

## Particle-mesh Ewald 法の ONIOM 法への応用

○小林 理、南部 伸孝

<sup>1</sup>上智大理工

kobayashi-osamu@eagle.sophia.ac.jp

溶液内での非断熱分子動力学(MD)シミュレーションには、溶液効果を考慮した量子化学(QM)計算が必要である。諸熊らは ONIOM (our Own *N*-layered integrated molecular Orbital and molecular Mechanics)法[1]を開発し QM 計算と分子力場(MM)計算を適切に結びつけることに成功したが、溶媒の取り扱いは溶質の近傍を除き連続誘電体モデルにとどまっている。一方、古典 MD シミュレーションの分野では、溶媒分子は周期境界条件により明示的に取り扱われ、特に静電相互作用の計算では particle-mesh Ewald 和(PME)法[2]が広く用いられている。そこで本研究では PME 法を ONIOM 法と組み合わせ、溶液中での電子状態計算の方法(PME-ONIOM 法、図 1)及びそのプログラムの開発を行った。また、PME-ONIOM 法を朱-中村 trajectory surface hopping (ZN-TSH) 法 [3] に適用し、(Z)-penta-2,4-dieniminium cation (PSB3)のメタノール溶液内での非断熱 MD シミュレーションへ応用した[4]。

PSB3 はロドプシンの発色団のモデル分子(図 2)であり、励起状態から非断熱遷移を通じ 2 重結合が異性化するが、溶液中では励起状態での寿命は長くなり、量子収率が低下することが実験的に知られている[5,6]。しかし溶液内でのこの挙動はシミュレーションでは正しく再現されず、様々な議論が展開されてきた。本研究では PME-ONIOM 法を用いることにより溶液中での長寿命化を再現することに成功し、また、C=N 回転を伴う

失活チャネルの存在及び、それによる量子収率の低下を確認した。これは溶媒効果が PSB3 の異性化に重要であることを示しており、また、PME-ONIOM 法が有力な方法であることを支持している。

[1] L. W. Chung, H. Hirao, X. Li, K. Morokuma, *WIRES Comput. Mol. Sci.* **00**, 1-24 (2011).

[2] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089-10092 (1993).

[3] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47-57 (2015).

[4] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, World Scientific, Singapore, 2012.

[5] H. Kandori, H. Sasabe, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 126-172 (1993).

[6] S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **100**, 18586-18591 (1996).

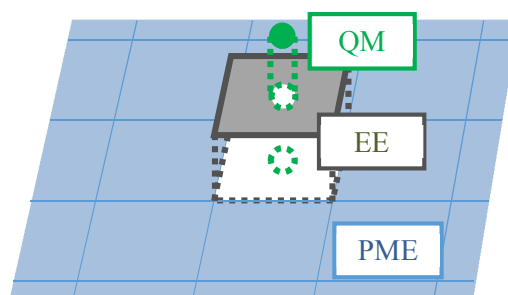


図 1 PME-ONIOM の概念図

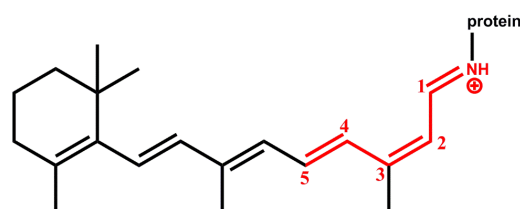


図 2 ロドプシンの発色団 (番号のある部分が PSB3)

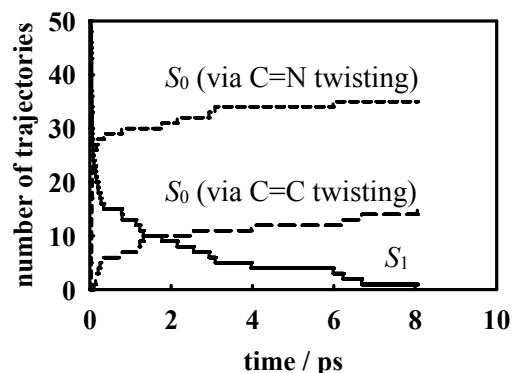


図 3 トラジェクトリ数の時間変化