

溶液系の気液界面におけるグランドカノニカル分子動力学法の開発

¹東北大院・理, ²京都大学ESICB
○内藤暢也¹, 田原寛文¹, 森田明弘^{1, 2}

Development of grand canonical molecular dynamics applied to solution-gas interface

○Nobuya Naito¹, Hirofumi Tahara¹, Akihiro Morita^{1, 2}
¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan
² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Structure of solution-gas interface, including surface excess, is investigated in molecular dynamics (MD) simulation. Canonical (NVT) MD is not suitable for estimating surface excess properties because of finite box size; solute density in the bulk region correlates to interfacial density distribution. This problem is resolved by fixing the bulk solute density. In this work we developed a new method of grand canonical (μVT) MD, which is of practical use in heterogeneous systems. Solute particles are inserted to or deleted from the center of the liquid slab under the principle of detailed balance. General difficulty of insertion, that is, repulsive force from overlapping of molecules, is avoided by on/off switching of intermolecular interaction. This method is applied to a mixture of Lennard-Jones fluids, Ar as solvent and Xe as solute, to confirm smooth insertions and deletions.

【序】 電解質水溶液の気液界面におけるイオンの存在量はエアロゾル粒子の界面反応を扱う大気化学の分野などで重要である。その定量的な指標となる表面過剰量は界面に垂直な軸に沿った溶質と溶媒の一次元密度分布によって定義され、特に溶質が界面への吸着を示す場合は正の値、界面付近で欠乏する場合は負の値をとる。Gibbs の吸着等温式によれば、溶質の（バルク）濃度変化に対する表面張力の勾配と表面過剰量の間には負の比例関係が成り立つ。多くの電解質水溶液について表面張力の増大が観測されており[1]、したがって水溶液中のイオンは負の表面過剰量を示すと考えられている。一方、カノニカル(NVT)アンサンブルを構成する気液界面の分子動力学(MD)シミュレーションはしばしば正の表面過剰量を与えることが報告されている[2]。こうした矛盾はいくつかの実験事実にも見られ、長年の間議論の対象とされてきた。近年のLevinらによる理論はこれら対立する結果を説明するが[3]、その新たな界面の描像をシミュレーションにより再現した例は未だない。

表面過剰量の定義にはバルク中での溶質濃度が含まれる。気液界面のMD計算では直方体イメージセル中にスラブ状の液相と気相を配置した系を用いるが、粒子数一定の計算では液相の中央における溶質密度の変動は避けられず、従って表面過剰量を定義することはできない。この問題に対する最も直接的な解決法は、液相中央の溶質密度を固定したMDシミュレーションの実行である。本研究では界面系での実用を目的としたグランドカノニカル(μVT)MDの新手法の開発を行う。

【方法 (理論)】 凝集系のグランドカノニカルシミュレーションに際して、一般に粒子の挿入が問題となることが知られている。これは挿入する粒子が他の粒子と重なり巨大な斥力が生じるためである。

本手法では粒子の挿入を実現するため、液相の中央に仮想的な半透膜を設置する。溶媒はこの膜を素通りするが、溶質は膜を透過するとき相互作用を失い理想気体となる。逆に理想気体の溶質粒子が膜を通過する際には相互作用を獲得する。各々の溶質粒子に与えられる2状態、すなわち相互作用がある状態とない状態を、それぞれ「表」および「裏」と呼称する。溶質には表裏間の自由な往来が許される。理想気体への粒子の挿入は容易であるから、裏の溶質は同種粒子を適切に挿入・削除することで常に一定の密度に保つ。このとき液相中央近傍での表の漸近密度も一定となり、バルク中の溶質密度を固定したシミュレーションが成立する。

表裏間の自由な行き来のため二点の工夫を行う。一点目として1から0までなめらかに単調減少する関数 (tapering 関数) を粒子間相互作用に導入する。これは相互作用のオンオフを連続な変化とし撃力の発生を防ぐ。二点目として溶質にバイアスポテンシャルを適用し表の溶媒和エネルギーを相殺する。これにより表裏間の自由エネルギー勾配がなくなり双方向への自由な移動が可能となる。

【結果・考察】 Lennard-Jones 流体である液体 Ar (溶媒) と Xe (溶質) の混合物に気液界面のグランドカノニカル MD を適用した。先行するカノニカル MD によれば Xe は Ar に対して負の表面過剰量を示す。表裏にまたがる一次元自由エネルギー曲線がほぼ平坦であること、並びに溶質粒子のトラジェクトリを追跡した結果から、表裏間のなめらかな接続を確認した。当日は各成分の密度分布を含む最新の結果を報告する予定である。

【参考文献】

- [1] J. E. B. Randles, *Phys. Chem. Liq.* **7**, 107 (1977).
- [2] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468 (2001).
- [3] Y. Levin, A. P. dos Santos and A. Diehl, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257802 (2009).

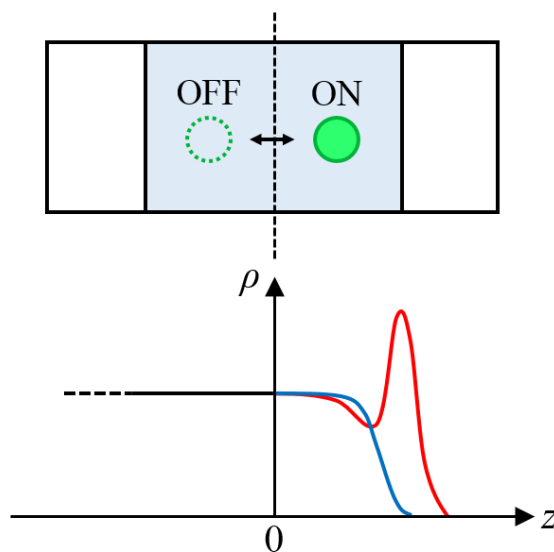


Fig. 1. (Top) Scheme of μVT simulation. (Bottom) Imaginary density distribution of solutes when the surface excess is positive (red) or negative (blue).

高エネルギーヒドロキシルラジカルの発生と DNA鎖切断の反応動力学シミュレーション

¹東北大院理, ²京大福井謙一研セ

○岡田朝彦¹, 及川啓太², 花崎浩太², 菅野学¹, 河野裕彦¹

Reaction dynamics simulation of the generation of high energy hydroxyl radicals and subsequent DNA strand breaks

○Tomohiko Okada¹, Keita Oikawa¹, Kota Hanasaki², Manabu Kanno¹, Hirohiko Kono¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 DNA can be seriously damaged, e.g., by base losses or strand breaks when exposed to radiation (or intense light fields). In particular, double strand break (DSB) is difficult to repair. The near-infrared irradiation experiment of DNA in aqueous solution suggested that DSB is induced by high-energy OH radicals. We performed reaction dynamics simulations of the strand break in a short model DNA induced by OH radical attacks using the density-functional-based tight-binding method (DFTB) and investigated its detailed mechanism. In vacuum, OH radicals approach DNA and abstract an H atom from a sugar, immediately followed by a single strand break (SSB) at a P-O bond between the sugar and adjacent phosphate. In aqueous solution, a strand break occurs in the same mechanism as in vacuum. We also found that DSB is caused only when two or more SSBs occur within one pitch of the DNA double strand. These results indicate that DSB is induced when high-energy OH radicals are generated in high concentration around DNA.

【序】 生体内で重要な遺伝情報を担う DNA は、光や放射線に晒されると損傷を受けることが知られている。DNA の損傷は主に溶媒などから発生した熱や電子、OH ラジカルなどの活性酸素種によって引き起こされ、損傷の種類には塩基の脱離や酸化、二量体化、DNA の切断などがある。中でも相補的な位置で二本の鎖が切れる二本鎖切断は修復が困難な損傷として知られている。高強度フェムト秒近赤外パルスの水溶液媒中 DNA に照射した実験[1]では、熱や OH ラジカルによって一本鎖切断が引き起こされていることが報告された。波長 1.35 μm の光では二本鎖切断は起こらなかったが、波長 2.2 μm のパルスを照射した場合、二本鎖切断が確認されている。これは、波長 2.2 μm の強い光によって水分子からトンネルイオン化で放出された高エネルギー電子が他の水分子によって励起し、高い運動エネルギーを持つ OH ラジカルを発生させ、その結果二本鎖切断が起こっていることを示唆している。強い光によるトンネルイオン化では、放出電子の運動エネルギーは波長の二乗に比例する。

本研究では OH ラジカルが誘起する DNA 鎖切断の機構を解明することを目的とする。まず、水から生成する OH ラジカルの運動エネルギーを見積もり、次に一本鎖 DNA 及び溶媒中二本鎖 DNA に対し、OH ラジカルを接近させる反応動力学シミュレーションを行った。OH ラジカルの運動エネルギーと DNA 損傷の関連性を調べるべく、見出された鎖切断過程に関してポテ

P : Phosphate group

S : Sugar

T : Thymine

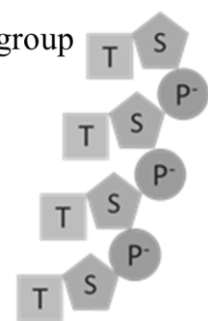


Fig. 1. Model of single strand DNA

ンシヤルエネルギーの観点から解析を行った。

【モデル・手法】 OH ラジカル発生シミュレーションでは、反応 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ を想定し、その非断熱ダイナミクスを CASSCF/6-31++G** レベルの電子状態計算を使って Surface hopping 法で評価した。

真空中一本鎖 DNA のモデルとしてチミン 4 塩基の短鎖 DNA、d(TTTT) (Fig. 1) を用いた。溶媒中二本鎖 DNA のモデルとしては $[\text{d}(\text{TTTT})]_2$ の周囲に 300 個程度の水分子を円柱状に配置したものを用いた。これらに様々なエネルギーの OH ラジカルを照射するシミュレーションを行った。このシミュレーションでは、DNA は約 310 K の平衡状態にあり、その遠方には系全体の電荷を 0 にするように Na^+ を配置した。電子状態計算には密度汎関数法に近い精度で高速計算が可能な密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[2] を用いた。中でも、水素結合や電荷揺らぎをより正確に記述できる DFTB3[3] を採用した。

【結果・考察】 OH ラジカル生成シミュレーションから、OH ラジカルは最終的に 2 eV 以上の運動エネルギーをもち得ることを見出した。(Fig. 2) 真空中一本鎖 DNA に OH ラジカル 1 個を接近させたところ、最も多かったのは 5'C (Fig. 3) に結合した H が OH ラジカルに引き抜かれ、直後に P-O 結合が解離する連続的反応であった。Fig. 3 に示したように OH ラジカルの水素引き抜きに伴う P-O 解離エネルギーの変化を調べた。水素引き抜きによって P-O 解離のポテンシャル障壁がなくなっており、この切断過程の活性化エネルギーは極めて低いことが分かった (Fig. 4)。水存在下の二本鎖 DNA では、1 個の OH ラジカルが二本鎖切断を引き起こす反応は見られなかった。また、OH ラジカルが水分子の水素を引き抜いて数回 OH ラジカルが移り変わったのち、鎖切断が起きることがわかった。その際、OH ラジカルのエネルギーが高い方が、OH ラジカルの実効的な移動範囲が大きく、鎖切断などの反応が多い傾向が見られた。これは高エネルギーの OH ラジカルを発生させる 2.2 μm の光が二本鎖切断を引き起こしているという実験結果[1]の解釈を支持するものである。

【参考文献】

- [1] A. K. Dharmadhikari et al., Phys. Rev. Lett. 112, 138105 (2014).
- [2] M. Elstner et al., Phys. Rev. B 58, 7260 (1998).
- [3] M. Gaus et al., J. Chem. Theory Comput. 7, 931 (2011).

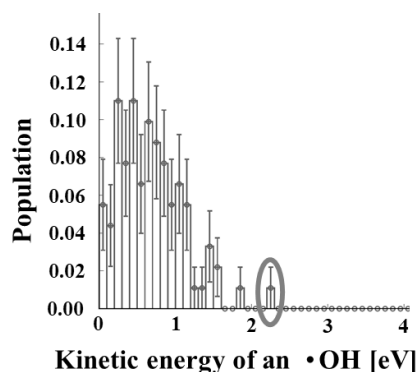


Fig. 2. Kinetic energy of OH radical. The initial state is the third excited state of $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

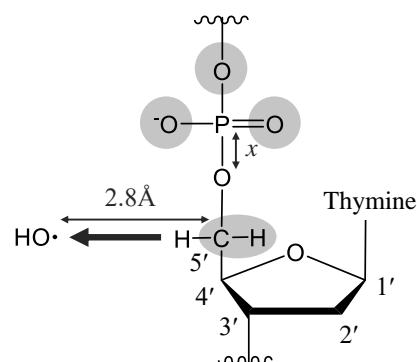


Fig. 3. Model of the potential energy analysis for P-O bond cleavage. We calculated the potential energies at each x before and after H abstraction.

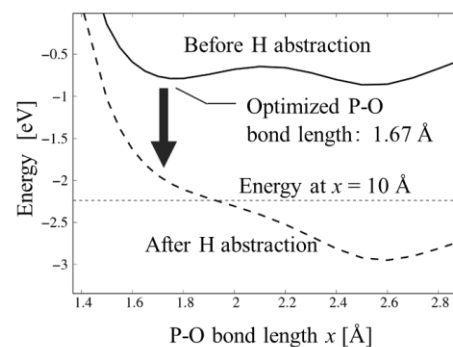


Fig. 4. Potential energy curves of P-O cleavage.

高精度な分子動力学計算のための 静電相互作用パラメータの検討

¹新日鉄住金化学株式会社, ²東大先端研

○佐々木皓平^{1,2}, 山下雄史²

Investigation of electrostatic interaction parameters for highly accurate molecular dynamics

○Kohei Sasaki^{1,2}, Takefumi Yamashita²

¹*Nippon Steel and Sumikin Chemical Co. Ltd., Japan*

²*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Japan*

【Abstract】

A highly accurate force field is essential to reproduce the structural and dynamic properties of polymers using by molecular dynamics simulations. One strategy for increasing the accuracy of the force field may be improvement of the electrostatic interactions between molecules. While many empirical point charge models (e.g., Gasteiger model) have been developed, the RESP method determined point charges based on the electrostatic potential obtained by quantum chemical calculation.

Importantly, the RESP charges are dependent on the level of the quantum chemical methods. By conducting MD simulations, we compared the several point charge models with each other.

【序】

高分子の構造や動的特性を分子動力学計算によって再現させるためには、高精度な力場が必須である。力場の高精度化に向けた指針の一つに、分子間相互作用のパラメータの改良がある。分子動力学計算において分子間相互作用は、ファンデルワールス相互作用と静電相互作用の2つに大別される。これまでの研究では、汎用的な力場である Dreiding[1]を改良して、ファンデルワールス相互作用に関するパラメータを再調整することで、溶剤やエポキシ樹脂の密度や自己拡散係数の計算値が実測値に対してより高精度に予測できることを報告してきた。しかし、極性の高い水やメタノールの物性については、ファンデルワールス相互作用よりも静電相互作用の与える影響が大きいため依然として実測値との乖離が大きい。他の分子についても物性予測の更なる高精度化のため静電相互作用パラメータについて改良の余地がある。

Dreiding は、Gasteiger 電荷[2]を採用している。これは原子の電気陰性度を基にして決定する点電荷である。本手法の特徴は、簡便に電荷を割り当てられる一方で、周囲の媒質による多体相互作用の影響を考慮できない。静電相互作用を高精度に記述する手法には、量子化学計算によって得られた静電ポテンシャルに基づいて決定する RESP 法[3]がある。RESP 法は、誘電率を考慮して点電荷を決定できるが、その値は量子化学計算における計算手法や基底関数により大きく依存する。そこで、量子化学計算の手法やその基底関数が RESP 電荷に与える影響を調査した。また、それらの電荷を適用して分子動力学計算を行った場合の密度や拡散係数に与える影響を調査した。

【方法 (実験・理論)】

本研究では、静電相互作用が系に与える影響が大きいと考えられる水分子をモデルとした。まず、Gaussian16を用いて、いくつかの計算手法(例えば表1)と基底関数の組み合わせに対して量子化学計算を行い、得られる静電ポテンシャルからRESP電荷を決定した。この時、連続誘電体モデル(PCM)を適用したRESP電荷をと比較することで、水分子の誘電率を考慮した場合とそうでない場合の電荷について比較した。次いでLAMMPSを用いて、水3000分子のMDシミュレーション(NPT, 27 °C, 1気圧)を100 ps行った。得られたRESP電荷を適用したトラジェクトリの平均密度と自己拡散係数の計算を行い、実測値との比較を行った。

【結果・考察】

Table 1. methods of calculation, values of point charge and densities and diffusion coefficients.

計算種	計算手法 / 基底関数				実測値
	Gasteiger	RESP			
		HF / 6-31g (d)	MP2 / cc-pVQZ		
		PCM なし	PCM なし	PCM あり	
点電荷 [酸素原子]	-0.41046	-0.8152	-0.7306	-0.8214	
点電荷 [水素原子]	0.20523	0.4076	0.3653	0.4107	
密度 (g / cm ³)	0.043	0.966	0.873	0.971	0.997
自己拡散係数) (×10 ⁻⁵ cm ³ /s)	1023	8.06	13.37	7.57	2.27

Dreiding が採用している Gasteiger 電荷に比べて、RESP 法によって決定した点電荷は、およそ2倍になった。また、それらの点電荷を用いて分子動力学計算を行い、密度や自己拡散係数を比較した結果、Gasteiger 電荷を適用した場合に比べ、RESP 電荷を適用した場合の方が、実測値に対して精度よく計算する事が出来た。

高精度な量子化学計算を行って点電荷を決定し、それらを分子動力学計算に適用することで、密度や自己拡散係数がさらに精度よく予測できないか検討した。その結果、MP2/cc-pVQZ レベルで PCM を考慮して点電荷を決定したところ、水の振る舞いを再現するための標準的なモデルである TIP3P において与えられる点電荷(酸素: -0.82, 水素: 0.41) の値に近づいた。また、密度や自己拡散係数についても、TIP3P と同程度には、良く再現できるようになった。当日、詳細について報告する。

【参考文献】

- [1] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897-8909.
- [2] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron*, **1978**, *19*, 3181-3184.
- [3] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269-10280.

【謝辞】

本研究の一部は、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」により実施された。

効率的な陽電子吸着構造予測のための多成分系分子軌道理論の拡張

¹広島大院情報, ²横浜市大院生命ナノ,
○兼松佑典¹, 立川仁典², 鷹野優¹

The extension of the multicomponent molecular orbital theory for the efficient prediction of the positron binding molecular structure

○Yusuke Kanematsu¹, Masanori Tachikawa², Yu Takano³

¹ Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

² Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 We devised a connection theory between the multicomponent molecular orbital model and the adiabatic harmonic oscillator model. The present study is devoted to the fundamental formulation of the novel theory, and to the evaluation of its prospects for the efficient calculation of the quantum effect of non-electron particles by a pilot application for positronium hydride (PsH). We obtained diatomic molecular picture (Ps + H), which reasonably agreed with previous suggestion by more exact calculation.

【序】 多成分系分子軌道法[1]は分子軌道の概念を電子以外の粒子に応用し、陽電子や原子核の量子状態を電子と同様に取り扱うための手法である。この手法を用いて陽電子が分子に吸着した構造やその物性を予測するためには、電子間だけでなく電子-陽電子間の相関を考慮して計算を行う必要があり、それによって計算コストが増大するために対象は小分子系に限られているのが現状である。

我々はより広範な分子系へ適用可能な計算手法の確立を目指して、多成分系分子軌道法の拡張による新規計算手法の開発・実装をおこなった。発表では新規手法の理論的背景と、ポシトロニウムヒドريد(PsH)へ応用した計算の結果について報告する。

【理論】 従来の多成分系分子軌道法の応用計算では、電子と異粒子（水素原子核、陽電子など、ここでは1陽電子系について考える）の全体の波動関数を各成分の直積の形とする平均場近似を出発点とし、電子-電子、および電子-異粒子間の相関の取り込みの必要に応じて各励起配置を適宜考慮するという戦略をとるが、本手法では波動関数を以下のように設計する。

$$\Phi_{\text{MACCHA}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = N \int \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{r}') \psi_M(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}') \phi_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1)$$

ここで N は規格化定数、 Ψ_e と ψ_M は平均場近似下での電子と陽電子の波動関数であり、 ϕ_A は断熱近似的に扱った陽電子の波動関数である。 ϕ_A をデルタ関数とすると(1)は平均場近似下の多成分系分子軌道法の波動関数と一致し、一方で ψ_M をデルタ関数とすれば断熱近似下での解と一致する。このように両近似下での解を包括する波動関数について LCAO 係数や軌道指数を変分最適化することによって、平均場近似を超えた（すなわち実質的に相関効果を取り込んだ）解を得るのが本手法の戦略である。ただし、(1)の波動関数に対するエネルギー期待値の厳密な評価は行わず、幾ら

かの近似を導入することで計算効率化をはかっているが、その詳細はここでは割愛する。

【計算条件】

簡単のため、電子の波動関数は単一スレーター行列式とし、基底関数系には 6-311++G(3d,3p)を採用した。また陽電子の波動関数は (ϕ_A , ψ_M それぞれ) ガウス型関数とし、電子-電子相関は考慮せず電子-陽電子相関にのみ着目した。

【結果・考察】

新規手法をポシトロニウムヒドリド(PsH)へ応用した。図1は系のエネルギーを ψ_M の軌道指数 α の逆数に対してプロットしたものである。ここで、それぞれの α に対して ϕ_A の軌道指数、および電子のLCAO係数も最適化されていることに留意されたい。最適化の結果、断熱近似極限でのエネルギーが -0.62 、平均場近似極限での値が -0.66 hartree であるのに対して、新規手法では -0.76 hartree であり、ECG法によるより精密な値である -0.789 をよく近似できていることが明らかになった。当日は他の物性値についても検討する。

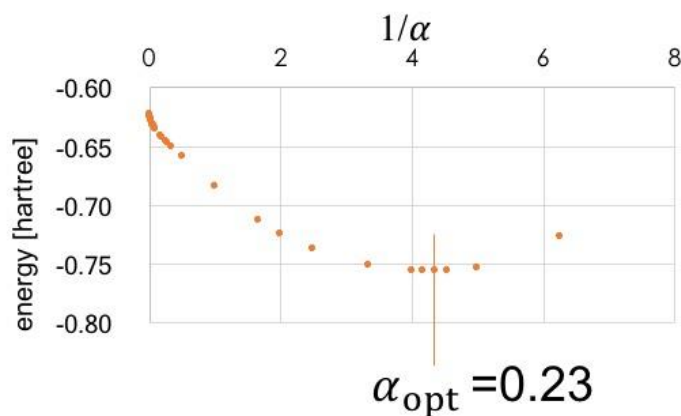


図1 新規手法による変分パラメータの最適化結果

【参考文献】

[1] M. Tachikawa *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).

GPUを用いた大規模電子状態計算プログラムProteinDFの高速化

東大生研

○平野敏行, 佐藤文俊

GPU Acceleration of large scale electronic state calculation program: ProteinDF

○Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

In developing the electronic structure calculation program, ProteinDF, for large scale metalloprotein, we proposed the third-generation density functional (3rd Gen DF) calculation method suitable for distributed memory parallel computer. In the 3rd Gen DF calculation method, electronic structure calculations can be achieved only by matrix operations during the SCF iterative calculation. The GPU is excellent in massively parallel computing of large data and low power consumption per computing performance, and it is expected that efficiency of the large amount of matrix computation can be improved by using the GPU. In this research, we have aimed to replace the matrix operation part of the ProteinDF with GPU code, to speed up the calculation of protein electronic structure calculation and to confirm the usefulness of the 3rd Gen DF calculation method in heterogeneous computing environment.

