

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750027

研究課題名（和文）

スピン状態変化を伴う化学反応の理論的経路探索と速度論的解析

研究課題名（英文）

Theoretical investigation of energetics and kinetics of multi-state reactions

研究代表者

倉重 佑輝（KURASHIGE YUKI）

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号：30510242

研究成果の概要（和文）：多数の電子状態を経由した複雑な化学反応の機構解明を目指し、密度行列繰り込み群法に基づく多参照電子状態理論の開発を行った。本方法は既存の厳密対角化を用いる方法と異なり、電子数に対する計算量の指数関数的な増大を回避し、対象とする複雑かつ大規模な多参照波動関数の計算が可能になった。開発した方法を用いてホテリルシフェリンの化学発光におけるCO<sub>2</sub>解離反応の広域のポテンシャル曲面の計算、光合成系II酸素発生中心Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>クラスターの電子状態の高精度な予測を行った。Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>クラスターの応用計算では得られた多参照波動関数を解析する事でX線結晶構造に対する必要な修正や、酸素発生反応における多状態の関与を明らかにし、全容解明へと大きな前進が見られた。

研究成果の概要（英文）：To investigate mechanisms, energetics, and kinetics of multi-state reactions that involves electronic state transitions, an efficient multi-reference electron correlation method that is based on the density matrix renormalization group (DMRG) theory has been developed. The method enables the direct quantum modeling of the many-electron wavefunction of such systems, which provides a conceptually complete physical description of the system, is a landmark challenge of quantum chemistry. With these advances, the quantum-chemical DMRG has been applied to the calculation for the potential energy surface of the CO<sub>2</sub> cleavage in the chemiluminescence of the firefly luciferin, and the electronic state of the Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> cluster in the photosystem II, which had been hampered by the exponential complexity of the multireference wavefunctions exhibited by these complex systems. The DMRG calculations support recent modifications to the structure determined by X-ray crystallography, and further identify multiple low-lying energy surfaces associated with the X-ray distortion, highlighting multi-state reactivity in the chemistry of the cluster.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

（1）金属酵素は生体中の穏和な条件下で化学反応を高選択・高効率に進める究極の反応

場であり、その特異な反応が活性中心のどのような電子的特性・機構により実現されるのかは化学における根源的問題の一つである。ま

たこれは工学的観点から人工酵素・触媒設計への応用にも繋がるものであり、これらの反応が共通して持つ特徴は何かという問いかけに対する理論的な説明が期待されていた。

(2) 遷移金属錯体を触媒とする化学反応の一つの特徴は複数の電子状態を経由する複雑な反応機構であり、どのタイミングで状態間の遷移が起こるかで反応経路が複雑に分岐し、その中から反応を効率的に推進するものを見つけ出すには、広い範囲の多状態のエネルギーポテンシャルの形状、すなわち速度論的な解析の重要性が認識されつつある。特にスピン状態変化を伴う経路では状態間の乗り移りが十分可能か否かは交差点のエネルギー論的な解析だけではなく速度論的な解析が本質的である。以上のことから反応機構の解析には原子座標の変化を捉えるだけでは不十分であり電子論的な理解が必要とされる。また反応経路に関して実験から得られる情報は断片的なものに限られるため理論的予測のための計算によるサポートが求められており、特に反応の成否、高効率の鍵が何であるかを探求するためには理論計算が欠かせなかった。

(3) 反応機構を理論的に予測・解明するには対象とする金属錯体系の異なるスピン状態・励起状態を化学的精度で算出する理論が必要とされるが、研究開始時点での既存の理論的手法は以下の二つの点で本課題の遂行する上で不十分であった。一つは、金属錯体に対する計算精度の問題である。量子化学計算法の主流であるHF(Hartree-Fock), DFT(密度汎関数理論), MP2(Møller-Plesset 2次摂動法), CCSD(T)(クラスタ展開法理論)等の単参照理論は、スピン励起状態に対して定性的にも正しくない事がある。特に計算コストの観点からDFT法が好んで用いられているが、スピン状態間のエネルギー差の見積もりが汎関数のハートリー交換パラメータに強く依存し、汎関数毎に全く異なる反応機構のストーリーを提案する事すらある。二つ目は、速度論的考察の欠如である。スピン状態変化の乗り移りは遷移の速度が遅く、状態交差点での滞在時間等の速度論が遷移の可否を決める。現状では速度論的解析に必要な情報、すなわち状態交差点付近のポテンシャル曲面を正しく記述する理論が欠如しており、上述の条件を満たすような高い信頼性を備えた電子状態理論の開発が求められていた。

