

# センターレポート

**NO.6 APRIL 2005 - MARCH 2006**

# **RCCS**

**Research Center for Computational Science**





# I 部

## 目 次

1	巻頭言 計算科学研究センター 岡崎 進	1
2	スーパーコンピュータワークショップについて	2
3	計算機システムの運用および使い方	4
3.1	システムの構成と特徴	4
3.2	キュー構成方針	7
3.3	キュー構成	7
3.4	利用課金点数	9
4	一般報告	12
4.1	ライブラリプログラムの開発・公開	12
4.2	データベース開発状況	14
5	平成 17 年度計算機稼働状況および利用者数	15
5.1	利用申請プロジェクトおよび利用者数	15
5.2	電力使用および計算機稼働状況	15
5.3	計算機利用状況	16
5.4	クラス別 CPU 使用時間	18
5.5	クラス別 VPU 使用時間	20
5.6	ジョブ処理件数	21
6	資料	23
6.1	計算科学研究センター運営委員	23
6.2	計算科学研究センター職員	24
6.3	利用者数と CPU 時間の推移	25
6.4	建物図	27
6.5	マニュアル一覧	30
7	将来計画及び運営方針 (分子研リポート 2005 より転載)	34



## 1 巻頭言

計算科学研究センター

岡崎 進

ここ2～3年の間、計算科学研究センターの施設利用も大規模系に対する計算に対応すべく、それに適した特別利用という新たなキュー構成での運用の試みを開始し、またその普及を図って参りましたが、平成17年度には特別キューの利用もかなり定着してきたものと思われまます。本成果報告書も、このような大規模計算の成果が反映されているものと信じておりますが、センター一同、世界に発信できる新しい計算を目指して皆様に優れた環境を提供できるよう、今後ともより一層の努力を続けていく所存でございます。

この方向で、平成18年度もすでにスーパーコンピュータの更新という大きな変化があり、これまでの「スーパーコンピュータシステム」に替わり、7月初頭より約10倍の総演算性能を持つ「超高速分子シミュレータ」が稼働致しております。このシステムは大きく分けて2つのサブシステムで構成されていますが、最初のもは、160CPU/2,064GBの大容量のNUMA型の共有メモリを有する4台のノードと超高速I/Oシステムを装備したSGIのAltix 4700であり、これにより大規模で高精度な量子化学計算が可能となります。もう一つのもは、富士通のPrime Questであり、64CPU/256GBの中規模の実共有メモリを有するSMPノード10台で構成され、こちらの方は分子動力学計算等で威力を発揮するものと期待されています。

これらのシステムを用いて、研究室のPCクラスタでは不可能な大規模計算環境をより多くの方々に提供していくとともに、平成18年度からは課題を募って、その中でも特に世界最大規模の計算が可能となるような破格の計算環境をごく少数の研究者に提供し、優れた研究成果を発信して頂く試みも出発致しました。後者はS申請と命名いたしました。すでに3課題が出発しています。

このほか、自然科学研究機構の連携研究プロジェクトのひとつとして、「巨大計算新手法の開発と分子・物質シミュレーション中核拠点の形成」事業を、分子科学研究所理論研究系、計算分子科学研究系とも協力しながら、平成17年度から実施してきております。

計算科学研究センターにおきましては、皆様とともにわが国における分子および分子集合体の計算科学の新たな局面を切り開くべく今後とも最大限の努力を積み重ねていきたいと存じておりますので、量子化学、分子シミュレーションをはじめとした分子科学の計算科学コミュニティの皆様の一層のご支援を賜れば幸いに存じます。

## 2 スーパーコンピュータワークショップについて

本年度のスーパーコンピュータワークショップは「超高速シミュレータが切り開く分子科学の諸相：若手研究者による理論・方法論展開とその展望」というタイトルのもとで行われ、所外をあわせて69名の参加者があった。

今回は理論・計算方法論の分野で精力的に取り組んでおられる若い研究者の方々を講師にお招きし、理論・計算方法論の新たな展開を議論し、今後の分子科学を広く展望した。また、次期導入予定のスーパーコンピュータに関する説明も行った。

### 平成17年度スーパーコンピュータワークショップ

日時： 2006年3月6日（月）～7日（火）

場所： セミナー … 岡崎コンファレンスセンター小会議室  
懇親会 … 同 中会議室

参加者： 69名（所外56名、所内13名）

テーマ： 「超高速シミュレータが切り開く分子科学の諸相：

若手研究者による理論・方法論展開とその展望」

### 3月6日（月）

13:30 - 13:40 はじめに 永瀬 茂（センター長）

13:40 - 14:00 次期導入超高速分子シミュレータの概要  
森田 明弘（計算センター）

座長 森田 明弘

14:00 - 14:50 超高速分子シミュレータシステムの解説

青木 正樹（富士通 ソフトウェア事業本部 ミドルウェアコン  
ポーネント事業部 第二開発部 部長）

田坂 隆明（SGI HPC コンサルティングセンター チーフ HPC コンサ  
ルタント）

14:50 - 15:30 MO・MD 計算用入力生成ライブラリ “IGNITION” の開発

岡崎 進・山田 篤志（計算センター）

生田 靖弘・石村和也（分子研）

座長 石田 干城

16:00 - 16:30 第一原理量子拡散モンテカルロ法、分子科学計算を中心とした最近の進展

前園 涼 (物質材料研究機構)

16:30 - 17:00 非相対論的および相対論的多配置摂動法の開発とその高速計算アルゴリズム  
中野 晴之 (九州大学)

17:30 - 19:30 懇親会

3月7日 (火)

9:00 - 9:10 挨拶 中村 宏樹 (分子研所長)

座長 三浦 伸一

9:10 - 9:40 細孔内の水とアルゴンの相転移と相図  
甲賀 研一郎 (岡山大学)

9:40 - 10:10 Dynamics in supercooled molecular liquids  
鄭 誠虎 (分子研)

10:10 - 10:40 分子シミュレーションと溶液理論の結合による溶媒和の自由エネルギー解析  
松林 伸幸 (京大化研)

座長 斉藤 真司

11:00 - 11:30 タンパク質の機能の分子動力学シミュレーション  
池口 満徳 (横浜市立大学)

11:30 - 12:00 SAC-CI 法による光生物学へのアプローチ  
長谷川 淳也 (京大工)

12:00 - 12:30 カルシウムポンプとその阻害剤の分子動力学計算  
杉田 有治 (東大・分子細胞生物学研究所)

12:30 - 12:40 おわりに 岡崎 進 (計算センター)

### 3 計算機システムの運用および使い方

#### 3.1 システムの構成と特徴

当センターのシステムは、ベクトルスーパーコンピュータ(富士通製 VPP5000)、超並列スーパーコンピュータ(SGI 製 SGI2800、Origin3800)、高速演算サーバーシステム(日本電気製 SX-7)、高速演算サーバー副システム(日本電気製 TX-7)による独立性を重視した UNIX 分散処理システムです(ユーザのホームディレクトリはファイルサーバー上にあり、各システムは NFS マウントすることによって統一しています)。

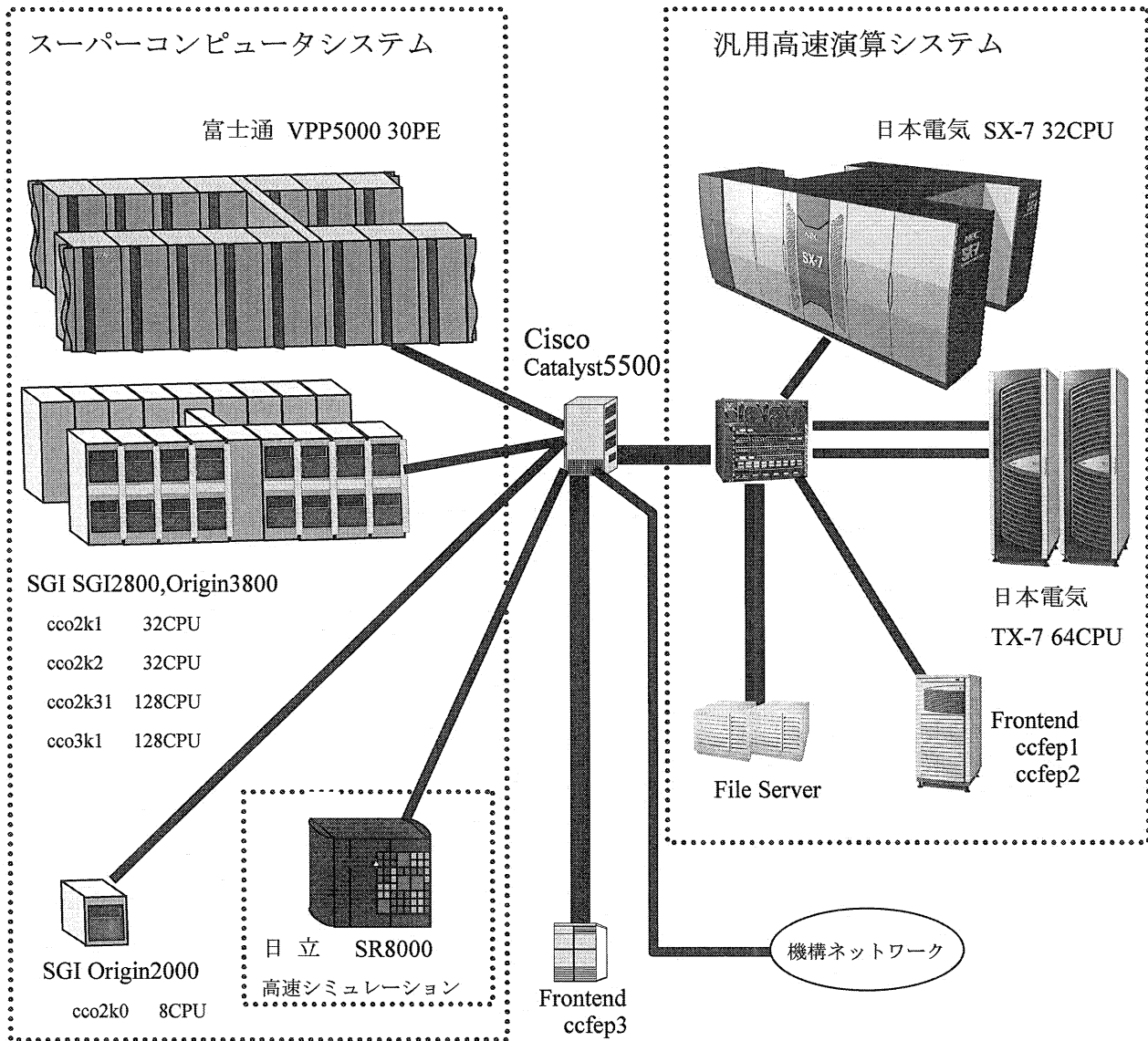


図 3.1 計算機システム概略図

- ・ センター内は 2 台のスイッチングシステム(Cisco Catalyst5500)を中心に各マシンと各バックボーンが相互に接続されています。
- ・ 機構内に GigaBitEther (8Gbps) の LAN が張り巡らせており、所内はもちろんのこと三研究所(分子科学研究所、基礎生物学研究所、生理学研究所)の支線ネットワーク間を統合的に接続・利用できます。
- ・ SINET を経由してインターネットにアクセスできます。

### 3.1.1 ベクトルスーパーコンピュータ(富士通製 VPP5000)

VPP5000 ではジョブ管理(NQS)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

#### <演算処理装置>

主記憶容量	256GB
総理論演算性能	288GFLOPS(9.6GFLOPS/PE)
CPU 台数	30 台

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	3.5TB(18GB×9 ドライブ/RAID、24RAID)
一時作業ファイル領域(/work)	2TB
短期保存ファイル領域(/week)	1TB

### 3.1.2 超並列スーパーコンピュータ(SGI 製 SGI2800、Origin3800)

SGI2800 ではジョブ管理(NQE)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

#### <SGI2800 演算処理装置>

プロセッサ	MIPS RISC R12000 300MHz
主記憶容量	192GB
総理論演算性能	115GFLOPS(0.6GFLOPS/CPU)
CPU 台数	192 台

Origin3800 ではジョブ管理(NQE)、バッチ処理を行っています。

#### <Origin3800 演算処理装置>

プロセッサ	MIPS RISC R12000 400MHz
主記憶容量	128GB
総理論演算性能	102GFLOPS(0.8GFLOPS/CPU)
CPU 台数	128 台

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	4.6TB(36GB×8 ドライブ/RAID、16RAID)
一時作業領域(/work)	3.5TB
短期保存ファイル領域(/week)	1.1TB

### 3.1.3 高速演算サーバーシステム(日本電気製 SX-7)

SX-7 ではジョブ管理(NQSII)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

#### <演算処理装置>

主記憶装置	256GB (共有メモリ)
総理論演算性能	282.5GFLOPS(8.83GFLOPS/CPU)
CPU 台数	32 台

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	4.5TB
一時作業ファイル領域(/work)	3TB
短期保存ファイル領域(/week)	1TB

他はシステムで使用しています。

### 3.1.4 高速演算サーバー副システム(日本電気製 TX-7)

TX-7 ではジョブ管理(LSF)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

#### <演算処理装置>

主記憶装置	128GB (1 ノードあたり)
総理論演算性能	256GFLOPS(4GFLOPS/CPU)
CPU 台数	64 台 (2 ノード 1 ノードあたり 32 台)

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	3TB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	1TB
短期保存ファイル領域(/week)	1.5TB
他はシステムで使用しています。	

### 3.1.5 ファイルサーバ(主・副)システム(日本電気製 TX-7/rp5430)

2 台によるクラスター構成です。

#### <演算処理装置>

主記憶装置	2GB(1GB×2 台)
CPU 台数	2 台(クラスター構成)

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>	8.5TB
総容量	
(内訳)	
ユーザホームディレクトリ(/home)	6TB
長期保存ファイル領域(/save)	2.5TB

### 3.1.6 フロントエンド(日本電気製 TX-7/i6010)

ccfep1 と ccfep2 の 2 台を使用しています。

#### <演算処理装置>

主記憶装置	4GB (それぞれ 2GB×2 台)
CPU 台数	4 台 (それぞれ 2 台×2 台)



### 3.2 キュー構成方針

1	パラレル利用キューには、現在のパソコン(Pentium4 3GHz, Itanium2 1.5GHz相当 6GFLOPS, Memory 2GB)の10倍程度を単位としたコンピュータ資源を提供する。多重度は1とする。課金は経過時間とする(キュー占有時間)。CPU数の可変提供はしない。
2	シリアル利用キューは、最高性能のCPUを提供する。長時間解放を実現する。課金はCPU時間とする。スループットをあげるため、多重度を2とする。
3	パラレル利用キューとシリアル利用キューの実行ジョブ数比は1:1 程度にする
4	ライブラリ環境整備の一環として、比較的利用の多いアプリケーションについては、初級者利用の便宜を図る。特に機器更新に伴う環境の変化を隠蔽する様にウェブからの利用環境を整備する。
5	申請に特別利用枠を設け、許可されたユーザは特別利用キューを使用できる様にする。長時間利用、大規模CPU利用が可能な環境を提供する。
6	キュー構成をシンプルにする。

### 3.3 キュー構成

VPP5000	30CPUを次のように割り当てます。  24CPUは、PF、PF016、PF008がお互いに共有して使用します。 内16CPUは、PF016とPF008が優先的に使用し、8CPUはPFが占有します。  5CPUは、SF、SF001がお互いに共有して使用します。 内2CPUは、SF001が優先的に使用し、3CPUはSFが占有します。  1CPUは、会話処理が占有します。
SGI2800	192CPUはPSが占有します。
Origin3800	128CPUを次のように割り当てます。  128CPUはPS、PS128がお互いに共有して使用します。 内128CPUはPS128が優先的に使用します。
SX-7	32CPUを次のように割り当てます。  24CPUは、PN、PN016、PN008がお互いに共有して使用します。 内16CPUは、PN016とPN008が優先的に使用し、8CPUはPNが占有します。  7CPUは、SN、SN001がお互いに共有して使用します。 内2CPUは、SN001が優先的に使用し、5CPUはSNが占有します。  1CPUは、会話処理が占有します。
TX-7	64CPUを次のように割り当てます。  64CPUは、PI、PI016、PI032がお互いに共有して使用します。 内32CPUは、PI032とPI016が優先的に使用し、32CPUはPIが占有します。

(注意)

- (1) 特別利用キューのジョブが投入された場合、既に実行されているジョブの終了を待ってから実行されます(先入先出)。

キュー構成表中の言葉の意味は下記の通りです。

- キュー名 : 各ホストのバッチ投入機構(NQS、NQSII、NQE、LSF)に用意されているキューの名前
- CPU時間 : 各キューにおいて、実行可能な最大CPU時間
- メモリ : 各キューにおいて、利用可能な最大主記憶容量
- 多重度 : 各キューにおいて、同時に実行出来るジョブの最大件数
- PE/CPU数 : 各キューにおいて、利用可能な最大CPU数
- ユーザ制限 : 各キューにおいて、あるユーザが同時に実行できる最大ジョブ件数
- グループ制限 : 各キューにおいて、あるグループが同時に実行できる最大のジョブ件数

◆パラレル利用キュー

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PF	48時間	56(7)GB	3-1	8×(3-1)	1	1	VPP5000 76.8GFLOPS
PN	48時間	64GB	3-1	8×(3-1)	1	1	SX-7 70.64GFLOPS
PI	48時間	64GB	4-2	16×(4-2)	2	2	TX-7 83.2GFLOPS
PO	96時間	16GB	8-0	16×8	4	4	Origin3800 12.8GFLOPS
PS	96時間	16GB	12	16×12	6	6	SGI2800 9.6GFLOPS

(注意)

- (1) PSキューは、SGI2800の3つのマシン(マシン名:cco2k1、cco2k2、cco2k31)を使用していますが、キュー管理システムの仕様上、各マシンにおいて、ユーザ制限とグループ上限を設定することしか出来ない為、必ずしも6本のジョブが実行されることを保証していません。各マシンにおけるユーザ制限、グループ制限は下記のとおりです。

マシン名	ユーザ制限	グループ制限
cco2k1	1	1
cco2k2	1	1
cco2k31	4	4
合計	6	6

(注意)

- (1) PSキューへ投入されたジョブは、ロードバランシング機能により、負荷の低いマシンに自動的に振り分けられます。
- (2) ここで言う多重度は、同時に実行できる最大ジョブ数を指します。運用枠内の実質的な多重度は1です。

◆シリアル利用キュー

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
SF	96時間	6GB	10-6	5-3	5	5	VPP5000 9.6GFLOPS
SN	96時間	4GB	14-10	7-5	7	7	SX-7 8.83GFLOPS

(注意)

- (1) ここで言う多重度は、同時に実行できる最大ジョブ数を指します。運用枠内の実質的な多重度は2です。

◆会話処理

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
VPP5000	1時間	1GB	-	1	-	-	
SX-7	96時間	1GB	-	1	-	-	
SGI2800	4時間	1GB	-	1	-	-	

◆特別利用キュー

キュー名	CPU時間	メモリ	多重度	PE/CPU数	ユーザ制限	グループ制限	備考
PF016	360時間	112(7)GB	1	16	1	1	VPP5000 153.6GFLOPS
PF008	360時間	56(7)GB	2	8×2	1	1	VPP5000 76.8GFLOPS
PN016	360時間	128GB	1	16	1	1	SX-7 141.28GFLOPS
PN008	360時間	64GB	2	8×2	1	1	SX-7 70.64GFLOPS
PI032	360時間	128GB	1	32	1	1	TX-7 166.4GFLOPS
PI016	360時間	64GB	2	16×2	1	1	TX-7 83.2GFLOPS
PO128	360時間	128GB	1	128	1	1	Origin3800 102.4GFLOPS
SF001	360時間	12GB	2	2	1	1	VPP5000 9.6GFLOPS
SN001	360時間	8GB	2	2	1	1	SX-7 8.83GFLOPS

(注意)

(1) 利用者が無い場合、資源はパラレル利用キューとシリアル利用キューに割り当てられます。

PF016とPF008は、同じCPU資源を共有します。

PN016とPN008は、同じCPU資源を共有します。

PI032とPI016は、同じCPU資源を共有します。

(2) ここで言う多重度は、同時に実行できる最大ジョブ数を指します。運用枠内の実質的な多重度は1です。

### 3.4 利用課金点数

利用課金は差し当たり徴収していませんが、予算の関係上、場合によっては消耗品等を何らかの方法で利用者に負担して頂くことがあるかもしれません。

計算機利用の配分のためにプロジェクト課題ごとに利用点数が割り当てられます。各グループは割り当てられた点数を越えて計算機を利用することはできません。利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出されます。

◆ 課金係数一覧

	点数換算係数		並列係数		CPU1時間当たりの消費点数 (3600 × 点数換算係数)	
	Scalar	Vector	Scalar	Vector	Scalar	Vector
VPP5000(S)	0.0450	0.0450	1.0	1.0	162.00	162.00
VPP5000(P)	0.0450	0.0450	0.7	0.7	113.40	113.40
SGI2800(P)	0.0035	-	0.7	-	8.82	-
Origin3800(P)	0.0045	-	0.7	-	11.34	-
SX-7(S)	0.0600	0.0600	1.0	1.0	216.00	216.00
SX-7(P)	0.0600	0.0600	0.7	0.7	151.20	151.20
TX-7(P)	0.0250	-	0.7	-	63.00	-

(S):Serial

(P): Parallel

◆ 利用課金点数算出法

Serial	<p>課金点数 = CPU使用時間 × 点数換算係数 × 並列係数</p> <p>ベクトルプロセッサを持つマシンは、次のようになります。</p> <p>課金点数 = ( スカラ演算器使用時間 × 点数換算係数 × 並列係数 )            + ( ベクトル演算器使用時間 × 点数換算係数 × 並列係数 )</p> <p>SPU使用時間 : スカラプロセッサを使用した実時間            VPU使用時間 : ベクトルプロセッサを使用した実時間</p>
Parallel	<p>課金点数 = ジョブ経過時間 × CPU数 × 点数換算係数 × 並列係数</p> <p>ジョブ経過時間 : ジョブの終了時間から開始時間を引いた時間            CPU数 : ジョブが実行されたキューに割り当てられているCPU数 (例 : PN008なら8CPU)</p>

◆ 各ジョブにおける利用課金点数算出基本法

$$\text{PointSerial} = (\text{Scalar} \times \text{Scoe} \times \text{SPcoe}) + (\text{Vector} \times \text{Vcoe} \times \text{VPcoe})$$

Scalar: スカラ演算器使用時間(秒)

Vector: ベクトル演算器使用時間(秒)

Scoe: シリアルスカラ点数演算係数

SPcoe: シリアルスカラ並列係数

Vcoe: シリアルベクトル点数演算係数

CPcoe: シリアルベクトル並列係数

$$\text{PointParallel} = \text{Elapsed-time} \times \text{CPUnum} \times \text{coe} \times \text{Pcoe}$$

Elapsed-time : ジョブ経過時間 (秒)

CPUnum : ジョブが実行されたキューに割り当てられている CPU 数

coe : パラレル点数演算係数

Pcoe : パラレル並列係数

(注意)

(1) CPUnum は、ユーザがジョブスクリプトにおいて指定した CPU 数ではなく、実行されたキューに設定されている CPU 数です。CPU 数は「3.2 キューの構成」にて確認してください。

◆ ユーザもしくはグループにおける利用課金点数算出基本法

$P = P_{vpps} + P_{vppp} + P_{sigp} + P_{originp} + P_{sx7s} + P_{sx7p} + P_{tx7p}$   
 $P_{vpps}$  : VPP5000 のシリアルジョブキューで利用した点数  
 $P_{vppp}$  : VPP5000 のパラレルジョブキューで利用した点数  
 $P_{sigp}$  : SGI2800 のパラレルジョブキューで利用した点数  
 $P_{originp}$  : Origin3800 のパラレルジョブキューで利用した点数  
 $P_{sx7s}$  : SX-7 のシリアルジョブキューで利用した点数  
 $P_{sx7p}$  : SX-7 のパラレルジョブキューで利用した点数  
 $P_{tx7p}$  : TX-7 のパラレルジョブキューで利用した点数

キュー別コストパフォーマンス一覧

各キュークラスにおける1時間当たりの利用点数(消費点数/時)は、以下の表のようになります。

(注意)

- (1) 演算性能は、理論ピーク性能の総和です。単位は、GFLOPSです。
- (2) CP(コストパフォーマンス)は、1GFLOPSを得るのに必要な点数で、小さい方がお得です。
- (3) CP算出式は、(消費点数÷演算性能)です。
- (4) 消費点数は、利用点数算出式を使用して利用CPU1時間当たりの点数です。  
 パラレルジョブキューにおいては、経過時間1時間当たりの点数です。  
 ベクトル演算器搭載マシンにおいては、スカラのみで計算しています。
- (5) 標準時間算出式は、(消費点数÷400)です。該当消費点数を消化するCPU時間です。

シリアルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	並列係数	演算性能	マシン名	備考
SF	16.875	162.0点	0.405時間	0.0450	1.0	9.6	VPP5000	
SN	24.462	216.0点	0.540時間	0.0600	1.0	8.83	SX-7	

パラレルジョブキュー

キュー名	CP	消費点数	標準時間	課金係数	並列係数	演算性能	マシン名	備考
PF	11.813	907.2点	2.268時間	0.0450	0.7	76.8	VPP5000	8CPU
PS	14.698	141.1点	0.353時間	0.0035	0.7	9.6	SGI2800	16CPU
PO	14.172	181.4点	0.454時間	0.0045	0.7	12.8	Origin3800	16CPU
PN	17.123	1209.6点	3.024時間	0.0600	0.7	70.64	SX-7	8CPU
PI	12.115	1008.0点	2.520時間	0.0250	0.7	83.2	TX-7	16CPU

## 4 一般報告

### 4.1 ライブラリプログラムの開発・公開

ライブラリプログラム開発は、新規プログラムの開発もしくは既存プログラムの改良・発展というかたちで行われたプログラム開発申請に基づいて、CPU 時間、ファイル容量などの計算資源を提供する代わりに、ライブラリプログラムのひとつとしてソフトウェアをセンターで実行可能な形式で登録し、一般ユーザーに向けて公開するものです。その他に、メーカー・ベンダーにソフトウェアのインストール作業を依頼したり、センター職員がインストール作業を実施したりしたものも、ライブラリプログラムとして公開しています。

平成 17 年度のライブラリプログラム開発の申請件数は 0 件でした。

また、平成 17 年度に新規登録または更新したライブラリプログラムは以下の 4 件です。

#### Fujitsu VPP5000 版

プログラム名	タイトル名
Molcas	Molcas (6.2): Quantum chemistry program package for scientists

#### SGI SGI2800/Origin3800 版

プログラム名	タイトル名
Molcas	Molcas (6.2): Quantum chemistry program package for scientists

#### NEC TX-7 版

プログラム名	タイトル名
Molcas	Molcas (6.2): Quantum chemistry program package for scientists

#### Web 用

プログラム名	タイトル名
Web MO	World Wide Web-based interface to computational chemistry packages

よって、平成 17 年 3 月現在で登録されているライブラリプログラムは以下の通りです。

表 4.1 プログラムライブラリー一覧

\*\*\*\* Fujitsu VPP5000 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 8	Amber 8: Assisted model building with energy refinement
BLAS/VP	Basic linear algebra subprograms
C-SSL II/VP	Scientific subroutine library II (for C)
COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc.
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
Gaussian 98	Gaussian 98(A.11): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
Gaussian 03	Gaussian 03(C.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2003Jan14): General atomic and molecular electronic structure system
HONDO8	HONDO(8.4): <i>Ab initio</i> MO calculation
LAPACK/VP	LAPACK
Meld	Program for many electron description.
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
Molcas	Molcas (6.2): Quantum chemistry program package for scientists
Molpro	Molpro (2002.3): A complete system of <i>ab initio</i> programs
ScaLAPACK	LAPACK (MPL parallel version)

SSL II/VP	Scientific subroutine library II
SSL II/VPP	Scientific subroutine library II (data parallel cersion)
VASP	VASP(4.6):Vienna <i>ab initio</i> simulation package

\*\*\*\* SGI SGI2800/Origin3800 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
ABINIT	ABINIT(4.1.3): Periodic solids using DFT, pseudopotential and plane wave basis
Amber 8	Amber 8: Assisted model building with energy refinement
BLAS	Basis linear algebra subprograms
COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calculation
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
Dirac	4-th component relativistic MO calculation program
Gaussian 03	Gaussian 03(C.02): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
Gaussian 98	Gaussian 98(A.11): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2003Jan14): General atomic and molecular electronic structure system
HONDO 8	HONDO(2002): <i>Ab initio</i> MO calculation package
LAPACK	LAPACK
Meld	Program for many electron description.
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
Molcas	Molcas(6.2): Quantum chemistry software
Molpro	Molpro(2002.3): A complete system of <i>ab initio</i> programs

\*\*\*\* NEC SX-7 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 8	Amber 8: Assisted model building with energy refinement
Gaussian 03	Gaussian 03(C.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
Gaussian 98	Gaussian 8(A.11.3): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2002June20): General atomic and molecular electronic structure system
Molcas	MOLCAS(5.4): Quantum chemistry software
Molpro	MOLPRO(2002.3): A complete system of <i>ab initio</i> programs
PRESTO	PRESTO (ver.3): A program for handling series of peptide and protein sequence
VASP	VASP(4.6):Vienna <i>ab initio</i> simulation package

\*\*\*\* NEC TX-7 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
ABINIT	ABINIT(v4.2.3): Periodic solids using DFT, pseudopotential and plane wave basis
Amber 8	Amber 8: Assisted model building with energy refinement
Gaussian 03	Gaussian 03(C.01): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
Gaussian 98	Gaussian 98(A.11.3): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	GAMESS(2002June20): General atomic and molecular electronic structure system
Molcas	Molcas(6.2): Quantum chemistry software
Molpro	Molpro(2002.3): A complete system of <i>ab initio</i> programs
BLAST	BLAST: Basic local alignment search tool

\*\*\*\* HITACHI SR8000 版 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
Amber 5	Amber 5: Assisted model building with energy refinement
Gaussian 98	Gaussian 98(A.11.3): <i>Ab initio</i> molecular orbital calculations

\*\*\*\* その他 \*\*\*\*

プログラム名	タイトル名
CRYSTRUCT	Crystruct3/SD
MASPHYC	Material design system by means of computer physics and chemistry
Web MO	World Wide Web-Based interface to computational chemistry packages

## 4.2 データベース開発状況

計算科学研究センターのデータベースサービスとして、以下の2件のデータベースが登録されており、現在公開中です。このうち、1件のデータベース（QCLDB）については、開発の援助を行っており、毎年データの更新を行っています。

### (1) QCLDB（量子化学文献データベース）

（開発代表者）細矢治夫

総件数： 82,017 件

主要学術雑誌に掲載された *ab initio* 分子軌道計算を扱った文献のデータベースで、日本化学情報協会（JAICI）より世界中に配布されています。また、毎年一年分のデータを、論文形式で ELSEVIER 社の国際学術雑誌「THEOCHEM」の1号分全部を使って刊行しています（J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 720-721 (2005) 1-665)。さらに、2004年に出版された論文を本年度収集したデータより、日本コンピューター化学会を通じて出版されています（J. Comp. Chem. Jpn. Vol. 4., 203-569(2005)）。WWW版 QCLDBの利用については、平成15年秋からは、モニター制度の制限つきではありますが、本機構の計算科学研究センターから、WWW版 QCLDBの無料公開が文部科学省から認められました。また、新しい QCLDB データフォーマットに対応した QCLDB II を、SQL を用いて WWW 化したものを URL:<http://qcldb2.ims.ac.jp/> で公開しています。

平成17年度に新規登録されたデータは、7,127件です。

### (2) FCDB（力の定数に関するデータベース）

（開発代表者）田隅三生

総件数： 2,394 件

力の定数（Force Constant）に関する文献のデータベースで、WWW版 FCDB（<http://ginger.ims.ac.jp/fcdb/>）を原則利用制限なしで公開サービスしています。新規開発は平成13年度で中止になっています。



## 5 平成17年度 計算機稼働状況および利用者数

### 5.1 利用申請プロジェクトおよび利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時間			点数	
				申請	許可	実績	許可	実績
分子科学	施設利用	113	467	365,363	318,856	231,125	127,542,400	92,450,016
	課題研究	1	3	3,000	3,000	1,443	1,200,000	577,297
	協力研究	4	7	1,420	1,420	0	568,000	0
	所内	14	30	44,860	44,860	4,480	17,944,000	1,791,918
合計		132	507	414,643	368,136	237,048	147,254,400	94,819,231

※ CPU時間実績は、点数実績より逆算(点数/400=時間実績)を行って算出したものです。

### 5.2 電力使用および計算機稼働状況

年月	電力量 (Kwh)			システム稼働時間								
	マシン名	B,E地区合計	グリッド	総合計	VPP	*	cco2k0	*	cco2k1	*	cco2k2	*
平成17年4月		273,467	451,370	724,837	663	100	662	100	662	100	662	100
5月		286,611	470,370	756,981	735	100	736	100	736	100	734	100
6月		284,874	439,340	724,214	711	100	711	100	711	100	711	100
7月		297,144	489,460	786,604	735	100	736	100	736	100	736	100
8月		305,031	519,080	824,111	736	100	734	100	736	100	736	100
9月		282,858	484,410	767,268	704	99	701	99	701	99	701	99
10月		260,827	450,400	711,227	674	100	680	102	680	102	680	102
11月		261,911	468,940	730,851	642	88	684	100	684	100	684	100
12月		273,002	482,030	755,032	728	98	735	100	703	92	735	100
平成18年1月		270,432	485,340	755,772	736	100	735	100	678	85	735	100
2月		247,483	424,080	671,563	663	100	664	100	664	100	664	100
3月		265,929	478,620	744,549	735	100	736	100	736	100	736	100
合計		3,309,569	5,643,440	8,953,009	8,462	99	8,512	100	8,425	98	8,513	100

年月	システム稼働時間										合計	KW/ 稼働時間	
	マシン名	cco2k31	*	cco3k1	*	SX-7	*	TX-7	*	平均			*
平成17年4月		657	99	662	100	662	100	662	100	662	100	5,993	413
5月		732	99	736	100	734	100	734	100	735	100	6,576	390
6月		711	100	708	99	710	100	710	100	710	100	6,382	401
7月		736	100	736	100	734	100	734	100	736	100	6,586	404
8月		736	100	736	100	725	98	734	100	734	100	6,568	416
9月		701	99	700	99	701	99	701	99	701	99	6,298	404
10月		678	101	680	102	679	101	679	101	678	101	6,137	384
11月		684	100	684	100	682	100	682	100	678	99	6,114	366
12月		733	100	735	100	734	100	734	100	730	99	6,527	374
平成18年1月		735	100	735	100	735	100	735	100	728	98	6,507	372
2月		664	100	664	100	662	100	662	100	664	100	6,011	373
3月		734	100	736	100	734	100	734	100	735	100	6,581	362
合計		8,501	100	8,510	100	8,492	100	8,501	100	8,489	100	68,612	390

※ \*は、マシン稼働率(マシン稼働時間+計画停止時間)÷通電時間(暦月度)です。

### 5.3 計算機利用状況

#### 5.3.1 CPU 使用時間

年月	CPU使用時間								
	マシン名	VPP	*	cco2k1	*	cco2k2	*	cco2k31	*
平成17年4月		8,229	41	13,174	62	15,797	75	58,841	20
5月		13,484	61	17,422	74	15,043	64	71,608	48
6月		13,657	64	15,643	69	12,944	57	56,929	57
7月		10,045	46	14,588	62	13,479	57	60,831	71
8月		8,492	38	10,847	46	12,331	52	46,401	69
9月		7,823	37	10,205	46	10,830	48	45,220	58
10月		8,025	40	14,325	66	11,846	54	55,258	83
11月		7,604	40	15,307	70	14,387	66	57,384	68
12月		9,144	42	15,413	69	14,022	60	64,009	59
平成18年1月		3,938	18	6,085	28	12,494	53	47,902	66
2月		9,869	50	11,740	55	13,877	65	57,292	75
3月		5,547	25	11,839	50	15,329	65	58,071	61
合計		105,857	42	156,588	58	162,379	60	679,746	61

年月	CPU使用時間								
	マシン名	cco3k1	*	SX-7	*	TX-7	*	合計	@
平成17年4月		29,158	34	11,056	52	17,640	42	153,895	54
5月		37,104	39	15,388	66	32,592	69	202,641	64
6月		39,741	44	11,919	52	26,857	59	177,690	58
7月		48,875	52	11,021	47	24,713	53	183,552	55
8月		33,550	36	8,753	38	22,087	47	142,461	44
9月		8,818	10	13,378	60	29,348	65	125,622	45
10月		8,051	9	8,414	39	24,608	57	130,527	47
11月		55,338	63	9,015	41	23,163	53	182,198	57
12月		43,589	46	13,083	56	24,185	51	183,445	56
平成18年1月		61,522	65	15,785	67	22,865	49	170,591	47
2月		43,160	51	17,035	80	13,487	32	166,460	57
3月		47,017	50	16,847	72	18,472	39	173,122	52
合計		455,923	42	151,694	56	280,017	51	1,992,205	53

※ CPU 時間の単位は時です。

※ CPU はスカラプロセッサ(SPU)とベクトルプロセッサ(VPU)それぞれの消費時間の和です。

※ \*は、マルチ CPU の計算機における 1CPU 当たりの CPU 稼働率(%)です

※ @は、各マシンの CPU 稼働率の平均値です

### 5.3.2 VPU 使用時間

年月 マシン名	VPU使用時間					
	VPP	*	SX-7	*	合計	@
平成17年4月	8,494	43	5,855	28	14,349	36
5月	12,248	56	10,499	45	22,747	51
6月	10,154	48	9,868	43	20,022	46
7月	7,975	36	6,977	30	14,952	33
8月	7,010	32	6,540	28	13,550	30
9月	8,448	40	5,597	25	14,045	33
10月	6,300	31	5,676	26	11,976	29
11月	6,648	35	5,226	24	11,874	30
12月	10,140	46	6,288	27	16,428	37
平成18年1月	11,992	54	2,719	12	14,711	33
2月	12,232	61	6,259	30	18,491	46
3月	11,796	53	4,473	19	16,269	36
合計	113,437	45	75,977	28	189,414	37

※ VPU 時間の単位は時です。

※ \*は、マルチ CPU の計算機における 1VPU 当たりの VPU 稼働率(%)です。

※ @は、各マシンの VPU 稼働率の平均値です。

### 5.3.3 バッチジョブ処理件数

年月 マシン名	バッチジョブ処理件数							
	VPP	cco2k1	cco2k2	cco2k31	cco3k1	SX-7	TX-7	合計
平成17年4月	294	101	177	406	181	226	479	1,864
5月	259	148	71	409	412	404	505	2,208
6月	365	165	146	568	390	301	162	2,097
7月	290	69	69	286	683	547	113	2,057
8月	226	88	53	354	326	439	162	1,648
9月	191	58	189	304	150	303	149	1,344
10月	221	82	124	360	48	352	312	1,499
11月	349	119	86	252	8	255	430	1,499
12月	312	90	102	295	33	362	347	1,541
平成18年1月	252	60	86	440	7	592	317	1,754
2月	177	79	63	267	7	209	397	1,199
3月	193	51	73	249	17	321	282	1,186
合計	3,129	1,110	1,239	4,190	2,262	4,311	3,655	19,896

## 5.4 クラス別 CPU 使用時間

### 5.4.1 VPP5000

VPP	SF	PF	SF001	PF016	PF008	vp23	合計	ETC	総合計
平成17年4月	2560:56:27	5418:12:08	0:23:26	0:00:00	223:20:28	223:20:28	8202:52:29	26:23:50	8229:16:19
5月	3777:57:07	9686:50:43	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	13464:47:50	19:35:34	13484:23:24
6月	3244:49:01	8074:18:49	296:19:12	0:00:00	0:00:00	0:00:00	13628:21:52	28:36:47	13656:58:39
7月	3176:30:41	4576:44:14	464:57:11	0:00:00	0:00:00	0:00:00	10017:28:13	27:51:45	10045:19:58
8月	3103:04:12	5053:53:17	318:41:23	0:00:00	0:00:00	0:00:00	8475:38:52	16:22:52	8492:01:44
9月	2963:47:02	4448:19:18	376:10:15	0:00:00	0:00:00	0:00:00	7788:16:35	34:43:03	7822:59:38
10月	2956:03:56	4531:09:41	518:53:53	0:00:00	0:00:00	0:00:00	8006:07:30	19:10:26	8025:17:56
11月	3437:20:47	4051:32:45	86:58:13	0:00:00	0:00:00	0:00:00	7575:51:45	27:48:19	7603:40:04
12月	3141:04:43	5989:41:38	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	9130:46:21	13:10:25	9143:56:46
平成18年1月	3253:37:36	610:10:23	60:07:42	0:00:00	0:00:00	0:00:00	3923:55:41	14:09:50	3938:05:31
2月	3189:02:44	3331:03:33	129:02:31	0:00:00	0:00:00	0:00:00	9864:46:10	3:57:00	9868:43:10
3月	3597:44:43	1915:33:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	5513:17:43	33:20:08	5546:37:51
合計	38401:58:59	57687:29:29	2251:33:46	0:00:00	223:20:28	223:20:28	105592:11:01	265:09:59	105857:21:00

### 5.4.2 SGI2800,Origin3800

02K	PO	PO128	PS	合計	ETC	総合計
平成17年4月	12271:29:44	119:28:56	58238:43:36	70629:42:16	46367:14:36	116996:56:52
5月	20335:44:51	3:48:39	66545:43:36	86885:17:06	54320:07:28	141205:24:34
6月	15437:16:21	0:00:00	60248:53:44	75686:10:05	49602:14:36	125288:24:41
7月	28337:33:11	0:00:00	54213:31:50	82551:05:01	55285:51:12	137836:56:13
8月	18460:33:48	0:00:00	52072:48:32	70533:22:20	32698:10:42	103231:33:02
9月	5673:19:48	0:00:00	36844:04:45	42517:24:33	32620:20:57	75137:45:30
10月	2761:58:25	0:00:07	43931:55:58	46693:54:30	42801:17:07	89495:11:37
11月	83:45:10	11939:37:22	48167:06:07	60190:28:39	82248:47:26	142439:16:05
12月	1643:43:58	121:22:09	57382:33:45	59147:39:52	77906:53:21	137054:33:13
平成18年1月	0:00:00	5970:36:14	23501:21:12	29471:57:26	98558:50:35	128030:48:01
2月	426:51:28	42918:19:34	49315:54:02	92661:05:04	33633:06:34	126294:11:38
3月	35:43:41	246:11:19	41703:44:06	41985:39:06	90453:23:48	132439:02:54
合計	105468:00:25	61319:24:20	592166:21:13	758953:45:58	696496:18:22	1455450:04:20

## 5.4.3 SX-7

SX-7	SN	PN	SN001	PN008	PN016	合計	ETC	総合計
平成17年4月	4179:11:03	5702:36:08	738:27:12	0:02:17	341:00:32	10961:17:12	94:18:40	11055:35:52
5月	5340:31:53	9456:10:21	551:39:22	0:00:00	0:00:00	15348:21:36	39:45:10	15388:06:46
6月	4694:39:23	5727:50:59	864:24:46	595:02:28	0:00:00	11881:57:36	37:26:51	11919:24:27
7月	4964:25:51	5142:41:18	743:25:36	80:09:42	0:00:00	10930:42:27	89:48:24	11020:30:51
8月	4808:46:39	2706:07:19	538:37:36	357:45:55	0:03:58	8411:21:27	342:04:39	8753:26:06
9月	4854:13:11	7269:21:45	670:39:49	359:53:41	0:00:00	13154:08:26	223:45:40	13377:54:06
10月	4491:08:13	2771:17:05	645:23:41	446:28:57	1:15:46	8355:33:42	58:47:52	8414:21:34
11月	4301:17:35	3099:47:49	641:38:06	921:04:19	0:00:00	8963:47:49	50:44:27	9014:32:16
12月	4881:10:56	5651:45:28	1191:12:00	1326:01:15	0:00:00	13050:09:39	32:45:27	13082:55:06
平成18年1月	5296:59:42	9477:20:58	152:30:12	294:18:41	1:15:50	15222:25:23	562:53:41	15785:19:04
2月	4247:55:36	7096:39:39	568:22:17	4719:00:18	0:00:00	16631:57:50	402:52:13	17034:50:03
3月	5050:56:14	8675:58:16	201:54:16	2747:12:44	0:00:00	16676:01:30	171:04:51	16847:06:21
合計	57111:16:16	72777:37:05	7508:14:53	11847:00:17	343:36:06	149587:44:37	2106:17:55	151694:02:32

## 5.4.4 TX-7

TX-7	PI	PI016	PI032	合計	ETC	総合計
平成17年4月	17639:49:19	0:01:31	0:20:18	17640:11:08	0:00:00	17640:11:08
5月	32591:37:03	0:01:33	0:09:20	32591:47:56	0:00:00	32591:47:56
6月	25515:03:06	1341:26:11	0:09:34	26856:38:51	0:00:00	26856:38:51
7月	23218:39:54	1494:34:02	0:09:37	24713:23:33	0:00:00	24713:23:33
8月	21704:36:46	102:14:37	280:17:30	22087:08:53	0:00:00	22087:08:53
9月	28901:59:04	0:01:33	446:00:47	29348:01:24	0:00:00	29348:01:24
10月	21462:12:49	0:02:54	3145:53:29	24608:09:12	0:00:00	24608:09:12
11月	23157:51:41	5:17:51	0:08:41	23163:18:13	0:00:00	23163:18:13
12月	23667:12:41	156:16:12	361:27:54	24184:56:47	0:00:00	24184:56:47
平成18年1月	22864:13:45	0:01:31	0:17:50	22864:33:06	0:00:00	22864:33:06
2月	13486:32:20	0:01:33	0:09:01	13486:42:54	0:00:00	13486:42:54
3月	18377:50:43	73:23:38	20:46:34	18472:00:55	0:00:00	18472:00:55
合計	272587:39:11	3173:23:06	4255:50:35	280016:52:52	0:00:00	280016:52:52

5.5 クラス別 VPU 使用時間

5.5.1 VPP5000

VPP	SF	PF	SF001	PF016	PF008	vp23	合計	ETC	総合計
平成17年4月	2305:33:49	3482:57:09	0:14:02	0:00:00	0:00:00	61:26:52	5850:11:52	4:50:34	5855:02:26
5月	3416:10:06	7078:56:58	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	10495:07:04	4:05:43	10499:12:47
6月	2870:04:16	5728:43:13	261:57:59	0:00:00	998:22:08	0:00:00	9859:07:36	9:05:16	9868:12:52
7月	2598:06:29	2978:16:18	455:04:59	0:00:00	937:47:35	0:00:00	6969:15:21	7:38:21	6976:53:42
8月	2372:58:29	3854:54:20	310:58:03	0:00:00	0:00:00	0:00:00	6538:50:52	0:59:51	6539:50:43
9月	2543:58:33	2682:58:24	365:07:37	0:00:00	0:00:00	0:00:00	5592:04:34	5:13:59	5597:18:33
10月	2518:21:57	2657:01:53	499:17:03	0:00:00	0:00:00	0:00:00	5674:40:53	1:22:48	5676:03:41
11月	2752:29:10	2386:28:03	84:18:48	0:00:00	0:00:00	0:00:00	5223:16:01	2:48:40	5226:04:41
12月	2376:59:12	3911:11:50	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	6288:11:02	0:00:01	6288:11:03
平成18年1月	2209:43:21	453:05:10	56:16:45	0:00:00	0:00:00	0:00:00	2719:05:16	0:00:01	2719:05:17
2月	2583:11:59	1877:21:30	122:53:09	0:00:00	1675:36:00	0:00:00	6259:02:38	0:00:01	6259:02:39
3月	2651:42:58	1817:46:17	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	4469:29:15	3:57:56	4473:27:11
合計	31199:20:19	38909:41:05	2156:08:25	0:00:00	3611:45:43	61:26:52	75938:22:24	40:03:11	75978:25:35

5.5.2 SX-7

SX-7	SN	PN	SN001	PN008	PN016	合計	ETC	総合計
平成17年4月	3838:39:33	3753:31:29	633:47:39	0:00:37	207:41:14	8433:40:32	60:10:05	8493:50:37
5月	5135:51:32	6573:44:15	533:41:39	0:00:00	0:00:00	12243:17:26	4:45:58	12248:03:24
6月	4396:58:44	4685:28:22	800:56:53	270:43:17	0:00:00	10154:07:16	0:20:37	10154:27:53
7月	3913:53:04	3255:23:38	715:52:35	69:03:52	0:00:00	7954:13:09	20:20:49	7974:33:58
8月	3846:19:22	2129:30:03	517:07:18	355:36:44	0:00:05	6848:33:32	161:46:20	7010:19:52
9月	4547:55:16	2741:35:03	652:06:52	358:27:57	0:00:00	8300:05:08	148:02:23	8448:07:31
10月	3818:23:48	1394:40:31	623:50:27	444:32:22	0:18:20	6281:45:28	18:17:40	6300:03:08
11月	3375:40:41	1729:42:47	620:11:34	912:51:51	0:00:00	6638:26:53	9:55:31	6648:22:24
12月	4171:57:01	3673:32:01	1168:49:42	1125:21:10	0:00:00	10139:39:54	0:02:36	10139:42:30
平成18年1月	4337:59:06	7047:09:11	151:32:00	102:57:38	0:19:35	11639:57:30	352:07:40	11992:05:10
2月	3650:17:44	4907:40:37	560:27:19	2840:03:53	0:00:00	11958:29:33	273:00:30	12231:30:03
3月	4108:13:06	5809:48:12	199:32:47	1596:47:59	0:00:00	11714:22:04	81:53:33	11796:15:37
合計	49142:08:57	47701:46:09	7177:56:45	8076:27:20	208:19:14	112306:38:25	1130:43:42	113437:22:07

## 5.6 ジョブ処理件数

### 5.6.1 VPP5000

VPP	SF	PF	SF001	PF016	PF008	vp23	合計	ETC	総合計
平成17年4月	155	128	2	0	0	9	294	0	294
5月	117	142	0	0	0	0	259	0	259
6月	223	112	7	0	23	0	365	0	365
7月	145	107	22	0	16	0	290	0	290
8月	134	74	17	0	1	0	226	0	226
9月	117	65	9	0	0	0	191	0	191
10月	69	141	11	0	0	0	221	0	221
11月	169	178	2	0	0	0	349	0	349
12月	238	74	0	0	0	0	312	0	312
平成18年1月	208	42	2	0	0	0	252	0	252
2月	118	47	3	0	9	0	177	0	177
3月	115	78	0	0	0	0	193	0	193
合計	1,808	1,188	75	0	49	9	3,129	0	3,129

### 5.6.2 SGI2800,Origin3800

O2K	PO	PO128	PS	合計	ETC	総合計
平成17年4月	174	7	0	181	0	181
5月	410	2	0	412	0	412
6月	385	5	0	390	0	390
7月	683	0	0	683	0	683
8月	326	0	0	326	0	326
9月	150	0	0	150	0	150
10月	44	4	0	48	0	48
11月	1	7	0	8	0	8
12月	18	15	0	33	0	33
平成18年1月	0	7	0	7	0	7
2月	3	4	0	7	0	7
3月	10	7	0	17	0	17
合計	2,204	58	0	2,262	0	2,262

### 5.6.3 SX-7

SX-7	SN	PN	SN001	PN008	PN016	合計	ETC	総合計
平成17年4月	142	75	6	1	2	226	0	226
5月	281	117	6	0	0	404	0	404
6月	166	120	9	6	0	301	0	301
7月	380	154	7	6	0	547	0	547
8月	180	244	6	5	4	439	0	439
9月	221	63	18	1	0	303	0	303
10月	210	133	6	2	1	352	0	352
11月	150	95	5	5	0	255	0	255
12月	212	135	10	5	0	362	0	362
平成18年1月	443	136	1	11	1	592	0	592
2月	140	35	16	18	0	209	0	209
3月	262	44	6	9	0	321	0	321
合計	2,787	1,351	96	69	8	4,311	0	4,311

## 5.6.3 TX-7

TX-7	PI	PI016	PI032	合計	ETC	総合計
平成17年4月	475	1	3	479	0	479
5月	503	1	1	505	0	505
6月	159	2	1	162	0	162
7月	104	7	2	113	0	113
8月	150	4	8	162	0	162
9月	140	1	8	149	0	149
10月	297	2	13	312	0	312
11月	423	6	1	430	0	430
12月	332	13	2	347	0	347
平成18年1月	314	1	2	317	0	317
2月	395	1	1	397	0	397
3月	273	6	3	282	0	282
合計	3,565	45	45	3,655	0	3,655



## 6 資料

### 6.1 計算科学研究センター運営委員

永瀬 茂	計算科学研究センター長 分子科学研究所理論研究系 分子基礎理論第一研究部門	教授
岡崎 進	計算科学研究センター	教授
斎藤 真司	計算分子科学研究系	教授
森田 明弘	計算科学研究センター	助教授
信定 克幸	分子科学研究所理論研究系 分子基礎理論第二研究部門	助教授
米満 賢治	分子科学研究所理論研究系 分子基礎理論第三研究部門	助教授
高田 慎治	統合バイオサイエンスセンター時系列生命現象研究領域 分子発生学研究部門	教授
望月 敦史	基礎生物学研究所理論生物学領域 理論生物学研究部門	助教授
永山 國昭	統合バイオサイエンスセンター戦略的方法論研究領域 ナノ形態生理学研究部門	教授
鍋倉 淳一	生理学研究所発達生理学研究系 生体恒常機能発達機構研究部門	教授
田中 秀樹	岡山大学 理学部	教授
常行 真司	東京大学大学院 理学系研究科	助教授
中井 浩巳	早稲田大学 理工学部	教授
中井 謙太	東京大学 医科学研究所附属ヒトゲノム解析センター	教授
中村 春木	大阪大学 蛋白質研究所附属生体分子解析センター	教授

## 6.2 計算科学研究センター職員

永瀬 茂	センター長
岡崎 進	教授
森田 明弘	助教授
三浦 伸一	助手
石田 干城	助手
大野 人侍	助手
内山 郁夫	助手
片岡 正典	助手
水谷 文保	技術職員 (班長)
内藤 茂樹	技術職員
手島 史綱	技術職員
岩橋 健輔	技術職員
澤 昌孝	技術職員
加納 聖子	事務補佐員
禿子 瞳	事務補佐員
矢崎 稔子	事務補佐員

### 6.3 利用者数と CPU 時間の推移

	53年度	54年度	55年度	56年度	57年度	58年度	59年度	60年度
計算機システム	M-180 2台	M-180 2台	M-200H M-180	M-200H M-180 疎結合	M-200H 2台 疎結合	同57年度	同57年度	(~11月) 同57年度 (1月~) M-680H S-810/10
運 転 方 式	3カ月 有人	9月から無人	200H 無人 180 有人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	63	176	192	183	198	199	207	226
利 用 者 数								
機 構 内 <sup>a</sup>	48	70	69	91	94	102	110	130
機 構 外	107	254	325	330	375	426	446	464
合 計	155	334	394	421	469	528	556	594
稼 働 時 間(時間)	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	6,170	6,316	6,016
CPU時間利用申請(時間)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(200H基準)	(M-680H基準) <sup>b</sup>
申 請	929	4,666	11,033	10,230	11,938	13,053	14,799	15,536
許 可	816	3,171	7,427	8,306	10,141	10,091	10,768	12,080
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	509	2,405	5,405	6,320	8,205	8,489	8,508	12,770
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	236,519	226,727	274,431
ライブラリプログラム 新規登録数	0	20	43	20	699	10	118	160
データベース新規登録数	0	2	0	0	3	3	0	1
センター使用論文数 <sup>d</sup>	0	24	93	118	190	185	202	206

	61年度	62年度	63年度	平成元年度	平成2年度	平成3年度	平成4年度
計算機システム	M-680H S-8210/10  疎結合	M-680H (~1月) S-810/10 (2月~) S-820/80 疎結合	M-680H S-820/80 疎結合	同63年度	同63年度	同63年度	同63年度
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	234	213	231	239	256	272	271
利 用 者 数							
機 構 内 <sup>a</sup>	141	143	137	146	140	158	143
機 構 外	496	520	515	544	593	623	661
合 計	637	663	652	690	733	781	804
稼 働 時 間(時間)	6,368	6,444	6,091	5,694	6,768	6,749	7,156
CPU時間利用申請(時間)	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>
申 請	33,832/8,458*	9,880	12,439	14,694	16,622	20,606	21,153
許 可	28,184/7,046*	7,978	10,418	12,347	14,626	17,846	19,110
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	20,092/5,023e*	6,624	7,872	8,300	11,975	11,874	12,491
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	289,915	278,956	278,104	253,418	295,5038	346,987	297,638
ライブラリプログラム 新規登録数	39	4	7	3	0	0	0
データベース新規登録数	0	1	0	0	0	0	0
センター使用論文数 <sup>d</sup>	237	223	211	218	248	229	282

a:機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。

b:申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。

c:CPU時間、件数ともライブラリ開発、センター業務使用分などすべてを含みます。

d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたものです。

e:S-810、S-820、SX-3、SX-5、SX-7、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和です。

\*:下段はM-680H基準

	平成5年度	平成6年度	平成7年度	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度
計算機システム	M-680H S-820/80(～12月) SX-3/34R(1月～)	M-680H(～11月) SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC(9月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201(11月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201 Origin2000 (10月～) SX-5 (3月～)	SX-3/34R (12月まで) SX-5 SP2 HPC SR2201  Origin2000
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	225	222	210	201	188	174	166
利 用 者 数							
機 構 内 <sup>a</sup>	127	139	129	139	126	138	125
機 構 外	589	601	597	574	609	566	539
合 計	716	740	726	713	735	704	664
稼 働 時 間(時間)	(M-680H系) 6,689 (SX-3/34R) 2,101	(M-680H系) 5,722 (SX-3/34R) 8,506 (HSP) 2,133 (SP2) 2,022	(SX-3/34R) 8,352 (HSP) 8,293 (SP2) 8,333	SX-3/34R HSP SP2 HPC(9月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201(11月～)	(SX3-3/34R) 8,579 (SX5) 8,587 (SP2) 8,574 (HPC) 8,590 (SR2201) 8,694 (Origin2000) 3,570	(SX3-3/34R) 6,365 (SX5) 8,301 (SP2) 8,375 (HPC) 8,363 (SR2201) 8,381 (Origin2000) 8,380
CPU時間利用申請(時間)	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin 基準) <sup>b</sup>
申 請	18,311	21,781	40,358	58,425	73,910	76,804	97,788
許 可	16,027	19,393	37,446	51,499	58,650	67,159	79,964
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	16,306	24,781	156,076	207,790	262,365	273,575	239,671
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	227,650	107,194	84,102	70,308	51,738	45,173	40,697
ライブラリプログラム 新規登録数	10	10	7	15	3	13	14
データベース新規登録数	1	1	1	0	0	0	0
センター使用論文数 <sup>d</sup>	267	306	275	279	331	347	347

	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度
	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-5 SP2 HPC	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7	VPP5000 SGI2800,Origin3800 SX-7 TX-7
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	156	148	144	119	154	132
利 用 者 数						
機 構 内 <sup>a</sup>	101	100	104	89	83	30
機 構 外	534	504	479	449	516	477
合 計	635	604	583	538	599	507
稼 働 時 間(時間)	(VPP5000) 8,234 (SGI系) 8,319 (SX5) 8,496 (SP2) 8,492 (HPC) 8,490	(VPP5000) 8,492 (SGI系) 8,422 (SX5) 8,558 (SP2) 8,555 (HPC) 8,555	(VPP5000) 8,506 (SGI系) 8,324 (SX5) 8,391 (SP2) 7,118 (HPC) 8,386	(VPP5000) 8,553 (SGI系) 8,545 (SX-7) 8,524 (TX-7) 8,525	(VPP5000) 8,502 (SGI系) 8,496 (SX-7) 8,451 (TX-7) 8,489	(VPP5000) 8,462 (SGI系) 8,492 (SX-7) 8,492 (TX-7) 8,501
CPU時間利用申請 (時間)	(SP2 Thin 基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin 基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin 基準) <sup>b</sup>	(TX-7 基準) <sup>b</sup>	(TX-7 基準) <sup>b</sup>	(TX-7 基準) <sup>b</sup>
申 請	249,405	251,785	237,872	278,177	341,788	414,643
許 可	209,393	234,866	229,401	277,697	321,796	368,136
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	619,294	678,128	2,030,643	1,785,877	1,762,818	1,992,205
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	58,685	70,680	55,522	58,784	28,968	19,896
ライブラリプログラ ム新規登録数	18	4	15	5	4	4
データベース 新規登録数	0	0	0	0	0	0
センター使用論文 数 <sup>d</sup>	391	302	302	281	284	205

a:機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めません。

b:申請および使用の詳細については、5.1を参照してください。

c:CPU時間、件数ともライブラリ開発、センター業務使用分などすべてを含みます。

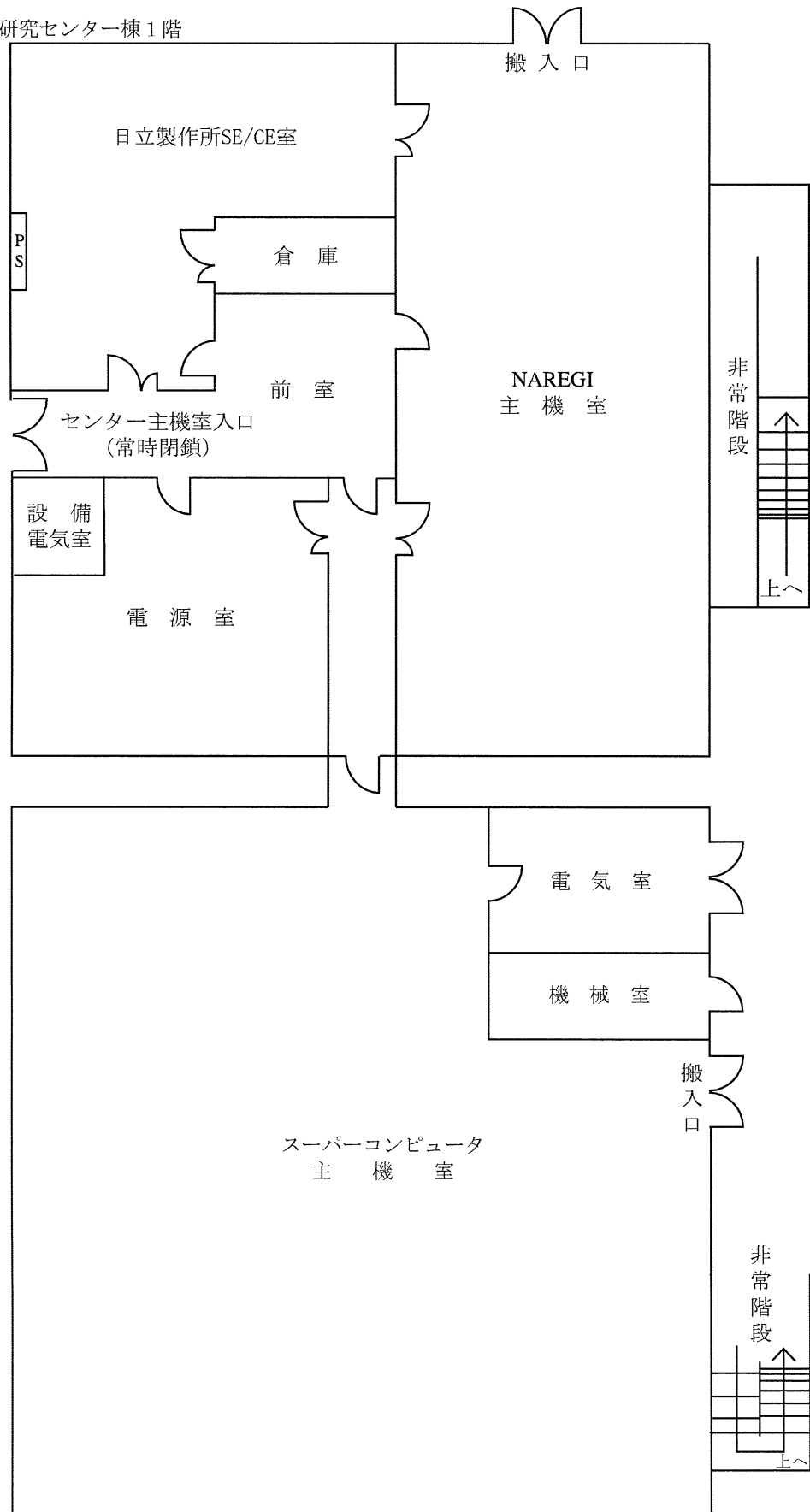
d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたものです。

e:S-810、S-820、SX-3、SX-5、SX-7、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和です。

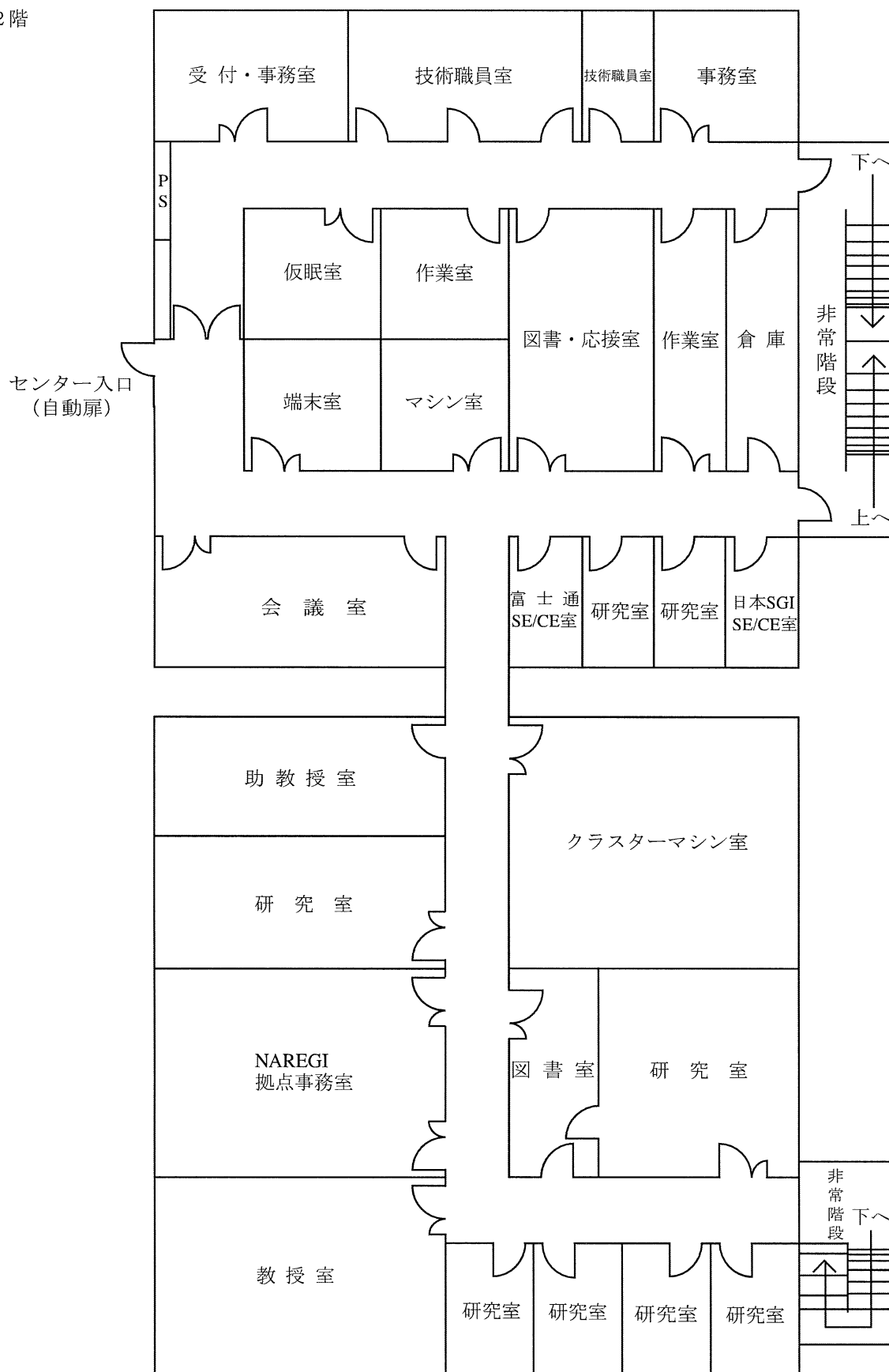
\*:下段はM-680H基準

6.4 建物図

B地区 計算科学研究センター棟1階

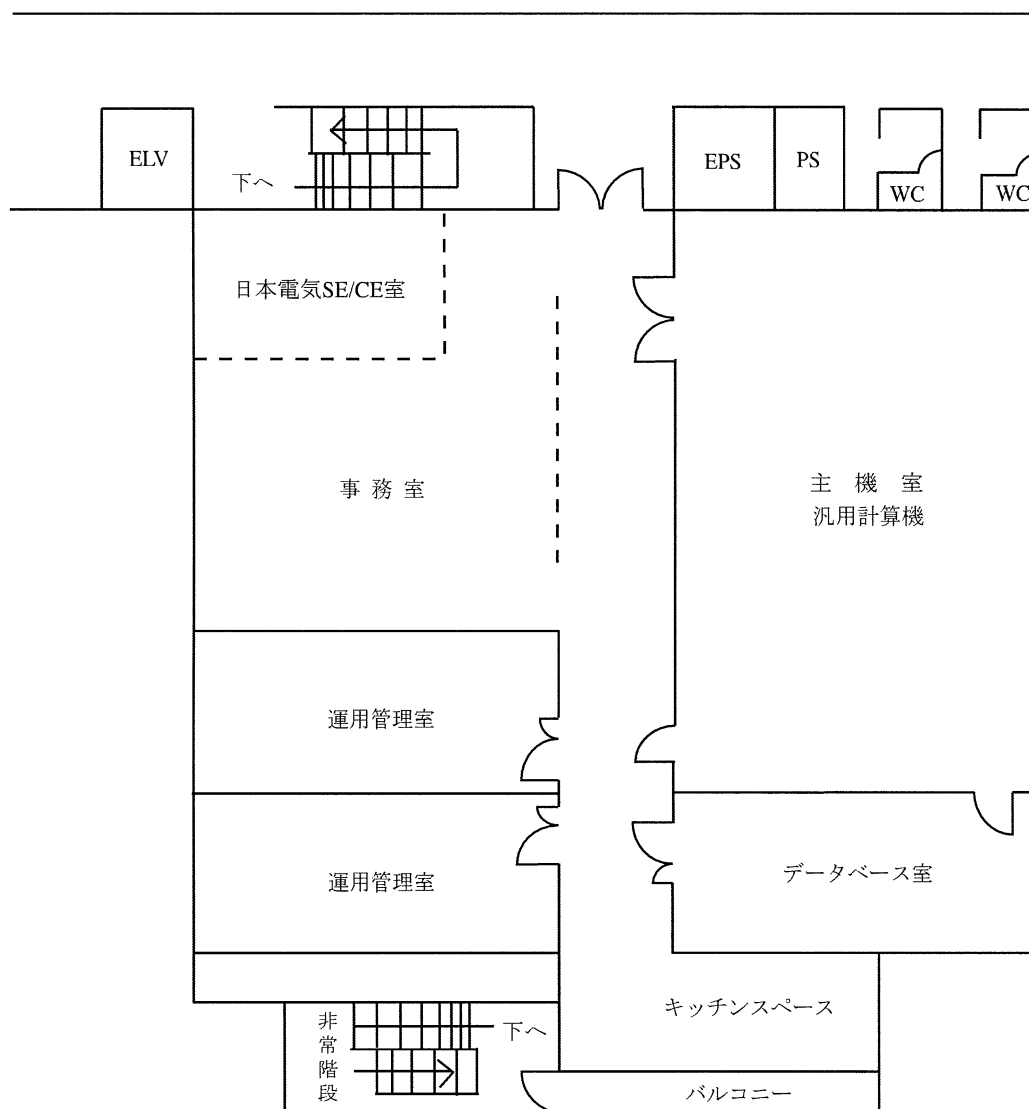


2階



NAREGI：超高速コンピュータ網形成プロジェクト

E地区 山手2号館 2階



## 6.5 マニュアル一覧

よく利用されるマニュアルには以下のようなものがあります。センターではセンター内端末室においてありますが、個人での購入を希望される場合は 6.6.8 「マニュアルの購入と問い合わせ先」の問い合わせ先に直接連絡して下さい。

### 6.5.1 VPP5000 用マニュアル (日本語版)

- (1) UXP/V V20 Online Manual (日本語版)
- (2) UXP/V Fortran 使用手引書 V20 用
- (3) UXP/V Fortran メッセージ説明書 V20 用
- (4) UXP/V Fortran プログラミング ハンドブック V20 用
- (5) UXP/V Fortran/VPP 使用手引書 V20 用
- (6) UXP/V VPP Fortran プログラミング ハンドブック V20 用
- (7) UXP/V HPF 使用手引書 V20L20 用
- (8) UXP/V アナライザ使用手引書 V20 用
- (9) UXP/V C 言語使用手引書 V20 用
- (10) UXP/V C++ 使用手引書 V20 用
- (11) C-SSL II/VP オンラインマニュアル
- (12) UXP/V DPCE 使用手引書 V20 用
- (13) UXP/V MPI 使用手引書 V20 用
- (14) FUJITSU MPTools 使用手引書
- (15) UXP/V PVM 使用手引書 V20 用
- (16) BLAS/VP LAPACK/VP ScaLAPACK オンラインマニュアル
- (17) SSL II/VP オンラインマニュアル
- (18) SSL II/VPP オンラインマニュアル
- (19) UXP/V TotalView 使用手引書 V20 用
- (20) UXP/V ネットワークキューイングシステム V20 用
- (21) UXP/V ネットワークキューイングシステム-JM V20 用
- (22) UXP/V ネットワークキューイングシステム-JS V20 用

### 6.5.2 VPP5000 用マニュアル (英語版)

- (1) UXP/V V20 Online Manual (English Version)
- (2) UXP/V Fortran User's Guide V20
- (3) UXP/V Fortran Messages V20
- (4) UXP/V Fortran Programming Handbook V20
- (5) UXP/V Fortran/VPP User's Guide V20
- (6) UXP/V VPP Fortran Programming Handbook V20
- (7) UXP/V HPF User's Guide V20
- (8) UXP/V ANALYZER User's Guide V20



- (9) UXP/V C Language User's Guide V20
- (10) UXP/V C++ User's Guide V20
- (11) C-SSL II/VP Online Documents
- (12) UXP/V DPCE User's Guide V20
- (13) UXP/V MPI User's Guide V20
- (14) FUJITSU MPTools User's Guide
- (15) UXP/V PVM User's Guide V20
- (16) BLAS/VP LAPACK/VP ScaLAPACK Online Documents
- (17) SSL II/VP Online Documents
- (18) SSL II/VPP Online Documents
- (19) UXP/V TotalView User's Guide V20
- (20) UXP/V Network Queuing System Handbook V20
- (21) UXP/V Network Queuing System-JM Handbook V20
- (22) UXP/V Network Queuing System-JS Handbook V20

#### 6.5.3 SGI2800/Origin3800 用マニュアル (英語版)

- (1) C++ Programm C Programmer's Guide (IRIX6.5)
- (2) C++ Programmer's Guide (IRIX6.5)
- (3) MIPSpro F90 Manuals (IRIX6.5)
- (4) MIPSpro F77 Manuals (IRIX6.5)

#### 6.5.4 SX-7 用マニュアル (日本語版)

- (1) 利用者の手引
- (2) コマンド操作ハンドブック
- (3) 日本語機能利用の手引
- (4) プログラミングの手引
- (5) プログラミングハンドブック
- (6) ネットワークプログラミングの手引き
- (7) ストリームプログラミングの手引き
- (8) 言語支援機能利用の手引
- (9) C++言語説明書
- (10) Fortran90/SX 言語説明書
- (11) Fortran90/SX プログラミングの手引き
- (12) Fortran90/SX 並列処理機能利用の手引き
- (13) MPI/SX ユーザーズガイド
- (14) DBX 利用の手引き
- (15) PDBX 利用の手引き
- (16) PSUITE 利用の手引き
- (17) C++/SX プログラミングの手引き

- (18) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 1/4)
- (19) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 2/4)
- (20) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 3/4)
- (21) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 4/4)
- (22) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(高速機能編)
- (23) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(並列処理機能編)
- (24) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第1分冊)
- (25) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第2分冊)
- (26) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第3分冊)
- (27) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第4分冊)
- (28) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(高速機能編)
- (29) 科学技術計算ライブラリ ASLCINT/SX 利用の手引(並列処理機能編)

#### 6.5.5 SX-7用マニュアル（英語版）※

英語版マニュアルについては、日本電気株式会社 中部支社公共第二営業部（6.6.8 マニュアルの購入と問い合わせ先の「SX-7用マニュアルの購入に関する問い合わせ先」を参照）に直接問い合わせして下さい。

#### 6.5.6 TX-7用マニュアル（日本語版）

TX-7に関するマニュアルは、すべてオンライン版のみの提供となっています。センターホームページ <http://www.rccs.orion.ac.jp/> から、「センター利用者限定ページ」の「日本電気 TX7 オンラインマニュアル」から閲覧・取得できます。ただし、OS 関連については、RedHat Linux 7.2（平成 15 年現在）を使用していますので、一般的な「RedHat Linux に関する情報」を利用して下さい。

- (1) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第1分冊）
- (2) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第2分冊）
- (3) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第3分冊）
- (4) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（基本機能編第4分冊）
- (5) 科学技術計算ライブラリ ASL 利用の手引き（スーパーコンピュータ対応機能編）
- (6) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第1分冊）
- (7) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第2分冊）
- (8) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第3分冊）
- (9) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（基本機能編第4分冊）
- (10) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き  
(スーパーコンピュータ対応機能編)
- (11) 科学技術計算ライブラリ ASLINT/ASLCLIB 利用の手引き（統計機能編）
- (12) 科学技術計算ライブラリ統計機能 ASLSTAT 利用の手引き
- (13) 科学技術計算ライブラリ外部記憶拡張機能 ASLEME 利用の手引き
- (14) NEC Fortran コンパイラ リリースノート
- (15) NEC Fortran コンパイラ ユーザーズ・ガイド
- (16) NEC Fortran プログラマーズ・リファレンスマニュアル

(17) NEC Fortran ライブラリ・リファレンスマニュアル

6.5.7 TX-7用マニュアル (英語版)

英語版マニュアルに関しては、6.6.6 TX-7用マニュアル (日本語版) の(1)~(17)に対する英語版と、さらに以下の(1)~(2)が英語版で提供されています。これらについても日本語版と同様に、オンライン版のみの提供となっています。

- (1) MPI/EX ユーザーズガイド
- (2) MathKeisan ユーザーズガイド

6.5.8 マニュアルの購入と問い合わせ先

VPP5000用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒460-8585 名古屋市中区錦一丁目 10 番 1 号  
富士通株式会社 東海営業本部 公共営業部  
担 当 : 岡本、赤木  
電 話 : 052-239-1110  
F A X : 052-239-1154

SGI2800,Origin3800用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒471-0034 豊田市小坂本町 1-13-11 富士火災豊田ビル 5 階  
日本 SGI 株式会社 中部支社  
担 当 : 和田、平島  
電 話 : 0565-35-2908  
F A X : 0565-35-2189

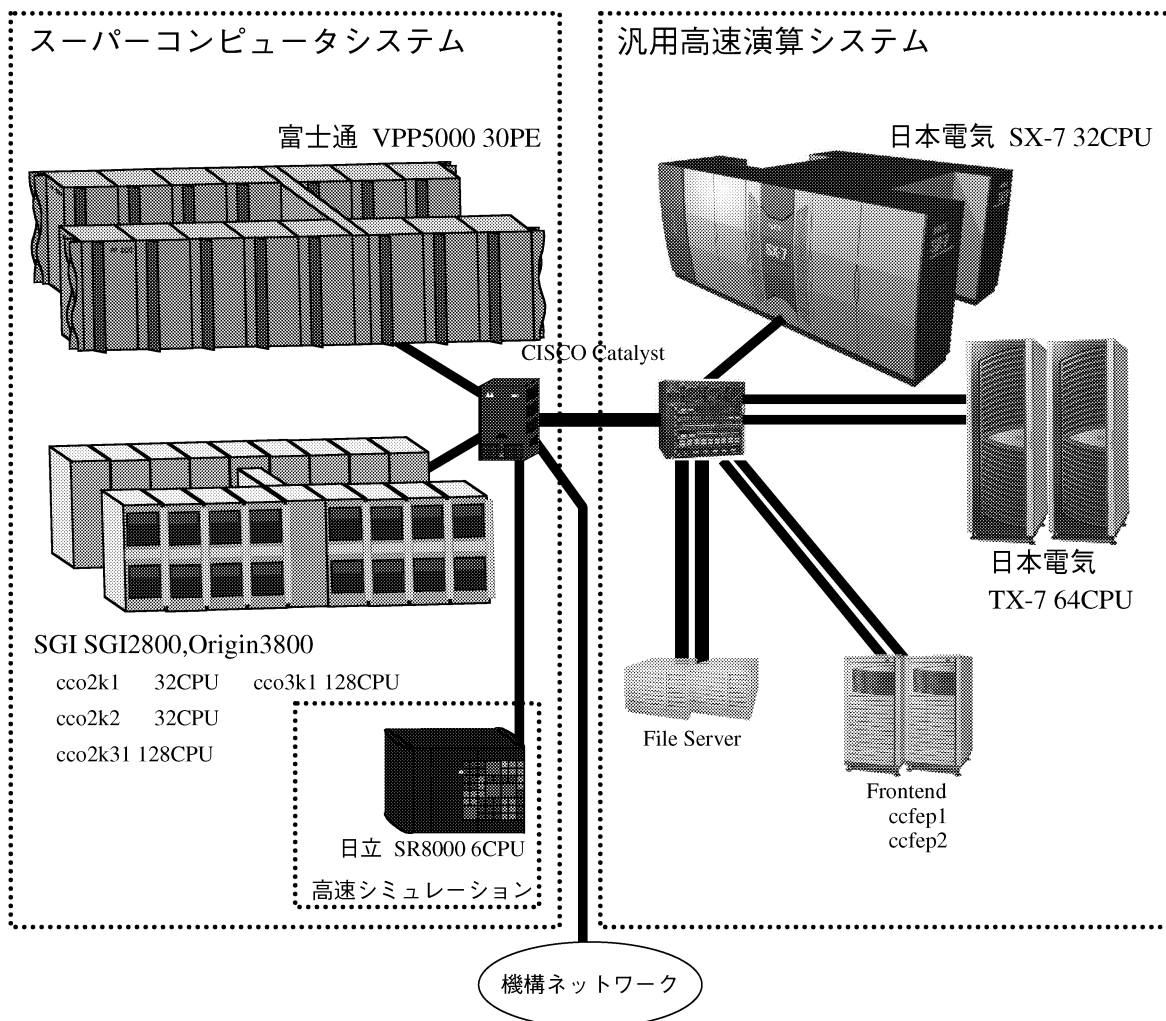
SX-7用マニュアルの購入にあたっての問い合わせ先

〒460-8525 名古屋市中区錦一丁目 17-1 NEC 中部ビル  
日本電気株式会社 中部支社 公共第二営業部  
担 当 : 中村  
電 話 : 052-222-2121  
F A X : 052-222-2129

7 将来計画及び運営方針（分子研レポート2005より転載）

5-5 計算科学研究センター

2006年1月現在の計算機システムの概要を下図に示す。図の左側は2000年3月に導入されたスーパーコンピュータシステムで、図の右側は2003年3月に更新されて山手地区に設置された汎用高速演算システムである。



システム構成図

スーパーコンピュータシステムは、富士通製 VPP5000 と SGI 製 Origin から構成されている。VPP5000 は 1CPU 当たりの最高演算性能が 9.6 Gflops のベクトル演算装置 30 台から構成され、各 CPU に 8 ~ 16 GB の主記憶装置をもつベクトル並列計算機である。一方、SGI Origin は 1CPU 当たりの最高演算性能が 0.6 ~ 0.8 Gflops のスカラー演算装置 320CPU から構成され、1CPU 当たり 1 GB の主記憶をそれぞれの CPU から共有メモリとしてアクセスが可能な分散共有方式の超並列計算機である。VPP5000 では高速なベクトル演算能力を活かした大型ジョブの逐次演算処理や 8 台以上のベクトル演算装置を使った大規模なベクトル並列演算が可能である。Origin2800/3800 は Non Uniform Memory Access (NUMA) 方式と呼ばれる論理的な共有メモリ機構を有する。NUMA は主記憶装置が各 CPU に分散して配置されているため CPU から主記憶へのアクセス速度が非等価ではあるが、利用者プログラムから大容量のメモリを容易に利用す

ることができるので、大規模な並列ジョブの実行が可能となる。高速シミュレーションシステムの日立製 SR8000 は、主に機構内における利用を目的として運用されている。

一方、2003年3月に導入された汎用高速演算システムは、NEC 製 SX-7 で構成される主システムと TX-7 で構成される副システムとから成る。NEC SX-7 は 1CPU あたり 8.8 Gflops の最高演算能力を持ち、256 GB の共有メモリに結合された 32CPU の演算装置から構成され、総合演算性能 282.5 Gflops の共有メモリ型ベクトル計算機である。また、TX-7 は 4 GB のメモリを持ち最大 4 Gflops の演算性能を有する CPU を 32 台搭載したノードを基本単位として構成されている。本システムは 2 ノードから成り、合わせて 64CPU、256 GB、256 Gflops の総合性能を有する分散メモリ型スカラー計算機である。このうち主システムは高速演算、大容量メモリを活用した大規模分子科学計算に用いられ、また副システムは分子科学計算に加え、ホモロジー検索を主としたバイオサイエンス分野での利用に供されている。

2005年度も132の研究グループの総数514名にもおよぶ全国の利用者に共同利用施設として広くサービスを提供し、計算科学分野の中核的拠点センターとしての役割を果たしている。計算科学研究センターには、超高速コンピュータ網形成プロジェクト (NAREGI) のナノサイエンス実証研究のために、2004年3月から総理論演算能力が 10 Tflops の大型計算機システムが導入されている。アプリケーション開発拠点としての研究推進はもとより、事務局と計算機システムの運用という重要な役割を果たしている。

高速パソコンクラスタの最近の普及によりセンターへの期待と役割がこれまでとは大きく変化してきている。これに答えるために、通常の研究室レベルでは不可能な大規模計算を実行できる計算環境を提供するために、2006年6月にスーパーコンピュータを更新する。

2006年7月より運用を開始する新システム「超高速分子シミュレータ」は、これまでの共同利用のスーパーコンピュータシステム (富士通 VPP5000, SGI2800/Origin3800) の後継機である。新システムは、量子化学、分子シミュレーション、固体電子論、反応動力学などの共同利用の多様な計算要求に応えうるための汎用性があるばかりでなく、ユーザーサイドの PC クラスタで実行が不可能な大規模計算を実行できる性能がある。新システムは富士通の PrimeQuest と SGI の Altix 4700 から構成される共有メモリ型スカラー計算機で、両サブシステムは同一体系の CPU (Intel Itanium2) および OS (Linux 2.6) をもとに、バイナリ互換性を保って一体的に運用される。システム全体として総演算性能 8 Tflops で総メモリ容量 10 TByte 超である。

PrimeQuest サブシステムは、64CPU コア / 256 GB からなる SMP ノード 10 台で構成される。演算ノード間は 16 GB/s のバンド幅で相互接続され、大規模な分子動力学計算などノード間をまたがる並列ジョブを高速で実行することができる。Altix 4700 サブシステムは 4 ノード構成からなり、各ノードは 160CPU コア / 2,064 GB を有する NUMA 型の共有メモリシステムである。さらに本サブシステムには、磁気ディスク装置 SGI TP9700 がジョブ作業領域として提供され、実効容量 104 TB および総理論読み出し性能 12 GB/s を有するディスク I/O を実現する。本サブシステムは大容量 (最大 2 TB) の共有メモリおよび超高速ディスク I/O に特徴をもち、大規模で高精度な量子化学計算を可能とする。

新システムの導入にあたって運用面でも、世界をリードする計算科学研究を本センターから発信していくことができるよう、大規模ユーザーのために新たに施設利用 S を設定する。審査により、年間 3 - 4 件程度の利用グループに本システムを優先的に使用していただき、従来の共同利用の枠を超えた超大規模計算の環境を提供する。また、シンポジウムや研究会を開催して人的交流を促進すると同時に、内外の研究者の支援のもとに若手研究者や大学院生の育成のための教育プログラムを進めて、計算科学の裾野を拡げていく。ナショナルセンターとして大きく機能していくために、国内に加えて多国間共同研究など国外の研究グループ (特にアジア地域の研究者) との国際共同研究支援のあり方を検討していく。これらの実行にはセンターの人的パワーの補強が強く求められている。



## II 部

### 目 次

1	平成 17 年度研究課題および利用報告書	1
1.1	17 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	17 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)	5
2	ユーザ発表論文	232
2.1	ユーザ論文一覧	232
2.2	プロジェクト別論文別刷提出状況	250





## 1 平成 17 年度研究課題および利用報告書

平成 17 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 17 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 福祉	中 島 俊 男 (1)	0/200,000 ○
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)	0/144,000 ○

##### 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)
WA1	胆汁酸ミセルの MD シミュレーション	大分大・教育 福祉	中 島 俊 男 (1)	0/80,000 ○
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)	0/144,000 ○

##### 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)
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)	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)	0/80,000 ×
CB6	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	鳥取大・工	早 瀬 修 一 (1)	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 ○

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)
CD5	量子化学計算に基づく分子認識と自己組織化に関する理論的研究	阪府大院・理	麻田俊雄 (1)	4,386/80,000 ○
CD6	Photoactive Yellow Protein の時間分解蛍光スペクトルの解析	名大院・理	小池香奈 (1)	0/80,000 ○
CE4	酸化クロム結晶表面上に吸着した水分子の量子化学計算	岡山理大・理	橘高茂治 (2)	286/80,000 ○
CF0	Rigged QED 理論および領域密度汎関数理論計算プログラムの開発	京大院・工	立花明知 (10)	149/80,000 ○
CF3	セチレン架橋を有するドナー・アクセプター・ポルフィリンの非線形光学特性	京大院・理	勝田貴之 (1)	0/80,000 ×
CF7	分子の電子状態とスペクトルについての ab initio 計算	阪市大・理	西本吉助 (1)	56/80,000 ○
CF9	分子多体系における量子移動化学過程の理論的研究	京大・理	安藤耕司 (1)	0/80,000 ○
CV5	分子内水素結合の研究	弘前大・理工	須藤進 (1)	0/80,000 ○
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)	1/80,000 ○
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 (2)	9,813/80,000 ○
DP6	化学反応の ab initio 計算による研究	愛媛大・理	長岡伸一 (2)	935/80,000 ○
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 (7)	0/80,000 ○
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 (14)	0/80,000 ○
EB6	分子衝突の動力学の理論的研究	日大・理工	中村正人 (1)	0/80,000 ○
EE7	溶液内化学反応の理論研究	名大院・理	大峰巖 (8)	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)
EM7	静電ポテンシャルフィット法を用いた原子電荷パラメーターの自動決定法の開発	北里大・理	米田茂隆 (1)	0/80,000 ○
ES9	2,9-ジクロロキナクリドンの黒色相の電子構造	横国大院・工	千住孝俊 (2)	3,319/80,000 ○
ET9	古典スピン系の分子動力学計算による物理量の計算	大阪教育大・教育	喜綿洋人 (1)	0/80,000 ○
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	神大・人間科学	沖山佳生 (1)	0/80,000 ×

#### 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	フラーレンやカーボンナノチューブの構造欠陥の分子動力学計算	横浜市大・総合理学	岡田勇 (3)	52/918,800 ○
CK0	量子化学計算によるタンパク質の insilico 構造・機能予測	東工大院・生命理工	櫻井実 (3)	10,351/144,000 ○
DR3	微小半導体における量子干渉効果及び電子相関	山形大・教育	野々山信二 (2)	0/159,600 ○
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)	2,818/400,000 ○
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 (7)	0/3,958,000 ○
EL1	新規なケイ素化合物の ab initio 分子軌道法による研究	群馬大・工	工藤貴子 (1)	3,926/800,000 ○
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)	0/800,000 ○
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)	0/200,000 ○
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)	2,273/382,400 ○

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)
AA9	凝縮系のダイナミクスと化学反応の理論研究	計算分子科学	斉藤真司 (1)	0/80,000 ○
AK7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久弥 (5)	0/80,000 ○
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	分子集団	岡崎進 (6)	0/3,600,000 ○
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/サイエンスセンター	永田央 (1)	0/80,000 ○

1.2 平成 17 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	佐賀大・理工	海野 雅司 (1)	65,196/80,000 (12)
CC9	イオンの選択と透過に果たす水のナノ構造と機能の理論的研究	関東学院大・工	杉本 徹 (1)	92,452/80,000 (13)
CD3	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	阪大院・基礎工	中野 雅由 (3)	89,070/80,000 (14)
CD8	タンパク質励起状態計算の新手法	名大・理	川口 一朋 (1)	84,229/80,000 (15)
CE8	新規ジオキセタンおよびジオキセタン型化学発光性分子創製のためのモデリング	東洋大・生命科学	和田 直久 (1)	77,867/80,000 (16)
CF1	低配位型ホウ酸アニオン種ボラニドの合成へ向けた分子デザインと生成物の物性解明	東大院・工	山下 誠 (1)	71,609/80,000 (17)
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)	80,187/80,000 (18)
CJ0	有機反応の経路と微視的機構	立教大・理	山高 博 (1)	70,572/80,000 (19)
DB0	ウラシル系分子に対するシクロデキストリン包接効果に関する研究	茨城大・理	寺阪 利孝 (2)	57,258/80,000 (20)
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)	58,147/80,000 (21)
ES5	生命関連星間分子の生成機構に関する理論的研究	明治学大・法	高橋 順子 (1)	46,126/80,000 (22)
EW8	超臨海状態の水-アルコール混合系の密度および濃度揺らぎの研究	福岡大・理	山口 敏男 (3)	82,698/80,000 (24)
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)	90,918/80,000 (26)
EY8	転写因子 CREB の CRE 配列認識機構におけるマグネシウムイオンの役割	湘北短大・情報メディア	小田井 圭 (1)	87,705/80,000 (27)

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)
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・理工	鈴木啓介 (2)	59,701/80,000 (28)
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)	74,120/80,000 (29)
FA5	置換アントラセンの基底・励起状態に関する量子化学計算	星薬大・薬	坂田健 (1)	91,887/80,000 (30)

#### 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 (4)	577,297/1,200,000 (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)	1,539,143/1,588,000 (38)
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)	1,983,078/2,394,800 (40)
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 (8)	1,918,674/3,508,400 (44)
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 (25)	2,000,247/2,800,000 (48)
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 (3)	742,725/740,000 (52)
CC8	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	名大院・理	岡本祐幸 (7)	5,241,096/7,966,400 (54)
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 (11)	743,451/4,000,000 (58)
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 (10)	1,701,674/1,000,000 (62)

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)
CE7	梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学伝導度の第1原理計算	高エネ研・物質構造科学研	岩野 薫 (1)	163,074/240,000 (66)
CF4	分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究	九大・情報基盤センター	南部 伸孝 (2)	703,041/2,000,000 (68)
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 (13)	5,261,115/5,199,600 (72)
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)	257,301/640,000 (74)
CI9	ナノ構造体の原子構造と伝導現象	筑波大・物理	押山 淳 (10)	5,292,371/5,427,600 (78)
CL8	有機ラジカルの電子状態 ab initio MO 計算	奈女大・理	竹内 孝江 (3)	278,318/267,600 (82)
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)	415,210/546,800 (84)
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 (2)	65,886/1,200,000 (88)
CV8	鎖状化合物の安定化効果に関する理論研究	東大院・総合文化	友田 修司 (3)	603,325/1,390,800 (90)
CZ0	励起状態を生成するペニングイオン化の生成過程	新潟大・理	徳江 郁雄 (3)	1,364,488/1,471,600 (94)
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 (11)	107,772/520,000 (98)
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 (16)	400,440/400,000 (102)
DN5	DNA 素子自己組織化の第一原理計算	鳥取大・工	石井 晃 (4)	802,019/800,000 (104)
DS3	有機分子の電子励起状態における大振幅振動ポテンシャルの分子軌道計算	北大院・理	竹内 浩 (3)	170,254/200,000 (106)
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)	239,155/240,000 (108)
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 (8)	492,985/1,556,000 (110)
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	田林 清彦 (8)	881,745/960,000 (114)

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)
DW5	化合反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	東大院・工	山下 晃一 (8)	902,606/1,200,000 (116)
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 (9)	1,922,983/2,040,000 (120)
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・工学 資源	天 辰 禎 晃 (1)	179,632/180,000 (124)
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)	423,465/600,000 (126)
EE8	フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性の総合研究	東工大・理工	斎 藤 晋 (7)	933,715/1,522,000 (130)
EH3	金属クラスターイオンの幾何・電子構造と反応機構	豊田工大	近 藤 保 (4)	119,669/120,000 (134)
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)	803,729/800,000 (136)
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)	198,712/372,400 (138)
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	京大・福井謙 一記念研究セ ンター	石 田 俊 正 (5)	334,234/1,600,000 (140)
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)	1,309,682/4,458,000 (142)
EL7	大環状人造蛋白質における両極性イオン捕捉機構の第一原理電子論とホスト-ゲスト・ナノ科学	早大・理工	武 田 京三郎 (3)	1,190,685/1,200,000 (144)
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)	1,996,154/2,999,600 (146)
EM6	核酸合成における保護・脱保護法の開発	琉球大・教育	安 藤 香 織 (1)	735,048/720,000 (150)
EO6	二酸化炭素-水負イオン系のマイクロ溶媒和のメカニズム	東大院・総合 文化	永 田 敬 (4)	377,155/400,000 (154)
EO8	量子化学計算によるナノ科学へのアプローチ	九大・先導物 質化学研	吉 澤 一 成 (4)	93,049/862,400 (156)
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 (18)	4,721,181/5,599,200 (160)



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)
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 (4)	145,062/160,000 (164)
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 (5)	7,601,772/7,600,000 (166)
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)	278,934/275,600 (170)
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)	1,176,659/1,176,000 (172)
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 (12)	995,814/1,000,000 (176)
ET8	穴のあいたフラレンの構造および分子包接特性に関する理論的研究	名大院・環境	岩松将一 (1)	328,414/320,000 (178)
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)	991,159/1,800,000 (180)
EV3	蛋白質の動的構造と機能の解析	横浜市大院・総合理	木寺詔紀 (4)	358,926/400,000 (184)
EW1	分子軌道計算による含フッ素有機化合物の反応機構解明	東工大院・理工	三上幸一 (3)	165,000/128,000 (188)
EX3	次世代 LSI 用高誘電率絶縁膜とそのゲート電極用金属材料の第一原理計算による設計	筑波大・物理	白石賢二 (6)	3,679,702/3,754,000 (190)
EX6	第一原理分子動力学法による液体金属及び液体半導体の物性研究	産総研・計算科学	森下徹也 (1)	3,170,521/3,176,400 (194)
EX7	フェレドキシ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 (5)	1,337,334/1,339,200 (198)
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)	506,116/560,000 (200)
EY5	P-セレクチンやヒトインフルエンザに認識される Neu5Aca-3Galb の理論的研究	岐阜大・連合農	澤田敏彦 (1)	402,402/400,000 (202)
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 (9)	10,120,675/12,000,000 (204)
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 (8)	3,669,279/4,000,000 (206)

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数(実績/許可) 利用報告書 (掲載ページ)
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)	4,850,239/5,311,200 (208)
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	石田 豊和 (3)	800,043/800,000 (210)
EZ8	分子軌道計算を基盤とする単核及び二核金属不斉触媒の設計と開発	立教大・理	山中 正浩 (1)	166,372/159,200 (212)
EZ9	ナノサイズ膜孔を通過する荷電高分子 DNA の分子動力学研究	核融合研	田中 基彦 (1)	182,348/200,000 (214)
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	東工大院・理工	岩澤 伸治 (3)	434,249/808,800 (216)
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	フジヤール プラティバ (4)	160,563/160,000 (218)

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)
AA7	ハロゲン架橋金属錯体の電子状態シミュレーション	理論	前島 展也 (1)	59,299/80,000 (31)
AA8	遷移金属錯体触媒反応に関する理論研究	分子スケールナノサイエンスセンター	木村 将浩 (1)	81,897/80,000 (32)
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)	82,860/80,000 (33)
AA4	有機ナノ分子の溶媒中における熱力学的安定性の理論的研究	理論	丸山 豊 (1)	293,948/360,000 (220)
AF0	金属タンパク質の性質に関する量子化学計算	統合バイオサイエンスセンター	北川 禎三 (1)	359,291/800,000 (222)
AJ0	クラスターの電子構造と幾何構造	電子構造	西 信之 (3)	371,430/800,000 (224)
AQ9	有機導体の電子物性とスピン構造	分子集団	古川 貢 (1)	98,287/100,000 (226)
AY5	アミロイド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 (4)	79,260/1,920,000 (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)	310,874/400,000 (×)

# 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 (佐賀大学理工学部)

### 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。特に 2005 年度はいくつかの青色光受容タンパク質ならびに芳香族アミノ酸側鎖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。計算は結晶構造をもとにした活性部位モデルや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。またチロシンならびにトリプトファン側鎖モデルについても、振動スペクトルに対する水素結合の効果やコンフォメーション変化の影響について検討した。以上の計算は全て 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活性部位モデルについての振動解析を行い、発色団由来の振動スペクトルについて帰属を行った。また 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、活性部位モデルやタンパク全体についての QM/MM 計算などを行った。その結果、種々の分光測定の結果と計算結果を比較・検討することで、活性部位の構造や光照射に伴う構造変化に関する知見をえることができた。また芳香族アミノ酸残基であるチロシンについて、その振動スペクトルに対する周辺環境の効果について新たな知見を得た。

### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 海野, 山内 日本化学会第 86 春季年会 2006 年 3 月 日本大学
- ★ Unno, El-Mashtly, Yamauchi, Kumauchi, Hamada, Tokunaga, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2005 年 12 月 ホノルル
- ★ Unno, Sano, Masuda, Ono, Yamauchi *J. Phys. Chem. B* 109, 12620 (2005).
- El-Mashtly, Yamauchi, Kumauchi, Hamada, Tokunaga, Unno *J. Phys. Chem. B* 109, 23666 (2005).
- Yang, Hou, Unno, Yamauchi, Saito, Kyotani *Nano Lett.* 5, 2465 (2005).
- ★ Unno, Masuda, Ono, Yamauchi *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5638 (2006).

# イオンの選択と透過におけるイオンの水和・脱水和の理論的研究

## Theoretical study on the hydration and dehydration of an ion in the permeability and selectivity of biological ion channels

○杉本 徹 (関東学院大学)

### 1 研究目的、内容

1998年にKチャンネル(KcsA)の立体構造がX線回折によって解析された結果、チャンネルの入り口では $K^+$ イオンに水和したバルク水が、Kチャンネルのアミノ酸側鎖に水和した(構造化した)水と交換されたり、出口では逆向きの水の交換が起こるなど、イオンの水和と脱水和がイオン選択性や透過性に決定的な役割を演じていると解釈された。

本研究課題は、イオンの水和と脱水和の物理的基礎を正確に理解するために、イオンの選択や透過を通して、イオンや生体分子の周囲に存在する水のナノ構造や挙動の動的な解明を目的とする。そのために、 $K^+$ イオンに水和したバルクの水が、構造化した水との相互作用によって剥ぎ取られ、代わって構造化した水が水和する、または、逆の過程が起こるメカニズムを解明する。

### 2 研究方法、計算方法

Kチャンネル(KcsA)の3次元構造(プロテインデータバンク登録名:1JVM, MacKinnon *et. al.*)が得られている。この結晶データには3個のRbが含まれている。この結晶構造のデータをもとに、フィルター入り口付近および出口付近において、 $K^+$ イオンと直接相互作用している水分子と構造化している水分子の間の相互作用について、次のような方法により調べた。(1)  $K^+$ イオンの周囲に5個から9個の水分子を配置し、それぞれの場合について、gaussian03によって最適化構造を計算した。その際、B3LYP法および基底関数として6-311++G(3df,2pd)を用いた。(2) 1JVMに1個の $K^+$ イオンを付加し、そこに水分子加えたモデルを作成した。そして、 $K^+$ イオンの位置を外部から徐々にフィルター入り口付近に接近させた場合、およびフィルター出口から遠ざける場合のそれぞれに対して、 $K^+$ イオンと直接相互作用している水分子の挙動や交換の状況やその際の全エネルギーを、半経験的分子軌道法MNDO-AM1(プログラム名:MOPAC)により計算した。

### 3 研究成果

まず、gaussian03を用いた計算によると、 $K^+$ イオンの水和水の個数が6および8の場合は、水分子は $K^+$ イオンの周囲に規則的な配置をとるが、5、7および9の場合は、不規則である。つぎに、MNDO-AM1法を用いた計算によると、 $K^+$ イオンの位置の変化に伴って、 $K^+$ イオンの水和水と構造化された水の交換が個々に(一度に全部ではなく)起こること、また、全エネルギーの変化は水素結合エネルギーと同程度の大きさであることがわかった。現在は、amber 8による分子動力学法を用いて、 $K^+$ イオンと直接相互作用する水分子の経時変化を観察している。これまで、 $K^+$ イオンが外部からフィルター入り口付近に接近すると、水和水と構造化された水の交換は、やはり個々に(一度に全部ではなく)起こることが確認された。

### 4 発表、出版実績または予定

なし

# 量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

## Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

○中野 雅由、岸 亮平、中川 望 (大阪大学大学院基礎工学研究科)

### 1 研究目的、内容

巨大な分子系および分子集合体系など、対角および非対角密度行列の量子ダイナミクスや非線形光学応答に関するシミュレーションの計算手法、解析手法の開発とその適用による興味深い系の解析が本研究の目的である。具体的には、新規な非線形光学分子系として期待される開殻分子系については、そのメカニズムを解析し、新規物質設計指針の提案を行う。また、光エネルギーの効率良い伝達を行うアンテナ型 dendrimer 系に関しては、エキシトン移動ダイナミクスのメカニズムを解析し、これらエネルギー移動が動的な非線形光学スペクトルに及ぼす影響についても考察する。さらに様々な量子統計性を持つフォトン場と相互作用する分子系や多成分 Bose-Einstein 凝縮ガスについても量子位相ダイナミクスの観点から研究を行う。

### 2 研究方法、計算方法

一重項開殻ジラジカル分子系のジラジカル因子と 3 次非線形光学応答量 ( $\gamma$ ) との関係を、Gaussian03 および GAMESS を用いて *ab initio* MO 法、密度汎関数法により検討し、ジラジカル因子依存性を明らかにした。Dendrimer 系のエキシトンダイナミクスおよび非線形光学現象は、Gaussian03 により算出した励起状態モデルに基づき、量子マスター方程式を数値的に解くことにより解析した。また、量子場下での量子位相ダイナミクスを自作プログラムにより実行し、量子位相および情報エントロピーダイナミクスを分子-フォトン結合系に適用した。

### 3 研究成果

これまでの我々の理論的研究により、大きな 3 次非線形光学特性を示す新規な分子系として、中間のジラジカル性をもつ一重項開殻分子を提案している。中間のジラジカル性を示す実在系であるフェナレニルジラジカルを含む縮環共役分子の  $\gamma$  値は、同程度の  $\pi$  共役長を有する閉殻分子の  $\gamma$  値と比較して、1 桁程度増大した。これは基底状態のジラジカル性と励起状態のイオン性の増大による励起状態間の遷移モーメントの増大が原因であることが判明した。さらにイミダゾール環やトリアゾール環を含む新規のジラジカル分子についても有限場法による計算に基づく解析を行った。Dendrimer のエネルギー移動については、*ab initio* MO 法と量子マスター方程式法を結合させ、実在巨大分子を扱う量子ダイナミクスの方法 (MOQME 法) を開発した。今後はこの方法を用い、エネルギー移動に対する電子状態 (荷電状態など) の影響を考察する予定である。

### 4 発表、出版実績または予定

- ★(1) 中野、岸、中川、新田、山口、*J. Phys. Chem. B*, 109, 7631(2005)
- ★(2) 中野、岸、太田、高橋、古川、山口、*Physica B*, 370 110-120 (2005)
- ★(3) 岸、中野、山田、鎌田、太田、新田、山口、*Synthetic Metals*, 154, 181 (2005)
- ★(4) 中野、Champagne, Botek, 岸、新田、山口、*Synthetic Metals*, 154, 309 (2005)
- ★(5) 中野、久保、鎌田、太田、岸、太田、中川、高橋、古川、森田、中筋、*Chem. Phys. Lett.*, 418, 138 (2006)

# タンパク質励起状態計算の新手法

## A novel method to calculate the excited state of protein

○川口 一朋 (名古屋大学大学院理学研究科)

### 1 研究目的、内容

タンパク質の励起状態を知ることはタンパク質の物理的、化学的性質を知る上で非常に重要である。しかし、その自由度の多さのためタンパク質全体の電子状態を第一原理的に解くことは非常に難しい。そのため、タンパク質環境下の活性部位の電子状態を効率よく解く方法として QM/MM 法[1]や ONIOM 法[2]があるが、これらの方法では活性部位の励起に伴うタンパク質部分の分極効果を取り入れていない。そこで、我々はこの効果を取り入れることができる MLSCMO 法を開発してきた。この方法を用いて photoactive yellow protein (2phy) の電子状態計算と吸収波長計算を行った。はじめに、Protein Data Bank から取得した構造に水素原子を付加し 300K の熱平衡状態を再現するために MD シミュレーションを行った。その結果得られた構造の中から 10 個の構造を抽出し、それぞれの ONIOM 法による構造最適化を行った後、MLSCMO 法によって電子状態計算を行った。

### 2 研究方法、計算方法

計算科学研究センターでは、本研究のうち、最初の MD シミュレーションの部分の計算を行った。計算には PRESTO プログラム[3]を使用した。PRESTO プログラムは一部を当研究室で改良している。

### 3 研究成果

MD シミュレーションにより熱平衡状態のサンプリングを行ったことにより標準偏差の分の幅を持った吸収波長を得ることができた。PYP の吸収スペクトルには不均一広がりが存在するのではないかとされており[4]、サンプリングを行ったことにより我々の計算でも同程度の広がりをもった吸収波長を計算することができた。

### 4 発表、出版実績または予定

2005 年 11 月 日本生物物理学会第 43 回年会

2006 年 4 月 第 6 回日本蛋白質科学会年会

Chemical Physics Letter 投稿中

#### 参考文献

[1] Hayashi S. et al. J Phys Chem B 2000;104:10678-10691

[2] Vreven T. et al. Theor Chem Acc 2003;109:125-132

[3] Morikami K. et al. Comp Chem 1992;16:243-248

[4] Masciangioli T. et al. Photo Photo 2000;72:639-644

# 新規ジオキセタンおよびジオキセタノン型化学発光性分子創製

## のためのモデリング

### Search for new type of luminescent molecules through the decomposition of these dioxetanes and dioxetanones by the computer modeling

○和田直久(東洋大学生命科学部)

#### 1 研究目的、内容

有機合成された化学発光性分子はほとんどが 3 重項励起状態からの発光である。しかし生物における化学発光—すなわち生物発光は酵素反応であり、ホタルの生物発光は代表的な 1 重項励起状態からの発光であるため、そのジオキセタノン(DOX)分解機構を明らかにすることで、化学発光と酵素の寄与する生物発光との差異を比較検討し、将来的な応用のための原理を明らかにすることが本研究の目的である。

#### 2 研究方法、計算方法

ホタルの DOX はその OH 基よりプロトンが脱離した陰イオンで分解反応が促進されると考えられている。よって DOX 分解反応に対する、プロトン化と脱プロトン化の影響を計算機モデリングで検討した。これは DOX の陰イオンと中性分子に対して、構造最適化、振動解析を行うことで、活性化エネルギーを算出し、さらに DOX よりプロトンを引き抜く酵素中の活性部位を明らかにすることである。計算方法は密度汎関数法 B3LYP であり、計算プログラムとして Gaussian03 を用いた。

#### 3 研究成果

DOX よりプロトンが脱離した陰イオンと、中性分子とで活性化エネルギーを比較したところ、中性分子の活性化エネルギーが約 3 倍高い。そしてホタル DOX よりプロトンを引き抜く酵素中のアミノ酸残基としてヒスチジン(H245)を仮定した。H245 は酵素の立体構造やその変異体を用いた実験から活性部位として適当であると考え、また His は水溶液中でイミダゾール基がプロトン化することから、DOX よりプロトンを引き抜くアミノ酸残基の候補と考えられた。H245 によりプロトンが引き抜かれた構造と、DOX がプロトン化したままの構造とでエネルギーを比較したところ、真空中では DOX がプロトン化したままの構造のほうが、H245 によりプロトンが引き抜かれた構造に比べ、エネルギーが低かった。ところが連続分極体モデル(PCM)により溶媒和を考慮すると、H245 がプロトン化した構造のほうが溶媒和により安定となったため、H245 により DOX の OH 基のプロトンが引き抜かれる可能性が示唆された。

#### 4 発表、出版実績または予定

★日本生物物理学会年会 2005 年 11 月 (札幌)

★PACIFICHEM2005 2005 年 12 月 (ハワイ)



# 低配位型ホウ素アニオン種ボラニドの合成へ向けた分子デザインと生成物の物性解明

## Molecular design and evaluation of properties of product towards synthesis of low-coordinate anionic boron species “boranide”

○山下 誠 (東大院工)

### 1 研究目的、内容

第2周期の元素では、カルバニオン、アミド、アルコキシド、ハライドと14-17族の元素が全て求核種として古くから使用されており、これらを用いた反応は広範に研究されているのに対し、13族元素のホウ素に関してはこれまで求核種そのものが存在しなかった。なぜなら、通常のアニオン性求核種は対応する中性化学種の脱プロトン化やハロゲン化物の還元で調製されるが、ホウ素においては空の p 軌道に対する塩基の配位や還元における2量化反応がこれを困難にしているからである。これまでに我々のグループではブロモボラン **1** の還元により、 $sp^2$  混成のホウ素原子上にリチウム原子が結合したボリルリチウム **2** の合成に成功しており、その求核種としての利用を検討する中で、各種ハロゲン化アルキル、カルボニル化合物等との反応において求核付加生成物 **3**, **4** が得られることを明らかにしてきた(図1)。本研究では、溶液中でのリチウムボラニドのリチウム原子の溶媒和の程度を計算化学的手法を用いて明らかにするために、モデル系での検討を行った。

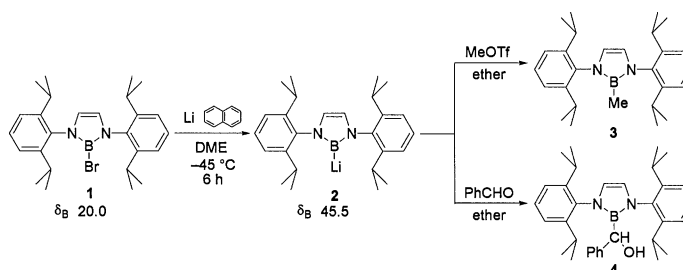


図 1. ボリルリチウムの合成および求電子種との反応

### 2 研究方法、計算方法

図 2 に示すモデル化合物 **5-7** において、Gaussian 03 を用いた構造最適化を B3LYP/6-31G(d) レベルで行い、 $^{11}\text{B}$  NMR 化学シフト計算(GIAO)を B3LYP/6-31++G(d,p) レベルで行った。

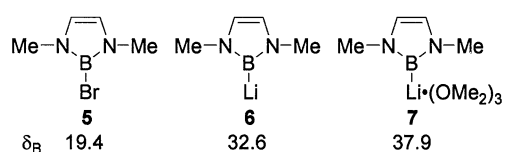


図 2. モデル化合物および  $^{11}\text{B}$  NMR 化学シフト

### 3 研究成果

モデル化合物 **5** の最適化構造は X 線結晶解析によるものと良い一致を示した。**6** および **7** の構造においては **5** に比べて若干の B-N 距離の伸長が見られており、**6** に関しては過去に報告のある N-H 誘導体と傾向が一致した。また、NMR 化学シフト計算ではモデル化合物 **5** の  $\delta_B$  19.4 と **1** の実測値  $\delta_B$  20.0 はよく一致した。**2** の実測値  $\delta_B$  45.5 を **6** と **7** の計算値と比較することにより、溶液中で **2** は溶媒の DME の配位を受け、酸素原子 3 個から配位を受けていると予測することができた。

### 4 発表、出版実績または予定

「ボリルリチウムの合成と反応」 瀬川泰知・山下誠・野崎京子 日本化学会第 86 春季年会 1J3-42

# 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。現在、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を計画している。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。これまで、いくつかの簡単な2分子、3分子クラスターに関する安定構造を非経験的計算により検討してきた。昨年度は3分子クラスター $\text{Ar}_2/\text{NH}_3$ や $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ 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。今年度は、やや複雑な系をとりあげることとし、2分子クラスター $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ について最安定構造を詳細に検討した。

### 2 研究方法。

計算は非経験的方法によりプログラム Gaussian03 で行なった。計算方法は、MP2法で基底関数は Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた。これまで、このレベルの計算で得られた最安定構造は、実験的に構造のよくわかっている2分子クラスターについては、構造がほぼ再現することを確かめている。4つの系( $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ )それぞれについては、2分子間の種々の配向についてポテンシャル曲面を計算した。相互作用エネルギーを求めるときには、基底関数重ね合わせ誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)補正を、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

2分子クラスター $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ の最安定構造は、ほぼ水素結合の観点から定性的に予想されるものが得られた。 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HF}$ については、 $\text{F}(\text{HF})\text{-H}(\text{HF})\text{-N}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$ がほぼ直線となる構造、 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ については、 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{-H}(\text{H}_2\text{O})\text{-N}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$ がほぼ直線となる構造である。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{HF}$ については、酸・塩基反応によりさらに塩の化合物である $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{F}^-$ へどのような経路をたどるかは、今後の課題として残されている。また、2分子クラスター $\text{CH}_3\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ については、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子が $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 分子のC-C軸の中心からC-C軸に垂直の方向に約 $3\text{\AA}$ の離れたところに $\text{H}_2\text{O}$ 分子が存在するものが、最安定構造として得られた。また、2分子クラスター $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}/\text{H}_2\text{O}$ については、Fの影響が顕著で、2分子クラスター $\text{CH}_3\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$ の場合とはかなり異なった安定構造が2種類得られている。今後は、さらに種々の配向でのポテンシャル曲面の検討、および相互作用エネルギーの期限について明らかにする予定である。

### 4 発表、出版実績または予定

★土屋, 小田, 岡村, 関山, 第28回情報化学討論会 2005.11 (大阪) .

