの帰属を試みたところ、TDDFT 法における long-range charge transfer problem が起こっていると考えられた。現在、計算結果の詳細な解析を行っている。また、比較のために、別の計算方法 (CIS 法) を用いて、遷移エネルギーと振動子強度を計算している。

これまでの計算では、塩基対からの影響、および溶媒効果を考慮に入れていない。今後、ONIOM 法を用いて $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{dppz})]^{2+}$ と 6 塩基対とをドッキングさせ、その構造および系全体の charge transfer を解析し、光ルミネセンスにおけるエネルギー吸収と光放出がどの遷移に帰属されるかを詳細に検討する予定である。

表 1. $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{dppz})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ の構造パラメータ



	$[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{dppz})]^{2+}$		$[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$			
	Optimization		Optimization		Exp	
B3LYP	6-31G*		D95	LanL2DZ	6-31G*	Exp
Ru-N1	2.113		2.102	2.102	2.114	2.06
Ru-N2	2.113		2.102	2.101	2.114	2.08
Ru-N3	2.106		2.102	2.101	2.113	2.06
Ru-N4	2.115		2.101	2.102	2.115	2.05
Ru-N5	2.115		2.101	2.101	2.114	2.06
Ru-N6	2.106		2.102	2.101	2.114	2.08
N1-Ru-N2	78.7		80.1	80.1	79.3	79.4
N1-Ru-N4	172.9		173.2	173.2	173	175.1
N2-Ru-N5	172.9		173.2	173.4	173	169.8
N3-Ru-N4	79.4		80.1	80.1	79.3	80.4
N3-Ru-N6	173.8		173.4	173.4	173	172.3
N5-Ru-N6	79.4		80.1	80.1	79.4	80.6

図 2. $[\text{Ru}(\text{TAP})_2(\text{dppz})]^{2+}$ の最適化構造

図 1. $[\text{Ru}(\text{TAP})_3]^{2+}$ の最適化構造

4 発表、出版実績または予定

朱、鷹野、小川、土屋 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, 2004 年 5 月 岡崎

吉井、鷹野他 ISOT/JASTS2004, 2004 年 7 月京都

田口、合田一日向寺、能登、吉井、鷹野 ISOT/JASTS2004, 2004 年 7 月京都

田口、合田一日向寺、能登、吉井、鷹野 CBI 学会 2004 年大会、2004 年 7 月東京

合田一日向寺、鷹野、高田、細矢、小島、水落、井上 *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 37-43 (2004)

鷹野、小野、角越、中沢 分子構造総合討論会、2004 年 9 月広島

西村、鷹野 情報化学討論会、2004 年 11 月つくば

★渥美, Daniel, Gonzalez *Computational Tools for Molecules, Clusters and Nanostructures*, 2005 年 1 月カールスルーエ (ドイツ)

朱、鷹野、小川、土屋 理論化学討論会、2005 年 5 月京都

★渥美, Daniel, Gonzalez 5ème Rencontre des Chimistes Théoriciens du Grand Est, 2005 年 6 月 ランス(フランス) 予定

小川、鷹野、横山 日本糖質学会年会、2005 年 7 月滋賀 予定

★渥美, Daniel, Gonzalez European Summer School in Quantum Chemistry, 2005 年 9 月パレモ (イタリア) 予定

★朱、鷹野、小川、土屋 分子構造総合討論会、2005 年 9 月東京 予定

★渥美, Daniel, Gonzalez Pacificchem2005, 2005 年 12 月ハワイ (アメリカ) 予定

能登、横山、鷹野 *J. Comput. Chem.* 投稿中

第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索

First-principles Computational Studies on the Novel Quantum Materials

○武田京三郎、高橋憲彦、岡本創（早大理工）

1. 研究目的・内容：本年度は以下の二つのサブテーマを策定して、第一原理電子論に基づいた理論物性予測と計算物質探索を指向した研究を行った。

1.1 ポリヘテロールの芳香性とキノイド性：

種々のポリヘテロールに着目し、特に骨格原子における π 電子欠損と余剰が電子相関を介して系骨格構造の芳香性とキノイド性に及ぼす影響を理論的に探った。

1.2 量子閉じ込めば内単一電子状態の時間発展：

半楕円構造の量子閉じ込め場中に単一電子が射出された時の電子状態を時間依存 Schrödinger 方程式を第一原理的に数値解法し、その時間発展挙動を理論的に解明した。特に古典論との対比を行うことにより量子系特有の挙動を探った。また外部磁場が及ぼす影響も検討した。

2. 研究方法・計算方法

課題1. 1に関しては、ヘテロールオリゴマー（有限系）とポリヘテロール（無限周期系）に対処するため、分子軌道法と結晶軌道法を適宜用いた。分子軌道計算に対しては Gaussian98、結晶軌道計算に関しては Crystal98 プログラムを用いた。一方課題1. 2に関しては差分近似を基本に Crank-Nicholson 逐次法を用いたプログラムを自作し、計算に適用した。

3. 研究成果

3-1. ポリヘテロールの芳香性とキノイド性：

骨格にSやN等のヘテロ原子を含む複素5員環高分子群（ポリヘテロール）は導電性高分子として注目されている。その伝導機構はキャリアドープに伴う格子変形が生み出すポーラロン・バイポーラロンと考えられている。このポリヘテロール複素5員環骨格内のヘテロ原子としては現在 III 族およびV、VI族元素が知られているが、これらのヘテロ原子と骨格炭素原子間における価電子結合を考えると、前者のヘテロ原子が π 電子欠損（スピンホール）を生ずるのに対し、後者は π 電子余剰（スピンキャップ）を発生する（図1）。このような π 電子欠損と余剰は特徴的な電子・スピン分布を形成するため、電子相関を介して系の分子構造と電子構造に大きな影響を与える。本研究では電子相関を介して π 電子欠損と余剰がポリヘテロール骨格の芳香的構造変形とキノイド的構造変形にどのように関与するかを第一原理的に探った。

ポリヘテロール5員環内部と隣接環での可能な格子変形を分類すると図2のようになる。スピンホール系・スピンキャップ系ともに員環内のキノイド的変形と員環外の芳香的変形が同時に生ずる事は構造上不可能であるが、その他の変形は可能である。中性基底状態に関してポリヘテロールは員環内外ともに Hartree-Fock (HF) 水準では芳香的変形が生じている。 π 電子間の相関は最もスピンホール系とスピンキャップ系の差が生ずると考えられる。ここでは全配置間相互作用を介して π 電子間の相関を取り入れた (π full-CI)。スピンホール系・キャップ系ともに5員環内外の芳香的格子変形は保存されているものの、キノイド的変形が誘発されている。さらに特徴的なことは5員環外の変形 (Δ_{inter}) より5員環内の変形 (Δ_{intra}) に強くキノイド性が誘発されている。スピンホール系とスピンキャップ系では後者における π 電子相関の影響が甚大と予想されるが、むしろ電子相関に伴うキノイド的格子変形はスピンホール系の方が顕著であった（図4）。これはスピンキャップ系における π 電子の局在以上に π 電子欠損に伴う HOMO-LUMO ギャップの狭小化によりスピンホール系では LUMO 相当への電子励起配座の混合が強まるためである。

3-2. 量子閉じ込めば内単一電子状態の時間発展：

種々の量子閉じ込めば内の電子状態は定常状態に関して精力的な研究がなされているが、時間発展に関しては未だ多くの問題が残されている。ここでは時間依存 Schrodinger 方程式を差分近似により数値解法することにより電子状態の時間発展を理論的に考察した。運動エネルギーの定式化に際しては Cayley の分数法を用い、またポテンシャル項の分離には Suzuki の指数積法を用いた。また初期値問題に対する固有状態は Crank-Nickolson の反復法により 2 次オーダーで数値的に求めた。量子系の特徴を抽出するために対応する古典系も数値解法を行った。

扱った量子閉じこめ場として半楕円形状を想定した。電子をこの楕円の一つの焦点から注入すれば電子は楕円閉じこめ障壁に散乱されるが、楕円幾何の性質上古典的には他方の焦点に集束する。しかしながら電子波としての広がりにより量子系では複雑な時間発展が生ずる。単一電子状態を Gaussian 波束で近似した場合、運動量の差により楕円障壁に対する散乱に時間差が生じ、干渉により電子密度差ができると同時に他焦点に到達するまでの有限時間内に波束自身が広がり、集束効率は古典極限值から低下する。

この特徴は特に磁場を印加した時に顕著に表れた (図 5)。磁場下では通常サイクロトロン運動のほかに半楕円ポテンシャル障壁に反跳される時間発展状態が存在することが初めて明らかとなった (図 6)。この状態は閉じこめ場形状に敏感に影響を受けるため、数値計算による解法が求められる。

4. 発表

小磯、村口、武田、渡辺；Jpn. J. Appl. Phys., **44**, No. 6A, 2005, 印刷中(2005). 岡本、武田；J. Drug. Del. Sc. Tech, **15**, 97 (2005). 浅利、武田、田村；Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 2041-2050 (2005). 村口、浅利、大塚、佐竹、渡辺、武田；日本物理学会第 59 回年次大会秋季、2004、青森大学、13pYC-9. 大塚、村口、浅利、佐竹、渡辺、武田；日本物理学会第 59 回年次大会秋季、2004、青森大学、12pPSA-5. 佐竹、大塚、村口、浅利、渡辺、武田；日本物理学会第 59 回年次秋季大会、2004、青森大学、12 p P S A- 6. 村口、渡辺、浅利、武田；米国物理学会 March Meeting 2005、Los Angeles、March 21、A25-9. 浅見、宮城島、武田、白石、伊藤、大野；第 23 回電子材料シンポジウム、I-11、伊豆長岡 2004 年 7 月 9 日. 篠田、兼子、宮城島、武田、伊藤、大野；第 23 回電子材料シンポジウム、伊豆長岡、I-16、2004 年 7 月 9 日. 山田、木原、中西、岡本；第 5 回生物物理国際会議、A02-109、スウェーデン、2004 年 8 月.

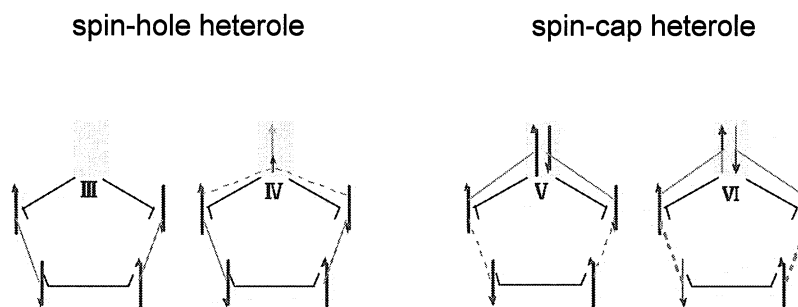


図 1：スピン欠損 (spin-hole) 系とスピン余剰 (spin-cap) 系

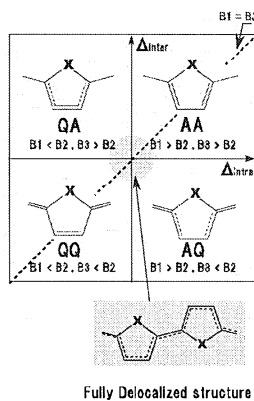


図 2：ポリヘテロールにおける可能な芳香的格子変形とキノイド的格子変形

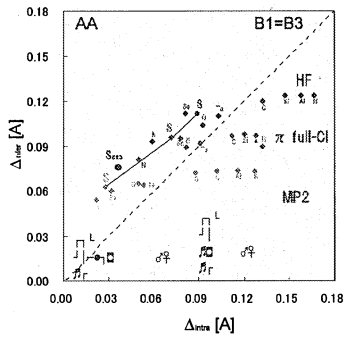


図3：ポリヘテロールにおける芳香的格子変形とキノイド的格子変形と種々のポリヘテロールでの格子内部構造。Full-CIは全ての π 電子に関する配座を考慮した。MP2では σ 電子の電子相関を2次摂動で取り込んだ。

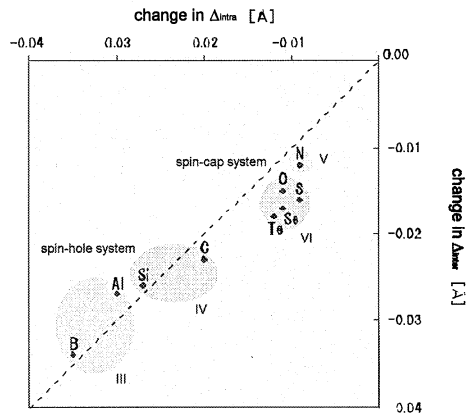


図4：スピンホール系とスピキャップ系での電子相関が誘発する格子変形

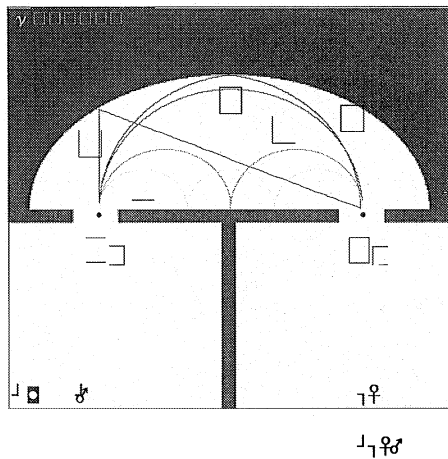


図5：古典的サイクロトロン軌道とポテンシャル反跳軌道

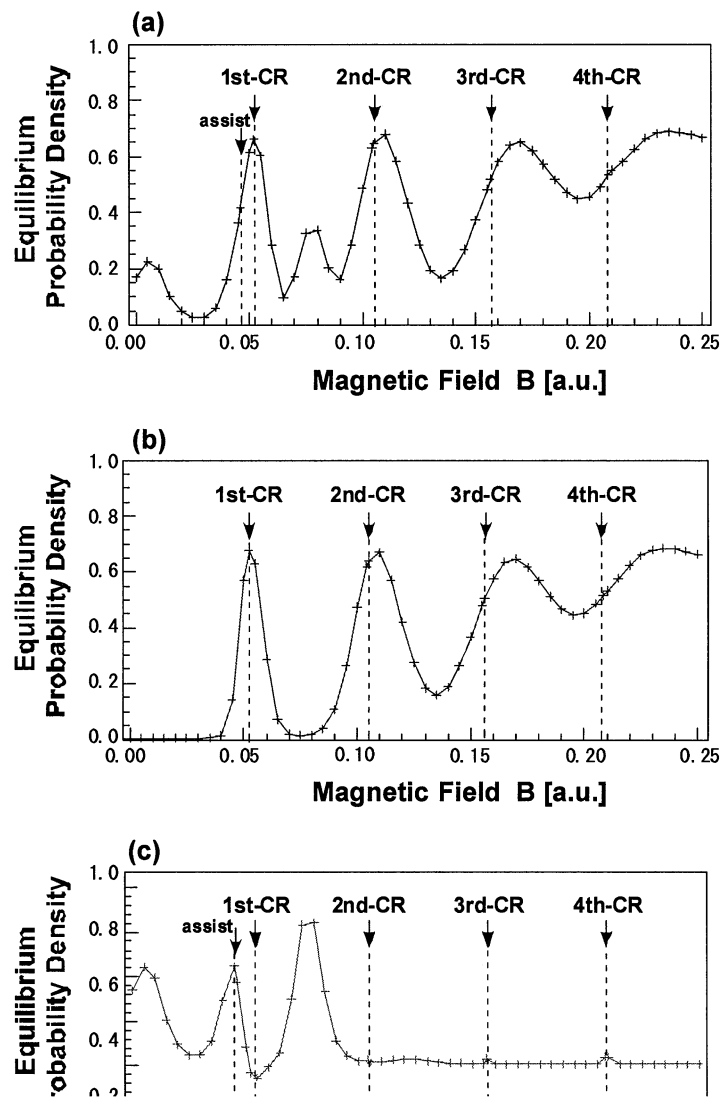


図6：半楕円ポテンシャル閉じ込めば内の静磁場下での電子存在確率密度

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)

1 序

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役π電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成16年度には、以下に示す研究を行った。

2 アセトン/DMSO 混合液体のラマンスペクトルにおける振動数シフト及びゆらぎとノンコインシデンス効果の解析

ラマンスペクトルにおけるノンコインシデンス効果とは、同一ラマンバンドの isotropic 成分と anisotropic 成分の振動数が異なる現象のことを指す。カルボニル化合物の C=O 伸縮振動やアルコールの O-H 伸縮振動など、双極子微分が大きい振動モードにおいて特に顕著にみられ、双極子微分どうしの静電相互作用 (遷移双極子カップリング) によりかなり定量的に説明できる [1]。このメカニズムにおいては、振動のカップリング定数は分子どうしの距離と配向に依存するため、ノンコインシデンス効果の符号と大きさの解析から、液体構造に関する情報が得られる。

振動バンドのプロファイルを正しく理解するためには、振動どうしのカップリング (F 行列の非対角項) のみならず、個々の分子の振動に対するローカルな影響 (F 行列の対角項の変化) も考慮する必要がある。これにより、周辺分子の影響による振動数のシフトや、その時間変化である振動数ゆらぎが引き起こされる。極性液体やその混合液体においては、この点においても分子間の静電相互作用が重要な役割を果たすことが期待される。

本研究においては、アセトン/DMSO 混合液体の C=O 伸縮バンドを対象に、上記2点を同時に考慮した解析を行った。

2.1 計算方法・理論

計算は、自作プログラムを用いて、MD/TDC/WFP 法 [2] に基づいて行った。つまり、液体構造の時間変化を MD 法によって計算し、それと同時に、時刻 $t = 0$ における C=O 伸縮のラマン励起波動関数 $|\psi^{(R)}(0)\rangle$ を振動ハミルトニアン $H(t)$ によって時間発展させる。上述したように、分子間の振動カップリングは分子間の距離と配向に依存するので、液体構造の時間変化に伴って $H(t)$ も変化する。そこで、 $|\psi^{(R)}(t)\rangle$ の時間発展は、MD の time step (Δt) ごとに計算しなおす $H(t)$ を用いて、

$$|\psi^{(R)}(t+\Delta t)\rangle = \exp[-i \Delta t H(t)/\hbar] |\psi^{(R)}(t)\rangle \quad (1)$$

のように計算する。ラマンスペクトルは、こうして得られる $|\psi^{(R)}(t)\rangle$ ($t \cong 65.5$ ps までの 32768 点) を $|\psi^{(R)}(0)\rangle$ と掛けあわせてフーリエ変換することによって計算できる。上述した $t=0$ の点を, MD 計算の時間軸上においてある程度の時間間隔 (約 32.8 ps) で複数 (1300 点程度) とることにより, スペクトルの統計平均を得た。計算対象とした液体は, アセトンのモル分率が $x_A = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ の 5 種である。

本研究では, $H(t)$ の計算において, 双極子微分と周辺分子による電場との相互作用による振動数ゆらぎの効果を取り入れた。その妥当性を確認するために, アセトン 3 量体とアセトン-(DMSO)₂ クラスタを対象とした非経験的分子軌道計算も行った。

2.2 結果と考察

計算の結果得られたラマンスペクトルを図 1 に, 振動数 (バンドの 1 次モーメント) の濃度による変化を図 2 に示す。アセトン/DMSO 混合液体の C=O 伸縮ラマンバンドは, isotropic 成分のみがシフトするアセトン/CCl₄ 混合液体の場合 [3] と異なり, x_A の減少とともに anisotropic 成分が低振動数シフトし, isotropic 成分はその位置をあまり変えないことが実験的に観測されているが, 計算により, その振る舞いがおおよそ再現できていることがわかる。これは, 対角項の効果と非対角項の効果が偶然うまく釣り合っていることによる。また, 両成分の振動数差であるノンコインシデンス効果の濃度依存性は, アセトン/CCl₄ 混合液体の場合と逆に, 下に凸の振る舞いを示すが, これも計算により良く再現できた。

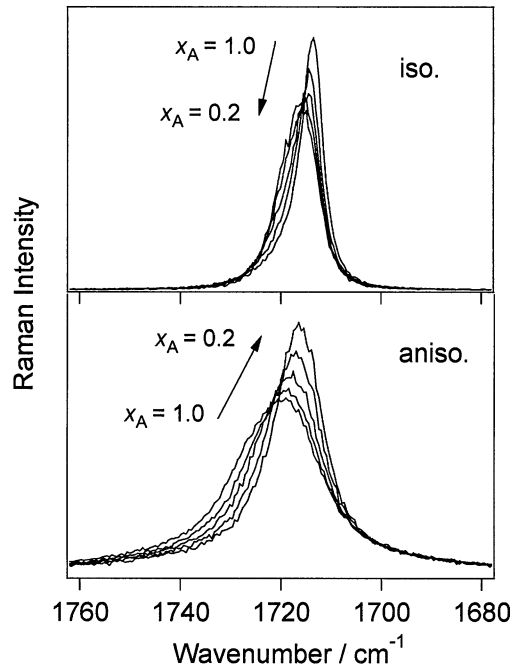


図 1 : アセトン/DMSO 混合液体の C=O 伸縮バンド領域のラマンスペクトル (計算値)。アセトンのモル分率は, 順に $x_A = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ 。

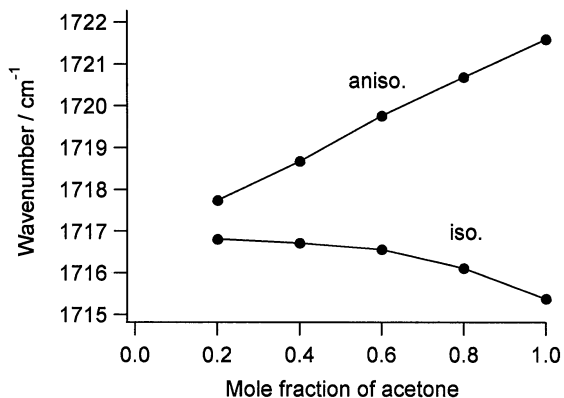


図 2 : アセトン/DMSO 混合液体の C=O 伸縮ラマンバンドの, 濃度による振動数の変化 (計算値)。

[1] H. Torii, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, J. Samios and V. A. Durov, eds, Kluwer, pp. 343–360 (2004). [2] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002). [3] H. Torii, M. Musso, M. G. Giorgini, and G. Döge, *Mol. Phys.* **94**, 821 (1998).

3 N-メチルアセトアミドオリゴマーと水和クラスターのアミド I 振動部分空間における分子間振動相互作用の理論的解析

タンパク質やポリペプチドのアミド I バンド ($1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) は 2 次構造に敏感であることが知られている。この振動バンドは他のバンドとは振動数的に十分離れているので、このバンドを構成する振動モード群が独立した部分空間 (アミド I 部分空間) を形成しているという考えが、十分良い近似として成り立つ [4,5]。この描像においては、振動ハミルトニアン (F 行列) の非対角項はペプチド基間の振動カップリングを表し、対角項は各ペプチド基の元来的な力の定数 (非対角カップリングが存在しない場合の振動数に対応する) を表す。後者は、各ペプチド基の周囲の環境によって変化する。

非対角カップリングについては、共有結合で結合した隣接ペプチド基間の through-bond 相互作用と、より一般的に多くのペプチド基間に働く遷移双極子カップリング (through-space 相互作用) で良く表すことができる [6]。一方、対角項の変化を引き起こすメカニズムには、未だ不明な点が多い。ペプチド基間の相互作用や、ペプチド基-水間の相互作用には、協同性が存在することが指摘されているため、それが振動モードにどのように影響するかを明らかにする必要がある。

そこで本研究では、ペプチド基の最も簡単なモデル分子の 1 つである N-メチルアセトアミド (NMA) のオリゴマーと水和クラスターを対象とした計算から、その点を解析した。

3.1 計算方法・理論

計算は、ダイマーからペンタマーまでの NMA オリゴマーと、NMA の 3 つの水和サイト (A, B, C) に水分子が水素結合する計 7 種類 (A, B, C, A-B, A-C, B-C, 及び A-B-C) の水和クラスターを対象とし、Gaussian 98 を用いて HF/6-31+G(2df,p) レベルで行った。この計算によって得られるデカルト座標系の F 行列を、アミド I 部分空間の F 行列へ変換するためには、平均部分ベクトル法と呼ぶ方法をとった。また、F 行列対角項のシフトの原因を検討するために、NMA 孤立分子の 3 次の非調和定数 (メカニカルな非調和性) を、同じ理論レベルで計算した。デカルト座標系で得られる、この 3 次の非調和定数は、次式によって内部 (S)-基準 (Q) 混合座標系表現へ変換した：

$$\frac{\partial^3 V}{\partial Q_m \partial Q_n \partial S_r} = \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \frac{\partial x_i}{\partial Q_m} \frac{\partial x_j}{\partial Q_n} \frac{\partial x_k}{\partial S_r} \quad (2)$$

ここで、 Q_m および Q_n がともにアミド I 座標 (Q_I) となる項が、各内部座標 (S_r) 方向への構造変位による、アミド I 振動に関する F 行列対角項のシフトを表す。

3.2 結果と考察

アミド I 部分空間の F 行列対角項と C=O 結合長の、NMA 孤立分子の値からのシフト (それぞれ δk_1 および $\delta S_{C=O}$) の関係を、図 1 (○, ● および実線) に示す。両者が近似的に比例関係にあることがわかる。メカニカルな非調和性の寄与 (□, ■ および破線) は、 δk_1 を過大見積りするので、これ以外のメカニズムが少なくとも 1 つ存在することがわかる。

電気的な非調和性 (双極子 2 次微分, $\partial^2 \mu / \partial Q_i^2$) の寄与を考慮すると、 δk_1 は、

$$\delta k_{\text{I}} = \sum_r \frac{\partial^3 V}{\partial Q_{\text{I}}^2 \partial S_r} \delta S_r - \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_{\text{I}}^2} E \quad (3)$$

のように表すことができる。ここで E は、系内の別分子に由来する電場である。 $\partial^2 \mu / \partial Q_{\text{I}}^2$ と E の大きさを計算したところ、図3の実線と破線の差は、電気的な非調和性によってある程度説明できることがわかった。

[4] H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **96**, 3379 (1992). [5] H. Torii and M. Tasumi, *Infrared Spectroscopy of Biomolecules*, H. H. Mantsch and D. Chapman (Eds.), Wiley-Liss, pp. 1–18 (1996). [6] H. Torii and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 81 (1998).

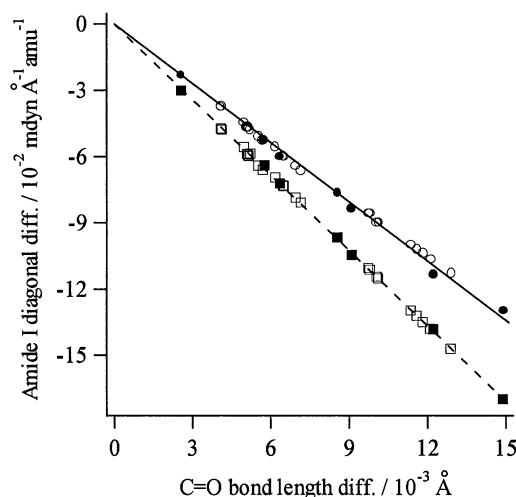


図3：NMA オリゴマーと水和クラスターにおける δk_{I} および $\delta S_{\text{C=O}}$ の関係。

4 発表実績・原著論文（平成16年度）

- ★ H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **393** (1–3), 153–158 (2004).
- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **108** (35), 7272–7280 (2004).
- ★ H. Torii, *J. Mol. Struct.* **735/736**, 21–26 (2005).
- ★ H. Torii, *J. Mol. Liq.* **119** (1–3), 31–39 (2005).
- ★ 鳥居, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, May 2004, Okazaki.
- ★ 鳥居, 第8回理論化学討論会, 2004年6月, 東広島。
- ★ 鳥居, 第31回生体分子科学討論会, 2004年7月, 水戸。
- ★ 鳥居, XIXth International Conference on Raman Spectroscopy, August 2004, Gold Coast (Australia).
- ★ 鳥居, Annual Meeting of the European and Japanese Molecular Liquids Groups (EMLG/JMLG), September 2004, Sheffield (United Kingdom).
- ★ 鳥居, 分子構造総合討論会, 2004年9月, 広島。
- ★ 鳥居, 第27回溶液化学シンポジウム, 2004年11月, 埼玉。
- ★ 鳥居, 第27回分子シミュレーション討論会, 2004年12月, 京都。
- ★ 鳥居, 日本化学会第84春季年会, 2005年3月, 横浜。

金属錯体ナノ空孔内での有機反応に関する理論研究

— γ -置換 γ -ブチロラクトンエノラートの π 面選択性に関する理論研究 —

Theoretical Study on Organic Reaction in a Nano Cavity of Metal Clusters

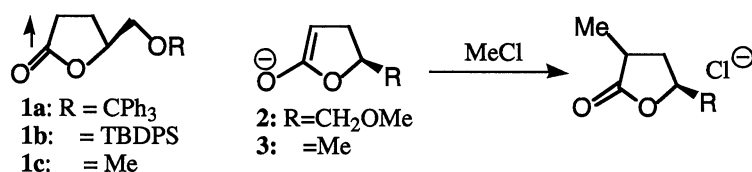
-A Theoretical Study on the Origin of π -Facial Stereoselectivity in the Alkylation of Enolates

Derived from γ -Substituted γ -Butyrolactones-

○安藤香織 (琉球大学教育)

1 研究目的、内容

最近、東大、藤田らはパラジウムの硝酸錯体[Pd(ethylenediamine)(ONO₂)₂] 6分子と2,4,6-トリ(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジン4分子の自己集合によって生成する籠状錯体Aが、水溶液中ナフトキノンBとシクロヘキサジエンCをその空孔内に取り込み、Diels-Alder反応の加速効果を示すことを報告した。AにはBとCがそれぞれ2分子ずつ取り込まれる。Aの空孔内での反応加速がどのように起こるのかを理論計算により明らかにしようと考えて研究を開始した。しかし、錯体の分子量が大きく、かつ錯体内部へのBとCの取り込み構造は多数存在していることが分かった。さらに、低いレベルの計算では反応加速のメカニズムを明らかにできなかった。そこで、 γ -置換 γ -ブチロラクトンエノラートの π 面選択性に関する理論研究を行うこととした。キラル γ -ラクトンは古くよりキラルビルディングブロックとして生理活性物質の合成に用いられてきた。特に γ -アルコキシメチル- γ -ブチロラクトン1はそのエノレートが高いアンチ選択性でアルキル化剤と反応することが知られ、全合成研究への応用例も多い。しかし、 γ 位置換基は反応点から遠く、なぜ高い選択性が得られるのかは謎とされてきた。富岡、古賀らは γ -トリチルオキシメチル- γ -ブチロラクトン1aの溶液中での構造をNMRおよびMM2計算から解析し、 γ 位置換基がアキシャルに立っていることを明らかにした。彼等はエノレートも同様なコンフォメーションを取れば高いアンチ選択性が得られるだろうと推測している。本研究では1のモデルとしてRをメチル基に置き換えたエノレート2と γ -バレロラクトン3を用い、塩化メチルとの反応の遷移状態計算を行うこととした。



2 研究方法、計算方法

計算はすべてガウシアン98プログラムを用い、計算方法としてはMP2、B3LYP、HFにより基底関数として6-31+G*を用いる。Gibbs自由エネルギーは-78°C (195.15 K)、1.00 atmでの値である。零点エネルギーのスケール因子としてはMP2で0.9670、HFで0.9135を用いB3LYPについては1.00に近いので補正を行わなかった。遷移状態構造の振動解析は全てただ一つのimaginary frequencyを与えた。出発物質と反応生成物の構造は遷移状態構造からのIRC計算から得られ、それらの振動解析ではharmonic frequenciesのみを与えた。

3 研究成果

5の配座解析では5.39 kcal/mol以内に15個のコンフォマーが得られた。これら15個のコンフォマーのanti側およびsyn側から塩化メチルを近付けた反応の遷移状態を計算した所、全てのコンフォマーにおいてantiからの遷移状態がsynからのものより0.66-1.88 kcal/mol安定であった。antiの遷移状態4-1aにおいて塩

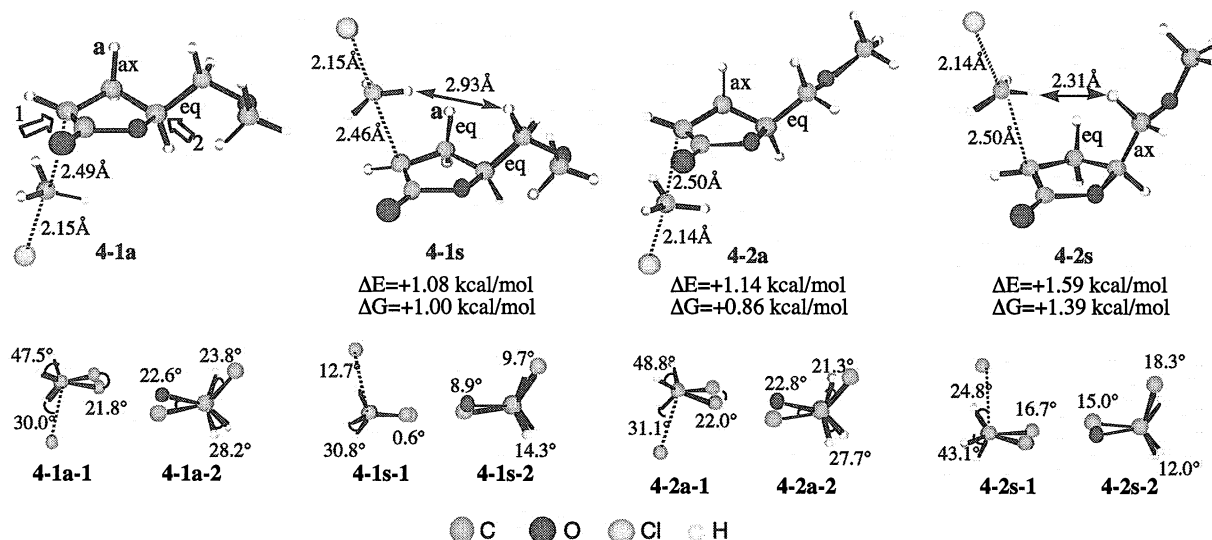


Figure 2 Transition structures for the *anti*- and *syn*-attacks of MeCl on 3 and their relative energies and Gibbs free energies at -78°C (B3LYP/6-31+G*). Newman projections are viewed from the directions indicated by the arrows 1 and 2 in 4-1a.

化メチルはラクトンエノラートの axial 方向から近付き、隣の Ha は axial、MeOCH₂ 基は equatorial となりねじれ型の構造となる。一方、4-1s では塩化メチルの axial からの接近により Ha は equatorial となる。置換基 MeOCH₂ は equatorial を好むためラクトン環は平面構造となりより重なり型の構造となって不安定化することが分かった。他の遷移状態においてもこの重なり型による不安定化が反応のアンチ選択性の主な原因と考えられる。得られた *anti*-*syn* のエネルギー差は実験で得られる反応の選択性とよく一致していた。

上記のラクトンエノラート 2 に関する研究において、側鎖の酸素官能基がアンチ選択性を高めるような効果は見られなかったため、酸素官能基のない 3 について塩化メチルとの反応を調べることにした。この反応の遷移状態を MP2、B3LYP、HF 法で計算した所(基底関数は 6-31+G*を用い、MP2 計算についてはさらに 6-31+G**と 6-311+G**を用いた計算も行った。)、生成する C-C の距離はそれぞれ 2.35, 2.52, 2.47 Å (*anti*)、2.30, 2.50, 2.46 Å (*syn*)であり、遷移状態構造は計算レベルにより若干異なるが *anti*-TS と *syn*-TS のエネルギー差は 1.11-1.36 kcal/mol (ΔE)、0.77-1.53 kcal/mol (ΔG)で *anti*-TS が有利であり、実験結果と一致していた。また、 γ -バレロラクトンエノラート 3 のアンチ選択性もシンの遷移状態における重なり型配座による不安定化によることが分かった。

以上の計算においては、立体選択性が溶媒効果にあまり大きく影響されないという実験結果に基づいてフリーのエノラートアニオンを用いて研究を行ってきたが、実際の反応はリチウムカチオン存在下、溶媒中でおこる。多くのリチウムエノラートがエーテル系溶媒中で 4 量体あるいは 2 量体として存在することはよく知られている。最近、Streitwieser らは多くのリチウムエノラートのアルキル化反応が 4 量体や 2 量体存在下でも単量体で進行していることを実験的に明らかにした。この研究においても単量体ラクトンエノラートを用いてリチウムや溶媒の反応の立体選択性に対する効果を調べることにした。Figure 6 の前半にはリチウムエノラート 6 と塩化メチルの反応の遷移状態計算を基底関数 6-31+G*を用い MP2、B3LYP、HF 法で行った結果を示した。遷移状態構造において生成する C-C の距離はそれぞれ 2.08, 2.12, 2.19 Å (*anti*)、2.07, 2.11, 2.18 Å (*syn*)であり、フリーエノラートの場合と比べ 0.23-0.40 Å も短くなっていたが、*anti*-TS-6 は *syn*-TS-6 より 1.01-1.06 kcal/mol (ΔE)および 1.01-1.02 kcal/mol (ΔG)安定で、実験で得られる選択性 (*anti*:*syn* = 93 :7) と非常に良い一致を示した。ニューマン投影図から *anti*-TS-6 はねじれ型の配座を持ち、*syn*-TS-6 は重なり型であることが分かった。この場合も主なアンチ選択性の理由はシンの遷移状態構造における重なり型による不安定化にある。

次に溶媒の効果を調べることにした。通常、これらラクトンのアルキル化反応は THF 溶媒中で行われるので、リチウムイオンの溶媒和が重要であると考えられる。そのような溶媒和はリチウムイオンへのエーテル酸素の配位で近似される。ジメチルエーテルは THF とほぼ同じ塩基性を持ち、酸素周りの立体的な込み具合も似ているため、計算において良く用いられている。今回の研究でもリチウムへの配位溶媒として用い

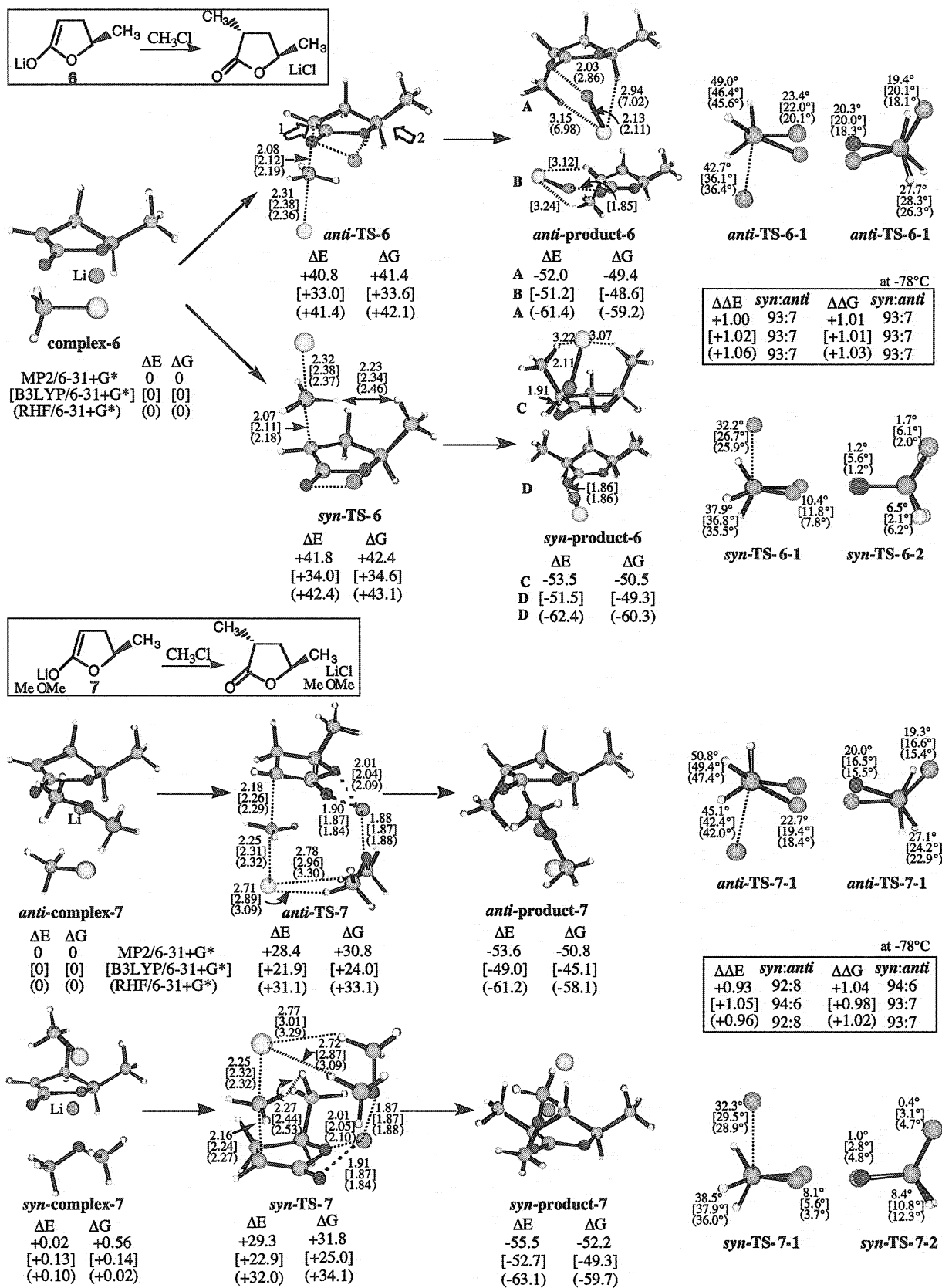


Figure 6. Transition structures for the *anti*- and *syn*-attacks of MeCl on the lithium enolate **6** and **7** (MP2/6-31+G*). ΔE and ΔG are the differences in energy and the Gibbs free energy at -78 °C, respectively (kcal/mol). $\Delta\Delta E$ and $\Delta\Delta G$ are the *syn,anti*-TS energy differences. The values of [B3LYP/6-31+G*] and (RHF/6-31+G*) levels are also shown.

ることとした。ジメチルエーテル1分子をリチウムに配位させた場合の結果を Figure 6 の後半に示した。ジ

メチルエーテルの配位により遷移状態において生成する C-C の距離は 0.09-0.14 Å 長くなり活性化エネルギーは約 10 kcal/mol 小さくなった。anti-TS-7 は syn-TS-7 より 0.93-1.05 kcal/mol (ΔE) および 0.98-1.04 kcal/mol (ΔG) 安定で、実験で得られる選択性 (anti:syn = 93 :7) と良い一致を示した。ニューマン投影図から anti-TS-7 はねじれ型の配座を持ち、syn-TS-7 は重なり型であることが分かった。この場合も主なアンチ選択性の理由はシンの遷移状態構造における重なり型による不安定化にある。

次に 2 分子のジメチルエーテルをリチウムに配位させた系でも反応の遷移状態を B3LYP と HF 法で計算した。アンチの遷移状態は 3 つ得られ、シンの遷移状態は 1 つ得られた。ジメチルエーテルの配位により遷移状態において生成する C-C の距離は 0.04-0.07 Å 長くなり活性化エネルギーは約 7 kcal/mol 低くなった。anti-TS-8 は syn-TS-8 より 0.81-0.86 kcal/mol (ΔE) および 0.28-0.80 kcal/mol (ΔG) 安定であった。小さな Gibbs 自由エネルギー差が得られたが、エーテル分子が遷移状態においてリチウムイオンだけでなく脱離していく塩素イオンとも静電相互作用を持っており、そのためエントロピー項のロスが起こっているためと考えられる。そこで、ジメチルエーテル 1 分子はリチウムイオンに配位させ、もう 1 分子は塩素原子に配位させた遷移状態を計算したところ、anti-TS-8' は syn-TS-8' より 1.02-1.03 kcal/mol (ΔE) および 0.94-0.98 kcal/mol (ΔG) 安定となった。ニューマン投影図から anti-TS-8' はねじれ型の配座を持ち、syn-TS-8' は重なり型であることが分かった。アンチ選択性の主な原因はシンの遷移状態構造における重なり型による不安定化であった。

さらに、THF 溶媒 ($\epsilon=7.58$) のための連続誘電体モデル (SCRF) を用いたバルクの溶媒効果を調べた。2 つのジメチルエーテルを配位させた anti,syn-TS-8,8' および anti,syn-complex-8,8' のエネルギーを B3LYP/6-31+G* レベルで Thomasi のモデルを用いて計算したところ (CPCM, solvent=THF)、活性化エネルギーは 5.28-6.29 kcal/mol 低くなりアンチとシンのエネルギー差は 1.32 および 1.49 kcal/mol と少し大きくなった。

以上の結果から、 γ -置換 γ -ブチロラクトンエノラートのアルキル化反応におけるアンチ選択性は重なり型配座によるシン遷移状態の不安定化のためであることが分かった。アルキル化剤はラクトン環に axial 方向から近付き隣の炭素に結合している anti-H を axial にする。置換基は一般には equatorial を好むため、シンの遷移状態では重なり型配座となって不安定になることが分かった。一方、アンチの遷移状態ではねじれ型配座となる。得られた、遷移状態のエネルギー差は計算のレベル、リチウムカチオンや溶媒の有る無しに関わらず、約 1 kcal/mol であり、実験で得られる選択性と良く一致していた。また、側鎖上の酸素官能基は反応の選択性にあまり大きな影響を示さず、小さなメチル基でも 1 kcal/mol のエネルギー差が期待できる。もちろん、アルキルオキシ基としてトリチルオキシ基や ϵ -ブチルジフェニルシリルオキシ基など立体的に極めて大きな置換基がついた場合はその高さの為にラクトンエノラートの一方の面を塞ぐ効果も期待され、その分選択性の向上は期待できる。

4 発表、出版実績または予定

1) Kaori Ando, Theoretical Study of the Nucleophilic 5-endo-trigonal Cyclization of 1,1-Difluoro-1-alkenes; *J. Org. Chem.* 69, 4204-4209 (2004 年).

2) Kaori Ando, Mitsuru, Kitamura, Kasei Miura, Koichi Narasaka, Theoretical and Experimental Study on the In-Plane S_N2 -type Substitution Reaction of Haloalkenes with Inversion of Configuration at the sp^2 Carbon; *Organic Letters* 76, 2009-2026 (2004 年).

3) Kaori Ando, A Theoretical Study on the Origin of π -Facial Stereoselectivity in the Alkylation of Enolates Derived from 4-Substituted γ -Butyrolactones; *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3964-3972 (2005 年).

4) 安藤香織、化学と工業、57、931-932 (2004 年)。「理論計算から始まる有機合成への挑戦」

5) 安藤香織、平成 16 年 11 月 16 日有機化学講演会 (東邦大学理学部)

「Z-選択的 HWE 試薬の開発と理論計算から始まる有機合成への挑戦」

6) 安藤香織、北村充、三浦佳世、奈良坂紘一、平成 16 年 11 月 17、18 日 第 86 回有機化学シンポジウム、口頭発表 & ポスター「 sp^2 炭素上でのハロアルケンの分子内 S_N2 型反応に関する研究」

7) 安藤香織、平成 17 年 3 月 28 日、故古賀憲司先生追悼シンポジウム (東京大学薬学部) 依頼講演「キラルラクトンエノラートのアルキル化反応に関する理論研究」

固体触媒および生体分子における励起状態ダイナミクス と反応メカニズムに関する理論的研究

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

○中井 浩巳、大塚 教雄、馬場 健、河村 芳海、袖山 慶太郎、山内 佑介、
菊池 那明、中田 彩子、小澤 志保、渥美 照夫、小林 正人、竹内 真理、
石井 基樹、石川 佳奈、倉林 佑二、玉置 麻理、宮本 開任（早大理工）

1 研究目的、内容

本研究では、固体表面上で起こる触媒反応や生体分子が引き起こす現象を量子化学計算により検討し、メカニズムとダイナミクスの解明を目指した。また、そのために必要となる理論的手法の開発も同時に目指した。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1) *ab initio* NOMO 法における並進・回転運動の取り扱い、(2)電子反撥積分の高速計算手法 ACE-RR 法の開発と実装、(3)エネルギー移動スペクトログラムを用いた化学反応の解析、(4)抗 HIV-1 活性 Calophyllum クマリンに関するエネルギー密度を用いた主成分分析、(5)ジベンゾスベレン誘導体の励起状態に関する理論的研究について報告する。

2 研究成果

2.1 *ab initio* NOMO 法における並進・回転運動の取り扱い

現在用いられている量子化学計算では、原子核と電子の運動を分離して扱う Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づいている。したがって、原子核の量子効果が重要な系であるプロトン・トンネリングや非断熱系などへの適用は困難である。当研究室ではこれまで原子核と電子の運動を分離して扱う Born-Oppenheimer 近似に基づかず、電子および原子核の波動関数を同時に求めることのできる *ab initio* NOMO 法

の開発を行ってきた。これまでの研究から NOMO 法における計算精度の低下が、分子の並進・回転運動が混入することに起因していることが指摘されてきた。そこで、並進および回転を分離した NOMO (TRF-NOMO) 法を開発を行った。Table 1 は TRF-NOMO/HF 法による H₂ の各エネルギーと並進・回転を含む TRC-NOMO/HF 法による結果の比較である。TRC-NOMO/HF では並進エネルギーが 18 mhartree、回転エネルギーが 11 mhartree 混入していることが示された。TRF-NOMO/HF ではこれらの混入を取り除くことで飛躍的に計算精度を向上させることに成功した。

Table 1. Total (E_{tot}), translational (E_{trans}), rotational (E_{rot}), and vibrational (E_{vib}) energies (in hartree).

	TRC	TRF
E_{tot}	-1.052361	-1.104084
E_{trans}	0.018339	(0.095085)
E_{rot}	0.011398	(0.080842)
E_{vib}	0.006941	0.014243

2.2 電子反撥積分の高速計算手法 ACE-RR 法の開発と実装

電子反撥積分(ERI)の計算は、電子状態計算の中で最も多くの時間を占めるステップの一つである。我々はこの ERI の計算に対して、特に縮約長の長い基底関数や 6-31G などの *sp* 型の基底関数を含む計算に有効な

ACE-RR 法を開発した。従来の随伴座標展開(ACE)法は、軌道角運動量を変化させて積分を計算することが困難であったため、sp 型基底や微分値の計算には適していなかった。そこで本研究では、ACE 表式に対して 2 つの漸化関係式(RR)、ACE-HRR と ACE-VRR を導入することにより、新しいアルゴリズム ACE-RR 法を提案した。さらに、この ACE-RR 法を量子化学計算パッケージ GAMESS に実装してテスト計算を行い、その性能を検証した。Table 2 に新たに GAMESS にリンクした ACE-RR、及び GAMESS 標準の Pople-Hehre、Dupuis-Rys-King アルゴリズムをそれぞれ用いて計測した 1 回目の direct SCF サイクルの計算時間を示す。括弧内には ACE-RR アルゴリズムによる計算時間を 1 とした場合の計算時間の比を示した。本研究で開発したプログラムはどの場合も最も高速に計算していることがわかる。

Table 2. CPU time (in seconds) for first direct SCF cycle on taxol and valinomycin. CPU-time ratios are shown in parentheses.

Molecule	Basis set	$N_{\text{prim}}^{\text{a}}$	$N_{\text{basis}}^{\text{b}}$	CPU time for first direct SCF cycle		
				ACE-RR	Pople-Hehre	Dupuis-Rys-King
Taxol ($\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{NO}_{14}$)	STO-3G	1083	361	91.4 (1.00)	111.5 (1.22)	376.1 (4.11)
	STO-6G	2166	361	631.4 (1.00)	814.0 (1.29)	4855.0 (7.69)
	3-21G	1083	660	323.8 (1.00)	329.9 (1.02)	450.6 (1.39)
	6-31G	1568	660	502.6 (1.00)	572.6 (1.14)	1219.2 (2.43)
Valinomycin ($\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{18}$)	STO-3G	1440	480	245.7 (1.00)	305.1 (1.24)	956.5 (3.89)
	STO-6G	2880	480	1713.0 (1.00)	2228.6 (1.30)	12875.1 (7.52)
	3-21G	1440	882	880.8 (1.00)	989.4 (1.12)	1271.6 (1.44)
	6-31G	2076	882	1587.7 (1.00)	1833.5 (1.15)	2974.5 (1.87)

^a N_{prim} denotes total number of primitive Gaussian functions.

^b N_{basis} denotes total number of basis functions.

2.3 エネルギー移動スペクトログラムを用いた化学反応の解析

化学計算の結果からどのように、あるいはどのような情報を引き出すかということ、すなわち解析手法の選択は重要である。本研究では *ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションによって再現される化学反応における分子内・分子間エネルギー移動を解析するための新しい手法を提案した。まず、 N 原子からなる系の局所的なエネルギーを以下のように定義した。

$$E = (T_1 + V_1) + (T_2 + V_2) + \dots + (T_N + V_N)$$

$$= E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

ここで T, V はそれぞれ運動エネルギーとポテンシャルエネルギーである。ポテンシャルを分割するために、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA)を用いた。さらに、

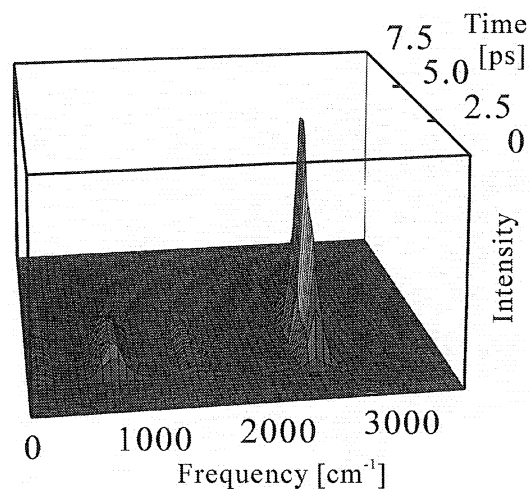


Fig. 1. ETS for an AIMD simulation of the collision reaction between two CO_2 molecules.

