

## 配位子および置換基効果に基づく青色燐光 Ir 錯体の理論設計

○吉長 晴信<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>, 松下 武司<sup>2,3</sup><sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup>RIMED, <sup>3</sup>JNC Co.

h\_yoshinaga@c.s.osakafu-u.ac.jp

## [序論]

Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。

しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることでより高い発光収率が得られる。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間に全て最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して 100%の内部量子収率も期待できる。励起状態間で速い項間交差が起こり、輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

本研究では、tris(2-phenylpyridinate-C2,N)iridium(III)[Ir(ppy)<sub>3</sub>]に関する理論計算による解析から得た知見<sup>1,2,3,4,5</sup>を基に、ppy 配位子の環を構成する炭素原子の窒素原子による置換、さらに、それらの配位子への置換基導入に伴う燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料を設計、提案する。

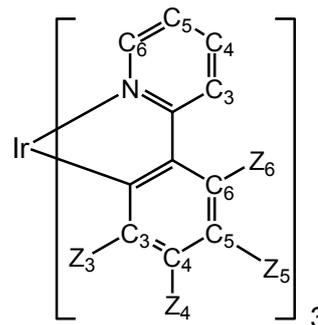


図. Ir(ppy)<sub>3</sub> の構造と置換サイト

## [計算方法]

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。それらの構造において、基底状態とエネルギー的に低い励起一重項状態および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により、分子軌道を最適化した。これらの分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、spin-orbit coupling (SOC)行列を作り、それらを対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。全ての計算に GAMESS プログラムを用いた。

## [結果と考察]

Ir(ppy)<sub>3</sub> では、2つの構造異性体(fac, mer)およびそれらの光学異性体が存在する。親分子において fac 体は、エネルギー的に安定であり、燐光材料として用いられているため、fac 体に関する燐光機構の解析結果のみ報告する。

ppy 配位子の炭素原子を窒素原子に選択的に置き換えることによって、より短波長で効率の良い燐光材料を設計できることが明らかになった。また、上図に示した Z<sub>4</sub> および Z<sub>6</sub> に F, OH, NH<sub>2</sub> 基を、Z<sub>5</sub> に CN, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 基を導入することで、燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることは既に報告した<sup>1,2,3</sup>が、ppy 配位子の構成原子を置き換えた Ir(ppy)<sub>3</sub> 誘導体においても類似した置換基効果が得られた。詳細な解析結果は、当日報告する。

## [参考文献]

- (1) T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 6897.
- (2) S. Koseki, N. Kamata, T. Asada et al., J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 5314.
- (3) 吉長晴信, 麻田俊雄, 小関史朗, 松下武司, 理論化学討論会要旨 1P07(2014)
- (4) 吉長晴信, 麻田俊雄, 小関史朗, 松下武司, 分子科学討論会要旨 4P120(2014)
- (5) S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, RSC Advances, 2015, DOI: 10.1039/C5RA04487A

## ERmod を利用した水・オクタノール分配係数の推算と TI 法との比較

○満田祐樹<sup>1</sup>, 北畑雅弘<sup>2</sup>, 川上智教<sup>2</sup>, 茂本勇<sup>2</sup>, 松林伸幸<sup>3</sup><sup>1</sup> 阪大院理, <sup>2</sup> 東レ株式会社, <sup>3</sup> 阪大院基礎工

mitsutay13@chem.sci.osaka-u.ac.jp

水・オクタノール分配係数( $\log P_{ow}$ )は、物質の脂溶性を測るための重要な熱力学物性のひとつであり数多くの分子に対して測定されてきた。しかし、新規に合成された分子について  $\log P_{ow}$  を実験で決定する事はかなりの時間的経済的コストを要する為、シミュレーションにより  $\log P_{ow}$  を推算しようという試みがなされてきた[1]。

$\log P_{ow}$  は  $\Delta G_{oct}$ ,  $\Delta G_{wat}$  をそれぞれ n-オクタノールまたは水を溶媒とした Gibbs の溶解自由エネルギーの差として以下の式で与えられる：

$$\log P_{ow} = (\Delta G_{oct} - \Delta G_{wat}) / 2.303RT$$

分子動力学計算による溶解自由エネルギー  $\Delta G_{oct}$ ,  $\Delta G_{wat}$  の評価には、多くの場合は熱力学的積分(TI)法が利用される。この方法は原理的に厳密であるが、溶解過程の中間状態を記述するいくつかの断熱パラメータに対する分子動力学計算を必要とするため多大な計算コストがかかる。一方、汎関数近似を用いたため中間状態の計算を必要としないエネルギー表示(ER)法[2]は、高精度かつ高速に溶解自由エネルギーを求めることができる方法であるが、これまで  $\log P_{ow}$  の推算には用いられておらず、系統的なベンチマークは勿論行われていない。

そこで本研究では、ER 法を 52 個の小さな有機分子の水・オクタノール分配係数の計算に対して適用し、実験値[3]ならびに熱力学的積分法の計算結果と比較した。ER 法の計算時間は TI 法の数十倍であった。また、図 1 より ER 法では TI 法同様、実験値と相関の高い結果を与えた。従って ER 法により高精度かつ高速に  $\log P_{ow}$  を求めることが可能であると言える。

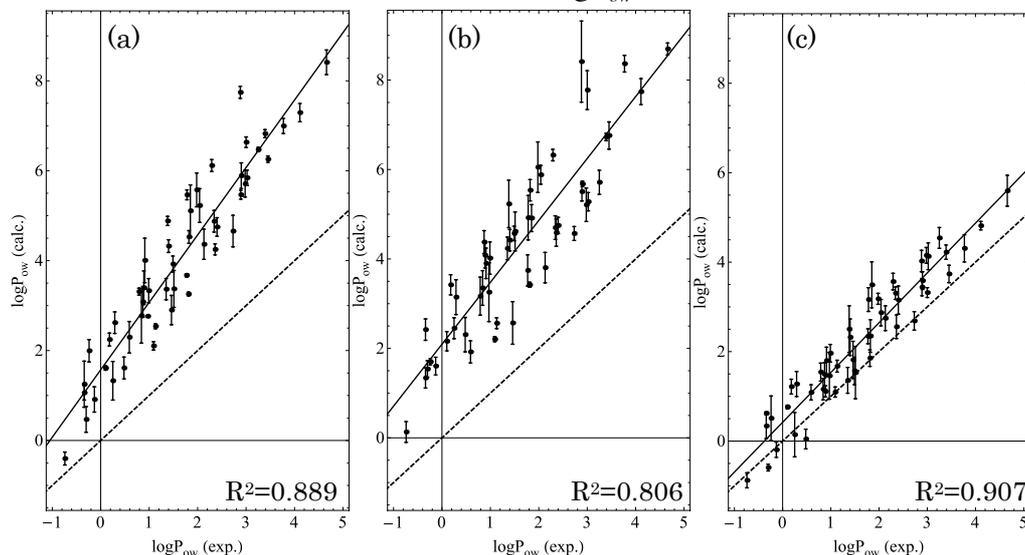


図 1 水・オクタノール分配係数( $\log P_{ow}$ )の計算結果対実験結果

計算手法と力場は(a)ER/OPLS-AA (b)ER/GAFF/AM1-BCC (c)TI/OPLS-AA

## 参考文献

[1] N. M. Garrido, *et al.*, *AIChE Journal*, 2012, 58.6, 1929.

[2] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* 2002,117 3605; N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* 2003,118 2446

[3] Hansch C. Leo A. Hoekman D.; Chemical Society: Washington, DC. (1995) など

## メソポーラスシリカ白金触媒によるエチレンの酸化メカニズムに関する理論的研究

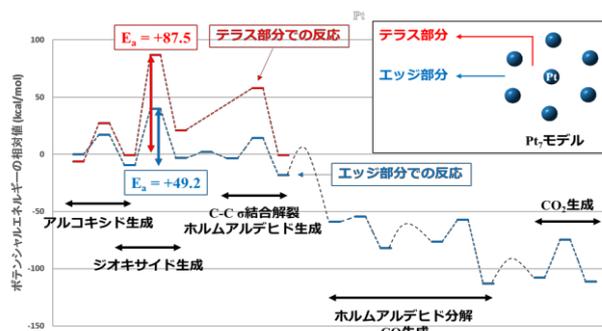
○宮崎 玲, 中谷 直輝, 長谷川 淳也, 原 賢二, 福岡 淳

北大触セ

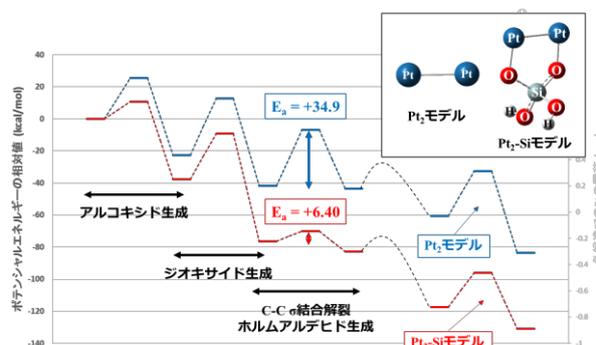
ray\_miyazaki@cat.hokudai.ac.jp

二酸化ケイ素を骨格とした多孔体であるメソポーラスシリカに白金ナノ粒子を担持した触媒は、0℃付近の低温においてもエチレンを完全酸化することが、北大・福岡グループにより報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、その反応メカニズムやメソポーラスシリカの効果は解明されていない。そこで本研究では、白金ナノ粒子のモデル反応系を構築し、量子化学計算を用いてエチレンの完全酸化に至る反応経路と、反応における担体の効果を解析した。計算には密度汎関数理論(汎関数:B3LYP)を使用し、基底関数は Stuttgart/Dresden (611111/22111/411) ECP60MWB を白金原子に、6-31G\*をそれ以外の原子に使用した。

白金ナノ粒子の(111)表面を仮定した Pt<sub>7</sub>モデルにおける計算結果では、エチレンと解離吸着した酸素が反応し、アルコキシド中間体、エチレンジオキサイド中間体を経てホルムアルデヒドが生成する反応過程が見出された(図1)。また、同モデルのテラス部分における反応では、エチレンジオキサイド中間体が生成する際の障壁が 87.5 kcal/mol であるのに対し、エッジ部分における反応では障壁が 49.2 kcal/mol と低く計算された。このことから、エチレンの酸化反応は白金クラスターのエッジ部分で進行しやすいと考えられる。

図1 Pt<sub>7</sub>モデルのエネルギープロファイル

次に、Pt<sub>7</sub>モデルのエッジ部分を模した Pt<sub>2</sub>モデルと、それを SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>に担持した Pt<sub>2</sub>-Siモデルを用いて計算を行った。Pt<sub>2</sub>モデル、Pt<sub>2</sub>-Siモデルにおいてもアルコキシド中間体、エチレンジオキサイド中間体を経て、エチレンからホルムアルデヒドが生成する、Pt<sub>7</sub>モデルと同様の反応経路を見出した(図2)。また、エチレンジオキサイド中間体から C-C σ結合が解裂してホルムアルデヒドが生成する際の障壁が、Pt<sub>2</sub>モデルでは 34.9 kcal/mol であったのに対し、Pt<sub>2</sub>-Siモデルでは 6.40 kcal/mol に低下するという結果が得られた。これは、C-C σ結合解裂の遷移状態が、軌道間相互作用により安定化されることに起因すると考えられる。また、アルミナやチタニアなど他の担体に関しても同様の計算を行い、シリカ担体の効果との比較を行う予定である。

図2 Pt<sub>2</sub>モデルと Pt<sub>2</sub>-Siモデルのエネルギープロファイル

## 第四級アンモニウムヒドロキシド触媒による CO<sub>2</sub> 固定のメカニズム :

### 自由エネルギープロファイルに基づく解析

○大保 政貴<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1</sup>, 依馬 正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北大触セ, <sup>2</sup>岡大院自然科学

ohbo@cat.hokudai.ac.jp

#### 【研究背景・目的】

第四級アンモニウム塩触媒を用いることによって、安価かつ簡単な条件で CO<sub>2</sub> を固定化する実験が報告された。第四級アンモニウム塩である tetrabutylammoniumhydroxide (TBAH) を用いた二酸化炭素固定化反応のメカニズムについて、密度汎関数理論 (DFT) によりポテンシャルエネルギープロファイル求め、図の主要反応経路を特定した。この触媒は大きく柔らかな構造を持つため、反応物や中間体に複数の安定化構造が存在し、ポテンシャルエネルギーだけでは評価しきれない困難があることが分かった。そこで、本研究では、分子動力学 (MD) 法を用いて、反応過程における様々な分子構造の統計を取ることにより、より現実に近い形で触媒反応を解析することを試みた。MD 計算から得られるトラジェクトリーを用いて反応における自由エネルギー変化を評価し、シミュレーションにより観察されるコンホメーション変化や分子の動態から、ポテンシャルエネルギー面のみでは評価できない反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

#### 【計算内容】

MD 計算では、 $\omega$ B97XD/6-31G\* レベルでポテンシャルエネルギーと原子核に働く力を求めた。温度は実験条件と同じ 120°C に設定した。主要な反応座標を拘束した MD 計算を行い、blue moon ensemble 法を用いて自由エネルギー変化を計算した。電子状態計算は Gaussia09 プログラム、MD 計算は in-house のプログラムを使用した。

#### 【研究結果】

テスト分子として TBAH よりも小さな触媒である tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) を用い、二酸化炭素固定化反応の主要反応経路における自由エネルギープロファイルを作成した。ポテンシャルエネルギープロファイルと比較すると、二酸化炭素が挿入される反応ステップにおいて、自由エネルギーとして評価されるエネルギーの安定化は、ポテンシャルエネルギーよりも約 30 kcal/mol 小さいことが分かった。この反応ステップについてのシミュレーションの結果を解析すると、固定化される二酸化炭素の回転・並進のエントロピーの減少による影響と、熱揺らぎによる基質-触媒間の大きなコンホメーション変化に起因する影響があることが分かった。ポテンシャルエネルギーのみによる議論ではこのような効果は評価できず、自由エネルギーによる解析が柔軟な構造を持つ触媒反応では有用であることを示した。当日は、TBAH の結果も合わせて発表し、触媒の違いによる反応性への影響も議論する予定である。

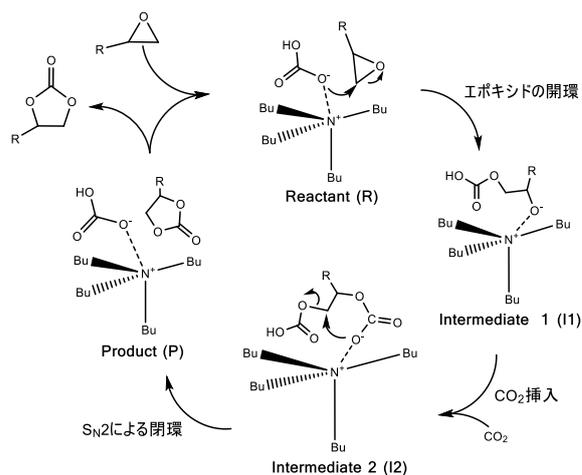


図.二酸化炭素固定化反応における主要な反応経路

# 1P05

## Ni@Ag バイメタル触媒の CO 酸化反応に関する密度汎関数法計算

○沢邊 恭一, 馬原 優治, 大山 順也, 薩摩 篤

名大院工

sawabe@apchem.nagoya-u.ac.jp

【序論】金に代表される  $d^{10}$  金属はバルクの状態で不活性である。これは  $d$ -band がフェルミ準位より深い位置にあり、吸着分子との相互作用で反結合性のバンドに電子が占有されるためである。我々はフェルミ準位にまたがった  $d$ -band をもつ Ni が Ag の電子状態に摂動を与えることを期待して、Ag と Ni からなるバイメタル触媒を合成した。このバイメタル触媒には、Ni をコアとしてその周りに Ag が存在する Ni@Ag コアシェル構造が存在し、単独の Ag や Ni 触媒より CO 酸化反応活性が高いことがわかった。本研究では、この触媒活性の向上が Ni@Ag のコアシェル構造と直接関連しているかどうかを密度汎関数法(DFT)計算で検討した。

【計算方法】周期境界条件を用いたスピン分極 DFT 計算には 30 Ry のカットオフエネルギーを持つ平面波基底を用い、擬ポテンシャルとして Vanderbilt の ultrasoft 型のものを採用した。Ni および Ag 表面には  $6 \times 6$  の大きさの (111)面を 3 層重ねたスラブ模型を用い、真空層の厚さは  $13 \text{ \AA}$  とした。汎関数は PBE、Monkhorst-Pack による  $2 \times 2 \times 1$  のサンプル  $k$  点を採用した。プログラムは Quantum Espresso パッケージを用いた。

【結果と考察】Ag と Ni は固溶体を形成せず、バイメタル系では分離して存在する。そこで、図 1 a のように Ni(111)上で Ag16 個からなる island 構造をモデルとし、電子状態と CO 酸化反応の素過程を計算した。比較のために Ag/Ag(111)表面も計算した(図 1b)。図 1 に○をつけた Ag の pDOS から  $d$ -band 中心値を計算した。Ag/Ni(111)と Ag/Ag(111)の値はそれぞれ  $-3.94$ ,  $-4.01 \text{ eV}$  であり、Ag/Ni(111)系で  $d$ -band 中心がフェルミ準位側にシフトした。

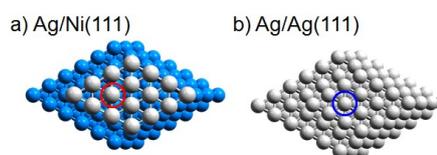


図 1 モデル触媒の表面構造

Ag 上での CO 酸化反応は酸素解離が困難であるため OCOO 四中心中間体を経て酸化反応が進行する。そこで、この四中心中間体形成から  $\text{CO}_2$  吸着構造を形成するまでの素過程の自由エネルギーダイアグラムを計算した。結果を図 2 に示す。なお、自由エネルギー(298.15 K)の計算では振動エネルギーの寄与は含めていない。

CO と  $\text{O}_2$  の共吸着状態の電子状態エネルギーは負であったが、エントロピーの寄与を考慮した自由エネルギー変化では正になる。したがって、反応は共吸着構造を経ずに CO 吸着状態(または  $\text{O}_2$  吸着状態)から四中心中間体を形成することが示唆された。更に各素過程の相対エネルギーは Ag/Ag(111)系より Ag/Ni(111)系の方が安定であり、より少ないエネルギーで CO 酸化反応が進行することがわかった。

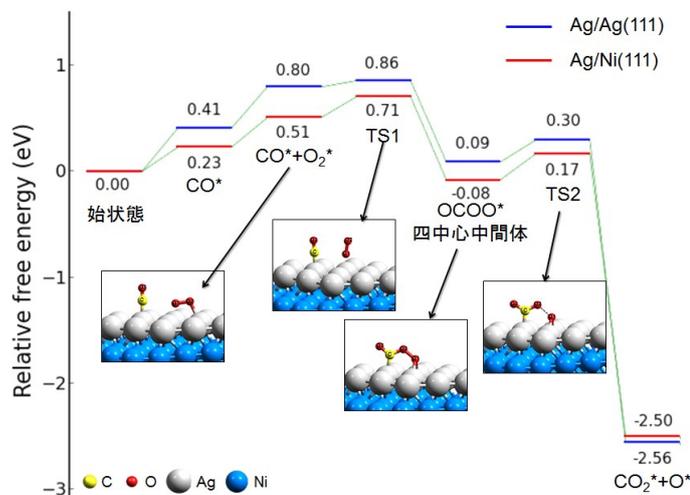


図 2 CO 酸化反応の素過程のエネルギーダイアグラム。エネルギーは始状態を基準とした相対エネルギー。\*は吸着構造を意味する。

## DMRG-CASPT2 によるナフタレン二量体の励起状態計算

○白井 聡一,<sup>1</sup> 倉重 佑輝,<sup>2,3</sup> 柳井 毅<sup>2</sup><sup>1</sup>豊田中研, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>JST-PRESTO

