

Unveiling electron momentum spectroscopy of Acetone upon 195nm laser excitation by nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics simulation

○Le Yu^{1,2}, Masahiko Takahashi¹

¹IMRAM, Tohoku University, Sendai, Japan

² College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an, P. R. China

[Abstract] The photodissociation of deuterated acetone upon 195nm laser excitation were investigated by employing the trajectory-based on-the-fly nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations with the potential energies and gradients calculated at CASSCF/6-31+G** level. The primary methyl radical dissociation take place in S₂ state and yields to the linear 3s acetyl radical. When the C-C bond length increase to ~3.0 Å, the 3s acetyl radical splits into two distinct pathways, immediate cascade S₂→S₁→S₀ hopping within 100 fs or stay in the 3s Rydberg state for a certain time (0.3-6.0 ps) before that. The secondary methyl dissociation occur in the ground state of acetyl radical, and due to the rather high kinetic energies, the ground state lifetime is short. The dynamical properties of deuterated acetone, such as lifetimes of intermediates, correlation between vibration modes and competition between different reaction pathways were analyzed.

[Introduction] Acetone photodissociation is a classical prototype of the α -CC bond cleavage reaction, which plays fundamental importance in understanding the dynamics of the entire class of carbonyl compounds. [1] Although the photodissociation dynamics of acetone upon 195nm laser excitation (S₀→S₂) have been extensively studied, debates among three mechanisms still exists. [2] The first commonly adopted one is “T₁ dissociation mechanism”. The S₂ population decay to the T₁ state via fast internal conversion and intersystem crossing, then the primary dissociation take place by overcoming a low barrier and yield to the ground state acetyl radical. Later, the linear acetyl radical was observed in its first excited state, CH₃CO(\tilde{A}), which relates to a much lower dissociation barrier compare with those leading to the bent form CH₃CO(\tilde{A}). This result supports that the direct dissociation in S₁ state may be more favorable than the ISC to T₁ state, and the mechanism is namely as “S₁ dissociation mechanism”. Similar process can also take place in S₂ state with a barrier of ~0.7 eV, then the linear 3s acetyl radical, CH₃CO(3s) could arrive the S₂/S₁/S₀ conical intersection along the basically barrierless potential energy surface. This “S₂ dissociation mechanism” was further confirmed by high level *ab initio* calculations. [3] In this study, the on-the-fly trajectory surface hopping dynamic simulations were performed to detecting the acetone dissociation mechanisms started at S₂ state and the preliminary results are presented.

[Methods] The on-the-fly trajectories are propagated by numerically integrating the Newtonian equation of motion on the basis of the velocity-Verlet method with potential energies and the corresponding analytical gradients calculated at CASSCF/6-31+G** level by employing the MOLPRO program. [4] As the primary reaction coordinate is a high frequency C-C stretching mode, the time step for the trajectory simulation is set as 0.2 fs. Along the trajectory propagation, the improved Zhu-Nakamura formulas [5,6] were utilized to calculate the global nonadiabatic switching probability at the avoided crossing points, which were detected by locating minimum separation between two adjacent adiabatic potential energy surfaces in three consecutive time steps. The surface hopping detection along trajectory is activated when the potential energy gap is smaller than 0.5 eV. For the detail description of this surface hopping method, please see ref.5.

[Results and Discussion]

Within the simulated trajectories, the primary α -CC cleavage take place prior to the S_2/S_1 surface hopping, which agree with the “ S_2 dissociation mechanism”. The direct dissociation precedes via joint contribution of OCC bending and C-C stretching modes. Accompanied with C-C bond breaking, the acetyl part become linear and the methyl radical lie in the perpendicular direction to the central carbon atom. As shown in Fig. 1, the S_2/S_1 hops can be classified into two categories with CC bond lengths of ~ 1.5 (A) or ~ 1.9 Å (B). For the latter case, the CO bond may be triple or double and which distributed in wider region up to 1.3 Å. For the consecutive S_1/S_0 hop, the CC bond length of category A ones stay in similar region but the CO length evidently increased. For category B, the CC bond distribution move to smaller region, however the CO region slightly increased. The OCC bending and HHC umbrella motion were enhanced at S_1/S_0 hops, which is due to the larger kinetic energies that converted from potential energies. In between the acetone primary α -CC breaking and S_2/S_1 surface hopping, the lifetime of 3s acetyl radical span in a very wide region. About 40% of acetyl radicals stay in 3s state for less than 0.1 ps and the rest ones possess much longer lifetimes up to 6.0 ps. The entire decay procedure of 3s acetyl radical to ground state is ultrafast with a time constant of sub 0.1 ps. The secondary methyl dissociation occur in the acetyl radical ground state, where the equilibrium OCC moiety is highly bent and the methyl radical leaves in semi perpendicular direction to the CO. Due to the high excitation energy of 195 nm laser, the ground state acetyl radical possesses rather large kinetic energy, which will result in short lifetime.

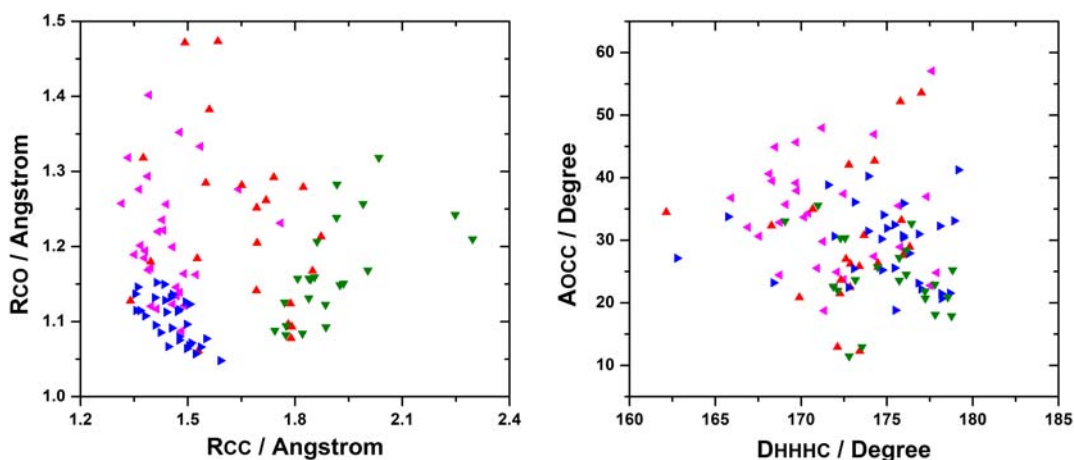


Fig. 1. Selected internal coordinates for conical intersections. Category A and B S_2/S_1 hops are in blue and green, respectively, and the corresponding consecutive S_1/S_0 hops are in cyan and red.

[References]

- [1] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C.-Y. Zhu, M. Takahashi, Phys. Rev. Lett., 114, 103005 (2015).
- [2] E. W.-G. Diau, C. Kötting, T. I. Sølling, A. H. Zewail, CHEMPHYSICHEM, 3, 57-78 (2002).
- [3] I. Antol, M. Eckert-Maksić, M. Ončák, P. Slavíček, H. Lischka, Collect. Czech. Chem. Commun., 73, 1475-1494 (2008).
- [4] MOLPRO, a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2009.1, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *et al.*
- [5] L. Yu, C. Xu, Y.-B. Lei, C.-Y. Zhu, Z.-Y. Wen, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 25883-25895, (2014).
- [6] C. Xu, L. Yu, C.-Y. Zhu, J.-G. Yu and Z.-X. Cao, Sci. Rep., 6, 26768 (2016).

**NO₂⁻の光電子スペクトル：
振動回転構造のSAC-CI gradient研究**

¹量子化学研究協会研究所

○宮原 友夫¹, 中辻 博¹

**Photoelectron spectrum of NO₂⁻：
SAC-CI gradient study of vibrational-rotational structures**

○Tomoo Miyahara¹, Hiroshi Nakatsuji¹

¹Quantum Chemistry Research Institute, Japan

【Abstract】 Three-dimensional potential energy surfaces around the local minima of NO₂⁻ and NO₂ were calculated with the SAC/SAC-CI analytical energy gradient method to generally include the anharmonicity effects. Therefrom, the equilibrium geometries, the adiabatic electron affinity of NO₂, the vibrational frequencies of NO₂⁻ and NO₂ and further the ionization photoelectron spectra of NO₂⁻ were obtained. The calculated electron affinity was in reasonable agreement with the experimental value. The SAC-CI photoelectron spectra with the Franck-Condon approximation including the rotational effects reproduced the fine experimental photoelectron spectra of NO₂⁻ at both 350 and 750 K observed by Ervin, Ho, and Lineberger. The results showed that the ionizations from many vibrational excited states as well as the vibrational ground state are included in the experimental photoelectron spectra especially at 750K and that the rotational effects are important to reproduce the experimental photoelectron spectra. The SAC/SAC-CI theoretical results support the analyses of the spectra by Ervin, Ho, and Lineberger, except that we could show some small contributions from the anti-symmetric stretching mode of NO₂⁻.