局所的なエネルギーの時間発展に対して、短時間フーリエ変換を行った。

$$S(t, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t, t') h(t'-t) \exp(-i\omega t') dt'$$

$$f(t, t') = \langle \dot{E}_i(t) \cdot \dot{E}_i(t+t') \rangle$$

$S(t, \omega)$ をエネルギー移動スペクトログラム(ETS)と名付けた。ETS を用いることで、反応に伴う分子内・分子間エネルギー移動と分子振動の関係を明らかにすることができる。Fig. 2 は二酸化炭素(CO₂)衝突反応のAIMDシミュレーション結果に対するETSを示している。CO₂は約 670, 1390, 2350 cm⁻¹の三種類の基準振動を持ち、それぞれ変角、全対称伸縮および逆対称伸縮振動に対応している。ETS を使った解析によって、CO₂二分子が衝突する際、主に逆対称伸縮のモードを通じて分子間エネルギー移動が起こることが明らかになった。

2.4 抗 HIV-1 活性 *Calophyllum* クマリンに関するエネルギー密度を用いた主成分分析

オトギリソウ科 *Calophyllum* 属株から抽出されたクマリン化合物のうちいくつかは強い抗 HIV-1 活性を示すが、それらと似た構造をもつ化合物でも活性が弱かったり全く不活性であったりする。そこで本研究では、エネルギー密度を変数とした主成分分析を用いて *Calophyllum* クマリンを分類し、活性に寄与する要因を検討した。25 種類の *Calophyllum* クマリン #1 - #25 に関して B3LYP/D95V 法で構造最適化を行い、その構造におけるエネルギー密度解析(EDA)を行った。25 種類の化合物に共通の骨格である 16 個の C 原子および 4 個の O 原子のエネルギー密度を変数に用いて主成分分析を行った。Fig. 2 に主成分 1(PC1)と主成分 2(PC2)に関する主成分得点図を示す。25 分子に関する主成分得点は、A - F の 6 グループに分類された。PC1 は C4 位の置換基の違いによって分類されており、PC2 は分子骨格の違いを反映していた。25 個の *Calophyllum* クマリンの活性は、#1, #5, #8, #10, #13, #14 が強い活性、#3, #6, #7, #11, #12, #16 は弱い活性、#2, #18, #19, #21, #24, #25 は不活性であることが実験的に知られており、#4, #9, #15, #17, #20, #22, #23 の活性は不明である。Fig. 1 で、活性な分子は全て PC2 の軸に対して左側に分布している。しかし、PC1 に関しては、(C, D)および(E, F)に活性な分子も不活性な分子も含まれている。このことから、置換基効果よりも分子骨格の方が抗 HIV-1 活性により大きく影響していることがわかった。

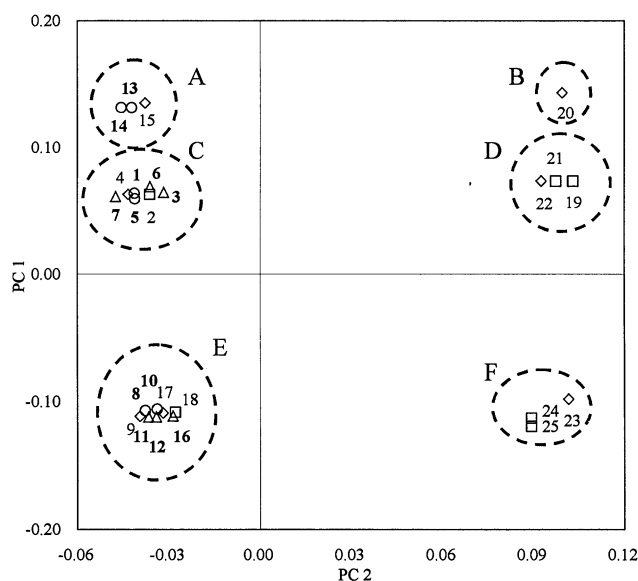


Fig. 2. Principal component analysis with the use of energy densities of 25 *Calophyllum* coumarins. The numbers refer to the coumarins #1 - #25. The activities of coumarins are shown as follows: strongly active (○), weakly active (△), inactive (□), and unknown(◇).

を反映していた。25 個の *Calophyllum* クマリンの活性は、#1, #5, #8, #10, #13, #14 が強い活性、#3, #6, #7, #11, #12, #16 は弱い活性、#2, #18, #19, #21, #24, #25 は不活性であることが実験的に知られており、#4, #9, #15, #17, #20, #22, #23 の活性は不明である。Fig. 1 で、活性な分子は全て PC2 の軸に対して左側に分布している。しかし、PC1 に関しては、(C, D)および(E, F)に活性な分子も不活性な分子も含まれている。このことから、置換基効果よりも分子骨格の方が抗 HIV-1 活性により大きく影響していることがわかった。

2.5 ジベンゾスベレン誘導体の励起状態に関する理論的研究

ジベンゾスベレン 5H-Dibenzo[a,d]cycloheptene (DBCH)やその誘導体、5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol (DBCH-5-ol)、5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-one (DBCH-5-one)は、基底状態では折れ曲がった構造をとる (Fig. 3)。これらの化合物の励起過渡種は DBCH および DBCH-5-ol と DBCH-5-one とでは大きく異なる挙動を示す。本研究では、ジベンゾスベレンとその誘導体における励起過渡種の電子状態と構造変化を理論的に検討し、

誘導体により挙動が異なるという励起状態ダイナミクスを明らかにすることを試みた。各化合物の S_0 および T_1 状態に関して B3LYP/cc-pVDZ 法で構造最適化を行い、その構造をもとに一重項および三重項励起状態の計算を MCQDPT/D95V 法で行った。その結果、DBCH および DBCH-5-ol のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルで観測された過渡種は S_1 状態であり、ナノ秒の過渡種は T_1 状態であることが確認された。一方、DBCH-5-one のピコ秒およびナノ秒の過渡種は共に T_1 状態であり、 S_1 過渡種の寿命はピコ秒のオーダーよりも短い。 S_1 状態の励起主配置は DBCH, DBCH-5-ol では $\pi-\pi^*$ 励起、DBCH-5-one では $n-\pi^*$ 励起であるのに対し、 T_1 状態は 3 種共に $\pi-\pi^*$ 励起であった。また DBCH-5-one の S_2 状態は $\pi-\pi^*$ 励起で DBCH, DBCH-5-ol と励起主配置は同じであり、 T_2 状態は $n-\pi^*$ 励起であった。一重項および三重項励起状態間のスピン - 軌道カップリング(SOC)の係数を SO-MCQDPT 法により算出したところ、DBCH, DBCH-5-ol の $S_1 \rightarrow T_1$ 間の SOC 係数はほぼゼロであった。一方、DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow T_1$ 間の SOC 係数は非常に大きい値となり、これ以外の SOC 係数は小さな値となった。つまり、DBCH-5-one の $S_1 \rightarrow T_1$ の系間交差の遷移確率は非常に大きく、そのため S_1 過渡種が短寿命であることが確かめられた。

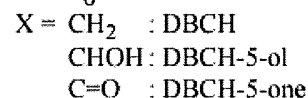
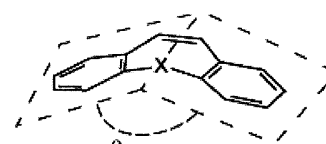


Fig. 3. 5-dibenzosuberene and its derivatives.

Table 3. Spin-orbit coupling constants between low-lying singlet and triplet excited states of DBCH and its derivatives.

	SOC constant (cm ⁻¹)
(a) DBCH	
$S_1(\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1(\pi-\pi^*)$	0.00
(b) DBCH-5-ol	
$S_1(\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1(\pi-\pi^*)$	0.00
(c) DBCH-5-one	
$S_1(n-\pi^*) \leftrightarrow T_1(\pi-\pi^*)$	63.36
$S_1(n-\pi^*) \leftrightarrow T_2(n-\pi^*)$	0.18
$S_2(\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_1(\pi-\pi^*)$	0.02
$S_2(\pi-\pi^*) \leftrightarrow T_2(n-\pi^*)$	8.75

3 出版実績

- ★ H. Nakai, M. Katouda, Y. Kawamura, *J. Chem. Phys.*, **121** (10), 4893-4900 (2004).
- ★ T. Shimada, I. Komatsu, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochemistry*, **72** (6), 462-465 (2004).
- ★ H. Nakai, M. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **388** (1-3), 50-54 (2004).
- ★ M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **121** (9), 4050-4058 (2004).
- ★ H. Nakai, M. Katouda, Y. Kawamura, *J. Chem. Phys.*, **121** (10), 4893-4900 (2004).
- ★ Y. Kawamura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **25** (15), 1882-1887 (2004).
- ★ Y. Yamauchi, H. Nakai, Y. Okada, *J. Chem. Phys.*, **121** (22), 11098-11103 (2004).
- ★ H. Nakai, T. Baba, *J. Mol. Struct.*, **735-736**, 211-216 (2004).
- ★ M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, S. Nagase, *J. Theor. Comput. Chem.*, **4**, 139-149(2005).
- ★ H. Nakai, Y. Kikuchi, *J. Theor. Comput. Chem.*, **4**, 317-331(2005).
- ★ M. Tamaoki, Y. Yamauchi, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **26** (5), 436-442 (2005).
- ★ H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164101-1 - 164101-10 (2005).
- ★ M. Takeuchi, A. Nakata, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **34** (6), 844-855 (2005).
- ★ Y. Yamauchi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, *in press*.
- ★ Y. Kawamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, *in press*.
- ★ M. Shimada, K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochimica Acta*, *in press*.
- ★ K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochimica Acta*, *in press*.

ナノネットワーク炭素系物質の構造と電子状態についての第一原理的研究

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

○岡田 晋 (筑波大)、大橋 洋士 (筑波大)、中田 恭子 (青学大)、若林 克法 (広島大)、高木 祥光 (新潟大)、戸塚 英臣 (日大理工)、堺入 憲司 (筑波大)

1 研究目的、内容

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。例えば、有限幅のグラファイト断片(グラファイトリボン)はその端形状に依存して、端を構成する原子にスピン分極が生じる事が知られている。さらに、このリボンを丸めた有限長さのナノチューブでは、そのチューブ直径に依存して、強磁性、反強磁性磁気秩序を示す事が我々の量子論に基づく全エネルギー計算から明らかになっている。

本研究では、ナノサイズ炭素系(ナノチューブ、フラーレン)の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。今年度は、最近有機化学的に合成が報告されている、フェニル基、メチル基等によって化学修飾フラーレン分子に着目し、その電子構造と安定性を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解明し、さらに新たな機能発現の可能性探索を行った。

2 研究方法、計算方法

全ての計算は密度汎関数理論に基づく、第一原理電子状態を用いておこなった。電子間の多体相互作用の記述には、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、電子と原子核間、原子核間の相互作用の記述には、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。電子状態のセルフコンシステントな計算、原子構造最適化には、共役勾配法を用いた。ここで、使用したプログラムは押山淳教授(筑波大物理学系)、杉野修助教授(東大物性研)、宮本良之氏(NEC 基礎環境研)等によって開発された第一原理計算パッケージを基に本計算用に我々のグループにおいて改良を施した物である。

3 研究成果：フラーレンナノシャトルコックの構造と電子状態

フラーレンナノシャトルコックは図1に示すように、C₆₀の一つの5員環を囲む5個の炭素原子に5個のフェニル基、メチル基等が化学修飾された構造をもち、2002年に有機化学的手法により合成が報告された。この分子が、種々の科学修飾されたフラーレン物質と比較して興味深い点は、自身を構成単位として、その分子配向をそろえ一次元の固体相を形成する点にある。この事は、フラーレン分子上の π 電子ネットワークが修飾により大きく変調されている事から、これまでの通常のフラーレン固体とは全く異なる電子物性を示す事が予想される。我々は、この分子からなる1次元結晶に対して、その安定構造と電子構造を明らか

にした。その結果、最安定な分子間距離は 10.6 Å と通常の C60 固体と比べて若干大きくなる事を明らかにした。この分子間距離の増大は、修飾された基の種類に依存し、その立体障壁によるものである。次に電子構造は通常のフラーレン固体の π バンドの分散が 0.5eV 程度であるのに対して、シャトルコックのそれは 0.1eV 以下と著しく狭いバンド幅を持つ分子性固体である事が明らかになった。この事は、バンドギャップ近傍において、その電子状態は、修飾分子に囲まれた 5 員環、C50 ケージの何れかに完全に局在している事に起因する。すなわち、修飾分子は C60 の π 電子ネットワークを分断する缺の役割を担っていると言える。

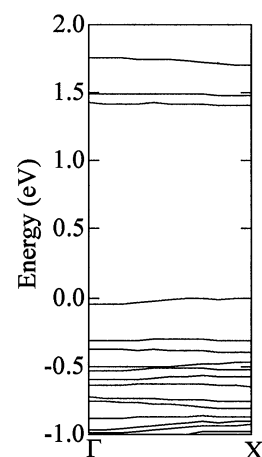
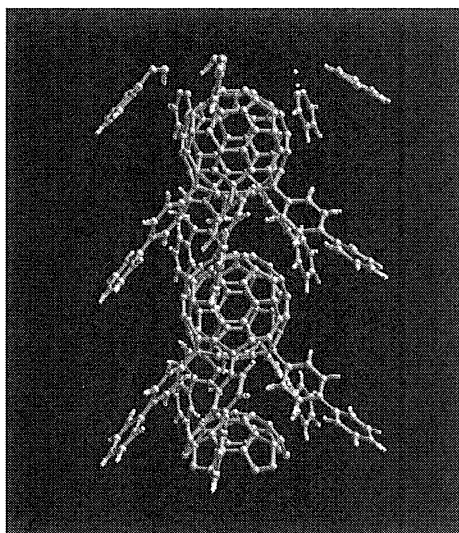


図 1. フラーレンシャトルコックの原子構造と電子状態

平坦なバンドが価電子帯、伝導帯に存在する事から、これらのバンドにキャリアを注入すると、系は磁気的な秩序を示す可能性がある。そこで、ここでは、C60 に 5 個のメチル基を吸着させたシャトルコックから水素原子を一個除去する事で、有効的に電子の注入を行った。その結果この系の基底状態が反強磁性的な磁気秩序を示す事を明らかにした。すなわち、シャトルコック固体は炭素原子から構築される新奇な磁性材料となる可能性があることが明らかになった。さらに、近年注目されている、フラーレンポリマー相における強磁性状態の、磁性発現機構解明の鍵となる結果であると言える。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya, and S. Watanabe, "Theoretical analysis of the bias-voltage dependence of the apparent barrier height", Phys. Rev. B **70**, 155405 (2004)
- [2] ★S. Okada, R. Arita, Y. Matsuo, E. Nakamura, and H. Aoki, "Electronic structure of stacked C60 shuttlecocks", Chem. Phys. Lett. **399** 157 (2004).
- [3] ★S. Okada, Y. Enomoto, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "New electron states that float on semiconductor and metal surfaces", Surf. Sci, (in press).
- [4] ★H. Totsuka, S. Furuya, and S. Watanabe, "Theoretical Analysis of Apparent Barrier Height on an Al Surface: Difference by Measurement Methods", Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
- [5] ★H. Totsuka, S. Furuya, and S. Watanabe, "Theoretical analysis of the effect of the tip-atomic species on apparent barrier height on an Al(100) surface" Surf. Sci. (to be submitted).

分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究

Physicochemical studies on functions and properties of proteins and nucleic acids by free energy calculation method based on molecular dynamics simulation

○ 齋藤 稔、岡崎 功 (弘前大理工)

1 研究目的、内容

蛋白質や核酸のような巨大でかつ複雑な系を独自の計算方法と並列計算機とを使うことによって、単純化せず複雑なまま取り扱い、高精度で信頼性の高い分子動力学(MD)シミュレーションを行なう。そして MD シミュレーションに基づく自由エネルギー計算から、蛋白質や核酸の機能と物性を、物理化学的な見地から理論的に解明することが目的である。蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下で機能する。したがって周囲の水溶媒を系に取り込み、相互作用を正しく取り入れるため、齋藤は PPPC 法を考案し、MD シミュレーションプログラム COSMOS90 を開発した。同時にアミノ酸(分子)置換を行なうプログラム PERTURB、自由エネルギー計算を行なうプログラム FENE を開発した。その結果、蛋白質の熱安定性と蛋白質と核酸との結合自由エネルギーを定量的に求めることに成功し、理論計算の信頼性を目覚しく向上させた[論文 1 など]。

16 年度は、昨年度から引き続き「MD シミュレーション/アミノ酸(分子)置換/自由エネルギー計算」に基づき、(1) 触媒抗体 6D9 と抗原 CPD の結合自由エネルギー計算と解析、(2) ポリエンドガラクトナーゼ蛋白質と糖(ポリガラクトロン酸)との複合体についての計算を行った。

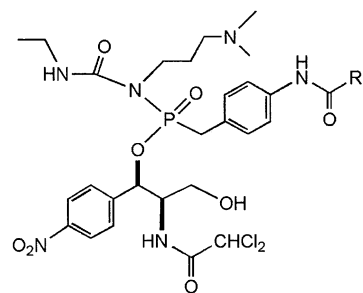
2 研究方法、計算方法

いずれの計算も VPP5000 を利用し、独自のプログラム(COSMOS90、PERTURB、FENE)を使用した。MD シミュレーションの力場パラメータは、P.A.Kollman らによって開発され、高く評価されている Amber Force Field 96 を使用した。糖の力場パラメータは R.J.Woods らによる Glycam 2000a を使用した。

3 研究成果

3.1 触媒抗体 6D9 と抗原 CPD の結合自由エネルギー[論文 2]

触媒抗体 6D9 と抗原である CPD (図 1)について、F→H 原子置換に伴う結合自由エネルギー変化を MD シミュレーションに基づく自由エネルギー計算から求め、結合の物理化学的な解明を行った。MD シミュレーションに使用した力場は、アミノ酸残基については Amber Force Field 96 である。CPD の力場は Amber から類似したパラメータを選び使用した。ただし、フッ素原子の vdW パラメータは A.D.MacKerel らにより開発された値を用いた。CPD の原子電荷は分子軌道計算(HF/6-31G*)によって構造最適化した後、ESP 電荷を求めて使用した。6D9 と CPD との複合体である結合状態(A 状態)は結晶構造を基に準備し、半径 41 Å の水球に浸してシミュレーションをした(総原子数は 28703 個)。解離状態(D 状態)については抗原である CPD のみを半径 25 Å の水球に浸した。



Chloramphenicol Phosphonate Derivative (CPD)

CPD-CF₃: R = CF₃

CPD-CH₃: R = CH₃

図 1. 抗原 CPD の分子構造

A状態とD状態について、F→H 置換に伴う自由エネルギーを求めた。図2に CPD 結合部位の周辺を示す。CPD-CF₃ の F 原子は黄色で示している。結合自由エネルギー変化の計算値は $\Delta\Delta G = 2.88 \pm 0.09$ kcal/mol となり、藤井らによる実験値 1.4 ± 0.4 kcal/mol (類似の抗原 CPP についての結果) に近い値となった。この自由エネルギー変化の理由を明らかにするため、成分解析をした。エネルギー成分を表1に示す。解析の結果、CPD-CF₃ の方が高い結合親和性をもつ理由は、抗体との相互作用による安定化ではなく、D状態において CPD-CF₃ の水和エネルギーが H 原子の場合よりも大きく不利に働いているためであると判った。その主な要因は、trifluoroacetyl amino 基と溶媒との不利なクーロン相互作用にあった。A状態でもクーロン相互作用は不利であるが、それは vdW 相互作用による安定化で補われていることが判った。

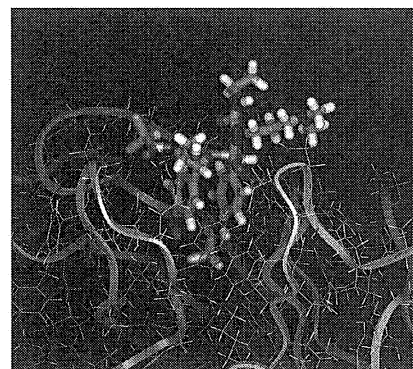


図2. 結合部位周辺と CPD の構造

表 1. F→H 置換に伴う結合自由エネルギー (kcal/mol)、論文 2

State	Free energy components						
	Total	Bond	Angle	1-4 Nonbond	Charge	vdW	Intra
$\Delta G(A; F \rightarrow H)$	-0.82 ± 0.09	-0.44 ± 0.02	0.02 ± 0.00	-0.09 ± 0.04	-2.27 ± 0.03	2.11 ± 0.07	-0.13 ± 0.00
$\Delta G(D; F \rightarrow H)$	-3.70	-0.65	-0.01	0.12	-3.90	0.86	-0.09
$\Delta\Delta G$ calc.	2.88 ± 0.09	0.21 ± 0.02	0.03 ± 0.00	-0.21 ± 0.04	1.63 ± 0.03	1.25 ± 0.07	-0.04 ± 0.00
$\Delta\Delta G$ expt.	1.4 ± 0.4						

3.2 ポリエンドガラクトナーゼと糖の複合体

ポリエンドガラクトナーゼ(endoPG)は、ポリガラクトロン酸を加水分解する酵素である。最近、リンゴ銀葉病菌由来の endoPG の結晶構造が決定された。我々は endoPG の機能と物性を解明するため MD シミュレーションの予備計算を行い、宮入、橋本(弘前大)らと共同研究を進めた。

アミノ酸残基の力場は Amber Force Field 96 を使用した。基質である糖の力場には Glycam 2000a を使用し、その特殊な 1-4

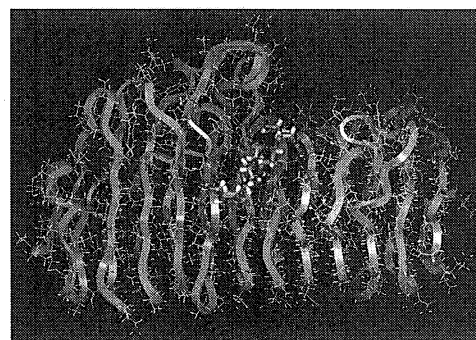


図3. endoPG と糖の複合体の構造

nonbond パラメタをそのまま利用するために、プログラム COSMOS90、及び FENE を拡張した。図3に endoPG と糖の複合体の構造(150ps 後)を示す。中央に糖であるテトラガラクトロン酸が結合している。MD シミュレーションはテトラガラクトロン酸との複合体結晶構造(清水ら、未発表)から準備して行った(複合体を浸した水球の半径は 42 Å、全原子数は約 3 万 1 千個)。主鎖の RMSD は約 0.85 Å であり良好な結果を得た。一方で機能と物性の解明のために、ガラクトロン酸が結合していない状態(PDB ID 1K5C)、活性中心にまたがってペンタガラクトロン酸が結合した複合体モデル、及び硫黄グリコシド結合をもつ基質との複合体モデルについての MD シミュレーションを行った。

4 発表、出版実績または予定

★1 M.Saito and A.Sarai, PROTEINS 52, pp129-136 (2003)

★2 M.Saito, I.Okazaki, M.Oda and I.Fujii, J.Comput.Chem. 26, pp272-282 (2004)

環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発

Theoretical Studies on Environmental-Oriented Organic and Organometallic Reactions

○森 聖治 (茨城大理)、新藤 充 (徳島大医薬資源研セ)、宍戸宏造 (徳島大医薬資源研セ)、川上 崇 (茨城大理)、奥山 倫弘 (茨城大理)、伊藤 康昭 (茨城大理)、遠藤崇浩 (茨城大理)、林 輝一 (茨城大理)、野内哲也 (茨城大理)

1 研究目的、内容

本研究では、平成15年度に引き続き地球規模の環境問題を解決する上で重要な課題である、

(1) 理論化学を基盤としたなるべく無駄な試薬を使用しない、かつ無駄な副生成物を出さない(すなわち環境に優しい)効率的有機反応の開発、(2) 環境科学的に興味深い有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明を行うことを目的とする。本報告では(1)について主に述べる。

イノラートアニオンを用いたカルボニル化合物のアルケン化は、多置換アルケンを高選択的に得る有用な方法である。このアルケン化の *E/Z* 選択性は、オキセテノキシド中間体の熱開環段階で制御されている。本研究では本年、*t*-Bu-あるいはシリルオキセテノキド中間体を經由するアルケンの選択性の要因について理論的に検討した。

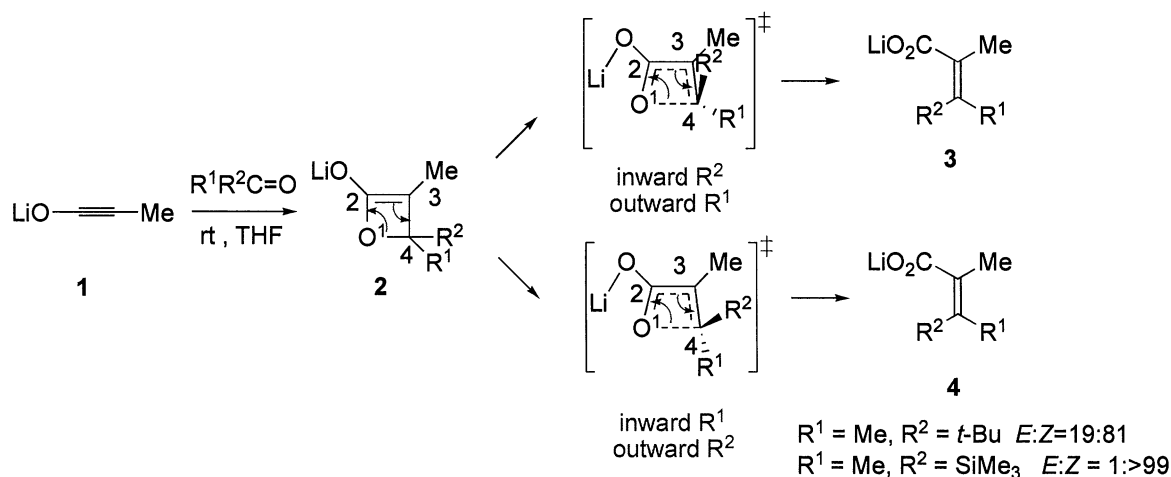
2 研究方法、計算方法

この計算は Gaussian 98 プログラムを使用し B3LYP hybrid 汎関数を使用した。計算は主に SGI Origin2000 および Origin 3800 上で行った。

3 研究成果

3.1 環境に優しい効率的有機反応の開発

申請者らは、以前から酸素を含む4員環を有するオキセテン類の立体選択的環開裂反応の実験的及び理論的検討を行い、立体電子の効果が選択性を決めていることを明らかにしている。



オキセテン中間体の開環段階で、メチル基よりも *t*-Bu 基、*t*-Bu 基よりもトリメチルシリル基が inward 回転しやすいことが明らかになっており、置換基のかさ高さに一致しないのは注目すべき事実である。本研究では、その立体電子的効果の由来を明らかにするために、B3LYP 密度汎関数法によって開環反応経路の鞍点を検討し、NBO 解析を用いその立体電子効果の理由を検討した。基底関数として 6-31G(d)を用いた。

entry	2	R ¹	R ²	$\Delta\Delta E^\ddagger$	$\Delta\Delta G^\ddagger$
1	2a	Me	<i>t</i> -Bu	-1.8	-7.2
2	2b	Me	SiMe ₃	-13.8	-17.8

表 1. 298.15 K での TSZ の、TSE を基準としたときの相対活性化エネルギー($\Delta\Delta E^\ddagger$)と相対 Gibbs 活性化自由エネルギー ($\Delta\Delta G^\ddagger$) (B3LYP/6-31G(d))

t-Bu および Me₃Si-オキセテノキシドの開環反応の鞍点構造を図 1 に示す。E 体に至る遷移状態 TSE と Z 体に至る遷移状態 TSZ が 2 種類ずつもった。いずれにおいても、Me 基に比べて *t*-Bu あるいは Me₃Si 基の方が inward 回転しやすいこと (表 1) を示しており、実験結果によって支持される。

開環の鞍点の構造上の特徴として切断する C..O 結合とアンチペリプラナーの関係にある Z-C6 (Z = C, Si) 結合の長さが、その他の 2 種類の Z-C 結合に比べて少し長いことが特徴であり、超共役効果があることが示唆される。そこで、立体電子効果の詳細を調べるために、natural bond orbital (NBO) 解析を行った。分子軌道を、より化学者の直観に近い NBO に変換し、その間の二次軌道相互作用とその安定化エネルギーをみることで、TSE と TSZ の安定性の差が説明できると考えた。その結果、C..O 結合とアンチペリプラナーの関係にある Z-C6 (Z = C, Si) 結合間の二次軌道相互作用が見られた (図 2)。すなわち

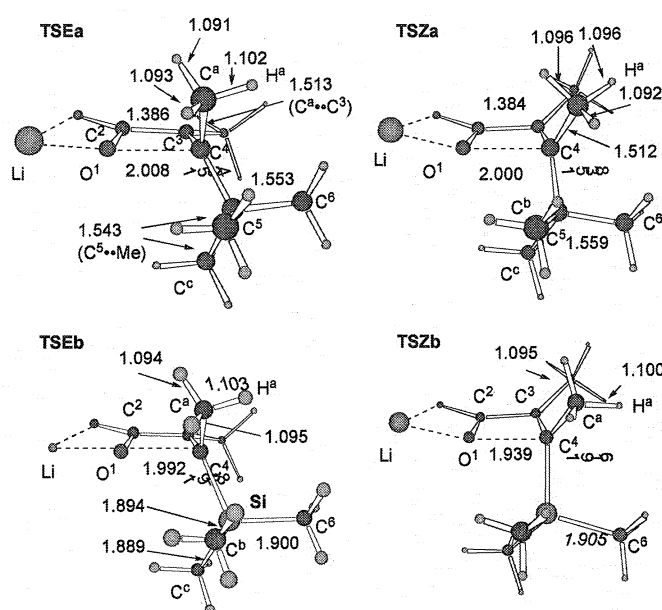


図 1 リチウムオキセテノキシドの開環反応の鞍点 (B3LYP/6-31G(d))

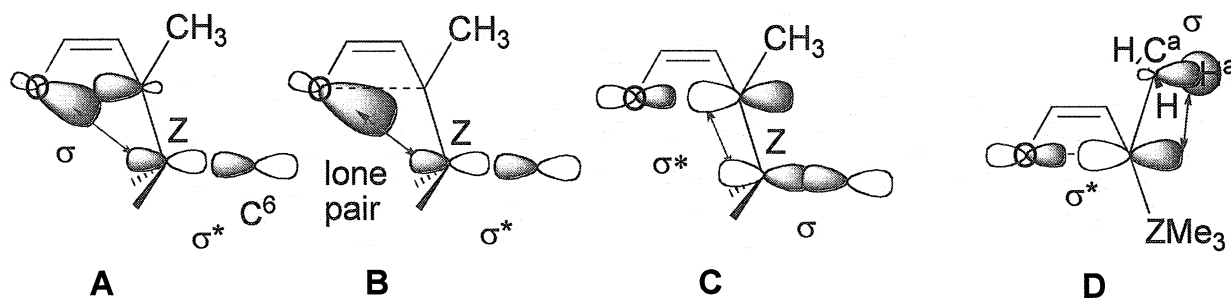


図 2 主な NBO 間相互作用

TSZa での相互作用 $\sigma(C^4-O^1) \leftrightarrow \sigma^*(Z-Me, Z=C)$ (**A**) は, **TSEa** に比べて 7.7 kJ/mol 大きい. $\sigma^*(C^4-O^1) \leftrightarrow \sigma(Z-Me)$ (**C**) の度合いの絶対値は, 相互作用 **A** より大きいが (Table 4), **TSEa** の方が **TSZa** に比べて 4.0 kJ/mol だけ安定化が大きく, **Z** 選択性とは逆の傾向を示している. **TSEc** に比べて, **TSZc** がエネルギー的に安定化されている要因の中で一番, あるいは二番目に大きい二次相互作用エネルギーの差の寄与は, 相互作用 $n(O^1) \leftrightarrow \sigma^*(Z-Me)$ (**B**, 14.5 kJ/mol) と $\sigma(C^4-O^1) \leftrightarrow \sigma^*(Z-Me, Z=Si)$ (**A**, 9.7 kJ/mol) 相互作用である. **2c** での相互作用 **H** が **2a** に比べて大きい理由は, Si-C 結合のアクセプター性が C-C 結合よりも強いことを示している. この傾向は, 以前 Houk や京大の村上らが置換シクロブテンの開環反応の選択性で議論したことと同様である.

また, C...O 結合とアンチペリプラナーの関係にある Z-C6 (Z = C, Si) 結合間以外の二次軌道相互作用についても検討した. $\sigma(C^2-C^3) \leftrightarrow \sigma^*(C^4-Y)$ 相互作用(**E**) では, **TSZ** に比べて **TSE** の方が 12.1 kJ/mol (Z = C), 11.9 kJ/mol (Z = Si) も安定, $\pi(C^2-C^3) \leftrightarrow \sigma^*(C^4-X)$ 相互作用(**F**) では 16.4 kJ/mol (Z = C), 7.2 kJ/mol (Z = Si) 安定であることがわかった. これは **TSZ** の方が **TSE** よりも安定である説明の一つとなりえる. 一方, $\sigma(C^2-C^3) \leftrightarrow \sigma^*(C-X)$ 相互作用 (**F**) と $\pi(C^2-C^3) \leftrightarrow \sigma^*(C-Y)$ 相互作用 (**G**) は, 選択性と逆の傾向を示した.

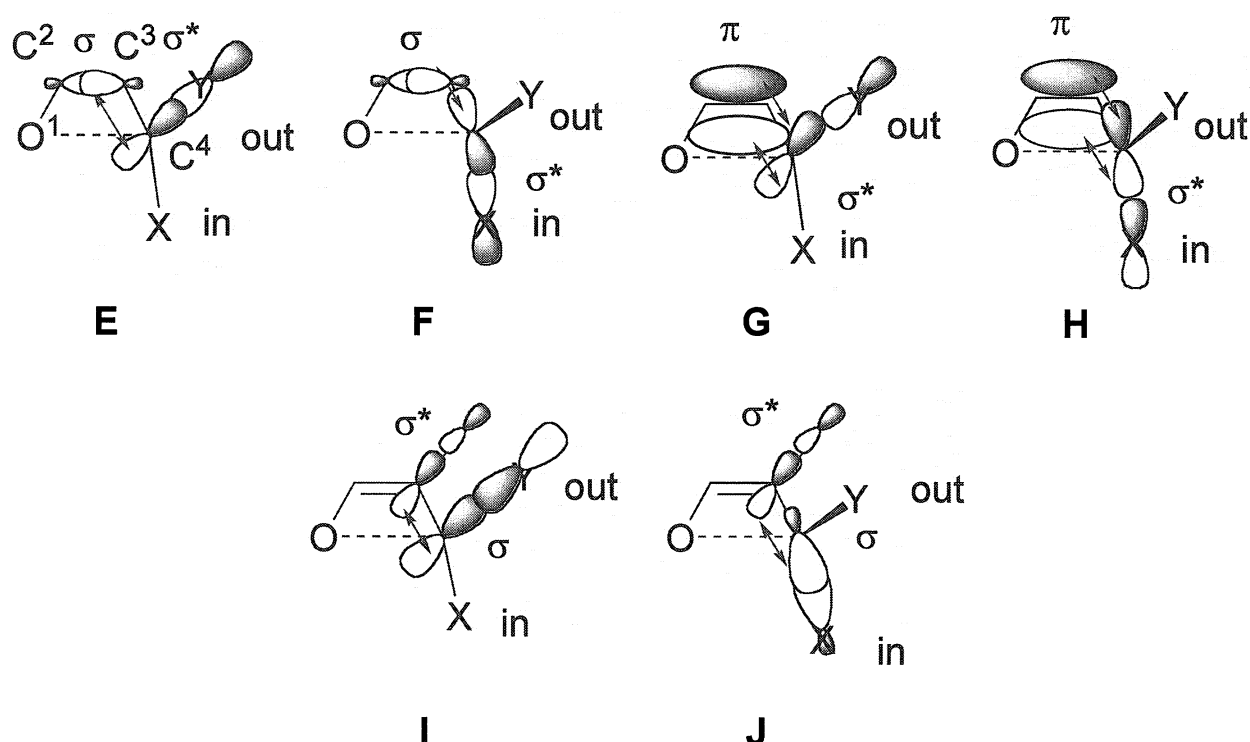


図3 主な NBO 間相互作用

また有機銅化合物をはじめとした有機金属化学種の反応機構についての検討を行った.

3.2 環境科学的に興味深い有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明

本報告書以外では, 反応機構の予測が難しかったジアミンによるアルコールのアシル化の反応機構も明らかにした. 環境科学で重要なチオラートが結合した水銀, カドミウム, 亜鉛化学種とシステインとの相

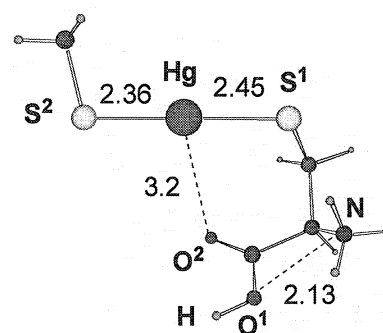


図4 MeSHgCys の安定配座

相互作用に関する検討を行い、興味深い成果を得た。B3LYP法を用い、基底関数として最適化には6-31G(d)基底に重金属と硫黄にはStuttgart-Dresden(SDD)有効内殻ポテンシャルを用いた。硫黄についてはd関数を足した($\alpha = 0.5207$)。エネルギー計算には、6-311++G(d,p)基底にSDDポテンシャルを、硫黄については先ほどのd関数、重金属についてはf関数を足した。たとえば、MeSHgCysの構造では、Hgが脱プロトン化したチオラート部位をもつCysと相互作用した構造が最も安定であった(図4)。

4 発表、出版実績または予定

1. ★森, 新藤, *Org. Lett.* 6, 3945 (2004).
2. 新藤, 佐藤, 吉川, 是恒, 宍戸, *J. Org. Chem.* 69, 3912-3916 (2004).
3. 新藤, 松本, 宍戸, *Synlett in press.*
4. ★伊藤, 森, 新藤, 吉川, 宍戸, 第47回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム(茨城), 2004年5月, 水戸
5. ★新藤, 第39回天然物化学談話会、淡路夢舞台国際会議場, 2004年7月24日淡路島
6. ★森, 第1回物理有機化学のニュートレンド, 2004年9月, 箕面(招待講演).
7. ★寺門, 野内, 森, 折山, 日本化学会第85春季年会, 横浜.
8. ★森, 中村, 諸熊, *Organometallics*, 23, 1081 (2004)
9. ★森, Uerdingen, Krause, 諸熊, *Angew. Chem. Int. Ed.* 印刷中.
10. ★森, 19th Philippine Chemistry Congress, Iloilo, May 2004 (keynote lecture)
11. ★森, 川上, 遠藤, 岸, *RMZ-Materials and Geoenvironment*, Part 3, p.1997-2000 (2004).(proceedings)
12. ★森, 川上, 遠藤, 岸, 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana, Slovenia, June 27-July 2, 2004
13. ★野内, 川上, 森, 日本化学会関東支部茨城地区シンポジウム, 日立, 2004年11月

金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究

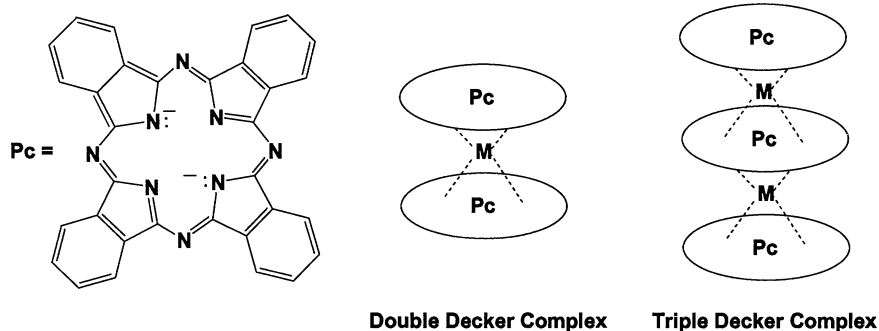
A Theoretical Study on Geometric and Electronic Structures of Phthalocyanine Compounds

○藤本 斉、中堀靖範（熊本大理、熊本大院自然）

1 研究目的、内容

機能性色素として古くから利用されてきたフタロシアニン (Pc) 類は、大きな環状 π 共役系 (Pc 環、Pc = phthalocyaninato anion, $C_{32}N_4H_8^{2-}$) を持ち、その触媒作用、半導体的性質に興味を持たれている。この Pc 類は多くの金属と錯体を作る。MPc (MPc; M = 二価金属) は大環状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。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という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。一方、三価、四価の金属と錯体形成する場合、フタロシアニン配位子の平面性によりスタック構造をとることができる。その中でも、二層構造のものはダブルデッカー錯体、三層構造のものはトリプルデッカー錯体と呼ばれている。スタック構造のフタロシアニン錯体は中心金属を変えると、その物性も変わることが予想されている。また、三価の金属とダブルデッカー錯体を形成すると、安定な中性ラジカルとなる。これらのことから、近年、フタロシアニン錯体における三価の金属が及ぼす効果が注目されている。本研究では、このように様々な金属が中心に配位した MPc について、理論計算を様々な計算レベルで行い、最適化構造を求め、イオン化エネルギー、電子状態、

軌道エネルギー、励起状態を解析し、MPc およびダブルデッカー、トリプルデッカー錯体の物性を解明することを目的としている。本研究報告書では、ScPc₂、SnPc₂ および MgPc の二量体の分子構造、電子構造について報告する。



Scheme.

2 研究方法、計算方法

計算には TX-7 を使用し、プログラムは Gaussian 98, 03 を使用した。構造最適化、軌道エネルギーの計算、及びエネルギー変化の計算には DFT 法、励起エネルギー計算には Time-dependent DFT 法を用いて計算した。DFT 法においては、交換相関項を B3LYP 関数で近似した。構造最適化計算には、Sc, Sn に LanL2DZ、C, N, H に 6-31G の基底関数を用いた。なお、Sn には d-分極関数を加えた。また、Sc, Sn の内殻電子は有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換えた。励起エネルギーを求める際には、C, N, H には Huzinaga-Dunning 基底関数

を使用し、C, Nにはd-分極関数を加えた。Sc, Snには構造最適化計算を同じ基底関数を用いた。

3 研究成果

<MPc の二量体に関する研究>

これまで、溶液中における金属フタロシアニンの吸収スペクトルには二量体が混ざっており、この吸収帯も出現している可能性があると報告されている。これらの詳細を明らかにするために、金属フタロシアニンの二量体が形成しういか否かを理論的に検討した。以前、開殻系 LiPc の二量体を計算した際、三種類の結晶構造とよく一致した二量体構造を得ることに成功した。そこで、今回、閉殻系の MgPc が二量体形成をするのか、もしくはどのような二量体構造を持つのかを理論計算によって明らかにした。まず、MgPc 単量体を構造最適化し、 D_{4h} 対称性を持つ安定構造を得た。この構造は X 線結晶構造解析の結果とも良い一致を得た。この構造を使用し、真上に 45° ずれて重なった X-type 二量体の計算を行った。得られた二量体構造を Figure 1 に示す。この二量体構造の分子間距離は、 4.266 \AA であり、以前に計算した LiPc 二量体のものより、 0.7 \AA ほど長くなっている。また、これらの二量体構造と二つの単量体のエネルギーを比較すると、二量体になった方が 0.4 kcal/mol 不安定化していることがわかった。現在、他の結晶構造について計算結果が得られていないが、この結果から考察すると、

MgPc では二量体形成が困難であることがわかる。今後、他の二量体構造を検討し、MgPc の二量体形成に明確な解釈を与えるとともに、励起エネルギー計算を行うことによって、単量体の金属フタロシアニンの吸収スペクトルに二量体が関与しているのかを明らかにしていきたいと考えている。

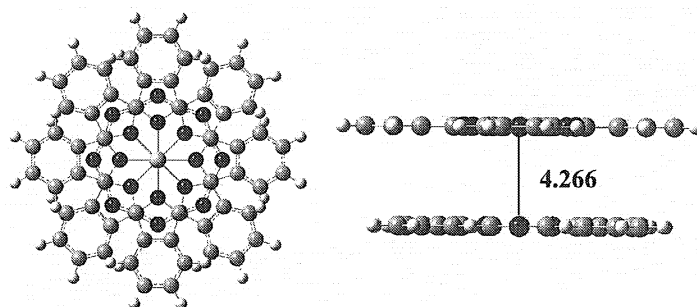


Figure 1. DFT-optimized structure of MgPc dimer.

<ダブルデッカー錯体、ScPc₂, SnPc₂ の研究>

中心金属が三価、四価の場合、Scheme に示したような、ダブルデッカー錯体を形成することが報告されている。しかし、それらの電子構造等、詳細な物性は明らかとなっていない。特に、三価の Sc が配位した場合、安定な中性ラジカルとなる。そこで、これらのダブルデッカー錯体の電子構造を明らかにするために、三価の Sc、四価の Sn のダブルデッカー錯体の計算を行った。それぞれの分子で構造最適化を行ったところ、シャトルコック型の分子が 45° ずれているような、ダブルデッカー錯体が得られた。得られた最適化構造から ScPc₂ の電子構造を解析してみると、以前計算した LiPc 単量体と非常に似通ったものであった。今後、SnPc₂ と SnPc を比較し、二価と四価の違いについて考察するとともに、ScPc₂ の励起エネルギー計算を行い、中性ラジカルのダブルデッカー錯体についての電子構造を明らかにしていきたいと考えている。

4 発表、出版実績または予定

(1) M. Sumimoto, S. Sakaki, N. Nakahori, and H. Fujimoto, *J. Phys. Chem. A.*, 審査中

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、大森滋和、中野義明、平尾泰一、林正史、松田若菜（京大工）

1 研究目的、内容

本研究は、TTP（テトラチアペンタレン）誘導体など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。

局在スピンを有する置換基を導入して、分子内で非局在化しているラジカルスピンを偏極させることは、分子スピニエレクトロニクスを実現する上で興味深いテーマのひとつである。本研究では、一電子酸化することで安定した非局在スピンを与える有機分子としてパラフェニレンジアミンを選び（Fig. 1）、局在スピンを有するニトロキシドおよびニトロニルニトロキシドラジカルを置換した場合の電子構造および磁氣的相互作用について調べることを目的とした。また、TTP系ドナーでは多くの伝導性錯体が二次元伝導層を形成し、その結果、低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなっており、ナノ分子ワイヤー等といった分子エレクトロニクスに向けた分子パーツとしても興味を持たれる。本研究では、TTPの二つのジチオール環の間にチオフェンを導入し、単結合を導入することより構造の自由度がもたらされた拡張型TTPをユニットとしたチオフェンを挿入したTTPオリゴマー（Fig. 2）の分子軌道計算を行った。

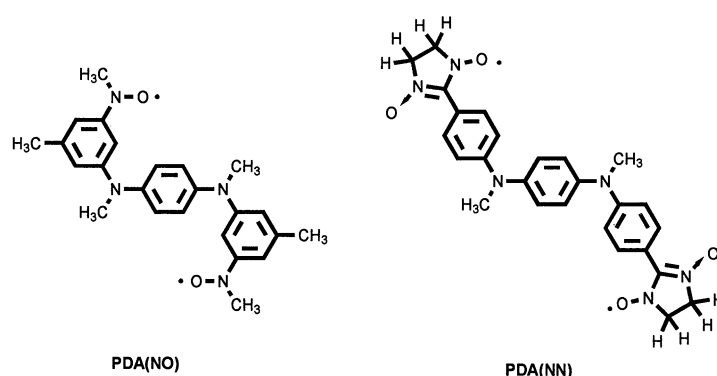


Fig. 1 パラフェニレンジアミン

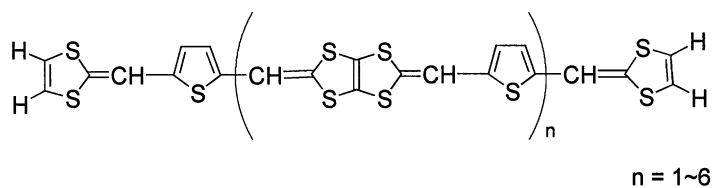


Fig. 2 チオフェンを挿入した TTP オリゴマー

2 研究方法、計算方法

パラフェニレンジアミン分子として Fig. 1 に示した中性ジラジカルおよびそれらのラジカルカチオンを考え、高スピン・低スピン状態の電子構造をライブラリープログラム（Gaussian 98）により密度汎関数法（B3LYP/6-31G*）によって求め、局在スピニ置換基が非局在スピニに与える影響について調べた。チオフェンを挿入した TTP オリゴマー-2-7 量体（ $n=1\sim 6$ ）については RHF/3-21G(*) 法を用いて構造最適化を行った。

3 研究成果

3.1 ラジカルスピンの電子構造および磁氣的相互作用

中性状態においては、両分子ともにスピン一重項状態とスピン三重項状態が縮退しており、局在スピン間の磁氣的相互作用は非常に小さいことがわかった。一方、一電子酸化したラジカルカチオンでは、両分子ともにスピン四重項状態がスピン二重項状態に較べて安定となり、二重項一四重項エネルギー差は、PDA(NO)、PDA(NN)でそれぞれ0.8 kcal/mol、2.3 kcal/mol となった。これは一電子酸化によって生じたラジカルスピンと局在スピンとの間には強磁性的相互作用が発生することを意味する。さらに、酸化によるパラフェニレンジアミンの構造変化を特徴づけるキノイド指標は、中性状態よりも、一電子酸化状態において増加しており、PDA(NO)とPDA(NN)のラジカルカチオンは参照物質とした無置換のパラフェニレンジアミンの一電子酸化状態(セミキノン状態)に近い構造をとっている事がわかった。したがって、酸化によって発生したラジカルスピンは分子上に非局在化していると考えられる。これは実験結果とも一致している。

3.2 チオフェンを挿入した TTP オリゴマーの電子構造

Fig. 3 に heptamer(n=6)の最適化構造とフロンティア軌道を示す。HOMO は分子全体に広がっており、分子両端の係数が大きくなっている。また、LUMO は分子の中央に局在しており、チオフェン上の係数が大きくなっている B3LYP/3-21G(*)法用い、TDDFT 法により吸収波長を計算した。約 430 nm となり、ユニットの増加による波長の変化はほとんどなかった。挿入されたチオフェンの単結合部分で構造が平面から外れるため、ユニットの増加による共役系の広がりが少ない。そのためこのような結果になったと考えられる

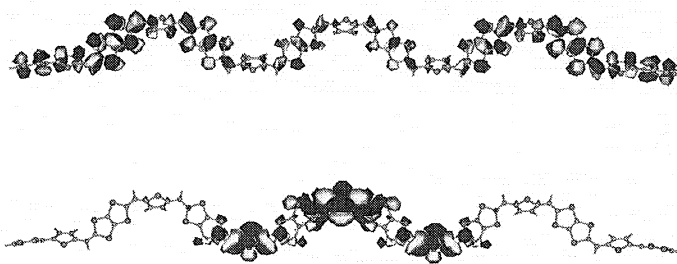


Fig. 3 heptamer (n=6)の最適化構造とフロンティア軌道

4 発表、出版実績

A. Ito, H. Ino, Y. Matui, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato, J. Phys. Chem. A, 108, 5715 (2004).

A. Ito, M. Urabe, H. Ino, K. Tanaka, Curr. App. Phys. 5, 143(2005).

★徳永、佐藤、田中 第8回理論化学討論会、2004年6月、東広島

★御崎、渡辺、笛野、田中 ICSM 2004、2004年6月 Wollongong, Australia

★中野、伊藤、田中 ICSM 2004、2004年6月 Wollongong, Australia

★岩本、渡辺、笛野、御崎、田中 第17回基礎有機化学連合討論会、2004年9月 仙台

★松本、林、笛野、御崎、田中 第17回基礎有機化学連合討論会、2004年9月 仙台

★林、任、久保、笛野、御崎、田中 分子構造総合討論会、2004年9月 広島

★笛野、林、任、久保、御崎、田中 QTSM and QFS 2004、2004年11月, Gangwon-do, Korea

★御崎、久保、松田、笛野、田中 QTSM and QFS 2004、2004年11月, Gangwon-do, Korea

平尾、石崎、井野、伊藤、田中、加藤 第43回電子スピンスイエンズ学会年会 2004年11月 東京

★平尾、浦部、伊藤、田中 日本化学会第85春季年会、2005年3月 横浜

★徳永、佐藤、田中 日本化学会第85春季年会、2005年3月 横浜

開口部にメチレン炭素ユニットを導入した開口 C₆₀ 誘導体の

構造決定、及び物性の予測

Theoretical studies on the structural assignment and physical properties of the novel open-cage C₆₀ derivatives bearing a methylene carbon on the orifice

○岩松 将一 (名古屋大学大学院環境学研究科)

1 研究目的、内容

フラーレン発見来、分子内包フラーレンには高い興味と関心が寄せられている。しかしながら、現行の合成法には、きわめて低い収率、さらにはケージサイズを選択性、分子種の制約といった難題が残されている。

「有機化学反応で空のフラーレンに穴を開け、目的物を挿入した後に修復する」このアイデアは、上記問題を解決する内包フラーレンの新合成法として提示され、本年実際に京都大学の小松グループが空の C₆₀ より H₂@C₆₀ を合成することに成功した。当初のアイデアがまず水素で達成されたわけだが、一方でその鍵中間体「穴あきフラーレン」は、目的物である分子内包フラーレンにはない可逆性、この特徴を活かした吸蔵あるいはセンシングといった可能性がある。我々の研究室では開口ジケトン体 (**1**, 下図 2) の官能化に関する検討を行った結果、位置選択的なフラーレン結合の連続的な切断による開口部拡張法を見出し、現段階で最大の開口部をもつ開口体を合成することに成功した。得られた開口体の分子包接挙動について、昨年度は水の内包について理論計算を行い報告した。ここでは本年度行った水素内包体 H₂@**2** について結果をまとめる (図 1)。

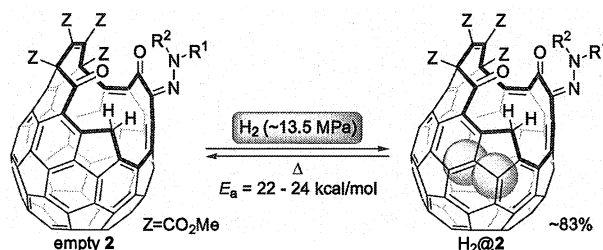


図 1

2 研究方法、計算方法

開口体 **2** は、C₆₀ より 3 段階で得られる開口体 **1** と芳香族ヒドラジン、あるいはヒドラゾンとの反応で得られる (図 2)。化合物 **2** の構造、特に図中波線で示す開裂位置については、一般的な化合物データの他、¹⁵N NMR, HMBC 及び Inadequate NMR から決定した。また、**2** に水素ガスを加圧して得られる H₂@**2** は内包水素がフラーレンの遮蔽を反映して -7.3 ppm と高磁場に観測されること、及び質量

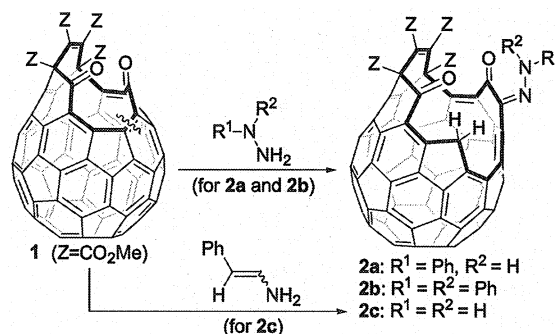


図 2

分析スペクトルにおいて水素内包に相当する親イオンピーク [M+2] が内包率に応じて観測されることなどから決定した。これらの構造について、Gaussian03 を用いて B3LYP/3-21G, 6-31G(d) レベルで構造最適化を行った。さらに QST3 オプションを用いて B3LYP/3-21G レベルで挿入/排出プロセスに関する遷移状態計算、B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/3-21G で一点エネルギー計算を行った。

3 研究成果

開口体 **2c** の最適化構造上面図をスティックモデル、空間充填モデルで図 3 に示す。開口部は 16 員環からなる楕円形状であり、長径が 6.5 Å, 短径が 3.8 Å 程度である。この大きさは既に水素内包が報告されている小松らの開口体と比較して僅かに大きい程度である。しかしながら実際にはかなり穏和な条件で水素封入を行うことができる。これは **2** の開口部が sp^3 メチレン炭素を含んでいるためフレキシブルであり、実効径が最適化構造より大きいことを反映しているものと考えられる。開口体 **2** への水素内包は可逆的であり、内包した水素は加熱することにより容易に取出すことができる。計算で求めた挿入-排出過程のエネルギープロフィールを図 4 に示す。水素内包は 1.5 kcal/mol の不安定化の寄与があるものと見積もられ、これに対応する結果は実験でも DSC 測定から確認されている。計算手法・レベルの問題については引き続き検討中である。QST3 オプションを用いて求めた遷移状態は一つの虚数解 ($224i \text{ cm}^{-1}$) を示し、排出時の活性化エネルギーは 19.8 kcal/mol と実験 (22.3 kcal/mol) と良い一致を示した。

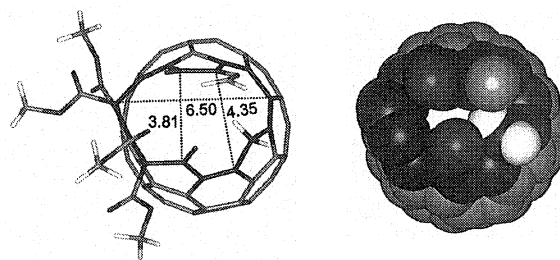


図 3. 開口体 **2c** の最適化構造 (B3LYP/3-21G) (a) スティックモデル (Å), (b) 空間充填モデル。

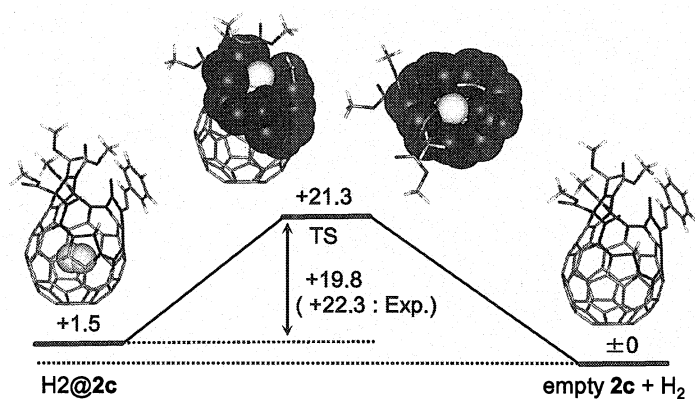


図 4. 水素挿入排出過程のエネルギープロフィール (**2c**, B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/3-21G, kcal/mol)

4 発表、出版実績または予定

- [1] Sho-ichi Iwamatsu, Takeshi Uozaki, Kaoru Kobayashi, Suyong Re, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2668-2669.
- [2] ★Sho-ichi Iwamatsu, Toshiki Kuwayama, Kaoru Kobayashi, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata, *Synthesis* **2004**, 2962-2964.
- [3] ★Sho-ichi Iwamatsu and Shizuaki Murata, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6391-6394.
- [4] 岩松 将一, 村田 静昭, *化学工業*, **2004**, *55* 124-128.
- [5] ★Sho-ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, Yukihiro Andoh, Masayuki Minoura, Kaoru Kobayashi, Naomi Mizorogi, and Shigeru Nagase, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, in press (DOI: 10.1021/jo050251w).