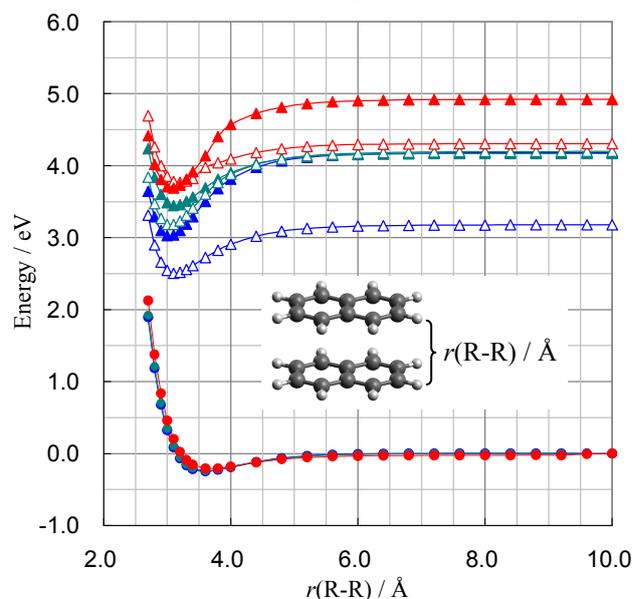
shirai@mosk.tytlabs.co.jp

**【緒言】** 芳香族励起二量体 (aromatic excimer) は、励起された芳香族分子が基底状態にある同種の分子と形成する二量体であり、単量体とは異なる長波長かつブロードな蛍光、基底状態より強い分子間相互作用など特異な性質を有することから、その構造や特徴が光化学・光物理の分野における興味深い研究対象となっている。最近では、蛍光を利用した化学センサー等の応用も提案されており、その物性が改めて注目されている。ナフタレン励起二量体の電子状態は、単量体の  $L_a$  励起状態 (主配置: HOMO→LUMO 一電子励起) 由来と考えられている。それに対し、単量体の  $S_1$  は HOMO-1→LUMO および HOMO→LUMO+1 を主配置とする  $L_b$  励起状態であり、 $L_a$  は  $S_2$  に対応する。このことから、励起二量体形成の過程における  $L_a$ ,  $L_b$  の準位の逆転が示唆されるが、多配置性の異なる両状態をバランスよく記述することが困難のため、(補正を加えない) *ab initio* 量子化学計算による  $L_a$ - $L_b$  逆転の再現は、知りうる限り報告されていない。そこで本研究では、大規模な参照空間を扱える DMRG-CASPT2 法を用い、ナフタレン二量体の励起状態を計算した。

**【計算の詳細】** 構造を最適化したナフタレン単量体をずねなく重ねて二量体のモデルとし、分子間距離  $r(R-R)=2.7-10.0$  Å の基底状態  $S_0$ ・励起状態  $S_1$ ,  $S_2$  のポテンシャルエネルギーカーブを計算した。DMRG-CASPT2 計算の参照空間は  $20\pi$  電子  $20\pi$  軌道 (以下( $20\pi e, 20\pi o$ )と表記) より構成する CAS とした。比較としてより規模の小さい CAS を参照とする CASPT2 計算も行った。基底関数系として cc-pVDZ を用いた。

**【結果および考察】** 得られたカーブを Figure 1 に示す。DMRG-CASPT2 計算 (赤線) では、 $r(R-R)$  の長い領域において  $L_b$  由来の励起状態 ( $\Delta$ ) が  $L_a$  由来 ( $\blacktriangle$ ) より低い。それに対し、平衡分子間距離  $r_e$  付近では準位が逆転し、 $L_a$  由来の方が低い。すなわち、励起二量体の電子状態が  $L_a$  由来であることが示唆され、従来の予測と対応する。また、カーブより求めた分光学的定数も実験値に近い (Table 1)。一方、CAS( $8\pi e, 8\pi o$ ) を参照とする CASPT2 計算 (青線) では、 $L_b$  由来状態 ( $\triangle$ ) の大幅な過小評価により、 $L_a$ - $L_b$  逆転自体が見られない。CAS( $12\pi e, 12\pi o$ ) (緑線) でも、 $r(R-R)$  の長い領域で  $L_a$ ,  $L_b$  のカーブがほぼ重なるなど、両状態をバランスよく記述できていない。よって、 $L_a$ - $L_b$  逆転の予測には、大規模な参照空間を用い、励起状態の多配置性を適切に考慮する必要があると考えられる。

**【結論】** DMRG-CASPT2 法を用いることにより、ナフタレンの励起二量体形成に伴う  $L_a$ - $L_b$  逆転を初めて非経験的に予測できた。



**Figure 1:** DMRG-CASPT2 and CASPT2 potential energy curves of the ground state ( $\bullet$ ),  $L_b$ -derived states ( $\triangle$ ) and  $L_a$ -derived states ( $\blacktriangle$ ) of the naphthalene dimer employing CAS( $20\pi e, 20\pi o$ ) (red), CAS( $8\pi e, 8\pi o$ ) (blue) and CAS( $12\pi e, 12\pi o$ ) (green) as the reference space.

**Table 1:** DMRG-CASPT2 calculated equilibrium intermolecular distance ( $r_e$ ),  $L_a$ - $L_b$  inversion distance ( $r_{inv}$ ) and transition energies. Available experimental values are shown in parentheses.

$r_e$ (Å)		$r_{inv}$ (Å)	Transition Energy (eV)			
$L_a$	$L_b$		$r(R-R) = r_e$		$r(R-R) = r_e$	
			$S_0-L_a$	$S_0-L_b$	$S_0-L_a$	$S_0-L_b$
3.08	3.18	3.27	3.43	3.72	4.92	4.31
			(3.13) <sup>a</sup>		(4.45) <sup>b</sup>	(3.97) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Azumi, T; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3131.

<sup>b</sup> George, G. A.; Morris, G. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 26, 67.

## 大規模系に対するプロトン束縛エネルギー計算手法の開発とその応用

○五十幡 康弘<sup>1</sup>, 塚本 祐介<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

ikabata@aoni.waseda.jp

【緒言】プロトン束縛エネルギー(PBE)は、プロトンを系から取り除くために必要なエネルギーであり、水素が関わる現象を解析するための指標となる。PBE は、量子化学計算を用いて全エネルギーの差分から見積ることができる。 $n$  個のプロトンに対して計算する場合、 $n+1$  回のエネルギー計算が必要となるため、水素原子が多数存在する大規模系を解析する場合、多くの計算回数が必要になる。一方、原子核に対して軌道の概念を導入した核・電子軌道(NOMO)法<sup>[1,2]</sup>を用いると、Koopmans の定理からプロトンの占有軌道のエネルギーが PBE に対応するため、エネルギー計算回数は 1 回で済む。実際にはプロトンを失うことによる緩和の影響が大きいものの、2 次のプロトンプロパゲーター(PP2)法<sup>[3]</sup>によりその効果を取り込むことが可能である。本研究では、大規模系における PBE を効率的に計算できる手法として分割統治(DC)法<sup>[4]</sup>と組み合わせた NOMO/DC-PP2 法を開発し、その応用例を示す。

【理論】NOMO/DC-PP2 法によるプロトン  $P$  の束縛エネルギー  $\omega_p^{\text{DC}}$  は、プロトンの占有軌道エネルギー  $\varepsilon_I$  と自己エネルギーの和として与えられる。

$$\omega_p^{\text{DC}} = \varepsilon_I + \sum_{PP}^{e-p(2)} (\omega_p^{\text{DC}}) \quad (1)$$

自己エネルギーの表式は

$$\sum_{PP}^{e-p(2)} (\omega_p^{\text{DC}}) = \sum_{a \in L(\alpha)} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{\text{occ}}} \frac{\left| \langle I^P a^\alpha | I^P i^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{\text{DC}} + \varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_I^P - \varepsilon_i^\alpha} + \sum_{a \in L(\alpha)} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{\text{occ}}} \sum_{A \in P}^{N_e^{\text{vir}}} \frac{\left| \langle I^P i^\alpha | A^P a^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{\text{DC}} + \varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_A^P - \varepsilon_a^\alpha} \quad (2)$$

である。ここで  $I$  はプロトンの占有軌道、 $A$  は仮想軌道である。 $i, a$  はそれぞれ電子の占有、仮想軌道である。また、 $L(\alpha)$  は注目するプロトンを含む局在化領域である。式(2)右辺の項はそれぞれ電子分布の緩和、電子-プロトン間の相関に対応する。

【結果と考察】NOMO/DC-PP2 法を用いてシニョリンに含まれるプロトン 61 個の束縛エネルギーを計算した。電子の基底関数は 6-31G(d,p)、プロトンの基底関数は 3s3p3d である。プロトン束縛エネルギーの値に応じて色付けした結果を Fig. 1 に示す。PBE の大きな領域はカルボキシアニオン、小さな領域はプロトン化された N 末端であり、静電的な環境が PBE の大小に関して支配的であることがわかった。また、同様の計算を周囲に水分子を配置して実行したところ、水和により PBE が小さくなる傾向がみられた。

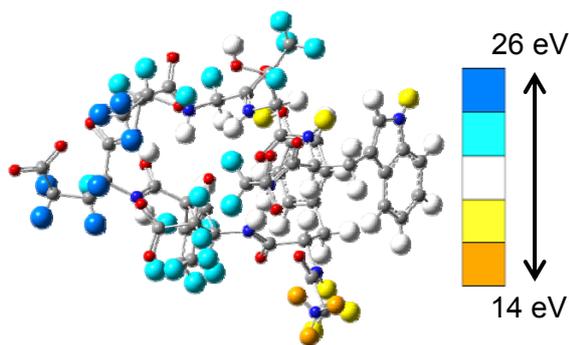


Fig. 1. PBE mapping of chignolin.

[1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998).

[2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2002).

[3] M. Díaz-Tinoco, J. Romero, J. V. Ortiz, A. Reyes, and R. Flores-Moreno, *J. Chem. Phys.* **138**, 194108 (2013).

[4] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).

## 自由なフラグメント分割可能な QCLO 法プログラムの開発

○平野 敏行<sup>1</sup>, 佐藤 文俊<sup>1</sup><sup>1</sup>東大生研

t-hirano@iis.u-tokyo.ac.jp

大規模分子のカノニカル分子軌道計算を達成させるためには、良質の SCF 初期値が欠かせない。QCLO 法 [1]は、大規模分子のサブユニット(フレーム分子と呼ぶ)の電子状態計算結果から QCLO を作成し、大規模分子の軌道を高精度に組み上げる初期値作成法である。これまで開発された QCLO 法プログラムでは、局在化軌道(LO)の振り分けが明瞭となる単結合を QCLO 作成単位(フラグメントと呼ぶ)の境界に設定してきた。アミノ酸残基の場合、C $\alpha$ 炭素の 4 つの結合はすべて単結合であることから、C $\alpha$ フラグメント分割することで分割による誤差を軽減することが期待され、これまでに幾つかのタンパク質のカノニカル分子軌道計算を達成してきた[2]。C $\alpha$ 炭素によるフラグメント分割は、ペプチド結合でアミノ酸残基を区分する生化学的な方法と異なるため、そのままではアミノ酸残基間の相互作用エネルギーの算出が難しかった。また、QCLO 法ではイオン対や水素結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合など、タンパク質の 2 次・3 次構造に基づく計算シナリオが重要である[3]が、そのためには結合様式にとらわれない、QCLO 法における自由なフラグメントの取り扱い方法を実現する必要があった。本研究では、ポリペプチドのような規則性のある結合パターンだけでなく、任意のサブユニットから効率よく QCLO を作成し初期値を構築する方法を開発し、計算シナリオを自動的に処理するプログラムを開発することを目的とした。

QCLO 法において、フレーム分子は複数のフラグメントで構成される。フレーム分子の局在化軌道を各フラグメントに割り当てた後に、対応するフラグメントの QCLO を求める。本研究では、局在化軌道を atom population の大きい原子を含むフラグメントに割り当てる方法を改め、fragment population の大きいフラグメントに割り当てる方法に変更した。すなわち、局在化軌道  $i$  におけるフラグメント  $f$  に属する score は以下のように求め、得られた score の最も大きなフラグメントに局在化軌道を割り当てた。

$$T = {}^t C^{lo} S C^{lo}$$

$$score^{(f,i)} = \sum_{p=0, p \in f}^{N_{AO}} T_{pi}$$

ここで  $C^{lo}$  は局在化軌道、 $S$  は重なり積分を表す。幾つかのテスト計算の結果から、フレーム分子間の重なり領域を適切に設定することで接続するフラグメント間の相互作用を取り込んだ、良質の初期値が得られることを見出した。

本研究の成果を元に、新たな QCLO 法プログラム QCLObot を作成した。QCLObot プログラムは Python によるオブジェクト指向プログラミングで実装されている。QCLObot クラスを利用したスクリプトを作成することで、自由な計算シナリオを記述・実行することができる。見読性に優れた YAML 形式の入力ファイルも利用できるため、プログラミングなしに計算シナリオを記述できる。QCLObot プログラムの特徴の一つは、冪等性を重視し、計算操作を何度行っても同じ結果が得られることである。すでに計算済みの箇所は計算をスキップすることで計算時間を削減するとともに、QCLO 作成における処理の依存関係を自動的に解決するように動作する。QCLObot プログラムは現在 GPL ライセンスのもとインターネット上で入手可能である(<http://proteindf.github.io/>)。

[1] H. Kashiwagi, *et al.*, *Mol. Phys.*, **101**, 81, (2003).[2] K. Chiba, T. Hirano, F. Sato, *Int. J. Quant. Chem.*, **113**, 2345 (2013). など[3] N. Nishino-Uemura, T. Hirano, F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106 (2007).

Stereochemistry of propylene polymerization on  
 $C_2$  symmetric  $[\text{SiH}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCH}_3]^+$

○K.S. Sandhya<sup>1,2</sup>, N. Koga<sup>1,2</sup>, M. Nagaoka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Complex Systems Science, Graduate School of Information Science,  
 Nagoya University, <sup>2</sup>JST-CREST

[sandhya@is.nagoya-u.ac.jp](mailto:sandhya@is.nagoya-u.ac.jp)

### Introduction

Ansa metallocenes have been subject of great interest due to the stereospecificity and stereo regularity for  $\alpha$  olefin polymerization.<sup>a-b</sup> The rigidity as well as chirality of bridged ligands play exceptional performance in these state-of-the-art catalysts. The significant theoretical work on the stereochemistry and stereocontrol of syndiotactic polymers on  $C_s$  symmetric  $\text{Me}_2\text{CCpFluZr}^+$  and related substituted systems were conducted by several groups. However, reaction mechanism including the stereochemistry of isotactic polymerization catalyzed by  $C_2$  symmetric  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  is hardly discussed in the literature<sup>c-d</sup>. For instance, pathway of first insertions to second insertions through proper agostic resting states for propagation have not been disclosed properly anywhere due to the various possibilities of stereochemical products (Figure 1) from A, B, C and D conformers. Under these circumstances we studied the mechanism for the reactions catalyzed by  $C_2$  symmetric zirconocene. Our mechanism could give a new direction for the transferability of reaction pathway to other  $C_2$  symmetric ansa catalysts.

### Computational method

All calculations are done with Gaussian 09 version D0.1 software using M06 level of theory. The effective core potential (ECP) and double- $\xi$  valence basis set (LANL2DZ) with added f polarization functions are used for Zr. All other atoms use 6-31G++(d,p) basis set. Minimum energy is confirmed by noting positive vibrations for reactants, products and intermediates. Transition state having negative mode of frequency was confirmed in frequency calculation. The SMD method was applied using experimental toluene solvent ( $\epsilon=2.3741$ ).

### Results and discussion

Activated  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCH}_3^+$  catalyst shows stereo selectivity and regio selectivity for the isospecific propylene polymerization based on our energetic calculations. We observed that indenyl ligand and growing chain end might be the reason for this selectivity. Moreover, Zr- $C_\alpha$  and  $C_\alpha$ - $C_\gamma$  rotation leads to alpha, beta and gamma agostic interaction in the resting catalysts prior to second insertion and subsequently influence the transition state energy which increase or decrease activation barrier.

### Reference:

- a)Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1253b)Kaminsky, W. *Catalysis Today* **2000**, *62*, 23c)Leclerc, M. K.; Brintzinger, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*,1651. d)Borrelli, M.; Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Budzelaar, P. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8171.

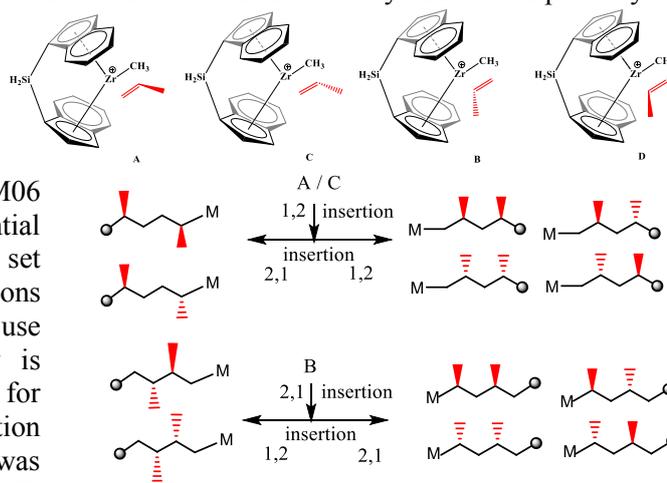


Figure 1. Different insertion products formed from first insertion products of A, C and B conformers. Those for D are similar to those from B.

# 1P10

## 二原子分子における電子ストレステンソル密度の核間距離依存性の理論的研究

○谷内公紀<sup>1</sup>、埜崎寛雄<sup>1</sup>、市川和秀<sup>1</sup>、立花明知<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

taniuchi.koki.68n@st.kyoto-u.ac.jp

我々はこれまで電子ストレステンソル密度を用いて化学結合性の理論的研究を行ってきた。この電子ストレステンソル密度は、Rigged QED 理論から得られる電子ストレステンソル密度演算子 [1] に非相対論的近似を適用し、静電ハミルトニアンのみで計算した電子状態で期待値をとることによって密度量として以下のように得られる。

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

ここで  $\psi_i(\vec{r})$  は自然軌道を  $\nu_i$  は占有数を示す。電子ストレステンソル密度を対角化すると3つの固有値  $\tau_e^{Sii}(i=1,2,3)$  ( $\tau_e^{S33}(\vec{r}) \geq \tau_e^{S22}(\vec{r}) \geq \tau_e^{S11}(\vec{r})$ ) が得られるが、この  $\tau_e^{Sii}$  と最大固有値  $\tau_e^{S33}$  に対応する固有ベクトルが共有結合性や金属結合性を特徴付ける指標となり得ることが分かっている [2]。具体的には、共有結合性に関しては原子核間で  $\tau_e^{S33}$  が正となり、これは引張応力が働いていることを示す。なおかつ対応する固有ベクトルが二つの原子核を紡錘型に結びつけるような構造を有する。この構造のことをスピンドル構造という [3]。一方の金属結合性に関しては原子核間で  $\tau_e^{S33}$  が負となり、これは圧縮応力が働いていることを示す。また、3つの固有値  $\tau_e^{Sii}(i=1,2,3)$  が縮退している傾向にあることが報告されている。

原子核間にまたがる Lewis 電子対は共有結合的なスピンドル構造を示すことが議論されている [4]。たとえ金属結合的であっても核間距離を大きくすると同様の構造を示す。

これまで我々は、主として平衡核間距離において電子ストレステンソル密度の計算を行ってきた。共有結合的な二原子分子に関しては平衡核間距離においてスピンドル構造の存在が数値的に確認されている。しかし、平衡核間距離よりも核間距離を大きくした場合に関しては、電子ストレステンソル密度の計算は共有結合的・金属結合的な分子の何れについてもあまり行われていない。

本発表では、H から Cl までの原子からなる二原子分子に対し、平衡核間距離から核間距離を変化させたときの電子ストレステンソル密度がどのように変化するかを計算する。また、核間距離が大きいときの電子状態を正確に計算すべく、多参照配置間相互作用 (MRCI) 法を使用する。それによって得られた電子状態を使用し、我々の開発したプログラムを用いて電子ストレステンソル密度を計算する。

また、励起状態についても計算しイオン結合性についても議論する予定である。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys., 115, 3497 (2001)
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, A. Tachibana, AIP ADVANCES 2, 042195 (2012)
- [3] A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 100, 981 (2004)
- [4] A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, CRC Press, Florida (2013) pp235-251

## データケミストリ：理論化学データを基盤とする インフォマティクスによる新規物質・反応経路の発見

○佐藤 寛子<sup>1</sup>, 小田 朋宏<sup>2</sup>, 中小路 久美代<sup>3</sup>, 宇野 毅明<sup>1</sup>, 岩田 寛<sup>4</sup>, 大野 公一<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup>国立情報研, <sup>2</sup>(株)SRA, <sup>3</sup>京大大学際融合, <sup>4</sup>東大情報理工, <sup>5</sup>東北大院理, <sup>6</sup>量子化学探索研

hsatoh@nii.ac.jp

量子化学に基づくグローバル化学反応経路マップデータから新規物質・反応経路の発見を目指す、埋蔵分子発掘プロジェクトを推進している。グローバル化学反応経路マップは、反応経路自動探索法 GRRM(Global Reaction Route Mapping)<sup>1</sup>によって分子のポテンシャル曲面上を自動的に探索することによって得られるもので、複数の平衡構造が遷移状態を経て連結した化学反応経路ネットワーク構造からなる。有限個の原子の組み合わせから数え上げられる分子の種類はほぼ無限とあってよい広がりをもつが、この多様性を鑑みるに、グローバル化学反応経路マップには、理論的に存在することが予測される未知の分子や化学反応経路が多く「埋蔵」されていることが期待される。本プロジェクトの目的は、この革新をもたらすことも期待される「埋蔵分子」を発掘するための種々の手法やソフトウェア、データベースを開発し、分子・反応の発見の応用研究とともに推進することである。さらに、蓄積されるマップのデータマイニング等のインフォマティクスによる化学反応の分類と整理、合成経路予測の研究も目指している。

新規分子や化学反応を「発掘」するために、まずは、人（研究者）による発見をインタラクティブにアシストするビューア RMapView<sup>2</sup>を開発した（図 1）。RMapView では、ネットワーク状のグローバル反応マップを、全体図や部分拡大図、y 軸をポテンシャルエネルギー値とするエネルギープロファイルチャート図等の種々の方法で表示・解析することができる。平衡構造や遷移状態に相当する各ノードを選択すると分子モデルが表示される。さらに、指定した 2 分子（反応物と生成物）を結ぶ可能な経路を検索し、遷移状態エネルギー等の優先順位に従ってソートすることや、得られる反応経路に沿ってムービーを表示することもできる。

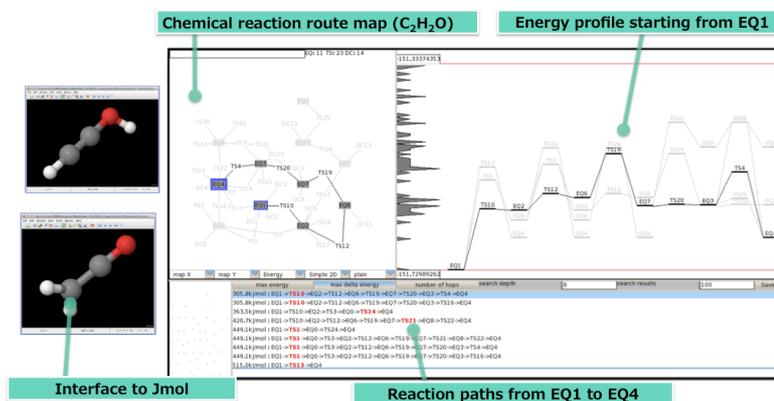


図 1. RMapView の出力例

応用研究として、RMapView の経路検索機能を用いて糖の立体配座探索を行い、<sup>4</sup>C<sub>1</sub> 椅子型配座の最安定構造と <sup>1</sup>C<sub>4</sub> 椅子型配座の最安定構造とを結ぶ複数の最低エネルギー経路 (MEP: Minimum Energy Path) を得ることに成功した。一方、グローバル反応マップの解析をきっかけに、超原子価分子の候補構造や、新しい炭素クラスターファミリー<sup>3,4</sup>の存在が理論的に予測されてきているので、合わせて報告する。

1. Ohno, K.; Maeda, S. *Chemical Physics Letters*, **2004**, *384*, 277-282.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742-4753.; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 8933-8941.
2. 以下の URL にて無償公開中：<http://sourceforge.net/projects/rmapviewer/>
3. Ohno, K.; Satoh, H.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* in press (doi:10.1246/cl.150120)
4. 大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明: 炭素の新単体(Prism-C<sub>2n</sub>) 2次元周期構造の探索, 本討論会予稿集, 講演番号 2L11.