【序】

世界のスパコン性能ランキングである TOP500 [1]のリストにおいて、近年 GPU を始めとするアクセラレータ搭載型が増加・流行している。GPU は、大規模データの超並列演算および計算性能あたりの低消費電力の点で優秀であり、大規模計算を扱うシミュレーションプログラムにおいて GPU の利用は不可欠である。

我々は、大規模金属タンパク質の電子状態計算プログラム ProteinDF [2]の開発にあたり、分散メモリ型並列計算機に適合する第三世代密度汎関数計算法を提案した[3]。第三世代密度汎関数計算法では、計算律速な分子積分を SCF 繰り返し計算前に一度だけ行い、SCF 繰り返し計算中は行列演算のみで Kohn-Sham 行列を得ることができる。すなわち、計算機に最適化された線形演算ライブラリを利用することにより、SCF 繰り返し計算中は当該計算機の良い実行性能が容易に得られることを意味する。

これまで ProteinDF では、線形演算ライブラリとして BLAS/LAPACK [4], ScaLAPACK [5]を利用した開発を行ってきた。本研究では、ProteinDF の行列演算部を GPU コードに置き換え、タンパク質電子状態計算の高速化を図るとともに、ヘテロジニアスな環境における第三世代密度汎関数計算法の有用性を確認することを目的とした。

【方法 (実験・理論)】

行列演算ライブラリとして、BLAS/LAPACK の他, Eigen [6], ViennaCL [7]を採用した。BLAS/LAPACK は、Fortran で実装された線形演算ライブラリであり、ハードに最適化された実装が数多く提供され、デファクトスタンダードとなっている。Eigen は C++におけるテンプレートを活用したライブラリである。OpenMP を利用したスレッド並列はもちろん、AVX, FMA, AVX512 など SIMD を利用したベクトル化も可能であ

る。ViennaCLはOpenCLを使用した線形演算ライブラリである。Eigen同様、テンプレートライブラリであり、前もってインストールは不要である。OpenCLはCPUやGPU、その他アクセラレータが混在するヘテロジニアスな環境において、これらの計算資源をより汎用的な演算に利用するための規格・ライブラリである。

Kohn-Sham 行列の生成や対角化などの電子状態計算に必要な行列演算操作において、その行列のプログラム上での実装は関係がない。すなわち、行列がCPUやGPU、およびどの線形演算ライブラリ上で演算されようとも、行列演算操作は普遍である。ProteinDFが開発言語として用いているオブジェクト指向言語C++では、クラスを利用して各行列演算ライブラリを抽象化した。本研究では、将来的に他の線形演算ライブラリにも対応できるようにするため、Bridgeデザインパターンを採用した。本研究で開発したクラス図を図1に示した。Bridgeデザインパターンは、実装とインターフェースを分離するため、新たな実装が追加されても、Kohn-Sham 行列の生成や対角化などに関するインターフェースは変更されない。Bridgeデザインパターンにより、コードの省力化・クラスの追加を容易にすることができた。

【結果・考察】

本研究で開発したクラスを用いた倍精度密行列の行列積・対角化のベンチマーク結果を図2に示した。共にCPUコードであるLAPACK(BLAS)とEigenライブラリはほぼ同様な結果が得られた。GPUを利用する同じViennaCLライブラリでは、行列積に有効なAMD社製と、対角化に有効なnVidia社製とで違いが見られた。第三世代密度汎関数計算法において、計算律速となる分子積分はSCF繰り返し計算前に計算する。今後、分子積分部のGPUコード化も検討したい。

【参考文献】

- [1] TOP500: <https://www.top500.org/>
- [2] ProteinDF: <https://proteindf.github.io/>
- [3] T. Hirano, F. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496-14503 (2014).
- [4] LAPACK: <http://www.netlib.org/lapack/>
- [5] ScaLAPACK: <http://www.netlib.org/scalapack/>
- [6] Eigen: <http://eigen.tuxfamily.org/>
- [7] ViennaCL: <http://viennacl.sourceforge.net/>

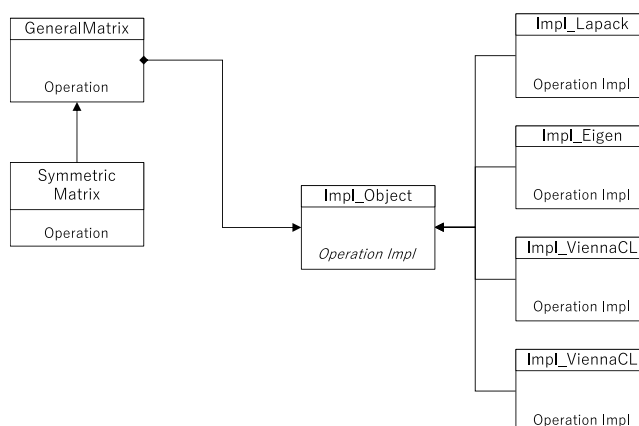


Fig. 1. Class diagram for matrices

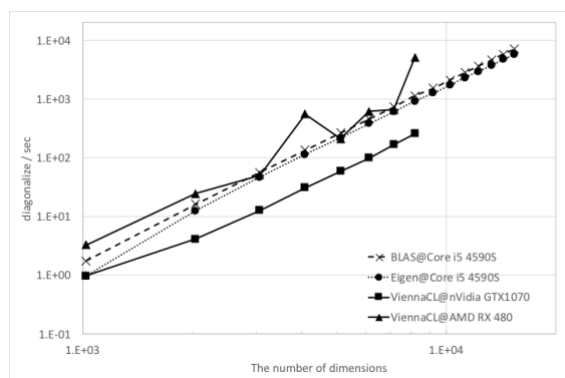
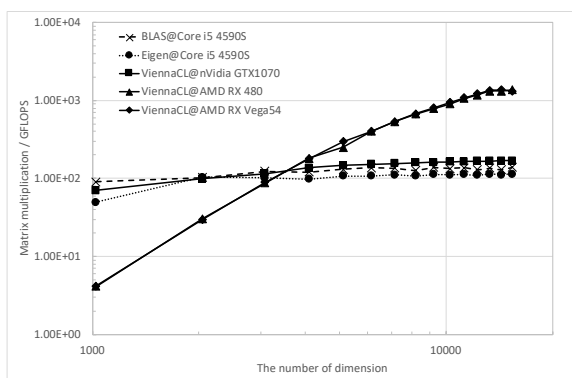


Fig. 2. Benchmarks of dense matrix-matrix multiplication (left) and diagonalization (right)

分子/表面相互作用が二量化反応のスピン混入誤差に与える影響

¹産総研, ²京大触媒電池, ³大阪大院理

○多田幸平¹, 古賀裕明², 丸山智大³, 安渡佳典³, 林亮秀³, 奥村光隆^{2,3}, 田中真悟¹

Theoretical Investigation of effect of molecule/surface interactions on spin contamination error in DFT calculations for dimerizations

○Kohei Tada¹, Hiroaki Koga², Tomohiro Maruyama³, Yoshinori Ato³, Akihide Hayashi³, Mitsutaka Okumura^{2,3}, Shingo Tanaka¹

¹ Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

³ Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】 It is well-known that spin contamination error affects total energy estimated by unrestricted density functional theory calculation for molecular dimerization in gas-phase. However, for molecular dimerization on surface, the effect of spin contamination is still unclear. We then estimated the error on 2Au/MgO and 2NO/TiO₂/Ag systems by approximate spin projection scheme with plane-wave basis set. The results were compared with the related gas-phase reaction, and it turned out that (1) spin contamination error generally become small owing to molecule/surface interaction, but (2) the error become large when spin distribution is induced in surface, and (3) the region where spin contamination error occur of surface reaction is wider than that of gas-phase reaction because covalent interaction between two molecules on surface is smaller than that in gas-phase.

【序】 気相における分子の二量化反応のスピン非制限密度汎関数理論計算 (UDFT 計算) においては, スピン混入誤差が生じることが知られている[1]. その誤差は大きい時には 1 eV 程度にもなり, その補正は重要である. 一方で, 表面で進行する分子の二量化反応におけるスピン混入誤差の影響は不明瞭であった. 本研究では, スピン混入誤差の補正法の一つであるスピン近似射影法 (AP 法) [2]を平面波基底から得られた結果に対して適用し, 分子/表面相互作用の存在下でのスピン混入誤差の影響に関して対応する気相反応との比較も行い, 検討を加えていく.

【計算手法・モデル】 交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し, 波動関数は適切なカットオフエネルギーを用いて平面波基底で展開した. スピン混入誤差の補正は AP 法で行った. AP 法が平面波基底から得られる波動関数に対しても適用可能であることは, 気相での二量体 (H₂, N₂, Au₂) 形成反応を超格子を用いて計算し, その結果が原子中心型基底 (6-31G, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), aug-cc-pVDZ, LANL2MB, LANL2DZ, SDD) と一致することにより確認した[3].

金二量体の MgO(001)面への解離吸着状態 (Figs. 1(a,b)) と TiO₂/Ag 触媒モデルによる NO 二量化反応の中間体と遷移状態構造 (Figs. 1(c,d)) を計算モデルとして扱った. Fig. 1(a)のモデルにおいて, 二つの金は O 原子上に吸着されている. Fig. 1(b)のモデルにおいては, 一方の金は O 原子上に他方の金は Mg 原子上に吸着されている. Fig. 1(c)は参考文献[4]で報告した TiO₂/Ag 触媒モデルによる NO 還元反応の素反応の一つである NO 分子の二量化における中間体構造であり, Fig. 1(d)はその遷移状態構造である.

【結果・考察】 Fig. 2 に 2Au/MgO モデルのスピンドensity分布と計算されたスピンドensity混入誤差の値を示した. 吸着によって MgO 表面内の O 原子にもスピンドensity分布が広がり, 吸着前よりもスピンドensity分極は大きくなった. Fig. 2(a)から, 2つの金原子が O 原子上へ吸着した構造では, スピンドensity混入誤差の値が気相での値よりも小さくなっていることがわかる. これは, Au/MgO の相互作用によって Au-Au 間の共有結合性が弱められ, 閉殻一重項状態のエネルギーが不安定化したためである. しかし, 一方の金が Mg 上に位置するモデルでは気相での値よりもスピンドensity混入誤差の値は大きくなっている. これは, O 原子上にもスピンドensity分布が広がったためであると考えられる.

Fig. 3 には 2NO/TiO₂/Ag モデルの結果を示した. 中間体構造では, 分子/表面相互作用による閉殻一重項状態の不安定化のため, 気相での値よりもスピンドensity混入誤差は小さくなっている (Fig. 3(a)). 遷移状態構造では, 気相においてスピンドensity混入誤差が生じない距離に NO 二分子があるにもかかわらず, スピンドensity混入誤差が生じた (Fig. 3(b)). これは NO/TiO₂ の相互作用によって N-N 間の共有結合性が気相に比べて低下しているため, 気相においては閉殻一重項状態が基底電子配置となる原子間距離であっても, 表面系では閉殻一重項状態が基底電子配置となっているからである.

以上の結果から, 表面系におけるスピンドensity混入誤差は, 分子/表面の相互作用によってその最大値は気相での反応と比べて低下するが, スピンドensity混入誤差が生じる領域は拡大する傾向があると考えられる.

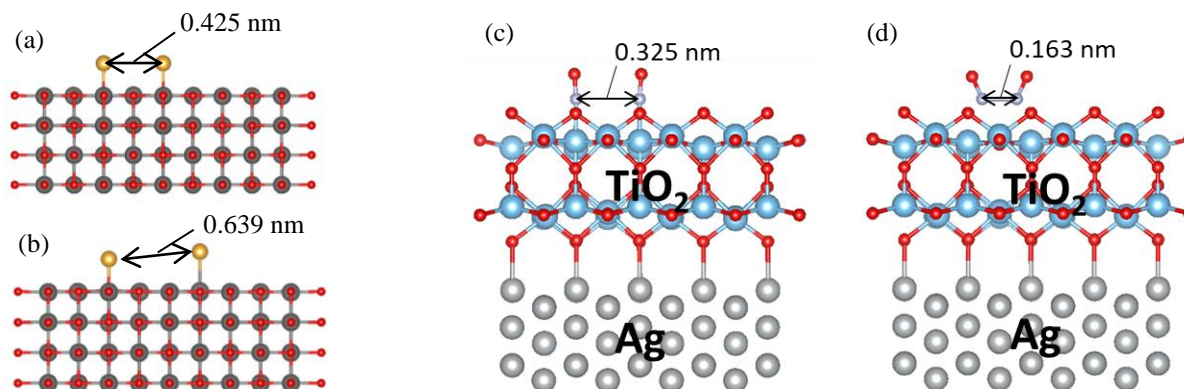


Fig. 1 金二量体解離モデル ((a), (b)) . NO 二量化反応の中間体 ((c)) と遷移状態 ((d)) 構造.

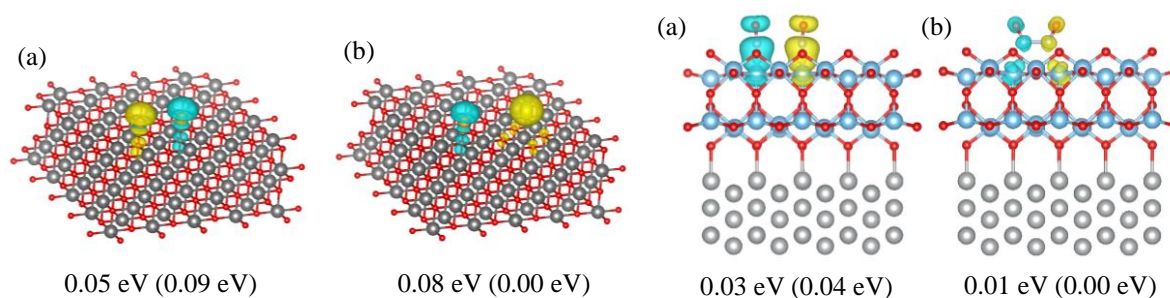


Fig. 2 2Au/MgO 系におけるスピンドensity分布とスピンドensity混入誤差. 括弧内の値は気相でのスピンドensity混入誤差[5].

Fig. 3 2NO/TiO₂/Ag 系におけるスピンドensity分布とスピンドensity混入誤差. 括弧内の値は気相でのスピンドensity混入誤差[6].

【参考文献】

- [1] J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf, N. Guihery, *Chem. Rev.*, **114**, 429 (2014).
- [2] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K. N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 537 (1988).
- [3] K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **701**, 103-108 (2018).
- [4] H. Koga, K. Tada, A. Hayashi, Y. Ato, and M. Okumura, *Chem. Lett.*, **46**, 456 (2017).
- [5] K. Tada, T. Maruyama, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Molecules, under preparation*
- [6] K. Tada, H. Koga, Y. Ato, A. Hayashi, M. Okumura, S. Tanaka, *Mol. Phys., under review*

基底量子モンテカルロ法の行列解法を用いた電子状態計算

¹江戸川大・情報文化, ²計算科学振興財団 (FOCUS)

○八木徹¹, 長嶋雲兵²

Electronic Structure Calculation using Matrix Solution of Basis Quantum Monte Carlo Method

○Toru YAGI¹, Umpei NAGASHIMA²

¹ Department of ICT and Global Culture, Edogawa University, Japan

² Foundation for Computational Science, Japan

【Abstract】 We solved the equation of Basis Quantum Monte Carlo Method by repeating the matrix multiplication. Calculations were made for three 1-electron systems of hydrogen atom, helium ion, and hydrogen molecular ion. In any cases, energy was obtained with higher accuracy. For the hydrogen molecular ion, the potential curve was calculated by changing the internuclear distance.

【序】 基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法は, 量子モンテカルロ法の一手法であり, ガイド関数を用いずに系の反対称性の記述ができるという特徴を持つ[1-5]. 我々はこの BQMC 法について, 通常モンテカルロ計算による解法を用いずに, 行列積の繰り返し計算を行い, 系の基底状態を求める方法を検討している. 本研究では水素原子とヘリウムイオン, 水素分子イオンに対する計算を行った.

【方法 (実験・理論)】 BQMC 法の繰り返し計算は, 次式で実施される.

$$\mathbf{ULd}^{(n)} = c^{(n+1)}\mathbf{d}^{(n+1)} \quad (1)$$

ここで, \mathbf{d} はベクトルで, 系の状態を表す波動関数であり, (n) は行列 \mathbf{UL} を n 回作用させたことを示す. \mathbf{U} は Quantum Heat Matrix と呼ばれ, 粒子の遷移確率に相当する. また \mathbf{L} は branch に対応する対角行列である.

1 粒子 3 次元の場合, \mathbf{U} と \mathbf{L} の要素は次式で表される.

$$U_{ijk,lmn} = \frac{b^3}{(2\pi\epsilon)^{3/2}} e^{-(x_i-x_l)^2/2\epsilon} e^{-(y_j-y_m)^2/2\epsilon} e^{-(z_k-z_n)^2/2\epsilon} \quad (2)$$

$$L_{ijk} = e^{-\epsilon V(x_i, y_j, z_k)} \quad (3)$$

(x_i, y_j, z_k) は格子点の座標, b はメッシュ間隔であり, $\epsilon = 3b^2$ としている. $V(x_i, y_j, z_k)$ はポテンシャルである. 本研究では, この BQMC 法に対して通常モンテカルロ計算を行わず, (1)式の行列積の計算を直接繰り返し実施することで系の基底状態を求めた.

具体的な対象として, 水素原子, ヘリウムイオン, 水素分子イオンに対する計算を行った. また, 原子核上の核-電子間クーロンポテンシャルには次式を用いた.

$$V(r = 0) = -\frac{1}{r_0 b} \quad (4)$$

r_0 は核種や格子間隔に依存するパラメータである.

【結果・考察】

○水素原子, ヘリウムイオン計算結果

格子間隔を 0.1 (a.u.) として(4)式の r_0 の最適化を行い, エネルギーを求めた結果を Table 1 に示す. 適切な r_0 を選ぶことで, 系のエネルギーを高い精度で求めることがで

きた。

Table 1. Energy (hartree) of Hydrogen and Helium Ion

	r0	Energy (this work)	exact
H	0.46945	-0.49999993	-0.5
He ⁺	0.49364	-1.99999958	-2.0

○水素分子イオン (H₂⁺)

水素分子イオンの計算結果を Fig. 1 と 2 に示す. 格子間隔は 0.1 (a.u.)とし, r₀は水素原子計算で用いたものと同じとした. Fig. 1 は, 各原子間距離における電子エネルギーをプロットしたものである. 原子間距離 0.0 はヘリウムイオンに対する計算結果である. 原子間距離が短くなるにつれ, エネルギーは単調に減少し, ヘリウムイオンの値-2.0 に近づいている. Fig. 2 は, 原子間のクーロン反発を含めた系の全エネルギーを示している. 原子間距離 2.0 (a.u.)で極小となり, この時のエネルギーは -0.601886 (hartree)である.

原子間距離が 2.0 (a.u.)と 10.0 (a.u.)の場合の波動関数を Fig. 3 と 4 に示す. Fig. 3 では原子間に結合が形成されている様子がわかり, Fig. 4 では独立した水素原子の 1s 軌道に近い形が得られている.

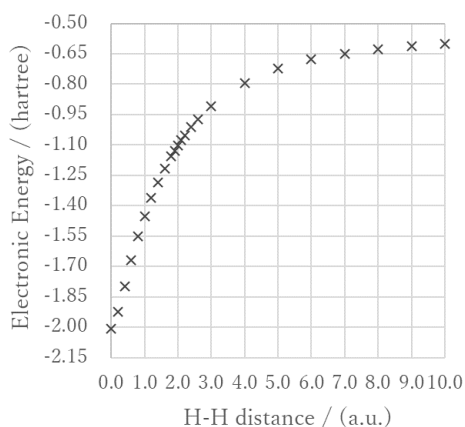


Fig. 1. Electronic energy of the Hydrogen Molecular Ion as a function of the internuclear distance.

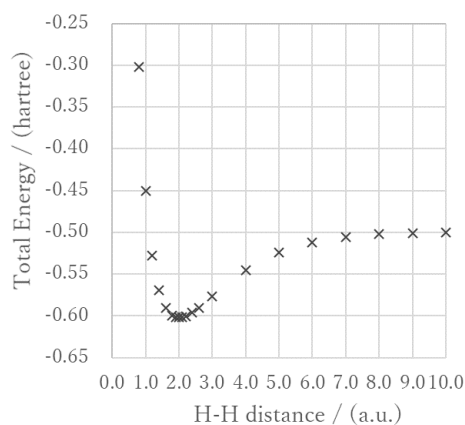


Fig. 2. Total energy of the Hydrogen Molecular Ion as a function of the internuclear distance.

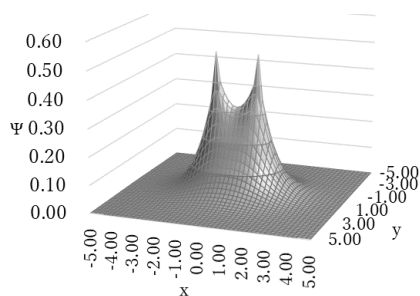


Fig. 4. Plot of the wave function, Ψ.
The internuclear distance is 2.0 a.u.

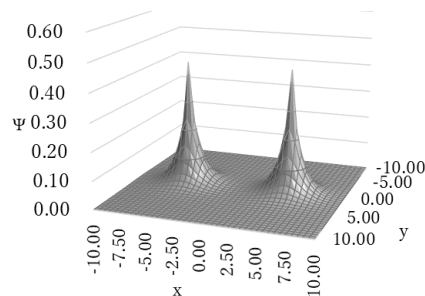


Fig. 3. Plot of the wave function, Ψ.
The internuclear distance is 10.0 a.u.

【参考文献】

- [1] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 2, pp. 145-152 (1984).
- [2] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 3, pp. 239-249 (1984).
- [3] Öksüz I., *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No. 11, pp. 5005-5012 (1984).
- [4] Toru YAGI, Umpei NAGASHIMA, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 8, No. 3, pp. 119-126 (2009).
- [5] Toru YAGI, Umpei NAGASHIMA, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 11, No. 4, pp. 119-126 (2012).

振動マッピング法による1,2-ブタジエンのAIMD古典軌道の解析

¹北大院・総化, ²北大院・理○小西里緒¹, 高敏², 堤拓朗¹, 小野ゆり子², 原渕祐², 武次徹也^{1,2}**Vibrational mapping analysis of *ab initio* MD trajectory
on the dynamics of 1,2-butadiene**○Rio Konishi¹, Min Gao², Takuro Tsutsumi¹, Yuriko Ono²,
Yu Harabuchi², Tetsuya Taketsugu^{1,2}¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 *Ab initio* molecular dynamics (AIMD) approach can track dynamics of chemical reaction processes from first principles by solving the Newton's equation of motion combined with atomic forces determined by *ab initio* electronic structure or DFT calculations. The energy distributions over the internal degrees of freedom through mode-mode couplings can be examined for real molecules. To develop a general method to examine the energy distributions on the basis of AIMD trajectories, we proposed a vibrational mapping analysis method by transforming atomic Cartesian coordinates and velocities to a normal coordinate representation. The method is applied to dynamics of 1,2-butadiene which is excited to the first excited state and returns to the ground state through a conical intersection.

