

結合エネルギー密度解析を用いた非局所スピン間相互作用の解析

○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,2,3,4}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

ikabata@aoni.waseda.jp

【緒言】近年, 安定な有機ラジカルやラジカル高分子が多数合成され, その物性が注目されている。これらの分子では, スピン間の相互作用が広範囲に非局在化していることが多い。スピン間の相互作用を詳細に理解することは, 新たな材料設計への知見を与えることと期待される。ラジカル二量体やジラジカルについては, 量子化学計算による研究が数多く行われ, その結果はスピン密度や分子軌道を用いて解釈されてきた。本研究では, ラジカル二量体やジラジカルのスピン間相互作用を, 結合エネルギー密度解析(Bond-EDA)[1]を用いて解析する。Bond-EDA は, 量子化学計算で得られた全エネルギーを原子および原子間の寄与に分割する手法である。これにより局所的なスピン間相互作用を直接見積り, これまでの解釈に用いられた因子との関係を調べることで有益な知見を得ることを目指す。

【理論】Bond-EDA は, 量子化学計算で用いる基底関数に基づき全エネルギーを分割する。例えば, 電子の運動エネルギーと電子間反発エネルギーの原子 AB 間の成分は次のように与えられる。

$$T^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu} \quad (1)$$

$$E_{ee}^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \lambda\sigma) P_{\lambda\sigma} \quad (2)$$

ここで $T_{\mu\nu}$, $P_{\mu\nu}$ はそれぞれ運動エネルギー行列, 密度行列の $\mu\nu$ 成分である。ラジカルダイマーやジラジカルでは, スピン間相互作用を一重項と三重項のエネルギー差 ΔE_{ST} として評価する。一重項, 三重項両方に Bond-EDA を適用することにより, 局所的なスピン間相互作用を見積ることができる。

【結果】Fig. 1 に示すシクロペンタン-1,3-ジラジカルの一重項および三重項について, LC-BOP 汎関数と 6-31G(d,p)基底を用いて非制限計算を行った。一重項は近似スピン射影法[2]によりスピン汚染の影響を補正した。このジラジカルでは C_a - C_c 間にスルースペース相互作用がはたらくとされ[3], 一重項を安定化させる負の ΔE_{ST} が Table 1 に示した通り得られている。また, C_b - H_b および C_b - H_c に関して ΔE_{ST} が負になっているのは, 2 つの C-H 結合が C_a , C_c の p 軌道と相互作用することと対応する[3]。また, このジラジカルは三重項が一重項より安定であるが, それは炭素原子および炭素-炭素結合に由来することがわかった。当日の発表では, その他のジラジカルやラジカル二量体についても検証する。

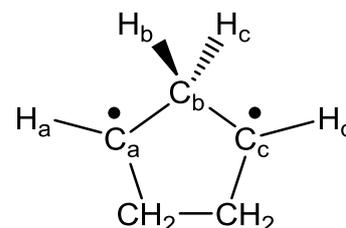


Fig. 1. Geometry and labeling of cyclopentane-1,3-diradical.

Table 1. Decomposition of singlet-triplet gap ΔE_{ST} (kcal/mol) into atom and atom-pair contributions.

	ΔE_{ST}		ΔE_{ST}
C_a	0.68	C_a - C_b	2.33
C_b	0.93	C_a - H_a	-0.11
C_c	0.68	C_a - C_c	-0.65
H_a	0.05	C_b - H_b	-1.69
H_b	-0.23	C_b - H_c	-1.69
H_c	-0.23	C_c - H_d	-0.11
H_d	0.05	Total	1.59

[1] H. Nakai and Y. Kikuchi, *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 317 (2005).

[2] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in: V. H. Smith, H. F. Schaefer III, K. Morokuma (Eds.), *Appl. Quant. Chem.*, D. Reidel, Boston, MA, 1986.

[3] M. P. Conrad, R. M. Pitzer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2245 (1979).

環状チアジラジカルダイマーにおける開殻性と第二超分極率の相関

○松井 啓史, 福田 幸太郎, 廣崎 裕多, 高椋章太, 伊藤聡一, 中野雅由

阪大院基礎工

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

これまでの我々の理論研究によって、非線形光学(NLO)物性の起源である第二超分極率(γ)が一重項開殻性(y)に顕著に依存し、同程度のサイズでは、中間的な y をもつ系が閉殻系($y=0$)や完全開殻系($y=1$)と比べて著しく大きな γ を示すことが明らかとなった[1]。一方、環状チアジラジカル化合物には安定なラジカル化合物が多く存在することが以前から知られており、中には共有結合的な分子間相互作用により二量化するものも存在し[2]、中間的な y を示すことが予測されている[3]。従って、このような共有結合的な分子間相互作用を有する系は新規 NLO 材料として期待される。しかしながら、共有結合的な分子間相互作用が γ に及ぼす影響については詳細な検討は未だ行われていない。そこで、本研究では、典型的な環状チアジラジカルである DTDA のダイマー (図 1) について、二量化が γ に及ぼす影響および y と γ の相関について検討を行う。

