

光反応の反応経路自動探索：内部転換・項間交差・

蛍光・りん光過程の包括的解析に向けて

○原渕 祐¹、山本 梨奈²、斉田 謙一郎¹、前田 理¹、武次 徹也¹¹ 北大院理, ² 北大院総合化学

y_harabuchi@mail.sci.hokudai.ac.jp

光合成、光増感、蛍光プローブなど、光反応には幅広い応用があり、光機能性分子の設計に向けて、汎用的かつ簡便な解析手法の開発が求められている。

図に光反応における分子の失活経路を示す。電子励起した分子は、内部転換・項間交差による無輻射過程、蛍光・りん光を伴った輻射失活により基底状態へと失活する。一般に、光励起後、容易に到達出来る円錐交差(CI)が存在する系では、内部転換過程が支配的となる。一方で、CI に到る経路の障壁が高く、内部転換が高速では起こらない場合には、内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程が速度論的に競合する。このような光反応機構の議論には、CI 構造に加え、異なるスピン多重度を有する状態間の交差(SX)構造を網羅的に調べる必要がある。しかし、一般に CI・SX 構造の推定は容易ではない。

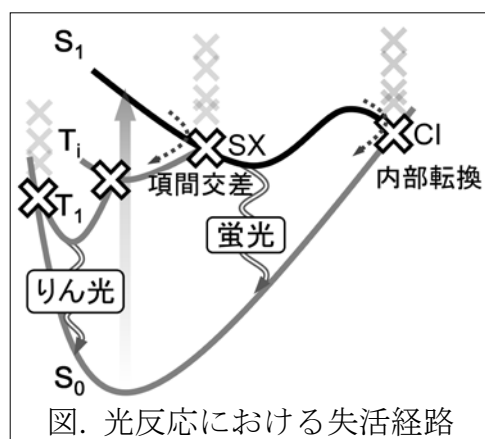


図. 光反応における失活経路

ポテンシャル交差構造の探索では、交差構造で極小となるモデル関数を用いる Seam Model Function (SMF)法が有用である[1]。2014年には、Spin Flip-TDDFT 法、SMF 法、反応経路自動探索手法である単成分人工力誘起反応法[2]を組み合わせることにより、効率的な S_0/S_1 -CI 自動探索法が開発された[3]。これにより、研究室規模の計算機を用いた場合でも 30 原子を超える系に対して、 S_0/S_1 -CI 構造探索が可能となった[4]。2015年には、TDDFT 法を用いることで、一重項・三重項状態を含むあらゆる CI・SX 構造を求められるようになった[5]。

実際の系では、 S_1 とエネルギー的に近接する領域に複数の三重項状態が存在する場合はしばしばある。このような系に対して、 S_1 からある三重項状態(T_i)への失活経路を求める際に、従来の SX 構造探索法では、計算者が S_1/T_i ペアを露わに指定する必要があった。この手順には、 S_1-T_i ペアの選択に任意性があることに加え、複数の S_1-T_i ペアへと構造探索計算を適用する必要があり、計算コストが増大するという問題があった。

最近我々は、 S_1/T_i -SX 構造($i < \infty$)で極小となるモデル関数(WAMES 関数)を用いることで、 S_1 から三重項状態への無輻射失活経路自動探索法を開発した。WAMES 法では 1 回の SX 構造探索計算により S_1/T_i -SX 構造の探索が可能であるため、計算コストを大幅に削減することができる。また、 S_1-T_i ペア選択の任意性を排除することで、SX 構造探索法を完全に自動化した。これにより、一重項・三重項状態を含む光反応に対し、すべての無輻射失活経路の網羅的自動探索が可能となった。

当日は、WAMES 法の詳細に加え、多数の系へと CI・SX 構造自動探索法を応用した例について発表する。

【引用文献】

- [1] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3433 (2015).
- [2] S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014).
- [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 12050 (2014).
- [4] Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22561 (2015).
- [5] Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.*, *in press*.

分子シミュレーションによる光捕集アンテナ中の

色素の励起状態の理論的解明

○東 雅大¹, 斉藤 真司^{2,3}¹ 琉大理, ² 分子研, ³ 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、内部に複数の色素を持つ。光捕集アンテナは、この色素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。

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* (BChl *a*) を含む。*Prosthecochloris aestuarii* 由来の FMO タンパクでは、図1のようにサイト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。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(図1)。また、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(図2)。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、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、同じく励起エネルギー移動ダイナミクスに重要な色素の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。

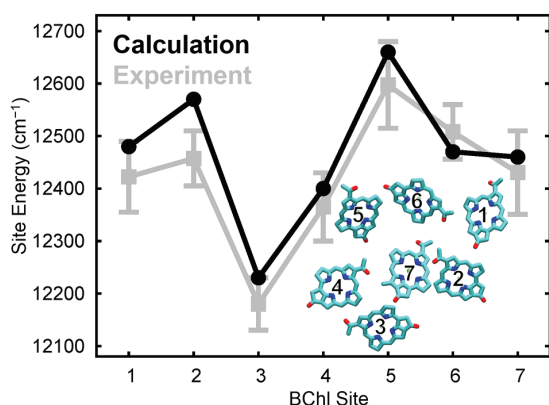


図1: 計算により得られたサイトエネルギーと実験値の比較

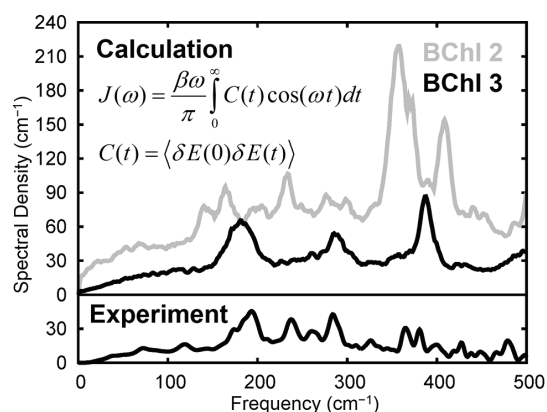


図2: 色素の揺らぎの大きさを表す Spectral Density (サイト2とサイト3のみ抜粋)

分子内シングレットフィッションの 電子的相互作用解析と理論設計

○伊藤 聡¹, 永海 貴識¹, 久保 孝史², 中野 雅由¹

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院理

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

シングレットフィッション(singlet fission, SF)は光励起状態にある分子(一重項励起子)が隣接分子と相互作用して双方が三重項状態(三重項励起子対)へ遷移する過程である。このとき、二つの三重項励起子は互いに逆のスピンを持ち、全体で一重項を形成しているため、この遷移はしばしば ps 以下の速度で起きることが知られている¹。SF は量子ドットなどで見られる多重励起子生成の有機化合物におけるアナロジーと考えることができ、そのためこれを用いた有機太陽電池の光電変換効率向上が期待されている。

SF のダイナミクスを支配する因子として現在重要と考えられているのは、(i) 一重項励起子と三重項励起子対のエネルギーが近い、または前者が後者よりやや高いこと²、(ii) 分子間の電子カップリングが十分に存在すること³、(iii) 振電カップリングが十分に存在すること⁴、などである。SF は複数の分子間の相互作用により生じるため、従来の研究の多くは固相を対象としており、この場合、電子カップリングは結晶構造(分子の相対配置)に強く依存する。しかし、結晶構造を制御することは一般に困難なため、電子カップリングを自在に制御する方法として、SF を起こしうる分子二つを化学結合で繋ぎ、分子内で SF を起こす方法が提案されている。2015 年に、典型的な SF 分子であるペンタセン二つを結合させた分子について溶液中で高効率な SF の発現が確認された⁵。そこでは Figure 1 に示す三種の異性体(置換基は省略)が合成・測定されたが、その SF 時定数 τ_{SF} は繋ぎ方に強く依存することが判明した。本研究ではこれらの系の電子カップリングを量子化学計算により解析し、この繋ぎ方に依る時定数の違いの原因を解明するとともに、分子内 SF 系の設計原理を提案することを目的とする³。

モデル分子として、Ref. 5 において合成された分子を選択した(Figure 1)。ただし、置換基は水素原子に置き換えた。Table 1 に、Green 関数法⁶より求めた有効電子カップリングの大きさ $|V_{SF}|$ 、および以前に実験により測定された SF 時定数 τ_{SF} を示す。摂動論では SF 速度($1/\tau_{SF}$)は V_{SF} の二乗に比例すると考えられるが、これらの計算値と実験による速度の傾向は定性的に一致した。当日の発表では詳細な解析を示し、これをもとにした分子設計原理を提案する。

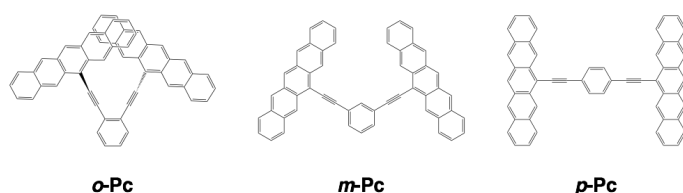


Figure 1. Molecular structures of model intramolecular singlet fission systems.

Table 1. Effective Singlet Fission Coupling $|V_{SF}|$ [meV] and Experimental SF Time Constant τ_{SF} ⁵ [ps]

	<i>o</i> -Pc	<i>m</i> -Pc	<i>p</i> -Pc
$ V_{SF} $	169	0.01	10
τ_{SF}	0.5	90	2.7

[1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.

[2] Ito, S.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148.

[3] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *submitted*.

[4] Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972.

[5] Zirzmeier, J. *et al. Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 5325.

[6] de Andrade, P. C. P.; Freire, J. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7811.

