

分子動力学法による Ferredoxin-NADP⁺-Reductase の変異体構造解析

○菅野 龍馬, 井田 朋智, 瀬尾 悌介, 水野 元博

金沢大院自然

kannoaspect04@yahoo.co.jp

【序論】近年、光合成反応は環境負荷が小さく、エネルギー貯蔵が行える観点から注目されており、光合成に寄与する酵素の変異耐性などの研究が盛んに行われている。

Ferredoxin-NADP⁺-Reductase(EC.1.18.1.2, FNR)は微生物、植物などに存在し、自然界に広く分布する多様な生物の酸化還元代謝に関与する酵素である。その中でも特に、緑色植物やシアノバクテリアに見られるフェレドキシンを介した NADP の酸化還元反応は、非循環型光合成反応において重要な役割を果たしており、FNR に関する知見が様々な分野において報告されている。X 線構造解析により、FNR の補酵素である Flavin Adenine Dinucleotide(FAD)のイソアロキサジン環の *si* 面と *re* 面、双方に位置する Tyrosine(TYR)が生物種に関係なく共通する構造であり、2つの TYR が FAD のドメインとなることが報告されている(Fig.2)[1]。特に、*si* 面の TYR と FAD のイソアロキサジン環の距離や環の傾きが、特異的な配置を取るにも関わらず、異なる起源でも共通して見られる構造であることから、FNR において重要な因子であると考えられている。また、この2つの TYR に対する変異体導入実験より、*si* 面の TYR が酵素活性に、*re* 面の TYR が変性温度に寄与するのではないかと報告されている[2][3]。本研究では、分子動力学(MD)法を用いることによって、X 線構造解析からは得られない *in vitro* な条件下における Wild Type 及び変異体 FNR の構造解析を行うことで、Wild Type の局所構造の挙動及び、FAD 周辺の構造の安定因子を解明することを目的とする。また、変異体と Wild Type の動的構造を比較することにより、変異体導入が FNR に与える影響を明らかにする。

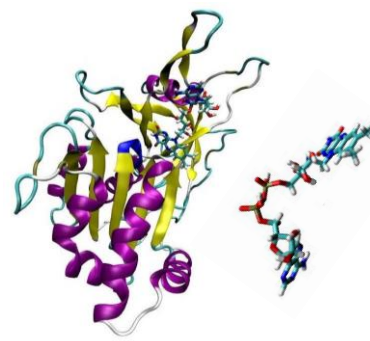


Fig. 1 FNR 全体構造(左) 補酵素 FAD(右)

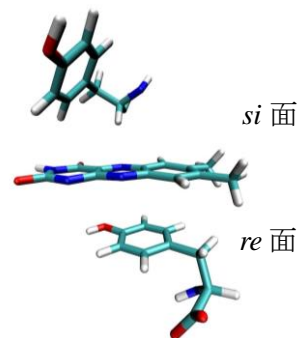


Fig. 2 ドメイン TYR

【計算方法】 MD 計算の初期構造として Wild Type Pea-FNR 1 ユニットの X 線構造解析結果を用い、溶媒に TIP3P 水分子を用いた。変異体 FNR の初期構造は、Wild Type の X 線構造より Amber tool を用いて作成した。基質である FAD の電荷計算には Hartree-Fock/6-31* を選択し、Gaussian 09 にて行った。また、MD 計算には Amber 12 を用い、力場は leaprc.ff12SB 及び leaprc.gaff とした。まず、NPT アンサンブル条件下において、時間刻み 2fs で 2,500,000 Steps アニミングを行った後、NVT アンサンブルにて構造データをサンプリングした。Wild Type 及び変異体の FNR に関する静的・動的構造解析の詳細な結果はポスターにて報告する。

【参考文献】

- [1] Arakaki, A.K., Ceccarelli, E.A., and Carrillo, N.(1997) *FADEB J.* 11, 133-140
 [2] Arakaki, A.K., Orellano, E.G., Calcaterra, N.B., (2001) *J. Biol. Chem* 276, 44419-44426
 [3] Nora, B.C., Guillermo, A.P., Elena, G.O., Eduardo, A.C.,(1995) *Biochemistry* 34, 12842-12848

メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された Ru 錯体の電子状態解析

(豊田中研¹, ACT-C²) ○白井聡一^{1,2}, 前川佳史^{1,2}, 後藤康友^{1,2}, 稲垣伸二^{1,2}

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】 メソ細孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) は規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規な材料である。このうち、金属配位子を有機基とする PMO[1,2] は、細孔表面における錯形成により多様な物性を付与でき、細孔構造との組み合わせによる新奇な機能の発現が期待されている。そのような PMO の一種である、フェニルピリジン系を有機基とする PMO (PPy-PMO) [1] の細孔表面に Ru 錯体を形成した Ru-PPy-PMO は、水素生成光触媒系の光増感剤として機能しうることが実験的に見出された (Fig. 1(a))。興味深いことに、その水素生成反応の活性には波長依存性があり、550 nm では水素が生成せず、500 nm では反応量子収率が 0.11% であるのに対し、435 nm 励起では 0.81% と高かった。一方、細孔表面 Ru 錯体のモデルである Ru(BPy)₂SiPPy (Fig. 1(b)) を用いた均一系 (溶液中) の反応ではいずれの波長でも水素が生成しなかったことから、Ru-PPy-PMO の特異な分子構造が反応に関与している可能性が示唆された。本研究では、この特異な波長依存性および触媒活性発現の機構解明の一環として、Ru 錯体の励起状態を理論的に解析したので報告する。

【方法】 B3LYP を用い、Ru(BPy)₂SiPPy の分子構造を最適化した。次に、得られた構造について TD-B3LYP を用い、25 個の励起状態を計算した。基底関数系として Lan12dz を用いた。

【結果】 計算結果より構成した理論スペクトル (Fig. 2(a)) には、5 つの明確なピークが現れた。一方、実験的に測定された Ru-PPy-PMO の吸収スペクトル (Fig. 2(b)) では、同波長域に 4 つのピークが見られた。波長が近いピーク D, E の融合を仮定すると、理論スペクトルは実験と定性的に整合しうる。ピーク波長との対応より、水素生成光触媒反応に用いられた波長 550, 500, 435 nm はそれぞれピーク A, B, C に対応すると考えられる。これらのピークは、それぞれ励起状態 S₅, S₆, S₁₃ に由来する。そこで、これらの励起状態の主配置を解析した結果 (Fig. 3)、S₅, S₆ は典型的な MLCT 型励起であるのに対し、S₁₃ には MLCT に加え、SiPPy から (BPy)₂ への LLCT 型励起が支配的に寄与しており、定性的に異なる励起状態であることが示唆された。すなわち、このような励起状態の性質 (LLCT 性) と Ru-PPy-PMO の特異な分子構造 (フェニルピリジン基の規則的配列) の両方の関与により、触媒活性とその波長依存性が現れるものと推測される。その他の結果は当日発表する。

[1] Waki, M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11667.

[2] Waki, M. et al. *Chem. -Eur. J.* **2012**, 18, 1992.

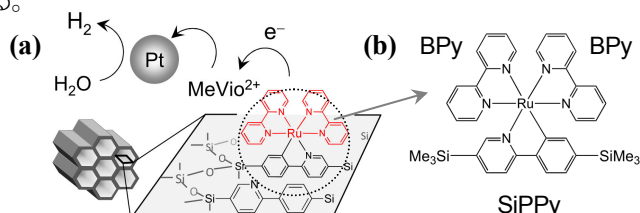


Fig. 1 (a) Schematic image of H₂ evolution using Ru-PPy-PMO and (b) Ru(BPy)₂SiPPy

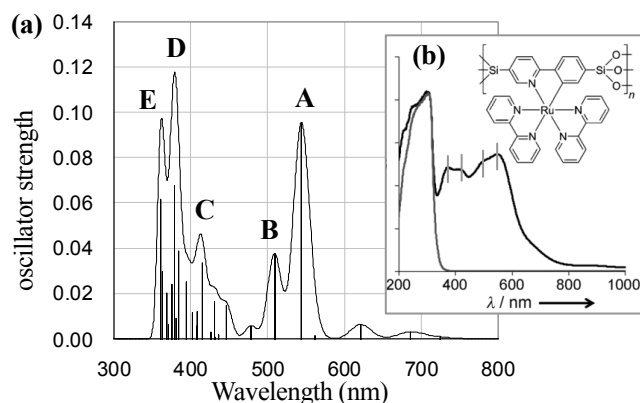


Fig. 2 (a) Theoretical absorption spectrum of Ru(BPy)₂SiPPy and (b) experimental absorption spectrum of Ru-PPy-PMO [1].

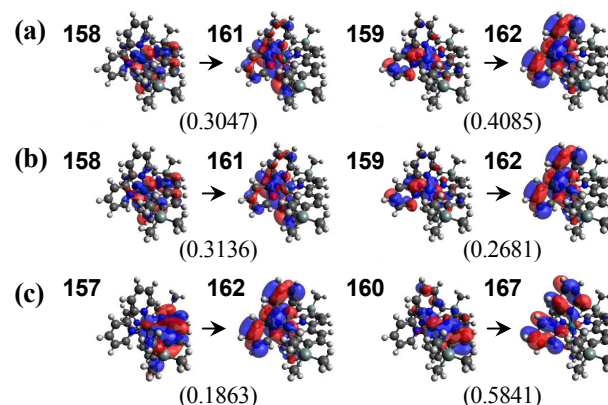


Fig. 3 Main configurations of (a) S₅, (b) S₆ and (c) S₁₃. Weights are in parenthesis.

Double-QM/MM Method and its Application to Donor-Acceptor Electron Transfer in Solution

Zdenek Futera^{1,2}, 袖山 慶太郎^{2,3} 館山 佳尚^{2,3,4}

¹慶大理工, ²物材機構 MANA, ³京大 ESICB, ⁴JST さきがけ

FUTERA.Zdenek@nims.go.jp

Electron transfer (ET) reactions play important role in such processes as catalysis, corrosion or photosynthesis and their proper knowledge is desirable for construction of fuel cells or solar cells. Marcus theory provides basic theoretical background for description of ET reactions. In this theory, free energy surface of electron donor and acceptor is regarded as parabolic (Fig. 1) and free energy barrier of the reaction ΔA^\ddagger can be expressed analytically as a function of redox potential ΔA and reorganization energy λ . Height of this barrier influences directly kinetics of the reaction as can be seen from expression for rate constant (Eq. 1). The rate constant is also modulated by electronic coupling element V_{DA} that is a measure of overlap between donor and acceptor electronic states.

$$k(T) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{DA}|^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta A)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (1) \quad \lambda(R_{DA}) = \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{R_{DA}}\right) (\Delta q)^2 \quad (2)$$

Naturally, the ET kinetics is dependent on distance between donor and acceptor. While the electronic coupling is decaying with increasing separation distance the reorganization energy, which characterizes response of surrounding solvent to change of charge, is increasing to dilute limit (Eq. 2). In this work we are presenting double-QM/MM computational technique that can be used for exploration of ET processes and their distance dependence.

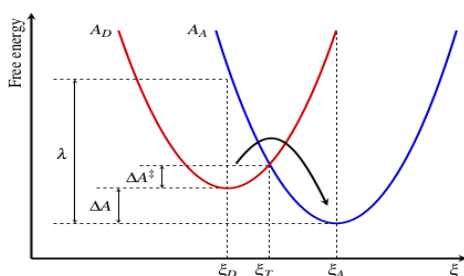


Figure 1: Schematic picture of Marcus parabolas with marked redox potential ΔA , reorganization energy λ and activation barrier ΔA^\ddagger .

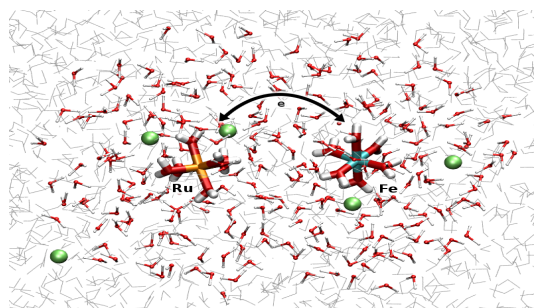


Figure 2: Double-QM/MM model for $\text{Ru}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ru}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ electron transfer reaction simulated in explicit water solution.

Accurate description and quantitative characterization of ET reactions is challenging from computational point of view because it is difficult to control charge redistribution in DFT framework. Therefore we introduce double-QM/MM technique implemented in our new software where QM calculation of donor and acceptor is separated and thus their charge and spin multiplicity can be easily controlled. Performance of this approach is demonstrated on model $\text{Ru}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ru}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ reaction simulated in explicit water box. The metal cations together with their first hydration shells consisting of 6 nearest water molecules are treated by DFT using hybrid B3LYP functional. Both ΔA and λ are evaluated using MD sampling techniques. Distance dependence of reorganization energy consistent with Eq. 2 was observed while the redox potential is practically not varying with distance. Electronic coupling was also evaluated in two-state approximation between HOMO of donor and LUMO of acceptor.

2P04

非直交基底による多電子状態計算手法の開発

後藤 英和

阪大院工

goto@prec.eng.osaka-u.ac.jp

非直交スレーター行列式(SD)による基底セットを効率的に作成しつつ、初期波動関数を厳密解に収束させてゆく方法の開発を目指している[1-6]。非直交基底を用いることで、配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法よりも劇的に少ない数の SD で基底状態を表現できることがわかっている [7-10]。これまでに、1 電子波動関数に線形独立な複数の修正関数を加え、その重み係数を変分原理に基づいて決定する操作を繰り返す方法を提案し、計算コードの作成、改良を行ってきた (図 1)。少数電子系においては、滑らかに厳密解に収束すること、系の大きさに対するスレーター行列式数の増加率が緩やかであるなどの特徴を明らかにしてきた。今回、HF、CH₄、H₂O などの分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算を行い、収束性と計算精度について検討した結果、原子間距離の大きい領域においても、相関エネルギーの 99% 以上を 100 個以下のスレーター行列式で計算することが可能であった (図 2 参照)。また、計算コストの大きいハミルトニアン行列要素の更新方法などに改良を加え、収束特性や計算時間の評価を行った。

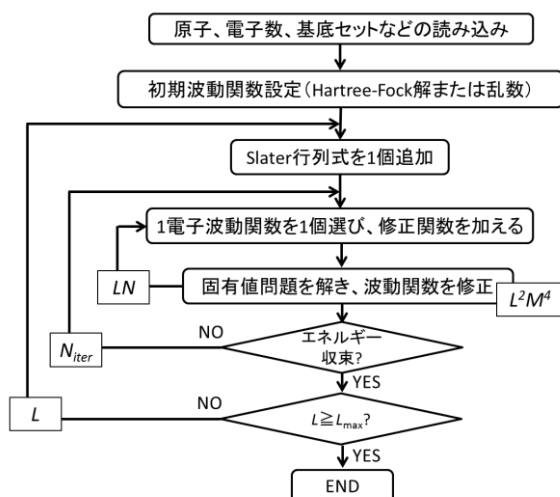


図 1 計算の流れと主な計算コスト
 N : 電子数 L : SD の数 M : 基底関数の数
 N_{iter} : 更新数

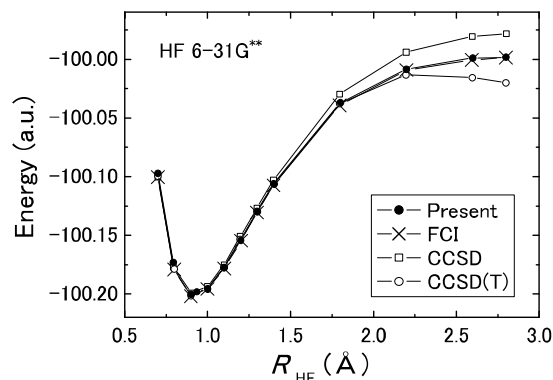


図 2 HF 分子のポテンシャル曲線
 修正関数の数: $N_c=6$ 基底関数: 6-31G**

参考文献

- [1] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064231 (2009)
- [2] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 2576 (2009)
- [3] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 2997 (2011)
- [4] A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter 23, 434001 (2011)
- [5] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, Curr. Appl. Phys., 12, S96-S99 (2012)
- [6] H. Goto, M. Kojo, A. Sasaki and K. Hirose, Nanoscale Research Letters (2013) accepted.
- [7] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 80, 417 (1988)
- [8] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., 89, 176803 (2002)
- [9] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2287 (2001)
- [10] 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊、固体物理、39, 1 (2004)

第一原理分子動力学計算による

リチウムイオン二次電池電解液及び添加剤の分解反応解析

○後瀧 敬介¹, 袖山 慶太郎^{2,3}, 奥野 幸洋¹, 館山 佳尚^{2,3,4}¹富士フイルム株式会社, ²京都大 触媒・電池ユニット, ³物質・材料研究機構 MANA, ⁴JST さきがけ

keisuke_ushirogata@fujifilm.co.jp

【緒言】 リチウムイオン二次電池では、初回充電時に電解液の還元分解が起こることにより負極表面に不動態皮膜 (SEI) が形成される。この SEI は Li イオン導電性を持つ一方で電子導電性を持たないため電解液の還元分解を抑制し、リチウムイオン二次電池は安定したサイクル特性を示すようになる。このため SEI 形成反応の制御は電池特性の向上に不可欠である。電池特性向上にはビニレンカーボネート (VC、図 1) の電解質への添加が有効であることが知られており、その役割解明のため代表的な電解液であるエチレンカーボネート (EC、図 1) とともに分子レベルでの還元分解反応シミュレーションが実施されてきた [1-2]。しかしこれらは、クラスターモデルによる計算で顕な溶媒を取り扱わないものや、顕に溶媒を取り扱ったとしても反応の活性化障壁は取り扱われていないものであった。そこで本研究では、Blue-Moon 法を用いた第一原理分子動力学計算により、顕に溶媒のダイナミクスを考慮し反応の自由エネルギーに基づく反応解析を行い、VC と EC の還元反応の初期過程を明らかにすることを目的とする。

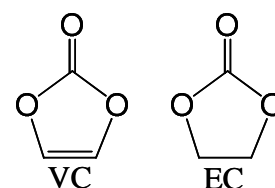


図 1 VC/EC の分子構造

【計算方法】 CPMD を用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。計算では、周期的境界条件を課し、 15.24 \AA^3 の立方体のユニットセルを用い、分子数は実験値の EC の密度 1.32 g/cm^3 に一致するように調整した。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には PBE を用いた。平面波のエネルギーカットオフは 90 Ry に設定した。分子動力学計算については Nose thermostat を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った。反応過程の自由エネルギー変化は Blue-Moon サンプルングで評価した。

【結果】 VC および EC の 1 電子還元分解反応についてその活性化障壁と安定化エネルギーを計算した。その一例として、VC の 1 電子還元分解反応のエネルギーダイアグラムを図 2 に示す。クラスターモデルを用いた文献[1]で検討されている (1) の反応経路よりも (2) の CO が脱離・生成する反応経路の方が、活性化障壁が小さく、反応エネルギーも大きいことが分かった。1 電子還元分解により VC からは CO、EC からは開環ラジカルが 5 kcal/mol 程度の活性化障壁と 20 kcal/mol 程度の反応エネルギーで生成することが分かった。

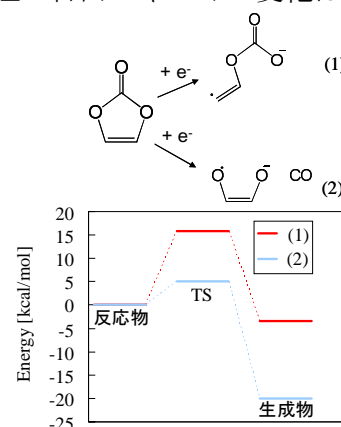


図 2 VC の 1 電子還元分解

[1] Wang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4408 (2002).[2] K. Leung and J. L. Budzien, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6583 (2010).