系として、DTDA モノマーと、DTDA ダイマーについて分子間の面間距離を構造最適化の距離から $\{-0.2\text{\AA}, \pm 0\text{\AA}, 0.2\text{\AA}, 0.5\text{\AA}, 1.0\text{\AA}, 2.0\text{\AA}\}$ の変化を加えたものを対象とし、それぞれについて分子間相互作用が顕著に影響を及ぼすと考えられる面外方向の γ を計算した。

構造最適化は UM06/6-311++G** レベルで行い、 y は LC-UBLYP($\mu=0.33$)/6-311++G** を用いて求めた最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数として定義し、 γ は LC-UBLYP($\mu=0.33$)/6-311++G** および UCCSD(T)/6-311++G** を用いて算出した。

ダイマーの構造最適化の結果、面間距離は、実験[4]で得られていた 3.11\AA を良く再現する 3.12\AA を得た。構造最適化されたモノマーおよびダイマーの結果を表 1 に示す。DTDA ダイマーの単分子あたりの γ はモノマーのそれと比べて 30 倍以上の顕著な増大を示し、二量化が γ の増大に大きな影響を与えることが明らかになった。UCCSD(T)による計算結果および y と γ の相関については当日報告する。

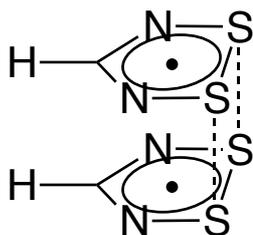


図 1. DTDA ダイマー

表 1. 単分子あたりの γ の比較

	単分子あたりの γ [$\times 10^3$ a.u.] ^a
DTDA モノマー	1.64
DTDA ダイマー	54.5

^aLC-UBLYP($\mu=0.33$)/6-311++G**//UM06/6-311++G**

参考文献

- [1] M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 885; *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 033001; *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 418, 142; *J. Chem. Phys.*, **2013**, 38, 244306; *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 1094.
 [2] J. M. Rawson *et al.*, *J. Matter. Chem.*, **2006**, 16, 2560.
 [3] H. Beneberu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 10713.
 [4] A. W. Cordes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7232.

開殻一重項分子系のジラジカル因子と第二超分極率に対する
対称分子内電荷移動の効果

○福田 幸太郎, 廣崎 裕多, 高椋 章太, 中野 雅由

阪大院基礎工

k-fukuda@cheng.es.osaka-u.ac.jp, mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

非線形光学 (NLO) 現象は将来の光エレクトロニクスへの応用が期待される重要な現象であり、これまでに様々な NLO 材料の設計指針が提案されてきた。分子内に対称な電荷移動 (ICT) を誘起させることは最も良く知られた設計指針の一つであり、この指針に基づいた優れた NLO 物質の設計、及びその増大機構の解明が行われている[1]。一方、我々は新奇な NLO 物質として開殻一重項分子系へ着目し、三次 NLO 物性の起源である第二超分極率 γ が一重項開殻性の指標となるジラジカル因子 y が中間的な値を取る場合において著しく増大するという y - γ 相関を見出し、この新しい指針に基づいた NLO 物質の設計を行ってきた[2]。本研究では、以上に示した二種類の設計指針の相関についてモデル分子を用いて検討し、対称 ICT を持つ一重項開殻分子系の三次 NLO 物性に関する体系的な理解、及びこれらの組み合わせによる新たな設計指針の構築を目指す。

Figure 1 に本研究で検討した点電荷 *para*-キノジメタン (PQM-pc) モデルの構造を示す。これまでの研究から、*para*-キノジメタン (PQM) は環外 C-C 結合の距離 r を変化させることでジラジカル因子 y をコントロール

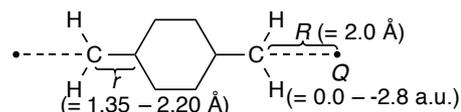


Figure 1. Structure of PQM-pc model

できることが分かっており、さらにこれを改良した PQM-pc モデルでは点電荷 Q を変化させることで ICT の大きさを y と同時に変化させることができる。まず対称 ICT 系として D- π -D 系を対象とするため、負の点電荷を採用した PQM-pc モデルを検討したところ、D- π -D 性が増大するに従って y が低下し、最大の γ 値を取る γ_{\max} , y_{\max} がそれぞれ大きい方へとずれ、大きな D- π -D 性を持つ系において、 γ_{\max} が点電荷を置かないモデルの約 2 倍へと達することが分かった (Figure 2, 3)。この結果はすなわち、強い D- π -D 性と中間開殻性を併せ持つ系という新しい NLO 物質の設計指針を示している。当日は A- π -A 性を持つ系に関する結果、及び D- π -D 系との違いに関しても報告する。

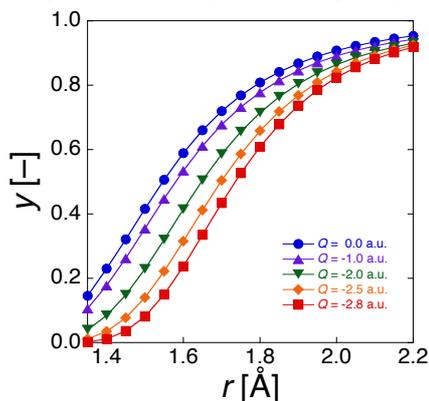


Figure 2. Variations of y calculated with the PUHF/6-31G*+ p method

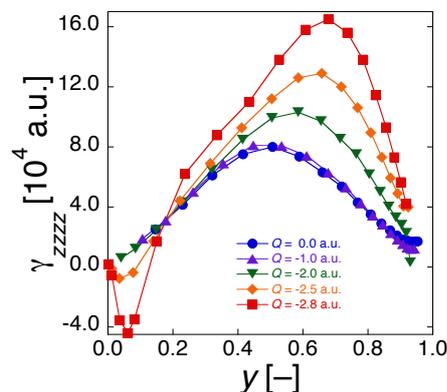


Figure 3. Variations of γ calculated with the finite field method using UCCSD(T)/6-31G*+ p method

[1] (a) M. Albota et al., *Science* **281**, 1653 (1998). (b) M. Rumi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9500 (2000).

[2] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (c) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). (d) M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).

異核遷移金属鎖における開殻一重項性と 三次非線形光学特性との相関に対する金属種配列効果

○高椋 章太, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

我々はこれまでの研究で分子の開殻性の指標であるジラジカル因子(γ)が、三次非線形光学(NLO)特性の起源である第二超分極率($\chi^{(2)}$)と強く相関する(γ - $\chi^{(2)}$ 相関)ことを明らかにした[1]。また最近、電荷分布の非対称性の導入が γ や $\chi^{(2)}$ に与える影響を明らかにし、 γ が中間的な値である非対称開殻分子系が対称開殻系を大きく上回る γ を示す可能性があることを見出した[2]。

これらの指針に基づき、実在開殻系の一つとして遷移金属間に多重結合を持つ多核遷移金属系に着目し、同核遷移金属鎖や異核二核遷移金属系について、鎖長や系の非対称性が γ や $\chi^{(2)}$ に与える影響を解明してきた。その結果、(i) $d\sigma$ 電子が γ に対して主寄与であり $d\sigma$ 軌道の開殻性が中間の領域で γ が極大をとる σ -dominant な系であること、(ii) 遷移金属鎖の鎖長増大に対して、 γ が非線形的に増大すること、(iii) 非対称性の大きな系において γ が著しく増大すること、が明らかとなった[3,4]。以上の観点から電荷分布の非対称性導入と鎖長増大効果による協奏的な γ の増大を示す系として、図 1 に示す配列の異核遷移金属鎖の検討を行ったところ、鎖長に対する γ の最大値の増加率が 24 倍となり、同核遷移金属鎖 Mo(II) の 32 倍と比べて小さくなることが判明した。電荷分布に基づく解析から、基底状態では右側の二核部分が電荷分布に大きな非対称性を示し、三次の分極もその部分が主寄与であることが明らかとなった。すなわち、図 1 の配列では鎖長増大が γ に対して有効に寄与しないと考えられる[5]。このように電荷分布は金属種の配列に大きく依存すると予測されるため、本研究では、異核遷移金属鎖における金属種の配列が一重項開殻性や γ に与える影響の解明を目的とした。

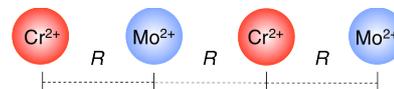


図 1. 異核遷移金属鎖

二価の六族遷移金属 Cr(II), Mo(II) を用いた二核 **a** 及び四核

b1-b3 の各配列 (表 1) について、隣接する金属原子間距離 (R) を一様に伸ばし、各 R での $d\sigma, d\pi, d\delta$ の開殻性と静的 γ をそれぞれ PUHF、UCCSD により基底関数に SDD を用いて計算を行った。各系における γ の最大値 (γ_{\max}) とその時の原子間距離 (R_{\max}) を表 1 に示す。得られた結果から全ての系が σ -dominant な系であること、 $d\sigma$ 軌道の開殻性の指標である $y^{\text{odd}}(d\sigma)$ が 0.5-0.8 といった中間の領域において γ_{\max} をとることが明らかとなった。また、**b2** では R_{\max} が他の系に比べて減少したが、これは軌道相互作用の観点から説明できる。この小さな R_{\max} が他より小さな γ_{\max} の主要因と考えられる。一方、**b3** では R_{\max} は **a, b1** と同程度であるが、考慮した系中で最大の γ_{\max} を示し、鎖長に対する γ_{\max} の増加率は 44 倍と同核系よりも大きいことがわかった。三次の分極の空間的寄与の解析から **b2, b3** では、金属鎖全体にわたって三次の分極が生じており、電荷分布の差が大きい **b3** の方が大きな分極を示すことが判明した。この系は、鎖長増大と電荷分布の差が共に有効に γ の増大に寄与したと考察される。

表 1. γ_{\max} と R_{\max} の計算結果

配列	γ_{\max} [$\times 10^3$ a.u.]	R_{\max} [Å]	$y^{\text{odd}}(d\sigma)$ [-]
a Cr(II)Mo(II)	5.14	3.4	0.826
b1 Cr(II)Mo(II)Cr(II)Mo(II)	121	3.3	0.743
b2 Cr(II)Mo(II)Mo(II)Cr(II)	68.0	2.8	0.513
b3 Mo(II)Cr(II)Cr(II)Mo(II)	229	3.4	0.744

参考文献:[1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.*, **138**, 244306(2013). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2063(2011); *J. Phys. Chem. A* **116**, 5501 (2012); *Chem. Phys. Lett.*, **527**, 11 (2012). [4] T. Yamada et al., *Chem. Phys. Lett.* **579**, 73 (2013). [5] 高椋章太, 山田大志, 中野雅由, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 1D2-40 (2014).

1,4,7-トリアザシクロノナン(tacn)を配位とする白金錯体の電子状態

小嶋 亮平¹, 岡田 智暉¹, 江波 幸樹¹, 和田 亨¹, ○望月 祐志^{1,2}

¹立教大理, ²東大生産研

fullmoon@rikkyo.ac.jp

【序】 最近、和田らは tacn (1,4,7-triazacyclonone)と bpy (2,2'- bipyridine)を配位子とする Pt 錯体を開発した[1]。この錯体は、容易な空気酸化によって Pt の形式価数が d^8 配置の II 価から d^6 配置の IV 価となり、応じて tacn による配位も facial のみの 2 座から axial も加わった 3 座に変化し、Pt 周りの総配位数も 4 から 6 となる。X 線構造解析と共に溶液中の電気化学(CV)ならび紫外スペクトルの測定も行われているが、電子状態の詳細は分かっていない。そこで、分子軌道計算を系統的に行い、実験結果を解析することにした。

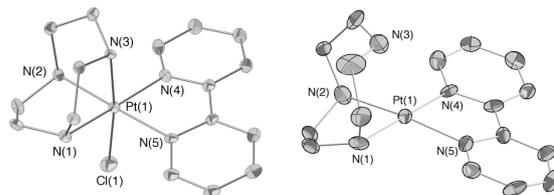


図 1 : 6 配位錯体と 4 配位錯体の構造

【計算】 GAUSSIAN09(Rev.D01)を用いて CAM-B3LYP 汎関数[2]で 6 配位(IV)、4 配位(II)に対して構造最適化と振動解析を行った。基底関数は Pt は LANL2TZP(f)、Cl と N は 6-31+G*、C と H は 6-31G*で、気相中と液相中 (SCRF 法で水を指定) の両条件で計算した。また、励起状態は TD 法で扱い、自然遷移軌道[3]を求めて各状態の性格付けも行った。

【計算結果】 表 1 に最適化構造 (水和) における正味電荷をまとめた。形式的には、2 電子還元時には 6 配位錯体の LUMO にあたる Pt の $5d_{z^2}$ (axial)に電子が収容され、4 配位錯体での HOMO となるが、 $5d$ 殻の占有数は 6 配位で 8.14、4 配位で 8.60 と増加は少ない。むしろ、4 配位では Cl が負イオンで抜けることを考えても、配位子側 (特に tacn) の変化が大きく、還元に対するバッファー機能を持っていると思われる。

長波長の励起状態では $\pi\pi^*$ が大きな遷移能率を持ってピークに寄与していることが分かった。短波長側では、6 配位で LMCT が、また 4 配位では MLCT が認められた。図 2 は自然遷移軌道の例で $5d_{z^2}$ 軌道と bpy の π 軌道の寄与が見える。

当日のポスターでは中間的な III 価の状態に関する結果もまとめて詳細に報告する。

- 【文献】 [1] T. Wada, K. Enami, R. Kojima, T. Okada, Y. Ishikawa, Y. Miyazato, E. Horn, Y. Mochizuki, to be published.
[2] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51.
[3] R. L. Martin, J. Chem. Phys., 118 (2003) 4775.

電子密度解析	部位	六配位	四配位
NPA(正味電荷)	Pt	0.768	0.617
	Cl	-0.236	-
	bpy	0.951	0.619
	tacn	1.517	0.764

表 1 : 6 配位錯体と 4 配位錯体の正味電荷

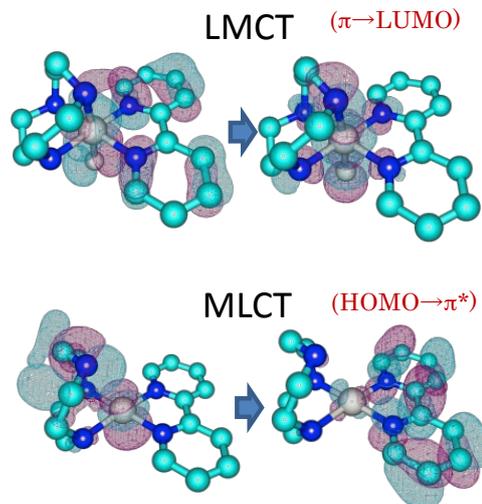


図 2 : 自然遷移軌道の可視化例

白金錯体における燐光過程に関する再考

○小関史朗^{1,2}, 松本沙智子¹, 麻田俊雄^{1,2}, 松下武司^{2,3}¹ 阪府大院理, ² RIMED, ³ JNC

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

【序】

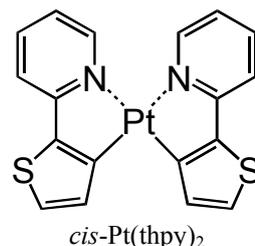
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料のアイデアを探索している。イリジウム錯体における構造異性体による燐光波長の違いについては合理的な解釈ができ、既に報告した(文献1)。さらに現在、配位子への置換基導入の効果、そして配位子の置換による効果についてまとめ、論文投稿の準備中である(文献1(c))。一方、白金錯体については良好な計算結果が得られていなかった。それらの解析から主たる原因は MCSCF 活性軌道の選択にあることが明らかになったので、適切な活性軌道を用いて得られた白金錯体に関する考察の結果を報告する。

【計算方法】

基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造は密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC+p) により最適化した。分子軌道の最適化は平均化 MCSCF 法を用いたが、その活性空間には4つの軌道のみを含め、 π 空間のバランスが崩れないようにした。スピン軌道相互作用行列要素の計算には、平均化 MCSCF により得られた分子軌道を用いて構築した Second-order configuration interaction (SOC) 波動関数を用いて Spin-mixed (SM) 状態を得た。なお、活性空間を小さくしたので、動的相関効果を十分に取り入れるため最大 400 軌道を external space に含めた。また、ECP (SBKJC) 基底関数を用いたため、スピン軌道相互作用の見積もりには Breit-Pauli Hamiltonian の一電子近似を用いた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算すること (GAMESS: 文献2) により、燐光スペクトルのピーク波長と強度を予測した。

【結果と考察】

親分子 Pt(thpy)₂ はオレンジ色の燐光を発する(文献3)。本計算では、そのピーク波長は 545nm と計算され、実験値に比べて 35-37 nm ほど短い。これは、MCSCF 活性空間が小さいために生じた誤差であるが、計算を進めると、この誤差が系統的に生じており、矛盾した結果を生じないことを示すことができた。それゆえ、この誤差を念頭におき、計算結果に基づいて信頼できる予測が可能になった。



詳細な結果は当日報告するが、(1) acac 配位子の効果、(2) acac 配位子への MeO 基導入の効果および (3) thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果について報告する予定である。さらに現在、Pt(ppy)₂ について同様の解析を進めており、進行状況を見て報告する。また、thpy 配位子および ppy 配位子の各サイトへの置換基導入効果について解析する予定である。

【参考文献】

1. (a) T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (b) S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314-5327. (c) 吉長, 麻田, 小関, 松下. 理論化学討論会 1P07 (2014).
2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
3. T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.
4. (a) 日本化学会年会 (1PC-018(2010), 2PC-168(2011), 2PC-169(2011)). (b) 分子科学討論会 (3P137(2009), 1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011), 1P102(2012)). (c) 理論化学討論会要旨 (1P29(2009), 1P18(2011), 1P30(2011), 2P24(2012), 2P09(2013)).

○吉長 晴信¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

¹ 阪府大院理, ²RIMED, ³JNC Co.

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

【序論】 Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることにより高い発光収率が得られると期待されている。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間にすべて最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して 100%の内部量子収率も期待できる。励起状態間の項間交差により速い輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

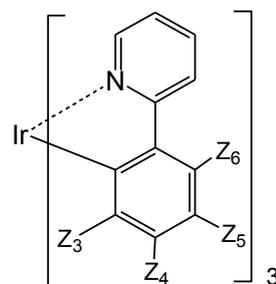


図 1. Ir(ppy)₃

本研究では、親分子である Ir(ppy)₃ に対して、ppy 配位子のフェニル環に置換基を導入することによる燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料分子を設計・提案する。

【計算方法】 基底状態および最低三重項状態の幾何学的最適化構造を密度汎関数法(B3LYP, M06 および PBE0) により求め、それらの構造において、適切で実行可能な活性空間を用いた multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により、分子軌道を最適化した。さらに、これらの分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により動的電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、SOC 行列を構築し、対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。

【結果と考察】 Z₄ および Z₆ として F 基を、Z₅ として CN, CF₃, NO₂ 基を導入すること(図 1 参照)で、燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることが明らかになった。それら全ての錯体で SOC 定数($S_0|H_{SO}|T_1$)が増大することからも、OLED の燐光材料としてより適した化合物であることが確認できた。

以上の結果に基づいて、発光の短波長シフトに効果的な置換基を組み合わせると、より青色シフトすることが期待される。Z₄=F, Z₆=F とし、Z₅=H, CN, CF₃ または NO₂ である場合について理論計算を実行した結果、それら全ての錯体において燐光波長は短波長シフトし、また、燐光の発光強度の増加と SOC 定数($S_0|H_{SO}|T_1$)の増大が見られた。つまり、Ir 錯体の燐光を短波長シフトさせる戦略として、短波長化に効果的な置換基を組み合わせることが有効な手段であるということも明らかになった。

これらの組合せによる Ir 錯体は全て青色燐光材料として有用であり、Z₄=F, Z₆=F とし、Z₅=NO₂ とした Ir(5-NO₂-4,6-dfppy)₃ が最も優れている。

【参考文献】 T. Matsushita et al., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.

T. Matsushita et al., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.

S. Koseki et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314

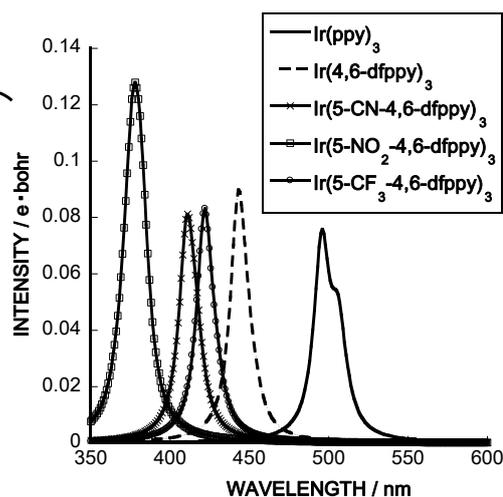


図 2. 理論計算による燐光スペクトル

異なる溶媒環境における光スイッチ分子 $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{dppz}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{tap}$) の 3重項励起状態に関する理論研究

○大塚 美穂¹, Christophe GOURLAOUEN², Chantal DANIEL², 鷹野 景子¹

¹お茶大院人間文化創成科学, ² University of Strasbourg, CNRS

g1370604@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{dppz}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{tap}$) の発光特性は環境への依存が大きい [1-3]。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ は水溶媒中では発光しないが、アセトニトリル溶媒中ではわずかに発光を示す [1]。一方 $[\text{Ru}(\text{tap})_2\text{dppz}]^{2+}$ は、いずれの溶媒においても高い発光収率をもつ [2]。 $\text{L} = \text{bpy}$ の錯体の溶媒に対する光スイッチの機構は、dppz 配位子が関連した 2 種の metal-to-ligand charge transfer (MLCT) : dppz 配位子内 bpy への MLCT (明状態), dppz 配位子内 phz への MLCT (暗状態) の存在から説明されている (図 1) [1,3]。本研究では、アセトニトリルと水溶媒環境における錯体 $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{dppz}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{tap}$) の発光特性を理論的に明らかにすることを目的とした。

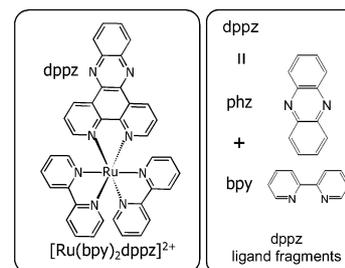


図 1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ と dppz 配位子の化学構造 [3]

【計算方法】 $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{dppz}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{tap}$) を対象とし、3重項励起状態の構造最適化および TD-DFT 計算を行った。汎関数には B3LYP、基底関数には TZP を用いた。水およびアセトニトリルの溶媒効果は COSMO で取り込んだ。水溶媒中の計算では、 $\text{L} = \text{bpy}$ では水 2 分子、 $\text{L} = \text{tap}$ では水 6 分子を頭においたモデルを用いた。計算プログラムは ADF2010 を用いた。

【結果】 $\text{L} = \text{bpy}$ の錯体について、得られた 3重項励起状態の最適化構造における遷移エネルギーとその特性を表 1 に示した。 $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$ は、dppz 配位子内 bpy (図 1) に局在化した励起状態を表す。最低 3重項励起状態はいずれの溶媒においても IL_{dppz} (IL : intra-ligand) であった。アセトニトリル中では、685 ~ 593 nm に 3 つの励起状態があり、これらの励起状態は暗状態である $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$ の寄与が大きい一方、明状態である $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$ の寄与もあることが分かった (表 1)。一方、水溶媒中では、642 nm にある励起状態は $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$ であり、明状態である $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$ の寄与は見られなかった (表 1)。これらの計算結果は、水溶媒中では発光しないがアセトニトリル中では 620 nm あたりに弱い発光ピークをもつという実験結果 [1] と良く対応する。また、 $\text{L} = \text{tap}$ の錯体ではいずれの溶媒においても MLCT_{tap} のみが得られ、溶媒環境によらず発光を示すという実験結果と対応した。

表 1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ の 3重項励起状態の最適化構造における遷移エネルギーとその特性

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ (in CH_3CN , COSMO)		$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$ (in H_2O , COSMO)	
Transition energy (nm)	Character	Transition energy (nm)	Character
879	94% IL_{dppz}	925	94% IL_{dppz}
685	72% $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$ + 21% $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$	642	97% $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$
620	62% $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$ + 32% $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$	-	-
593	48% $\text{MLCT}_{\text{dppz}}$ + 27% IL_{dppz} + 19% $\text{MLCT}_{\text{bpy-dppz}}$	-	-
582	93% MLCT_{bpy}	-	-

【文献】 [1] Olson, E. J. C. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11458-11467. [2] Kelly, J. M. *et al.*, Central Laser Facilities Annual Report, 2001/2002, pp. 111-114. [3] Brennaman, M. K. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15094-15098.

Photo-absorption properties of π -stacking structures of trioxotriangulene derivatives○Qi Wang,^{1,4} Yasuhiro Iwabata,² Yasushi Morita,^{3,4} Hiromi Nakai^{1,2,4,5}¹早大理工研, ²早大先進理工, ³愛工大工, ⁴JST-CREST, ⁵京大 ESICB

qi-wang@aoni.waseda.jp

[Introduction] The photo-absorption properties of trioxotriangulene (TOT) derivatives, which show promising potential in the application to the full spectrum organic solar cells, are investigated through quantum chemical calculations. The unpaired electron of TOT open-shell structure plays an important role in its electronic, optical and magnetic properties. Various novel and intriguing properties have been realized due to the extensively delocalized spin on the large π -conjugated structure. By the choice of chemical modifications, the electronic structure can be tuned and desired photo-absorption properties have been obtained by the recent experiments. However, it is still necessary to understand the photo-absorption properties as well as the inter-molecular stacking interactions of TOT crystals from the theoretical point of view, especially when the experiments are difficult to be implemented.

[Calculation detail] The TDDFT calculations were performed to investigate the photo-absorption properties of the π -stacking crystals with respect to the number of layers. The geometries of (t-Bu)₃TOT were extracted from [1]. The pure functional BLYP, hybrid functional B3LYP, and several long-range corrected (LC) functionals were employed to TDDFT calculations. Finally, the extrapolation method is applied to estimate the excitation wavelength for large layer number.

[Results and discussion] Stable one-dimensional columnar structures of TOT derivative are formed due to π - π stacking interactions in crystals. Intradimer and interdimer forms are defined through the central carbon atom distances (Fig 1b).

The excitation wavelengths of TOT derivative are compared by using the selected functionals. The results show that LC functional has better performance than the pure and hybrid functionals (Fig 2a). The extrapolated excitation wavelengths of the intradimer packing structures are in a good agreement with the corresponding experimental values.

Finally, the electronic substituent effects are discussed through the comparison between R = t-Bu and H (Fig 2b). The tendency of R = H agrees with that of R = t-Bu. On the other hand, the *t*-Bu groups induce small red shifts (less than 7.5%) of the excitation wavelengths.

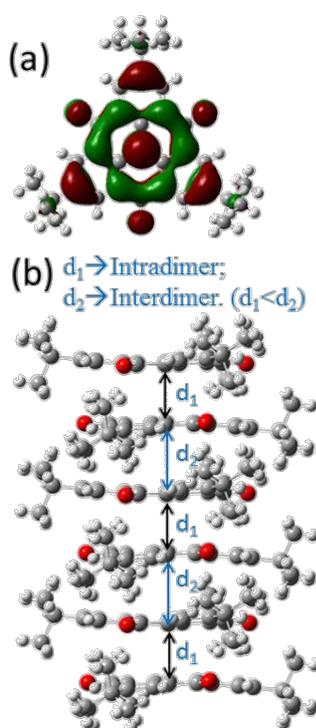


Fig 1 Schematically illustrations of (a) delocalized singly occupied molecular orbital (b) stacking structures of (t-Bu)₃TOT