第一原理計算によるナノクラスターの新しい側面

New aspects of nanoclusters from first principles calculations

○大野かおる、野口良史、澤田貴啓、石井聡、志賀圭一郎（横浜国大）

1. 研究目的・内容

ナノクラスターの構造安定性および化学反応を理解する上で、第一原理計算およびそれを用いたシミュレーションは大変有効である。本プロジェクトでは、フラーレンやその他のナノクラスターを第一原理計算手法で扱い、(1) C_{60} への異種原子挿入、(2) 化学反応、(3) 電子励起状態、などを詳しく解析することを目的とする。(1) C_{60} への異種原子挿入では、 C_{60} への Cd 原子の挿入過程を第一原理分子動力学シミュレーションで探る。(2) 化学反応ダイナミックスの研究では、時間依存シュレーディンガー方程式と第一原理分子動力学法をカップルさせた計算手法を用いて、電子励起波束状態を経由する化学反応の解析を行う。さらに、(3) 電子励起状態の研究においては、従来の密度汎関数理論を越え、多体量子論における時間に依存する摂動論の枠組みを用いて、クラスターの準粒子スペクトルや double ionization energy スペクトル、光吸収スペクトルなどを求める。

2. 研究方法

計算には全て我々が独自に開発してきた全電子混合基底法を用いる。この方法は、従来の平面波展開法と全電子 LCAO 法を組み合わせたもので、1 電子波動関数を平面波と原子軌道関数の重ね合わせとして表現する方法である。この方法によれば芯電子状態から自由電子状態までのあらゆる電子状態を記述することができる。また、原子ダイナミックスを第一原理から扱うことも出来る。(1) の目的には密度汎関数理論に基づく局所密度近似 (LDA) を用いる。(2) の目的には時間依存密度汎関数理論に基づく、時間に依存する Kohn-Sham 方程式によって電子状態の変化を、Newton 方程式によって原子核位置の変化を、数値的に積分していく。電子波束 $\Psi(t)$ を $H(t)$ の固有値 ϵ_j と固有関数 $\phi_j(t)$ で展開するスペクトル法を用い、電子波束の時間発展を $\Psi(t+\Delta t) = \sum_j \langle \phi_j(t) | \Psi(t) \rangle \phi_j(t) \exp(-i\epsilon_j \Delta t)$ と表す。(3) においては、多体摂動論に基づく GW (G, W はグリーン関数と動的遮蔽クーロン相互作用を表わす) 近似から出発する。 GW 近似は動的電子遮蔽効果を取り入れた Hartree-Fock 近似として位置づけられる摂動論的第一原理計算手法である。さらに 2 粒子グリーン関数に対する Bethe-Salpeter 方程式を解くことによって、e-h, h-h, e-e の 2 粒子励起状態を取り扱う。

3. 研究成果

(1) C_{60} への異種原子挿入

我々は Cd 原子の C_{60} への内包可能性を調べるために、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。Cd 原子を 40eV 以上で六員環中央に垂直入射すると $Cd@C_{60}$ を形成することを確認した。入射速度 40eV における Cd 原子挿入シミュレーションの結果を図 1 に示す。図中の数字はシミュレーション中の時間発展を示している。

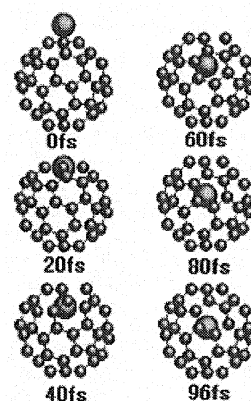


図 1.

(2) 化学反応ダイナミックス

水素分子とフッ素分子からなる系の基底状態および 2 電子励起状態における反応を調べた。我々の時間依存密度汎関数理論に基づくシミュレーションの結果、 H_2+F_2 は基底状態では反応しないが、水素分子とフッ素分子は単純に反発しあうが (図 2 a)、2 電子励起状態では $H_2+F_2 \leftrightarrow 2HF$ なる組み換え反応が起こる (図 3 a) ことを明らかにした。基底状態ではエネルギー準位の入替わりは起こらないが (図 2 b,c)、 $H_2+F_2 \leftrightarrow 2HF$ の反応過程では、HUMO と LUMO のエネルギー固有値 (およびエネルギー期待値) とともに逆転した (図 3 b,c)。反応で生まれた分子は振動しながら離れていく (図 3 a)。波束の位相でみると

H-H、F-F 結合の準位と H-F 結合の準位が逆転する。2 電子励起によって波束の位相、つまり分子の結合が入れ替わり、+ fs で化学反応が進行する。我々は以前 $\text{Li}_2+\text{H}_2\leftrightarrow 2\text{LiH}$ の反応過程でも同様に HUMO と LUMO のエネルギー準位が逆転することを示した。このような 2 電子励起反応では、反応経路に沿って電子準位が透熱的に交差し、励起状態から基底状態への移行が短時間にスムーズに行われる。

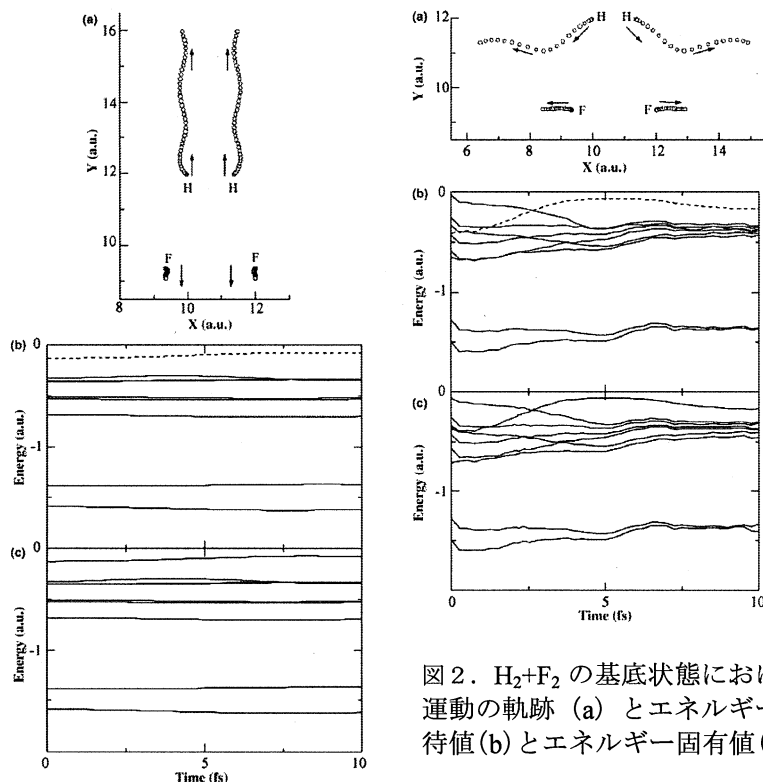


図2. H_2+F_2 の基底状態における運動の軌跡 (a) とエネルギー期待値 (b) とエネルギー固有値 (c)。

図3. H_2+F_2 の励起状態における運動の軌跡 (a) とエネルギー期待値 (b) とエネルギー固有値 (c)。

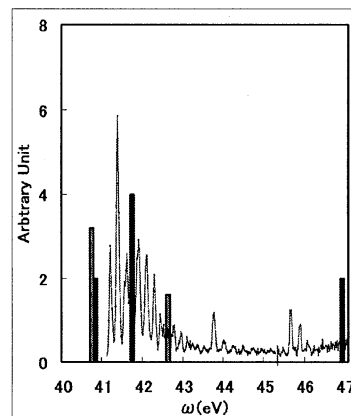


図4. CO のダブルイオン化エネルギースペクトル。赤が singlet、青が triplet、実線は実験 (G. Dawber)。

(3) 電子励起状態

中性のクラスターから電子を 2 個取り出したり (h-h)、2 個付け加えたり (e-e)、あるいは電子を上レベルに持ち上げたり (e-h) する 2 電子励起スペクトルを計算するには、多体摂動論の 2 粒子グリーン関数の方法を用いるのが便利である。我々は *GW* 近似から出発して、2 粒子間の梯子図形の和をとる (T-matrix 理論) ために Bethe-Salpeter 方程式を 2 粒子状態の固有値問題に変形してそれを解くことにより、これらの励起スペクトルの計算を行った。この方法によれば、たった 1 回の計算で全てのスペクトルを同時に決定でき、しかも個々の励起状態に対応する 2 粒子状態の固有ベクトルも同時に得られる。スペクトル中の個々の 2 電子励起状態が元々の 1 粒子状態のどのような成分から出来ているか、どのような対称性を持つか、また、どのような散乱機構が働いてその励起エネルギーを持つのか、というような従来の CI 法では得ることの出来なかつた情報までを瞬時に調べることができる点で優れている。つまり、何も仮定せず、全ての励起状態に関する詳細な情報を 1 回の計算で得ることができる。図4に我々が計算した、中性の CO 分子から電子を 2 個取り去るのに必要なダブルイオン化エネルギーのスペクトルを示す。

4. 出版実績

- ★1. T. Sawada and K. Ohno, "Time-dependent density functional approach to chemical reactions induced by electronic double excitations", Chem. Phys. Lett. **405** 234-239 (2005).
- 2. Y. Noguchi, S. Ishii, Y. Kawazoe and K. Ohno, "Double ionization energy spectra of small alkali-metal clusters", Sci. Tech. Adv. Mater. **5** (Nos.5-6) 663-665 (2004).
- 3. K. Ohno, "Optical properties of alkali-earth atoms and Na_2 calculated by *GW* and Bethe-Salpeter equations", Sci. Tech. Adv. Mater. **5** (Nos.5-6) 603-607 (2004).

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

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。また、得られたシミュレーションの結果を解析する解析方法についての開発も行っている。

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。従来方法として、マルチカノニカル法(MUCA)、シミュレーティッド・テンパリング法(ST)、レプリカ交換法(REM)がある。これまでの研究で、拡張アンサンブル法の1つであるマルチカノニカル法を、タンパク質系のシミュレーションに適用してきた。最近、従来手法を合体することにより新しい拡張アンサンブル法が開発された。これは、短いレプリカ交換シミュレーションの結果を用いて、マルチカノニカル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、マルチカノニカルレプリカ交換法(MUCAREM)と呼ばれる手法も開発された。また、レプリカ交換法とシミュレーティッド・テンパリング法を合体したレプリカ交換シミュレーティッド・テンパリング法(REST)とシミュレーティッド・テンパリングレプリカ交換法(STREM)も最近開発された。これらの手法を用いて蛋白質系のシミュレーションを行い、フォールディング問題の研究を行っている。また、解析手法の開発のために、今回、従来のカノニカルモンテカルロシミュレーションも行った。

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と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。モンテカルロシミュレーションプログラムであるKONF90に溶媒効果を取り入れたり、拡張アンサンブルシミュレーションができるように改良し、これを用いた。初期構造は、ランダムな構造から始めた。レプリカ交換、STREMのシミュレーションを行う場合は、SGIのOriginを、RESTでは、Fujitsu VPP5000、NEC SX-5を用いた。

3 研究成果

3.1 RISM理論により溶媒効果を取り入れたエンケファリンのレプリカ交換シミュレーション

本研究では、溶媒効果を見積もるRISM理論とレプリカ交換法の結合アルゴリズムの開発を行った。そして、

5 残基からなるエンケファリンで、アルゴリズムのテストを行った。真空中では、主鎖内で水素結合をつくり、コンパクトな構造であったが、溶媒効果をいれると、主鎖が周りの水と水素結合し、伸びた構造になることがわかった。これは、NMR の実験と良く一致する。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。真空中では 2 つの極小値があり、その間のエネルギー障壁が高いが、溶媒中では、滑らかな自由エネルギー曲面が得られた。

3.2 新しい拡張アンサンブル法 (REST、STREM) の開発

2 で述べた REMUCA や MUCAREM と同様、短いレプリカ交換シミュレーションの結果を用いてシミュレーティッド・テンパリングのパラメータを決定する REST と、その拡張版として、ある温度領域内でシミュレーティッド・テンパリングアンサンブルが実現できるいくつかのレプリカを用意し、それぞれをレプリカ交換するシミュレーティッド・テンパリングレプリカ交換法 (STREM) を開発し、17 残基からなるヘリカルペプチドの系を用いてこの手法の有効性を調べた。

3.3 高分子系の緩和モード解析の適用

蛋白質のシミュレーションで、大きく揺らぐ動きを調べる場合、一般に、シミュレーションのデータに対して主成分解析を行う。高分子系の動的性質を、シミュレーションのデータから解析するために用いられてきた方法に、緩和モード解析の方法がある。この方法は、タンパク質の静的性質の解析に対応する主成分解析の方法の動的拡張になっていると見ることができる。エンケファリンの常温の長時間のモンテカルロ・シミュレーションを行い、その結果に主成分解析と緩和モード解析を適用し、これらの方法の比較検討を行った。比較方法としては、それぞれの手法で、主成分軸と緩和モード軸を計算し、自由エネルギー曲面を求めた。第一軸に対するモードはどちらもほとんど同じであったが、第二モードに違いがあった。また、緩和モード解析から得られた第二緩和モードは 2 つの準安定状態を結ぶモードであった。今後、より詳しく解析することにより、蛋白質系のシミュレーションの解析手法として緩和モード解析が有効かどうかについて議論していく。

4 発表、出版実績または予定

発表論文

★A. Mitsutake and Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.*, in press

★A. Mitsutake, M. Kinoshita, Y. Okamoto, and F. Hirata, submitted to *J. Phys. Chem. B*.

招待講演

★光武亜代理 大阪大学蛋白質セミナー、大阪大学、11 月

国内での発表

★光武、飯島、高野 日本物理学会 2004 年年次会、青森、9 月

★光武 分子シミュレーション討論会、京都、12 月

★光武、飯島、高野 基研研究会 モンテカルロ法の新展開 3、京都、2 月

★光武、飯島、高野 日本物理学会 2005 年第 60 回年次大会、東京理科大、3 月

国外での発表

★A. Mitsutake, M. Kinoshita, Y. Okamoto, and F. Hirata, SIMU2004 in Italy, August 2004

★A. Mitsutake and Y. Okamoto, CCP2004 in Italy, September 2004

★A. Mitsutake, M. Kinoshita, Y. Okamoto, and F. Hirata, Biophysical Society 49th Annual Meeting in USA, Feb. 2005

Schiff塩基遷移金属錯体を触媒とする反応機構の理論解析 Theoretical Analysis of the Reaction Pathway Catalyzed by Transition-metal Schiff Base Complexes

○池野 健人、岩倉 いずみ (慶大理工)

1 研究目的、内容

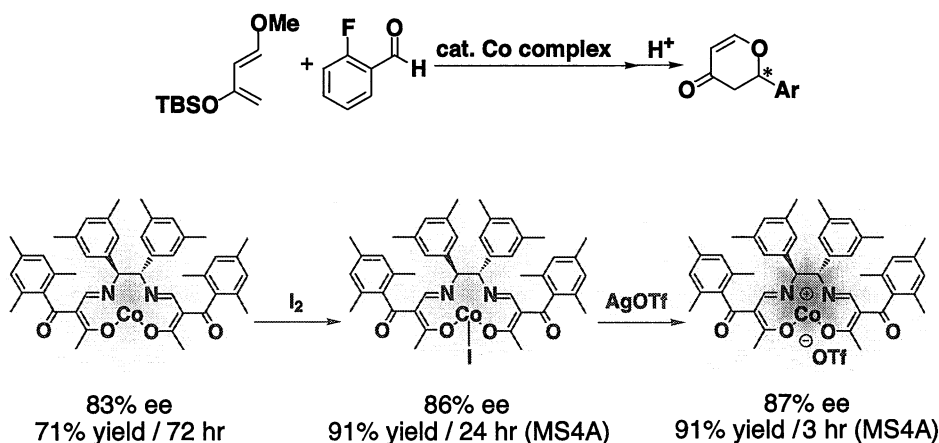
通常はルイス酸性が低いと考えられているコバルト化合物のうち、ケトイミナト型コバルト(II)錯体、ハロゲン化コバルト(III)錯体、カチオン性コバルト(III)錯体はいずれも不斉ヘテロ Diels-Alder 反応において効果的にルイス酸触媒として機能する。この反応においては、コバルト(II)錯体<ハロゲン化コバルト(III)錯体<カチオン性コバルト(III)錯体の順にその反応性、立体選択性が向上する。また、ケトイミナト型コバルト錯体はグリオキサール類とオレフィン類とのカルボニル-エン反応、ニトロンとエノンとの 1,3-双極子付加反応なども効果的に触媒する。このような Schiff 塩基コバルト錯体の優れた触媒能の原因を明らかにするためにヘテロ Diels-Alder 反応をモデルとして密度汎関数法による解析を行った。

2 研究方法、計算方法

Gaussian 98, Revision A.11.1, を用いて、BP86/6-31G(d), BLYP/6-31G(d), B3LYP/LANL2DZ, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p) の計算方法によりコバルト(II)錯体、ハロゲン化コバルト(III)錯体、カチオン性コバルト(III)錯体を触媒とするヘテロ Diels-Alder 反応の解析を行った。

3 研究成果

下に示すように、不斉ヘテロ Diels-Alder 反応において、ケトイミナト型コバルト錯体を触媒として用いると、2価錯体、3価ハロゲン化錯体、カチオン性錯体いずれを用いた場合にも高収率、高立体選択的に反応が進行する。この反応においては、コバルト(II)錯体<ハロゲン化コバルト(III)錯体<カチオン性コバルト(III)錯体の順にその反応性、立体選択性が向上する。



そこで、ケトイミナトコバルト錯体のLewis酸触媒機能を明らかにするため、密度汎関数法を用いる理論解析を試みた。実際の反応系の直接解析は原子数が多く困難であるため、下に示すコバルト錯体をモデル触媒として採用し、最も単純なホルムアルデヒドとブタジエンとのヘテロ Diels-Alder 反応を解析した。コバルト(II)錯体 **1** は、2 重項状態と 4 重項状態、塩化コバルト(III)錯体 **2** とカチオン性コバルト(III)錯体 **3** は 1 重項状態、3 重項状態、5 重項状態の解析を各々行った。また、ホルムアルデヒドがコバルト錯体に対し、1 分子配位した系と、上下に 2 分子配位した系をそれぞれ考慮した。

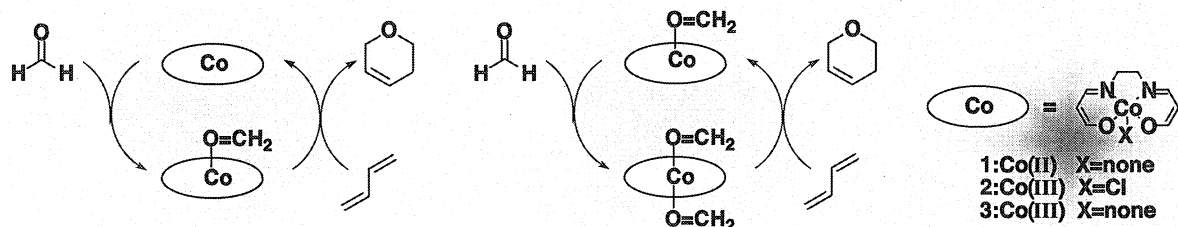


図 1. 反応系のモデル化

B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)の解析の結果、得られた反応断面図を図 2-4 に示す。その結果、コバルト(II)錯体 **1** ($\Delta E = 18.7$ kcal/mol)、塩化コバルト(III)錯体 **2** ($\Delta E = 15.3$ kcal/mol) を触媒として用いた場合と比べて、カチオン性コバルト(III)錯体 **3** ($\Delta E = 6.8$ kcal/mol) を触媒とした場合には、その活性化エネルギーが非常に小さくなることが確認できた。

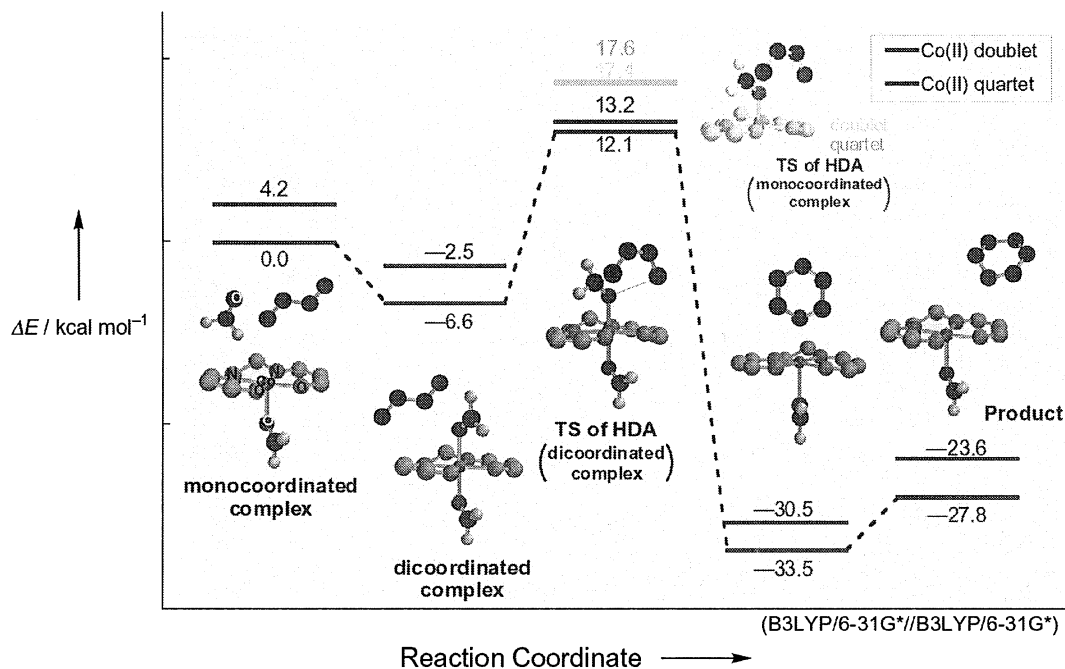


図 2. コバルト(II)錯体 **1** を触媒とするヘテロ Diels-Alder 反応の反応断面図

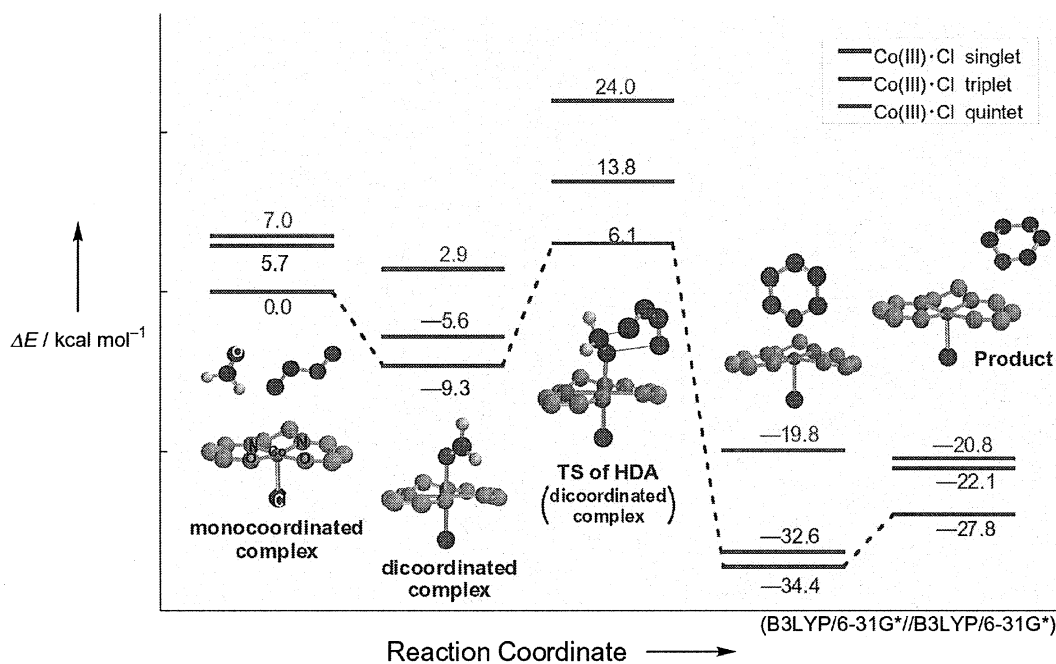


図 3. ハロゲン化コバルト(III)錯体 **2** を触媒とするヘテロ Diels-Alder 反応の反応断面図

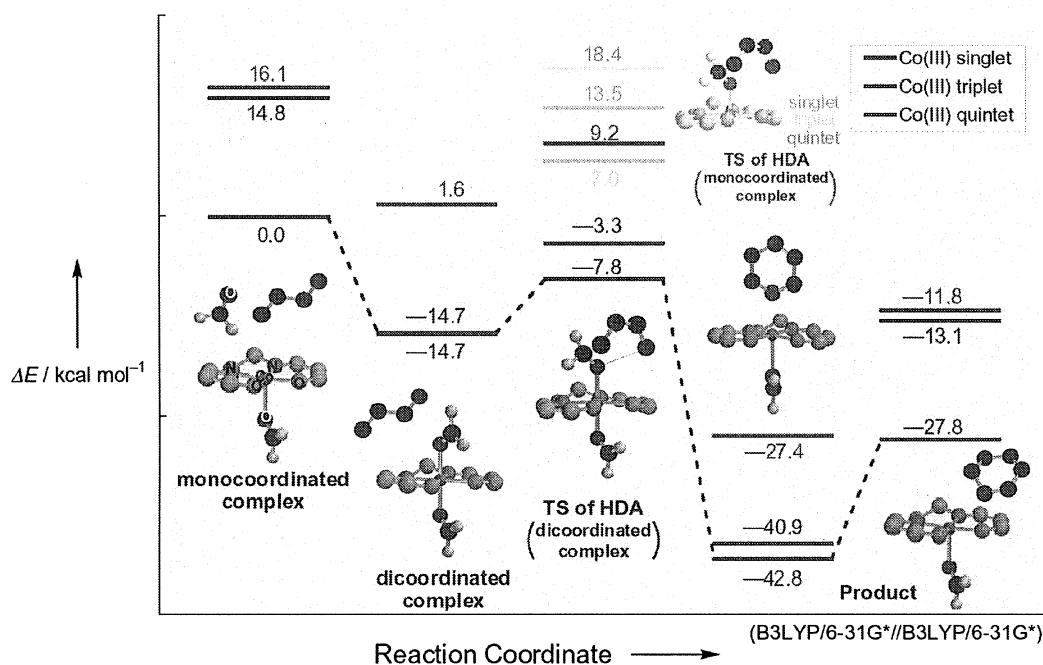


図 4. カチオン性コバルト(III)錯体 **3** を触媒とするヘテロ Diels-Alder 反応の反応断面図

また、ルイス塩基の配位に関して検討するため、コバルト錯体に対してホルムアルデヒドが1分子配位した5配位型の遷移状態とコバルト錯体に対してホルムアルデヒドが2分子配位した6配位型の遷移状態を比較した。その結果、コバルト(II)錯体 **1** を触媒とする場合には、コバルト原子とアルデヒド酸素間の距離が 2.19 Å から 2.29 Å に、カチオン性コバルト(III)錯体 **3** を触媒とする場合には項間交差が起これずに3重項状態で反応が進行すると仮定すれば、2.00 Å から 2.06 Å に各々伸びており、ホルムアルデヒドの配位に

より触媒のルイス酸性が低下していることが確認できた。しかし、カチオン性コバルト(III)錯体 **3** を触媒とする反応機構を詳細に見ると、反応の遷移状態では1重項に変化していることがわかった(図4、図5)。すなわち、6配位のコバルト錯体においては、アルデヒドが配位することによりコバルト原子の d_{z^2} 軌道のエネルギー順位が高くなる。配位中間体では6配位状態でも3重項が安定であるが、この中間体とジエンが反応すると、遷移状態構造が非対称であるために、ジエンからアルデヒドへと電子が流れ込み、アルデヒド酸素の電子密度がより高くなる。その結果、コバルト原子への電子の流れ込みが増し d_{z^2} 軌道はさらに不安定となり、 d_{z^2} 軌道上の電子が d_{xz} 軌道に移動し1重項状態が安定になったと考えられる。そのため、 d_{z^2} 軌道は空となりコバルト錯体のルイス酸性が向上し、アルデヒドの配位はさらに強固になる。図6に示したように、6配位錯体のアルデヒド酸素とコバルト原子間の距離が 2.26 \AA であるのに対して、遷移状態では 1.90 \AA にまで短くなっている。キラルな錯体触媒の反応では結果としてキラル配位子の影響を受けやすくなり不斉収率が向上することが期待される。生成系では再び3重項が安定であり、コバルトへの配位距離は 2.29 \AA に伸び、基質のアルデヒドとの配位子交換が容易になり、触媒サイクルが完成される。このようにルイス塩基であるアルデヒドがルイス酸触媒に配位することにより、3重項から1重項へと変化するため、逆にルイス酸性が向上するというコバルト(III)錯体の特徴的なルイス酸触媒機能を明らかにした。

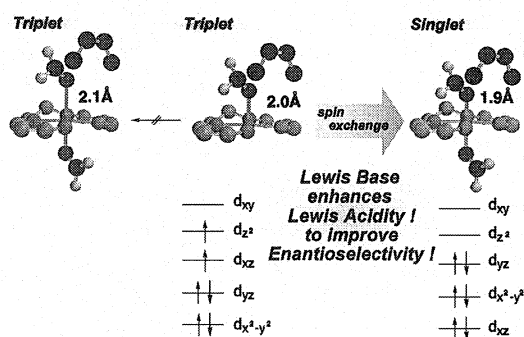


図5. アルデヒドの配位効果

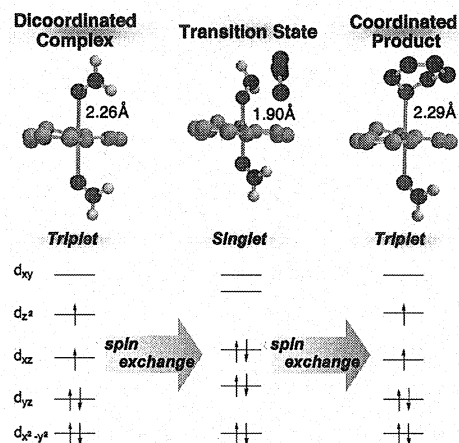


図6. 最安定スピン状態

4 発表、出版実績または予定

4.1 発表論文

- (★) A DFT Study on Hetero-Diels-Alder Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes: Lewis Acidity Enhancement as a Consequence of Spin Transition Caused by Lewis Base Coordination, Izumi Iwakura, Taketo Ikeno, and Thoru Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2524-2527 (2005).
- (★) 光学活性コバルト錯体をルイス酸として用いる触媒の不斉合成反応、毛塚智子・美多剛・岩倉いずみ・池野健人・山田徹、*有機合成化学協会誌*、印刷中、(2005).

1.2 学会発表

- (★) Izumi Iwakura, Taketo Ikeno, and Thoru Yamada, A Mechanistic Study of Cyclopropanation Catalyzed by Cobalt-Schiff Base Complexes, 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, (July, 2004), Munich.
- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、コバルト錯体触媒によるヘテロ Diels-Alder 反応の理論解析、第48回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2004年11月、新潟。
- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、ルイス塩基によるコバルト(III)ルイス酸触媒の活性化、日本化学会第85春季年会、2005年3月、横浜。

蛋白質の動的構造と機能の解析

Dynamic Structure of Protein and the Functional Significance

○木寺 詔紀、加藤 雅樹、橋戸 公則、山根 努 (横浜市立大学)

1 研究目的、内容

蛋白質はそのアミノ酸配列によって特定の静的および動的構造を取り、それによって特定の機能を発現する。20種類のアミノ酸から構成される種々の蛋白質分子の性質は、物質科学の範囲内で理解できるはずである。本プロジェクトでは特に蛋白質の動的構造に着目し、分子動力学シミュレーションを用いて、蛋白質の機能発現メカニズムの解明を目指す。具体的な対象として2種類の膜蛋白質、水チャンネル蛋白質であるアクアポリンと視物質であるロドプシン、を取り上げ、脂質二重膜中での長時間分子動力学計算を行った。シミュレーションには当研究室で開発された分子動力学プログラム MARBLE を使用した。

アクアポリンは4量体を形成しており、各モノマーの中央にチャンネルが存在し、水分子を選択的に透過させる。図1に示すように、水分子はこのチャンネルを一列になって透過する。脂質二重膜中での分子動力学シミュレーションにより、チャンネル内における水の拡散係数や配向などを調べ、実験と比較するとともに、水透過が実現されるメカニズムを考察した。

ロドプシンは網膜の桿体細胞に存在し、光を吸収することによってその構造を変化させる。この構造変化を発端として、光のシグナルが脳へと伝達される。ロドプシンは脂質二重膜中に存在するため、構造変化の際には周囲の脂質分子との相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、蛋白質と脂質分子との間にどのような相互作用が生じているかを複数の初期配置に対して調べ、機能発現に与える影響を考察した。

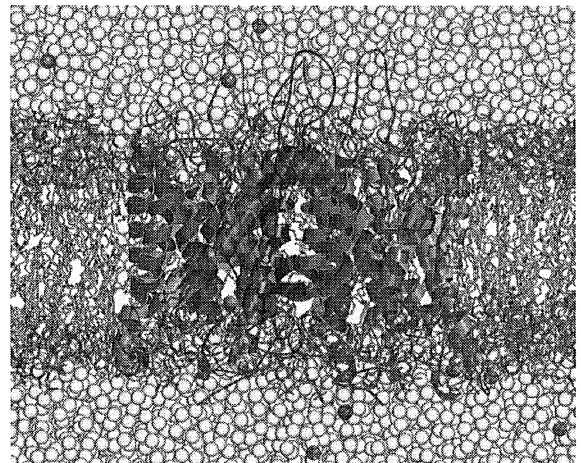


図1. 脂質二重膜中のアクアポリン。4量体のうち2つのモノマーが表示してある。

2 研究方法、計算方法

アクアポリン、ロドプシンともに Protein Data Bank に公開されている立体構造 (PDB ID: 1J4N および 1L9H) をもとに初期構造を作成し、POPC 分子からなる脂質二重膜に埋め込んだ。基本セル中の空いた部分に水分子を詰めた結果、全原子数は約 15 万および約 7 万となった (図 1)。エネルギー最適化、および、平衡化を行った後、NPT または NPAT アンサンブルにて 5 ns×2 本および 10 ns×2 本のシミュレーションを行った。アクアポリンは4量体であるため、チャンネルあたりで考えると 40 ns 分のデータを取得できたことになる。分子動力学プログラムは当研究室で開発された MARBLE を使用し、力場は CHARMM27 を用いた。

MARBLE では、水素を含む原子団を剛体として扱うアルゴリズム (部分剛体分子動力学法) によって、巨大な系を高速に計算することができるとともに、全エネルギー値の保存が、従来の手法と比較して、非常に高い精度で実現されている。また、Dynamic Load Balancing 法により極めて高い並列化効率の並列計算を実現

している。生体膜や膜蛋白質のシミュレーションでは、系の異方性のため、水溶性蛋白質とは異なる特殊なアンサンブル (NPAT, NPγT など) が必要になるが、これらのアンサンブルを実現する方法も実装されている。

3 研究成果

3.1 アクアポリン

チャンネル内における水分子の挙動を図 2 に示す。チャンネル内には水分子の存在確率が高い部分 (サイトと呼ぶ) と低い部分とが存在し、水分子が離散的に分布していることがわかる。水分子は、お互いに比較的高い相関をもちながらサイト間をホップするように上下に移動し、チャンネルを透過してゆく様子が見てとれる。

水分子の透過個数は 1ns 当たり平均で約 1 個であった。この値は実験結果とほぼ一致する。また、チャンネル内部における水の拡散係数から算出した水透過性も同様に実験値に近い値を示した。以上より、シミュレーションでチャンネルの機能が良好に再現できていると考えられる。

水分子の選択的透過は、その配向がチャンネル内で適切に変化することによって実現されていると考えられている。水分子の配向を表す秩序パラメーターを算出した結果、配向はチャンネルの入り口から出口までの間に約 180 度変化することが確認された。

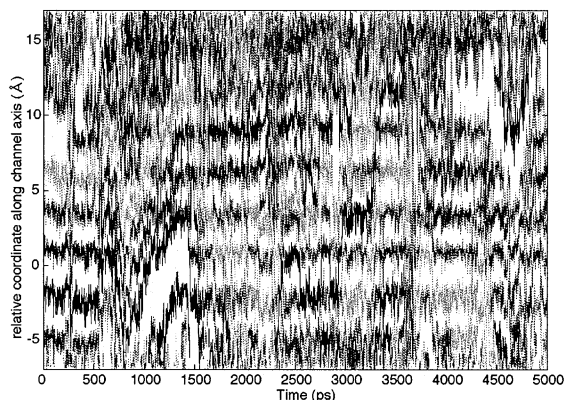


図 2. 水分子の透過過程。縦軸がチャンネル内における位置 (Z 座標)、横軸が時間。

3.2 ロドプシン

ロドプシンを脂質二重膜に対して異なる角度で埋め込むと、回転緩和が起こり 10 ns 後にはほぼ同じ向きになる (図 3)。ロドプシンと脂質二重膜との相互作用が最適化され、最も安定な配置が実現されたと考えられる。この回転緩和では、まず、ロドプシンと脂質分子との相互作用が数百 ps 程度ですばやく最適化される。この過程で脂質分子間の相互作用は一時不安定な状態になるが、数 ns 程度かけて再び安定な状態へと戻り、回転緩和が実現される。これより、脂質分子は、膜面方向の遅い拡散運動にくらべ、格段に早く膜蛋白質との相互作用を最適化できることがわかった。つまり、脂質分子は膜蛋白質の動きを阻害することなくすばやく追随し、安定な機能発現を実現している。

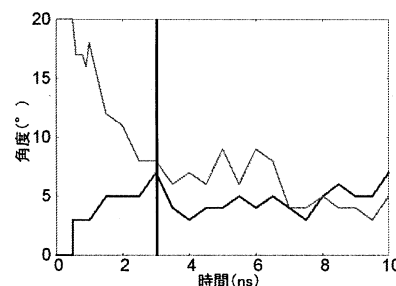


図 3. ロドプシンの回転緩和。2つの異なる初期配置が 3 ns 程度で同じ角度に収束している。

4 発表、出版実績または予定

- [1] ★M. Hashido, M. Ikeguchi and A. Kidera, "Molecular dynamics simulation of Aquaporin-1", The 1st Pacific-Rim International Conference on Protein Science, 2004 Yokohama
- [2] ★橋戸、池口、木寺、「分子動力学シミュレーションによる Aquaporin-1 の水透過機構の解析」、日本生物物理学会第 42 回年会、2004 年京都
- [3] ★渡邊、橋戸、杉田、淵上、池口、木寺、「Rhodopsin の分子動力学シミュレーション」、日本生物物理学会第 42 回年会、2004 年京都

分子軌道計算による不斉活性化機構の解明及び自己集合性不斉触媒の開発

Studies on the Mechanism of Asymmetric Activation Process and Development of Self-Assembled Asymmetric Activation Catalysts with Molecular Orbital Calculations

○三上 幸一、伊藤 喜光 (東工大院理工)

1 研究目的、内容

我々は潜在的キラリティーを有する遷移金属錯体に対して不斉活性化剤を複合化させ、不斉場を顕在化させると同時に錯体触媒としての活性を向上させることにより(不斉活性化)、高いエナンチオ選択性が達成されることを見出している。すでに我々は、アトロプ異性が潜在するビフェニルホスフィン配位子(BIPHEP)を有する金属錯体の異性化機構がP-M配位の解離を伴った軸周りの回転に続くM上への再配位により起こることを見出して

いる。昨年度には BIPHEP 配位子と、ジフェニルエチレンジアミン(DPEN)もしくはビナフチルジアミン(DABN)を有する Ru,Rh,Pd,Ir 錯体について検討した。その結果、BIPHEP の不斉軸周りが、自由回転する(*Tropos*)か自由回転しない(*Atropos*)かを決定付ける要因としてホスフィン-金属間の相互作用が重要であることを示すことができた(Table 1)。そこで本年度は Ir,Pt についての検討を行い、また、BIPHEP に代わる新規なホスフィン配位子についても実験及び計算化学的に検討を行った。さらに関連研究として、CF₃基を有する環状ケトンの Baeyer-Villiger 反応における位置選択性について検討を行った。すでに我々は、 α -CF₃ケトンの Baeyer-Villiger(B-V)反応が完全に位置選択的に進行することを見出している。この反応の位置選択性発現機構に関して理論的に検討を行った。本報告ではこの α -CF₃ケトンの B-V 反応の位置選択性の制御について報告する。

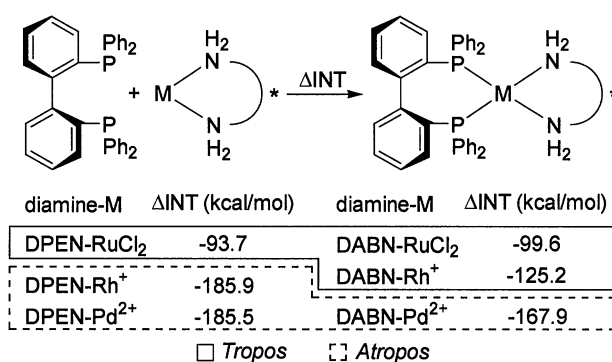
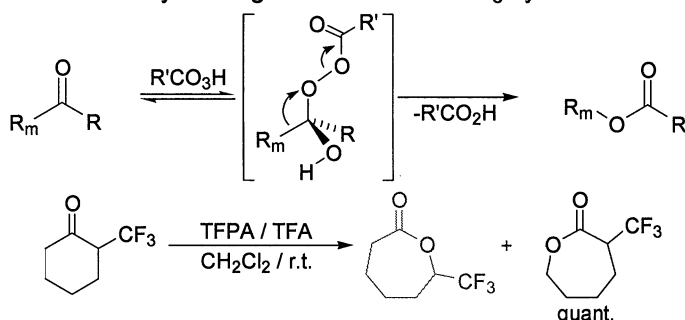


Table 1. Interaction energies between BIPHEP and metals (B3LYP/631SDD//ONIOM(B3LYP:HF))

2,3 研究方法、計算方法、研究成果

Scheme 1. Baeyer-Villiger reaction of α -CF₃ cyclohexanone.



α -CF₃シクロヘキサノンのトリフルオロ過酢酸(TFPA)とトリフルオロ酢酸(TFA)によるB-V反応は定量的かつ位置選択的に進行する。B-V反応は一般的に、過酸がケトンに付加した中間体とケトンとの前平衡の後に α 位の炭素が転位する2段階で反応が進行し、律速段階は中間体からの転位のステップであることが知ら

れている(Scheme 1)。そこで転位のステップにおける反応の中間体・遷移状態を種々の配座について(CF₃基の配向×2、過酸の配向×2、転位する炭素×2、合計8通り)MP2/6-31G**//HF/6-31G*レベルで構造最適化した。それぞれの中間体・遷移状態のエネルギーを Table 2 に挙げる。また、Type I についてのエネルギーダイアグラムを Figure 1 に挙げる。

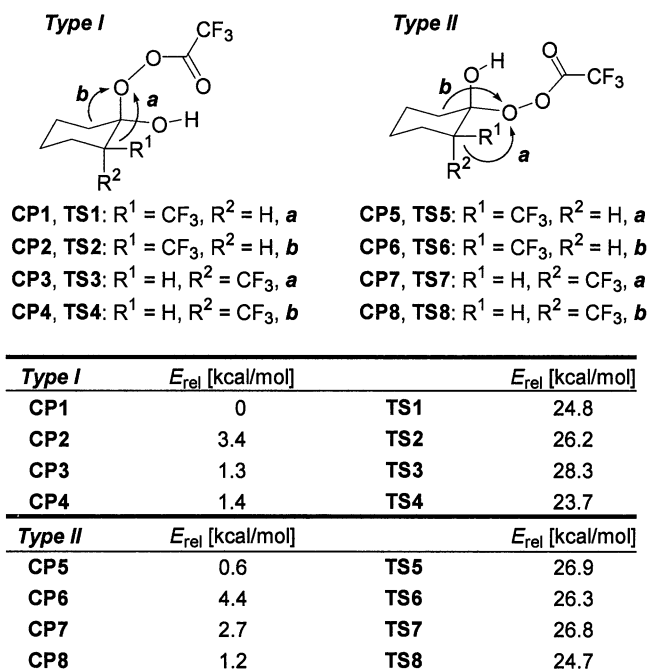


Table 2. Relative energies of CPs and TSs.

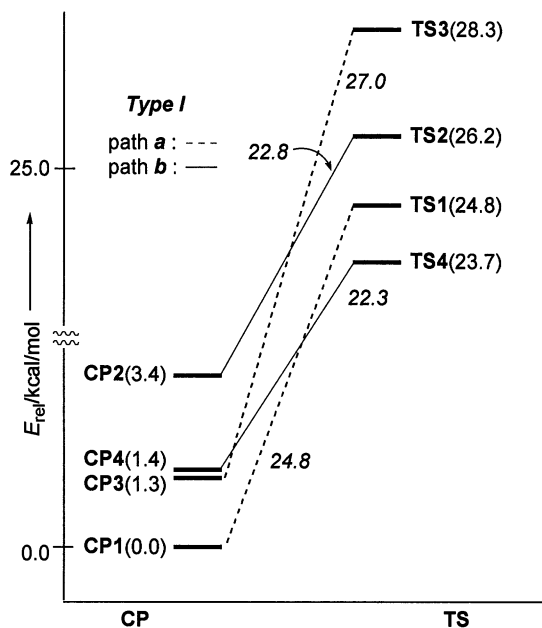


Figure 1. Energy profiles of the B-V reaction at the rearrangement step at the MP2/6-31G**//HF/6-31G* level (Type I). The numbers in parentheses are relative energy levels. The activation energies are in italics.

最安定中間体は、実験結果とは逆の選択性を与える配座にある CP1(CF₃=エクソトリアル、CHCF₃が転位)となった。ところが興味深いことに、遷移状態での最安定配座は TS4(CF₃=アキシアル、CH₂が転位)となっており、イソプロピル基とほぼ同様の大きさを持っている嵩高い CF₃基がアキシアルを向いていることがわかった。この配座からは実験結果と同じ生成物を与える。反応中間体と遷移状態での最安定構造の逆転現象について詳細に検討したところ、H-F 間の水素結合による最安定中間体 CP1 の安定化、及び CF₃ 基のダイポール相互作用、CF₃ 基が置換したことによる活性化エネルギーの上昇が複合的に作用していることを明らかとした(Figure 2)。

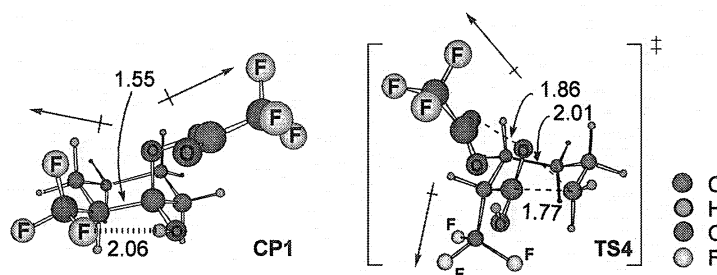


Figure 2. Optimized structure of CP1 and TS4.

4 発表、出版実績

Itoh, Y.; Yamanaka, M.; Mikami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13174-13175.

