

二電子原子における共役フェルミ孔と角度相関

○佐甲 徳栄¹¹日大理工

sako@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp

【序】 He 原子は電子相関を解明するための最も基本的な系として、古くから多くの理論および実験研究がなされている。特に、He 原子および He 様原子イオンの一電子励起状態における角度相関については、フントの第一規則が成り立つメカニズムの解明[1,2]と関係して、1970～80年代に Boyd, Katriel, Moisevey, Thakkar らによって集中的に研究され、(i) 相関エネルギー ΔE_{corr} の絶対値は核電荷の増加とともに緩やかに増大すること、(ii) 一電子励起状態においては、動径相関よりも角度相関が支配的であること [3]、(iii) (1s)(2s) 状態においては、確率密度分布の二電子角度依存性は非常に小さく、核電荷 Z の変化に対する依存性も小さいこと、(iv) その一方、(1s)(2p) 状態においては、 Z の増加とともに密度分布に大きな二電子角度依存性が現れることが示されている [4]。

上記(i)から明らかのように、相関エネルギーを Z^2 割った実効的な相関エネルギー $\Delta E_{\text{corr}}/Z^2$ は $Z \rightarrow \infty$ の極限で収束するため、 Z が大きくなると波動関数はハートリー・フォック法に基づく独立電子モデルに近づいていく。一方このとき、「波動関数の独立電子モデルからのずれ」という意味においての電子相関は零になるにも関わらず、上記(iv)が示す通り、(1s)(2p) 状態においては、確率密度分布は強い二電子角度依存性を持つ。本研究では、この確率密度分布に現れる二電子角度依存性の原因を明らかにするために、二電子の内部空間における波動関数の節構造の詳細を調べた。

【理論モデル・計算方法】 本研究では簡単のため、He 様原子の二つの電子の運動が核を含む平面内に限定された「二次元 He モデル」を用いた。この二次元 He モデルの一電子励起状態のエネルギー準位は、通常の三次元の場合のエネルギー準位構造の特徴を全て再現することが示されている [1]。完全 CI 法によって得られた波動関数 $\Psi_Z(r_1, \phi_1, r_2, \phi_2)$ において、全体の軌道角運動量 L に共役な角変数 $\phi_+ \equiv \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2)$ について確率密度を積分し、内部空間 (r_1, r_2, ϕ_-) , $[\phi_- \equiv \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2)]$ における確率密度 $D_Z(r_1, r_2, \phi_-)$ を抽出した。

【結果】 内部空間における確率密度を動径座標 (r_1, r_2) でさらに積分した「二電子角度密度分布」の振る舞いを調べた結果、電子配置(1s)(2s)については、一重項・三重項状態ともに密度分布の二電子角度 ϕ_- 依存性が極めて小さい結果が得られた。一方、電子配置(1s)(2p)については、一重項・三重項状態間で密度分布に定性的な違いが見られ、一重項状態は二つの電子が核を中心として平行に並ぶ配置($\phi_- = 0, \pm\pi$)に密度分布のピークを持ち、三重項状態は逆に、二つの電子が互いに核を挟んで反対側にくる配置($\phi_- = \pm\pi/2$)にピークを持つ結果が得られた。そしてこの傾向は、核電荷 Z が増大するにつれて顕著となることが示された。この結果を解釈するために、 $Z = \infty$ の極限における一重項・三重項状態の確率密度の差、 ${}^1D_\infty(r_1, r_2, \phi_-) - {}^3D_\infty(r_1, r_2, \phi_-)$ 、で定義されるフェルミ孔と共役フェルミ孔[1,2]の構造を調べた。その結果、(1s)(2s)の場合には、フェルミ孔および共役フェルミ孔はともに ϕ_- 方向に構造を持たないため、二電子角度確率密度は一樣となることが示された。一方、(1s)(2p)においては、フェルミ孔と共役フェルミ孔が、それぞれ $\phi_- = 0, \pm\pi$ および $\phi_- = \pm\pi/2$ を中心として ϕ_- 軸方向に交互に並び、確率密度の二電子角度依存性を与えることが明らかとなった。

[1] T. Sako et al., *Phys. Rev. A* **83**, 032511 (2011).[2] T. Sako et al., *J. Phys. B* **45**, 235001 (2012).[3] N. Moisevey and J. Katriel, *Chem. Phys.* **10**, 67 (1975).[4] A.J. Thakkar and V.H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **23**, 473 (1981).