ビスアルキルアミノアントラセンの凝集誘起発光

○鈴木 聡, 諸熊 奎治

京大・福井謙一記念研究センター

suzuki.satoshi.8v@kyoto-u.ac.jp

[序論]

多くの蛍光色素は凝集により発光効率が低下する傾向がある。一方で、例えば tetraphenylethylene (TPE) のような、凝集により著しく蛍光量子収率が向上する分子も知られている。この現象は凝集誘起発光(aggregation induced emission: AIE)と呼ばれる。ここで AIE は必ずしも結晶化を伴う必要はなく粘性の増大によっても起こるため、主に機械的な要因が重要である。

AIE の原理として、分子内構造変化が凝集により妨げられることが挙げられている[1,2]。このアイデアの元では AIE を起こす分子は、1)溶液中では速やかに円錐交差(CI)近傍に達し、無輻射失活が起こる 2)凝集時には CI への構造変化が周辺環境により抑制され、無輻射失活が起こりにくくなる と考えられる。例えば、TPE の場合は結合の回転が凝集により妨げられることが AIE の原因であると考えられている。

本研究では、ビスアルキルアミノアントラセン類の一種である BPA の AIE[3]に注目した。この分子は TPE と異なり回転可能な部位を持たないので、TPE とは異なる構造変化が AIE の原因であると考えられる。

本研究では、BPA の気相中での minimum energy conical intersection(MECI)を求め、溶液中でどのような構造変化が無輻射失活を起こすのかを推定した。次に固相中での立体的な制約を見積もるために固相中でも MECI の構造最適化を行い比較した。固相のモデリングには ONIOM 法を採用する。

[計算方法]

まず、気相中で到達可能な円錐交差を求めた。CI 空間上の複数の Local minima を GAMESS の MECI 最適化アルゴリズム(解析的 derivative coupling vector を用いた Gradient Projection 法)により最適化した。電子状態は CASSCF/6-31G(d)で計算した。

次に、固相中で到達可能な円錐交差を求めるため、ONIOM(CASSCF:PM6)により固相での MECI を計算するプログラムを作成し、固相中での BPA 分子の MECI を求めた。BPA 一分子のみを High layer に置き構造変化を許す。Low layer には最近接の六分子を結晶構造に基づき配置し構造を固定する。Low layer は PM6 の一重項基底状態として計算している。固相中でのフランクコンドン(FC)状態に最も近い MECI に加え、気相でのものに近い構造の MECI を計算し、気相中での MECI と比較した。

[結果]

気相の計算から A)アントラセンの CH 面外変角による MECI、B)アミン部分の回転・面外変角を伴う MECI の存在が示唆された。エネルギーとしては B 群の方が低い、FC 状態からの構造変化が小さいのは A 群であった。A 群は FC 状態と同程度かそれ以上のエネルギーを持ち、B 群は FC 状態よりも 100kJ/mol 以上も低エネルギーであるので、溶液中ではこの MECI 近傍から無輻射失活すると考えられる。一方、固相中では構造変化の大きい B 群は不安定化し、FC 状態よりも 200kJ/mol 以上高エネルギーであった。A 群もエネルギー的に到達不可能であるので、現状の方法で AIE の原理は定性的に理解できたと言える。

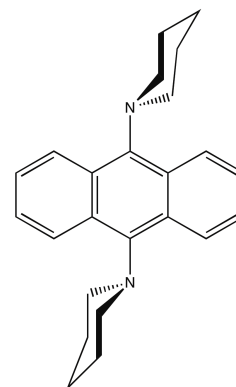
[1] Z.Zhao, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23726-23740 (2012)[2] X. Peng, S. Ruiz-Barragan, Z. Li, Q. Li, L. Blancfort, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 2802-2810(2016)[3] S. Sasaki, K. Igawa, G. Konishi, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5940-5950 (2015)

Fig. BPA の構造

第一原理分子動力学法による
金属有機構造体(MOF)の水素吸蔵メカニズムの考察

○小泉 健一^{1,2}, 信定 克幸^{1,2}, Mauro Boero³

¹分子研, ²京大 ESICB, ³IPCMS

koizumi@ims.ac.jp

水素は次世代のエネルギー資源の核となる物質と見込まれている。水素を燃料とするには有効な貯蔵システムが不可欠である。例えばアメリカ合衆国エネルギー省(DOE)は2017年までに100atomの圧力下で5.5wt%の水素吸蔵を可能にする材料の開発を目標としている[1]。金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)は、気体の吸蔵についての研究が盛んであり、水素分子の吸蔵についても多くの研究がある。MOF-5は77Kで7.1wt%、室温で1.6wt%の吸蔵を実現可能であり、特に室温ではトップクラスの貯蔵量を示す[2]。このMOF内での水素拡散過程はこれまで分子動力学のターゲットとして、古典力場に基づいたシミュレーションが報告されている[3]。今回は密度汎関数理論に基づいた第一原理分子動力学法(Car-Parrinello MD)を用いてMOF内に吸蔵された水素分子の拡散過程を明らかにし、シミュレーションの立場からより高性能なMOFの開発に資する情報を引き出すことを目的として研究を行った。計算には同じユニットセルの寸法を持つMOF-5とIRMOF-6を用い20psのプロダクトランから水素分子の拡散係数を求めた。求められた拡散係数から、(1)水素分子はMOF-5内の方がIRMOF-6よりも拡散係数が大きくなること。(2)古典分子動力学では第一原理分子動力学の拡散係数が一桁大きくなることが分かった。電子密度分布の解析から水素分子は金属イオンや電荷を持った残基の周辺で強く分極していることが確かめられ、これが(1)、(2)の原因となっていることを示した。水素分子の空間分布を可視化すると、低温(200K)では、MOF内の電荷を持っているサイトに水素分子は遍在していることが明らかとなり、水素分子の分極が貯蔵に大きな役割を担っていることが明らかとなった。室温時(300K)には水素分子は内部中心部分の空孔部分に分布することが明らかとなり、分子の運動エネルギーが荷電サイトからの吸引に打ち勝ち始めることが明らかとなった。詳細は当日発表する。

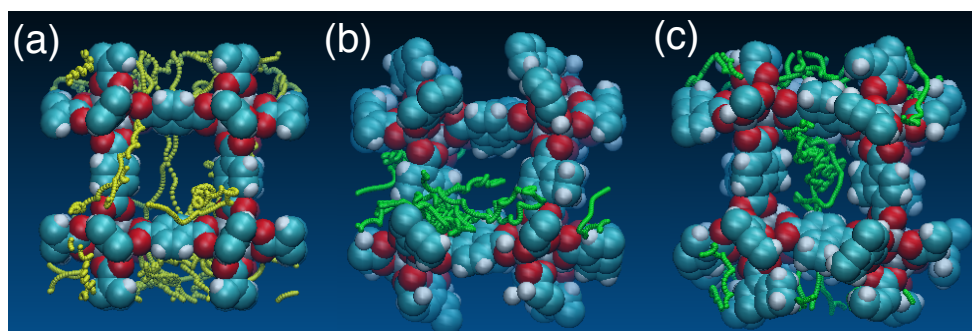


図1：MOF内部での特定の水素分子のトラジェクトリ

(a)MOF-5, (b), (c)IRMOF-6：電荷をもったサイト周辺に分子が留まる様子が分かる。

[謝辞] ESICB, hp160046

[参考文献]

[1] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Chem. Rev. 112, 782 (2011)

[2]樋口、北川 水素エネルギーシステム Vol.37, No.4 (2012)

[3] Skoulidas, A.; Sholl, D. S. J. Phys. Chem. B 109, 15760 (2005)

メソポーラスシリカ白金触媒による

エチレンの酸化メカニズムに関する理論的研究

○宮崎 玲¹, 中谷 直輝², 横谷 卓郎¹, 中島 清隆², 福岡 淳²,
長谷川 淳也²

¹ 北大院総化, ² 北大触媒研

ray_miyazaki@cat.hokudai.ac.jp

二酸化ケイ素を骨格とした多孔体であるメソポーラスシリカに白金ナノ粒子を担持した触媒は、0℃付近の低温においてもエチレンを完全酸化することが、北大・福岡グループにより報告されている^[1]。しかし、その反応メカニズムやメソポーラスシリカの反応に対する効果は未解明である。そこで本研究では、白金ナノ粒子のモデル反応系を構築し、量子化学計算を用いてエチレンの完全酸化に至る反応経路と、反応における担体の効果を解析した。計算は密度汎関数法(汎関数:B3LYP)を使用して行った。

白金ナノ粒子の(111)表面を仮定した Pt₇モデルにおける計算結果では、エチレンと解離吸着した酸素が反応し、アルコキシド中間体、エチレンジオキシド中間体を経てホルムアルデヒドが生成する反応経路が見出された(図 1)。また、同モデルのテラス部分における反応では、エチレンジオキシド中間体が生成する際の障壁が 87.5 kcal/mol であるのに対し、エッジ部分における反応では障壁が 49.2 kcal/mol とより低くなることが分かった。このことから、エチレンの酸化反応は白金クラスターのエッジ部分で進行しやすいと考えられる。

