

## 2B11

### Particle-mesh Ewald 法の ONIOM 法への応用

(上智大・理工)○小林 理、南部 伸孝

#### Application of particle-mesh Ewald summation to ONIOM theory

(Sophia University) ○Osamu KOBAYASHI and Shinkoh NANBU

【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。例えば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。

理論的なアプローチとしては非断熱分子動力学(MD)計算があげられる。朱-中村(ZN)理論[3]と trajectory surface hopping (TSH)法と組み合わせる ZN-TSH 法はその方法の 1 つであり、ポテンシャルや力の計算には励起状態を計算できる任意の量子化学計算を用いることができる。石田ら[4]は諸熊らにより開発された ONIOM (Our own *N*-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) 法[5]を用いレチナールのタンパク中での非断熱 MD 計算を行っている。しかし、溶液系での MD 計算は無限個の溶媒分子を考慮する必要があり、

ONIOM 法では有限領域での打ち切りが必要になる。一方古典 MD 法では周期境界条件(PBC)を用いた溶液の計算が行われており、特に長距離の静電相互作用の取り扱いは相互作用する原子を最近接セルからとる minimum-image (MI)法や、無限遠までの相互作用をすべて含む particle-mesh Ewald 和(PME)法[6]等が用いられている。ONIOM 法の PBC への拡張は非断熱 MD 計算の対象を溶液まで拡張する。また、拡張された ONIOM 法は連続誘電体モデルと異なり溶媒をあらわに取り扱うので溶媒の運動も同時に調べることが可能であり、溶媒と非断熱遷移の関係も解析できる。

【計算方法】我々は溶液内でのポテンシャルおよび力を求めるために PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法を開発した[7]。これらは初めに PBC での計算を PME 法及び MI 法により行い、単位セルは分子力場法の結果を ONIOM 法の結果で置き換えることで目的の値を得る方法である。非断熱 MD 計算はメタノール中の PSB3 について on-the-fly の ZN-TSH 法に従って行い、各ステップでのポテンシャルおよび力は PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法により計算した。PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法においては 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)法にて行い、基底関数には MIDI4\*を使用した。MM 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、非断熱 PME-ONIOM-MD 及び非断熱 MI-ONIOM-MD 中での MM 計算には当研究室で開発したプログラムを用

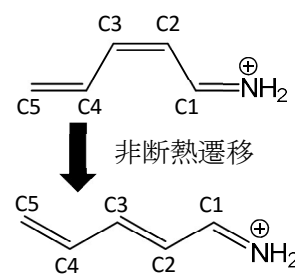


図 1. PSB3 の異性化の例

いた。非断熱 PME-ONIOM-MD シミュレーションおよび非断熱 MI-ONIOM-MD シミュレーションは NVE アンサンブル条件下で行い、取り扱う溶媒の範囲の影響を検討した。非断熱 MD 計算における初期座標は、予め AMBER 9 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。核座標の時間発展は時間刻みを 0.5 fs とする速度 Verlet 法により行い、基底状態に緩和しある程度経過した後に停止させた。溶媒の運動は質量加重速度から各ステップを中心とする 64 fs の区間について自己相関関数を求めた後、その Fourier 変換対であるパワースペクトルを求め解析した。

【結果と考察】 C1-C2=C3-C4 の回転を伴う Channel-1 と H-N=C1-C2 の回転を伴う Channel-2 の 2 つの非断熱遷移の経路が発見された。S<sub>1</sub> 状態にある古典軌道と、Channel-1 及び-2 を経由し非断熱遷移した古典軌道の数の時間変化を図 2 に示した。S<sub>1</sub> 状態にある古典軌道の数を二重指数関数

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

に回帰し、PSB3 の溶液中における S<sub>1</sub> 状態の寿命を計算した。ここで N<sub>1</sub> と N<sub>2</sub> 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<sub>1</sub>=15、N<sub>2</sub>=35 とした。また、t<sub>1,1</sub> と t<sub>1,2</sub> は各 Channel の待ち時間、t<sub>2,1</sub> と t<sub>2,2</sub> は時定数を表しており、寿命は t<sub>1,1</sub>+t<sub>2,1</sub> 及び t<sub>1,2</sub>+t<sub>2,2</sub> により定めた。その結果 Channel-1 と Channel-2 の寿命は PME-ONIOM 法ではそれぞれ 3.5 ps と 81 fs、MI-ONIOM 法では 0.46 ps、91 fs であった。PME-ONIOM 法が溶液内での長寿命化を再現した一方、MI-ONIOM 法は気相に近い結果を与えた。これは MI-ONIOM 法では考慮される溶媒分子が少なく、気相に近い環境になっていたためであると考えられる。

図 3 に典型的な古典軌道から求めたパワースペクトルの時間変化を示す。パワースペクトルの値が大きい 0-500 cm<sup>-1</sup>、700-2100 cm<sup>-1</sup>、2600-3700 cm<sup>-1</sup> の 3 つの領域はそれぞれ伸縮振動、変角振動、分子回転に対応する領域である。非断熱遷移とパワースペクトルの関係、及び PME 法と MI 法のパワースペクトルの違いについては当日議論する。

#### 【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] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, World Scientific, Singapore, 2012.
- [4] W. C. Chung, S. Nanbu, and T. Ishida, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 8009-8023 (2012).
- [5] T. Vreven et. al., *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 815-826 (2006).
- [6] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089-10092 (1993).
- [7] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47-57 (2015).

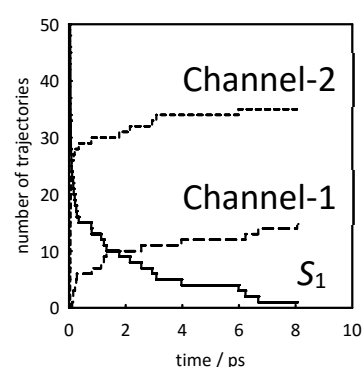


図 2. 各 Channel を通過して非断熱遷移した古典軌道と、S<sub>1</sub> 状態にある古典軌道の数の時間変化

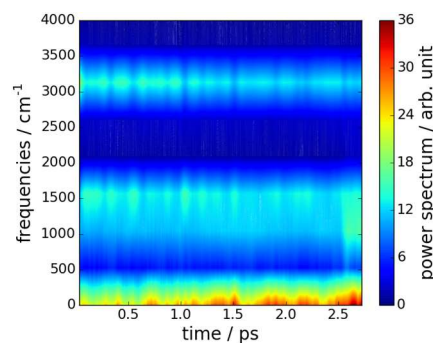


図 3. 典型的な古典軌道から得られたパワースペクトル