

## 共役ポリエンの家系図

○細矢治夫

お茶大名誉

hosoya.haruo@ocha.ac.jp

有機化合物の大本は炭化水素である。それは、飽和と不飽和、更にそれぞれが鎖式と環式の四つに大まかに分類される。鎖式飽和炭化水素については、実験的にも数理化学的にも、その異性体の大家族の家系は単離不能と覚しきものまできちんと台帳に整理されており、その熱力学的性質の違いも調べられている。また、環式不飽和の系列の中のベンゼン系芳香族炭化水素については、その構造安定性も含めて極めて精緻に研究されている。

それに対して、この両者を結びつける位置にある鎖式不飽和共役炭化水素（以下「共役ポリエン」と略記）は、ブタジエンと”無限大”のポリアセチレンを除くと、単離された化合物の種類が極めて少ないためか、異性体の列挙はもとより、構造安定性についての議論はほとんどなかった。しかるに近年、合成法も進歩し、興味ある構造の共役ポリエンやポリインが合成されるようになった。

更に、”single-molecule junction” や “quantum interference” という新しい問題を通して、この分野への物理学者の関心も高まり始めている[1-3]。そういう訳で、共役ポリエンの理論構築の必要性が急速に増大している。

著者等は既に、共役ポリエンの全 $\pi$ 電子エネルギー $E\pi$ が、トポロジカル・インデックス $Z_G$ と高い相関にあることを見出し、その数理的裏付けも行って来た [4,5]。

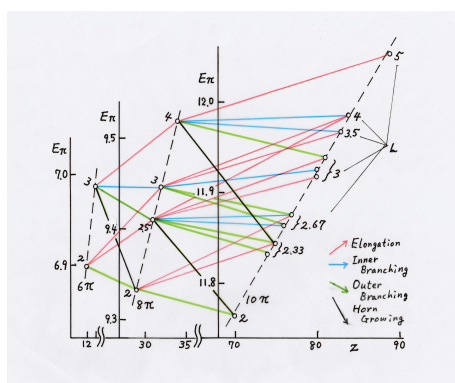
$$E\pi \propto \log Z_G \quad (1)$$

しかも、異性体に限れば、その相関関係が更に良くなることも示している [5-7]。

$$E\pi = aZ + b \quad (2)$$

今回多くの共役ポリエンの異性体についてこの解析を進めたところ、C=Cの共役系の成長にいくつかのモードがあり、それに従って $Z_G$ と $E\pi$ が規則的に増大することを突き止めた。これまでに、C数が14までの共役ポリエンの大家族の家系図が描かれている。その際に、平均共役鎖長 $L$ という量を導入すると初等化学的な理解が容易になる。更に本理論は、共役ポリエンへのヘテロ原子置換における電子移動の議論と直結することが分った。従来証明なしに使われて来た有機電子論の“巻矢印”の理論的裏付けと使用限界についても敷衍する。

- [1] R. M. Metzger (Ed.), *Unimolecular and Supramolecular Electronics; Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces*, Vols. I and II, (Topics in Current Chemistry, 313); Springer, Berlin (2012). [2] G. C. Solomon, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 17301. [3] R. Huber, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 1080. [4] H. Hosoya, *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, **38** (1975), 37. [5] H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76** (2003), 2233. [6] H. Hosoya, *Curr. Comp. Aid. Drug Des.*, **6** (2010), 225. [7] H. Hosoya, *Curr. Org. Chem.*, **19** (2015), 293.



6,8,10 $\pi$ 共役ポリエンの家系図

共役ポリエンの光異性化反応の  
化学修飾による制御に関する理論的研究

○市川 滉貴<sup>1</sup>, 高塚 和夫<sup>1†</sup>

<sup>1</sup> 東大院総合文化

ichikawa@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

【序】励起状態が関与した化学反応動力学の制御は、選択的な光化学反応を達成する上で重要である。近年、高強度レーザー場を用いた化学反応制御方法が注目されており、様々な制御方法が提案されている[1]。その光学制御の中でも、Arasaki と Takatsuka は、レーザー場によって対称性の破れを誘起し、動的に通過する交差領域をシフトさせる制御方法を発見した[2]。この光学制御方法を化学修飾に応用することによって、より穏やかな条件下で交差領域を変化させることができると予測されるが、未だ報告例は存在しない。そこで本研究では、非断熱電子動力学計算を用いて、化学修飾によって動的に通過する交差領域を制御することが可能か否かを調べた。

【計算方法】本研究では、s-trans-1,3-butadiene 誘導体における E-Z 光異性化反応の選択性に着目した。そして 17 種類の誘導体に対して、配置状態関数を基底とした半古典 Ehrenfest 法を用いて、非断熱電子動力学計算を行った。本手法は、電子波束の時間依存シュレディンガー方程式(Eq.(1))及び原子核の古典的な運動方程式(Eq.(2))からなる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I = \sum_J \left[ H_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{IJ}^k + Y_{JI}^{k*}) \right] C_J, \quad (1)$$

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k = - \sum_{I,J,K} C_I^* (X_{IK}^k H_{KJ}^{(el)} - H_{IK}^{(el)} X_{KJ}^k) C_J - \sum_{I,J} C_I^* \frac{\partial H_{IJ}^{(el)}}{\partial \mathbf{R}_k} C_J. \quad (2)$$

ただし、 $C_I$  は配置状態関数の係数、 $\mathbf{R}$  は核座標、 $H_{IJ}^{(el)}$  は電子ハミルトニアン of 行列要素、 $X_{IJ}^k$  及び  $Y_{IJ}^k$  は一次及び二次の核座標微分結合であり、 $M_k$  は原子核の質量を表す。

【結果】まず、密度推定法を用いた軌跡解析の結果、図 1 の 3 種類の置換基を用いることで、動的に通過する交差領域を制御し、異性化反応の選択性を制御できることが明らかになった。ここでは、交差領域における電子動力学の解析の結果、交差領域の制御には、置換基によって biradical 性と zwitterionic 性を制御することが本質的に重要である(図 2)。詳細は講演において発表する。

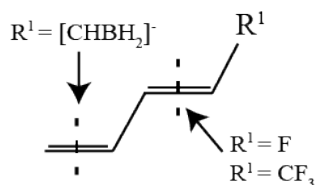


図 1. 交差領域の移動に起因する選択性を持つ誘導体。矢印は異性化した二重結合の位置。

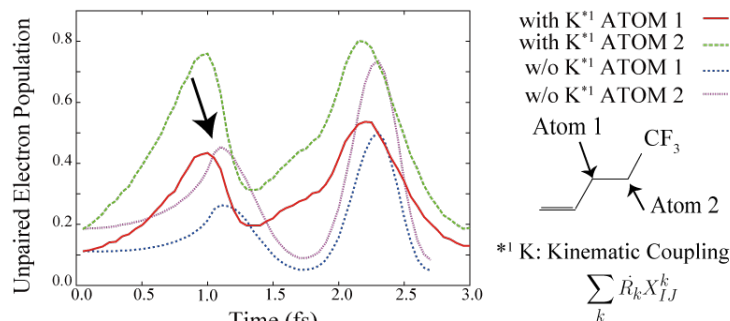


図 2. CF<sub>3</sub> 分子の交差領域における不対電子分布の時間発展。

†現在の所属: 京大福井センター

- [1] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki "Chemical Theory beyond Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions" (World Scientific, 2015).  
[2] Y. Arasaki and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1239 (2010).

## 遷移金属-炭素間結合における三次非線形光学特性についての理論研究

○高椋 章太, 永海 貴識, 藤吉 純也, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

shota.takamuku@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】以前の研究から我々は、分子の開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  と三次非線形光学 (NLO) 特性の分子レベルの起源である第二超分極率  $\gamma$  との相関関係 ( $y$ - $\gamma$  相関) を理論的に見出した[1]。これより、閉殻 ( $y=0$ ) や完全開殻 ( $y=1$ ) 領域に比べて、中間開殻 ( $0 < y < 1$ ) 領域で  $\gamma$  が顕著な増大を示すことが予測され、様々な開殻 NLO 分子系が提案されてきた[2,3]。

一方、金属-炭素間に結合を有する有機金属系は、金属と有機部分との間の電荷移動(CT)性による NLO 特性の増大や、酸化状態やスピン状態の変化を利用した物性スイッチングといった特徴を有することから、NLO 物質として盛んに研究がなされてきた[4]。我々は、従来 CT 性という観点のみから検討されてきた有機金属系の NLO 特性において、新たに開殻性の概念を導入することで、さらに高効率な NLO 材料の開発が可能になると予想した。こうした NLO 材料開発のためには、有機金属系に特徴的な金属-炭素間結合の基礎的な性質を十分に明らかにする必要がある。そこで、本研究では金属-炭素間結合を有する三種類のモデル系において、ジラジカル因子  $y$  と第二超分極率  $\gamma$  を量子化学計算により算出し、これらの関係を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】本研究で対象とするモデル分子系を Figure 1 に示す。それぞれ  $\sigma$  結合からなる単結合(a)、 $\sigma$  結合と  $\pi$  結合からなる二重結合(b)、三重結合(c)を有する。これらの系において、構造最適化を行い、得られた構造から有機部分を固定し、金属 Mn(I) と炭素間の距離  $R$  を 1.5 – 5.0 Å で変化させ、それぞれの距離での、 $\sigma$  結合と  $\pi$  結合に関する  $y$  と  $\gamma$  を算出した。基底関数として Mn には SDD、C,H には aug-cc-pVDZ を使用した。また計算手法には UCCSD 法を用いた。

