

金クラスター触媒によるピペリドンの脱水素機構:  
荷電状態と反応活性の関連性について

○宮崎 玲<sup>1</sup>, 金 雄傑<sup>2</sup>, 吉井 大地<sup>2</sup>, 谷田部 孝文<sup>2</sup>, 山口 和也<sup>2</sup>, 水野 哲孝<sup>2</sup>, 長谷川 淳也<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 東大院工, <sup>3</sup> 北大触媒研

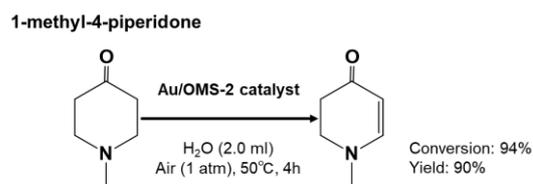
ray\_miyazaki@cat.hokudai.ac.jp

酸化マンガんにカリウムをドーピングした担体である OMS-2 に金ナノ粒子を担持した Au/OMS-2 触媒は、窒素等のヘテロ原子を含むケトン種の脱水素反応に対して高い活性を示すことが東大・水野-山口グループにより報告されている<sup>[1]</sup>。特に本触媒上では、1-methyl-4-piperidone の  $\alpha$ ,  $\beta$ -脱水素反応が 50°C という穏やかな反応条件下においても高効率に進行する(Scheme 1)。しかしながら、金ナノ粒子上での C-H 結合活性化機構など、その詳細な反応メカニズムは未解明である。そこで本研究では、モデル反応系として金原子 20 個からなる Au<sub>20</sub> モデルを構築し、Au/OMS-2 触媒上での 1-methyl-4-piperidone の脱水素反応機構の解析を密度汎関数(DFT)計算により行った。汎関数は M06 を、基底関数は金原子に対して Stuttgart/Dresden (611111/221111/411)・ECP60MWB を、その他の原子に対して 6-31G\*\* をそれぞれ使い、Gaussian09 プログラムにより計算を行った。

OMS-2 担体では、ドーピングしたカリウムから酸化マンガンへの電荷移動が起きており、その負電荷が酸化マンガンから金ナノ粒子へ移動する可能性が考えられる。また、本触媒の反応系中には水が含まれているため、水から金ナノ粒子への電荷移動が起きている可能性も同様に考えられる。従って本研究では、負電荷を帯びた金ナノ粒子が活性種であると想定し、その荷電状態と反応活性との関係性に注目し、反応機構の解析を行った。

はじめに、Au<sub>20</sub> モデルの電荷をそれぞれ 0 価 (Au<sub>20</sub><sup>0±</sup>)、-1 価 (Au<sub>20</sub><sup>-1</sup>)、-2 価 (Au<sub>20</sub><sup>-2</sup>) とした系において、1-methyl-4-piperidone の C-H 結合が金クラスター上で直接解裂する反応機構(Fig.1a)を計算した。その結果、いずれの系においても反応は吸熱的に進行し、その活性化障壁も 40 kcal/mol を超える高い値が計算された。次に、反応系中に酸素が含まれることから、酸素分子に反応物の水素原子が移動する C-H 結合活性化機構(Fig.1b)の検討を行った。Au<sub>20</sub><sup>-1</sup>モデルでは吸熱的に反応が進行すると見積もられた一方で、Au<sub>20</sub><sup>-2</sup>モデルでは発熱的に反応が進行する事が見出された。また、Au<sub>20</sub> モデルに吸着した酸素分子の O-O 結合距離が、Au<sub>20</sub><sup>0±</sup>モデル、Au<sub>20</sub><sup>-1</sup>モデルではそれぞれ 1.24 Å、1.28 Å 程度であったのに対し、Au<sub>20</sub><sup>-2</sup>モデルでは 1.37 Å と計算された。これは気相中の O<sub>2</sub> の O-O 結合距離(1.33 Å)よりも長く、Au<sub>20</sub><sup>-2</sup>モデルにおいて吸着した酸素分子がよく活性化されていると考えられる。以上の結果から、Au/OMS-2 触媒上での C-H 結合活性化機構として、負電荷を帯びた金クラスターによって活性化された酸素分子が C-H 結合解裂をサポートする機構が見出された。

[1] D. Yoshii, X. Jin, T. Yatabe, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *Chem. Commun.* 2016, 52, 14314-14317



Scheme 1.  $\alpha$ ,  $\beta$ -dehydrogenation of 1-methyl-4-piperidone on Au/OMS-2

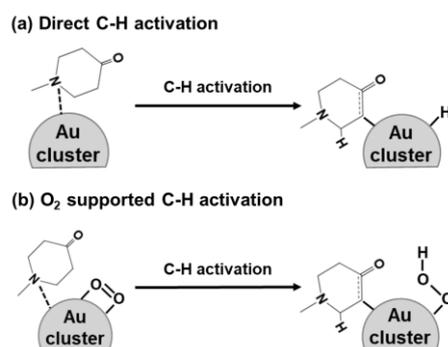


Fig.1 Reaction pathways of C-H activation on Au cluster

## 金属ドーパされた酸化セリウムを用いた 低級アルカンの C-H 結合活性化に関する理論的研究

○伊勢家 正裕<sup>1</sup>・中山 哲<sup>2,3</sup>・長谷川 淳也<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大触媒研, <sup>3</sup> JST さきがけ

iseka@eis.hokudai.ac.jp

### 1. 緒言

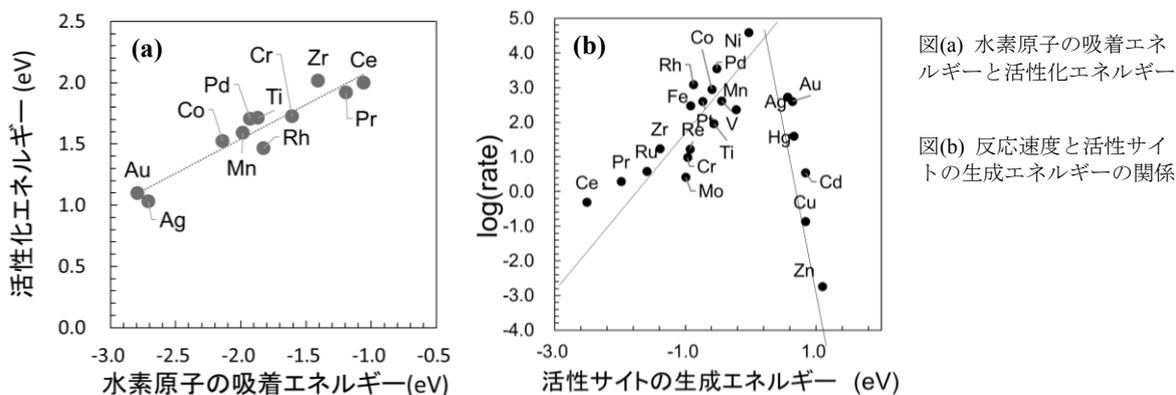
メタンや低級アルカンをより高価値な化学物質に変換するための高効率な触媒の開発は重要な課題である。酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) は特異な酸化還元能を有しており、特にパラジウムをドーパした  $\text{Pd/CeO}_2$  は低温でのメタン活性化に有効な触媒であることが知られている。本研究では第一原理計算を用いて、さまざまな金属原子をドーパした酸化セリウム触媒を検討し、活性酸素種の安定性とその水素原子引抜能の観点から、メタンや低級アルカンの C-H 結合活性化に有用な金属ドーパントの探索を試みた。

### 2. 計算手法

第一原理計算は平面波基底 DFT+U 法を用い、スラブモデルを用いた周期境界条件下で行った。安定な表面である  $\text{CeO}_2(111)$  面を対象とし、 $p(2 \times 2)$  表面に 4 層の O-Ce-O からなるスーパーセルを用いた。表面層にある Ce 原子の一つを他の金属原子 M で置換し、酸素欠陥構造やメタンの解離吸着構造、酸素原子、酸素分子の吸着構造を求めた。計算プログラムは VASP を使用した。

### 3. 結果と考察

酸化セリウム上でメタンは表面の酸素原子によって水素が引き抜かれ、生成したメチルラジカルは他の表面酸素原子と結合して解離吸着する。C-H 結合解離のための活性化エネルギーは水素原子の吸着エネルギーと線形相関があることが知られているため[1]、いくつかの金属ドーパントに対して遷移状態構造を求めた後、水素原子の吸着エネルギーとの相関式 (図 (a)) から活性化エネルギーを見積もった。反応速度を C-H 結合解離の活性化エネルギーと活性サイトの生成エネルギーによって表わすこととし、活性サイトの生成エネルギーを酸素原子の欠陥生成エネルギーから見積もると、反応速度は図(b)のような火山型プロットとなった。この図から Ni や Pd などのドーパントが有用であることが分かった。さらに、活性化エネルギーと欠陥生成エネルギーに関して、さまざまな記述子を用いて回帰分析を行うことで本反応に影響を与える因子を考察した。また、表面に吸着した酸素原子が活性サイトとなり反応が進む機構についても、同様な解析を行った。



[1] M. D. Krcha, A. D. Mayernick, M. J. Janik, *Journal of Catalysis*, 293, 103-115 (2012).

## 固体酸化物触媒を用いた二酸化炭素とメタノールからの ジメチルカーボネート合成に関する第一原理計算

○杉山 利行<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2,3</sup>, 長谷川 淳也<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大触媒研, <sup>3</sup> JST さきがけ

toshiyukisugiyama3@eis.hokudai.ac.jp

### 1. 緒言

二酸化炭素の資源化という観点から、二酸化炭素を用いた有用化学品への合成反応の開発は重要な課題である。酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 触媒や酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 触媒は、二酸化炭素とメタノールからのジメチルカーボネート (DMC) 合成に有効であることが報告されており<sup>1),2)</sup>、本研究では第一原理計算を用いて、反応機構の解明と酸化セリウム触媒の機能を解析した。

### 2. 計算

第一原理計算はスラブモデルによる周期境界条件 DFT+U 法を利用し、汎関数として PBE を用いた。安定な表面である  $\text{CeO}_2(111)$  上での反応に着目し、反応分子の吸着構造と反応に関与する分子種の安定構造、遷移状態を求め、エネルギープロファイルを作成した。また、溶媒であるメタノール分子を多数配置し、第一原理分子動力学計算 (NVT アンサンブル) によって自由エネルギープロファイルを作成した。温度は Nosé-Hoover 熱浴を用いて 360K に制御した。

### 3. 結果と考察

$\text{CeO}_2$  上での二酸化炭素には 3 種類の吸着構造が存在する。表面カーボネート種に由来する吸着構造である  $\text{CO}_2$  からは、表面酸素原子と結合をもったメチルカーボネート (MC1) を経由する経路が見出された (図 1 左)。分子吸着種である  $\text{CO}_2$  からは、表面酸素原子と共有結合をもたないメチルカーボネート (DB1) を経由する経路も求められた (図 1 右)。

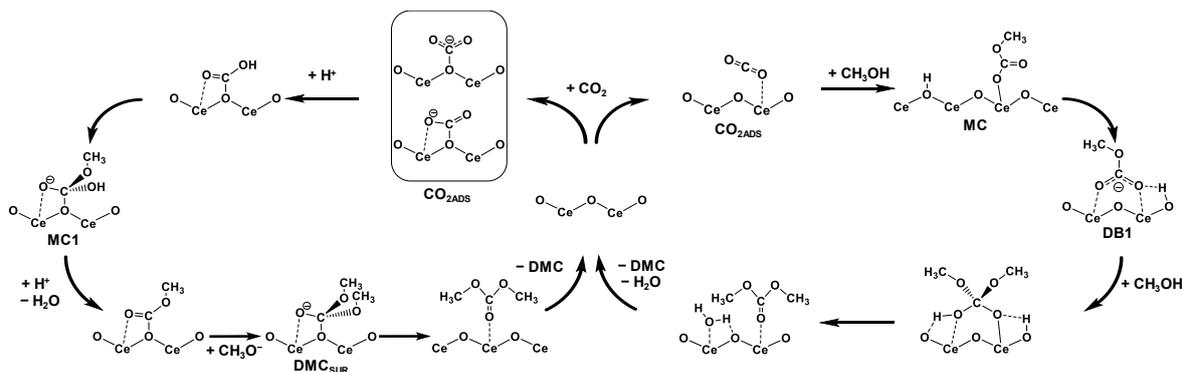


図 1 反応機構

それぞれの反応機構について、自由エネルギープロファイルに基づく解析を行った結果、律速段階の活性化障壁の比較から、表面カーボネート種を経由する経路が有利であることが明らかになった。また、表面カーボネート種を経由する反応機構において、酸素欠陥を介する中間体も見出され、この中間体が表面カーボネート種を経由する経路の優位性を生み出していると考えられる。

1) K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, *Catal. Letters*. 58 (1999) 225–229.

2) Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today*. 115 (2006) 95–101.

## 分割統治 MP2 計算における相関バッファ領域の自動決定

○藤森 俊和<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2,3,4</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,4</sup><sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JST さきがけ, <sup>4</sup>京大 ESICB

fuji-0378@eis.hokudai.ac.jp

**【序】** 生体分子を含む大規模分子の電子状態では、分散力をはじめとする弱い相互作用が本質的に重要となるケースが多々見受けられるため、電子相関を考慮した大規模系の高精度電子状態計算手法が必要となる。大規模系計算を可能とする手法としてフラグメント分割型電子状態計算が様々開発されてきたが、これらの方法にはフラグメント分割に伴う誤差が新たに生じる。最近、我々は分割統治 (DC) SCF 計算<sup>[1]</sup>において、エネルギー誤差に基づいてフラグメント分割を自動的に制御する手法を提案した<sup>[2]</sup>。本研究では、電子相関を考慮した DC-MP2 計算<sup>[3]</sup>において電子相関エネルギー誤差を見積もる手法を開発し、適切なフラグメント分割を自動決定する手法を開発した。

**【バッファ領域の自動決定法】** DC 法の各部分系では、重なりなく分割された中央領域  $S(\alpha)$  にバッファ領域を加えた局在化領域  $L(\alpha)$  の中で MO が構築される。誤差を制御するためには、バッファ領域を適切に設定することが必要である。DC-MP2 法では、この MO を用いて部分系  $\alpha$  の中央領域に対応する相関エネルギー  $\Delta E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$  を算出し、これを足し合わせることで全相関エネルギーを見積もる。本研究では、AO-Laplace MP2 法<sup>[4]</sup>と Schwarz の不等式などの類推から、次式により部分系の相関エネルギーに対するバッファ領域原子ごとの寄与  $\Delta E_B^{\alpha(2)}$  を見積もる方法を提案する。

$$\Delta E_{\text{corr}}^{\alpha(2)} \sim \sum_{B \in L(\alpha)} \sum_{\gamma \in S(\alpha)} \sum_{\delta \in B} \sum_{\mu\nu} |X_{\mu\gamma}^{\alpha} Y_{\delta\nu}^{\alpha}| A_{\gamma\delta} [2A_{\mu\nu} \max(\mathbf{A})] = \sum_{B \in L(\alpha)} \Delta E_B^{\alpha(2)}$$

ここで  $\mathbf{X}$  と  $\mathbf{Y}$  はエネルギー重み付き密度行列、 $A_{\mu\nu} = |(\mu\nu|\mu\nu)|^{1/2}$  である。DC-MP2 法のバッファサイズは、DC-SCF 計算よりも一般に小さくて済む<sup>[5]</sup>ことを利用し、上式に基づき、バッファ領域を自動決定する手法を開発した (図 1)。

**【数値検証】** 水分子 100 個の箱型モデル系に対して本手法を適用し、電子相関エネルギー誤差の閾値依存性を調べた (表 1)。 $e_{\text{thresh}}$  を厳しくすることで、1 原子当たりのエネルギー誤差を系統的に減少させることができている。しかし、 $e_{\text{thresh}}$  の指数的な変化に比べて、エネルギー誤差の変化はかなり小さい。この原因は現在調査中である。この他、高分子やポリペプチドに本手法を適用した結果も報告する。

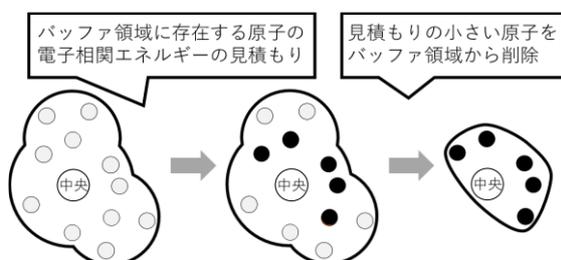


Fig. 1. Automatic determination scheme of buffer region.

| $e_{\text{thresh}} / \mu E_h$ | $E_{\text{corr}}^{(2)} / E_h$ |               |  |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------|--|
|                               | Auto.-DC / $E_h$              | Diff. / $E_h$ | (Error) / $\mu E_h \cdot \text{atom}^{-1}$ |
| 100.000                       | -13.054140                    | +0.005390     | (+17.97)                                   |
| 10.000                        | -13.056120                    | +0.003409     | (+11.36)                                   |
| 1.000                         | -13.057325                    | +0.002205     | (+7.35)                                    |
| 0.100                         | -13.057940                    | +0.001589     | (+5.30)                                    |
| 0.010                         | -13.058395                    | +0.001134     | (+3.78)                                    |
| Standard-MP2                  | -13.059529                    |               |  |

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5674.[2] M. Kobayashi, T. Fujimori, and T. Taketsugu, *J. Comput. Chem.*, in press DOI: 10.1002/jcc.25174.[3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074103.[4] M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 147; M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 250.[5] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2227.

# P5

## 近接場光と分子の相互作用：多重極ハミルトニアンと最小結合ハミルトニアンの比較

○岩佐豪<sup>1,2,3</sup>、海老澤修一<sup>2</sup>、武次徹也<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> 北大院理、<sup>2</sup> 北大院総化、<sup>3</sup> 京大 ESICB

tiwasa@sci.hokudai.ac.jp

近接場光とは物質近傍に局在した伝搬しない電磁場成分であり、物質の形状やサイズに依存した空間分布を示す。ナノメートルスケールの微小な空洞や金属短針を用いることで、局所的な光励起や回折限界を超えた空間分解能を有する局所顕微分光が可能となる [1]。電磁場の空間的な局在は急峻な強度勾配を持つことを意味し、双極子禁制励起や非線形光学応答を引き起こすことが知られている。物質近傍に局在する近接場光は、局所的な電子励起や四極子応答などの双極子禁制励起を可能とし、新たな光化学反応の場としての応用が期待されているが [2]、近接場光と分子の相互作用は通常の量子化学計算で用いられる双極子近似では記述できないため、その理解は十分とは言えない。我々は、これまで双極子近似を超えて近接場光と分子の相互作用を取り扱う枠組として、多重極ハミルトニアンを利用した方法論を開発してきた [3]。磁場を無視すると多重極ハミルトニアンでは、光と分子の相互作用は次式に示す分極  $\mathbf{P}$  と電場  $\mathbf{E}$  の内積の空間積分として表現される  $\int d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$ 。ここで分極を近似なしで利用することによって、任意の電場を考慮することが出来るが、数値計算的に煩雑な過程を含む。本研究ではより簡潔な記述が可能になる最小結合ハミルトニアンに着目して、その利用について検討したのでその結果を報告する。

最小結合ハミルトニアンではそれぞれ電磁場との相互作用を考えた場合に通常の分子の Kohn-Sham 方程式に加わる項は次式で書ける [4]。

$$-i\hbar \frac{e}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla + \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)] + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) - e\phi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで、 $\phi(\mathbf{r}, t)$  と  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  はそれぞれスカラー/ベクトルポテンシャルである。近接場光を振動双極子による放射場 (2) 式でモデル化し、直線上の Na<sub>6</sub> を励起した際の電子ダイナミクスを調べた。

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}(t - rc)}{r^3} + \frac{\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}(t - r/c)}{cr^2} \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\dot{\mathbf{p}}(t - rc)}{rc^2} \quad (2)$$

ここで  $\mathbf{p}$  は振動数 1.5 eV で  $x$  軸方向に振動する 0.1 Debye の電気双極子である。放射のパルス幅は 30 fs とした。時間依存の Kohn-Sham 方程式に (1) 式の相互作用を導入して、電子ダイナミクスを実時間・実空間差分法 [5] で計算し、 $\phi$  と  $\mathbf{A}$  の電子励起に対する寄与の大きさを見積もった。 $\phi, \mathbf{A}$  を用いた計算と  $\phi$  を無視した計算との比較から、 $\mathbf{A}$  の寄与は  $\phi$  の誘起する双極子に比べて  $10^{-6}$  倍程度弱いことがわかった。また、この数値計算の結果は、多重極ハミルトニアンを用いて同じモデルで計算した結果と一致した。結論として、少なくとも電気双極子放射場をモデル近接場とした場合の電子励起を記述する際に、紫外・可視領域ではベクトルポテンシャルの寄与は無視できることが分かった。今後は、より一般的な電場を考慮してベクトルポテンシャルが無視できるかどうかを検討するとともに、分子動力学へ向けた方法論の開発を行う。

[1] L. Novotny et al., Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press (2006); M. Ohtsu, Near-Field Nano/Atom Optics and Technology, Springer (2012). [2] M. Xiao et al., J. Matter. Chem. A 1, 5790 (2013). [3] T. Iwasa et al., Phys. Rev. A 80, 043409 (2009); T. Iwasa, et al., J. Chem. Phys. 144, 124116 (2016). [4] M. Noda et al., J. Phys. Chem. C 121, 11687 (2017). [5] M. Noda et al., J. Compute. Phys. 265, 145 (2014).

## 振動マッピング-AIMD 法による動的エネルギー分割の試み

○小西 里緒<sup>1</sup>, 高 敏<sup>2,3</sup>, 堤 拓朗<sup>1</sup>, 小野 ゆり子<sup>2</sup>, 原 澁 祐<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1,3</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> 京大 ESICB

r.konishi6270@gmail.com

【研究目的】 *Ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、原子に働く力を電子状態計算により求めながら Newton の運動方程式を数値的に解くことで、全自由度が考慮された古典軌道を得る方法である。AIMD 法は結合の解離・生成を伴う任意の化学反応過程に適用でき、モデルではなく実在分子のリアルな反応ダイナミクスを追跡することが可能であるが、各自由度へのエネルギー分配などを議論するための汎用的な解析手法が整備されているとは言えない。本研究では、AIMD 古典軌道をデカルト座標から基準座標表示に変換することにより各振動自由度へのエネルギー分割を行い、エネルギー移動を議論することのできる解析手法として振動マッピング-AIMD 法を開発する。本手法により、ポテンシャルエネルギー曲面の非調和性に由来する振動モード間エネルギー移動を追跡することができる。本手法を、励起した 1,2-ブタジエンが無輻射的に円錐交差を經由して基底状態へ戻ってきた後のダイナミクスへと適用し、二光子吸収による分光実験データ[1]を参照して議論する。

【解析手法】 AIMD 古典軌道に沿った時刻  $t$  の分子座標  $\mathbf{x}(t)$  及び速度  $\mathbf{v}(t)$  を基準振動モードにマッピングする解析手順を示す。まず、 $N$  原子分子に対し参照点となる平衡構造  $\mathbf{x}_{\text{eq}}$  で基準振動ベクトルを求める。次に、古典軌道上の分子座標  $\mathbf{x}(t)$  と平衡構造  $\mathbf{x}_{\text{eq}}$  の変位のノルムが最小になるように座標軸を回転し、速度  $\mathbf{v}(t)$  にも同じ回転行列を作用させて荷重座標表示に直し、基準振動ベクトルと内積を取ることで基準座標  $Q_i(t)$  と共役な運動量  $P_i(t)$  を求める。各振動モードのエネルギーは  $\{Q_i(t), P_i(t)\}$  が与えられれば調和近似で求めることができるが、ポテンシャルには非調和性によるずれがあることを考慮し、各振動モードの運動エネルギーの時間変化に基づきエネルギー移動を議論する。

【結果と考察】 振動マッピング-AIMD のプログラムを作成し、励起した 1,2-ブタジエンの基底状態への緩和後のダイナミクスの解析へと適用した。1,2-ブタジエンについては、以前の研究で電子励起状態 AIMD 計算を行い、基底状態との交差領域で計算を止めた座標データがあるので、これらの構造を初期構造として電子基底状態での AIMD 計算を行った。電子状態計算には、結合解離を表現できる CASPT2 を用いた。AIMD 計算ではメチル基やアレン末端に対応する  $\text{CH}_2$  が回転している様子が見られ、その動きに対応する振動モードが強く励起されていることが分かった。詳細な結果は当日発表する。

## 【参考文献】

[1] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, J. Phys. Chem. Lett., **6**, 2463 (2015).

## 4f 電子の凍結近似に基づく希土類錯体の簡便な電子状態計算法の開発

○大場 祐汰<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>北大総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>京大 ESICB

yuta-oba@eis.hokudai.ac.jp

【序】希土類錯体は、f-f 遷移に由来した色純度の高い発光を示す発光材料として様々なものに実用化されている。内殻の 4f 電子は結合の影響を受けにくいいため、f-f 遷移の発光波長は配位子にほとんど依存しない。一方、発光の輝度や量子収率は他の電子励起状態に影響され変化するため、希土類錯体の発光特性を議論するには構造とエネルギー準位の関係性を決定することが重要である。希土類錯体の電子状態は開殻性 4f 電子の存在により擬縮退系を形成するため、ポテンシャル曲面を精度良く記述するには精緻な電子状態計算が必要となるが、これを希土類錯体に適用することはコスト的に困難である。また、DFT 計算を用いるとしても高スピンの励起状態計算は容易ではない。本研究では、希土類の 4f 電子に対し凍結近似計算を導入することにより希土類錯体の基底・励起電子状態を簡便に計算する方法を新たに提案する。ここでは、凍結内殻ポテンシャル(FCP)法<sup>[1]</sup>が Elongation 法<sup>[2]</sup>と形式的に等価であることに着目し、GAMESS に実装された Elongation 法を利用した計算スキームを提案する。

【計算方法】希土類イオンに対し、FCP 法の考え方に基づき Elongation 法の計算コードを利用して 4f 電子を所望の電子状態で凍結する。Elongation 法は、低分子に対し収束させた電子波動関数から始めて次の鎖(attack monomer)を次々と加えながら高分子の電子状態を計算する手法である。計算の各段階でアタックを受ける分子は、attack monomer と相互作用する active 領域と電子状態を変化させない frozen 領域に分けられる。本研究では、中心希土類イオンの 4f 電子を含む内殻を frozen 領域、価電子を active 領域とし、配位子を attack monomer として計算することで FCP 計算を実現する(Figure 1)。

【結果・考察】Eu(tmh)<sub>3</sub>(tppo)錯体と Tb(tmh)<sub>3</sub>(tppo)錯体<sup>[3]</sup>の基底(Eu, Tb-<sup>7</sup>F)・励起(Eu, Tb-<sup>5</sup>D)状態の HF 計算を FCP 法と通常法で行い、全エネルギーと励起エネルギーを比較した(Table 1)。Tb(tmh)<sub>3</sub>(tppo)の場合、通常法では計算がそのままでは収束しなかったため、FCP 法で得られた分子軌道を初期軌道として SCF 計算を行って結果を得た。FCP 法による全エネルギーは通常法と大きく異なるが、励起エネルギーは高い精度で再現されることが確かめられた。なお、DFT 計算については、検討中である。

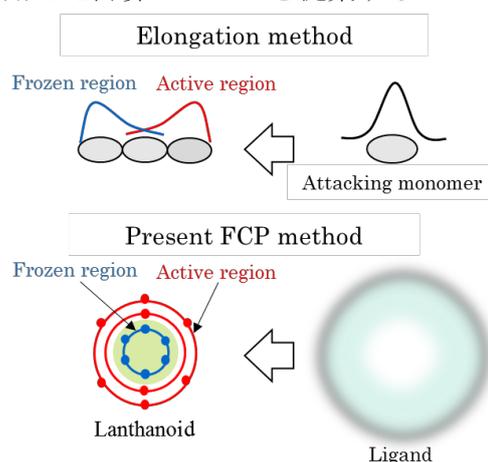


Figure 1. Elongation and FCP methods

Table 1. Energies of the <sup>7</sup>F and <sup>5</sup>D states of Eu/Tb(tmh)<sub>3</sub>(tppo) calculated by the standard and FCP methods.

|                             | Eu(tmh) <sub>3</sub> (tppo) |           |       | Tb(tmh) <sub>3</sub> (tppo) |           |       |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-------|-----------------------------|-----------|-------|
|                             | Standard                    | FCP       | diff. | Standard                    | FCP       | diff. |
| Energy( <sup>7</sup> F) /eV | -79824.35                   | -79817.54 | 6.81  | -80687.39                   | -80683.31 | 4.08  |
| Energy( <sup>5</sup> D) /eV | -79820.64                   | -79813.92 | 6.72  | -80682.12                   | -80678.08 | 4.04  |
| Excitation energy /eV       | 3.72                        | 3.62      | 0.09  | 5.27                        | 5.23      | 0.05  |

[1] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014).[2] F. L. Gu, B. Kirtman, and Y. Aoki, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp.175-198.[3] K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, T. Akama, M. Kobayashi, T. Taketsugu, H. Ito, K. Fushimi, and Y. Hasegawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4769 (2015).

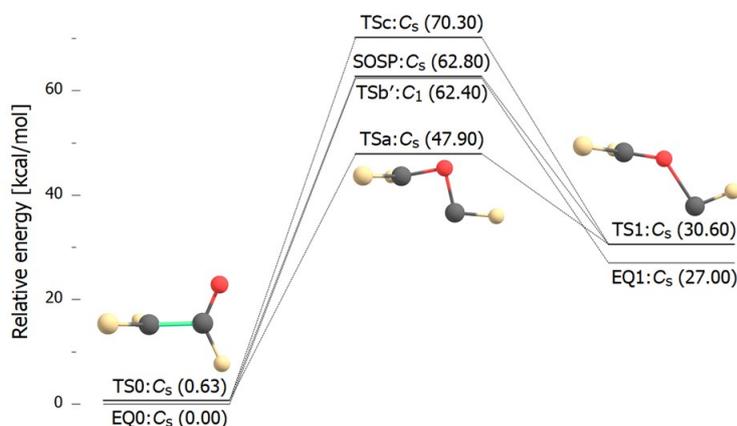
固有反応座標に基づく  $\text{CF}_2\text{CFO}^+$  解離過程の理論的研究○織田 耕平<sup>1</sup>, 堤 拓朗<sup>1</sup>, 古屋 謙治<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1,3</sup><sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>九州大基幹, <sup>3</sup>北大院理

kohei-oda@eis.hokudai.ac.jp

【序論】固有反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate: IRC) は、一組の反応物、遷移状態構造、生成物に対して一意的に決まるポテンシャルエネルギー超曲面 (PES) 上の静的な反応経路であり、化学反応素過程を理解する上で有用な概念である。また、各素過程に対する IRC を繋げることで反応機構の議論を行うことができる。しかし実際の化学反応過程は、分子系の動的側面 (ダイナミクス) の影響により、IRC に沿って進行するとは限らない。イオンビームガイドを用いたイオンと中性種との衝突反応実験は、生成物イオンを全てトラップできることなどから、実験的に化学反応の全体像を知ることのできる方法であり、IRC 計算による反応描像と矛盾なく一致することが期待される。しかし、 $\text{CF}_3^+$  と  $\text{CO}$  の衝突反応の生成物をイオンビーム実験で調べたところ、IRC 計算により得られる反応機構と矛盾する結果が得られた<sup>[1]</sup>。両分子の衝突エネルギーを増大させたときに、低い反応障壁でつながれた生成物が観測されず、エネルギー的により不利な IRC でつながれた別の生成物が観測されることが報告されている。IRC による反応描像が破綻する要因として、経路分岐を伴う IRC の不安定性や IRC の急激な曲がり指摘されている。それらの因子が関係すると考えられる  $\text{CF}_2\text{CFO}^+$  の解離過程について、IRC 計算に基づく詳細な検討を行った。

【計算手法】 $\text{CF}_2\text{CFO}^+$  の解離に繋がる  $\text{CF}_2\text{OCF}^+$  への異性化反応素過程に対して、安定構造および遷移状態構造の最適化、IRC 計算、振動解析を行った。計算はスピン非制限の密度汎関数法を用いて行い、汎関数に B3LYP、基底関数に 6-31+G(d)を用いた。

【結果】 $\text{CF}_2\text{CFO}^+$  と  $\text{CF}_2\text{OCF}^+$  の構造最適化を行ったところ、両イオンは平面安定構造 (EQ0, EQ1) を持つことが分かった。また両イオンは、化学結合の1つが90度回転した  $C_s$  対称性を持つ遷移状態構造 (TS0, TS1) を持ち、異性化は主にその構造を経由して起こることが分かった。すなわち、TS0 と TS1 を繋ぐ IRC は  $C_s$  対称性を保っており、TS0 および TS1 において対称性を崩す非全対称振動モードの方向に分岐を有する。そのような IRC は3つあり、対応する遷移状態をエネルギーの低いものから TSa, TSb, TSc とすると、TSb については二次の鞍点 (SOSP) となっていた。TSb から対称性を  $C_1$  に落とした遷移状態 TSb' を求め、IRC を計算すると、EQ0 と EQ1 が直接繋がれることが示された。

図 1.  $\text{CF}_2\text{CFO}^+$  異性化素反応のエネルギーダイアグラム

[1] 古屋謙治, 分子科学討論会 2011, 4P001.

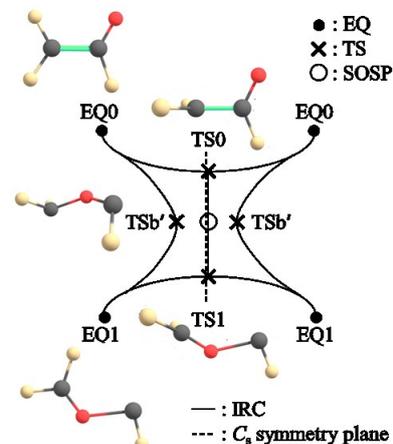


図 2. 対称性の落ちた IRC の模式図

## Pd クラスタ触媒による C-X 結合解離反応の理論的研究

○岩渕 雄太<sup>1</sup>, 高 敏<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> 京大 ESICB

yutaiwabuchi815-@eis.hokudai.ac.jp

**【緒言】** 表面に担持した金属クラスターなど不均一系触媒は、触媒が反応物と異なる相であるため、反応後の触媒の分離及び再利用が容易であるという利点をもつ。近年、均一系触媒と同等あるいはより高活性・高選択性を示す不均一系触媒の開発が注目を集めている。一方で、金属クラスターは異性体が多数存在し、触媒活性の支配因子や、反応機構の解明が困難である。当研究室では金クラスター触媒による水素解離反応について GRRM<sup>[1]</sup>を適用し、多数の構造異性体の活性を系統的に解析して必ずしも最安定な構造異性体が最も高い触媒活性を示すわけではないことを明らかにした<sup>[2]</sup>。本研究では鈴木—宮浦クロスカップリング反応の反応律速段階として知られる C-X 結合の解離反応に対する Pd クラスタの触媒活性について、AFIR 法により反応経路を網羅的に求め構造を比較することで解析した。反応経路の探索結果に基づき、それぞれの反応経路における最も遷移状態のエネルギーが低い経路の反応物の構造について構造の解析を行い、構造と反応障壁の相関関係について考察を行った。

**【計算モデルと方法】** DFT 計算に基づき、SC-AFIR 法により Pd<sub>n</sub> クラスタ ( $n=3, 7, 13$ ) の構造探索を行い、続いて MC-AFIR 法を用いて Pd クラスタによる C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X (X = H, Cl, Br, I) における C-X 結合の解離反応経路を探索した。DFT 計算の汎関数には UB3LYP, 基底関数には Lanl2dz (Pd, Br), 6-31G\*(C, H) を使用し、Gaussian09 を利用して計算を行った。分子軌道は NBO 法を用いて解析した。

**【計算結果】** Pd クラスタと C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br の相互作用によりスピン状態が変わる可能性があるため、各クラスターおよび分子の吸着状態について異なるスピン状態について構造探索を行い、より安定なスピン状態を求めた。Pd<sub>n</sub> ( $n=3,7$ ) および C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br との吸着構造の 1 重項, 3 重項状態における最安定構造を図 1 に示す。Pd クラスタ単体では 3 重項が安定であるが、分子が吸着して反応する過程では 1 重項の方が安定になることがわかった。MC-AFIR 法を用い、C-X 結合の解離経路を得た。クラスタのサイズが大きくなると反応経路数は増大する。また、C-X 結合の解離障壁に与える影響因子を明らかにした。具体的な影響因子の詳細については当日報告する。

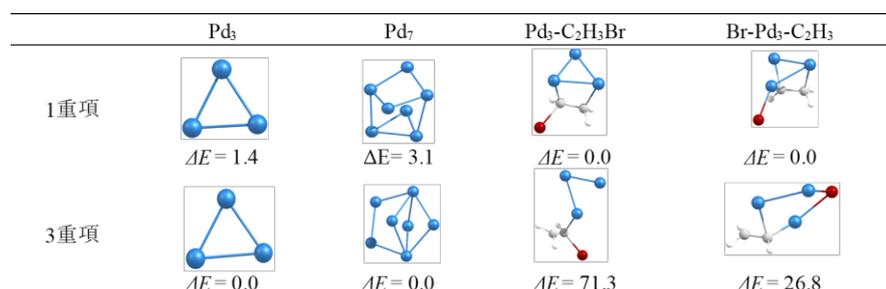


図 1. Pd クラスタと吸着構造の各スピン状態の最安定構造

**【参考文献】**

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM14 (A Developmental Version); Hokkaido University; 2016.  
 [2] M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theo. Comp.*, 2014, 10, 1623.

## 反応経路自動探索を応用した速度論的安定性の解析法：

## 長寿命ヘキサシラベンゼン誘導体の設計

○住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大院理

y.sumiya@sci.hokudai.ac.jp

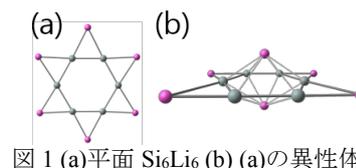
【背景】 高い速度論的安定性をもつ化合物の理論予測は重要な課題である。新規化合物の設計では、分子の熱力学的安定性に比重が置かれることが多い。しかしながら、熱力学的に安定な分子でも速度論的に安定でなければ単離できない。そのため速度論的安定性を解析する方法が求められている。そこで本研究では、反応経路の自動探索を行う人工力誘起反応(AFIR)法<sup>1</sup>と、速度解析を行う速度定数行列縮約(RCMC)法<sup>2</sup>を組み合わせこの課題に取り組んだ。

本手法をヘキサシラベンゼン(HSB)に適用し、その寿命を求めた。HSBは挑戦的な合成ターゲットとして知られ、その合成は世界中で取り込まれる課題である。HSBは椅子型配座が安定構造となることが計算から予測されている。HSBの寿命を伸ばす試みとしては、水素原子をリチウム置換した図1(a)の構造が提案されている。リチウムを用いると、Si<sub>6</sub>員環は平面型となる<sup>3</sup>。このSi<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>の速度論的安定性について興味をもたれている。そこで本研究では、Si<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>の速度論的安定性解析も行った。この計算結果から着想を得て、平面Si<sub>6</sub>員環骨格を保持してさらに長寿命な新たな誘導体も考案した。

【理論】 速度論的安定性は、最もエネルギー的に有利な崩壊経路を調べることで解析できる。数ミリ秒以上の寿命をもつ分子を解析する際には、反応経路ネットワークの速度解析が有効である。AFIR法を全構造に適用すれば、反応経路の全面探索により、崩壊経路を含む反応経路ネットワークを得ることができるが、多大な計算量が必要となる。そこでRCMC法を併用し、速度論に基づいて探索領域を大きく制限した。RCMC法では、短時間で行き来する安定構造同士を一つにまとめ、安定構造の重み付き総和として得られる超状態間の速度定数を求めることができる。ターゲットとなる分子構造の寿命は、その構造が崩壊する経路のオーバーオール速度定数の和の逆数から計算される。

【結果】 HSBに本手法を適用し、152個の平衡構造と119個の遷移状態構造を得た。電子状態計算はωB97XD/6-31G(d)法で行った。このとき寿命は1.89秒と見積もられた。このSi<sub>6</sub>環を安定化させるには、π共役部位を増やす方法が考えられる。そこで、デカシラナフタレン(Si<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)を次に計算した。すると寿命は $2.29 \times 10^{-2}$ 秒となり、新たなSi-Si結合を形成し崩壊する経路が優勢となった。このためπ共役部位を増やす方法はSi<sub>6</sub>環の速度論的安定化にあまり寄与しないと考え、別の方法を検討した。

次の戦略として、図1(a)に示す平面Si<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>の計算を行った。このとき寿命は $5.95 \times 10^{-13}$ 秒と非常に短くなり、図1(b)の構造に異性化した。この分子から同様の計算を行うと寿命は $6.50 \times 10^{-2}$ 秒となり、元の平面Si<sub>6</sub>Li<sub>6</sub>分子より寿命を伸ばすことができた。この結果は、Li原子の配位でSi<sub>6</sub>平面の速度論的安定性が向上することを示唆する。この構造から着想を得て、長寿命を有する新たな誘導体を設計した。この誘導体についてはωB97XD/6-311+G(2d,p)法による再構造最適化も行い、より精密に寿命計算を行った。各化合物の崩壊経路や、新規誘導体の構造と解析結果<sup>4</sup>は、当日報告する。

図1 (a)平面 Si<sub>6</sub>Li<sub>6</sub> (b) (a)の異性体

[1] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 2015, 119, 11641.

[2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, Chem. Rec., 2016, 16, 2232.

[3] A. D. Zdetsis, J. Chem. Phys. 2007, 127, 214306.

[4] Y. Sumiya, S. Maeda, submitted.

人工力誘起反応法による結晶の速度論的安定性の予測: Cco-C<sub>8</sub>(Z-Carbon)への適用○高木 牧人<sup>1</sup>, 住谷 陽輔<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2</sup><sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

m.takagi@sci.hokudai.ac.jp

【序論】一般的に材料として用いるためには、速度論的に安定である必要がある。速度論的に安定であることを計算によって示すためには、材料の耐用年数のスケールで起こりうる相転移反応が1つも存在しないことを示す必要がある。従来手法ではこのような議論は困難であり、材料の安定性については熱力学的安定性についての議論に留まっていた。

近年、多くの炭素の結晶構造が理論予測されている。その中でも、2011年に報告されたCco-C<sub>8</sub>(Z-carbon)<sup>[1,2]</sup>は最も有名な構造の1つである。しかし、Cco-C<sub>8</sub>の合成は未だに達成されていない。これまでの研究では実際にCco-C<sub>8</sub>が合成可能か(速度論的に安定か)はわかっていない。

一方で、当研究室で開発中の人工力誘起反応法(AFIR法)<sup>[3]</sup>は扱える時間スケールに制限はなく、どのような反応の反応経路も網羅的に探索できる。

本研究ではAFIR法を用いてCco-C<sub>8</sub>より安定な結晶構造への相転移経路の網羅探索を行い、最小エネルギー相転移経路を特定し、速度論的安定性について解析を行った。また、反応障壁の単位格子の形状・サイズに対する依存性についても議論した。

【計算方法】AFIR法では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、人工力を加えることで反応経路を得る。この操作を原子だけでなく、単位格子の並進ベクトルについても行うことで、結晶を扱うことも可能である<sup>[4]</sup>。得られた構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ相転移経路ネットワークを明らかにすることができる。速度定数行列縮約法(RCMC法)<sup>[5]</sup>を適用し、入力構造が属するファネルから脱出する最も有利な経路をRCMC法が決定論的に確定するまで探索を継続した。これにより、最も有利な経路を確定するのに必要ない経路を大幅に削減することができる<sup>[6]</sup>。反応経路の探索にはGRRMプログラム(開発者版)を用いた。電子状態計算にはDFTB+を用いた。

【結果】C<sub>8</sub>/unit-cellで記述されるCco-C<sub>8</sub>では中間体を経由してグラフェンに相転移する経路が最小エネルギー相転移経路であり(図1)、この際の最大の反応障壁は0.39 eV/atomsであった。

また、反応障壁の単位格子の形状依存性を検討するためにprimitive cellをa軸, b軸, c軸に沿って拡張したC<sub>16</sub>/unit-cellの構造での探索を行った。同様に、単位格子のサイズ依存性を検討するために、C<sub>8</sub>/unit-cell, C<sub>16</sub>/unit-cell, C<sub>32</sub>/unit-cell, C<sub>64</sub>/unit-cellでの探索を行った。詳細については当日報告する。

## 【参考文献】

[1] Z. Zhao, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 215502 (2011). [2] M. Amsler, *et al.*, *Phys. Rev., Lett.* **108**, 065501 (2012). [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.* **39**, 233 (2018). [4] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017). [5] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11641 (2015). [6] Y. Sumiya, S. Maeda, submitted.

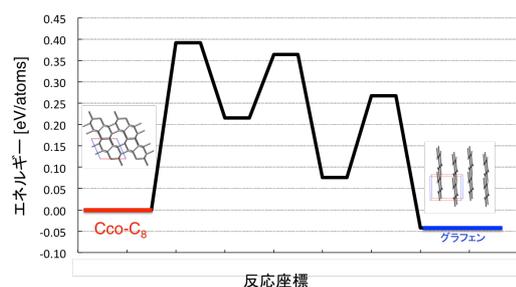


図1. Cco-C<sub>8</sub>の最小エネルギー相転移経路 (C<sub>8</sub>/unit-cell)

## Pt(111)面上の CO 酸化反応：反応経路地図とその速度論的解析

○杉山 佳奈美<sup>1</sup>, 高木 牧人<sup>1</sup>, 住谷 陽輔<sup>2</sup>, 齊田 謙一郎<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 北大院理

knmsugi-0617@eis.hokudai.ac.jp

**【序】**白金 (Pt) 表面上での化学反応は、例えば自動車の排ガス浄化で白金元素を含む三元触媒を利用して CO 酸化・CH 酸化・NH 還元反応が行われているように、社会的に重要な役割を担っている。表面反応では、吸着や脱離、表面拡散、解離、会合反応など複数の素過程が複雑に関与して進行するため、律速段階となる素反応のみに着目した解析だけでは不十分であり、反応速度論的に到達可能な反応経路すべてを考慮することが重要である。そこで本研究では Pt(111)面上の CO 酸化反応について、考えられるすべての化学構造を含む反応経路地図を作成した。さらに、速度論的解析を行い反応のボトルネックとなる素過程を自動的に抽出し、機構を議論した。すなわち、本系において、反応経路地図の自動作成と速度論に基づく粗視化によって、計算者の恣意性なく表面反応の機構を解明することができた。

**【方法】**まず単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法<sup>[1]</sup>を用いて系統的に反応経路探索を行い、反応経路地図を作成した。探索の初期構造は、Pt(111)面上に CO と O<sub>2</sub> が各 1 分子ずつ吸着した構造とした。表面はスラブモデルで記述し、全ての Pt 原子は固定した。電子状態計算には擬ポテンシャル法である SIESTA を利用し、PBE/DZP レベルで DFT 計算を行った。次に、得られた反応経路地図に対して速度定数行列縮約 (RCMC) 法<sup>[2]</sup>による解析を行った。RCMC 法では、短時間で行き来できる (障壁の低い) 安定構造を 1 つの超状態に縮約する。各超状態間の反応速度定数を求めることで、指定した反応時間・温度の下で到達し得る構造と反応経路を抽出することができる。

**【結果】**探索により 134 の安定構造と 577 の反応経路が得られた。安定構造は 6 種類の吸着状態に分類できる。この結果から反応経路地図を作成すると右図のようになる。図中の○や□などの図形は安定構造、それをつなぐ線は反応経路に対応している。この反応経路地図に対して RCMC 法を反応時間  $t = 0.1$  s、温度  $T = 300$  K で適用すると、[CO+O<sub>2</sub>] と [CO+O+O] および [CO<sub>2</sub>+O/CO<sub>2</sub>(ads)+O/CO<sub>3</sub>/OC-OO] の 3 つの超状態に縮約された。さらに反応時間を  $t = 1.0$  s まで伸ばすと、[CO+O<sub>2</sub>/CO+O+O] と [CO<sub>2</sub>+O/CO<sub>2</sub>(ads)+O/OC-OO/CO<sub>3</sub>] の 2 つの超状態に縮約された。つまり、反応のボトルネックは Pt(111)表面に吸着した CO 分子と O 原子が会い CO<sub>2</sub> が生成する素過程であるという先行研究

(実験および理論) の結論を、恣意的な予想を一切用いずに導き出すことに成功した。

[1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).

[2] Y. Sumiya, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Comput. Chem.*, **38**, 101 (2017).