Itoh, Y.; Yamanaka, M.; Mikami, K. The International Conference on Fluorine Chemistry, P-39, 京都, 2004年5月。

伊藤、山中、三上、第51回有機金属討論会、PB109、学習院大学、2004年10月。

伊藤、三上、日本化学会第85回春季年会、1C2-16、神奈川大学、2005年3月。

溶液系およびイオン液体の電子および分子構造に関する研究

Study on electronic and geometrical structures in solution and ionic liquids

○濱口 宏夫、小澤 亮介、野本 知理、渡辺 大助（東大院理・化学）

1. 研究内容および方法、成果

1.1 ジフェニルアセチレン関連化合物の電子励起状態に関する研究

近年、ジフェニルアセチレン(DPA)を構成要素とした分子による分子デバイスや dendromer の光エネルギー捕集が報告され注目を集めている。これらの構成要素である DPA では紫外光による電子励起後、2つの一重項電子励起状態を経由して緩和するが、その際最低一重項電子励起状態はトランス型構造をとる。一方、1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene, TPB はフェニルアセチレン dendromer の構成要素であり、3つの DPA を組み合わせた構造であることからその励起状態の構造に興味を持たれるが、電子励起状態については基底状態、励起状態ともにあまり知られていない。

X線結晶解析によれば結晶中の TPB は平面ではなく2つのフェニル環が傾いた構造を取る。溶液中での基底状態の構造について検討するため、TPB のフェニル環の回転についてのエネルギー計算、および3種類のモデル構造（平面3回対称、1つのフェニル環が垂直、2つのフェニル環が垂直）について振動計算を行った。計算は Gaussian03 の HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d)、および MP2/6-31G(2d) (構造最適化のみ) レベルで行った。はじめにフェニル環の分子平面からの角度を各構造で固定して構造最適化を行った後、振動数計算を行った。計算の結果、フェニル環の回転障壁は 0.4~0.5 kcal/mol となり、非常に浅いポテンシャルを描いた。また、振動計算の結果、3つのモデル構造の振動数は非常に近かったが、ラマン散乱の偏光解消度の値は構造変化に敏感であり、それぞれ異なる値をとった。しかし、いずれの値も測定された偏光解消度とは異なっていた。これは、溶液中の TPB はモデル構造のような3回軸や鏡面对称性を持たないからと考えられる。以上の結果から、TPB は溶液中で非平面構造をとる可能性が高いことが示唆された。

1.2 アルキルイミダゾリウム系イオン液体のコンホメーション解析

イオン液体はイオンから構成される新しい種類の液体として、基礎研究、応用研究の観点から広く注目を集めている。イオン液体の性質や物性を理解する上でその液体構造に関する知見は必須であるものの、イオン液体自体の構造に関する研究は未だ緒についたばかりである。振動分光法はイオン液体の構造解析に関して、有力な武器となるが、大きな分子に関しては振動スペクトルの帰属が煩雑となり、解釈が困難になる場合がある。そこで、Gaussian03 (密度汎関数法: B3LYP/6-311+G**) を用いて、イオン液体のカチオン部分であるアルキルメチルイミダゾリウム ($[C_n\text{mim}]^+$, n:アルキル鎖の炭素数) の構造最適化、振動数計算を行い、実測のスペクトルと比較した上で、イオン液体中のイミダゾリウムカチオンの構造を解析した。

我々はこれまでにブチルメチルイミダゾリウムに関して密度汎関数法を用いた振動数計算のスペクトルを行い、実測のラマンスペクトルと比較した結果から、イオン液体中ではブチル基の C_7-C_8 炭素 (アルキル鎖の

末端炭素から順に C₇, C₈…と表記する) 回りのコンホメーションが *trans* であるものと、*gauche* であるものが混在していることを明らかにしている。今回、手始めに[C_nmim]⁺ (n=3~6) の各コンホマーのエネルギー計算によってカチオン単体のエネルギーの安定性を見積もった。その結果、どのカチオンでも all-*trans* 体が最も安定であり、C₇-C₈ 軸回りのコンホメーションが *gauche* であるものは *trans* 体に比べて、*gauche*+で 0.13~0.20 kcal/mol、*gauche*-で 0.58~0.60 kcal/mol 程度不安定であることが分かった。続いて、[C₅mim]⁺、[C₆mim]⁺に関してコンホメーションも考慮した計算を行った。計算による振動スペクトルを図2に示す。図から明らかなように、計算結果は実測のスペクトルをよく再現している。特に、計算結果のスペクトルで 600 cm⁻¹ と 625 cm⁻¹に現れる特徴的なピークはそれぞれ *gauche* 体、*trans* 体 (C₇-C₈ 回り) に帰属されるが、両者のバンドが実測のスペクトルでもはっきりと確認できる。従って、アルキルイミダゾリウム系のイオン液体中では C₇-C₈ 炭素回りのコンホメーションが *trans*, *gauche* であるものが混在することが分かる。また、各コンホマーはラマンスペクトルに現れる 600 cm⁻¹ と 625 cm⁻¹ のバンドによって区別が可能であることが明らかになった。これらの結果から密度汎関数法による振動数計算の結果はイオン液体のカチオンの構造、特にコンホメーションを解析する上で非常に有効であることが明らかになった。

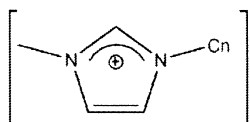


図1 アルキルメチルイミダゾリウム

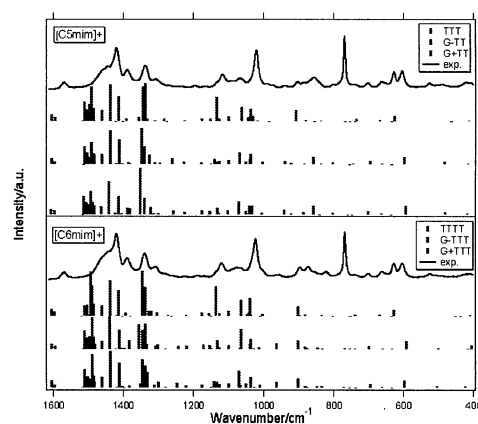


図2 [C_nmim]⁺の振動スペクトル

(棒：計算、線：実測)

2. 発表、出版実績または予定

- Tomonori Nomoto, Haruko Hosoi, Tatsuya Fujino, Tahei, Tahara and Hiro-o Hamaguchi, Excited-state structures and dynamics of 1,3,5-tris(phenylethynyl)benzene by time-resolved fluorescence spectroscopy, Discussion Meeting on Advances in Spectroscopy, Bangalore, India, February, 2005.
- 野本 知理, 細井 晴子, 藤野 竜也, 田原 太平, 濱口 宏夫, デンドリマー光エネルギー捕集の初期過程 : 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene の電子励起状態の構造とダイナミクス, 分子構造総合討論会, 広島, 9月, 2004年.
- 小澤 亮介, 林 賢, Saha Satyen, 濱口 宏夫
イオン液体の液体構造と回転異性体間のエネルギー差, 分子構造総合討論会, 広島, 9月, 2004年.
- Ryosuke Ozawa, Satoshi Hayashi, Saha Satyen, Hiro-o Hamaguchi, Coexistence of Two Distinct Structures in Ionic Liquids: Rotational Isomerism of the Butyl-methylimidazolium([bmim]⁺) Cation, International Conference On Raman Spectroscopy 2004, Gold Coast, Australia, 2004,

ナノ高誘電率絶縁膜の量子論的物性の第一原理計算による解明

First principles studies on the quantum properties of nano high-k dielectrics films

○白石 賢二、大谷 実、守谷 昌巳、小林 裕一郎、(筑波大学物理学系)

1 研究目的、内容

LSI の超微細化に伴い、電界効果型トランジスタ (MOSFET) に用いられる SiO_2 ベースのゲート絶縁膜の膜厚はすでに商品化されているものでさえ 15\AA に達している。その結果として、ゲート絶縁膜を通した量子力学的直接リーク電流の増大は著しく、これ以上の極薄化を行うと MOSFET としての機能が損なわれる段階にまで来ている。そのため、同じキャパシタンス容量を保ちつつ直接リーク電流を低減するために、従来の SiO_2 に比べて高い誘電率を有する「次世代高誘電率絶縁膜」の実用化が急務となっている。ところが、 ZrO_2 、 HfO_2 をはじめとする次世代高誘電率絶縁膜は、その基本物性さえ明らかにされていないのが現状である。本研究課題では次世代高誘電率絶縁膜の基本物性の中でも特にトランジスタ特性に影響を与えることが知られている膜中の不純物等欠陥の基本物性について考察し、その欠陥がトランジスタ特性に与える影響について第一原理計算を中心とする計算科学的手法によって考察し、多くの物理的に重要な知見を得るとともに、LSI 技術開発のトレンドを変えることになる大きな成果を得ることに成功した。

2 研究方法、計算方法

計算は一般化密度勾配近似及び局所密度汎関数に基づく第一原理計算によっておこなった。今回ターゲットの中心としたのは次世代高誘電率絶縁膜の中でも最も実用化が期待されている Hf 系酸化物である。計算は擬ポテンシャル法によって行い、波動関数は平面波基底によって展開した。また、欠陥を表すためにスーパーセル法を用いた。スーパーセルは 96 原子からなる構成されるものを用い、酸素空孔、窒素不純物等の欠陥の電子構造と原子構造を考察し、得られた計算結果を基礎にこれらの欠陥がトランジスタ特性に与える影響についても考察を行った。なお、計算に用いたパッケージは TAPP 及び CPMD である。

3 研究成果

3.1 酸素空孔と電子リーク電流との関係

イオン結晶である HfO_2 はその特徴から共有結合性の強い SiO_2 に比べ、酸素空孔の量が極めて多いことが知られており、酸素空孔の検討はトランジスタ特性を解明する上でも欠かすことのできないものである。図 1(a) に第一原理計算によって得られた酸素空孔の波動関数を示す。この図からわかるように、酸素空孔準位の波動関数は $\text{Hf}5d$ 軌道から構成されていることがわかる。また酸素空孔レベルは中性の荷電状態のとき (酸素空孔準位を電子が 2 個占有しているとき) には、 HfO_2 の伝導帯からおよそ $1\sim 1.6\text{eV}$ 程度低エネルギー側のギャップ中に出現するのに対し、+2 の荷電状態のとき (酸素空孔準位が空のとき) には、 HfO_2 の伝導帯付近あるいは HfO_2 の伝導帯中に位置する。このように電子の注入により酸素空孔のエネルギー準位が低エネルギー側にシフトするのは (いわゆる Negative-U の振る舞いを起こすのは)、電子注入が引き起こす大きな格子緩和によるクーロンエネルギーの利得が電子間反発力である Charging Energy を上回るためである。図 1(b),(c) に中性と +2 の荷電状態における酸素空孔付近の格子緩和の様子を表す。電子注入により、正イオンである

Hf イオンが酸素空孔位置に約 0.2Å 接近し、負イオンである O イオンが酸素空孔位置から約 0.2Å 遠ざかり、クーロン引力ポテンシャルが増大する。結果として Negative-U が生じるわけである。

以上の結果は、酸素空孔は電子を注入することによってギャップ中、それも Si の伝導帯付近にトラップ準位を作ることを意味している。これは電子注入によって HfO₂ 中のトラップ準位が増大し、HfO₂ の電子リーク電流が増加することを意味する。実際、このように電子注入によって HfO₂ 絶縁膜の Stress Induced Leak Current (SILC)が増加し、絶縁破壊に至ることは実験的に知られている。我々の計算により、酸素空孔が示す Negative-U 的振る舞いが HfO₂ 絶縁膜の絶縁破壊を支配していることを明らかにし、絶縁破壊に機構の解明に成功した[1]。本結果は Si テクノロジーにおいて2つの最も重要な会議の1つである International Electron Device Meeting (San Francisco, USA, 2004年12月)において発表し[1]、日刊工業新聞の記事(平成16年12月15日号付)にも取り上げられた [2]。

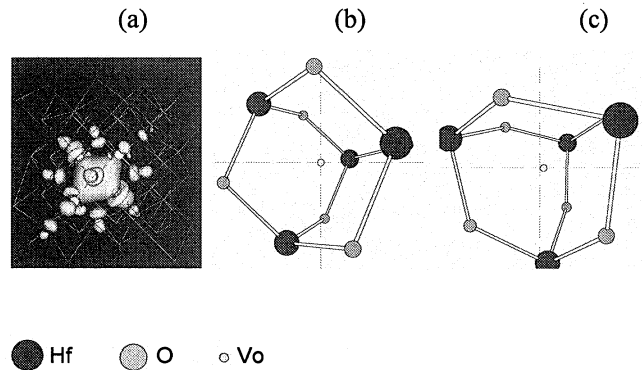


図1: 酸素空孔の波動関数とその周囲の原子変位。(a) 中性の酸素空孔の波動関数。(b) 中性の酸素空孔周囲の原子変位、(c)+2 荷電状態の酸素空孔周囲の原子変位。中性のときに比べ、+2 の荷電状態では Hf イオンが大きく遠ざかり、酸素イオンが近づいていることがわかる。

3.2 N不純物が酸素空孔に与える効果

最近の Hf 系絶縁膜はN添加を行うことが標準プロセスとなっている。そこで、我々はN不純物が HfO₂ 絶縁膜の物性に与える影響を検討した[3]。我々は酸素空孔とN原子との相互作用に焦点を絞って検討を行った。まず、N 原子が取り込まれる位置であるが、N原子は選択的に酸素空孔の近傍を占有することを明らかにした。この結果は、次のように考えることができる。酸素空孔レベルを元来占有していた電子が酸素よりも1個余分に電子を收容することのできる窒素原子に移動することがN添加系では生じるが、酸素空孔とNの距離が遠いとこの電子移動を起こすためにクーロンエネルギー損が増加するためであると考えられる。

次にN添加によって酸素空孔レベルがどのように影響を受けるかを考察した。N添加がないときには中性の酸素空孔レベルはギャップ中に存在していたのに対し、N添加を行った系では酸素空孔レベルは HfO₂ の伝導帯の中に入ってしまい、少なくとも電子リークには効きにくくなることがわかる。窒素添加によって酸素空孔レベルの大きな上昇が起こる理由は、中性の酸素空孔中の電子が近傍のNに移動することによって酸素空孔が局所的に+2の荷電状態になったからである。つまり前節で紹介した大きな格子緩和を起源とする Negative-U 的な性質がN添加によって引き起こされ、酸素空孔

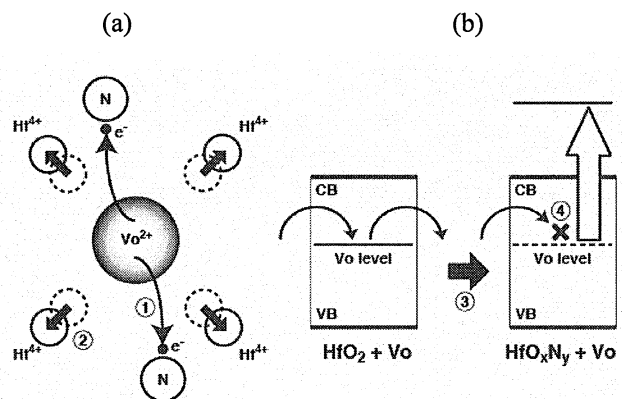


図2: 窒素添加の効果の模式図。(a) 窒素添加による Vo 周囲の格子変位。①窒素添加による Vo から窒素への電子移動。②Hf⁴⁺-Hf⁴⁺間のクーロン斥力による Hf 原子の外側への格子変位。(b) 窒素添加によるリーク電流の低減機構。③Hf⁴⁺イオンからのクーロン引力減少による大きな Vo 準位の上昇。④Vo 準位のギャップ中からの消失による Vo を介したリーク径路の遮断。

レベルの上昇が起こったわけである。現実にはN添加によって電子のリーク電流が 3~4桁減少することが報告されており、我々の計算結果はこうした実験結果を矛盾なく説明する。窒素添加の効果を表す模式図を図2に与える。

ここで、ひとつ重要コメントをひとつ付け加えたい。このように窒素添加によって酸素空孔レベルが不活性化することの起源はイオン結晶独特のクーロン相互作用によるものである。つまりこの計算によって得られた結果は非常に普遍的なものであり、結晶、アモルファスを問わずに必ず生じるものである。すなわち、我々の計算によって得られた概念は、極めて一般的なものであり、実際にLSI開発に利用されるアモルファス或いは多結晶の絶縁膜にも適用できるものであり、その波及効果は極めて大きい。

3.3 酸素空孔とフェルミレベルピンニング

HfO₂系絶縁膜では、p+poly-Si ゲートを用いた MISFET の閾値電圧(V_{th})が深くなる方向に大きくシフトすることが知られている。この現象はフェルミレベルピンニングと呼ばれ、HfO₂系絶縁膜を CMOS に適用するために是非とも解決しなければならない最大の課題の一つである。現実には HfO₂ においては、n+poly-Si ゲートと p+poly-Si ゲートのフェルミレベル位置の差はわずか 0.2eV であり、CMOS の構成が困難になっている。

我々は HfO₂ 中の酸素空孔の挙動に注目し、その起源の解明に成功した。我々が注目したのは、HfO₂ と poly-Si-gate 電極が接触したときに生じる反応である。HfO₂ から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応を考えてみる。その模式図を図 3(a)-(d)に与える。単純なエネルギー論では、バルクの HfO₂ から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応を考えると、Hfの方が Si より強く酸素と結合するという事実から吸熱反応になる。このエネルギー損は、第一原理計算等による見積もりからおおよそ 1.2eV 程度になる。ところが、このエネルギー損はバルクの HfO₂ での酸素空孔形成を仮定しているため、酸素空孔形成によって生じた 2 個の電子は、Si の伝導帯下端よりも 0.4eV 程高いところに位置する酸素空孔のエネルギー準位を占有することを前提としている (図 3(b))。ところが、HfO₂ が poly-Si ゲート電極と接触していると、

HfO₂ の酸素空孔のエネルギー準位を占有している 2 個の電子はフェルミレベルがより低いところに位置する Si 側に流入することになる (図 3(c))。その結果、電子移動によるエネルギー利得が生じるため、元来のエネルギー損 1.2eV は減少することになる。結果として n+poly-Si ゲートの場合にはおおよそ 0.4eV (=1.2-2×0.4) のエネルギー損になるのに対し、p+poly-Si ゲートの場合にはおおよそ 1.8eV (=1.2-2×(0.4+1.1)) のエネルギー利得が生じることになる。つまり、HfO₂ から酸素原子を引き抜き、バルク Si を部分酸化する反応は n+poly-Si ゲートの場合には吸熱反応で起こりにくいのに対し、p+poly-Si ゲートの場合には発熱反応で自発的に起こるわけである。その結果、界面を通して HfO₂ 側から電子が Si 電極側に流入することによる界面ダイポールが形成され、

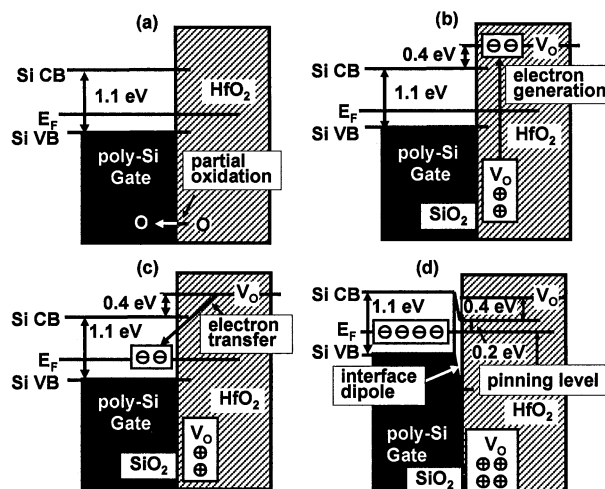


図 3: poly-Si ゲートの部分酸化を伴う HfO₂ 中の V_o 形成と続いて起こるゲート電極への電子移動の模式図。(a) HfO₂ から酸素原子を引き抜くことによる poly-Si 電極の部分酸化。(b) HfO₂ 領域での 2 個の電子の生成。(c) 続いて起こるゲート電極への電子の移動。(d) 界面の分極形成とそれに伴うゲート電極のフェルミレベルの上昇。

p+poly-Si ゲート電極のフェルミレベルが上昇することになる(図 5(d))。p+poly-Si ゲート電極のフェルミレベルの上昇は、HfO₂ から poly-Si ゲートへの電子移動によるエネルギー利得を減少させることになる。最終的には、界面反応はエネルギー利得がゼロになる位置に poly-Si ゲート電極のフェルミレベルが上昇したところで停止することになる。結果として得られる p+poly-Si のフェルミレベルの位置は、Si の伝導帯の下方約 0.2eV ということになる。驚くべきことに、酸素空孔モデルに基づいて算出した値(0.2eV)は実験を完全に再現する [4,5]。

本結果が示すことは、poly-Si ゲートで観測されるフェルミレベルピンニング現象はイオン結晶である HfO₂ をゲート絶縁膜として利用する以上避けられない現象である。すなわち、poly-Si ゲートと HfO₂ という組み合わせは次世代 LSI には使用してはならないということを意味している。本研究結果は、「高誘電率絶縁膜を用いて CMOS を作成するには金属ゲートの開発が急務である。」という重要なメッセージを半導体産業に与え、LSI 技術開発の流れを大きく変えることにつながった。本結果は Si テクノロジーにおいて 2 つの重要な国際会議の 1 つである 2004 Symposium on VLSI Technology (Honolulu, USA, 2004 年 6 月)で発表するとともに [4]、半導体デバイス雑誌として著名な「日経マイクロデバイス」の 8 月号の「今月のキーワード」として取り上げられた。さらに当該雑誌の 10 月号に本研究に関する記事の執筆を依頼され、執筆を行った [6]。半導体デバイスの雑誌である、「日経マイクロデバイス」に計算科学の研究が取り上げられること自体希有なことであり、この事実も本研究が半導体産業に対していかにインパクトが大きかったかを物語っている。

4 発表、出版実績または予定

1. ★K. Torii, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamabe, M. Boero, T. Chikyow, K. Yamada, H. Kitajima and T. Arikado, Tech. Digest of 2004 IEEE Int. Electron Device Meeting, San Francisco, p.129 (2004).
2. ★日刊工業新聞、平成 16 年 12 月 15 日、見出し「高誘電率ゲート絶縁膜、信頼性劣化機構を解明、セリート 第一原理計算を駆使、従来より精度よく予測」
3. ★N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, H. Kitajima and T. Arikado, Appl. Phys. Lett. **86**, 143507 (2005).
4. ★K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, Tech. Digest of 2004 Symposium on VLSI Technology, Honolulu, USA, p.108 (2004).
5. ★K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, and T. Arikado, Jap. J. Appl. Phys. PART 2-Express Letters **43** L1413 (2004).
6. ★白石賢二、山田啓作、知京豊裕、日経マイクロデバイス 2004 年 10 月号、p.55 (2004).
7. M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and K. Shiraishi, Appl. Phys. Lett. **85** 221 (2004).
8. M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and K. Shiraishi, J. Appl. Phys. **96** 5513 (2004).
9. S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, and K. Shiraishi, Jap. J. Appl. Phys. **43** 7837 (2004).
10. H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and K. Shiraishi, Jap. J. Appl. Phys. Part 1 **43** 8223 (2004).

第一原理分子動力学法による液体金属及び液体半導体の物性研究

A study of liquid metal and semiconductor by *ab initio* molecular-dynamics simulations

○森下 徹也（産業技術総合研究所）

1 研究目的、内容

非秩序相である液体金属（半導体）やアモルファス物質の静的及び動的な性質を、第一原理分子動力学シミュレーションによって解明することを目的としている。特に二体の原子間相互作用の足し合わせでは記述が難しい、共有結合性が保持されている液体やアモルファスをメインターゲットとする。このような液体は単純液体とは違い、温度や圧力変化に対して様々な異常な振る舞いを示す。また、異なる液相間やアモルファス相間の相転移の可能性を秘めており、物性研究において大きな興味もたれている。本研究では、様々な温度・圧力下における原子レベルの静的・動的構造を調べることで、上記のような相転移の可能性や物性変化を明らかにする。

今年度は、液体シリコン(Si)の圧力変化に伴う物性変化を中心に調べた。特に過冷却下における動的性質に関して、通常の液体では見られない圧力依存性が確認された。

2 研究方法、計算方法

単純液体は多くの場合、古典的な分子動力学計算でよく用いられている原子間相互作用で十分記述される。ほとんどの場合、原子間相互作用を二体間の相互作用の足し合わせで近似しており、レナードジョーンズポテンシャルはその代表例である。一方、共有結合性が原子間の相互作用に大きく占める液体（物質）は、このような取り扱い是不十分なことが多い。こういった物質を扱うための古典分子動力学計算用の原子間相互作用もいくつか提案されているが、結晶や液体、アモルファス相などのいくつかの相を同じ精度で扱うことは難しい。従って、複数の相や様々な温度圧力下での物性を系統的に調べるには、電子状態計算に基づく原子間相互作用をあらわに取り入れた第一原理分子動力学計算が必要となる。本研究では、第一原理分子動力学計算として **Car-Parrinello** の動力学手法を採用している。電子状態計算は、密度汎関数法を基に局所密度近似を取り入れて行っている。さらに温度制御に加えて圧力制御も行うため、圧力及び温度制御手法を組み込んだ定温定圧第一原理分子動力学（MD）計算を実行している。

3 研究成果

結晶 Si は常圧ではダイヤモンド構造をとるが、液体状態ではその特徴的な四面体構造は大きく崩れ、配位数が 6~7 の液体構造を形成する。隙間の多い四面体（ダイヤモンド）構造がつぶれた形状が局所的な液体構造となるため、密度は結晶の融解に伴って増加する。液相がより高密度であることや結晶ではダイヤモンド型構造となることなどは、水と共通の性質である。計算では、ダイヤモンド型結晶を融解させて Si の液相を用意し、十分平衡化させた後温度を下げて過冷却状態の液体 Si を準備した。体積が変化できる圧力制御手法を採用した第一原理 MD 計算であるため、融解に伴い体積が縮むのが我々のシミュレーションでも確認された。液体構造と拡散などの動的性質の圧力依存性を、1100K と 1500K の 2 つの温度（過冷却状態）で調べた。

一般的に拡散係数などの計算には多くの計算時間が必要とされている。従って、ひとつの温度圧力条件下で最大～90 ps の計算を実行した。

まず様々な圧力下の動径分布関数 $g(r)$ を比較した。1100K では 3.8 Å 近傍の第二ピークが 1500K より顕著である。これは、低温では局所的に四面体構造が回復されていることを示している。温度を一定に保ったまま圧力をあげていくと、いずれの温度においても前述の第二ピークが減少し、10GPa を超える圧力下ではピークとしてほとんど確認できなくなっている。従って、局所的な四面体構造の形成は圧力下では阻害されることがわかった。配位数も、15GPa を超える圧力では～8 までに増加している。

動的性質の圧力依存性も 1100K と 1500K の 2 つの温度について調べた。図 2 に示すのは 1100K における速度自己相関関数のパワースペクトルである。常圧では、結晶やアモルファスで観測される TA バンド ($\sim 100\text{cm}^{-1}$) が明確に確認できる。明らかに、高い過冷却下では四面体構造がある程度回復していることがわかる。一方 1500K のパワースペクトルには、明瞭なピークバンドは確認できなかった。従って、四面体構造の回復にはかなり高い過冷却度が必要だといえる。1100K における 100cm^{-1} 近傍のピークは圧力とともに減少しており、 $g(r)$ と同様に圧力による四面体構造の崩壊が反映されている。

パワースペクトルの周波数 0cm^{-1} での値は自己拡散係数に比例する。グリーン久保の公式より求めた拡散係数の圧力依存性を図 3 に示す。1500K では圧力とともに拡散係数が減少しており、通常の液体と同様の振舞いを示す。一方 1100K では圧力増加とともに拡散係数も増加しており、“異常”な拡散が確認される。これは水やケイ酸塩融体でも観測されており、

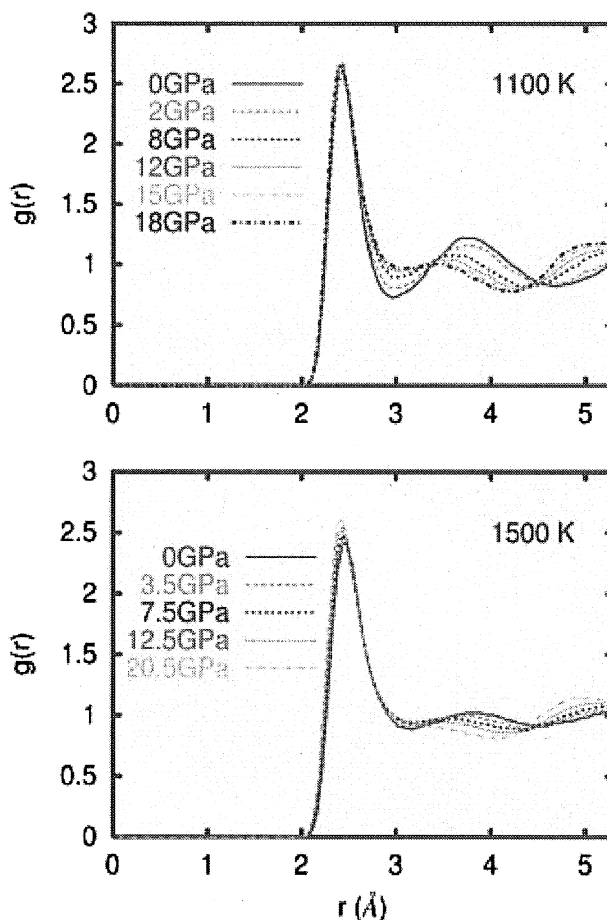


図 1：1100K と 1500K における液体 Si の動径分布関数 $g(r)$ の圧力依存性

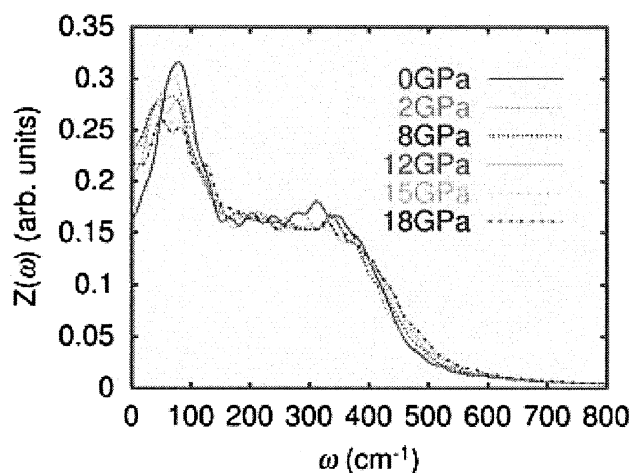


図 2：1100K における液体 Si の自己速度相関関数のパワースペクトル

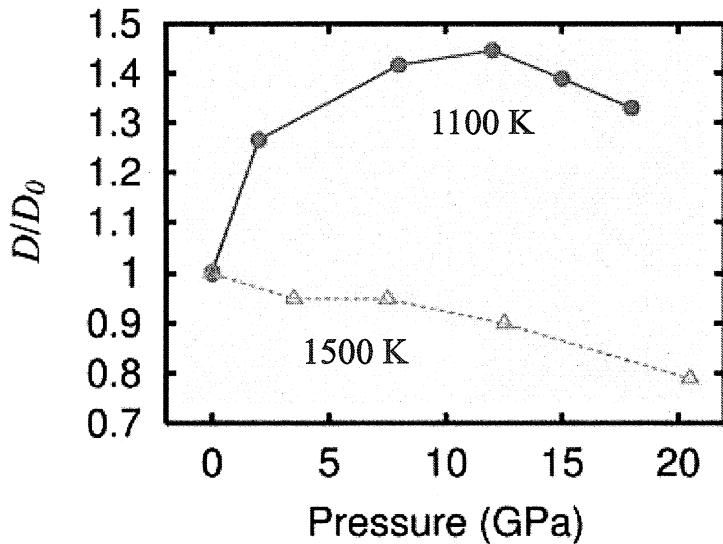


図3：1100K と 1500K における拡散係数 D の圧力依存性 (D_0 はそれぞれの温度における 0GPa での拡散係数)

$p_{ij}(t)$ の時間相関 $\langle p_{ij}(t) p_{ij}(0) \rangle$ を示す ($t=0$ で 1 となるように規格化)。時刻 0 で結合していたボン드가時刻 t でどれぐらいの割合で保持されているかが示されている。1100K では圧力増加に伴い、より短い時間でボン드가切れる傾向が確認できる。10GPa 前後を越えるとその傾向は明確ではなくなり、圧力依存性があまり見られない。1500K も同様で、むしろ加圧に応じて寿命が延びている (曲線を無限時間まで積分すると平均寿命が得られる)。これらの振舞いは、1100K での圧力に伴う増加と、1500K での加圧による拡散の減少をうまく説明している。すなわち、1100K の比較的低い圧力では共有結合の度合いが高く、原子の拡散が抑えられて

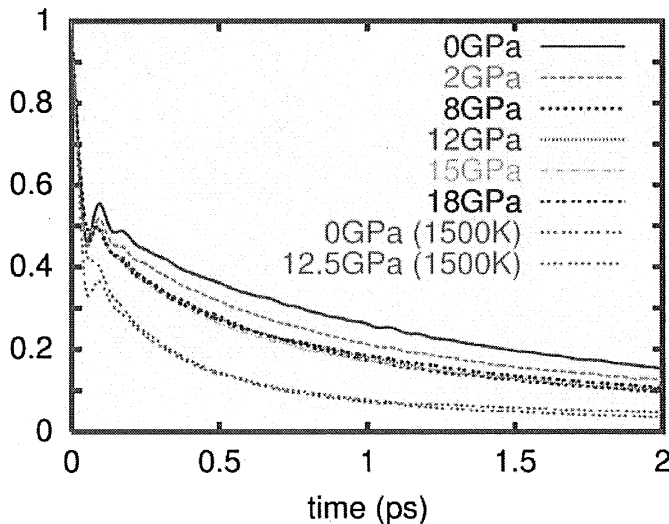


図4：1100K (及び 1500K) における各圧力下での $p_{ij}(t)$ の時間相関関数

液体 Si も同様の性質をもつことが明らかになった。-

原子間の結合の持続性も、拡散係数の振舞いと調和的な結果が得られている。以下の関係で定義される $p_{ij}(t)$ の時間相関は、近似的に r_c 以下の長さの原子間ボンドの寿命を与える。

$$p_{ij}(t) = \theta(r_c - r_{ij}(t))$$

ここで $r_{ij}(t) = |r_i(t) - r_j(t)|$ 、また $r_i(t)$ は i 原子の時刻 t における位置座標である。Štichら は、 $\sim 2.486 \text{ \AA}$ 以内に配置される Si 原子間には共有結合的なボン드가形成されることを報告している。そこで r_c を 2.486 \AA に設定し、共有結合的なボンズの持続性を調べた。図 4 には

いる。しかし圧力増加により共有結合性が低くなるため、拡散性が高くなると思われる。1500K では高い温度のために 0GPa でも共有結合性はすでに低く、従って加圧によるパッキング効果が支配的になり拡散が低くなったと考えられる。局所的に四面体構造が形成される割合の圧力変化に関しても、この解釈を支持する結果が得られた。

4 参考文献

- ★[1] T. Morishita, *High density amorphous form and polyamorphic transformations of silicon*, Phys. Rev. Lett. **93**, 055503 (2004).
- ★[2] T. Morishita, *Polyamorphic transformation of silicon in first-principles molecular-dynamics simulation*, J. Non-Cryst. Solids in submitting.
- ★[3] T. Morishita, *Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure*, in submitting.

学会発表

- T. Morishita, International Workshop on Polymorphism in Liquid and Amorphous Matter, Jul. 7-9, 2004, Grenoble, France.
- T. Morishita, The 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Jul. 11-16, 2004, Metz, France.
- T. Morishita, Computational Science Workshop 2005, Mar. 22-23, 2005, Tsukuba, Japan.
- 森下徹也, 第 18 回分子シミュレーション討論会, 2004 年 12 月, 京都大学
- 森下徹也, 日本物理学会第 60 回年次大会, 2005 年 3 月, 東京理科大学

フェレドキシンタンパク活性部位の電子状態および磁性

Electronic Structure and Magnetism at the Active Site in Ferredoxin Protein

○小田竜樹、城石裕幸、細川明彦、藤田豊久、山下和晃、前川森人（金沢大学 理学部）

1 研究目的、内容

フェレドキシンタンパクに含まれ鉄イオウクラスターは、生命活動において、電子伝達の重要な機能を果たしている。鉄イオウクラスターの活性部位と考えられている部分だけを取り出して、電子伝達のミクロなメカニズムを解明するため、電子状態計算が行われてきた。近年、実験的に、植物型フェレドキシンタンパク (Fd)とその酸化還元補酵素 (FNR)である分子との複合体分子の結晶化に成功し、構造解析が行われるようになってきた。この解析から、Fd から FNR への電子伝達のミクロなメカニズムを推察することが可能であるが、具体的な電子構造と関連させて説明されることには至っていない。複合体分子の電子論的理解と電子伝達メカニズムの解明の足がかりとして、Fd 活性部位の電子状態計算をより現実的に行う必要がある。そこで、活性部位のアミノ酸を取り入れた分子の電子状態を、酸化型および還元型について計算した。アミノ酸残基が、鉄イオウクラスターを保持し、電子伝達のために必要な環境を作り出していると考えられているが、電子伝達の過程で、活性部位付近のアミノ酸が電子論的にどの程度重要であるは、明らかではない。イオウ原子に結合した水素結合が、重要であるとの実験的報告があるが非経験的な電子状態計算から水素結合の役割は明らかになっていない。活性部位の鉄イオウクラスターを順次大きくしながら電子状態を計算することがまず重要なアプローチであると考えられる。

1.1 研究方法、計算方法

計算の対象とした鉄イオウクラスターは、

$[(\text{FeS})_2(\text{S-H})_4]^{2-/3-}$ (H 末端クラスター), $[(\text{FeS})_2(\text{S-CH}_3)_4]^{2-/3-}$ (メチル基末端クラスター),

$[(\text{FeS})_2\text{S}_4(\text{CH}_3\text{CO-Cys-NH}_2)_4]^{2-/3-}$ (システイン末端クラスター),

$[(\text{FeS})_2\text{S}_3(\text{CH}_3\text{CO-Cys-NH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_3\text{CO-Ser-Cys-Ala-Ala-NH}_2)]^{2-/3-}$ (7 残基ペプチドクラスター)

に加え、新たに

$[(\text{FeS})_2\text{S}_3(\text{CH}_3\text{CO-Cys-NH}_2)_4(16 \text{ amino acid residue})]^{2-/3-}$ (20 残基ペプチドクラスター) (図 1 参照)

の 5 種類である。ただし、Cys 由来の S 原子は、Cys の記号の中に含めずに記述した。アミノ酸を含むクラスターについては N 末端をアセチル基(-COCH₃)で、C 末端をアミノ基(-NH₂)で終端した。クラスターの原子構造は、X 線構造解析結果から得られている構造 (PDB コード: 4FXC) を用いた。計算には、計算ソフト AMBER

を用いて水素化した構造データを用いた。7 ペプチドクラスターでは、Cys 由来のイオウに 1 箇所、中心クラスター(FeS)₂に由来するイオウに 2 箇所に、アミノ酸残基主鎖の NH との水素結合が存在すると考えられる。

密度汎関数理論に基づいた、磁性体にも適用可能な第一原理分子動力学計算コードを用いた。(文献 T.Oda

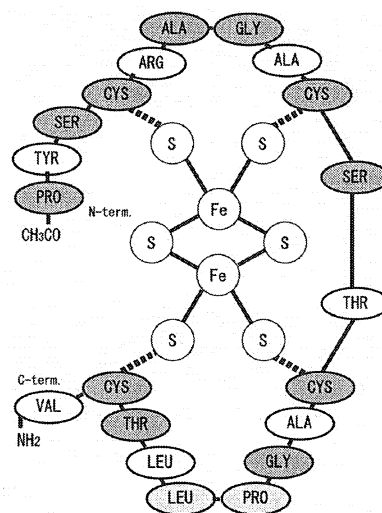


図 1 20 残基ペプチドクラスターの模式図

et al., Phys.Rev.Lett.**80**,1998,3622) このコードは、平面波基底、擬ポテンシャル法を用いている。電子状態をセルフコンシステントに収束させる場合、平面波基底関数の線形結合の係数を乱数を用いた初期値から出発し、波動関数を更新する型の計算を行っており、多くの場合、半自動的に基底状態に収束する。このため、基底状態だけに興味があるならば、磁性クラスターで多くの磁性状態を別々に計算する必要はない。

電子状態を具体的に示した結果については、鉄イオウクラスターを修飾したことによる電子状態の違いを明確にする目的で、末端部分の一部分を除いて、原子構造の最適化は行わなかった。

2 研究成果

計算した全ての酸化型クラスターにおいて、反強磁性が最も安定な磁性状態として得られた。図2は、20 残基ペプチドクラスターの電子状態密度である。活性中心におけるフェルミ準位付近の電子状態は、イオウと鉄の混成軌道により形成されていることが分かった。HOMO 準位は、イオウの 3p 軌道からなり、LUMO 準位は、鉄 3d 軌道の少数スピン状態から成っている。鉄 3d 軌道には 5 eV 程度の交換分裂がみられ、反強磁性基底状態は、イオウ 3p 軌道を媒介にした超交換相互作用に起因すると考えられる。20 残基ペプチドクラスターの、活性中心における HOMO-LUMO ギャップの大きさは、0.40 eV であり、より小さなクラスターではギャップが大きくなっている。またスピン状態に依存してギャップの大きさに大きな違いが見られた。この違いは水素結合により活性中心が歪んでいることに由来すると考えられる。

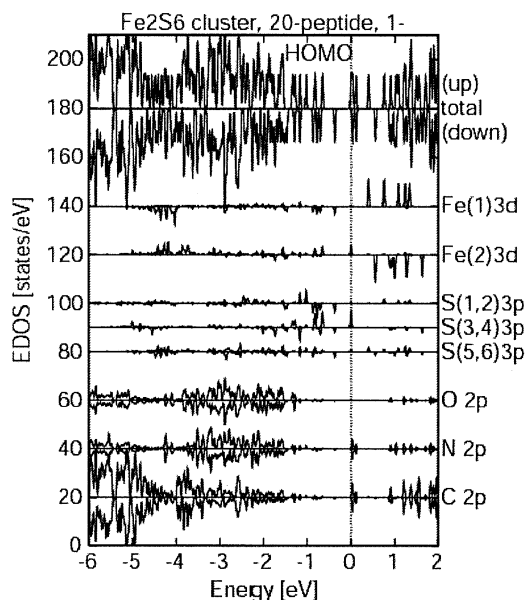


図2 20 残基ペプチドクラスターの電子状態密度

20 残基ペプチドクラスターの重要な特徴は、タンパク主鎖に正の電荷をもつ ARG 残基が存在することである。この電子状態がクラスター全体のフェルミ準位直上に現れており、クラスター全体として電子数が増えた場合は、このサイトに電子が入る。ARG は、タンパク質の安定な状態としては、GLU 等の負に帯電する残基と塩橋を形成していると考えられるが、電子伝達を行う補酵素との複合体では、この塩橋の付け替えが起こっており、電子伝達との関係で重要であると考えられる。

今回の計算では、ARG に GLU との塩橋を取り入れた計算も実施したことで、タンパク質主鎖の状態により、フェルミ準位付近の電子状態が大きく変化することがわかった。今後も、計算するクラスターを大きくすることにより、電子伝達に関する電子論的知見が得られるものと考えられる。

3 発表、出版実績または予定

(発表) 城石裕幸, 小田竜樹, その他 2 名, 第 2 回ナノ学会, 東京, 2004 年 5 月 9 日.

小田竜樹, その他 3 名, 物理学会, 青森大学, 2004 年 9 月 15 日.

小田竜樹, その他 3 名, 分子構造総合討論会, 広島市国際会議場, 2004 年 9 月 28 日.

T. Oda, et al., 9th International Conference on Molecule-based Magnets(ICMM 2004),

Tsukuba, 2004 年 10 月 6 日; H. Shiroishi, T. Oda, et al., ICMM2004, Tsukuba, 2004 年 10 月 5 日.

(出版実績、予定) H. Shiroishi, T. Oda, et al., Mol. Simul., **30** (2004) 911-915; T. Oda, et al., Polyhedron, (2005), in press.; H. Shiroishi, T. Oda, et al., Polyhedron, (2005), in press.

Pt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応に関する理論的研究

Theoretical study of cyclohexane dehydrogenation on Pt(111)

○津田 宗幸 (大阪大学)

1 研究目的、内容

次世代エネルギー源として水素に多くの注目が寄せられており、燃料電池を代表例としたアプリケーションの実用化に向けて多くの研究開発が進められている。水素を燃料として供給するまでに、水素を大量、かつ安全に貯蔵する必要がある(cf. DOE 目標値: 6.5 wt%, 62.0 kgH₂/m³)³が、最適な水素貯蔵・供給システムは未だ確立されていない。そのような背景の中、シクロヘキサン(C₆H₁₂)が水素貯蔵材料として本命視されている。シクロヘキサンは、常温・常圧で液体であるため、安定した形で水素を貯蔵・供給することが可能である上、貯蔵能に優れている(7.2 wt%, 56.0 kgH₂/m³; C₆H₁₂ → C₆H₆ + 3H₂)という点から大きな期待が寄せられている。シクロヘキサンは、白金触媒の下、高温(≈573 K)で効率良く脱水素反応を行うため、より低い温度で脱水素反応させる比較的安価な触媒が望まれる。しかし、シクロヘキサンの脱水素反応は、その系の複雑性も伴い、詳細な脱水素反応プロセスは未だ理解されていないのが現状である。そこで、我々は微視的な観点から、ナノ微粒子や、ステップ端などの表面欠陥のような特異な形状をもつ触媒に適用することができる1原子、または数個の原子で構成されたクラスターの遷移金属触媒を用いたシクロヘキサンの脱水素反応を解析してきた。

シクロヘキサンは、その下向きのアクシアル水素を触媒に向けて安定に吸着し、触媒はそのC-H結合からH原子を引き抜き、H原子と結合を形成する。その際の触媒作用は、触媒に向けられたC-H結合にのみ作用する。また、シクロヘキサンのC-H結合は隣接したものから1本ずつ解離され、最終的にベンゼン(C₆H₆)となる。本研究では、Pt(111)をモデル化した比較的大きなPt₁₈クラスター(1層目:12個, 2層目:6個)を用い、シクロヘキサンの脱水素反応における最初の重要なステップである中間体のシクロヘキシル(C₆H₁₁)までの反応を扱い、クラスターから今回の表面へ拡張することでその触媒作用がどのように変化するか比較検証することを目的とする。

2 研究方法、計算方法

本研究では、密度汎関数理論(DFT)に基づいた全エネルギー計算を行い、シクロヘキサンとPt(111)をモデル化したPt₁₈クラスター(1層目:12個, 2層目:6個)との相互作用を解析する。Pt-Pt距離はバルク値2.77 Åに固定する。シクロヘキサンの分子面は、理論、実験の両面で示唆されている安定な吸着構造のように、すなわち、Pt(111)にほぼ平行に、下向きの3個のアクシアル水素(分子面に対してほぼ垂直に結合されているH原子)をPt(111)の3個のPt原子のほぼ真上に来るように配置させる。なお、参照モデルとして用いるcyclohexane/Ptは、下向きのアクシアル水素1個とPt原子1個とをC, H, Ptが一直線上になるように、また、cyclohexane/Pt₃は、下向きのアクシアル水素3個をPt-Pt距離2.77 Åの正三角形に配置したPt原子3個のほぼ真上に来るように配置させている。

計算にはGaussian 03プログラムを使用し、DFTにはBecke-Perdew-Wangの交換・相関汎関数を適用する。また、C, Hには6-31G(d,p)基底系、PtにはHay-Wadtの基底系を使用する。

3 研究成果

本研究では、DFT に基づいた全エネルギー計算を行い、Pt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応を解析した。シクロヘキサンはPt(111)上に吸着した後、C-H結合を伸長させながら、さらにPt(111)に接近する。その後、Ptに下向きのアクシアル水素を引き抜かれ、H-Pt結合が形成される。一方、残された中間体のシクロヘキシルはPt(111)から脱離する過程で遷移状態をとる。その後、Pt(111)上の引き抜かれたアクシアル水素はホローサイトに移動し、シクロヘキシルはPt(111)上に吸着し安定化する。この一連の反応におけるC-H結合解離に対する活性化障壁は、1.18 eVであり、Pt₃クラスターを脱水素触媒としたとき(1.31 eV)に比べ若干小さい。これは、シクロヘキシルの脱離のさせやすさに関係しており、その脱離エネルギーが小さいほど、C-H結合解離に対する触媒活性は高いと結論付けられる。

4 発表、出版実績または予定

- ★[1] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“*Ab Initio* Study of Cyclohexane Dehydrogenation with a Transition Metal (Pt, Pd, Ni and Cu) Atom”,
Journal of the Physical Society of Japan 73 (2004) 1281-1284.
- ★[2] 津田宗幸, Wilson Agerico Diño, 中西寛, 笠井秀明,
「シクロヘキサンの脱水素反応における遷移金属(Pt, Pd, Ni, Cu)原子の触媒作用」,
真空 47 (2004) 155-158.
- ★[3] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“*Ab Initio* Study of H₂ Desorption from Magnesium Hydride MgH₂ Cluster”,
Journal of the Physical Society of Japan 73 (2004) 2628-2630.
- ★[4] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Susumu Watanabe, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“Cyclohexane dehydrogenation catalyst design based on spin polarization effects”,
Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004) S5721-S5724.
- ★[5] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Susumu Watanabe and Hideaki Kasai,
“First Principles Interpretation of Cyclohexane Dehydrogenation Process Using Pt”,
Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) 402-405.
- ★[6] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Susumu Watanabe, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“Cyclohexane Dehydrogenation Process Design Using Ni -Spin Polarization Effects-”,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 2 (2004) 200-204.
- ★[7] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“Hemoglobin Components as Cathode Electrode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cells”,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 2 (2004) 226-229.
- ★[8] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi and Hideaki Kasai,
“Orientation dependence of O₂ dissociation from heme-O₂ adduct”,
Chemical Physics Letters, 402 (2005) 71-74.
- ★[9] 津田宗幸, Wilson Agerico Diño, 中西寛, 渡辺晋, 笠井秀明,
「第一原理計算によるPt(111)上におけるシクロヘキサンの脱水素反応」,
真空 48 (2005) 208-210.
- ★[10] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai,
“Hydrogenase-based nanomaterials as anode electrode catalyst in polymer electrolyte fuel cells”,
Solid State Communications 133 (2005) 589-591.
- ★[11] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai,
“Spin Polarization Effects on O₂ Dissociation from Heme-O₂ Adduct”,
Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) L57-L59.
- ★[12] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai and Hiroshi Nakanishi,
“Magnetized/charged MgH₂-based hydrogen storage materials”,
Applied Physics Letters 86 (2005) 213109.
- ★[13] Muneyuki Tsuda, Wilson Agerico Diño and Hideaki Kasai,
“Behavior of hydrogen atom at Nafion-Pt interface”,
Solid State Communications 134 (2005) 601-605.

ab initio MO 法による芳香族クラスターの研究

An ab initio MO study of the structure of the aromatic cluster

○佐伯盛久（日本原子力研究所）

1 研究目的、内容

クラスターは凝縮相の微視的なモデルとして捉えられることが多いが、実際に中性の大きなサイズのクラスターの構造を調べ、凝縮相の構造との比較を直接行った研究例はほとんどない。近年、報告者はナフタレン誘導体である 1-ナフトールのクラスター(1-NpOH)_n (n=1-30) を真空中において生成し、赤外-紫外二重共鳴法により n=1-9 の振動スペクトルを測定することに成功した。そして測定した振動スペクトルに基づき、1-ナフトールは結晶中では鎖状構造をとるのに対し、n=3-9 のサイズ領域ではクラスターの構造は結晶とは異なっていることを明らかにした。

通常、赤外-紫外二重共鳴法により測定したクラスターの振動スペクトルの解析は、ab initio MO 計算によりいくつかの安定構造を求め、それぞれの安定構造の振動数を計算し、計算結果と測定した振動スペクトルとの比較をすることにより行われる。そこで、本研究でも ab initio MO 法により(1-NpOH)_n の構造最適化を行うことを試みた。しかしその過程において、「1-NpOH は芳香族環と水酸基をあわせ持つ分子なので、芳香族環どうしに働くπ-π相互作用と水酸基間で形成される水素結合の双方を適切に見積もることができる、電子相関を考慮した高精度計算を行う必要がある」ことが明らかになってきた。昨年度はπ-π相互作用に関する知見を得るために、ナフタレン単量体および 2 量体をモデルとして様々なレベルでの計算を行った。その結果、以下のようなことがわかった。

- ① ナフタレンどうしに働くπ-π相互作用を取り扱うには電子相関を考慮した計算を行う必要があるが、MP2/6-31G レベルでナフタレン単量体の構造最適化および振動数計算をすると平面よりも歪んだ構造が安定構造として求められる。ナフタレン単量体の構造の歪みは 2 量体でのπ-π相互作用を正確に見積もる上で障害になる。この問題は s, p, d-型の polarized function や s, p-型の diffuse function を 6-31G に加えても解決せず、さらには 6-311G を用いても解決されない。しかし、d-型の diffuse function を含む 6-31G*(0.25)を用いると平面对称性(C₂)を保った安定構造を得ることができる。一方、Dunning's correlation consistent basis sets を用いると一番小規模な cc-pVDZ を用いても、平面对称性を保った安定構造を得ることができる。
- ② ナフタレン 2 量体では MP2/6-31G*(0.25)では stacked-C₂, stacked-D_{2d} が MP2/cc-pVDZ では stacked-C₂, stacked-D_{2d}, stacked-D_{2d}, H-bonded-C_{2v} が安定構造として求まり (図 1)、さらに、いずれのレベルにおいても stacked-C₂ が最安定構造として計算される。

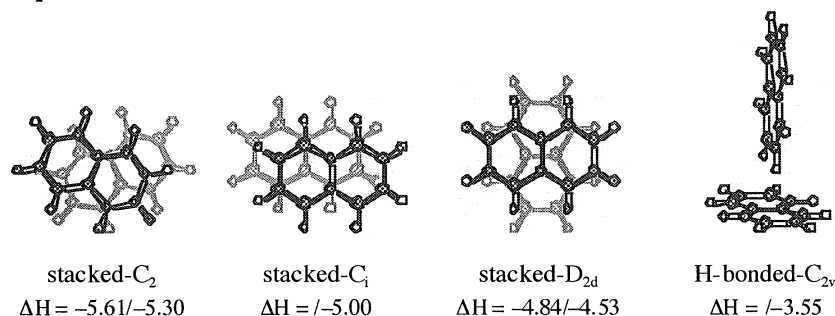


図1 (Naph)₂の安定構造 (エネルギーの単位はkcal/mol)

本年度は、ナフタレンでの計算結果を基に当初の目的であるナフトール 2 量体の安定構造を探索し、求めた安定構造について振動数を計算した。そして、IR-Dip 分光法により測定した振動スペクトルと計算結果の比較を行ったのでここに報告する。

2 研究方法、計算方法

水素結合および π - π 相互作用では分散力が非常に重要であるので、電子相関を考慮した MP2 法で計算を行った。基底関数は 2 種類の相互作用をとともに見積もるために Dunning's correlation consistent basis sets を用いるのが適切だと考えられる。どちらの相互作用計算でも diffuse function を含む基底関数を用いることが推奨されているが(J. E. D. Bene and M. J. T. Jordan, J. Mol. Struct. 573 (2001) 11; P. Hobza *et al.*, *ibid.* 573 (2001) 43)、diffuse function を含む Dunning's correlation consistent basis sets を用いると基底関数の数が大きくなりすぎてしまい、振動数計算が非常に困難になってしまう。そこで、一番小規模な cc-pVDZ を用いて計算を行った。MP2/cc-pVDZ ではナフタレンやナフトール単量体を平面对称性を保った構造が安定構造として求めることができるので、 π - π 相互作用を見積もるには適切な方法であるといえる。計算プログラムは Gaussian03 を使用した。

3 研究成果

ナフトール 2 量体(1-NpOH)₂の構造探索を行うために、まず初期構造を設定する必要がある。そこで、すでに求めた(Naph)₂のうちより安定な stacked-C₂, stacked-D_{2d}構造を基にして、その 1 位を水酸基に置換したものを初期構造として用いた。それらの初期構造より複数の安定構造が得られたが、そのうちより安定な 2 つの構造を図 2 に示す。

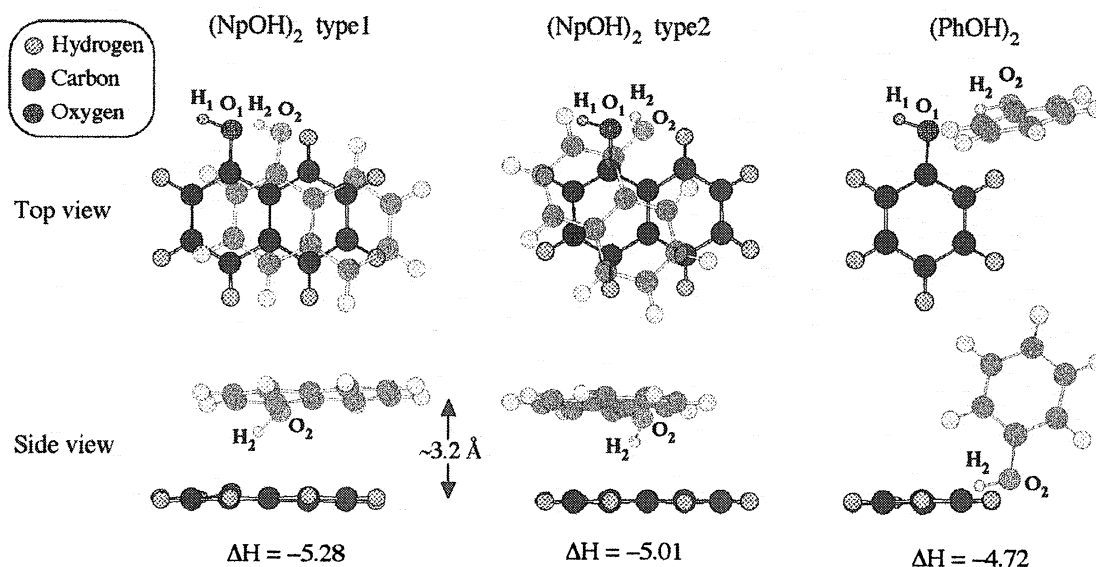


図2 (1-NpOH)₂および(PhOH)₂の安定構造 (エネルギーの単位はkcal/mol)