次に、Pt₇モデルのエッジ部分を模した Pt₂モデルと、担体を 1 ユニットで表した Pt₂-SiO₄モデルを用いて計算を行った。Pt₂モデル、Pt₂-SiO₄モデルにおいても Pt₇モデルと同様に、アルコキシド中間体、エチレンジオキシド中間体を経て、エチレンからホルムアルデヒドが生成する反応経路が見出された(図 2)。また、エチレンジオキシド中間体から C-C σ結合が解裂してホルムアルデヒドが生成する際の障壁が、Pt₂モデルでは 34.8 kcal/mol であったのに対し、Pt₂-SiO₄モデルでは 6.4 kcal/mol に低下するという結果が得られた。これは C-C σ結合解裂の遷移状態が、白金の δ結合を介した軌道間相互作用により安定化される効果によると考えられる。また、31 ユニットの SiO₄からなるシリカ表面モデルに Pt₂モデルを担持した、Pt₂-Si_{surf}モデルでも同様の反応経路が見出された。その際の C-C σ結合解裂の障壁は 8.8 kcal/mol であり、Pt₂-SiO₄モデルと同様の結果が得られた。また、アルミナ担体やチタニア担体を考慮した検討結果から、これらの担体でも同様の効果が得られると考えられる。

[1] C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6265-6268

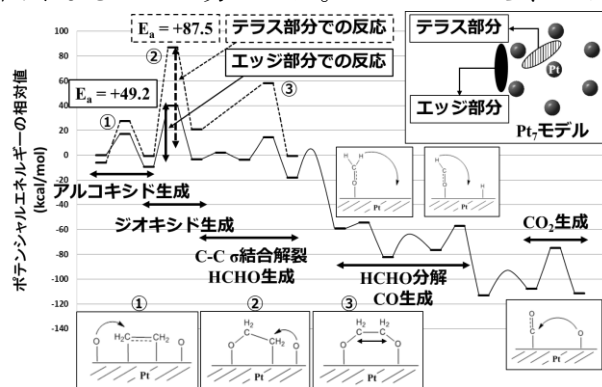


図 1 Pt₇モデルにおけるエチレン酸化反応のエネルギープロファイル(実線: エッジ部分, 破線: テラス部分)

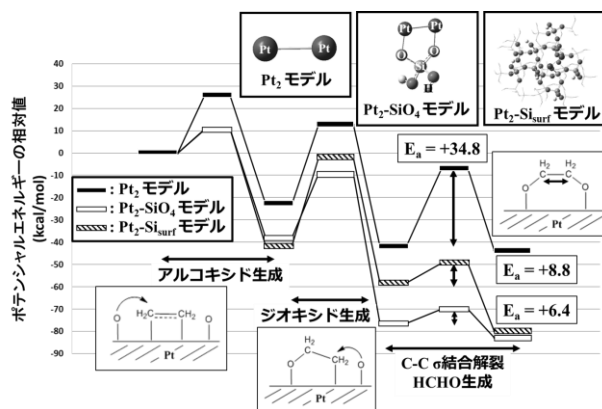


図 2 シリカ担持による HCHO 生成のエネルギープロファイルの変化 (黒: Pt₂モデル, 白: Pt₂-SiO₄モデル, 斜線: Pt₂-Si_{surf}モデル)

金属微粒子触媒による一酸化窒素の還元分解反応のメカニズム

○福田良一^{1,2,3}, 江原正博^{1,2,3}¹分子科学研究所, ²計算科学研究センター,³京大触媒・電池元素戦略研究拠点

fukuda@ims.ac.jp

ガソリンエンジンの排気ガス中には幾つかの大気汚染物質が含まれており、それらの濃度は法律で規制されている。代表的な汚染物質は一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、炭化水素である。市販のガソリン自動車には、これら汚染物質を酸化還元反応により無害化する三元触媒変換器が装備されている。三元触媒のモデル反応は通常



と表現されるが、そこには複雑多様な素反応が含まれている。

三元触媒の本体はアルミナなど多孔性担体に固定された白金族金属の微粒子であり、ロジウムとプラチナ・パラジウムが用いられている。日本国内でのこれら白金族金属の主要な用途は自動車触媒であるが、資源の偏在と今後見込まれる需要の拡大という要因があるため、持続的な産業成長のためには白金族金属の大幅な減量や完全な代替が求められている。新たな触媒開発のためには、三元触媒反応機構の詳細を解明することが必要である。本研究では、カギとなるステップである NO の分解過程について、小さな金属クラスター上での詳細な量子化学計算を、多様な潜在的な反応経路について行った。

モデルには NO 分解に活性が知られている Rh の 13 量体を用い、化学反応のエネルギーを半定量的に評価できる B3LYP 汎関数法による計算を行った。正二十面体 Rh₁₃ はスピン 22 重項が最も安定であり、NO 吸着体の Rh₁₃(NO) や Rh₁₃(NO)₂ ではスピン 18 重項から 21 重項が安定であった。

NO 還元分解反応で特に重要なステップは (エネルギーは最安定スピン状態)

- (1) NO(ad) → N(ad) + O(ad) (NO 解離吸着: $E_a = 38.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (2a) NO(ad) + N(ad) → N₂O(ad) (N₂O 生成: $E_a = 31.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (2b) N₂O(ad) → N₂(ad) + O(ad) (N₂O 分解: $E_a = 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (3) N(ad) + N(ad) → N₂(ad) (N₂ 直接生成: $E_a = 33.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

であり、NO を解離吸着する段階が最も活性化エネルギー (E_a) が高かった。また、窒素原子は、ロジウム上で two-fold か three-fold で吸着するのが安定である。一方で、N-N 結合を生成するには two-fold/three-fold 吸着の Rh-N 結合を切る必要があり、そこでも高いエネルギーを要することが分かった。

解離吸着を促進するには金属 - 窒素間の相互作用を強くしたほうが良いと考えられるが、強すぎる金属 - 窒素結合は N-N 結合生成を阻害する。触媒設計においてはそのバランスが重要であることが分かった。

化学蓄熱材（アルカリ土類水酸化物、炭酸塩）の理論研究

○塚本 晋也^{1,3}, 大橋 良央², 石切山 守², 石田 豊和^{1,3}¹産総研, ²トヨタ自動車, ³未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合

s.tsukamoto@aist.go.jp

【序論】

化学蓄熱は未利用熱エネルギーを有効活用し CO₂削減に繋がるため注目されている。化学蓄熱材には、1 高蓄熱密度、2 高反応性、3 低温度熱入出力が重要であり実用化に必要不可欠である。これらの条件を満足させる材料と反応条件の提案には、分子科学的な視点からのアプローチが有効である。本研究では化学蓄熱の基礎的な知見を得るために、第一原理計算から蓄熱量、蓄熱密度、蓄熱温度の評価を行った。また低温度での反応を達成するには、粉末粒径と反応ガスの分圧の最適化が必要であると考えられる。そこで表面自由エネルギーと反応ガスの分圧を含めた自由エネルギー評価を行った。対象材料に化学蓄熱材で代表的なアルカリ土類化合物 X(OH)₂, XCO₃ (X = Mg, Ca, Sr, Ba)を選んだ。

【計算方法】

計算プログラムは QUANTUM ESPRESSO 5.0.2 (以後 QE), GAMESS-US (以後 GAMESS), phonopy 1.9.2.1(以後 phonopy)を使用した。蓄熱量(kJ/mol)は反応 $A(s) + B(g) \rightleftharpoons AB(s)$ における反応物と生成物のエンタルピー差 ΔH で計算し、蓄熱密度(kJ/kg)は生成物(AB)の分子量で換算した。反応物、生成物の結晶の構造最適化を行い、最適化構造でポテンシャルエネルギーを評価した。蓄熱量の計算式は式1で表される。

$$\begin{aligned} \Delta H = & E_{el}(AB) - E_{el}(A) - E_{el}(B) \\ & + E_{vib}(AB) - E_{vib}(A) - E_{vib}(B) \\ & - (E_{trans}(B) + E_{rot}(B) + RT) \end{aligned} \quad \text{式 1}$$

ここで E_{el} はポテンシャルエネルギーであり QE で計算した。 E_{vib} は振動エネルギーであり、バルク A(s), AB(s)についてはフォノン分散計算から、分子 B(g)については振動数解析から求めた。フォノン分散計算は QE と phonopy、振動数解析は GAMESS で行った。MgO, Mg(OH)₂の表面自由エネルギーはスラブモデルから計算し、MgO, Mg(OH)₂粉体の自由エネルギーはバルクの自由エネルギーと表面自由エネルギーの和で評価した。水蒸気の水蒸気自由エネルギーは $RT \ln(P_{H_2O}/P_0)$ で評価出来る。水蒸気を含めた自由エネルギー評価から分圧を変化させた場合の蓄熱温度を評価した。

【結果と考察】

図 1、2 に X(OH)₂, XCO₃ (X = Mg, Ca, Sr, Ba)の蓄熱量、蓄熱密度の計算値と実験値の比較を示す。計算値は実験値の大小関係を良く再現した。第一原理計算から蓄熱量、蓄熱密度、が定量的に評価可能である。蓄熱温度についての詳細は当日発表する。

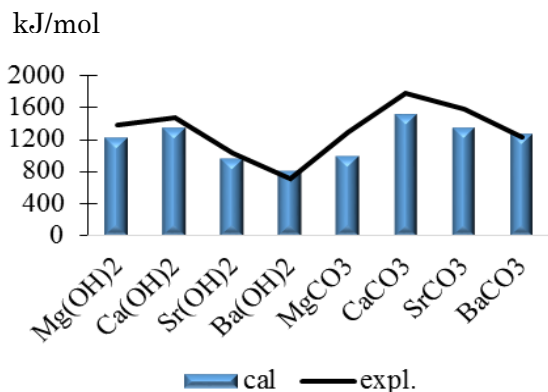


図1 蓄熱量 (kJ/mol)