## 2. 研究の目的

(1) 複数の電子状態を経由する金属錯体触媒特有の複雑な反応の機構解明をめざし、それに必要な信頼性の高い新規電子状態理論の開発と金属錯体の触媒サイクルの分子・電

子レベルの解析に対する研究手法の確立を目的とする。

(2) そもそも遷移金属錯体は3d軌道に由来する多様な電子状態と特異な立体構造を特徴とし、その柔軟な反応場は生体内酵素反応や人工的不斉合成など高効率・高選択の反応を可能とする。その反応経路・分岐の詳細を量子化学計算により正確に予測し、メカニズムの要点を押さえた機能改良・開発の前進を目指す。

(3) 遷移金属錯体の複雑な反応経路は繊細な比較解析を必要とし、理論的手法の未熟さから計算法ごとに異なる反応機構が乱立するなど手探りの状態にある。特に状態交差点における分岐に関しては速度論的考察の重要性が指摘されており、本研究において交差点近傍のポテンシャル曲面を正確に描く新規波動関数理論の開発・応用を通じ、状態交差を含む反応機構における速度論的解析という新たな視点をもたらす。

## 3. 研究の方法

(1) 遷移金属錯体は第2周期元素で構成される有機分子基底状態に比べ格段に複雑な電子状態を示す。これは3d軌道への占有の多様性、配位子と結合様式の多様性に起因するものであり、理論的には多数の電子占有・配置の線形結合でしか記述する事のできない多参照電子状態とよばれる複雑な電子状態に相当する。多参照電子状態は他に結合解裂や励起状態において見られる電子状態でありこれらの例では、完全活性空間モデルを用いた多参照電子状態理論により電子状態の計算が成されている。しかし、現在の多参照電子状態理論には電子数に対して指数関数的に複雑さが増大するという問題があるため、現実系の遷移金属錯体へ適用することは困難であった。本研究では今まで開発してきた密度行列繰り込み群法に基づく多参照電子状態理論を発展させることで、この複雑さの指数関数的増大の問題を解決する。

(2) 本研究の目的である遷移金属錯体の触媒反応の機構解明には、複数の励起状態を含めた多数の電子状態のエネルギーポテンシャルの計算が必要であり、当然これらをバランスよく記述できる理論が必要である。また電子状態同士はハミルトニアン直行を満たすため同一の分子軌道を基底とした同じ活性空間内での記述が必要である。そこで対象とする複数の電子状態に対してバランスの良く分子軌道を最適化する状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法を開発し、多状態のエネルギーポテンシャル曲面の計算を行う。

(3) 状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法は「多参照効果」に対しては十分高精度な波動関数理論であるが、電子衝突に起因する動的電子相関に関して、特に価電子軌道外の高い軌道との相関が重要な系に対しては不十分である。遷移金属錯体においては多数の電子が狭い空間に存在するため電子衝突による短距離相関が重要になるケースが多々ある。このような系に対しては、状態平均密度行列繰り込み群法で得られた多配置波動関数を0次近似とする多配置(2次)摂動論を開発し、定量性を追求した理論的予測を目指す。

