

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

2025年3月28日(金) 13:00 ~ 13:50 [C]C302(第2学舎 2号館 [3階] C302)

[[C]C302-3pm1] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：春田 直毅、尾形 修司

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[C]C302-3pm1-01]

脂質二重膜内における蛍光分子の溶解状態を考慮した励起状態解析

○岡部 涼¹、松原 優弥¹、笠原 健人¹、松林 伸幸¹ (1. 阪大院基礎工)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[C]C302-3pm1-02]

複雑系の光反応機構解明のための非断熱分子動力学法：DFTB/SSR法との融合

○加藤 大貴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)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[C]C302-3pm1-03]

化学法則の自動導出における効率的な係数最適化手法の検証

○玉江 結々葉¹、中野 匡彦²、中嶋 裕也²、清野 淳司^{1,2} (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[C]C302-3pm1-04]

配位自己集合系における反応ネットワークの自動生成

○竹内 啓介¹、平岡 秀一¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[C]C302-3pm1-05]

第一原理DFT+U+V法による酸化パラジウムの電子構造

○石川 晃久¹ (1. 京都大学)

脂質二重膜内における蛍光分子の溶解状態を考慮した励起状態解析

(阪大院基礎工) ○岡部 涼・松原 優弥・笠原 健人・松林 伸幸

Analysis on excited-state considering the dissolution state of a fluorescent probe in a lipid membrane bilayer (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ryo Okabe, Yuya Matsubara, Kento Kasahara, Nobuyuki Matubayasi

Properties of lipid membranes such as polarity and fluidity are closely related to pharmacokinetics and cellular functions. These properties are often quantitatively determined by various spectroscopic measurements of fluorescent probes supported in the membranes. Thus, elucidating the dissolution state of fluorescent molecules in the atomistic scale would lead to our deeper understanding of the physicochemical properties of membranes. Here, we investigate the dissolution state of Prodan, a widely used probe to analyze the membrane-interface property, in a lipid membrane from the viewpoint of the free energy profile through molecular dynamics (MD) simulations. Using the MD configuration, the excitation energy of Prodan within the membrane is evaluated with time-dependent density functional theory (TD-DFT). We qualify the relationship between excitation energy and dissolution state. It is found that the excitation energy varies depending on Prodan's position and orientation within the membrane through the Prodan-solvent electrostatic interaction.

Keywords : MD simulation; Free energy; lipid membrane; Quantum chemistry; Excited state

脂質二重膜（脂質膜）の極性や流動性は細胞機能や薬物動態に深く関わっており、膜物性の物理化学的解析は生体機能や薬物設計に有用である。膜物性は、Prodanに代表される蛍光分子を脂質膜に担持させた上で種々の分光測定を行うことにより解析される。例えば、脂質膜系に対するエタノールなどの共溶媒添加は、薬剤分子の透過促進など薬物送達制御の観点から注目されているが、添加に伴う膜物性の変化は蛍光スペクトル解析によって行われている[3, 4]。一方で、蛍光分子の脂質膜内での溶解状態（位置、配向）の詳細は明らかではないため、蛍光測定で得られたスペクトルの原子レベルでの解釈には困難が伴う[1]。そこで本研究では、効率的な配置サンプリングを実現するレプリカ交換アンブレラサンプリング法

(Replica exchange umbrella sampling, REUS) [2] をDOPC脂質膜に溶解したProdanに対して適用し、その溶解状態を自由エネルギーの観点から高精度に決定した。その後、得られた配置に対して、量子化学計算によりProdanの励起状態の溶解状態依存性を解析した。その結果、各配置での溶媒の効果による基底状態での静電相互作用の違いが基底状態でのエネルギー準位と密接に関係し、励起エネルギーに影響を及ぼすことが分かった。さらに、エタノールを添加した脂質膜系についても同様の解析を行うことで、エタノール添加によるProdan-脂質膜の静電相互作用の変調が励起エネルギーの分布変化に支配的に寄与することが分かった。

[1] W. Nitschke *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 2173 (2012). [2] Y. Sugita *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6042 (2000). [3] J. Zeng *et al.*, *Biophys. J.*, **68**, 567 (1995). [4] F. Moyano *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11838 (2006).

