

液体界面の計算分子科学 (東北大院理, 京大 ESICB) 森田 明弘

Computational Molecular Science for Liquid Interfaces
(Dept. of Chemistry, Tohoku Univ. and ESICB, Kyoto Univ.) Akihiro Morita

0. 序

液体の界面は、気-液、液-液、固-液を含めて様々であり、我々の身近な化学現象に関わる多くの例をあげることができる。実際にこれまでも界面・コロイド化学や電気化学、分析化学、大気化学などの分野で、盛んに研究されてきた対象である。しかし我々分子科学者からみると、液体界面の化学は意外なほど未開拓であった。その最大の理由は、液体界面を分子レベルで選択的に観測できる手法が非常に乏しいため、原子・分子の振る舞いを精密に追跡しようとする分子科学の俎上に載せにくかったことが大きい。そのため、分子シミュレーションなど計算化学による解明が特に求められてきたと言える。本講演では液体界面への我々の近年の研究を、2つの観点から紹介する。

1. 和周波発生分光との協力による界面構造とスペクトルの解明

液体界面の実験的な観測は比較的遅れていたが、近年では液体界面をシャープに捉える分光手法が発達してきた。とくに和周波発生分光は液体への適用範囲が広く、理想的な界面選択性をもって測定することが可能であり、液体界面の豊富な分子情報をもたらしてきた。和周波発生分光と分子シミュレーションは、それぞれ実験計測と理論計算で液体界面を解明しうる代表的な手法である。我々は和周波発生分光を分子シミュレーションによって解析する新たな理論手法を開発した。両者の手法を相補的に組み合わせることによって、単独の手法だけでは届かないレベルの精密な知見を明らかにできることを示してきた。

本講演では、我々が開発した和周波発生分光の理論計算手法や分子モデリングについて解説するとともに、液体界面の構造と和周波スペクトルに関してこれまでに明らかにされてきた応用例を紹介する[1-3]。

(1) **液体界面構造**： 水表面での水素結合ネットワーク、電解質水溶液表面における多様なイオン分布や電離平衡、水 - 有機溶媒の界面構造、有機分子界面の配向、フェルミ共鳴をもったアルキル基を含む有機分子の振動解析

(2) 和周波発生分光の解析： 和周波スペクトルの界面感度、赤外・ラマン分光と和周波発生分光との共通点と相違点、非線形感受率の位相と振幅、界面对称性の破れと四重極成分、偏光依存性に基づく分子配向解析の意味づけ

2. 液液界面でのイオン移動の機構

上のように液体界面の構造が分子レベルで明らかになると、その化学現象を新たに捉えることが可能となる。液体界面の基本的な機能である物質移動の典型例として、液液（水 - 油）界面におけるイオン移動の機構を研究した[4,5]。

液液界面は広い空間スケールでのゆらぎを伴う柔らかな構造をもち、イオンが水相から界面を通過して油相に入る際には、水和した水を引き連れて“water finger”と呼ばれる独特の構造をつくることが理論計算より予想されている。我々はイオン輸送の際には water finger 構造の形成・切断の遷移が伴い、そこには 4 kcal/mol 程度の活性化障壁があることを明らかとした。近年の実測によれば、界面のイオン移動速度は拡散律速の予想よりも遅く、その理由は電気分析化学の分野で基本的な問題として残されていたが、その問題を分子レベルから解決した。

3. まとめと謝辞

液体界面の化学はこれまで分子科学以外の関連分野で多く研究対象とされ、現象論的な知見が蓄積されてきた。今後は分子科学による精密な理解に塗り替えていくことが可能な段階に達していると考えられる。計算化学としてみても、関連分野との境界領域にあるフロンティアを開拓できる余地が大きい。

本講演で紹介する研究は、森田研究室のメンバーおよび実験研究者との共同研究の成果である。理論計算では石山達也准教授（富山大）、実験では田原太平博士（理研）とその研究室メンバー、宮前孝行博士（産総研）、大内幸雄教授（東工大）、叶深准教授（北大）など多くの共同研究者に感謝申し上げる。また触媒・電池の元素戦略拠点および新学術領域「柔らかな分子系」の支援に感謝する。

4. 参考文献

- [1] Akihiro Morita, *Mol. Sci.*, **8**, A0070 (2014).
- [2] 石山達也、第 9 回分子科学討論会(2B13)、東京、2015.
- [3] Tatsuya Ishiyama, Takako Imamura, Akihiro Morita, *Chem. Rev.*, **114**, 8447 (2014).
- [4] 吉川信明、王聆鑑、森田明弘、第 9 回分子科学討論会(4B13)、東京、2015.
- [5] Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, Akihiro Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8022 (2015).

非経験的手法に基づく交換反発ポテンシャルの開発

(名大 WPI-ITbM) 横川大輔

Development of exchange repulsive potential on the basis of ab initio approach

(WPI-ITbM) Daisuke Yokogawa

【序論】近年の計算機の発達により、周りの環境を考慮した、より実在に近い系での量子化学計算が行われるようになってきた。特に溶液内での量子化学計算は、化学反応、光化学、生物学など様々な領域で必要とされている。そのような計算のほとんどは、着目する中心部分を量子化学計算で、周りの環境を古典的な手法で扱うようなハイブリッド法である。これらは、全分子を量子化学的手法で取り扱う必要がなく、溶媒分子を含めた非常に多くの分子を取り扱うことができることから、非常に多くの溶液内量子化学計算で用いられている。

そのようなハイブリッド法の精度を大きく左右するものが分子間ポテンシャルである。最も良く用いられているポテンシャルは静電項、反発項、分散項などの幾つかの項から成っており、それらは経験的もしくは非経験的に決定されている。静電項についてはこれまでに多くの検討がなされ、様々な計算プログラムを用いて決定することが出来ている。しかしその一方で、反発項についてはほとんど検討されておらず、多くの場合 Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルが用いられている。

LJ ポテンシャルは様々な原子種に対して経験的にパラメータを決定し、それらの組み合わせで分子間の相互作用を記述する。この手法は簡便で多くの系に適用されてきた一方で、パラメータが経験的に決められているが故に、電子状態に応じたポテンシャルになっていない。そのため、化学反応のように電子状態が大きく変化するような場合、適切なパラメータを準備することが困難であった。そこで、本研究ではこのような問題を克服するために、電子状態に応じて変化する交換反発ポテンシャルの開発を行った。

【方法】分子間摂動法(IMPT)に基づく交換反発エネルギー(E^{ER})は次のように 6 つの項の和で近似できる[1]。

$$E^{\text{ER}} = -\frac{1}{2}E^{[1]} + \frac{1}{2}E^{[2]} + \frac{1}{2}E^{[3]} - \frac{1}{4}E^{[4]} - \frac{1}{8}E^{[5]} + \frac{1}{2}E^{[6]}$$

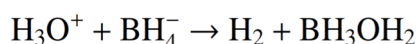
本研究では電子密度を Gauss 型の等方的な補助関数で展開することにより、各項を原子間距離にのみ依存する関数 E_{IJ} で近似した[2,3,4]。

$$E^{\text{ER}} \sim \sum_I^{N_A} \sum_J^{N_B} \left[-\frac{1}{2}E_{IJ}^{[1]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[2]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[3]} - \frac{1}{4}E_{IJ}^{[4]} - \frac{1}{8}E_{IJ}^{[5]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[6]} \right]$$

ここで、 N_A , N_B は分子 A, B を構成する原子数である。各項 E_{IJ} は量子化学計算で算出した分

子 A, B の電子密度を基に算出した。すべての計算は本手法を新たに組み込んだ GAMESS プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 本研究で開発したポテンシャルの有効性を示すために、次に示す水溶液中での化学反応に着目し、反応に伴う交換反発ポテンシャル変化を求めた。



