

アカデミックプログラム [A講演] | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:10 会場 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-3pm] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：岸 亮平、東 雅大

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[H937-3pm-01]

大規模言語モデルを活用したゼオライトの有機構造規定剤の設計手法の開発

○伊東 周昌¹、村岡 恒輝¹、中山 哲¹ (1. 東大)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[H937-3pm-02]

テトラシアノキノジメタン(TCNQ)のソルバトクロミズムに関する理論的研究

○戸部 すみれ¹、比嘉 未香子²、佐藤 啓文^{3,4}、東 雅大⁵ (1. 京都大学工学部、2. 琉球大学大学院理工学研究科、3. 京都大学大学院工学研究科、4. 京都大学福井謙一記念研究センター、5. 名古屋大学大学院情報学研究科)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[H937-3pm-03]

NH₃-SCR反応における銅二核錯体の電子状態と反応機構の理論解析○森本 流星¹、杉山 佳奈美²、東 雅大³、佐藤 啓文^{2,4} (1. 京都大学工学部、2. 京都大学大学院工学研究科、3. 名古屋大学大学院情報学研究科、4. 京都大学福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[H937-3pm-04]

水性ガスシフト反応の反応経路ネットワーク分析

○江村 紅音¹、杉山 佳奈美²、湊 真一³、東 雅大⁴、佐藤 啓文^{2,5} (1. 京都大学工学部、2. 京都大学大学院工学研究科、3. 京都大学大学院情報学研究科、4. 名古屋大学大学院情報学研究科、5. 京都大学福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[H937-3pm-05]

Global Area Search(GLAS)法のスピン状態交差を伴う反応系への拡張と有機小分子への適用

○橘川 武知¹、山中 秀介¹、川上 貴資¹、奥村 光隆¹、庄司 光男² (1. 大阪大学、2. 筑波大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[H937-3pm-06]

ポリペプチドにおける電子密度の線形応答解析

○尾池 蓮¹、橘川 武知¹、丸山 智大¹、川上 貴資¹、山中 秀介¹、奥村 光隆¹ (1. 大阪大学)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[H937-3pm-07]

周期境界条件を考慮した*ab initio*分割統治(DC)法の開発

○小川 紘¹、西田 倫嗣²、赤間 知子³、小林 正人^{3,4}、武次 徹也^{3,4} (1. 北大理、2. 北大院総合化学、3. 北大WPI-ICReDD、4. 北大院理)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[H937-3pm-08]

カルコゲノアニソールの立体配座に依存した低振動数モードのラマン強度：特異値分解による解析

○水品 明¹、山口 慶吾²、山北 佳宏² (1. 電通大情報理工、2. 電通大院情報理工)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[H937-3pm-09]

経路積分分子動力学法によるN-ヘテロ環カルベンのミュオニウム付加構造の理論研究

○折小野 諭¹、桑畑 和明¹、島崎 智実¹、立川 仁典¹ (1. 横浜市立大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[H937-3pm-10]

第一原理計算を用いたEGFPの水素結合構造に関する理論的研究

○高桑 美央¹、島崎 智実¹、立川 仁典¹、北 幸海¹ (1. 横浜市立大学)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[H937-3pm-11]

光イオン化されたOCS²⁺の非断熱解離過程の動力学シミュレーション

○神原 龍冬¹、堤 拓朗²、古屋 謙治^{3,4}、武次 徹也^{2,5} (1. 北大院総化、2. 北大院理、3. 九大基幹、4. 九大院総理工、5. 北大 WPI-ICReDD)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[H937-3pm-12]

ポリヒドロキシフラーレンからカーボンナノチューブへの近赤外光誘起成長反応における加熱機構

○本開 真皓¹、菅野 学²、美齊津 文典²、河野 裕彦² (1. 東北大理、2. 東北大院理)

大規模言語モデルによるゼオライトの有機構造規定剤の設計

(東大院工¹) ○伊東 周昌¹・村岡 恒輝¹・中山 哲¹

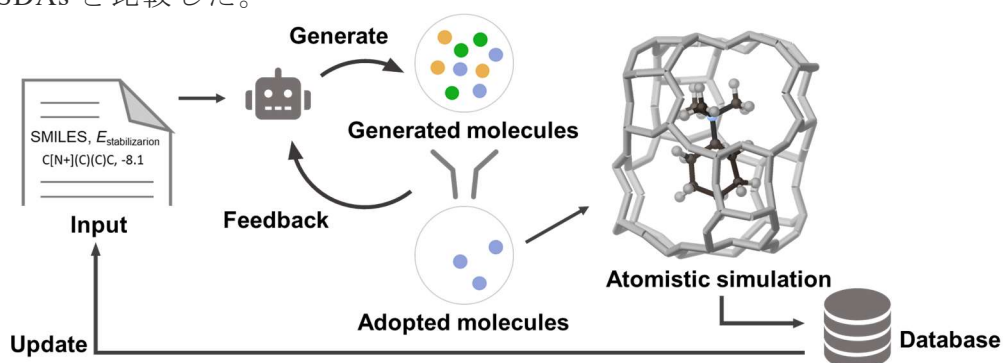
Designing Organic Structure-Directing Agents for Zeolite using Large Language Models (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*)

○Shusuke Ito¹, Koki Muraoka¹, Akira Nakayama¹

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates that are widely used in applications such as membranes and catalysts¹. One approach to direct the crystallization of zeolites is the use of organic structure-directing agent (OSDAs)², which are typically quaternary ammonium cations. While novel OSDA can lead to new zeolites, conventional trial-and-error experiments involve significant time and cost³. In this study, we employed Large Language Models (LLMs)⁴ to facilitate human-machine collaboration in designing potent molecules. We fed feedback derived from screening and atomistic simulation to the LLM to refine subsequent suggestions, thereby continuously improving the proposed OSDAs and fostering the exploration of chemical space. The predicted molecules were compared to experimentally verified OSDAs.