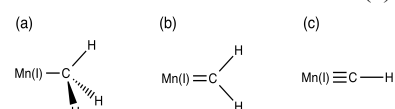
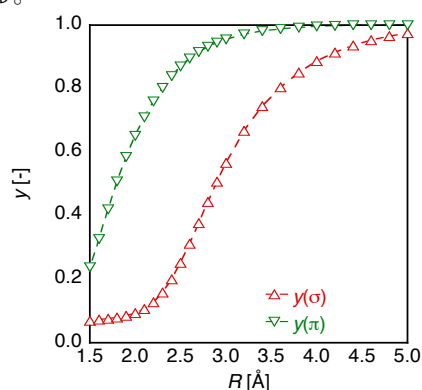
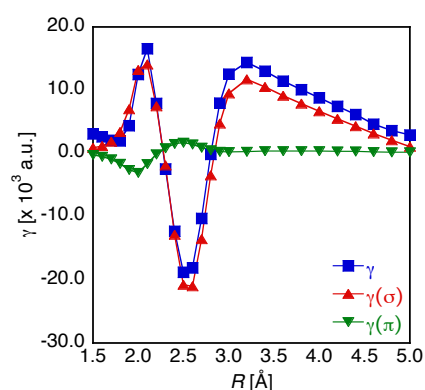


Figure 1. 対象分子系

【結果と考察】 Figure 2 に Mn(I)CH<sub>2</sub> における  $\sigma$  結合、 $\pi$  結合のジラジカル因子 ( $y(\sigma)$ ,  $y(\pi)$ ) の変化を示す。この図から、 $R$  の増大に伴い各結合のジラジカル因子は増大するが、全  $R$  領域で  $y(\sigma) < y(\pi)$  であることがわかる。これは、Mn と C 原子の軌道の重なり大きさから説明できる。Figure 3 には Mn(I)CH<sub>2</sub> における  $\gamma$  値と、 $\sigma$ 、 $\pi$  電子からの寄与 ( $\gamma(\sigma)$ ,  $\gamma(\pi)$ ) を示す。この結果から、 $\gamma$  には  $\sigma$  電子が主寄与であること、 $\gamma$  は二つの極大値および極小値を持つことがわかった。 $R = 3.2$  Å 付近の極大値は  $y(\sigma)$  が中間となる領域と一致することから、これは中間開殻性による増大であると推測される。さらに電荷密度解析により CT 性の程度を見積もった。その結果、 $R = 2.0$  Å 付近の極大と CT 性の極大が一致したため、この領域の  $\gamma$  の増大は CT 性に起因するものと考えられる。詳細な結果、他の系との比較については当日報告する。

Figure 2.  $y(\sigma)$ ,  $y(\pi)$  の  $R$  依存性Figure 3.  $\gamma(\sigma)$ ,  $\gamma(\pi)$  の  $R$  依存性

## 【参考文献】

[1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3236, (2015). [3] M. Nakano et al. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **6**, 198 (2016). [4] S. D. Bella, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 355 (2001).

## PCBM/PCPDTBT 界面における電荷分離・再結合過程に関する理論計算による検討

○田代 基慶<sup>1</sup>, 河東田 道夫<sup>2</sup>, 今村 穰<sup>3</sup><sup>1</sup>東洋大, <sup>2</sup>理研 AICS, <sup>3</sup>首都大

tashiro046@toyo.jp

有機薄膜型太陽電池では、ドナー・アクセプター界面の性質が太陽電池の機能に対して重要な役割を果たす。この点において、cyclopentadithiophene-benzothiadiazole コポリマー (PCPDTBT) は興味深い性質を実験で示している。PCPDTBT の側鎖が 2-ethylhexyl (EH) の場合、界面に対して PCPDTBT は“face-on” 的な配置が支配的である。一方で、側鎖が n-dodecyl (C12) や n-hexadecanyl (C16) の場合、界面での配向は“edge-on” 的なものが支配的となる。大阪大の佐伯らは時間分解マイクロ波伝導度法 (TRMC) を用いた PCBM / PCPDTBT (EH, C12, C16) 界面の測定を行い、側鎖が EH である方が C12, C16 の場合よりも電荷分離・電荷再結合が早くなることを見出している。我々はこの TRMC の実験結果を解釈するため PCBM / PCPDTBT 界面に対する分子動力学計算、モノマー対に対する電子状態計算などを行い界面での電荷分離・電荷再結合率を推定した。計算結果によると“face-on”配置の方が“edge-on”配置に比べてドナー・アクセプター間の距離が短くなる傾向が見られ、このことが電荷分離・電荷再結合効率の違いに影響していると考えられる。

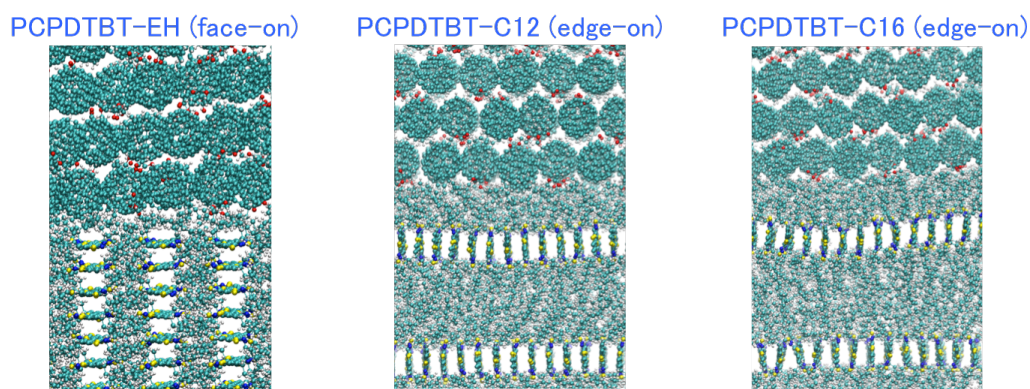


Fig. 1. Structure of PCBM/PCPDTBT interface obtained by molecular dynamics simulations.