複雑系の光反応機構解明のための非断熱分子動力学法： DFTB/SSR 法との融合

(東北大理¹・東北大院理²) ○加藤 大貴¹・菅野 学²・美齊津 文典²・河野 裕彦²
Nonadiabatic molecular dynamics method for elucidating the photoreaction mechanisms of
complex systems: Incorporation of the DFTB/SSR method

(¹Faculty of Science, Tohoku Univ., ²Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○Hiroataka Kato,¹ Manabu Kanno,² Fuminori Misaizu,² Hirohiko Kono²

Nonadiabatic molecular dynamics (MD) methods are useful computational approaches for elucidating photoreaction mechanisms. However, the application of conventional methods to complex systems is hindered by their high computational costs. To overcome this problem, we developed a surface hopping method with a highly efficient and robust algorithm for evaluating nonadiabatic transition probabilities.^{1,2} In the present study, this method was combined with the DFTB/SSR method,³ which enables fast calculations of electronic excited states and appropriately describes potential crossings. We thus realized a nonadiabatic MD method applicable to nano-sized complex systems. The feasibility of the combined method was demonstrated through its application to the *cis-trans* photoisomerization of azobenzene. The results of the application to light-driven artificial molecular motors^{4,5} will also be presented.

Keywords: Nonadiabatic molecular dynamics, Surface hopping method, Photoisomerization, Complex systems, DFTB/SSR

非断熱分子動力学 (MD) 法は光反応機構の解明に有用な計算手法である。しかし、計算コストの観点から、複雑系に非断熱 MD 法を適用することは困難であった。この問題を克服するため、我々は計算効率が高く数値的に安定な surface hopping 法を開発した^{1,2}。本研究ではこの手法を、ポテンシャルの交差を適切に記述しつつ高速な励起状態計算が可能な DFTB/SSR 法³と組み合わせることで、ナノサイズの複雑系に適した非断熱 MD 法を実現した。まず、本手法の実用性を確認するために、アゾベンゼンの *cis-trans* 光異性化反応に適用した。DFTB/SSR 法を用いた非断熱 MD 計算から得られた第一電子励起状態 (S_1) の寿命や量子収率の値は、SA2-CASSCF(6,6)/6-31G レベルの結果と遜色ない精度であった (**Fig. 1**)。当日は、Feringa や原田らにより設計・合成された、ナノマシンの代表例である光駆動人工分子モーター^{4,5}に本手法を適用した結果も発表する。

- 1) K. Hanasaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **149**, 244117 (2018).
- 2) M. Kanno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **154**, 164108 (2021).
- 3) M. Filatov *et al.*, *J. Chem. Phys.* **147**, 034113 (2017).
- 4) T. Fujita *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 4533 (2005).
- 5) S. Kuwahara *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* 4544 (2005).

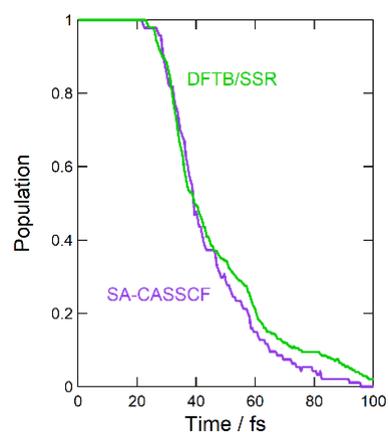


Fig. 1 Temporal changes in the excited-state population of azobenzene.

配位自己集合系における反応ネットワークの自動生成

(東大院総合文化¹⁾) ○竹内啓介¹・平岡秀一¹

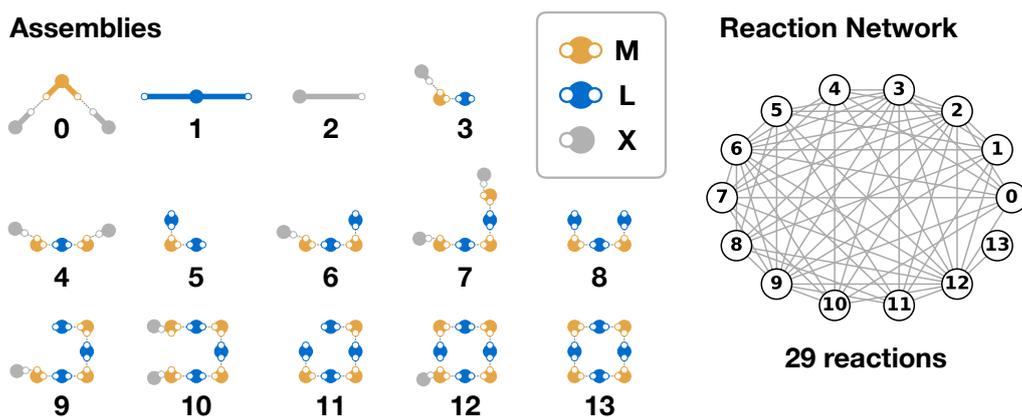
Automatic generation of reaction networks for coordination self-assembly systems (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Keisuke Takeuchi¹ and Shuichi Hiraoka¹

We previously developed a method to estimate the main pathways and rate-determining steps in self-assembly based on quantitative data from ¹H NMR. This involves creating a reaction network, which previously required significant manual effort. In this study, we created a program that can automatically generate reaction networks. With this program, a network composed of around 500 intermediates and 5,000 elementary reactions was obtained in approximately 1.5 hours on a laptop. We will also present an automated program for determining rate constant datasets and identifying key assembly pathways.

