

## 電荷密度を用いた平均場 QM/MM 自由エネルギー計算

○中農 浩史<sup>1</sup>, 山本 武志<sup>2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大院理

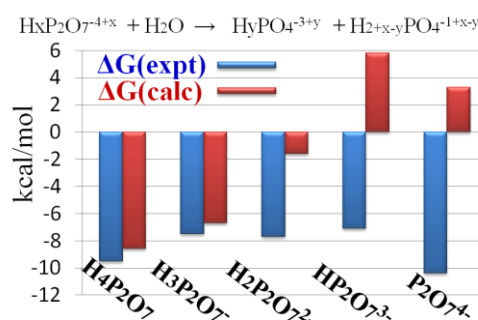
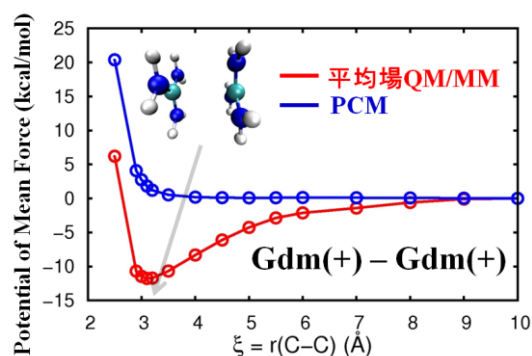
hnaka@moleng.kyoto-u.ac.jp

凝縮相中の化学反応に伴う自由エネルギー変化を効率良く正確に求めることは理論化学における重要な課題の一つである。平均場 QM/MM 法[1]はそのための手法の一つであり、QM/MM-MD 法に対し「溶質の電子状態は溶媒分子の統計分布の下で決定される」という近似（平均場近似）を導入することで、自由エネルギーを得るのに必要な電子状態計算回数を大きく減らし計算コストを軽減させる。この方法では高精度な電子状態理論を用いながら十分な統計サンプリングが可能であり、また QM/MM-MD 法をベースとしていることから、均一な溶液系だけでなく不均一な系にも容易に適用出来るという利点がある。平均場 QM/MM 法は溶液内反応[1]や酵素反応[2]に適用され、これまで困難であった問題に対し定量的な結果と新しい知見を与えている。例えば[1b]の研究では MM 領域に分極可能力場を用いた計算を行い、特に有機溶媒中の反応では溶媒の電子分極効果を顕著に考慮することが重要であることを明らかにした。

ただこれまでの平均場 QM/MM 法は、QM 領域の電荷密度を点電荷で近似するという問題点もあった。これによって電荷密度の扱いづらさを回避出来るが、QM-MM 間静電相互作用が余計に過大評価されたり、またそのために計算が不安定となる場合があった。そこで発表者らは、QM 領域の電荷密度を用いて効率良く計算を行う手法を考え、より正確かつ安定に反応の自由エネルギー変化を求めることが可能になっている[1d]。

この手法を水中の様々な同符号イオン対に適用し、イオン間の距離の関数として自由エネルギー曲線を計算した[3]。左下図はグアニジニウムカチオン (Gdm<sup>+</sup>) 対についての結果だが、カチオン対がお互いの静電反発にも関わらず、接触イオン対を形成することを示している。これは Jungwirth らによる *ab initio* MD 計算による示唆と合致している[4]。一方溶媒を連続誘電体で近似する PCM では、接触イオン対を殆ど形成しないという結果になった。

また水中のピロリン酸 ( $\text{H}_x\text{P}_2\text{O}_7^{4-x}$ ,  $x=0,1,2,3,4$ ) 加水分解反応に適用し反応自由エネルギーを求めた (右下グラフ)。ピロリン酸の電荷が 0, -1e の場合は実験値と良く一致するが、-2e, -3e, -4e の場合は実験値からずれる。この原因を検証したところ、平均場近似はエラーの主要な原因ではなく (たかだか 1 kcal/mol 程度の系統的エラー)、QM/MM モデルによる溶質-溶媒間相互作用の記述に関する問題が、高い電荷を持つ系で顕在化していることが示唆された。詳細は当日議論する。



[1] (a) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 129, 244104 (2008), (b) H. Nakano, T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 136, 134107 (2012), (c) H. Nakano, T. Yamamoto, Chem. Phys. Lett. 546, 80 (2012), (d) H. Nakano, T. Yamamoto, J. Chem. Theory Comput. 9, 188 (2013), [2] T. Kosugi, S. Hayashi, J. Chem. Theory Comput. 8, 322 (2012), [3] T. Inagaki, S. Aono, H. Nakano, *et al* (in preparation), [4] M. Vazdar, F. Uhlig, P. Jungwirth, J. Phys. Chem. Lett. 3, 2021 (2012)

QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics) 法は、着目する部分系(QM 領域)を第一原理的な電子状態計算で扱い、その周囲の部分系(MM 領域)を経験的な古典力場計算で扱うという、ハイブリッド法である[1]。全電子計算と比べて計算量が格段に減るので、溶液や蛋白質など複雑多体系を扱うのに適している[2-5]。ただし、計算の方法論としては未熟な部分もあり、発展途上にある。特に最近では、分子動力学法など、分子シミュレーションのと組み合わせにおいて、計算の信頼性や効率化が議論的となっている[6-10]。

本研究で取り上げる問題は、QM 領域と MM 領域の間を行き交う分子が存在するあるときの不都合である。例として、希薄なイオン水溶液系を考えよう。いま、イオンと第一水和圏の水分子に間に働く複雑な相互作用を第一原理計算で扱いたいので、イオンとイオンに最も近い  $n$  個の水分子を QM 領域、残りの  $m$  個の水分子を MM 領域に設定し、 $m \gg n$  とする。この条件で分子動力学シミュレーションを実行すると、水和圏内の水とバルクの水が自然に入れ替わってしまう。もしこれを放置すれば、やがてイオンの周りには QM の水分子はいなくなり、MM の水分子により取り囲まれるだろう。 $m \gg n$  の場合、交換したほうがエントロピー的に有利なので、イオンと水の相互作用の強さとは無関係に、交換はいつか必ず起こる。しかし、これでは第一水和圏をきちんと扱おうとした目的にそぐわない。

最も安易な解決法は、水和圏内の水とバルクの水の入れ替わる瞬間に、QM と MM のラベルを入れ替えることである。しかし、ふつう QM/MM ポテンシャルは QM 原子と MM 原子の座標交換に対して対称性が崩れているので、そこでポテンシャルが不連続になり、分子動力学シミュレーションに支障をきたす。これを防ぐのに、ポテンシャルの段差を和らげる方法がいくつか提案されている[11-15]。

本研究では、もう一つの解決法として、外部から荷重ポテンシャルを加えて交換を抑制する方法を提案する。もちろん動力学を破壊してしまうのだが、荷重ポテンシャルの形を正しく設定すれば、熱平衡状態に関する任意の物理量（イオン水溶液では、動径分布関数、水和エネルギーなど）に影響のないようにすることができる。今回は、これを厳密に可能にするものとして、イオン QM 原子間、イオン MM 原子間の距離の差を変数とする Fermi 関数の対数を用いる。これは、どんな QM/MM コードにも簡単に実装でき、計算負荷も少ない。

Fermi 関数の指数は交換を制御するパラメータである。指数を無限大にすると QM と MM の交換は完全に絶たれ、厳密になる[16]。指数を有限にすると、交換は許されることになるが、やはり厳密である。この性質はポテンシャルの連続性が仮定される分子動力学シミュレーションにとって都合がよい。また、荷重ポテンシャルの対象を変えれば、界面など、他の境界に使うこともできる。本発表では、多重時間ステップ法[6,7]と組み合わせた効率のよい QM/MM 分子動力学シミュレーションの具体例を紹介し、その有用性を示す。

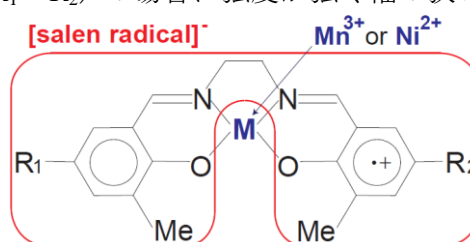
- [1] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* 103, 227 (1976). [2] H. Lin, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 117, 185 (2007). [3] H. M. Senn, W. Thiel, *Angew. Chemie Intl. Ed.* 48, 1198 (2009). [4] H. Hu, W. Yang, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 59 (2008). [5] M. Boeckmann, D. Marx, C. Peter, L. D. Site, K. Kremer, N. L. Doltsnis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 7604 (2011). [6] M. Shiga, M. Tachikawa, *Mol. Simul.* 33, 171 (2007). [7] T. K. Woo, P. Margl, P. R. Blochl, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* 106, 1173 (2002). [8] H. Takahashi, Y. Kawashima, T. Nitta, N. Matsubayasi, *J. Chem. Phys.* 123, 124504 (2005). [9] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* 129, 244104 (2008). [10] T. Janowski, K. Wolinski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 530, 1 (2012). [11] T. Kercharoen, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* 355, 257 (2002). [12] B. M. Rode, T. S. Hofer, B. R. Randolph, C. F. Schwenk, D. Xenides, V. Vchirawongkwin, *Theor. Chem. Acc.* 115, 77 (2006). [13] A. Heyden, H. Lin, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 111, 2231 (2007). [14] R. E. Bulo, B. Ensing, J. Sikkema, L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 2212 (2009). [15] N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.* 137, 024501 (2012). [16] C. N. Rowley and B. Roux, *J. Chem. Theor. Comput.* 8, 3526 (2012).

## Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体の局在・非局在性吸収スペクトルと溶媒効果

○青野 信治<sup>1</sup>, 中垣 雅之<sup>1</sup>, 榎 茂好<sup>1</sup><sup>1</sup>京大福井セ

saono@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】 Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体は一電子酸化状態において、金属および salen 配位子の種類によりラジカル中心が salen 配位子内で局在もしくは非局在性を示し、電子移動の観点からも興味深い(Scheme 1)。事実、これらの錯体に対する吸収スペクトルが実験で測定されており、Mn(III)-salen 錯体の一電子酸化体では強度が弱く幅の広いスペクトルが観測される一方、Ni(II)-salen 錯体のそれでは対称的な salen 配位子 ( $R_1 = R_2$ ) の場合に強度が強く幅の狭いスペクトルが観測されている。実験分野では、Mn(III)-salen 錯体のスペクトルは salen ラジカルが一方の phenolate に局在した状態から他方の phenolate に局在した状態へと遷移した一種の原子価間電荷移動、Ni(II)-salen 錯体のスペクトルは salen 配位子内の非局在な状態間の遷移であると解釈されている。[1] 本研究では、金属および配位子による電子状態と溶媒効果の違いを調べる為、配位子の( $R_1, R_2$ )が(Me, Me)、(OMe, OMe)、(OMe, Cl)の組を持つ Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体について 3D-RISM-SCF 法を用いて研究した。



Scheme 1: 金属 salen 錯体

【方法】  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒中での錯体構造と溶媒和構造は 3D-RISM-DFT/M06 法で求めた。これにより得られた溶媒和構造を平均場効果として一電子ハミルトニアン項に含める事で 2 状態に対して状態平均を課した 3D-RISM-GMC-QDPT 計算を行い、溶質の電子エネルギーと溶質-溶媒間相互作用の変化からなる励起エネルギー  $\Delta E$  と、対応する oscillator strength (OS) を見積もった。構造最適化計算では Mn および Ni に(311111/22111/411/1)基底を用いて内殻電子を Stuttgart ECP に置き換えた。それ以外の原子には cc-pVDZ 基底を用い、O、N、Cl に diffuse 関数を加えた。GMC-QDPT 計算では、Mn および Ni には LANL2DZ を用いて内殻電子を Hay-Wadt ECP で置き換え、それ以外の原子には 6-31(d)基底を用い、O、N、Cl に diffuse 関数を加えた。また Mn では 22、Ni では 18 の軌道を active 空間に選んで、基底状態と励起状態に対応する 2 つの主配置から二電子励起までを許容して計算した。

【結果】 3D-RISM-DFT/M06 による構造最適化の結果、対称的な salen 配位子 ( $R_1 = R_2$ ) の場合に Mn(III)-と Ni(II)-salen 錯体の違いが見られ、気相中では双方とも  $C_2$  対称構造を持つものに対して、Mn(III)-salen 錯体では溶媒効果によりその対称性が低下し salen ラジカルが一方の phenolate に局在した電子状態を持つ。一方、Ni(II)-salen 錯体では溶媒効果による対称性の低下が起こらず、ラジカルが salen 配位子内に非局在化したままである。これらの錯体構造と溶媒和構造を用いて 3D-RISM-GMC-QDPT 計算を行った結果、実験的に観測された吸収スペクトルの傾向が再現された (Table 1)。気相中での計算ではこれらの傾向は再現できず、構造の変化およびラジカルの局在化を誘発する溶媒効果が重要な事が示された。

Table 1: Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体の励起エネルギー  $\Delta E$  [eV] と oscillator strength

$(R_1, R_2)$	Mn(III)			Ni(II)		
	(Me, Me)	(OMe, OMe)	(OMe, Cl)	(Me, Me)	(OMe, OMe)	(OMe, Cl)
Calc. $\Delta E$	1.126	1.208	1.839	0.449	0.437	1.423
Calc. OS	0.081	0.124	0.061	0.375	0.377	0.119
Expt. $\Delta E$	0.838	0.976	1.389	0.620	0.579	0.885

[1] T. Kurahashi and H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8307-8316.