本反応では、オキソニウムイオンのプロトンと水素化ホウ素イオンのヒドリドが反応し水素分子が生成される。この反応の進行度を表すために固有反応経路(IRC)に基づき解析を進めた。Fig. 1 に幾つかの IRC 座標(S)における構造を示した。以下では、Fig. 1 中の H_b と溶媒水分子の酸素原子(Ow)に着目して議論を行う。

反応の変化に伴う交換反発ポテンシャルの変化を議論するために、原子間の有効距離 $R5$ を次式により定義した。

$$E_{IJ}(R5) = 5.0 \text{ kcal/mol}$$

ここで E_{IJ} は交換反発エネルギーであり、 $R5$ の大きさで、着目する原子間の交換反発の強さを議論できる。Fig. 2(a) に反応に伴う $\text{H}_b\text{-Ow}$ 間の $R5$ の変化を示した。比較として、LJ ポテンシャルより求めた $R5$ についても示している。反応前と反応後の H_b はそれぞれプロトン、水素原子であり、このときの我々の手法で決定した $R5$ は、LJ ポテンシャルで求めたものとよく一致した。一方で、遷移

状態に近い $S=33.4$ 付近では、 $R5$ が大きく変動していることがわかる。この原因を調べるために H_b の有効原子半径を電子密度より算出したところ、Fig2(b) のように $S=33.4$ 付近で大きく変動していることが分かった。この有効原子半径と $R5$ が良い相関を示していることから、 $\text{H}_b\text{-Ow}$ 間の交換ポテンシャルは H_b 上の電子の増加に伴い変化することがわかった。このような交換反発の変化は、LJ ポテンシャルのような経験的ポテンシャルでは議論できない点である。発表では計算手法も含めて詳細に報告する予定である。

【参考文献】

1. N. Murrell and G. Shaw, *J. Chem. Phys.* **46**, 1768 (1967).
2. D. Yokogawa, *Chem. Phys. Lett.* **515**, 179 (2011).
3. D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.* **137**, 204101 (2012).
4. D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.* **142**, 164109 (2015).

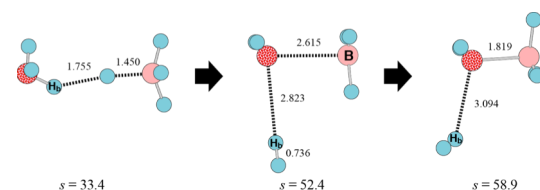


Fig. 1. Geometries at $S = 33.4$, 52.4 , and $58.9 \text{ amu}^{1/2} \text{ bohr}$.

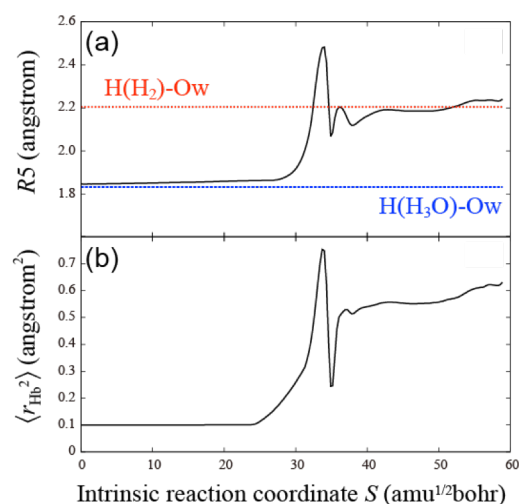


Fig. 2. (a) Radius $R5$ about $\text{H}_b\text{-Ow}$ and (b) distribution $\langle r_{\text{H}_b}^2 \rangle$.

溶液中の振動差スペクトルの効率的な計算方法

(*東北大院・理、**京都大学触媒・電池元素戦略ユニット)

○城塚 達也*, 森田 明弘*, **

Efficient calculation of vibrational difference spectra in solution

(*Graduate School of Science, Tohoku University, **ESICB, Kyoto University)

○Tatsuya Joutsuka*, Akihiro Morita*, **

【背景】 赤外分光やラマン分光などの振動分光は、観測されたシグナルを振動数領域で様々なバンドに分解し、分子振動を解析するのに広く用いられる。しかし、それらのバンドが重なってしまうと解析は難しくなるが、その困難を克服するためにしばしば差スペクトルが用いられる。差スペクトルとは系の状態が変化するとき、変化前と変化後の 2 つのスペクトルの差であるが、系の変化に関する振動成分にのみピークが現れるため興味のある分子振動のみ解析できる。差スペクトルは水溶液[1]や界面[2]や生体系など幅広い領域で応用されている。しかし、系の変化が小さい時、差スペクトルの強度が相対的に非常に小さいためシミュレーションを用いて高い精度で差スペクトルを計算するのはほとんど不可能だった。

【手法】 そこで本研究では、分子動力学法 (MD) により差スペクトルを計算する理論と効率的な計算方法を提唱し[3]、純水に応用した。まず一般に、物理量 B (双極子モーメントなど) に対する差スペクトルの時間相関関数 ($\Delta C(t)$) の表式は分布関数 ρ を用いて

$$\Delta C(t) = \int d\Gamma \rho \text{Bexp}(iL_t)B - \int d\Gamma \rho_0 \text{Bexp}(iL_0 t)B$$

と表される。ここで、 Γ は位相変数 (座標と運動量) で L はリウヴィル演算子であり、 ρ_0 と L_0 は変化前に ρ と L は変化後に対応する。この $\Delta C(t)$ は第 1 項と第 2 項を別々の MD シミュレーションを実行し差分をとれば計算でき、この方法を数値差分法と呼ぶことにする。しかし、このままだと収束するまでにかなりのシミュレーション時間を要する。よってこの $\Delta C(t)$ を

$$\Delta C(t) = \int d\Gamma (\rho - \rho_0) \text{Bexp}(iL_0 t)B - \int d\Gamma \rho B [\exp(iL_t) - \exp(iL_0 t)]B$$

と変形することにより計算を効率化し、この方法を解析的な手法と呼ぶことにする。第 1 項は配置項と呼び第 2 項は時間発展項と呼ぶ。この詳細な表式などは当日発表する予定であるが、この定式化により大きなバックグラウンドに埋もれたスペクトルの差を計算するのではなく、スペクトルの差そのものを直接計算することが可能となった。

【計算】 本手法を 100 個の水分子からなる純水に適用した。水の分子モデルは分極モデル[4]を用いて MD シミュレーションを行った。1 分子のレナードジョーンズパラメーター ϵ を 1% 増加させた場合 (ii) 水 1 分子を HOH から HOD に変えた場合 (iii) 温度を 300K から 303K に 1% 上げた場合の 3 つの摂動に対して計算を行った。また、速度の自己相関関数 (上式で $B = v$ (速度) の場合) のフーリエ変換 (振動差スペクトル) を数値差分法と比較することにより本手法の計算精度と効率を検証する。

【結果】 振動差スペクトルを図 1 (i-iii) に示す。この (i-iii) は上記の変化させるパラメーターの種類に対応する。差スペクトルの相対強度は、元のスペクトルと比べて $10^{-2} \sim 10^{-4}$ のオーダーである。赤線が数値差分法による計算結果で、黒線が解析的な手法による結果である。両者の結果が (i-iii) いずれの場合も良く一致していることから、解析的な手法は十分に正確な差スペクトルを計算出来ることが分かる。また、緑線と青線は時間発展項と配置項を示す。更に、図 2 に図 1 における本手法によるシミュレーション時間の高速化をログスケールで示す。高速化は T (数値差分法) / T (本手法) (T は収束までにかかるシミュレーション時間) とする。図 2 から本手法によるシミュレーション時間の高速化は 100 倍から 1000 倍のオーダーになることが分かった。

【References】

- [1] J. G. Davis, K. P. Gierszal, P. Wang, D. Ben-Amotz, *Nature* **491**, 582-5 (2012)
- [2] A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15033-15039 (2013).
- [3] S. Sakaguchi, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **140**, 144109 (2014); *ibid* **141**, 149901 (2014).
- [4] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).