Hartree-Fock-Bogoliubov 法を用いた量子化学計算の検討

○小林 正人

早大高等研

kobayashi@suou.waseda.jp

密度汎関数理論や Hartree-Fock (HF)波動関数を出発点とする単参照量子化学理論は、多くの化学現象や化学反応機構を説明し、成功を収めてきた。しかし、軌道の擬縮退に伴って重要となる強い電子相関を取り込むことができない。このような電子相関は遷移金属を含む分子や遷移状態・解離系などの平衡構造から離れた構造では本質的に大きな寄与をもつ。強い電子相関を取り込む手法には CASSCF 法や電子対波動関数 (ジェミナル) を用いる方法[1]があるが、超伝導準粒子の平均場理論である Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法もジェミナル積波動関数と形式的に類似した波動関数を与えるため、注目が集まっている[2]。本研究では HFB 法による量子化学計算の性能を評価し、また解析的エネルギー勾配を導出したので報告する。

HFB 法では、ハミルトニアン期待値は(1)式のように表される。

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv E_{\text{HFB}} = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | (1 - \hat{P}_{12}) | \lambda\sigma \rangle \left(\rho_{\lambda\mu} \rho_{\sigma\nu} + \frac{1}{2} \kappa_{\mu\nu}^* \kappa_{\lambda\sigma} \right) \quad (1)$$

このエネルギーを一般化密度行列 $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\rho} & \boldsymbol{\kappa} \\ -\boldsymbol{\kappa}^* & \mathbf{1} - \boldsymbol{\rho}^* \end{pmatrix}$ に関して変分的に求めることで HFB 解が得られる。一般化密度行列に現れる一体の密度行列 $\boldsymbol{\rho}$ と対電子行列 $\boldsymbol{\kappa}$ は、HFB 方程式(2)を解いて得られる準粒子軌道から(3)式のように求められる。

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}} & \boldsymbol{\Delta} \\ \boldsymbol{\Delta}^\dagger & -\tilde{\mathbf{F}}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\boldsymbol{\varepsilon} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \boldsymbol{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i Y_{\mu i}^* Y_{\nu i}, \quad \kappa_{\mu\nu} = \sum_i Y_{\mu i}^* X_{\nu i} \quad (3)$$

ここで HFB 方程式(2)の行列要素 $\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{F} - \boldsymbol{\Phi}\mathbf{S}$ は化学ポテンシャル $\boldsymbol{\Phi}$ によりシフトした Fock 行列であり、 $\Delta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | (1 - \hat{P}_{12}) | \lambda\sigma \rangle \kappa_{\lambda\sigma}$ は対相関場(pairing field)行列である。

図 1 に HF 法、HFB 法及び CASSCF 法で求めた C_2H_4 の二重結合回転に対するポテンシャルエネルギー曲線を示す。よく知られているように、HF 法では回転角 90° で微分不可能となるが、CASSCF 法により静的電子相関を取り込むことで滑らかになる。HFB 法は平衡構造付近では HF 解を与えるが、構造が離れるにつれて低いエネルギーを与える。 90° で滑らかな曲線になるものの、CASSCF エネルギーを大幅に下回ってしまう。これは、HFB 波動関数が粒子数演算子の固有関数になっていないという欠点によるものである。このような挙動は、HFB 波動関数に射影演算子を作用させることによって改善できることが示されている[2]。