Keywords: *Molecular Design; Zeolite; Informatics; Organic Structure-Directing Agents; Large Language Models*

ゼオライトは多孔質なアルミノケイ酸塩の総称であり、分離膜や触媒などに広く利用される¹。ゼオライトの結晶化を導く方法の1つが有機構造規定剤(OSDAs)の利用である²。OSDAは主に四級アンモニウムカチオンである。新規OSDAの設計は新規ゼオライトを誘導する可能性があるが、実験による試行錯誤は膨大な時間とコストを要する³。本研究では、大規模言語モデル(LLMs)⁴を活用し、人間と計算機の協創を実現する分子設計アルゴリズムを開発した。スクリーニングおよび原子シミュレーションによって得られる結果をフィードバックすることにより、LLMが継続的に提案分子を改善し、広大な化学空間を探索させるようにデータフローを設計した。提案された新規分子を既存のOSDAsと比較した。



1. B. M. Weckhuysen and J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 7022–7024.
2. R. F. Lobo, S. I. Zones and M. E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1995, **21**, 47–78.
3. K. Muraoka, W. Chaikittisilp and T. Okubo, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 8214–8223.
4. OpenAI, 2023, arXiv:2303.08774v4.

テトラシアノキノジメタン(TCNQ)のソルバトクロミズムに関する理論的研究

(京大工¹・琉大院理工²・京大院工³・京大福井センター⁴・名大院情報⁵) ○戸部すみれ¹・比嘉未香子²・佐藤啓文^{3,4}・東雅大⁵

Theoretical study on solvatochromism in tetracyanoquinodimethane (TCNQ) (¹ Faculty of Engineering, Kyoto University, ² Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus, ³ Graduate School of Engineering, Kyoto University, ⁴ Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ⁵ Graduate School of Informatics, Nagoya University) ○ Sumire Tobe,¹ Mikako Higa,² Hirofumi Sato,^{3,4} Masahiro Higashi⁵

Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) exhibits solvatochromism, in which, the excitation energy varies depending on the solvent. The absorption wavelength generally changes monotonically with the solvent polarity. However, it is known that solvatochromism of TCNQ shows complicated behavior¹⁾. The reason for this property is not yet clear. In this study, we analyzed the solvent dependence of the excitation energy using the polarizable continuum model (PCM) and the QM/MM method.

The results calculated with PCM showed nonmonotonic solvent dependence. However, the calculated excitation energies were not in quantitative agreement with the experimental ones. In the QM/MM calculations with only TCNQ included in the QM region, no significant solvent dependency was observed. In contrast, inclusion of solvent molecules around TCNQ into the QM region and addition of diffuse basis functions reproduced the experimental results almost quantitatively. These results indicate that quantum chemical effects such as electronic polarization in the surrounding solvent molecules play an important role in TCNQ solvatochromism.

Keywords : Tetracyanoquinodimethane (TCNQ), QM/MM Method, Solvatochromism

テトラシアノキノジメタン(TCNQ)は、溶かす溶媒によって励起エネルギーが異なるソルバトクロミズムを示す。一般に吸収波長は溶媒の極性に対して一様に変化するが、TCNQでは複雑な挙動を示すことが知られている¹⁾。この性質を示す理由についてはまだ明らかになっていない。そこで本研究では、分極連続体モデル(PCM)、QM/MM法などを用いて励起エネルギーの溶媒依存性を解析した。

PCM法を用いた励起エネルギー計算において、極性に対して一様にならないことがわかったが、実験結果を定量的には説明できなかった。またQM/MM計算においてTCNQのみをQM領域とした場合では、顕著な溶媒依存性は見られなかった。一方、QM領域にTCNQ周りの溶媒分子を加えて、かつ分散基底関数を加えた計算では実験結果と定量的に近い結果が得られた。これらの結果から、TCNQのソルバトクロミズムにおいて、周辺の溶媒分子における電子分極などの量子化学的な効果が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

1) H. Tamaya, H. Nakano, T. Iimori. *J. Lumin.*, **2017**, 192, 203.

詳細な電子状態解析に基づく Cu 二核錯体における NH₃-SCR 反応の検討

(京大工¹・京大院工²・名大院情報³・京大福井センター⁴) ○森本流星¹・杉山佳奈美²・東雅大³・佐藤啓文^{2,4}

Theoretical analysis of electronic structures and reaction mechanisms for NH₃-SCR reaction using binuclear Cu complexes (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Graduate School of Informatics, Nagoya University*, ⁴*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○ Ryusei Morimoto,¹ Kanami Sugiyama,² Masahiro Higashi³, Hirofumi Sato^{2,4}

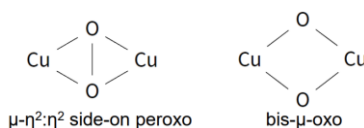
NH₃-assisted selective catalytic reduction (NH₃-SCR) is an effective chemical reaction for NO_x removal. Cu-CHA, a zeolite catalyst, is widely used for the NH₃-SCR reaction because of its high reactivity under low temperature. The binuclear Cu complex in Cu-CHA is highly reactive in the catalytic cycle and its structure is considered to have a Cu₂O₂ structure.¹⁾ However, the exact structure is challenging to identify both experimentally and theoretically.²⁾ The proposed reaction mechanisms are also diverse because they include decomposition of Cu₂O₂ and many molecules such as NH₃, NO, and H₂O.³⁾

In this work, we focused on the binuclear Cu intermediate complexes and investigated the electronic structures by using quantum chemical calculations and spin state analysis. Furthermore, the reaction pathways and the stabilities of intermediates were discussed in combination with the automated reaction path search.

