

2L01

CCSD 法による一電子スペクトルの計算：孤立原子への適用

○松下雄一郎*, 小杉太一, 西紘史, 古川頼誉

東大院工、*東工大(2018年4月より)

pasonal1112@gmail.com

Coupled-cluster singles-and-doubles (CCSD)法は高精度計算手法として知られており、これまで様々な系に対して適用され、高精度な全エネルギーの再現・予言を可能にしてきた[1]。一方、straightforwardなCCSD法の枠内では一電子スペクトルを求める事が出来ず、系の電子状態解析をする上での困難の1つとなっていた。これに対し、近年1粒子グリーン関数をCCSDから得られた波動関数から構成する事により一電子スペクトルを構成する方法(GFCCSD; Green's function based on CCSD)が提案された[2]。また、GFCCSD法は一様電子ガスに対して適用された報告[3]はあるが、現実物質に対する適用例や、GFCCSD法の精度は明らかではなかった。

本研究では、上記背景のもと、GFCCSD法を孤立原子系(具体的には、水素原子からネオン原子までの軽元素と、バナジウム原子から銅原子までのd原子系)へと適用し、full-CIやSelf-energy-functional theory(SEFT)から得られる厳密な解と比較する事により、その精度を明らかにすることを目的とした。まず、本研究ではGFCCSD法のプログラムコードWaveXとHF計算、full-CI計算、SEFT計算を行うプログラムコードkappaを実装した。そして、それらの1電子スペクトルを計算・比較を行った[4,5]。

まず、今回の計算のターゲットとしたd原子の孤立原子系に対して、軌道エネルギーが、Kohn-Sham形式のDFT(Density-functional theory)の枠内では非常に奇妙な解を与える事が分かった。それは、aufbau principle(下から順番に電子を詰めいくという原理)の破綻がCr原子において見られた。その厳密な解を明らかにするべく、GFCCSD法、SEFT法の適用を行った。

GFCCSD法の精度を明らかにするべく、厳密解(full-CI法)との比較を行なった。(full-CI法に置いても同様に1粒子グリーン関数を構築する事により、一電子スペクトルを計算した。)その結果、閉殻系も開殻系もどの原子においてもGFCCSD法の一電子スペクトルが厳密解とよく一致している事、つまり準粒子ピークのみならずサテライトピークまで定量性良く再現することがわかった。特に、開殻系においてDFTでは記述困難なモットギャップを定量性良く再現することを明らかにした。また、詳細にサテライトピークを解析したところ、それらサテライトピークはシェイクアップサテライトであることを見出し、実験とも良い一致を示していることを示した。GFCCSD法の準粒子ピークがモットギャップを再現することに対応して、DFTで見られたaufbau principleの問題が解決される事を見出した[4,5]。

References

- [1] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen (2013). *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley.
- [2] M. Nooijen and J.G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 55 (1992). M. Nooijen and J.G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 15 (1993). M. Nooijen and J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **102**, 1681 (1995).
- [3] J. McClain, J. Lischner, T. Watson, D.A. Matthews, E. Ronca, S.G. Louie, T.C. Berkelbach, and G.K.L. Chan, *Phys. Rev. B* **93**, 235139 (2016).
- [4] H. Nishi, T. Kosugi, Y. Furukawa, and Y.-i. Matsushita, arXiv: 1803.01512 (2018).
- [5] T. Kosugi, H. Nishi, Y. Furukawa, and Y.-i. Matsushita, arXiv: 1803.01520 (2018).

CCSD 法に立脚した周期物質の準粒子バンド構造

○松下雄一郎*, 小杉太一, 西紘史, 古川頼誉

東大院工、*東工大(2018年4月より)

pasonal1112@gmail.com

孤立原子系において Coupled-cluster singles-and-doubles (CCSD)法は高精度計算手法として知られている[1]一方、その高い計算コストの為にこれまで周期系に対する報告例は極めて限定的であった。しかし、近年の計算機パワーの発展と計算アルゴリズムの進展によって、CCSD法をはじめとする波動関数理論の周期物質系への展開が報告され始めている[2]。しかし、一方で straightforward な CCSD 法の枠内では、角度分解光電子分光法(ARPES)実験で直接観測されるような準粒子バンド構造を求める事が出来ず、系の電子状態解析をする上での困難となっている。近年、CCSD 波動関数から 1 粒子グリーン関数を経由する事により準粒子バンド構造を計算する方法(GFCCSD; Green's function based on CCSD)が提案された[3]。GFCCSD 法は一様電子ガスに対して適用された報告[4]はあるが、現実物質に対する適用例はなかった。

本研究では、上記背景のもと、GFCCSD 法をイオン結合性(LiH-chain)や共有結合性(Carbon-chain)、ファンデアワールス結合(Be-chain)からなる 1 次元周期物質系へと適用しそのバンド構造を計算することを目的とした。本研究では GFCCSD 法のプログラムコード WaveX と、HF (Hartree-Fock)計算を行うプログラムコード kappa を実装した。

まず、CCSD 法を実行し全エネルギー計算を行う事により、配位座標に対するエネルギー面を計算し、格子定数を含む構造定数の決定を行った。次に、GFCCSD 法により、現実物質のバンド構造を初めて計算する事に成功した。その結果、どの物質においても準粒子バンドに幅があること、つまり準粒子の寿命が再現できることを明らかにした。GFCCSD 法では、準粒子バンド幅、バンドギャップは共に HF 近似のものよりも小さくなる事を確認した。また、DFT 等の平均場近似では再現できないサテライトピークも、GFCCSD 法では再現される事、またそのサテライトピークの k 軸 (結晶運動量軸) 分散を明らかにした。全サテライトピークの重み(繰り込み因子)を計算したところ小さく(LiH-chain を例にとると 0.14)、いずれも弱相関物質である事を確認した。本研究により、GFCCSD 法は周期物質系においても、極めて有効な計算手法であり、全エネルギー計算が出来、かつ準粒子バンド計算する事の出来る希有な手法である事を示した[5]。

References

- [1] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen (2013). *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley.
- [2] G.H. Booth, A. Grneis, G. Kresse, and A. Alavi, *Nature* **493**, 365 (2013).
- [3] M. Nooijen and J.G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 55 (1992). M. Nooijen and J.G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 15 (1993). M. Nooijen and J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **102**, 1681 (1995).
- [4] J. McClain, J. Lischner, T. Watson, D.A. Matthews, E. Ronca, S.G. Louie, T.C. Berkelbach, and G.K.L. Chan, *Phys. Rev. B* **93**, 235139 (2016).
- [5] Y. Furukawa, T. Kosugi, H. Nishi, and Y.-i. Matsushita, arXiv: 1803.01564 (2018).

2L03

Investigation of the unlinked contribution in stochastic perturbation theory

○ラドーツキ ベンツェ¹、天能 精一郎²

¹神戸大学 (システム計算科学インテンシブコース、D2)

²神戸大学 (科学技術イノベーション)

tenno@garnet.kobe-u.ac.jp

Stochastic perturbation theory is gaining more and more attention in recent years. The coarse grain sampling of the wave function enables computational quantum chemists to obtain molecular properties with near FCI accuracy for systems with prohibitive FCI matrix sizes. Projector Quantum Monte Carlo methods are based on the projection of the target state from an initial reference state by repeated application of the projector operator. This operation simulates the imaginary time evolution of the wave function and therefore can easily be applied to perturbation theory. In our current work, we show several approaches to the sampling of the perturbative wave function and point out the importance of the previously introduced transcription step⁽¹⁾. In addition to this, we shed light on the connection between excitation levels and size consistency. In our work, the size-consistent stochastic simulator has been utilized to calculate third and fourth order energies of the polyacene series. Finally, a proposal using deterministic first order wave function to improve the convergence of the method and a solution to mitigate stochastic deviations is also presented.

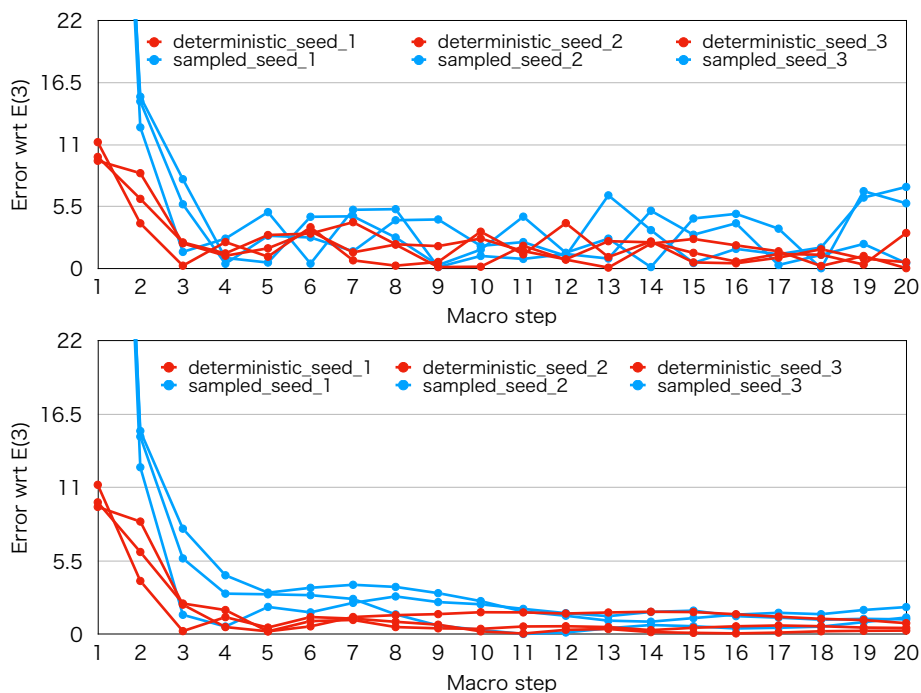


Figure 1. Mitigating stochastic noise with deterministic first order wave function

⁽¹⁾S. Ten-no, J. Chem. Phys. 147, 244107 (2017).