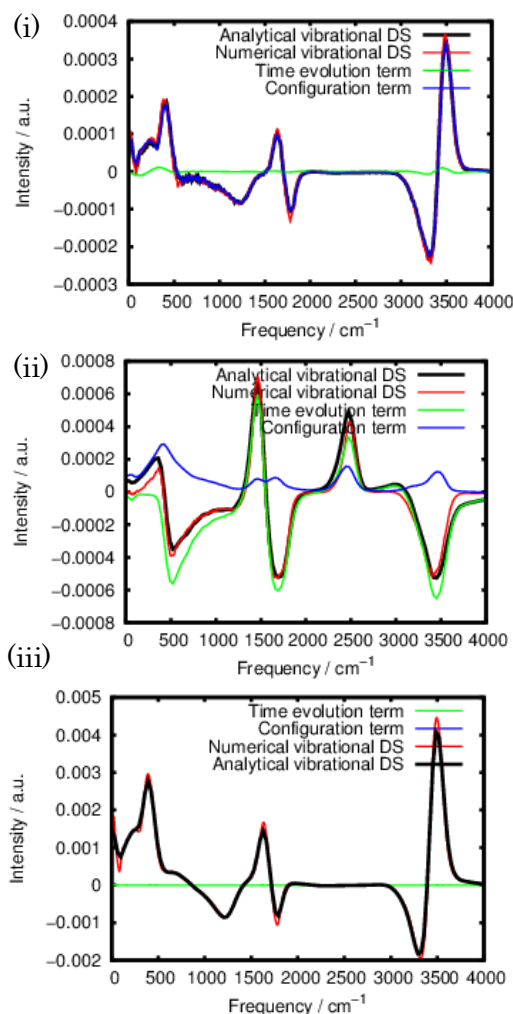


図 1 (i) レナードジョーンズパラメーター (LJ) ϵ (ii) 質量 (iii) 温度の変化に対する振動差スペクトル。縦軸は強度で数値差分法 (赤) と本手法 (黒) を示す。緑線と青線は時間発展項と配置項を示す。

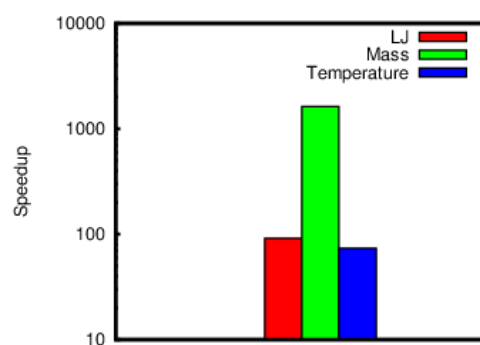


図 2 図 1 における本手法によるシミュレーション時間の高速化。縦軸はログスケール。

電荷移動錯体の引力の原因： ベンゼンと *p*-ベンゾキノンの分子間相互作用の解析

(産総研) ○都築誠二, 小野泰蔵

Origin of attraction in electron-donor-acceptor complex:
Analysis of intermolecular interactions of benzene-*p*-benzoquinone cluster
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

○Seiji Tsuzuki, Taizo Ono

【序】

ベンゼンなどの電子供与体と *p*-ベンゾキノンの電子受容体の間には電荷移動が原因の引力が働き、電荷移動錯体を生成すると言われている。一方、最近の *ab initio* 分子軌道法を用いた芳香族分子の分子間相互作用の解析からは分散力が引力に大きく寄与しており、静電力も引力に寄与する場合のあることが報告されている。たとえばベンゼンやナフタレン二量体では引力の大部分は分散力である。ベンゼンとベンゾキノンのような芳香族分子からなる電荷移動錯体の場合も分散力や静電力が引力に寄与していると考えられる。しかし、電荷移動力などの軌道間の相互作用の引力への寄与と分散力、静電力などの引力への寄与のいずれが電荷移動錯体の引力の主な原因になっているか、その詳細は明らかではない。そこで、*ab initio* 分子軌道法によるベンゼンと *p*-ベンゾキノンの相互作用エネルギーの解析を行った。また、静電力、分散力、軌道間の相互作用の寄与についても解析したのでその結果を報告する。

【方法】

分子軌道法計算には Gaussian 09 プログラムを用い、MP2/cc-pVTZ レベルで分子間相互作用エネルギー (E_{total}) を計算した。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。静電エネルギー (E_{es}) はモノマーの電子状態から計算した distributed multipole の相互作用として計算した [1]。誘電分極による引力の寄与である誘起エネルギー (E_{ind}) は distributed multipole の作る電場と原子の分極率から計算した [2]。HF 法で計算される相互作用エネルギー (E_{HF}) は大部分が静電力、誘起力と軌道間の相互作用なので、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) は $E_{\text{short}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{es}} - E_{\text{ind}}$ として計算した。また、電子相関の寄与 ($E_{\text{corr}} = E_{\text{total}} - E_{\text{HF}}$) は大部分が分散力である。

【結果と考察】

ベンゼンと *p*-ベンゾキノンのクラスタの構造最適化を行ったところ、安定構造は図 1 に示すようなずれた平行配置となった。安定構造では 2 つの分子の重心を結んだ直線と芳香環のなす平面の角度 (θ) は 68° であった。 θ の値を固定し、2 つの分子の重心間の距離 (R) を変えて計算した分子間相互作用エネルギー (E_{total}) の変化を図 1 に示す。計算された分子間相互作用ポテンシャルは $R = 3.4 \text{ \AA}$ でポテンシャル極小点を持つ。ポテンシャル極小点で計算された分子間相互作用エネル

ギーは 6 kcal/mol を越えており、かなり強い引力が働いている。計算されたポテンシャルは分子間距離が長くなった場合に分子間に働く引力が徐々に減衰することを示している。軌道間の相互作用のような短距離力は軌道の重なりが原因であり、相互作用の強さは軌道の重なりの大きさにほぼ比例する。このため、短距離力の強さは距離が長くなると急激に減衰し、遠距離では働かない。一方、静電力や分散力のようなクーロン力が原因の長距離力の強さは分子間距離のべき乗に反比例し、徐々に減衰する。計算されたベンゼンと *p*-ベンゾキノンからなるクラスターの分子間相互作用エネルギーの距離依存性は、分子間に働く引力の主要部分が軌道間の相互作用のような短距離力ではなく、静電力や分散力のような長距離力であることを示唆する。

計算された静電力 (E_{es})、誘起力 (E_{ind})、軌道間の相互作用の寄与 (E_{short}) と電子相関の寄与 (E_{corr}) を図 1 に示す。静電力、誘起力の引力への寄与は小さい。一方、 E_{corr} の引力への寄与は極めて大きく、引力の大部分は分散力である。また、軌道間の相互作用は全体では斥力となっており、引力としては働いていない。電荷移動錯体では吸収スペクトルの変化が軌道間の相互作用の存在を示唆することから、軌道間の相互作用が引力の原因であるとしばしば説明されてきた。だが、計算結果は、分散力がベンゼンと *p*-ベンゾキノンの間に働く引力の主な原因になっており、軌道間の相互作用は全体としては引力として働いていないことを示している。これらの結果は軌道間の相互作用が存在しても、必ずしも軌道間の相互作用が引力の主な原因になるとは限らないことを示している。