【研究背景】 *Ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、原子に働く力を電子状態計算により求めながら Newton の運動方程式を数値的に解くことで、全自由度が考慮された古典軌道を得る方法である。AIMD 法は結合の解離・生成を伴う任意の化学反応過程に適用でき、モデルではなく実在分子のリアルな反応ダイナミクスを追跡することが可能であるが、各自由度へのエネルギー分配などを議論するための汎用的な解析手法が整備されているとは言えない。本研究では、AIMD 古典軌道に沿った原子座標・速度をデカルト座標表示から基準座標表示に変換し、各振動自由度のエネルギーを見積もることによりエネルギー移動を議論することのできる解析手法として、振動マッピング法を提案する。本手法により、ポテンシャルエネルギー曲面の非調和性に由来する振動モード間エネルギー移動を追跡することができる。本手法を、1,2-ブタジエンに対し平衡構造近傍で特定の振動モードを励起させたダイナミクスと、励起後に無輻射的に円錐交差を経由して基底状態へ戻ってきた後のダイナミクスへと適用し、二光子吸収による分光実験データ[1]を参照して議論する。

【解析手法】 AIMD 古典軌道に沿った時刻 t の分子座標 $\mathbf{x}(t)$ 及び速度 $\mathbf{v}(t)$ を基準振動モードにマッピングする解析手順を示す。まず、 N 原子分子に対し参照点となる平衡

構造 \mathbf{x}_{eq} で基準振動ベクトル \mathbf{L}_i ($i=1,2,\dots,3N-6$)を求める。次に、 $\mathbf{x}(t)$ と \mathbf{x}_{eq} の荷重座標における変位 \mathbf{D} が最小になるように回転行列 \mathbf{R} を求め、 $\mathbf{v}(t)$ にも同じ回転行列を作用させて荷重座標系に直し、基準振動ベクトルと内積を取ることで基準座標 $Q_i(t)$ と共役な運動量 $P_i(t)$ を求める。各振動モードのエネルギーは $\{Q_i(t), P_i(t)\}$ が与えられれば調和近似で求めることができるが、ポテンシャルには非調和性によるずれがあることを考慮し、各振動モードの運動エネルギーの時間変化に基づきエネルギー移動を議論する。

【結果と考察】 AIMD 古典軌道に沿って振動マッピングを行う汎用プログラムを作成し、1,2-ブタジエンの平衡構造近傍の振動および励起状態から基底状態への減衰後のダイナミクス解析へと適用した。電子状態計算には、結合解離を表現できる CASPT2 を使い、Molpro プログラムを使用した。まず、1,2-ブタジエンに対し平衡構造近傍で特定の振動モードを励起させた構造に対し解析を行った結果、最初に励起させた基準振動のみにエネルギーが大きく分布することを確認した。励起した 1,2-ブタジエンの基底状態への緩和後のダイナミクスについては、以前の研究で電子励起状態 AIMD 計算を行い、基底状態との交差領域で計算を止めた座標データがあるので[1]、これらの構造と速度を初期条件に採用し、電子基底状態に対して AIMD 計算を行った。AIMD 計算では、初期段階でメチル基やアレン末端に対応する CH_2 が回転している様子が見られ、その動きに対応する振動モードが強く励起されていることが分かった。詳細な結果は当日発表する。

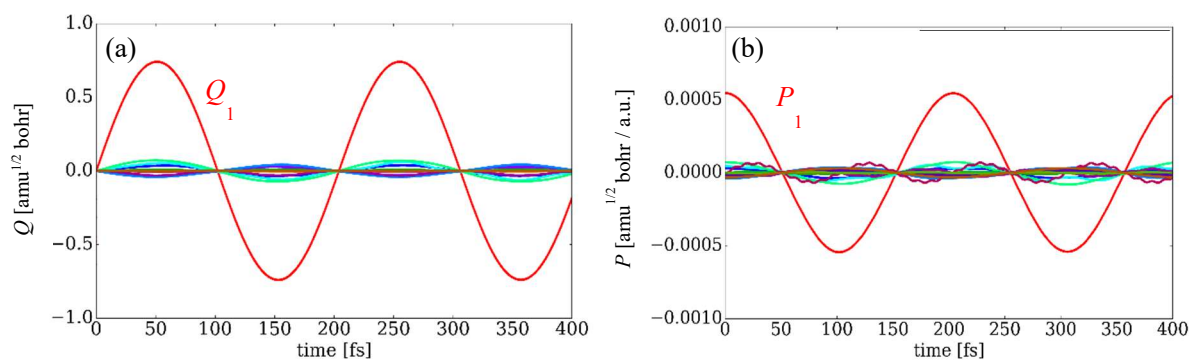


Figure 1. An example of variations of (a) normal coordinate and (b) its conjugate momentum for the normal mode 1 of 1,2-butadiene along the AIMD trajectory.

【参考文献】

[1] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463 (2015).

QM/MM法による水表面における酢酸の酸性度の自由エネルギー解析

¹東北大院理, ²京都大ESICB,
高橋 英明¹, ○劉 斯璋¹, 森田 明弘^{1,2}

Free Energy Analysis of Acidity of Acetic Acid on Water Interface with QM/MM Method

Hideaki Takahashi¹, ○Liu Sizhang¹, Akihiro Morita^{1,2}
¹Department of Chemistry, Tohoku University, Japan
²ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 The acidity of air-water interface is of fundamental interest in the fields of physical chemistry and biology. A lot of studies have been dedicated to the affinity of proton to the interface. A recent measurement using the electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) technique, where the basicity(or acidity) of the interfacial water was sensed by a carboxylic acid, suggested that the interface is less acidic than the bulk water. We show in this paper that the difference in the acidity ΔpK_a of a carboxylic acid employed as a reagent to sense the acidity between the interfacial and bulk water can be rigorously described in terms of the solvation free energies of the neutral and the ionic reagents in bulk and at interface. We, thus, compute the solvation free energies of the acetic acid and its ionic species by utilizing the QM/MM-ER method combined with the BCC approach to analyze the value of ΔpK_a experimentally observed.

【はじめに】 水表面における水の酸性度は、物理化学や生物学上の主要な現象に直接関わる重要な性質である。しかし、水の表面はそのバルクに比べてより酸性度が高い(つまりプロトン濃度が大きい)とする実験結果がある一方で、その反対の性質を支持する結果も観測されている。後者の実験の一例として、Mishra らのエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)による、カルボン酸の水表面でのイオン解離度に対する溶液の pH 依存性を調べた実験[1]がある。彼らの実験によれば、水表面でのカルボン酸(ヘキサン酸)の酸解離の等電点は、バルクにおけるよりも低い pH 値において出現するという。そうして、この結果を以って水表面の酸性度はバルクよりも低いと結論している。以前の研究において我々は、上記の反応とは逆の過程、すなわちアミンへのプロトン付加反応[2]について、実験で観測された水表面とバルクにおける酸解離度の差 ΔpK_a が、溶質やそのプロトン付加体の表面及びバルクでの溶媒和自由エネルギーによって記述できることを示した[3]。しかし、実験や計算結果の解釈をめぐっては、未だに議論が続いている[4]。我々は本研究において、表面酸性度の謎を解明するために、カルボン酸の酸解離度の自由エネルギー解析を実行する。自由エネルギー計算においては、QM/MM-ER 法[5]と、我々が独自に開発した補正付き境界束縛法(BCC 法)[6]を組み合わせることにより溶質近傍の水分子を QM 領域に内包した。

【理論と方法】 表面及びバルクでの酸解離度の差 ΔpK_a の導出において前提とするのは、表面(S)とバルク(B)での水分子とプロトンの化学ポテンシャルの平衡で

ある。これらの関係と、表面及びバルクでのカルボン酸の酸解離平衡の式から、

$$\Delta pK_a = \frac{1}{k_B T \ln(10)} ((\mu_{A^-}(S) - \mu_{A^-}(B)) - (\mu_{AH}(S) - \mu_{AH}(B))) \quad (1)$$

を得る[3]。ただし、式(1)において $\mu(S)$, $\mu(B)$ はそれぞれ、表面とバルクでの溶媒和自由エネルギーを表す。また、AH と A^- はそれぞれ、カルボン酸とそのイオン解離生成物である。式(1)から、実験で観測される酸解離度の差 ΔpK_a は表面やバルクにおける溶質の溶媒和自由エネルギーに支配されることが分かる。

溶媒和自由エネルギーの計算には QM/MM-ER 法を用いた。また、カルボン酸のイオンについては、溶質近傍の水分子を QM 領域に含めるために BCC 法を適用した。BCC 法ではバイアスポテンシャルを溶質近傍の水分子に印加することによって QM 領域からの拡散を防ぎ、自由エネルギーに対するバイアスポテンシャルの影響を通常の QM/MM-ER 計算によって評価する。

【計算の詳細】 酢酸をカルボン酸のモデル分子として、これを水のバルク及び表面(Fig. 1 参照)に配置し、QM/MM シミュレーションを実行した。QM 領域は実空間基底を用いる Kohn-Sham 法によって記述し、酢酸の2つの酸素原子近傍の水分子4個を QM 領域に含め、これらに BCC 法を適用した。

【結果と考察】 QM/MM-ER と BCC 法を併用することにより、バルクでの酢酸イオンの溶媒和自由エネルギー $\mu_{A^-}(B)$ は -73.7 kcal/mol と計算された(実験値: -77.3 kcal/mol)。また、表面において $\mu_{A^-}(S)$ は -72.8 kcal/mol と計算され、結果として ΔpK_a は $+2.7$ と得られた。正のシフトは、表面でのイオンの溶媒和安定化が相対的にバルク中よりも少ないことによる。

これに対して Mishra らの実験では、表面における pK_a を 2.8 と見積もり、バルク中の $pK_a=4.8$ よりも負にシフトしたと主張している。しかし、Mishra らの論文[1]の Fig. 1 の inset では、表面におけるカルボン酸は2段階の解離を示しており、表面の pK_a はおよそ $+10$ 付近ともみなされるが、それらの帰属は明らかでない[4b]。この問題の解決には、実験の解離曲線を再現できる精度の計算が求められ、より定量的な計算は進行中である。結果は当日、発表する。

【参考文献】

- [1] H. Mishra, S. Enami, et al, *PNAS*, **109**, 18679 (2012).
- [2] S. Enami, M. Hoffmann, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1599 (2010).
- [3] Y. Tabe, N. Kikkawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 977 (2013).
- [4] (a) A. J. Colussi, S. Enami, *J. Phys. Chem.* **118**, 2894 (2014); (b) Y. Tabe, N. Kikkawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2895 (2014).
- [5] H. Takahashi, N. Matubayasi, et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 3989 (2004); H. Takahashi, A. Omi, et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 214503 (2012).
- [6] H. Takahashi, H. Kambe, et al. *J. Chem. Phys.* **148**, 134119 (2018).

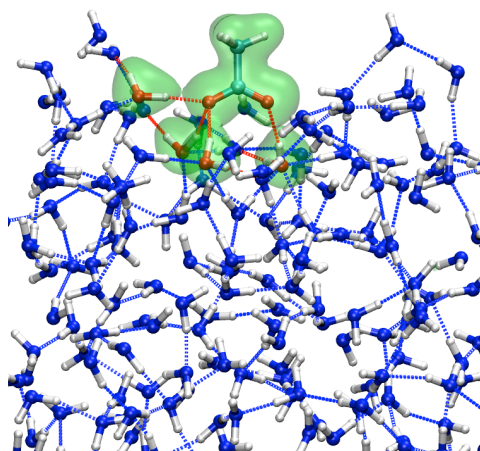


Fig. 1 Snapshot of the QM/MM simulation for acetic acid ion placed on the air-water interface. The isovalue (0.03 a.u.⁻³) of the electron density is depicted with green surfaces.

自己無撞着点電荷QM/MM法による分子結晶の構造最適化

京大福井セ

○青野信治, 榊茂好

Geometry optimization method of molecular crystal; QM/MM approach based on self-consistent point charges

○Shinji Aono, Shigeyoshi Sakaki

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 In our periodic QM/MM method with self-consistent point charges, point charges and Lennard-Jones parameters of the periodic MM crystal are taken to be the same as those of QM molecules in SCF manner, where the geometry of symmetrically minimal subunit can be determined by minimizing the sum of QM energy and a half of QM-MM interaction energy. To improve the description of short-range interaction between target QM molecule and surrounding molecules and simultaneously reduce QM size, we combined the periodic boundary condition (PBC) FMO method with the periodic MM crystal. We applied this method to the geometry optimization of molecular crystal and successfully optimized the molecular crystal with the present method, using reasonable CPU time.

【序】 周期的な分子性結晶の計算に有効な手法として、周期境界条件下の密度汎関数理論と QM/MM 法がある。前者は着目する分子に周期的並進操作を施す事で無限サイズの結晶を直接計算できる。特に着目分子とその周囲からの集団的影響を等価な計算レベルで記述できるが、多参照性が求められる電子励起状態などの記述において原理的に限界がある。一方、後者は周囲の分子集団を古典的モデルによって記述する点で、着目分子に掛かる結晶効果の記述の精度に限界はあるが、着目分子に対して高精度な電子状態計算を適用する事が原理的には可能である点が長所として挙げられる。

以前、我々は QM/MM 法の枠組みで、周期結晶の座標と格子ベクトルの最適化法を開発した[1]。しかし、単位格子またはその最小構成ユニットを QM に選ぶ必要があり、計算コスト面から適用範囲に限界があった。また着目分子とその隣接分子の QM/MM 相互作用の精度にも問題があった。本研究では、PBC-FMO 法[2]を導入し、QM 領域の fragment 分割による計算コストの削減と、近距離相互作用の記述精度の改善を行った。

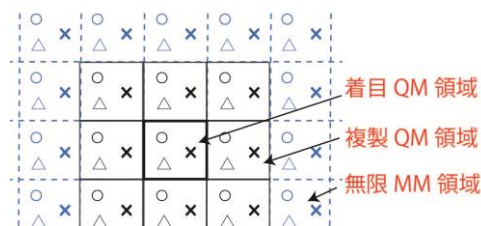


Fig. 1: QM and MM regions

【方法】 周期的分子性結晶の基本単位格子、あるいは対称操作を行う事で基本単位格子を構成できる最小ユニットを着目 QM 領域とする。着目 QM 領域を含む基本単位格子とそれを囲む N 層の格子のうち、着目 QM 領域以外を複製 QM 領域と定義する。複製 QM 領域内のうち着目 QM 領域からファンデルワールス距離 R 内の分子を QM-QM 相互作用計算に取り入れた。着目 QM 領域と結晶内の分子の相互作用のうち、QM-QM 相互作用に取り込まれていない全ての相互作用を QM と無限周期 MM 領域との QM-MM 相互作用として扱った。MM 領域は着目 QM 領域の分子構造、ESP 電荷 Q と LJ 変数 ϵ を用いてモデル化した(Fig. 1)。FMO(2)の範囲では、着目 QM エネルギー E_{QM} と着目 QM-複製 QM 相互作用エネルギー $E_{QM/QM}$ の 1/2、QM-MM 相互作用エネル

ギー $E_{\text{QM/MM}}$ の1/2の和で結晶エネルギーを表す事ができ、それを最小化するように結晶構造(分子座標と格子ベクトル)の最適化を行った。着目QM領域を格子 $\mathbf{0}$ 、複製QM領域を格子 \mathbf{L} とした場合、各エネルギー項は式(1)-(3)で表せる。

$$E_{\text{QM}} = \sum_{I_0}^n E'_{I_0} + \frac{1}{2} \sum_{I_0 \neq J_0}^n (E'_{I_0 J_0} - E'_{I_0} - E'_{J_0}) + \frac{1}{2} \sum_{I_0 \neq J_0}^n \text{Tr} \left[\Delta \mathbf{D}^{I_0 J_0} \left(\mathbf{V}^{I_0 J_0} + \sum_{A_0 \in I_0 J_0} \mathbf{Q}_{A_0} \tilde{V}_{A_0} \right) \right] \quad (1)$$

$$E_{\text{QM/QM}} = \sum_{I_0}^n \sum_{\mathbf{L} \neq \mathbf{0}}^{N_{\text{cell}}} \sum_{\substack{J_L \\ (R_{I_0 J_L} < R)}} (E'_{I_0 J_L} - E'_{I_0} - E'_{J_L}) + \sum_{I_0}^n \sum_{\mathbf{L} \neq \mathbf{0}}^{N_{\text{cell}}} \sum_{\substack{J_L \\ (R_{I_0 J_L} < R)}} \text{Tr} \left[\Delta \mathbf{D}^{I_0 J_L} \left(\mathbf{V}^{I_0 J_L} + \sum_{A \in I_0 J_L} \mathbf{Q}_A \tilde{V}_A \right) \right] \quad (2)$$

$$E_{\text{QM/MM}} = \sum_{I_0}^n \sum_{A_0 \in I_0} \left[\mathbf{Q}_{A_0} \tilde{V}_{A_0} + \sqrt{\varepsilon_{A_0}} \tilde{U}_{A_0} \right] \quad (3)$$

I_0, J_0 は格子 $\mathbf{0}$ 、 J_L は格子 \mathbf{L} に含まれる分子(FMOのfragmentに対応)、 E'_X はfragment X の内部エネルギー、 $\Delta \mathbf{D}^{IJ}$ は二量体-単量体の電子密度行列差、 \mathbf{V}^X は X 以外のfragmentから X に掛かる静電ポテンシャル行列、 $(\tilde{V}_A, \tilde{U}_A)$ は無限MM層から原子 A に掛かる静電、LJポテンシャルである。

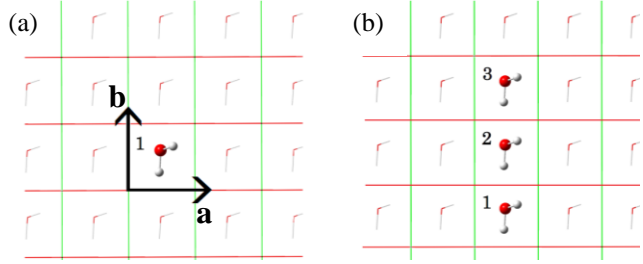


Fig. 2: Target QM fragments in water model

【結果】上記QM/MM法による結晶エネルギーとエネルギー勾配のRHF計算を最小単位格子($3\text{\AA} \times 3\text{\AA} \times 3\text{\AA}$)に水1分子を含む周期系モデルに適用した。(a)は格子1つを単位格子として、(b)は格子3つを単位格子として、着目QM領域に選んだ(Fig. 2)。隣接する1層を複製QM領域に選び、残る部分を無限MM層とした。

結晶エネルギーが、複製QM領域の定義、および自己無撞着点電荷による無限MM層の有無に、どのように依存するかを調べた(Table 1)。Case 1では複製QM領域の E'_X は対応する着目QM領域のそれと等しいとし、Case 2ではそれらは異なるとして独立に取り扱った。無限MM層が無い場合は単量体 I_0, I_L の分極が異なるため、case 1と2では $E_{\text{QM/QM}}$ 項に有意な差が生じたが、無限MM層を考慮した場合は I_0, I_L の分極が同程度に見積もられ、Case 1と2の間でのエネルギー差はほとんどない。従って、計算コストから、Case 1が有利である。またCPHFによる解析的、数値的エネルギー勾配も良く一致しており(Table 2)、本方法を用いて水モデル(a)、(b)の座標と格子ベクトルの最適化にも成功した。ベンゼン結晶や遷移金属錯体結晶の結果も当日発表する。

Table 1: Crystal energy E_{cry} , $E_{\text{QM/QM}}$ and $E_{\text{QM/MM}}$ per one water in models (a) and (b).

[au]	MM	(a) E_{cry}	$E_{\text{QM/QM}}$	$E_{\text{QM/MM}}$	(b) E_{cry}	$E_{\text{QM/QM}}$	$E_{\text{QM/MM}}$
Case 1	無	-74.967316	-0.001440	-	-74.970643	-0.005057	-
	有	-74.974321	-0.000022	-0.008913	-74.974187	-0.001182	-0.007616
Case 2	無	-74.966362	-0.000482	-	-74.967684	-0.002078	-
	有	-74.974245	-0.000549	-0.008312	-74.974101	-0.001641	-0.007072

Table 2: Analytical and numerical gradient of O atom of water in model (b).

[au]	解析的エネルギー勾配			数値的エネルギー勾配		
	X成分	Y成分	Z成分	X成分	Y成分	Z成分
(a) O1	0.00499105	0.00237074	0.00585350	0.00495721	0.00238447	0.00583736
(b) O1	0.00499632	0.00297599	0.00579468	0.00495371	0.00297859	0.00575938
O2	0.00499764	0.00296957	0.00579452	0.00495371	0.00297250	0.00575848
O3	0.00500015	0.00295428	0.00579695	0.00495678	0.00295637	0.00576197

【参考文献】 [1] S. Aono, S. Sakaki, Chem. Phys. Lett. **544**, 77, (2012)

[2] T. Fujita, T. Nakano, S. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **506**, 112, (2011)

水素結合系 X-H...Y における X-H 伸縮振動の 基音及び倍音吸収強度に関する理論的研究

¹慶應義塾大学院・理工
○古舘駿貴¹, 森本涼介¹, 藪下聡¹

Theoretical investigation on the absorption intensities of fundamental and overtone XH stretching vibrations in hydrogen bond complexes XH...Y

○Shunki Furudate¹, Ryosuke Morimoto¹, Satoshi Yabushita¹
¹Graduate School of Engineering, Keio University, Japan

【Abstract】 It is well known that, in most OH and CH hydrogen bond systems, fundamental wavenumbers decrease, and the absorption intensities greatly increase. Less well known is the fact that the intensities of some overtones decrease. These observations for both fundamental and overtone intensities should be explained by a common characteristic of the dipole moment function (DMF) of each complex.

In this investigation, we employed polarizable continuum model (PCM) to evaluate solvent environmental effects. We found that complex's DMF is increased greatly by PCM because the strong electrostatic effect of the hydrogen bond causes large induced dipole in the dielectric. Therefore, strong reaction field acts back on the DMF, and the absorption intensities change greatly.