Keywords : NH₃-SCR; DFT calculation; Cu-CHA; Zeolite catalyst; Binuclear Cu complex

アンモニアを還元剤とした選択的触媒還元(NH₃-SCR)は、NO_xの除去に有用な化学反応である。中でも特に、酸化物触媒の一種である Cu-CHA は、比較的低温でも高活性であることから注目されている。反応中間体である Cu 二核錯体は Cu₂O₂ 骨格を持ち、触媒サイクル中において高い反応性を持つ¹⁾。しかし、Cu₂O₂の構造として bis-μ-oxodicopper(II) や μ-η²:η² side-on peroxodicopper(II)を含む様々な構造が提案されており、その正確な構造は実験でも計算でも特定は困難で、スピン状態についても未解明である²⁾。加えて、SCR 機構中に Cu₂O₂の分解や、NH₃、NO、H₂O といった様々な分子が存在するため、提案されている反応機構也多岐にわたる³⁾。

本研究では、量子化学計算を用いて Cu 二核錯体の詳細な電子状態解析を行った。bis-μ-oxodicopper(II) および μ-η²:η² side-on peroxodicopper(II)のエネルギー、スピン状態、分子軌道を様々な計算レベルで得ることで安定性を議論した。また反応経路探索を用いて SCR 機構を得て、先行研究と比較しながら妥当性を検討した。



1) C. Paolucci, *et al.*, *Science*, **2017**, 357, 898.

2) L. Chen, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 10923.

3) C. Paolucci, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53, 1881.

水性ガスシフト反応の反応経路ネットワーク分析

(京大工¹・京大院工²・京大院情報³・名大院情報⁴・京大福井センター⁵) ○江村 紅音¹・杉山 佳奈美²・湊 真一³・東 雅大⁴・佐藤 啓文^{2,5}

Analysis of a Reaction Route Network of Water Gas Shift Reaction (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Graduate School of Informatics, Kyoto University*, ⁴*Graduate School of Informatics, Nagoya University*, ⁵*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Akane Emura,¹ Kanami Sugiyama,² Shin-ichi Minato,³ Masahiro Higashi,⁴ Hirofumi Sato^{2,5}

It is important to understand not only main reaction but also side reactions to obtain the desired product with high yield and selectivity. A reaction route network consisting of nodes (molecular structures) and edges (transition states) includes information of such reaction routes, but the analysis method has not been established. In this study, the network of the water-gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) was constructed and analyzed.

First, a reaction route network was created by the Global Reaction Route Mapping (GRRM) program¹⁾. It is useful to express the route length as a sum especially for more complicated networks. Therefore, the logarithm of the rate constant k was set as the weight of each edge, and the sum of edge weights was set as the length of the route. Then the routes from reactant $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ to product $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ were enumerated and ranked. Furthermore, enumerated routes were compared with other kinetic analyses^{2,3)}, and the influence of side reactions was discussed. **Keywords** : Reaction Route Network; Path Enumeration; Water Gas Shift Reaction

化学反応において目的の生成物を高収率・高選択率で得るためには、主反応だけでなく副反応の解析も重要である。従来の計算の解析は主に主反応を対象としており、主反応以外を系統的に考慮することは難しかったが、反応経路自動探索(GRRM)プログラム¹⁾によって、多数の反応物・中間体・生成物の系統的探索が作成可能となった。ここで、探索結果から安定構造を頂点、構造間をつなぐ遷移状態を辺とした反応経路ネットワークが構築できる。しかしこのネットワークは非常に複雑で、解析手法は未確立である。本研究では大規模ネットワークの理解を目指し、まず小規模な水性ガスシフト反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反応経路ネットワークの解析手法を検討した。

まず、GRRM プログラムを用いて、10 の安定構造と 12 の遷移状態から成る CH_2O_2 の反応経路ネットワークを構築した。膨大な数の反応経路を列挙し、それぞれの経路長を求めるとき、経路長を和であらわすと都合が良い。そこで、素過程の速度定数 k の対数 $\ln k$ を各辺の重み、その和を経路の長さとして設定し、反応物 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ と生成物 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ をつなぐ経路の列挙と順序付けを行った。さらに、列挙した経路を他の速度解析手法^{2,3)}で得られた結果と比較して妥当性を検証しながら、副反応が主反応へ与える影響について議論した。

1) S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **2018**, 39, 233.

2) Y. Sumiya, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 11641.

3) Y. Nagahata, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 1961.

Global Area Search (GLAS) 法のスピン状態交差を伴う反応系への拡張と有機小分子への適用

(阪大院理¹・筑波大院工²) ○橘川武知¹, 山中秀介¹, 川上貴資¹, 奥村光隆¹, 庄司光男²

Improvement of GLoBal Area Search (GLAS) algorithm and Application of GLAS approach to peptide system(¹ Graduate School of Science, Osaka University, ² Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba) ○Takechika Kikkawa¹, Syusuke Yamanaka¹, Takashi Kawakami¹, Mitsutaka Okumura¹, Mitsuo Shoji²

The analysis of intersecting spin states is important in the mechanisms of chemical reactions of transition metals. In fact, standard reaction pathway search methods were also extended to the multiple spin cases^{1),2)}. In this study, we extend the Global Area Search (GLAS) method³⁾ to deal with multiple spin states. The GLAS method, which was developed by Shoji et al., efficiently searches for potential surfaces within a specified energy range by repulsive interactions among all the sampling structures on the potential surface.

