

量子化学計算による効率的立体配座自動探索

○大野公一

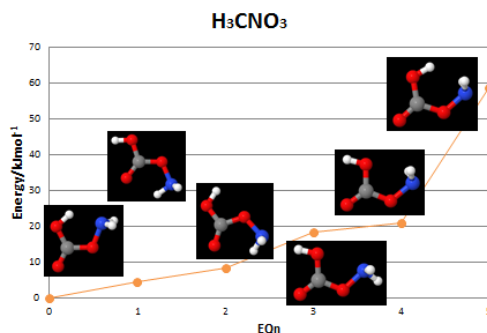
東北大院理, 量子化学探索研究所

ohnok@m.tohoku.ac.jp

序 内部回転や反転が可能な分子の立体配座は、分子模型や分子力学法を用いて簡単に予測できる場合もあるが、直接結合していない原子間の相互作用が微妙な場合、高レベルの電子状態計算を用いないと十分な予測ができないことがある。GRRM 法[1]を用いると、電子状態計算で得られるポテンシャルエネルギー面の非調和下方歪み (ADD) を追跡することで各化学組成に可能な構造を調べ上げること (反応経路網全面探索) ができるが、それには一般に莫大な時間を要する。そこで、今回は、分子内の結合を維持した構造を効率的に探索する方法として、GRRM 法のいくつかの option を組み合わせ、1つの安定構造情報をもとに、適切な入力データを自動生成して立体配座探索を行う GRRM/Fixed-Bond 法を開発した。

方法 (GRRM/Fixed-Bond 法) 探索には GRRM11、電子状態計算には g03/g09 を使用した。結合が維持された構造を優先的に探索させるため、大きな ADD に限定して探索する LADD オプションを使用し、結合が切断された構造の周囲の探索を回避させるために Bond Condition オプションを利用した。LADD の設定値を低くすると結合が維持された構造が優先的に探索されるので、デフォルト値として LADD=5 を採用した。探索の出発点となるモデルデータを予め構造最適化したのち、その最適化構造を利用して Bond Condition の制限情報データを発生させ、得られた Bond Condition を付与した GRRM 入力データを自動的に作成した。モデルデータ中の原子間の結合の有無の認識は、結合認識上限値 (デフォルト値として 1.80 Å を設定) 以内のものを結合と判定し、結合切断の判定は、モデルデータにおける結合距離の 1.20 倍 (デフォルト値) を超えたら結合が切断されたと判定されるようにした。探索時間の節約のため、TS を求めない EQonly オプションや、ADD を利用して周囲の反応経路を探索する構造数をエネルギーの低い方から一定数までに制限する NLowest オプションを適宜利用した。

結果と考察 反応経路網全面探索結果が既に得られているアミノオキシゲ酸 H_3CNO_3 (AOF: 図1) 等をテストサンプルに用い、GRRM/Fixed-Bond 法のパフォーマンスを調査した。AOF の反応経路網全面探索には、B3LYP/6-31G* レベルで 8664 時間 (361 日) を要したが、同じ計算レベルで Fixed-Bond 法を適用すると 24.5 時間で 6 種類の配座異性体が探索された。全面探索では 1 年を要するものが、Fixed-Bond 法ではわずか 1 日で立体配座異性体が探索できることから、GRRM/Fixed-Bond 法は、量子化学計算レベルで効率的に立体配座探索を行う有効な手法であることが確認された。なお、適宜試みた中で、EQonly オプションを使用すると、18.4 時間に探索時間は短縮するが、高エネルギーの 2 つの構造は欠落する。LADD=10 まで大きくしても、なかなか高エネルギーの異性体はみつからず、LADD の制限をはずすと、高い方から 2 番目まで探索されたが、最高エネルギーの異性体は、EQonly の制限下では、探索できなかった。結局、高エネルギーの異性体は、TS を正しく追うことで見つけられることがわかった。次に、*n*-ペンタンについては、EQonly の制限はつけず LADD=5 で Fixed-Bond 法による探索を行った結果、全面探索で 40.5 日かかるのに対し、約 1 日 (28.4 時間) で 4 種類の配座異性体全部を探索することができた。

図1 H₃CNO₃の立体配座異性体

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933; Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *15*, 3683-3701 (2013).

複雑分子系における構造異性化反応ネットワークの理解に向けて

○永幡 裕¹, 前田 理², 寺本 央^{1,3}, Chun-Biu Li³, 堀山 貴史⁴, 武次 徹也² 小松崎 民樹^{1,3}

¹北大 生命科学院, ²北大 理, ³北大 電子研, ²埼玉大情報メディア基盤センター

yutaka_nagahata@mail.sci.hokudai.ac.jp

複雑分子系における準安定状態がつくる一次反応のネットワークがもつ時間階層構造を解明することは、比較的長い時間スケールの反応において、短い時間スケールで生じる構造変化がどのような役割を演じるのかを理解することであり、酵素反応を代表とする複雑分子系がもつ機能・機構を解明する上で重要である。近年、計算・一分子計測データの解析両面において反応ネットワークの抽出が可能となり、得られた複雑なネットワークに対する解析手法の確立が期待されている。量子化学計算に基づいたポテンシャルエネルギー面上の反応経路探索は、反応速度定数を見積もる上で必要なサドル点とウェルでのエネルギーや振動数を効率よく評価する。前田らによって開発された反応経路自動探索アルゴリズム [PCCP, **15**, 3683 (2013).] によって、詳細な反応ネットワークを *ab initio* 電子状態計算に基づいて計算・予測可能となった。

Krikov & Karplus [PNAS **101**, 14766 (2004)] によって考案された transition disconnectivity graph は、たとえば Keck らによって導入された変分型遷移状態理論で用いられる、最小のフラックスを持つ面が遷移状態であるという仮定に立脚して定式化されている。しかしながら、グラフクラスタリングの文脈で度々指摘されるように、最小カットに基づいた分割は不均衡な分割が生じる [例えば *J. ACM* **51**, 497 (2004)]。このことは流量最小の面が複雑な系における複数のウェルがつくる“大域的な遷移状態”とはならない可能性がある事を意味しており、複雑な系における遷移状態理論の構築には、従来考えられてきた遷移状態の定義を一般化が必要がある。

我々は複数の構造からなる大域的な状態 S と S^c (S に含まれない領域) 間の“往來が最小となる”分割を新たな遷移状態の定義として次の様に定め最離二分分割と呼んだ。

$$\operatorname{argmin}_{S \subset V} \left[\max \left\{ \lim_{t \rightarrow \infty} p_{t, \Delta t} [S^c, S] / p_t [S], \lim_{t \rightarrow \infty} p_{t, \Delta t} [S, S^c] / p_t [S^c] \right\} \right]$$

ここで、 $p_{t, \Delta t} [S^c, S]$ は S から S^c に時刻 t から $t + \Delta t$ の間に流れた流量、 $p_t [S]$ は時刻 t で見出される確率で $t \rightarrow \infty$ は平衡状態でのそれらの値に相当する。この分割を繰り返し用いることでアリルビニルエーテルについて B3LYP+D3/6-311+G(2d,p) レベルで非調和下方歪み法 (ADDF) を用いて得られた 100 度でのクライゼン転位遷移ネットワークの時間階層構造を抽出した。平衡状態では $p_{\infty, \Delta t} [S^c, S]$ は逆向きのそれ $p_{\infty, \Delta t} [S, S^c]$ と等しい為、最離二分分割では $p_{\infty} [S]$ と $p_{\infty} [S^c]$ の値が拮抗した値を取りやすい。そのため遷移状態理論が対象としていた二状態間反応では、遷移状態はサドル近傍にある。加えて、サドル近傍では相空間体積が小さくなるため、 $p_{\infty} [S]$ と $p_{\infty} [S^c]$ は近似的に定数とみなせ、結果二状態間反応では流量 $p_{\infty, \Delta t} [S^c, S]$ を最小化する問題となる。他方、複数のウェルに係る大域的な反応においては、前述のとおりフラックス最小では不均衡な分割が生じ、最離二分分割では往來する条件付き確率が最小となる分割を得ることが出来た。詳細な結果については講演中に述べる。

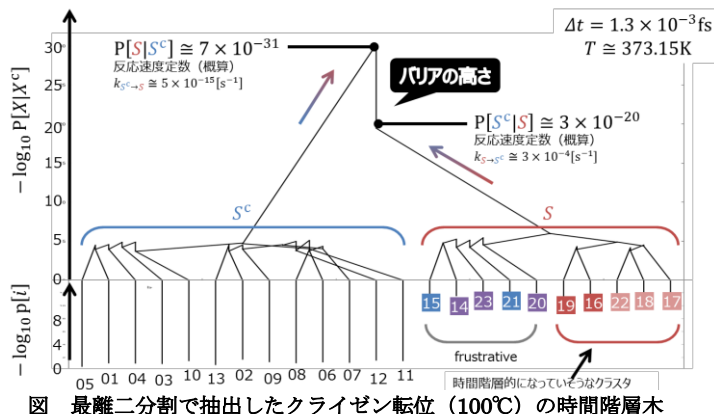


図 最離二分分割で抽出したクライゼン転位 (100°) の時間階層木

単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法

○前田理¹, 武次徹也¹, 諸熊奎治²¹北大院理, ²京大福井謙一研究セ

smaeda@mail.sci.hokudai.ac.jp

分子の安定構造と化学反応の遷移状態はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上のエネルギー一極小点と一次鞍点にそれぞれ対応する。化学反応機構は PES 上で安定構造と遷移状態を求めることによって調べることができ、これまでに様々な反応機構が解明されてきた。しかし、安定構造や遷移状態を求めるにはそれらに対する良い推定構造が必要で、計算者が試行錯誤しながらそれらを用意する必要がある。このため、複雑な多段階反応では計算者の技能や経験に依存して異なる結論が得られてしまうことすらある。そこで我々は、安定構造と遷移状態を系統的に自動探索できる理論手法の開発を進めてきた[1]。本研究では 2010 年から開発している人工力誘起反応 (AFIR) 法を分子内反応に応用できるよう拡張した[2]。