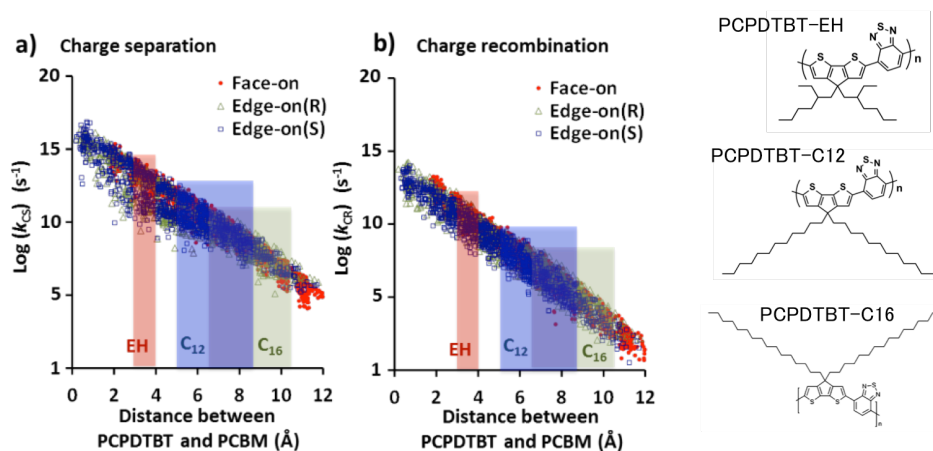


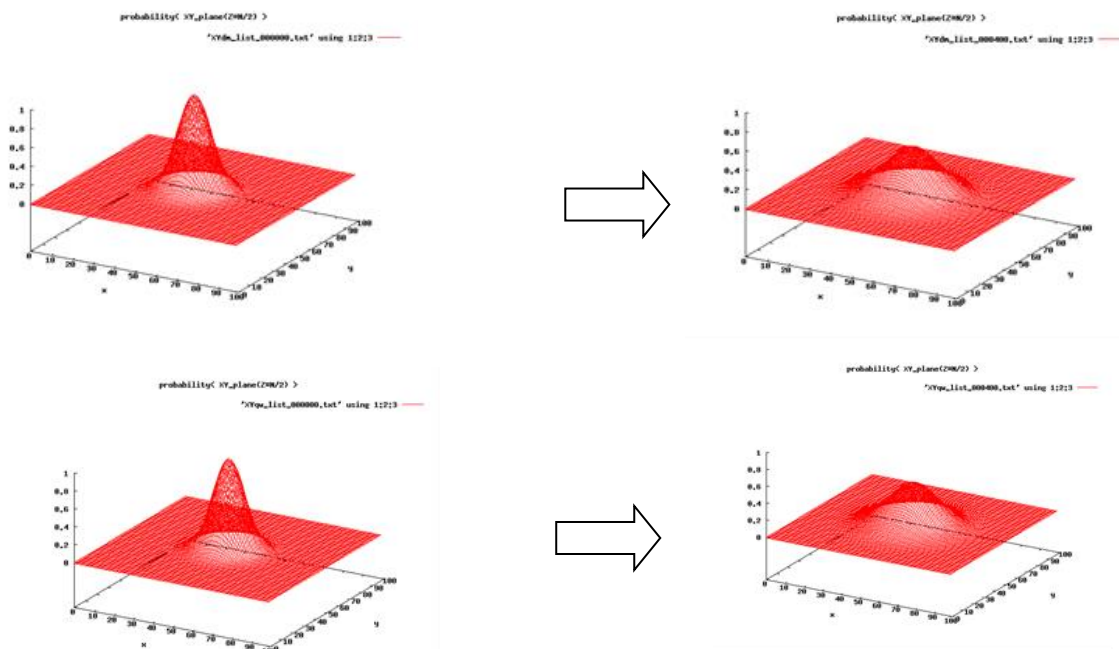
Fig. 2. Charge separation rates (left) and recombination rates (right) calculated on various relative configurations of PCBM and PCPDTBT.

## 量子ウォークの多体系への拡張

○関野秀男<sup>1,2</sup> 浜田信次<sup>3</sup><sup>1</sup> ストーンブルック大, <sup>2</sup> 東工大, <sup>3</sup> 豊橋技大

sekinoh@gmail.com

量子力学の基本方程式である Schrödinger 方程式(SE)や Dirac 方程式は時間についても空間についても無限小に対して成立する微分方程式で表現されている。物理や化学で扱う情報の分布は波動関数という一般に時間・空間変数に幅のある滑らかな関数として表現され、微分方程式の解であることが要求される。こうした幅のある滑らかな分布の時間発展が、離散時空上のシフトとその内部自由度のユニタリー変換のみにより再現されることが確かめられている[1,2]。我々はこうした量子ウォーク法のような単純なアルゴリズムが物理や化学で有用な定量的・現実的なシミュレーションツールとして有効な手段となりうるか検討してきた。1粒子問題については外場下3次元シミュレーションがSE厳密解を再現、厳密解の存在しない一般外場についても、古典的差分法を再現することが分かった[3] (下図)。然し多体問題を第一原理的に扱うために本法論をそのまま拡張すると、次元爆発が起こってしまい、すぐに現実系のシミュレーションが困難となる。我々は量子ウォーク法で空間を表現するために導入されるグリッドをサイトと見立て、サイト空間上に第二量子化表現をすることにより、一般多粒子系の量子ウォーク法を開発した。その結果サイト間の量子ウォークのみを許す近似が最隣接ホッピングをハミルトニアン運動エネルギー項と見なす Matrix Product State (MPS)法と等しいことが判明した。また多量子状態のゼロ次近似として挙げられる平均場近似での波動関数が、実際に再現されることを示した。



## References

- [1] Sekino H, Kawahata, and Hamada S. “A Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk” *Physics Journal of Physics Conference Series*, **352** 012013 (2012)
- [2] Hamada S, Kawahata M., and Sekino H “Solution of the Time Dependent Schrödinger Equation and the Advection Equation via Quantum Walk with Variable Parameters”, *J. Quantum Info. Science*, **11**(04), 1360008 (2013)
- [3] Miyazaki A., Masuda T., Hamada S. and Sekino H., *Interdisciplinary Information Sciences*, submitted

## 正確な予言的量子化学の展開：巨大分子系をも包含して

○中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所、h.nakatsuji@qcri.or.jp

シュレーディンガー方程式の正確な解に基づく予言的量子化学の建設が急がれる。私達の自由完員関数理論 (Free Complement (FC) theory) がシュレーディンガー方程式の正確な解法として極めて優れた理論であることは、色々な問題への応用からすでに明らかである。この基礎理論を、普通の分子から巨大系をも含めた広い対象に対して、統一的に展開することが出来たら、化学理論として一応の完成といえることができるであろう。

化学理論として化学全体に最大の貢献をしているのは、化学構造式、化学反応式に代表される chemical formula である。合成化学者はこれによってあたかも原子や分子を見て来たかのように思い描き、反応を設計し、そして見事に目的に繋げるのである。構造化学者はこれによって分子の静的・動的構造や、その物性を想像する。この様に、chemical formula は分子の topological な情報だけでなく、経験化学と組み合わせて、半定量的予言学の道具として機能してきた。量子化学が果してそれだけの貢献をしてきたかどうか、考えなければならぬ。

chemical formula の本質は Dalton 以来の原子説に由来する locality 局所性とその transferability である。分子軌道(MO)法は delocalize を強調してきたが、これは Fock 方程式の意味から分かる通り、元々、イオン化電子の分布を指したものである。これに対して量子化学と共に生まれた原子価結合(VB)法は原子説に忠実な出発をしたが、当時の VB 理論が、急速に発達した digital computer の単純なアルゴリズムに適応できなかったために、今ではすっかり歴史に埋もれてしまい、H<sub>2</sub>分子の Heitler-London しか知らない人も増えている。

FC theory は flexible な理論であり、初期関数に MO 理論、VB 理論のいずれを持ってきても、exact な波動関数を与える。この 2 つの場合いずれが収束が速いか試したところ、VB 初期関数の時の方がはるかに速いことが分った。その原因は FC-VP theory が、local な構造、即ち chemical formula に代表される化学本来の構造を共有していることにある。

FC-VP theory の構造とアルゴリズムを説明するためには、対象を、原子から普通サイズの分子、大きな分子、巨大系に分けて考えると易しい。

iExg theory は FC-VP theory の波動関数の local structure に適した反対称化理論であり、これにより従来の determinant base な反対称化理論よりもはるかに柔軟に、化学に則して、反対称化を行うことができ、結果的により efficient かつ高速の code を書くことができる。iExg theory では電子 pair  $i, j$  の反交換の重要性は、square overlap  $T_{ij} = \langle \chi_i^2 | \chi_j^2 \rangle$  によって見ることができ、 $T_{ij} \geq \lambda$  なる pair 間の反交換のみを考慮すればよい。Hydrocarbon では  $\lambda$  として  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  程度で、C-C 結合にして 4 bonds 以内は反対称化をしなくては行けない。ただ、1s は exponent が大きいから、exchange 相互作用はとても小さい。比較的小さな分子では、内殻や少し離れた原子間で exchange は限定的になり、加速につながる。

少し大きな分子になると、 $T_{ij} \ll \lambda$  を満たす電子対の数は急増する。化学は原子が bond よって隔てられた sparse 構造を持っていることから直ちに理解されよう。 $T_{ij} \leq \lambda$  を満たす電子対については、交換相互作用はなく、Coulomb 相互作用、van der Waals 相互作用はある。それらを FC theory によって正確に計算してやれば exact な解が得られる。

巨大分子では、より遠く離れた電子対  $i, j$  が急増し、Coulomb 相互作用が化学精度内で点電荷相互作用に書き換えられ、計算を超単純化する。 $i, j$  各電子の空間的広がり、遠距離のため点に見えるのである。この事は、exact 波動関数である FC theory の中でも可能である。

このように、exact な理論である FC-VP theory は、iExg theory の助けを得て、theory が系のサイズと共にその理論構造そのものを変質し、巨大系では自然に巨大系の理論に滑らかに変化し、大きな単純化と計算の加速を実現する。この変化は化学者の直観の助けを得て chemical formula には既に内在していると見れるが、既存の多くの量子化学理論には見られない特徴である。更に本発表では、FC-VP- iExg theory の解の持つ化学的直観性についても触れたい。

## 自由完員関数法に基づく正確な Non-BO 計算の展開

○中嶋 浩之<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup> 量子化学研究協会研究所

h.nakashima@qcri.or.jp

電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似は、原子・分子の良い近似であり、化学研究では通常暗黙に課される仮定である。さらに、BO 近似は、化学反応の理解に欠かせない「ポテンシャル面」の概念を生み出す。しかし、与えられた原子核座標上のみで得られる離散的カーブであるため、人為的なフィッティングを要し、振動解析等の結果はそのやり方に強く依存する。