In the spin extended version of the GLAS (SE-GLAS) method, we apply a bias potential in order to search other spin states intersected with the initial spin state. We tested our method using B3LYP calculations on ethylene and formaldehyde molecules. For the ethylene molecule, the SE-GLAS method followed a nearly minimum energy path starting from the planar singlet state, passing through the triplet state with the perpendicularly twisted ethylene structure, and returning to the planar singlet state. For the formaldehyde molecule, the SE-GLAS method successfully searched six S_0 structures and three T_1 structures (including two dissociated structures) via several spin-crossing points. The details will be presented on the day.

Keywords: Automated Exploration of Chemical Reaction Pathway, Quantum Chemical Calculation

スピン状態が交差する状態の解明は遷移金属の化学反応のメカニズムにおいて重要である。実際、標準的な反応経路探索法でも多重スピン系への拡張は行われてきた^{1),2)}。本研究では筑波大庄司らによって開発された反応経路探索法の一つである Global Area Search (GLAS) 法³⁾を複数のスピン状態を扱えるよう拡張した。GLAS 法は、ポテンシャル曲面上の複数のサンプリング構造間の反発によって、指定したエネルギーレンジ内のポテンシャル曲面を効率的に探索する方法である。

スピン拡張版 GLAS 法では、探索する平面にバイアスポテンシャルをかけることにより初期スピン状態と交差するスピン状態構造を探索する。検証計算には B3LYP 計算を用い、エチレン、ホルムアルデヒドで行なった。エチレン分子では平面構造の一重項から一旦ねじれた構造の三重項状態を経由し平面一重項に戻る最安定反応経路に近い経路を探索し、またホルムアルデヒドでは、複数のスピncrossingを経由し、一重項(S_0)状態 6 個と三重項(T_1)状態 3 個を探索した。詳細は当日発表する。

1) J. M. Anglada, J. M. Bofill, J. Comput. Chem. 18, 992-1003

2) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, J. Phys. Chem. A. 2009, 113, 1704-1710.

3) M. Shoji, M. Kayanuma, Y. Shigeta Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 1465-1473.

分子系の線形応答関数解析

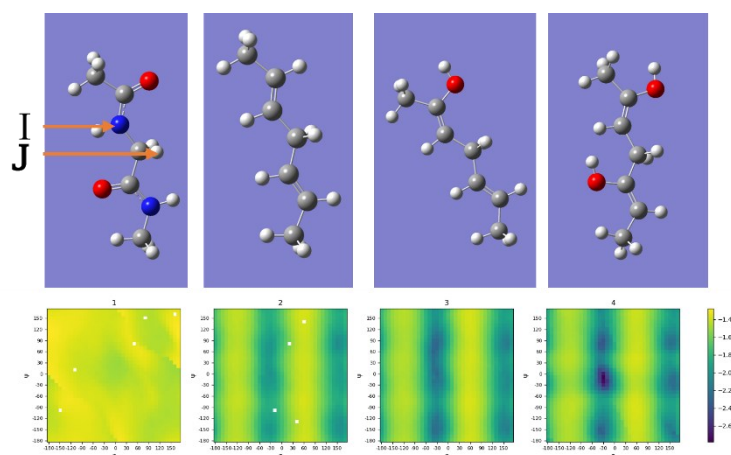
(阪大院理¹) ○尾池 蓮¹・橘川 武知¹・丸山 智大¹・川上 貴資¹・山中 秀介¹・奥村 光隆¹

Linear response function analysis of molecular systems (¹Graduate School of Science, Osaka University) ○Ren Oike¹, Takechika Kikkawa¹, Maruyama Tomohiro¹, Takasi Kawakami¹, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹

The linear response function of a molecular system is defined as the density fluctuation of the J th atom due to a virtual perturbation to the I th atom in the molecule and can be treated as a descriptor of the reaction. In this study, we investigated the relationship between LRF and result suggests that it is possible to define the "chemical distance in polypeptide systems" as a new index for the calculation and design of protein systems.

Keywords : *polypeptide, linear response function*

分子系の線形応答関数は分子中の I 番目の原子への仮想摂動による J 番目の原子の密度揺らぎとして定義され、反応の記述子として扱うことができる。本研究では、ポリペプチド系との LRF と分子構造の関係を調べ、LRF の値が水素結合効果と超共役効果を介して $C\alpha$ 原子間の二面角に対して定量的に依存することを見出した。具体的にはポリペプチド系と、超共役構造を持つ類似の分子について LRF を調べた。結果、LRF に超共役が与える効果が見られたと同時に、選択する原子 I, J の原子種の組み合わせに対する依存性も明らかになった。この結果は、タンパク質系の計算や設計のための新たな指標となる「ポリペプチド系における化学距離」の定義が可能であることを示唆している。



[1] E. Prodan and W. Kohn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102, 11635 (2005).

[2] S. Yamanaka et al., AIP Conf. Proc. 1504, 916 (2012); K. Ueda, et al. Int. J. Quantum Chem. 113, 336 (2013); Y. Mitsuta, et al., Molecules 19, 13358 (2014); Y. Mitsuta et al., J. Phys. Soc. Conf. Proc. 5, 01105 (2015); Y. Mitsuta, et al. Mol. Phys. 114, 380 (2015); 満田他, アンサンブル 18, (2016); C. Kitagawa, et al. Molecules 24, 821(2019).

周期境界条件を考慮した *ab initio* 分割統治(DC)法の開発

(北大理¹・北大院総合化学²・北大 WPI-ICReDD³・北大院理⁴)

○小川 紘¹・西田 倫嗣²・赤間 知子³・小林 正人^{3,4}・武次 徹也^{3,4}

Development of *ab initio* divide-and-conquer method under periodic boundary condition

(¹Sch. Sci., Hokkaido Univ., ²Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., ⁴Fac. Sci., Hokkaido Univ.) ○Gen Ogawa,¹ Masatsugu Nishida,² Akama Tomoko,³ Masato Kobayashi,^{3,4} Tetsuya Taketsugu^{3,4}

Accurate quantum chemical calculations for large periodic models are important for the computational elucidation of the elaborate functional manifestations of amorphous materials with complex doping. We have developed the *ab initio* divide-and-conquer (DC) method, which is a fast and accurate method for calculating large-scale systems by dividing the system into subsystems. The DC-MP2 method has also been developed, but it has not been applied to periodic systems. In this study, we developed a program that extends the *ab initio* DC method to periodic systems. This program takes advantage of the features of the DC method to solve periodic systems in real space Gauss basis. This procedure is like the method of periodic boundary conditions in the fragment molecular orbital (FMO) method. We apply this program to amorphous materials and attempt to elucidate their functional manifestations from their electronic states.