AFIR 法はフラグメント間に適切な人工力を加えることでそれらを反応させる。人工力関数については論文を参照いただきたい[1]。二分子反応や多成分反応など分子間反応の解析を目的とする多成分 AFIR (MC-AFIR) 法では、各反応物を一つのフラグメントとし、フラグメント同士の様々な相対位置と相対配向から探索をスタートすることで様々な反応経路を探索する。MC-AFIR 法は分子間反応の解析において非常に有用であることが示されてきた。一方、分子内反応に対して応用する際には、分子を置換基や配位子などのグループに分割し、それらの間に AFIR 法を適用していくグループ間 AFIR (IG-AFIR) 法と呼ばれるアプローチが用いられてきた。IG-AFIR 法の有用性は有機金属触媒や酵素反応などで示されている。しかしながら、IG-AFIR 法はグループの選び方に任意性がある上、クラスター、複雑な金属錯体、分子の励起状態などといったグループを直観的に決めにくい系には適用できなかった。

本研究では、系の結合パターンから自動的にフラグメントを定義し、得られた全フラグメントペアに対して AFIR 法を次々と適用する単成分 AFIR (SC-AFIR) 法を開発した[2]。図 1 に、アリルビニルエーテル分子の一つの回転異性体 (MIN5) を出発点として低障壁の経路を自動探索した結果を示す。様々な回転異性体およびクライゼン転位の生成物 (MIN3 および 4) と 43 個の遷移状態 (図 1 では遷移状態は省略されている) が自動的に得られた。講演では、有機反応の他に、小分子の反応経路地図作成、クラスターの安定構造探索、円錐交差内極小点探索など、様々な問題に SC-AFIR 法が適用可能であることを示す。

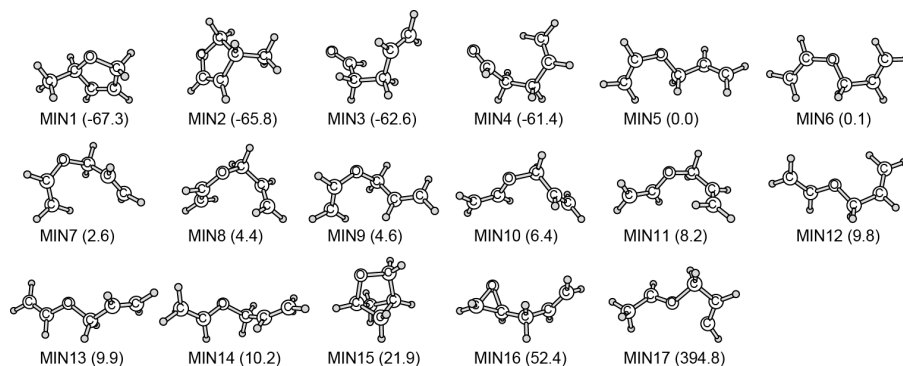


図 1. SC-AFIR 法によるアリルビニルエーテルの異性化経路探索の結果[2]。カッコ内は MIN5 に対する相対エネルギー値 (kJ/mol)。

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

[2] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.

量子化学的手法による凝縮系の熱力学：理論提案

○中井 浩巳^{1,2,3,4}, 石川 敦之²¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

nakai@waseda.jp

【緒言】量子化学計算は、系中の電子状態を高精度に求める手法として成功を収めてきた。気相中の分子に関しては理想気体モデル(IGM)などにに基づき、エンタルピー・エントロピー・自由エネルギーを見積ることができ、温度や圧力などの熱力学パラメータの依存性を評価できる。電子エネルギーに対する溶媒効果も分極型連続体モデル(PCM)などの溶液理論により考慮できる。しかしながら、Gaussian や GAMESS などの標準的な量子化学計算プログラムでは、溶液中の分子であっても IGM に基づく自由エネルギーが計算され、一般ユーザーの混乱を招いている。本研究では、凝縮系の熱力学量を求める新しい取り扱いを提案する。

【理論】溶質-溶媒間相互作用を考慮する連続体モデルでは、溶媒分子単体あるいは第一溶媒和圏などの溶媒分子を含めた系をキャビティ内に配置する。そして、溶質-溶媒間相互作用を考慮しながら、系の電子状態を自己無撞着的に求める。すなわち、キャビティからの静電場(分散力項や反撥項を含めることもできる)のもとで電子エネルギーを計算する。我々は、このキャビティの静電場を利用して、原子核の運動に基づくエンタルピーおよびエントロピーを求める方法を提案する。すなわち、キャビティの位置および電荷を固定して原子座標に対する Hesse 行列を求め、 $3N$ 次元に対して標準的な基準座標解析を実行する。通常の IGM では、3 次元の回転と 3 次元の並進は $3N-6$ 次元の振動から分離されるが、今回は $3N$ 次元の振動子として取り扱う。我々は、このような取り扱いを調和溶媒和モデル(HSM)と名付けた。HSM の計算コストは、連続体モデルを用いた振動解析と同等である。また、HSM は多くの溶液理論と組み合わせることもできる。

【応用】HSM の応用事例として、水の生成熱と気液平衡に関する結果を紹介する。構造および振動数は MP2/cc-pVTZ レベル、電子エネルギーは CCSD(T)/cc-pV6Z レベルで求めた。表 1 に、気相および液相の水の生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ と生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ を示す。IGM は、気相の $\Delta_f H^\circ$ と $\Delta_f G^\circ$ を誤差 1 kJ/mol 以下で計算できるが、液相ではそれぞれの誤差が ~ 5 , ~ 30 kJ/mol と大きくなる。一方、HSM により、液相でも誤差が 1 kJ/mol 以下となる。 $\Delta_f G^\circ/\Delta_f H^\circ$ および $\Delta_f G^\circ/2F$ (F : ファラデー定数)はそれぞれ燃料電池の発電効率と起電力に相当するが、HSM により 82.82%と 1.228 V と見積られる(実験値: 82.97%, 1.229 V)。図 1 は、水の気液平衡に関する相図を示す。気相の Gibbs エネルギーは IGM、液相は IGM と HSM の両方を用いて計算した。IGM を用いると、気相と液相のエントロピーが同程度に見積もられ、結果として 2 つの曲線は交わらない。すなわち、100 °C 以上でも液相が安定と計算される。一方、HSM を用いることにより 2 つの曲線は交わり、その交点から水の沸点が 109.7 °C と見積られる。以上のように、我々が提案した HSM は、凝縮系の熱力学量に対して化学的精度での予言能を有することが確認された。

Table 1. $\Delta_f H^\circ$ and $\Delta_f G^\circ$ of H₂O formation (kJ/mol) in the gas and liquid phases. The deviations from the experimental values are shown in italic.

	Gas phase		Liquid phase		
	IGM	Exptl.	PCM+IGM	PCM+HSM	Exptl.
$\Delta_f H^\circ$	-242.22	-241.83	-281.00	-286.12	-285.83
	<i>-0.39</i>		<i>5.12</i>	<i>-0.29</i>	
$\Delta_f G^\circ$	-228.95	-228.62	-267.75	-236.99	-237.14
	<i>-0.33</i>		<i>-30.76</i>	<i>0.15</i>	

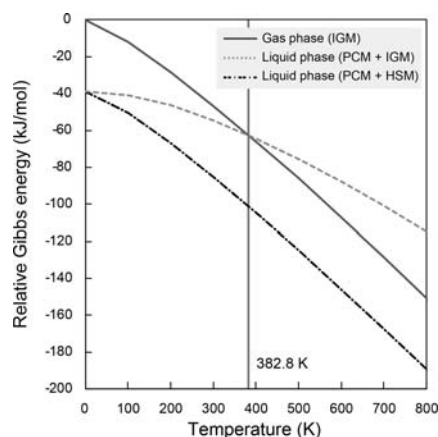


Figure 1. Calculated gas-liquid phase diagram of H₂O.

量子化学的手法による凝縮系の熱力学：実践的応用

○石川 敦之¹, 中井 浩巳¹⁻⁴¹早稲田大学 理工学研究所, ²早稲田大学 先進理工学部, ³JST-CREST, ⁴京都大学 ESICB
a.ishikawa@aoni.waseda.jp

【緒言】 エンタルピーおよびエントロピー、自由エネルギーは熱力学における基本的な物理量であり、気相中においては量子化学と統計力学を組み合わせることにより容易に計算が可能である。しかし、液相中においては理想気体モデルが成り立たないことから、気相中と同様の取り扱いで熱力学量を計算することは不適切である。

本発表者は、このような状況を解決するため、溶質の分子運動を振動運動として記述する新しい取り扱い「調和溶媒和モデル(harmonic solvation model: HSM)」を最近考案した。本発表では、いくつかの例を通じて、HSMにより量子化学計算から液相中のエンタルピー・自由エネルギーを定量的に計算できるという点を示す。

【方法】 現在のHSMは連続誘電体モデル(polarizable continuum model: PCM)をベースとしたものであり、溶質-溶媒相互作用の静電相互作用エネルギー、反撥エネルギー、分散エネルギーをPCM法で評価している。HSMは、このような場における溶質の並進・回転運動を調和振動子モデルで記述するものであり、ここから並進・振動・回転の分配関数および熱力学量を求めることが可能となる。

【結果】 Table 1 に、HSM で計算したメタノールおよびエタノールの標準生成エンタルピー・ギブスエネルギーを、既存の自由エネルギー算出法(理想気体モデル, ideal gas model: IGM)および実験値とともに示す。IGMはエントロピーを大幅に過大評価しているが、HSMによるエントロピーではこのような欠点は見られない。したがって、ギブスエネルギーの計算精度は大幅に向上している。Table 2 には、酸解離定数(pK_a)の計算値を示す。HSMはギブスエネルギーを正しく評価することから、他の計算手法よりも実験値に近い結果が得られている。当日は、化学反応や電気化学への応用など、さらに幅広い分野への展開について議論する。

Table 1. Standard enthalpies ($\Delta_f H^\circ$), Gibbs energies ($\Delta_f G^\circ$) of formation, and absolute entropies (S°) calculated by IGM and HSM (CCSD(T)/cc-pV5Z//MP2/cc-pVDZ) (25°C, 1 atm).*

		$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
methanol	IGM	-224.3 (14.9)	237.5 (110.7)	-187.7 (-21.1)
	HSM	-228.3 (10.9)	123.4 (-3.4)	-157.7 (8.9)
	Explt.	-239.2	126.8	-166.6
ethanol	IGM	-261.4 (16.2)	269.7 (109.0)	-196.5 (-21.7)
	HSM	-265.4 (12.2)	147.5 (-13.2)	-163.7 (11.1)
	Explt.	-277.6	160.7	-174.8

*Deviations from experimental results are shown in parenthesis.