一方、電子と共に原子核の運動も量子的に扱う Non-Born-Oppenheimer (Non-BO) 計算では、全粒子が量子化された非相対論極限解が得られる。特に、量子効果が際立ちスペクトル精度以上の精密さが要求される宇宙星間分子や、水素結合を扱う生体化学の研究に重要である。しかし、従来の量子化学理論では電子と原子核の運動を同時に記述することが困難であることや、状態が離散化されるためにポテンシャル面の概念が損なわれると考えられていることから、実用的な Non-BO 計算はほとんど行われていない。

**1. 自由完員関数法に基づく正確な Non-BO 計算:** 本研究では、自由完員関数法 (Free Complement (FC) 法) [1]に基づき、正確な Non-BO 計算理論の構築とその展開を行う。FC 法は、ハミルトニアンに基づき Non-BO に最適な関数群を自動的に生成することができる[2]。さらに、積分計算を要さない Local Schrödinger Equation (LSE) 法を用いることで、任意の一般分子への適用も原理上可能である[3]。表 1 に、FC-LSE 法による H<sub>2</sub> 分子と LiH 分子の Non-BO 計算の結果を示す。我々の Non-BO 計算では、電子・振動・回転状態が一度の対角化で同時に求まる。振動の基底・励起状態は、Adamowicz, Bubin らによる精密計算と十分な精度で一致し、Non-BO 計算による電子励起状態の計算にも初めて成功した。現在、3 原子以上の分子への応用を目指し、方法・計算アルゴリズムを開発している。

表 1. H<sub>2</sub> 分子と LiH 分子の Non-BO 計算

電子状態	振動状態 $\nu$	H <sub>2</sub> 分子			LiH 分子		
		エネルギー (a.u.)	$\Delta E$ (a.u.)	Ref. [4]	エネルギー (a.u.)	$\Delta E$ (a.u.)	Ref. [5]
1 <sup>1</sup> $\Sigma$ (基底)	0	-1.164 029 84	$-4.81 \times 10^{-6}$	-1.164 025 031	-8.065 903 65	$5.34 \times 10^{-4}$	-8.066 437 1
	1	-1.145 043 43	$2.19 \times 10^{-5}$	-1.145 065 372	-8.060 008 65		No ref.
	2	-1.126 783 17	$3.95 \times 10^{-4}$	-1.127 177 936	-8.052 061 17		
2 <sup>1</sup> $\Sigma$ (励起)	0	-0.712 335 60		No ref.	-7.944 307 21		No ref.
	1	-0.709 753 24			-7.942 709 13		
	2	-0.701 570 90			-7.939 430 86		

**2. 解析的ポテンシャルカーブ:** 我々は、1 で得られる正確な Non-BO 波動関数から、解析関数としてのポテンシャルカーブを創出する方法を提案した[6]。図 1 に、H<sub>2</sub><sup>+</sup> 分子の電子基底・励起状態の、Non-BO 波動関数から構築したポテンシャルカーブを示す。このカーブは解析関数として得られ、このスケールで BO 近似のカーブと一致している。このように、原理的に 1 回の Non-BO 計算から、あらゆる  $R$  の点で定義される解析関数のカーブが得られ、BO 近似で必要な人為的フィッティングを回避することができる。この方法は、Non-BO 波動関数から電子座標のみ積分する必要があり、現在、その手法の開発を行っている。

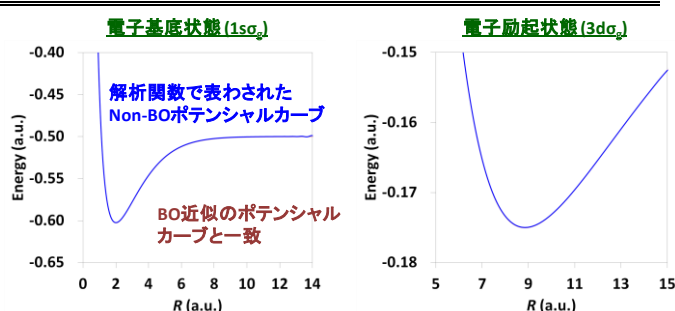


図 1. H<sub>2</sub><sup>+</sup> 分子の解析的 Non-BO ポテンシャルカーブ

**References:** [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, *Astrophys. J.* **770**, 144 (2013). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [4] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 12 (2009). [5] S. Bubin, L. Adamowicz, and M. Molski, *J. Chem. Phys.* **123**, 134310 (2005). [6] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 074105 (2013).

## Free Complement 法による多電子 Harmonium system の研究

○黒川 悠索<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所

y.kurokawa@qcri.or.jp

## 1. Introduction

Harmonium 原子はいくつかの電子と核から成っており、そのハミルトニアンは

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

で書け、電子—電子間はクーロンポテンシャル、電子—核間は調和ポテンシャルが働く系である。ここで  $N$  は電子数、 $\omega$  は力の定数である。harmonium は仮想的で人工的なモデルであるが、そのシュレーディンガー方程式が正確に解ける多電子系であるため、研究対象として大変興味深い[1-4]。2 電子系の harmonium ( $\omega=1/2$ ) の正確な解は

$$\psi = \exp(-r_1^2/4) \exp(-r_2^2/4) (1+r_{12}/2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2)$$

で表される[1]。本研究では、シュレーディンガー方程式の厳密解法である Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法[5-7]を用いて、2 電子及び 3 電子系の harmonium について研究した。

## 2. Results and Discussion

まず 2 電子系の harmonium ( $\omega=1/2$ ) について FC-LSE 法を用いてシュレーディンガー方程式の解を求めた。FC 法における初期関数は、 $\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2) \exp(-\omega r_2^2/2) (\alpha\beta - \beta\alpha)]$  とした。

この  $\phi_0$  は、(1)式においてクーロン項がない harmonium (独立粒子モデル) における厳密解である。FC 法をこの  $\phi_0$  に apply する。g 関数は  $g = r_{12}$  である。すると、order=1 においてわずか 2 点のサンプリング点を用いるだけで厳密解(2)が得られた。このサンプリング点の座標は任意である。

次に 3 電子系の harmonium について FC-LSE 法を適用した。力の定数  $\omega$  は  $\omega=10, 1, 0.1$  とし、初期関数は上と同様  $\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2) \exp(-\omega r_2^2/2) z_3 \exp(-\omega r_3^2/2) \theta]$  とした。 $\theta$  はスピン関数である。FC-LSE 法によって得られた結果を Table 1 に示した。 $g = r_{12} + r_{13} + r_{23}$  である。order=5 で得られたエネルギーは、どの  $\omega$  についても Cioslowski らの変分法による値と 5 桁以上一致した。また、 $\omega=10$  と  $\omega=1$  では小数点以下 5 桁目で Cioslowski らの値よりも低くなっている。得られた波動関数は、初期関数  $\phi_0$  の係数が最も大きく、次いで  $r_{13}\phi_0, r_{23}\phi_0, r_{12}\phi_0$  の順になり、2

Table 1. The FC-LSE energies of the three-electron harmonium.

order $n$	$M$	$\omega=10$	$\omega=1$	$\omega=0.1$
1	12	61.1362460	7.3433333	1.0758841
2	43	61.1373310	7.3397419	1.0609231
3	119	61.1381907	7.3397329	1.0596357
4	276	61.1384248	7.3397350	1.0594616
5	568	61.1385124	7.3397336	1.0594491
E(Cioslowski) [a]		61.1385255	7.3397411	1.0594492

[a] Ref. [2]

電子系の harmonium と同様に  $r_{ij}$  項が重要であることが明らかとなった。この波動関数形は Cioslowski らは用いていない。発表当日は、さらに詳しい結果について発表する予定である。

**Reference:** N. R. Kestner and O. Sinanoğlu, Phys. Rev. **128**, 2687 (1962). [2] J. Cioslowski, K. Strasburger, and E. Matito, JCP, **136**, 194112 (2012). [3] M. Taut, Phys. Rev. A **48**, 3561 (1993). [4] X. Lopez, J. M. Ugalde, L. Echevarria, and E. Ludena, Ohys. Rev. A. **74**, 042504 (2006). [5] Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004). [6] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480-1490 (2012). [7] Hiroshi Nakatsuji and Hiroyuki Nakashima, J. Chem. Phys., **142**, 084117 (2015)



群知能による凍結内殻ポテンシャル法を参照とした  
モデルポテンシャル自動決定手法の開発

○清野 淳司<sup>1</sup>、速水 雅生<sup>2</sup>、中嶋 裕也<sup>2</sup>、中井 浩巳<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>早大理工研、<sup>2</sup>早大先進理工、<sup>3</sup>JST-CREST、<sup>4</sup>京大 ESICB

j.seino@aoni.waseda.jp

【緒言】当研究室では任意の重元素を含む化合物に対して実用的な計算を実現するため、高精度・高効率な2成分相対論に基づいた種々の理論開発を行ってきた<sup>[1-5]</sup>。特に凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法<sup>[4,5]</sup>は、2成分相対論を用いた Huzinaga-Cantu 方程式<sup>[6]</sup>に基づき価電子領域と内殻領域のそれぞれを段階的に固定して計算するため、あらわに扱う電子数を大幅に削減しつつ、全電子 (AE) 計算と同等の精度での計算が可能である。本研究では FCP 法のさらなる高速化を図るため、計算律速となる内殻電子-価電子相互作用のモデルポテンシャル (MP) 化を行った。このパラメータを自動決定するために群知能を用いた手法を開発した。