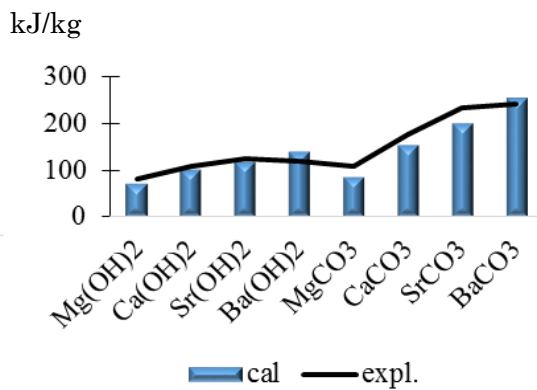


図2 蓄熱密度 (kJ/kg)

溶媒中における三重項-三重項消滅に基づく
 フォトン・アップコンバージョン機構に関する研究

○佐藤 竜馬¹, 鎌田 賢司², 岸 亮平³, 中野 雅由³, 重田 育照^{1,4}

¹筑波大計算セ, ²産総研無機機能, ³阪大院基礎工, ⁴筑波大院数物

rsato@ccs.tsukuba.ac.jp

低エネルギー（長波長）の光を高エネルギー（短波長）の光に変換する技術としてフォトン・アップコンバージョン（UC）が注目されている。UCは、光励起によって三重項状態になった増感剤から発光体へ三重項-三重項エネルギー移動が起こり、発光体が励起三重項状態となる。二つの励起三重項状態にある発光体が拡散・衝突することで三重項-三重項消滅（TTA）が引き起こされ、一方の分子は基底状態にもう一方の分子は励起一重項状態となる。その結果、照射された光に比べて短い波長の光を発する機構のことである[1]。近年、可視領域のエネルギーから効率よくTTA-UCを起こす分子の組み合わせの研究や反応効率の向上に向けた分子組織体の研究が行われている。しかし、未だ実際に利用するうえで十分な反応効率を実現できていない。本研究では、TTA-UCの反応機構を分子シミュレーションを用いて調べ、分子・分子集合体レベルで高効率化が見込まれる条件を見いだすことを目的としている。

本研究では、9,10-ジフェニルアントラセン（DPA）とその改良型（二つのフェニル基をエーテル結合を介して炭素鎖 n のアルキル基で架橋: C_n -DPA [2]）について調べた。有機溶媒中における反応量子収率の測定において C7-sDPA が最も反応効率が高いことが示されている[3]。まず、それぞれの分子に対してTTA-UCを起こすためのエネルギー整合条件（励起三重項状態のエネルギーの2倍と励起一重項状態のエネルギーの差が正, $2T_1-S_1 > 0$ ）を比較した。電子状態計算はPCM-(TD)-CAM-B3LYP-D3/6-311+(d,p)/PCM-B3LYP-D3/6-31G(d)レベルで実行した。その結果 $2T_1-S_1$ は、DPAでは0.273 eV, C6-sDPAでは0.217 eV, C7-sDPAでは0.231 eV, C8-sDPAでは0.238 eVであった。よって全ての分子がTTA-UCの反応条件を満たしており、

それぞれの分子の $2T_1-S_1$ の値がほとんど同じであることがわかった。次に、我々は分子動力学（MD）シミュレーションを用いて有機溶媒中におけるそれぞれの分子の拡散係数を見積もった。その結果、DPA ($1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C7-sDPA ($1.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C8-sDPA ($0.83 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) > C6-sDPA ($0.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)の順番で拡散係数が大きいことがわかった。さらに、三重項-三重項消滅が起こる際に二つの発光体間で電子交換機構が働くことから、それぞれの分子の2量体に対して電子カップリング (T_{DA}) を見積もり比較した。計算にはモデル構造を用いて、HF/6-31G(d)レベルで実行した。その結果、DPAに比べ C_n -DPAの T_{DA} が大きいことがわかった。さらに距離の依存性に関してはC7-sDPAが長距離でも他の分子に比べ大きい値を示した[図1]。以上より、拡散係数と T_{DA} の結果から総合的にC7-sDPAの反応効率が最も高くなることが示唆できる。発表においては、MDシミュレーションの解析結果および T_{DA} の解析を進めた結果について議論する予定である。

参考文献

[1] S. Balushev, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 143903 (2006).

[2] Y. Fujiwara, *et al.*, *J. Org. Chem.* **78**, 2206 (2013).

[3] 櫻井亮彦, 鎌田賢司, 藤原 寛, 小林健二, 2013年光化学討論会, 3A08.

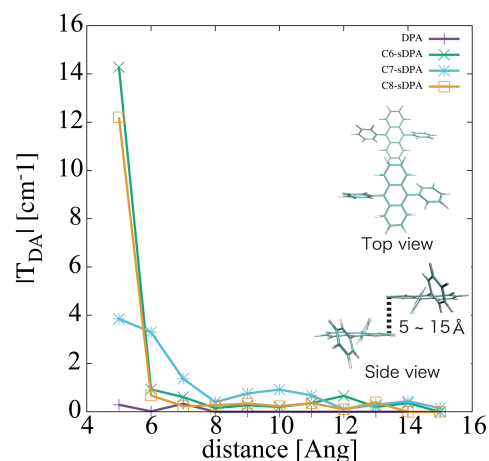


図1. DPA および C_n -DPA の電子カップリングの距離の依存性

高温水における多価アルコール脱水反応

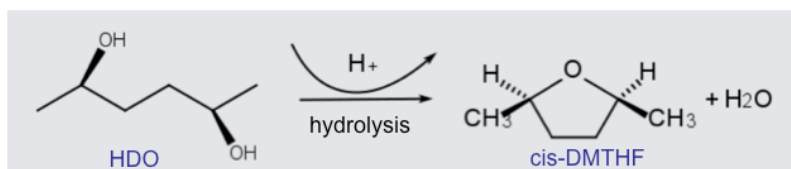
に関する理論的研究

○志賀 基之

原子力機構

shiga.motoyuki@jaea.go.jp

近年、反応場としての高温水の活用はグリーンケミストリー分野において盛んに議論されている。その基礎的な知見として高温水が果たす役割の解明が理論・計算化学に期待されている。そこで、本研究ではその典型例として、高温炭酸水を使ったバイオマス由来の多価アルコール変換で知られる 2,5-ヘキサンジオール脱水反応[1] (図 1) を取り上げ、三つの異なる第一原理シミュレーションによって反応機構の全貌を明らかにした[2]。すなわち、ストリング法[3]によって反応座標を抽出し、メタダイナミクス法[4]によって自由エネルギー地形を計算し、分子動力学法で実時間の軌跡を求めた。計算には PIMD [5], TURBOMOLE [6], CPMD [7] など各種コードを用いた。



2,5-ヘキサンジオール脱水反応[1]

計算の結果、反応は S_N2 経路を最も嗜好し、その自由エネルギー障壁は 36 kcal/mol と推定される。高温水中における反応速度や立体選択性の保持に関して実験結果と矛盾しないことが確認された。また、プロトン化、結合交換、脱プロトン化からなる反応全体が、安定な中間体のない単一のプロセスとして進行することが分かった。この際、効率的なプロトンリレーを補助する上で、周囲の水の水素結合ネットワークが反応の開始時と終了時に重要な役割を担っていることが明らかになった。

[1] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M Shirai, ACS Catalysis, 1, 67 (2010).

[2] S. Ruiz-Barragan, J. Ribas-Arino, M. Shiga, submitted.

[3] W. E., W. Ren, E. Vanden-Eijnden, J. Chem. Phys. 126, 164103 (2007).

[4] A. Laio, M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. 99, 12562 (2002).

[5] PIMD ver. 1.7, M. Shiga, 2015.

[6] TURBOMOLE ver 6.1, A. Schäfer, H. Horn, R. J. Ahlrichs, Chem. Phys. 97, 2571 (1992).

[7] CPMD, ver. 3.12.04.

Size-Consistent Multipartitioning QM/MM method

○ 渡邊宙志¹, 阪野美紗², Tomas Kubar³,Marcus Elstner³, 櫻井実²¹東大先端研, ²東工大バイオ, ³Kalrsruhe 工科大学

hwatanabe@protein.rcast.u-tokyo.ac.jp

Quantum mechanics (QM)/Molecular mechanics (MM)法はタンパク質などの巨大系にも、量子力学計算の適用を可能にする。QM/MM法では、興味のある溶質や分子の一部に加え、その周辺部位もQM領域に含めるのが一般的である。しかし水分子など自由に動き回る溶媒分子をQM領域に含め時間発展計算を実行する場合、空間的および時間的不連続性の問題が生じる。

空間的不連続性は、QM溶媒とMM溶媒の分子的性質の違いに起因し、QMとMM領域の間に生じる不自然な境界構造を指す。一方、時間的不連続性は、水分子の拡散に伴ってQM領域を再定義し直す際に生じる力とエネルギーの不連続性の問題である。(図1)