★関山, 平山, 高橋, 加藤, 第28回情報化学討論会 2005.11 (大阪) .

# 有機反応の経路と微視的機構

## Reaction Pathway and Mechanistic Details in Organic Chemistry

○山高 博 (立教大学理)

### 1 研究目的、内容

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) ベンジリデンアニリンの異性化反応のダイナミクス、(2) ベックマン転位・断片化反応の経路について検討した。ここでは(1)の結果について述べる。

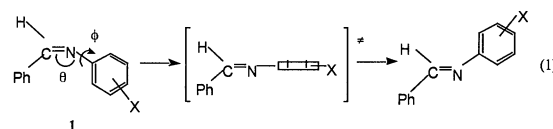
### 2 研究方法、計算方法

Gaussian98, 03 を使い、目的と系のサイズに応じて、HF、B3LYP および MP2 法を使い、6-31G\* や 6-311+G\*\* などの basis set で構造最適化計算を行った。分子動力学計算には HONDO を用いた。

### 3 研究成果

イミンは炭素-窒素二重結合を有する有機分子であり、シス体とトランス体の立体異性体が存在する。シス体は熱反応によって遷移状態を経てより安定なトランス体に異性化する(式1)。この遷移状態は Cs 対称面を持っている。またトランスおよびシス異性体はそれぞれ一对の回転異性体から成り、それぞれ対称面を有する遷移状態によって隔てられている。分子軌道法計算により、この反応のポテンシャルエネルギー反応地図を求めたところ、一对のシス体およびトランス体は

一つの異性化の遷移状態によって分けられていることがわかった。このことは、例えばシス→トランスの異性化反応を考えた場合、生成物として得られる一对のトランス異性体の速度論的選択性は各々を与える遷移状態の安定性によって支配されるのではないことを意味している。この反応での生成物選択性を支配している要因を



明らかにするために、量子分子動力学シミュレーションの手法を用いて、異性化の遷移状態からシス体やトランス体へ至る反応ダイナミクスを検討した。無置換体のシミュレーションでは、200本のトラジェクトリーは統計的にほぼ等しい割合で2種類の回転異性体を与えた。一方、ベンジリデン-*m*-フルオロアニリンについて無置換体と同様の動力学シミュレーションを行ったところ、2種類の回転異性体の安定性の相違から予想されるよりもはるかに大きな生成物比を与えた。さらに、長時間のトラジェクトリーでは、これらの生成物比は安定性からの予測に一致する比を与えた。予想外の大きな速度論的生成物比は遷移状態や生成物の相対安定性によって得られるのではなく、反応ダイナミクスによって決定されていると考えられる。

### 4 発表、出版実績または予定

Thermal Isomerization at a C=N Double Bond: How Does the Mechanism Vary with the Substituent? Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 1851-1855 (2005). Computational Experimentation Revealed a Case Where Kinetic Selectivity is Controlled by Dynamics: Isomerization of Benzylideneanilines. 投稿中。

# 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

## Studies on Uracil Recognition by Cyclodextrins

○寺阪 利孝 (茨城大理)、東 美和子 (茨城大共研センター)

### 1 研究目的・内容

シクロデキストリン (CyD) は円錐台形状の筒型構造をし、空洞内側は疎水性空間となっている。一方、筒の外側には親水基があり、シクロデキストリンは高い水溶性を示す。このため、シクロデキストリンは水溶液中で疎水空間を与え、その空洞内にゲスト分子全体またはその一部を立体選択的に包接することができる。この研究では、ゲスト分子としてウラシル類縁体 (uracil, 2-thiouracil, 4-thiouracil, dithiouracil, cyanuric acid, trithiocyanuric acid) に着目した。このシクロデキストリンとウラシル類縁体との包接体の包接構造を求め、さらにゲスト分子による包接構造の違いを検討する事によって包接機構を詳細に解明する。この包接機構の解明によって、より高い選択性を付加した修飾シクロデキストリンを分子設計するための重要な指針を得ることを研究目的にしている。

### 2 研究方法・計算方法

シクロデキストリンとゲスト分子 (ウラシル類縁体) との包接構造を実験的に解明するために、包接錯体の誘起円二色性(ICD)スペクトルおよび核磁気共鳴(NMR)スペクトルを測定した。

計算方法として Gaussian 98 を使用した。α-CyD および β-CyD については HF/3-21G\* および HF/6-31G\*、ゲスト分子であるウラシル類縁体については HF/6-31G\* での最適化計算を行った。これらの計算結果をもとに、シクロデキストリン包接体の最適化計算を実施する。

### 3 研究成果

これまでゲスト分子に関しては、HF/6-31G\*、B3LYP/6-31G\*、さらに B3LYP/6-31+G(D,P) レベルでの完全最適化計算を行い、同レベルでの振動計算により極小構造であることを確認した。今年度、シクロデキストリン (C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>30</sub>, C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>35</sub>) の最適化構造について、基底関数系の違いによる影響を検討した。基底関数系によって最適化構造に違いが生じたが、シクロデキストリン骨格構造には大きな相違はなかった。しかし、Mulliken population 解析の atomic charge を 2 つの基底関数系で比較すると、6-31G 基底系では酸素原子上により大きな負電荷が生じている。6-31G 基底系での計算で示されたような電荷の偏りは、ホスト-ゲスト相互作用に大きな影響を与えられと考えられる。今後のシクロデキストリン包接体の計算手法について、現在検討中である。

### 4 発表、出版実績または予定

永井、森、東、寺阪 日本化学会第 81 春季年会、2002 年 3 月東京  
今後の発表等予定、未定。

# 非線形量子系におけるソリトンとカオス

## Soliton and Chaos in Nonlinear Quantum Systems

○大野稔彦（鈴鹿国際大学）

### 1 研究目的・内容

レーザーパルス発振、超放射原子の運動をソリトン運動として解析することを試みる。その系のLax演算子によって系の安定性とさらに多重フラクタルも求める。巨視的量子系における多重フラクタルの解析の方法の確立と検証を試みる。

### 2 研究方法・計算方法

レーザー発振のモデルとして2準位多原子系と量子化された電磁界系の相互作用するシステムを取りあげる。これは回転運動量系と調和振動子の結合したシステムと等価である。Pumping、外部熱浴からの緩和などをスピナーボゾン系に結合させた量子系の密度行列と量子分配関数の計算を行なう。調和振動子についてはまず半古典場による結合スピナー系から出発してさらに完全量子系の解析を試みる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho] + \frac{\gamma}{2} (2L\rho L^+ - L^+L\rho - \rho L^+L) + \bar{\gamma} n (2L^+ \rho L + L\rho L^+ - L^+L\rho - \rho L L^+)$$

$$H = \omega_a S^+ + \omega_c a^+ a^- - i\lambda (a^- - a^+) (S^+ + S^-) - \frac{\partial^2 A_r^2}{\partial t^2} + \omega_c^2 A_r = -2N\omega_c \lambda < S^+ + S^- >$$

固有値データから揺動パラメータ法によって統計的分配関数さらに多重フラクタル関数が求められる。量子統計分配関数からは量子系の多重フラクタルが求められる。とくに外部駆動がある場合にはフーリエ展開による。時間変化のあるハミルトニアンによる量子分配関数からこの系のエントロピー関数を計算する事が出来る。

$$\Phi(q) = \sum \sum \sum \rho_{n,n',m} e^{i\omega_a m t} < n, m' | E_k > e^{qE_k} < E_k | n, m > e^{i\omega_a (m'-m)t}$$

### 3 研究成果

古典ボゾン系の強結合系では熱浴はカオスを抑制する効果を与えることが多重フラクタルとエントロピー関数から示唆されるが完全量子系では現在までの結果では大きな効果はあたえられない。

4 発表 大野 日本物理学会 06年3月 松山 量子エレクトロニクス

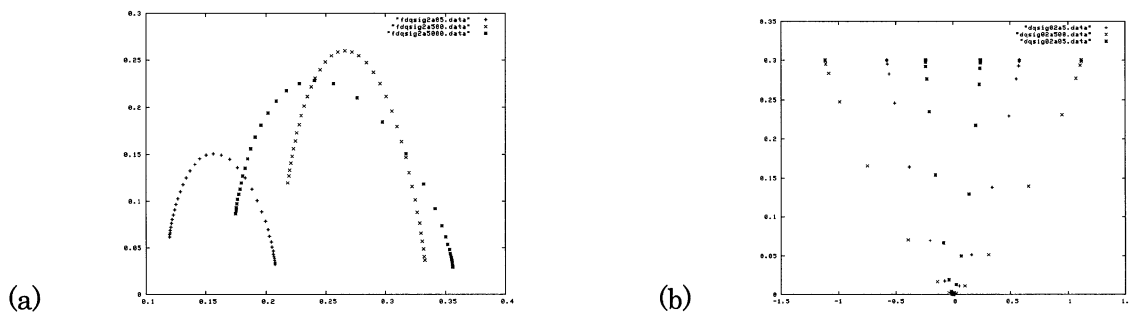


Fig.1 The multifractal functions  $f(\alpha) - \alpha$  of semiclassical spin-boson system with damping  $\gamma_1 = 0.002, 0.00002, \gamma_2 = 0.003, 0.00003$   $\mu = 0.5$  and  $0.005$ . (b) The entropy functions versus internal energy of spin-boson system.

# 生命関連星間分子の生成機構に関する理論的研究

## Theoretical Study of the Formation Mechanisms of Astrobiology-Related Interstellar Molecules

○高橋 順子 (明治学院大学)

### 1 研究目的、内容

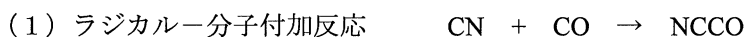
Astrobiology では、星間空間中で生成した生命関連分子が彗星などに乗って原始地球へ運ばれ、地上での生命発生に寄与したという説が有力視されている。しかしながら、星間空間中での生命関連分子の生成機構については、未だ多くの謎がある。本プロジェクトでは、その解明を目指して、星間空間の気相中や星間塵表面上での化学反応によって生成し得る生命関連分子とその前駆体分子について、分子構造や反応ポテンシャルエネルギー面を量子化学計算により求めて、それらの生成機構を検討する。また、理論的に存在が予測される新種の星間分子を赤外線またはマイクロ波による分光学的実験によって検出し、さらには天体観測によって検出するために、必要な分光学的データを計算する。本年度は、特に、最も単純なアミノ酸である Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) の星間塵表面上での生成ルートについて検討した。

### 2 研究方法、計算方法

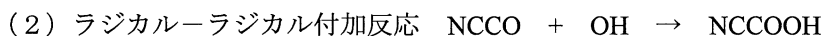
Gaussian03 を用いて量子化学計算を行った。B3LYP/6-311G(d, p)法で平衡構造と反応ポテンシャルエネルギー面の計算を行った。さらに、平衡構造と遷移状態のエネルギー準位を詳細に検討するため、G3(MP2B3)法による計算を行った。

### 3 研究成果

星間塵表面上には、CNラジカル、OHラジカル、CO分子、H原子が存在していることが知られている。それらの付加反応によって Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) が生成するルートが進行可能かどうかを調べるため、気相近似で反応ポテンシャルエネルギー面を計算し、以下の結果を得た。



2重項P E S、発熱反応(37.8 kcal/mol)、バリアが全く無いので、進行可能。



3重項P E S、発熱反応(12.3 kcal/mol)、7.6 kcal/mol の高さのバリア。塵表面の触媒作用による進行可能性有り。3重項生成物は、さらに、より安定な1重項生成物(-105.6 kcal/mol)へ遷移可能。



2重項P E S、発熱反応(29.7 kcal/mol)、4.4 kcal/mol の高さのバリア。触媒作用による進行可能性有り。



3重項P E S、発熱反応(31.5 kcal/mol)、2.4 kcal/mol の高さのバリア。塵表面の触媒作用による進行可能性有り。3重項生成物は、さらに、より安定な1重項生成物(-92.0 kcal/mol)へ遷移可能。

### 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。

★高橋順子、ISOLAB (International Symposium on Origins of Life and Astrobiology)、2005年新潟。



# 超臨界状態の水—アルコール混合系の密度および濃度揺らぎの研究

## 量子効果を取り入れた水素結合評価法の開発

### A Study of Density and Concentration Fluctuations in Supercritical Water-Alcohol Mixtures

#### - Development of quantum-corrected H-bond criteria

○Toshio Yamaguchi, Koji Yoshida, Sergey Krishtal (Fukuoka Univ.)

#### 1. Aim of the Project

Studying H-bonding phenomena in supercritical state with statistical physics methods, such as Molecular Dynamics (MD) and Monte-Carlo (MC) methods, is complicated due to numerous controversies related to the use of “classical” ad-hoc H-bond criteria in computer simulations of supercritical fluids (SCF). It is not clear whether the “classical” H-bond criteria usually established for ambient conditions are completely transferable for the case of SCFs because polarizability of molecules is essentially changed in SCFs while these changes are not imposed within “classical” H-bond criteria. The importance of quantum corrections to “classical” H-bond criteria for modeling SCFs is evident.

#### 2. Computational Methods

Krishtal and Kiselev [1] have developed a quantum H-bond criterion that takes into account changing the polarizability of molecules of SCFs. According to this criterion, two SCF molecules are considered H-bonded if the value of charge transfer ( $q_{CT}$ ) between them is enough to form a stable hydrogen bond ( $q_{CT} > 0.01$  e). The obtained results allowed authors of [1] to estimate the influence of quantum effects on the probability of hydrogen bonding ( $P_{HB}$ ) in supercritical methanol. In the present study, we have performed extensive ab initio computations to improve the accuracy of the method used in [1] for quantitative evaluation of hydrogen bonding phenomena in SCFs.

DFT calculations on 1000 configurations obtained during classical MD simulations of methanol at 485 K and 650 kg/m<sup>3</sup> have been performed with notably large correlation-consistent basis set cc-pVTZ. In the above mentioned work [1] the results on  $P_{HB}$  were interpreted on the basis of DFT computations with 6-31+G\*\* basis set. The Natural Bond Orbital (NBO) analysis has been applied to the calculated wave functions to quantify the process of H-bond formation.

#### 3. Results

- ✓ The  $q_{CT}$  values corresponding to H-bonded molecules usually lie in between 0.01 – 0.03 e, but in some cases can reach the values of 0.04 e and even 0.05 e which is more suitable for molecules with strong covalent or even partially ionic bonds.
- ✓ The charge transfer takes place even between non-bonded molecules. The number of molecules with  $q_{CT} \approx 0.01$  e is less than 5 %. It confirms that the chosen threshold of 0.01 e is satisfactory.
- ✓ We suppose that at least under phase conditions considered the O-H distance threshold value for H-bonding should



be near 0.21 nm as predicted by charge transfer value estimations with the  $q_{CT}$  threshold being equal to 0.01 e. For comparison, the  $R(OH)$  threshold used in “classical” criteria is usually equal to 0.24 - 0.26 nm for any phase condition.

- ✓ The  $P_{HB}$  value calculated from the NBO analysis of B3LYP/6-31+G\*\* wave functions at 485 K and 650 kg/m<sup>3</sup> was equal to 0.73 [1]. Our calculations with cc-pVTZ basis set resulted in smaller  $P_{HB}$  value of 0.61. Thus, the use of more complete basis set results in lesser degree of hydrogen bonding and, thus, indicates more enhanced role of quantum effects under phase conditions far from ambient ones.
- ✓ Extensive DFT computations (on at least 1000 MD configurations) with even more complete basis set (such as cc-pVQZ basis set) are needed to elucidate more clearly the effect of theory approximation on the  $P_{HB}$  value. A small number of preliminary calculations with cc-pVQZ basis set showed that the calculated  $P_{HB}$  value is close to the cc-pVTZ value.

#### 4. Publications

[1] S. Krishtal, M. Kiselev, A. Kolker, A. Adrissi. Study of H-bond Characteristics in Sub- and Supercritical Methanol, *Theoretical Chemistry Accounts* (in press).

[2] S. Krishtal, M. Kiselev, K. Yoshida, T. Yamaguchi, The Changes in H-Bonded Cluster Structure at Transition of Methanol to Supercritical State, Abstract of Joint Meeting of 8th Int. Symp. Hydrothermal Reactions and 7th Int. Conf. Solvothermal Reactions, August 5-9, 2006, Sendai.

# 電子状態計算によるタンパク質・低分子間相互作用解析

## Analyses of interactions between protein and ligand using molecular orbital calculation

○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。平成 17 年度は、特に脱溶媒和エネルギーを取り入れる方法を開発することを目的とした。

### 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。相互作用エネルギーの計算は、FMO-MP2/6-31G\* で行い、脱溶媒和エネルギーは PBSA によって評価した。また、脱溶媒和エネルギーを計算する新しい方法として、水分子をあらわに含んだモデルである SWAP MODEL を考案し、シクロデキストリン複合体に適用した。SWAP MODEL では、結合エネルギーは次式によって計算される。
$$\Delta E = \{E(P-L) + E(WP-WL)\} - \{E(P-WL) + E(WP-L)\}.$$
計算プログラムは AMBER7、Gaussian03、GAMESS、Delphi を使用した。

### 3 研究成果

4 種のリガンドの FKBP に対する結合アフィニティーの差は、Kd 値で 500 倍程度であるが、結合自由エネルギーに換算するとわずか 4 kcal/mol にも満たない。気相中における FMO 法による相互作用エネルギーの計算値では、この差が 40 kcal/mol 以上となったが、両者の間には良い相関があることが分かった。溶媒効果、複合体形成時のリガンドの変形エネルギー及び複合体のエントロピー変化などについても検討を行い、これらを考慮することで結合自由エネルギーの実験値のオーダーに近づくことが分かった。次に、シクロデキストリンの 6 個の複合体に SWAP MODEL を適用したところ、結合自由エネルギーの実験値と定性的に良い一致が得られた。しかしながら、両者の間には値として約 10 kcal/mol 差が見られた。SWAP MODEL で得られるのは結合エネルギーであり、複合体のエントロピー変化が考慮されていないためであると考えられる。今年度は、この点を考慮して SWAP MODEL の改良を行う予定である。

### 4 発表、出版実績または予定

★仲西, Fedorov, 北浦 第 43 回日本生物物理学会年会 2005, 札幌

★村田, 仲西, 北浦 1<sup>st</sup> NAREGI International Nanoscience Conference 2005, 奈良

# 転写因子 CREB の CRE 配列認識機構におけるマグネシウムイオンの役割

## The role of a $Mg^{2+}$ in the CRE recognition mechanism by the transcription factor CREB

○小田井 圭 (湘北短期大学)

### 1 研究目的、内容

転写調節因子の一つである CREB (CRE binding protein) は、DNA の CRE (cAMP-responsive element) 配列 (5'-TGACGTCA-3') を特異的に認識して結合するタンパク質である。この結合後、CRE 配列の下流に存在する遺伝子配列の 2 重螺旋がほどかれて、その遺伝子配列の転写が促される。学習・記憶に関する情報伝達の仕組みにおいて、この結合反応はその後のタンパク質合成の引き金であり、神経細胞の形態や機能に変化をもたらせる重要な反応である。本研究はタンパク質が DNA に結合する過程として、CREB が DNA の CRE 配列を認識し、結合する機構を理論的に解明することを目的とする。本課題では CREB が CRE に結合する際の  $Mg^{2+}$  の役割について知見を得る。

### 2 研究方法、計算方法

CREB については、CREB が DNA の CRE 配列に結合した状態の 3 次元構造(プロテインデータバンク登録名:1DH3, Schumacher *et. al.*)が得られている。この結晶データには CREB と CRE との結合領域に水和した  $Mg^{2+}$  ( $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ) が存在している。このデータをもとに  $Mg^{2+}$  が存在している場合としていない場合について、CREB-CRE 間の相互作用を研究した。(1) 1DH3 の結晶構造そのものである CREB-CRE- $Mg(H_2O)_6^{2+}$  複合体に水分子を加えたモデル、(2) 1DH3 から  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  を除いた CREB-CRE 複合体に水分子を加えたモデルを作成し、最初に分子力学法によってエネルギー最小化計算を実行した。次に、得られた構造における全エネルギーは半経験的分子軌道法 MNDO-AM1 (プログラム名:MO P A C) により計算した。特に、最適化後の(1)の複合体から抜き出した  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  の構造と  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  を単独に最適化した構造とにおいて、そのエネルギーなど物理量を gaussian03 によって計算し、その特徴を比較した。

### 3 研究成果

それぞれのモデルで得られたエネルギーを比較したところ、定性的ではあるが、 $Mg^{2+}$  存在下に置いて CREB-CRE 結合はエネルギー的により安定になっていることが確認された。CREB と CRE の結合には、両分子間の静電相互作用だけでなく、 $Mg^{2+}$  により安定性を増していると考えられる。結合部位にある  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  と単独に存在する  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  との比較では、大きな違いは見出せなかった。

現在は、分子動力学法により(1)、(2)のモデルを計算し、経時変化を観察している。20ns までの結果では、両モデルとも、CREB-CRE 結合は安定にその構造を保っており、大きな違いは観察されていない。特に、(1)のモデルでは  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  が、その結合部位から解放される様子はなく、CREB-CRE の結合部位に安定に存在している。

### 4 発表、出版実績または予定

(1) 塩満, 小田井, 杉本, 伊藤, 日本物理学会秋の分科会, 2004, 青森

# 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（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 Gaussian03 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。今年度行なった研究としては、芳香環に四員環の縮環したシクロブタベンザインとエチレンの位置選択性の発現機構について、詳細に検討した。

### 3 研究成果

シクロブタ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唆された。Fig 1.には、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した。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

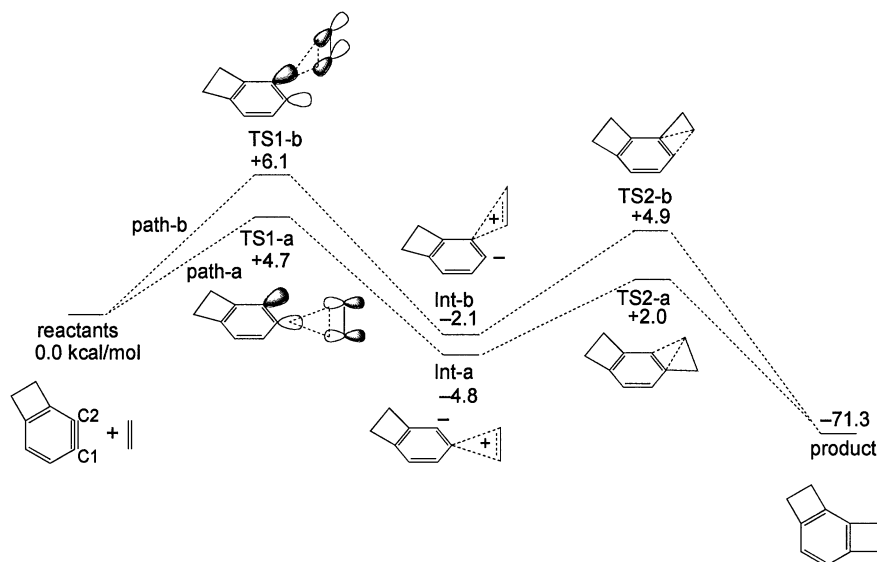


Figure 1.

Path-b の遷移状態 TS1-b よりも約 1.4 kcal/mol 低くなっている。このことは、四員環から遠い 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。シクロブタベンザインの電荷を求めた結果、四員環から遠い側の C1 位の炭素が明らかに陽性となったことから、四員環のひずみ効果が位置選択性の発現に大きく寄与していることが示唆された。

### 4 発表、出版実績または予定

Poly-Oxygenated Tricyclobutabenzene via Repeated [2+2] Cycloaddition of Benzyne and Ketene Silyl Acetal, Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Uekusa, H.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3534.

# 蛋白質の構造機能相関計算

## Calculation of correlation between protein structure and function

○高橋卓也 宮吉弘 (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。これまでも、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(Takahashi & Kuyucak,2003)。今回、タンパク質分子が水中から有機溶媒など非水的な環境に移行するとき、また構造変化や、他の分子と解離会合する時には、周囲の環境が劇的に変化する。その効果を定量的に高速に計算するためのモデルを検討したので報告する。

### 2 研究方法、計算方法

連続誘電体モデル、ASA モデル、そして分子動力学シミュレーションを用いて、巨大なタンパク質分子から、低分子まで、周囲の溶媒環境が変化する時のエネルギー変化を計算した。MD では計算時間の制約上、低分子のみで計算を行った。

### 3 研究成果

連続体モデルの数値計算では、差分法を用いたが、この場合、差分化する際の格子間隔  $s$  によって結果が大きく影響を受ける。その効果を調べるために、多くのタンパク質で計算したところ、 $s$  が小さいときには2次関数によって精度良く近似できたが、巨大タンパク質など、 $s$  を小さくすることが計算時間上、ほとんど不可能な場合、全体をガウス関数で近似すると、比較的良い近似になることがわかった (図に Crambin での例を示す)。ASA と誘電体モデルの溶媒和の自由エネルギー計算の結果は、比較的良い相関が見られ、どちらも ASA と相関していた。MD で水和の自由エネルギーを近似的に計算したが、周囲の水分子の層を大きくとっても収束する範囲は10 Å程度であり、巨大分子では、ASA に比例することが支持される。ただし、ASA との相関自体は、それほど良くは無く、これは小さい分子では表面の原子団の数が少ないために、原子の配置などの効果が、より強力に効いて来る事から理解できる。

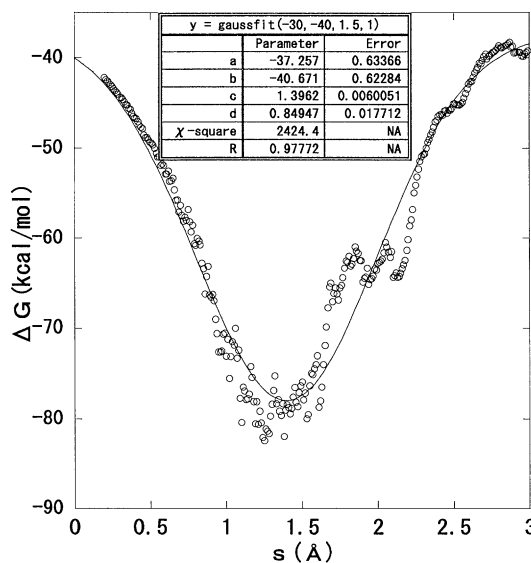
今後、プログラミングにおいてパラレル化 (SX7 等であればベクトル化も) が可能な部分が多いので、最適化を進行中である。また現有のアルゴリズムを改善して、さらなる高速化についても推進中である。

### 4 発表、出版実績または予定

高橋卓也 日本蛋白質科学会第5回年会、日本蛋白質科学会、福岡、2005年・6月

高橋卓也 日本生物物理学会第43回年会、日本生物物理学会、札幌、2005年・12月

T. Takahashi, *International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005*, Dec. 2005, Nagoya, Japan



# 置換アントラセンの基底・励起状態に関する量子化学的研究

## *Ab initio* study on the substituted anthracenes 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。本研究は、置換アントラセンの基底・励起状態における振れポテンシャルについて量子化学計算を用いて検討することを目的とする。本年度は9,9'-bianthryl (Figure 1) について検討をおこなった。

### 2 計算方法

RHF 法により基底状態の構造最適化ならびに基準振動解析の計算を実施した。基底関数には Dunning-Hay らの (9s5p/4s)/[3s2p/2s] 縮約基底関数系を用いた。次に、アントラセン間の二面角を振れ角とみなし、基底状態における振れポテンシャルを CCSD 法により見積もった。さらに、EOM-CCSD 法により基底状態の安定構造における励起エネルギーを見積もった。以上の計算には GAMESS, Gaussian 03, および MOLPRO プログラムを用いた。

### 3 研究成果

アントラセン間の C-C 結合は 1.505Å であり、9-phenylanthracene (9PA) における C-C 結合長 1.501Å と大きな差はなかった。一方、振れ振動モードは 25cm<sup>-1</sup> であり、9PA の振れ振動 (34cm<sup>-1</sup>) よりもさらに低いことがわかった。CCSD 法により得られた振れポテンシャル (Figure 2) からも振れ運動が大振幅振動であることが示される。

基底状態の安定構造における励起エネルギーは、D<sub>2</sub> 対称性の下 4.068 eV (1B<sub>2</sub>, 1B<sub>3</sub>), 4.459 eV (1B<sub>1</sub>), および 4.618 eV (2A) であった。今後、それぞれの励起状態における振れポテンシャルを求める予定である。

### 4 発表、出版実績または予定

なし

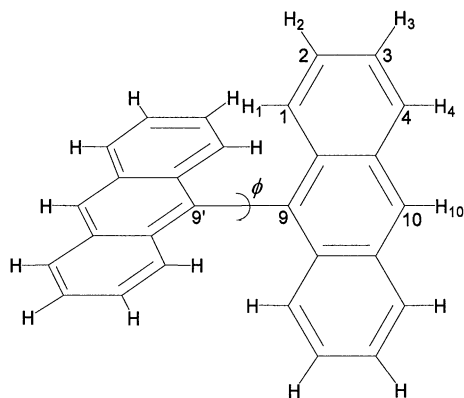


Figure 1 9,9'-Bianthryl

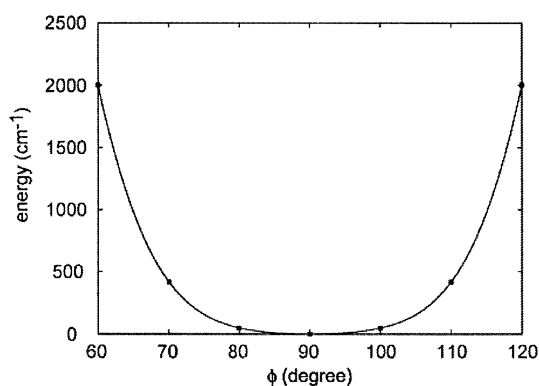


Figure 2 Torsional potential in the ground state

# ハロゲン架橋金属錯体の電子状態シミュレーション

## Simulation for electronic states of halogen-bridged metal complexes

○前島展也 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

擬1次元構造を有する物質の中には、光照射によってその物性を大きく変化させるものが存在する。例えば擬1次元ハロゲン架橋金属錯体 (MX 鎖) はその代表的な物質群として知られている。本研究では、数値的手法を用いて MX 鎖をはじめ様々な1次元物質における光誘起電子状態変化の詳細を明らかにする。

### 2 研究方法、計算方法

光励起状態を含めた電子状態の計算のために厳密対角化法を用いた。基底状態や低エネルギー励起状態の計算にはランチョス法を用いた。また高エネルギー励起状態の計算のために完全対角化でハミルトニアン of 全固有状態を求めた。

### 3 研究成果

MX 鎖で金属原子 M が Ni の場合の簡単な理論模型である1次元ハバード模型において光励起状態の光学応答の詳細を明らかにした。1次元ハバード模型はオンサイトクーロン相互作用  $U$  が有限の場合、基底状態はモット絶縁相に属することが知られている。我々の計算の結果から、光励起状態においては系が金属的な振る舞いを示すことがわかった。また、その原因はホロンとダブロンという2種類のキャリアの存在に帰着できることも明らかとなった。

更に、最近接クーロン相互作用  $V$  とサイト交代ポテンシャル  $\Delta$  を取り入れた、より現実の MX 鎖に近い理論模型に対しても同様の解析を行った。 $V$  が小さい場合は上記のモット絶縁相のほかにバンド絶縁相においても光誘起キャリアの存在による金属的な振る舞いは観測できるが、 $V$  がある程度大きくなるとバンド絶縁相のみで金属的な振る舞いが見えなくなることが分かった。この性質は、モット絶縁相とバンド絶縁相では光誘起キャリアが異なるものであるために、キャリア間の実効的な引力もまた異なっていることに起因していることが分かった。

また、いわゆるスピンパイエルズ不安定性により2量化したモット絶縁相での光励起状態の性質についても調べた。その結果、最低光学励起はダイマー間電荷移動により生じた2つのダイマー励起状態の重ね合わせからなること、それらのダイマー励起状態が比較的自由に空間内を動き回ることによって2量化相を不安定化させ得ることなどを明らかにした。

### 4 発表、出版実績または予定

- [1] N. Maeshima and K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2671 (2005).
- [2] N. Maeshima and K. Yonemitsu, J. Phys: Conf. Ser. **21**, 183 (2005).
- [3]★ N. Maeshima and K. Yonemitsu, submitted to Phys. Rev. B.

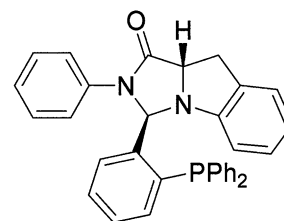
# 遷移金属錯体触媒反応に関する理論研究

## A Theoretical Study of Transition Metal Complex-Catalyzed Reactions

○木村 将浩 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

当研究室で開発した不斉イミダゾインドールホスフィン配位子 **1** は、パラジウム触媒不斉アリル位置換反応において最高 99% ee を与えることを報告している。本研究では、重要な反応中間体であるイミダゾインドールホスフィン $\pi$ -アリルパラジウム錯体の構造を実験および理論計算により推測した。



**1**

### 2 研究方法、計算方法

計算は Gaussian98 プログラムにより、B3LYP 法を用いて構造最適化および振動解析をおこなった。基底関数は Pd に LanL2DZ, その他の原子については 6-31G(d) を用いておこなった。

### 3 研究成果

X線結晶構造解析からイミダゾインドールホスフィン塩化パラジウム錯体は、ホスフィンとイミダゾインドールの橋頭位の窒素が配位した平面四配位の P,N キレート型構造であることがわかった。次に $\pi$ -シクロヘキセニル塩化パラジウム錯体を調製し 213K での  $^{31}\text{P}$  NMR で平衡を調べたところ +24 ppm と +20 ppm に $\pi$ -シクロヘキセニル錯体の異性体と思われるふたつのピークが 95:5 の比で観測された。これらの結果から、これら二つの錯体はクロライドをカウンターアニオンに持つカチオン性 P,N キレート型 $\pi$ -シクロヘキセニルパラジウム錯体であると考えた。そこで四つのカチオン性錯体の異性体のエネルギーを構造最適化により求めて比較したが、エネルギー差は最大で 0.4 kcal/mol と小さいことがわかった(図 1)。次にクロライド配位子を考慮した五配位 18 電子錯体を初期構造に用いて 8 種類の異性体について構造最適化をおこなったところ、ホスフィン単座の $\pi$ -シクロヘキセニル塩化パラジウム錯体が P,N キレート型錯体よりも 8.9 kcal/mol 安定であることを明らかにした(図 2)。計算で得られた最も安定な二つのホスフィン単座錯体の 213K における自由エネルギー差は 2.0 kcal/mol と大きく、 $^{31}\text{P}$  NMR で観測された平衡比をよく再現したことからそれらが中間体構造であると示唆された。さらに実験により検証を進める予定である。

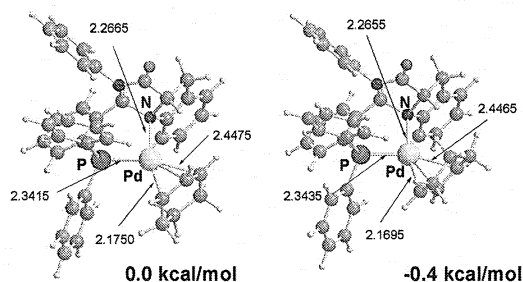


図1. P,N-キレート型 $\pi$ -シクロヘキセニルパラジウムカチオン錯体

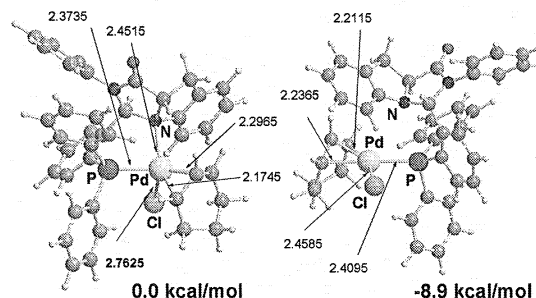


図2. P,N-キレート型 $\pi$ -シクロヘキセニル塩化パラジウム錯体(左)とホスフィン単座塩化パラジウム錯体(右)

### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 木村将浩・鈴鹿俊雅・魚住泰広, 日本化学会第 86 春季年会, 船橋, 2006 年 3 月
- ★ Uozumi, Y.; Suzuka, T.; Kimura, M. 投稿準備中



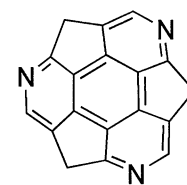
# ボウル型共役化合物の物性調査

## Properties of bowl-shaped aromatic compounds

○櫻井 英博 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

コラヌレンやスマネンなどに代表される、フラーレンの部分骨格構造を有するボウル型共役化合物は、単なるフラーレン類のモデル化合物としてのみならず、ボウル状構造に由来した独特の挙動・物性を示すことが明らかになってきている。また、骨格内の炭素原子の一部を窒素などのヘテロ原子に置換した誘導体（ヘテロバッキーボウル）は様々な機能や物性が期待されているが、未だにほとんど合成例がないことから、研究がほとんど進んでいないのが実情である。さらに、ボウル状の非平面共役骨格を有することから、合成手法や、また合成した化合物の構造決定においても、通常の化合物とは異なるスペクトル値を示すことから、経験的なスペクトル値を用いた手法が用いることができない。



そこで、今年度は当研究室で現在精力的に合成研究を行っているトリアザスマネン (右図) について以下の検討を行った。まずその誘導体および合成中間体の最適化された構造を求める。その後、NMR 化学シフトを計算化学的手法を用いることにより予想値を求め、実験値との比較を行うことにより、構造解析のサポートを行うものである。

### 2 研究方法、計算方法

全ての計算は GAUSSIAN03 プログラムにより、密度汎関数法 B3LYP を用いて行った。構造最適化、ならびに電子状態解析について基底関数は主として 6-31+G\*\*を用いた。NMR 化学シフトおよび NICS 値の計算は GIAO 法を用いた。

### 3 研究成果

本年度は、合成研究の補助として、合成中間体や予想生成物の NMR 化学シフト解析を主たる計算内容としているので、特に特筆すべき結果はない。ただし、ルーティンワークとしてのツールとしては有用であることは明らかになってきている。

### 4 発表、出版実績または予定

なし

# 固体表面上の生体分子認識反応系の構築と構造解析

## Integration of biomaterial molecular recognition reaction system on solid surfaces and structure analysis

○宇理須 恒雄<sup>1,2</sup>、渡邊 秀和<sup>3</sup>、手老 龍吾<sup>1,2</sup>、王 志宏<sup>2</sup> (分子研<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>・九州大<sup>3</sup>)

我々は固体表面、特に SiO<sub>2</sub>/Si 上に脂質二重膜/タンパク質からなる生体情報伝達システム素子を構築することを目的として研究を進めている。その際に SiO<sub>2</sub>/Si 表面の構造および Si や SiO<sub>2</sub> 表面上の水分子の吸着構造は、リン脂質やタンパク質などの生体分子との相互作用を考える上でもっとも基本的でかつ重要な要因である。本研究においては、①水分子による Si 表面の酸化過程と安定性、②水素終端 Si 表面上の水分子凝集層の形成、③SiO<sub>2</sub> 上の水分子の配向について *ab initio* 計算によって解析を行った。

### 1. シリコン表面の酸化反応の反応機構

#### 1.1 研究目的、内容

当研究室で埋め込み金属層(buried metal layer)基板を用いた反射吸収赤外分光法(BML-IRRAS)による赤外スペクトルから、酸素転位反応が起きていることが知られている、水素原子照射した水吸着端シリコン表面 2H+H<sub>2</sub>O/Si(100)や、Chabal らのグループにより、FT-IR を用いて研究されている、はだかのシリコン表面に、水分子を照射した系 H<sub>2</sub>O+Si(100)の、表面酸化反応の反応機構について、*ab initio* 分子軌道法を用いて、反応経路を解析した。

#### 1.2 研究方法、計算方法

表面から第 4-5 層まで切り取ったクラスターモデルを用いて、*ab initio* 分子軌道法により、極小構造と遷移状態の構造を最適化して、反応エネルギーを計算した。プログラムはセンターライブラリの GAUSSIAN03 および GAMESS を用いた。

#### 1.3 研究成果

反応系 2H+H<sub>2</sub>O/Si(100)においては、きわめて安定な、準安定構造 HSiH...HSiOH を経て、そこからさらに OH が転位して HSiH...H(OH)Si となり、水素原子が移動して、酸素挿入生成物 HSiH...H(O)SiH となる。最も高い障壁は初期状態から 25kJ/mol 程度(HF/6-31+G\*で最適化、MP2 でエネルギーの一点計算)であり、熱的に容易に起きる。準安定構造は、初期状態より、360kJ/mol 以上安定化する(HF/6-31+G\*)が、相当するピークがごく弱いことから、酸素転位反応はきわめて早く起きていると考えられる。

反応系 H<sub>2</sub>O+Si(100)の、酸素挿入生成物までの、中間体と遷移状態の構造を、図 1 に示す。中間体 M(HSi-SiOH)を経由し、OH が転位する方向により、表面層挿入構造 T と、バックボンド挿入構造 B のふたつの経路がある。遷移状態 TS1(OH)は初期状態より高い障壁があり、220K で T がほとんど生成せず、650K で生成するという温度依存と一致する。また、T と B が熱平衡にあるとすると、220K でも異性化が起こりうるので、この反応はきわめて早く、非平衡状態にあると考えられる。

### 2. 水吸着端シリコン表面上の、水の凝縮層の可能性

#### 2.1 研究目的、内容

酸素挿入のない表面系 H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O/Si(100)で、水分子の凝縮層が 90K で形成されていることが、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)の結果から知られている。373K でも、水をすべて蒸発させるのに数日か

から、水の凝縮層が生成している可能性があり、酸素挿入が起きている構造をふくめて、BML-IRRAS スペクトルを *ab initio* 分子軌道法で解析した。

## 2.2 研究方法、計算方法

表面から第 4-5 層まで切り取ったクラスターモデルを用いて、*ab initio* 分子軌道法により、極小構造最適化して、基準振動解析により振動数を計算して構造を归属した。プログラムはセンターライブラリの GAUSSIAN03 を用いた。

## 2.3 研究成果

BML-IRRA スペクトルは、水の照射量が多くなると  $850\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  にいくつかの小さなピークが現われるが、これは挿入した酸素原子の伸縮、および、水分子が挿入した酸素原子と水素結合するときの、Si-OH の変角と考えられる。図 2 に、挿入酸素が 1 原子のときの、最適化構造と振動数の計算値を示す。酸素 2 原子が挿入した  $\text{HSi-Si}(\text{O}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  の場合、 $1000\text{cm}^{-1}$  以上の領域に振動数が現われ、実験スペクトルと一致しなくなる。Si-OH の伸縮振動数が低波数シフトすることから、照射量が多くなると、表面層が解離した  $\text{HSiH}\dots\text{HSi}(\text{O}_n)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  が生じ、その上に凝縮層ができると考えられる。

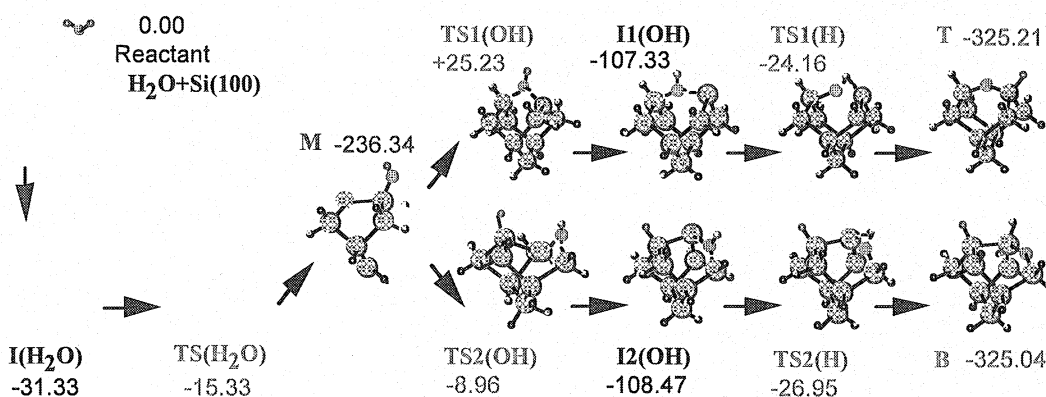


図 1. 反応系  $\text{H}_2\text{O} + \text{Si}(100)$  の遷移状態と極小構造の最適化構造。B3LYP/6-31+G\* で構造最適化。MP2/6-31+G\* でエネルギーを一点計算。エネルギーの単位は kJ/mol。

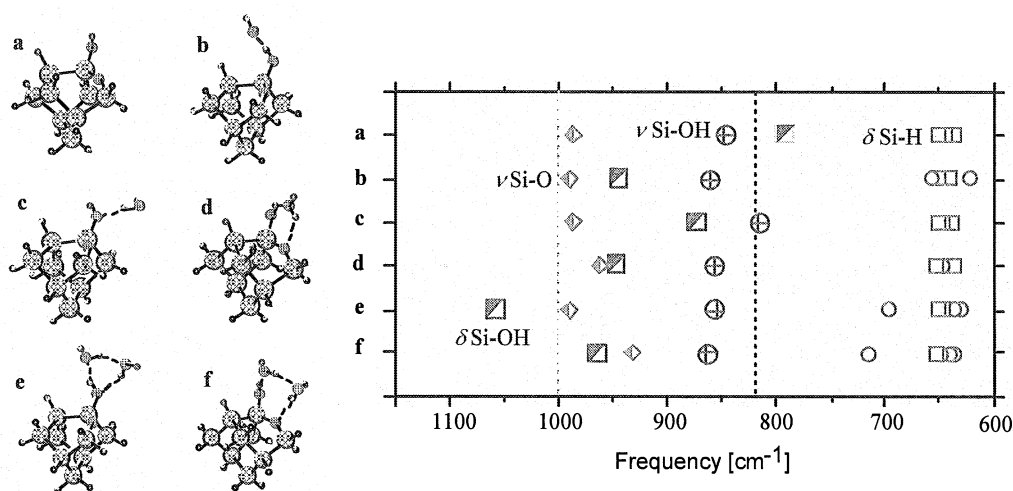


図 2.  $\text{HSi-Si}(\text{O})\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  の最適化構造と基準振動の計算値。HF/6-31+G\* で計算。a:  $n=0$ , b, c, d:  $n=1$ , e, f:  $n=2$ 。振動数は 0.9 でスケールリング。

### 3. SiO<sub>2</sub> 表面上の水分子の配向と表面水酸基密度依存性

#### 3.1 研究目的、内容

表面の親水/疎水性は、水に関わる界面系において重要な表面物性の1つである。ウェット処理によって形成した化学酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 表面は強い親水性を持つ(水接触角<5°)が、熱処理による表面水酸基(-OH)の脱離により親水性が低下する。また、水中での原子間力顕微鏡観察の結果から、固体表面上にベシクル展開法によって脂質二重膜を堆積する際の膜形成速度が SiO<sub>2</sub> 表面上の-OH 密度によって著しく影響を受けることを見出した。この現象には SiO<sub>2</sub> 表面近傍に存在する、水素結合ネットワークによって安定化された水の層が深く関わっていると考え、SiO<sub>2</sub> 表面上の水分子の配向と安定性そして OH 密度依存性を *ab initio* 分子軌道法を用いて解析した。

#### 3.2 研究方法、計算方法

上記 1, 2 で用いたクラスターモデルをもとに、2つの表面最外層シリコン原子のバックボンド全てに酸素原子を挿入し、最外層 Si の片方または両方を OH 基で修飾したクラスターモデルを用いた(図 3)。それぞれのクラスターモデルに水分子を 1~5 個配位させ、制限 Hartree-Fock レベルでの構造最適化と Møller-Plesset レベルでのエネルギー計算を行い、水和エネルギーを計算した。プログラムはセンターライブラリの GAUSSIAN03 を用いた。

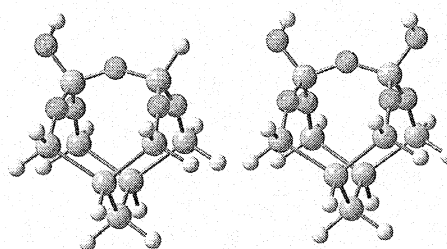


図 3. 1OH-および 2OH-クラスターモデル。

#### 3.3 研究成果

アモルファス SiO<sub>2</sub> 表面上においては、1つの Si 原子 1つの OH 基が結合した *single type* の OH 基が主に存

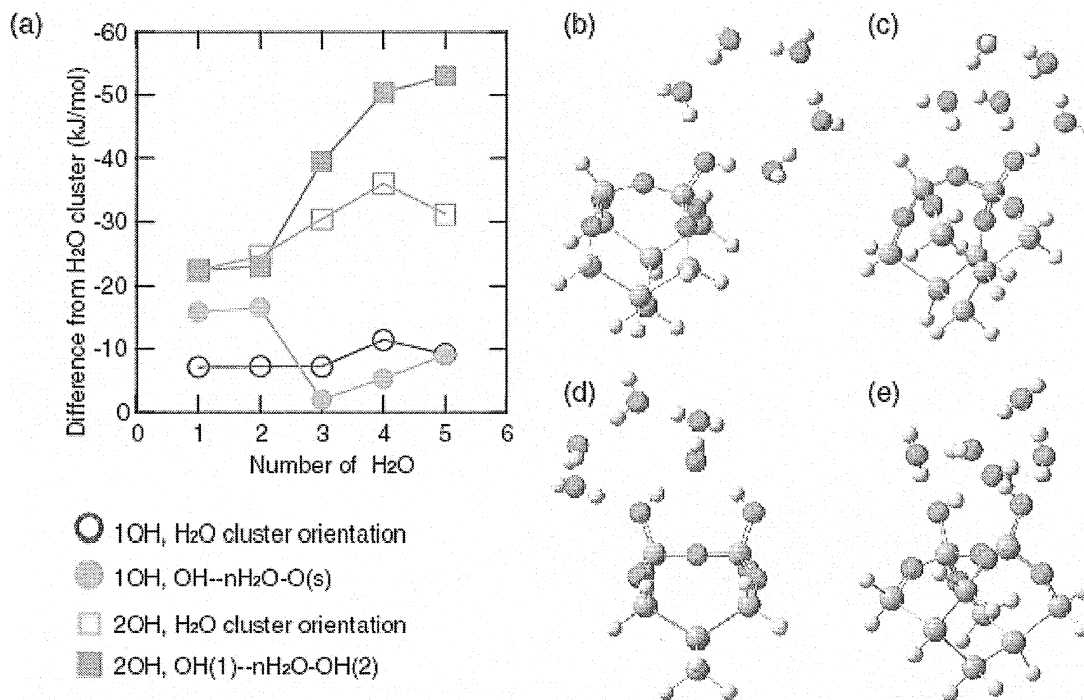


図 4 (a) 1OH-および 2OH-クラスターモデル上の(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の、(H<sub>2</sub>O)<sub>n+1</sub> クラスターと比較した安定性。(b) 1OH クラスター上の水クラスター様配向。(c) 1OH クラスター上の下地酸素原子を水素結合ドナーとした配向。(d) 1OH クラスター上の水クラスター様配向。(e) 2OH クラスター上の(d)とは異なる安定配向。

在する。孤立 OH と隣接 OH をそれぞれ図 3 のクラスターでモデル化した。これらのクラスターモデルの OH 上に H<sub>2</sub>O を n 個配置し、水和エネルギーを水だけで形成した(H<sub>2</sub>O)<sub>n+1</sub> クラスターを基準として比較した(図 4)。1OH-クラスター上では、水クラスター様の配置(図 4b)と、下地の O 原子を水素結合のドナーとする構造(図 4c)のエネルギーはほぼ等しかった。2OH-クラスター上では水クラスター様の配置(図 4d)とは異なる新たな配置(図 4e)をとることで、(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> の最安定構造で 53 kJ mol<sup>-1</sup> 安定化した。親水的な SiO<sub>2</sub> 表面上では水素結合によって結ばれた水分子同士が安定な吸着構造をとるが、表面 OH 基密度の減少に伴って、表面近傍に水分子が存在するものの、安定な吸着構造をとり得なくなることが示唆された。

## 4. 発表、出版実績

### 4.1 論文

- ★ H. Watanabe, Z.-H. Wang, S. Nanbu, M. Aoyagi, Chem. Phys. Lett. (2006) in press.
- ★ R. Tero, H. Watanabe, T. Urisu, submitted to Phys. Chem. Chem. Phys.
- ★ H. Watanabe, Z.-H. Wang, S. Nanbu, J. Maki, T. Urisu, M. Aoyagi, K. Ooi, Chem. Phys. Lett. 412 (2005) 347.
- ★ Z.H. Wang, T. Urisu, H. Watanabe, K. Ooi, G.R. Rao, S. Nanbu, J. Maki, M. Aoyagi, Surf. Sci. 575 (2005) 330.
- ★ R. Tero, N. Misawa, H. Watanabe, S. Yamamura, S. Nambu, Y. Nonogaki, T. Urisu, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 237

### 4.2 学会発表

- ★ R. Tero, H. Okawara, K. Nagayama and T. Urisu "Formation of lipid bilayer membranes on hydrophilicity-controlled SiO<sub>2</sub> surfaces and application to the membrane arrays" Molecular-Based Information Transmission and Reception (MB-ITR 2005), March 2005, Okazaki, Japan
- ★ R. Tero, Z.-L. Zhang, H. Watanabe, M. Aoyagi and T. Urisu, "Effect of Surface Hydroxyl Groups on the Formation and Character of Supported Planar Bilayers", The 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS4), November, 2005, Omiya, Japan.
- ★ R. Tero, Z.L. Zhang, H. Watanabe, Z.-H. Wang, M. Aoyagi, T. Urisu, "Effect of surface hydrophilicity on the formation process and characteristics of lipid bilayer membranes", Pacificchem2005, December, 2005, Honolulu, Hawaii  
Effect of Surface Hydroxyl Groups on the Formation and Character of Supported Planar Bilayers
- ★ R. Tero, H. Watanabe, T. Urisu, "Supported Lipid Bilayer Membranes on Hydrophilicity-Controlled Silicon Oxide Surfaces", The 6th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-6), January, 2006, Nagoya, Japan

# 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

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、Intel, AMD, IBM の高性能 CPUとして市販されている。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。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。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。本年度は特に SOI の Si の代わりに Ge チャンネルを採用した Germanium on Insulator(GOI)の挙動並びに応力歪の影響を調べた。ここでは GOI に関する結果を紹介する。GOI が注目されているのは歪印加時に  $\Gamma$  点の伝導帯下端が相対的に降りてきて、電子伝導に寄与するために移動度が向上することが期待されるからである。

### 2 研究方法、計算方法

半導体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、数原子 (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、局所密度近似 (LDA: PW92) を用いた。計算に使用するプログラムは TAPP(Tokyo Ab initio Program Package)という 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ある。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

Ge チャンネルについて局所密度近似の下で  $\langle 001 \rangle$  並びに  $\langle 111 \rangle$  閉じ込めの場合について研究を行った。Ge チャンネルにおける有効質量の膜厚依存性は、基本的に Si の場合とよく似ている。つまり、閉じ込め方向と有効

質量テンソルの主軸方向が一致するか否かで、閉じ込め膜厚依存性が大きく異なる。Si の場合は電子ポケットが逆格子空間のGX線上 (0.8 付近) にあるために<001>閉じ込めが有効質量テンソル主軸に一致する場合であるが、Ge の場合には電子ポケットがL点に中心を持ち長軸が<111>方向になる回転楕円体であるために<111>閉じ込め時に主軸と一致する。このように主軸と閉じ込め方向が一致する場合には有効質量は、膜厚にほとんど関係なくバルクの値を sub nm 領域に至るまで保持する。Ge<001>閉じ込めでは、有効質量は 10nm を切るあたりから表面の影響を受けるようになる。図1にバンドギャップのバルクの値からのずれ (エネルギーギャップシフト) 並びに異なる電子ポケット間のエネルギー差 (バレーシフト) の膜厚依存性を示す。Geチャンネルに関して応用上興味深い点は、<001>閉じ込め時にバレーシフトが減少して負になる傾向が見られることである。これは閉じ込め効果によりΓ点における伝導帯下端が降りてくるために、通常の電子ポケット以外の電子も伝導に寄与し、移動度が向上する可能性を示唆している。

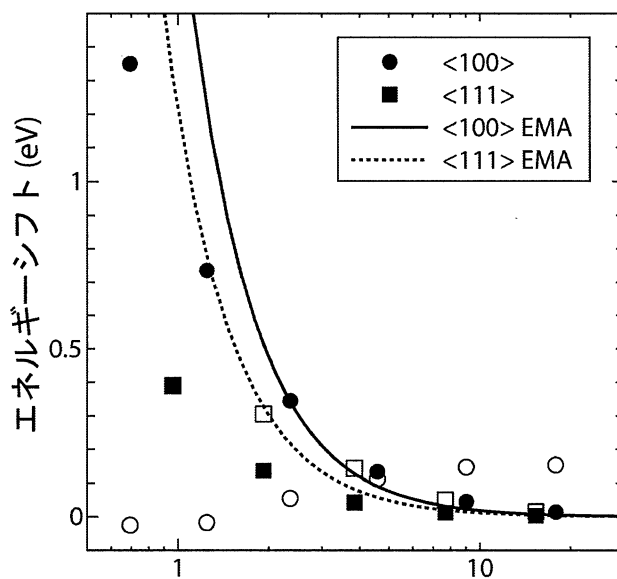


図1 エネルギーギャップシフト (塗りつぶし) 並びにバレーシフト (白抜き)。曲線 (EMA) はバルクの有効質量を使用して有効質量近似による予想曲線である。

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 発表

- ★ 山内 淳、「水素終端 Ge 薄膜の電子輸送特性に関する第一原理的研究」日本物理学会 2005 年秋季大会、同志社大学京田辺キャンパス (2005 年 9 月)
- ★ 山内 淳、「歪 Si 薄膜における電子輸送特性に関する第一原理的研究」日本物理学会 第 61 回年次大会、愛媛大学・松山大学 (2006 年 3 月)
- ★ J. Yamauchi, “Electronic Transport Properties of Thin Channel Regions from SOI through GOI: a First-Principles Study”, 4<sup>th</sup> International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (2005 年 5 月)

### 4.2 論文

- 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 p.83 (2004).
- ★J.Yamauchi and N.Aoki, “Deactivation mechanism of In atoms doped in a Si crystal and reactivation due to codoping with B and C”, Phys. Rev. B **71** 205205(2005).
- ★J. Yamauchi, “Electronic transport properties of thin channel regions from SOI through GOI: A first-Principles study”, Thin Solid Films **508** 342 (2006).

# 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は、電子対を形成する pair potential の値が、他の超伝導体に比べて大きく、これが高い  $T_c$  を与えることと、関係していると考えられている。しかしながら、pair potential の定量的な見積りは試みられていない。この問題を研究するために、初めに、超伝導を示す金属元素クラスターの MO 計算を行って、超伝導を示す金属とそうでない金属の電子構造の特徴をしらべ、pair potential の定量的な見積りを行った。将来他の超伝導体について、同様の計算を行いたいと考えている。

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

化学発光効率がもっとも高い分子として知られる m-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane について、hydroxyl 基の解離により、phenolate anion 環からの分子内電子移動がおこる際に、遷移構造の微妙な変化により、電子移動が実現することと、また化学励起がおこる際には、分子内で大きな電子の戻り (back electron transfer) が起こることが分かってきたので、この詳細について解析することを目的とした。

### 2 研究方法、計算方法

2.1 金属元素のモデルクラスターについては、構造がよく分かっている結晶の部分構造について、その構造を僅かに変形させたクラスターを考えて、Gaussian 98, Gaussian 03 programs の PBE1PBE 法で分子軌道を計算し、HOMO-LUMO mix の方法を用いることで、スピン相関のある超伝導状態と考える状態と、スピン状態の差を考えない状態のエネルギー差を求め、これを pair - potential とみなして計算した。

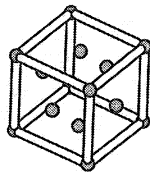
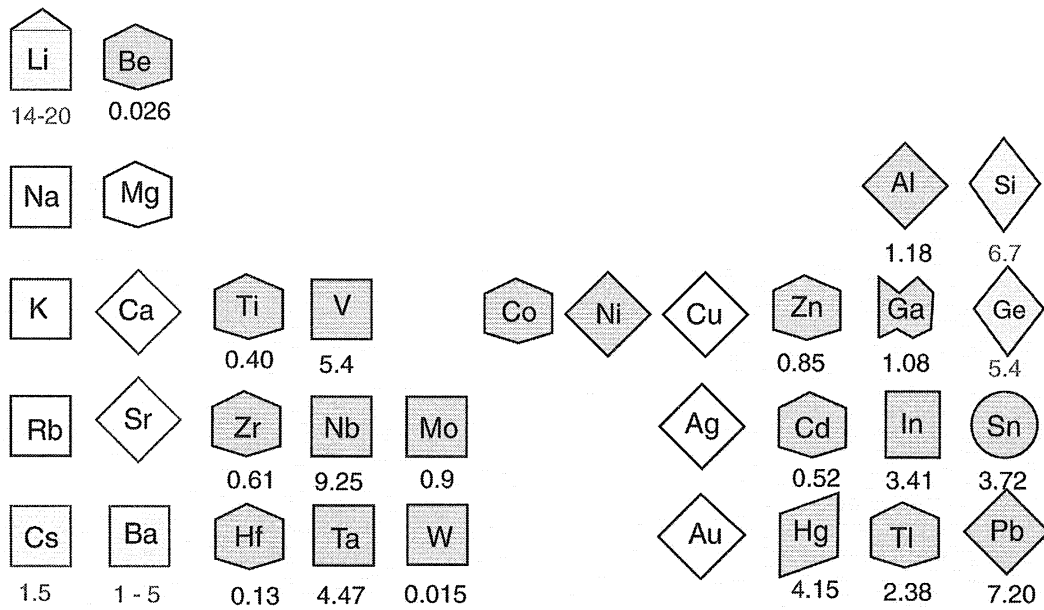
2.2 m-Hydroxyphenyl-1,2-dioxetane anion などの基底状態の分解反応を、uB3LYP 法で IRC にそって計算し、そこで得られた最適化構造を使って、IRC 上の各点において、電荷分布を詳細に検討した。励起状態と基底状態を MCSCF 法で計算し、また conical intersection の計算を行った。これにより、dioxetane 環の O-O 結合の切断後におこる、励起状態が出現する機構を考察した。

### 3 研究成果

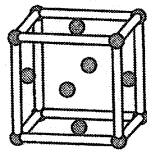
#### 3.1 Ab Initio 量子化学計算による、金属超伝導体の Pair - Potential の計算。

図 1 にこれまでに研究されている金属の超伝導体の超伝導転移温度を示してある。下地が赤色の枠で囲まれた元素は、常圧で超伝導を示す金属で、枠の下に書かれた数字は、転移温度を示す。(単位は絶対温度) 枠の形が六角形の元素は、結晶構造が六方格子であることを示し、正方形の枠は、体心立方格子であることを表している。菱形に描いた枠は、面心立方格子を表す。下地が白色の枠に入っている元素は、常圧では超伝導を示さない。下地が薄緑色の枠に入っている元素は、高圧下で結晶構

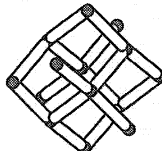
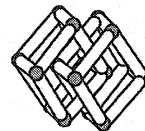




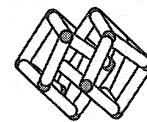
Al 14



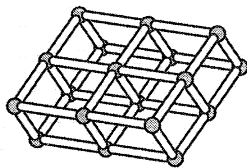
Pb 14

Sn 14 ( $\beta$ )

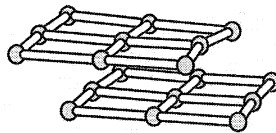
V 16



Nb 16



Hg 18



In 18

Table 1

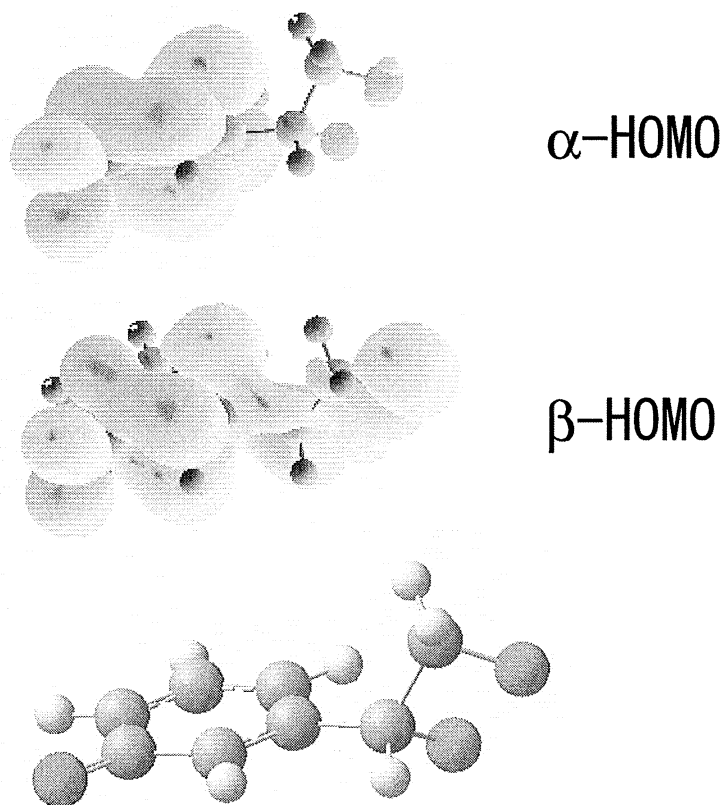
Elements	Type	$T_c$	$2\Delta$ (meV,Exp)	$2\Delta$ (calc)
Al	fcc	1.18	0.36	0.16
V	bcc	5.4	1.66	2.6
Nb	bcc	9.25	3.16	3.1
In	fct	3.41	1.10	1.1
Sn	bct	3.72	1.20	2.7
Hg	rhmb	4.15	1.67	1.7
Pb	fcc	4.67	2.94	3.7

造が変化して、超伝導を示す。水色の枠に入っている元素は、磁性が強いため超伝導にならないと考えられている。これらの傾向を理解するために、超伝導転移温度と密接に関係する、pair-potential の値を計算した。その際、実測されてある pair-potential の値に近い数値をうるように、クラスタの構造を、結晶構造の形から微かに変化させた。これは phonon による格子変形に倣うものである。実際に計算のできた 7 種の金属のクラスタの構造とその計算結果を 1 図に示した。ここで、金属クラスタの三重項状態と、基底一重項状態のエネルギー差が小さい時にのみこういう結果が得られる。例えば、Au のクラスタでは、一重項が三重項よりずっと安定であり、Ni のクラスタでは、三重項がずっと安定である。金属の超伝導は phonon によることになっているが、実はエネルギーの近い、磁気的な状態との相互作用が関与しているところを、示唆している。

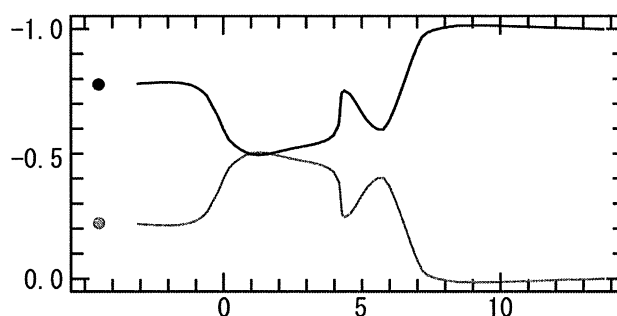
### 3.2 化学発光と分子内電子移動

化学発光効率のもっとも高い分子である、フェノキシド置換ジオキセタンで、置換基の位置と配座の異なる三種の 3-hydroxyphenyl-1,2-dioxetane について研究した。ジオキセタン環の分解に伴う化学発光は、電子供与性の大きなフェノキシド基から、ジオキセタン環への分子内電子移動により、誘起される。発光状態の生成について、Adam らの Back electron transfer という説があって、電子を受け取った、フォルムアルデヒド基から、ヒドロキシベンツアルデヒド基へ、電子が戻って、発光状態へ励起されるとされていた。

我々は、この分解反応の Potential Energy Curve を、IRC 法により計算して、反応の各点における電子構造を、HOMO の構造と、Mulliken charge density の検討により研究した。下図は、遷移状態に



おける分子の形と HOMO の形を示している。α-HOMO では、AO の係数は phenoxide ring のみにあるが、β-HOMO は一部 dioxetane ring の方に、広がって electron transfer の始まりを示す。



上図は反応の進行に伴う、Mulliken charge の変化を示す図で、横軸は反応座標 (R) の値、縦軸は Mulliken charge を示す。上側の曲線は、m-hydroxy-benzaldehyde anion 部分の値、下側の曲線は、formaldehyde 部分の値を示す。遷移状態 (R=0) 付近から、formaldehyde 側に電子密度は増大し、次に反応座標が 4.3 の付近で、大きな back electron transfer がおこる。励起状態へ移行するのが、この付近でおこることは、この場所での HOMO の構造などをしらべて明らかになった。また別途行った、conical intersection の探索の結果、この付近で、基底状態と励起状態の一致する点が見出されたので、back electron transfer が化学励起の原動力であることは、間違いないが、さりとて、Adam のいうように、分解した formaldehyde から電子が戻るのではない。まだ C-C 結合が切れる以前に、電子配置の大きな変化があって、化学励起状態が作られることが明らかになった。その後、C-C 結合が切れて、発光状態へ移行する。

#### 4 発表、出版実績または予定

- 発表 ★ 1. J. Tanaka, 18<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity, October 2005, Tsukuba  
 ★ 2. 田仲 智津子, 田仲 二郎, 松本 正勝 生物発光化学発光研究会 第 23 回学術講演会  
 2005 年 10 月 1 日 (岡山)
- 論文 ★ 1. J. Tanaka, Physica C, in press (2006).

# 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、佐藤慶治、  
大出裕高、庄司佑介、藤 秀義（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)ヒト白血球抗原(HLA)、(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 Gaussian03 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 ヒト白血球抗原(HLA)によるエピトープの認識

ウイルスに感染した細胞はウイルスのペプチド断片(エピトープ)をヒト白血球抗原(HLA) class I に結合させ、細胞表面に提示する。このエピトープと HLA の複合体を細胞傷害性 T 細胞(CTL)が認識し、ウイルスに感染した細胞は CTL によって溶解されウイルスは感染細胞ごと排除される。このウイルス排除の免疫システムを誘導するワクチンの開発は、根本的な治療法がないとされる HIV 感染症にも有効であると期待される。CTL によるウイルス排除を誘導するには、CTL が認識するエピトープを決定する必要がある。但し、実験的に誘導エピトープを決定するには、多くの労力を必要とする。そこで分子動力学計算に基づくドッキングシミュレーション等により、CTL 免疫システムを誘導するエピトープの探索を試みた。

免疫システムの 1 つである細胞性免疫では、まず細胞内で複製されたウイルスタンパクがペプチドに分解され、小胞体に運ばれる。この Epitope と呼ばれるウイルスタンパクの 8-9 残基ペプチドは、小胞体に局在するヒトの主要組織適合抗原複合体 class I である HLA (Human Leucocyte Antigen) class I 分子と結合して複合体を形成し、細胞表面に輸送される。細胞表面に提示された Epitope/HLA class I 複合体を細胞障害性 T 細胞(CTL) が認識し、ウイルスに感染していることが伝わり CTL は細胞を溶解してウイルスを排除する。HIV 感染者の中には抗ウイルス療法をまったく受けていないにもかかわらず、AIDS を発症しない感染者が存在するが、この AIDS を発症しない HIV 感染者は CTL が HIV 特異的に強力に働いていると推察されている。そこで HIV 特異的 CTL 反応によって AIDS を発症しない感染者の Epitope/HLA class I 複合体の組み合わせをコンピューターを用いた docking simulation によって決定し、HIV 特異的 CTL を誘導するのに必要であると考えられる Epitope を同定する。細胞性免疫において CTL に認識されるためには、まず Epitope と HLA class I が複合体を形成しなければならないことを考え、Epitope と HLA class I の Docking Simulation を行い、得られた Epitope/HLA class I 複合体の相互作用エネルギーが最も安定で、かつ HLA class I の pocket から最もずれが小

さく、相補的に結合することができる Epitope が CTL に認識されるとした。

HLA class I には、AIDS を発症しない HIV-1 感染者が持つ HLA-A\*2402、HLA-A\*3301、HLA-B\*1502、HLA-B\*2705 の 4 種類を用いた。HLA-B\*2705 は Protein Data Bank に登録されている X 線結晶構造を用い、

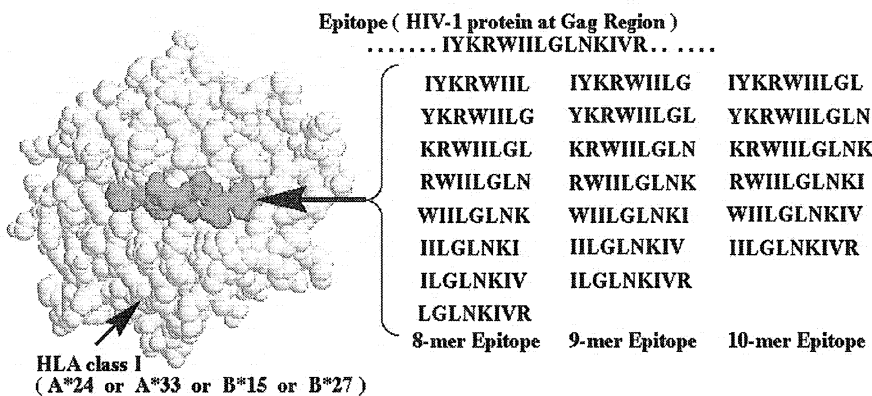


図 1 : ドッキングシミュレーションの組み合わせ概念図

構造が解明されていない他の HLA class I については Homology Modeling によって構築した。また Epitope には実験によって 15 残基まで折り込まれている HIV-1 Gag p24 の 129~143 残基までの IYKRWIILGLNKIVR のアミノ酸配列から Epitope に相当するペプチドを 8 残基の場合は 8 種類、9 残基の場合は 7 種類、10 残基の場合は 6 種類の計 21 種類を切り出し、これらの Epitope の N 末端および C 末端と HLA class I の docking simulation を MOE (Molecular Operating Environment) Program Package を用いて合計 84 通りの組み合わせについて解析した (図 1)。得られた Epitope/HLA class I 複合体を Epitope と HLA class I の相互作用エネルギーおよび HLA class I の pocket からの根二乗平均変位 RMSD (root-mean-square displacement) 値から評価した。Force Field には MMFF94 を用いた。計算の結果から、8 残基 Epitope では B\*27/KRWIILGL、9 残基 Epitope では A\*24/RWIILGLNK、10 残基 Epitope では B\*27/KRWIILGLNK が Epitope/HLA class I 複合体を形成すると考えられ、この中でも最も相互作用エネルギーが安定な B\*27/KRWIILGLNK が AIDS を発症しない HIV-1 感染者の持つ Epitope/HLA class I 複合体の組み合わせであると予想される。現在、コンピューターを用いて予想された Epitope/HLA class I 複合体が実際に CTL によって認識されるか否かを生化学実験によって検証中である。

### 3.2 G タンパク質と生体膜との相互作用

生命の基本単位である細胞は、細胞膜によって外界から隔てられ、特異な反応場を形成している。薬物受容体の多くも、細胞膜上に存在しており、細胞膜の影響なしには、その機能を発揮することはできない。また、糖鎖は、細胞膜やタンパク質表面に結合し、様々な機能を付加している。このような生体分子に結合した糖鎖は特に “glycan” と呼ばれ、近年、その機能の解明が急速に進んできている。生体分子の分子動力学 (MD) シミュレーションは、AMBERやCHARMMなどの汎用力場の登場により、多くの成果を収めてきた。しかし、生体膜や糖鎖のシミュレーション、特に膜に糖鎖が結合した糖脂質二重膜のシミュレーションは全くなされていない。なぜなら、膜や糖鎖は、タンパク質と異なり、計算の初期構造を構築することが以下の理由により、タンパク質に比べて格段に難しいからである。(1) 生体膜は多種の脂質の混合物である。(2) 表裏で脂質が非対称的に分布している。(3) 性質の似た脂質がクラスターを形成している。(4) 糖鎖は分岐した構造を持っている。(5) 糖が結合した糖脂質が存在する。

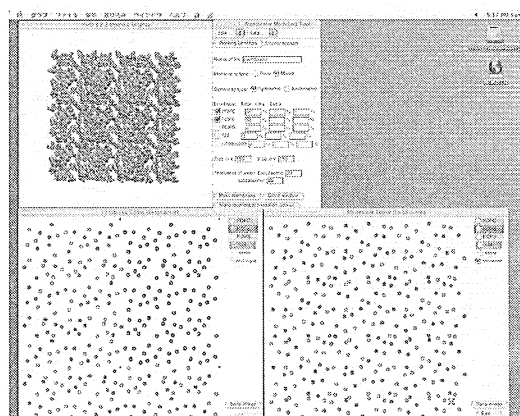


図 2 : GLYMM の Mac OS X での起動

生体分子の MD シミュレーションの結果は、イオン濃度などの周囲の環境に大きく影響を受けることが知ら

れている。そのため、MDシミュレーションにおいて、精密な初期構造を構築することが、実験結果を反映するために必須である。そこで、我々はどんな生体膜や糖鎖でも自動で構造を構築し、生体条件に近い構造を作成するプログラム GLYMM (GLYcan and Membrane Modeling、図2)を開発してきた。そして、その構造を用いたMDシミュレーションを行い、糖脂質二重膜、非対称性二重膜、さらに、膜にタンパク質を結合させたモデルについて、その性質の再現を試みた。

すべての生体膜モデルはGLYMMを用いて構築した。これらに対して、310K、1atm でMDシミュレーションを行った。溶媒として水分子を用い、さらに [NaCl] = 150 mMとなるようイオンを周囲に発生させた。計算を簡略化するために、重原子-水素原子間にSHAKE近似を用い、周期境界条件下でPME法、及び12Åのcut-offを用いてクーロン項、vdW項を計算した。計算プログラムはNAMDを用いた。力場パラメーターは、脂質には charmm27\_lipid, 糖鎖には PARM22を用いた。図3に、糖脂質(GM1)二重膜のMDシミュレーション後の構造を示す。コレステロール(Chol)を含むスフィンゴ脂質(SM)系の方が、コレステロールなしのリン脂質(POPC)系より、膜厚が大きくなり、膜面積は小さくなった。膜厚の値も、実験値と一致しており、MDシミュレーションによって、糖脂質二重膜の構造を再現できた。また、コレステロールを含む膜では糖鎖がクラスターを形成していた。これも、実験事実を反映していた。図4に、非対称性リン脂質二重膜のMDシミュレーション後の構造を示す。脂質分子の組成は同じであるが、コレステロールを含む膜の方が、膜厚が大きくなり、これも実験事実を反映する結果となった。この膜モデルにタンパク質を結合させ、MDシミュレーションを行い、膜上でのタンパク質の挙動を観察したところ、膜界面での脂質分子とタンパク質の相互作用を原子レベルで観察することに成功している(図5)。

生体膜・糖鎖構造構築プログラム (GLYMM) は、MDシミュレーションと組み合わせることで、多くの生体分子の熱力学的性質を解明するために有用であると考えられる。今後、さらに多くの生体膜や糖鎖、膜タンパク質のシミュレーションを行うことで、生体分子の性質を分子論的に解明できるようになると期待される。また、多くの薬物受容体は生体膜に埋もれていること、医薬品として近年開発が盛んな抗体は糖タンパク質であることから、これらのMDシミュレーションが今後、創薬分野において重要になると予想される。

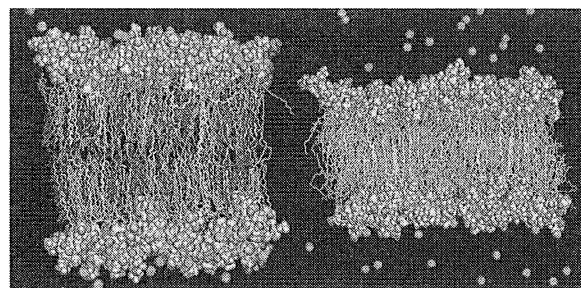


図3：シミュレーション後の糖脂質膜の構造。糖鎖部分を vdW 球で表示。左：GM1/SM/CHL系、右：GM1/POPC系。水色球：Na<sup>+</sup>、緑球：Cl<sup>-</sup>、黄色：GM1、青：コレステロール、緑：SMまたはPOPC

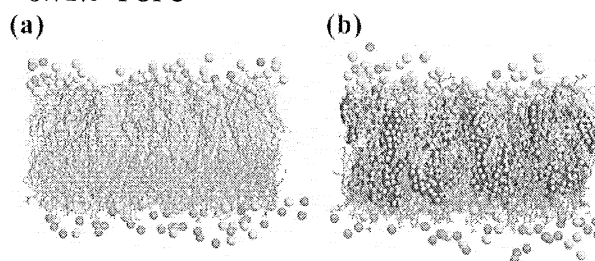


図4：非対称性脂質二重膜の構造。黄球：Na、緑球：Cl。(a)表(下)：POPC(オレンジ)、裏(上)：POPE(黄) / POPS(赤)(b)(a)にコレステロール(黒)を入れたもの。

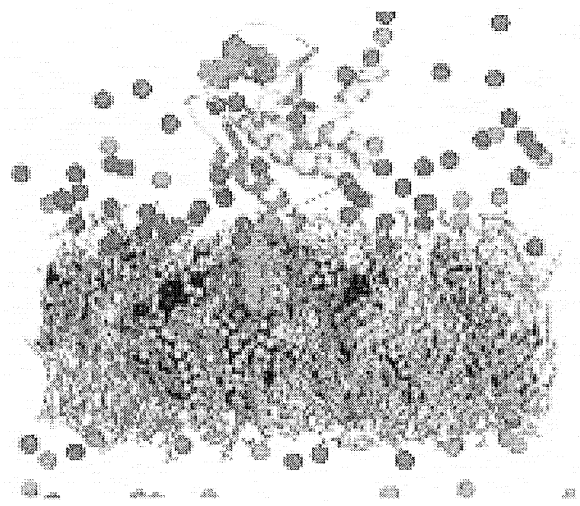


図5：シミュレーション後のタンパク質-膜複合体の構造。タンパク質を黄色、タンパク質に結合している低分子を赤、Naを青、Clを緑で表す。

### 3.3 βラクタマーゼに対抗する薬物の解析

1929年のA.Flemingによるペニシリンの発見により抗生物質は病原微生物に対する化学療法の根幹として発展してきた。しかし、化学療法剤に耐性を持つ病原微生物の増加が院内感染をはじめとした臨床現場において問題となっている。これらの病原微生物は化学療法剤を分解する酵素を産生することで、化学療法剤を不活化していることが明らかとなっている。化学療法剤の中でも重要な位置を占めるβ-lactam系抗生物質およびその関連化合物は、病原微生物が産生するβ-lactamaseにより加水分解され、耐性の原因となっている。β-lactamaseにはアミノ酸一次配列の相同性により分類された4つのクラスがあり、Class A,C,Dは活性部位にSerine残基を持つSerine-β-lactamase、Class BはZnをco-factorとするMetallo β-lactamaseに区別される。この中でSerine-β-lactamaseは、Serine proteinaseと同様に反応中間体としてアシル酵素中間体を生じることが知られており、これと同様にSerine-β-lactamaseによる基質不活化反応はアシル化反応と脱アシル化反応の二段階反応である。このうち脱アシル化反応においてClass AではLys73とGlu166、Class CではLys73とTyr150がそれぞれアシル化酵素にプロトンを供与する残基、水分子のプロトンを受容する残基として反応の開始に必須であることが知られているが、Class DではX線結晶構造解析によりアシル化酵素にプロトンを供与する残基であるLys70は認められるものの、水分子のプロトンを受容できる酸性アミノ酸残基が活性中心に認められない。そこでClass Dにおけるプロトン受容可能残基として、プロトン化されていない中性Lys70がその役割を担っていると仮説(図6)を立て、アシル酵素中間体における中性Lys70の水分子保持能を分子動力学計算によって検証することでClass D β-lactamaseの脱アシル化反応メカニズムを解析した。また、近年の研究でカルバモイル化されたLys70が高い加水分解活性を示すことが明らかとなっており、カルバモイル化の影響もあわせて検証した。

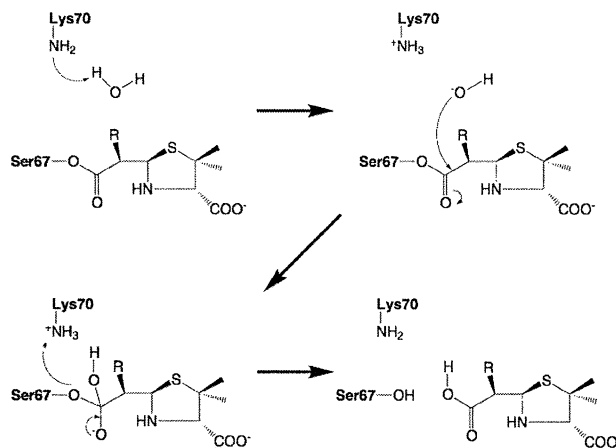


図6：ClassD βラクタマーゼの中性Lys70による脱アシル化反応スキーム。中性Lys70がプロトンの受容と供与の双方に関与する。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 畑、田中、藤井、根矢、星野： J. Phys. Chem. B, **109**, 16153-16160 (2005)
- ★[2] 平野、新本、畑、津田、星野： J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **757**, 19-27 (2005)
- ★[3] 西山、渡邊、星野、大泊： Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 8210-8215 (2005)
- ★[4] 森、畑、根矢、星野： J. Am. Chem. Soc. **127**, 15127-15137 (2005)
- ★[5] 岩本、大出、太田、簾、畑、根矢、星野： Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L1370- L1372 (2005)
- ★[6] 山中、沖本、根矢、畑、星野： J. Mol. Struct.: THEOCHEM, **758**, 97-105 (2006)
- ★[7] 西山、渡邊、星野、大泊： Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 1021-1025 (2006)
- ★[8] 中嶋、佐藤、星野、山崎、齊藤： J. Biol. Chem. in press (2006)
- ★[9] 大出、根矢、畑、杉浦、星野： J. Am. Chem. Soc. in press (2006)
- ★[10] 森、他：フィジカルファーマフォーラム, 2005年3月；日本薬学会第125年会、2005年3月；25th International CBI conference, 2005年8月；日本機械学 第18回計算力学講演会, 2005年11月；日本膜学会 膜シンポジウム, 2005年11月
- ★[11] 大出、他：日本薬学会第125年会、2005年3月；25th International CBI conference, 2005年8月；第53回日本ウイルス学会学術集会, 2005年11月；第19回日本エイズ学会学術集会, 2005年12月
- ★[12] 藤、他：フィジカルファーマフォーラム, 2005年3月；日本薬学会第125年会、2005年3月；日本レトロウイルス研究会夏期セミナー, 2005年6月

# 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, 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、Sareeya Bureekaew、中谷直輝、山本大輔、渡邊敬宏 (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) ビニルクロライドとその誘導体の励起スペクトルと光解離：SAC-CI法による研究
- (1.2) 核酸塩基の Circular Dichroism スペクトル
- (1.3) オキシヘム類縁体と酸素分子の可逆的結合過程に関する理論的研究
- (1.4) 13族元素 (Ga, In, Tl) テトラハロゲン化物の NMR 化学シフトのメカニズムと相対論的效果

### 2 研究方法・計算方法

- (2.1) (1.1-2)の研究には SAC-CI法(SAC-CIプログラム)を用いた。
- (2.2) (1.3)の研究には密度汎関数法により構造最適化を行なった。
- (2.3) (1.4)の研究には GUHF 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 2<sup>nd</sup> order)に基く NMR 計算プログラムを用いた。

### 3 研究成果

#### (3.1) ビニルクロライドとその誘導体の励起スペクトルと光解離：SAC-CI法による研究

大気汚染物質であるビニルクロライドとその誘導体については、以前より様々な研究が行われてきた。しかし、今日においても依然として未解決な問題が複数残されている。励起スペクトルにおいて最も吸収強度の大きいピークは、以前より $\pi-\pi^*$ 状態に帰属されてきた。また、光化学については以前より $n-\sigma^*$ 状態において前期解離するとされてきた。しかしながら最近の研究では、光吸収ピークについては $\pi-3s$ 励起に帰属され、前期解離する状態は $\pi-\sigma^*$ 状態であるという報告がなされた。そこで本研究では、SAC-CI法を用いて励起スペクトルを帰属し、C-Cl解離についてのポテンシャル面を計算することで光解離のメカニズムについての検討を行った。

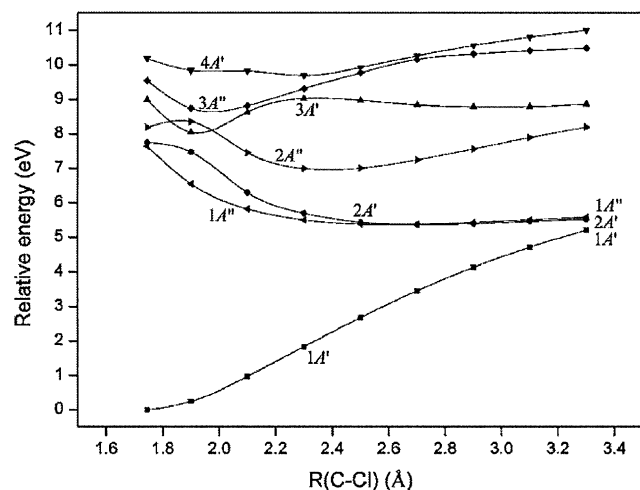


Fig.3.1.1. Adiabatic PES along C-Cl bond.

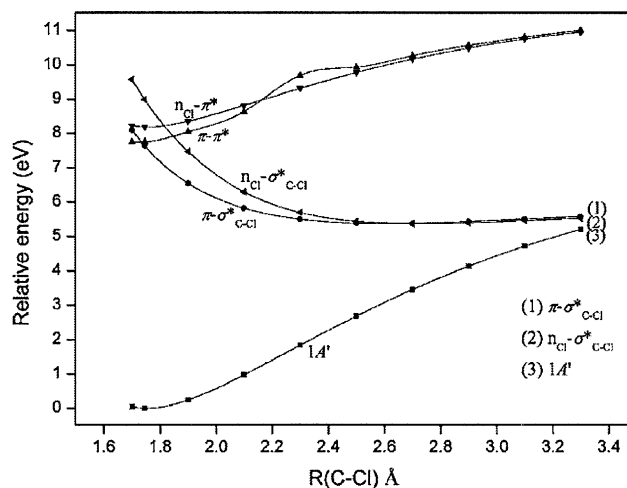


Fig. 3.1.2 Diabatic PES along C-Cl bond.

SAC-CI 計算の結果、最も吸収強度の強い状態は $\pi-\pi^*$ 状態であると帰属された。計算された励起エネルギーは 6.96 eV であり、実験結果(6.7-6.9eV)と良く一致している。 $\pi-3s$ 励起状態は 6.81eV と計算されたが、吸収強度は 0.01 au 程度であり、 $\pi-\pi^*$ 励起状態の約 1/30 にしか過ぎない。

また、励起状態における C-Cl 結合の解離ポテンシャル面(PES)の計算を行った。Figs. 3.1.1 にいくつかの低



い励起状態についての adiabatic PES を示す。平衡構造で $\pi$ - $\pi^*$ 状態である  $2A''$ 状態の PES は C-Cl 距離 1.85Å 付近で avoided crossing が見られ、より伸びた結合長では  $n$ - $\sigma^*$ 状態に性質が変化し、ポテンシャル面は解離性を示している。そこで diabatic PES を求めると、1.85Å 付近で $\pi$ - $\pi^*$ 状態と  $n$ - $\sigma^*$ 状態が交差していることが明確になる。つまり、 $\pi$ - $\pi^*$ 状態から  $n$ - $\sigma^*$ 状態を経て解離に至ることが分かる。他方で $\pi$ - $\pi^*$ 状態と $\pi$ - $\sigma^*$ 状態は対称性が異なるが、エネルギー的に近接している。C=C 結合の回転が C-Cl 結合の伸縮と混合した際にはこの2つの状態は混合し、 $\pi$ - $\sigma^*$ 状態を経た解離が起きることが示唆された。

### (3.2) 核酸塩基の Circular Dichroism スペクトル

DNA や RNA に含まれている核酸塩基の励起状態の物性は生命科学のみならず材料科学においても注目されている。CD スペクトルと光吸収スペクトルはピーク強度の発現機構が異なるので、理論的な帰属が極めて有用になる。本研究では uridine と thymidine (図 1)の旋光性について、Circular Dichroism (CD)スペクトルの計算を行い、実験スペクトルの帰属を行なった。

図3.2.2にSAC-CIにより計算されたCDスペクトル(青線)を実験結果(赤線)と比較した。SAC-CI波動関数を用いて計算されたCDスペクトルは実験結果を再現した。特に260-280nmの正のピークは旋光強度が正である $\pi$ - $\pi^*$ と負である $n$ - $\pi^*$ の相殺の結果であることが興味深い。

また、uridineの $\pi$ - $\pi^*$ 軌道は平面的なuracil部分に局在するにも関わらず、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移が光学活性を示す。また、光吸収の強度が極めて小さい $n$ - $\pi^*$ 遷移の旋光強度が大きくなる理由についても関心が持たれる。そこで次式を用いて、旋光強度  $R_{ab}$  について解析を行なった。

$$R_{ab} = \text{Im}[\vec{\mu}_{ab} \parallel \vec{m}_{ab} \cos \theta]$$

ここで、 $\vec{\mu}_{ab}$ 、 $\vec{m}_{ab}$ 、 $\theta$ は電気、磁気遷移双極子モーメント、それらの為す角である。対称な系では $\vec{\mu}_{ab}$ と $\vec{m}_{ab}$ が直交し、光学不活性となる。解析の結果、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移では $\theta$ の90度からのずれは微小であるにも関わらず、 $\vec{\mu}_{ab}$ と $\vec{m}_{ab}$ の絶対値が大きいため旋光強度が強くなる。また、 $n$ - $\pi^*$ 遷移では $n$ 軌道がuridineの糖部分にも広がるため $\theta$ のずれが大きくなり、旋光強度の大きさの原因となることが分かった。

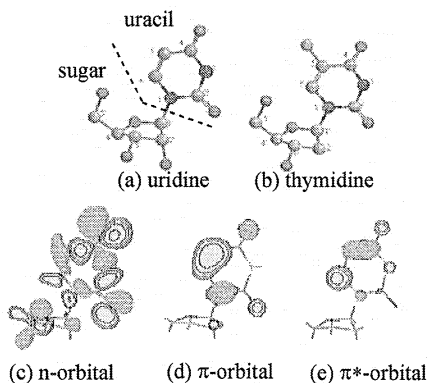


Fig. 3.2.1. (a)uridine と(b)thymidine の構造。(c)糖部分にも分布する  $n$ - $\pi^*$ 軌道。(d)と(e)は uracil だけに布する  $\pi$ -と  $\pi^*$ -軌道。

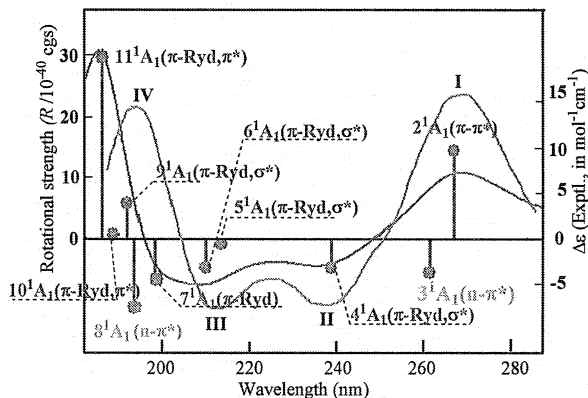


Fig. 3.2.2 Uridine の CD スペクトル。赤線は実験値、青線は SAC-CI による理論値。

### (3.3) オキシヘム類縁体と酸素分子の可逆的結合過程に関する理論的研究

生体内での酸素運搬または貯蔵蛋白質であるヘモグロビンやミオグロビンにおいては、ヘム（鉄ポルフィリン錯体）が酸素分子を結合するアクティブサイトである。ヘムにおける酸素結合に関しては2つの重要な性質、(i)スピン状態の変化、(ii)鉄の面外位置の変化、がある。本研究前半ではこれらの2つの点に着目してヘムにおける酸素結合を理論的に研究した。

また、実験研究から天然のミオグロビン中の鉄ポルフィリン錯体をポルフィリン類縁体（本研究では鉄ポルフィセン錯体、鉄コルフィセン錯体を扱った。）に置き換えることにより、再構成されたミオグロビンが天然ミオグロビンとは大きく異なる酸素親和性やその他の性質を示すことが明らかになった。そこで、本研究後半ではヘム（鉄ポルフィリン錯体）と比較しながらこれら類縁体錯体における酸素結合を理論的に研究した。我々は DFT 法を用い各スピン状態での構造と電子状態およびポテンシャル面を求めることにより酸素の結合メカニズムを調べた。

まずヘムにおける酸素結合について述べる。鉄-酸素間距離および鉄の面外位置という2つの反応座標によ

酸素結合に対するポテンシャル面を三重項状態および一重項状態で求め、反応経路に沿ったポテンシャルカーブを Fig. 3.2.1(a)に示した。三重項状態の面は全体的に解離的で、一重項状態は吸着的な面を示すことが分かった。従って、酸素の結合過程は解離状態の三重項状態のままでは酸素は結合できないが、結合過程の途中で見られる系間交差の点で三重項状態から一重項状態に遷移することにより酸素が結合できるようになることが分かった。

次に、類縁体における酸素結合について述べる。Fig. 3.2.1(b,c)にそれぞれ、鉄ポルフィセン錯体および鉄コルフィセン錯体に関するポテンシャルカーブを(a)の鉄ポルフィリン錯体と同様に示した。酸素の解離状態で鉄が面外位置にあるとき、鉄ポルフィセン錯体は三重項状態が鉄ポルフィリン錯体に比べ不安定化し、鉄コルフィセン錯体は逆に安定化していることが分かる。この相違が結果的に酸素結合メカニズムと酸素親和性に最も大きな影響を与えていると考えられる。鉄ポルフィセン錯体の酸素結合メカニズムは鉄ポルフィリン錯体や鉄コルフィセン錯体のように途中で系間交差を伴わないことが分かった。また、酸素親和性は、鉄ポルフィセン錯体>鉄ポルフィリン錯体>鉄コルフィセン錯体の順に大きく、これは実験結果と一致した。

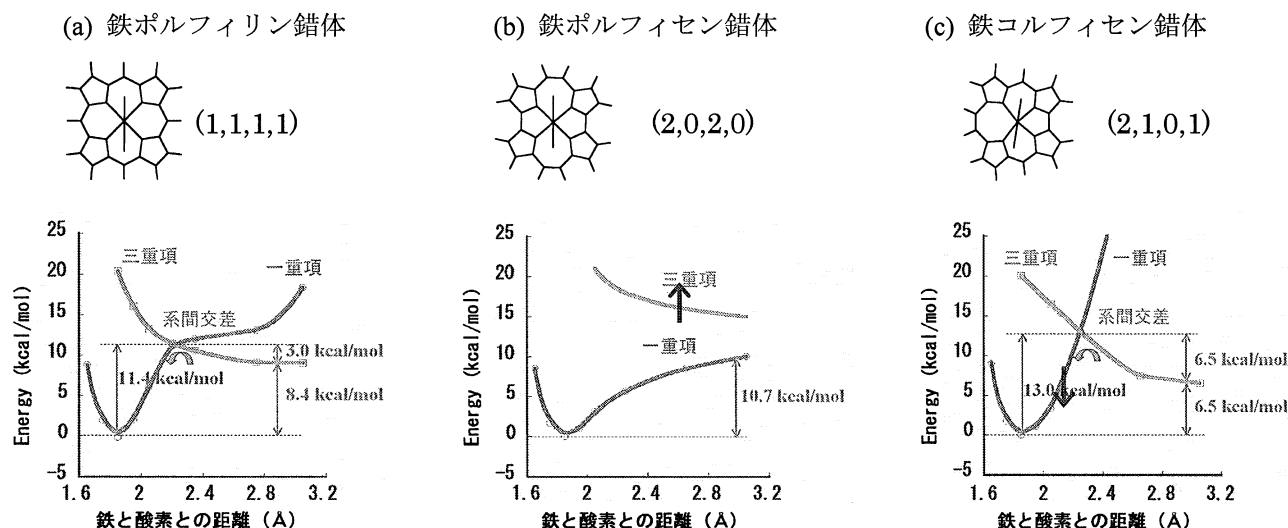


Fig. 3.3.1 酸素結合のポテンシャルカーブ

#### (3.4) 13族元素 (Ga, In, Tl) テトラハロゲン化物のNMR化学シフトのメカニズムと相対論的効果

我々の研究室のこれまでの研究で Ga, In 化合物では唯一の p 電子が、化学結合に使われるため電子による磁気遮蔽への寄与が非常に小さい事がわかっている。さらに重元素である Tl では相対論効果に由来するフェルミコンタクト(FC)項の大きな寄与が予測され、FC 項は共鳴原子の s 電子が寄与する。本研究でこうしたメカニズムを非相対論的計算(RHF法)と相対論的計算(QR-GUHF法)により理論的に明らかにすることを目的とした。

1. Ga, In の NMR 化学シフト: Fig. 3.4.1 に Ga, In に対する NMR 化学シフトを示す。Ga, In 共に重ハロゲンの高磁場シフトは配位子からの相対論効果によるものである。GaMe<sub>3</sub> については Me が軽い配位子であるために、配位子からの相対論効果が小さいことも確認できる。さらに p 電子の磁気遮蔽への寄与が小さいことにより、GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> の化学シフトが小さくなる。Ga, In の化学シフトのメカニズムは主に配位子からの相対論効果が重要である。

2. Tl の NMR 化学シフト: Fig. 3.4.2 に Tl に対する NMR 化学シフトを示す。Ga, In と同様重ハロゲンからの相対論効果も確認できる。GaMe<sub>3</sub> とは異なり、配位子からの相対論効果が小さい TlMe<sub>3</sub> においても相対論効果が確認される。これは Tl 自身の相対論効果によるものである。さらに GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> に比べ、TlCl<sub>3</sub> ではかなり大きなシフトを観測することができる。Tl においても Ga, In 同様 p 電子からの磁気遮蔽への寄与が小さいため、これは s 電子を反映する FC 項が主要因であると考えられる。さらにこの場合 valence の電子状態を考えると正四面体型の TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>は sp<sup>3</sup>混成軌道を平面三角形型の TlMe<sub>3</sub>は sp<sup>2</sup>混成軌道をとるため、より s 性の強い TlMe<sub>3</sub> の FC 項が大きくなる。これが化学シフトになって現れてくる。

相対論効果を考慮することで Tl の化学シフトを正確に再現することができた。Tl の化学シフトのメカニズムは配位子からの相対論効果と Tl からの相対論効果の両方が重要である。

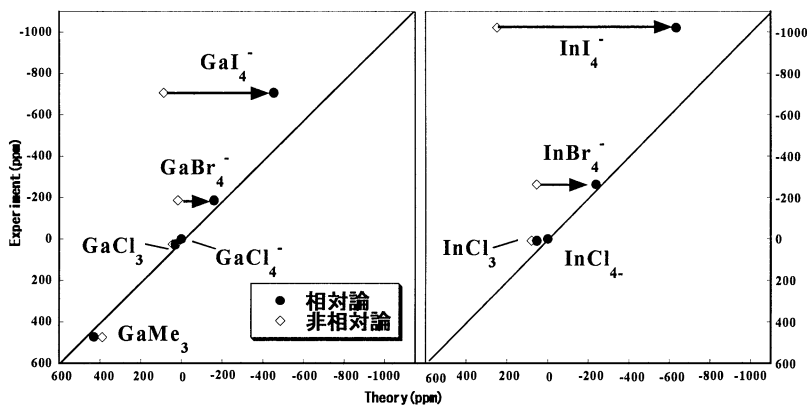


Fig. 3.4.1 (左)Ga の NMR 化学シフト及び、(右)In の NMR 化学シフト

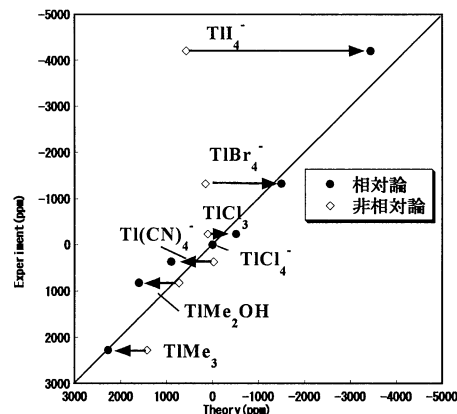


Fig. 3.4.2. Tl の NMR 化学シフト

#### 4 発表・出版業績または予定

##### 出版業績

- (1)M. Ehara, M. Ishida, H. Nakatsuji, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 70, 881-904 (2005). (Paldus Volume)
- (2)M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, *J. Chem. Phys.* 122, 234319-1-10 (2005).
- (3)K. Fujimoto, J. Hasegawa, S. Hayashi, S. Kato, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, 414, 239-242 (2005).
- (4)J. Hasegawa, T. Kimura, and H. Nakatsuji, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 9, 305 (2005).
- (5)M. Kato, M. Hada, R. Fukuda, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 408, 1150-156 (2005)
- (6)M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, In "Theory and Applications in Computational Chemistry", C. E. Dykstra, G. Frenking, S. K. Kim, G. E. Scuseria, Gustavo E. (eds), Elsevier Science, (2005).
- (7)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.*, 94, 243004 1-4 (2005).
- (8) R. Fukuda and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 123, 044101-1-10 (2005).
- (★9)J. Hasegawa, M. Isshiki, K. Fujimoto, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Letters*, 410, 90-93 (2005).
- (★10) H. Nakashima, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 27, 426-433 (2006).
- (11)J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Letters*, 34, 1356-1357 (2005).
- (12)J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Chem. Letters*, 34, 1242-1243 (2005).
- (13) Y. Ohtsuka and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 124, 054110-1-5 (2006).
- (14)S. Arulmozhiraja, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 124, 034312-1-6 (2006).
- (15)M. Matsumoto, K. Ueda, E. Kuk, H. Yoshida, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, K. Kuramoto, M. Ehara and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 417, 89-93 (2006).
- (16)Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 123, 164113-1-9 (2005).
- (17)M. Ehara, M. Nakata, H. Nakatsuji, *Mol. Phys.* in press.
- (18)P. Poolmee, S. Hannongbua, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Polymer*, 46, 6474-6481 (2005).
- (19)H. Nakatsuji, N. Matsumune, and K. Kuramoto, *J. Chem. Theor. Comp.* 1, 239-247 (2005).
- (★20)H. Nakashima, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* in press.
- (★21)S. Bureekaew, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* in press.
- (22)M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Matsumoto, T. Hatamoto, X.-J. Liu, T. Lischke, G. Pruemper, T. Tanaka, C. Makochekanwa, M. Hoshino, H. Tanaka, J. R. Harries, Y. Tamenori, K. Ueda, *J. Chem. Phys.* 124, 124311-1-8 (2006).
- (23) B. Saha, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 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、竹森陽平、青山泰崇（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に代表される炭素ナノ材料は、ナノテクノロジーへの応用が期待されている。すでに、炭素ナノ材料を使った電子デバイスの試作も行われており、将来の実用化も期待されている。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、シリコンテクノロジーにおいてそうであったように、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。しかし、炭素材料の欠陥の研究は、最近始まったばかりであり、研究結果の集積は少ない。そこで、本研究では、グラフェンシートにおける基礎的な欠陥の構造、安定性を議論する。とくに、炭素原子が、1個または、複数個抜けてできた欠陥である原子空孔につき、第一原理計算をおこなった。

### 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を行う。この計算では、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、密度汎関数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。

### 3 研究成果

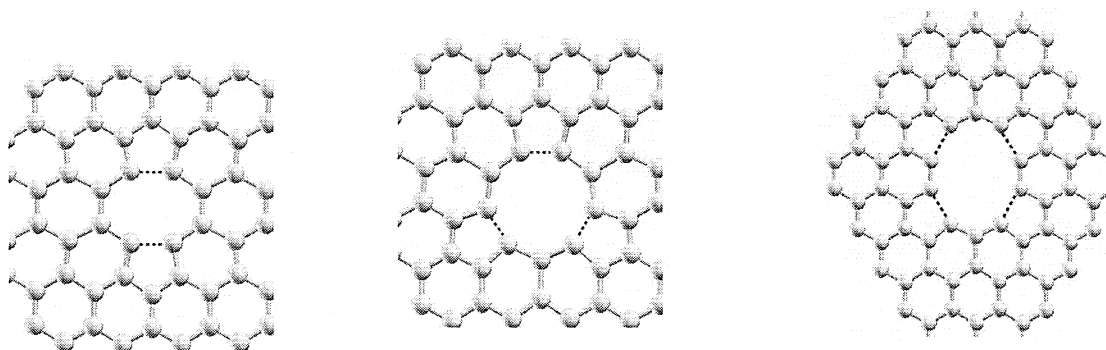


図1 2原子空孔、4原子空孔、6原子空孔の最安定構造。

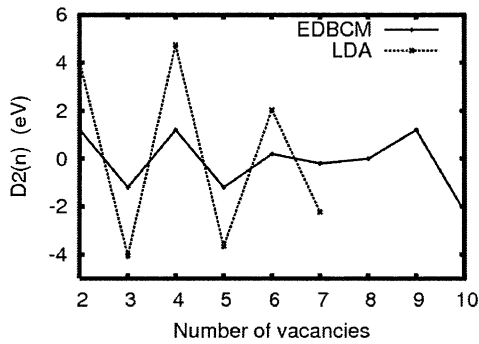


図2 解離エネルギー。  $D_2(N) = (E(N+1) + E(N-1)) / 2$ 。ここで、 $E(N)$ は、 $N$  原子空孔の生成エネルギーを表す。

第一原理計算により、単原子空孔から、8 原子空孔までの安定原子配置を決定した。その何れにおいても、大きな格子緩和により、5 員環が生成することを見出した。図1に2 原子空孔、4 原子空孔、6 原子空孔の最安定原子配置を描いている。これまで、6 原子空孔に関しては、陽電子消滅実験の解析から、環状に6 原子が抜けてできたものが最安定だと結論されていた。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。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り入れた本計算から、6 原子空孔の最安定構造は、5 員環を4 個生成した構造(図1)であることが明らかとなった。空孔の安定性を調べるため、解離エネルギーを計算した(図2)。2,4,6 原子空孔の解離エネルギーは大きく、本研究から従来言われていた6 の魔法数のほか、2,4 も魔法数であることが明らかとなった。従来のダングリングボンドカウンティングモデルを拡張し、Extended dangling bond counting model (EDBCM)を提案する。このモデルでは、生成エネルギーが、

$$E = 2.3N_{db} + 1.2N_p \quad (1)$$

で与えられる(単位は eV)。ここで、 $N_{db}$ は、格子緩和を起こす前のダングリングの数、 $N_p$ は格子緩和後に生成した、5 員環の数である。このモデルから、6 の次の魔法数は9 であると予想される(図2)。

#### 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) Magic Number in Graphene Multivacancy, K. Yamashita, M. Saito, and T. Oda, International Conference of Defects in Semiconductors, 2005 淡路島.
- (3) ★Atomic geometry and stability of mono-, di- and tri-vacancies in graphene, K. Yamashita, M. Saito, and T. Oda, Jpn. J. Appl. Phys., 印刷中
- (4) シリコン表面上の半金属 Bi 超薄膜の同素変態, T. Nagao, S. Yaginuma, J. T. Sadowski, M. Saito et al., 表面科学 26, 344-350 (2005)
- (5) Stability of the quasicubic in the initial stage of the growth of bismuth films on Si(111)-7×7, J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Sakurai, A. Orenhkin, M. Saito, and T. Ohno, J. Appl. Phys. 99, 14904-1-14904-4 (2006).