【序】 水素結合によってOH基やCH基の伸縮振動の振動波数が低下し、その吸収強度が顕著に増加することは古くからよく知られている。一方、いくつかの水素結合系で、その倍音吸収強度は減少することも報告されている¹⁾。これら二つの現象は、複合体の共通する双極子モーメント関数 (DMF) $\mu(\Delta R)$ の特徴を反映したもののはずである。

本研究では実際の水素結合系が液相に存在することを考慮し、PCM法によって近似的に溶媒効果を取り入れた。その結果、水素結合複合体が強い双極子モーメントを持つために連続場である溶媒に大きな誘起双極子が生じ、その反応場が複合体の双極子モーメントに影響して赤外吸収強度が大きく変化することがわかった。

【計算方法】

基底状態から振動量子数 v への遷移の赤外吸収強度は下式のように、遷移双極子モーメント $d_{v,0}$ に支配される。なお、ここに含まれる C は係数である。

$$A_{v,0} = C v_{v,0} \langle \psi_v | \mu(\Delta R) | \psi_0 \rangle^2 = C v_{v,0} d_{v,0}^2$$

ROH 種の単体と水素結合複合体について、Gaussian09 で B3LYP 汎関数を用いて一点計算を行うことで 1次元の Local Mode (LM) 描像の振動波動関数と DMF を決定した。基底関数は OH 基と水素結合受容原子のみ 6-311++G(3df,3pd) とし、その他は 6-31G を用いた。また、DMF の置換基依存性を可視化するために、低次倍音吸収強度を良く再現する DMF の有効方向 ($\theta_{\text{eff}}, \varphi_{\text{eff}}$) を sum-rule²⁾ から決定し、1方向成分の DMF を得た。

ここで、1次元化した DMF を6次の多項式展開で書き下す。

$$\mu(\Delta R) = M_0 + M_1\Delta R + M_2(\Delta R)^2 + \dots$$

このとき振動量子数 $0 \rightarrow v$ の遷移モーメント d_{v0} は次式のように表現される。

$$d_{v0} = M_1 \langle \psi_v | \Delta R | \psi_0 \rangle + M_2 \langle \psi_v | (\Delta R)^2 | \psi_0 \rangle + \dots = \mathbf{M} \cdot \mathbf{I}_v$$

このように遷移モーメントは、DMFの展開係数を成分とする \mathbf{M} ベクトルと、 $\langle \psi_v | (\Delta R)^n | \psi_0 \rangle$ ($n=1,2,\dots$) を成分とする \mathbf{I}_v ベクトルの内積として表せる。そのため、単体と複合体の赤外吸収強度の比較はこれらのベクトルを用い、 M_1M_2 プロット³⁾ という形式で図的に行える。なお、水素結合系のポテンシャル曲面 (PES) は分子依存性が小さく、 M_1M_2 プロットで議論を行う際に \mathbf{I}_v は単体のものを共通して用いることができる。

【結果・考察】

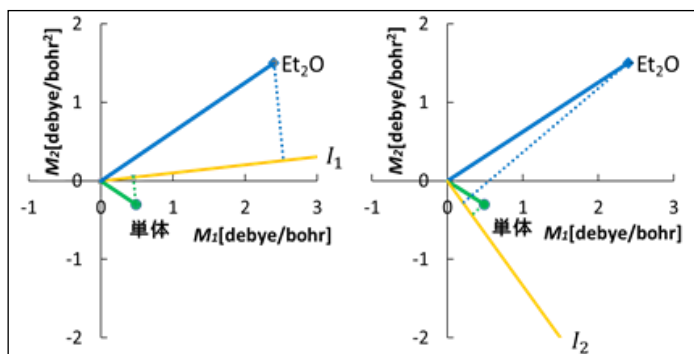


Fig. 1. M_1M_2 Plot Data

PhOH 単体と PhOH \cdots Et₂O 複合体の計算結果を右に示す。 $d_{v0} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{I}_v$ を比較すると、 \mathbf{I}_1 では複合体の d_{v0} が非常に大きいのにに対し、 \mathbf{I}_2 では複合体の \mathbf{M} ベクトルと \mathbf{I}_2 ベクトルの交差角が直角に近く、 d_{v0} が小さくなっている。このことが水素結合の形成による基音・倍音吸収強度の特性変化を説明している。

水素結合による基音・倍音吸収強度の変化は、過去に Sandorfy らが摂動論を用いた基準振動による振動解析でも指摘している⁴⁾。彼らは赤外吸収強度 A_{v0} に対して M_1 をプロットすると、基音吸収強度は単調増加するのに対して倍音吸収強度はある点で極小を取ることを見出した。我々も同様の計算を行い、 M_2 についてのプロットでも基音吸収強度は単調増加し、倍音吸収強度はある点で極小になることが分かった。このことを M_1M_2 プロットに対応させると、 M_1M_2 の増加した複合体では、単体に比べ、 \mathbf{I}_1 との射影値は大きく増大し、逆に \mathbf{I}_2 との射影値は減少することに相当する。

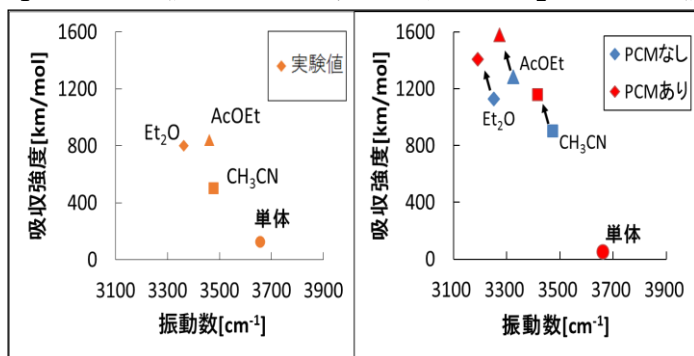


Fig. 2. Absorption intensities of fundamental⁵⁾

連続場の溶媒に大きな誘起双極子を生み出し、それが自分に強く返るからだと考えられる。計算で OH 基の吸収強度を定性的には再現できているものの、実験結果と比べてかなり過大評価されている。これは、OH 基伸縮を一次元の LM 描像と仮定したことで、水素結合の静電的な影響が過大評価されたためと推測している。

【参考文献】

- [1] Y. Futami, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5580 (2016). [2] K. Takahashi, et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 4242 (2005). [3] H. Takahashi, S. Yabushita. *J. Phys. Chem. A* **26**, 5491 (2013). [4] C. Sandorfy, et al. *Can. J. Chem.* **50**, 3161 (1972) [5] H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* **24**, 927 (1956).

n-heptane($\epsilon=1.91$)を溶媒に用いた PCM 計算を含む結果を示す。左図が単体と各種複合体の基音吸収強度の実験値、右図がその計算値である。誘電率が非常に低い溶媒を用いたにも関わらず、溶媒効果によって赤外吸収強度は大きく変化した。これは水素結合複合体が強い双極子モーメントを持つため、

First-Principle Study of Pt₅₅ and Core-Shell Ru₁₃@Pt₄₂ Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

○ Jing Lu¹, Kazuya Ishimura², and Shigeyoshi Sakaki*¹

¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry (FIFC), Kyoto University, Takano-Nishihiraki-cho 34-4, Sakyou-ku, Kyoto 606-8103, Japan*

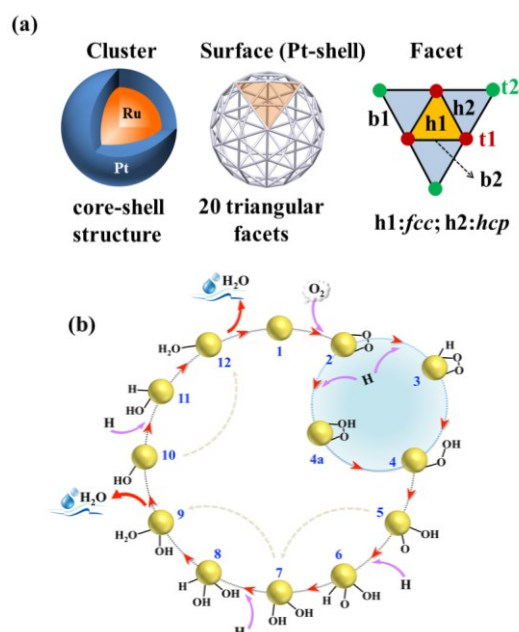
²*Institute for Molecular Science (IMS), Okazaki 444-8585, Japan*

[Abstract] First-principle calculations were performed to investigate the preferential site on the Pt₄₂ surface of icosahedron-like Ru₁₃@Pt₄₂ and Pt₅₅ for interaction with O₂, OOH, O, and OH. Ru₁₃@Pt₄₂ has weaker binding ability for O₂ than Pt₅₅. The O-OH bond cleavage of OOH-containing species occurs with small barrier for Pt₅₅ and Ru₁₃@Pt₄₂. Both of OH(OH^{Pt}) and OHH^{Pt} formation reactions participate in rate-determining process in Ru₁₃@Pt₄₂ catalyst. On the other hand, OH(OHH^{Pt}) formation reaction is rate-determining step (RDS) in Pt₅₅ catalyst. The barrier of RDS in the case of Ru₁₃@Pt₄₂ is smaller than that of Pt₅₅, suggesting that Ru₁₃@Pt₄₂ could serve as a promising ORR heterogeneous catalyst like Pt₅₅.

[Introduction] Pt-based clusters/particles are one of efficient catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) because of their incomparable catalytic activity. However, the limited resource and high cost of Pt, as well as the slow reaction of ORR, have remained as the major hurdles for commercialization of PEMFCs. Pt alloys with core-shell structure (M@Pt) have been shown great promise as next generation ORR catalysts due to their superior catalytic performance and lower cost than pure Pt. M@Pt catalyst can significantly improve the Pt utilization by depositing a thin Pt shell outside the M core. The structural and electronic effects of M element in the core play crucial roles in weakening the ability to bind with oxygen species. In general, an ideal catalyst should exhibit a moderate interaction between Pt surface and oxygen species. O₂ activation and electron transfer will be hampered if the ability to bind with oxygen-containing adsorbates is too weak. Conversely, if such binding ability is too strong, the subsequent H₂O formation will be sluggish.

Previously, the stability of icosahedron-like Pt₄₂Ru₁₃ cluster were investigated in our group. The core-shell structure (Ru₁₃@Pt₄₂) is much more stable than these non-core-shell structures (PtRu₁₂@Pt₄₁Ru^{edge} and PtRu₁₂@Pt₄₁Ru^{vert.}). However, further theoretical insights into the catalytic performance of Ru₁₃@Pt₄₂ and Pt₅₅ catalysts toward ORR is limited and highly desirable. Our purposes are to elucidate the ORR mechanism and rate-determining step (RDS) in Ru₁₃@Pt₄₂ and Pt₅₅ catalysts.

[Methods] All the spin-polarized calculations were performed with the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). The PBE-D3 method was adopted for geometry optimization



Scheme 1. (a) Binding sites on the surface of icosahedron-like Pt₄₂. (b) Schematic illustration of reaction pathways for ORR.

with an energy cutoff of 400 eV. The cluster was placed in a sufficiently large supercell ($25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$) to ensure enough separation by vacuum. The thresholds for energy and force were set at 0.0001 eV and 0.01 eV/ \AA , respectively. The reaction energy barrier was calculated using Nudged Elastic Band (NEB) method with VASP Transition State Tools (VTST). To estimate the solvent effect, an implicit solvation model, which describes the effect of electrostatic interaction between solute and, was used in VASP.

[Results and Discussion] The adsorption sites on the Pt_{42} surface of icosahedron-like 55-atom clusters are shown in Scheme 1a. The preferential sites for O_2 , OOH, and O-binding on the Pt_{42} surface of $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ and Pt_{55} are b1, t2, and h1, respectively. For OH-binding, the b1 and t2 sites are preferable in Pt_{55} , while only t2 is the most favorable in $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$. $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ has a weaker ability than Pt_{55} to bind with O_2 , OH, and so on. It can be reasonably explained via lower energy shift of *d*-band center for $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ due to compressive strain effect of Pt_{42} surface and charge transfer from Pt_{42} shell to Ru_{13} core. The calculated *d*-band center for $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ is -2.18 eV, which is lower than that for Pt_{55} (-2.02 eV).

The full catalytic cycle of ORR is described in Scheme 1b. For both catalysts, the O-OH bond cleavage occurs with small barrier. For $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$, the $\text{OH}(\text{OH}^{\text{Pt}})$, $\text{OH}(\text{OHH}^{\text{Pt}})$, and OHH^{Pt} formations need barriers of 0.86 eV, 0.76 eV, and 0.89 eV, respectively. For Pt_{55} , the $\text{OH}(\text{OH}^{\text{Pt}})$, $\text{OH}(\text{OHH}^{\text{Pt}})$, and OHH^{Pt} formations need barriers of 0.57 eV, 1.10 eV, and 0.91 eV, respectively. Thus, $\text{OH}(\text{OH}^{\text{Pt}})$ and OHH^{Pt} formation reactions participate in rate-determining process in $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ catalyst. $\text{OH}(\text{OHH}^{\text{Pt}})$ formation reaction is the RDS in Pt_{55} catalyst. The barrier of RDS in the case of $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ is smaller than that of Pt_{55} .

Note that the direct H addition to O of oxygen containing species is also possible and much easier than H addition to Pt shell. The full catalytic cycle can be easily described without H^{Pt} containing species **3**, **6**, **8**, **11** (Scheme 1b). Our results verify that $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ could serve as a less expensive ORR catalyst with desirable performance and a similar ORR mechanism to Pt_{55} catalyst.

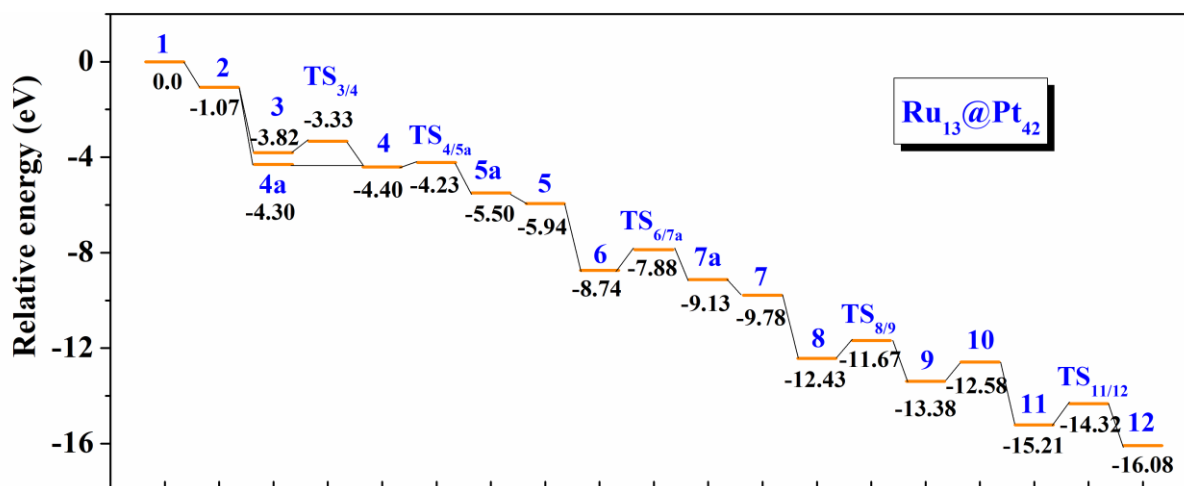


Fig. 1. Potential energy surfaces in the cases of $\text{Ru}_{13}@Pt_{42}$ in solution.

This work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

[References]

- [1] M. E. Scofield et al. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5836 (2015).
- [2] J. Lu et al. *J. Phys. Chem. C* **122**, 9081 (2018).

プラズモン励起に伴う電子集団運動と電子相関

¹放送大, ²京大ESICB
 染田清彦¹, ○安池智一^{1,2}

Collective motion and electron correlation in plasmonic excitations

Kiyohiko Someda¹, ○Tomokazu Yasuike^{1,2}
¹Department of Liberal Arts, The Open University of Japan
²ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Dynamics of electrons in plasmonic excitation of ring-shaped clusters $\text{Na}_{(4n+2)}$ ($n = 1, 2, \dots, 5$) is theoretically studied. The Floquet quasi-eigenstate corresponding to an electron wave packet formed by irradiation of light is constructed by the use of the Thouless representation. The time evolution of the Thouless parameters is analyzed in order to grasp the dynamics of electrons. Collective excitation is found to take place if the intensity of light exceeds a threshold. The existence of the threshold indicates that the effect of the light field needs to overwhelm the electron repulsion in the ground state in order to induce the collective excitation. The threshold intensity is found to decrease with the cluster size.

【序】 金属ナノ粒子のプラズモン励起は、その鋭敏な光学応答を利用した材料・技術開発の観点から近年注目されている[1]。半径 50 nm 以上の金属微粒子では、古典電磁気学により光学応答特性が予測できるが、それ以下の微粒子では量子力学が必要となる。量子力学的には、プラズモン励起は 1 電子励起のコヒーレントな重ね合わせであり、従来その振舞は、RPA (random phase approximation) 等の 1 電子励起理論で得られる遷移密度にもとづいて議論されてきた[2]。本研究では、Thouless 表示を利用した新しい方法[3]を環状クラスタ $\text{Na}_{(4n+2)}$ ($n = 1, 2, \dots, 5$) に適用し、電子相関の影響を考慮した上でプラズモン励起に対応する電子のダイナミクスを議論する。

【方法 (理論)】 環状クラスタは xy 面上にあるとする。 z 軸に平行な偏光ベクトルを持つ直線偏光による光励起を考える。基底状態 Ψ_0 とプラズモン励起状態 Ψ_P の重ね合わせで構成される次の Floquet 擬固有状態を考える。

$$|\Psi_F(t)\rangle = e^{-iEt} \left[|\Psi_0\rangle + e^{-i\omega t} C_P |\Psi_P\rangle \right] \quad (1)$$

ただし、 E は擬固有エネルギー、 ω は光の角周波数、 C_P は遷移モーメント、光の強度および ω で定まる係数である。対称性を考慮すると、 Ψ_P は $2n+1$ 個の 1 電子励起 1 重項配置 ${}^1\Phi[(\sigma_m)^{-1}(\pi_m)^1]$ ($m = -n, \dots, n$) の線形結合で表すことができる。ただし、 σ_m および π_m はそれぞれ Na 原子の主に 3s および 3p_z AO から構成される MO であり、添字 m は z 軸周りの角運動量量子数である。Thouless 軌道 $\phi[\sigma_m] + \xi_m \phi[\pi_m]$ を考え、Thouless パラメタ ξ_m により光励起過程における電子の運動を解析する。文献[3]に従い、Thouless 表示の線形結合でスピン 1 重項状態になるように構成した次の表示を考える。

$$|\Psi(t)\rangle = (2n+1)|\Phi_0\rangle + \sum_{m=-n}^n \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_{ma}(t) + \xi_{mb}(t) \} |{}^1\Phi[(\sigma_m)^{-1}(\pi_m)^1]\rangle + \xi_{ma}(t)\xi_{mb}(t) |(\sigma_m)^{-2}(\pi_m)^2\rangle \right] \quad (2)$$

ただし、 Φ_0 は基底電子配置を表す。 σ_m MO から π_m MO へ励起される電子の運動をパラメタの組 (ξ_{ma} , ξ_{mb}) から読み取る事ができる。これらのパラメタの実部は電子の z 座標、虚部は運動量の z 成分に対応すると解釈できる。式(1)の[...]内と式(2)を比較する

と、Thouless パラメタの和 $\xi_{ma} + \xi_{mb}$ は、 Ψ_P を ${}^1\Phi[(\sigma_m)^1(\pi_m)^1]$ の線形結合で表した時の CI 係数で表すことができる。一方、積 $\xi_{ma}\xi_{mb}$ は基底状態 Ψ_0 の電子相関を表す 2 電子励起配置 $(\sigma_m)^2(\pi_m)^2$ の CI 係数で表すことができる。量子化学計算によりこれらの CI 係数を決定し、Thouless パラメタ ξ_{ma} および ξ_{mb} の時間変化を得た。

【結果・考察】 Na_{22} の ξ_{0a} および ξ_{0b} の時間発展を位相空間の軌跡として表したものを Fig.1 に示す。ただし、光の角周波数は、光吸収の共鳴角周波数から 1×10^4 au ($= 21.95 \text{ cm}^{-1}$) だけシフトさせた。弱い光(図の赤色のグラフ)の場合、 ξ_{0a} は常に $\text{Re}[\xi_{0a}] > 0$ の領域で振動運動を行い、 ξ_{0b} は常に $\text{Re}[\xi_{0b}] < 0$ の領域で振動運動を行う。これは、 σ_0 MO の 2 つの電子が、クーロン反発により避け合っ $z > 0$ と $z < 0$ の領域に住み分けながら、光電場により小さく揺さぶられている状況であると解釈できる。これを a-mode 運動と呼ぶことにする[3]。これに対し、強い光(図の青色のグラフ)の場合、 ξ_{0a} は原点を中心とした、より振幅の大きい、ほぼ調和的な振動運動を行う。一方、 ξ_{0b} は原点の近傍で微小な振動運動を行う。これは、 σ_0 MO の 1 つの電子が π_0 MO に励起される 1 電子励起を表していると解釈できる。これを s-mode 運動と呼ぶ[3]。a-mode から s-mode へ移行する閾強度は MO により異なるが、光が十分強ければ、全ての σ_m ($m = -n, \dots, n$) で s-mode 運動が起こる。このとき、全ての ξ_{ma} ($m = -n, \dots, n$) が同じ位相で振動し、振幅もほぼ同じ大きさに揃っていることが見出された。これは集団励起が起きていることを示している。 $4n+2$ 個の Thouless パラメタの実部が張る $(4n+2)$ -次元空間内で、全ての $\text{Re}[\xi_{ma}]$ ($m = -n, \dots, n$) が互いに等しく、全ての $\text{Re}[\xi_{mb}]$ がゼロとなる理想的な集団励起の方向を Z 軸とし、Z 軸からの距離を ρ とする。 (Z, ρ) 平面に射影した軌跡を Fig.2 に示す。光強度の増加により軌跡は Z 軸に近づき、集団励起が起きていることがわかる。閾強度の存在は、集団励起が起こるには光電場による力が電子対の間のクーロン反発力に打ち勝つ必要があることを意味している。

【参考文献】

- [1] W. A. Murray and W. L. Barnes, *Adv. Mater.*, **19**, 3771 (2007).
 [2] T. Yasuike, K. Nobusada, and M. Hayashi, *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (2011).
 [3] K. Someda, *Mol. Phys.* **116**, 1377 (2018).

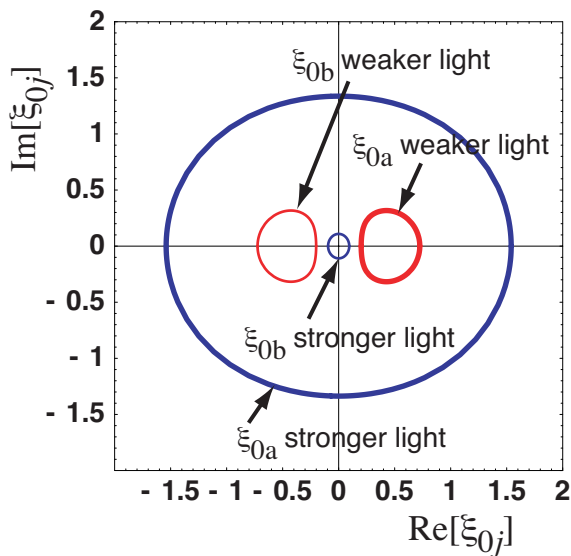


Fig. 1. Phase space trajectory of the Thouless parameters ξ_{0a} and ξ_{0b} in the case of Na_{22} . Intensity of light is set as 1.0×10^{-9} au (blue lines) and 1.0×10^{-10} au (red lines). The intensity of 1 au is converted to $6.4 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$.

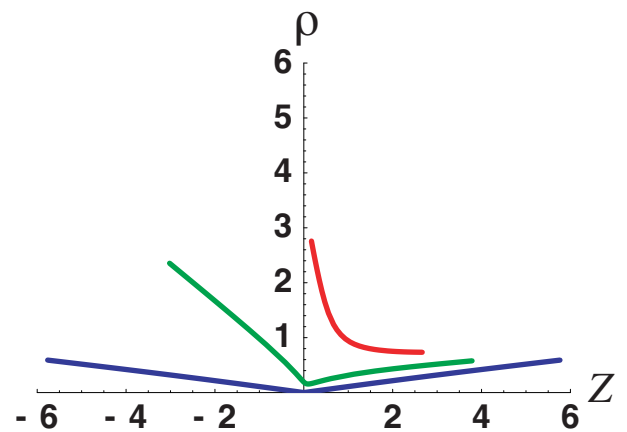


Fig. 2. Trajectory of the Thouless parameters on the (Z, ρ) plane in the case of Na_{22} . Intensity of light is set to be 1×10^{-10} au (red line), 3×10^{-10} au (green line) and 1×10^{-9} au (blue line).

CXY分子 (X, Y=O, S) の陽電子親和力に関する理論的研究

¹横浜市大院生命ナノ, ²横浜市大DSセンター○古島弥来¹, 北幸海¹, 立川仁典^{1,2}

Theoretical study on positron affinity of CXY(X, Y=O, S) molecules

○Miku Furushima¹, Yukiumi Kita¹, Masanori Tachikawa^{1,2}¹ Graduate School of Science, Yokohama City Univ., Japan² Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Recent studies showed that some molecules can bind positron and the binding energy is called positron affinity. While it is thought that only molecules with large dipole moment can bind positron, it was reported experimentally that CS₂ and other molecules with small or no dipole moment can bind positron. Previous theoretical study considered vibration in harmonic approximation and revealed high values of PA on CXY(X, Y=O, S, Se) molecules. Another theoretical study considered anharmonicity of vibration on CS₂. Both of them suggested that origin of positron affinities in such molecules are vibration-induced dipole moment. In this study, we focused on CXY(X, Y=O, S) molecules, which has small or no dipole moment, and calculated PAs considering anharmonicity of vibration. These results suggested that both dipole moment and dipole polarizability affect positron affinity.