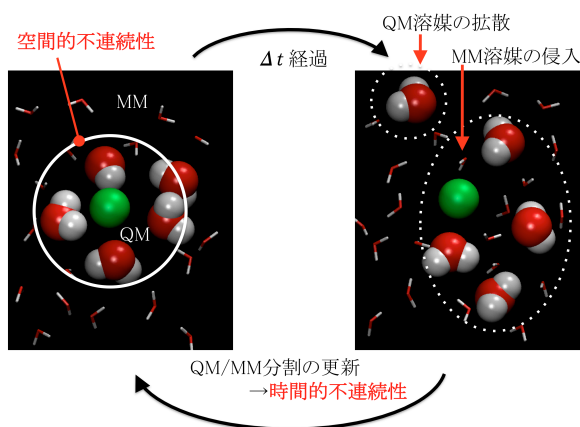


図1: QM/MMにおける不連続性

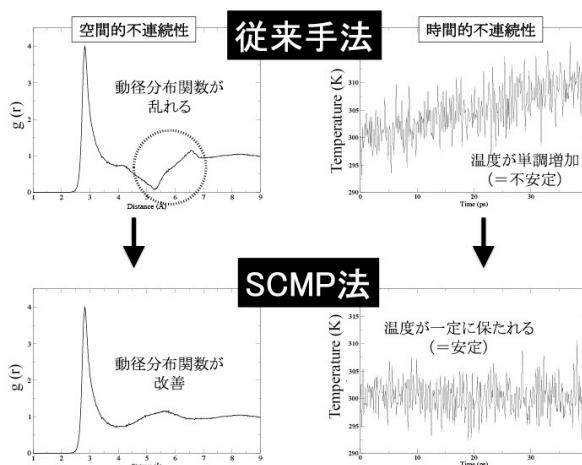


図2: SCMPによる計算の改善点

これら2つの問題を解決するための枠組みは adaptive QM/MM法と呼ばれ、様々な手法が提唱されてきたが、どれも上述の問題を解決するに至っていなかった。そこで我々は第三世代の adaptive QM/MM法として、Size-Consistent Multipartitioning (SCMP) QM/MM法を提唱した。[1]この手法では、同サイズのQM/MM分割を複数用意し、重みをつけて足し合わせることで、エネルギーと力を算出する。その特徴として、従来の adaptive QM/MM法に比べ精度がよく、効率的で必要な計算資源が少なく済む点が挙げられる。

今回の発表で我々は、SCMP法が初めて不連続性の問題を解決し、溶媒の量子効果を取り込んだ時間発展計算を可能にすること、また様々な応用が可能であることを実証するために、水和構造、エネルギー保存、スペクトル計算などの例を示す。[1, 2] (図2)

「参考文献」

[1] Hiroshi C. Watanabe*, Misa Banno, Minoru Sakurai, “An adaptive quantum mechanics/molecular mechanics method for infrared spectrum of water: Incorporation of the quantum effect between solute and solvent”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) **18**, 7318-7333

[2] Hiroshi C. Watanabe*, Tomas Kubar, and Marcus Elstner, “Size-consistent multi-partitioning QM/MM: a stable and efficient adaptive QM/MM method” *J. Chem. Theory Comput.* (2014) **10**, 4242-4252.

有機化合物の三重項励起状態におけるゼロ磁場分裂テンソルの
SAC-CI 法を用いた理論計算

○豊田 和男・松浦里紗・杉崎研司・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

阪市大院理

toyota@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】ゼロ磁場分裂(zero-field splitting, ZFS)とは、外部磁場がない条件下でスピン多重項の縮退がとけてエネルギー準位の分裂が見られることをいい、スピン量子数 S が $1/2$ より大きな系で観測されうる。有機化合物の三重項励起状態における ZFS については MCSCF 法に基づく高精度分子軌道計算の報告がある。しかし MCSCF 法では系が大きくなるにつれ計算量が急峻に増加するため、計算効率の良い別の理論的アプローチが ZFS 計算に利用できれば有用である。我々は閉殻分子の励起状態計算に実績のある symmetry adapted cluster configuration interaction (SAC-CI) SD-R 法を閉殻有機化合物の三重項光励起状態における ZFS 計算に適用することを試みている。

【理論】非相対論的なシュレーディンガー方程式から出発する摂動論においては、ZFS を特徴づけるテンソル \mathbf{D} へのスピン-スピン双極子相互作用の一次の寄与 (\mathbf{D}^{SS}) は以下の式で計算できることが知られている[1]。

$$D_{tu}^{SS} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_{M_S=S} \left| \sum_{j < k} \left(\frac{\delta_{tu}}{r_{jk}^3} - \frac{3r_{jkt}r_{jku}}{r_{jk}^5} \right) (2S_{jz}S_{kz} - S_{jx}S_{kx} - S_{jy}S_{ky}) \right| \Psi_{M_S=S} \right\rangle$$

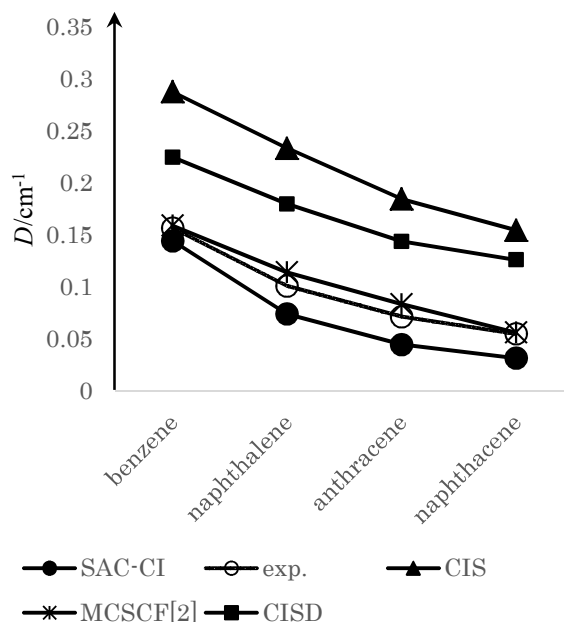
ここで tu は xx, xy, \dots 等の座標成分を表す。和は電子の対 jk についてとる。 r_{jkt} は電子対の相対座標の、 S_{jt} は電子 j に対するスピン演算子の t 成分である。SAC-CI 法においては、励起状態の波動関数 $\Psi_{M_S=S}$ は SAC 波動関数 Ψ_g に電子を励起させる演算子 $\Sigma_K d_K R_K^\dagger$ を作用させて定義する。今回用いた SD-R 法の範囲内では、 R_K^\dagger は 1 電子または 2 電子をハートリー・フォック波動関数 $|\Psi_0\rangle$ の占有軌道から非占有軌道へ K 番目の方法で移す演算子である。今回は純有機化合物の $\pi\pi^*$ 励起状態で支配的な \mathbf{D}^{SS} の寄与のみを考慮した。

【結果】線形ポリアセンの最低三重項励起状態について計算した \mathbf{D}^{SS} から得られる D 値の比較を図に示す。図中の SAC-CI は対称化された有効ハミルトニアンを対角化する SAC-CI-V 法である。ブラを $\Sigma_K d_K R_K^\dagger$ のエルミート共役を $\langle\Psi_0|$ に作用させたものとして上の式の期待値を計算した。基底関数は cc-pVDZ である。Gaussian09 プログラムの LevelThree 水準で非 direct 型の計算を行った。計算時間短縮のため標準的な閾値によって項は落とされているが波動関数はエネルギーと ZFS の計算で同一である。図中の MCSCF の結果は文献値である[2]。SAC-CI 法の結果は CIS 法からは大きく改善している。しかし実験値および MCSCF の計算結果と比較すると過小評価する傾向にある。そのほかの計算結果は当日発表する。

参考文献

[1] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, 1978

[2] O. Loboda, B. Minaev, O. Vahtras, B. Schimmelpfennig, H. Ågren, K. Ruud, D. Jonsson, *J.Chem.Phys.*, 2003, 286, 127



線形ポリアセンの D 値の計算値と実験値の比較

ホウ素クラスターの高縮重電子励起状態における
非断熱電子動力学と電子揺動場

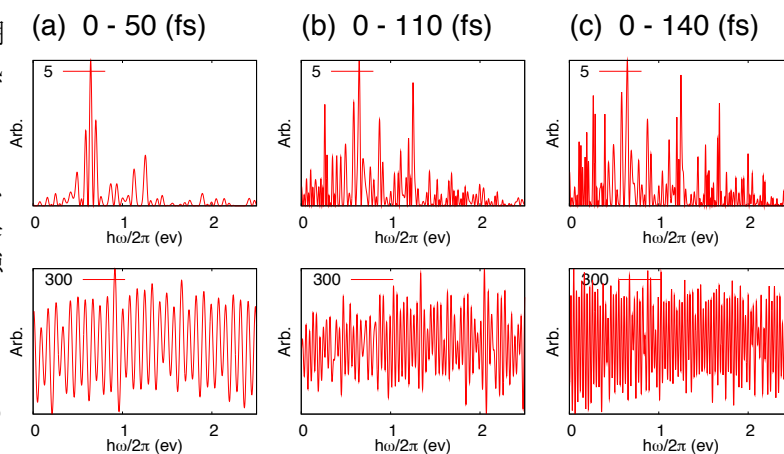
○米原丈博^{1,2}, 高塚和夫^{1,3}

¹東大院総合文化, (現所属: ²理化学研究所 AICS, ³京大 FIFC)

励起状態に発現する電子揺らぎは、基底状態とは異なる多様な時間スケールを持っている。電子広がりの変化と連動して引き起こされる非局所的な化学結合揺らぎからは、新規な化学過程が期待される。この点に着目し、頻繁な非断熱遷移により多彩な電子揺らぎを伴う高擬縮重励起電子状態から生み出され得る化学反応の可能性を研究している。価電子欠損性に由来するホウ素クラスターの高擬縮重励起状態からは、高度な電子揺らぎの発現を期待できる。高擬縮重性の為に、僅かな分子内部運動に対し電子構造が高感度で多彩に応答する、複雑な電子量子振幅構造をもつ励起状態空間に進行する化学過程を調べるには、原子核と電子が運動学的に結合することで生み出される非断熱電子動力学の研究が必要である。[1-3]