Table 2. Comparison between calculated and experimental pK_a .

	IGM [1]	SM5.42R [1]	HSM	Exptl.
Methanol	17.32	25.40	17.08	15.5
Acetic acid	-3.27	8.25	2.51	4.76

[1] J. R. Pliego, J. M. Riveros, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7434 (2002)

フッ素置換回転子を持つ結晶性分子ジャイロスコープの構造と動力学

小林 倫仁¹, 池田 嘉寿人¹, Anant Babu Marahatta², 菅野 学², 瀬高 渉³, 河野 裕彦²¹ 東北大理, ² 東北大院理, ³ 首都大院都市環境

kanno@m.tohoku.ac.jp

【序】単分子単位で制御された機械的運動を実現する分子機械の設計・合成が注目されている。その1つとして有望視されている分子ジャイロスコープは、外部骨格（固定子）によって保護された回転子を持つ。近年、瀬高らによって図1の分子ジャイロスコープ（以下、RotF）が合成された[1]。この分子では中央のフェニレン回転子が頑強な3つのシラアルカン鎖で囲まれており、結晶中でも回転子の周囲に広い空間を保持するため、回転障壁が小さいと考えられる。実際、X線結晶構造解析実験において、298 Kで回転子の向きが異なる2つの安定構造を取り、それらの間を行き来しながら回転することが確認された。さらに、RotFは回転子の片側がフッ素で置換されており、回転子が双極子モーメントを持つため、将来的には電場による回転制御も期待されている。本研究では、詳しい回転の動力学的機構を探るため、密度汎関数緊密結合（Density Functional based Tight Binding; DFTB）法を用いて、RotFの結晶構造と回転動力学に関する理論計算を行った。

【手法】周期境界条件を考慮したDFTB法を用いてRotFの構造最適化計算を行った。次に、固定子と回転子をつなぐSi-C結合周りの二面角に対するポテンシャル曲線を計算し、回転障壁を見積もった。加えて、300 Kから600 Kの温度範囲で古典トラジェクトリ計算を行った。

【結果・考察】構造最適化計算により、X線結晶構造解析実験の結果と同様に2つの安定構造を得た。また、回転子の二面角に対するポテンシャル曲線を図2に示した。AとBは構造最適化により得られた2つの安定構造に対応しており、安定構造間の2つの回転障壁の値は5.6 kcal/molと4.5 kcal/molである。図3は400 Kと600 Kの典型的なトラジェクトリにおける回転子の二面角の時間変化を示したものである。回転子が200 psの間に2つの安定構造間を移動しながら回転していることが読み取れる。古典トラジェクトリ計算の結果を用いたアレニウスプロットから、室温（298 K）では約3 nsに1回の頻度で低い回転障壁を越えて安定構造間を移動すると予測された。解析結果の詳細は当日報告する。

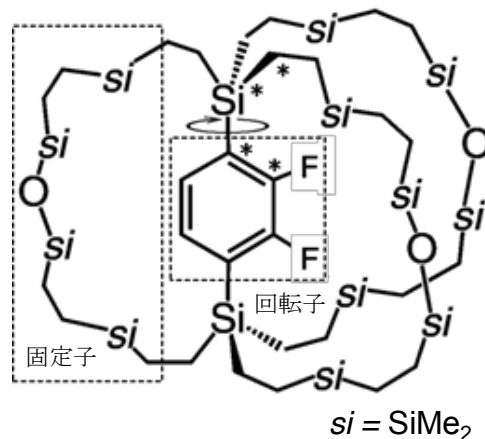
[1] W. Setaka, S. Ohmizu, and M. Kira, Chem. Lett. **39**, 468 (2010).

図1 フッ素置換分子ジャイロスコープ RotF (*印の4原子で回転子の二面角を定義)

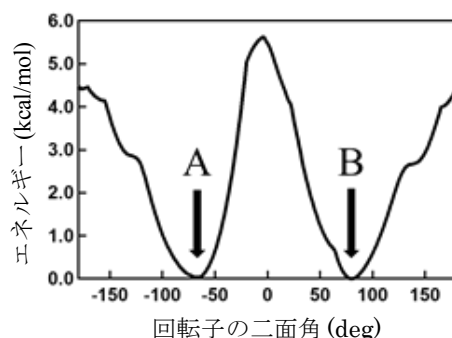


図2 回転子の二面角に対するポテンシャル曲線

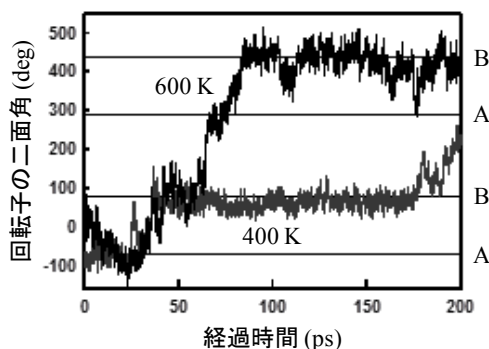


図3 典型的なトラジェクトリにおける回転子の二面角の時間発展

長距離補正密度汎関数法による分子内電荷移動励起と分子間電荷移動励起の違いの 解明

○宋 鍾元¹, 平尾 公彦¹

¹理研 AICS

song@riken.jp

【序論】電荷移動励起は光合成や太陽電池などの光化学反応プロセスにおいて重要な役割を果たす。そのため、分子内電荷移動励起と分子間電荷移動励起の双方を効率よくかつ高精度に計算できる理論の開発が求められている。光化学反応における分子系は規模が大きいため、効率のよい計算が可能である密度汎関数法 (DFT) が注目されているものの、既存の DFT において分子間電荷移動励起は式 (1) に示す条件を満たさないため、励起エネルギーを低く見積もる問題がある。

$$\lim_{R \rightarrow \infty} v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{R} \quad (1)$$

ここで v_{xc}^{σ} は交換相関ポテンシャル、 R は電子ドナーとアクセプター間の距離である。我々がこれまでに開発してきた長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)は式 (1) の条件を満たすために、既存の DFT が分子間電荷移動励起の励起エネルギーを過小評価する問題を解決することが明らかになった。しかし、分子内電荷移動励起を正確に記述するために式 (1) の条件が本当に必須不可欠か、未だ明らかになっていない。そこで、本研究では LC-DFT と式 (1) を満たさない他の DFT 汎関数法 (B3LYP、CAM-B3LYP、HSE など) を分子内電荷移動励起に適用し、分子内電荷移動励起エネルギーの高精度計算の条件として式 (1) を満たすべきか厳密に検証することを目的とする。また、その結果を用いて明らかにされていない分子内電荷移動と分子間電荷移動の違いの原因を解明する。

【計算手法】分子内電荷移動励起と分子間電荷移動励起をモデリングするために、末端を $-\text{NH}_2$ と $-\text{NO}_2$ で修飾した *all-trans* 鎖状ポリエンと 同距離を持つ $[\text{NH}_3 \dots \text{HNO}_2]$ を対象分子とし、遷移移動距離を長くすることにより、励起エネルギーにおける電荷移動距離依存性について調べた。また、LC-BOP、LC-BOP12 を始めとする様々な DFT 法を用いた TDDFT 法と EOM-CCSD 法を用いて励起エネルギーを算出し、計算手法の検証を行った。基底関数として DFT 汎関数では cc-pVTZ を、EOM-CCSD 法では cc-pVDZ と cc-pVTZ を用いた。

【結果と考察】図 1 の結果のように NH_3 と HNO_2 間の分子間電荷励起エネルギーと鎖状ポリエンの分子内電荷励起エネルギーは傾向が大きく異なる。また、用いた計算手法によって励起エネルギーの電荷移動距離に対する変化の傾向も異なる。分子間電荷移動と分子内電荷移動の違いを Koopmans 定理と exciton 効果を解析する事により探る。その詳細については当日発表する。