【序】陽電子とは電子の反粒子であり、+1の電荷と1/2のスピンを持つ素粒子である。陽電子は電子と衝突すると対消滅現象を起こしガンマ線を放出することが知られており、その特異な性質から生体内のがん細胞の検出・無機材料における原子空孔の検出などに応用されている[1,2]。しかしながらサブ nm オーダーにおける陽電子と原子・分子との相互作用は十分に解明されているとは言い難い。

近年の研究より、低速の陽電子が一部の原子・分子に照射されると一時的な陽電子束縛状態が生まれることが理論的・実験的に明らかになった[3,4]。この時の一時的な束縛状態を陽電子複合体といい、また、この時の陽電子の結合エネルギーは陽電子親和力(Positron Affinity; PA)と呼ばれている。

陽電子複合体は分子の永久双極子モーメントが大きいほど生成されやすいと考えられており、すなわち PA と永久双極子モーメントは正の相関があると考えられている[5]。しかしながら例外となる分子の存在が実験的に報告された。Surko らは CS₂ ガスに低速陽電子ビームを照射しγ線を検出することにより、CS₂ の PA として 75 meV という値を報告した[6]。CS₂ 分子の永久双極子モーメントは 0 debye であり、これまでの報告を鑑みると 75 meV という値は極めて大きいものである。

この現象について振動の効果に着目した理論的研究が報告されている。Koyanagi らは CXY(X, Y=O, S, Se)分子系に対して調和近似の下で振動励起状態における PA を [7]、Takeda らは振動の非調和性を考慮し、振動励起状態における CS₂ 分子の PA を理論的に算出している[8]。これら先行研究の結果は、分子振動に誘起された双極子モーメントによって陽電子の束縛状態が形成されることを示唆している。

本研究では CXY(X, Y=O, S)分子に対して、振動の効果を取り込んだ理論的な PA の

値に着目した。まず分子振動の非調和性を考慮した手法で PA の値を算出し、永久双極子モーメントの小さい分子における陽電子の束縛の普遍性を確認した。また、振動励起状態における PA 値と永久双極子モーメント・分極率との関係性を考察した。

【方法】陽電子の束縛エネルギーである PA は、理論的には陽電子束縛前のある分子(親分子)のある構造におけるエネルギーから、その構造における陽電子複合体のエネルギーを引いた値として定義される。本研究では、PA・双極子モーメント・双極子分極率に対して分子振動の寄与を考慮するために、振動 Self-Consistent Field (VSCF)波動関数の絶対値の二乗(存在確率)による重み付け平均(振動平均値)を解析した。

基底関数系として aug-cc-pVTZ を用いた 2 次の Møller-Plesset 摂動法により、親分子の構造・基準振動座標・ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を算出した。解析対象は振動基底状態、基音、2 倍音、および最低次の結合音準位である。

PA の算出に際し、親分子のエネルギー算出には Hartree-Fock(HF)法を用い、基底関数として 6-31+G(2df)を採用した。また、陽電子複合体のエネルギーの算出には多成分分子軌道(MC-MO)法を用いた。具体的には配置間相互作用法を用い、1 電子励起・1 陽電子励起・1 電子 1 陽電子同時励起配置までを考慮した。基底関数には電子に 6-31+G(2df)を、陽電子に 11s9p4d2f1g のガウス型関数を採用した。双極子モーメント・分極率は親分子と同様に HF 法を用い、6-31+G(2df)を基底関数系として採用した。

【結果・考察】

本研究で得られた CXY(X, Y=O, S)分子の PA を従属変数とし、双極子モーメント (μ) および分極率 (α) を独立変数にとった線形回帰分析の結果を Fig. 1. に示す。縦軸は振動平均 PA、横軸は回帰モデルにおける PA の予測値である。 μ のみを独立変数にした回帰モデルを μ -model、 α のみを独立変数にした回帰モデルを α -model、 μ および α を用いた重回帰モデルを α, μ -model と表している。

重決定係数 R^2 値は順に 0.36, 0.19, 0.57 となり、 α, μ -model がもっともよく PA を説明していることがわかる。この結果より PA と μ , α の相関関係の存在が示唆された。回帰モデルの詳細は当日発表する。

PA と分極率の相関の起源は、陽電子が周囲に作る電場による誘起双極子、および陽電子との間のクーロン相互作用であると考えられる。

【参考文献】

- [1] R. L. Wahl (Ed.) "Principles, Practice of positron Emission tomography" (Lippincott, Williams, Willkins, Philadelphia, 2002).
- [2] P. G. Coleman "Positron Beams and their Applications" (World Scientific, Singapore 2000).
- [3] O. H. Crawford *Proc. Phys. Soc.* **91** (1967) 279
- [4] J. Xu *et al. Phys. Rev. A.* **49**, R3151 (1994).
- [5] J. R. Danielson *et al. Phys. Rev. Lett.* **104**, 233201 (2010).
- [6] G. F. Gribakin *et al. Rev. Mod. Phys.* **82**, 2557 (2010).
- [7] K. Koyanagi *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **38**, 16208 (2013).
- [8] Y Takeda *et al. Eur. Phys. J. D* **6**, 70 (2016).

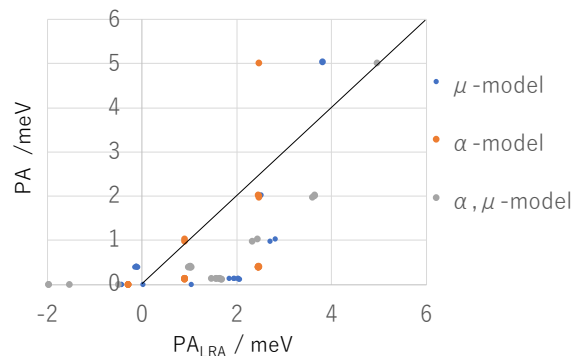


Fig. 1. Regression analysis for vibrational averaged PA's

ビス(ジピリナト)錯体のフロンティア軌道の金属イオン種依存性 についての理論研究

阪大院基礎工

○青木笙悟・北河康隆・多田隼人・江良伊織・中野雅由

Theoretical Study of Metal Ion Effect on Frontier Orbital of Bis(dipyrinato) Complexes

○Shogo Aoki, Yasutaka Kitagawa, Hayato Tada, Iori Era, Masayoshi Nakano
*Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, Japan*

【Abstract】 Recently, it has been reported that some bis(dipyrinato)zinc(II) complexes exhibit strong absorption and emission bands in the visible light region, so that they are expected to be promising compounds for functional materials. Our group has investigated a mechanism of such high quantum yield of a series of those complexes. We have already found that the frontier orbitals of those complexes distribute in the same dipyririn ligand and the high quantum yield originates in a ligand-ligand charge transfer (LLCT). On the other hand, it is also reported that the quantum yield is drastically decreased if the zinc(II) is substituted for copper(II). In this study, therefore, we investigate an effect of the metal ions on the optical properties with model structures involving other metal ions by density functional theory (DFT) and time-dependent DFT calculations. From the results, differences in their electronic structures and optical properties are discussed.

【序】 近年、いくつかのビス(ジピリナト)亜鉛(II)錯体において、可視光領域で強い吸収や蛍光を示すものが報告されており、光機能性材料としての応用が期待されている[1]。我々のグループではこれまで、これらの錯体の光特性と電子状態との関係を量子化学計算により解明することを試みてきた。その結果、それらの錯体のフロンティア軌道が同じジピリン配位子に分布しており、高い量子収率が配位子-配位子電荷移動(LLCT)に由来していることが明らかとなった。またそれらの錯体の軌道エネルギー準位は置換基の種類に依存しており、置換基を変化させることで光物性を制御できることが示唆されている[1,2]。一方で中心金属の亜鉛(II)を銅(II)に置き換えると蛍光量子収率が大幅に減少することが報告されている[3]。そこで本研究では、他の金属イオンを含むモデル構造を構築し、密度汎関数理論(DFT)および時間依存(TD)DFT計算を行うことで、金属イオンが光学的性質に与える影響を考察した。

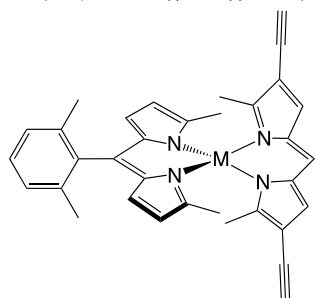


Fig.1 Structure of model complex.

【計算方法】モデル錯体は、実際に蛍光を発する実在亜鉛(II)錯体の基本骨格を参考にし、そこに他の2価の金属イオン(銅、ニッケル、コバルト)を導入することにより構築した(Fig. 1)。すべての計算で汎関数としてB3LYP法を、基底関数として6-31G*を使用した。まず基底状態の構造最適化を行い、TD-B3LYP計算により励起状態を求め吸収スペクトルを算出した。プログラムはGaussian09を用いた。

【結果・考察】計算されたモデル錯体のフロンティア軌道の準位図を Fig.2 に示した。まず、亜鉛錯体のフロンティア軌道を見ると、HOMO と LUMO の両方がエチニル基まで広がった配位子の軌道であることが確認できた。これは、光吸収に伴う HOMO から LUMO 遷移と LUMO から HOMO への脱励起である蛍光の両方が亜鉛錯体中の同じリガンド (LLCT) 内で起こることを意味している。一方、銅錯体のフロンティア軌道を見ると、LUMO は配位子の軌道ではなく、銅の空の d 軌道であった。したがって、LUMO から HOMO への脱励起は配位子内 (LLCT) ではなく、配位子と銅との間 (MLCT) で起こることが確認できた。実際に銅錯体において TD-DFT 計算を実行したところ、HOMO-LUMO 遷移の振動子強度は亜鉛錯体に比べ大きく減少しており、LUMO が d 軌道となり、脱励起が配位子内から金属-配位子間へと変化することにより蛍光が失活することが示唆された。

他方、コバルトとニッケルを導入した錯体のフロンティア軌道を見ると、亜鉛と同様に HOMO と LUMO の両方がエチニル基まで広がった配位子の軌道であった (Fig. 2)。これは、コバルトやニッケルの空の d 軌道が、銅とは違い配位子の空軌道よりもエネルギー的に不安定であるためである。結果として、HOMO-LUMO 間の遷移は同じ配位子内での LLCT となることが示された。これらの結果より、配位子の軌道エネルギーのみならず、金属イオンの軌道エネルギーとの相対関係も蛍光特性の設計に重要であることが示された。

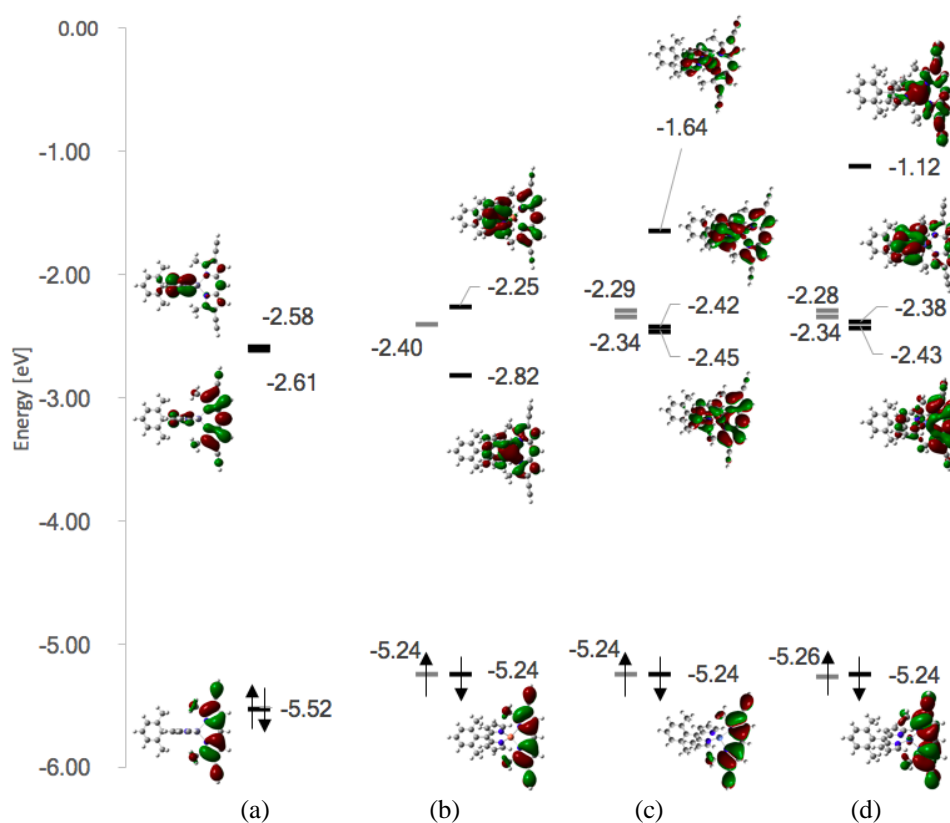


Fig. 2 Orbital energy of the (a)Zn, (b)Cu, (c)Ni and (d)Co complexes.

【参考文献】

- [1] S.Kusaka et al., *Chem. Asian. J.*, **7**, 907 (2012).
- [2] M. Asaoka et al., *Polyhedron*, **136**, 113 (2017); *Chem. Lett.*, **46**, 536 (2017).
- [3] R. Toyoda et al., The 64th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, 2014.

氷 I_h 内におけるホルムアルデヒドの拡散機構

¹岡山大学院・自然科学, ²岡山大・異分野基礎科学研究所

○平田雅典¹, 矢ヶ崎琢磨², 松本正和², 田中秀樹²

Diffusion mechanism of formaldehyde in ice I_h

○Masanori Hirata¹, Takuma Yagasaki², Masakazu Matsumoto², Hideki Tanaka²

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan

²Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

【Abstract】 Because of the very low concentration of impurities in ice, stable sites of them in ice lattice and the mechanism of diffusion are still unclear. It has been reported that in polar regions and high mountains, formaldehyde (HCHO) molecules are included in ice and snow. There is a large discrepancy between the diffusion coefficient of HCHO in ice measured in experiments and that calculated from a molecular dynamics simulation study, although it is an important property in atmospheric sciences. The present study shows that the previous simulations study overestimates the diffusion coefficient because there is an interstitial in the simulation cell. An HCHO molecule forms a hydrogen bond with two water molecules at ice lattice sites. Each HCHO molecule distorts the arrangement of surrounding water molecules because of the large molecular size. The existence of these distortions, and thus energetically destabilized, water molecules result in relatively fast diffusion of HCHO without interstitials.

【序】 氷は他の物質を取り込むことが少ないため、溶質が氷内部のどの場所に位置し、拡散するかを実験から求めることは難しい。近年、大気化学の分野の実験研究[1]により、ホルムアルデヒド(HCHO)は氷と固溶体を形成していること、およびその拡散係数は260 K前後の温度範囲で $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることが報告された。HCHOは大気中に最も多いアルデヒドであり、光によるメタンの酸化によって生じるため、大気化学や気候変動モデルを扱う際に重要である。分子動力学計算を用いれば、氷内部の分子移動の様相を詳細に調べることができる。しかしながら、現時点では氷中の分子拡散を扱うシミュレーション研究はほとんど存在しない。HCHOについて唯一の先行するシミュレーション[2]では、拡散係数の値は実験値と5桁も異なっている。それゆえ、現状では、氷内部の溶質がどのようにふるまうか理解されているとはとても言えない。本研究はHCHOを対象に、氷内部における不純物の安定位置や拡散機構を数値計算で解析する。

【方法】 水2048分子からなる水素無秩序かつ正味の分極や格子欠陥のない氷 I_h 構造を用意する。先行研究[2]では氷 I_h 空間の六員環内部にHCHO分子を挿入されていたが、このような配置を現実にとるとは限らないため、氷の一部を融解させた後、以下の操作を行うことにより、HCHO分子を氷内部の自然な位置に取り込ませた、2種類の初期結晶構造を準備する。系I: 水相中にHCHO1分子を挿入し、そのHCHO分子の移動に制約を加えながら系全体を冷却固化させる。系P: 系Iの水相からあらかじめ水1分子を減らした上で同じ操作を行う。その後、様々な温度で100 nsの平衡分子動力学シミュレーションを実施する。温度範囲は融点 $T_m - 50 \text{ K}$ から、系が固体を保つ過熱限界の融点 $T_m + 50 \text{ K}$ までとする。圧力浴はBerendsen法を準等方的に用い、その値は $P = 1 \text{ bar}$ とする。TIP4P/2005およびTIP4P/Ice水モデルによる計算を周期境界条件下で、熱浴には能勢-Hoover法を用い、計算はGromacs 4.6ソフトウェアを用いる。

以上の計算結果から拡散係数を求める。さらに別の計算として、上記二つの系について、温度 T_m+50 K で出力間隔の短い計算を 5 ns 行い、HCHO 分子の氷内における安定性に関する解析を行う。

【結果・考察】I と P の両系とも HCHO 分子の O 原子は主に氷の格子点に存在していた。すなわち、固溶体を形成している。この結果は氷中の HCHO 濃度が比較的高いという実験事実と矛盾しない[1]。これは HCHO 分子が水分子と同様に、格子点において水素結合を形成できるためである。

図 1 は系 P に対する拡散係数の温度依存性を示したグラフである。系 P は融点以下の温度帯において、100 ns の計算でも分子移動が稀なため、過熱条件の結果のみを示した。MSD より拡散係数を求めたところ、アレニウス式で拡散係数の温度依存性を表せることがわかった。 $T = 260$ K を代入すると拡散係数として $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ が得られた。これは、実験値と近い。

系 I は先行する理論研究と近い条件である。この系では、計算温度範囲内のすべてにおいて HCHO 分子の拡散が観察された。得られた拡散係数は先行のシミュレーション研究[2]とほぼ一致し、拡散係数は実験値より 4-5 桁大きいオーダーであった。系 I の構造の特徴として、氷ネットワーク内部に入ることのできない過剰分子が 1 つ存在している。格子間分子の存在は、挿入欠陥として、一般に拡散係数の値を大きくすることが知られている[3]ため、この分子が実験値との差異を生んだと考えられる。

HCHO の拡散係数は、氷中の水分子のそれと同程度である。後者は、主に挿入欠陥による。一方、挿入欠陥のない系 P の HCHO の拡散が実験値と一致している。これは、HCHO 分子の存在が、周囲の水分子を不安定化させ、実質的には挿入欠陥と同等の働きをするためである。図 2 は系 P の各水分子のポテンシャルエネルギーを、HCHO の O 原子を中心とする距離別に示したグラフである。この図から HCHO 分子に近い水分子ほど不安定になっていることがわかる。そのため HCHO 分子を中心として、水分子は格子点から外れやすくなっている。格子点から外れる水分子数の時間変動は大きいものの、その絶対数は純粋な氷系よりも常に多い。HCHO 分子周辺に、格子点にない水分子が増加することにより、HCHO 分子の移動が引き起こされている様子が、シミュレーションにより観察された。

水以外の分子が氷内部に存在すると、その周囲の構造に大きな影響を与え、それが固体内部の速い拡散を引き起こしていることが示された。今後は分子の大きさや電荷等が固体内部の拡散に与える影響を定量的にモデル化していく予定である。

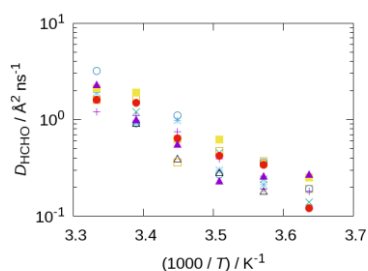


Fig.1 Diffusion coefficients of formaldehyde in system P obtained from MD simulations of 9 different conditions. Nine types of symbols represent the nine initial conditions.

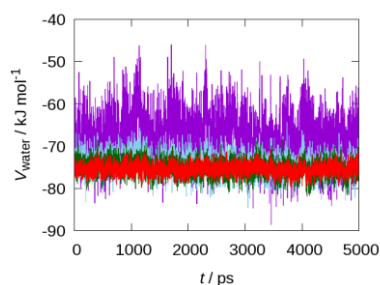


Fig.2 Potential energies of water molecules classified the distance from the formaldehyde molecule. $0 < r < 5$ Å (purple), $5 \text{ Å} \leq r < 10$ Å (light-blue), $10 \text{ Å} \leq r < 15$ Å (green) and $15 \text{ Å} \leq r$ (red).

【参考文献】

- [1] M. Barret et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 307 (2011)
- [2] V. Barrenegger et al., *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 78 (2006)
- [3] Helmut Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer (2007)

小分子系のグローバル反応経路地図におけるAFIR経路とIRC経路の比較

¹北大理, ²北大院理, ³JSTさきがけ, ⁴物質・材料研究機構○伊藤琢磨¹, 原渕祐^{2,3}, 前田理^{2,4}

AFIR paths and IRC paths in reaction route networks of small systems

○Takuma Ito¹, Yu Harabuchi,^{2,3}Satoshi Maeda^{2,4}¹ School of Science, Hokkaido University, Japan² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan³ JST PRESTO, Japan⁴ NIMS, Japan

【Abstract】 Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation is widely used to analyze the mechanism of chemical reactions. IRC path is defined as mass-weighted steepest descent path from transition state (TS). Using IRC, geometry deformations and energy variations along a reaction path can be obtained. In recent years, reaction analyses based on a global reaction route map on which all minima are connected by IRC paths have become possible. Single-component artificial force induced reaction (SC-AFIR) method is one of the automated reaction path search methods. In AFIR method, a reaction path is followed by minimizing a energy function to which a positive or negative force between fragments is added. The path followed during the minimization of the model function is called AFIR path. In a SC-AFIR search, a lot of AFIR paths appear. In this study, the AFIR paths are analyzed in detail by comparing them with IRC paths.

【序】 化学反応の理論解析では、固有反応座標 (IRC) が広く用いられている^[1]。IRC は遷移状態 (TS) からの最急降下経路として定義され、化学反応に伴う構造やエネルギーの変化の概観を与えるため有用である。近年、反応経路自動探索法の発展に伴い、ある組成に対する全ての TS、極小構造 (MIN)、それらを繋ぐ IRC 経路を含むグローバル反応経路地図を作成し、それを用いて化学反応を解析することが可能となってきた。

反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法^[2]は、フラグメント間に力への人工力項を加えたモデルポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上での関数極小化によって、反応経路を追跡する。この際に辿る経路は AFIR 経路と呼ばれる。過去の研究から AFIR 経路は TS の近傍を通ることが知られており^[2]、得られた AFIR 経路を LUP (locally-updated-plane) 法によって緩和することで、素反応に対する TS を簡便かつ自動的に得ることができる。SC-AFIR^[3]法は、与えられた MIN に対してフラグメントを自動定義し、AFIR 法によって別の MIN への IRC 経路を計算する。新たに得られた MIN に対しても同じ手続きを繰り返し適用することで、IRC 経路のグローバル反応経路地図を作成することができる。このとき、探索の過程で得られる緩和された AFIR 経路 (AFIR/LUP 経路) のグローバル反応経路地図も同時に得られてくる。しかし AFIR/LUP 経路自体の詳細な解析は未だなされていない。

本研究では IRC 経路と AFIR/LUP 経路、それぞれのグローバル反応経路地図を比較し、AFIR/LUP 経路が PES 上でどのような構造変化を追跡するかを調べた。

【方法】 C₃H₄ 系に対して SC-AFIR 法を用いた探索を行い、IRC 経路と AFIR/LUP 経

路、それぞれのグローバル反応経路地図を作成した。この際、AFIR/LUP 経路の頂点は TS と構造が一致するまで十分緩和した。探索計算では高エネルギー領域を探索できる SC-AFIR2 を用いた。SC-AFIR2 による探索は ω B97XD/D95V レベル、LUP 法による AFIR 経路の緩和計算、及び IRC 計算は ω B97XD/D95V(d) レベルで行った。計算には開発者版の GRRM プログラム^[4]、及び Gaussian09 を用いた。

【結果・考察】 C_3H_4 のグローバル反応経路地図を Fig. 1 に示す。IRC 経路は赤線、AFIR/LUP 経路は青線で示す。Fig. 1 より、IRC 経路と AFIR/LUP 経路は、異なる MIN を繋いでいる場合があることが解る。その際、AFIR/LUP 経路の地図は IRC 経路の地図をほぼ内包している。すなわち、二つ以上の AFIR/LUP 経路が共通の TS を通っているケースが複数見つかった。これらの TS を経由する反応は分岐反応であることが示唆される。分岐反応が起きる場合、IRC 上で IRC 経路に直交する方向の曲率が正から負へと変化する谷尾根反転 (VRT) が起きることが過去の研究で指摘されている^[5]。そのため、分岐の可能性のある IRC 上の全点において PES の二次微分を計算することで IRC に直交する方向の曲率を調べ、VRT の有無を調べた。その結果、複数の AFIR/LUP 経路が共通の TS を通っている場合、その TS からの IRC 上に VRT が存在する場合が多数確認された。また、分岐反応の可能性のある反応経路に対して SPPR プログラム^[6]を用いて AIMD 計算を行った結果、古典軌道は複数の生成物に分岐することが確かめられた。解析手法の詳細や他の例については当日報告する。

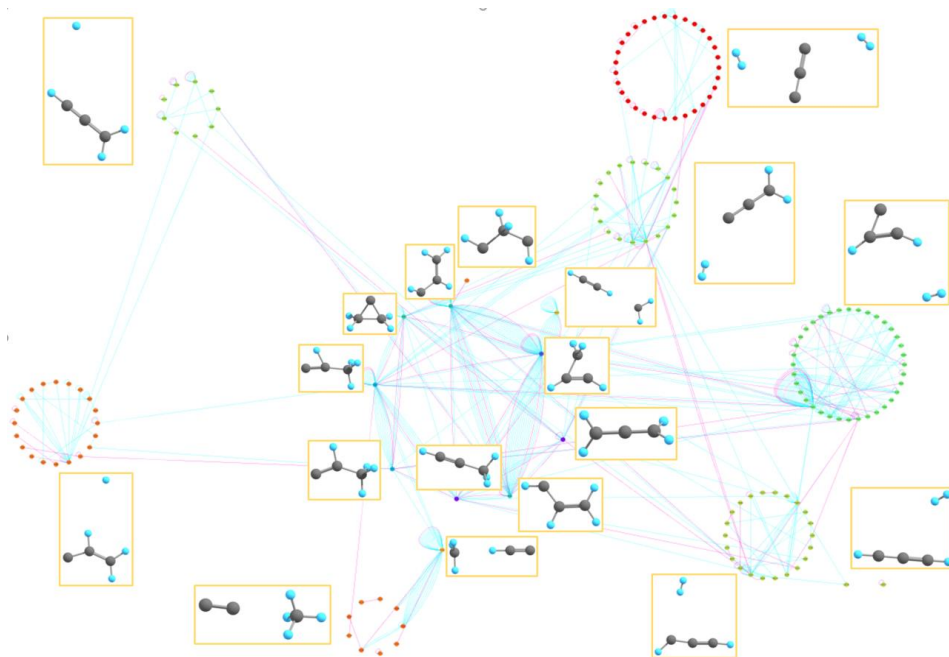


Fig. 1. global reaction route map of C_3H_4

【参考文献】

- [1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 363.
- [2] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 8, 2335–2345.
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* 2014, 35, 166.
- [4] S. Maeda, Y. Osada, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, K. Morokuma et al., GRRM, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.
- [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, 115, 258.
- [6] Y. Harabuchi, T. Ito, M. Okai, R. Yamamoto, Y. Ono, and T. Taketsugu, SPPR, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.