開発してきた非断熱電子動力学計算コードを用いることで、 B_{12} クラスターの高度に擬縮重した励起状態に生じる電子波束を調べた。[4]特に、励起状態群の特性分類を行い、その際、不對電子の生成消滅と揺らぎが生み出す電子場の自由度に着目した。不對電子の鋭敏性解析（結合次数密度）と非断熱遷移による電子状態占有率拡散の様子に、高低に応じた高擬縮退励起状態群の違いが顕著にあらわれることがわかった。化学反応性の上昇に有利な外場環境（レーザー場、原子付加）や、構造的に複雑に崩れ電子状態的に強く揺らぎながら外部分子との間で活性電子を授受しあう、クラスター分子の内部に発現する反応場の様子を探る上で有用な知見と考えられる。[5]

近接準位密集度の異なる低い励起状態と高い励起状態を初期状態とした場合に対する、非断熱電子波束の量子位相乱雑化の時間発展の様子を右に示す。これらは、電子波動関数に関する近似的自己相関関数のフーリエ変換である。横軸は周波数、縦軸は強度の二乗をあらわしている。右にあるパネルほど、より長い時間領域に渡る計算に対応する。上、下段は各々、第5、第300番目の断熱電子状態を初期状態とした非断熱電子動力学計算に対応する。低い励起状態群では位相乱雑化の進行、高い状態では終始ホワイトノイズ的様相を示すことがわかる。詳細は当日発表する。



[1] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012)

[2] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki,

Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm, (2015), World Scientific

[3] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A520 (2012)

[4] 論文印刷中(*J. Chem. Phys.*) 米原丈博、高塚和夫

[5] 論文準備中

アルファ振動子理論における
時間依存くりこみとその QED への応用

○立花 明知¹

¹京大院工

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】予知不能な『量子力学のミステリー (ファインマン曰く)』として知られる二重スリット現象は、場の量子論のひとつである QED に基づいて時々刻々予言できる[1]。従って例えば電子スピントルクの本質を QED に基づいて理論的に明らかにすることにより、既知の化学現象を統一的に理論的に理解しさらに進んで新しい化学現象を時々刻々予言することができる[1-6]。量子力学を超えて真の実時間シミュレーションを遂行するにあたり、場の演算子とケットベクトルならびに波動関数の時間発展を時々刻々求めるアルゴリズムに関して、既存の関連理論に内在する課題は明らかである。例えば、無限遠方で場がゼロと仮定すると、自由場の概念自体に矛盾が生ずる。『場の演算子力学が解ける条件』(thermalization) と、『物理的』と呼び習わされる『粒子 (particle) 描像』(renormalization) とが非分離であり、くりこみ定数を c-number と仮定すると演算子の交換関係に矛盾が生ずる。In (無限の過去) から Out (無限の未来) への無限の時間経過を仮定する漸近場理論では時々刻々のくりこみを取り扱うことができない。これらの課題の解決のために、素粒子 (場の素励起; 粒子描像を具現する) 代数の数学的下部構造を構成するアルファ振動子代数を見出したので報告する[1]。アルファ振動子を無限に重ね合わせて粒子描像 (例えば QED における光子, 電子, 陽電子) を表現できる。粒子描像の交換関係は、対応するアルファ振動子の交換関係を粗視化して導かれる。

$$\left[\hat{\alpha}_{\text{particle}}, \hat{\beta}_{\text{particle}} \right]_{\pm} = \int_0^{\infty} d\nu \int_0^{\infty} d\nu' \left[\hat{\alpha}(\nu), \hat{\beta}(\nu') \right]_{\pm} \quad (1)$$

『非』保存系である QED 系に対してアルファ振動子のくりこみ定数は時々刻々 q-数として表現される。超対称性を導入した超アルファ振動子理論は量子重力理論を与える。

【理論】『非』保存系である QED 系に現れる 3 種のアルファ振動子について、その第一は電磁場を構成する b-photon である。

$$\left[\hat{b}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}(\nu', \vec{q}, \sigma') \right] = \left[\hat{b}^{\dagger}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}^{\dagger}(\nu', \vec{q}, \sigma') \right] = 0 \quad (2)$$

$$\left[\hat{b}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}^{\dagger}(\nu', \vec{q}, \sigma') \right] = \delta_{\sigma\sigma'} \delta^3(\vec{p} - \vec{q}) \delta(\nu - \nu' (|\vec{p}|)_b) \delta(\nu' - \nu' (|\vec{q}|)_b) \quad (3)$$

アルファ振動子のケットベクトルと波動関数に時間依存くりこみを施せば粒子描像のケットベクトルと波動関数が得られる。QED に現れる他の 2 種のアルファ振動子は Dirac 場を構成する f-electron と f^c-positron である。詳細を当日発表する。

参考文献

[1] A. Tachibana, “Time-dependent renormalization of alpha-oscillators for QED,” *Journal of Mathematical Chemistry* **54**, 661-681 (2016); to be published.

[2] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin torque,” *Journal of Mathematical Chemistry* **50**, 669-688 (2012).

[3] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity*, Ghosh S K & Chattaraj P K, Eds., (Taylor & Francis / CRC Press, New York, U.S.A.) 2013, Chapter 12, pp. 235-251.

[4] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 18-31 (2014).

[5] A. Tachibana, “Electronic stress tensor of chemical bond,” *Ind. J. Chem.*, **53A**, 1031-1035 (2014).

[6] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin vorticity,” *Journal of Mathematical Chemistry* **53**, 1943-1965 (2015).

Rigged QED に基づくポジトロニウムの時間発展

○瀬波 大土、築島 千馬、立花 明知

京大院工

senami@me.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED[1] に基づいて量子系の時間発展計算コードである QEDynamics[2] の開発を行っている。QED は場の量子論によって記述されており、我々はハイゼンベルク描像を採用して時間発展計算を進めている。場の量子論では演算子と状態ベクトルがあり、演算子についてはハイゼンベルク方程式に従って時間発展し、状態ベクトルは時間発展しない。しかし、状態ベクトル内のフォック基底ケットは次のように、真空と生成演算子を用いて記述される。

$$|n_{e_1}, \dots, n_{e_n}, n_{p_1}, \dots, n_{p_n}, n_{\gamma_1}, \dots, n_{\gamma_n}\rangle \\ = \frac{1}{\sqrt{n_e! n_p! n_\gamma!}} (\hat{\psi}_{e_1}^\dagger)^{n_{e_1}} \dots (\hat{\psi}_{e_n}^\dagger)^{n_{e_n}} (\hat{\psi}_{p_1}^\dagger)^{n_{p_1}} \dots (\hat{\psi}_{p_n}^\dagger)^{n_{p_n}} (\hat{A}_{\gamma_1}^{\mu_1})^{n_{\gamma_1}} \dots (\hat{A}_{\gamma_n}^{\mu_n})^{n_{\gamma_n}} |0\rangle$$

この時、生成演算子が時間依存性を持っているので、状態ベクトル中のフォック規定ケットは時間発展している。したがってフォック規定ケットに対する係数関数である波動関数とその時間発展依存性を相殺する形で、ハイゼンベルク描像における状態ベクトルが時間発展しないことを担保している。したがって、演算子の時間発展と波動関数の時間発展の2つの時間発展を取り扱う必要がある。

これまでの我々の研究では演算子の時間発展を重視していたため、この波動関数の時間発展は取り入れず、状態ベクトルは時間発展させない初期時刻の生成演算子を用いて記述するという近似の下で時間発展計算していた。

本研究では波動関数の時間発展を正しく取り扱うよう計算コードの拡張を行った。これにより、これまででは状態ベクトルを設定する時刻は初期時刻のみであったが、任意の時刻に状態ベクトルを設定することができるようになった。

本研究ではポジトロニウムの系での時間発展についての結果を示す。特に状態ベクトルを異なる時刻に設定することにより、異なる時間発展が与えられることを示す。これは演算子の時間発展に伴いハミルトニアンが時間依存性を有しているためであり、これが量子力学における確率解釈を超えて量子論の予言を拡張していくことを期待している。

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.:(THEOCHEM) 943, 138 (2010); Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Eds. by S. K. Ghosh, P. K. Chattaraj; CRC Press, 2013, pp. 235-251.

[2] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>; M. Senami et al., J. Phys. Conf. Ser. 454, 012052, (2013); K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 113, 190 (2013); M. Senami et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, 38[4], 535 (2013); M. Senami, S. Takada, A. Tachibana, JPS Conf. Proc. 1, 016014(5), (2014).