## リチウムイオン二次電池の電解質溶液中におけるビニレンカーボネート分解反応に関する理論的研究

○笠原 健人<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット

kasahara.kento.56s@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 ビニレンカーボネート(VC)は、リチウムイオン二次電池の電解質溶液中の添加物として広く用いられている。VC は電池の性能, 安全性において重要な役割を担っており, VC を加えることで負極表面に薄い被膜(SEI)が形成され, 溶媒の分解を抑制することが知られている<sup>1</sup>。VC 自身の反応性については, 電解質溶液中で CO<sub>2</sub> と CO を生成することが実験的に知られており<sup>2</sup>, CO<sub>2</sub> 生成に関しては, Li<sup>+</sup>が VC に付加した場合での生成経路が既に報告されている<sup>3</sup>。これらの反応過程を知ることが SEI 生成のメカニズム解明の手掛かりになると考えられる。また, VC は電極表面から電子を受け取りアニオンとなるので, 周りの溶媒分子との静電的な相互作用が反応性に重要な役割を果たすと考えられるが, リチウムイオン二次電池の系では, 溶媒を顧わに扱った理論的検討はほとんどなされていない。本研究では, 溶媒分子を統計的に扱う RISM-SCF-SEDD 法を用いることで, Fig. 1 に示す VC の CO 生成反応に対する溶媒の効果について検証を行った。

【計算条件】 計算パッケージは GAMESS を用いた。気相中での CO 生成過程の各状態を DFT(B3LYP)法を用いて構造最適化を行い, CCSD 法を用いてエネルギー評価を行った。基底関数は aug-cc-pVDZ を用いた。溶液中の計算では, 気相中で構造最適化した VC の構造を用い, 溶媒の効果も RISM-SCF-SEDD 法を用いて考慮し, 溶媒は純粋なエチレンカーボネート(EC), および 1 M LiClO<sub>4</sub>/EC とした。また, Closure として KH closure を用いた。

【結果と考察】 VC のイオン化 (1→2) に伴って C<sub>v1</sub> 原子周辺の構造が平面から四面体構造へと変化する。続いて, C<sub>v1</sub>-O<sub>v3</sub> 結合が解離し (2→3), その後に O<sub>v2</sub>-C<sub>v1</sub> 結合が解離し, CO が生成する (3→5)。気相中, pure EC 及び 1M LiClO<sub>4</sub>/EC 中における系の自由エネルギー変化を Fig. 2 に示す。反応過程における各状態は, 溶媒によって安定化されており, またリチウム塩によりさらに安定化されていることが分かった。これは, VC に Li<sup>+</sup>が強く配位し, 静電相互作用によって各状態が強く安定化されているためであると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries – Solid-Electrolyte Interphase –*, Imperial College Press (2004).  
 [2] H. Ota et al., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659 (2004).  
 [3] K. Miyamoto et al., *ECS Meeting Abstracts*, #1258, Honolulu PRiME 2012.

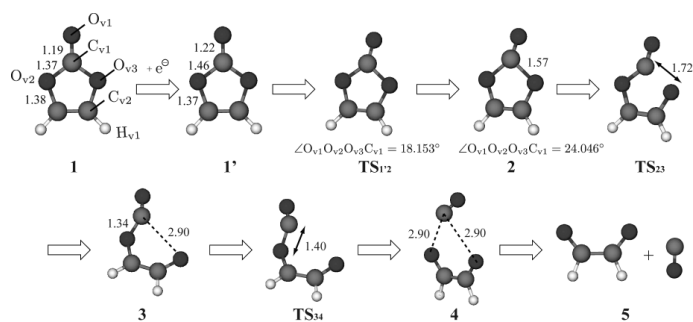


Fig. 1 : Geometry changes in CO emission of VC in gas phase. Bond lengths are in angstrom.

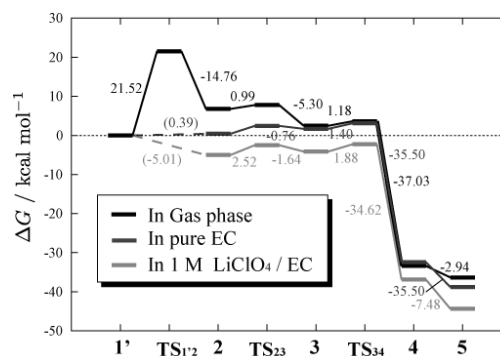


Fig. 2 : Free energy changes.