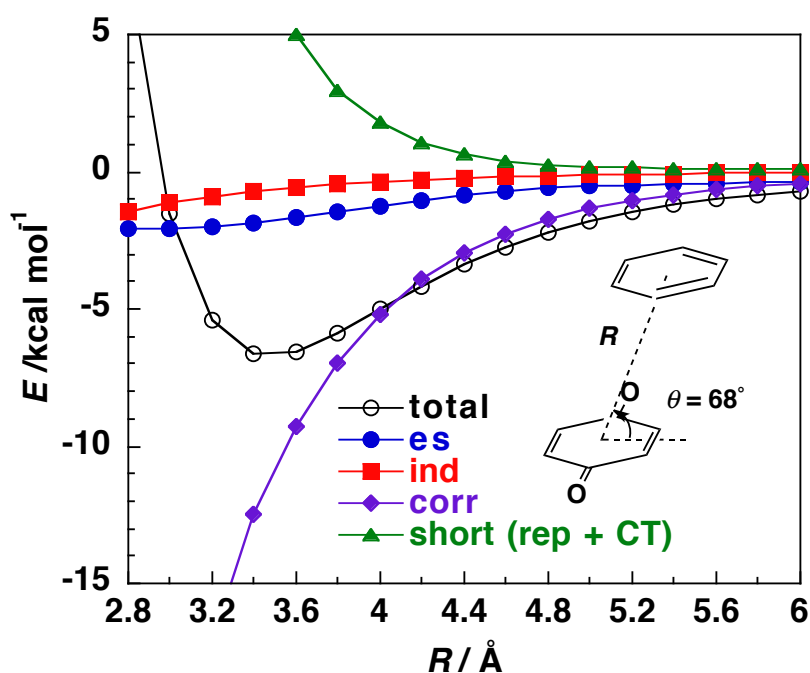


図1 ベンゼンと *p*-ベンゾキノンの相互作用エネルギー (E_{total})と静電力(E_{es})、誘起力(E_{ind})、分散力(E_{corr})、軌道間の相互作用(E_{short})の寄与

【文献】

- [1] A. J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.*, **56**, 1047 (1985).
- [2] A. J. Stone, *Mol. Phys.*, **56**, 1065 (1985).

力学と統計力学の混合表示による凝縮相反応論の試み：
エントロピー汎関数による枠組み

東大院総合文化 ○高塚和夫，松本健太郎

Chemical reaction dynamics in condensed phases
in a mixed dynamical and statistical representation in terms of entropy functional

(Univ. Tokyo) ○Kazuo Takatsuka and Kentaro Matsumoto

【目的】 本研究では，我々が築いてきた非断熱電子動力学を含む気相化学反応動力学理論 [1] や多体量子動力学 [2] を凝縮相（特に溶液や固体表面）に埋め込むための理論を準備する．それを通して，動力学と統計力学の関係を理解することに寄与したい．

【序論】 わが国には世界に冠たる溶液論，液体内反応論，関連する統計理論，分子動力学法（MD）など研究がある．代表例として，森-Zwanzig の理論，大峯らの動的液体構造論や RISM-SCF 法 [3] を挙げておきたい [4]．この方法も含めて，自由エネルギーの計算方法の発展 [5] もあり，最近では液体内での平衡系あるいはそこへの緩和の諸現象の「分子論的研究」が計算機のレベルで実現されてきている．その中で，長岡ら [6] と Yang ら [7] は，溶液内化学反応を平衡に緩和していく過程とみなして興味深い方法論を提案している： Q_1 , Q_2 をそれぞれ，溶質（反応系）と溶媒の座標だとして，以下のような擬分配関数を考える

$$Z(Q_1) = \int \exp(-\beta V(Q_1, Q_2)) dQ_2, \quad (1)$$

ここで， $\beta = 1/k_B T$ で， T は温度， k_B はボルツマン定数．この $Z(Q_1)$ を擬自由エネルギーに変換する，

$$A(Q_1) = -k_B T \log Z(Q_1). \quad (2)$$

溶質は，この擬自由エネルギー曲面上を，次の式に従って down-hill path を描きながらその最小値へ駆け下る，

$$-\frac{\partial A(Q_1)}{\partial Q_1} = \frac{1}{Z(Q_1)} \int \left[-\frac{\partial V(Q_1, Q_2)}{\partial Q_1} \right] \exp(-\beta V(Q_1, Q_2)) dQ_2 = \left\langle -\frac{\partial V(Q_1, Q_2)}{\partial Q_1} \right\rangle_{Q_2}. \quad (3)$$

この理論は，液体内反応は量子化学的ポテンシャルエネルギー面ではなく，自由エネルギー面を緩和していく，という魅力的なアイデアを具体的に表現したものになっている．また，その有用性も明らかになっている．ただし，この理論では温度が外部から導入されるパラメータになっているので，反応により生成される温度場の変化や，温度勾配により駆動する動力学を扱うことは難しい．（固体表面上の原子クラスターの生成分解における反応熱による時空間温度揺らぎについては [8] を参照．）また，緩和した後の生成物の構造は別として，反応動力学経路や反応速度過程など，実時間かつ現実の非平衡動力学過程を追跡することは，スコ

ープの外に置かれている．このような問題意識の下に，以下のように簡単な定式化を行う．

【統計溶媒に埋め込まれた動力学】 上と同様に全体の座標を $Q = (Q^{(1)}, Q^{(2)})$ のように分ける．ここでは Q_2 は統計力学で扱う溶媒（統計的溶媒）を表し， Q_1 は溶質（反応系）と動力学的に扱う溶媒（動力学的溶媒）を同時に含むものとする．特に，溶媒が反応剤として反応自身に直接関与する反応をも想定している．運動量 $P = (P^{(1)}, P^{(2)})$ も同様に定義する．また，全系のハミルトニアンを $H = (P^{(1)2} / 2 + P^{(2)2} / 2) + V(Q^{(1)}, Q^{(2)})$ とし，相互作用は $V(Q^{(1)}, Q^{(2)}) = V^{(1)}(Q^{(1)}) + V^{(2)}(Q^{(2)}) + V^{(12)}(Q^{(1)}, Q^{(2)})$ と自然な分割を行う．巨視系全体はエネルギー E を保存するものとする．この座標系で以下の量を定義する：

$$\text{状態数汎関数} \quad \Gamma(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \equiv h^{-3N_2} \int \theta(E - H(Q, P)) dQ^{(2)} dP^{(2)} \quad (4)$$

$$\text{状態密度汎関数} \quad \Omega(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \equiv h^{-3N_2} \int \delta(E - H(Q, P)) dQ^{(2)} dP^{(2)} \quad (5)$$

$$\text{エントロピー汎関数} \quad S(\mathbf{X}) \equiv k_B \log \Gamma(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \quad (6)$$

これらから， $\partial S(\mathbf{X}) / \partial E = k_B \Omega(\mathbf{X}) / \Gamma(\mathbf{X}) = 1 / T(\mathbf{X})$ を通して温度時空間分布が得られる．ただし， $\mathbf{X} = (E, Q^{(1)}, P^{(1)})$ ． また， N_2 は統計溶媒の粒子数．これら諸量の定義により， Q_1 系内の分子に働く力に関して，次の恒等式を得る．

$$F_i^{(1)} = T(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} S(\mathbf{X}). \quad (7)$$

また，Helmholtz の A-関数（自由エネルギー）を $A(\mathbf{X}) = E - T(\mathbf{X})S(\mathbf{X})$ と拡張すると，

$$F_i^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} A(\mathbf{X}) - S(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} T(\mathbf{X}) \quad (8)$$

となり，緩和だけではなく実ダイナミクスを考える場合には，右辺第二項（第一項に拮抗する方向に働くことが多い）が必要である．

さらに，化学ポテンシャル汎関数

$$S_{N_2+\Delta N}(T, Q^{(1)}, P^{(1)}) - S_{N_2}(T, Q^{(1)}, P^{(1)}) \simeq -\frac{\mu(T, Q^{(1)}, P^{(1)}; N_2)}{T} \Delta N \quad (9)$$

を考えることで，理論的に統計溶媒の分子数が無限系（アボガドロ数系）に接続できる．定義されたこれらの諸量や関係式の物理的な意味内容については講演に譲る．原子クラスター中での分解反応の数値計算例を示しつつ，問題点等も議論したい．

[1] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, “*Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*”. (World Scientific, 2015).