反応経路地図によるCu表面での酸素還元反応の理論研究

¹北大理, ²北大院理, ³NIMS

○正村太一¹, 齊田謙一郎², 前田理^{2,3}

Reaction route maps of oxygen reduction reactions on Cu surface

○Taichi Shomura¹, Kenichiro Saita², Satoshi Maeda^{2,3}

¹ Department of Chemistry, School of Science, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ National Institute for Materials Science(NIMS), Japan

【Abstract】 Surface reaction mechanism is usually complicated since it includes not only bond rearrangement between reactant molecules, but also adsorption, desorption, and migration of the molecules on the surface. The artificial force induced reaction (AFIR) method is a powerful tool to provide a global reaction route map (GRRM), which comprises the all possible reaction paths [1]. In a GRRM, a bottleneck process is extracted by a kinetic analysis of the rate constant matrix contraction (RCMC) [2]. In this study, the oxygen reduction reaction (ORR) on Cu surface was theoretically examined by using such methods. Fig. 2 displays the reaction route map for OH+OH reaction on Cu(111) surface. It consists of 287 minimum energy structures and 893 reaction paths. The all possible chemical species (OH+OH, OH+O+H, 2O+2H, O₂+2H, 2O+H₂, O₂+H₂, HO₂+H, H₂O+O, and HOOH) were successfully obtained by the systematic search using the AFIR method. For further details, visit our poster.

【序】 固体表面上で起こる化学反応には、反応物間での結合の生成および解離だけでなく、固体表面における吸着や脱離、表面拡散（マイグレーション）の素過程が含まれるため、重要な反応経路は自明ではない。そのため、理論研究では計算者が推定した経路のみが議論されることが多い。分子動力学法ではそのような恣意性は少なくなるが、ミリ秒オーダーを超える時間発展は現状不可能である。一方、人工力誘起反応（AFIR）法[1]で得られる反応経路地図と速度定数行列縮約（RCMC）法[2]に基づく解析では、全ての反応経路を考慮したうえで、指定した時間スケールで反応物が到達しうる化学構造を抽出することができる。

酸素還元反応（ORR）は、燃料電池のカソード極における重要な反応であるが、O=O結合の開裂および4電子還元を伴う反応であるため反応速度が遅く、大きな過電圧を必要とする問題がある。比較的低い過電圧で動作するPt触媒が現在広く用いられているが、高コストであり、貴金属フリーな触媒の開発が求められている。その1つの方向として、金属銅を触媒としたORRに注目すると、Cuは燃料電池中でのORRに対して低い触媒能しか示さないという報告[3]がある一方、金属酸化の関わるORRに対しては高活性であるという報告もある[4]。そこで本研究では、AFIR法とRCMC法による表面反応解析のケーススタディとして、このCu表面でのORRの反応経路地図を作成し、速度論解析を行うことでメカニズムを議論する。

【方法】 本研究で用いた計算手順および理論手法は、既報[5]に従った。電子状態計算にはSIESTAプログラムによるDFT計算（PBE-D2/DZPレベル）を利用した。Cu表面は、最適化されたCuバルク構造からCu(111)面を二原子層切り出し、20 Åの真空層を挿入したスラブ（厚板）モデルとして作成した。以降の計算においてCu原子の座標は固定した。2分子のOH分子がCu(111)表面に吸着した構造（Fig. 1）を出発構

造とし、GRRMプログラム（開発者版）に実装されたAFIR法による反応経路探索を行った。表面上には等価な反応点が多数存在するため、探索で得られる経路の中には、表面拡散した分子（あるいは原子）が別の等価な点で反応する経路も多く含まれる。このような経路を重複して探索する必要はないため、反応点の代表としてモデル表面の中心領域で系統的に構造探索する一方、周りの等価な点からは探索しないことで効率化した。以上の計算により得られた反応経路地図に対して、RCMC法による速度論解析を行った。

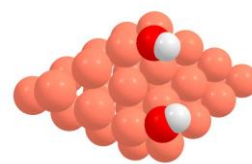


Fig. 1. Two OH molecules on Cu(111) surface (initial structure).

【結果】 Fig. 1 に示した探索の初期構造では、2つのOH分子はそれぞれCu(111)面のfcc hollowサイトに吸着している（なお、系統的に経路探索を行っているため、見つかる反応経路に初期構造依存性は無い）。探索によって、287個の安定構造とそれらを結ぶ893本の反応経路が得られた。Fig. 2にCu(111)面上のOH+OHの反応経路地図を示す。OH+OHの化学組成から予想される9種の化学種すべての構造が得られた。この地図から、 $\text{OH}+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ の他、 $\text{H}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ などの反応も正しい速度定数を算出することが可能である。このようにORR反応全体の速度解析を実施する。

RCMC法による解析結果の詳細については、当日ポスター発表にて報告を行う。

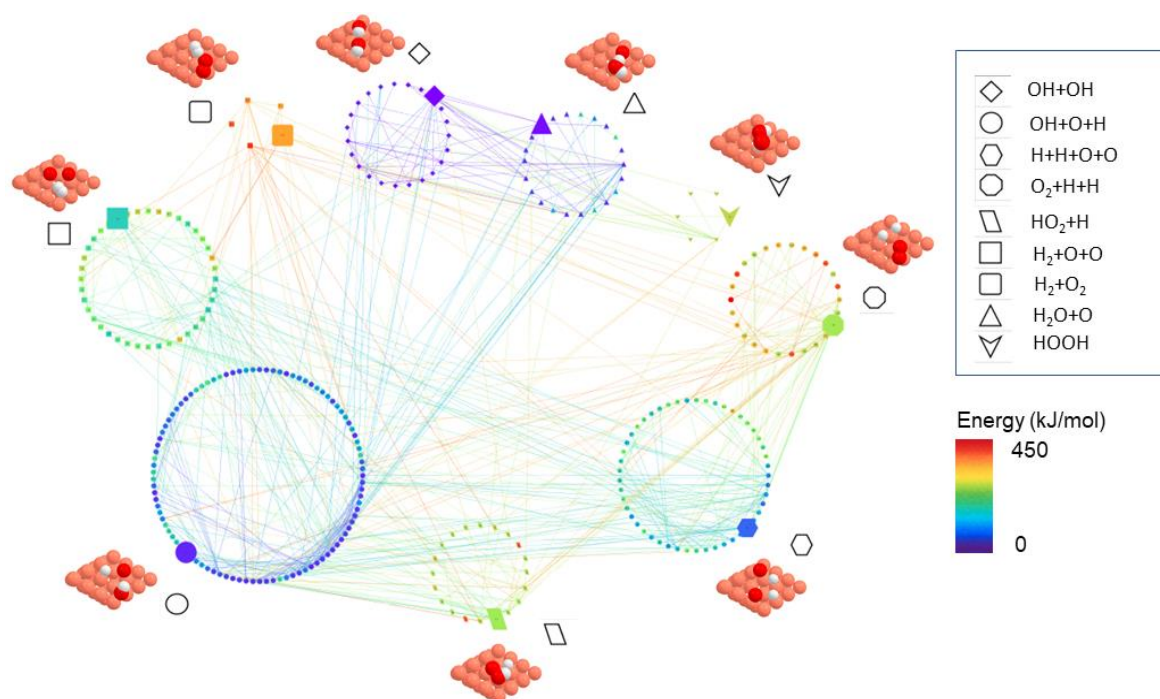


Fig. 2. Global reaction route map for OH+OH on Cu(111) surface.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).
- [2] Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11641 (2015); Y. Sumiya, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **38**, 101 (2017).
- [3] D. Higgins, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 1990 (2018).
- [4] K. Sun, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 7017 (2017).
- [5] S. Maeda, *et al.*, *Chem. Lett.* **47**, 396 (2018).

ミクロ熱と計算化学的手法によるアミン + アルコール系のエネルギー解析

¹近畿大生物理工, ²福岡大薬, ³近畿大理工

○藤澤雅夫¹, 池田浩人², 木村隆良³

Energy Analysis of amine-alcohol systems using microcalorimetry and computational chemistry methods

○Masao Fujisawa¹, Hirohito Ikeda², Takayoshi Kimura³

¹ Department of Biotechnological Science, Kindai University, Japan

² Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, Japan

³ Department of Chemistry, Kindai University, Japan

【Abstract】 To understand hydrogen bonding of the mixture of amines + alcohols, the excess enthalpies of 1-butylamine + 1-butanol, 1-butylamine + 2-butanol, 2-butylamine + 1-butanol, 2-butylamine + 2-butanol, *t*-butylamine + 1-propanol, *t*-butylamine + 2-propanol, 2-butylamine + 1-propanol, 2-butylamine + 2-propanol, *i*-butylamine + 1-propanol, *i*-butylamine + 2-propanol, 1,2-propanediamine + 1,2-propanediol, 1,2-propanediamine + 1,3-propanediol, 1,3-propanediamine + 1,2-propanediol, 1,3-propanediamine + 1,3-propanediol, 1,2-propanediamine + 1-propanol, 1,2-propanediamine + 2-propanol, 1,3-propanediamine + 1-propanol, 1,3-propanediamine + 2-propanol, 1-propylamine + 1,2-propandiol, 1-propylamine + 1,3-propandiol, 2-propylamine + 1,2-propandiol, 2-propylamine + 1,3-propandiol have been measured at 298.15 K using a twin-microcalorimeter. All excess enthalpies were exothermic and large. In order to clarify that molecular structure effect on amine-alcohol interactions, molecular dynamics simulations were performed.

【序】モノアルコール + モノアミン系の研究は、ガラス転移の濃度依存性、混合熱、過剰体積、気液平衡および固液平衡など種々の方法で行われてきたが、系統的な研究がほとんどなかった。そこで筆者らは、アルコール + アミン系における相互作用の様子を明らかにするため、プロパノール(PrOH)異性体+ブチルアミン(BtA)異性体、ブタノール(BtOH)異性体+プロピルアミン(PrA)異性体について混合エンタルピーを測定し、すべての系で過剰エンタルピーが大きな発熱を示すことを報告してきた [1]。また、2-PrOH + 1,3-プロパンジオール(PDO)系の過剰エンタルピーが -6.3 kJ mol^{-1} の大きな安定化を示した [2]。プロパンジアミン(PDA)-PrOH 系では等モル以外のところで最も発熱量が大きいことを示した。さらに、このように過剰エンタルピーが非常に大きいことから、複合体形成の生成エンタルピー解析より、Gibbs エネルギーとエントロピーを求めた。アミン-アルコール系の水素結合生成過程では数種のエントロピー - エンタルピー相殺則が適応され、Gibbs エネルギーによって、PDA-PrOH 系、PrA-PDO 系および PDO-PDA 系の以上 3 種類に分類ができることが示された。蒸発エンタルピーを用いた考察からは、アミン-アルコール間の水素結合が、アミン-アミン間およびアルコール-アルコール間の水素結合より安定化していることを見出した。今回は種々のアミン+アルコール系の分子動力学計算を実施し、動径分布関数等の解析より、アミン+アルコール相互作用の様子を検討した。

【方法 (実験・理論)】

アミン類、アルコール類の電荷は HF/6-31G* レベルで GAMESS を用いて決定した。アミン類、アルコール類をそれぞれ 200 個発生させ Gromacs5.07 を用いて、分子シミュレーションを行った。十分な平衡化の後、1ns の計算を行った。比較検証した混合エンタルピーは、電動式高感度微小熱量計(ThermoActivity Monitor 2277, Thermometric AB)に改良した恒温滴定型モジュール(2250)を用いて、(209.15±0.0001) K で測定したものである。シミュレーションセルの密度は文献値もしくは筆者らが振動式密度計 (Anton Paar, DMA55 型) を用い、(209.15±0.001) K で振動周期 T を測定し、決定したものをを用いた。

【結果・考察】

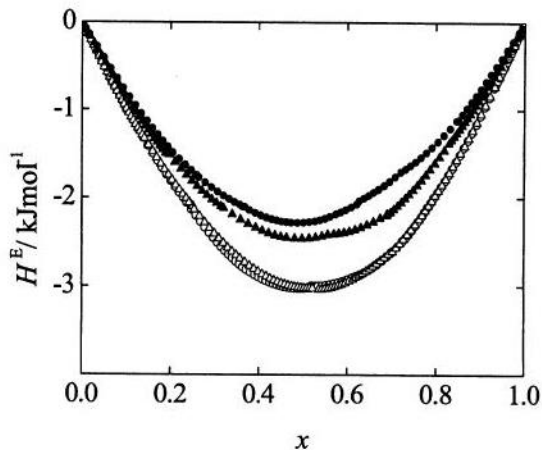


Fig. 1 Excess enthalpies of (1-x) amine + x alcohol at 298.15 K; ○, 1-BtA+1-BtOH; △, 2-BtA+1-BtOH; ●, 1-BtA+2-BtOH; ▲, 2-BtA+2-BtOH

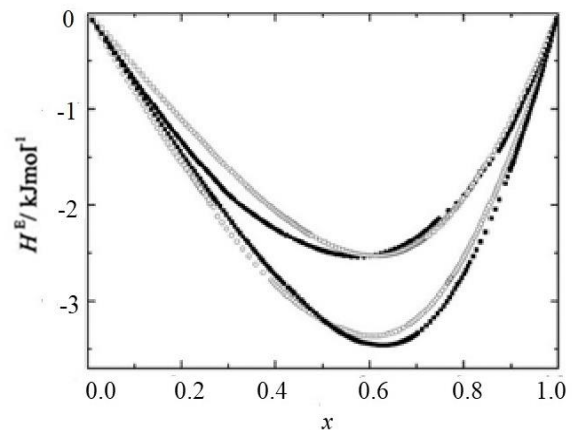


Fig. 2. Excess enthalpies of (1-x)propanediamines(PDA) + xpropanols(PrOH) at 298.15 K—●: 1,2-PDA+1-PrOH; ○: 1,2-PDA+2-PrOH; ■: 1,3-PDA+1-PrOH; □: 1,3-PDA+2-PrOH.

Fig.3 にアミン類の N 原子とアルコール類の O 原子をもとにした、動径分布関数を示した。一価アルコール + 一価アミン系では、過剰エンタルピーの発熱量の最も大きい *t*-BtA + 1-BtOH 系において、*t*-BtA の周囲に最も 1-BtOH が多く存在することが確認された。当日はジアミン系やジオール系についても議論する。

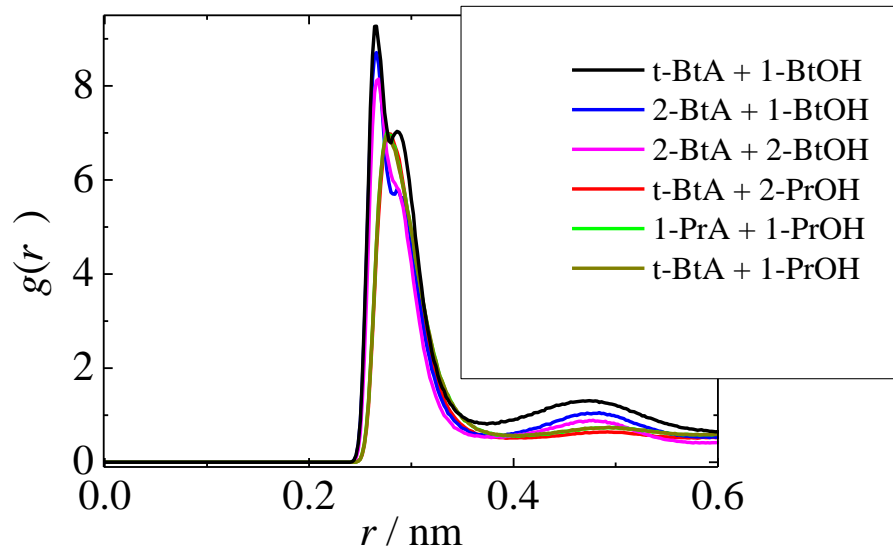


Fig. 3. Radial distribution functions of the system of monoamine + monoalcohol

【参考文献】

- [1] T. Kimura et al. *J. Thermal. Anal.* **54**, 275 (1998).
- [2] T. Kimura, T. Kitai, T. Kamiyama, M. Fujisawa, *Thermochimica Acta.* **450**, 91 (2006).

1P120

H₆C₂O₂ の GRRM 自動探索

(量子化学探索研究所¹⁾)

○時子山 宏明¹, 渡邊 啓正¹, 大野 公一¹

Exploring isomerization pathways of C₂H₆O₂ by using the GRRM-Basic program

(Institute for Quantum Chemical Exploration¹⁾)

○Hiroaki Tokoyama¹; Hiromasa Watanabe¹; Koichi Ohno¹

【Abstract】

The authors have been developed GRRM/SCC-DFTB program to carry out the Scaled Hypersphere Search (SHS) method1 with Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) method2 for electronic state calculation. This GRRM/SCC-DFTB method was used to explore isomers and reaction pathways for a chemical formula of C₆H₆ with just one node. We calculated C₂H₆O₂ isomers and reaction pathways within a node and between nodes by using the GRRM-Basic, which is based on GRRM 1.22 program. One of isomers for C₂H₆O₂ is ethylene-glycol, which it has multiple OH groups. It is important for molecular science and interested industrially.

In C₂H₆O₂, the number of EQs is 122, TSs is 775, and DCs is 711 by B3LYP/6-31G(d) level in 6 days for 14 minutes with a lot of reaction pathways.

【序】2004年に開発された超球面探索法(SHS法)¹は、非調和下方歪(ADD)を辿ることで、固有反応座標(IRC)上の平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する方法である。

以前、ランダムに配置した炭素原子6個及び水素原子6個の炭化水素を初期構造としたC₆H₆異性体の自動探索をGRRM / SCC-DFTBプログラムを用いて行った事を報告した²。このプログラムは電子状態計算に対して半経験的方法であるSelf-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB)法³をSHS法と併せて実行するためのプログラムを筆者らは開発し高速に精度良く化学反応経路を1ノード内で自動的に探索できることを報告している。

そこで、GRRMプログラム1.22をノード間及びノード内で並列化できるようにしたGRRM-Basicを用いて反応経路自動探索を行った。超球面探索に非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio*計算と組み合わせた場合は莫大な計算時間がかかってしまうが、*ab initio*法の代わりにSCC-DFTB法を用いると大幅に高速化され、全面探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約2000個のEQが約1年と数ヶ月で自動的に得られ、同計算をGRRM-Basicを用いることで12日間で終わることをすでに報告している。

今回、OH基を複数持つので分子科学的に重要であり、主に不凍液やポリエステル繊維の原料として工業的にも興味を持たれるエチレングリコールの分子式C₂H₆O₂についてGRRM自動探索を適用し、全面的な探索結果を得たので報告する。

【方法】ランダムに配置したC₂H₆O₂を初期構造とし、各異性体の自動全面探索を行った。その結果、B3LYP/6-31G(d)レベルでEQ122個、TS775個、DC(UpDC+DownDC)711(79+632)個を28コア

で6日間14分間で得られている。

【結果と考察】 $C_2H_6O_2$ では最安定構造から26個までが飛びぬけて安定で100kJ/mol以下に存在し、約130kJ/mol程エネルギーが高くなり27~104番目までの異性体にかけて緩くエネルギーが不安定化し、200~450kJ/molの範囲に存在している。また、105番目、106番目と2段階で、それ160kJ/mol程不安定化するという階段状の曲線を得ることが出来た。(図1参照)このことは図1の同形の構造異性体がどのように分布しているかを表す色の並びを確認すると、121個の異性体中、22種類の構造異性体で分類できてしまうことに由来していると考えている。つまり、エチレングリコールはOH基を複数持つことで回転異性体などが多く存在するためだと考えている。エチレングリコールの製造法としては、エチレンクロロヒドリン法、二塩化エチレンのけん化法、ホルムアルデヒド法(du Pont法)、エチレンの直接酸化法、液相酸化法(Halcon法など)、合成ガス法(UCC法)が知られている。今回得られた解離構造でもメタン、一酸化炭素、水やアセチレン、水分子二量体やエチレン、酸素、水素やメタノール、一酸化炭素、水素などが得られており、それらの一部の合成経路も報告する。

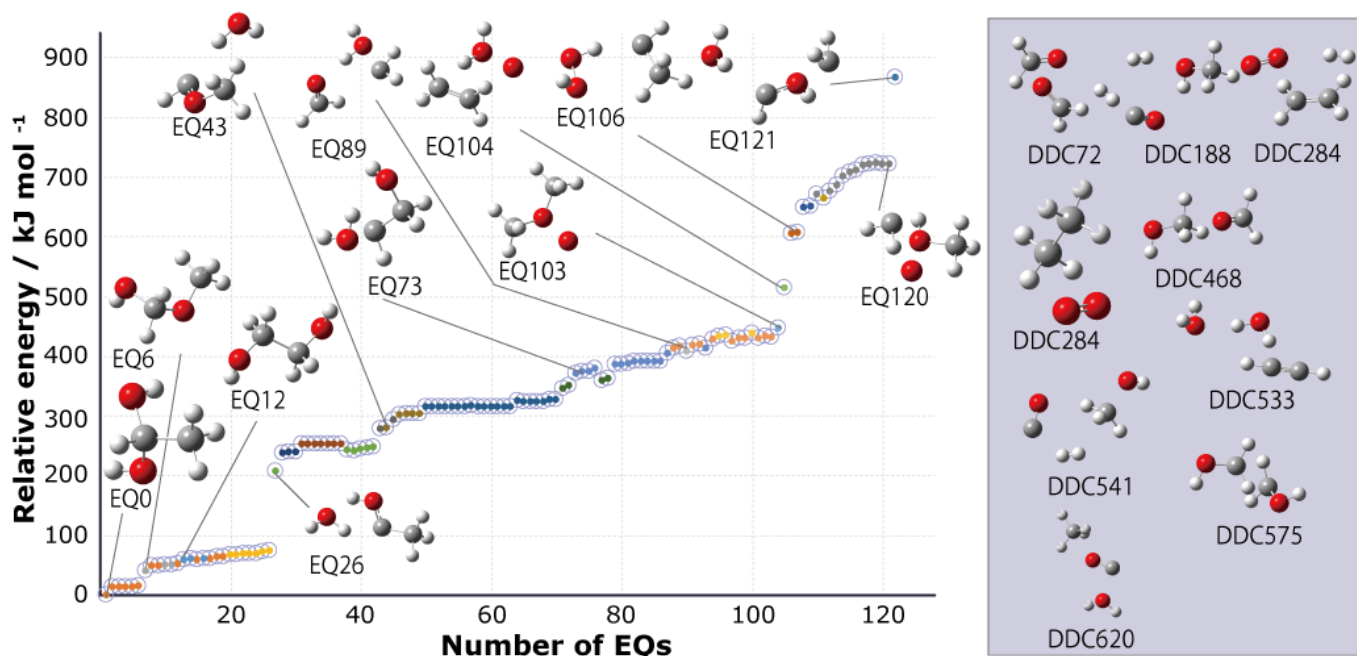


図1 $C_2H_6O_2$ 異性体(EQ)数曲線

エネルギー(B3LYP/6-31G(d)レベル)の順にEQの数を積算して得た曲線である。また、淡青色○印はEQのエチレングリコールを最安定構造とした際の相対エネルギーで表しており、○印の中の各色の●印の色が同色の場合、同形の構造異性体を表している。

参考文献:

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 89334
- 2) a) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 702.
b) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1284.
- 3) a) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
b) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678

バッキングラムポテンシャルを用いたモンテカルロ計算による 含窒素多環芳香族化合物の結晶構造予測

¹電通大情報理工, ²電通大院情報理工

○片岡竜馬¹, 伊藤遼², 山北佳宏²

Crystal Structure Prediction of Nitrogen-Contained Polycyclic Aromatic Compounds using Monte-Carlo Calculations Based on Buckingham Potentials

○Ryoma Kataoka¹, Ryo Ito², Yoshihiro Yamakita²

¹ School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

² Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, Japan

【Abstract】 Crystal structures and lattice energy of nitrogen-contained polycyclic aromatic compounds (PAC) were calculated using the Monte-Carlo method. The PACs studied are pyrazine, *s*-triazine, *s*-tetrazine, and phenazine. Intermolecular interaction energy was approximated by a Buckingham potential of the exp-6-1 type, in which electrostatic potential energy is included in addition to the repulsive (exponential) and attractive ($-r^{-6}$) non-bonded atom-atom interactions. The third nearest neighbor interactions of the unit cell were taken into account. The orientations of independent molecules in the unit cell were randomly sampled on assumption of given experimental lattice parameters and a space group. Monte-Carlo sampling of 10^6 times and refinement lead to reproduction of the experimental lattice energy satisfactorily for pyrazine and phenazine. The exp-6-1 function shows good reproducibility for the PACs whereas does not for the PAHs studied. That is, the contribution of the electrostatic term is essential for the PACs. It is possible that the fact is connected with the different types of the crystal structures of the PAHs (herring bone) and PACs (hydrogen bonded).