Keywords : Reaction network; Coordination self-assembly; Graph theory

我々の研究室で開発された NASAP (Numerical Analysis of Self-Assembly Process) という手法を用いると、自己集合過程で生じ得る多数の化学種 (典型的な配位自己集合系の場合、原料錯体・原料配位子・脱離配位子、および多数の中間体) のうち、¹H NMR を用いて観測可能な化学種の時間発展の定量データに対し、各素反応の速度定数を変数としたフィッティングを行うことで、自己集合の主経路や律速段階を推定できる。

本手法では、反応ネットワークの作成 (具体的には、原料、生成物、中間体とこれらを繋ぐ全素反応の列挙) が必要だが、これまで手作業で作成していたため、多くの時間と労力を要していた。本研究ではこの問題を解決すべく、反応ネットワークの作成を自動化するプログラムを作成した。このプログラムを用いることで、例えば約 500 の中間体と約 5000 の素反応を含むネットワークを、ノート PC を用いて約 1.5 時間で作成できた。発表では、作成した反応ネットワークをもとに、速度定数のデータセットの決定、主経路および律速段階を自動化するプログラムについても紹介する。



M₄L₄ 環状錯体の反応ネットワーク。集合体と素反応の列挙結果。

1) Y. Matsumura, S. Hiraoka, and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20338–20342.

2) S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hiraoka, and H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 6341–6347.

第一原理 DFT+U+V 法による酸化パラジウムの電子構造

(京大福井セ¹・京大院工²) ○石川 晃久^{1,2}・大田 航^{1,2}・佐藤 徹^{1,2}

Electronic structure of palladium oxide using ab initio DFT+U+V method (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Akihisa Ishikawa,^{1,2} Wataru Ota,^{1,2} Tohru Sato,^{1,2}

Palladium oxide, PdO, is a ceramic semiconductor with a tetragonal structure, which is known to have a band gap of 0.8-2.2 eV. PdO is an automotive catalyst to remove harmful substances (NO_x, CO, CH) from exhaust gas. Therefore, understanding the basic electronic structure of PdO is important. However, it is known that the density functional theory (DFT) calculation misusing the PBE functional gives a zero-band gap. The calculation using the hybrid functional (HSE06) can provide a band gap that reproduces the experimental values. However, this calculation cannot be applied to systems with many electrons, such as automotive catalysts, because of the high computational cost. In this study, we calculated the band structure and density of states of PdO using the PBE+U and PBE+U+V methods with low computational cost. These methods correct electron correlation that cannot be considered in the PBE functional by introducing the on-site electron-electron interaction term *U* and the inter-site electron-electron interaction term *V*. The electron-electron interaction within the Pd 4d orbital was considered as *U*, and the interaction between the Pd 4d and O 2p orbitals was considered as *V*. The *U* and *V* values were determined by using the linear response theory. The computed band structure and density of states well reproduced the experimental band gap.

Keywords : DFT+U+V, Electronic structure, Linear response theory

酸化パラジウム PdO は正方晶系の構造を持つセラミックス半導体であり、0.8~2.2 eV のバンドギャップを持つことが知られている¹⁾。PdO は自動車の排ガスから有害物質(NO_x, CO, CH)を除去するための自動車排ガス浄化触媒として使用されており、その基本的な電子構造を理解することは極めて重要である。しかし、PBE 汎関数を用いた通常の密度汎関数法(DFT)計算ではバンドギャップが生じないことが報告されている²⁾。解決法として混成汎関数(HSE06)を用いた計算を行うことで、実験値を再現するようなバンドギャップが得られる³⁾。一方、HSE06 を用いた計算は計算コストが非常に大きく、自動車触媒のように総電子数が多い系に使用することは現実的ではない。この問題の解決策として DFT+U+V 法が挙げられる。これはオンサイト電子間相互作用項 *U* とインターサイト電子間相互作用項 *V* を導入することで、低計算コストながら、PBE 汎関数では考慮できない電子相関を補正する方法である⁴⁾。

本研究では、PBE+U 法または PBE+U+V 法を使用し、PdO のバンド構造と状態密度を計算した。パラジウムの 4d 軌道の電子間相互作用を *U*、パラジウムの 4d 軌道と酸素の 2p 軌道の電子間相互作用を *V* の値として考慮し、*U* と *V* の値を線形応答理論に基づき第一原理的に決定した。その結果、実験値のバンドギャップを再現するようなバンド構造および状態密度が得られた。

1) T. Pillo *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 3987.

2) M. Kim, *et al.*, *Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26007.

3) J. A. Kurzman *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 465501.

4) V. L. Campo Jr and M. Cococcioni, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 0556021.