[2] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (2014); 012109 (2014).

[3] “*Molecular Theory of Solvation -Understanding Chemical Reactivity-*” (F. Hirata Ed. Springer, 2003).

[4] 包括的な解説群として，「巨大分子系の計算化学」（大峯，高塚他編，化学同人，2012）．

[5] N. Matsubayashi and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000); **117**, 3605 (2002).

[6] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, and T. Yamabe, Int. J. Quantum. Chem. **70**, 95 (1998).

[7] Y. Zhang, H. Liu, and W. Yang, J. Chem. Phys. **112**, 3483 (2000).

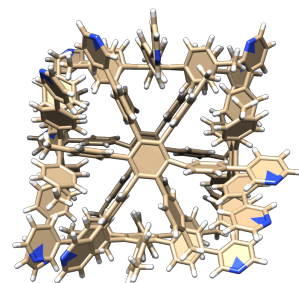
[8] S. Yaguma, K. Odagiri, and K. Takatsuka, Physica D **197**, 34 (2004).

溶液中ナノキューブ自己組織化過程の自由エネルギー解析

(京大院・理*、京大院・工**) ○山本武志*、佐藤啓文**

Free Energy Analysis on the Self-Assembly of Molecular Nanocube in Solution
(Kyoto University) ○Takeshi Yamamoto, Hirofumi Sato

【序】自己組織化は無機物や生体分子から人工的なシステムに至るまで幅広い分野で研究されている[1]。構成要素が特定の形を持つ会合体を形成する場合について、その自由エネルギーランドスケープを理論的に調べることは現在でも難しい課題である。例えばGrimmeらは電子状態理論と誘電体モデルを用いてmolecular tweezer系の溶液中束縛自由エネルギーの第一原理的な計算を試みている[2]。またFrenkelらはDNA brickの組み立て過程についてモデルに基づいた解析を行っている[3]。最近、平岡グループによってvan der Waals (vdW)相互作用を主な駆動力とするユニークな自己組織化系（ナノキューブ）が開発された[4]。この系のモノマーはdendrimer状の両親媒性分子であり、末端に3つのピリジンを持つことで極性溶媒への可溶性を上げている。これらのモノマーは純メタノール中では会合を起こさないが、25%含水メタノール中では自己組織化を起こしユニークなナノキューブ構造体を形成する[4]（右図）。本研究では、この系の組立て過程について自由エネルギーと駆動力の解析を行った。



【方法】まずナノキューブの構成要素（モノマー）間相互作用を電子状態計算(ref-vdw-df2汎関数を用いたDFT計算など）によって調べた。Gaussian basisに基づく量子化学の方法では、このような計算はbasis set superposition error (BSSE)の影響を非常に強く受けるため、ここではGBRV pseudopotentialと平面波基底に基づく完全基底極限での計算を行った。溶媒は分子力場(OPLS-AAモデル)で扱い、溶媒効果を表す溶媒和自由エネルギーは自由エネルギー摂動法とBennett Acceptance Ratio (BAR)法を用いてなるべく正確に計算した。その他の寄与（並進・回転エントロピーロスなど）はrigid-rotor-harmonic-oscillator (RRHO)モデルで近似的に評価した。

【結果】溶質の気相中束縛エネルギーが会合に対してどのように変化するかを図1に示す。横軸は会合の中間状態のラベルであり、1がmonomer、6がhexamer(=nanocube)に対応する。会合が進むにつれて束縛エネルギーが非常に大きな負の値（約-185kcal/mol）を取る事が分かる。これは主にモノマー間のvdW相互作用によるものであり、Gaussian basisを用いた先行研究[5]の結果と定性的に一致している。同図に並進・回転エントロピーによる自由エネルギー変化も示されているが、会合に伴うエントロピー減少によって100 kcal/mol程度のペナルティが発生している事が分かる。次に、会合に伴う溶媒和自由エネルギーの変化を図2に示す。純メタノール中では溶媒・溶質間のnonpolar (np)相互作用、静電(es)相互作用はともに会合を強く阻害する方向に働き、合計として84 kcal/molの自由エネルギー障壁を与えている。これはメタノールが溶質の溶媒露出表面

積を最大化させようとするためであり、モノマーへの分解を促進する結果となっている。一方、純水中では水の疎水性相互作用によってnonpolar項の寄与がわずかに負となる。しかし静電相互作用が依然として正のバリアを与えるため（ピリジンの静電的溶媒和を好む事が理由）、全体としてはやはり会合を阻害する結果になっている。上記全ての項を考慮して得られた全会合自由エネルギー変化を図3に示す。横軸は溶媒中のメタノールモル分率であり、0.0は純水、1.0は純メタノール溶媒に対応する。モル分率が1.0から減少するにつれて全自由エネルギー変化が正から負へ変化するが、これは水の添加によってモノマー⇒ナノキューブの熱力学的遷移が起こる事に対応していると考えられる。さらに、関連する中間体の安定性解析を行った結果、スタック型構造がL字型構造より不安定であること（疎水相互作用による推測と逆）、それがモノマーの特徴的な化学的構造に由来すること、また一義的なナノキューブ構造形成に役立つ事などが示唆された。