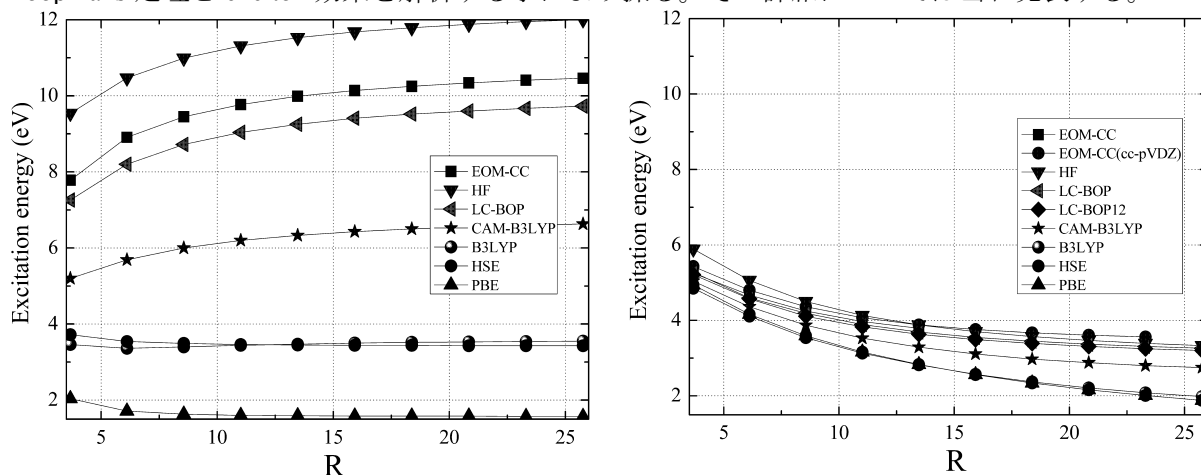


図 1. $-\text{NH}_2$ と $-\text{NO}_2$ の距離による分子間電荷遷移移動励起と分子内電荷遷移移動励起エネルギーの変化

複素 STO-NG 基底の構築

○松崎 黎, 藪下 聡

慶大院理工

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

[背景]分子の多電子励起状態や光イオン化効率の理論計算は連続状態の情報が必要であるため、未だに困難な問題である。複素基底関数(CBF)法[1]は連続状態を L^2 基底で計算する方法の一つで、一般の分子への適用も可能である。つまり束縛状態を表現するための実基底関数と連続状態を表現するための複素基底関数からなる基底セットを用い、HF法やCI法など様々な電子状態計算法をCBF法に拡張することで、共鳴状態の複素エネルギー固有値や、光イオン化断面積用に複素数の振動数依存分極率を直接計算出来る。これまで連続状態用の複素基底関数として軌道指数を複素数に持つ複素GTO(cGTO)あるいは複素STO(cSTO)が用いられてきたが、どのような複素基底関数セットを用いるべきかという点についてはほとんど議論されておらず、その選択の曖昧さが一般の分子系への応用を妨げる大きな原因であった。一方、CBF法を複素Kohn変分法[2]の視点から見ると、その連続状態用の基底関数としては、共鳴状態を持つ外向波の漸近形を近似的に表現できるなどcSTOの優位性があげられる。そこで、本研究では分子系への展開を念頭に置き、計算効率と計算精度の両立を目指してcSTOを様々な種類のGTOで展開し、単純系に適用することでその有用性を議論する。

[理論]CBF法における分子積分や重なり積分の計算は、 $(\psi, \phi) \equiv \int \psi(\tau)\phi(\tau) d\tau$ で定義される。共鳴エネルギーを計算する際は、複素基底関数に含まれるパラメータ(多くの場合はCBFの軌道指数の偏角)を変化させて、その安定点を探索する。

cSTOを N 個のGTOの和で近似するcSTO-NG基底を構築する際には最小二乗法を用いた。すなわち、軌道指数 α のcSTO $\psi^s(\alpha)$ とGTOセット $\{\psi^g(\zeta_i)\}$ の線形結合の差の絶対値の二乗 $|\psi^s(\alpha) - \sum_i c_i \psi^g(\zeta_i)|^2$ の積分値の最小値を探索することで、展開係数 $\{c_i\}$ およびGTOの軌道指数 $\{\zeta_i\}$ をNewton-Raphson法を用いて決定した。特に N 個の $\{\zeta_i\}$ として複素数のものをcSTO-NcG、実数に制限したものをcSTO-NrGとよぶ。また、primitive関数の線形従属性を避ける目的でその軌道指数を実数等比数列に制限したcSTO-NreGも構築した。

[計算]cSTO-NcG, cSTO-NrG および cSTO-NreG を用いて水素分子の $1^1\Sigma_g^+$ 2電子励起自動イオン化状態の共鳴エネルギーの計算を行った。 $R_e=1.4a_0$ で水素原子上に実数基底DZP+(2s,2p)を、重心に1s型、3d σ 型cSTO-NGをそれぞれ3個配置し、CISD計算により、共鳴エネルギー $E = \Delta E - i\Gamma/2$ を決定した。表1に今回の結果を過去のものと比較した。特にcSTO-10cGおよびcSTO-10reG基底を用いた計算結果が過去のものともよい一致を示している。図1はHe原子の光イオン化断面積の計算値で、(18s16p4d1f)実数基底に、60eV領域のCoulomb k_p 関数を表現するように選んだ4個のcGTO-NcG($N=4$ または10)を加えた。実験値とよく一致している。

表1. 計算結果の比較

Method	ΔE (eV)	Γ (a. u.)
CISD/cSTO-6cG	12.72	0.0234
CISD/cSTO-10cG	12.71	0.0260
CISD/cSTO-4rG	12.70	0.0217
CISD/cSTO-10reG	12.70	0.0261
CISD/cGTO[3]	12.60	0.0272
MCSCF/cGTO[3]	12.62	0.0270
RF-CAP/GTO[4]	12.56	0.0227
R-matrix[5]	12.80	0.0276

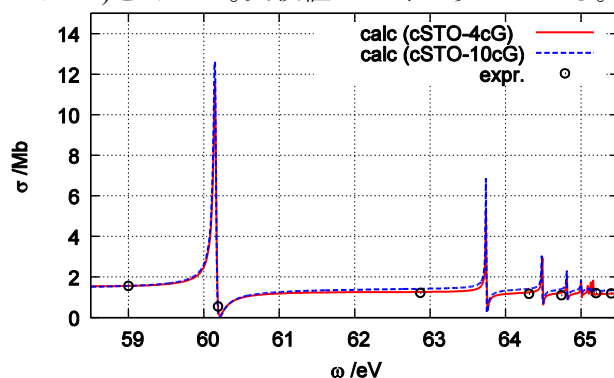


図1. 計算結果および実験値[6]

[1]T.N. Rescigno *et al.*, PRA **31**,607 (1985) [2]W. Miller *et al.*, JCP **86**,6213 (1987) [3]S. Yabushita *et al.*, JCP **83**,3547 (1985) [4]Y. Sajejev *et al.*, JCP **127**,034105 (2007) [5]I. Shimamura *et al.*, PRA **41**, 3545 (1983) [6]J. Samson *et al.*, JPB **27**, 887 (1994)

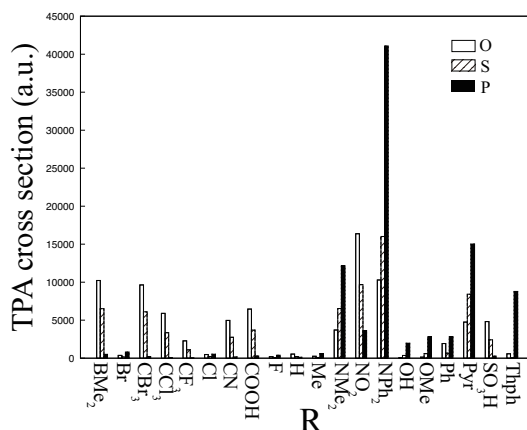
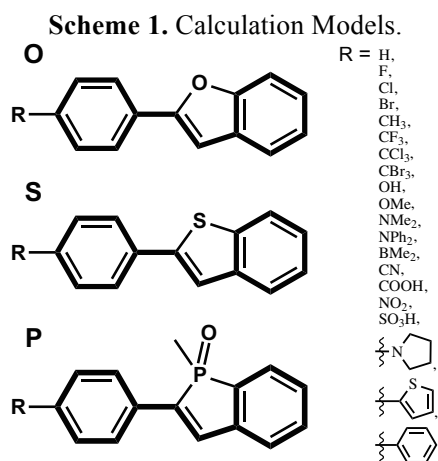
スチルベン骨格を有する分子の2光子吸収に関する理論的研究

○臼井 孝介¹, 横川 大輔^{1,2}, イレ ステファン^{1,2}¹名大院理, ²名大トランスフォーマティブ生命分子研

usui.kosuke@f.mbox.nagoya-u.ac.jp

【緒言】2光子吸収は1光子吸収と比べ、低いエネルギーの光で分子を励起することができる、微小領域でのみ吸収を引き起こすことができるといった特徴がある。近年、これらの特徴は2光子バイオイメージングに応用されており、それとともに高効率で2光子吸収する分子の需要が高まってきた。しかしながら現在、合成されている2光子吸収色素の多くはD-A-Dタイプの分子や巨大な π 共役分子であり、分子サイズが大きくなりがちである。細胞に取り込まれことを考えるとより分子サイズが小さいことが望ましく、本研究ではこの要求に応えるためにどのような分子設計が必要となるのか、理論的な検討をおこなった。

【手法】Scheme 1.に示した3種のスチルベン骨格を有する分子(O, S, P)を母骨格とし、それぞれ20種類の置換基を付した計60種の化合物を計算した。構造最適化、電子状態計算、2光子吸収断面積の計算には(TD-)DFT法を用い、汎関数にはPBE0、基底関数にはcc-pVDZを採用した。分子軸として慣性主軸を採用し、分子の長軸方向がx軸となるように分子を回転させた。2光子吸収断面積の計算にはGAMESS 2013プログラムを利用した。

Figure 1. Calculated TPA cross section (δ_{tpa}).

【結果】2光子吸収断面積(δ_{tpa})は以下の式で計算される。

$$\delta_{\text{tpa}} = \sum_{\alpha\beta} [2S_{\alpha\alpha}S_{\beta\beta}^* + 2S_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}^* + 2S_{\alpha\beta}S_{\beta\alpha}^*]$$

α, β には座標軸 x, y, zが入る。 $S_{\alpha\beta}$ は以下の式で与えられ、状態間の和をとることで計算される。¹

$$S_{\alpha\beta} = \sum_i \left[\frac{\langle 0|\mu^\alpha|i\rangle\langle i|\mu^\beta|f\rangle}{\omega_i - \omega_f/2} + \frac{\langle 0|\mu^\beta|i\rangle\langle i|\mu^\alpha|f\rangle}{\omega_i - \omega_f/2} \right]$$

今回取り扱った系は共役が一次元方向に伸びており、長軸の成分(S_{xx})が δ_{tpa} の大小を決定づけていることが明らかになった。当日は以上に与えた式の説明、 S_{xx} の重要性、二状態モデルを適用した S_{xx} の分析について議論し、効率の良い2光子吸収色素の分子設計指針を提案する予定である。

¹ C.-K. Wang, P. Macak, Y. Luo, and H. Ågren, J. Chem. Phys. **114**, 9813 (2001).