【序】 多環芳香族化合物 (PAH) および多環芳香族化合物 (PAC) は、有機エレクトロニクス材料として重要である。PAH, PAC には結晶多形の存在が知られており、これらは有機結晶の物性に大きく影響を及ぼす。そのため、結晶構造の予測計算は、未知の特性を持つ結晶構造の探索につながる。しかし、これらの結晶構造を予測する非経験的計算手法は発展途上である。特に分子結晶の場合、格子定数に加えて分子配向の自由度を考慮する必要があるため、簡便な計算手法の開発が望まれる。

これまでわれわれは、ベンゼンおよびアセン類 PAH であるナフタレン、アントラセンの格子エネルギーを、exp-6 型 Buckingham ポテンシャルを用いたモンテカルロ計算によって約 10% の誤差で再現できることを報告した[1]。exp-6 型関数は、指数関数を含む項と r^{-6} に比例する項の和からなる。本研究では、ヘテロ原子の窒素を含む PAC としてピラジン、*s*-トリアジン、*s*-テトラジン、フェナジンを対象として研究を行った。

【計算】 分子間相互作用の計算には、式(1)の第 3 項のような静電ポテンシャルを含む exp-6-1 型の Buckingham ポテンシャルを採用し、第 3 近接格子までを考慮した。exp-6 型関数は、炭化水素の PAH には実測再現性が高いが、ヘテロ原子を含む場合は適さないためである。

$$E_{ij} = -A_{ij}r^{-6} + B_{ij}\exp(-C_{ij}r) + q_iq_jr^{-1}; \quad i, j = \text{H, C, N} \quad (1)$$

ここで、 A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} にはそれぞれ文献[2-4]の値を用いた。また、 q_i , q_j および分子構造には、Gaussian 03 によって計算された自然電荷と構造パラメーターをそれぞれ用いた。計算対象の分子結晶について、格子定数および空間群を実験値[5-8]に固定し、単一格子中の独立な分子の配向を無作為に変化させ、その中から最安定な構造を求めた。サンプリング回数は 10^6 回程

度とした。このサンプリングで広い分子配向の範囲で粗く極小点を見つけたあとで、分子配向の探索範囲を徐々に狭くして構造最適化を行った。

【結果・考察】図1に本研究で得られた結晶構造を示す。(1) ピラジン、(2) *s*-トリアジンは実験で決定された構造[5,6]を良好に再現したが、(3) *s*-テトラジンおよび(4) フェナジンは実測構造[7,8]を再現しなかった。表1に、本計算により得られた格子エネルギーの計算値 U_{calc} および実測値 U_{exp} を示す。ピラジンおよび図1(4)の構造におけるフェナジン結晶は、 U_{calc} がそれぞれ -61.3 kJ/mol , -101.9 kJ/mol と計算され、それぞれ実験値[9,11]を有効数字3桁の精度で再現した。一方、*s*-トリアジンでは U_{calc} が -33.6 kJ/mol と計算され、実験値[10]に対して約30%小さな絶対値が得られた。フェナジンについては、初期構造として実測の分子配向[8]を選ぶと、 $U_{\text{calc}} = -81.8 \text{ kJ/mol}$ となる構造(5)が得られた。計算された二つの構造は、結晶多形に関連していると考えられる。

アセン類 PAH であるナフタレン、アントラセンの格子エネルギーでは、exp-6 型関数による計算は実測値[12]を良好に再現したが、exp-6-1 型関数による計算は38%以上過剰な安定化を示した。一方、PAC の場合、exp-6-1 型関数は *s*-トリアジンを除き格子エネルギーの実験値を良好に再現し、*s*-トリアジンでは実測値より小さな絶対値として計算された。したがって、本研究で対象とした含窒素 PAC 結晶では静電的相互作用による寄与を考慮する必要があるといえる。

われわれの以前の研究[1]および本研究で、アセン類 PAH では2分子積層構造、PAC では水素結合的な相互作用で形成された平面シートを含む結晶構造が安定となる。この構造の違いが exp-6、exp-6-1 型関数の結晶構造の再現性に関係していると考えられる。

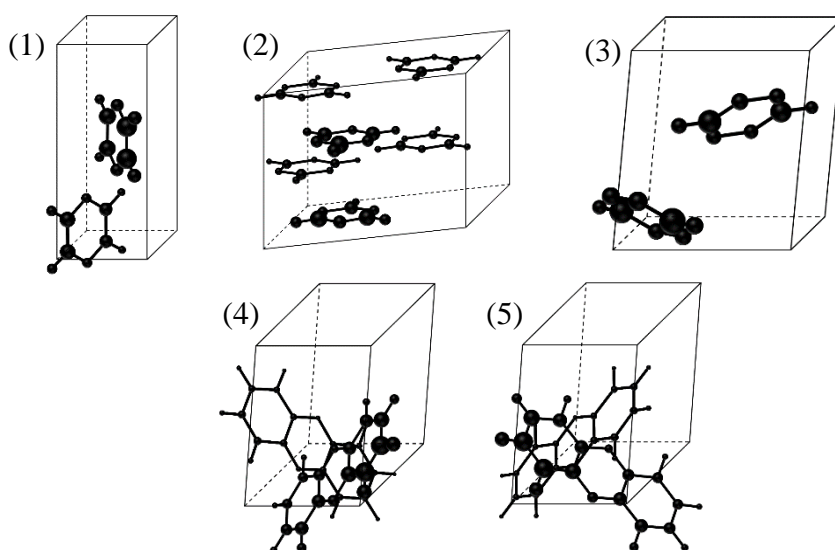


Fig. 1. Calculated crystal structures of (1) pyrazine, (2) *s*-triazine, (3) *s*-tetrazine, (4) (5) phenazine polymorphs.

Table 1. Lattice energy of nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds (PAC)

PAC	計算回数	$U_{\text{calc}}/\text{kJmol}^{-1}$	$U_{\text{exp}}/\text{kJmol}^{-1}$	空間群	構造	文献
ピラジン	10^6	-61.3	-61.3	<i>Pmnm</i>	(1)	9
<i>s</i> -トリアジン	10^6	-33.6	-47.3	$R\bar{3}C$	(2)	10
<i>s</i> -テトラジン	10^6	-52.9	—	<i>P2₁/c</i>	(3)	—
フェナジン	10^6	-101.9	-101.9	<i>P2₁/a</i>	(4)	11
	10^6	-81.8			(5)	

【参考文献】 [1] 伊藤, 山北, 日本化学会第93回春季年会, 4G3-19 (2013). [2] D. E. Williams and S. R. Cox, *Acta Cryst.*, **B40**, 404 (1984). [3] S. R. Cox *et al.* *Acta Cryst.*, **A37**, 293 (1981). [4] D. E. Williams and D. J. Houpt, *Acta Cryst.*, **B42**, 286 (1986). [5] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **10**, 182 (1957). [6] P. J. Wheatley, *Acta Cryst.*, **8**, 224 (1955). [7] F. Bertinotti *et al.* *Acta Cryst.*, **9**, 510 (1956). [8] F. H. Herbstein and G. M. J. Schmidt, *Acta Cryst.*, **8**, 399 (1955). [9] J. Tjebbes, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 916 (1962). [10] H. G. De Wit *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 651 (1983). [11] R. Sabbah and El Watik, *Thermochim. Acta*, **176**, 163 (1991). [12] M. V. Roux *et al.* *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 1855 (2008).

L-フェニルアラニンとL-チロシンにおける 超球面探索法を用いた異性体探索：水素結合とエントロピーの寄与

¹電通大情報理工, ²電通大院情報理工

○高橋 涼¹, 石黒 勇希², 山北 佳宏²

Isomer Search of L-Phenylalanine and L-Tyrosine by the Scaled Hyperspherical Search Method: Hydrogen Bonding and Entropy

○Ryo Takahashi¹, Yuki Ishiguro², Yoshihiro Yamakita²

¹ School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications

² Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications

【Abstract】 Stable conformers of L-phenylalanine and L-tyrosine were calculated by the scaled hyperspherical search method at the MP2//B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory. Seven stable conformers (EQ0–EQ6) were determined for phenylalanine, in which two types of hydrogen bonds (N···H and O···H) exist. The electronic energies of EQ0–EQ6 were calculated to be close to each other within an energy range of ~7 kJ/mol. The most stable conformations with respect to the C_α-C_β bond are those in which the phenyl ring occupies the position between the NH₂ and COOH groups (EQ0 and EQ3). The N···H hydrogen bonds were calculated to be 0.73 Å longer than the O···H ones. Free energies calculated at the B3LYP/6-31+G(d,p) level for 0 K, 298 K, and 400K indicate that EQ4~6 are more stable than EQ0~2. In Penning ionization electron spectra (PIES) based on the exterior electron distribution model using the outer valence green function (OVGF) calculations with cc-pVDZ, the prominent 1st bands were assigned to overlapping of HOMO (n_N), HOMO-1 (π orbitals of benzene ring), and HOMO-2 (π).

【序】ポリペプチド鎖からなるタンパク質では、アミノ酸の配列順序の違いによって、多様な三次構造や機能が発現する。本研究では、芳香環を有するアミノ酸を対象とした分子内回転ポテンシャルに関する計算を行い、衝突イオン化電子分光で分子表面外側層の構造および機能を解明する研究の第一歩とした。対象とした分子は、フェニル基を持つ L-フェニルアラニン (Phe)、ヒドロキシフェニル基を持つ L-チロシン (Tyr) である。これらのアミノ酸に対し、分子内相互作用と配座異性体の安定性を計算し、衝突イオン化 He*(2³S) + M → He + M + e⁻ に伴うペニング電子イオン化スペクトル (PIES) の予測計算を行い、分子軌道とその空間分布の観点から異性体の性質を調べた。その結果、分子内の水素結合的な相互作用がエントロピーに大きく寄与する傾向があることが分かり、有限温度での回転異性体の存在割合を予測することができた。

【計算方法】一般にアミノ酸には多数の異性体が存在するため、本研究では、経験による構造推定を避けるために超球面探索法に基づく GRRM プログラム[1]を用いた。安定構造と遷移構造については B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで探索し、得られた構造をもとに B3LYP/aug-cc-pVDZ レベルで再び最適化し、その構造におけるエネルギーを MP2(fc)/

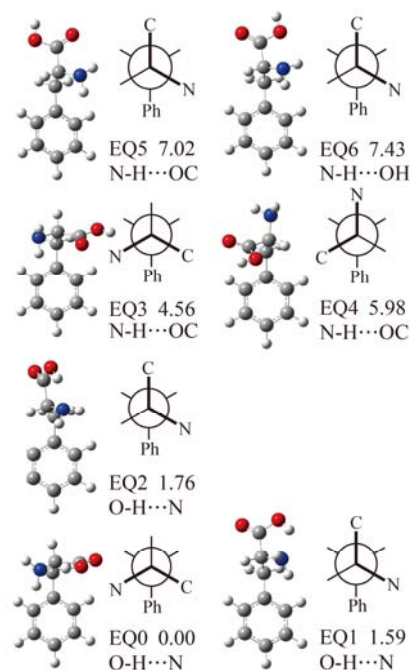


Fig. 1. Equilibrium structures (EQ) of L-phenylalanine. Energy (kJ/mol) at MP2/aug-cc-pVDZ without ZPE.

aug-cc-pVDZ で求めた。また、エネルギーが最安定構造から 10 kJ/mol 以内の異性体について、自由エネルギーを B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで計算し、有限温度での異性体の存在割合を考察した。ペニング電子イオン化スペクトルを計算するためには、第一イオン化エネルギーを多体電子相関が含まれる外価グリーン関数計算 OVGf/cc-pVDZ で計算し、イオン化断面積がファンデルワールス面外の電子密度に比例すると近似する Exterior electron density (EED) モデルで計算した。

【結果・考察】 Fig. 1 に示すように、フェニルアラニンについて 7 つの安定構造が得られた。EQ0~EQ6 は電子エネルギーの順番になっており、MP2/aug-cc-pVDZ でも B3LYP/6-31+G(d,p) でも順番は変わらなかった。ただし、ゼロ点エネルギー(ZPE) は含まれていない。構造の特徴は、Olszynska-Janus らの報告した結果[2]とほぼ一致しており、対応関係は EQ0 (Conf. 2)、EQ1 (Conf. 7)、EQ2 (Conf. 6)、EQ3 (Conf. 5)、EQ4 (Conf. 3)、EQ5 (Conf. 4)、EQ6 (Conf. 1) となった。これらの異性体間の電子エネルギー差は非常に小さく、7 kJ/mol 程度以下と計算された。

回転異性体の配座については、フェニル環に隣接した C_α - C_β 結合のまわりの Newman 投影図で理解できる。フェニル環が NH_2 と $COOH$ の間に挟まれたような配座が最安定となることが分かった。また、フェニル環の回転については C_α - C_β 結合が環に対して垂直となる構造が安定となる。

Table 1 は、水素結合に関する原子間距離を示したものである。EQ0~EQ2 では OH の N に対する水素結合、EQ3~EQ5 では NH の O に対する水素結合が形成され、水素結合が 2 系統あることが分かった。水素結合の長さ $Y \cdots H$ については、 $N \cdots H$ の方が平均して 0.73 Å 長い。EQ6 に関してはアミノ基 H とヒドロキシ基 O との水素結合的相互作用を形成している。

Fig. 2 は、各 EQ のエントロピーと振動エネルギーを考慮に入れた自由エネルギーの温度依存性を表す。安定性の順序が大きく変化し、EQ0~EQ2 よりも EQ4~EQ6 が安定化するという傾向が計算された。図ではエネルギーの原点を EQ4 に統一しているが、異性体間のエネルギー差にくらべて、エントロピーと振動エネルギーの寄与はかなり大きいことが分かった。

Fig. 3 は、ペニング電子分光による高次構造の研究に向けた理論解析である。HOMO は N の非結合性軌道 n_N であり、HOMO-1 と HOMO-2 はベンゼン環の π 軌道となり、これらがその EED を反映し強い第 1 バンドを与える。電子エネルギー 9 eV 付近の孤立しているバンドは n_o 軌道に由来し、7~8 eV あたりにフェニル環の同位相 π バンドが出現すると計算された。室温程度の温度で揮発させて実験すると、重ねあわせとして観測され、特にエントロピーと振動エネルギーの効果が大きいことが分かる。

[1] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277-282 (2004).

[2] S. Olszynska-Janus, K. Szyborska, M. Komorowska, J. Lipinski, THEOCHEM, **911**, 1-7 (2009).

Table 1. Intramolecular hydrogen bonds in EQ0-EQ6.

EQ	Type (X-H...Y)	X-H (Å)	Y...H (Å)
0	O-H...N	0.989	1.888
1	O-H...N	0.987	1.920
2	O-H...N	0.987	1.901
3	N-H...OCOH	1.018	2.764
4	N-H...OCOH	1.018	2.714
5	N-H...OCOH	1.017	2.437
6	N-H...OHCO	1.016	2.625

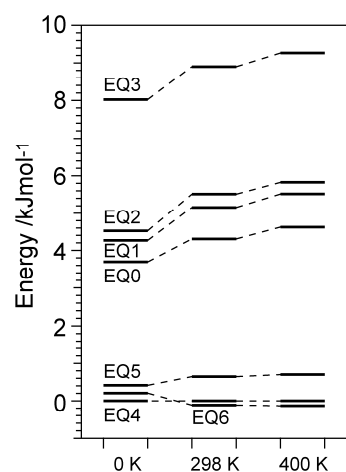


Fig. 2. Calculated free energy of L-phenylalanine at 0K, 298 K, and 400K.

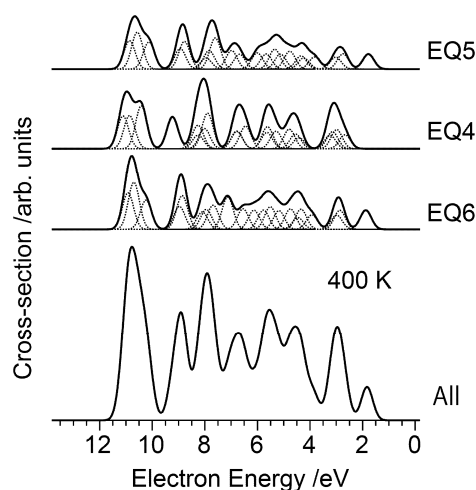


Fig. 3. Calculated Penning ionization electron spectra (PIES) of L-phenylalanine in collision with $He^*(2^3S)$.

群知能を用いたアミン-CO₂吸収反応に対する速度論解析

¹早大先進理工, ²早大理工総研, ³京大ESICB

○長門澄香¹, 清野淳司², 中井浩巳^{1,2,3}

Kinetic analysis of amine – CO₂ reaction by swarm intelligence

○Sumika Nagato¹, Junji Seino², Hiromi Nakai^{1,2,3}

¹ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

² Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

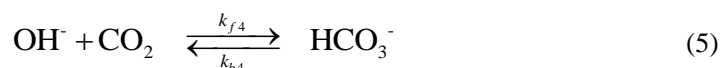
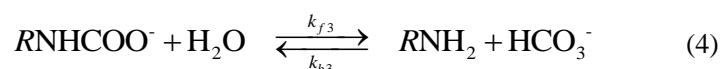
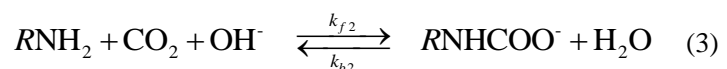
For reduction of CO₂ emissions, the chemical absorption technique is one of the widely-used methods in CO₂ capture and storage. In this technique, the understandings of reaction mechanism in CO₂ absorption to amine are important to design the cost-effective amine solution. We have developed a reaction simulator to predict the tendency of the concentrations of chemical species and the equilibrium constants. In this presentation, we consider a kinetic model for the reactions in amine and CO₂. The reaction rate constants k are predicted from experimental data using the kinetic model and the swarm intelligence. In addition, the time dependence of reaction rates is discussed.

【緒言】

CO₂の貯留・回収の手法のひとつである化学吸収法は、混合ガス中のCO₂をアミンなどの塩基性吸収液により選択的に分離・回収する手法である。エネルギーコストの削減を目指した吸収液を探索するためには、アミンのCO₂吸収特性を理解することが重要である。これまで我々は、系中のすべての反応を平衡と仮定することで、CO₂の吸収傾向や平衡定数 K を求める、反応シミュレータを開発してきた[1]。一方、反応速度に着目することで、平衡論では扱われなかった時間に関する情報を得ることができる。本研究では系中の素反応から得られる速度論モデルに対して、インフォマティクス手法の一つである群知能を用いることで、NMR 実験による化学種濃度の時間変化から、速度定数 k を予測する手法を開発した。さらにこの k から反応速度の時間変化の詳細な情報を取得でき、反応の進行に関する知見が得られた。

【速度論モデル】

本研究では速度論モデル[2]で考慮する反応として、式(1)-(5)に示すCO₂のアミン溶液への吸収に関する可逆反応の素過程を考えた。各反応に対して反応速度論に基づき、各化学種の濃度変化を表す微分方程式が得られる。Figure 1のように、パラメータ k と各化学種の初期濃度 c を与え、連立させた微分方程式を解くことで、各化学種の濃度の時間変化を算出する。



【群知能を用いた k の予測】

本手法では式(1)-(5)に関する速度定数群 k に対して、群知能を用いて様々な値を与え、NMR 実験による化学種濃度の時間変化の誤差が最小となるような k 群を予測した。群知能で与えた k 群における実験値との誤差を求める際に、速度論モデルによる濃度の算出を行なう。ここで正方向の速度定数 k_f 、逆方向の速度定数 k_b 、平衡定数 K について、次のような関係を用いた。

$$K = \frac{k_f}{k_b} \quad (7)$$

これにより、考慮すべきパラメータ数は半数に削減される。

各素反応の平衡定数 K は反応シミュレータにより算出された値を用いた。また各反応の反応速度 r は、それぞれ次式から求められる。

$$r = k_f \prod_i c_i - k_b \prod_j c_j \quad (i, j \text{ はそれぞれ正方向、逆方向の化学種を表す}) \quad (8)$$

【結果】

1級アミンである MEA (2-monoethanolamine, $R: -(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) に対して k の予測を行った。

Figure 2 に各化学種濃度の時間変化を示す。この結果、実験値の傾向をおおよそ再現できていることが確認され、本手法の妥当性が示された。また各反応の反応速度の結果を Figure 3 に示す。図中の番号は各素反応の式番号に対応している。この結果から、 CO_2 の MEA 吸収液への吸収において、 CO_2 のアミン溶液への吸収、アミンのプロトン化、カルバメートの生成、重炭酸イオンの生成の順に反応が進行しており、実験による知見と一致することが確認された。当日は他の様々な種類のアミンに対する結果も示す。

【参考文献】

[1] 長門澄香, 清野淳司, 佐藤裕, 中井浩巳, “群知能を用いたアミン- CO_2 系吸収反応に対する反応シミュレータの開発” 第 11 回分子科学討論会, 1P091 (2017).

[2] A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 1230 (2017).