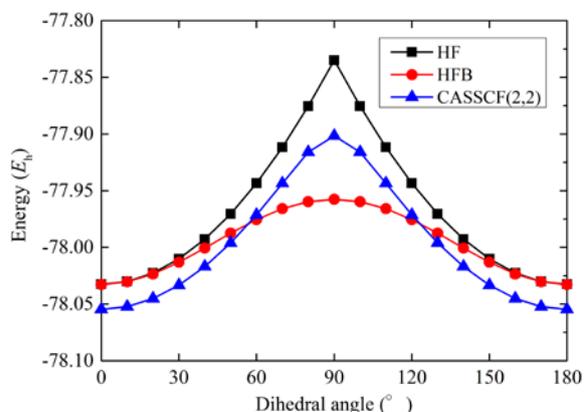


Fig. 1. Potential energy curves for C_2H_4 rotation obtained by HF, HFB, and CASSCF methods (6-311G**).

[1] M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 239 (2013) 他.

[2] G.E. Scuseria *et al.*, *J. Chem. Phys.* **135**, 124108 (2011).

エキゾチック分子系の理論化学

小柳勝彦、北幸海、山田健太、川島雪生、○立川仁典

横浜市大院 生命ナノシステム

tachi@yokohama-cu.ac.jp

【序】我々は、原子・分子に陽電子(e^+)や正ミューオン(μ^+)が束縛した、いわゆるエキゾチック系を理論化学の対象とするために、多成分系分子理論の開発を行っている[1-4]。陽電子は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子の対消滅を利用した材料評価や医療診断等、陽電子技術は幅広い分野で実用化されているが、分子レベルでの基盤情報は極めて少ない。最近 Danielson らは[5]、孤立分子の陽電子親和力(PA)を実験的に測定することに成功したものの、原子・分子への陽電子束縛機構は未だ十分に解明されていない。一方、正ミューオンは、質量は電子に比べ 200 倍以上重く(プロトンに比べ 9 倍程度軽く)、負ミューオン(μ^-)の反粒子である。そのため正ミューオンと電子の束縛状態($\mu^+e^- \equiv \text{Mu}$)は水素原子の最軽量同位体とみなすことができ、Mu を含む系ではミューオン自身の量子効果が大きな影響を与えると考えられる。そこで本講演では、このようなエキゾチック系分子に対する計算手法を紹介した後、①ニトリル化合物への陽電子親和力や②ミューオン化エチルラジカルの超微細結合定数(HFCC)といった、具体的計算結果を示したい。

【計算手法】①陽電子化合物を定量的に計算するには、異種粒子間の多体効果である陽電子-電子相関が本質的となる。そのため最も精密な第一原理手法の一つである多成分系量子モンテカルロ法[3]、および大規模 CI 計算による多成分系分子軌道法[1]を用いて、陽電子吸着能を計算した。②ミューオン化合物の計算には、電子とそれ以外の粒子間で断熱近似を採用し、量子効果および温度効果を考慮可能な *on-the-fly* 経路積分分子動力学(PIMD)法[4]を用いた。比較のため、温度効果のみを考慮した通常の *on-the-fly* MD 計算も行った。

【結果および考察】①拡散モンテカルロ法を用いて、最も単純なニトリル化合物である HCN 分子に対する陽電子親和力を計算したところ、38meV という値を得た[3]。この結果は平均場近似の 20 倍以上、さらには従来の小規模 CI 計算の 18.3meV[6]を大きく超えるものとなった。一方、 CH_3CN 分子に対して CI 計算 (6-31++G(2df,2pd)/[15s15p3d2f1g]) を実行したところ、陽電子親和力は 135meV となり、Danielson らの実験値 PA=180meV[5]の 75%を再現した。図 1 に、 CH_3CN 陽電子化合物の電子分布、陽電子分布を示す。電子分布が窒素側に偏るのに伴い、陽電子分布も窒素側に大きく偏っている。つまり陽電子の束縛機構として、親分子から生じる双極子場によって陽電子が捕獲される寄与が大きいことがわかった[7]。