比較のため、同様の計算レベルで求めたフェノール 2 量体(PhOH)₂の最安定構造も示す。図 2 より、(1-NpOH)₂ type1&type2 では O₁...H₂-O₂ 間で水素結合を形成すると同時に、ナフタレン環どうしが平行に並んでいることから、分子間で π - π 相互作用していることがわかる。一方、(PhOH)₂でも分子間水素結合は形成されているが、ベンゼン環どうしはほぼ垂直に配列しており、環どうしの相互作用はないことがわかる。(1-NpOH)₂ type1,

type2 および(PhOH)₂で O₁...H₂間距離を比較するとそれぞれ 2.093, 2.073, 1.888 Å となっており、(PhOH)₂では(1-NpOH)₂よりも原子間距離が 0.19–0.21 Å 短くなっている。さらに、(1-NpOH)₂ type1, type2 および(PhOH)₂の結合エネルギーΔHを比較すると、(1-NpOH)₂の方が(PhOH)₂よりも 0.29–0.56 kcal/mol 安定である。これら2つの事実は、(PhOH)₂の方が(1-NpOH)₂よりもより強い水素結合を形成するが、(1-NpOH)₂ではナフタレン環どうしがπ-π相互作用することにより、総和として(PhOH)₂よりも大きく安定化していることを示唆している。

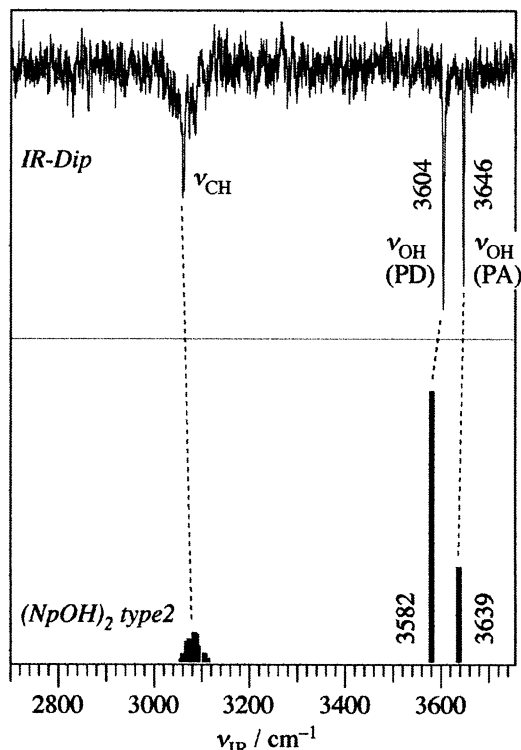


図3 (1-NpOH)₂の振動スペクトル

次に、(1-NpOH)₂の振動数解析を行った。MP2/cc-pVDZ レベルでは(1-NpOH)₂の基底関数は388個となり、解析的な振動数計算を行うのは、使用ディスク容量を考えると、困難である。そこで、Freq=Numerical オプションを用いて数値的に振動数を計算した。これは非常にCPU時間を消費する計算であり、(1-NpOH)₂ type2について振動数解析を行ってみた結果、NEC SX7でも1500時間程度要することがわかった。現在、(1-NpOH)₂ type1についても振動数解析を進めている。

図3に計算により得られた(1-NpOH)₂ type2の振動スペクトルをIR-Dip分光法により測定したスペクトルとともに示す。1-ナフトール単量体でO-H伸縮振動の実験値と計算値を比較することにより、scaling factorを0.956と決定した。振動数より3050 cm⁻¹付近のバンドは1-ナフトールのC-H伸縮振動ν_{CH}に、3604, 3646 cm⁻¹のバンドは2つの1-ナフトールのO-H伸縮振動ν_{OH}に帰属できる。ν_{OH}は水素結合を形成することで低振動数側にシフトすることが知られており、これより、3604, 3646 cm⁻¹のバンドはそれぞれプロトン供給側のO-H伸縮振動ν_{OH}(PD)および受容側のO-H伸縮振動ν_{OH}(PA)に帰属できる。

計算結果は測定した振動スペクトルを比較的良好に再現しており、type2でも実験結果を説明できることがわかる。しかし、(1-NpOH)₂ type1の方がtype2よりも安定であり、実験の再現性がよくなることが期待される。

観測した(1-NpOH)₂と(PhOH)₂の振動スペクトルより、水素結合したν_{OH}(PD)バンドの振動数シフトΔνを比較すると、(1-NpOH)₂では単量体のν_{OH}(3655 cm⁻¹)よりも51 cm⁻¹しかシフトしていないのに対し、(PhOH)₂では単量体のν_{OH}(3657 cm⁻¹)より127 cm⁻¹もシフトしている(例えばT. Ebata *et al.*, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5761)。このことは(PhOH)₂の方が(1-NpOH)₂よりも水素結合で強く相互作用していることを示しており、安定構造を比較した時の結論と一致している。本研究のレベルでΔνを計算すると、(1-NpOH)₂ type2では73 cm⁻¹、(PhOH)₂では116 cm⁻¹と見積もられ、観測された振動数シフトの傾向をよく再現している。

以上、① MP2/cc-pVDZ レベルの構造および振動数計算で観測した振動スペクトルをよく説明できる結果を得られる、② (PhOH)₂では2つのPhOHが水素結合だけで相互作用しているのに対し、(1-NpOH)₂では水素結合およびπ-π相互作用の2つの相互作用により安定化している、ことがわかった。水素結合力は(1-NpOH)₂よりも(PhOH)₂の方が強いが、総和の相互作用エネルギーは(1-NpOH)₂の方が大きい。これは、(1-NpOH)₂では芳香族環のサイズが大きくなっていることによりπ-π相互作用が強まり、芳香族環がその配置をとることにより水素結合力が弱められているためと考えられる。

4 発表、出版実績または予定

- ・ 佐伯、平田、作花、大場、横山 分子構造総合討論会 2004年9月(広島)
- ・ 佐伯、大場、横山 第52回応用物理学関連連合講演会 2005年3月(埼玉)
- ・ 佐伯、藤井、横山 “Theoretical study of structure and frequency of naphthalene dimer” 投稿予定

Ab initio 分子軌道法による α -シアル酸、 β -ガラクトース、及びシアリルガラ

クトースのコンホメーション解析

Conformational studies of alpha-sialic acid, beta-galactose, and sialylgalactose by ab initio molecular orbital methods

○澤田 敏彦 (岐阜大院・連農)

1 研究目的、内容

シアリル α -2-3 又は 6 ガラクトースは、糖脂質や糖タンパク質の非還元末端側に存在しており、生体内で様々なレセプターと相互作用する。これまでに、シアロ糖鎖の構造や糖鎖-レセプター相互作用を、実験的に解析した例はあるが、高精度な理論計算で検討した報告はない。従って、相互作用のメカニズムを化学的に理解するためにシアロ糖鎖を高精度な分子軌道法で研究する必要がある。我々は理論研究の1段階目として、単糖である Neu5Ac α 1 (図1)の安定構造、安定構造間の異性化、及び擬似的な水和構造について検討した。

2 研究方法、計算方法

1における C-OH 結合間回転異性体を検討した。異性体を作成する際の基本構造は、6員環コンホメーションを 2C_5 とし、2面角 $H_5-C_5-N-H_N$ を 180 度に設定した。そして、 $C_6-C_7-C_8-C_9$ 間の立体配座を図2のように配向させた。最後に、4, 7, 8, 9 位 OH 基の水素原子を g+, a, g- に配向させ、81 個の C-OH 結合間回転異性体を得た。作成した初期構造を HF/3-21G(d) で構造最適化した後、安定な構造を B3LYP/6-31G(d,p) で再度最適化した。安定構造に対する水分子の影響を調べるために、安定構造中の分子内水素結合周辺に水分子を配置して構造最適化した。全ての計算は GAUSSIAN98 で行なった。

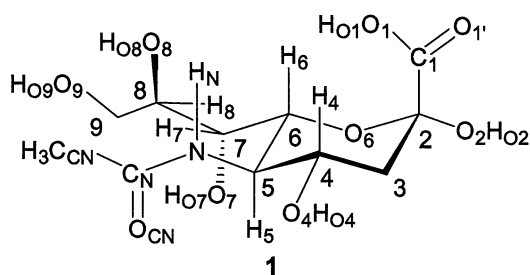


図1. α -N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) 1.

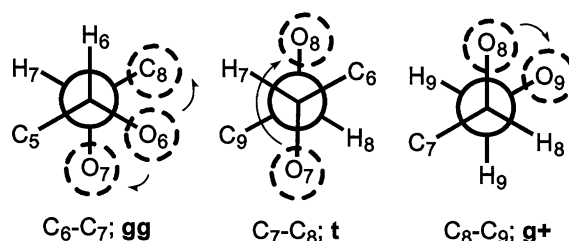


図2. Initial orientations at C_6-C_7 , C_7-C_8 , and C_8-C_9 bonds of Neu5Ac 1.

3 研究成果

1の安定構造を、2.0 kcal/mol 以内で5タイプ13個見出した。安定構造では、6員環の 2C_5 コンホメーションと $C_6-C_7-C_8-C_9$ 間の配向 gg, t, g+が保たれていた。いずれの構造も分子内水素結合を複数個もつが、その数と安定性の間に顕著な相関は見られなかった。最も安定な構造は A_4a (図3)であり、分子内水素結合 $H_{O_9}\cdots O_8H_{O_8}\cdots O=C_1$ 及び $H_{O_7}\cdots O=CHN-C_5$ を形成した。本構造は Neu5Ac α -メチルグリコシド メチルエステルの結晶構造と類似した。引き続き、安定構造間の異性化すなわち分子内水素結合の組み換えに必要な活性化エ

エネルギーを計算した結果、2.8-6.1 kcal/mol であった。これらの情報は、シアロ糖鎖—レセプター相互作用における Neu5Ac α の構造的な振る舞いを考察する上で基礎となる。

各安定構造について Neu5Ac α -water 複合体を構造最適化したところ、分子内水素結合が壊れて **1** と水分子の間で新たな水素結合が形成された (図 4)。特に、水素結合ネットワーク O₈H₀₈⋯H₂O⋯O=C₁ の形成は NMR でも確認されている。水分子が分子内水素結合の間に挿入されたことで、Neu5Ac α -water 複合体における Neu5Ac α の構造が互いに類似した。従って、水溶液中における Neu5Ac α の構造は、気相中のそれよりも自由度が低いと考えられる。一方で、Neu5Ac α -water 複合体のフロンティア分子軌道は、基にした気相構造のそれとほぼ同じ分布だった。また水和エネルギーは水分子 1 個あたり 13-14.1 kcal/mol であった。今後、本研究をもとにして Neu5Ac α 2-3Gal の構造や、レセプターの活性部位と Neu5Ac α の相互作用について検討する。

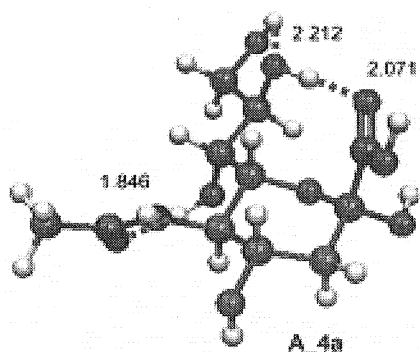


図 3. The stable structure A_4a of Neu5Ac α 1

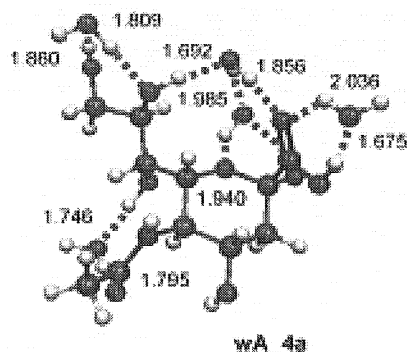


図 4. The optimum structure wA_4a of the stable structure A_4a complexed with 5 waters.

4 発表、出版実績または予定

澤田敏彦、橋本智裕、中野博文、重松幹二、石田秀治、木曾真、2004 年度日本農芸化学会、広島、3 月、2A27a12.

澤田敏彦、橋本智裕、中野博文、重松幹二、石田秀治、木曾真、22nd International Carbohydrate Symposium, UK, Glasgow, July, 2004, P324.

澤田敏彦、橋本智裕、中野博文、重松幹二、石田秀治、木曾真、分子構造総合討論会 2004、広島、9 月、2P059.

澤田敏彦、橋本智裕、中野博文、重松幹二、石田秀治、木曾真、*J. Phys. Chem A*、投稿中。

ジオキセタノンの分解に伴うホタルオキシルシフェリンの

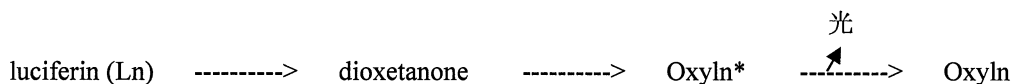
高効率電子励起生成反応素過程の量子化学計算

The quantum chemical calculation of high-efficient electronic excitation process of firefly oxyluciferin with the decomposition of the dioxetanone

○ 小田井 圭 (湘北短期大学)

1 研究目的、内容

ルシフェリン(Ln)は生物発光の基質分子の通称である。ホタルの発光反応には、ATP、 Mg^{2+} および O_2 の存在下で Ln に酸素添加酵素ルシフェラーゼを混合する必要がある。これにより、Ln からジオキセタノン(dioxetanone)という不安定な遷移状態を経て、励起オキシルシフェリン (Oxyl n^*)と CO_2 に分解される。そして、このOxyl n^* から基底状態へ遷移する際に光が放射されると考えられている。その発光量子収率は0.88と言われており、際立って大きいことで知られている。



本研究の目的は、熱の発生を伴わないこの発光現象のメカニズムを実験的・理論的に解明することである。その準備としてこれまでに、ルシフェラーゼを含まない、より単純な Ln の化学発光系を取り上げ、その反応素過程について実験・理論の両面から研究を行ってきた。今回は、実験で観測されていない遷移状態ジオキセタノンに注目し、その構造を理論的に解析した。

2 研究方法、計算方法

以前、半経験的分子軌道法のプログラム MOPAC(AM1)¹⁾により、遷移状態であるジオキセタノンの安定構造を探索し、その構造を初期状態としてOxyl n と CO_2 と分解する反応座標をIRC計算により求めた。各反応座標上での励起エネルギーはINDO/S法により求めた。

この計算を、より詳細に検討するため、非経験的分子軌道法 *ab initio* により遷移状態ジオキセタノンの構造探索を行った。使用したプログラムは gaussian²⁾である。密度汎関数法(RB3LYP)を使用し、基底関数系は6-311+G (2d,p) を使った。キーワードは OPT=TS である。この基底関数系を選んだ理由は、Ln の発光過程ではイオン化状態などが出現するため、今後の計算との整合性を考え分散関数や分極関数を考慮した。

TS計算により得られた構造が遷移状態であることを確認するため振動計算を行い、虚の振動数がひとつあることの確認も行った。CPU 利用時間に余裕があれば、その上で、反応座標計算用のキーワード IRC=(STEPsize=15、MAXPOINT=30、internal、CALCFc)を使用し、IRC探索を行う予定であった。半経験的分子軌道法の結果に反して、3つの遷移状態が見つかったため、CPU利用時間が不足し、今回は計算できなかった。

3 研究成果

半経験的分子軌道法の計算により、ジオキセタノンから Oxyln と CO₂ とに分解する過程において、Oxyln* のエネルギーと非常に接近する点(座標)を見出し、ジオキセタノンから Oxyln*へと変化する様子をとらえることが出来ている (図 1)。

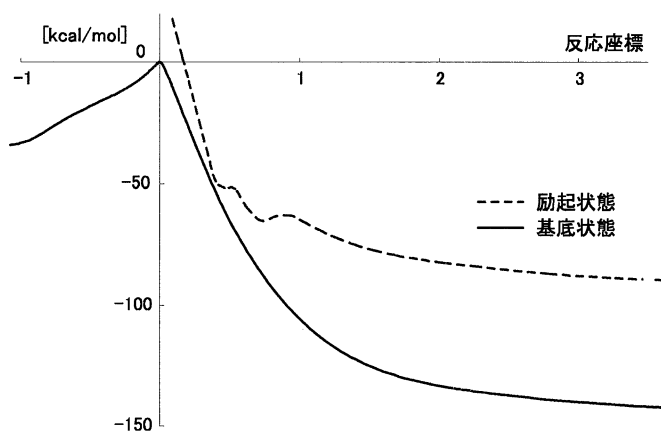


図 1. ジオキセタノン分解反応の反応座標

今回、非経験的分子軌道法を使用して計算した結果、3つの遷移状態と考えられる構造を得られた(図 2)。図 2 中の type II については、振動計算の途中で異常終了してしまい計算を継続することができなかった。MOPAC で得られた構造は、type I に似た構造であった。Type II, type III については、半経験的分子軌道法では見出せなかった構造である。全エネルギーは、type I > type II > type III の順序である。今後は、得られた 3 つの遷移状態に対して、IRC 計算を実施して、ジオキセタノンから Oxyln と CO₂ とに分解する過程を詳細に検討したい。現在、MP2/6-31G(d,p)レベルでの IRC 計算を実行中だが、よい結果は得られていない。

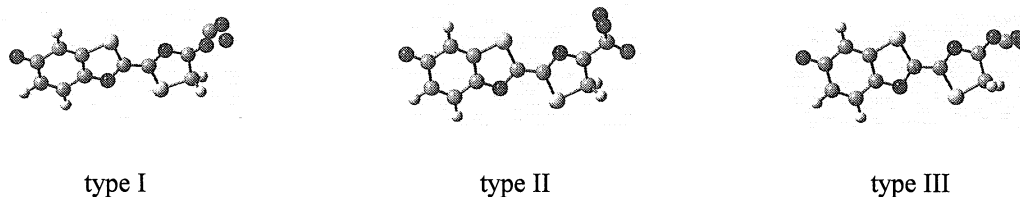


図 2. Gaussian で求めた遷移状態の構造

4 発表、出版実績または予定

学会発表：ホテルの生物発光に関与するジオキセタノン分解反応の理論的解析, 2004.9 日本物理学会第 59 回年会

参考文献

- 1) Stewart, J.J.P. *Quant. Chem. Prog. Exch.*, **1990**, *10*, 86.
- 2) Frisch, M.J. *et al.* Gaussian 98; Gaussian Inc.; Pittsburgh, PA, **1998**.

円偏光軟 X 線のアミノ酸への作用に関する理論的研究
**Theoretical Study of the Action of Circularly Polarized Soft X-ray on
Amino Acids**

○蛭名 邦禎、沖山 佳生（神戸大学大学院 自然科学研究科）

1 研究目的、内容

本研究では、生命起源に至る化学進化の理解への重要なステップとして、アミノ酸に対する円偏光軟 X 線の作用に関する理論的基礎研究を行う。特に、軟 X 線領域におけるアミノ酸の円二色性スペクトル、および円偏光軟 X 線吸収後のアミノ酸分子間の相互作用のカイラリティー依存性を計算し、アミノ酸の重合・脱重合過程の特性と地球上生命のホモカイラリティー起源の理解への基礎を築くことを目的とする。円二色性スペクトルの起源は紫外領域では E1M1 遷移、硬 X 線領域では E1E2 遷移であるといわれているが、その中間である軟 X 線領域における遷移は解明されておらず、それを明らかにすることが重要である。

上記に掲げた目的を達成させる中で、円二色性 (Circular Dichroism ; CD) スペクトルの基礎的理解は必要不可欠であり、アミノ酸の中で唯一、一般に光学活性を示さないとされるグリシンの CD スペクトルの観測可能性についての考察を通してその理解を試みた。一般に化学構造式において分子内に対称性を持たない構造の分子が光学活性を持つと考えられているが、分子内に対称性を有する分子であっても基底状態としてその対称性が破れた構造をとり得れば光学活性を示す可能性がある。実際、グリシンの気相における単分子状態では分子構造の対称性を保持しているが、結晶 (α , β , γ の三状態) 中では分子内対称性の破れた分子構造で存在することがわかっており、特に β , γ 結晶では一方のカイラリティーのみの分子で構成されているため、光学活性を示す可能性がある (α 結晶では異なるカイラリティーをもつ分子同士が単位胞中に対称に配置されている)。ここではグリシンの分子内対称性の破れた構造における安定性と、その CD スペクトル (紫外領域) の観測可能性について検討および予測を行った。

2 研究方法、計算方法

Hartree-Fock および CI-Singles レベルの非経験的分子軌道計算により、それぞれ基底状態および励起状態の計算を行った。溶媒効果としては Onsager モデル、結晶場として周期的境界条件を適用した。用いたプログラムは GAUSSIAN 98 ならびに 03 であり、円二色性スペクトルの計算には自作のプログラムを利用した。

3 研究成果

まず、グリシン分子内の回転自由度を図 1 のように定め、水溶液中 ($\epsilon=78.39$) におけるポテンシャルマップを作成した (図 2)。計算は Ψ および Φ を 10° ごとに固定し 6-31+G(d) レベルで構造最適化を行った。この結果水溶液中でグリシンの分子内対称性が破れた構造が最安定となることはなかったが、回転自由度 Ψ が分子のエネルギーに大きく寄与していることがわかった。

次に、結晶場中におけるグリシンシヤルマップの作成を試みた境界条件を課した計算には膨大源を要するためにβおよびγ結(図3)でのエネルギー計算をすめた。そのときのエネルギー値をこの結果は実際の結晶中における構造の安定性(α>γ>β)ている。ここでβおよびγ結晶構るグリシンのポテンシャルマップ転角はそれぞれΨ=, Φ=および=であり、その構造におけるCDルを計算すると図4に示すべられ、これはグリシンのβおよびCD スペクトルを観測した際に得クトルの可能性を示すものであ

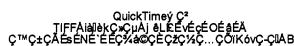
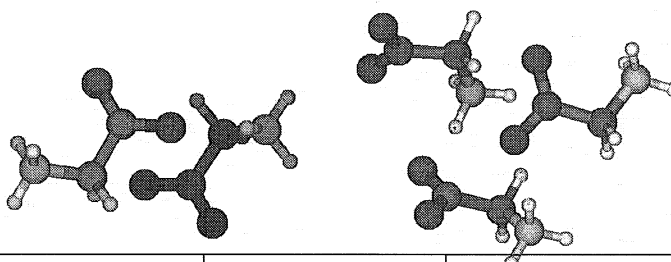


図1 グリシンの回転自由度(↑)

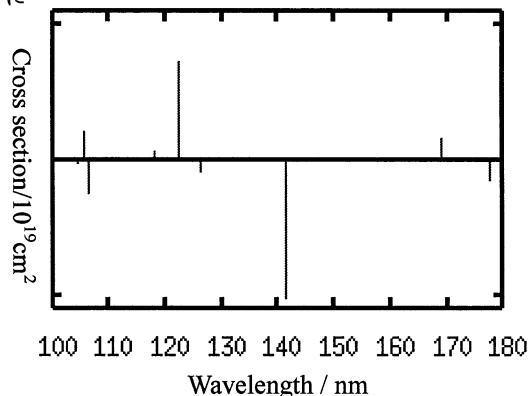


図2 水溶液中でのポテンシャルマップ(→)



	周期的境界条件	誘電体中(ε=80)	気相
β結晶型構造	-282.739574	-282.719790	-282.636920
γ結晶型構造	-282.741945	-282.724816	-282.638565

表 グリシン単分子の各条件に
図3 グリシンのβ結晶の単位構造(左)およびγ結晶の単位構造(右)
図4 β結晶型構造におけるCD スペクトル



4 発表、出版実績または予定

★ 沖山、蛭名、日本物理学会04年9月(青森)

ンのポテ
が、周期
な計算資
晶構造
るにとど
表に示す。
るそれぞ
を再現し
造におけ
プ中の回
Ψ=, Φ
スペクト
クトルが得
γ結晶の
られるスベ
る。

光酸化還元反応によるプロトントンネルの制御を利用した新規光スイッチ分子の理論設計

○三好 永作、森 寛敏、石井 和美（九大院総理工）

1 研究目的、内容

未来の記録デバイス用に研究されているスイッチ分子の多くは、分子の電子状態変化を UV 光吸収により検出することで情報の読み出しを行う。しかし、UV 光は、しばしば副反応を誘起して記録情報を破壊する。そこで、近年、電子移動とプロトン移動をカップルさせた系（プロトン-電子相互作用系）を構築し、電子状態変化を NH（又は OH）伸縮振動数の変化として IR 光により検出する試みがなされてきた。しかしながら、実際に IR 光による情報読み出しが可能なプロトン-電子相互作用系の合成は達成されていない。その理由は、どんな分子を使用すればプロトン-電子相互作用系が設計できるかについて、明確な指針が無かったからである。

本研究の目的は、プロトン-電子相互作用系の構築に必要な条件を、理論的に導き出すことである。我々は、UV 光照射により光酸化還元反応を生じる配位子、ベンゾキノン（一電子還元体：セミキノン、二電子還元体カテコール）と、金属錯体を水素結合により連結する配位子、2,2'-バイミダゾールに着目した。これら二つの配位子のもつ機能を上手く組み合わせることで、情報の非破壊読み出しが可能な新規分子メモリー構築の可能性を、*ab initio* 分子軌道法・密度汎関数法を用いた理論的な立場から探った。

2 研究方法、計算方法

プログラムは Gaussian03 と GAMESS を使用した。分子メモリーを達成できるように、我々が設計した錯体を図 1 に示す。図の錯体は、UV 光誘起酸化還元反応により、中心金属 Co の電子状態を変化させることができると考えられるため、その電子状態変化に連動して 2,2'-バイミダゾール配位子部位の水素結合ポテンシャルが変化し drastic な IR スペクトルパターンの変化が起こることを期待して設計されている。IR 光を分子メモリーのプローブ光とすれば、UV-Vis プローブによる情報の破壊現象を回避することが可能である。我々は、図 1 の錯体の電子構造・IR スペクトル予測、UV-Vis 吸収スペクトル予測、UV-Vis 光照射後の光反応経路探索を、(TD)-B3LYP 法・Spin-Orbit CASCI 法により行った。全ての計算において基底関数は DZP クオリティのものを用いた。理論計算により得られた予想スペクトル・反応経路より、分子メモリーとしてのパフォーマンスを検討した。

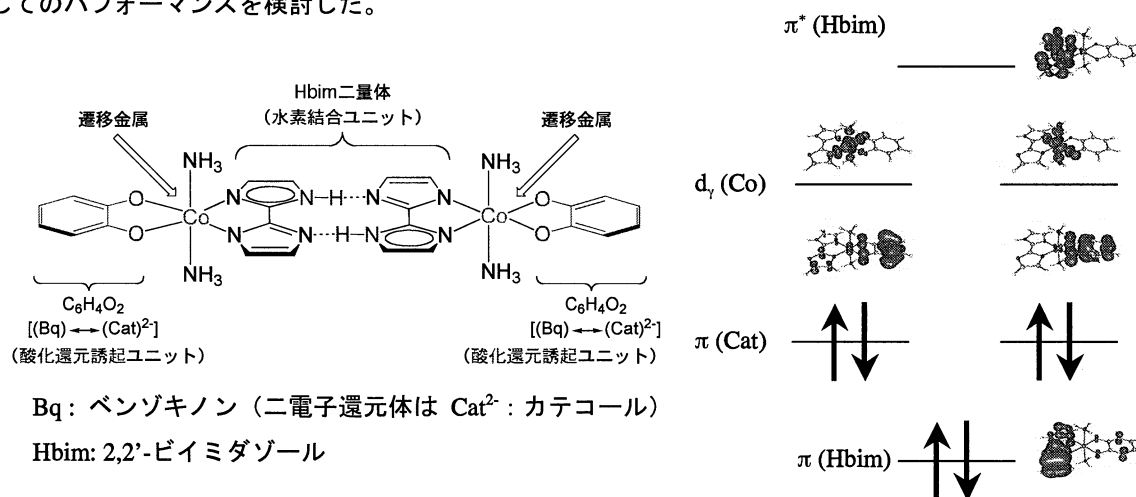


図 1. 光酸化還元反応により水素結合ポテンシャルを制御することができるプロトン-電子連動系（赤：ベンゾキノン、青：2,2'-バイミダゾール）と ¹A_g 状態における電子構造. Co の 3d 軌道準位とベンゾキノンの p 軌道準位が近接しているため、光誘起酸化還元反応を生じる。

3 研究成果

図 2 に B3LYP により得られた 3 つの最適化構造を示す。我々の望み通りベンゾキノン-Co 間での酸化還元反応が起こった状態に対応する ¹A_g・³A₁・⁹A_g 状態が得られた。各電子状態における配位子・中心金属

の電子状態は NBO 解析により決定した。 ${}^1A_g \cdot {}^9A_g$ 状態は水素結合により連結されている左右二つの錯体ユニットが等価な状態にあり、プロトン移動障壁も 5 kcal mol^{-1} 程度と小さいことから double proton transfer を示すものと考えられる。それに対し、 5A_1 状態では二つの錯体ユニットが、それぞれ Co(I)、Co(III) を中心にもっていることから分かるように非対称的な構造をしている。この電子構造の非対称性から、 5A_1 状態の錯体は 2,2'-ビイミダゾール部分の水素結合ポテンシャルも非対称化しており、水素結合部位の二つのプロトンは静電的により安定となる Co(I) 錯体ユニット側に固定されている。図 3 に 3 つの最適化構造に対応した理論 IR スペクトルを示す。我々の期待通り、電子状態変化に伴う IR スペクトルパターンの drastic な変化が示され、今回理論設計した錯体が非破壊読み出し可能な分子メモリーの候補となることが示された。更に、Spin-Orbit CI 計算により得られた、Spin Orbit Coupling (SOC) 値から、電子状態は UV-Vis 光励起により互いに変換することが可能であることも分かった。

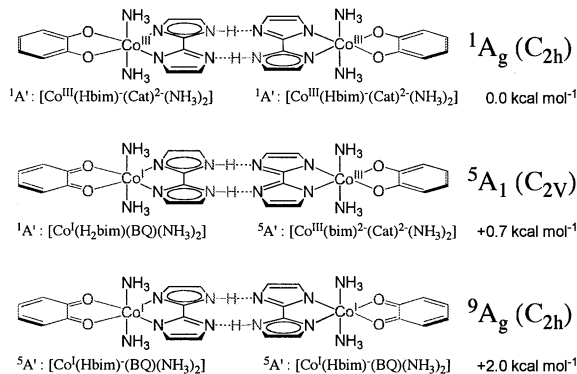


図 2. メモリー錯体の最適化安定構造と相対エネルギー

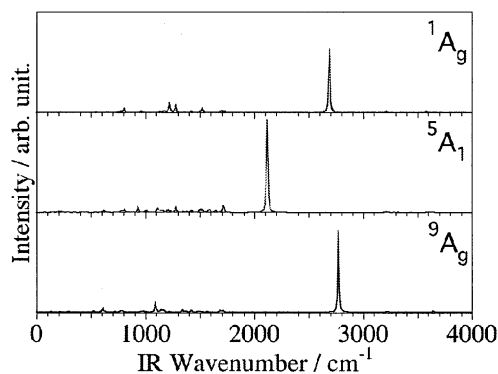


図 3. メモリー錯体の理論 IR スペクトル (B3LYP)

4 発表、出版実績・予定

- ★ 森、三好 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (1st APCTCC), Okazaki, 2004 年 5 月、Possibility of Molecular-switch with controlled Hydrogen Bond; Utility of combination of 2,2'-biimidazole and redox-active ligand
- ★ 森、田所、三好 第 8 回理論化学討論会、広島、2004 年 6 月、プロトン-電子相互作用を利用したスイッチング分子の理論設計
- ★ 森、田所、三好 2004 年度九州分光光学関連夏期セミナー、九重、2004 年 7 月、2,2'-ビイミダゾール遷移金属錯体による新規分子スイッチ系の構築：プロトン-電子相互作用を利用した水素結合ポテンシャルの制御
- ★ 森、田所、三好 分子研研究会「分子機能の物理化学—理論・計算化学と分光学による新展開」、岡崎、2004 年 7 月、金属錯体の酸化還元を利用したプロトン移動の制御—2,2'-ビイミダゾール遷移金属錯体による分子スイッチの可能性—
- ★ 森、田所、三好 第 53 回錯体化学討論会、熊本、2004 年 9 月、密度汎関数法による 2,2'-ビイミダゾール金属錯体の解剖：電子構造解析と新規スイッチング錯体の理論設計
- ★ 森、田所、三好 分子構造総合討論会 2004、広島、2004 年 9 月、混合原子価状態とプロトン移動の組み合わせによる新規メモリー分子構築の可能性
- ★ 森、田所、三好 2nd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (2nd APCTCC), Bangkok, 2005 年 5 月[発表予定]、Possibility of Molecular-memory using Proton-Electron Coupling System—A proposal for Optically Durable Memory—
- ★ 森、田所、三好 PACIFICHEM 2005, Honolulu, 2005 年 12 月[発表予定]、Theoretical compass for design of optically durable molecular memory; An *ab initio* electronic structure study on Proton-Electron coupled inorganic complex
- ★ H. Mori and E. Miyoshi, The hydrogen bond of one-dimensional assembled complex $[\text{Ni}(2,2'\text{-biimidazole})_2]$: The effect of transition metal to the hydrogen bond, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 687 (2004).
- ★ H. Mori and E. Miyoshi, Theoretical design of a new optical durable molecular switch, *Chem. Lett.*, **33**, 758 (2004).
- ★ H. Mori and E. Miyoshi, Possibility of molecular-switch with controlled hydrogen bond: utility of combination of 2,2'-biimidazole and redox-active ligand, *J. Theo. Comp. Chem.*, **4**, 333 (2005).

生体超分子の立体構造変化と機能

Conformational change of biological supramolecule and its relation to function

○北尾 彰朗、城地 保昌（東大分生研）

1 研究目的、内容

ナノメートルサイズの分子機械である蛋白質は生体内で絶えず分子の形を変化させている。蛋白質はその分子構造に由来する内部運動をもつからこそ生命活動に必要な機能を発揮することが出来る。本プロジェクトでは、蛋白質や蛋白質複合体の立体構造変化と機能との関係を分子シミュレーションにより解析し、生命現象の素過程を司る蛋白質分子レベルでの原理を解明することを目指している。機能と連携する蛋白質系の粒子数は数万から数百万である。これまでは計算資源などの制約により、数万粒子程度の分子シミュレーションしか行えなかったが、近年の計算機技術の発展は数百万粒子のシミュレーションを可能にしつつある。そこで本プロジェクトでは、粒子数が数万から数百万のさまざまな階層で起る蛋白質ダイナミクスを解析するために、次の3つの目的で研究を行っている。

[目的 1] 細菌べん毛蛋白質の構造変化メカニズムを解明するために、生体超分子複合体の分子動力学計算を行う。粒子数が数百万の大規模計算により、実験では観ることの出来ない構造変化の過程をコンピュータ上で再現し、その詳細なメカニズムを明らかにする。また大規模計算を行うために効果的なシミュレーションシステム開発も同時に行う。

[目的 2] 物理化学的外部刺激に誘起される蛋白質の機能発現機構を解明するための分子動力学計算を行う。蛋白質機能の多くはある外的摂動に対する動的・静的構造の応答として発揮される。ここでは、基質結合にともなう構造変化の非平衡過程を分子動力学計算により解析する。

[目的 3] 中性子散乱データから蛋白質の動的特性を抽出することを目指し、分子シミュレーションを利用して中性子非弾性散乱スペクトルの計算を行う。分子シミュレーションと中性子散乱はともに原子レベルでの蛋白質立体構造のダイナミクスを明らかにするための重要な手法である。双方から得られる情報を総合的に解釈することで機能と直接連携する蛋白質ダイナミクスを解明する。

平成 16 年度は特に、上記[目的 3]について重点的に研究を行ったので、以下、それを報告する。

蛋白質のダイナミクスを実験的に解析するには中性子散乱実験が有効である。中性子非弾性散乱実験は、広い (Q, ω) 領域での観測により、蛋白質の時空相関運動を眺めることが出来る唯一の測定手段である。線源の強度が弱いことなどからこれまで積極的に用いられていないが、現在茨城県に建設が進められている J-PARC により、中性子散乱実験は、今後蛋白質研究において重要な役割を担っていくと考えられる。そこで本研究では分子シミュレーションを用いて、蛋白質の中性子非弾性散乱実験の可能性を検討した。分子シミュレーションを用いると、その結果から直接中性子非弾性散乱データ $S(Q, \omega)$ を計算することが出来る。これにより、蛋白質の立体構造ダイナミクスが、中性子非弾性散乱実験でどのように観測されるか解析した。

2 研究方法、計算方法

ニワトリ卵白リゾチーム蛋白質の基準振動解析と分子動力学計算を行い、その結果を用いて中性子非干渉性非弾性散乱スペクトルを計算し、 (Q, ω) -space で比較した。基準振動解析は蛋白質の構造エネルギー曲面を多次元放物面に近似することで蛋白質の調和的なダイナミクスを解析する方法である。しかし、実際の蛋白質のエネルギー曲面には多くの準安定構造(Conformational Substate, CS)が存在し、CS間をジャンプする非調和的なダイナミクスが蛋白質の機能と深く関連することが知られている。分子動力学計算では基準振動解析ではあらわせないエネルギー面の非調和性を取り入れることができる。また、水を露に扱うことで水和効果も考慮に入れることができる。つまり、2つの分子シミュレーションの結果から求められる中性子散乱スペクトルを比較することで、蛋白質の機能と関わる非調和的なダイナミクスが (Q, ω) -space でどのように観測できるか調べることができる。

計算プログラムは、分子動力学計算には AMBER7 を、基準振動解析の構造エネルギー極小化には PRESTO を用いた。またタンパク質のエネルギー力場は AMBER99 を用いた。その他の解析プログラムは我々で開発したものをを用いた。

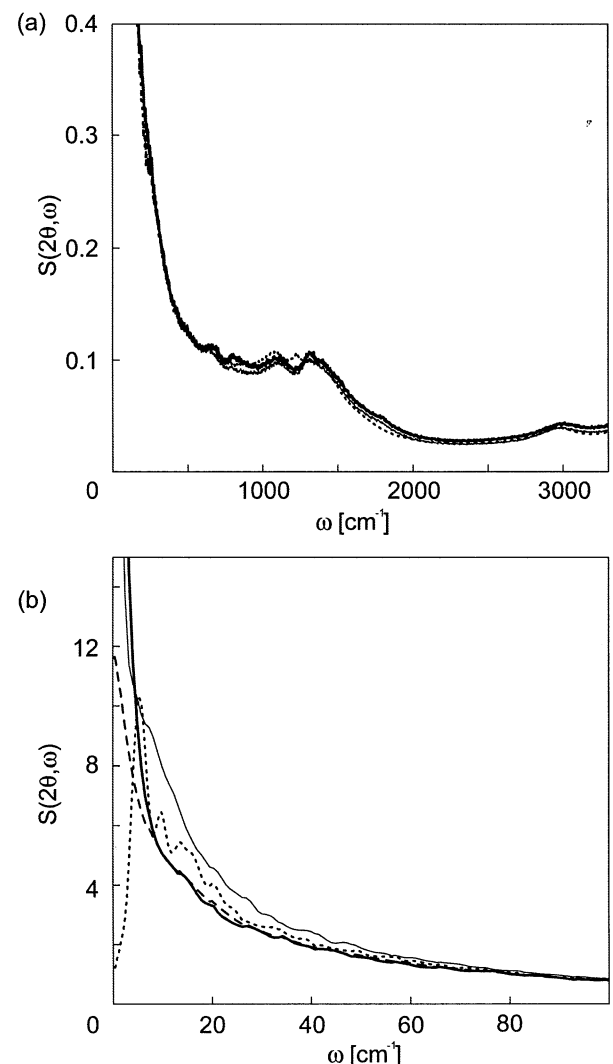
3 研究成果

常温の分子シミュレーション

300Kにおける蛋白質のダイナミクスについて、基準振動解析と水中の分子動力学計算の結果から計算されたスペクトルを、 (Q, ω) -space で比較すると広い振動数領域(0 - 3500 cm^{-1})でみると外形はほぼ同じであった(図 1a)。しかし、低振動領域(0 - 100 cm^{-1})について詳しく比較すると2つの方法から計算されたスペクトルには約 60 cm^{-1} 以下で違いが見られた(図 1b)。このスペクトルは 1 cm^{-1} の解像度の実験を仮定して計算しているため、我々の計算結果は、蛋白質の機能と深く関わる非調和的なダイナミクスを中性子で観測するには低振動領域(0 - 60 cm^{-1})で高解像度(約 1 cm^{-1})の実験装置が必要であることを示している。

また、溶媒の粘性効果を調べるために基準振動の各モードにランジュバン振動子を仮定したスペクトルと、水中の分子動力学計算結果から得られるスペクトルを比較した。その結果、2つのスペクトルは約 8 cm^{-1} 以上の領域でよく一致した。約 8 cm^{-1} 以下での違いは、準安定構造間をジャンプする運動の効果と考えられる。

図 1. 300K のシミュレーションから計算した中性子散乱スペクトル(a) 0 - 3500 cm^{-1} 、(b) 0 - 100 cm^{-1} : 水中の分子動力学計算(太実線)、真空の分子動力学計算(細実線)、基準振動解析(点線)、ランジュバン解析(破線)



低温の分子シミュレーション

100 K における蛋白質のダイナミクスについて同様の計算を行うと、興味深いことに、基準振動解析からは観測されないボゾンピークが、水中の分子動力学計算からの計算結果では、 30 cm^{-1} 付近に観測された(図 2)。ボゾンピークは、約 200K 以下の低温で測定されたガラス様物質の中性子非弾性散乱スペクトルに観測される約 $15\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークであるが、その起源はまだ謎である。また、非調和運動のみを考慮した真空中の分子動力学計算や、調和運動に溶媒の粘性効果のみを考慮したランジュバン振動子の結果からは 30cm^{-1} 付近にピークは観測されなかった。次に、中性子散乱スペクトルの温度依存性を調べるために、 $100\text{-}250 \text{ K}$ の数種類の温度について水中の分子動力学計算を行いその結果を解析したところ、約 200 K 以下でのみ $15\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードピークが観測された(図 3)。

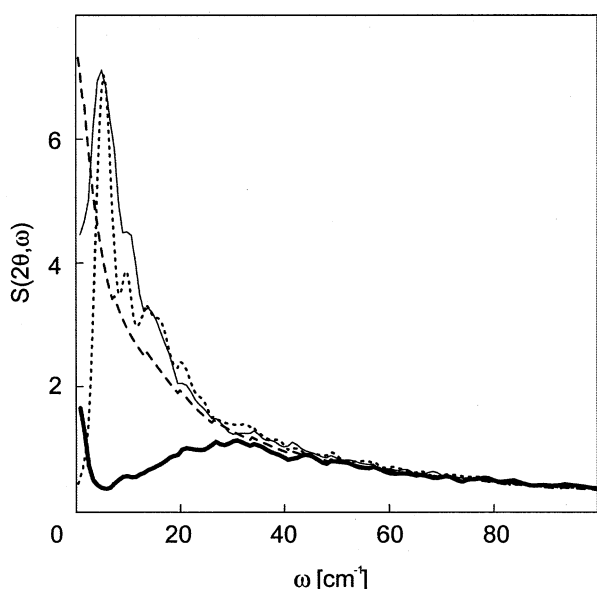


図 2. 100K のシミュレーションから求めた中性子散乱スペクトル($0 - 100 \text{ cm}^{-1}$): 水中の分子動力学計算(太実線)、真空の分子動力学計算(細実線)、基準振動解析(点線)、ランジュバン解析(破線)

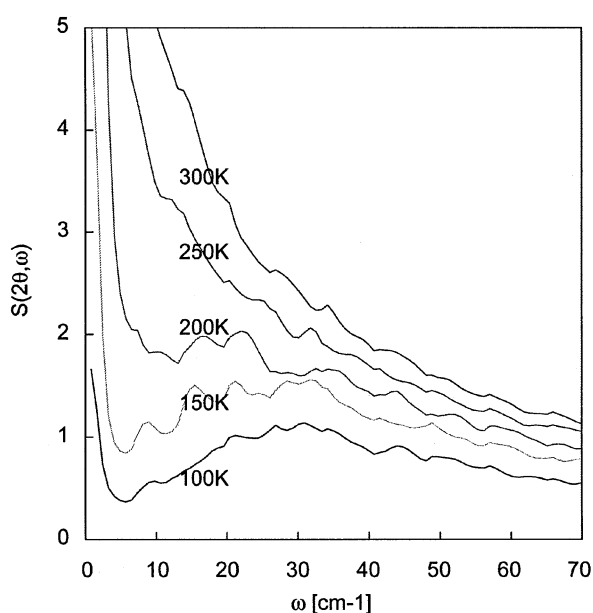


図 3. 水中の分子動力学計算から解析される中性子散乱スペクトルの温度依存性

詳細な解析の結果から、我々は蛋白質のボゾンピークの起源を次のように考えている。水和していない状態の蛋白質のエネルギー面は滑らかだが、水和により蛋白質のエネルギー地形に微細構造が出現する。常温では、微細構造のエネルギー障壁を乗り越えることが比較的容易であり、極小点間をジャンプする拡散的運動が、 $5\text{cm}^{-1}\sim 30\text{cm}^{-1}$ の準弾性散乱スペクトルとして観測される。しかし、約 200K 以下の低温になると、蛋白質の立体構造ダイナミクスが、微細構造の極小点にトラップされる。これにより、高温で観測された拡散的運動がより高振動領域の振動的運動に取って代わり、 $5\text{cm}^{-1}\sim 30\text{cm}^{-1}$ の中性子散乱強度が減少し、約 30cm^{-1} 付近のボゾンピークが観測されると考えられる。

我々は、このようなエネルギー地形の微細構造とダイナミクスの関係を、一次元のモデルシミュレーションによっても確かめた(図 4)。

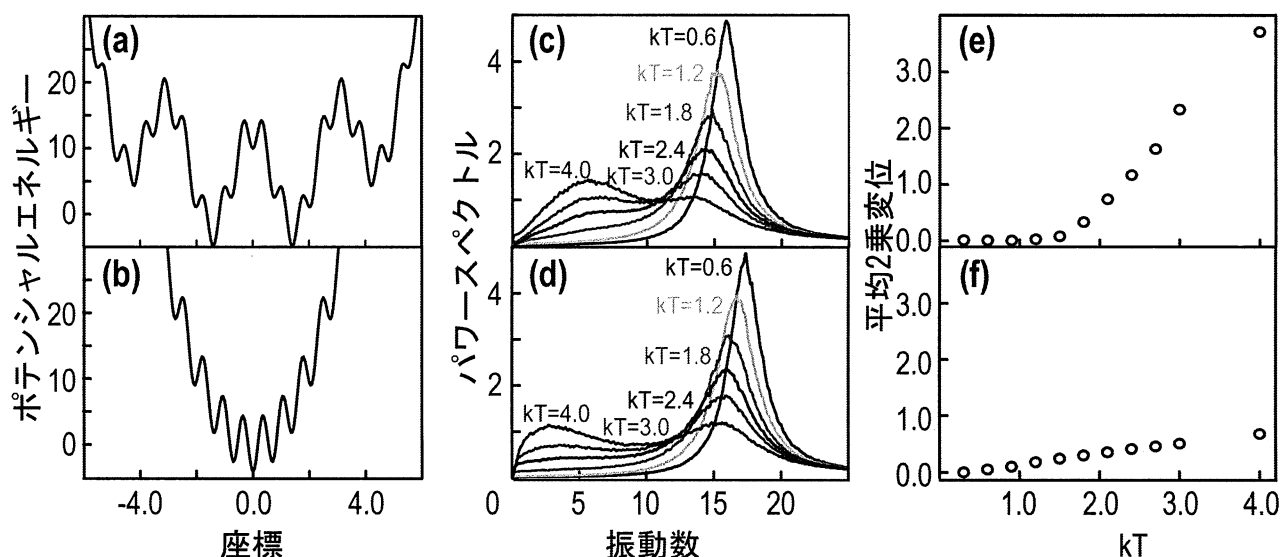


図 4. 2 種類のエネルギー地形(a)(b)上での一次元モデルシミュレーションの結果： (c)(d)パワースペクトルの温度依存性、(e)(f)平均 2 乗変位の温度依存性

4 発表、出版実績または予定

- Joti Y, Kitao A, and Go N, Protein boson peak originated from hydration-related multiple minima energy landscape, *J. Am. Chem. Soc.*, in press
- Samatey FA, Matsunami H, Imada K, Nagashima S, Shaikh TR, Thomas DR, Chen JZ, Derosier DJ, Kitao A, and Namba K, Structure of the bacterial flagellar hook and implication for the molecular universal joint mechanism. *Nature*, 431, 1062-1068 (2004)
- Joti Y, Kitao A and Go N, Molecular simulation study to examine the possibility of detecting collective motion in protein by inelastic neutron scattering, *Physica B*, 350, e627-e630 (2004)
- 城地 保昌, 郷 信広, 蛋白質の立体構造ダイナミクスと中性子散乱、*日本中性子科学会誌「波紋」* 14, 39-40 (2004)

半導体ナノ構造における酸化反応の理論的研究

Theoretical studies of oxidation in semiconductor nano-structures

○秋山 亨 (三重大学工学部)

1 研究目的、内容

半導体ナノ構造およびナノデバイス作成において、酸化反応は非常に重要な役割を果たしている。しかしながら、ナノスケールでの酸化反応の制御は完全にはなされていないと断言は難しい。その理由のひとつとして、これらナノ構造体における酸化反応の原子スケールでのメカニズムが未だに解明されていないことが挙げられる。本研究プロジェクトは、半導体として代表的なシリコンに注目し、この酸化反応に構成する「酸化物/半導体界面での酸化反応過程」と「酸化物中の拡散過程」に対して、密度汎数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を系統的に行い、ナノ構造体における酸化反応機構の解明を目指すものである。平成 16 年度は、非経験的量子論に基づく電子状態計算により、界面での酸化反応過程および拡散過程それぞれに対して成果を得た。

2 研究方法、計算方法

計算は密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算によって行った。原子核と内殻電子は擬ポテンシャルで模し、価電子の相互作用に対してはスピン分極も考慮した一般化勾配近似を適用した。波動関数は平面波基底によって展開し、電子状態および構造の最適化は共役勾配法によって行った。拡散過程における拡散経路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応経路と対応する反応障壁値の導出は拘束条件付きエネルギー最小法を用いた。以上の計算は、塚田捷教授(早稲田大)および山内淳講師(慶応大)らを中心とするメンバーで作成された Tokyo *Ab-initio* Program Package (TAPP)に、本計算用に改良を施したプログラムを用いた。

3 研究成果

「酸化物/半導体界面での酸化反応過程」の原子スケールでの反応機構の解明を目的として、界面歪みを伴わないフラットな界面を想定した場合での酸化反応の検討を行った。酸化物/シリコン界面での酸化物領域では母体原子とはボンド形成しない triplet-O₂[図 1(a)]が安定構造であるが、シリコン基板領域ではシリコン原子と Si-O-Si ボンドを形成した構造[図 1(e)]が安定になる。この酸化物領域の triplet-O₂ がシリコン基板領域で Si-O-Si ボンド形成する際の反応のエネルギー障壁は 0.2 eV となり、容易にシリコン基板に取込まれることが明らかとなった。これは、反応する格子間酸素の形態が分子状であることと界面シリコン原子とその酸素分子との軌道混成により協調的な反応をするためである。この結果は古典的酸化理論における界面反応とは対応せず、古典的酸化理論に明確な欠点があることを示すものである。

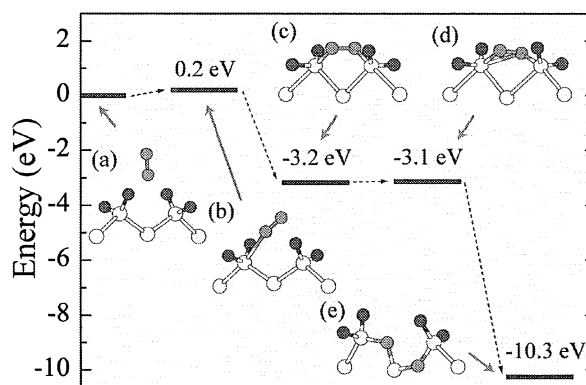


図 1. 酸化物/シリコン界面での酸素分子による酸化反応。(a)、(c)および(e)は(準)安定構造。(b)および(d)

3.1 歪みを伴った酸化物中の酸素拡散機構

歪みの無い「酸化物中の拡散過程」に対しては、これまでの理論検討から、拡散する酸素の形態は triplet-O₂ であることが示されている。しかしながら、酸化物に(圧縮性の)歪みが蓄積し酸化の遅延が起こるナノ構造体における拡散機構は解明されていない。今回、歪みを伴った酸化物における酸素拡散機構およびナノ構造体酸化における酸化遅延機構の解明を目的として、酸化物として α -クォーツ構造を仮定し、歪みを伴った高密度酸化物中での酸素拡散機構の解明を行った。歪みを伴った高密度の酸化膜中では歪みを伴わない場合と同様 triplet-O₂ が拡散するが、その拡散の活性化エネルギーはシリコン酸化物中の密度に大きく依存することが明らかになった[図 2]。全エネルギー電子状態計算の結果から導出される活性化体積値により、ナノ構造体酸化における酸素歪み依存性の要因のひとつに、酸素拡散の抑制があることを示した。

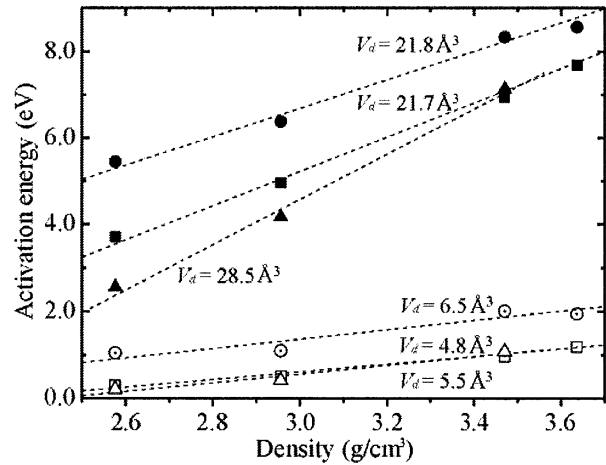


図 2. 歪みを伴った高密度シリコン酸化物(α -クォーツ構造)中における酸素拡散の活性化エネルギー。●, ■, および▲はそれぞれ O 原子, triplet-O₂, および singlet-O₂ を示す。V_aはその活性化体積値。

4 発表、出版実績または予定

4.1 発表

- ★[1]秋山, 影島, 伊藤, 2004 Int. Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices (2004年5月) 東京
- ★[2]川本, 須田, 秋山, 中村, 伊藤, 12th Int. Conference on Solid Films and Surfaces (2004年6月) 浜松
- ★[3]秋山, 影島, 伊藤, 27th Int. Conference on the Physics of Semiconductors (2004年7月) Flagstaff
- ★[4]秋山, 影島, 伊藤, 2004年秋季第65回応用物理学会学術講演会(2004年9月) 仙台
- ★[5]秋山, 影島, 伊藤, 日本物理学会2004年秋季大会(2004年9月) 青森
- ★[6]秋山, 影島, 伊藤, 日本物理学会2004年秋季大会(2004年9月) 青森
- ★[7]秋山, 影島, 植松, 伊藤, Annual American Physical Society March Meeting (2005年3月) Los Angeles
- ★[8]川本, 秋山, 影島, 植松, 中村, 伊藤, 2005年春季第52回応用物理学関係連合講演会(2005年3月) さいたま

4.2 論文

- ★[1] T. Akiyama, H. Kageshima, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7903 (2004).
- ★[2] T. Akiyama and H. Kageshima, Surf. Sci. **576**, L65 (2005).
- ★[3] K. Kawamoto, T. Suda, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, Appl. Surf. Sci. **244**, 182 (2005).
- ★[4] T. Akiyama, H. Kageshima, and T. Ito, Proc. 27th Int. Conf. Phys. Semiconductors (Flagstaff, 2004), in press.
- ★[5] T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys., submitted.
- ★[6] T. Akiyama, K. Kawamoto, H. Kageshima, M. Uematsu, K. Nakamura, and T. Ito, Thin Solid Films, submitted.
- ★[7] T. Ito, K. Sano, T. Akiyama, and K. Nakamura, Thin Solid Films, submitted.