Monte Carlo correction CI (MC3I)法と
MC3I Perturbation Theory (PT)法の開発と応用

○大塚 勇起

北大触媒研

ohtsuka@cat.hokudai.ac.jp

近年、CIPSI [1]や Monte Carlo (MC) CI [2]など、波動関数を繰り返し改善する selected CI 法が、再び注目されている。我々は、配置空間のモンテカルロ法のアルゴリズムを使用して、波動関数の 1 次補正をサンプリングすることによって、重要な電子配置を高速に選択できる理論を提案した(Monte Carlo correction CI (MC3I)法) [3]。MC3I 法では、下に示すように、新しく選択された配置を追加した空間で対角化を行い、得られた CI 波動関数の中で、係数の閾値 c_{\min} より小さな係数を持つ配置を消去するという操作を波動関数が収束するまで繰り返す。MC3I 計算の収束の速さは、サンプリングに依存し、計算精度は、 c_{\min} に依存する。

$$\Psi_I = C_0 |\Phi_0\rangle + C_1 |\Phi_1\rangle + \dots + C_N |\Phi_N\rangle \quad \xrightarrow{\text{サンプリングによって新しい電子配置を追加}} \quad \Psi_{I+1} = C'_0 |\Phi_0\rangle + C'_1 |\Phi_1\rangle + \dots + C'_N |\Phi_N\rangle + \underbrace{\dots + C'_M |\Phi_M\rangle}_{\text{新しい電子配置}}$$

c_{\min} よりも小さな係数の電子配置を消去

selected CI では、選択されなかった電子配置の効果を、摂動論を使用して考慮することによって、少ない計算労力で計算精度を向上させることができる。我々は、Epstein-Nesbet 摂動により、(1)式のように 2 次摂動エネルギーを表す MC3I perturbation theory (PT)法の開発を行った。

$$E_{\text{MC3I}}^{(2)} = \sum_I \frac{\langle \Psi_{\text{MC3I}} | \hat{H} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \hat{H} | \Psi_{\text{MC3I}} \rangle}{E_{\text{MC3I}} - \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_I \rangle} \quad (1)$$

Fig. 1 に、Ne, H₂O, C₂, N₂ の合計 36 状態の 1 重項と 3 重項の励起エネルギーの Full-CI 解からの誤差を示す。CCSD, CCSDT, MC3I($c_{\min}=0.0005, 0.0002$), MC3IPT($c_{\min}=0.0005, 0.0002$)による 36 状態の Mean absolute error (MAE)は、それぞれ、0.295, 0.054, 0.064, 0.027, 0.013, 0.005 eV であった。CCSD, CCSDT では、2 電子励起配置を主配置とする励起状態の計算精度が低くなるが、MC3I 法では励起の種類に対する誤差の依存性は小さい。MC3IPT 法によって、さらに精度は向上する。詳しいアルゴリズムや、高い励起状態や擬縮退系の結果は当日発表する。

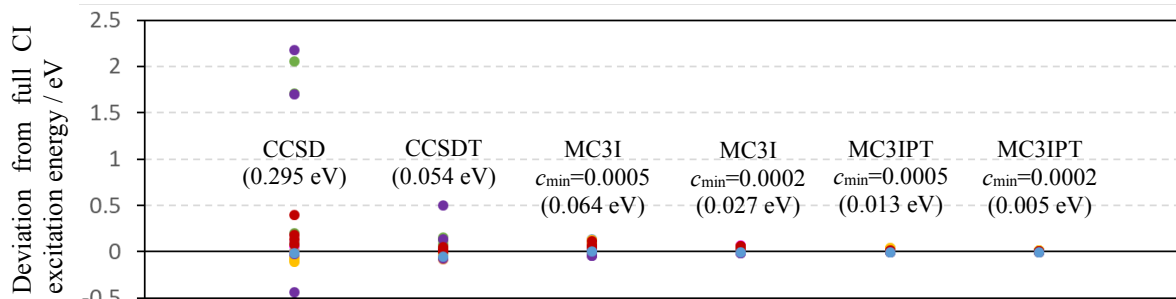


Figure 1 Deviations of CCSD, CCSDT, MC3I, and MC3IPT excitation energies for 36 excited states of Ne, H₂O, C₂, and N₂ from full-CI values. Value in parentheses is MAE of each method.

[1] B. Huron, J. P. Malrieu, and P. Rancurel, *J. Chem. Phys.* **58**, 5745 (1973).

[2] J. C. Greer, *J. Chem. Phys.* **103**, 1821 (1995).

[3] Y. Ohtsuka and J. Hasegawa, *J. Chem. Phys.* **147**, 034102 (2017).

量子コンピュータによる開殻分子の Full-CI 計算に向けて：多配置波動関数の効率的生成法

○杉崎研司・中澤重顕・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

阪市大院理

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

近年、量子コンピュータ／量子情報処理に関する様々な実験的・理論的研究が活発に行われている。量子コンピューティング分野において、Full-CI 法に代表される超精密量子化学計算は、古典コンピュータに対する量子コンピュータの優位性(quantum supremacy)を実証する目的もあり特に注目を集めている。2005 年に Aspuru-Guzik らは、古典コンピュータでは計算時間が分子サイズに対して指数関数的に増加する Full-CI 計算を量子コンピュータ上で多項式時間内で実行できる量子アルゴリズムを提案した[1]。この手法は量子位相推定アルゴリズムに基づいており、式(1)に示すようにハミルトニアンによる波動関数の時間発展を計算し、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の間の位相差 ϕ を量子逆フーリエ変換で読み出すことで固有エネルギーを得る。

$$\begin{aligned} |0\rangle \otimes |\Psi_0\rangle &\xrightarrow{H_d \otimes \mathbf{1}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \otimes |\Psi_0\rangle \xrightarrow{\text{Control-U}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi_0\rangle + |1\rangle \otimes \exp(iHt)|\Psi_0\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi_0\rangle + |1\rangle \otimes \exp(iEt)|\Psi_0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + \exp(i2\pi\phi)|1\rangle) \otimes |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

量子位相推定に基づく Full-CI 計算では、試行波動関数を用い、射影測定によって固有エネルギーを得る。このため、 $|\Psi_0\rangle$ として基底状態の Full-CI 波動関数を用いれば 100% の確率で基底状態の Full-CI エネルギーを得ることができる。しかし、近似波動関数を用いると、量子位相推定によって基底状態の Full-CI エネルギーを得る確率は近似波動関数と基底状態の Full-CI 波動関数の重なり の二乗に比例する。すなわち、Full-CI 解と大きな重なりを持つような良い近似波動関数を効率的に準備することが非常に重要である。一般的な閉殻一重項分子であれば Hartree-Fock 波動関数 $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ が良い試行波動関数となる。最近我々は、不対電子として β スピンを持つような開殻低スピン状態では単一の配置状態関数から成る試行波動関数 $|\Psi_{\text{CSF}}\rangle$ が Full-CI 波動関数と大きな重なりを持ち、 $|\Psi_{\text{CSF}}\rangle$ は簡単な量子操作で量子レジスタ上生成できることを示した[2,3]。本手法により、開殻分子も閉殻一重項分子と同様に量子コンピュータ上で効率的に Full-CI 計算が行えることが示されたが、例えば共有結合解離ポテンシャル曲面を記述しようとする、結合解離途中では $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ も $|\Psi_{\text{CSF}}\rangle$ も Full-CI 波動関数との重なりは小さくなってしまふ。そこで、今回我々はジラジカル因子を用いて、Full-CI 波動関数と大きな重なりを持つ多配置波動関数を効率的に計算する手法を提案する。図 1 には H_2 分子の結合解離における試行波動関数 $|\Psi_0\rangle$ と Full-CI/cc-pVDZ 波動関数の重なり の二乗値を示すが、全ての H...H 原子間距離で本手法が Full-CI 解と大きな重なりを持つことが分かる。アルゴリズムの詳細は当日発表する。

[1] A. Aspuru-Guzik et al., *Science* **2005**, 309, 1704-1707.[2] K. Sugisaki et al., *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6459-6466.

[3] 杉崎, 山本, 中澤, 佐藤, 工位, 月刊「化学」2017年3月号, 12-17.