## 機械学習を用いたカノニカル分子軌道計算に基づく

## 新規タンパク質形式電荷に関する研究

○金 泰煥<sup>1</sup>, 平野 敏行<sup>2</sup>, 佐藤 文俊<sup>2</sup><sup>1</sup> 東大院工, <sup>2</sup> 東大生研

kthwan89@iis.u-tokyo.ac.jp

ESP 電荷は分子周辺の静電ポテンシャル(ESP)を再現する目的で提案された原子電荷であり、評価点の種類によって MK<sup>[1]</sup>、CHELP、CHELPG 電荷等が知られている。タンパク質はアミノ酸配列によって様々な形状を持ち、多数の原子からなるため、表面から離れた内側にも多くの原子を持つ。ESP の評価点はvdW 半径の外側に位置しており、内側の原子は評価点からの距離が遠く、特異な原子電荷が得られる場合がある。この問題の解決法の一つとして、適当な参照電荷を定め、内側の原子の電荷を参照電荷に近づける制限を課した方法がいくつか提案されている<sup>[2]</sup>。本研究では、新たな制限法の一つとして $\ell_2$ 制約付き最小二乗学習法をもとに参照電荷に近づけるタンパク質の原子電荷を提案する。

評価点*i*における真の ESP を $V_i$ 、距離 $r_{ia}$ だけ離れた原子電荷 $q_a$ から得られる ESP の全原子に対する総和を $\hat{V}_i = \sum_{a=1}^{N_{atom}} q_a/r_{ia}$ とする。残差 $(V_i - \hat{V}_i)$ の $\ell_2$ ノルムを最小にする $\ell_2$ 損失最小化学習は、訓練出力 $\mathbf{y}(y_i = V_i)$ と、モデルの出力 $\mathbf{X}\mathbf{q}$  ( $X_{ia} = 1/r_{ia}$ )との二乗誤差に、 $\ell_2$ ノルムの正則化項を加えた、目的関数 $g(\mathbf{q})$  (式(1))が最小となる原子電荷 $\mathbf{q}$ を推定する方法である。ここで、 $\mathbf{X}$ は計画行列、 $\lambda_{Ridge}$ はリッジパラメータである。

$$g(\mathbf{q}) = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{q})^T(\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{q}) + \lambda_{Ridge} \|\mathbf{q}\|^2 \quad (1)$$

原子電荷 $\mathbf{q}$ を参照原子電荷 $\mathbf{q}_0$ に近づけるには以下の目的関数 $g'(\mathbf{q})$ を最小にすれば良い。

$$g'(\mathbf{q}) = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{q})^T(\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{q}) + \lambda_{Ridge} \|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0\|^2 \quad (2)$$

実際には、原子電荷の総和が系全体の電荷になるため、そのためのラグランジュ未定乗数を加えて式(2)を解くことにより、参照原子電荷 $\mathbf{q}_0$ に近い値を持つ ESP 電荷を得ることができる。

本研究の方法により、インスリン(PDB ID: 1HLS、原子数:786)の原子電荷を求めた。真の ESP はカノニカル分子軌道計算プログラム ProteinDF<sup>[3]</sup>を使用して求めた。参照電荷にはマリケン電荷を用いた。 $\lambda_{Ridge}$ を大きくするにつれて、表面に近い原子電荷よりも内部の原子電荷の方が大きく参照電荷に近づく傾向が観察された。 $\lambda_{Ridge}$ を適切に設定することで、ESP 再現性を評価する指標である RRMS の値が MK 電荷と同程度の良好な結果が得られる上に、MK 法では不適切な値になりがちな内側の原子において、本研究の方法では参照電荷に近い値が得られた。詳細は当日発表する。

[1] U.C.Singh and P.A.Kollman, *J. Comput. Chem.*, **6**, 894 (1987).[2] C.I.Bayly, P.Cieplak, W.D.Cornell, and P.A.Kollman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10269 (1993).[3] <http://proteindf.github.io/>

水素吸蔵特性を示す Ag-Rh 合金ナノ粒子の電子構造  
Fermi-Dirac 統計を取り入れた密度汎関数計算による解析

○宮崎 かすみ<sup>1</sup>, 松田 彩<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>1,2</sup>  
お茶大院・人間文化創成科学<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>  
g1540633@edu.cc.ocha.ac.jp

**【序論】** 原子番号 46 の Pd は高い水素吸蔵特性を示す機能元素であるが、希少で高価なレアメタルであり、元素融合によるその水素吸蔵特性の模倣が望まれている。草田らは、原子番号 45 の Rh と 47 の Ag の固溶体合金ナノ粒子を合成し、その吸蔵量が  $\text{Ag}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$  で最大となることを報告した。[1] 本研究では  $\text{Ag}_{55-x}\text{Rh}_x$  合金ナノ粒子について、その電子構造と組成の関係を密度汎関数計算により解析した。さらに、表面・内部 2 つの領域に分割することで電子構造を詳細に調査した。Ag-Rh 合金ナノ粒子の組成と電子構造および水素吸蔵性の関連について理論的に考察したので報告する。

**【方法】** Ag, Rh, Ag-Rh 合金ナノ粒子は、バルクで見られる fcc 構造を部分的に保つことが、粉末 X 線回折により分かっている [1]。そこで、 $O_h$  対称性を持つ立方八面体  $M_{55}$  を基本のモデルとした (図 1)。合金モデルは  $O_h$  対称性を保ったまま異種原子間結合が多くなるように配置した  $\text{Ag}_{55-x}\text{Rh}_x$  ( $x=7, 19, 25, 30, 36, 48$ ) 6 種類を計算対象とした。各クラスターの構造を、Fermi-Dirac 統計により熱励起の効果を考慮した RI-PBE/def-SV(P) レベルの相対論的密度汎関数計算により最適化し、最安定構造の DOS を計算した。計算プログラムには TURBOMOLE 6.4 を用いた。

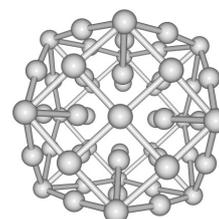


図 1 用いたモデル  
(55 原子,  $O_h$  対称)

**【結果】** クラスターの最安定構造におけるスピン多重度は合金の組成に比例せず、50%組成付近で 2S の値が極大となった (図 2)。水素吸蔵時に金属結合が生じることを鑑みると、この結果は水素吸蔵量と 2S の値に関連があることを示唆する。次に、クラスター全体の DOS を比較したところ、 $E_F$  (Fermi 準位) 付近の DOS には 4d バンドが主要な寄与をしていることが明らかになった。これはバルク近似により合金ナノ粒子の特性を調査した先行研究と基本的には一致する [2]。但し、 $E_F$  付近の 4d バンドの空きのみを見ると、水素吸蔵量の傾向と必ずしも一致しない。代わりに、 $E_F$  でのスピン多重度と水素吸蔵量には関連が見られた。さらに、表面・内部に分割した DOS で  $E_F$  におけるスピン多重度を比較した。表面を構成する 42 原子の d-DOS において、 $E_F$  での  $|\alpha-\beta|$  DOS 値を調べ、組成との関係を調べたところ、50%組成付近に極大値をとることが分かった (図 3)。水素原子の軌道と相互作用するのはクラスター表面に存在する  $E_F$  付近の軌道であり、 $E_F$  に不対スピンがあることにより水素と金属間の金属結合を生成しやすいと考えられ、水素吸蔵量を定性的に説明する結果となった。これらより、Ag-Rh 合金ナノ粒子系において、4d バンドの  $E_F$  付近のスピンが水素吸蔵量の関連が示唆された。

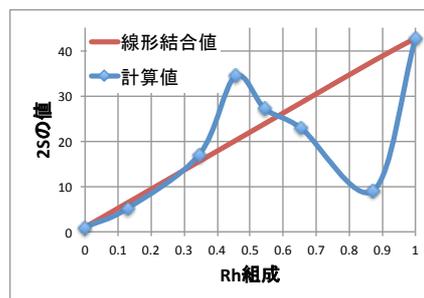


図 2 スピン多重度と組成の関係

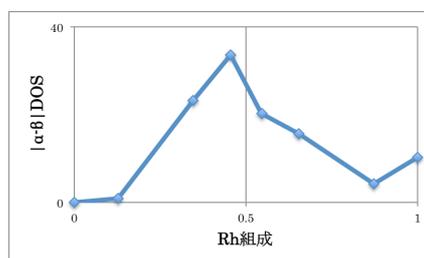


図 3 表面 DOS  $E_F$  での  $|\alpha-\beta|$  DOS 値

**【参考文献】** [1] Kusada, K. *et al.*, *J. Am. Soc.*, **132**, 15896 (2010). [2] Yang, A. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 153109 (2014)

**【謝辞】** 本研究は科研費 (特別研究員奨励費) および JST-CREST の助成を受けて実施した。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。

# 1P14

## 二原子分子の領域エネルギーの核間距離依存性に関する研究

○内藤 健人<sup>1</sup>、埜崎 寛雄<sup>1</sup>、市川 和秀<sup>1</sup>、立花 明知<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

naitou.kento.83r@st.kyoto-u.ac.jp

我々は、式(1)に示す電子ストレステンソル密度  $\tau_e^{Skil}(\vec{r})$  [1] を用い、化学結合に対する理論的研究を行ってきた。

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

ここで、 $\psi_i$  と  $\nu_i$  は自然軌道とその占有数であり、 $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$  である。

電子ストレステンソル密度  $\tau_e^{Skil}(\vec{r})$  を用いた従来の研究として、その固有値  $\tau_e^{Sii} (i = 1, 2, 3)$  (ただし、 $\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$ )、及び固有ベクトルから、化学結合の共有結合性や金属結合性について議論した研究を挙げることができる [2]。また、電子ストレステンソル密度  $\tau_e^{Skil}(\vec{r})$  のトレースから得られるエネルギー密度  $\varepsilon_\tau^S(\vec{r}) (= \tau_e^{Skk}(\vec{r})/2)$  と、同じく電子ストレステンソル密度の発散から得られるベクトル場であるテンション密度  $\tau_e^{Sk} (= \partial_l \tau_e^{Skil})$  を用い、結合次数を定義する研究も行われている [3], [4]。

さらに、式(2)に示す電子の運動エネルギー密度  $n_T(\vec{r})$  [1] が正の領域を分子の領域と定義し ( $n_T(\vec{r})=0$  の面は electronic interface [1] と呼ばれ、分子の表面を表わすと解釈できる)、さらにその中で分子内の原子固有の領域への分割をラグランジュ面 (テンション密度  $\tau_e^{Sk}$  のセパトリクスとして定義される) を用いて定義する研究も行われている。

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})] \quad (2)$$

本発表では、いくつかの二原子分子を対象として、上記の方法で定義した原子固有の領域について、それぞれの原子の領域エネルギー (エネルギー密度  $\varepsilon_\tau^S(\vec{r})$  (図1) をそれぞれの原子の領域で積分して得られる値) を計算する。加えて、原子核間の距離に対する依存性について議論する。この際、距離に対する依存性を正確に議論するために、多参照配置間相互作用法 (Multireference configuration interaction method, MRCI 法) で求めた自然軌道  $\psi_i$  を用いる。

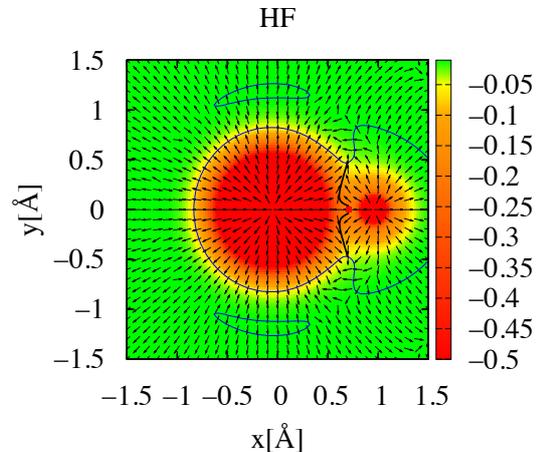


図 1: HF 分子のエネルギー密度の図。矢印がテンション密度、青細線が electronic interface、黒太線がラグランジュ面を表わす。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 8 (2001).
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [3] P. Szarek, A. Tachibana, J Mol Model. **13**, 651 (2007).
- [4] H. Nozaki, Y. Ikeda, K. Ichikawa, and A. Tachibana, J. Compt. Chem. in press. DOI: 10.1002/jcc.23920

Molecular Tailoring Approach による  $\alpha$  ヘリックスに働く相互作用の量子化学的研究○草鹿 あゆみ<sup>1,2</sup>, 中村 春木<sup>1</sup>, 鷹野 優<sup>1,3</sup><sup>1</sup> 阪大蛋白研, <sup>2</sup> 阪大院理, <sup>3</sup> 広市大院情報

a-kusaka@protein.osaka-u.ac.jp

【序】蛋白質の分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) は、真空中の BPTI (Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor) に対して初めて実施された 1977 年から大きな発展を遂げ、パイオニアの一人である Martin Karplus は 2013 年のノーベル化学賞も受賞している。蛋白質の MD 計算で用いられる古典力場においても、そこで使われるパラメータの改良が進んではいるが、未だに完璧な力場は確立していない。本研究では、蛋白質の構造シミュレーションで利用されるより良い力場を開発することを目的とし、蛋白質の構造構築において主要な因子である水素結合に特に注目した。今回は、三次元構造を構成する重要な基本ブロックである  $\alpha$ -ヘリックスに着目し、主鎖における水素結合による  $\alpha$ -ヘリックスのエネルギーと構造との関係について高精度の量子化学計算によって調べ、古典力場による値と比較検討したので、報告する。

【計算】 $n$  残基のアラニンペプチドの両端をアセチル基、 $N$ -メチルアミド基でキャップしたペプチドの、 $\alpha$ -ヘリックス Ace-(Ala) $_n$ -Nme,  $n = 3\sim 8$  のモデル (図 2 (a)) を構築した。計算は B97D/6-31+G(d) 法を採用し Gaussian09 で行った。蛋白質の主鎖の個々の N-H...O=C 相互作用を定量化するために、Molecular Tailoring Approach (MTA)<sup>1</sup> の手法を用いた。さらに、周囲の  $\alpha$ -ヘリックス構造の影響を取り除くために、注目している水素結合を構成する 2 つのペプチド結合 CONH 以外の部分を除去し、両端をメチル基でキャップしたモデルも用意した (図 2 (b))。これら 2 種のモデルで MTA を用いて水素結合エネルギーを計算し、古典力場 (AMBER99-SB) による値と比較した。

【結果】 $\alpha$ -ヘリックス中の主鎖原子間の水素結合エネルギーは、O...H 距離および O...H-N 角度と強い相関があることがわかった。また、 $\alpha$ -ヘリックス中にある場合と周囲の  $\alpha$ -ヘリックス構造を取り除いた場合とで値は異なり、古典力場での値は周囲の  $\alpha$ -ヘリックス構造を取り除いた場合の値に近い。このことから、現在の力場では、水素結合エネルギーに  $\alpha$ -ヘリックス構造の影響が反映できていないといえる。

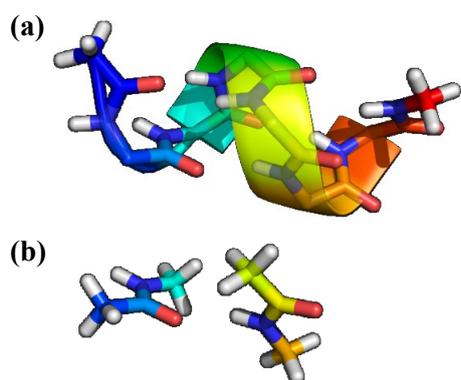


図 2. (a)  $\alpha$ -ヘリックスのモデル。  
(b) 周囲の  $\alpha$ -ヘリックス構造を取り除いたモデル

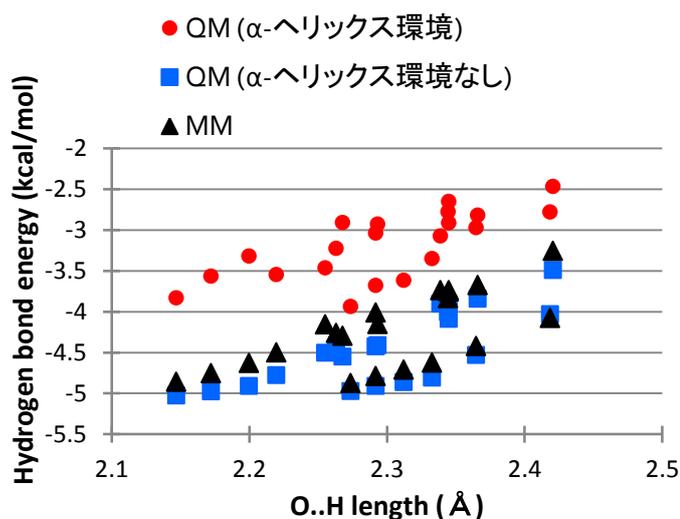


図 1. O...H 距離と水素結合エネルギーの関係

【文献】1. Deshmukh, M. M.; Gadre, S. R.; Bartolotti, L. J., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (45), 12519-12523; Deshmukh, M. M.; Gadre, S. R., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (27), 7927-7932.