開殻分子二量体の励起特性の分子配向依存性に関する理論的研究

○岸 亮平, 森田 啓介, 中野 雅由

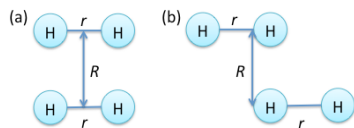
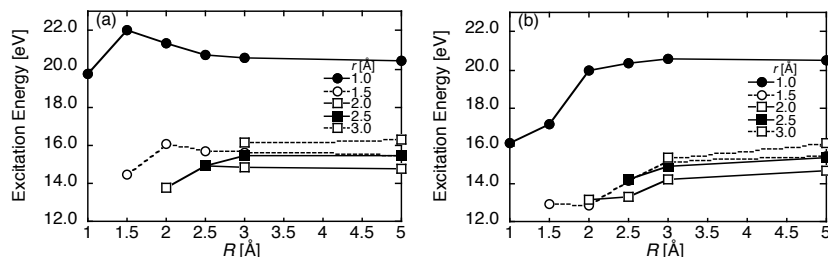
阪大院基礎工

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

近年、開殻分子系の電子構造や基礎物性の解明とその物質科学における応用に注目が集まっている。これまでに我々は、二電子二軌道モデルに基づく valence configuration interaction (VCI) 法から、一重項開殻分子系の一重項基底-励起状態間の励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子 y に基づく表現を導出した[1]。その結果に基づき、線形および非線形光学 (NLO) 特性が、 y と相関を持って変化することを明らかにし、例えば中間の y を示す系で著しい三次 NLO 特性が増大するという、開殻性にに基づく新規な構造-特性相関を示した[1]。この構造-特性相関は、開殻性を有する実分子系において実験的にも検討されており、特にジフェナレニル化合物やナノグラフェンを始めとする多環式芳香族炭化水素 (PAH) 系での検討が数多く報告されている[2]。

これらの開殻芳香族炭化水素の中には、pancake-bonding と呼ばれる分子間の共有結合的相互作用に起因した、特徴的な slipped-stacked 型の構造を有するものが知られており[3]、開殻分子集合体における光学応答特性の増大も予想されている[4]。一方で、シクロファン類のような芳香環や縮環系を鎖状構造で架橋した化合物では、架橋鎖長や架橋位置などにより、face-to-face 型の多層構造や分子間距離・配向を制御するといった実験研究も報告されて来た[5]。分子集合体の光学応答について、以前我々はモデルハミルトニアンに基づく解析から、J 型・H 型会合の二量体の分子配向が二光子吸収特性に与える影響を明らかにしているが[6]、分子内の開殻性の変化が与える影響については未解明であり、開殻分子集合体における設計指針構築のための構造-特性相関の解明が重要となる。そこで本研究では、開殻分子二量体について、励起特性の分子配向依存性を検討する。

モデル系としてまず最も単純なモデル系である H_2 二量体を考えた。図 1 に示す(a) face-to-face 型および(b) slipped-stack 型の 2 種類の配向について分子内距離 r および分子間距離 R に対する励起特性の変化を $R \geq r$ の範囲で検討した。このモデルでは r の増大により単量体の開殻性が増大する。モデル系の電子状態計算は最小基底 STO-3G を用いた Full CI 波動関数で表現した。図 2 に基底状態からの遷移双極子モーメントが大きな低励起状態の励起エネルギーの R 依存性を示す。本計算レベルでは、単量体の励起エネルギーは $r \leq 2.0 \text{ \AA}$ までは減少し、その後は増大する結果が得られた。face-to-face 型二量体の結果では、分子内距離 r の小さな系では分子間距離が接近すると励起エネルギーの上昇が見られた。これは通常の H 型会合体での振る舞いと同様である。その後、 $R=r$ の等距離では軌道が縮重し励起エネルギーは低下した。しかし、 r の増大に伴いそのような励起エネルギーの上昇幅は小さくなる結果が得られた。また、いずれの系でも $R=3.0 \text{ \AA}$ までは距離を近づけても励起エネルギーはあまり変化しなかった。一方、slipped-stack 型二量体では、開殻性を有する r が大きな系では、 $R=3.0 \text{ \AA}$ までは近づけると励起エネルギーの低下が見られたが、 $r=2.0 \text{ \AA}$ 、 2.5 \AA の系ではその後収束する様子が見られた。以上の結果とその他の励起特性、系のジラジカル、テトララジカル因子との関係の詳細は当日報告する。

図 1. H_2 二量体モデル図 2. 各系(a), (b)の励起エネルギーの r および R 依存性

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **131**, 114316 (2009). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3544 (2007); Y. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14913 (2012); A. Konishi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1430 (2013). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6564 (2005). [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **454**, 97 (2008). [5] T. Toyoda et al., *Tetrahedron Lett.*, **13**, 1731 (1972); S. Toyota et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2248 (2004); M. Shibahara et al., *J. Org. Chem.*, **73**, 4433 (2008). [6] S. Ohta et al., *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 99 (2007).

2L11

デンドリマー等をモデルする樹状ネットワーク上のハミルトニアン直鎖分割

○甲田 信一, 高塚 和夫

東大院総合文化

koda@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

【序】複数の分子が集合・結合することで構成される分子集合体もしくは大きなサイズの分子は、構成分子単独では示さない集合体固有の性質や機能を示すことがしばしばある。その中で、構成要素の配置のトポロジカルな特徴がいかに集合体の機能を決定しているかという「構造と機能の関連性」は、これまでもさまざまな場面で興味を集めてきた。例えば、ある種の光合成細菌は、リング状に並んだ色素のユニットを用いて、吸収した光のエネルギーを効率的に反応中心まで輸送していることが知られている。一方、人工光合成系などにおいて集光機能を司る部品の候補として知られる集光デンドリマー（樹状分子）は、その枝葉の部分で光を吸収し、光のエネルギーを中心部に集める機能を持つが、そのエネルギー移動の移動収率は、デンドリマーのトポロジカルな構造に大きく依存することが実験的に確認されている。また、その機構の詳細は、現在も実験的理論的に研究が行われている。その中でも本研究では、デンドリマーの「構造」、特に、枝分かれという「対称性」がどのように集光機能に影響を与え得るかという、構造と機能の関連性に主眼を置いた。具体的には、デンドリマー様の一般的なネットワーク上で定義される線形作用素が、対称性に着目することでどのように単純化されるか論じる。そして、その結果の応用の一例として、集光デンドリマーのエネルギー移動の一方向性が、その樹状構造によって引き起こされている可能性を報告する。

【設定】本研究では、ネットワーク上の線形作用素の例として、図1のような頂点と辺から構成されるグラフと対応付けられたフレンケル励起子モデルハミルトニアンを用いる。ここでは状態 $|i\rangle$ と頂点 i を対応付け、 J_{ij} が0ではない頂点間を辺で結ぶ。

$$\hat{H} = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i \neq j} J_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (1)$$

【対称性】ハミルトニアンを不変に保つ対称操作は、グラフの分岐ごとに定められる。例えば図1では、頂点 i ($1 \leq i \leq 7$) に対し、「頂点 i より末端側の部分の左右を丸ごと交換する」という操作を定めると、これらはハミルトニアンを不変に保つ。

【直鎖分割】同じ世代(図1で同じ水平レベルに並ぶ頂点)に属する状態を、上記の対称操作から生成される群の既約表現の基底となるよう変換する。すると、下の世代の状態が属する既約表現は、上の世代にもちょうどひとつだけ含まれることがわかる。よって既約表現の基底をなす新たな状態でグラフを書き直すと、図2のように、直鎖状につながる複数のブロックに分割されることになる。

【エネルギー勾配】図2より、エネルギー準位の高い短い鎖が末端側に多く、準位の低い長鎖は中心側まで到達することが見て取れる。つまり、末端側から中心側に向かったエネルギー勾配が生じており、これがエネルギー移動の一方向性に関係している可能性がある。実際、この系のボルツマン分布を計算すると、ポピュレーションが中心側に偏ることが確かめられた。なお、当日の発表では、エネルギー勾配を生むもうひとつの機構も紹介する予定である。

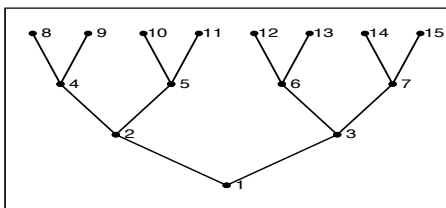


図 1: サイト間相互作用の例

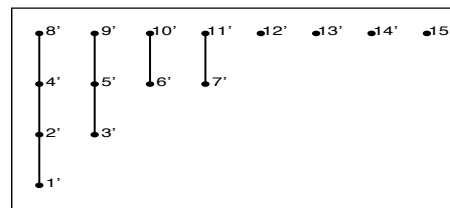


図 2: 新たな状態間の相互作用

凝集系における分子の励起状態と分子間相互作用

○長谷川 淳也¹, 石村 和也²¹北大触媒センター, ²分子研 TCCI

hasegawa@cat.hokudai.ac.jp

溶媒など周辺環境との相互作用により、分子の励起エネルギー準位が顕著に変化する系が知られている。ソルバトクロミズムや光機能性蛋白質におけるカラーチューニング等の光吸収に関する現象は、近年理論的に研究が進んできた。我々はカラーチューニング機構について、主にレチナール蛋白質を題材として研究してきた[1,2]。分子の励起状態が分子内電子移動性を持つ場合、周辺環境の静電ポテンシャルによってエネルギー準位が大きく変化することが明らかになった。他方で周辺環境の電子状態に由来する分子間相互作用も無視できない影響を与えることを見出した[1,2]。また、このような分子間相互作用は、励起状態における電子移動過程にも影響を及ぼすと考えられる。光誘起電子移動のポテンシャル面が周辺環境の分極に大きな影響を受けることを示唆する研究も報告されている[3]。