Keywords : Divide-and-conquer method; Periodic boundary condition; Amorphous; Electronic structure calculation

複合的なドーピングを含むアモルファス材料の緻密な機能発現を計算化学の見地から解明するには大規模系をユニットセルとする周期モデルに対する高精度な量子化学計算が重要である。従来の大規模周期系に対する量子化学計算手法は半経験的な強束縛近似に基づくため、精度の保証がない。我々は系を部分系に分割して計算を行い、大規模系を高精度のまま高速計算する *ab initio* 分割統治(DC)法^{1,2)}の開発を行ってきた。また DC-MP2 法も開発してきたが、周期系には適用できていない。本研究では *ab initio* DC 法を周期系へ拡張したプログラムを開発した。本プログラムは DC 法の特徴を活かし、Bloch 基底を用いずに実空間の Gauss 基底で周期系を解く。この手続きは、フラグメント分子軌道(FMO)法における周期境界条件の取扱い³⁾に類似する。本プログラムをアモルファス材料に適用し、電子状態から機能発現の解明を試みる。

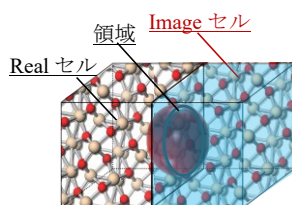


Figure 1 : Real セルと Image セル

$$F_{\mu\nu}^a = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda, \sigma \in \mathcal{E}(\alpha)} D_{\lambda\sigma}^{\text{DC}} [\Gamma_{\mu\nu, \lambda\sigma} - 1/2 \Gamma_{\mu\sigma, \lambda\nu}] + \sum_{A \in \mathcal{P}(\alpha)} \left(\mu \left| \frac{\partial A}{\partial A} \right| \nu \right)$$

$$\lambda, \sigma \in \mathcal{E}(\alpha) = \mathcal{S}(\alpha) \cup \mathcal{B}(\alpha) \cup \mathcal{D}(\alpha)$$

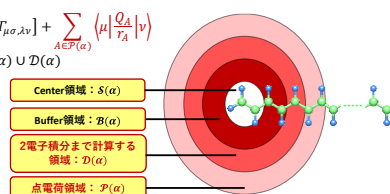


Figure 2 : 部分系 Fock 式と領域

1) W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

2) H. Nakai, M. Kobayashi, T. Yoshikawa, J. Seino, Y. Ikabata, and Y. Nishimura, *J. Phys. Chem.* **127**, 589-618 (2023).

3) T. Fujita, T. Nakano, and S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **506**, 112 (2011).

カルコゲノアニソールの立体配座に依存した低振動数モードのラマン強度：特異値分解による解析

(電通大情報理工¹・電通大院情報理工²) ○水品 明¹、山口 慶吾²、山北 佳宏²

Raman intensities of conformation-dependent low-frequency modes of chalcogenoanisole: analysis by singular value decomposition (¹*School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*, ²*Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communication*) ○Akira Mizushina,¹ Keigo Yamaguchi,² Yoshihiro Yamakita²

We studied the intramolecular rotation-dependent low-frequency Raman intensities of chalcogenoanisole $C_6H_5XCH_3$ ($X = O, S, Se$), focusing on the interaction between the benzene ring and the substituent XCH_3 . Polarizabilities were obtained from dipoles induced by electric fields, and the characters of excitation from occupied to virtual orbitals were represented as natural perturbation orbitals (NPO) using the singular value decomposition (SVD). In the vertical conformation, the values of the off-diagonal terms of the polarizability derivatives for Q_B and Q_T were found to be large and contribute to the enhancement of the Raman intensities, and the σ - π interactions between the benzene ring and the substituent were visualized using the NPOs that contributed the most to $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$ and $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$. The $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$ and $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ for the planar conformation were small, resulting in an NPO with a distribution of σ orbitals for anisole and π orbitals for thioanisole and selenoanisole. In summary, the MOs contributing to the polarizability derivative were visualized as NPOs, elucidating the enhancement of Raman intensity as an electronic interaction between the benzene ring and the substituent.

Keywords : Chalcogenoanisole, Raman scattering, Singular value decomposition, Polarizability

カルコゲノアニソール $C_6H_5XCH_3$ ($X = O, S, Se$)では、ベンゼン環に対して置換基 XCH_3 が垂直な場合、面外変角振動 Q_B とねじれ振動 Q_T との低振動数ラマン強度が増大することが観測・計算されており、 σ - π 共役による分極率の増大が提案されている¹。本研究では、分子内回転による垂直構造および平面構造に依存したラマン強度におけるベンゼン環と置換基の間の相互作用の寄与を研究した。分極率は電場で誘起される双極子から算出し、その際の電子分布の変化は、占有 MO から仮想 MO への励起対の重ね合わせとして表すことができる。それらの MO を特異値分解 (SVD) を用いて自然摂動軌道 (NPO) に変換すると、電子分布の変化を表現できる²。その結果、垂直構造では、 Q_B , Q_T についての分極率微分の非対角項 $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$, $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ がそれぞれラマン強度に大きく寄与することが分かった。Fig. 1(a)は、垂直構造のチオアニソールの Q_B による振動変位と 6 つの占有・仮想 NPO