2P06

ニュートリノ質量パラメータは分子を使った分光実験で決定可能か？

Molecular iodine for neutrino mass spectroscopy: ab initio calculation of spectral rate

○田代 基慶¹, 江原 正博¹, 久間 晋², 宮本 祐樹³,
笹尾 登², 植竹 智⁴, 吉村太彦⁴

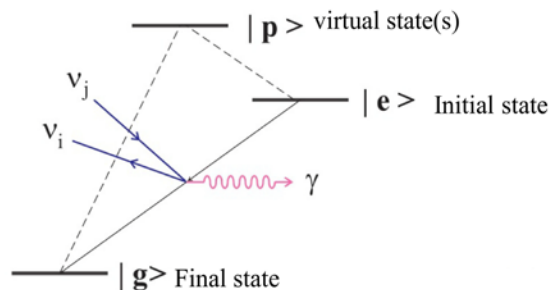
¹分子研, ²岡山大極限量子, ³岡山大自然, ⁴岡山大理

tashiro.motomichi@gmail.com

この世界の物質は素粒子から構成されているが、その内訳として荷電レプトン(電子・ミューオンなど)、ニュートリノ、クォーク(陽子・中性子などハドロンの構成要素)が知られている。他にも、これらの素粒子同士の相互作用を媒介するゲージ粒子として、光子・ウィークボゾン・グルーオンなどが存在する。これらの素粒子の質量や電荷、相互作用の様式などの基本的情報は、この世界の成り立ちや、初期から現在までの宇宙・銀河・恒星の進化などを理解する上で欠かせない知識であり、これまでの実験・理論的努力によって多くの事柄が明らかにされてきた。

ニュートリノは上で挙げた素粒子の1つであり、“弱い相互作用”のみを通じて他の物質と相互作用を行う。最近のニュートリノ振動実験などにより、ニュートリノは有限の質量を持つことが明らかにされたものの、未だ決定されていない基礎的なパラメータ(絶対質量, Dirac/Majorana の区別など)が幾つか残されている。

最近、原子・分子を用いる精密分光実験でこれらのパラメータを決定できる可能性が議論されている(Fukumi et. al, Prog. Theor. Exp. Phys. 04D002 (2012)など)。基本的な原理は以下の図に示す通りであり、光子が1つとニュートリノ対が原子・分子の励起状態から放出される過程を利用する。今回我々は、ヨウ素分子をターゲットとした場合に得られる観測量を調べるため、電子状態計算・量子波束計算等を用いて理論的なスペクトルを計算した。また、他の分子との比較を通じて、分子質量依存性なども計算している。具体的な結果などは当日の発表で議論する予定である。



上記過程のamplitude

$$\mathcal{M} = G_F \vec{E} \cdot \left(\sum_p \frac{\langle g|\vec{d}|p\rangle \langle p|\vec{S}|e\rangle}{\epsilon_{pg} - \omega} + \sum_q \frac{\langle g|\vec{S}|q\rangle \langle q|\vec{d}|e\rangle}{\epsilon_{qg} - \omega} \right) \cdot \sum_{ij} a_{ij} \nu_j^\dagger \bar{\sigma}_i \nu_i,$$

$$a_{ij} = U_{ei}^* U_{ej} - \frac{1}{2} \delta_{ij},$$

ニュートリノ波動関数

分子動力学計算を用いた胸腺細胞の癌化に伴う細胞膜物性変化の起源の解明

○柴山 総一郎、安藤 嘉倫、岡崎 進

名大院工

shibayama.souichirou@e.mbox.nagoya-u.ac.jp

【序論】 これまでに、マウス胸腺細胞およびその癌化細胞の細胞膜について細胞膜物性の違いが蛍光偏光実験により報告がされている^{[1],[2]}。しかし、蛍光偏光解消実験により得られた知見は、蛍光プローブ分子の配向およびダイナミクスを反映した間接的なものにすぎなかった。それをうけて当研究グループでは分子動力学 (MD) 計算により、これら細胞膜の構造および膜中における脂質分子のダイナミクスの詳細を明らかにしてきた^[3]。さらなる興味は、脂質組成変化にあいまって細胞膜物性変化が生じる起源である。本研究では、正常および癌化細胞膜物性を決定づけている因子は (1) コレステロールとリン脂質のモル比、(2) リン脂質アシル鎖を構成する不飽和脂肪酸鎖の割合、であるという仮説を立て、グリセロリン脂質の一種であるホスファチジルコリンおよびコレステロールのみから成るモデル脂質二重層膜を正常および癌化細胞膜それぞれについて構築した。それらモデル膜に対して行った MD 計算結果と、先行 MD 計算結果^[3]とを比較することにより、上記仮説を検証することを目的とする。

【計算方法】 脂質分子のポテンシャルモデルには CHARMM36、水分子には TIP3P を用いた。LJ 相互作用は 12 Å カットオフした。静電相互作用は particle mesh Ewald 法により計算した。表 1 に示す組成の 2 種のモデル膜について、温度 310.15 K、静水圧 1 atm となるよう制御しつつ、160 ns の MD 計算を行った。MD 計算は、汎用ソフト modylas を用いた。

【結果】 本計算において膜面積は癌化モデル膜において正常膜モデルよりも 24 % 増大した。膜面積のゆらぎから求まる等温面積圧縮率についても癌化モデル膜の方が 19 % 大きくなった。すなわち、正常モデル膜に比べ癌化モデル膜はより側方向に広がった柔らかい構造をとっている。膜を二次元流体にみたてて算出した脂質分子重心についての側方向動径分布関数は、正常モデル膜において 3 つの鋭いピークが見られたのに対して、癌化モデル膜ではなだらかなピークがより遠い位置に 1 つのみ見られた。リン脂質アシル鎖尾部の C-H ベクトルオーダーパラメータは、単層膜中央部において最大となり、その値は癌化モデル膜でより小さくなった。一方脂質分子重心の側方自己拡散係数は、癌化モデル膜中において約 2 倍大きい。また、コレステロール分子配向の分子長軸まわりの回転運動による緩和は癌化モデル膜の方でより速い。すなわち、側方拡散、分子の回転運動の 2 つの観点からみて、ともに癌化モデル膜の流動性がより大きい。これらの解析結果は、先行の MD 計算^[3]から得られた結果と、定性的かつ定量的に一致していた。したがって、細胞の癌化に伴う細胞膜の物性変化は、コレステロールの含有割合およびリン脂質脂肪酸鎖の不飽和脂肪酸鎖の割合に起因すると結論づけることができる。

表 1 モデル膜の脂質組成

※全リン脂質種合計

		CH/PC モル比	リン脂質脂肪酸割合 / mol%			脂質分子数 (単層あたり)		
			飽和	1 価不飽和	多価不飽和	CHLS	DPPC	POPC
本計算	正常膜	0.73	66.2	33.8	0	27	12	25
	癌化膜	0.31	50	50	0	15	0	49
先行計算 ^[3]	正常膜	0.73	62.3	14.5	23.2	27		37 (※)
	癌化膜	0.33	45.3	20	34.7	15		49 (※)

【参考文献】

- [1] K. Koizumi et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **649**, 393 (1981)
 [2] W. J. van Blitterswijk et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **688**, 495 (1982)
 [3] Y. Andoh et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1828**, 1259 (2013)

超並列量子化学計算プログラムの開発

○石村 和也

(分子研 計算分子科学研究拠点(TCCI))

ishimura@ims.ac.jp

【はじめに】オープンソースの量子化学超並列計算プログラム開発を 2012 年 4 月から本格的に始めた。京コンピュータでの高い並列性能及び実行性能の達成だけでなく、2 電子積分など計算の一部を抜き出せる構造にして、他の研究者の容易な利用も考慮に入れた開発を行っている。

【方法】これまでに開発した 2 電子積分計算アルゴリズムと Hartree-Fock 計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズム、京での開発経験などを基に、設計段階から性能及び使いやすさを考慮に入れた開発を行っている。よく使われる計算ルーチンは簡単に抜き出せる構造にしており、例えば 1,2 電子積分計算ルーチンは、座標、基底関数、積分値を引数でのみデータの受け渡しを行い、行列演算の数学ライブラリと同じように使うことができる。ブラックボックス化により様々な計算方法の開発コストを減らし、さらにエネルギー微分計算への拡張も容易になる。また、巨大分子もしくは重原子を含む分子に対応できるよう、積分計算での Chebyshev 展開次数を上げ、有効桁数の向上も行っている。MP2 計算では高い実行性能を達成するため、すべての中間データをメモリ上に分散保存し、行列演算ライブラリを多用するアルゴリズムにしている。

【結果】Xeon(2.53GHz, 12CPU コア)マシン 1 ノードを用いて、GAMESS と本プログラムの比較を Taxol 分子($C_{47}H_{51}NO_{14}$)の Hartree-Fock 計算で行った(Table 1)。本プログラムでは、微分計算でも積分計算ルーチンを再利用できるようにするため SP シェル(L シェル)を S と P 別々に扱っており、6-31G(d)基底関数を利用した場合、計算時間は GAMESS に比べ約 5%の減少であるが、SP シェル型ではない cc-pVDZ 基底では約 4 割削減できている。

京コンピュータを用いて、 $C_{150}H_{30}$ 分子(cc-pVDZ 基底, 2250 基底)の Hartree-Fock 計算の並列性能を測定したところ、Fig.1 に示すように計算全体の並列加速率は 16384CPU コアで 10881 倍(並列化効率 66%)、対角化を除いた計算での加速率は 13937 倍(85%)であった。対角化計算時間の占める割合は、2048 コアで 5%、16384 コアで 38%であった。分子研 FX10 64 ノード(1024CPU コア)を用いた $C_{96}H_{24}$ (6-31G(d), 1392 基底)の MP2 エネルギー計算時間は 225.6 秒、実行性能は 12.3%であった。

プログラムの構成、積分ルーチンのインターフェイスなどは当日詳細に説明する。

Table 1 Taxol 分子の Hartree-Fock 計算時間 (sec)

基底関数	GAMESS	本プログラム
6-31G(d) (1032 基底)	706.4	666.6
cc-pVDZ (1185 基底)	2279.9	1434.3

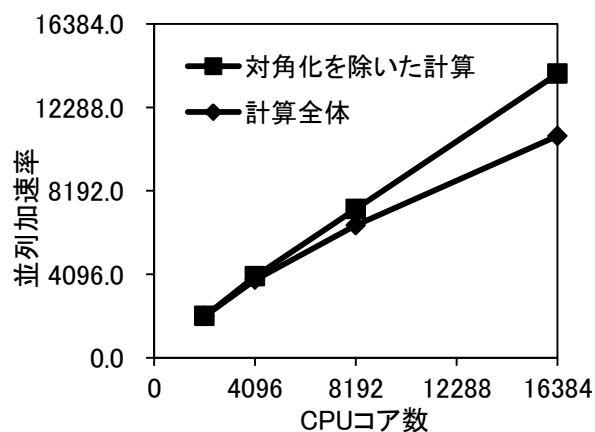


Fig. 1 $C_{150}H_{30}$ の Hartree-Fock 計算並列加速率

OLED に用いられる白金錯体の燐光過程に関する理論的研究

○小関 史朗, 鍵田 侑希, 麻田 俊雄

阪府大院理

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序】

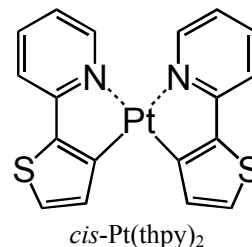
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料のアイデアを探索している。イリジウム錯体に関する一連の計算結果は既に報告した（文献1）。本報告では、白金錯体に関する考察の結果を報告する。

【計算方法】

前報告までは、基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数法（B3LYP/SBKJC+p）により最適化したものを用いた。しかしながら、白金錯体については実験結果と必ずしも一致しない結果が得られており、再検討を要する。それゆえ、本報告では、最小の MCSCF 法による最適化構造を用いて考察を進めることにした。スピン軌道相互作用行列要素の計算には、MCSCF 軌道を用いて構築した Second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を用いて Spin-mixed (SM) 状態を求めた。なお、ECP 基底関数を用いたため、スピン軌道相互作用の見積もりには Breit-Pauli Hamiltonian の一電子近似を用いた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルの波長と強度を予測した。すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS（文献2）を用いて実行した。

【結果と考察】

親分子 Pt(thpy)₂ およびその同族体 Pd(thpy)₂ に関する燐光過程の理論研究については既に報告した（文献3）。その結果をもとに、1) acac 配位子の効果、2) acac 配位子への MeO 基導入の効果、3) thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果および 4) ppy 配位子導入の効果について研究を行ってきた（文献4）。これまでのところ、イリジウム錯体の研究（文献1）に比べると、白金錯体に関する観測結果を理論的に解釈することには必ずしも成功していない（文献4）。今までは、最低三重項状態に対して (u)DFT (B3LYP/SBKJC+p) 最適化構造を用いて燐光過程を追いかけてきたが、本報告では最小の MCSCF 法を用いて最低三重項状態の最適化構造を求め、燐光過程を解析することを試みている。これらの結果は現在論文にまとめており、詳細は当日報告する。



【参考文献】

1. (a) T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (b) S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314-5327.
2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
3. T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.
4. (a) 日本化学会年会 (1PC-018(2010), 2PC-168(2011), 2PC-169(2011)). (b) 分子科学討論会 (3P137(2009), 1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011), 1P102(2012)). (c) 理論化学討論会要旨 (1P29(2009), 1P18(2011), 1P30(2011), 2P24(2012)).

2P10

線形応答自由エネルギーと SF-TDDFT 法を組み合わせた

最小自由エネルギー交差点の探索

○嶺澤 範行¹

¹京大福井セ

minezawa@fukui.kyoto-u.ac.jp

電子励起状態の自由エネルギー面は、溶液内の光化学反応を理解するための知見を与える。その中でも、自由エネルギー極小点、反応経路、および交差点は反応機構を特徴づける上で重要な役割を果たしている。

本研究では、線形応答自由エネルギー[1]と SF-TDDFT 法[2]を組み合わせて、自由エネルギーの交差点を探索する方法について述べる。まず、励起状態の計算手法として SF-TDDFT 法を採用した。SF-TDDFT 法は、三重項($S=1, M_S=1$)を参照系としてスピン反転励起を考えるため、 S_0/S_1 の円錐交差を記述できる[3]ことを過去に報告した。さらに、溶媒効果を取り入れるため RISM-SCF 法を参照系とする線形応答自由エネルギーを導入した。その特徴は、(1) 励起状態の電子密度を反映した溶媒和構造が得られること、および (2) 自由エネルギーが核座標だけでなく溶媒和座標にあらわに依存した形をしていることである。

計算は、GAMESS に実装されている SF-TDDFT 法および分岐面更新法[4]を用いた。具体的な計算例については、当日発表する。

参考文献

- [1] S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 114510 (2005). M. Higashi, S. Hayashi, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **126**, 144503 (2007). T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **133**, 064107 (2010).
- [2] Y. Shao, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **118**, 4807 (2003).
- [3] N. Minezawa and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12749 (2009), *ibid.* 7901 (2011). N. Minezawa and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **137**, 034116 (2012).
- [4] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 1538 (2010).