# 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、川島雪生、伊藤暁（名大）、依田隆夫（長浜バイオ大）、小久保裕功（ヒュー  
ストン大）、西野正理（物質・材料研究機構）、小野ゆり子（北大）

### 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  
っていて、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（バーク、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、 $\alpha$ ヘリックス構造と $\beta$ 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、 $\alpha$ ヘリックスを作るタンパク質では、AMBER99 と CHARMM22、 $\beta$ 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の最適化法を提案した (柴、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、拡張アンサンブル法の開発としては、マルチバーリック・マルチサーマル法の分子動力学法版の詳細を与えた (実績 19)。また、マルチオーバーラップ法の分子動力学法版の詳細も与えた (実績 20)。

水分子をあらわに取り入れたレプリカ交換マルチカノニカル分子動力学シミュレーションによって、アミノ酸数が13個のC-ペプチドのような小ペプチドにおいて $\alpha$ ヘリックス構造がなぜ安定なのかは、2組の側鎖間相互作用によることを示した (実績 13)。また、水中とアルコール中の小ペプチドのレプリカ交換分子動力学シミュレーションにより、アルコールの方が水より2次構造を安定化することを示した (実績 16)。更には、水をあらわに取り入れたレプリカ交換分子動力学シミュレーションによって、 $\beta$ 2ミクログロブリンのペプチドフラグメントのアミロイド形成が $\beta$ ヘアピン構造の形成と強い相関を示すことを見出だしたり (実績 17)、X線1分子測定に関わる合成ペプチドの $\alpha$ ヘリックス構造の安定性とペプチド末端を固定することの関係を調べた (実績 18)。

ここでは、 $\beta$ 2ミクログロブリンのフラグメントのレプリカ交換分子動力学 (REMD) シミュレーションの結果 (実績 17) について少し詳細を述べることにする。フラグメントは残基番号21~31の部分 (11残基) であり、そのアミノ酸配列は、NFLNCYVSGFH である。このペプチドフラグメントを半径21Åの水球に入れた (水分子の数は1205個であった)。この系において、64個のレプリカを用意し、温度は250 K から700 K の間に64個分布させた。そして、ランダムな初期構造から REMD シミュレーションを実行した。図1に得られた $\beta$ ヘアピン構造を示す。

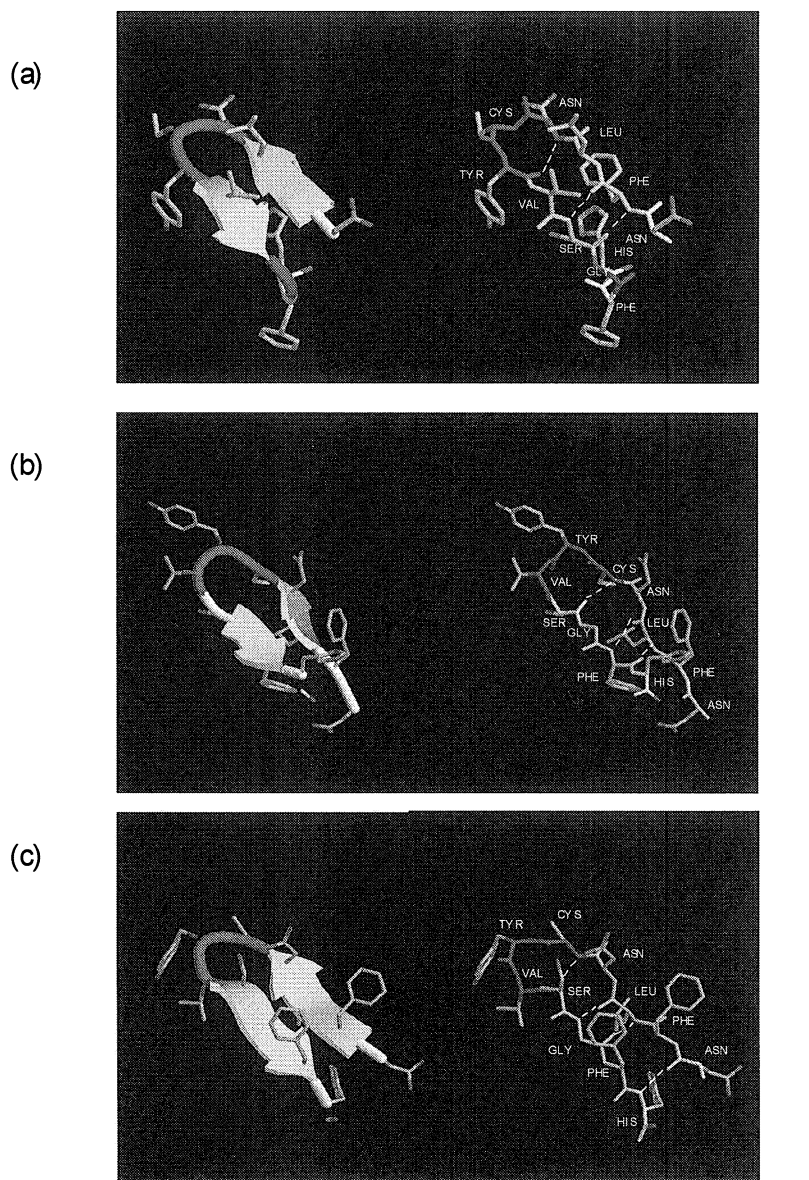


図1. REMD シミュレーションで得られた $\beta$ 2ミクログロブリンの $\beta$ ヘアピン構造の例。

これらの $\beta$ ヘアピン構造が横につながって、アミロイド線維が形成されると推測した。この系の NMR 実験が我々の推測が正しいかどうかを判定するためのデータを提供するであろう。

#### 4 発表、出版実績

##### 国際会議招待講演

1. 岡本 US-Japan Symposium on Folding and Design, 2005 年 5 月, Philadelphia, U.S.A.
2. 岡本 2005 International Conference on Scientific Computation and Differential



- Equations, 2005 年 5 月, Nagoya, Japan
3. 岡本 CECAM Workshop: Rugged Free Energy Landscapes: Common Computational Approaches in Spin Glasses, Structural Glasses and Biological Macromolecules, 2005 年 6 月, Lyon, France
  4. 岡本 1st NAREGI International Nanoscience Conference, 2005 年 6 月, Nara, Japan
  5. 岡本 The 1st CRIS International Symposium on Computational Science and Neuroscience, 2005 年 6 月, Sapporo, Japan
  6. 岡本 International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005, 2005 年 12 月, Nagoya, Japan.
  7. 岡本 2006 NCTS Spring Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, 2006 年 3 月, Taipei, Taiwan

国際会議会議録

8. 奥村、岡本 *Physica A* **350**, 150 (2005).
  9. 奥村、岡本 *Comp. Phys. Commun.* **169**, 317 (2005).
- 総説・解説
10. 永瀬、岡本 「分子科学者が挑む 12 の謎」 第 11 章 (化学同人, 2005)
  11. 榮、岡本 *生物物理* **45**, 145 (2005).
  12. 奥村、岡本 *物性研究* **85**, 341 (2005).
- 論文
13. 杉田、岡本 *Biophys. J.* **88**, 3180 (2005).
  14. 村田、杉田、岡本 *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 411 (2005).
  15. 村田、杉田、岡本 *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 433 (2005).
  16. 吉田、山口、岡本 *Chem. Phys. Lett.* **412**, 280 (2005).
  17. 西野、杉田、依田、岡本 *FEBS Lett.* **579**, 5425 (2005).
  18. 川島、杉田、依田、岡本 *Chem. Phys. Lett.* **414**, 449 (2005).
  19. 奥村、岡本 *J. Comput. Chem.* **27**, 379 (2006).
  20. 伊藤、岡本 *J. Chem. Phys.* **124**, 104103 (2006).

# 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、池田 昌司、大西 裕也、楠本 公城、清水 孝保、横川 大輔、齋藤 健、天野 達夫、杉山 昭博、出井 丈也（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）、隅本 倫徳（山口大学工学部応用化学工学科）

### 1 研究目的、内容

最近の化学では、第2周期元素ばかりでなく、高周期元素や遷移金属元素、典型金属元素、有機官能基などを同一分子、同一系内に含む分子の構造、反応性が盛んに研究されている。このような系では打2周期元素の化学で中心的に働く $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ 軌道の他に、 $d$ 電子やhypervalencyやLewis塩基性に関連する空の軌道が互いに相互作用し、多様な構造と反応性の原因になっている場合が多い。従って、多様な構造や反応性は電子状態と結合性に関連して、理解されるべきものである。この意味で、金属酵素の反応挙動、遷移金属錯体による触媒の有機合成反応、工業触媒反応、あるいは、分子素子、発光素子などの電子状態理論研究は極めて重要な知見を我々に与えてくれると期待される。同時に、これらの構造、結合性、反応性を理論的に明らかにしてゆく過程で、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である。

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検討した。また、遷移金属錯体によるアセチレン型 $Si_2H_2$ およびビニリデン型 $Si_2H_2$ の遷移金属錯体化による安定化を検討し、Rh(I)錯体によりビニリデン型 $Si_2H_2$ 種が安定化することを示した。 $\sigma$ 結合活性化反応にも興味を持ち、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  $\sigma$ 結合活性化反応に関する理論的研究を行い、 $\sigma$ 結合活性化反応の分子論的かつ統一的な理解と予測を行った。また、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。イリジウム錯体によるベンゼンの直接的ボリル化反応の理論的研究も行い、実験的に困難であった触媒活性種と触媒サイクルを解明した。さらに、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。昨年度は、微量の水分子の存在により、二酸化炭素の水素化反応が著しく促進されることを理論的に解明した。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パラジウム錯体による有機スズ化合物と有機ハライドの交差カップリング反応の理論的研究、一連の共役炭化水素と白金(0)錯体の結合エネルギーに対するDFT法の妥当性の検討、全エネルギーの分割による解析法の提案、溶媒和構造の精密解析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および03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 パラジウム(II)錯体による有機スズ化合物とヨードベンゼンの交差カップリング反応の理論的研究

Stille 反応は C-C 結合を形成する代表的な合成反応である。この反応は塩基やフッ化物を加えることにより、反応が加速されることが知られている。速度論的研究から Stille 反応の反応機構が提唱されているが<sup>3</sup>、遷移状態や中間体の構造、特にこの反応で最も重要なトランスメタル化過程の詳細は明らかでない。そこで本研究では DFT 法を用いて Stille 反応の反応機構の検討を行い、トランスメタル化の詳細、塩基やハロゲンの効果について理論的に明らかにした。

ヨードベンゼンの酸化的付加、ビニルスズ化合物の配位、ビニルスズ化合物とのトランスメタル化、スチレンの還元的脱離の活性障壁はそれぞれ 4.5, 15.3, 22.3, 10.5 kcal/mol であった。これよりトランスメタル化が Stille 反応の律速段階である事が示された。これは速度論的研究による結果と一致する。

トランスメタル化の遷移状態は生成物 Pd(Ph)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)(I-SnMe<sub>3</sub>) に比べ Sn-I 間距離は約 0.2Å 長く、Sn-(CH=CH<sub>2</sub>) 間距離は始原系 PdI(Ph)(CH<sub>2</sub>CHSnMe<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>) に比べ約 0.9Å も長いことから、遷移状態では Sn-(CH=CH<sub>2</sub>) 結合は切れかけていて、生成物寄りの遷移状態構造をとっている。トランスメタル化において Pd の d 軌道の電子密度はほとんど変化していない。このことから Pd は 2 価のまま 4 価を経由しない事、即ちトランスメタル化過程はビニルスズの酸化的付加を経ていないことが明らかとなった。遷移状態での相互作用を調べると、SnMe<sub>3</sub> 基とビニル基の間に結合性の軌道が存在し、また同時に SnMe<sub>3</sub> 基と I との間には重なり大きい結合性軌道の存在が示された。このことから、Sn は遷移状態で超原子価を取っており、トランスメタル化は 4 中心的に進行していると結論付けられる。トランスメタル化において、OH や F の場合には活性障壁は小さく(各々 6.4, 7.5 kcal/mol)、発熱過程である(各々、反応熱は -6.3, -1.9 kcal/mol)。一方、Cl や Br の場合には I の場合より活性障壁は低い(各々 16.3, 16.5 kcal/mol)、吸熱過程であること(各々、反応熱は 11.5, 11.6 kcal/mol)が明らかとなった。これらの結果は OH と F が Stille 反応を促進することを示している。これらの結果は、Sn-I, Sn-Br, Sn-Cl 結合はビニル-I, ビニル-Br, ビニル-Cl 結合より弱いのにに対し、Sn-OH, Sn-F 結合はビニル-OH, ビニル-F 結合より強いためであることが示された。

#### 3.2 共役炭化水素と白金(0)錯体の結合エネルギー

フラーレンやカーボンナノチューブ、それらの一部分とも考えられるコラニユレン(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)などの大きな π 共役系分子を含む遷移金属錯体は新規な物性を期待され、実験、理論の両面から興味もたれている。我々は、最近、DFT 法が Pt(PH<sub>3</sub>)(C<sub>60</sub>)、Pt(PH<sub>3</sub>)(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)などの大きな π 共役系分子と遷移金属の結合エネルギーを過小評価することを見出した。遷移金属と π 共役系分子の配位結合は一般に、共役系の π 軌道から金属の空の d<sub>z</sub> 軌道への電荷移動を含む σ 供与相互作用と、金属の d<sub>z</sub> 軌道から共役系の π\* 軌道への電荷移動を含む π 逆供与相互作用の寄与から成り立っているが(Scheme 1)、Pt(0)錯体では π 逆供与相互作用が強い。DFT 法による結合エネルギーの過小評価が π 逆供与相互作用の強い結合に起きるのか、一般にすべての金属錯体でおきるのか、明らかにすることは興味深い。本研究では π 逆供与性の強い錯体、σ 供与性と π 逆供与性双方が配位結合に寄与する錯体、σ 供与性の強い錯体を取り上げ、DFT 法による相互作用の過小評価がどのような系で起こるのか、その理由は何故か、を明らかにすることを試みた。

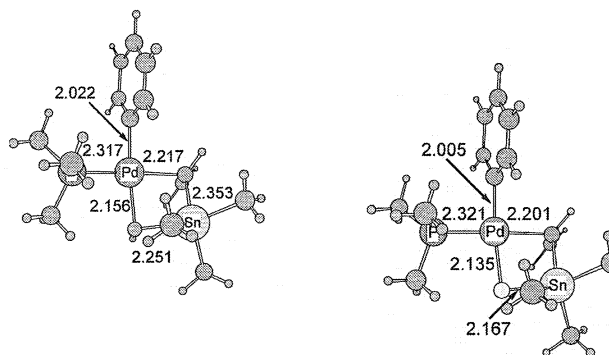


Figure 1. Transition state structures of transmetalation of Pd(OH)(Ph)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH-SnMe<sub>3</sub>) (left) and Pd(F)(Ph)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH-SnMe<sub>3</sub>) (right)

Table 1. The activation barriers and the reaction energies of transmetalation of PdX(Ph)(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CHSnMe<sub>3</sub>) (kcal/mol)

Ligand (X)	E <sub>a</sub>	ΔE
OH	+6.4	-6.3
F	+7.5	-1.9
Cl	+16.3	+11.6
Br	+16.5	+11.5

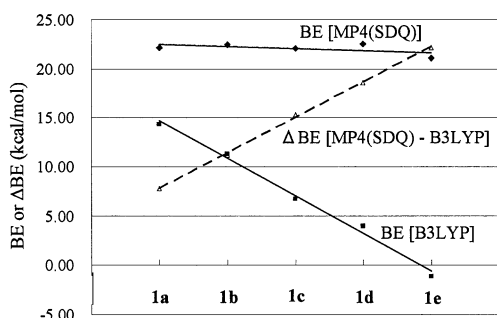
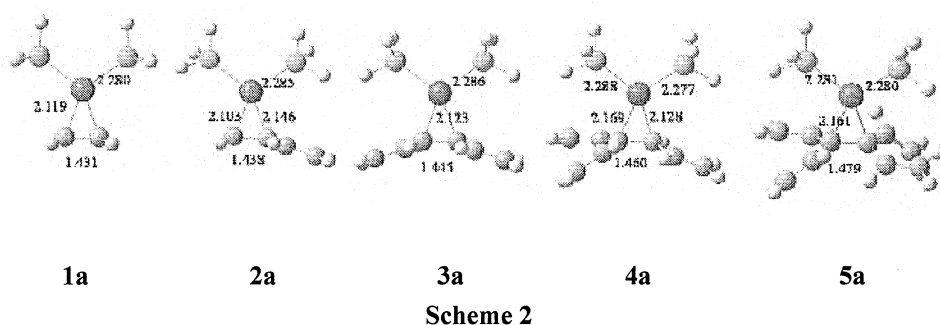


Figure 2. Binding energy of various conjugate systems

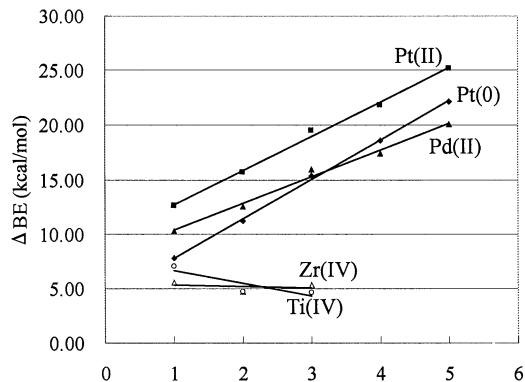


Figure 3. Binding energy of various conjugate systems with various metal complexes

小さくなって行き、MP4(SDQ)とDFT(B3LYP)法間の結合エネルギーの差はそれぞれ25 kcal/mol、20 kcal/molに達した(Fig. 3)。中心金属が  $d^0$  の電子配置をとっている錯体  $\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})^{\text{I}+}$ (4a-4c)、 $[\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})^{\text{I}+}$ (5a-5e)を取り上げた。これらの錯体では配位結合には  $\pi$  逆供与性相互作用の寄与がない。これらの錯体については立体障害により a から c までしか構造最適化できなかったが、MP4(SDQ)とDFT(B3LYP)法による結合エネルギーの差は5 kcal/mol 前後であり、オレフィン部分の構造によらず、ほぼ一定であった(Fig. 3)。

以上より、配位結合に  $\pi$  逆供与性相互作用を含む錯体においては、中心金属が結合する炭素原子の周りに  $\text{C}=\text{C}$  二重結合が増えるに従い、DFT法は結合エネルギーを過小評価するが、 $\pi$  逆供与相互作用を含まない錯体ではDFT法の結果が信頼できることが明らかとなった。モデル系での検討より、このDFT法による binding energy の過小評価は dispersion 相互作用の過小評価、あるいは、自己相関エネルギーの問題、left-right correlation の過小評価などの理由によると思われる。

### 3.3 電子状態の新規解析手法の開発

Pt(0)錯体として  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{n+2})$ 錯体を取りあげた(Scheme 1)。 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  (1a) から  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12})$  (1e)になるに従い、Ptが結合する炭素原子の周囲に  $\text{C}=\text{C}$  二重結合がひとつずつ増えている。これらの錯体において、中心金属Ptは  $d^{10}$  の電子配置を取り、 $\pi$  共役系の配位結合は  $\pi$  逆供与相互作用が強い。

1d, 1eのCCSD(T)計算は不可能であったため、1a から 1c についてCCSD(T)計算を行い、MP4(SDQ)と比較したが、両者の結合エネルギーはほぼ等しく、その差は0.3 kcal/mol以内であった。これらの結果からMP4(SDQ)法は結合エネルギーの評価において信頼できると考えられる。1a から 1eになるに従い、DFT(B3LYP)法による結合エネルギーは小さくなって行き、1eでは結合エネルギーがほぼ0となってしまった(Fig. 2)。一方、MP4(SDQ)による結合エネルギーは22~23 kcal/molで一定である。その結果、両者の差は1aから1eになるに従い大きくなる。この傾向は、用いたすべての汎関数(B3LYP、B3PW91、BLYP、SVWN)でも見られた。中心金属が  $d^8$  電子配置を取っているPt(II)、Pd(II)錯体  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})^{\text{I}+}$ (2a-2e)、 $[\text{PdCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})^{\text{I}+}$ (3a-3e)の配位結合には  $\sigma$  供与性、 $\pi$  逆供与性相互作用の双方が寄与している。2aから2e、3aから3eになるに従い、DFT(B3LYP)法による結合エネルギーは

分子間相互作用を考える際に、分子軌道法などの電子状態理論が与える計算結果は全系に広がった電子の波動関数や全系のエネルギーである。しかし、これは我々の直感的理解に合致しているとはあまり言えないだろう。例えば、分子シミュレーションなどで用いられている古典的な関数系に基づく相互作用では、多くの場合で、各分子を構成している原子間の相互作用を考え、その総和として分子間の相互作用を定める。そこで、通常量子化学計算で得られる系のエネルギーを、分子を構成する原子に局在化したエネルギー（一体項）と、各原子間に割り当てられるエネルギー（二体項）に分配する新しい方法を提案した。

表：新分配法に基づくエネルギー要素(kcal/mol)

Components	Ethane	Ethylene	Acetylene
C	-4.1	15.0	67.6
H	6.5	11.0	19.3
C-C	-109.9	-156.5	-293.3
C-H	-108.1	-111.3	-93.4
H...H(geminal)	14.1	16.5	
H...H(vicinal)	3.4	4.7	2.9
H...H(vicinal)	-1.8	-1.1	
C...H(vicinal)	11.1	13.3	-9.4

右表に、エタン、エチレン、アセチレンに対して同法を用いた結果を示す。計算は 6-31G\*\*を用いて HF 法で行った。C-C 結合は、それぞれ一重、二重、三重結合に対応していて、その結合力を直接反映している。その一方で、C-H 結合はいずれの場合も 100kcal/mol 程度とほぼ一定の値になっていることが分かる。一体項は各原子上にある電子数とその分極に由来し、孤立状態原子のエネルギーからの差に相当している。従来法に比べると一体項が比較的小さめになっていることが分かった。また同法を二分子間の相互作用の解析に用いたところ、上述のような分子内だけでなく分子間の相互作用の解析に対しても極めて有効であることが分かった。

### 3.4 レニウムの二核錯体の電子構造の理論的研究

オキソ架橋レニウムの二核錯体は金属間結合に由来した可視吸収スペクトルが存在することが知られている。例えば、 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{tpa})_2]^{4+}$  は 2 つの可視吸収が観測されており、tpa 以外の配位子 Metpa や Me2tpa に対しても同じく 2 つの吸収が存在する。本研究では、これらの錯体のモデル錯体  $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{NH}_3]^{4+}$  に関する電子状態計算を行い、錯体の構造と Re-Re 間結合及び電子状態の関連を明らかにした。構造の最適化には B3LYP 法を用いて、電子状態は MRMP2 法で詳細に検討した。 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{NH}_3]^{4+}$  では金属間結合に寄与する 6 つの軌道の軌道エネルギーが  $\sigma, \delta^*, \pi(\text{HOMO}), \pi^*(\text{LUMO}), \delta, \sigma^*$  の順に大きくなる。また、2 つの吸収が  $\delta^* \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*$  と  $\delta^* \rightarrow \delta$  遷移で、励起エネルギーがそれぞれ 2.12eV, 2.59eV であることを明らかにした。

## 4 発表、出版実績または予定

★T. Imabayashi, Y. Fujiwara, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *Organometallics*, 24, 2129-2140 (2005). ★Y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4021-4032 (2005). ★Y. Kuramoto, N. Sawai, Y. Fujiwara, M. Sumimoto, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *Organometallics*, 24, 3655-3663 (2005). ★S. Nakajima, M. Sumimoto, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, and K. Osakada, *Organometallics*, 24, 4029-4038 (2005). ★Y. Kameno, A. Ikeda, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 109, 8055-8063 (2005). ★D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, 123, 211102 (2005). S. Sakaki, in *Topics Organomet. Chemistry*, 12, 31-78 (2005). ★K. Saito, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, in press. S. Sakaki (Invited), *Pacificchem 2005* (Honolulu, Hawaii, USA). H. Sato (Invited), *Pacificchem 2005* (Honolulu, Hawaii, USA). S. Sakaki (Invited), *The International Symposium for Dynamic Complexes (ISDC) 2005* (Sendai, Japan). 横川, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2D05(東京, 2005.9)、杉山, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P046(東京, 2005.9)、中尾, 榊, 分子構造総合討論会 2P066(東京, 2005.9)、池田, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 2P077(東京, 2005.9)、大西, 中尾, 佐藤, 榊, 分子構造総合討論会 3P079(東京, 2005.9)、他、国際学会 6 件、国内学会 33 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、海老原昌弘、武沢一夫、夫馬康博、佐野義孝、野村師子、山田香織、山口純司、若山裕明（岐阜大・工）、森田正二（大産大・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、水和プロトンについて検討した。

### 2 計算方法

エネルギー計算に対し *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、密度反関数法、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) ケイ素分子を含む Diels-Alder 反応機構の特異性に関する理論的研究

Diels-Alder 反応はペリ環状反応の 1 つであり、有機分野の付加環化反応において重要な役割を担っている。この反応はジエンとジエノファイルから環を形成する反応であり、その反応機構については、反応に関与する結合の切断と形成が同時に起こる *concerted path* と、最初の結合形成の後 *bi-radical* 中間体を経て 2 つ目の結合形成をする *stepwise path* の 2 つの反応経路の可能性について多くの論争がなされてきた。

一般に Diels-Alder 反応は *concerted path* で反応が進むとされているが、その本質について未だ理解されていない部分が多く、また、*concerted path* と *stepwise path* のメカニズムの境界についても曖昧である。

以前、当研究室にてブタジエンとエチレンによる Diels-Alder 反応機構について理論的解析が行われ、この反応系では *concerted path* の方が *stepwise path* よりもエネルギー的に有利に進むことが報告された。本研究では、Diels-Alder 反応におけるジエノファイルにケイ素分子を含む反応機構について、*ab initio* 分子軌道法を用いて理論的解析を行うことにより、ケイ素原子を反応系に含むことによる Diels-Alder 反応の特異性を検討した。

#### (i) ブタジエンとシラエチレンによる Diels-Alder 反応

CASSCF/6-31G(d) レベルで得た *concerted* 型の遷移状態における構造を図 1 に示す。新しく生成する  $\sigma$ -bond の炭素 - ケイ素間の結合距離と炭素 - 炭素間の結合距離から、この遷移状態は *asymmetric* な反応であるといえる。また、CiLC 解析を行い、この反応における電子の動的過程を解析した結果、炭素 - ケイ素間の bond 形成が先に起こり、新しい C - Si 結合形成後、もう一方の炭素 - 炭素結合生成が始まることが明らかとなった。これらの結果から、*concerted* 型における遷移状態は見かけ上 1 段反応の *asymmetric* な形で進行するが、その電子の動的過程から *stepwise* であると考えられる。

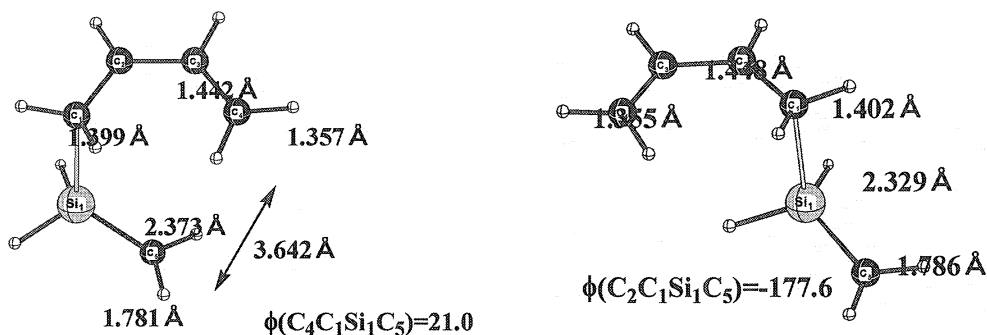


図-1 協奏的および段階的遷移状態の構造

次に CASSCF/6-31G(d)レベルで得た stepwise 型の第一段目の遷移状態の構造を図 1 に示す。この構造において  $\sigma$ -bond を形成する炭素 - ケイ素間の結合距離に関して、stepwise 型の遷移状態における距離が 2.329 Å、concerted 型の遷移状態における距離が 2.373 Å であり、その差は 0.044 Å である。これは concerted 型における遷移状態の本質が stepwise であるからだと考えられる。また、concerted 型における遷移状態と、stepwise 型の遷移状態の活性化エネルギーの差が 0.25 kcal/mol であることから同様のことが考えられる。

#### (ii) プタジエンとジシラエチレンによる Diels-Alder 反応

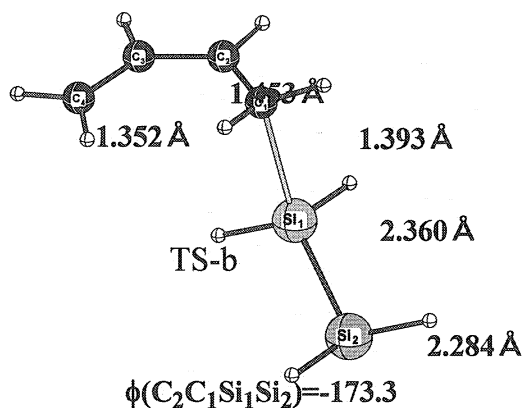


図-2 段階的遷移状態構造 Concerted

型の反応について、 $C_s$  の対称性における遷移状態の構造を求めた。得られた構造に対して振動解析を行ったところ、この構造には炭素 - ケイ素間の  $\sigma$ -bond を形成するモードとジシラエチレンの分子内における水素の inversion のモードに対し負の固有値が得られた。そこで  $C_s$  の対称性を  $C_1$  に落とし、あらためて遷移状態の構造を求めたところ、図 2 に示すような stepwise 型の遷移状態しか得ることができなかった。このことより、この反応系に

concerted 型の反応が存在しないと考えられる。また、CASPT2 レベルの計算から  $C_s$  対称の遷移状態は stepwise 型の遷移状態よりも 4.73 kcal/mol 不安定であった。この結果からも concerted 型の反応は起こりにくいと考えられる。

以上のように、Diels-Alder 反応においてジエノファイルにケイ素が 2 個存在した場合の反応は stepwise path に進み、ケイ素が 1 個存在したときは asymmetric な concerted 型 path と stepwise path が存在するが、電子の動的過程においては stepwise で反応が進行する。

#### (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、 $H^+(H_2O)_n$  で  $n=20$  付近でスペクトルが急激に変化するの  
 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、その全てを探するのは困難である。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。

本研究では、水溶液中での  $H_3O^+$  が形成する水和クラスターの構造の規則的な変化（系の大きさ、時間的  
 変化）とプロトン移動時の規則性を分子動力学計算により研究した。

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 40 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。

#### a) プロトンの構造、移動過程について

図 3 は系  $H^+(H_2O)_{10}$  での  $H_3O^+$  イオンから  
 特定の  $H_2O$  分子へのプロトンの移動過程で、特  
 定の  $H_2O$  分子の酸素原子から、それに向けて移  
 動するプロトン、残りの特定の水分子中の 2 つ  
 の水素原子、そして移動元の  $H_3O^+$  中の酸素原子  
 への距離を Å 単位で 6 ps までプロットした  
 ものである。図 3 から、シミュレーション中で、  
 プロトンが  $H_2O---H---OH_2$  の構造をとる、zundel  
 model、 $H_3O$  の構造をとる、eigen model の両方  
 が確認された。また、プロトンは、

$H_2O---H---OH_2$  の構造をとったとき、両端の水分  
 子に対して、配位数の多い水分子から少ない水分子へ移動することが、トラジェクトリーの結果から確認さ  
 れた。

#### b) クラスターの構造変化について

各系  $H^+(H_2O)_n$  に対して、 $H_3O^+$  イオンに対する第一溶媒殻から水素結合ネットワークを通しての第五溶  
 媒殻までの水分子の配位数から  $H_3O^+$  イオンはどの系においても 3 配位を多くとる。また、 $H_3O^+$  イオンは  
 いつも樹木状に水素結合クラスターを形成しているわけではなく、水素結合クラスターの末端にいくに従っ  
 て水素結合している水分子の個数は少なくなっていくことがわかっている。

図 4 は  $H_3O^+$  イオンが三角錐型構造をとることから、系  $H^+(H_2O)_{19}$  に対し、その内側、三角錐面、外側  
 の 3 個の領域内の水分子の個数を時間変化に対して調べたものである。

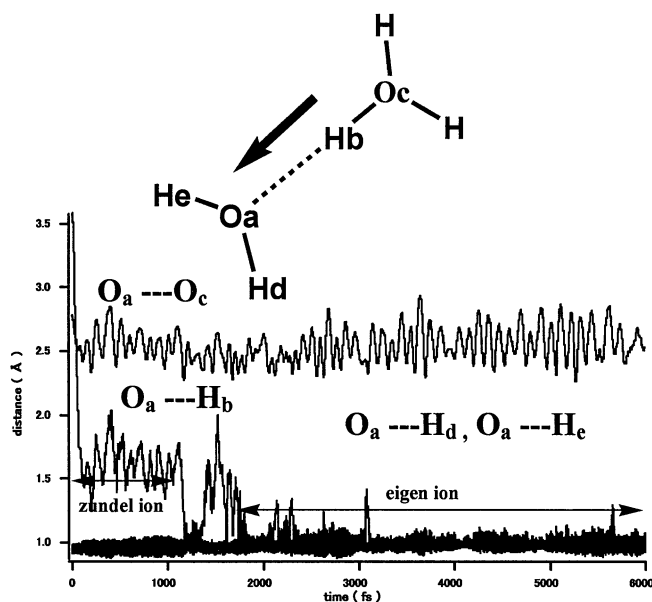


図-3 プロトン移動過程



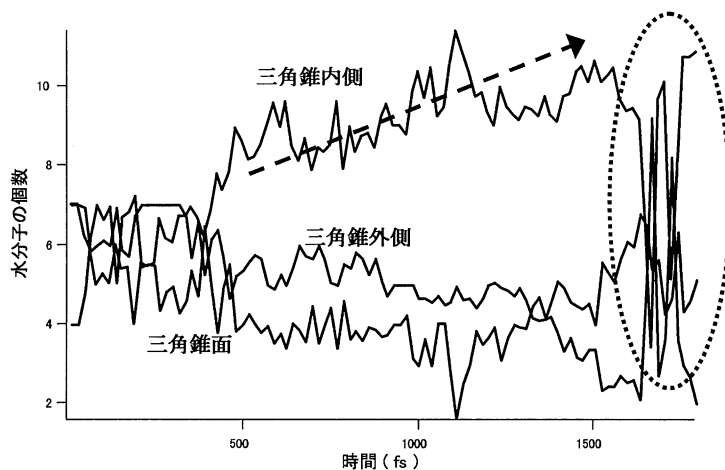


図 4  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンの周辺の水分子の方向別の個数

図 4 から、系  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$  での  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンは、時間の変化に従って、系の面外に出ようとしていることがわかる。また、1700 fs 付近では、inversion を起こしていると思われる動きがあることがわかる。

#### 4 発表・出版実績

夫馬康博、森田正二、海老原昌弘、酒井章吾、第 9 回理論化学討論会、2005 年 5 月、京都

山口純司、森田正二、海老原昌弘、酒井章吾、第 9 回理論化学討論会、2005 年 5 月、京都

S. Sakai, M. Ebihara, A. Yamaguchi, 1st NAREGI International Nanoscience Conference、2005 年 5 月、奈良

夫馬康博、海老原昌弘、酒井章吾、第 55 回錯体化学討論会、2005 年 9 月、新潟

森田正二、小塚勇人、海老原昌弘、酒井章吾、2005 分子構造総合討論会、2005 年 9 月、東京

若山裕明、海老原昌弘、酒井章吾、2005 分子構造総合討論会、2005 年 9 月、東京

山口純司、海老原昌弘、酒井章吾、2005 分子構造総合討論会、2005 年 9 月、東京

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

S. Sakai and S. Morita, J. Phys. Chem. A, **109**, 8424-8429 (2005)

S. Morita and S. Sakai, Bull. Chem. Soc. Japan, **79**, 397-405 (2006).

S. Sakai, J. Phys. Chem. A, **110**, 6339-6344 (2006).

# 格子型ハロゲン架橋白金錯体の光学伝導度の第1原理計算 First-principle calculation for ladder-type halogen-bridged Pt complexes

○岩野薫（高エネルギー加速器研究機構）

## 1 研究目的、内容

擬1次元ハロゲン架橋金属錯体（金属=Pt, Pd, Ni）は20年ほど前から切れることなく盛んに研究され、特にその中心の一つが分子研であったことはまだ記憶に新しいところである。金属がPt, Pdの場合は混合原子価、すなわち電荷密度波状態（CDW）になり、一方、Niの場合はモット絶縁体となる。ごく荒っぽく言えば、このような対照的な2種の相が同じ物質群の中で実現されると言うことが多くの実験的・理論的な研究の契機になったと筆者は考えている。ただし、構造自体はこれまで全てハロゲンと金属が交互に並んだ単一鎖のもののみであった。ところが、ごく最近になり東北大学の山下グループや九州大学の北川グループによって梯子形(two-leg ladder)が初めて合成された。各々の組成式は[(PtX-en)<sub>2</sub>bpym]X(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (X=Cl, Br, I), [(PtBr-dien)<sub>2</sub>bpy]Br<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O のように書かれ、梯子内の2鎖をそれぞれ bpym もしくは bpy が架橋する構造を有する。図1(a)に本研究で扱う前者の模式図を示す。この図には架橋ハロゲンのX線解析の結果から予想される変位パターンも併せて示すが、このように梯子のrung（棧）上で白金の価数が2価2価、もしくは4価4価と揃っており、鎖間で上述のCDWが同位相であることを意味している。

本研究の目的とするのはその光学伝導度スペクトルの解明である。図1(b)にそのスペクトルを示すが、単一鎖の場合との明らかな違いはその最低光学遷移（梯子に平行方向）のメインバンドが2つに分裂している点である。筆者はこれまで単一鎖の解析に拡張パイエルス・ハバードモデルを用いてきたが、梯子であることを考慮しても白金の5d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道だけを取り入れた上記モデルでは説明が困難であることを見出した。そこで、本研究では第一原理的に多くの軌道自由度を取り入れてスペクトルを計算し実験の再現を試みる。また、単一鎖の系も含め、この物質群においてはこれまで第一原理的なスペクトル計算は全く行われてこなかった。光学材料としても注目されている本物質群の光学的性質に対する解釈・予測の手法を確立するという目的意識も当然有している。

## 2 研究方法、計算方法

第一原理計算は Gaussian03 を使用して行う。既に数多くの研究（単一分子）が、本パッケージの時間依存密度汎関数法(time-dependent density functional theory: td-dft)を用いて行われており、その実験との一致はかなり良い。従って、本研究でもこれを踏襲する。用いた汎関数、基底関数・有効ポテンシャルの組み合わせは、b3lyp/cep-4g であり、モノマー（白金2核）のスペクトルをもっとも良く再現したので採用した。一方、本研究の狙いはバルクな梯子系である。ただし、試験的な周期的境界条件の計算は与えられたCPU時間内で終了するように思われず、そこで今回はモノマー2個（白金4核）の系を計算することとした。（図2(a)を参照のこと。）上述のCDWの観点では、これはバルク系の最小単位と言える。なお、この計算モデルは白金、配位子、架橋ハロゲン（塩素）のみでカウンターイオンは入れていない。カウンターイオンは形式電荷を持つとして、電荷の供給源として暗に取り入れている。また、空間構造はX線解析の結果をそのまま使い、あえて構造最適化を行わなかった。これもバルク結晶を念頭においてのことである。

## 3 研究成果

図2(b)にその左にあるモデルを用いて計算した光学伝導度スペクトルを示す。td-dftは1重項だけで180個の根を求めており、これは4.5eVまでの領域に相当する。スペクトルそのものには幅0.2eVのLorentzian broadeningがかけられており、また、梯子に平行(para)と垂直（2方向の平均: perp)に分けて描いている。

以下、得られた結果を簡条書きでまとめると、

(i)  $[d_z^2(\text{Pt}^{2+}) \rightarrow d_z^2(\text{Pt}^{4+})]$ に対応するメインピーク ( $\sim 3.6$  eV) はほぼ正確に再現された。これはtd-dftがRPAレベルであるため、CDWのバンド間遷移に励起子効果が加わったものとして解釈される。  
 (ii) メインピークの肩構造は実験では下側だが、計算では上側。上か下かは再現されていないが、メインピークの周囲に $d_z^2(\text{Pt}^{2+})$ より深い軌道から $p^*(\text{bpym})$ という励起が数多く存在し、それがメインピークに構造を与えていると考えられる。実際、観測スペクトルを見てもピークの高エネルギー側の4 eV付近にも強度があるように思われる。

(iii) 上記(ii)とも関係するが、計算では最も低い2 eV付近に有限の強度が存在し、これは $[d_z^2(\text{Pt}^{2+}) \rightarrow p^*(\text{bpym})]$ という遷移である。すなわち、新しく導入されたbpymはp系であるためCDWのギャップ内にこのような軌道が出現して励起構造を複雑なものにしている。実際、観測スペクトルにおいても2 eV付近に単一鎖になかった裾構造を認めることが出来る。このような弱い光学遷移行列要素を持った最低励起状態は長い寿命を持つと予想されるので、例えば、bpymから鎖への光ホールドープが比較的容易と考えられ、それによって誘起される金属転移の可能性など新しい物性発現の観点からも興味深い。

#### 4 発表、出版実績または予定

発表：★平成18年4月24日 物性研短期研究会「有機物質のナノ電子物性」

「梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学スペクトル—第一原理計算を用いて」 岩野薫

出版：★近日中にfull paperを執筆の予定。

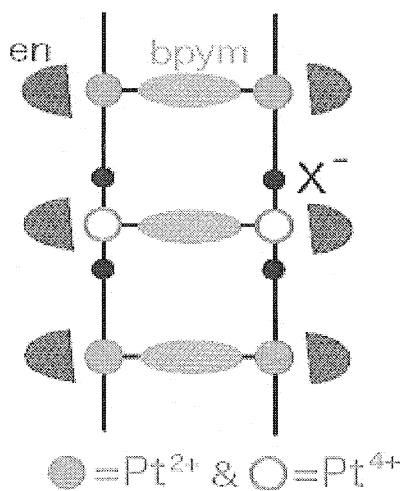


図 1 (a)

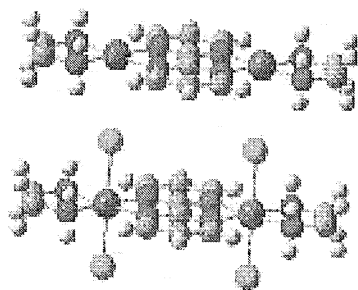


図 2 (a)

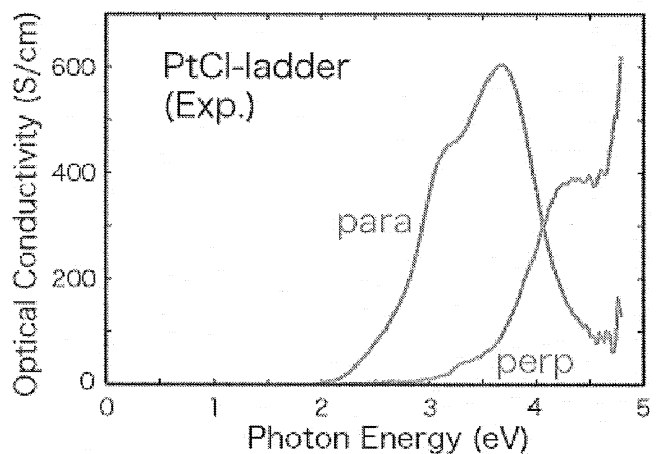


図 1 (b)

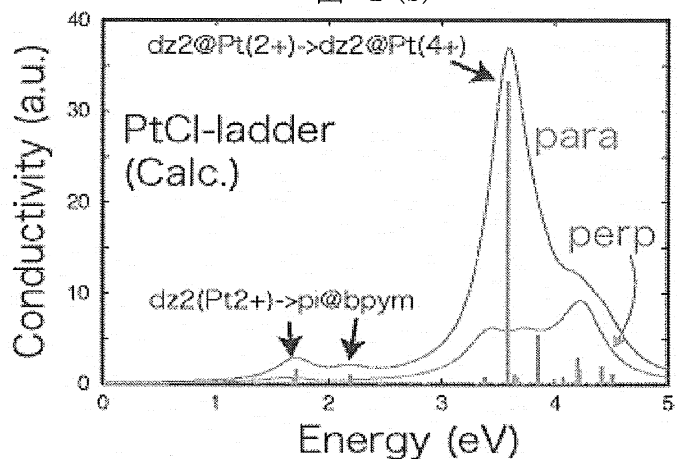


図 2 (b)

# 分子の電子状態と反応動力学に関する理論的研究

## Theoretical studies of the electronic structure of molecules and the reaction dynamics

○南部 伸孝 (九大情基セ), Choe Jong-In (韓国中央大)

### 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と考えられる。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架空のモデルではあるが, 追求してきた。[1-4] 一方, より現実の系において, これら特異な現象を積極的に利用した応用例の理論提案を始めている。それが, 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である。[5] 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現象は以下の条件が揃うと起こる可能性が高まる。

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三つの系を見いだした。

- (i) シクロペンタジエニルラジカル + 水素原子 (H)
- (ii) ホウ素置換コランニユレニルラジカル + 水素原子 (H) (五員環モデル)
- (iii) ホウ素置換コロネニルラジカル + 水素原子(H) (六員環モデル)

理由は, 三つの系とも  $5\pi$ 系であり, ヒュッケル則で安定な  $6\pi$ 共役系となるために, もう一つ電子を必要とする系であり, 強い電気陰性度を示す。但し, 六員環モデルの場合, 特徴的なホウ素置換を必要とする。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), (ii), (iii)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  $\text{C}_{60}$  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、我々はホウ素置換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、ホウ素置換したコランニユレン（五員環モデル）及びホウ素置換したコロネン（六員環モデル）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, 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。

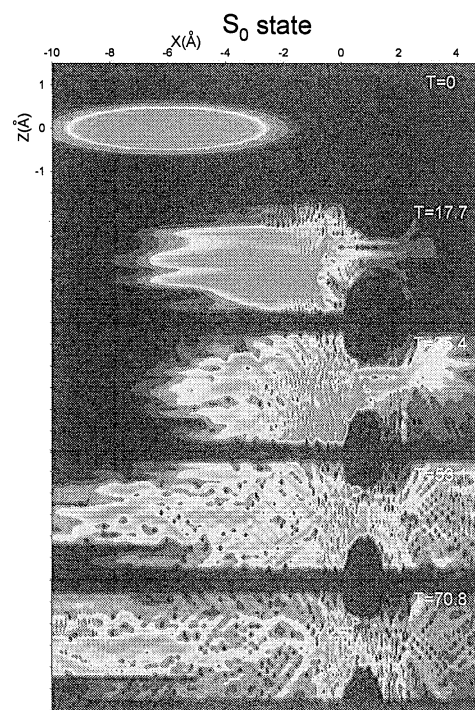


図 基底状態上の波束の動き

## 1.2 研究方法、計算方法

上記の提案を理論的に実証するために、量子力学に基づく理論研究を行った。まず量子化学計算を行い、反応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力学計算及び三次元量子波束計算を行い、水素原子の透過確率を求めた。

## 1.3 研究成果

得られた結果は、特に現実をほぼ模倣した三次元量子波束計算の結果から、六員環モデルの場合、約 40% 程度の透過確率を見出すことに成功した。(図は、基底状態上の波束の動きを二次元座標 (Y=0 に固定) で示す。X=0 付近に Z 軸に沿って分子面が存在する。上から時刻 T=0, 17.7, 35.4, 53.1, 70.8 fsec. の波束) 特に、水素原子の入射エネルギーを 1.6eV 程度まで下げることが可能となることから、今まで行われてきたイオン衝突法における入射エネルギーの約 20~40 倍以下にすることが可能となりさらに、収率においては約 20 倍になる可能性を示すことが出来た。現在、引き続き、CNT のカットモデルにおいてその可能性を探索している。

1.4 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: Concepts, Basic Theories and Applications” (World Scientific, Singapore, 2002); [5] Nanbu, Ishida, Nakamura, *Chem. Phys.* **324**, 712 (2006).

## 2 緑色蛍光蛋白質内励起状態プロトン連鎖移動に関する理論的研究

### 2.1 研究目的, 内容

細胞内の様々な現象を光情報へ変換させるために、現在では不可欠な蛍光蛋白質の一つである「緑色蛍光蛋白質 (Green Fluorescent Protein: GFP) の蛍光過程は、結晶構造解析により、発色団の Tyr66 のフェノールプロトンが Glu222 までの三つのプロトン連鎖移動を伴う水素結合ネットワークの起点及び終点となり発光を起こすと約 10 年間、考えられてきている。[1] 特に、プロトン連鎖移動に中間体が存在し、Thr203 のカルボニル基の回転が中間体から起点および終点へのプロトン移動の引き金とされている。ところが、Wang 博士らは、同プロトン連鎖移動に対し、発色団とそれを囲む分子群を結晶解析の提案を基にクラスターモデルを構築し、そのモデルを用いた量子化学計算を行い、プロトン連鎖移動のメカニズムを検証した。[2] によると、最小エネルギー経路に沿ったポテンシャル曲線は、共同運動的なポテンシャル曲線を示すが、プロトン移動は逐次的に起きていることが判明した。さらに、そのプロトン連鎖移動は、Tyr66 のフェノールプロトンからプロトン移動が始まるとされているが、最初のプロトン移動は、Ser205 から Glu222 へおこり、次に架橋構造を持つ水のプロトンが空いて不安定になった Ser205 グループへプロトンを移動させ、最後に Try66 のフェノールプロトンが負の電荷を持つ架橋構造の水へ向かって移動するというものとなった。つまり、結晶解析から考えられている中間体を経るという連鎖移動経路案とは全く異なる順番でプロトンが移動していることとなる。さらに最近、別なグループも似たような提案を発表している。彼らの提案では分子面を固定したつまり、平面上での経路探索のみを行っていることから完全な探索とは言えないが、Wang 博士らと同じ結果を得ている。但し、Wang 博士らの研究は残念なことに、この反応経路に沿ったトンネル現象を考慮した分子動力学研究はまだなされていないことと、電子励起状態上での探索を行っていないことが問題となっている。そこで、この緑色蛍光蛋白質の蛍光過程に関する反応メカニズムの理論的解明を中心に研究を行う。GFP は、400nm 付近の光を吸収した直後から始まるエネルギー緩和過程において、数百フェムト秒以内で起こる非断熱遷移を伴う無輻射過程と競合し、電子励起状態上でのプロトン連鎖移動とそれに伴う電子構造のニュートラル状態からイオン対状態への移行が起こり、最終的に発光する。一方、ナノ秒程度の発光寿命を持つことから非断熱遷移を伴う無輻射過程は競合しないとの説もある。そこで現在まで、クラスターモデルを基にした量子化学計算 (QM) による定性的研究あるいは、水を含めた系全体をシミュレーションするための古典分子動力学計算 (一般には MD あるいは MM といわれている) を行い、統計論的解析からの議論を中心としたものが見られるが、原子核の運動に対する量子効果を考慮した分子動力学研究が行われていない。特に、この系で重要な二つの現象である非断熱トンネル現象と純粋なトンネル現象を同時に正確に記述する半古典論の開発は、分子研中村グループが世界の最先端である。本研究では、分子研が開発中である Herman-Kluk 半古典論を基にした新しい半古典論を用い、両現象を考慮した半古典分子動力学計算を行い、光の吸収から発光までの反応の全メカニズムを解明する。

### 2.2 研究方法, 計算方法

具体的には、発色団とその周辺の蛋白質分子および内部結合水をあらわに量子化学計算により扱い、ポテ

ンシャルエネルギーの原子核座標に関する一次微分をも計算しながら、環境として存在する水を含めた分子動力学計算を行う。具体的には、結晶構造と QM/MM 計算から蛋白質が水と発色団を包含する電子基底状態の分子構造を求めた後、特にイオン対及び電子励起状態を正確に記述するための多配置参照配置間相互作用 (MRCI) 計算を行い、遷移双極子モーメントを求め、分子が光を吸収し電子励起状態へ遷移する確率を、分子の振動に関する波動関数との積で求め、励起状態上での初期波束を決定する。そして、その初期波束を凍結ガウス関数で記述し直し、そのガウス関数の中心の運動を古典軌跡計算により求め、最終的には半古典論を基に量子化し、反応の全過程を理論的に解明する。

### 2.3 研究成果

現在、Amber 8 を用いて、PDB データから入力データを作成し、古典シミュレーション計算のテスト計算を繰り返している。予定では、平成 18 年度前半までには、水を含めた古典シミュレーション計算を行い、ほぼ現実系に近いモデルを作成し、上記の方法を取り込んだ自作である半古典シミュレーションプログラムへ移行し、量子効果を取り込んだシミュレーションを行う予定である。GFP が光を吸収した後のエネルギー緩和過程を全て記述可能な理論を用い、発光までの反応メカニズムを解明することは、生体内の酵素反応等で基本の反応となる「プロトン移動」と「電子移動」の関係を解明するために大変意義のある研究となるものと思われる。

2.4 参考文献 [1] Brejc et al.; *Proc. Natul. Acad. Sci. USA* **94**, 2306 (1997); [2] S. F. Wang, S. C. Smith, "Mechanistic Aspects of Proton Chain Transfer: A Computational Study for the Green Fluorescent Protein Chromophore," *J. Phys. Chem. B* **110**, 5084-5093 (2006)

### 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

★“Fabrication of avidin single molecular layer on silicon oxide surfaces and formation of tethered lipid bilayer membranes,” R. Tero, N. Misawa, H. Watanabe, S. Yamamura, **S. Nambu**, Y. Nonogaki and T. Urisu, *J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 237-243 (2005); ★“Theoretical study of the oxidation reaction for the H atom-induced water-terminated Si surface  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$ ,” Hidekazu Watanabe, **Shinkoh Nanbu**, Zhi-Hong Wang, Jun Maki, Tsuneo Urisu, Mutsumi Aoyagi, and Kenta Ooi, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 347-352 (2005); ★“Ab initio nonadiabatic quantum dynamics of cyclohexadiene/hexatriene ultrafast photoisomerization,” Hiroyuki Tamura, **Shinkoh Nanbu**, Toshimasa Ishida, and Hiroki Nakamura, *J. Chem. Phys.* (in press); ★“Atomic hydrogen transmission through five-membered carbon ring by the mechanism of nonadiabatic tunneling,” **Shinkoh NANBU**, Toshimasa ISHIDA, and Hiroki NAKAMURA, *Chem. Phys.* (in press); ★“Theoretical study of the water-induced oxidation reaction on the bare Si surface  $\text{H}_2\text{O} + \text{Si}(100)-(2\times 1)$ ,” Hidekazu Watanabe, **Shinkoh Nanbu**, Zhi-Hong Wang, and Mutsumi Aoyagi, *Chem. Phys. Lett.* (in press); ★“Possibility of the Condensed Layer of the Water Molecules on the Silicon surface  $\text{Si}(100)-(2\times 1)$ ,” Hidekazu Watanabe, Zhi-Hong Wang, **Shinkoh Nanbu**, Jun MAKI, Tsuneo Urisu, Mutsumi Aoyagi, and Kenta Ooi, *Chem. Phys. Lett.* (in press).

# 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, 大方 勝男, 榮 慶丈, 坂宗 和明, 田中 雅人, 三宅 敏子, 吉田 智喜, 小島 聡志, 原田 隆範, 松原 世明, 大久 真幸, 山田 朋範 (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, 生体高分子や溶液内反応に対して, 非経験的分子軌道法と分子動力学法を用いて, 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

分子のポテンシャルエネルギーを、関数にフィットするのではなく、ab initio MO 法によって直接計算しながら、quasi-classical direct ab initio MD 法を適用することによって、量子力学的な基本音に相当する古典的振動数を出す。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】反応経路の MD による解明

MD のステップごとに ab initio MO 計算をする direct ab initio MD 法を反応に適用することによって、反応がおこる条件を明らかにする。

#### 【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<sub>2</sub> 分子や H<sub>2</sub>O 分子に対して、MP2 あるいは 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 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】トリメチルアミンの反転に対して、direct ab initio MD 法計算を行った。各ステップにおいて HF/6-31G\* の ab initio MO 計算を実行した。使用したプログラムは HONDO 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 HONDO および GAUSSIAN を用いた。蛋白質に対して QM/MM-MD 計算ができるように、HONDO に新しいオプションを導入する形で独自のルーチンを開発中である。



### 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 1 step = 0.1fsec で行う。D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O に対して、実測の基本音と一致する振動数が得られた。

【2】ハロゲン化アルキルのハロゲン交換反応, X<sup>-</sup>+CR<sub>3</sub>X+100H<sub>2</sub>O (R=H or CH<sub>3</sub>, 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、真空中における IRC ルートとは異なる領域においても計算した。メチル置換基数の違い、およびハロゲンの違いによって溶媒中における反応の道筋が異なることが見出された。

【3】トリメチルアミンの反転に対して、IRC のルートと direct ab initio MD によって得られたルートを比較すると、反応は IRC どおりに進むのではなく、また TS も通らないことが見出された。

【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ている。

### 4 発表, 出版実績または予定

★三宅, 相田, 第 9 回理論化学討論会, 2005 年 5 月 (京都).

★田中, 相田, 2005 分子構造総合討論会, 2005 年 9 月 (東京).

★大久, 相田, 山高, 第 55 回反応有機化学討論会, 2005 年 9 月 (新潟). 《学会発表はこの他にも多数》

★T. Matsubara, M. Ishikura and M. Aida, "A Quantum Chemical Study of the Catalysis for Cytidine Deaminase: Contribution of the Extra Water Molecule," *Journal of Chemical Information and Modeling*, **46**(3), 1276-1285 (2006).

• S. A. Wahab, T. Harada, T. Matsubara and M. Aida, "Quantum Chemical Study of the Interaction of the Short-Chain Poly(oxyethylene)s CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub> (C<sub>1</sub>E<sub>m</sub>C<sub>1</sub>; m=1 and 2) with a Water Molecule in the Gas Phase and the Solutions," *Journal of Physical Chemistry A*, **110**(3), 1052-1059 (2006).

★M. Tanaka and M. Aida, "Ab initio MO and quasi-classical direct ab initio MD studies on the nitrogen inversion of trimethylamine," *Chemical Physics Letters*, **417**, 317-320 (2006).

★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).

• N. Akai, H. Yoshida, K. Ohno and M. Aida, "Photochemistry of *p*-toluidine in a low-temperature argon matrix: infrared spectrum and geometrical structure of 4-methylanilino radical," *Chemical Physics Letters*, **403** (4-6), 390-395 (2005).

• N. Akai, K. Ohno and M. Aida, "Photoinduced amino-imino tautomerism of 2-aminopyridine in a low-temperature argon matrix," *Chemical Physics Letters*, **413** (4-6), 306-310 (2005).

• N. Akai, Y. Katsumoto, K. Ohno and M. Aida, "Vibrational anharmonicity of acetic acid studied by matrix-isolation NIR spectroscopy and DFT calculation," *Chemical Physics Letters*, **413** (4-6), 367-372 (2005).

## 遷移金属化合物および合金の電子構造

### Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、吉野正人、仲井正昭、小宮健嗣、国枝智徳、新里喜文、高橋義孝、渡辺直、長井健介、日下恵太、竹内旭、南井秀之（名古屋大）、江崎尚和、南部智憲（鈴鹿高専）、松本佳久（大分高専）、関根理香（静岡大学）

#### 1 研究目的、内容

従来のバンド理論とは違う分子軌道理論の立場から材料を理解するために、これまで種々の化合物および合金の電子状態を計算してきた。そして、電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探求するとともに、その結果を材料設計に適用してきた。平成 17 年度の研究では、以下のテーマを主に取り上げた。

- (1) Er をドーブした酸化物の多電子系波動関数と多重項エネルギーを、相対論効果を取り入れた分子軌道計算法と多電子状態計算法（DV-ME 法）を用いて計算し、Er の発光と吸収特性について調べた。
- (2) 昨年度に引き続き、化学結合様式と電子密度分布の関係を系統的に調べている。本年度は、水素化物を中心に電子密度分布の解析を行い、原子間の電子密度分布と結合エネルギーの関係について調べた。
- (3) 種々の錯体系水素化物の電子状態を計算した。錯体系水素化物  $M(XH_m)_n$  において、水素 H は元素 X と共有結合し、錯イオン  $[XH_m]$  を形成するとともに、この錯イオンが金属イオン M とイオン結合することにより安定化している。この理解をもとに、錯体系水素化物の相安定性指標図を提案した。
- (4) これまでほとんど系統的な研究がなされていないペロブスカイト構造を有する水素化物について電子状態の計算を行った。さらに、 $NaMgH_3$  について、Na および Mg を他のイオンで置換して、水素化物の安定性の変化を調べた。
- (5) 純ニオブ合金中の水素の電子状態を計算し、水素周りの局所原子変位と水素の固溶エンタルピーを計算より求めた。

本レポートでは、(1)の結果を中心に報告することにする。

希土類元素 Er は、4f 殻内での遷移により  $1.5 \cdot m$  帯で鋭い発光を示す。この波長の光は、光通信の伝送路である石英光ファイバにおいて最も損失が少ないため、Er の発光デバイスへの応用が期待され、多くの研究が行われている。本研究ではペロブスカイト型酸化物をはじめとした Er を含む酸化物の多電子系波動関数と多重項エネルギーレベル準位を理論計算より求めた。

#### 2 研究方法、計算方法

Er-doped  $BaZrO_3$  および  $Er_2O_3$  の電子状態を調べるために、はじめに相対論 DV-X $\alpha$ 法を用いて、一電子近似分子軌道エネルギー準位を求めた。計算に用いたクラスターモデルは、 $BaZrO_3$  および  $Er_2O_3$  の結晶構造データを基に構築し、Er-doped  $BaZrO_3$  の場合にはクラスター中心の  $Zr^{4+}$  を  $Er^{3+}$  で置換することで添加した Er を考

慮した。クラスターサイズはそれぞれ $[\text{Er}_1\text{Zr}_6\text{Ba}_8\text{O}_{36}]^{29}$ 、 $[\text{Er}_1\text{O}_6]^9$ とした。さらに相対論 DV-ME 法を用いて、Er の  $4f^{11}$  配置の多重項エネルギー準位を求めた。クラスターモデルは、 $\text{Er}^{3+}$  とその周りに配位する  $\text{O}^{2-}$  からなる  $[\text{Er}_1\text{O}_6]^9$  とした。

### 3 研究成果

Fig. 1 に  $\text{Er}_2\text{O}_3$  および Er-doped  $\text{BaZrO}_3$  の一電子近似分子軌道エネルギー準位図を示す。ここで、どちらも HOMO を 0eV とし、非占有軌道を点線で示した。また、右にその軌道の主な成分を示した。 $\text{Er}_2\text{O}_3$  では、O-2p と Er-5d の間に Er-4f 成分が現れ、この Er-4f 軌道は  $4f_{5/2}$  と  $4f_{7/2}$  に分裂している。また、Er- $4f_{7/2}$  バンド中にフェルミレベルがある。Er-doped  $\text{BaZrO}_3$  では、ホストである  $\text{BaZrO}_3$  の価電子帯を形成する O-2p と伝導帯を形成する Zr-4d, Ba-6s の間に Er-4f 成分が現れている。また、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の場合と同様に 4f 軌道は分裂しており、Er- $4f_{7/2}$  バンド中にフェルミレベルがあることがわかる。

Fig. 2 に  $\text{Er}_2\text{O}_3$  および Er-doped  $\text{BaZrO}_3$  中の Er の  $4f^{11}$  配置の多重項エネルギー準位図を示す。2つの準位図の間にスペクトル項のラベルを付した。これより、2つの準位図は少しの違いはあるが、いずれも  $\text{LaCl}_3$  中の希土類イオンについて実験的に測定された多重項エネルギーを示した Dieke のダイアグラム (G. H. Dieke et al., 1963) の  $\text{Er}^{3+}$  の場合と比較したところ、準位間の相対的な位置関係が一致していた。2つの準位図の違いは、共に Er は O-6 配位であるが、Er-O 間距離や結合角、またその周りのイオンから受けるポテンシャルが異なることによると考えられる。

Er-doped  $\text{BaZrO}_3$  の 1450nm~1650nm におけるフォト・ルミネッセンス (PL) の実験スペクトルを Fig. 3 に示す。比較のために、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  を同様に励起した場合のスペクトルも示してある (ここでは、Er-doped  $\text{BaZrO}_3$

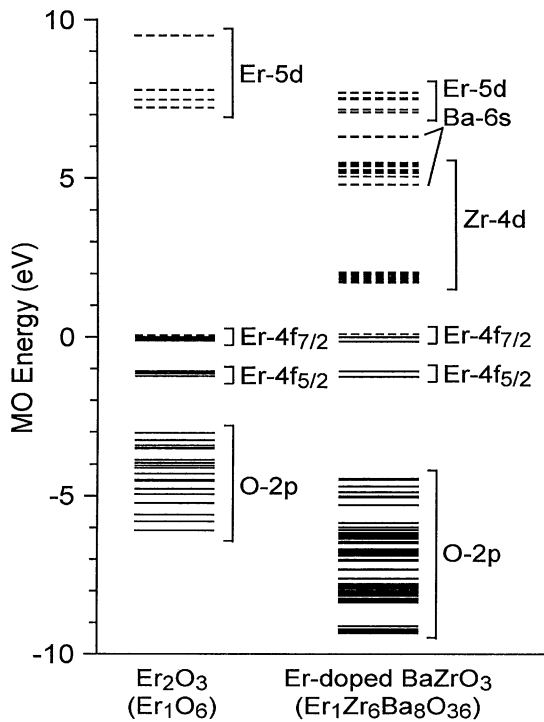


Fig. 1 MO energy levels of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and Er-doped  $\text{BaZrO}_3$ .

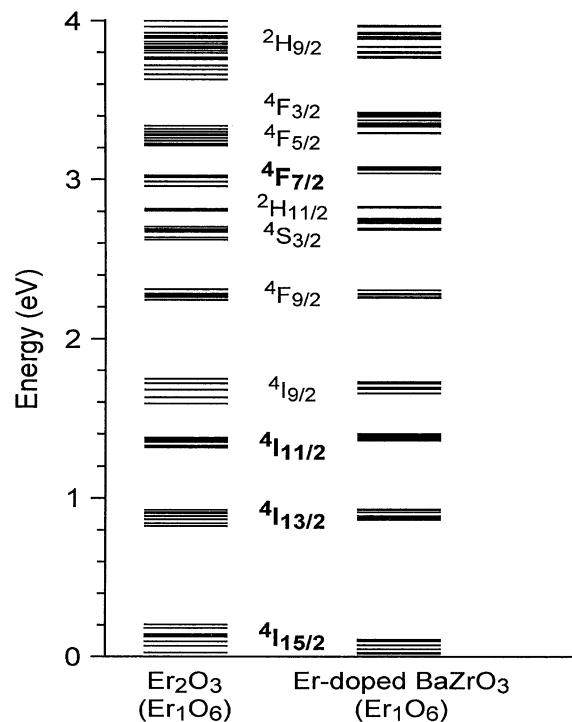


Fig. 2 Multiplet energy levels of  $\text{Er}^{3+}$  ion in  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and Er-doped  $\text{BaZrO}_3$ .

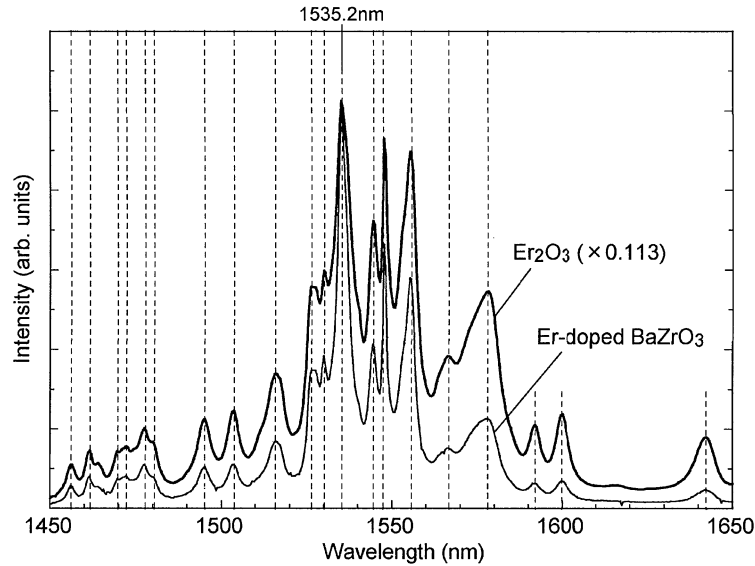


Fig. 3 The PL spectra from Er-doped BaZrO<sub>3</sub> and Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> excited by the 488nm line of Ar laser.

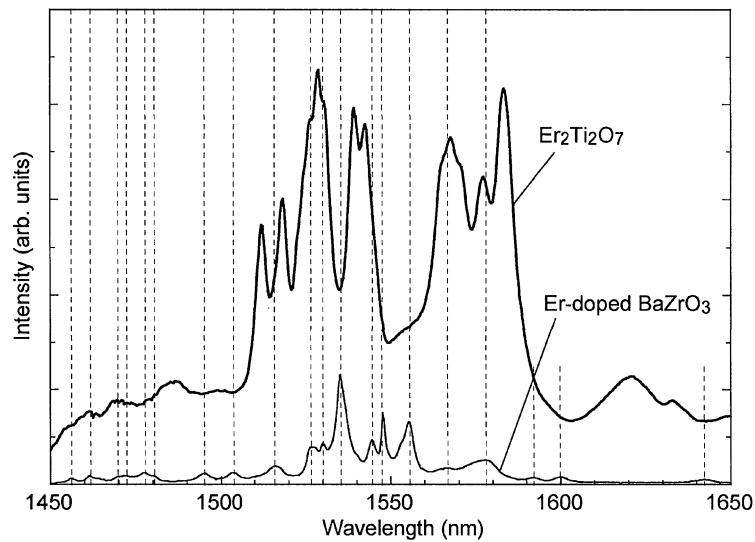


Fig. 4 The PL spectra from Er-doped BaZrO<sub>3</sub> and Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> excited by the 488nm line of Ar laser.

で最大のピークになる波長 1535.2nm での強度を合わせるために 0.113 倍の大きさに縮小してある)。Fig.2 の結果より、これらの PL 発光スペクトルは  $^4I_{13/2}$  で示される励起状態から  $^4I_{15/2}$  で示される基底状態への遷移によるスペクトルであると考えられる。ここで、図中に点線で示したように、2 つのスペクトルはピーク間の相対強度は異なるけれども、ピーク位置はほぼ一致していることが分かる。

Fig. 4 に Er-doped BaZrO<sub>3</sub> と Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の 1450nm~1650nm における PL 発光スペクトルを示す。Er-doped BaZrO<sub>3</sub> と Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のスペクトルを比較すると、Fig. 3, で示した Er-doped BaZrO<sub>3</sub> と Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比較の場合と異なり、ピーク位置が一致していないことが分かる。BaZrO<sub>3</sub> の Zr サイトを置換した Er と Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Er が Fig. 5(a) の模式図で示した様な O-6 配位である。一方、パイロクロア型構造の Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中の Er は Fig. 5(b) に示した様な O-8 配位である。すなわち、Er の配位数の違いに起因してピーク位置がシフトしている可能性がある。

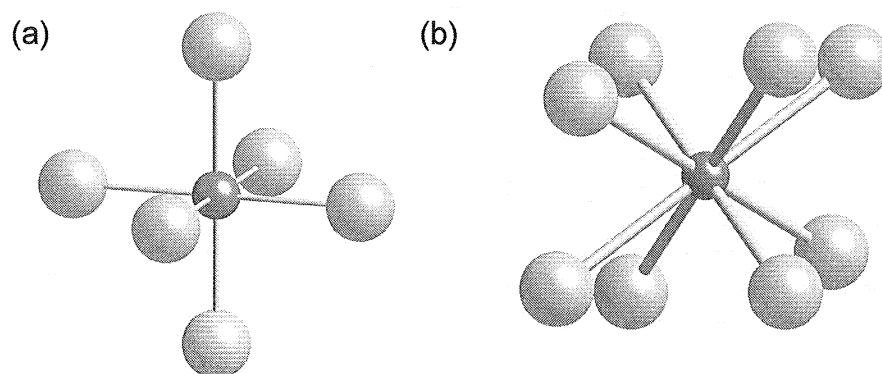


Fig. 5 Schematic illustrations of the Er ions surrounded by (a) 6 oxide ions and (b) 8 oxide ions.

#### 4 発表、出版実績または予定

★吉野、小宮、新里、高橋、湯川、森永：Nature of the Chemical Bond in Complex Hydride,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$  and  $\text{LiNH}_2$ , *J. Alloys and Compounds*, 404-406 (2005), 185-190.

★森永、村田、湯川：Alloy Design Based on DV- $X\alpha$  Cluster Method, Springer, *Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science*, Springer, (2005) 23-48.

★小宮、高橋、新里、湯川、森永、折茂：Electronic Structure Calculation of Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage, *Proc. of the International Hydrogen Energy Congress & Exhibition*, (2005).

★高橋、小宮、戒、新里、湯川、森永：ペロブスカイト型水素化物 ( $\text{AMgH}_3$ ,  $A=\text{Na, K, Rb}$ ) の電子状態と相安定性、DV- $X\alpha$  研究協会会報、16 (2005), 49-51.

★吉野、加藤、Ety、湯川、森永：Local Electronic Structure and Protonic Conductivity in Perovskite-type Oxide,  $\text{SrZrO}_3$ , *Materials Transactions*, 46 (2005), 1131-1139.

★師、吉野、森永：First-principles study of protonic conduction in In-doped  $\text{AZrO}_3$  ( $A=\text{Ca, Sr, Ba}$ ), *Solid State Ionics*, 176 (2005), 1091-1096.

★周、Zhao, Gao, Chen, Yan, Schleyer, 森永：Do Composite Single-Walled Nanotubes Have Enhanced Capability for Lithium Storage, 17 (2005), 992-1000.

★劉、吉野、巽、田中、森永、足立：Local Geometry and Energetics of Hydrogen in  $\text{SrZrO}_3$ , *Materials Transactions*, 46 (2005), 1106-1111.

★吉野、伊藤、伊藤、岩崎、小泉、小森、鮎川、周、豊島、小笠原、竹田、森永、松井、長崎：エルビウムをドーピングしたペロブスカイト型酸化物の  $1.5\ \mu\text{m}$  帯の発光と電子状態、DV- $X\alpha$  研究協会会報、18 (2005), 56-61.

★南部、江崎、湯川、森永：純ニオブの水素化にともなう局所格子ひずみと化学結合の変化、*日本金属学会誌*、印刷中。

★M.Abdel-Hady、日下、森永：General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloy using electronic parameters, *Scripta Materialia*、印刷中。

★森永、湯川、他、日本金属学会、2005年9月、秋期大会(広島大学)、および2006年3月、春期大会(早稲田大学)で発表。

# 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、Boero Mauro、岩田 潤一、Berber Savas、高井健太郎、宮内崇、栗田貴弘、岡野真也、和田玲子、福士輝  
(筑波大学数理物質科学研究科)

### 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

本年度の当グループでの研究成果は密度汎関数理論によって得られている。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高次の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ば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若しくは残差最小化法を用いている。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。いずれのプログラムも当グループにより独自に開発されたものである。

特に本年度は、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。現時点では 1000 原子を超える系も、比較的標準的な計算機上で実行可能となっている。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・ダイナミクス法を採用し、後述するように生体内の化学反応に応用した。

### 3 研究成果

#### 3.1 実空間処理密度汎関数法とその応用

岩田は、大規模密度汎関数法計算のための実空間密度汎関数法 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT) プログラムを開発した。今回開発されたプログラムでは、擬ポテンシャルの非局所成分を実空間で

扱うことにより、この部分は  $O(N^2)$  のスケールリングが達成されている。また、実空間でハミルトニアン演算を行っているため、そこではフーリエ変換を行う必要はない。FFT は並列計算を行うときには、多くの通信量が発生するので、その点、実空間法は平面波基底法に比べて有利である。

この RSDFT を用いて Si 中の divacancy の原子構造決定を行った。Si 中の divacancy では、周囲の 6 原子はペアリングをするように原子緩和を起こすことが、EPR 実験から主張されていた[G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. 138 (1965) A543]。しかし実験で見出されている深い準位の波動関数の対称性を再現するためには、極めて大きなペアリングが生じる必要がある。そこでペアリングではなく、共鳴ボンド型緩和が起きる可能性が密度汎関数法計算から指摘された[M. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 866]。ところが他の密度汎関数法計算では大きなペアリングが支持されている[S. Ögüt and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3852; Phys. Rev. B 64 (2001) 245206.]。したがって、今回新たに開発した RSDFT によるチェックは意味のあるものである。計算は 64 サイトから 1000 サイトまでのスーパーセル模型に対して行われた。512 サイト以上のスーパーセルを用いれば、周囲の原子緩和はほぼ収束することが見出された。その結果、大きなペアリング緩和は生じないことが見出された。

#### (ア) Ge/Si、GaN、炭素ナノチューブでの点欠陥の原子構造と電子状態

高井は、その高いホール移動度のゆえに、近年再注目を浴びている Ge/Si 薄膜に着目し、Si(001)基板上 Ge 薄膜での、界面近傍の原子空孔の構造と電子状態を調べた。その結果、界面平行<110>方向に 4%程度の歪を受けている Ge 薄膜では、単原子空孔周囲の 4Ge 原子の内<110>方向の近接 2 原子同士が、Jahn-Teller 効果により強くペアリング再結合を起こすことを見出した。ペアリング後の再結合ボンド距離は、2.84 Å 程度である。これは Ge バルク中での再結合距離に比べて 17%も短くなっており、完全結晶でのボンド距離より 16%長くなっている。この強い再結合の結果、単原子空孔によるギャップ中の深い準位は消失し、伝導体下端にわずかに準位が出現する可能性があるのみであることがわかった。また複原子空孔、三原子空孔の構造と電子状態も明らかにされ、バルク中原子空孔と異なる振舞いが見出された。

GaN は、In との合金化により広い波長領域をカバーする点、窒化物という比較的環境に優しい材料である点からも重要な半導体である。宮内は、GaN に注目し、そこでの Ga 原子空孔の構造と電子準位を密度汎関数法で調べた。その結果、半導体では珍しいことだが、周囲のダングリングボンドに電子スピンの偏極すること（高スピン状態の出現）が見出された。これは Ga と N の原子半径が大きく異なるため、Ga 原子の抜けた穴は窒素の軌道にとっては大きすぎ、近接 N ダングリングボンドの再結合が難しく、そのために電子が局在するからである。

炭素ナノチューブはその魅力あふれる物性と形態の特異性により、多くの研究が成されている。しかしながら、その構造的不完全性についての研究はそれほど多くない。Berber は、直径 4 Å - 9 Å の炭素ナノチューブに対して、単原子空孔、複原子空孔の原子構造、電子状態、スピン構造を密度汎関数法計算によって調べた。その結果、単原子空孔では、いくつかの異なる原子構造が安定であり、それらの間のエネルギー障壁は小さいこと、単原子空孔および複原子空孔いずれの場合にも、周囲の原子緩和によるエネルギー利得は大きく（単原子空孔で 5 eV、複原子空孔で 3 - 6 eV）、いわば自己修復機能を有すること、単原子空孔、複原子空孔いずれの場合にも、ある構造においてはスピン偏極（高スピン状態）が存在すること、が明らかとなった。この結果は第 23 回半導体中欠陥国際会議で発表され、Berber は、半導体中欠陥の分野のパイオニアである故 James Corbett 教授の業績を記念した Corbett prize（若手最優秀論文賞）を授与された。

### 3.2 炭素ナノチューブと異種物質のハイブリッド

ナノチューブのひとつの応用は、ポスト・シリコンテクノロジーと目されるナノエレクトロニクスかもしれない。その意味で、炭素ナノチューブと従来物質すなわち金属電極、半導体基板とのハイブリッド構造の物性を理解することは重要である。

Berber は Si(001)面上の炭素ナノチューブの安定形態とそこでの電子状態を密度汎関数法計算によって調べた。図1のような、表面テラスおよび表面ステップ端での安定原子構造を網羅的に探索した。その結果、(5,5) というやや細い金属ナノチューブに対しては、配置 A が最も安定な吸着構造であり、その吸着エネルギーは 2.77 eV、また次に安定な構造は E であり、吸着エネルギーは 1.88 eV であること、配置 A では金属チューブが半導体的になること、などが明らかになった。吸着エネルギーの大小は、チューブの径にも依存するはずで、より太いチューブでは、ステップ端が最安定配置になることが予想される。Si(001)微傾斜面では、2 原子層ステップがほぼ等間隔で並ぶことが知られており、これをテンプレートとして用いた炭素ナノチューブの配列の可能性ができた。

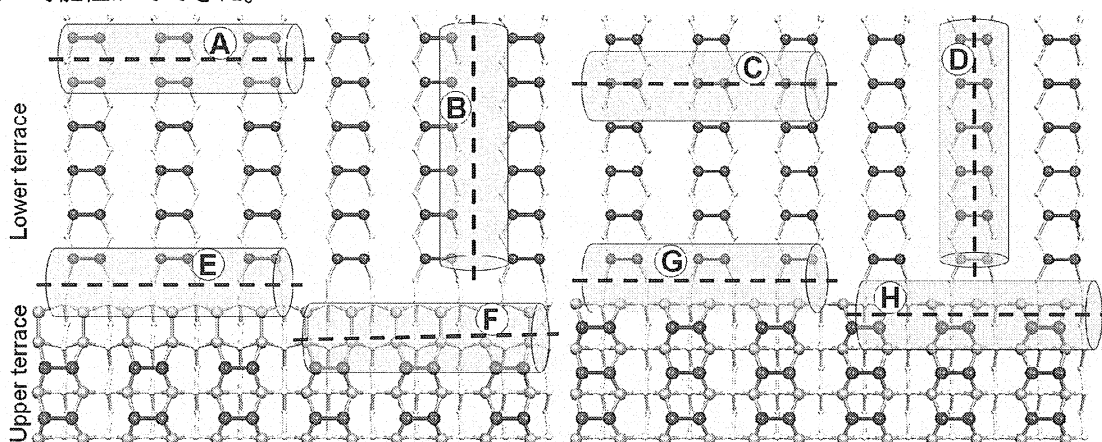


図1：Si(001)表面上での炭素ナノチューブの様々な配置。A, B, C, Dはテラス上での配置、E, F, G, Hは2原子層再結合ステップ端近傍での配置（図の下部が上方テラス）であり、G, Hは2原子層非再結合ステップ端での配置。

栗田は、炭素ナノチューブ内の氷に着目し、ナノ空間に閉じ込められた H<sub>2</sub>O 固体の安定構造を密度汎関数法により探索した。その結果、H<sub>2</sub>O が多角形を構成し、それがチューブ軸に沿って重なっているような、多角形アイスが安定であること、チューブの径に依存して5角形から8角形までの形があり得ること、が明らかとなった。

### 3.3 メタ・ダイナミクス Car-Parrinello 分子動力学法とその応用

密度汎関数法に基づく Car-Parrinello 分子動力学法は量子論的に系のダイナミクスを調べるのに有用な方法だが、頻度の低い化学反応を追うのは難しい。我々はそうしたレアな反応をシミュレートするために、メタ・ダイナミクス法を用いている。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  $s_\alpha$  を導入し、その集団座標の自由度に対応する項を通常のラグランジアンに付け加える。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。

この手法により、Boero はリボザイム（触媒作用を有する RNA）の自己切断機構の解明を行った。リボザイム 1 分子当たり 2 個の金属イオン (Mg<sup>2+</sup>) が触媒として最も有効に働くこと、水分子の存在は競合する他の反応経路を抑える働きがあること、水分子、OH<sup>-</sup>イオンは切断反応におけるプロトン移動に重要な役割を果たすこと、などが明らかになった。プロトン移動を引き金とするボンド切断反応のマイクロな解明である。



Boero は同様の手法により、DNA における電荷局在化と正孔移動の機構を研究した。グアニンへのプロトン付加と離脱が荷電欠陥の安定化に重要であり、キャリアー移動に重要な効果を及ぼすことが明らかとなった。

#### 4 出版実績と招待講演

- ★(1) M. Boero, A. Oshiyama, P. L. Silvestrelli and K. Murakami, "Free Energy Molecular Dynamics Simulations of Pulsed-Laser-Irradiated SiO<sub>2</sub>: Si-Si Bond Formation in a Matrix of SiO<sub>2</sub>", Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 201910.
- (2) T. Kawai, S. Okada, Y. Miyamoto and A. Oshiyama, "Carbon three-dimensional architecture formed by intersectional collision of graphite patches", Phys. Rev. B **72** (2005) 035428.
- ★(3) S. Okada, Y. Enomoto, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "New Electron States that Float on semiconductor and Metal Surfaces", Surf. Sci. **585** (2005) L177-L182.
- ★(4) M. Boero, M. Tateno, K. Terakura and A. Oshiyama, "Double-Metal-Ion/Single-Metal-Ion Mechanisms of the Cleavage Reaction of Ribozymes: First-Principles Molecular Dynamics Simulations of a Fully Hydrated Model System" J. Chem. Theory and Computation **1** (2005) 925.
- ★(5) K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Enol-to-Keto Tautomerism of Peptide Groups", J. Phys. Chem. B **110** (2006) 4443.
- (6) S. Berber and A. Oshiyama, "Reconstruction of mono-vacancies in carbon nanotubes: atomic relaxation vs. spin polarization", Physica B **376-377** (2006) 272.
- (7) M. Boero, A. Oshiyama, P. L. Silvestrelli and K. Murakami, "First-principle molecular dynamics study of bond disruption and formation in SiO<sub>2</sub> upon irradiation", Physica B **376-377** (2006) 945.
- ★(8) J.-I. Iwata, A. Oshiyama and K. Shiraishi, "Real-space Density-functional Calculations for Si Divacancies with Large Size Supercell Models", Physica B **376-377** (2006) 196.
- ★(9) S. Berber and A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Carbon Nanotubes on Si(001) Stepped Surfaces", Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 105505.
- ★(10) A. Oshiyama and S. Okada, "Magnetism in Nanometer-scale Materials that Contain No Magnetic Elements" in *Carbon Based Magnetism*, edited by T. Makarova and F. Palacio (Elsevier, 2006).
- (11) F. L. Gervasio, A. Laio, M. Parrinello and M. Boero, *Charge Localization in DNA Fibers*, Phys. Rev. Lett. **94**, 158103 (2005).
- (12) M. Boero, T. Ikeshoji and K. Terakura, *Density and Temperature Dependence of Proton Diffusion in Water: a First Principles Molecular Dynamics Study*, Chem. Phys. Chem. **6**, 1775 (2005).
- (13) P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, F. Toigo, C. Sbraccia, T. Ikeda and M. Boero, *Hydrophobic/hydrophilic Interactions of Water with Alkanethiolate Chains*, Chem. Phys. Chem. **6**, 1889 (2005)

#### 招待講演

- 1) 押山淳：「ナノ・バイオ物質における密度汎関数法計算」 ``計算科学の基盤技術とその発展'' 研究集会、2005年12月、京都大学数理解析研究所
- 2) M. Boero: The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors, Awaji Island, Japan. 24-29 July 2005, Title of the talk: First-principles molecular-dynamics study on bond disruption and formation in SiO<sub>2</sub> upon irradiation

# 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、池田真愛（奈良女大理）

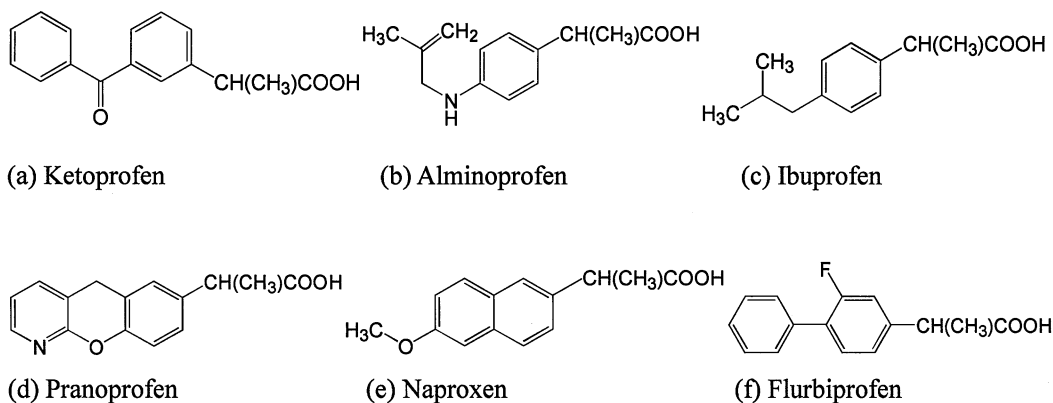
### 1 研究目的、内容

医薬品開発における光分解の速さの予測を理論的に簡便におこなうことができれば有効な手段となることが期待される。2-アリアルプロピオン酸(2-APA)系化合物は光を吸収するとカルボキシル基を脱離しラジカルを生成することが知られている。<sup>1)</sup> そこで本研究では、2-アリアルプロピオン酸(2-APA)系化合物 6 種の光分解速度定数を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて求めた。さらに光分解反応に関与すると考えられる励起状態の構造とエネルギー変化を理論的に検討した。

### 2 研究方法、計算方法

計算には RCCS ライブラリープログラム Gaussian 03 を使用した。検討した 2-APA 系化合物の構造を下に示した。2-APA 系化合物とその光分解物の基底状態と励起状態構造を電子相関を考慮した CIS 法を用いて計算した。基底関数には Double-Zeta 縮約ガウス型軌道である 6-31G(d)を用いた。ポテンシャルエネルギー曲線の結果から、各化合物の光励起過程について検討した。

2-APA 系化合物にピーク波長が 352 nm の光を照射時間を 1 分から 1 週間の間で変化させて照射した。2-APA 系化合物の HPLC におけるピーク面積の時間変化から、(a)~(f)の光分解の反応速度を求めた。



### 3 研究成果

Ketoprofen 以外の化合物からは励起状態の最適化構造が 2 つ得られた。一つはアリアル基の  $\pi \rightarrow \pi^*$  状態(II)、もう一つは C=O  $n \rightarrow \pi^*$  状態(III)であった。Fig. 1 に Naproxen の励起状態 III 構造を示した。この構造では、カルボキシル基の C=O 間距離が 1.274 Å であり、これは基底状態の構造と比較して約 0.09 Å も長くなっていることがわかった。また、カルボキシル基の平面性を示す二面角  $O_{28}-C_{22}-O_{27}-C_{17}$  が基底状態では 179 度でほぼ平面であるのに対し、励起状態 III 構造では 134

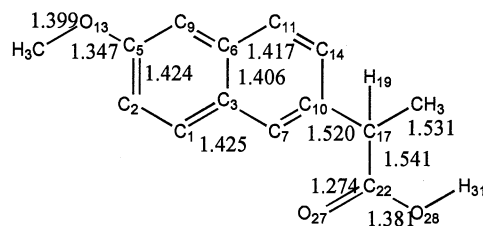


Fig. 1 Naproxen の励起状態 III 構造

度であり、基底状態から励起状態 III へ励起すると平面性が小さくなることがわかった。振動解析の結果から、

カルボキシル基の平面性が小さくなる縦揺れ振動とカルボキシル基が脱離するとき結合が開裂する C-C 間の伸縮振動がカップリングしていることがわかった。このことから励起状態Ⅲからカルボキシル基の脱離が起こると推測される。

Table 1 に基底状態からの Franck-Condon 遷移における振動子強度と励起エネルギーを示した。Ibuprofen の振動子強度が他の化合物と比較して最も小さく、励起エネルギーが最も大きいことから、Franck-Condon 遷移後カルボキシル基の脱離が起こるならば、Ibuprofen は光分解しにくいと推測される。

Fig. 2 に Ibuprofen の基底状態における分子軌道を示した。励起状態Ⅲへの励起は HOMO-2 から LUMO への励起であり、カルボキシル基が脱離するとき結合が開裂する C-C 間で  $\sigma$  結合性から  $\pi$  結合性への電子励起である。電子励起してもこの結合はあまり弱くならない。一方、Ibuprofen 以外の化合物では C-C 間の  $\sigma$  結合性から電子分布のない状態への電子励起であり、従って電子励起するとこの結合は弱くなると考えられる。以上より、Ibuprofen は他の 5 つの化合物と比較して光分解が遅いと推測される。

HPLC のピーク面積測定により各化合物の光分解速度定数を求めた。ここから光分解速度の速さの順位は Ketoprofen > Alminoprofen > Pranoprofen > Naproxen > Ibuprofen > Flurbiprofen であることがわかった。

Ab Initio 計算結果は Ibuprofen の光分解速度が遅いという実験結果と一致することがわかった。

Table 1 Oscillator strength and excitation energy in Franck-Condon transition

compound	Oscillator strength	Excitation energy (eV)
Flurbiprofen	0.4218	5.91
Pranoprofen	0.0759	5.98
Naproxen	0.0615	5.37
Alminoprofen	0.0526	5.91
Ibuprofen	0.0061	6.20

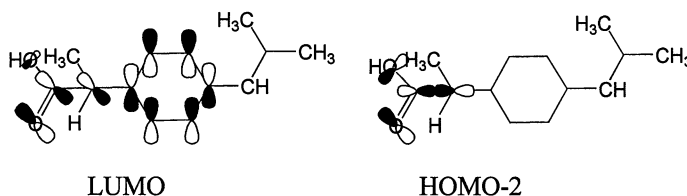


Fig. 2 The Molecular Orbital of Ibuprofen

1. A. Albini, E. Fasani, "Drugs Photochemistry and Photostability", Kluwer, Cornwall, (UK), 3 (1998)

#### 4 発表、出版実績

- ★T. Takeuchi, Y. Shirai, Y. Matsumura, K. Iwai, T. Matsutani, J. Oshita and A. Naka, *Surf. Interface Anal.*, in press.
- ★Takae Takeuchi, Yuko Shirai, Takaomi Matsutani, *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **232**, 217-222 (2005).
- ★K. Kumondai, M. Toyoda, M. Ishihara, I. Katakuse, T. Takeuchi, M. Ikeda and K. Iwamoto, *J. Chem. Phys.*, **123**, 024314 (2005).
- ★S. Tajima, K. Minegishi, S. Nakajima and T. Takeuchi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53(2)**, 53-59 (2005).
- ★竹内, 第 53 回質量分析総合討論会, さいたま, 2005 年 5 月; 竹内, 白井, 第 53 回質量分析総合討論会, さいたま, 2005 年 5 月; 堀山, 竹内ほか 第 53 回質量分析総合討論会, さいたま, 2005 年 5 月
- ★T. Takeuchi, S. Akiuchi, R. Kiyama, M. Tajiri, Y. Wada., 53<sup>rd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Antonio, USA, June 5-9, 2005; T. Nakamura, T. Takeuchi, 53<sup>rd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry, San Antonio, USA, June 5-9, 2005; Takae Takeuchi, Yuko Shirai *et al.*, 53<sup>rd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry, San Antonio, USA, June 5-9, 2005.
- ★Takae Takeuchi, Y. Kabe, W. Ando, R. H. Fokkens and Nico M. M. Nibbering, 11th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC-11), 福岡, 2005 年 9 月.
- ★竹内, 白井, 大下, 仲, 石川, 第 52 回有機金属化学討論会, 京田辺, 2005 年 9 月.
- ★竹内, 白井, 大下, 仲, 石川, 第 10 回ケイ素化学協会シンポジウム, 広島, 2005 年 10 月.
- ★T. Takeuchi, Y. Shirai, Y. Matsumura, K. Iwai, T. Matsutani, J. Ohshita and A. Naka, 5th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'05), Hawaii, USA, 2005 年 12 月.

# 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

塩基触媒存在下、活性アルキル化合物のニトロソ化反応では、反応条件 (反応物、塩基触媒、反応溶媒など) の違いにより、生成する hydroxyimino 化合物の構造が異なる。特に、反応の位置選択性や hydroxyimino 化合物の *E*-、*Z*-異性体生成比 (*E/Z*) は、反応条件によって影響を受ける。さらに生成した異性体は光によって相互に異性化する。これらの反応機構を解明するため、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、各モデルを用いた計算を気相中と液相中でそれぞれ行っている。

*n*-Butyl lithium (*n*-BuLi) 存在下、Isovalerophenone (**1**) と *tert*-butyl nitrite (*tert*-BuONO) のニトロソ化反応では、2 種類の oxime (**2E** と **2Z**) が得られる (Chart 1)。平成 17 年度は counter cation が反応系に関与するモデルを用い、**1** のニトロソ化反応に関する液相中での計算を中心に行った。

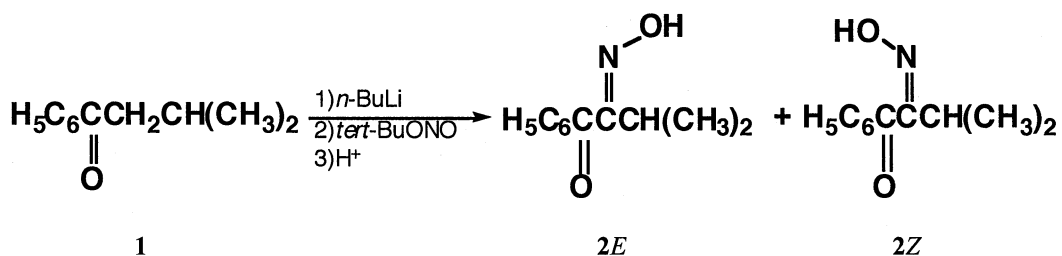


Chart 1

種々の反応溶媒中での **2E**、**2Z** の収率および異性体生成比 (*E/Z*) を Table に示す。

Table Nitrosation of **1** using Solvent having Different Dielectric Constants ( $\epsilon$ )

Solvent	$\epsilon$	Yield (%)		<i>E/Z</i>
		<b>2E</b>	<b>2Z</b>	
Hexane	1.89	1.8	0.9	2.0
THF	7.58	8.0	8.0	1.0
HMPA	29.60	20.5	1.7	12.1
DMF	36.71	23.3	3.3	7.1
DMAC	37.78	48.0	3.9	12.3

DMAC : *N,N*-dimethyl acetamide

反応温度 : 303K、塩基触媒 : *n*-BuLi、Alkyl Nitrite : *tert*-BuONO

誘電率 ( $\epsilon$ ) の大きな反応溶媒ほど、**2E** が生成しやすい傾向にある。

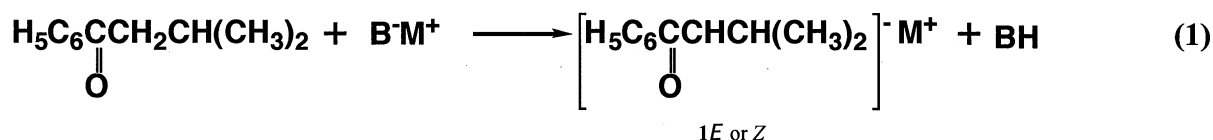
今回は、Onsager モデルと等密度誘電体モデル (IPCM) を用い、 $\epsilon$  の小さな液相と大きな液相中での計算を行った。各反応経路の活性化エネルギー ( $E_a$ ) を比較検討し、 $\epsilon$  の大きな液相中ほど **2E** の生成する反応経路が有利に進行するかどうかを確認する事を目的とした。

## 2 研究方法、計算方法

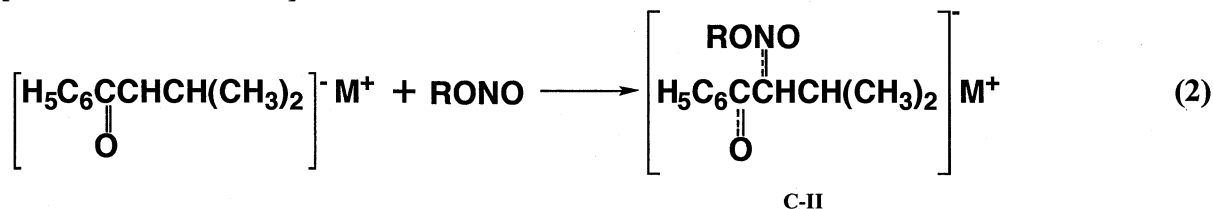
本反応機構を非経験的分子軌道法で検討するため、下記の3つの過程がstepwiseに進行する反応機構モデルを提唱している (Chart 2)。

- ・ 1の活性水素がbaseによって引き抜かれる [deprotonation] : 1の*E*-enolate (1*E*) および1の*Z*-enolate (1*Z*) の生成
- ・ 1のenolateと alkyl nitriteによるC-N結合の生成 [C-N bond formation]
- ・ C-N bond formationで生成するcomplexの活性水素がbaseによって引き抜かれると共にcomplexからalkoxide基が脱離する [elimination] : 2*E*および2*Z*の生成

### [deprotonation]



### [C-N bond formation]



### [elimination]

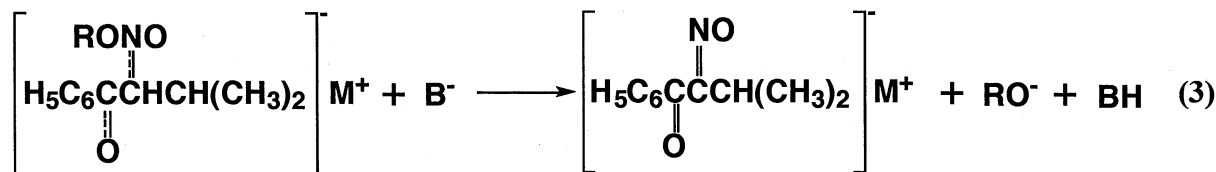


Chart 2

1のLi-enolateのニトロソ化における[C-N bond formation]と[elimination]について、Gaussian03を用い、溶媒効果を考慮した計算をSCRF法で行った。Disk容量などを考慮して、基底関数に6-31Gを用いて、構造最適化ならびに電子相関エネルギー計算を行った。

気相中の計算によって得られたC-N bond formationにおける遷移状態(TS1)の最適化構造をもとに、 $\epsilon$ 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DMAC ( $\epsilon=37.78$  at 298K) 中での最適化構造を求めた。TS1からIRC計算(SCRF=Dipole)により、反応系complex(C-I)と生成系complex(C-II)の最適化構造を求めた。それぞれのcomplexのエネルギー計算をMP3摂動法(SCRF=IPCM)で行った。

続いて、C-IIに塩基触媒[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>が攻撃する過程(elimination)について計算を行った。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、反応系complex(C-III)、遷移状態(TS2)、生成系complex(C-IV)の液相中での最適化構造とエネルギー値を求めた。

### 3 研究成果

**C-N bond formation**について：この過程における1のenolate (**1E**および**1Z**) の分子面に対する $tert$ -BuONOの接近法には a と b の2種類がある。接近法 a で進行する反応経路をpath A、接近法 b の場合をpath Bとする。1Zの反応過程を例にとり、2種の接近法をFig.に示す。

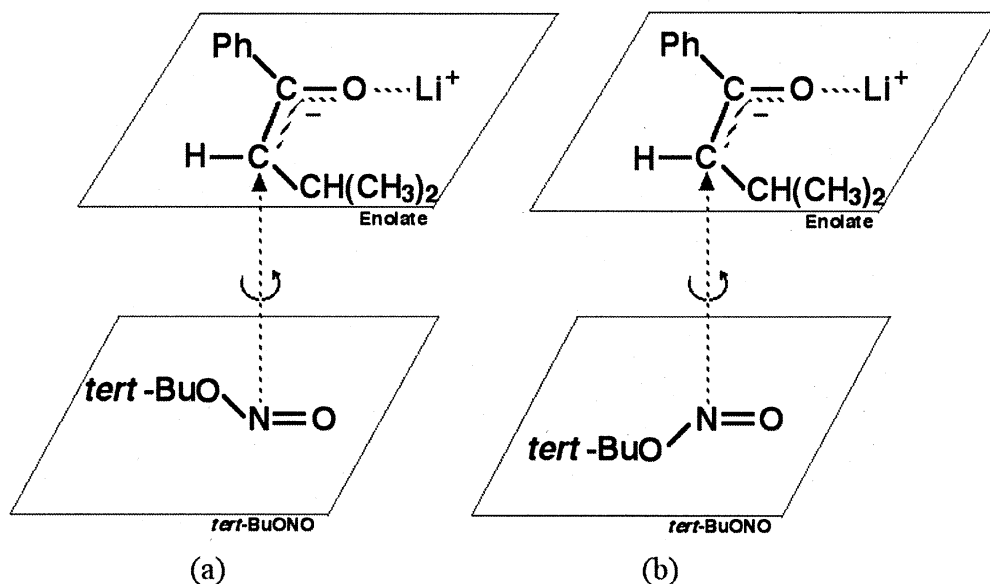


Fig. Orientation of  $tert$ -BuONO towards Lithium Enolate of **1Z** for Calculation of C-N Bond Formation

気相中および液相中における(2)式 (Chart 2) の過程の計算結果を比較した。その結果、対応する各complexの構造に大きな違いは見られなかった。またその過程の $E_a$ を比較すると、気相中、液相中のいずれも**1E**からC-IIに至る過程 ((2)式) の $E_a$ よりも**1Z**からの反応過程の $E_a$ が小さく、**1Z**の反応が**1E**より進行しやすいことが示唆された。さらに、**1Z**がpath Aを経由するときの $E_a$ をpath Bの $E_a$ と比較した。気相中での計算では、path A > path Bであった。一方、液相中での計算では逆にpath A < path Bであり、path Aが進行しやすいことが示唆された。また、DMAC中での**1E**の反応では、 $E_a$ を求めることはできなかった。

**elimination**について： $E_a$ を比較すると、気相中、液相中のいずれも**1E**からの反応過程の $E_a$ よりも**1Z**の反応の $E_a$ が小さく、C-N bond formationと同様、**1Z**の反応が進行しやすいことが示唆された。気相中および液相中における計算で得られた各complexの構造を比較すると、**1E**の反応では対応する各complexの構造が3種の計算条件 (気相中、hexane中、DMAC中) で異なるため、同一経路の反応でも最終的に得られるoxime anionの配座が異なる結果 (気相中：path A、path Bともに**2Z**、hexane中：path A、path Bともに**2E**、DMAC中：path Aでは**2Z**、path Bでは**2E**) が得られた。一方、**1Z**の反応では対応する各complexの構造は3種の計算条件でほぼ同一であった。そのため、同じ経路の反応で得られるoxime anionの配座は同一 (気相中、hexane中、DMAC中ともにpath Aでは**2Z**、path Bでは**2E**) であった。また、DMAC中での**1E**および**1Z**の反応では、path Bの $E_a$ を求めることができなかった。

反応溶媒の $\epsilon$ の大きさに関わらず、**1Z** から **2Z** の生成反応は、path A を経由した方が進行しやすいことが $E_a$  より示唆された。この計算結果は Table で示した実験事実を合理的に説明できない。また、今回検討した計算手法では、 $\epsilon$  の大きな溶媒中での構造最適化やエネルギー計算が収束しにくい、場合によっては最適化構造が得られないことがあった。今後は、他の溶媒和モデル (IEF-PCM 法など) に切り替え、できるだけ大

きな基底関数系 (6-31+G(d)や 6-31+G(d,p)など) を用い、液相中での構造最適化ならびに電子相関エネルギーの計算を再評価したい。

#### 4 発表、出版実績または予定

- 1) ★池田、湯川、新矢 日本薬学会第 22 回九州支部大会(2005)
- 2) ★池田、湯川、新矢 日本化学会第 86 回年会(2006)
- 3) ★池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* **53** (7) 820-825 (2005)
- 4) ★池田、湯川、新矢 *Chem.Pharm.Bull.* **54** (5) 731-734 (2006)

# 分子の励起状態とその動的挙動の研究

## Theoretical studies of excited states and their dynamics of molecules

○岩田 末廣、趙 東霞 (広島大学 QuLiS)

### 1 研究目的、内容

分子クラスターの量子化学を研究する方法の開発と、その応用を計画した。基底関数不均衡(欠損)誤差(BSSE)を避ける計算手法として、局所射影分子軌道(Locally-Projected Molecular Orbital, LP MO)法を開発する。特に、電子相関を含め計算手法の開発とその評価を行う。また、複数の双極子モーメントが作る静電場に補足された余剰電子と電子-水素結合と呼ぶにふさわしい結合をもつ安定な分子クラスターを量子化学的に研究する。

### 2 研究方法、計算方法の開発

2.1 LP MO 法を進展させ、制限開殻系に適用出来る理論を構築し、プログラムを開発する。制限開殻系の基本変分方程式は、一般化 Brillouin 条件の形で表すことが出来、

$$\begin{aligned} (1 - P^{dm} - P^{sm}) \hat{F}^a (1 - P^{dm}) P_A^{sm} &= 0 && \text{閉殻軌道に対して} \\ \hat{F}^a + (1 - P^{dm}) \hat{F}^b (1 - P_{\ell_X}^{dm}) P_X^{dm} &= 0 && \text{開殻軌道に対して} \end{aligned}$$

と書くことが出来る。ここで、 $P^{dm}, P^{sm}$  は、閉殻、開殻軌道の張る空間への射影演算子、 $P_X$  は分子 X の被占軌道の張る空間への射影演算子、 $P_{\ell_X}$  はクラスター内で分子 X を除く分子の被占軌道の張る空間への射影演算子である。

2.2 負イオンクラスターや、一族金属原子を含むクラスターでは、中心に原子核をもたない電子雲がクラスターの重要な構成要素となる場合がある。3次元空間中で分子軌道の絶対値が等しい点を結ぶ面(等値分子軌道面 Iso-value MO surface)を描くと、この電子雲の拡がり調べることが出来る。この時選択する値を決めるために、IsoMOsurf プログラムを作成した。値 x を決めると、等値軌道面内の中に電子 x が入る(その軌道が 1 電子被占として)ように等値面の値を出力する。このプログラムは、<http://www.nabit.hiroshima-u.ac.jp/iwatasue> で公開する。

2.3 Gaussian03, HONDO, GAMESS などと共に、岩田製 MOLYX を併用して計算を行った。

### 3 研究成果

$M(\text{HF})_n$  ( $M=\text{Li, Na, K}$ ) を UHF MP2/6-311++(d,p) 近似で構造を最適化し、幾何構造と電子構造を調べた。図 1 ~ 3 にその結果を示す。IsoMOsurf プログラムによって、 $x=0.5$  の時の分子軌道の値(IsoMOsurf(0.5))を決め軌道等値面を描いている。等値面内の体積(IsoVol(0.5))とイオン化エネルギーが原子からどれだけ変化したか( $\Delta\text{IE}$ )を [ ] の中に示している。図 2 で明らかのように、 $n=3$  において Li, Na, K から電子は放出されて、三つの HF が作る場に補足され、 $M^+(\text{HF})_3\{e^-\}$  と書ける構造になる。 [ ] に示した値から分かるように、この電子雲は、金属にあまり依存しない形をしている。図 3 では、この電子雲は HF を外側に付着させることも出来る。さらに、上下対称に  $(\text{HF})_3$  を配位させると 3 重項負イオン  $\{e^-\}(\text{HF})_3\text{Li}^+(\text{HF})_3\{e^-\}$  も安定であることを確かめることが出



来た。

発表、出版実績

- 1) \* Locally projected molecular orbital theory for molecular interaction with a high-spin open shell molecule, Suehiro Iwata, J. Theor. Comp. Chem. 5, in press (2006)
- 2) \* Perturbation expansion theory corrected from basis set superposition error II. Charge-transfer, pair correlation and dispersion terms. Suehiro Iwata and Takeshi Nagata, Theor. Chem. Acc. in press (2006)

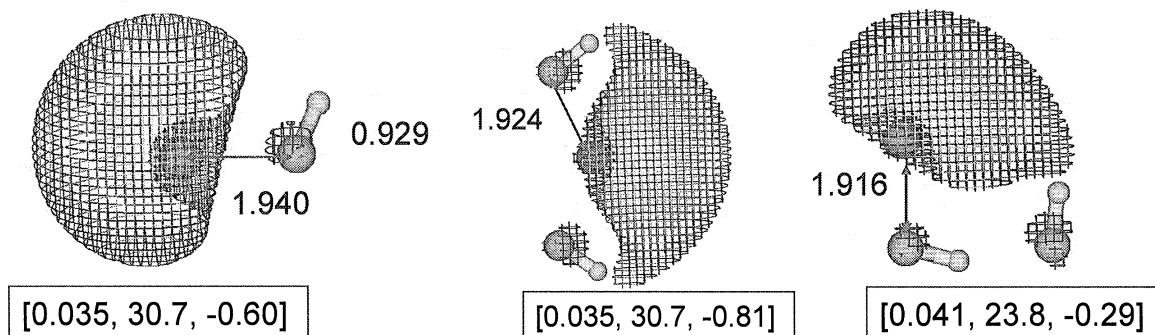


図1 Li(HF)とLi(HF)<sub>2</sub>の二つの異性体。IsoMOSuf(0.5)の分子軌道等値面を図示している。[]の中の値は[IsoMOSuf(0.5), VolSurf(0.5), ΔIE]

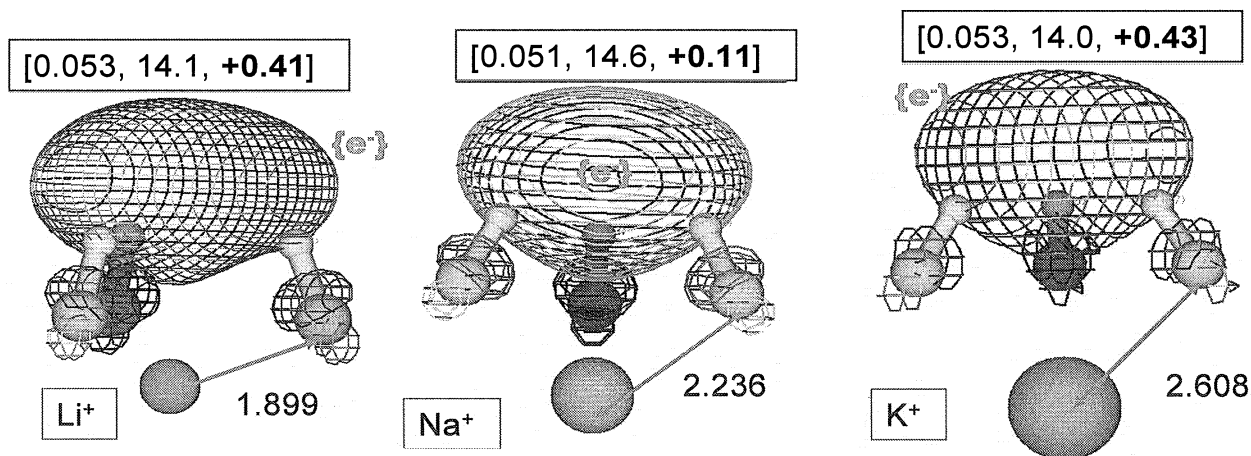


図2 Li(HF)<sub>3</sub>, Na(HF)<sub>3</sub>, K(HF)<sub>3</sub>。他は図1と同じ。

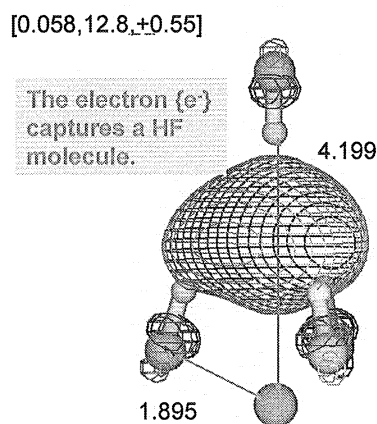


図3. Li<sup>+</sup>(HF)<sub>3</sub>{e<sup>-</sup>}(HF)

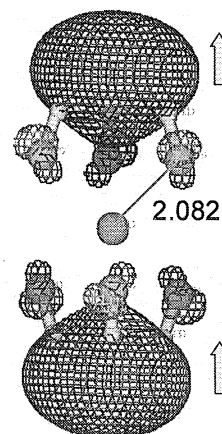


図4 {e<sup>-</sup>}(HF)<sub>3</sub>Li<sup>+</sup>(HF)<sub>3</sub>{e<sup>-</sup>}

# 鎖状化合物の安定性および反応性に関する理論研究

## Theoretical studies on stabilization and reactivity of acyclic systems.

○友田 修司, 金野 大助, 三浦 雅也 (東大院総合)

### 1 研究目的, 内容

鎖状化合物は複数の配座異性体が存在し, 基底状態においても一定の構造で留まらず, 常に構造を変化させている. したがって鎖状化合物が他の物質と反応を行う際に取り替えている構造については様々な可能性が考えられるため, 反応機構を考える際には困難が多い. 配座変化は単結合に限ったことではなく, C=C などの二重結合でも条件によっては異性化が起き, その結果発生する *cis-trans* 異性体の比率は, 化合物によって異なっていることが実験的に知られている. そこで我々は, 主鎖の結合数が 2~4 といった比較的小さな鎖状化合物に様々な側鎖や置換, 結合次数の変化を加えることによってできる誘導体や類縁体を取り上げ, 分子軌道計算により, (1) 基底状態における配座異性体間の安定化効果の変化, (2) 求核付加反応などにおける遷移状態での安定化効果の変化を検証することで基底状態および遷移状態の分子構造を決定している因子を探り, 面選択性の発現機構および反応経路を明らかにすることを目的とした.

