

【序】量子化学計算(QM)と分子力場計算(MM)を統合する優れた方法である ONIOM (Our own *N*-layered Integrated molecular Orbitals and molecular Mechanics) 法が諸熊ら[1]により提案されている。一方、分子動力学(MD)シミュレーションが化学系の動的な性質を記述する方法として注目を集めている。特に on-the-fly MD(直接動力学)シミュレーションではポテンシャルエネルギーと力は各時刻における *ab initio* 計算により与えられ、ONIOM 法を用いた MD シミュレーション (ONIOM-MD)も行われている。溶液系での MD シミュレーションは無限個の溶媒分子を考慮する必要があり、古典 MD 法では、有限系をそのレプリカで囲むことにより無限系を再現する方法である周期境界条件(PBC)が用いられる。PBC においては長距離の静電相互作用の取り扱いが問題になるが、その優れた方法の 1 つに Ewald 和法が挙げられる。また、それを高速化する方法として Darden らにより particle-mesh Ewald 和(PME)法[2]が提案されている。

我々は PME 法を ONIOM 法に適用し(PME-ONIOM)、更に周期境界条件における ONIOM-MD に適用した(PME-ONIOM-MD)。特に溶媒効果の非断熱遷移に与える影響について調べるため、*t*Zt-penta-3,5-dieniminium カチオンのメタノール溶液中における非断熱 MD シミュレーションを行った。*t*Zt-penta-3,5-dieniminium (PSB3)は Retinal protonated Schiff base(RPSB)のモデル分子であり、溶液中ではタンパク中に比べ非断熱遷移が遅いことから PSB3 の溶液中における非断熱遷移の過程には障壁があると予測されており、溶液の取り扱い方が重要になると考えられる。メタノール溶液中において蛍光寿命と励起状態の寿命はそれぞれ 4 ps[3]と 10 ps[4]である。

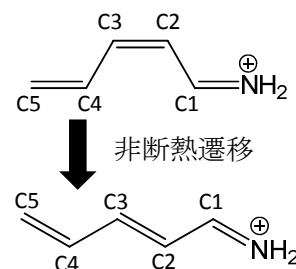


図 1. PSB3 の異性化経路

【理論】電氣的に中性な直方体のセルを考える。はじめに系を 3 つの層に分割する(図 2)。A と B は粒子を表し、各粒子の電荷と座標をそれぞれ q_A と q_B 、 \mathbf{r}_A と \mathbf{r}_B とおく。PBC では系全体のエネルギーは

$$U = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{q_A q_B}{r_{AB}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{N} \neq \mathbf{0}} \sum_A \sum_B \frac{q_A q_B}{r_{ABN}}$$

と定められる。ここで、 \mathbf{N} はセルの格子ベクトルであり、 \mathbf{r}_{ABN} は粒子 $A \in R$ と $B \in I$ の距離、すなわち $\mathbf{r}_{ABN} = |\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A - \mathbf{N}|$ である。第 1 項は有限のクラスターモデルからのエネルギーの寄与であり、A と B は R に

属す($A, B \in R$)。この項を従来の ONIOM 法の表式で置き換える。一方、第 2 項は Image 層からの寄与であり、この部分は Ewald 和法により求めた静電相互作用から、 $\mathbf{N} = \mathbf{0}$ の項を除くことにより求める。非断熱分子動力学計算には朱-中村 Trajectory surface hopping(ZN-TSH)法[5]を用い、各時刻での非断熱遷移確率の計算と MD の実行のために ONIOM-PME 法を ZN-TSH 法に適用する。