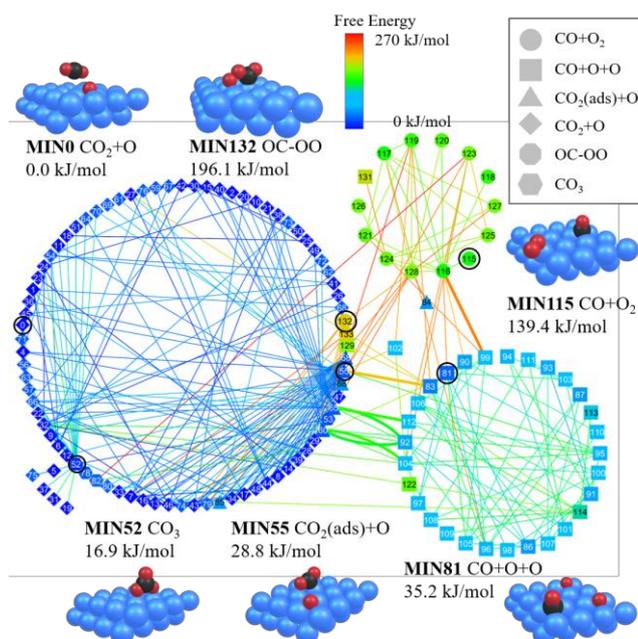


図. Pt(111)面上の CO 酸化反応の反応経路地図

## ファネル間の構造遷移に対する Brønsted-Evans-Polanyi 関係：

## 遷移金属六量体による結合活性化反応での検証

○市野 智也<sup>1</sup>, 高木 牧人<sup>2</sup>, 前田 理<sup>1</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 北大院総化

tichino@eis.hokudai.ac.jp

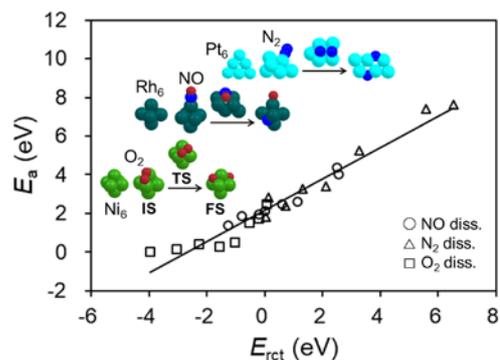
【序論】 Brønsted-Evans-Polanyi (BEP)関係は、類似性のある反応系列に対して、活性化エネルギー $E_a$ と反応エネルギー変化 $E_{\text{rct}}$ の間に直線関係 ( $E_a = aE_{\text{rct}} + b$ )が成り立つ経験則として知られている。データセットから良い直線関係式が得られると、遷移状態 TS を求めることなく反応障壁を定性的に見積もることができる。近年、密度汎関数 (DFT)計算による固体表面触媒のスクリーニングで注目されている [1]。BEP 関係は、2つの井戸型ポテンシャル間の構造遷移に対して成り立つと考えられている。一方で、エネルギー地形のファネル様ポテンシャル上の構造遷移の描像はタンパク質フォールディングだけでなく、金属ナノ微粒子やサブナノクラスターの構造生成の解釈にも利用されている [2,3]。小さな金属クラスターによる触媒反応では、反応過程に沿ってクラスターの形が大きく変動することが理論計算で報告されている [4,5]。本研究では、遷移金属六量体  $M_6$  ( $M = \text{Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au}$ )による二原子分子 ( $\text{NO, N}_2, \text{O}_2$ )活性化反応を DFT 計算で解析し、ファネル間の構造遷移でも BEP 関係が成り立つかを調べた。

【計算方法】 各々の  $M$  に対して、分子吸着 **IS**・解離吸着 **FS** 状態を単一成分人工力誘起反応 (SC-AFIR)法で系統的に探索し、最安定構造を決定した。得られた解離吸着状態構造の全てに多成分 AFIR 法を適用し、結合解離・生成の最小エネルギー経路を決定した。全ての DFT 計算は TURBOMOLE 7.0 プログラムに搭載された RI-PBE/def2-SV(P)レベルで実行した。AFIR 法による計算には GRRM プログラムを使用した [6]。

【結果】 3種類の二原子分子の結合解離に対するデータ点を図1にプロットした。縦軸 ( $E_a = E_{\text{tot}}[\text{TS}] - E_{\text{tot}}[\text{IS}]$ )と横軸 ( $E_{\text{rct}} = E_{\text{tot}}[\text{FS}] - E_{\text{tot}}[\text{IS}]$ )のエネルギー差を各状態の最安定構造の全エネルギー $E_{\text{tot}}$ から算出した。図1を見ると、各結合解離反応のデータ点だけでなく、全てのデータ点においても同一直線上に分布していることから、反応物に依存しない BEP 関係が得られたと言える。この普遍的な BEP 線は  $E_a = 0.81E_{\text{rct}} + 2.18$  を示し、平均絶対誤差は 0.36 eV であった。この結果は表面反応の DFT 結果に類似している [7,8]。

反応に伴うクラスターの構造遷移を図に挿入した。Ni<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> では、八面体型構造が終始保たれており、Rh<sub>6</sub>-NO では、TS 構造のみ異なり、Pt<sub>6</sub>-N<sub>2</sub> では、M<sub>6</sub> 構造が終始異なっている。検討した系列において、IS→TS→FS 間に複数の中間体が存在すると考えられる。大きな構造変動を伴う多段階過程でも定性的に直線関係は成り立っている (図 1)。発表当日には、構造変化の詳細データを示すだけでなく、表面反応の DFT 計算で広く利用されているスクリーニング関係との比較も行い、ファネル間の構造遷移でも BEP 関係が成立することを報告する。

【引用文献】 [1] J. K. Nørskov et al., *Nature Chem.* **2009**, *1*, 37–46. [2] F. Baletto et al., *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371–423. [3] R. S. Berry et al., *Phys. Rep.* **2013**, *527*, 205–250. [4] S. M. Lang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8939–8951. [5] M. Gao et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1623–1630. [6] S. Maeda et al., *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 233–250. [7] S. Wang et al., *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 370–373. [8] H. Falsig et al., *Top. Catal.* **2014**, *57*, 80–88.

図 1.  $E_a$  vs  $E_{\text{rct}}$  プロット.

## 多構造マイクロ反復法を用いた乳酸脱水素酵素の反応経路解析

○鈴木 机倫<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1,2</sup>, 諸熊 奎治<sup>3</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>京大福井センター

ki\_suzuki@eis.hokudai.ac.jp

【序論】乳酸脱水素酵素(LDH)は、多くの生物に存在し乳酸とピルビン酸の相互変換を触媒することが知られている。X線構造解析からLDHは4つのモノマー鎖が複合した構造を有しており、2つのモノマーの周囲は開構造を、残りの2つのモノマーは閉構造を持つ<sup>[1]</sup>。LDHの反応機構は実験および理論の両面から研究が行われている<sup>[1-3]</sup>。実験から図1に示すように、(1)開構造で基質-酵素結合形成、(2)開構造から閉構造へ周囲構造遷移、(3)閉構造の下で乳酸からピルビン酸へ酵素反応進行、(4)閉構造から開構造へ構造遷移、(5)開構造で生成物放出、の大きな周囲構造変化を含む計5つの過程で反応が進行すると提案されている<sup>[2]</sup>。一方、QM/MM-MDを用いた反応経路解析から、周囲の大規模な構造遷移を伴わず開構造(States 1-4)のみで反応が進行しやすいことが報告されている<sup>[3]</sup>。しかしながら、反応経路に沿って周囲構造が大きく変化する可能性がある場合は注意が必要である。不十分な周囲構造のサンプリングによる反応経路解析は、反応障壁の過大評価や重要な反応経路を見落とす可能性がある。

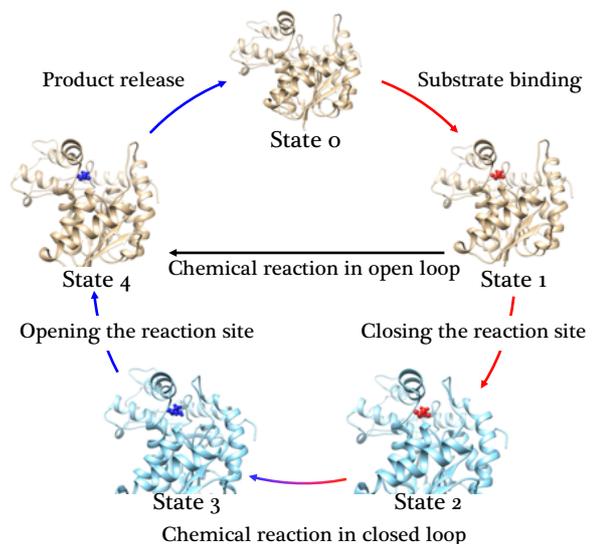
最近、我々は大規模分子系における低コストで簡便に反応経路解析が可能な多構造マイクロ反復(MSM)法を提案した<sup>[4]</sup>。MSM法は、反応経路計算中にMDサンプリングを用いずに複数の周囲構造を考慮することにより大規模な周囲構造遷移の記述が可能である。本研究では、MSM法を用いてLDH酵素反応中の開構造と閉構造の役割について解析した。

【理論】MSM法は、一つのQM構造に対して複数の周囲構造を考慮する。MSM法におけるエネルギー表式を以下に示す。

$$E = E^{\text{model-high}} - E^{\text{model-low}} + \sum_{i=1}^N E_i^{\text{real-low}} \frac{\exp[-\beta E_i^{\text{real-low}}]}{\sum_{j=1}^N \exp[-\beta E_j^{\text{real-low}}]}$$

ここで、 $N$ は考慮する周囲構造数を示し予め与えられているものとする。この手法では、 $N$ 個の周囲構造に対して式第3項に示す重み付けを行い、最後に式全体を計算する。これにより、QM計算を増加することなく複数の周囲構造を考慮した最適化が可能となる。

【結果】本研究では、レプリカ交換MDによって得られた開構造と閉構造それぞれ6個( $N=12$ )を初期周囲構造として用いた。反応経路解析から、基質と生成物は、開構造で安定化される一方で、乳酸からピルビン酸への変換は閉構造で進行することがわかった。この結果から、大規模な周囲構造変化が、反応を一方方向へと促進することがわかった。詳細は当日示す。

図1. LDH 酵素反応機構模式図<sup>[2]</sup>

[1] K. Świderek, A. Panczakiewicz, A. Bujacz, G. Bujacz, and P. Paneth, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 12782-12789. [2] P. Kędziński, K. Moreton, A. R. Clarke, and J. J. Holdbrook, *Bochemistry*, **2001**, *40*, 7247-7252. [3] K. Świderek, I. Tuñón, S. Martí, and V. Moliner, *ACS. Catal*, **2015**, *5*, 1172-1185. [4] K. Suzuki, K. Morokuma, and S. Maeda, *J. Comp. Chem*, **2017**, *38*, 2213-2221.

内部転換経路の系統的探索に基づくクマリン誘導体の

蛍光量子収率溶媒依存性及び置換基依存性の解析

○柴田 洋平<sup>1</sup>, 原渕 祐<sup>2,3</sup>, 綱 和宏<sup>1</sup>, 市野 智也<sup>2</sup>, 前田 理<sup>2</sup>

<sup>1</sup>富士フイルム株式会社, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JST さきがけ

yohei.shibata@fujifilm.com

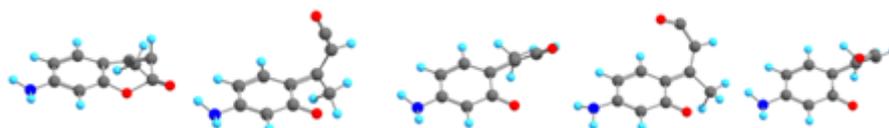
**【序】**クマリン誘導体は蛍光物質として注目されており、その置換基依存性や溶媒依存性に対し、実験および理論から様々な研究が行われている。クマリン 120 (CMR120)とクマリン 151 (CMR151)は蛍光分子であり、その蛍光量子収率が溶媒に大きく依存することが実験的に報告された[1,2]。この溶媒依存性は、2つの異なるタイプの励起状態の安定構造、すなわち、アミノ基がピラミッド型をとる局所励起型(*locally excited state: LE*)とアミノ基が平面型を取る分子内電荷移動型(*intramolecular charge transfer state: ICT*)が各種溶媒効果によって安定化・不安定化することにより引き起こされると考えられている。また、クマリン骨格に対する蛍光量子収率置換基依存性も実験的に調べられており、これらの発光機構の理論的な説明が求められている。

蛍光過程のように比較的長寿命の現象を議論するためには、無輻射失活経路の網羅探索に基づく議論が有効である。最新の GRRM プログラムには、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法[3]とポテンシャル交差構造最適化手法である勾配射影 (GP) 法を組み合わせた CI 構造自動探索が実装されている[4]。この手法を *spin flip*-時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) とともに用いることで、CI 構造の網羅探索が可能である。

本研究では蛍光量子収率の溶媒依存性の理論解明を目指し、CI 構造に至る励起状態反応経路を系統的に調べ、CMR120 と CMR151 における蛍光量子収率溶媒依存性およびクマリンにおける蛍光量子収率置換基依存性を議論する。

**【計算手法】**気相中の CMR120 と CMR151 に対し、GP/SC-AFIR を用い CI 構造の網羅探索を行った。続いて、*polarizable continuum model (PCM)*により溶媒効果を考慮した計算を行い、CI 構造と CI に至る遷移状態を求めた。溶媒としては、実験値が報告されているヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、アセトン、DMSO、エチルアセテート、アセトニトリル、エタノールの9種類を用いた。また、それぞれの溶媒中で  $S_{\text{MIN}}$  を最適化し、振動子強度を計算した。計算プログラムには GAMESS、Gaussian09 を用い、構造探索計算には開発者版 GRRM プログラムを用いた。

**【結果】**計算結果から、フランク-コンドン領域と最も低い障壁でつながる CI 構造は溶媒によって異なることが示された。また、各溶媒中における最も有利な CI は、気相中における安定な3種類の CI 構造のいずれかに対応することを明らかにした。発表では、CMR120 と CMR151 の蛍光量子収率溶媒依存性の機構に加え、置換基導入による蛍光量子収率の変化の機構についても議論する。



図： CMR120 における低エネルギーCI 構造

**【参考文献】** [1] Nad, S.; Pal, H. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1097-1106 (2001). [2] Nad, S.; Pal, H. *J. Chem. Phys.* **119** 443 (2003). [3] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Taketsugu, T.; Morokuma, K.. *Chem. Rec.* **16** 2232-2248 (2016). [4] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Saita, K.; Ichino, T.; Sumiya, Y.; Sugiyama, K.; Ono, Y.. *J. Comput. Chem.* **39** 233-251 (2018).

## グローバル相転移反応経路地図を利用した非晶質固体生成モデルによる 非晶質炭素の構造・物性の予測

○長谷川 太祐<sup>1</sup>、高木 牧人<sup>2</sup>、住谷 陽輔<sup>3</sup>、前田 理<sup>3</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構、<sup>2</sup>北大院総化、<sup>3</sup>北大院理

Hasegawa.Taisuke@nims.go.jp

**【序】** 非晶質炭素は炭素の同素体であり、ダイヤモンドとグラファイトの中間に位置する物質である。非晶質炭素はその構造と炭素の結合状態を変化させることにより、高硬度や耐熱性、低摩擦係数などの多様な特性を持たせることができ、また耐薬品性、耐腐食性等の有用な特性を持つため工業的に非常に重要である。

従来、非晶質炭素の構造と物性の予測や探索は主に分子動力学 (MD) 法によるアニーリング法で行われてきた。しかし、MD 法による予測結果は計算条件であるアニーリング速度に強く依存し、生成された非晶質構造の速度論的な安定性の検証は困難である。

我々は、非晶質固体の構造と物性が局所的な結晶構造の重み付きの重ね合わせで記述されるという仮定の下で、非晶質固体の構造・物性を、局所結晶構造のグローバル相転移反応経路地図を用いた生成機構モデルから予測する手法を提案する。GRRM/SC-AFIR 法[1]で生成される炭素の局所結晶構造のグローバル相転移反応経路地図を用いることで、これまでは不可能であった速度論的な安定性を考慮した非晶質炭素の物性の予測を行った。

**【方法】** 巨視的な非晶質固体  $X$  の物性  $F(X)$  を、局所結晶構造  $x_i$  の物性  $F(x_i)$  の重み付き重ね合わせで表現する。ここで、非晶質固体の内部の各局所部分は、局所的に生成された高エネルギー構造から緩和して別の低エネルギー安定構造となって生成されたと考える。この生成機構に基づくと、非晶質固体中の局所結晶構造  $x_i$  に対する重みは、エネルギー  $E$  の局所結晶構造  $x_i$  が生成される確率  $w_i^{\text{gen}}(E)$  と、その構造  $x_i$  が構造緩和時間  $\tau$  後に局所結晶構造  $x_j$  へ遷移する確率  $w_{ij}^{\text{relax}}(\tau)$  の積として決定される。これより、巨視的な物性は

$$F(X) = \sum_i w_i^{\text{gen}}(E) \sum_j w_{ij}^{\text{relax}}(\tau) F(x_j)$$

と表現される。ここで、遷移確率  $w_{ij}(\tau)$  はグローバル相転移反応経路地図に対する状態遷移の速度式を解くことで決定される。また長時間の構造緩和の計算を行うため、速度式の計算には速度定数行列縮約法[2]を使用した。

**【結果】** 非晶質炭素の局所結晶構造のグローバル相転移反応経路地図は炭素 16 個のユニットセルに対し SC-AFIR 法を用いて DFTB+ プログラムで生成した。本研究で提案したモデルのパラメータである、初期構造の平均エネルギーと緩和時間のスケールを変化させた場合に予測される、非晶質炭素の密度変化と  $sp^3/sp^2$  結合比変化について実験結果との比較を行った。詳細についてはポスター発表当日に報告を行う予定である。

### 参考文献

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014)  
[2] Y. Sumiya, T. Taketsugu and S. Maeda, *J. Comput. Chem.* **38**, 101 (2017)

## 化学反応経路探索法を用いたフェノール樹脂形成初期過程の研究

○岸本 直樹<sup>1</sup>, 和泉 廣樹<sup>2</sup>, 坂本 純平<sup>3</sup>, 李 晶<sup>3</sup>, 大矢 豊大<sup>3</sup>, 岡部 朋永<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東北大院理, <sup>2</sup> 東北大理, <sup>3</sup> 東北大院工

kishimoto@m.tohoku.ac.jp

【序】熱硬化性樹脂の1つにフェノール樹脂がある。この樹脂は、フェノール (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) とホルムアルデヒド (HCHO) の付加縮合反応及びそれに続く硬化・脱水反応を経て形成するが、酸性条件下と塩基性条件下では初期生成物が異なり、それぞれ、直鎖状で固体のノボラックと、ネットワーク状で液体のレゾールと呼ばれている (図1)。本研究では、フェノールの付加反応と脱水縮合反応に対して量子化学計算による反応経路自動探索を行い、生成熱や活性化エネルギーの計算値からフェノール樹脂形成初期過程を説明することを目指した。

【計算方法】フェノールの *o*-位または *p*-位にホルムアルデヒドが付加する反応経路を対象とした。各反応経路の反応物と生成物の構造を最適化した後、反応物と生成物の間の反応経路を探索し、中間体や遷移状態の構造およびそのエネルギーを量子化学計算で求めた。この手順を酸性反応および塩基性反応の2通りで行った。計算レベルに HF/3-21G を選択し、溶媒効果を連続誘電体モデル

(PCM) で取り入れた。反応経路自動探索には GRRM11 プログラムを使用した。

【結果・考察】酸性条件下で、*o*-付加は *p*-付加の約 1/2 の活性化エネルギーで反応が進むことが分かった。*o*-付加体ともう1つのフェノール分子の、*o*-位もしくは *p*-位での脱水縮合 (*o*-,*o*-縮合もしくは *o*-,*p*-縮合) では、活性化エネルギーに殆

ど差がなかったが、*o*-,*o*-縮合の方が 10 kcal/mol 以上大きな生成熱が得られたため、低めの温度では優先的に *o*-,*o*-縮合が起きる。したがって、直鎖状に広がるノボラックの形成が説明できた。図1には *o*-付加と *o*-,*o*-縮合のみを示した。

一方、塩基性条件下の *o*-付加、*p*-付加の活性化エネルギーの差は殆どなく (約 5 kcal/mol)、付加反応に続く縮合反応で、*o*-,*o*-縮合と *p*-,*o*-縮合の活性化エネルギーの差も小さかった (約 5 kcal/mol)。さらに、*p*-付加体の *o*-位へのホルムアルデヒド付加 (*p*-,*o*-付加) は *p*-,*o*-縮合に対して、活性化エネルギーは 3.4 (= 55.3 - 51.9) kcal/mol 大きかったものの、得られる生成熱は 11.1 (= 17.9 - 6.8) kcal/mol 大きかったため、高温では縮合反応よりも付加反応が優先的に起きる。*p*-,*o*-付加体の2つのメチロール基 (-CH<sub>2</sub>OH) の両方でフェノール分子が縮合できるため、2次元あるいは3次的に広がるレゾールを形成する理由を説明することができた。図1には、*p*-付加反応の後、2個目のホルムアルデヒドが *o*-付加する反応経路と *o*-縮合する反応経路を示した。以上より、酸と塩基による反応条件の違いについて考慮したフェノール樹脂形成初期過程を、量子化学計算で説明することができた。さらに、材料設計のための MD 計算を用いて、フェノール樹脂の架橋構造が形成される過程のシミュレーションも行っている。

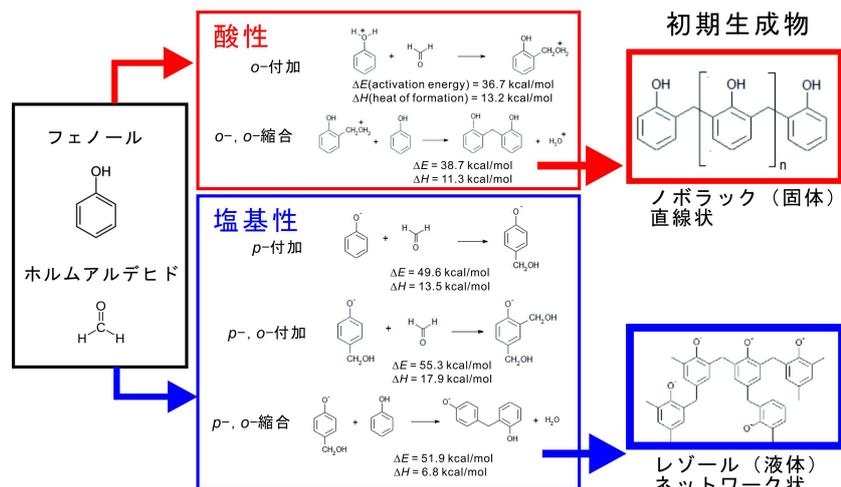


図1. GRRM で計算したフェノールとホルムアルデヒドの付加縮合反応の活性化エネルギーと生成熱

## ヒドロキシルラジカル発生の励起状態ダイナミクスと DNA 鎖切断のシミュレーション

○岡田 朝彦, 及川 啓太, 花崎 浩太, 菅野 学, 河野 裕彦

東北大院理

tomohiko.okada.t3@dc.tohoku.ac.jp

【序】 生体内で重要な遺伝情報を担う DNA は、光や放射線に晒されると損傷を受けることが知られている。DNA の損傷は主に溶媒などから発生した熱や電子、OH ラジカルなどの活性酸素種によって引き起こされ、損傷の種類には塩基の脱離や酸化、二量体化、DNA の切断などがある。中でも二本の鎖が相補的な位置で切れる二本鎖切断は修復が困難な損傷として知られている。高強度フェムト秒短波長赤外パルス在水溶液中 DNA に照射した実験[1]では、発生した熱や OH ラジカルによって一本鎖切断が引き起こされていることが報告された。波長 1.35  $\mu\text{m}$  の光では二本鎖切断は起こらなかったが、高い運動エネルギーをもつ OH ラジカルを発生させることができる波長 2.2  $\mu\text{m}$  のパルスを照射すると二本鎖切断が確認されている。これは、高エネルギーの OH ラジカルが二本鎖切断を引き起こすことを示唆している。

本研究では OH ラジカルが誘起する DNA 鎖切断の機構を解明することを目的とする。まず、水から生成する OH ラジカルの運動エネルギーを見積もり、次に真空中一本鎖 DNA および溶媒中二本鎖 DNA に対し OH ラジカルを接近させる反応動力学シミュレーションを行った。見出された鎖切断過程をエネルギーの観点から解析し、OH ラジカルの運動エネルギーと DNA 損傷の関連性を調べた。

【計算法とモデル】 モデル DNA の電子状態計算には、密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[2]を用いた。真空中一本鎖 DNA のモデルとして  $d(\text{TTTT})$  (図 1)、溶媒中二本鎖 DNA のモデルとして  $[d(\text{TTTT})]_2$  を使い、これらに様々なエネルギーの OH ラジカルを照射するシミュレーションを行った。

【結果】 非断熱遷移を取り込んだ励起状態動力学シミュレーションから、OH ラジカルは最終的に平均で 1.2 eV 程度の運動エネルギーをもち得ることを見出した。真空中一本鎖 DNA に OH ラジカル 1 個を接近させる古典トラジェクトリ計算を行ったところ、最も多かったのは 5'C (図 2) に結合した H が OH ラジカルに引き抜かれ、直後に P-O 結合が解離する連続的反応であった。水存在下の二本鎖 DNA では、OH ラジカルが水分子の水素を引き抜いて数回 OH ラジカルが移り変わったのち、鎖切断が起きることがわかった。また、入射エネルギーが高くなるにつれて OH ラジカルの実効的な移動範囲が大きくなり、容易に DNA へ接近できる。したがって、多数の高エネルギー OH ラジカルが発生すると、鎖切断の数も増える。これは高エネルギーの OH ラジカルを発生させる 2.2  $\mu\text{m}$  の光が二本鎖切断を引き起こしている文献 1 の実験結果の解釈を支持するものである。

### 参考文献

- [1] A. K. Dharmadhikari et al., Phys. Rev. Lett. 112, 138105 (2014).  
[2] M. Elstner et al., Phys. Rev. B 58, 7260 (1998).

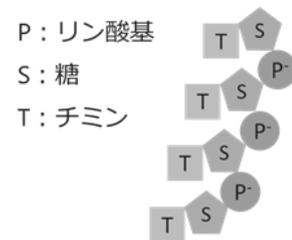


図 1: 真空中一本鎖 DNA のモデル

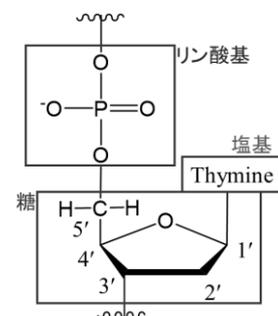


図 2: ヌクレオチドの構成

## XFEL 誘起クーロン爆発の動力学モデルの開発と ヨウ素含有分子および C<sub>60</sub> フラーレンへの応用

○落合宏平<sup>1</sup>, 中村公亮<sup>1</sup>, 山崎馨<sup>2</sup>, 菅野学<sup>1</sup>, 高梨司<sup>3</sup>, 福澤宏宣<sup>3</sup>,  
遠野健介<sup>4</sup>, 永谷清信<sup>5</sup>, 上田潔<sup>3</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北金研, <sup>3</sup>東北大多元研, <sup>4</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>5</sup>京大院理

kohei.ochiai.p5@dc.tohoku.ac.jp

**【序】** 現在、X線自由電子レーザー(XFEL)が引き起こす超高速ダイナミクスは大きな注目を集めており、その一例として分子の XFEL 誘起クーロン爆発がある。高強度 X 線に曝された分子は内殻電子脱離とそれに続く連続的なオージェ緩和を経て瞬時に多価イオン化し、正電荷間の反発によりクーロン爆発が誘起される。その機構の理解は、生体分子の放射線損傷機構の解明や、解離イオンの運動量が爆発直前の分子構造を反映することを応用した時間分解分子イメージング法の確立に寄与すると考えられる。本研究では、XFEL 誘起クーロン爆発を再現する理論計算法の構築を目的とし、様々な現象・条件を取り込んだ XFEL 誘起クーロン爆発動力学モデルを考案した。このモデルを 5-ヨードウラシル(5-IU)などのヨウ素含有分子や C<sub>60</sub> フラーレンなどに適用し、その有用性を検証した。

**【計算手法】** 電子状態計算には、密度汎関数法に基づく半経験的な計算法であり、原子間の電荷揺らぎを考慮した SCC-DFTB 法[1]を用いた。時刻  $t$  での分子の電荷  $Q(t)$  は、XFEL 照射から段階的に上昇していくと考え、最終電荷を  $Z$ 、多価イオン生成に要する時定数を  $\tau$  とし、 $Q(t) = Z(1 - e^{-t/\tau})$  で表すとした[2]。また、電荷上昇に伴う電子励起状態を以下の手法で再現した。まず、電子励起状態の影響を考慮した分子の電荷分布が電子温度  $T_e$  に従うものとした。さらに電子励起状態の緩和により発生する余剰エネルギーを、結合軸反跳モデル[3]に基づいて各原子  $i$  の運動量  $p_i$  に  $\Delta p_i$  として加えるようにした。

**【結果・考察】** 5-IU のクーロン爆発で放出される水素イオンとヨウ素イオンの角度相関を Fig. 1 に示す。そのピーク位置は実験結果をほぼ正確に再現しており、5-IU の構造を反映するものであった。運動エネルギー分布も実験をよく再現できた。本モデルをジヨードメタンなどの小分子に適用する際には、実験から得られた各イオンの平均電荷を再現した古典クーロンモデルを用いて補正することで精度が大きく向上した。本モデルによりクーロン爆発の機構(時間スケールやエネルギー移動など)について詳細な議論が可能になった。

このモデルに解離フラグメントの電荷をより正確に評価できる改良を施し、C<sub>60</sub> フラーレンにも適用した。実験結果[4]との比較により、その妥当性を確認した。詳細は当日発表する。

### 【参考文献】

- [1] M. Elstner *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998)
- [2] K. Nagaya *et al.*, Faraday Discuss. **194**, 537 (2016)
- [3] T. Takahashi *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 19707 (2017)
- [4] S. Tomita *et al.*, Phys. Rev. A **65**, 053201 (2002)

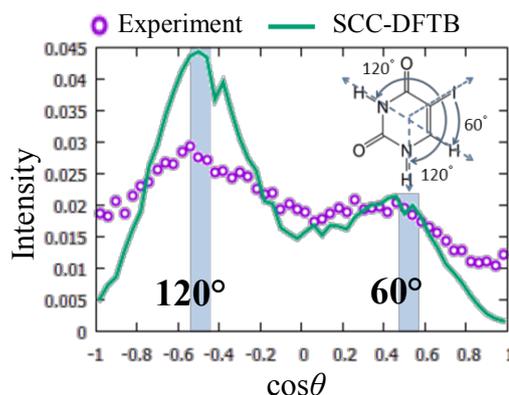


Fig. 1. 5-IU の解離水素イオンのヨウ素イオンに対する角度  $\theta$  の分布。 $\theta$  の定義は以下の通り。

$$\cos \theta = \Delta p_I \cdot \Delta p_H / |\Delta p_I| |\Delta p_H|$$

## 非対称コマ分子の整列制御の最適化シミュレーション：アラニンへの応用

○荒川 侑太, 吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

yuta.arakawa.t8@dc.tohoku.ac.jp

【序】分子を特定の空間固定系に整列できれば、分子座標系での観測や操作が可能となる。分子の整列制御には制御された強電場が必要であり、高強度のレーザーパルスが使われる。特にパルス整形技術が進んでいる、非共鳴の赤外レーザーパルスがしばしば用いられる。直線分子に関しては、整列制御はよく研究されており、分子軌道イメージングなどへの応用実験も報告されている[1]。しかし、分子の多くは非対称コマであり、対称性の低さからこれらを分子整列させる最適な機構は明らかにされていない。

本研究では生体分子であるアラニン（L 体）を例に、我々が開発した非共鳴の最適化シミュレーション法[2]を用いて、高い整列度合いを達成するためのレーザーパルスを数値設計する。3次元整列制御に向け、まず、直線偏光レーザーパルスによる1次元整列制御を考える。

【理論】剛体でモデル化したアラニンに、直線偏光した非共鳴レーザーパルスを照射する。図1に示した慣性主軸  $a$ ,  $b$ ,  $c$  のまわりの回転定数を  $A > B > C$  とする。また、各軸とレーザーパルスの偏光方向を  $\theta_j (j=a,b,c)$  とし、整列度合いを  $\cos^2 \theta_j$  の期待値で評価する。最適化シミュレーションでは、目的時刻における整列度合いを最大にするパルスを変分法に基づき数値設計する。得られる最適パルスの波形から制御機構を解析する。なお、量子化学計算 RHF/6-311G\*\* で構造を最適化し、CCSD(T)/cc-pVDZ で分極率を求めた。分極率主軸系は慣性主軸系と向きが異なる。

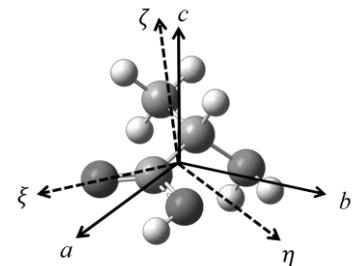


図1：L-アラニンの慣性主軸( $abc$ )と分極率主軸( $\xi\eta\zeta$ )

【結果】回転の周期を  $T_{\text{rot}} = 1/2(B + C) = 91.3$  ps とし、目的時刻を  $t_f = 4T_{\text{rot}}$  とした。系の回転温度は 0 K とした。目的の整列の軸を  $c$  軸に選んだ場合、シミュレーションの結果を図2に示す。最適パルス(a)は目的時刻において整列度合い(b)を 0.89 まで高めている。(c)より、最適パルスは回転エネルギーの期待値を単調に増加させる。フルエンスが同じ単パルスで計算したところ、整列度合いは 0.58 までしか増加しなかった。このことから、パルス列は制御に非常に有効であることが分かる。

分極率の非対角成分 ( $\alpha_{ab}$  など) を 0 とおいてシミュレーションすると、整列度合いはわずかに上昇した。これは、分極率主軸と慣性主軸のずれが制御を難しくすることを示唆している。

一方、目的の整列の軸を  $a$  軸や  $b$  軸に選んだ場合、整列度合いはそれぞれ 0.78, 0.83 となった。どちらの場合も  $c$  軸ほどの整列度合いは得られなかった。これは、分極率の  $a$  軸と  $b$  軸への射影成分  $\alpha_{aa}$  と  $\alpha_{bb}$  の大きさが近いため、両軸を区別するのが難しいためと解釈している。

[1] J. Itatani et al., *Nature* **432**, 867 (2004).

[2] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

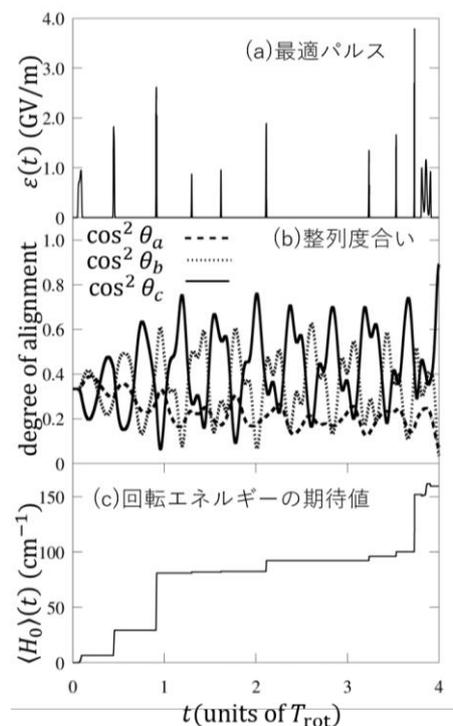


図2：最適制御シミュレーションの結果

## IBr 光解離の動的シュタルク最適制御

田代智大, 吉田 将隆, ○大槻 幸義

東北大院理

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

【序】分子は電荷をもった電子と原子核から構成されており、すべての化学変化には電気的な力が背景にある。レーザーパルスは制御された強電場を分子に印加できるため、化学反応を目的に沿うように操作することが期待できる。近年、レーザー光子の吸収を直接伴わない化学反応の制御が着目されている。この場合、光子はあたかも触媒のように働く。具体的には、非共鳴のレーザーパルスを分子に照射し、動的シュタルク効果によりポテンシャル面を変形する。小サイズ分子では  $100 \text{ cm}^{-1}$  オーダーのエネルギーシフトが見積もられるため、特に光化学反応における電子励起状態での非断熱遷移の制御に有効であると考えられる。実際、Sussman ら[1]は図1に示した共鳴ポンプパルスと非共鳴の強レーザーパルスを IBr に照射し、パルスの時間差に依存して光解離生成物の分岐比が増加または減少することを観測した。同様のアイディアは無放射過程の抑制すなわち励起状態の寿命を延ばす制御の理論研究でも使われている[2, 3]。従来の研究では（しばしば時間幅が非常に長い）単一の非共鳴制御レーザーパルスが仮定されている。本研究は IBr の光解離を具体例に、非共鳴の最適制御シミュレーション[4]によりマルチパルスを用いた制御の可能性を議論する。更に、我々が開発したパルス分割解析法[5]を用いて、制御パルス間の量子干渉効果を半定量的に解析する。

【シミュレーションと結果】IBr の光解離を図1の3電子状態(X, B, Y)モデルで記述する。(i)ポンプパルス  $E_{\text{pump}}(t)$  により B 状態に励起波束を生成する。次に(ii)非共鳴レーザーパルス  $E(t)$  を照射し Br または  $\text{Br}^*$  を選択的に生成する。シュレーディンガー方程式は次式で表される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \left[ \mathbf{H}_0 - \mu E_{\text{pump}}(t) - \frac{1}{2} \alpha(r) E^2(t) \right] |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{H}_0$  は分子ハミルトニアン、 $|\Psi(t)\rangle$  は各電子状態での振動波束をまとめて表している。 $\mu$  は電気双極子モーメント  $\alpha(r)$  は分極率関数である。

時刻 0 fs に半値全幅 30 fs のポンプパルスを照射する。6 通りの波長  $\lambda_{\text{pump}}$  を仮定し、それぞれの条件下で最適な非共鳴マルチパルスを設計した[6]。図2に解離確率の比を示した。ただし、 $P(\text{Br})$  [ $P_0(\text{Br})$ ] は最適な非共鳴パルスを照射した（しない）場合の解離確率を表す ( $\text{Br}^*$  についても同様)。長波長側で大きな制御の効果がみられる。最適パルスの詳細は当日報告する。

[1] B. Sussman et al., *Science* **314**, 278 (2006).

[2] S. Ruiz-Barragan and L. Blancafort, *Faraday Discuss.* **163**, 497 (2013).

[3] M. Sala et al., *J. Chem. Phys.* **140**, 194309 (2014).

[4] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

[5] K. Nakashima et al., *Mol. Phys.* **115**, 1730 (2017).

[6] T. Tashiro, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, *submitted*.

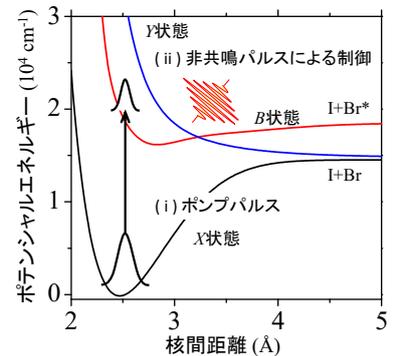


図1：透熱ポテンシャル

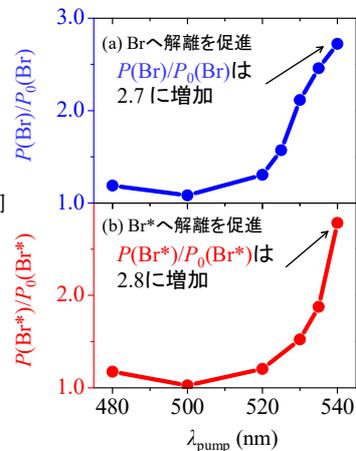


図2：分岐比制御の結果

## オオミジンコ急性毒性値を用いた魚類慢性毒性予測モデルの検証

○古濱彩子、林岳彦、山本裕史

国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター 生態毒性研究室

ayako.furuham@nies.go.jp

【緒言】環境への影響が懸念される化学物質の有害性（毒性）は、環境中に棲息する魚類や甲殻類（ミジンコ）などを用いた生態毒性試験の結果で評価がなされる。毒性予測手法（予測モデル）を活用すると有害性を効率的に評価することが可能になる。特に、試験に必要な費用や時間や行政での活用の観点から慢性毒性予測モデルの開発が期待されている。我々は、これまでミジンコの急性遊泳阻害濃度や化学物質の構造・物性情報を用いて物質情報を用いて、ミジンコ慢性毒性値であるオオミジンコ繁殖阻害の無影響濃度を予測する QSAAR (quantitative structure–activity–activity relationship) モデルを提案し、予測モデルの適用範囲に対する評価を行った[1, 2]。本発表では、動物愛護の観点から試験の実施そのものの削減が求められている脊椎動物[3]・魚類の慢性毒性値を無脊椎動物・オオミジンコの急性毒性値などを説明変数(記述子)として予測するモデルを提案し、環境省が実施した生態影響試験結果のデータを用いてモデルを評価した結果を考察する。

【方法】魚類慢性毒性は、魚類初期生活段階(Early Life-Stage: ELS)毒性試験結果を対象として、無影響濃度を常用対数に換算した値で定義した。更に、二次性徴前に現れる成長や致死などの影響を毒性の指標とした。予測モデルを構築するトレーニングデータセットは米国環境保護庁(USEPA) ECOTOX[4]データベースから、淡水魚ファッドヘッドミノアのふ化後 28~32 日の試験結果を選択した。94 物質に対して ELS 試験結果が得られたが、うち 81 物質は USEPA の Pesticide Assessment Guidelines に基づき、特定の要件で ELS 試験が要求された農薬であることに留意が必要である。オオミジンコ急性毒性値（遊泳阻害試験結果）や構造等の特徴を検証し、77 物質をトレーニングセットとして採用した。そして、化学物質の構造情報 (ToxPrint chemotypes [5]など)・量子化学計算や COSMOtherm [6, 7]で得られた数値( $\sigma$ -moment)や物理化学性状を記述子として、ミジンコ慢性毒性予測モデル構築と同様の方法で QSAAR モデルと、ミジンコ急性毒性値と魚類の相関モデルを構築した。予測モデルを検証するバリデーションデータセットは、環境省が実施した生態影響試験結果(平成 29 年 3 月版)から 36 物質のヒメダカ ELS 試験結果を用いた。この 36 物質は一般工業化学物質を主としたデータセットである。

【結果】魚類慢性毒性予測モデルでは、ミジンコ急性毒性値に加えて、化学物質の構造情報や $\sigma$ -momentなどを7~9種類の記述子を含むモデルであってはまりがよく、頑健なモデルを得ることができた。しかしながら、一般工業化学物質を中心としたバリデーションデータセットでは予測性能が悪く、むしろミジンコ急性毒性値と魚類の相関モデルの方が高予測能であった。解析を進めたところ、ミジンコ急性毒性値と特定の ToxPrint chemotypes [5]の有無を組み合わせた2記述子モデルを用いると、農薬を主とするトレーニングセットを用いて、一般化学物質を比較的精度よく予測できた。すなわち、農薬特異的な毒性を表現する記述子をモデルに組み込むことで、一般的な化学物質の毒性予測にモデルの予測能を拡張可能だという戦略が提案可能である。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP17K00640 の助成を受けたものです。

- [1] A. Furuham, T.I. Hayashi, N. Tatarazako, SAR QSAR Environ. Res. 27 (2016) 833. [2] A. Furuham, T.I. Hayashi, H. Yamamoto, N. Tatarazako, Ibid. 28 (2017) 765. [3] The use of alternatives to testing on animals for the REACH Regulation, European Chemicals Agency, 2017 [https://echa.europa.eu/documents/10162/13639/alternatives\\_test\\_animals\\_2017\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/13639/alternatives_test_animals_2017_en.pdf). [4] <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>. [5] C. Yang, et al. J. Chem. Inf. Model. 55 (2015) 510. [6] F. Eckert, A. Klamt, COSMOtherm, Ver. C3.0, Release 12.01. [7] F. Eckert, A. Klamt, AIChE J. 48 (2002) 369.

## 分割統治型時間依存密度汎関数強束縛法に基づく大規模励起状態ダイナミクス

○河本 奈々<sup>1</sup>, 吉川 武司<sup>1</sup>, 小野 純一<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工総研, <sup>3</sup>京大 ESICB

nana070412@fuji.waseda.jp

【緒言】当研究室では、数万・数十万原子系に対する化学反応ダイナミクスを検討するために、分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法を開発してきた[1]。これまでに、DC-DFTB 法を時間依存 (TD) 型へ適用した DC-TDDFTB 法を開発しその有用性を実証した。本研究では励起状態に対するエネルギー勾配へ拡張し、大規模励起状態ダイナミクスへの展開を検討した。

【理論】DC 法は分子をいくつかの部分系に分割して計算することでコストを削減する手法である。部分系周辺をバッファ領域として含めた計算を行うことで、分割による誤差を減らすことができる。本研究では、分割統治型時間依存密度汎関数理論 (DC-TDDFT) [2]と同様のアプローチを用いる。部分系として励起中心を選択し、この領域内で TDDFTB 表式における励起状態計算を行う。適切なバッファ領域を設けることで、精度を損なうことなく高速に励起エネルギーと励起エネルギー勾配を求めることができる。

【結果】シクロパラフェニレン ([*n*]CPP, *n* はベンゼン環の数) は、吸収波長に対しては *n* に対する変化は少ないが、蛍光波長に対しては *n* の増大によりブルーシフトする特長を持つことが知られている[3]。

気相中[*n*]CPP 分子 (*n* = 8-13) に対して、TDDFTB-MD シミュレーションを実行した。平衡化後の 15 ps ( $\Delta t = 0.5$  fs) の  $S_0$ - $S_1$  励起エネルギーの平均値を Table 1 に示す。*n* の増大に伴って励起エネルギーは増加し、実験値と同様の傾向を示した。また、Table 2 に結合長 C1, C2, C3 と二面角  $\phi$  の平均値をまとめた。 $S_1$  状態の主配置は C1 に対する  $\pi$ - $\pi^*$  励起であるため、 $S_1$  状態は  $S_0$  状態に比べて C1 と C2 結合距離はそれぞれ増加あるいは減少しキノン型構造となる。それに伴い  $\phi$  が減少し平面性が高くなることにより、 $\pi$  共役性が増大する。一方、環が大きくなると  $\phi$  も増大することで、 $\pi$  共役性が低下し励起エネルギーがブルーシフトする。

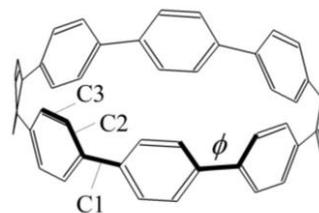


Figure 1. Structure of [8]CPP.

Table 1. Averaged excitation energy (in eV) in  $S_1$  state.

| <i>n</i> | calc. | exp.[3] |
|----------|-------|---------|
| 8        | 1.60  | 2.33    |
| 9        | 1.71  | 2.51    |
| 10       | 1.80  | 2.64    |
| 11       | 1.88  | 2.71    |
| 12       | 1.95  | 2.76    |
| 13       | 1.99  | 2.78    |

Table 2. Averaged C1, C2, C3, and  $\phi$  of [*n*]CPP in  $S_0$  and  $S_1$  states.

| <i>n</i> | $S_0$  |        |        |            | $S_1$  |        |        |            |
|----------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|------------|
|          | C1 / Å | C2 / Å | C3 / Å | $\phi$ / ° | C1 / Å | C2 / Å | C3 / Å | $\phi$ / ° |
| 8        | 1.488  | 1.415  | 1.392  | 18.011     | 1.459  | 1.429  | 1.383  | 10.494     |
| 9        | 1.488  | 1.414  | 1.393  | 19.330     | 1.463  | 1.427  | 1.384  | 11.598     |
| 10       | 1.488  | 1.413  | 1.393  | 20.026     | 1.465  | 1.424  | 1.385  | 12.140     |
| 11       | 1.488  | 1.413  | 1.393  | 21.520     | 1.468  | 1.423  | 1.386  | 13.717     |
| 12       | 1.488  | 1.413  | 1.393  | 21.089     | 1.470  | 1.422  | 1.387  | 15.288     |
| 13       | 1.487  | 1.412  | 1.393  | 22.696     | 1.471  | 1.421  | 1.387  | 15.530     |

[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irlle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37**, 1983 (2016).[2] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5565 (2013).[3] M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, and T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14585 (2012).

○Toni M. Maier<sup>1</sup>, Yasuhiro Iwabata<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工総研, <sup>3</sup>京大 ESICB

w.iac17261@kurenai.waseda.jp

**[Introduction]** Having been first developed in 2003 by Jaramillo et al.,<sup>1</sup> local hybrid functionals, representing a special class of hyper-GGA exchange-correlation functionals in density functional theory constituting the energy functional

$$E_{XC}^{LH} = \sum_{\sigma} \int g_{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot e_X^{ex}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma} \int [g_{\sigma}(\mathbf{r}) - 1] \cdot e_X^{DFT}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + e_C^{DFT}(\mathbf{r}),$$

evolved into an emerging tool in quantum chemistry. In contrast to conventional global hybrid functionals, local hybrids feature a real-space-dependent local exact-exchange admixture, managed by the local mixing function  $g_{\sigma}$  (LMF), thus allowing a more flexible reduction of self-interaction errors, which turned out to be beneficial for the treatment of e.g. transition barrier heights as well as Rydberg and core excitations.<sup>2</sup> However, relativistic effects, which have been found to play an essential role for core excitations already of relatively light elements and for molecules containing heavier elements, could not be treated with local hybrids so far due to the lack of respective computer programs. In fact, interrelations between relativistic effects and the local exact-exchange admixture may not be negligible, especially in cases which require an accurate treatment of both, such as for the calculation of core orbital energies.

**[Implementation]** In the present work, we thus show the first implementation of local hybrid functionals into a relativistic quantumchemical program, in particular the RAQET program,<sup>3</sup> using the two-component infinite-order Douglas-Kroll-Hess (IODKH) method.<sup>4</sup> In contrast to previous work,<sup>5</sup> picture-change effects, arising due to the unitary transformation of the Dirac Hamiltonian and having been shown to be crucial for an accurate relativistic treatment, have not been considered by operator transformations but by a transformation of the density matrix, which is equivalent to a back-transformation to the four-component wavefunction.<sup>6</sup> In particular, the differing formulations for semi-local quantities and the exact-exchange energy density as well as for spin-free and spin-dependent transformations will be discussed. For an efficient evaluation of the exact-exchange energy density, the chain-of-spheres exact-exchange method<sup>7</sup> has been adapted to the relativistic case.

**[Evaluation]** Besides an evaluation of the computational efficiency and accuracy of the employed methodology, e.g. by comparing different levels of relativistic treatment (see Table 1), the impact of the local hybrid approach on relativistic effects shall be highlighted for several cases such as relativistic shifts of core orbitals.

**Table 1:** 1s-orbital relativistic shifts (in eV) for the series of rare gas atoms calculated with a local hybrid functional with non-relativistic Slater exchange and unscaled t-LMF  $g = \tau_w / \tau$  using the spinfree IODKH/C and IODKH/IODKH Hamiltonians (with and without picture-change correction (PCC) of exchange) and the uncontracted energy-optimized third-order Douglas-Kroll-Hess basis sets by Nakajima and Hirao.<sup>8</sup>

| Atom | IODKH/C   | IODKH/IODKH |           |
|------|-----------|-------------|-----------|
|      |           | w/o PCC     | w/ PCC    |
| He   | 0.00      | 0.00        | 0.00      |
| Ne   | -1.08     | -1.39       | -0.94     |
| Ar   | -13.09    | -15.14      | -12.52    |
| Kr   | -250.22   | -268.95     | -249.22   |
| Xe   | -1407.52  | -1477.63    | -1413.33  |
| Rn   | -11140.66 | -11503.07   | -11214.33 |

- [1] J. Jaramillo, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1068 (2003).
- [2] T. M. Maier, H. Bahmann, A. V. Arbuznikov, and M. Kaupp, *J. Chem. Phys.*, **144**, 074106 (2016).
- [3] M. Hayami, J. Seino, Y. Nakajima, M. Nakano, Y. Iwabata, T. Yoshikawa, T. Oyama, K. Hiraga, S. Hirata, and H. Nakai, submitted.
- [4] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002).
- [5] T. Oyama, Y. Iwabata, J. Seino, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **680**, 37 (2017).
- [6] M. Barysz, L. Mentel, and J. Leszczyński, *J. Chem. Phys.*, **130**, 164114 (2009).
- [7] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, and U. Becker, *Chem. Phys.*, **356**, 98 (2009).
- [8] T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8270 (2002).