【理論】本稿では内殻電子-価電子相互作用について、モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法<sup>[7]</sup>と類似の表式を考える。Hartree-Fock (HF) レベルにおいて内殻クーロン項  $\hat{J}^c$  および交換項  $\hat{K}^c$  は次のような MP で近似される。

$$\hat{J}^c - \hat{K}^c \approx \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \left[ 1 + \sum_I B_I^A \exp(-\alpha_I^A r_{iA}^2) + \sum_J C_J^A r_{iA} \exp(-\beta_J^A r_{iA}^2) \right] \quad (1)$$

ここで  $Z_A$  は原子核  $A$  の電荷、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $B$ 、 $C$  はフィッティングパラメータ、 $I$ 、 $J$  はフィッティング関数のインデックスである。このフィッティングパラメータを決定するにはパラメータ群に対する最適化問題を解く必要がある。しかし、このパラメータに物理的意味がないこと、非線形・多次元・多峰性問題となることから、この決定には通常多くの経験を要する。そこで本研究ではこのような問題に対して有用な群知能の手法、人工蜂コロニー (ABC) アルゴリズム<sup>[8]</sup>を拡張し、MP フェーズを加えることでパラメータ群を自動決定する手法を開発した。

【数値検証】図1に高精度な2成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) ハミルトニアンによる HF 計算に要する時間の金クラスターサイズ依存性を示す。基底関数として IODKH で最適化された一般縮約型 DZP を用いた。計算手法として本研究で開発した手法 (FCP-MP) と、比較のために FCP、我々が開発しているプログラム RAQET と GAMESS における AE 計算の結果を示す。この結果、FCP-MP は AE (RAQET) と比べて次元が削減されているため、常に7~8倍の高速化が達成された。発表当日は理論/手法の詳細とともに、ab initio MP 法と類似の表式における結果も示すことで、AE→FCP→MP 法と段階的に近似を用いた際の誤差の影響なども議論する予定である。

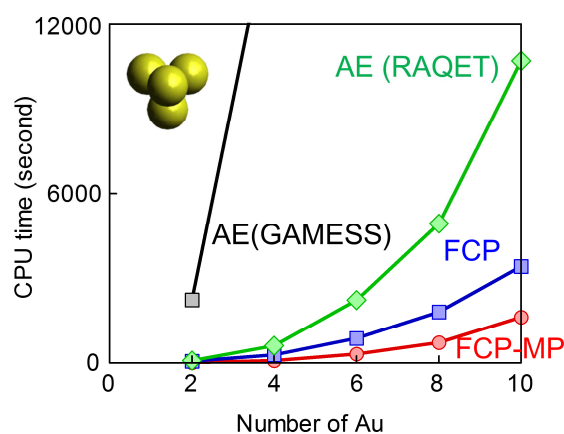


Figure 1. CPU time in Au<sub>n</sub>.

【参考文献】[1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012). [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [4] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014). [5] 中嶋 裕也、清野 淳司、中井 浩巳、第9回分子科学討論会 2015 東京工業大学、2E15. [6] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971). [7] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 226, (1987). [8] D. Karaboga, *Technical Report*, TR06, Erciyes University Press (2015).

## マテリアルズ・インフォマティクスによる

## 二次電池の電解液材料探索

○袖山慶太郎<sup>1,2,3</sup>, 五十嵐康彦<sup>4</sup>, 岡田真人<sup>2,4</sup><sup>1</sup>JST さきがけ, <sup>2</sup>NIMS MI<sup>2</sup>I, <sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>4</sup>東大新領域

SODEYAMA.Keitaro@nims.go.jp

[諸言] リチウムイオン電池(LIB)を初めとする二次電池では現在、高容量化や高出力化といった性能向上を目指した開発が精力的に進められている。しかし必要とされる「高性能化」や「安全性向上」といった複数の機能を同時に両立させるような新規材料を、電池の種類に応じた数だけ探し出すには多大な時間が必要となるため、材料探索スピードの加速が産業界からも強く求められている。これら二次電池は正極、負極、そして電解液から成っており、各構成要素それぞれに対して最適な材料探索の必要がある。正極および負極固体材料の探索に関してはこれまでに数多くの報告がある一方で、Li イオン伝導を担う電解液材料は、LIBが商業的に発売されて以来現在に至るまで同じものが使用され続けている。さらにこの唯一の電解液についても、近年開発された新しい高電位正極材料では使用できないことが分かっている。高電位にも耐えられる新規電解液材料の開発は、現在の LIB 開発において喫緊の課題となっている。本発表では、データ科学手法を用いた記述子の自動抽出とそれに基づいた新規電解液探索手法確立に向けた取り組みについて紹介する。具体的には、Li イオンの配位エネルギーを予測する記述子抽出を例にとり、データ科学手法を適用する。

[方法] 記述子候補のデータベースを構築するため、電池の実験に際してよく用いられるキシダ化学株式会社のカatalogより、バッテリーグレードの溶媒 103 種に関して Gauss 関数を用いたクラスターモデル計算(B3LYP/cc-pVDZ)を行った。さらに Li イオンに配位した構造に関して構造最適化を行った。これらの計算により得られた配位エネルギーや Li イオンに配位している原子の Mulliken 電荷、HOMO, LUMO の値、Li と溶媒間の距離、さらにカatalog上の各種物性値(沸点、融点、引火点、密度、分子量、双極子モーメント)を記述子としてデータベースを構築した。これらに対しデータ科学手法(多変数線形回帰(MLR)および LASSO)を用いた機能予測を行った。

[結果と考察] クラスターモデル計算により得られた配位エネルギーを予測すべき機能とし、それ以外の 10 種の特徴量から機能予測を行った。交差検証により求めた予測結果を図 1 に示す。MLR で寄与の大きい特徴量は Mulliken 電荷、Li と溶媒間の距離、密度の三つであったが、LASSO では Mulliken 電荷のみが記述子として抽出され、その他の特徴量は刈り込まれた。いくつかのサンプルでは LASSO による予測値は MLR によるものに比べて悪化しているが、全ての記述子を用いる MLR に比べると LASSO は平均予測誤差が約 20%減少した。このようなデータ科学手法は、電解液の機能を説明する記述子の抽出に有効であり、今後 DFT-MD 法を用いた電解液のトラジェクトリーから記述子を抽出することで、より広範な機能に対する電解液探索が可能になると期待できる。当日は東京大学岡田研究室で開発中の線形回帰による全状態探索法を用いた結果についても議論する。

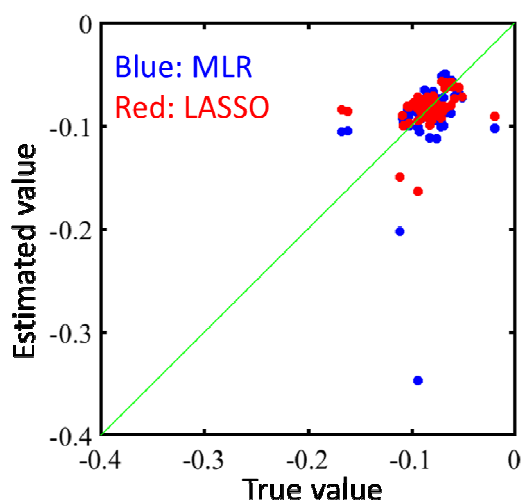


図 1. データ科学手法(MLR および LASSO)による 103 種の溶媒分子における配位エネルギーの予測結果

## ランタノイド発光材料の消光経路の データベース化と発光特性を決定する因子の抽出

○畑中 美穂<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>近大理工, <sup>2</sup>JST さきがけ

hatanaka@chem.kindai.ac.jp

ランタノイド(Ln)化合物は、発光素子や発光センサーなど、幅広い分野で用いられており、その発光・消光過程は、一般に図 1 に示す Jablonski ダイアグラムによって説明されている。まず(1)配位子が吸光し、(2)配位子の三重項(T1)状態へ緩和した後、(3)励起エネルギー移動(EET)により、Ln の発光準位に至る。ここで、Ln の発光寿命は比較的長いいため、(5)逆向きの EET や(6)配位子の T1 状態から基底状態(S0)への緩和が起こるための“ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の交差領域”が、十分に低エネルギー領域にあれば、消光過程が進行する。つまり、2 つの PES の交差点が、消光の遷移状態のような役割を果たしている。そのため、発光強度の変化から周囲環境を測定する発光センサーの機能をチューニングする場合、これらの交差点における分子構造とエネルギーを制御すれば良い。しかし、Ln 化合物の発光特性や励起状態計算は、小分子であっても非常に難しいため、実在する発光センサーの分子について、理論計算を用いて PES の交差点の探索をすることは、実質不可能な状態であった。