本研究の課題は、これらの現象の本質である分子間相互作用の記述を高度化することにある。そのためには、溶質の励起エネルギーを改良するために考慮すべき分子間相互作用を見出す必要がある。そこで本研究では、HF/CIS モデルを用いて励起エネルギーを与える演算子を考えた。HF 波動関数 $|HF\rangle$ 、CIS 波動関数 $\sum \hat{S}_{ai}|HF\rangle d_{ai}$ にハミルトニアン演算子を作用して得られる空間から $\sum [\hat{H}, \hat{S}_{ai}]|HF\rangle d_{ai}$ が導かれる。この交換子により生成する first-order interacting space (FOIS)は励起エネルギーを与え、一電子励起空間に射影すると CIS の励起エネルギーが得られる。本研究では、局在化分子軌道を用いて系の一電子軌道を溶質や個々の溶媒分子に帰属し、溶質分子の一電子励起に関する交換子を溶質/溶媒系の HF 波動関数にさせ、励起状態の分子間相互作用を記述する FOIS を求めた。その結果、一電子励起の成分として(i)軌道の非局在化を表す電荷移動励起、(ii)エキシトン相互作用を表す溶媒分子の局所励起が、に電子励起の成分として、(iii)励起状態における溶媒分子の分極相互作用、(iv)溶質分子の励起に特異的な分散相互作用が得られた。また、基底状態の FOIS に含まれる分散相互作用の効果は、励起状態の FOIS と相殺する。これらの FOIS によって波動関数を構成し、摂動論を用いてエネルギー寄与を評価した。

右表に、12 個の水分子が溶媒和したアクロレインの $n-\pi^*$ 、 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーについて、各溶媒分子の分極(Pol)及び分散相互作用(Disp)の寄与を示す。いずれの状態についても、合計として 0.05 eV 程度の寄与があることが分かり、個々の寄与の大きさは溶質—溶媒間の距離に相関のある結果が得られた。

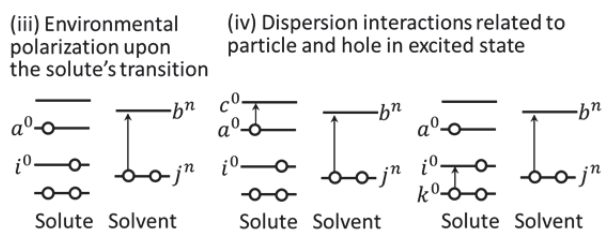


図. FOIS における二電子励起とその分子間相互作用

Table. Contributions to $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ excitation energy in eV.

Frag	$n-\pi^*$			$\pi-\pi^*$		
	Pol.	Disp.	Total	Pol.	Disp.	Total
2	-0.001	-0.002	-0.003	0.000	-0.004	-0.005
3	-0.004	-0.011	-0.014	0.000	-0.009	-0.009
4	-0.001	-0.003	-0.004	0.000	-0.002	-0.002
5	0.000	-0.001	-0.002	0.000	-0.002	-0.002
6	0.000	-0.002	-0.002	0.000	-0.003	-0.003
7	-0.001	-0.002	-0.003	0.000	-0.003	-0.003
8	-0.001	-0.003	-0.004	0.000	-0.003	-0.004
9	-0.004	-0.007	-0.010	0.000	-0.005	-0.005
10	0.000	-0.002	-0.002	0.000	-0.001	-0.001
11	-0.001	-0.003	-0.004	0.000	-0.004	-0.004
12	-0.002	-0.003	-0.005	0.000	-0.003	-0.003
13	-0.002	-0.007	-0.009	0.000	-0.007	-0.008
Sum	-0.016	-0.045	-0.061	-0.003	-0.047	-0.050

【参考文献】 [1] J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu, J. Chem. Theo. Comp. 8, 4452-4461(2012). [2] J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, H. Nakatsuji, ChemPhysChem (Review) 12, 3106-3115 (2011). [3] M. A. Thompson, M. C. Zerner, J. Am. Chem. Soc. 113, 8210-8215 (1991).

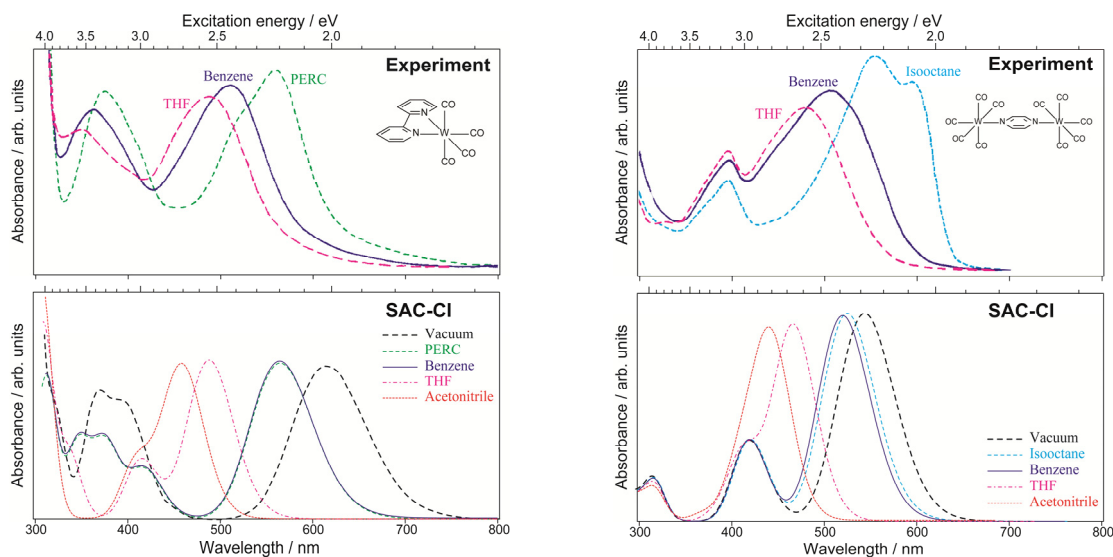
励起スペクトルに対する溶媒効果：摂動理論に基づく PCM SAC-CI 法の開発

○福田 良一^{1,2,3}, 江原 正博^{1,2,3}, Roberto Cammi⁴¹分子科学研究所, ²計算科学研究センター, ³京都大学 触媒・電池ユニット, ⁴パルマ大学
fukuda @ ims.ac.jp

溶液中の分子の複雑な光吸収スペクトルを正しく帰属するためには、電子励起状態における溶媒効果を適切に考慮した量子化学計算が必要となる。そうした方法の一つに state-specific (SS) PCM SAC-CI 法[1]があるが、この方法では、すべての電子励起状態に対して、溶媒効果を自己無頓着反応場の繰り返し計算により考慮する必要があった。広いエネルギー領域のスペクトルには、多数の励起状態が関与するため、その状態すべてに対する繰り返し計算は非現実的である。そこで、SS PCM SAC-CI に関する摂動近似法により、繰り返し計算の手順を回避する手法の開発を行った。

SS PCM SAC-CI 法の摂動近似法とその計算プログラムを開発した[2]。摂動近似法が繰り返し計算の結果をどの程度再現できるか、8種のテスト分子の64個の励起電子状態について検証した。溶媒による励起エネルギーシフトの、摂動法と繰り返し法の間での平均二乗偏差は、ヘキサン溶媒で 0.02 eV 水溶媒で 0.03 eV であった。これは、いわゆる化学的精度 (kcal/mol の誤差) の範囲内に収まっており、摂動近似法が非常に有効な方法であることが示された。一方で、0次近似の PCM SAC-CI の誤差は、ヘキサンと水溶液で、それぞれ、0.11 eV、0.10 eV であったことから、一次の摂動エネルギーの寄与が、非常に重要であることが分かった。

SS PCM SAC-CI の摂動近似法により、下図に示すようなタングステン(Co)のカルボニル化合物のスペクトルと溶媒効果を定量的に予測することができた。この計算では、12-14 個の励起状態の計算を行っているが、溶媒効果を考慮しない真空中(vacuum)の SAC-CI 計算と同程度の計算時間で、溶媒中のスペクトルが計算できた。



図：実験と SAC-CI 計算による $W(CO)_4(bpy)$ (左) 及び $(CO)_5W(py)W(CO)_5$ (右) の光吸収スペクトルの溶媒依存性。PERC = perchloroethylene, THF = tetrahydrofuran

[1] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (2010); R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, and R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (2011).

[2] R. Fukuda, M. Ehara, and R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (2014).

Spin-Flip TD-DFT 法に基づく第一原理分子動力学法の開発と シスチルベン光異性化ダイナミクスへの適用

○原 潤 祐¹、Kristopher Keipert²、Federico Zahariev²、Mark S. Gordon²、武次 徹也¹

¹ 北大院理, ² アイオワ州立大

y_harabuchi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【研究背景】 励起状態における分子の運動は、基底状態において予想される一般的な化学反応の描像とは大きく異なる場合が多く、その推定が困難である。そのため、系の励起状態に対する予備知識無しに適用可能な第一原理分子動力学法は、光化学反応の解析において強力な手法となる。近年の計算機性能の向上に伴い、高精度電子状態計算に基づいた第一原理分子動力学計算が興味のある光励起緩和過程に適用されるようになり、直観的な予測が困難な動的反応経路や励起寿命など反応の動的特徴に関する知見が得られるようになってきた。

励起状態に対して第一原理分子動力学計算を行う際には、励起状態を適切に記述できる電子状態理論を選択する必要がある。限られた計算資源で反応を解析するためには、計算コスト・精度のバランスを見定める必要がある。しかし、励起状態計算に広く用いられている CASSCF 法は、動的電子相関が十分に取入れられないためエネルギーの見積りが不十分であり、一方で CASPT2 法は、精度が高い反面計算コストが高く、原子数が 20 を超えた分子系では十分な活性空間を確保することができない。加えて、電子励起状態を正しく記述するためには励起状態に関する専門的な知識が求められる。そのため、より効率的で簡便な励起状態第一原理分子動力学計算手法の開発が求められている。

本研究では、GAMESS に実装されている Spin-Flip 時間依存密度汎関数法(SF-TDDFT)[1,2] に注目した。SF-TDDFT とは、三重項状態($\alpha\alpha$)を参照状態として一重項状態を計算する TDDFT 法であり、基底状態と励起状態の交差領域でもポテンシャルを連続的に見積もることができ、HOMO-LUMO の二電子励起状態も取り扱えるという特長を有する。しかし、HOMO-LUMO の三重項状態($\alpha\beta+\beta\alpha$)も解として得られることに加え、HOMO-LUMO 以外が関係する励起状態については、配置の不足から一重項・三重項・五重項状態の混合状態として得られるため、目的とする状態を追跡することが困難になるという欠点があった[3]。本研究では、この問題を克服して目的の状態を追跡できる手法を導入し、精度をそれほど落とすことなくコストを大幅に削減した励起状態第一原理分子動力学法を開発した。