## 有限温度における時間依存密度汎関数法の開発

○土井 俊輝<sup>1</sup>, 吉川 武司<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3</sup><sup>1</sup> 早大先進理工, <sup>2</sup> 早大理工総研, <sup>3</sup> 京大 ESICB

doi-toshiki.0338@fuji.waseda.jp

【緒言】単参照理論の枠組みで静的相関を近似的に取り入れる方法として、分子軌道の占有電子数を step 関数の代わりに Fermi 関数で表現する有限温度 (FT) 法がある<sup>[1,2]</sup>。本研究では、基底状態計算に限られている有限温度の概念を励起状態計算に拡張し、その結果を報告する。

【理論】MO 基底の密度行列  $\mathbf{D}^0$  は、生成・消滅演算子  $a_q^\dagger, a_p$  を用いて、以下のように表せる。

$$D_{pq}^0 = \langle \Phi_0 | a_p^\dagger a_q | \Phi_0 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\{\mu, \nu, \dots\}$ ,  $\{p, q, \dots\}$ ,  $|\Phi_0\rangle$  はそれぞれ原子軌道、分子軌道、DFT 参照波動関数を表す。Thermal Wick 定理より FT 法では縮約が以下ようになる。

$$\overline{a_p^\dagger a_q} = \delta_{pq} f_p, \quad \overline{a_q a_p^\dagger} = \delta_{pq} (1 - f_p), \quad f_p = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

$\varepsilon_F, \varepsilon_p, T$  は Fermi 準位、軌道エネルギー、電子温度である。MO-AO 変換より密度行列は、

$$D_{\mu\nu}^0 = 2 \sum_p f_p C_{\mu p} C_{\nu p}^* \quad (3)$$

となる。 $\mathbf{C}$  は分子軌道係数である。上記の密度行列から基底状態のエネルギーを算出する。

一方、周波数依存分極率が  $n$  番目の励起エネルギー  $\omega_n$  付近で極となる。励起エネルギーは極付近の周波数  $\omega_{n+}, \omega_{n-}$  に対する 2 点の分極率  $\alpha(\omega_{n+}), \alpha(\omega_{n-})$  から見積もることができる<sup>[3]</sup>。

$$\omega_n^2 = \left\{ \alpha(\omega_{n+}) \omega_{n+}^2 - \alpha(\omega_{n-}) \omega_{n-}^2 \right\} / \left\{ \alpha(\omega_{n+}) - \alpha(\omega_{n-}) \right\} \quad (4)$$

FT 法における分極率は、式(3)の電場  $F$  に対する一次微分である応答密度行列  $\mathbf{D}^1$  から求める。

$$D_{\mu\nu}^1 = 2 \sum_p \left\{ \left( \frac{\partial f_p}{\partial F} \right) C_{\mu p} C_{\nu p}^* + f_p \left[ \left( \frac{\partial C_{\mu p}}{\partial F} \right) C_{\nu p}^* + C_{\mu p} \left( \frac{\partial C_{\nu p}^*}{\partial F} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

【数値検証】 $\text{C}_2\text{H}_4$  の二重結合の回転に対する検証を行った。基底関数は cc-pVDZ、汎関数は BLYP、FT 法の電子温度  $T$  は 6300 K である。基底状態計算において、二面角  $\theta$  に対する HOMO と LUMO の占有数 (Fig. 1) は、 $\theta$  が  $90^\circ$  に近づくと HOMO-LUMO ギャップが小さくなることを反映し、FT 法では 0.5 に近づいていく。また、通常法では  $\theta = 90^\circ$  で SCF 計算が収束しなかった。これにより、ポテンシャル曲線 (Fig. 2) では  $\theta$  が  $90^\circ$  に近づくと、通常法と FT 法の差が大きく現れた。また、FT 法では  $\theta = 90^\circ$  での励起エネルギーも得られた。

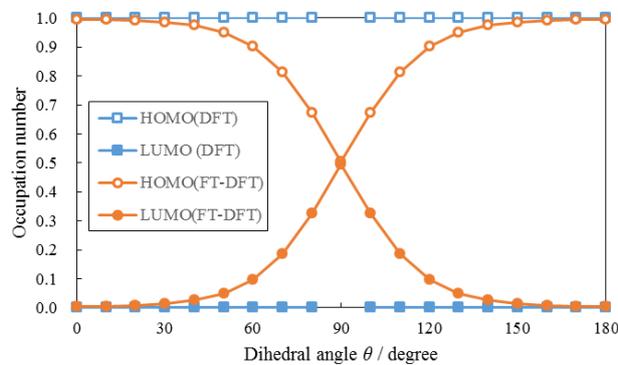


Fig. 1. Occupation numbers of HOMO and LUMO for  $\text{C}_2\text{H}_4$  with respect to dihedral angle  $\theta$ .

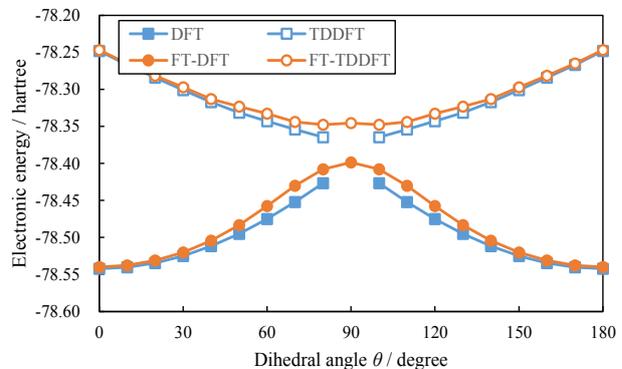


Fig. 2. Potential energy curves of ground and excited states of  $\text{C}_2\text{H}_4$  with respect to dihedral angle  $\theta$ .

[1] T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.*, **14**, 351 (1955). [2] M. R. Hermes, S. Hirata, *J. Hem. Phys.*, **143**, 102818 (2015). [3] H. Nakai, T. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **146**, 124123 (2017).

## 円錐交差構造における電子状態に関する理論的研究

○稲森 真由<sup>1</sup>、五十幡 康弘<sup>2</sup>、王 祺<sup>2</sup>、中井 浩巳<sup>1,3</sup><sup>1</sup> 早大先進理工、<sup>2</sup> 早大理工総研、<sup>3</sup> 京大 ESICB

inamori@ruri.waseda.jp

【緒言】  $S_0$  状態と  $S_1$  状態間の極小エネルギー円錐交差 ( $S_0/S_1$ -MECI) は、励起失活過程を考える上で重要とされる。これまでに様々な分子に対して、交差点の構造やエネルギー準位が量子化学計算により報告されてきた。しかし、平衡構造とは大きく異なった構造をとる理由や、その構造変化を決定づける支配因子は明らかになっていない。本研究では、様々な分子の  $S_0/S_1$ -MECI を系統的に調査し、これらの構造の支配因子を明らかにすることを旨とする。

【解析方法】  $S_0/S_1$ -MECI では励起エネルギーが 0 となるため、その成分に着目し支配因子を探索した。本研究で行った凍結軌道解析 (FZOA)<sup>[1]</sup> は、励起状態を HOMO (H) から LUMO (L) への 1 電子励起配置として記述する解析手法である。Hartree-Fock 波動関数に対して FZOA を適用すると、一重項、三重項の励起エネルギーはそれぞれ以下のように書ける。

$${}^1E_{H \rightarrow L} = \Delta\varepsilon_{H-L} - J_{H-L} + 2K_{H-L}, \quad {}^3E_{H \rightarrow L} = \Delta\varepsilon_{H-L} - J_{H-L}$$

$\Delta\varepsilon_{H-L}$ ,  $J_{H-L}$ ,  $K_{H-L}$  は、それぞれ HOMO-LUMO ギャップ、H-L 間のクーロン積分、交換積分であり、系の電子状態に関するパラメータである。

本研究では、 $S_0$  状態と  $S_1$  状態の平衡構造 ( $S_0$ ,  $S_1$ ) と  $S_0/S_1$ -MECI について、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって  ${}^1E_{H \rightarrow L}$ ,  $\Delta\varepsilon_{H-L}$ ,  $J_{H-L}$ ,  $K_{H-L}$  を求め比較した。 $\Delta\varepsilon_{H-L}$  は閉殻基底状態の計算から得た。 ${}^1E_{H \rightarrow L}$ ,  ${}^3E_{H \rightarrow L}$  は時間依存 DFT (TDDFT) における H-L 間の 1 電子励起エネルギーに相当する行列要素として得た。 $J_{H-L}$ ,  $K_{H-L}$  はこれらから上式を用いて算出した。

【結果と考察】 31 種の有機化合物 (原子数 4-30)、40 個の  $S_0/S_1$ -CI を対象とした。各分子の構造最適化は、 $S_0$  と  $S_1$  は、それぞれスピン制限の DFT, TDDFT 計算で、 $S_0/S_1$ -MECI は spin-flip TDDFT 計算で行った。交換相関汎関数は BHHLYP、基底関数は 6-31G(d,p) を用いた。

それぞれの構造で FZOA での  ${}^1E_{H \rightarrow L}$  を計算すると、 $S_0$  では 4-9 eV、 $S_1$  では 1-9 eV、 $S_0/S_1$ -MECI では -0.6-1 eV となり、3 つの構造での  ${}^1E_{H \rightarrow L}$  の関係は定性的に妥当な挙動を示した。Figure 1 に FZOA のパラメータの値を示す。 $S_0/S_1$ -MECI における値を  $S_0$  での値と比較すると、 $\Delta\varepsilon_{H-L}$  は減少し、 $J_{H-L}$  も多くの場合で減少したが、0 にはならなかった。一方、 $K_{H-L}$  の値は、 $S_0$  での値に関わらず  $S_0/S_1$ -MECI でほぼ 0 となった。 $S_1$  と  $S_0/S_1$ -MECI の FZOA パラメータの値の関係も同様であった。 $K_{H-L}$  が 0 に近くなることは、HOMO と LUMO の重なり分布が 0 に近くなっていることから確認された。例としてベンゼンの分子軌道を Figure 2 に示す。また、 $S_0/S_1$ -MECI において  $\Delta\varepsilon_{H-L}$  と  $J_{H-L}$  の値がほぼ等しいことがわかった。以上より、 $K_{H-L}$  が 0 に近くなること、 $\Delta\varepsilon_{H-L}$  と  $J_{H-L}$  の値がほぼ等しくなることは  $S_0/S_1$ -MECI の支配因子であると考えられる。

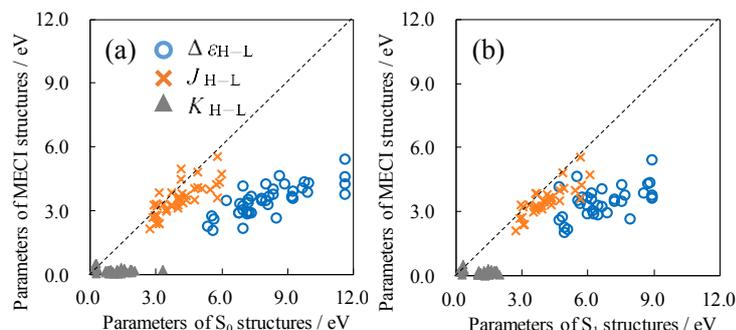


Figure 1. Relationships of parameters between (a)  $S_0$  and  $S_0/S_1$ -MECI, (b)  $S_1$  and  $S_0/S_1$ -MECI structures.

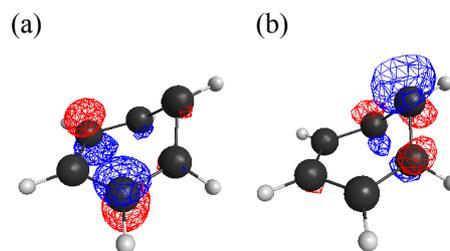


Figure 2. (a) HOMO and (b) LUMO of the  $S_0/S_1$ -MECI structure of benzene.

[1] H. Nakai, H. Morita, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15753 (1996).

## 重み付きヒストグラム解析法のメタダイナミクスへの拡張と シクロファン異性化反応への応用

○小野 純一<sup>1</sup>, 西村 好史<sup>1</sup>, 黄 毅聰<sup>2</sup>, 鹿又 宣弘<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3</sup>

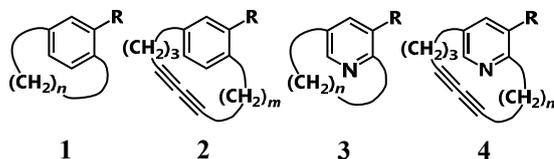
<sup>1</sup>早大理工総研, <sup>2</sup>早大先進理工, <sup>3</sup>京大 ESICB

jono@aoni.waseda.jp

凝縮相中での化学反応を対象とした分子シミュレーションを実行するためには, 化学反応を適切に記述するための量子化学的手法と自由エネルギー地形上を十分に探索するためのサンプリング手法が必要である. これらを両立する手法として, 当研究室では分割統治型密度汎関数強束縛 (DC-DFTB) 法[1]とメタダイナミクス (MetaD) 法[2]を組み合わせた DC-DFTB-MetaD 法の開発を行い, 大規模系における化学反応を特徴付ける自由エネルギー曲面 (FES) を効率よく計算するための理論的枠組みを構築した[3]. 本研究では, 大規模反応系における FES 計算の更なる高効率化を目的として重み付きヒストグラム解析法 (WHAM) [4]の MetaD への拡張を行い, 有機溶媒中におけるシクロファン異性化反応への応用を行った.

MetaD は, 事前に設定した集団変数 (CV) に基づくガウス型時間依存バイアスポテンシャルを逐次加えることによって, CV 空間上でのサンプリングを加速させる手法である[2]. 通常の MetaD では, CV によって特徴付けられるレアイベントを単一の長時間 MetaD トrajエクトリ上で複数回観測した後, 堆積させたバイアスポテンシャルから CV に対する FES を求める. 本研究では, 複数の短時間 MetaD トrajエクトリの統計平均によって FES を収束させるため, 時間依存バイアスポテンシャル下での重み付きヒストグラムを逐次求める手法[5]を改良し, 複数の短時間 MetaD トrajエクトリにおいて最終的なバイアスポテンシャル下での重み付きヒストグラムを求めた上で, それらの統計平均を WHAM によって実行する手法を開発した. これにより, 単一の長時間 MetaD によって FES を収束させる代わりに, 複数の短時間 MetaD によって効率よく FES を収束させることが可能となった.

本手法の応用として, 有機溶媒中でのシクロファン異性化反応[6]を考える. シクロファンは, 芳香環の架橋鎖に由来する面不斉を有し, キラル化合物の合成などに適用されている. 本計算では架橋鎖の炭素数 11 のシクロファン類 (Figure 1) を対象とし, 気相中およびトルエン溶媒中において DFTB-MetaD および DC-DFTB-MetaD をそれぞれ実行した. シクロファン類の異性化反応に関する活性化自由エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  の計算値と実験値の比較を Table 1 に示す. 気相中では, シクロファン類の水素原子数の増加 (立体反発の増加) と  $\Delta G^\ddagger$  の増加が対応している. 一方, トルエン溶媒中ではシクロファンの架橋鎖へのジイン導入 (**1**→**2**) により  $\Delta G^\ddagger$  が減少するのに対し, ピリジノファンの架橋鎖へのジイン導入 (**3**→**4**) により  $\Delta G^\ddagger$  が増加した. 発表では, これらの解析結果について議論する.



**Figure 1.** Calculated cyclophanes (**1**, **2**) and pyridinophanes (**3**, **4**) where  $n = 11$ ,  $m = 4$ , and  $R = \text{CH}_3$ .

**Table 1.** Calculated and experimental free energies of activation  $\Delta G^\ddagger$  in kJ/mol for isomerization reactions in cyclophanes.

| Entry    | Calc.            |                       | Exp. <sup>[7]</sup> |
|----------|------------------|-----------------------|---------------------|
|          | Gas <sup>a</sup> | Solution <sup>b</sup> |                     |
| <b>1</b> | 113              | 111                   | 112 <sup>c</sup>    |
| <b>2</b> | 75               | 90                    | 101 <sup>c</sup>    |
| <b>3</b> | 80               | 87                    | -                   |
| <b>4</b> | 69               | 94                    | -                   |

<sup>a</sup>400 K. <sup>b</sup>300 K.

<sup>c</sup>R = oxazolidinone auxiliary at 298 K.

[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016). [2] O. Valsson, P. Tiwary, M. Parrinello, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 159 (2016). [3] A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 351 (2018). [4] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011 (1992). [5] M. Bonomi, A. Barducci, M. Parrinello, *J. Comput. Chem.* **30**, 1615 (2009). [6] N. Kanomata, R. Sakaguchi, K. Sekine, S. Yamashita, H. Tanaka, *Adv. Synth. Catal.* **352**, 2966 (2010). [7] Y. Miyashita, K. Kimura, K. Ueshima, N. Kanomata, 28th International Symposium on Chiral Discrimination, P54 (2016).

## 機械学習による半局所運動エネルギー密度汎関数の開発：計算精度の記述子依存性

○清野 淳司<sup>1,2</sup>、影山 椋<sup>3</sup>、藤波 美起登<sup>3</sup>、五十幡 康弘<sup>1</sup>、中井 浩巳<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>早大理工総研、<sup>2</sup>JST さきがけ、<sup>3</sup>早大先進理工、<sup>4</sup>京大 ESICB

j.seino@aoni.waseda.jp

【緒言】密度汎関数理論 (DFT) において、全エネルギーは電子密度の汎関数で表される。我々はこれまで運動エネルギー項に着目し、Kohn-Sham (KS) DFT 計算で得た電子密度と運動エネルギー密度のデータ関係を機械学習により結びつけることで、運動エネルギー密度汎関数を構築する手法を開発した<sup>[1]</sup>。この手法は既存のすべての汎関数よりも小さな誤差で、KS DFT の運動エネルギーを再現した。本研究ではさらに、種々の記述子を導入することにより、化学結合などを表現できる汎関数の開発を目指す。

【方法】本手法では、KS DFT 計算で得られる記述子と目的変数の間の関係を、微小体積 (グリッド点) ごとに、機械学習における回帰により構築した。本研究で使用した記述子のセットを Table 1 にまとめる。電子密度の情報として、各グリッド点における電子密度  $\rho$ 、および電子密度の 1 次、2 次、3 次勾配 ( $\nabla\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ ,  $\nabla^3\rho$ ) を用いた。また各グリッド点における最も近い 1 原子または 2 原子の中心からの距離 ( $|r-R_1|$ ,  $|r-R_2|$ ) の逆数も記述子として導入した。目的変数として、次のような KS 運動エネルギー密度  $\tau_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  に対する Enhancement factor  $F_{\text{enh}}(\mathbf{r})$  を採用した。

Table 1. Adopted descriptors and abbreviations.

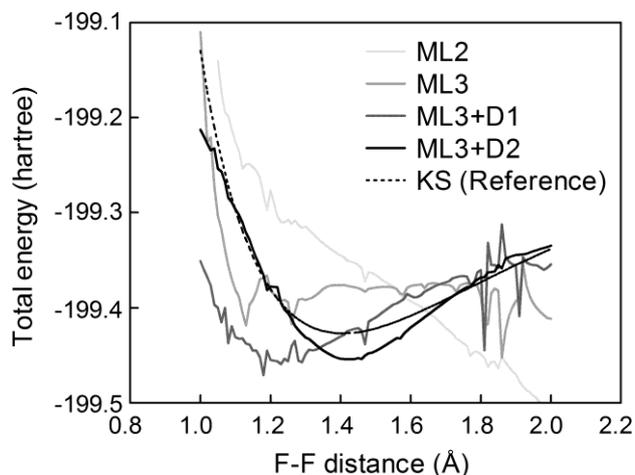
| Abbreviation | Descriptors  |
|--------------|--|
| ML2          | $\rho,  \nabla\rho , \nabla^2\rho$                                       |
| ML3          | $\rho,  \nabla\rho , \nabla^2\rho,  \nabla^3\rho $                       |
| ML3+D1       | $\rho,  \nabla\rho , \nabla^2\rho,  \nabla^3\rho , 1/ r-R_1 $            |
| ML3+D2       | $\rho,  \nabla\rho , \nabla^2\rho,  \nabla^3\rho , 1/ r-R_1 , 1/ r-R_2 $ |

$$F_{\text{enh}}(\mathbf{r}) = \tau_{\text{KS}}(\mathbf{r}) / \tau_{\text{TFVW}}(\mathbf{r}), \quad \tau_{\text{TFVW}}(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1)$$

KS DFT の計算条件として B3LYP/6-31G(d,p) を、機械学習手法として中間層が 4 層のニューラルネットワークを用いた。

【結果】 $\text{F}_2$  分子のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) に対して、本手法で構築した運動エネルギー密度汎関数の計算精度を検証した。結合距離 1.0 Å - 2.0 Å までの 0.05 Å 間隔の  $\text{F}_2$  分子を KS DFT により計算し、すべてのグリッド点のうち 10% を無作為に抽出して学習データとした。学習データ数は 122,446 点である。テストには、0.01 Å 間隔の  $\text{F}_2$  分子を採用した。運動エネルギー以外のエネルギー項は KS DFT による計算結果を用いた。

Fig. 1 に記述子依存性の結果を示す。この結果、ML2 と ML3 の比較により 3 次勾配のような高次勾配も運動エネルギーの表現に寄与することが確認された。また ML3+D2 は、KS DFT の PEC の形状およびエネルギー最小点をおおよそ再現している。これにより結合領域を記述するためには、原子中心からの距離の情報があることが示された。

Figure 1. Potential energy curve in  $\text{F}_2$  molecule.

## 機械学習を用いた反応条件最適化シミュレータの開発

○藤波 美起登<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2,3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工総研, <sup>3</sup>JST さきがけ, <sup>4</sup>京大 ESICB

m-fujinami@fuji.waseda.jp

【緒言】実験化学において、反応条件の最適化は不可欠なプロセスである。実験は化学者の経験と直観に基づいて設計されるが、新規反応の条件最適化には試行錯誤を要し、これを効率化する手法の開発が望まれる。条件の合理設計のためには、条件と目的値との間に成り立つ関係を見出す必要がある。この関係を定式化する機械学習は、条件最適化プロセスの効率化に適した手法と考えられる。本研究では、化学反応の収率を最大化する実験を例に、実験条件を記述子とした機械学習により、条件最適化の加速およびその支援を行う手法の開発を目指す。そのために、実験条件から収率を予測する方法を確立する。

【方法】回帰分析により、実験条件から収率の予測を試みた。解析には東北大学の岩本研究室から提供されたデータを用いた<sup>[1]</sup>。これは、ある反応の収率最大化を試みた 9 つの実験条件を含む 57 の実験データである。実験は Table 1 に示された反応条件を変えて行われ、これに溶媒の誘電率の値を加えて、本手法の記述子とした。回帰手法として、予測値の確率密度も得られるベイジアンリッジ回帰を用いた。回帰関数の評価には、少ないデータ数の中でモデルを評価するのに適した Leave-one-out 法を用いた。

【結果】Figure 1 に回帰による収率予測の結果を示す。横軸は実験値、縦軸は予測値（確率密度の期待値）である。さらに、データ点の収率が 40% を超える確率を確率密度の積分により算出し、プロットの色で表して可視化した。予測値と実験値の平均絶対誤差は 6.1% であり、実験の収率傾向を正しく予測している。回帰の不確実性を考慮することで、予測値が 40% を下回る中でも、より高い収率を与え得るデータをプロットの色から判断できる。Figure 2 に、得られた回帰関数を用いた未知実験条件に対する収量の予測結果を示す。回帰の結果から収率への寄与が大きいと判断された反応時間と反応物のスケールに対して評価し、他の条件は既知の実験の中で有利なものを選択した。横軸は時間、縦軸はスケール、色は収量を表す。定式化なしには判断が難しい条件と収量の非線形な関係が得られた。これらの可視化は、実験計画の段階で、実験化学者による実験条件の選択を支援し得る。発表当日は手法の詳細に加えて、反応条件最適化アルゴリズムによる最適化の過程を示し、本手法の性質について議論する。

Table 1. Utilized descriptors.

| Type     | Descriptors  |
|----------|--|
| Value    | Scale, Conc., Reagent eq., Temp., Time, Solvent $\epsilon$ |
| Category | Solvent, Extraction method, Reductant, Steer method        |

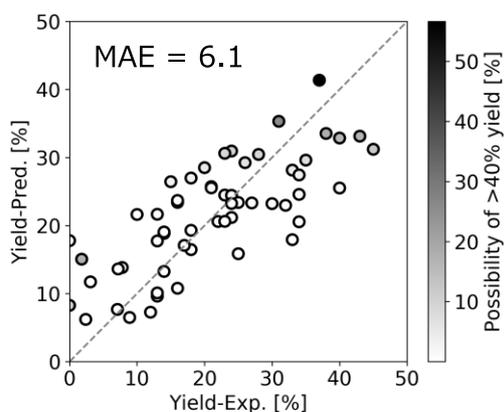


Figure 1. Predicted yields for known conditions by experiments.

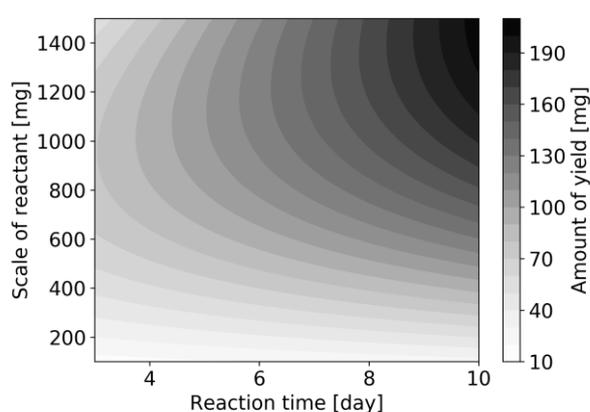


Figure 2. Predicted amount of yield for unknown conditions in time and scale.

[1] T. Nukazawa, S. Ishida, T. Iwamoto, private communication.

## 機械学習を用いた新規ペロブスカイト太陽電池材料の大規模探索

○菅野 翔平, 今村 穰, 波田 雅彦

首都大院理工

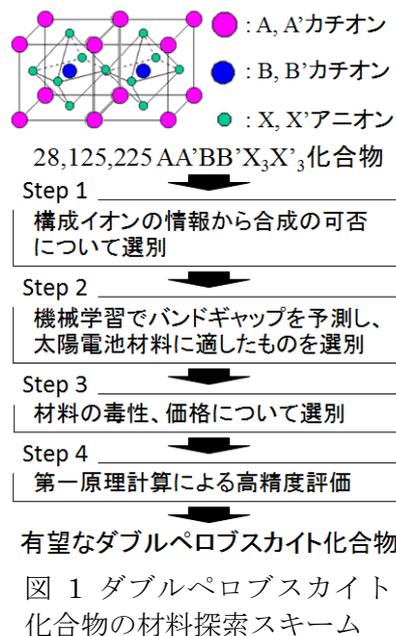
kanno-shouhei@ed.tmu.ac.jp

## 1. はじめに

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>を用いたペロブスカイト太陽電池の光電変換効率(PCE)は、20%以上に急上昇している。<sup>1</sup>近年、ペロブスカイトの材料である鉛の毒性を改善するために、AA'BB'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>型の組成をもつダブルペロブスカイトが実験により検討されている。<sup>2</sup>この新規ダブルペロブスカイトの探索を加速するために、計算化学による材料スクリーニングも行われている。<sup>3</sup>しかし、ダブルペロブスカイトの組成は多岐にわたるため、考えられるすべての組成を第一原理計算で検討することは計算コスト的に不可能である。そこで本研究では、マテリアルズインフォマティクスに基づいて大規模・高効率な材料探索スキームを開発・実行し、2800万種類以上のAA'BB'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>型の組成から太陽電池材料として有望なダブルペロブスカイトを発見した。

## 2. 方法

本研究で用いた材料探索スキームを図1に示す。AA'BB'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>ダブルペロブスカイトの材料イオンとして、A, A'カチオンには18種の1~3族の金属イオンと有機カチオンを、B, B'カチオンには85種の遷移金属イオンなどを、X, X'アニオンには9種のカルコゲンとハロゲンを用いて28,125,225通りの組成を生成した。材料探索の第一段階では、構成イオンのイオン半径や価電子数などの普遍的な情報から材料の生成可能性を考慮した。第二段階では、機械学習を用いてバンドギャップを予測し、太陽電池材料として適した1.4 eV程度のバンドギャップをもつと予想される化合物を選別した。機械学習モデルにはGaussianカーネルを用いたサポートベクトルマシンを採用した。第三段階では毒性と価格を考慮した。毒性の評価にはQ3Dガイドラインを、価格の予想にはChemicoolデータベースを用いた。<sup>4,5</sup>ここまでの選別で得られた化合物について第一原理計算によって物性値を高精度に予測し、太陽電池材料として優れたものを有望なダブルペロブスカイトとして選出する。



## 3. 結果

本材料探索スキームによって得られたダブルペロブスカイトは、A, A'カチオンに1, 2族金属イオンや有機カチオンを、B, B'カチオンにはSnやCuを、X, X'アニオンにはハロゲンを用いたものが主だった。これらのペロブスカイトは低毒性・安価な上、スパインコート法での合成が期待でき、その多くは本研究によって発見された新規材料である。一方、得られたペロブスカイトにはCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub>などのすでにペロブスカイト太陽電池で使用されている代替材料も含まれており、本材料探索スキームが有効であることを示唆している。

本材料探索スキームは数千万から数億の材料探索を高効率に実行でき、太陽電池材料のみならずワイドギャップ半導体などの新規材料探索にも簡便に適用可能である。本研究は、計算化学が主導する過去最大規模の新規材料探索のモデルケースとなる。

[1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>. [2] A. H. Slavney *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2138. [3] T. Nakajima and K. Sawada, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 4826. [4] 独立行政法人医薬品医療機器総合機構 [5] <https://www.chemicoool.com/>

## 特異値分解によって得られる自然摂動軌道による NMR 化学シフトの解析

○宮本 優弥, 波田 雅彦

首都大院理

miyamoto-masaya@ed.tmu.ac.jp

## 【背景】

NMR 化学シフトは共鳴核近傍の電子状態を鋭敏に反映するため、化合物の同定などの分析化学的な用途で広く用いられている。この化学シフトは外部均一静磁場に対する分子軌道の応答に起因するが、磁場に対して 1 次の分子軌道はさまざまな仮想軌道の線形結合で構成されているため、その解析は困難を極める。

そこで本研究では、外部均一静磁場に対して 1 次の自然摂動軌道を求め、得られた軌道を用いて NMR 化学シフトを解析した。

## 【理論・方法】

$t(t=x, y, z)$  方向の外部均一静磁場  $B_t$  に対して 1 次で  $i$  番目の分子軌道  $\psi_i^{(1)}$  は 0 次の分子軌道  $\psi_j^{(0)}$  によって以下のように展開される。

$$\psi_i^{(1)} = \sum_j^K U_{ji}^{(1)} \psi_j^{(0)}, \quad \psi_i(B_t) = \psi_i^{(0)} + B_t \psi_i^{(1)} + \dots \quad (1)$$

ここで、 $U^{(1)}$  は変換行列である。 $B_t$  に対して 1 次の自然摂動軌道  $\tilde{\psi}_i^{(1)}$  は変換行列  $U^{(1)}$  の仮想 - 占有部分を特異値分解するような軌道のユニタリ変換によって得られる。

$$\tilde{\psi}_i^{(1)} = \sum_j^N \tilde{U}_{ji}^{(1)} \tilde{\psi}_j^{(0)} + \lambda_i \tilde{\psi}_{i+N}^{(0)} \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_i$  は  $i$  番目の特異値、 $N$  は占有軌道の数である。自然摂動軌道を用いれば、化学シフトに寄与する常磁性項は以下のように書ける。

$$\sigma_{A,tu}^{para} = -\frac{4}{c} \left[ \sum_{ij}^N \langle \tilde{\psi}_i^{(0)} | \frac{L_{tu}}{r_{Ai}^3} | \tilde{\psi}_j^{(0)} \rangle \tilde{U}_{ji}^{(1)} + \sum_i^N \langle \tilde{\psi}_i^{(0)} | \frac{L_{tu}}{r_{Ai}^3} | \tilde{\psi}_{i+N}^{(0)} \rangle \lambda_i \right] \quad (3)$$

これによって、常磁性項を占有軌道  $\tilde{\psi}_i^{(0)}$  と仮想軌道  $\tilde{\psi}_{i+N}^{(0)}$  の  $N$  個のカップリングで記述できる。

[Rh(Cp)(cyclooctadiene)] は有機金属錯体の 1 つで、金属と配位子の  $d\pi$ - $p\pi$  の重なりが  $^{103}\text{Rh}$  の磁気遮蔽に影響することが知られている[1]。自然摂動軌道を用いて  $^{103}\text{Rh}$ -常磁性項を解析した。構造最適化および NMR 計算は DFT(B3LYP) を用い、基底関数として、Rh には TK/NOSec-V-TZP、C には 6-311G\*、H には 6-31G を用いた。本手法を NWChem 6.8 に実装した。

## 【結果】

[Rh(Cp)(cyclobutadiene)] の  $^{103}\text{Rh}$ -常磁性項の  $yy$  成分に対する各軌道対の寄与を図 1 に、最も寄与を持つ軌道対を図 2 に示す。占有軌道は Rh  $d_{zz}$  軌道、仮想軌道は Rh  $d_{xz}$  軌道が主体である。

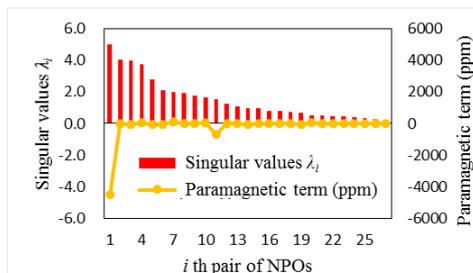


図 1. 各軌道対の寄与；特異値に対して降順。

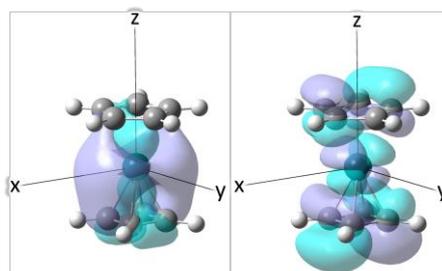


図 2. 最も寄与を持つ軌道対  
左が占有軌道で右が仮想軌道である。

[1] E. Maurer *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 26, (1982).

## 非フラーレン系有機薄膜太陽電池材料の理論的探索

○菅沼麻莉奈、今村穰、波田雅彦

首都大学東京大学院

suganuma-marina@ed.tmu.ac.jp

## 【緒言】

有機薄膜太陽電池は軽量、低環境負荷であるため、次世代太陽電池として注目されている。有機薄膜太陽電池はドナー分子とアクセプター分子を混合する事で作成され、ドナー分子にはチオフェン誘導体、アクセプター分子にはフラーレン誘導体が広く用いられてきた。しかし、最近ではアクセプター分子として、低価格で分子設計度が高い非フラーレン分子が用いられるようになった。非フラーレンアクセプターは、図1のITIC骨格のようにドナーユニット、アクセプターユニットなどを組み合わせて合成されるのが一般的で、その組み合わせは無数にあり、全てを実験的に合成、検討することは困難である。そこで、本研究では、新規非フラーレンアクセプター分子の自動探索を行い、理論計算により検討をした。

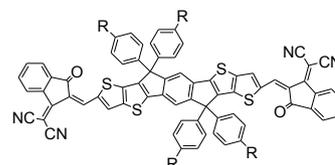


図1 ITIC 骨格

## 【計算方法】

新規非フラーレンアクセプター分子は、ITICのドナーユニットである IDTT 及び類似の IDT (図2参照)とアクセプターユニットライブラリを組み合わせて自動生成した。次に、得られたアクセプター分子を、PBE1PBE 交換相関汎関数を用いた密度汎関数理論計算により、構造解析・軌道エネルギーの検討を行った。更に、得られた軌道エネルギーを用いて光電変換効率(PCE)を見積もった。PCEは、開放電圧 $V_{OC}$ 、短絡電流 $J_{SC}$ 、曲線因子FFの積で表される。

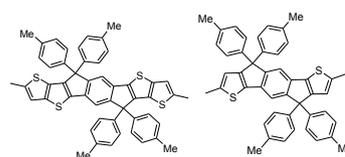


図2 IDTT (左)、IDT (右)

$$PCE = V_{OC} J_{SC} FF$$

FFは実験で得られる値であり、今回は0.70を採用した。従来のモデルでは、 $V_{OC}$ 及び $J_{SC}$ は以下の式で与えられる。

$$eV_{OC} = \epsilon_{LUMO}^{acceptor} - \epsilon_{HOMO}^{donor} - 0.3 \text{ eV}$$

$$J_{SC} = \int EQE(\epsilon) * \Phi_{AM1.5}^{Solar \ light}(\epsilon) d\epsilon$$

$$EQE(\epsilon) = 0.65 * \theta(\epsilon - \Delta\epsilon_{Gap}^{donor})$$

しかし、EQEが系の光電変換過程でのエネルギー損失 $E_{loss}$ に依存することが報告されており、今回はそれを考慮した $EQE'(\epsilon)$ を用いた。

$$EQE'(\epsilon) = 0.85 * \frac{1}{\exp\left(\frac{-(E_{loss} - \mu)}{\sigma}\right) + 1} * \theta(\epsilon - \Delta\epsilon_{Gap}^{donor})$$

今回の検討ではドナー分子はすべてのアクセプター分子においてPTzBT(図3)を採用した。すべての量子化学計算には、基底関数6-31G\*を用い、プログラムはGaussianを用いた。パラメータ $\mu$ 、 $\sigma$ は、0.4 eV, 0.03 eVとした。

## 【計算結果および考察】

補正を行った $EQE'(\epsilon)$ を用いて求めたA-IDTT-A型アクセプター分子のPCEを図4に示す。10%を超える有望なアクセプター分子にはNO<sub>2</sub>、ジアジン系、インダノン系ユニットを有する分子があった。詳細については当日報告する。

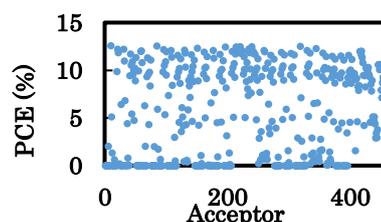


図4 A-IDTT-A型アクセプター分子のPCE

## 星間空間における氷表面への原子・分子の吸着エネルギーの系統的予測

○中谷 直輝<sup>1</sup>, 下西 隆<sup>2</sup>, 古家 健次<sup>3</sup>, 羽馬哲也<sup>4</sup><sup>1</sup>首都大院理, <sup>2</sup>東北大院理, <sup>3</sup>筑波大計算セ, <sup>4</sup>北大低温研

naokin@tmu.ac.jp

## 【緒言】

星間空間における原子・分子の化学進化は、惑星の形成や生命の起源の謎を解くための重要なヒントを与える。星形成の前段階となる星間分子雲では、 $1 \text{ cm}^3$  中に分子が数個という地上では実現不可能な高真空状態にあるため、原子・分子が衝突する確率は非常に小さい。また反応エネルギーの散逸が起きないため、真空中における多原子分子の生成は難しい。そこで鍵となるのが、星間空間に存在するダスト（鉱物の微粒子）の表面反応による分子の生成プロセスである。

星間ダストの表面はアモルファス氷で覆われており、氷表面における化学反応が星間空間の化学組成に多大な影響を及ぼすと考えられているものの、地上実験の困難さからその詳細はほとんど未解明である。そこで、観測結果を再現するようなモデルの構築とモデルに基づくシミュレーションが研究の中心的役割を担っているが、C, N, O 原子の吸着エネルギーを同じとする等、これまではおよそ化学的な直観からはかけ離れたモデルが使われてきた。

そこで本研究では、量子化学計算に基づいて非経験的に原子の吸着エネルギーを系統的に予測することで計算モデルを改善し、化学進化の本質を探ることを目的として研究を行った。

## 【計算内容】

星間空間における化学反応は 10 K の極低温下、数千年～数十万年という時間スケールで行われる。そのため、氷表面の吸着サイトにおける統計的なゆらぎや分布を考慮することは通常の動力学計算では不可能である。そこで本研究では、極低温下においても吸着原子が局所的には緩和するものと仮定し、MD アニミングによって生成したある小さな氷クラスターの構造に対して計算される最大の吸着エネルギーを、いくつかの氷クラスターの構造サンプルに対して平均化を取ることで、平均の吸着エネルギーを予測した。

MD 計算には AMBER プログラムを利用し、吸着エネルギーの計算は Gaussian 09 プログラムを利用して、DFT 計算 ( $\omega$ -B97XD 汎関数) により行った。

## 【結果と考察】

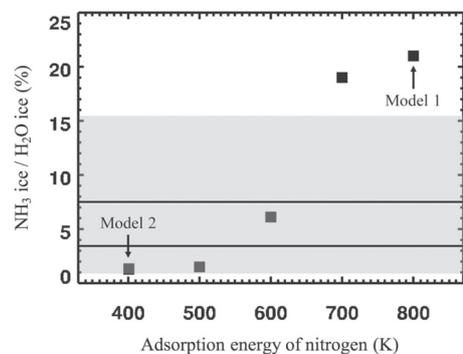
表 1 に本研究で計算された C, N, O 原子の氷クラスターへの吸着エネルギーをまとめた。N と O 原子については既報の低温実験の値[1]を比較的良く再現しており、本研究で用いた仮定やモデルは、低温下での吸着エネルギーを良好に見積もることが出来ると考えられる。また得られた吸着エネルギーの推測値を使い、速度方程式に基づく星間空間における化学組成のシミュレーションを行った。その結果、 $\text{NH}_3$  分子の組成比が従来予測されていたもの (Model 1) よりも低く見積もられ、観測結果の範囲 (図 1・灰色) と一致するようになった。

## 【参考文献】

[1] Minissale, M., Congiu, E., &amp; Dulieu, F. 2016, A&amp;A, 585, A146

表 1: 吸着エネルギーの計算結果

|                  | C( <sup>3</sup> P) | N( <sup>4</sup> S) | O( <sup>3</sup> P) |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $E_{\text{ads}}$ | 14,100             | 400                | 1440               |
| Std. Error       | 420                | 30                 | 160                |
| Exptl.           | N/A                | 720                | 1410               |

図 1:  $\text{NH}_3$  分子の化学組成に与える影響

Li<sup>+</sup>を添加した柔粘性イオン結晶の内部構造動力学○石原 剛輝<sup>1</sup>, 石本 修一<sup>2</sup>, 久保田 智志<sup>2</sup>, 藤田 正博<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup><sup>1</sup>上智大院理工, <sup>2</sup>日本ケミコン(株)

koki-ishihara@eagle.sophia.ac.jp

【目的】柔粘性イオン結晶は液体と固体の両方の特徴を持っていることが知られている。この柔粘性イオン結晶にLi塩を少量添加することで、高いイオン電導度を示すことが知られているため<sup>[1]</sup>, Li<sup>+</sup>二次電池の固体電解質としての応用が期待されている。だが、新しい固体電解質の設計にあたり、その内部構造の知見は少数である。本研究では柔粘性結晶相を持つ、1-ethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([C<sub>2</sub>DABCO][NTf<sub>2</sub>])<sup>[2]</sup>にLi<sup>+</sup>を添加させた結晶構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて検討した。

【計算手法】実験にて報告されたユニットセル情報からスーパーセル(108 イオン対)を作成した。このセル中に、Li<sup>+</sup>濃度1.9 mol%となるようLi<sup>+</sup>を添加させ、さらに格子欠陥を再現した後、MDシミュレーションを行った。MDシミュレーションではNVTアンサンブル1ナノ秒(ns), NPTアンサンブル1nsの平衡化後、NPTアンサンブルで8nsのProduction MDを行った。温度範囲は実験で報告されている単純結晶相、準安定相、柔粘性結晶相を対象とした。利用した分子動力学プログラムはAMBER16<sup>[3]</sup>プログラムパッケージ、力場はLi<sup>+</sup>にff99SB, 結晶分子にGeneral Amber Force Field(GAFF)を適用した。

【結果と考察】Li<sup>+</sup>に[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>のO原子が二座配位されたものと、単座配位されたものが確認された。また、二座配位した[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>ではシス型配置をとっていた。このO原子の配位は動径分布関数から全ての温度で確認され、安定していると考えられる。一方で、Li<sup>+</sup>と[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>のN原子間の動径分布関数は温度ごとに特有であった。次に、柔粘性結晶の特徴である分子の回転運動を、任意のベクトルに対する回転自己相関関数を用いて評価した。その結果、[C<sub>2</sub>DABCO]<sup>+</sup>では等方的な回転運動が見られたが、[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>では等方的な回転運動は見られず、トリフルオロメチル基の内部回転のみであった。電解質として重要なイオン輸送には柔粘性結晶中分子の等方的回転運動が重要なため、この[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の運動がイオン輸送に影響を及ぼすと考えられる。

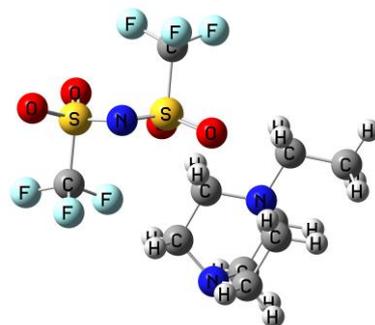


図1. 結晶構成分子  
(右)[C<sub>2</sub>DABCO]<sup>+</sup> (左)[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

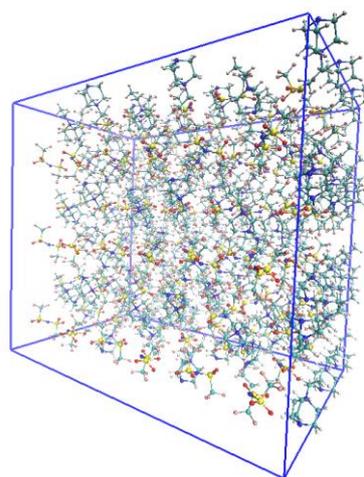


図2. 結晶スーパーセル

[1] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature*. **402**, 792 (1999).

[2] Y. Lauw, T. R  ther, M.D. Horne, K.S. Wallwork, B.W. Skelton, I.C. Madsen and T. Rodopoulos, *Cryst. Growth Des.* **12**, 2803–2813 (2012).

[3] R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman, *et al.* AMBER 2017, University of California, San Francisco.

## メチルアミンの真空紫外光解離過程における非断熱非経験的分子ダイナミクス

○高久 ゆりか<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup><sup>1</sup> 上智大学院理工学研究科

y-takaku-kx7@eagle.sophia.ac.jp

【目的】メチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)はアンモニア(NH<sub>3</sub>)の誘導体でNH<sub>3</sub>と類似した電子状態を持つと考えられている。NH<sub>3</sub>分子のN-H結合(σ結合性を持つ)の紫外光解離過程における特徴は、全対称変角振動に伴う反応経路に沿って電子励起状態(S<sub>1</sub>)と電子基底状態(S<sub>0</sub>)の二つのポテンシャルエネルギー曲面が近接して生じる円錐交差付近で起きる非断熱遷移である<sup>[1]</sup>。CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>分子もN原子に対してC-N結合及びN-H結合の二つのσ結合をもち同様に紫外光解離するとされるが、詳細な解離メカニズムやNH<sub>3</sub>分子との光物理特性の差異については不明である。Onitsuka<sup>[1]</sup>らによる実験研究では反応収率などが議論されているが、理論研究ではMorokuma<sup>[2]</sup>らによりS<sub>1</sub>やT<sub>1</sub>状態に関するエネルギー相関図を決定することで複数の反応経路が提案されているが、反応収率や生成物の分岐比などは確認がなされていない。本研究では、実験にて行われる気層中での観測に対応するように孤立メチルアミン分子の光解離反応について非断熱分子動力学に基づく理論計算を実施し、その反応メカニズムを解明することを目的とする。

【理論計算】基底関数及び活性空間条件を変化させながら多配置参照SCF(CASSCF)法及びCASPT2法により基底S<sub>0</sub>状態及び励起S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>状態のエネルギー及び電子状態計算を行い、そこから実験値をよく再現する最適の活性空間と基底関数を決定した。次に古典軌道の時間発展を、基底関数aug-cc-pVDZ, タイムステップ1.00 fs, 最大時間400 fs, 初期条件は乱数発生により決定し、S<sub>1</sub>状態に垂直励起したシミュレーションを行った。2つの電子状態が近接した際には、Zhu-Nakamura公式を用いた非断熱遷移確率に基づき電子状態間をホップさせるZN-古典軌道ホップ法を適用した。

【結果と考察】最適な活性空間は10個の電子を8軌道に配置するものであった。古典軌道の時間発展については、初期条件のいくつかについて結合の解離が見られた。図1に示した初期条件の場合、S<sub>0</sub>への緩和過程において

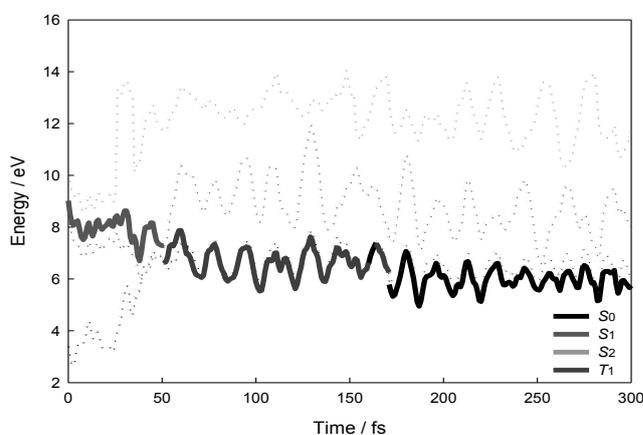


図1. エネルギーの時間変化

S<sub>1</sub>励起後にT<sub>1</sub>状態を経由する経路をとった。この初期条件では、N-H結合の解離が見られ、この解離経路は先行実験研究<sup>[1]</sup>と一致する。C-N解離の経路は主流ではなかった。

【参考文献】[1] Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Goto, H. Kohguchi, *J. Phys. Chem. A*, **120** (43), 8584–8589 (2016). [2] H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **117** (28), 5757–5764 (2013).