光環化付加反応機構の位置選択性に関する理論的研究

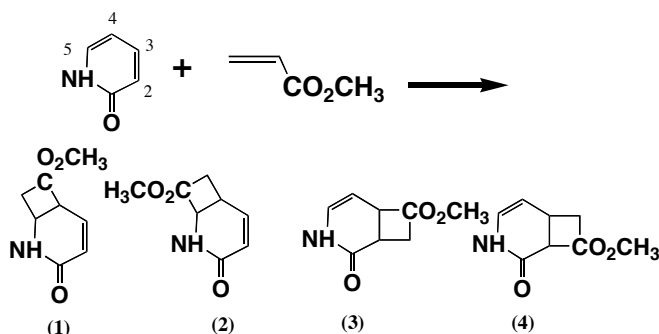
2-ピリドンとアクリル酸メチル

○酒井 章吾, 矢田 睦

岐阜大工

sakai@gifu-u.ac.jp

<序論> [2+2]環化付加反応は基底状態で高いエネルギー障壁を有し、励起状態を経て反応が起こることが知られている。2-ピリドンの光励起反応は多くの実験が成されており興味ある結果が報告されている。今回取り上げるアクリル酸メチルと2-ピリドンの[2+2]反応に関しては右図の(1)から(4)の生成物の可能性があるが、(3)が主生成物であることが報告されている。しかしながらこの反応機構および(3)の主生成物の明確な説明が未だ成されていない。本会議においては2-ピリドンとアクリル酸メチルの励起状態の反応機構について取り扱い生成物に対する位置選択性を説明する。



<計算方法> 反応の平衡構造および遷移状態は CASSCF(10,9)/6-31G*レベル

の計算により求めた。円錐交差の構造に関しては SA-CASSCF(10,9)/6-31G*法により求め、エネルギー評価の関しては MRMP2/6-31G*法を用いた。

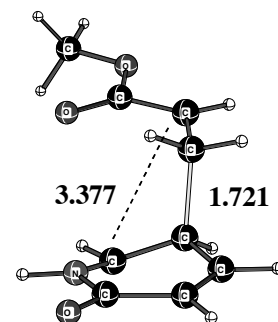
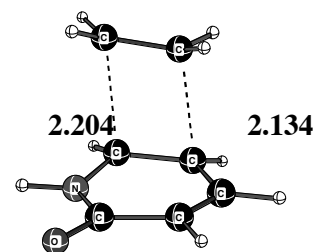
<結果・考察> 先の2-ピリドンとエチレンの[2+2]付加反応に関し、

基底状態においてはバイラジカル中間体を経由する2段階または3段階の反応機構であることを既に報告してある。また、この反応における円錐交差の構造は右図(4、5付加)の様なエチレンとピリドンのC-C結合距離が2Åを超える構造を示す。この様な円錐交差の場合励起状態から円錐交差を経由し基底状態に反応が移った場合基底状態のポテンシャルエネルギー面から付加物へ反応が進行することは非常に難しい。事実、この円錐交差の構造から基底状態のポテンシャル面状でDRC計算を行なった結果全て付加物へは行かず、反応物側に化する。

一方、2-ピリドンとアクリル酸メチルの反応に関しては2-3位および4-5位への付加に対しそれぞれ8個、合計16個の円錐交差の構造を見いだした。各8個の構造のうち

6個はエチレンの場合と同様c-c間の結合距離が2Å程度離れており円錐交差後の基底状態でのDRC計算の結果反応物側に化する。

残りの各2個の円錐交差は右図に示す様な基底状態の段階型反応経路の遷移状態に類似した構造を示す。2-3位への付加に関する円錐交差の構造は生成物(1)ではなく、(2)に関連する構造を示し、これら二つの構造の大きな違いは置換基の立体構造によるものである。この二つの円錐交差からの基底状態によるDRC計算結果は一つは(2)へのバイラジカル中間体、一方は反応物側に化した。4-5位への付加に関しては二つの円錐交差の構造は(3)の生成に関連する構造で示しておりこの二つの円錐交差の構造からのDRC計算は(3)へのバイラジカル中間体へ変化した。これらの結果は実験事実を十分説明できる結果であった。



2P12

光格子に捕捉された KCs 分子量子ビットに対するミリ秒演算パルスの数値設計

○新井 健太, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

b3sm5005@s.tohoku.ac.jp

【序】量子コンピュータが実現すれば、量子重ね合わせを利用する超並列計算により現在のコンピュータ技術の延長では扱うことができない問題を解くことができる。現在までに光子や NMR などを用いた数ビットの量子コンピュータが実証実験されているが、大規模な量子コンピュータの実現には多くの課題がある。しかし近年、光格子中に捕捉された KCs 分子を用いれば 10^4 個以上の量子ビットへ拡張できるのではないかと予測がされた[1]。

このモデルでは分子に不均一な静電場を印加することで、サイトごとに異なるシュタルクシフトを誘起する。ここにマイクロ波パルスを照射することによって各量子ビットを選択的に操作する。想定される遷移周波数差が数十 Hz であることから数十 ms の演算パルスが必要となるが具体的には示されていない。そこで本研究では、最適制御法[2]を用いて演算パルスを数値設計し、より短時間かつ高精度な演算に必要なパルスのスペックを提案する。

【理論】剛体回転子でモデル化した冷却 KCs 分子を考え、回転の量子数が $J=0$, $J=1$ の状態を量子ビット $|0\rangle$, $|1\rangle$ 状態とみなす。本研究では最適制御法に基づく以下の手順で演算パルスを数値設計する。目的の演算子を W 、演算パルス $\epsilon(t)$ の下での時間発展演算子を $U(\epsilon(t))$ とし、(1)式を用いて演算パルスの精度を評価する。

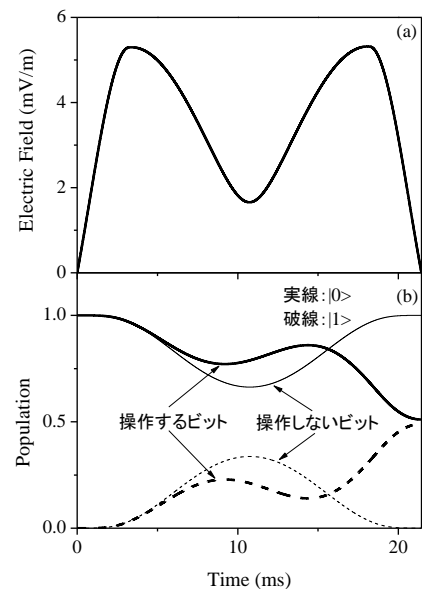
$$F[\epsilon(t)] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} |W|n\rangle - U(\epsilon(t))|n\rangle|^2 \quad (|n\rangle \text{は量子ビットの基底}) \quad (1)$$

最適制御法は変分法を用い、 F の最小化条件から演算パルスの設計方程式を導く。それをシュレーディンガー方程式と連立して解き、最適な演算パルスを求める。

【結果】はじめに1量子ビットをアダマール変換するパルスを設計した。(1)式を用いてこのパルスの演算精度を評価すると99.99%であった。

次に片方のビットにのみ4.5 kV/mの静電場を印加した2量子ビット系を仮定し、先のパルスを照射してビット選択的な変換を行った。その演算精度は82.64%と悪く、これは静電場による遷移周波数の分離が不十分であったためと考えられる。静電場強度を大きくすれば演算精度は向上するが、より強い静電場を印加することは多量子ビット系への拡張の観点からは望ましくない。

そこで、静電場を印加した系でパルスを再設計した。その結果、同じ静電場強度、演算時間でも演算精度を99.92%と大きく改善させることができた。図(a)に設計した整形パルスの包絡線、図(b)にそのパルス下での各量子ビットの分布の時間変化を示す。最適制御法により整形した演算パルスを用いれば、遷移周波数差から見積もられる演算時間のおよそ半分の時間で高精度な演算を実行することができる。



図：選択的なアダマール変換
(a)最適パルスの包絡線。
(b)各量子ビット基底の分布の時間変化

【参考文献】

- [1] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067901 (2002).
- [2] Y. Ohtsuki, *New J. Phys.* **12**, 045002 (2010).

グリッドフリー交換相関計算法の精度に関する研究

○樋口 恒¹, 平野 敏行², 佐藤 文俊²¹ 東大院工, ² 東大生研

higuchi@iis.u-tokyo.ac.jp

【序論】 密度汎関数 (DF) 法において解析的に交換相関項を求めるグリッドフリー法では、電子密度の行列表現を得る際に 4 中心重なり積分が必要である。4 中心重なり積分の計算量が基底関数の総数 N_{bf} に対して $O(N_{\text{bf}}^4)$ のサイズ依存性を持つため、大規模分子では計算律速となる。計算精度を保ちつつ大規模分子でも計算コストを抑えるために、適切な基底関数を使用することが望ましい。本研究ではグリッドフリー法において基底関数と計算精度との関係を明らかにすることを目的とした。

【方法】 グリシン, システインを対象分子として、いくつかの基底関数 (DZ, DZVP, DZVP2, DZP, cc-pVTZ, cc-pVQZ) を用いたグリッドフリー法に基づく DF 一点計算を行った。また対照としてグリッド法 (Lebedev grid) による一点計算も行った。使用ソフトウェアは GAMESS^[3], 計算法は SVWN と BLYP である。

【結果と考察】 グリッドフリー法では、グリッド法に比べて基底関数の選択による全エネルギーのばらつきが大きく、基底関数の総数 (AOs) が増加するにつれて計算結果がグリッド法に近づいた。基底関数に DZ, DZP を使用した場合は、基底関数の総数が同程度の DZVP, DZVP2 を使用した場合に比べて、計算精度が改善していることから、基底関数の種類が計算精度に寄与していると考えられる。現在、構造最適化計算による結合距離・結合角について評価している。

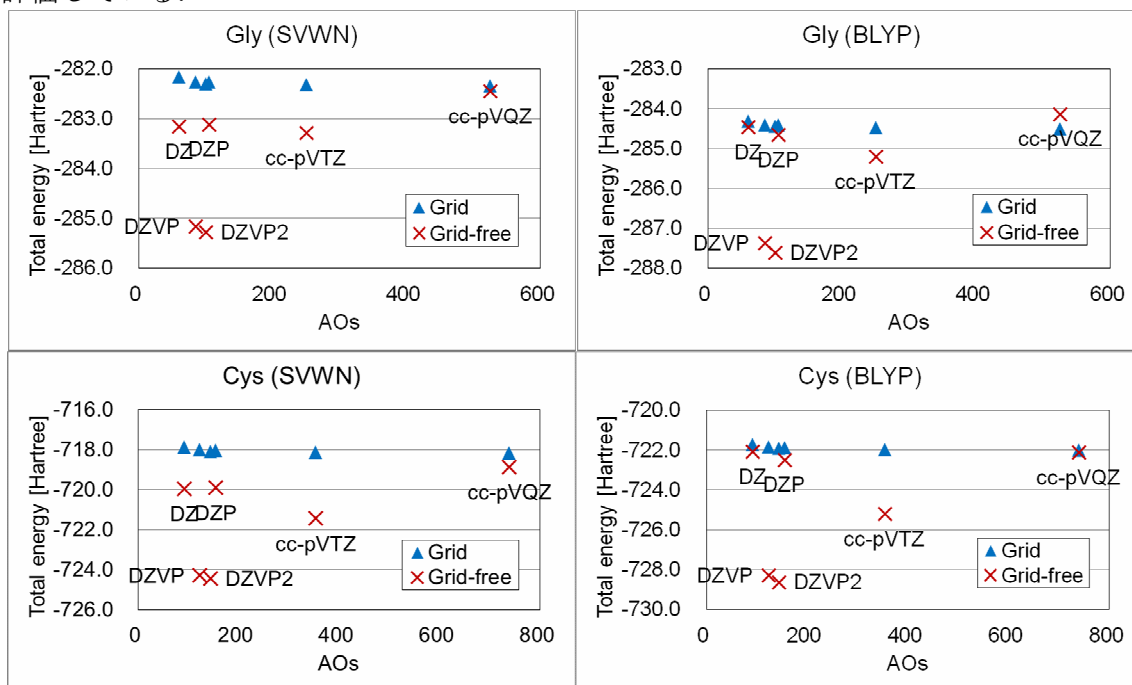


図 グリシン (Gly) の全エネルギー 計算法: SVWN (左上), BLYP (右上)
システイン (Cys) の全エネルギー 計算法: SVWN (左下), BLYP (右下)

【参考文献】

- [1] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
 [2] Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 397 (1993).
 [3] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

ゲルマニウム(II)ヒドリド化合物による二酸化炭素およびイミン転換
触媒サイクルの理論予測

○高木 望¹, 榎 茂好¹

¹京都大学・福井謙一記念研究センター

takagi@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】小分子の活性化は遷移金属錯体の特徴であり、多くの触媒サイクルの初期反応として重要な役割を担っている。近年相次いで報告された高周期典型元素低配位化合物も小分子に対して類似の反応性を示すことが知られており、典型元素触媒となり得ることが期待されている。

我々は、既にゲルマニウム(II)ヒドリド化合物 **1** ($\text{HC}\{\text{CMeArN}\}_2\text{GeH}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$))が、ケトン($\text{RR}'\text{C}=\text{O}$)のヒドロシリル化触媒となり得ることを理論的に予測しているが、本研究ではケトンに加え、**1**による二酸化炭素(CO_2)およびイミン($\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$)の活性化メカニズムと電子のプロセスを明らかにし、可能な触媒サイクルの予測をおこなった。

【計算方法】構造最適化は DFT-B3PW91 法、電子構造の解析は MP2 法、エネルギーの評価には SCS-MP2 法をそれぞれ用いた。

【考察】**1**による上記分子の活性化は、分子の挿入過程における四員環型遷移状態での Ge-H σ 軌道から C=O あるいは C=N π^* 軌道への大きな電荷移動 CT(1)が重要な役割を担っており、 π^* 軌道準位と活性化障壁の間にはよい相関があることが示された。一方、これらの分子から **1**への電荷移動 CT(2)はきわめて小さい。典型的なケトン水素化触媒である Rh(I)ヒドリド錯体 $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_2$ による類似の挿入過程では、CT(1)は CT(2)より大きい、CT(2)も無視できない。活性種の再成過程のメカニズムと電子のプロセス、および全触媒サイクルの理論予測については、当日報告する。

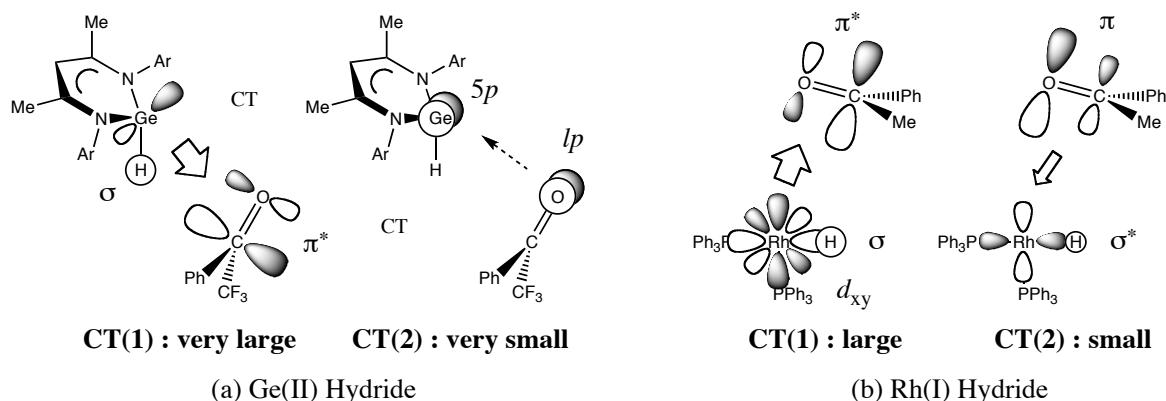
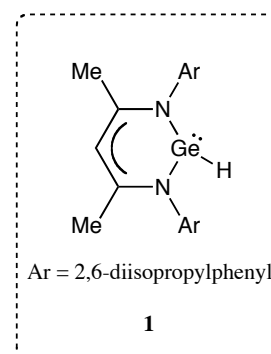


Figure 1. Schematic view of charge transfers between the Ge(II) and Rh(I) hydrides and ketone.

Table 1. Electron population (in e) of the interacting fragments (donor and acceptor) in the transition states of the insertion process calculated at the MP2//B3PW91 level.

	Ge(II) hydride 1			Rh(I) hydride
	CF_3PhCO	CO_2	$(\text{CF}_3)_2\text{CNH}$	CH_3PhCO
CT(1) : Ge(II) or Rh(I)	1.439	1.480	1.424	1.772 (σ), 1.898 (d_{xy})
: ketone	0.620	0.739	0.624	0.414
CT(2) : ketone	1.985	1.891	1.945	1.859
: Ge(II) or Rh(I)	0.039	0.082	0.074	0.200

2P15

含典型元素四員環ジラジカル系の開殻一重項性と三次非線形光学物性

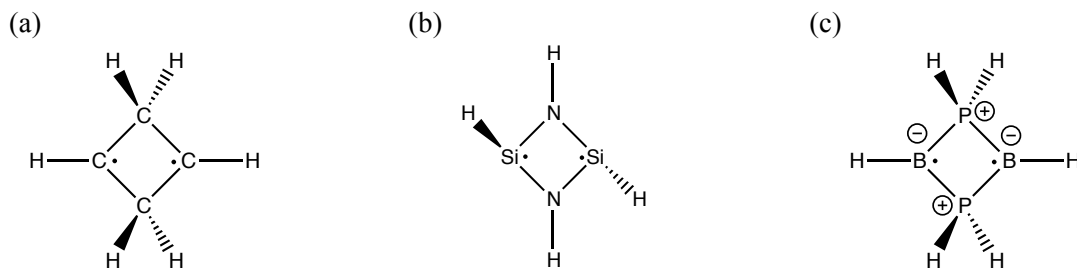
○中野雅由、福田幸太郎、伊藤聡一、松井啓史、米田京平、岸亮平、重田育照

阪大院基礎工

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

これまでの研究で、我々は、開殻一重項分子系の非線形光学効果のジラジカル因子依存性を理論化学に基づいて解明し、ジラジカル性を制御することにより三次非線形光学物性を増大させる新たな物質設計原理を提案した[1]。これは、「中間ジラジカル性を有する分子系の三次非線形光学物性は閉殻系や完全開殻系に比べて増大し、顕著なスピン状態依存性を示す」というものであり、これに基づく物質設計を行うためには、ジラジカル性と分子構造との相関を明らかにすることが重要である [2]。すでに、多環芳香族炭化水素や遷移金属-金属多重結合を含む数多くの開殻性を有する実在およびモデル分子系の開殻性と構造の関係を明らかにしており、いくつかの系では実験的にも我々の理論の妥当性が確かめられている[3]。本研究では、さらに開殻性を有する分子系を探索するため、これまで開殻非線形光学系としては検討されていない典型元素を含有する四員環分子系 (図1) を取り上げ、それらの開殻性と三次非線形光学物性について非制限密度汎関数法を用いて検討した。

図1に、cyclobutane-1,3-diyls (a)および Niecke 型 $(\text{HN})_2(\text{SiH})_2$ (b)、Bertrand 型 $(\text{H}_2\text{P})_2(\text{BH})_2$ (c) の四員環ジラジカル系を示す。これらがジラジカル性をもつ系であることはよく知られており、(a)は短寿命の中間体であるが、(b)、(c) の類似体は室温で安定に存在することがわかっている [4]。ジラジカル因子 y の値は、(a)が最も大きく完全ジラジカル($y=1$)に近くこの系が不安定であることと対応する。一方、(b)、(c)は中間ジラジカル領域に属し、より中間に近い y 値をとる(b)ではジラジカル方向 (図1の横軸方向) の第二超分極率 γ が(a)、(c)と比べて著しく増大することが判明した。この結果は以前の y - γ 相関と定性的に一致しており、典型元素を含む四員環系にも設計原理が適用できることが判明した。詳細は当日報告する。



$$y = 0.989, \gamma = 8.60 \times 10^2 \text{ a.u.} \quad y = 0.455, \gamma = 3.71 \times 10^4 \text{ a.u.} \quad y = 0.193, \gamma = 7.16 \times 10^3 \text{ a.u.}$$

図1. 四員環系 : cyclobutane-1,3-diyls (a)、Niecke 型 $(\text{HN})_2(\text{SiH})_2$ (b)、Bertrand 型 $(\text{H}_2\text{P})_2(\text{BH})_2$ (c)。ジラジカル因子 y は LC-UBLYP 法より求めた自然軌道 LUNO の占有数、 γ は FF-LC-UBLYP 法により算出。

参考論文

- [1] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007). (c) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011). (d) H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011).
- [2] (a) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (b) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009).
- [3] (a) K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). (b) K. Kishida et al. *Thin. Sol. Films* **519**, 1028 (2010). (c) M. Ishida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15533 (2011). (d) Kamada et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 937 (2010).
- [4] (a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2015 (2012). (b) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12478 (2011).