本研究では、この問題を解決するため、Ln の 4f 電子の特徴を利用した近似 (エネルギーシフト法)を用いる。<sup>[1]</sup> Ln<sup>3+</sup>の開殻 4f 電子は、閉殻 5s・5p 電子に外側から遮蔽されるため、周囲環境の影響を受けにくい。そのため、4f 軌道内の電子遷移による励起状態は、基底状態の PES とほぼ同じ形状の PES を持ち、その励起エネルギーは周囲環境に依存せず、ほぼ一定値を持つ。<sup>[2]</sup> そこで、Ln<sup>3+</sup>の励起状態の PES を、基底状態の PES を元に、励起エネルギー(実験値)の分だけ高エネルギー側にシフトさせることで近似的に記述する。この近似と開殻 4f 電子を露わに計算しない有効内殻ポテンシャル(RECP)<sup>[3]</sup>を組み合わせれば、図 1 の 2 種の PES の交差点に関わる電子状態は、全て S0、又は T1 状態で表現できるため、簡便な基底状態の計算方法を用いて求めることが可能となる。

これまで、エネルギーシフト法を用いることで、β-ジケトン型配位子を持つ Tb<sup>3+</sup>錯体や、Tb<sup>3+</sup>・Eu<sup>3+</sup>を含む高分子の発光強度の温度依存性の機構を定性的に説明することに成功していた。<sup>[1,4]</sup> そこで、本研究では、様々なβ-ジケトン誘導体を配位子に持つ Ln<sup>3+</sup>錯体について、前述の 2 種の交差点における分子構造やエネルギーを、エネルギーシフト法を用いて求め、データベース化する。これを元に、交差点のエネルギーと関連する因子を抽出することで、効率的な配位子設計を行う。例えば、C<sub>2v</sub> 対称性を持つβ-ジケトン型配位子に限れば、S0 と T1 の交差点のエネルギーが、T1 状態におけるジケトン部分のスピンドensityと高い相関を持つことが明らかになった。発表では、より多様な配位子に対して、交差点のエネルギーを説明できる因子について報告する。

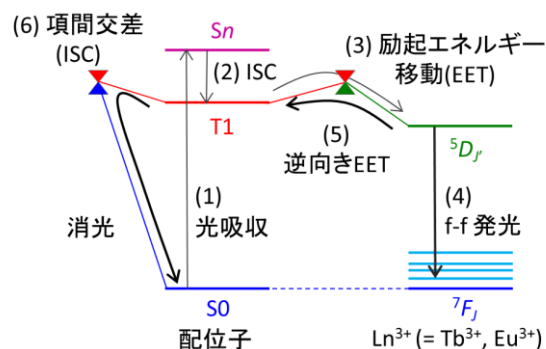


図 1 : Ln<sup>3+</sup>化合物の発光・消光過程

### 【参考文献】

- [1] M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014).  
 [2] M. Hatanaka, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12615 (2009).  
 [3] (i) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989). (ii) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).  
 [4] M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *submitted*.

## 分子動力学とエネルギー表示理論 を用いた共溶媒変性効果の自由エネルギー解析

○山守 優<sup>1</sup>, 石塚 良介<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工

yamamori@cheng.es.osaka-u.ac.jp

尿素をはじめとする共溶媒の添加によるタンパク質変性メカニズムの詳細は未だに解明されていない。現在でも、実験・計算の両方面から、尿素とタンパク質の直接相互作用が変性の原因であると主張する直接メカニズム、尿素と水の相互作用の変化が変性の原因であると主張する間接メカニズムそれぞれを支持する研究が提出されている。さらに、直接相互作用の観点からも、静電相互作用と van der Waals 相互作用のどちらが支配的であるか、主鎖と側鎖とのどちらの相互作用が支配的であるかといった議論が続けられている。

本研究では、cytochrome *c* を対象にし、分子動力学シミュレーション (MD) とエネルギー表示理論を用いた自由エネルギー解析によって、尿素による変性メカニズムについての知見を得た。尿素/水混合溶媒 (8 M) 中の MD によって cytochrome *c* の 50 変性構造をサンプリングし、それぞれの構造について純水から尿素/水混合溶液への移行自由エネルギーを計算した。エネルギー表示理論に基づく自由エネルギー計算は、高精度の近似法であり、従来法である Bennett Acceptance Ratio 法や熱力学的積分法などと比較して同程度の精度の計算を一

桁少ない計算時間で行うことが可能である。MD とエネルギー表示理論を組み合わせることにより、多数の構造に対する効率的な移行自由エネルギーの計算が可能となった。移行自由エネルギーとタンパク質・溶媒間の相互作用エネルギーの相関解析によって、移行自由エネルギーとタンパク質・共溶媒間の van der Waals 相互作用には強い相関があり、また、タンパク質の主鎖および側鎖と共溶媒間の相互作用はどちらも、無視できない程度に強い相関があることが明らかになった (図)。本研究の結果によって、尿素変性のメカニズムは、共溶媒・タンパク質間の van der Waals 相互作用に基づく直接メカニズムであることが明らかになった。

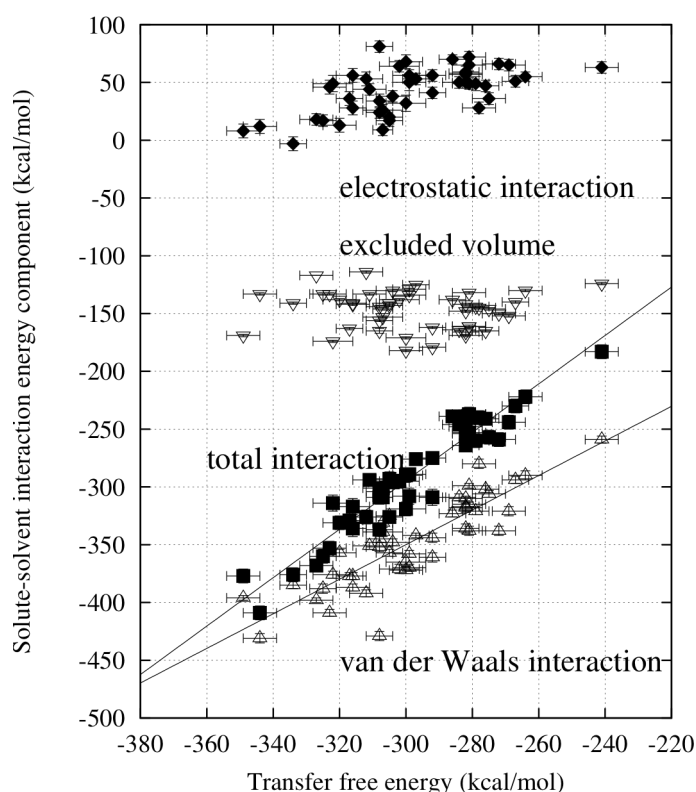


図 移行自由エネルギーとタンパク質・溶媒間の相互作用エネルギー成分の相関。順に、静電相互作用(◆)、排除体積項(▽)、全相互作用(■)、van der Waals 相互作用(△)。

### 参考文献

Yamamori, Y., Ishizuka, R., Karino, Y., Sakuraba, S., Matubayasi, N. *J. Chem. Phys.* 2016, 144, 085102

# 1B13

トロンビンの Na<sup>+</sup>結合空洞が基質結合ポケットの脱水和に果たす役割

○栗崎以久男<sup>1,2</sup>, Chantal Barberot<sup>1,2</sup>, 高柳昌芳<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>JST-CREST

kurisaki@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

タンパク質-基質会合反応において、タンパク質の基質結合ポケットの脱水和は、反応の律速過程となりうる。一方、その重要性に比して、脱水和の微視的メカニズムは殆ど分かっていない。例えば、セリン・プロテアーゼの一種であるトロンビンでは、基質結合ポケットと Na<sup>+</sup>結合空洞が隣接している[1]。これらの二つの領域はチャンネルを形成している(下図・左)が、このチャンネルが実際に脱水和に関与するかは議論が定まっていない。近年、全原子分子動力学シミュレーションによる会合反応過程の観測が可能となってきた。そこで、トロンビンとモデル基質分子の会合反応をシミュレートし、チャンネル内水分子の移動を直接観測することで、チャンネルが脱水和に果たす役割の検証を試みた[2]。

140 mM NaCl 水溶液中にトロンビンと基質を配置した。基質のモデル分子として Ace-Pro-Arg-Nme を用いた。500 ns の分子動力学シミュレーションを行い、トロンビン-基質会合反応が自発的に起きた分子運動トラジェクトリを得た。複合体形成の初期過程である基質分子の ArgP1 とトロンビンの Asp189 の特異的水素結合形成過程に注目し、トロンビンの基質結合ポケットおよびチャンネルでの水分子の移動を解析した。