## 高精度非調和振動状態解析に向けた backflow 相関因子の開発

○石井 桐子<sup>1</sup>, 立川 仁典<sup>1,2</sup>, 北 幸海<sup>1</sup><sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>2</sup>横浜市大 DS センター

n175202g@yokohama-cu.ac.jp

第一原理計算を用いた分子の振動解析は、赤外分光法等によって得られる振動スペクトルの帰属に必要不可欠な手法であり、分子構造の決定において重要な役割を担っている。我々はこれまでに最も高精度な第一原理法の一つである量子モンテカルロ法に基づいた非調和振動状態理論(振動量子モンテカルロ(QMC)法)を開発し、幾つかの小分子系に対して分光学的精度の振動状態解析を実現してきた。振動 QMC 法による高精度解析では、分子の振動状態を精度良く記述可能な試行波動関数の生成が最重要課題となる。そのために、従来は多配置理論に基づいて試行波動関数の高精度化を行ってきたが、大きな計算コストを要することから QMC 法への適用範囲は小規模な分子系に留まっているのが現状である。

そこで本研究では、低コストかつ高精度な試行波動関数の生成に向け、backflow(BF)相関因子の導入を検討した。BF 相関因子<sup>[1]</sup>とは、量子系の多体効果を取り込むことができる相関因子の一つである。この相関因子により、大きな計算コストを要する多配置化を伴わずに波動関数の高精度化が可能であり、実際、多電子系に対しては既にその有効性が実証されている<sup>[1]</sup>。本研究では、分子の振動状態解析に対する BF 相関因子の有効性を検証することを目的に、振動 QMC 法における BF 相関因子の開発及び実装を行った。

本研究では、平均場近似の下でポテンシャルの非調和性を考慮した単配置波動関数( $\Psi_{\text{VSCF}}$ )に backflow 相関因子( $\zeta_n$ )を導入した(式(1)):

$$\Psi_{\text{VSCF}}(Q_n) \rightarrow \Psi_{\text{VSCF-BF}}(\tilde{Q}_n), \quad \tilde{Q}_n \equiv Q_n + \zeta_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_{N_v}) \quad \dots (1)$$

$$\zeta_n = \sum_{m \neq n}^{N_v} \left( \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ex}}} \sum_{\beta=1}^{N_{\text{ex}}} c_{\alpha\beta}^{(mn)} Q_m^\alpha Q_n^\beta \right) \quad \dots (2)$$

ここで、 $N_v$ は振動モードの数、 $N_{\text{ex}}$ は展開次数、 $\{Q_i\}$ は基準振動座標、 $c_{\alpha\beta}^{(mn)}$ は数値的に最適化される変分パラメータである。本研究では二体項の寄与を考慮した式(2)の関数形を用いて、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子の振動基底状態を例にその有効性を検証した。用いた手法は QMC 法の一つである変分モンテカルロ(VMC)法<sup>[2]</sup>である。展開係数の最適化には Newton-Raphson 法を、ポテンシャルエネルギーの計算には CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルの第一原理計算を用いた。

本研究で得られた結果を表 1 に示す。BF 相関因子を導入する(w BF)ことにより、従来の波動関数を用いた場合(w/o BF)より  $\text{H}_2\text{O}$ 分子のゼロ点振動エネルギー(ZPE)が減少する結果が得られた。ZPE は変分エネルギーであるため、これは BF 相関因子の導入により波動関数の精度が改善したことを意味する。また、基底状態において原理上正確な固有値と固有関数の算出が可能な Reptation Monte Carlo(RMC)法を用いた場合の結果と比較すると、RMC 法を用いた場合のほうが ZPE は  $10\text{cm}^{-1}$ 程度低いこともわかった。これは BF 相関因子にまだ改善の余地があることを示唆している。発表当日は、より詳細な結果について議論する。

表 1. 各波動関数による  $\text{H}_2\text{O}$  の ZPE

| 波動関数   | ZPE( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------|-------------------------|
| w/o BF | 4668.0(5)               |
| w BF   | 4657.9(4)               |
| RMC    | 4647.9(0)               |

[1] P. López Ríos, A. Ma, N. D. Drummond, M. D. Towler, R. J. Needs, *Phys. Rev. E*, **74**, 066701 (2006). [2] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. Lopez Rios, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 023201(2010)

## Path Integral Molecular Dynamics Simulations for Muoniated Thioketone Radicals.

○ Narissa Kanlayakan<sup>1</sup>, Yuki Oba<sup>2</sup>, Nawe Kungwan<sup>1</sup>, Masanori Tachikawa<sup>2,3</sup>

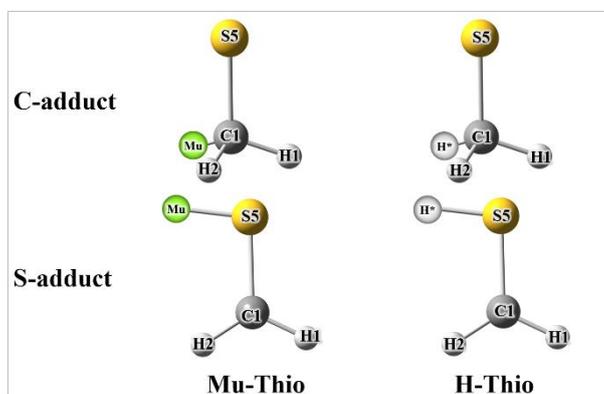
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai Univ., Thailand,

<sup>2</sup> Quantum Chemistry Division, Graduate School of NanoBioscience, Yokohama City Univ., Japan,

<sup>3</sup> School of Data Sciences, International Arts and Science Studies, Yokohama City Univ., Japan  
nkanlayakan@gmail.com

A considerable amount of knowledge for muonium (Mu; complex of a positive muon ( $\mu^+$ ) atom and an electron) chemistry has been accumulated for over 30 years [1]. Compared with a proton, a muon has a smaller mass and larger magnetic moment. Because of these unique features, Mu atom is used as the muon spin resonance/rotation/relaxation ( $\mu$ SR), where hyperfine coupling constant (HFCC) is a good index for the magnetic interaction between electron and muon spins.

In this study, we performed the *on-the-fly ab initio* path integral molecular dynamics (PIMD) method [2, 3], which can include both nuclear quantum and thermal effects, to investigate the structures and “reduced” HFCC values for muoniated and hydrogenated thioketone radicals, a muonium (Mu) or hydrogen (H) atom is added to carbon atom (C adduct) or sulfur atom (S adduct) of the smallest thioketone compound (thioformaldehyde,  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ ). The single point energy of C adduct structure with CCSD/aug-cc-pVDZ (optimized with MP2/6-311++G(d,p)) level is 13.48 lower than that of S adduct structure, corresponding the previous study [4]. The HFCC values from a simple geometry optimization calculation of C adduct and S adduct are 22.42 and -7.39 MHz, respectively, at the BHandHLYP/6-31+G(d,p) level. We found that the local molecular structures affect the HFCC values, particularly, the Mu—S bondlength in the muoniated thioformaldehyde compounds. The detailed results of PIMD will be shown at our poster session.



**Figure 1** The optimized structure of muoniated and hydrogenated thioformaldehyde radicals (Mu-Thio and H-Thio)

[1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, **26**, 1 (1979).

[2] K. Yamada, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, 2005 (2014).

[3] Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **145**, 064301 (2016).

[4] T. Kobayashi, K. Seki, T. Tanaka, and T. Takayanagi, *Comput. Theor. Chem.*, **963**, 2-3 (2011).

## アセトアルデヒド分子への陽電子束縛に対する H/D 同位体効果の理論的解析

○土肥 海人<sup>1</sup>, 立川 仁典<sup>1,2</sup>, 北 幸海<sup>1</sup><sup>1</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>2</sup>横浜市大 DS センター

n185217e@yokohama-cu.ac.jp

電子の反粒子である陽電子は、材料科学、核医学などの幅広い分野で利用されている。物質中に入射された陽電子は、電子と対消滅をする前に、原子/分子のイオン化や電子励起、電子と陽電子から成る水素様原子（ポジトロニウム）の形成、陽電子と原子/分子の一時的な束縛状態である陽電子複合体の形成などを引き起こすことが知られている。しかし、これらの過程に対する分子レベルでの詳しいメカニズムは未だに明らかになっていない。

陽電子の束縛エネルギーである陽電子親和力(positron affinity, PA)は、陽電子吸着過程の研究において最も重要な特性の一つである。近年、Surko らは分子振動励起状態において陽電子複合体が形成される振動 Feshbach 共鳴現象を利用して、炭化水素やアルコールなど多くの分子種の PA 値を実験的に報告している[1]。また、彼らはアセトアルデヒド、アセトン、アセトニトリル分子の PA 値が重水素置換によって減少するという H/D 同位体効果も報告している[2]。しかし、これらの分子に対する H/D 同位体効果の発現機構は、実験的にも理論的にも解明されていない。

そこで本研究では、PA 値の H/D 同位体シフトの物理的・化学的な起源を解明することを目的に、アセトアルデヒド分子を対象に PA 値の理論的解析を行った。本解析では、電子波動関数と陽電子波動関数を同時に解くことができる多成分分子軌道 (multi-component molecular orbital; MC\_MO) 法[3]と、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングを高精度に取り込むことができる振動量子モンテカルロ (vibrational quantum Monte Carlo; VQMC) 法[4]を用いて、振動励起状態における PA 値の理論的解析を行なった。

Figure 1 に、アセトアルデヒド分子の振動基底状態および基音・二倍音準位における振動平均 PA 値の H/D 同位体シフトを示す (振動励起状態に対しては、1 meV 以上の大きな同位体シフトが得られた振動モードを抜粋した)。図中では、H/D 同位体シフトを  $\Delta PA_v \equiv PA_v^{CD_3CDO} - PA_v^{CH_3CHO}$  と定義している。本解析では「CH<sub>3</sub>の逆対称変形モード」においてのみ、負の H/D 同位体シフトが得られた。他の振動モードで大きな H/D 同位体シフトが得られたものは「メチル基の回転モード」、「CH<sub>3</sub>対称変形モード」、「アルデヒド基の CH 伸縮モード」であり、これらは正の H/D 同位体シフトが得られた。また、PA の変化に関与しうる親分子の双極子モーメントと双極子分極率を用いた回帰分析の結果、アセトアルデヒド分子の PA の H/D 同位体シフトは、振動励起による双極子モーメントの変化に大きく依存していることがわかった。

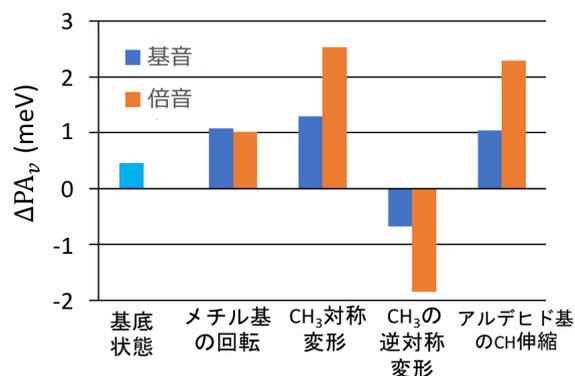


Fig.1 アセトアルデヒド分子の振動平均 PA に対する H/D 同位体シフト。振動基底状態と、1meV 以上のシフト値が得られた振動モードを抜粋。

## References

- [1] G. F. Gribakin and C. M. R. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193201 (2006). [2] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, J. J. Gosselin, M. R. Natisin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A*, **85**, 022709 (2012). [3] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002). [4] Y. Kita, M. Tachikawa, *Eur. Phys. J. D* **68**, 116-122 (2014).

## Python を用いた大規模並列量子化学計算プログラム SMASH の制御

○石村 和也

分子研

ishimura@ims.ac.jp

大規模並列量子化学計算プログラム SMASH は Fortran90/95、並列化は MPI/OpenMP を使って書かれており、オープンソース(Apache 2.0)ライセンスで 2014 年 9 月から公開されている[1]。Hartree-Fock、DFT、MP2 エネルギー計算及び構造最適化計算が実行可能であり、B3LYP エネルギー計算は「京」コンピュータ約 100,000CPU コアで並列加速率約 50,000 倍を達成している。現在では分子研計算センターの Intel Xeon マシン 30 ノード(1,200CPU コア)を使うと、グラフェンシート 4 枚( $(C_{150}H_{30})_4$ 、720 原子、約 20,000 基底)の Hartree-Fock 計算を約 1 日で行うことができる。

1、2 電子積分計算など頻繁に用いられるサブルーチンについては、すでに入力及び出力データはすべて引数で受け渡しが行われライブラリ化されており、様々な計算方法での呼び出しや他のプログラムへの移植を容易に行うことができる。一方、エネルギーもしくはエネルギー微分といった一括りの計算については、module 変数が使われており、まとめて抜き出すことが難しくなる。そのため、他の方法・プログラムとの連携では、データの受け渡しがファイルを通して行われてきた[2]。計算機科学の面では、module 変数が使われるとどの段階で値が書き換わるか分からなくなるため、プログラムの解析ツールの利用が困難になるといった問題があった。

一方、開発コストを削減したり、プログラムを使いやすくするため、PySCF[3]など量子化学計算を Python で制御する取り組みはこれまでにいくつもあり、島崎らは計算コストの大きい積分計算などを C/C++、Fortran で書いておけば計算速度がほとんど変わらないことを示した[4]。

本研究では、SMASH プログラムの物理定数など parameter 変数以外の module 変数を全て引数に書き換え、Python もしくは Fortran でエネルギー計算など計算全体を抜き出したり呼び出したりできるようにする。単純に書き換えるだけでは引数の変数が膨大になるため、データ構造をまとめ直した上で構造体を用いて引数をシンプルにする。これにより、分子を分割する方法や Ab initio MD などとの組み合わせがさらに容易になり、これからの展望として Python のライブラリが豊富な機械学習との連携も考えられる。また、全て引数で受け渡すことでデータの流れを明確化することもでき、今後の複数人での SMASH プログラム開発体制を整えることもできる。

これまで計算方法や座標などインプットファイルで指定するデータなどに使われていた module 変数を 4 つに分類し、それぞれ構造体でまとめて引数で受け渡すよう変更した。積分計算など計算内部のサブルーチンに関しては、必要なデータのみ小さい配列にコピーして渡す従来の方式を維持し引数も変更せず、計算コストの増加を回避した。計算時間及び並列加速率については当日詳細に報告する。ソースコードは GitHub を通じて公開する予定である[5]。

[1] K. Ishimura, <http://smash-qc.sourceforge.net/>.

[2] M. Shiga, et al., <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/>.

[3] Q. Sun, et al., <https://github.com/sunqm/pyscf/>.

[4] T. Shimazaki, M. Hashimoto, T. Maeda, SE-HPCCSE '15 Proceedings of the 3rd International Workshop on Software Engineering for High Performance Computing Applications, 2015, 9-15.

[5] <https://github.com/cmsi/smash/>.

色素ヘリカル集合系におけるキラル発光の  
励起子カップリングによる解析

○伊藤 聡<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>計算科学研究センター, <sup>3</sup>ESICB, <sup>4</sup>総研大

soichi-ito@ims.ac.jp

反転対称性を持たない分子が励起状態から発光すると、その左右の円偏光度が異なる光、すなわち円偏光発光(circularly polarized luminescence, CPL)を示す。特に、 $\pi$  共役色素がヘリカルな構造で集合した系は DNA をはじめとして数多く存在し、たとえ構成色素がアキラルであっても、集合構造のキラリティに起因した光学活性が現れる。この CPL は 3D ディスプレイやセキュリティペイントなどへの応用の観点から注目を集めており、高効率な CPL を示す物質の設計指針が求められている。CPL を示す物質の合成は非常に多く報告されているが、CPL 特性を向上させる指針は明らかになっていない。CPL 特性の高い物質の設計には、色素の電子構造および集合構造と特性の間の相関についての知見が極めて重要である。そのため、色素の電子構造と集合構造の形状の双方について様々な状況を考えて、その光学活性との相関を理解することが必要である。

励起子カップリングモデルは Harada らによって導入された、円偏光二色性から複数の色素部位を含む不斉化合物の絶対配置を決定する方法である<sup>1</sup>。これを用いて数多くの不斉化合物が分光学的に絶対配置を決定されており、X 線構造解析と合わせて構造決定の非常に強力な道具として知られている。この励起子カップリングモデルは CPL の解析にも応用されてきた。

本研究では、色素集合体中での CPL について、色素の電子状態および集合構造様式と光学活性との関係性を明らかにするため、励起子カップリングモデルを採用して計算と解析を行う。遷移双極子モーメント  $\mu_c$ 、励起エネルギー  $\varepsilon_c$ 、再配向エネルギー  $\lambda$  を持つ色素を図 1a のように半径  $R_0$  の円周上に配置する。点双極子近似で励起子間カップリング定数を求め、rotatory strength  $R$  を算出する。CPL の強さ、すなわち左右円偏光の発光強度差  $I_L - I_R$  は  $R$  に比例する。図 1c に色素数 6 の場合についての  $R$  の計算結果を示す。ねじれ角  $\theta$  が小さい時  $R$  は小さな正の値を、 $\theta > \sim 40^\circ$  では大きな負の値を示した。また、再配向エネルギー  $\lambda$  が小さい時は  $\theta > \sim 40^\circ$  の小さい領域で極小を取るのに対して、 $\lambda$  が大きい時はこの極小点はより  $\theta$  の大きい方へ移動した。これらは色素の電子構造と集合構造のそれぞれの効果によって理解できることが解析によりわかった。詳細は当日報告する。

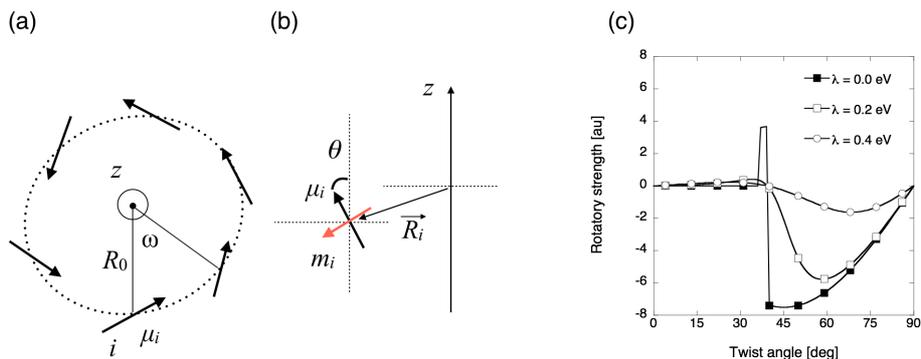


図 1. 色素集合系のモデル構造(a)、色素  $i$  の位置とねじれ角  $\theta$  の定義(b)、円周上に配置された色素六量体( $R_0 = 6 \text{ \AA}$ ,  $\mu_c = 3 \text{ au}$ ,  $\varepsilon_c = 3 \text{ eV}$ )の rotatory strength のねじれ角  $\theta$  および再配向エネルギー  $\lambda$  依存性 (c)。

#### References

[1] “Circular Dichroic Spectroscopy–Exciton Coupling in Organic Stereochemistry”, University Science Books, California, U. S. A., 1983.

## 定温定圧アンサンブルにおける効率的なシミュレーション手法の開発

○山内 仁喬<sup>1,2</sup>, 奥村 久士<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>総研大, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>生命創成探求センター

yamauchi@ims.ac.jp

**【背景】** レプリカ置換法[1]はレプリカ交換法[2, 3]を発展させた効率的な構造サンプリング手法である。レプリカ交換法では2つのレプリカ間でパラメータを交換するが、レプリカ置換法では3つ以上のレプリカ間でパラメータを置換する。これまでのレプリカ置換法ではカノニカルアンサンブルを実現するもののみ開発されてきた。したがって、体積が変化しないため、圧力が制御されていない。そこで、本研究では定温定圧アンサンブルでのレプリカ置換法の開発を行った[5]。さらに、新たな置換アルゴリズムを導入することで、パラメータの置換の際にかかる遷移確率計算のコストの削減を目指した。

**【理論】** 定温定圧レプリカ置換法のアルゴリズムは、次の操作を繰り返すことで実行することができる。(1)定温定圧アンサンブルでのMD/MCシミュレーションを行う。(2)温度・圧力パラメータを置換する。パラメータの置換の際には、諏訪・藤堂の方法[4]を用いて遷移確率を計算し、その確率にしたがってパラメータを置換する。

パラメータの遷移確率を計算する際には、レプリカの個数の階乗個の候補を考える必要がある。レプリカの数が多くなると、考えるべき候補の数も多くなり、計算コストが高くなる。当初提案した定温定圧レプリカ置換法[5]では、サブグループを導入し、1度に置換するレプリカ数を制限することで、計算コストを削減してきた。しかし、サブグループの導入はパラメータの遷移確率を減少させたり、各パラメータの遷移確率を一樣でなくしてしまうなどの問題点がある。本研究では新たな置換アルゴリズムを導入することで、計算コスト削減を試みる。新たな置換アルゴリズムでは、レプリカ数  $M$  に対して考えるべき候補の数は

$$N_M = \frac{1}{\sqrt{5}} \left\{ \left( \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)^{M+1} - \left( \frac{1-\sqrt{5}}{2} \right)^{M+1} \right\}$$

となる。ここで、 $N_M$ は正の整数であり、かつ  $N_M < M!$ である。

**【結果】** 図1にパラメータの遷移確率を示す。定温定圧レプリカ置換法は、定温定圧レプリカ交換法と比較して、パラメータの遷移確率が高く、効率的なシミュレーションが実現している。さらに、レプリカ置換法において、サブグループ分割を導入すると遷移確率が低くなるが、新たな置換アルゴリズムを使用した場合は、高い遷移確率を維持していることが分かる。

したがって、新たな置換アルゴリズムを導入することで、サンプリング効率を犠牲にすることなく、考えるべき候補の数を大幅に減らすことに成功した。

当日のポスター発表では、物理量の収束性も合わせて示し、サンプリング効率について詳細に議論する。

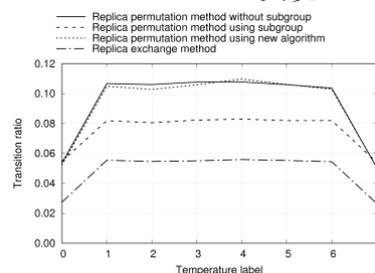


図1 温度パラメータの遷移確率

**【参考文献】**

- [1] S. G. Itoh and H. Okumura, *J. Chem. Theory Comput.* **9** (2013) 570.
- [2] K. Hukushima and K. Nemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1999) 1604.
- [3] Y. Sugita and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **314** (1999) 141.
- [4] H. Suwa and S. Todo, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 12060.
- [5] M. Yamauchi and H. Okumura, *J. Chem. Phys.* **147** (2017) 184107.

## 液体のドメイン構造の粘度への影響—イオン液体と高級アルコールの比較

○山口 毅

名大院工

yamaguchi.tsuyoshi@material.nagoya-u.ac.jp

(初めに) 長いアルキル鎖を有するイオン液体や高級アルコールは、極性部と無極性部からなるメソスケールのドメイン構造を持ち、構造因子の低角部に特徴的なプレピークを示すことが知られている。これまで我々は、X線・中性子準弾性散乱と粘弾性緩和測定の比較により、このドメイン構造が液体の粘性に与える影響を実験的に研究した。その結果、高級アルコールでは遅い粘弾性緩和がメソ構造の緩和に帰属されるが[1]、イオン液体では粘弾性緩和はドメイン構造の緩和より速い[2]ことが示された。本研究では、分子動力学(MD)シミュレーションによるずり応力と二体密度の相互相関解析[3]を用いて、これら両液体における粘性とメソ構造の結合様式の違いを解析する。

(計算法) 対象とする液体は 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (omimTFSA) および 1-octanol である。両者ともに united atom model を用いた。実空間での相互相関関数

$$g_{\eta,\alpha\gamma}(r,t) \equiv \frac{|r|^2}{k_B T r_{x\gamma}} \langle P_{xy}^{(s)}(t=0) \delta \rho_{\alpha\gamma}^{(2r)}(r,t) \rangle_{eq}, \quad \rho_{\alpha\gamma}^{(2r)}(r) \equiv \frac{1}{V} \int d\mathbf{R} \rho_{\alpha}(\mathbf{R}+\mathbf{r}) \rho_{\gamma}(\mathbf{R})$$

からずり応力  $P_{xy}^{(s)}$  と液体構造の結合を解析した。また、逆空間でも同様の相互相関関数の解析を行った。サイト  $\alpha, \gamma$  として、omimTFSA ではイミダゾリウム間の中心 C および TFSA の中心の窒素原子 A、1-octanol では酸素原子 O を選択した。

(結果) 得られた相互相関関数を時間についての積分形で図に示す。イオン液体のプロファイルは概ね動径分布関数の微分型であり、ずり変形の圧縮軸方向に液体構造が一様圧縮されることが分かる。また、ドメイン構造の緩和が起こる 500 ps ~ 2 ns の間での短距離構造の変化は小さい。短距離構造と長距離構造の緩和のデカップリングは逆空間でも確認された。一方 1-octanol では、メソ構造の緩和が起こる 100 ps ~ 1 ns において、0.3 nm の水素結合に対応する距離でも大きな構造緩和が見られており、短距離構造と長距離構造の緩和は結合している。この結合の有無が、イオン液体と高級アルコールにおける、ドメイン構造が粘性に与える影響の違いの原因となっていると考えられる。当日は相互相関についての詳細な解析も合わせて発表する予定である。

(参考文献)

[1] T. Yamaguchi, M. Saito, K. Yoshida, T. Yamaguchi, Y. Yoda, and M. Seto, JPC Lett., 9, 298 (2018).

[2] T. Yamaguchi, T. Yonezawa, and S. Koda, PCCP, 17, 19126 (2015).

[3] T. Yamaguchi and A. Faraone, JCP, 146, 244506 (2017).

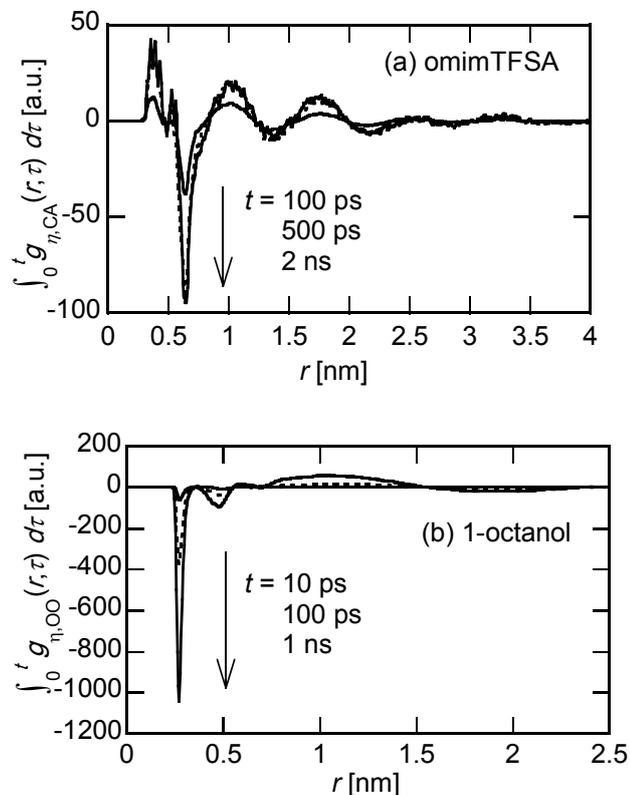


図 9 ずり応力と二体密度の相互相関関数 (積分形)

## 電解質水溶液中に浸された荷電球殻内に生成される負圧について

島 航平<sup>1</sup>、浦野 諒<sup>1</sup>、藤本和士<sup>1</sup>、篠田 渉<sup>1</sup>、○岡崎 進<sup>1</sup><sup>1</sup>名大院工

okazaki@chembio.nagoya-u.ac.jp

## 1. 緒言

親水性の内表面を持つ微小球殻や円筒が電解質水溶液中に浸されているとき、内部空間が気液相分離の臨界サイズより小さい場合、その内部には負圧が生成される ( $\sim 10^1$  nm で  $\sim 10^1$  atm)。たとえば、ゲノムを持たない空のウイルス[1]や植物の維管束[2]がこれに相当する。これらはいずれもよく知られた現象であるが、負圧の起源が何であるか未だ明らかではない。本研究においては、「表面電荷と電解質水溶液との静電相互作用が負圧の起源である」という単純な仮説を立て、これを分子動力学 (MD) 計算により数値的に実証する。

## 2. 計算

厚みを持たない半径  $20 \text{ \AA}$  の球殻を用意し、この球殻上に小児マヒウイルス (pH7.4 のとき) と同じ表面電荷密度 ( $-0.1e/\text{nm}^2$ ) を持つ一様な電荷分布を仮定した。これは、球殻上に総計  $-5e$  の電荷を置いたことに相当する。球殻は水分子と比べて充分大きく、球殻より 10 倍大きいウイルスも十分模し得ている。この球殻を NaCl 電解質水溶液中に浸した。電解質水溶液は生理学的環境と同じイオン強度を持つように水分子 19,525 個に  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  それぞれ 58 個を加え、さらに球殻の持つ  $-5e$  を中性化するために  $\text{Na}^+$  5 個を追加して作成した。本計算においては水分子やイオンはいずれも球殻を自由に透過し、球殻の内外は常に熱平衡状態にある。また、 $-5e$  の表面電荷に加えて参照系として  $0e$ 、 $-10e$  のものについても同様な計算を行った。

MD 計算は MODYLAS を使い、1 atm、310.15 K での NPT アンサンブルを生成し、平衡化後に行った 30 ns の計算から諸量を求めた。局所圧力は、注目している空間に存在している分子が生成するビリアルから簡易的に求めた。

## 3. 結果および考察

球殻中心からの距離の関数として求めた局所圧力を図 2 に示す。電荷 0 の結果は誤差の程度の指標となる。図から明らかなように、球殻に一様電荷を導入すると球殻内に負圧が生成されている。これにより、球殻内の電解質水溶液と表面電荷との静電相互作用が負圧の起源であると言える。つまり、熱力学的に言うところの相互作用により球殻内の水分子の化学ポテンシャルが高くなり、これを補うために溶液が密度を減じて球殻外の溶液と化学ポテンシャルを釣り合わせたということになる。事実、水の密度を計算すると球殻内では低い密度となっている。また、球殻内に RNA を模した電解質を人為的に閉じ込めると球殻内の圧力は正に戻り、系が安定化される。この振る舞いは上述の理解と良く整合しており、少なくとも熱力学的に矛盾のない結果が得られている。

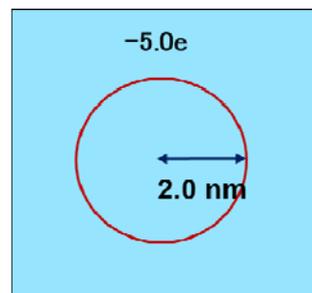


図1 電解質水溶液中に浸した、一様に荷電した球殻。

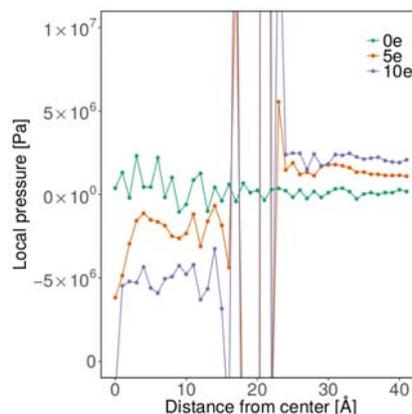


図2 球殻内外の局所圧力。

1. Y. Andoh et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 165101(2014)

2. P. F. Scholander et al., *Science* **148**, 339(1965)

## 大規模分子動力学計算高速化のための新規 MPI 通信方法の開発

○安藤 嘉倫<sup>1</sup>, 坂下 達哉<sup>2</sup>, 吉井 範行<sup>1</sup>, 岡崎 進<sup>2</sup><sup>1</sup>名大院工・計算セ, <sup>2</sup>名大院工

andoh@ccs.engg.nagoya-u.ac.jp

当研究グループでは 2020 年頃稼働予定のポスト「京」コンピュータ上での大規模分子動力学(MD)計算実施に向け、汎用分子動力学計算ソフトウェア MODYLAS<sup>[1]</sup>の開発および性能チューニングを進めている。現状の MODYLAS は 3D トーラスネットワーク上での MPI 通信に最適化されたデータ構造およびデータ転送方式を採用<sup>[1,2]</sup>し、「京」コンピュータ上での 8 万 MPI プロセスを超える大規模並列計算に対応している。しかしながらポスト「京」での実用研究を実施するにあたり、大規模かつ長シミュレーション時間での MD 計算への要求はますます高まっており、演算および MPI 通信性能のさらなる向上は不可欠である。本発表では短距離原子間相互作用計算に必要な原子座標、および高速多重極展開法による長距離静電相互作用の計算に必要な多極子データの MPI プロセス間転送時間を大幅に削減した新規 MPI 通信アルゴリズムについて説明する。この新規アルゴリズムは、MODYLAS の既存並列化手法を活かしつつ、mid point (MP) 法<sup>[3]</sup>での通信アルゴリズムを発展・拡張したものである。

図(左)には、原子座標を例に従来法での座標データ転送方式を示した。これは文献[3]において half shell (HS) 法と呼ばれる方式で、図(右)の MP 法に比べ相互作用計算に要するデータ転送量が多い。従来法では自プロセスの保持する  $i$  原子についてペアとなる  $j$  原子との相互作用計算を行っていたのに対し、MP 法では  $i$ - $j$  原子ペアを結ぶ中点を基準に相互作用計算を受け持つプロセスを決める。MP 法ではこのようなプロセスへのペア帰属方法の変更により座標データ転送量を削減している。対して我々の提案する新手法 (minimum transferred-data, MTD 法) では座標データ転送を MP 法と同じく第一近接サブセル範囲として、サブセルペアをプロセスに割り振る際の基準をペアの中点に拘らず、続くペア間相互作用計算の SIMD 演算効率が最大となるように決める。すなわち相手  $j$  原子の do ループ長が最大となるように各プロセスへサブセルペアを帰属させる。FX100 を用いた実測では新手法によって従来の HS 法に比べ通信時間について 50%以上、演算時間についても約 40%の削減を達成した。多極子データ通信についても考え方は同様であり、FMM の律速段階である M2L (multipole to local) 演算でのセルペアの各プロセスへの帰属について、従来法では被相互作用セルを基準に決めていたのに対し MTD 法では多極子データ転送量が最小となるようにこの帰属を決める。結果「京」全ノード規模での実測において多極子通信時間の大幅な削減 (>50%) を達成することができた。これら成果はポスト「京」での大規模かつ長時間の MD 計算研究を実施するに不可欠である。

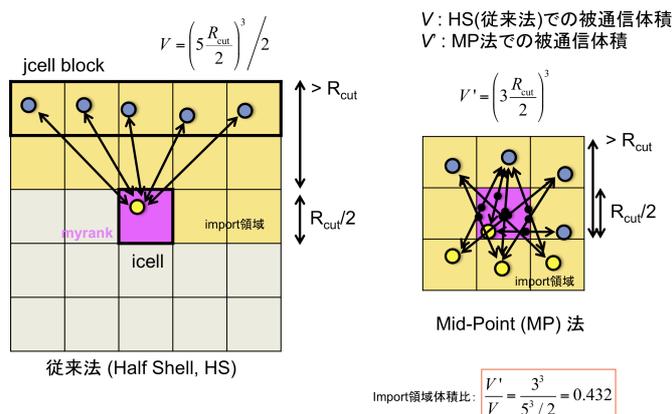


図 従来法(左)および MP 法(右)での通信範囲の比較。

## 参考文献

- [1] Y. Andoh, N. Yoshii, K. Fujimoto, et al., *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 3201 (2013).  
 [2] 安藤嘉倫, 計算科学のための HPC 技術(下司雅章編) vol.2, 第 6 章, 大阪大学出版会 (2017).  
 [3] K. J. Bowers, R. O. Dror, D. E. Shaw, *J. Chem. Phys.*, **124**, 184109 (2006).

## RISM-SCF-SEDD 法を用いたソルバトクロミズムに関する理論的研究

○稲井 直人<sup>1</sup>, 横川 大輔<sup>1,2</sup><sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>名大 ITbM

inai.naoto@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

光化学反応や生体内蛍光イメージングなど、光を利用した化学現象を利用する試みが広く行われている。光化学現象を効率良く利用するためには励起状態におけるエネルギー移動を精確に理解することが重要であるが、励起した分子の挙動を実験的に観察することは容易ではない。また、これらの現象が溶液中で生じる場合も多くあり、その機構に溶媒からの影響が大きく関わっている。このため、溶媒などの周囲の環境の影響も取り込んだ理論的手法の需要が高まっている。

我々は、統計力学的手法である RISM 法と量子化学計算を組み合わせた RISM-SCF 法を用いて溶媒中における化学現象の研究を進めてきた。RISM-SCF 法では、溶質分子の各原子に電荷を割り振る必要があり、以下に示す Lagrangian を最小にするように電荷を定める[1]。

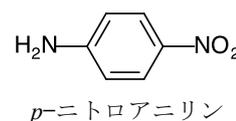
$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\pi} \int [\tilde{V}(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + 2\lambda \left( \sum_{\alpha}^n d_{\alpha} - N_e \right) + \frac{1}{2}\mu \sum_{\alpha} d_{\alpha}^4 \theta(-d_{\alpha}).$$

ここで、 $\tilde{V}(\mathbf{r})$ は定めた電荷が生じる静電ポテンシャル、 $V(\mathbf{r})$ は量子計算で得られる静電ポテンシャル、 $\lambda$ は未定乗数、 $d$ は補助基底(ABS)の係数、 $N_e$ は溶質分子の総電子数、 $\theta$ は Heaviside の階段関数をそれぞれ表している。第 3 項は電子密度を負にさせないための拘束であり、 $\mu$ はそのパラメータである。本研究では、溶質分子の各原子中心に点電荷( $\delta$ 関数)を配置してフィッティングを行うものを PNT、電子密度分布を用いるもののうち拘束条件がないもの( $\mu = 0$ )を SEDD1、あるものを SEDD2 として議論を行った(表 1)。

表 1 3種の RISM-SCF 法の比較

|       | ABS               | $\mu$     |
|-------|-------------------|-----------|
| PNT   | $\delta$ function | 0         |
| SEDD1 | s-type Gaussian   | 0         |
| SEDD2 | s-type Gaussian   | $10^{17}$ |

今回我々は、*p*-ニトロアニリンの吸収におけるソルバトクロミズムの計算をシクロヘキサン(CHX)、ジクロロメタン(DCM)、アセトニトリル(ACN)、水(WTR)中で行った。吸収エネルギーの計算結果を表 2 に示す。点電荷を用いた場合は溶媒の極性が非常に小さな場合にのみ収束した。電子密度分布を導入することで収束性が改善されたものの、溶媒の極性が小さな場合と基底関数が小さな場合にとどまった。電子密度が負にならないような拘束条件をかけた場合は計算の収束性が大きく向上し、極性の大きな溶媒でも計算が収束した。この結果から、極性溶媒中で大きな基底関数を用いた計算を行うためには、負の電子密度を持たないフィッティングが必須であるといえる。

表 2 計算で得た *p*-ニトロアニリンの吸収エネルギー<sup>(a)</sup> [eV]

|       | CHX  |      | DCM  |      | ACN  |      | WTR  |      |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|       | DZ   | jDZ  | DZ   | jDZ  | DZ   | jDZ  | DZ   | jDZ  |
| PNT   | 4.51 | 4.05 | N/A  | N/A  | N/A  | N/A  | N/A  | N/A  |
| SEDD1 | 4.51 | 4.05 | 4.30 | 3.83 | 4.10 | N/A  | 3.98 | N/A  |
| SEDD2 | 4.51 | 4.05 | 4.30 | 3.83 | 4.16 | 3.67 | 3.98 | 3.47 |

<sup>(a)</sup> 構造最適化は CAM-B3LYP/SEDD2//jul-cc-pVDZ (jDZ) レベル、エネルギー計算は MRMP2//cc-pVDZ (DZ), jDZ レベルで行った。

## Combining RISM and CASPT2 for calculating fluorescent molecules with higher accuracy

○Ryosuke Shimizu<sup>1</sup>, Takeshi Yanai<sup>1,2,3</sup>, Yuki Kurashige<sup>4</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, Japan

<sup>3</sup> Japan Science and Technology Agency, PRESTO, Japan

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

shimizu.ryosuke@b.mbox.nagoya-u.ac.jp

New fluorescent molecules have enabled the visualization of various biological events and have supported advances in the field of bio-imaging. Conventional probes have had fluorescence in the visible to near-infrared region since biological tissue can be efficiently penetrated. Furthermore, recently, molecules with fluorescence within the so-called “second NIR window,” approximately 1000-1700 nm, have gained attention for their potential in improving the performance of bio-imaging, yet are underexplored. Theoretical calculations hold a great advantage in studying these molecules considering the difficulty of handling excited states experimentally; however, highly accurate calculations must be conducted for discussion since the range of interest only spans for approximately 0.5 eV. To accomplish this task, accuracy in both the excited state calculation and the solvation effect is required.

In order to acquire accuracy in both the excited state calculation and the solvation effect, we have developed a new method by combining the complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) with the reference interaction site model (RISM). This was accomplished by defining the Helmholtz free energy of the solute in solution computed by the CASPT2 method as,

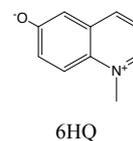
$$\mathcal{A}_{\text{CASPT2}} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \Delta\mu + E_2,$$

where the operator  $\hat{H}$  is the Hamiltonian defined in the gas phase,  $\Psi$  is the CAS reference function determined by a complete active space self-consistent field method (CASSCF) calculation,  $E_2$  is the second-order energy from a CASPT2 calculation, and  $\Delta\mu$  is the solvation free energy obtained from RISM-SCF-SEDD [1]. By minimizing the above equation, the solvated Hamiltonian defined by the following equation is obtained:

$$\hat{H}^{\text{solv}} \equiv \hat{H} + \sum_{pq} \mathbf{V}^t [\boldsymbol{\Xi} + (m-1)\boldsymbol{\Gamma}]^{-1} \mathbf{R}'_{pq} a_p^\dagger a_q.$$

Here,  $a_p^\dagger$  and  $a_q$  are the creation and annihilation operators respectively,  $V_i$  is the electrostatic potential on the  $i$ -th solute site induced by the solvation structure, and the remaining matrices are as defined in previous work [1]. For molecules with large active spaces, the density matrix renormalization group (DMRG) was employed by replacing the reference wavefunction to the active-space DMRG wavefunction  $|\Psi_{\text{DMRG}}\rangle$  [2].

To assess the newly developed method, the absorption energies of *N*-methyl-6-hydroxyquinolinium (6HQ) were calculated in various solutions. The calculated absorption energies of 6HQ in water, methanol, acetonitrile and DMSO are summarized in Table 1. It can be observed that with the PCM-TD-DFT method, no solvatochromism in absorption was illustrated and that the calculated energies were far from experimental results. With our new RISM-CASPT2 method, experimental results were reproduced with high accuracy; all energies were within 0.2 eV relative to the experimental values. Molecules that have large active spaces and require the use of the DMRG will be addressed on the day of presentation.



**Table 1.** Calculated absorption energies of 6HQ in various solutions.

| method      | DMSO | Acetonitrile | Methanol | Water |
|-------------|------|--------------|----------|-------|
| PCM-TD-DFT  | 3.33 | 3.34         | 3.34     | 3.38  |
| RISM-CASPT2 | 2.38 | 2.38         | 2.73     | 3.21  |
| Exp.        | 2.44 | 2.45         | 2.88     | 3.03  |

### [References]

[1] D. Yokogawa, Chem. Phys. Lett. 587, 113-117 (2013).

[2] Y. Kurashige, T. Yanai, J. Chem. Phys. 141, 174111 (2014).

**trans/cis ブチレンカーボネート電解液中で形成される SEI 膜の相違とその微視的起源**○宮崎 かすみ<sup>1</sup>, 竹中 規雄<sup>2,3</sup>, 藤江 拓哉<sup>2</sup>, 渡部 絵里子<sup>1</sup>, 山田 裕貴<sup>1,3</sup>,山田 淳夫<sup>1,3</sup>, 長岡正隆<sup>2,3,4</sup><sup>1</sup>東大院工, <sup>2</sup>名大院情報, <sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>4</sup>CREST-JST

k\_miyazaki@btr.u-tokyo.ac.jp

【序論】電解液の還元分解により負極上に生成する SEI (Solid electrolyte interphase) 膜は Li イオン電池の安全性・耐久性に深く関わるが、その形成過程や構成分子の物性・構造との相関はほとんど明らかにされていない。本研究は、互いに幾何異性体同士である *trans/cis*-ブチレンカーボネート (*t/c*-BC) を取り上げ、単分子物性の類似性 (双極子モーメント、フロンティア軌道) に反し、電解液として用いた場合に 2 種類の分子が異なる電気化学特性を示すことに注目した。具体的には、*t*-BC を電解液溶媒として用いた際には Li イオンのグラファイト層間への挿入が可逆的で良好な性質を示すのに対し、*c*-BC の場合には不可逆となる。このような電気化学的挙動の違いは、同じく類似した構造をもつ ethylene carbonate (EC) および propylene carbonate (PC) にもみられる。そこで、Red Moon (RM) シミュレーション[2,3]により、各電解液中での SEI 膜生成過程を原子レベルで追跡し、その微視的起源について考察した。

【手法】シミュレーションに用いた電極/電解液の界面モデルと、SEI 膜形成の素反応群は図 1 に示した通りである。*t*-BC または *c*-BC を溶媒とする 1M LiPF<sub>6</sub> 電解液についてそれぞれ界面構造モデルを用意し、RM シミュレーションにより SEI 膜形成過程を再現した。

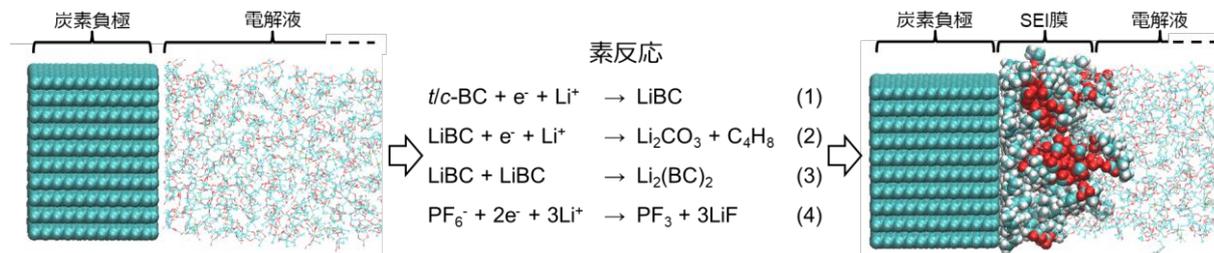


図 1. 1M LiPF<sub>6</sub>/*t*-BC 系のシミュレーションモデル・素反応群・SEI 膜の例  
炭素負極と SEI 膜成分は球モデルで、電解液成分は棒モデルで描画してある。

【結果考察】図 1 に RM シミュレーションにより生成した SEI 膜の例を示した。各 SEI 膜を比較したところ、*c*-BC 電解液では *t*-BC 電解液よりも素反応(3)の有機生成物「Li<sub>2</sub>(BC)<sub>2</sub>」の数が約 12% 減少しており、膜の密度が低くなっていた。EC・PC 電解液での RM シミュレーションを行った先行研究も、PC 電解液では EC 電解液より有機生成物が少ないために SEI 膜の密度が低く、溶媒が容易に侵入し、膜成分がより溶出しやすいことを明らかにしている[3]。そのため、PC 電解液と同様に有機生成物を減少させる *c*-BC 電解液でも、SEI 膜は溶出しやすい不安定な構造であると考えられる。また、さらなる解析により、*c*-BC は *t*-BC よりも反応中間体「LiBC」への溶媒和相互作用が強いことが分かった。*c*-BC による溶媒和は「LiBC」同士の接触を要する素反応(3)が起こる機会を妨げ、有機生成物を減少させると考えられる。

このように、2 つの幾何異性体、*t/c*-BC のわずかな分子幾何構造の違いが微視的溶媒和相互作用を変調し、SEI 膜の形成過程や形状・安定性といった巨視的物性に大きな相違をもたらすことが明らかになった。

## 【参考文献】

[1] G.-C. Chung *et al.*, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4391-4398., [2] M. Nagaoka *et al.*, Chem. Phys. Lett. 583 (2013) 80-86., [3] N. Takenaka *et al.*, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 10874-10882.