### 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 HF および B3LYP を用い, エネルギー計算の際には MP2, MP4 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 6-31G(d)~6-311++G(3df,3pd) を場合に応じて用いた. 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 1,2-dibromoethene の *cis* 効果

2-butene や 2-pentene などの比較的小さな 1,2-disubstituted-ethene では, *cis* 体より *trans* 体の方が安定であることが多い. その理由として, 置換基同士が近づいて立体的に込み合っている *cis* 体よりも, 置換基同士が遠い位置となる *trans* 体の方がエネルギー的に有利であるからだと考えられている. しかしながら, 置換基としてハロゲンを持つ 1,2-dihaloethene では, ハロゲンの種類 (F, Cl, Br) にかかわらず *cis* 体の方が安定に存在することが知られており, *cis* 効果と呼ばれるこの現象は, 構造安定化決定因子として立体的な影響を凌駕する, 重要な要素が他に存在することを示唆している. そこで我々は, エチレンの臭素 2 置換体である 1,2-dibromoethene (図 1) を対象として取り上げ, 理論計算を用いることにより *cis* 効果を起こしている安定化効果因子の解明を目指した. 1,2-dibromoethene は実験によって *cis* 体が *trans* 体より  $0.090 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定であることが知られている.

まず始めに, HF, B3LYP および MP2 法を用いて 6-311++G(3df,3pd) レベルで *cis*-および *trans*-1,2-dibromoethene の構造最適化を行ない, 実験的に得られている *cis* 体の構造パラメータと比較することで各方法の妥当性を検証した. その結果, MP2 による計算で得られた構造の C=C 結合距離 ( $1.334 \text{ \AA}$ ) および CCB<sub>r</sub> のなす角 ( $125.3^\circ$ ) が実験値 ( $1.36(3) \text{ \AA}$  および  $124(2)^\circ$ ) を最もよく再現しており, MP2 が構造最適化の計算手法として妥当であ

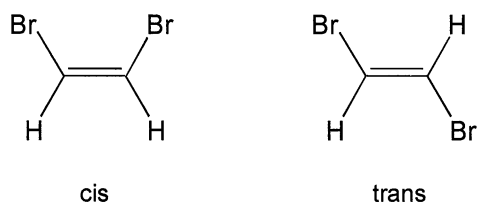


図 1. *cis*- and *trans*-1,2-dibromoethene

ることが明らかとなった (表 1).

<i>cis</i>					
method	$r_{C=C}$	$r_{C-Br}$	$r_{C-H}$	$\alpha_{CCH}$	$\alpha_{CCBr}$
HF	1.308	1.874	1.070	120.0	126.6
B3LYP	1.322	1.885	1.079	120.5	126.3
MP2	1.334	1.865	1.080	120.0	125.3
expt.	1.36(3)	1.87(2)			124(2)
<i>trans</i>					
method	$r_{C=C}$	$r_{C-Br}$	$r_{C-H}$	$\alpha_{CCH}$	$\alpha_{CCBr}$
HF	1.305	1.886	1.068	124.3	121.7
B3LYP	1.319	1.899	1.078	124.8	121.5
MP2	1.331	1.875	1.079	123.7	121.3

表 1. Structural parameters for 1,2-dibromoethenes calculated at the HF, B3LYP and MP2 levels. All geometry optimizations were performed using 6-311++G(3df,3pd) basis set.

MP2/6-311++G(3df,3pd)レベルの構造最適化計算で得られた構造についてエネルギー計算を行なったところ、HF法では6-311++G(3df,3pd)レベルの計算においても *trans* 体の方が  $0.91 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定になり、実験値は再現されなかった。一方、電子相関が考慮されているMP2法による計算結果は *cis* 体の方が  $0.28 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定となり、計算上でも *cis* 効果が再現された。また、MP4法では *cis* 体が  $0.04 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定と、実験値 ( $0.090 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) をよく再現した。

Methods	$\text{kcal mol}^{-1}$
HF/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd)	-0.91
MP2/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd)	0.28
MP4(SDTQ)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd)	0.04
exp. <sup>2b</sup>	$0.090 \pm 0.240$

表 2. Relative energy differences (including the ZPE) between *cis*- and *trans*-1,2-dibromoethenes.

次に *cis* 効果の要因として超共役安定化効果に注目し、これらの構造について NBO 解析により electron delocalization の検証を行った。1,2-dibromoethene において考えられる electron delocalization による安定化効果

は図2に示すように、臭素原子の lone pair が C=C の  $\sigma$  または  $\pi$  結合に非局在化する効果 (LP effect), Br-C 結合と C-H 結合の間で発生する antiperiplanar 効果 (AP effect), および synperiplanar 効果 (SP effect) が考えられる. そこでこれらの影響を cis 体, trans 体についてそれぞれ見積もったところ, SP effect はいずれの場合においても  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  以下であり, cis-trans 間の差も大きくないことが明らかとなった (表3). 一方, AP effect は cis 体の方が trans 体よりも  $1.26 \text{ kcal mol}^{-1}$  大きく, SP effect と AP effect を合わせた超共役安定化効果としては, cis 体を  $1.64 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定化させていることが示された. 次に LP effect を見積もったところ cis 体での値は trans 体よりも  $6.60 \text{ kcal mol}^{-1}$  大きく, LP effect は AP effect よりも cis 体の安定化に影響を与えていることが明らかとなった.

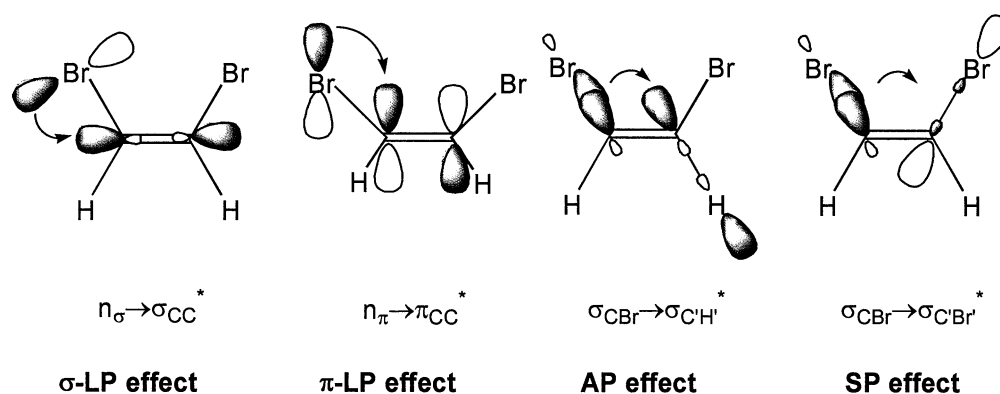


図 2. Definitions of the lone pair ( $n_{\sigma}$  and  $n_{\pi}$ ) delocalization effect ( $\sigma$ - or  $\pi$ -LP effect), the antiperiplanar hyperconjugation effect (the AP effect) and the synperiplanar hyperconjugation effect (the SP effect) within the NBO framework for *cis*-1,2-dibromoethene.

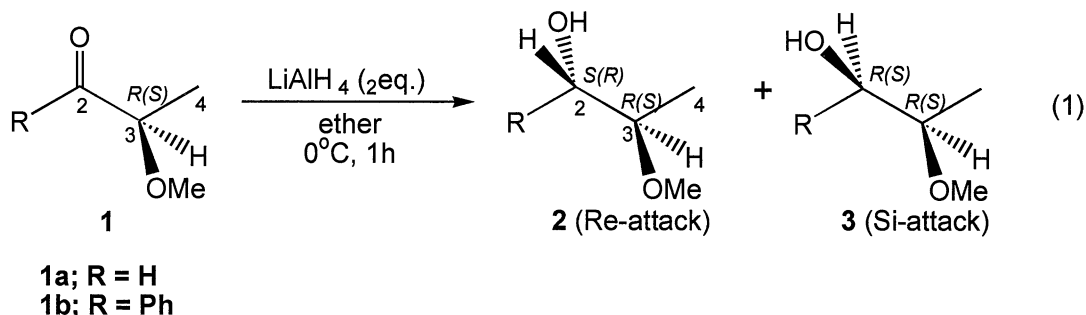
isomers	Periplanar Effets				Total	LP effects		
	AP effects		SP Effects			$n_{\sigma} \rightarrow \sigma_{CC}^*$	$n_{\pi} \rightarrow \pi_{CC}^*$	Total
<i>Cis</i>	10.55	4.02	0.94	0.06	31.14	5.97	20.73	53.40
	$(\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{C'Br}^*)$	$(\sigma_{CBr} \rightarrow \sigma_{C'H}^*)$	$(\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{C'H}^*)$	$(\sigma_{CBr} \rightarrow \sigma_{C'Br}^*)$				
<i>Trans</i>	5.85	8.09	0.44	0.37	29.50	5.18	18.22	46.80
	$(\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{C'H}^*)$	$(\sigma_{CBr} \rightarrow \sigma_{C'Br}^*)$	$(\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{C'Br}^*)$	$(\sigma_{CBr} \rightarrow \sigma_{C'H}^*)$				
$\Delta_{AP\&SP} =$								
					1.64	1.58	5.02	$\Delta_{LP} =$ 6.60

表 3. NBO 2<sup>nd</sup> order perturbation analysis of *cis*- and *trans*-1,2-dibromoethenes at MP2/6-311++G(3df,3dp)//MP2/6-311++G(3df,3dp) level ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ). The total values ( $\Delta_{AP\&SP}$  and  $\Delta_{LP}$ ) are doubled because two sets of same interactions exist.

以上の結果より, SP, AP および LP effect のいずれも trans 体より cis 体が大きく, これらの効果はすべて cis 体の安定化に寄与していることが明らかとなった. 中でも LP effect の値は他の超共役安定化効果より大きく, 1,2-dibromoethene の cis 効果は, 主に臭素原子の lone pair が C=C 結合へ非局在化することによって起きていることが示唆された.

### 3.2 α-メトキシ置換カルボニルのヒドリド還元

α-メトキシ置換カルボニル化合物のヒドリド還元（式1）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することで，遷移状態モデルである Felkin-Anh および Cieplak モデルの妥当性を検証し，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。



ジアステレオ選択性の実験結果は，生成比は  $2a:3a = 75:25$ ， $2b:3b = 93:7$  と求められ，いずれの場合も Felkin-Anh で予測される選択性とは異なり，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。

次に実験結果を踏まえ B3LYP/6-31+G(d)レベルの構造最適化で遷移状態を求めたところ，コンフォメーションの違いにより多数の構造が遷移状態として得られたが，図3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，本反応では基質上の二つの酸素がリチウム原子に配位した遷移状態を取っていることが示された。またこの遷移状態から算出される選択性はそれぞれ

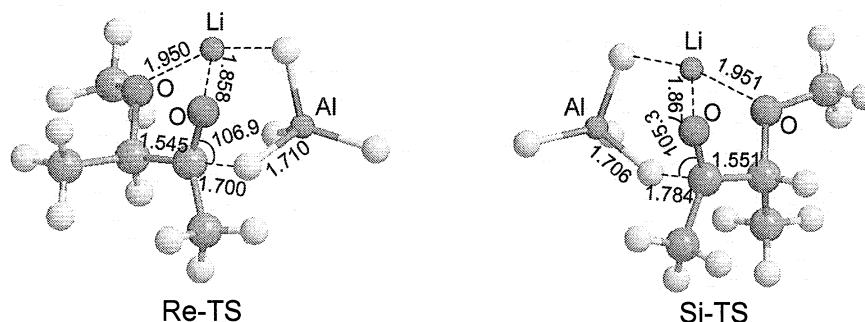


図3. Transition state structures of LiAlH<sub>4</sub> reduction of 3-methoxy-2-butanone.

れ  $2a:3a = 97:3$ ， $2b:3b = 99:1$  であり，実験値との良い一致を示した。

一方，図3の遷移状態構造は Cieplak モデルとして考えられている構造とはまったく異なることから，この系において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明らかとなった。

## 4 発表，出版実績または予定

- ★山元，金野，友田，*Chem. Lett.*, **34**, 1190-1191(2005)
- ★金野，三浦，友田，第55回有機反応化学討論会，2005年，新潟
- ★金野，三浦，友田，The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2005年，Honolulu, USA

# 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<sup>1</sup>、海老名 真吾<sup>2</sup>、金井恵美<sup>2</sup> (新潟大理<sup>1</sup>、新潟大院自然<sup>2</sup>)

### 1 研究目的、内容

AINC/AICN( $X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ )遷移について、光吸収とケイ光過程の実験結果を解析するため、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移双極子曲面(TMS)を決定し、それぞれの電子状態について振動準位のエネルギーと振動波動関数を求め、遷移確率の計算から吸収スペクトルおよびケイ光スペクトルを合成し、実験と比較することにより、振動バンドの帰属を行った。また、解離過程 $\text{GeH}_2 \rightarrow \text{Ge}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ を明らかにするため、同様の計算を $\text{GeH}_2$ 、 $\text{GeD}_2$ の $X^1A_1$ 、 $A^1B_1$ 、 $B^1A_1$ 状態について行い、平成17年度にはまず、これらの電子状態間の遷移を明らかにした。

### 研究方法、計算方法

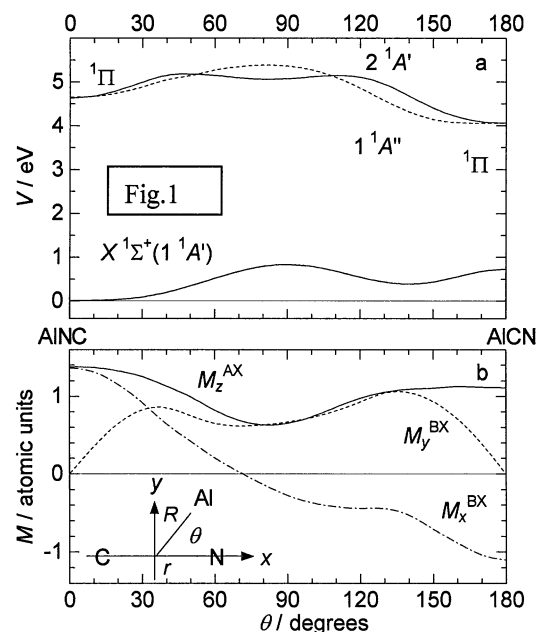
AINC/CNのポテンシャルエネルギーの計算にはmolproプログラムを使用し、aug-cc-pVTZ基底関数を用いてCASSCF/MRCI法により、Jacobi座標系 ( $r$ : CN距離、 $R$ : AlとCNの重心間の距離、 $\theta$ :  $r$ と $R$ のなす角)を用いて約1500点の原子配置について $C_s$ 対称性の下で、 $X, A(A', A'')$ の3状態についてDavidsonの補正を加えたエネルギーを求め、IMLS/Shepard法により内捜して、3次元のPESを得た。また、遷移双極子モーメントについても同様に3次元のTMSを得た。量子振動準位の計算はDVR法により、3状態についてそれぞれ300個を計算して帰属した。さらに、Franck-Condon因子(FCF)とEinstein  $A$  and  $B$  係数によって理論スペクトルを合成し、実験スペクトルと比較した。また、ポテンシャルエネルギーについてスピン軌道相互作用の影響を調べた。

$\text{GeH}_2$ についてもエネルギーと遷移モーメントの計算を同様に行った。基底関数はaug-cc-pVQZを使用し、約6300点の原子配置について $C_s$ 対称性の下で、 $X, A, B$ の3状態についてエネルギーを求め、3次元のPESとTMSを得た。量子振動状態の計算はそれぞれの電子状態について200個を帰属し、Einstein  $A$ と $B$ 係数から理論スペクトルを合成し、実験スペクトルと比較した。また、ポテンシャルエネルギーに対するスピン軌道(SO)相互作用の影響を調べた。

### 2 研究成果

#### 2.1 AINC/CNの理論スペクトルと発光寿命

AINC/AICN系のPESは昨年度の報告書に記載しているので、ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの $\theta$ による変化をFig.1に示す。ここでは $r = 1.188$ 、 $R = 2.422 \text{ \AA}$ に固定しており、遷移モーメント記号の $X, A, B$ はそれぞれ $X(^1A')$ 、 $1^1A''$ 、 $2^1A'$ を表す。全ての遷移モーメントは $R$ が平衡距離からずれると急激に減少する。また図から、 $1^1A''$ 、 $2^1A'$ は $A^1\Pi$ のRenner-Teller分裂の成分であることが明らかである。このう



ち AINC、AICN の直線付近では  $A''$  が下であるが、 $\theta = 90$  度付近では逆転する複雑な PES となっている。このため、両状態の振動準位は非断熱近似では相互作用をする可能性があるが、本計算では断熱近似のもとで振動状態の計算をおこなっている。

振動エネルギーは  $J = 0, 1$  について計算した。 $J = 0$  状態では Renner-Teller 相互作用は厳密に起こらないが、 $J = 1$  状態では相互作用によりエネルギー準位がシフトする。簡便な方法でこのシフトを見積もると、AICN 直線形では  $2^1A'$  状態は殆どシフトしないが、 $1^1A''$  状態の  $(0, 1, 0)$ ,  $(0, 3, 0)$ ,  $(0, 5, 0)$  準位では  $50\text{--}110\text{ cm}^{-1}$  の低下があることが解り、Renner-Teller パラメータ  $\varepsilon$  の値が  $0.39 \pm 0.02$  (Renner-Teller 補正を加えない値) から  $0.57$  に改善された。なお、AICN の実測値は明確ではないが、AINC の値  $0.63$  に近いと予想される。

Einstein の  $A$  係数から得られた AINC( $1^1A'' - X$ ) 遷移のケイ光スペクトル (棒グラフが理論スペクトル) を実測データ [Gerasimov *et al.* JCP100, 220('99)] と比較して Fig.2 に示す。両者の一致は十分満足できるものである。同様に、AINC( $2^1A' - X$ ) 遷移のケイ光スペクトルを実測データ [Gerasimov *et al.* JCP100, 220('99)] と比較して

Fig.3 に示す。この結果、遷移エネルギー値、FCF、ケイ光バンドのプロファイル等を総合して、遷移の振動準位の帰属を修正したり、新たに同定することができた。

さらに、AINC( $A - X$ ) バンドについては、スペクトルは省略するが、いままで帰属されていなかった 2 つのケイ光バンドの発光準位を試行的に  $(0, 0^+, 0)$  と  $(0, 0^+, 1)$  に帰属した。

AINC( $1^1A'' - X$ ) 遷移の Einstein の  $A$  係数を基底状態の振動準位について和を取り、 $|M|^2$ 、その逆数を取るとケイ光寿命になる。18 個のバンドについて、振動状態依存性を調べるとほぼ一定と見なすことができ、 $M^2 = (1.51 \pm 0.07)e^2 a_0^2$  が得られた。同様に、AINC( $2^1A' - X$ ) 遷移の 12 個のバンドか

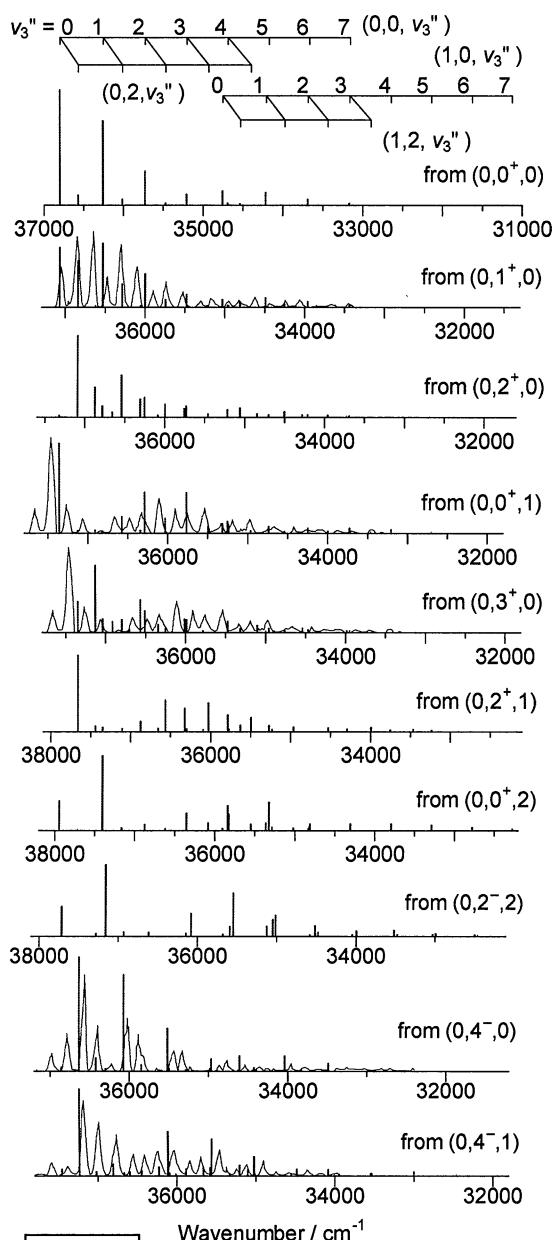


Fig.2

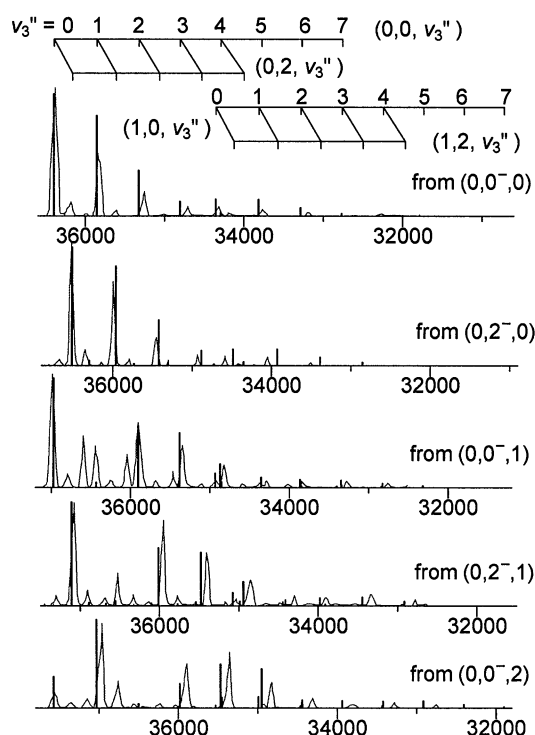


Fig.3

ら、 $(1.51 \pm 0.07)e^2 a_0^2$  が得られた。この結果、 $1^1A''$  と  $2^1A'$  は AINC 直線形で  $7.2 \pm 0.5$  ns のケイ光寿命を持つことが解った。実測値の報告はない。一方、AICN 直線形では得られた振動状態が少ないことから FCF の総和が 1 にならないため、4 準位しかデータが取れなかったが、 $M^2$  の値が、 $1^1A''-X$  遷移では  $1.25e^2 a_0^2$ 、 $2^1A'-X$  遷移では  $1.07e^2 a_0^2$  と求まり、ケイ光寿命は  $1^1A''$  では約 21 ns、 $2^1A'$  では 24 ns となった。Fig.4 に AINC( $1^1A''-X$ ) 遷移の遷移確率とケイ光寿命の振動状態依存性を示す。上述したように振動準位による変化は少ない。

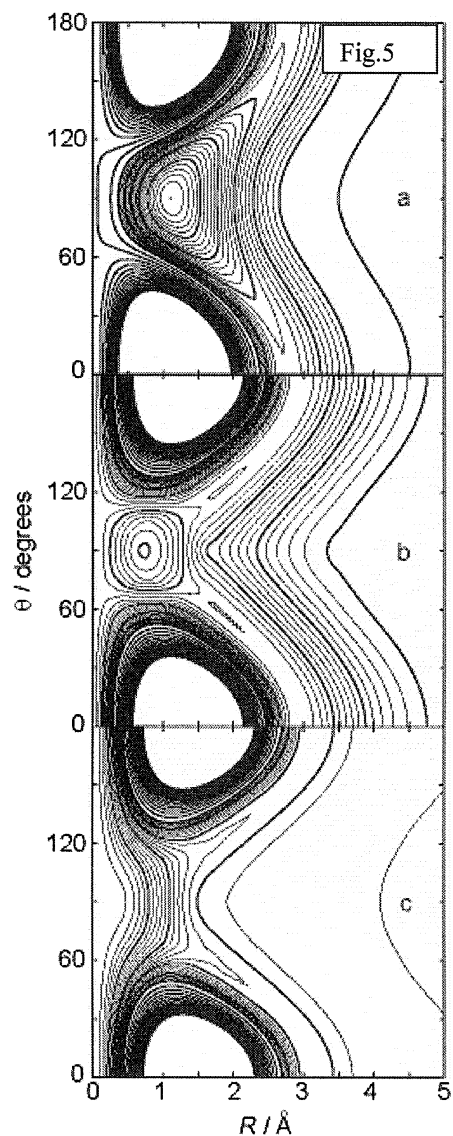
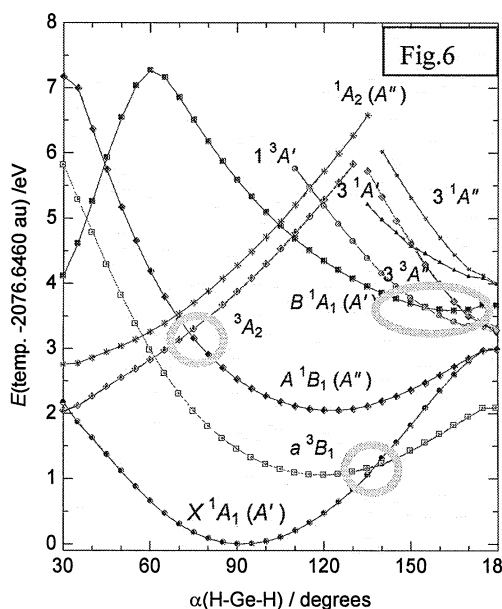
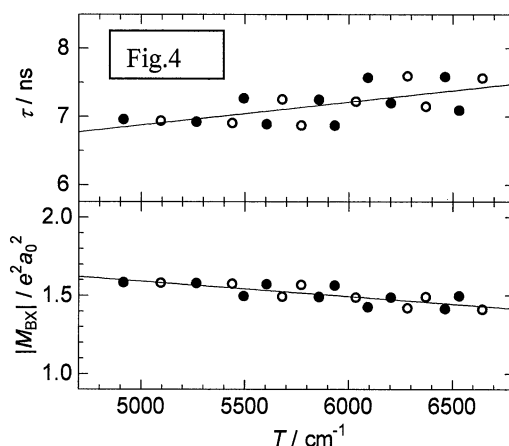
PES に対する SO 相互作用の影響を調べるため、C, N には cc-pVDZ 基底関数、Al には Stuttgart LSC ECP を用いて Fig.1 に示した原子配置で計算を行ったところ、エネルギーシフトは殆ど無視できることが解った。

## 2.2 GeH<sub>2</sub>, GeD<sub>2</sub> の振動状態と電子遷移の理論スペクトル

Fig.5 に GeH<sub>2</sub> の  $X^1A_1$  (a),  $A^1B_1$  (b),  $B^1A_1$  (c) 状態の 2 次元 PES を示す。 $r$  (H...H の距離) はそれぞれの平衡位置 2.3, 2.7, 3.0 Å に固定している。横軸  $R$  は H...H 間の中心から Ge までの距離、 $\theta$  は  $r$  と  $R$  のなす角である。それぞれの PES の極小位置は基底状態では  $R=1.1$  Å、 $A$  状態では  $R=0.7$  Å、 $B$  状態では  $R=1.1$  Å である。

また、 $r$  (Ge-H) を基底状態の平衡距離 1.596 Å に固定して得た 1 重項と 3 重項エネルギーの HGeH 角度 ( $\alpha$ ) による変化を Fig.6 示す。基底関数は cc-pVTZ を用いた。この結果、 $X^1A_1$  は  $a^3B_1$  と  $\alpha = 138$  度付近で交差し、 $A^1B_1$  は  $^3A_2$  と 74 度付近で交差し、 $B^1A_1$  は 155 度、168 度付近で 3 重項と交差することが解った。この交差付近で SO 相互作用が大きくなることが予想されるので、その影響を詳細に検討したところ、基底状態のシフトが最大で  $300 \text{ cm}^{-1}$  に達するのに対して、 $A$

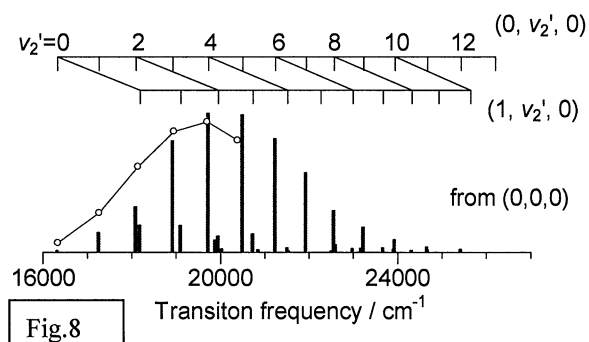
状態は  $100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B$  状態では Fig.7 に示すように  $50 \text{ cm}^{-1}$  あった。しかし、振動エネルギーへの影響を考えると、 $X$  と  $A$  状態の交差点はそれぞれの極小位置から 1 eV 以上高い位置にあることから今回の振動準位の計算には影響が少ないと考えられる。一方、 $B$  状態の交差点は極小付近にあるの





で、振動基底状態付近のエネルギー値が  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  ずれる恐れもあるが、今回は SO 相互作用の影響を無視して振動計算を行った。

Einstein  $B$  係数から求めた振動基底状態(0,0,0)からの  $X\text{-}A$  吸収スペクトルを Fig.8 に示す。図中の折れ線グラフは調和振動を仮定して得られた FC 包絡線[Saito & Obi, CP187, 381 ('94)]である。

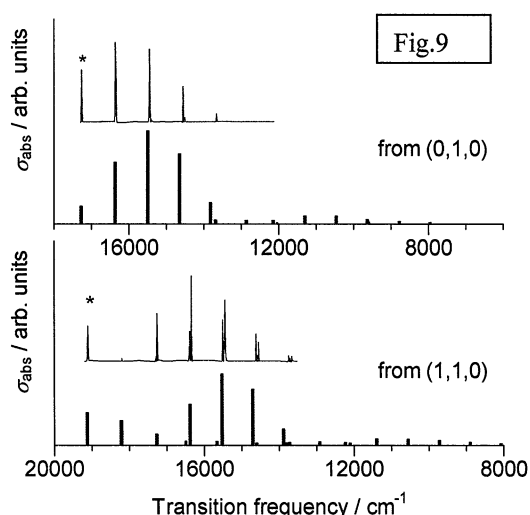
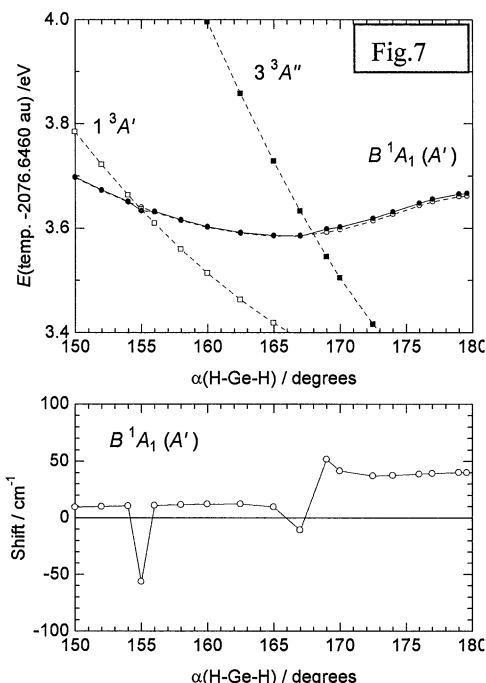


また、 $A$  状態の(0,1,0), (1,1,0)準位からのケイ光バンドの理論スペクトルを実測スペクトル[Smith et al., 113, 9567 ('00)]と比較して Fig.9 に示す。それぞれ下側が理論スペクトルである。これらの理論スペクトルのピーク位置が高い方へ1量子分ずれている。これらは予備計算結果であるが、最近、振動エネルギーを精密に計算した結果2%以内で実測と一致することが解かり、理論スペクトルの再計算を行った。

これらの分子について得られた PES を用いて、平成18年度は波束伝播法により、AINC  $\leftrightarrow$  AICN の異性化反応および解離過程  $\text{GeH}_2 \rightarrow \text{Ge}(^1\text{D}) + \text{H}_2$  のダイナミックスを研究する予定である。

### 3 発表、出版実績または予定

- ★(1) 徳江、山崎、南部、第21回化学反応討論会 (2005年6月, 吹田) 2Q16。
- ★(2) 徳江、南部、分子構造総合討論会 (2005年9月, 東京) 4B07。
- ★(3) Tokue, Nanbu, Pacificchem 2005, (2005年12月, Honolulu) #747。
- ★(4) Tokue, Nanbu, Pacificchem 2005, (2005年12月, Honolulu) #748。
- ★(5) Isotope effects in the dissociation of the  $B^1A_1$  state of  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiHD}$ ,  $\text{SiD}_2$  using three-dimensional wave packet propagation, Tokue, Yamasaki, Nanbu, J. Chem. Phys. 124, 114308 (2006)。
- ★(6) Theoretical transition probabilities for the  $A^1\Pi\text{-}X^1\Sigma^+$  system of AINC and AICN isomers based on global potential energy surfaces, Tokue, Nanbu, J. Chem. Phys. 124, No.24 (2006) in press。
- ★(7) Vibrational structures of the  $A^1B_1\text{-}X^1A_1$  system of  $\text{GeH}_2$  and  $\text{GeH}_2$  based on three-dimensional potential energy surfaces, Tokue, Ebina, Kanai, and Nanbu, Phys. Chem. Chem. Phys. (2006), submitted。



# 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、片岡祐己、白川知功、佐藤一博、中村靖生、柴田良教、江島聡、柏原道丸、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モデル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17年度の主要な成果は、次の通りである。

（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2鎖および3鎖ハバード模型の電子状態を精密計算し、リング交換機構に基づくスピン三重項  $f$  波超伝導の発現機構の提案を行った。[論文1,3,7]
- (ii) 鎖間にハイゼンベルグ型の強磁性相互作用を入れた2鎖ハバード模型に関し、弱結合理論と密度行列繰り込み群を用いて超伝導対称性を詳しく調べた。[論文2,6]
- (iii) ボロンがドーブされたダイヤモンドの超伝導に関し、コヒーレントポテンシャル近似を用いた理論を展開した。[出版準備中]
- (iv) 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]

### 2 研究方法、計算方法

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

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

関関数、動的相関関数が計算できるものである。

- (ii) DMRG 法： S. R. White により提案された密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group, 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17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 1次元三角格子ハバード模型におけるスピン三重項 f 波超伝導

ベッチガード塩  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{etc.}$ ) の超伝導について我々は、リング交換機構による鎖間の強磁性的結合がスピン三重項超伝導を生み出すという新規な発現機構の可能性を提案[3]してきたが、これに関し、最近、つぎの2点に関し研究の進展があった。(i) ペア波動関数が f 波対称性を持つことの検証、(ii) 強磁性交換相互作用で結合した 2 鎖および 3 鎖ハバード模型の超伝導の研究、である。

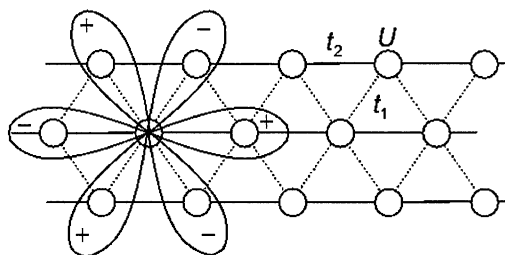


図 1. ジグザグボンド 3 鎖ハバード模型の模式図。f 波クーパーペアの波動関数が模式的に描かれている。

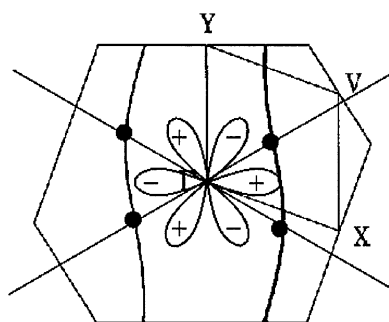


図 2. ベッチガード塩における期待される f 波超伝導の模式図。点●はギャップ関数がゼロとなる位置を示している。

まず、(i) に関して説明する。これまでの2鎖ハバード模型の計算を3鎖系(図1)に拡張して対相関関数を計算することにより、この系のクーパーペア波動関数が60度回転毎に符号を変える対称性を持つことを示した。この系の超伝導は、従ってf波ということになる。2次元系に拡張すれば、擬1次元的なフェルミ面上に4個の節を持ったものとなり(図2)、長距離クーロン斥力を仮定したハバード模型のFLEX近似等による理論計算と同様の結果を与える。リング交換機構は、鎖間の最近接サイト間に強磁性的なスピン相関の存在を予言するので、NMR等の実験の詳細な解析でこれが検証されればと考える。隣接するスピン密度波相が強い電荷揺らぎを有するという実験事実はサイト間クーロン斥力の重要性を示唆するが、少なくとも鎖内のクーロン斥力は、リング交換によるフェロ結合および超伝導相関を大きく抑制することはない。鎖間の効果も含めた定量的な検討が今後必要になるだろう。

(ii) に関しては次の研究を行った。上記のリング交換機構による鎖間強磁性結合の効果を、ハイゼンベルグ型の強磁性交換相互作用として「手で」入れた、2鎖および3鎖ハバード模型の電子状態と超伝導を、DMRG等の数値的手法を用いて考察する。リング交換による強磁性結合とは異なり、結合の大きさを手で制御できるので、計算は著しく簡単化される。鎖間は、梯子的、あるいはジグザグ梯子的なボンドでつなぐ。梯子的ボンドの2鎖系の場合、強磁性交換相互作用の大きさに良くスケールし梯子の入れ換えに対して符号を変える“rung triplet”を持ったスピン三重項超伝導の明瞭な数値的結果を得た。他方ジグザグ梯子的ボンドの2鎖系の場合、ギャップは鎖に垂直方向に節を持つp波的なものとなった。またこの3鎖系では、ペアが2本鎖にまたがる rung-triplet ペアと1本鎖に沿ったp波的ペアの混ざった状態を示唆する対相関関数の計算結果が得られた。さらに、f波対称性の実現のためには鎖間のホッピングが必要であることが示され、上記(i)の結果が支持される。

### 3.2 ボロンドープダイヤモンド：フェルミ面のない超伝導

ボロンがドーパされたダイヤモンドにおいて超伝導が発現するという最近の発見は、ドーパされた半導体の物理に新たな興味をもたらした。X線非弾性散乱の実験は、ドーパされたキャリアが、共有結合のボンド長を伸び縮みさせるフォノンと強く結合していることを示している。キャリア濃度が小さいのでフェルミ面での状態密度は小さいと期待されることや、ドーパされた半導体に固有の強い乱雑さがあることを考えれば、超伝導転移温度( $T_c=10\text{K}$ 程度)が比較的高いことは、注目に値する。特に、電気抵抗の測定や角度分解光電子分光(ARPES)による準粒子のラインシェイプの観測から、強い乱雑さの効果による電子の寿命 $\tau$ が、フェルミエネルギーを $\epsilon_F$ として、 $\epsilon_F\tau \sim 1$ が満たされるほど極めて短くなっていることが明らかになっている。この小さな $\epsilon_F\tau$ の値は、電子散乱により運動量空間においてフェルミ面がよく定義できないことを意味している。この意味で、ボロンドープダイヤモンドの超伝導は、いわば「フェルミ面のない超伝導」である。

本研究では、このような異常な状況における超伝導を、ダイヤモンドのバレンスバンドに対し簡単な模型を仮定して研究した。すなわち、ボロンイオンの置換型のディスオーダーをコヒーレントポテンシャル近似(CPA)で取り扱い、またホール間の引力相互作用を時間の遅れがないという仮定の基に梯子近似の範囲で取り入れる。それにより、ドーピングによるARPES準粒子スペクトルの変化、クーパーペア感受率のドーピング依存性、転移温度へのランダムネスの影響などを調べた。特に、ボロンが周期的に並ぶと仮定したいわゆるスーパーセルの計算と比較し、ボロンのディスオーダーの効果が極めて重要であることを明らかにした。[出版準備中]

#### 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★太田、西本、白川、山口、Physica B, 印刷中.
- [2] ★白川、太田、溝川、Physica B, 印刷中.
- [3] ★太田、仲江川、江島、Phys. Rev. B **73** (2006) 045101.
- [4] ★太田、西本、白川、山口、Phys. Rev. B **72** (2005) 012503.
- [5] ★江島、西本、Gebhard、太田、Phys. Rev. B **72** (2005) 033101.
- [6] ★白川、太田、西本、日本物理学会 (2006年3月 愛媛大学・松山大学).
- [7] ★太田、白川、西本、日本物理学会 (2006年3月 愛媛大学・松山大学).
- [8] ★白川、中田、西本、太田、日本物理学会 (2005年9月 同志社大学).
- [9] ★太田、西本、佐野、日本物理学会 (2005年9月 同志社大学).
- [10] ★太田、科研費特定領域研究会「新量子相の物理」(2006年5月 京都).
- [11] ★太田、科研費特定領域研究会「新量子相の物理」(2005年12月 東大).
- [12] ★太田、科研費特定領域研究会「分子性導体」(2006年1月 東大).
- [13] ★太田、科研費特定領域研究会「分子性導体」(2005年11月 岡崎).
- [14] ★白川、24th International Conference on Low Temperature Physics (2005年8月、Florida).
- [15] ★太田、International Symposium on Molecular Conductors 2005 (2005年7月、葉山).
- [16] ★太田、International Conference on Strongly Correlated Systems 2005 (2005年7月、Vienna).

# 気相および液相における化学反応の理論的研究

## Theoretical Studies of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○加藤重樹、米原文博、山本武志、井内哲、東雅大、嶺澤範行、山崎祥平、青野信治、西原泰孝、伊勢川美穂、小城原佑亮、安藤耕平、井島喬志、天田淳史、安部賢治、森俊文  
(京都大学理学研究科)

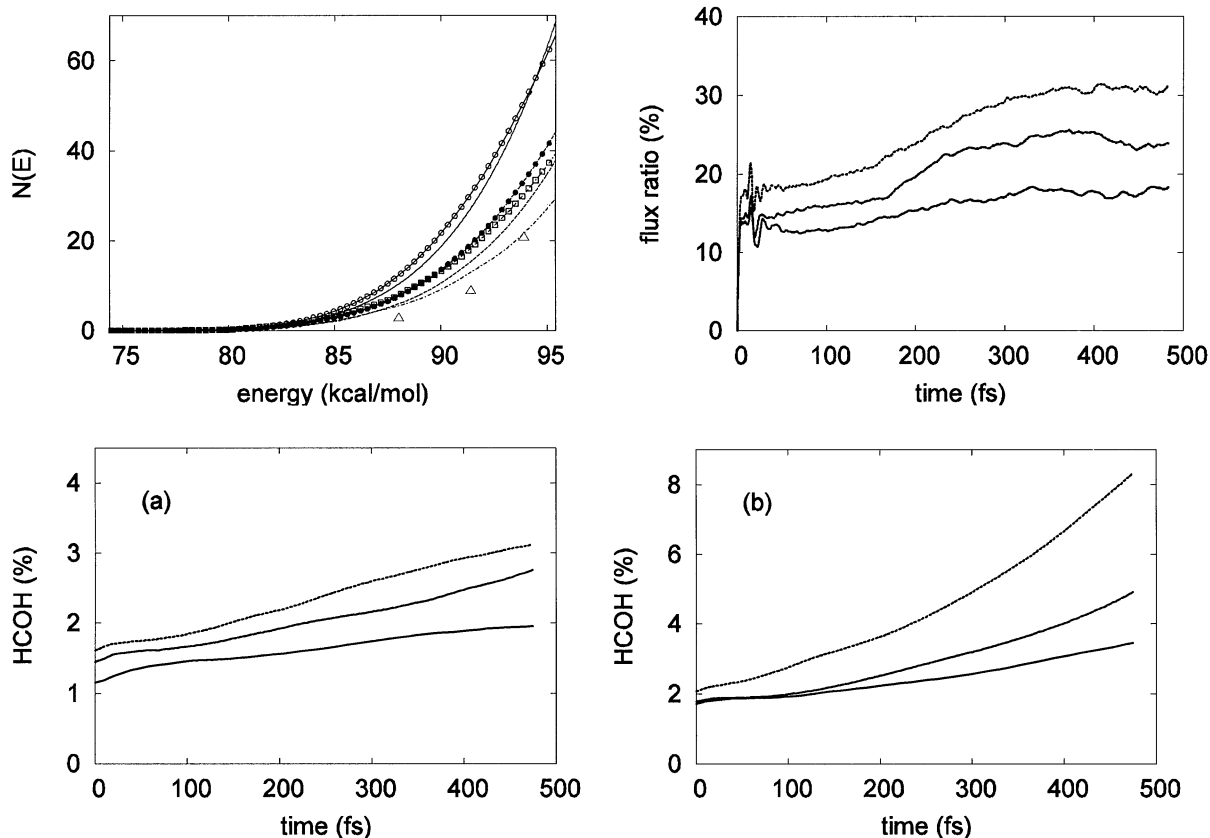
### 1 研究目的、内容

分子解離、ラジカル解離および異性化経路という複数の反応経路に関わるホルムアルデヒドの化学動力学を量子力学に基づいて研究する。この分子のポテンシャル面についての過去の研究から次がわかっている。分子解離反応 ( $\text{H}_2\text{CO} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ ) とほぼ同程度の反応障壁をもつ異性化反応 ( $\text{H}_2\text{CO} \Leftrightarrow \text{trans-HCOH}$ ,  $\text{trans-HCOH} \Leftrightarrow \text{cis-HCOH}$ ) が存在し、また、それらより少しエネルギーが高くなるとラジカル解離経路 ( $\text{H}_2\text{CO} \Rightarrow \text{H} + \text{HCO}$ ) が開く。これらの反応の競合を動力的な観点から調べる。

### 2 研究方法、計算方法 及び 研究成果

反応物側まで含めた大域的な量子反応動力学を取り扱った。分子内振動エネルギー緩和 (IVR) 及び異性化、ラジカル解離経路の分子解離反応に対する分岐比に焦点を当て、特に解離エネルギー障壁近傍での分岐比のエネルギー依存について調べた。ポテンシャル関数については大幅に更新した。ラジカル解離経路の記述を MRMP/cc-pVTZ レベル計算により追加し、分子解離・異性化反応の障壁のみならず大域にわたって高精度電子状態計算 CCSD(T)/cc-pVTZ によるデータを用いて関数を再構築した。また、今回構築したポテンシャル関数について以前申請者たちが開発したワトソンハミルトニアンを用いる方法を適用し、(a)分子解離、(b)異性化、(c)cis-trans 異性化経路に対する累積反応確率も計算した。(a)は(b)(c)に対し、約 1.6 倍であった。(次頁上段左図は三つの経路に対する累積反応確率。点を付したものはこの方法論による結果、付していないものは 1 次元トンネル補正遷移状態理論の結果。) 大域的動力学計算においては Radau-Jacobi 座標を用いて統一的に全経路を記述した。角度自由度について、反応過程の際の主要な領域での波動関数が記述できるような縮約基底の作成法を考案しそれを適用した。結果、ハミルトニアン行列の規模を小さくすることができ、計算の効率化に成功した。座標のつなぎ合わせもいらず、簡明なハミルトニアンで扱えることを示すことができ、他の解離・異性化を伴う他の 4 原子系への応用も期待できる。反応動力学の情報は以下のように得た。まず、分子解離反応の遷移状態構造に局在した状態を時間発展させた。同時にフィルターによりそれを関心のあるエネルギー領域に射影することによりえた波動関数を続けて時間発展させた。結果、局在波束の時間発展からは、この系の反応量子動力学における内部振動エネルギー緩和の速度が非常に速いことを裏付ける解析結果が得られた。また、ラジカル解離反応流の全解離反応流に対する比は時間に対して早く収束し、分子解離反応障壁より約 12 kcal/mol 高いエネルギー (これはラジカル解離敷居エネルギーより約 8 kcal/mol 大きい) で約 30% であった。(次頁上段右図内一番上のグラフ。上から順に 2.5 kcal/mol ずつ低くなる。) 更に比からラジカル解離に対する累積反応確率を見積もった。(同図三角印。) また異性化物 HCOH の割合については、調べたエネルギー領域において約 2~8% (次頁下段図) であったが、いずれに対しても、上時間に対して上昇傾向が確認され、この時間スケールでは HCOH と H<sub>2</sub>CO が非平衡であることがわかった。過去の古典軌道計算による結果と比較すると、多少の障壁の高さの違いがあるにせよ、比率、振る舞い的にはほぼ

同じ傾向であった。500 fs の時間スケールでは異性体の存在比率は明らかに定常に達せず、分子内振動緩和及びラジカル解離分岐比の時間スケールとは対照的に比較的長くかかることを強く裏付ける結果が量子動力学計算において見出された。これらの結果についての論文は投稿準備中である。また、波動関数の時間発展においては、ベクトル及びパラレル計算に特化したプログラムを開発した。



### 3 発表、出版実績または予定

研究者 ○米原文博、加藤重樹

題名 H<sub>2</sub>CO における単分子解離と異性化反応の理論的研究

学会 分子構造総合討論会 (ポスター)

場所 京都

年月 2005 年 9 月

研究者 ○米原文博、加藤重樹

題名 Quantum dynamics study on multi channel dissociation and isomerization reactions of formaldehyde

学会 International Congress of Quantum Chemistry (ポスター)

場所 京都

年月 2006 年 5 月

論文

著者 米原文博、加藤重樹

題名 Quantum dynamics study on the multi-channel dissociation and isomerization reactions of formaldehyde

雑誌 Journal of Chemical Physics に投稿中

# DNA素子自己組織化の第一原理計算

## First-Principles study for self-organization of DNA devices

○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た。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  $\pi$ 結合と有機分子の炭素原子などが反応し、Si-C  $\sigma$ 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、我々は前年度に引き続いて Si(001)表面上でのアデニン吸着の可能な限りの吸着構造と最安定構造へ辿り着くまでのエネルギーバリアーを調べ、どの構造が実現するかを調べた。

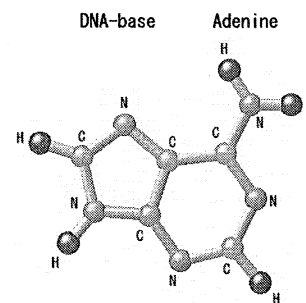


図1. アデニン

### 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ай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是用いている。

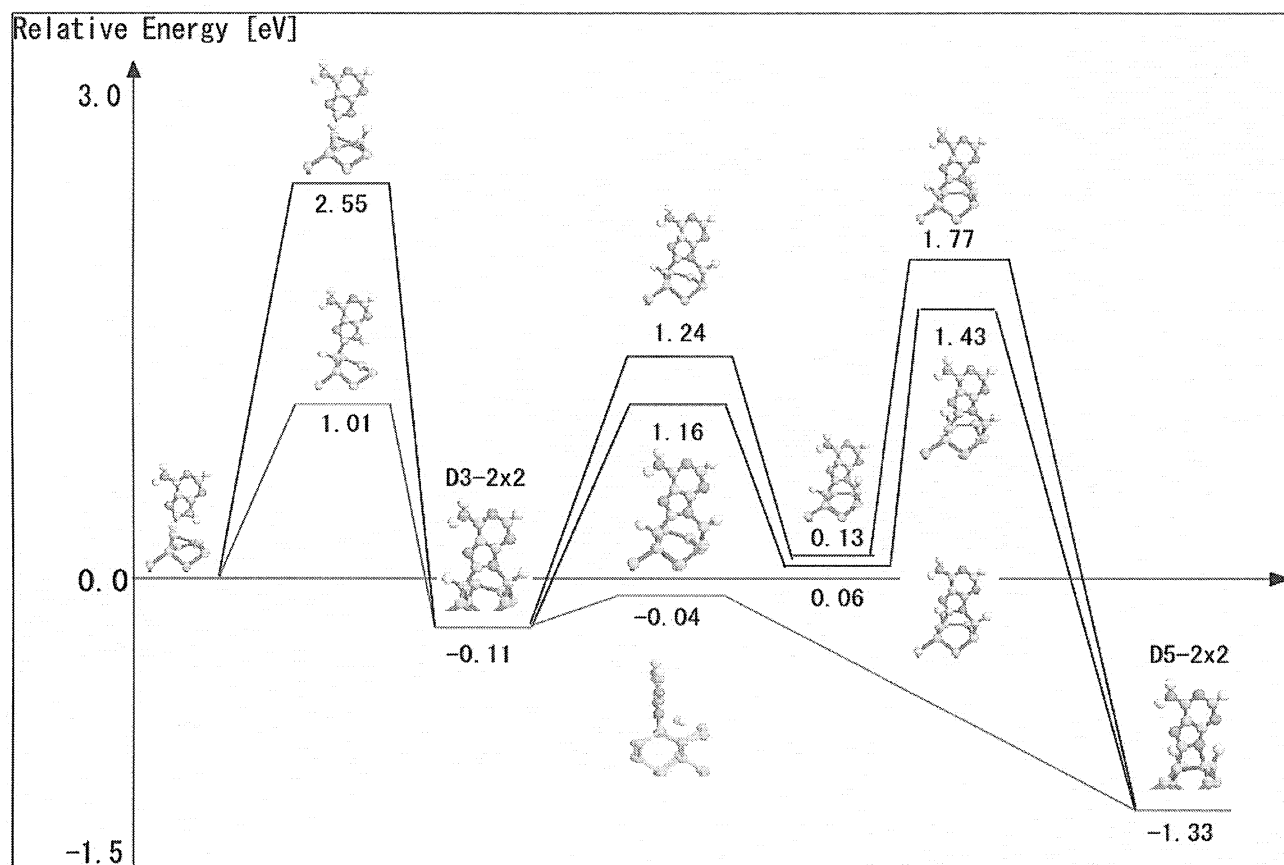
### 3 研究成果

我々は Si(001)表面上でのアデニン吸着についてダイマー上、ダイマー間、ダイマー列間の考えられる限りの配置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、ダイマー上にアデニン分子が立つ構造であることを見いだした。この最安定構造では、アデニンがDNA分子中でチミンと水素結合する方向を真上にしており、DNA分子内と同様に相補性を利用できる。

さらに、その最安定構造に至るまでの反応経路を全て計算し、バリアーが 1 eV であることを発見した。こ



れと、最安定吸着構造(D5-2x2)の結合エネルギー1.33eV とを併せると、いったん最安定構造を取ったアデニンは、2.34eV のエネルギーが無いと解離しないため、非常に安定な構造となることがわかった。



#### 4 発表、出版実績または予定

- 石井 “First principles study of Adenine on Si (001) and Si(111)”, ACSIN-8(8<sup>th</sup> International Conference for Atomically Controlled Surface and Interface for Nanotechnology)で口頭発表(Stochkhholm, Sweden)2005年6月
- A.Ishii and Y. Nagao, “First principles study of adenine adsorption on Si (001) surface” 投稿中
- 長尾・石井「第一原理分子動力学によるアデニンの Si(001)表面吸着の研究」第6回表面エレクトロニクス研究会 2005年7月29日 東京大学物性研究所
- 長尾・石井「第一原理分子動力学によるアデニンの Si(001)表面吸着の研究」バイオナノセミナー 2005年8月 長野県
- Y.Nagao and A.Ishii, "Adenine adsorption on Si(001) : *ab initio* study" 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (Saitama) 2005年11月
- 長尾・石井「第一原理分子動力学によるアデニンの Si(001)表面吸着の研究」応用物理学会関西支部表面薄膜セミナー 2005年11月

# 有機分子の電子励起状態における大振幅振動ポテンシャルの 分子軌道計算

## Molecular orbital calculations for the large-amplitude potential of organic molecules in the electronic excited states

○竹内 浩, 山本 大輔, 江川 徹 (北大院理)

### 1 研究目的、内容

電子基底状態と電子励起状態における有機化合物の安定構造, 2次の力の定数, 内部回転を始めとした大振幅振動のポテンシャルを分子軌道計算で求める。得られた結果を用いて電子励起状態への吸収スペクトルの振動構造を予測し, これを実測のレーザージェットスペクトルと比べることで実測スペクトルの帰属を行なう。計算で求めた大振幅振動ポテンシャルを実測の準位に合うように修正する形で最終的なポテンシャルを決定し, 分子のコンホマーの相対的安定性についての知見を得る。

### 2 研究方法、計算方法

プログラム GAUSSIAN03 を用い, 電子基底状態については MP2 法や密度汎関数 (B3LYP) 法で, 電子励起状態 ( $S_1$  と  $S_2$ ) については CIS 法や時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 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る。気体電子回折の実験から, 図1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て, 昨年度の計算結果からは *s-trans* による 0-0 バンドの数百  $\text{cm}^{-1}$  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ていた。その後測定した多光子イオン化スペクトルは約  $35000\text{cm}^{-1}$  を境に二つの領域に分かれた (図2)。そこで図に示すように低波数側のバンドを *s-cis*, 高波数側のバンドを *s-trans* と帰属した。*s-cis* に帰属された領域は  $34339\text{cm}^{-1}$  に 0-0 バンドと見られるピークを持ち, そこか

らおよそ  $29\text{cm}^{-1}$  間隔の多数のプログレッションが現れている。このプログレッションの間隔は, 昨年度の計算で得られてい

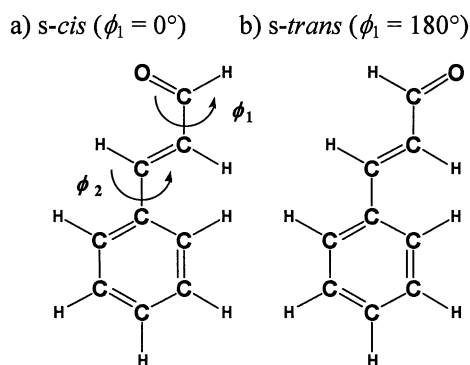


図2. トランス-シナナムアルデヒド

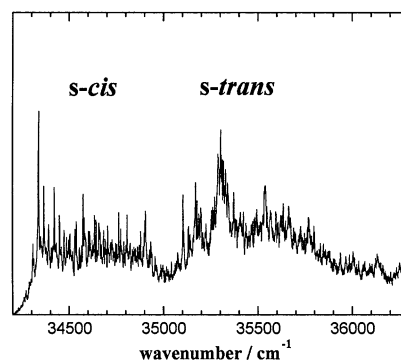


図1. 多光子イオン化スペクトル

た  $S_1$  状態の  $\phi_1$  の内部回転ポテンシャルでは説明できない。そこで、もう一つの内部回転角  $\phi_2$  のポテンシャルを  $S_0$  と  $S_1$  状態について計算した。結果を図3に示す。 $S_1$  状態のポテンシャルからプログレッションの間隔を計算すると約  $30 \text{ cm}^{-1}$  となり、実測値を再現できた。しかし  $S_0$  と  $S_1$  のポテンシャルから計算した Franck-Condon 因子によって再現されたプログレッションは、実測の強度パターンを完全には再現していない。理由は現在検討中である。

### 3.2 バニリン

この分子はバニラの香りを持つ。MP2/6-31G\*\*計算による電子基底状態の構造最適化によって、図4に示した二つのコンホマーの存在が示唆され、エネルギー差から両者の存在比が 8 : 2 程度と推定されたが、トランス-シナナムアルデヒドの場合とは異なり、気体電子回折の実験データからは両者の存在比を求める事が出来なかった。そこで、ジェット冷却下での多光子イオン化スペクトルの測定によりこの分子のコンホメーションについての知見を得る事を考え、スペクトルパターンを予想するために、内部回転ポテンシャルを  $S_0, S_1, S_2$  の三種の電子状態について計算した。結果を図5に示す。 $S_1$  状態においては  $S_0$  状態と同様、*s-cis* 型が安定であると予想されるが、*s-trans* 型とのエネルギー差は  $S_0$  状態で  $400 \text{ cm}^{-1}$  以上であるのに対し  $S_1$  状態では  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度と予想された。よって、 $S_1$  への励起スペクトルにおいては *s-trans* による 0-0 バンドの  $300 \text{ cm}^{-1}$  程

度高波数側に

*s-cis* による 0-0 バンドが出現する事が予測される。これに対して、

$S_2$  状態では平面型ではなく  $\phi \approx$

$30^\circ$  と  $\phi \approx 150^\circ$  のコンホマーが存在する事が示唆された。よって、 $S_2$  への励起スペクトルにおいては  $S_0$  状態の *s-trans* と *s-cis* からの長いプログレッションを伴った遷移が出現する事が予測される。現在スペクトルの測定を進めている。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★ "Structural determination of vanillin, isovanillin and ethylvanillin by means of gas electron diffraction and theoretical calculations", T. Egawa, A. Kameyama and H. Takeuchi, *J. Mol. Struct.*, in press.
- ★ "Molecular structure of caffeine as determined by gas electron diffraction aided by theoretical calculations", T. Egawa, A. Kamiya, H. Takeuchi and S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, in press,
- ★ 山本, 新井, 江川, 分子構造総合討論会, 2005年9月, 東京
- ★ "Molecular structure of caffeine as determined by gas electron diffraction and theoretical calculations", T. Egawa, A. Kamiya, H. Takeuchi and S. Konaka, *Twenty-First Austin Symposium on Molecular Structure, (proceedings)*, P4 (2006).

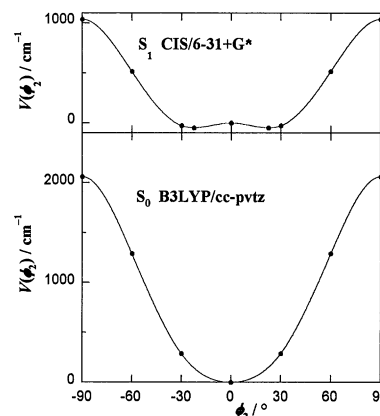


図3.  $\phi_2$  の内部回転ポテンシャル

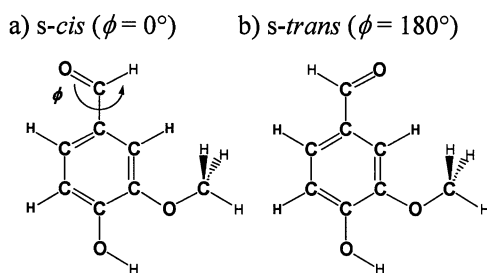


図5. バニリン

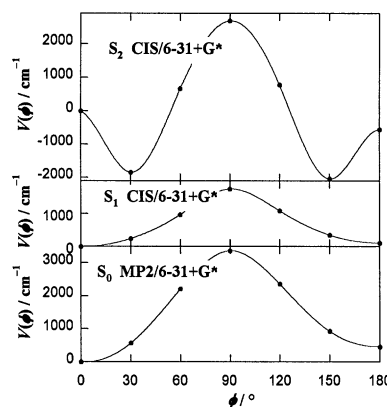


図4. 内部回転ポテンシャル

# 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

前年度までは、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。人工格子では、大まかにいえば、隣の層の原子の電子状態が 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 スペクトルの形状は、隣の Fe 原子のスペクトルの形状に似ることになる。また、Cu や V 原子に誘起される磁気モーメントはそれほど大きくないにもかかわらず、XMCD の強度は大きくなる。Fe 層の厚さ、あるいは、Cu や V 層の厚さを変化させて、XMCD スペクトル強度の変化を調べると、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ず、Cu や V 層の厚さに対してほぼその逆数に比例して減少するという結果となった。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を意味している。

このように、人工格子の XMCD については、ある程度の成果が得られたので、今年度は、隣り合う強磁性層間の磁気結合、すなわち、層間交換結合について、計算を行った。前年度までは Cu や V 層の厚さが比較的小さい計算であったが、層間交換結合については、Cu や V 層の厚さがかなり大きい計算である。

層間交換結合は、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、常磁性層の厚さを変化させると、一般に、平行（強磁性結合）と反平行（反強磁性結合）の間を振動する。層間交換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、この振動の周期は常磁性層の Cu や V などの原子のバルクの電子状態に基づいて説明されることが多い。例えば、振動が量子井戸や RKKY 様の機構に起因するという説明では、そうである。しかしながら、このような取り扱いは定性的な議論として、あるいは、常磁性層の厚さが十分大きい場合について正当化されるものである。実際には、人工格子中の常磁性層の電子状態は強磁性層の磁化による近接効果を受けており、バルクの電子状態からは変化している。特に、常磁性層の厚さが比較的小さい場合には、近接効果による影響は大きい。このような強磁性層の近接効果がどのように層間交換結合に影響を与えているのかが興味の焦点であり、層間交換結合と常磁性層に誘起される磁気モーメントの分布との関係を調べる。

結果として、Fe/Cu および Fe/V 人工格子の層間交換結合は、Cu や V 層の厚さが 20 単原子層程度より小さいと、Fe 層の厚さに依って変わり、それより大きいと、Fe 層の厚さにはあまり依らなくなる。Fe 層の磁化による近接効果が重要な役割を果たしている証拠といえる。一方、磁気モーメントの分布は Fe 層との界面付近で磁気モーメントが大きく、界面から離れるにつれて減少することを示しているが、この減少は単調ではなく、振動を伴ったものである。Cu や V 層内の磁気モーメントのこのような分布は Fe 層の近接効果を直接反映したものである。分布は、Cu や V 層の厚さがやはり 20 単原子層程度より大きくなると、層の厚さにそれほど依存しなくなり、また、Fe 層間の結合が平行か反平行にもほとんど依存しなくなる。この傾向は、当然、常磁性層の中央付近では顕著となる。さらに、この分布をフーリエ解析すると、固有の波数が現れるようになってくる。これらは常磁性層に固有の効果、すなわち、バルク効果と考えられる。このように、磁気モーメントの分布は界面付近では Fe 層の近接効果、中央付近では Cu や V 層のバルク効果を反映している。このことは、同時に、これらの効果の定量的な識別の可能性を示唆している。

層間交換結合の振動の周期および減衰の分析は現在進行中である。これは層間交換結合の大きさが、常磁性層の厚さが大きい場合には、全エネルギーの計算精度と同程度であるという困難があるからである。層間交換結合の振動の周期と磁気モーメントの分布に現れる固有の波数との対応は興味深い点であるが、これは今後の課題となる。また、層間交換結合の減衰の様子も、量子井戸か RKKY 様のいずれの機構が妥当であるかという観点で、興味深い。これについては、Fe/Cu と Fe/V とで相違があることが分かっており、界面での電子状態の混成の違いが顕れていると考えている。一方、当初の計画では、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計算を行う予定であった。これらは、現在の KKR 法や KKR-CPA 法では、計算時間の点で、困難な計算である。これらの計算には、いわゆる、オーダー N の手法が必要であり、このために、今後は、従来の KKR 法から遮蔽 KKR 法への転換を行う予定である。この転換が終われば、このような界面の構造が XMCD スペクトルや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とができるようになり、XMCD と層間磁気結合という異なる側面から、界面の様子を予測でき得ると期待している。

#### 4 発表、出版実績または予定

- 1) 平井 1st NAREGI International Nanoscience Conference, 2005 年 6 月, Nara.
- 2) 高橋, 五十嵐, 平井 日本物理学会 2005 年秋季大会, 2005 年 9 月, 京田辺.
- 3) 平井 International Conference on Magnetism (ICM2006), 2006 年 8 月, Kyoto (予定).

# 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，吉戒直彦，山下達也，真島紘子，岩下暁彦，飯田涼子  
(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，混合有機銅アート錯体の共役付加反応における配位子転位の選択性に関する研究，ルテニウム複核錯体によるプロパルギル位置換反応の機構に関する研究，ニッケル触媒によるフッ化アリールとグリニャール試薬のクロスカップリング反応の設計と開発について以下に報告する．

### 2 研究方法、計算方法

計算は 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．基底関数には銅について有効内核ポテンシャルを含む SDD 基底，ルテニウムおよびニッケルについて LANL2DZ 基底，その他の元素について 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 混合有機銅アート試薬の共役付加反応における配位子転位の選択性

化学量論量の有機銅試薬  $R_2CuLi$  を炭素炭素結合生成反応に用いるときの問題点は，有用な R 基のうちの一つしか反応に用いることができず，もう片方は無駄になる点である．この点，ダミー配位子 X を持たせた混合クプラート ( $R(X)CuLi$ ) は一方の有機基 R のみを選択的に用いることができるため有機合成反応にも広く用いられている．数々の X 配位子が考案されてきたが，その設計方針は「安定な Cu-X 結合がよいダミー配位子となる」というものであった．我々はこの仮説について密度汎関数計算を用いて検証した結果，全く新しい考え方を提唱するに至ったので，以下にその詳細を述べる．

共役付加反応におけるダミー配位子の効果を調べるにあたり，図 1 に示す 3 種類の計算モデルを用いて順次検討することとした．すなわち，(1) 単純な平面 4 配位型  $Me_2XCu^{III} \cdot OMe_2$  モデル，(2) 不飽和結合を導入した  $\pi$ -アリル銅(III)モデル，および (3) リチウムカチオンおよび酸素原子の影響を考慮し，最も実際の系に近い  $Me(X)CuLi \cdot LiCl$  モデルを用い，種々の X について還元的脱離の段階を検討した．まず，(1) のモデルでは，典型的なダミー配位子であるシアノ基やアルキニル基の還元的脱離の活性化エネルギーが非

常に低く、実験事実が再現されなかった。つづいて(2)のモデルを用いたところ、シアノ、アルキニル、アルキルチオ、トリメチルシリルメチル基といった配位子の還元的脱離がメチル基に比べて不利になる一方、ビニル基の活性化エネルギーが低くなり、実験事実と一致する結果を得た。さらに構造及び Kohn-Sham 軌道の詳細な解析を行い、シアノ、アルキニル、アルキルチオ基の場合はメチル基とのト

ランス影響の差により、また、トリメチルシリルメチル基の場合は炭素-ケイ素σ軌道と銅の  $d_{xy}$  軌道の4電子相互作用により、配位子の転位が抑制されていることを明らかとした(図2)。一方、ビニル基の場合はπ軌道の関与によって還元的脱離が加速されていることが分かった。

さらにモデルを(3)へと拡張して検討を進めたところ、ダミー配位子とリチウムカチオンの静電的相互作用も選択性発現の要因であることが分かった。すなわち、シアノ、アルキニル基のπ軌道やアルキルチオ基の孤立電子対は(アルキル基に比べ)リチウムカチオンと強く相互作用するため還元的脱離しにくくなっている。以上、従来 C-X 結合の強さの違いとして理解されてきた有機銅の配位子転位選択性が、中間体である有機銅(III)錯体の熱力学的あるいは速度論的性質によって支配されることを明らかとした。

### 3.2 ルテニウム複核錯体によるプロパルギル位置換反応の機構

近年、チオラート架橋されたルテニウム二核錯体 **X** が種々の求核剤によるプロパルギルアルコールの置換反応において有効な触媒として働くことが西林、植村、干鯛らによって報告されている(式1)。本触媒反応は二核錯体のみの特異的であり、かつルテニウム間の距離と触媒活性に相関関係があ

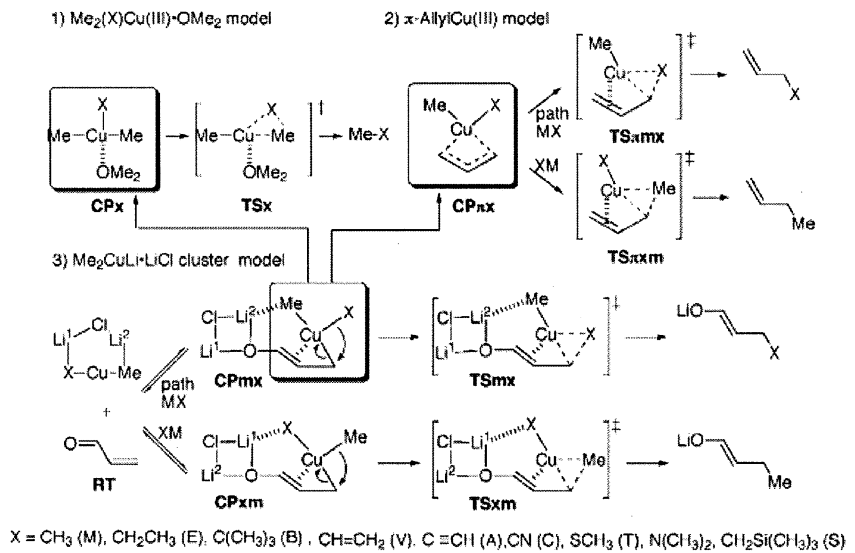


図1. ダミー配位子効果の検討のための計算モデル

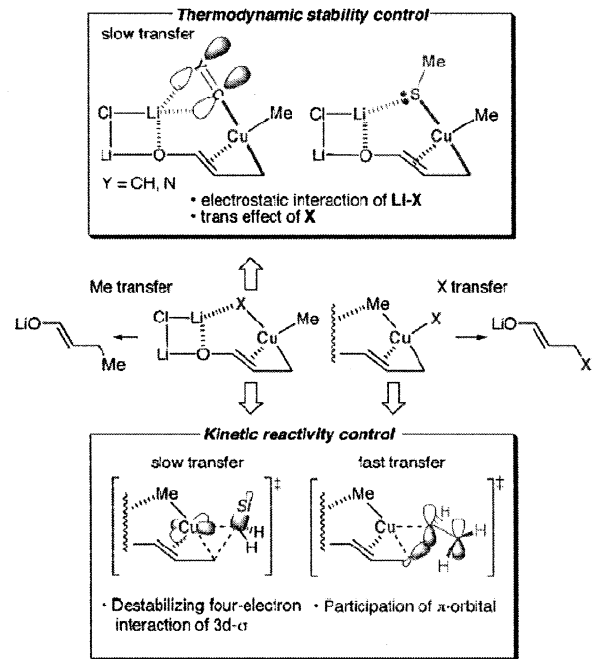
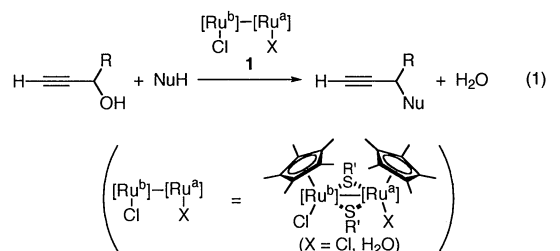


図2. ダミー配位子効果のまとめ



ることは実験的に示されていたが、その要因は明らかではなかった。本研究では、二核錯体 **X** の特異な反応性の要因を明らかにするべく、密度汎関数計算を用いて検討を行った。

本反応の経路の概要は図3に示す通りである。配位不飽和錯体 **I** を出発点として、 $\pi$ 錯体生成 (**II**)、1,2-プロトン転移によるビニリデン錯体生成 (**III**) と引き続く脱水によりアレニリデン中間体 **IV** を与える。アレニリデン中間体と求核剤の反応は触媒サイクル前半部の逆反応と同様に、ビニリデン錯体 **III'**、 $\pi$ 錯体 **II'** を経て進行すると考えられる。各素反応過程において、溶媒 (MeOH) がプロトンの円滑な移動を促進していることが分かった。計算モデルに MeOH を2分子導入した場合、**II** はビニリデン錯体を经ずに **IV** に至る。

単核錯体  $\text{CpRu}(\text{PH}_3)_2^+$  との比較を行ったところ、両者の最も顕著な違いが現れる段階は、ルテニウム上における生成物と基質の交換 (**III'**  $\rightarrow$  **I**  $\rightarrow$  **II**) であることが分かった。二核錯体では、この段階で生じる配位不飽和錯体 **I** が Ru-Ru 結合の再生によって安定化されるのに対し、単核錯体では安定化が得られない。すなわち、 $\text{Ru}^2$  (基質と相互作用しない金属中心) が  $\text{Ru}^1$  (活性金属中心) に対する受容基として働くために配位子交換が円滑に進行することが分かった。

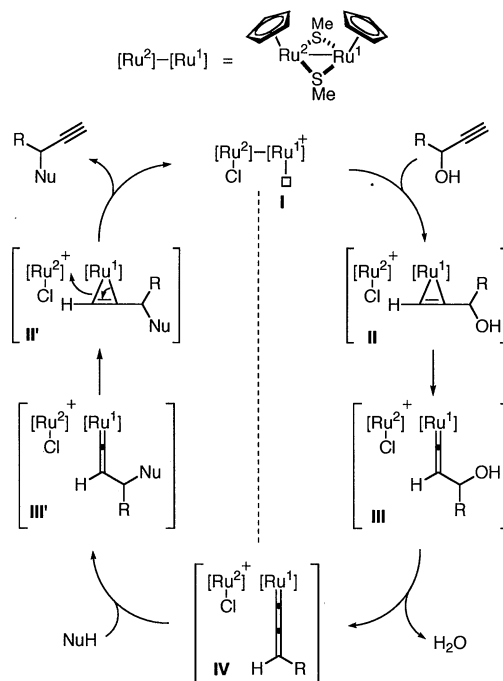
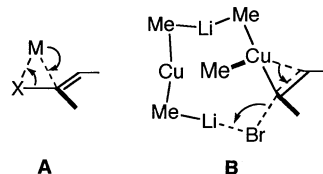


図3. ルテニウム2核錯体の反応経路

### 3.3 ニッケル触媒によるフッ化アリールとグリニャール試薬のクロスカップリング反応の開発

ニッケル・パラジウム等の10族遷移金属触媒によるハロゲン化アリールと有機金属試薬のクロスカップリング反応は、一般的に3中心型の炭素-ハロゲン結合切断 (酸化的付加) (**A**) を経て進行するものと考えられてきた。これに対し、我々は前年度の研究において有機銅アート試薬によるハロゲン化ビニルの求核置換反応が open 型の遷移状態 (**B**) を経て進行することを理論的・実験的に明らかにした。遷移状態 **B** において、リチウムカチオンは脱離基を活性化し、銅の求核攻撃を補助する働きをしている。この結果に基づき、銅(I)と同周期であり、かつ等電子的なニッケル(0)を触媒とする反応においても、同様の協働的な炭素ハロゲン結合の活性化の可能性があると考えた。



まず、モデルとしてニッケル(0)とマグネシウム(II)を含むホスフィン錯体 **cat1** とフッ化ビニルの反応を検討したところ、炭素-フッ素結合の切断は有機銅アート試薬の反応と同様に、ニッケルが $\pi$ 結合と相互作用しつつマグネシウムがフッ素を求電子的に活性化するという経路 (**CP1**  $\rightarrow$  **TS1**) で進行し、活性化エネルギーは 6.4 kcal/mol と低いものであることが分かった (図4 a)。一方、従来頻用されてきたビスホスフィン錯体のモデルとして **cat2** の反応を (マグネシウム抜きで) 検討したところ、炭素-フッ素結合の切断は3中心型TSを経て起こり (**CP2**  $\rightarrow$  **TS2**)、活性化エネルギーも 35.5 kcal/mol と非常に高い値であった (図4 b)。

上記の計算結果をもとに、フッ化アリールとグリニャール試薬のクロスカップリング反応についてホスフィン配位子の検討を行ったところ、オルト位に1-ヒドロキシエチル基を有するトリフェニルホスフィン誘



導体が著しい反応加速効果を示すことを見出した(式2)。本触媒系は、これまで報告されているニッケル触媒系の中でも、極めて高い触媒活性を示すものであり、不活性なフッ化アリールやポリフッ化・塩化アリールなど従来クロスカップリングにほとんど用いられなかった基質の効率的な変換を可能とした。

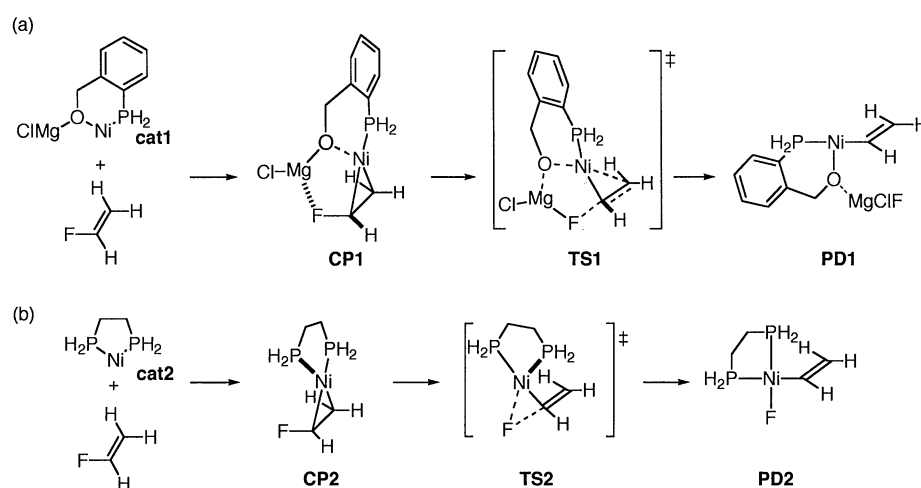
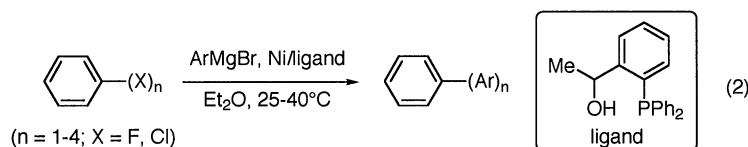


図4. フッ化ビニルとニッケル・マグネシウム複核錯体(a)およびニッケル単核錯体(b)の反応経路

また、本触媒系は高活性のみならず特徴的な化学選択性も示すことが分かっており、炭素-フッ素結合の切断におけるニッケルとマグネシウムの協働効果が示唆されている。



#### 4 発表、出版実績または予定

- ★山中, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4697-4706 (2005).
- ★Ammal, 吉戒, 稲田, 西林, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9428-9438 (2005).
- ★吉戒, 真島, 中村, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17978-17979 (2005).
- ★吉戒, 山下, 中村, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4721-4723 (2005).
- ★中村, Ilies, 大坪, 中村, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 944-947 (2006).
- ★Norinder, Bäckvall, 吉戒, 中村, *Organometallics*, **25**, 2129-2132 (2006).
- ★吉戒, 中村, 第52回有機金属化学討論会, 2005年9月
- ★吉戒, 中村, 第4回 金属を用いた有機合成・アジアヨーロッパシンポジウム 2005年11月, 長崎
- ★吉戒, Norinder, Bäckvall, 中村, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月, 船橋
- ★山下, 吉戒, 中村, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月, 船橋
- ★真島, 吉戒, 中村, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月, 船橋

# 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

○田林清彦、高橋修、河野雄次、多田修吾、野村哲央、原田知恵、末村良樹、山本恵輔  
(広島大院理)

### 1 研究目的、内容

本課題で行った研究の中から以下のテーマについてその結果を簡単に述べる。

- A) ギ酸の単分子熱分解反応に対する動力学的研究
- B) 高エネルギー物質 NTO 及び芳香族ニトロ化合物の圧力に対する分子構造の変化に関する研究

### 2 研究方法、計算方法、研究成果

#### A) ギ酸の単分子熱分解反応に対する動力学的研究

ギ酸は最も簡単なカルボン酸であるにもかかわらず、その単分子分解反応機構は単純ではない。衝撃波管による速度論的研究によりギ酸の2つの分解経路は同じ圧力範囲にありながら反応次数が異なることから、反応機構が異なることが示唆された。我々はその原因が分子内エネルギー移動にあると着目し、理論計算を行った。

非経験的分子軌道プログラムパッケージ GAMESS を用い、MP2/6-31G(d,p) レベルで古典的軌跡計算を行った。ゼロ点振動させたギ酸の軌跡からランダムに初期座標、速度をサンプリングし、あるベクトルに対して特異的にエネルギーを与え、反応した軌跡数を調べた。Time step を 0.5fs とし、2000step の計 1ps 時間発展させた。また MD エンジンとして symplectic 積分法を独自に組み込み高速化を図った。

得られた軌跡を用いて時間-周波数解析を行った。我々は化学反応の解析を目的としているため、できるだけ短い軌跡に対して精度よくスペクトルの作成できる手法が必要である。今回最大エントロピー法(MEM)によるスペクトル解析法を検討した。ある軌跡によるスペクトルと反応座標に沿った振動数を図1に示す。2500-3000 $\text{cm}^{-1}$ 付近で振動数変化が見られ、

これはCH伸縮運動に帰属される。同様の振動数変化は反応座標に沿った振動解析からも得られ、この反応が反応座標に沿って、しかも反応座標より大きくはずれることなく起こっていることを示す。またある程度の時間(数百fsのオーダー)反応座標に沿った運動を繰り返し徐々に反応座標方向にエネルギーが移動し、その後反応がおきた、と解釈される。今回の研究により、非経験的分子軌道による軌跡計算とその解析手法としてのスペクトル解析は化学反応を理解する上で大変有用であることが示された。

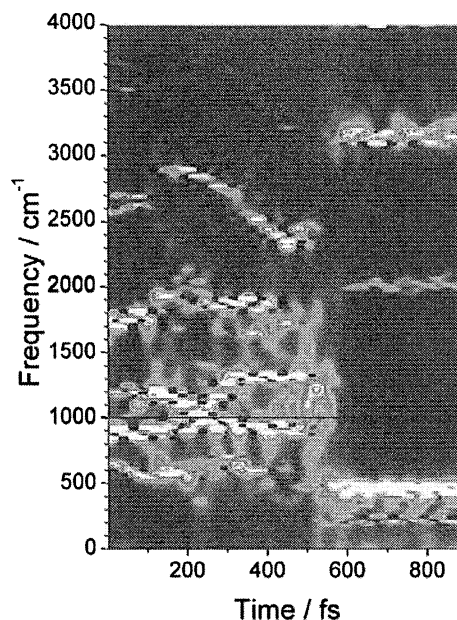


図1 HCOOH $\rightarrow$ H<sub>2</sub>O+CO 反応経路における反応した軌跡から得られたMEMスペクトログラム

## B) 高エネルギー物質 NTO 及び芳香族ニトロ化合物の圧力に対する分子構造の変化に関する研究

NTO(5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one) 及び、芳香族ニトロ化合物 TATB(1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene), DATB(1,3-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene)は、RDX 及び、HMX 等の様な通常使用されているニトラミン系爆薬と同等な性能を有し、さらに著しく感度が低い特性を持つ高性能爆薬である。この様に、感度の低い爆薬として知られている NTO 等が、起爆の際に外界からの刺激に対しどのように構造変化しているのか、ダイヤモンドアンビルセルを用いて 5~30 GPa までの静圧下での特異的なラマン、IR バンドシフト及び分子動力学計算から検討している。

通常各振動モードは圧力の上昇とともに高波数シフトする。しかしながら、 $\alpha$ -NTOで水素結合に関与している NTO 分子内の C=O 伸縮振動 ( $1702\text{cm}^{-1}$ 、大気圧) は 5 GPa 程度までは低波数シフトし、5 GPa 以上では圧力の増加とともに高波数シフトする事が明らかとなった。分子動力学 (MD) でも実験と同様、C=O 伸縮の振動数は、加圧に伴い 10 GPa 程度まではほとんどシフトしないが、さらに圧力を加えると高波数シフトする事が確認されており、実験値と良く対応している。この MD におけるポテンシャルは DFT 計算によって求めた。これにより NTO の分子内では、カルボニル基による水素結合から成る特殊な結晶構造により、圧力の変化に対しそれを緩和しようとする機能がある事が考えられる。

NTO 以上に感度の鈍い爆薬分子である TATB や DATB にも水素結合がみられ、やはり加圧に対し分子の変化を緩和させるような機構があることが予想される。従って、NTO 同様にダイヤモンドアンビルセルを用いて 5~30 GPa までの静圧下での特異的なラマン、IR バンドシフト及び分子動力学計算から検討している。

加圧に対し分子の変化を緩和させるような機構について検討する事により、安全性の高いエネルギー物質の分子設計が可能で有る事が示唆された。

## 3 発表、出版実績または予定

K. Saito, T. Shiose, O. Takahashi, Y. Hidaka, F. Aiba, K. Tabayashi, *J. Phys. Chem. A*, 109(24), 5352 - 5357(2005)

O. Takahashi, S. Yamanouchi, K. Yamamoto, K. Tabayashi, *Chem. Phys. Lett.*, 419, 501-505(2006)

O. Takahashi, M. Odelius, D. Nordlund, H. Bluhm, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, 124(6), 064307(2006)

O. Takahashi, K. Tabayashi, S. Wada, R. Sumii, K. Tanaka, M. Odelius, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, 124(12), 124901(2006)

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

S. Tada, C. Harada, H. Yoshida, S. Wada, A. Hiraya, K. Tanaka, and K. Tabayashi, *J. Chem. Phys.*, 123, 124309(2005)

R. I. Hiyoshi, Y. Kohno, O. Takahashi, J. Nakamura, Y. Yamaguchi, S. Matsumoto, N. Azuma, and K. Ueda, *J. Phys. Chem. A*, to be submitted

O. Takahashi, T. Matsui, A. Kawano, K. Tabayashi, and K. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted

山本,丸山,田林,岡田,為則,鈴木,長岡,下條,田村,伊勢田,真部,本間,田中,第 19 回日本放射光学会年会・放射光化学合同シンポジウム 2006 年名古屋

高橋,2005 分子構造総合討論会 2005 年東京

日吉,中村,河野,上田,第 46 回高圧討論会 2005 年室蘭

# 化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

## Theoretical Study on the Quantum Dynamics of Chemical Reactions

- 山下晃一、中村恒夫、神坂英幸、三嶋謙二、石井啓策、島崎智実、野島彰紘、平岡史歩、Kevin Lance Kelly (東大院工)

### 1 研究目的・内容

#### 1.1 固体表面での光化学反応

表面吸着分子の光化学反応として特に表面基盤に光応答と反応誘起のプロセス、つまり光生成した hot electron の輸送と分子へのトンネリング共鳴の重要性については以前から指摘されている。我々のグループでは非平衡グリーン関数法と DFT を組み合わせ、表面上の光化学反応での電子ダイナミクスを第一原理に扱う手法を提唱してきた。今回はこの方法を触媒の素過程としても重要である銀表面での NO 分子の光脱離に適用、解析し、その機構を明らかにした。

#### 1.2 酸化チタン表面の電子状態と光誘起親水性の解明

酸化チタン表面においては、光誘起親水性が知られておりこれが高い光触媒作用の要因であると考えられている。この光誘起親水性には表面吸着水酸基の構造変化と、吸着サイトとしての酸素欠陥の存在が重要な役割を果たしている可能性が指摘されており、実験的に光誘起親水性により表面硬度が増加することが示された。そこで今回は構造変化と吸着に伴う表面応力を計算し、光誘起親水性と表面硬度の変化の関係を示した。

#### 1.3 分子の光制御と量子コンピュータ

分子の電子状態や振動状態のレーザーを使った制御については、単純なモデル計算により様々な方法が提唱されている。我々のグループでは、量子コンピュータ演算の要である絡み合い状態 (entanglement) に着目し、分子振動回転状態を量子ビットとみだててチャープパルスで Bell 状態をつくりこれを観測することを理論的に予言することを目的とする。

#### 1.4 表面吸着水素のダイナミクス

表面吸着水素のダイナミクスに関してはこれまで数多くの研究が実験、理論の両側面から成されてきた。こうした表面吸着水素に関する研究は基礎的な表面物理学的理解の深化だけにとどまらず、数多くの水素が関わる不均一系触媒反応開発の指針などを与えるという点からも重要である。特に水素原子が吸着したタンゲステン表面は仕事関数の水素吸着による減少、表面再構成、吸着サイトの被覆率依存性、トンネル拡散および非局在化、コーン異常など様々な現象が実験的・理論的に研究されてきた。本研究ではそれらの特異的な現象を DFT 計算を用いて理論的な観点から解釈することを試みた。

### 2 研究方法・計算方法

#### 2.1 固体表面の光化学

表面の自己エネルギーを求めるため TBL(tight-binding-layer)法から Bloch、evanescent 状態を求め表面グリーン関数を計算した。非平衡グリーン関数については光応答と hot-electron 輸送を semi-classical

な輸送理論で扱い、lesser 自己エネルギーにマッピングする手法で計算する。表面グリーン関数含めた全ての量は DFT により第一原理計算で求めた。Ag(111)表面での NO 分子の最適構造として単量体と二量体構造をそれぞれもとめ、得られた吸着構造に対し NO の脱離/解離反応確率の光振動数依存性を求め、実験と比較した。主要な計算は、SIESTA プログラムパッケージを拡張した自作のプログラムを使用して行った。

## 2.2 酸化チタン表面の電子状態と光触媒機能

ルチル構造の(110)および(100)表面を薄膜モデルで表現し、密度汎関数法を用いたバンド計算手法によって、水分子の吸着構造を計算した。吸着の形態には、分子吸着・解離吸着・表面酸素欠陥への吸着、の三通りを計算した。原子価電子は平面波基底で表現し、内核電子の影響は超ソフト擬ポテンシャル型で表現した。それぞれの吸着構造に対し、吸着が引き起こす表面応力変化を計算した。計算には VASP プログラムパッケージを用いた。

## 2.3 分子の光制御と量子コンピュータ

本研究では Landau-Zener 遷移式を用いて状態遷移の解析的入力パラメーターを予想し、これをもとにレーザーパルスを時間依存の外場とし、2 原子分子の振動・回転状態の時間発展を数値的にシュレディンガー方程式に解き求めた。また解を解析し、Bell 状態の生成をチェックした。

## 2.4 表面吸着水素のダイナミクス

タンガステン上の水素吸着構造の密度汎関数法による最適化は 0.5ML,0.75ML,1ML それぞれについて行った。水素の熱拡散は nudged elastic band 法を用いて求めた。また、トンネル拡散については NEB 法の結果から得られる反応経路をもとに、1 次元ポテンシャルの範囲内で WKB 近似を用いて求めた。

# 3 研究成果

## 3.1 固体表面の光化学

Table.1 にδ相に含まれる 2 種類の吸着二量体の構造を挙げる。また各二量体に対する NO 脱離確率の計算結果と Kidd らの実験値を光振動数に対してプロットした。(Figure1) 計算結果によれば共鳴準位は 1 つしか存在せず、かつ、その 1 つのみで実験結果の特徴、すなわち (1) 2.0eV まで伸びる tail (2) 3.6eV 近傍からの急激な増加 が十分再現できる。また単量体を活性種とした場合との比較から、光活性種は二量体であることが確認された。

Site	N-N	N-O	N-N-O	$d_0$	$E_{int}$
top ( $\delta_1$ )	1.62	1.22	116.5	2.11	1.47
bridge ( $\delta_1$ )	1.64	1.21	115.9	2.27	1.45
top ( $\delta_2$ )	1.63	1.21	116.4	2.11	1.46
bridge ( $\delta_2$ )	1.64	1.21	116.4	2.27	1.48

Table. 1

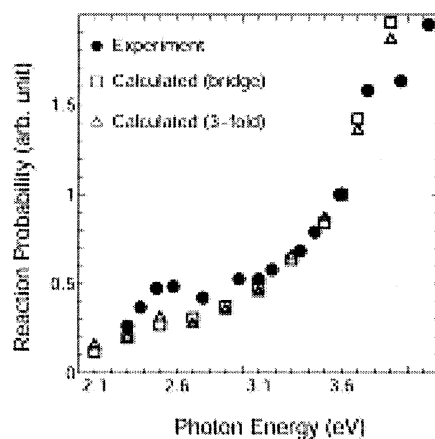


Fig. 1

### 3.2 酸化チタン表面の電子状態と光触媒機能

計算の結果、分子吸着・解離吸着を問わず(110)面では圧力の発生、(100)面では張力の発生が見られた。(100)面で発生する張力は、水分子と架橋酸素原子間の水素結合の方向を向いており、この水素結合に起因するものと考えられる。水分子が表面酸素欠陥に吸着した場合には、(110)面・(100)面ともに圧力発生が見られた。以上より光誘起親水化において、水分子の関与によって表面水酸基が増加し、表面圧力が発生するのであれば、その反応メカニズムは、表面酸素欠陥への水分子吸着である可能性が高い。この吸着による電子密度変化を調べると、(110)面・(100)面とも吸着により架橋酸素原子とチタン原子の結合領域に電子密度の低下が生じていた。これが表面の結合を弱め、ひいては圧力の発生をもたらしていると考えられる。

### 3.3 分子の光制御と量子コンピュータ

計算の結果、Bell state のみではなく、量子コンピュータの要請である、任意の状態を作ることでもできることがわかった。それは、様々な1ビット変換が、レーザーによって思い通りに実行可能であることによる。

計算結果の一例は次のようなものである。ここでは、2つの異なるチャープパルスが必要である。第一のパルスで断熱的に $|00\rangle$ 状態から $|01\rangle$ 状態に100%励起し、その後、非断熱的に $|01\rangle$ 状態は、 $|01\rangle$ 状態と $|10\rangle$ 状態に分岐する

### 3.4 表面吸着水素のダイナミクス

吸着構造は、いずれの被覆率においても 3-fold hollow サイトが最安定吸着サイトであることが明らかになった。電気陰性度 (W : 1.7, H : 2.1) の関係から、W から H への電荷移動が予測される。実際、本研究での計算結果もこれを支持する。これまで電荷移動によって誘起された表面電気二重層は仕事関数が増加するように作用すると考えられてきた。しかし計算結果は仕事関数の減少を再現した。電荷密度の解析からこうした特異的な現象の起源は W5d 軌道から H 原子への電荷移動の際に、真空側に大きく突き出した 5d からの電子移動が起き、これが仕事関数の減少に寄与するためであることを明らかにした。水素の熱拡散は short bridge サイトを経由する拡散経路の方がエネルギー的に起こりやすく、また、拡散障壁が非常に小さいことから1次元的に水素が short bridge サイトを経由して容易に非局在化することを明らかにした。(図 2)これらは電界放射顕微鏡から求められる拡散定数とトンネル拡散定数の解釈について水素の非局在化の及ぼす影響を考慮する必要性を示唆している。

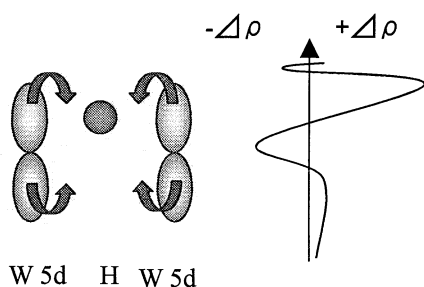


Fig. 2

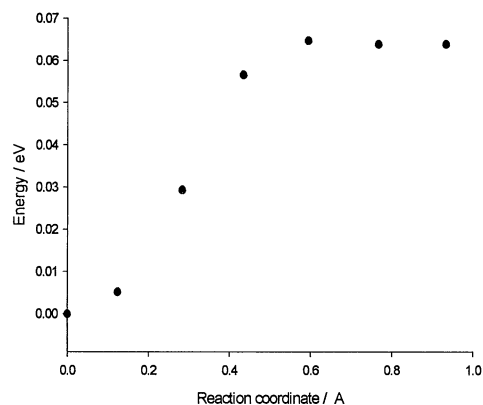


Fig. 3

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 出版

- ★[1] T. Taniike and K. Yamashita, *J. Theo. Comp. Chem.* **4**,1-15 (2005).
- ★[2] T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem.* **109**, 1295 (2005).
- ★[3] H. Nakamura and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **122**, 194706 (2005).
- ★[4] H. Kamisaka, T. Adachi, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **123**, 84(2005)
- ★[5] T. Shimazaki, Y. Asai, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem.* **109**, 1295 (2005).
- ★[6] S. Suzuki, K. Mishima and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 358-364 (2005).
- ★[7] T. Shimazaki, H. Maruyama, Y. Asai and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **123**, 164111 (2005)
- ★[8] T. Shimazaki and K. Yamashita, *Int. J. Quant. Chem.* **106**, 803-813 (2006)
- ★[9] K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **636**, 927-931 (2006).
- ★[10] An NEGF-based HF approach”, T. Shimazaki and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **124**, 114708 (2006).
- [11] A. Korkin, H. Kamisaka, K. Yamashita, A. Safonov and A. Bagatur'yants”, *Appl. Phys. Lett.* in press (2006)
- ★[12] K. L. Kelly and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. B*, in press (2006).

### 4.2 発表

- (1) Kenji Mishima, Koichi Yamashita, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.2005.
- (2) H. Kamisaka and K. Yamashita, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.2005.
- (3) H. Nakamura and K. Yamashita, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.2005.
- (4) A. Nojima and K. Yamashita, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.2005.
- (5) K. L. Kelly and K. Yamashita, Pacificchem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.2005
- (6) H. Nakamura and K. Yamashita, DFT2005, Geneva, Switzerland, Sep.2005
- (7) 中村恒夫、山下晃一、分子構造総合討論会 (平成17年9月 東京)
- (8) 神坂英幸、山下晃一、分子構造総合討論会 (平成17年9月 東京)
- (9) 島崎智実、山下晃一、分子構造総合討論会 (平成17年9月 東京)
- (10) 中村恒夫、山下晃一、理論化学討論会 (平成17年5月 京都)
- (11) 神坂英幸、山下晃一、理論化学討論会 (平成17年5月 京都)
- (12) 島崎智実、山下晃一、理論化学討論会 (平成17年5月 京都)

# 分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための

## 電子構造予測

### Theoretical Evaluation of Structures and Energies of Molecules Relevant to Reactions and Molecular Architectures

○大和田 智彦, 内山 真伸, 中村 聡, 中村 信二, 中 寛史, 有本 翔,  
柳本 高広, 牧田 慶子, 古山 溪行  
(東京大学大学院薬学系研究科)

#### 1 研究目的、内容

本プロジェクトは、分子軌道計算による有機化学反応機構および有機分子の物性の解析と、それに基づく新規反応もしくは有用有機化合物の設計を目的としている。本年度の研究の中から、アリーールニトロアルカンのブレンステッド酸触媒分子内環化による 4*H*-1,2-ベンズオキサジン骨格形成反応の解析について、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。定常状態および遷移状態の構造最適化には B3LYP 法を用い、基底関数に 6-31+G\*基底を採用した。定常状態および遷移状態の各構造は同レベルでの振動解析を行い、妥当性を確認した。得られた各構造のエネルギーは MP2 法を用いて基底関数に 6-311G\*\*基底を採用して算出した。また、RHF 法を用いて基底関数に 6-311G\*\*基底を採用して振動計算を行い、得られた零点エネルギーを用いて各構造のエネルギーを補正した。

#### 3 研究成果

##### 3.1 アリーールニトロアルカンのブレンステッド酸触媒分子内環化反応による 4*H*-1,2-ベンズオキサジン骨格の形成反応

4*H*-1,2-ベンズオキサジンは、フェノール性酸素-窒素結合を含む特徴的な構造を有するヘテロ環化合物であり、超強酸（トリフルオロメタンスルホン酸, TFSA）存在下におけるベンゼンの  $\beta$ -ニトロオレフィンに対する Friedel-Crafts 反応の生成物として当研究室において初めて合成された。その後、我々は 2-ニトロ-3-フェニルプロパン **1** の塩基処理により得られる *aci*-ニトロ塩 **2** がトリフルオロ酢酸中で 4*H*-1,2-ベンズオキサジン骨格 **3** を与えること、さらに  $\alpha$  位にメチルエステル基を導入した 2-ニトロ 3-フェニルプロピオン酸メチル **4** が TFSA 存在下で収率よく 4*H*-1,2-ベンズオキサジン骨格 **5** を与えることを見出した (図 1(a))。これらの反応はいずれもプロトン化された *aci*-ニトロ体を中間体として含むことが実験的に示唆されているが、詳細な環化反応機構は明らかになっていなかった。そこで、本反応の環化反応機構を明らかとするため、1. プロトン化 *aci*-ニトロ体の脱水反応により生成するカチオン中間体 **6** の分子内 Friedel-Crafts 反応、2. 芳香環と *aci*-ニトロ部位が関与するプロトン化 *aci*-ニトロ体 **7** の[3+2]環化付加反応を想定して分子軌道計算を行い、これらの反応経路の比較を行った。



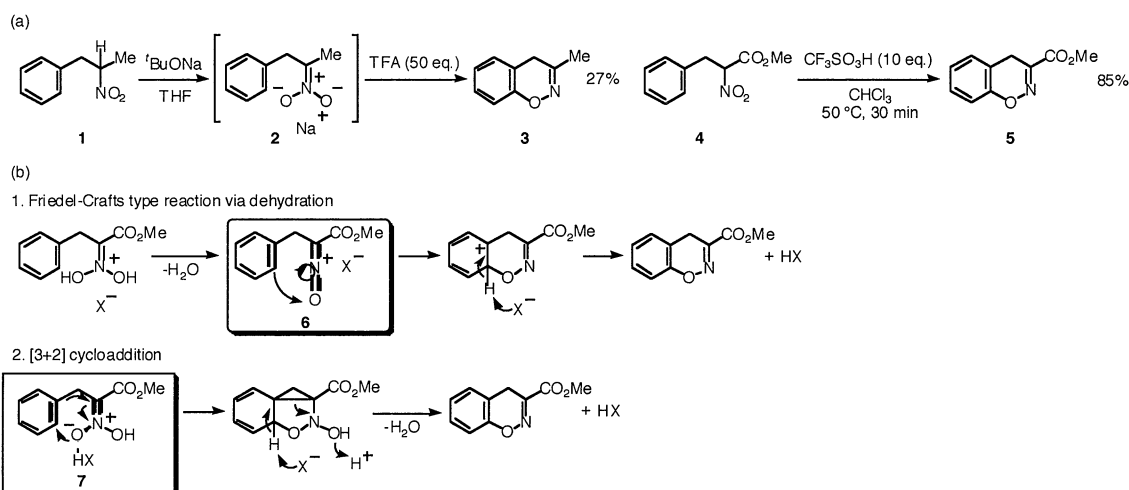


図 1. (a) アリールニトロアルカンのブレンステッド酸触媒分子内環化反応 (b) 想定される環化反応機構； 1. Friedel-Crafts 型環化反応； 2. [3+2]環化付加反応

### 3.2 2-ニトロ-3-フェニルプロパン **1** のブレンステッド酸触媒環化反応機構

系を単純化するためブレンステッド酸のモデルとして HCl を採用し、まず **1** の環化反応を検討した(図 2)。Friedel-Crafts 型反応の場合、*aci*-ニトロ体 **8-H** の脱水反応により生成するカチオン中間体 **9-H** が、遷移状態 **10-H** を経て 4*H*-1,2-ベンズオキサジン **11-H** へと至った。一方で、[3+2]環化付加反応では **8-H** から遷移状態 **12-H** を経てピシクロ型の中間体 **13-H** へと至った。**13-H** は酸素導入位置のイプソ位プロトンの脱離により、**11-H** を与えることが確かめられた。両経路を比較すると、[3+2]環化付加機構でより低いエネルギーの遷移状態を経由していることが明らかとなった。また、各構造のエネルギーに対する芳香環上の置換基効果を検討

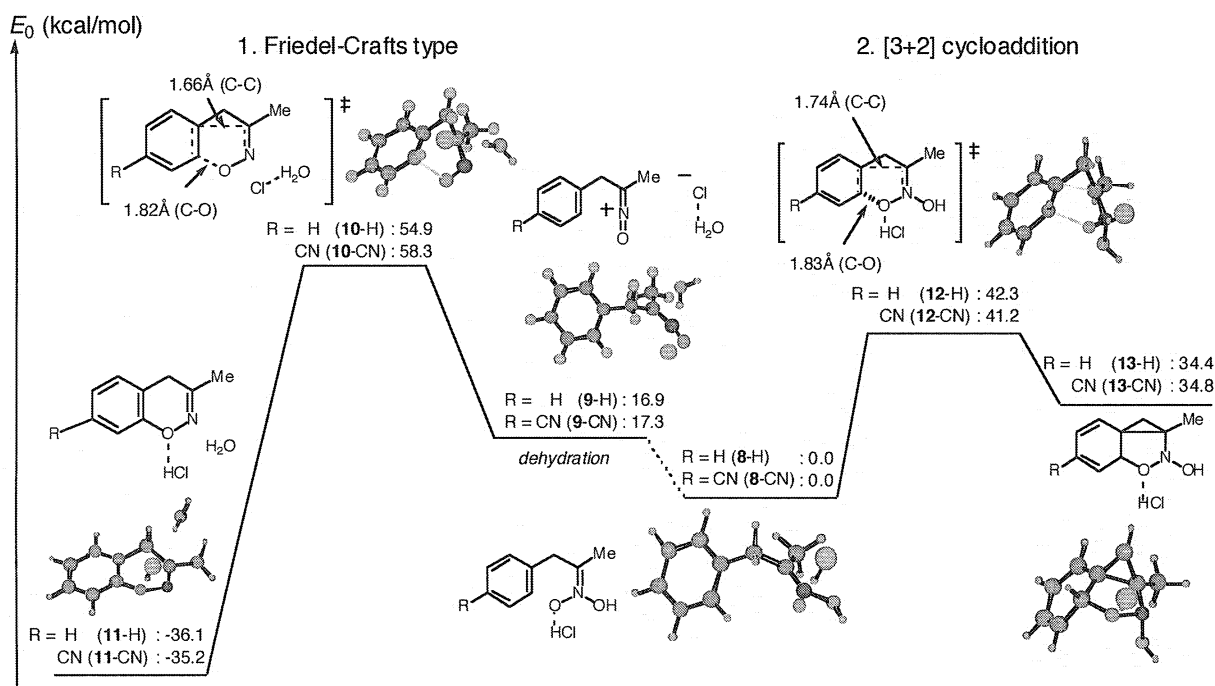


図 2. *aci*-2-ニトロ-3-フェニルプロパンの分子内環化反応

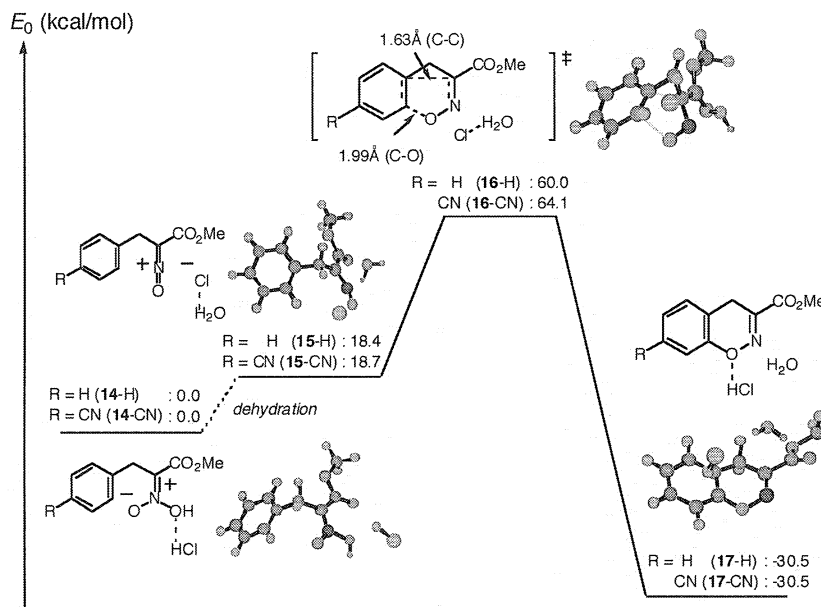


図 3. 2-ニトロ-3-フェニルプロピオン酸メチルのブレンステッド酸触媒分子内環化反応；

(1) Friedel-Crafts 反応

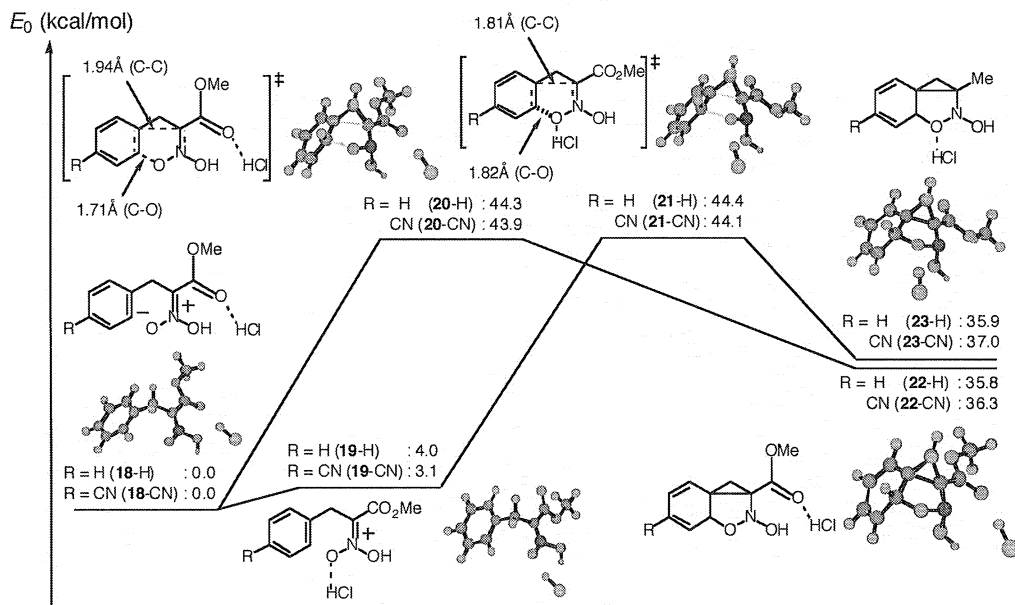


図 4. 2-ニトロ-3-フェニルプロピオン酸メチルのブレンステッド酸触媒分子内環化反応；(2) [3+2]環化付加反応

実験的には芳香環の置換基効果などで通常の Friedel-Crafts 反応機構では説明出来ない知見が得られており、この芳香環を含む[3+2]環化付加機構が関与している可能性を示唆しているが、より低いエネルギーの遷移状態を経由する反応経路も存在する可能性がある。

#### 4 発表、出版実績または予定

★ Hajime Hirao; 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.