$(\hat{\psi}_i, \hat{\psi}_i')$ の組による α_{zx} の変化を示したものであり、1 組目が最大の寄与を示した。Fig. 1(b) には 1 組目の NPO $(\hat{\psi}_1, \hat{\psi}_1')$ の振動変位前後 (Q^0, Q_B) についてそれぞれ示した。この軌道対では、ベンゼン環の π 軌道と置換基の σ 軌道の間に σ - π 相互作用が表れている。一方、平面構造では Q_B , Q_T による $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$, $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ の値は小さい。平面構造の Q_B については、アニソールでは π 軌道が分子全体に広がった NPO が、チオアニソールとセレノアニソールでは σ 軌道が分子全体に分布した NPO が得られたが、これらは小さな分極率微分しか与えないことが分かった。さらに平面構造の Q_T では、チオアニソールとセレノアニソールの σ 軌道は置換基に局在した NPO が寄与することが分かった。

1) Y. Yamakita, Y. Isogai, K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 104301.

2) M. Miyamoto, M. Hada, *J. Comput. Chem.*, **2020**, 41, 1628.

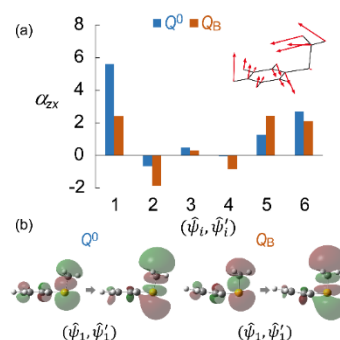


Fig. 1. (a) A comparison of polarizability α_{zx} with respect to out-of-plane bending mode Q_B and (b) NPOs with the largest change in polarizability.

Theoretical study on the muonium adduct structure of N-heterocyclic carbene by path integral molecular dynamics

(¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University)

○Satoshi Orikono,¹ Kazuaki Kuwahata,¹ Tomomi Shimazaki,¹ Masanori Tachikawa¹

Keywords: Muon; Quantum Effects; Path Integral Molecular Dynamics; Hyperfine Coupling Constants; Carbenes

The hyperfine coupling constants (HFCC) have been experimentally measured by adsorbing muonium to N-heterocyclic carbenes.¹ However, previous theoretical studies have not fully incorporated the quantum effects of muonium, which makes it difficult to interpret the corresponding experimental HFCC values. In the present study, we have elucidated the details of the muonium adduct structure of N-heterocyclic carbene by using path integral molecular dynamics (PIMD), which can incorporate the quantum effects of muonium.

To investigate the quantum effects, PIMD simulations were performed for three different models of N-heterocyclic carbenes: the muonium addition model (QM(μ)), the hydrogen addition model (QM(H)), and the classical model (CL). Three simulations were conducted under isothermal conditions at 300 K, and the total steps are 100,000, 100,000, and 500,000 steps for QM(μ), QM(H), and CL, respectively. The number of pseudo particles representing quantum effects are 64, 16, and 1 for QM(μ), QM(H), and CL, respectively. The potentials were obtained at the HISSbPBE/6-31G(d,p) level of calculation using Gaussian16.

Fig. 1. shows the HFCC distributions and their expectation values for each simulation, where EQ is the value at the equilibrium structure. The width of the distribution is narrower for CL and wider for QM(μ). The expectation values are similar for all models. The distribution of QM(μ) is large above 500 MHz because the C-Mu bond length elongates due to quantum effects and the HFCC increases. On the other hand, the distribution of QM(μ) is found to be large below 0 MHz because the HFCC decreases as Mu tends to be on the molecular plane due to quantum effects.

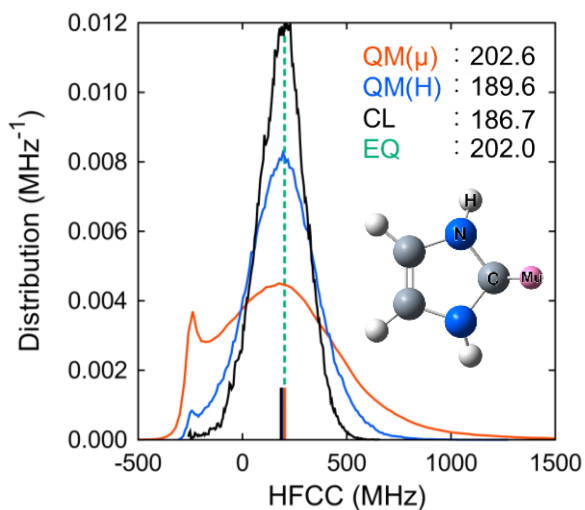


Fig. 1. Distribution of HFCC of N-heterocyclic carbene. Expectation values are also included.

1) Iain McKenzie *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11565-11570

第一原理計算を用いた EGFP の水素結合構造に関する理論的研究

(横浜市大・生命ナノ¹⁾) ○高桑 美央¹・島崎 智実¹・立川 仁典¹・北 幸海¹

Theoretical study on hydrogen-bonded structures of EGFP using first-principles calculations
(¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University)

○Mio Takakuwa,¹ Tomomi Shimazaki,¹ Masanori Tachikawa,¹ Yukiumi Kita²

Enhanced Green Fluorescent Protein (EGFP) is a protein that exhibits stronger fluorescence than GFP, which was discovered in a jellyfish, *Aequorea victoria*. Recent neutron crystallography studies on EGFP revealed that the heavy water directly hydrogen-bonded to the chromophore (CRO), DOD323, is longer than other heavy water. This notable elongation is attributed to electrostatic potential effects inside the EGFP protein, though the detailed physicochemical origins remain not fully understood. In conventional EGFP, the structure of the CRO is greatly affected by the peripheral residues such as Arg96 and Thr203. However, it is unclear whether the peripheral residues play a similar role in EGFPs in which the mother liquor is heavy water. In this study, we aimed to elucidate the effect of peripheral residues on the hydrogen-bonded structures near the CRO in heavy water. Applying multi-component density functional theory, which can distinguish H/D quantum fluctuations, to computational models with/without Arg96 and Thr203, we found that Arg96 and Thr203 affect the bond asymmetrization of DOD323, as well as the protonation state of the CRO.