時間依存密度汎関数法に基づく量子マスター方程式法による

動的第一超分極率の計算・解析法の開発

○岸 亮平, 村田 裕介, 重田 育照, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

【序】分子・分子集合体における動的(超)分極率については、これまで様々な計算手法が提案されてきたが、最近我々は分子内の動的電子応答の時空間解析が可能な *ab initio* MO 量子マスター方程式 (MOQME) 法[1]に基づく第二高調波発生 (SHG) における動的第一超分極率 β の計算・解析法を提案した[2]。本手法では、1 電子励起 CI (CIS) 法により励起プロパティを算出していたが、本研究ではその拡張として、時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法に基づくスキームを提案し、汎関数依存性を含めた方法論の適用性について議論する。

【理論・方法】電子状態間の(i)励起エネルギー、(ii)遷移双極子モーメント、(iii)双極子モーメント差を Tamm-Dancoff 近似での TDDFT (TDA) 法に基づき算出する。(ii)に関して、励起状態間の遷移モーメントは、TDA 法と CIS 法の類似性をもとに CIS 法での遷移密度の表式を用いて近似的に算出する。(iii)に関しては、軌道緩和を考慮しない表式(Unrelaxed dipole difference; UD)および考慮した表式(Relaxed dipole difference; RD)の両者での結果を比較し、軌道緩和の効果について議論する。分極の時間発展 $P(t)$ は上記(i)-(iii)を用いて構築したハミルトニアン行列をもとに、QME 法により計算される系の縮約密度 $\rho_S(t)$ から、 $P(t) = \text{tr}[\mu\rho_S(t)]$ のように表される。SHG における動的 β は、フーリエ変換を用いて分極の二倍波成分 $P(2\omega)$ と外部電場の周波数成分 $\epsilon(\omega)$ から非摂動論的定義により $\beta(-2\omega; \omega, \omega) = P(2\omega)/4\epsilon(\omega)\epsilon(\omega)$ として計算する[3]。

【結果・考察】*p*-ニトロアニリンを対象系として、系の最適化構造は B3LYP 法により行い、励起状態に関する諸量を TDA 法により 6-31G**基底関数系を用いてそれぞれ算出した。交換相関汎関数には B3LYP、HFLYP および分割パラメータを最適化[4]した長距離補正(LC)-BLYP ($\mu = 0.297 \text{ bohr}^{-1}$)を用いた。100 個の励起状態を考慮した QME 法により、 $\omega = 3000 \text{ cm}^{-1}$ を持つ長軸方向に分極する直線偏光交流電場照射下での電子ダイナミクスを実行し、SHG での動的 β を数値的に算出した。その結果、双極子モーメント差に軌道緩和を考慮しない場合では汎関数依存性が大きく、また絶対値も考慮した場合に比べ著しく増大した。

当日は結果の詳細および、SHG シグナルの起源となる $\cos 2\omega t$ で振動する電荷分布の増減(動的 β 密度)を可視化し、各汎関数での電荷密度の応答の動的 β への空間的寄与について議論する。また、TDA を導入しない通常の TDDFT による結果や、応答理論に基づいて直接超分極率を算出した場合との比較についても議論する予定である。

交換相関汎関数	B3LYP	LC-BLYP	HFLYP
軌道緩和なし (UD)	24.4	14.1	8.25
軌道緩和あり (RD)	2.94	5.44	6.07

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 234707 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **460**, 370 (2008); R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5455 (2009). [2] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **116**, 4371 (2012). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 2986 (1995). [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **250**, 247 (1996); *Theoret. Chem. Acc.* **130**, 711 (2011).

曲がった空間における Rigged QED の理論的研究

○ 宮本 英宜, 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

京大院工

miyamoto.hidenori.42x@st.kyoto-u.ac.jp

一般相対性理論に基づく曲がった空間において、量子力学的特性に光子の影響を量子場として取り入れ、原子核の運動を考慮した Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) 理論 [1] を柱に、重力が電子ダイナミクスに与える効果について議論する。

電子と原子核の量子ダイナミクスや光子場を統一的に扱える Rigged QED 理論のシミュレーションに関する研究 [2] では特殊相対論が適用できる平坦な空間を想定していた。先行研究を拡張する立場をとる本研究では、局所ローレンツ系と一般座標系をつなぐ四脚場 e_a^μ を用いて一般座標系における電子場 (Dirac 場) を取り扱う。重力の存在しない平坦な空間における Dirac 方程式は次のように表される。

$$(i\hbar\gamma^\mu D_\mu - mc)\psi = 0 \quad (1)$$

一方で重力が存在する曲がった空間において、電子を記述し、スピンの性質を考慮できる Dirac 方程式は

$$(i\hbar\gamma^a e_a^\mu (D_\mu + \Gamma_\mu) - mc)\psi = 0 \quad (2)$$

と書ける。ここで、曲がった空間でのディラック方程式に現れる $\gamma^a e_a^\mu \Gamma_\mu$ の項が曲がった空間の効果で、 Γ_μ はスピン接続から作られる量である。 ψ は電子場を、 D_μ はゲージ共変微分を表す。この Dirac 方程式から電子の生成消滅演算子に関する時間発展の式を得ることによって、曲がった空間における局所的な物理量についての計算が可能となる。

発表では Schwartzschild 計量を採用して得られた生成消滅演算子の時間発展の式から Born-Oppenheimer 近似の下で、電子電荷密度の時間発展がどのように計算されるかを述べる。具体的には、水素原子について重力源からの距離を変えてシミュレーションを行い、電子と光子のダイナミクスに与える重力の効果について議論する予定である。特に、電子陽電子振動 [2] が赤方偏移することを示す。

参考文献

- [1] A. Tachibana , J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).
- [2] K. Ichikawa , M. Fukuda , A. Tachibana , Int. J. Quant. Chem **113**, 190(2013).

複素基底関数法における基底関数セットの最適化

○松崎 黎, 藪下 聡

慶大院理工

matsuzaki.rei@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】光電子分光は広範な実験で用いられ、分子が持つさまざまな情報を直接測定できる強力な測定手段であり、その一般的で高速・高精度な計算方法が望まれている。光電子分光の理論計算の難しさは、分子系の連続状態の計算の困難さに起因する。複素基底関数法[1]は連続状態の計算技法のひとつで、基底関数として複素関数を用い、行列要素を複素対称の形で評価することで、束縛状態によく似た計算アルゴリズムで連続状態を記述できる。複素基底関数法は、特に光イオン化全断面積に対し高い収束性を持つ一方で、たくさんの基底関数が必要であることが欠点として指摘されてきた。本研究では、少ない基底関数でかつ精度の高い計算を実現するために、水素原子の光イオン化の問題に対して基底関数の最適化を行いその性質について調べた。

【理論】光イオン化断面積は双極子近似の下で、式(1)の解である一次摂動波動関数 $\Psi^{(1)}$ から計算できる。ここで、 μ は双極子演算子で Φ_0 および E_0 は束縛始状態とその固有エネルギーである。本研究では主に velocity form の双極子演算子を用いる($\mu = \partial / \partial z$)。式(2)で表される変分原理を用いると、式(1)を変分的に解くことができる。ここで、丸括弧はブラ側の波動関数の複素共役をとらない積分を意味する。試行関数として、 L^2 基底関数セット $\{u_i(\mathbf{r})\}$ の線形結合を取ると、展開係数ベクトル \mathbf{c} は式(3)で計算できる。ここで、 \mathbf{S} および \mathbf{H} は重なり行列およびハミルトニアン行列である。 \mathbf{m} は $(u_i | \mu | \Phi_0)$ を要素とするベクトルである。

【方法】基底関数として、複素 Slater-type (cSTO) を用い、水素原子の光イオン化の問題に対して cSTO の複素軌道指数 $\{\zeta_i\}$ を最適化する。最適化のために、式(3)で展開係数を決定した上で $\partial I / \partial \zeta_i = 0$ を満たす $\{\zeta_i\}$ を Newton-Raphson 法により数値的に決定した。この数値計算に必要な gradient および hessian は解析的微分法で評価した。

【結果】 $1s \rightarrow kp$ チャンネルの光イオン化に対して、3種類の光電子の波数 k に対して5個の $2p$ -cSTO を用いて最適化された、複素軌道指数を図1の複素平面上にプロットした。ポスター発表では軌道指数の分布の解釈、主量子数の選択や他のチャンネルの結果についても説明する。

$(H - E_0 - \omega)\Psi^{(1)} = \mu\Phi_0$	(1)
$\delta I = 0$	(2)
$I = (\Psi^{(1)} E_0 + \omega - H \Psi^{(1)}) + 2(\Psi^{(1)} \mu \Phi_0)$	
$\mathbf{c} = -[(E_0 + \omega)\mathbf{S} - \mathbf{H}]^{-1}\mathbf{m}$	(3)

[1] T. N. Rescigno and C. W. McCurdy, Phys. Rev. A, **31**, 624 (1985)

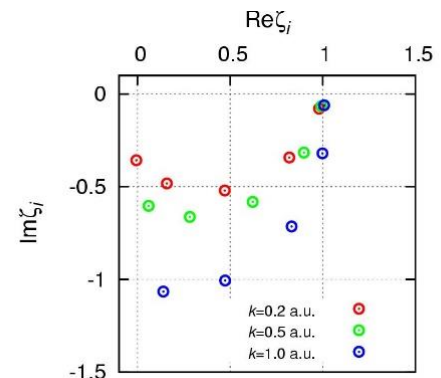


図 1 最適化された軌道指数

2P19

反応経路自動探索法によるオレフィンメタセシス反応経路の配位子依存性の検討

○小池 千明¹, 前田 理², 武次 徹也²

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

blue-palette@ec.hokudai.ac.jp

【序】有機金属触媒の反応性は、用いる配位子に依存することが知られている。そのため、より良い配位子の設計を目指して、様々な触媒反応のメカニズムが理論的に解明され、反応性に及ぼす配位子の影響について検討が行われてきた。しかしながら、従来行われている化学反応の理論計算では、遷移状態(TS)の構造を推定する必要がある。このため、反応機構が未知の反応を解析する場合、TS構造の推定が難しく、重要な経路を見落としてしまう恐れがある。もし理論計算によって、機構が未解明な触媒反応の反応経路を系統的に明らかにすることが出来れば、反応性の配位子依存性を理論予測し、計算化学から触媒開発の効率を向上させることができると期待される。

【結果】本研究では、近年開発された人工力誘起反応法[1]を用いる配位子依存性の理論予測を提案する。配位子依存性が顕著な例として知られるオレフィンメタセシス反応[2]を対象と

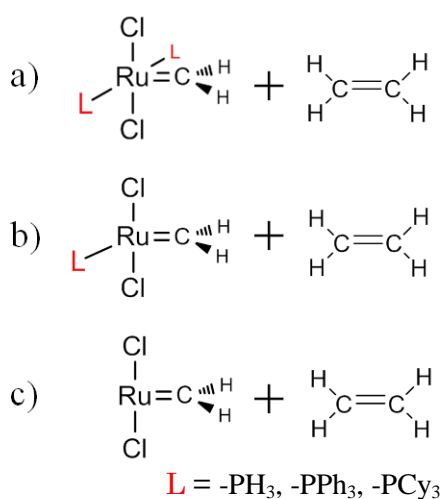


図1 計算対象

し、配位子の個数三種類 a)配位子 $L \times 2$, b) $L \times 1$, c) $L \times 0$ 、配位子三種類(- PH_3 , - PPh_3 , - PCy_3)、計七種類の触媒(図1)について、反応機構を仮定せず反応経路自動探索を実施し、反応性の配位子依存性の解明を試みた。各触媒とエチレンの間の反応経路探索を行った結果、得られた構造を図2に示した。自動探索で見つかった様々な経路について遷移状態のエネルギーを比較すると、メタラサイクルへの経路の反応障壁が最も低く、生成物の安定性も比較的高いことが分かった。つまり、全ての系において、実験において観測されるメタセシス反応を自動的に予測することができた。さらに、得られた経路を比較することで、配位子依存性について議論する。本研究で検討した計算手順は、反応機構が未知である様々な有機金属触媒に対しても同様に適用可能であり、反応性の理論予測に有用であると期待できる。

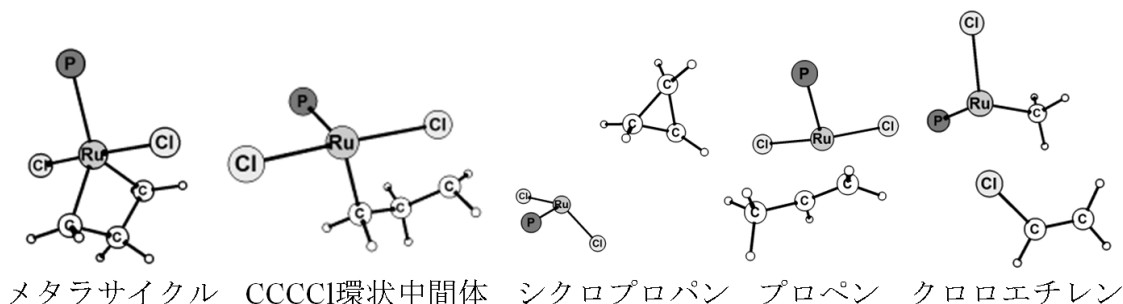


図2 生成物として得られた構造

[1] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683

[2] Dias, E. L.; Nguyen, S.-B. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897

CDFT 計算を用いた PPV 三重項電子移動過程の配向依存性

○相川 小春, 頼津 典夫, 守橋 健二

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 化学専攻

aikaw@dmb.chem.tsukuba.ac.jp

【序】

有機 EL 材料である poly-*paraphenylenevinylene* (PPV)の発光過程中の電子移動について Constrained DFT (CDFT)を用いてダイマー計算を行い三重項の電子移動速度定数を算出した。配向の効果が重要であると考え、任意の配向に配置し速度定数や各パラメータにどのような変化が出るかを検討した。

【手法】

PPV のモデル系として Oligo-PV の三量体である OPV3 (図 1)を対象に計算を行った。計算の精度はモノマーの構造最適化, ダイマーCDFT 計算ともに B3LYP/6-31G(d)を用いた。

速度定数の算出には Marcus 理論を元に 4 点法を用いて算出した。4 点は表 1 のような組み合わせで計算を行う。始状態 ($D^{\cdot-}A^{\cdot+}$: 電荷分離状態)では CDFT の制約を電荷密度に対して 2.0, 終状態 (${}^1D^{-3}A^*$: 励起子状態)ではスピン密度に対して 2.0 与えた。

CDFT およびカップリング行列要素 H_{ab} の計算には当研究室開発のプログラムを用いた。

また, 配向や分子間距離の変化を与える際には OPV3 の分子が伸びる方向にある慣性主軸にそって平行に配置した Donor 分子, Acceptor 分子どちらか

に対してそれぞれ $45^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ の傾き, 1.9-2.9 Å の分子間距離を与えた。ここで分子間距離は最も近づいた部分の距離とした。また完全に平行に配置した場合(傾き 0°)では近すぎて確からしい計算結果が得られないため, 4.0 Å の分子間距離で計算している。

【結果】

分子間距離が 2.9 Å のダイマーで Donor, または Acceptor に $45^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ の傾きのみを与えた場合, 傾けない場合に比べて Donor を傾けると速度定数が低下し, Acceptor を傾けると速度定数が上昇する結果となった。この二者の間でマーカスパラメータでもっとも大きな変化を示したのは ΔG° で, 4 点のエネルギーを傾けた分子とその角度に対してみると特に電荷分離状態のエネルギーが変化しており, 励起子状態のエネルギーは傾ける分子によってほとんど変わらないことがわかった。

また, Donor, または Acceptor を 45° 傾けた状態で分子間距離を 1.9-2.9 Å の間で変化させた場合には, Donor を傾けた状態では分子間距離が小さくなるほど速度定数が低下するのに対して, Acceptor を傾けた場合では分子間距離が小さくなるほど速度定数は上昇した。分子間距離に対して 4 点のエネルギーをみてみるとこちらも電荷分離状態のエネルギーは傾ける分子が Donor の場合と Acceptor の場合で大きく変化するが, 励起子状態のエネルギーはほとんど変わらなかった。

これらの結果より配向は PPV の電子移動過程に対して非常に重要な因子であることがわかった。また, そのほかの π 電子系電子移動材料についても重要であることが予想される。

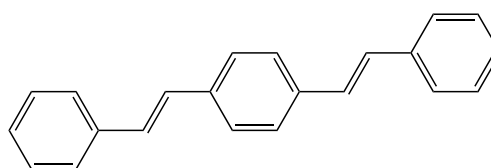


図 1: OPV3.

表 1: 構造・電子状態.D は Donor 分子, A は Acceptor 分子を表している。

系	電子状態	構造
(1)	$D^{\cdot-}A^{\cdot+}$	$D^{\cdot-}A^{\cdot+}$
(2)	${}^1D^{-3}A^*$	${}^1D^{-3}A^*$
(3)	${}^1D^{-3}A^*$	$D^{\cdot-}A^{\cdot+}$
(4)	$D^{\cdot-}A^{\cdot+}$	${}^1D^{-3}A^*$

Theoretical study on electronic excited states of free-base porphyrin-Ar₂ van der Waals complexes

○福田 良一^{1,2,3}, 江原 正博^{1,2,3}

¹分子科学研究所, ²計算科学研究センター, ³京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット

fukuda@ims.ac.jp

電子励起状態における van der Waals (vdW) 相互作用は、小分子集合体の気相スペクトルや、希ガスマトリックス等の凝集系における分光学及び光化学において重要になります。分散力が vdW 相互作用の主要な起源ですから、その適切な記述には多体波動関数理論が必要になります。本研究では、クラスター展開法である SAC/SAC-CI 法[1]を用いて、free-base porphyrin (FBP)-Ar₂ と free-base tetraazaporphyrin (FBPz)-Ar₂ 型の vdW 錯体の、励起状態における相互作用とミクロな溶媒和の効果を考察しました。

一般に、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態に関しては、分散力による安定化は、基底状態に比べて励起状態の方が大きく、非極性溶媒中では、励起エネルギーが低エネルギーシフトすることが知られており、二次摂動論と点双極子モデルでは、低エネルギーシフトを一般化できることが示されています[2]。一方で、FBP の第 1 励起帯(Q_x-band)が、Ar 中で vdW 相互作用により高エネルギーシフトする事例が観測されています[3]。この FBP-Ar における Q_x-band の高エネルギーシフトの要因は分かっていません。

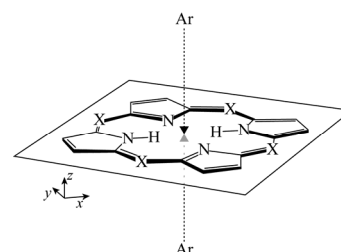


図 1 : porphyrin-Ar₂ モデル
FBP (X=CH), FBPz (X=N)

図 1 のようなモデルを用いて計算を行いました。porphyrin-Ar 間の距離は分子面の上下で等しくとりました。また、Ar との相互作用による porphyrin の構造緩和は考慮していません。cc-pVDZ 基底関数を用い、counterpoise 法により BSSE 補正を考慮しました。

図 2 に FBP-Ar₂ の励起エネルギーシフトと分子間距離との相関を示します。負符号は、励起エネルギーの低エネルギーシフトを表します。SAC-CI 計算によると、Q_x-band (1¹B_{3u} state) と Q_y-band (1¹B_{2u} state) では、4Å 付近でエネルギーシフトがプラス (高エネルギーシフト) になる領域があることが分かりました。高エネルギーシフトの大きさも 1¹B_{3u} state の方が 1¹B_{2u} state より大きくなりました。基底関数が不十分であるため、この結果は実験のシフト (+8cm⁻¹) を十分には再現していませんが、FBP の Q-band が、vdW 錯体では高エネルギーシフトする可能性があること、それは、構造緩和が原因ではなく、TDDFT では記述できないような多体効果が要因である事が示されました。また、FBPz-Ar₂ では、このような高エネルギーシフトは見られませんでした。

他方、Soret-band (2¹B_{3u}, 2¹B_{2u})は、低エネルギーシフトを示します。これらの状態では、SAC-CI も TDDFT もほぼ同様に R⁻⁶ の依存性を示しました。これは、誘起双極子-誘起双極子相互作用による分散力がシフトの起源であることを示しています。

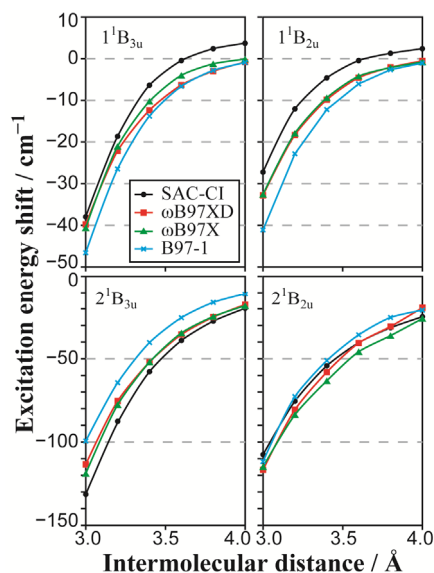


図 2 : FBP-Ar₂ における励起エネルギーシフトと分子間距離の関係

[1] R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128**, 094105 (2008).