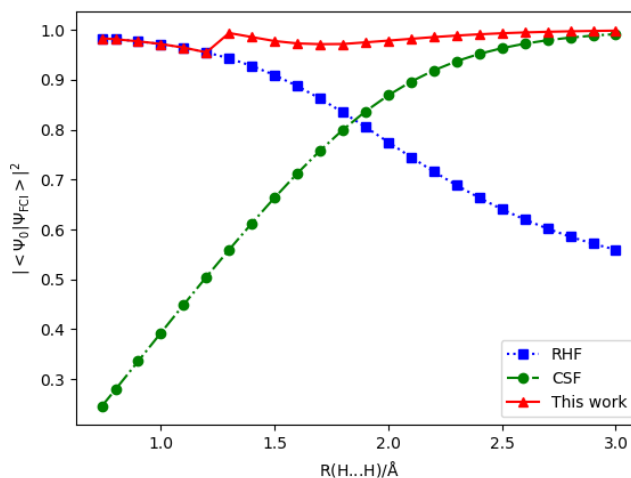


図 1. H_2 分子のポテンシャル曲面における試行波動関数 $|\Psi_0\rangle$ と Full-CI/cc-pVDZ 波動関数の重なり の二乗値

Free Complement 法による二原子分子の基底・励起状態の
ポテンシャルカーブの計算.○黒川 悠索¹, 中嶋 浩之¹, 中辻 博¹¹量子化学研究協会研究所

y.kurokawa@qcri.or.jp

【緒言】化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。一般の原子・分子に対するシュレーディンガー方程式を正確に解くための理論として、Free Complement (自由完員関数)法が中辻によって提案されている[1-4]。本理論は、まず初期関数 ψ_0 を用意し、FC理論に基づいて完員関数系 $\{\phi_i\}$ を生成する。こうして得られる完員関数の線形結合 $\psi = \sum C_i \phi_i$ をとり、order = n の FC 波動関数 ψ_n を得る。この時、初期関数 ψ_0 は任意に選んでも良いが、本研究では Valence Bond (VB)型波動関数、及び、これを改良した Local bond 型の波動関数を用いた。係数 $\{C_i\}$ とエネルギー E の決定方法としては変分法 (FC-Variational 法) [1-3]とサンプリング法 (FC-LSE) [3-6]の二つが提案されている。

【理論と結果】まず CH 分子に適用した。この分子は、基底状態は $C(^3P)+H$ 、励起状態は $C(^1D)+H$, $C(^1S)+H$ に解離する。そこで、これらの化学構造をそのまま初期関数として含めた。具体的には、 $\phi_1 = \hat{A}[1s^2 2s^2 2p_y 2p_z h_s]$, $\phi_2 = \hat{A}[1s^2 2s^2 2p_x 2p_y h_s]$, $\phi_3 = \hat{A}[1s^2 2s^2 2p_x^2 h_s]$ などである。これにより、ポテンシャルカーブが基底・励起状態とも正しい状態に解離することが保障される。しかしこれでは結合領域の記述が不十分であるため、さらにイオン項や、 $C(sp^3)$ 配置から生じる項も含めた。このように、本理論では化学構造式に対応した波動関数をそのまま用いることができる。一般に完員関数には電子間距離 r_{ij} を露わに含んだ積分困難な関数が含まれる。しかし化学的に重要な関数は1電子関数であり、これらの積分困難な完員関数は一般には全エネルギーに効きうるが重要な化学的性質にはほとんど効かない、という推察に基づき、本研究では、まず積分困難な完員関数は除き、積分可能な完員関数のみを用いて変分計算した。CH 分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブを得ることができた(右図)。解析結果などは当日発表する。

【謝辞】本研究成果は、自然科学研究機構計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

【Reference】 [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1480 (2012). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015).

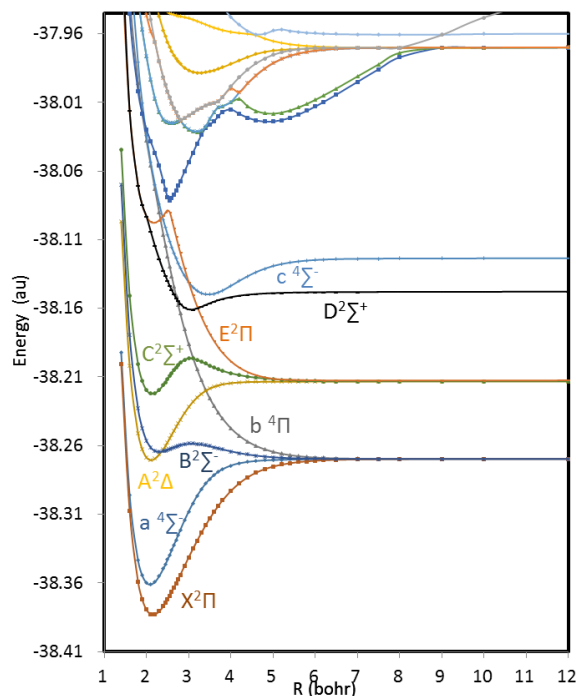


図. FC-variational 法による CH 分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブ

FC-CF 理論に基づく簡単な分子の変分解と exact 解の計算

○中嶋 浩之¹, 黒川 悠索¹, 中辻 博¹¹ 量子化学研究協会研究所

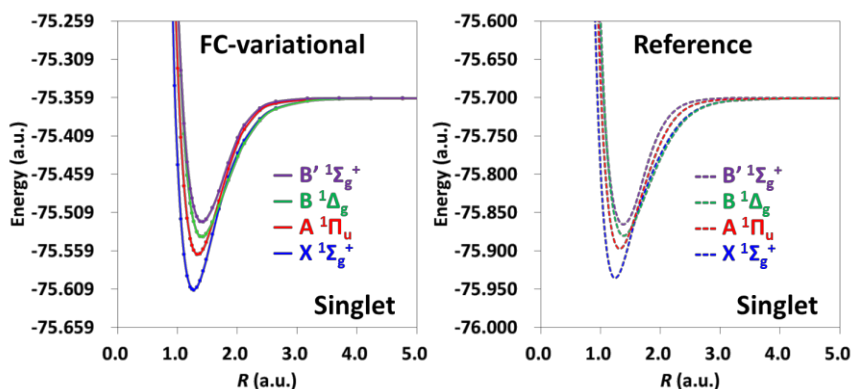
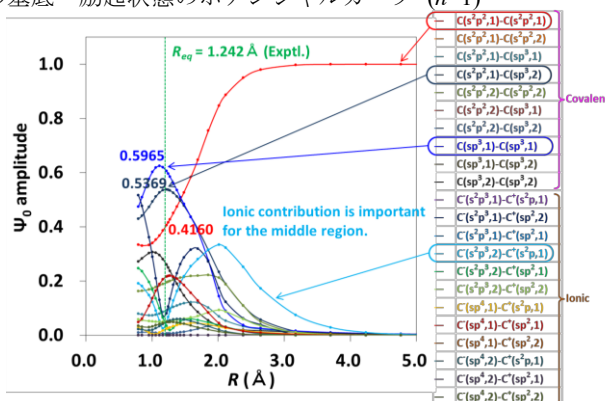
h.nakashima@qcri.or.jp

Free-complement chemistry-formula (FC-CF) 理論は、シュレーディンガー方程式の exact な一般的解法である Free Complement (FC) 理論に[1]、化学構造型や化学反応式に代表される Chemistry Formula (CF) を反映し、局所性と transferability を元に化学者の理解と直感的予言をアシストしつつ正確な予言を導く理論として提案された[2]。これには、シュレーディンガー方程式の正確な解をサンプリング法で求める FC-exact 法と、積分容易な完員関数のみで変分的に計算する FC-variational 法がある。前者は、絶対解として exact に収束する。後者は、exact にはならないが、ポテンシャルカーブや励起エネルギーなどの相対値の計算や化学結合の理解に有用であり、従来の分子軌道法(MO)でも原子価結合法(VB)でもない新しい電子構造理論を内包している。

本研究では、これらの理論を基礎的な分子の基底・励起状態やポテンシャルカーブの計算に応用し、FC-CF 理論の有用性を検証した。図 1 に、FC-variational 法を C_2 分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブに応用した結果を示す。初期関数は、 $C(s^2p^2)$, $C(sp^3)$ 等の原子配置から構成し、これにFC法($n=1$)を apply した。ポテンシャルカーブは、結合から解離に至るまで文献(MCSCF + extrapolation)[3]とほぼ一致し、各状態間の関係も正しく求まっている。図2に、基底状態の波動関数($n=0$)における各結合配置の amplitude をプロットした。解離極限は ${}^3C(s^2p^2)$ に収束するが、結合位置ではその寄与は減少し、 ${}^5C(sp^3)$ から構成される4重結合配置が主である。また、中間領域ではイオン項の寄与も大きい。このように FC-CF 理論で得られた結果を解析することで、CF に従って化学結合の本質を理解することができる。一方、FC-exact 法は、第2周期原子や簡単な有機化合物やベンゼン等に適用し、化学精度を満足する絶対解を求めてきた[2,4,5]。Local sampling 法[2,4,5]とメトロポリス法[6]の併用など、理論的により優れたサンプリング方法を開発し、安定に正しい結果が得られる方法を開発した。これらの結果は、当日報告する。

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

【文献】 [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] 中辻 博, 第10回分子科学討論会(神戸), 2016. [3] J. S. Boschen, D. Theis, K. Ruedenberg, and T. L. Windus, *Theor. Chem. Acc.* **133**, 1425 (2014). [4] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015). [6] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

図 1. C_2 分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブ ($n=1$)図 2. C_2 分子: 各結合配置の amplitude ($n=0$)