ベンザインを用いる有機合成反応における機構解明

Exploration of reaction mechanism using benzyne in organic synthesis

○鈴木 啓介、羽村 季之、里 和彦（東京工業大学大学院理工学研究科）

1 研究目的、内容

当研究室ではこれまで様々な置換ベンザインと置換オレフィンとの環化付加反応を中心とする合成反応を試み、位置選択的な反応生成物を得る経路を見出すとともに、それらを用いた種々の有機合成反応を研究してきた。本研究では、ベンザインとオレフィンによる反応性を制御している因子を解明するために、上記環化付加反応の機構を量子化学計算によって調べた。

2 研究方法、計算方法

量子化学計算は、主に Gaussian98 ライブラリプログラムを使用し、構造最適化、遷移状態探索、電子密度解析、等を行なった。計算にあたっては、センターに登録されている Gaussian ジョブ投入コマンドを使用した。今年度行なった研究としては、一置換ベンザインとして、フッ素を持つベンザイン、ならびに、オレフィン側には、無置換の場合を基準にして、メトキシ基を持つ一置換エチレンについての反応のポテンシャルエネルギー面を詳細に検討した。計算方法として、HF 法、DFT 法（B3LYP 法）を主に用いて行ない、一部 MP2 法を用いた計算も行なった。

3 研究成果

o-ベンザインとエチレンの[2+2]環化付加反応の機構は、対称禁制のため双対イオン中間体を経る段階的機構であることが示されている。ここでは、o-ベンザインに電子求引基であるフッ素を置換基として持つフッ化ベンザインとエチレンならびにメトキシエチレンとの反応経路について検討した。

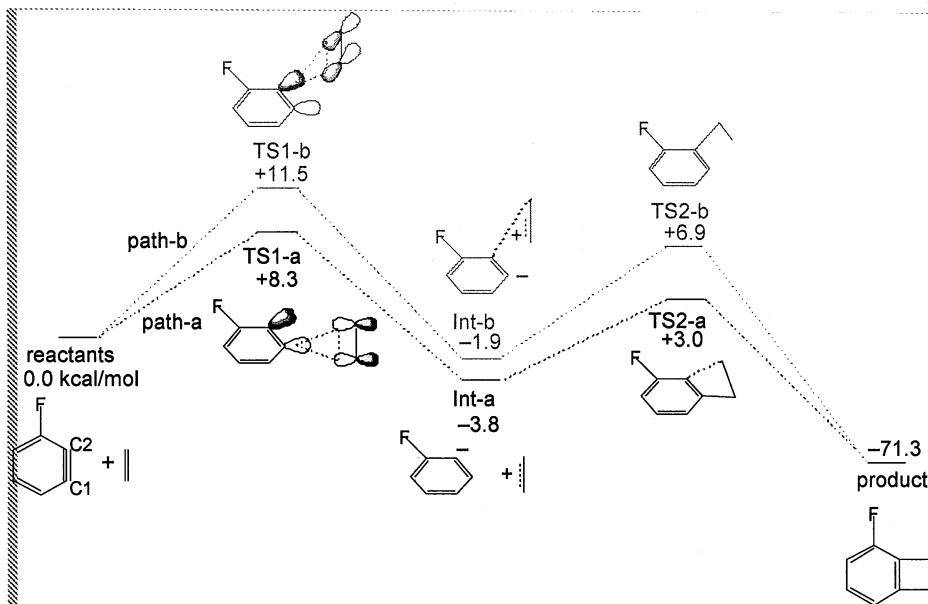


Fig 1. フッ化ベンザインとエチレンとの反応のポテンシャルエネルギー曲線

Fig 1.には フッ化ベンザインとエチレンについて2つの経路について得られたポテンシャルエネルギー曲線を示す。どちらの経路も反応は二段階で進行するが、Path-a と Path-b でエネルギー障壁が異なり、反応の一段階目における遷移状態のエネルギーは、Path-a の遷移状態 TS1-a のほうが Path-b の遷移状態 TS1-b よりも約 3 kcal/mol 低くなっている。このことは、フッ素原子から遠い C1 位をエチレンが攻撃する Path-a のほうが、C2 位を攻撃する Path-b よりも有利になっていることを示している。

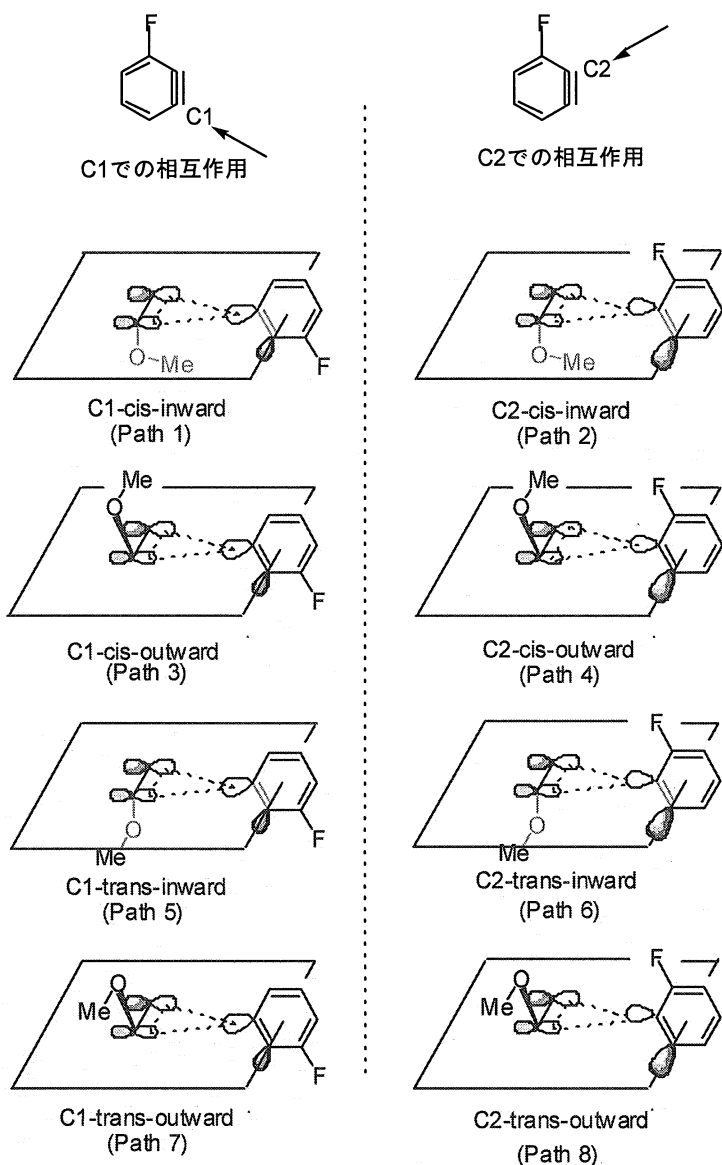


Fig 2. フッ化ベンザインとメトキシエチレンとの間の相互作用の違いによる反応経路の可能性

Matsumoto, and Keisuke Suzuki.

"Highly Functionalized Tricyclobutabenzene via Repeated Regioselective [2+2] Cycloaddition of Benzyne and Ketene Silyl Acetal", in preparation, Toshiyuki Hamura, Yousuke Ibusuki, Takashi Matsumoto, and Keisuke Suzuki.

★「シクロブタベンザインの位置選択的な[2+2]環化付加反応に関する理論的研究」里和彦、羽村季之、松本隆司、長村吉洋、鈴木啓介、日本化学会第84春季年会（2004）兵庫。

「多官能性トリシクロブタベンゼンの合成と反応」指宿洋介・羽村季之・松本隆司・鈴木啓介、日本化学会第84春季年会（2004）兵庫。

「ベンザインとケテンシリルアセタールの[2+2]環化付加反応を用いる多官能性パラ置換-ジシクロブタベンゼン誘導体の合成」有澤哲、羽村季之、松本隆司、鈴木啓介、日本化学会第84春季年会（2004）兵庫。

"Highly Functionalized Tricyclobutabenzene via Repeated [2+2] Cycloaddition of Benzyne and Ketene Silyl Acetals", Toshiyuki Hamura, Yousuke Ibusuki, Takashi Matsumoto, and Keisuke Suzuki, IUPAC ICOS-15 (2004) Japan.

オレフィン側に電子供与性基を導入したメトキシエチレンとの反応の場合には、Fig 1.と同様にベンザインのフッ素原子と遠いC1位、あるいはフッ素原子と近い炭素C2位のどちらの炭素で相互作用を起こすかで、異なる反応経路が存在する。これに加え、オレフィンのコンホメーションがs-cisであるかs-transであるか、そして、メトキシ基の向きが三重結合と同じ向きか反対の向きかで反応経路が異なり、Fig 2.にまとめたように、Path1-Path8の計8通りの相互作用が想定される。さらにこれらの相互作用から生じた双対イオン中間体から環化生成物に至る過程においてそれぞれ2通りの経路が存在し、合計16通りの反応経路を検討する必要があった。これらすべての経路を検討した結果、第1の遷移状態のエネルギーは大きくとも5 kcal/mol以下であり、無置換の時に比べてかなりエネルギー障壁が低くなっていることがわかった。最もエネルギー的に有利な経路はPath1と5であった。

4 発表、出版実績または予定

"Highly Functionalized Linearly Fused Dicyclobutabenzene via Dual Regioselective [2+2] Cycloaddition of Benzyne and Ketene Silyl Acetal", in preparation, Toshiyuki Hamura, Tetsu Arisawa, Takashi

タンパク質生体関連巨大分子系の量子化学計算に基づくアプローチ Theoretical Study of Large Biomolecular Systems based on the Large-Scale Quantum Chemical Calculations

○Dmitri G. Fedorov、石田豊和、古明地勇人（産業技術総合研究所）

1 研究目的、内容

タンパク質/核酸など生体分子の関与する化学反応プロセスを理論計算によって解析する目標のもと、新規手法開発、プログラムへの実装、および具体例への適用を行っている。特に Fragment Molecular Orbital (FMO) 法の開発/応用による、第一原理計算からの生体内化学反応の理解を大きな目標としている。本年度は計算手法の開発として、

- (1) 多階層計算法 (multi-layer FMO, MFMO) の実装と、具体的な酵素反応として、
- (2) Chorismate Mutase の反応機構の解析、を主として行った。

大規模分子システムの化学反応を考える場合、反応の一部のみに高精度の計算を行って、残りの部分を比較的 low レベルの近似で評価しても、全系の妥当なポテンシャルプロファイルを記述することが可能な場合が多い。典型的な例が、反応中心のみ電子状態を露に解いて、周囲を古典力場で計算する QM/MM 法である。FMO 法は分子をフラグメント単位で分割し計算するので、各フラグメントにそれぞれ異なった波動関数/基底関数を割り当てて計算する「多階層モデル」の構築が容易である。

Chorismate Mutase は芳香族アミノ酸合成経路で働く酵素で、Chorismate を Prephenate に変換する Claisen 転移反応を触媒する。実質単分子反応を触媒し、また水中での実験結果も存在することから、酵素の作用機構を調べる為のモデル系として注目を集めてきた。本研究では全系に対して FMO 計算を実行し、個々のアミノ酸の役割を *ab initio* 計算から解析することを試みた。

2 研究方法、計算方法

FMO 関係のプログラム作成に関しては、すべて GAMESS パッケージに実装し、GAMESS サイトからダウンロード可能となっている。今回 MFMO に実装した波動関数は MP2 と DFT で、基底関数は任意の基底関数が使用可能となっている。MFMO の有効性を確認するため、基本的な有機化学反応として知られる Diels-Alder 反応を選び、置換基効果が反応の活性化エネルギー/反応熱に及ぼす電子的な影響を調べた。

Chorismate Mutase の酵素反応について、FMO 計算は現状では高々 1 点計算に限られる。そこで FMO 計算用に妥当な構造を準備するため、QM/MM 計算や分子シミュレーションなどのモデリングのプロセスが必要となる。タンパク質の初期構造は X 線構造 (2CHT) を用い、アナログ分子の構造を元にして基質の構造を作成した。反応経路の計算は QM/MM レベルで実行し、反応のポテンシャル/自由エネルギープロファイルが妥当なものであることを確認した上で、QM/MM レベルで最適化された構造をもとに FMO の一点計算を実行している。*ab initio* QM/MM 電子状態計算、MD/MC 分子シミュレーション計算に必要なプログラムは独自に作成した物を使用している (タンパク質用の分子力場としては、AMBER (parm.96) を採用している)。

3 研究成果

Diels-Alder 反応プロファイルについて MFMO を適用し、full ab initio 計算の結果と比較することで有効性を検証した。組み合わせた波動関数は RHF、MP2、B3LYP で、基底関数は STO-3G,3-21G、6-31G、6-31G* である（実際のタンパク質計算で現実的に使用されることを想定しての選択）。反応系として、プタジエン誘導体、電子供与性/吸引性置換基を伴った求ジエン試薬の数通りの組み合わせを考察した。full ab initio 計算で決定された反応経路に沿っての構造を用いて、MFMO 計算の結果と活性化エネルギー/反応熱の誤差を見積もった。反応中心のみ高精度計算し、置換基に低レベル計算を組合わせた結果を見ると、基底関数の精度が大きくなるにつれて誤差も小さくなるという妥当かつ理想的な結果が得られることが確かめられた。波動関数の組み合わせに対しても、およそ同様の結果が成り立つことが確認された。

Chorismate Mutase の反応については、全系がおおよそ 5700 原子と巨大なため、現時点では full ab initio 計算の結果との比較が出来ない。そこで最も妥当だと思われる ab initio QM/MM 計算の結果と FMO 計算の結果を比較した。QM/MM RHF/6-31(+)*G**/AMBER モデルから得られた活性化自由エネルギーは~28 kcal/mol で、FMO2/RHF/6-31G*計算では~22 kcal/mol となる。QM/MM モデルで無視されたタンパク質全体の分極効果が FMO 計算に取り入れられていることを考えると、上記の結果は妥当と言える。両者の値とも実験値~15 kcal/mol と比較すると大きいですが、この系は電子相関が強く効く系であることを考えると、ほぼ妥当な結果を再現していると言える（実際、B3LYP を用いた計算を行うと、FMO で~12 kcal/mol の値を与える）。酵素一基質相互作用の観点から遷移状態を安定化する要因を解析すると、Arg7、Glu78、Arg90 と言った基質に隣接する極性残基が重要な効果を与えていることが確認された。

4 発表、出版実績または予定

- ★ 第8回理論化学討論会（広島）口頭発表 石田、Fedorov、北浦、★第31回生体分子科学討論会（水戸）口頭発表 石田、Fedorov、北浦、★2004年分子構造総合討論会（広島）ポスター発表 石田、Fedorov、北浦、★WATOC2005 (cape town) poster Ishida、Fedorov、Kitaura、★第243回CBI学会研究講演会（東京）依頼講演 石田、Fedorov、北浦
- Fedorov、石田、北浦 J. Phys. Chem. (A) (2005) 109, 2638-2646,
- ★石田 CICSJ Bulletin vol.22, No. 6,

分子軌道計算を基盤とする単核及び二核金属触媒の設計と開発

Design and Development of Mononuclear and Dinuclear Catalysts with Aid of Molecular Orbital Calculations

○山中 正浩 (立教大理)

1 研究目的、内容

現代の精密有機合成に適した汎用性・実践性を満たす触媒開発のためには、新しい概念に基づく合理的な触媒設計指針が必要である。本研究では、反応遷移状態モデルのファインチューニングを指向して、量子化学計算に立脚した不斉触媒設計・開発を目的とする。本年度は金属触媒設計の根幹である配位子-金属間相互作用、特に Phosphine-Pd(II)相互作用について詳細に検討した。

2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian 98 及び Gaussian 03 プログラムを用いて行った。単純なモデル系計算に対しては B3LYP 法を用い、巨大分子系計算に対しては ONIOM(B3LYP:HF)法を用いて構造最適化を行った。DFT 計算では、Pd に対して有効内殻ポテンシャルを含む SDD 基底、他の元素に対して 6-31G(d)基底を用いた(631SDD)。ONIOM 計算では、モデル系、リアル系それぞれに対して、Pd には SDD 基底、LANL2DZ 基底、他の元素には 6-31G(d)、3-21G 基底を用いた時に X 線構造をよく再現することが分かった(631SDD, 321LAN)。Phosphine-Pd(II)相互作用については、LUMMOX™を用いた Paired Interacting Orbital(PIO)解析に基づき検討を行った。各 PIO における軌道の重なり大きさは Overlap Population (OP)、収容電子数は Occupation Number (ON)で表される。

3 研究成果

3.1 PR_3Pd and PR_3PdNMe_3 (R = H, Ph)における Phosphine-Pd(II)相互作用とトランス影響

ホスフィン配位子と遷移金属間には、 σ 供与性(σ -donation)及び π 受容性(π -back-donation)相互作用が存在することは以前より知られている。しかしながら実際に汎用される PH_3P 配位子や二座ホスフィン配位子(BINAP, BIPHEP)と Pd(II)の相互作用はほとんど検討されていない。本年度は量子化学計算に基づく金属触媒設計の初期検討として、Phosphine-Pd(II)相互作用について軌道解析を詳細に行った。 PR_3-M 及び $PR_3-M-NMe_3$ (R = H, Ph, M = Pd(0), Pd(II))を B3LYP/631SDD レベルで構造最適化し、Phosphine-Pd 相互作用と NMe_3 配位によるトランス影響について軌道相互作用を系統的に調べた。まず $PH_3-Pd(0)$ 相互作用を Kohn-Sham 軌道解析により詳細に検討したところ、Pd(0) d 軌道と P-C σ 軌道の充填軌道同士の相互作用により Pd(0) d 軌道のエネルギー準位が上昇し、 PH_3 P-C σ^* 軌道へと逆供与することを見出した。即ち、 $PH_3Pd(0)$ の π -back-donation は従来の記述にある Pd(0) d 軌道から PH_3 P-C σ^* 軌道への逆供与によってのみ構成されているのではなく、Pd(0) d 軌道を介した P-C σ^* 軌道と P-C σ 軌道の混合による三体相互作用によって構成されることを見出した。一方、d 軌道のエネルギー準位が低い Pd(II)錯体ではこのような三体相互作用は観測されなかった。このような傾向は PIO 解析でも同様に示されており、特に $PPh_3Pd(II)$ における Phosphine-Pd(II)相互作用は、大部分が PH_3P p 軌道から空の Pd(II) d 軌道への σ -donation によって構成されていることが確認された。さらに σ -donation,

π -back-donation に対する NMe_3 配位によるトランス影響について検討した。 PH_3 配位子の場合、 NMe_3 配位による N-C σ 軌道と Pd d 軌道との充填軌道同士の相互作用のため、 Pd d 軌道準位が上昇して π -back-donation が強められることを見出した(Figure 1a,c)。 一方、 PPh_3 配位子の場合、 Ph_3P p 軌道準位は PH_3 に比べて高く、 Me_3N p 軌道との相互作用によって押し上げられた空の Pd d 軌道と容易に相互作用できるため、 NMe_3 配位によって σ -donation が強められる (Figure 1b,d)。

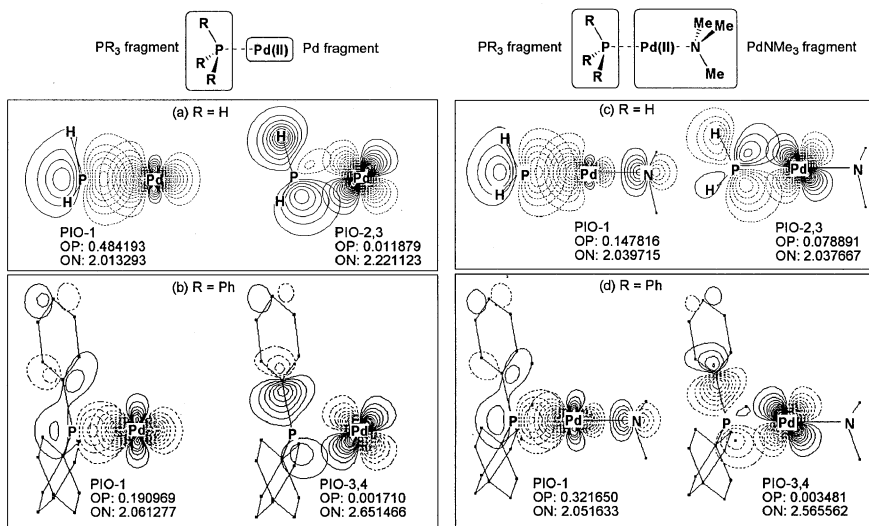


Figure 1. The major PIOs of (a) $\text{PH}_3\text{Pd(II)}$, (b) $\text{PPh}_3\text{Pd(II)}$, (c) $\text{PH}_3\text{Pd(II)/NMe}_3$, and (d) $\text{PPh}_3\text{Pd(II)/NMe}_3$. OP: overlap population, ON: occupation number.

3.2 BIPHEP-Pd(II)における Phosphine-Pd(II)相互作用とトランス影響

BIPHEP-Pd(II)/DPEN, DABN 錯体において、 DPEN 錯体の Phosphine - Pd(II) 相互作用の方が DABN 錯体に比べて強いことが実験的に示されている。そこで BIPHEP-Pd(II)/DPEN, DABN 錯体を ONIOM(B3LYP/631SDD:HF/321LAN) レベルで構造最適化し、 Phosphine-Pd(II) 相互作用における DPEN, DABN 配位によるトランス影響について調べた。

Kohn-Sham 軌道解析により詳細に検討したところ、 BIPHEP-Pd(II)における Phosphine-Pd(II)相互作用は、 $\text{PPh}_3\text{Pd(II)}$

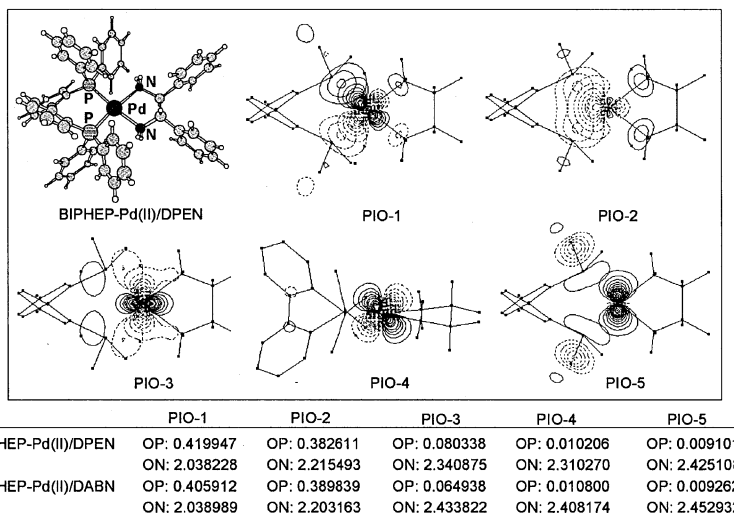


Figure 2. 3D structure and the five major PIOs of (R)-BIPHEP-Pd(II)/(R,R)-DPEN and (R)-DABN. OP: overlap population, ON: occupation number.

と同様に P-C σ^* 軌道が関与した三体相互作用が存在せず、 Ph_3P p 軌道から空の Pd(II) d 軌道への σ -donation が主な構成要素であった。 さらに PIO 解析を行ったところ、 DPEN, DABN 配位によるトランス影響は、どちらも $\text{PPh}_3\text{Pd(II)}$ と同様に σ -donation を強める効果であった。 特に DPEN 配位の際に σ -donation が DABN 配位に比べて強められるため、 Phosphine - Pd(II)相互作用がより強くなることを見出した(Figure 2)。

4 発表、出版実績または予定

- ★ 山中, 志賀, *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 345-355.
- ★ 山中, 三上, *Organometallics* in press.
- ★ 山中, 和田, 藤原, 田中, 第 9 回理論化学討論会, 2005 年 5 月, 京都
- ★ 和田, 山中, 田中, 第 55 回錯体化学討論会, 2005 年 9 月, 新潟

ナノサイズ・チャンネルを透過する荷電高分子の分子動力学研究

Translocation of charged polymers through a nano-scale channel

○田中 基彦 (核融合研)

1 研究目的、内容

生物細胞膜に見られる、口径が数オングストロームからナノスケールの孔はイオンチャンネルとして知られている。口径 1 ナノメートル程度のチャンネルはそのままでは選択性を示さないが、その透過電流特性を詳しく測定することで、透過した高分子 (DNA やアミノ酸) 種、分子量などを特定することができ、また高分子を挿入することで選択性のあるチャンネルとすることができる。我々はこの問題を古典分子動力学法を用いて理論サイドから研究する。この問題は、電荷を帯びている透過高分子と塩イオン、膜チャンネル、そして水溶媒の相互作用という、物質を含む複雑液体の研究であり、分子動力学は優れた研究手段となる。研究では、主として静電相互作用に着目して、扱う系をモデル化する。今回研究の対象として注目する過程は、(i) 対イオンの荷電高分子上への凝縮とそれに伴う構造の変化、(ii) 有限体積をもつチャンネル空間に満たされたイオンや溶媒との相互作用、(iii) 荷電高分子のチャンネル内滞在中における、塩イオンが運ぶ透過電流の変化などであり、これらについて数年かけ順次研究を進めていく。

2 研究方法、計算方法

今年度はこれらの問題をもっとも簡単なモデルで表し、分子動力学シミュレーションを行う。すなわち DNA はリン酸基 (電荷 $-e$ をもつ)、糖リング、側鎖基の 3 種からなる spring-beads モデルで表し、溶媒は一定の誘電率をもつ多数個の中性粒子で、イオンは 1 価の正または負電荷をもち Lennard-Jones ポテンシャルに従う球体とする。シミュレーション系は直方体の孤立した箱であり、長軸方向の箱中央部分を低誘電率 $\epsilon=2$ をもつ有限厚さの膜で仕切り、膜には長軸にそって直径 1.5nm の孔をあける。膜の上下の空間は高い誘電率 $\epsilon=80$ をもつリザーバーであり、膜孔とリザーバーは、実験に対応させて 1 M の KCl 塩を入れた電解質溶液で満たす。

この分子動力学法で特徴的なことは、有限空間内で溶媒の誘電率が大きく変化すること、そのもとでクーロン長距離力と Lennard-Jones 短距離力を計算することである。前者の目的のため、誘電率を含むポアソン方程式を共役勾配法により実空間で解き、大局的なクーロン相互作用を求める (この計算は、数ステップごとに行うが、3次元高精度グリッドでイテレーション計算するため、本計算時間のほとんどをしめる)。他方、後者の電荷付近でのクーロン相互作用は、微小変動分としてすべての時間ステップで電荷間の直接和により求める。また、Lennard-Jones 相互作用も粒子間の直接和で求める。これらの相互作用のもと、荷電高分子である DNA と塩イオン、溶媒粒子をニュートン運動方程式で運動させ、時間発展させ平衡状態の統計量を求める。具体的方法は論文[1] を参照。

次年度以降に行う研究の第 2 段階の準備として、今年度は、溶媒を SPC または TIP4P などのあらわな水分子モデルで置き換えるシミュレーション・コードを作り始めた。これは誘電率が空間的に大きく変化することを自然に取り入れるため (水中での誘電率 80 は、高分子近傍でははるかに低い誘電率になるはず)、およびサイズをもつ高分子が水和して高分子の直径が変わり、上記の現象に大きく関与すると予想するからである。

3 研究成果

シミュレーションは、主として次の4つの場合について行った：DNAが存在する膜孔、DNAが存在しない空の膜孔（後者を基本状態として差を見る）；膜の誘電率が現実に対応する低い値、電解質溶液と同じ高い値（静電効果の大きさを調べる）。今年度は、初期結果を早急に得てDNAの膜孔透過過程全体の見通したため、溶媒粒子径をやや小さく設定して比較的短い時間で平衡状態に達するようにした。

図1は膜孔内にDNAが存在しない場合のイオン分布を、図2はDNAが膜孔に存在する場合を示す。DNAは黄色の球で表されたリン酸基、白い球で表された糖リングと側鎖基が連結した高分子であり、周囲の赤い球がアニオン、緑の球がカチオンを表す。膜孔は円筒で区切られた内側の領域であり、膜の内部にはDNA、イオン、溶媒粒子は侵入できない。主要な結果を列挙すると [1,2]、

(1) DNAが存在しない空の膜孔は、低い誘電率をもつ膜による静電エネルギーの凝縮効果のためイオンを排除。存在できるのは、カチオンとアニオンがゆるく対をなした Bjerrum pair だけである（図1）。

(2) DNAが存在する膜孔内では、電場の濃縮効果のため、アニオンがほぼ完全に排除され、一方、DNAはカチオンにより完全に電荷中和される（図2）、

(3) DNA、とくに帯電したリン酸基は、静電効果のため膜壁から離れて位置する、このためDNAはバルクにあるときに比べて伸長した状態を保つ、

DNAの存在により膜孔から動ける塩イオンが排除された結果、膜孔を通り抜ける電流は大きく減少する（実験と対応）。現在、溶媒粒子を現実に対応するサイズにして、塩イオンの膜孔での拡散係数を測定している。また、溶媒をあらわな水分子で表したシミュレーション・コードを整備中である。

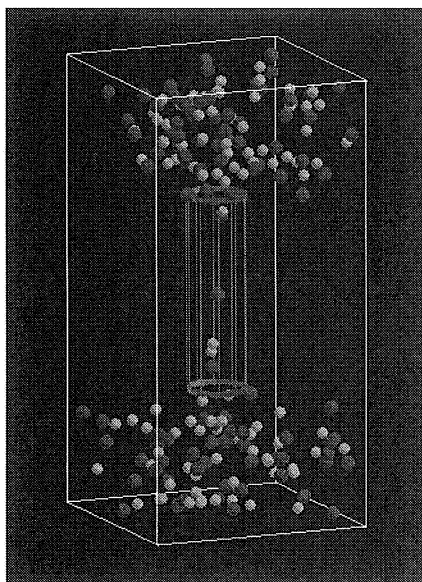


図1 DNAが存在しない膜（緑の円筒内）でのイオン分布

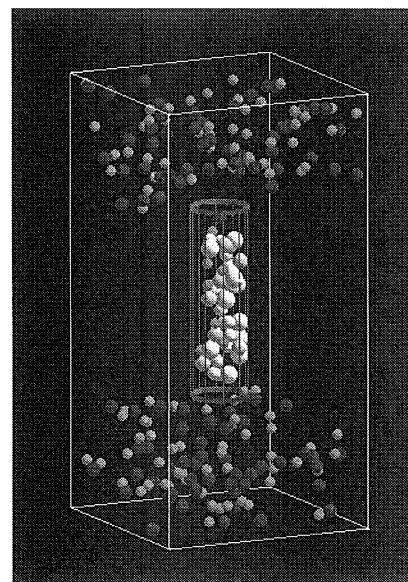


図2 DNAが存在する膜孔中のイオン分布

4 発表、出版実績または予定

*[1] Y.Rabin and M.Tanaka, DNA in nanopores – Counterion condensation and coion depletion, *Physical Review Letters*, vol.94, 148103 (2005).

*[2] 生体高分子の強い静電気力による構造形成 (Structure Formation by Electrostatic Forces in Biological Systems)、Plasma Science Symposium 2005、講演 (名古屋、Jan.26-28, 2005)

分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究

Theoretical studies on electronic structure and dynamics of electronically excited states

- 南部 伸孝、高見利也、南野智、田村宏之（分子科学研究所）、永田武史、真木淳（九州大学）、木下朋子（総研大）、Choe Jong-In（韓国中央大学）、Sufan Wang（Univ. of Queensland, Australia）

1 非断熱トンネル現象を利用した機能分子の理論提案

1.1 研究目的、内容

非断熱現象は、通常はよく成り立つ断熱近似の破れであるが、化学動力学において重要な特異性を与えてくれる。最近の典型的な例の一つが、光照射により可逆反応を示すホトクロミズムである。つまり、反応の中心に電子基底状態と励起状態間の円錐交差が存在するため、この付近の反応制御が、反応の可逆性を支配することになる。また、この現象を利用した分子メモリー等の応用が考えられているが、非断熱遷移の制御が応用という視点からも重要になってきている。このように、非断熱遷移は分子機能を呼び起こしさらに、制御するための鍵となる現象である。

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を仮定し、このユニットを複数個並べた系を取り上げ、この系に特徴的な現象である完全反射及び完全透過現象を利用した分子スイッチの可能性を追求してきた。1-4 特に、完全反射現象は新奇な現象であり、断熱トンネルとは全く異なった透過確率をもたらす。しかしながら、そこでは現実系における理論的な探索は行わず、モデルを用いてその特異性を示すのみであった。

本研究では、この特異な現象を積極的に利用した分子スイッチの理論的提案を、より現実の系において行うことを目的とする。特にここでは、カーボンナノチューブ(CNT)やフラーレンによる原子のカプセル化のモデルになりうる環状分子の環透過性に関する新たな提案を行う。その背景となるのは、Zhu-Nakamura 理論であるが、この理論によれば、完全反射及び完全透過は以下の条件が揃うと起こる。

1. 二つの電子状態が擬交差を起こす時、非断熱トンネル型であること。ここで、非断熱トンネル型とは、二つの交差する透熱ポテンシャル曲線の傾きの符号が反対である擬交差である。
2. 周期系であること。

第一の条件は、意外に簡単に見いだせる。つまり、電子移動反応を作れば、遷移状態は擬交差で特徴づけられる。なぜなら、電子が移動する前の電子状態は中性であるが、電子移動後はイオン性を示すからである。また、イオン性の状態はクーロン引力のため、ポテンシャルの傾きは正であるのに対し、中性状態はそれにくらべるとほぼ平坦で、接近につれてコア間の反発がイオン性の状態に比べて早く始まり、ポテンシャルの傾きは若干負になっていることが多い。そのため、擬交差におけるポテンシャル曲線の傾きの符号が反対になる。こうして、我々は最初の条件を満たす二つの系を見いだした。

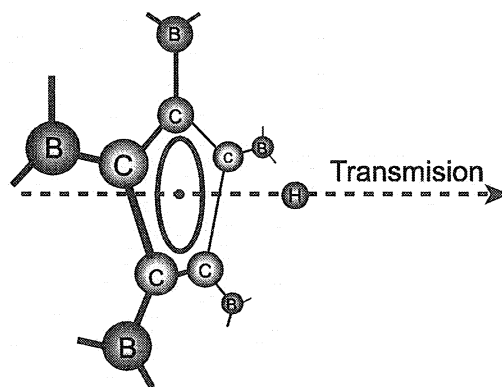
- (i) シクロペンタジエニルラジカル(C_5H_5) + 水素原子 (H)
- (ii) ペンタボレイトコランニユレンラジカル($C_{13}H_{10}B_5$) + 水素原子 (H)

二つの系とも 5π 系であり、ヒュッケル則により安定な 6π 共役系となるためもう一つ電子を必要とする系であることから、強い電気陰性度を示す。また、これに似た系では $\text{Li} + \text{F}_2$ 反応が有名である。一方、ホウ素置換されたフラーレンは、1995年に Smalley らによって報告されており、ホウ素置換に実現性があることがわかっている。

第二の条件については、実は環透過過程を選ぶと周期系を得ることができる。つまり、ポテンシャル面が分子面に対して対称になる可能性が強い。このように(i)と(ii)の系は条件1と2を満たし、環透過過程において完全反射及び完全透過現象を期待することができる。そしてさらに、CNTやフラーレンによる水素吸蔵のモデルと考えることができる。ご存じのように、Kroto らが C_{60} を発見した以来、多くの研究者が中空フラーレンによる内包の可能性を模索してきた。そして、現在までに幾つかの種類の内包フラーレンやナノチューブが合成されている。例えば、金属内包フラーレンや希ガス内包フラーレンあるいは、窒素原子などを内包したフラーレンなども見いだされている。しかしながら、単離が困難や収率が極端に低いなどの問題があり、そのフラーレンによって得られる新たな化学の障害となっているように思われる。一方、CNTによる水素吸蔵に関しては、つい最近まで盛んに研究が行われたが、2001年頃の論文報告、総説によると、水素吸蔵に成功したとする実験の信頼性を危ぶんでおり、水素吸蔵の実現性に否定的である。つまり、炭素面への水素分子の吸着は、van der Waals 力で記述されることは自明であり、それをいくらやっても無理なのは、当然な結果であり、どうしてそれに躍起になるのか、と警笛を鳴らしているように思われる。確かに CNT は安定な「格納庫」ではあるが、その安定性が不利になっているように思われる。そこで、我々はホウ素により活性化されたフラーレンや CNT の利用を提案する。ここでは、そのモデル化合物である芳香族化合物、ホウ素置換コランニュレンラジカルを用い、水素原子透過性を探る。この分子はまた、前述のように条件1と2を満たし、環透過性が期待されるからである。水素分子の代わりに水素原子を用いる理由は、水素原子の方に反応活性があり、その電子状態において、混合状態を作る可能性があるからである。以上が水素吸蔵における我々の提案である。

1.2 研究方法、計算方法

量子化学計算を行い、反応に関与する電子基底状態と励起状態に関するポテンシャルエネルギー面の決定を行った。状態平均を取りながら多配置 SCF (MCSCF) 計算を行い、分子軌道を決定する。次に、得られた分子軌道を基に多配置参照配置間相互作用計算 (MRCI) を行い、電子基底状態及び励起状態を求める。典型的な CI 行列の大きさは約三千万次元となり、かなり大きくなった。しかしながら、並列計算を行うことにより、かなり効率よく計算を行うことができた。一方、CI において非断熱計算を行う上で重要な透熱化表現も同時に得た。この様にして得られたポテンシャル曲面を基に量子動力学計算及び量子波束計算を行い、水素原子の透過確率を求めた。利用したプログラムは電子状態計算に関しては Molpro2002.6 であり、センター所有の日本電気社製 TX7 において、16CPU を用い計算を行ったが、特別申請をしていなかったため、計算時間の制限にかかってしまい、テスト計算のみを行った。一方、量子波束計算においても、同じく日電製の SX7 を用いたが、メモリー制限 (4GB) がありテスト計算のみを行った。



Non-adiabatic tunneling effect and boron-substitutions probably enable transmission of hydrogen atoms into carbon nanotubes (CNTs) as well as fullerenes.

1.3 研究成果

瞬間近似の基、水素原子透過過程に関する三次元量子力学計算を行い、4回の衝突のうち約1回の割合で、水素原子が透過する可能性を見出すことに成功した。また、この現象は、Zhu-Nakamura理論で説明される。このように非断熱遷移現象を積極的に利用することにより、全合成等の手法を使わずとも水素吸蔵方法に新しい手法を提案することができた意義は大きいと考えている。今後は、他の場合について模索して行きたい。但し、メモリー制限等の改善が求められるであろう。

参考文献 [1] Nakamura, J. Chem. Phys. 97, 256 (1992); [2] Nanbu, Nakamura, Goodman, J. Chem. Phys. 107, 5445 (1997); [3] Nakamura, J. Chem. Phys. 110, 10253 (1999); [4] Nakamura, "Nonadiabatic Transition" World Scientific.

2 三原子分子の電子励起状態における振動回転準位の理論計算

2.1 研究目的、内容

三原子分子系ではあるが、電子励起状態に関する分子定数等がかなり不足しているため、電子励起状態を経る化学反応等においてその過程の解析が不可能な状態である。そこで、昨今の計算資源を使い理論的な厳密解を求め、その情報を提供しかつ、自らも実験結果の解析を行うことが本研究の目的である。一方、単純な系であるため、実験との整合性において高精度を特に要求される。そのため、理論の不具合や未構築も現れ、開発が必要な部分が多い。特に目立った現象として、Renner-Teller (RT) 効果の理論的扱いが、不十分なままでほとんどの研究が現在に至っている。そこで、RT効果を考慮する方法を開発し、振動回転準位計算を行い、実験との整合性を調べてみた。

2.2 研究方法、計算方法

SiH₂分子及びH₂O⁺イオンについて計算を行った。RT効果を効果的に取り込む方法を新たに開発し、約500振動回転準位についてKrylov部分空間法を用い、二つ電子状態状上の振動回転準位を約500準位求めた。利用したコンピュータは日電製SX7であり、プログラムは自作である。ここでもメモリー制限が働き、約500準位程度しか求めることが出来なかったことが残念である。

2.3 研究成果

表 1: SiH₂ A 状態における Renner-Teller 効果の影響

表 1 に SiH₂ 分子の電子励起状態 (A 状態) における RT 効果を考慮することにより実験と計算値間の誤差がどの程度であったかを示す。大幅に改善されていることが分かる。但し、515 番目の準位が

(v_1, v_2, v_3)	No RT ^a		RT ^b		Obs. ^c
	T_0	Obs.-Calc.	T_0	Obs.-Calc.	T_0
(0,0,0)	15 570		15 542		
(0,1,0)	16 506	94	16 500	88	16 412
(0,2,0)	17 424	167	17 411	154	17 257
(0,3,0)	18 321	214	18 198	91	18 107
(0,4,0)	19 193	249	18 931	13	18 944
(0,5,0)	20 030	245			19 785
(0,6,0)	20 825	195			20 630

^aCalculation neglecting the RT effect.

^bCalculation including the RT effect.

^c $J_{KaKc}=1_{10}$ state.

(0,4,0)準位であったため、これ以上求めることが出来ず、実験との比較が不可能となった。しかしながら、RT効果は、一般には低い振動準位に大幅な影響を及ぼすと考えられることから、我々の計算で十分であろうと考えている。

3 その他、以下の示す研究を行った。

- Host-guest chemistry of crown ethers — complexation of the ether oxygen with various ionic species
- Theoretical determination of global potential energy surfaces for molecular electronic states
- Theoretical analysis for oxidation mechanism of Si surfaces

4 発表、出版実績または予定

★`Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Reaction of H₂O with H-terminated Si(100) Surface," H. Watanabe, S. Nanbu, J. Maki, Z.-H. Wang, T. Urisu, M. Aoyagi, and K. Ooi, Chem. Phys. Lett. **383**, 523-527 (2004).

★`Three Pairs of Doublet Bands Assigned to Scissors Modes of SiH₂ on Si(100) Surfaces Observed in Several H₂O-induced Oxidation systems," Z.-H. Wang, T. Urisu, S. Nanbu, J. Maki, M. Aoyagi, H. Watanabe, and K. Ooi, Phys. Rev. B **69**, 045309 (5 pages) (2004).

★`Ab Initio Study of Complexation Behavior of p-tert-Butylcalix[5]arene Derivative toward Alkyl Ammonium Cations," Jong-In Choe, Sang Hyun Lee, Dong-Suk Oh, Suk-Kyu Chang, and Shinkoh Nanbu, Bull. Korean Chem. Soc. **25**, 190-194 (2004).

★`Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation," Shinkoh Nanbu and Matthew S. Johnson, *Memorial Festschrift for Professor Gert Billing* in J. Phys. Chem. A **108**, 8905-8913 (2004).

★`Assignment of surface IR absorption spectra observed in the oxidation reactions : 2H + H₂O/Si(100) and H₂O + H/Si(100) ," Z.-H. Wang, T. Urisu, H. Watanabe, K. Ooi, G. R. Rao, S. Nanbu, J. Maki, and M. Aoyagi, Surface Science **575**, 330-342 (2005).

`Ab initio potential energy surfaces for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion," Hyroyuki Tamura, Shinkoh Nanbu, Toshimasa ISHIDA, and Hiroki NAKAMURA, Chem. Phys. Lett. **401**, 487-491 (2005).

★`Theoretical transition probabilities for the A²A₁-X²B₁ system of H₂O⁺ and D₂O⁺ and related Franck-Condon factors based on global potential energy surfaces," Ikuo Tokue, Katsuyoshi Yamasaki, Satoshi Minamino, and Shinkoh Nanbu, J. Theo. Comp. Chem. **4**, 225-245 (2005).

★`Vibrational energies for the X¹A₁, A¹B₁, and B¹A₁ states of SiH₂/SiD₂ and related transition probabilities based on global potential energy surfaces," Ikuo Tokue, Katsuyoshi Yamasaki, and Shinkoh Nanbu, J. Chem. Phys. **122**, 144307-144316 (2005).

★`Ab Initio calculated structures of conformers for 1,3-dimethoxy-p-tert-butylcalix[4] crown-5-ether complexed with potassium cation," Jong-In Choe, Suk-Kyu Chang, Sik Lee, and Shinkoh Nanbu, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **722**, 117-123 (2005).

★`Fifth Conference on Reaction Kinetics and Atmospheric Chemistry" 2004 年 6 月、コペンハーゲン(デンマーク) 「Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Nitrous Oxide Isotopomers using 3D Wavepacket Propagation」 Shinkoh Nanbu.

★`The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions" 2005 年 3 月、KAIST 韓国(太田) 「A new proposal of the molecular design with the aggressive use of the non-adiabatic phenomena」 Shinkoh Nanbu.

クラスターの電子構造と幾何構造

Electronic and geometrical structures of clusters

○西 信之、十代 健、西條 純一 (分子科学研究所)

1 研究目的、内容

これまで当研究室において、様々な遷移金属アセチリド化合物からなるナノ微粒子の合成を行なってきた。中でも鉄アセチリドのナノ粒子では、加熱条件により鉄と炭素の分離が起こり、鉄ナノ粒子をグラファイト層で被覆した空気酸化に強いナノ磁性材料の合成に成功している。その際、鉄ナノ粒子の大きさに関係なく表面を被覆するグラファイト層は 3.5 nm であり、遷移金属である鉄とグラファイト炭素の相互作用に非常に興味をもたれる。

2 研究方法、計算方法

遷移金属と炭素の結合に関して情報を得るため、まず、古くから知られる銅アセチリド分子およびそのクラスターの理論計算を行なった。計算はすべて Gaussian03 を使用し、密度汎関数法 DFT (汎関数は B3LYP) および摂動理論である MP2、MP4 を基底関数は 6-31G* を用いて計算した。初期構造として銅原子 Cu とアセチル基 C₂ を考える様々な配座および対称性に配置し、構造最適化を行なった。得られた安定構造は振動数解析により、振動数がすべて正で鞍点ではないことを確認している。

3 研究成果

3.1 C₂Cu₂ における計算方法の比較

銅アセチリド分子 C₂Cu₂ に関して DFT 法(B3LYP)および MP2 法による構造最適化計算を行なった。MP2 法による安定構造においてエネルギーに関しては MP4 法による計算も行なった。その結果を図 1 に示す。ほぼ直線型構造である C_{2h} 対称の構造(I)と C_{2v} 対称の構造(II)の 2 つの安定構造を得ることができた。DFT 法と MP2 法において両構造とも結合距離 0.01 Å 以内、結合角も 1 度以内で等しく、エネルギー値としては若干の相違があるが、計算コストの面を考えると、DFT 法で最安定構造の議論が十分できることが判明した。

構造(I)は、古くから知られている銅アセチリド分子で、アセチレン分子の H 原子を Cu 原子で置換した直線型構造であると説明できる。しかし、構造(II)は異なる結合様式をとると考えられる幾何構造である。Natural Population Analysis 法による形式電荷の解析 (値は図 1 に併記) を試みた結果、構造(II)において、Cu⁺と C₂²⁻によるイオン結合的な特徴が大きいことが判明した。

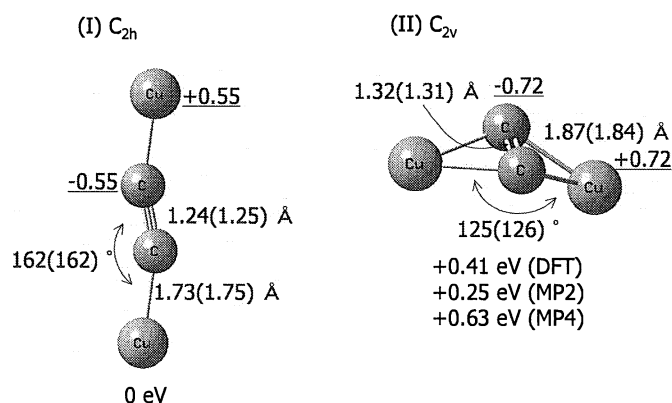


図 1 DFT 法による C₂Cu₂ の安定構造。括弧内は MP2 法による安定構造

3.2 (C₂Cu₂)_n (n=2,3) クラスタ

同様の構造最適化を DFT 法により (C₂Cu₂)₂ クラスタに適用した結果を図 2 に示した。構造(I)から(IV)まで 4 つの安定構造を得られた。直線分子である C₂Cu₂ が 2 つ連なった構造である C_i 対称の構造(II)や C_{2h} 対称の構造(III)以外に、D₂ 対称の構造(I)や D_{2h} 対称の構造(IV)も最適化構造として計算された。モノマー C₂Cu₂ 分子の計算では直線型構造のほうが 0.25~0.6 eV 安定であったが、(C₂Cu₂)₂ ダイマークラスタでは、構造間のエネルギー差は 0.1eV 以下であり、最安定化構造を DFT 法のみで決定することは不可能であった。

銅アセチリド分子が多量化する際の結合様式の変化を系統的に調べるため、さらに三量体 (C₂Cu₂)₃ クラスタの構造最適化も行なった (図 3)。直線型分子 C₂Cu₂ が重なり合ってきた構造(VI)は最安定構造より 3 eV 以上も不安定であり、三量体では既に銅アセチリド分子の集合体としてクラスタを捉えることができないことがわかる。

このように銅アセチリド分子およびクラスタの DFT 法による構造最適化を行なった結果、モノマー分子ではアセチレン型直線構造をとることができるが、クラスタとなると Cu 原子と C₂ ユニットの間の直線的な結合は不安定となり、銅アセチリド分子の集合体と考えるより、銅イオン Cu⁺ とアセチリド陰イオン C₂²⁻ のイオン結合的な構造体であると考えほうが、最適化構造を説明できる。

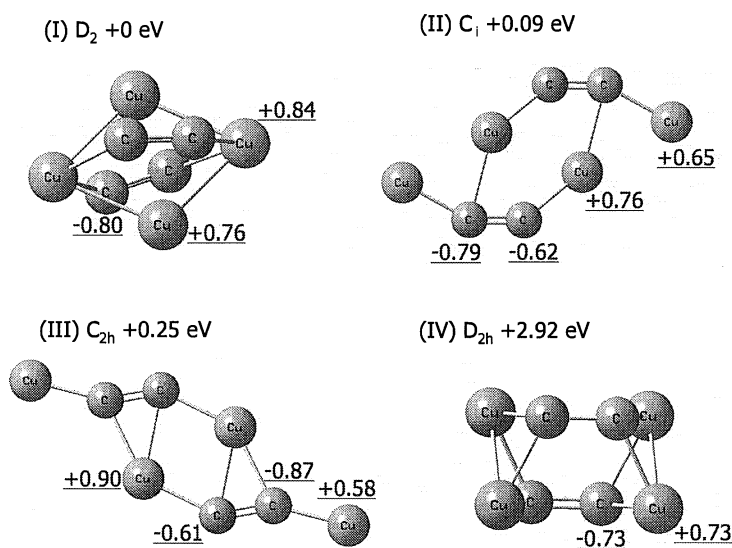


図 2 (C₂Cu₂)₂ の最適化構造。アンダーラインの数字は Natural Population Analysis 法による形式電荷解析の結果を表す。

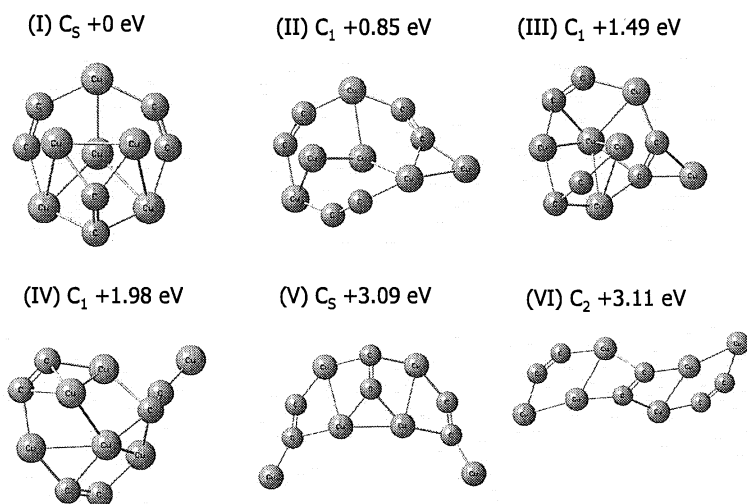


図 3 (C₂Cu₂)₃ の最適化

4 発表、出版実績または予定

★「銅アセチリドクラスタの電子状態と幾何構造」 ○十代 健、西條 純一、根岸 雄一、佃 達哉、永瀬 茂、西 信之 2004 分子構造総合討論会 2004 年 9 月広島

拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

○岡本祐幸、依田隆夫、川島雪生、小久保裕功、榮慶丈、村田克美、伊藤暁、小野ゆり子 (分子研・総研大)、HANSMANN, Ulrich (ミシガン工大)、ISHIKAWA, Yasuyuki (プエルトリコ大)、西川武志 (産総研)、長島剛宏 (遺伝研)、杉田有治 (東大)

1 研究目的、内容

1960年代のアンフィンゼンの実験以来、蛋白質の自然の立体構造は、アミノ酸配列の情報のみで決まっています。自由エネルギーの最小状態に対応すると広く信じられている。よって、系の正しいハミルトニアンが与えられれば、あとは計算機シミュレーションによって、第一原理から立体構造を予測することができるという希望を多くの人々が持ったが、現在に至るまで、百発百中の確率でそれに成功する手法は存在しない。それは、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、一定温度のモンテカルロ法や分子動力学法等による従来のシミュレーションでは、それら極小状態の近傍に留まってしまって、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、どのよう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)) ; 光武, 岡本, *J. Chem. Phys.* **121**, 2491 (2004)) 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))。

更には、マルチカノニカル法の拡張として、マルチオーバーラップ法(バーグ、野口、岡本、*Phys. Rev. E* **68**, 036126 (2003)) ; 伊藤、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **400**, 308 (2004)) やマルチバーリック・マルチサーマル法(奥村、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **383**, 391 (2004); *Chem. Phys. Lett.* **391**, 248 (2004)) などの開発にも成功した。

エネルギー関数(力場)としては、ECEPP/2 及び AMBER や CHARMM のものを用いた。実は、強力な拡張アンサンブル法の開発によって、初めて、これらのエネルギー関数の精度の議論ができるようになったところである。具体的には、 α ヘリックス構造と β ヘアピン構造をそれぞれ持つ2つの小ペプチド系に拡張アンサンブルシミュレーションを適用し、5つの力場の比較を行った(依田、杉田、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **386**, 460 (2004))。我々の結論は、完璧な力場はなく、 α ヘリックスを作るタンパク質では、AMBER99 と CHARMM22、 β ヘアピンを作るタンパク質では、OPLS-AA/L と GROMOS96 がお薦めということである。よって、我々は最適な力場パラメーターを独自に開発することにして、新しいエネルギーパラメーターの最適化法を提案した(榮、岡本、*Chem. Phys. Lett.* **382**, 626 (2003))。また、溶媒の効果については、距離に依存した誘電率を使う簡単なもの(レベル1)から、溶媒接触表面積に比例する項を使うもの(レベル2)、更には RISM 理論など液体の統計力学に基づくもの(木下、岡本、平田、*J. Comput. Chem.* **18**, 1320 (1997)) や水分子をあらわに取り入れる方法(レベル3)など、幾つかの可能性を試みている。

我々の方法の特徴は、初期構造として特定の構造を用いたり、最終構造として既知の実験結果に向かうような重みは一切付けず、ランダムな初期構造からシミュレーションを始めることにある。

3 研究成果

本年度の成果のうち、幾つかを以下に述べる。

まず、溶媒効果として RISM 理論を用いる場合のレプリカ交換モンテカルロ法の開発に成功した(実績 25)。現在、広く使われている水分子をあらわに取り入れるレプリカ交換法では、多数のレプリカが必要なことが知られていて、それが計算時間の増大につながるという困難があったが、今回の RISM とレプリカ交換法の合体では、はるかに少ないレプリカ数で良いことが判明した。

我々はレプリカ交換モンテカルロ法を膜タンパク質の立体構造予測に適用することを提案したが、今回、この手法を膜貫通ヘリックスが7本ある、bacteriorhodopsin に適用した(実績 18)。32個のレプリカを用意し、以下の32個の温度を用意した。200, 218, 238, 260, 284, 310, 338, 369, 410, 455, 505, 561, 623, 691, 768, 853, 947, 1052, 1125, 1202, 1285, 1374, 1469, 1642, 1835, 2051, 2293, 2679, 3132, 3660, 4278, 5000 K。各レプリカについて168000000回のモンテカルロステップのシミュレーションを実行した。初期構造はランダムである。そして、エネルギー極小状態として、自然の立体構造に似た構造を得た(自然の構造からの根2乗平均距離は4.8Å)。図1に自然の構造とこの構造を比較した。図2には、7本の膜貫通ヘリックスのうち、特に自然の構造に似ているペアを自然のものと比較した。ランダムな初期構造からスタートして、ここまで似ている構造が得られたのは注目すべきである。

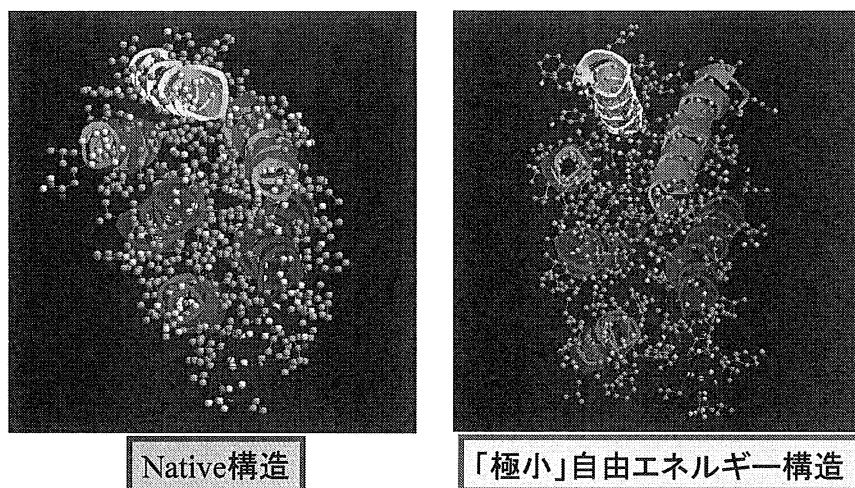


図 1

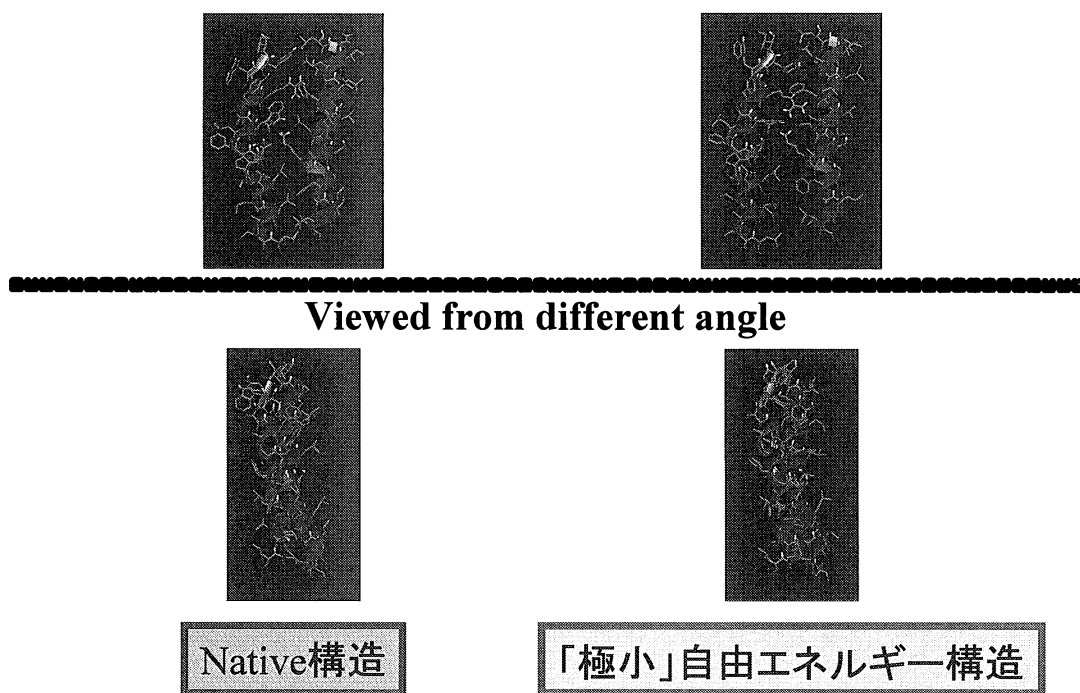


図 2

4 発表、出版実績

国際会議招待講演

1. 奥村 The 7th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, 2004年6月,
 Taipei, Taiwan
2. 岡本 Gordon Research Conference: Computational Chemistry, 2004年7月,
 Plymouth, New Hampshire, U.S.A.