[2] T. Renger, B. Grundkötter, M. El-A. Madjet, F. Müh, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 13235 (2008).

[3] U. Even, J. Jortner, Z. Berkovitch-Yellin, *Can. J. Chem.* **63**, 2073 (1985).

金属サレン錯体の電子構造：局在・非局在性に関する支配因子

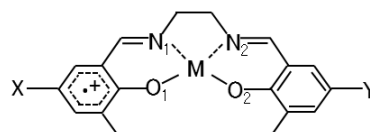
○中垣雅之 青野信治 榊茂好

京大福井謙一研究センター

nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】金属サレン錯体の配位子ラジカルの局在・非局在性は、金属原子の種類や置換基により大きく異なる。置換基 X と Y に t-Bu 基をもつ対称的なサレン(SCHEME 1)の場合、配位子ラジカルが Mn 錯体では局在化、Ni 錯体では非局在化する¹。同じ Ni 錯体では置換基が OMe 基の場合には非局在化のみならず局在化に由来する吸収も観測された¹。さらに、金属原子・サレン分子間の電子移動を含めた複数の電子状態も関与することから、金属サレン錯体の電子構造は複雑であり、その解明には溶媒効果を考慮した詳細な理論研究が不可欠である。本研究では電子状態に対する金属原子や配位子の効果や、配位子ラジカルの局在・非局在性の支配因子の解明及び励起エネルギーの定量的な予測を試みた。

M=Mn^{III}, Ni^{II} X Y
 Me, Me : Mn1, Ni1
 OMe, OMe : Mn2, Ni2
 OMe, Cl : Mn3, Ni3



SCHEME 1

【計算方法】置換基 X,Y として (Me,Me), (OMe,OMe), (OMe,Cl) の組を有するサレン金属錯体(SCHEME 1)に関して、M06 汎関数を用いた密度汎関数法による構造最適化と多配置多参照摂動(GMCPT)法を用いた励起エネルギーの計算を行った。PCM 法(溶媒:CH₂Cl₂, ε=8.93)を用いて溶媒効果を取り入れた。GMCPT 法の参照関数として active space 内の 2 電子励起までを考慮した MCSCF 法を用いた。

【結果及び考察】局在化・非局在化構造の比較のため C₁ 及び C₂ 対称で得られた構造のエネルギー差を表 1 に示す。真空中では Mn1 錯体(X,Y=Me)のみでラジカルカチオンが片側に局在化した C₁ 対称の構造が得られたが、C₂ 構造とのエネルギー差は 0.2 kcal/mol しかない。それ以外の対称的な Mn, Ni 錯体では非局在化した C₂ 対称構造が安定であった。溶媒効果を考慮することで Mn1, Mn2 錯体で C₁ 構造の安定化が顕著に起こることが示され、実験結果と同様に局在・非局在性の金属原子による違いが見られた。Ni2 錯体(X,Y=OMe)では、真空中では C₂ 構造が、溶液中では C₁ 構造が安定であったがエネルギー差はごく小さい。これは Ni2 錯体で局在・非局在 2 つの状態が共存するという実験結果に対応している。表 2 に示すように Mn 錯体では Mn とカチオンラジカル側の酸素原子との結合長が、他方の酸素原子との距離に比べ約 0.1 Å 短い、Ni 錯体ではラジカルが局在化した非対称な錯体においても Ni と 2 つ酸素原子との結合長に大きな差は見られなかった。Mn(III)と同じ電子配置を持つ Cr(II)では Mn 錯体と、Ni(II)と同じ電子配置を持つ Cu(III)では Ni 錯体と同様の結果が得られたことから、局在・非局在性の違いは金属の価数ではなく d 軌道の電子数に起因すると考えられる。励起エネルギーに関する結果に関しては当日報告する。

表 1. C₂ 対称構造とのエネルギー差 (kcal/mol)

	ΔE(C ₂ -C ₁)	
	gas	PCM
Mn1	0.2	2.2
Mn2	0.0	2.1
Ni1	0.0	0.0
Ni2	0.0	0.1

表 2. 最適化構造パラメータ(Å)

	r(M-O ₁)	r(M-O ₂)	r(C-O ₁)	r(C-O ₂)
Mn1	1.816	1.922	1.321	1.270
Mn2	1.817	1.910	1.321	1.273
Mn3	1.823	1.908	1.318	1.274
Ni1	1.836	1.836	1.285	1.285
Ni2	1.825	1.857	1.295	1.273
Ni3	1.816	1.855	1.291	1.270

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

2P23

マルチカノニカル分子動力学法による RNA ポリメラーゼ C 末端領域の構造空間探索

○米澤 康滋

近大先端研

yonezawa2ipr@gmail.com

RNA ポリメラーゼは、リボヌクレオチドを重合させて RNA を合成する巨大な蛋白質複合体酵素である。真核生物の RNA ポリメラーゼ II (Pol II) 最大サブユニットの C 末端領域 (C-Terminal Domain : CTD) は多くの種で保存されている 7 残基の繰り返し配列で大変フレキシブルな構造を取ることが知られており、転写開始、伸長、集結などの転写制御に深く関与することが知られている。

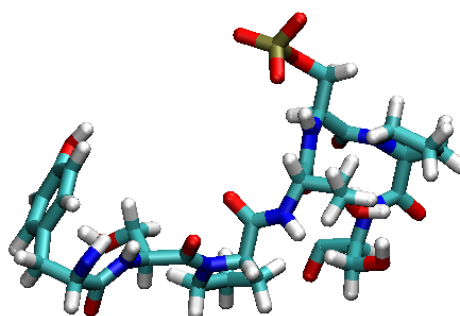
Tyr-Ser-Pro-Thr-Ser-Pro-Ser

Pol II の C 末端領域の基本繰り返し配列

(ヒトの繰り返し回数は 52 回)

図 (右)

マルチカノニカル分子動力学法で得られた 5 番目のセリン残基がリン酸化された基本配列長 CTD のコンフォメーションの例



CTD はその繰り返し配列中に含まれている、Ser、Thr がリン酸化酵素によってリン酸基を付加されることによって制御・調整を受け、様々な転写因子酵素と選択的に相互作用することが多くの実験結果から示唆されている。またこのリン酸化によって pSer-Pro 配列はプロリン異性化酵素 Pin1 の認識結合配列となりプロリンのペプチド結合のシストランス異性化の効果も CTD の構造に大きく影響していることが報告されている。

これまで RNA 転写制御に関わるリン酸化酵素と CTD の複合体構造がいくつか明らかにされているが、CTD の広範囲に及ぶ相互作用の分子機構を明らかにするまでには全く至っていない。CTD の様々な分子機能を解明するためにはそのフレキシブルな構造空間の性質を原子レベルで精密かつ詳しく知ることが必須である。

一方、蛋白質やペプチドの自由エネルギー面は大変凸凹しており、通常分子シミュレーションによる構造空間探索は大変困難である。拡張アンサンブル法の一つであるマルチカノニカル法は、温度を反応座標としてボルツマン分布空間を修正してこの反応座標上でのランダムウォークを実現することで通常分子シミュレーションでは到達し得ない希な構造空間領域を効率よく探索することができる手法である。

本発表では、顕な溶媒分子と生理学的イオン強度環境下 (310K) でのマルチカノニカル全原子分子動力学シミュレーションを用いて CTD の構造空間を探索した結果について報告する。CTD は基本繰り返しユニット長で、2 番目の Ser がリン酸化された配列及び 5 番目の Ser がリン酸化された配列、リン酸化されていない配列の 3 種類を計算に用いた。解析結果は発表時に詳しく解説する。

位相緩和制御のためのレーザーパルス設計

○菅原 道彦

慶大院理工

michi@chem.keio.ac.jp

【序】量子デバイスの精密位相制御、分子振動の選択的振動モード励起などの実現に障害となる位相緩和（デコヒーレンス）過程を制御するレーザーパルスの理論的設計を試みた。この際、2準位系におけるブロッホベクトルモデルを多準位系に拡張し、光学過程と位相緩和過程をブロッホベクトルに対する写像と定義することにより、直感的な描像に基づいた位相回復レーザーパルス列の設計が可能としている。

【理論】図1の様な Bixon-Jortner (BJ)モデル準位系を考える。初期状態 $|i\rangle$ と光学遷移が許容である中間状態 $|m\rangle$ がレーザー場 $u(t)$ と結合し、中間状態 $|m\rangle$ は等間隔 ε で分布しているバックグラウンド準位 $\{|B_j\rangle\}$ と等しい強度 v で結合している。照射するレーザーパルス $u(t) = u_0 \cos[\omega t + \delta]$ の ω は

$|i\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ 遷移に共鳴しており、初期位相 δ が導入されている。拡張されたブロッホベクトルの定義に従うと、 $|i\rangle$ は z 軸方向の単位ベクトル $(0,0,1)$ 、重ね合わせ状態 $|f\rangle \equiv (|i\rangle + |m\rangle)/\sqrt{2}$ 《状態A》は y 軸方向の単位ベクトル $(0,-1,0)$ 、位相緩和の結果 $\{|B_j\rangle\}$ に分布が流出した《状態B》は xy 平面上に散開するブロッホベクトルとして表現される（図2参照）。本研究では、一連の制御過程に主要な寄与をする3準位である $|i\rangle$ 、 $|m\rangle$ 、 $|B_0\rangle$ （ $=|m\rangle$ と擬縮退している $|B_j\rangle$ ）を抽出し、レーザー相互作用・分子内相互作用を厳密に考慮しながら《状態B》の位相関係を修復し《状態A》に近い状態まで復元するレーザーパルス列を設計した。

【結果】3準位系モデルにおける解析解を検討したところ、 2π パルスに対応する時間発展演算操作 $\tilde{U}_{\text{opt}}(2\pi, \delta = \pi)$ が《状態B》のブロッホベクトルに対して yz 平面に関する鏡映写像として働くことが明らかとなった。実際に、 $\tilde{U}_{\text{opt}}(2\pi, \delta = \pi)$ を《状態B》に適用した場合のブロッホベクトルの運動及び準位分布の時間変化を図3に示す。《状態B》に 2π パルス照射すると扇状に広がったブロッホベクトルは y 軸周りにほぼ 180° 回転し《状態C》になる。このため、その後の時間発展でブロッホベクトル y 軸に収束していき、結果として位相関係が回復され $\{|B_j\rangle\}$ に流れていた準位分布が再び $|m\rangle$ に戻ってきている（《状態D》参照）。また、パルス強度が十分ではなく、パルス照射中に緩和過程との競合が想定されるケースについても解析解を基にしたおける制御パルス設計の検討を行なった。

【参考文献】 [1] M. Bixon and J. Jortner, J. Chem. Phys., **48**, 715 (1968).

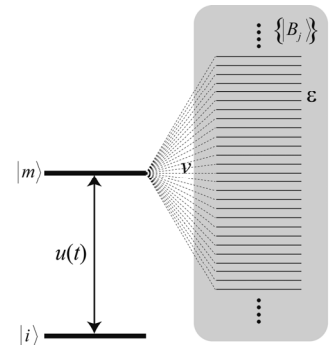


図1 Bixon-Jortner モデル準位系[1]

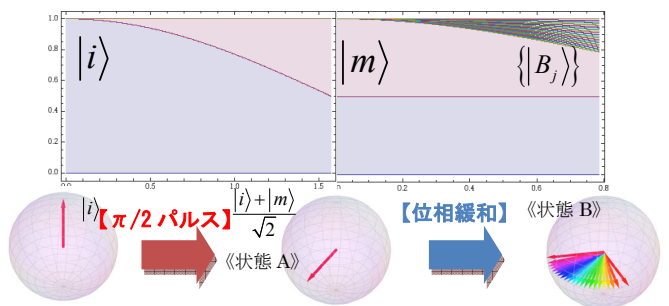


図2 系の状態とブロッホベクトルの対応関係

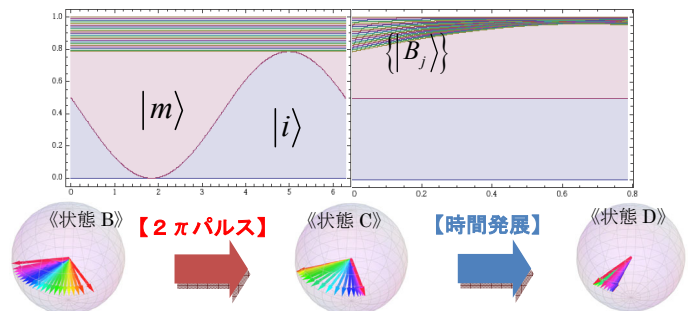


図3 2π パルスによる位相関係の回復過程

アルカリ金属水素化分子への陽電子束縛機構における電子-陽電子相関の役割

○小山田 隆行¹, 立川 仁典¹¹横浜市大院・生命ナノ

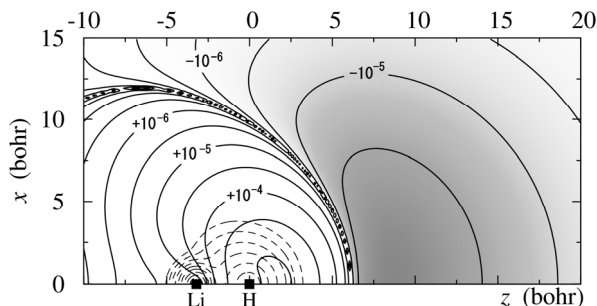
oyamadat@yokohama-cu.ac.jp

【序】陽電子 e^+ 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。電子と陽電子が衝突すると 2 本から数本の γ 線を放出して対消滅する[1]。この性質を利用した陽電子消滅分光法は、固体の構造欠陥・表面解析等の材料評価や、陽電子断層撮影法をはじめとする医療診断等、広い分野で実用化されている。陽電子消滅分光法の基礎となる電子-陽電子消滅機構や陽電子束縛機構について理解を増すことで、より精度の高い材料解析・診断および画像高質化が実現すると期待される。しかし陽電子の寿命が短いことから、原子・分子への陽電子吸着や陽電子束縛化合物の物性、対消滅機構等の実験的解析は困難であり、こうした基礎的性質すら殆ど解明されていないのが現状である。本研究の目的は陽電子科学の基礎となる上述の物理化学機構における、電子-電子相関および電子-陽電子相関の役割を、本研究で開発中の多成分系分子軌道法に基づいて理論的に解明することで、医療診断技術や材料物性探査の測定精度の向上に繋がる有益な基盤情報を提供することである。

【手法】 LiH と陽電子の複合体 $[\text{LiH}; e^+]$ について、配置間相互作用 (CI) 法と Hartree-Fock (HF) 法の両法で電荷密度を評価した。比較のため、核間距離は $R = 3.20$ bohr に固定した。電子基底関数には 6-31G** 基底を用いて、関数中心は Li 核と H 核上に置いた。陽電子基底関数には [14s 4p] ガウス型基底を用いて、軌道指数と関数中心を変分的に最適化した。

【結果と考察】 図 1 に Full-CI と HF の陽電子密度分布の差として求めた「相関による陽電子差密度分布」を示す。図から相関の影響により、H 核遠方の陽電子密度が減少し、LiH 分子の電子密度分布を取り囲む領域で陽電子密度が増加することが分かる。[LiH; e^+] の Full-CI 計算では、1~4 電子励起と 1 陽電子励起配置の全ての組を CI 展開に用いるので、「電子-電子相関」と「電子-陽電子相関」の両効果を含む。電子状態理論で良く知られているように、電子-電子相関の主要部分は「2 電子励起配置」により取り込まれる。同様の考察から、電子-陽電子相関の主要部分は「1 電子・1 陽電子励起配置」により取り込まれる。

「電子-陽電子相関」のみを考慮した CI と HF の差として求めた陽電子差密度分布は、Full-CI と HF の差として求めた差密度分布とほぼ同様である。他方、「電子-電子相関」のみ (1~4 電子励起のみ) を考慮した CI では、陽電子密度分布は HF と比べて殆ど変化しない。従って、粒子相関の内、陽電子密度分布を変化させるのは、主として「電子-陽電子相関」であると言える。HF では陽電子親和力や電子-陽電子対消滅率を過小評価する傾向があり、陽電子束縛化合物の研究では、「電子-陽電子相関」を高精度定量評価することが重要である[2,3]。



【参考文献】

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993). [2] Y. Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009); *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011). [3] 立川仁典, 北幸海, *日本物理学会誌*, **67**, 33, (2012).