磁場誘導電流の量子化学計算に基づいた 開殻一重項分子における芳香族性の検討

○永海 貴識¹, 當波 孝凱¹, 中野 雅由¹, Benoît Champagne², Vincent Liégeois²

¹阪大院基礎工, ²ナミュール大化学

takanori.nagami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】分子の芳香族性の定量的指標には NICS をはじめ多くのものがあるが、非局在化した π 電子に由来する磁場誘導電流 (magnetically induced current, MIC) の露わな量子化学計算を基にした電流強度法が磁氣的指標として推奨されている¹⁾。他方、近年、その特異な電子構造や優れた外場応答物質として注目されている開殻一重項分子は、狭い HOMO-LUMO ギャップを持つため、反芳香族性との関連から盛んに研究されている²⁾。これらの開殻一重項系の電子状態やその光学応答物性の研究にはスピン非制限 DFT 法がある程度信頼できる結果を与えるためよく用いられているが、MIC の計算への適用可能性については、未だ十分な検討がなされていない。本研究では、MIC の量子化学計算手法として近年開発された gauge-including MIC (GIMIC) 法¹⁾により、開殻一重項分子系での MIC 密度を算出した。スピン制限・非制限 DFT 法による MIC 密度の空間分布および局所芳香族性の相違や、分子の開殻性との相関について議論する。

【計算方法】開殻一重項分子のモデルとして dicyclopenta-fused acene (DPA) および polyacene (PA) を採用し、構造最適化を RB3LYP/6-311G* レベルで行った。開殻性の指標となるジラジカル因子 y_0 および MIC 密度の算出に必要な電子密度の計算は LC-(U)BLYP/6-311+G** レベルで行い、Gaussian09 に対応させた GIMIC プログラムを用いて MIC 密度を算出した。得られた MIC 密度から、反磁性電流 (芳香族性) を正、常磁性電流 (反芳香族性) を負の寄与として数値積分する電流強度法¹⁾によって、各化学結合での局所芳香族性を評価した。

【結果】図 1 に、7つの縮環を持つ DPA(7) の MIC 密度の空間分布を、スピン制限(a)および非制限(b) DFT 法によって計算したものを各々示す。(a)では、縮環ごとの MIC 密度分布の相違が少ないため、電流強度の値も分子中央と末端においてほぼ同じである。他方、(b)では、分子中央部において、環の外側を流れる反磁性電流が強く、内側の常磁性電流が弱いため、電流強度の値が(a)に比べ増大している。末端部の MIC 密度はその逆の様相を示しており、閉殻解(a)から開殻解(b)になることで、末端部の芳香族性が減少していることが明らかとなった。DPA(7)の場合、開殻解では分子末端部においてスピン分極および奇電子密度分布が現れるため、分子開殻性と芳香族性との空間的な相関が示唆される。これらの詳細な解析に加え、HOMO-LUMO ギャップに関連する摂動論に基づいた MIC の定性的解釈から新たに得た、開殻性-スピン分極-芳香族性の相関についても議論する。

【参考文献】 [1] S. Taubert, D. Sundholm, J.

Jusélius *J. Chem. Phys.*, **134**, 054123 (2011).

[2](a) S. Motomura *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20575 (2011). (b) K. Fukuda *et al. J. Chem. Phys. A* **119**, 10620 (2015). (c) M. Nakano, *Top. Curr. Chem. (Z)* **375**, 47 (2017).

[3] E. Steiner, P. Fowler *Chem. Comm.*, 2220 (2001).

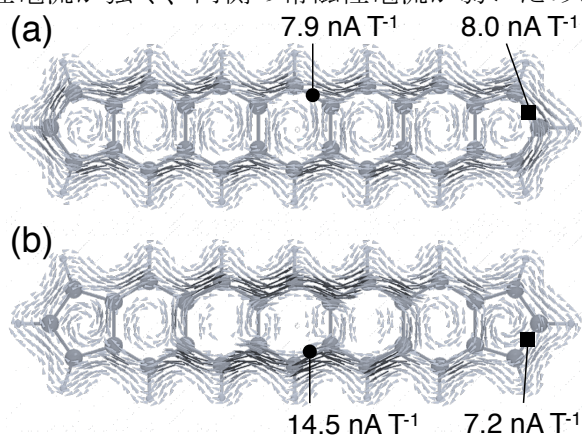


図 1. DPA(7)の MIC 密度分布 ((a)スピン制限法, (b) スピン非制限法) および電流強度。

アルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体におけるジラジカル因子と
三次非線形光学特性についての理論的研究

○高椋 章太, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

【背景と目的】 これまでに、我々は結合の不安定性の指標であるジラジカル因子(y)と三次非線形光学特性の分子レベルの起源である、第二超分極率(γ)との関係を明らかにしてきた(y - γ 相関)。ジラジカル因子は、基底状態における二電子励起配置の割合から定義され、閉殻で $y=0$ 、完全に結合が解離した完全開殻状態で $y=1$ 、これらの中間的な領域において y が 0 と 1 の中間的な値をとる。 y - γ 相関から中間的なジラジカル因子を有する領域において γ が増大するという予測が得られ、有機分子を中心に予測の妥当性が明らかとなってきた。¹⁾

近年、アルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体において中間的な開殻性を示す可能性が明らかとなった。²⁾ この錯体では、有機配位子を挟む形でアルカリ土類金属が配位子しており (Figure 1)、それぞれの金属から一電子ずつ有機配位子へと電子が移動する。アルカリ土類金属に残ったラジカル電子同士が、有機配位子を通して結合的な相互作用をすることで、中間的な y となる。従って、アルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体が中間開殻非線形光学系として有望な分子系であると考え、量子化学計算によってジラジカル因子と第二超分極率の関係を明らかにすることを目的として高精度量子化学計算を行った。³⁾

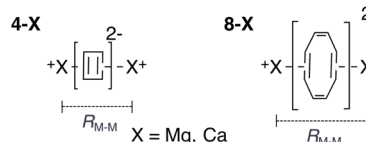


Figure 1. モデル系

【モデル系と計算手法】 本研究では、有機配位子として cyclobutadiene と cyclooctatetraene、アルカリ土類金属として Mg と Ca を用いた 4 種類のモデル系 **4-Mg**、**4-Ca**、**8-Mg**、**8-Ca** を対象とした (Figure 1)。UCCSD/cc-pVDZ を用い、 D_{4h} の対称性のもと構造最適化を行った。ジラジカル因子 y の計算には PUHF/cc-pVDZ を用いた。アルカリ土類金属を結ぶ軸方向に対する第二超分極率 γ を Finite-Field 法により算出した。[4]

【結果】 計算結果を Table 1 に示す。各種金属原子間距離 (R_{M-M}) について、4 員環の系では 8 員環の系に比べ 0.5 \AA 大きくなった。これは 4 員環の系の方がアルカリ土類金属からの電荷移動が小さく、静電的な引力が小さいためである。また、Ca の方が Mg よりも R_{M-M} が 0.5 \AA 程度大きな値となった。これは、Ca の方が Mg よりも大きな分子軌道を有することに由来する。ジラジカル因子は H-L gap と相関しており、これらの傾向は軌道相関図に基づいて説明できることが明らかとなった。**8-Ca** で γ の値が最大となり最小の **8-Mg** の 4 倍以上である。これは、**8-Ca** において大きな R_{M-M} の値および、中間的な y とが同時に実現しているためである。従って、アルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体も中間開殻非線形光学系として有望な分子系であることがわかった。

Table 1. 各系の金属原子間距離 (R_{M-M})、ジラジカル因子 (y)、HOMO-LUMO ギャップ (H-L gap)、金属原子上の Mulliken 電荷 (q)、および第二超分極率 (γ_{FF})

	R_{M-M} [Å]	y [-]	H-L gap [eV] ^a	q [a.u.] ^b	γ_{FF} [$\times 10^4$ a.u.]
4-Mg	4.112	0.770	1.201	0.354	2.46
8-Mg	3.630	0.688	1.462	0.578	2.37
4-Ca	4.800	0.901	0.630	0.527	4.63
8-Ca	4.227	0.814	0.918	0.605	11.7

a RB3LYP/cc-pVDZ, b UHF/cc-pVDZ

参考文献 1) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys. Lett.* (2015). **6**, 3236. 2) N. Liu et al. *Dalt. Trans.* (2015). **44**, 345. 3) S. Takamuku, M. Nakano. *Eur. J. Inorg. Chem.* Accepted. 4) M. De Wergifose et al. *Int. J. Comput. Chem.* (2013). **144**, 900.