# 1P16

電子の電気双極子モーメントの存在により分子内部に誘起されるスピントルク

○曾我 康太、福田 将大、瀬波 大土、立花 明知

京大院工

soga.kouta.68r@st.kyoto-u.ac.jp

電子の電気双極子モーメント (EDM) は、そのスピンに付随する電荷分布の偏りを表すベクトル量である。時間を反転しても電荷分布は変わらないが、スピンの向きが反転することから、EDM の存在は時間反転対称性の破れの直接的な証拠となる。超対称模型をはじめとした素粒子の標準模型に対する多くの拡張理論では、現在の実験精度で観測可能なほど大きな値を持った電子の EDM の存在が予言されている。すなわち、EDM は標準模型を超えた新しい物理を探索する重要な指標となる。電子 EDM の探査には分子内部の有効電場、およびそれに依存するスピンの歳差運動が中心的な役割を果たす。したがって EDM とスピンドイナミクスとの関係を明らかにすることは、EDM の上限値を引き出すために不可欠である。我々の研究グループでは EDM 有効電場の計算に加え、場の理論に基づくスピンドイナミクスの研究 [1] も行っている。

本研究ではまず、立花により提唱されている量子電子スピン渦理論 [2] によって導かれる場の理論に基づく局所的な電子スピンの運動方程式に、EDM 起因のスピントルクを加えることで EDM 存在下のスピンの運動方程式を導入する。

量子電子スピン渦理論において、ミンコフスキー極限を取ることのでられる電子スピンの運動方程式に、EDM 起因のスピントルクを加えると次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{s}_e(x) = \vec{t}_e(x) + \vec{\zeta}_e(x) + d_e \left( \bar{\psi}(x) \vec{\Sigma} \times \vec{E}(x) \psi(x) + i \bar{\psi}(x) \gamma^0 \vec{\gamma} \times \vec{B}(x) \psi(x) \right). \quad (1)$$

$\vec{\Sigma}$  は  $4 \times 4$  パウリ行列、 $\vec{E}$  は電場、 $\vec{B}$  は磁場である。スピン角運動量密度  $\vec{s}_e$ 、スピントルク密度  $\vec{t}_e$ 、およびツェータ力密度  $\vec{\zeta}_e$  は次のように定義される。

$$s_e^i = \psi^\dagger \frac{\hbar}{2} \Sigma^i \psi, \quad t_e^i = -\frac{i\hbar c}{2} \varepsilon_{ijk} \left( \psi^\dagger \gamma^0 \gamma^k \partial_j \psi - (\partial_j \psi)^\dagger \gamma^0 \gamma^k \psi \right) - (Z_e e) \varepsilon_{ijk} \psi^\dagger \gamma^0 \gamma^k A^j \psi, \quad (2)$$

$$\zeta_e^i = -\partial_i \phi_5, \quad \phi_5 = \frac{\hbar}{2Z_e e} j_5^0, \quad j_5^\mu = c Z_e e \bar{\psi} \gamma^\mu \gamma_5 \psi, \quad \gamma_5 = i \gamma^0 \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3. \quad (3)$$

式(1)右辺第1項のスピントルクは量子力学におけるハイゼンベルクの運動方程式のそれに対応するが、右辺第2項のツェータ力は局所的に取り扱った場合にのみ現れる。右辺第3項が EDM の存在により誘起されるスピントルクで、電場に起因する項と磁場に起因する項に分けられる。磁場に起因する項は元の低エネルギーでの有効 EDM ラグランジアンを相対論化した  $L_{\text{EDM}} = -d_e \frac{i}{2} \bar{\psi} \sigma^{\mu\nu} \gamma_5 F_{\mu\nu} \psi$  を用いたことにより生じた。ここで  $d_e$  は電子の EDM、 $\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]$  で、 $F_{\mu\nu}$  は電磁場のテンソルである。

上で述べたスピンドイナミクスの枠組みは場の理論に立脚したものであり、それゆえ局所的な情報が失われることはない。将来的な実験の高精度・高分解能化によって、全空間での期待値のみを記述する従来の量子力学的な計算手法では予測できない、局所的な効果が観測されることが期待される。発表では YbF, ThO 分子を対象に、我々の研究グループが開発を行っている QEDynamics[3] を用いて行った EDM 有効電場の計算結果、およびスピン角運動量密度、スピントルク密度の分布を示す。

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

[2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012)

[3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana

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

## 凝縮系における分子の励起状態と 分子間相互作用の理論的解析

○屋内一馬<sup>1</sup>, 長谷川淳也<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合, <sup>2</sup> 北大触セ

yanai@cat.hokudai.ac.jp

ソルバトクロミズムは、周辺環境との分子間相互作用により、色素の励起エネルギー準位が変化する現象である。近年では、光機能性蛋白質などのカラーチューニング機構を、理論的に解明する研究が行われてきた。例えば、分子内電荷移動する系では、周辺環境の静電ポテンシャルにより励起エネルギー準位が大きく影響を受けることが報告された。一方で、周辺環境の電子状態由来の量子的な分子間相互作用が励起エネルギーのシフトに寄与することも明らかとなった<sup>[1]</sup>。このような分子間相互作用は、ソルバトクロミズムを議論する上で、無視できない影響を及ぼす。そこで、本研究は HF/CIS モデルにより 2 次の励起エネルギーを求める演算子を導出した。まず、HF 波動関数  $|\text{HF}\rangle$  と CIS 波動関数  $\hat{S}_{ai}|\text{HF}\rangle d_{ai}$  にそれぞれハミルトニアンを作用させ、 $\Sigma[\hat{H}, \hat{S}_{ai}]|\text{HF}\rangle d_{ai}$  を得た。この交換子から生成する first-order interacting space (FOIS) は、励起エネルギーを与え、一電子励起空間へ射影すると、CIS の励起エネルギーが求まる。本研究では、局在化分子軌道を用い、溶質と溶媒分子に一電子軌道を帰属した。FOIS から得られる励起エネルギーには、(i) 軌道の非局在化、(ii) 励起子相互作用、(iii) 励起状態における溶媒の分極相互作用、(iv) 溶質励起に特異的な分散相互作用が含まれる。これらの FOIS により波動関数を構成し、摂動論によって寄与を評価した。

第一水和層まで含めた *s*-trans-acrolein (ACL) と methylcyclopropene (MCP) モデルの分割解析の結果を Figure 1 と Figure 2 に示す。全体の寄与は、ACL では  $-0.064$  eV ( $n$ - $\pi^*$ ) 及び  $-0.054$  eV ( $\pi$ - $\pi^*$ ) であり、MCP では  $-0.050$  eV ( $\pi$ - $\pi^*$ ) であった。個々の寄与の大きさは、溶質-溶媒間の距離に相関があった。また、分極相互作用の寄与の大きさは、基底状態と励起状態における双極子モーメントの差に相関があった。

【参考文献】 [1] a) J.-y. Hasegawa, T. Ise, K. J. Fujimoto, A. Kikuchi, E. Fukumura, A. Miyawaki and Y. Shiro, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 2971-2979; b) N. Nakatani, J.-y. Hasegawa and H. Nakatsuji, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8756-8765.

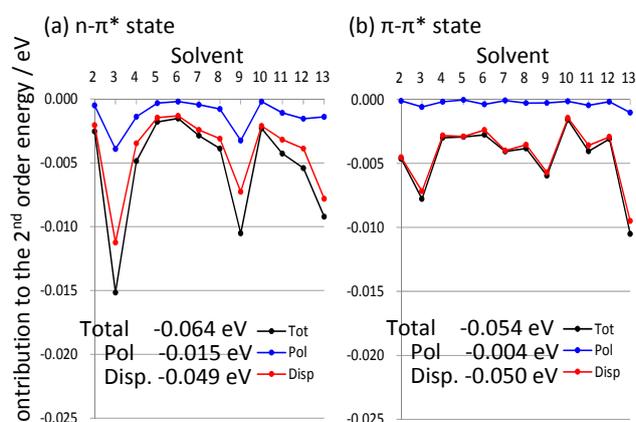


Figure 1. Calculated 2<sup>nd</sup> order contributions to excitation energy of *s*-trans acrolein with 12H<sub>2</sub>O molecules. (a)  $n$ - $\pi^*$  and (b)  $\pi$ - $\pi^*$  states.

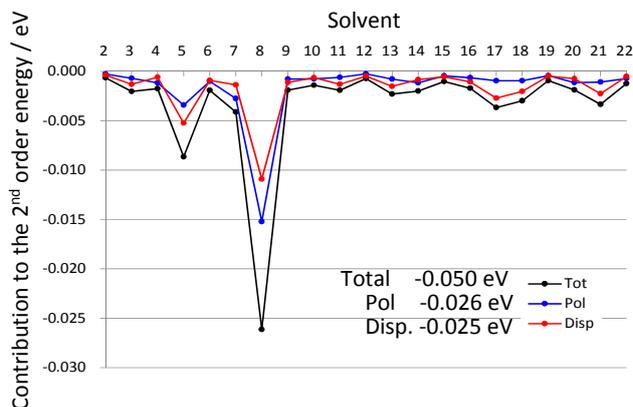


Figure 2. Calculated 2<sup>nd</sup> order contributions to the lowest excitation energy of methylcyclopropene with 22 H<sub>2</sub>O molecules.

密度行列繰込み群による鉄—硫黄クラスターの構造およびスピン状態に関する  
理論的研究

○中谷 直輝, 長谷川 淳也

北大触媒セ

naokin@cat.hokudai.ac.jp

【緒言】

生体内に存在する鉄—硫黄クラスターは、光合成反応中心や種々の酸化還元酵素における電子移動を媒介する役割を担っている。特に二核～四核の鉄—硫黄クラスターが酵素中に連なって存在することが多く、酵素の活性中心と酸化還元物質の吸着サイトを繋ぐ生体内の導線とも言える重要な分子系である。その電子状態は、高スピン状態の2価もしくは3価の鉄が硫黄原子を介して複雑にスピン結合しており、実験的にも理論的にも観測が難しく電子移動に関わるスピン状態の解析や、溶媒効果やタンパク質の環境効果による電子移動の制御機構の解明はほとんど進んでいない。

そこで我々は、密度行列繰込み群 (DMRG) に基づいた量子化学計算により、鉄—硫黄クラスターの複雑なスピン・電子状態を正しく予測することで、その構造やスピン状態に関する知見を得ることを目的として研究を行っている。

【計算】

本研究では DMRG 法のコードを、汎用量子化学計算パッケージ Molcas へ実装することで、CASSCF、CASSCF gradient、および CASPT2 計算へ DMRG 法を半自動的に適用できるようにした。CASSCF/CASPT2 計算では、基底関数に ANO-RCC (augmented double- $\zeta$ )、相対論効果を2次の Douglas-Kroll-Hess 近似を用いて取り込んだ。

【結果】

右の Table に DFT(BP86)、CASSCF(10e in 10o)、および DMRG-CASSCF(22e in 16o)により得られた高スピン(HS)と低スピン(LS)状態の構造およびエネルギーギャップをまとめた。

HS の構造は、DFT と CASSCF とで良く一致するのに対し、LS では、構造に有意な差が見受けられた。また、HS-LS のギャップも大きく異なる結果が得られた。

DFT 法はスピン結合に由来する静的電子相関の記述が不十分であると考えられ、一方で CASSCF 法は、動的電子相関を考慮できていない。したがって、これらの結果はいずれも十分な精度が得られているとは言えないが、鉄—硫黄クラスターの電子状態については慎重な議論が必要であることを示唆する結果である。

当日は、CASPT2 法による検討結果も踏まえ、構造とスピン状態に関するより精密な議論を行う予定である。

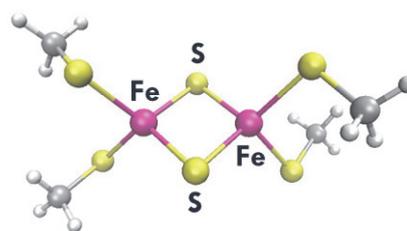


Fig. [2Fe2S] cluster

Table. Optimized geometries and HS-LS gap.

	Fe-Fe [Å]	S-S [Å]	HS-LS gap [eV]
DFT (BP86)			
HS	3.003	3.514	0.86
LS	2.716	3.526	
CASSCF(10e in 10o)			
HS	3.076	3.567	0.06
LS	3.045	3.575	
DMRG-CASSCF(22e in 16o)			
HS	3.065	3.551	0.12
LS	3.011	3.557	

【緒言】陽電子は電子の反粒子であり、真空中では安定である。陽電子は固体や分子中の電子と衝突し、対消滅を起こす際に 2 本の  $\gamma$  線を放出する。放出される  $\gamma$  線のエネルギーは電子と陽電子の運動量に応じてドップラー効果によりシフトする。消滅  $\gamma$  線スペクトルの半値幅は原子・分子の種類に依存する。本研究では原子・分子の消滅  $\gamma$  線スペクトルを計算し、実験では理解することが困難であった半値幅の傾向を説明する。

【理論】電子・陽電子の運動量の総和を  $\mathbf{P}$ 、 $i$  番目の分子軌道を  $\varphi_i^e$ 、運動量  $\mathbf{k}$  を持った陽電子の分子軌道を  $\varphi_k^p$ 、古典電子半径を  $r_0$ 、核からの距離を  $\mathbf{r}$  とすると各分子軌道のスペクトルは次の式で表すことができる<sup>[3]</sup>。

$$w_i(\varepsilon) = \pi r_0^2 \iint_{2|\varepsilon|/c}^{\infty} \left| \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \varphi_i^e(\mathbf{r}) \varphi_k^p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \frac{PdPd\Omega_P}{(2\pi)^3}$$

全スペクトルは各軌道のスペクトルの総和から得ることができる。本研究で使用した NOMO 法<sup>[1,2]</sup>は、電子に加えて原子核も量子的に取り扱う手法である。本研究では原子核の代わりに陽電子を量子化学的に扱い、原子核は点電荷とした。従来、陽電子消滅  $\gamma$  線スペクトルを見積もる手法として陽電子の波動関数を平面波とした手法に比べ NOMO(HF)法を用いた計算は消滅  $\gamma$  線スペクトルの半値幅を精度よく再現できることがわかっている<sup>[4]</sup>。

【結果と考察】本研究では NOMO 法に密度汎関数理論(DFT)を用いた NOMO/DFT 法による消滅  $\gamma$  線スペクトルを計算した。その結果、分子内に非共有電子対を持つ分子に関しては非共有電子対を持つ原子と近い半値幅になる傾向が確認された。炭化水素のような非共有電子対を持たない原子に関しては構成する原子よりも大きい半値幅となった。

この傾向に対して分子軌道ごとの解析を行った。炭素数 2 の分子について各軌道の半値幅を Table 1 に示す。用いた交換相関汎関数は BLYP 汎関数で、電子の基底関数は 6-31G\*\*、陽電子の基底関数は even-tempered スキームで指数を決定した 8s8p8d ( $\alpha = 0.0001, \beta = \sqrt{10}$ )である。内殻軌道は価電子軌道に比べ  $\Delta\varepsilon$  は 3~5 倍であるが、全スペクトルへの寄与は数十分の一程度であるため無視できる。価電子軌道の半値幅は 1.40~1.87 keV, 2.30~2.44 keV, 3.12 keV 付近の 3 つに分類することができる。最も半値幅の大きいグループに属する分子軌道の数により全スペクトルの半値幅の大小関係が生じることがわかる。当日は本要旨に記載した分子以外の分子に対しても同様の解析を行い、考察する。

#### 【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437 (1998).  
 [2] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**, 511 (2002).  
 [3] F. Wang, X. Ma, L. Selvam, G. Gribakin, and C. M. Surko, *New Journal of Physics*, **14**, 085022 (2012).  
 [4] 饗庭理沙, 卒業論文, 早稲田大学 (2014).

Table 1.  $\Delta\varepsilon$  and ratio to the total spectra of hydrocarbon molecules.

	Orbital	$\Delta\varepsilon$ (keV)	Ratio (%)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1a <sub>1g</sub>	7.81	0.1
	1a <sub>2u</sub>	7.92	0.1
	2a <sub>1g</sub>	1.40	16.0
	2a <sub>2u</sub>	2.30	13.7
	1e <sub>u</sub>	2.39	29.9
	3a <sub>1g</sub>	1.53	13.5
	1e <sub>g</sub>	3.12	26.7
	Total	2.36	100.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1a <sub>g</sub>	9.16	0.5
	1b <sub>1u</sub>	9.29	0.4
	2a <sub>g</sub>	1.46	16.5
	2b <sub>1u</sub>	2.34	16.0
	1b <sub>2u</sub>	2.44	15.4
	3a <sub>g</sub>	1.53	15.3
	1b <sub>3g</sub>	3.13	14.1
	1b <sub>3u</sub>	2.13	21.8
	Total	2.20	100.0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1 $\sigma_g$	8.40	0.5
	1 $\sigma_u$	8.99	0.4
	2 $\sigma_g$	1.60	18.3
	2 $\sigma_u$	2.35	17.5
	3 $\sigma_g$	1.87	15.7
	1 $\pi_u$	2.34	47.6
	Total	2.17	100.0

## 遷移金属カルベンカチオンにおける光学特性についての研究

○高椋 章太, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

shota.takamuku@cheng.es.osaka-u.ac.jp, mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

我々はこれまでの研究で、開殻性の指標となるジラジカル因子( $y$ )が、励起プロパティと強く相関することを明らかにした[1]。この理論的予測に基づき、有機系における  $p\pi$ - $p\pi$ 結合[2]や、遷移金属の  $d$  軌道間に形成される結合( $d\sigma$ ,  $d\pi$ ,  $d\delta$ )の開殻性と光学特性との関係性を明らかにしてきた[3]。一方、炭素と金属との間に直接の結合を有する有機金属系では、炭素の  $p$  軌道と遷移金属の  $d$  軌道からなる結合が形成される。これらの結合は、 $p\pi$ - $p\pi$ 結合のような同種の軌道からなる結合とは異なる性質を持つと考えられる。そこで本研究では、金属-炭素結合に着目し、開殻性と光学特性との関係を明らかにすることを目的として、まず計算結果の基底関数や計算手法の依存性について検討した。

本研究では、金属-炭素結合を有する有機金属系のモデルとして、Figure 1 に示す遷移金属カルベンカチオンを対象とする。構造最適化は UCCSD/aug-cc-pVTZ レベルで行った。このカルベン部分の構造を固定し、金属-炭素結合距離( $R$ )を 1.5 - 5.0 Å の間で変化させ、各  $R$  での分極率を量子化学計算によって算出した。分極率計算には、基底関数として aug-cc-pVTZ と aug-cc-pVDZ を、電子状態計算法として UCCSD、UCCSD(T)、UMP2、UBLYP、UB3LYP、UBHandHLYP、CAM-UB3LYP を用いた。

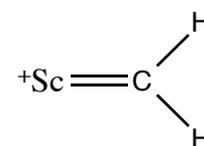
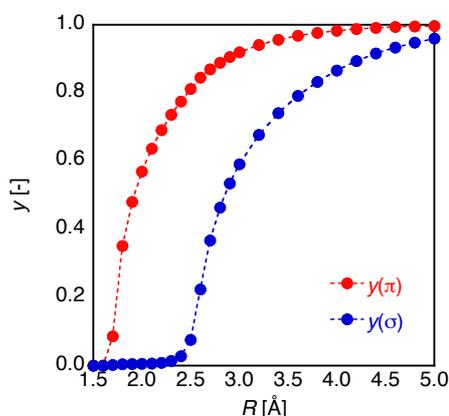
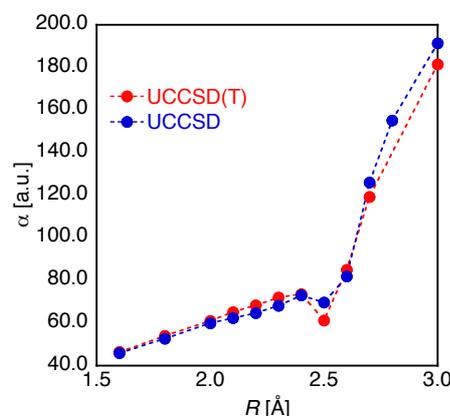


Figure 1. Structure of transition metal carbene cation

Figure 2 に  $y$  の値に対する  $\sigma$  軌道と  $\pi$  軌道の寄与の  $R$  依存性を示す。結果から、 $R = 1.7, 2.5$  Å 付近のそれぞれにおいて、 $y(\pi)$ ,  $y(\sigma)$  が急激に増加し中間の値を取ることで、また  $\pi$  軌道の開殻性が非常に大きい領域 ( $y(\pi) > \sim 0.8$ ) において  $\sigma$  軌道の開殻性が増加し始めることがわかった。続いて Figure 3 に UCCSD と UCCSD(T) レベルで計算した  $R = 1.6 - 3.0$  Å における分極率( $\alpha$ )の結果を示す。 $\alpha$  の値は概ね距離とともに増加しているが、 $R = 2.5$  Å 付近で一旦低下し、そのあと急激な増大が見られる。この  $R = 2.5$  Å を境とした 2 種類の異なる  $R$  依存性には、 $R < \sim 2.5$  Å では  $y(\pi)$  の中間開殻性、 $R > \sim 2.5$  Å では  $y(\sigma)$  の中間開殻性に起因する  $\alpha$  の増大が寄与しているものと推測される。解析の詳細や他の手法による結果等は当日報告する。

Figure 2. Variations in  $y$  calculated using the PUHF/aug-cc-pVTZ.Figure 3. Variations in  $\alpha$  calculated using the UCCSD/aug-cc-pVDZ and UCCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

参考文献: [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem.* **109**, 885, (2005). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2063, (2011)..