図 1: Full-CI と HF の差として求めた $[\text{LiH}; e^+]$ の陽電子差密度分布。薄墨色の部分では、相関により陽電子密度が減少し、LiH の電子密度分布を取り囲む領域で陽電子密度が増加している。参考のために、図には HF で求めた電子密度も点線で示している。

グローバル反応経路地図の上での反応速度解析：ブタジエンの光解離への応用

○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

spinserve@frontier.hokudai.ac.jp

【序】 近年、GRRM プログラムの開発により反応経路の自動探索が可能となったが、多数の多段階反応が競合する場合、遷移状態のエネルギー値のみでは実際に起こる反応を特定することは難しい。また、系の原子数が増加すると、得られる素過程の数は爆発的に増大し、膨大な数の遷移状態のデータを一つずつ確認していくことすら困難になる。そこで本研究では、

1. GRRM プログラムで得られた各素過程についての速度定数算出
2. 反応速度式の自動立式とその数値解(反応分岐比)の算出
3. 反応分岐比の大きい生成物に至る経路の自動抽出

を一括して行うプログラムを作成した。これにより、最も起こり易い重要な反応経路を抽出することが可能になると期待される。今回、本プログラムをブタジエンの光解離反応^[1]に適用し、主生成物の特定を行った。

【結果・考察】 反応経路自動探索法の一つである非調和下方歪み追跡法^[2]を用いて、ブタジエンの光解離反応に関する 440 個の遷移状態と 136 個の平衡構造を得た。ここで、自動探索は UB3LYP/6-31G 法で行い、得られた結果を UB3LYP/cc-pVDZ 法で再最適化した。また、各素過程について RRKM 理論からマイクロカノニカル速度定数を求め^[3]、それら全てを考慮した速度式を 4 次の Runge-Kutta 法で解くことにより、各平衡構造の存在比の時間発展を得た。このとき、193 nm での励起に相当するエネルギー値を全エネルギーとして定め、cis-1,3-ブタジエンと trans-1,3-ブタジエンに初期値 0.5 (50%) を与えて 500 ns までの時間発展のシミュレーションを行った。Figure 1 に 500 ns までの間に有意の存在比を示した平衡構造を示す。これらを繋ぐ重要な反応経路の議論は当日行う。

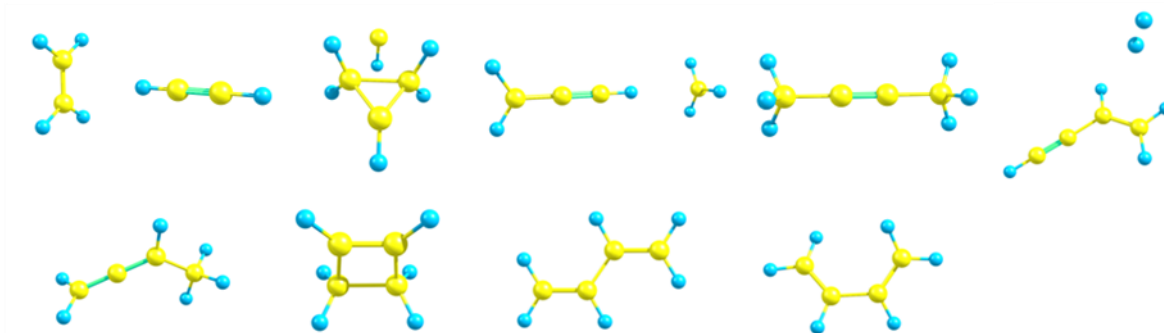


Figure 1. 存在比の高い平衡構造

[1] H. Lee, V. V. Kislov, S. Lin, et al., Chem. Eur. J. 2003, 9, 726.

[2] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 3683.

[3] W. Forst, Chem. Rev. 1971, 71, 4.

量子モンテカルロ法を用いた多原子分子の高精度振動状態解析

○藤岡 蔵¹、北 幸海¹、立川 仁典¹¹ 横浜市大院生命ナノ

n135221c@yokohama-cu.ac.jp

【序論】 赤外分光法やラマン分光法は、分子の構造決定や分子内・分子間相互作用の解析に用いられており、現代の分子科学において必要不可欠な実験法である。これらの分光法において、測定から得られる振動スペクトルを分子の構造情報へと還元するためには、通常、計算化学的手法によるスペクトルの帰属が行われる。例えば、分子軌道法に代表される第一原理計算を用いて、分子の平衡構造における基準振動解析から振動スペクトルを予測し、その結果を実験と比較することで、スペクトル情報と分子の構造情報を対応付ける。しかしながら、一般的に良く用いられる基準振動解析では、ポテンシャルの非調和性や振動モード間のカップリングを無視するため、振動数を過大評価してしまう問題が知られている^[1-3]。このような問題を解決するために、当研究室ではこれまでに、量子モンテカルロ (QMC) 法の一つである Reptation Monte Carlo (RMC) 法^[4]に、Multi-Product (MP) 展開法^[5]を組み合わせた、新しい量子モンテカルロ法 (RMC+MP 法) の開発を行ってきた^[6]。

そこで本研究では、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングを精密に考慮した高精度振動状態解析を実現することを目的に、RMC+MP 法による振動状態解析の精度検証を行った。具体的には、H₂O 分子振動状態へ RMC+MP 法を適用し、零点振動エネルギー、基本振動数、存在確率密度の解析を行った。

【計算手法】 基準振動座標と多次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、分子軌道計算プログラム Gaussian09 を用いて、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルで算出した。配置空間中の grid 点の数は 68921 (= 41³) 点である。QMC 計算における試行波動関数には平均場近似を用い、各振動モードをそれぞれ 8 個の基底関数で展開した。試行波動関数内に含まれる変分パラメータは線形最適化法^[7]により最適化した。

RMC+MP 計算では、全虚時間長 $\beta = 3.0 \times 10^{-3}$ [1/K] の虚時間発展シミュレーションを行った。このとき、虚時間プロパゲータには 12 次の Multi-Product 展開を用いた。また虚時間 Path の生成数は 100 本とし、各々 200,000 ステップのサンプリングを行った。

【結果と考察】 Table 1 に、RMC+MP 計算による H₂O 分子の基本振動数と対応する実験値^[8]を示す。表中の「HA」は基準振動解析、「VCI」は Yagi らが開発した Dircet VCI 法による計算値であり、最下段は各手法による実験値からの平均絶対誤差 (MAD) である。

HA による基本振動数は実験値を大きく過大評価しており、その MAD は約 138cm⁻¹ と大きな値になった。一方、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングをより精密に取り込める RMC+MP 法を適用すること

Table 1: H₂O の基本振動数 [cm⁻¹]

振動モード	HA	RMC+MP	VCI[1]	Expt.[8]
HOH 変角	1641	1585(1)	1576	1594.59
OH 対称伸縮	3838	3661(1)	3647	3657.05
OH 逆対称伸縮	3942	3740(1)	3760	3755.97
MAD	138	9(1)	11	—

ことで、基本振動数は大きく改善し、MAD は約 9cm⁻¹ となった。また VCI による MAD の結果との比較から、RMC+MP 法は基本振動数の実験値をより定量的に再現することが分かった。詳しい解析結果について、ポスター発表にて報告する。

[1] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000). [2] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 034111 (2007). [3] A. B. McCoy, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 064317 (2005). [4] S. Baroni, *et al.*, *NIC Series*, **10**, 75 (2000). [5] S. A. Chin, *et al.*, arXiv:08009.0914v2 (2009). [6] Y. Kita, *et al.*, In preparation. [7] U. Toulouse, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007). [8] D. F. Smith, Jr., *et al.*, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 474 (1972).

GRRM11 による Ru 単核錯体の酸化反応機構の研究

○佐々木 岳彦¹, 松居 幸¹¹東大院新領域

takehiko@k.u-tokyo.ac.jp

シリカ担体上に固定化されたジアミン配位子と塩化物イオンに配位されている Ru 単核錯体触媒は[1] (図1)、イソプチルアルデヒド (IBA) の選択的な酸化反応と IBA 存在下でのスチルベンを選択的なエポキシ化反応がそれぞれ進行し、スチルベンの存在の有無でこれらの反応がスイッチングする特徴的な系である。

この Ru 固定化触媒は IBA の酸化としては、38,800,000 のターンオーバー数 (TON) を示し、トランス-スチルベンのエポキシ化反応は 2,100,000 の TON を示し、金属錯体触媒としては最高レベルの TON となっている。また、IBA の酸化反応は活性化エネルギーが 48 kJ mol⁻¹ で、スチルベンのエポキシ化反応の活性化エネルギーの 99 kJ mol⁻¹ よりはるかに低い反応障壁であるにもかかわらず、スチルベンが存在すると完全に反応がストップしてしまうという興味深い挙動が観測された。これらの反応機構を解明するために、Gaussian03 を用いた反応サイクル (中間体、遷移状態計算を含む) の検討と、化学反応経路自動探索プログラム (GRRM11 [2]) と Gaussian09 を用いた超球面探索法による反応経路の自動探索による比較検討を行った。

錯体触媒の担体への固定化はジアミン配位子の末端に結合したスチリル基の二重結合を利用しており、Ru 原子とシリカ表面は十分離れていると考えられるので、計算においては、固定化を行う前の配位子のままとしている。Gaussian03 を使用した計算においては、基底関数は DGDZVP を用いた。汎関数としては非経験的なハイブリッド GGA 汎関数である PBE0 を用いた。また遷移状態探索も行い、振動数計算による単一の負の振動数の存在の確認を行った。一重項状態と三重項状態をすべての場合について計算を行い、比較をしたが、酸素分子、IBA が関与している場合には、三重項状態の方が安定であることがわかった。さらに IBA が酸化されてカルボン酸に変化する過程、トランススチルベンの吸着や、酸化過程についても計算を行い、反応分子の吸着、酸化過程、生成物の脱離と次の分子の吸着が繰り返し可能なサイクルとして求めることができた。GRRM11 による自動探索の結果との比較に関しては、当日発表する。

[1] M. Tada, S. Muratsugu, M. Kinoshita, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 713 (2010).

[2] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** 277 (2004); S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** 5742 (2005); K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933.

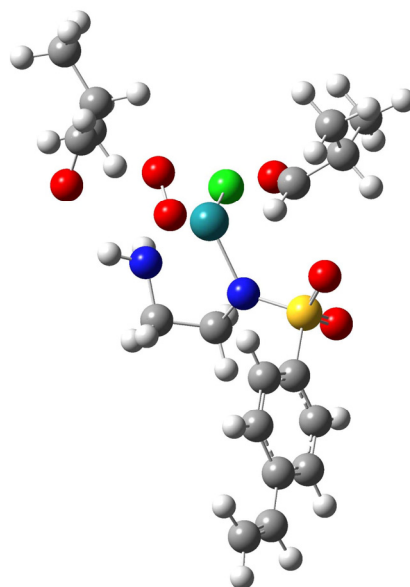


図1 Ru 錯体触媒に IBA が 2 分子と酸素分子が配位した状態

Fe₂⁺白金シアノ錯体結晶の3次元構造ナノ粒子における表面効果○村岡 梓¹, Kamel Boukheddaden²¹明大理工, ²Versailles 大

muraoka@meiji.ac.jp

【序】遷移金属錯体内の金属イオンが、外場誘起による電子状態の変化に伴う低スピン(LS)状態($S = 0$)と高スピン(HS)状態($S = 2$)との間で双安定性を示す特異な現象をスピントロニクスオーバー(SCO)効果と呼び、物性物理、分子科学、生物物理などの基礎科学分野や機能性分子素子工学などの磁氣的、光学的応用分野で大きな関心を集めている。SCO効果の特異性は、錯体金属間及び錯体金属と配位子との複雑な協同現象に起因する。これまでその微視的機構の理論的解明のために、イジング模型や弾性体模型による近似的モデルが提唱されてきた^[1-3]。中でも、SCO型錯体ナノ粒子の合成に伴い、ナノ構造での外場誘起状態制御に着目されている。そのような中で、光照射によって色やスピン状態が変わる材料であるSCO型錯体をナノ粒子化すると、大きな結晶に比べてスピン状態変化が容易に起こること、室温においてヒステリシスを伴ったスピン転移を起こすこと、そのスピン転移はサイズによって異なることがわかっている。本研究では、鉄混合原子価SCO錯体Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]ナノ粒子の磁化率のサイズ分布に着目し^[4,5]、ある条件下でのスピン状態遷移をモデル化することを目的とする。

【イジング模型の提案】双安定であるSCO錯体間の相互作用を考えたモデルについて、イジング模型の提案によって、エッジ(周縁)効果を考慮したハミルトニアンを用いたカノニカル近似モデルについて解く。このハミルトニアンには、仮想スピン演算子を S とし、HS状態とLS状態の固有値は ± 1 、異なるエネルギーと縮退レベル g_+ と g_- を持ちその縮退の比($g = g_{HS}/g_{LS}$)で表す。現在までに、サイズ L の2次元正方格子におけるモデル化に成功している^[1]。本研究ではこの手法を3次元に拡張した。

【結果】立方体 ($L \times L \times L$) 粒子サイズにおける格子点にスピン状態が存在すると考える。サイズ依存性を考えるために、立方体表面はHS状態とすることで粒子サイズを固定した格子モデルを考えた。格子サイズ ($L = 2 - 100$) の磁化率変化について考察する。

図1は立方体($L = 4, 5, 10, 20$)粒子サイズにおける磁化率である。粒子サイズが大きくなるにつれて遷移温度が高くなる、ヒステリシス幅が増加する、磁化率が低くなる事がわかる。これは降温過程ではHS成分が多くその負圧の効果で抵抗率が高く昇温過程ではHS成分が少なく、その圧力効果で抵抗率が低くなるものと考えられ、このようなスピン転移の構造変化の圧力効果により伝導性の変調が説明できる。これら結果は、粒子サイズが大きくなるにつれて遷移温度ヒステリシス幅が増加しバルクの性質に近づく実験結果^[4,5]が示したサイズ効果と良い一致を示している。

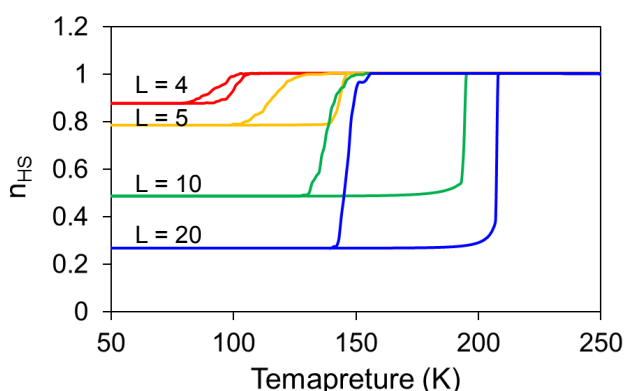


図1 粒子サイズ ($L \times L \times L$)におけるスピントロニクスオーバー転移のサイズ依存性

[1] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linarès, F. Varret., *Phys. Rev. B*, **84**, 054119 (2011). [2] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hoo, F. Varret, *Phys. Rev. B*, **62**, 14806 (2000). [3] T. Kawamoto, *J. Phys. Conf. Series*, **21**, 56 (2005). [4] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah., *Inorg. Chem.*, **47**, 6584 (2008). [5] Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, L. Catala, T. Mallah., *Chem. Commun.* **47**, 11501 (2011)

一般化した超球面探索法によるバッキングラムポテンシャルを用いた結晶構造探索

澤田 裕¹, 高田谷 吉智¹, ○山門 英雄², 大野 公一³¹和歌山大院システム工, ²和歌山大システム工, ³量子化学探索研究所

yamakado@sys.wakayama-u.ac.jp

結晶中の原子・分子の安定な配列（結晶構造）を理論計算で予測する事が望まれるが、まだ完全な方法は確立されていない。我々は結晶構造予測に超球面探索法(SHS 法)を適用し、共有結合結晶やイオン結晶について多形を含めた探索を行ってきた。¹⁾また、分子結晶の構造予測の初期段階として、一般化した SHS 法²⁾を用い、各分子の構造を固定したホルムアルデヒド 2 量体および 3 量体の相対配置の探索を行ってきた³⁾。それによりホルムアルデヒド 2 量体において 2 種類の相対配置を自動探索できており、分子の形状固定が分子性結晶の予測において有用であることを示した。しかし *ab initio* 計算を用いた場合、関数で形状を束縛したホルムアルデヒドの 3 量体の計算においては数か月を要し、結晶構造に適用する場合にはエネルギーの 1 点計算の時間が更に増えるので、より時間を要することが予測される。そこで計算時間の短縮のため、多環芳香族の格子エネルギーを表現するバッキングラムポテンシャル⁴⁾に対して本手法の適用を試みた。経験的なパラメーターと原子間距離でのみでエネルギー値が決まるため、計算結果が速く得られる。最近でも他グループによる研究⁵⁾で、バッキングラムポテンシャルを用いたモンテカルロシミュレーションによる多環芳香族分子の結晶構造予測が行われており、任意の変数でポテンシャル曲面を探索可能な一般化した SHS 法によるポテンシャル上の多形探索も可能ではないかと考えている。

分子の形状固定は、単分子で最適化した構造を各分子に用い、1 つの分子の位置を固定して他の分子をオイラー角 α 、 β 、 γ (rad) と並進ベクトル T_x 、 T_y 、 T_z (Å) の 6 変数で表す。通常ベンゼン分子は 12 原子から成るため原子座標の自由度が 30 になるが、分子の形状を固定することで 1 分子の自由度は 6 に減少できる。自由度が減少した事に加え分子の分解が起こらず、分子性結晶の多形以外の構造探索を行わないようにしているため、従来の SHS 法による原子座標の最適化に比べ総計算時間を少なくすることが可能である。なおバッキングラムポテンシャルのパラメーターは文献 4) における IV を使用し、初期構造として分子は現実の結晶構造に近い位置に置き、格子は $10\text{Å} \times 10\text{Å} \times 10\text{Å}$ の正方晶から出発した。

図 1 にエネルギー値の収束がみられてきている構造を示す。1 分子当りの格子エネルギーが約 -17 kcal/mol であり、文献⁴⁾の値と近いものであった。また分子同士はほぼ直交する方向で配列しており、現実の結晶構造の様式を示しているものと考えている。分子構造を固定したことにより分子の分解は起こらないため、格子エネルギーのみを表現しているバッキングラムポテンシャルであっても、SHS 法による結晶構造予測が適用可能であることが示された。