3. 岡本 The 4th KIAS Conference on Protein Structure and Function, 2004 年 9 月,
Seoul, Korea
4. 岡本 International Workshop on Physics of Soft Matter Complexes, 2004 年 11 月,
Keihanna, Japan
5. 岡本 The 1st Symposium: Japanese Germany Frontiers of Science, 2005 年 1 月,
Mainz, Germany
6. 岡本 MB-ITR2005, 2005 年 3 月, Okazaki, Japan.
7. 岡本 The 11-th Japan-Korea Symposium: Frontier of Molecular Science, 2005 年 3 月,
Okazaki, Japan.
8. 岡本 The 2nd Open Workshop for the Scientific Research in Priority Areas: Water and
Biomolecules, 2005 年 3 月, Tokyo, Japan.

国際会議会議録

9. 村田、杉田、岡本 AIP Conference Proceedings Vol. 708 (American Institute
of Physics, 2004) p. 332.
 10. 光武、杉田、岡本 AIP Conference Proceedings Vol. 708 (American Institute
of Physics, 2004) p. 350.
 11. 奥村、岡本 Mol. Sim. **30**, 847 (2004).
 12. 奥村、岡本 Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29**, 3783 (2004).
- 総説・解説
13. 岡本 J. Mol. Graph. Modell. **22**, 425 (2004).
 14. 岡本、高田 現代化学 No. **408**, 3 月号, 47 (2005).
- 論文
15. 六車、岡本、三上 J. Chem. Phys. **120**, 7557 (2004).
 16. 小久保、岡本 J. Chem. Phys. **120**, 10837 (2004).
 17. 奥村、岡本 Chem. Phys. Lett. **391**, 248 (2004).
 18. 小久保、岡本 Chem. Phys. Lett. **392**, 168 (2004).
 19. 榮、岡本 J. Theor. Comput. Chem. **3**, 339 (2004).
 20. 榮、岡本 J. Theor. Comput. Chem. **3**, 359 (2004).
 21. 光武、岡本 J. Chem. Phys. **121**, 2491 (2004).
 22. 奥村、岡本 Phys. Rev. E **70**, 026702 (2004).
 23. 小久保、岡本 J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2571 (2004).
 24. 依田、杉田、岡本 Chem. Phys. **307**, 269 (2004).
 25. 光武、木下、岡本、平田 J. Phys. Chem. B **108**, 19002 (2004).
 26. 伊藤、岡本 Chem. Phys. Lett. **400**, 308 (2004).
 27. 奥村、岡本 J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3304 (2004).

量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション

Molecular dynamics study of quantum and classical systems in the condensed phase

○ 岡崎進^a、三浦伸一^b、吉井範行^b、岩橋建輔^b、山田篤^b、金城友之^b、三上泰治^b、小松孝弘^c、佐藤昌宏^c（自然機構計算セ^a・分子研^b・東工大総合理工^c、）

1 研究目的、内容

本研究では液体・溶液系などの凝集系における古典的・量子的過程を計算機シミュレーションの手法を用いて明らかにすることを目的としている。特に微視的な液体・溶液構造および分子レベルでの動力学に主眼におき解析を進め、また量子多体系のシミュレーション技法の開発も行っている。対象としているのは溶液中での振動エネルギー緩和、また極低温での化学反応を念頭においた液体ヘリウムである。さらに洗練された反応系を提供する生体膜や蛋白質、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 16 年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 液体中の分子振動緩和過程における衝突的エネルギー移動の観察
- (B) 透熱表記による量子古典混合系分子動力学シミュレーションの構築およびプロトン移動反応への適用
- (C) イオン性および非イオン性ミセルの分子動力学シミュレーション
- (D) 超流動ヘリウムクラスター内での分子の溶媒和

以下に個別に解説する。

2 研究成果

2.1 液体中の分子振動緩和過程における衝突的エネルギー移動の観察

近年、振動緩和速度の密度依存性について、超臨界流体を溶媒として実験的にも理論的にも多くの研究がなされるようになってきた。密度を気相に相当するの密度から液相に相当する密度まで系統的に変化させていくと、振動緩和速度は逆 S 字型の依存性がみられるが、これは中間の密度領域における溶質周辺の局所密度の増加によるものと解釈されている。更に緩和速度と局所密度の関係を、溶質溶媒間の衝突の頻度によって説明することもできる。衝突は一般に気相のような低密度流体における衝突と、液相のような高密度における衝突とに大別される。しかしながら、このような衝突によって注目している自由度の振動状態がどのように変化するのかについて、統計平均をとる前の一分子測定としての具体的な描像は実験から得ることは困難である。また、従来の古典的な分子動力学計算ではあくまで古典的な描像にとどまる。そこで本研究においては、量子古典混合近似を用いた分子動力学計算を行い、注目している溶質の振動の自由度を量子的に扱い、溶媒との相互作用による存在確率の変化を直接観察することで、緩和機構の分子論的描像を様々な状態点に

において検証することにした。

時間依存のシュレディンガー方程式を、注目している振動の自由度 1 つについて解き、一方、その他の自由度はニュートン方程式に基づいて時間発展させる。このとき、古典系の運動は、量子系に対して時間に依存するポテンシャルを及ぼし、非断熱遷移を生じさせる。計算の対象として系は、主に Ar 中のヨウ素分子(遷移周波数 215 cm^{-1})である。他に溶媒として Ne、Xe を用いた計算も行なった。臨界温度以下では気相、液相の密度の状態点において、臨界温度以上ではいくつかの等温線上において臨界密度を中心に気相から液相の密度までの状態点において計算を行なった。またその状態点のなかのいくつかに関しては、溶質の振動の遷移周波数を 100 cm^{-1} から 500 cm^{-1} まで変化させ、緩和の振舞いの周波数依存性を測定した。

図 1 に、臨界温度より比較的高い $T^*=2.5$ 、液相の密度に相当する状態点における量子系の振舞いを示す。この状態点を A とする。この温度、密度では明らかに第一励起状態の生き残り確率は連続的な変化を示している。この温度で、気相に相当する密度の流体中における緩和を図 2 に示す。得られた軌跡の観察から、密度の低い流体においては分子間の衝突が明確である。これは binary collision の典型的な例である。溶質周辺の溶媒の配置や運動、そして振動の自由度との相互作用に基づく詳細な解析を行った。

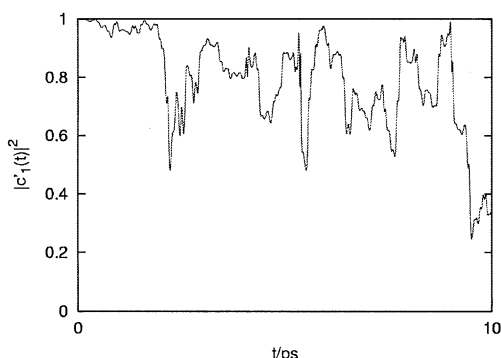


図 1 : Ar 流体中の I_2 分子振動(215 cm^{-1})
第一励起状態存在確率の時間変化。
 $T^*=2.5$ 、 $\rho^*=0.75$

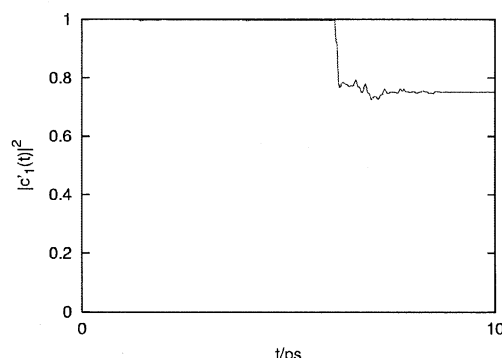


図 2 : Ar 流体中の I_2 分子振動(400 cm^{-1})
第一励起状態存在確率の時間変化。
 $T^*=2.5$ 、 $\rho^*=0.415$

2.2 透熱表記による量子古典混合系分子動力学シミュレーションの構築およびプロトン移動反応への適用

プロトン移動反応では、溶媒との相互作用が反応駆動力に大きな影響を及ぼしている。プロトンはドナー原子とアクセプター原子の間の二重井戸型ポテンシャルの中で、トンネル移動および熱活性によりプロトン移動反応を起こす。これらの反応プロセスを解析するために、我々は量子古典混合系分子動力学シミュレーションの枠組の中で、プロトンを量子化して波束として扱い、溶媒分子を古典的に扱った計算手法を構築した。この手法の特徴は、二重井戸型ポテンシャルを透熱表記で扱うことである。透熱表記を扱うことで、プロトンの状態は、各井戸にあたる透熱ポテンシャル(透熱電子状態)内の振動状態、すなわち振電状態として描像が描ける。またこの手法は電子状態に対する Born-Oppenheimer 近似を行なわないため、非断熱遷移を取り入れたダイナミクス解析も可能である。本研究では上記の計算手法およびプロトンを一次元に束縛したモデルによる計算を行った。

2.3 イオン性および非イオン性ミセルの分子動力学シミュレーション

界面活性剤分子は、両親媒性という特徴から、球状やひも状のミセル、二分子膜、ベシクルなどの種々の会合構造をとることが知られている。このような構造に起因する可溶化や乳化といった性質は、これまで多種多様な工業分野で利用されてきた。一方、両親媒性分子の基礎研究についても、古くからの臨界ミセル濃度測定のための表面張力や電気伝導度測定などに加え、近年、光・中性子散乱や分光実験により、その多様な会合構造についての統一的な理解が得られつつある。一方、理論的には、会合構造を連続体的に取り扱うモデル化による研究が進められているものの、分子の微視的詳細に基づいた研究については、分子シミュレーションによるミセル単体の研究などが行われつつあるが、計算コストの制約などのため十分な知見が得られるに至っていない。そもそも界面活性剤は、親水部の電荷の有無によってイオン性と非イオン性に大別されるが、従来のシミュレーションによる研究では、それらのいずれかを対象とし、両者を統一的に取り扱ったものはほとんどない。そこで本研究では、多様な会合構造のうちでも最も単純なミセルについて、親水部の相互作用の違いによるミセル全体の挙動の差異に注目した。対象として、親水部のみが異なり疎水部が同一の分子構造をとるイオン性および非イオン性ミセルを取り上げた。

対象系としては、イオン性ミセルにドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を、非イオン性としてはポリ酸化エチレンアルキルエーテル(C_mE_n)をそれぞれ選んだ。これらはいずれも広く一般的に用いられている界面活性剤分子である。 C_mE_n については、疎水部と親水部の長さが可変という特徴がある。ここでは疎水部のアルキル鎖については、SDS と一致させて炭素数を 12 個とした。また親水部のエチレングリコール重合体については、4 および 8 ユニットのもの($C_{12}E_4$, $C_{12}E_8$)について計算を行った。図に C_mE_n 分子の密度プロファイルを示す。

親水部のピーク位置から、大多数の親水基は水と疎水部の界面近くに局在しており、コアと水分子との接触が少なくなるように疎水部の表面を覆っている。そのため水の疎水部深部への浸入は見られない。一方で図の親水部の長距離部分のテイルから分かるように、一部の親水部はミセル重心から遠方まで伸びている。スナップショットからも親水部の一部が溶媒側に突き出した構造をとっているのが見受けられ、親水部が大きく揺らいでいる様子が確認できる。このような構造の揺らぎと関連して、散乱実験からは、ミセルの動径方向の振動運動の存在が指摘されているが、この本研究で得られたトラジェクトリからのこの点について検討した。

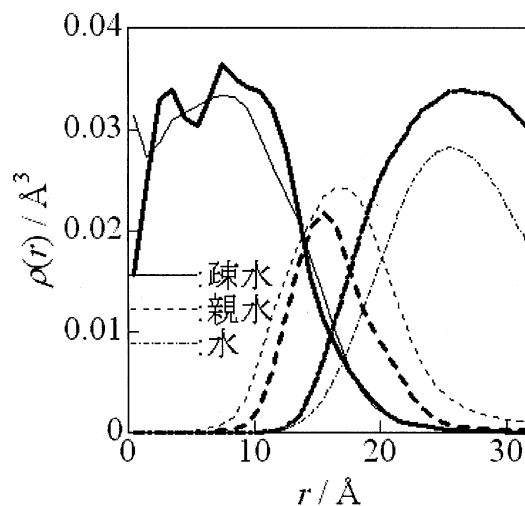


図2. ミセル重心からの密度プロファイル。太線は $C_{12}E_4$ 、細線は $C_{12}E_8$ 分子を表す

2.4 超流動ヘリウムクラスター内での分子の溶媒和

超流動体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。液滴ヘリウム内に孤立化した分子に対する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。極めて印象的な例としてヘリウム液滴内の OCS 分子の回転ダイナミクスをあげることができる。この分子は液滴の内部で溶媒和しているにもかかわらず、そのスペクトルはあたかも真空中で自由回転しているような振る舞いを示す。超流動ヘリウムは巨視的にはゼロの粘性率で特徴づけられるのであるが、実験は微視的なレベルでも何らかの形でこのような状況が成立していることを示唆している。本研究では量子液滴内での分子の溶媒和を微視的なレベルで明らかにするために、分子の回転自由度も露わに量子化する経路積分シミュレーション法の開発し、超流動ヘリウム液滴内の OCS 分子に対して適用した。計算より、虚時間での双極子-双極子相関関数は自由回転子様の振る舞いを示し、実験で見られた性質を理論的に実現した。

3 発表、出版実績または予定

- ★ 三上、岡崎 J. Chem. Phys. **121**, 10052-10064 (2004).
- ★ 佐藤、岡崎 J. Mol. Liq. **119**, 15-22 (2005).
- ★ 佐藤、岡崎 Mol. Simul. **30**, 835-839 (2005).
- ★ 小松、吉井、三浦、岡崎 Fluid Phase Equil. **226**, 345-350 (2004).
- ★ 三浦 J. Mol. Liq. **119**, 41-46 (2005).

- ★ 三上、岡崎 第 8 回理論化学討論会、2004 年 5 月広島。
- ★ 佐藤、岡崎 14th International Conference on the Properties of Water and Steam、2004 年 8 月京都。
- ★ 三上、岡崎 分子構造総合討論会、2004 年 9 月広島。
- ★ 三浦 同上。
- ★ 三上、岡崎 第 27 回溶液化学シンポジウム、2004 年 11 月鳩山。
- ★ 佐藤、岡崎 同上。
- ★ 三浦 同上。
- ★ 佐藤、岡崎 第 18 回分子シミュレーション討論会、2004 年 12 月京都。
- ★ 三上、岡崎 同上。
- ★ 吉井、岡崎 同上。
- ★ 三浦 同上。
- ★ 山田、岡崎 日本化学会春季年会、2005 年 3 月神奈川。

ヘムセンサー蛋白質による小分子感知機構に関する理論的研究

A theoretical study of small molecule sensing mechanism by heme-based sensor proteins

○ 太田 雄大 (岡崎統合バイオ)

1 研究目的、内容

本研究グループではこれまでに共鳴ラマン分光法を主たる手段として、種々のヘム蛋白質の振動構造を明らかにし、その機能と構造の相関について解析してきた。しかしながら、それらの研究において見いだされた現象のなかで、未だ物理化学的解釈が未解決な問題がある。それらについて、理論的手法を併用することで、実験のみでは解釈できない現象の理解に役立てることが貴センター利用の目的である。

2 研究方法、計算方法

密度汎関数法の計算には、Gaussian 98 プログラムを使用した。用いた理論は、遷移金属を含む分子に精度の高い結果を与えるハートリーフォック・密度汎関数法混合法(B3LYP 法)である。

3 研究成果

3.1 バクテリアシトクロム c 酸化酵素による NO 還元機構に関する理論的研究

【序論】シトクロム c 酸化酵素(CcO)は酸素の四電子還元を触媒する酵素であり、その活性中心にはヘム-銅の二核錯体が存在することが知られている。CcO 蛋白質群は、バクテリア由来の一酸化窒素還元酵素(NOR)と同じ祖先から進化したと考えられている。実際に近年、高熱菌由来の CcO (ba3 と caa3)は、一酸化窒素(NO)を笑気ガス(N₂O)へ還元すること(2NO + 2e⁻ + 2H⁺ → N₂O + H₂O)が報告された。太古地球の大気には O₂ よりも NO の濃度が高く含まれていたと推定されていることから、このバクテリア由来の CcO が NO の還元によってもその本来の機能であるプロトンポンプの役割を果たしていたと考えられる。我々はこれまでに、共鳴ラマン分光法によりバクテリア由来 CcO である ba3 の NO 還元機構を検討し、還元型 ba3 においては 6 配位 NO 結合型ヘムが生成することを見いだしている。本研究では、密度汎関数法(DFT)計算によりヘム-銅の二核活性中心での NO 還元機構について考察した。

【結果と考察】触媒サイクルは、NO 分子がヘム-銅二核活性中心に結合して開始されると考えられるが、2 個の NO がヘム鉄および銅の両活性中心に結合した NO 錯体が本 DFT 計算により安定構造として得られた(図 1)。このとき M-NO (M=Fe,Cu)結合は Bent 構造をしており、N...N 間距離は 1.8 Å である。この時、鉄イオンは約 1 のスピン密度を有しており鉄イオンの形式電荷は+3 であり、1 電子は NO へ移動している。その後、プロトンが活性中心へ輸送されることを想定し構造最適化すると、エネルギー障壁なくヘム鉄に結合した NO がプロトン化されて、Hyponitrite 中間体が生成する事が明らかになった。

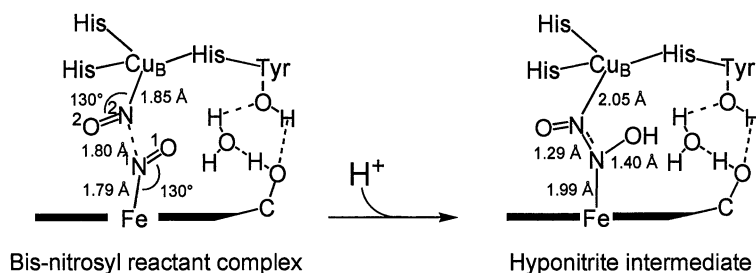


Figure 1. Reaction scheme of NO reduction by a heme-copper center.

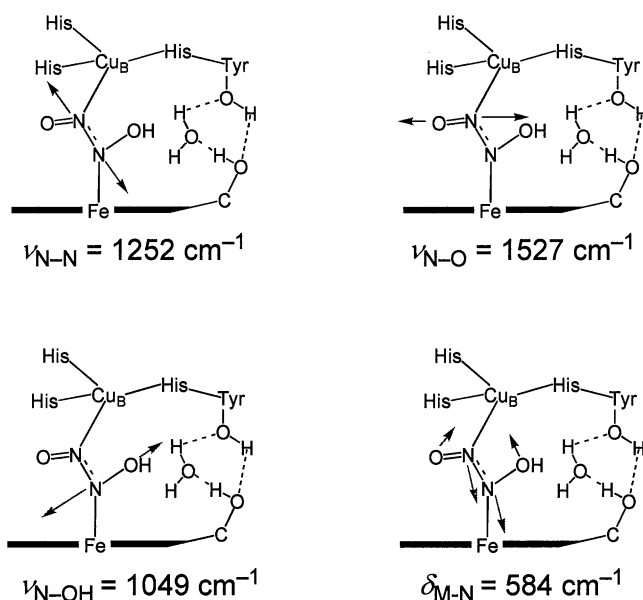


Figure 2. Normal modes and frequencies of metal-bridging ligand in II.

kcal/mol; Blomberg MR, Siegbahn PE, Wikström M, *Inorg Chem* 2003 Aug 25 42(17):5231-43)

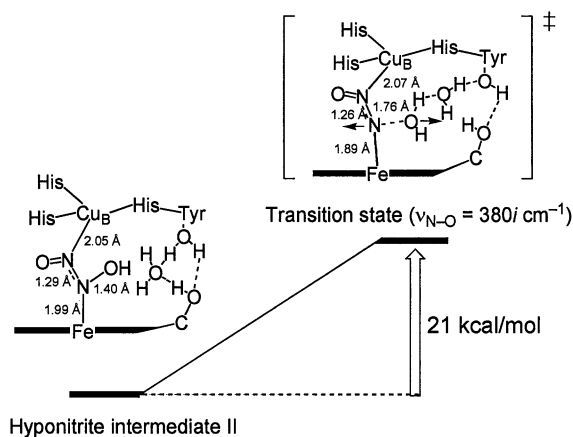


Figure 3. Transition state for N-O bond breaking and N=N bond formation.

このとき鉄イオンの形式電荷は+3 であり銅もスピン密度 0.6 を有していることから、したがって、Hyponitrite 中間体の検出がこの反応機構の解析に重要であるが、振動分光法での解析の基礎とすべく基準振動解析を行った (図 2)。共鳴ラマン分光法では N-N 伸縮振動が観測されることが期待されるが、その振動数は 1252 cm^{-1} と見積もられた。

N-N 結合の生成を Hyponitrite 中間体の水酸基はさらにプロトン化され N-O 結合開裂経路して N_2O を生成する事が明らかになった (図 3)。その活性化エネルギーは 21 kcal/mol と計算された。この活性化エネルギーは酵素本来の酸素の 4 電子還元反応に必要な活性化エネルギー ($\sim 9 \text{ kcal/mol}$; Blomberg MR, Siegbahn PE, Wikström M, *Inorg Chem* 2003 Aug 25 42(17):5231-43) より相当大きい。しかしながら、ヘム-銅中心での低い NO 還元活性を考慮すれば理解できる値であり、さらに純正の NO 還元酵素の反応中心ヘム-ノンヘム 2 核活性中心での理論的考察も必要であり現在進行中である。

4 出版実績または予定

B. Pal, Z. Li, T. Ohta, S. Takenaka, S. Tsuyama, T. Kitagawa, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 824-832 (2004).

E. Pinakoulaki, T. Ohta, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis, *J. Biol. Chem.*, **279**, 22791-22794 (2004).

T. Ohta, E. Pinakoulaki, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5389-5491 (2004).

T. Ohta, H. Yoshimura, S. Yoshioka, A. Aono, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15000-15001 (2004).

T. Ohta, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **44**, 758-769 (2005).

★T. Ohta, B. Pal, T. Kitagawa, *submitted*.

★T. Ohta, C. Varotsis, T. Kitagawa, *submitted*.

シトクロム c 酸化酵素の高原子価中間体に関する理論的研究

A theoretical study on the high-valent intermediate of cytochrome c oxidase

○Pawel M. Kozlowski (IMS, Louisville Univ.)

1 Introduction

Elucidation of the chemical properties of transient O_2 intermediates generated in the catalytic active site of cytochrome c oxidase (CcO) is of basic importance for understanding the mechanism of the protein functionalization 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 $Fe^V(=O)Por$ state was proposed from Raman spectroscopy, but it is very difficult to chemically produce a model of Fe^V porphyrin and characterize it spectroscopically. Therefore, most chemists think that Fe^V heme would not be an intermediate. The oxidation of Cu_B to Cu^{III} was also suggested, but the appearance of the trivalent state seems to be rather unprecedented. Earlier spectroscopic studies ruled out the formation of porphyrin π -cation radical, $Fe^{IV}(=O)Por^{+\bullet}$, and consequently oxidation of the heme a_3 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, $Fe^{IV}(=O)Por/Tyr^{+\bullet}$, which would be provided by the unique His-Tyr cross-link ideally positioned relative to the O_2 binding site at heme a_3 .

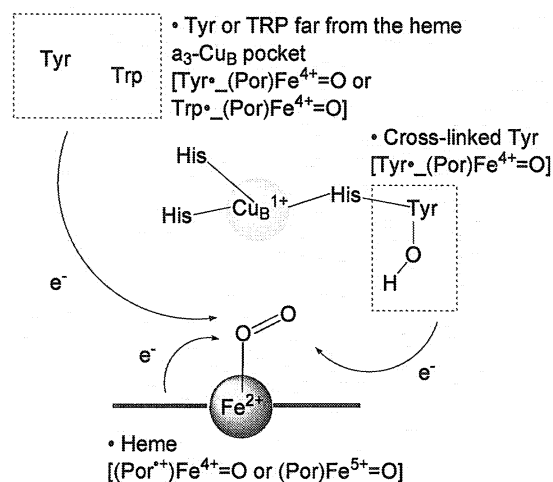


Fig. 1. Source of the 4th electron in O_2 reduction by CcO.

2 Computational details

To clarify the location of the oxidation equivalent in the P intermediate and to elucidate spectroscopic properties of P and F forms we employed models 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) (Ref. 1). Further 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 Results

We proposed previously 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 ν_2 and ν_{10} could only be readily explained if one assumes formation of the low-spin porphyrin π -cation radical (Ref 1). We have optimized several realistic models of the heme-copper bimetallic center, and spin distribution among the diamagnetic center was obtained by performing a broken-symmetry method. The spin distribution was found to be significantly dependent on the protonation state of the active site as well as the copper coordination state. When the tyrosine residue is deprotonated, nearly one spin density locates on the tyrosyl oxygen atom. On the other hand, if the tyrosine residue is protonated, a porphyrin or copper site tends to release an electron density generating a corresponding radical. Further studies are required to get insight into the electronic structure of the P-intermediate, and mechanistic studies on O-O bond breaking are on going.

Ref 1: Pawel M. Kozlowski, Center Report 2002

4 Publication

Pawel M. Kozlowski, Takehiro Ohta, and Teizo Kitagawa, *manuscript in preparation*.

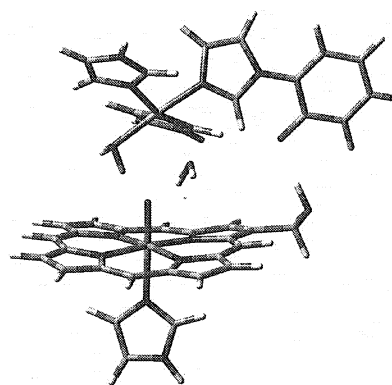


Fig. 2. B3LYP/6-31G* optimized structure of the heme-copper active center.

アミロイド化蛋白質フィブリル化会合体の偏光顕微赤外分光 IR-microscope linear dichroism of the structure of amyloid fibril

○平松弘嗣・李江 (岡崎統合バイオサイエンスセンター)

序 アミロイド化蛋白質のフィブリル化会合体は構造に不明の点が多い。これは水溶媒に不要であること、結晶化が困難であること、等の理由により NMR 分光法や X線結晶構造解析の応用が困難であることによる。本研究では、振動分光法、なかでも赤外吸収分光法を用いて構造を明らかにすることを試みている。従来の研究から、アミロイド線維は β シートを多く含むことが知られているから、 β シート構造が、平行および逆平行によってどのように異なるか、を明らかにする目的で計算を行った。

計算 まず、グリシンペンタマー (Gly)₅ からなる β シートに関して、1~8本の平行積層、1本~64本の逆平行積層の場合それぞれに関して、対称性を Cs とした初期ファイルをつくり、計算レベル RHF/STO-3G で構造最適化を行った。計算結果からペプチド主鎖の C=O 基の座標のみを抽出し、これを用いて振動スペクトルの計算を行った。蛋白質およびポリペプチドの赤外吸収スペクトルは、ペプチド主鎖のカルボニル基をそれぞれ独立な振動子と考え、固有振動数および遷移双極子相互作用を考慮することでよく計算できる [1]。また参考のため、カルボキシアポミオグロビン[PDB:1MBC] から座標を得て、同様の方法を用いて α ヘリックスの赤外吸収スペクトルのヘリックス長依存性も計算した。

結果 最適化構造をもとに計算した β シートの振動スペクトルを図 1 に示す。左は平行 β シートの場合、右は逆平行 β シートの場合である。いずれの場合も積層ストランド数が 5 を越えるとスペクトル形状はほぼ一定で「 β シートに特徴的なスペクトル形状」になることがわかった。 α ヘリックスの場合もスペクトル形状に残基数依存性がみられ (図 2)、残基数 12 以上で「 α ヘリックスに特徴的なスペクトル形状」になることが分かった。

まとめ 今回用いた理論的アプローチにより、 α ヘリックスおよび β シートの赤外吸収スペクトル形状は、 α ヘリックスの場合は残基数、 β シートの場合はストランド数に大きく依存することが示された。この計算結果は、アミロイド線維の赤外吸収スペクトルから分子構造を議論する上で重要な手がかりとなる。

[1] Torii, H., Tasumi, M. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 3379-3387.

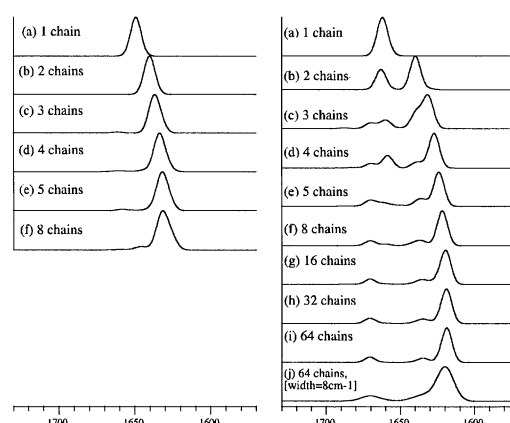


図 1 (Gly)₅ をモデルとした振動スペクトルの計算結果。左: 平行 β シート、右: 逆平行 β シート。積層ストランド数は図中に示した通り。

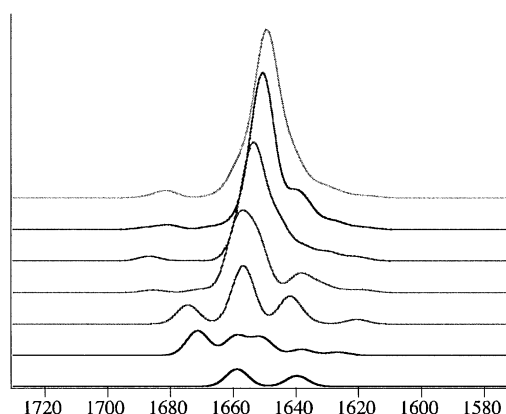


図 2 α ヘリックスの赤外吸収スペクトル計算結果。残基数は下から 3,6,9,12,15,18,21。

Theoretical study on the vibrational spectroscopy of flavin

1. Objective and content

Flavin is a kind of chromophore which is essential to life. It works as cofactor in many enzymes and play an important role in biological redox reactions. Vibrational spectroscopy is an effective technique to probe the structure of flavin in protein matrix. However, because flavin has highly conjugated ring systems, its normal modes are still not very clear until now. The aim of this work is to study the vibrational spectroscopy of lumiflavin and improve the understanding of its normal modes.

2. Method

All the calculations were carried out using GAUSSIAN 03 in PS computer with about 30 hr standard CPU time. Spin-unrestricted DFT with the hybrid B3LYP functional was used for the closed shell lumiflavin and its four isotopic forms. Basis of 6-31G(d), 6-31G(d,p) and 6-311+G(d,p) were adopted during calculation.

3. Result

Vibrational spectra of neutral lumiflavin and its four isotopic forms were obtained. Compared with the experimental data, a tentative assignment was established. It is helpful to our current Raman spectroscopic study on photolyase with flavin cofactor. More precise calculation of the vibrational spectra of flavin and the influence of hydrogen bond will be performed in the future.

IR		Raman		2- ¹³ C		4a- ¹³ C		5- ¹⁵ N		1,3- ¹⁵ N		1,3,5- ¹⁵ N	
Obs.	Obsv.	Calc.	Obsv.	Calc.	Obsv.	Calc.	Obsv.	Calc.	Obsv.	Calc.	Obsv.	Calc.	
1621w	1623w	1618			0	-3	0	-1	0	-1	0	-2	
1583s	1583m	1575	0	0	-12	-12	-3	-5	-2	-2	-10	-9	
1552sb	1552m	1538	0	0	-4	0	-10	-1	-2	-4	-16	-4	
1513w	1514w	1524	0	0	-2	-10	-6	-9	-12	-10			
1493vw	1496vw	1485			-1	0			-1	0	-4	0	
1461w	1465m	1467	-2	0			-2	-1	-2	-1	-7	-2	
1447sh	1443vw	1458	-2	0			0	-1	0	0			
1425w		1447	-2	0	-2	0					-3	0	
1413vw	1415w	1423	0	0	-3	-2							
1396m	1397w	1398	-13	0	-4	0	-1	0	-12	0	-10	0	
1388w		1386	-4	0	-2	0	-1	0			-10	0	
1359w	1360s	1357	-1	-1	-1	-2	0	0	-3	-14	-2	-14	
1346m	1347s	1331	-6	-3	-4	-3	-2	-1	-2	-4	2	-4	
1301m	1302vw	1291	-1	0	-5	-2	-3	-2	-1	-3	-5	-5	
1283m	1284vw	1269	-1	0	-3	-3	-2	-4	-1	0			
1272s	1263vw	1248	-3	-1	-1	-1	-4	-2	-1	-1	-4	-3	
1238s	1235s	1200	-11	-2	-1	-1	-2	-1	-8	-4	-13	-5	
1206m		1176	-4	-15	-4	-4	-1	0	-1	-6	-1	-6	
1169m	1168w	1153	-3	-1	-10	-7	-1	0	-2	-4	-2	-4	
1081w	1080m	1059	0	0	-8	-6	0	0	-3	-1	-1	-1	

界面非線形分光の理論

Theory of Nonlinear Spectroscopy for Interfacial Structure

○森田 明弘、石田 干城、石山 達也（分子科学研究所、計算科学研究センター）

1 研究目的、内容

近年界面構造を分子レベルで観測できる新しい方法として、和周波発生スペクトルが非常に注目を集めている。それは、大気圧下での wet な表面や液液・固液界面のような埋もれた界面など従来分子レベルのプロブが極めて乏しかった研究対象に対して適用可能な方法として、高いポテンシャルをもっているためである。また、光パルスの時間分解を生かした界面ダイナミックスの研究にも適している。しかし、その実験的なスペクトルを分子レベルで解析、同定する方法論については多分に未開拓であり、理論計算による貢献が強く望まれている。近年我々は、電子状態理論および分子動力学シミュレーションを用いて、和周波発生スペクトルを非経験的に計算し解釈する理論を初めて提案した。本研究はその理論を発展し、実用的な応用に堪えうる方法論を開発することを目的とする。

具体的に本年度は、以下の二つの方向に関して研究を行った。

- (1) 界面和周波発生の基本理論を拡張し、バルクからの誘起四重極の効果を取り込む理論を開発した。
- (2) 今後の界面構造解析の大規模計算への応用に向けて、計算手法の整備を行った。

2 研究方法、計算方法

我々が最近提案した時間依存形式の理論は、誘起双極子の範囲では分子モデルおよび分子シミュレーションの境界条件以外に近似を含まず、実験的なスペクトルをほとんど第一原理的に計算して解釈することが可能であると考えられる。本計算では研究に使用した分子動力学計算および和周波発生解析プログラムは、いずれも自作のものである。

上記の二つの研究方向のうち、特に後者（2）においては本センターの並列計算機を十分に利用し、水表面の和周波発生分光スペクトルを例にとって、現時点で望まれるベンチマーク的な精度の計算を行った。計算にあたっては、以前我々が報告した計算に加えて分子モデリングや境界条件の扱いに数多くの改良を施し、大規模な統計サンプリングをとって、実験データと定量的に比較しうる質の計算結果を得ることができた。VPP5000 を用いた計算では、ベクトル化率 99.7%、1PE あたり 6.2 GFlops の実演算性能で並列計算を行った。この成果は、今後和周波分光の理論計算の他の界面系への展開を図るうえで、重要なステップとなるものである。

3 研究成果

本計算で得られた水表面のスペクトルを図 1 に示す。以前に我々が計算した水表面のスペクトルに比べてもはるかに S/N 比が向上しており、これを最も新しい実験スペクトル（図 2）と比較すると、良く再現していることがわかる。

計算された非線形感受率 $\chi^{(2)}$ も図3に示す。通常の実験条件ではスペクトルの強度として $|\chi^{(2)}|^2$ の情報が得られないが、計算では位相についての情報を得ることが容易で、これは表面での分子配向を反映する。とくに 3000-3500 cm^{-1} 領域と 3700 cm^{-1} 領域付近で虚部の位相が反対になることは特徴的で、3700 cm^{-1} 付近のピークは O-H の水素が気相側を向いているのに対して、3000-3500 cm^{-1} のバンドでは O-H の水素が正味で液相側を向いていることを意味している。

次年度以降は、分子モデリングの開発とあわせて、他の興味ある界面への応用を図っていく予定である。

4 発表、出版実績または予定

- ★A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **398** (2004) 361-366.
- ★A. Morita, submitted to *J. Phys. Chem. B*.
- ★A. Morita, J. T. Hynes, *227th ACS National Meeting*, Mar.-Apr., 2004, Anaheim, CA, USA.
- A. Morita, M. Sugiyama, S. Koda, D. R. Hanson, *228th ACS National Meeting*, Aug., 2004, Philadelphia, PA, USA.
- ★森田明弘, 分子構造総合討論会 2004, 広島, 2004 年 9 月.
- 森田明弘, 分子研研究会, 岡崎, 2005 年 1 月.
- ★森田明弘, NAREGI 第 3 回公開シンポジウム, 岡崎, 2005 年 2 月.
- ★A. Morita, 新プログラム国際会議, 淡路島, 2005 年 3 月.
- ★A. Morita, *11th Japan-Korea Joint Symposium*, Mar. 2005, Okazaki, Japan.
- ★森田明弘, 第 2 回 SFG 研究会, 名古屋, 2005 年 3 月.

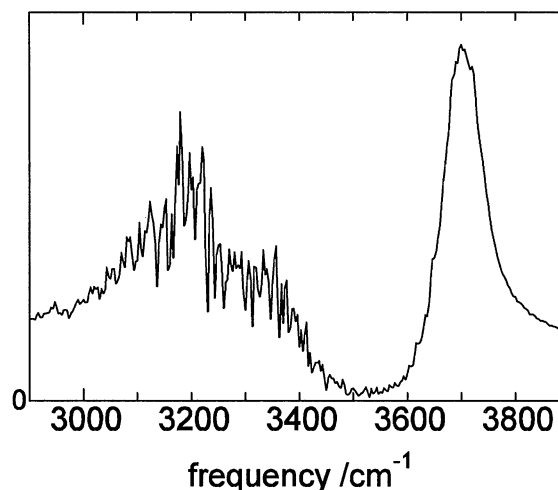


図1. 計算された水表面の SFG スペクトル。分極の配置は ssp。

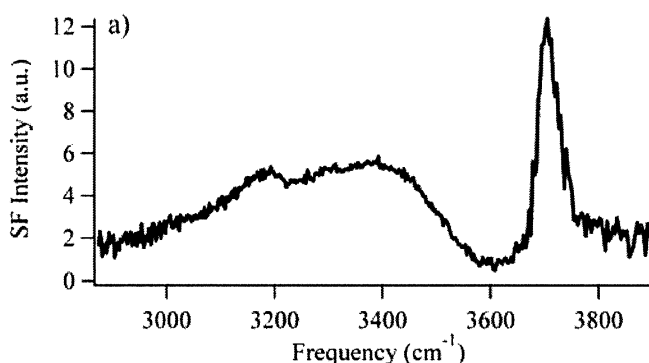


図2. 実験の水表面の SFG スペクトル[Raymond et al. *JPCB* 107 (2003), 546]。分極の配置は ssp。

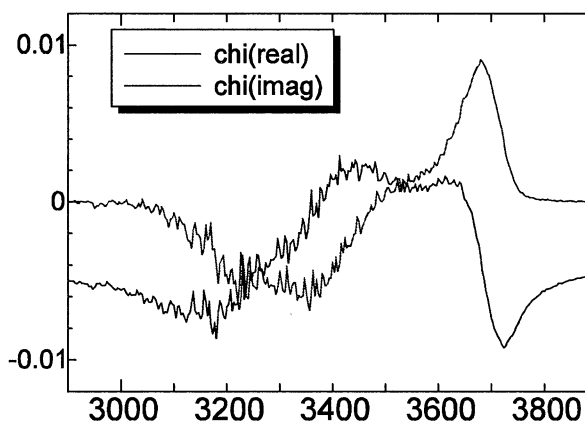


図3. 計算された水表面の非線形感受率 χ の ssp 成分の実部 (青) と虚部 (赤)。

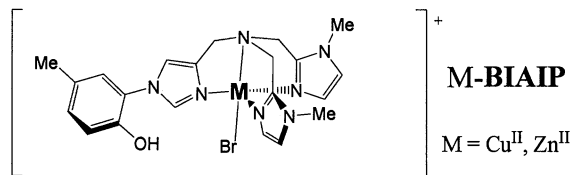
シトクロム c 酸化酵素 Cu_B サイトモデル錯体の紫外共鳴ラマンスペクトル
 UV resonance Raman spectra of a model complex of the Cu_B site of cytochrome c oxidase

○長野 恭朋 (岡崎統合バイオ)

1 研究目的、内容

シトクロム c 酸化酵素はミトコンドリア内膜中に存在する、呼吸鎖電子伝達系末端酵素であり、酸素を水に還元する反応を触媒する。実際の還元反応は heme a₃-Cu_B サイトと呼ばれる活性中心で行われ、その反応過程における高酸化中間体の構造に特に興味を持たれている。

Cu_B には3つのヒスチジン残基が配位し、そのうちの一つのヒスチジン残基 (His240) とチロシン残基 (Tyr244) 間の翻訳後修飾による共有結合を形成が、この系の大きな特徴である。そこで酵素活性に必須と考えられている Tyr-His-Cu_B 部分の基準振動と物理化学的性質を調べるため、図 1 に示す Cu_B サイトのモデル錯体 [MBIAIP]Br (BIAIP = 2-[4-[[Bis(1-methyl-1*H*-imidazol-2-ylmethyl)amino]methyl]-1-*H*-imidazol-1-yl]-4-methylphenol; M = Cu^{II} or Zn^{II}) を合成し、中性及び塩基性水溶液中において、それぞれの親分子とラジカルの紫外共鳴ラマン (UVR)測定を行った。観測されたラマンバンドの帰属のため、[M^{II}BIAIP]Br 及び関連分子について、DFT 法による構造最適化並びに基準振動計算を行った。



M-BIAIP
 M = Cu^{II}, Zn^{II}

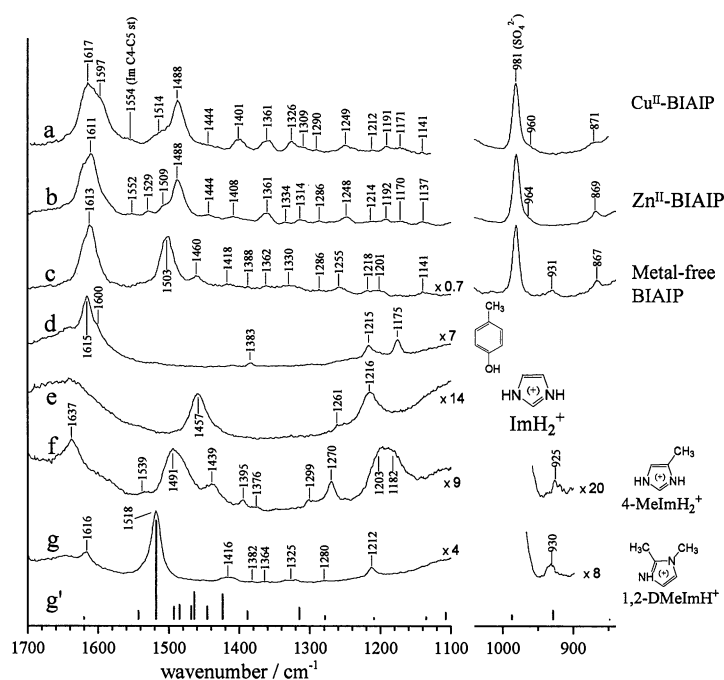


図 2 pH 6.4 水溶液中における [MBIAIP]Br 及び関連分子の 240 nm 励起 UVR スペクトル。

2 研究方法、計算方法

Gaussian03 に組み込まれている B3LYP 法を用い、基底関数系には 6-31G* を使用した。

3 研究成果

中性条件下、240 nm 励起により得られた、BIAIP 類の UVR スペクトルを示す(図 2 a-c)。240 nm 励起においては通常イミダゾールのラマン増強効果は小さいため、p-クレゾールの場合に近い比較的単純なスペクトル(図 2 d)を予想したが、実際にはイミダゾール環由来と思われるラマンバンドが多数観測された。BIAIP 類に存在する 2 種類のイミダゾール環の寄与を分離するため、構成要素であるイミダゾリウム類の UVR 測定を行い(図 2 e-g)、1,2-ジメチルイミダゾリウムについては、さらに基準振動と非共鳴ラマン強度の計算を行った(図 2 g')。計算により得られたスペクトルは、振動数、強度共に、比較的良く実測を再現し(図 2 g,g')、BIAIP 類にも対応する周波数領域にラマンバンドが観測された。この事を用いて、BIAIP 類の UVR スペク

トルにおいて、p-クレゾールと共有結合したイミダゾール環と、していないイミダゾール環の寄与を分離する事ができた。1,2-ジメチルイミダゾールについても、DFT 計算は実測のスペクトルを比較的良く再現した。

塩基性条件下、紫外レーザー光(240 nm)強照射により生成したラジカル種のスペクトルを図3に示す。図に示したとおり、それぞれの分子について、8a、7a'、19a に帰属されるフェノキシラジカルに典型的なラマンバンドが観測された。実測と DFT 計算により得られた各振動モードの周波数を表1にまとめた。p-クレゾールに比べると **BIAIP** 類のラマンバンドは若干高波数シフトを示し、7a'の相対的強度が減少するなど、ラマンバンド強度分布に違いが見られた。しかしながら **BIAIP** 類の間では、全ラマン信号強度以外は配位金属の効果は特に見られず、ラマンバンドの振動数、強度分布共に類似していた。実測により得られた以上のような傾向は、DFT 計算によってもほぼ再現された。**BIAIP** 類におけるラマンバンドの高波数シフトは、フェノール・イミダゾール間の共有結合形成によるキノイド型構造の寄与増大を示唆するが、DFT 法により最適化された構造においても、C-O 結合距離の若干の減少など、キノイド型構造の寄与増大を支持しているように思われる。詳細については、現在検討中である。Mulliken のポピュレーション解析から見積もられたフェノール部分のスピンドensity分布は、Cu^{II}-**BIAIP**•、Zn^{II}-**BIAIP**•、Im-Ph•、それぞれについて 0.964、0.966、0.917 とあまり違いは見られず、実験結果ともつじつまが合う。構造最適化により計算されたフェノールとイミダゾール間の二面角は、Cu^{II}-**BIAIP**•、Zn^{II}-**BIAIP**•、Im-Ph•、それぞれについて 31°、32°、24°であり、スピンドensityの小さな違いは、フェノールとイミダゾール間の二面角の違いに由来すると考えられる

表1 モデル分子のラジカル種についての振動モードの帰属 (cm⁻¹)。DFT 法による計算結果をカッコ内に示す。

Compound	8a	7a' (C-O st)	19a
Cu ^{II} - BIAIP	1587 (1629)	1533 (1550)	1413 (1425)
Zn ^{II} - BIAIP	1589 (1628)	1531 (1550)	1416 (1429)
BIAIP	1587	1530	1413
Im-PhO• ^a	1587 (1635)	1530 (1553)	1409 (1455)
p-cresyl	1576 (1619)	1516 (1515)	1406 (1447)

^aM.Aki et al. *J. Phys. Chem. A* **106**, 3436-3444 (2002).