2 成分 picture change 補正相対論的密度汎関数理論の開発

○五十幡 康弘¹, 大山 拓郎², 速水 雅生², 清野 淳司^{1,3}, 中井 浩巳^{1,2,4}¹早大理工総研, ²早大先進理工, ³JST さきがけ, ⁴京大 ESICB

ikabata@aoni.waseda.jp

【緒言】2成分法に基づく相対論的密度汎関数理論 (RDFT) では, 交換相関項に関する相対論的変換を行わない場合, 重原子の交換相関エネルギーが4成分RDFTと1Hartree以上異なる結果となる。この差は電子密度の picture change 効果に由来する。我々は密度演算子のユニタリー変換によって4成分RDFTのエネルギーを再現できることを, 局所密度近似 (LDA) および一般化勾配近似 (GGA) 汎関数に対して示した^[1,2]。また, 局所ユニタリー変換^[3]によって, 精度を維持しつつ非相対論と同等の計算時間で picture change 補正 (PCC) が可能であることも示した^[2]。本発表では, meta-GGA 汎関数や時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) への拡張を示し, PCCに基づくRDFTの理論基盤を確立する。

【理論】PCC電子密度は, 4成分密度演算子 δ のユニタリー変換から得られ^[1], その微分によってPCC密度勾配が得られる^[2]。本研究では, PCC運動エネルギー密度 τ^+ を求めることで, meta-GGA 汎関数も扱えるように拡張した。

$$\tau^+(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_i [\mathbf{U}_i^\dagger \mathbf{p} \cdot \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \mathbf{p} \mathbf{U}_i]_{\text{elec}} | \Phi \rangle = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | [\mathbf{U}^\dagger \mathbf{p} \cdot \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \mathbf{p} \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_\nu \rangle \quad (1)$$

Φ は2成分スピノルからなる Slater 行列式, \mathbf{p} は運動量演算子, P は密度行列, χ は基底関数である。密度演算子のユニタリー変換は, これらの変数に加えて交換相関ポテンシャルにも現れる^[1,2]。本研究では, 線形応答 TDDFT に基づく励起エネルギー計算で現れる交換相関カーネル f_{XC} に対しても PCC の導出, 実装を行った。LDA 汎関数に対する表式は

$$(f_{\text{XC}})_{pq,rs} = \int \frac{\partial^2 \varepsilon_{\text{XC}}}{\partial \rho^2} \langle \varphi_p | [\mathbf{U}^\dagger \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \varphi_q \rangle \langle \varphi_s | [\mathbf{U}^\dagger \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \varphi_r \rangle d\mathbf{r} \quad (2)$$

となる。ここで ε_{XC} は交換相関エネルギー密度, φ は2成分スピノルである。

【数値検証】Rn 原子に対して Sapporo-DKH-DZP-2012 基底を用いたスピン非依存計算を行った。2成分法 (2c-PCC-RDFT) では, ハミルトニアンおよび密度演算子のユニタリー変換に無限次 Douglas-Kroll-Hess 法^[4-6]を用いた。Table 1 に示すように, meta-GGA 汎関数である M05 を用いた場合でも, 4成分法 (4c-RDFT) からの差は他の汎関数と同程度である。Table 2 より, TDDFT による内殻励起エネルギーも4成分法に近い結果が得られた。

[1] T. Oyama, Y. Ikabata, J. Seino, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 37 (2017).

[2] 大山拓郎, 速水雅生, 五十幡康弘, 清野淳司, 中井浩巳, 第11回分子科学討論会, 1F05 (2017).

[3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012).

[4] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).

[5] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).

[6] J. Seino, W. Uesugi, and M. Hada, *J. Chem. Phys.* **132**, 164108 (2010).

Table 1. Total energies of the Rn atom with different density functionals (in Hartree). Differences from the references are shown in parentheses.

	2c-PCC-RDFT	4c-RDFT
SVWN	-23570.6313 (-0.0175)	-23570.6139
BLYP	-23584.0262 (-0.0167)	-23584.0095
B3LYP	-23582.2274 (0.0068)	-23582.2343
M05	-23582.8105 (0.0162)	-23582.8268

Table 2. 1s-(n+1)p excitation energies obtained by TD-BLYP calculations (in eV). Differences from the references are shown in parentheses.

	2c-PCC-RDFT	4c-RDFT
Ar	3123.051 (-0.002)	3123.053
Kr	14157.652 (0.007)	14157.645
Xe	34353.682 (0.052)	34353.630
Rn	98491.186 (0.270)	98490.917

バクテリアによるウラン同位体分別の理論的研究

○佐藤 有汰留¹, 阿部 穰里¹, 波田 雅彦¹

¹ 首都大院・理

sato-ataru@ed.tmu.ac.jp

【緒言】近年 Stylo らは、バクテリアが介する 6 価ウランの 4 価への還元反応では、4 価ウランに重い同位体が分別するのに対し、非生物を触媒としたときには、こうした分別がみられないことを示した¹。この事実を用いれば、古代に堆積した地質中のウランの同位体比から、その時代の生物活動が理解できる。バクテリアによる還元では、同位体交換平衡が成立しているためにこのような分別が起こると考えられているが、還元反応のどの段階で平衡が成立しているかは明らかでない。そこで本研究では、バクテリアによるウランの還元反応について、熱的平衡を仮定して同位体分別係数の理論計算を行い、実験値と比較することにより、どの段階で平衡が成立しているのかを予測した。

【理論】重い同位体(²³⁸U)と軽い同位体(²³⁵U)の間における、4 価および 6 価ウラン化合物(U^(IV)X, U^(VI)Y)の同位体交換反応は次式で表される。



この反応の平衡定数を K とすると、同位体分別係数 ε は $K-1$ で定義される。 ε は核体積項 ($\ln K_{\text{nv}}$) および核質量項 ($\ln K_{\text{nm}}$) の和として近似できる。このうちウランのような重原子で主要となる核体積項は相対論の影響を大きく受ける物性値であり、有限核モデルを用いて計算した電子エネルギー E から求められる。

$$\ln K_{\text{nv}} = (kT)^{-1} \{ [E(^{238}\text{U}^{(\text{VI})}\text{X}) - E(^{235}\text{U}^{(\text{VI})}\text{X})] - [E(^{238}\text{U}^{(\text{IV})}\text{Y}) - E(^{235}\text{U}^{(\text{IV})}\text{Y})] \} \quad (2)$$

なお、 ε が正のとき ²³⁸U が 4 価ウランへ分別することを表す。

【計算モデル・方法】まず、(i)ウランがバクテリアに取り込まれる前の環境を想定し、出発物質(UO₂(CO₃)₃⁴⁻)と生成物(H₂CaU(PO₄)₁₀²⁺)間の平衡に対して ε を計算した。さらに、(ii)バクテリア内の環境を想定し、文献 2 で理論的に提案された触媒サイクルの始状態と終状態に対して ε を計算した。核体積項は DIRAC16 (ハミルトニアン X2C) を、核質量項は Gaussian09 を用いて計算した。触媒サイクル中の複雑な分子については、相対論を考慮して行う核体積項の *ab initio* 計算が困難であったため、我々が考案した配位子分配法を用いて見積もった。配位子分配法とは、式(2)中の同位体間のエネルギー差を配位子ごとに分配できると仮定し、核体積項の *ab initio* 計算が可能な分子を用いて求めた各配位子のエネルギー差への寄与から、新規分子の核体積項を計算する方法である。配位子分配法による計算では、15 個の単核および 2 核ウラン分子をデータセットとして用いて、最小二乗法で各配位子の寄与を求めて同位体間のエネルギー差を算出した。

【結果】*ab initio* 計算による結果と配位子分配法の結果の間には、相関係数 $R^2 = 0.9682$ の強い相関が見られ、配位子分配法は *ab initio* 計算による結果をよく再現した。続いて同位体分別係数 ε の計算結果を表に示す。(ii)のモデルでは配位子分配法が用いられている。いずれの結果を見ても核体積項の絶対値は核質量項よりも大きく、支配的であることが分かる。また、バクテリア外での平衡を仮定する(i)では実験値¹を 3 倍過大評価しているが、バクテリア内での平衡を仮定する(ii)ではよい一致を示している。したがってバクテリアによるウラン還元では、ウランがバクテリアに取り込まれた後に平衡状態が成立していることが理論計算から示唆された。

	同位体分別係数 ε (‰, $T = 298\text{K}$)		
	$\ln K_{\text{nv}}$ (‰)	$\ln K_{\text{nm}}$ (‰)	ε (‰)
(i)	3.59	-0.91	2.68
(ii)	1.69	-0.77	0.92
実験値	—	—	0.88

[1]M.Stylo *et al.*, PNAS. **112**, 5619 (2015). [2]M.Sundararajan *et al.*, JPCA, **112**, 4451 (2008).

2L12

CeX (X = F, H) の擬縮退電子状態に対するスピン軌道相互作用を考慮した精密計算

○近藤 有輔¹, 小林 正人¹, 赤間 知子¹, 野呂 武司¹, 武次 徹也^{1,2}

¹ 北大院理, ² 北大院総化

y.kondo@cse.hokudai.ac.jp

【序】 希土類化合物の理論的研究では、相対論的有効内殻ポテンシャル (RECP) やモデルコアポテンシャルに基づく DFT 計算がよく行われているが、全電子を考慮した *ab initio* 計算は極めて少ない。その一因としては、希土類元素のような重原子に対する全電子基底関数系が少ないことが挙げられる。本研究では、希土類元素を含む二原子分子 CeF, CeH を対象に、相対論効果と内殻電子相関効果をバランスよく考慮して設計された Sapporo 基底関数系を適用した全電子 *ab initio* 計算を行う。静的および動的電子相関効果、スカラー相対論効果、スピン軌道相互作用、電子状態の擬縮退性を考慮した *ab initio* 理論に基づき、基底状態・励起状態の分光定数を定量的に算出する計算手法を確立することを目的とする。

【計算詳細】 まず擬縮退電子状態の励起エネルギーの実験データが豊富に報告されている Ce⁺ 原子に対し、基底関数系 Sapporo-DKH3-QZP-2012, ANO-RCC, cc-pwCVQZ を用いた全電子計算、ならびに Dolg の RECP と基底関数 def2-QZVPP を組み合わせた RECP 計算を行う。Ce⁺ の基底電子配置[Xe]4f¹5d² から生じる 70 状態に対し RASSCF 計算を行い、NEVPT2 法により動的電子相関を見積もる。相対論効果は 3 次の Douglas-Kroll 近似および spin-orbit CI 計算によって考慮する。続いて CeF および CeH に対し SapporoDKH3-QZP-2012 を使い、同様の計算スキームに基づき励起エネルギーと分光定数を計算する。計算には Molpro2012 を利用した。