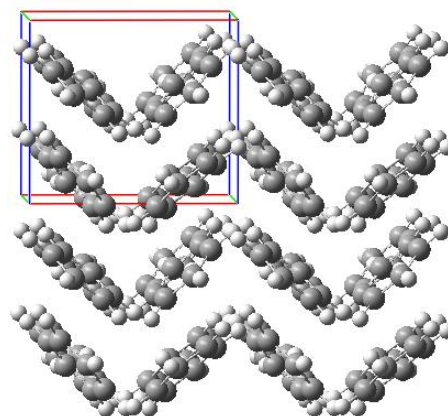


図 1 得られた結晶構造

参考文献 1) 澤田裕、時子山宏明、山門英雄、前田理、大野公一 日本化学会第 9 2 春季年会 2012、IPC-212 2) 大野公一、長田有人、前田理 分子科学討論会 2010、1 E15 3) 澤田裕、山門英雄、大野公一 日本化学会第 9 3 春季年会 2013、IPA-104 4) D.E.Williams, *J. Chem. Phys.*, 45, 3770 (1966) 5) 山北佳宏、伊藤遼、東井悠恵 日本化学会第 9 3 春季年会 2013、4G3-18

電子状態計算に基づく分子類似性解析とその応用 (2) - 電子的記述子の検討

○岩根 陵, 杉本 学

熊本大学院自然科学

135d8311@st.kumamoto-u.ac.jp

【緒言】 近年創薬や機能性材料の開発において、情報化学的手法が活発に利用されている。その手法の一つとして、既知化合物の代替となる類似化合物を探索する手法が注目を集めている。本研究では、化学的性質を支配する電子状態に基づいて分子の類似性を評価できないかと考え、電子状態計算により得られる様々な数値を記述子とする評価アルゴリズムを開発し、その有用性について検討した。

【計算方法】 分子ペアの類似度を計算するために、分子の電子状態に基づく記述子を用意した。記述子として、IR 因子、Raman 因子、軌道因子、UV 因子、フロンティア軌道因子を用いた。IR 因子、Raman 因子、軌道因子、UV 因子について電子状態の分布を図1のようにグラフ化した。これらの関数をそれぞれ $f(x)$, $g(x)$ とする。これらを用いて、次式より類似度 r を計算した。

$$r = \int \frac{f(x)}{\sqrt{\int f(x)^2 dx}} \cdot \frac{g(x)}{\sqrt{\int g(x)^2 dx}} dx \cdot 100$$

フロンティア因子は次式を用いて、類似度 r を算出した。

$$r = \exp \left[- \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_{ref}}{\varepsilon_{ref}} \right| \right] \cdot 100$$

このとき、 ε に HOMO のエネルギー準位、LUMO のエネルギー準位、HOMO-LUMO エネルギーギャップ幅を代入した場合の、3通りの類似度を計算した。 ε_{ref} は参照物質のパラメータを表す。

分子セットには、5種類のカロテノイドと、他11種類の簡素な構造の有機分子を用いた。このとき、ルテイン A というカロテノイド分子を参照物質に用いた。全ての電子状態計算は非経験的分子軌道計算プログラム Gaussian09 を用いて行った。構造最適化、振動数解析は DFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)法により、孤立分子系について計算した。励起状態は孤立分子系の最適化構造を用い、TDDFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)法によって計算した。励起状態計算においては、溶媒効果を考慮するため、PCM 法によりエタノールのパラメータを用いて計算を行った。

【結果と考察】 IR 因子によるルテイン A と他分子間の類似度を計算したところ、アスタキサンチンを除いたカロテノイド分子の類似度は90.0% を超える高い類似度を示した。その他の分子は67.2% という結果を示した。この類似度の差から、IR 因子による類似度は、類似物質と非類似物質を区別することが出来ている。Raman 因子によるルテイン A の類似度を計算した場合、カロテノイド分子との類似度は全て 80.0% 以上を示し、それ以外の分子については、全て 12.5% 以下を示した。類似度の差から、Raman 因子による類似度は類似物質と非類似物質を判別出来ている。次に軌道因子によるルテイン A の類似度を計算した結果、カロテノイド分子との類似度は96.2% 以上という非常に大きい類似度を示し、その他の分子は、80.4-51.7% という数値を示した。このことから、類似度の差より類似物質と非類似物質の区別は出来るが、その差は小さい指標であると言える。UV 因子によるルテイン A の類似度を計算したところ、カロテノイド分子はいずれも 70.5% 以上の類似度を示し、その他の物質は7.3% 以下の類似度を示した。その類似度の差は大きく、類似物質と非類似物質を区別出来ている。フロンティア軌道因子についても同様であり、HOMO の類似度、LUMO の類似度、HOMO-LUMO ギャップの類似度のいずれにおいても、カロテノイドとその他の分子の類似度の差は大きく、類似物質と非類似物質を区別出来る指標であることが示唆された。

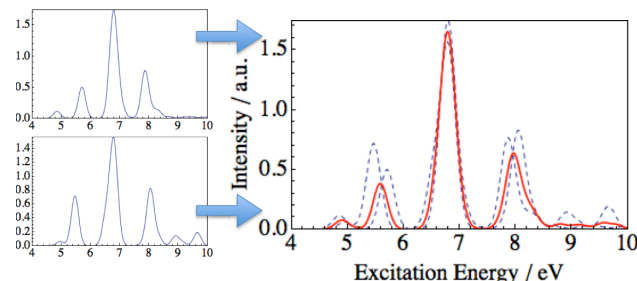


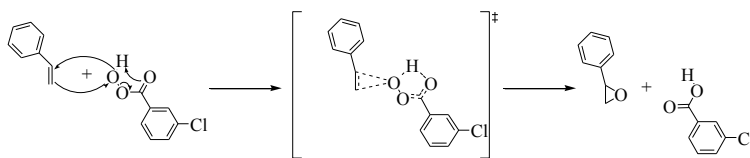
図1 グラフの重ね合わせによる類似度評価の例

QM/MC/FEP 法を用いた Prilezhaev 反応に及ぼす溶媒効果の理論的研究

○小川 光博¹, 岩井 志帆¹, 隅本 倫徳¹, 堀 憲次¹¹ 山口大院理工

t013vh@yamaguchi-u.ac.jp

【諸言】溶媒効果を量子化学的に評価するため、多種多様な手法の開発が進められている。我々は、化学反応における溶媒の影響を量子化学的に評価するために、量



Scheme 1. Prilezhaev Reaction of Alkene with mCPBA

子力学(Quantum Mechanics: QM) 計算を用いた Monte Carlo (MC)シミュレーション(QM/MC 法)に自由エネルギー摂動(Free Energy Perturbation: FEP)法を組み合わせた QM/MC/FEP 法を開発を行ってきた。この方法を、溶媒分子を反応基質として考慮した高い計算精度の量子化学計算により行う反応解析結果と共に用いることにより、多くの化学反応について、良好な結果を得てきた。

[1] 本研究ではトルエン、ジクロロメタン、アセトニトリル中におけるアルケンと m-クロロ過安息香酸(mCPBA)の Prilezhaev 反応に対してこの方法を適用した。更に、計算結果とバッチ反応器により測定した実測値と比較することで、この反応における溶媒効果の詳細な検討を行った。

【計算方法】気相中における反応解析は、Gaussian09 プログラムを用いて B3PW91/6-311++G(d,p)レベルで行った。QM/MC/FEP 法は、遷移状態(TS)から反応物までの連続する微小変化した一連の構造を用いるため、IRC 計算を行った。また、IRC 末端から反応物構造及び生成物間の摂動構造は内部座標の補間を行うことにより求めた。これら一連の摂動構造を用いて、QM/MC/FEP 計算を、PowerMC プログラムを用いて行った。反応物から TS 間の差溶媒和自由エネルギー $\Delta G_{sol}^{\ddagger}$ と気相中で計算される値 $\Delta G_{gas}^{\ddagger}$ を用いて、溶媒中における活性化自由エネルギー $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ を算出した。また SCRF 計算も行い、両者の比較を行った。

【結果と考察】298.15K、1.0atmにおける活性化自由エネルギー $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ および、SCRF 計算よって得られた $\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$ 、実測された $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ を Table1 に示す。 $\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$ は $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ 比ベ9.5~7.5 kcal mol⁻¹低い結果が得られた。 $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ は $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ に比ベ2.8~4.2 kcal mol⁻¹低いものの実測に近い値が得られた。Prilezhaev 反応で用いる市販の mCPBA は 25~30 重

Table 1. Theoretical and Experimental Activation Free Energies for Prilezhaev Reaction

solvent	$\Delta G_{cal}^{\ddagger}$	$\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$	$\Delta G_{obs}^{\ddagger}$
Acetonitrile	17.9	12.6	22.1
Dichloromethane	18.1	13.3	20.8
Toluene	17.3	13.0	21.1

量%の水を添加されている。そのため、反応に水分子の影響が考えられる。そこで、水分子を2つ配置した TS(2W) をモデルについて検討を行った。Figure1 には、このモデルに対して得られた TS 構造と共に、水分子が関与しない構造 TS(0W)を示した。TS(2W)と水分子との

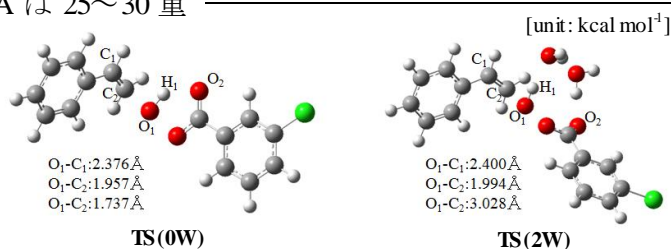


Figure 1. The TS structure of the 0W and 2W model

相互作用は、20.9kcal mol⁻¹と計算された。この結果は、反応溶液中に水が存在する場合、水が関与して反応が進む可能性を示している。TS(2W)モデルに QM/MC/FEP 計算をジクロロメタンに対して適用したところ、 $\Delta G_{cal}^{\ddagger}=20.0$ kcal mol⁻¹と計算された。この溶媒中では、 $\Delta G_{obs}^{\ddagger}=20.8$ kcal mol⁻¹と実測されており、良い一致が得られた。現在、QM/MC/FEP 計算によって得られる溶媒和構造から、動径分布関数を用いた解析を検討している。

【参考文献】

[1]K. Hori, T. Yamaguchi, K. Uezu, M. Sumimoto., *J. Comput. Chem.*, **32**, 778 (2011)

随伴座標展開-漸化関係式法に基づく一般縮約ガウス関数に対応した
電子反発積分手法の開発

○速水 雅生¹, 清野 淳司¹, 中井 浩巳^{1,2,3,4}

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

m_h_below_f@akane.waseda.jp

【緒言】我々は、高精度な2成分相対論法である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法を基盤に、局所ユニタリー変換 (LUT)^[3,4]による高速化や電子相関理論への拡張を行ってきた。しかし、重原子に対する計算では、基底関数に (1) 高い軌道角運動量を持つ、(2) 長い縮約が存在、(3) 一般縮約 (GC) 型が多い、という特徴があるため、電子反発積分 (ERI) の計算がボトルネックとなる。そこで、本研究では (1) および (2) に適した ERI 計算手法である随伴座標展開-漸化関係式 (ACE-RR) 法^[5,6]をもとに、(3) に対応したアルゴリズム GC-ACE-RR 法の開発を行った。

【アルゴリズム】ACE-RR 法による電子反発積分は、座標に依存した随伴座標部 $C^{ABCD}\{N_3\}$ と軌道指数に依存した核部 $\dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\}$ に分割され、縮約のループ内で核部を二段階に分けて計算される。

$$\text{ERI} = \sum_{\{N_3\}} C^{ABCD}\{N_3\} \dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} \quad (1)$$

$$\dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} = \sum_{\nu\xi}^K \sum_{\mu\zeta}^{K_D} d_{\nu\mu}^C d_{\xi\zeta}^D S_{\nu\xi}^{CD} \dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} \quad (2)$$

$$\dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} = \sum_{\lambda}^K \sum_{\mu}^{K_B} d_{\rho\lambda}^A d_{\mu}^B S_{\rho\mu}^{AB} \dot{H}_{\lambda\nu\xi}^{ABCD}\{N_3\} \quad (3)$$

一般縮約ガウス関数を用いて ERI の計算を行う場合、ACE-RR (Fig.1 (a)) では同じ随伴座標部と核部の計算を繰り返すため、計算コストが随伴座標部で N^4 、核部で最大 $N^4 K^4$ (N :縮約軌道数、 K :縮約長) となる。一方、GC-ACE-RR (Fig.1 (b)) では、同じ計算を行わないようにループを入れ替え、不要な N ループを削除することで、計算コストはそれぞれ N^0 、 $N^2 K^4$ へと削減される。

【結果】Table 1 にハロゲン分子に対する ERI 計算の CPU 時間を示す。基底関数には DK3 用 GC 型基底関数^[7]を用いた。比較のため、部分縮約に基づいた Gauss-Rys 法による結果 (HONDO プログラム) も載せた。その結果、重い原子を含む分子ほど高速に計算されており、本手法の有効性が確認された。

Table 1. CPU time for calculations of ERIs

System	Basis set	CPU time [s]		ratio ^a
		GCACERR	HONDO	
Cl ₂	(16s11p)/[3s2p]	1.79	9.87	5.51
Br ₂	(20s15p9d)/[4s3p1d]	25.49	236.46	9.28
I ₂	(23s19p12d)/[5s4p2d]	97.59	2070.42	21.22
At ₂	(27s23p15d10f)/[6s5p3d1f]	648.34	17797.47	27.45

^a HONDO / GC-ACE-RR

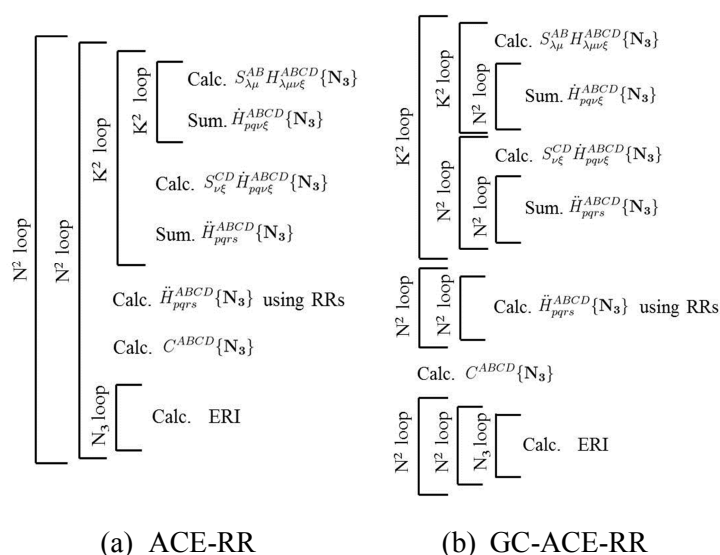


Fig.1 Loop structure of ERI calculation.

[1] M.Barysz and A.J.Sadlej, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 2696. [2] J.Seino and M.Hada, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **461**, 327. [3] J.Seino and H.Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 144101. [4] J.Seino and H.Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 244102. [5] K.Ishida, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 923. [6] M.Kobayashi and H.Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4050. [7] T.Tsuchiya, M.Abe, T.Nakajima, and K.Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4463.

MP2 法と分散力補正 DFT 法によるナノグラフェン表面間の π - π 相互作用解析○河東田 道夫¹, 中嶋 隆人¹¹理研 AICS

mkatouda@riken.jp

【序】グラフェンやナノグラフェンは単層のシート構造を取る多環性芳香族炭化水素であり、その興味深い物理特性および次世代材料への応用の可能性から、その電子的性質の研究が近年盛んに行われている。また、グラファイトはグラフェンシートが積層した構造を取るが、その積層による安定化にはグラフェン表面間の π - π 相互作用が寄与している。この π - π 相互作用の性質をより詳細に理解することは、グラフェンやナノグラフェンの積層構造制御やそれに伴う電子特性の制御などへの応用を行う上で有益な知見を与えると期待される。一方で、この π - π 相互作用の大きさや引力の原因などの性質を実験的な手法により解明することは容易ではなく、Møller-Plesset 2 次摂動(MP2)法などの電子相関理論や分散力補正密度汎関数法といった量子化学計算に基づく相互作用の解析が有効である。

本研究では MP2 法、SCS-MP2 法、分散力補正密度汎関数法を用い、ナノグラフェン表面間の π - π 相互作用の解析計算を行う。特に、表面間の π - π 相互作用のスタッキング構造への依存性、表面間距離への依存性、ナノグラフェンのサイズに対する依存性、およびバルクグラフェンの層間相互作用エネルギーの実験結果との比較について解析結果の議論を行う。

【結果】ナノグラフェン 2 量体 ($C_{24}H_{12}$)₂、($C_{54}H_{18}$)₂、($C_{96}H_{24}$)₂ に対して、2 量体間の π - π 相互作用エネルギーの計算を MP2 法、SCS-MP2 法、B97-D 法を用いて行った。ナノグラフェン 2 量体の構造として、C-C 結合および層間距離はバルクグラファイトの実験値(C-C 距離=1.45 Å、層間距離=3.35Å)を、端の C-H 結合はベンゼンの実験値(C-H 距離=1.1 Å)を用いた。基底関数および補助基底関数には cc-pVTZ を用いた。基底関数重ね合わせ誤差は Counterpoise 法を用いて補正した。計算には本研究チームで開発している分子科学計算ソフトウェア NTChem を用いた。NTChem には発表者らが新たに開発した大規模系の超並列計算に適した RI-MP2 法の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズム[1]が実装されており、本実装を用いた計算により、従来は困難であったサイズのナノグラフェンの π - π 相互作用の MP2 応用計算が可能となった。表 1 にナノグラフェン 2 量体の炭素原子 1 個当たりの π - π 相互作用エネルギーを示す。同じサイズのナノグラフェンの相互作用エネルギーを比較すると、B97-D 法、と SCS-MP2 法の結果が同程度、MP2 法はこれら 2 法の結果より大きな値となった。また、いずれの計算方法でもナノグラフェンのサイズが大きくなるにつれ、 π - π 相互作用エネルギーある一定の値に収束していった。最も大きな($C_{96}H_{24}$)₂ では MP2 法の結果がバルクグラファイトの相互作用エネルギーの実験値[2] (-52±5 meV/atom)と実験値[3] (-35±15 meV/atom)のほぼ中間の値となり、SCS-MP2 法および B97-D 法の結果は実験値[3]により近い値となった。発表当日にはナノグラフェン 3 量体の π - π 相互作用の計算結果についても議論する。

表 1. ナノグラフェン 2 量体の炭素原子 1 個当たりの π - π 相互作用エネルギー [meV/atom]

	MP2	SCS-MP2	B97-D
$C_{24}H_{12}$	34.3	22.2	23.4
$C_{54}H_{18}$	46.3	32.4	27.6
$C_{96}H_{24}$	44.1	29.2	29.7

[1] M. Katouda, T. Nakajima, and S. Nagase, Proceedings of JSST 2012, 338–343 (2012).

[2] H. Ruuska and T. A. Pakkanen, J. Phys. Chem. B 105, 9541 (2001).

[3] L. X. Benedict et al., Chem. Phys. Lett. 286, 490 (1998).