電子 EDM 探査のための
相対論的量子化学計算による有効電場の解析

○砂賀彩光¹, 阿部穰里¹, B. P. Das², 波田雅彦¹

¹ 首都大院理工, ² 東工大理工

sunaga-ayaki@ed.tmu.ac.jp

【緒言】 宇宙誕生時は粒子と反粒子が同数存在したが、現在の宇宙には反粒子はほとんど存在しない。その直接的な原因は、Charge-Parity(CP)対称性が破れており、粒子と反粒子が従う物理法則が異なることだと考えられている。しかし現在観測されている CP 対称性の破れは小さく、反粒子消滅の理由を定量的には説明できていない。より大きな CP 対称性の破れを発見することは、宇宙の謎を解明するために必須である。新たな CP 対称性の破れとして存在が予言されている物理量に、電子の電気双極子モーメント(eEDM) d_e がある[1]。eEDM は、分子内部の電場(\mathbf{E}_{int})との相互作用エネルギー ΔE を実験的に観測することで、その存在が確認される。

$$\Delta E = d_e \sum_i^{N_e} \langle \Psi | \beta \sigma_i \cdot \mathbf{E}_{\text{int}} | \Psi \rangle = d_e E_{\text{eff}} \quad (1)$$

N_e は分子の電子数、 β, σ は Dirac 行列を表し、 Ψ は分子の電子波動関数を表す。 i は電子のラベルである。 E_{eff} は有効電場と呼ばれ、量子化学計算でのみ求めることができる。

ΔE は非常に小さく観測値より測定誤差の方が大きいので、今までの実験報告では d_e の値は上限値が推定されているにすぎない。 E_{eff} が大きい分子を用いると測定感度が上昇するため、 E_{eff} が大きい分子の提案及びその理由の解析は、eEDM を発見するために非常に重要である。過去 50 年の間、分子が大きく分極しているほど、内部電場 E_{eff} も大きいと考えられていた[2]。しかし本研究では、分極が小さい分子でも大きな E_{eff} を持ちうることを発見し、原子軌道エネルギー差が E_{eff} の大きさに影響を及ぼす可能性があることを明らかにした。

【計算方法】 本研究では、YbH, YbF, HgH, HgF 分子の E_{eff} 及び分子の永久双極子モーメント(PDM)を、4 成分 Dirac-CCSD 法で計算した。UTChem と DIRAC08 を組み合わせプログラムの一部を改変して計算を行った。Yb, Hg 原子には Dyal basis set (DZ, QZ)、H, F 原子には Watanabe basis set を用いた。

【結果と考察】 CCSD 法による計算結果を表 1 に示す。水素化物は、PDM がフッ化物よりも小さいにもかかわらず大きい E_{eff} を持つ。この結果は過去研究に基づく予想と矛盾する。

E_{eff} のハミルトニアンから、Dirac-Fock レベルでは SOMO のみが値に寄与し、SOMO に p 軌道が混ざることが、 E_{eff} が値を持つ条件である。そのため、SOMO に p 軌道が大きく寄与するほど E_{eff} が大きくなると考えられる。マリケン電荷を用いて各分子の SOMO を解析したところ、水素化物はフッ化物より p 軌道の寄与が大きいことが分かった。その理由は、各原子の価電子軌道のエネルギー差が F 系より小さく(表 2 参照)、軽原子の価電子軌道と重原子の 6p 軌道が相互作用しやすいためだと考えられる。本解析結果から、 E_{eff} が大きい分子を新たに提案することができるが、これについては当日報告する。

[1] E. E. Salpeter, Phys. Rev. **112**, 1642 (1958)

[2] P. G. H. Sandars, Phys. Rev. Lett. **19**, 1396 (1967); D. DeMille, Phys. Today **68**(12), 34 (2015)

表 1. CCSD(QZ)での計算値

	E_{eff} (GV/cm)	PDM (D)
YbH	31.3	2.93
YbF	23.2	3.59
HgH	118.5	0.15
HgF	114.4	2.97

表 2. 原子の価電子軌道のエネルギー差(a.u.)

YbH	YbF	HgH	HgF
0.30	0.53	0.17	0.41

溶媒中の電子移動の非断熱電子動力学：

Marcus 理論の分子論

○高塚和夫*

東大院総合文化

kaztak@fukui.kyoto-u.ac.jp

Marcus 理論の構造的問題点

溶媒中の電子移動反応に関する Marcus 理論の歴史的重要性は論を俟たないが、1950 年代と比べて格段に発達した微視的理論と観測技術の発展に対応して、一步あるいは根本的に進める必要がある。その際、以下の点を考えておかなければならない。

- ・そもそも、Marcus 理論は電子移動という非断熱遷移の問題を遷移状態論的速度過程論に置き換えている。そのことによって、遷移状態理論の熱力学的表式に従って反応座標に沿った自由エネルギーを導入できるが、本質的にダイナミクスの問題では、自由エネルギー形式を超えることが必要である。[1] また、複数の状態が同時にカップルする場合も考えておきたい。
- ・反応座標として、溶媒の配向座標を考えるが、直感的には分かるものの、理論的には曖昧であることは否めない。一般の反応論の観点からは、反応分子（溶質分子系）の量子化学的描像（分子変形とポテンシャル面）に近いものが欲しい。
- ・より重要なことは、現代では、速度の粗い評価以上に微視的観測に対応できる理論が必用である。Marcus 理論は何を新たな観測量としたらよいのか示唆しない。そもそも、歴史的な経過から、レーザー分光学的な観測に対応するようにはできていない。また、溶媒分子の再配向が理論の主眼になっているために、溶質分子の微視的反応制御などを考えることが難しい。

方法論

1) LiF のようなアルカリハライドの dynamical Stark effect による反応制御において、レーザー場に駆動される交代電場は、ionic potential のみに強制振動を引き起こし、擬交差点の激しい往復移動により電子移動の確率を大きく変えることが観察されている。[2] ここでは、非断熱遷移の nuclear derivative coupling elements や分子内電子ハミルトニアン自体は、電場の影響を受けないものと仮定されている。イオン性のポテンシャル面だけが上下動及び変形し、交差点が移動することで、電子動の確率がレーザーパラメータの関数として変動する。物理的には、この電場揺動を、溶媒からのポテンシャルの揺動に置き換えるものと考えられる。ただし、理論に溶媒の揺らぎと強制電場振動、レーザー場（およびそれによって誘起される 2 次場）を一括して取り込むことは可能である。

2) 実際の分子電子動力学状態において tractable な理論的枠組みを構築するために、非断熱電子動力学理論[3]とエントロピー汎関数の理論[1]を合体させる。ただし、溶媒からの影響の取り込みについては、平均場近似にはこだわるものではなく、MD やその他の方法と結合させること自由である。こうして、電極反応、生体内酸化還元反応、タンパク中の電子移動のダイナミクスやその観測に向けて、非断熱電子動力学の枠組みで定式化する。

このような定式化と、問題点の解析を講演で行う。

1. K. Takatsuka and K. Matsumoto, PCCP, **18**, 1771-1785 (2016).
2. S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A, **116**, 2644–2653 (2012).
3. Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **129**, 134109 (13 pages) (2008).
Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka, Chemical Reviews, **112**, 499-542 (2012).

* 現在の所属： 京大福井謙一記念研究センター

Photochemical mechanism of charge separation taken out of water molecule

○山本 憲太郎^{1*}, 高塚 和夫^{1*}¹ 東大院総合文化

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

光に誘起された電荷分離は、光子のエネルギーの変換の引き金となる重要な反応である。半導体の太陽電池においては、この電荷分離状態は基本的に **electron-hole pair** によって実現される。一方で、有機系や生物系では、水の光分解によって生じる **electron-proton pair** がこれを担う。この反応には触媒が不可欠である。さまざまなタイプのもものが提案されてきた中で、天然光合成系から着想を得た Mn 酸化物の触媒が、特に注目されている。本研究では、そのモデル系において、**electron-proton pair** の生成の機構、すなわち光触媒的な水分解の初期段階の基本的な機構を、非断熱電子動力学によって議論する。

我々は、モデル系 $X - Mn - OH_2 \cdots A$ において、非断熱の電子波束動力学を *on-the-fly* で計算する。ここで、 $X = (OH \text{ or } Ca(OH)_3)$ および $A = (N\text{-methylformamidine, guanidine, imidazole, or ammonia cluster})$ である。A は低エネルギー領域に密集した Rydberg-like states を持つ proton-electron acceptor である。動力学計算は、*path-branching representation* に基づく。[2] この理論では、電子波束 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_l C_l(t) \Phi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ が、反応経路に沿って時間発展する。ここで、 $\mathbf{R}, \mathbf{r}, t$ はそれぞれ原子核、電子、時間の座標である。 $\Phi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ は核座標 $\mathbf{R}(t)$ をパラメータとする量子化学計算によって求める。そして、電子の運動方程式は次式で表される。

$$i\hbar \dot{C}_l = \sum_J (H_{lJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{lJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k (Y_{lJ}^k + Y_{Jl}^{k*})) C_J$$

ここで、 $H_{lJ}^{(el)}$ は電子の Hamiltonian で、 $X_{lJ}^k = \langle \Phi_l | \partial \Phi_J / \partial R_k \rangle$, $Y_{lJ}^k = \langle \Phi_l | \partial^2 \Phi_J / \partial R_k^2 \rangle$ である。また、原子核は force matrix $F_{lJ} = \langle \Phi_l | \partial H^{(el)} / \partial R_k | \Phi_J \rangle$ に駆動される。

結果として、全ての X, A の組み合わせで、定性的に同じ電荷分離機構 (Coupled proton-electron transfer) が得られた (図 1)。その機構は、"●", $\Delta \pm$, そして*をそれぞれラジカル, $\pm 0.5e$ 程度の電荷, そして電子励起状態として、次式で表される。

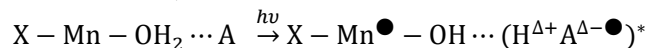


図 1 で示したローブは unpaired electron density $D(\mathbf{r})$ の空間分布である。図 1(a) および光励起直後の (b) では、 $D(\mathbf{r})$ は Mn 上にほぼ局在している。しかし (c) では、proton の移動に伴って非断熱領域を通り、 $D(\mathbf{r})$ の一部が A の Rydberg-like state に移動する。そして (d) では、A 上に $\Delta \pm$ の電荷分離状態が誘起される。この機構の特徴は、proton と electron がそれぞれ別々の経路を通じて、別々の場所に到達することである。本講演では、この機構の詳細[3]に加えて、Ca の役割、そして path の分岐をあらわに考慮することによって見出された、新規の電荷再結合の現象とその機構について発表する。

参考文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, and N. Kamiya, *Nature* **473**, 55 (2011).
 [2] T. Yonehara, K. Hanakasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
 [3] K. Yamamoto, K. Takatsuka, *ChemPhysChem* **16**, 2534 (2015).