Keywords: Green fluorescent protein; Hydrogen bonded structures; Nuclear quantum effects

高感度緑色蛍光タンパク質(Enhanced Green Fluorescent Protein: EGFP)は、オワンクラゲから発見された GFP より強い蛍光を示すタンパク質である¹⁾。近年、母液を重水にした EGFP の中性子結晶解析実験より、発色団(chromophore)と直接水素結合している重水(DOD323)の結合長が一般の重水より長いと報告された²⁾。これはタンパク質内部の静電ポテンシャルの関与が示唆されているが、その詳細は未解明である。従来の EGFP の発色団の構造は、周辺残基である Arg96 と Thr203 から大きな影響を受けることが知られている。しかし、母液を重水にした EGFP において周辺残基が同様の役割を果たすのかは不明である。そこで本研究では、重水環境下において周辺残基が発色団近傍の水素結合構造に与える影響の理論的説明を目的とした。

Arg96 と Thr203 を取り込んだモデルと取り込んでいないモデルを作成し、構造最適化計算を実行した。水素結合構造を詳細に解析するために、H/D の量子揺らぎを区別可能な多成分密度汎関数理論³⁾を実装した Gaussian16 を用いた。その結果、Arg96 と Thr203 は DOD323 の結合の非対称化に影響すること、また発色団の電荷と構造にも影響を与えることが分かった⁴⁾。

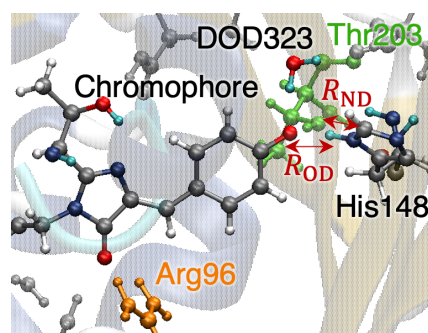


Fig. 1. The location of chromophore, DOD323, Arg96 and Thr203 in EGFP.

- 1) Roger Y. Tsien, *Annu. Rev. Biochem.* **1998**, 67, 509.
- 2) Chie Shibasaki *et al. J. Phys.* **2020**, 11, 492.
- 3) T. Udagawa *et al. J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 244105.
- 4) M. Takakuwa, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 711.

光イオン化された OCS^{2+} の非断熱解離過程の 動力学シミュレーション

(北大院総化¹・北大院理²・九大基幹³・九大院総理工⁴・北大 WPI-ICReDD⁵)

○神原 龍冬¹・堤 拓朗²・古屋 謙治^{3,4}・武次 徹也^{2,5}

Surface hopping *ab initio* molecular dynamics simulation on nonadiabatic dissociation process of OCS^{2+} induced by photoionization (¹Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ., ²Fac. Sci., Hokkaido Univ., ³Fac. Arts Sci., Kyushu Univ., ⁴Dep. Mol. Mat. Sci., Kyushu Univ., ⁵WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○Ryuto Kambara,¹ Takuro Tsutsumi,² Kenji Furuya,^{3,4} Tetsuya Taketsugu^{2,5}

The photoion-photoion coincidence (PIPICO) spectroscopy enables us to explore ionized-dissociation products and their energy threshold levels systematically. For OCS molecule, the thresholds for S^+ or O^+ dissociation after doubly photoionization were reported¹⁾. In computational chemistry, the global reaction route mapping (GRRM) strategy²⁾ exhaustively exposes reaction paths including dissociative channels. To analyze the PIPICO results for OCS^{2+} , we have investigated the reaction path networks for the triplet ground state of OCS^{2+} ; however, it reveals discrepancies between observed dissociation thresholds and calculated ones³⁾. This discrepancy suggested the involvement of electronically excited states in dissociation reactions. In this study, we utilized surface hopping *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations on the excited OCS^{2+} to elucidate the S^+ and O^+ dissociation mechanisms. **Keywords:** Nonadiabatic Transition, AIMD, Excited States, Unimolecular Dissociation, Multiply-Charged Ions

光イオン-光イオンコインシデンス (PIPICO) 実験は放射光照射により分子を多重イオン化することで解離生成物の網羅的観測を可能にする。これまでに PIPICO 実験により OCS^{2+} からの S^+ および O^+ の解離閾値が報告されている¹⁾。一方、計算化学分野では反応経路自動探索法²⁾によって解離経路を含む網羅的反応経路網を得ることが可能となった。我々は、OCS に対する PIPICO 実験の結果を詳細に検討するために OCS^{2+} の 3 重項基底状態における反応経路探索を行い、解離経路の活性化エネルギーが実験結果と矛盾することを見出した³⁾。この結果は電子励起状態の関与を示唆している。そこで、我々は非断熱遷移を考慮した *ab initio* 分子動力学計算を実行し、 OCS^{2+} の励起状態解離反応の動力学を調査した。これにより、実験結果に矛盾しないエネルギー帯における S^+ および O^+ の解離反応を見出した(**Fig. 1**)。

1) P. Mille, I. Nenner, P. Archirel, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1259 (1986).

2) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).

3) K. Furuya, The 40th annual meeting of The Atomic Collision Society of Japan, Tokyo (2015).