②ミューオン化エチルラジカルに対し、O3LYP/6-31G(d,p)レベルでの *on-the-fly* PIMD 計算を行った。図 2 に PIMD 計算により得られたスナップショットを示す。Mu における超微細結合定数(HFCC)は 374.2 MHz となり、実験値 329.8 MHz[7]をわずかに過大評価したものの、最適化構造での 478.7 MHz よりも大きく改善された。これはミューオンの量子効果により、C-Mu 距離と CC 軸周りの二面角が大きく揺らぐためであることがわかった。

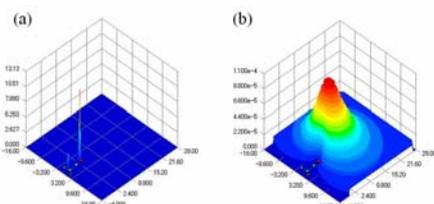


Figure 1. (a) Electronic and (b) positronic densities of $[\text{CH}_3\text{CN};e^+]$ species.

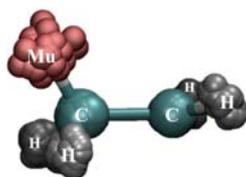


Figure 2. Schematic illustration of muonated ethyl radical.

[1] MT, et al, CPL290, 437 (1998), MT, CPL350, 269 (2001), CPL360, 494 (2002). [2] T. Udagawa MT, JCP125, 244105 (2006). [3] YK, MT, et al, JCP131, 134310 (2009). [4] M. Shiga, MT, S. Miura, CPL332, 396 (2000). KY, YK, MT, CJP, submitted (2013). [5] J. R. Danielson, et al, PRL104, 233201 (2010). [6] H. Chojnacki and K. Strasburger, MP104, 2273 (2006). [7] MT, YK, et al, PCCP13, 2701 (2011). [8] P. W. Percival, et al., CPL163 (1989).

キュミュラント変数による変分的自由エネルギー解析 2

○ 重田育照^{1,2}, 馬場剛史¹, 奥野克樹¹, 桑原弘幸¹, 中村亮太¹, 岸亮平¹, 中野雅由¹

¹ 阪大院基礎工, ²CREST JST

shigeta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

ξ を系の座標 \mathbf{x} に依存した反応座標とおくと、その反応座標に沿った自由エネルギー $A(\xi)$ は、平均力ポテンシャル (potential of mean force) と呼ばれる。逆温度 β 、ハミルトニアン H に対する $A(\xi)$ は ξ 以外の自由度に関する積分を実行することで得られる。

$$A(\xi) = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{\int \delta(\xi(\mathbf{x}) - \xi) \exp(-\beta H) d\mathbf{x}}{\int \exp(-\beta H) d\mathbf{x}}$$

この表式における自由エネルギーは、通常分子動力学 (MD) 法やモンテカルロ (MC) 法などで、 ξ を与える頻度 $P(\xi)$ を計算することで、 $A(\xi) = -\beta^{-1} \ln P(\xi)$ として得られる。しかし、反応障壁が $k_B T$ よりもはるかに高い場合には、直接的なサンプリング法を用いた場合、探索に非常に時間がかかる。これらを克服するため、メタダイナミクス法、ブルームーンアンサンブル法など、様々な手法が提案されてきた。なかでもアンブレラサンプリング法においては、 H にバイアス項 $w_i(\xi) = k(\xi - \xi_i^{\text{ref}})^2/2$ を加えることで得られる、ウィンドウ i における反応座標に沿った頻度 $P_i^b(\xi)$ を複数のウィンドウに関して計算する。結果として、バイアスの無い自由エネルギーは、 $A_i^u(\xi) = -\beta^{-1} \ln P_i^b(\xi) - w_i(\xi) - F_i$ となる。ここで、 F_i はバイアスのある状況下での自由エネルギーに対応する。頻度 $P_i^b(\xi)$ は MD 等によって数値的に得られるが、アンブレラ積分法においては平均値 $\langle \xi_i \rangle$ 、分散 $\langle \sigma_i^2 \rangle$ の正規分布を仮定すると、より簡便な表式である微分した平均力 (mean force) は以下のようなになる[1]。

$$\frac{\partial A_i(\xi)}{\partial \xi} = \frac{1}{\beta} \frac{\xi - \langle \xi_i \rangle}{\sigma_i^2} - k(\xi - \xi_i^{\text{ref}})$$