水中の水素結合組換えダイナミクスの準量子的波束分子動力学シミュレーション

小野 純一¹, ○安藤 耕司²¹分子研, ²京大院理

ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水中において水分子は局所的に歪んだ四面体型水素結合(HB)構造をとり、三次元的な HB ネットワークを形成している。また、局所的な HB の生成・消滅から集団的な HB ネットワークの組み換え運動まで、水の液体構造は複雑で幅広い空間・時間スケールの運動を示す。このような HB 構造とその揺らぎの影響により、水は様々な熱力学的異常性を示し、そのいくつかは顕著な同位体効果を示すことが知られている(例：モル体積の温度依存性)。このような核の量子効果を標準的な古典分子動力学(MD)法で解析することは不可能である。一方、近年普及してきた Centroid MD 法や Ring Polymer MD 法は虚時間経路積分理論に基づいており、実時間・実空間ダイナミクスに関する妥当性は保証されない。

我々はこれまでに、核の量子効果が関与する化学現象を対象とした分子シミュレーションを近似的に実行し、その量子現象を「量子波束の幅の揺らぎ」という観点から理解することを目的として、準量子的時間依存ハートリー法の開発を行ってきた [1,2]。この方法では、時間依存変分原理によりガウス波束の中心および幅の自由度に関するハミルトン正準方程式が導出され、位相空間が形式的に拡張される。したがって、従来の古典 MD 法に量子波束の幅の自由度を組み込むことで比較的容易に実装でき、かつ実空間・実時間量子ダイナミクスを解析することが可能である。しかし、ハートリー積の枠組み内で量子波束の回転に関する不変性を保持するためには球状ガウス波束の制約を課す必要があり、強い方向性を持った水の HB の記述には疑問が残っていた。

この点を再検討した結果、単配置の球状ガウス波束では水の分子間クーロン相互作用に由来する核の量子効果を事実上取り込めないことが明らかになり、ハートリー積の枠組みを超えた新たな準量子的理論を開発する必要が生じた。そこで我々は、量子波束の中心の自由度に加え、異なる自由度間の相関を含む波束幅の分散共分散行列に関するハミルトン正準方程式を導出することにより、回転に関する不変性を保持した上で量子波束の異方的な揺らぎを記述することに成功した [3]。得られた非分離型の拡張ハミルトニアンに対し、2次の陽的シンプレクティック差分式を導出し、単配置の楕円状ガウス波束を水に適応して球状ガウス波束の結果と比較を行ったところ、後者では分子内伸縮振動の非調和性に由来した量子効果により HB 構造が安定化するのに対し、前者では主に分子間クーロン相互作用に由来した量子効果により HB 構造が不安定化することが明らかになった。また、局所的な HB の組み換えダイナミクスに着目し、HB の生成・消滅に伴う量子波束の時間発展を調べた結果、中間状態である symmetric bifurcated HB structure [4]において HB 供与体の量子波束がより異方的になることが明らかになった。

[1] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **121**, 7136 (2004); *ibid.* **125**, 014104 (2006).[2] J. Ono, K. Hyeon-Deuk, and K. Ando, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 356 (2013).[3] J. Ono and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **137**, 174503 (2012).[4] D. Laage and J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006).

分子軌道法による HF, LiH, HeH⁺ の双極子モーメント○寺前 裕之¹、長岡 伸一²、長嶋 雲兵³¹城西大院理、²愛媛大院理、³産総研

teramae@gmail.com

【序論】イオン性の強い異核 2 原子分子は教育的な観点から興味深い対象である。我々は以前の研究により、LiH および HF 分子について、非経験的分子軌道計算によれば軌道相関図が教科書に書かれているものとは異なることを示した[1]。また HeH⁺ 分子の結合が配位結合型と考えられることを示した[2]。

これらに関連して、異核 2 原子分子の軌道相関図では解離極限で各原子は中性であるが、分子の平衡核配置では電気陰性度の差により、いずれかの原子に分極している。この分極がどのように起こっているのか、また 2 つの原子の相互作用領域とどのように関連しているのかは実験的には調べることができないため、理論計算による考察を行うことは興味深い。

本研究では 2 原子分子の電荷移動の始まる距離を非経験的分子軌道法を用いて議論する。イオン性の強い共有結合型分子として LiH と HF を配位結合型分子として HeH⁺ をとりあげた。

【計算方法】基底関数は広範囲に利用されている 6-311G**基底をもちいた。計算方法は、解離極限を正しく表し MCSCF 法の収束性を上げるために LiH には 2 電子 2 軌道の CASSCF 法、HeH⁺ については Full-CI 法、HF には 6 電子 4 軌道の CASSCF 法を用いた。以下、これらをまとめて MCSCF/6-311G** と呼ぶ。2 原子はいずれも z 軸上におき、Li-H、H-He、H-F の左側の原子が座標軸上の負側にくるように配置し、2 原子の重心が原点になるように配置した。使用したプログラムは Gaussian09 Rev. A.02 [3] である。

【結果と考察】

MCSCF/6-311G** を用いて得られた HF、LiH、HeH⁺ 各分子の核間距離に対する全エネルギーを Figure 1 (a) に示した。エネルギー値は解離極限に対する相対値で表されているが、解離極限に対する値としては核間距離が 10 Å での計算値で近似している。全ての分子で核間距離 5 Å 以上はほぼ一定の値となっている。エネルギー最適化構造は HF では 0.915 Å、LiH では 1.637 Å、HeH⁺ では 0.789 Å である。Figure 1(b) には同様に各分子の核間距離に対する双極子モーメントの z 成分の値を示した。より詳しくは当日発表する。

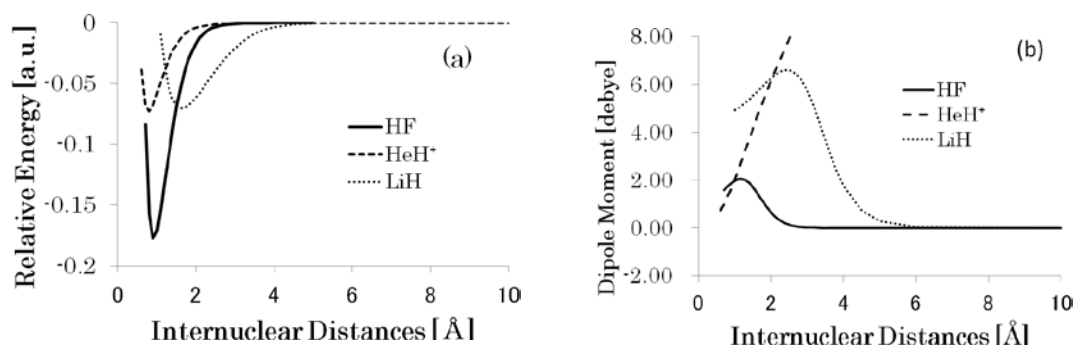


Figure 1 (a) Relative total energies in a.u. and (b) values of z-component of dipole moment in debye versus internuclear distance of HF, LiH, and HeH⁺.

参考文献

- [1] A. Sagan, U. Nagashima, H. Teramae, S. Nagaoka, *J. Comput. Chem., Jpn*, **10**, 75 (2011).
 [2] A. Sagan, S. Nagaoka, H. Teramae, U. Nagashima, *J. Comput. Chem., Jpn*, **10**, 147 (2011).
 [3] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

分子シミュレーションを用いたイオンの部分モル体積の評価

○川畑 雄一¹, 秋山 良¹¹ 九大院理

ykawa@chem.kyushu-univ.jp

イオンの部分モル体積はイオンまわりの水和構造や電解質水溶液の性質を知る上で重要な量である。しかし、実験的に単独のイオンの部分モル体積を求めることは、電気的中性条件などの制約によりしばしば困難である。そこで、我々は Kirkwood-Buff 理論 (KB 理論) [1] をもとに、分子シミュレーションによる理論的なアプローチを試みた。

KB 理論では、溶質-溶媒間の動径分布関数 $g(r)$ から無限希釈条件下での溶質の部分モル体積 V_p を以下の式から求めることができる。

$$V_p = \kappa kT - G,$$

$$G = \lim_{R \rightarrow \infty} G(R) = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R 4\pi(g(r) - 1)r^2 dr.$$

ここで、 G は Kirkwood-Buff 積分 (KB 積分)、 κ は等温圧縮率である。文献[2]によると、KB 積分の値は、動径分布関数における“分子の位置”の定義によらない。たとえば、水分子の場合、酸素原子と水素原子のどちらを“分子の位置”として定義してもよい。Fig. 1 に水-メタン間の動径分布関数から得た KB 積分の積分距離 R 依存性を示す。水分子の“位置”が酸素原子である場合と水素原子である場合とで収束値に違いは見られない。

しかし、溶質がイオンのように電荷をもつ場合、事情は変わる。Fig. 2 に水-臭化物イオン間の動径分布関数から得た KB 積分を示す。この積分距離の範囲では、二つの KB 積分は同じ値に収束していない。この不一致は、イオンから遠く離れた水分子の配向とイオンとの間の相関によって生じている。今回の研究により、分子シミュレーションを用いて得られる KB 積分の値が“分子の位置”の定義に依存することが明らかとなった。発表では、イオンの部分モル体積の計算結果を示すとともに、この問題の原因および解決方法について議論する予定である。

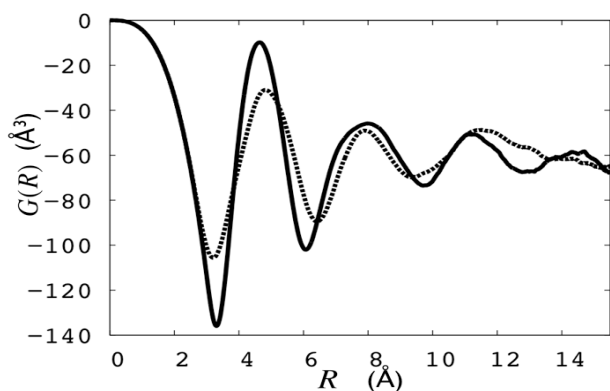


Fig. 1 $G(R)$ for methane- H_2O . Positions of H_2O are defined as O(-) and H(-).

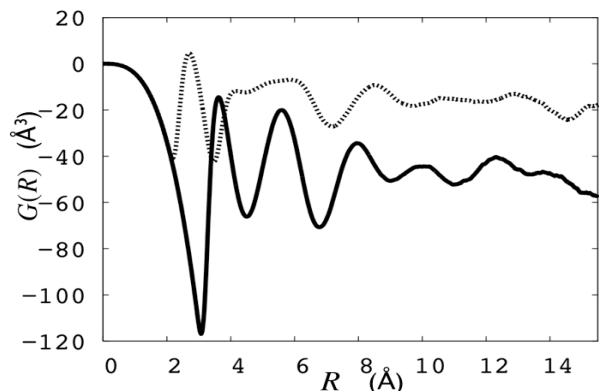


Fig. 2 $G(R)$ for Br^- - H_2O . Positions of H_2O are defined as O(-) and H(-).

References

- [1] Kirkwood, J. G., Buff, F. P., *J. Chem. Phys.* **19**, 774(1951).
 [2] Lockwood, D. M., Rossky, P. J., *J. Phys. Chem. B* **103**, 1982(1999).

相対論的分子軌道法における種々の2成分法の近似精度について

○井上 頌基, 鈴木 聡, 渡邊 祥弘, 中野 晴之

九大院理

ion@ccl.scc.kyushu-u.ac.jp

【序】原子分子における相対論効果は4成分法によって精度良く取り扱うことができるが、その計算コストの高さがしばしば問題となる。そこで、Dirac方程式の解のうち主に電子状態を記述する正運動エネルギー解を負運動エネルギー解と分離し、実質的に半分の2成分を取り扱う、いわゆる2成分法が数多く提案されている。それらの近似の基本思想の違いが計算される物理量にどのような影響を与えるかは興味深い。4成分法の結果とのずれは、ただ近似のもたらす誤差というだけでなく、正と負のエネルギー解の分離の方法という相対論的分子軌道法の本質的な部分に関わるからである。そこで今回は代表的な2成分法(Breit-Pauli近似; BPA [1], ZORA[2], IORA[3], RESC[4], DK[5], IOTC[6])のふるまいと近似精度の違いについて議論する。

【方法】BPA,ZORA,IOIRA,RESC,DK,IOTC および非相対論(NR), 4成分法(4-comp.)それぞれに関して、プログラムの実装を行い、算出した物理量を比較した。

【結果】核電荷 $Z=96$ のクーロン場において、単一の s 型ガウス型波動関数をもつ1電子のエネルギー E を計算した。 E とガウス関数の指数 α の関係を図.1 に示す。縦軸は E を、負の値でも扱えるように変形した対数であり、横軸は α の対数である。このグラフから、2成分法によって見積もられるエネルギーについて以下の知見が得られる。第一に α が大きいときの漸近的な挙動である。 α は運動量の大きさの2乗 (p^2) に比例するため、 α と E の絶対値が十分に大きな領域では、グラフの傾きから p^2 に対し(運動)エネルギーがおおよそ何次に比例するかを読み取れる。第二に、BPA 以外はすべて $\alpha=10000$ 付近に最小値をもつことから、変分的に軌道を決定するための必要条件は満たしていることがわかる。第三は近似精度である。プロットした α の全区間において DK は非常に精度良く4成分法を近似しており、また、IOTC は完全に4成分法のエネルギーを再現しているため、グラフ上ではこれらは4成分法の線と重なっている。

結果のより詳細な解析、および、その他の結果については当日報告する。

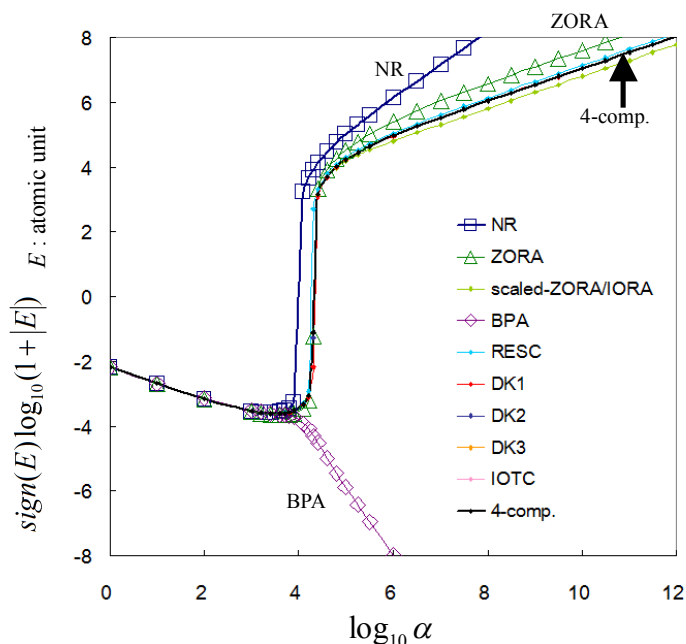


図.1 s 型ガウス関数のエネルギーに対する指数依存性

- [1] Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1957.
- [2] E. van Lenthe, E.J. Baerends, and J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783 (1994)
- [3] K. G. Dyall and E. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **111**, 1366 (1999)
- [4] T. Nakajima and K. Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 383-391 (1999)
- [5] T. Nakajima and K. Hirao. *Chem. Phys. Lett.* **329** 511-516 (2000)
- [6] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002)

電子ストレステンソルによるイオン結合の理論的研究

藤井 洋介¹, 埜崎 寛雄¹, 市川 和秀¹, 立花 明知¹¹ 京大院工

fujii.yosuke.37u@st.kyoto-u.ac.jp

近年、電子ストレステンソル [1](定義を以下の式 1 に示す) によって化学結合を理論的に研究しようとする動きが高まっている。例えば、水素など共有結合性を有する分子に対し、この電子ストレステンソルはスピンドル構造と言う特徴的な形態をとる事が従来の研究 [2] において報告されている。これだけでなく、リチウムクラスターなど、金属結合性を有する分子に対する電子ストレステンソルの研究も発展しつつある。例えば文献 [3] では、ラグランジュ点における電子ストレステンソルの三つの固有値 $\lambda_{1,2,3}(\lambda_3 \geq \lambda_2 \geq \lambda_1)$ が全て負の値をとり、かつ互いに縮退している場合、その結合は金属結合的である事が示唆されている。なお、このラグランジュ点とは、原子間で電子ストレステンソルの発散で定義されるベクトル場テンションが 0 になる点であり、結合を特徴づける点であると考えられている。

このように共有結合と金属結合に関しては電子ストレステンソルによる研究はなされてきたが、イオン結合に対する研究はあまり行われていない。ゆえに本研究では、イオン結合性を持つ分子について、それらの電子ストレステンソルを計算する。この計算を通じ、電子ストレステンソルの固有値の正負や縮退パターンなどを調べ、共有結合や金属結合とイオン結合を識別できるのかどうかを議論する。なお、電子ストレステンソルは、当研究室により開発された QEDynamics[4] を用いて計算する。

$$\tau^{Skil}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right] \quad (1)$$

ここで、 \hbar は換算プランク定数、 m は電子の質量であり、 ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

計算結果として、表 1 に H₂, F₂, HCl, Li₂, Na₂, LiH, NaH, NaCl のラグランジュ点における、電子ストレステンソルの最大固有値と差固有値を示す。(ただし、 $\lambda_{Dij} = \lambda_i - \lambda_j$ である。)

計算結果として、表 1 に H₂, F₂, HCl, Li₂, Na₂, LiH, NaH, NaCl のラグランジュ点における、電子ストレステンソルの最大固有値と差固有値を示す。(ただし、 $\lambda_{Dij} = \lambda_i - \lambda_j$ である。)

発表においては、より多くの種類の分子に対して電子ストレステンソルを計算し、その固有値の縮退等から、イオン結合性がどのように表わされるかを議論する。

分子	距離 [Å]	λ_3	λ_{D32}	λ_{D21}
H ₂	0.744	1.684×10^{-1}	3.865×10^{-1}	0.000
F ₂	1.408	2.525×10^{-1}	5.732×10^{-1}	0.000
HCl	1.287	8.714×10^{-2}	2.723×10^{-1}	0.000
Li ₂	2.703	-9.482×10^{-4}	3.600×10^{-7}	2.943×10^{-4}
Na ₂	3.162	-5.174×10^{-4}	0.000	2.169×10^{-4}
LiH	1.593	-5.202×10^{-3}	8.642×10^{-3}	4.900×10^{-6}
NaH	1.888	-5.618×10^{-3}	4.915×10^{-3}	0.000
NaCl	2.384	-1.020×10^{-2}	2.621×10^{-3}	0.000

表 1: 各分子の最大固有値 λ_3 および差固有値 λ_{Dij}

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**,8 (2001).
- [2] A. Tachibana, Int. J. Quantum Chem. **100**, 981 (2004).
- [3] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa and A. Tachibana, AIP Advances **2**, 042195 (2012).
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana

<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>