【対象分子・計算手法・計算結果】 SF-TDDFT 法に基づく第一原理分子動力学法をシスチルベンの $\pi\pi^*$ 励起後のダイナミクスへと適用した。シスチルベンは、紫外光照射の実験によりシス→トランスとシス→環化の異性化が起こることが報告されており、近年の分光実験から励起寿命が 1.2 ps と報告されている[4]。理論研究では、すでに SF-TDDFT を用いたシスチルベンの $\pi\pi^*$ 励起状態の詳細な解析も行われている[5]。本研究では、励起状態に対するダイナミクス計算に基づきシスチルベンの光異性化における分岐機構の解明を目指す。

まず基底関数依存性・汎関数依存性を調べ、高精度電子状態計算の結果を良く再現する BHHLYP/6-31G* を SF-TDDFT 計算に用いた。第一原理分子動力学計算の結果、シス→トランスとシス→環化の古典軌道がともに得られた。手法開発の詳細と、シスチルベンの光異性化ダイナミクスの詳細については当日報告する。

引用文献：

- [1] Y. Shao, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **118**, 4807 (2003).
- [2] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12749 (2009).
- [3] Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, N. Minezawa, K. Morokuma, *J. Chem. Theo. Comp.*, **9**, 4116 (2013).
- [4] T. Nakamura, S. Takeuchi, T. Taketsugu, T. Tahara, *Chem. Chem. Phys.*, **14**, 6225 (2012).
- [5] N. Minezawa, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 7901 (2011).

2L15

ペロブスカイト型ジルコニウム酸化物におけるプロトン伝導メカニズムの理論説明

○大西 拓^{1,2}, Trygve Helgaker²

¹三重大院工・極限ナノエレクトロニクスセンター, ²オスロ大学・理論計算化学センター(CTCC)

taku@chem.mie-u.ac.jp, taku.onishi@kjemi.uio.no

1. イントロダクション

固体酸化物燃料電池の固体電解質には、主としてペロブスカイト型金属酸化物が使用されている。固体電解質は、プロトン伝導タイプと酸化物イオン伝導タイプが存在する。我々は、典型的なプロトン伝導タイプの固体電解質であるペロブスカイト型ジルコニウム酸化物に着目した。この研究の目的は、ペロブスカイト型ジルコニウム酸化物に、Hybrid Kohn-Sham DFT法を用いた量子化学計算を実行し、エネルギー論と分子軌道の観点から、プロトン伝導メカニズムを明らかにすることである。

2. 計算結果・結論

ペロブスカイト型ジルコニウム酸化物 BaZrO_3 は立方晶構造である。計算モデルとして、 $\text{Ba}_2\text{Zr}_4\text{O}_4\text{H}$ モデルを構築して (図1 参照)、このモデルに対して計算を実行し、プロトン伝導経路を特定した。我々の計算結果から、プロトン伝導経路は、 Zr_4O_4 四角形内と Zr_4O_4 四角形間が存在することがわかった。伝導経路の詳細は当日解説する。

次に、酸素欠損が存在する際のプロトン伝導に着目した。水蒸気存在下では、酸素欠損部位に水酸化物イオンが進入することが報告されており、その際のプロトン伝導メカニズムを明らかにした。我々の計算結果から、水酸化物イオンは酸素欠損部位までではなく、 Zr_4O_4 四角形内まで進入し、プロトン伝導がスタートすることがわかった。この現象をプロトンポンピング効果という。

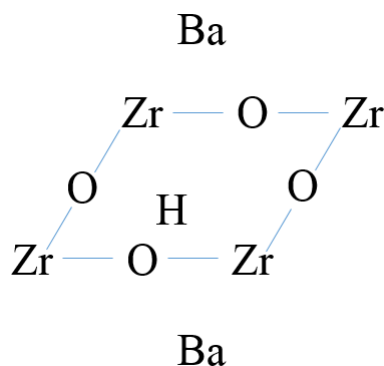


図1 計算に用いたクラスターモデル : $\text{Ba}_2\text{Zr}_4\text{O}_4\text{H}$ モデル

参考文献

T. Onishi, T. Helgaker, Progress in Theoretical Chemistry and Physics 27, 233-248 (2013)

2L16

アルカリ電解質形燃料電池用電解質膜中での水酸化物イオンの伝導機構

○崔隆基, 土田英二

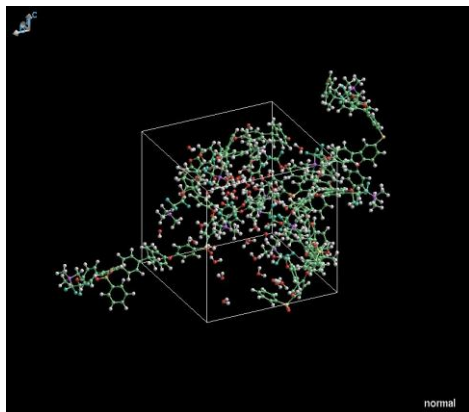
産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

yoongkee-choe@aist.go.jp

【序】アルカリ形燃料電池はアポロ計画で使用された実績があり、燃料電池システムの中では比較的長い歴史を持つ。しかしながら、宇宙空間ではなく地上での使用する際には、空気中の二酸化炭素と燃料電池の電解質であるアルカリ水溶液との反応で炭酸塩が生成されてしまい、性能の劣化が激しく、その後、開発が進まなかった。近年、アルカリ水溶液に換わって、高分子電解質膜を用いることで炭酸塩の生成を抑えられることが報告され、アルカリ電解質形燃料電池に関する研究が活発に行われるようになった。特にアルカリ電解質形燃料電池は、すでに実用化されているカチオン交換膜を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)の様に高価な白金触媒を使わなくてもいいので、低コストな燃料電池として注目されている。しかしながら、アルカリ電解質形燃料電池の問題として、電解質膜であるアニオン交換膜中での水酸化物イオン(OH⁻)の伝導度がPEFCでのイオン伝導体であるプロトンの伝導度と比べ低い値を持ち、実用化のためにはその向上が必要とされている。本発表ではアルカリ電解質形燃料電池用電解質膜中でのOH⁻の伝導機構を第一原理分子動力学法を用いて調べた結果を報告する。

【方法】アルカリ電解質膜は炭化水素骨格を持つPoly-sulfone電解質膜にアンモニウム塩がカチオングループとしてついている構造をシミュレーションの対象とした。アルカリ電解質膜は含水された初めてOH⁻の伝導が起こるので、水分子:アンモニウム塩の比率が3.6になるよう水分子を加えた。これらのシステムをCFF力場を用いた古典分子動力学シミュレーションを行うことで構造の緩和をし、その後有限要素基底を用いる第一原理分子動力学シミュレーションプログラムであるFEMTECKを用いてNVTシミュレーションを30ps行った。系の密度はすでに報告されている値を用いている。

【結果】



図はシミュレーション結果のスナップショットである。トラジェクトリーの解析の結果、OH⁻とアンモニウム塩との相関は比較的弱いことが分かった。また、OH⁻は他のOH⁻と強い相関を示しており、PEFCのイオン伝導体であるプロトンの場合は比較的弱い相関があるのと対照的な現象が見られた。詳細は当日報告する予定である。

光機能材料に対する 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論の応用

○今村 穰¹, 神谷 宗明^{1,2}, 中嶋 隆人¹¹理研 AICS、²岐阜大学

yutaka.imamura@riken.jp

【緒言】

次世代の高度情報化社会や環境調和型社会を支える新規光機能材料の開発が盛んに行われている。特に、スピン軌道(SO)相互作用が重要な役割を果たす有機 EL 材料[1]や太陽電池材料[2]などが最近提案されており注目を集めている。更なる高機能材料の設計には、光機能材料の励起状態、系間交差などの知見を得ることが重要である。しかしその知見を得ることが可能な SO 相互作用を考慮した大規模計算手法の開発はほとんど行われてこなかった。最近、我々のグループは、少ない計算コストで SO 相互作用が考慮可能な Tamm-Dancoff 近似に基づく 2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論(SO-TDDFT/TDA)を開発した。本研究では、SO-TDDFT/TDA を、東京大学瀬川グループが太陽電池材料として開発を行った DX1 色素[2]に適用し、光吸収スペクトルを検討した。DX1 色素は、スピン禁制励起を起こすため広帯域の光吸収が可能となり、10%を超える高い光電変換効率を示す新色素である。

【光機能材料の色素増感分子 DX1 の励起状態】

DX1 分子の基底関数として、軽原子には、cc-pVDZ-DK、Ru 原子には、Sapporo-DKH3-DZP-2012 の基底関数を用いた。スカラー相対論効果は 3 次 Douglas-Kroll (DK3) 法で、SO 相互作用は Screened-nuclear SO 近似に基づく 1 次 DK 法で考慮した。交換相関汎関数には、PBE1PBE 汎関数を採用した。分子科学計算ソフトウェア NTCHEM に SO-TDDFT/TDA を実装し、計算を行った。

DX1 分子の励起スペクトルを計算したところ、SO 相互作用を考慮しない計算では現れなかったスピン禁制の金属-配位子間電荷移動遷移の励起のピークが 1.30 eV に現れた。実験の吸収スペクトルと比較し若干過小評価となったが、さらに溶媒効果を考慮することで改善が期待される。1.5 eV から 3.0 eV のエネルギー領域の主要励起ピークも、若干の過小評価の傾向は示したが、妥当に再現することに成功した。次に、配位子や中心金属の役割を詳細に検討した。中心金属を Os 原子に変えたところ、長波長にスピン禁制励起が遷移し、また振動子強度も大きくなることがわかった。一方、配位子の変更に対しては比較的影響が小さいことがわかった。発表では、スピン禁制励起を起こす他分子の計算結果および更なる長波長帯の光吸収を可能とする高い光電変換効率を示す色素増感分子の設計指針に関しても言及したい。

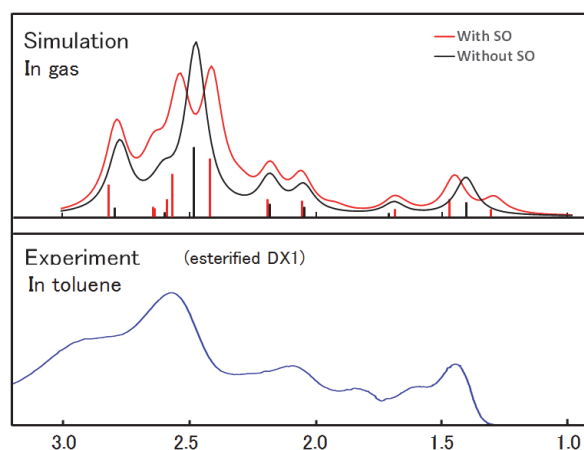


Fig. 1. Excitation spectra (eV) by experiments and by SO-TDDFT/TDA calculations

[1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature* 492 (2012) 234.