基質分子の基質結合ポケットへの侵入直後では、ArgP1 と Asp189 はポケット内の水分子によって隔てられていた。そこで、ArgP1-Asp189 間の水素結合形成が起こる際に、これらの水分子が ArgP1 と Asp189 の間から移動する経路を調べた。興味深いことに、水分子はポケットから直接、溶媒中へ移動するのではなく、Na<sup>+</sup>結合空洞などの他の空洞へ移動してから、溶媒中に放出されることが分かった(下図・中央および右)。このことは、チャンネルが基質結合ポケットの脱水和に関与していることを示している。さらに、トロンビンのチャンネル内では、水分子の移動が定常的に起こっていた。水素結合形成の直前に ArgP1 と Asp189 を隔てていた水分子は、シミュレーションの最初からその位置にあったわけではなく、系の時間発展に伴い溶媒からチャンネルの中に侵入し、これらの残基の間に移動していたことが確認された。以上の結果から、チャンネル内での水分子の移動の頻度が、基質会合の効率に影響することが示唆される。

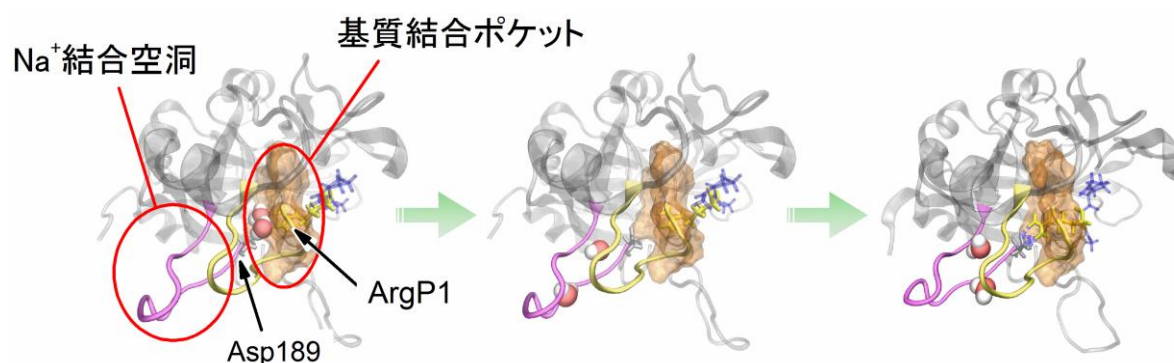


図. ArgP1-Asp189水素結合形成に伴う基質結合ポケットの脱水和過程。左から、基質の侵入、ポケットの脱水和、ArgP1-Asp189間の水素結合形成を表す

[1] Krem, M. M. and Di Cera, E. *Proteins: Struct., Funct., Genet.* 1998, **30**, 34-42.

[2] Kurisaki, I. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 15807-15812.

## DNA 鎖切断の化学反応動力学シミュレーション

菱沼 直樹<sup>1</sup>, 石母田 和樹<sup>1</sup>, 及川 啓太<sup>1</sup>, ○菅野 学<sup>1</sup>, 木野 康志<sup>1</sup>, 秋山 公男<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大多元研

kanno@m.tohoku.ac.jp

【序】放射線や紫外線が DNA に照射されると鎖切断等の障害を生体に及ぼすことから、DNA 鎖切断の機構が研究されている。Zhu らはマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法により 1 本鎖 DNA を断片化し、フラグメントを飛行時間型質量分析法 (TOFMS) で解析した[1]。実験結果は図 1 のように塩基が MALDI 法によりプロトン化されて脱離した後に、糖とリン酸基との間の CO 結合切断を示唆しているが、詳しい分子論的機構は未解明である。

我々は DNA 鎖切断の機構を探るために、高い熱エネルギーを得て蒸発し、プロトン化される 1 本鎖 DNA の断片化の過程を反応動力学計算により調べた。真空中および生体内 (溶媒存在下) の 2 本鎖 DNA についても同様の計算を行った。

【モデルと手法】 アデニンを塩基とする 4 つの 3'-ヌクレオチドで構成され、アデニン 1 つと全てのリン酸基をプロトン化した 1 本鎖 DNA (図 2) をモデルとした。電子状態計算には密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた。構造最適化の後、鎖の折れ曲がりを防ぐために末端の水酸基を固定し、1250 K の熱エネルギーを与えて反応動力学計算を行った。分子の全エネルギーを各原子の成分和として表す原子分割エネルギー解析法を適用し、切断に至るまでの各ヌクレオチドの塩基、糖、リン酸基のエネルギーと電荷を解析した。

【結果】 実験結果通りに CO 切断が反応動力学計算でも確認された。それに至る反応経路として、(A) 実験が示唆したようにプロトン化アデニンが脱離、(B) 非プロトン化アデニンが脱離、(C) アデニンが脱離しない、という 3 つの経路が見られた。いずれの場合も共通して、(a) リン酸基が外部 (糖や他のヌクレオチド) からエネルギーを受け取って反応障壁を越える、(b) リン酸基が一度外部に電子を渡し、その後に電子を受け取る (図 3)、という過程を経て進行した。真空中の 2 本鎖 DNA でも CO 切断が起こり、切断部位の近傍だけでなくもう一方の鎖も含めた広域のエネルギー・電子移動を経ることが分かった。リン酸基と外部のエネルギー・電子の授受が真空における DNA 鎖切断を駆動すると解釈できる。

一方、生体内の 2 本鎖 DNA の場合には CO ではなくリン酸基の PO 結合が切れることを見出した。これは溶媒中のカウンターカチオンが水和を脱してリン酸基と中間体を形成し、PO 切断の反応障壁を下げるためと考えられる。カウンターカチオンの存在により電子移動は抑制され、隣接するヌクレオチドからリン酸基への局所的なエネルギー流入が起こる。その詳細は共著者の及川がポスター発表にて報告する。

[1] L. Zhu, G. R. Parr, M. C. Fitzgerald, C. M. Nelson, L. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. **117**, 6048 (1995).

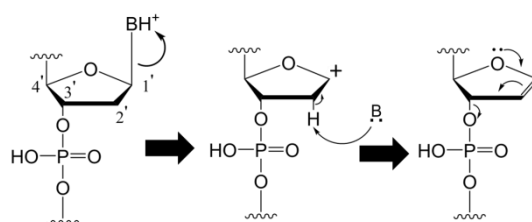


図 1 MALDI-TOFMS 実験[1]で示唆された 1 本鎖 DNA の断片化の反応式 (B: 塩基)

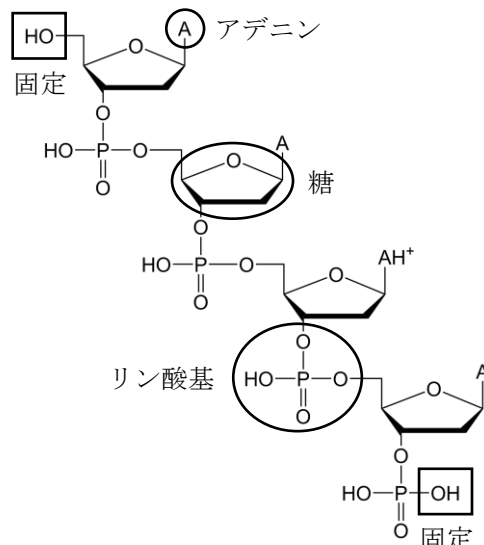


図 2 プロトン化 1 本鎖 DNA の 4 塩基モデル

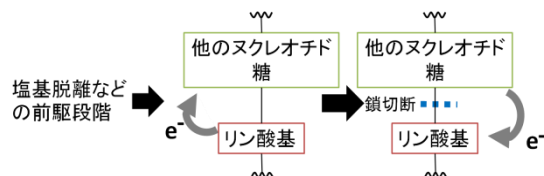


図 3 切断に至るまでの電子の動きの模式図

## MD/DFT 自己無撞着計算法による

## イオン液体の有効電荷解析

○石塚 良介<sup>1,2</sup>, 松林 伸幸<sup>1,2</sup><sup>1</sup>阪大基礎工, <sup>2</sup>京大 ESICB

ryo.ishizuka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【はじめに】 汎用性と再現性を兼ね備えたイオン液体の分子力場開発は、計算化学によるイオン液体研究の中核をなしている。しかし、現在までに提案されている分子力場の多くは、カチオンとアニオンの電荷を真空中の量子化学計算から決めているため、溶媒効果によるイオン間の電荷移動やイオンの分極を反映した液相中の有効電荷を適切に取り扱うことができなかった。そこで、本研究では分子動力学 (MD) 法による液体構造のサンプリングと、密度汎関数法 (DFT) による有効電荷の計算を自己無撞着に行う MD/DFT 自己無撞着計算法を提案し[1]、カチオンとアニオンの有効電荷がイオン液体の構造と物性に及ぼす影響を解析した。