## QM法を用いた潤滑油分子の分解過程における水素発生機構に関する理論的研究

○伊藤 元博<sup>1,2</sup>, 鈴木 雄一<sup>1</sup>, 張 賀東<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>NTN, <sup>3</sup>京大 ESICB, <sup>4</sup>CREST-JST

m-ito@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序論】自動車用オルタネータでは、内部の軸受が水素脆性はく離によって早期破損することが知られている。そのはく離機構は、主に軸受内の潤滑油が分解し、発生した水素の一部が鋼中に侵入することによって生じると考えられている[1,2]。しかしながら、その水素発生機構は未だ詳細には明らかになっていない。そこで、本研究では、一般的に用いられる2種類の潤滑油を対象に、QM計算をもとにギブズ自由エネルギーを求め、潤滑油分子の分解過程における水素発生機構を解析した。

【方法】異なる2種類の潤滑油として、図1に示すアルキルジフェニルエーテル(ADE)とポリ- $\alpha$ -オレフィン(PAO)分子を対象とした。これらの潤滑油分子を用いて、QM計算(B3LYP/6-31(d,p))をもとに、気相中におけるC-C結合解離反応後、H脱離反応後及び水素生成反応の遷移状態と反応後のギブズ自由エネルギー(298K, 1atm)を算出した。

【結果と考察】まず、ADEとPAOそれぞれの始状態から終状態(水素生成後)に至るまでの反応経路を調査した。その結果、ADEでは、アルキル鎖末端から3, 4番目のC-C結合が解離し、PAOでは、2つの第3級炭素のC-C結合が解離し易いことが分かった。両者はともに、解離反応で生成したアルキルラジカルからH $\cdot$ が脱離し、それが別の潤滑油分子と反応することで、最終的に水素が生成すると予想される(図2)。それを受けて、表1に始状態から終状態(水素生成後)に至る各状態のギブズ自由エネルギーを示した。その結果、ADEとPAOの各状態のギブズ自由エネルギーはほぼ同

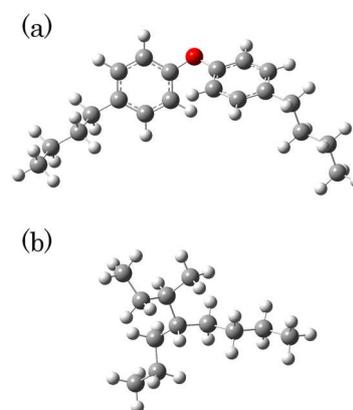


図1. (a)ADE と(b)PAO 分子

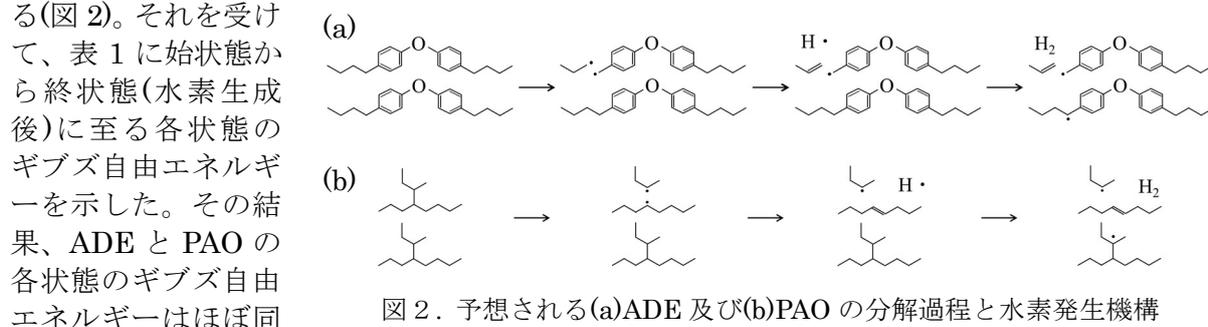


図2. 予想される(a)ADE及び(b)PAOの分解過程と水素発生機構

じであることが分かり、ADEとPAOの分解し易さはほぼ同じかつ水素発生量は同程度であることが示唆される。実際、この結果は真空摺動試験による水素発生量についての実験結果[3]と一致し、本研究で予想した反応経路と矛盾しないことが分かった。発表当日は、この水素発生機構についてより詳細に議論する予定である。

表1. 始状態から終状態(水素生成後)に至るまでの各状態のギブズ自由エネルギー (kcal/mol)

| 潤滑油 | 始状態 | C-C結合解離後 | H脱離後 | 水素生成反応の遷移状態 | 終状態(水素生成後) |
|-----|-----|----------|------|-------------|------------|
| ADE | 0.0 | 55.7     | 85.1 | 92.0        | 62.2       |
| PAO | 0.0 | 52.0     | 81.6 | 88.6        | 61.6       |

[1] K.Tamada, H. Tanaka, WEAR, **199**, 245 (1996).[2] N. Kino, K. Otani, JSAE Review, **24**, 289 (2003).[3] M. Kohara, T. Kawamura and M. Egami, Tribology Transactons, **49**, 53 (2006)

## 塩素イオンによるヘモグロビンのアロステリック制御に関する理論的研究

○高橋由芽<sup>1</sup>, 栗崎以久男<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2</sup><sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>JST-CREST

takahashi@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**【序】**酸素輸送タンパク質ヘモグロビン(Hb)の研究は、生体分子のアロステリック制御を理解するためのパラダイムとなってきた。Hbの機能発現機構は、O<sub>2</sub>結合親和性の低いT状態とO<sub>2</sub>結合親和性の高いR状態に基づき理解される。このT状態とR状態の相対的な安定性は、O<sub>2</sub>やCl<sup>-</sup>といった「アロステリック・エフェクター」により制御される[1]。特に、O<sub>2</sub>はHbのへむに「部位特異的」に結合することで、HbにR状態を取りやすくさせるという考え方が広く受け入れられている。しかし我々は、O<sub>2</sub>とHbの「非部位特異的」な相互作用のみでも、同様の効果が得られるという知見を得ている[2]。つまり、O<sub>2</sub>によるHbの機能制御機構には「部位特異的」相互作用のほかに「非部位特異的」相互作用も影響している可能性がある。実は、1993年にCl<sup>-</sup>の「非部位特異的」相互作用によるHb機能制御が提案されている。Cl<sup>-</sup>はHbのO<sub>2</sub>結合親和性を低下させることから、T状態を安定化させる働きを持つと考えられている。Uenoらはその機構をCl<sup>-</sup>とHb中心空洞内の正電荷との部位特異的相互作用と考え[3]、一方、Perutzらはそれを非部位特異的相互作用と考え[4]、議論が定まっていない。そこで本研究では、Cl<sup>-</sup>がT状態安定性に与える影響、及びCl<sup>-</sup>とHbの相互作用部位を理論的に調査し、Cl<sup>-</sup>によるHbの制御が「部位特異的」なのか「非部位特異的」なのかの検証を試みた。

**【方法】**140 mM KCl水溶液中にT状態ヒト成人ヘモグロビン(HbA)(PDB ID: 2DN2)を配置した。AMBER16を用いて、100 nsの分子動力学シミュレーションをイオン配置の異なる初期構造から30回行い、生理濃度KCl存在下でのHbの構造遷移過程のトラジェクトリを得た。X線結晶構造解析で解かれたT状態HbA及びR状態HbA構造(PDB ID: 2DN3)に対する根平均二乗変位(Root Mean Square Deviation: RMSD)を計算し、水溶液中におけるHbAの構造遷移を判定した。また、Cl<sup>-</sup>の空間分布、及びCl<sup>-</sup>とHbAの各アミノ酸残基との接触頻度を解析した。

**【結果と考察】**RMSDを計算し、HbAの構造遷移を判定したところ、T状態で安定しているトラジェクトリが17本得られた。以下の解析ではこれらのトラジェクトリを用いた。Cl<sup>-</sup>の空間分布の解析から、Cl<sup>-</sup>はサブユニット間の中心空洞内部に局在することが分かった。更に、Cl<sup>-</sup>とHbAの各アミノ酸残基との接触頻度の解析から、特に接触頻度の高い残基を特定した。その結果、先行研究においてCl<sup>-</sup>結合部位と想定された残基[3]と一致する残基(Lys99 $\alpha$ , Val1 $\beta$ , His2 $\beta$ , Lys82 $\beta$ , Lys104 $\beta$ )が、Cl<sup>-</sup>と高い頻度で接触することが確認された。また、本研究では、それらの残基に加えて、Cl<sup>-</sup>が非荷電残基へ接近することも見られた。高い接触頻度を示した残基の全てがサブユニット間の中心空洞内部に位置し、その殆どが正電荷を持つ。以上のことから、Cl<sup>-</sup>はHbAが有する正電荷残基のうち、主にこの空洞内の残基と相互作用することが分かった。

当日は、以上の結果と考察に加えてより詳細な議論を展開する予定である。

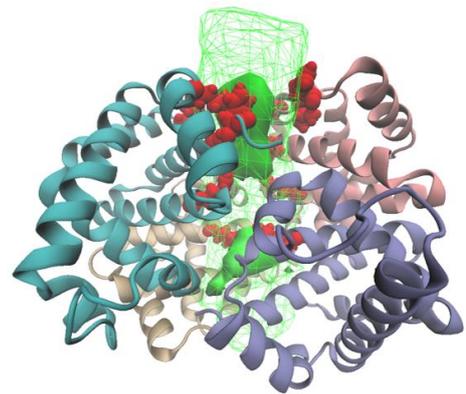


図. Cl<sup>-</sup>の空間分布。緑色のメッシュと塗りつぶしはそれぞれ、密度が0.00025 Å<sup>-3</sup>及び0.001 Å<sup>-3</sup>以上の箇所を表す。赤色の球はCl<sup>-</sup>との接触頻度が高い残基を示す。

**【参考文献】**[1] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th ed., W. H. Freeman & CO., 2008, 1158p; [2] M. Tanakayagi, I. Kurisaki, M. Nagaoka, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 4601; [3] H. Ueno, J. M. Manning, *J. Prot. Chem.*, 1992, **11**, 177-185; [4] M. F. Perutz, G. Fermi, C. Poyart, J. Pagnier, J. Kister, *J. Mol. Biol.*, 1993, **233**, 536-545

## Model preparation of radical polymerization of PMMA toward prediction of tacticity by Red Moon methodology

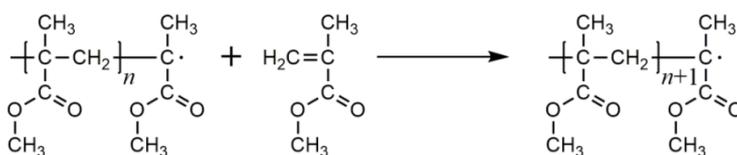
○Zizhen Rao<sup>1</sup>, Shanghua Xing<sup>1,2</sup>, Masayoshi Takayanagi<sup>2,3,4</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Informatics, Nagoya University, <sup>2</sup>CREST, JST, <sup>3</sup>The Center for Data Science Education and Research, Shiga University, <sup>4</sup>Center for Advanced Intelligence Project, Riken, <sup>5</sup>ESICB, Kyoto University

zzrao@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**Introduction:** Poly(methyl methacrylate) (PMMA), which is known as acrylic glass, can be produced by radical polymerization. As is well-known, the practical significance of tacticity (defined by relative chirality of adjacent units) has effect on the physical properties of polymer. In order to improve and enhance the properties of PMMA, control of tacticity is a meaningful and challenging research topic. Therefore, it is important to understand the tacticity control mechanism of PMMA from the atomistic scale that cannot be achieved experimentally. In this work, we report our recent progress focusing on the model preparation and tacticity prediction of PMMA by using Red Moon method (a hybrid MC/MD reaction method)<sup>1</sup> to simulate the propagation reaction of PMMA radical with methyl methacrylate (MMA) monomers (Figure 1).

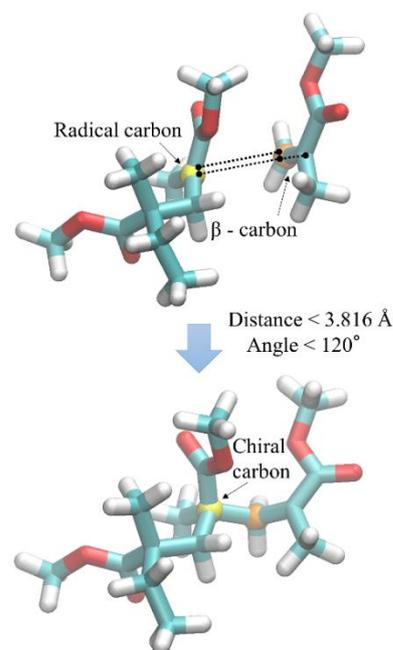
**Model Preparation:** We carried out DFT optimization of dimer radical model to find quite many stable structures by a numerous combinations of dihedral angle rotations at the level of M06-2x/6-31+G(d). For an MMA



**Figure 1.** The propagation of PMMA in radical polymerization

monomer, we used general AMBER force field (GAFF) parameters. However, due to the lack of force field (FF) parameters of radicals from GAFF, FF parameters of PMMA radical were created by fitting the relative energy differences and optimized structures by DFT calculation. We prepared the model system composed of 16 dimer radical models and 754 MMA monomers for Red Moon simulation.

**Red Moon Simulation:** We simulate the PMMA radical polymerization by using Red Moon method. This simulation consists of the iteration of the following steps. In the first step, we execute an MD simulation. In the second step, we find reaction candidates from the MD trajectory with the condition of distance and angle as shown in Figure 2. Then, we randomly select one of those candidates and create a new bond between a radical atom and a  $\beta$ -carbon of MMA monomer. Here we also utilized the energies of reaction barriers obtained by DFT transition state optimizations to determine the weighting factors for the random selection. This treatment realizes the preferential reaction through low reaction barrier pathways. Finally, we analyzed the tacticity of PMMA obtained by the Red Moon simulation and compared with experimental values.



**Figure 2.** The distance and angle condition of PMMA growth

**Reference:** [1] Nagaoka, M.; Suzuki, Y.; Okamoto, T.; Takenaka, N. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 583, 80.

局所データモデリング法に基づく力場パラメータ最適化プログラムの開発

○高柳 昌芳<sup>1,2,3</sup>, 清水 昌平<sup>2,4</sup>, 長岡 正隆<sup>3,5,6</sup>

<sup>1</sup>滋賀大学データサイエンス教育研究センター, <sup>2</sup>理研 AIP, <sup>3</sup>JST CREST,

<sup>4</sup>滋賀大学データサイエンス学部, <sup>5</sup>名古屋大学大学院情報学研究科, <sup>6</sup>京都大学 ESICB

m-takayanagi@biwako.shiga-u.ac.jp

**【序論】** MD シミュレーションの正確な実行には、高精度な分子力場の力場パラメータ (force field parameter, FFP) が必要となる。標準的な有機分子が計算対象であれば、種々の汎用力場が利用可能である。しかしながら、例えばラジカルや金属原子など、汎用力場に準備されていない原子タイプを含む場合は、汎用力場を利用することは不可能である。また、汎用力場では種々の分子における構造やエネルギーなどを平均的に再現するように FFP を決定しているため、特定の分子に対して高い精度で MD 計算したいという目的にも適していない。そこで、第一原理計算 (多くの場合、DFT 計算) により得られる正確なエネルギーおよび立体構造を再現するような FFP 最適化アルゴリズムを考案し、そのプログラムを python により開発した。

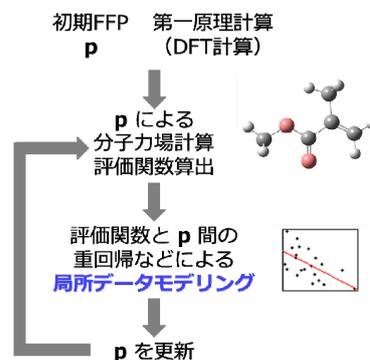


図 1. 力場パラメータ (FFP) 最適化手順。

**【方法】** 図 1 に局所データモデリングによる FFP 最適化アルゴリズムの概略を示す。分子力場の関数形および各種ファイルフォーマットは AMBER のものを採用した。FFP は結合、角度、二面角の力の定数および平衡値からなり、これらをベクトル  $\mathbf{p}$  と表記する。入力として、①汎用力場などを参考に決定した初期 FFP  $\mathbf{p}$  と、②DFT 計算により構造最適化および部分構造最適化して得た複数配座での計算結果 (構造とエネルギー) (Gaussian ログファイル形式) で与え、以下の最適化サイクルを反復する。

1. 入力 Gaussian ログファイルから初期構造を取得し、加えて部分構造最適化の場合は拘束条件を読み込んだ上で、分子力場 (FFP  $\mathbf{p}$ ) による構造最適化・部分構造最適化を実行する。

そして評価関数  $S(\mathbf{p}) = \sum_{i \in \text{conformations}} (w_1 |E_i^{\text{DFT}} - E_i^{\text{MM}}(\mathbf{p})| + w_2 \text{RMSD}_i^{\text{DFT-MM}}(\mathbf{p}))$  を算出する。ここで  $w_1$ ,

$w_2$  はエネルギーと根平均自乗変位 (RMSD) の項を無次元化する重みパラメータである。評価関数  $S$  を最小化することで、DFT 計算—分子力場間のエネルギーおよび最適化構造の差を最小化できる。

2. 過去に算出した評価関数  $S(\mathbf{p})$  の履歴を用いて重回帰分析などを行うことで、 $S$  と  $\mathbf{p}$  の関係を記述するモデル構築を行う局所データモデリングを実行する。

3. 得られたモデルを基に、 $S$  を小さくするように  $\mathbf{p}$  を更新する。

**【結果と考察】** モノフルオロテレフタル酸の FFP 最適化計算の結果を図 2 に示す。最適化構造 1 点と COO 基を回転させた部分最適化構造 10 点の計 11 点の DFT 計算結果を参照データとして用い、3 つの二面角 D1, D2, D3 の力の定数  $p_1, p_2, p_3$  を最適化した。初期 FFP  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3) = (4.0, 1.0, 1.0)$  (単位は kcal/mol) から 100 サイクルの FFP 最適化を実行した結果、評価関数は初期値 10.7 から 0.3 まで減少した。FFP については、COO 基の回転に寄与する  $p_1$  のみが大きく値を変えており、他の寄与しない  $p_2, p_3$  はほぼ一定という望ましい結果を得た。

当日は、プログラム実装および今後の機能拡張の方針などを含む詳細を報告する。

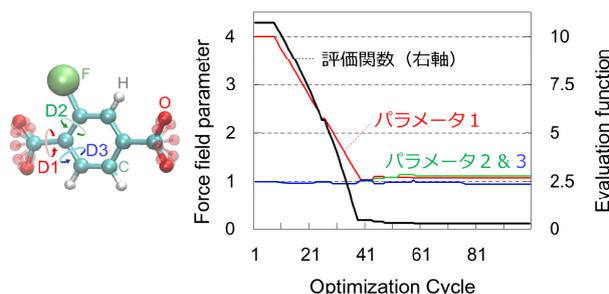


図 2. FFP 最適化結果。

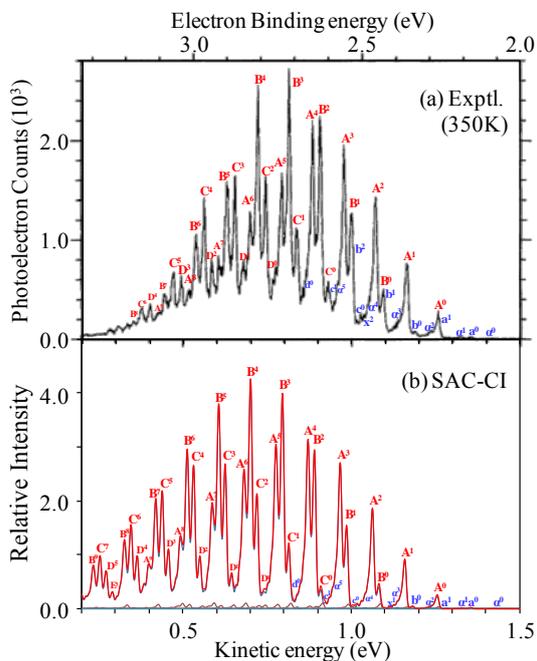
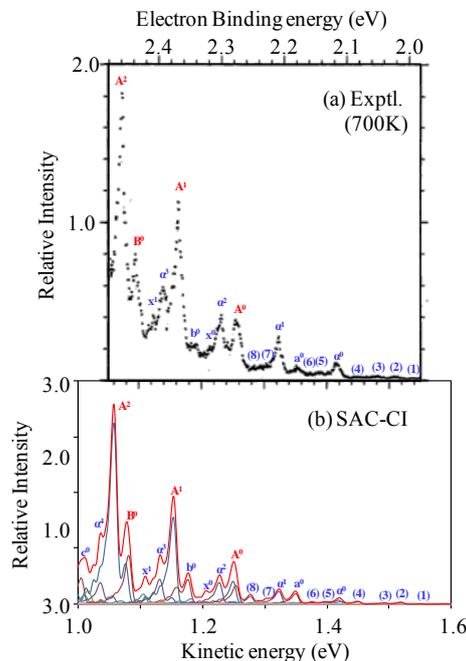
NO<sub>2</sub> アニオンの光電子スペクトル：SAC-CI 理論による研究○宮原 友夫<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所

t.miyahara@qcri.or.jp

“The spectroscopy of NO<sub>2</sub> is notoriously complex and has provided a challenge for several generations of scientists,” Ervin, Ho, Lineberger は NO<sub>2</sub> アニオンの光電子スペクトルの実験論文を、この文章で書きだしている[1]。NO<sub>2</sub> アニオンの光電子スペクトルは、「美しい複雑性」を持ち、さらに低温(350K, Fig.1(a))と高温(700K, Fig.2(a))で大きく異なり、700K のスペクトルでは、350K で観測されるピークと異なる新しいピークが現れる。この美しい複雑性は数世代にわたる科学者をとりこにし、悩ませてきた。本稿ではこの美しい複雑性を SAC-CI 理論によって解明することを目的とする。

SAC/SAC-CI 法は基底・励起状態を高精度で計算できる方法であり、振動状態が観測される fine な実験スペクトルの帰属に成功してきた[2]。そこで SAC/SAC-CI 法を用いて、350K と 700K での光電子スペクトルを計算したところ、両方のスペクトルの特徴をよく再現することに成功した。350K の SAC-CI スペクトル(Fig.1(b))は、振動基底状態からの遷移が主であるが、青色で示した振動励起状態からの強度の小さいピークが実験スペクトルに現れていることが明らかになった。一方、700K の SAC-CI スペクトル(Fig.2(b))では、振動励起状態(青色)からの遷移の強度が相対的に強くなり、観測されるピークの数も多くなる。そのため 700K のスペクトルは 350K のスペクトルと大きく異なることが明らかになった。

このように本研究によって“notoriously complex”な NO<sub>2</sub> アニオンの光電子スペクトルを、SAC/SAC-CI 法によって、「科学的な美しい微細構造」を持つスペクトルとして、解明することができた。

Figure 1. 350K での NO<sub>2</sub> アニオンの実験(a)と SAC-CI(b)の光電子スペクトル。Figure 2. 700K での NO<sub>2</sub> アニオンの実験(a)と SAC-CI(b)の光電子スペクトル。

【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。

【参考文献】 [1] K.M. Ervin, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* 92, 5405(1988). [2] M. Ehara, F. Oyagi, Y. Abe, R. Fukuda, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 135, 044316 (2011).

## 光励起によるオリゴアセンの電子スピン偏極の機構解明

○松澤 優太, 倉重 佑輝

京大院理

matsuzawa@theoc.kuchem.kyoto-u.ac.jp

光照射により励起されたペンタセンは  $S_1$  状態から項間交差などを経て  $T_1$  状態へと緩和する。このとき  $T_1$  の3つのサブレベルのうち、分子短軸方向のスピン射影演算子の固有値0の固有状態  $T_1^X$  が選択的に生成し電子スピン偏極を引き起こすことが知られている<sup>1</sup>。この現象は動的核偏極法<sup>2</sup>やメーザー<sup>3</sup>など応用が進められる一方、なぜ選択的に  $T_1^X$  状態が生じるのかそのメカニズムは明らかになっていない。本研究では  $S_1$  状態とエネルギー的に近接する  $T_m$  状態への項間交差においてスピン選択的な遷移が起こるという仮説を立て、 $T_m$  状態の同定と  $T_m$  状態のサブレベルも含め、スピン軌道相互作用に基づく状態間の結合強度の見積りから電子スピン偏極の起源を解析した。またスピン軌道相互作用を精密に予測するために DMRG 法を用いて CAS 空間の相対論ハミルトニアンを対角化する DMRG-SOCI 法を開発した。実装と計算には量子化学計算ソフトウェア orz を用いた<sup>4</sup>。

一重項から三重項状態への項間交差を引き起こす状態間要素の  $H_{nm} = H_{nm}^{(1)} + H_{nm}^{(2)}$  は、非相対論的電子ハミルトニアンの固有状態を基底とする場合、次の式で近似される。

$$H_{nm}^{(1)} = \langle {}^1\Phi_n(q, 0) | H_{SO}(0) | {}^3\Phi_m(q, 0) \rangle \langle \Lambda_n | \Lambda_m \rangle$$

$$H_{nm}^{(2)} = \sum_{ki} (\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_i \rangle \langle {}^3\Phi_i | \partial / \partial Q_k | {}^3\Phi_m \rangle + \langle {}^1\Phi_n | \partial / \partial Q_k | {}^1\Phi_i \rangle \langle {}^1\Phi_i | H_{SO} | {}^3\Phi_m \rangle)_{Q_k=0} \langle \Lambda_n | Q | \Lambda_m \rangle$$

$H^{(1)}$  はスピン軌道ハミルトニアンによる始状態と終状態の直接(direct)相互作用を表し、 $H^{(2)}$  は中間状態  $\Phi_i$  を介した vibronic SO 相互作用を表す。まず CAS-SI 法により式中のスピン軌道相互作用因子を計算した。また、各状態のエネルギー準位については全  $\pi$  軌道を active 軌道とする DMRG-CASPT2 法を用いて計算した。エネルギー準位の結果から  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  状態をそれぞれ  $1^3B_{2u}$ ,  $1^3B_{1g}$ ,  $1^3B_{3u}$  に同定した。Direct 項の  $\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_m^x \rangle$  は分子対称性から  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  のいずれについても小さく、遷移に対して主要な寄与をするのは  $H^{(2)}$  の項と考えられる。直接項  $\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_m^x \rangle$  および  $\langle {}^1\Phi_n | H_{SO} | {}^3\Phi_i^\mu \rangle$ ,  $\langle {}^1\Phi_i | H_{SO} | {}^3\Phi_m^\mu \rangle$  のうち0でないものをエネルギー準位と共に Table 1 に示した。エネルギー準位の結果から、 $S_1$  に近接した  $1^3B_{1g}$  が  $T_m$  と考えられ、 $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$  の計算結果からも、 $T_2$  への遷移では  $1^3B_{2g}$  状態を中間状態とする因子  $\langle {}^1\Phi_i | H_{SO} | {}^3\Phi_m^x \rangle$  が大きい値をもっており、 $|X\rangle$  状態へのスピン偏極が起きるといふ実験事実と矛盾しない。今後はスピン偏極において主要な役割を果たす振動モードについて更に解析をすすめる。

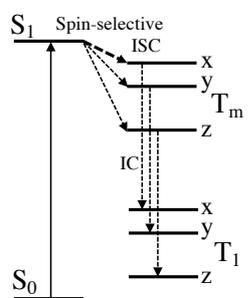


Table 1  $T_m$  状態候補のエネルギー準位と遷移に関わるスピン軌道相互作用因子

| $T_m$                               | $\Delta E_{S1} / \text{eV}$ | 項  | $H_{SO} / \text{cm}^{-1}$ ( ${}^3\Phi_i   {}^1\Phi_i$ , $\mu=X,Y,Z$ )       |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|---|
| $(1^1B_{2u} \rightarrow) 1^3B_{2u}$ | -1.006                      | Direct   | 0   |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_n   H_{SO}   {}^3\Phi_i^\mu \rangle$ | 0.601 ( ${}^3B_{1u}$ , X), 0.143 ( ${}^3A_u$ , Y), 0.025 ( $1^3B_{3u}$ , Z) |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_i   H_{SO}   {}^3\Phi_m^\mu \rangle$ | 2.581 ( ${}^1B_{2g}$ , X), 0.942 ( ${}^1B_{3g}$ , Y)                        |
| $(1^1B_{2u} \rightarrow) 1^3B_{1g}$ | 0.193                       | Direct   | 0   |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_n   H_{SO}   {}^3\Phi_i^\mu \rangle$ | 0.601 ( ${}^3B_{1u}$ , X), 0.143 ( ${}^3A_u$ , Y), 0.025 ( $1^3B_{3u}$ , Z) |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_i   H_{SO}   {}^3\Phi_m^\mu \rangle$ | 2.581 ( ${}^1B_{2g}$ , X), 0.942 ( ${}^1B_{3g}$ , Y)                        |
| $(1^1B_{2u} \rightarrow) 1^3B_{3u}$ | 1.211                       | Direct   | 0.025 (Z)   |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_n   H_{SO}   {}^3\Phi_i^\mu \rangle$ | 0.601 ( ${}^3B_{1u}$ , X), 0.143 ( ${}^3A_u$ , Y)                           |
|                                     |                             | $\langle {}^1\Phi_i   H_{SO}   {}^3\Phi_m^\mu \rangle$ | 1.160 ( ${}^1B_{1u}$ , X), 1.472 ( ${}^1A_u$ , Y)                           |

FIG 1 ペンタセン分子の電子スピン偏極の経路

[1] D. J. Sloop, H. Yu, T. Lin, and S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 8, pp. 3746–3757, 1981.

[2] K. Takeda. (2009). *Triplet state dynamic nuclear polarization*. Saarbrücken, Germany: VDM Verlag Dr. Müller.

[3] J. Breeze, K. J. Tan, B. Richards, J. Sathian, M. Oxborrow, and N. M. N. Alford, *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–6, 2015.

[4] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, T. Nguyen Lan, and M. Saitow, *Int J Quantum Chem*, 115, 283–299 (2014).

## 分子集合体の高精度励起状態計算に向けた低階数型波動関数理論の開発

○西尾 宗一郎, 倉重 佑輝

京大院理

nishio@theoc.kuchem.kyoto-u.ac.jp

本発表では、光捕集アンテナや有機電子材料など、分子同士が連携することで機能を発現する分子集合体システムの機能解析に向けた高精度励起状態理論の開発について述べる。分子集合体を構成する  $\pi$  共役分子は複雑な電子構造を持つため、物性の理論的予測には高精度多参照電子相関理論が用いられてきた。しかし、これらの方法は参照する CAS 空間の次元が active 軌道の数に対して指数関数的に増大するため、大規模な分子集合体への適用は困難である。またこの増大を回避する手法として MPS (matrix product states) 表現を用いた密度行列繰り込み群(DMRG)法があるが、分子集合体の三次元的な広がりに対して計算量が増大する問題が残る。そこで本研究では multi-scale の考えに基づき、同じ分子に属する電子間の強い entanglement に対しては CAS 空間を用いた精密な記述を行いながら、異なる分子にある電子間の弱い entanglement に対しては以下で述べる VPS (vector product states) 表現を用いることで、三次元的広がりを持つ集合体に適用可能な、効率の優れた多参照波動関数理論を開発した。

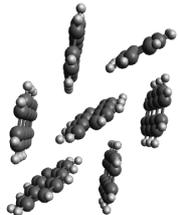
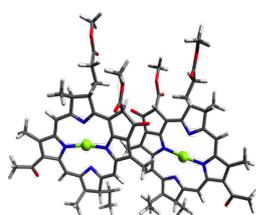
VPS 表現では、例えば部分系 A, B, C, ... からなる系の波動関数を下式により与える。

$$|\Psi_{\text{CAS}}\rangle \approx |\Psi_{\text{VPS}}\rangle = \sum_i C_i |\psi_i^A\rangle |\psi_i^B\rangle |\psi_i^C\rangle \dots$$

これは高次元テンソルである CAS 波動関数を non-entangled 状態を基底とする低階数表現により近似することを意味する。基底を構成する部分系の波動関数  $\{|\psi_i^A\rangle\}$  には部分系の基底状態や低励起状態を表す CAS 波動関数を用いた。各部分系の波動関数は特定の non-entangled 状態に対して自己無撞着的に最適化することで求めた。ここで VPS 波動関数の変分空間には  $\{|\psi_i^A\rangle\} \otimes \{|\psi_i^B\rangle\} \otimes \dots$  のような直積空間を用いていないことが、次元の指数関数的な増大を回避するため本質的に重要である。また VPS の有効ハミルトニアンは部分系の縮約密度行列から計算可能であるため、計算コストが分子数に対して多項式的にしか増加しない。以下に計算例を示す。本理論の実装と計算には量子化学計算ソフトウェア orz<sup>[1]</sup>を用いた。

Table 1. Accuracy of VPS ansatz in the excitation energies of the  $\alpha, \beta$ -pair of BChl

| [eV]                    | $Q_y^-$ | $Q_y^+$ | $Q_x^-$ | $Q_x^+$ |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|
| VPS                     | 1.521   | 1.600   | 2.848   | 2.886   |
| CAS(52,50) <sup>a</sup> | 1.517   | 1.601   | 2.838   | 2.881   |

<sup>a</sup> Estimated by the DMRG-CASSCF(m=512)Table 2. Efficiency of VPS ansatz for anthracene heptamer ( $E_h$ )

| roots        | VPS(S0,S1), dim=8 | DMRG, m=128  | DMRG, m=256  |
|--------------|-------------------|--------------|--------------|
| S0           | -3721.909821      | -3721.908880 | -3721.910459 |
| S1           | -3721.706572      | -3721.704945 | -3721.706970 |
| S2           | -3721.706479      | -3721.704374 | -3721.706906 |
| S3           | -3721.706449      | -3721.704370 | -3721.706797 |
| S4           | -3721.706426      | -3721.704229 | -3721.706714 |
| S5           | -3721.706324      | -3721.704226 | -3721.706560 |
| S6           | -3721.706310      | -3721.704086 | -3721.706484 |
| S7           | -3721.706085      | -3721.704057 | -3721.706410 |
| elapsed time | 20 min.           | 10 hours     | 4 days       |

Fig. 1.  $\alpha, \beta$ -pair of BChl Fig. 2. anthracene heptamer

[1] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, T. Nguyen Lan, and M. Saitow, Int J Quantum Chem, 115, 283–299 (2014).

## 非断熱過程における電子と原子核のフラックス

○松崎 黎、高塚 和夫

京大福井センター

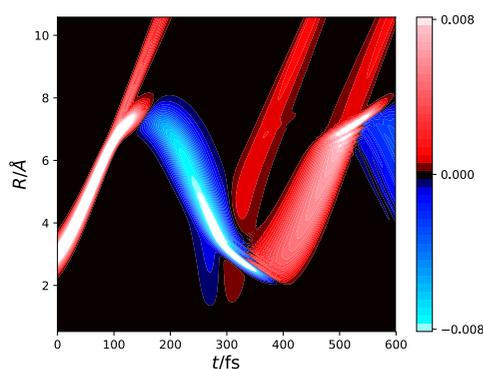
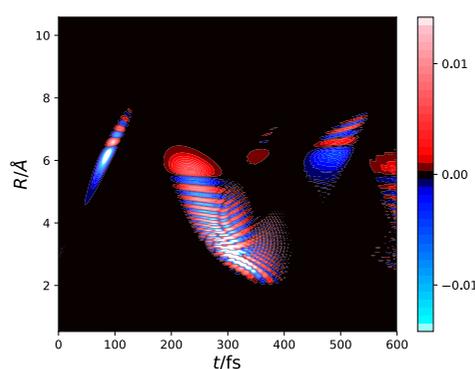
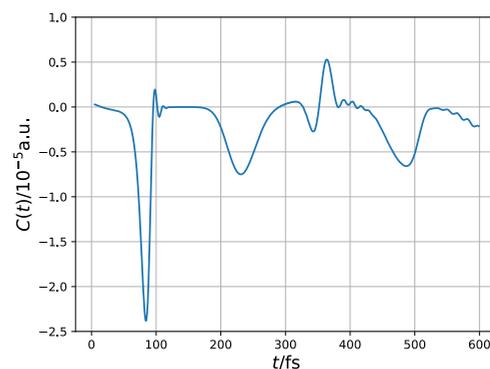
matsuzaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

[序] 非断熱遷移を伴う化学反応には原子核の量子性が核波束の分岐やトンネル・量子干渉など様々な形で化学反応に現れる。我々のグループでは電子波束計算から得られる電子フラックスが様々な化学反応を解析する上で有用であることを見出している [1-3]。本研究では、非断熱遷移を伴う化学反応に対して電子および原子核のフラックスを用いて解析を行った。

[方法] 計算対象は LiF 分子とする。基底状態と第一励起状態を量子化学計算により計算し、時間に依存する分子波動関数を Born-Huang 展開の形で表現した。核波束は split operator 法により計算した。初期波束は第一励起状態の  $R = 3 \text{ \AA}$  に局在化したガウス波束として計算した。得られた分子波動関数を用いて、電子フラックス  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, R, t)$  と原子核フラックス  $J(\mathbf{r}, R, t)$  を計算した。 $\mathbf{r}$  は電子座標を  $R$  は核間距離を表す。

[結果]  $\mathbf{r} = (0, 0, 0)$  に F 原子が、 $\mathbf{r} = (0, 0, R)$  に Li 原子が配置されるように座標系を設定した。 $F(R, t) = \int J(\mathbf{r}, R, t) d\mathbf{r}$  および  $f(R, t) = \int J(\mathbf{r}, R, t) d\mathbf{r}$  で定義される簡約されたフラックスを図 1, 2 に示す。原子核フラックスは原子核波束と同様によく局在化しており、 $R = 3 \text{ \AA}$  から正の値を保ちながら解離方向に移動する。 $t = 80 \text{ fs}$  において原子核フラックスは  $R = 6.1 \text{ \AA}$  の回避交差を通過する。このとき  $\text{LiF}^* \rightarrow \text{Li}^+ + \text{F}^-$  の反応が進行し、電子フラックスが原子間の領域である  $z = 0$  と  $z = R$  の間で負の値として生じる。また、回避交差を通過することで原子核波束は  $\text{Li} + \text{F}$  と  $\text{Li}^+ + \text{F}^-$  にの二つの状態に分岐する。このようにフラックスを用いると非断熱遷移を伴う化学反応の特徴を明らかにできる。また、 $t = 100 \text{ fs}$  の非断熱遷移の直後に電子フラックスが原子間距離に対しても時間的にも振動している。この振動の原因を単純な二状態問題として解析したところ、非断熱遷移によって分岐した核波束間に生じる干渉であることがわかった。

電子と原子核の相関を調べるために、電子フラックス演算子と原子核フラックス演算子の積からフラックス積の期待値  $C(t)$  を計算した (図 3)。フラックス積  $C(t)$  は電子が原子核の運動に対してどの程度独立に運動するかを表す。図 3 からわかるように非断熱遷移を起こすタイミングで  $C(t)$  が大きくなり、電子の運動が原子核の運動に関わらず運動する様子がわかる。

図 1  $F(R, t)$  のプロット図 2  $f(R, t)$  のプロット図 3 フラックス積  $C(t)$  のプロット

[1] K.Takatsuka, T.Yonehara, K.Hanasaki and Y.Arasaki, "Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradim", World Scientific. (2015)

[2] M.Okuyama and K.Takatsuka, Chem. Phys. Lett. **476**, 109 (2009)

[3] K.Takatsuka and T.Yonehara, Adv. Chem. Phys. **144**, 93 (2010)

## 密度汎関数強束縛法と周期的境界条件を組み合わせた実装

○西本 佳央

京大福井セ

nishimoto.yoshio@fukui.kyoto-u.ac.jp

いかに計算コストが低く、系の大きさに対する計算コストの増加が低い手法といえども、現状アボガドロ数と言えるほど大きな系の計算はできない。そこでこのような場合は、系が小さな単位（ユニットセル）で周期的に並んでいるものとして、周期的境界条件（PBC）を用いて計算を行うという方法がよく用いられている。結晶のように周期性が見られる系に対しては非常に有用なアプローチであるが、アモルファスのような乱雑な系を用いる場合や欠損が存在するような場合はユニットセルを大きくとる必要があり、通常密度汎関数理論（DFT）を用いる手法ではユニットセルに数百原子が含まれている系の計算は容易ではない。特に、二次以上の微分を計算する場合や、変分原理を満たさない場合のエネルギーの一次微分を計算する場合には応答方程式を解かなければならず、必要な計算コストはさらに増大する。例えば核座標による二次微分を計算する場合は、大まかに言って通常エネルギー計算に比べて  $3N_{\text{at}}$  ( $N_{\text{at}}$  はユニットセル中の原子数) の計算コストが必要となる。ユニットセル中に多くの原子が含まれている場合の高次微分の計算は、通常量子化学計算ではさらに困難となる。

そこで本研究では、GAMESS-US に実装されている密度汎関数強束縛（DFTB）法と PBC を組み合わせる実装を行った。PBC 計算は平面波を用いる手法が良く知られているが、DFTB 法では局在基底を用いる。通常 DFTB 法は交換項を用いないため、一電子積分に相当する項は周りのセルからの寄与を加えるのみとなり、クーロン積分に相当する項はマリケン電荷を用いて Ewald 法により長距離相互作用を計算する。本研究で実装した手法は、任意の次数による PBC 計算を可能にしている。二次元・一次元の場合には、三次元の場合と異なる Ewald 法の実装が必要となる。また、今回の実装では、核座標による二次微分（いわゆるヘシアン）、電場による二次微分（分極率）、核座標と電場による混合二次微分（二極子微分）を可能にした。これらの微分は先行研究（Nishimoto, Y. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2017**, *667*, 317–321.）に倣って、電子温度を用いて小数軌道占有数となる場合でも計算可能である。電場による微分は、二極子積分が閉じた形で表されないため正しく定義されないように思われるが、先行研究（Kudin, K. N. *et al. J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7779–7785. など）に倣って  $k$  点に関する微分を計算することで可能とした。実際には二極子モーメントと二極子微分の場合には、周りのユニットセルからの二極子積分の寄与を考慮することで計算することが可能（分子軌道の規格直交性より、分子軌道係数の  $k$  点に関する微分の項が、重なり積分の  $k$  点に関する微分の項で置き換えられる）であるが、分極率を計算する場合には電場に関する応答方程式を解く必要があるため、 $k$  点に関する coupled-perturbed 方程式を解いて正しく二極子積分を計算しなくてはならない。以上の実装より、周期系の赤外分光のシミュレーションが可能になるはずである。

さて、DFTB 法を用いるメリットは、計算コストの低さにある。PBC を用いて欠損が含まれる系を計算する場合、欠損も周期的に含まれてしまうため、ユニットセルのサイズを大きくして隣接セルに存在する欠損からの影響を抑えたい。そこで本研究では通常 DFT ではコストがかかりすぎてしまう、数百原子程度の中程度のサイズのユニットセルを用いて、欠損が入る場合の計算を行う予定である。

## Capability of Pt<sub>55</sub> and Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> Catalysts toward the Oxygen Reduction Reaction: A First-principle Study

○Jing Lu,<sup>1</sup> Kazuya Ishimura,<sup>2</sup> and Shigeyoshi Sakaki\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry (FIFC), Kyoto University, Takano-Nishihiraki-cho 34-4, Sakyou-ku, Kyoto 606-8103, Japan

<sup>2</sup>Institute for Molecular Science (IMS), Okazaki 444-8585, Japan

Sakaki.shigeyoshi.47@st.kyoto-u.ac.jp

**INTRODUCTION** Pt-based clusters/particles have been attracting significant interest in catalysis for oxygen reduction reaction (ORR,  $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) at the cathode in proton exchange membrane fuel cells. Pt alloys with core-shell structure (M@Pt) is expected to be useful for the new generation ORR catalyst due to their higher activity and lower cost than pure Pt.<sup>1</sup> The use of less expensive metal such as Ru reduces the cost and simultaneously improves the catalytic activity.<sup>2</sup> However, ORR catalysis of Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> has not been sufficiently clear. In this work, preferential site on the Pt<sub>42</sub> surface for interaction with oxygen species and possible mechanism for ORR with Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> and Pt<sub>55</sub> catalysts were explored based on first-principle study.

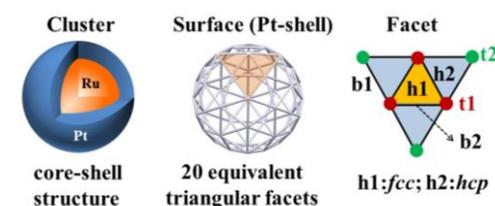
**COMPUTATIONAL METHODS** All spin-polarized calculations were performed with the Vienna ab initio Simulation package (VASP). The PBE-D3 method was employed for geometry optimizations. The Pt<sub>55</sub> and Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> clusters were placed in a sufficiently large supercell (25 Å × 25 Å × 25 Å) to ensure enough separation by vacuum. The thresholds for energy and force were set to 0.0001 eV and 0.01 eV/Å, respectively. Reaction barrier was calculated using Nudged Elastic Band (NEB) method.

**RESULTS AND DISCUSSION** The adsorption sites on the Pt<sub>42</sub> surface of icosahedron-like 55-atom clusters are shown in Scheme 1. O<sub>2</sub> is preferentially adsorbed at the b1 site with planar orientation (O<sub>2</sub>/b1-η<sup>2</sup>) and the binding energies (E<sub>b</sub>) are -1.70 eV and -0.95 eV for Pt<sub>55</sub> and Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>, respectively. Also, t2 is found to be favorable site with E<sub>b</sub>(OH/t2) of -3.35 eV and -3.06 eV for Pt<sub>55</sub> and Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>, respectively. O adsorption occurs preferentially at the fcc-like h1 site with E<sub>b</sub>(O/h1) of -5.01 eV and -4.41 eV for Pt<sub>55</sub> and Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>, respectively. OOH-binding species is one of important intermediates for ORR mechanism. The stability of OOH adsorption system becomes more stable in the order of OOH/h1-η<sup>1</sup> < OOH/t1-η<sup>1</sup> < OOH/t2-η<sup>1</sup> (E<sub>b</sub> = -4.30 eV) for Pt<sub>55</sub> and OOH/b1-η<sup>2</sup> < OOH/h1-η<sup>1</sup> < OOH/t1-η<sup>1</sup> < OOH/t2-η<sup>1</sup> (E<sub>b</sub> = -3.98 eV) for Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>. These results suggest that Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> is capable of activating O<sub>2</sub> molecular and does not bind with O-binding species too strongly.

The O-O bond activation (cleavage) can occur via two mechanisms: one is direct O<sub>2</sub> dissociation (O<sub>2</sub> → 2O) and the other is OOH formation followed by O-OH dissociation (O<sub>2</sub> + H → OOH → OH + O). For Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub>, the O<sub>2</sub> dissociation is difficult to occur with the activation barrier of 0.45 eV. But the O-O bond cleavage of OOH occurs with lower activation barrier (0.18 eV) in gas phase (Figure 1). These results are the same as experimental and computational observation for Pt catalyst. Bader charge analysis reveals that the charge transfer is from Pt shell (positive charge) to O moiety (negative charge) for oxygen containing species. This work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

[1] Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594-3657.

[2] Xie, J.; Zhang, Q.; Gu, L.; Xu, S.; Wang, P. et al. *Nano Energy* **2016**, *21*, 247-257.



Scheme 1. Adsorption sites of icosahedron-like Pt<sub>42</sub> surface.

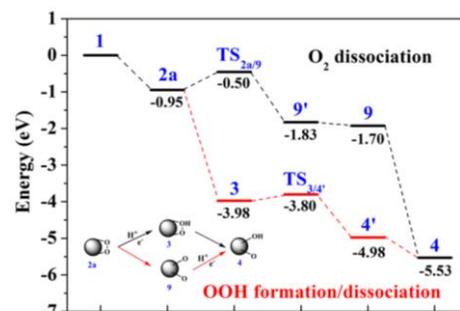


Figure 1. Potential energy surface for O<sub>2</sub> and OOH dissociation with Ru<sub>13</sub>@Pt<sub>42</sub> in the gas phase.

Regioselectivity of  $sp^3$  C-H activation of N-heterocycles by iridium(III) boryl complexes○Rong-Lin Zhong,<sup>1</sup> Kazuhiko Semba,<sup>2</sup> Yoshiaki Nakao,<sup>2</sup> Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup><sup>1</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Nishi-hiraki-cho 34-4, Takano, Sakyo-ku, Kyoto 606-8103, Japan. <sup>2</sup> Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan.

zhongr1898@gmail.com

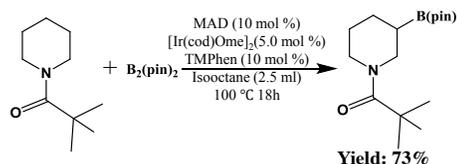
**Introduction:** Transition metal-mediated  $sp^3$  C-H activation followed by functionalization with high regioselectivity is an attractive chemical transformation for both experimental and theoretical chemists,<sup>1</sup> because it leads to the use of alkane for organic synthesis. Recently, iridium-catalyzed borylation of  $sp^3$  C-H bond of N-heterocycles was experimentally succeeded.<sup>2</sup> Interestingly, the borylation occurs at the  $\beta$ -position of the N atom, as shown in Scheme 1. Fundamental understanding about reactivity of the Ir complex and selectivity of  $sp^3$  C-H activation has not been presented yet. In this theoretical study, we elucidated the reaction mechanism, reactivity, and selectivity of  $sp^3$  C-H activation.

**Computation:** All geometry optimizations were performed by B3PW91-D3 functional, using the Stuttgart-Dresden-Bonn basis set for Ir with the effective core potentials and the 6-31G(d) basis sets for other atoms. Single-point calculations were performed, using a set of better basis sets, in which two f polarization functions were added to Ir and 6-311+G(d,p) basis sets were used for other atoms. PCM model was used for solvation effects, where isoctane is used as solvation.

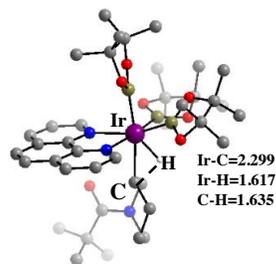
**Results and Discussion:** In the C-H activation, C=O bond of substrate coordinates with Ir(Phen)(Bpin)<sub>3</sub>; the Ir-O distance is 2.482 Å and binding energy is -15.5 kcal/mol. Isomerization occurs prior to C-H activation, in which  $\alpha$ ,  $\beta$ , or  $\gamma$  C-H bond of substrate coordinates with Ir-(Phen)(Bpin)<sub>3</sub>; in the  $\beta$  C-H activation case, the C-H, Ir-H and Ir-C distance is 1.117 Å, 2.077 Å and 3.019 Å, respectively, while binding energy is -10.4 kcal/mol. The  $sp^3$  C-H activation occurs through oxidative addition of the C-H bond to Ir(III) center to form Ir(V) hydride alkyl complex. In the transition state (TS), C-H distance increases to 1.632 Å, and Ir-H and Ir-C distances decrease to 1.608 Å and 2.361 Å, respectively. In the product, Ir-H and Ir-C distances are 1.607 Å and 2.171 Å, respectively. The Gibbs activation energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) is 27.4, 27.3, and 30.1 kcal/mol for  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  C-H activations, respectively. The axial C-H bond is activated in  $\alpha$  C-H activation, due to the steric effect, while the equatorial C-H bond is activated in the  $\beta$  and  $\gamma$  C-H activations, due to entropy effect. The difference in potential energy and Gibbs energy will be discussed in the poster presentation.

**Reference:**

- (1) Huang, G., Kalek, M. Liao, R. Z. Himo, F. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 1735–1746
- (2) Nao Uemura, Lichen Yang, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao, to be published.



**Scheme 1.** Iridium-catalyzed borylation via  $sp^3$  C-H bond of N-heterocycles with  $\beta$ -selectivity.



**Figure 1.** TS of  $\beta$  C-H activation.

## Separation of 1,3-Butadiene and *trans*-2-Butene by a Soft Metal-Organic Framework: A Three-Layer ONIOM-type Computational Investigation

○Jia-Jia Zheng<sup>1</sup>, Shinpei Kusaka<sup>2</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>2,3</sup>, Susumu Kitagawa<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FIFC, Kyoto Univ., <sup>2</sup>KUIAS-iCeMS, Kyoto Univ., <sup>3</sup>Dept. Appl. Chem., Nagoya Univ.

zhengjiajia1989@gmail.com

**Introduction:** Gas separation by soft metal-organic frameworks (MOFs), which undergo structural transformations in response to external stimuli such as gas adsorption, has attracted great attention in recent years. Soft Zn(II)-based MOF, [Zn(NO<sub>2</sub>ip)(dpe)]<sub>n</sub> (SD-65, NO<sub>2</sub>ip = 5-nitroisophalate, dpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene), was synthesized and demonstrated to selectively adsorb 1,3-butadiene over *trans*-2-butene.<sup>1,2</sup> Theoretical study on gas adsorption in this MOF is important to understand the selectivity of one gas molecule to other similar ones. Also, it is challenging to estimate accurately the interaction energy between gas molecule and MOF, because the post-HF calculation must be employed to incorporate dispersion interaction but its application to MOF is difficult.