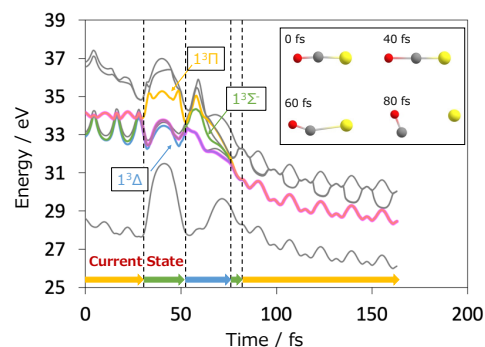


Figure 1. Variations of potential energies along a typical trajectory.

ポリヒドロキシフラーレンからカーボンナノチューブへの近赤外光誘起成長反応における加熱機構

(東北大理¹・東北大院理²) ○本開 真皓¹・菅野 学²・美齊津 文典²・河野 裕彦²
 Heating Mechanism in Near-Infrared Laser-Induced Growth Reactions from Polyhydroxy Fullerenes to Carbon Nanotubes (¹ Faculty of Science, Tohoku Univ., ² Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Mahiro Honkai,¹ Manabu Kanno,² Fuminori Misaizu,² Hirohiko Kono²

The effect of chemical modification on the structural stability of C₆₀ is an intriguing topic in the field of nanocarbon chemistry. Experiments have been reported by Krishna *et al.* on the irradiation of various fullerene derivatives with low-intensity (10² Wcm⁻²) near-infrared (785 nm) lasers for several 10 seconds at room temperature.¹⁾ Generation of carbon nanotubes and carbon onions has been observed only for the samples of polyhydroxy fullerenes (PHFs), indicating that the temperature of the system exceeds 2600 K. Krishna *et al.* explained this photoreaction in the electronic ground state. However, electronic excitation may still be possible due to long-time irradiation even with low-intensity lasers. We selected C₆₀(OH)₂₄ as a PHF molecule to examine the laser-induced heating mechanism using real-time TDDFTB dynamics calculations.²⁾

Since a simulation on the order of 10 seconds is difficult, we assumed that C₆₀(OH)₂₄ at its equilibrium structure is exposed to a linearly polarized 20-ps laser pulse with an intensity of 4.8 × 10¹² Wcm⁻² and a wavelength of 785 nm. In the real-time TDDFTB, the time-dependent Kohn-Sham equation is solved to simulate electron dynamics at time *t*, and then the molecular structure at *t* + Δ*t* is obtained by running a classical nuclear trajectory on the average potential formed by the electrons. Figure 1 shows a dramatic increase in the average potential (i.e., electronic energy) of C₆₀(OH)₂₄, which indicates a significant contribution of the electronic excitation. The nuclear kinetic energy continues increasing even after the end of the laser pulse (> 20 ps), and thus the molecule is expected to be heated through electronic relaxation. On the assumption of complete relaxation to the electronic ground state, the temperature of the system is estimated to reach about 3200 K. In contrast, the energy of pristine C₆₀ hardly increases upon irradiation with the same laser pulse. This means that hydroxy groups are responsible for the heating of PHFs.

Keywords : Fullerene Derivatives, Carbon Nanotubes, Near-Infrared Laser, Real-Time TDDFTB

化学修飾が C₆₀ の特異的な構造安定性に与える影響は、ナノカーボン化学の興味深い問題である。Krishna らは数種類の C₆₀ 誘導体の粉末に室温で低強度 (10² Wcm⁻²) の近赤外 (785 nm) レーザーを数 10 秒間照射する実験を行った¹⁾。ポリヒドロキシフラーレン (PHF) のみ、カーボンナノチューブなどの生成が確認され、系の温度は 2600 K を超えた。Krishna らはこの反応が電子基底状態で進行すると考えたが、低強度レーザーでも長時間照射することで電子励起が起こる可能性がある。本研究では C₆₀(OH)₂₄ を対象とし、実時間 TDDFTB 動力学計算²⁾を用いて PHF の加熱機構を調べた。

秒オーダーの計算は困難なので、光強度に対する線形応答を仮定し、C₆₀(OH)₂₄ の安定構造に光強度 4.8 × 10¹² Wcm⁻²、波長 785 nm、パルス長 20 ps の直線偏光パルスを照射する計算を行った。実時間 TDDFTB 法では、時間依存 Kohn-Sham 方程式を解いて時刻 *t* における電子ダイナミクスを求め、電子が形成する平均ポテンシャルに沿って原子核の古典軌道を走らせて *t* + Δ*t* の分子構造が得られる。Fig. 1 は C₆₀(OH)₂₄ の平均ポテンシャル (電子エネルギー) が急増し、電子励起の寄与が大きいことを示している。原子核の運動エネルギーはパルス消失後 (> 20 ps) も増えており、電子緩和を経て C₆₀(OH)₂₄ が加熱されると考えられる。電子基底状態へ完全に遷移すると、系の温度は約 3200 K に達する。C₆₀ では同様の計算を行ってもエネルギーは増えず、PHF の加熱はヒドロキシ基に起因することが明らかになった。

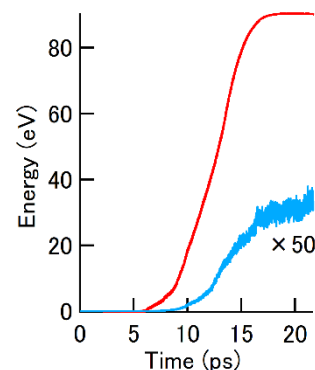


Fig. 1. Temporal change in the potential (red) and kinetic (blue) energies of C₆₀(OH)₂₄.

- 1) V. Krishna *et al.*, Nat. Nanotechnol. **5**, 330 (2010).
- 2) F. P. Bonafé *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 4454 (2020).