三フッ化ランタニドの幾何構造：  
4f-in-core MCP 法を応用した大規模量子化学計算による検討

○松田 彩<sup>1</sup>, Mariusz Klobukowski<sup>2</sup>, 森 寛敏<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>お茶大院人間文化, <sup>2</sup>University of Alberta, <sup>3</sup>JST-CREST

g1370616@edu.cc.ocha.ac.jp

**序論** 三フッ化ランタニド  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Yb}$ ) は簡単な四原子分子であるにも関わらず、その幾何構造は未だに完全に決定されていない。1971 年に Hauge らがマトリックス分離分光法によって  $\text{C}_{3v}$  対称性のピラミッド型構造を持つことを予測している。[1] 一方で、理論計算は Gd 以降の後期ランタニド種においては  $\text{D}_{3h}$  対称性の平面構造をとることを示しており [2]、実験と理論の間に Ln シリーズ全体に亘る完全一致は得られていない。これらの背景を踏まえると、 $\text{LnF}_3$  の分子構造決定において、電子相関・相対論効果を精密に考慮することはもちろんのこと、Ar マトリックスを露に考慮が必要である。そこで、本研究では Ar マトリックスを考慮したモデルを構築し、Ln の 4f 軌道電子を内殻ポテンシャルとして扱った 4f-in-core MCP を適用した大規模量子化学計算を行うことで幾何構造の検討をした。

**方法** Ar マトリックスに  $\text{LnF}_3$  を配置したモデル ( $\text{LnF}_3 \text{Ar}_{80}$ ) を構築し、Ar マトリックスの効果を露に考慮した。(図 1) 各 Ln の基底関数に化学結合には関与しないとされる 4f 電子状態を平均的に取り扱った 4f-in-core MCP [3] を適用した。また、ハロゲン原子と Ar には diffuse 関数を加えた MCP-TZP+ を用いている。上記方法を用いて構造最適化計算をおこない  $\text{LnF}_3$  の幾何構造、基準振動を求めた。

**結果** 構造最適化計算の結果、すべての Ln 種において  $\text{C}_{3v}$  構造が得られた。この要因を探るべく、Natural population 解析をおこなったところ、 $\text{LnF}_3$  周辺の Ar から  $\text{LnF}_3$  への電荷移動が起こっていることが明らかになった。Ar 1 原子あたりからの電荷移動量は多くないものの、 $\text{LnF}_3$  周辺の Ar が協同的に電荷を移動させることによって  $\text{LnF}_3$  がアニオンとなっていることも明らかになった。幾何構造と電荷移動の関係を検討するために、アニオンの  $\text{LnF}_3$  の構造最適化計算をおこなってみたところ、やはりすべての Ln において  $\text{C}_{3v}$  構造を得た。その要因を考察するために中性時の  $\text{LnF}_3$  の分子軌道を解析したところ、すべての Ln に共通して LUMO は 5d 軌道であり、アニオンになる際のアクセプトオービタルとして考えられる。5d 軌道に電子の移動が生じると、張り出した 5d 軌道と F 原子が電荷反発を避けるために  $\text{C}_{3v}$  構造になると考えられる。Ar クラスター内でも同様のことが考えられ、Ar からの電荷移動の結果として  $\text{C}_{3v}$  構造由来の伸縮振動が観測されたものと考えられる。当日は、基準振動の結果もあわせて報告し、Ar マトリックスによる幾何構造への影響について議論したい。

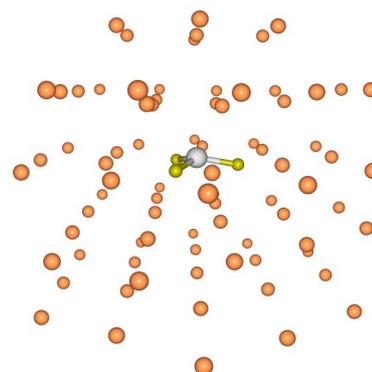


図. Ar マトリックスを露に考慮したモデル

**参考文献** [1] R. H. Hauge et al., *J. Less-Common Met.*, 23, 359 (1971). [2] A. Kovács et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 377 (2004). [3] T. Fujiwara et al., *Chem. Phys. Lett.*, 510, 261 (2011).

**謝辞** 本研究は科研費(特別研究員奨励費)及び JST-CREST の助成を受けて実施した。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。

分子の電子共鳴状態に関する理論研究：Voronoi ポテンシャルを用いた  
CAP/SAC-CI 法の開発と応用

○江原 正博<sup>1</sup>, 福田 良一<sup>1</sup>, Thomas Sommerfeld<sup>2</sup>

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup> Southeastern Louisiana Univ.

ehara@ims.ac.jp

【緒言】電子共鳴状態は、分子の電子付加状態や内殻ホール状態、クラスターの価電子イオン化した状態の電子緩和などにみられ、電子誘起プロセスや電子付加を利用した反応などにも応用することができる。我々は、複素吸収ポテンシャル(CAP, Complex Absorbing Potential) 法に基づいて電子共鳴状態を計算する方法—CAP/SAC-CI 法を開発してきた[1]。これまで複素吸収ポテンシャルとしては Soft Box ポテンシャルが一般的に用いられてきたが、複雑な形状を持つ分子にはポテンシャルのサイズや位置に任意性があった。本研究では、分子の形状を考慮した Voronoi ポテンシャルを用いて、より系統的かつ安定に分子の電子共鳴状態を計算できる方法を開発した[2]。

【方法】CAP 法では複素吸収ポテンシャル  $-iW$  を導入し、対称非エルミートなハミルトニアンを用いる。ここで  $\eta$  は強度パラメータである。

$$H(\eta) = H - i\eta W \quad (1)$$

本研究では、 $W$ として Voronoi ポテンシャルを用いた。Voronoi ポテンシャルはファン・デル・ワールス面のように分子を囲む形状を持つが、特にここでは Voronoi セルの境界を滑らかにする Smooth Voronoi ポテンシャルを用いた。まず、分子内の全ての原子への重みをかけた平均の距離を定義し、

$$r_{\text{WA}}(\vec{r}) = \frac{\sum_{\alpha} \sqrt{\omega_{\alpha}} r_{\alpha}^2}{\sum_{\alpha} \omega_{\alpha}}, \quad \omega_{\alpha} = \frac{1}{(r_{\alpha}^2 - r_{\text{nearest}}^2 + 1)^2} \quad (2)$$

SmoothVoronoi ポテンシャルを(3)式のように定義する。

$$W^{(SV)}(\vec{r}) = W^{(SV)}(r_{\text{WA}}) = \begin{cases} 0 & : r_{\text{WA}} \leq r_{\text{cut}} \\ (r_{\text{WA}} - r_{\text{cut}})^2 & : r_{\text{WA}} > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (3)$$

ここで、 $r_{\text{cut}}$  は分子と Voronoi ポテンシャルの距離に相当する。このポテンシャルを用いた CAP/SAC-CI 法を、二重結合およびヘテロ環状共役分子の電子共鳴状態に適用した。基底関数は主に cc-pVDZ に diffuse 関数[2s5p2d]を加えた関数を用いた。

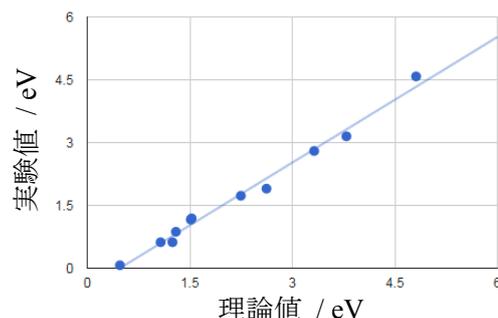
【結果】Smooth Voronoi ポテンシャルを用いた CAP/SAC-CI 法をアセトアルデヒドに適用した結果を表 1 に示す。Corrected trajectory に基づいて決定した共鳴エネルギーおよび共鳴幅は、ポテンシャルと分子との距離  $r_{\text{cut}}$  に大きく依存しない。また、基底関数の収束性を調べたところ、DZからTZにすることにより約 0.1 eV の効果が得られた。計算値は 1.436 eV(TZ)であり、実験値 1.19 eV とは 0.25 eV 程度の差があるが、これはホルムアルデヒドの場合[1]と同様に、共鳴状態の構造緩和で説明できると考えられる。今回計算した二重結合およびヘテロ環状共役分子の共鳴状態について、理論と実験との比較を図 1 に示す。本結果から Smooth Voronoi ポテンシャルに基づく CAP/SAC-CI 法は、分子の  $\pi^*$  共鳴状態に対して有力な方法であることが示された。

表 1. CAP/SAC-CI 法によるアセトアルデヒドの共鳴エネルギー (eV)

$r_{\text{cut}}$ (au)	cc-pVDZ+diffuse		cc-pVTZ+diffuse	
	Re( $E$ )	-Im( $E$ )	Re( $E$ )	-Im( $E$ )
2.0	1.527	0.113	1.436	0.104
実験	1.19		1.19	

[1] Ehara, Sommerfeld, Chem. Phys. Lett. 537, 107 (2012).

[2] Ehara, Fukuda, Sommerfeld, to be submitted.



非直交スレーター行列式(SD)を基底として用いることで、完全配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法よりも劇的に少ない数で基底状態を表現できることがわかっている [1-4]。そこで本研究では、非直交 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 [5-10]。これまでは、乱数や Hartree-Fock 軌道を用いて生成した線形独立な複数の修正関数を 1 個の 1 電子波動関数に加え、その重み係数を変分原理に基づいて決定する操作を、すべての 1 電子波動関数に対して繰り返す方法を提案し、計算コードの作成と改良を行ってきた。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が明らかになっている。今回、収束特性の改善と計算コストの削減を目的として、全 SD に所属する全 1 電子波動関数を同時に修正する方法を提案しテスト計算を行った。図 1 に、HF 分子の基底状態計算コストの削減効果を示す。また、基底状態の収束後に励起状態に必要な SD を追加し収束計算を行うことで励起状態を求める方法も提案し、水素分子や水分子の励起状態計算テストを行った。図 2 は、C-C 結合軸周りに振じったエチレン分子の全エネルギー計算結果である。振じり角 90 度において、本計算手法が静的相関エネルギーを正しく取り込めている。

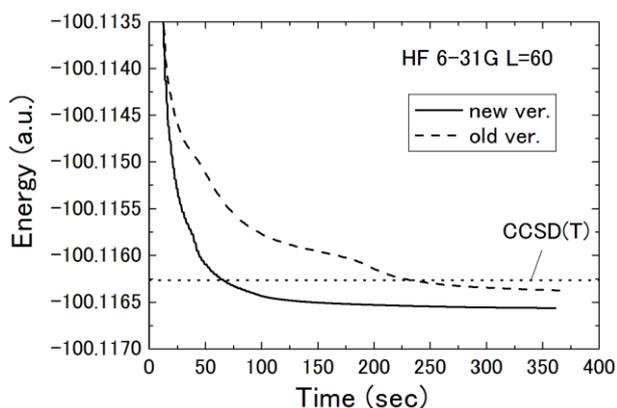


図 1 新しい軌道更新アルゴリズムによる計算コストの削減効果の一例

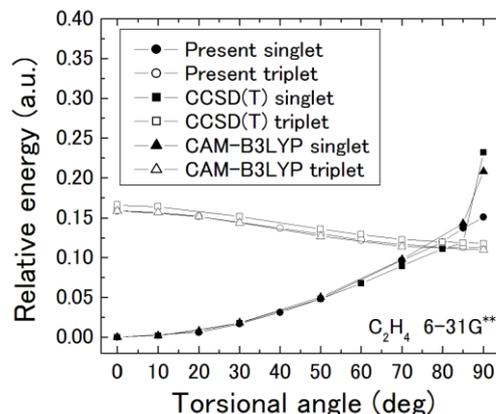


図 2 エチレンの振じり角とエネルギーの関係

#### 参考文献

- [1] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 80, 417 (1988)
- [2] N. Tomita, S. Ten-no and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett., 263, 687 (1996)
- [3] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., 89, 176803 (2002)
- [4] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2287 (2001)
- [5] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064231 (2009)
- [6] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 2576 (2009)
- [7] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 2997 (2011)
- [8] A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter 23, 434001 (2011)
- [9] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, Curr. Appl. Phys., 12, S96-S99 (2012)
- [10] H. Goto, M. Kojo, A. Sasaki and K. Hirose, Nanoscale Research Letters, 8:200 (2013)

原子分極の応答核の導入および Class C  $\beta$ -lactamase のアシル化反応への応用○安藤 寛太<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup>RIMED

k\_ando@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序論】凝集系中での反応経路を自由エネルギー的に最適化する方法として、Free Energy Gradient<sup>[1]</sup> – Nudged Elastic Band (FEG-NEB)法を用いることができる<sup>[2]</sup>。Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM)法を用いて、MM 環境場における QM 領域の原子にかかる平均力を求めることにより、高い信頼性で FEG が計算できるものの、この方法は膨大な回数の QM/MM 計算が必要であるため、計算コストは非常に高くなる。しかしながら、MM 領域の変化による QM 領域の誘起分極を正しく見積もることができれば、QM/MM 計算を用いることなく、より安価な方法でも信頼性の高い FEG を得ることが可能となる。そこで今回、原子分極を導入した応答核を用いて分極を見積り、高い信頼性でエネルギー勾配を近似する方法についての検討を行った。また、本手法を用いて、薬剤耐性菌がもつ酵素 Class C  $\beta$ -lactamase による抗生物質 Cefalotin の分解反応の解析を行った。

【方法】Charge Response Kernel (CRK)  $\chi$  は、外部電場による分子の誘起分極を、電荷の再配置により高い信頼性で近似することができる<sup>[3]</sup>。しかしながら、この方法はベンゼンのような平面分子においては、分子平面に垂直な相互作用点が存在しないことから、極端に信頼性が低下することがすでに報告されている。そこで、我々は CRK 法を基にして、原子間分極のみならず各原子上の原子分極をあらわに考慮することのできる応答核  $\xi$  を導入した<sup>[4]</sup>。

$$\chi_{ab} = \frac{\partial Q_a}{\partial v(\mathbf{r}_b)} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial v(\mathbf{r}_b)}, \quad \xi_{ra, sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial E^s(\mathbf{r}_b)} = - \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial E^s(\mathbf{r}_a) \partial E^s(\mathbf{r}_b)} \quad (1)$$

ここで、 $a, b$  は原子のラベル、 $Q, \mu$  はそれぞれ原子電荷と原子双極子モーメント、 $v(\mathbf{r}_a), E(\mathbf{r}_a)$  はそれぞれ、外部電場により原子  $a$  上に誘起される静電ポテンシャルと電場である。 $r, s$  は座標軸方向を表す。QM 領域の原子にかかる力を求めるために、分子の構造変形による誘起分極を表す応答核  $\kappa$ <sup>[5]</sup>に加え、原子分極の応答核  $\gamma$  も導入した。

$$\kappa_{a, rb} = \frac{\partial Q_a}{\partial \mathbf{r}_b^r} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^r}, \quad \gamma_{ra, sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial \mathbf{r}_b^s} = - \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial E^r(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^s} \quad (2)$$

以上の4つの応答核を用いて、QM 原子および MM 原子にかかる力を求め、Class C  $\beta$ -lactamase によるアシル化反応の FEG-NEB 計算を実行した。

【結果と考察】Class C  $\beta$ -lactamase のセリン残基と Cefalotin 分子の一部を QM 領域として、応答核を用いた時の QM 領域の原子にかかる力の成分を、QM/MM 計算(QM 領域の計算方法: M06/6-31G(d))の結果と比較した(図 1)。1 ns にわたる Molecular Dynamics (MD)シミュレーションにより、MM 領域の構造が変化してもなお、応答核による近似計算は、非常に高い再現性を保つことが明らかになった。反応経路最適化計算の結果は当日発表する。

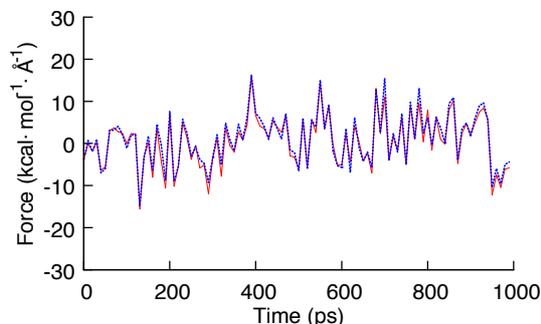


図 1 QM 原子にかかる力の成分を、応答核による計算(青の破線)と QM/MM 計算(赤の実線)で比較。

[1] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 8202-8208, [2] N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, T. Asada and M. Nagaoka, *Theo. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 215-226, [3] A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4021-4032, [4] T. Asada, K. Ando, S. Koseki, *AIP Conf. Proc.* **2015** in press, [5] Z. Lu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 89-100

## 経路積分分子動力学法を用いたミュオニウム化アセトンの解析

○ 大場 優生<sup>1</sup>, 河津 励<sup>1,2</sup>, 立川 仁典<sup>1</sup><sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>2</sup>分子研

n155206c@yokohama-cu.ac.jp

【序論】 正ミュオン( $\mu^+$ )の質量はプロトンの約 1/9 であり、その量子揺らぎはプロトンよりも大きい。また、ミュオニウム(Mu)は 1 個の  $\mu^+$  と 1 個の電子から成る原子様構造体[1]であり、分子と結合してミュオニウム化分子を形成することが知られている。Percival らによる測定では、Mu がアセトンに結合したミュオニウム化アセトンラジカル(Mu 化体, 図 1)の、Mu に対する電子と原子核とのカップリングを表す超微細結合定数のプロトン換算値  $A_\mu'$  は 365 K において 10.27 MHz と報告されている[2]。本研究では熱揺らぎの効果や  $\mu^+$  の軽さによる量子効果を取り入れることができる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いて、 $A_\mu'$  を再現すること、そして実験では分かっているミュオニウム化アセトンの構造を決定することを目的とした。

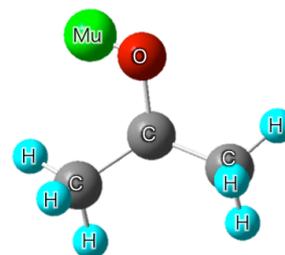


図 1: ミュオニウム化アセトンの分子構造

【計算詳細】 Mu 化体と H 化体の PIMD 計算を行った。本計算では Mu 化体および H 化体に対してビーズ数は 64 および 16 とした。粒子間ポテンシャルの計算レベルには O3LYP/6-31+G を使い、温度は 300 K とした。step 数および時間刻みは Mu 化体、H 化体でそれぞれ 95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step) とした。

【結果】 表 1 に本研究で得られた  $A_\mu'$  の値を示した。先行の理論研究では -5.8 MHz と報告されている[3]が、この計算では熱揺らぎの効果や  $\mu^+$  の軽さによる量子効果を考慮しておらず、Mu 化体と H 化体の区別をつけていない。一方で我々の結果は Mu 化体の Mu および H 化体の H に対する  $A_\mu'$  の期待値がそれぞれ 32.1 MHz および 3.97 MHz となり、実験値の大小関係を定性的に再現することができた。これは、Mu の大きな量子効果によって Mu がアセトンの酸素原子から部分的に中性解離し、Mu まわりの電子密度が増大したためと考えられる。

表 1: 本研究および実験で得られた  $A_\mu'$  (MHz)

	Mu化体	H化体
実験値	10.27 <sup>[2]</sup>	1.51 <sup>[4]</sup>
本研究	32.1	3.97

[1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, 26 1 (1979). [2] P. W. Percival, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 13715 (2005). [3] R. M. Macrae, et al., *Physica B*, 326 81 (2003). [4] H. Zeldes, et al., *J. Chem. Phys.*, 44 1245 (1966).