In this work, we theoretically investigated 1,3-butadiene and *trans*-2-butene adsorptions in this soft MOF using ONIOM-type method combining periodic DFT (PBE-D3) for infinite system and MP2.5 and CCSD(T) for cluster models to disclose the reasons for the difference in adsorption between 1,3-butadiene and *trans*-2-butene.

**Computational Methods:** Geometry optimization was carried out using PBE-D3 functional with periodic boundary condition as implemented in the VASP program. Binding energy (BE) of guest molecule was calculated with Eq (1).

$$BE = BE^{\text{PBE-D3}} + E_{\text{INT}}^{\text{MP2.5}}(\text{CM}^{\text{A}}) - E_{\text{INT}}^{\text{PBE-D3}}(\text{CM}^{\text{A}}) + E_{\text{INT}}^{\text{CCSD(T)}}(\text{CM}^{\text{B}}) - E_{\text{INT}}^{\text{MP2.5}}(\text{CM}^{\text{B}}) \quad (1)$$

where  $BE^{\text{PBE-D3}}$  is the binding energy calculated with the infinite crystal,  $E_{\text{INT}}^{\text{MP2.5 or PBE-D3}}(\text{CM}^{\text{A}})$  and  $E_{\text{INT}}^{\text{CCSD(T) or MP2.5}}(\text{CM}^{\text{B}})$  are interaction energies between gas molecule and cluster models A and B calculated by MP2.5 (or PBE-D3) and CCSD(T) (or MP2.5) methods, respectively.

**Results and Discussion:** In SD-65, four symmetrical adsorption positions were found for both 1,3-butadiene and *trans*-2-butene (Figure 1). The PBE-D3 method overestimates the 1,3-butadiene adsorption enthalpy but the CCSD(T):MP2.5:PBE-D3-calculated value ( $-10.91 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) agrees well with the experimental one ( $-9.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). These results suggest that CCSD(T) and MP2.5 corrections are of considerable importance to investigate correctly the adsorption behaviour. The calculated binding energies (BEs) for 1,3-butadiene and *trans*-2-butene are  $-12.10$  and  $-11.55 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectively, suggesting that SD-65 has a higher affinity to 1,3-butadiene than to *trans*-2-butene. The smaller BE of *trans*-2-butene arises mainly from the larger deformation energy of framework, because of the larger molecular size of *trans*-2-butene and thus a larger structural transformation of SD-65 upon adsorption of *trans*-2-butene than that of 1,3-butadiene. The sigmoidal adsorption isotherm was well reproduced by the Langmuir-Freundlich model using the calculated adsorption Gibbs energy changes ( $\Delta G^\circ$ ). The performance of this MOF for separation of 1,3-butadiene from *trans*-2-butene was discussed in relation to the difference between their adsorption Gibbs energy changes ( $\Delta\Delta G^\circ$ ). Two MOFs showing better separation performance (with larger  $\Delta\Delta G^\circ$  between 1,3-butadiene and *trans*-2-butene adsorptions) than SD-65 are computationally predicted in this work.

1. Horike, S.; Kishida, K.; Kitagawa, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9852.  
 2. Kishida, K.; Horike, S.; Kitagawa, S. *et al. Angew. Chem. Inter. Ed.* **2016**, 55, 13784.

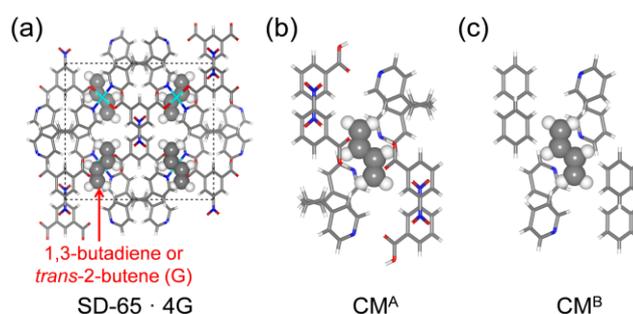


Figure 1. Optimized gas (G) adsorption structures and cluster models used in post-HF calculations.

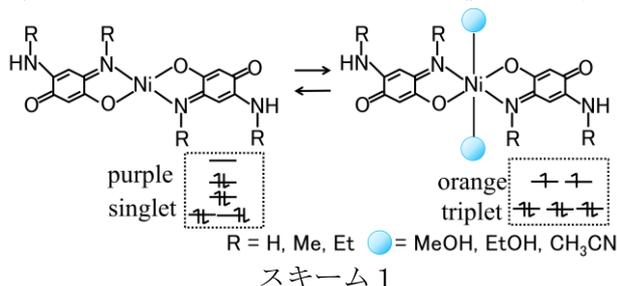
## 結晶中でのニッケル(II)-キノノイド錯体の スピン転移を伴うベイポクロミズムの理論研究

○中垣 雅之<sup>1</sup>, 青野信治<sup>1</sup>, 榊茂好<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大福井セ

nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】近年、加藤らのグループによりキノノイドを配位子として持つ Ni 錯体にメタノール分子が吸着することで結晶が変色するベイポクロミズム現象が報告された(スキーム 1)。<sup>1</sup>これはメタノール分子が配位することにより起こる Ni 原子が 1 重項から 3 重項へスピン転移を起こすためであり磁性化学の点からも興味深い。このスピン転移はメチルアミノ基をもつキノノイド錯体で起こるが、エチルアミノ基をもつ錯体では観測されない。また、メタノール以外の揮発性分子(VOC)ではスピン転移は起こらない。本研究では結晶効果を取り込んだ電子状態計算によりベイポクロミズムを有機する要因について検討を行った。



【計算方法】側鎖の異なるアミノ基を持つ3つのキノノイドの Ni 錯体に関して、キノノイド配位子のみの場合と VOC 2 分子が配位した場合それぞれについて結晶構造及び分子構造の最適化を行った。結晶構造の最適化は平面波基底を用いて PBE-D3 汎関数を用いた密度汎関数法で行った。気相及び QM/MM 法を用いた結晶中の Ni 錯体の構造最適化には B3LYP\*-D3 汎関数を用いた。Ni 原子の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。その他の原子には cc-pVDZ を用いた。

【結果及び考察】孤立系の計算では、アミノ基の違いに関わらずメタノール及びエタノール 1 分子あたりの結合エネルギーは 12.4-14.0 kcal/mol であり大きな違いは見られなかった。一方、結晶中においては、結合エネルギーが大きく減少し、メチルアミノ基(R=Me)とエタノールの組み合わせでは 3.0 kcal/mol、エチルアミノ基(R=Et)とメタノールでは 3.7 kcal/mol であった。R=Me 錯体について、結晶中のメタノール及びエタノール分子が吸着した構造を図 1 に示す。メタノール分子は気相と同様 Ni 原子に配位している。しかし、エタノール分子では Ni-O の距離は 2.73Å と非常に長く、相互作用が弱いため Ni のスピン状態は 1 重項のままである。この結果は、エタノールではベイポクロミズム現象が観測されなかった実験結果と一致する。

1 重項状態は VOC の Ni 配位に対し反発的であることから、3 重項とのポテンシャルの交差点を求め、反応障壁を検討した。1 つ目のメタノール分子が配位する際のポテンシャルの交差点のエネルギーは 1 重項の極小から 2.9 kcal/mol であり、メタノール配位によるスピン状態の変化は結晶中においても容易に進行する。このことから、2 つの結晶の熱力学的な相対安定性がベイポクロミズムの可否を決定する要因と考えられる。当日は結晶の相対安定性を決める結晶中の分子間相互作用についてより詳細な議論をする。

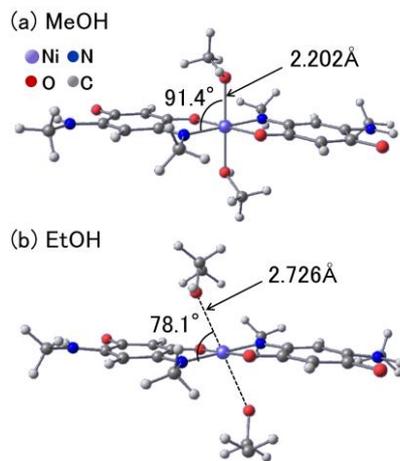


図 1 結晶中の最適化構造  
(平面波基底で求めた結晶構造  
内で QM/MM 法を用いた)

[1] P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, and K. Kato *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2345–2349.

## 埋め込みクラスターモデルによる構造最適化と担持金属触媒への応用

○松井 正冬<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>京大福井セ

fuyu@esicb.kyoto-u.ac.jp

【序論】担持金属触媒の理論的研究には、固体表面における化学反応を正確に記述する電子状態計算手法が必要となる。しかし従来用いられてきたスラブモデルでは高精度電子状態計算が困難、クラスターモデルでは表面の影響が取り込まれないなど、各々に問題があった。そこで、表面の影響を取り込んだ高精度電子状態計算を可能とする手法として、スラブモデルにより求めた静電ポテンシャルをクラスターモデルに作用させる「埋め込みクラスターモデル (embedded cluster model)」の開発を行い、自動車触媒  $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$  に適用し、金属-担体表面間相互作用を正しく記述できることを明らかにした。<sup>1</sup> 今回は、外部ポテンシャルの改良、及び埋め込みクラスターモデルによる構造最適化に関して検討を行なった。

【モデルと手法】これまでの研究<sup>2</sup>で検討したスラブモデルから、 $\text{Rh}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}$  と  $\text{Rh}_2/(\text{AlPO}_4)_{15}$  の構造を切り出し、クラスターモデルを構築した。埋め込み手法に関しては、多数の有限点電荷を用いる手法 (PC 法) と、周期的静電ポテンシャルを用いる手法 (PE 法) を用いた。PC 法では、クラスターを数百 Å 程度の領域まで配置した点電荷により取り囲み、電子状態計算を行う。PE 法では、周期系の静電ポテンシャルの 1 電子 Hamiltonian 演算子を、Super-cell approach のもとで Poisson 方程式と Fourier 変換を用いて逆空間で評価し電子状態計算を行う。また、外部ポテンシャルに交換反発を考慮していないことにより、クラスター電子状態と外部 cation 点電荷との相互作用が過大評価される問題があるが、外部 cation 位置に有効交換ポテンシャル (EEP) を配置することにより改良を試みた。スラブモデルには VASP を、PC 法には gaussian09 を、PE 法にはプログラムを実装した GAMESS を用いて計算を行った。EEP と構造最適化の検討には PC 法を用いた。

【結果と考察】 $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $\text{Rh}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  相互作用エネルギーは、スラブ最適化構造を用いた場合、スラブモデル、孤立クラスターモデル (bare model)、PC 法、PE 法で各々 -5.42, -7.18, -4.84, -4.82 eV となり、bare model では過大評価するところを静電ポテンシャルへの埋め込みにより妥当な値が得られた。EEP を用いた PC 法 (PC+EEP 法) では -4.77 eV となり、EEP の効果は小さかった。 $\text{Rh}_2/(\text{AlPO}_4)_{15}$  でもほぼ同様の結果だった。クラスターモデルでの構造最適化を PC 法、PC+EEP 法により行った (表 1)。構造最適化計算での EEP の効果は大きく、吸着エネルギーはやや小さくなったが、相互作用エネルギーはスラブモデルに近づき、最適化構造もスラブモデルに近くなった。スラブモデルによる研究では、 $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$  の方が  $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも、 $\text{Rh}_2$ -表面相互作用は小さいが表面歪みも小さいため、最終的な吸着安定化が大きいことが示されているが、今回の埋め込みクラスターモデルを用いた構造最適化による検討においても、PC+EEP 法ではこの傾向を再現した。これらの結果から、外部ポテンシャルの改良により埋め込みクラスターモデルによる構造最適化が十分可能であることが示された。Hybrid 汎関数を用いた検討結果についても当日発表する。

表 1. 吸着エネルギー ( $E_{\text{ad}}$ ), 相互作用エネルギー ( $E_{\text{int}}$ )

|                  | slab                                | PC    | PC+EEP |
|------------------|-------------------------------------|-------|--------|
|                  | $\text{Rh}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |       |        |
| $E_{\text{ad}}$  | -2.41                               | -2.20 | -1.46  |
| $E_{\text{int}}$ | -5.42                               | -4.09 | -4.69  |
|                  | $\text{Rh}_2/\text{AlPO}_4$         |       |        |
| $E_{\text{ad}}$  | -3.63                               | -3.05 | -3.07  |
| $E_{\text{int}}$ | -5.29                               | -4.25 | -4.28  |

<sup>1</sup> M. Matsui, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 20242–20253.

<sup>2</sup> M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19752–19762.

コアシェル型  $\text{Cu}_{32}\text{M}_6$  クラスタ (M = Ru, Rh, Os, Ir) による

## NO-CO 触媒反応の理論研究

○高木 望<sup>1</sup>, 石村 和也<sup>2</sup>, 福田 良一<sup>1</sup>, 江原 正博<sup>1,2</sup>, 榎 茂好<sup>1,3</sup><sup>1</sup>京大 ESICB, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>京大 FIFC

takagi@esicb.kyoto-u.ac.jp

【緒言】汎用金属に貴金属を微量加えた混合金属微粒子触媒が CO 酸化や NO<sub>x</sub> 還元に対して、単一貴金属触媒と同等以上の活性を示すことが報告され、稀少金属の減量・代替を指向した新規触媒の開発の点から興味を持たれている。複合化による金属微粒子の構造や電子状態、分子の吸着特性、および触媒反応のメカニズムと電子的プロセスに関する理論的な理解は、理論化学・分子科学の観点から必要不可欠であるとともに、触媒活性予測のための簡単な指標を示すことにも繋がる。本研究では、先にコアシェル構造が安定であることを報告した Cu/M 混合金属クラスター ( $\text{Cu}_{32}\text{M}_6$ ; M = Ru, Rh, Os, Ir)<sup>1)</sup> による NO-CO 触媒反応(1)のメカニズムを明らかにし、律速過程のエネルギー障壁と相関している因子について検討をおこなった。



【計算方法】理論計算には、DFT(B3LYP)法を用い、金属原子には Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を、C, N, O のは Huzinaga-Dunning の double- $\zeta$  基底に  $d$  分極関数を 1 つ加えたものを用いた。計算は、Gaussian09、SMASH プログラムパッケージを使用した。

【結果と考察】金属微粒子触媒を用いた NO 還元反応は、解離吸着による N-O 結合の解離過程を経て進行していると考えられている。しかしながら、 $\text{Cu}_{38}$  クラスタを用いた NO の解離吸着は大きなエネルギー障壁のため困難であり、NO-CO 反応は NO の二量体構造を経て進行し、律速段階は吸着酸素原子を有する **12** が CO により還元される過程 (TS<sub>13-1</sub>) であることを既に報告している<sup>2)</sup>。コアシェル型  $\text{Cu}_{32}\text{M}_6$  クラスタ **1** (M = Ru, Rh, Os, Ir) でも、NO の解離吸着は困難であり、NO の二量体構造を経由する経路がエネルギー的に有利であることが示された。また、酸化銅表面の還元過程 (TS<sub>13-1</sub>) の活性化エネルギーは、いずれの混合クラスターでも  $\text{Cu}_{38}$  より小さく、高活性化の一因であることが示唆される (Figure 1)。この還元過程の

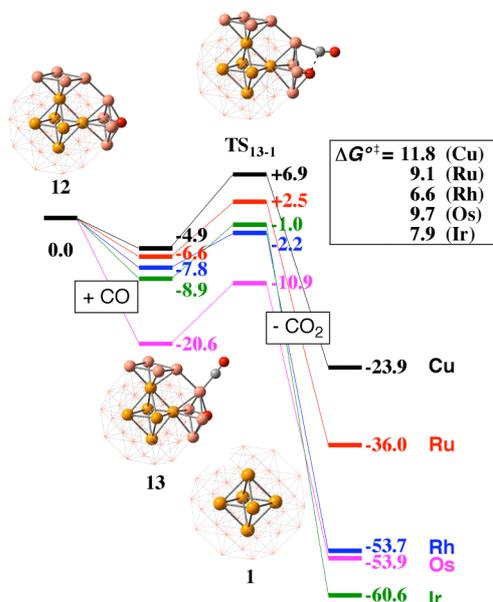
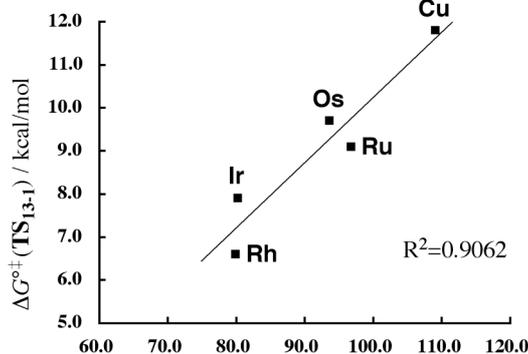


Figure 1. Gibbs energy (in kcal/mol) profile for reduction of CuO surface in NO-CO reaction on  $\text{Cu}_{32}\text{M}_6$  (M=Cu, Ru, Rh, Os, Ir) cluster.

活性化エネルギーと関連する因子の検討をおこなったところ、**12** における酸素原子の結合エネルギーと CO の吸着エネルギーの和のあいだに良い相関がみられた (Figure 2)。NO-CO 反応メカニズムと検討した相関因子の詳細については当日報告する。



BE of O (**12**) + ads. energy of CO (**13**) / kcal/mol

Figure 2. Activation Gibbs energy ( $\Delta G^\ddagger$  in kcal/mol) as a function of binding energy of O in **12** and adsorption energy of CO to **12**.

[1] N. Takagi, K. Ishimura, M. Matsui, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10514.

[2] N. Takagi, K. Ishimura, R. Fukuda, M. Ehara, and S. Sakaki, *submitted*.

## L-アミノ酸の真空紫外円二色性スペクトルに関する理論的研究

○福田 良一

京大 触媒・電池元素戦略拠点

fukuda@esicb.kyoto-u.ac.jp

キラリティーを持つ分子は、右円偏光と左円偏光の吸光度に差を生じる。これを、円二色性 (circular dichroism: CD) と呼び、その波長依存性が、円二色性スペクトル (CD スペクトル) である。アラニンのような脂肪族アミノ酸は紫外光域に幅広な吸収を示すに過ぎず、スペクトルから得られる情報は少ないが、円二色性を利用することで、核酸やアミノ酸、ペプチドの構造情報を抽出する事が試みられている[1]。スペクトル領域に含まれる電子状態を帰属し、それらの状態が示す円二色性の電子的な起源を知ることができれば、CD スペクトルは複雑な物質の構造を知る手段となる。さらに、アミノ酸のラセミ混合薄膜に円偏光紫外線を照射する事で、エナンチオ過剰が出現する事が報告されている[2]。これは、一方の異性体が他方よりも円偏光を強く吸収して光分解するためと言われているが、実際にどのような励起状態を介し、どのようなメカニズムで分解するのは明らかになっていない。本研究では、cLR-PCM SAC-CI 法[3]を用いて L-アミノ酸の CD スペクトルの計算を行い、スペクトルの詳細な帰属を行うと共に、円二色性の電子的な起源を考察した。これらの結果を基に、円偏光照射によるアミノ酸分解のメカニズムを考察した。

L-アラニンの CD スペクトルを PCM SAC-CI で計算した。非晶性薄膜を想定し、溶媒は N,N-ジメチルアセトアミドとした。実験スペクトル[4]との比較を右図に示す。PCM SAC-CI の計算結果は、観測されたピークの位置、円二色性の符号と相対強度を良く再現している。関与する電子状態は、カルボキシ基に起因する 2 つの  $n \rightarrow \pi^*$  状態と 1 つの  $\pi \rightarrow \pi^*$  状態を除いては、Rydberg 状態であった。遷移モーメントの方向が異なる価電子励起配置と Rydberg 励起配置が混合することで、大きな旋光度を持つ状態が生じている。薄膜中では、広がった Rydberg 状態は、周囲にある別のアラニン分子と重なっていると考えられ、Rydberg 状態は分子間の電子移動励起に相当していると考えられる。実際、L-アラニン 2 量体の計算では、対応する領域には電子移動励起が得られた。

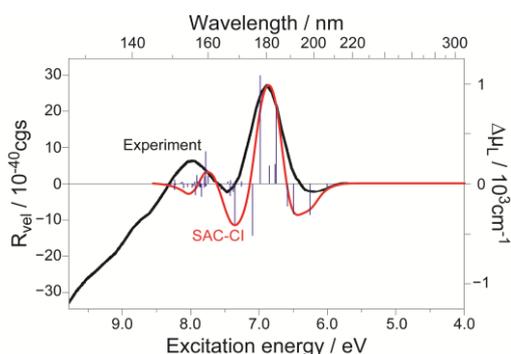


図. L-アラニンの CD スペクトル (黒: 実験、赤: PCM SAC-CI)

これらの結果から、固相における非対称光分解のメカニズムとして、電子移動励起によって生じたアミノ酸カチオンの分解が考えられる。アミノ酸カチオンは中性種と比べて容易に脱炭酸反応を起こす。円偏光により、D または L アミノ酸が非対称にイオン化され、脱炭酸を経て分解すると考えるのが合理的である。一方で、電子移動先にはアミノ酸アニオンが生じる。アミノ酸アニオンは、主に脱アミノ反応を経て分解される可能性がある。ただし、電子移動先は、D と L が同じ可能性で存在すると考えられるため、ここに、非対称な選択性は働かず、アニオン経由の光分解はエナンチオ過剰率を低下させる。

- [1] T. Miyahara, H. Nakatsuji *J. Phys. Chem. A* **119**, 8269 (2015); M. Pukanecik, *et al. PLOS ONE* **11**, e0156238 (2016).  
 [2] J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 3622 (1977); U. J. Meierhenrich, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5630, (2005); J. Takahashi, *et al. Int. J. Mol. Sci.* **10**, 3044 (2009).  
 [3] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (2014).  
 [4] F. Kaneko, K. Yagi-Watanabe, M. Tanaka, K. Nakagawa *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 013001 (2009).

## アントラセンシクロファン異性化反応に対する圧力効果：XP-PCM による研究

○中谷 佳萌<sup>1</sup>, 福田 良一<sup>2</sup><sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大 ESICB

nakatani.kaho.88m@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】Bi(anthracene-9,10-dimethylene) (以下ビスアントラセン) は分子内光環化反応により異性化し, 光異性体は穏やかな分子内熱的解離を起こすことが知られている. ところが, この光異性体に GPa オーダーの高圧力を印可することで非常に早く解離反応が進行することが報告された<sup>[1]</sup> (図 1). この圧力効果は,  $sp^3$  炭素構造が圧力の印可により  $sp^2$  炭素構造に変化したという点で特殊であり, 理論の立場から圧力効果のメカニズムの提案が行われている<sup>[2][3]</sup>が, 理解は未だ不十分である. 本研究では, 高圧環境に拡張された分極連続体モデル XP-PCM<sup>[4]</sup>を用いて, この圧力効果の解明を試みた.

【方法】ビスアントラセン, 光異性体, およびジラジカル性遷移構造に対して, XP-PCM を用いた高圧条件下での構造最適化計算をおこなった. この計算は主に UM06-2X/6-31G(d,p)のレベルでおこない, シクロヘキサンを溶媒として考慮した. キャビティの形状にはアントラセン部分構造間から溶媒連続体を排除するモデルを考えた. XP-PCM では van der Waals 球で構成されるキャビティを等方的に収縮することで高圧条件を課す. その van der Waals 球半径に対するスケール因子  $f$  は 1.2~0.925 の間で変化させた.

【結果・考察】高圧条件下での光二量体の安定構造として大きくひずんだ構造が得られた (図 2). 光異性体はビスアントラセンおよび遷移構造に比べて圧力による不安定化の程度が大きく, その結果, 高圧条件下で解離反応の活性化障壁が低下する傾向 (28.16 kcal/mol at  $f=1.2$  ~ 20.85 kcal/mol at  $f=0.925$ ) を得た. この傾向は Plotnikov らによる高圧条件下のシミュレーション<sup>[3]</sup>の結果と合致し, 圧力効果の起源が分子の変形にあるという主張を支持する. また, 高圧条件下で得られた光異性体の安定構造に対して, 溶媒連続体を取り除いた上で各原子核に働く力を解析したところ, 特に C3 炭素にアントラセン部分構造の平面性を増す方向の大きな力が働いていることがわかった. 高圧条件下では光異性体の C1-C2 間距離が伸長する傾向がみられ (図 2 参照), C3 炭素とそれに等価な炭素原子のひずみに C1, C2 炭素が影響を受けていると考えられる. すなわち, 光異性体の変形は単にエネルギー的な不安定化を引き起こすだけでなく, 直接的に結合解離を促進する. さらに, 高圧条件下でのビスアントラセンおよび光異性体の安定構造に対して, XP-PCM SAC-CI によるスペクトル計算をおこなったところ, ビスアントラセンの高圧条件下でのスペクトルに特異的なピークを確認した (図 3). 対応するピークは高圧条件下での実験スペクトル<sup>[1]</sup>にみられ, 圧力によるビスアントラセンの変形の効果が実験スペクトルで検出されていることを示唆する.

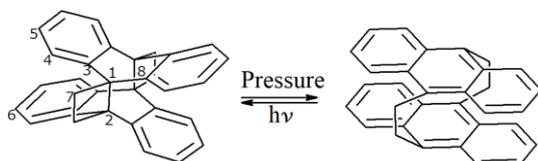


図 1. ビスアントラセン (右) の分子内光環化反応および光異性体 (左) の解離反応.

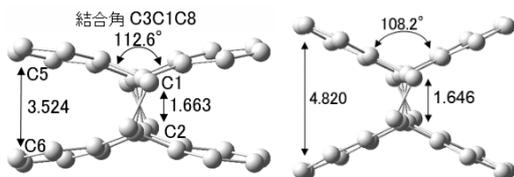


図 2. 光異性体の高圧条件下 ( $f=0.925$ ) での安定構造 (左) と常圧条件下 ( $f=1.2$ ) での安定構造 (右) の炭素骨格. 結合距離は Å 単位.

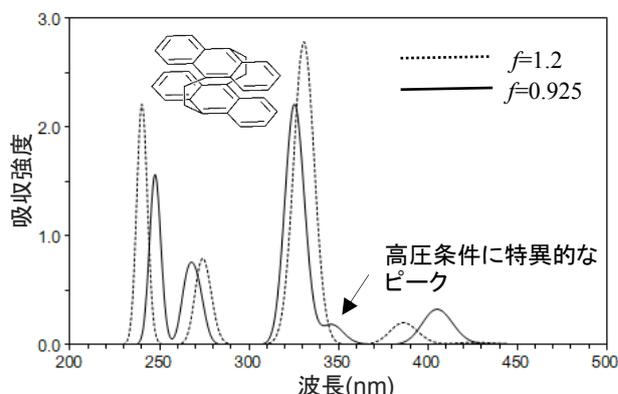


図 3. 高圧条件下 ( $f=0.925$ ) および常圧条件下 ( $f=1.2$ ) でのビスアントラセンの吸光スペクトル. XP-PCM SAC-CI による計算結果.

[1] Jezowski S.R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7459-7466. [2] Slepetz B., Kertesz M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13720-13727.

[3] Plotnikov N.V., Martinez T.J., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 17898-17908. [4] Cammi R. et al., *Chem. Phys.* **2008**, 344, 135-141;

Fukuda R. et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 2063-2076

## 溶液中におけるかご型球状錯体の安定性評価

○ 吉田 悠一郎<sup>1</sup>、井内 哲<sup>2</sup>、佐藤 啓文<sup>1,3</sup><sup>1</sup> 京大院工、<sup>2</sup> 名大院情報、<sup>3</sup> 京大 ESICB

yoshida@riron.moleng.kyoto-u.ac.jp

【緒言】複数の金属イオン M と多座配位子 L から構成される超分子金属錯体が近年盛んに合成されている。配位結合を主要な構成要素にもつこれらの超分子は量子化学的な取り扱いが求められる反面、第一原理の量子化学計算を実行するのは容易でない。故に、超分子金属錯体の安定性に関する理論的詳細は未だ明らかではない。量子化学に基づく、効率的な取り扱いが可能なモデルの開発が非常に重要である。

遷移金属錯体の電子状態を効率的に求めることができる量子化学的モデルハミルトニアンが井内らによって報告されている [1]。本研究では、このモデルハミルトニアンの手法に基づき、超分子金属錯体の安定性を解析するモデルを開発した。このモデルを藤田らのかご型球状錯体  $M_nL_{2n}$  [2] に適用し、溶液中におけるかご型分子の安定性について明らかにした。

【モデル】 $n$  個の遷移金属イオンを含む超分子系に適用すべくモデルハミルトニアンを拡張する。一般には、 $n$  個のイオンのそれぞれに由来する  $d$  電子の配置とその間の相互作用を顕に考慮する必要がある。本研究では、異なる金属イオンに由来する配置間の相互作用についてはイオンが互いに十分遠方にあるものとして無視する近似を導入する。すなわち、金属イオンの影響は金属イオン上の電荷で記述し、ハミルトニアンの静電 (ES) 項を以下のように拡張する。

$$H_{KL}^{ES} = \sum_{i=1}^{N_{\text{atoms}}} \left( \sum_{kl}^{4d} \gamma_{kl}^{KL} \langle \varphi_k | \frac{-Q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} | \varphi_l \rangle + \frac{Q_i Z_{\text{nuc}}^M}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_i|} \right) (1 - \delta_{iM}) \quad (1)$$

$N_{\text{atoms}}$  は超分子中の全原子数を表している。今回の拡張により超分子中の全原子を顕に扱い遷移金属中心の電子状態を求めることができる。

【結果】かご型錯体のエネルギーおよび溶媒和自由エネルギーの  $n$  依存性の結果を図 1 に示す。錯体のエネルギー  $\Delta E_{\text{solu}}$  をモデルを用いて計算し、 $n = 5$  までについては DFT の結果と比較した。モデルのエネルギーは DFT の結果を定量的に再現した。錯体のエネルギーは錯体が大きくなるにつれ増大し、特に  $M_{12}L_{24}$  は大きく不安定となった。

かご型錯体は  $n$  に比例し大きく正に帯電するため、系の安定のためには溶媒効果は本質的に重要である。溶媒和自由エネルギー  $\Delta G_{\text{solv}}$  を一般化ボルンモデルを用いて評価した。溶媒は DMSO である。溶媒和を考慮

入れると、 $n$  が大きい錯体ほど大きく安定化することが明らかとなった。更に、系の電気的中性を補償する対アニオンの  $\Delta G_{\text{solv}}$  も評価した。こちらも大きい錯体ほど安定化の度合いが大きく、 $\Delta G_{\text{solv}}$  全体として  $n$  が大きくなるほど系統的に大きく安定化することが明らかとなった。錯体-対アニオン相互作用を考慮することにより、大きな錯体のさらなる安定化が予想される。

参考文献 1. S. Iuchi, *J. Chem. Phys.*, **136**, 064519 (2012). 2. D. Fujita, H. Yokoyama, Y. Ueda, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1–5 (2014).

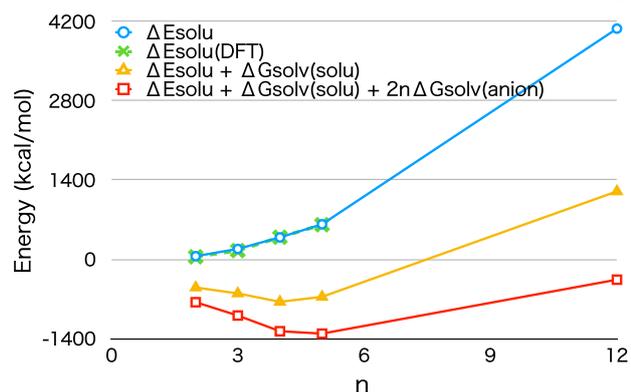


図 1 かご型錯体 (solu) の自由エネルギー評価。

## 溶液中の D-B-A 分子系の電子カップリング計算

○由本 美香<sup>1</sup>・中農 浩史<sup>1,2</sup>・佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科・<sup>2</sup> 京都大学 ESICB

yoshimoto.mika.87w@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】ブリッジ部分を介して分子内電子移動反応を起こす D-B-A 系は、光合成や電子デバイスにおいて重要な役割を果たすことが知られている。また、生体内などの凝縮相中での電子移動反応は溶質・溶媒間の静電相互作用により反応速度が大きく変化することが知られている。電子カップリングは電子移動の反応速度を決定する上で重要なパラメーターの一つであるが、その計算方法にはコストや正確さの面において問題点が残されている。CDFT は電子移動系を扱うことのできる電子状態理論の一つであり、DFT 計算とほぼ同じコストで、電子移動前後の電子状態をブリッジ部分も含めて決定し、電子カップリングを評価できる [1]。本研究では、CDFT に溶媒効果を取り入れることのできる方法を用いて溶液中の D-B-A 系 Paddon-Row 化合物 (図 1) に適用し、電子カップリングに対する溶媒効果を調べた。

【理論】CDFT は、分子の電子密度に式 (1) の拘束をかけた上で量子化学計算を行う。

$$\int \rho(\mathbf{r})w_c(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_c \quad (1)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$  は電子密度、 $w_c(\mathbf{r})$  は重み関数、 $N_c$  は分子内の電荷の偏り度合いを表す。 $N_c$  を適切に選ぶことで、電子移動に関わる二つの透熱状態、すなわち電荷再結合状態 ( $D^0-A^0$ ) と電荷分離状態 ( $D^+-A^-$ ) を得ることができる。電子カップリングは、ハミルトニアン<sup>1</sup>の非対角項に対し、二状態間の直交変換を作用させることで得られる。非対角項は [1] で提案されている方法を用いずに直接計算した。CDFT 計算にはハートリー・フォック法を使用し、基底関数は 6-31G(d) とした。溶媒効果は平均場 CDFT/MMpol 法 [2] を用いて取り入れた。このとき凝縮相中の透熱電子状態は

$$[\hat{H}_0 + \hat{\mathbf{Q}}^{\text{int}} \cdot \langle \mathbf{V} \rangle + V_i \hat{\mathbf{Q}}^{\text{cst}} \cdot \mathbf{w}] |\Psi_i\rangle = E |\Psi_i\rangle \quad (2)$$

から決定される ( $i = 1, 2$ )。  $H_0$  は気相中の電子ハミルトニアン、第二項は溶質-溶媒間の静電相互作用、第三項は電子密度に対する拘束条件に由来する。

【結果】図 2 と図 3 は、ブリッジのアルキル鎖長に対して、気相中及び凝縮相 (ジオキサン) 中での波動関数同士の重なり積分  $S_{12}$  及び電子カップリング  $H_{ab}$  の対数値をプロットしたものである。凝縮相中の計算は電荷再結合状態に対する平衡溶媒和を受けた状態 (溶媒和 x)、電荷分離状態に対する平衡溶媒和を受けた状態 (溶媒和 y) の二通り行った。電子カップリングの自然対数はブリッジの長さ<sup>2</sup>に比例して減少した。また、それぞれの直線の傾きはジオキサン中での実験値 [3] から得られる値-0.5 に近いものとなった。このことから、本手法は D-A 間距離に対して指数関数的に減少するという電子カップリングの性質を記述できていることが分かる。溶媒和 y の重なり積分は、溶媒和の影響を受けて減少しているが、一方で電子カップリングは溶媒和によってほぼ変化しないことが明らかになった。

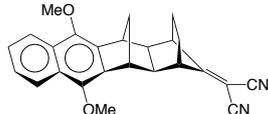


図 1 Paddon-Row 化合物

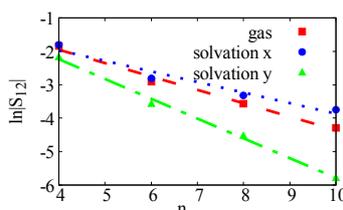


図 2 重なり積分の減衰

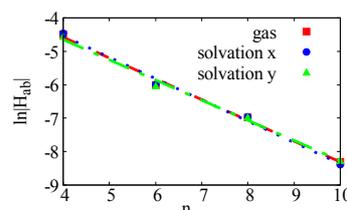


図 3 電子カップリングの減衰

【参考文献】 [1] Q. Wu and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **125**, 164105 (2006). [2] H. Nakano and H. Sato, *J. Chem. Phys.* **146**, 154101 (2017). [3] M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, J. M. Warman, K. J. Smit, M. P. de Haas, H. Oevering, and J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem.* **92**, 6958 (1998).

シリカ基板近傍におけるポリスチレン粒子数密度分布の解析：  
原子間力顕微鏡によるフォースカーブからの逆計算

○橋本 康汰<sup>1</sup>, 天野 健一<sup>1</sup>, 石原 平<sup>1</sup>, 西 直哉<sup>1</sup>, 作花 哲夫<sup>1</sup> (京大院工)

<sup>1</sup>京大院工

hashimoto.kota.27z@st.kyoto-u.ac.jp

液中に分散しているコロイド粒子は固液界面において層状の構造を形成する。この層状構造は数密度分布を用いて定量的に表され、減衰振動のような形をとる。固液界面におけるコロイド粒子の数密度分布の解明はコロイド粒子の凝集や結晶化、界面張力などの理解に重要である。コロイドプローブ原子間力顕微鏡 (AFM) を用いると、液中で基板と探針の間にかかる力が表面間距離ごとに測定でき、それをプロットしたグラフをフォースカーブとよぶ。コロイド分散系において AFM を用いると、基板と探針周りのコロイド粒子の数密度分布の重なりによって、減衰振動のような形のフォースカーブが得られる。我々はこれまでフォースカーブを基板上の粒子の数密度分布に変換する手法を開発してきた[1-3]。本発表ではこの手法を実際に実験結果に適用し、ポリスチレン分散系中のシリカ基板における AFM の実験結果から、シリカ基板上のポリスチレン粒子の数密度分布を得た。

我々が開発した手法ではまず AFM の探針を球、基板を平板として扱い、球-平板間を微小な平板対に分割することでフォースカーブを平板-平板間の圧力に変換する。次に平板間圧力から hyper-netted chain (HNC) 近似を用いて単位面積当たりの平板間非直接相関関数を求める。Ornstein-Zernike (OZ) 方程式を用いると、この非直接相関関数は平板-粒子間二体分布関数 (規格化数密度分布) と粒子間動径分布関数で表せる。粒子間動径分布関数は X 線散乱、中性子散乱、分子動力学 (MD) やモンテカルロ (MC) シミュレーション、積分方程式理論などで事前に用意する。この OZ 式を満たす平板-粒子間二体分布関数を Newton-Raphson 法を用いて求めることで、平板上の粒子の数密度分布が求められる。さらに HNC 近似を用いることで平板-粒子間二体ポテンシャルを求めることも可能である。

上述の手法をコロイドプローブ AFM の実験結果[4]に適用し、フォースカーブからシリカ基板上のポリスチレン粒子の規格化数密度分布を得ることができた(Fig. 1)。ポリスチレン粒子の体積分率は 2.4 %、直径は条件 1 では 21 nm、条件 2 では 31 nm である。この直径は TEM によって測定された値である。規格化数密度分布の振幅の大きさには体積分率が大きく影響するが、条件 1 と 2 では体積分率が同じであるのにも関わらず、条件 1 の方が規格化数密度分布の振幅が大きいという結果が得られた。これについて、ポリスチレン粒子のゼータ電位から動径分布関数を求め、その第一ピークを静電反発を含んだ実効の直径とすることで実効の体積分率を求めると、条件 1 では 48%、条件 2 では 43%であった。この実効の体積分率の結果は Fig. 1 の結果と整合する。今後は他の AFM の実験結果などにも適用し、固液界面におけるコロイド粒子の構造について定量的に研究していく予定である。

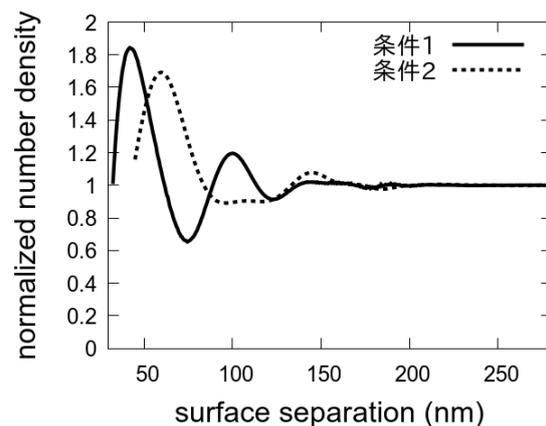


Figure 1 シリカ基板上のポリスチレン粒子の規格化数密度分布。

[1] K. Amano et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 15534-15544 (2016).

[2] K. Hashimoto and K. Amano, arXiv : 1507.06137 (2015).

[3] K. Amano et al., J. Phys. Chem. B (2018) in press.

[4] P. Martin et al., J. Colloid Interface Sci., 253, 117-129 (2002).

## 高分子電解質を添加したコロイド分散液中の 基板近傍におけるコロイド粒子の数密度分布

○古川 暁之<sup>1</sup>, 天野 健一<sup>1</sup>, 西 直哉<sup>1</sup>, 作花 哲夫<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大院工

furukawa.satoshi.33s@st.kyoto-u.ac.jp

### 1. 緒言

コロイドプローブ原子間力顕微鏡 (CP-AFM) を用いて測定すると、高分子電解質とコロイド粒子の混合溶液中におけるフォースカーブの振幅は、高分子電解質のみとコロイド粒子のみの溶液中におけるフォースカーブの振幅の和より大きくなることが報告されている[1]。当研究室で開発した、フォースカーブを基板近傍におけるコロイド粒子の数密度分布へ変換する理論[2]を用いて、既報のフォースカーブ[1]を数密度分布に変換し、コロイド分散液への高分子電解質添加が基板近傍におけるコロイド粒子の数密度分布に及ぼす影響を明らかにした。また、液体の統計力学を用いた計算により、高分子の関係する二体ポテンシャル[3]から混合溶液中の基板近傍におけるコロイド粒子と高分子の数密度分布を求め、高分子とコロイド粒子の基板近傍における層構造化の程度の違いについて考察を行った。

### 2. 理論

フォースカーブのコロイド粒子の数密度分布への変換では、まずコロイドプローブがコロイド粒子から感じる力を平面間圧力に変換する。次に、液体の統計力学を応用して、平面間圧力を規格化数密度分布へ変換する[2]。

理論計算では、論文[3]中に掲載されている高分子が関係する二体ポテンシャルを用い、高分子が関係しない二体ポテンシャルには剛体ポテンシャルを用いた。コロイド粒子だけでなく高分子も球と見なし、二成分系の積分方程式 (Ornstein-Zernike 方程式と Hypernetted-chain 近似の連立方程式) を解くことで、それぞれの基板近傍における数密度分布を求めた。

### 3. 計算結果と考察

既報のフォースカーブ[1]をコロイド粒子の数密度分布へ変換した結果、高分子を添加すると基板近傍におけるコロイド粒子の層構造化が顕著になることがわかった。理論計算は、コロイド粒子と高分子の両方が粒子直径 40 nm、体積分率 10 % という条件で行った。比較のためにそれぞれのみしか存在していない時の数密度分布も計算した。その結果、高分子とコロイド粒子が共存する場合にはコロイド粒子のみの場合よりも基板近傍におけるコロイド粒子の層構造化が顕著になるという、変換結果を再現する結果が得られた。また、粒子直径と体積分率がそれぞれ等しくても、コロイド粒子が高分子よりも基板近傍に集合しやすいこともわかった。

高分子を添加すると基板近傍のコロイド粒子の数密度が大きくなる理由と、高分子とコロイド粒子の混合溶液ではコロイド粒子が優先的に基板近傍に集合する理由は、共に次のように説明できる。高分子を添加すると、コロイド粒子のみが存在していた時よりも液バルクは混雑し、基板近傍へ集合する傾向はコロイド粒子と高分子ともに強まると考えられる。しかし、高分子が基板近傍に存在すると液バルクほど自由な形状変動ができなくなり構造エントロピーの損失を被るため、構造エントロピー損失の無いコロイド粒子が優先的に基板近傍に集合することで液バルクでの混み合いを緩和する。

[1] S. Ji and J. Y. Walz, *Langmuir* **29**, 15159 (2013).

[2] K. Amano *et al.*, *J. Phys. Chem. B* (2018) accepted.

[3] P. G. Bolhuis and A.A. Louis, *Macromol.* **35**, 1860 (2002).

自然界におけるホモカイラリティの起源に関する鏡像異性体の  
電子カイラリティの理論的研究

○清水 智規<sup>1</sup>, 伊藤 圭人<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京大院工

shimizu.tomoki.87z@st.kyoto-u.ac.jp

自然界におけるアミノ酸や糖などの生体分子は鏡像異性体の片方が偏って存在している。この鏡像異性体過剰のことをホモカイラリティ (homochirality) という。自然界のホモカイラリティの形成について広く受け入れられている説がある。それは、最初に何らかの要因で鏡像異性体間の数密度の均衡が破れ、小さな鏡像異性体過剰が増幅される不斉増幅、及び増幅された鏡像異性体過剰が別の分子に転写される不斉転写という過程を経て、自然界のホモカイラリティが形成されたというものである。この最初の鏡像異性体間の均衡の破れがどのように生じたかについては解明されていない。

電子は、 $\gamma_5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$  ( $\gamma^\mu$  はガンマ行列) の固有値によって右手型と左手型に分類され、ゲージ理論によって左手型の電子は弱い相互作用をするが、右手型の電子は弱い相互作用をしないことがわかっている。電子カイラリティ密度は、電子場演算子  $\hat{\psi}$  に対し、 $\hat{\psi}^\dagger\gamma_5\hat{\psi} = \hat{\psi}_R^\dagger\hat{\psi}_R - \hat{\psi}_L^\dagger\hat{\psi}_L$  で定義され、右手型電子と左手型電子の電子密度の差として書くことができる。状態ベクトルを  $|\Psi\rangle$  とすれば、分子全体にわたる電子カイラリティの積分値は  $\int d^3\vec{r}\langle\Psi|\hat{\psi}^\dagger\gamma_5\hat{\psi}|\Psi\rangle$  で与えられる。

以前の研究 [1] により、カイラル分子は非ゼロの電子カイラリティ積分値を持つことがわかっており、鏡像異性体間でその符号は反転する。したがって、鏡像異性体間で分子内の右手型電子と左手型電子の比率が反転することになり、弱い相互作用との反応率が異なる。我々は鏡像異性体間の電子カイラリティの非対称性による弱い相互作用との反応率の差が最初の均衡の破れを導く可能性を提案している [1]。宇宙において、カイラル分子は高エネルギー粒子との衝突により、励起状態やイオン化状態となる以外にも、エネルギー障壁を超えてもう一方の鏡像異性体に変化したり、あるいは破壊されることが考えられる。その際、左手型の電子が多い鏡像異性体では弱い相互作用により、もう一方の鏡像異性体より多くその反応が起こる。これによって鏡像異性体間に数密度の差が生じることになる。宇宙におけるカイラル分子や高エネルギー粒子の空間分布やエネルギー分布のデータを基に、一連の反応をモデル化し、それによって生じる鏡像異性体過剰を定量的に調べ、それがホモカイラリティの起源となるか評価することが最終的な目的となる。

本研究では、弱い相互作用との反応率の計算に不可欠となる分子の電子カイラリティについて知見を得るために、 $H_2X_2$  分子 ( $X=O,S,Se,Te$ ) およびアミノ酸 (L-アラニン、L-セリン、L-バリン) について電子カイラリティの計算を行う。 $H_2X_2$  分子の二面角を変化させた計算によって、全電子カイラリティ積分値と、弱い相互作用に起因する鏡像異性体間のエネルギー差として知られる parity violating energy shift との間の相関関係を見ることが出来る。また今回の計算で、カイラル分子の全電子カイラリティ積分値は、エネルギーの大きな分子軌道の電子カイラリティ積分値に比べ絶対値が小さく、それぞれの分子軌道の寄与の大部分が打ち消しあっていることがわかる。このことから励起状態やイオン化した状態の分子はより大きなカイラリティ積分値をもつことが期待される。本研究では、二価のイオン化状態について電子カイラリティを計算し、基底状態と比較することで、イオン化によってカイラリティ積分値の絶対値が大きくなることを確認する。また、各分子軌道別に見ると、特定の原子に局在した軌道に比べ、分子内に広がった軌道ほど大きな電子カイラリティを持つ傾向があることがわかる。

[1] M. Senami, K. Inada, K. Soga, M. Fukuda, A. Tachibana, to be published in Prog. Theor. Chem. Phys.



## アルミニウムナノワイヤの電気伝導における化学結合の理論的研究

○松永 隼治<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup><sup>1</sup> 京大院工

matsunaga.shunji.64v@st.kyoto-u.ac.jp

これまで我々は Rigged QED [1] の局所物理量である電子ストレステンソル密度  $\tau_e^{SkI}$  や運動エネルギー密度  $n_{T_e}$  を用い、化学結合に関する理論的研究を行ってきた。電子ストレステンソル密度および運動エネルギー密度をそれぞれ以下の式 (1),(2) に示す。

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

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

ここで  $\psi_i(\vec{r})$  は自然軌道を、 $\nu_i$  は占有数を表す。電子ストレステンソル密度の3つの固有値および固有ベクトルによって金属結合性と共有結合性を特徴付けることができる [2]。運動エネルギー密度は正と負の両方の値をとり得る物理量である。正負の境界面により原子や分子の表面を定義することができる。また、電子ストレステンソル密度から導かれるエネルギー密度  $\epsilon_\tau^S$  と電子テンション密度  $\tau^{Sk}$  を用いて結合次数  $b_e$  が定義される。結合次数  $b_e$  は、電子テンション密度が0となる点であるラグランジュ点でのエネルギー密度を水素分子の値で規格化することで定義される [3]。

本研究では水素貯蔵材料として期待されているアルミニウムナノワイヤを計算対象として、密度汎関数法を用いて電子状態を計算し、上述の局所物理量を計算する。特に水素貯蔵材料が抱える水素の吸着、脱着の問題に着目して、アルミニウムと水素の化学結合性について議論する。さらに電流による水素の吸着、脱着の制御という観点から電気伝導における計算も行い、電流が化学結合性に及ぼす影響について考察する。過去に先行研究 [4] にてアルミニウムクラスターを対象に電流存在下の電子状態が計算されているが、本研究ではより正確な電子状態を計算するために非平衡グリーン関数 (NEGF) 法に基づいた計算を用いる。

Al-H 間の結合軸上における、ゼロバイアスでのエネルギー密度  $\epsilon_{\tau_0}^S$  に対する電圧をかけたときのエネルギー密度  $\epsilon_{\tau_V}^S$  の比を図1に示す。結合軸上のエネルギー密度の変化を調べることで結合次数の変化がわかる。図からバイアス電圧をかけることにより Al と H 間の結合次数が減少していることが読み取れる。しかし、その変化は1%にも満たず、電流が化学結合に与える影響は小さいと言える。

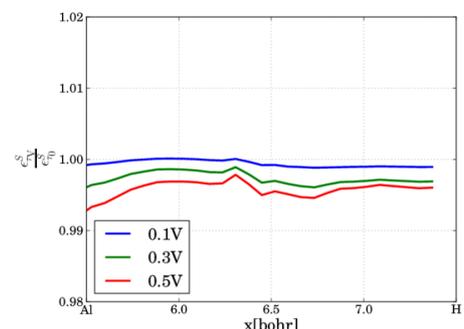


図 1: Al-H 間の結合軸上におけるエネルギー密度の比

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, Int. J. Quantum Chem. 100, 981-993 (2004).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model. 13, 651 (2007).
- [4] K. Ichikawa, Y. Ikeda, R. Terashima, A. Tachibana, Materials Science Forum Vols. 706-709, pp 1539-1544(2012).