実際の自由エネルギーは、上記の微分方程式を、分布の重みを付けて積分することで計算される。

一方、キュミュラント力学[2]においては、分布 P は自由エネルギー最小化条件を用いて N 次元空間の正規分布として与えられ、デカルト座標系における平均値および分散の値が直接決定される。バイアス下での分布 P_i^b 、自由エネルギー汎関数 f_i^b は平均値 $\langle \mathbf{x} \rangle_i$ およびキュミュラント $\boldsymbol{\lambda}_i$ を用いて

$$P_i^b(\langle \mathbf{x} \rangle_i, \boldsymbol{\lambda}_i) = (2\pi)^{-N/2} \det|\boldsymbol{\lambda}_i|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle_i)^T \boldsymbol{\lambda}_i^{-1}(\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle_i)\right]$$

$$f_i^b(\langle \mathbf{x} \rangle_i, \boldsymbol{\lambda}_i) = \int d\mathbf{x} P_i^b(\langle \mathbf{x} \rangle_i, \boldsymbol{\lambda}_i) (H + w_i(\xi)) - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{x} P_i^b(\langle \mathbf{x} \rangle_i, \boldsymbol{\lambda}_i) \ln P_i^b(\langle \mathbf{x} \rangle_i, \boldsymbol{\lambda}_i)$$

となる。ここで、2次のキュミュラント $\boldsymbol{\lambda}_i$ は分散の2乗に対応している。デカルト座標系以外に関しても、平均値および分散は、得られた分布から解析的に導出、あるいは数値的に計算可能であり、本手法はアンブレラ積分法と親和性が非常に高い。MD や MC の計算は平衡化に時間がかかるが、本手法は最適化によって計算されるため時間短縮が見込まれるばかりでなく、解析的分布が求まるため、物理量の計算が非常に簡便であるといった特徴がある。具体的な計算例は当日発表する。

[References] [1] J. Kästner, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **123**, 144101 (2005). [2] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **125**, 244102 (2006); Y. Shigeta, *J. Chem. Phys.* **128**, 161103 (2008); Y. Shigeta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1323–1340(2009).

内殻・価電子軌道エネルギーを定量的に与える理論

○常田 貴夫¹, 中田 彩子²¹山梨大燃研, ²物材機構

ttsuneda@yamanashi.ac.jp

【序】長距離補正 (LC) 密度汎関数法 (DFT) [1]は, 価電子軌道エネルギーを定量的かつ包括的に再現できる唯一の理論である。占有・非占有軌道エネルギーのイオン化ポテンシャルと電子親和力の逆符号へのそれぞれの対応関係は, Janak の定理と占有数に対するエネルギー直線性定理を組み合わせるにより, 一般的な 1 電子 SCF 法について証明できる[2]。しかし, 軌道エネルギーを定量的に再現できる理論が長年存在せず, 軌道エネルギー自体を疑問視する意見すら許容されてきた。軌道エネルギーは, 量子化学の基礎をなす Kohn-Sham 方程式や Hartree-Fock 方程式など 1 電子 SCF 方程式の解であるにもかかわらずである。ようやく最近, CCSD(T)法以上のレベルのきわめて高精度な交換・相関ポテンシャルの開発により, 価電子占有軌道エネルギーの再現に成功する報告がなされた[2]が, そのような高精度ポテンシャルを使っても, 非占有軌道エネルギーは全く再現できなかった。驚くべきことに, LC-DFT は何ら付加的なプロセスなしに非占有軌道を含む価電子軌道エネルギーを定量的かつ包括的に再現できる唯一の理論であることが最近判明した[3]。しかし, 水素原子や希ガス原子の HOMO エネルギーおよび内殻軌道エネルギーについては誤差が大きく, 解決が急務であった。