## 分割統治法を用いた初期電子密度行列の構築

○庄司光男<sup>1,2</sup>, 栢沼愛<sup>2</sup>, 梅田宏明<sup>2</sup>, 重田育照<sup>1,2</sup><sup>1</sup>筑波大数理, <sup>2</sup>筑波大計算セ

mshoji@ccs.tsukuba.ac.jp

近年の計算機の急速な発達に伴い、分子軌道法はより一層の高速化、特に高並列化が望まれている。計算速度を向上させる1つの方法は良い初期解を生成する事であるが、数ある方法の中でも分割統治法(DC)は大規模系において有効な手法であることが分かっている。

我々は、DCスキームを実際に取り扱う事が多い中規模系(100原子、千軌道)でも活用できないかについて検討を行った。DCにおける(1)バッファ領域サイズ、(2)密度行列構築法、(3)分割数について詳しく調べた。DCは大きな(10Å程度の)バッファ領域が必要であるが、中規模系では最低限にバッファ領域を抑えておくことが計算コスト上必要になる。本発表では、初期解の正確さのみを追求するのではなく、全計算効率を考慮することで、DCスキームを改良することで、実用的に活用できる(場合がある)初期電子密度行列構築法を考案する事ができたので、その結果について報告する。

本研究では最小タンパク質であるシニョリンを用い、パフォーマンス測定を行った(図1(A))。計算手法にはB3LYP/6-31G\*を使用した。分割数を変化させたときの全計算効率を図1(B)に示す。分割数N=4~6、すなわちアミノ酸3~2残基ごとに分割したときに最も計算効率が良い結果が得られた。

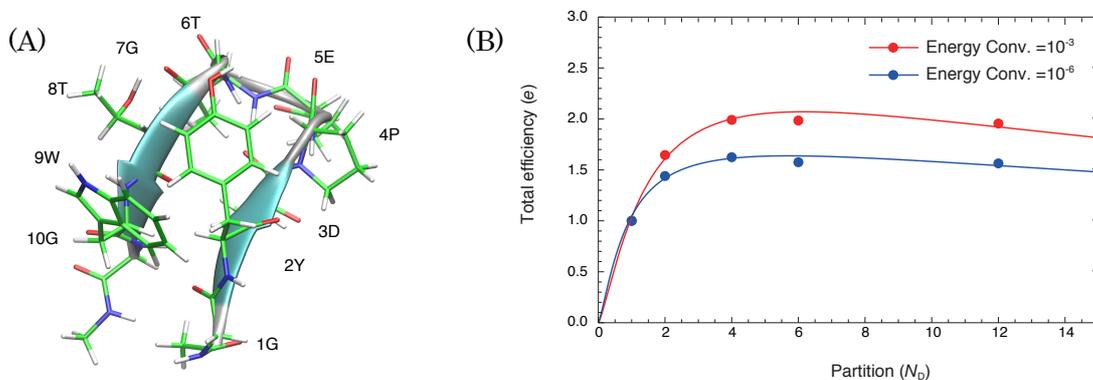


図1. (A)計算に用いたタンパク質. (B)分割数を変えたときの全計算効率の変化

単核錯体の零磁場分裂定数  $D$  の

## 分子軌道法による算出と多変量解析による解析

○川上 貴資, 木下 啓二, 齋藤 徹, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆

阪大院理

kawakami@chem.sci.osaka-u.ac.jp

**【序】** 「分子磁性」の研究領域でこれまでに創出されてきた一連の物質群は、全て非常に興味深いものである。例えば、単分子で巨大なスピンを持つ「単分子磁石」では、分子内磁気異方性によりゼロ磁場でも磁気モーメントが発生し、これは電子のスピンや軌道角運動量が複雑に相関した結果として生じる。

その単分子磁石に関しては、負の  $D$  値が発現することが必要条件であり、その様な物質としては、D. Gatteschi らの「Mn12 クラスタ」( $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{AcO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{AcOH}$ ;  $D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$ ) が代表的である。これらは(1)遷移金属の  $d$  軌道電子をその起源として、さらに(2)複数のスピンサイトが協同的に作用することで大きなブロッキング温度を発現している。これに関しては、我々は従来より分子軌道法により解析している[1]が、本発表では、更に「多変量解析」手法を導入して、より詳細な解析を実行した。

**【理論】** 磁性を解析するには、相互作用パラメータ( $J$ ,  $t$ ,  $U$ 等)が非常に有用でありが、加えて磁気異方性も単分子磁石の解析には重要となってくる。ハミルトニアンは  $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$  であり、零磁場分裂定数 (ZFS) である  $D$ ,  $E$  値は、スピン-スピン (SS) 相互作用やスピン-軌道 (SO) 相互作用に起因する。以前に我々が紹介したように、分子軌道法に基づく様々な取扱いにより、定量的に算出することが出来る。

また、今回導入する多変量解析に関しては、相同性の定量的な解析などで有用であることが立証されている。特に今回は、「主成分分析」を採用する。これは、対象が複数の変数によって記述されている場合に、対象を少数の「総合指数」にて記述することで、全体の中での位置づけの明確化などを図る。

**【計算・結果】** Mn12 クラスタに関して解析した。この分子には中心に 4 個の  $\text{Mn}^{\text{IV}}(S=3/2)$  が酸素原子で架橋した立方体型に存在し、周囲に 8 個の  $\text{Mn}^{\text{III}}(S=2)$  が存在し、これらの磁気的相互作用により全体で  $S=10$  の高スピン分子である。

より詳細な解析では、これらの  $\text{Mn}^{\text{III}}$  の各部分構造から一軸性スピン構造が発現し( $D$  値は負)、これらが合成されることで、Mn12 クラスタ全体としてのスピンモーメントが発生することが判明した。つまり、全分子計算での  $\Delta E^{\text{ZFS}} = 39 \text{ cm}^{-1}$  に対し、部分構造の総和では  $\Delta E^{\text{ZFS}} = 38.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  部分からでは  $\Delta E^{\text{ZFS}} = 37.3 \text{ cm}^{-1}$  となり、良く一致した。

この結果について、まず(1)に関して考察した。 $\text{Mn}^{\text{III}}$  サイト自身は、伸長した配位環境での  $d^4$  電子が遷移することで大きな負の  $D^{\text{SO}}$  項を発生している。一方、 $\text{Mn}^{\text{IV}}$  サイトの寄与はごく小さい。つまり、Mn12 クラスタの磁気異方性の根源を理解するためには、この歪んだ単核錯体を理解することが大切である。そこで、「 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6$  モデル錯体」にて、その結合距離や角度などを系統的に変化させることで、 $D$  値の依存性を調べた。ここで多変量解析を導入した。また、前述のスピン-軌道 (SO) 相互作用に関して、軌道エネルギーや占有数が、発現する  $D$  値に強く相関することが、我々の従来の研究で判明している。そこで、多変量解析を導入してより定量的に解析を行った。一般に単核錯体は単分子磁石(クラスタ)を作成のための基礎であり、金属や配位子やその形状などの  $D$  値依存性は興味深く、これを理論的に分子軌道法と多変量解析に系統的に解析する利点は大きい。

次に(2)に関して考察したが、詳細は当日に講演する。

[1] 錯体化学会選書「金属錯体の量子・計算化学」(山口兆, 榊茂好, 増田秀樹編著)第 4-2-2 章

## ハロゲン-水クラスター中におけるイオン-水間および水-水間結合の強さを決める因子

○石橋 千晶<sup>1</sup>, 岩田 末廣<sup>2</sup>, 尾上 薫<sup>1</sup>, 松澤 秀則<sup>1</sup>

<sup>1</sup>千葉工大院工, <sup>2</sup>慶大理工

[s1379501UJ@s.chibakoudai.jp](mailto:s1379501UJ@s.chibakoudai.jp)

【緒言】これまで、局所射影分子軌道法に基づく三次 single excitation 摂動論に分散項を加えた手法(LPMO PT)を用いて、水和したハロゲンイオン中のイオン-水および水-水間における水素結合ネットワークの解析を行ってきた。今回は、水素結合の強さを決める因子を Mulliken の電荷移動理論の観点から明らかにしたので報告する。

【計算方法】ハロゲンイオン  $X^-$  ( $X=F, Cl$ ) の水和クラスター  $X^-(H_2O)_n$  ( $n=1-7$ ) の構造は MP2 法を用いた構造最適化で決定し、 $X^-$  と  $H_2O$  間の相互作用における電荷移動 (CT) 項と分散 (Disp) 項の計算は、基底関数に aug-cc-pvdz を選び、LPMO PT 法を用いて行った。

【結果および考察】ハロゲンイオン  $X^-$  に配位する水分子 L と周囲の水分子の間には水素結合による水素の授受がある。そこで L が他の水分子に供与(D)する水素の数を n、L が他の水分子から受容(A)する水素の数を m とし、水素結合している水分子 L を  $LD^nA^m$  で表す。 $Cl^-(H_2O)_n$  クラスター ( $n=1-7$ ) の  $Cl^-$  と  $H_2O$  の結合距離と、 $Cl^-$ - $H_2O$  間相互作用の CT 項または Disp 項との相関を図 1 に示した。最も CT 項が大きいのは  $Cl^- \leftarrow LD^0A^2$  (CT =  $-21.9 \sim -11.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、最も CT 項が小さいものは  $Cl^- \leftarrow LD^1A^0$  (CT =  $-4.3 \sim -2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) であり、この原因を理論的に考察した。 $X^-$  と L が 1 対 1 で結合する ( $X^- \leftarrow L$ ) 場合の基底状態は  $\Psi(X^- \leftarrow L) \equiv \Phi(X^- \dots L) + \lambda \Phi(XL)$  で、電子移動量 (ET) 量は  $\delta^{XL} \equiv \lambda_{XL}^2 = (\beta^{XL} / (I_n^X(0) - A_\sigma^L(0) - \Delta C^{XL}))^2$  と近似できる。また水分子間で 1 対 1 の水素結合を形成し、水素を授受する ( $A \leftarrow D$ ) 場合は、 $\Psi(A \leftarrow D) \equiv \Phi(A \dots D) + \lambda \Phi(A^+ D^-)$  であり、ET 量は  $\delta^{w_2} \equiv \lambda_{w_2}^2 = (\beta^{AD} / (I_n^A(0) - A_\sigma^D(0) - \Delta C^{AD}))^2$  と近似できる。ここで  $I_n^X(0)$ 、 $I_n^A(0)$  は水素受容体の non-bonding orbital のイオン化ポテンシャル、 $A_\sigma^L(0)$ 、 $A_\sigma^D(0)$  は水素供与体の anti-bonding orbital の電子親和力、 $\Delta C^{XL}$  は状態 ( $X^- \dots L$ ) と状態 ( $X \dots L^-$ ) のクーロン力の差である。水分子 L が  $LD^0A^2$  状態では、L に水素を供与している二つの水分子が、L の電子親和力を  $A_\sigma^L(0)$  から  $A_\sigma^L(\delta^{D^0A^2}) \equiv A_\sigma^L(0) + 2a^L \delta_{w_2}$  へ

変化させ、ET 量は  $(\lambda')^2 \equiv \delta_{XL} + 4a^L \delta_{XL}^{1/2} \delta_{w_2}$  となる。その結果、分母の  $I_n^A - A_\sigma^D$  が小さくなり CT 項が増大する。一方、水分子 L が  $LD^1A^0$  状態では、電子親和力は  $A_\sigma^L(0)$  から  $A_\sigma^L(\delta^{D^1A^0}) \equiv A_\sigma^L(0) - a^L \delta_{w_2}$  へ減少し ET 量は  $(\lambda')^2 \equiv \delta_{XL} - 2a^L \delta_{XL}^{1/2} \delta_{w_2}$  となる。その結果、分母の  $I_n^A - A_\sigma^D$  が大きくなり CT 項が減少する。以上のようにハロゲンに配位している L 分子に、水素結合している水分子の水素結合状態  $D^nA^m$  の影響を加えることにより図 1 が解析できた。

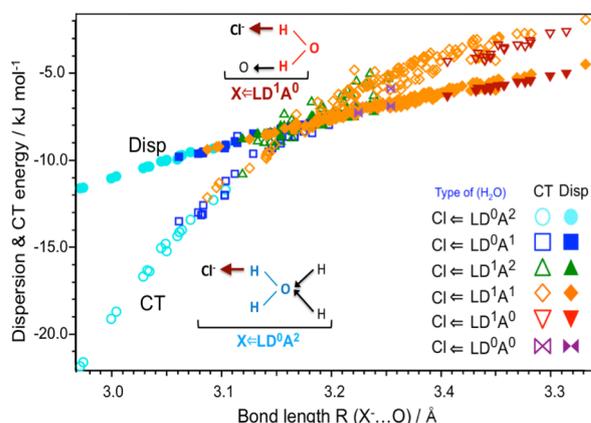


図 1  $Cl^-(H_2O)_n$  ( $n=1-7$ ) の  $Cl^-$  と水分子  $LD^nA^m$  ごとの結合距離と CT および Disp の値の相関図

# 1P29

## リチウムイオン電池における電解液分解反応に対する電解質分子の影響の理論的解析

○山下 大貴<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>

阪府大院理<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>

d\_yamashita@c.s.osakafu-u.ac.jp

### 【序論】

リチウムイオン電池の電解液中には Propylene Carbonate (PC) やリチウムイオンの対アニオンである  $\text{PF}_6^-$  や  $\text{ClO}_4^-$  等の分子が共存している. この電解液は充電時に電極付近で PC と対アニオンの相互作用によって二酸化炭素を発生して分解することがすでに報告されている<sup>1</sup>. この分解反応は電池の劣化の一因となっている. 本研究では, 分解反応が生じにくい電解液に適した新規分子を提案することを目的として, 量子化学 (QM) 計算と力場 (MM) 計算を組み合わせた分子動力学 (MD) シミュレーション (QM/MM MD シミュレーション) を行い, PC の周りの溶媒の効果を検討した自由エネルギー面上での反応経路を解析した.

### 【計算方法】

電解液のモデル構造として, PC,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Li}^+$  (計 1069 個) を含む初期配置を作成して基本セルとした. この基本セルに対して, 熱平衡状態の分子のふるまいを調べるために 1atm の定圧条件下で 300K, 5ns の平衡化の MM MD シミュレーションを行った. MM 力場には general AMBER force field を用いている. QM/MM MD シミュレーションを用いた自由エネルギー面上での構造最適化は, 非常に高い計算コストを要する. 近似計算のひとつである response kernel (RK) 法を導入した構造最適化を行うことによって計算コストの問題が軽減できる. そこで PC および  $\text{PF}_6^-$  を含む 1 対の分子対を QM 領域とし, RK 法を導入した MD シミュレーションを行って自由エネルギー勾配法<sup>2</sup>と Nudged Elastic Band 法を用いて反応経路の最適化を試みた. QM 領域の計算には M06/6-31+G(d)を用いた.

### 【結果と考察】

電極で酸化された  $\text{PC}^{+\cdot}$  と  $\text{PF}_6^-$  からなる反応系について, QM 領域の原子にかかる静電相互作用と力に関して RK 法を用いた近似法と QM/MM 計算の結果を比較検討した. その結果, おおむね両者は良好に一致することを確認した.  $\text{PC}^{+\cdot}$  と  $\text{PF}_6^-$  から生じる分解反応の反応経路にそった構造変化を Figure に示す. 反応の初期段階において  $\text{PF}_6^-$  が  $\text{PC}^{+\cdot}$  の炭素原子からプロトンを引き抜き,  $\text{PC}^{+\cdot}$  の酸素原子に輸送した後に二酸化炭素が脱離することを明らかにした. また,  $\text{PF}_6^-$  は反応過程で  $\text{PF}_5^-$  の状態を経て再生成していることから触媒的に作用すると考えられる. 詳細は当日に発表する.

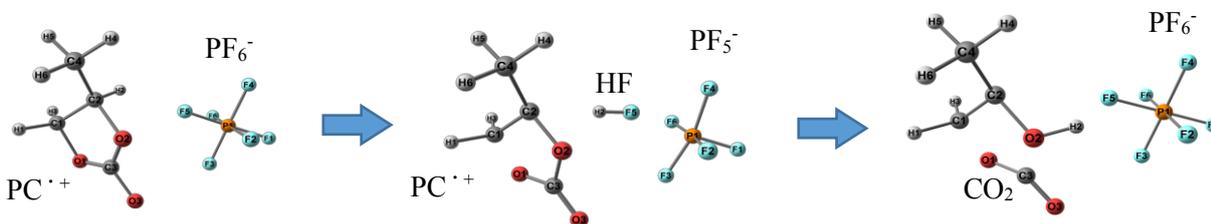


Figure 自由エネルギー面上の反応経路にそった構造変化

### 【参考文献】

<sup>1</sup>Lidan Xing, Oleg Borodin, Grant D. Smith, and Weishan Li, *J. Phys. Chem. A*, 115, 13896-13905 (2011).

<sup>2</sup>N.Takenaka, Y.Kitamura, Y.Koyano, T.Asada and M.Nagaoka, *Theo.Chem.Acc.* 130, 215-226 (2011).

## 分子配向の最適化と回転波束からの時間分解 X 線回折像のシミュレーション

○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

masataka.yoshida.p8@dc.tohoku.ac.jp

【序】分子を空間固定系に対して配向できれば、分子座標系での操作や測定が可能となる。配向制御には空間的に非対称な相互作用が必要であり、THz パルスと永久双極子モーメントの相互作用を利用する方法がある[1]が、現在のところ分子を配向させるのに十分な強度のパルスを得ることは難しい。近年、共鳴遷移を誘起する 1 サイクル THz パルスと非共鳴なレーザーパルスとを組み合わせた制御が着目されている[2]。THz パルスの形状はキャリアエンベロープ位相(CEP)に大きく依存するが、実験で CEP を制御するのは難しい。そのため配向制御において、レーザーパルス照射タイミングの CEP 依存性を明らかにする必要がある。そこで本研究では CO 分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法を拡張し[3,4]、異なる CEP をもつ 1 サイクル THz パルスに対して、高い配向度合いを実現するレーザーパルスを数値設計する。さらに配向ダイナミクスの観測法の 1 つとして、時間分解 X 線回折に着目し、回折パターンと回転波束の時間変化の関係をシミュレーションにより考察する。

【理論】剛体回転子でモデル化した CO 分子に、直線偏光した THz パルスとレーザーパルスを照射する (回転周期  $T_{\text{rot}}=8.68$  ps)。分子軸とレーザーパルスの偏光方向のなす角を  $\theta$  とすると、配向度合いは  $\cos \theta$  の期待値で評価される。配向度合いを最大にする最適なレーザーパルスは、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適化シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、X 線パルスの配向パルスに対する遅延時間の関数として回折パターンの変化をシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^{\infty} dt \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \times \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで  $F_m(\mathbf{Q})$ ,  $\mathbf{R}_m$  はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $\rho(t)$  は回転波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】1 サイクル THz パルスの各 CEP に対し、達成できた配向度合いを図 1 に示す。なお系の温度を 5 K とした。THz パルス単独の場合に得られる配向度合いは CEP に依存して大きく変化するが、整形レーザーパルスと組み合わせることで、ほぼ同程度の高い配向度合いが得られることが分かる。また図 2 に示すように、時間分解 X 線回折像には明瞭な回折パターンがみられることから、分子の配向ダイナミクスを鋭敏に捉えられることが分かる。

## 【参考文献】

- [1] Z.-Y. Zhao et al., J. Chem. Phys. 139, 044305 (2013).  
 [2] K. Kitano et al., Phys. Rev. A 84, 053408 (2011)  
 [3] H. Abe and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 83 053410 (2011).  
 [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A 90 013415 (2014)

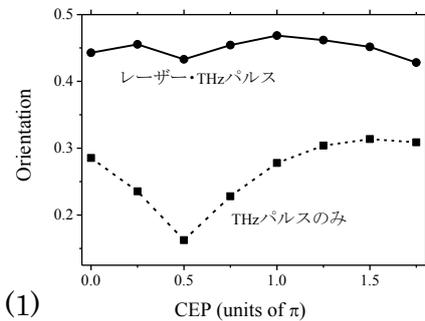


図 1 : THz パルスの CEP に対する配向度合いの変化  
 実線 : レザー・THz パルス  
 点線 : THz パルスのみ

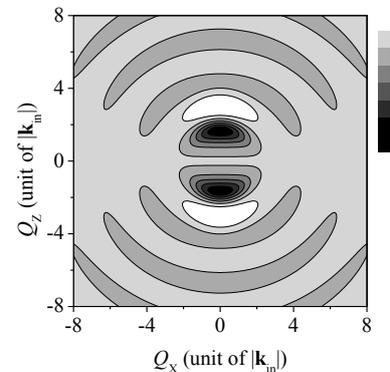


図 2 : 配向度合いが最も高まる時刻での時間分解 X 線回折像と、配向制御前の回折像の差

## 二重螺旋構造をもつモデル DNA 鎖切断過程の動力学

○菱沼 直樹<sup>1</sup>, 菅野 学<sup>1</sup>, 木野 康志<sup>1</sup>, 秋山 公男<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大多元研

naoki.hishinuma.s7@dc.tohoku.ac.jp

【序論】放射線が DNA に照射されると人体に発ガンなどの悪影響を与えることから、放射性物質と DNA の関係に注目が集まっている。放射性物質の壊変や X 線による DNA 鎖の切断数は、実験によって定量的に解明されている[1]。また、近紫外線に晒されたオリゴデオキシヌクレオチド（短い DNA 一本鎖）では、糖—塩基間の CN 結合と糖—リン酸基間の CO 結合が切れるという実験結果も報告されている[2]。しかし、DNA 二重螺旋構造における切断過程の分子論的機構は未解明であり、放射線の影響を科学的に議論する上で障害になっている。

DNA の性質を調べる足がかりとして、少数の塩基対とそれらを架橋するリンカーからなる小規模で扱いやすい様々なモデル DNA が合成されてきた[3]。本研究では DNA 切断機構解明の手始めとして、モデル DNA 鎖の構造と切断動力学の理論計算を行った。