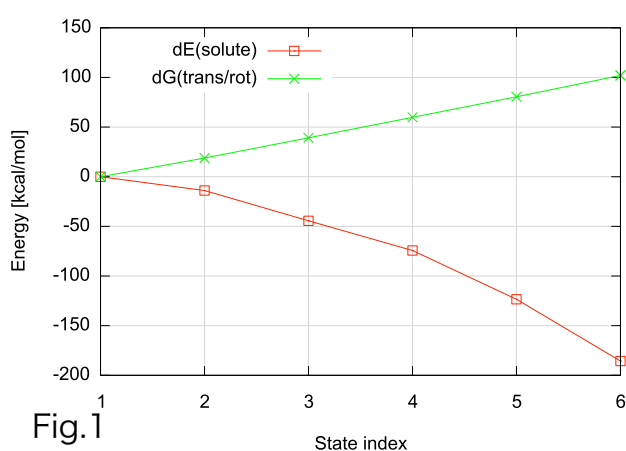


Fig.1

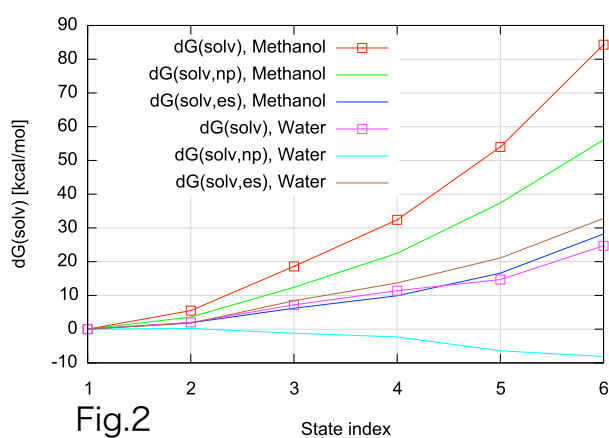


Fig.2

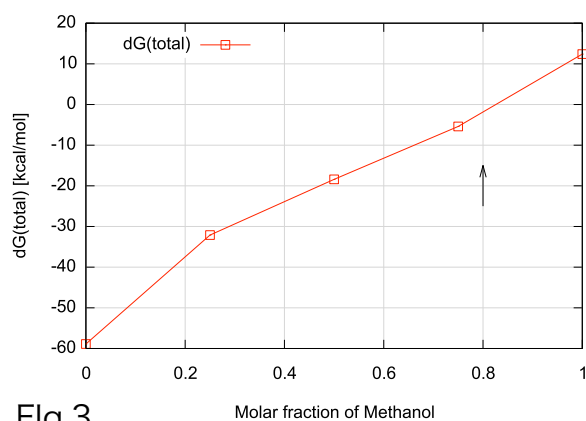
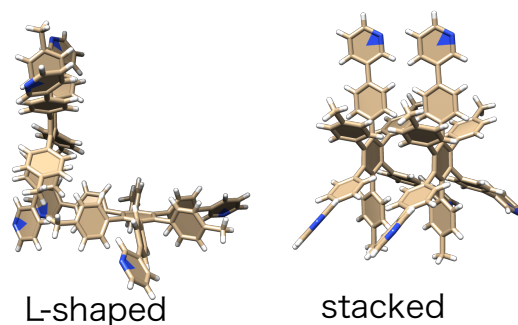


Fig.3



- [1] G.M. Whitesides, B. Grzybowski, Science 295, 2418 (2002)
- [2] S. Grimme, Chem.Eur.J, 18, 9955 (2012); Chem.Comm. 51, 1764 (2015)
- [3] D. Frenkel et al, JCP 142, 021101 (2015); PRL 112, 238103 (2014)
- [4] S. Hiraoka, M. Shionoya, et al, JACS 130, 14368 (2008); JACS 132, 13223 (2010); Angew.Chem.Int.Ed. 48, 7006 (2009)
- [5] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, Theor.Chem.Acc. 130, 1055 (2011)

1E18

歯車状両親媒性分子とそのナノキューブにおける置換基効果と溶媒効果

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合文化**, FOCUS***)

○増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

Theoretical analysis of dynamic feature for self-assembled nanocube in aqueous methanol solution

(Yokohama City Univ.*, The Univ. of Tokyo**, FOCUS***)

○ Takako Mashiko*, Shuichi Hiraoka**, Umpei Nagashima***, Masanori Tachikawa*

【序】平岡らは、歯車状両親媒性分子(1: R=CH₃)が一義的に立方体のナノキューブ(1₆)に自己集合するが、CH₃基を全てH原子に置換した分子(2: R=H)は自己集合しないこと(Fig. 1), また、分子 1 は25%含水メタノール溶媒では自己集合するが、メタノール純溶媒での分子 1 や2 は自己集合しないこと、水溶媒では溶解度の問題からナノキューブの測定が困難であることを実験的に見出した[1, 2]. 小関らは分子軌道および分子動力学

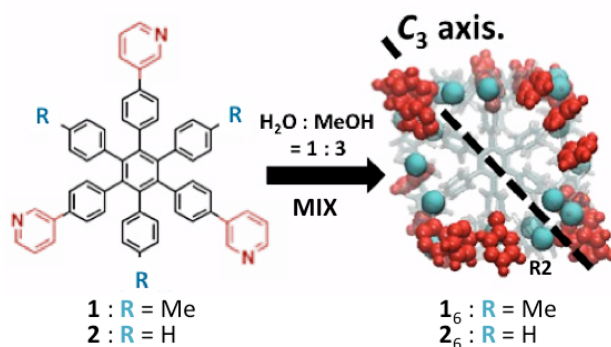


Fig. 1 メチル基をもつ歯車状両親媒性分子(1)の25%含水メタノール溶媒中にてC₃対称軸を持つナノキューブ(1₆)に自己集合する。ここで、赤で示したのが3-ピリジル基、シアンで示したのが置換基Rである。

(MD)計算により、孤立ナノキューブ1₆と2₆の安定性を議論した[3, 4]. その結果、分子軌道計算から、分子間においてはπ-π相互作用よりもCH-π相互作用が強く、1₆は2₆に比べてエネルギー的に安定であることが分かった[3]. また、MD計算により、1₆, 2₆共に温度上昇に伴って内部体積が大きくなるが、1₆は2₆よりもより高温領域でもナノキューブ構造を維持できることを明らかにした[4].

一方我々は、水およびメタノールの純溶媒中のナノキューブの安定性を、MD計算によりそれぞれ議論してきた[5, 6]. その結果、水溶媒中のナノキューブでは、3-ピリジル基の三重スタッキングと置換基の揺らぎが1₆よりも2₆の方が大きいこと[5], メタノール溶媒中ではメタノール溶媒分子がナノキューブに溶媒和することでナノキューブ2₆が崩壊することを報告した[6]. そこで本研究では、MD計算を用いて、実験と同一条件である25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブ1₆の安定性に関する研究を行った。

【計算の詳細】 ナノキューブ **1₆** に対する MD 力場には General AMBER force field (GAFF) を、電荷は RESP 電荷を使用した。気相中で最適化した **1₆** の周囲に SPC/E 水溶媒と ff99SB メタノール溶媒からなる 25% 含水メタノール溶媒を配置し、溶媒のみ構造最適化を行った。次に、周期境界条件のもとで溶媒の密度を実験値に合わせるように *NPT* 計算を行った。その後、本計算として、温度を 300 K に設定し、2 フェムト秒刻みで 1,000,000 ステップ (2 ナノ秒) の *NVT* 計算を実行した。なお計算には AMBER9[7] を用いた。以上の本計算を、全ての溶媒種において初期構造が異なる計算を 10 本実行した。

【結果】 Fig. 2 には、25% 含水メタノール混合溶媒の成分であるメタノール分子の炭素原子と酸素原子、水分子の酸素原子の分子 **1** に対する溶媒の空間分布関数(SDF)を示した。メタノール分子は分子 **1** の疎水面に対してメタノール分子の疎水基が囲い、分子全体が親水性

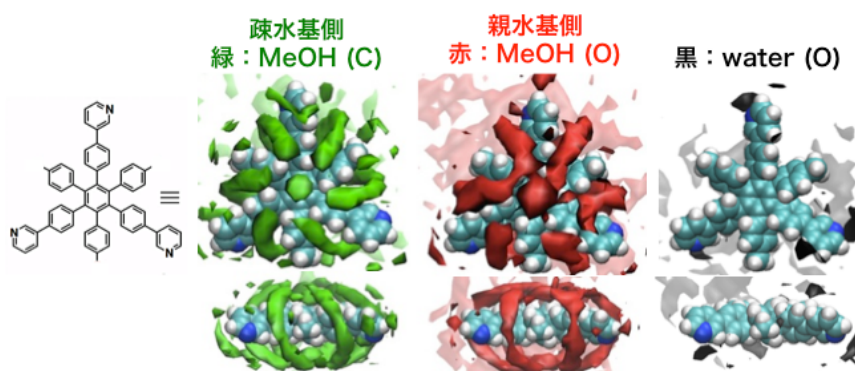


Fig. 2 25%含水メタノール混合溶媒中の分子 **1** に対する、混合溶媒の配位の仕方を SDF で記述した。緑で示したのがメタノール分子の炭素原子、赤で示したのがメタノール分子の酸素原子、黒で示したのが水分子の酸素原子の分布である。