本研究では, 擬スペクトル領域的自己相互作用補正(PRSIC)[4]を LC-DFT に適用することによって問題に取り組んだ。その結果, 価電子軌道エネルギーに関する精度を維持しながら, 上記の軌道エネルギーを大きく改善することに成功した。

【方法】 PRSIC では, 自己相互作用 (SI) する電子の運動エネルギー密度が Weizsäcker 運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma}^W = |\nabla \rho_{\sigma}|^2 / (8\rho_{\sigma})$ であることを利用し, それが運動エネルギー密度 τ_{σ} に占める割合 $t_{\sigma} = \tau_{\sigma}^W / \tau_{\sigma}$ ($0 \leq t_{\sigma} \leq 1$) = a で階段関数的に領域分割する関数 f_{σ} で SI 領域の交換エネルギー密度を擬スペクトル交換エネルギー密度で置換する方法である (\mathbf{P} は密度行列, χ_{σ} は原子軌道)。

$$\varepsilon_{x\sigma}^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = (1 - f_{\sigma}) \varepsilon_{x\sigma}^{\text{DFT}}(\mathbf{r}) + f_{\sigma} \varepsilon_{x\sigma}^{\text{SI}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\varepsilon_{x\sigma}^{\text{SI}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\lambda\kappa} P_{\mu\nu} P_{\lambda\kappa} \chi_{\nu\sigma}^*(\mathbf{r}) \chi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) \int \frac{\chi_{\kappa\sigma}^*(\mathbf{r}') \chi_{\mu\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (3)$$

【結果】表 1 に示すように, LC-DFT が再現できなかった水素・希ガス原子の HOMO や内殻 1s 軌道の軌道エネルギーが PRSIC で大きく改善される。その際, LC-DFT の標準的分子の価電子軌道エネルギーの高い再現性は維持または改善される。詳細は当日発表する。

表 1. 各種軌道エネルギー計算値の平均絶対誤差の比較。

Method	HOMO (H & rare gas atoms)	LUMO (H & rare gas atoms)	Core 1s (2nd row atoms)	Core 1s (3rd row atoms)	HOMO (typical)	LUMO (typical)
HF	1.63	0.04	18.76	30.29	1.80	0.27
HF+OP	1.36	0.25	16.59	29.99	1.56	0.28
BOP	7.30	1.60	26.77	69.11	4.59	1.83
B3LYP	5.50	1.34	17.83	49.38	3.37	1.41
LC-BOP	2.69	0.29	21.54	63.90	0.84	0.14
LC-PR-BOP	0.88	0.29	1.98	8.39	0.47	0.17

[1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **115**, 3540, 2001; Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, J. Chem. Phys., **120**, 8425, 2004.

[2] 常田貴夫 「密度汎関数法の基礎」(講談社).

[3] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **133**, 174101, 2010.

[4] A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Phys. Chem. A, **114**, 8521, 2010.

2 L15

水クラスター-(H₂O)_n (n≤16)の水素結合ネットワーク内の

水分子のタイプと分散項・電荷移動項の相関

○岩田末廣^{1,2}

¹慶応大理工, ²豊田理研

iwasuehiro@google.com

分子間相互作用を研究する手段として局所射影分子軌道を使った摂動法(LPMO PT)を開発してきた。一電子励起は3次まで、二電子励起は分散項型励起は2次まで取り入れた”LPMO 3SPT+Dispersion”近似を各種分子クラスターに適用し、参考計算と比較しつつ、クラスターの化学を研究してきた(Iwata, PCCP **2012**, 14, 7787)。この方法では、結合エネルギーは $E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO+3SPT+Disp}} = (E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}} + E^{2\&3\text{SPT}}) + E^{\text{DispDPT}}$ と書け、 $E^{2\&3\text{SPT}} \approx E_{\text{CT}}$ である。また、 E_{CT} と E_{Disp} 項は分子対毎の和に分解されている。表は n=6, 11, 16 の異性体の相対エネルギーの比較と本方法で計算した成分である。図では n=16 の異性体中の水素結合対ごとの E_{CT} (上の数字) と E_{Disp} (下の数字) を記入している。 $E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO+3SPT+Disp}}$ は全般的に MP2, CCSD(T) と良く一致している。6 量