【方法】 MD/DFT 自己無撞着計算法を図 1 に示す。各手順の詳細は以下の通りである。

- (1) イオン液体の MD を 30 ns 実行する。MD トラジェクトリの各フレームを 300 ps ごとに出だし、合計 100 フレームを用意する。
- (2) 各フレームのシミュレーションセルの中心から 10 イオン対を取り出し、周期境界条件付きの  $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$  単位セルで DFT 計算を行う。DFT 計算から得られた電子密度分布から、カチオンとアニオンの部分電荷を計算する。得られた部分電荷を 10 イオン対  $\times$  100 フレームで平均をとる。
- (3) 平均をとった部分電荷を用いて MD 計算を行う。部分電荷を更新した点を除き、条件は(1)と同じである。
- (4) 部分電荷の更新前と後での密度、蒸発熱、自己拡散係数の収束を確認する。もし、収束していなければ、更新後の MD トラジェクトリを用いて再度(2)を行い、収束するまで(2)と(3)を繰り返す。
- (5) 各物性値が収束したら、計算を終了し、解析を行う。

【結果】 部分電荷の更新回数を横軸にとり、圧力 1 bar、温度 350 K におけるイオン液体  $[\text{C}_{1}\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の有効電荷の変化を図 2 に示す。この結果から、本手法による 350 K での有効電荷は  $0.84 e$  であった ( $e$  は電気素量)。さらに、有効電荷は 2 回以降の更新で十分に収束していることがわかる。当日は、これらの有効電荷が  $[\text{C}_{1}\text{mim}][\text{NTf}_2]$  の物性値にどのような影響を及ぼすのかを議論する。

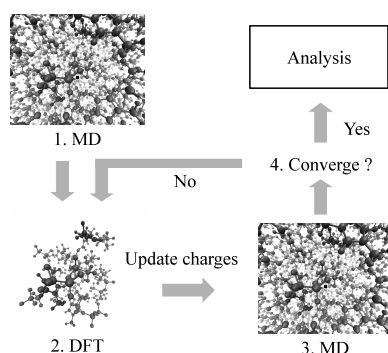


図 1 MD/DFT 自己無撞着計算法

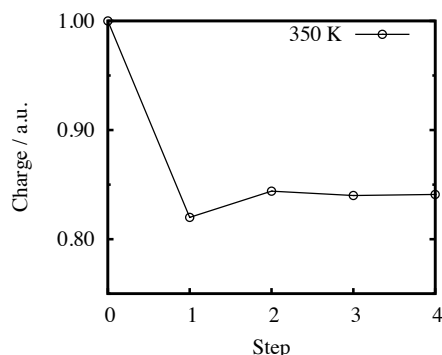


図 2 MD/DFT 自己無撞着計算法

## 分子動力学法による荷電コロイド分散系の構造

片岡洋右

法大生命

yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

【緒言】 Yamanaka らは荷電コロイド分散系において表面電荷を増やしていくと、液体構造から、FCC 構造へ転移し、更に電荷を大きくすると、再び液体へと構造が変わる現象を報告している[1]。

荷電コロイド分散系においてはコロイド粒子近傍にカウンターイオンが配位し、電気 2 重層が形成されるため、コロイド粒子間には斥力が働く。この有効ポテンシャルを決めたのが DLVO 理論である[2,3]。コロイド粒子の濃度が低い領域ではこのほかに引力的相互作用が働くことを導いたのが Sogami ポテンシャルである[4,5]。ここでは体積分率が 1% 程度の低濃度を扱うので主に Sogami potential を使用するが DLVO ポテンシャルも考察する。

【方法】 次の式の Sogami ポテンシャル  $U^G(R)$  を仮定して、分子動力学シミュレーションにより、温度 300 K における安定構造を求める。低濃度であるためファンデルワールス項は扱わない。

$$U^G(R) = \frac{Z^{*2}e^2}{\varepsilon} \left[ \frac{1 + \kappa a \coth(\kappa a)}{R} - \frac{1}{2} \kappa \right] e^{-\kappa R} \quad Z^* = Z \frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a} \quad \kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\varepsilon k_B T V} \sum_j z_j^2 N_j$$

ここで  $R$  は粒子間距離、 $Z$  がコロイド粒子の電荷数である。 $\kappa$  はデバイの遮蔽定数である。 $z_j$  は小イオンの電荷数である。またコロイド粒子の半径を  $a$  と記した。

基本セルに含まれる粒子数は 864、粒子の質量は 222 g/mol とした。アンサンブルは NVT である。使用したプログラムは SCIGRESS-ME (Fujitsu) である。

以下では体積分率  $\phi$  を固定して、表面電荷密度  $\sigma_n$  をパラメータとして構造の変化する電荷密度を求めた。

【結果】 分子配置や運動の軌跡の例を図 1 に示す。これは void 構造である。塩を含む場合について相図を図 8 に示した。Yamanaka らの実験結果とほぼ対応する結果となった。DLVO ポテンシャルを仮定すると、FCC 構造とランダム構造との境界の電荷密度はこの図から大きく右にはみ出すため、実験結果と食い違う。

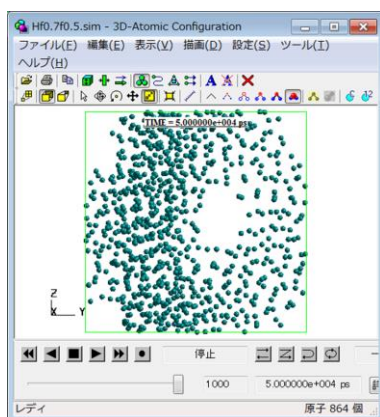


図 1 Void 構造

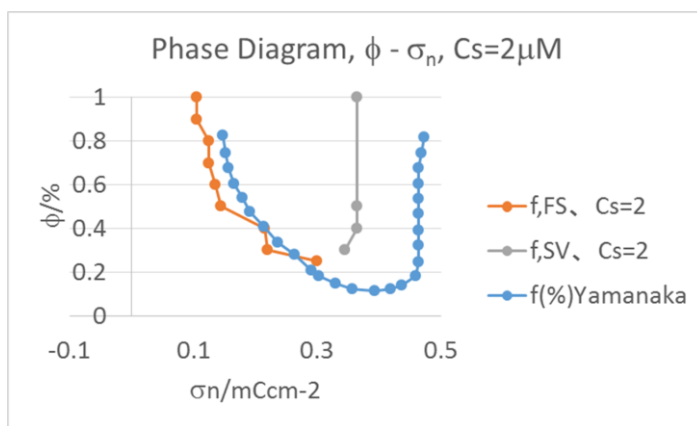


図 2 縦軸 体積分率 横軸 表面電荷密度 相図

## 参考文献

- [1] J. Yamanaka et al: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5806 (1998).
- [2] V. Derjaguin and L. Landau: *Acta Physicochim. USSR* **14** (1941) 633.
- [3] W. Verwey and Th. G. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, 1948.
- [4] I. Sogami, *Phys. Lett.*, **96A** (1983), 199.
- [5] I. Sogami and N. Ise: *J. Chem. Phys.* **81**, 6320, (1984)



## 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).

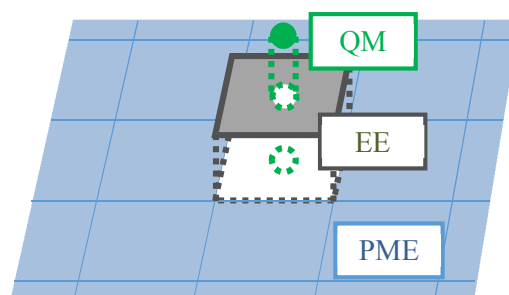


図 1 PME-ONIOM の概念図

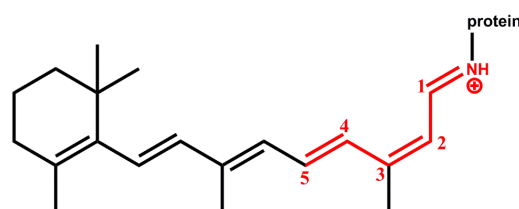


図 2 ロドプシンの発色団 (番号のある部分が PSB3)

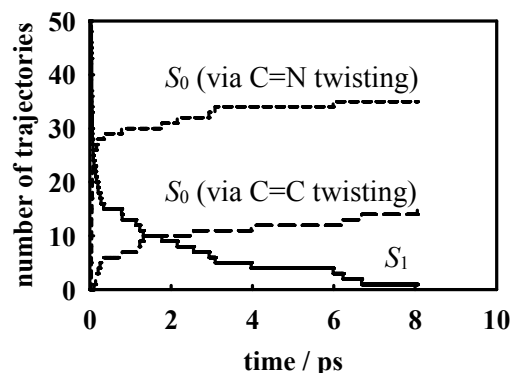


図 3 トラジェクトリ数の時間変化