#### 4. 研究成果

(1) 状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法の開発により複数の励起状態を対象とした計算が可能になった。また状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法を用いてホルルシフェリンの化学発光現象の理論的予測を行った。密度行列繰り込み群法を用いない従来の完全活性空間自己無撞着場法では活性空間サイズの制限からO=O結合、C-C結合解裂を伴うCO<sub>2</sub>の解離を経て化学発光が起こる反応の全体にわたって統一的な活性空間を用いる事が出来なかったため、反応全体を通して連続的なポテンシャル曲面を得られなかったが、状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法を用いて反応全体を通して必要な軌道を全て含む活性空間を用いた計算を行う事で、連続的なポテンシャル曲面を得る事が出来た。これにより人工系も含めたdioxetanone基からのCO<sub>2</sub>解離を利用した化学発光全般の理解・設計を進められる。またO=O結合の解裂により基底状態のcharacterが励起状態と入れ替わるとされているが、互いの電子状態が大きく異なることから動的電子相関の効果が非常に大きく不可欠であることが状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場波動関数を参照関数とした多参照摂動論を用いた計算により明らかになった。

(2) 状態平均密度行列繰り込み群-完全活性空間自己無撞着場法により光合成系II酸素発生中心Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>クラスターの電子状態の高精度な予測を行った。Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>クラスターのような多核クラスターに対する高精度波動関数理論は上述の指数関数的な複雑さの増大に阻まれ、いままです実現された例は無く、革新的な計算事例である。得られた多参照波動関数の解析からMnイオンの酸化数を理論的計算することでX線結晶構造に対する必要な修正を明らかにした。その結果は電子スピン共鳴やX線吸収・発光スペクトルから示唆され

た修正を支持するものであった。また励起状態計算から酸素発生反応において異なる電子状態の間でconical intersectionを介した遷移を同定し、反応に置ける多状態の関与を明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

W.Mizukami, Y.Kurashige, and T.Yanai, "More Electrons Make a Difference: Emergence of Many Radicals on Graphene Nanoribbons Studied by Ab Initio DMRG Theory", 9, 2013, 401-407, DOI: 10.1021/ct3008974, 査読有り

T.Yanai, Y.Kurashige, E.Neuscammen, and G.K.-L.Chan, "Extended implementation of canonical transformation theory: parallelization and a new level-shifted condition", Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 2012, 7809-7820, DOI: 10.1039/c2cp23767a, 査読有り

Y.Kurashige, J.Yang, G.K.-L.Chan, and F.R.Manby, "Optimization of orbital-specific virtuals in local Møller-Plesset perturbation theory", The Journal of Chemical Physics, 136, 2012, 124106 (7pages), DOI: 10.1063/1.3696962, 査読有り

Y.Kurashige, T.Yanai, "Second-order perturbation theory with a DMRG self-consistent field reference function: Theory and application to the study of chromium dimer", The Journal of Chemical Physics, 135, 2011, 094104 (9pages), DOI: 10.1063/1.3629454, 査読有り

[学会発表](計7件)

倉重佑輝, 柳井毅 "密度行列繰り込み群を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用: PSII Mn<sub>4</sub>Ca クラスターの構造と電子状態の検討" 日本化学会第95回春期年会, 2013年3月22日, 滋賀

Y.Kurashige, T.Yanai "Determination of oxidation state of Mn<sub>4</sub>Ca cluster in photosystem II from entangled many-body quantum simulations", Structure and Dynamics of Photosynthetic Systems, October 22 2012, Okayama, Japan

倉重佑輝, 柳井毅 "密度行列繰り込み群

を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用”, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京

倉重佑輝, 柳井毅 “密度行列繰込み群法を基礎とする高精度多配置波動関数理論の開発と応用: 光合成系 II マンガンクラスターの構造と酸化状態の検討” 日本化学会第94回春期年会, 2012年3月25日, 神奈川

倉重佑輝, 柳井毅 “多核金属錯体の高精度計算に向けた DMRG-CASPT2 法の開発” 第5回分子科学討論会, 2011年9月21日, 札幌

Y.Kurashige, T.Yanai “DMRG-CASPT2 theory for large-scale multi-reference problems”, European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry, June 18 2011, Drøbak, Norway

Y.Kurashige, T.Yanai “High-performance ab initio density matrix renormalization group method for quantum chemical problems”, International Conference on Computational Science, June 1 2011, Singapore, Singapore

〔その他〕

ホームページ等

<http://qcl.ims.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

倉重佑輝 (KURASHIGE YUKI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究  
領域・助教

研究者番号: 30510242

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし