

原子力関係の大規模シミュレーション研究  
「溶液の第一原理分子動力学シミュレーション」

メンバー

平田勝(日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門)

池田隆司(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門)

叶野琢磨(日本原子力研究開発機構)

Mauro Boero(筑波大学 計算科学研究センター)

土田英二(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

現在進めている研究

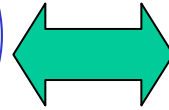
3価ランタノイドイオンの水和状態の解明

DNAの電気伝導機構の解明

放射光、中性子利用研究(構造解析)  
(日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門)

## 地球シミュレータ

第一原理分子動力学  
シミュレーション



SPring-8

・アクチノイド元素の溶液中での局所構造解析

大強度陽子加速器計画

・中性子散乱による溶液構造研究

### 第一原理分子動力学とは？

精密な電子状態を計算して、得られたポテンシャルを  
もとにして原子を動かしながら最安定構造を  
非経験的に探索するための理論解析手法

- ・アクチノイド元素の化学的性質の解明
- ・アクチノイド元素の選択的分離技術の開発
- ・新しい核燃料再処理技術の提案
- ・環境中でのアクチノイド元素や重金属元素の挙動予測

放射光を用いた構造解析研究、  
電子状態研究などの  
実験研究の理論的解釈にとって不可欠

重元素科学研究  
(日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究部門)

## 「溶液の第一原理分子動力学シミュレーション」研究

### 計算方法:

第一原理分子動力学法 (CPMD) <http://www.cpmd.org/>

### 研究目的:

原子力と関係する溶液化学現象を分子レベルから理解することにより、放射性物質の環境移行挙動や生体分子に対する影響評価につなげる。

### 現在進めている研究:

- 1) 3価ランタノイドイオンの水和状態
- 2) DNAの電子状態 (プロトン移動とスピン分極)

### 最終的には:

重元素への拡張を行うことにより、放射性元素、特にアクチノイド元素などの環境中での振る舞い、錯形成反応、酸化・還元挙動などの理論予測につなげる。

## 現在進めている研究:

### 3価ランタノイドイオンの水和挙動:

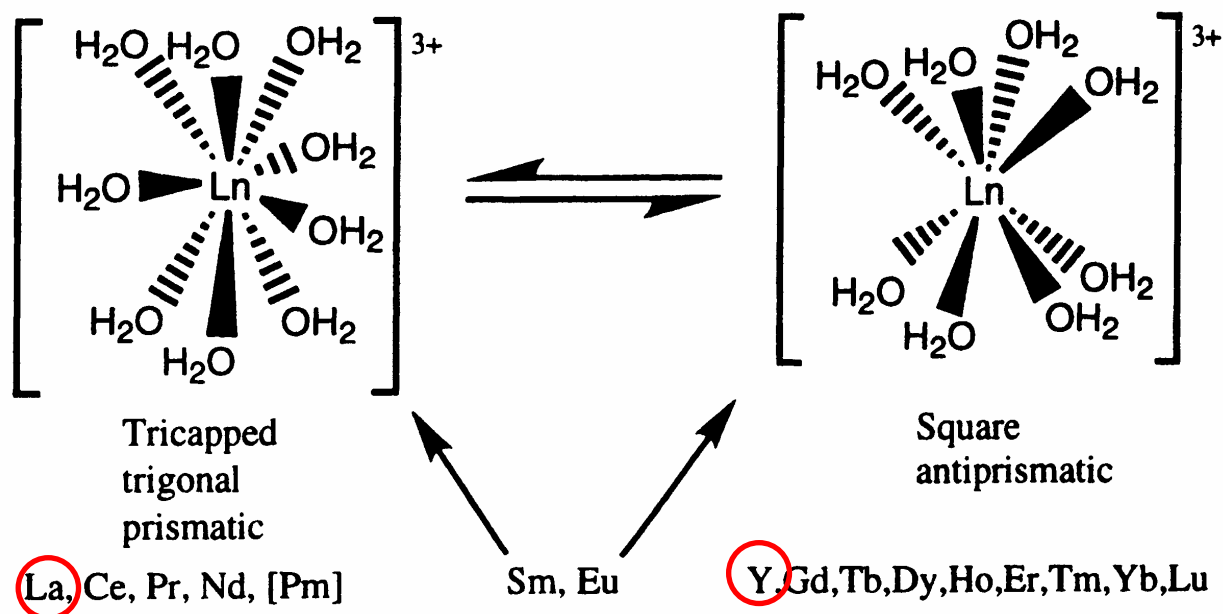
原子力関連研究(核燃料再処理)では、化学的挙動が類似している3価のランタノイド元素とアクチノイド元素の相互分離に関する研究開発が極めて重要である。第一原理分子動力学シミュレーションにより、3価ランタノイドイオンの水和挙動を評価する手法を開発し、アクチノイド元素との相互分離のための基礎データを取得する。

### 3価ランタノイド系

計算対象とする系:	200原子	544電子	78,000平面波
CPUタイム(4ノード):	6.0秒/ステップ		
シミュレーション時間:	50~60ps	10,000ノード時間積	

3価のランタノイドイオンの配位数はSm ~ Gdあたりで9配位から8配位に変化することが知られている。

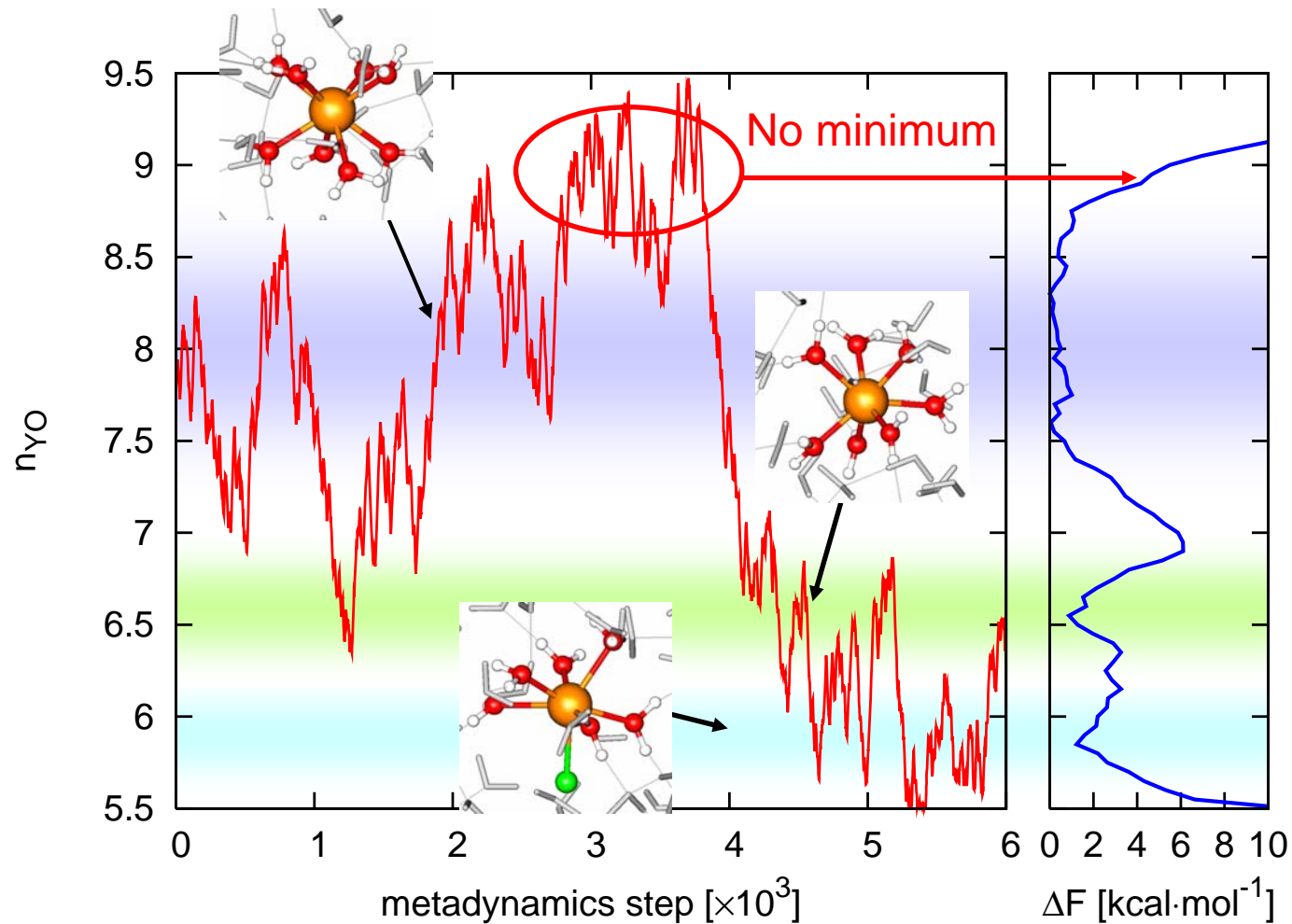
### gadolinium break



Gadolinium break は 3価ランタノイドイオンの配位化学の基礎をなす現象である。

第一原理電子状態計算に基づくmetadynamicsシミュレーションによりY<sup>3+</sup>とLa<sup>3+</sup>の水和挙動を比較することにより、metadynamicsの有用性を確認する。

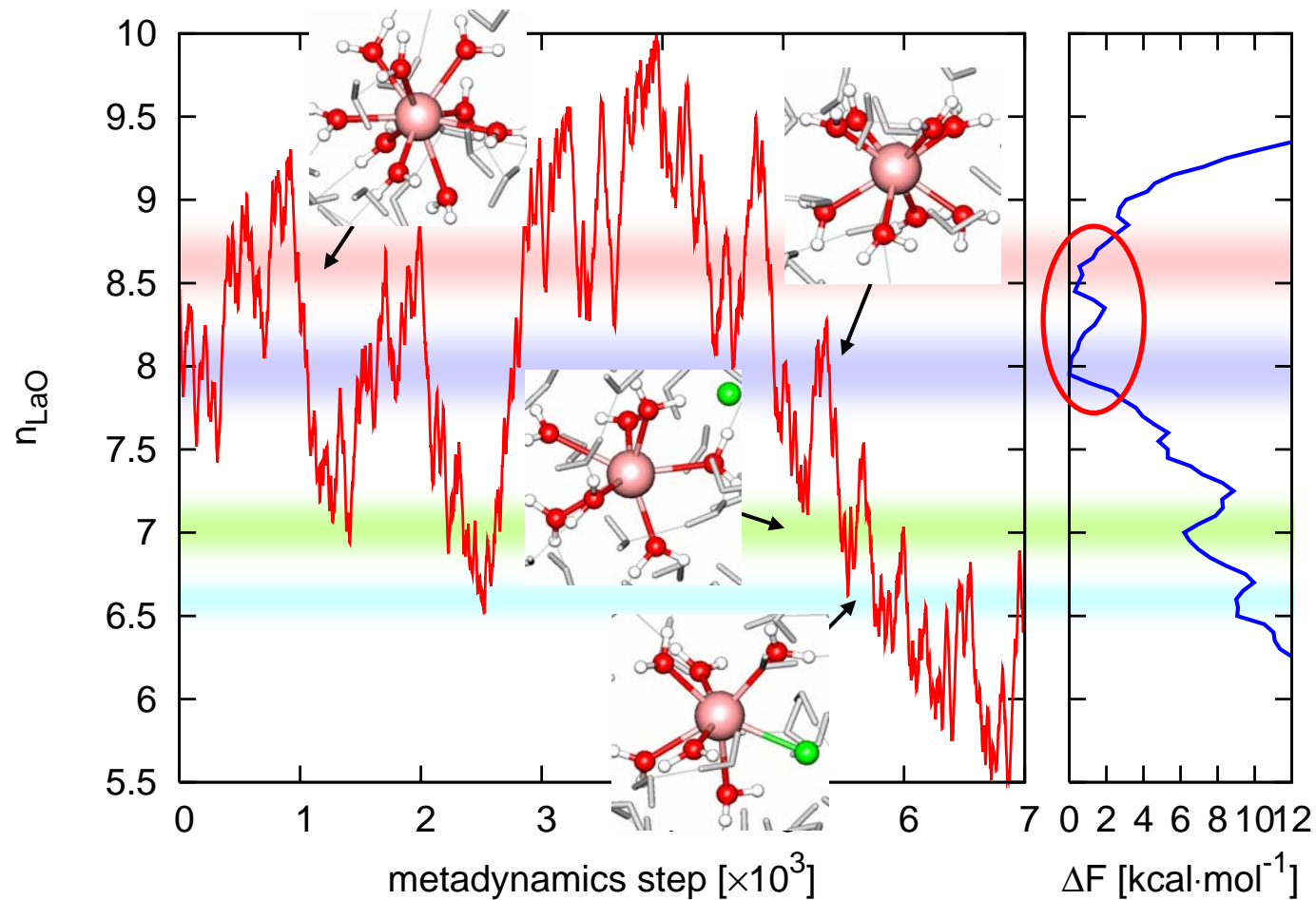
# 配位数と自由エネルギー差: $Y^{3+}$



$Y^{3+}$  では 8配位 square antiprism 構造が最安定である。

8配位と7配位の上に約  $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  の活性障壁がある。

# 配位数と自由エネルギー差: $\text{La}^{3+}$



$\text{La}^{3+}$  の自由エネルギー曲線は8配位 **square antiprism** と  
9配位 **tricapped trigonal prism** に対応する2極小となっている。

## 結論

- ・ 反応座標に金属イオンに対する酸素の配位数を用いることにより、metadynamicsで $Y^{3+}$ と $La^{3+}$ の配位数の異なる水和錯体を生成することができた。
- ・  $Y^{3+}$  では8配位 **square antiprism構造** が最も安定であり、9配位は自由エネルギーのlocal minimumになっていない。
- ・  $La^{3+}$  では8配位 **square antiprism構造**と9配位 **tricapped trigonal prism構造** のどちらもlocal minimumであり、これらの構造間には約2 kcal·mol<sup>-1</sup>の低い活性障壁しかない。

metadynamics が溶液内での化学反応のシミュレーションに有効であることが確認できた。

## DNAの電子状態(プロトン移動とスピン分極):

人体の約70%が水であり、DNAは水と相互作用しながら細胞内に存在している。放射線が水分子に当たると、活性なラジカルが発生する。これらのラジカルとDNAとの相互作用を理解するためには、水中でのDNA分子の電子状態、特にスピン分極状態が非常に重要である。また、DNA自体が放射線損傷を受けた場合、DNAは電気伝導を示すようになるが、そのメカニズムはまだ解明されていない。

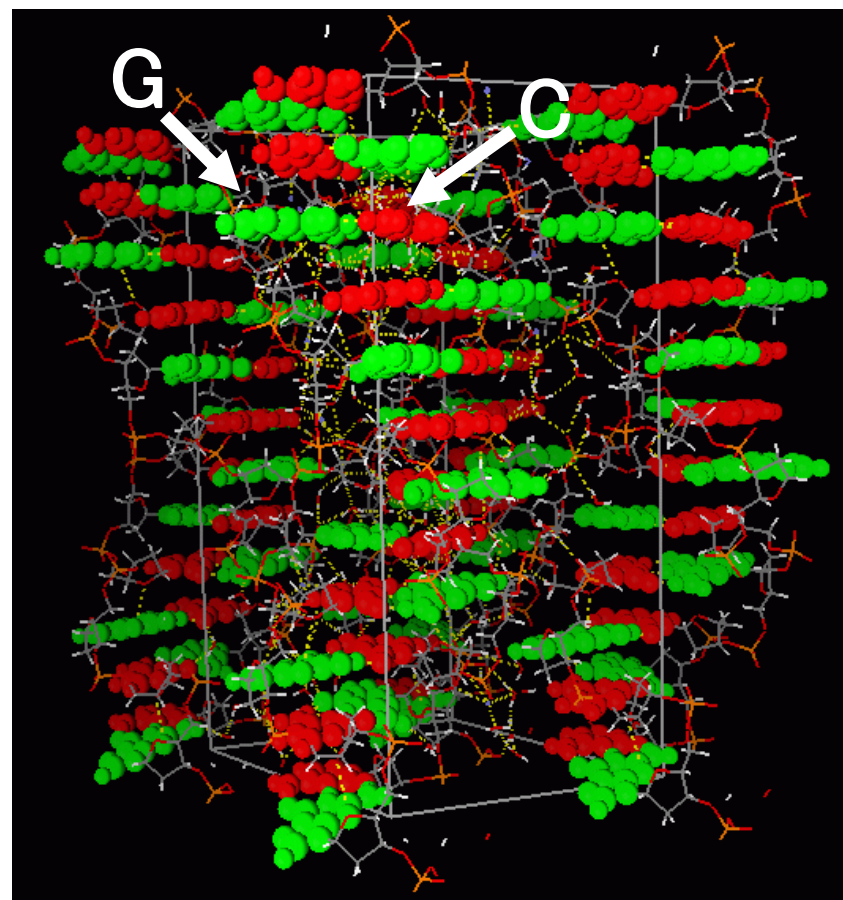
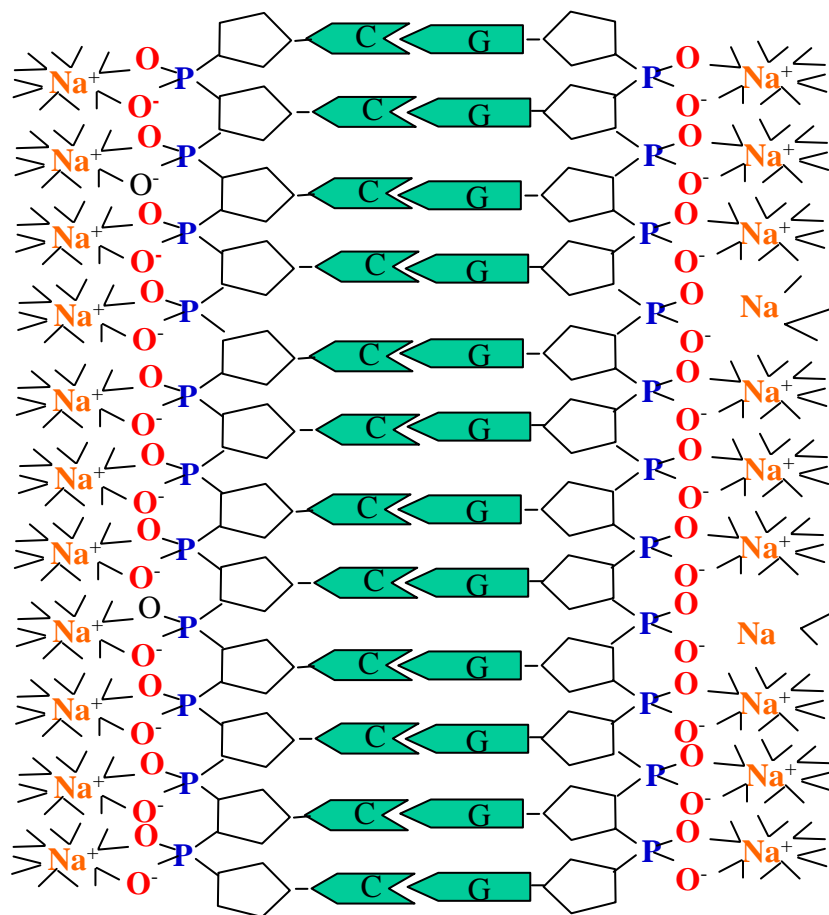
## DNA系

計算対象とする系:      50000原子(このうち241原子をQMで取扱う)  
                             819電子 386, 625平面波  
                             240×270×216メッシュ  
CPUタイム(16ノード):    62.6秒/ステップ  
シミュレーション時間:   50~60ps      11,000ノード時間積

# 計算対象

G-C12量体: 合成 Z-DNA [ $C_{228}N_{960}O_{144}P_{24}Na_{24}H_{264} * 138(H_2O)$ ]

六方晶セル  $a = b = 18.100 \text{ \AA}$ ,  $c = 43.098 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$



系のサイズ: 1,194原子/3,959電子(1ユニットセル)

# QM/MM ハイブリッド法

MM subsystem  
(40000 atoms)

+

QM subsystem  
(248 atoms)

MM

ESP

QM

QM-MM 相互作用: 3ドメインスキーム

1) Close to the QM region ( $r < r_1$ )

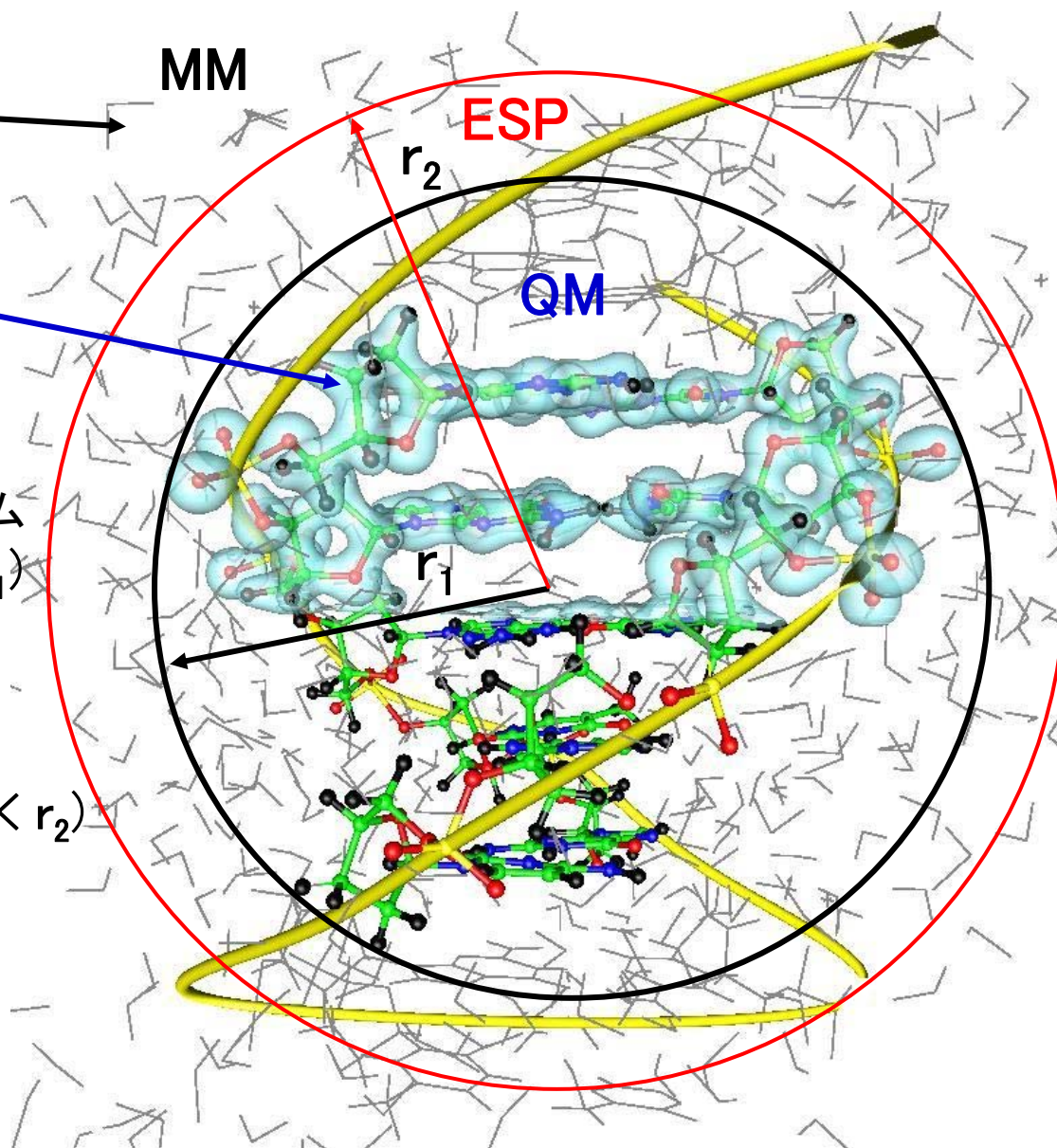
$$\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow q_I$$

2) Not too far, i.e., ESP region  
( $r_1 < r < r_2$ )

$$q_J^{RESP}(\rho, \mathbf{r}_I) \leftrightarrow q_I$$

3) Far MM world ( $r > r_2$ )

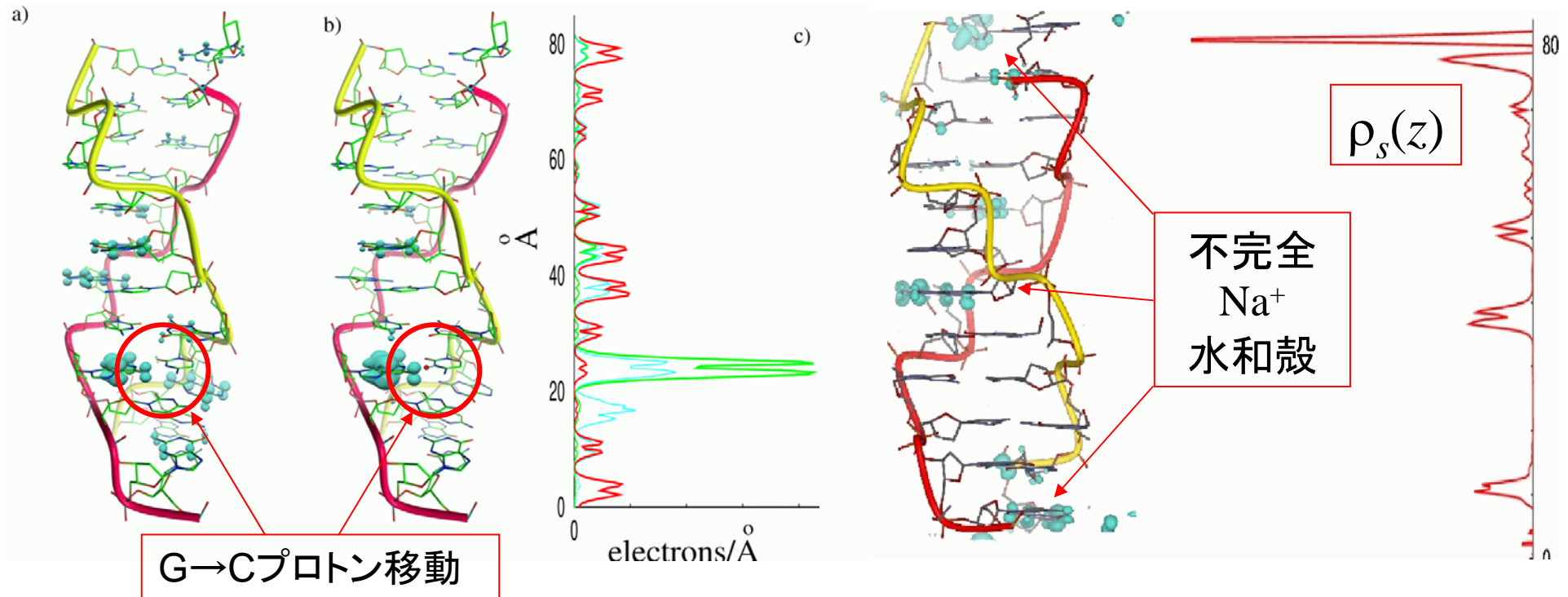
$$multipole \leftrightarrow q_I$$



# 正孔(スピン)局在化機構

## ● プロトン移動

## ● 水和殻の揺らぎ



プロトンと電荷がカップルして移動する ”proton-coupled charge transfer mechanism” が Giese and Shafirovich の EPR と H/D 同位体効果の実験を最も良く説明できる

## まとめ

- ・ スピン局在化機構としてプロトン移動と水和殻の揺らぎによる機構が提案されているが、“proton-coupled charge transfer mechanism” が EPR と H/D 同位体効果の実験を良く説明できるため最も有力である。我々の QM/MM ハイブリッド法と metadynamics を組み合わせたシミュレーションはそれを強く支持する。
- ・ QM/MM ハイブリッド法と新しく導入した反応座標を用いた metadynamics を組み合わせることにより、一般的な電荷移動過程の研究がリーズナブルな計算コストで可能であることを実証した。