## 分子の構造揺らぎに対する溶媒和効果の積分方程式理論

○松村 祥宏<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット

matsumura.yoshihiro.36s@st.kyoto-u.ac.jp

【序論】蛋白質のようなフレキシブルな分子の構造揺らぎは溶媒環境に大きく影響を受ける。構造揺らぎに対する溶媒和効果の知見は溶液中における化学・生物学現象を理解するために重要であり、基本的なモデルである直鎖状ボタンを用いた研究が行われている[1]。

本研究では溶液中の分子の構造揺らぎを調べるため、積分方程式理論[2, 3]とモンテカルロ法を組み合わせた新規理論の開発を行った。それを用いて、直鎖状ボタン（全原子モデル[1]）の構造揺らぎに対する水和効果を調べた。

【理論】溶質分子の構造揺らぎは分子内相関関数  $\omega$  で記述する。

$$\omega_{ab}(r) = \int d\mathbf{r}^U d\mathbf{r}^V \delta(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| - r) e^{-\beta V} / \int d\mathbf{r}^U d\mathbf{r}^V e^{-\beta V}.$$

ここで、下付き文字は溶質分子の各サイトを表し、 $\mathbf{r}^U, \mathbf{r}^V$  はそれぞれ溶質、溶媒の座標を表す。 $\beta = 1/k_B T$  であり、 $k_B$  はボルツマン定数である。また、系のポテンシャルは  $V$  で表す。 $\omega$  を孤立分子の項  $\omega^{ref}$  と溶媒和による変調の項  $\Delta\omega$  に分割する、 $\omega = \omega^{ref} + \Delta\omega$ 。  $\omega^{ref}$  は孤立分子のモンテカルロ計算から求め、 $\Delta\omega$  は以下の新規積分方程式を解くことで求める。

$$\omega_{ab}^{ref}(r) \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) = \sum_{c,d} \int d\mathbf{r}' c_{cd}^{UU}(\mathbf{r}') \chi_{cd,ab}(\mathbf{r}', r), \quad \text{and} \quad c_{ab}^{UU}(r) = \begin{cases} \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) - \ln(\Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) + 1) - \beta u_{ab}^s(r) & \text{for } \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) \leq 0, \\ -\beta u_{ab}^s(r) & \text{for } \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) > 0. \end{cases}$$

ここで、 $\Delta\tilde{\omega}_{ab} = \Delta\omega_{ab} / \omega_{ab}^{ref}$  であり、 $c^{UU}$  は分子内直接相関関数である。 $\chi$  は分子内密度・密度相関関数であり、孤立分子のモンテカルロ計算から求める。 $u^s$  は分子内溶媒和ポテンシャルであり、RISM/HNC 方程式から求める。本理論では、溶質の構造揺らぎを頭に考慮した溶媒和自由エネルギー  $\Delta F$  を解析的に導出できる。

【結果と考察】図 1 に C1-C4 間分子内相関関数の計算結果を示す。2.9Å 付近にはゴーシュ(G)に対応するピークが、3.8Å 付近にはトランス(T)に対応するピークが存在する。ゴーシュのピークの方がよりブロードであり、構造揺らぎが大きいことを示している。水中では気相中と比べてゴーシュのピークが高くなり、その割合が増加する。これは疎水効果によるものと考えられる。

溶媒和自由エネルギー  $\Delta F$  を実験値が得られている 4 つの熱力学的条件で計算した。結果を文献値[1]とともに表 1 に示す。本計算は、高温条件下では僅かに過大評価しているものの、温度増加に伴って  $\Delta F$  が増加するという実験結果を半定量的に再現している。本方では  $\Delta F$  が解析的な表式で与えられており、それぞれの項が物理的な意味に対応している。これらのエネルギー分割の詳細については当日議論する。

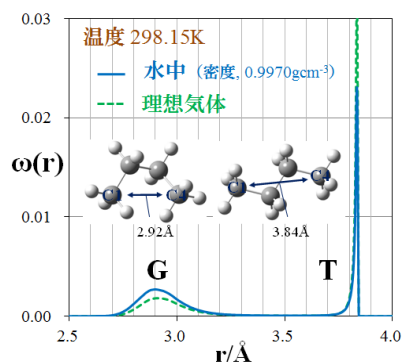


図 1. C1-C4 間分子内相関関数

表 1. 溶媒和自由エネルギー,  $\Delta F$  (kcal mol<sup>-1</sup>)

温度(K)	密度(g cm <sup>-3</sup> )	計算値	実験値
283.15	0.9997	1.622	1.658
298.15	0.9970	2.297	2.082
313.15	0.9922	2.888	2.439
328.15	0.9875	3.459	2.731

【参考文献】 [1] Q. Cui, and V. H. Smith, Jr. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6554(2002). [2] T. Munakata, S. Yoshida, and F. Hirata, *Phys. Rev. E*, **123**, 3687(1996). [3] D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 241(2010).