を得ることで、水分子に溶解するということが分かった。水溶媒のみでは実験的に溶解できず、測定が困難であったが、このようにメタノール溶媒と混合することにより、溶解度の問題を克服することが出来たと考えられる。また、**1₆** と **2₆** を各種溶媒中での計算と比較すると、10 本中 **1₆** は全溶媒で構造を維持するが、**2₆** では大きく揺らぎ、水、混合、メタノール溶媒でそれぞれ 1, 7, 10 本のトラジェクトリが崩壊に至った。当日は溶媒が与える影響に関して、ナノキューブ **1₆**, **2₆** と溶媒分布に着目し、解析を行う。

【参考文献】 [1] S. Hiraoka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7006 (2009). [3] J. Koseki, *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 1055 (2011). [4] J. Koseki, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 10, 1002 (2012). [5] T. Mashiko, *et al.*, *Chem. Lett.*, 43(3), 366 (2014). [6] T. Mashiko, *et al.*, *Mol. Sim.*, 10, 845 (2015). [7] D. A. Case, *et al.*, AMBER9, 9th ed., University of California: San Francisco, (2006).

分子系の電子状態に対する高圧力の効果

(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、
³京大 触媒・電池元素戦略ユニット、⁴パルマ大学)
 ○福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}、Roberto Cammi⁴

High-pressure effects on the electronic structure of molecular systems

(¹Institute for Molecular Science, ²Research Center for Computational Science,
³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University,
⁴University of Parma)
 ○Ryoichi Fukuda^{1,2,3}, Masahiro Ehara^{1,2,3}, Roberto Cammi⁴

数 GPa オーダーの高圧力と光照射を組み合わせることで、これまでにない光化学が展開されている[1]。化学反応に対する圧力の効果は、凝集相における分子構造の自由度に対する制限として考察されることが多いが、多数のポテンシャルエネルギー面が反応メカニズムに關与する光化学反応においては、電子状態に対する圧力の効果が重要になるであろう。

小分子の光解離過程においては、平衡構造における Rydberg 状態が結合解離に従い反結合性 σ^* 軌道へと発展する場合があるため、Rydberg 励起が重要となる[2]。一方で、価電子励起と Rydberg 励起では圧力の効果に大きな違いがあるため[3]、高圧力下の光化学反応過程は、標準状態の反応過程と異なる可能性がある。これは、凝集相や高圧力下の化学を理解する上で重要な視点である。そこで、我々が最近開発した高圧力下にある分子の励起状態を記述する理論である PCM XP SAC-CI 法[3]を用いて、光解離過程における高圧力の効果を考察した。

PCM XP SAC-CI では、溶質分子のハミルトニアンに、連続体溶媒との静電的相互作用項(V_e)に加えて、溶質分子の電子とキャビティ表面との間のパウリ反発項(V_r)を考慮している。

$$H^{\text{PCM XP}}(\Psi) = H^0 + V_e(\Psi) + V_r \quad (1)$$

$$H^{\text{PCM XP}}(\Psi_{\text{SAC-CI}})|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle = E|\Psi_{\text{SAC-CI}}\rangle \quad (2)$$

統計熱力学で圧力は、自由エネルギー(G)を系の体積(V)で微分した量に負符号を付して表されるが、PCM XP SAC-CI では、系の体積と PCM キャビティの体積(V_c)を結び付け、

$$p = -\frac{\partial G_{\text{SAC-CI}}}{\partial V_c} \quad (3)$$

として表す。なお、本研究では、励起状態における静電的相互作用は、corrected linear response PCM SAC-CI 法[4]により考慮した。

フラン分子の光解離過程の断熱的ポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す。左が孤立分子の結果、右がシクロヘキサン中、12.3 GPa の圧力下の結果である。孤立分子の最低励起状態は 3s Rydberg であり、 π^* は 2 番目である。3s Rydberg と π^* 状態は C-O 距離 1.7 Å 付近で交差する。また、解離先で σ^* 励起へと発展し、基底状態と交差するポテンシャル曲線は、平衡構造では、3d Rydberg (3^1A_2) に相当する状態であった。この状態のエネルギーは高く、これを經由する解離過程は、途中でいくつもの交差点を經由することになる。このように、フラン分子

の光解離は、いくつかの電子状態に関わる複雑な過程である。

一方、圧力をかけると Rydberg 状態が高エネルギーにシフトするため、低エネルギー状態のポテンシャルエネルギー曲線は非常に単純になる。加えて解離途中の構造が溶媒効果により安定化するため、 π^* 状態に励起された分子は、ほとんどエネルギー障壁なしに σ^* 状態へと乗り替わり、スムーズに解離生成物へと至る。この PCM XP SAC-CI の結果は、高圧力下(3.5 GPa)では、フランの光解離を最低エネルギーの励起状態から起こすことができるという実験事実[5]を説明でき、圧力により光化学反応を制御することができることを示している。

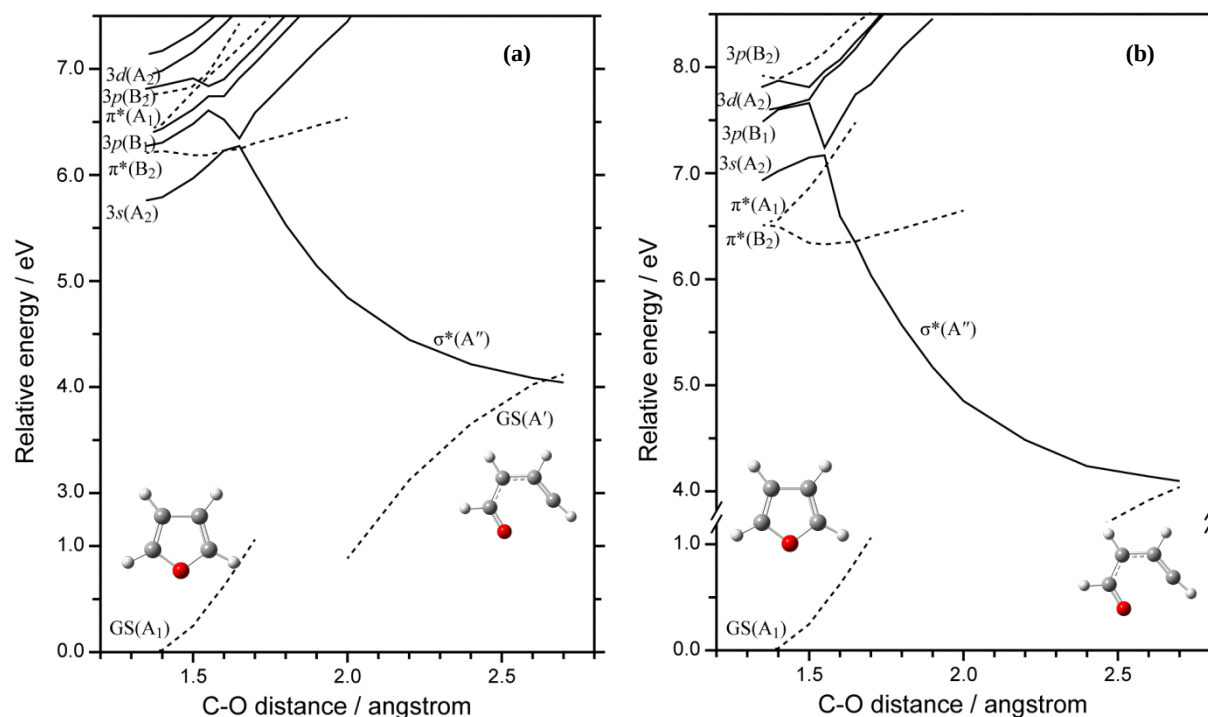


図 1. C-O 結合距離に対する断熱的ポテンシャルエネルギー曲線。(a) 孤立フラン分子 (b) シクロヘキサン中高圧力下のフラン分子。

- [1] R. Bini, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 95–101; W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3620–3642.
- [2] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *C. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1093–1100; M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, M. G. D. Nix, *Science* **2006**, 312, 1637–1640.
- [3] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 134, 2063–2076.
- [4] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 064114.
- [5] M. Santoro, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8321–8325.