[2] T. Kinoshita, J. Ting Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, *Nature Photonics* 7 (2013) 535.

Application of a Relativistic Coupled-Cluster Theory
to the Effective Electric Field in YbF

○阿部 穰里^{1,2}, G. Gopakumar^{1,2}, 波田雅彦^{1,2}, B. P. Das³, 館脇洋⁴, D. Mukherjee⁵

¹首都大化学, ²JST CREST, ³Indian Institute of Astrophysics, ⁴名市大自然科学,

⁵Raman Center of Atomic, Molecular and Optical Sciences, IACS

minoria@tmu.ac.jp

The electric dipole moment of the electron (eEDM, or namely d_e) is an important probe of Charge-Conjugation and Parity (CP) symmetry violation. The search for d_e has gone on for almost a half century, but so far it has not been observed. However, its upper limit has gradually become lower during this time. A recent molecular experiment using ThO¹ provides the best limit for d_e as lower than 0.87×10^{-28} [e cm] at 90% confidence level. This is an order of magnitude improvement over the previous best limit which came from YbF.² Attempts are currently under way to improve the limit for YbF, and a new result is expected in the near future. Direct measurement of the value of d_e in the molecule is not possible but the interaction energy between d_e and internal electric field \mathbf{E}_{int} inside the molecule can be measured. This interaction energy is shown in Eq. (1).

$$\langle \Psi | \tilde{H}_{EDM} | \Psi \rangle = d_e \langle \Psi | \sum_i^{N_{\text{elec}}} \beta \sigma_i \cdot \mathbf{E}_{\text{int}} | \Psi \rangle = d_e E_{\text{eff}}, \quad (1)$$

where β is a Dirac matrix and σ are spin matrices. The net electric field acting on an electron inside a molecule is called the effective electric field (E_{eff}). We can obtain the value of E_{eff} only from relativistic molecular orbital calculations. It is possible to extract d_e by combining the measured value of the interaction energy with the calculated value of the effective field. Therefore accurate relativistic calculations of E_{eff} are indispensable for the search of eEDM.

In this study, we have developed a rigorous method to calculate E_{eff} in polar molecules. We have used the relativistic coupled cluster singles and doubles (RCCSD) method based on the Dirac-Coulomb Hamiltonian. We have modified and combined the UTChem and DIRAC08 codes for this purpose. We have calculated E_{eff} for YbF molecule using the Dyal's triple-zeta (TZ) or quadruple-zeta (QZ) basis in uncontracted form. Table I summarize the obtained data. We obtain the value of E_{eff} as 23.1 GV/cm in our best CCSD calculation, where we have used 79-active electrons (i.e. no-frozen core calculation). This is calculated using the QZ basis, one of the most accurate relativistic basis sets. Our best permanent dipole moment is 3.60 Debye while the experimental counterpart is 3.91 Debye. The error in DM from the experiment is 8%. As a relevant quantity of E_{eff} , we have also calculated parallel component of

hyperfine coupling constant ($A_{//}$). When we use 79-CCSD/QZ level, the calculated $A_{//}$ reproduce the experimental $A_{//}$ within 7 % accuracy. From the comparison with experiment in DM and $A_{//}$, we assess the error of present E_{eff} less than 10 %.

Reference
[1] The ACME Collaboration; J. Baron *et al.*, Science **343**, 269 (2014).

[2] J. J. Hudson *et al.* Nature, **473** (2011), 495.

[3] T. C. Steimle, T. Ma, and C. Linton, J. Chem. Phys. **127**, 234316 (2007).

[4] B. E. Sauer, S. B. Cahn, M. G. Kozlov, G. D. Redgrave, and E. A. Hinds. J. Chem. Phys. **110**, 8424 (1999).

TABLE I. Summary of the calculated results of the present work.

Method/Basis	T ₁ Diag.	E _{eff} (GV/cm)	A _{//} (MHz)	DM (D)
DF/DZ	-	17.9	-	3.21
DF/TZ	-	18.2	-	3.21
DF/QZ	-	18.2	6239	3.21
49e-CCSD/DZ	0.0432	21.4	-	3.37
49e-CCSD/TZ	0.0588	21.1	-	3.46
49e-CCSD/QZ	0.0397	22.7	-	3.59
79e-CCSD/QZ	0.0311	23.1	7913	3.60
Exp.	-	-	7424 ^a	3.91 ^b

^aRef. [3] ^bRef. [4]

零磁場分裂テンソルのスピン軌道項の DFT 計算における Corrected-QRO 法の提案

○杉崎 研司¹, 豊田 和男¹, 佐藤 和信¹, 塩見 大輔¹, 北川 勝浩², 工位 武治¹¹ 阪市大院理, ² 阪大院基礎工

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】三重項以上のスピン多重度を持つ分子系の電子スピン構造を特徴づける物理量である零磁場分裂テンソル(\mathbf{D} テンソル)の量子化学計算が近年注目されている。非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動論では、スピン-スピン双極子項(\mathbf{D}^{SS} テンソル)とスピン軌道項(\mathbf{D}^{SO} テンソル)がそれぞれ摂動一次、二次の項として現れる。我々は \mathbf{D}^{SO} テンソルの計算手法として、動的・静的電子相関を効率よく取り込める手法であるハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案し[1]、様々な分子系に適用してきた。一方で、単分子磁石などの大きな分子系の \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を日常的に行うためには、DFT 法に基づく \mathbf{D}^{SO} テンソル計算手法の発展も必要不可欠である。

DFT 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算法は、Pederson-Khanna (PK)法[2]、quasi-restricted orbital (QRO)法[3]、coupled-perturb (CP)法の 3 手法がよく知られている。この中で、QRO 法は非制限 DFT 解から構築した自然軌道から成る単一行列式から出発する手法であり、スピン汚染の影響を取り除くことができる。しかし、2011 年に Schmittらは QRO 法の導出には問題があり、中間状態として全ての可能な励起配置を考慮していないために、磁性分子の遙か遠方にある閉殻一重項分子が \mathbf{D}^{SO} テンソルに『偽の』寄与をすることを指摘している[4]。

【理論】 Neese は、CI 法など励起状態を露わに求める波動関数理論で用いられる sum-over-states の式を DFT 法の枠組みに応用することを考え、始状態として自然軌道から成る単一行列式を用い、励起状態の波動関数は始状態からの一電子励起行列式で、励起エネルギーは軌道エネルギー差で近似することで以下の QRO の解式を得た。

$$D_{kl}^{\text{SO}}(\text{QRO}) = -\frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{p \in \text{SOMO} \\ a \in \text{Unocc}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{\text{SO}} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_p^\alpha} - \frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{i \in \text{D o c c} \\ p \in \text{S O M O}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{\text{SO}} | \varphi_p^\beta \rangle \langle \varphi_p^\beta | h_l^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_p^\beta - \varepsilon_i^\beta} \\ + \frac{1}{2S(2S-1)} \sum_{\substack{p \neq q \\ p, q \in \text{SOMO}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{\text{SO}} | \varphi_q^\beta \rangle \langle \varphi_q^\beta | h_l^{\text{SO}} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_q^\beta - \varepsilon_p^\alpha} + \frac{1}{2(S+1)(2S+1)} \sum_{\substack{i \in \text{D o c c} \\ a \in \text{U n o c c}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_i^\beta} \quad (1)$$

上式は、一電子励起行列式のうち、不對電子に β スピンを含まず、スピン固有関数となるもののみを考慮して導出されているが、ここで無視された一電子励起行列式も始状態との間のスピン軌道相互作用積分は非零であり、これを無視したために Schmittらの指摘する偽の寄与が \mathbf{D}^{SO} テンソルに現れる。これら無視された行列式は、それ単独ではスピン固有関数とはならないので、行列式の線形結合をとり配置状態関数を生成して状態和に含めることで、修正した QRO の解式を再導出した。その結果、二電子占有軌道と非占有軌道で、 α スピンと β スピンの空間軌道と軌道エネルギーが一致している場合には(1)式右辺第 3 項に現れる、SOMO \rightarrow SOMO 励起しか寄与が残らないことが明らかとなった。これは、例えばローンペアが関与する励起の \mathbf{D}^{SO} テンソルへの寄与などを見積もれないことを意味する。そこで、自然軌道から正準軌道を構築する際に、 α スピン、 β スピンそれぞれについて Fock 行列の占有軌道/非占有軌道間のブロック対角系を仮定して対角化を行うことで、スピン固有関数でありながら α スピンと β スピンで空間軌道と軌道エネルギーが異なるゼロ次波動関数を構築した。しかし、 α スピンと β スピンで空間軌道が異なると、状態和をとるための配置状態関数の構築や非摂動エネルギーの計算などが複雑となる。今回我々は、簡便な手法として、中間状態の和を配置状態関数ではなく行列式基底でとる PK 法の解式[2]に自然軌道から成る単一行列式を代入し、 \mathbf{D}^{SO} テンソルを求めることにした。導出の詳細と、具体的な計算例は当日発表する。

[1] K. Sugisaki et al. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 369–373.[2] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 9566–9572.[3] F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10213–10222.[4] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 194113.