【モデルと手法】 研究対象として図 1 のモデル DNA を採用した。電子状態計算には、密度汎関数(DFT)法および DFT 法に近い精度で高速計算が可能な密度汎関数強束縛(DFTB)法を用いた。DFTB 法には、電荷の揺らぎを考慮できる Self-consistent charge (SCC) DFTB 法と、それを考慮しない代わりに安価なコストで計算できる Non-SCC (NCC) DFTB 法がある。本研究では構造最適化、ポテンシャル曲面探索、分子動力学(MD)計算に応じて上記の手法を使い分けた。また、我々が開発した分子のポテンシャルエネルギーを各構成原子に分配する原子分割エネルギー法を用いて、切断過程におけるヌクレオチド間のエネルギー交換を定量化した。

【結果と考察】 まず、図 1 に示した CO 結合の解離を対象に計算精度を検証した。NCC-DFTB 最適構造における CO 結合長は 1.51 Å であった。リンカーはこの構造に固定し、CO 結合長を変数として他の自由度を NCC-DFTB 最適化した後、DFT 法または SCC-DFTB 法で精緻化したポテンシャル曲線を図 2 にプロットした。SCC-DFTB 法は DFT 法に近い精度でモデル DNA の CO 解離を評価できることが確認できた。そこで、MD 計算には SCC-DFTB 法を用いて、1 原子あたり 0.40 eV 程度の熱エネルギーを与えたモデル DNA のピコ秒解離ダイナミクスを解析した。結果として、二重螺旋構造をもつモデル DNA においても、短い DNA 一本鎖と同様の CN 結合が切れてから CO 結合が切断される過程が得られた。また、周囲のヌクレオチドから切断部分への電荷流入・エネルギー流入が見られた。当日の発表では上記の結果についてより詳細な考察を行う。

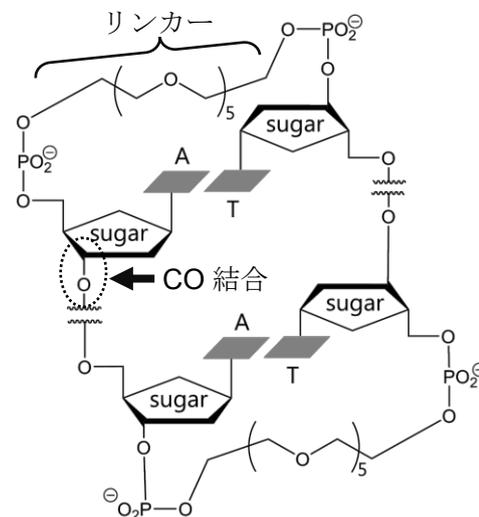


図 1 4 つの塩基対の両末端をリンカー (hexaethylene glycol) でつないだモデル DNA の模式図。ここでは中央の 2 つの塩基対を省略した。

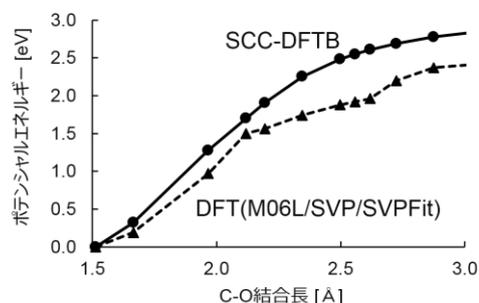


図 2 最適構造での値を 0 としたモデル DNA の CO 解離エネルギー曲線。

[1] J. E. Cleaver, G. H. Thomas and H. J. Burki, *Science* **177**, 996 (1972). [2] L. Zhu, G. R. Parr, M. C. Fitzgerald, C. M. Nelson and L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6048 (1995). [3] M. McCullagh, L. Zhang, A. H. Karaba, H. H. Zhu, G. C. Schatz and F. D. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11415 (2008).

# 1P 32

パルス伝播効果を含めた最適制御法の定式化：

## C<sup>16</sup>O/C<sup>18</sup>O同位体混合ガスへの適用

○中島 薫、吉田 将隆、大槻 幸義、河野 裕彦

東北大院理

tohoku\_naka@yahoo.co.jp

[序] 最適制御法は、系を目的の状態に遷移させる最適なレーザー電場を変分法により導出する。しかし、レーザーパルスの伝播効果はあまり考慮されてこなかった。そのため、媒質の密度が高く、パルスエネルギーの吸収や分散によるパルス変形が大きな場合には適用できない。本研究の目的は、パルス伝播効果を陽に含めた最適制御法の定式化である。特に、レーザーパルスが分極相互作用を通して分子と非線形に相互作用する場合に着目し、C<sup>16</sup>O/C<sup>18</sup>O同位体混合ガスの選択的整列を例として、解法アルゴリズムの開発を目指す。

[理論] レーザーの伝播方向を  $x$  軸、偏光方向を  $z$  軸に取る。 $x=0$  での直線偏光、周波数  $\omega$  の入射パルスの複素包絡線関数を  $\epsilon(0, t)$  と表す。また、同位体  $a, b$  を考えると、全体の密度演算子は、各同位体の密度演算子の和で表すことができる[1]。  $\rho(x, t) = \rho_a(x, t) + \rho_b(x, t)$   
簡単のため、一つの同位体の密度演算子  $\rho(x, t)$  を用いて定式化する。CO を剛体回転子として近似すると、 $\omega$  が回転遷移の周波数に比べて非常に大きい場合、ハミルトニアンは以下のようになる。 $H = H_0 - \frac{1}{4}\epsilon(x, t)\epsilon^*(x, t)\{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}\}$   $H_0$  は、外場がない状態でのハミルトニアン、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$  はそれぞれ分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成分、 $\theta$  は分子軸とパルスの偏光ベクトルのなす角である。系は Maxwell-Liouville 方程式に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = L\rho(x, t) \quad (1) \quad \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \epsilon(x, t) = \frac{ikN\epsilon(x, t)}{\epsilon_0} (\alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \text{Tr}(\cos^2 \theta \rho(x, t))) \quad (2)$$

となる。 $L=[H, \cdot]$  はリュウビリアンである。ここで、 $\epsilon(x, t)$  が時空間的にゆっくり変化するという近似を用いた。 $k$  はレーザーの波数、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $N$  は気体の密度を表す。本研究では、空間積分された目的汎関数  $F$  を用いる。ターゲット演算子を  $W$  とすると

$F = \frac{1}{M} \int_0^M dx \text{Tr}\{W\rho(x, t_f)\}$  となる。ここで、 $M$  は媒質の長さ、 $t_f$  は制御の終時刻である。 $F$  に対し、系が Maxwell-Liouville 方程式に従うという拘束条件の下、変分法により、(2) のラグランジュ未定乗数  $\xi(x, t)$  の終時刻条件  $\xi(x, t_f) = W$  と運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \xi(x, t) = L^{\dagger} \xi(x, t) - \frac{2i\hbar k}{\epsilon_0} N \{ \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) A \} \text{Im}\{ \zeta(x, t) \epsilon(x, t) \} \quad (3)$$

$A$  は、 $\cos^2 \theta$  の行列である。そして、(3) のラグランジュ未定乗数  $\zeta(x, t)$  の偏微分方程式

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \zeta(x, t) = \zeta(x, t) \frac{ik}{\epsilon_0} N \{ \alpha_{\perp} + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \text{Tr}(\cos^2 \theta \rho(x, t)) \} + \frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{ \xi^*(x, t) \left( -\frac{\delta L}{\delta \epsilon} \right) \rho(x, t) \} \quad (4)$$

を得る。(1),(2),(3),(4)を連立させて解く事で、最適な入射パルスの包絡線  $\epsilon(0, t) = -\lambda \zeta^*(0, t)$  を得ることができる ( $\lambda$ :探索パラメータ)。当日は、これらの電場設計方程式を解く解法アルゴリズムの議論を行う。[1] Y.Ohtsuki and Y. Fujimura, *Chem, Phys.* **338**, 285 (2007)

## GRRM による高温水中のソルビトールの反応の研究

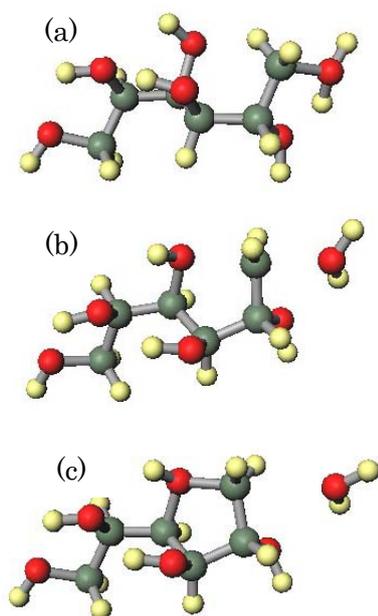
○佐々木 岳彦<sup>1</sup>, 山口 有朋<sup>2</sup>, 白井 誠之<sup>3</sup><sup>1</sup>東大院新領域, <sup>2</sup>産総研・JST さきがけ, <sup>3</sup>岩手大工

takehiko@k.u-tokyo.ac.jp

<序> セルロースを加水分解して得られるグルコースを水素化するとソルビトールが得られる。ソルビトールの化学変換法を検討することはセルロース由来のバイオマス資源転換に道を開くという点で重要である。白井、山口らにより高温水中(523-573 K)で、酸触媒を添加しない条件で、ソルビトールの環化脱水反応が進行し、1分子の水分子が脱離した生成物アンヒドロソルビトール(AHSO)が得られることが見出された[1]。これらの反応は、電離して存在しているプロトンがソルビトールの水酸基に付加して、環化反応と脱水反応が $S_N2$ 型遷移状態を経由して、協奏的に進行するという仮説で説明することができる。本研究では、計算化学的な検証を行った。

<方法> 超球面探索法(SHS法)[2]を採用し、非調和下方歪み[3]を探索することで反応経路を効率的に、かつ網羅的に探索することができるGRRMからGaussian09計算を行うことで、ソルビトールの高温水中での挙動の研究を行った。水の誘電率を取り入れ、基底関数は6-31G、汎関数はB3LYPを使用した。プロトンが付加したソルビトールのコンフォメーションの分布を求め、生成物ごとの脱水反応経路を検討した。

<結果と考察> GRRMを用いることで、有機分子のコンフォメーション分布を効率的



に求めることができる。真空中のソルビトールについて、ソルビトール分子のコンフォメーションを求めた。また、水中の条件でもほぼ同様の安定構造が求められた。さらに、系内で電離したプロトンが付加した条件での安定構造も、同様に求められた。また、化学結合の回転により生じる異なるコンフォメーションが、プロトンの分子内移動とともに網羅的に求められた。また、各脱水生成物に至る反応経路(水中)を検討した。図1は、1,4-AHSO生成について求められた初期状態(a)、遷移状態(b)、終状態(c)である。1位の水酸基にプロトンが付加しており、4位の水酸基の酸素原子側から1位の炭素原子を攻撃して、炭素原子が $sp^2$ 混成となり、 $S_N2$ 型の遷移状態となっている。水分子が脱離して、1,4-AHSのプロトン付加体が生成物として得られた。活性化エンタルピーは57.3kJ/mol、反応熱は24.2kJ/molの吸熱過程と求められた。他の生成物に対する過程も同様に求めることができた。

図1 1,4-AHSO生成反応の初期状態(a), 遷移状態(b), 終状態(c)

[1] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato and M. Shirai, Green Chemistry, 13, 873 (2011).

[2] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004)

[3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006)

## c-積の意味で規格化された複素 STO-NG 基底の作成と その光イオン化断面積の計算への応用

○松崎 黎<sup>1</sup>, 藪下 聡<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶大院理工

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

近年の実験技術の向上に伴い、電子連続状態が関与する様々な分子ダイナミックスの精密測定がなされている。一方、電子連続状態の第一原理計算は遅れており、一般的で正確な計算手法の開発が望まれる。複素基底関数(Complex Basis Function; CBF)法[1]は、二乗可積分な基底関数( $L^2$ 基底)のみで光イオン化断面積の計算を可能とするため、既存の量子化学計算手法と組み合わせることで、分子への拡張性が高い。しかし CBF 法の過去の応用例は光イオン化全断面積に限定され、微分断面積の計算例は殆ど無い。これは後者の計算には連続波動関数の漸近的振る舞いから計算される位相シフトが不可欠であるが、有限個の  $L^2$  基底だけでそれを計算することはほぼ不可能なためである。本研究の目的は、一般の分子に対して光イオン化微分断面積まで計算可能な GTO セットを作成し計算手法を確立することである。

CBF 法では  $L^2$  基底として、主に軌道指数を複素数にした GTO(complex GTO; cGTO) や STO(complex STO; cSTO) が用いられる。この際、各種演算子の表現行列は c-積(式 1)を用いて評価するので複素対称行列になる。光イオン化を表現する波動関数  $\psi$  は、摂動論の枠組みで、始状態  $\phi$  に双極子演算子  $\mu$  を演算した非同次項を有する波動方程式(式 2)を外向波境界条件のもと、複素対称な Hylleraas 変分汎関数(式 3)を用いることで得られる。

cSTO の軌道指数を水素原子の光イオン化問題に対して最適化したところ、正確な波動関数を原子核から 10-15bohr 程度まで精密に再現すること、さらに、その解を WKB 解に接続することで、位相シフトが十分な精度で計算できることがわかった。一方で、最適な cGTO セットは正確な波動関数を再現しなかった。この違いは、cSTO は  $e^{-\zeta r}$  の軌道指数を複素数にすることで外向波の振る舞いを近似的に表現する一方で cGTO の  $e^{-\zeta r^2}$  の関数形では外向波を表現できないためと考えられる。特に分子に対して cGTO を用いて位相シフトを必要とする微分断面積まで計算するために、最適化された cSTO の振る舞いを解析した結果、その基底関数セットは(i)始状態  $\phi$  に強く依存する基底と(ii)終状態の波数に強く依存する基底から構成されることがわかった。(i)(ii)の振る舞いを cGTO で再現することを目標に、(i)用には、非同次項 ( $\mu\phi$ ) が分子系に強く依存することを考慮して、Even-Tempered な実 GTO(ET-rGTO)を、また(ii)用には、cSTO を cGTO で展開した cSTO-McG [2] を用いた。ただし今回の基底関数は Stewart[3]にならって、cGTO の線形結合が c-積の意味での規格化条件の制限の元で、二乗誤差を最小化するように改良した。cSTO-McG 4 個+ ET-rGTO 10 個の混合基底を用いて、水素原子の  $2p \rightarrow ks$  チャネルの光イオン化を計算したところ、最適化された cSTO と同等の精度で位相シフトが得られた(表 1、図 1)。

$$(a, b) = \int a(\mathbf{r})b(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1)$$

$$(H - E)\psi = \mu\phi \quad (2)$$

$$I[\psi] = (\psi, [E - H]\psi) + 2(\psi, \mu\phi) \quad (3)$$

表 1 位相シフトの計算結果(rad)

波数(a.u.)	計算値	解析解
0.5	-0.114	-0.124
1.0	0.309	0.302
1.5	0.307	0.287

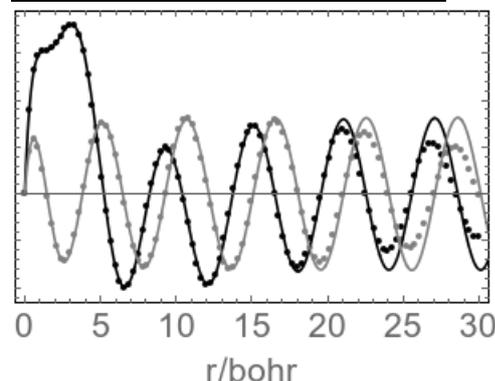


図 1 波動関数の計算結果  
黒: 実部、灰色: 虚部  
実線: 数値解、点: CBF 解

[1]C.W.McCurdy and T.N.Rescigno, PRA **35**, 657 (1987)

[2]R.Matsuzaki, S.Asai, C.W.McCurdy and S.Yabushita, Theo.Chem.Acc. **133**, 1521 (2014) [3]R.Stewart, JCP **50**, 2485 (1969)

## 非対称開殻分子系の励起エネルギー・励起プロパティの開殻性および 磁氣的相互作用との関係

○中野 雅由

阪大院基礎工

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

近年、開殻一重項性をもつ分子系の特異な電子状態に起因する構造・反応性・物性の研究が実験および理論の両面から注目を集めている[1]。例えば、開殻性を有する縮環共役系では、サイズの増大とともに光学許容の第1励起エネルギーが低下し、その後十分大きな開殻性においては再び励起エネルギーが上昇する傾向等、興味深い特徴が見い出されている。我々は、以前の研究で対称2サイトジラジカルモデルと valence configuration interaction (VCI)法を用い、これら励起エネルギーと励起プロパティ（遷移モーメント、双極子モーメント差）のジラジカル因子依存性について検討し、それを基に開殻性と非線形光学応答との相関を解明した[2]。その結果、中間ジラジカル性をもつ系は、閉殻系や完全開殻系よりも第二超分極率（三次非線形光学物性のマイクロな起源）が増大することを発見し、従来の閉殻系を遙かに凌駕する開殻非線形光学物質の領域を開拓した[2]。これに基づき様々な開殻分子系が実験や量子化学計算により検討され、中間開殻性をもつ実在有機系で極めて大きな二光子吸収断面積が観測され、我々の理論の妥当性が実証された[3]。最近、非対称開殻分子系も検討し、より顕著な第二超分極率の増大が起こることを非対称2サイトモデルを用いて解明し[4]、具体的な系の設計を行っている。しかし、このモデルでは未検討のパラメータ依存性（無次元化交換積分  $r_K$ ）があり、本研究では、まず励起エネルギー／プロパティのジラジカル因子  $y_S$  と  $r_K$  に対する依存性を検討し、基底状態の磁氣的相互作用との関係について明らかにする。

非対称2サイトモデルで対称から非対称までの変化を考慮するため、基底となる結合性および反結合性軌道  $g, u$  を対称系の場合の解の形で定義する。この  $g, u$  の和と差を用いて局在化自然軌道(LNO)  $a, b$  を定義し、その基底と *ab initio* ハミルトニアンから作られた2電子2軌道のVCI行列を対角化して4つの電子状態（3つの1重項状態と1つの3重項状態）を求める。これらの状態から各励起エネルギー、遷移モーメント、双極子モーメント差を算出し、各無次元化パラメータに対する依存性を考察する。 $r_K=0$  では、非対称性  $r_h$ （無次元化コアハミルトニアン対角要素の差）の増大に伴い、基底状態におけるイオン性配置の割合が増加し、 $r_h=1$  でイオン性配置の割合が中性（ジラジカル）配置の割合よりも大きくなる。一方、光学許容第1励起状態ではこの点で逆に中性配置の割合がイオン性配置の割合を上回る。この主寄与の割合が交換する  $r_h$  の位置が  $r_K$  増大とともに1より低下し、各励起エネルギーやプロパティの  $r_h$  依存性も顕著に変化することが判明した。詳細は当日報告する。

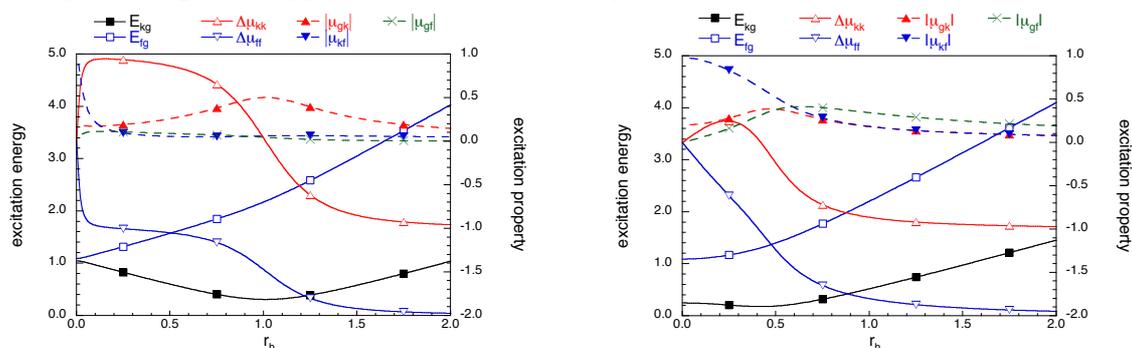


Fig. 1  $y_S = 0.6$  のときの励起エネルギー・励起プロパティの  $r_h$  依存性 (左  $r_K = 0$ 、右  $r_K = 0.8$ )

【参考文献】[1] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [3] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 19, 3544 (2007). [4] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).