【結果】 右図に Ce⁺ の基底電子配置 4f¹5d² に由来する擬縮退電子状態のスピン軌道相互作用による分裂前のエネルギー準位を示す。*J*-averaged は実験値から見積もった値である。静的電子相関が考慮された RASSCF レベルでの励起エネルギーは RECP と全電子基底系でほぼ同様の結果が得られ、電子状態の順番は⁴S と⁴Gを除いて実験を再現した。動的電子相関を考慮した励起エネルギーは全体的にエネルギーが下がり、実験値をよく再現している。また、内殻電子である 4spd 軌道の電子相関を取り込むことでさらに実験値に近づく様子が見られた。当日は、スピン軌道相互作用を考慮した結果ならびに CeF と CeH の計算結果についても報告する。

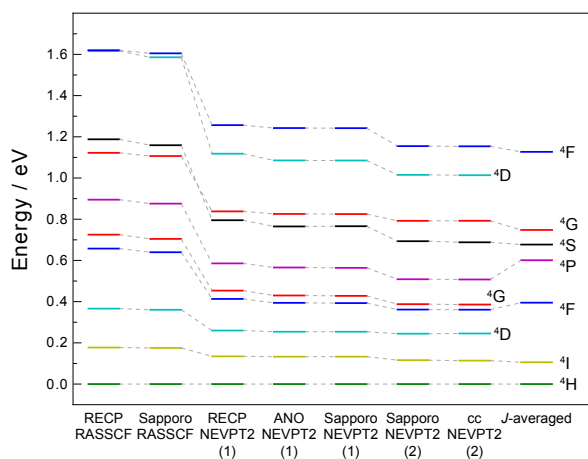


図. Ce⁺ (基底電子配置 4f¹5d²) のエネルギー準位図. 相関軌道(1) 4f, 5spd, 6s; (2) 4spdf, 5spd, 6s [1]

[1] Y. Kondo, M. Kobayashi, T. Akama, T. Noro, and T. Taketsugu, J. Comput. Chem. in press.

2L13

水素結合形成した水分子の静電分極による電子密度変化の解析と分極モデルの開発

○伊藤 広伸¹, 鳥居 肇¹

¹ 静岡大教育

Itoh.hironobu@shizuoka.ac.jp

【序】液体水における水素結合形成した水分子の分極は孤立分子と比べて大きく変化する。計算科学において液体水の第一原理計算は計算コストの面で困難であるため、分子動力学法では水分子の分極を表現する様々なモデルが開発されているが、いずれも電子密度変化に立脚した議論をしておらず、妥当性の再検討が必要である。本研究では水素結合形成した水分子の電子状態計算の結果に基づき、電子密度変化を再現する分極モデルを開発した。

【理論】周囲の環境による静電相互作用によって誘起された双極子モーメント $\delta\mu^{(el)}$ は次のように表される^[1]。

$$\delta\mu^{(el)} = -e \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \delta\rho^{(el)}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ は静電分極によって生じた座標 \mathbf{r} における電子密度変化であり、この物理量を再現することによって電子密度変化に立脚した正確度の高い分極モデルとなる。ここで、水分子の原子上とその周囲に評価点を設置し、それらの点を感じる静電ポテンシャル $\phi^{(el)}$ に対する電子密度 $\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ の摂動の和によって $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ を次のように展開した。

$$\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r}) = \sum_i \left(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r}) / \partial\phi_i^{(el)} \right) \delta\phi_i^{(el)} \quad (2)$$

本研究では、式(2)における $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r}) / \partial\phi_i^{(el)}$ に対しガウス型関数を基底関数として線形基底展開を行い、静電分極が生じたことによる水分子の電子密度変化 $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ を再現するように非線形最小二乗によるフィッティングを行った。この際、一様な外部電場を印加したことによる電子密度変化、及び様々な水素結合形成構造における電子密度変化について B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルの電子状態計算により得られた値を真値とした。

【結果】水分子の HOH 角の二等分線に沿って z 軸を取り、分子平面が zx となるように分子軸を定義する。図 1 (a) は x 軸及び z 軸正方向へ外部電場を印加した時の電子密度変化を電子状態計算によって得た結果であり、水素原子周辺には、原子を中心としたほぼ球対称の単純な電子密度変化が見られるが、酸素原子周辺には複雑な電子密度変化が見られる。一方、図 1 (b) は同じ電子密度変化を式(2)に従って得た結果であり、図 1 (a) の電子状態計算の結果を良く再現している。

【参考文献】

[1] H. Torii. *J. Phys. Chem. A* **117**, 2044 (2013).

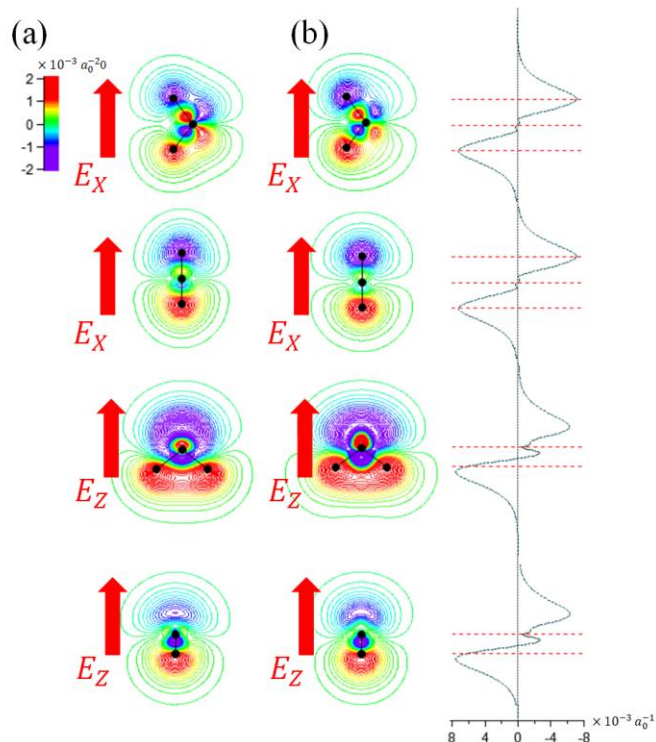


図 1: 一様な外部電場が印加された時の水分子の電子密度変化 $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ の 2次元マップ及び 1次元プロット。(a) 電子状態計算の結果 (b) 式(2)により計算した結果

非一様電場下でのラマン分光計算手法の開発

○竹中 将斗¹, 岩佐 豪^{2,3}, 武次 徹也^{1,2,3}¹ 北大院総化, ² 北大院理, ³ 京大 ESICB

s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

【序】金属のプラズモン共鳴はラマン分光に用いられ、ナノ粒子を利用した表面増強ラマン分光法(SERS)や金属探針を利用したチップ増強ラマン分光法(TERS)がよく知られている。これらの手法は通常的手法と比べて強度が $\sim 10^{14}$ 倍と大きく、その要因としては電磁気学的増強と化学的増強の2つが存在する。電磁気学的増強の要因としてはプラズモンによる入射光と散乱光の増強のほか、プラズモン光に特有な電場の強度勾配があり、通常のリマンスペクトルのピーク選択則が崩れることが知られている[1]。理論計算の先行研究においては、双極子に加えて四重極子を考慮した計算により、通常のリマンでは禁制なピークが現れることが明らかになっている[2]。しかし、近年では金属ナノ構造体をナノスケールで作成することが可能であり、その周囲に生じる電場は金属の構造によって強度分布が大きく異なることが知られており[3]、四重極子のみでは正確な記述ができない。本発表では、多重極ハミルトニアン[4]を用いることで任意の電場の空間構造の効果を完全に取り入れたラマンスペクトルの計算手法の開発を行い、ベンゼンについて TERS のモデル計算を行った結果を報告する。

【計算手法】ラマンスペクトルのピーク強度は誘起双極子モーメントの基準座標微分の二乗 $|\partial\mu/\partial Q|^2$ に比例する。そのため、本手法では任意の非一様な電場により生じる誘起双極子モーメントを電子状態計算によって求めることで、電場の空間構造を考慮した計算を行う。具体的には、振動する外場の下で電子ダイナミクスを計算し、生じた誘起双極子モーメントのフーリエ変換を行うことで周波数領域での誘起双極子モーメントを求める。電子ダイナミクスの計算のため、実時間実空間密度汎関数法に基づいた計算プログラム SALMON[5]に多重極ハミルトニアンに基づいた電場と分子の相互作用項を実装した。モデル計算として、ベンゼンについて金属探針の先端に生じる電場を考慮した計算を行った。探針のモデルとして、図1の四面体構造をとった金二十量体クラスターを用い、TDDFT 計算によって励起状態を計算し、基底状態との電子密度の差である差電子密度がつくる電場を計算した。

【結果】スペクトルの計算結果を図2に示す。一様な電場と非一様な電場それぞれを用いた結果と比較すると、②、③、④の新たなピークが生じた。③、④のピークは通常分子の対称性から禁制であるが、電場の強度勾配によってその対称性が破れたために生じたピークであり、電場の空間構造を反映した結果が得られた。

【参考文献】

- [1] M. Moskovits, D.P. DiLella, and K. J. Maynard, *Langmuir* 4, 67-76 (1988).
 [2] E. J. Ayars and H.D. Hallen, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4180 (2000).
 [3] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* 107, 7607-7617 (2003).
 [4] T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Rev. A* 80, 043409 (2009).
 [5] M. Noda et al., *J. Compute. Phys.* 265, 145-155 (2014).