★ Shinji Nakamura; Masanobu Uchiyama; Tomohiko Ohwada *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(38), 13116-13117. Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>-Catalyzed Regio- and Chemoselective One-Step Synthesis of  $\alpha$ -Substituted Allylsilanes from Terminal Alkenes Using Dianion-Type Zincate (SiSiNOL-Zn-ate).

★ Hajime Hirao; Tomohiko Ohwada *J. Phys. Chem., A*, **2005**, *109*, 7642-7647. Generation of Orbitals that Control Molecular Reactivity: Projected Reactive Orbital Approach.

#### 学会発表

日本化学会 第 85 春季年会

1) 亜鉛アート錯体の 1,2-および 1,4-付加反応の反応機構と選択性の起源に関する理論的解析,

中村信二、内山真伸、大和田智彦、中村正治、中村栄一、諸熊奎治,

日本化学会 第 85 春季年会 (横浜) 1B3-35, 2005 年 3 月 26 日 14:40-15:00

2) 四配位型亜鉛アート錯体を用いるスチレン誘導体の無溶媒重合反応,

有本翔、内山真伸、大和田智彦, 日本薬学会第 125 年会 (東京) W78-4,

2005 年 3 月 30 日

3) 亜鉛アート錯体とカルボニル化合物の反応に関する理論的解析,

中村信二、内山真伸、大和田智彦、中村正治、中村栄一、諸熊奎治,

日本薬学会第 125 年会 (東京) 31-0367, 2005 年 3 月 31 日

4) 第 35 回複素環化学討論会 (大阪大学コンベンションセンター)

10-04 一酸化窒素ドナーの構造設計と生体作用, 2005 年 10 月 26 日

柳本高廣, 内山真伸, 松木則夫, 大和田智彦

5) Generation and suppression of 3-/4-functionalized benzyne using zinc ate base (TMP-Zn-ate), Masanobu Uchiyama, Yuri Kobayashi, Taniyuki Furuyama, Tomohiko Ohwada, *Pacificchem 2005* (Honolulu, Hawaii), 1812, December 19 (16:00-18:00), 2005.

# 気相および凝縮相における光化学反応に関する理論的研究

## Theoretical Studies on Photochemical Reactions in Gas and Condensed Phases

○天辰 禎晃 (秋田大・工学資源学部)

### 1 研究目的、内容

近年のレーザー分光実験の著しい進歩により、電子励起状態の分子の構造やダイナミクスについての詳細な結果が数多く報告されているが、その解釈のために理論的研究が望まれている。本プロジェクトは、基礎的な分光学的面からだけでなく、材料工学的、また、生物物理などの観点からも大いに興味を持たれている  $\pi$  電子共役分子を対象とし、CASSCF や MRMP2 法などによって電子基底状態や励起状態のポテンシャル面の計算をし、その光化学反応を理論的立場より検討するものである。本年度はフェニルアセチレン (PA) の  $S_2$ - $S_1$  内部転換に関する反応座標解析および 4-ジメチルアミノ,4'-シアノスチルベン (DCS) の電荷移動 (CT) 状態の生成反応における骨格緩和効果の検討を行った。

### 2 研究方法、計算方法

CASSCF および MRMP2 レベルでの非経験的分子軌道計算により、電子基底状態や励起状態の分子の安定構造、円錐交差 (CIX)、反応経路などの計算を行った。用いたプログラムは GAUSSIAN03 および GAMESS である。また、振動解析など結果の一部の解析においては自作のプログラムを用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 PA の $S_2$ - $S_1$ 内部転換過程に関する反応座標解析

高い電子励起状態 ( $S_n$ ) から最低励起状態 ( $S_1$ ) への内部転換過程は高速の無輻射過程であるがゆえ、近年のフェムト秒レーザー分光の実験技術の進歩にもかかわらず、その合理的な描像はほとんど確立されていない。そこで、その一つである PA の  $S_2$ - $S_1$  内部転換の全過程に関する反応座標を CASSCF 計算により追跡した。その結果、 $S_2$  状態では、PA のベンゼン環部分の芳香族性の消失、エチニル部分のアレノイド構造化という逐次的変化によって、 $S_2/S_1$ -CIX へ至り、 $S_1$  への緩和後、 $S_1$  の大域的安定構造であるベンゼン環肥大型の PA に変化することが分かった (図 1)。各過程における重要な内部自由度は逐次的に変化をし、そのカップリングがかなり大きいことが、その幾何学的変化の大きさにもかかわらず、分子内振動のエネルギー再分配が効率的に行われ、100fs 以内という超高速で内部転換が完了するというこの原因であることを反応座標解析によって示した (論文 4)。

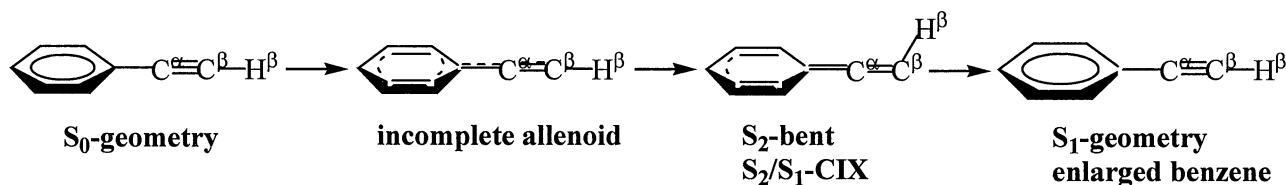


図 1 PA の  $S_2$ - $S_1$  内部転換過程のスキーム

### 3.2 DCS の CT 状態生成における骨格緩和の役割

ジメチルアミノベンズニトリル (DMABN) は極性溶媒中における電子励起によりレッドシフトした蛍光が観測されるが、その分子構造に関しては大いに議論がなされてきた。代表的なものとしては、ジメチルアミノ基が振れた分子内 CT (TICT) 状態であるとする説、ジメチルアミノ基が振れることよりも平面化 (PICT; Planar Internal CT) が重要であるとする説などがある。最近、我々は従来の TICT モデルと PICT モデルを融合した新たなモデルにより、それぞれの立場から提出されていた実験的根拠を矛盾なく説明できることを示した (論文 3)。そのモデル

の特徴は、CT 状態生成に関して、振れ振動だけではなく、ベンゼン環の芳香族性の消失とキノイド構造の生成、すなわち、骨格部分の緩和が重要な役割を果たしているという点を指摘している点にある。そこで、DMABN と同様、極性溶媒中において TICT 構造によるレッドシフトした蛍光が観測される DCS の CT 生成過程において、骨格緩和の効果が現れるか否かについての検討を行った。

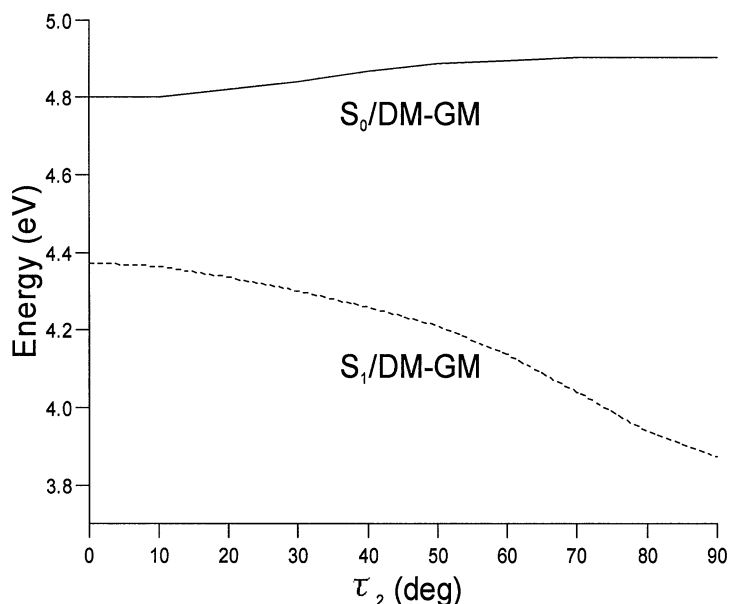


図2 DCS の DMSO 中における  $S_1$  状態の自由エネルギー曲線;  $\tau_2$  はジメチルアミノ基の振れ角

図2は溶媒効果を PCM 法により考

慮し、CASSCF 法によって求めた極性溶媒ジメチルスルホキシド (DMSO) 中における自由エネルギー曲線である。これより、骨格緩和の効果を無視した (ベンゼン環の芳香族構造を保持) ものについては、振れによって大きな安定化は見られないのに対して ( $S_0/DM-GM$ )、骨格緩和の効果を考慮することによって ( $S_1/DM-GM$ )、ジメチルアミノ基が振れた状態が大域的に安定になることだけでなく、振れない状態でさえもかなり安定化していることが分かる。同様な骨格緩和の効果は非極性溶媒中のシクロヘキサンについても見られるが、静電相互作用による安定化が小さいため、振れ型構造にはならないことが分かった (論文 5)。

## 4 発表、出版業績または予定

- ★ 1) Y.Amatatsu, 19<sup>th</sup> colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Salamanca (Spain), 2005 年 9 月.
- ★ 2) 天辰、分子構造総合討論会、東京、2005 年 9 月.
- ★ 3) Y. Amatatsu, J.Phys.Chem.A **109** 7225-7235 (2005).
- ★ 4) Y.Amatatsu, J.Phys.Chem.A, **110** 4479-4486 (2006)..
- ★ 5) Y.Amatatsu, J.Phys.Chem.A, in press.

# 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. A. Dahy、何茂明 (名大人間情報)、山田健太、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3つの不飽和結合からの芳香族化合物生成の反応機構、3) Cp<sub>2</sub>Ti(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) 錯体とニトリルからのベンゼンおよびピリジン生成反応の機構、5) 分子内相互作用解析法の開発と応用、6) 芳香族性の指標、などである。ここでは3)と6)について述べる。

### 2 研究方法、計算方法

上記のモデル分子や、モデル反応の反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を RHF 法および B3LYP 法などでを行い、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 isodesmic 反応を用いた芳香族性の評価

isodesmic 反応を用いて計算される、様々な分子に適用できる芳香族性の熱力学的指標( $E_{\text{aroma}}$ )を提案した。個々で用いられる isodesmic 反応は、次のように定義される。1) 主要な反応生成物の骨格は反応物と同じであるが、二つのラジカル中心が隣接していないポリラジカルである、2) 生成物と反応物のラジカルセンターの数は同じである、3) 反応物と生成物のラジカルセンターの位置は似ている、4) 対象化合物のひずみが反応生成物においても保存されることに留意しながら、他の生成物は局在した二重結合を持つものを選ぶ。すなわち、生成物では、反応物の共役以外のすべてが保存されるように、isodesmic 反応をデザインする。こうすることによって、反応のエネルギーは、共役による特別な安定化エネルギーの定量的な評価となる。4 4 個の典型的な有機分子に対する isodesmic 反応をデザインし、B3LYP/6-31G\*法を用いて構造最適化と反応のエネルギーを計算した。図1に、ポリエン、ベンゼン、シクロブタジエン、シクロブタノベンゼン、フルベンの isodesmic 反応を例示する。たとえばベンゼンの芳香族安定化エネルギー( $E_{\text{aromatization}}$ )は、ベンゼンとポリエン (n=1) の isodesmic 反応の差と考えられる。こうして計算した量を共役している結合の数で割ったものが、ここで定義する  $E_{\text{aroma}}$  である。表1にこれらの数値を示す。表に示していないものも含めて、ベンゼンが最も芳香族的であり、シクロブタジエンが最も反芳香族的である。このように化学的直感と合致する結果が得られるだけでなく、HOMA、NICS、MESP、ASE などの芳香族性指数とも良い一致を示す。

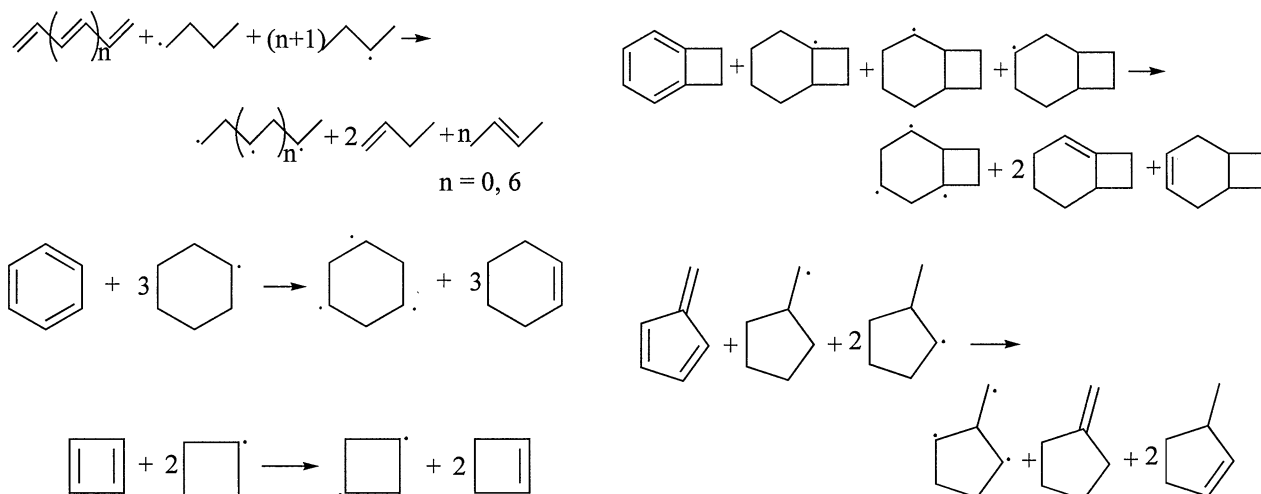


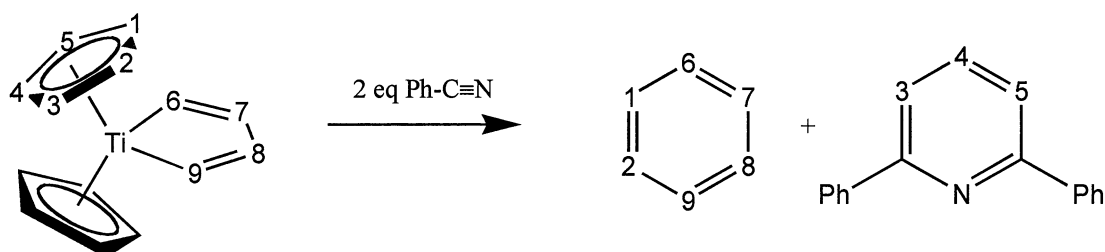
図1 共役化合物の共役エネルギーを求めるための、ラジカルを用いた isodesmic 反応

表1 いくつかの分子の芳香族安定化エネルギー  $E_{\text{aromatization}}$  と芳香族性指数  $E_{\text{aroma}}$

	benzene	cyclobutadiene	(cyclobutano)- benzene	Fulvene
$E_{\text{aromatization}}/\text{kcal mol}^{-1}$	29.52	-40.04	24.36	-1.38
$E_{\text{aroma}}/\text{kcal mol}^{-1}$	4.92	-10.01	4.06	-0.23

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

我々は、高橋らによって報告された (*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568) チタナシクロペンタジエンと PhCN が反応し、シクロペンタジエニル配位子の CC 結合や CN 三重結合が開裂するとともに、ベンゼンとピリジン誘導体が生成する以下の反応に関して、



( $\text{C}_3\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Ti(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)と CH<sub>3</sub>CN をモデル分子として選び、B3LYP 法 (6-31G\* for C, H, N, and Lan12DZ for Ti) を用いてその反応機構を明らかにした (Scheme 1)。

本年度は、その特異な反応を可能としている電子的因子について検討を進め、中間体や遷移状態における芳香族性が重要であることを、NICS 計算 (図2) や、Schleyer らの isomerization method (図3) を用いて明らかにした。

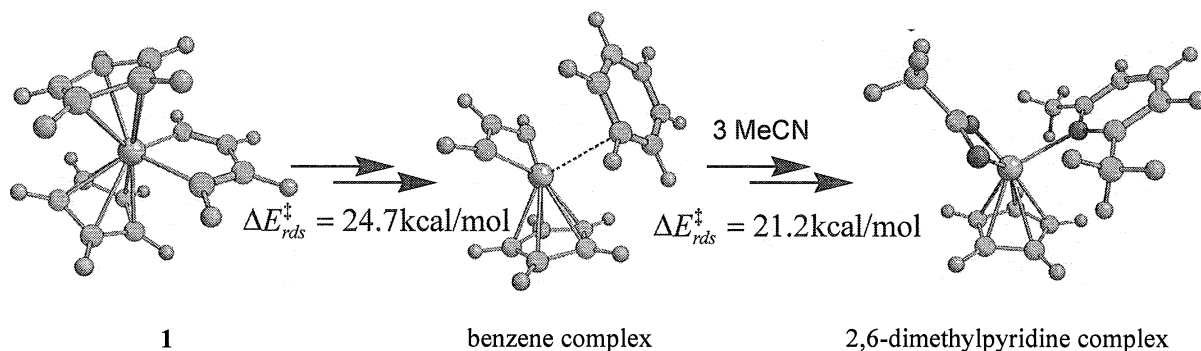


図2に示すように、ベンゼン、置換ピリジン、シクロペンタジエニル配位子の環中心での NICS 値は負の値であり、それらが芳香族性を持つことを示している。さらに、ベンゼン錯体 **5** の TiCCC 四員環や置換ピリジン錯体 **15** の TiNCN 環もまた負の NICS 値をもち、芳香族性をもつことが示唆された。また、TiCCC 四員環と CH<sub>3</sub>CN が反応して生成した TiNCCC 六員環(**7**)もまた大きな負の NICS 値をもつ。これらの芳香族性が中間体の安定性にどれほど影響があるかを調べるために、メチル置換基を導入した系を用いて、isomerization method により芳香族安定化エネルギーを見積もった (図3)。

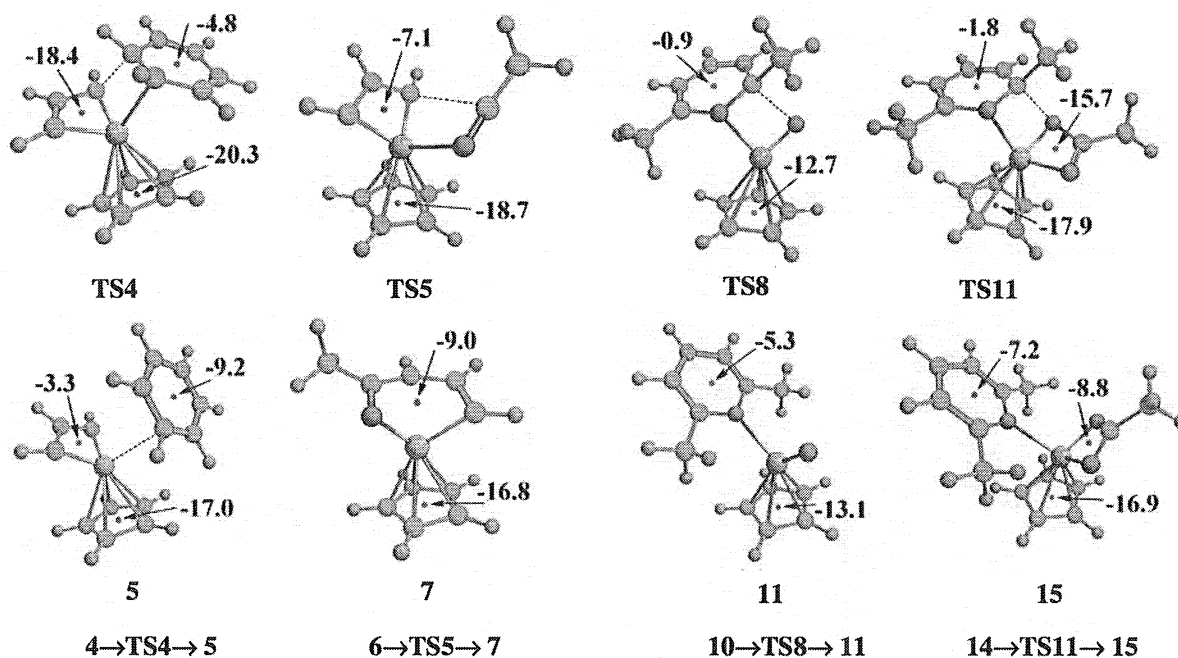


図2 ベンゼン錯体中間体 **5**、置換ピリジン錯体 **11** と **15**、および重要な中間体 **7** とそれらへ至る反応経路の遷移状態の NICS 値



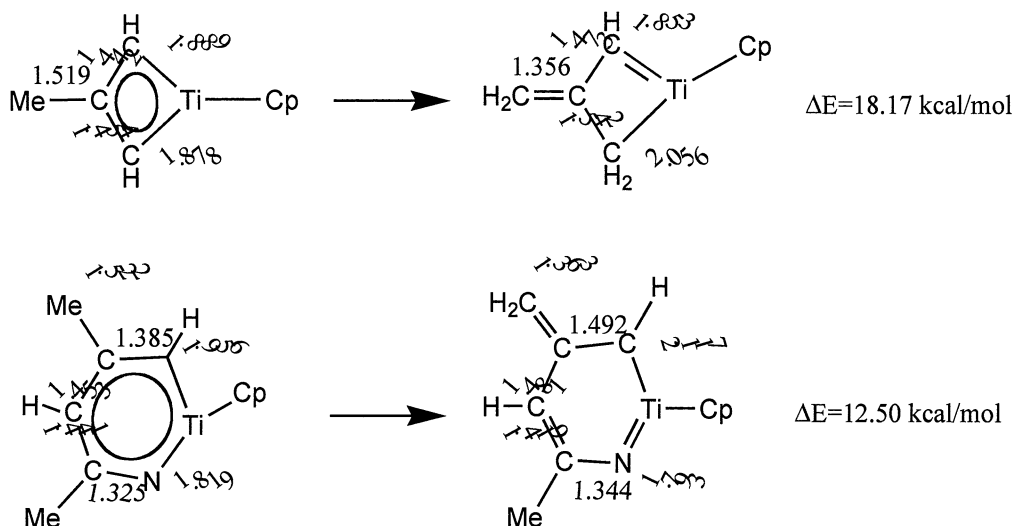


図3 ベンゼン錯体中間体 5 の TiCCC 四員環と中間体 7 の六員環の芳香族安定化エネルギー

その結果、中間体 5 の TiCCC 四員環では 18kcal の、中間体 7 の六員環においても 12kcal/mol の芳香族安定化エネルギーが存在し、この反応においてはベンゼンやピリジンといった芳香族化合物の生成物だけではなく、他の中間体での芳香族性安定化エネルギーが重要であることが明らかとなった。特に、Ti の d 軌道の寄与により四員環においても芳香族性がみられることは、炭化水素と異なり、興味深い。

#### 4. 発表、出版実績または予定

- ★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、*Chem. Phys. Lett.*, **419**, 550 (2006).
- ★Suresh、古賀、*Organometallics*, **25**, 1924 (2006).
- 若槻、会田、古賀、日本化学会第 85 春季年会、横浜、2005、3 月
- ★山田、古賀、分子構造総合討論会 2005、東京、2005、9 月
- ★山田、古賀、International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005、名古屋、2005、12 月
- ★山田、古賀、PACIFICHEM2005、ホノルル、2005、12 月
- ★Suresh、古賀、12<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry、京都、2006、5 月
- ★山田、古賀、12<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry、京都、2006、5 月

# ナノチューブ・フラーレン系の分子物性と固体物性の総合研究

## Chemical and Physical Properties of Nanotubes, Fullerenes and their Solids

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

### 1 研究目的、内容

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

本年度、特に重点を置いて研究展開を進めた項目は、下記の通りである。

- (1) カーボンナノチューブ固体、フラーレン固体（固体  $C_{60}$ ）、フラーレン内包ナノチューブ（ピーポッド）固体、さらには2層カーボンナノチューブ固体などの各種ナノカーボン固体相の圧力下での構造安定性研究と、圧力誘起構造相転移研究
- (2) いわゆる微少ギャップ半導体ナノチューブを含む、各種半導体ナノチューブに対する、バンドギャップ値の定量的かつ系統的研究
- (3) ナノチューブの安定性（全エネルギー）の螺旋度依存性

### 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く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 を使い、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

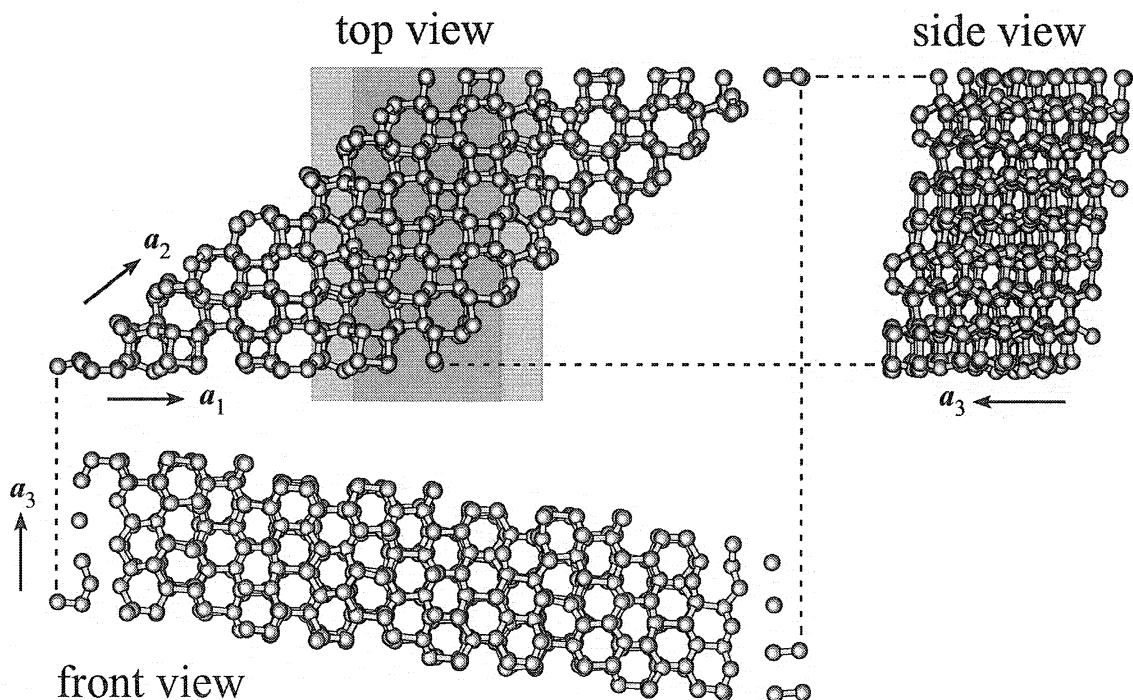
がほとんどであり、平面波基底関数による並進ユニットセルによる計算では、非常に長いセルを取る必要が出てくる。その場合、螺旋対称性をあらわに考慮した密度汎関数法計算を行った。他方、高精度の第一原理電子構造計算として知られる密度汎関数法で得られる電子構造よりもさらに精度の高い準粒子電子構造を求める必要がある場合には、いわゆるGW法と呼ばれる、グリーン関数を用いた準粒子計算を行った。

また、圧力誘起構造相転移研究では、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。それに加えて、温度一定の分子動力学手法、あるいは、エネルギー一定の分子動力学手法も用いて、ナノカーボン系の構造安定性の研究を展開した。これら各種の分子動力学手法を用いる場合、時間発展する系の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。ただし、各種ナノカーボン固体相の安定性を議論する場合、化学結合のみならず、 $sp^2$ シート間に働く面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ことが求められる。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。

### 3 研究成果

#### ○ ナノカーボン固体相の圧力下での構造安定性と圧力誘起構造相転移の研究

固体  $C_{60}$  結晶は、高温・高圧処理により、1次元ポリマー結晶、2次元ポリマー結晶など、新たな興味深い物質相に相転移することが知られている。今のところ、実験的に得られているカーボンナノチューブ系は、高純度結晶が得られるフラーレン系とは異なり、直径と螺旋度の様々なチューブが混在した試料しか得られていない。そのため、ナノチューブ結晶系が圧力下で示す相転移現象は、これからの重要な研究課題である。本研究での分子動力学計算により、例えば、(10,10)カーボンナノチューブ固体が 20GPa の圧力下で新たな  $sp^3$  炭素結晶相に相転移するという、非常に興味深い結果が得られた（下図）。



圧力 20GPa の下で(10,10)ナノチューブ結晶が示した圧力誘起構造相転移。赤色の部分は、4員環を基本とする新  $sp^3$  炭素結晶相である（末尾の論文 1 参照）。

上記に加え、2層カーボンナノチューブ固体では、比較的低い圧力処理によって、ナノメートル程度の長さスケールで  $sp^2$  部分と  $sp^3$  部分とに分かれた新構造をとること、他方、かなり高圧で処理すると、 $sp^3$  炭素原子（4配位炭素原子）が多数を占めるアモルファス相となることなど、興味深い予測結果が多数得られた。これら成果は、実験に先立つ予測研究としての意義とともに、今後、どのようなナノチューブ系の大量合成を目指すべきかの指針ともなると期待される。

#### ○ 半導体ナノチューブの電子構造とギャップ値の系統的研究

半導体ナノチューブは、単分散させた場合に蛍光現象を示すことが判明して以来、光吸収および発光スペクトル研究が進んできている。低次元系であることから、それらスペクトルにおいては、励起子効果が重要と考えられ、理解が進んでいる状況である。他方、カーボンナノチューブの最も興味深い性質である、ナノメートルサイズでの多様な伝導特性の研究は、エレクトロニクス応用を見据えた立場からすると、その解明が進んでいるとは言い難い状況にある。これは、前述の通り、トポロジー（直径および螺旋度）が一様なナノチューブ試料が未だ合成されていないために、各半導体ナノチューブのバンドギャップさえ、系統的なデータがそろっていないからである。

このような実験研究に対する制約の下、理論研究により半導体物質系の定量的な電子構造予言を成し遂げるには、まず、第一原理計算をおこなうことが求められる。即ち、密度汎関数法により求められた電子構造は、その価電子帯、伝導帯それぞれにおいて、その電子状態密度を良く予言すると期待される。また、それらの間のバンドギャップ値は、密度汎関数法の値を下限として、多体効果による正の値の補正が加わることになる。本年は、密度汎関数法による半導体ナノチューブの電子状態密度を、網羅的に求め、web上で公開を開始した。

<http://www.stat.phys.titech.ac.jp/saito/index-j.html>

今後、ナノチューブに対する STM/STS 実験のデータ解析などにおいて、データベースとしても役立つと期待される。

#### ○ ナノチューブの安定性（全エネルギー）の螺旋度依存性

フラーレン系（ $C_{60}$ 、 $C_{70}$  等）の全エネルギーは、一原子あたりの凝集エネルギーで見た場合、最も安定な黒鉛の値と比較して、0.4 eV 以上高いことが知られている。これは、燃焼実験による実験値と、密度汎関数法による計算値により一致して示されている値である。他方、カーボンナノチューブ系に関しては、カイラリティーの無い、いわゆるジグザグナノチューブ系に対して、当研究室をはじめとして幾つかのグループによって密度汎関数法を用いた研究がなされており、フラーレン系と比較してかなり安定な炭素同素体であると予測されている。他方、実験値は、試料中に触媒が残留することもあり、未だ測定値が無い状況である。ただ、螺旋度のあるナノチューブ系に対するエネルギー論は、系統的研究はこれからの状況である。当研究室では、螺旋角が  $10^\circ$  程度の場合と  $20^\circ$  程度の場合について、それぞれ直径の異なる幾つかのナノチューブをピックアップしてそのエネルギーを得ることに成功した。興味深いことに、エネルギーと螺旋角と直径依存性は、どちらも系統的な傾向を示すことが判明した。ナノチューブの作り分けを目指す上でも、貴重なデータとなろう。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 国際会議招待講演：

- 1 ★ 齋藤 207<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society (Quebec, Canada, 2005年5月)
- 2 ★ 齋藤、尾亦、山上、只野、三宅 Second Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (Matsushima, 2005年11月)
- 3 ★ 齋藤 Nanoscience and Quantum Physics (Berkeley, USA, 2006年1月)
- 4 ★ 齋藤、前田、三宅 International Winterschool on the Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures (Kirchberg in Tirol, Austria, 2006年3月)

##### 国内招待講演：

- 1 ★ 齋藤 分子化学研究所研究会 (2005年11月岡崎市)

##### 国際会議発表：

- 1 ★ 赤井、齋藤 Second Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (Matsushima, 2005年11月)
- 2 ★ 松本、齋藤 Second Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (Matsushima, 2005年11月)
- 3 ★ 前田、三宅、齋藤 International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials (Tsukuba, 2005年12月)

##### 国内会議発表：

- 1 ★ 齋藤、尾亦、山上、三宅 第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年7月、京都)
- 2 ★ 松本、齋藤 第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年7月、京都)
- 3 ★ 赤井、三宅、齋藤 第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005年7月、京都)
- 4 ★ 松本、齋藤 日本物理学会2005年秋季大会 (2005年9月、京田辺市)
- 5 ★ 齋藤、山上 日本物理学会2005年秋季大会 (2005年9月、京田辺市)
- 6 ★ 三宅、赤井、齋藤 第30回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2006年1月、名古屋)
- 7 ★ 齋藤、山上 日本物理学会第61回年次大会 (2006年3月松山市)
- 8 ★ 前田、齋藤、三宅 日本物理学会第61回年次大会 (2006年3月松山市)

##### 論文：

- 1 ★ 尾亦、山上、只野、三宅、齋藤 *Physica E* **29**, 454 (2005).
- 2 ★ 赤井、齋藤 *Physica E* **29**, 555 (2005).
- 3 ★ 松本、齋藤 *Physica E* **29**, 560 (2005).
- 4 ★ 齋藤 JPSJ Online-News and Comments (August 15, 2005). [http://www.ipap.jp/jpsj/news/jpsj-nc\\_10.htm](http://www.ipap.jp/jpsj/news/jpsj-nc_10.htm)
- 5 ★ 三宅、齋藤 *Physical Review B* **72**, 073404 (2005).

# 金属クラスターの幾何・電子構造と反応機構

## Geometric and Electronic Structures of Metal Clusters and Their Reaction Mechanism

○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

金属クラスターの反応性はサイズによって著しく変化し、これは幾何構造および電子構造の変化によるものと考えられる。こうした構造に基づく反応性の解明は、金属微粒子上での触媒反応に関しても重要な示唆を与えることが期待される。我々は高分解能のタンデム型質量分析器を用いて、鉄族クラスターイオン( $M_n^+$ ;  $M = \text{Fe, Co, Ni}$ )とエチレン分子( $\text{C}_2\text{H}_4$ )との反応を研究し、あるサイズ以上でエチレンからの脱水素反応が効率よく進行し、 $M_n^+(\text{C}_2\text{H}_2)$ が生成することを見出した。一方、これらのクラスターの電子構造は、これまでに光イオン化分光法や光電子分光法によってその一端が明らかにされており、サイズの増加によって、3d 電子に由来する準位がクラスターの最高占有軌道(HOMO)になる傾向が報告されている。脱水素反応活性と電子構造との間に見られる相関を計算によって検証するために電子密度汎関数法を用いて、 $\text{Fe}_n^+$  ( $n = 4, 13, 19, 25$ ),  $\text{Co}_n^+$  ( $n = 13$ ),  $\text{Ni}_n^+$  ( $n = 13$ )の電子構造を求め、反応性との比較を行なった。

### 2 研究方法、計算方法

計算は主に SGI2800 (PS キュー)を用いて行なった。計算プログラムは GAUSSIAN03 を使い、交換-相関関数としては BPW91 を、基底関数としては 6-311G を採用した。3d 遷移金属 2 量体(中性および正負イオン)の計算においては BPW91 を用いた場合に、核間距離、振動数および結合解離エネルギーの実験値を比較的よく再現することが報告されている。 $\text{Fe}_4^+$ ではスピン多重度 4-14 で、それぞれ四面体構造から構造最適化を行なった。 $\text{Fe}_{13}^+$ ,  $\text{Co}_{13}^+$ ,  $\text{Ni}_{13}^+$ では正二十面体構造を仮定し、それぞれスピン多重度 32-38、25-29、8-16 で構造最適化を行なった。 $\text{Fe}_{19}^+$ および  $\text{Fe}_{25}^+$ では融合二十面体構造から出発し、それぞれスピン多重度 54-58、70 で計算を行なった。

### 3 研究成果

$\text{Fe}_4^+$ ではそれぞれのスピン多重度に応じて安定構造が得られた。図 1 に示すようにこれらのエネルギーは 2.5 eV 以下の範囲に分布している。最もエネルギーの低いものは  $2S+1=12$  であり、これは正四面体構造 (核間距離 2.46 Å)をとっている。 $\text{Fe}_{13}^+$ では  $2S+1=36$ 、 $\text{Fe}_{19}^+$ では  $2S+1=58$  で最もエネルギー的に安定な構造が得られた。また、 $\text{Co}_{13}^+$ および  $\text{Ni}_{13}^+$ ではそれぞれ  $2S+1=27$  および 12 で最もエネルギーの低い構造が得られた。これらのクラスターの電子状態密度を図 2 に示す。 $\text{Fe}_{13}^+$ の -7.2 eV 付近のピークは主に 4s 電子の寄与によるものであり、-8.1 eV のピークは 3d 電子によるものであることがわかる。 $\text{Co}_{13}^+$ では 4s 電子によるピーク(-7.2 eV 付近)と 3d 電子によるピーク(-8.0 eV 付近)とが部分的に重なり合うようになる。さらに、 $\text{Ni}_{13}^+$ では

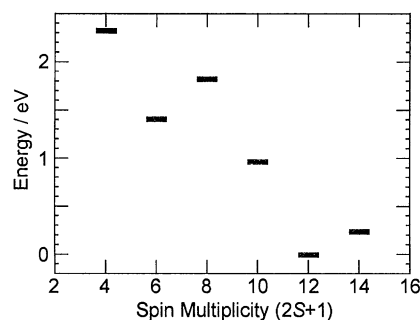


図 1: 各スピン多重度での  $\text{Fe}_4^+$  のエネルギー。

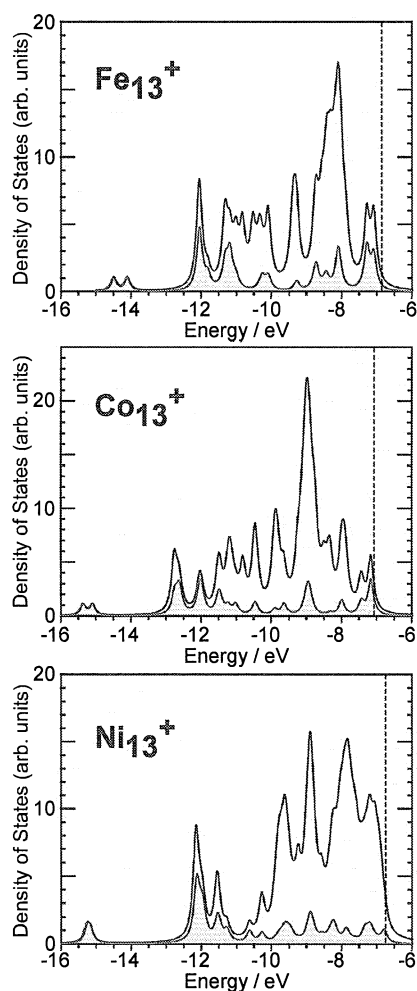


図 2:  $\text{Fe}_{13}^+$ ,  $\text{Co}_{13}^+$ ,  $\text{Ni}_{13}^+$  の状態密度。青は全電子による状態密度を、赤は 4s 電子による状態密度を表す。

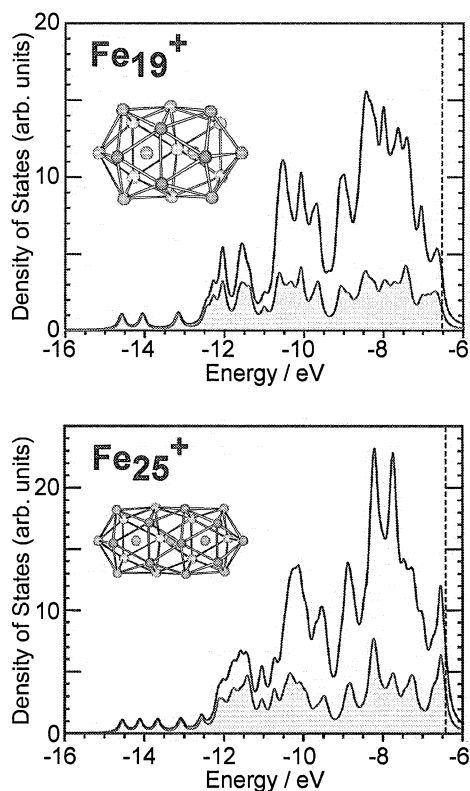


図 3:  $\text{Fe}_{19}^+$ ,  $\text{Fe}_{25}^+$  の状態密度。青は全電子による状態密度を、赤は 4s 電子による状態密度を表す。

4s 電子によるピークは 3d 電子によるピークとほぼ完全に重なるようになる。サイズによる変化を見るために  $\text{Fe}_{13}^+$ ,  $\text{Fe}_{19}^+$ ,  $\text{Fe}_{25}^+$  で比較すると(図 3 参照)、サイズの増加とともに 3d 電子によるピークの幅が広がっていき、4s 電子によるピークも低エネルギー側へ広がっていくようになる。これらの結果は、(1) サイズの増加による 3d 電子による準位と 4d 電子による準位とがエネルギー的に同じ領域に分布するようになり、(2) Fe に比べて Co, Ni では比較的小さいサイズでこのような変化が観測されることを表している。このような傾向は、光電子分光法によって求められた鉄族クラスターの電子構造のサイズ依存性とよく一致している。吸着エチレン分子からの脱水素反応は、HOMO として存在している鉄族クラスターの 3d 電子との相互作用によって進行することが示唆される。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] 市橋、半村、近藤、*J. Chem. Phys.*, 投稿中。
- ★[2] 市橋、半村、近藤、分子構造総合討論会 2005、2005 年 9 月 東京。
- ★[3] 市橋、半村、近藤、日本化学会第 86 春季年会、2006 年 3 月 船橋。

# 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反応のモデル系としても有用なものである。本研究ではこの様なモデルとしての観点から、金属原子-分子系の幾何構造・電子構造を研究し、その反応性に関して研究を行ってきた。本年度は、このような背景をふまえて以下の研究を行った。(1) アルカリハライドクラスターイオン  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{I}$ )への1分子吸着反応性における吸着分子依存性の解明へ向けて、種々の分子[ROH;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]が吸着した  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH})$ の構造最適化計算およびポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。(2) フッ化銀クラスターイオン  $\text{Ag}_2\text{F}^+$ の構造最適化計算および励起エネルギー計算を行い構造決定を行うとともに、ポテンシャルエネルギー曲線の計算から光解離過程に関して考察した。さらに類似の分光学研究として、(3)置換ベンゼンのラマン強度計算と(4)多環芳香族炭化水素の振動電子状態の計算を行った。上記、(1)および(3),(4)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/6-311G\*レベルで  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ および  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH})$  [ $\text{X}=\text{F}, \text{I}$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]の構造最適化計算を行った。さらに、 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+(\text{ROH})$ に関しては吸着反応に対応する座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の計算も行った。(3),(4) 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\*\* レベルで行い、振動分散曲線の算出には B3LYP/6-31++G\*\* レベルと B3LYP/4-31G レベルを用いた。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 Gaussian03 プログラムを用いて行った。

### 3 研究成果

#### (1)アルカリハライドクラスターイオンへの1分子吸着反応性の研究

$\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{I}$ )はバルク NaCl 型結晶と類似した格子状の幾何構造をとることが知られており、水やアルコールなどの極性溶媒分子が  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ に複数吸着すると極限では溶解・潮解過程の微視的モデルと見なすことができる。我々は、溶解・潮解過程の初期段階に対応する  $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$ への1分子吸着反応に注目して研究を行い、 $n=13$ において特に吸着反応性が大きいことを実験的に見いだした。そこで、この特異的な反応性を解明するために、 $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+$ および  $\text{Na}_{13}\text{X}_{12}^+(\text{ROH})$  [ $\text{X}=\text{F}, \text{I}$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]の理論計算を行った。

図1に  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ の安定構造を示す。3×3×3の立方体構造( $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}^+$ に対応)の一部に NaF 単位の欠陥を含む3つの構造が得られ、edge defect 構造は立方体の角に、basket 構造は中心部へ向けて、surface defect 構造は面上にそれぞれ欠陥を持つ。これらをもとに、 $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+(\text{ROH})$ の構造を計算した。どの構造異性体に

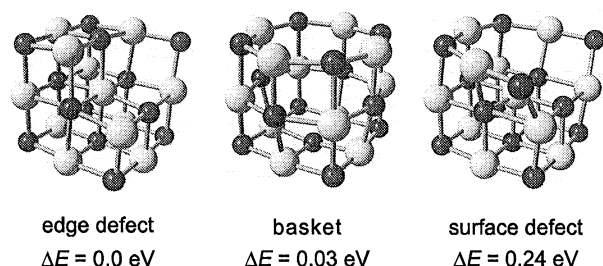


図1.  $\text{Na}_{13}\text{F}_{12}^+$ の安定構造[B3LYP/6-311G(d)]。黒丸:  $\text{Na}^+$ , 白丸:  $\text{F}^-$ 。 $\Delta E$ は最安定構造(edge defect)からのエネルギー差



においても、欠陥位置に ROH が吸着する構造が最も安定となった。水分子吸着に関しては、全ての異性体において同程度の結合エネルギー(1.23–1.38 eV)を持つことが分かった。また、吸着させる分子を H<sub>2</sub>O から CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH と変化させた結果、edge defect, surface defect 構造ではほとんど結合エネルギーに変化は見られなかった。一方クラスター内部に欠陥を持つ basket 構造では水以外の分子はその置換基の立体障害のために欠陥部分に吸着できなくなることが分かった。このことは、ROH の Na<sub>13</sub>F<sub>12</sub><sup>+</sup>への吸着に対するポテンシャルエネルギー曲線からも示唆された。並行しておこなった Na<sub>n</sub>F<sub>n-1</sub><sup>+</sup>への吸着反応に関する実験では H<sub>2</sub>O 吸着における n = 13 の高い吸着反応性が CH<sub>3</sub>OH 吸着では急激に低下するという結果が得られた。したがって、Na<sub>13</sub>F<sub>12</sub><sup>+</sup>への吸着反応では basket 構造の寄与が大きいと結論した。Na<sub>13</sub>I<sub>12</sub><sup>+</sup>についても同様に 3 種の構造異性体を得られたが、basket 構造の存在比は Na<sub>13</sub>F<sub>12</sub><sup>+</sup>に比べて小さくなることが分かった。この系による存在比の違いは実験でも観測されており計算結果と定性的に対応することが明らかとなった。

### (3) 置換ベンゼンのラマン強度計算

1 置換ベンゼンの低振動数モードのラマン強度に対して、置換基の σ 軌道と芳香環の π 軌道との相互作用が顕著な役割を果たすことを見出した。α-位に酸素、窒素、硫黄、シリコンなどのヘテロ原子を含む分子では、ヘテロ原子に依存した回転障壁とそれに伴う低振動数ラマンバンド強度の変化を見出した。ハロゲン原子を置換基に持つ分子ならびにピリジン環を持つ分子については、基底関数依存性が顕著であり、分極率の計算には aug-cc-pVTZ 関数が最適であることが分かった。ハロゲンをもつ置換ベンゼンでも同様に強い低振動数ラマンバンドが得られ、その強度は、α-原子の種類によるσ-軌道の違いではなく回転障壁の大きさとσ-結合の数に依存することを示した。すなわち、この σ-π 相互作用は環と置換基の立体効果に直接関与している。σ-π 相互作用が立体構造として強制的に付与されている、ひずみを含む架橋型分子である[2,2]-パラシクロファン<sup>1</sup>のラマン強度を計算し、ラマン強度に対する顕著な影響を確認した。

### (4) 多環芳香族炭化水素の振動計算

ベンゼン環が多数つながったアセン分子の基準振動計算を行い、ベンゼン環が数 10 個縮合した多環芳香族化合物と、グラファイトや炭素フラグメントなどのバルクに近い系との対応関係を探った。1 直線にベンゼン環のつながったアセン分子について、環が 17 個程度つながった系までの計算を行い、図 2 に示す振動分散曲線を構築した。ポリアセンの分散曲線は 4 つの対称種に分類され、同一対称種においてモードの混合が起こる。有限のアセン分子の赤外・ラマンスペクトルは、環が 5 つ程度を超えるとバンドの数が多くなり、隣接バンドの波数差が計算誤差に近くなり、帰属が難しくなる。しかし、この分散曲線を用いると振動数と遷移強度の点から系統的な知見が得られ、異なる対称種に属するモードとの比較ばかりでなく、環数の異なるアセン分子間での比較を可能にする。例えば、v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub> 分枝は所謂 Kekulé 振動と相関していることが明らかとなり、実測ラマンスペクトルにおける共鳴ラマン効果のモード依存性として説明された。

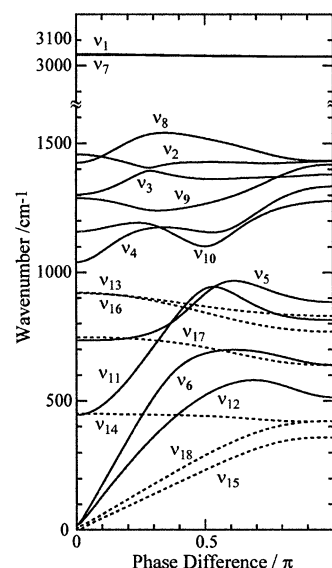


図 2. ポリアセンの振動分散曲線。点線は面外振動。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★[1] Y. Yamakita, Y. Isogai, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 104301 (2006). ★[2] F. Misaizu, M. Tsuruta, H. Tsunoyama, A. Furuya, K. Ohno, and M. Lintuluoto, *J. Chem. Phys.* **123**, 161101 (2005). ★[3] F. Misaizu, A. Furuya, H. Tsunoyama, and K. Ohno, *Clusters and Nano-Assemblies: Physical and Biological Systems*, ed by P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao, World Scientific, Singapore, 2005, p.89-95., H. Tsunoyama, K. Ohshimo, A. Furuya, W. Nakagawara, F. Misaizu, and K. Ohno, *ibid.*, p.387-392. ★[4] W. Nakagawara, H. Tsunoyama, A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno, *Int. J. Mod. Phys. B* **19**, 2502 (2005). ★[5] H. Tsunoyama, Y. Yasumura, K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D* **34**, 89 (2005). ★[6] 山北他, PACIFICHEM2005, 2005 年ハワイ Phys (#191) 0545. ★[7] 山北他, 日本化学会春季年会 西船橋 2006 年 1E5-18. ★[8] 美齊津他, PACIFICHEM2005, 2005 年ハワイ. ★[9] 鶴田他, PACIFICHEM2005, 2005 年ハワイ. ★[10] 堀他, 日本化学会春季年会, 2006 年船橋. ★[11] 鶴田他, 分子構造総合討論会 2005 東京. ★[12] 古屋他, 第 21 回化学反応討論会, 2005 年大阪.

# 遷移系列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）

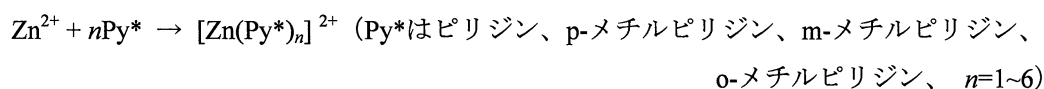
### 1 研究目的、内容

亜鉛は脱炭酸酵素や加水分解酵素の活性部位にあり、生命活動に必須のものである。また、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い。亜鉛を含む化合物の構造および亜鉛の配位数は、配位子の供与性とかさ高さに敏感に関係しており、その化学的性質に大きな影響を与える。このため、配位構造を決定する要因を明らかにすることが強く求められ、さまざまな研究がなされてきた。

我々は、ピリジン系溶媒中での亜鉛イオン配位化合物の配位構造と配位数に関して、ここしばらく研究を実施している。実験的立場からは、亜鉛に対するピリジン系化合物の配位数に関して異なった報告がある。稲田らによるとピリジン、*p*-メチルピリジン、*m*-メチルピリジン、*o*-メチルピリジンの順に溶媒和数が、6.2、5.9、5.3、4.3 と変化するとしている。一方、栗原らは *p*-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。我々は、これらの実験結果に対して理論的な解決を与えることを目的としているが、本年度までの研究で、ピリジン *o*-メチルピリジン、*m*-メチルピリジン、*p*-メチルピリジンすべてに関するデータを得ることができた。

### 2 研究方法、計算方法

昨年と同様に、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などを計算した。本研究での B3LYP 計算には、Gaussian98 と Gaussian03 を使用した。基底関数は、昨年度までの研究を考慮して亜鉛原子と窒素原子に 6-31+G\* を、炭素原子と水素原子に 6-31G\* を用いた。Gaussian での B3LYP 計算にあたっては、INT=GRID=ULTRAFINE オプションを用いた。配位化合物の安定化エネルギーは、Boys-Bernardi の counterpoise 法により、BSSE 補正を行った。結果さまざまな解析には MOLCAT、MOPLLOT および MOView を用いたのは、これまでと同じである。

### 3 研究成果

本来は、図やグラフを使用すると理解が容易であるが、紙数の関係で載せることができないため、理論的に求めた溶媒和構造の代表例として、*o*-メチルピリジンのと *m*-メチルピリジンの五配位体構造について説明する。*m*-メチルピリジンの場合には、配位中心周辺で五つのピリジン窒素原子がいわゆる三方両錐構造を形成している。昨年度報告したピリジン配位化合物や *p*-メチルピリジン配位化合物の場合と同様に、エカトリアル位でのピリジンの配位構造は、一つの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。これは、各々のピリジン環が、互いに最も立体反発の影響が小さくなるように配向した結果である。これに対して、*o*-メチルピリジンでは、*p*-メチルピリジンや *m*-メチルピリジンとは全

く異なる傾向を持つ。第一に、*o*-メチルピリジンの五配位体は四配位体に対する配位子交換反応の遷移状態である。なお、*o*-メチルピリジンの安定な五配位体は、四配位体に対してからはるかに離れたところの五番目の配位子がぶら下がったイオン-分子錯合体である。第二に、配位子交換反応の遷移状態としての五配位体の構造自体も、他のピリジン配位化合物の場合とは異なり、三方両錐構造にはなっていない。また四角錐構造ともいえない。*o*-メチルピリジン配位化合物でこのような構造変化が起る原因としては、亜鉛イオン上の電荷の変化の傾向、結合距離の変化の傾向などから、配位子の込み合いによる立体反発が電荷の移動を妨げることが原因と考えられる。

次に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調べたところ、*m*-メチルピリジン配位化合物の場合と*p*-メチルピリジン配位化合物の場合とはほとんど同じ変化の傾向であることがわかった。これに対して、*m*-メチルピリジン配位化合物の場合にはすでに三配位体から他のものとは隔たりができません、四配位体、五配位体となるにしたがって隔たりは著しくなる。エンタルピー変化について調べてみると同様の傾向が見られ、それにエントロピーの効果が加わると一層この傾向が顕著となる。

さらに、亜鉛上の Mulliken 電荷の変化について調べた。この場合も、*m*-メチルピリジン配位化合物と*p*-メチルピリジン配位化合物はほとんど重なった変化をする。これに対して、*o*-メチルピリジンの場合は、一配位体の段階で他のものとは目立って違う値になる。配位数が増えるにしたがっての変化について見ても、*o*-メチルピリジンの場合は三配位で極小値を取るのに対して、*m*-メチルピリジンと*p*-メチルピリジンの四配位体で極小値となり、*o*-メチルピリジン配位化合物では早い段階で、配位子から中心の亜鉛イオンへの電荷の流れ込みが止まる。込み合いが大きい構造が多く配位子の集合を妨げるためといえるが、逆に早い段階で中心電荷の中和ができるので、系全体の安定化を達成するために、多くの配位子が集まる必要がないためともいえる。また、配位数が大きくなると配位結合距離が長くなることも、配位子から亜鉛イオンへの電子の流れ込みが少なくなる原因となっており、別の言い方で説明するならば、エントロピー効果が重要になることで、配位結合形成が阻害され、電子の流れ込みによる安定化が起りにくくなるといえる。これらが実験で観測された配位子が *o*-、*m*-、*p*-メチルピリジンの各場合で異なった配位数の配位化合物となる原因であると考えられる。

各配位状態におけるこれらの研究結果は、亜鉛二価イオンにメチルピリジン系配位子を配位させていった場合、ピリジンの場合はほぼ六配位、*p*-メチルピリジンの場合は六配位または五配位、*m*-メチルピリジンの場合はほぼ五配位、*o*-メチルピリジンの場合は四配位となると見積もられ、栗原の実験よりも稲田らの実験に近い理論的予想を与える。

#### 4 発表、出版実績または予定

★ 「亜鉛二価イオンと *o*-および *m*-メチルピリジン配位化合物の配位構造に関する理論的研究」、和佐田 裕昭、橋本 智裕、和佐田（筒井）祐子、分子構造総合討論会、東京工業大学、東京、2005年9月

★ 「Theoretical study for the structures of Zinc(II) ions solvated by methylpyridine solvents」、和佐田 裕昭、橋本 智裕、和佐田（筒井）祐子、添田正樹、舟橋重信、International Congress of Quantum Chemistry、京都テルサ、京都、2006年5月

★ 「Theoretical Study of Bound Ligand Effects on Water-Exchange Reactions for Ions in the First Transition Series: Exemplified by Cr(III) and Fe(III) Ions」、和佐田（筒井）祐子、和佐田 裕昭、舟橋 重信、International Congress of Quantum Chemistry、京都テルサ、京都、2006年5月

# 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

○石田 俊正 (京都大福井センター)、相原惇一、平間睦、福富亮平、廣井貴弘 (静岡大理)

#### 1 研究目的

(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。

(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 方法・計算

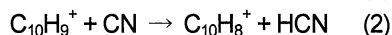
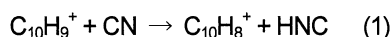
(1) IMLS法の部分では、 $n$  個の線形独立な基底を用いて、内挿点を基底の線形結合で表す。基底としては、核間距離の逆数  $Z = 1/R$  の2次までの多項式を用いた。座標に依存する展開係数を重みつき最小二乗法により決定することにより、内挿関数が得られる。実際には、IMLS法を内挿点のみに適用し、内挿点における (近似的な) 二次微分までを見積もり、二次微分までを使うCollinsらのShepard内挿法を適用する。O+HClについての*ab initio*計算は、aug-cc-pVQZ基底を用い、 $A'$  3状態、 $A''$  2状態に対し状態平均を取ったCASSCFを行い分子軌道を決定し、MRSDCIを行い、透熱化を行った。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 $V_1$ 、 $V_9$ 、 $V_{12}$ 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用いる点の数を変化させて、ポテンシャル面の記述の正確さを調べた。

(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<sup>+</sup>)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を探索した。プログラムはGaussian03を用いた。

#### 3 研究成果

(1) 内挿点の微分を表現するのに用いる点を500点、1,000点、2,000点、3,000点と変化させると、1,000点以上用いた際には全点を用いた場合と同様なポテンシャル面が得られることがわかった。微分を用いるのに点数の3乗の演算が必要なので大きな計算の節約が実現できることがわかった。透熱ポテンシャルの対角項 $V_{12}$ の表示があまりよくないので、今後基底の取り方を含めた検討が必要である。

(2) 昨年に引き続き、多環式芳香族炭化水素陽イオン(PAH<sup>+</sup>)が触媒となって、星間分子が生成する反応を追及した。ナフタレン陽イオンに水素原子が付加して1-ナフタレニウムイオンを生成し、それにシアノラジカル(CN)が反応する場合、次の2つの生成物が想定される。



B3LYP/6-31G(d,p)、MP2/6-31G(d,p)、KMLYP/6-311G(3df,2p) レベルの計算によると、反応(1)では、遷移状態の手前で分子間力によると思われる錯体を形成するが、遷移状態は出発物質のエネルギーより低く、反応は比較的容易に進行すると予想される。一方、反応(2)では、遷移状態の手前で錯体を形成しないが、数 kcal/mol の活性化エネルギーを必要とすると予想される。HNC が HCN より熱力学的に不安定であるにもかかわらず、宇宙で HNC が比較的多く観測されるのは、この種の多原子分子を触媒とする反応経路が関わっている可能性が想定される。

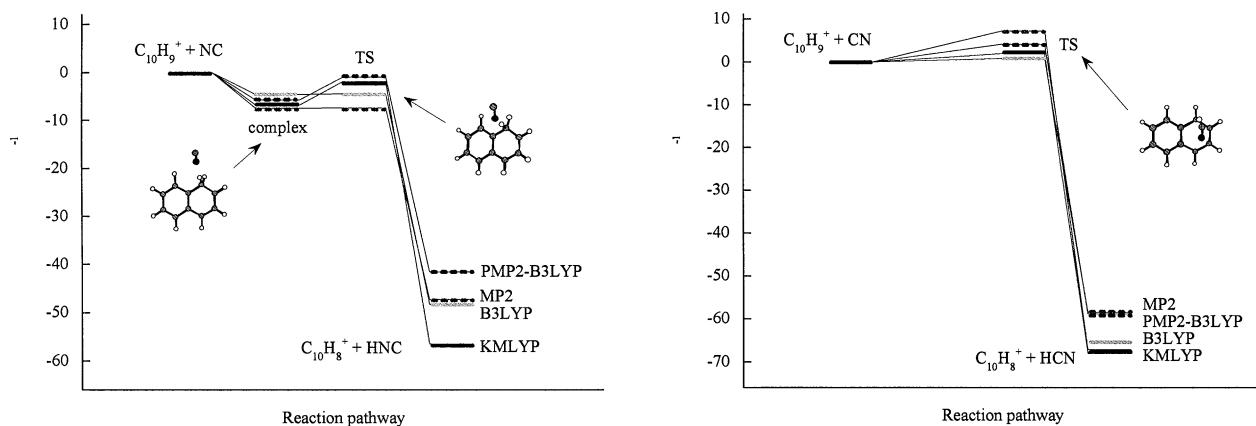


図 ナフタレンカチオンを触媒とした HNC 生成(左)・HCN 生成(右)反応。零点振動エネルギーを補正してある。

#### 4 発表・出版実績

- (1) Tamura, Nanbu, Nakamura, and Ishida Chem. Phys. Lett. 401(4-6), 487-491(2005).
- (2) ★田中、渡辺、石田、有機合成有機合成化学協会誌 63 巻 8 号 798-806(2005)
- (3) Nanbu, Ishida, Nakamura, Chem. Phys. 324(2-3), 721-732(2006).
- (4) 石田、南部、Schatz、第9回理論化学討論会 2005年5月
- (5) 田村、南部、中村、石田、第9回理論化学討論会 2005年5月
- (6) 田村、南部、中村、石田 化学反応討論会 大阪 2005年5月
- (7) 南部、石田、中村、化学反応討論会 大阪 2005年5月
- (8) 湖東、岡林、岡林、石田、谷本、第五回分子分光研究会 2005年5月
- (9) 田中、石田、モレキュラーキラリティー-2005年6月
- (10) ★Ishida, Czech-Japan symposium Prague, 2005年9月
- (11) 栖原、遠藤、尾崎、石田、片桐、江川、河東田、分子構造総合討論会 2005 1P177 東京 2005年9月
- (12) 南部、石田、中村、分子構造総合討論会2005 2D14 東京 2005年9月
- (13) 田村、南部、石田、中村、分子構造総合討論会2005 3A09 東京 2005年9月
- (14) 田村、南部、石田、中村、第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム (P4)、京都2005年11月
- (15) Aihara, Kanno, J. Phys. Chem. A, 109 (16), 3717-3721 (2005).
- (16) Aihara, Kanno, J. Mol. Struct. (Theochem), 722, 111 (2005).
- (17) ★Watanabe, Ishimaru, Mizorogi, Kiuchi, Aihara, J. Mol. Struct. (Theochem), 726, 11-16 (2005).
- (18) Aihara, Kanno, Ishida, J. Am. Chem. Soc., 127 (38), 13324-13330 (2005).
- (19) Aihara, J. Am. Chem. Soc., 128 (9), 2873-2879 (2006).
- (20) ★廣井、相原、第36回中部科学関係学協会支部連合秋季大会 (2K08)、静岡、2005年9月。
- (21) ★福富、相原、日本化学会第86春季年会 (2K4-51)、船橋、2006年3月。
- (22) ★廣井、相原、日本化学会第86春季年会 (1K2-25)、船橋、2006年3月。

# 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。本報告では、(3) の研究プロジェクトについて述べる。

2,2'-ビピリジン環を含むジシアノテトラアザマクロサイクルは、リチウムイオンとの選択的な錯形成を利用したリチウムの膜輸送や化学センサーとしての観点から、化学的に興味深い特徴をもつ。また近年、亜鉛イオンとの錯形成において、塩の濃度や pH 変化による可逆的な色の変化が見出され、カラー-スイッチング分子として注目されている。本研究では、Ibrahim らにより報告された[1]新規分子を対象とした。図1にその構造式を示す。実験的には、立体構造は明らかでない。リチウムイオンと亜鉛イオンの錯形成反応における構造変化や電子構造の特徴を明らかにするために、ジシアノマクロサイクル及びその金属錯体の構造と電子遷移に関する量子化学計算を行った。溶媒効果についても検討した。

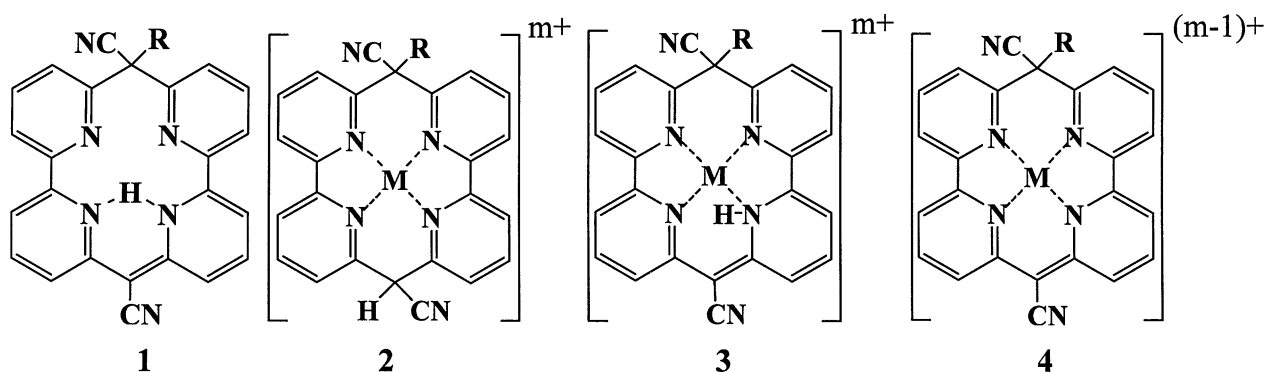


図1 マクロサイクルおよびその金属錯体の構造式。 a: M=Zn, m=2; b: M=Li, m=1; R=n-butyl

### 2 研究方法、計算方法

マクロサイクルおよびそのリチウム錯体と亜鉛錯体の構造最適化計算を RHF/3-21G、RHF/6-31G\*、B3LYP/6-31G\* を用いて行った。シアノ基とアルキル基の配向を系統的に変化させて安定な構造を探索した。B3LYP/6-31G\* 最適化構造を用いて遷移エネルギーおよび振動子強度を ab initio CIS 法、時間依存密度汎関数法(TDDFT)により算出した。溶媒効果を PCM 法により取り込んだ。使用プログラムは、Gaussian03 である。

### 3 研究成果

DFT 法(B3LYP/6-31G\*)によるマクロサイクルおよびその亜鉛錯体の構造最適化計算の結果を図2に示す。図1の構造式と矛盾しない安定構造が得られた。シアノ基に対して、アルキル基がゴーシュ型に配向した構造が安定となる。

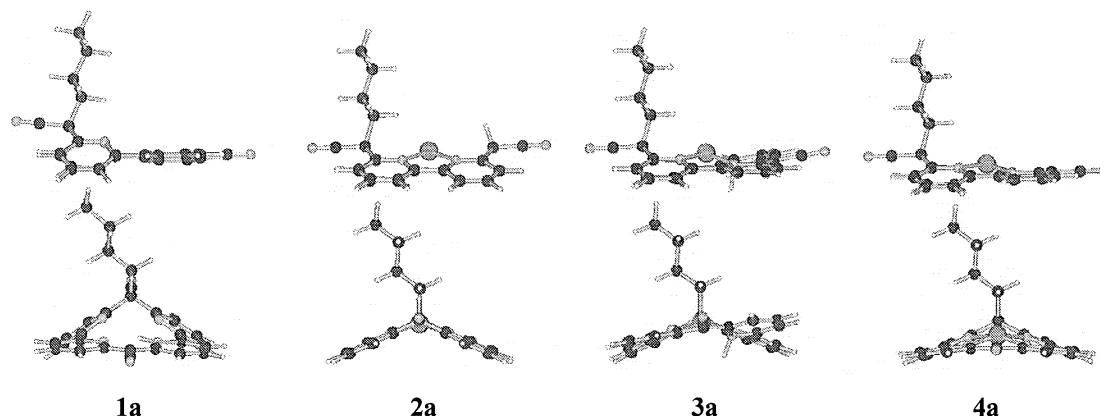


図2 DFT 計算による最適化構造。2つの方向からみた図を上下に示してある。

類似の構造式をもつリチウム錯体と亜鉛錯体では、それぞれほぼ骨格が重なり合うほどの構造類似性があることがわかった。また、錯形成による構造の変化と電子遷移変化の特徴を説明づけることができた。これらの錯体の内、環内にプロトンを含むリチウム錯体 **3b** は観測されておらず、その理由は明らかでない。このことを結合エネルギーと双極子モーメントの値を比較することにより考察した。安定な亜鉛錯体 **3a** に対して、リチウム錯体 **3b** の結合エネルギーが3分の1以下の大きさであり、錯形成に不利であること、またリチウム錯体 **3b** の双極子モーメントが小さいために極性溶媒中での安定化が小さいことが考えられる。

PCM 法により溶媒効果を取り込んだ電子遷移の計算では、UV スペクトルの実験結果を半定量的に再現した。さらに、スペクトルの特徴を分子軌道の特徴の観点から説明することができた。

[1] Ibrahim, R.; Tsuchiya, S.; Ogawa, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12174.

#### 4 発表、出版実績または予定

K. Miyamoto, K. Takano, and Y. Fukuda *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2124-2129 (2005)

K. Ueno-Noto, M. Hara-Yokoyama, and K. Takano *J. Comput. Chem.*, **27**, 53-60 (2006).

★Z. Zhenxia, A. Furuhashi, K. Takano, S. Tsuchiya, S. Ogawa, to be submitted.

★朱、鷹野、小川 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)

小川、鷹野、横山 日本糖質学会年会、2005年7月大津

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

宮本、鷹野、福田 錯体化学討論会、2005年9月新潟

★朱、鷹野、小川 分子構造総合討論会、2005年9月東京

西村、鷹野 分子構造総合討論会、2005年9月東京

西村、鷹野 情報化学討論会、2005年11月大阪

小川、大山、横山、鷹野 情報化学討論会、2005年11月大阪

★M. Atsumi, C. Daniel, L. González PACIFICHEM2005, Hawaii, USA, Dec., 2005

西村、鷹野 日本化学会春季年会、2006年3月船橋

# 大環状人造蛋白質における両極性イオン捕捉機構の第一原理電子論と ホスト・ゲスト・ナノ科学

## Theoretical study on host-guest nano-science in artificial proteins

○武田 京三郎、村口 正和、宮城島 規（早大理工）

### 1 研究目的、内容

我々は第一原理電子論を基に、新奇物質材料の電子物性を理論計算により探索する研究を行っている。本年は特にアミノ酸からなるナノオーダーの人工タンパク質（ペプチドナノチューブ、PNR）に着目し、その両性イオン補足性能に関して電子論的考察を行った。さらに同物質群の励起状態に関しては、特に光励起下での電子構造並びに分子構造に焦点を絞り検討を行った。

### 2 研究方法、計算方法

まず第一に、基底状態の PNR が各イオンゲストを捕捉した際の安定構造並びに電子状態を明らかにした。第二に、PNR が励起されることにより、各イオンゲストに対する捕捉形態及び捕捉能に変化が生じる可能性を理論的に探った。

各系における安定構造及び電子状態を詳細に議論するため、分子軌道法プログラム Gaussian98 及び Gaussian03 を使用した。計算方法として、基底状態に対しては RHF/6-31G\*\*を、一電子励起状態に対しては UHF/6-31G\*\*及び CIS/6-31G を用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 ペプチドナノリングにおけるイオン補足過程の電子論

PNRはアミノ酸連鎖骨格が閉環構造をとったナノオーダー人工蛋白質である（図1）。我々は第一原理電子論を用いて、その安定分子構造並びに期待される電子物性を探っている。本物質群の特徴にリング分子面外方向に酸素並びに水素が突出する構造が挙げられる。隣接 PNRはこの特徴を用いて互いに水素結合により凝集してナノオーダーのチューブ構造を形成するが、今回はその静電性によるイオン補足能の可能性に着目した。

補足イオン種としてアルカリ金属（+1価）、アルカリ土類（+2価）およびハロゲン類（-1価）を想定し、それぞれ三種のイオンを導入した。非経験分子軌道計算によりその安定構造並びに電子状態を理論的に探った。その結果、補足イオンゲストと PNR ホストとの構造的関係は三種に大別されることが明らかとなった（図2）。一つはイオンゲストを PNR 直上で補足する火山型、他は PNR 内で捉える土星型、そして残りは PNR 自身が変形しイオンゲストを包み込むワッフル型である。さらにこの包摂構造の特徴は PNR 半径とイオン半径の比  $\gamma$  で分類でき、 $\gamma$  が 1 以上は火山型、0.4 未満はワッフル型、残りが土星型であることも明らかとなった（図3）。

一方安定構造の電子状態をイオン補足前後に関して算出することにより、電子論的には以下のことが解明された。三種のゲストイオンの荷電状態それぞれに応じて、PNR 由来の分子軌道は一様にエネルギーシフトを生じてた。これは三種のイオンゲストは自身が発する静電場を PNR に与え、両者間で静電相互作用により系の安定化を図っていること意味する。

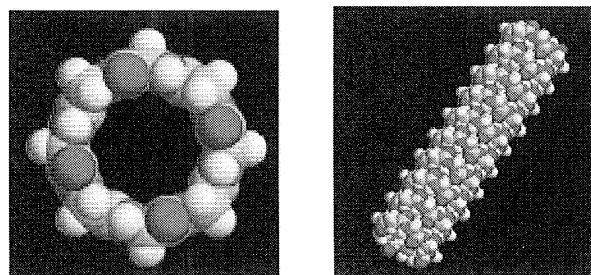


図1. PNRとそのチューブ構造

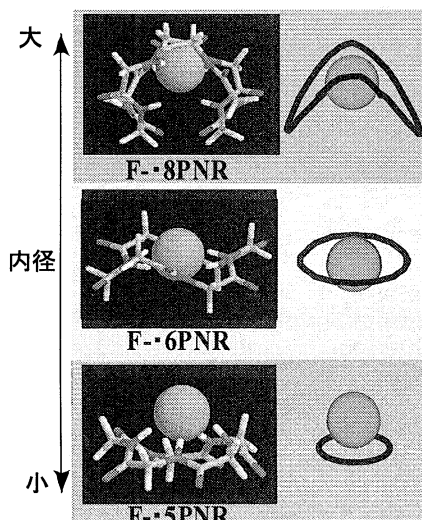


図2. 捕捉イオンゲストに対する PNR ホストの三種のイオン捕捉構造



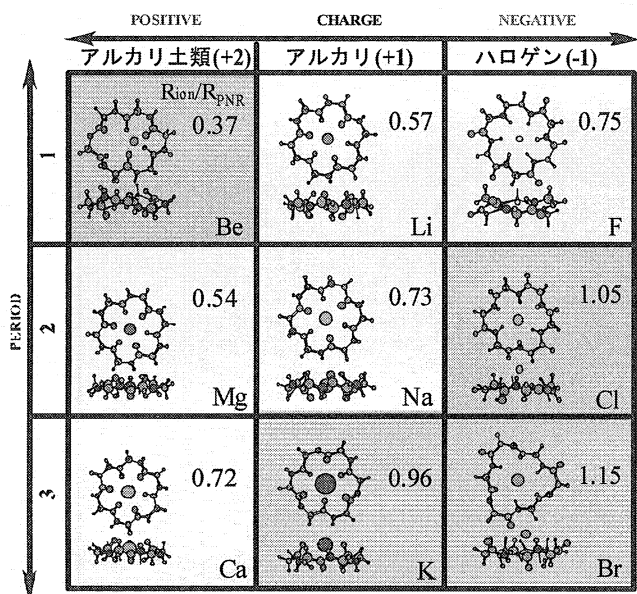


図3. 基底状態での PNR と各種イオンとの複合体分子構造

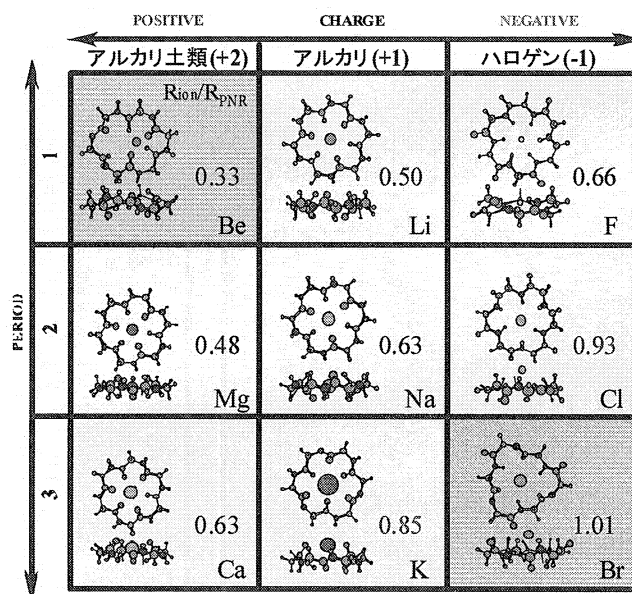


図4. 二電子励起状態での PNR と各種イオンとの複合体分子構造

### 3.2 PNRの励起電子構造

$n$  残基からなる安定PNRは $S_n$ 対称を示し、その電子構造の特徴はHOMOおよびLUMOはリング面内 $\pi$ 性結合を有している。またその既約表現は例えば $n=6$ ではそれぞれ $A_g$ と $A_u$ である。このため光励起によりHOMO-LUMO電子遷移が可能である。本研究では光励起を意識して一電子励起状態での電子構造を理論的に検討した。

まずUHF法により1電子あるいは2電子を基底状態HOMOからLUMOに強制励起した時の電子構造を明らかにした。電子励起の特徴は安定分子構造に良く現れていた。LUMOへの電子励起に伴うs-c-f過程により電子受容軌道は安定化されるが、当該軌道は隣接アミノ酸残基の炭素間で $\pi$ 性反結合状態をとっているため、この軌道安定化は分子構造的には内径の増大を誘発する。これはPNR光励起により、これまで火山型で補足されたイオン種も土星型で補足される可能性を示唆する(図4)。一方励起エネルギーは、基底状態HOMO-LUMOエネルギー差15.1 eVに比べ、10.8 eVに減少した。

LUMO以上の電子状態のエネルギー密度の稠密性を考え、励起状態に対する電子相関を考慮した。ここでは配置間相互作用による一電子励起(s-c-i)の範囲での考察を行った。UHF近似内では光励起によりPNR内径の拡大が予想され、イオン捕捉能が光励起により可変されることが理論予測されたが、電子相関に伴う他の多くの一電子励起電子配座の混入により、s-c-i内では光励起によるPNRの構造変化はむしろ曖昧となった。

## 4 発表と出版実績

★成田、武田; Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 2628 (2006). ★永井、中西、岡本、武田、古川、白井、三原; Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 7654-7661 (2005). ★岡本、山田、宮崎、中西、武田、白井、小幡谷、三原、畔原、水谷、橋本、山口、平山; Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 8240 (2005). 小磯、村口、武田、渡辺; Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 4252 (2005). 浅利、武田、田村; Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 2041-2050 (2005).

# 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17年度には、以下に示す研究を行った。

### 2 振動数ゆらぎと分子間振動カップリングを同時に取り入れた時間領域計算法による 液体 *N,N*-ジメチルホルムアミドの偏光ラマン・2次元赤外スペクトルの理論的解析

液体中における分子振動励起は、分子間の共鳴的な振動カップリング（振動ハミルトニアン<sup>(1)</sup>の非対角項）の大きさに応じて、複数の分子に非局在化する。この非局在化に由来する現象として、振動スペクトル（振動数領域）のノンコインシデンス効果（NCE）や、過渡赤外吸収強度の異方性の速い減衰（時間領域）が知られている [1]。一方、液体中の分子間相互作用とダイナミクスによって、各分子の分子振動数（振動ハミルトニアン<sup>(1)</sup>の対角項）には揺らぎが引き起こされ、振動バンドの広がりとして観測されるほか、振動励起の非局在化を阻害する。そこで、これら2つのファクターによって、液体の振動スペクトルなど分光シグナルがどのように変化するかを知ることは、液体系の構造・ダイナミクスや振動励起の挙動を分光シグナルから見積もるために重要である。本研究では、液体 *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）のアミド I バンドを例にとり、時間領域の表式を用いた計算を行うことにより、この点を定量的に検討した。

#### 2.1 計算方法・理論

計算は、液体 DMF（128 分子系）を対象に、MD/TDC/WFP 法 [2] を拡張した方法を用いて行った。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  $t=0$  におけるアミド I モードのラマン励起波動関数  $|\psi^{(R)}(0)\rangle$ （128 次元のベクトル）を振動ハミルトニアン  $H(t)$  によって時間発展させる。各分子の振動数シフトや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、 $H(t)$  は液体構造の時間変化に伴って変化する。そこで、 $|\psi^{(R)}(t)\rangle$  の時間発展は、MD の time step ( $\Delta t$ ) ごとに計算しなおす  $H(t)$  を用いて、 $|\psi^{(R)}(t+\Delta t)\rangle = \exp[-i\Delta t H(t)/\hbar] |\psi^{(R)}(t)\rangle$  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) を用いて計算できる相関関数をフーリエ変換することによって計算する。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（1350 点）とることにより、スペクトルの統計平均を得た。同様にして、赤外励起波動関数を時間発展させることにより、過渡赤外吸収強度の異方性の挙動や 2次元 IR スペクトルを計算した。2次元 IR スペクトルについては、計算資源の問題から、32 分子系を対象とした計算を行った。

## 2.2 結果と考察

ラマンスペクトルを計算した結果, NCE の大きさは  $14.5 \text{ cm}^{-1}$  となった。これは, 実験結果 ( $14\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$  [3]) と良く一致する。また, 気相状態からの振動数シフトやバンド幅も, 実験と比較的良く一致した。そこで, 同じ振動ハミルトニアンを用いて, 過渡赤外吸収強度の異方性の挙動を予測した。分子間の共鳴的な振動カップリングによる振動励起の非局在化のために, 過渡赤外吸収強度の異方性が,  $1 \text{ ps}$  で  $0.4$  から約  $0.04$  までというように速く減衰することがわかった。この間に振動励起は  $10$  分子程度にまで非局在化する。

さらに, この振動ハミルトニアンを用いて, 2次元 IR スペクトルを計算した。結果を図 1 に示す。ここから, (1) 2次元赤外スペクトルの 2つの振動数軸に対応する 2つの時間間隔における振動励起波動関数が rephasing の関係にあるときには, 振動励起の非局在性の影響がスペクトルの強度分布にはっきりと見られること, (2) 偏光条件を  $zzzz$  としたスペクトルと  $zxxz$  としたスペクトルの差 ( $S_{zzzz} - 3 S_{zxxz}$ ) をとることにより, その影響をさらに明確にできること, (3) 2つの時間間隔における振動励起波動関数が non-rephasing の関係にあるときにも, 振動励起の非局在性の影響を見ることはできるが, rephasing の場合ほど明確ではないこと, がわかる。

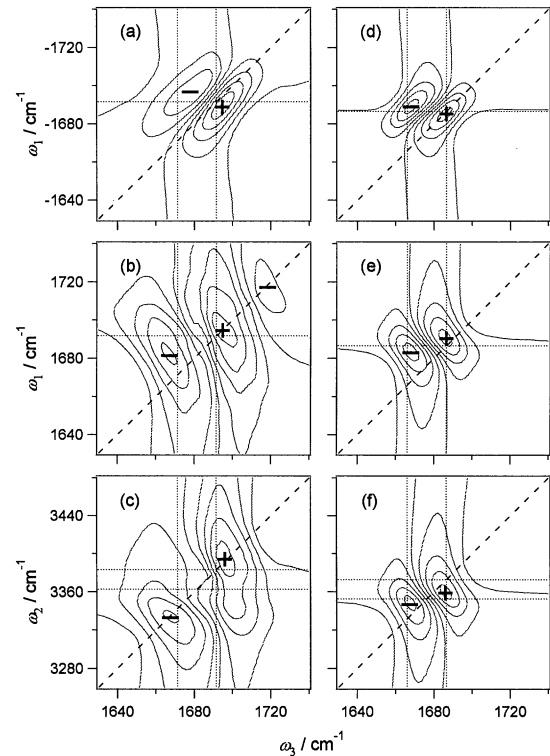


図 1 : (a–c) 液体 DMF のアミド I バンドを対象に計算した 2次元赤外スペクトル (実部,  $zzzz$  偏光) と, (d–f) 分子間の振動カップリングが無い場合の対応するスペクトル。(a) および (d): タイプ I 過程 (rephasing), (b) および (e): タイプ II 過程 (non-rephasing), (c) および (f): タイプ III 過程 (two-quantum)。

[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] M. G. Giorgini, M. Musso, A. Asenbaum, and G. Döge, *Mol. Phys.* **98**, 783 (2000).

## 3 $N,N$ -ジメチルホルムアミド/四塩化炭素混合液体のラマンスペクトルと液体構造

液体 DMF を四塩化炭素で希釈すると, DMF 分子間の距離が離れるために, NCE の大きさが小さくなるが [3], それと同時に, isotropic 成分の高振動数側に肩が現れるようなバンド形の変化が見られる。本研究では, こうしたスペクトル上の変化が液体構造とどのように関係しているのかについて, 上述した方法を用いた計算により検討した。

### 3.1 計算方法・理論

計算方法は, 2.1 に記したものと同様である。計算対象とした液体は, DMF の体積分率が  $\phi_{\text{DMF}} = 1.0, 0.7, 0.4, 0.1$  の 4 種である。

### 3.2 結果と考察

計算から得られた NCE の大きさ (バンドの 1 次モーメントをもとにした値) は,  $\Phi_{\text{DMF}} = 1.0, 0.7, 0.4, 0.1$  においてそれぞれ,  $14.9, 12.2, 9.5, 5.5 \text{ cm}^{-1}$  である。これらは, 実験値 ( $14.6, 12.0, 9.1, 4.2 \text{ cm}^{-1}$ ) [3] と比較して, 良い一致を示している。

計算したラマンバンドには,  $\Phi_{\text{DMF}} = 0.4$  および  $0.1$  において (図 2), 実験と同様に (但し誇張された形で), isotropic 成分の高振動数側に肩が現れる。そこで,  $\Phi_{\text{DMF}} = 0.1$  の場合を対象として,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  を境にして高振動数側と低振動数側に分け, それぞれの intensity-carrying modes (ICMs) [4] の振幅を解析した。その結果, 高振動数側の肩は  $\text{CCl}_4$  に多く囲まれた DMF に由来すると推察された。

[4] H. Torii, *J. Comput. Chem.* **23**, 997 (2002).

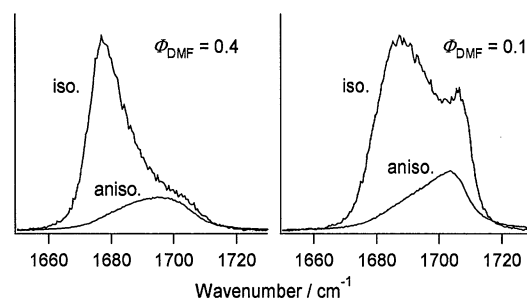


図 2 : DMF/ $\text{CCl}_4$  混合液体 (体積分率  $\Phi_{\text{DMF}} = 0.4, 0.1$ ) のアミド I バンドを対象に計算した偏光ラマンスペクトル。

## 4 液体 $\text{H}_2\text{O}$ における振動モードの非局在性と線形・非線形振動スペクトルの解析

水 (液体  $\text{H}_2\text{O}$ ) の OH 伸縮振動バンドについては, 過渡赤外吸収強度の異方性が極めて速い減衰を示し, 且つその速度は  $\text{D}_2\text{O}$  で希釈することにより大幅に減速することが, 観測されている [5,6]。また, 偏光ラマンスペクトルも, 特徴的なプロフィールを示す [7]。本研究では, これら分光シグナルの特徴と分子間相互作用およびダイナミクスとの関係を検討した。

### 4.1 計算方法・理論

この場合も, 計算方法は 2.1 に記したものと同様である。但し, 考察対象となる振動モードが 1 分子に複数存在するケースへの拡張を行った。

### 4.2 結果と考察

計算の結果得られた過渡赤外吸収強度異方性の時間依存性を, 図 3 に示す。減衰速度 (実験値 [6] :  $75 \text{ fs}, 700 \text{ fs}$ ) などの点において, 計算は実験を比較的良く再現していることがわかる。DMF のアミド I バンドの場合 ( $\sim 500 \text{ fs}$ ) と比較すると, 水 (液体  $\text{H}_2\text{O}$ ) の O-H 伸縮振動バンドの方が減衰速度がかなり速いということがわかる。

こうした分光シグナルの挙動が, 振動励起の非局在性をどのように反映しているのかを検討するために, 振動励起の非局在性の時間依存性を表す量として

$$d(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left( \sum_{k=1}^N |z_{kj}(t)|^4 \right)^{-1} \right\rangle \quad (1)$$

を計算した。ここで,

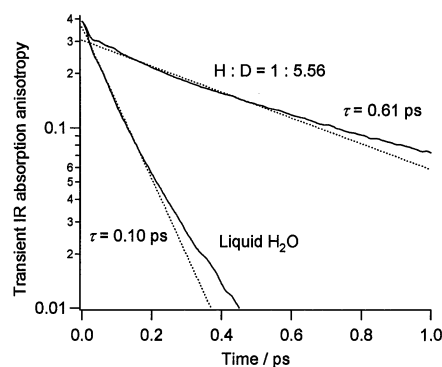


図 3 : 水の O-H 伸縮振動バンドの, 過渡赤外吸収強度異方性の時間依存性 (計算値)。

$$z_{kj}(t) = \langle x_k | \exp_+ \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau) \right] | x_j \rangle \quad (2)$$

であり、 $|x_j\rangle$  は  $j$  番目の振動子に局在した振動励起を表す。結果を図4に示す。アセトンの C=O 伸縮、DMF のアミド I、水の O-H 伸縮の順に、振動励起が非局在化する速度が大きくなることがわかる。これは、NCE の大きさや過渡赤外吸収強度の異方性の減衰速度に見られる傾向と一致する。

[5] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999).

[6] M. L. Cowan et al., *Nature* **434**, 199 (2005).

[7] J. R. Scherer, M. K. Go, and S. Kint, *J. Phys. Chem.* **78**, 1304 (1974).

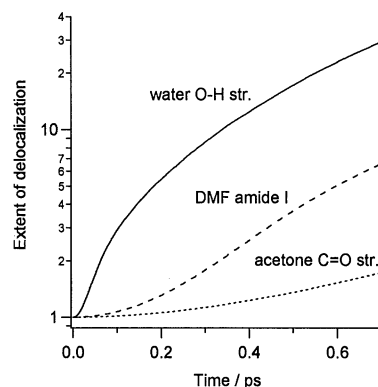


図4：水の O-H 伸縮、DMF のアミド I、アセトンの C=O 伸縮振動モードを対象に計算した、振動励起の非局在性の時間依存性 [ $d(t)$ , Eq (1)]。

## 5 発表実績・原著論文（平成17年度）

- ★ M. G. Giorgini, M. Musso, and H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **109** (26), 5846–5854 (2005).
- ★ H. Torii, M. Musso, and M. G. Giorgini, *J. Phys. Chem. A* **109** (34), 7797–7804 (2005).
- ★ H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **414** (4–6), 417–422 (2005).
- ★ M. Musso, M. G. Giorgini, H. Torii, R. Dorka, D. Schiel, A. Asenbaum, D. Keutel, and K.-L. Oehme, *J. Mol. Liq.* **125** (2,3), 115–122 (2006).
- ★ H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110** (14), 4822–4832 (2006).
- ★ 鳥居, 第9回理論化学討論会, 2005年5月, 京都。
- ★ 鳥居, The 3rd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-3), August 2005, Delavan (USA).
- ★ 鳥居, Annual Meeting of the European/Japanese Molecular Liquids Groups (EMLG/JMLG), September 2005, Prague (Czech).
- ★ 鳥居, 分子構造総合討論会, 2005年9月, 東京。
- ★ 鳥居, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2005, October 2005, Loutraki (Greece).
- ★ 鳥居, Musso, Giorgini, 第28回溶液化学シンポジウム, 2005年11月, 京都。
- ★ 鳥居, 第19回分子シミュレーション討論会, 2005年11月, 岡崎。
- ★ 鳥居, 日本分光学会赤外ラマン分光部会シンポジウム「振動分光の可能性を探る」, 2005年12月, 大阪。
- ★ 鳥居, 第7回近赤研セミナー「液体の構造スケールと分子間相互作用」, 2005年12月, 三田。
- ★ 鳥居, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月, 船橋。

# 核酸合成における保護・脱保護法の開発

## Development of the methodologies for protection and deprotection in nucleic acids

○安藤香織（琉球大学教育）

### 1 研究目的

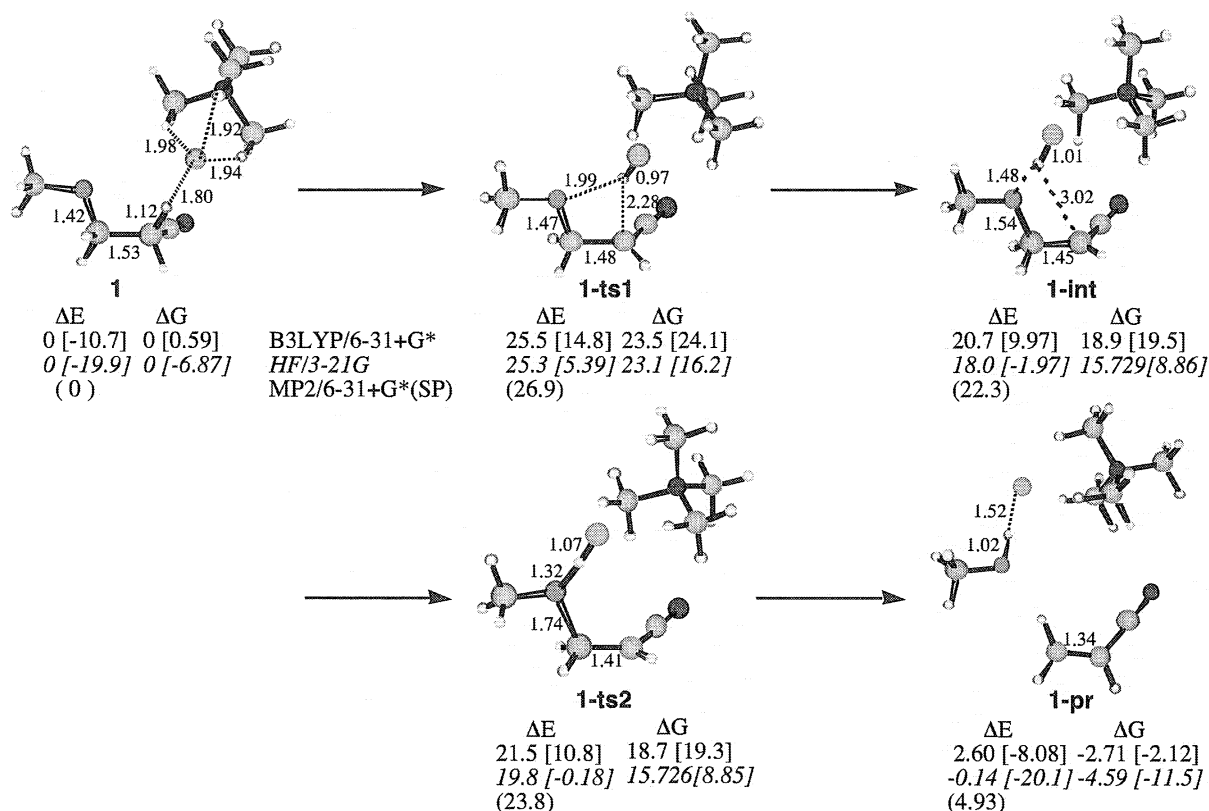
ゲノムプロジェクトの進展によって、遺伝情報の医療への応用が大きな注目を集めるようになってきた。その中心となる核酸は、水酸基、アミノ基、リン酸ジエステル基、塩基部分など反応性に富む官能基を多数有する生体高分子であるため、核酸分子をその構成単位ヌクレオシドから出発して化学合成するためには工夫が必要となる。そのためには、反応性官能基へ保護基を導入して反応不活性な形に変えた後、リン酸ジエステル結合生成を行い、さらにその後に保護基の選択的な除去を行わなければならない。この目的で核酸合成に良く用いられる水酸基及びリン酸ジエステル基の保護基である 2-シアノエチル基は通常オリゴヌクレオチド鎖構築後熱濃アンモニア水処理により除去されている。しかし、不安定な修飾塩基を有する核酸分子やリン酸部修飾 DNA 類縁体では分解してしまうものも多く、定法では合成が困難である。より緩和な条件での脱保護の方法の検討が求められている。最近、東京工業大学関根らは 2'位に 2-シアノエチル基をもつ RNA 誘導体が THF 中  $\text{Bu}_4\text{NF}$  により極めて容易に、かつ選択的に除去されることを見出した。本研究では分子軌道計算により、脱離能の低い RNA 誘導体アルコールがあまり強くない塩基である  $\text{Bu}_4\text{NF}$  によってどのように脱離反応を起こすのかを明らかにすることを目的とした。

### 2 研究方法、計算方法

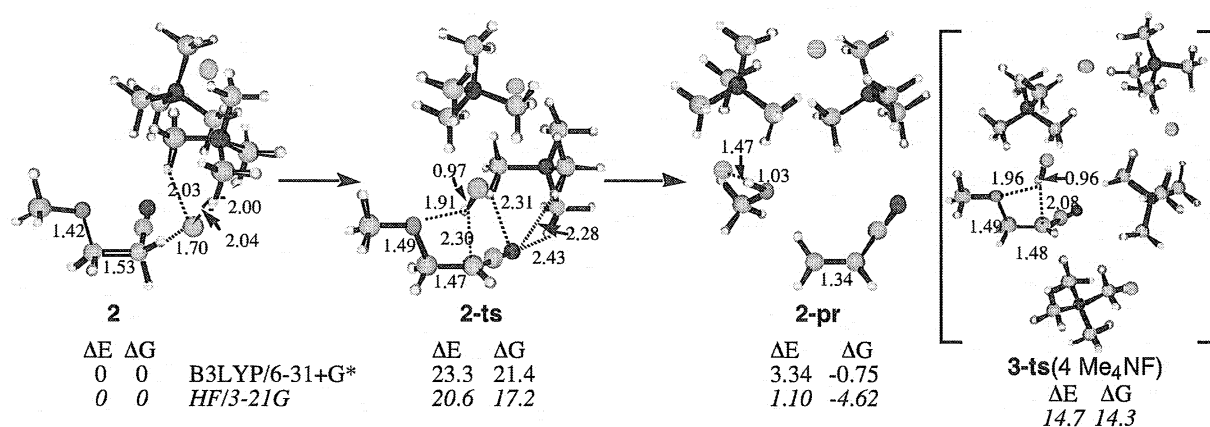
計算はすべてガウシアン 9 8 および 0 3 プログラムを用い、計算方法としては B3LYP/6-31+G\*により行った。Gibbs 自由エネルギーは -78℃、1.00 気圧での値であり、零点エネルギーについては B3LYP のスケール因子が 1 に近いため補正を行っていない。遷移状態構造の振動解析は全てただ一つの imaginary frequency を与えた。出発物質と反応生成物の構造は遷移状態構造からの IRC 計算から得られ、それらの振動解析では harmonic frequencies のみを与えた。

### 3 研究結果

2'位に 2-シアノエチル基をもつ RNA 誘導体と  $\text{Bu}_4\text{NF}$  との反応のモデルとして、3-methoxypropiononitrile と  $\text{Me}_4\text{NF}$  との反応の解析を行った (Figure 1)。シアノ基の  $\alpha$ -水素は  $\text{Me}_4\text{NF}$  で 23.5 kcal/mol の活性化エネルギーで引き抜かれ、中間体 **1-int** が生成した。この過程は脱プロトン化と言うよりも炭素から酸素へのプロトン移動と言った方が妥当であった。アンチペリプラナー配置での協奏的な脱プロトン化と  $\beta$ 脱離を起こそうとしたが、エネルギーが増大するだけで安定構造は得られなかった。**1-int** からの C-O 結合の開裂は容易におこりアクリロニトリルとメタノールが生成する。反応の律速段階は **1-ts1** であった。生成物は出発物質複合体よりも 2.71 kcal/mol 安定で MP2/6-31+G\*でエネルギー計算を行った所、B3LYP の結果とほぼ同じであった。実際の実験では約 100 当量もの  $\text{Bu}_4\text{NF}$  が用いられているため、過剰の試薬の影響を調べた (Figure 2)。2 分子の  $\text{Me}_4\text{NF}$  存在下、炭素から酸素へのプロトン移動は同様に起こり、活性化エネルギーはわずかに低くなった (21.4 kcal/mol)。これは遷移状態において、 $\text{Me}_4\text{N}^+$  の一つがシアノ基に配位し、反応を活性化しているためと考えられる。さらに、4 分子の  $\text{Me}_4\text{NF}$  存在下でのプロトン移動の遷移状態構造を HF/3-21G レベルで求めた所、活性化エネルギーは 14.3 kcal/mol となった。HF/3-21G レベルでは 1 分子および 2 分子の  $\text{Me}_4\text{NF}$  存在下での計算でいずれも B3LYP/6-31+G\* とほぼ同様の遷移状態構造を与え、かつ、活性化

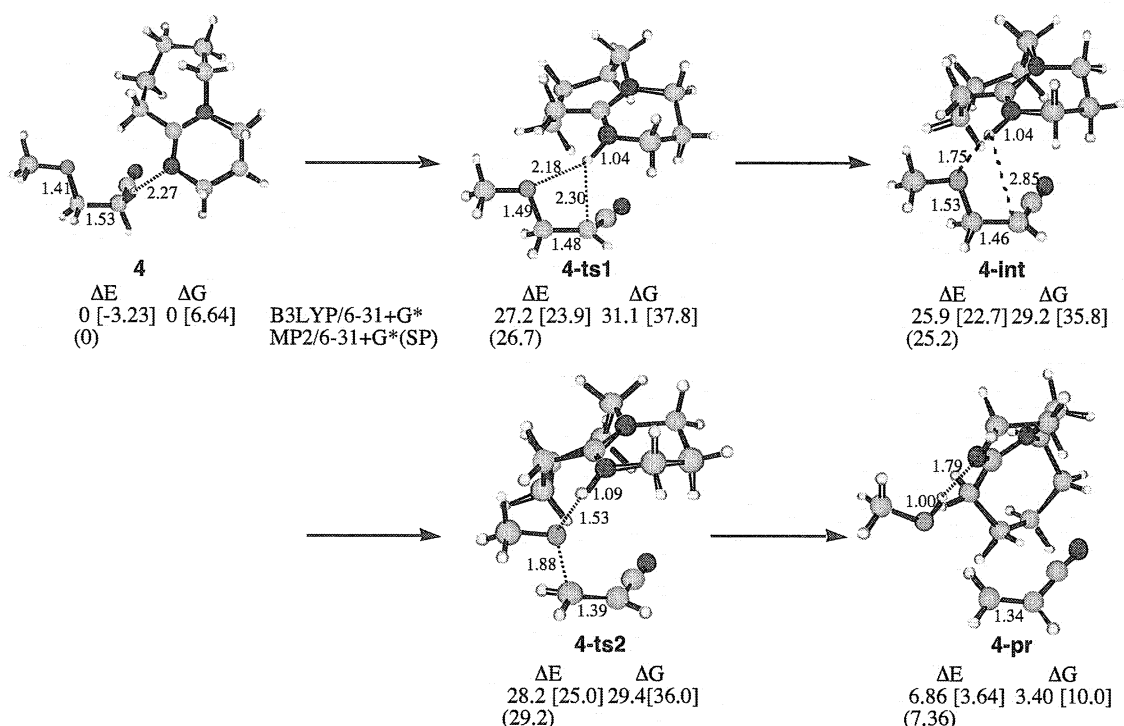


**Figure 1.** The reaction pathway of the cleavage of cyanoethyl group in 3-methoxypropiononitrile by  $\text{Me}_4\text{NF}$  (B3LYP/6-31+G\*).  $\Delta E$  and  $\Delta G$  are the relative energies and the Gibbs free energies at 298.15 K, respectively (kcal/mol). The italic values and the values in parentheses are the energies of HF/3-21G and MP2/6-31+G\*/B3LYP/6-31+G\*, respectively. The values in square brackets are the energies based on the total energy of  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  and  $\text{Me}_4\text{NF}$ .



**Figure 2.** The reaction pathway of the cleavage of cyanoethyl group in 3-methoxypropiononitrile in the presence of two  $\text{Me}_4\text{NF}$  molecules (B3LYP/6-31+G\*).  $\Delta E$  and  $\Delta G$  are the relative energies and the Gibbs free energies at 298.15 K, respectively (kcal/mol). The italic values are the energies at the HF/3-21G level. **3-ts** is the transition structure in the presence of 4  $\text{Me}_4\text{NF}$  molecules (HF/3-21G).

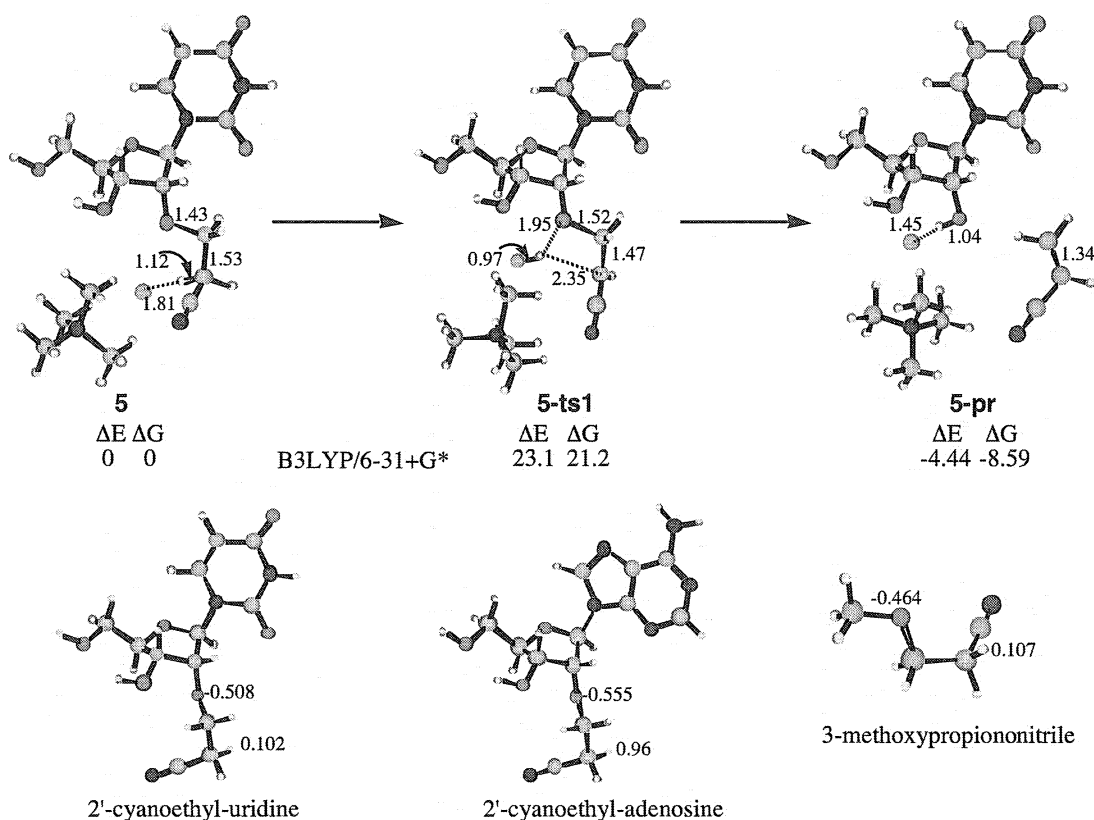
エネルギー活性化エネルギーは 23.1 (1  $\text{Me}_4\text{NF}$ )、17.2 (2  $\text{Me}_4\text{NF}$ ) そして 14.3 kcal/mol (4  $\text{Me}_4\text{NF}$ ) と減少していた。2つの  $\text{Me}_4\text{N}^+$  がシアノ基に配位して活性化しているため、反応速度は過剰の  $\text{Me}_4\text{NF}$  の存在下劇的に高くなることが予想される。比較の為に、代表的アミン塩基である DBU と 3-methoxypropiononitrile との反応の解析を行った (Figure 3)。プロトン移動は同様に起こったが、活性化エネルギーは 31.3kcal/mol と



**Figure 3.** The reaction pathway of the cleavage of cyanoethyl group in 3-methoxypropionitrile by DBU (B3LYP/6-31+G\*)(kcal/mol). The values in parentheses are the values of MP2/6-31+G\*/B3LYP/6-31+G\*. The values in square brackets are the energies based on the total energy of MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN and DBU.

高く、さらにカチオン種の配位により活性化エネルギーが下がることも期待できない。**4-int**からのC-O結合の開裂は容易に起こり、律速段階は**4-ts1**であった。生成物**4-pr**は出発物質錯体**4**よりもエネルギーが3.40 kcal/mol高かった。これら得られた結果は2'位に2-シアノエチル基をもつRNA誘導体の脱2-シアノエチル化反応がDBUでは実験的に起こらないことと一致している。これらの構造のMP2/6-31+G\*でのエネルギーもB3LYPの結果とほぼ同様であった。DBUで生成物のエネルギーの方が高く、Me<sub>4</sub>NFでは生成物の方が安定になる理由を明らかにするために、メタノールとDBUおよびMe<sub>4</sub>NFとの水素結合の強さを比較した。水素結合したDBU-MeOHのエネルギーとそれぞれ単独のエネルギーの和との差は-9.40 kcal/molで、一方、水素結合したMe<sub>4</sub>NF-MeOHのエネルギーとそれぞれ単独のエネルギーの和との差は-16.7 kcal/molであった。このように強いMe<sub>4</sub>NF-MeOH水素結合が生成物および遷移状態を安定化し、さらにカチオン種によるシアノ基の配位によりさらに大きく活性化エネルギーが下がるために反応が容易になっていることが考えられる。さらに、2-シアノエチル基を2'位に持つRNA誘導体の反応性を見るために、2'-cyanoethyl-uridineについてMe<sub>4</sub>NFとの計算を行った (Figure 4)。プロトン移動は同様に起こり、中間体を経ることなく生成物**5-pr**を与え、活性化エネルギーは21.2kcal/molで対応する**1-ts1**と比べ反応しやすいことが分かった。さらに反応性を比較するためにB3LYP/6-31+G\*で得られた構造の電子密度計算 (MP2/6-31+G\*, pop=CHelpG) を行い、結果をFigure 4の下部部分に示した。2'-O-cyanoethyl-adenosineは実験的に対応するuridine体よりもより迅速に脱保護が起こると報告され、計算で得られた活性化エネルギーはuridine体の方が3-methoxypropionitrileよりも低い。これら3つの化合物の酸素原子上の電子密度を比較すると反応性の良い一致を示した。つまり、反応性の高いadenosine体では酸素原子上の電子密度が高く、活性化エネルギーの高かった3-methoxypropionitrileでは電子密度が低い。酸素原子上により多くの電子密度が存在すれば得られる遷移状態構造が安定化されるためと考えられる。





**Figure 4.** The reaction pathway of the cleavage of cyanoethyl group in 2'-O-cyanoethyl-uridine with  $\text{Me}_4\text{NF}$  (B3LYP/6-31+G\*) (kcal/mol). The numbers in the bottom structures are the atomic charges using the CHelpG scheme of Breneman (MP2/6-31+G\* density= MP2 pop=CHelpG).

#### 4 発表、出版実績または予定

- 1) Kaori Ando, A Theoretical study on the origin of  $\pi$ -facial stereoselectivity in the alkylation of enolates derived from 4-substituted  $\gamma$ -butyrolactones, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3964-3972.
- 2) Tsuyoshi Satoh; Yumi Ogino; Kaori Ando; Direct alkenylation of arylamines at the ortho-position with magnesium alkylidene carbenoids and some theoretical studies of the reactions, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 10262-10276.
- 3) Kaori Ando, Theoretical study on the lithium-halogen exchange reaction of 1,1-dihaloalkenes with methyllithium and the intramolecular substitution reaction of the resulting  $\alpha$ -halo alkenyllithium, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1837-1850.
- 4) H. Saneyoshi, K. Ando, K. Seio, M. Sekine, 論文執筆中
- 5) Kaori Ando, 11<sup>th</sup> Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Fukuoka, 'A Theoretical study on the origin of  $\pi$ -facial stereoselectivity in the alkylation of enolates derived from 4-substituted butyrolactones' (invited lecture).
- 6) Kaori Ando, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 'Theoretical study on the lithium-halogen exchange reaction of 1,1-dihaloalkenes and the intramolecular substitution reaction of the  $\alpha$ -halo alkenyllithium' (invited lecture).
- 7) Kaori Ando, 11<sup>th</sup> Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Fukuoka, 'Theoretical study on the in-plane  $\text{S}_{\text{N}}2$  type substitution reaction of haloalkenes' (poster).
- 8) Kaori Ando, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, 'Mechanistic study on the Wittig reaction: computational investigation on the pseudorotation and the olefination reaction of the anti-apicophilic oxaphosphetane compound' (poster).

## 二酸化炭素-水負イオン系のミクロ溶媒和のメカニズム

### Microsolvation Mechanism in the Negatively-Charged Carbon Dioxide/Water Systems

○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

気相イオン反応において, 溶液中のラジカル負イオン種 $\cdot\text{CO}_2^-$ の合成等価体として機能する $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の幾何構造・電子構造に関して *ab initio* 計算を実施した. 本研究の背景となる光電子分光実験では,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の特徴として, ① $\cdot\text{CO}_2^-$ あるいは $\text{C}_2\text{O}_4^-$ イオン芯を形成して電子をトラップする: すなわち,  $\text{CO}_2^-\cdot(\text{CO}_2)_{n-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ あるいは $\text{C}_2\text{O}_4^-\cdot(\text{CO}_2)_{n-2}(\text{H}_2\text{O})_m$ で表される電子構造異性体 (electronic isomers) が存在する, ②電子構造異性体の存在比は構成分子数 (サイズ) に顕著に依存する, ③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, などが明らかになっている. これらの現象は, イオン芯の周囲に形成されるミクロな溶媒和によって引き起こされると推測されるが, 溶媒和の幾何構造およびそのサイズ・組成依存性に関する情報は殆どない. そこで,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の幾何構造・電子構造を *ab initio* 計算によって推定し, 光電子分光実験・赤外光解離分光実験と直接に比較することにより,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の水和構造と安定性を分子レベルで解明することを目的とした.

#### 2 研究方法, 計算方法

主として MP2/6-311++G(d, p) レベルで構造最適化・振動解析を行った. 垂直電子脱離エネルギー (VDE) および安定化エネルギーの計算には CCSD(T)/6-311++G(d, p) を用いた. 計算プログラムは GAUSSIAN98 を使用した.

#### 3 研究成果

$[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  ( $n=1-4, m=1, 2$ ) について, 総計 117 種の構造異性体に対応する安定構造を推定した. 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, 次項に述べるようにスペクトルキャリアとなっている (実現されている) 溶媒和構造を同定した.

##### 3.1 $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ における水和構造

昨年度の $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ に関する研究では, (i)対象としたサイズ領域では, 水分子が直接  $\text{CO}_2^-$ あるいは $\text{C}_2\text{O}_4^-$ 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, イオン芯と水分子2つを含む環状骨格が形成される, などが明らかになった. 本年度の研究では, さらに,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の水和構造のサイズ依存性について以下のような特徴が明らかになった.

光電子分光実験から  $n \geq 4$  で  $\text{CO}_2^-\cdot(\text{CO}_2)_{n-1}(\text{H}_2\text{O})$ 構造が特異的に安定化されることがわかっている. そこで, M. A. Johnson 博士 (Yale 大学) との共同研究により  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  ( $n=2-14$ ) の赤外光解離スペクトルを  $2800-3800 \text{ cm}^{-1}$  領域で測定し,  $n=4$  について *ab initio* 計算で構造最適化と振動解析を行って実験と比較した.

$[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  ( $n=2-14$ ) の赤外光解離スペクトルには,  $n \geq 4$  でサイズの増加に伴う顕著なスペクトル変化が観測された. すなわち,  $n \geq 4$  で新たに  $3370 \text{ cm}^{-1}$  付近に幅広いバンドが出現した. 振動解析の結果から, このバンドは水分子が片側の OH のみでイオン芯に水素結合した, 右図のような基本骨格 **1, 2, 3** の何れかを含む構造異性体に帰属できることがわかった.

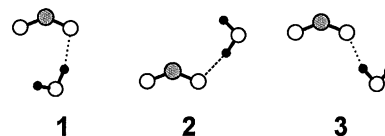


図 1 には本計算で得られた  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  の 24 個の安定化構造を示した.

この中で, 基本骨格 **1, 2, 3** の何れかを含み, スペクトルキャリアとなり得るのは, 例えば **4-1A, 4-1E, 4-1G, 4-1K, 4-1Q, 4-1V** である. 昨年度までの研究結果をも踏まえてこれらの結果をまとめると,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  の水和構造に関して, ① $n=2, 3$  では, 主として  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  イオン芯に水分子の二つの OH 基が水素結合した環状構造を形成する, ②  $n \geq 5$  では,  $\text{CO}_2^-$  イオン芯に水分子の片側の OH 基のみが水素結合した鎖状構造が主たる基本骨格となる, ③  $n=4$  では, 環状・鎖状の基本骨格が共存していると結論できる. これらの結果は,  $[(\text{CO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$  の安定性について, (i)

サイズが小さい場合はクラスター内に分子アニオン  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  を形成し、余剰電子を非局在させて安定化する、(ii)サイズが大きい場合には余剰電子を  $\text{CO}_2^-$  に局在させて電荷密度を高め、より大きな溶媒和エネルギーを獲得する、という安定化メカニズムのサイズ依存性を示唆している。

### 3.2 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ の溶媒和構造

同様の研究手法を用いて  $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$  ( $n = 2 - 8$ ) および  $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_2]^-$  ( $n = 1 - 3$ ) の溶媒和構造を推定し、 $\text{H}_2\text{O}$  を溶媒分子とした場合との比較・検討を行った。 $\text{H}_2\text{O}$  分子は2つの等価な OH 基を用いて2本の水素結合 (double ionic hydrogen bonding : DIHB) を形成することができる特異な溶媒分子である。これに対して、single ionic hydrogen bonding (SIHB) のみが可能な  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子を導入することによって、イオン種の安定化における水素結合の役割を明らかにすることを目的とした。赤外光解離スペクトルは分子科学研究所の施設利用による共同研究で測定した。

$[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})]^-$  の赤外光解離スペクトルには  $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  領域に3つの成分からなるバンドが観測された。*ab initio* 計算結果から、この3成分はイオン芯に水素結合した  $\text{CH}_3\text{OH}$  の OH 伸縮振動であり、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の酸素原子に  $\text{CO}_2$  がそれぞれ 0, 1, 2 個溶媒和した異性体の振動モードに帰属できることがわかった。最も高波数側の成分はサイズと共に相対強度が減少し、 $n=7$  で完全に消滅する。これは、 $\text{CO}_2^-$  の第一溶媒和圏が  $n=6$  で閉じることを示している。また、SIHB 構造の形成によって、より大きな安定化エネルギーを得るために、 $[(\text{CO}_2)_n(\text{CH}_3\text{OH})_m]^-$  内では電荷が局在した  $\text{CO}_2^-$  イオン芯の形成が促進されることがわかった。この結果は、光電子分光実験の結果を補強するのみならず、OH 基をもつ少数の共溶媒分子が、特定の構造をもつイオン芯を選択的に安定化させる共溶媒(エンターナー)効果を分子レベルで明らかにするものである。

## 4 発表, 出版実績または予定

★村岡, 井口, 西, 永田, 分子構造総合討論会, 東京, 2005年9月★村岡, 井口, N. I. Hammer, M. A. Johnson, 永田, 分子構造総合討論会, 東京, 2005年9月★村岡, 井口, 西, 永田, 環太平洋国際化学会議, Honolulu, 2005年12月★村岡, 井口, N. I. Hammer, M. A. Johnson, 永田, *J. Chem. Phys.* 投稿予定。

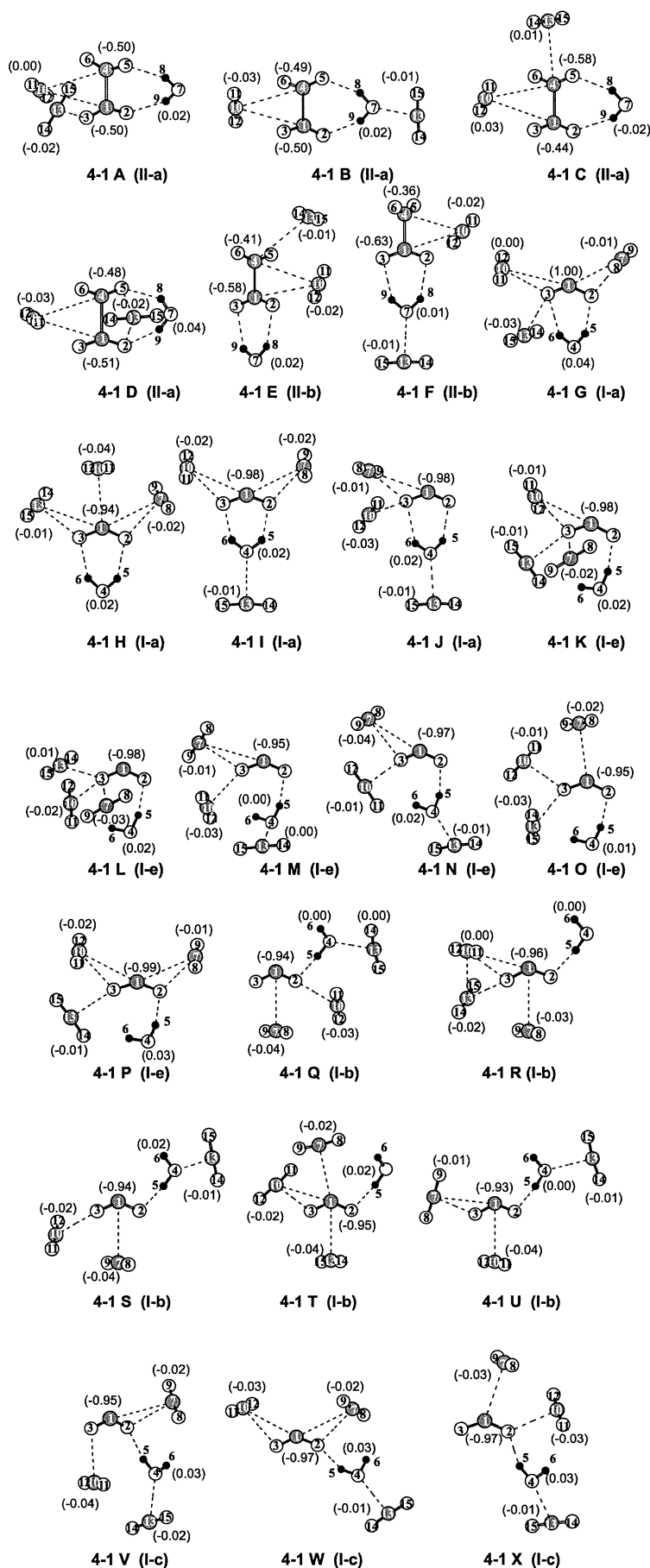


図 1.  $[(\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  の安定化構造

# 量子化学計算によるナノ科学へのアプローチ

## Quantum Chemical Approach to Nanoscience

○吉澤 一成、塩田 淑仁、蒲池 高志、Yvan Girard (九大先導物質化学研究所)

### 1 研究目的、内容

本研究はシトクロム P450、ヘムオキシゲナーゼ、シトクロム c オキシターゼなどのヘム酵素さらにはメタンモノオキシゲナーゼのように非ヘム鉄 2 核酵素の活性中心で起こる酸素の結合と活性化、酸化還元反応、さらにはその結果としての物質変換について検討を行うことを目的としている。金属酵素の全原子を考慮した大規模量子化学計算を実行することで、これらの酵素が生体内で実現している原子レベルの精緻な活性機構とその電子的および量子的特性について理論的に明らかにする。酵素は数万原子からなる極めて巨大な系であるため、従来の高精度な量子化学計算で活性構造や化学反応経路の追跡を現実レベルで行うことは困難である。そこで、我々は近年注目を集めている QM/MM 法をこれらの系に適用した。これにより、数万原子をこえる酸化酵素についても最適化構造を得ることが可能となり、鉄などの遷移金属、基質、および周辺アミノ酸残基間からなる複雑な活性中心の構造と反応性の解析が可能となり以下のような研究成果を得た。

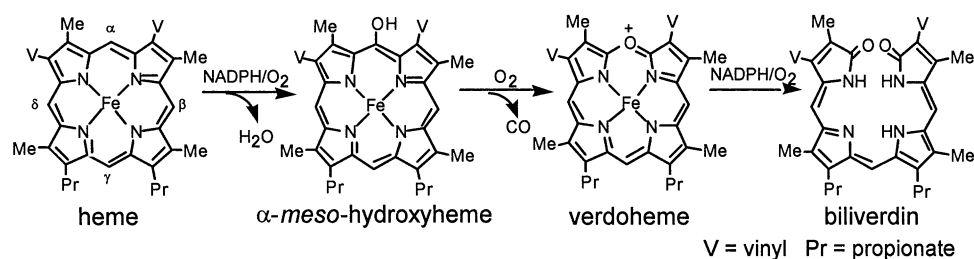
### 2 研究方法、計算方法

計算方法として密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用いた。QM/MM 計算には ONIOM 法を用い、MM のパラメーターに AMBER96 を使用した。全ての計算には Gaussian03 を用いている。

### 3 研究成果

#### 3.1 ヘムオキシゲナーゼによるヘムの代謝機構に関する理論的研究

ヘムオキシゲナーゼはヘムをビリベルジン、CO、鉄とに分解する酸素添加酵素である。下に示すように本酵素によるヘム分解過程の中間体には  $\alpha$ -ヒドロキシヘム、ベルドヘムが知られており、 $\alpha$ 位の炭素が選択的に酸化される。P450 では反応活性種は鉄オキソ種(Fe(IV)=O)であるが、ヘムオキシゲナーゼの反応ではヒドロパーオキソ種(Fe(III)-OOH)が反応に関わると考えられてきた。近年、Hoffman 等は EPR、ENDOR の測定からこの反応機構を支持している。我々はこの反応機構を密度汎関数法を用いて解析を行った。



計算方法として密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用いた。基底関数には Fe には TZV 基底を、残り全ての原子に D95 基底を用い、さらに O、N、 $\alpha$ -carbon には d 型分極を加えた。はじめにヘムオキシゲナーゼのヒドロパーオキシ種によるヘムの $\alpha$ -ヒドロキシヘムへの転換過程を検討した。ヒドロパーオキシ種の最適化構造の O-O 結合長は 1.449 Å であり、この O-O 結合の開裂と distal 酸素と $\alpha$ 位の炭素間の結合生成が同時におこる協奏的な反応により OH 基が $\alpha$ 位の炭素に転移する。しかし、この遷移状態における活性化エネルギーは 47.4 kcal/mol と酵素反応としては高いものとなった。これは従来提案されてきた反応機構に見直しを迫る結果といえる。そこで我々はシトクロム P450 をはじめ多くのヘム酵素の反応で活性種として働くオキシ種についても解析を行った。その結果、distal 酸素と $\alpha$ 位の炭素間に橋渡しする水分子を置くことでこの反応の活性化エネルギーが 13.9 kcal/mol まで低下することが明らかとなった。

### 3.2 Ferrate(VI)によるアルコール-アルデヒド転換反応の理論的検討

現在、 $\text{KMnO}_4$  や  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  などに代表される高原子価金属-オキシドはアルコールの酸化剤として広く使われている。しかし、これらの試薬の欠点として、反応条件の制御が難しいこと、選択性が低いことなどが挙げられる。また、環境保全に対する関心の高まりのため、有毒な重金属の使用量を減らすことは急務である。これらに代わる酸化剤として、毒性の低いフェレート(VI)が注目を集めている。フェレートはアミン、ヒドラジン、過酸化水素、炭化水素など多くの基質を酸化することが可能である。とくに、アルコールを室温で容易に酸化して、高い収率で1級アルコールをアルデヒドに、2級アルコールをケトンに転換し、3級アルコールとは反応しないという選択性の高さが知られている。

以前我々のグループでは密度汎関数法(B3LYP 法)を用いてその真空中でのアルコール-アルデヒド転換反応の理論的解析を行った。活性種のモデルとして、プロトンが付加する前のフェレートそのもの( $\text{FeO}_4^{2-}$ )、全体として電荷が-1 のプロトン1付加体 ( $\text{HFeO}_4^-$ )、全体として電荷が中性のプロトン2付加体( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ )の3つを考慮した。その結果、 $\text{H}_2\text{FeO}_4$  は有効にアルコールの C-H 結合、O-H 結合を活性化することができたが、他のモデルについては反応性が低く、遷移状態を得ることができなかった。本研究では、PCM モデルや、より高い精度の基底関数を用いることで、この反応の反応機構について再検討した。構造最適化および振動解析には、密度汎関数法のひとつである B3LYP 法、基底関数として鉄原子には Wachters 基底を、他の原子に対しては 6-311++G\*\*基底を用いた。スピン多重度は3重項とした。溶媒効果を評価するため構造最適化の段階から PCM モデルによる SCRF 計算を行った。また、基質アルコールにはメタノールを用いた。

今回、我々は溶媒効果の取り込みや基底関数の高精度化により、真空中での計算とは大きく異なる結果を得た。以前は求めることができなかった、 $\text{FeO}_4^{2-}$ や  $\text{HFeO}_4^-$ についても典型的な水素原子引き抜きの遷移状態

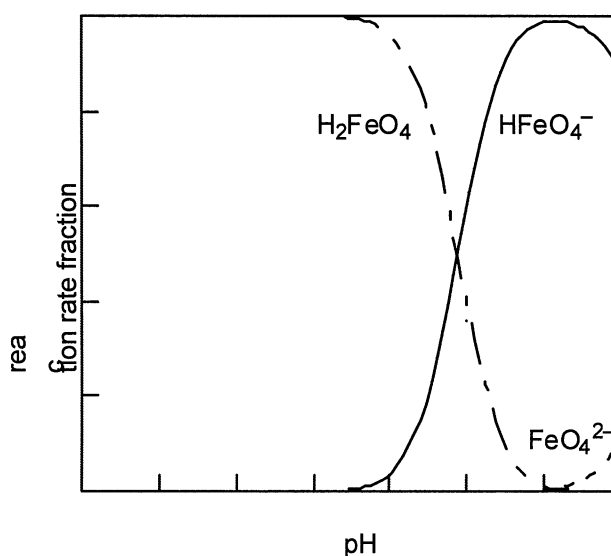


図 1 反応速度比と pH 依存性

を得ることができた。これらの活性化エネルギーの値と、実験的に知られている解離定数( $pK_1=3.5$ ,  $pK_2=7.8$ )から速度論的に反応速度比を見積もったところ、図 1 のように  $pH=9-13$  では  $HFeO_4^-$  が最も反応に参与していることが明らかとなった。

### 3.3 鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果

チトクロム P450 は、モノオキシゲナーゼ様式の酸素添加酵素活性を有する一群のヘムタンパク質である。この活性サイトにオキソポルフィリン錯体(以下、Compound I と省略する)が生成し、活性種として働くと考えられている。

Nam らは、Compound I のモデル錯体である  $Fe(TPP)X$  ( $TPP = \text{meso-tetraphenylporphinato}$  and  $X^- = \text{anionic ligand}$ ) を合成し、 $PhIO$  やプロトン性溶媒中で  $H_2O_2$  と反応させることでオキソ種が生成することを確認した。この錯体における軸配位子の効果について検討を行った結果、 $Cl^-$  を軸配位子として用いたときのほうが  $SO_3CF_3^-$  に比べ、反応性が高いという結果が得られた。

この違いが生じる理由として、軸配位子によるオキソ配位子への電子供与効果である"Push"効果が重要と考えられている。そこで、本研究では、Compound I の軸配位子として電子親和力の異なる様々な陰イオンを選択し、その反応性の違いから"Push"効果について理論的に解明した。

軸配位子  $OH^-$ 、 $OAc^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_3CF_3^-$  を用いたモデルにおける反応の活性化エネルギーは、2 重項でそれぞれ 1.0 kcal/mol、7.9 kcal/mol、10.1 kcal/mol、13.0 kcal/mol と求められた。また、電子親和力は、B3LYP/6-311++G\*\* レベルで 40.8 kcal/mol、73.0 kcal/mol、85.9 kcal/mol、119.4 kcal/mol であった。これは電子親和力の低い軸配位子ほど、つまり電子供与性が高い軸配位子ほど Compound I の反応性を増加させることを示している。また、構造の点から見てみると、遷移状態の  $Fe-O$  結合長は、上の軸配位子に対してそれぞれ 1.767 Å、1.744 Å、1.735 Å、1.719 Å と求められた。これはオキソ配位子に軸配位子から電子が流れ込むことによって、オキソ上のスピン密度が増し、 $Fe-O$  結合の結合長が増加するためと考えられる。これらの関係を図示すると、図 2 のようにほぼ直線的になることが判明した。これらの結果から、"Push"効果の強さにより Compound I の反応性が増減することが明らかとなった。

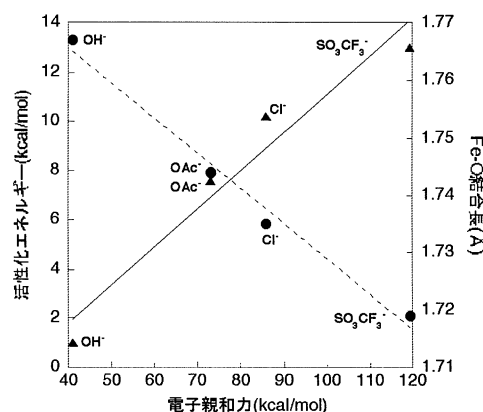


図 2. 電子親和力の異なる配位子を用いたモデルによる活性化エネルギーと  $Fe-O$  結合長の比較

## 4 出版実績

(1) "Participation of Multioxidants in the pH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI)"

T. Kamachi, T. Kouno, and K. Yoshizawa, *Journal of Organic Chemistry*, 70, 4380-4388 (2005).

(2) "Computational Exploration of the Catalytic Mechanism of Dopamine  $\beta$ -Monooxygenase: Modeling of Its Mononuclear Copper Active Sites"

T. Kamachi, N. Kihara, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Inorganic Chemistry*, 44, 4226-4236 (2005).

(3) "Quantum Transport Effects in Copper(II) Phthalocyanine Sandwiched between Gold Nanoelectrodes"

- T. Tada, S. Hamayama, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 12443-12448 (2005).
- (4) "Mechanism for the Direct Oxidation of Benzene to Phenol"  
Y. Shiota, K. Suzuki, and K. Yoshizawa, *Organometallics*, 24, 3532-3538 (2005).
- (5) "A Theoretical Measurement of the Quantum Transport through an Optical Molecular Switch"  
M. Kondo, T. Tada, and K. Yoshizawa, *Chemical Physics Letters*, 412, 55-59 (2005).
- (6) "Water-Assisted Oxo Mechanism for Heme Metabolism"  
T. Kamachi and K. Yoshizawa, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10686-10692 (2005).
- (7) "End-Cap Effects on Vibrational Structures of Finite-Length Carbon Nanotubes Related to C<sub>60</sub>"  
T. Yumura, D. Nozaki, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11769-11776 (2005).
- (8) "Computational Study on Stable Structures, Formation Energies, and Conductance of Single Benzene-Dithiolate between Two Au Electrodes"  
S. Tanibayashi, T. Tada, S. Watanabe, and K. Yoshizawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 7729-7731 (2005).
- (9) "Synthesis and Characterization of Ru(II)-Nitrile Complexes with Bisamide-TPA (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine)"  
T. Kojima, K. Hayashi, Y. Shiota, Y. Tachi, Y. Naruta, T. Suzuki, K. Uezu, and K. Yoshizawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78, 2152-2158 (2005).
- (10) "DFT Calculations of the Cubane-Type Mo<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Clusters. Stability of the Possible Dinitrogen Cluster and the Isolable Acetonitrile Cluster"  
K. Yoshizawa, N. Kihara, Y. Shiota, H. Seino, and Y. Mizobe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 79, 53-58 (2006).
- (11) "How Axial Ligands Control the Reactivity of High-Valent Iron(IV)-Oxo Porphyrin  $\pi$ -Cation Radicals in Alkane Hydroxylation: A Computational Study"  
T. Kamachi, T. Kouno, W. Nam, and K. Yoshizawa, *Journal of Inorganic Biochemistry*, in press (2006).
- (12) "Catalytic Mechanism of Dopamine  $\beta$ -Monooxygenase Mediated by Cu(III)-Oxo"  
K. Yoshizawa, N. Kihara, T. Kamachi, and Y. Shiota, *Inorganic Chemistry*, in press (2006).
- (13) "Non-Radical Mechanism for Methane Hydroxylation by Iron-Oxo Complexes"  
K. Yoshizawa, *Accounts of Chemical Research*, in press (2006).
- (14) "Theoretical Study of Quantum Transport through a Neutral, Doubly Protonated, and Doubly Deprotonated Porphyrin Dithiolate used as a Molecular Switch"  
Y. Girard, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *Chemical Physics*, in press (2006).
- (15) 「単一分子の量子輸送過程と分子デバイス- 量子化学からの視点-」  
吉澤一成、*応用物理*、74(8)、1039-1044 (2005).
- (16) 単行本「分子の物理化学」  
吉澤一成他 共同執筆、朝倉書店 (2006).
- (17) トップランナーは語る「量子化学計算から酵素反応を探る」  
吉澤一成、*化学*、61(4)、41-42 (2006)

# 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、今村穰、大塚 教雄、馬場 健、袖山 慶太郎、山内 佑介、菊池 那明、  
小林 正人、中田 彩子、渥美 照夫、石井 基樹、石川 佳奈、倉林 佑二、玉置 麻理、  
宮本 開任、赤間知子、佐倉大輔、鈴木潤（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)密度行列に基づく MP2 計算法(DM-Laplace MP2)の実装、(2)内殻励起状態計算のための新しい交換相関汎関数の開発、(3)新しい分割スキームに基づくエネルギー密度解析(EDA)の開発、(4) 周期境界条件 EDA の開発と固体表面系への応用について報告する。

### 2 研究方法、計算方法

#### 2.1 密度行列に基づく MP2 計算法(DM-Laplace MP2)の実装

MP2 計算は最も簡単に電子相関の効果を取り込むことができる分子軌道法であり、大規模系の計算も実際に行うことの可能な手法である。MP2 相関エネルギーを高速に求める手法の一つに、Laplace 変換 MP2 法があり、この手法を用いて計算コストを系の大きさに対して線形まで落とすことが可能である。Laplace 変換 MP2 法も含め、一般的に MP2 相関エネルギーを求めるためには HF 軌道を求める必要があるが、HF 計算の linear-scaling 法の多くはこの軌道を得ることができない。最近 Laplace 変換 MP2 法の発展形として、HF 軌道ではなく HF 密度行列(DM)を用いて MP2 エネルギーを計算する DM-Laplace MP2 法が Surján により提案された。この手法では軌道を用いることなく MP2 エネルギーを求めることが可能であるため、より大規模な系での MP2 計算が可能になると考えられる。そこで我々は DM-Laplace MP2 法を GAMESS に実装し、その信頼性と有用性の検証を行った。

通常の Laplace 変換 MP2 法では、軌道エネルギーに対する最小自乗フィッティングを用いて適切な数値積分の求積点を求めることにより、少ない求積点でも非常に精度の高いエネルギーを得ることができる。しかし DM-Laplace MP2 では軌道を用いないため、この手法は適していない。そこで、数種類の求積法を用いて DM-Laplace MP2 計算を行い、どの求積法が本手法に適しているか検討した。Table 1 に DM-Laplace MP2 エネ

Table 1. Dependence of MP2 correlation energy of benzene on quadrature method in hartree (6-31G).

Method	$\tau$	$E_{\text{corr}}^{(2)}$	diff.
Gauss-Laguerre	5	-0.512724	+0.010345
	10	-0.519626	+0.003444
	15	-0.521514	+0.001556
Euler-Maclaurin	5	-0.522936	+0.000133
	10	-0.523065	+0.000004
	15	-0.523069	+0.000001
Romberg	7	-0.522629	+0.000441
	15	-0.523123	-0.000053
Canonical	—	-0.523070	



ルギーの求積法依存性を示す。Euler-Maclaurin 法と Romberg 積分法が、5~7 点という少ない求積点の数でも mhartree の精度を与えることがわかった。

## 2.2 内殻励起状態計算のための新しい交換相関汎関数の開発

時間依存密度汎関数法(TDDFT)は莫大な計算コストを必要とせず定量的な結果を与えることから、近年、価電子励起状態の計算に盛んに用いられている。しかし、TDDFT は内殻励起状態計算にはほとんど適用されていない。そこで、一般的な密度汎関数を用いて TDDFT 計算を行い、内殻励起に関する計算精度を検討した。第 2 周期の原子 (C,N,O,F) の 1s 軌道から $\pi^*$ への励起状態に関して計算したところ、BLYP などの pure TDDFT は、15eV 以上過小評価し、B3LYP, PBE1PBE などの hybrid TDDFT は、10 eV 程度過大評価することがわかった。これらの問題を解決するために、新しい汎関数の開発を pure および hybrid TDDFT それぞれのアプローチで行った。

### 【内殻励起状態計算のための pure 交換相関汎関数の開発】

局所密度近似 (LDA) ポテンシャルの漸近的な振舞いを改良するモデルポテンシャルが、Leeuwen と Baerends (LB94) らにより提案されている。このポテンシャルは、漸近的な振舞いの向上だけでなく、内殻へのポテンシャルの寄与も大きいことがわかっており、内殻励起エネルギーの精度の向上が期待される。そこで、内殻電子の記述には LB94 を用い、価電子の記述には BLYP を用いるような新しい Pure 交換相関汎関数 BmLBLYP の開発を行った。Table 2 に炭素、窒素、酸素、フッ素を含む 8 つの分子の励起エネルギーに関する平均絶対誤差(MAE)を示す。今回開発した BmLBLYP を用いた場合、内殻→価電子の励起エネルギー誤差は 1.4 eV であり、BLYP, B3LYP と比較して大きく改善されている。また、CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Ne の内殻から Rydberg 軌道への励起についても検討を行ったところ、BmLBLYP は、その他の汎関数よりも良い結果を与えた。BmLBLYP により、内殻→価電子軌道、内殻→Rydberg 軌道への励起を共に高精度に記述することに成功した。

### 【内殻励起状態計算のための hybrid 交換相関汎関数の開発】

Hybrid 汎関数である BHHLYP を用いて第 2 周期の原子に関する内殻励起計算を行ったところ、数 eV 程度の誤差で実験値を再現することがわかった。そこで、内殻電子の記述には BHHLYP を用い、価電子の記述には B3LYP を用いるような新しい hybrid 汎関数 core-valence-B3LYP (CV-B3LYP)の開発を行った。Table 3 に N<sub>2</sub> 分子の励起エネルギーの計算結果を示す。今回開発した CV-B3LYP を用いた場合、内殻励起エネルギーの誤差は 0.3eV であり、BHHLYP と比較しても大きく改善されている。また、価電子励起に関しても B3LYP と同程度の精度を維持している。また、BHHLYP では  $^1\Pi_g$ ,  $^1\Sigma_u$ ; および  $^1\Delta_u$  の順序が入れ替わっているのに対し、CV-B3LYP では B3LYP と同様に正しい順序を再現している。このように、CV-B3LYP を用いることによって内殻、価電子励起とも高精度に記述することに成功した。

Table 2. Mean absolute errors [eV].

Excitations	BLYP	B3LYP	BmLBLYP
core→valence	19.7	13.0	1.4
core→Rydberg	23.4	15.3	1.8

Table 3. Excitation energies of the N<sub>2</sub> molecule in eV (cc-pCVTZ).

	BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP	Exptl.
1s→2p $\pi^*$	398.0 (-3.0)	401.3 (+0.3)	388.5 (-12.5)	401.0
2p $\sigma$ →2p $\pi^*$ ( $^1\Pi_g$ )	9.63 (+0.32)	9.47 (+0.16)	9.42 (+0.11)	9.31
2p $\pi$ →2p $\pi^*$ ( $^1\Sigma_u$ )	9.05 (-0.87)	9.53 (-0.39)	9.52 (-0.40)	9.92
2p $\pi$ →2p $\pi^*$ ( $^1\Delta_u$ )	9.59 (-0.68)	9.93 (-0.34)	9.92 (-0.35)	10.27

### 2.3 新しい分割スキームに基づくエネルギー密度解析の開発

最近当グループで開発されたエネルギー密度解析(EDA)は、系の全エネルギーを構成原子に分割する解析手法であり、これまで様々な系に応用されてきた。しかし、従来の EDA では Mulliken 電子密度解析(MPA)の類推に基づいた分割スキームを採用しているため、基底関数依存性が大きいという問題点があった。そこで本研究では、(I)原子軌道(AO)を自然原子軌道(NAO)基底に変換して分割を行う NAO-EDA、(II)空間分割関数(SP)に基づいて分割する SP-EDA を開発した。

#### 【NAO-EDA】

量子化学計算における電子密度解析は Mulliken や Löwdin のスキームなどいくつか存在するが、Weinholdらの自然電子密度解析(NPA)は基底関数依存性が小さく、数値的に安定していることが知られている。NPAは、occupancy-weighted symmetric orthogonalization (OWSO)により得られたNAOを基底として用いている。NAO-EDAでは、NPAと同様にこのOWSO変換を利用してNAO基底に基づくエネルギー分割を行う。

#### 【SP-EDA】

AOの情報ではなくBeckeの空間分割関数を用い、一体、二体相互作用のエネルギー分割を行う。一体相互作用の場合高精度で積分が可能であるが、クーロン相互作用、ハートリーフォック(HF)交換相互作用の二体相互作用の場合、6次元グリッド(6D-grid)を用いた数値積分が必要となり莫大な計算量となる。今回、その問題を回避するために、解析積分と数値積分を組み合わせるPseudospectral (PS)法を用いる。Table 4はクーロンおよびHF交換相互作用に対してPS法および6D-gridを用いて計算した場合の積分誤差を示す。計算条件はHF/6-311++G(d,p)である。PS法を用いた場合、積分誤差はどの分子でも1 kcal/mol以内に抑えられており、MAEも0.12 kcal/molと小さくなった。特にSを含む分子について精度の向上が著しい。このPS法で得られた高精度積分を用いて、空間分割関数に基づくエネルギー分割を行う。

Table 4. Integration errors (kcal/mol)

Molecule	PS	6D-grid
CO	0.18	-0.90
HF	0.62	-1.30
SO <sub>2</sub>	0.03	-23.90
SO <sub>3</sub>	-0.28	-20.70
NH <sub>3</sub>	0.01	0.20
H <sub>2</sub> O	0.08	1.00
CH <sub>4</sub>	0.00	-1.10
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.02	1.60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.02	-1.10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.07	1.80
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.02	-0.70
MAE	0.12	4.94

#### 【適用例】

Li<sub>9</sub><sup>+</sup>クラスター(Fig. 1)についてB3LYP汎関数を用いたDFT計算を異なる基底関数に対して実行し、従来のEDA, NAO-EDA, およびSP-EDAにより解析を行った。Table 5に中心のLi原子の電子密度と、エネルギー密度の全エネルギーに対する比を示す。MPAおよび従来のEDAでは、基底関数に大きく依存する結果が得られた。特に6-31G, 6-31G\*, および6-311G\*については電子数が負の値をとるという非物理的な結果となった。一方、NAO-EDA および SP-EDA では、STO-3Gを除いてどの基底関数においてもほぼ一定の値を与え、数値的に安定な結果が得られることがわかった。

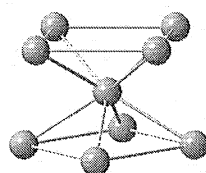


Fig. 1. Li<sub>9</sub><sup>+</sup> cluster.

Table 5. Basis set dependence of electron populations and energy densities for central Li of Li<sub>9</sub><sup>+</sup>.

	conventional (Mulliken)	NAO	SP
<i>Population</i>			
STO-3G	3.145	3.129	3.109
6-31G	-4.399	3.978	3.118
6-31G*	-5.116	3.956	3.113
6-311G	0.796	3.922	3.124
6-311G*	-2.256	3.862	3.120
<i>Ratio of energy density to total energy</i>			
STO-3G	0.1121	0.1112	0.1118
6-31G	0.1121	0.1085	0.1117
6-31G*	0.1114	0.1088	0.1117
6-311G	0.1040	0.1075	0.1117
6-311G*	0.1003	0.1069	0.1117

## 2.4 周期境界条件 EDA の開発と固体表面系への応用

周期境界条件(PBC)計算は、単位構造を周期的に繰り返す無限系を表現することができるので、固体表面や結晶モデルに対して理想的な計算方法である。しかし、固体表面上で起こる現象は局所的であるので、これを評価できる解析手法の開発が望まれる。そこで本研究では、Gauss 基底を用いた PBC

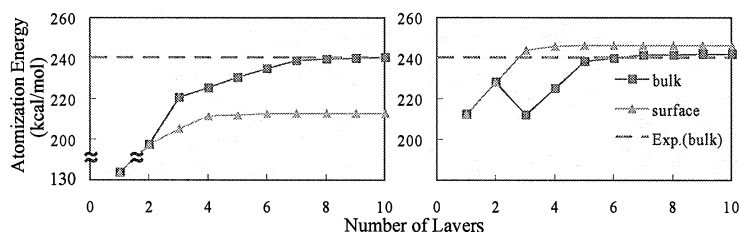


Fig. 2. Atomization energies of (a) MgO(110) and (b) MgO(100) surfaces with respect to the number of layers (BLYP/6-21G).

計算に EDA を組み合わせた PBC-EDA を開発することにより、その問題を克服した。Fig. 2 は、PBC-EDA を MgO(110), (100)表面に適用して得られたバルク中央層と表面の原子化エネルギーを示している。バルク中央層の原子化エネルギーは、それぞれ異なる表面であるにもかかわらず、層の数の増加に伴って両者とも凝集エネルギーの実験値(240 kcal/mol)に収束し、バルクを再現した。一方、表面の原子化エネルギーはそれぞれバルクとは異なる値に収束し、(110)表面が(100)表面より不安定となった。これは、(110)表面では正(負)イオン同士が隣接するため不安定化したものと考えられる。2次元 PBC-EDA を用いることで、表面とバルクの安定性を同時に評価できるので、深さ方向に注意すれば PBC 計算における理想的な固体表面モデルの設計を行うことができることが示唆された。

## 3 出版実績

- ★ Y. Kawamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **410**, 64-69 (2005).
- ★ Y. Yamauchi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **123**, 034101 (2005).
- ★ T. Shimada, K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochim. Acta.*, **51**, 906-915 (2005).
- ★ K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochim. Acta.*, **51**, 1000-1003 (2005).
- ★ K. Matsumoto, S. Arai, M. Ochiai, W. Chen, A. Nakata, H. Nakai, S. Kinoshita, *Inorg. Chem.*, **44**, 8552-8560 (2005).
- ★ Y. Kawai, Y. Okada, S. Yamaguchi, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Nakai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 305-308 (2005).
- ★ T. Baba, Y. Yamauchi, Y. Kikuchi, Y. Kurabayashi, H. Nakai, *Bull. Soc. Discrete Var. Xα*, **18**, 7-19 (2005).
- ★ Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 297-303 (2006).
- ★ H. Nakai, J. Heyd, G.E. Scuseria, *J. Comput. Chem., Jpn.*, **5**, 7-18 (2006).
- ★ A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124**, 094105 (2006).
- ★ M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 250-255 (2006).
- ★ K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 72-76 (2006).
- ★ H. Nakai, Y. Kikuchi, *J. Comput. Chem.*, **27**, 917-925 (2006).
- ★ Y. Imamura, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.
- ★ Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, in press.
- ★ M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, in press.
- ★ T. Baba, M. Takeuchi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

# 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

## Structure and Dynamics of Solvated clusters

○富宅喜代一、岡井信裕、 荒西研悟、藤原亮正（神戸大学）

### 1 研究目的、内容

溶媒数を限定した溶媒和金属イオンの構造とダイナミックスは、バルク溶液中での溶媒和電子を含む化学現象を微視的に理解する上で、非常に重要な基礎的情報となる。本研究では、気相クラスター中での金属イオン（原子）の配位構造とその動力学的特性の情報を得るために、中性クラスターの光イオン化、光解離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イオン化エネルギーおよび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, と Ca 原子の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。Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の構造最適化を行った基底関数は B3LYP/6-311++G(d,p) である。イオン化エネルギーと結合エネルギーは MP2/6-31++G(d,p) レベルで計算した。

### 3 研究成果

Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 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、Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスターの電子状態の研究を行った。

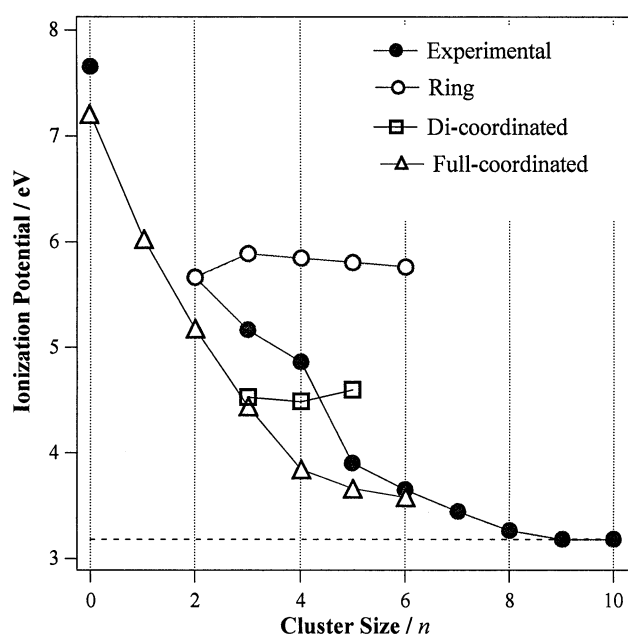


図1 Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の IP の実測値と計算値

の形成を検討した。IP はサイズの増加とともに減少し、 $n \geq 9$  (Mg),  $n \geq 8$  (Ca) で 3.18 eV と一定の値に収束す

本年度は、このイオン化過程の機構とクラスター内での金属原子の溶解過程をさらに詳しく検討するために、Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> や Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> について非経験的理論計算による構造計算と光解離分光法を用いた電子スペクトルの検討を進めた。アルカリ金属原子を含む水クラスターについては、以前に我々が行った研究によって、水分子が4個以上付加することで中心金属原子から水分子中に価電子が移動してイオン対状態を形成することが見出された。一方、アルカリ土類金属原子は価電子を二個有し閉殻構造をもつため、これまでアルカリ金属原子のようなイオン対状態の形成は起こらないと考えられていた。ここでは、水和アルカリ土類金属原子の電子構造を調べるため、M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (M = Mg, Ca) のイオン化ポテンシャル (IP) と吸収スペクトルの測定を行い、イオン対状態

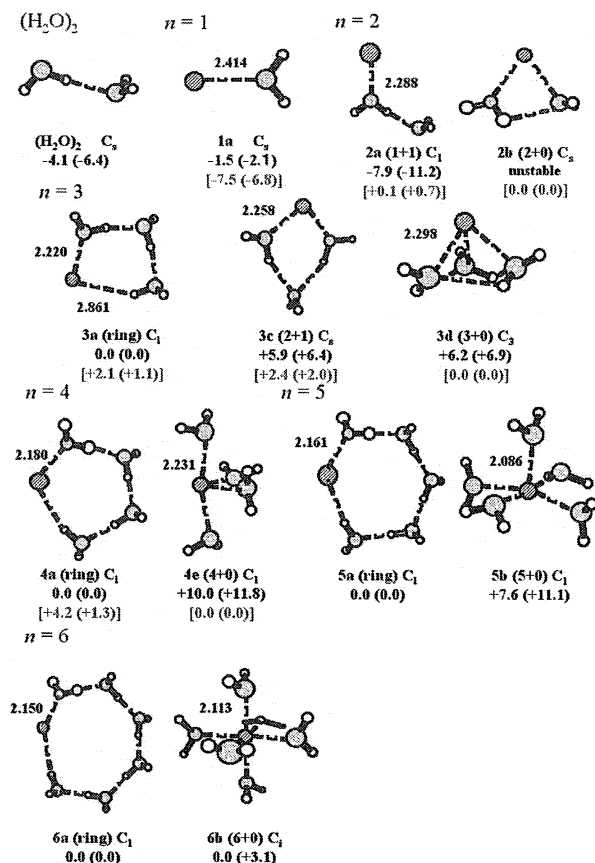


図2 異性体構造の計算結果

うと共に、遷移エネルギーの計算を CIS レベルで予備的に計算し、スペクトルの帰属を行った。Mg 原子の  $1^1P-1^1S$  遷移は約  $35700 \text{ cm}^{-1}$  のところにあり、水が付加すると低エネルギー側にシフトする。 $n=4$  では  $20000 \text{ cm}^{-1}$  にピークが観測される。さらに  $n=5$  以上では、スペクトルの大きな変化が観測され、イオン化エネルギーの傾向と一致する。計算との比較から、吸収ピークの位置は金属原子に配位する水分子の数で決まることが分かっており、 $n=5$  と  $6$  で直接配位の構造へ構造転移が起こり、金属原子がクラスターの表面から内部に移動することがわかった。 $n=6$  より大きなクラスターでは、吸収ピークは原子に比べ  $3$  分の  $1$  以下になっており、吸収は Mg 原子のものでなく、水分子側に飛び出した電子の吸収によると考えられる。Ca 原子では、水の付加によりスペクトルが低エネルギー側に漸次シフトし、 $n=6$  では約  $10000 \text{ cm}^{-1}$  までシフトする。実測スペクトルは、Ca 原子に水が直接配位した構造を仮定して計算で求めた吸収ピークの位置と一致する。この結果から、Mg 原子と異なり、Ca では分極率が大きく直接水分子が酸素側から付加するため、構造転移を起こすこと無く大きなクラスターに成長すると考えられる。

以上の結果でより、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$  は  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$  と同様にサイズの増加と共に自発的にイオン化し、イオン対状態を形成すると考えられる。これらのクラスターのイオン化で生成するイオンは水分子に局在化した電子のイオン化により生成すると考えられる。

#### 4 発表、出版実績

- \*1. "Microscopic Dissolution Process of  $\text{Na}_3$  in Water Clusters", Akimasa Fujihara, Chiyoko Miyata, and Kiyokazu Fuke, Chem. Phys. Lett. 411, 345-349 (2005)
- \*2. "Hydration process of alkaline-earth metal atoms in water clusters", Nobuhiro Okai, Haruki Ishikawa<sup>§</sup> and Kiyokazu Fuke, Chem. Phys. Lett. 415, 155-160 (2005).

# 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)、  
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。

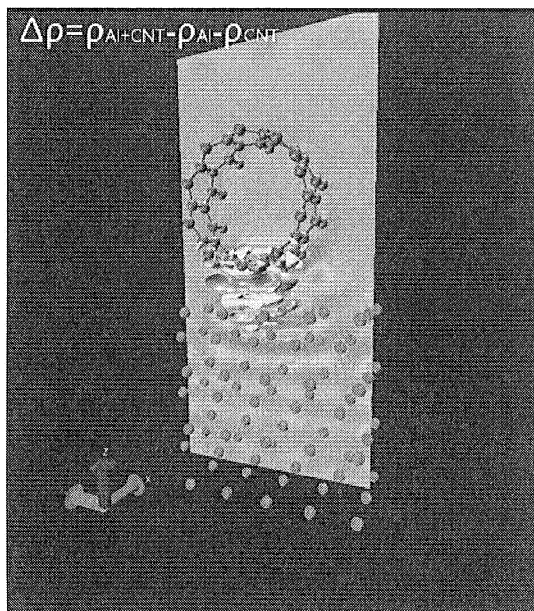
### 2 研究方法、計算方法

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：

#### ナノチューブ/金属界面の電子状態計算

半導体材料の微細化要請に伴い、カーボンナノチューブは、その形状・サイズから次世代半導体材料の構成単位のキーマテリアルとして注目されている。実際、電界効果トランジスターのチャンネルとしてナノチューブを用い、動作の報告がなされている。その特性はこれまでのところ、電極金属の種類に大きく依存する事が実験事実として明らかになっており、ナノチューブと金属原子の界面が、デバイス特性を大きく左右する事が示唆されている。そこで、我々はナノチューブと金属の界面基礎物性を明らかにする為に、密度汎関数



Al 表面上に吸着されたナノチューブでの電荷移動の等電荷面。黄色が吸着により電荷の減少した領域、青が増加した領域を表す。緑のボールは Al 原子を表す。

その結果、金属種に依存した、興味深い界面構造、電子状態の特徴が明らかになった。

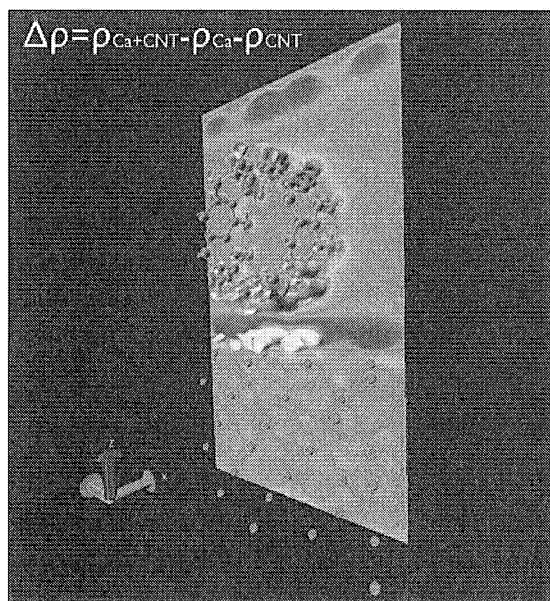
まず界面構造に着目すると、Ca 表面上のナノチューブには比較的大きなチューブ壁-金属表面距離、4.5 Å の下で安定構造となり、その吸着エネルギーは高々400meV となっている。一方、Al 表面上のナノチューブは3Åの距離が最安定距離で、吸着エネルギーはCaの場合より一桁大きく、3eV程度となっている。

次に電子状態は Ca、Al の仕事関数の差を反映して全く異なる振舞いをみせる。仕事関数の小さい Ca 表面に於いては、半導体ナノチューブの第1非占有ファン-ホーベ異常までフェルミレベルがシフトする。すなわち、Ca から半導体ナノチューブへの電荷移動が生じ、チューブへ注入された電荷の総量は  $5.2 \times 10^6$  個/cm となる。他方、仕事関数の大きな Al 表面では、フェルミレベルは半導体チューブのバンドギャップ中に存在し、チューブへの電荷注入は起こらない事が明らかになった。しかしながら、チューブの Al 表面の吸着前後の電荷分布の詳細な検討から、チューブ吸着により電荷の再分布が生じている事が明らかになった。吸着により、Al 表面ならびに表面に面した炭素原子の  $\pi$  軌道から電子が減少し、チューブと Al 表面の中間の領域での電荷分布の増加がみられる。この事はチューブと表面 Al の間の何らかの相互作用が存在している事を示唆しており、詳細な波動関数の空間分布解析から、両者の軌道間において、混成が生じており新たな結合を形成している事が明らかになった。この事は、Al 表面上におけるチューブの吸着エネルギーが非常に大きい事実と対応している。

### ポタシウムドープカーボンナノピーポッド

フラーレン分子がカーボンナノチューブ内空隙に内包された、カーボンナノピーポッドは、その幾何学的特徴、すなわち0次元ネットワーク物質のフラーレンと1次元ネットワーク物質のナノチューブのハイブリッド系であると言う点のみならず、その電子構造がフラーレンとナノチューブの間の空隙の大きさに依存すると言う点からも興味深い物質である。これまで、我々は金属ナノチューブをと C60 からなるピーポッドに

理論に基づく第一原理計算を、ナノチューブ/カルシウム、ナノチューブ/アルミニウム界面に対して行った。



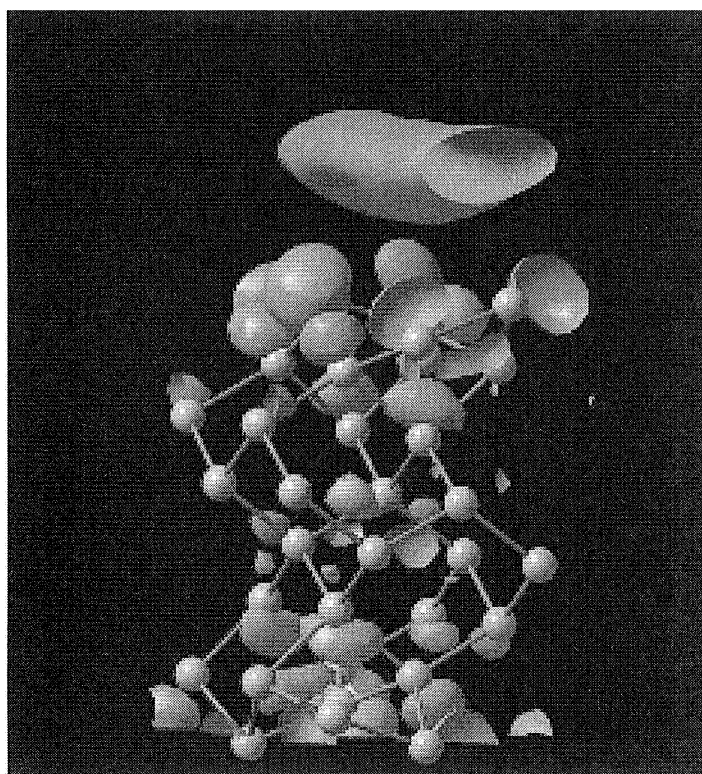
Ca 表面上に吸着されたナノチューブでの電荷移動の等電荷面。黄色が吸着により電荷の減少した領域、青が増加した領域を表す。赤のボールは Ca 原子を表す。

おいては、チューブの $\pi$ バンドと C60 の最低非占有軌道をフェルミレベルが横切る、マルチキャリアの金属である事を示してきた。ここでは、この本質的に、C60 にキャリアがドーピングされている C60 内包金属ナノチューブにたいして、さらに電荷を注入した場合、その伝導特性はどのように変化するのかを明らかにした。電荷注入には K 原子のチューブ内空隙へのドーピングを行い、C60 一個あたり K 原子 1, 2, 3, 4, 6, 8 個の計算を行った。その結果、ポタシウムの内包エネルギー利得は全ての組成に対して、発熱的でありポタシウム内包ピーポッドはエネルギー的に安定である事が明らかになった。また、これらの組成のうち、組成 3 の相がエネルギー的に最安定なそうである事が明らかになった。これは、一般的な C60 超伝導体、K3C60 における K の組成と一致しており興味深い。次に、各組成において、C60 への電荷注入量の見積を行った。この系では、フェルミレベルをチューブの $\pi^*$ バンドと C60 の t<sub>1u</sub> バンドが横切っている事から、通常のアリカリドーピング C60 系と異なり、組成と C60 への電荷注入量の間的一致は期待されない。実際、K 原子 1, 2, 3, 4, 6, 8 個に対して、それぞれ 0.9e, 1.3e, 1.8e, 3.9e, 4.7e, 5.5e となっており、K によって注入された電荷は C60 の t<sub>1u</sub> 状態だけではなく、チューブの $\pi^*$ バンドへも分布している事が明らかになった。すなわち、この系の伝導特性は、C60 上の分子間のホッピング伝導を司る重い電子と、チューブ上のバリスティックな電子が共存している系になっており、超伝導のみならず、新奇な電子物性の発現が期待される系として、その物性の更なる解明が期待される。

#### 物質表面に浮遊する新奇電子状態

一般に個体中に形成された欠陥は、系の並進対称性をやぶるために、欠陥近傍に局在した、欠陥状態を誘起する事が知られている。例えば、半導体の表面は 2 次元の欠陥とみなす事ができ、表面局在状態が出現する。一方、これら表面原子列、欠陥近傍に局在した状態とは異なる特徴を持つ表面状態の存在も知られている。グラファイトにおいては、その原子層の外側に広がる $\pi$ 電子分布と、広い層間距離のために、近接層間の中心に原子面と平行に広がった自由電子の状態、すなわちインターレイヤーバンドの存在が示されている。この状態は、グラファイトのみならず、h-BN、モノレイヤーグラファイト、カーボンナノチューブ、h-BN ナノチューブにおいても存在する。このような状態は、これまでは、これらの物質が単原子からなるシート構造を基本にしていることがその起源と考えられていた。

そこで、本研究では、一般の物質の表面においても、同様の状態、すなわち表面原子列の外側に分布し、表面上にあたかも浮遊するような状態が存在する事を報告した。種々の物質における表面浮遊状態、floating 状態の発現可能性を探る為に、半導体であるシリコンの表面と金属である Al 表面に着目し局所密度近似に基づく電子状態計算を行った。その結果、何れの表面に



Si 表面に於ける Floating 状態。表面原子列の上約 3 Å に分布の最大が存在する。



においても、表面原子列から、2 ないし 3 Å 離れた真空領域に分布の極大を持つ比占有の状態が存在する事が明らかになった。さらに、この状態はそれぞれ、Al、Si における真空順位より低エネルギー側に出現し、束縛状態として存在し得る事をあきらかにした。さらに、詳細な電子相関の解析、さらにモデル系の蹴る解析から、この状態が表面から真空側に漏れ出した電荷間の多体効果と電荷が誘起する引力ポテンシャルによるものであり、種々の物質において普遍的に存在する、新たな表面状態である事を示した。

#### 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★S. Okada, Y. Enomoto, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, “New electron states that float on semiconductor and metal surfaces”, *Surf. Sci* **585**, L177 (2005).
- [2] ★T. Kawai, S. Okada, Y. Miyamoto, and A. Oshiyama, “Carbon three-dimensional architecture formed by intersectional collision of graphene patches”, *Phys. Rev. B* **72**, 035428 (2005).
- [3] ★S. Okada, “Energetics and Electronic Structures of Potassium Intercalated C60-Peapods”, *Phys. Rev. B* **72**, 153409 (2005).
- [4] ★S. Okada and A. Oshiyama, “Electronic Structure of Semiconducting Nanotubes Adsorbed on Metal Surfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 206804 (2005).

# 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並列計算機と独自の計算方法とを使うことにより、単純化すること無く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。この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とを、物理化学的な見地に立って理論的に解明することが研究目的である。蛋白質や核酸は水分子の存在する環境下で機能するため、周囲の水分子を計算対象として取り込み、それらの相互作用を正しく取り入れるために、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、蛋白質の熱安定性や蛋白質-核酸、抗体-基質の結合自由エネルギーを定量的に求めることに成功し、理論計算の信頼性を目覚しく向上させた[文献1など]。

17年度は昨年度から引き続き(1)ポリガラクトロン酸を加水分解するポリエンドガラクトナーゼについての研究を行った。さらに、(2)新しいテーマとしてヒトヘモグロビンの構造変化の研究を行った。

#### 2 研究方法、計算方法

ポリエンドガラクトナーゼに関するMDシミュレーションはVPP5000を利用し、ヒトヘモグロビンのMDシミュレーションはSX-7及び、地球シミュレータ(海洋開発研究機構)を利用した。プログラムはいずれの場合も、独自のプログラムCOSMOS90を使用した。アミノ酸の力場パラメータはP.A.Kollmanらによって開発・評価されているAmber Force Field 96を用い、ヘムについてはLopezとKollmanによるパラメータ、糖鎖(N-アセチルグルコサミン)についてはR.J.WoodsらによるGlycam 2000aの力場パラメータを使用した。また、新たに硫黄-グルコシド結合の力場パラメータを開発した。これにはGaussian98(J.A.Popleら)を利用した。

#### 3 研究成果

##### 3.1 ポリエンドガラクトナーゼ

ポリエンドガラクトナーゼ(endoPG、335残基)は、糖の一種であるポリガラクトロン酸を加水分解する酵素である。我々は、宮入、橋本(弘前大)らと共同研究を行い、endoPGの加水分解反応のメカニズムを研究している[文献2]。endoPGは様々な結晶について構造解析が行われているが、一部のアミノ酸の電荷状態と側鎖のコンホメーションが不明瞭である。17年度はendoPG複合体の精密な自由エネルギー計算に先立ち、これを解決した。

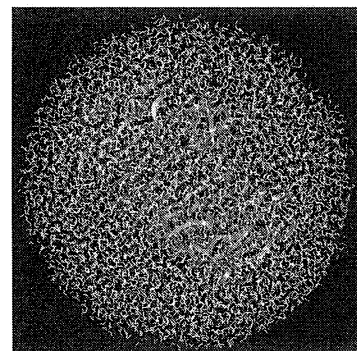


図1. 水中のendoPG

基質が未結合の endoPG (PDB ID 1K5C) について、7箇所のアミノ酸残基を対象に、電荷状態とコンホメーションの異なる組み合わせの MD シミュレーションを、合計 12 本実施した。各シミュレーションとも endoPG を水球に浸し(図 1、水球の半径は 42Å、全原子数は約 3 万 7 百個)、200ps の計算を行って、アミノ酸の構造を解析した。その結果、活性中心(図 2)は Asp と His が密集した構造であるが、これらの電荷状態と側鎖の安定なコンホメーションを得ることができた。

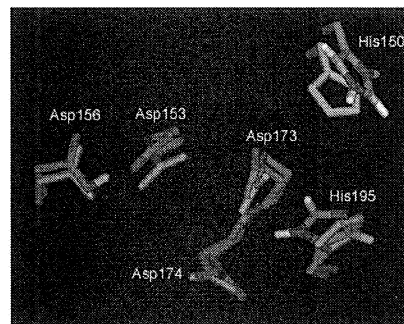


図 2. 活性中心(水色は結晶構造)

次に、硫黄-グルコシド結合を含むポリガラクトロン酸(阻害剤)と endoPG の複合体についての自由エネルギー計算を可能とするために、3 種類のモデル分子についてポテンシャル曲線(HF/6-31G\*)を求めた。そして R.J.Woods らの最新の Glycam パラメタを基にして、硫黄-グルコシド結合の二面角パラメタ  $\phi$ 、 $\Psi$  を開発した。現在、この開発したパラメタを使用し、高精度な自由エネルギー計算を行っている。

### 3.2 ヒトヘモグロビン

ヒトヘモグロビンの酸素分子結合に伴う構造変化を研究するために、COSMOS90 を使用して MD シミュレーションを行った。シミュレーションに先立ち、スーパーコンピュータ SX-6 と SX-7 においてベクトル化と並列化による高速化を行った。その結果、スーパーコンピュータの能力を最大限に引き出すことに成功した[文献 3]。その後、酸素結合型 T-state の結晶構造(PDB ID 1GZX)を基に、初期構造を作成した(202 個の結晶水を含めた)。

ヘモグロビン蛋白質(574 残基)は半径 66Å の巨大な水球に浸す(図 3)。系の全原子数は 11 万 9,421 個である。シミュレ

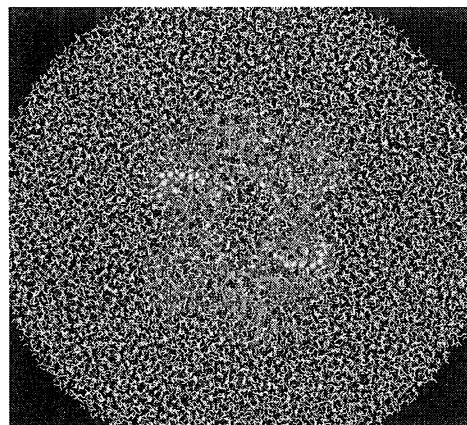


図 3. 水球に浸したヘモグロビン

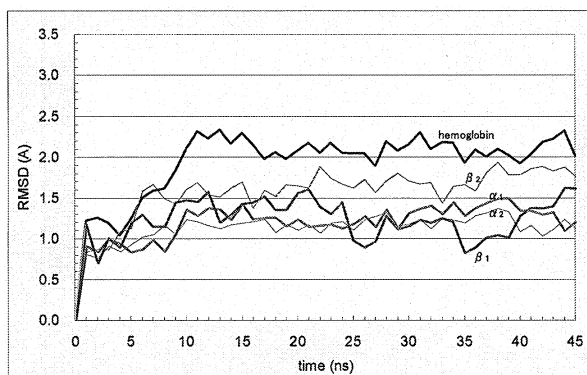


図 4. ヘモグロビンの主鎖の RMSD

ーションは、まずバルクの水分子のみを 300K で平衡化した後、0K から 300K まで温度を徐々に上げ、そのまま 45ns までシミュレーションを行った。PPPC のパラメタは  $\alpha=0.25 \times 10^{-3}$ 、 $\beta=6.0 \times 10^{-3}$  を使用した。ヘモグロビン蛋白質の主鎖全体の Root Mean Square Deviation (RMSD) は、最終的に約 2Å 前後の値を保持した(図 4)。現在、構造変化について詳細な解析を行っている。

## 4 発表、出版実績または予定

- ★1 M.Saito, I.Okazaki, M.Oda, I.Fujii, J. Comp. Chem. **26**, p272 (2004)
- ★2 K.Yamamoto, N.Watanabe, H.Matsuda, K.Oohara, T.Araya, M.Hashimoto, K.Miyairi, I.Okazaki, M.Saito, T.Shimizu, H.Kato, T.Okuno, Bio. Med. Chem. Letters **15**, p4932 (2005)
- ★3 齋藤稔, 情報処理学会論文誌 **46**, No.SIG7(ACS10), p9 (2005).

# 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)、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)、松本健司 (徳島大学院薬学研究科)

### 1 研究目的、内容

本研究では、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) 環境関連有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明を行っている。

(1) 我々は、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、立体電子的效果が選択性を決めていることを明らかにした。また有機ケイ素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。(2) 環境科学で重要な密度汎関数法でメチルコバラミンのモデル錯体による重金属イオンのメチル化反応について検討中である。また、生体内のメチルチオラートイオンによるプロスタグランジン類の異性化反応のモデル系を検討した。

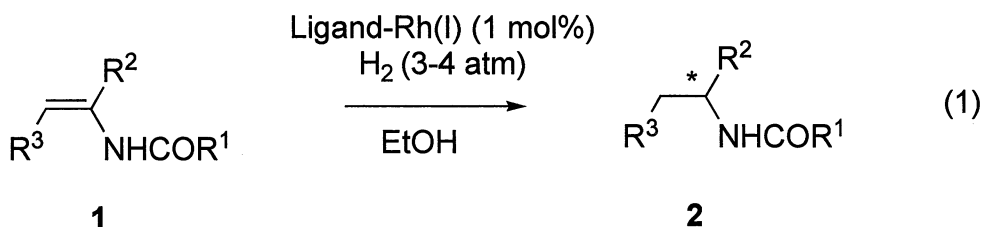
### 2 研究方法、計算方法

この計算は Gaussian 98 あるいは Gaussian 03 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

(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

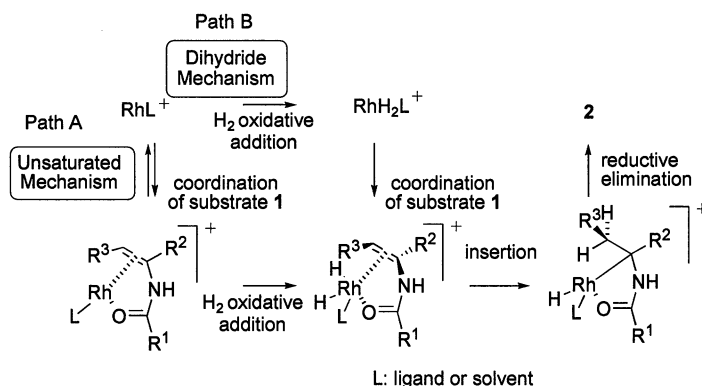
申請者らは、以前から酸素を含む4員環を有するオキセテン類の立体選択的環開裂反応の実験的及び理論的検討を行い、立体電子的效果が選択性を決めていることを明らかにしている。昨年度、アルコキシメチル基を有するリチウムオキセテノキシドの開環反応を検討し、Li とのキレーション効果について、検討した。リチウムイノラートとカルボニル化合物の反応によるリチウムオキセテノキシドの生成反応については現在検討中である。今年度は、Rh(I)-BINAP 触媒によるエナミドの不斉水素化反応について報告する。ロジウム触媒による不斉水素化反応は、Knowles, Kagan, Noyori らを先駆者として、Landis, 今本など、現在も数多くの化学者によってさまざまな不斉配位子が用いられ、光学活性アミノ酸誘導体の合成が 100% 近くの不斉収率を達成する。



R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = COOH, R <sup>3</sup> = Ph, Ligand = (R)-BINAP	100%ee (S)
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = COOH, R <sup>3</sup> = Ph, Ligand = (S)-BINAP	96%ee (R)
R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = COOH, R <sup>3</sup> = Ph, Ligand = (S)-BINAP	84%ee (R)

この反応機構としては、Scheme 1 に示すように、基質であるエナミド **1** と Rh-不斉触媒が結合してから水素と酸化的付加反応を起こし、Rh-H 結合への挿入が起きて還元的脱離が起きる不飽和機構(Path A)のほか、まず Rh-不斉触媒の錯体と水素分子が反応したロジウム(III)二水素化物が生成し、挿入反応に至るジヒドリド機構(Path B)が提唱されており、いずれの機構も X 線結晶解析、NMR、CD などの実験によって支持する結果がある。基質、水素の圧力や不斉配位子の種類、濃度によって機構が異なる可能性が指摘されており、複雑である。

不斉配位子の立体選択性と反応機構の関係についてであるが、近年の Landis らの Me-DuPHOS 配位子を用いた理論計算 (ONIOM 法)により、Rh-不斉配位子の錯体と基質がまず配位をしてのち、水素分子のロジウムとの酸化的付加が起きる機構を元に、Rh-不斉配位子—基質の中間体で濃度の薄い方が主エナンチオマーに至ることを見いだした。すなわち、Halpern らが提唱した反「鍵—鍵穴」の原理を支持する結果を導いた。



我々は、軸不斉をもつ野依らの BINAP 配位子の反応に着目し、Rh-BINAP とエナミドとの反応について検討した。モデルとしては、まず CH<sub>2</sub>=C(NHCHO)COOH を用い、Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> との反応経路を検討した。このエナミドのモデルは、以前の CH<sub>2</sub>=C(NHCHO)CN に比べて現実に近い。反応経路としては、基本的に、Scheme 2 に示す、square-planar の Rh(I)中間体 **3** から始まる Path 1~4 の、4つの経路を考えた。また、Path 2', 4'は、**3** の配座異性である tetrahedral なロジウム(I)中間体 **16** から始まる。

その結果、構造やエネルギー変化の詳細は述べられないが、Path 3, 4 は Path 1, 2 に比べて全体的にエネルギーは不安定であることがわかった。また、Rh(I)-エナミド錯体 **16** は **3** に比べて不安定ではあるが、もし、水素分子とロジウムの弱い相互作用を持つ中間体同士 (たとえば、**7** と **17**) が平衡にあれば、path 2' と path 2 のエネルギー差はあまりないことが示される。そこで、酸化的付加の段階と挿入段階の遷移状態について、IMOMM(B3LYP:MM3)法を用いて検討した。少なくとも、酸化的付加の段階においては、path 2 を経由したときの障壁が、path 2' に比べて 70 kJ/mol 程度も高いことがわかった。また、酸化的付加の段階以降について、path 1 よりも path 2' → path 2 を経由したほうが低いエネルギーである。また、いずれにおいても、実験のエナンチオ選択性を説明できることがわかった(図 1)

Scheme 2

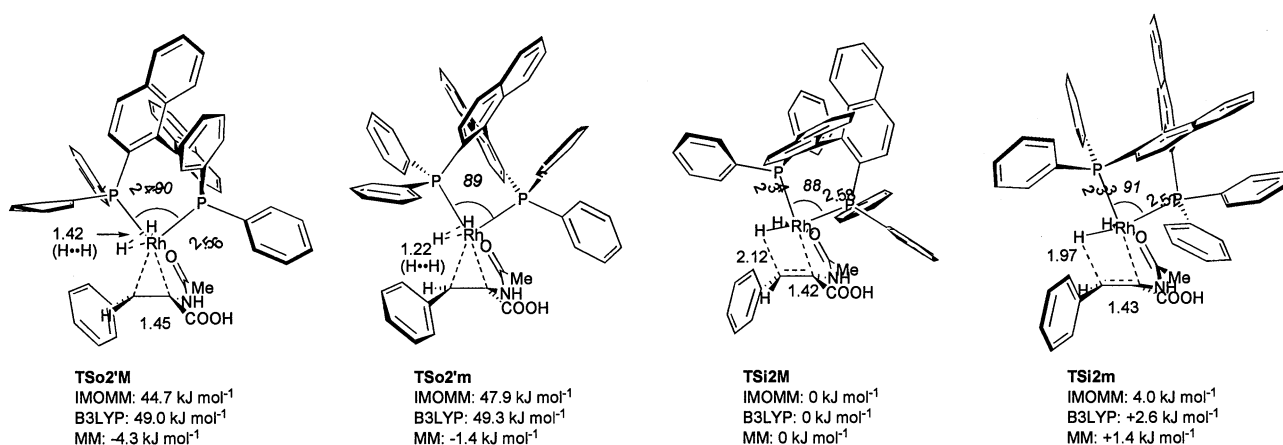
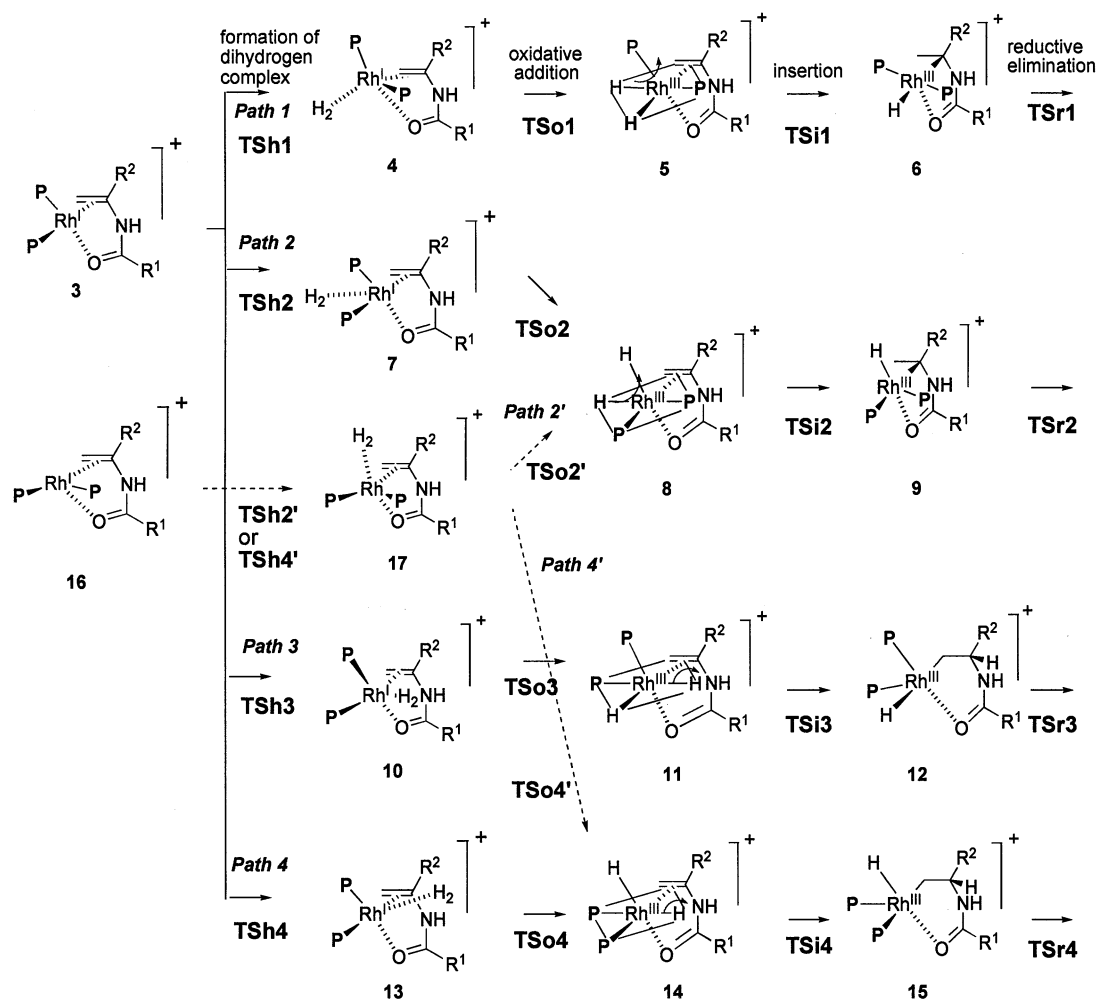


図1 path 2 および 2'における RhH<sub>2</sub>((R)-BINAP)-エナミドとの反応の酸化的付加の段階(TSo2')と挿入の段階(TSi2)の遷移状態の構造と相対エネルギー. 略号の M, m はそれぞれ, 主, 副生成物のエナンチオマーを生成する

また, 主, 副生成物に至る Rh(BINAP)-エナミド錯体 2 種類に関する full の B3LYP/LANL2DZ+d レベルでの最適化を行った. その結果, IMOMM 法と同様に, 主エナンチオマーに至る方が安定であることがわかった. すなわち, この反応は, 生体内の酵素反応での立体選択性と同様に, 鍵-鍵穴モデルで説明できるこ

とを意味する。これは、以前報告された Me-DuPHOS や CHIRAPHOS の選択性における反「鍵—鍵穴」の原理とは異なる。配位子による機構の違いについては、現在検討中である。

(2) 環境関連有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明

現在、シトクロム P450 によるプロスタグランジン H<sub>2</sub> からトロンボキサン A<sub>2</sub> への異性化反応のモデル反応 (図 2) を検討中である。トロンボキサン A<sub>2</sub> (TxA<sub>2</sub>) は、血小板凝集作用、血管や気道などの平滑筋収縮作用などを示し、それ自身は不安定ですぐに TxB<sub>2</sub> に変わる。アレルギー性鼻炎の鼻詰まりの原因物質の一つとされている。プロスタグランジン H<sub>2</sub> をモデル化し、ポルフィリン環のモデルとして、アミン二分子とアミド二分子に置換した系では不十分であることがより大きな系 A (図 3) の予備検討によってわかりつつある。O-O 開裂の二重項の遷移状態を図 4 に示す。基底関数の妥当性など、今後の検討が残されている。

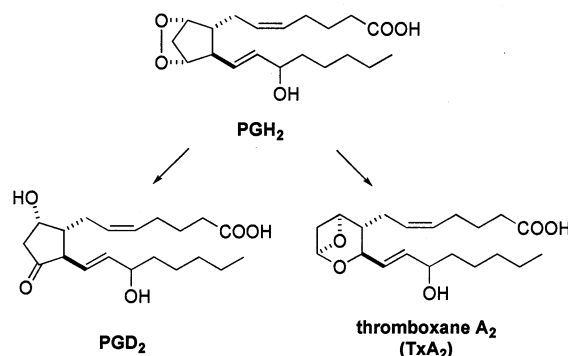


図 2 プロスタグランジン, トロンボキサン

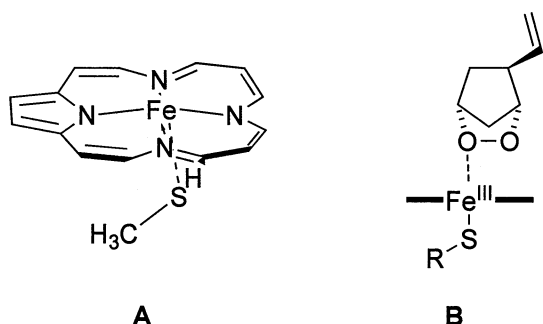


図 3 プロスタグランジン H<sub>2</sub>-P450 系のモデル

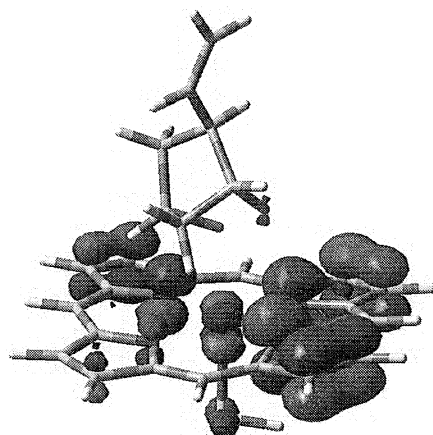


図 4. O-O 開裂の TS(二重項)の SOMO

4 発表、出版実績または予定

1. ★新藤、吉川、伊藤、森、西井、宍戸、 Chem. Eur. J., 12, 524-536 (2006).
2. ★新藤、 Pacificchem 2005, Honolulu, Dec 2005.
3. ★伊藤、森、新藤、宍戸、 Pacificchem 2005, Honolulu, Dec 2005.
4. ★伊藤、森、新藤、宍戸、日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、東海、2005年11月。
5. ★森、Uerdingen, Krause, 諸熊, Angew. Chem. Int. Ed. 44, 4715-4719 (2005).
6. ★林、森、岩波、折山、分子構造総合討論会、2005年9月、東京
7. ★山口、内田、森、高妻、高田、坂田、China-Japan Crossover Science Symposium (CJCSS) 2005, (Bio-chemical-physics and Particle-Astro-Cosmology), Oct. 13-16, 2005, 北京
8. ★山口、森、高妻、高田、坂田、プロスタグランジン D2 合成酵素反応機構のモデル系に関する理論的研究、日本生物物理学会第 43 回年会、2005 年 11 月、1 P 1 0 1, 札幌
9. ★野内哲也、森 聖治、シトクロム P450 モデルによる、トロンボキサン生合成反応機構の理論的研究、日本化学会第 86 春季年会、2006 年 3 月、船橋。
10. ★森 聖治、Thom Vreven, 諸熊奎治, Chem. Asian J. 投稿中。

# 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、伊藤彰浩、笛野博之、平尾泰一、徳永 健、奥村成喜、志津功将、上島基之、御崎洋二、中野義明（京大院工）佐藤 徹（京大福井セ）、大森滋和（京大VBL）

### 1 研究目的、内容

本研究は、分子ナノデバイスの理論設計と開発、分子磁性体、有機超分子の設計、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。

カーボンナノチューブ（CNT）は量子細線としての応用が期待されている。本研究では図1に示すような末端を水素原子で修飾した有限長 CNT(6,6) をモデルとして考え、リング数4 ( $N=4$ ) (1 リング当り  $C_{12}$  に相当) で構成される有限長 CNT( $C_{48}H_{24}$ ) を基本構造として、リング数27 まで CNT 長を伸ばしたときに生じる相対エネルギー差、及び CNT の電子状態変化について解析を行った。また、振電相互作用は Jahn-Teller 効果・超伝導・電子移動などの様々な現象の要因となる。その大きさは振電相互作用定数  $V$  により記述されるが、その計算方法・解析方法はこれまで確立されていなかった。今回、レーザー誘起蛍光(LIF)分光法により  $V$  の実験値が報告されている  $C_5H_5$  について、振電相互作用の解析を行った。

### 2 研究方法、計算方法

ライブラリープログラム (Gaussian03) を用い、HF/STO-3G 法により有限長 CNT(6,6) の構造最適化を行った。無限長 CNT(6,6) においては、HF/STO-3G 法にて一次元の周期境界条件を用いた結晶軌道計算を行った。振電相互作用の解析においては、波動関数  $\Psi$  の振電相互作用演算子の電子部分 (ポテンシャル  $U$  の基準座標 ( $Q$ ) 微分) に対する行列要素として  $V$  を計算した。さらに、振電相互作用の局所的な性質を表す振電相互作用密度  $\eta(r)$  という概念を導入し、電子構造と振動構造の観点から振電相互作用の解析を行った。

$$V = \int dr \eta(r) = \int dr \rho(r) v(r) \quad (1)$$

ここで、 $\rho(r)$  はフロンティア電子密度を、 $v(r)$  はポテンシャル微分を表す。

### 3 研究成果

#### 3.1 有限長 CNT における CNT 長と電子状態変化

有限長 CNT(6,6) モデルについて、1 リングずつ CNT 長を伸ばしたときの相対的エネルギー差を図2に示す。リン

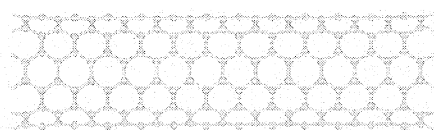


図1 Finite-length model of CNT(6,6) terminated by hydrogen atoms.

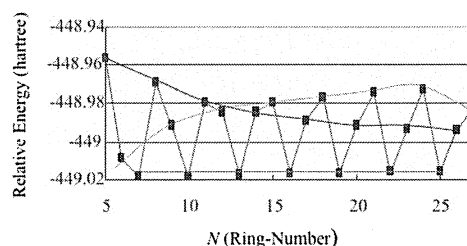


図2 The dependence of CNT (6,6) relative energy.



グ数  $N=3m$  (増加傾向)、 $3m+1$  (一定)、 $3m+2$  (減少傾向)の3種類の周期性が見られた。この周期の中で、 $N=3m+2$ に相当する有限長CNTは、無限長CNT(6,6)における1リング当たりのエネルギー( $E(\text{RHF})=-448.99$  hartree)に近い値となっている。有限長CNT(6,6)における $\pi$ 軌道HOMO相においても同様に3種類の周期性がみられた。 $N=3m$ では、リング上に反結合性軌道、 $3m+1$ では、CNT軸方向に結合性軌道、 $3m+2$ では、リング上に結合性軌道を持つ。さらに、リング数が増加とともに、HOMO-LUMOギャップが減少傾向となっている。

### 3.2 $\text{C}_5\text{H}_5$ の振電相互作用解析

無次元化した $V$ の計算値は実験値と良く一致している(表1)。振電相互作用密度を用いた解析の結果、強いC-C伸縮振動である $e_2'(3)$ モードの $V$ が最も大きいのは、 $\rho(r)$ と $v(r)$ の空間分布がC-C結合付近で良く一致し、 $\eta(r)$ が大きくなるためであることが分かった(図3)。各モードの結果から、振電相互作用の議論には、原子の変位の大きさとともに方向も重要であることが分かった。

表1  $\text{C}_5\text{H}_5$ の無次元化振電相互作用定数

	$e_2'(1)$	$e_2'(2)$	$e_2'(3)$	$e_2'(4)$
本研究 <sup>a</sup>	0.79	1.30	1.06	0.08
実験値 <sup>b</sup>	0.62	1.07	0.85	-

<sup>a</sup> 波動関数はCAS(5,8)/6-31G\*\*で得た。

<sup>b</sup> B.E. Applegate et al., J. Chem. Phys. **114**, 4869(2001).

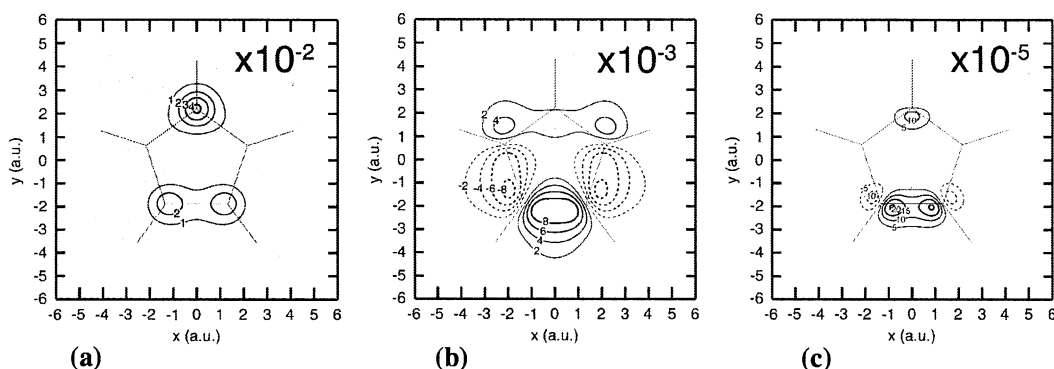


図3 分子面から1.0 a.u.の距離の平面における、(a)フロンティア電子密度 $\rho(r)$ 、(b)  $e_2'(3)$ モードのポテンシャル微分 $v(r)$ 、(c)  $e_2'(3)$ モードとフロンティア電子の振電相互作用密度 $\eta(r)$ 、の等高線図。(b)と(c)の単位はa.u.。

## 4 発表、出版実績

★S. Matsumoto, W. Matsuda, H. Fueno, Y. Misaki, K. Tanaka, Synth. Met., 153, 429(2005).

A. Ito, S. Ohmori, T. Hirayama, K. Tanaka, N. Ando, S. Tasaki, Y. Hato, C. Marumo, Carbon, 43, 1864(2005).

A. Ito, Y. Nakano, M. Urabe, T. Kato, and K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 128, 2948(2006).

Y. Hirao, H. Ino, A. Ito, K. Tanaka, and T. Kato, J. Phys. Chem. A, 110, 4866(2006).

T. Sato, K. Tokunaga, and K. Tanaka, J. Chem. Phys., 124, 024314(2006).

H. Fueno, M. Hayashi, Y. Misaki, K. Tanaka, Curr. Appl. Phys., in press.

★徳永、佐藤、田中 第29回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2005年7月、京都

★奥村、笛野、御崎、田中 第66回応用物理学会学術講演会、2005年9月、徳島

平尾、伊藤、田中 第44回電子スピンスイエンズ学会年会、2005年10月、仙台

★小林、大森、笛野、田中 第30回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2006年1月、名古屋

★上島、佐藤、田中 第53回応用物理学会関係連合講演会、2006年3月、東京

松永、山本、平尾、伊藤、田中 第86春季年会、2006年3月、船橋

★井上、笛野、田中、田中 第86春季年会、2006年3月、船橋

# 穴のあいたフラーレンの構造および分子包接特性に関する理論的研究

## Theoretical studies on the open-cage C<sub>60</sub> derivatives

○岩松 将一 (名古屋大学大学院環境学研究科)

### 1 研究目的、内容

分子内包フラーレンには、高い興味と関心が寄せられている。しかしながら、その合成法には、低収率、ケージサイズを選択性、内包可能な化学種の制約といった問題が今なお残されている。これらの問題を解決する方法として、フラーレン結合を切断することによりフラーレン表面に穴をあけ、そこから目的物質を封入した後、穴を修復するといった新たなアプローチが注目されている。実際、京都大学の研究グループは、本方法論にもとづき、空の C<sub>60</sub> から内包率 100% の H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> を合成することに昨年成功している。

本方法論において、内包可能な化学種を拡張するには、大きな開口部の構築がとりわけ重要である。我々の研究グループは、5本のフラーレン結合を位置選択的に逐次切断することにより、20員環を有する開口体 **1** を近年合成した (図 1)。開口体 **1** は、これまで合成された関連誘導体の中で、現在最大の開口径をもつ。その結果、水一分子を自発的に取り込んで H<sub>2</sub>O@**1** を形成するといった、他にない分子包接特性を有する。

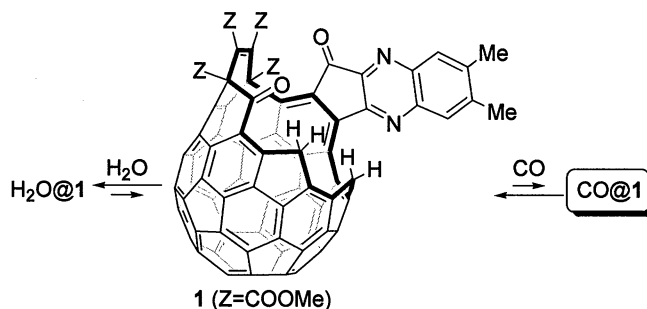


図 1. 開口誘導体 **1** の分子構造

ここでは、昨年新たに合成に成功した **1** の一酸化炭素内包体 (CO@**1**) に関する計算実験の結果について述べる。

### 2 研究方法、計算方法

開口体 **1** は、C<sub>60</sub> より 3 段階 (4 反応)、収率 40–50% で、H<sub>2</sub>O@**1** との混合物として得られる。CO@**1** は、**1** と H<sub>2</sub>O@**1** の混合溶液に 100 °C で 9 MPa の一酸化炭素を加圧することにより、CO 内包率 84% で得られる。CO@**1** の生成は、質量分析、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、IR スペクトルで確認することができる。H<sub>2</sub>O@**1**、及び **1** との分離精製にはこれまでのところ成功していない。

CO@**1** の計算実験については、ケージ内での一酸化炭素の配向を考慮した 6 つの回転異性体について、B3LYP/3-21G レベルで構造最適化を行った。その結果、安定となった 2 つの回転異性体 (CO@**1**-A, CO@**1**-B)、及び最不安定回転異性体 (CO@**1**-C) について、B3LYP/6-31G(d) レベルでさらに構造最適化、NMR 計算を行った。尚、計算には量子化学計算プログラム Gaussian 03 を利用した。

### 3 研究成果

B3LYP/6-31G(d) レベルで構造最適化した CO@**1** の回転異性体 CO@**1**-A, CO@**1**-B, 及び CO@**1**-C の構造を図 2 に示す。開口部に対して一酸化炭素が垂直に配向し、炭素原子が開口部を向いた構造 (CO@**1**-A) が最安定となった (表 1)。逆配向の CO@**1**-B は、CO@**1**-A と比較して 1.1 kcal/mol 不安定となった。CO@**1**-C のように、開口部に対して一酸化炭素が水平に位置する構造は、これらと比較するといずれもやや不安定となったが、最も不安定な CO@**1**-C でも最安定である CO@**1**-A とのエネルギー差は +5.4kcal/mol であった。

これらの結果は、一酸化炭素が 1 のケージ内で回転可能であることを示唆している。<sup>13</sup>C NMR スペクトルにおいて、CO@1 の内包 CO は、単一の鋭いシグナルとして 174.6 ppm に観測される。上の結果はこの観測スペクトルに矛盾しない。化学シフトについては遊離の CO (184.6 ppm) と比較して 10 ppm の高磁場シフトである。CO@1-A~C について NMR 計算を行った結果、遊離の CO 181.28 ppm に対し、CO@1-A~C が 170.99–174.88 ppm と、内包構造を支持する結果が得られた。NMR と異なり IR では 2 本の CO 吸収が観測されるが、この違いは両測定のタイムスケールの差によるものと現在のところ考えている。

CO@1 は不安定であり、CO の放出とともに水を取りこんで次第に H<sub>2</sub>O@1 に戻る。両者の相対エネルギー (表 1) を比較すると、一酸化炭素内包が不安定化として見積られるのに対し、水の内包は安定化として見積られる。同様の傾向は、CO@C<sub>60</sub>, H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の理論計算でも報告されており、これらの結果は CO@1 の不安定性、及び対照的な H<sub>2</sub>O@1 の自発的形成と矛盾しない。しかしながら B3LYP 法は、内包基質とフラーレンケージとのバインディングを過小評価することが知られている。示差熱分析などの実験評価とともに精度の高い計算が今後の課題である。

CO@1 は不安定であり、CO の放出とともに水を取りこんで次第に H<sub>2</sub>O@1 に戻る。両者の相対エネルギー (表 1) を比較すると、一酸化炭素内包が不安定化として見積られるのに対し、水の内包は安定化として見積られる。同様の傾向は、CO@C<sub>60</sub>, H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の理論計算でも報告されており、これらの結果は CO@1 の不安定性、及び対照的な H<sub>2</sub>O@1 の自発的形成と矛盾しない。しかしながら B3LYP 法は、内包基質とフラーレンケージとのバインディングを過小評価することが知られている。示差熱分析などの実験評価とともに精度の高い計算が今後の課題である。

CO@1 は不安定であり、CO の放出とともに水を取りこんで次第に H<sub>2</sub>O@1 に戻る。両者の相対エネルギー (表 1) を比較すると、一酸化炭素内包が不安定化として見積られるのに対し、水の内包は安定化として見積られる。同様の傾向は、CO@C<sub>60</sub>, H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> の理論計算でも報告されており、これらの結果は CO@1 の不安定性、及び対照的な H<sub>2</sub>O@1 の自発的形成と矛盾しない。しかしながら B3LYP 法は、内包基質とフラーレンケージとのバインディングを過小評価することが知られている。示差熱分析などの実験評価とともに精度の高い計算が今後の課題である。

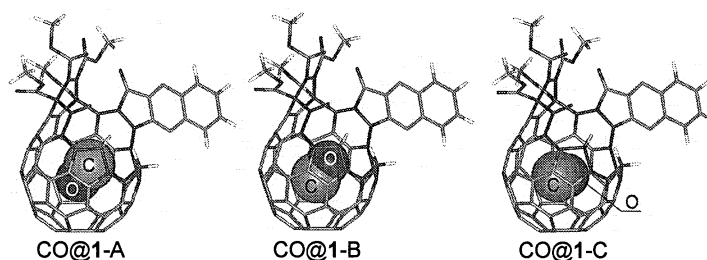


図 2. CO@1 の最適化構造 (B3LYP/ 6-31G(d)). 内包された一酸化炭素のみ空間充填モデルで示した。

表 1. CO@1 の相対エネルギー ( $E$ )、及び計算 <sup>13</sup>C NMR 化学シフト ( $\delta$  CO).

Complexes	$E$ (kcal/mol)	$\delta$ CO (ppm)
CO@1-A	+2.7	174.88
CO@1-B	+3.8	170.99
CO@1-C	+8.1	171.16
H <sub>2</sub> O@1	-2.4	
CO@C <sub>60</sub>	+8.4	
H <sub>2</sub> O@C <sub>60</sub>	-1.5	

$$E = E(X@1 \text{ or } C_{60}) - [E(X) + E(1 \text{ or } C_{60})]$$

#### 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★Sho-ichi Iwamatsu, Christopher M. Stanisky, R. James Cross, Martin Saunders, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, in press.
- [2] Sho-ichi Iwamatsu, and Shizuaki Murata, *Synlett* **2005**, 2117-2129.
- [3] Tomokazu Yokoi, Sho-ichi Iwamatsu, Shin-ichi Komai, Tadashi Hattori, and Shizuaki Murata, *Carbon*, **2005**, *43*, 2869-2874.
- [4] ★Sho-ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, Yukihiro Andoh, Masayuki Minoura, Kaoru Kobayashi, Naomi Mizorogi, and Shigeru Nagase, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4820-4825.

# Schiff塩基遷移金属錯体を触媒とする不斉反応の理論的解析 Theoretical Analysis of the Enantioselective Reactions 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

当研究室では、触媒量の光学活性ケトイミナトコバルト錯体存在下、適切なアルコールにより修飾された水素化ホウ素ナトリウムを用いることにより、アリールケトンを高効率かつ高い不斉収率で対応するアルコールに還元できることを報告した。この反応には、クロロホルム溶媒中でのみ高い不斉収率が発現するという特徴がある。例えばバレロフェノンの還元をクロロホルム溶媒中で行うと生成物が 91% ee で得られるのに対して、THF 溶媒中で反応を行うと不斉収率は 6% ee にまで低下する。しかし、反応に関与する中間体、高度な不斉認識をもたらす遷移状態、クロロホルム溶媒と高不斉収率の関係などはいずれも明らかにされていなかった。そこで、種々の分光分析と密度汎関数法を組み合わせて解析することにより、反応機構を明らかにすることを試みた。さらに得られた知見を基に、非ハロゲン溶媒下でも不斉ボロヒドリド還元の高性能触媒として作用する新規錯体触媒の設計を行った。

## 2 研究方法、計算方法

Gaussian 03 を用いて、B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p)の計算方法によりコバルト(II)錯体を触媒とするボロヒドリド還元反応の解析を行った。

## 3 研究成果

光学活性ケトイミナトコバルト錯体を触媒とする不斉ボロヒドリド還元反応では、クロロホルム溶媒にコバルト(II)錯体を溶解させた黄色溶液に適切なアルコールにより修飾された水素化ホウ素ナトリウム溶液(無色)を加えると、直ちに溶液が赤色に変化する。この実験から、コバルト錯体とボロヒドリド溶液からコバルト-ヒドリド錯体(L\*Co-H)が生成し、これが反応活性種であると考えてきた(図1)。

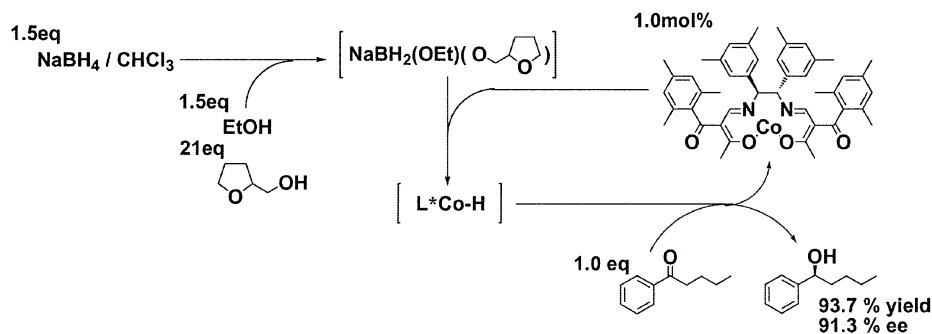


図1. ケトイミナトコバルト錯体を触媒とする不斉ボロヒドリド還元反応

まず密度汎関数法を用い、反応機構の解析を試みた。実際の反応系を直接解析することは原子数が多く困難であるため、コバルト錯体は図2に示すような *acacene* 型コバルト錯体にモデル化し、カルボニル化合物としてホルムアルデヒドを用いた。

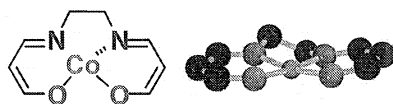


図2. モデルコバルト錯体

その結果、クロロホルムは単なる溶媒として作用するのではなく、反応活性種の生成に深く関与していることが示唆された (図3)。すなわちクロロホルム溶媒中にコバルト錯体とヒドリド還元剤が共存することにより (ジクロロメチル)コバルト(III)-ヒドリド錯体がまず生成する。この錯体は、水素化ホウ素ナトリウムに由来するナトリウムイオンをジクロロメチル基の塩素原子と錯体配位子の2つの酸素原子により取り込み、(ジクロロメチル)コバルト(III)-ヒドリド-ナトリウム錯体 **1** を生成する。さらに、このナトリウムイオンに対しホルムアルデヒドが配位することにより中間体 **2** が生成し、この中間体 **2** からアルデヒドがナトリウムカチオンに配位したままヒドリドがカルボニル炭素を攻撃する。そして、遷移状態 **3** を経由し生成物 **4** が得られることがわかった。つまり、ナトリウムイオンにホルムアルデヒドが配位することによりカルボニル基が活性化されると同時にアルデヒドが錯体に対して固定化されるため、高いエナンチオ選択性が発現したと考えられる。さらに、クロロホルム由来のジクロロメチル基がナトリウムカチオンの補足に必須であり、そのためクロロホルム溶媒中でのみ高い不斉収率が発現したと理解できる。

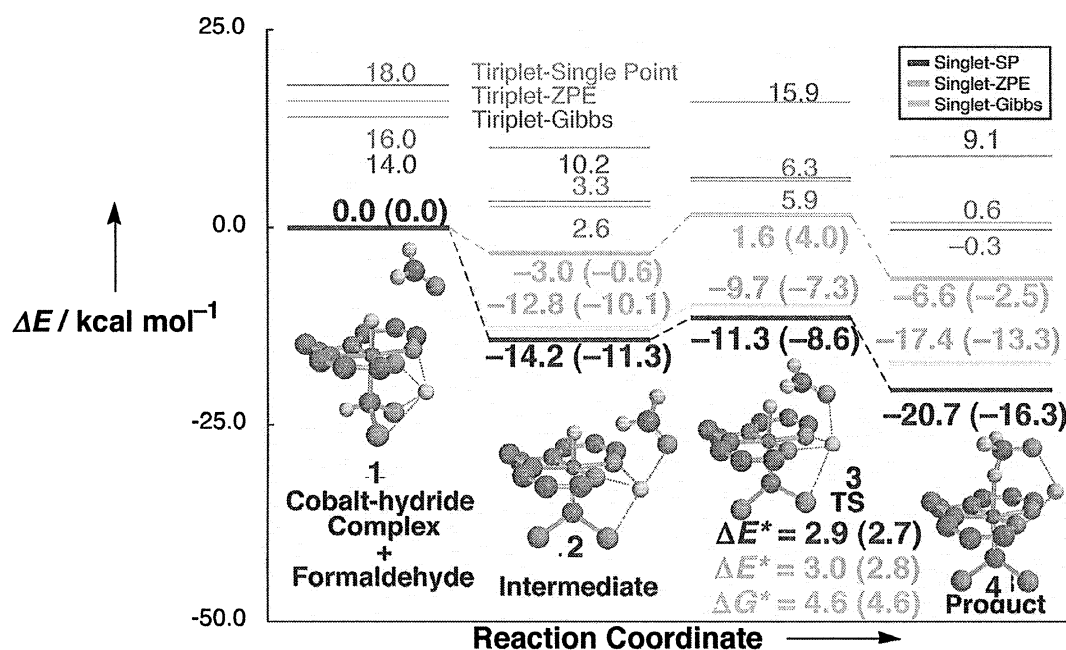


図3. コバルト錯体を触媒とするボロヒドリド還元反応の反応断面図 [B3LYP/6-31G\*, (B3LYP/6-311+G\*\*)]

以上の計算結果は、反応活性種の FAB-MS スペクトル測定からも支持された。分子量が 697 であるコバルト錯体にテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA) で修飾した水素化ホウ素ナトリウム溶液を反応させ、赤色溶液に変化したことを確認した後、FAB-MS スペクトルをネガティブモードで測定した。その結果、図 4 に示すようにコバルト-ヒドリド錯体 **5** と思われる分子量 698 のピークと、(ジクロロメチル)コバルト-ヒドリド錯体 **6** と思われる分子量 781 のピークが顕著に現われた。この結果は、反応系中で (ジクロロメチル)コバルト-ヒドリド錯体が生成していることを示唆するものである。

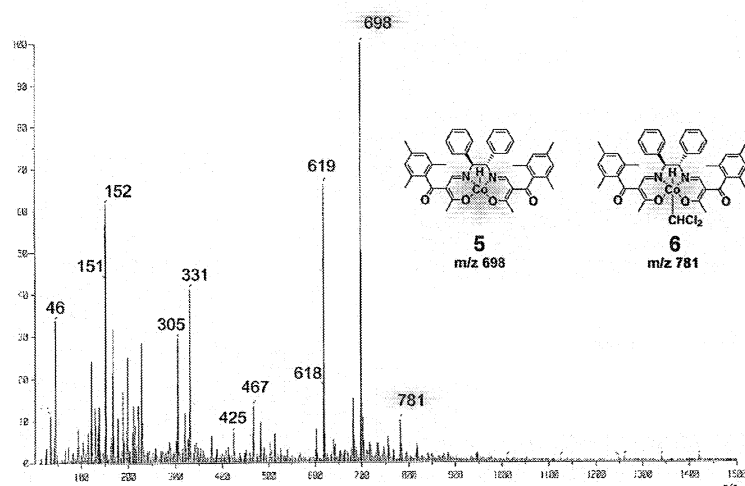


図 4 FAB-MS スペクトル

以上の結果より、図 3 に示した機構で反応が進行しているとすると、ナトリウムイオンを取り込むことが可能な軸配位子を有するコバルトアルキル錯体もしくはコバルトカルベン錯体を設計し触媒として用いれば、非ハロゲン溶媒下でも高エナンチオ選択的ポロヒドリド還元反応が実現すると考えた。密度汎関数法を用いた種々の検討から、ケトイミナト型コバルト錯体とジアゾ酢酸エステルから生成するコバルト-カルベン錯体を触媒として用いれば、カルベンのエステル部位の酸素がジクロロメチル基と同様にナトリウムイオンを取り込むことが可能であり、高エナンチオ選択性が発現する可能性が示唆された (図 5)。

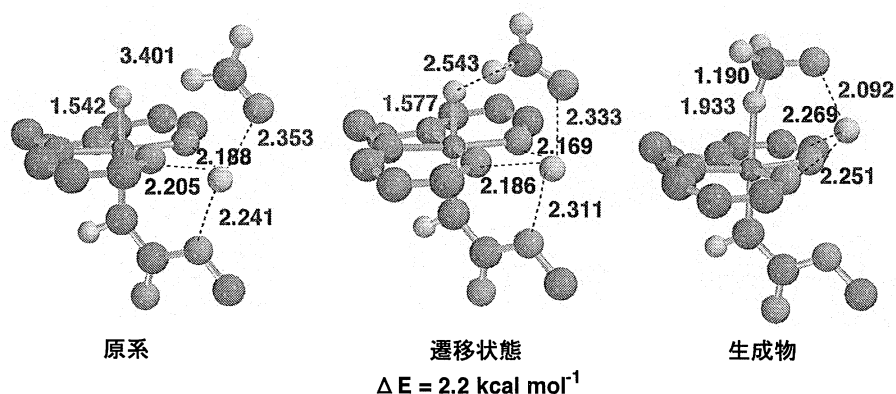


図 5 コバルト-カルベン錯体を触媒とするポロヒドリド還元反応の機構 [B3LYP/6-31G\*]

そこで実際にコバルト-カルベン錯体を調製し、これを触媒として THF 溶媒中でボロヒドリド還元反応を試みたところ、90%ee という高いエナンチオ選択性で対応する光学活性アルコールが得られた (図6)。

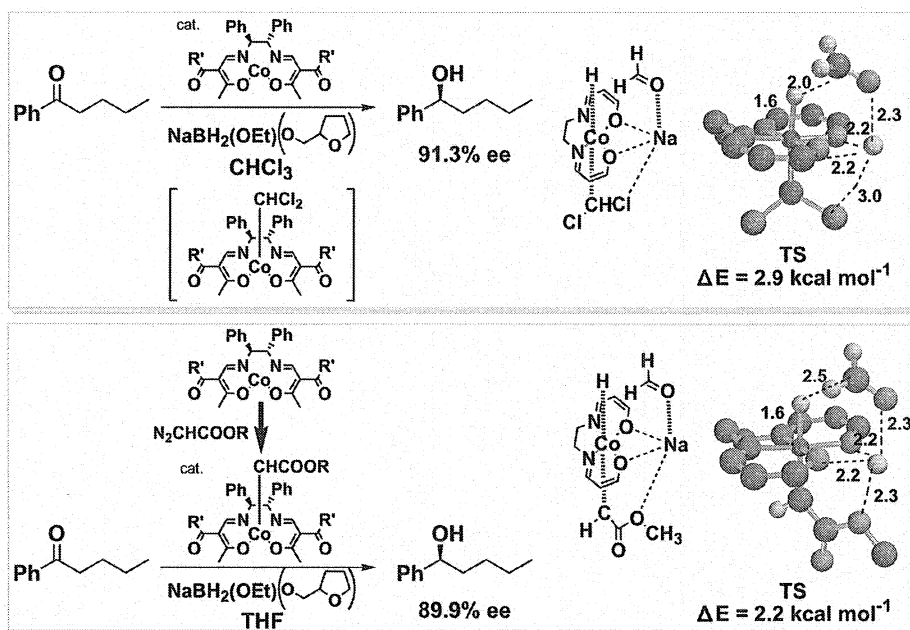


図6. コバルトカルベン錯体を触媒とするボロヒドリド還元

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 発表論文

- (★) Experimental and Theoretical Studies on Stereo- and Regioselectivity in Intramolecular Nitron-Alkene Cycloaddition of Hept-6-enoses Derived from Carbohydrates, T. K. M. Shing, A. W. F. Wong, T. Ikeno, and T. Yamada, *J. Org. Chem.*, **71**, 3253-3263 (2006).
- (★) Manganese and Cobalt 3-Oxobutylideneaminato Complexes: Design and Application for Enantioselective Reactions, T. Yamada, T. Ikeno, Y. Ohtsuka, S. Kezuka, M. Sato, I. Iwakura, *Science and Technology of Advanced Materials*, **7**, 184-196 (2006).
- (★) The Reactive Intermediate of Catalytic Borohydride Reduction by Schiff-base Cobalt Complexes, I. Iwakura, M. Hatanaka, A. Kokura, H. Teraoka, T. Ikeno, T. Nagata, T. Yamada, 投稿中.

### 4.2 学会発表

- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、理論解析及び分光分析に基づくコバルト錯体触媒反応の機構解析、第88回有機合成シンポジウム、2005年11月、東京。
- (★) 岩倉いずみ・畑中美穂・池野健人・山田徹、コバルト錯体による触媒的ボロヒドリド還元反応の機構解析、第50回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2005年11月、長岡。
- (★) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹、Reaction Pathway and the Nature of the Intermediates of Cyclopropanation Catalyzed by Cobalt-Schiff Base Complexes with the Theoretical and Spectroscopic Analyses、PacifiChem 2005, Honolulu, 2005年12月、アメリカ。
- (★) 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86春季年会、2006年3月、船橋。
- (★) 畑中美穂・岩倉いずみ・池野健人・山田徹、反応機構解析に基づく不斉ボロヒドリド還元反応の再構築(2)、日本化学会第86春季年会、2006年3月、船橋。

# 蛋白質の動的構造と機能の解析

## Dynamic Structure of Proteins and its Functional Significance

○木寺 詔紀、橋戸 公則、山根 努、瀧上 壮太郎（横浜市立大学）

### 1 研究目的、内容

タンパク質はそのアミノ酸配列によって決まる特定の静的および動的構造をとり、それによって特定の機能を発現する。20種類のアミノ酸から構成される種々のタンパク質分子が示す多様な性質は、物質科学の範囲内で原子レベルの相互作用に基づいて理解できるはずである。本プロジェクトでは、とくにタンパク質の動的構造に着目し、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いてタンパク質の機能発現メカニズムを解明することを目的とする。具体的な対象として、2種類の膜タンパク質、アクアポリンとフォボロドプシン、を取り上げ、脂質二重膜中での長時間 MD シミュレーションを実行した。

アクアポリンは水のみを選択的に透過するチャネル・タンパク質であり、細菌から動植物にまで幅広く存在する生命維持に必須の膜タンパク質である。アクアポリンには多くの種類が存在し、それらは少しずつアミノ酸配列が異なるため、水の透過能力にも優劣があることがわかっている。現在までに立体構造が決定された複数種のアクアポリンを比較すると、その構造はどれも酷似しており、透過速度の違いを説明するのは容易でない。そこで、立体構造既知のアクアポリン5種について MD シミュレーションを行い、それらの比較から水の透過速度の違いを産み出す原因となるアミノ酸残基を特定し、効率的な水透過の動的メカニズムを明らかにした。さらにその検証として、水の透過が遅くなると予想される変異体3種を計算機上で作成し、実際にシミュレーションによって速度低下を観測した。

フォボロドプシンは発色団としてレチナールを含み、短波長の光を感知するセンサー・タンパク質である。光吸収に伴うレチナールの異性化に伴い、フォボロドプシンはその立体構造を変化させ、さらにその構造変化が、トランスデューサーと呼ばれるタンパク質を介して、細胞内にシグナルとして伝達される。このシグナル伝達の初期過程の動的機構を明らかにするために、フォボロドプシンとトランスデューサーの複合体について脂質二重膜中での MD シミュレーションを行った。その際、立体構造が決定されていない部分のうち、シグナルの伝達に重要な役割を果たすと考えられている箇所を、実験情報にもとづいたモデリングによって補った。複数のシミュレーション結果に対して、フォボロドプシンとトランスデューサーの間にどのような相互作用が生じているかを調べ、機能発現に与える影響を考察した。

### 2 研究方法、計算方法

#### 2.1 シミュレーションのための初期構造の作成

アクアポリンの MD シミュレーションを実行するために、まず、現在までに立体構造が決定されている5種類のアクアポリン (AQP1, AQP4, AQP0, AQPZ, GlpF) について Protein Data Bank (PDB) から立体構造情報を取得し (PDB ID はそれぞれ 1J4N, 2D57, 1YMG, 1RC2, 1LDI)、機能単位である4量体を作成した。これらをそれぞれ、脂質分子のひとつである POPC 分子で構成された脂質二重膜に埋め込み、基本セル中の空いた部



分に水分子を詰めることで、約 15 万原子からなる初期構造を作成した。また、AQPZ をもとして 3 種類の変異体 (L170V, N182G, L170V/N182G) を作成し、同様に、脂質二重膜に埋め込んで初期構造とした。

フォボロドプシンについても、トランスデューサーとの複合体の立体構造 (PDB ID: 1H2S) をもとにして機能単位である 2 対 2 の複合体を作成し、POPC 分子からなる脂質二重膜に埋め込んだ。この際、結晶構造で原子座標が決定されていないが機能実現に重要な役割を果たしていると考えられている部分 (フォボロドプシンの C 末端、トランスデューサーの N 末端および C 末端 54 残基分) を、種々の実験情報に基づいてモデリングした。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 25 万となった。

## 2.2 分子動力学シミュレーション

分子動力学 (MD) シミュレーションは当研究室で開発された MD プログラムである MARBLE を用いた。力場は、タンパク質部分については CHARMM22/CMAP を、脂質分子・イオンには CHARMM27 を、水分子には TIP3P を用いた。静電気力の計算は Particle Mesh Ewald 法を用い、カットオフ無しの計算を行った。エネルギー最適化、および、平衡化の後、NPT または NPAT アンサンブルにてシミュレーションを行った。

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。生体膜や膜タンパク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

現在までに立体構造が決定されている 5 種類のアクアポリン (AQP1, AQP4, AQP0, AQPZ, GlpF) について、5 ナノ秒のシミュレーションを 2 回ずつ行い、合計で 50 ナノ秒の計算を行った。アクアポリンの 4 量体には 4 つのチャネルがあるので、チャネルあたりで考えると 200 ナノ秒分のデータを取得できたことになる。得られたトラジェクトリをもとに、水の透過速度 ( $p_f$ ) とチャネル半径 ( $r_c$ ) を測定した (図 1a,c)。図 1a に示したように、最も高い透過能をもつのは AQPZ と GlpF、最も低いのは AQP0 であり、実験値をよく再現している。AQP0 の透過速度が極端に遅い原因は 2 つの Tyr 残基がチャネルをふさいでいるからであり、図 1c から AQP0 のチャネルが他に比べて狭い様子が見て取れる。図 1b にはチャネルの平均半径  $\langle r_c \rangle$  と透過速度  $p_f$

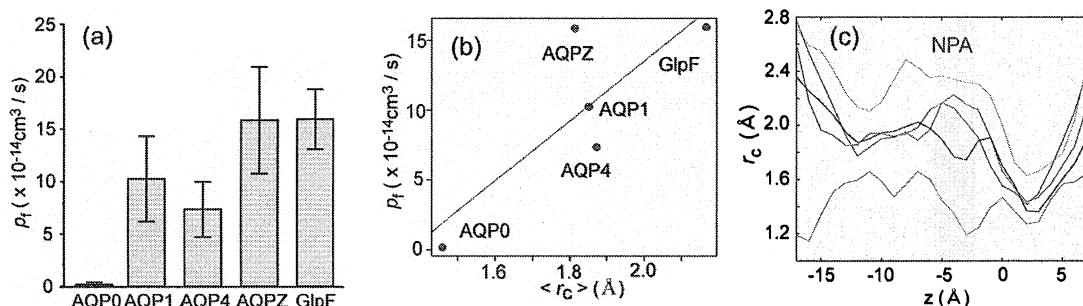


図 1. (a)シミュレーションで得られたアクアポリン 5 種の透過速度  $p_f$  (b) チャネルの平均半径  $\langle r_c \rangle$  と  $p_f$  の関係 (c) チャネル半径の分布。横軸はチャネルに沿った軸。プラス側が細胞外。赤、緑、青、紫、水色はそれぞれ AQP1, AQP4, AQPZ, AQP0, GlpF を表している。

の関係を示した。この図より、透過速度は概ねチャンネル半径に比例しているといえる。チャンネル半径が広げれば、通せる水の量も増えると考えられ、順当な結果である。例外は AQPZ で、AQP1 よりもチャンネル半径が狭いにもかかわらず、GlpF に匹敵する透過速度を示している。これはチャンネル半径以外にも透過速度を左右する要因が存在することを示唆している。

この要因を調べるために、 $p_f$  matrix という量を導入し、チャンネル内にある水分子間の運動相関について解析を行った。GlpF, AQPZ, AQP1 に対する  $p_f$  matrix を図 2 に示す。この図より、チャンネルを透過する水の動的性質が大きく異なっていることがわかる。同程度の透過性を示した GlpF と AQPZ の  $p_f$  matrix を比較すると、GlpF と比べて AQPZ は非対角項が大きく、対角項が小さいことがわかる (図 2a,b)。これは AQPZ のチャネ

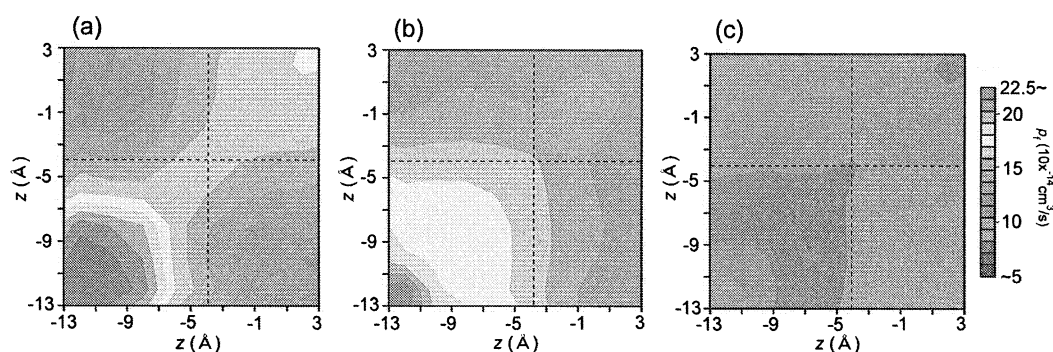


図 2. アクアポリン(a)GlpF, (b)AQPZ, (c)AQP1 の  $p_f$  matrix。点線は NPA 領域の中央を表す。

ル内にある水分子の運動の相関が GlpF に比べて大きいことを示している。逆に GlpF は NPA 領域を境に  $p_f$  matrix が分断されており、NPA 領域を越えて水分子間に運動の相関が生じ難いことを意味している。すなわち、AQPZ はチャンネル半径が狭いが、チャンネルの一方での水の運動が、反対の端まで効率よく伝わることで、透過速度を稼いでいるといえる。以上より、チャンネル両端に位置する水分子間の運動相関が効率的な水の透過にとって重要な要素であることがわかった。

AQP1 と AQPZ では 60%近い透過効率の差が見られるが、チャンネルの平均半径に関してはほとんど差が見られない (図 1b)。しかし、NPA 領域において AQP1 は AQPZ に比べ約 0.3 Å 広がっている (図 1c)。これは AQPZ の Leu170 が AQP1 では Val178 となっているためである。この半径の違いにより、AQP1 では NPA 領域において水分子がチャンネル方向と垂直な向きにも動くことができる。これにより、GlpF と同様にチャンネルを透過する水の運動相関が弱まり、透過効率が下がると考えられる。実際、 $p_f$  matrix を見ると、GlpF と同様に NPA 領域で分断されていることがわかる (図 2c)。また、AQPZ の細胞外側に位置する Asn182 が AQP1 では Gly190 になっており、NPA 領域と同じく半径の違いをもたらしている。この変異はチャンネル領域とバルク領域の水の運動相関を弱め  $p_f$  matrix の対角項を小さくする、つまり、チャンネルへの水の出入りの効率を低下させることによって、透過速度を遅くする作用を持っていると考えられる。

これら 2 つの変異が実際に透過速度に影響することを証明するため、AQPZ の Leu170 と Asn182 をそれぞれ AQP1 と同じ Val、Gly にした変異体 L170V、N182G を計算機上で作成し、これらのシミュレーションを実行した。その結果、変異体 L170V、N182G のいずれにおいても透過速度の低下が認められ、 $p_f$  matrix は期待通りの変化、分断および対角項の減少、を示した。

また、2 つの変異箇所を同時に変異させた二重変異体 L170V/N182G についても同様にシミュレーションを行った。AQP1 と類似したチャンネル形状を持つため、AQP1 と同程度まで透過速度が低下することが期待されたが、 $p_f$  の低下は 15%程度にとどまった。この二重変異体では、チャンネル形状が NPA 領域および細胞外側

で広がっており、NPA 領域を越えた水分子間の運動の相関も崩されていることが確認できた。にもかかわらず  $p_i$  の低下が限定的な理由は、2 つの変異 L170V と N182G の間に複雑な相互作用があり、L170V の影響が支配的であるためと考えられる。

### 3.2 フォボロドプシン

電子常磁性共鳴の実験から得られた残基間距離情報と二次構造予測によるヘリックス形成傾向を拘束条件として採用し、焼き鈍し法 (simulated annealing) によって構造未知部分のモデリングを多数回行った。その結果得られたモデル構造は、図 3 に示したように大きく 3 つのトポロジーに分類できた。これら 3 つのモデル構造はどれも拘束条件を満たしていた。

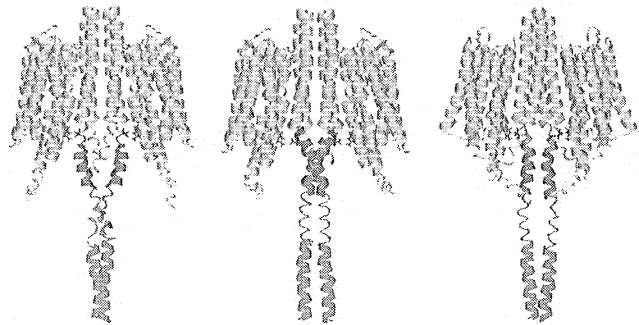


図 3. モデリングによって得られた 3 つのモデル構造

得られた 3 つのモデル構造を初期構造として、それぞれ脂質二重膜に埋め込んだ系を作成し、1 ナノ秒の MD シミュレーションを拘束条件なしで行った。3 つの系においてともに、膜貫通部分の構造は安定しており、また、モデリングの際に使用した拘束条件はほぼ満たされていた。しかし、モデリングした部分全体は大きく揺らいでおり、特定の安定構造へと緩和することがなかった。したがって、どのモデル構造が最良であったかは判断できなかった。

フォボロドプシンとトランスデューサーの間で相互作用しているアミノ酸残基を調べたところ、フォボロドプシンの Arg162 とトランスデューサーの Asp85 の間に有意なコンタクトが形成され、安定に存在していることがわかった。フォボロドプシンの Arg162 は、レチナールの異性化に伴いシフトすると考えられているヘリックス上に位置しており、新たに見つかった残基間相互作用がシグナル伝達過程において、なんらかの役割を担っていると期待される。

## 4 発表、出版実績または予定

- [1] ★橋戸、池口、木寺、「水輸送蛋白質アクアポリンファミリーの分子動力学シミュレーション」、第 5 回日本蛋白質科学会年会、2005 年福岡
- [2] ★橋戸、池口、木寺、「水輸送蛋白質アクアポリンファミリーの分子動力学シミュレーション」、第 43 回日本生物物理学会年会、2005 年札幌
- [3] ★西方、橋戸、湊上、池口、木寺、「Phoborhodopsin/Transducer 複合体の分子動力学シミュレーション」、第 43 回日本生物物理学会年会、2005 年札幌
- [4] ★M.Hashido, M. Ikeguchi and A. Kidera, “Comparative Molecular Dynamics Simulation of Aquaporin Family: AQP1, AQPZ, AQP0 and GlpF”, The Biophysical Society’s 50th Annual Meeting, 2006 Salt Lake City
- [5] M. Hashido, M. Ikeguchi and A. Kidera, “Comparative simulations of aquaporin family: AQP1, AQPZ, AQP0 and GlpF”, FEBS Lett. 579, 5549-5552 (2005).
- [6] ★M. Hashido, M. Ikeguchi and A. Kidera, submitted.

# 分子軌道計算による含フッ素有機化合物の反応機構解明

## Studies on the Mechanism of the Reaction of Organofluorine Compounds with Molecular Orbital Calculations

○三上 幸一、伊藤 喜光、若林 一樹 (東工大院理工)

### 1 研究目的、内容

生理活性物質や機能性材料として有用な含 CF<sub>3</sub> 化合物の骨格構築法の中で、 $\alpha$ -CF<sub>3</sub> エノラートをを用いる方法は原理的には非常に有用であると考えられる。 $\alpha$  位に CF<sub>3</sub> 基を有するカルボニル化合物からのエノラート発生についてはこれまで数例報告されているが、いずれもエノラートからの容易な脱フッ素化が障害

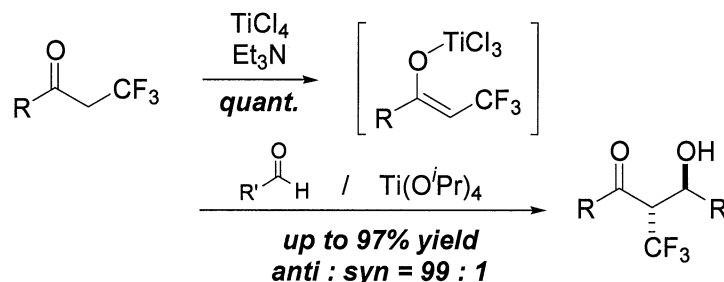


Figure 1. Enolate generation and aldol reaction of  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ketone.

になっていた。我々は、TiCl<sub>4</sub> と Et<sub>3</sub>N より調製される  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートが安定に発生させることができることを見出している。また、引き続きアルドール反応が高収率・高立体選択的に進行することを見出している。しかしながらその立体選択性は、通常の hydro-carbon 系での選択性とは逆の *anti* 選択性を示した (Figure 1)。今回は、(1)  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの安定性の原因、(2)  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートのアルドール反応の立体選択性発現機構について報告する。

### 2, 3 研究方法、計算方法、研究成果

#### (1) $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートの安定性の原因

Ti エノラートは -78 °C において TiCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>N を用いることにより容易に調製可能である。一方 LDA から Li エノラートを調製しようとしても脱フッ素化が進行するのみでエノラートとして安定に発生させることはできない。結晶学的なデータから Li よりも F との親和性が高いと予想される Ti において、脱フッ素化することなくエノラートが発生できることは興味深い。そこで B3LYP/631LAN(LANL2DZ for Ti, 6-31G\* for other elements) レベルで  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートと、比較のため、Li エノラートの構造を最適化した

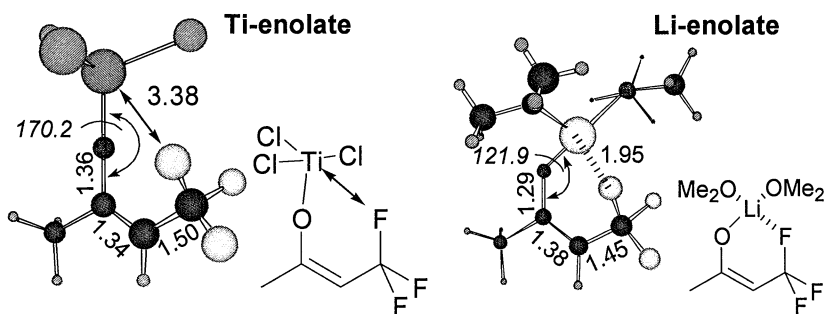


Figure 2. Optimized structures of Ti and Li enolates of  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ketone.

(Gaussian03)。その構造を Figure 2 に示す。Li エノラートの構造を見ると、Li-F 間に相互作用があり容易に脱フッ素化してしまうことが理解できる。一方 Ti エノラートでは Ti-O-C の結合角が 170.2° とほぼ直線構造をとっていることがわかる。

この直線性により Ti-F 間の相互作用が抑えられ、その結果  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートが脱フッ素化せずに安定に存在できるものと考えられる。

## (2) $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンの TiCl<sub>3</sub> エノラートのアルドール反応の立体選択性発現機構

安定に発生させることのできた  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ケトンを用いてアルドール反応を検討したところ通常の Ti エノラートとは完全に逆の選択性で反応が進行した。その発現機構を探るため、アルドール反応の遷移状態を B3LYP/631LAN レベルで構造最適化した (Gaussian03) (Figure 3)。その結果 *syn* 体を与える遷移状態が *anti* 体を与える遷移状態よりも 4.1kcal/mol だけ安定になり、実験結果と良い一致を示した。構造を詳細に

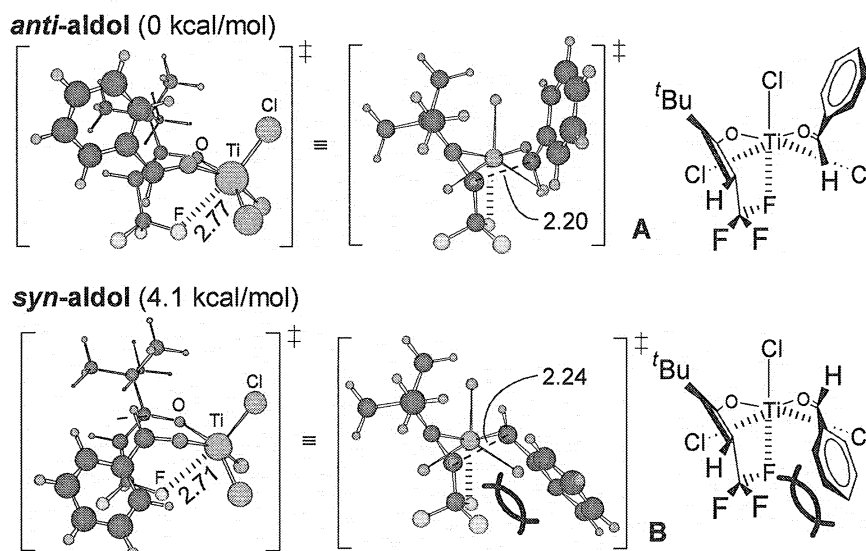


Figure 3. Transition state structure of the aldol reaction of  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> ketone.

検討したところ、エノラートの段階では存在しなかった Ti-F 間の相互作用がアルドール反応の遷移状態では存在することがわかった。Ti-F 相互作用により CF<sub>3</sub> 基が 6 員環の中よりにひきよせられ、その結果アルデヒド側のエカトリアルに張り出した置換基との立体反発が強調され、*syn* 体を与える遷移状態を不安定化していると考えられる。

## 4 発表、出版実績

Yamanaka, M.; Mikami, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 4579-4587.

Mikami, K.; Itoh, Y. *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 1-11.

Itoh, Y.; Mikami, K. *J. Fluorine Chem.* In press.

Itoh, Y.; Houk, K. N.; Mikami, K. submitted.

Itoh, Y.; Yamanaka, M.; Mikami, K. submitted.

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。

伊藤、Houk、三上、日本化学会第 86 回春季年会、1J2-17、日本大学・船橋、2006 年 3 月。

# LSI 用高誘電率絶縁膜とそのゲート電極材料の第一原理計算による設計

## First principles design of high-k gate dielectrics and its metal gate electrodes for future LSI devices

○白石賢二、神谷克政、中岡高司、永田貴弘、梅澤直人、山本修司（筑波大学物理学系）

### 1 研究目的、内容

近年の Si デバイスの極微細化は極限に達し、ゲート絶縁膜を通したリーク電流の増大が大きな問題となっている。このリーク電流低減のため、現在半導体産業で特に注目されているのは、シリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜材料である高誘電率絶縁膜である。ところが我々のこれまでの理論解析の結果、従来の Si デバイスで用いられてきた多結晶 Si ゲート電極ではショットキーバリア高さの制御ができず、LSI の基本単位である CMOS の構成が極めて困難であることが明らかとなっている。本研究プロジェクトでは、第一原理量子論により、次世代 LSI デバイスに最適な高誘電率絶縁膜とゲート電極材料を理論的に設計することを目的とする。我々は 16 年度の共同利用プロジェクト「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」において、多結晶シリコンゲート電極/Hf 系高誘電率ゲート絶縁膜界面のショットキーバリア高さが制御できないことを理論的に解明し、次世代 Si テクノロジーには金属ゲート電極の開発を早急に行う必要があることを明らかにし、半導体産業に大きなインパクトを与えることに成功している。17 年度の共同利用プロジェクトでは、多結晶シリコン電極に代わる新しい電極材料を理論的に設計することに注力し、次世代 Si テクノロジーの基盤を形成することを目的とする。具体的には Au、Pt 等の金属電極と HfO<sub>2</sub> 等の高誘電率ゲート絶縁膜界面の電子レベルでの特徴を明らかにすると同時に、ショットキーバリア高さ制御の指針を形成することが具体的研究内容である。

### 2 研究方法、計算方法

我々は、一般化密度勾配近似（GGA 近似）に基づく第一原理計算により、ジェリウム金属と HfO<sub>2</sub> の界面電子状態を詳細に解明し、その特徴を明らかにすることを最初のステップとした。我々が計算に用いたプログラムは、早稲田大学の塚田教授らを中心に我々が開発したプログラム（TAPP）である。次に、上記計算で得られた界面電子状態の特徴を基礎に、これまで金属/絶縁体界面の解析に世界的に広く利用されている「Charge Neutrality Level」の概念が金属/高誘電率ゲート絶縁膜界面にも適用可能か否かを検討する。その結果、もし、金属/高誘電率ゲート絶縁膜界面においては、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が適用不能であることが判明した場合には、金属/高誘電率ゲート絶縁膜界面にも適用できる新しい界面物理の概念を我々自身で構築し、この新概念に従って界面に形成されるダイポールを予言する。さらに、我々の新概念の正当性を確認するために、実験グループと共同で金属/HfO<sub>2</sub> 界面の界面ダイポールを直接測定し、実験結果の詳細を我々理論研究グループにフィードバックしてもらう。また、同時に具体的な金属と HfO<sub>2</sub> 界面の第一原理計算も行い、我々が構築した理論との比較を行う。この時点で必要があれば、我々が提案した新概念の改訂を行い、我々の理論をより信頼性の高いものにするという作業も行う。こうして新概念に基づいて予言した界面ダイポールを基礎に、次世代 CMOS の構成要素である「pMOS」と「nMOS」用の金属電極の設計指針を確立する。

### 3 研究成果

我々はまず、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が前提としている2つの事実が金属/高誘電率絶縁膜界面で成立しているか否かを第一原理計算で検討した。従来の「Charge Neutrality Level」の概念の前提は以下の2つのである。(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数が絶縁体側に深く染み込む。(2) 金属の状態密度はほぼ一定である。我々は、まず金属/HfO<sub>2</sub>界面の金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長を第一原理計算で考察した。その結果、染み込み長はわずか1-2原子層であることが判明した。つまり、従来の「Charge Neutrality Level」の概念導出の第一の仮定は成立していないわけである。さらに、Auバンド構造は非常に特徴的であることが知られている。フェルミレベルの少し下方に非常にバンド幅が狭いdバンドが密に存在するため、Auの占有状態密度は非占有状態に状態密度に比べて遥かに大きい。すなわち、金属の状態密度がほぼ一定であるという第2の仮定も崩れていることが判明した。このように2つの重要な前提が崩れている以上、従来の「Charge Neutrality Level」の概念は金属/高誘電率絶縁膜界面の解析には適用してはいけないことになる。言い換えると、金属/高誘電率絶縁膜界面をよく近似する新しい界面理論の枠組みを作る必要があることが第一原理量子論による詳細な解析によって明らかになった。

我々は、(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長がわずか1-2原子層であるという事実と、(2) 高誘電率絶縁膜は通常イオン結晶性が強く、伝導帯の波動関数はカチオンの波動関数で、価電子帯の波動関数はアニオンの波動関数でほぼ近似できるという事実、の2つの事実を考慮し、界面ダイポールの値を界面近傍における波動関数の混成からくるダイポールで近似し、界面物理の新しい概念、「Generalized Charge Neutrality Level」( $\phi(\text{GCNL})$ )を提案した。その結果、 $\phi(\text{GCNL})$ は以下の近似式で与えられることがわかった。

$$\phi(\text{GCNL}) = E_{VB} + \left( E_g D_{unocc} N_O |t_{m-O}|^2 \right) / \left( D_{unocc} N_O |t_{m-O}|^2 + D_{occ} N_M |t_{m-M}|^2 \right)$$

この表式の特徴は、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が絶縁体のバンド構造のみで決定されたのに対し、「Generalized Charge Neutrality Level」は金属のバンド構造と界面の構造にも敏感であることがわかる。上記の表式は、金属の占有及び非占有の状態密度  $D_{occ}$  と  $D_{unocc}$ 、及び金属と界面を通して相互作用できる酸素及び金属の軌道の数  $N_O$  と  $N_M$  を含んでいるからである。金属のバンド構造は多くのバルク金属に対しては既知である。従って「Generalized Charge Neutrality Level」を決定するには、界面の構造を知る必要がある。そこで、我々はラフに界面構造を予測するために、ゲート金属と酸素の反応性に注目した。高誘電率絶縁膜(MOx)はイオン結晶であるため、成長表面は基本的には電荷中性面となっていると考えられる。そこにAlのように酸素との反応性の強い金属電極を蒸着すると、金属は主に酸素と結合を形成し、m-O-Mのような界面構造となると考えられる。ところが、酸素との反応性の低いAuのような金属電極の場合は酸素とも金属酸化物中の金属元素(M)とも結合を形成すると考えられ、界面構造はm-O-Mとm-Mボンドを両方有したものになると考えられる。第一原理計算の結果も上述の界面構造を再現した。

上述の界面構造を仮定すると、Alの「Generalized Charge Neutrality Level」は高エネルギー側に位置するのに対し、Auの「Generalized Charge Neutrality Level」は極めて低エネルギー側に位置する。この物理的起源を模式的に表したのが図1である。Alの場合には界面の構造は主にAl-O-Mであるため、界面の電荷移動に寄与する界面混成はAlの非占有状態とO起因の価電子帯の間の混成である。この混成は高誘電率絶縁膜側からAl電極側への電荷移動を促進し、ホールのショットキーバリア高さを増加させる。これに対し、Auの場合には、Au-O-MとAu-Mという2種類のボンドが混在する界面構造をとっていると考えられる。ここで効

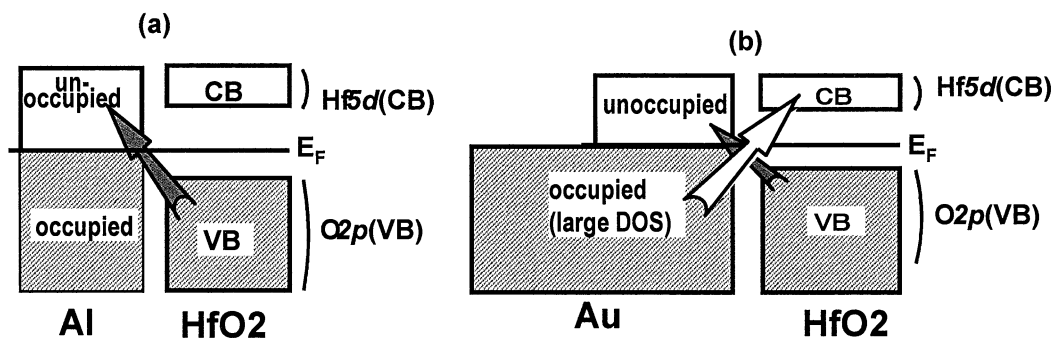


図 1. 金属／高誘電率絶縁膜界面における電荷移動の模式図。(a) Al/HfO<sub>2</sub> 界面。(b) Au/HfO<sub>2</sub> 界面。

いてくるのが Au の状態密度の特徴である。Au の占有状態の状態密度は非占有状態の状態密度に比べて極めて大きい。その結果、Au の非占有状態と O 起因の価電子帯との混成による界面電荷移動に比べて、Au の占有状態とカチオンの伝導帯との混成による界面移動の方が圧倒的に大きくなる。その結果、Au から高誘電率絶縁膜への電荷移動が起こり、元来低い Au のホールのショットキーバリア高さはさらに低くなるわけである。現実に XPS 実験による界面ダイポールの方向は我々の予言通りであった。Au のショットキーバリアの振る舞いは、従来の「Charge Neutrality Level」では説明不能であるが、これは Au の特異なバンド構造等を考慮できなかったからである。それに対して、我々が新たに構築した「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、金属のバンド構造や界面構造の情報も取り込むことができる。さらに、「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、基本的に殆どの金属／高誘電率絶縁膜界面の有効仕事関数の解析に有効であるとともに、pMOS 及び MOS 用のゲート金属の設計指針も明確に示すことができる。nMOS 用のゲート金属には、界面構造が m-O-M となるような金属が有効であるのに対し、pMOS 用のゲート金属には、酸素との反応性が低いと同時に占有状態の状態密度が非占有状態の状態密度に比べて極めて大きな金属が望ましい。

#### 4 発表、出版実績または予定

##### 出版実績

1. ★T. Nakaoka, K. Shiraishi, Y. Akasaka, T. Chikyow, K. Yamada, and Y. Nara: 「First-principles studies on metal induced gap states (MIGS) at metal/high- $k$  HfO<sub>2</sub> interfaces」, Extended Abstracts of the 2005 Conference on Solid State Device and Materials, Kobe, Japan, p.860-861, (2005).
2. ★K. Shiraishi, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakayama, T. Nakaoka, G. Nakamura, K. Torii, H. Furutou, A. Ohta, P. Ahmet, K. Ohmori, H. Watanabe, T. Chikyow, M. L. Green, Y. Nara, and K. Yamada: Technical Digest of IEEE International Electron Devices Meeting, Washington D.C., USA, p.43-46 (2005).
3. ★日刊工業新聞、2005年12月6日号、「金属・高誘電率膜の界面現象、電子レベルで説明」.
4. ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, ECS Transaction 2 No1, 25-40 (2006).
5. ★N. Umezawa, K. Shiraishi, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, M. Boero, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, K. Yamada: ECS Transaction 2 No1, 63-78 (2006).
6. M. Uematsu, H. Kageshima, S. Fukatsu, K. M. Itoh, K. Shiraishi, M. Otani, and A. Oshiyama: Thin Solid Films, 508, 270-275 (2006).
7. ★K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado, and Y. Nara: Thin Solid Films, 508, 305-310 (2006).



口頭発表(招待講演のみ)

1. ★K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyo, H. Kitajima, and T. Arikado: 「Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf Related High-*k* Gate Stacks」、The Fourth International The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), Awaji Island, Hyogo, Japan May 23-26 2005.
2. M. Uematsu, H. Kageshima, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and K. Shiraishi: 「Enhanced Si and B diffusion in semiconductor-grade SiO<sub>2</sub> and the effect of strain on diffusion」、The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), Awaji Island, Hyogo, Japan May 23-26 2005.
3. ★白石賢二: 「High-*k* 絶縁膜中の欠陥が界面物性に与える影響 -High-*k* 絶縁膜中の欠陥と MOSFET 特性との関係の理論的研究-」、第33回薄膜・表面物理セミナー(2005)「最先端デバイスの界面制御と電子構造」、東京、2005年7.14-15.
4. ★白石賢二、知京豊裕、山田啓作、奈良安雄、 「計算科学をULSI開発に有効に利用するには?」、2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会 シンポジウム 「ULSI プロセス・デバイス技術と計算科学の融合」、徳島、2005年9.7-11.
5. ★赤坂泰志、宮川一弘、佐々木隆興、白石賢二、神山聡、小川修、大塚文雄、奈良安雄: 「Metal/HfO<sub>2</sub> MISFETの電極側 HfO<sub>2</sub> 構造の電子移動度への影響」、応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会、東京、2005年7.25.
6. ★K. Shiraishi, K. Torii, Y. Akasaka, T. Nakayama, T. Nakaoka, S. Miyazaki, T. Chikyow, K. Yamada, and Y. Nara: 「Theoretical studies on the physical properties of poly-Si and metal gates/HfO<sub>2</sub> related high-*k* dielectrics Interfaces」、Third International Symposium on High Dielectric Constant Gate Stacks 208th Electrochemical Society Meeting, Los Angeles, California, USA., October 16-21, 2005.
7. ★白石賢二、赤坂泰志、宮崎誠一、中山隆史、中岡高司、中村源治、鳥居和功、太田晃生、Parhat Ahmet, 大毛利健治、渡部平司、知京豊裕、Martin Green、奈良安雄、山田啓作: 「金属/Hf系高誘電率絶縁膜界面の統一理論 -ゲート金属の設計指針-」、応用物理学会 Siテクノロジー分科会研究会兼電子情報通信学会 Siデバイス・材料研究会、東京、2006年1.20.
8. ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada: 「Theoretical investigation of the interface between Hf-based high-*k* dielectrics and poly-Si and metal gates」、2006 ECS-SEMI International Semiconductor Technology Conference, Shanghai, China, March 21 - 23, 2006.
9. ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada: 「A new theory of the Schottky barrier heights at metal/metal oxide interfaces based on the first principles calculations」、Computational Science Workshop, Tsukuba, Japan, April 17-19, 2006.
10. ★K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, 「New theory of effective workfunctions at metal/high-*k* dielectric interfaces -Application to metal/high-*k* HfO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric interfaces-」、2nd International Symposium on Dielectrics for Nanosystems: Materials Science, Processing, Reliability, and Manufacturing at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006).
11. ★N. Umezawa, K. Shiraishi, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, M. Boero, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, K. Yamada, 「Extensive Studies for the Effect of Nitrogen Incorporation into Hf-based High-*k* Gate Dielectrics」、2nd International Symposium on Dielectrics for Nanosystems: Materials Science, Processing, Reliability, and Manufacturing at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006).

# 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、固体物性や統計熱力学などの様々な分野において興味もたれている。本研究では、広い温度・圧力領域で原子レベルの静的・動的構造を調べ、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)の温度と圧力変化に伴う構造変化を相図の広い領域で調べた。特に過冷却下における構造変化に関して新しい知見が得られた。また液体構造の圧力依存性も調べ、水の液体構造との類似性が確認された。

### 2 研究方法、計算方法

単純液体は多くの場合、比較的単純な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することができる。古典的な分子動力学計算でよく用いられるレナード・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占める割合が高い液体（物質）では、このような取り扱いは不十分なことが多い。共有結合性の物質を扱うための原子間相互作用関数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異なる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計算手法が必要となる。本研究ではそのような手法として、第一原理分子動力学法として知られる Car-Parrinello 法を採用する。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う。電子の波動関数は平面波で展開し、原子核（イオン）と電子の相互作用の計算には擬ポテンシャルを用いる。さらに温度制御と同時に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）法を実行し、液体やアモルファス物質の様々な物性を調べる。

### 3 研究成果

#### 3.1 温度変化に伴う構造変化

過冷却下の液体 Si の振る舞いがこれまでに多くの実験で調べられている。しかしながら、実験における過冷却は融点下 300 K（～1400 K）が限界で実験精度も高くない。こうしたことから、第一原理 MD により過冷却による液体 Si の密度変化と構造変化を調べた。MD では周期境界条件を課しているため、比較的低い温

度 (~1000 K) まで過冷却が可能である。図 1 に温度に伴う密度変化を示す。1200 K までは冷却により密度が増大しているが、さらに冷却すると密度が減少し始め密度極大が確認できる。水が 4°C で密度極大を持つことはよく知られているが、液体 Si の密度極大は実験では観測されていない。我々の計算は、500 K ほど融点から過冷却できれば実験で密度極大が観測できることを予測している。報告されているこれまでの実験結果と比較すると、Rhim らと Zhou らの実験データをそれぞれフィッティングした 2 次曲線の外挿値が、我々の計算とよく一致している[1]。一方、1 次関数ではこのような広い過冷却領域の密度変化を記述するのは難しいことがわかる。図 2 には動径分布関数  $g(r)$  と構造因子  $S(Q)$  の温度変化を示す。過冷却が深くなるにつれ、 $g(r)$  の第 1 ピークは鋭くなり第 2 ピークが成長しているのが確認できる。特に 1100 K で顕著である。 $g(r)$  の変化は  $S(Q)$  にも反映されている。最初のピークとその高  $Q$  側の肩が、冷却と共に 2 つのピークに成長している。実験が可能な温度領域で Higuchi らの  $S(Q)$  と比較しているが[2]、我々の計算結果との一致は非常に良い。 $g(r)$  と  $S(Q)$  の変化は、局所的に四面体構造が回復することによると思われる。Si の結晶相は四面体構造のダイヤモンド型構造をとるが、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 の液体構造を形成している。しかしながら冷却と共に四面体構造が部分的に回復していると考えられると、我々の計算で得られた構造変化がうまく説明がつく。実際、四面体性の度合いを示す秩序変数を計算した結果、冷却と共に四面体性が増加していることがわかった。

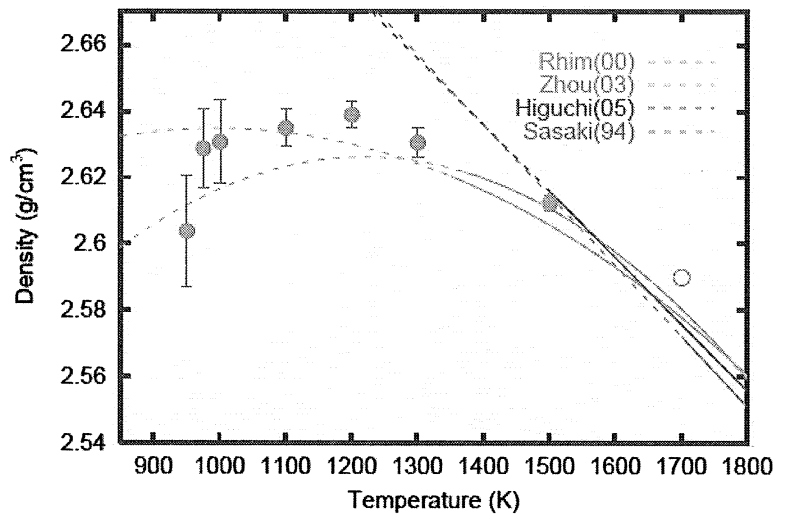


図 1 : 密度の温度変化。●が計算結果で直線及び破線は実験結果 (破線はフィッティングに用いた関数による外挿値)。

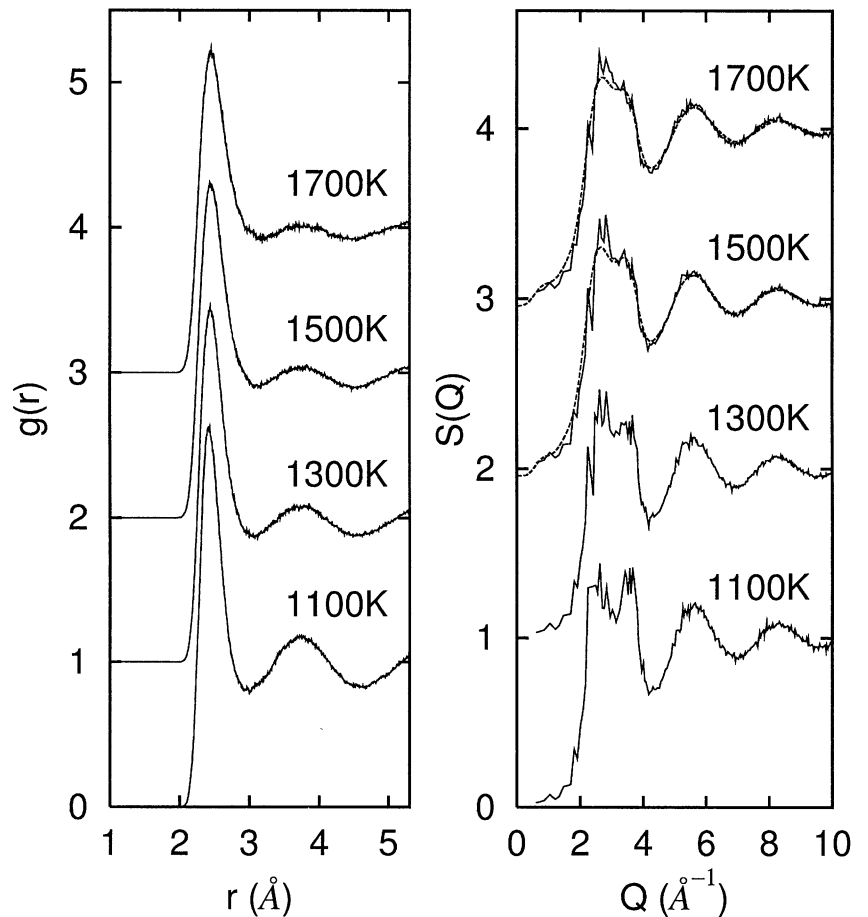


図 2 : 動径分布関数 (左) と構造因子 (右) の温度変化。1500 K と 1700 K の構造因子の破線は実験結果[2]。

### 3.2 圧力変化に伴う構造変化

温度による構造変化と同様に、圧力による構造変化も調べた。計算は 1100 K と 1500 K の 2 つの温度下で実行した。どちらの温度も常圧では過冷却状態に相当するが、融解曲線の傾きが圧力に対して負であるため、高圧下では融点より上の温度に対応する。図 3 に 1100 K と 1500 K における  $S(Q)$  の圧力変化を示す。1100 K の低い圧力下では、最初の 2 つのピークの分裂がはっきり確認できる。圧力が上がるにつれ第 2 ピークが低くなり、徐々に第 1 ピークの肩になっている。1500 K ではすでに 0 GPa で 2 つのピークの分離は不明瞭で、加圧により第 1 ピークが著しく成長している。船守と辻による液体 Si の唯一の高圧実験の結果[3]と比較すると、 $S(Q)$  に関して良い一致が得られている。先の常圧下の  $S(Q)$  の温度変化と同様に、同じ圧力下では低い温度の方が 2 つのピークの分裂が顕著

である。ただし 10 GPa 前後より高圧になると、どちらの温度においても第 1 ピークが非常に高くなり、常圧の液体構造とは大きく異なっている。このような顕著な第 1 ピークは液体 Na などの単純液体の  $S(Q)$  にみられるものであり、結晶相や過冷却液相でみられた四面体構造は著しく減少していることが示唆される。興味深いことに、水の圧力による構造変化も同様な振る舞いを示すことがわかっている。水の酸素の配置から得られる  $S(Q)$  は、低い圧力では 2 つの明確なピークを示すが、圧力を上げるにつれ第 2 ピークが低くなり第 1 ピークの肩になる。一方第 1 ピークは非常に強くなり、我々の計算結果と同様に単純液体の構造に近づく。このような水との類似性は原子の拡散性にも表れており[4]、共通の性質を見出すことで水や液体 Si、シリケート融液などを統一的に理解することができると思われる。

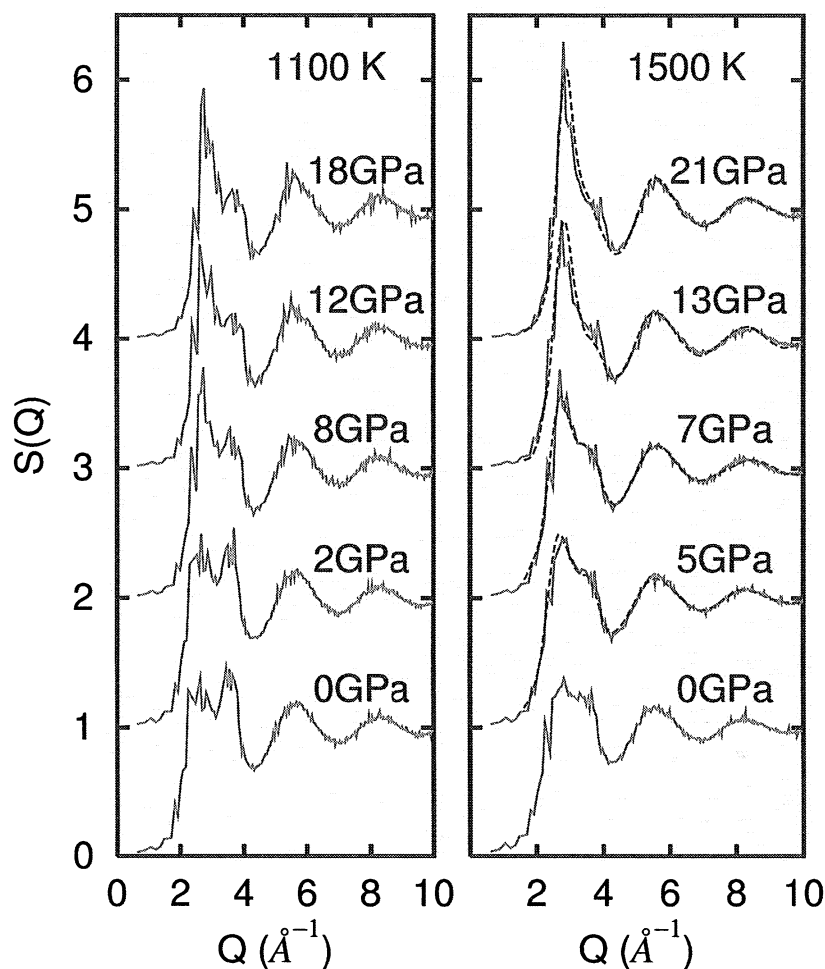


図 3 : 構造因子の圧力依存性. 左が 1100 K, 右が 1500 K の結果.  
1500 K における破線は実験結果[3].

## 参考文献

- [1] W. K. Rhim and K. Ohsaka, *J. Cryst. Growth* **208**, 313 (2000);  
Z. Zhou *et al.*, *J. Cryst. Growth* **257**, 350 (2003).
- [2] K. Higuchi *et al.*, *Precise measurements of density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique*,  
*Meas. Sci. Technol.* **16**, 381 (2005).
- [3] N. Funamori and K. Tsuji, *Pressure-induced structural change of liquid silicon*,  
*Phys. Rev. Lett.* **88**, 255508 (2002).
- ★[4] T. Morishita, *Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure*,  
*Phys. Rev. E* **72**, 021201 (2005).
- ★[5] T. Morishita, *Two-step recovery of tetrahedral structure in liquid silicon upon supercooling*,  
in submitting.

## 学会発表

- T. Morishita, Liquid Matter Conference 2006, Jul. 2-6, 2005, Utrecht, Netherland.
- K. Nishio, W. Shinoda, T. Morishita, and M. Mikami, Liquid Matter Conference 2006,  
Jul. 2-6, 2005, Utrecht, Netherland.
- K. Nishio, W. Shinoda, T. Morishita, and M. Mikami, The 1<sup>st</sup> NAREGI International Conference,  
Jun. 14-18, 2005, Nara, Japan.
- 森下徹也, 日本物理学会秋季大会, 2005年9月, 同志社大学
- 森下徹也, 第19回分子シミュレーション討論会, 2005年11月, 分子化学研究所
- 西尾憲吾, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 第19回分子シミュレーション討論会,  
2005年11月, 分子化学研究所
- 西尾憲吾, 森下徹也, 篠田渉, 三上益弘, 日本物理学会第61回年次大会, 2006年3月, 愛媛大学

# 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、秋田悠次、城石裕幸、細川明彦、貝吹好徳（金沢大学自然科学研究科）

### 1 研究目的、内容

フェレドキシンタンパクに含まれる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。本研究では、第一原理分子動力学のアプローチを用いて、アミノ酸のポリペプチドで架橋された鉄イオウクラスターの絶対零度での電子状態を明らかにする。それを基に、電子伝達メカニズムに対する電子論的な説明を与えることを目標とする。酸化状態(電子を放出している状態)を主体に大きな系(アミノ酸 20 個程度のタンパク質, 900 個のコーンシャム軌道)の計算を行った。またこのフェレドキシンが還元する補欠分子族である FAD(フラビンアデニンジヌクレオチド)の活性中心についても、その電子状態を明らかにする目的で電子構造計算を行った。用いた計算コードは、代表者が開発している第一原理分子動力学計算コードである。擬ポテンシャルと平面波基底を用いるものであり、磁性原子を含む系については、ノンコリニア磁性の方法を用いることにより低エネルギーの磁気構造を探ることが可能である。

### 2 研究成果

#### 2.1 フェレドキシン活性部位(酸化型)

酸化型クラスターにおいて、反強磁性が最安定な磁性状態として得られた。20 残基ペプチドクラスターの 1 電子エネルギー準位を図 1 左図に示す。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。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。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。図 1 右図は、ARG に、GLU が塩橋を形成しているモデルの結果であるが、フェルミ準位の ARG の準位はみられなくなっている。電子伝達を行う補酵素(FNR)との複合体では、この塩橋の付け替えが起こっているが、付け替え途中においても、還元電子が ARG 部位に回避して活性中心全体として、電子を捕捉し続けることが、示唆される。また、この ARG の準位と電子伝達先である FAD の活性中心のエネルギー準位との関係が電子伝達を決めているが、ARG と FNR に存在する GLU との塩橋形成が、電子伝達の引き金になっている可能性も考えられる。

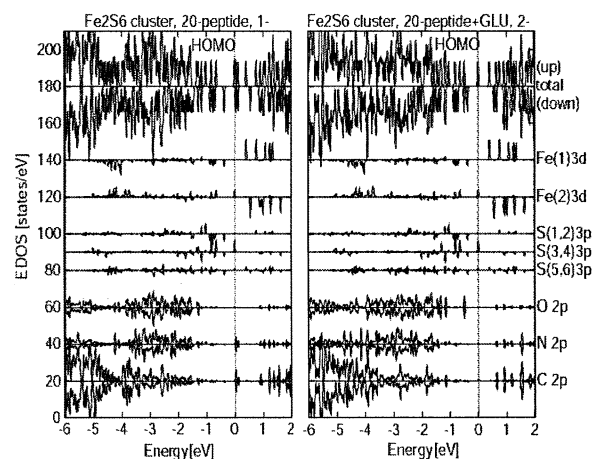


図 1. 鉄イオウクラスターの 1 電子エネルギー準位。アミノ酸 20 残基クラスターの酸化状態(左図)とグルタミン酸残基をアルギニン残基に架橋させたクラスターの酸化状態(右図)。

## 2.2 FAD 活性部位

FAD の活性部位は、イソアロキサジン環を含む部分であるが、10位の窒素に続くリビトール以下の部分は、メチル基 (-CH<sub>3</sub>) で置き換えて、簡略化された計算モデル(酸化型)を用いて、電子構造の計算を行った。(図 2)。図 3 には、1 電子準位とそれらの準位の *p* 成分を、炭素、窒素、酸素について示した。縦の点線は、フェルミ準位を表している。HOMO 準位は、酸素を含む  $\pi$  軌道の混成軌道からなっており、LUMO 準位は、酸素の成分をほとんど含まない窒素と炭素の混成軌道から成っている。FAD の還元状態では、電子を受け取ると同時に、1 位と 5 位の窒素に陽子が付くと考えられている事実と部分的に符合する。しかしながら、計算結果の LUMO 準位は、5 位窒素の成分(窒素成分の内 64%)を多く含んでいるが、1 位窒素の成分(6%)を多く含んではおらず、10 位(メチル基に結合する)窒素の成分(26%)を比較的多く含んでいる。この結果は、1 位窒素から陽子が取れやすいことを暗示しているものの、問題点も含んでおり、還元状態の計算や FAD 分子全体の計算または、分子を取り巻く環境の影響を考慮した計算の必要性を暗示している。

図 2 の酸化型モデルの 5 位の窒素に水素を付けた FADH、さらに 1 位の窒素に水素を付けた FADH<sub>2</sub> についても、電子構造を計算した。計算結果から判断すると、還元状態の活性中心は、図 3 の LUMO 準位に電子を付加して考えた電子構造であり、電子間の相互作用が、還元状態の電子構造を大きく変化させてはいないようであった。

## 2.3 電子伝達過程への考察

フェレドキシン活性中心と電子受容体である FAD の活性中心で電子状態を別々に計算してきたが、これまで実験的に知られている事実と計算結果はよく符号している。電子伝達過程で必要となる陽子は、オキシニウムイオンから供給されると考えるのが常識的であろう。そのように考えると、FAD のイソアロキサジン環付近には、オキシニウムイオンが存在し、酸化還元作用の重要な役割を担っている可能性がある。したがって、さらに FAD の活性中心について計算を進める必要があると同時に、フェレドキシン活性中心と FAD の活性中心の両方を含む系での電子構造計算が望まれる。

## 3 発表、出版実績または予定

(発表) ★秋田悠次, 小田竜樹, 分子シミュレーション討論会、岡崎コンファレンスセンター、2005 年 11 月 30 日; ★Y. Akita and T. Oda, International Symposium on Molecular Simulations 2006 (ISMS-2006), Kanazawa, 2006 年 3 月 24 日; Y. Kaibuki, H. Shiroishi and T. Oda, ISMS-2006, Kanazawa, 2006 年 3 月 24 日; 細川明彦, 小田竜樹, 日本物理学会(第 61 回年次大会), 2006 年 3 月 28 日; 斎藤峯雄, 山下和晃, 小田竜樹, 日本物理学会(第 61 回年次大会), 2006 年 3 月 28 日; 城石裕幸, 小田竜樹, 藤間信久, 日本物理学会(第 61 回年次大会), 2006 年 3 月 30 日

(出版実績) ★T. Oda et al., Polyhedron, **24** (2005) 2550-2556.; H. Shiroishi, T. Oda et al., Polyhedron, **24** (2005) 2472-2476.; T. Oda and A. Hosokawa, Phys. Rev. B, **72** (2005) 224428-1-224428-4.

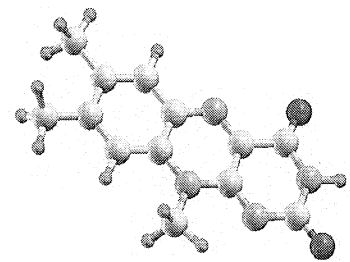


図 2. FAD の活性部位モデル(酸化型)

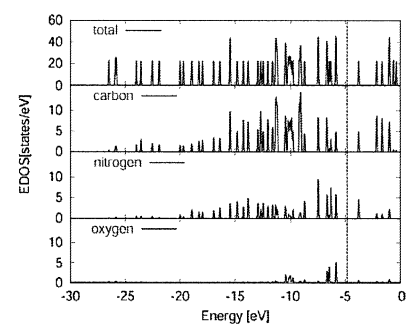


図 3. FAD の活性部位モデル(酸化型)の 1 電子エネルギー準位。下 3 つのパネルは、炭素、窒素、酸素の各 *p* 成分を示す。

# 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

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)<sub>n</sub> (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、その振動スペクトルの帰属を行うため ab initio MO 法により(1-NpOH)<sub>n</sub>の構造最適化および振動解析を行っていくうちに、「1-NpOH は芳香族環と水酸基をあわせ持つ分子なので、芳香族環どうしに働く π-π 相互作用と水酸基間で形成される水素結合の双方を適切に見積もることのできる、電子相関を考慮した高精度計算を行う必要がある」ことを明らかにした。また、ナフタレン 2 量体をモデルとして構造最適化および振動数計算を行い、π-π 相互作用の計算方法に関する様々な留意点を明らかにしてきた。今年度は、昨年度に引き続き 1-ナフトール 2 量体の構造最適化および振動数計算を行い、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

計算プログラムは Gaussian03 を使用した。1-ナフトール 2 量体の構造最適化および振動数計算は MP2/cc-pVDZ レベルで行った。π-π 相互作用により構造が支配されている系では、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) を考慮することにより構造が変化することが知られている。そこで、Gaussian03 から使用できるようになった Counterpoise キーワードを用いて、Counterpoise (CP)補正した構造最適化も行った。

### 3 研究成果

1-ナフトール 2 量体の構造最適化をした結果、C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> 点群に属する複数の安定構造が得られた。得られた安定構造うち、より安定な 3 つの構造を図 1 に示す。異性体 **a** は C<sub>2</sub> に属する構造であり、1-ナフトールどうしは π-π 相互作用のみで相互作用している。一方、異性体 **b** および **c** は C<sub>1</sub> に属する構造であり、2 つの 1-ナフトールは π-π 相互作用と水素結合の両方で相互作用している。それぞれの異性体の生成エネルギーおよび構造パラメーターを右表に示す。ここで、単位は生成エネルギー ΔH が kcal/mol、r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r, R, x が Å、θ が度であり、ΔH は CP 補正したエネルギーである。

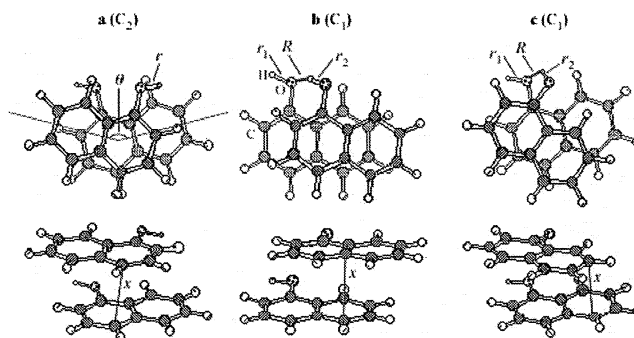


図 1 1-ナフトール 2 量体の安定構造

	ΔH	構造パラメーター				
		r <sub>1</sub> (r)	r <sub>2</sub>	R	θ	x
異性体 <b>a</b>						
CP補正無	5.74	0.970			152	3.323
CP補正有	7.20	0.969			152	3.495
異性体 <b>b</b>						
CP補正無	5.28	0.970	0.974	2.093		3.343
CP補正有	6.65	0.970	0.971	2.437		3.597
異性体 <b>c</b>						
CP補正無	5.01	0.970	0.974	2.074		3.263
CP補正有	6.43	0.970	0.972	2.308		3.515



わかる。CP 補正をした構造最適化を行うと結合エネルギーはすべての異性体において 1.5 kcal/mol 程度安定化する。構造パラメーターを比較すると、CP 補正をした構造最適化を行うことによりナフタレン環どうしの距離  $x$  は 0.17–0.25 Å のびており、また、異性体 **b** および **c** では水素結合間距離  $R$  も 0.23–0.34 Å 延びている。原理的に BSSE は分子間力をより大きく見積もる傾向があるので、CP 補正をしないときのクラスターの安定構造は CP 補正をすることにより不安定化する。よって、CP 補正をした構造最適化を行うことにより安定構造の分子間距離は広がることになる。

次に、CP 補正していない構造を用いて、異性体 **a–c** の振動数解析を行った。MP2/cc-pVDZ レベルでは(1-NpOH)<sub>2</sub> 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。図 2 に計算により得られた異性体 **a–c** 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比較することにより、scaling factor を 0.956 と決定した。測定したスペクトルにおいて 3050 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドは 1-ナフトールの C–H 伸縮振動  $\nu_{\text{CH}}$  に、3604, 3646 cm<sup>-1</sup> のバンドは 2 つの 1-ナフトールの O–H 伸縮振動  $\nu_{\text{OH}}$  に帰属される。 $\nu_{\text{OH}}$  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<sup>-1</sup> のバンドはそれぞれプロトン供給側(Proton donor)の O–H 伸縮振動  $\nu_{\text{OH}}(\text{PD})$  および受容側(Proton acceptor)の O–H 伸縮振動  $\nu_{\text{OH}}(\text{PA})$  に帰属できる。観測された振動スペクトルと比較すると、最安定構造である異性体 **a** では  $\nu_{\text{OH}}$  の振動バンドが 1 本しか計算されず、実験結果をうまく説明できないことがわかった。一方、異性体 **b** および **c** で計算された振動スペクトルはどちらも測定結果をよく再現している。これらの異性体のスペクトルは非常に良く似ており、どちらの構造であるかは区別できない。現在のところ、より安定な異性体 **b** が観測されたのではないかと考えている。

今までの  $\pi$ - $\pi$  相互作用に関する様々な理論的研究において、MP2/cc-pVDZ レベルの計算では分子間にはたらく  $\pi$ - $\pi$  相互作用を大きめに見積もる傾向があることが指摘されている。今回の計算で異性体 **a** がより安定に計算されたのは、MP2/cc-pVDZ レベルでは水素結合よりも  $\pi$ - $\pi$  相互作用の方がより大きく見積もられたためではないかと考えている。しかし、1-ナフトール 2 量体の振動数計算は MP2/cc-pVDZ レベルでも非常に難しく、例えば、異性体 **b** では NEC SX7 でも 1500 時間程度の CPU 時間を必要とする。よって、現状ではこれが最良の結果であると思われる。

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★佐伯、赤木、藤井、Journal of Chemical Theory and Computation, in press
- ★佐伯、渡辺、石内、酒井、藤井、Chemical Physics Letter, to be submitted

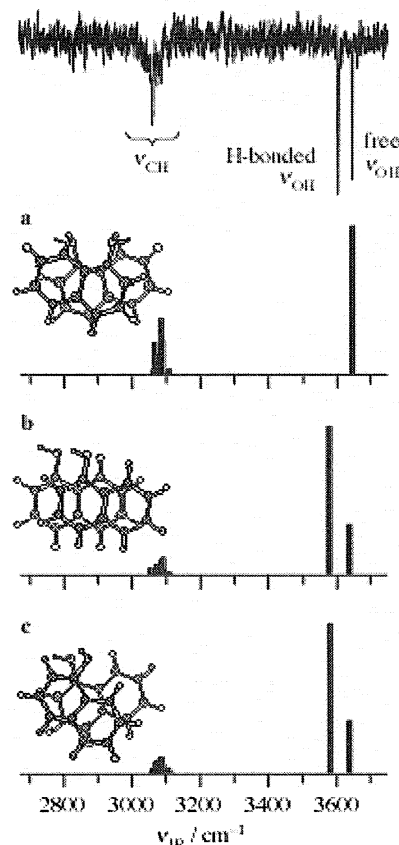


図 2 計算した異性体の振動スペクトル

# P-セレクトインやヒトインフルエンザ

## に認識される Neu5Aca-3Galb の理論的研究

### Theoretical study of Neu5Aca2-3Galb disaccharide recognized by P-Selectin, toxin, Polyomera virus, and Human Influenza virus A hemagglutinin

○澤田 敏彦 (岐阜大院・連農)

#### 0 研究目的、内容

シアリル $\alpha$ -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、非還元末端に位置する Neu5Aca $\alpha$  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。

#### 0 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。

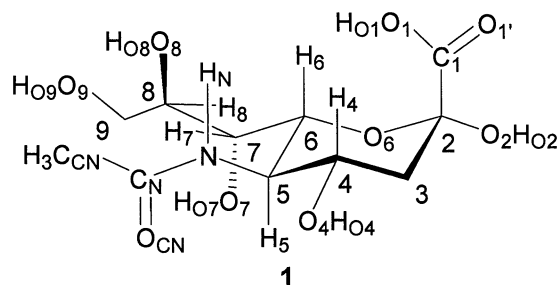


図1.  $\alpha$ -N-acetylneuraminic acid (Neu5Aca) 1.

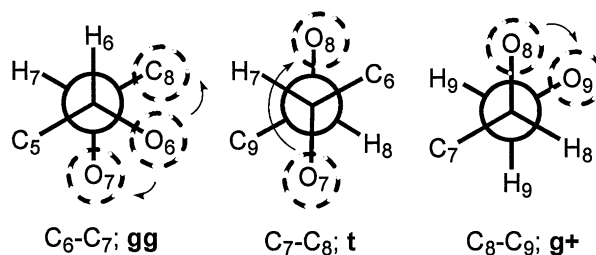


図2. Initial orientations at  $C_6-C_7$ ,  $C_7-C_8$ , and  $C_8-C_9$  bonds of Neu5Aca 1.

#### 0 研究成果

1の安定構造を、2.0 kcal/mol 以内で5タイプ14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、その数と安定性と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 Neu5Aca-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ネルギーを計算した結果、2.8-6.7 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 $\alpha$  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 $\alpha$ -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 O<sub>8</sub>H<sub>08</sub>...H<sub>2</sub>O...O=C<sub>1</sub> 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 $\alpha$ -water 複合体における Neu5Ac $\alpha$  の構造が互いに類似した。従って、水溶液中における Neu5Ac $\alpha$  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 $\alpha$ -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 $\alpha$ 2-3Gal の構造や、レセプターの活性部位と Neu5Ac $\alpha$  の相互作用について検討する。

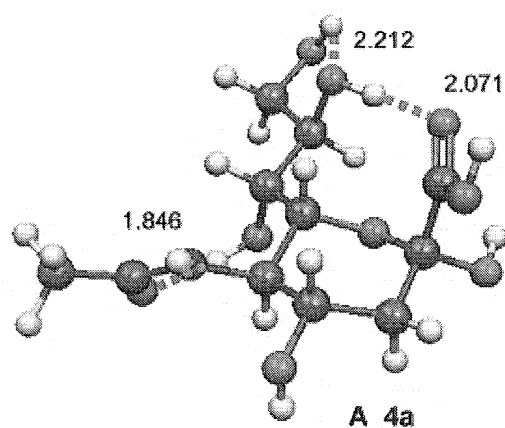


図 3. The stable structure **A\_4a** of Neu5Ac $\alpha$  1

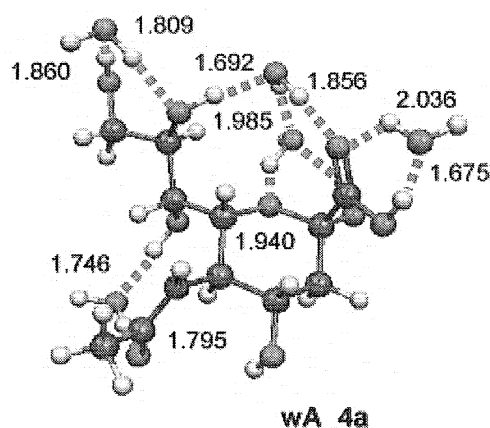


図 4. The optimum structure **wA\_4a** of the stable structure **A\_4a** complexed with 5 waters.

0 発表、出版実績または予定

T. Sawada, H. Hashimoto, H. Nakano, M. Shigematsu, H. Ishida, and M. kiso, *J. Carbohydr. Chem.* 2006. accepted.

# 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

## Theoretical design of new swithing molecules that have proton tunneling controllable by photoredox reaction

○ 三好 永作、森 寛敏、執行 大輔、安島 英孝、塚本 晋也、マサンモン、  
峰 雅紀、寺坂 元寿、近藤 真之（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いる。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'-ビ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、図 1 に我々が最初に設計した錯体を示す。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'-ビ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（昨年度に既報告済み）。従って、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。だが、この錯体は *o*-ベンゾキノン・2,2'-ビイミダゾール・アンモニア、三種類の配位子を含む混合配位子錯体であり、大量合成に困難が伴うことが、実験とのタイアップにより分かってきた。

そこで今回、我々は、図 1 の錯体機能を保持しつつ、より合成が容易となるよう、新たに図 2 に示した錯体の電子状態を探った。電子構造・IR スペクトル予測、UV-Vis 吸収スペクトル予測を、B3LYP 法・(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。

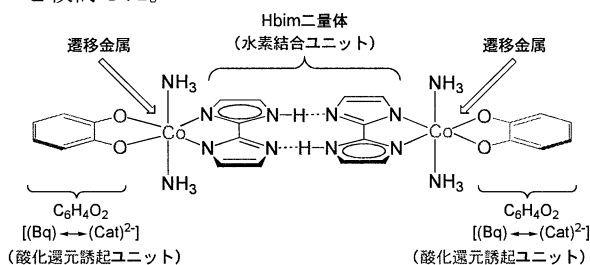


図 1 昨年度報告したプロトン-連動系モデル錯体  
(配位子が三種類あるため大量合成が困難.)

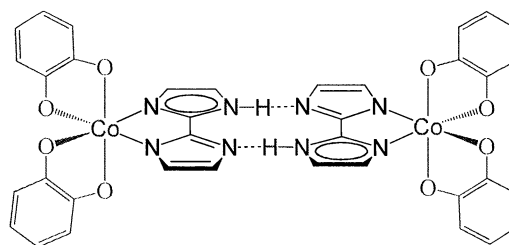


図 2 新たに設計したプロトン-電子連動系の骨格  
(図 1 の錯体より NH<sub>3</sub> 配位子を削除)

### 3 研究成果

昨年度設計した錯体において（理論面において）非破壊読み出し機能を達成できた理由に、中心金属に用いた Co の d 軌道と *o*-ベンゾキノンの p 軌道レベルの近接により、混合原子化状態が発生しやすくなっ

ていたことが挙げられる。我々は、この条件さえクリアしておけば、三種類の混合配位子を使わずとも非破壊読み出し可能な分子メモリーが達成できると考え、図 2 の錯体を設計した。

では、実際に図 2 の錯体はプロトン-電子連動系分子メモリーになり得るのだろうか？図 3 に錯体モノマーの最安定状態である  $^3A$  状態の分子軌道ダイアグラムを示す。図にはスピンの立っている二つの SOMO がいずれもキノン部位の p 軌道であること、d-p 軌道がエネルギー的に離れており、お互いに相互作用し分子内電荷移動による双安定状態を生成することができないことが示されている。従って、このままでは図 2 の錯体はプロトン-電子連動系とはなり得ない。そこで、d-p 軌道エネルギーを近接させるために配位子の修飾を行うことにした。Methyl 修飾より始め、アルキル基の導入を順に試みた所、t-butyl 修飾により o-ベンゾキノンの HOMO が d-p 軌道準位近接に十分なほど押し上げられている様子が見て取れた。この結果を受け、我々は、次に図 2 に示した錯体の配位子を t-butyl 修飾したものについて計算を行った。その結果、我々の目論見通り図 4 に示す双安定状態を見つけることができ、この錯体は、昨年度我々が示したモデル錯体と同様にプロトン-電子連動系となることが分かった。

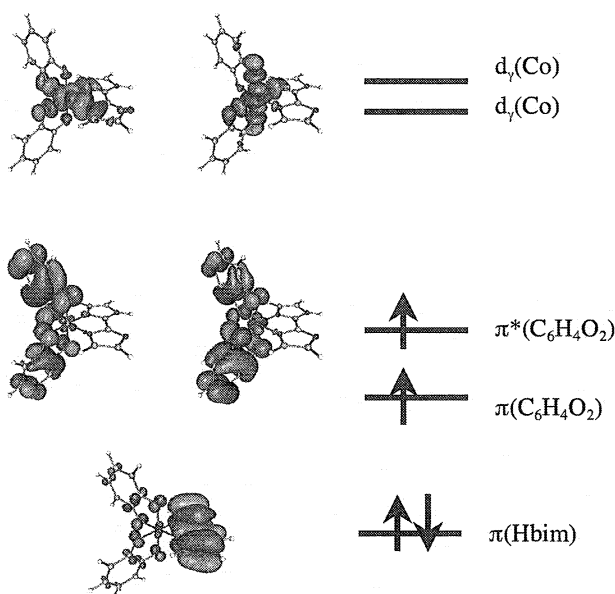


図 3 [Co(2,2'-biimidazole)(o-benzoquinone)<sub>2</sub>] 単量体の電子構造 (d-π 軌道相互作用が見られない)

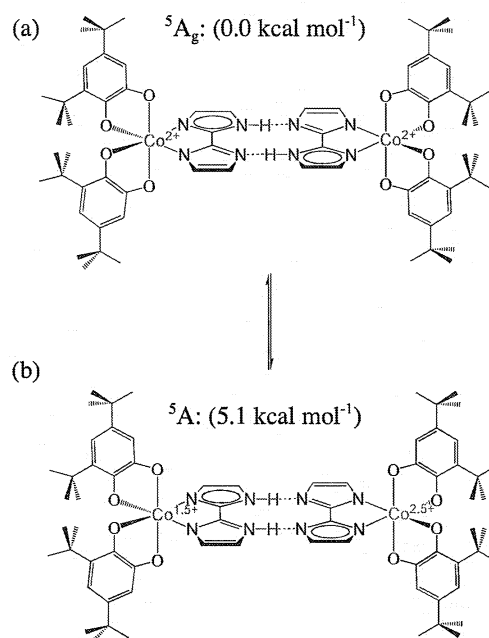


図 4 t-butyl 基の導入による双安定状態の達成。

(a) 最安定状態, (b) プロトン移動状態 (+5.1kcalmol<sup>-1</sup>)

#### 4 発表、出版実績・予定

- 森、田所、三好 2nd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (2nd APCTCC), Bangkok, Thailand, 2005 年 5 月、Possibility of Molecular-switch using proton-electron coupling system: A proposal for optically durable memory
- 森、田所、三好 光化学討論会 2005、福岡、2005 年 9 月、光により制御できる水素結合の理論設計～非破壊読み出し可能な分子メモリー構築に向けて～
- 森、田所、三好 分子構造総合討論会 2005、東京、2005 年 9 月、プロトン-電子相互作用を利用したメモリー錯体の電子構造～分子軌道相互作用から見た分子機能のチューニング～
- 森、田所、三好 PACIFICHEM 2005, Honolulu, 2005 年 12 月、Theoretical compass for design of optically durable molecular memory; An *ab initio* electronic structure study on Proton-Electron coupled inorganic complex
- 森、三好 International Congress of Quantum Chemistry 2006, Kyoto, 2006 年 5 月、Theoretical design of proton-electron coupled system for optical molecular memory
- 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. Am. Chem. Soc.*, 投稿予定
- 森 第 55 回錯体化学討論会 シンポジウム「双安定性金属錯体の新展開」、広島、2006 年 9 月、水素結合型金属錯体と混合原子価状態を組み合わせたプロトン-電子連動系の理論設計

# 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、古田 忠臣、A. Ramaswamy、H. Loeffler、C.P. Chng、二島 渉、桜庭 俊（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。そのために、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(解離)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データの計算を行う。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 17 年度は、上記[目的 3]について計算機科学研究センターを利用して重点的に研究を行った。具体的には、蛋白質の立体構造変化を中性子干渉性散乱実験で観測可能か検証した。

### 2 研究方法、計算方法

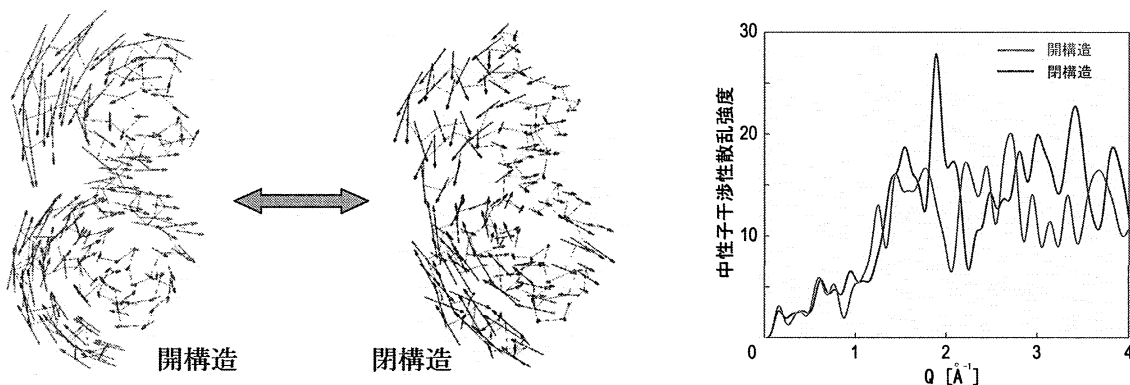
T4 リゾチーム蛋白質の開構造と閉構造について、分子シミュレーション(分子動力学計算、基準振動解析)を行い、それぞれの結果から計算される中性子干渉性散乱強度を $(Q, \omega)$ -空間で比較した。干渉性散乱は、原子間の相互相関運動情報を与えるため、蛋白質の機能にとって重要であるドメイン運動情報を含む。この解析により、T4 リゾチーム蛋白質が開⇄閉の構造変化を起こす際に、その状態変化が中性子散乱実験でどのように観測されるか調べることが出来る。計算プログラムは、分子動力学計算には AMBER7 を、基準振動解析の構造エネルギー極小化には PRESTO を用いた。また蛋白質のエネルギー力場は AMBER99 を用いた。その他の解析プログラムは我々が独自に開発したものをを用いた。

### 3 研究成果

まず、理想系として基準振動解析を用いた。基準振動解析では、蛋白質のダイナミクスを複数の調和的ド

メイン運動の重ね合わせとして表現できる。そのため基準振動解析から計算した中性子干渉性散乱強度の解析では、ある振動数 $\omega$ での基準振動モード(ドメイン運動)と、その運動の  $Q$  方向の散乱パターンへの対応付けが容易である。T4 リゾチーム蛋白質の開構造と閉構造で最低振動モードを比較すると、図 1 のようにドメイン運動の様式が異なる。このような T4 リゾチーム蛋白質がもつ各調和的ドメイン運動は、 $Q$  方向でそれぞれ異なった散乱パターンをもつことが明らかになった(図 1)。それ以外の低振動モードを比較しても同様の結果が得られた。つまり理想系の解析では、蛋白質が開 $\leftrightarrow$ 閉の構造変化を起こす際には、蛋白質のダイナミクスが変化し、その状態変化を低振動領域の中性子干渉性散乱実験で観測出来ることを示した。

図 1. 開 $\leftrightarrow$ 閉の構造変化に伴う最低振動モードの変化と中性子干渉性散乱強度の変化



また、ダイナミクスの非調和性や溶媒効果を考慮した分子動力学計算を用いて同様の解析を行ったが、実際の系に近いシミュレーション結果からも、蛋白質が開 $\leftrightarrow$ 閉の構造変化を起こす際には、その状態変化を低振動領域の中性子干渉性散乱実験で観測出来ることが明らかになった。解析結果は現在投稿準備中である。

#### 発表、出版実績または予定

- (★) Y. Joti and A. Kitao, 投稿準備中
- A. Kitao, K. Yonekura, S. Maki-Yonekura, F. A. Samatey, K. Imada, K. Namba, and N. Go, Switch interactions control energy frustration and multiple flagellar filament structures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 4894-4899, 2006
- A. Kitao, Extension of the Normal Mode Concept: Principal Component Analysis, Jumping-Among-Minima Model and their Applications to Experimental Data Analysis, in *Normal Mode Analysis. Theory and Applications to Biological and Chemical Systems* edited by Qiang Cui & Ivet Bahar, Chapter 12, 233-251, Chapman & Hall/CRC, Mathematical and Computational Biology Series, 2006
- 北尾彰朗, F.A. Samatey, 松波秀行, 今田勝巳, 難波啓一, 生体超分子のユニバーサルジョイント—in silico で探る細菌べん毛フックのメカニズム, *蛋白質核酸酵素*, 50(10), 1335-1340, 2005
- 今田勝巳, F.A. Samatey, 松波秀行, 長島重広, 北尾彰朗, 米倉功治, 眞木さおり, 難波啓一, べん毛による細菌の泳ぎ方と方向転換の分子機構, *蛋白質核酸酵素*, 50(10), 1328-1334, 2005
- Y. Joti, A. Kitao, and N. Go, Protein boson peak originated from hydration-related multiple minima energy landscape, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8705-8709, 2005

# 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るとは言い難い。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。また、近年ナノデバイスとしての応用が注目されているナノ構造についても、様々なものが作成されているが、ナノ構造の原子レベルでの構造およびその物性は解明されているとは言い難い。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行った。また、シリコンナノ構造体についてもその原子構造および電子状態の解明を行った。

### 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全エネルギー電子状態計算によっておこなった。原子核と内殻電子は擬ポテンシャルを用いて模し、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 (spin-GGA) 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径路と拡散障壁値、および酸化反応過程での反応径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

#### 3.1 シリコンナノワイヤの構造と電子状態

近年シリコンナノ構造体として、金粒子を触媒として成長する一次元ナノ結晶(ナノワイヤ)が生成され、そのデバイスとしての応用が注目されている。しかしながら、その際に問題となる原子構造および電子状態に対する知見は得られていないのが現状である。本年度は、Si(111)面上に成長する場合でのナノワイヤの構造安定性の検討および電子構造の解明を、清浄な側面を持つ場合と水素終端された場合でのナノワイヤ[図1]に関して行った。その結果、その安定性はナノワイヤ側面の水素化学ポテンシャルに依存して変化し、通常にナノワイヤ成長条件においては、バルク状態(立

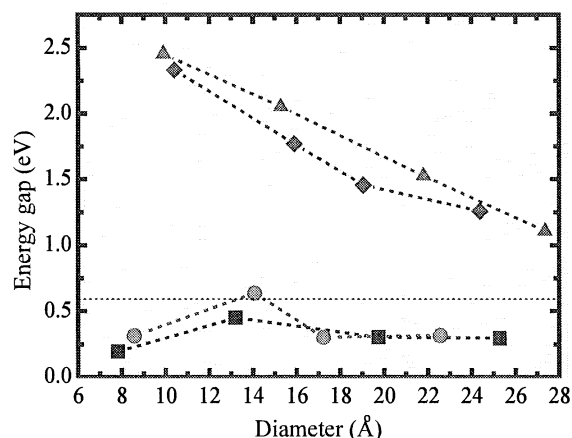


図 1. Si ナノワイヤにおけるバンドギャップ値のワイヤ径依存性。●および■は清浄な側面を持つナノワイヤ、◆および▲は水素終端されたナノワイヤ。



方晶)とは異なり六方晶の結晶構造を持つナノワイヤが形成され得ることを予測した。さらに、水素終端されたナノワイヤは半導体となり、そのエネルギーギャップ値は径に依存して変調することを見出した[図 1]。

### 3.2 歪みを伴った酸化物における酸素拡散機構

シリコンナノ構造における酸化反応に関する研究として、酸化物/シリコン界面近傍でのシリコン酸化物中の酸素分子の拡散に対する詳細な検討を行った。クリストバライト構造のシリコン酸化物をはじめとする様々な酸化物構造に対して、界面に蓄積される歪みの、拡散に与える影響を解明した[図 2]。その結果、歪みを伴ったシリコン酸化物中においては拡散の活性化エネルギーは酸化物構造には依存せずシリコン酸化物中の密度に依存することを見出した。そして、酸化の進行がこの歪んだシリコン酸化物によって阻害され得ることを明らかにした。さらに、実際のシリコンナノ構造の酸化においては、酸素分子の取り込みが重要な過程であり、酸化物中に酸素分子が優先的に取り込まれるサイトが存在することを指摘した。

## 4 発表、出版実績または予定

### 4.1 発表

- ★[1]T. Akiyama et al.: Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (Hyogo, 2005).
- ★[2]T. Akiyama et al.: International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (Saitama, 2005).
- ★[3]秋山, 中村, 伊藤:日本物理学会 2005 年秋季大会(2005 年 9 月, 京都), 21aPS-82.
- ★[4]影島, 秋山, 植松, 伊藤:結晶加工と評価技術第 145 委員会第 105 回研究会(2006 年 1 月, 東京).
- ★[5]秋山, 影島, 植松, 伊藤:春季第 53 回応用物理学関係連合講演会(2006 年 3 月, 東京), 25a-P7-7.
- ★[6]影島, 植松, 赤木, 常行, 秋山, 白石:春季第 53 回応用物理学関係連合講演会(2006 年 3 月, 東京), 25a-P7-8.

### 4.2 論文

- ★[1] S. Inahama, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3**, 503 (2005).
- ★[2] T. Araki, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3**, 507 (2005).
- ★[3] T. Ito, H. Ishizaki, T. Akiyama, K. Nakamura, K. Shiraiishi, A. Taguchi: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3**, 488 (2005).
- ★[4] T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7427 (2005).
- ★[5] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys **45**, L275 (2006).
- ★[6] T. Akiyama et al.: Thin Solid Films **508**, 243 (2006).
- ★[7] T. Ito, K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura: Thin Solid Films **508**, 311 (2006).
- ★[8] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: Phys. Rev. B, in press.
- ★[9] H. Kageshima, M. Uematsu, T. Akiyama, T. Ito: submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- ★[10] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: submitted to Phys. Rev. B.

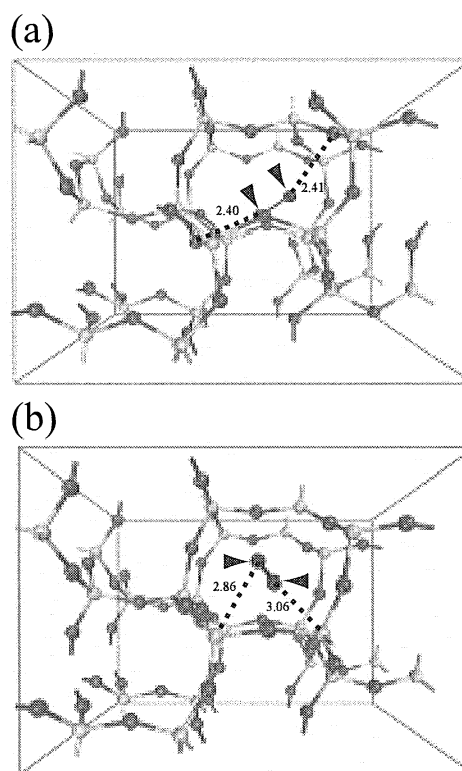


図 2. 歪みを伴った高密度シリコン酸化物( $\alpha$ -クリストバライト構造)中における酸素拡散の様子。(a)は安定構造、(b)は遷移状態構造。

# 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

○石田豊和、Dmitri G. Fedorov、古明地勇人（産業技術総合研究所）

## 1 研究目的、内容

タンパク質等生体高分子の関与する化学反応プロセスを主として理論計算を用いて解析するために、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。中でも特に、(1) *ab initio* QM/MM 法に基づく精密分子モデリング技術、(2) Fragment Molecular Orbital (FMO) 法を用いた全電子計算による定量性のある記述、を有効に組み合わせて、第一原理計算からの生体内化学反応の理解を得る事を大きな目標としている。本年度は主として、Chorismate Mutase の反応機構の詳細な解析を行った。

Chorismate Mutase は shikimate pathway で働く酵素で、chorismate を prephenate に変換する Claisen 転移反応を触媒する。この反応は実質単分子反応を触媒する稀な酵素であり、酵素の作用機構を調べるためのモデル系として過去に多くの研究がなされてきた。酵素の結晶構造解析により、基質のエーテル酸素に隣接した位置に Arg や Lys と言った正の電荷を持ったアミノ酸残基が存在することが確かめられ、反応の遷移状態において誘起される部分電荷をタンパク質環境が安定化する事が重要な触媒要因だとの仮説が提示された。エーテル酸素に隣接するアミノ酸残基 (*Bacillus subtilis* では Arg90) を種々のアミノ酸に変異させた酵素の活性が系統的に調べられた結果、活性中心の電荷の影響が触媒活性の主な要因であるとの結論が出されている。しかし理論計算サイドでは結果の解釈を巡って議論がわかれ、原子レベルで見たタンパク質の触媒機構の詳細は全く不明と言ってよい現状にある。ここでは QM/MM 計算による反応経路のモデリング、Fragment Molecular Orbital (FMO) 法による全電子状態計算を実行することによって、遷移状態の安定化に寄与する個々のアミノ酸の役割を理論計算から明らかにする事を目的とした。天然型酵素とともに Lys90、Cit90 変異型酵素の反応も同様に解析して、これらを比較する事で遷移状態における活性中心の形/電荷の効果を検討した。

## 2 研究方法、計算方法

現状では酵素の様な巨大分子に対する全電子計算は高々 1 点計算に限られるため、妥当な構造を準備するため主として QM/MM 計算による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 の一点計算を実行する方針を取った。*ab initio* QM/MM 電子状態計算、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)。また FMO 計算

に関しては GAMESS に実装されたプログラムを用いて計算を行った。

### 3 研究成果

天然型酵素の反応経路解析によると、活性中心内で基質は主として、Arg63 (domain1 内)、Arg7、Glu78、Arg90、Tyr108、Arg116 (domain2 内)と言ったアミノ酸残基と水素結合している事が認められた。この中でも Arg63、Arg116、Arg7、Tyr108 は基質の2つのカルボキシル基と強い水素結合を形成し、主に反応過程において基質の配座を固定する役割をになうことが認められた。反応経路に沿って構造変化が見られる部位は、基質自身の異性化を除くと Glu78-Arg90-基質の三者間の水素結合長の微妙な変化で、これにより反応物/遷移状態の相対的安定性をコントロールしている事が確かめられた。

Lys90 mutant の場合、タンパク質環境の及ぼす触媒効果はおよそ天然型酵素に近い事が確かめられた。この場合酵素活性は大きく低下するが、その主な原因は Lys90 の導入に伴った Glu78-Lys90-基質間の水素結合のバランスが崩れ、相対的に反応物を強く安定化する事にある。結果として Lys90 残基の触媒活性の寄与は、天然型の Arg90 と比較して大きく減少する。Cit90 mutant の場合、変異の導入による Glu78-Cit90-基質間の構造変化に加えて、タンパク質が基質を分極させる効果も失われ、大きく分極した遷移状態を静電相互作用で安定化する寄与もなくなる事が認められた。

### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 1<sup>st</sup>-NAREGI International Nanoscience Conference (Nara) poster Ishida, Fedorov, Kitaura、
- ★ 2005 年分子構造総合討論会（東京）口頭発表 石田、Fedorov、北浦、
- ★ Pacificchem 2005 (Honolulu) poster Ishida, Fedorov, Kitaura、
- ★ 3rd Hokudai Simulation Salon (HSS) workshop (Sapporo) 依頼講演 Ishida、
- ★ 計算分子科学セミナー（岡崎）依頼講演 石田、
- ★ 石田、Fedorov、北浦 J. Phys. Chem. (B) (2006) 110, 1457-1463,
- ★ 石田、Biochemistry (2006) 45, 5413-5420,
- ★ 石田、ナノ学会会報 (2006) 4, 91-97,

# 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や機能性金属錯体モデルのファインチューニングを指向して、高精度量子化学計算による金属触媒や機能性金属錯体の設計及び理論的解析を目的としている。本年度は様々な酸化還元互変異性体を与える Ru-dioxolene 錯体について詳細に検討した。

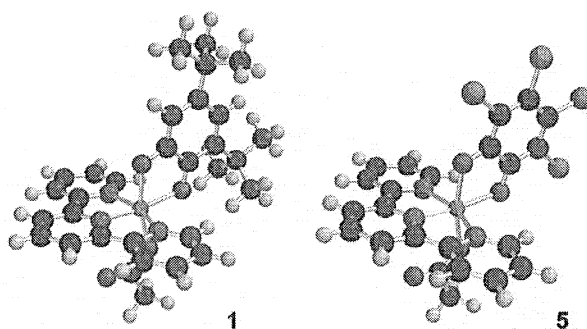
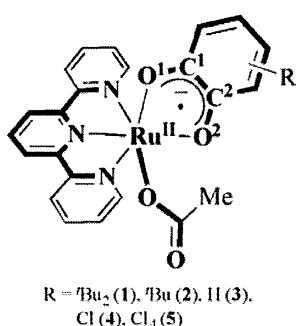
### 2 研究方法、計算方法

量子化学計算は Gaussian 98 及び Gaussian 03 プログラムを用いて行った。Ru-dioxolene 錯体について ONIOM 法を用いて構造最適化を行った。計算方法にはモデル系、リアル系ともに UB3LYP 法を用いた。基底関数はモデル系、リアル系それぞれに対して、Ru には有効内殻ポテンシャルを含む SDD 基底、LANL2DZ 基底、他の元素には 6-31G(d), 3-21G 基底を用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 Ru-dioxolene 錯体の置換基効果に関する理論的研究

Ru-dioxolene 錯体は Ru の d 軌道とキノンの  $\pi^*$  軌道のエネルギー準位が近接しているため、金属—配位子間に電子が非局在化し、様々な酸化還元互変異性体を与える事が知られている。田中らは既に、セミキノン(SQ)、カテコラート(Cat)の酸化還元互変異性体( $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{trpy})(\text{R-SQ})(\text{OAc})$ ; R =  $t\text{Bu}_2$ ,  $t\text{Bu}$ , Cl,  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{trpy})(\text{R-Cat})(\text{OAc})$ ; R =  $\text{Cl}_4$ )が、ジオキソレン配位子上の置換基により連続的に制御されることを見出している。そこで本研究では、1-5 のような Ru-dioxolene 錯体の化学モデルを用いて、ジオキソレン配位子上の置換基効果がもたらす連続的な電子構造変化について理論的検討を行った。1-5 について構造最適化したところ、ジオキソレン配位子上に電子求引性の Cl が置換している 5 (R =  $\text{Cl}_4$ ) に比べて、電子供与性の  $t\text{-Bu}$  基が置換している 1 (R =  $t\text{Bu}_2$ )



の方が Ru-O<sup>1</sup>, Ru-O<sup>2</sup> 間距離が長く、1 は Ru<sup>II</sup>-SQ 型、5 は Ru<sup>III</sup>-Cat 型であるが示唆された。一方、Ru-O<sup>1</sup>, Ru-O<sup>2</sup> 間距離に比べて C<sup>1</sup>-O<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>-O<sup>2</sup> 結合長の変化は小さく、ほとんど変化しない事がわかった。

Figure 1. ONIOM 計算の化学モデル(Bold: Small model, Plane: Real model) と最適化構造の 3D 図

Table 1. ONIOM(UB3LYP/631SDD:UB3LYP/321LAN)の最適化構造

	Ru-O <sup>1</sup> (Å)	Ru-O <sup>2</sup> (Å)	Ru-OAc(Å)	O <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> (Å)	O <sup>2</sup> -C <sup>2</sup> (Å)	Ru-N(Å)	Ru-N(Å)
<b>1</b>	2.063	2.095	2.057	1.310	1.311	2.078	1.942
<b>1 (Exp.)</b>	2.030	2.019	2.062	1.328	1.324	2.053	1.952
<b>2</b>	2.068	2.096	2.054	1.309	1.306	2.076	1.943
<b>3</b>	2.064	2.093	2.055	1.310	1.307	2.076	1.944
<b>4</b>	2.065	2.091	2.053	1.309	1.307	2.053	1.946
<b>5</b>	2.049	2.087	2.046	1.308	1.302	2.079	1.951

Table 2. スピン密度

	Ru	dioxolene	OAc	tpy
<b>1</b>	0.243842	0.783417	0.002715	-0.029976
<b>2</b>	0.249716	0.776502	0.003144	-0.010318
<b>3</b>	0.274560	0.753317	0.003513	-0.031388
<b>4</b>	0.303668	0.722386	0.003955	-0.030010
<b>5</b>	0.407685	0.612348	0.008947	-0.028981

それぞれの錯体のスピン密度について調べたところ、いずれのRu-dioxolene錯体もスピン密度はRu上とジオキソレン配位子上に主に分布している事がわかった。特に5 (R = Cl<sub>4</sub>)ではスピン密度がRu上に局在化している (Ru: 0.407685)のに対して、1 (R = <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)ではRu上の

スピン密度はより小さくなり (Ru: 0.243842), スピン密度はジオキソレン配位子上にも大きく非局在化している (Figure 2, Table 2). また、興味深い事に5 (R = Cl<sub>4</sub>)の時にOAc基上のスピン密度が大きくなることわかった (OAc: 0.008947). これはR = Cl<sub>4</sub>のジオキソレン配位子を用いた際に、安定な[Ru(OH•)(Cl<sub>4</sub>Cat)(tpy)]<sup>+</sup>を形成するという実験事実と密接に関係している。さらにRu上の電荷分布変化に着目すると、R = <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>からCl<sub>4</sub>までジオキソレン配位子上に電子吸引性置換基が多く存在するほどRu上の正電荷が増大している (Figure 3). 以上の解析により、ジオキソレン配位子上の置換基が電子供与性の場合にRu<sup>II</sup>-SQ, 電子求引性の場合にRu<sup>III</sup>-Catの性質が強くなり、その変化は連続的であることがわかった。

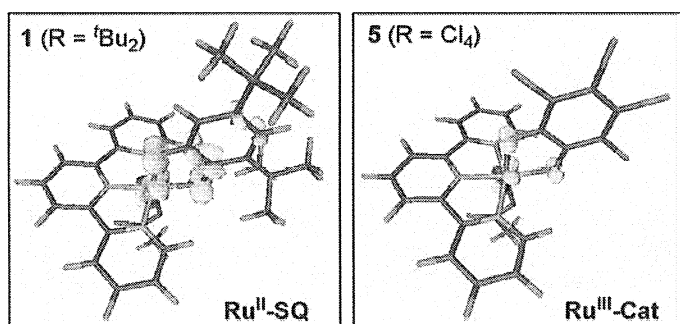


Figure 2. スピン密度

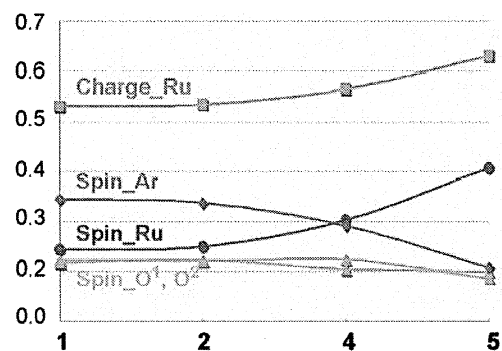


Figure 3. スピン密度と電荷分布の変化

#### 4 発表、出版実績または予定

- ★ 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
- ★ 山中, 岡本, 片岡, 第86回春季年会, 2006年3月, 千葉
- ★ 和田, 山中, 藤原, 宮里, 田中, *Inorg. Chem.* submitted.

# 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

生物の遺伝情報運ぶ DNA は単極性の荷電高分子(Polyelectrolyte)である。この DNA が電解質溶液で満たされた細胞中の分子膜 (誘電率は水の約 1/40) にあいたナノスケール孔を通過する際、膜と DNA、イオンのあいだで強い静電相互作用が起きる[1,2]。これは、小さい誘電率をもつ膜が静電場を濃縮するためである。この過程を分子動力学法により研究しているが、主な結果は(1) 膜孔では膜の静電斥力のためイオンは単独で存在できずイオン対を形成する、(2) 膜孔に DNA が存在する場合、バルクの電解質中とは異なり、対イオン凝縮により DNA は完全に荷電中和される、(3) DNA の存在により膜孔を通過するイオン流量(電流)が減少する、などを示した [Rabin and Tanaka, Phys.Rev.Lett. (2005)]。この現象は、アカデミックには生体膜のイオンチャンネルに類似の選択性として興味深く、応用として Harvard 大学グループが行っている電流計測による DNA 分子量の定量化やゲノム解析が必要とされている DNA シークエンスの高速な読み取りに応用できる。

### 2 研究方法、計算方法

クーロン力と Lennard-Jones 力を取り入れた古典(Newton 力学)分子動力学法により研究を行う。数値シミュレーション系は直方体の箱で、その中央部を厚み  $H_{\text{pore}}=5\text{nm}$  の膜でしきり、膜に半径  $R_{\text{pore}}=0.75\text{nm}$  の孔をあける。膜上方と下方のコンパートメント (細胞室)、および膜孔を濃度 1 M の KCl イオンと水分子を表す中性粒子で満たし、誘電率は 80 とする。ところで、膜の誘電率は小さく 2 である。DNA は Spring-beads モデルで表し、主鎖上に連なる電荷( $-e$ )をもつリン酸基と中性の糖 5 員環を、交互に連鎖した帯電モノマーおよび中性モノマーで置き換え、さらに側鎖基を付加する。この問題では、誘電率  $\epsilon(r)$  が空間的に大きく変化することが本質的であり、おおまかに静電エネルギーは  $1/\epsilon(r)$  で変化する。そこで、これらの電荷に対してポアソン方程式

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) = -4\pi\rho$$

を実空間グリッド上で解き、静電ポテンシャルを決定する。この計算には非常に多くの計算時間を要する。この遠距離静電力と近接クーロン力、Lennard-Jones 力のもとで分子を運動させ、初期条件から時間発展を追跡して平衡解を求める。ランでは、まず DNA が存在しないときの孔内イオン分布を調べ、次に膜孔に DNA を置きイオン分布と拡散速度を調べる。上下端の電極には 0、または  $-5kT$ 、 $+5kT$  の電圧を印加する。

### 3 研究成果

Fig.1 は膜孔中における対イオン、共イオン数、正味の電気量の時間発展を、(a) DNA が存在しない空の膜孔、(b) DNA が存在する膜孔、について示す。(a)の場合、個別のイオン数の時間変動は大きいですが、変動は同期しており正味の電気量はほぼゼロである。これは、低誘電率の膜による静電斥力により裸の電荷が膜孔から排除されるためである。一方、(b) の場合、対イオン数は DNA の電荷を打ち消す量であり、強い対イオン凝縮が起きていることがわかる。また共イオンはほぼ完全に膜孔から排除されている。

静電的な相互作用をより明らかにするため、膜の誘電率を現実のもの ( $\epsilon_m=2$ )、および人為的に細胞液と同じ ( $\epsilon_m=80$ ) にした場合でシミュレーションを行った。Fig.2(a)と(b)はそれぞれの場合に対応し、(a)で

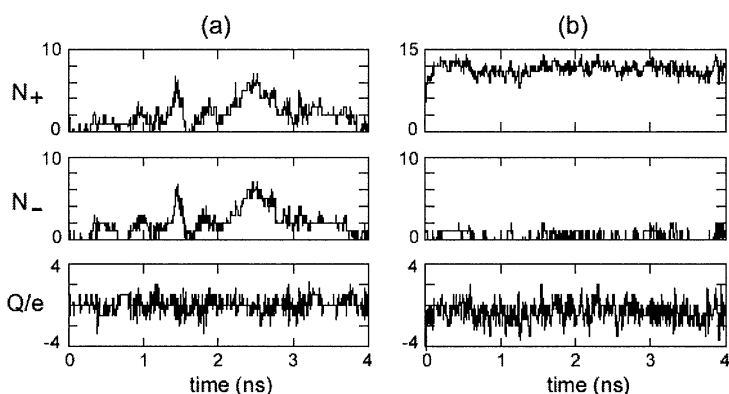


Fig.1 Time history of the number of counterions ( $K^+$ ), coions ( $Cl^-$ ) and the net charge in the nanopore for (a) the empty pore and (b) DNA-stuffed pore. The dielectric constant of the membrane is 2, and that of the bulk solution is 80.

は DNA 上への対イオン凝縮と膜孔からの共イオン排除が顕著であり、さらに静電斥力のため DNA は伸長した状態にあり、膜孔通過に都合のよい形態である。(b)では共イオンが膜孔でも存在して、DNA は孔壁に接触しランダムコイル状である。

膜孔を通過するイオン電流は、対イオンと共イオンのそれぞれについて拡散時間を測ることで得られる。上端と下端電極の電圧をゼロとして DNA が空の膜孔について拡散時間を調べると、5 nm 長の膜孔を通しでのイオン拡散は数ナノ秒で起こる。これは $\alpha$ -hemolysin の膜孔を使った実験での測定電流 100pA  $\sim 0.6 \times 10^9$  e/sec とつじつまがあう。次に DNA が膜孔にあると、イオン拡散は遅くなり拡散時間はさきほどの数分の 1 となる。これは対イオンが凝縮し共イオンが排除され、動けるイオン数が減ったことによる。両端電極への印加電圧を+5kT、-5kTにした場合、電極付近で電圧降下がおきるデバイシースが発生するため、膜孔を含めてそれ以外の領域での電位勾配は小さくなる (Fig.3)。これは従来の理論モデルで仮定されていた電位構造とは大きく異なるものである。

#### 4 発表論文

\*[1] Y. Rabin and M. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 148103-1~4 (2005).

\*[2] M. Tanaka and Y. Rabin, *Slow Dynamics in Complex Systems*, pp.212-216 (American Institute of Physics, 2006)

\*[3] 田中基彦、Y. Rabin、高分子討論会 (平成 17 年 9 月 20-22 日、山形大学)

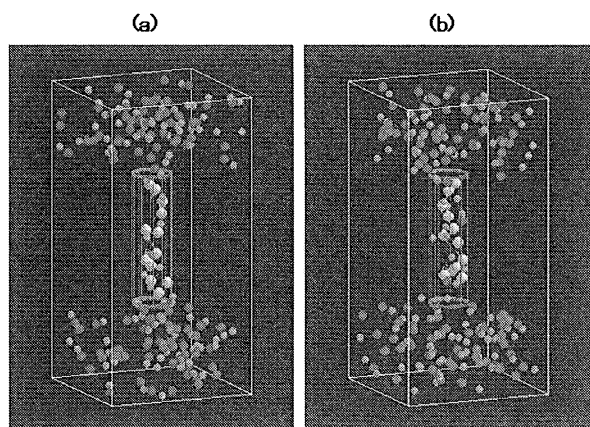
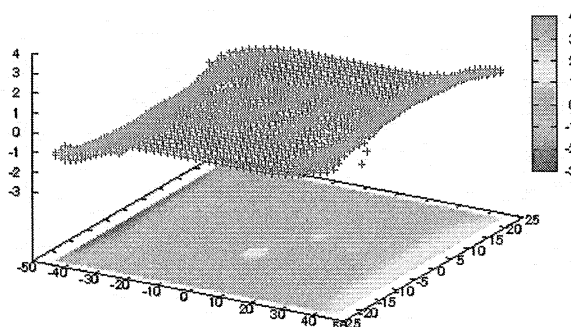


Fig.2 Snapshots of DNA (only charged phosphate group, yellow spheres, are plotted), counterions (green) and coions (red) for (a)  $\epsilon_m=2$  and (b)  $\epsilon_m=80$  cases.

Fig.3 The electrostatic potential on the midplane. The top and bottom compartments are on the left and right region of the figure, respectively; the pore axis runs sideways at the central region.



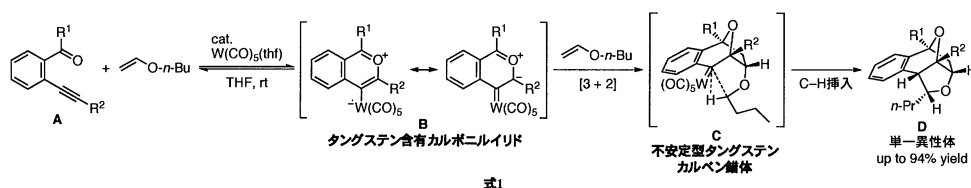
# 低原子価六族金属カルボニル錯体を触媒とする炭素骨格構築反応の機構解明 Theoretical Studies on the Mechanism of Carbon-Carbon Bond Formations Catalyzed by Carbonyl Complexes of Group 6 Metals.

○岩澤 伸治, 原 貴宏, 伊藤 和太 (東工大院理工)

## 1 研究目的, 内容

当研究室では, *o*-エチニルフェニルカルボニル化合物 **A** と各種電子豊富オレフィンの混合物に対して  $W(CO)_5(thf)$  錯体を作用させると, 含酸素多環性化合物 **D** が単一の立体異性体として良好な収率で得られることを見い出している (式 1). すなわち, タングステン錯体により求電子的に活性化された基質 **A** のアルキン部位に対し *6-endo* 型

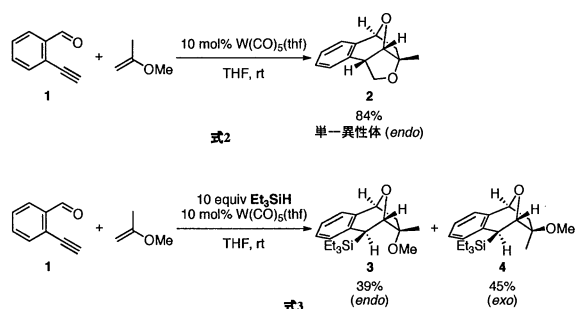
環化をともなう分子内カルボニル酸素からの求核攻撃が起こることにより, タングステン



含有カルボニルイリド種 **B** が生じる. これが電子豊富オレフィンとの [3 + 2] 付加環化により不安定型カルベン錯体中間体 **C** となり, 続く分子内 C-H 結合への挿入反応により **D** を与える.

興味深いことに, 本反応において二置換オレフィンである 2-メトキシプロペンを親双極子体として用いた場合, 式 1 と同様の条件下では多環性化合物 **2** が良好な収率で単一の立体異性体として得られる (式 2) のに対し, カルベン錯体を効率的に捕捉できるトリエチルシランの共存下で反応を行うと, Si-H 挿入体 **3, 4** が約 1:1 のジアステレオマー混合物として得られる (式 3).

これらの結果は, シラン存在下では速度論的に生じた *endo* 型, *exo* 型の両付加環化体それぞれが速やかに Si-H 結合への挿入反応を起こしてジアステレオマー混合物を与えたのに対し, シラン非存在下ではカルベン錯体中間体が *endo* 型と *exo* 型の混合物として速度論的に生じた後, これらが逆 [3 + 2] 付加環化を起こし, 最終的に C-H 挿入を起こしうる *endo* 型のカルベン錯体中間体から選択的に生成物を与えていると推定できる. しかし, カルベン錯体中間体 **C** は直接観測には至っていないため, この中間体からの逆反応と挿入反応がどの程度競争しうるかは明らかでなく, 付加環化が協奏的か段階的かという点も十分に解明されていない.



生成物を与えていると推定できる. しかし, カルベン錯体中間体 **C** は直接観測には至っていないため, この中間体からの逆反応と挿入反応がどの程度競争しうるかは明らかでなく, 付加環化が協奏的か段階的かという点も十分に解明されていない.

そこで我々は, 本反応のうち, **B** の [3 + 2] 付加環化とその逆反応および **C** の分子内 C-H 挿入, 分子間 Si-H 挿入について反応経路を複数想定し, 考えられる遷移状態・中間体の全ての配座に対して構造最適化およびエネルギー計算を行うことによって, これら未解明な部分を明らかにすべく研究に着手した.

## 2 研究方法, 計算方法

計算は全て Gaussian 03 を用いて行った. 構造最適化およびエネルギー計算には B3LYP 混成 DFT を用い, 基底関数系としては, タングステンには相対論的効果を含む有効内殻ポテンシャルが考慮された LANL2DZ を, また, その他の元素には 6-31G(d) を適用した. また, THF による溶媒効果を加味して, Onsager の双



極子モデルによる 2 回の構造最適化の後に導電体様分極連続体モデル (C-PCM) による一点計算を行うという手順を踏んだ。

### 3 研究成果

分子を単純化した系について行った計算の結果を図 1 に示す。これより、次のことが明らかになった。

協奏的 [3 + 2] 付加環化の遷移状態 **TS1,2** と段階的 [3 + 2] 付加環化の第一段階の遷移状態 **TS3** を比較すると、

協奏的な反応が主経路となり、かつその活性化自由エネルギーに 12 kJ mol<sup>-1</sup> 以上の差があることが分かった。さらに **TS1** と **TS2** を比較すると、一置換オレフィンを用いた場合、付加環化の段階においては約 95 : 5 の選択性で *endo* 型が優先することが分かった。カルベン錯体中間体 **Int1,2** に注目すると、**Int2** からの逆 [3 + 2] 付加環化の活性化自由エネルギー (**TS2**)、および **SM1** からの *endo* 型 [3 + 2] 付加環化の活性化エネルギー (**TS1**) は、**Int1** からの C-H 挿入のそれ (**TS5**) よりも低い (それぞれ、約 9 kJ mol<sup>-1</sup>, 約 66 kJ mol<sup>-1</sup> の差)。したがって、THF 中室温という条件において [3 + 2] 付加環化は可逆的であることが支持された。一方、シランが共存するとカルベン錯体中間体が速やかに捕捉されるため、速度論的に生じた **Int1/Int2** の比が Si-H 挿入体の生成比に反映される。以上の結果は上述の実験から得られた可逆性に関する議論が妥当であることを示している。さらに注目すべきことに、シラン非存在下においては上記のようにカルベン錯体中間体 **Int1** からの C-H 挿入が起こる前に平衡が成り立っており、かつカルベン錯体中間体 **Int1,2** がタングステン含有カルボニルイリド **SM1** より 46–50 kJ mol<sup>-1</sup> 安定である。この結果は、分子内の適切な位置に挿入を起こしうる C-H 結合が存在しない親双極子体を用いるか、C-H 挿入を抑制する目的で低温にして反応を行い、*in situ* NMR 測定を行えばカルベン錯体中間体の観測も可能となりうることを示唆している。

### 4 発表, 出版実績

- [1] H. Kusama, H. Funami, M. Shido, Y. Hara, J. Takaya, and N. 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。

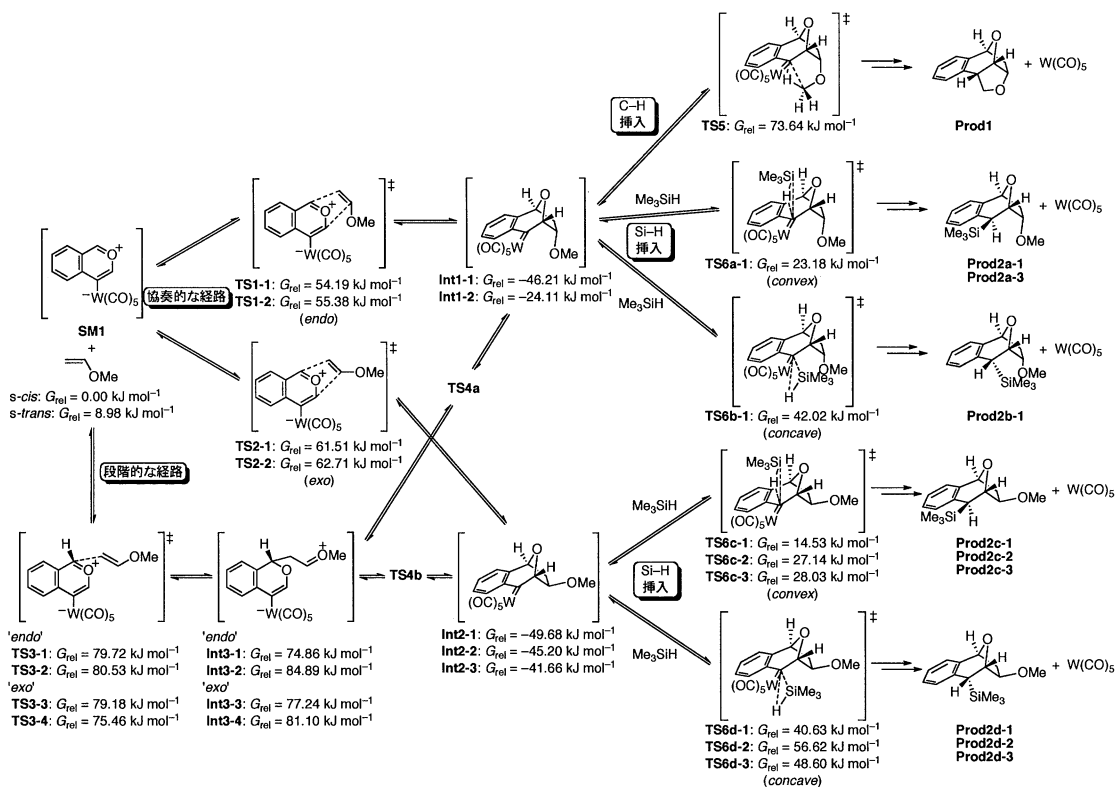


図1. タングステン含有カルボニルイリド **SM1** の反応に関する可能な経路。

# 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

## A COMPUTATIONAL STUDY ON THE ORGANIC SOLID STATE REACTION VIA MOLECULAR DISTORTION

○M. F. Pradipta、渡辺洋人、平岡良太、久保貴裕（慶応大理工）

### 1 Purpose

Solid-state reactions constitute an important area of selective organic reactions [1].

Organic syntheses without solvent are regarded as a very attractive proposition, not only because of high yields but also of ecological advantage, to reduce experimental burden due to solvents [2].

One of the open questions is whether a solid-state Diels-Alder reaction to the adduct can proceed through the EDAC as an intermediate or directly from the reactants [10].

The main purpose are to discuss whether and how the solid-state Diels-Alder reaction between dimethylantracene (DMA) and p-benzoquinone (PBQ) proceeds through the state of EDAC formation and its consequences to the reaction pathway to the adducts based on the experimental and computational results.

### 2 Experimental and computational methods

An equimolar mixture of the crystalline powders, dimethylantracene (DMA) and p-benzoquinone (PBQ) was mechanically stressed in a closed agate mortar with a single vibrating ball (Fritsch, Pulverisette 0) in nitrogen atmosphere at 298 K for the period between 1 and 5 hours.

Computation was carried out by Gaussian 03. Hartree Fock (HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31G(d), HF/lanl2dz), and Density Functional Theory (DFT) (B3LYP/6-31G(d)) calculations were compared to estimate potential energy of EDAC and the change in the potential energy in the course of the entire Diels – Alder reaction.

### 3 Result

UV-vis-NIR and ESR spectroscopic analyses together with X-ray diffractometer strongly suggest the presence of EDAC in an amorphous state during the solid-state Diels – Alder reaction between DMA and PBQ. Co-existence of EDAC was examined by computational results. The computed results based on the HF/6-31G(d) method demonstrate that the apparent activation energy of the concerted pathway is lower than the stepwise one by more than 70 kJ/mole, or 30%. Out of some possible pathways of the Diels – Alder reaction, we proposed a hypothesis to pass through the state of EDAC and associated reorientation of PBQ above DMA molecule, favoring the relative position of the reactant molecules, PBQ and DMA, for the concerted mechanism.

### 4 Reference

1.(a) Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647-678. (b) Green, B. S.; Lahav, M.; Rabinovioch, D. *Acc. Chem.*

*Res.* **1979**, *12*, 191-197.

2. Fernandez-Bertran, J. F. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 581

3.(a) Kiselev, V. D.; Miller, J. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4036-4039 (b) Kim, E.; Christi, M.; Kochi, J. K. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1209-1218

# 有機ナノ分子の溶媒中における熱力学的安定性の理論的研究

## Theoretical study of nano-scale organic supramolecule in solution

○丸山 豊 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

本研究の目的は、有機ナノ超分子の溶媒中における熱力学的安定性を理論化学的に明らかにする事である。我々が対象としている有機ナノ超分子は、ユニットセル当たり数百個の原子からなる周期的な $\pi$ - $\pi$ スタッキング構造をもった有機ナノ超分子である。ユニットセルを構成している有機分子は、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングを形成する環状分子と側鎖を持っており (図1)、その側鎖の conformation の違いが、熱力学的安定性、及びその機能に大きく寄与する事が実験的に明らかにされている。また、この側鎖は、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングで連なる上下の環状分子及び側鎖と相互作用する可能性を持って

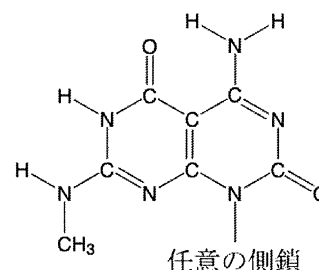


図1. 対象有機分子の構造

おり、レイヤー間距離の詳細な考察は必要不可欠である。そこで本研究では、ナノ超分子の熱力学安定性の研究の第一歩として、非経験的量子化学計算を用いて $\pi$ - $\pi$ スタッキング距離の最適化を行った。計算対象となる系に含まれる原子数を考慮すると古典的 (Molecular Mechanics 等) な取り扱いが必須であるが、本研究では、古典的に記述が困難な $\pi$ - $\pi$ スタッキング距離の最適化を目的としているので、量子化学計算プログラムを用いた。本研究は、カナダ・アルバータ大学の山崎博士との共同研究の一環である。

### 2 研究方法、計算方法

レイヤー間距離の変化に伴い側鎖の conformation がどのように変化するのは非常に興味のある所ではあるが、今回は計算を簡便にするため、側鎖としてメチル基を用いた。したがって、今回の計算結果には、側鎖-側鎖間及び、側鎖-環状分子間の相互作用等は含まれていない。また、今回対象としているナノ超分子は、実験的には主に水溶液中で合成されているが、今回の計算には、溶媒の効果は含まれていない。側鎖としてメチル基を適用した有機分子を用いて、ユニットセルを作成し、そのユニットセル2つに対して、周期境界条件を用いた B3LYP/3-21g レベルの一点計算を行った。0.1Å ずつユニットセル間の距離を変えながら、1点計算を繰り返す事で、レイヤー間距離の関数として相互作用ポテンシャルを得た。ユニットセルに含まれる原子数は312個である。計算には Gaussian03 プログラムを用いた。

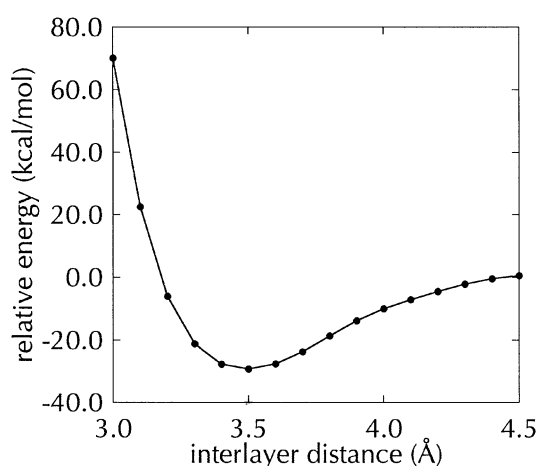


図2. レイヤー間相互作用エネルギー

### 3 研究成果

ユニットセル間の距離を 3.0Å から 4.5Å まで 0.1Å きざみで変化させて得た相互作用ポテンシャルを図 2 に示す。図にプロットしてある値は、ユニット間距離が 50Å のときのエネルギーを基準にした相対値である。図から明らかなように、3.5Å で相互作用エネルギーは最小となることが分かった。上にも述べたように、この値には今回対象としている有機ナノ超分子を考える上で非常に本質的な側鎖の影響を考慮していない。また、溶媒の違いが、側鎖の conformation を大きく変化させる事も実験的に示唆されている。したがって、この結果を実験的に合成されている実際のナノ超分子に直接射影する事は困難であるが、この結果を踏まえて、今後はまず、溶媒の効果を考慮することを目的として、溶液中での Molecular Mechanics を用いたレイヤー間距離の最適化を行う予定である。古典的な計算を行う場合、有機分子の部分電荷は OPLS 等の力場パラメータに大きく依存する。そこで、今回得られた最安定レイヤー間距離のときの B3LYP/3-21g 計算から得られた Mulliken 電荷と、OPLS-AA 力場パラメータにより assign される部分電荷の比較を行った (図 3)。OPLS-AA

による環状分子内部の部分電荷の一致は、それほど良くはないが、溶媒分子とのコンタクトに重要となるであろう外側の部分電荷の一致は比較的良好であることが分かった。今回得られた結果を基礎として、Molecular Mechanics 法に基づいて溶媒を考慮したレイヤー間距離の最適化、さらには側鎖の conformation の最適化を溶液中で行い、有機ナノ超分子の熱力学安定性を明らかにしていく予定である。

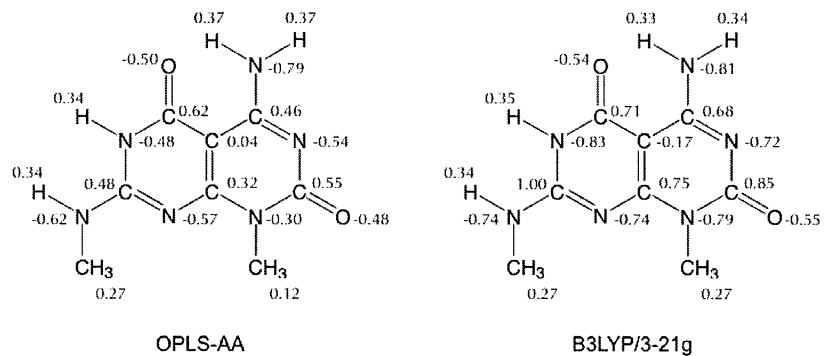


図 3. 部分電荷の比較

### 4 発表、出版実績または予定

投稿準備中。

# 金属タンパク質の性質に関する量子化学計算

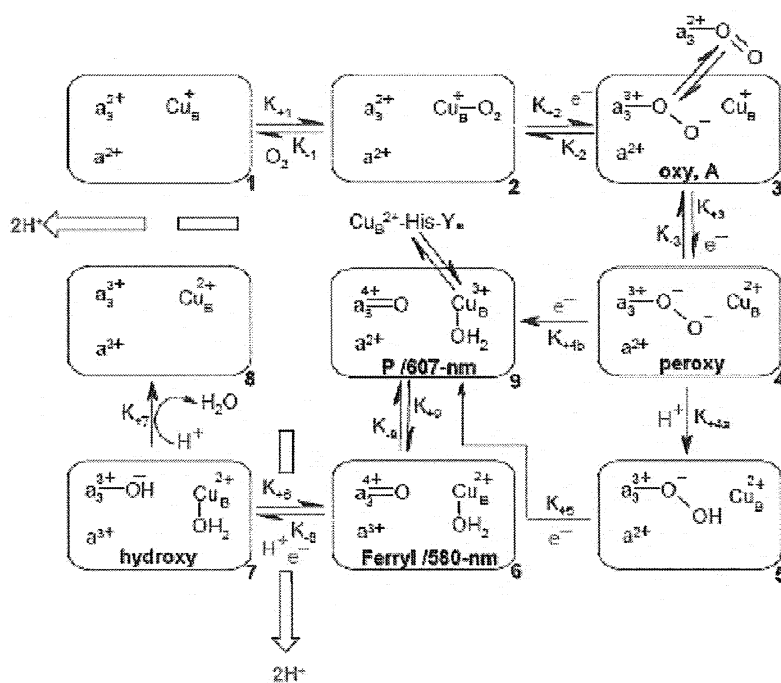
## A quantum chemical study on the reaction mechanism of metalloenzymes

○北川 禎三 (岡崎統合バイオサイエンスセンター)

シトクロム酸化酵素は酸素呼吸をする全ての生物の呼吸鎖末端にあって、酸素を水に変換しつつプロトンを能動輸送して膜を介する化学ポテンシャルを作り出し、そのエネルギーで ATP 合成する。このタイプの酵素は全てヘム ( $a_3^{2+}$ ) と銅 ( $Cu_B$ ) を活性部位にもち、 $a_3^{2+}$ ヘムに  $O_2$  が結合する。 $Cu_B$  はヘム鉄から  $\sim 5 \text{ \AA}$  のところに位置していて、ヘム-銅 2 核中心として酵素反応を触媒する。しかし  $Cu_B$  の役割はよくわかっていない。 $a_3^{2+}$ ヘムと  $Cu_B$  を X 線結晶解析で決められた位置におき、 $O_2$  が  $H_2O$  に変換される過程を DFT の B2LYP 法で計算した。その結果を以下に記す。尚、この計算は Daskalakis Evangelos 氏 (クレタ大学) によってなされたものである。

**1 Introduction** – Cytochrome C oxidase is the terminal enzyme in the respiratory chain. It catalyzes the reduction of dioxygen to water and couples this reaction to the translocation of protons across the mitochondrial (or bacterial) membrane. The trans-located protons drive the synthesis of ATP, where the energy of food consumption and respiration is stored. The X-ray structure of cytochrome oxidase was solved for two bacterial and a mammalian species.

The oxygen activation and finally the O–O bond cleavage are assumed to proceed according to the following mechanism:



In the previous scheme, we observe that two different  $a_3^{IV} = O$  (or  $Fe^{IV} = O$ ) conformations are proposed for this mechanism, formed after the O–O bond cleavage.

Initial models for the calculations – Starting point for our calculations was the active site of the ba3 enzyme as resolved from thermophilus bacteria (*Structure Of Recombinant Cytochrome ba3 Oxidase From Thermophilus*)<sup>1</sup>. The active site of the enzyme is shown on fig.1.

Iron-porphyrin metal complex was represented by a porphyrin substituted by  $-CH_2(OH)CH_3$  to count for geranyl-geranyl chain, while the histidine ligand was

replaced by neutral imidazole. The  $Cu_B$  metal site was represented by a Cu coordinated to three neutral imidazole ligands and the cross-link His-Tyr system by a phenol-imidazole unit.

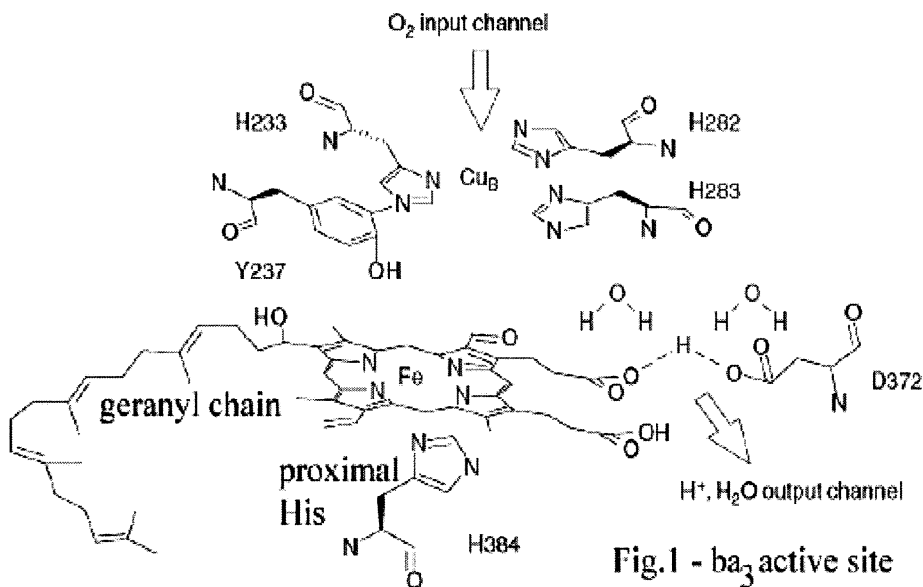
For the oxidized models (Fe-IV  $Cu_B$ -II), iron was 6-coordinated with sixth ligand being an oxygen atom and  $Cu_B$  4-coordinated with  $-OH$  being the fourth ligand.

DFT optimized structures of the binuclear centre with NO ligands on Cu and Fe atoms were also calculated, with protonated and deprotonated proximal imidazole ligand.

**2 Computational Details** – The calculations were performed in two steps. For each structure considered, a geometry optimization was performed using the hybrid density functional B3LYP method in its restricted version. In the geometry optimization, in some cases, certain atoms were frozen from their X-ray positions. In this first step, standard double- $\zeta$  basis sets were used for all light elements. For iron and copper, nonrelativistic effective core potentials (ECPs) were used. The valence basis set used in connection with this ECP is essentially of double- $\zeta$  quality (the lan12dz basis set in

Gaussian 03 package).

In the second step, the B3LYP geometry was calculated starting from the previously optimized geometries using a larger basis set, the 6-311G(d) basis set, which is of triple- $\zeta$  quality and uses a set of polarization functions on each heavy atom. All the calculations were carried out using the Gaussian 03 program.



**3-1 Geometry Optimizations** – Being interested in the species formed immediately after the O–O bond cleavage (intermediates **9** 607nm & **6** 580nm) and how proximal histidine affects their geometry or Fe–O frequency, we calculated several structures to find the lowest energy conformation for the  $Fe^{IV} = O$  species. The active site was treated as i) quartet and ii) doublet in i) restricted and ii) unrestricted calculations, i) with or ii) without geometry constraints (Fe–Cu<sub>B</sub> distance) at the B3LYP/6-311G(d) level. Moreover, we deprotonated proximal Histidine and calculated geometry optimization structures at the same theoretical level to observe the active site induced changes from that deprotonation.

(Fe–NO Cu–NO) singlet complexes were also calculated at B3LYP/6-311G(d) theoretical level in restricted calculations with either protonated or deprotonated proximal imidazole.

**3-2 Calculation results** – We’ve found that geometry optimization on Fe(IV) doublet models give a 6-coordinate iron and a 4-coordinate Cu<sub>B</sub> geometry for the active site model that is close to the crystal structure resolved for the enzyme, while a quartet calculation gives a Cu<sub>B</sub>–O–Fe bridged active site. Restricted or Unrestricted calculations give same energy structures on the models studied, so for the proximal effect study we used only ub3lyp/6-311G(d) unrestricted calculations. We found that deprotonation of the proximal Fe ligand imidazole has large effect on Fe–O distance and binuclear centre geometry in general and thus presumably the vibrational frequencies for that entity, counting for the different  $Fe^{IV} = O$  species’ conformations observed experimentally.

While the proximal effect is observed for the ferryl species, in the case of NOR chemistry, deprotonation of proximal imidazole does not induce any strong geometrical changes. NO chemistry may count for this difference.

**4 Publications/ Future Work** –frequency calculations on the  $Fe^{IV} = O$  species with protonated and deprotonated proximal histidine are under way and our goal is to compare the Fe–O vibrational frequencies. This would elucidate the difference between the two ferryl conformations. Moreover we plan to add an extra hydrogen bond to the  $Fe^{IV} = O$  site and perform frequency calculations again to consider whether the two different ferryl conformations are due to a proximal or distal effect.

<sup>1</sup> Hunsicker-Wang, L. M., Pacoma, R. L., Chen, Y., Fee, J. A., Stout, C. D.: A Novel Cryoprotection Scheme for Enhancing the Diffraction of Crystals of Recombinant Cytochrome Ba<sub>3</sub> Oxidase from *Thermus Thermophilus Acta Crystallogr.*, Sect.D 61 pp. 340 (2005)

# クラスターの電子構造と幾何構造

## Electronic and geometric 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

当研究室では、これまで様々な遷移金属アセチリド化合物からなるナノ粒子の合成を行ってきた。金属アセチリドは金属イオンと最も基本的な有機分子の  $C_2^{2-}$  を組み合わせた化合物であり、金属原子と炭素分子との結合様式を調べるモデル化合物と捉えることもできる。結合様式の詳細を実験結果のみから得ることは難しく、理論計算を行ない実験結果と比較することが有効な手段である。

多くの金属アセチリドを合成している中、本研究では銅アセチリドに着目し、中心的に理論計算を進めた。銅アセチリドは、アセチレン分子の水素原子を銅原子に置換した「炭素銅」とも呼ばれる分子であり、1960年代には合成方法が報告されており、爆発性を有することが知られている。しかしながら、現在まで、結晶構造すら明らかになっていない未知な部分の多い化合物でもある。我々は、合成条件を最適化することにより、銅アセチリドの結晶を得ることに成功した。得られた結晶は、ナノサイズの針状結晶であり、言い換えれば、非常に簡単な分子である銅アセチリド分子が自己組織的にナノワイヤーへと結晶成長をすることを意味する。自己組織的なナノワイヤー合成法は、非常に簡便なナノ構造物構築法であり、大量合成など応用展開性も高い注目すべき方法論である。銅アセチリド分子のパッキング方法やナノワイヤーへの成長メカニズム、銅原子と  $C_2^{2-}$  分子の結合を解明することは、自己組織化を用いた他のナノワイヤー物質創製に繋がるものであると考えられ、非常に興味を持たれる。

### 2 研究方法、計算方法

銅アセチリドの結晶構造を明らかにするため、周期的境界条件で固体結晶の電子状態を密度汎関数法 (DFT) を用いて計算した。GGA (Generalized Gradient Approximation) 近似における Perdew-Burke-Ernzerhof の汎関数を用い、基底関数として 40 Hartree までのエネルギーの平面波で展開した。結晶の対称性を考慮し、逆格子空間中の独立な逆格子点 64 kpoints でサンプリングして全エネルギーを計算している。計算パッケージとしてフリーの ABINIT CODE ([www.abinit.org](http://www.abinit.org)) を用いた。

### 3 研究成果

#### 3.1 最適化構造

結晶構造が既知であるアルカリ金属アセチリドを初期構造として銅アセチリドの構造最適化を行なった。得られた最安定構造を図1に示す。最安定となった結晶構造はリチウムアセチリド ( $C_2Li_2$ ) を初期構造として計算したもので、空間群 *I*mmm (No.71, Z=2) に属し、斜方晶系 ( $a=3.39, b=4.58, c=5.57 \text{ \AA}$ ) の単位格子を取る。炭素-炭素間の結合長は  $1.29 \text{ \AA}$  であり、炭素2重結合と3重結合の中間の長さであった。銅アセチリドの結晶構造では、アセチレン分子の水素原子を銅で置換したアセチレン型分子がパッキングした構造をとらず、銅イオン ( $Cu^+$ ) と炭素分子陰イオン ( $C_2^{2-}$ ) のイオンパッキング的な特徴が強いと言える。実際、Bader の電荷密度解析を行なったところ、銅原子が +0.6、炭素原子が -0.6 の電荷を有していた。



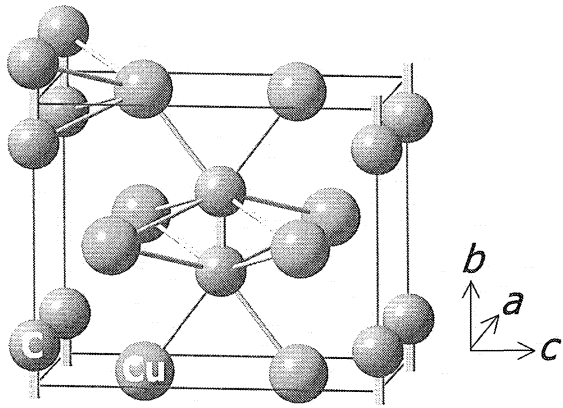


図1 銅アセチリドの最安定構造

### 3.2 粉末X線回折との比較

図2に合成した銅アセチリド結晶の粉末X線回折の実験データと理論計算から予測される回折パターンのシミュレーション結果を示す。粉末X線回折において、ピークの幅は Scherrer の式より結晶サイズに依存し、結晶サイズが小さくなるほど、ピークはブロードとなる。図2 a は合成した銅アセチリドの実験結果であり、合成した結晶が異方的なナノワイヤー結晶となるため、幅広いピークと鋭いピークが混在していると考えられる。

DFT 計算による最安定構造を基に粉末X線の回折パターンを予測した (図2 b)。ここで、銅アセチリドの結晶サイズを a 軸・c 軸方向には 5 nm、b 軸方向には 40 nm と仮定して、ピーク幅を見積もった。得られた回折パターンは、実験結果の主なピークをその幅を含めて再現した。炭素分子軸方向(b 軸方向)に長い結晶構造を仮定することで、粉末X線回折を再現できたことより、銅アセチリドナノワイヤーが炭素分子軸方向に異方的に結晶成長をしていることが予想できる。また、\*で示したピークが帰属できていないことより、合成したナノワイヤー粉末に異なる結晶系が混ざっていることも示唆される。

## 4 発表、出版実績または予定

★ Ken Judai, Junichi Nishijo, Nobuyuki Nishi “Crystal Growth and Binding Style of Copper Acetylide” in preparation.

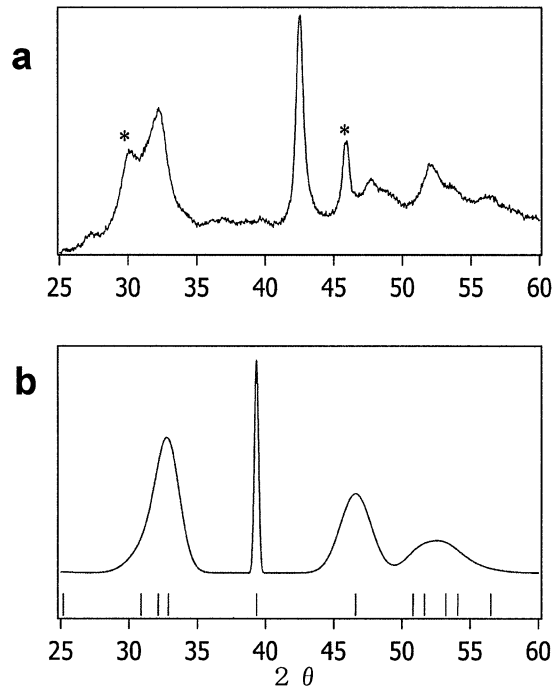


図2 銅アセチリドの粉末X線回折

- a ナノワイヤーの回折パターン (実験値)
- b DFT 計算からのシミュレーション

# 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)<sub>2</sub>X 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 = Br, PF<sub>6</sub> の 2 つの塩を比較検討する. 現在までの研究により, PF<sub>6</sub> 塩は, 8 K でスピンパイエルス転移すること, Br 塩は, 16 K で反強磁性相転移することがすでに報告されている. しかし両塩とも転移温度異常では,同じ常磁性相にあることも知られている. 本研究では,この常磁性相に注目する. PF<sub>6</sub> 塩では, 20-296K の広い温度域で,緩やかな g シフトが生じることが報告されている. この現象が実験的に確認されたのは 20 年ほど前なのだが,その起源は未だに解明されていない. また Br 塩では,まったく g シフトのような異常が観測されていない. 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・結晶構造との相関の解明を試みた.

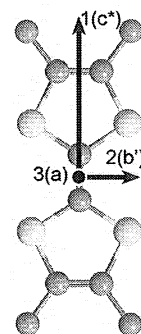


図 1. TMTTF の分子構造.

## 2 研究方法, 計算方法

単結晶 ESR スペクトルは Bruker E500/E680 分光器で, 20 - 300K の温度領域で測定し, g テンソルの主値のみではなく, 配向も含めて g テンソルを実験的に決定した. X 線結晶構造解析は Rigaku R-AXIS IV に MERCURY CCD 検出器を取り付けて測定した. N<sub>2</sub> 吹き付けタイプのクライオスタットを使用し, 100 - 296K の温度領域で結晶構造解析を行った. 水素の位置は理想的な位置を仮定した. 分子軌道計算は Gaussian03 パッケージを使用した. また g テンソルの理論計算は, Gaussian03 パッケージに含まれる DFT-GIAO 法を用いた. 分子軌道計算では構造最適化は行わず, X 線結晶構造解析から得られた原子座標をそのまま使用してシングルポイント計算を行った. 構造解析を行った温度を計算の温度とみなした. 分子軌道計算は hybrid-DFT 法である UB3LYP を使用した. S 原子上にほとんどのスピが存在することがわかっており, それをできる限り正確に評価するために基底関数は S 原子に対しては 6-311G+ を使用し, それ以外は 6-31G\*\* を使用した.

## 3 研究成果

図 2 に Br 塩, 及び, PF<sub>6</sub> 塩の単結晶 ESR から決定した g テンソルの主値の温度依存性を示した. また同時に g テンソルの主軸と分子構造との相関図を示した. Br 塩では g テンソルの温度依存性はほとんど無いが, PF<sub>6</sub> 塩では, 主値の温度依存性と共に, TMTTF 平面に垂直な軸(a 軸)を中心とした主軸の回転が観測された.

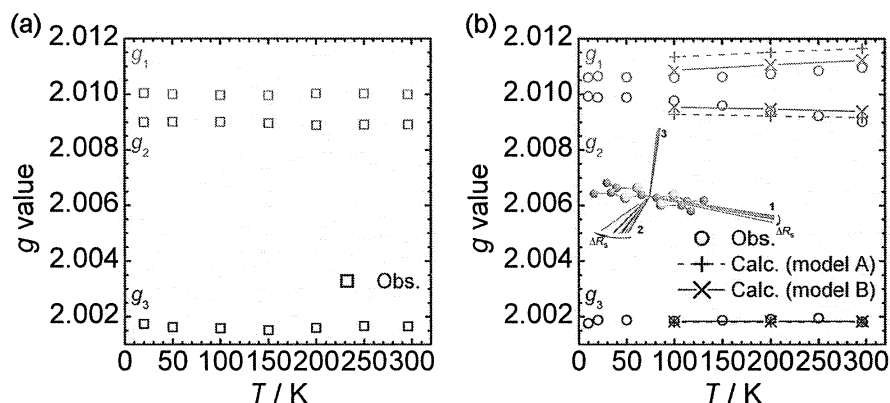


図 2. (a)(TMTTF)<sub>2</sub>Br, および(b) (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の g 値の温度依存性. (b)には 296 K と比較して, 最大で約 DFT-GIAO 法による理論値も示した. (b)の挿入図は主軸の温度依存性である.

15度(20K)で100Kの場合でも約6度の回転が観測された。この2つの特徴を同時に満たす可能性のひとつに結晶構造の温度依存性が考えられる。そこで結晶構造の温度依存性を調べた。Br塩、PF<sub>6</sub>塩は共に、空間群P-1, Z=1をもつ同形で、TMTTF分子がa軸方向に積層した擬1次元構造を有していた。ユニットセルの変形から考えられる、100Kでの分子の回転角度は約2度である。これでは実測の主軸の回転角度をすべて説明することはできない。結合長、結合角はまったく温度変化していないことから分子構造の変化は考えられない。注目すべきはTMTTFとアニオンとの距離の温度依存性である。TMTTF-アニオン間距離は約2-4%程変化している。これにより、静電ポテンシャルがスピン密度分布に摂動を与え、gテンソルに異常が生じたと予想される。これを確認するためにgテンソルの理論計算を行った。カウンターアニオンの重要性を議論するためにも、2つのモデル(A) (TMTTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (B) (TMTTF)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>8</sub><sup>7-</sup>で計算し比較した。この計算された主値の温度依存性を図2に示した。(B)の場合に、実測の異常gシフトが再現されていることがわかる。つまり、この異常gシフトはアニオンによって引き出されたスピン物性ということができる。Br塩では、TMTTF-アニオン間距離が長すぎたために観測されなかったと考えられる。テンソルの主値の回転を解明するためにスピン密度分布に注目する。296Kでのスピン密度分布を図3に示した。両モデル共に、ほとんどのスピンのTMTTFの4つのS原子上に集まっていることが見て取れる。(A)の場合には、対称的なスピン密度分布を示しているが、(B)では非対称になっている。そしてアニオンが再隣接のS原子上でスピン密度が最も高くなっている。つまり、アニオンとの静電相互作用により、スピン密度が引き付けられている。このスピン密度分布の温度依存性を調べると、温度低下と共にスピン密度分布に偏りが生じることが明らかになった。そのスピン密度の流れを図3に矢印で示した。最もスピン密度高いS原子にさらにスピが集まるように温度変化していることがわかる。この偏りからgテンソルの主軸の回転が起こったと考えられる。そこで定量的に見積もった結果296Kから100Kまでで約4度回転することが明らかになった。これとユニットセルの温度依存性からの変化を加えると、実測の回転角度を再現することができた。gテンソルの異常な挙動はTMTTF-アニオン間の静電ポテンシャルの変化によって引き出されたスピン物性であることを明らかにした。

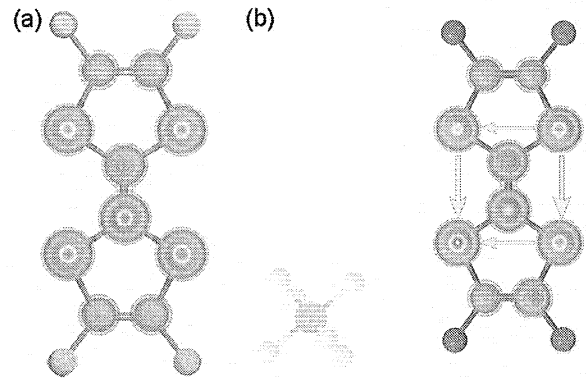


図3. (a)モデル(A)と、(b)モデル(B)のスピン密度分布図。(b)の矢印は温度低下に伴うスピン密度の変遷を示す。

#### 4 発表、出版実績または予定

★古川貢, 他	International Symposium on Molecular Conductors 2005	2005年7月	湘南
★古川貢, 他	2005年分子構造総合討論会	2005年9月	東京
★古川貢, 他	第44回電子スピンサイエンス学会年会	2005年11月	仙台
★古川貢, 他	Pacificchem2005	2005年12月	Hawaii
★古川貢, 他	日本物理学会 第61回年次大会	2006年3月	松山大・愛媛大
★古川貢, 他	日本化学会 第86春季年会	2006年3月	日大

# アミロイド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

### Vibrational assignment of the neutral semiquinoid lumiflavin

○ 平松弘嗣、Jiang LI (Okazaki Institute for Integrative Bioscience)

#### 1. Objective and content

Since there has been no theoretical treatment of vibrational spectra of neutral semiquinone of flavin, we carried out DFT calculations on lumiflavin to clarify the observed Raman spectra of this flavin radical in (6-4) photolyase.

#### 2. Method

To analyze the Raman bands of the FAD neutral semiquinoid form, geometry optimizations and frequency calculations were carried out for a model compound, lumiflavin, in its neutral radical semiquinoid form by the DFT method on the B3LYP/6-31G(d) level. To see the deuterated effect of flavin on calculated normal modes and those frequencies, the H atom bound at N3 and N5 positions were replaced with the D atom. The structures with the minimal energy were confirmed by the absence of imaginary frequencies. The obtained frequencies were scaled by the widely accepted single scaling factor of 0.9614. All calculations were carried out on SGI2800 high performance computer (Research Center for Computational Science, Okazaki) using the program package Gaussian 03.

#### 3. Result

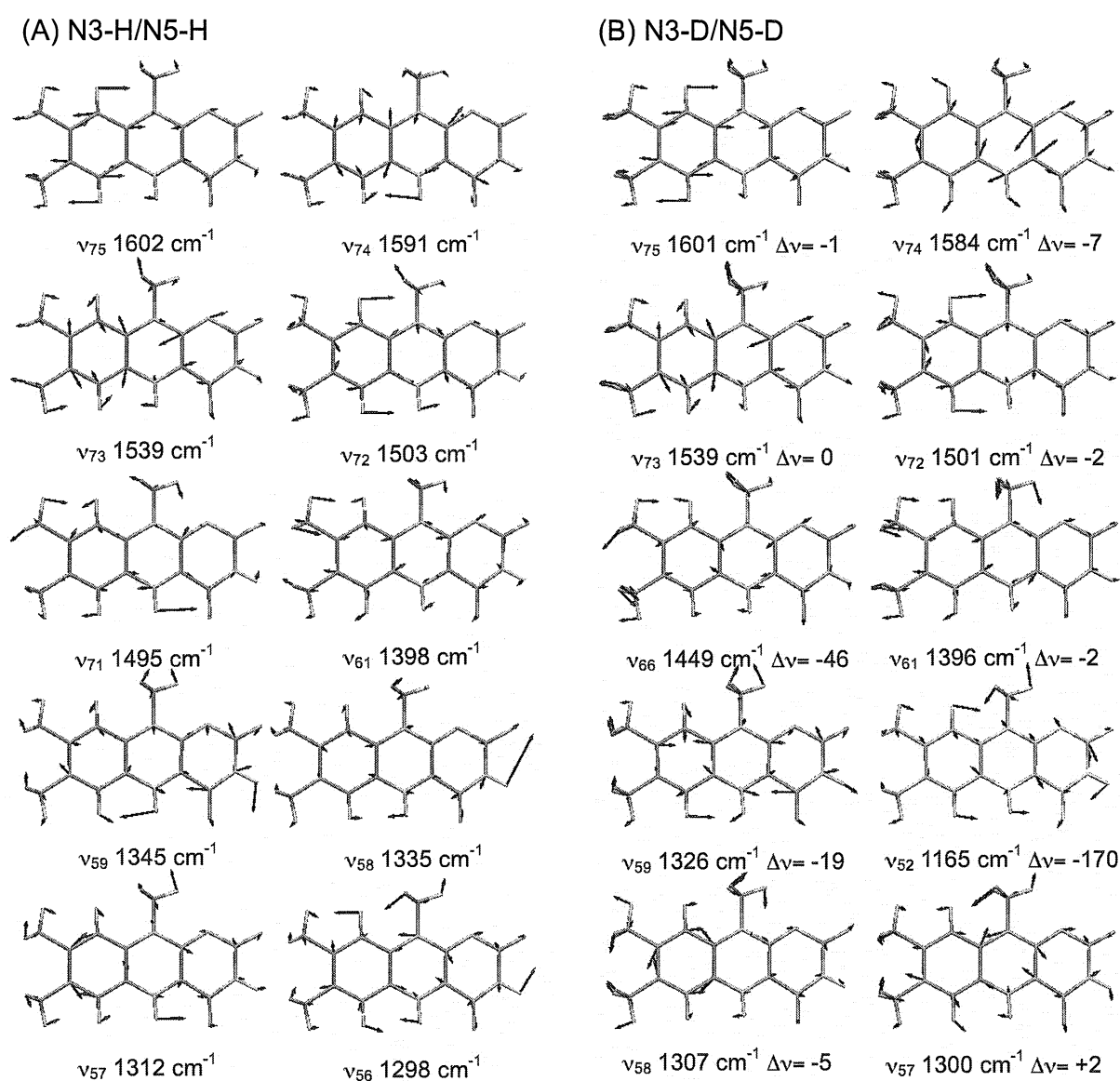
**Table 1.** Assignments of Raman bands of neutral radical semiquinoid flavin in (6-4) photolyase

Observed (6-4) photolyase			Calculated frequencies for lumiflavin				
H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O inter-mediate n/cm <sup>-1</sup>	D <sub>2</sub> O	mode	N3-H N5-H n/cm <sup>-1</sup>	N3-D N5-H Dn/cm <sup>-1</sup>	N3-D N5-D Dn/cm <sup>-1</sup>	Approximate descriptions <sup>a</sup>
1606	1606	1608	n <sub>75</sub>	1602	-1	-1	n(Ring I)
		1594	n <sub>74</sub>	1591	0	-7	n(Ring I), d(N <sub>5</sub> -H), n(N <sub>1</sub> =C <sub>10a</sub> ), n(C <sub>4a</sub> -N <sub>5</sub> )
		1536	n <sub>73</sub>	1539	0	0	n(Ring I), n(N <sub>1</sub> =C <sub>10a</sub> )
1522	1522	1508	n <sub>72</sub>	1503	0	-2	n(Ring I), d(N <sub>5</sub> -H)
		1456	n <sub>71</sub>	1495	-1	-46	d(N <sub>5</sub> -H), n <sub>asym</sub> (C <sub>4a</sub> -N <sub>5</sub> -C <sub>5a</sub> ), n(N <sub>1</sub> =C <sub>10a</sub> )
1398	1398	1397	n <sub>61</sub>	1398	0	-2	n(Ring I), n(N <sub>1</sub> =C <sub>10a</sub> ), n(C <sub>4a</sub> -N <sub>5</sub> ), n <sub>asym</sub> (C <sub>9a</sub> -N <sub>10</sub> -C <sub>10a</sub> )
		1338	n <sub>59</sub>	1345	-4	-19	d(N <sub>5</sub> -H), d(N <sub>3</sub> -H), n <sub>sym</sub> (C <sub>9a</sub> -N <sub>10</sub> -C <sub>10a</sub> ), n <sub>sym</sub> (C <sub>10a</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), n <sub>asym</sub> (N <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub> )
1330			n <sub>58</sub>	1335	-124	-170	d(N <sub>3</sub> -H), d(N <sub>5</sub> -H)
1298	1298		n <sub>57</sub>	1312	-1	-5	n(Ring I), n <sub>sym</sub> (C <sub>9a</sub> -N <sub>10</sub> -C <sub>10a</sub> ), d(N <sub>5</sub> -H)
1279		1295	n <sub>56</sub>	1298	+5	+2	n(Ring I), n <sub>asym</sub> (C <sub>9a</sub> -N <sub>10</sub> -C <sub>10a</sub> ), d(N <sub>3</sub> -H), d(N <sub>5</sub> -H)

<sup>a</sup>Calculated using density functional theory (DFT) by Gaussian 03 with B3LYP/6-31G(d) basis functions.

The results are summarized in Table 1, where the frequencies observed for (6-4) photolyase in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O solutions are compared with those calculated (scaled by a factor of 0.9614) for the N3-H/N5-H, N3-D/N5-H, and N3-D/N5-D forms. In addition, included are the mode numbers, and the approximate descriptions for vibrational character. Calculated vibrational modes are also illustrated in Figure 1, where the displacements of atoms are explicitly represented. The mode numbers are assigned tentatively in the increasing order of frequency, although the numbering is not established yet. Tentative assignments of the Raman bands observed for neutral semiquinoid FAD in (6-4) photolyase are also contained.

A paper involving this work was submitted to *J. Am. Chem. Soc.* on March 14, 2006 as J. Li, T. Uchida, T. Ohta, T. Todo, and T. Kitagawa, *Characteristic Structure and Environment in FAD Cofactor of (6-4) Photolyase along Function Revealed by Resonance Raman Spectroscopy*.



**Figure 1.** Normal modes of some typical marker bands for neutral radical semiquinoid lumiflavin (A) and its corresponding N3-D/N5-D form (B). Vibrational frequencies and displacements were calculated by DFT method using Gaussian 03 with B3LYP/6-31G(d) basis functions.

# 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、李 洪珍 (分子科学研究所)

### 1 研究目的、内容

界面構造を分子レベルで観測する実験手段として、2 次の非線形光学過程に基づく可視-赤外の和周波発生分光は、以下のような多くのユニークな特長を備えた手法として、近年広く用いられるようになった。(1)界面選択的な振動分光法として、界面の吸着種や配向を分子レベルで同定する手段を与える。(2)表面感度が高く、sub-monolayerの被覆率の吸着分子を検出できる。(3)表面選択的にも拘らず原理的に真空を必要とせず、大気圧下や液体界面など広い実験条件で適用できる。(4)光を使うメリットとして、非破壊的でその場観察が容易である。(5)さらに光パルスを生かした高い時間分解能が得られ、ダイナミックスの観測にも適用しやすい。以上のような利点を生かして、固体表面科学はもとより、触媒化学、高分子化学、電気化学、大気化学など多くの関連分野への展開が図られている。

実験データから分子レベルの界面構造を同定するためには、スペクトルの解釈が必要であるが、定性的・経験的な解釈にはしばしば限界が明らかで、信頼できる理論計算によるサポートが求められている。そこで本グループでは分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し、理論的に解析する手法を開発してきた。本研究では近年注目されている電解質水溶液界面の構造解析について報告する。

電解質水溶液界面において、表面張力の濃度依存性の実験事実や誘電体モデルによる鏡像電荷の理論によって、イオンは水溶液界面から遠ざかる傾向があると長年信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションでは、Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>などのように大きくて分極率の大きいアニオンは界面から露出する状態が安定であると予想されており、大きな議論を呼んでいる。実験的に液体表面を観測する手段が乏しいことが検証を困難にしているが、その問題を解決する上で界面和周波発生分光は非常に有力な手段である。近年その実験結果が報告されたが、同様の実験結果に対して相異なる解釈と結論が両立しており、十分な解決に至っていない。そこで理論計算との比較に基づいて曖昧さのない解釈を与えることを試みた。その結果、分子シミュレーションと界面和周波分光実験との間に矛盾のない解決が得られる見通しを得ることができた。

### 2 研究方法、計算方法

和周波発生シグナル  $I(\omega_{SFG})$ の強度は、誘起される和周波振動数の分極の2乗に比例し、和周波分極は入射する可視光と赤外光の電場に比例する。

$$I(\omega_{SFG}) \sim |P(\omega_{SFG})|^2, \quad P(\omega_{SFG}) = \chi(\omega_{SFG}, \omega_{vis}, \omega_{IR})E(\omega_{vis})E(\omega_{IR})$$

ここで $\chi(\omega_{SFG}, \omega_{vis}, \omega_{IR})$ は界面非線形感受率であり、和周波スペクトルを決定する最も基本的な量である。 $\chi$ は振動数に依存する量で、分子振動に共鳴する項 $\chi^R$ と非共鳴な項 $\chi^{NR}$ の和で表されるが、前者の振動共鳴項が振動スペクトルの構造を与える。我々は非線形感受率の計算手法として、エネルギー表示の理論と時間依存表示の理論を提案したが、今回採用した時間依存表示では、

$$\chi_{ijk}^R = \frac{i\omega_{IR}}{2kT} \int_0^\infty e^{i\omega_{IR}t} \langle A_{ij}(t)M_k(0) \rangle dt$$

と与えることができる。ここで  $A, M$  はそれぞれ系全体のラマンテンソルと双極子モーメントである。

実際の分子動力学計算では、純水および 2.1M の NaI 水溶液に対して、この時間相関関数  $\langle A(t)M(0) \rangle$  を古典動力学計算によって直接に計算した。使用したプログラムは自作のものである。今回分子内振動と分極を含んだ水分子のモデルを和周波計算のために開発して用いた。NaI 水溶液中の各イオンについても分極モデルを採用した。分子動力学計算では、3次元周期境界条件のもとでスラブ上の水溶液を用意し、その両側面での気液界面を形成した。単位セルは  $30\text{\AA} \times 30\text{\AA} \times 150\text{\AA}$  の大きさで界面の法線(z)方向に延びた直方体とし、長距離力補正を Ewald 法で扱った。単位セル当りの水分子数は 1000、カチオンとアニオンの分子数を各 40 とし、温度は  $25^\circ\text{C}$  と設定した。

### 3 研究成果

得られたスペクトルを下図に示す。実験のスペクトルは図の囲みに示すように、NaI 水溶液の場合には  $3400\text{cm}^{-1}$  付近の領域で若干の強度増加が観測されており、この結果は確かに理論計算と対応している。

分子動力学計算の示す界面構造によれば、I が表面に露出して  $\text{Na}^+$  の層と分離するために電気二重層が形成され、これは界面での水の配向秩序を明らかに誘起することが観測される。一般に界面付近で配向秩序が誘起されることは界面での分極を大きくするために、和周波スペクトルの強度を増大させる効果があることが予想される。しかし、NaI 水溶液のように MD 計算からは水の配向が強く誘起されるにも拘らず、実験で観測される和周波スペクトルの強度増加が比較的少ないことは十分に理解されておらず、定量的な理解を進める必要を意味していた。

和周波スペクトルを解析する上で、界面分子配向との関係は基本的に重要な問題である。一般の解析では、非線形感受率  $\chi$  は表面での分子密度と配向で決まる ( $\chi \sim N\langle\beta\rangle$ ) と仮定されるが、NaI 水溶液ではこの前提が成立していないことがわかった。表面第一層領域でのアニオン-水間の双極子相互作用による振動 coupling が顕著であるため、水分子の強い配向秩序の効果を打ち消すためである。電解質水溶液のように、界面での分子密度が高く、分子間相互作用が強い系での和周波スペクトルを解析するときには、このような効果が顕著に効くことに注意する必要がある。

### 4 発表、出版実績または予定

- S. Iuchi, A. Morita and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 024505 (2005).
- A. Morita, M. Sugiyama, S. Koda and D. R. Hanson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14747.
- T. Ishida, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 18558.
- ★A. Morita, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3158.
- B. C. Garrett, G. K. Schenter and A. Morita, *Chem. Rev.* **106** (2006) 1355.
- ★T. Ishiyama and A. Morita, submitted (2006)
- T. Ishida and A. Morita, submitted (2006).
- ★石山達也、森田明弘、第 19 回分子シミュレーション討論会、岡崎、2005. 11.29-12. 1.
- ★A. Morita, "Recent Progress in Molecular Dynamics Simulation of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", APS March Meeting, Mar. 13-17, 2006, Baltimore, MA, USA.

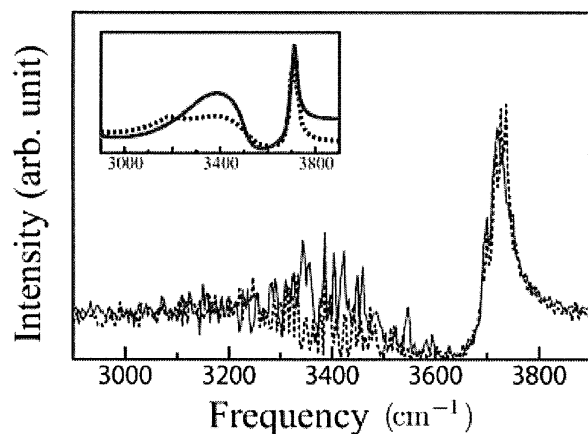


図 計算された和周波スペクトル。赤い実線が NaI 水溶液、青い点線が純水。左上の囲みは、実験結果。(Raymond and Richmond, JPCB **2004**, 108, 5051. Copyright: American Chemical Society)

## 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2006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205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. Charge Response Kernel Theory Based on Ab Initio and Density Functional Calculations  
Akihiro MORITA and Tateki ISHIDA / Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4 (2005) 663-666
2. Electronic Relaxation dynamics of Ni<sup>2+</sup>-ion Aqueous Solution: Molecular- Dynamics Simulation  
Satoru IUCHI, Akihiro MORITA and Shigeki KATO / J. Chem. Phys., 123 (2005) 024505
3. Reply to “Comment on ‘Mass Accommodation Coefficient of Water : Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment’”  
Akihiro MORITA, Seiichiro KODA and David R. HANSON / J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14747-14749
4. Improved Computation of Sum Frequency Generation Spectrum of the Surface of Water  
Akihiro MORITA / J. Phys. Chem. B 110 (2006) 3158-3163
5. Molecular Simulations of the Transport of Molecules Across the Liquid/Vapor Interface of Water  
Bruce C. GARRETT, Gregory K. SCHENTER and Akihiro MORITA / Chem. Rev., 106 (2006) 1355-1374
6. Theoretical Investigation of the Structural Stability of Zinc Blende GaN Thin Films  
Tatsuya ARAKI, Toru AKIYAMA, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 507-510
7. Theoretical Investigation of Indium Surface Segregation in InGaN Thin Films  
Shingo INAHAMA, Toru AKIYAMA, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 503-506
8. An *Ab Initio*-Based Approach to Phase Diagram Calculations for GaAs(001) Surfaces  
Tomonori ITO, Hirotoishi ISHIZAKI, Toru AKIYAMA and Kohji NAKAMURA / e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 488-491
9. Theoretical Investigation of Oxygen Diffusion in Compressively Strained High-Density  $\alpha$ -Quartz  
Toru AKIYAMA, Hiroyuki KAGESHIMA, Masashi UEMATSU and Tomonori ITO / Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 7427-7429
10. An Empirical Potential Approach to Wurtzite-Zinc-Blende Polytypism in Group III-V Semiconductor Nanowires  
Toru AKIYAMA, Kosuke SANO, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L275-L278
11. A First-Principles Study of O<sub>2</sub> Incorporation and Its Diffusion in Compressively Strained High-Density Silicon



## Oxides

- Toru AKIYAMA, Keiichi KAWAMOTO, Hiroyuki KAGESHIMA, Masashi UEMATSU, Kohji NAKAMURA and Tomonori ITO / *Thin Solid Films* **508** (2006) 311-314
12. A Simple Approach to Polytypes of SiC and Its Application to Nanowires  
Tomonori ITO, Kosuke SANO, Toru AKIYAMA and Kohji NAKAMURA / *Thin Solid Films* **508** (2006) 243-246
  13. Concentration-Dependent Frequency Shifts and Raman Spectroscopic Noncoincidence Effect of the C=O Stretching Mode in Dipolar Mixtures of Acetone / Dimethyl Sulfoxide. Experimental, Theoretical, and Simulation Results  
Maria GRAZIA GIORGINI, Maurizio MUSSO and Hajime TORII / *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5846-5854
  14. Time-Domain theoretical Analysis of the Noncoincidence Effect, Diagonal Frequency Shift, and the Extent of Delocalization of the C=O Stretching Mode of Acetone/Dimethyl Sulfoxide binary Liquid Mixtures  
Hajime TORII, Maurizio MUSSO and Maria GRAZIA GIORGINI / *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 7797-7804
  15. Time-Domain Calculations of the Polarized Raman and Two-Dimensional Infrared Spectra of Liquid *N,N*-Dimethylformamide  
Hajime TORII / *Chem. Phys. Lett.* **414** (2005) 417-422
  16. The Raman Non-Coincidence Effect of the  $^{12}\text{C}=\text{O}$  Stretching Mode of Liquid Acetone in Chemical and in Isotopic Mixtures  
Maurizio MUSSO, Maria GRAZIA GIORGINI, Hajime TORII, Roland DORKA, Detlef SCHIEL, Augustinus ASENBAUM, Dietmar KEUTEL and Karl-Ludwig OEHME, *J. Mol. Liq.* **125** (2006) 115-122
  17. Effects of Intermolecular Vibrational Coupling and Liquid Dynamics on the Polarized Raman and Two-Dimensional Infrared Spectral Profiles of Liquid *N,N*-Dimethylformamide Analyzed with a Time-Domain Computational Method  
Hajime TORII / *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 4822-4832
  18. Energy Density Analysis of Embedded Cluster Models for an MgO Crystal  
Yoshiumi KAWAMURA and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys. Lett.* **410** (2005) 64-69
  19. Hybrid Approach for *ab initio* Molecular Dynamics Simulation Combining Energy Density Analysis and Short-Time Fourier Transform: Energy Transfer Spectrogram  
Yusuke YAMAUCHI and Hiromi NAKAI / *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 034101
  20. Density Functional Theory Study on the Oxidation Mechanisms of Aldehydes as Reductants for Electroless Cu Deposition Process  
T. SHIMADA, K. SAKATA, T. HOMMA, H. NAKAI and T. OSAKA / *Electrochem. Acta.*, **51** (2005) 906-915
  21. Characterization of Strained Si Wafer Surface by Density Functional Theory Analysis  
K. SAKATA, T. HOMMA, H. NAKAI and T. OSAKA / *Electrochem. Acta.*, **51** (2005) 1000-1003
  22. Synthesis of the Pivalamidate-Bridged Pentanuclear Platinum(II,III) Linear Complexes with Pt...Pt Interactions  
Kazuko MATSUMOTO, Saiko ARAI, Masahiko OCHIAI, Wanzhi CHEN, Ayako NAKATA, Hiromi NAKAI and Shuhei KINOSHITA / *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 8552-8560
  23. Isotope Effects in the Reaction of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2/\text{D}^+(\text{D}_2\text{O})_2$  with Acetone/ Dimethyl-Sulfoxide

- Yoko KAWAI, Yoshiki OKADA, Satoru YAMAGUCHI, Kazuo TAKEUCHI, Yusuke YAMAUCHI and Hiromi NAKAI / *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 53(2005) 305-308
24. Time-Dependent Density Functional Theory(TDDFT) Calculations for Core-Excited States: Assessment of an Exchange Functional Combining the Becke88 and Van Leeuwen-Baerends-Type Functionals  
Yutaka IMAMURA and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys. Lett.*, 419 (2006)297-303
  25. Time-Dependent Density functional Theory Calculations for Core-Excited States: Assessment of Standard Exchange-Correlation Functionals and Development of a Novel Hybrid Functional  
Ayako NAKATA, Yutaka IMAMURA, Takao OTSUKA and Hiromi NAKAI / *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 094105
  26. Implementation of Surján's Density Matrix Formulae for Calculating Second-Order Møller-Plesset Energy  
Masato KOBAYASHI and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys. Lett.*, 429 (2006)250-255
  27. Non-Born-Oppenheimer Effects Predicted by Translation-Free Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Method  
Keitaro SODEYAMA, Kaito MIYAMOTO and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys.Lett.*, 421 (2006) 72-76
  28. Energy Density }Analysis of Cluster Size Dependence of Surface-Molecule Interactions (II): Formate Adsorption onto a Cu(111) Surface  
Hiromi NAKAI and Yasuaki KIKUCHI / *J. Comput. Chem.*, 27 (2006) 917-925
  29. Natural Atomic Orbital Based Energy density Analysis: Implementation and Applications  
Takeshi BABA, Mari TAKEUCHI and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys. Lett.*, in press.
  30. Theoretical fine Spectroscopy with Sac-CI Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of CO and N<sub>2</sub>  
Masahiro EHARA, Mayumi ISHIDA and Hiroshi NAKATSUJI / *Collect. Czech. Chem. Commun.* 70 (2005) 881-904
  31. Theoretical Fine Spectroscopy with Symmetry-Adapted-Cluster Configuration-Interaction Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of Furan, Pyrrole, and Thiophene  
Masahiro EHARA, Yuhki OHTSUKA, Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko TAKAHASHI and Yasuo ODAGAWA / *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 234319-1-10
  32. Mechanism of Color Tuning in Retinal Protein: SAC-CI and QM/MM Study  
Kazuhiro FUJIMOTO, Jun-ya HASEGAWA, shigehiko HAYASHI, Shigeki KATO and Hiroshi NAKATSUJI / *Chem. Phys. Lett.*, 414 (2005) 239-242
  33. Relativistic Configuration Interaction and Coupled Cluster Methods Using Four-Component Spinors: Magnetic Shielding Constants of HX and CH<sub>3</sub>X (X=F, Cl, Br, I)  
Mitsunori KATO, Masahiko HADA, Ryoichi FUKUDA and Hiroshi NAKATSUJI / *Chem. Phys. Lett.*, 408 (2005) 150-156
  34. Symmetry-Resolved Vibrational Spectra of Carbon K-Shell Photoelectrons Satellites in Carbon Monoxides: Experiment and Theory  
K. UEDA, M. HOSHINO, T. TANAKA, M. KITAJIMA, H. TANAKA, A. DEFANIS, Y. TAMENORI, M. EHARA, F. OYAGI, K. KURAMOTO and H.NAKATSUJI / *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 243004 1-4
  35. Quasirelativistic Theory for the Magnetic Shielding Constant. III. Quasirelativistic Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory and its Application to Tellurium Compounds  
Ryoichi FUKUDA and Hiroshi NAKATSUJI / *J. Chem. Phys.*, 123 (2005)044101

36. Structure of Phytochromobilin in the P<sub>r</sub> and P<sub>fr</sub> Forms: SAC-CI Theoretical Study  
Jun-ya HASEGAWA, Mitsuyoshi ISSHIKI, Kazuhiro FUJIMOTO and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 410 (2005) 90-93
37. On the Reversible O<sub>2</sub> Binding of the Fe-Porphyrin Complex  
Hiroyuki NAKASHIMA, Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Comp. Chem., 27 (2006) 426-433
38. Generalization of the Projection Space Improves the SAC-SD (Symmetry-Adapted Cluster-Singles and Doubles) Method in Bond-Breaking Systems  
Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Lett., 34 (2005)1356-1357
39. Excited States and Electron-Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodobacter Sphaeroides*: SAC-CI Theoretical Study  
Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Lett., 34 (2005)1242-1243
40. Inner-Shell Ionizations and Satellites Studied by the Open-Shell Reference Symmetry-Adapted Cluster/Symmetry-Adapted Cluster Configuration-Interaction Method  
Yuki OHTSUKA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 124 (2006) 054110-1-5
41. Electronic Spectra and Photodissociation of Vinyl Chloride: A Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Study  
Sundaram ARULMOZHIRAJA, Ryoichi FUKUDA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 124 (2006) 034312-1-6
42. Vibrationally Resolved C and O 1s Photoelectron Spectra of Carbon Monoxides  
M. MATSUMOTO, K. UEDA, E. KUKK, H. YOSHIDA, T. TANAKA, M. KITAJIMA, H. TANAKA, Y. TAMENORI, K. KURAMOTO, M. EHARA and H. NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 417 (2006) 89-93
43. Theoretical Studies on Magnetic Circular Dichroism by the Finite Perturbation Method with Relativistic Corrections  
Y. HONDA, M. HADA, M. EHARA, H. NAKATSUJI and J. MICHL / J. Chem.Phys., 123 (2005) 164113-1-9
44. SAC-CI Theoretical Investigation on Electronic Structure of Fluorene-Thiophene Oligomers  
Potjaman POOLMEE, Masahiro EHARA, Supa HANNONGBUA and Hiroshi NAKATSUJI / Polymer 46 (2005) 6474-6481
45. 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. Theor. Comp., 1 (2005) 239-247
46. Symmetry-Dependent Vibrational Excitation in N 1s Photoionization of N<sub>2</sub>: Experiment and Theory  
M. EHARA, H. NAKATSUJI, M. MATSUMOTO, T. HATAMOTO, X-J. LIU, T. LISCHKE, G. PRUMPER, T. TANAKA, C. MAKOCHEKANWA, M. HOSHINO, H. TANAKA, J. R. HARRIES, Y. TAMENORI and K. UEDA / J. Chem. Phys., 124 (2006) 124311-1-8
47. Electronic Structure and Magnetism at the Active site in Ferredoxin: Ab initio Approach to (Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> Complex

with the 1<sup>st</sup> Peptide Shell

- T. ODA, H. NAGAO, A. SUGIYAMA and K. WADA / *Polyhedron* 24 (2005)2550-2556
48. Structure and Magnetism of Anion Iron Oxide Clusters, Fe<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-(*n*=3,4)  
H. SHIROISHI, T. ODA, I. HAMADA and N. FUJIMA / *Polyhedron* 24 (2005)2472-2476
49. Fully Relativistic Two-Component-Spinor approach in the Ultrasoft-Pseudopotential Plane-wave Method  
Tatsuki ODA and Akihiko HOSOKAWA / *Phys. Rev., B* 72 (2005) 224428
50. Deactivation Mechanism of In Atoms Doped in a Si Crystal and Reactivation Due to Codoping with B and C  
Jun YAMAUCHI and Nobutoshi AOKI / *Phys. Rev., B* 71 (2005) 205205
51. Electronic Transport Properties of Thin, Channel Regions from SOI Through GOI: A First-Principles Study  
Jun YAMAUCHI / *Thin Solid Films* 508 (2006) 342-345
52. Alloy Design Based on the DV-X $\alpha$  Cluster Method  
Masahiko MORINAGA, Yoshinori MURATA and Hiroshi YUKAWA / *Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science*, Springer (2005) 23-48
53. Nature of the Chemical Bond in Complex Hydrides, NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub>  
M. YOSHINO, K. KOMIYA, Y. TAKAHASHI, Y. SHINZATO, H. YUKAWA and M. MORINAGA / *J. Alloys and Compounds* 404-406 (2005) 185-190
54. Local Electronic Structure and Protonic Conductivity in Perovskite-Type Oxide, SrZrO<sub>3</sub>  
Masahito YOSHINO, Katsuya KATO, ETTY MUTIARA, Hiroshi Yukawa and Masahiko MORINAGA / *Materials Transactions* 46 (2005) 1131-1139
55. First-Principles Study of Protonic Conduction in In-Doped AZrO<sub>3</sub>(A=Ca, Sr, Ba)  
Chunsheng SHI, Masahito YOSHINO and Masahiko MORINAGA / *Solid State Ionics* 176 (2005) 1091-1096
56. Local Geometry and Energetics of Hydrogen in Orthorhombic SrZrO<sub>3</sub>  
Yi LIU, Masahito YOSHINO, Kazuyoshi TATSUMI, Isao TANAKA, Masahiko MORINAGA and Hirohiko ADACHI / *Materials Transactions* 46 (2005) 1106-1111
57. Electronic and Molecular Structures of Polyheteroles: II. Aromaticity and Quinoidicity  
Yuki NARITA and Kyozauro TAKEDA / *J. J. Appl. Phys.*, 45 (2006)2628-2642
58. Difference in Self-Assembling Morphology of Peptide Nanorings  
Hajime OKAMOTO, Tetsuo YAMADA, Hiroshi MIYAZAKI, tsutomu NAKANISHI, Kyozauro TAKEDA, Kenji USUI, Ikuo OBATAYA, Hisakazu MIHARA, Hiroaki AZEHARA, Wataru MIZUTANI, Katsushi HASHIMOTO, Hiroshi YAMAGUCHI and Yoshiro HIRAYAMA / *J. J. Appl. Phys.*, 44 (2005)8240-8248
59. IR Study on Stacking Manner of Peptide Nanorings in Peptide Nanotubes  
Yukiko NAGAI, Tsutomu NAKANISHI, Hajime OKAMOTO, Kyozauro TAKEDA, Yukio FURUKAWA, Kenji USUI and Hisakazu MIHARA / *J. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 7654-7661
60. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups. VII. Solvent Effects on the formation of Enolate Isomers from 2-Butanone with Methoxide Anion in Methanol  
Hirohito IKEDA, Miho YUKAWA and Tokihiro NIIYA / *Chem. Pharm. Bull.* 54(2006) 731-734
61. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups. VI. Modified Reaction Model for the Elimination Process of Nitrosation Reaction

- Hirohito IDEDA, Miho YUKAWA and Tokihiro NIIYA / Chem. Pharm. Bull. 53(2005) 820-825
62. Theoretical Study on the Photochemical Behavior of 4-(Dimethylamino) Benzonitrile  
Yoshiaki AMATATSU / J. Phys. Chem., A 109 (2005) 7225-7235
  63. Reaction Coordinate Analysis of the S<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> Internal Conversion of Phenylacetylene  
Yoshiaki AMATATSU / J. Phys. Chem. A 110 (2006) 4479-4486
  64. Ring-Exchange Mechanism for Triplet Superconductivity in a Two-Chain Hubbard Model: Possible Relevance to Bechgaard Salts  
Y. OHTA, S. NISHIMOTO, T. SHIRAKAWA and Y. YAMAGUCHI / Phys. Rev., B 72 (2005) 012503
  65. Phase Diagram of the t-U-V<sub>1</sub>-V<sub>2</sub> Model at Quarter Filling  
Satoshi EJIMA, Florian GEBHARD, Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA/ Phys. Rev., B 72 (2005) 033101
  66. Spin and Charge Excitations in the Anisotropic Hubbard Ladder at Quarter Filling with Charge-Ordering Instability  
Y. OHTA, T. NAKAEGAWA and S. EJIMA / Phys. Rev., B 73 (2006) 045101
  67. 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
  68. Nanoscale Structures Formed in silicon Cleavage Studied with Large-Scale Electronic Structure Calculations; Surface Reconstruction, Step and Bending.  
Takeo HOSHI, Yusuke IGUCHI and Takeo FUJIWARA / Phys. Rev., B 72 (2005) 075323
  69. κ-Dependent Spectrum and Optical Conductivity Near Metal-Insulator Transition in Multi-Orbital Hubbard Bands  
Oki MIURA and Takeo FUJIWARA / J. Phys. Soc. Jpn, 75 (2006) 014703 1-8
  70. Large-Scale Electronic-Structure Theory and Nanoscale Defects formed in Cleavage Process of silicon  
T. HOSHI, R. TAKAYAMA, Y. IGUCHI and T. FUJIWARA / Physica B 376-377975-8 (2006)
  71. Linear Algebraic Calculation of Green's Function for Large-Scale Electronic Structure theory  
R. TAKAYAMA, T. HOSHI, T. SOGABE, S. L. ZHANG and T. FUJIWARA / Phys. Rev. B 73 (2006) 165108
  72. Theoretical Study of Water-Induced Oxidation Reaction on a Bare Si Surface: H<sub>2</sub>O + Si(100)-(2 x 1)  
Hidekazu WATANABE, Shinkoh NANBU, Zhi-Hong WANG and Mutsumi AOYAGI / Chem. Phys. Lett., (2006) in press.
  73. H Atom-Induced Oxidation Reaction on Water-Terminated Si Surface, 2H + H<sub>2</sub>O/ Si(100) – (2 x 1): A Theoretical Study  
Hidekazu WATANABE, Zhi-Hong WANG, Shinkoh NANBU, Jun MAKI, Tsuneo URISU, Mutsumi AOYAGI and Kenta OOI / Chem. Phys. Lett., 412 (2005) 347-352
  74. Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions: 2H + H<sub>2</sub>O/Si(100) and H<sub>2</sub>O + H/Si(100)  
Zhi-Hong WANG, Tsuneo URISU, Hidekazu WATANABE, Kenta OOI, G. Ranga ROA, Shinkoh NANBU, Jun MAKI and Mutsumi AOYAGI / Surface Science 575 (2005) 330-342
  75. Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid

## Bilayer Membranes

- R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NANBU, Y. NONOGAKI and T. URISU / e-J. Surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 237-243
76. Free Energy Molecular Dynamics Simulations of Pulsed-Laser-Irradiated SiO<sub>2</sub>: Si-Si Bond Formation in a Matrix of SiO<sub>2</sub>  
Mauro BOERO, Atsushi OSHIYAMA, Pier Luigi SILVESTRELLI and Kouichi MURAKAMI / Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 201910
77. New Electron States that Float on Semiconductor and Metal Surfaces  
Susumu OKAZAKI, Yusuke ENOMOTO, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / Surface Science 585 (2005) L177-L182
78. Double-Metal-Ion/Single-Metal-Ion Mechanisms of the Cleavage Reaction of Ribozymes: First-Principles Molecular Dynamics Simulations of a Fully Hydrated Model System  
Mauro BOERO, Masaru TATENO, Kiyoyuki TERAOKA and Atsushi OSHIYAMA / J. Chem. Theory and Comput. 1 (2005) 925-934
79. Enol-to-Keto Tautomerism of Peptide Groups  
Katsumasa KAMIYA, Mauro BOERO, Kenji SHIRAISHI and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Chem., B 110 (2006) 4443-4450
80. Reconstruction of Mono-Vacancies in Carbon Nanotubes: Atomic Relaxation Vs. Spin Polarization  
S. BERBER and A. OSHIYAMA / Physica B 376-377 (2006) 272-275
81. First-Principle Molecular Dynamics Study of Bond Disruption and Formation in SiO<sub>2</sub> Upon Irradiation  
Mauro BOERO, Atsushi OSHIYAMA, Pier Luigi SILVESTRELLI and Kouichi MURAKAMI / Physica B 376-377 (2006) 945-949
82. Real-Space Density-Functional Calculations for Si Divacancies with Large Size Supercell Models  
J.-I. IWATA, A. OSHIYAMA and K. SHIRAISHI / Physica B 376-377 (2006) 196-199
83. Atomic and Electronic Structures of Carbon Nanotubes on Si(001) Stepped Surfaces  
Savas BERBER and Atushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 96 (2006) 105505
84. Magnetism in Nanometer-Scale Materials that Contain No Magnetic Elements  
OSHIYAMA and S. OKADA / Carbon-Based Magnetism, edited by T. MAKAROVA and F. PALACIO (Elsevier 2006)
85. Mechanistic Insights in Charge-Transfer-Induced Luminescence of 1,2-Dioxetanes with a Substituent of Low Oxidation Potential  
Hiroshi ISOBE, Yu TAKANO, Mitsutaka OKUMURA, Seiki KURAMITSU and Kizashi YAMAGUCHI / J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 8667-8679
86. Basis Set and Electron Correlation Effects on the Polarizability and Second Hyperpolarizability of Model Open-shell  $\pi$ -Conjugated Systems  
Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 122 (2005) 114315
87. Quantum Master Equation Approach to the Second Hyperpolarizability of Nanostar Dendritic Systems  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Tomoshige NITTA and Kizashi

YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., B 109 (2005) 7631-7636

88. Second Hyperpolarizability ( $\gamma$ ) of Singlet Diradical System: Dependence of  $\gamma$  on the Diradical Character  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA, Takashi KUBO, Kazuhiro NAKASUJI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., A 109 (2005) 885
89. The Interaction of Neutral and Charged Au Clusters with O<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>  
Mitsutaka OKUMURA, Yasutaka KITAGAWA, Masatake HARUTA and Kizashi YAMAGUCHI / Appl. Cat., A 291 (2005) 37-44
90. Polarizability and Second Hyperpolarizability of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Compounds from Spin Projection Method Calculations  
Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Olivier QUINET, Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 407 (2005) 372-378
91. Possibilities of Molecule-Based Spintronics of DNA Wires, Sheets, and Related Materials  
Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, Tomohiro HAMAMOTO, Yasutaka KITAGAWA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 655-671
92. Quantum Dynamics in High-Spin Molecules, Spin Dendrimers, and Spin Lattices  
Masahiro TAKAHATA, Mitsuo SHOJI, Hiroya NITTA, Ryo TAKEDA, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Int. Quant. Chem., 105 (2005) 615-627
93. Chemical Bonding, Less Screening, and Hund's Rule Revisited  
S. YAMANAKA, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA, And K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 687-700
94. Search for the Ground States of Ising Spin Clusters by Using the Genetic Algorithms  
Akifumi ODA, Hidemi NAGAO, Yasutaka KITAGAWA, Yasuteru SHIGETA, Mitsuo SHOJI, Hiroya NITTA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 645-654
95. Quantum Spin Correction Scheme for Ab Initio Spin-Unrestricted Solutions: Multiple Bonds Case  
Shusuke YAMANAKA, Ryo TAKEDA, Mitsuo SHOJI, Yasutaka KITAGAWA, Hiroaki HONDA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 605-614
96. Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes II: Hybrid-DFT Studies in Iron- Sulfur Clusters  
M. SHOJI, K. KOIZUMI, Y. KITAGAWA, S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 628
97. Electronic and Spin Structures of Manganese Clusters in the Photosynthesis II System  
Hiroshi ISOBE, Mitsuo SHOJI, Kennichi KOIZUMI, Yasutaka KITAGAWA, Shusuke YAMANAKA, Seiki KURAMITSU and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 24 (2005) 2767-2777
98. Theoretical Direct Evaluation of Inter-Dimer  $J$  Values in BETS Salts  
Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI, Mitsuo SHOJI, Yasutaka KITAGAWA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 24 (2005) 2382-2388
99. A Theoretical Study of Electronic Structures and Intermolecular Magnetic Interactions for Spiro-biphenalenyls  
Takeshi TANIGUCHI, Takashi KAWAKAMI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 24 (2005) 2274-2279
100. Possibilities of Magnetic Modifications of DNA Wires, Sheets and Related Materials

- K. YAMAGUCHI, T. TANIGUCHI, T. KAWAKAMI, T. HAMAMOTO and M. OKUMURA / *Polyhedron* 24 (2005) 2758-2766
101. Theoretical Studies of Magnetic Interaction in Organic  $\pi$ -Radical and Gold Cluster Hybrid Systems  
Okumura MITSUTAKA, Kitagawa YASUTAKA, Taniguchi TAKESHI and Yamaguchi KIZASHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2330-2336
102. Theoretical Studies on Magnetic Interactions Between Ni(II) Ions in Urease  
Yusuke MARUNO, Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Yusuke NISHIYAMA, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2778-2783
103. A Theoretical Study of Zero-field Splitting of Organic Biradicals  
Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Tomohiro HAMAMOTO, Takeshi TANIGUCHI, Ryo TAKEDA, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA, Shusuke YAMANAKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2708-2715
104. Theoretical Studies on Ferrimagnetic Behavior of TCNE and Manganese Porphyrin Dimer  
K. KOIZUMI, M. SHOJI, Y. KITAGAWA, T. TANIGUCHI, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2720-2725
105. Theoretical Studies on Magnetic Interactions and Charge-Dope Effects in One- Dimensional Ni<sub>5</sub> and Ni<sub>7</sub> complexes  
Yasutaka KITAGAWA, Mitsuo KOIZUMI, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2751-2757
106. Theoretical Studies on Dissociation of Metal-Carbon Bond in Cobalamin: Formulation and Calculation  
Yusuke NISHIYAMA, Mitsuo SHOJI, Kenichi KOIZUMI, Yusuke MARUNO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2745-2750
107. Density Functional Study of Zero-Field Splitting  
Ryo TAKEDA, Shoji MITSUO, Shusuke YAMANAKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2238-2241
108. Formulation of Master Equation approach Involving Spin-Phonon Coupling: Toward an Understanding of Spin Dynamics in Magnetic Dendrimers  
Masahiro TAKAHATA, Mitsuo SHOJI, Shusuke YAMANAKA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2653-2657
109. Theoretical Study on the Magnetic Interactions of Active Site in Hemerythrin  
Mitsuo SHOJI, Tomohiro HAMAMOTO, Kenichi KOIZUMI, Hiroshi ISOBE, Yasutaka KITAGAWA, Yu TAKANO, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2701-2707
110. Ab Initio GSO-DFT Study of Spin-Frustrated Transition Metal Systems  
Shusuke YAMANAKA, Ryo TAKEDA, Mitsuo SHOJI, Kennichi KOIZUMI, Yasutaka KITAGAWA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2784
111. Theoretical Studies on Magnetic Interaction in One-Dimensional Cu<sub>n</sub>Br<sub>m</sub> (S=1/2) Chains



- T. KAWAKAMI, T. TANIGUCHI, Y. KITAGAWA, T. MATSUMOTO, Y. KAMADA, T. SUGIMOTO, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 154(2005) 317-320
112. A Quantum Chemical Study of Magnetic Interactions in Phenazine Derivatives For Chemical or Photo-Induced Organic Magnets  
Takeshi TANIGUCHI, Yuji WATAZU, Mitsuo SHOJI, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA and Kizashi YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 154 (2005) 321-324
113. Theoretical Study on Two-Photon Absorption for Symmetric Molecular Systems Composed of Charged Groups Linked with a  $\pi$ -Conjugated Bridge  
R. KISHI, M. NAKANO, S. YAMADA, K. KAMADA, K. OHTA, T. NITTA, K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 154 (2005) 181-184
114. A Proposal of Spin- and Charge-Modulated Open-Shell Nonlinear Optical Systems  
M. NAKANO, B. CHAMPAGNE, E. BOTEK, R. KISHI, T. NITTA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 154 (2005) 309-312
115. Theoretical Studies of Magnetic Interaction in  $\pi$ -Radical Thiol and Gold Hybrid Systems  
Mitsutaka OKUMURA, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Takeshi TANIGUCHI and Kizashi YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* 154 (2005) 313-316
116. Hyperpolarizability Density analysis of the Enhancement of Second Hyper- polarizability of  $\pi$ -Conjugated Oligomers by Intermolecular Interaction  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 102 (2005) 702
117. Determination of the Hubbard Model Parameters by Using the Unrestricted Hartree-Fock Solutions, and Improvement of Their Energies  
Daisuke YAMAKI, Koji YASUDA and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. quant.Chem.*, 103 (2005) 73-81
118. Exciton Dynamics in Nanostar Dendritic Systems Using a quantum Master Equation Approach: Core Monomer Effects and Possibility of Energy Transport Control  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Masahiro TAKAHATA, Tomoshige NITTA, Kizashi YAMAGUCHI / *J. Luminescence*, 111 (2005) 359-366
119. Spin-Orbit Coupling of Spin-Frustrated Systems  
R. TAKEDA, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 102 (2005) 80-89
120. Fractional Occupation Number Approaches for CAS(2,,2) Systems Based on Second-Order Density  
Ryo TAKEDA, Shusuke YAMANAKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 101 (2005) 658-665
121. Exciton Dynamics in Nanostar Dendritic Systems Using a Quantum Master Equation approach: Core Monomer Effects and Possibility of Energy Transport Control  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Masahiro TAKAHATA, Tomoshige NITTA, and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Luminescence* 111 (2005) 359-366
122. Second Hyperpolarizability ( $\gamma$ ) of Singlet Diradical System: Dependence of  $\gamma$  On the Diradical Character  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA, Takashi KUBO, Kazuhiro NAKASUJI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem.*

A 109 (2005) 885-891

123. Hyperpolarizability Density Analysis of the Enhancement of Second Hyperpolarizability of  $\pi$ -Conjugated Oligomers by Intermolecular Interaction  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 102 (2005) 702-710
124. Theoretical Study on Open-Shell Nonlinear Optical Systems  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Tomoshige NITTA, Takashi KUBO, Kazuhiro NAKASUJI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI / Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 846 (2005) 13-24
125. Basis Set and Electron Correlation Effects on the Polarizability and Second Hyperpolarizability of Model Open-Shell  $\pi$ -Conjugated Systems  
Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 122 (2005) 114315
126. Quantum Master Equation Approach to the Second Hyperpolarizability of Nanostar Dendritic Systems  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Tomoshige NITTA, and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., B 109 (2005) 7631-7636
127. Polarizability and Second Hyperpolarizability of Open-Shell  $\pi$ -Conjugated Compounds from Spin Projection Method Calculations  
Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Oliver QUINET, Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 407 (2005) 372-378
128. Quantum Dynamics in High-Spin Molecules, Spin Dendrimers, and Spin Lattices  
Masahiro TAKAHATA, Mitsuo SHOJI, Hiroya NITTA, Ryo TAKEDA, Shusuke YAMANAKA, Mitsutaka OKUMURA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 105 (2005) 615-627
129. Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon  
Takashi KUBO, Akihiro SHIMIZU, Maki SAKAMOTO, Mikio URIICHI, Kazunobu SATO, Takeji TAKUI, Yasushi MORITA and Kazuhiro NAKASUJI / Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6564-6568
130. Theoretical Study on Two-Photon Absorption for Symmetric Molecular Systems Composed of Charged Groups Linked with a  $\pi$ -Conjugated Bridge  
R. KISHI, M. NAKANO, S. YAMADA, K. KAMADA, K. OHTA, T. NITTA and K. YAMAGUCHI / Synthetic Metals 154 (2005) 181-184
131. A Proposal of Spin- and Charge-Modulated Open-Shell Nonlinear Optical Systems  
M. NAKANO, B. CHAMPAGNE, E. BOTEK, R. KISHI, T. NITTA and K. YAMAGUCHI / Synthetic Metals 154 (2005) 309-312
132. Quantum-Phase Dynamics of Two-Component Bose-Einstein Condensates: Collapse-Revival of Macroscopic Superposition States  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA and Kizashi YAMAGUCHI / Physica B 370 (2005) 110-120
133. Theoretical Study on Second Hyperpolarizabilities of Diradical Systems

- Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Tomoshige NITTA, Takashi KUBO, Kazuhiro NAKASUJI, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, 34 (2005) 29-32
134. Spin State Dependence of Second Hyperpolarizabilities of Diradical Molecules  
Ryohei KISHI, Masayosi NAKANO, Nozomi NAKAGAWA, Tomoshige NITTA, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, 34 (2005) 33-36
135. A Novel Control Scheme of Second Hyperpolarizabilities for Azulene Derivatives  
Nozomi NAKAGAWA, Ryohei KISHI, Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA, Takashi KUBO, Kazuhiro NAKASUJI, Kenji KAMADA, Koji OHTA and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, 34 (2005) 37-40
136. Theoretical Study On Nonlinear Optical (NLO) Properties Of Modified DNA Bases  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Tomoshige NITTA and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics, quantum Optics*, 34 (2005) 115-119
137. Formulation of Master Equation Approach Involving Spin-Phonon Coupling: Toward an Understanding of Spin Dynamics in Magnetic Dendrimers  
Masahiro TAKAHATA, Mitsuo SHOJI, Shusuke YAMANAKA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 24 (2005) 2653-2657
138. Second Hyperpolarizabilities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Involving Phenalenyl Radical Units  
Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Suguru OHTA, Nozomi NAKAGAWA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 418 (2005) 142-147
139. *N*-Band Hubbard Models. III. Boson-Fermion and Interaction-Boson Models For High- $T_c$  Superconductivity  
K. YAMAGUCHI, M. NAKANO, H. NAGAO, M. OKUMURA, S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, S. YAMADA, D. YAMAKI, Y. KITAGAWA, R. TAKEDA and H. NITTA / *Int. J. Quant. Chem.*, 106 (2006) 1052-1075
140. Monte Carlo Wavefunction Approach to the Exciton dynamics of Molecular Aggregates with Exciton-Phonon Coupling  
S. OHTA, M. NAKANO, R. KISHI, H. TAKAHASHI and S. FURUKAWA / *Chem. Phys. Lett.*, 419 (2006) 70-74
141. A QM/MM Study Combined with the Theory of Energy Representation: Solvation Free Energies for *Anti/syn* Acetic Acids in Aqueous solution  
Takumi HORI, Hideaki TAKAHASHI, Masayoshi NAKANO, Tomoshige NITTA, and Weitao YANG / *Chem. Phys. Lett.*, 419 (2006) 240-244
142. Quantum Dynamics of Exciton Recurrence Motion in Dendritic Molecular Aggregates  
Hiroya NITTA, Mitsuo SHOJI, Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Daisuke YAMAKI and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 178 (2006) 264-270

143. A Molecular Simulation Study on Adsorption of Acetone/Water in Mesoporous Silicas Modified by Pore Surface Silylation  
Shin-ichi FURUKAWA, Toshihiro NISHIUMI, Naoki AOYAMA, Tomoshige NITTA and Masayoshi NAKANO / *J. Chem. Eng. Japan* **38** (2005) No.12 999-1007
144. Second Hyperpolarizability of Phenalenyl Radical System Involving Acetylene  $\pi$ -Conjugated Bridge  
Suguru OHTA, Masayoshi NAKANO, Takashi KUBO, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Shin-ya UMEZAKI, Akihito TAKEBE, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi Furukawa, Yasushi MORITA, Kazuhiro NAKASUJI and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **420** (2006) 432-437
145. Second Hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) of Bisimidazole and Bistriazole Benzenes: Diradical Character, Charged State, and Spin State Dependences  
Masayoshi NAKANO, Ryohei KISHI, Nozomi NAKAGAWA, Suguru OHTA, Hideaki TAKAHASHI, Shin-ichi FURUKAWA, Kenji KAMADA, Koji OHTA, Benoit CHAMPAGNE, Edith BOTEK, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 4238-4243
146. Monte Carlo Wavefunction Approach to the Dissipative Quantum-Phase Dynamics of Two-Component Bose-Einstein Condensates  
M. NAKANO, S. OHTA, R. KISHI, H. TAKAHASHI and S. FURUKAWA / *Eur. Phys. J. D* **38** (2006) 523-532
147. Theoretical Study on the Aromaticity of o-,m-, and p-Benzyne  
Shogo SAKAI / *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **715** (2005) 101-105
148. Ab Initio Integrated Multi-Center Molecular Orbitals Method for Large Cluster Systems: Total Energy and Normal Vibration  
Shogo SAKAI and Shoji MORITA / *J. Phys. Chem., A* **109** (2005) 8424-8429
149. Theoretical Studies on the  $\text{Li}^+$  Ion Hydration System by the Molecular Dynamics Simulations with Ab Initio IMiC MO Method  
Shoji MORITA and Shogo SAKAI / *Bull. Chem. Soc. Japan* **79** (2006) 397-405
150. Theoretical Study on the Aromaticity of Transition States in Pericyclic Reactions  
Shogo SAKAI / *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 6339-6344
151. Unimolecular Decomposition of Formic Acid in the Gas Phase—On the Ratio of the Competing Reaction Channels  
Ko SAITO, Takanori SHIOSE, Osamu TAKAHASHI, Yoshiaki HIDAHA, Fuhito AIBA and Kiyohiko TABAYASHI / *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5352-5357
152. Theoretical Study of the X-ray Absorption Spectra of Small Formic and Clusters  
Osamu TAKAHASHI, Saiko YAMANOUCI, Keisuke YAMAMOTO and Kiyohiko TABAYASHI / *Chem. Phys. Lett.*, **419** (2006) 501-505
153. Auger Decay Calculations with Core-Hole Excited-State Molecular-Dynamics Simulations of Water  
Osamu TAKAHASHI, Michael ODELIUS, Dennis NORDLUND, Anders NILSSON, Hendrik BLUHM and

Lars G. M. PETERSSON / J. Chem. Phys., 124 (2006) 064307

154. Theoretical Study of Ion Desorption from Poly-(Methyl Methacrylate) and Poly-(isopropenyl Acetate) thin Films Through Core Excitation  
Osamu TAKAHASHI, Kiyohiko TABAYASHI, Shin-ichi WADA, Ryouhei SUMII  
Kenichiro TANAKA, Michael ODELIUS and Lars G. M. PETERSSON / J. Chem. Phys. 124 (2006) 124901
155. Production of Methyl-Oxonium Ion and Its Complexes in the Core-Excited  $(\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3)_n$  Clusters:  $\text{H}/\text{H}^+$  Transfer from the  $\alpha$  Carbonyl  
S. TADA, C. HARADA, H. YOSHIDA, S. WADA, A. HIRAYA, K. TANAKA  
and K. TABAYASHI / J. Chem. Phys., 123 (2005) 124309
156. Mass Spectrometric and Theoretical Studies on the Fragmentation Mechanisms of Hexamethyldigermane and Hexamethyldisilane Ions in the Gas Phase  
Takae TAKEUCHI, Yuko SHIRAI, Takaomi MATSUTANI and Masato KIUCHI / Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B 232 (2005) 217-222
157. Experimental and Theoretical Study on Gas-Phase Ion/Molecule Reactions of Silver Trimer Cation,  $\text{Ag}_3^+$ , with 12-Crown-4  
Kousuke KUMONDAI, Michisato TOYODA, Morio ISHIHARA, Itsuo KATAKUSE, Takae TAKEUCHI, Mai IKEDA and Kenichi IWAMOTO / J. Chem. Phys., 123 (2005) 024314
158. Methyl Migration in the Metastably Decomposing Acetylphenyl Ions,  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4^+$  ( $m/z$  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
159. H Atom-Induced Oxidation Reaction on Water-Terminated Si Surface,  $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ : A Theoretical Study  
Hedekazu WATANABE, Zhi-Hong WANG, Shinkoh NANBU, Jun MAKI, Tsuneo URISU, Mutsumi AOYAGI and Kenta OOI / Chem. Phys. Lett., 412 (2005) 347-352
160. Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid Bilayer Membranes  
R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NAMBU, Y. NONOGAKI and T. URISU / e-J. surf. Sci. Nanotech. 3 (2005) 237-243
161. An Isodesmic Reaction Based Approach to Aromaticity of a Large Spectrum of Molecules  
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / Chem. Phys. Lett., 419 (2006) 550-556
162. Aromaticity-Driven Rupture of CN Triple and CC Double Bonds: Mechanism of the Reaction between  $\text{CP}_2\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4)$  and RCN  
Cherumuttathu H. SURESH and Nobuaki KOGA / Organometallics 25 (2006) 1924-1931
163. Electron Distribution and Intracluster Reaction in  $[\text{Na}_n(\text{CS}_2)]_2^-$  Negative Ion Clusters  
H. TSUNOYAMA, Y. YASUMURA, K. OHSHIMO, F. MISAIZU and K. OHNO / Eur. Phys. J. D 34 (2005) 89-92
164. Adsorption Reaction of Polar Organic Molecules on  $\text{Si}_n^+$  Cluster Ions

- Wakana NAKAGAWARA, Hironori TSUNOYAMA, Ari FURUYA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / Int. J. Mod. Phys., B 19 (2005) 2502-2507
165. Excited State Charge Transfer and Dissociation of  $Mg^+-CH_3I$  Complex  
Fuminori MISAIZU, Ari FURUYA, Hironori TSUNOYAMA and Koichi OHNO / Clusters and Nano-Assemblies: Physical and Biological Systems, ed. P. Jena, S. N. Khanna and B. K. Rao, World Scientific, Singapore (2005) 89-95
166. Intracuster anionic Polymerization Induced by Electron Transfer from Alkali Metal Atom to Unsaturated Hydrocarbon Molecules  
Hironori TSUNOYAMA, Kejiro OHSHIMO, Ari FURUYA, Wakana NAKAGAWARA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / Clusters and Nano-Assemblies: Physical and biological Systems, ed. By P. Jena, S. N. Khanna and K. Rao, World Scientific, Singapore (2005) 387-392
167. Size-Dependent Structures of  $Na_nI^{+}_{n-1}$  Cluster Ions with a Methanol Adsorbate: A Combined Study by Photodissociation Spectroscopy and Density-Functional Theory Calculation  
Fuminori MISAIZU, Mamoru TSURUTA, Hironori TSUNOYAMA, Ari FURUYA, Koichi OHNO and Masami LINTULUOTO / J. Chem. Phys., 123 (2005) 161101
168. Large Raman-Scattering Activities for the Low-Frequency Modes of Substituted Benzenes: Induced Polarizability and Stereo-Specific Ring-Substituent Interactions  
Yoshihiro YAMAKITA, Yumiko ISOGAI and Koichi OHNO / J. Chem. Phys., 124 (2006) 104301-1-18
169. New Electron States that Float on Semiconductor and Metal Surfaces  
Susumu OKADA, Yusuke ENOMOTO, Kenji SHIRAIISHI and Atsushi OSHIYAMA / Surface Science 585 (2005) L177-L182
170. Energetics and Electronic Structures of Potassium-Intercalated  $C_{60}$  Peapods  
Susumu OKADA / Physical Review B 72 (2005) 153409
171. Carbon Three-Dimensional Architecture Formed by Intersectional Collision of Graphene Patches  
Takazumi KAWAI, Susumu OKADA, Yoshiyuki MIYAMOTO and Atsushi OSHIYAMA / Physical Review B 72 (2005) 035428
172. Electronic Structure of Semiconducting Nanotubes Adsorbed on Metal Surfaces  
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 206804-1-206804-4
173. Synthesis and Properties of TTF Oligomers Possessing Electron-Withdrawing Groups in the Spacer  
S. MATSUMOTO, W. MATSUDA, H. FUENO, Y. MISAKI and K. TANAKA / Synthetic Metals 153 (2005) 429-432
174. Metal Enolates of  $\alpha-CF_3$  Ketones: Theoretical Guideline, Direct Generation, and Synthetic Use  
Koichi MIKAMI and Yoshimitsu ITOH / Chem. Rec., 6 (2006) 1-11
175. Development of Extended Reverse Monte Carlo Method for Analysis of 2D- USAXS Experimental Data  
Katsumi HAGITA, Haruo OKAMOTO, Takashi ARAI, Hiroyuki KISHIMOTO, Norimasa UMESAKI, Yuya SHINOHARA and Yoshiyuki AMEMIYA / AIP Flow Dynamics: The Second International Conference on Flow Dynamics 832 (2006) 368-371
176. The Importance of Lone Pair Electron Delocalization in the *cis-trans* Isomers of 1,2-Dibromoethenes

- Takashi YAMAMOTO, Daisuke KANENO and Shuji TOMODA / Chem. Lett., 34 (2005) 1190-1191
177. Light-Induced Structural Changes in the Active Site of the BLUF Domain in AppA by Raman Spectroscopy  
Masashi UNNO, Ryota SANO, Shinji MASUDA, Taka-aki ONO and Seigo YAMAUCHI / J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12620-12626
178. Possible Origin of Modified EAG Activity by Point-Fluorination of the Insect Pheromone Eldanolide  
Shuichi HAYASE, Michel RENOU and Toshiyuki ITOH / Eur. J. Org. Chem. (2005) 2777-2781
179. Heteroatom-Guided Torquoselective Olefination of  $\alpha$ -Oxy and  $\alpha$ -Amino Ketones Via Ynolates  
Mitsuru SHINDO, Takashi YOSHIKAWA, Yasuaki ITOU, Seiji MORI, Takeshi NISHII and Kozo SHISHIDO / Chem. Eur. J. 12 (2006) 524-536
180. Chemical Shifts in ESCA and NMR: The Case of Bridged Trichlorosilyl-Trimethylsilyl Molecules  
Shin-ichi NAGAOKA, Umpei NAGASHIMA and Joji OHSHITA / Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 (2006) 537-548
181. Isotope Effects in the Dissociation of the  $B^1A_1$  State of SiH<sub>2</sub>, SiHD, and SiD<sub>2</sub> Using Three-Dimensional Wave Packet Propagation  
Ikuo TOKUE, Katsuyoshi YAMASAKI and Shinkoh NANBU / J. Chem. Phys., 124 (2006) 114308
182. Open-Cage Fullerene Derivatives Suitable for the Encapsulation of a Hydrogen Molecule  
Sho-ichi IWAMATSU, Shizuaki MURATA, Yukihiro ANDOH, Masayuki MINOURA, Kaoru KOBAYASHI, Naomi MIZOROGI and Shigeru NAGASE / J. Org. Chem. 70 (2005) 4820-4825
183. CASSCF-DFT Based on an Interacting Reference System  
K. NAKATA, S. YAMANAKA, K. KUSAKABE, T. TAKADA, R. TAKEDA and K. YAMAGUCHI / In Lecture Series on Computer and Computational Sciences, 4 (2005) 1155-1557
184. Quantum Chemical Calculations of Third-Order Nonlinear Optical Properties For Organic Open-Shell Systems: Nitronyl Nitroxide Radicals and Several  $\pi$ -Conjugated Systems Having Unique Structures  
S. YAMADA, M. NAKANO, R. KISHI, S. OHTA, S. FURUKAWA, H. TAKAHASHI and K. YAMAGUCHI / In Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4 (2005) 1158-1161
185. Pairing Mechanism Induced by Exchange Interaction  
YAMAKI, K. YASUDA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / In Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4 (2005) 1162-1164
186. Iterative CASCI-DFT for Excited States  
S. YAMANAKA, K. NAKATA, T. TAKADA, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / In Lecture Series on Computer and Computational Sciences 4 (2005) 1165-1166
187. Theoretical Study of Cp<sub>2</sub>Zr-, (MeO)<sub>2</sub>Zr-, and M(PH<sub>3</sub>)-Mediated Coupling Reactions of Acetylenes (M=Ni, Pt). Significant Differences between Early- and Late- Transition-Metal Complexes  
Tomonari IMABAYASHI, Yusuke FUJIWARA, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / Organometallics 24 (2005) 2129-2140
188. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects  
Yu-ya OHNISHI, Tadashi MATSUNAGA, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 4021-4032

189. Stabilization of Vinylidene-type and Acetylene-type  $\text{Si}_2\text{H}_2$  Species by Coordination with Rhodium(I) and Platinum(0) Complexes. Theoretical Proposals  
Yuki KURAMOTO, Noriyuki SAWAI, Yusuke FUJIWARA, Michinori SUMINOTO, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / *Organometallics* **24** (2005) 3655-3663
190. Theoretical Study of Silyl-Bridged Dinuclear Palladium(I) and Platinum(I) Complexes,  $\text{M}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}\dots\text{SiH}_2)_2(\text{PH}_3)_2$  (M = Pd or Pt). New Insight into The Bonding Nature  
Shingo NAKAJIMA, Michinori SUMIMOTO, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO, Shigeyoshi SAKAKI and Kohtaro OSAKADA / *Organometallics* **24** (2005) 4029-4038
191. Theoretical Study of  $\text{M}(\text{PH}_3)_2$  Complexes of  $\text{C}_{60}$ , Corannulene ( $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ ), and Sumanene ( $\text{C}_{21}\text{H}_{12}$ ) (M = Pd or Pt). Unexpectedly Large Binding Energy of  $\text{M}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_{60})$   
Yuu KAMENO, Atsushi IKEDA, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 8055-8063
192. A New Method to Reconstruct Three-Dimensional Spatial Distribution Function from Radial Distribution Function in Solvation Structure  
Daisuke YOKOGAWA, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 211102
193. A Theoretical Study of Rhenium Dinuclear Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure  
Ken SATO, Yoshihide NAKAO, Hirofumi SATO and Shigeyoshi SAKAKI / *J. Phys. Chem., A*, in press.
194. 分子磁性の理論(6) 遺伝的アルゴリズムによるスピクラスターの最安定状態の探索  
小田彰史、北河康隆、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 79-93
195. 分子磁性の理論(7) 遺伝的アルゴリズムのモンテカルロ法への導入  
小田彰史、北河康隆、重田育照、長尾秀実、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 163-175
196. 分子磁性の理論(8) 化学結合理論と運動交換相互作用再訪  
山中秀介、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 251-260
197. 分子磁性の理論(9) 低遮蔽則とフント則再訪  
山中秀介、北河康隆、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 315-325
198. 分子磁性の理論(10) 原子・分子系で用いられている KS-DFT/Hybrid DFT の基礎  
山中秀介、北河康隆、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 389-405
199. 分子磁性の理論(11) 金属-金属(M-M)結合の理論と強相関電子系への展開  
北河康隆、山中秀介、西野正理、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 471-483
200. 分子磁性の理論(12)  $(\text{MX})_n$   $(\text{MMX})_n$  錯体における金属-金属間相互作用の理論  
北河康隆、山中秀介、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 559-569
201. 分子磁性の理論(13) 有機強磁性高分子および有機強磁性金属の分子設計  
川上貴資、三谷昌輝、山中秀介、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 855-869
202. 分子磁性の理論(14) CuO と等電子的な  $\pi\text{-d}$ ,  $\pi\text{-R}$  および関連物質系の分子設計  
川上貴資、北河康隆、山木大輔、奥村光隆、山口 兆 / *固体物理* **40** (2005) 931-946
203. Kohn-Sham DFT 法に対するエネルギー密度解析  
馬場 健、山内佑介、菊池那明、倉林佑二、中井浩巳 / *Bulletin of the Society For Discrete Variational X<sub>n</sub>* **18** (2005) 7-19
204. Heyd-Scuseria-Ernzerhof 遮蔽クーロンブリッド汎関数を用いた周期境界条件 (PBC)計算:アナターゼ型



およびルチル型  $\text{TiO}_2$  の電子構造

中井浩巳、Jochen HEYD, Gustavo E. ECUSERIA / J. Comput. Chem. Jpn. 5(2006) 7-18

205.分子シミュレーションを用いた表面修飾メソポーラスシリカに対するメタノール/ 水混合ガスの吸着特性の研究

古川信一、青山直樹、西海俊弘、新田友茂、高橋英明、中野雅由 / 化学工学論 32 (2006) 18-24

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成18年6月30日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa4	丸山 豊	1		
aa7	前島 展也	1		
aa8	木村 将浩	1		
aa9	斉藤 真司	1		
af0	北川 禎三	1		
aj0	西 信之	3		
ak7	薬師 久弥	5		
aq9	古川 貢	1		
ax7	岡崎 進	6		
ay5	平松 弘嗣	2		
ay7	永田 央	1		
ay9	櫻井 英博	1		
az0	森田 明弘	4	5	1,2,3,4,5
az1	長野 恭朋	1		
ca2	岡田 勇	3		
ca3	山内 淳	1	2	50,51
ca6	海野 雅司	1	1	177
cb1	田仲 二郎	2		
cb3	谷村 吉隆	1		
cb4	妹尾 康喜	3		
cb6	早瀬 修一	1	1	178
cc1	星野 忠次	8		
cc2	中辻 博	25	17	30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44 45,46
cc3	太田 信昭	1		
cc6	斎藤 峯雄	3		
cc8	岡本 祐幸	8		
cc9	杉本 徹	1		
cd2	榊 茂好	11	7	187,188,189,190,191,192,193
cd3	中野 雅由	3	27	121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,205
cd5	麻田 俊雄	1		
cd6	小池 香奈	1		
cd8	川口 一朋	1		
ce2	酒井 章吾	10	4	147,148,149,150
ce4	橘高 茂治	2		
ce7	岩野 薫	1		
ce8	和田 直久	1		
cf0	立花 明知	10		
cf1	山下 誠	1		
cf3	勝田 貴之	1		
cf4	南部 伸孝	2	2	159,160
cf7	西本 吉助	1		
cf9	安藤 耕司	1		
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	13		
ch8	森永 正彦	19	5	52,53,54,55,56
ci9	押山 淳	10	9	76,77,78,79,80,81,82,83,84
cj0	山高 博	1		
ck0	櫻井 実	3		
cl8	竹内 孝江	3	3	156,157,158
co1	新矢 時寛	3	2	60,61
cr4	岩田 末廣	2		

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
cv5	須藤 進	1		
cv6	田上 勝規	3		
cv8	友田 修司	3	1	176
cz0	徳江 郁雄	3	1	181
db0	寺坂 利考	2		
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	11	3	64,65,66
di9	加藤 重樹	16		
dl4	中川 幸子	2		
dn5	石井 晃	4		
dp6	長岡 伸一	2	1	180
dr3	野々山信二	2		
ds3	竹内 浩	3		
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	8		
du6	島 信幸	7		
du7	田林 清彦	8	5	151,152,153,154,155
dw5	山下 晃一	8		
dx6	藤原 毅夫	7	5	67,68,69,70,71
dx8	大和田 智彦	9		
				85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105,107,108,109,110,111,112,113,114,115,116,117,118,119,120,183,184,185,186,194,195,196,197,198,199,200,201,202
dy7	山口 兆	14	49	
eb6	中村 正人	1		
ec0	天辰 禎晃	1	2	62,63
ed8	古賀 伸明	6	2	161,162
ee7	大峰 巖	8		
ee8	斎藤 晋	7		
eg2	藪下 聡	7		
eh3	近藤 保	4		
eh5	大野 公一	9	6	163,164,165,166,167,168
eh7	和佐田 裕昭	3		
ei6	石田 俊正	5		
ek3	鷹野 景子	3		
ek5	本多 一彦	1		
el1	工藤 貴子	1		
el7	武田京三郎	3	3	57,58,59
em1	鳥居 肇	1	5	13,14,15,16,17
em6	安藤 香織	1		
em7	米田 茂隆	1		
eo6	永田 敬	4		
eo8	吉澤 一成	4		
ep1	中井 浩巳	18	14	18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,203,204
eq3	富宅喜代一	4		
eq9	岡田 晋	5	4	169,170,171,172
er1	斎藤 稔	2		
es4	森 聖治	9	1	179
es5	高橋 順子	1		
es9	千住 孝俊	2		
et4	田中 一義	12	1	173
et7	萩田 克美	2	1	175
et8	岩松 将一	1	1	182

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
et9	真綿 洋人	1		
eu8	光武 亜代理	1		
ev1	池野 健人	2		
ev3	木寺 詔紀	4		
ew1	三上 幸一	3	1	174
ew8	山口 敏男	3		
ex3	白石 賢二	6		
ex6	森下 徹也	1		
ex7	小田 竜樹	5	3	47,48,49
ey1	佐伯 盛久	1		
ey5	澤田 敏彦	1		
ey6	仲西 功	3		
ey8	小田井 圭	1		
ez0	沖山 佳生	1		
ez1	三好 永作	9		
ez2	北尾 彰朗	8		
ez3	秋山 亨	1	7	6,7,8,9,10,11,12
ez5	和佐田 祐子	1		
ez6	鈴木 啓介	2		
ez7	石田 豊和	3		
ez8	山中 正浩	1		
ez9	田中 基彦	1		
fa0	岩澤 伸治	3		
fa1	ファッション・ラティタ	1		
fa2	高橋 卓也	2		
fa5	坂田 健	1		
wa0	宇理須 恒雄	3	4	72,73,74,75
wa1	中島 俊男	1		
wa2	福村 裕史	3		

## 「センターレポート」

平成 18 年 8 月発行  
(2005 年 4 月～2006 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 岡崎市明大寺字西郷中 38 番地

TEL 0564- 55-7462 FAX 0564- 55-7025





***National Institutes of Natural Sciences 444-8585 JAPAN***