## 分子動力学シミュレーションによる深海生物 DHFR のダイナミクス研究

○米澤康滋

近大先端研、CREST

yonezawa2ipr@gmail.com

深海生物はその環境に適応した独自の進化を遂げ高水圧に対応していると考えられている。その進化は細胞を構成する蛋白質そのものにも及んでいることが最近の研究から明らかとなって来た。常圧環境に生育する生物の蛋白質は、深海のような静水圧環境下ではその構造が部分的に変性して機能が損なわれるが、深海生物の蛋白質にはそのような機能の低下は観測されていない。高圧力下においても変性せず機能を発揮するそのメカニズムを解明する研究が実験的にも理論的にもこれまで精力的に進められてきた。

ジヒドロ葉酸還元酵素 (Dihydrofolate reductase: DHFR) は NADPH を補酵素としてジヒドロ葉酸をテトラヒドロ葉酸に還元し、チミンの生成過程における基質を生体において生成する重要なモデル酵素であり、深海生物も DHFR を持つ。深海生物 *Moritella profunda* の DHFR を、常圧生物である *Escherichia coli* の DHFR と比較することでその構造及び機能動態・構造揺らぎ、及びその圧力依存性を様々に解析した結果を報告する。深海生物の DHFR として *Moritella profunda* (mpDHFR: 163 アミノ残基) を研究対象として用いた。また比較する DHFR として *Escherichia coli* (ecDHFR: 159 アミノ酸残基) を採用して計算科学シミュレーション研究を常圧及び高圧力条件下で実施した。

我々は大規模なデータからなる分子シミュレーション結果の解析を使って、蛋白質の大きな領域に渡る長時間の揺らぎを短い分子シミュレーション結果から抽出する事を試みた。その目的のために主成分解析手法 (Principal Component Analysis method: PCA) を活用した。具体的には DHFR 分子シミュレーションを 1 気圧及び 2000 気圧で実施して得られたデータを PCA 解析した。最も大きな固有値を持つ、第一固有ベクトル成分に対して ecDHFR 及び mpDHFR 構造揺らぎを投影して解析した。その結果、ecDHFR の主要な揺らぎは 1 気圧の場合と 2000 気圧の場合とでは類似な傾向を示した。これに対して、ecDHFR と mpDHFR の主要な揺らぎは 1 気圧の状態ではたいへん異なっている結果が得られた。さらに mpDHFR の 1 気圧と 2000 気圧の主要な揺らぎは大きく変化していた。

本研究で使用したデータ量は十分とはいえないものの、我々の分子動力学シミュレーションと得られたデータの数理解析から、深海生物 *Moritella profunda* の DHFR は *Escherichia Coli* の DHFR と構造揺らぎが本質的に異なることが示された。この構造学的起源はこれまでにその重要性が全く指摘されてこなかった E ヘリックスの大きな揺らぎの寄与であると推測した。本研究から、深海生物 *Moritella profunda* の DHFR は独自の環境適応進化を蛋白質構造に内在する動的な性質を利用する事において遂げていると考えられる。

Franck-Condon 領域近傍の最小エネルギー円錐交差・項間交差構造の  
 系統的自動探索：蛍光量子収率の予測へ向けて

○原 潤 祐<sup>1,2</sup>, 武次 徹也<sup>1,2</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> JST CREST

y\_harabuchi@mail.sci.hokudai.ac.jp

光化学反応は、光スイッチ、蛍光プローブ、光増感剤など幅広い応用が期待されており、その反応機構の解明を目指し様々な研究がなされている。分子が高効率な無輻射失活過程を有するか、あるいは発光を伴って失活するかを理論的に予測するには、Franck-Condon(FC)領域近傍の最小エネルギー円錐交差(MECI)構造と最小エネルギー項間交差(MESX)構造を系統的に調べる必要がある。しかし、MECI・MESX 構造は分子の安定構造とはかけ離れており、推定が一般に困難である。

近年、遷移状態構造と安定構造を系統的に自動探索するために開発された非調和下方歪追跡(ADDF)法を用いることにより、CASSCF 法や CASPT2 法に基づき 5 原子程度の系で、MECI 構造の系統的な自動探索が可能になった[1]。しかし、CASSCF 法は電子相関の見積もりが不十分であり、CASPT2 法は精度が高い反面計算コストが高いため、興味の持たれる系への適用は困難であった。2013 年、我々は Spin Flip(SF)-時間依存密度汎関数法(TDDFT)[2]と ADDF 法を組み合わせることにより、10 原子系に対する  $S_0/S_1$ -MECI 構造の自動探索を可能にした[3]。SF-TDDFT 法は、三重項配置を参照配置として励起状態を記述する TDDFT 法であり、基底状態と励起状態の交差領域でもポテンシャル曲面を連続的に描くことが可能である。2014 年には、単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[4]と SF-TDDFT 法を組み合わせることで、FC 領域近傍の MECI 構造のみを探索し、研究室規模のクラスター計算機を用いた場合でも 50 原子程度までの系へ適用可能な  $S_1/S_0$ -MECI 自動探索手法を開発した[5]。最近では、SC-AFIR 法と TDDFT 法を組み合わせることで、効率的 MECI・MESX 自動探索手法を開発した。これにより、あらゆる一重項/一重項、一重項/三重項、三重項/三重項状態間の交差を TDDFT レベルで探索することが可能となった。

本研究では、多数の芳香族化合物へと MECI・MESX 自動探索手法を適用し、得られた無輻射失活経路のエネルギー障壁と蛍光量子収率の実験値との関係について議論した。

一例として、多環芳香族炭化水素(PAH)に見られる「蛍光量子収率のサイズ依存性」を MECI の観点から調べた結果を示す(図)。蛍光量子収率の実験値[6]と、FC 領域と MECI 構造のエネルギー差( $\Delta E_{\text{MECI-FC}}$ )の間に相関があることを見出した。

当日は、手法の詳細について示すとともに、無輻射失活経路に基づく蛍光量子収率の定性的な予測について議論する。

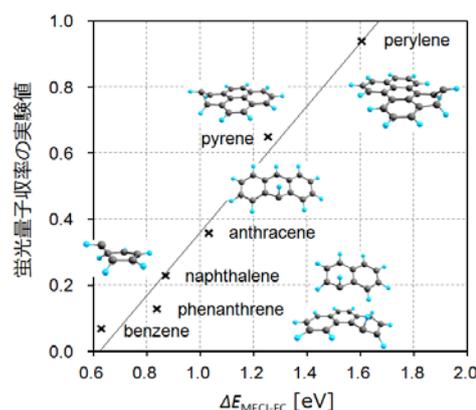


図. PAH の蛍光量子収率と  $\Delta E_{\text{MECI-FC}}$  の相関

引用文献：

- [1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3433.
- [2] Shao, Y. H.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807.
- [3] Harabuchi, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T.; Minezawa, N.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4116.
- [4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.
- [5] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050.
- [6] 化学便覧 基礎編 改訂 5 版、日本化学会編、丸善出版、**2004**.

## 有機薄膜太陽電池に関する理論的研究

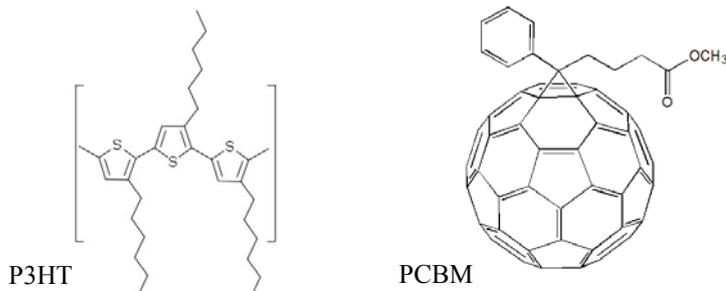
○田代 基慶<sup>1</sup>, 今村 穰<sup>1,2</sup>, 加東田 道夫<sup>1</sup>, 中嶋 隆人<sup>1</sup><sup>1</sup>理研・計算科学研究機構<sup>2</sup>首都大

motomichi.tashiro@riken.jp

有機薄膜太陽電池は従来の太陽電池に比べ比較的製造コストが掛からず、軽量・折り曲げ易い、複雑な形状の物体へも塗布的手法で貼り付けることが可能などの特徴を持っているため、次世代太陽電池の1つとして注目を集めている。一方で、シリコン系太陽電池と比べると変換効率・耐久性などの面で改善の余地があるため、製品レベルでの開発・素過程に関する基礎的研究などが多くの企業・研究機関で盛んに行われている。

多くの場合、有機薄膜太陽電池は2つの電極の間に電子供給体(ドナー)・電子受容体(アクセプター)からなる発電層(有機分子薄膜)が挟まれた構造を持ち、発電層はバルクヘテロジャンクションと呼ばれるドナー・アクセプター領域が入り混じった特徴的な構造を持っている。また、ドナー材料としては $\pi$ 共役高分子が、アクセプター材料としてはフラーレン誘導体が良く用いられている。光が照射された際は、1. ドナー領域での励起子(電子・正孔対)生成・拡散、2. ドナー・アクセプター領域境界における励起子の電子・正孔への分離、3. 分離した電子・正孔それぞれがドナー・アクセプター領域を通過して電極に到達する、という仕組みで電荷生成・電荷取り出しが実現していると考えられているが、その詳細な機構については議論が続いている[1]。

我々は有機薄膜太陽電池での電荷分離・移動等の微視的機構の理解を目的としてP3HT(下図)などの $\pi$ 共役高分子からなるドナー、PCBM(下図)などのフラーレン誘導体からなるアクセプターを対象とした研究を行っているが、特に、励起子が正孔と電子に分離する際に生成される電荷移動状態や関与する分子軌道の性質などに着目している。電荷分離過程においてはアクセプター領域での電子の非局在性を考慮することが重要だとする議論があるものの、対象とする分子が大きいこともあって系統的な計算の例はそれほど多くはない。今回、分子動力学計算で取得した構造をもとにし、アクセプター領域におけるフラーレン誘導体同士の電子カップリングを求め、軌道の非局在化の程度・軌道エネルギーの変化等を調査した。本発表では、電子カップリングを計算する手法の比較検討・分子種・構造などが結果に与える影響などを中心に報告する。以上に加えて、ドナー・アクセプター界面における励起子から電荷移動状態への遷移に関する議論も予定である。



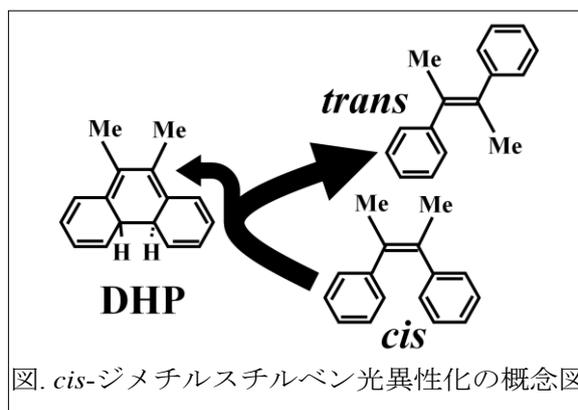
[1] Few, Frost and Nelson, Phys.Chem.Chem.Phys. 17 2133 (2015).

## Spin Flip -TDDFT/MD 法に基づく

*cis*-ジメチルスチルベン光異性化に関する理論的研究○山本 梨奈<sup>1</sup>, 原 渕 祐<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> JST CREST

y\_rina@eis.hokudai.ac.jp

【研究背景】スチルベンは、紫外光照射により *cis* 体から *trans* 体への異性化及び環化反応を示す基礎的な分子であり、光ナノデバイスへの応用を目指し、実験・理論を問わず様々な研究がなされている。分光実験により、スチルベンは *cis* 体励起後、超高速で失活し、*cis* : *trans* : 環化体 = 55 : 35 : 10 で異性化することが示された[1]。また理論研究からその詳細な機構が明らかになってきている[2]。近年、図に示すジメチルスチルベンも同様の光反応が起こると示された。*cis*-ジメチルスチルベン

図. *cis*-ジメチルスチルベン光異性化の概念図

では、光異性化の量子収率がスチルベンの場合とは大きく異なり、環化体が有利に得られると報告されている[3]。寿命も、*cis*-スチルベン(0.92 ps)よりも、*cis*-ジメチルスチルベン(0.2 ps)の方が大幅に短くなると報告された[3]。また、ジメチルスチルベンの *cis* 体と *trans* 体をそれぞれ励起したときには、どちらの場合も垂直構造状態と呼ばれる特定の座標領域に長時間(19 ps)分子が滞在する様子が観測され、メチル基が付くことで、励起状態での反応ダイナミクスが大幅に変わることが示唆されている[3]。一方で、計算コストの限界から現在までにジメチルスチルベンに対する理論研究は行われておらず、その機構は明らかになっていなかった。

【計算手法】本研究では、*cis*-ジメチルスチルベンに対し、ポテンシャル曲面の解析と spin-flip (SF)-TDDFT[4]に基づく分子動力学(MD)シミュレーションを適用し、*cis*-スチルベンの結果と比較することで置換基の効果と反応ダイナミクスの違いの解明を目指した。SF-TDDFT では、一重項、三重項、混合状態が同時に得られ、状態が近接する領域において目的の状態を判別することが出来ない。そこで本研究では、三重項状態を除外することで状態を追跡する T<sup>SF</sup>-index 法[5]を導入し、新たな SF-TDDFT/MD 法を開発した。

【計算結果】*cis*-ジメチルスチルベンでは、フランク・コンドン構造からの最急降下経路が環化方向へ向かうこと、さらに SF-TDDFT/MD 計算においても励起後多くの古典軌道が初期の運動として環化方向へ向かうことが示された。また励起状態における構造最適化計算で、*cis* と *trans* の中間の領域に存在する極小構造と円錐交差構造を求めたところ、両者の構造は大きく異なることが明らかとなった。スチルベンとジメチルスチルベンの MD シミュレーションの計算結果を比較することで、実験的に観測された、①蛍光寿命が短くなる機構、②環化体生成比が増加する理由、③垂直構造状態とはどのような分子構造でなぜその寿命が長くなるのかの理由、の3点について詳細に解析した。当日は、開発した手法の詳細とメチル基がスチルベンの光異性化反応に及ぼす効果について発表する。

## 【参考文献】

- [1] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7539 (1990).  
 [2] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **118**, 11987 (2014).  
 [3] F. Berndt, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 39 (2012).  
 [4] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).  
 [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 12050 (2014).

*Ab initio* 分子動力学法に基づく 1,2-ブタジエンの超高速失活過程に関する理論的研究

○佐藤 壮太<sup>1</sup>, 原 潤 祐<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>, 飯窪 亮<sup>4</sup>, 藤原 丈久<sup>4</sup>, 関川 太郎<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> JST CREST, <sup>4</sup> 北大院工

s\_satoh@eis.hokudai.ac.jp

【研究背景】1,2-ブタジエンは紫外光照射により光解離を示す基礎的な系として知られている。過去の研究により、1,2-ブタジエンは光励起後、解離することなく超高速無輻射失活し、解離過程は光失活過程の余剰エネルギーによって基底状態で起こると考えられている。そのため、基底状態への失活後の解離機構に着目した研究がなされてきた[1]。一方で、光励起後の超高速失活過程について着目した理論研究はほとんど無く、その機構は明らかになっていない。

近年、関川らにより、1,3-ブタジエンの2光子吸収による光励起後の時間分解イオン化スペクトルが測定された[2]。これと同様の実験を1,2-ブタジエンについても行ったところ、失活後のイオン化スペクトルピーク位置に変化が見られなかったことから、1,2-ブタジエンが、励起状態で解離することなく高速失活する様子が確認できた。また、励起直後に励起分子に由来するスペクトルピークを観測した。さらに、基底状態への失活後、分子の振動励起に起因すると考えられるスペクトルのピーク強度が振動する様子が観測された。しかし、励起状態における1,2-ブタジエンの運動は未解明な部分が多く、実験スペクトルの起源を解明するのは困難であった。そこで本研究では、1,2-ブタジエンの超高速失活過程の解明を目指し、理論計算に基づき詳細に解析した。

【計算手法】第一励起状態( $S_1$ )のポテンシャル曲面(PES)の解析と *ab initio* 分子動力学(AIMD)計算を行った。計算レベルは CASPT2/cc-pVDZ とし、活性空間は  $\pi/\pi^*$ 軌道2セットを含む4電子4軌道とした。AIMD計算の時間幅は0.2 fs とし、50本の古典軌道を流した。電子状態計算には Molpro2010 を用い、併用して、円錐交差構造と  $S_1$  の極小構造の最適化には GRRM11 プログラムを、AIMD計算には当研究室で開発中の SPPR プログラムをそれぞれ用いた。

【計算結果】1,2-ブタジエンの  $S_1$  の PES の解析から、 $S_1$  にはフランク-コンドン領域から到達可能な3つの安定領域が存在し、それぞれの領域付近に基底状態と励起状態の交差領域が存在することが明らかになった。また、AIMD計算から、光励起後3つの安定領域それぞれに古典軌道が到達する様子が得られた。古典軌道の解析から分岐比、最も有利な失活経路、交差到達時間について調べた。AIMD計算において最も有利と予想された失活経路の極小構造において、励起分子のイオン化エネルギーを計算したところ、実験値と非常に良い一致を得たため、実験的に得られたスペクトルを励起分子のスペクトルと帰属した。基底状態の1,2-ブタジエンの振動モードと励起状態における分子運動の比較から、実験的に得られた失活後のスペクトル強度の振動が、励起状態の運動に起因することを突き止めた。計算手法と得られた結果の詳細については当日発表する。

#### 【参考文献】

[1] H. Y. Lee, V. V. Kislov, S. H. Lin, A. M. Mebel and D. M. Neumark, *Chem. Eur. J.*, **3**, 9 (2003).

[2] A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1760 (2014).

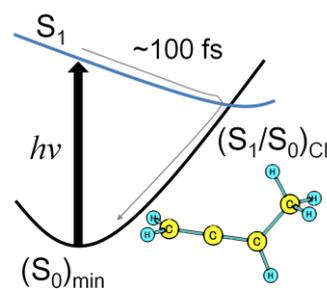


図. 1,2-ブタジエンの光失活過程の概念図

## イオン液体による二酸化炭素吸収の自由エネルギー解析

○石塚 良介<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup><sup>1</sup> 阪大院基礎工

ryo.ishizuka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

イオン液体はCO<sub>2</sub>に対し高い親和性を示し、アミンにかわる新しいCO<sub>2</sub>の吸収素材として注目されている。イオン液体中のCO<sub>2</sub>の安定性は、カチオンとアニオンの組み合わせにより大きく変化するため、安定性を支配する分子間相互作用の同定は、高い親和性を有するイオン液体の設計に重要である。本研究では、エネルギー表示溶液理論[1]を、イミダゾリウム系イオン液体[C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (n = 4, 6, 8, 12)中のCO<sub>2</sub>のエネルギー解析に応用し、CO<sub>2</sub>の安定性に寄与する分子間相互作用がカチオンの van der Waals 相互作用に由来することを明らかにした。更に、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長の変化が、CO<sub>2</sub>の安定性と分子間相互作用にどのような影響を与えるのかを明らかにした。

エネルギー表示溶液理論から計算した[C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (n=4,6,8,12) 中のCO<sub>2</sub>の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ とカチオン・アニオン成分を図1に示す。エネルギー表示溶液理論は、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長の変化がCO<sub>2</sub>の親和性に影響を与えないとする実験結果[8]を再現している。 $\Delta\mu$ のカチオン・アニオン成分の結果から、CO<sub>2</sub>の高い親和性はカチオンとの分子間相互作用に由来することが明らかとなった。更に、本研究ではエネルギー分布関数を用いた溶質-溶媒分子間相互作用の詳細な解析を行い、親和性に寄与する分子間相互作用がCO<sub>2</sub>-カチオンの van der Waals 相互作用であること、また、アルキル鎖長の変化に伴う各分子間相互作用の増減の相殺が親和性の変化を小さくしていることを明らかにした。発表当日は、それらの結果についても紹介する。

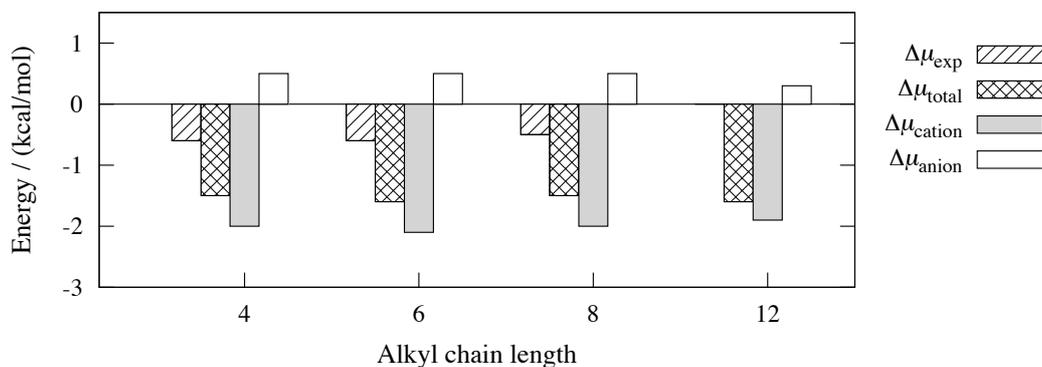


図1 溶媒和自由エネルギーとカチオン・アニオン成分のアルキル鎖長依存性。  
n=12のみ、実験値がない。

[1] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070 (2000).

[2] J. L. Anthony *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6366 (2005).