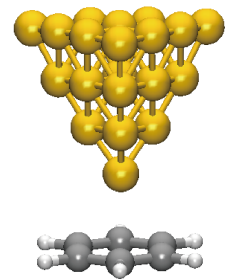


図1 計算モデル

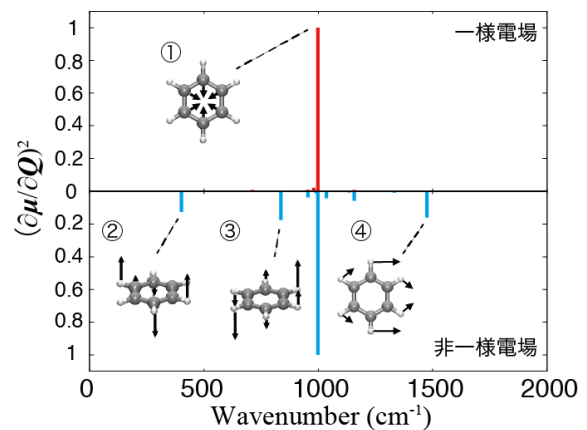


図2 ラマンスペクトルと振動モード

結晶中におけるベンゼン分子の項間交差経路の系統的探索

○齊田 謙一郎¹, 高木 牧人², 原渕 祐^{1,3}, 岡田 治樹¹, 前田 理¹¹北大院理, ²北大院総化, ³JST さきがけ

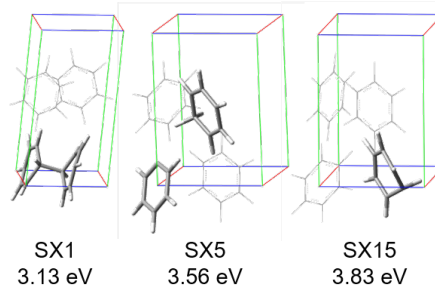
ksaita@sci.hokudai.ac.jp

【序】励起状態の寿命は蛍光・リン光といった輻射失活過程と内部転換・項間交差といった無輻射失活過程に支配される。したがって、分子の発光能や光触媒能の包括的な理解のためには輻射失活過程のみならず無輻射失活経路の理解が重要となる。無輻射的な状態間遷移は2つのポテンシャル曲面が交差する領域で効率的に起こるため、ポテンシャル交差点を特定することが有効なアプローチであるが、ポテンシャル交差点における分子構造は安定構造とは大きく異なり推測が難しいことから、系統的な探索が重要となる。我々はこれまで孤立分子を例にその有効性を示してきた[1]。しかし結晶状態の分子を対象とした場合、反応空間の制約や励起子の移動、多量体化など、孤立分子モデルでは十分な記述ができない恐れがある。そこで本研究では、周期的分子結晶モデルに対してポテンシャル交差点の系統的探索を行い、項間交差 (ISC) 経路について議論した[2]。

【方法】ベンゼン結晶 (相 I) の X 線結晶構造解析データ [3]を計算の初期構造として、基底状態 (S_0) における安定構造 S_0 -MIN、最低三重項状態 (T_1) における安定構造 T_1 -MIN を求めた後、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法と勾配射影 (GP) 法を組合せた GP/SC-AFIR 計算[4]により T_1 -MIN の周囲に存在する、 S_0 状態との最小エネルギー交差シーム (MESX) 構造の探索を行った。さらに、得られた S_0/T_1 -MESX 構造から T_1 -PES 上で meta-IRC 計算を行い、元の T_1 -MIN 以外の構造に計算が収束した場合は、その構造 (T_1 -MIN') と T_1 -MIN の間に存在する遷移状態 (TS) を DS-AFIR 計算[4]により求めた。周期境界条件を課した電子状態計算には擬ポテンシャル法である SIESTA プログラムを用いた (PBE-D2/DZP レベル)。

【結果・考察】系統的探索の結果、39 個の S_0/T_1 -MESX 構造が得られた。その中には孤立分子の MESX 構造に対応した「単分子的 MESX 構造」に加え、隣り合う二分子が構造変化した「二分子的 MESX 構造」が多数含まれていた。しかも、二分子間に C-C 結合が生成した MESX 構造 (SX1) や二分子間で H 原子の転移が生じた MESX 構造 (SX5) は、一番安定な単分子的 MESX 構造 (SX15) よりも低エネルギー領域に存在している。しかし、二分子的 MESX に至る反応経路では、より大きな構造変化を伴うため、少なくとも 3.81 eV の TS が存在する。したがって、単分子的 MESX (SX15) を経由する ISC 経路と二分子的 MESX を経由する ISC 経路は競合すると示唆される。

なお、ベンゼン結晶内で励起子は1分子 (二分子的 MESX 構造の場合は当該の二分子) に局在しており、ユニットセルのサイズを変化しても励起エネルギーの変化は見られなかったことから、4 分子を単位とした最小ユニットセルを用いた計算結果を示している。

図. 安定な S_0/T_1 -MESX 構造

【参考文献】

- [1] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 22561 (2015); K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 17557 (2016).
 [2] K. Saita, M. Takagi, Y. Harabuchi, H. Okada, S. Maeda, *J. Chem. Phys.* submitted.
 [3] A. Katrusiak, M. Podsiadło, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3461 (2010).
 [4] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018).

分子構造探索および反応経路探索のための新手法(GLAS 法)の提唱

○庄司光男¹, 常盤恭樹^{1,2}, 山崎笙太郎¹, 栢沼愛¹, 重田育照¹¹筑波大, ²東北大

mshoji@ccs.tsukuba.ac.jp

生体内での複雑な化学反応の解明は化学および理論化学における1つの大きな研究課題である。我々はこれまでに量子古典混合計算手法(QM/MM 法)を用いて、酵素反応の反応機構を研究してきたが、単純な反応では理論解明が進んでいるものの、複雑な構造変化を伴う多くの酵素反応では未だ理論解明には多くの困難を伴う。多くの課題の中でも、基質や蛋白質分子の多くのコンフォメーション変化、多くの反応中間体の検討、それらを結ぶ複雑な反応経路を評価するには広い構造及び反応空間を効率的に網羅探索する事が必要になっている。これまでに basin-hopping, genetic algorithm (GA), SHS, GRRM 法など様々な広域状態探索法(global search)が提案されてきたが、複雑分子系に適用でき、かつ容易に第一原理計算手法が利用できる手法は無く(コストが高く)、未だ改善が必要な段階である。

我々は複数のウォーカーを用い、ウォーカー間に反発力をかけていく事で、広い構造空間を網羅し、多くの分子構造(局所安定構造)と構造間遷移経路(反応経路)を自動的に求める事ができる新しい手法 GLobal Area Search (GLAS)法を考案した。本計算手順を図1に示す。

(1)まず始めに構造最適化を行い、局所安定構造(X_{min1})を求める。(2)次にウォーカーを X_{min1} 周りにランダムに配置する。(3)次式のようにウォーカー間に反発ポテンシャル V_R を与えながら各ウォーカーを構造最適化させる。

V_R には平均二乗偏差(RMSD)に対する逆比例関数系を用いた。反発係数 k を強めていく事で、ウォーカー

$$\dot{X}_i(n) = -\nabla V(X_i(n)) - \nabla V_R(\{X_i(n)\}),$$

$$V_R = \sum_{\langle i,j \rangle} V_R(i,j) = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{k}{RMSD(i,j)}$$

を広く分布させる。 k はウォーカーの平均エネルギー(E_{avg})が目標値(ΔE_t ~反応障壁エネルギー)に到達するまで少しずつ大きくしていく。(4)ウォーカーの構造変化やエネルギーが収束したら各ウォーカーを個別に構造最適化する事で、他の安定構造(X_{min2})を得ることができる。

本手法のプログラムを作成し、簡単な分子系(エタン、グリシン、グリシン生成反応)に適用したところ、適切に構造と反応経路を探索できることを確認した。図2にはエタンに適用した時のウォーカーの構造変化過程(重ね合わせ図)を示す。反応座標を明確に与えていないのに適切にメチル基が回転し、広く分布していることに注目して頂きたい。

本 GLAS 法は(i)計算コストが構造最適化レベルである事、(ii)並列実行に向いている事、(iii)未知の反応経路探索に利用できる事から、酵素反応での複雑な反応機構の解明に有益な手法となり得ると思われる。本発表では GLAS 法の適用結果、性能について議論する。

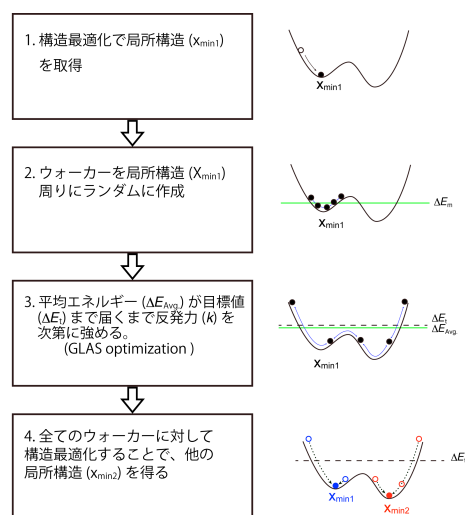


図 1. GLAS 法の計算手続き

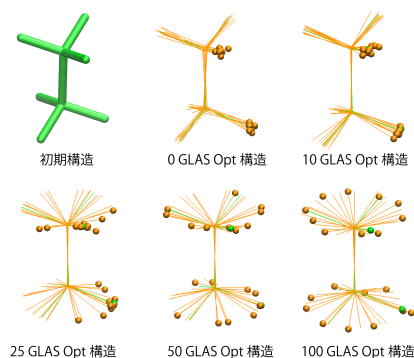


図 2. GLAS 最適化過程での構造変化(エタンの場合)