# P72

## 電子の電気双極子モーメントの測定における有効電場と分子内部のスピントルク

○高橋俊貴、瀬波 大士

京大院工

takahashi.toshiki.78m@st.kyoto-u.ac.jp

電子の電気双極子モーメント (EDM) は、今までに検出されていないが、電子 EDM の存在は時間反転対称性破れの直接的な証拠になるので、多くの探索実験が行われている。また、超対称性模型など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の大きな値を持った電子 EDM の存在が予想されている。すなわち、電子 EDM の観測は標準模型を超える新たな物理の探索の指標となる。このような探索実験のうち分子を対象とした電子 EDM の探索実験には、分子内部の有効電場とそれに依存したスピンの歳差運動を捉える必要がある。我々の研究グループでは種々の分子の有効電場の計算と、場の理論に基づく局所的な電子の運動方程式に EDM 起因のスピントルクを加えることで得られる、EDM 存在下でのスピンドYNAMIKSの研究も行っている [1]

本研究ではまず、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。[2]

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

$\vec{\Sigma}$  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。

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

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

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。

上で述べたスピンドYNAMIKS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。従来の研究 [3] で YbF, ThO 分子など大きな有効電場をもつ分子において、スピン角運動量密度の分布に非対称性が見られる事がわかっている。本発表ではこれらの分子を対象に、我々の研究グループが開発を行っている QEDynamics[4] を用いて行った EDM 有効電場の計算結果、および分子の核間距離とスピン角運動量密度、スピントルク密度の分布との依存性を示す。なお、本要旨は共著者の確認作業を経ずに作成された。

## 参考文献

- [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] M. Fukuda, K. Soga, M. Senami, and A. Tachibana, Phys. Rev. A 93, 012518 (2016)
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana  
(<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)

## ジペプチドの構造変化における反応経路と反応座標

○森 勇介, 金 鋼, 松林 伸幸

阪大院基礎工

mori-yu@cheng.es.osaka-u.ac.jp

## 【緒言】

タンパク質は、生体を構成する分子の一つであり、その立体構造が生体分子としての機能の発現に密接に関与している。しかし安定構造が複数存在しているため、その異性化過程を理解することが本質的となる。特に、タンパク質の二次構造を理解するのに、各アミノ酸残基における主鎖の二面角を反応座標として用いたラマチャンドラプロットが理論的・実験的によく用いられているが、原理的に反応座標は任意に取ることができるため、安定構造間の遷移状態を適切に記述できるかどうかは非自明な問題である。

主鎖の二面角を反応座標とした解析の最も標準的な研究対象がアラニンジペプチド分子である(Fig.1 左)。これまでも異性化過程の遷移状態を適切に記述するためには、従来使われてきた主鎖の二面角に加えて新しい自由度が必要であることが報告されている[1]。しかし、水中での適切な反応座標の取り方については、その多体相互作用を含んだ系の複雑さから反応座標選択に関する困難さは未だ克服されていない。

本研究では、真空中および水中におけるアラニンジペプチドを対象とし、その異性化過程について分子動力学シミュレーションを行った。観測された複数の安定状態間の遷移経路に対して、committor 解析を適用することで反応座標の取り方の妥当性を検証し、遷移に寄与している反応座標の探索を行った。

## 【計算手法】

真空系はアラニンジペプチド1分子、水系はアラニンジペプチド1分子と水1000分子を入れ、温度300KのNVT一定条件下で1nsの平衡化を行い、同様の条件で100nsの本計算を行った。また、レプリカ交換法を用いて10nsの計算を行い、ラマチャンドラプロットを得た(Fig.1 右)。安定状態間の遷移状態探索はcommittor 解析を行った。

committor 解析は、ある安定状態から他の安定状態への想定される遷移状態を複数取り出し、これらを初期構造としてMDを行うことで各構造がどちらの安定状態に寄与しているかを解析する手法であり、適切な鞍点では両安定状態への寄与が1/2になる。全ての計算にはGROMACS2016.3を用い、力場にはAMBER99SB、電荷はRESP、水分子にはTIP3Pモデルを採用した。

## 【結果と考察】

真空系、水系の両方において、従来の $\phi$ ,  $\psi$ 座標の遷移領域に関してcommittor 解析を行った結果、1/2にピークを持たず、 $\phi$ ,  $\psi$ 以外の自由度に関する自由エネルギー障壁が存在していることが分かった。真空に関しては、 $\phi$ の隣の二面角 $\theta$ (Fig.1 左)に特徴的な差異が見られ、この角が異性化に関わる適切な自由度であると分かった。

## 【参考文献】

[1] P. G. Bolhuis *et al.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **97**(11), 5877–5882 (2000).

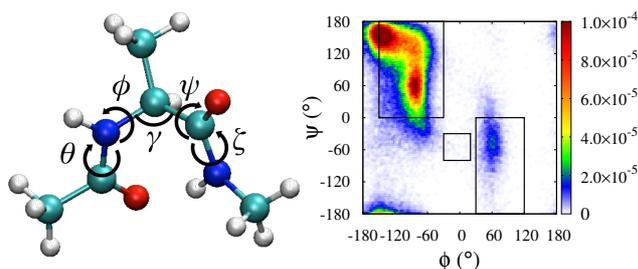


Fig. 1

(左) アラニンジペプチドの分子模型と二面角 $\phi$ ,  $\psi$   
 (右) レプリカ交換法を用いて得た真空中のアラニンジペプチドのラマチャンドラプロット。

MD シミュレーションを用いた $\beta$ シート凝集の自由エネルギー解析○増谷 佳一<sup>1</sup>, 山守 優<sup>2</sup>, 金 鋼<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup><sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup> AIST

masutani-ke@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】 タンパク質のアミロイド凝集はアルツハイマー病などのアミロイドーシス疾患の原因とされている。またタンパク質工学の分野では、発現させたタンパク質が封入体となることが多く、その凝集が大量発現への障害となっている。タンパク質の凝集は、タンパク質分子間のみならず、溶媒・周囲環境との相互作用の下で起きるため、分子間相互作用をあらわに取り入れた解析が必須である。そこで本研究では、パーキンソン病の原因物質とされる $\alpha$ シヌクレイン(140 残基)の中で 68~78 番目の残基に当たる NACore に着目した。凝集中心となる疎水性部位である。1、8、および、16 量体を溶質とし、水中、尿素水溶液中、DMSO 水溶液中での分子動力学シミュレーション(MD)を行い、それぞれの溶媒中でのタンパク質多量体の構造と相対安定性を議論する。

【計算条件】 NACore の単量体は全電荷 0 で、11 残基からなる。NACore の構造は Protein Data Bank から取得し(PDB id: 4RIL)、それを元に多量体の結晶構造を生成した。多量体の結晶構造はそれぞれ $\beta$ シート方向に parallel な関係に配置している。タンパク質の力場は Amber99sb、溶媒には水 30000 分子、力場には TIP3P を適用した。GROMACS-5.0.7 を用いて、NPT アンサンブルで 10 ns の MD 計算を行い、1 ns 毎のトラジェクトリーをサンプリングし、タンパク質を固定した MD 計算を行い、溶媒和自由エネルギー( $\Delta\mu$ )の計算に使用した。 $\Delta\mu$ は水中、3.0 mol/L の尿素水溶液、DMSO 水溶液中においてそれぞれ計算した。

【結果と考察】 まず水中でのタンパク質の安定性について議論する。表1に $\beta$ シートを構成する残基数のモノマー当たりの平均値と標準偏差を示す。会合数の増加につれて平均値は増加、標準偏差は減少しており、 $\beta$ シートはより固定される傾向にある。図1に各会合数におけるモノマー当たりの多量体内構造エネルギー( $E^{\text{intra}}$ )、 $\Delta\mu$ 、 $E^{\text{intra}}+\Delta\mu$ を示す。会合数の増加に伴い、モノマー当たりの  $E^{\text{intra}}$  はより負になることから、 $\beta$ シートをとる残基数が非線形的に増加することで多量体内構造がより安定化することがわかった。一方、モノマー当たりの $\Delta\mu$ はより正になることから、多量体と水との相互作用は不安定化に作用することがわかった。モノマー当たりの  $E^{\text{intra}}+\Delta\mu$ は会合数の増加に伴いより負になっていることから、多量体と水との相互作用による不安定化よりモノマーとモノマー間の相互作用による安定化が上回り、相対的に安定化されることが分かった。

各会合数における水中、尿素水溶液中、DMSO 水溶液中における  $E^{\text{intra}}+\Delta\mu$ を図2に示す。平衡論から、水中と比較した尿素、DMSO 水溶液中におけるタンパク質の安定性を議論できる。その結果、DMSO よりも尿素の方が凝集を抑制する効果が強く、尿素で凝集体を解きほぐせることが示唆された。

表1 水中での $\beta$ シートを構成する残基数のモノマー当たりの平均値と標準偏差

|      | 平均値 | 標準偏差 |
|------|-----|------|
| 8量体  | 7.5 | 0.4  |
| 16量体 | 7.9 | 0.2  |

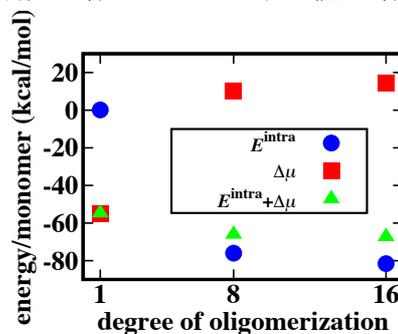


図1 水中での会合数と  $E^{\text{intra}}$ 、 $\Delta\mu$ 、 $E^{\text{intra}} + \Delta\mu$ の関係

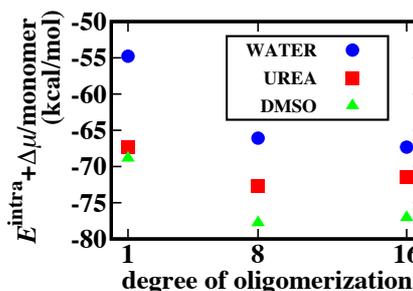


図2 水中、尿素、DMSO 水溶液中における会合数と  $E^{\text{intra}} + \Delta\mu$ の関係

自由エネルギー曲面の鞍点を通らない反応経路の検出:  
水中における水素結合破断の非アレニウスの挙動

○菊辻 卓真<sup>1</sup>, 金 鋼<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工

kikutsuji-ta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

水分子の短時間での運動は、水素結合によって形成されたネットワーク構造の破断を伴うことが知られており、これらの破断のメカニズムはバルク中と結晶構造では異なる。私たちは過冷却水において水素結合の破断が、常温のバルク水中で生じることが知られている回転プロセスと、過冷却状態になるにつれ顕著になる並進プロセスの2つのプロセスが存在することを確認した。

本研究では2つのプロセスが特に低温で透過係数へどのように影響動を与えるのか、力学(MD)シミュレーションを古典的水モデルである TIP4P に対して計算を行い、水素結合ネットワークの揺らぎと破断プロセスの関係について解析した

図1は水分子の酸素-酸素間距離と水素-酸素-酸素間角度で定義される水素結合領域を対象として、回転・並進方向に対して遷移空間領域を設定し、それらの空間へ遷移した水素結合の時間変化を示した。このように低温においては水素結合の破断プロセスが異なる時間領域で起こることが確認できた。この時間変化において、ピーク値を持つ時間は水素結合領域から各遷移空間への移動を決定づけていると考えられ、これらの時間を各遷移空間への移動の緩和時間として特徴付けた。自由エネルギー局面から求めた活性化エネルギーを、この各遷移空間への緩和時間と水素結合の緩和時間に対して Arrhenius プロットしたものを図2に示す。このように回転方向への遷移の緩和時間は直線関係を示しており Arrhenius 的振る舞いをしていていたが、並進方向への遷移の緩和時間は水素結合の緩和時間と同じような振る舞いをしていないことが確認できた。このことから水素結合の破断プロセスのデカップリングは低温側によって生じ、透過係数の温度依存性は並進運動によりもたらされていることが確認できた。

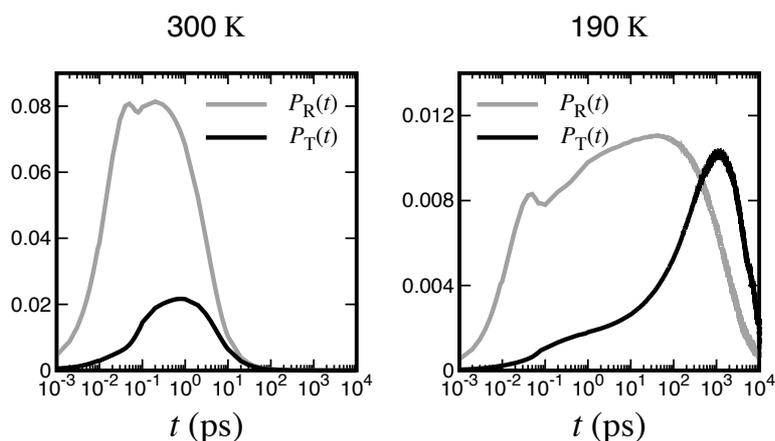


図1: 水素結合破断の遷移経路割合の時間変化(a: 300 K, b: 190 K)。灰色が回転運動、黒が並進運動の遷移を示す。

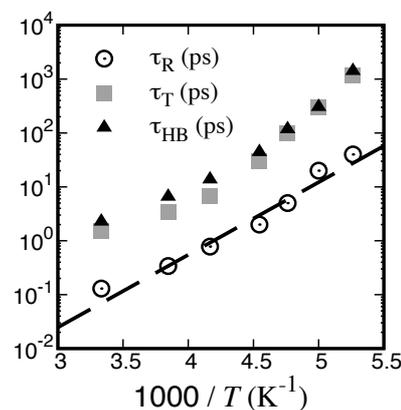


図2: 各緩和時間と自由エネルギー局面から求めた活性化自由エネルギーとの Arrhenius plot。三角が水素結合の緩和時間、丸が回転方向への、四角が並進方向への遷移の緩和時間をそれぞれ示している。

[1] P. Gallo and M. Rovere, J. Chem. Phys. **137**, 164503 (2012).

[2] A. Luzar, J. Chem. Phys. **113**, 10663 (2000)

## 結晶界面への分子吸着に対して溶媒が及ぼす効果のエネルギー論

○山本 直樹, 松林 伸幸

阪大院基礎工

yamamoto-na@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【諸言】結晶成長の第一段階として、結晶表面への物理吸着がある。物理吸着の起こりやすさは、結晶の面ごとに異なるため様々な形状の結晶が存在する。これは、晶癖と呼ばれ、実験では溶媒や添加剤を加えることで制御されている。結晶の形状を制御することで、結晶の溶解速度を変化させることができるため薬学や化学の分野に応用されている。

結晶表面への物理吸着は、自由エネルギーを評価することによりその安定性を考えることができる。我々の研究グループでは、分子動力学法によるシミュレーションとエネルギー表示(ER)法を用いて、液体/結晶系、つまり固液系を混合溶媒とみなすことで $\Delta\mu$ を溶媒和と自由エネルギーの計算を行った。各面における吸着は、吸着面について条件をつけた溶媒和とみなすことができ、条件付き溶媒和の比較からより安定な吸着面を決定することができる。そこで本研究では、液体成分を変えた際に、液体が及ぼす各面での吸着分子の溶媒和と自由エネルギーを評価することで吸着分子の安定性について議論した。

【計算手法】すべてのシミュレーションは、GROMACS5.0.7を用いて行った。尿素結晶は、(001),(110),(111)の結晶面をそれぞれMercury3.9から作成した。この結晶をそれぞれ、NPTシミュレーションした後に任意の位置で切り取り、対象とする結晶面の上下を液体で満たし、対象系を作成した。液体には、水、エタノール、メタノールを用いた。300Kで平衡化 1 ns、本計算 30 nsのNVTシミュレーションを行った。

【結果と考察】各結晶面の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ が安定であるほど、吸着する溶質分子はその面に吸着しやすいと言えるため成長速度の大小関係と関連付けることができる。液体側を変えた際の吸着自由エネルギーをそれぞれFig.1に示す。吸着自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{ads}}$ は、溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{solv}}$ とバルク中への溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{bulk}}$ の差とした。吸着尿素分子の向きをCOベクトルの向きを参照して、(001)をup, down、(110)をhorizontal, vertical、(111)をup-tilted, down-tiltedと分類した(Fig.2)。 $\Delta\mu_{\text{ads}}$ の液体成分ごとの安定性は、エタノール $\gg$ メタノール $\geq$ 水である。これは、実験事実に対応した結果である[1]。また、液体成分ごとの自由エネルギーの差を比較することにより結晶形状の実験的傾向にも対応する結果が得られた。

【参考文献】 [1] Matteo Salvalaglio,\* Thomas Vetter, Marco Mazzotti,\* and Michele Parrinello, “Controlling and Predicting Crystal Shapes: The Case of Urea,” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 13369–13372

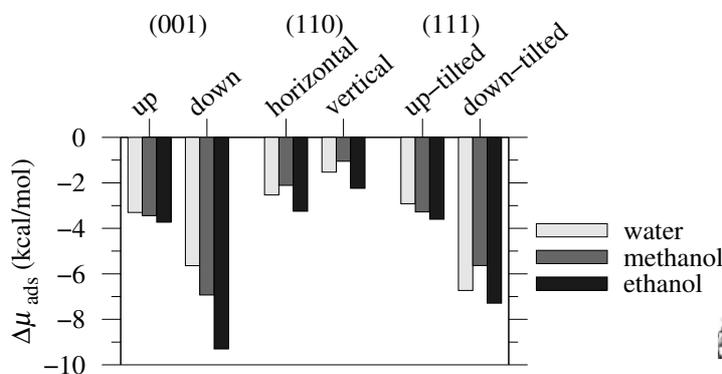


Fig. 1 液体成分ごとの各吸着モードにおける吸着自由エネルギー

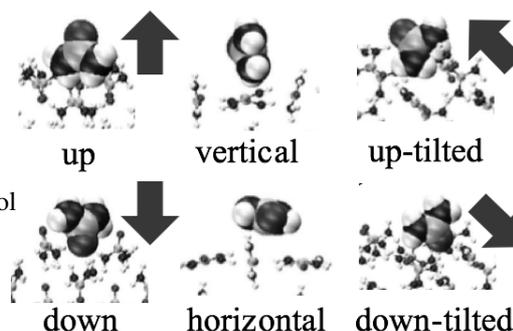


Fig. 2 尿素分子の結晶界面への吸着モード

## 溶媒和自由エネルギー解析における空間分割法の導入

○北村 美玖<sup>1</sup>, 石井 良樹<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>1</sup>

<sup>1</sup>阪大院基礎工

kitamura-mi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

### [緒言]

溶媒和自由エネルギーは、溶質分子が溶液中に溶解するときの安定性の指標であり、溶質-溶媒間の相互作用から評価できる。この溶媒和効果における分子論を明らかにするため、我々はこれまでエネルギー密度を用いた汎関数理論に基づく計算手法の開発を進めてきた[1]。この手法を分子動力学(MD)シミュレーションと組み合わせることで、効率良く自由エネルギーの解析を行うことが可能となったが、その溶媒和自由エネルギーを溶質分子の官能基ごとの寄与として考慮するのが難しい。そこで本研究では溶質分子の溶媒和構造を配位領域ごとに分割し、それぞれの領域における溶媒分子を擬似的に混合溶媒と考えて自由エネルギーを評価する手法を開発した。本研究ではこの手法を用いて、水中のアルカンおよびアルコール分子の溶媒和自由エネルギーを空間分割して解析し、溶質周辺における溶媒和効果の強さと、ヒドロキシ基の有無の影響について考察した。

### [計算方法]

MD 計算の組成は、溶媒となる水分子を 1000 個、溶質となるアルカンおよびアルコール分子 1 個とした。水分子のモデルは TIP4P を、溶質分子の力場には OPLS-AA をそれぞれ適用した。その MD 計算は常温常圧の NPT 条件下で実行し、自由エネルギーはエネルギー表示法を用いて解析した。ただし本研究では、従来のエネルギー密度に関する汎関数を、空間分割した領域を考慮するよう拡張することで、エネルギー密度と溶媒和空間の 2 次元汎関数として扱った。ここで溶媒和空間は、溶質分子を構成する炭素または酸素原子に対する溶媒分子の動径分布関数を用いて、10 Å の範囲内で排除体積領域、第一、第二、第三水和圏と分割した。この空間分割による解析を、アルカンおよびアルコール分子において行い、各溶媒和空間における溶媒和自由エネルギーとその密度の違いを調べた。

### [結果]

水中のペンタン分子とペンタノール分子の溶媒和自由エネルギーの密度の空間分布を調べた結果を Fig. 1 に示す。ここでペンタン分子とペンタノール分子の溶媒和自由エネルギーは、それぞれ 4.87 kcal/mol, -2.50 kcal/mol となっている。これらの結果から、ヒドロキシ基の第一、第二水和圏は安定性に寄与すること、またその溶媒和圏の影響は、ヒドロキシ基の二つ隣のアルキル基まで影響することが分かった。またアルカン分子の不安定性は、アルキル基の排除体積項の影響が大きい、メチレン基周辺の第二水和圏、ヒドロキシ基周辺の第三水和圏では van der Waals 相互作用の働きによって安定化することが分かった。

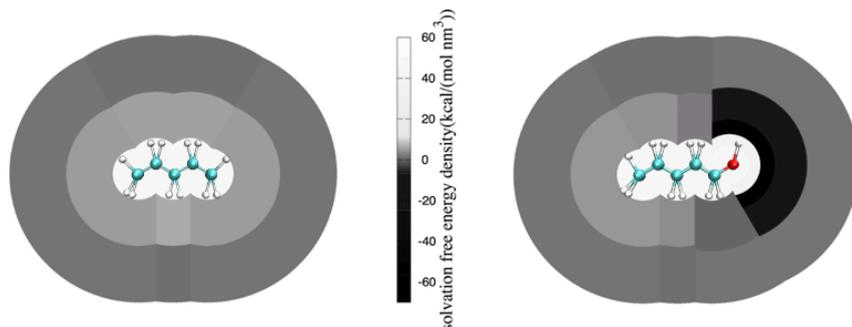


Fig. 1 水中のペンタン分子とペンタノール分子に関する溶媒和自由エネルギーの密度分布

## メゾ不均一性をもつ3成分系とミセル系の 溶解性と拡散性の比較

○原 健太, 石井 良樹, 松林 伸幸

阪大院基礎工

hara-kn@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【諸言】水とオクタノールの2成分混合溶液は相分離するが、エタノールとの3成分系となると、相分離せずにメゾスケールの不均一構造を形成する。このような3成分混合溶液は、ミセルのような凝集体を過渡的に形成することが近年報告されており、ミセル系のような疎水性分子の反応性を制御する混合溶媒として期待されている[1]。特に疎水性分子の反応性は、溶媒分子による安定化と、溶質分子の拡散性によって記述できるが、ミセル系においては界面活性剤分子の凝集性が極端に高く、その一方で拡散性は低い。そこで本研究では、3成分系における溶解性と拡散性を明らかにするため、分子動力学(MD)計算による疎水性分子の溶媒和自由エネルギーと自己拡散係数をそれぞれ評価し、3成分溶液における過渡的凝集体と、界面活性剤分子が形成するミセルの溶解性と拡散性を比較した。

【計算手法】3成分混合溶液の組成は、疎水性分子となるナフタレンまたはペンタンを1分子、水とエタノールを合計8000分子、オクタノールを56分子とした。ここでエタノールのモル分率 $x_E$ は、オクタノールが凝集体を形成する $x_E=0\sim 0.3$ を採用した。参照系とするミセル溶液の組成は、溶質分子を1分子、水6,500分子、界面活性剤分子となるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を60分子とした。SDS分子の分布は球状とし、ミセルの半径は2nm程度とした。両系の初期密度は、溶媒分子のモル分率から推算し、常温常圧のNPT条件下で平衡化した。本研究のMD計算はGROMACS5.0.5を用いた。

【結果と考察】Fig. 1は3成分溶媒で得られた各分子の数密度と、ミセル系におけるSDSの疎水部(tail)と親水部(head)の数密度を、凝集体の中心からの分布としてそれぞれ示す。この結果から、オクタノール分子は凝集体を形成しているが、ミセルと異なり深部までの水、エタノールの貫入が見られることが分かる。また、ナフタレンをオクタノール凝集体およびミセルの内部に拘束して溶媒和自由エネルギーを評価すると、ナフタレンの3成分溶媒への溶解性は、ミセルよりも小さいことが分かった。さらに、Fig. 2は両系におけるナフタレンの平均二乗変位(MSD)を示している。この結果から拡散性は、過渡的凝集体を形成する3成分溶媒系において顕著に大きいことが分かる。

【参考文献】[1] S. Schöttl, J. Marcus, O. Diat, D. Touraud, W. Kunz, T. Zemb and D. Horinek *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2949-2954 (2014)

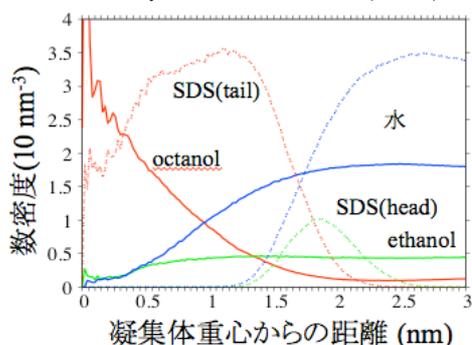


Fig. 1  $x_E = 0.2$  の3成分溶媒系(実線)とSDSミセル系(点線)の凝集体重心からの密度分布。

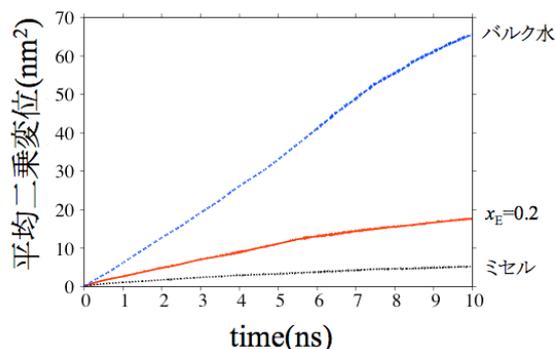


Fig. 2  $x_E = 0.2$  の3成分溶媒およびSDSミセル系における溶質ナフタレンの平均二乗変位(MSD)。

分子動力学シミュレーションによるアミロイド $\beta$ 凝集の構造およびエネルギー解析

○新田 孝志, 増谷 佳一, 松林 伸幸

阪大院基礎工

nitta-ta@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】 ハンチントン病、パーキンソン病、アルツハイマー病などの疾患は、タンパク質が脳で凝集し蓄積することにより生じ、タンパク質凝集性疾患と呼ばれる。中でもアルツハイマー病は、日本で有病率の高い認知症を引き起こす疾患のうちの一つである。この疾患はアミロイド $\beta$  ( $A\beta$ )が原因物質である事が知られている。そこで必要となるのは、タンパク質凝集の原理解明である。タンパク質凝集体の安定性はタンパク質複合体体内構造エネルギー  $E_{\text{intra}}$  と溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu$  によって決まる。それぞれの項が、分子間相互作用を敏感に反映する量であるため、原子レベルの分解能を持つ解析が必要とされる。

本研究では会合度  $n$  ( $n=1, 2, 5$ ) の  $A\beta$  の  $E_{\text{intra}}$ 、および  $\Delta\mu$  を分子動力学(MD)シミュレーションから計算し、溶媒和した際の複合体の安定性について解析を行った。また、構造の観点については、会合度の増加による $\beta$ シート構造への影響を解析した。

【計算条件】 密度  $1 \text{ g/cm}^3$  となるように、溶媒として水分子を 30000 個、溶質として会合度  $n$  の  $A\beta$  を 1 個シミュレーションボックスに入れた系を用意した。26 残基、371 原子の  $A\beta$  の初期構造は Protein Data Bank から得た(PDB code: 2BEG)。  $A\beta$  の N 末端をアセチル基、C 末端をアミノ基で補完して末端の電荷を除いた。

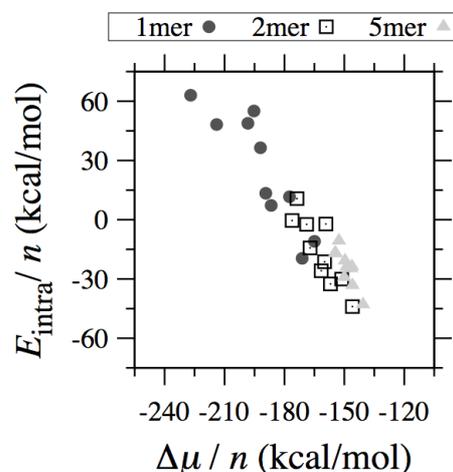
粒子数、温度、圧力一定の  $NPT$  アンサンブル(温度  $T$ : 300 K、圧力  $P$ : 1 bar)で 10 ns の MD シミュレーションを行った。溶質とした  $A\beta$  の構造は揺らいでおり、1 ns 毎に系の構造を取り出した。取り出した構造に対して、溶質の構造を固定した系と水 30000 分子系での MD シミュレーションを 2 ns 行った。双方を合わせて、エネルギー表示法を用い 1, 2, ..., 10 ns の溶質構造での  $\Delta\mu$  を計算した。また、それぞれの溶質構造について  $E_{\text{intra}}$  を求めた。構造解析は $\beta$ シート構造の構成残基数を、DSSP を用いて求めることにより行った。タンパク質の力場は AMBER99SB を、水分子は TIP3P を用い、すべての計算は GROMACS2016.4 を使用した。

【結果と考察】 得られた  $E_{\text{intra}}$  と  $\Delta\mu$  の関係性を Fig.1 に示す。縦軸、横軸はそれぞれ単量体あたりの  $E_{\text{intra}}$ 、 $\Delta\mu$  となっており、各会合度での 1, 2, ..., 10 ns の溶質構造での  $E_{\text{intra}}$  と  $\Delta\mu$  の結果をプロットしたものである。Fig.1 より、会合度が増加するにつれて  $\Delta\mu$  の値は増加傾向を示し、 $E_{\text{intra}}$  の値は減少傾向を示していることがわかる。つまり、溶質同士の相互作用によってエネルギー安定化し、溶質-溶媒間の相互作用でエネルギー不安定化すると言える。また  $E_{\text{intra}}$ 、 $\Delta\mu$  の幅が小さくなっていることから、 $A\beta$  のエネルギー的な揺らぎが小さくなっていることがわかる。

次に Table.1 に会合度毎の $\beta$ シート構成残基数と標準偏差を示す。会合度の増加に伴い、 $\beta$ シート構成残基数は増加し、標準偏差は減少している事がわかる。つまり、 $\beta$ シート構造が増加しながら構造の揺らぎが小さくなっていることがわかる。

Table.1 各会合度での $\beta$ シート構成残基数と標準偏差

| 会合度 | $\beta$ シート構成残基数/monomer | 標準偏差 |
|-----|--------------------------|------|
| 1   | 0                        | -    |
| 2   | 9.7                      | 1.5  |
| 5   | 13.8                     | 0.8  |

Fig. 1 各会合度での  $E_{\text{intra}}$  と  $\Delta\mu$  の関係

## モンテカルロ波動関数法によるシングレットフィッシュンダイナミクス

○中野 雅由

阪大院基礎工

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

シングレットフィッシュン (SF) は 1 つの一重項励起子が 2 つの三重項励起子に分裂する光物理化学過程であり、近年、太陽電池の光電変換効率の向上可能性の観点から理論・実験研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。シングレットフィッシュンダイナミクスのシミュレーションには、モノマーの HOMO、LUMO を考慮し、それから構築した三種類の透熱エキシトン基底 (二量体モデルでは、フレンケルエキシトン (FE)、電荷移動エキシトン (CT)、相関三重項エキシトン対 (TT)) を基に、振電相互作用を考慮した量子マスター方程式 (QME) 法が使用されることが多い。しかし、大規模多量体に拡張したモデルにおいては、緩和項の計算量が増大し、マルコフ近似の下でも密度行列の時間発展をシミュレートするには多大の計算コストが必要となる。このような密度行列のマルコフ近似での緩和を含んだマスター方程式と等価な波動関数ベースの時間発展の方法として、量子光学の分野で開発されたモンテカルロ波動関数法 (MCWF 法、または量子ジャンプ法/量子トラジェクトリー法) がある<sup>2)</sup>。一般には、縮約密度行列の時間発展はその密度行列に対応する波動関数の記述ができず、密度行列による記述が必要である。しかし、式(1)に示す緩和演算子  $C_i$  を用いた非エルミートハミルトニアン  $H_{\text{eff}}$  による時間発展 (時間推進演算子 式(2)) と再規格化、および各時間ステップで計算される確率に従って行う緩和演算子により記述される量子ジャンプを組み合わせた時間発展を行うことにより、波動関数の量子トラジェクトリーが得られる。

$$H_{\text{eff}} = H_s - \frac{i}{2} \sum_i C_i^\dagger C_i \quad (1)$$

$$U = \exp(-iH_{\text{eff}}\delta t) \quad (2)$$

量子トラジェクトリーから密度行列の時系列を生成し、そのアンサンブル平均を取ることで、極限として QME 法による密度行列の時系列が得られることが証明されている。各時刻での波動関数は有効ハミルトニアンによる時間発展と量子ジャンプからなるトラジェクトリーを与えるため、時間発展部分の計算量は、密度行列を扱うマスター方程式法 (基底数の自乗  $N^2$  に比例) に比べて、波動関数を扱う MCWF 法 (基底数  $N$  に比例) は小さく、より大規模な系や複雑な緩和過程を扱うことができる。なお、本研究では、 $N$  量体での数多くの緩和演算子に対しては考慮する量子ジャンプ種類や数が増大するため、高精度の高次 MCWF 法<sup>3)</sup>ではなく、最も低次で計算量の少ない 1 次の近似解法を適用し定式化を行なった (なお、非エルミートによる時間発展部分には 8 段 6 次の Runge-Kutta 法を用いた)。典型的な SF モデルとしてペンタセン集合系を用い、MCWF 法の結果の時間ステップおよび考慮する MC ステップ数依存性について QME 法の結果と比較し、その時間ステップの大きさや考慮する MC トラジェクトリー数を変えたときの計算精度や計算時間について検討を行った。詳細は当日発表する。

## 文献

- 1) (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891. (b) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.01.002>
- 2) K. Mølmer, Y. Castin, J. Dalibard, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, 10, 524.
- 3) (a) J. Steinbach, B. M. Garaway, P. L. Knight, *Phys. Rev. A*, **1995**, 51, 3302. (b) N. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12106. (c) M. Nakano et al., *Phys. Rev. A* **2004**, 70, 033407-1. (d) S. Ohta, M. Nakano et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 419, 70. (e) M. Nakano et al., *Eur. Phys. J. D*, **2006**, 38, 523.

## テルビウム(III)フタロシアニンダブルデッカー型錯体の 分子内磁氣的相互作用に関する理論研究

○北河康隆<sup>1</sup>, 加藤恵一<sup>2</sup>, 山下正廣<sup>2</sup>, 中野雅由<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup> 東北大院理

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

【序】ランタノイド三価イオンを内包するダブルデッカー型フタロシアニン錯体 ( $\text{LnPc}_2^-$ ,  $\text{Ln}=\text{Tb(III)}, \text{Y(III)}$ ) が単分子磁石 (SMM) としての振る舞いを示すことを2003年に石川らが報告して以来、多くの類似錯体が報告されてきた。<sup>1,2)</sup> 特に  $\text{Tb(III)}$  錯体に関しては高いブロッキング温度が観測されており、将来の分子磁気メモリへの応用という観点から大変注目されている。本錯体は、通常結晶中ではカウンターカチオンを含むアニオン体 ( $\text{TbPc}_2^-$ ) であるが、近年、電荷的に中性な錯体 ( $\text{TbPc}_2$ ) の合成・構造解析も報告されている (Fig.1)。<sup>2)</sup> 中性錯体ではフタロシアニンがラジカルとなるため、 $\text{Tb(III)}$  の  $f$  電子とフタロシアニンの  $\pi$  ラジカルとの間に、磁氣的な相互作用が働く。そこで本研究では、本錯体における  $f-\pi$  スピン間の磁氣的相互作用とその構造依存性を、密度汎関数 (DFT) 計算により明らかにすることを試みた。さらに、その磁氣的相互作用の構造依存性や、実験で示唆されている準安定構造の可能性を検討した。

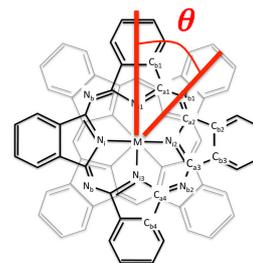


Fig. 1  $\text{TbPc}_2$  complex

【計算手法】本錯体では上下2つのフタロシアニン間に働く分散力を考慮するため、B3LYP-D汎関数を使用した。基底関数としては  $\text{Tb}$  には Stuttgart ECP を使用し、他の原子には 6-31G\* を使用した。基底状態の錯体の構造は X 線構造解析結果を使用した。<sup>3)</sup>

【結果】まず、X 線解析結果の構造をもとに、 $f-\pi$  間に働く磁氣的相互作用の大きさを反強磁性的結合 (AFM) 状態と強磁性的結合 (FM) 状態のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) から見積もった。すると、わずかに FM 状態のエネルギーが安定となったことから、 $\text{Tb(III)}$  とフタロシアニンラジカルの間には弱い強磁性的相互作用が働いていることが示された。<sup>4)</sup> 次に上下2つのフタロシアニン環の相対角  $\theta$  (Fig.1 参照) を変化させ、磁氣的相互作用を調べたところ、FM 状態が安定な領域は X 線構造における角度 ( $\theta=45^\circ$ ) 付近のみであり、わずかに変化させるだけで AFM 状態が安定となることが示された (Fig.2 (A))。この原因を明らかにするため、自然軌道解析を行い、その軌道占有数から  $f-\pi$  間の軌道重なりを求めたところ、 $\theta=45^\circ$  付近のみでその重なりはほぼゼロになるが、わずかに変化させると有為な重なりが生じることが示された (Fig.2 (B))。この結果より、実験構造での強磁性状態の発現は、 $f-\pi$  軌道間の重なりがほぼゼロとなるためであり、わずかな構造の変異で重なりが生じ、AFM 状態へと変化することが明らかとなった。また、準安定構造の可能性なども検討したが、その詳細は当日報告する。

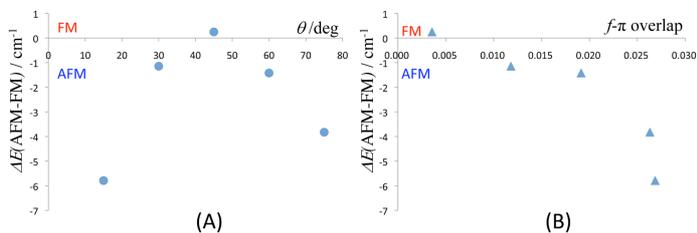


Fig. 2 Relationships between (A)  $\theta$  and  $\Delta E$ , (B)  $f-\pi$  overlap and  $\Delta E$

### 【参考文献】

1. N. Ishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11265.
2. K. Katoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9967.
3. Y. Kitagawa, *et al.*, *Mol. Phys.*, **2014**, *112*, 995.
4. T. Morita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2995.

開殻分子を含む共有結合性有機構造体部分構造の  
三次非線形光学特性についての理論研究

○岸 亮平<sup>1</sup>, 當波 孝凱<sup>1</sup>, 山根 正暉<sup>1</sup>, 中野 雅由<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工

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

我々はこれまで一重項開殻分子系の電子構造と光学応答特性の関係に着目してきた。各種電子励起特性のジラジカル因子  $y$  依存性の解析から、中間ジラジカル性を持つ分子系の三次非線形光学 (NLO) 特性が、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較して著しく増大すること、およびその増大機構を解明した<sup>1)</sup>。一方、NLO 材料としての応用を考える上では、集合系やマクロ系における NLO 特性の検討も重要となる。これまでに開殻分子からなる一次元分子集合系の特異な分子間相互作用と NLO 特性についての検討が行われてきたが<sup>2-4)</sup>、その検討例は少なくマクロ系における具体的な物質設計指針については未解明な状況にある。これに対し近年、共有結合性有機構造体 (COF) の持つ構造制御性に基づく新規機能材料の検討が盛んに行われている。COF では組み合わせる分子ユニットにより、様々な物性を持たせることが可能であり、かつ分子ユニットを規則的に配向制御することが可能である<sup>5)</sup>。そこで本研究では、マクロスコピックレベルでの開殻 NLO 物質の設計を目指し、開殻分子からなる COF の部分構造の三次 NLO 特性 (第二超分極率  $\gamma$ ) について検討する。

図 1 に示す、閉殻のトリフェニレンと中間開殻性を示す Rhombic 型グラフェンナノフレーク<sup>6)</sup> (R-GNF) からなる二次元 COF の部分構造 **A1** および **A2** の  $y_i$  ( $i = 0, 1$ ) を PUHF/6-31G\*/RB3LYP/6-311G\* レベルの自然軌道 LUNO +  $i$  の占有数から算出し比較した。部分構造 **A1** の  $y_0$  は R-GNF での値 ( $y_0 = 0.409$ ) とほぼ同程度であり、この組み合わせと結合様式で COF を形成した場合、R-GNF 部分の中間開殻電子構造が保たれると期待できる。実際 2 ユニットの連結した **A2** の  $y_0$  と  $y_1$  は、**A1** の  $y_0$  とほぼ同じ値で縮重しており、自然軌道の解析から、これはユニット間での HONO、LUNO の軌道相互作用により説明できることが分かった。静的  $\gamma$  の  $z$  軸方向成分 ( $\gamma_{zzzz}$ , LC-UBLYP/6-31G\* レベルで算出) については、**A2** では **A1** に比べて約 2.3 倍となり、ユニット数に対しておおそ線形に増大している。よって対応する一次元無限系の三次 NLO 特性は、最小部分構造 **A1** の  $\gamma$  によってよく特徴づけられると期待される。また、**A1**、**A2** の  $\gamma_{zzzz}$  値は、閉殻分子であるピレンを組み込んだ COF<sup>7)</sup> の部分構造 **B1**、**B2** に対してそれぞれ約 3.8 倍、3.9 倍となり、その比率はユニット数によらずほぼ一定であることが分かった。当日は、無限系における  $\gamma$  の計算についても議論する予定である。

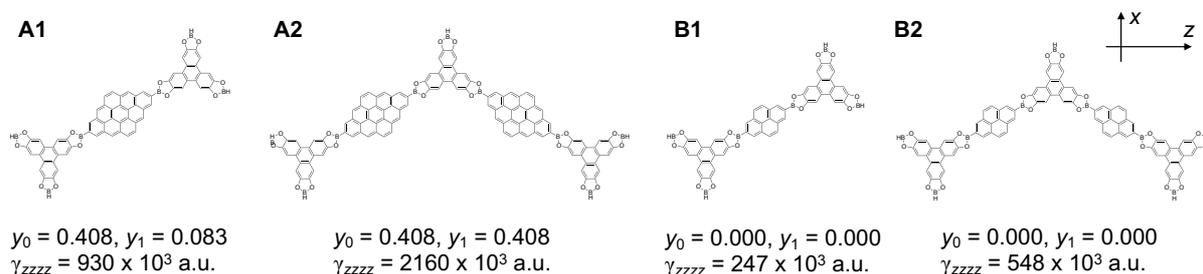


図 1. 開殻 (**A1**, **A2**) および閉殻 (**B1**, **B2**) COF の部分構造と  $y_0$ ,  $y_1$  および  $\gamma_{zzzz}$  の計算結果

【参考文献】 1) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). 2) K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **20**, 11129 (2014). 3) S. Salustro et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 6756 (2016). 4) H. Matsui et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 6779 (2018). 5) A. P. Côté et al., *Science* **310**, 1166 (2005); X. Feng et al., *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6010 (2012); A. K. Mandal et al., *ChemNanoMat* **3**, 373 (2017). 6) K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2009). 7) S. Wan et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8826 (2008).

シングレットフィッシュンによるペンタセン二量体の  
線形及び非線形光学特性に関する理論研究

○當波 孝凱, 永海 貴識, 山根 正暉, 岸 亮平, 中野 雅由  
阪大院基礎工

takayoshi.tonami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】非線形光学(NLO)現象は将来の光エレクトロニクスへの多様な応用が期待されているため、理論と実験の両面から盛んに研究がなされている。特に三次 NLO 効果に起因する NLO 現象は二光子吸収や光 Kerr 効果など数多く存在し、幅広い応用が期待される。高効率な NLO 現象の実現には、三次 NLO 物性の分子レベルの起源である第二超分極率( $\gamma$ )の大きな分子系が必要である。我々は、中間的な開殻性を有する一重項系が顕著に大きな  $\gamma$  を示すということを見出し、従来の非線形光学分子系を凌駕する新たな開殻非線形光学分子系の領域を開拓した<sup>1)</sup>。さらに、弱開殻系ではスピン多重度の増加に伴い  $\gamma$  が増大することを予測した<sup>2)</sup>。一方、最近、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子を生成するシングレットフィッシュン(SF)現象が高効率三重項生成過程として注目されている。我々は、理論モデルによる考察から、小さな開殻性を有する系が高効率 SF の候補分子となることを見出しており<sup>3)</sup>、実際に結晶中で SF が観測されるペンタセンは弱開殻性を有している。これら SF と開殻 NLO の設計指針を組み合わせると、SF 誘起の高効率新奇開殻 NLO 系の存在が予測されるが、実際、最近、SF を利用したペンタセンの大きな NLO 応答が実験的に観測<sup>4)</sup>された。しかしながら、その機構については未解明のままである。そこで、本研究では、弱開殻性を有するペンタセンを用いて SF の最小単位である二量体モデル(図 1)を構築し、SF により生成する相関三重項エキシトン対の三次 NLO 効果 ( $\gamma$ ) について検討した。また、基底状態から見た場合、SF 誘起三次 NLO 現象は、基底状態と三重項状態の線形分極率  $\alpha$  に関係するためそれについても検討した。

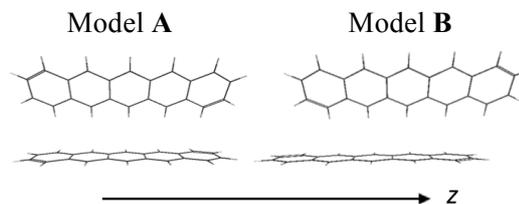


図 1. ペンタセン二量体モデル

【計算手法・結果】二量体構造は X 線解析で得られた結晶構造を用いた<sup>5)</sup>。各物性値は LC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )/6-311+G\*レベルで算出した。各スピン状態において算出した  $\alpha$  及び  $\gamma$  の分子の長軸方向成分( $\alpha_{zz}$ ,  $\gamma_{zzzz}$ )を表 1, 2 にそれぞれ示す。両者は基底状態  $S_0S_0$  から SF で生成する相関三重項対 TT へスピン状態が変化すると増大することが判明した。さらに、Model B の<sup>1</sup>(TT)における  $\gamma$  はその増大が顕著であることが明らかとなった。この顕著な増大の起源を明らかにするため、自然軌道や  $\gamma$  密度の空間分布を用いた解析を行った。結果は当日報告する。

| Model | $S_0S_0$            | <sup>1</sup> (TT)  | <sup>5</sup> (TT)  |
|-------|---------------------|--------------------|--------------------|
| A     | $0.984 \times 10^3$ | $1.25 \times 10^3$ | $1.25 \times 10^3$ |
| B     | $1.00 \times 10^3$  | $1.30 \times 10^3$ | $1.30 \times 10^3$ |

| Model | $S_0S_0$           | <sup>1</sup> (TT)  | <sup>5</sup> (TT)  |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A     | $1.66 \times 10^5$ | $5.22 \times 10^5$ | $5.32 \times 10^5$ |
| B     | $1.86 \times 10^5$ | $9.33 \times 10^5$ | $6.00 \times 10^5$ |

参考文献

- 1) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236.
- 2) H. Matsui *et al.*, *Phys. Rev. A* **2016**, *94*, 042515.
- 3) (a) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *34*, 85.
- 4) Y. Liu *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6222.
- 5) D. Holmes *et al.*, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399.

PbO<sub>2</sub>の基本物性の第一原理計算

○窪田 善之

関西電力技研

kubota.yoshiyuki@c4.kepco.co.jp

鉛蓄電池の正極材料である PbO<sub>2</sub> を電気化学的に生成させると、ほぼ等量の  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>、 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>、非晶質相が得られることが知られている[1]。直方晶型構造の  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> とルチル型構造の  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の結晶構造は実験的に調べられているが、その他の物性や表面構造に関しては実験的のみならず理論的にも全く解明されていない[2,3]。本研究では、密度汎関数理論 (DFT) 計算を使って  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> と  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> のバルクの基本物性と低指数表面の構造の安定性について調べる。

全ての計算は、VASP5.4.1 を用いて実行された[4]。イオンコアのポテンシャルは PAW 法により計算され、交換相関項は PBE と PBEsol の 2 種類を、van der Waals 相互作用は DFT-D3 を用いた。バルク結晶の物性は Birch-Murnaghan 状態方程式を使って得られた。表面はスラブモデルにより構築し、表面エネルギーを計算した。

Table 1 はバルク  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> と  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の物性値を示す。PBEsol によって予測された格子定数は PBE のそれらに比べて実験値に近い。 $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の体積弾性率は  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> のそれに比べて大きいことが予測された。計算された  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> と  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の凝集エネルギーは、ほとんど等しかった。Table 2 は  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の表面エネルギーと表面に突き出た酸素原子層とその直下の鉛原子層の間の距離を示す。最も安定な表面は(110)面であり、他のルチル構造 MO<sub>2</sub> (M = Ti, Sn, Ru, Ir) の DFT 計算の結果と同じであった[5-8]。 $\beta$ -PbO<sub>2</sub> の表面の安定性は(110) > (100) > (101) > (001)の順で与えられ、TiO<sub>2</sub> と RuO<sub>2</sub> の順番と同じであった[5,8]。表面から突き出た酸素原子層が最近接の鉛原子層から離れるにしたがって、表面エネルギーが低下することがわかる。PBEsol の表面エネルギーは PBE のそれらに比べて若干大きい。 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> の低指数面の表面エネルギーとそれらの幾何学的構造の詳細は当日報告する。

## 参考文献

- [1] R. J. Hill, Mater. Res. Bull. **17**, 769–784 (1982).  
 [2] S. Filatov *et al.*, Solid State Sci. **7**, 1363–1368 (2005).  
 [3] H. Harada, J. Appl. Cryst. **14**, 141–142 (1981).  
 [4] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996).  
 [5] H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, and H. Catalette, Theo. Chem. Acc. **117**, 565–574 (2007).  
 [6] C. Xu, Y. Jiang, D. Yi, S. Sun, and Z. Yu, J. Appl. Phys. **111**, 063504 (2012).  
 [7] O. Matz and M. Calatayud, J. Phys. Chem. C **121**, 13135–13143 (2017).  
 [8] G. N.-Leruth, G. Carchini, and N. López, J. Chem. Phys. **138**, 194706 (2013).