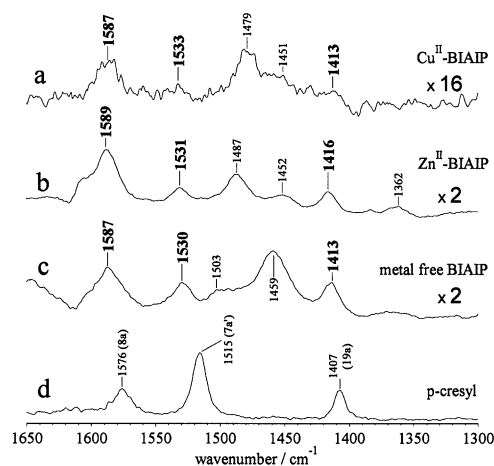


図3 紫外光(240 nm)強照射により生成したラジカル種の UVRR スペクトル。

4 発表、出版実績または予定

★ Yasutomo Nagano, Jin-Gang Liu, Yoshinori Naruta, Teiso Kitagawa: UV resonance Raman study of model complexes of the Cu_B site of cytochrome c oxidase. *J. Mol. Struct.* **735-736**, 279-291 (2005).

★ 長野 恭朋・劉勁剛・成田吉徳・北川 禎三: シトクロム c 酸化酵素 Cu_B サイトモデル分子の紫外共鳴ラマンスペクトル, 分子構造総合討論会・ポスター, 2003 年 9 月 京都

★ 長野 恭朋・劉勁剛・成田吉徳・北川 禎三: シトクロム c 酸化酵素 Cu_B サイトモデル錯体の反応性と紫外共鳴ラマンバンド強度の励起波長依存性, 分子構造総合討論会・口頭, 2004 年 9 月 広島

★ 長野 恭朋・劉勁剛・成田吉徳・北川 禎三: 紫外共鳴ラマン分光法によるシトクロム c 酸化酵素 Cu_B サイトモデル錯体の研究, 第 19 回生物物理学会年会・ポスター, 2004 年 12 月 京都

★ 長野 恭朋・劉勁剛・成田吉徳・北川 禎三: シトクロム c 酸化酵素 Cu_B サイトにおけるフェノキシラジカル生成に対する銅(II)配位の効果: モデル錯体の紫外共鳴ラマン研究, 日本化学会第 85 春季年会・口頭, 2005 年 3 月 横浜

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 2005 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 188 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. Torsion Potential Works in Rhodopsin
Atushi YAMADA, Takahisa YAMATO, Toshiaki KAKITANI and Shigeyoshi YAMAMOTO / Photochemistry and Photobiology 79(5) 2004 476-486
2. Laser Jet Spectra of Methyl 3-chlorobenzoate
Atsuo HIRANO, Hiroya TSUMANUMA, Keiichiro KISHI and Toru EGAWA / J. Mol. Struct., 701(2004) 9-11
3. Molecular Structure and Nicotinic Activity of Arecoline. A Gas Electron Diffraction Study Combined with Theoretical Calculations
Tsuguhide TAKESHIMA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 734(2005) 15-22
4. Conformational Property of Carvone as Studied by Laser-jet Spectroscopy and Theoretical Calculations
Masahiro MINEYAMA and Toru EGAWA / J. Mol. Struct., 734(2005) 61-65
5. Path Integral Influence Functional Theory of Dynamics of Coherence between Vibrational States of Solute in Condensed Phase
Taiji MIKAMI and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 121(2004) 10051-10064
6. Mixed Quantum-classical Molecular Dynamics Study of Vibrational Relaxation of CN⁻ Ion in Water: An Analysis of Coupling as a Function of Time
Masahiro SATO and Susumu OKAZAKI / J. Mol. Liq., 119(2005) 15-21
7. Vibrational Relaxation Time of CN⁻ Ion in Water Studied by Mixed

Quantum-classical Molecular Dynamics: Comparison with Fermi's Golden Rule and Influence Functional Theory

Masahiro SATO and Susumu OKAZAKI / Mol. Simul., 30(2004) 835-839

8. A Large-scale Molecular Dynamics Study of Dynamic Structure Factor and Dispersion Relation of Acoustic Mode in Liquid and Supercritical Water
Takahiro KOMATSU, Noriyuki YOSHII, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / Fluid Phase Equil., 226(2004) 345-350
9. On the Solvation Structure of a Raregas Solute in Superfluid Helium-4
Shinichi MIURA / J. Mol. Liq., 119(2005) 41-46
10. Atomic Quadrupolar Effect in the Methanol-CCl₄ and Water-CCl₄ Intermolecular Interactions
Hajime TORII / Chem. Phys. Lett., 393(2004) 153-158
11. Vibrational Interactions in the Amide I Subspace of the Oligomers and Hydration Clusters of *N*-Methylacetamide
Hajime TORII / J. Phys. Chem. A 108(2004) 7272-7280
12. Electrostatic Origin of the Cooperative Effect on the C=O Bond Lengths and the Amide I Vibrational Frequencies of the *N*-Methylacetamide Oligomers
Hajime TORII / J. Mol. Struct., 735-736(2005) 21-26
13. Atomic Quadrupolar Effect in Intermolecular Electrostatic Interactions of Chloroalkanes: The Cases of Chloroform and Dichloromethane
Hajime TORII / J. Mol. Liq., 119(2005) 31-39
14. Mechanism of Substitution Reaction on sp²-Carbon Center with Lithium Organocuprate
Naohiko YOSHIKAI and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 12264-12265
15. α -Alkylation of Ketones by Addition of Zinc Enamides to Unactivated Olefins
Masaharu NAKAMURA, Takuji HATAKEYAMA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 11820-11825
16. L-Shaped Three-Center Two-Electron (C-C-C)⁺ Bonding Array Naohiko YOSHIKAI, Salai Cheettu AMMAL and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 12941-12948

17. Sequential Coupling of Zincated Hydrazone, Alkenylboronate, and Electropile That Creates Several Contiguous Stereogenic Centers
Masaharu NAKAMURA, Takuji HATAKEYAMA, Kenji HARA, Hiroki FUKUDOME and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 14344-14345
18. Mechanism and Ligand-Transfer Selectivity of 1,2-Addition of Organozincate Complexes to Aldehyde
Masanobu UCHIYAMA, Shinji NAKAMURA, Tomohiko OHWADA, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 10897-10903
19. Reactivity and Stability of Organocopper(I), Silver(I), and Gold(I) Ate Compounds and Their Trivalent Derivatives
Waka NAKANISHI, Masahiro YAMANAKA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 127(2005) 1446-1453
20. Vibrational Assignment of Energetic Material 5-Nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-one (NTO) with Labeled Isomers
Reiko I. HIYOSHI, Yuji KOHNO and Jun NAKAMURA / J. Phys. Chem., A 108(2004) 5915-5920
21. Origin of the Diastereofacial Selectivity in the Nucleophilic Addition to Chiral Acyclic Ketones. An *ab initio* MO Study
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Yuji KOHNO, Hiroko SUEZAWA, Shinji ISHIHARA and Motohiro NISHIO / New. J. Chem., 28(2004) 355-360
22. The Conformation of Alkyl Benzyl Alcohols Studied by *ab initio* MO Calculations — A Comparison with IR and NMR Spectroscopic Data
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Yuji KOHNO, Hiroko SUEZAWA, Shinji ISHIHARA and Motohiro NISHIO / Eur. J. Org. Chem., (2004) 11, 2398-2403
23. Functional Dependence of Core-Excitation Energies
Osamu TAKAHASHI and Lars G. M. Pettersson / J. Chem. Phys., 121(2004)10339-10345
24. Studies of the X-ray Absorption Spectra of Some Methylcyano Esters
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO, Masaki MITANI, Hiroaki YOSHIDA, Fumitaka TAHARA, Tetsuji SUNAMI, Keiichiro WAKI, Yasunori SENBA,

- Atsunari HIRAYA and Lars G. M. Pettersson / J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 142(2005) 113-119
25. Dissociative Excitation of Benzonitrile by Ultraviolet Multiphoton Absorption
Jun-ichi AOYAMA, Kiyohiko TABAYASHI and Ko SAITO / J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 172(2005) 241-249
26. Dissociation Mechanisms and Dynamics of Core-excited $(\text{N}_2\text{O})_n$ Clusters
K. TABAYASHI, S. TADA, J. AOYAMA, K. SAITO, H. YOSHIDA, S. WADA, A. HIRAYA and K. TANAKA / J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 144-147(2005) 179-182
27. Theoretical Transition Probabilities for the $A^2A_1 - X^2B_1$ System of H_2O^+ and D_2O^+ and Related Franck - Condon Factors Based on Global Potential Energy Surfaces
I. TOKUE, K. YAMASAKI, S. MINAMINO and S. NANBU / J. Theo. Comp. Chem. 4(2005) 225-245
28. Vibrational Energies for the X^1A_1 , A^1B_1 , and B^1A_1 States of $\text{SiH}_2/\text{SiD}_2$ and Related Transition Probabilities Based on Global Potential Energy Surfaces
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys., 122(2005) 144307
29. Intramolecular Substitution Reaction of Lithium Alkylidene Carbenoids. Regioselective Synthesis of Indenes
Kideyuki YANAGISAWA, kasei MIURA, Mitsuru KITAMURA, Koichi NARASAKA and Kaori ANDO / Bull. Chem. Soc. Jpn., 76(2003) 2009-2026
30. Theoretical Study of the Nucleophilic *5-Endo-Trigonal* Cyclization of 1,1-Difluoro-1-Alkenes
Kaori ANDO / J. Org. Chem., 69(2004) 4203-4209
31. Theoretical and Experimental Study on the In-Plane $\text{S}_{\text{N}}2$ -Type Substitution Reaction of Haloalkenes with Inversion of Configuration at the sp^2 Carbon
Kaori ANDO, Mitsuru KITAMURA, Kasei MIURA and Koichi NARASAKA / Organic Letters 6(2004) 2461-2463
32. A Theoretical Study on the Origin of π -Facial Stereoselectivity in the Alkylation of Enolates Derived from 4-Substituted γ -Butyrolactones

- Kaori ANDO / *J. Am. Chem. Soc.*, 127(2005) 3964-3972
33. Chemiluminescence of Unsubstituted and Phenoxide Substituted 1,2-Dioxetanes
J. TANAKA, C. TANAKA and M. MATSUMOTO / *Bioluminescence & Chemiluminescence* (2004) 205-208
 34. Intramolecular Cieel Mechanism of Chemiluminescence of Phenoxide Substituted 1,2-Dioxetanes
C. TANAKA, J. TANAKA and M. MATSUMOTO / *Bioluminescence & Chemiluminescence* (2004) 209-212
 35. Quantum Chemical Studies on the Pairing Mechanism of High T_c Cuprates J. TANAKA / *Physica C* 412-414(2004) 166-170
 36. Noncollinear Magnetism in Liquid Oxygen: A First-Principles Molecular Dynamics Study
Tatsuki ODA and Alfredo PASQUARELLO / *Phys. Rev., B* 70(2004) 134402
 37. Structure and Magnetism of Anion Iron Oxide Clusters Fe_nO_m ($n=1,2$)
H. SHIROISHI, T. TODA, I. HAMADA and N. FUJIMA / *Mol. Simul.*, 30(2004) 911-915
 38. New Algorithm for the Rapid Evaluation of Electron Repulsion Integrals: Elementary Basis Algorithm
Hiromi NAKAI and masato KOBAYASHI / *Chem. Phys. Lett.*, 388(2004)50-54
 39. Ab Initio Molecular Orbital Study of the electron Emission Mechanism of $TiCl_3$ as a Reductant for an Electroless Deposition Process
Takuya SHIMADA, Isao KOMATSU, Takayuki HOMMA, Hiromi NAKAI and Tetsuya OSAKA / *Electrochemistry* 72(2004) 462-465
 40. New Recurrence Relations for the Rapid Evaluation of Electron Repulsion Integrals Based on the Accompanying Coordinate Expansion Formula
Masato KOBAYASHI and Hiromi NAKAI / *J. Chem. Phys.*, 121(2004) 4050-4058
 41. Energy Density Analysis of Cluster Size Dependence of Surface-Molecule Interactions: H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , and CO Adsorption Onto Si(100)-(2x1) Surface
Hiromi NAKAI, Michio KATOUDA and Yoshiumi KAWAMURA / *J. Chem. Phys.*, 121(2004) 4893-4900

42. A Hybrid Approach Combining Energy Density Analysis with the Interaction Energy Decomposition Method
Yoshiumi KAWAMURA and Hiromi NAKAI / J. Comput. Chem., 25(2004) 1882-1887
43. Short-time Fourier Transform Analysis of *ab initio* Molecular Dynamics Simulation: Collision Reaction between $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$ and NH_3
Yusuke YAMAUCHI, Hiromi NAKAI and Yoshiki OKADA / J. Chem. Phys., 121(2004) 11098-11103
44. Theoretical Study on Excitation Dynamics of 5-Dibenzosuberene and Its Derivatives
Hiromi NAKAI and Takeshi BABA / J. Mol. Struct., 735-736(2005) 211-216
45. Practical Performance Assessment of Accompanying Coordinate Expansion Recurrence Relation Algorithm for Computation of Electron Repulsion Integrals
Michio KATOUDA, Masato KOBAYASHI, Hiromi NAKAI and Shigeru NAGASE / J. Theor. Comput. Chem., 4(2005) 139-149
46. Extension of Energy Density Analysis to Treating Chemical Bonds in Molecules
Hiromi NAKAI and Yasuaki KIKUCHI / J. Theor. Comput. Chem., 4(2005) 317-331
47. Short-Time Fourier Transform Analysis of *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation: Collision Reaction between CN and C_4H_6
Mari TAMAOKI, Yusuke YAMAUCHI and Hiromi NAKAI / J. Comput. Chem., 26(2005) 436-442
48. Elimination of Translational and rotational Motions in Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory
Hiromi NAKAI, Minoru HOSHINO, Kaito MIYAMOTO and Shiaki HYODO / J. Chem. Phys., 122(2005) 164101
49. Principal Component Analysis with Energy Density of *Calophyllum* Coumarins
Mari TAKEUCHI, Ayako NAKATA and Hiromi NAKAI / Chem. Lett., 34(2005) 844-845
50. Energetics of Native Defects in Al_2O_3 and SiO_2
M. YOSHINO, Y. SHINZATO and M. MORINAGA / Materials Science Forum 449-452(2004) 713-716

51. Characteristics of Electron Density Distributions in Metal Oxides
M. MORINAGA, M. YOSHINO, A. SHIMODE, K. OKABAYASHI, H. NAKAMATSU and R. SEKINE / Materials Science Forum 449-452(2004) 77-80
52. Changes in Electrical Conductivity of ZnO with Hydrogen Implantation
Zhen ZHOU, Katsuya KATO, Takanao KOMAKI, Masahito YOSHINO, Hiroshi YUKAWA, Masahiko MORINAGA and Kenchi MORITA / J. Ceramic Society of Japan 112(2004) S668-S671
53. First-Principles Study on Lithium Absorption in Carbon Nanotubes
Yi LIU, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / Computational Materials Science 30(2004) 50-56
54. First-Principles Study of Protonic Conduction in Acceptor-Doped SrZrO₃
Chunsheng SHI, Masahito YOSHINO and Masahiko MORINAGA / J. Ceramic Society of Japan 112(2004) S742-S746
55. A Universal Relation between Electron Density Minima and Ionic Radii in Ceramics
Masahito YOSHINO, Masahiko MORINAGA, Akihiro SHIMODE, Kousuke OKABAYASHI, Hirohide NAKAMATSU and Rika SEKINE / Materials Transactions 45(2004) 1968-1972
56. Modification of Local Electronic Structures Due to Phase Transition in Perovskite-Type Oxides, SrBO₃(B=Zr, Ru, Hf)
Masahito YOSHINO, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / Materials Transactions 45(2004) 2056-2061
57. First-Principles Analyses of O₂ Molecules around Ultrathin SiO₂/Si(100) Interface
Toru AKIYAMA, Hiroyuki KAGESHIMA and Tomonori ITO / Jpn. J. Appl. Phys. 43(2004) 7903-7908
58. Reaction Mechanisms of Oxygen at SiO₂/Si(100) Interface Toru AKIYAMA and Hiroyuki KAGESHIMA / Surf. Sci., 576(2005) L65-L70
59. An Empirical Potential Approach to Dislocation Formation and Structural Stability in GaN_xAs_{1-x}
Keiichi KAWAMOTO, Takashi SUDA, Toru AKIYAMA, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / Appl. Surf. Sci., 244(2005) 182-185

60. Multiple Photofragmentation Pathways with Different Recoil Anisotropy from a Metal-Ion-Ligand Complex
Fuminori MISAIKU, Ari FURUYA, Hironori TSUNOYAMA and Koichi OHNO / Phys. Rev. Lett., 93(2004) 193401
61. Photoionization Efficiency Curve Measurements of Alkali Metal Atom–Methyl Propiolate Clusters: Observation of Intracluster Cyclotrimerization Products
Hironori TSUNOYAMA, Fuminori MISAIKU and Koichi OHNO / J. Phys. Chem., A 108(2004) 594-5949
62. Replica-exchange Extensions of Simulated Tempering Method Ayori MITSUTAKE and Yuko OKAMOTO / J. Chem. Phys., 121(2004) 2491
63. Combination of the Replica-Exchange Monte Carlo Method and the Reference Interaction Site Model Theory for Simulating a Peptide Molecule in Aqueous Solution
Ayori MITSUTAKE, Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA / J. Phys. Chem., 108(2004) 19002
64. Theoretical Study on Monooxygenation Mechanism by Cytochrome P450: An Ultimate Species in the Substrate Oxidation Process
Masayuki HATA, Yoshinori HIRANO, Tyuji HOSHINO, Rie NISHIDA and Minoru TSUDA / J. Mol. Struct., THEOCHEM 722(2005) 133-137
65. Resistant Mechanism Against Nelfinavir of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Proteases
Hirotaka ODE, Masami OTA, Saburo NEYA, Masayuki HATA, Wataru SUGIURA and Tyuji HOSHINO / J. Phys. Chem., B 109(2005) 565-574
66. Computational Analysis of the Transient Movement of Helices in Sensory Rhodopsin II
Y. SATO, M. HATA and T. HOSHINO / Protein Science 14(2005) 183-192
67. Quantum Chemical Study on Base Excision Mechanism of 8-Oxoguanine DNA Glycosylase: Substrate-Assisted Catalysis of the N-Glycosidic Linkage Cleavage Reaction
Taisuke OSAKABE, Yasuyuki FUJII, Masayuki HATA, Minoru TSUDA, Saburo NEYA and Tyuji HOSHINO / Chem-Bio Inform. J., 4(2004) 73-92
68. Theoretical Study on Compound I Formation in Monooxygenation Mechanism

by Cytochrome P450

Masayuki HATA, Yoshinori HIRANO, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / J. Phys. Chem., B 108(2004) 11189-11195

69. Adhesion Mechanism of Metal Impurities on Si Wafers in Alkali Solution
T. HOSHINO, M. HATA, S. NEYA and H. MORINAGA / J. Electrochem. Soc., 151(2004) G590-G597
70. Quantum Chemical Study on the Affinity Maturation of 48G7 Antibody
Kazuki OHNO, Mitsutoshi WADA, Seiji SAITO, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI / J. Mol. Struct., THEOCHEM 722(2005) 203-211
71. Combined NMR and Quantum Chemical Studies on the Interaction between Trehalose and Dienes Relevant to the Antioxidant Function of Trehalose
Kazuyuki OKU, Mayumi KUROSE, Michio KUBOTA, Shigeharu FUKUDA, Masashi KURIMOTO, Yohsio TUJISAKA, Atsutoshi OKABE and Minoru SAKURAI / J. Phys. Chem., B 109(2005) 3032-3040
72. A Quantum Chemical Method for Rapid Optimization of Protein Structures
Mitsuhito WADA and Minoru SAKURAI / J. Comput. Chem., 26(2005) 160-168
73. Theoretical Fine Spectroscopy with Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction General- R Method: First-row K -Shell Ionizations and Their Satellites
Kei KURAMOTO, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 122(2005) 014304
74. C 1s and O 1s Photoelectron Spectra of Formaldehyde with Satellites: Theory and Experiment
K. KURAMOTO, M. EHARA, H. NAKATSUJI, M. KITAJIMA, H. TANAKA, A. De FANIS, Y. TAMENORI and K. UEDA / J. Elect. Spectro. Relat. Phenom., 142(2005) 253-259
75. Excited States of Porphyrin Isomers and Porphycene Derivatives: A SAC-CI Study
Jun-ya HASEGAWA, Koji TAKATA, Tomoo MIYAHARA, Saburo NEYA, Michael J. FRISCH and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem., A 109(2005) 3187-3200
76. Theoretical Surface Spectroscopy of NO on the Pt(111) Surface with the

- DAM(Dipped Adcluster Model) and the SAC-CI(Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction) Method
 Hiroshi NAKATSUJI, Norihiko MATSUMUNE and Kei KURAMOTO / J. Chem. Theory Comput., 1(2005) 239-247
77. Theoretical Study of the Singlet and Triplet Vertical Electronic Transitions of Styrene by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Method
 Jian WAN and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys., 302(2004) 125-134
78. Physical Model of BTI, TDDDB and SILC in HfO₂-based High-*k* Gate Dielectrics
 K. TORII, K. SHIRAIISHI, S. MIYAZAKI, K. YAMABE, M. BOERO, T. CHIKYOW, K. YAMADA, H. KITAJIMA and T. ARIKADO / Tech. Digest (2004) IEEE 129-132
79. First-Principles Studies of the Intrinsic Effect of Nitrogen Atoms on Reduction in Gate Leakage Current through Hf-based High-*k* Dielectrics
 N. UMEZAWA, K. SHIRAIISHI, T.OHNO,H.WATANABE,T.CHIKYOW, K.TORII, K. YAMABE, K. YAMADA, H. KITAJIMA and T.ARIKADO / Appl.Phys. Lett., 86(2005) 143507
80. Physics in Fermi Level Pinning at the Poly Si/Hf-based High-*k* Oxide Interface
 K. SHIRAIISHI, K. YAMADA, K. TORII, Y. AKASAKA, K. NAKAJIMA, M. KOHNO, T. CHIKYO, H. KITAJIMA and T. ARIKADO / Tech. Digest of 2004 Symposium on VLSI Technology 108-109
81. Oxygen Vacancy Induced Substantial Threshold Voltage Shifts in the Hf-based High-*k* MISFET with p+poly-Si Gates-A Theoretical Approach
 Kenji SHIRAIISHI, Keisaku YAMADA, Kazuyoshi TORII, Yasushi AKASAKA, Kiyomi NAKAJIMA, Mitsuru KONNO, Toyohiro CHIKYOW, Hiroshi KITAJIMA and Tsunetoshi ARIKADO / Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004) L1413
82. Correlated Diffusion of Silicon and Boron in Thermally Grown SiO₂
 Masashi UEMATSU, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI, Shigeto FUKATSU, Kohei M. ITOH and Kenji SHIRAIISHI / Appl. Phys. Lett., 85(2004) 221-223
83. Simulation of Correlated Diffusion of Si and B in Thermally Grown SiO₂
 Masashi UEMATSU, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI, Shigeto FUKATSU, Kohei M. ITOH and Kenji SHIRAIISHI / J. Appl. Phys., 96(2004)

5513-5519

84. Effect of Si/SiO₂ Interface on Silicon and Boron Diffusion in Thermally Grown SiO₂
Shigeto FUKATSU, Kohei M. ITOH, Masashi UEMATSU, Hiroyuki KAGESHIMA, Yasuo TAKAHASHI and Kenji SHIRAISHI / Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004) 7837-7842
85. Theoretical Study of Excess Si Emitted from Si-oxide/Si Interfaces
Hiroyuki KAGESHIMA, Masashi UEMATSU, Kazuto AKAGI, Shinji TSUNEYUKI, Toru AKIYAMA and Kenji SHIRAISHI / Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004) 8223-8226
86. Theoretical Studies on the Substituent Effects for Concerted and Stepwise Mechanisms of the Diels-Alder Reaction between Butadiene and Ethylene
Shogo SAKAI and Tomohiro OKUMURA / J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 685(2004) 89-95
87. Theoretical Determination of the Electronic Mechanisms of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Fulminic Acid and Diazomethane
Shogo SAKAI and Minh THO NGUYEN / J. Phys. Chem.,A 108(2004) 9169
88. Theoretical Study on the Aromaticity of *o*-, *m*-, and *p*-benzyne Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. THEOCHEM 715(2005) 101-105
89. Density-Functional Calculations and Eigenchannel Analyses for Electron Transport in Al and Si Atomic Wires
Shinya OKANO, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 69(2004) 045401
90. A New Alternative Model of Type-C Defects on Si(100) Surfaces Shinya OKANO and Atsushi OSHIYAMA / Surface Science 554(2004) 272-279
91. Band Structures of Wurtzite InN and Ga_{1-x}In_xN by All-Electron GW Calculation
Manabu USUDA, Noriaki HAMADA, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004) L401-L410
92. *E'* Centers in Silicon Dioxide: First-Principles Molecular Dynamics Studies
Mauro BOERO and Atsushi OSHIYAMA / Mod. Phys. Lett., B 18(2004) 707-724

93. Electronic Structures of Polyglycine and Active Sites of Cytochrome c Oxidase
Katsumasa KAMIYA, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Soc. Jpn 73(2004) 3198-3208
94. Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime into ϵ -Caprolactam in Supercritical Water
Mauro BOERO, Tamio IKESHOJI, Chee Chin LIEW, Kiyoyuki TERAURA and Michele PARRINELLO / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 6280-6286
95. Tantalum-Fullerene Clusters: A First-Principles Study of Static Properties and Dynamical Behavior
Lavanya M. RAMANIAH, Mauro BOERO and Mohini LAGHATE / Phys. Rev., B 70(2004) 035411
96. A Possible Origin of Carrier Doping into DNA
Hiori KINO, Masaru TATENO, Mauro BOERO, Jose A. TORRES, Takahisa OHNO, Kiyoyuki TERAURA and Hidetoshi FUKUYAMA / J. Phys. Soc. Japan 73(2004) 2089-2092
97. Krylov Subspace Method for Molecular Dynamics Simulation Based on Large-Scale Electronic Structure Theory
Ryu TAKAYAMA, Takeo HOSHI and Takeo FUJIWARA / J Phys. Soc. Japan 73(2004) 1519-1524
98. Ab initio Studies on Chemical Bonding in Cd- and Zn-based Quasicrystals Y. ISHII and T. FUJIWARA / J. Non-Crystalline Solids 334&335(2004) 336-341
99. Electronic Structure Around an As Antisite Near the (110) Surface of GaAs
Yusuke IGUCHI, Takeo FUJIWARA, Akira HIDA and Koji MAEDA / Phys. Rev., B 71(2005) 125328
100. Oxidative Addition of C-X Bond in HCCX(X=H, CH₃, and SiH₃) to Rhodium(I) Complex and Subsequent 1,3-Migration of X: A DFT Level Study
C. H. SURESH and N. Koga / J. Theor. Comput. Chem., 4(2005) 59-73
101. Theoretical Study on the Transformation of Bis(acetylene) Cobalt to Cobaltacyclopentadiene and the Regioselectivity in this Transformation
AbdelRahman A. Dahy and Nobuaki KOGA / Bull. Chem. Soc. Jpn. 78(2005) 781-791

102. Theoretical Study of the Formation of a Benzene Cobalt Complex from Cobaltacyclopentadiene and Acetylene
AbdelRahman A. Dahy, Cherumuttathu H. Suresh and Nobuaki KOGA / Bull. Chem. Soc. Jpn. 78(2005) 792-803
103. Structure-Property Relation in Two-Photon Absorption for Symmetric Molecules Involving Diacetylene π -Conjugated Bridge
Ryohei KISHI, Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 393(2004) 437-441
104. Formulation of Unrestricted and Restricted Hartree-Fock-Bogoliubov Equations
Daisuke YAMAKI, Tadafumi OHSAKU, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. quant. Chem., 96(2004) 10-16
105. Approximate On-Top Pair Density into One-Body Functions for CAS-DFT
R. TAKEDA, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 96(2004) 463-473
106. Quantum-Phase Dynamics of Molecular Systems Interacting with a Two-Mode Squeezed Vacuum Field: Detuning Effects
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 99(2004) 421-430
107. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes I: Analytical and Hybrid-DFT Studies on Oxo and Hydroxo Diiron Cores
M. SHOJI, Y. NISHIYAMA, Y. MARUNO, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 100(2004) 887-906
108. Theoretical Studies on Magnetic Interaction in One-Dimensional Spin Chains of Hydrogen Atoms (H_n) and Copper Bromide (Cu_nBr_m)
Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, Yasutaka KITAGAWA, Takuya MATSUMOTO, Yohsuke KAMADA, Toyonari SUGIMOTO, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 100(2004) 907-917
109. Theoretical Studies on Effective Exchange Integrals Using Spin Correlation Function Analysis and Magnetic Effective Density Functional (MEDF) Method
Y. KITAGAWA, S. YAMANAKA, R. TAKEDA, M. SHOJI, K. KOIZUMI, Y.

- NISHIYAMA, Y. MARUNO, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 100(2004) 927-936
110. The Electronic Structure and Magnetic Property of Metal-Oxo, Porphyrin Manganese-Oxo, and μ -Oxo-Bridged Manganese Porphyrin Dimer
K. KOIZUMI, M. SHOJI, Y. NISHIYAMA, Y. MARUNO, Y. KITAGAWA, K. SODA, S. YAMANAKA, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 100(2004) 943-956
111. J-Model for Magnetism and Superconductivity of Triangular, Kagome, and Related Spin Lattice Systems
Shusuke YAMANAKA, Daisuke YAMAKI, Ryo TAKEDA, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 100(2004) 1179-1196
112. Spin Multiplicity Effects on the Second Hyperpolarizability of an Open-Shell Neutral π -Conjugated System
Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA, Kizashi YAMAGUCHI and Benoit CHAMPAGNE and Edith BOTEK / J. Phys. Chem., A 108(2004) 4105-4111
113. Theoretical Study on Static Second Hyperpolarizabilities for Several π -Conjugated Systems Including Nitrogen Atoms: Effects of Charged Defects and Extension of π -Conjugation
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., A 108(2004) 4151-4155
114. Exciton Migration Dynamics in a Dendritic Molecule: Quantum Master Equation Approach Using *ab initio* Molecular Orbital Configuration Interaction Method
Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA, Satoru YAMADA, Kizashi YAMAGUCHI, Ryohei KISHI and Tomoshige NITTA / J. Chem. Phys., 120(2004) 2359-2367
115. Theoretical Calculations of Effective Exchange Integrals by Spin Projected and Unprojected Broken-Symmetry Methods. III. Cluster Models of Three-Dimensional KNiF₃ Solid
Taku ONISHI and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 121(2004) 2199-2207
116. Second-order Monte Carlo Wave-function Approach to the Relaxation Effects

- on Ringing Revivals in a Molecular System Interacting with a Strongly Squeezed Coherent Field
 Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Phys. Rev. A 70(2004) 033407
117. *Ab Initio* Extended Density Functional Theory for Strongly Correlated Electron Systems: Fundamental Aspects of the Broken-Symmetry Approach and Possible Applications for Molecular Material Design
 Shusuke YAMANAKA and Kizashi YAMAGUCHI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 77(2004) 1269-1286
118. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizability (γ) of a Homogeneous Molecule in the Bond Dissociation Process: Enhancement of γ in the Intermediate Correlation Regime
 Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Ryohei KISHI, Masahiro TAKAHATA, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Nonlinear Optical Physics & Materials 13(2004) 411-416
119. *Ab Initio* Study on Nonlinear Optical Properties for Small Dendritic Molecules
 Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Nonlinear Optical Physics & Materials 13(2004) 417-422
120. *Ab Initio* Density Functional Approach for Noncollinear Molecular Magnetism of Multicenter Metal Clusters
 Shusuke YAMANAKA, Ryo TAKEDA, Takashi KAWAKAMI, Kazuto NAKATA, Toshihiro SAKUMA, Toshikazu TAKADA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Mag. and Mag. Mat., 272-276(2004) e255-e256
121. Theoretical Studies on Electronic States of *Rh*-C₆₀. Possibility of a Room-temperature Organic Ferromagnet
 S. NAKANO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / Molecules 9(2004) 792-807
122. Theoretical Study on the Photochromic Cycloreversion Reactions of Dithienylethenes; on the Role of the Conical Intersections
 Yukako ASANO, Akinori MURAKAMI, Takao KOBAYASHI, Alexander GOLDBERG, Dominique GUILLAUMONT, Satoshi YABUSHITA, Masahiro

- IRIE and Shinichiro NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 12112-12120
- 123.Theoretical Study on the Photoabsorption in the Herzberg I Band System of the O₂ Molecule
Ryuta TAKEGAMI and Satoshi YABUSHITA / J. Mol. Spectroscopy 229(2005) 63-77
- 124.Laser Field Designing by Evolutionary Algorithm for Coherent Control of Molecular Dynamics
M. SUGAWARA, M. YAMANOUCHI and S. YABUSHITA / Chem. Phys. Lett., 396(2004) 136-141
- 125.Ferromagnetism in One-Dimensional Vanadium-Benzene Sandwich Clusters
Ken MIYAJIMA, Atsushi NAKAJIMA, Satoshi YABUSHITA, Mark B. KNICKELBEIN and Koji KAYA / J. Am. Chem. Soc., 126(2004) 13202-13203
- 126.Lanthanide Organometallic Sandwich Nanowires: Formation Mechanism
Natsuki YOSOYA, Ryuta TAKEGAMI, Jun-ichi SUZUMURA, Keizo YADA, Kiichirou KOYASU, Ken MIYAJIMA, Masaaki MITSUI, Mark B. KNICKELBEIN, Satoshi YABUSHITA and Atsushi NAKAJIMA / J. Phys. Chem., A 109(2005) 9-12
- 127.Geometric and Electronic Structures of Multiple-Decker One-End Open Sandwich Clusters: Eu_n(C₈H₈)_n (n = 1-4)
Ryuta TAKEGAMI, Natsuki HOSOYA, Jun-ichi SUZUMURA, Atsushi NAKAJIMA and Satoshi YABUSHITA / J. Phys. Chem., A 109(2005) 2476-2486
- 128.Ionization Energies and Electron Distributions of One-End Open Sandwich Clusters: Eu_n(C₈H₈)_n (n = 1-4)
Ryuta TAKEGAMI, Natsuki HOSOYA, Jun-ichi SUZUMURA, Keizo YADA, Atsushi NAKAJIMA and Satoshi YABUSHITA / Chem. Phys. Lett., 403(2005) 169-174
- 129.Computational Study on Conformational Features of Protonated 5*H*,7*H*-Dibenzo[*b,g*][1,5] Dithiocin Oxides by *ab initio* MO Calculations
Keiji OKADA, Masato TANAKA and Katsuo OHKATA / Heterocycles 62(2004) 235-250

130. An *Ab Initio* MO Study on Orbital Interaction and Charge Distribution in Alkali Metal Aqueous Solution: Li^+ , Na^+ , and K^+
Masato TANAKA and Misako AIDA / Journal of Solution Chemistry 33(2004) 887-901
131. Three-Pairs of Doublet Bands Assigned to SiH_2 Scissoring Modes Observed in H_2O -Induced Oxidation of $\text{Si}(100)$ Surfaces
Zhi-Hong Wang, Tsuneo URISU, Shinkoh NANBU, Jun MAKI, G. Ranga Rao, Mutsumi AOYAGI, Hidekazu WATANABE and Kenta OOI / Phys. Rev., B 69(2004) 045309
132. Theoretical Analysis of the Oxygen Insertion Process in the Oxidation Reactions of $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$ and $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$: A Molecular Orbital Calculation and an Analysis of Tunneling Reaction
Hidekazu WATANABE, Shinkoh NANBU, Zhi-Hong Wang, Jun MAKI, Tsuneo URISU, Mutsumi AOYAGI and Kenta OOI / Chem. Phys. Lett., 383(2004) 523-527
133. A Theoretical Study of Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion: Multireference Configuration Interaction Potential Energy Surfaces and Transition Probabilities for the Radiationless Decays
Hiroyuki TAMURA, Shinkoh NANBU, Hiroki NAKAMURA and Toshimasa ISHIDA / Chem. Phys. Lett., 401(2005) 487-491
134. *Ab Initio* Calculated Structures of Conformers for 1,3-Dimethoxy-*p-tert*-Butylcalix[4] Crown-5-Ether Complexed with Potassium Cation
Jong-In Choe, Suk-Kyu Chang, Sik Lee and Shinkoh NANBU / J. Mol. Struct., THEOCHEM 722(2005) 117-123
135. Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$
Zhi-Hong Wang, Tsuneo URISU, Hidekazu WATANABE, Kenta OOI, G. Ranga RAO, Shinkoh NANBU, Jun MAKI and Mutsumi AOYAGI / Surface Science 575(2005) 330-342
136. Vibrational Energies for the $X^1 A_1$, $A^1 B_1$, and $B^1 A_1$ States of $\text{SiH}_2/\text{SiD}_2$ and

Related Transition Probabilities Based on Global Potential Energy Surfaces
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys.,
122(2005) 144307

137. Analysis of the Ultraviolet Absorption Cross Sections of Six Isotopically
Substituted Nitrous Oxide Species Using 3D Wave Packet Propagation
Shinkoh NANBU and Matthew S. JOHNSON / J. Phys. Chem., A 108(2004)
8905-8913

138. *Ab Initio* Study of Cyclohexane Dehydrogenation with a Transition Metal (Pt,
Pd, Ni and Cu) Atom
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hiroshi NAKANISHI and Hideaki
KASAI / J. Phys. Soc. Jpn., 73(2004) 1281-1284

139. *Ab Initio* Study of H₂ Desorption from Magnesium Hydride MgH₂ Cluster
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hiroshi NAKANISHI and Hideaki
KASAI / J. Phys. Soc. Jpn., 73(2004) 2628-2630

140. Cyclohexane Dehydrogenation Catalyst Design Based on Spin Polarization
Effects
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Susumu WATANABE, Hiroshi
NAKANISHI and Hideaki KASAI / J. Phys.: Condens. Matter 16(2004)
5721-5724

141. First Principles Interpretation of Cyclohexane Dehydrogenation Process Using
Pt
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hiroshi NAKANISHI, Susumu
WATANABE and Hideaki KASAI / J. J. Appl. Phys., 44(2005) 402-405

142. Cyclohexane Dehydrogenation Process Design Using Ni – Spin Polarization
Effects—
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Susumu WATANABE, Hiroshi
NAKANISHI and Hideaki KASAI / e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2(2004) 200-204

143. Hemoglobin Components as Cathode Electrode Catalyst in Polymer Electrolyte
Fuel Cells

- Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hiroshi NAKANISHI and Hideaki KASAI / *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2(2004) 226-229
144. Orientation Dependence of O₂ Dissociation from Heme – O₂ Adduct
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hiroshi NAKANISHI and Hideaki KASAI / *Chem. Phys. Lett.*, 402(2005) 71-74
145. Hydrogenase-Based Nanomaterials as Anode Electrode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cells
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO and Hideaki KASAI / *Solid State Communications* 133(2005) 589-591
146. Spin Polarization Effects on O₂ Dissociation from Heme-O₂ Adduct
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO and Hideaki KASAI / *J. J. Appl. Phys.*, 44(2005) L57-L59
147. Magnetized/Charged MgH₂-Based Hydrogen Storage Materials
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO, Hideaki KASAI and Hiroshi NAKANISHI / *Appl. Phys. Lett.*, 86(2005) 213109
148. Behavior of Hydrogen Atom at Nafion-Pt Interface
Muneyuki TSUDA, Wilson Agerico DINO and Hideaki KASAI / *Solid State Communications* 134(2005) 601-605
149. New Electron States that Float on Semiconductor and Metal Surfaces
Susumu OKADA, Yusuke ENOMOTO, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / *Surf. Sci.*, 585(2005) L177-L182
150. Electronic Structure of Stacked C₆₀ Shuttlecocks
S. OKADA, R. ARITA, Y. MATSUO, E. NAKAMURA, A. OSHIYAMA and H. AOKI / *Chem. Phys. Lett.*, 399(2004) 157-161
151. Theoretical Analysis of the Bias-Voltage Dependence of the Apparent Barrier Height
H. TOTSUKA, Y. GOHDA, S. FURUYA and S. WATANABE / *Phys. Rev., B* 70(2004) 155405

152. Theoretical Study of Photoabsorption Cross-Section of Water Cluster Anions: The Size and Isomer Dependences
Suehiro IWATA and Feiwu CHEN / Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 142(2005) 277-281
153. Origin of Diastereoselection in the Hydrosilylation of Chiral *N*-Acyliminium Intermediated Derived from Pyroglutamic Acid
Makoto OBA, Shinichi KOGUCHI, Kozaburo NISHIYAMA, Daisuke KANENO and Shuji TOMODA / Angew. Chem. Int. Ed., 43(2004) 2412-2415
154. Origin of Facial Diastereoselection in 2-Adamantyl Cations. Theoretical Evidence Against the Felkin-Anh and the Cieplak Models
Daisuke KANENO and Shuji TOMODA / Tetrahedron Letters 45(2004) 4559-4562
155. Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 4. The Synthesis of T_8
Takako KUDO, Kazuya MACHIDA and Mark S. GORDON / J. Phys. Chem. A 109(2005) 5424-5429
156. Hyperconjugative Effects in the Stereoselective Ring-Opening Reactions of Oxetenoxides
Seiji MORI and Mitsuru SHINDO / Org. Lett., 6(2004) 3945-3948
157. Bond and Charge-Density Waves in $(DI\text{-}DCN\text{QI})_2\text{Ag}$ (*DI-DCNQI*=2,5-diiodo-*N,N'*-dicyanoquinediimine) Studied by Single-Crystal Infrared and Raman Spectroscopy
Kaoru YAMAMOTO, Takashi YAMAMOTO, Kyuya YAKUSHI, Cesare PECILE and Moreno MENEGHETTI / Phys. Rev., B 71(2005) 045118
158. Theoretical Study on the Photochemical Behavior of Diphenylacetylene in the Low-Lying Excited States
Yoshiaki AMATATSU and Masaru HOSOKAWA / J. Phys. Chem., A 108(2004) 10238-10244
159. A DFT Study on Hetero-Diels-Alder Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes:

- Lewis Acidity Enhancement as a Consequence of Spin Transition Caused by Lewis Base Coordination
Izumi IWAKURA, Taketo IKENO and Tohru YAMADA / *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005) 2524-2527
160. High Density Amorphous Form and Polyamorphic Transformations of Silicon
Tetsuya MORISHITA / *Phys. Rev. Lett.*, 93(2004) 055503
161. Direct Generation of Ti-Enolate of α -CF₃ Ketone: Theoretical Study and High-Yielding and Diastereoselective Aldol Reaction
Yoshimitsu ITOH, Masahiro YAMANAKA and Koichi MIKAMI / *J. Am. Chem. Soc.*, 126(2004) 13174-13175
162. Structures of [(CO₂)_n(H₂O)_m]⁻ ($n = 1-4$, $m = 1,2$) Cluster Anions. I. Infrared Photodissociation Spectroscopy
Azusa MURAOKA, Yoshiya INOKUCHI, Nobuyuki NISHI and Takashi NAGATA / *J. Chem. Phys.*, 122(2005) 094303-1-7
163. Methyl Migration in the Metastably Decomposing Acetylphenyl Ions, CH₃COC₆H₄⁺ (m/z 119), Followed by the Loss of CO
Susumu TAJIMA, Kanako MINEGISHI, Satoshi NAKAJIMA and Takae TAKEUCHI / *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 53(2005) 53-59
164. Fluid-fluid Transition and Negative Expansion in 2 Step-function Molecules System by Statistical Mechanics
Yosuke KATAOKA and Yuri YAMADA / *Mol. Simul.*, 30(2004) 841-846
165. Time-Dependent Density Functional Approach to Chemical Reactions Induced by Electronic Double Excitations
Takahiro SAWADA and Kaoru OHNO / *Chem. Phys. Lett.*, 405(2005) 234-239
166. DNA in Nanopores: Counterion Condensation and Coion Depletion
Yitzhak RABIN and Motohiko TANAKA / *Phys. Rev. Lett.*, 94(2005) 148103
167. Semiclassical Frozen Gaussian Propagation Method for Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Moller Operator Formulation and

Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA / J. Theor. Comp. Chem., 4(2005) 75

168. Instanton Theory for the Tunneling Splitting of Low Vibrationally Excited States

G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA / J. Chem. Phys., 122(2005) 124311

169. Laser Control of Electronic Transitions of Wave Packet by Using Quadratically Chirped Pulses

S. ZOU, A. KONDORSKIY, G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA / J. Chem. Phys., 122(2005) 084112

170. A Basic Two-State Model for Bosonic Field Theories with a Cubic Nonlinearity
Ishkhanyan A. J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA / J. Phys. A 38(2005) 3505

171. Rabo Dynamics of Coupled Atomic and Molecular Bose-Einstein Condensates

Ishkhanyan A, Chernikov G. P. and H. NAKAMURA / Phys. Rev., A 70(2004) 053611

172. A Theoretical Study of Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion: Multireference Configuration Interaction Potential Energy Surfaces and Transition Probabilities for the Radiationless Decays

H. TAMURA, S. NANBU, H. NAKAMURA and T. ISHIDA / Chem. Phys. Lett., 401(2005) 487

173. Evaluation of Canonical and Microcanonical Nonadiabatic Reaction Rate Constants by Using The Zhu-Nakamura Formulas

Y. ZHAO, G. V. MILNIKOV and H. NAKAMURA / J. Chem. Phys., 121(2004) 8854

174. 理論計算から始まる有機合成への挑戦

安藤香織 / 化学と工業 57(2004) 931-932

175. 膜貫通型光受容タンパク質の計算機シミュレーション

櫻井 実 / 膜(MEMBRANE) 29(2004) 359-362

176. トレハロースによる生体物質保護機能の新局面
櫻井 実、井上義夫 / FFI Journal 209(2004) 648-656
177. 多体電子論に基づく LDA を超える第一原理計算方法の基礎と開発
藤原毅夫 / 固体物理 39(2004) 707-708
178. 第一原理計算における動的平均場近似法(DMFT)の展開と応用
藤原毅夫 / 固体物理 39(2004) 715-721
179. RNA 触媒反応の第一原理分子動力学計算
押山 淳 / 固体物理 39(2004) 178-182
180. 多くの現象を説明できる新モデル「酸素空孔説」を提案
白石賢二、山田啓作、知京豊裕 / NIKKEI MICRODEVICES (2004) 55
181. 一般化スピン軌道を用いるハートレーフォック法による磁氣的相互作用の理論計算
山中秀介、山木大輔、山口 兆 / 固体物理 39(2004) 359-368
182. 一般化スピン軌道を用いる密度汎関数法による磁氣的相互作用の理論計算
山中秀介、山木大輔、山口 兆 / 固体物理 39(2004) 437-445
183. 完全 CI 型波動関数法による有機磁性体の解析
山中秀介、奥村光隆、川上貴資、山口 兆 / 固体物理 39(2004) 509-519
184. CAS DFT 法による磁氣的相互作用の理論計算
山中秀介、武田 亮、山口 兆 / 固体物理 39(2004) 585-597
185. 遺伝的アルゴリズムのスピクラスタへの適用
小田彰史、北河康隆、奥村光隆、山口 兆 / 固体物理 39(2004) 907-918
186. Si ダングリングボンドネットワークにおける磁性の理論
岡田 晋、白石賢二、押山 淳 / 表面科学 26(2005) 144-150
187. シクロヘキサンの脱水素反応における遷移金属(Pt, Pd, Ni, Cu)原子の触媒作用

津田宗幸、Wilson Agerico DINO, 中西 寛、笠井秀明 / J. Vac. Soc. Jpn.(真空)
47(2004) 155-158

188. 第一原理計算による Pt(111) におけるシクロヘキサンの脱水素反応

津田宗幸、Wilson Agerico DINO, 中西 寛、渡辺 晋、笠井秀明 / J. Vac. Soc.
Jpn.(真空) 48(2005) 208-210

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成17年7月29日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa1	カビトム プラト	1		
aa6	南部 伸孝	9	7	131, 132, 133, 134, 135, 136, 137
ad4	中村 宏樹	4	7	167, 168, 169, 170, 171, 172, 173
aj0	西 信之	3		
ak7	薬師 久弥	5	1	157
aq9	古川 貢	1		
au5	岡本 祐幸	13		
av4	小林 速男	14		
ax7	岡崎 進	9	5	5, 6, 7, 8, 9
ax8	太田 雄大	1		
ay0	永瀬 茂	3		
ay2	ハウエル コスロフスキー	1		
ay5	平松 弘嗣	2		
ay7	永田 央	1		
ay9	櫻井 英博	1		
az0	森田 明弘	2		
az1	長野 恭朋	1		
ca0	渡辺 宙志	5		
ca1	崔 隆基	1		
ca2	岡田 勇	2		
ca3	山内 淳	1		
ca5	若生 啓	1		
ca6	海野 雅司	1		
ca8	片岡 洋右	1	1	164
ca9	上田 彰	1		
cb1	田仲 二朗	2	3	33, 34, 35
cb3	谷村 吉隆	1		
cb4	妹尾 康喜	3		
cb5	高橋 義朗	2		
cb6	早瀬 修一	1		
cb9	小林 伸彦	1		
cc1	星野 忠次	9	6	64, 65, 66, 67, 68, 69
cc2	中辻 博	22	5	73, 74, 75, 76, 77
cc3	太田 信昭	1		
cc4	石井 琢悟	1		
cc5	丸泉 琢也	1		
cc6	斎藤 峯雄	1		
cd2	榊 茂好	17		
ce2	酒井 章吾	5	3	86, 87, 88
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	11	2	129, 130
ch8	森永 正彦	19	7	50, 51, 52, 53, 54, 55, 56
ci9	押山 淳	10	9	89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 179
cj0	山高 博	2		
ck0	櫻井 実	4	5	70, 71, 72, 175, 176
cl8	竹内 孝江	5	1	163
co1	新矢 時寛	3		
co5	山邊 信一	1		
cr4	岩田 末廣	1	1	152
cv5	須藤 進	1		
cv6	田上 勝規	3		
cv8	友田 修司	3	2	153, 154

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
cy6	宇野 文二	2		
cz0	徳江 郁雄	1	2	27, 28
da8	能勢 修一	5		
db0	寺阪 利孝	2		
de3	正村 眞佐雄	1		
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	8		
di9	加藤 重樹	11		
dl4	中川 幸子	1		
dm9	佐藤 文俊	3		
dn5	石井 晃	4		
dp6	長岡 伸一	2		
dr3	野々山 信二	2		
ds3	竹内 浩	3	3	2, 3, 4
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	7	6	14, 15, 16, 17, 18, 19
du6	島 信幸	8		
du7	齊藤 昊	9	7	20, 21, 22, 23, 24, 25, 26
dw5	山下 晃一	10		
dx6	藤原 毅夫	7	5	97, 98, 99, 177, 178
dx8	大和田 智彦	8		
dy7	山口 兆	17	24	103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 181, 182, 183, 184, 185
ec0	天辰 禎晃	1	1	158
ed8	古賀 伸明	7	3	100, 101, 102
ee2	倭 剛久	1	1	1
ee7	大峰 巖	13		
ee8	斎藤 晋	6		
eg2	藪下 聡	6	7	122, 123, 124, 125, 126, 127, 128
eh3	近藤 保	4		
eh4	長嶋 雲兵	5		
eh5	大野 公一	9	2	60, 61
eh7	和佐田 裕昭	3		
ei6	相原 惇一	4		
ej4	後藤 英和	3		
ek3	鷹野 景子	3		
ek5	本多 一彦	1		
ek8	佐藤 浩太	6		
el1	工藤 貴子	1	1	155
el7	武田京三郎	3		
em1	鳥居 肇	1	4	10, 11, 12, 13
em6	安藤 香織	1	5	29, 30, 31, 32, 174
eo6	永田 敬	4	1	162
ep1	中井 浩巳	17	12	38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49
ep5	岩岡 道夫	2		
eq3	富宅 喜代一	5		
eq9	岡田 晋	7	4	149, 150, 151, 186
er1	斎藤 稔	2		
er2	津島 悟	2		
es4	森 聖治	9	1	156
es5	高橋 順子	1		
es9	千住 孝俊	1		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
et1	藤本 斉	3		
et4	田中 一義	9		
et7	萩田 克美	2		
et8	岩松 将一	1		
eu1	小田島仁司	3		
eu5	大野 かおる	5	1	165
eu8	光武 亜代理	1	2	62, 63
ev1	池野 健人	2	1	159
ev3	木寺 詔紀	4		
ew1	三上 幸一	2	1	161
ew6	波田 雅彦	4		
ex0	森脇 喜紀	1		
ex1	浜口 宏夫	4		
ex3	白石 賢二	4	9	78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 180
ex4	杉本 学	7		
ex6	森下 徹也	1	1	160
ex7	小田 竜樹	6	2	36, 37
ex8	津田 宗幸	1	13	138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 187, 188
ey1	佐伯 盛久	1		
ey2	尾崎 弘行	3		
ey4	山口 真	1		
ey5	澤田 敏彦	1		
ey6	仲西 功	3		
ey7	平島 大	2		
ey8	小田井 圭	1		
ey9	伊藤 隆夫	1		
ez9	田中 基彦	1	1	166
ez0	沖山 佳生	1		
ez1	三好 永作	3		
ez2	北尾 彰朗	2		
ez3	秋山 亨	1	3	57, 58, 59
ez4	宮城 島規	1		
ez5	和佐田 祐子	1		
ez6	鈴木 啓介	3		
ez7	Dmitri Fedorov	3		
ez8	山中 正浩	1		
fa0	岩澤 伸治	2		
fa1	ファッションプラティブ	1		
fa2	高橋 卓也	1		
fa5	坂田 健	1		
ia4	片岡 正典	5		
ia7	豊田 浩士	1		
oa0	遠矢 周作	1		
oa1	望月 敦史	1		
wa0	宇理須 恒雄	3		
wa1	中島 俊男	1		
wa2	福村 裕史	3		
wa3	青柳 睦	2		
wa4	山口 敏男	2		
wa5	田中 桂一	2		
wa6	原田 賢介	2		

「センターレポート」

平成18年2月発行
(2004年4月～2005年3月)

<編集・発行>

自然科学研究機構岡崎共通研究施設
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