体の MP2, CCSD(T) は aug-cc-VdZ の値だがこれには HF エネルギー項に BSSE (Basis set superposition error) が含まれている。MP2 の () 中は CBS に外挿された値であり、その差は主に HF エネルギーの BSSE である。BSSE のない CBS とはいっそう良く一致する。11 量体については、MP2 と CCSD(T) を新たに RCCS の SGI U1000 で、aug-cc-pVDZ で計算した。[] 中では、 $E^{\text{LPMO}} + E^{2\&3\text{SPT}}$ と $E_{\text{supermol}}^{\text{HF}} / \text{aug-cc-pVTZ}$ の差から見積もった BSSE の補正を加えた値である。11 量体に対する計算量は、CCSD(T) には 240core 2346h cput であったが、LPMO PT では 8core 3h50m であった。16 量体の MP2, CCSD(T) は Xantheas らが aug-cc-pVTZ で計算した値であり、HF 部分の BSSE は小さい。この場合も LPMO PT の結果と良く一致している分散項の適切な計算の必要性を示している。図にあるように、各対毎に E_{CT} と E_{Disp} 項 はほぼ同程度の値を持っている。そのため、異性体 4444-a と 4444-b ではこれらの値の差はそれほど大きくはないが、4444-a がより安定になっている。この違いはクラスターの屋根と底の部分の 4 員環の水素結合差の向きの位相の違いに起因する静電・誘起項に由来する。

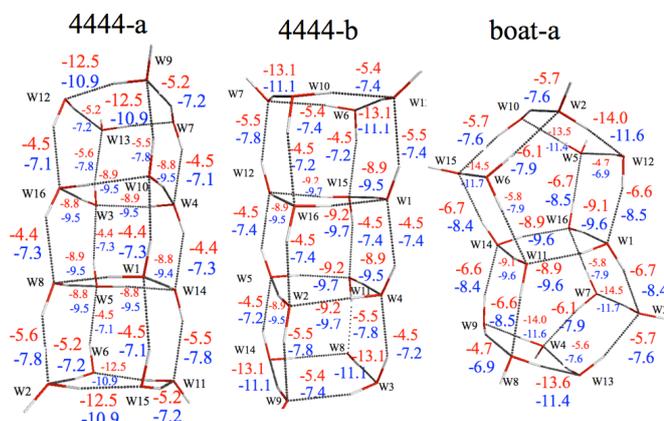


Table 1: The relative energies and the energy components (/kJ mol⁻¹) of isomers of (H₂O)₆, (H₂O)₁₁ and (H₂O)₁₆

isomers	MP2	CCSD(T)	$E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}} + E_{\text{CT}} + E_{\text{Disp}}$	E_{Disp}	E_{CT}	$E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}}$
(H ₂ O) ₆						
prism	0.0(0.0 ^a)	0.0	0.0	-73.4	-56.7	-59.1
cage	1.1(0.3)	1.9	0.9	-73.7	-59.0	-55.6
book	3.1(1.0)	4.8	1.9	-69.2	-62.7	-55.4
cyclic	8.6(4.2)	11.3	3.5	-64.0	-63.5	-58.1
(H ₂ O) ₁₁						
X434	0.0[0.0 ^b]	0.0[0.0 ^c]	0.0	-166.7	-147.6	-103.8
X443	1.6[1.8]	1.3[1.5]	-2.1	-167.9	-140.7	-111.6
X515	1.3[-0.5]	2.6[0.8]	-1.4	-164.0	-149.4	-106.0
P3189	2.6[2.9]	2.7[3.1]	5.9	-165.6	-139.5	-107.1
X551	2.6[0.2]	3.9[1.5]	-2.9	-164.1	-147.9	-109.0
P1226	3.6[2.6]	4.8[3.8]	6.7	-164.1	-146.2	-101.1
P2476	6.0[5.5]	6.7[6.2]	10.6	-163.1	-142.5	-101.9
X4412	6.1 [4.3]	6.9[5.1]	-0.7	-164.7	-142.8	-111.3
P4205	7.5[7.6]	7.1[7.6]	9.2	-163.8	-137.2	-106.4
P2877	7.2[8.9]	7.3[8.5]	10.7	-168.0	-135.3	-105.6
(H ₂ O) ₁₆						
4444-a	0.0 ^d	0.0 ^d	0.0	-264.6	-207.1	-192.4
boat-a	-1.6	1.1	2.3	-258.4	-223.1	-180.3
boat-b	-0.9	1.8	2.6	-257.9	-222.5	-181.0
antiboat	-0.2	2.1	1.5	-256.8	-219.5	-186.4
4444-b	1.9	2.3	2.8	-268.7	-211.6	-181.0