Table 1 Calculated lattice parameters (in Å), bulk moduli at zero pressure  $B_0$  (in GPa), their pressure derivatives  $B_0'$ , and cohesive energies  $E_{\text{coh}}$  (in kJ mol<sup>-1</sup>) for  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

|                                   | $a$   | $b$   | $c$   | $B_0$ | $B_0'$ | $E_{\text{coh}}$ | Ref.      |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------------------|-----------|
| PBE                               | 5.073 | 6.045 | 5.556 | 105   | 2      | 1557             | This work |
| $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> PBEsol | 5.024 | 5.942 | 5.477 | 107   | -1     | 1656             | This work |
| Expt. (113 K)                     | 4.980 | 5.959 | 5.463 |       |        |                  | [2]       |
| PBE                               | 5.049 | 5.049 | 3.437 | 114   | 6      | 1558             | This work |
| $\beta$ -PbO <sub>2</sub> PBEsol  | 4.978 | 4.978 | 3.404 | 131   | 6      | 1655             | This work |
| Expt. (292 K)                     | 4.961 | 4.961 | 3.385 |       |        |                  | [3]       |

Table 2 Calculated surface energies  $\gamma_{hkl}$  (in J m<sup>-2</sup>) and distances between protruded oxygen layer and nearest neighboring lead layer  $d$  (in Å) for  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (slab of four layers (PbO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> unit and vacuum thickness of 20 Å)

| Surface               | (110) | (100) | (101) | (001) |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma_{hkl}$ PBE    | 0.80  | 0.90  | 1.06  | 1.30  |
| $\gamma_{hkl}$ PBEsol | 0.93  | 1.04  | 1.20  | 1.46  |
| $d$ PBE               | 1.262 | 1.103 | 0.963 | 0.335 |
| $d$ PBEsol            | 1.244 | 1.087 | 0.946 | 0.327 |

## 分子ワイヤを介した非弾性電子トンネリングに関する理論的研究 (3)

○松崎 洋市

新日鐵住金先端研

matsuzaki.3rd.yoichi@jp.nssmc.com

DBA系 (D:ドナー、B:ブリッジ、A:アクセプター) のトンネリング電子移動において、トンネル電子からブリッジ格子振動へエネルギー移動が伴う場合を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。格子振動の励起エネルギー分だけ終状態のポテンシャル面が底上げされるため、マーカスの逆転領域にある電子移動反応は非弾性効果によって加速される。表面分光法への応用の他、嗅覚の『振動説』では、本効果を利用した振動数による匂い分子の識別が提案されている。明確な単一分子構造を持つDBA系としては、ZnP (ドナー) と C<sub>60</sub> (アクセプター) を剛直な COPV<sub>n</sub> で架橋した超分子で非弾性電子トンネリングの寄与が示唆されている[1]。本研究では、[1]の超分子を具体例として、非弾性チャンネルの寄与を定量的に評価する。

黄金則による速度定数で電子移動積分がブリッジの核座標に依存する場合を考える。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\kappa} |\langle i; 0 | \hat{T} | f; \kappa \rangle|^2 \rho(E_{f; \kappa} - E_{i; 0}) \quad (1)$$

ここで、 $i$ ,  $f$  は電子系の始状態 D<sup>+</sup>BA<sup>-</sup> と終状態 DBA、 $\kappa$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) はブリッジ格子振動の終状態、 $\rho$  は D、A、溶媒系の Franck-Condon の重み付き状態密度である。超交換機構の中間状態  $m$  は DB<sup>+</sup>A<sup>-</sup> とした。非弾性チャンネルは上記  $\kappa$  が励起状態となる場合であり、その原因としては、(i) 中間状態  $m$  の振電相互作用と (ii) 終状態  $f$  の振電相互作用が考えられる。(i) については、振電相互作用による摂動展開の表式[2]を用い、非弾性チャンネルの寄与は弾性チャンネルの 25~40% に達すると予測した[3,4]。(ii) は、反応前後で D/A 系がブリッジに及ぼす電場が変化し、ブリッジ格子系の平衡点がずれることによるものであり、関与する振動モードは一般の無輻射遷移における accepting mode に相当する (i) に寄与する振動モードは平衡点が変わる必要はない)。

今回は (ii) による非弾性チャンネルの寄与を検討し、ブリッジの分子構造との関係なども議論する。ブリッジ分子である COPV1 の長軸方向に強さ 0.01 a.u. の静電場を印加[5]した場合の Huang-Rhys 因子を図 1 に示す。電場による構造変化と対応し、ラベリングした活性モードはいずれも反転対称性を崩す振動である (i) では全対称モードが活性)。これらの Huang-Rhys 因子を用いて (1) 式の電子移動積分の核部分を計算し、 $\rho$  についても前回と同様、DA の分子振動を量子力学的に記述する方法で算出することにより、(i) による非弾性チャンネルの寄与を評価する。計算結果は当日報告する。

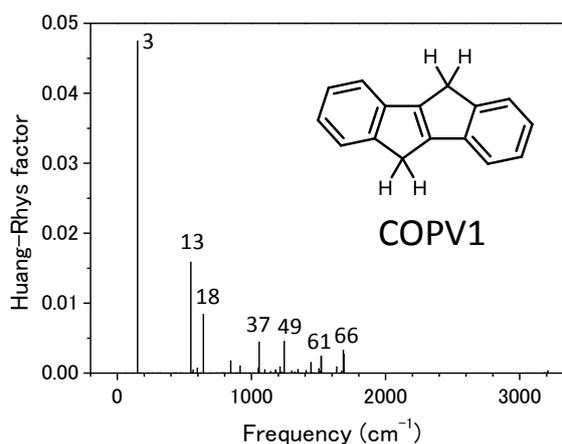


図1 静電場の印加に伴うHuang-Rhys因子  
計算レベル: CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)

- [1] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nature. Chem.* **6**, 899 (2014).  
 [2] S. S. Skourtis, D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15511 (2004).  
 [3] 松崎, 第20回理論化学討論会, P07 (2017).  
 [4] 松崎, 第11回分子科学討論会, 2P105 (2017).  
 [5] I. A. Solov'yov, P.-Y. Chang, K. Schulten, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13861 (2012).

OLED に用いられる遅延蛍光過程の理論解析の試み

○小関 史朗<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1</sup>, 藤村 勇一<sup>2</sup>, 菅野 学<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 阪府大院理&RIMED, <sup>2</sup> 東北大院理

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

【序】一部液晶ディスプレイは、エネルギー効率がよく、鮮明な有機 EL ディスプレイによって置き代わりつつある。しかしながら、用いられる材料に重金属などが含まれているために環境に悪影響を与えることから、重金属を含まない材料開発が望まれている。九州大学の安達らは、軽元素のみを含む材料から発する熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence (TADF)) を利用したデバイスを開発した。本研究では、彼らの用いている材料分子における TADF のメカニズムを理論的に明らかにし、新規材料分子の開発を目指す。

【方法】基底状態  $S_0$  および最低励起一重項状態  $S_1$ , 最低三重項状態  $T_1$  の構造を分子軌道法により最適化する。吸収および発光スペクトルは TDDFT 法により求めたポテンシャルを用いて遷移確率を予測する。さらに  $S_1$ - $T_1$  間の遷移 (intersystem crossing (ISC)) 速度は、母関数法に基づく方法などを用いてその温度依存性を検討する。

【結果と考察】安達らが提案した分子は、ベンゼン環を中心としてカルバゾール基とシアノ基の組合せから成る。そこで、まず、これらの置換基をひとつずつもつ carbazole benzonitrile (CzBN)における遷移速度の構造依存性を調査した。図 1 は基底状態の安定構造において得られた吸収スペクトルである。参考のために、phenylcarbazole (PhCz or benzonitrile)の結果も示した。図 2~4 は displaced harmonic oscillator モデルを用いて得られた発光スペクトルである。凡例には考慮したモード数を示した。ISC の速度や逆 ISC の速度の温度依存性などの詳細については当日報告する。

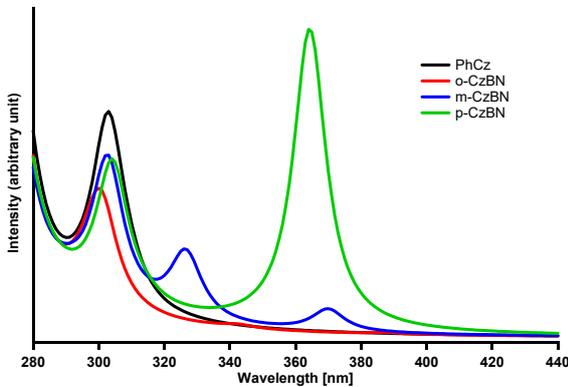
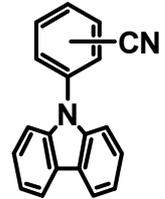


図 1. CzBN における吸収スペクトル

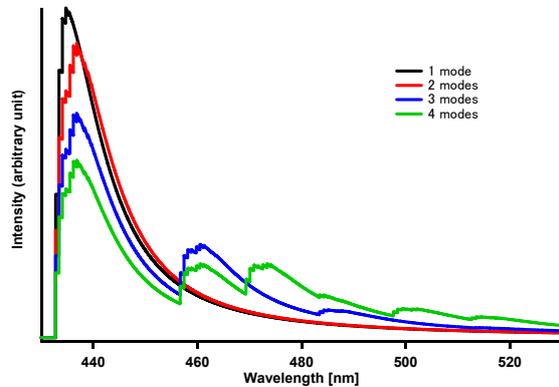


図 2. o-CzBN における発光スペクトル

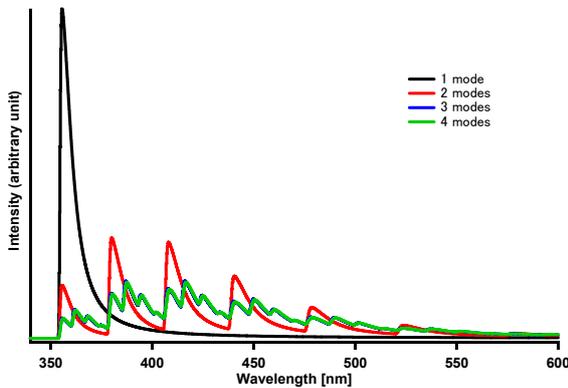


図 3. m-CzBN における発光スペクトル

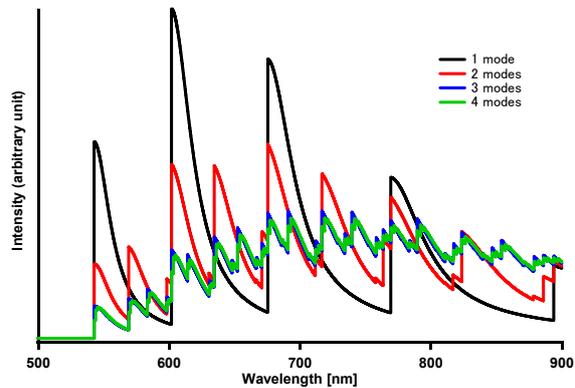


図 4. p-CzBN における発光スペクトル

## ベイズ推定による on-the-fly 平均構造-共分散行列による 数理解析手法の開発

○米澤 康滋<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 近大先端研

yonezawa-wk@waka.kindai.ac.jp

### 1. はじめに

蛋白質は複雑な分子トポロジーを持ち、しばしば機能の発現に於いてその構造を大きく変化させる。その為、分子動力学シミュレーションから得られる蛋白質の動的なデータ解析にはシミュレーション中のタンパク質の並進・回転移動の補正が必須である。Kabsch[1]は特異値分解を用いる手法でこの問題が解ける一例を示した。それ以後蛋白質・核酸の構造重ね合わせは、Kabschの方法が標準的に用いられている。しかし、Kabschの方法は剛体分子では問題ないが、大きな揺らぎを持つ蛋白質の様な分子の重ね合わせには様々な問題があることが指摘されている。

この問題を解決する為に、我々は蛋白質のゆらぎが小さな部分に重ね合わせの重みを増してゆらぎの大きな部位には重ね合わせの重みを減じる方法で動的なシミュレーション構造の重ね合わせを実施する逐次重ね合わせ法を、ベイズ推定を用いて開発した。

### 2. 方法

我々は以下のベイズ推定法を用いた。

$$p(x|y) = \frac{L(x|y)p(x)}{p(y)} \propto L(x,y)p(x)$$

$p(x|y)$ は事後分布、 $p(x)$ は事前分布、 $L(y|x)$ はMDシミュレーションデータから得られる最尤関数である。事後分布と事前分布に、ガウス-ガンマ関数を仮定して逐次的に構造平均をベイズ推定で構築した。さらに分散共分散行列も同様にして逐次ベイズ推定で構築する事ができる。従って、本手法ではon-the-flyに、平均構造とPCA解析及びDCCM解析を実施できる[2]。

### 3. 結果

On-the-fly ベイズ推定構造重ね合わせによるタンパク質MDシミュレーション構造重ね合わせの結果を図1に示す。

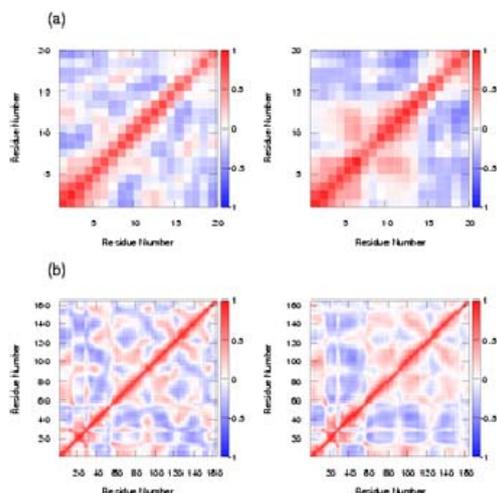


図1  
Trp cage(a)とLysozyme(b)の  
DCCM結果、左が従来の方法による結果、  
右がベイズ推定を用いた逐次構造重ね合わせ  
法による結果。 \*文献[2]より

#### 参考文献

- [1] W. Kabsch, Acta Crystallogr., Sect. A 32, 922-923 (1976).
- [2] Naoyuki Miyashita, and Yasushige Yonezawa, The Journal of Chemical Physics 147, 124108 (2017)

## Gentlest Ascent Dynamics 法による遷移状態探索: 周期系への適用

○太田 幸宏<sup>1</sup>, 志賀 基之<sup>2</sup><sup>1</sup>RIST 神戸センター, <sup>2</sup>JAEA

yota@rist.or.jp

化学反応経路探索は触媒反応や材料設計など様々な応用につながるため、計算化学における重要な課題の一つである。この課題はポテンシャルエネルギー平面における非線形最適化問題として定式化されるため、探索対象および問題設定に応じた適切なアルゴリズムの構築が重要である[1]。本発表では、与えられた(局所)安定状態周りで遷移状態を探索するアルゴリズムとして提案された Gentlest Ascent Dynamics (GAD) 法 [2] の実装について報告する。特に、周期系への適用を目指した取り組みについて議論する。

GAD 法では、最急降下法における勾配項を修正し、(局所)安定状態から遷移状態に向けてポテンシャルを登るような uphill step を有する flow を実現する。勾配項はポテンシャルの各点でヘシアン<sup>1</sup>の最小固有値に対する固有ベクトルを利用することで修正される。こうした仮想的なダイナミックスの不動点はモース指数 1 の鞍点に対応することが証明される[2]。アルゴリズムでは、上記のような修正された最急降下法とヘシアンの固有ベクトルを近似的に生成する常微分方程式とを結合させて解くことで遷移状態探索が行われる

コード開発は、オープンソースで階層型並列計算が実装された分子シミュレータである PIMD [3] に基づき実施された。周期系の議論の前に、分子系への適用を確認した。原子に作用する力の計算に SMASH [4]を採用した。コードの検証のため、ビニルアルコール (CH<sub>2</sub>=CHOH) における分子内プロトン移動、またシアン化水素 (HCN) における異性化について HF/STO-3G の計算レベルで計算を行い、遷移状態を得ることができた。こうして動作と妥当性が検証された分子系に対するコードを周期系に適用するために拡張した。周期系の遷移状態探索では、原子座標に加え、ユニットセルの変化を考慮する。そのために stress tensor の情報が必要となる[5]。すなわち、周期系での GAD 法では、原子にかかる仮想的な力に加え、ユニットセルに対する仮想的な圧力が取り込まれ、ダイナミックスが記述される。発表では、このように定式化され GAD 法を PIMD 上で実装する取り組みを紹介したい。また、GAD 法の収束性向上にむけた取り組みや分散並列処理による遷移状態探索の実装についても議論したい。

本成果の一部は理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものです (課題番号: hp170282)。

[1] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry 3rd ed. (Wiley, 2017) Chap.13.

[2] W. E. and X. Zhou, Nonlinearity 24, 1831 (2011).

[3] PIMD; <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/pimd/>

[4] SMASH; <http://smash-qc.sourceforge.net>

[5] D. Marx and J. Hutter, Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Method (Cambridge, 2009) Chap.3.

ボウル型トリカルコゲナスを基本 $\pi$ 骨格とする  
共有結合性有機構造体の構造・電子機構の理論的研究

○河東田 道夫<sup>1,2</sup>, 田代 基慶<sup>3</sup>, 今村 穰<sup>4</sup>

<sup>1</sup>RIST, <sup>2</sup>早大理工総研, <sup>3</sup>東洋大理工, <sup>4</sup>首都大院理

katouda@rist.or.jp

【序】硫黄およびセレンを含むボウル型トリカルコゲナスマネンを基本 $\pi$ 骨格とする共有結合性有機構造体(COF)の合成が2017年に埼玉大学の斎藤らにより報告された[1]。一方で、COFのスマネン骨格の柔軟性によりX線構造解析が困難なため、積層構造やボウルの凹凸のトポロジーなどの分子構造の詳細はまだ明らかとなっていない。本研究では、COFの積層構造およびバンド構造を第一原理密度汎関数理論(DFT)計算より検討する。

【計算】COFの初期構造として、硫黄とセレンを用いたトリカルコゲナスマネンのコア部位と1,4-フェニレンジボロン酸のリンカー部位の基本骨格構造の構造を組み合わせた構造モデルを生成した。モデルを生成する際には、平面状とボウル型のトリカルコゲナスマネン構造と、積層構造をスリップした合計7種類の構造モデルを作成し、周期境界条件を課しUFF力場を用いた構造最適化を行った。得られた構造モデルに対して、周期境界条件を課したDFT構造最適化計算を行った。積層したCOF間には分散力が働くのを考慮し、交換-相関汎関数には分散力補正密度汎関数理論に基づくvdW-DF2汎関数を用い、擬ポテンシャルとしてTrouiller-Martinsポテンシャルを用いた。分子力場計算のプログラムはGulp 4.4を、DFT計算のプログラムはQuantum Espresso 5.1.2を用いた。

【結果】(1) S-スマネンCOFは最も安定な平面型スリップありモデル(図1(2a))と次に安定なジグザグ型スリップなしモデル(図1(2b))の相対エネルギー差が極めて小さい(単位セル当たり0.03 kcal/mol)ためどちらの構造もとり得るが、粉末X線解析実験と計算で得られた層間距離とポアの内径を比較すると、ジグザグ型スリ

ップなしモデルが実験と理論とでよく一致するため、本構造が主に存在する可能性が示唆された。(2) Se-スマネンCOFは全ての平面型スリップ型モデルがお椀型モデルより単位セル当たり3.03 kcal/mol以上安定であり、実験と計算で得られた層間距離とポアの内径がよく一致するため、平面型スリップ型構造が主に存在することが示唆された。

S-スマネンCOFについては、平面形構造も一部混ざって存在する可能性もあるため、より精密なX線回折実験や顕微鏡(STM, AFM)実験による評価、および多様なモルフォロジーや自由エネルギーを評価した信頼性の高い計算結果を元に検討する必要がある。

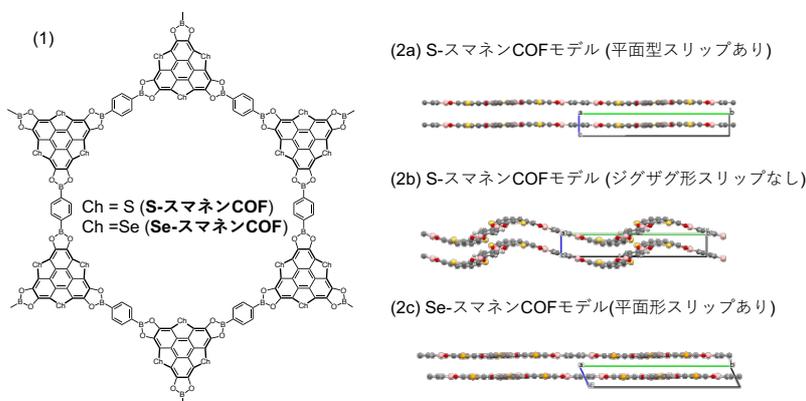


図1. トリカルコゲナスマネンCOFの構造モデル(1)とDFT最適化構造: (2a) S-スマネンCOFモデル(平面型スリップあり), (2b) S-スマネンCOFモデル(ジグザグ型スリップなし), (2c) Se-スマネンCOFモデル(平面型スリップあり)

## スピン対称性を復元した結合クラスター近似の 導出と縮退系への適用

○土持 崇嗣<sup>1</sup>, 天能 精一郎<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 神大院システム情報, <sup>2</sup> 神大院科学技術イノベ

tsuchimochi@gmail.com

【緒言】電子状態計算において電子相関効果は非常に重要な役割を担う。スレーター行列式を基盤とした波動関数理論において、結合クラスター法 (CC) は配置間相互作用 (CI) に替わり動的な相関を取り扱う手法として広く発展してきた。一方で縮退した電子状態がもつ静的な電子相関を記述するためには複数の行列式から多参照クラスター展開 (MRCC) を行う必要がある。しかし MRCC では単純な CI とは異なり、軌道不変性や線形従属性などの問題が表れ、理論的枠組やプログラムが非常に複雑になる。本研究では、これに対する一つの解決策としてスピン射影演算子を利用することを考える。

【理論】単一スレーター行列式 $|\Phi\rangle$ はそのスピン対称性を破ることで様々なスピン固有状態を持った多配置波動関数の総和として書き表せる。これに対してクラスター展開を行ったのち (すなわちスピン非制限 UCC)、射影演算子 $\hat{P}$ によって正しい固有状態のみを取り出すことで、以下のような単純な MRCC であるスピン拡張 CC (ECC) 波動関数が得られる[1]。

$$|\Psi_{\text{ECC}}\rangle = \hat{P}e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = \hat{P}|\Psi_{\text{UCC}}\rangle$$

ここで $\hat{T}$ は励起演算子であり、一電子二電子 (SD) のみを考慮すると次のように定義される。

$$\hat{T} = \sum_{\mu \in \text{S,D}} t_{\mu} \hat{E}_{\mu}, \quad |\Phi_{\mu}\rangle = \hat{E}_{\mu}|\Phi\rangle$$

ところが上記で用いる基底 $\hat{P}|\Phi_{\mu}\rangle$ は非直交であるため、係数 $t_{\mu}$ を求める CC 方程式は打ちきれず、また強い線形従属性を持つという問題が表れる。本発表では、前者の問題に対しては $\hat{P} \rightarrow \hat{1}$ の場合に通常の CCSD を常に再現するようクラスター展開を打ち切る。一方、非線形な CC 方程式の基底が線形従属な場合、線形な CI と異なりその解 (エネルギー) は無限に存在し意味を持たない。直交基底に直し $\mathbf{t}$ のベクトル空間から零空間を取り除くことでユニークな解が得られるが、そのような零空間射影演算子 $\mathcal{P}$ を生成するためには一般的に SD 次元のメトリックである重なり行列 $\mathbf{S}$ を対角化する必要がある、系が大きくなるとすぐさま計算不可能になる。この問題に対し、我々は $\mathbf{S}$ と $\mathcal{P}$ の厳密な数学的関係性に基づき、 $\mathbf{S}$ と $\mathbf{t}$ を用いて低次の Krylov 空間を作り、これの線形結合を最適にとることで $\mathcal{P}\mathbf{t}$ を反復的に近似する計算手法を新たに開発した[2]。ECC では係数自体が反復的に解かれるため、以下の様に $\mathbf{t}$ を更新する。

$$\mathbf{t}_{\text{new}} = \mathbf{t}_{\text{old}} + \mathcal{P}\Delta\mathbf{t}$$

本研究では $\mathbf{t}$ 及び $\mathcal{P}\Delta\mathbf{t}$ の反復計算において DIIS を用いることで収束性を飛躍的に向上させた。

【結果】MRCC テスト計算で用いられる H4 や H8 などについて計算を行った所、他の MRCC と比較して遥かに良好な結果が得られた。このような小さなモデル系においては $\mathbf{S}$ を露わに対角化できるが、一方で SD 空間の次元が $10^4 \sim 10^5$ を超えると零空間の反復射影が必要となる。新たに提案した反復射影法は計算量を大幅に抑えつつ、非常にスムーズに $\mathbf{t}$ を収束させることが示された。これによって大きな基底関数による $\text{F}_2$ 分子の完全基底外挿や $\text{Mn}_2$ 、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ 核のような比較的大きな分子系に対しても適用することに成功した。 $\text{F}_2$ や $\text{Mn}_2$ の解離曲線計算では縮退効果のみならず四極子モーメントや分子間力などを正確に記述できることが分かった。また、 $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ 核のポテンシャル曲線においては従来の高精度多参照理論と同様のものが得られ、ECC の有用性が示された。他の適用例についても当日いくつか紹介する。

[1] T. Tsuchimochi and S. L. Ten-no, submitted to J. Chem. Phys.

[2] T. Tsuchimochi and S. L. Ten-no, submitted to J. Comp. Chem.

## 水溶液中における TMG の構造および水分子との水素結合ネットワーク に関する理論化学的研究

○福原 大輝<sup>1,2</sup>, 赤瀬 大<sup>1,2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>広島大 QuLiS

fukuhara-d@hiroshima-u.ac.jp

### 1. 緒言

*N,N,N*-トリメチルグリシン (TMG) はオスモライト (浸透圧調節物質) として知られているが、そのメカニズムはいまだ明確になっていない。これまでの研究で、同じくオスモライトであるトリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) が、水溶液中では特異的な水和構造をとることがわかっている。本研究では、TMG にも同様にこの分子特有の水和構造があると考え、量子化学計算を用いて明らかにする。

### 2. 方法

まず、気相中における TMG の配座異性体について構造最適化を行った。計算レベルとして、MP2(full)/aug-cc-pVTZ を用いた。次に、QM/MM-MD 法を用いて、TMG の水溶液中での構造を探索した。TMG 分子を QM 部分とし、計算レベルは HF/6-31G である。MM 部分の水分子については、TIP3P モデルを用いた。気相中で構造最適化した TMG に、水の密度が 1 g/cm<sup>3</sup> になるように 216 個の水分子を配置した系に対して、アニーリングと QM/MM 構造最適化を繰り返して得られた構造を、MD の初期構造とした。MD の条件として、統計集団は NVT アンサンブル、温度は 298.15 K で一定、タイムステップは 0.2 fs と設定した。なお、使用したプログラムは Gaussian09 と HONDO である。

### 3. 結果と考察

TMG の気相中での配座異性体として、A, B, C, D (図 1) を得た。B の構造だけが安定構造であり、他の 3 つの構造は遷移状態構造であった。水溶液中の MD 計算において見出された TMG の構造の多くは B であったが、A としても存在していることがわかった。TMG 分子と水分子の相互作用に注目すると、カルボキシル基からメチル基やメチレン基まで水分子を介してつながる水素結合ネットワーク (図 2) が、B よりも A の方で多く見られた。よって、このネットワーク構造が、A の構造を水溶液中において安定に存在させている要因であり、TMG 分子の第一水和圏における水和構造の特徴であると考えられる。

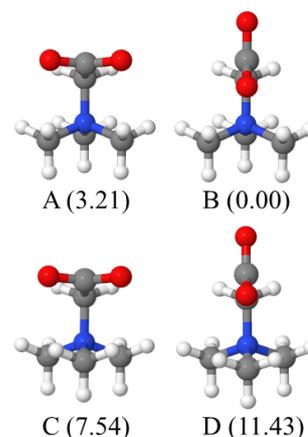


図1. TMGの気相中での構造  
(相対エネルギー in kcal/mol)

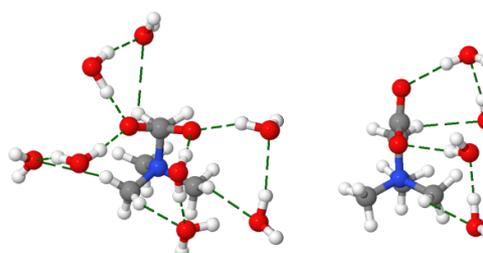


図2. TMGと水の水素結合ネットワーク  
(左がA、右がB)

## 4-アミノ-6-オキソピリミジン結晶中の二重水素結合ネットワークにおける協同効果

大山佳寿子<sup>1</sup>, 山本典史<sup>2</sup>, 中田宗隆<sup>3</sup>, ○関谷 博<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>千葉工大工, <sup>3</sup>東京農工大院 BASE

sekiya@chem.kyushu-univ.jp

「分子が何個集まると凝縮相の性質を示すか」はクラスター科学において注目されている課題の一つである。本研究では、一次元的な分子

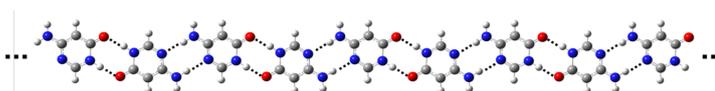


図1 AOP 結晶中の分子間二重水素結合鎖

間二重水素結合鎖 (図 1) から成る 4-amino-6-oxopyrimidine (AOP) 結晶中の二重水素結合鎖の水素結合構造が何個の AOP 分子のクラスターによって再現できるかについて研究を行った。

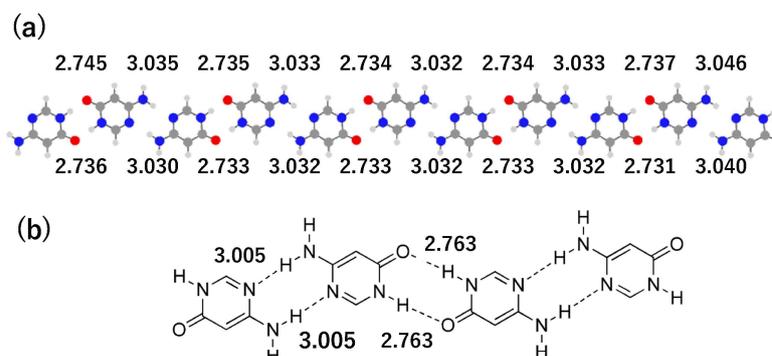
AOP の無水物と水和物の結晶構造は異なる。ところが、水和物結晶を 30°C 加熱して得られた脱水和物無水物の IR スペクトルと水和物結晶を脱水して得られた結晶の IR スペクトルが殆ど一致することから、脱水和物と無水物の結晶が多形であることが分かった。したがって、AOP の二重水素結合鎖間の相互作用を無視しても結晶の IR スペクトルが説明できる。この結果に基づいて、DFT (B3LYP/6-31G\*\*)法を用いて AOP 分子クラスター(AOP)<sub>n</sub> (n=3~11)の構造最適化および振動数解析を行い、実験的に観測した無水物結晶の IR スペクトルと比較した。NH $\cdots$ O 及び NH $\cdots$ N 分子間水素結合している NH 伸縮振動の振動数の計算値は観測値からずれたが、非調和性を考慮すると NH 伸縮振動数の計算値は、観測値を再現した。NH $\cdots$ N 水素結合と NH $\cdots$ O 水素結合の NH 振動数が一定となる分子数は、それぞれ n=5~7, n=9~11 であった。

NBO 解析により(AOP)<sub>n</sub> (n=3~11)の NH $\cdots$ N 及び NH $\cdots$ O 水素結合における 2 次の摂動エネルギー ( $E^{(2)}$ ) の計算を行い、電荷移動の効果を見積もったところ、n=9~11 では鎖の両端の分子が関与する水素結合を除いて、 $E^{(2)}$ 値が殆ど等価となった。図 2 に(AOP)<sub>n</sub> (n=11) と AOP 結晶中の二重水素結合ネットワークの構造と分子間水素結合距離を示した。(AOP)<sub>n</sub> (n=11)の対称性は、近似的に結晶の対称性 ( $C_i$ ) と同じ見なすことができる。本研究から水素結合の協同効果と分子振動の観点から、分子数が 10 個程度のクラスターで結晶における二重水素結合鎖の特徴が再現されることが分かった。

図 2

(a) AOP<sub>n</sub>(n=11)の分子間水素結合距離 (Å).

(b) 結晶中の AOP の分子間水素結合距離 (Å).



## Plausible Mechanisms for Molecular Oxygen Activation over Dicopper and Tricopper Species in MOR Zeolite

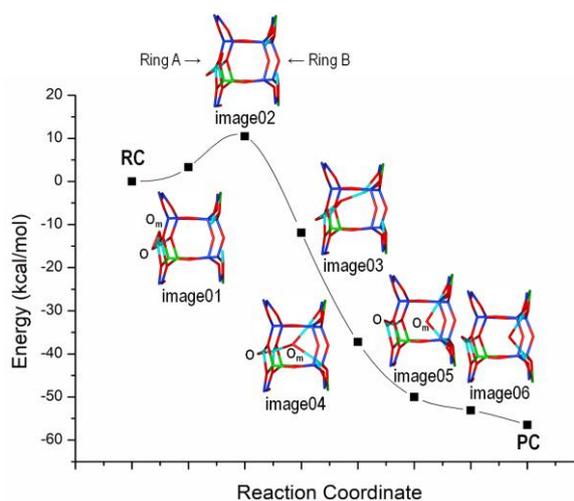
○Haris Mahyuddin<sup>1</sup>, Aleksandar Staykov<sup>2</sup>, Yoshihito Shiota<sup>1</sup>, Kazunari Yoshizawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMCE Kyushu University, <sup>2</sup>I2CNER Kyushu University

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

The utilization of low-cost and abundant O<sub>2</sub> as an oxidant in the formation of [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> and [Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> active sites on ZSM-5 and MOR zeolites is highly important for the large-scale process of methane partial oxidation to methanol at low temperatures. However, studies on the mechanism of O<sub>2</sub> activation have been very limited and mainly based on assumptions as the experimental results cannot provide detailed information of mechanism. In the present study, we provide a new theoretical understanding on how the dicopper and tricopper active sites are formed during Cu-MOR activation by O<sub>2</sub>, particularly the fate of the second O atom of O<sub>2</sub> molecule after the first O atom forms a [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> active species, and suggest a possible structure of the intermediate species involved in the formation of [Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> active species.

By using density functional theory (DFT) on a periodic structure of MOR zeolite, we calculate reaction energy diagrams for O<sub>2</sub> activation over 2[Cu<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>- and [Cu<sub>3</sub>O]<sup>2+</sup>-MOR. In the dicopper case, the reaction begins with the binding of an O<sub>2</sub> molecule on one of the Cu<sub>2</sub> sites, forming a [(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-peroxo-Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>)(Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>)]<sup>4+</sup> as a precursor. This complex leads directly to the formation of two [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(μ-O)]<sup>2+</sup> active sites via a TS structure of [(bis(μ-oxo)-Cu<sup>III</sup><sub>2</sub>)(Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>)]<sup>4+</sup>. A metastable [Cu<sup>II</sup>OCu<sup>I</sup>-O-Cu<sup>I</sup>]<sup>4+</sup> structure is involved during the formation of the second active site. This reaction is found to be highly exothermic and requires an O–O bond activation energy of only 10.5 kcal/mol. On the contrary, in the tricopper case, an activated O<sub>2</sub> complex [Cu<sup>II</sup>OCu<sup>I</sup><sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> is initially formed and then leads to the formation of an intermediate structure [μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-peroxo-Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>O]<sup>2+</sup> via a superoxo TS1 before the [Cu<sup>II</sup>Cu<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> active site is formed via TS2. This reaction is endothermic and requires an effective activation barrier of 31.6 kcal/mol.



**Fig. 1** Reaction energy diagram between reactant and product complexes in O<sub>2</sub> activation over 2[Cu<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-MOR

### References:

- (1) Smeets, P. J.; Hadt, R. G.; Woertink, J. S.; Vanelderen, P.; Schoonheydt, R. A.; Sels, B. F.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14736–14738.
- (2) Mahyuddin, M. H.; Tanaka, T.; Shiota, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1500–1509.
- (3) Mahyuddin, M. H.; Tanaka, T.; Staykov, A.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K. *Chem. Commun.* **2018**, in review.

## Azapicene 及びホウ素錯体の電子物性に関する理論的研究

○濱本 信次<sup>1</sup>, 河津 貴大<sup>1</sup>, 山道 伸彦<sup>1</sup>, 井川 和宣<sup>2</sup>, 友岡 克彦<sup>2</sup>, 荒江 祥江<sup>1</sup>,  
入江 亮<sup>1</sup>, 藤本 斉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>熊本大院自然, <sup>2</sup>九大先導研

165d9005@st.kumamoto-u.ac.jp

【序】含窒素複素芳香族化合物は、その電子輸送特性から有機エレクトロニクス分野で注目される化合物群の1つである。そのような背景のもと、我々は最近、 $\pi$ 拡張型含窒素複素環化合物 azapicene の設計を行い、信頼性の高い合成法を確立した (Fig. 1 (a))。この化合物は、現在まで合成法に関してほとんど明らかになっていなかったことから、その電子物性に関して検討が詳細に行われていない。また、非共有電子対を有した化合物にホウ素修飾を施すと、ホウ素原子特有の性質により  $\pi$  電子状態の変調が期待される。

これに対して我々は、azapicene の窒素と近傍の炭素を配位原子とするホウ素キレート錯体 (Fig. 1 (b)) の合成にも成功している。本研究では、これら2つの化合物の電子物性に着目し、計算化学的手法を用いて実験結果と比較検証し、詳細に精査することを目的とした。

【計算手法】計算には Gaussian09 及び Gaussian16 プログラムを使用した。構造最適化及び振動計算には DFT 計算を用い、励起状態の計算に時間依存 DFT (TD-DFT) 法を適用した。汎関数には B3PW91 を採用し、基底関数には 6-311+G(d)を用いた。CPCM 法を用いて励起エネルギーに対する溶媒の影響を考慮した。

【結果と考察】Fig. 2 に紫外可視吸収スペクトルの実測及びシミュレート結果を示す。ホウ素原子の導入は Franck-Condon 最低励起一重項状態 (FC  $S_1$ ) への励起エネルギーを大きく低下させている。これは、ホウ素修飾したことによる HOMO-LUMO ギャップの低下に起因する。また、ホウ素錯体の FC  $S_1$  励起状態への遷移では、その振動子強度は、azapicene のものより大きくなっており、FC  $S_1$  励起状態に寄与する1電子遷移に変化が生じていた。一方、発光に関する振動子強度では、azapiceneの方が大きな値を示した。これら  $S_0$ - $S_1$  間の吸収と発光の振動子強度の比から、ホウ素を配位させると発光収率が高くなることが計算から予測され、実験結果と定性的に一致している。その他の電子構造、振動構造の帰属などについては当日報告する。

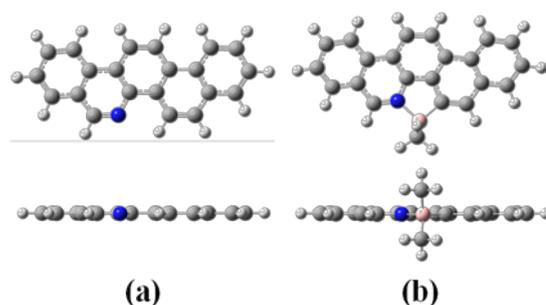


Fig.1 Optimized geometries of (a) azapicene and (b) boryl-substituted azapicene.

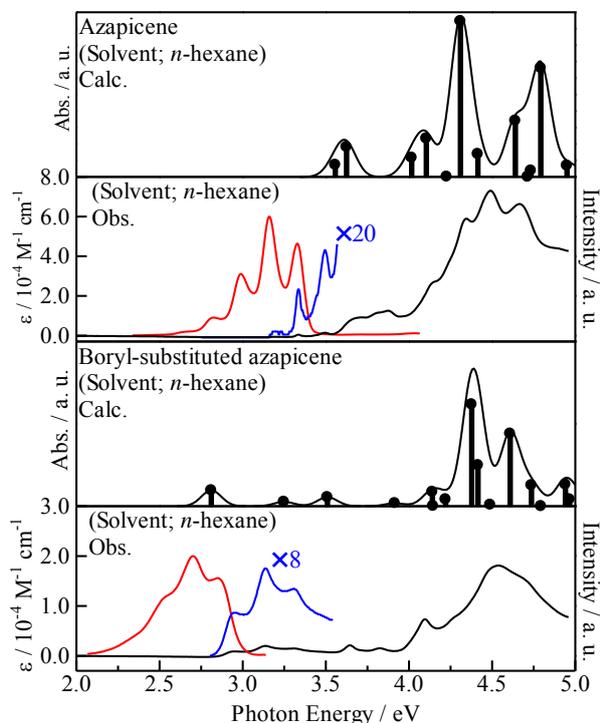


Fig. 2 Excited states of azapicene and boryl-substituted derivative obtained by the TD-B3PW91 calculations. Observed absorption (black and blue) and emission (red) spectra are also shown.

## 高効率ポテンシャル関数生成手法による光捕集複合体中の色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎの定量的評価

○東 雅大<sup>1</sup>, 齊藤 真司<sup>2</sup><sup>1</sup>琉大理, <sup>2</sup>分子研, 総研大

higashi@sci.u-ryukyu.ac.jp

光合成系において反応中心に光エネルギーを伝達する役割を担う光捕集アンテナは、多くの色素分子を内包している。光捕集アンテナは、この色素分子の励起エネルギーの大きさと揺らぎを最適化することで、高速・高効率な励起エネルギー移動を達成している。しかし、このように複雑に相関している系について、タンパク質の微細な構造や揺らぎの役割を実験結果だけから理解することは難しい。一方、理論計算においても、色素分子の励起状態が密集して揺らいでいるために、それを適切に記述する量子化学計算手法を用いる必要がある。また、タンパク質の構造や揺らぎの役割の解析には、従来の手法では非常に多くの構造で高コストな量子化学計算を行わなければならない、現在の計算機環境でもほぼ不可能である。そこで本研究では、溶液中の色素分子の励起状態の性質を適切に記述可能な量子化学計算手法(M. Higashi et al. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 10906)と色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを効率的に解析可能な手法(Molecular Mechanics with Shepard Interpolation Correction, MMSIC法)を開発し、これらの手法を用いて光捕集アンテナ中の異なる環境に置かれた色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを解析した(M. Higashi & S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4128)。

本研究では、光捕集アンテナとして実験・理論の両面で古くから広く研究されてきた光捕集アンテナである Fenna-Matthews-Olson (FMO)タンパクに着目する。FMO タンパクは3量体からなるタンパク質であり、1つのサブユニットに7つの色素バクテリオクロロフィル *a* を含む。*Prosthecochloris aestuarii* 由来の FMO タンパクでは、この7つのサイトのうち、サイト3の励起エネルギーが最も低く、サイト5の励起エネルギーが最も高いことが実験的に知られている。しかし、これまでの分子シミュレーションによる計算ではこの傾向を再現できていなかった。我々の計算ではこの結果をほぼ定量的に再現することに成功した。さらに、色素の励起エネルギーの揺らぎの大きさを表す Spectral Density も定量的に再現することにも成功し、周囲の環境によって揺らぎが異なることを明らかにしている。さらに、励起エネルギーの大きさや揺らぎを決める要因がサイトによって異なり、色素の構造の歪みや周囲のタンパク質の環境の違いによることも判明した。これらの結果は、光捕集アンテナ中の励起エネルギー移動ダイナミクスに大きな影響を与えるものであり、本研究で初めて明らかになったものである。

さらに当日は、異なる菌種由来の FMO タンパク中の色素の励起エネルギーの違いや励起状態間のカップリングの解析についても議論する予定である。

## 新規天然有機物の立体構造の理論的解析

○比嘉 未香子<sup>1</sup>, 根木 秀佳<sup>2</sup>, Idam Hermawan<sup>2</sup>, Peni Ahmadi<sup>2</sup>, 田中 淳一<sup>1</sup>, 東 雅大<sup>1</sup>

<sup>1</sup>琉大理, <sup>2</sup>琉大院理工

e143327@eve.u-ryukyu.ac.jp

生物が進化の過程で作りに上げてきた天然有機物は、我々人類にとっても創薬などの分野で有益であることが多い。天然有機物の中には炭素数が40を超える巨大なものもあり、その多くは複数の不斉炭素を持つ。このような天然有機物の立体構造は、主に溶液中のNMRスペクトルにより決定される。しかし、NMRスペクトルでは部分的な構造情報しか得られないため、複雑な化合物では完全に決められないことも多い。そのため、理論計算による立体構造の解析が必要とされている。実験結果と計算結果を比較するため、NMRスペクトルや比旋光度が重要な物理量となるが、これらの物理量は分子の立体配座に大きく依存する。したがって、1つの立体構造における様々な立体配座を計算し、その自由エネルギーを評価する必要がある。

そこで本研究では、全ての立体配座を自動で求めることが可能な反応経路自動探索法を用いて、以下の2つの新規天然有機物の立体構造の解析を行った。反応経路自動探索法にはGRRM14プログラムを使用し、LADDとEQonlyオプションを用いた。探索時の量子化学計算はHF/SBKJCを用い、メチル基をヨウ素に置き換えてポテンシャルエネルギー面の自由度を減らし、計算コストを削減した。また、探索で得られた立体配座に対して、ヨウ素をメチル基に戻し、B3LYP/6-31G(d)で再計算を行い、自由エネルギーを評価した。

まず、沖縄県宜名真の海綿類から採取された新規アルカロイド Leucascine の立体構造を解析した。この天然有機物は、長いアルキル直鎖上に1つ不斉炭素を持つ(図1)。この立体構造を明らかにするために、*R/S*-メトキシフェニル酢酸(MPA)によりアミド化された化合物のNMRスペクトルが測定されたが、アミド結合周りの立体構造が不明であった。そこで、このモデル化合物(図1)の立体配座を解析したところ、*R*-MPAアミドと*S*-MPAアミドの両方で、最安定な立体配座は*E*体となった。また、両方のアミドで最安定な*Z*体でも自由エネルギーは約3 kcal/mol 高く、ほとんど*E*体で存在することが明らかになった。さらに、計算により得られたメチル基のNMRスペクトルは、実験値とよく一致し、不斉炭素は*S*配置であることが明らかになった。

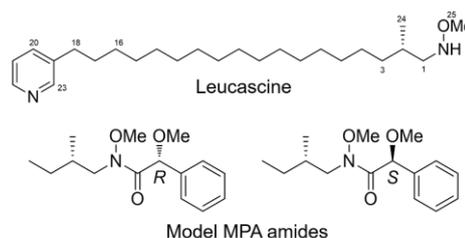


図1: Leucascine の立体構造と MPA によりアミド化されたモデル化合物

次に、石垣島の渦鞭毛藻類から採取された新規環状イミン Kabirimine の立体構造を解析した。この天然有機物は組成式  $C_{47}H_{42}NO_3$  で表される環状化合物であり、8個の不斉炭素を持つ(図2)。これまでの実験研究で、その立体構造は16通りまで絞られたものの、完全な立体構造の決定には至っていない。そこで、この16通りの立体構造に対して、立体配座の探索を行い、それぞれ200個以上の立体配座を得た。今後、それぞれの立体配座の自由エネルギーを考慮して比旋光度を計算し、実験結果と比較することで Kabirimine の立体構造を明らかにする予定である。

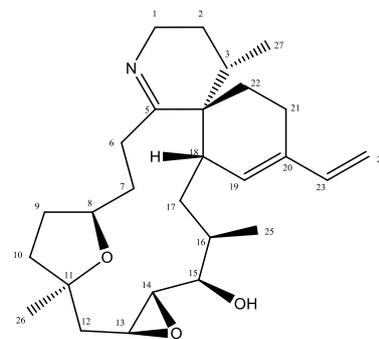


図2: Kabirimine の立体構造の1つの候補

## Computational Thermochemistry for Every Need

○CHAN, Bun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagasaki University, Bunkyo 1-14, Nagasaki 852-8521

bun.chan@nagasaki-u.ac.jp

The continuous development of quantum chemistry composite protocols has provided chemists with some powerful tools for quantitative computation of thermochemical quantities. Notably, the  $G_n$  and  $W_n$  series of composite methods are nowadays “household names” within the (computational) chemistry community. These two lines of methods have been designed with distinct philosophies, which result in their different capabilities that are often complementary with one another. The  $G_n$  procedures provide good and efficient approximations to CCSD(T) and are currently applicable to systems as large as  $C_{60}$ , whereas  $W_n$  employ more rigorous formulations to produce even better accuracies but at the expense of computational efficiency. Over the last few years, we have constructed variants of  $G_n$  and  $W_n$  with the aim of combining their advantageous characteristics.<sup>1-6</sup> In this presentation, we will provide a synopsis on this collection of methodologies, with a focus on our more recent investigations.

1. Chan, B.; Deng, J.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 112–120.
2. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4259–4269.
3. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4769–4778.
4. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 2109–2119.
5. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3774–3780.
6. Chan, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 2642–2649.