

【序】非断熱遷移は原子核の運動に伴い電子状態が変化する現象であるが、その振る舞いは気相中と溶液中で異なる可能性がある。たとえば、哺乳類の網膜に含まれるタンパクであるロドプシンはレチナールを吸光部位に持ち、それは非断熱遷移を経由し光異性化することが知られている。ところが、レチナールの異性化の速度はタンパク中、気相中に比べ溶液中において遅くなることが知られており[1,2]、実験、理論の両面から研究が進められている。また、その非断熱遷移に関与する部分だけをモデル化した(Z)-penta-2,4-dieniminium cation(PSB3)も理論的に研究されている。

非断熱遷移を扱う方法として非断熱遷移を朱-中村理論を用いた trajectory surface hopping(ZN-TSH)法がある。石田ら[3]は、諸熊らにより提案された量子化学計算(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[4]を ZN-TSH 法[5]に適用することでレチナールのタンパク中での非断熱分子動力学計算を行っている。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

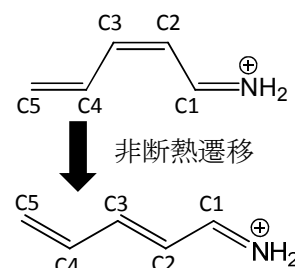


図 1. PSB3 の異性化の例

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、簡易的な方法として minimum-image 法が、優れた方法として Ewald 和法、及び particle-mesh Ewald 和(PME)法[6]が提案されている。ONIOM 法を PBC に対して拡張することにより、溶液中での非断熱遷移の計算が可能になる[7]。

【理論】エネルギーの計算を例に説明する。周期境界条件の中心に位置する単位セルに関しては通常の ONIOM 法と同様である。その外側に位置するレプリカと中心のセルとの相互作用は、はじめに PME 法を用いて全体のエネルギーの計算を行い、中心の単位セルのエネルギーを前述の ONIOM 法により求めたエネルギーで置き換える(PME-ONIOM)。minimum-image を用いた方法でも同様である(MI-ONIOM)。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 PME-ONIOM 法を ZN-TSH 法に適用する。

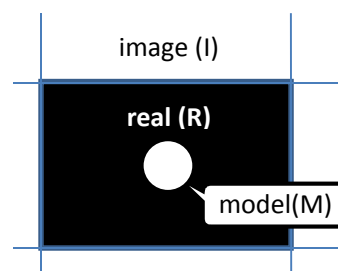


図 2. PME-ONIOM 法における系の 3 層への分割

【計算方法】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)、及び

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、PME-ONIOM-MD 中での MM 層の計算は当研究室で開発したプログラムを用いて行った。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。得られた結果は PME の部分を minimum-image 法で求めた結果と比較した。また、QM 計算を second-order perturbation theory for multi-state multi-reference complete active space (MS-MR-CASPT2)法に置き換えて計算した結果とも比較した。

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数を二重指数関数

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

に最小二乗法を用いてあてはめ、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、異性化後の古典軌道を実際に数え、 $N_1=15$ 、 $N_2=35$  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、寿命は  $t_{1,1}+t_{2,1}$  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 3.483 ps と 81.74 fs であった。minimum-image 法を用いて計算した結果では、C=C 回転の寿命は 0.4642 ps であり、C=N 回転の寿命は 91.43 fs であった。この結果は PME 法と Minimum-image 法の違いが非断熱遷移の計算において、顕著な違いを生み出すことを示唆しており、溶媒和の慎重な取り扱いが必要であることを示している。なお、CASPT2 を用いた計算では 135.9 fs と 49.12 fs であった。

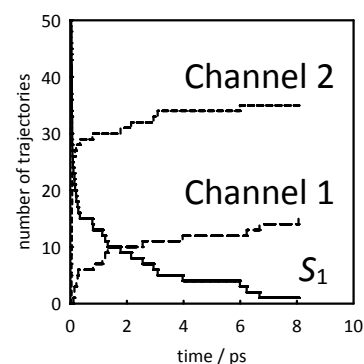


図 3. 各 channel を通過して非断熱遷移した古典軌道と、 $S_1$  にある古典軌道数の時間変化

#### 【参考文献】

- [1] H. Kandori, H. Sasabe, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 126-172 (1993).
- [2] S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **100**, 18586-18591 (1996)
- [3] Wilfredo Credo Chung, Shinkoh Nanbu, and Toshimasa Ishida, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 8009-8023 (2012)
- [4] L. W. Chung, H. Hirao, X. Li, K. Morokuma, *WIRES Comput. Mol. Sci.* **00**, 1-24 (2011).
- [5] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, World Scientific, Singapore, 2012.
- [6] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089-10092 (1993).
- [7] O. Kobayashi, S. Nanbu, *Chem. Phys.* submitted.