静的反応経路網に基づく AIMD 古典軌道解析

○堤 拓朗¹, 原 渕 祐^{2,3}, 小野 ゆり子², 前田 理², 武次 徹也^{1,2}

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST さきがけ

t.tsutsumi@sci.hokudai.ac.jp

【背景・目的】 分子理論の発展と計算機の高速度に伴い、on-the-fly に電子状態計算を行って原子核自由度の時間発展を追う *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算が反応ダイナミクスを調べる実用的手法となり、様々な応用計算が報告されている。AIMD 計算から得られる古典軌道は、ポテンシャル関数の制約を受けることがなく全自由度の運動が含まれるため、想定を超えた経路を通り、想定外の生成物に至る可能性がある。しかし、AIMD 古典軌道に含まれる膨大な分子座標の時系列データから未知の反応素過程の情報を抽出することは難しく、すべての素反応と古典軌道を照合する解析法は存在しなかった。

反応経路に基づく解析では、固有反応座標 (IRC) が用いられている。2004 年、大野、前田によって極小点 (MIN) から遷移状態構造 (TS) を見つけ出す非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法[1]が提案され、反応経路自動探索が可能になった。これにより、すべての MIN と TS が IRC によって結ばれたグローバル反応経路網の概念が生み出され、反応機構の解明や予言が可能になっている。しかし、実際の反応過程はダイナミクスの効果により必ずしも IRC に沿って起こるとは限らない。IRC の大きな曲がりによる遠心効果や IRC の不安定性に由来する経路分岐による生成物分岐といった動的効果は、静的反応経路網のみで議論することは難しい。本発表では AIMD 古典軌道を静的反応経路網に基づいて解析する手法を提案し、金クラスターの構造変化へと適用して化学反応過程における動的効果への洞察を深める。

【解析手法・結果】 古典軌道上の構造に対し、反応経路網上の参照構造からの $3N$ 次元直線距離を算出し、その時間変化を追跡することにより古典軌道が座標空間の中をどのように進行しているかを評価するプログラムを作成し、金 5 量体の構造変化のダイナミクスへと適用した。金 5 量体には 5 つの MIN と 14 個の TS が存在し、4 本の IRC 上に経路分岐が確認されている[2]。金 5 量体の場合、経路分岐による 2 つの生成物は互いに同種核置換反転 (NPI) 異性体であり、AIMD 計算では区別されるが、反応経路網上では同一構造として扱われる。今回の解析では、200 本の古典軌道を計算し、静的反応経路網に基づく解析と、NPI 異性体を考慮した経路分岐に関する解析を行った。解析の結果、200 本中 114 本の古典軌道が IRC を逸脱して他の IRC に乗り移る描像を示した (図 1)。また、分岐ダイナミクスに着目した解析では、従来議論されていた IRC に沿って起こる分岐の他に、反応初期段階において TS から他の TS に跳び移ることで分岐する経路を見出した。発表では解析手法とシミュレーションの結果を詳細に報告する[3]。

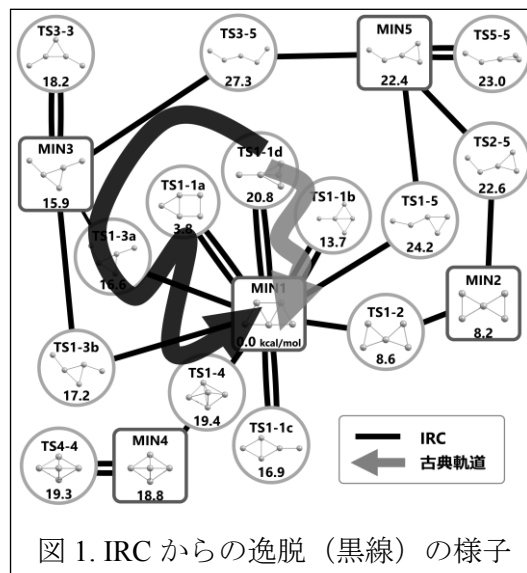


図 1. IRC からの逸脱 (黒線) の様子

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, and K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 1315-1334.
 [2] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143, 014301.
 [3] T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 1364-1372.

2L18

分子クラスターの構造探索および安定性の検討：ホルムアルデヒド2-4量体

○大野公一^{1,2}, 高田谷吉智³, 山門英雄³

¹量子化学探索研, ²東北大院理, ³和歌山大システム工

ohnok@m.tohoku.ac.jp

[序] 分子集団の構造探索には、計算レベルの選択、得た構造の安定性のチェックなど、重要な問題がある。今回は、ホルムアルデヒド2-4量体について、妥当な計算レベルの選択と得られた構造の安定性のチェックを行い、興味深い結果が得られたので報告する。

[方法の選定] クラスターの構造探索は、手作業では取りこぼす可能性が高く困難なため、GRRMプログラムのSHS-ADDF法を用いて自動探索した。3量体以上では、計算量を抑制しないと、探索を実施できなくなるため、計算量を減らす工夫を行った。探索の初期構造は、ホルムアルデヒド分子を乱数でばら撒いて発生させ、SHS-ADDFによる探索を、大きな非調和下方歪(ADD)だけ追跡するLADDオプションを利用し低エネルギー領域を優先させることで、分子集団の配列変化を効率的に追跡した。結合や分子集団が解離した構造の追跡を打ち切ることで、探索効率を向上させた。計算レベルは、高レベルでの探索結果が知られている2量体について、種々のレベルを用いて検討し、計算負荷が低くてもCCSD(T)レベルの場合に匹敵する結果を与える計算レベルの選定を行った。B3LYP-D3で分散力補正を行うことで、基底関数に6-31G(d)を用いた場合でも、かなり良好な結果が得られたが、cc-pVDZ、cc-pVTZ、aug-cc-pVTZ等を用いることで、より信頼性の高い結果を得た。安定性のチェックは、虚数振動数が現れないこと、周囲の最低エネルギー障壁が、零点振動(ZPE)補正で超えてしまわないこと、熱エネルギーで容易に超えない高さがあることを確認した。ZPE補正は調和近似で行い、周囲のエネルギー障壁の高さは、SHS-ADDF法を用いて求めた。

[結果と考察] 2量体の最安定構造は、分子面が互いに垂直で非等価な関係にあるC_s型であり、2分子が同一平面に並んで等価な関係にあるC_{2h}型が4.3 kJ/molの位置にあり、ZPE補正後は1.8 kJ/molに下がる。C_s型からC_{2h}型へのTSの高さは4.6 kJ/molであり、C_{2h}型より0.3 kJ/mol高い位置にあるが、ZPE補正を行うと、TSがC_{2h}型より0.014 kJ/mol低くなってしまうため、ZPE補正後はこのTSは意味をもたず、C_{2h}構造は零点振動によって自動的にC_s構造へと落ち込むことがわかった。

3量体については、10種類の構造が見出されたが、そのうち5種類は、ZPE補正を行うと他の構造に自動的に落ち込むことがわかった。残りの5種類の構造もZPE補正後のエネルギー障壁の高さは4 kJ/mol以内であり、熱エネルギーで容易に相互変換することがわかった。

図1に今回探索された4量体の構造とエネルギー(kJ/mol)を示す(カッコ内はZPE補正後の値)。図1は、2量体構造から推定された4種類の構造[1]のほかに、非常に多数の構造が存在しうることを示している。4量体については、40種類以上の多数の構造が求められたが、そのうち最安定な構造はS₄型であり、隣接する2分子間の関係が2量体の最安定構造のC_s型と同等になっている。4量体のS₄構造は、周囲のエネルギー障壁の一番低いものでも18 kJ/molあり、極めて安定であることがわかった。このS₄構造は、ホルムアルデヒドの結晶構造解析で、結晶中の基本構造として見出されたものと一致している[1]。

[1] T.S. Thakur et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 14076 (2013).

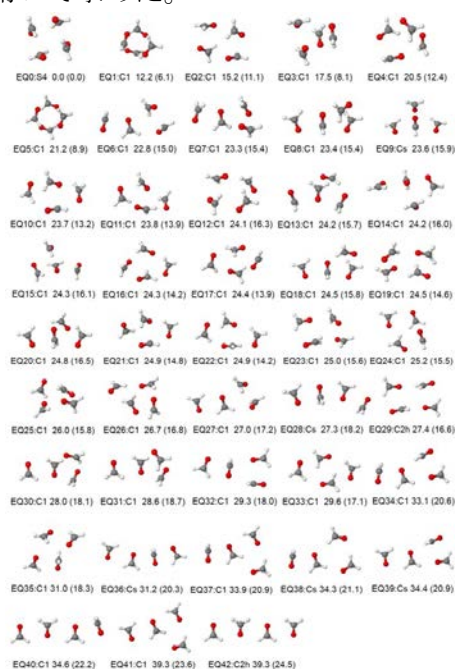


図1 ホルムアルデヒド4量体