Most of the geometries and the relative energies by MP2 and CCSD(T) are the reported ones by Xantheas and his coworkers.

接着の分子理論

○吉澤 一成, 瀬本 貴之, 辻 雄太

九大先導研

kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

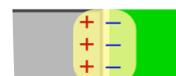
< 緒言 >

接着現象の解明は、理論的にも応用的にも極めて興味深い研究課題である[1,2]。接着の起源として、これまでに機械的結合、静電気力、化学結合力、分子拡散などが提案されている。しかしながら、表面粗さと接着強度の関係、導電性表面の接着などはこれらの説からは説明できない。接着に関する実験例は膨大であるが、接着現象はもともと量子力学的考察によって明らかにされなければならない。我々は量子化学計算により、アルミニウムとエポキシ樹脂との接着について解析し、その起源が水素結合に由来することを明らかにしている[3-6]。アルミニウムなどの金属表面は、空気中の水分子を吸着して表面に水酸基や水分子の層を形成している。これらは接着界面での相互作用、特に水素結合に影響を与える。本研究では、アルミニウムとエポキシ樹脂界面の接着強度を量子化学計算によって評価し、表面に吸着された水分子の層が接着機構や接着力に影響することを明らかにした。

機械的結合



静電気力



化学結合力



分子拡散



分子間力による結合

図1 接着のさまざまな起源

< 計算方法 >

アルミニウム表面とエポキシ樹脂からなる接着モデルの構造を量子化学計算プログラムCASTEPを用いて最適化した。アルミニウム表面モデルとして、ヒドロキシル化された γ -アルミナ(001)面を用いた。アルミニウム表面のモデルには、水分子層を含むものと含まないものをそれぞれ用いた。計算にはGGA-PBE法を用い、系には周期境界条件を適応した。接着剤分子を最適構造の位置から表面に対して垂直方向に引き離していき、変位 Δr に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットをポテンシャル曲線に近似し、その微分から接着力-距離曲線を得た。

< 結果及び考察 >

得られたポテンシャル曲線の勾配から推定した接着力は、実験結果と大きく矛盾しないことが分かった。エポキシ樹脂のヒドロキシル基とアルミニウム表面上に存在するヒドロキシル基が水素結合を形成していることが明らかとなった。水分子層を含むモデルでは、水分子を介した水素結合ネットワークの形成が確認された。金属表面の吸着水の存在により、多くの水素結合が形成され、より安定な接着界面が形成される。吸着水を含む場合と含まない場合の界面構造を考察した。最大接着力には大きな差はみられなかったが、接着界面に水分子層を含むことで、接着力のピークが長距離方向へとシフトした。これは、水素結合ネットワークの破壊による不安定化が、水分子の再配列によって緩和されるためであると考えられる[2-6]。

< 参考文献 >

- [1] Kinloch, A. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2141.
- [2] 竹本喜一, 三刀基郷 (1997) 「接着の科学」 講談社.
- [3] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集, **68**, 72 (2011).
- [4] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [5] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, **48** 144, (2012).
- [6] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Bull. Chem. Soc.* **2012**, *85*, 672.