【序】 NO₂⁻ の実験の光電子スペクトルは、低温(350K, Figure 1)と高温(700K, Figure 2)で大きく異なり、700K のスペクトルでは 350K で観測されるピークと異なる新しいピークが現れることが知られている[1]。SAC/SAC-CI 法は基底・励起状態を高精度で計算できる方法であり、振動状態が観測される fine な実験スペクトルの帰属に成功してきた[2]。本研究の目的は、SAC/SAC-CI 理論により NO₂⁻ の光電子スペクトルが温度により変化する理由を明らかにすることである。

【結果・考察】 SAC/SAC-CI 法を用いて、350K と 700K での光電子スペクトルを計算したところ、両方のスペクトルの特徴をよく再現することに成功した。振動状態だけでなく回転状態を考慮することで、ピークの帰属だけでなくスペクトルの形も再現することができた(Figure 1,2, [3])。350K の SAC-CI スペクトルでは、振動基底状態(1₀2₀3₀, Fig.1(a))からのイオン化が主であるが、振動励起状態(1₀2₁3₀, 1₀2₀3₁, 1₁2₀3₀, Fig.1(b,c,d))からの強度の小さいピークが実験スペクトルに現れていることが明らかになった。一方、700K の SAC-CI スペクトルでは、振動励起状態(1₀2₁3₀, 1₀2₀3₁, 1₁2₀3₀, 1₀2₂3₀, 1₀2₁3₁, 1₁2₁3₀, Fig.2(b,c,d,e,f,g))からのイオン化が、振動基底状態と比較して相対的に強くなるため、350K では現れない新しいピークとして観測されていることが明らかになった。また、electron kinetic energy の高い領域(1.45~1.55 eV)で実験スペクトルがフラットにならないのは、Figure 2(b-g)に示した振動励起状態よりもさらに高い状態からのイオ

ン化が、実験スペクトルで観測されているためであることを明らかにした。

Ervin, Ho, Lineberger の解析では、350K と 700K の両方のスペクトルの全てのピークを 2 個の全対称振動モードによって説明していた[1]。一方、SAC-CI 法による解析では、350K のスペクトルは bending と symmetric-stretching の 2 個の振動モードによる振動状態からのイオン化によって説明することができ Lineberger らの解析と同様であったが、700K のスペクトルにはより高い振動状態からのイオン化が含まれ 3 個全ての振動モードが重要であることが明らかになった。

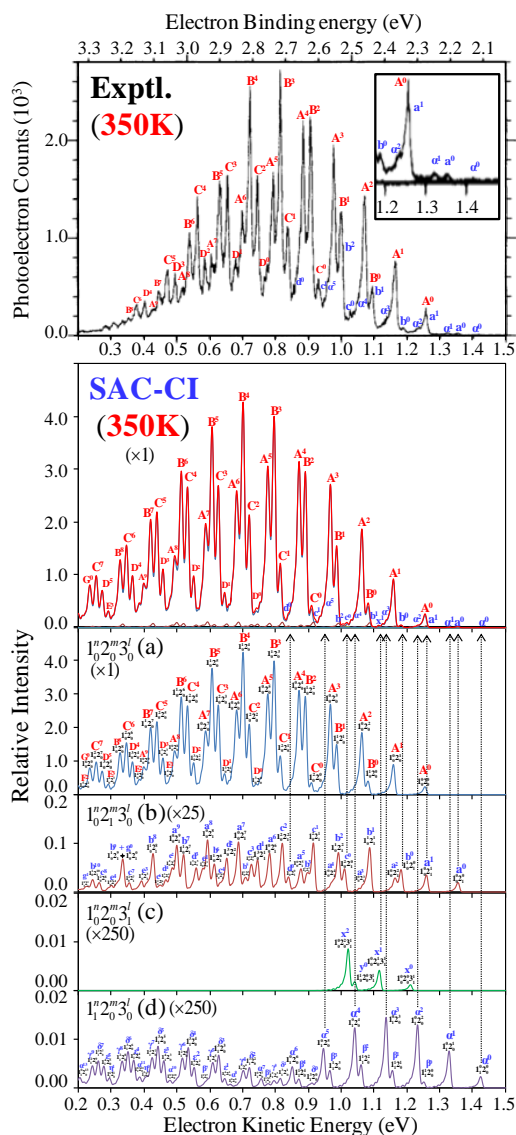


Figure 1. Experimental and SAC-CI photoelectron spectra at 350K including rotational effects of NO_2^- . The SAC-CI theoretical spectrum is the sum of the contributions from the vibrational ground state (a) and from the vibrational excited states (b,c,d).

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

【参考文献】[1] K.M. Ervin, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* 92, 5405 (1988). [2] M. Ehara, F. Oyagi, Y. Abe, R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 135, 044316 (2011). [3] T. Miyahara, H. Nakatsuji, *J. Comp. Chem.* 2018 (in press).

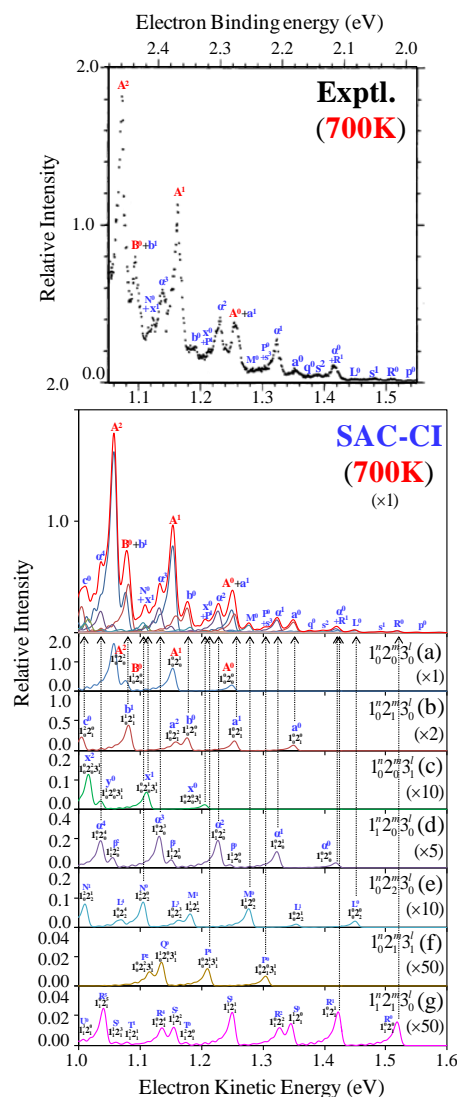


Figure 2. Experimental and SAC-CI photoelectron spectra at 700K including rotational effects of NO_2^- . The SAC-CI theoretical spectrum is the sum of the contributions from the vibrational ground state (a) and from the vibrational excited states (b,c,d,e,f,g).

動的な反応過程を覗き見る分光学: $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$

¹お茶大理, ²計算科学振興財団, ³吉林大学

○平野 恒夫¹, 長嶋 雲兵², Hui Li³

Spectroscopy looking into Reaction dynamics: $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$

○Tsuneo Hirano¹, Umpei Nagashima², Hui Li³

¹Department of Chemistry, Ochanomizu University, Japan

²Foundation for Computational Science, FOCUS, Japan

³Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, P.R. China

【Abstract】 “Spectroscopy looking into Reaction Dynamics” is a new field to know the reaction mechanism through comparing molecular spectra of reaction products with the IVR (Intramolecular Vibrational energy Redistribution) studied by *ab initio* direct-dynamics. An example dealt here is astrochemically important reaction $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$. IVR during the reaction has been discussed and successfully explains the unique feature of the spectrum observed for the product HCO^+ .

I. 反応過程の IVR と分子分光学 ($\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$)

実験分子分光学は、原則的には定常状態に関する測定であるから、反応過程そのものを観測することは出来ないが、計算分子分光学による反応過程の Intramolecular Vibrational energy Redistribution (IVR) の研究と付き合わせれば、反応の過程で衝突エネルギーと反応熱が、どの振動モードにどの様に分配されていくかが分かるので、新規な研究領域「動的な反応過程を覗き見る分光学」を立ち上げることにして、まずは、 $\text{H}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$ の反応を取り上げてみることにした。天竺らの分光実験 [1] によると、生成直後の HCO^+ からは (0,2²,0)状態からの発光シグナルが観測されるほか、(0,4²,0)など高次の変角振動が観測されるなど、IVR の観点から興味深い実験結果が報告されている。そこで、我々は、各時点 (time step) で *ab initio* 分子軌道法で求めた「力」を利用する Direct dynamics を使って、反応過程で何が起きているかを調べることにした。この方法は、一般的な方法なので、星間空間や実験室での分光実験で、なぜエネルギー的に不利な HNC が HCN と同等またはそれ以上存在しうるのか、などの説明にも適用できる筈のものである。

II. Direct dynamics (方法)

MCSCF-RS2/aug-cc-pVQZ 分子軌道法によって原子に働く力を 0.2 fs 毎に計算して、その力の方向に原子を動かす direct dynamics を行って反応過程を追った。反応分子の接近の際に持ち込む運動エネルギーや反応熱がどの様に分配されるかを調べるため、H...CO 部分の原子の動きを HCO^+ の基準振動に mapping して、反応の素過程を解析した。

III. Direct dynamics (結果)

$\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$ の反応経路に関しては、作成した PES からの検討を既に発

表してある [2]。一般に反応試薬が近づくと、まず遠達力である静電相互作用で当該分子間の反応点が決まり、次に両者が 3 Å 位まで近づくと反応軌道（藤本・福井）の重なりが最大になるような経路を経て反応が完結する。これが一般論である。 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ の場合も、同様に、CO 分子の負電荷のある C 端に H_3^+ からの H^+ が接近し、何度か接近と離反を繰り返した後、 H^+ 接近と CO 側の伸縮振動の位相が合っ始めて反応が完結する。 H^+ のもたらす運動エネルギーは、まず $[\text{H}\dots\text{CO}]^+$ 系の H-C-O 伸縮振動となっ

てそれを励起し、ついで伸縮振動と変角振動のカップリング(IVR)を通して、次第に変角振動をも励起していく (図 1)。その過程を基準振動への mapping によって成分に分けて示したのが図 2 である。反応途中は定常状態ではないので、振動数がほぼ一致するモード間の IVR が起こる。反応熱はかなり大きいので、伸縮振動から IVR で移ってきた変角振動は $\nu = 5$ ($5\nu_2$) という高位まで励起されているのが見える (図 2(b))。図 2(d)を見れば、773~792 cm^{-1} 付近の ν_2 と $\nu_1 - \nu_3$ 、1553 cm^{-1} 付近の $\nu_1 - 2\nu_2$ と $\nu_3 - \nu_2$ 、2110 cm^{-1} 付近の ν_3 と $3\nu_2$ と $\nu_1 - \nu_2$ 、2914 cm^{-1} 付近の ν_1 と $4\nu_2$ は、それぞれの組みでほぼ同じ振動数なので、強い相互作用があってエネルギー移動 (IVR) が起きていることが分かる。一方、1344 cm^{-1} の $2\nu_2$ は、他のモードとの重なりがないため、反応熱のため一旦励起されると、励起エネルギーはその準位に保持されたままになるので、生成直後の HCO^+ では、当該準位は占有数逆転状態になっているため、発光を引き起こす。これらは、すべて天竺らの実験で報告されている事実と符合するが、天竺らが為し得なかった何故そうなるかの説明が、ここに初めて出来たことになる。

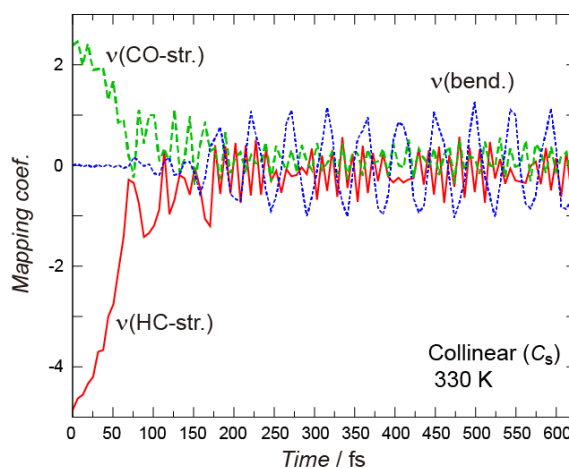


図 1 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ Collinear approach, 330K

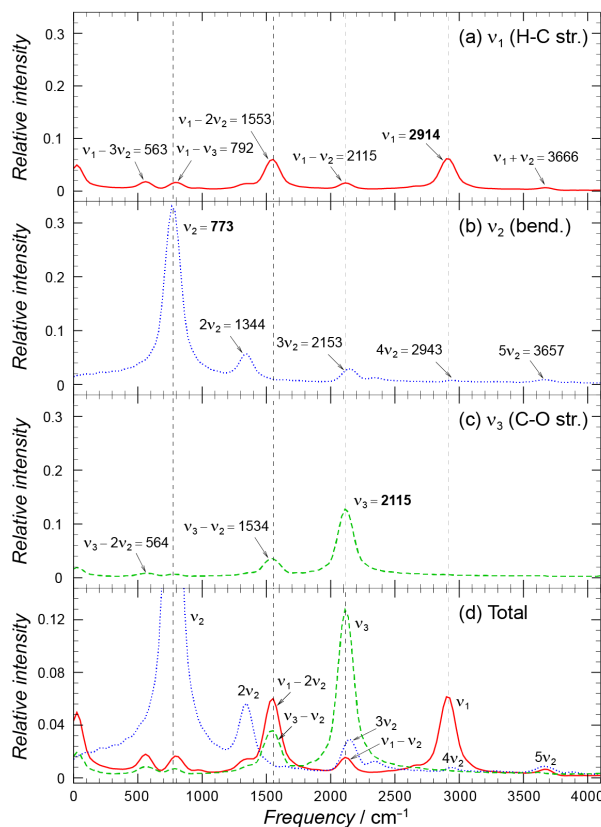


図 2 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ Collinear approach, 20K.

[1] T. Hirao, S. Yu, T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, **248**, 26-40 (2008).

[2] H. Li, T. Hirano, T. Amano, and R.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.*, **129**, 244306/1-8 (2008).

計算分子分光学：
振動・回転平均構造における直線3原子分子の双極子能率

¹計算科学振興財団、²吉林大学、³Wuppertal大学、⁴お茶大理、
○長嶋 雲兵¹, Hui Li², Per Jensen³、平野 恒夫⁴

Computational molecular spectroscopy: dipole moment of a linear triatomic molecule in the ro-vibrationally averaged structure

○Umpei Nagashima¹, Hui Li², Per Jensen³, Tsuneo Hirano⁴

¹ Foundation for Computational Science, FOCUS, Japan

² Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, P.R. China

³ Wuppertal University, Germany

⁴ Department of Chemistry, Ochanomizu University, Japan

【Abstract】 Ro-vibrationally averaged structure of a linear tri-atomic molecule is to be "observed," theoretically and experimentally, as being bent. For such bent averaged structure, the dipole moment of the A-B-A type molecule such as CO₂, consisting of polar bonds, would be of non-zero value, but actually is observed to be 0 D. The reason for seemingly incompatible result is discussed and clarified theoretically and numerically from the view point of computational molecular spectroscopy.

I. 研究の動機

Ab initio 分子軌道法計算で求めた Potential Energy Surface (PES)のチェックは、その平衡構造 (PES の極小値)、振動数 (PES の曲率) および双極子能率 (電荷分布) などが実験値を如何によく再現しているかで行われる。しかし、実験値は振動回転している分子について測定された値なので、理論値の方も振動・回転平均構造に関して算出された理論値であることが必須であるが、PES 上の膨大な数の参照点での計算は容易ではないので、通常は平衡構造での分子構造、調和振動数、双極子能率の計算値と実験値の比較で済まされているのが実情である。これで、よいのであろうか？ 双極子能率に関する検討例はないので、それをやってみようというのが第一の動機である。

PESが直線構造で極小値を取っている分子を「直線分子」と定義する (分子分光学の慣用表現)。我々はすでに、いくつかの論文で、直線3原子分子の零点振動状態における振動・回転平均構造は、理論的には波動関数の期待値から、実験的には回転定数 B_0 の値から、「曲がって見える (観測される)」ことを主張してきた [例えば1-3]。最近、²Π NCSに関して同じ主旨の論文 [4]を書いたところ、レフェリーから、「曲がって見える」なら極性結合からなる直線分子CO₂の双極子能率は零点振動状態でゼロにはならない筈なので、「曲がって見える」という我々の主張は間違っているという批評を受けた。実験室座標系で見た場合、双極子能率は分子の空間反転に関して奇関数であることを申し上げて釈明したが、このような誤解が生じないように、振動回転の波動関数を用いた理論考察と対応する数値解の両面からこの問題を検討することにした。これが本研究の第2の動機である。

II. 理論的検討

直線 3 原子分子の振動・回転平均構造における双極子能率を議論する。また、結合角の補角 $\bar{\rho}$ で、直線分子の直線構造からのズレを表すことにする。

直線分子の変角振動は 2 重に縮退していて、その Laguerre-Gauss 型の波動関数 $\varphi_{v,l}$ は、瞬間的に定義される変角振動面上の $\bar{\rho}$ の変化と、その変角振動面の a 主軸の周りの等方的な回転 χ の 2 変数で記述される [3,5]。

$$\varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) = N \exp(il\chi) \phi_{v,l}(\bar{\rho}), \quad (0 \leq \bar{\rho} \leq \pi, 0 \leq \chi < 2\pi). \quad (1)$$

実験は実験室座標系で行われるので、双極子能率の X, Y, Z 成分は、分子内座標系での a, b, c 主軸成分 (3 原子分子の場合、 $\langle \mu_c \rangle$ は常に 0) を用いて、

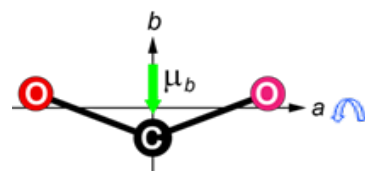
$$\boldsymbol{\mu}(\langle \mu_x \rangle, \langle \mu_y \rangle, \langle \mu_z \rangle) = \boldsymbol{\mu}(\langle \mu_b \rangle \cos \chi, \langle \mu_b \rangle \sin \chi, \langle \mu_a \rangle), \quad (2)$$

と書けるが、変角振動分子面の回転 χ は、変角振動の 2 重縮退を表現するための、いわば便宜的な表現であって等方的なので、 χ に関して $0 \leq \chi < 2\pi$ で平均をとると、 $\langle \cos \chi \rangle = \langle \sin \chi \rangle = 0$ となるので、結局、

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0, \quad \langle \mu_z \rangle = \langle \mu_a \rangle \quad (3)$$

となる。従って、Stark 実験からの実験値に対応するのは、この $\langle \mu_a \rangle$ となり、 $\langle \mu_b \rangle$ 成分は変角振動面の a 主軸の周りの等方的な回転のため、実験では消えてしまう。

CO₂ のような A-B-A 型の直線 3 原子分子は $\langle \mu_a \rangle = 0$ D なので、振動・回転平均構造が「曲がって」いても、観測される双極子能率は 0 D となり、常識と矛盾はないことが証明されたことになる (匿名レフェリーへの返答でもある)。



III. 数値計算による検討

例として、CO₂ に関して mc-CCSD(T)/[aug-cc-pCVQZ (C, O)]法により、HCO⁺ に関しては core-valence CCSD(T)/[aV5Z (H), aCV5Z (C, O)]法により、3 次元 PES を求めて、その波動関数を用いて零点振動状態での双極子能率の期待値 $\langle \mu_a \rangle$ 、 $\langle \mu_b \rangle$ を計算した。

$$\text{CO}_2: \quad \langle \bar{\rho} \rangle_0 = 6.7^\circ, \quad \langle \mu_z \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle_0 = 0 \text{ D}, \quad \langle \mu_b \rangle_0 = -0.163 \text{ D}$$

$$\text{HCO}^+: \quad \langle \bar{\rho} \rangle_0 = 11.0^\circ, \quad \langle \mu_z \rangle_0 = \langle \mu_a \rangle_0 = -3.933 \text{ D}, \quad \langle \mu_b \rangle_0 = 0.117 \text{ D}$$

HCO⁺ に対して、その平衡構造から計算した双極子能率は -3.897 D、振動・回転平均構造から計算した双極子能率は -3.935 D となった。実験値は 3.921(31) D である。

IV. 結論

a) 双極子能率関数は、変角振動面の回転に関して奇関数なので、直線分子の 2 重縮退を考慮すると、Stark 実験に対応するのは $\langle \mu_a \rangle$ 成分だけなので、曲がった振動回転平均構造でも、A-B-A 型の分子、CO₂ など、の双極子能率は 0 D となる。

b) 平衡構造での双極子能率 (理論値) と振動・回転平均構造での双極子能率 (実験値) の比較は、実体は異なるが、「近似」としては許容できる (HCO⁺ で 0.01 D の違い)。

[1] T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33-43 (2008).

[2] T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35-47 (2015).

[3] T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **343**, 54-61 (2018)

[4] T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. of Molecular Spectrosc.*, **346**, 4-12 (2018).

[5] I. Boháček, D. Papoušek, Š. Pick, V. Špirko, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 395 (1976)..

VSCF 波動関数のモード分割近似精度を向上させる曲線座標の開発

(首都大学東京理工学研究科¹, 放送大学²) ○岩瀬響¹, 橋本健朗^{1,2}

Developing curvilinear coordinates for VSCF wave function

(Tokyo Metropolitan University¹, The Open University of Japan²) ○Hibiki Iwase¹, Kenro Hashimoto^{1,2}

【Abstract】 A curvilinear coordinate system for vibrational self-consistent field (VSCF) method is developed. Its application to an ammonia molecule, whose umbrella and NH stretching modes are strongly coupled, is reported. Our calculated tunnel splitting was 0.43 cm^{-1} , in good agreement with the experimental value 0.79 cm^{-1} . The corresponding value by the usual VSCF by the normal coordinate was 0.02 cm^{-1} .

【序】近年、VSCF 法[1], VSCF-CI[2] 及び VQDPT2 法[3]が非調和振動解析に広く用いられている。VSCF 法では振動の全波動関数を単モード波動関数の単一の Hartree 積で近似する。振動の変数には一般に基準座標が選ばれるが、基準座標空間で振動モードが強く結合する分子ではモード分割が十分に行えない。この為、CI 計算では多くの配置関数を取らなければ精密な振動数や IR 強度の計算は困難である。また、VSCF が良い近似である事を前提にしている為 QDPT2 では精度が不足する。本研究では、基準座標を曲線座標に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF 波動関数を精密化する方法を開発した。

【方法】 N 原子分子の基準座標 Q_k は、原子の質量荷重座標 $\{\rho_1, \dots, \rho_{3N}\} = \{\sqrt{m_1}x_1, \dots, \sqrt{m_N}z_N\}$ の直交な線形変換で表され、分子振動のポテンシャル関数 $V(\rho_1, \dots, \rho_{3N})$ が基準座標原点で二次まで交差項を持たないと定義される。この条件は、基準座標のヤコビ行列がポテンシャル関数のヘッセ行列を原点で対角化する事と等しいと知られている。一般に座標原点は分子の安定構造にとる。

$$\rho_k = \sum_{l=1}^{3N-6} L_{kl} Q_l, \quad \left. \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right) \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial Q_l} \right) \right|_0 = \text{diag}. \quad (1), (2)$$

本研究では、このヘッセ行列の対角化が原点以外でも成されるような直交曲線座標 S_k を用いた VSCF 法を開発した。一般の次元において直交曲線座標を見つけることはそれ自体が困難である。本研究では曲線座標のヤコビ行列の表式を(3)のように仮定し、基準座標の曲線座標によるテイラー展開 $Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^{3N-6} Z_{lm}^k S_l S_m + \dots$ との関連を明らかにする事でこの困難を克服した。

$$\left(\frac{\partial Q_k}{\partial S_l} \right) = \exp \left(- \sum_{i=1}^{3N-6} X_i S_i + \dots \right) \exp \left(\sum_{i=1}^{3N-6} D_i S_i + \dots \right), X_i = -X_i^T, D_i = \text{diag}. \quad (3), (4), (5)$$

(2)式により基準座標原点ではヘッセ行列が対角である事に着目して、基準座標を無摂動系に取りヘッセ行列を曲線座標において摂動論的に対角化する方法を開発した。振動のハミルトニアンは曲線座標のテイラー展開を元に変換する。この展開は無限次まで計算可能であるが、実際の数値計算においては有限次で打ち切る。

【結果】 図 1 に NH_3 分子の基準座標とテイラー展開を二次で打ち切った曲線座標における傘反転及び対称伸縮の二次元ポテンシャル曲面(PES)及び VSCF と VCI の波動関数を示した。ポテンシャル関数は CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算して多項式に最小二乗フィットした。振動のハミルトニアンには Watson ハミルトニアン[4]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。VSCF の単モード波動関数には 2 極小を扱えるように座標軸のグリッド点上に局在化した基底を用いる DVR[5]を採用した。

NH_3 分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標系においてはこの二つの極小を結ぶ PES の谷線は Q_1, Q_2 面上で大きく曲がっている。この為に NH 伸縮と傘反転に大きいモード結合があり、

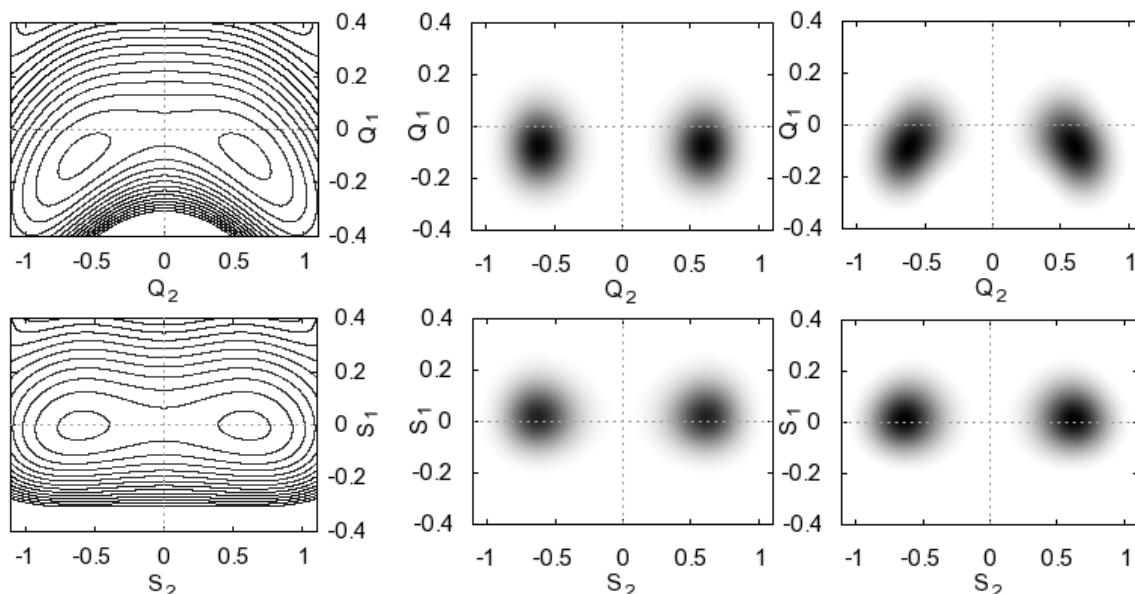


Fig 1. The potential energy surface and VSCF, VSCF-CI wavefunctions of NH_3 on NH stretching Q_1 (vertical axis) and umbrella motion Q_2 (horizontal axis), by normal coordinate (top), and curvilinear coordinate (bottom).