* 現在の所属: 京大福井センター

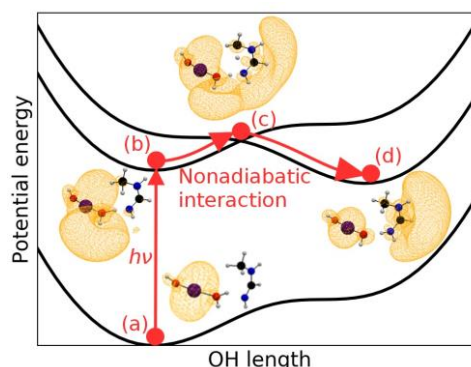


図 1 電荷分離の機構 (Coupled proton-electron transfer) の概念図。基底状態では電荷分離を起こさないことに注意されたい。

強レーザー場中の励起分子からのイオン化過程の非断熱電子動力学

○松岡 貴英[†], 高塚 和夫[†]

東大院総合文化

matsuoka@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】近年のアト秒レーザーの発展により、励起分子中の電子動力学の観測が可能となり、新しい分子科学の発展が続いている。特に、強光子場中の化学反応に伴う電子励起動力学や、X線領域の内殻イオン化による自動電離と電子状態崩壊現象などが興味深い。しかし、電子と外場、電子と核、電子間の動的相互作用を同等に扱って、励起電子波束状態からのイオン化過程を記述する理論は、多原子・多電子分子に関しては、いまだ存在していない。

【理論】分子領域から単位時間あたりに放出される電子は、電子 flux \vec{J} より境界面 S に対する流束として与えられる。電子波束 $\Psi(t)$ の各複素自然軌道 (λ) から放出される電子についても同様に、各々の flux \vec{J}_λ より電子占有数 n_λ の時間あたりの減少量が得られる[1]。

$$\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} = \int_S \vec{J}_\lambda \cdot d\vec{S}$$

この方程式に従って自然軌道をスケールリングすることで、分子領域から放出された電子を減じた電子波束を記述できる。すなわち、時々刻々と変化する電子波束 $\Psi(t)$ を、自然軌道を一電子軌道とした Slater 行列式 Φ_I で展開し、その展開係数をスケールリングすることでイオン化過程が記述できる。

$$\Psi(t) = \sum_I C_I \Phi_I \rightarrow \Psi(t') = \sum_I \left(\prod_i \sqrt{\frac{n_{I,i}(t')}{n_{I,i}(t)}} \right) C_I \Phi_I$$

ここで、 $n_{I,i}$ は Slater 行列式 Φ_I に含まれる自然軌道 (i) の電子占有数である。

特に強光子場中では、イオン電子と親イオンの散乱過程が繰り返されることによる high harmonic generation (HHG) が知られている。イオン電子が分子領域に戻らない flux の閾値 J_{thresh} を設ける ($J_\lambda > J_{\text{thresh}}$) ことで、超閾電離過程をあらわに扱うことが可能となる。

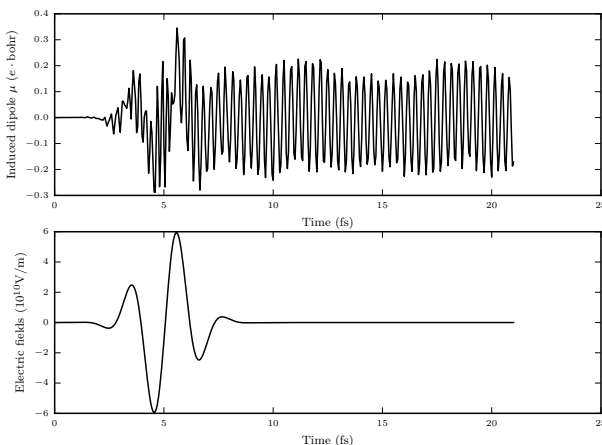


Figure 1. $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ へ波長 760 nm 強度 580 TW/cm² の1サイクルパルス照射した時の、誘起双極子。 $1^1\Sigma_u^+$ と $2^1\Sigma_u^+$ 状態へ励起し、 $2^1\Sigma_u^+$ からイオン化する。パルス印加後は、 $X^1\Sigma_g^+$ と $1^1\Sigma_u^+$ の重ね合わせにより、誘起双極子が振動する。

【結果】上の方程式に従ってイオン化過程を含めた非断熱電子動力学による電子波束計算を、最初の例として H_2 について行った。基底状態の H_2 に強光子場を照射することによって、 $1^1\Sigma_u^+$ と $2^1\Sigma_u^+$ 状態へ励起し、一部イオン化せずに $1^1\Sigma_u^+$ に留まるため、誘起双極子が振動することが、左の図から確認できる。このように、本計算方法は分子領域における電子動力学を追跡することを可能とする。この方法は多原子分子に適用可能である。詳細は講演において発表する。

[†]現在の所属：京大福井センター

[1] K. Takatsuka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 47, 124038 (2014)

多配置波動関数に対する新しい有効ポテンシャル理論

○加藤 毅, 山内 薫

東大院理

tkato@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】 光による化学反応の制御や、強光子場中での原子・分子の動的な電子構造の変化を伴う光応答を解析するためには、時間依存の密度汎関数理論 (DFT) に代表される動的な電子理論が必要となる。近年、波動関数理論からのアプローチとして時間依存の多配置波動関数理論 (MCTDHF) が提案されている [1]。波動関数理論は一般に、系統的に近似波動関数を改良できる利点を有するが、計算コストが高い。このため、最近では MCTDHF を多原子分子に適用することを目的として、計算コストの合理的な短縮方法が定式化され始めている [2, 3]。しかし、軌道の時間発展は、依然として非線形な運動方程式を時間積分して計算される。

【本論】 本研究では、多配置波動関数を構成する軌道関数の時間発展を一体の有効ポテンシャルによって記述する理論を提案する [4]。有効一体場を考えることで、軌道関数の時間発展は一粒子の時間依存シュレーディンガー方程式によって記述され、数値的な扱いが容易となる。本発表では、ここで提案する理論と DFT、密度方程式理論 (density equation theory, DET) [5, 6] との相互関係を明らかにする。その結果、厳密な基底状態波動関数に対して計算された最適化有効ポテンシャルが厳密なコーン・シャム (KS) ポテンシャルに等しいことを示す。この結論の無矛盾性は原子に対する厳密な密度汎関数計算結果 [7] を使って確認できる。また、時間に依存した最適化有効ポテンシャルから時間依存 KS ポテンシャルへの変換式を提案する。

【定式化】 時間に依存した摂動の影響下にある N 電子系の波動関数 $\Psi(t)$ を考える。ハミルトニアンは BO 近似の下で $\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}(t) + \hat{V}_{\text{ee}}$ と書ける。ここで、 \hat{T} は N 電子系の運動エネルギー演算子、 $\hat{V}_{\text{ext}}(t) = \sum_{j=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j, t)$ は外部摂動と核引力ポテンシャル、 \hat{V}_{ee} は電子間クーロン相互作用を表す。波動関数 $\Psi(t)$ は多配置展開されており厳密な波動関数を表現できるものとする。多配置展開に使われる各スレーター行列式を構成するスピン軌道 $\phi_k(\mathbf{x}, t)$ は次の一粒子の時間依存シュレーディンガー方程式に従うものとする。

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right) \right] \phi_k(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N, \dots)$$

ここで、 $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ は電子の空間座標とスピン座標を表す。 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ は求めるべき有効ポテンシャルである。全系に対する有効ハミルトニアンを $\hat{H}_{\text{eff}}(t) = \hat{T} + \sum_{j=1}^N v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j, t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}(t)$ で定義する。有効ポテンシャルは $\hat{H}(t)$ による波動関数の時間変化と $\hat{H}_{\text{eff}}(t)$ による時間変化を最小化する変分条件によって求められる。 $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{v}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ と書くとき、変分方程式は

$$\begin{aligned} \tilde{v}(\mathbf{r}_1, t) \gamma(x'_1, t | x_1, t) &= 2 \int dx_2 \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \tilde{v}(\mathbf{r}_2, t) \right] \Gamma^{(2)}(x'_1, x_2, t | x_1, x_2, t) \\ &+ 3 \int dx_2 \int dx_3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{23}} \Gamma^{(3)}(x'_1, x_2, x_3, t | x_1, x_2, x_3, t) - i\hbar \tilde{\gamma}(x'_1, t | x_1, t) \end{aligned}$$

と表現される。ここで、 γ , $\Gamma^{(2)}$ および $\Gamma^{(3)}$ はそれぞれ 1 次、2 次および 3 次の縮約密度行列を表し、 $\tilde{\gamma}$ は 1 次の縮約密度行列の時間発展における駆動力 $\hat{H}(t)$ と $\hat{H}_{\text{eff}}(t)$ の差を表す。上記変分方程式を基礎にして [本論] に記した項目を議論する。

[参考文献] [1] 例えば、T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392** (2004) 533-540. [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91** (2015) 023417-1-15. [3] E. Lötstedt, T. Kato, and Y. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* accepted. [4] T. Kato and Y. Yamanouchi, to be submitted. [5] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **14** (1976) 41-50. [6] H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.* **102** (1999) 97-104. [7] C.-O. Almbladh and A.C. Pedroza, *Phys. Rev. A* **29** (1984) 2322-2330.