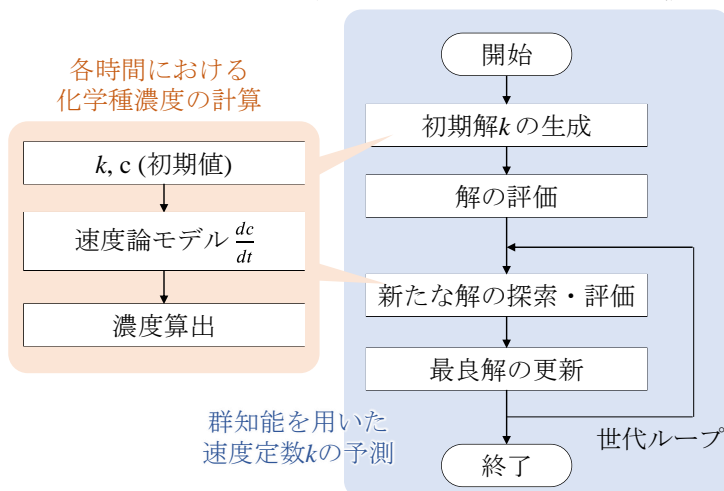


Figure 1. Algorithm for predictions of rate constants (k).

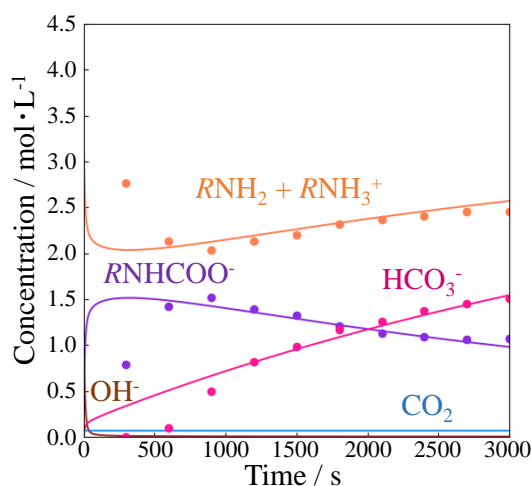


Figure 2. Time dependence of concentrations for MEA. (○: Exptl., —: Predicted value)

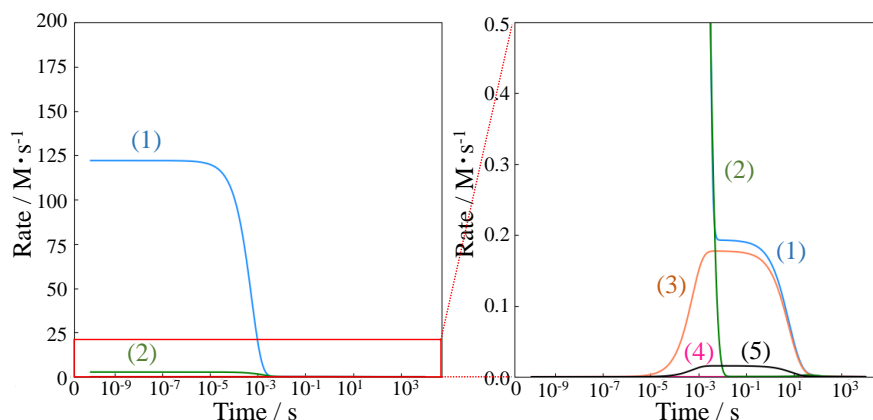


Figure 3. Time dependence of reaction rate for MEA.

パラジウム(0)触媒を用いた分子内環化反応に関する理論的研究

¹奈良先端大・研究推進, ²東理大・理, ³JSTさきがけ
 ○吉村誠慶¹, 荻原陽平², 坂井教郎², 畑中美穂^{1,3}

Theoretical Study on Palladium-Catalyzed Intramolecular Cyclization

○Takayoshi Yoshimura¹, Yohei Ogiwara², Norio Sakai², Miho Hatanaka^{1,3}

¹ Institute for Research Initiatives, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5, Takayama-cho, Ikoma, Nara 630-0192, Japan

² Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

【Abstract】 Catalytic intramolecular cyclization of alkynoic acids (**1**) have been extensively investigated. Generally, the products of these reactions are seven- or eight-membered rings (**2** and **3**, respectively), which can be explained by the Baldwin's rule.[1] Recently, however, the cyclization affording unexpected products were reported.[2-3] One of the examples is the palladium-catalyzed cyclization of alkynoic acids (**1**) to form vinyl dioxanones (**4**) (Scheme. 1).

Though several control experiments indicated that the C-X bond on the propargylic position was cleaved during the reaction,[2] the overall mechanism is still unclear. Therefore, to understand the mechanism, a comprehensive reaction path search was examined via the global reaction route mapping (GRRM) strategy[4] and density functional theory (DFT).

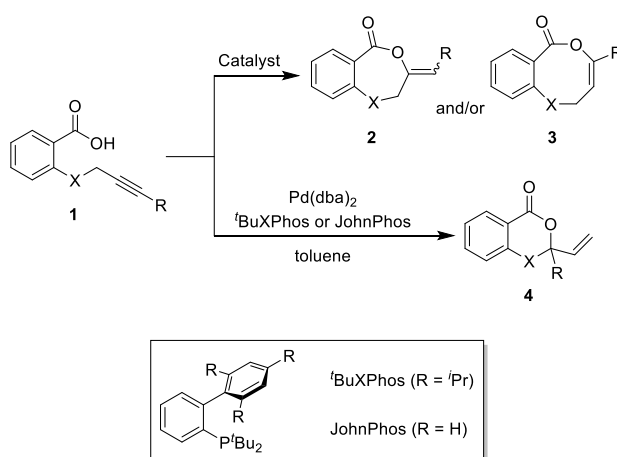
The artificial force induced reaction (AFIR), one of the efficient reaction path search method in the GRRM strategy, found 2244 local minima (LMs) and 2637 transition states (TSs). In this poster, we will discuss the whole picture of the reaction mechanism.

【序】

金属触媒を用いたアルキン酸の分子内環化反応の研究が進められている。この反応はヘテロ原子を含む環状化合物を生成するため、有機合成上有用な反応である。

Baldwin 則に従えば、この反応は化合物 **1** から 7 員環化合物 **2** もしくは 8 員環化合物 **3** を生成する[1]。しかし、近年、Breit らや荻原らによって 6 員環化合物 **4** を生成する、Pd(0)触媒を用いたアルキン酸の分子内環化反応が報告された[2-3] (Scheme. 1)。

プロパルギル位の C-X 結合が反応の途中で切断されていることが実験的に分かっている。このような事実はあるものの、これらの情報から反応機構を予測する



Scheme. 1. Pd-catalyzed intramolecular cyclization.

ことは困難である。

そこで我々は GRRM 戦略に則り、反応経路自動探索を行うことで網羅的反應経路の検討を行い、反応機構の予測を試みた[4]。さらに、自動探索によって得られた中間体を解析するために、クラス分類やグラフ理論を用いた反応経路の解析を行った[5]。

【方法】

本研究では反応経路自動探索法の一つである SC-AFIR 法を用いて反応中間体 (LM) や遷移状態 (TS) を探索した。LM と TS のエネルギー計算と構造最適化には B3LYP+D3 法を用いた。反応経路探索の段階では、Pd に LANL2DZ、他の原子には 6-31G 基底関数系をそれぞれ用いた。

いくつかの LM と TS に対しては計算レベルを上げて、Pd には SDD、その他の原子には 6-31+G(d,p)基底関数系をそれぞれ用いて、構造最適化とエネルギーの再評価を行った。この段階では PCM 法を用いて溶媒効果も考慮に加えた。

得られた LM は重原子間の結合の有無と重原子上の水素原子の数の違いによってクラス分類を行った。クラス間を結ぶ TS を解析することで、反応経路の検討を行った。

また、得られた全反応経路をグラフ表現し、Prim のアルゴリズムを用いて最適な経路を選択することで、計算上安定な経路を決定した。

【結果・考察】

SC-AFIR 法を用いることによって、2244 個の LM と 2637 個の TS が発見された。これらの LM の中には主生成物 **4** だけでなく、実験的に観測されない 7 員環化合物 **2** もしくは 8 員環化合物 **3** も含まれていた。

反応経路のグラフ表現と Prim のアルゴリズムを用いた経路の最適化によって、反応物 **1** から主生成物 **4** への経路を特定した。特定された経路は基質のプロパルギル位の C-X 結合が開裂することによって始まることが分かった。この結果は実験結果とも一致している。興味深いことに、この C-X 結合開裂が S_N2' 反応によって進行することが分かった(Fig. 1)。つまり、プロパルギル基部分とフェノレート部分が一時的に分離される。フェノレートの酸素は Pd にすぐに配位する。酸化的付加による C-X 結合開裂の経路も反応経路自動探索によって見つかったが、こちらはエネルギー的に不安定であった。

本発表では反応経路全体について議論を行う。また、実験的には観測されない 7 員環化合物 **2** もしくは 8 員環化合物 **3** の生成経路についても検討する。

【参考文献】

- [1] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **18**, 734 (1976)
- [2] Y. Ogiwara, K. Sato and N. Sakai *Org. Lett.* **19**, 5296 (2017).
- [3] B. Breit, *et al. Chem. Sci.* **3**, 789 (2012)
- [4] S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013)
- [5] T. Yoshimura, S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, K. morokuma and S. Mori *Chem. Sci.* **8**, 4475 (2017)

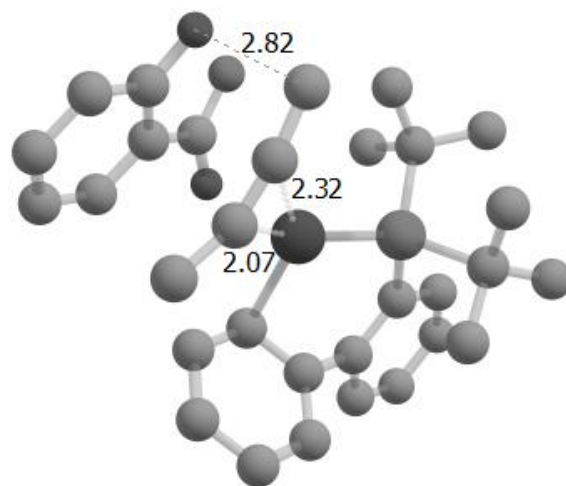


Fig. 1. Structure of TS of S_N2' reaction.

経路積分分子動力学法を用いた四角酸結晶における 相転移温度の理論的解析

¹横浜市大院・生命ナノ, ²横浜市大DSセンター

○市川敦規¹, 大場優生¹, 立川仁典^{1,2}

Theoretical analysis for phase transition temperature in squaric acid crystals using path integral molecular dynamics method

○Atsuki Ichikawa¹, Yuki Oba¹, Masanori Tachikawa^{1,2}

¹ Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

² Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Squaric acid ($C_4H_2O_4$) crystals (H-SQ) exhibit phase transition from antiferroelectric phase to paraelectric one in accordance with temperature. These properties are closely related to the position of proton in hydrogen bonds. Furthermore, the phase transition temperature (T_c) of deuterated squaric acid ($C_4D_2O_4$) crystals (D-SQ) are about 150 K higher than T_c of H-SQ. Although the H/D isotope effect for T_c is significant, the mechanism of isotope effect is still unclear because of the difficulty of observing proton behavior experimentally. Since theoretical simulation can reveal the origin of isotope effect with the computational model which covers various conformations with low computational costs, thus, we have constructed crystal models using the density functional tight binding (DFTB) method in order to analyze the mechanism. As a result, we found that the DFTB method with matsci parameter set and SCC dispersion play important roles in reproducing antiferroelectricity of H-SQ.

【序】 四角酸 ($C_4H_2O_4$) 結晶 (H-SQ) は常温で有機強誘電体であるが、温度上昇により反強誘電体から常誘電体へと相転移する[1]。Fig. 1 に示すように、H-SQ の二次元水素結合ネットワーク中の水素原子は、片方の酸素原子に結合した

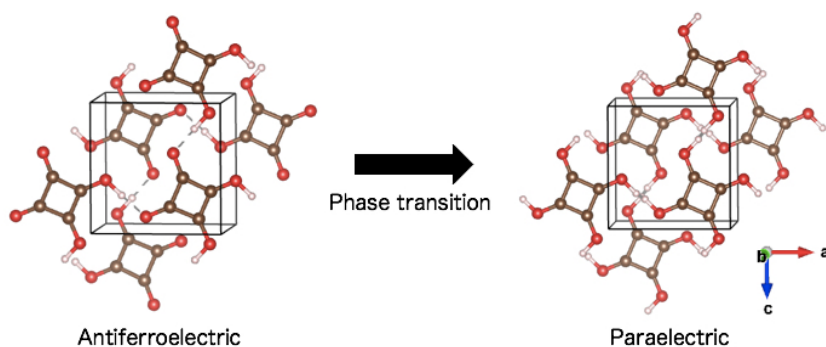


Fig. 1. Simplified schematic of phase transition from antiferroelectric to paraelectric of squaric acid crystals (H-SQ).

構造から相転移に伴って2つの酸素原子の中央に位置した構造に変化することが、中性子回折の実験から見出されている。この時、格子定数及び結晶の対称性も変化する。また結晶を構成する水素を重水素に置換したD-SQでは相転移温度(T_c)が約150 Kも上昇することが報告されている(H-SQ: 373 K, D-SQ: 520 K) [2]。しかしながら実験では直接水素原子の振る舞いを解析することが困難であるため、この T_c に対するH/D同位体効果のメカニズムは詳細には明らかになっておらず、理論計算を用いた解析が望まれる。そこで我々は、理論計算を用いてH-SQの相転移とその同位体効果に対するメカニズムを明らかにすることを本研究の目的とした。H-SQは水素結

合を含む系であるため、温度効果及び原子核の量子効果を考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法に着目した。このシミュレーションでは O-H 結合の解離の記述と、非常に多くの計算に対応できる電子状態計算手法の適用が重要になると考えられる。そこで我々はまず、結晶などの大規模系に広く用いられる密度汎関数強束縛理論 (DFTB) [3, 4]を用いたモデルの構築の検討を行った。

【方法】はじめに、格子定数最適化および計算条件の検討を実験値と比較することで行った。反強誘電体と常誘電体の初期構造には、それぞれ 298 K と 394 K で中性子回折法から得られた結晶構造[5, 6]を用いた。パラメータセットの検討には matsci, mio, pbc, 3ob の 4 種類を用いた。また電子状態計算における SCC および dispersion の必要性の検討も行った。

【結果・考察】 Table 1 に反強誘電体の構造をもつ H-SQ に対して最適化された格子定数とその実験値を示した。まず SCC および dispersion に着目すると、(b)SCC あり・dispersion なしの場合を除き、実験値と比べ *b* 軸 (分子間層の方向) の値を過大評価した。特に(d)SCC なし・dispersion なしの結果においては、実験値との誤差が 1 Å 以上になってしまうことが分かった。よって(b) SCC あり・dispersion なしが最適であると考えられる。またパラメータセットにおいては、matsci が実験値に最も近い格子定数を与えた。常誘電体の結果を混じえた詳しい議論については当日発表する。

Table 1. Optimized lattice constants of H-SQ with each method: (a) with SCC and with dispersion, (b) with SCC and without dispersion, (c) without SCC and with dispersion, (d) without SCC and without dispersion, and each parameter sets: matsci, mio, pbc, 3ob. Experimental value is also shown.

	(a, b, c) (Å)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
matsci	(6.312, 5.540, 6.342)	(6.288, 5.272, 6.244)	(6.343, 5.719, 6.349)	(6.276, 6.448, 6.273)
mio	(6.329, 5.436, 6.362)	(6.349, 5.026, 6.271)	(6.341, 5.601, 6.341)	(6.309, 5.688, 6.316)
pbc	(6.278, 5.440, 6.318)	(6.305, 5.050, 6.222)	(6.314, 5.612, 6.321)	(6.292, 5.755, 6.288)
3ob	(6.303, 5.449, 6.349)	(6.313, 5.231, 6.281)	(6.373, 5.641, 6.383)	(6.373, 6.396, 6.379)
Exptl.	(6.143, 5.286, 6.148)			

【参考文献】

- [1] E. J. Samuelsen and D. Semmingsen, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1275 (1977).
- [2] G. A. Samara and D. Semmingsen, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1401 (1979).
- [3] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner, *Phys. Rev. B*, **51**, 12947 (1995).
- [4] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998).
- [5] D. Semmingsen, F. J. Hollander and T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4405 (1977).
- [6] F. J. Hollander, D. Semmingsen and T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4825 (1977).

星間雲氷表面に吸着した分子の光イオン化ダイナミクス： ダイレクト・アブイニシオMD法によるアプローチ

北大院工大

○福澄孝博, 田地川浩人

Direct ab-initio MD Study on the photo-ionization dynamics of molecules adsorbed on water ice

○Takahiro Fukuzumi, Hiroto Tachikawa

Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 The ice surface provides an effective two-dimensional reaction field in the interstellar space. However, how the ice surface affects the reaction mechanism is still unknown. In the present study, the reaction of an ammonia dimer cation adsorbed both on water ice and cluster surface was theoretically investigated using direct ab-initio molecular dynamics (AIMD) combined with our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics (ONIOM) method, and the results were compared with reactions in the gas phase and on water clusters. A rapid proton transfer (PT) from NH_3^+ to NH_3 takes place after the ionization and the formation of intermediate complex $\text{NH}_2(\text{NH}_4^+)$ is found. The reaction rate of PT was significantly affected by the media connecting to the ammonia dimer. The time of PT was calculated to be 50 fs (in the gas phase), 38 fs (on ice), and 28–33 fs (on water clusters). The dissociation of $\text{NH}_2(\text{NH}_4^+)$ occurred on an ice surface. The reason behind the reaction acceleration on an ice surface is discussed.

【序】 宇宙における化学進化の機構解明は、宇宙物理のみならず、生命の起源と関連して重要なテーマである。3次元の宇宙空間における氷表面は、宇宙における化学進化の2次元反応場を提供する。

本研究では、氷表面に吸着した水ダイマーおよびアンモニアダイマーの光イオン化後のダイナミクスを理論的に研究した。研究方法として、ONIOM法と組み合わせたダイレクト・アブイニシオ分子動力学法を使用し、光イオン化後のプロトン移動反応を実時間で追尾した。その結果、氷表面がプロトン移動速度を加速すること明らかにした。

【方法・理論】 ONIOM法と組み合わせたダイレクト・アブイニシオ分子動力学(AIMD)法[1,2]により、光イオン化後のプロトン移動反応を実時間で追尾した。アモルファス氷表面は、水分子48個からなるクラスターを作成し、その表面にダイマー(アンモニアダイマー、または水ダイマー)を乗せ構造最適化した。ダイマー領域を、MP2/6-311++G(d,p)レベルで、氷領域をPM3レベルのONIOMとした[計算レベル: (MP2/6-311++G(d,p):PM3)]。まず、これらの系の中性状態について構造最適化を行った。その後、ゼロ点振動を考慮したAIMD計算により[3]、1 ps間、中性状態でトラジェクトリーを走らせた。この計算結果より、30–40ポイントの座標および運動量ベクトルをサンプリングし、垂直イオン化後の反応を実時間で追尾した。また、氷表面が反応速度、および反応メカニズムへ及ぼす効果を明らかにするため、気相でのダイマーの反応ダイナミクスを、MP2/6-311++G(d,p)レベルで計算し、氷表面のダイナミクスと比較した[4-7]。

【結果・考察】(MP2/6-311++G(d,p):PM3)レベルでの構造最適化の結果、アンモニアダイマーの分子間距離 $R_{NN} = 3.174 \text{ \AA}$ 、および、水素結合の距離 $r_1 = 1.790 \text{ \AA}$ が得られた。アンモニアダイマーは、プロトンドナータイプのアンモニア分子(NH_3)_d とプロトンアクセプタータイプのアンモニア分子(NH_3)_a の2種類から構成される。イオン化後のスナップショットを図1に示す。

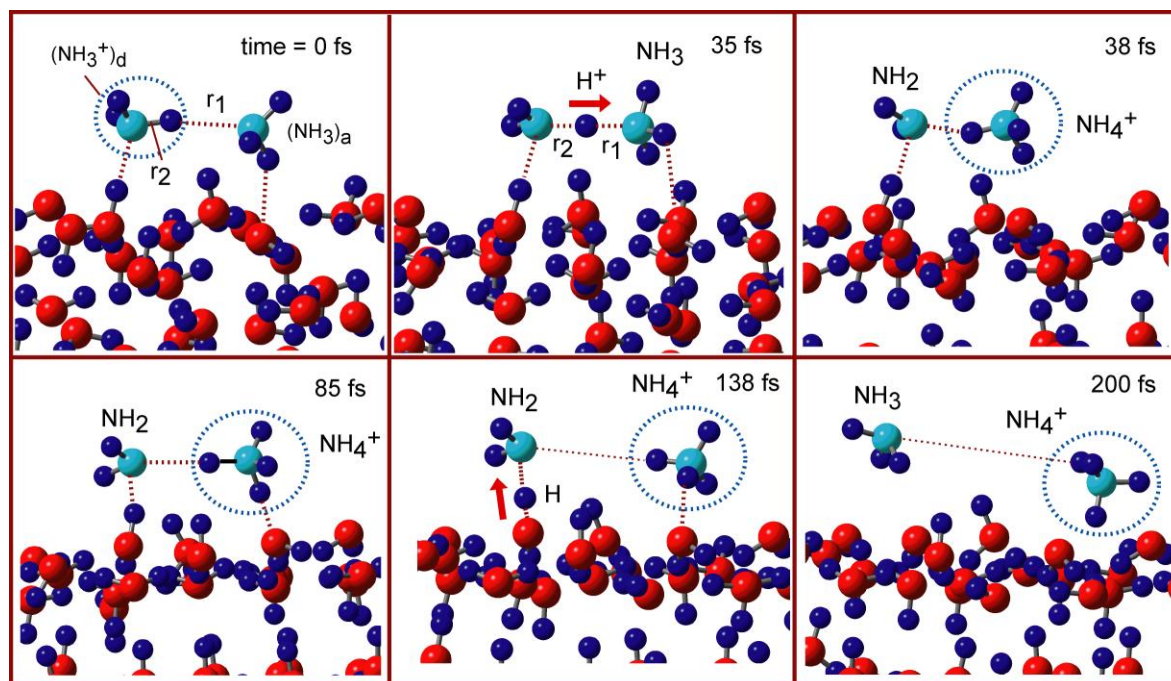


Fig. 1. Snapshots of ammonia dimer radical cation on ice surface $(\text{NH}_3)_2^+(\text{H}_2\text{O})_{48}$ after vertical ionization from neutral state calculated as a function of time. The calculation was carried out at the (MP2/6-311++G(d,p): PM3) level.

イオン化後 (time=0 fs)、ホールは(NH_3)_d に局在化した。その後、(NH_3)_d から(NH_3)_a へ、プロトンが移動した。このプロトン移動のタイムスケールは、38 fs と得られた。プロトン移動後、(NH_2 - NH_4^+)錯合体が生成するが、プロトンを受け取った NH_4^+ が、氷表面の水分子に溶媒和され、 NH_2 と NH_4^+ に分解し反応が完結した。錯合体の寿命は、100-150 fs であった。 NH_2 ラジカルは、水分子から水素原子を引き抜き、 NH_3 となって氷表面から離脱した。

同様な計算を気相中のアンモニアダイマーについて行ったところ、プロトン移動の速度として、50 fs が得られた。この結果は、氷表面がプロトン移動速度を加速していることを強く示唆している。また気相中は、(NH_2 - NH_4^+)錯合体は解離せず、寿命が無限大となった。同様な計算を、水ダイマー系へ行ったところ、氷表面がプロトン移動速度を加速する結果が得られた。講演では電子状態を含め、氷表面が吸着分子へ与える影響を報告する。

【参考文献】

- [1] H. Tachikawa, Surf. Sci., 647, 1-7 (2016).
- [2] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. A, 120, 7301-7310 (2016).
- [3] H. Tachikawa, J. Comput. Chem. 38, 1503-1508 (2017).
- [4] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. A, 120, 7301-7310 (2016).
- [5] H. Tachikawa and H. Kawabata, J. Phys. Chem. A., 120, 1529-1535 (2016).
- [6] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. A, 121 (2017) (in press)
- [7] H. Tachikawa and T. Fukuzumi, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 5881-5887 (2011)