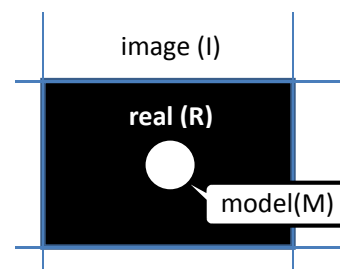


図 2. PME-ONIOM 法における系の 3 層への分割

【計算方法】PME-ONIOM 法において QM 計算と MM 計算を統合するためのインターフェースとして Gaussian 09 プログラムパッケージを使用した。実際の QM 計算については MOLPRO 2012.1 量子化学計算プログラムパッケージを使用した。QM 計算は状態平均完全活性空間(6e,6o)自己無撞着場(SA-CASSCF)法を用い、基底関数には MIDI4*を使用した。MM 層の計算は general AMBER force field(GAFF)を用い、制限静電ポテンシャル(RESP)法により得られた電荷を使用した。分子力場の作成は AMBER 9 プログラムパッケージから使用できる ANTECHAMBER を使用した。非断熱 PME-ONIOM-MD シミュレーションは NVE アンサンブル条件下で行った。

ZN-TSH 法による MD 計算における初期座標は予め AMBER プログラムパッケージを用いて行った MD シミュレーションの最終構造を使用した。初期運動量は 300 K の Maxwell 分布に従う乱数により決定した。各時刻でのポテンシャルエネルギーと力は前述した PME-ONIOM 法により、非断熱結合要素の計算は ONIOM 法によりそれぞれ求めた。核座標の時間発展は時間刻みを 0.5 fs とする速度 Verlet 法により、異性化が終わるか 10 ps が経過するまで行った。

【結果と考察】2 つの異なる非断熱遷移の経路が発見された。1 つは C1-C2=C3-C4 の回転を伴うもの(channel 1)であり、他方は H-N=C1-C2 の回転(channel 2)によるものであった。 S_1 状態に残っている古典軌道の数と、channel 1 及び channel 2 を経由し非断熱遷移した古典軌道の数を図 3 に示した。 S_1 状態に残っている古典軌道の数に二重指数関数

$$y = N_1 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,1})}{t_{2,1}}\right) + N_2 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,2})}{t_{2,2}}\right)$$

に最小二乗法にあてはめ、PSB3 の溶液中における S_1 状態の寿命を計算した。ここで N_1 と N_2 は channel 1, 2 の古典軌道の数であり、10 ps 経過した後の古典軌道を実際に数え、 $N_1=16$ 、 $N_2=32$ とした。また、 $t_{1,1}$ と $t_{1,2}$ は各 channel の待ち時間、 $t_{2,1}$ と $t_{2,2}$ は時定数を表しており、我々は寿命を $t_{1,1}+t_{2,1}$ 及び $t_{1,2}+t_{2,2}$ により定めた。その結果 channel 1 と channel 2 の寿命はそれぞれ 3.902 ps と 75.93 fs であった。この結果は El-Sayed らにより測定された C=C 回転の寿命 3.5 ps[4]とよく一致し、また、短い方の寿命は同じく El-Sayed らにより測定された速い時定数 90 fs とよく一致した。比較のために PME 法の代わりに minimum-image 法を用いて計算した結果、C=C 回転の寿命は 0.3685 ps であり、C=N 回転の寿命は 54.02 fs であった。この結果は Ewald 和法が非断熱遷移の計算に必要であることを示している。

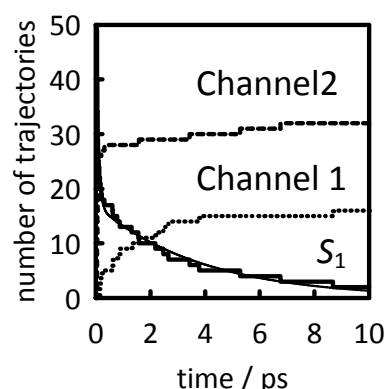


図 3. 各 channel を通過して非断熱遷移した古典軌道と、 S_1 にある古典軌道の数随時間変化

【参考文献】

- [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] H. Kandori, H. Sasabe, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 126-172 (1993).
- [4] S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **100**, 18586-18591 (1996)
- [5] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition, World Scientific, Singapore, 2012.