VSCF-CI 波動関数は VSCF 波動関数に比べ谷線に沿って大きく歪む。一方、曲線座標における二つの極小点はほとんど傘反転軸上に乗る。この為 VCI 波動関数の歪みは小さくなり、VSCF でも良い近似となる。基準座標における基底状態の VSCF-CI 波動関数に含まれる VSCF の基底状態は 95% であるが、曲線座標においては VSCF の基底配置で VSCF-CI の基底状態の 99% が表される。

NH_3 分子の基準座標系と曲線座標系を用いた振動数の計算結果を表 1 に示した。NH 伸縮 S_1 と縮重伸縮モード S_3 は振動数が近い為擬縮重しているとみなし、これらの二モード平面は基準座標のままとした。基準座標を用いた結果では傘反転の振動数が実験と大きく異なっている。このため VSCF 波動関数の精度が低く、VQDPT2 を用いても振動数が改善されなかった。一方、曲線座標では VSCF レベルでも基準座標における CI 計算と同様の精度で振動数を得られた。特に傘反転の倍音においては振動数が著しく改善され、曲線座標を用いれば高次倍音でも SCF レベルで精度よく計算可能である事を示した。同様に結合音に対しても振動数が改善される事が分かった。また、曲線座標を用いることで VQDPT2 の振動数が著しく改善され、摂動論を用いた計算でも CI レベルの振動数を得る事が出来た。2 次の曲線座標における VSCF 計算では縮重モードの振動数は基準座標より CI の振動数との一致が悪いが、展開次数を大きくすることで改善された。

	実験	基準座標			2次曲線座標		3次曲線座標
		VSCF	VQDPT2	VSCF-CI	VSCF	VQDPT2	VSCF
トンネル分裂	0.79	0.02	10.97	0.51	0.43	0.63	0.28
傘反転	v_2^+	932	1474	394	991	1017	989
	v_2^-	968	1485	924	1015	1038	1012
	$2v_2^+$	1597	2792	1093	1724	1767	1706
	$2v_2^-$	1882	2837	1791	1961	2002	1944
縮重変角	v_4^+	1626	1648	1670	1627	1653	1622
伸縮	v_1^+	3336	3207	3087	3312	3364	3321
縮重伸縮	v_3^+	3444	3555	3236	3477	3593	3476
結合音	$(v_1v_2)^+$	4295	4681	4399	4324	4381	4275

Table 1. The calculated frequencies of NH_3 (cm^{-1})

【参考文献】[1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. **107**(24), 22 (1997) [2]J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, J. Phys. Chem. **83**(8), 1979 [3]K. Yagi, H. Otaki, J. Chem. Phys. **140**, 2014 [4]James K. G. Watson, Mol. Phys. **15**(5), 479 (1968)[5]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **43**, 1515 (1965)

QM/MM-MDシミュレーションを用いたTMGの特徴的な水和に関する理論化学的研究

¹広島大院理, ²広島大QuLiS
○福原 大輝^{1,2}, 赤瀬 大^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

Theoretical study on the specific hydration of TMG with QM/MM-MD simulation

○Daiki Fukuhara^{1,2}, Dai Akase^{1,2}, Misako Aida^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima University, Japan

【Abstract】*N,N,N*-trimethylglycine (TMG) is a zwitterion and one of well-known osmolytes. We consider that the hydration around TMG plays an important role in its function. In this study, we investigate the hydration structure of TMG, using quantum mechanical calculations and QM/MM molecular dynamics simulation. Herein, we focus on the conformational change of TMG in aqueous solution and hydrogen bond network between TMG and water molecules. In the gas phase, conformer-B is only the stable structure of TMG, while in aqueous solution, both conformer-B and conformer-A exist. Conformer-A is stabilized in aqueous solution by a cage-shaped hydration structure, which is formed by hydrogen bond networks between COO⁻ and CH₃/CH₂ groups through two or three water molecules.

【序】*N,N,N*-トリメチルグリシン (TMG) はオスモライト (浸透圧調節物質) であり、高い塩分濃度で生息している生物の細胞を、外部の浸透圧ストレスから保護するという働きがあるといわれている。しかし、そのメカニズムはいまだ明確になっていない。溶質分子への溶媒和が重要であると考えられており、これまでの研究において、同じくオスモライトであるトリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) が、水溶液中では特異的な水和構造をとることがわかっている[1]。本研究では、TMGにも同様にこの分子特有の水和構造があるのではないかと考え、QM/MM-MDシミュレーションを主とした量子化学計算を用いて明らかにする。

【方法】まず、気相中におけるTMGの構造について、*ab initio* MO法を用い構造最適化を行った。計算レベルはMP2(full)/aug-cc-pVTZである。次に、QM/MM-MD法を用いて、TMGの水溶液中での構造を探索した。TMG分子をQM部分とし、計算レベルはHF/6-31Gである。MM部分の水分子については、TIP3Pモデルを用いた。MDの初期構造は、気相中で構造最適化したTMG1分子に水の密度が1 g/cm³になるように216個の水分子を配置した系に対し、simulated annealingとQM/MM構造最適化を繰り返すことにより得られた構造とした。統計集団はNVTアンサンブル、温度は298.15 Kで一定、タイムステップは0.2 fsという条件で100000ステップのMD計算を行った。最初の5000ステップを平衡化に用い、それ以降の95000ステップを解析した。なお、使用したプログラムはGaussian09とHONDOである。

TMG の水和構造について、以下に示す水素結合ネットワークに注目した。カルボキシル基の 2 つの酸素それぞれから、水分子との水素結合を経て、3 つのメチル基およびメチレン基の水素計 11 個それぞれに対して、最短距離でつながるネットワークを見出した。ここで、水素結合の条件は、カルボキシル基と水分子の間および水分子間については、O-O 距離が 3.3 Å 以内、O-H 距離が 2.4 Å 以内であり、メチル基またはメチレン基の水素と水分子の酸素の間については、H-O 距離が 2.9 Å 以内である。

【結果・考察】 TMG の気相中での構造として、**A**, **B**, **C**, **D** を得た。その構造と相対エネルギーを Fig. 1 に示す。**B** の構造だけが安定構造であり、他の 3 つの構造は遷移状態構造である。4 種類の構造それぞれを初期構造として、水溶液中の MD 計算を行うと、多くの場合、TMG の構造はすみやかに安定構造である **B** に変化した。しかし、トラジェクトリの一部では **B** から **A** へ構造変化し、その後 **A** として安定に存在できることが見出された。そのとき、カルボキシル基への水分子の水素結合は維持されたままであった。

水溶液中の TMG の構造は **A** または **B** で存在していることから、それぞれの構造をもつ領域にトラジェクトリを分けて解析を行った。カルボキシル基からメチル基やメチレン基まで水分子を介してつながる水素結合ネットワークが、**A** と **B** の両方で見られた。すなわち、中心の窒素カチオンの影響を受けメチル基やメチレン基の水素がカチオン性を帯びることにより、水分子の酸素との間で水素結合を形成できる。**A** と **B** を比較したとき、**A** の方が 2 つまたは 3 つの水分子を介したネットワークの割合が大きいことがわかった。さらに、**A** のネットワーク構造は、カルボキシル基の左右の酸素に近い 2 つのメチル基において、反対側のメチル基やメチレン基よりも多くネットワークを形成する傾向が見られた。したがって、**A** のネットワーク構造は Fig. 2 (a) に示す、かご状の構造であると考えられる。気相中では遷移状態構造である **A** が、水溶液中では水素結合ネットワークにより安定化され、存在できる。水素結合ネットワークに関わっている水分子全体の個数を、この分子特有の水和数とみなすと、平均として水和数は 27 個である。

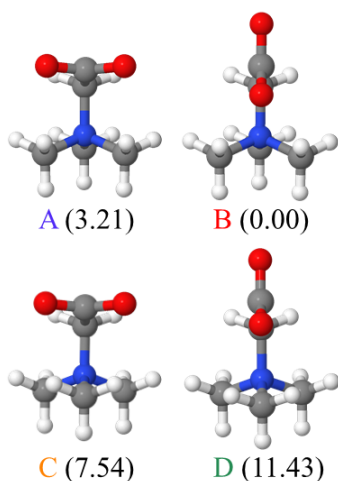


Fig. 1. The conformations of TMG in the gas phase (relative energy in kcal/mol).

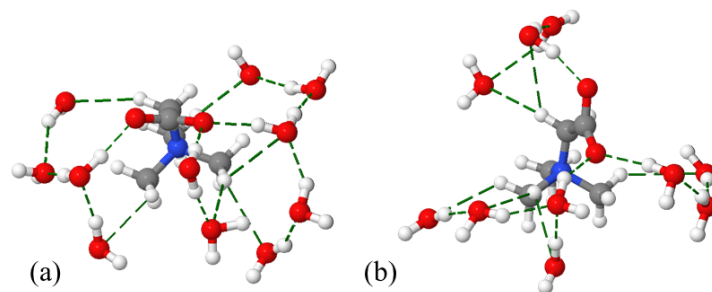


Fig. 2. Hydrogen bond networks around conformer- (a) **A**, (b) **B** (each structure is a snapshot in a trajectory).

【参考文献】

[1] H. Doi, Y. Watanabe, M. Aida, *Chem. Lett.* **43**, 865 (2014).

非晶高分子の衝撃破壊に関する分子論的研究

名大院工

○藤本和士, 湯 之也, 篠田 渉, 岡崎 進

Molecular study of impact fracture of amorphous polymer

○Kazushi Fujimoto, Zhiye Tang, Wataru Shinoda, Susumu Okazaki
Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】 We performed MD simulations on two glassy polymers, brittle PMMA (polymethyl methacrylate) and ductile PC (polycarbonate) using the potential energy function in the Morse type function form that describes bond breaking developed in our research group. The structure of PMMA is rigid, and can hardly undergo any huge conformational changes, and therefore the mainchains of PMMA cannot align themselves to the pulling directions. On the other hand, the structure of PC is flexible, and undergoes evident conformational changes, so that its mainchain can be aligned to the pulling directions in response of pulling.

【序】 シャルピー試験のような巨視的測定は、高分子破壊の分子論的描像は不明であるが、高分子の破壊の研究に広く用いられている。破壊に対する高分子の強度を考える上で、物質を構成する化学種の違いを取り扱うことが重要となってくる。我々の目的は、延性破壊・脆性破壊がこれら化学種の違いにより、どのように起こるかを明らかにすることである。これまでの高分子破壊シミュレーションでは、**Kremer-Grest** モデル[1]と呼ばれる粗視化モデルを用いて行われてきた。しかし、このモデルはバネと **Lennard-Jones** 球だけで構成された単純モデルであるため、原子・分子の化学的特徴が粗視化されており、化学種による違いを議論することができない。そのため化学種の違いを考慮でき、かつ、高分子鎖の切断も記述できる全原子分子動力学(MD)計算による高分子破壊のシミュレーションが必要となってくる。しかしながら、既存のポテンシャルモデルである **CHARMM**、**AMBER**、**OPLSAA** などでは、原子間の結合を調和振動子として取り扱っているため、結合の切断を取り扱うことができない。そこで、我々は化学結合の切断も取り扱うことのできるポテンシャルモデルの開発から始め、化学種の違いを考慮した高分子鎖の切断 MD シミュレーションを行った。本討論会では脆性破壊を示す **PMMA** と延性破壊を示す **PC** を比較し、ミクロに見られる脆性と延性の違いについて報告する。

【方法】

1. 高分子主鎖のポテンシャルモデル

高分子主鎖の化学結合は結合角が開くにつれ、切断のエネルギーが低くなることが見いだされた。そこで、化学結合には次式のようなポテンシャルモデルを提案した。

$$V_{\text{bond}} = \{D - V_{\text{angle}}(\theta_1) - V_{\text{angle}}(\theta_2)\} \left[1 - \exp\{-a(r - r_0) - b(r - r_0)^2\} \right]^2 \quad (1)$$

r 、 θ_1 、 θ_2 はそれぞれ、結合の長さと同端の結合角。また、 $V(\theta)$ は主鎖の結合角のポ

テンシヤル関数であり、

$$V(\theta) = k_1(\theta - \theta_0) + k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (2)$$

のような4次の関数を採用した。

2. 全原子分子動力学 (MD) 計算

高分子の主鎖の化学結合および結合角には、我々が新しく考案した式(1)および(2)をそれぞれ用いた。そのほかの内部自由度と分子間相互作用には OPLSAA を用いた。系は実際に市販されている材料を再現するように作成した。この系に対して、Z 軸方向に一定速度で延伸することにより高分子の破壊シミュレーションを行った。これらの MD 計算は MODYLAS[2]を用いて行い、計算条件は NTP_xPyL_z アンサンブルとした。温度は 298.15K, 側方向の圧力は 0.1 MPa に制御し、Z 方向への引っ張り速度は、衝撃破壊の時間オーダーである 10 m/sec でシミュレーションを行った。

【結果】 PMMA および PC の引っ張り計算により、応力-歪曲線を得た。脆性材料である PMMA は降伏点を越えた直後大きな歪軟化が起こった。特筆すべきことに、歪軟化が起こった後歪硬化は起こらず一定の応力を保ったまま延伸していった。さらに、歪軟化直後に系に void のような空孔出来、それが成長していった。最終的には、数十本の化学結合が切断し系が破断した。一方で、延性材料である PC は歪軟化直後、歪硬化が起こった。また、歪軟化後 PMMA のように空孔が発生しなかった。さらに引っ張りに対する分子の運動を調べたところ、PC は容易にコンフォメーション変化を起こしているが、一方で PMMA のコンフォメーション変化はあまり起こっていなかった。まとめると、PMMA はコンフォメーション変化を起こしにくいため緩和できず、降伏後大きな空孔を生成するが、PC は容易にコンフォメーション変化を起こすことにより緩和でき、降伏後空孔は見られなかった。これが、ミクロにみた延性破壊と脆性破壊の違いと考えられる。

その他詳細については当日報告する。

【参考文献】

[1] Kurt Kremer and Gary S. Grest, J. Chem. Phys. 92, 5057 (1990)

[2] Andoh, Y. et al., J. Chem. Theory Comput. 9, 32013209 (2013)

V字型アントラセンパネルを持つ両親媒性分子の 分子動力学シミュレーション

京大院理

○田口真彦, 山本裕生, 田中大地, 林重彦

Self-assembly and Host Capability of V-shaped Polyaromatic Amphiphiles Studied by Molecular Dynamics Simulation

○Masahiko Taguchi, Yuki Yamamoto, Daichi Tanaka, Shigehiko Hayashi
Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Molecular structures and dynamics of self-assemblies of V-shaped polyaromatic amphiphiles (VPAAAs) and their host-guest encapsulation were investigated by means of molecular dynamics (MD) simulations. VPAAAs recently developed consist of hydrophobic tails of anthracene panels intramolecularly aligned in a V-shape and hydrophilic heads of charged alkyl chains. The aromatic amphiphiles feature strong solubility of extended aromatic systems in aqueous solution as well as high host capability to encapsulate the aromatic guest molecules in various sizes and shapes. The conformational flexibility of the self-assembly of VPAAAs enables the “dynamic” encapsulation with the strong solubility and the high host capability for extended nanocarbons.

【序】 分子カプセルは、溶液中でバルクとは異なるナノメートルサイズの疎水空間を作り出すことができ、これにより反応場を提供したり[1]、様々なゲスト分子を包接することができる[2]。最近、吉沢らは疎水部に2つのアントラセンパネルをV字型に持ち、親水部に極性アルキル鎖を持つ両親媒性分子(=V-shaped polyaromatic amphiphile: VPAA: **Fig.1(a)**)を合成した[3,4]。この分子は水中で自己集合し、非結合的なミセル様構造を持つ自己組織化クラスターを形成する。しかし、クラスターを形成する際の分子数および構造等の詳細な分子機構は実験では明らかではない。そこで本研究では全原子シミュレーションにより、自己組織化構造における分子の会合・脱離過程やナノカーボンの包接過程を調べた。

【方法】 VPAA 分子の構造式を **Fig.1(a)**に示す。極性アルキル鎖が異なる2種類の分子を扱う (VPAA1,2)。分子内力場パラメーターは、電荷を PCM water solvent の下で汎関数 M06-2X、基底関数 6-31G(d)レベルの量子化学計算を用いて決定し、構造パラメーターに関しては、ベンゼン環とアントラセン環の間 (**Fig.1(a)**の矢印で示す部分) が π 共役による安定性と立体障害からくる不安定性により複雑なポテンシャルエネルギー

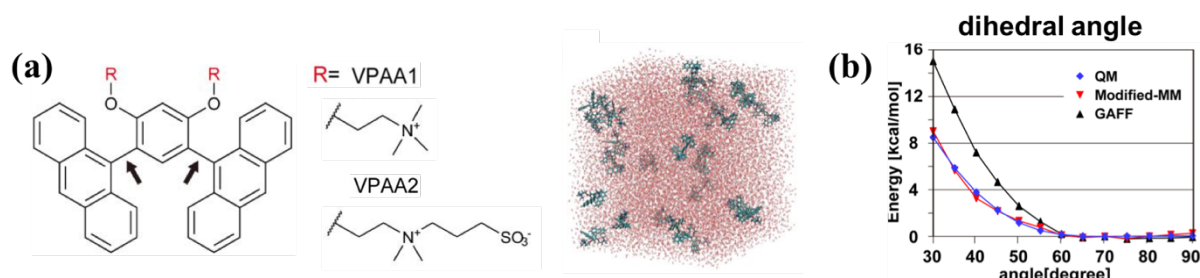


Fig. 1. (a) Molecular structures of VPAA and a snapshot of MD simulation system. **(b)** Potential curves for the dihedral angles around the bond connecting the benzene panel and the anthracene one (shown with arrows in Fig. 1(a)).

ギー特性を持つため、この部分の *angle*, *wagging*, *dihedral* 項のパラメーターに関して、電荷を求める際と同レベルの量子化学計算値に対するフィッティングを行った (**Fig.1-(b)**)。他の部分に関しては GAFF を用いた。

MD シミュレーションは Amber を用いて、VPAA1,2 をそれぞれボックス内に 12 及び 27 分子入れた場合の 4 種類の自己組織化シミュレーションを 10 μ s、および VPAA1 とゲスト分子(様々な大きさのフラレンとナノチューブ)に関する 5 種類の包接シミュレーションを 3 μ s 行った。ここで 27 分子の自己組織化シミュレーションの濃度は 81.1mM であり、実験よりも高いが、これは限られたシミュレーション時間で十分なクラスター間の交換を得るためである。12 分子系は濃度依存性を比較するために行った。各系ともに、1,000K で 10ns 攪乱し、2ns で 300K まで冷却されたランダムな初期構造の下で、NPT によるサンプリングを行った。また同じ初期条件の下、十分な平衡状態を得るため、上限温度 380K でレプリカ数 40 個のレプリカ交換 MD シミュレーションも 1 μ s 行った。クラスター判定は自己組織化クラスターおよびゲスト分子の包接いずれの場合においても重原子間の距離を 5 Å 以内とした。またクラスター判定の際には親水基を除外した。

【結果】 自己組織化クラスターおよびナノカーボンの包接に関してクラスターに含まれる分子数を明らかにした。例えば、VPAA1 自己組織化クラスターにおいては 6-7 分子の存在率が高く (**Fig.2(b)**)、AFM による測定結果と一致しており [3]、またフラレンの包接では 9 分子程度であった。また、自己組織化クラスター内では、数 10ns 程度の寿命を有する準安定状態間の間欠的な構造変化が観測された (**Fig.2(a)** に 4 分子の例を示す)。これは、多分子間におけるアントラセン環の間の強い π 共役相互作用と、1 分子内における V 字型に設計された構造によるフラストレーションに起因すると考えられる。そのため、この両親媒性クラスターは、強い疎水性相互作用と柔軟性を両立することが可能であり、様々なサイズや形のフラレンやナノチューブを動的に包接することが可能となることを見出した (**Fig.2(c)**)。

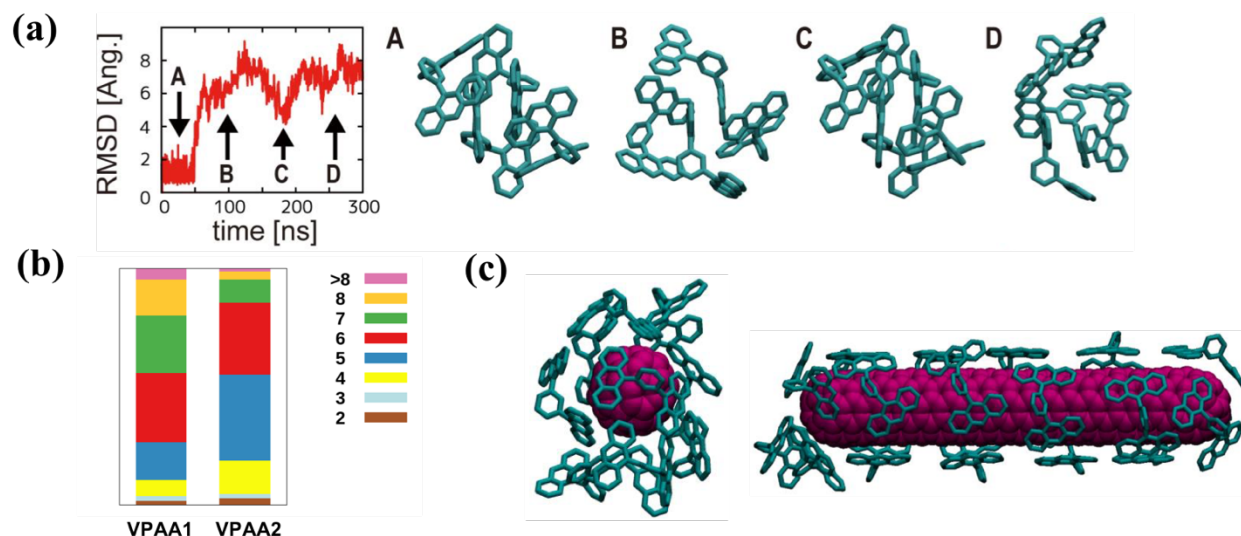


Fig. 2 (a) Time evolution of RMSDs and snapshot structures of long-lived self-assembly clusters for 4 VPAA1 molecules. The RMSDs were evaluated with respect to the relatively stable conformations at times indicated by arrows (time A, B, C, D). Snapshot structures at the times indicated by arrows are depicted. (b) Distribution of the cluster size in the last 500ns of replica exchange MD simulations for 27 VPAA1,2 systems. (c) Snapshots of encapsulation of fullerene and nanotube by VPAA1 molecules. (hydrophilic heads and hydrogen atoms are omitted in Fig. 2).

【参考文献】 [1] J. Kang *et al.*, *Nature*, **385**, 50 (1997). [2] T. R. Cook *et al.*, *Chem. Rev.*, **115**, 7001 (2015). [3] K. Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2308 (2013). [4] K. Kondo *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **21**, 12741 (2015).

異方性の高いシミュレーションセルにおける 高速多重極展開法

¹名大院工・計算セ, ²名大院工, ³分子研

○吉井範行^{1,2}, 安藤嘉倫³, 岡崎 進^{2,1,3}

Fast multipole method for highly anisotropic simulation cells

○Noriyuki Yoshii^{1,2}, Yoshimichi Andoh³, Susumu Okazaki^{2,1,3}

¹ Center for Computational Science, Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., Japan

² Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., Japan

³ Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 Fast Multipole Method (FMM) is an order N algorithm for electrostatic interaction calculation. It is suitable for large scale MD calculations including a large number of charges. In this algorithm, the electrostatic potential is calculated using multipole expansions and local expansions. Due to the convergence condition of transformation between these expansions, some geometrical restrictions in charge distribution exist. Therefore, in the conventional MD calculation, the simulation cell was limited to a cube or its similar shapes. In this study, we propose a new method excluding this restriction. So far, the Ewald sum has been executed for the multipole moment of whole simulation cell. In this study, the Ewald sum was executed for the multipole moment of “subcells” of the simulation cell. As a result, it was possible to execute the FMM with highly anisotropic simulation cell without increasing the calculation time.

【はじめに】 近年のコンピュータの大規模並列化に伴って、分子動力学 (MD) 計算の対象系も大規模化の一途をたどっている。大規模化を実現するためには、ボトルネックとなる静電相互作用部の高速化が必須である。従来、周期境界条件が課された系においては particle mesh Ewald(PME)法が広く用いられてきた。PME 法の計算負荷はオーダー $N \log N$ であり高速化がなされている。しかしながら、高速フーリエ変換 (FFT)において必要となる全ノード間通信がボトルネックとなり、高並列環境においては十分な性能を引き出すことが難しい。計算量が少なく、また並列計算との親和性も高い静電相互作用計算の確立を目指して、これまで種々の工夫がなされてきた。その中で、最も早くからオーダー N を実現したのが Greengard と Rokhlin によって提案された高速多重極展開法 (FMM) [1]である。この方法は、提案当初より周期系への適用がなされるとともに、近年においても GPU や高並列コンピュータに合わせた高速化をはじめ、種々の拡張がなされている。我々も独自開発している汎用分子動力学計算ソフト MODYLAS において周期境界条件に対応した FMM を実装し、高並列コンピュータへの最適化を進めている [2,3]。

FMM ではある領域の点電荷をまとめて多極子モーメントで表現する。ポテンシャルを評価する際には、これを評価点の近傍でテイラー展開 (局所展開) しない。この変換を M2L と呼ぶ。この M2L の際に、電荷分布について幾何学的な制約が課される。そのために、立方体から著しく外れた異方性の高い系に対して FMM を適用するのは困難であった。一方、MD 計算では膜系や細孔系といった異方性の高い系のシミ

ュレーションは決して珍しくない。そこで本研究では異方性の高い基本セルの場合においても、著しい計算負荷の増大や計算精度の低下といった問題が生じない、新しい FMM を提案する。

【異方性が高い系の FMM】 M2L において、多極子モーメントを持つドメイン A と局所展開係数を求めるドメイン B のそれぞれの外接球を考える。それらの半径がいずれも a 、またドメイン A と B との間の距離を ρ とする。このとき M2L によって得られる局所展開が収束するためには、 $\rho > (c+1)a$ という条件、つまりドメイン A と B が十分に離れている (well separated) 条件を満たさなければならない(ただし $c > 1$) [1]。ドメインが立方体に近い形状の場合、この条件は第二隣接ドメインで満足される。一方、平板や角柱といった異方性の高い形状場合、ドメインの長辺方向は第二隣接ドメインで満たされるが、短辺方向についてはいくつも遠方のドメインまで満たさなくなる。このように条件を満たさない場合は、より小さなドメインを用いて多数の M2L 計算を行わねばならず、計算負荷が大幅に増加してしまう。

本研究では、異方性の高い系においても効率的に M2L を実行するために、ドメインをできるだけ立方体に近い形状で行うように工夫した。従来のように基本セル内の多極子モーメントを一つにしてしまうのではなく、いくつかの立方体状のサブセルに分ける。そして複数のサブセルの多極子モーメントについてそれぞれ Ewald 和を計算する。これにより well separated 条件を満たす M2L を行いつつ、サブセル小さなドメインの M2L 計算を多数行うことを回避し、高い計算効率を実現した。

今、基本セル内がサブセルに分割されており、局所展開係数を求めたいサブセルの中心に原点があるしよう。そこからの位置が $\rho_{\mathbf{v}}$ の別のサブセル \mathbf{v} に次数 η オーダー λ の多極子モーメント $M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{v})$ があるとす。このサブセル \mathbf{v} および位置 \mathbf{n} にあるイメージセル中の同一のサブセルが原点に作る局所展開係数 L_j^k は、球面調和関数 $Y_{\eta+j}^{\lambda-k}(\widehat{\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}})$ を用いて、

$$L_j^k = \sum_{\eta=0}^p \sum_{\lambda=\eta}^{\eta} T^{MLk,\lambda}_{j,\eta} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{v}} M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{v}) \frac{Y_{\eta+j}^{\lambda-k}(\widehat{\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}})}{|\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}|^{\eta+j+1}}, \quad (1)$$

と表せる。式(1)の主要部 $S_{j,\eta}^{k,\lambda} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{v}} M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{v}) \frac{Y_{\eta+j}^{\lambda-k}(\widehat{\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}})}{|\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}|^{\eta+j+1}}$ は、ガンマ関数 $\Gamma(\alpha)$ および第二種不完全ガンマ関数 $\Gamma(\alpha, x)$ を用いて、

$$S_{j,\eta}^{k,\lambda} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{v}} M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{v}) \frac{Y_{\eta+j}^{\lambda-k}(\widehat{\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}}) \Gamma\left(\eta+j+\frac{1}{2}, \kappa^2 |\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}|^2\right)}{|\mathbf{n}+\rho_{\mathbf{v}}|^{\eta+j+1} \Gamma\left(\eta+j+\frac{1}{2}\right)} \\ + \sum_{k \neq 0} \sum_{\mathbf{v}} M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{v}) \frac{\pi^{\frac{3}{2}} (-i)^{\eta+j}}{\Gamma\left(\eta+j+\frac{1}{2}\right)} Y_{\eta+j}^{\lambda-k}(\widehat{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}|^{\eta+j-2} e^{\frac{|\mathbf{k}|^2}{4\kappa^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \rho_{\mathbf{v}}}} - \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} M_{\eta}^{\lambda}(\mathbf{0}) \delta_{\eta+j,0} \delta_{\lambda-k,0} \quad (2)$$

と表せる。右辺第一項は実空間、第二は波数空間からの寄与、第三項は self term である。この式(2)を用いてイメージセルを含めた周囲のサブセルからの寄与を取り入れることにより、従来では不可能であった異方性の高い系についての効率的な FMM 計算が行えるようになる。

【参考文献】

- [1] L. F. Greengard, *In the Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*, MIT Press, MA (1988).
- [2] Y. Andoh, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201 (2013).
- [3] N. Yoshii, et al, *J. Comput. Chem.* **39**, 1192 (2018).

ファンデルワールス式による三相平衡

法大生命

○片岡洋右

Thermodynamics of three-phase equilibrium by van der Waals equation of state

○Yosuke KATAOKA

Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, Japan

【Abstract】 The phase diagram for a three-phase equilibrium was derived using van der Waals (vdW) equation of state (EOS) with respect to pressure. Aside from the typical liquid-gas vdW EOS, a new solid-gas vdW EOS was introduced. The new vdW EOS had the same functional form as the original equation of state and only the van der Waals coefficients were different. The thermodynamic EOSs were integrated to obtain the internal energy and the integral constants were given explicitly. The calculated phase diagram was consistent with that for argon and the Lennard-Jones system.

【序】

簡単な式による3相平衡を得るために、気相と液相の式以外に、気相と液相の van der Waals 式と同じ形でパラメータを固相用に選んだ固体と仮想的気相の式で、3相平衡図を得た。固相は液相より密度が高い領域においてエネルギー的に安定で、エントロピーが低い。この特徴を持つように固相の van der Waals パラメータを選択する。温度、圧力、ギブスエネルギーの等しい状態点として、相平衡の境界を数値的に決めた。得られた3相平衡図は現実の3相平衡図と topological に等しい。

【van der Waals 式】

気液平衡は下記の van der Waals (vdW) 式でよく説明される。 N は粒子数である。

$$p = \frac{kT}{\frac{V}{N} - b} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (1)$$

この式は希薄な相と凝縮相の相転移を説明できるので、新たに固相と気相を表わす vdW を導入する。相転移を議論するには内部エネルギー U の式が必要である。これは次の熱力学的状態方程式を積分して得られる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2)$$

$$\frac{U}{N} = -a \frac{N}{V} + \frac{U_0(T)}{N} \quad (3)$$

vdW 式を無次元量に関する式に書き換える。

$$\frac{p}{\frac{\varepsilon}{b}} = \frac{kT}{\varepsilon} \frac{1}{\frac{V}{Nb} - 1} - \left(\frac{Nb}{V}\right)^2, \quad \frac{V}{Nb} > 1 \quad (4)$$

ここで $a = \varepsilon b$ によりエネルギーの次元を持つ定数 ε を導入した。固相—気相の新たな式は以下に与える。

$$\frac{p}{\frac{\varepsilon}{b}} = \frac{b}{\varepsilon} \frac{kT}{\frac{V}{Nb} - 0.9} - 1.5 \left(\frac{Nb}{V}\right)^2, \quad \frac{V}{Nb} > 0.9 \quad (5)$$

U の式を以下に与える。

$$U_0(\text{Liquid}) = \frac{3}{2}kT + 1.6kT - 1.5\varepsilon \quad (6)$$

$$U_0(\text{Solid}) = \frac{3}{2}kT + 1.5kT - 1.5\varepsilon + u_0(\text{adjustable}) \quad (7)$$

【エントロピー】

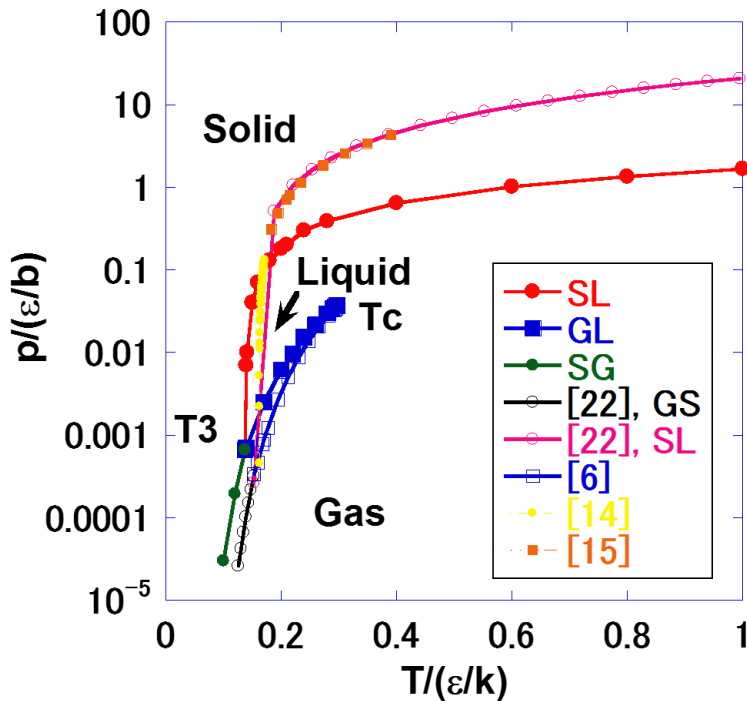
エントロピー S の変化量 ΔS の式は熱力学第一法則を使って得る。

【相図】

以上から Gibbs エネルギー G の式が得られる。 (p, T) 空間で相図を得るために下記の式を数値的に解いた。

$$\begin{aligned} p_1(V_1, T) &= p_2(V_2, T), \\ \frac{G_1(V_1, T)}{N_1} &= \frac{G_2(V_2, T)}{N_2} \end{aligned} \quad (8)$$

得られた相図を図に示す。なお新たに導入された気相は他の相と比べ不安定である。



Phase diagram in the (p, T) space. The calculated result is compared with the experimental data on argon, the EOS and the free energy calculation. T_c and T_3 are the critical point and the triple point.