第四級アンモニウムヒドロキシド触媒による CO₂ 固定化反応の理論的解析

(北大触セ¹, 岡大院自然科学²) ○大保 政貴¹, 中山 哲¹, 長谷川 淳也¹, 依馬 正²

Theoretical analysis of CO₂ fixation reaction by quaternary ammonium hydroxide catalyst

(Hokkaido Univ.¹, Okayama Univ.²)

○Masaki Ohbo¹, Akira Nakayama¹, Jun-ya Hasegawa¹, and Tadashi Ema²

【研究背景・目的】

第四級アンモニウム塩触媒を用いることによって、安価かつ簡単な条件で CO₂ を固定化する実験が岡山大学の依馬らにより報告された。これまでに我々は、第四級アンモニウム塩である tetrabutylammoniumhydroxide(TBAH)を用いた二酸化炭素固定化反応のメカニズムについて、密度汎関数理論(DFT)によりポテンシャルエネルギープロファイル求め、主要反応経路を特定した[1]。しかし、この触媒は大きく柔らかな構造を持つため、反応物や中間体に複数の安定構造が存在し、ポテンシャルエネルギーのみによる議論だけでは評価しきれない問題があることが分かってきた。そこで、本研究では、分子動力学(MD)法を用いて、反応過程における様々な分子構造の統計平均を取ることで、より現実に近い形で触媒反応を解析することを試みた。MD 計算から得られるトラジェクトリーを用いて自由エネルギープロファイルを評価し、シミュレーションにより観察されるコンホメーション変化や分子の動態から、ポテンシャルエネルギー面のみでは評価できない反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

【計算内容】

電子状態計算は DFT 法を用い、汎関数は ωB97XD、基底関数は 6-31G*を用いた。MD 計算は一定温度の条件で行い、温度は 120℃に設定した。自由エネルギーに関しては、反応座標を拘束する blue moon ensemble 法を用いて評価した。電子状態計算は Gaussia09 プログラム、MD 計算は in-house のプログラムを使用した。

【結果と考察】

各反応の中間体と遷移状態のポテンシャルエネルギーから得られた、主要反応経路を図1に示す。この反応では、RからI1に至る開環反応で酸素上に負電荷が現れる。これを触媒の正電荷が安定化するようなコンホメーション

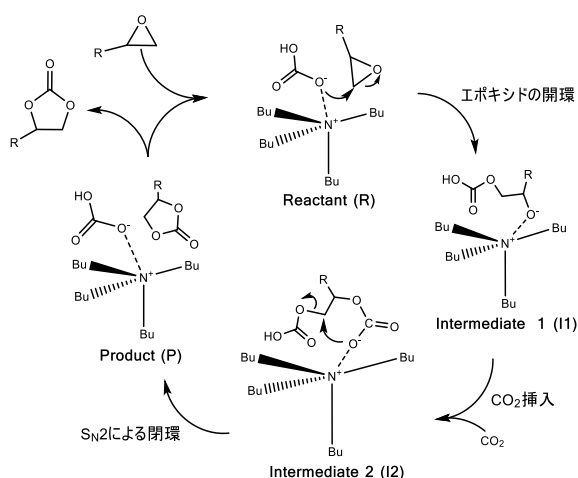


図1. 二酸化炭素固定化反応における主要な反応経路

ン変化がみられ、各反応ステップでも同様の変化があり、基質における負電荷を安定化するという触媒の役割が明らかになった。Bu基のような比較的長鎖のアルキル基が、アニオン結合サイトとなったと考えられる。

本研究で扱う反応は、基質-触媒の配向が大きく変化する必要があり、触媒の柔軟なアルキル鎖には多数の安定な立体配置が存在する。MD 計算を行い、blue moon ensemble 法を用いて自由エネルギープロファイルを計算することで、反応メカニズムにおける統計的な描像について検討を行った。図 2 に触媒のアルキル鎖を Me 基に変えた tetramethylammouniumhydroxide (TMAH)と TBAH の 2 種の触媒の反応について二酸化炭素固定化反応の主要反応経路における自由エネルギープロファイルとポテンシャルエネルギープロファイルを示す。図より、**I1** から **I2** の二酸化炭素挿入反応における自由エネルギーとして評価されるエネルギーの安定化は、ポテンシャルエネルギーよりも約 30 kcal/mol 小さいことが分かった。この反応ステップについてのシミュレーションの結果を解析すると、固定化される二酸化炭素の回転・並進のエントロピーの減少による影響と、熱揺らぎによる基質-触媒間の大きなコンホメーション変化に起因する影響があることが分かった。ポテンシャルエネルギーのみによる議論ではこのような効果は評価できず、自由エネルギーによる解析が柔軟な構造を持つ触媒反応では有用であることを示した。触媒の置換基による影響 (TMAH と TBAH との比較) 等、詳細は当日発表する。

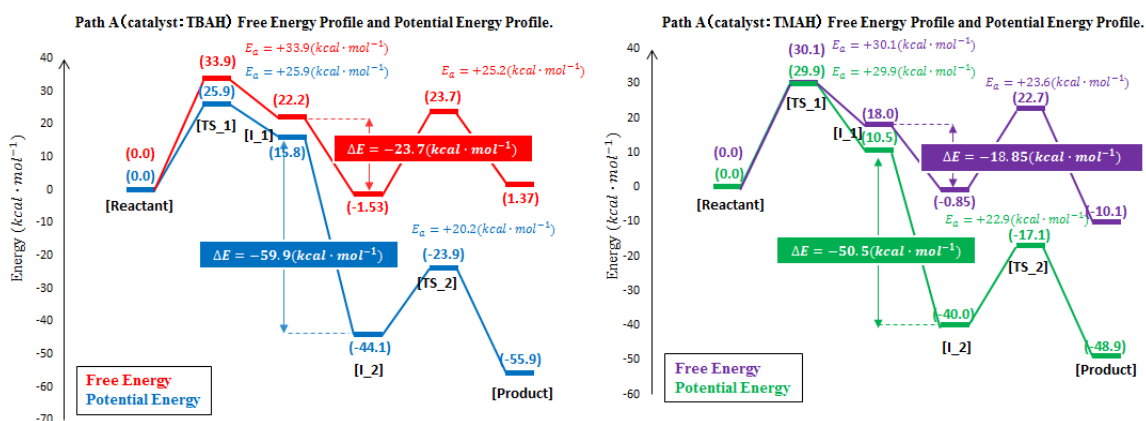


図 2. 主要反応経路に沿った自由エネルギープロファイルとポテンシャルエネルギープロファイル

【参考文献】

- [1] T. Ema, K. Fukuhara, T. Sakai, M. Ohbo, F.-Q. Bai, and J. Hasegawa, *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2314 (2015).