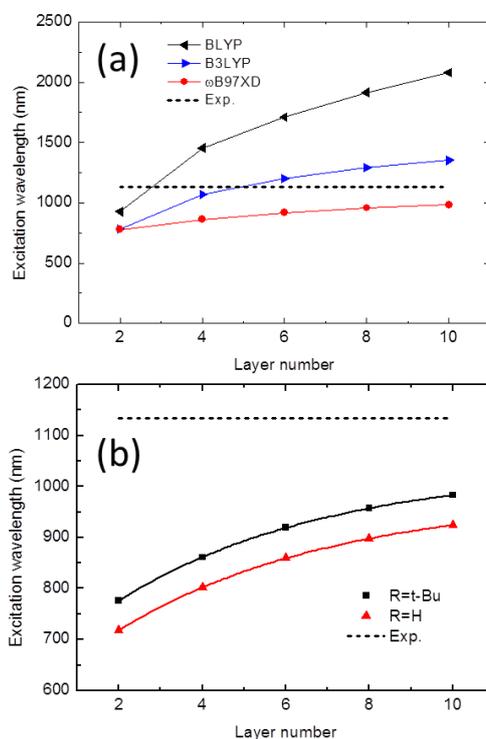


Fig 2 (a) Functional dependence and (b) substituent effects on the excitation wavelength with respect to the layer number.

[1] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.* **10** (2011) 947-951.

青緑色領域に吸収をもつフラビン誘導体の光物理：
光スイッチの潜在的補因子としてのチオフラビン*

C. M. Marian¹, ○中川節子², V. Rai-Constapel¹, B. Karasulu³, W. Thiel³

¹ Heinrich Heine Univ., ² 金城学院大, ³ Max-Planck-Institute

naka@kinjo-u.ac.jp

[緒言]

フラビンモノヌクレオチド (FMN) は、酸化還元酵素の補因子として知られているが、植物や細菌の青色光受容体の補因子でもある。青色光受容体のLOV (light, oxygen, and voltage sensitive) ドメインに存在するFMNは、青色光で励起され、アポタンパク質のCys側鎖と共有結合を形成する。LOVドメインの構造変化は、セリン/トレオニン・キナーゼなど隣接するエフェクタードメインを活性化する。このLOVドメインを、人工的に細胞のエフェクタードメインに結合させ、光スイッチとして利用する研究もおこなわれている。本研究では、生体に対して青色光よりはダメージの少ない青緑色に応答する光受容体の開発を目指して、補因子であるフラビンの誘導体モデル分子に関して研究を行った。

[計算方法]

FMNのイソアロキサジン環の数種の誘導体モデル分子のうち、2位と4位にチオカルボニルをもつ3種のチオルミフラビン (図) について、構造最適化を行い詳細な研究を行った。最適化には、密度汎関数理論 (DFT、汎関数B3LYP) を用いた。励起一重項、三重項状態の構造最適化には、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) を用いた。励起エネルギーは、最適化した構造を用いて、DFT/MRCI (combined density functional theory/m ultireference configuration interaction) 法で求めた。ここでは、BHLYPを使用した。溶媒モデルにはCOSMO (conductor-like screening model) を用いた。すべての計算において基底関数系はTZVPを用いた。プログラムはTURBOMOLEを使用した。項間交差速度定数は、フェルミの黄金律より求めた。

[結果・考察]

図には、水溶液中における断熱励起エネルギーと項間交差速度定数の概略を示した。ルミフラビン (LF) は、水溶液中では蛍光と三重項状態の形成は競合している。一方、3種のチオルミフラビンは、500nm 付近の青緑色領域に吸収をもつとともに、三重項励起の量子収率が1に近いと考えられた。一重項励起状態は、項間交差によりピコ秒スケールで三重項に移行する。三重項状態は、生体内で光反応を起こすに十分なほど寿命が長いと考えられる。これらの結果からチオフラビンは生体を模倣する光スイッチの補因子の候補と期待される。

ポスターでは、下記のJPC の研究内容を主に発表するが、現在、QM/MM 法を用いてLOVドメインにおける光サイクル反応に関して研究が進行中である。

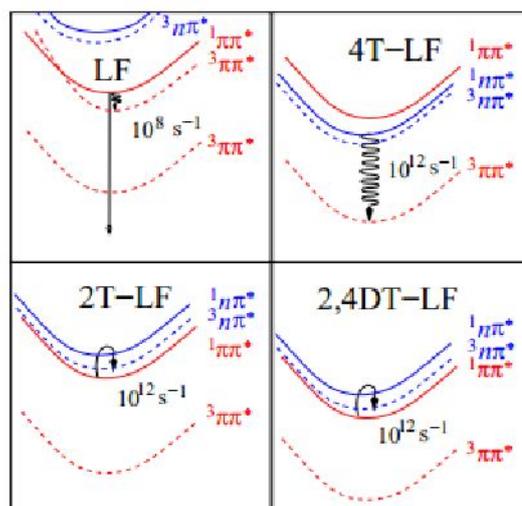
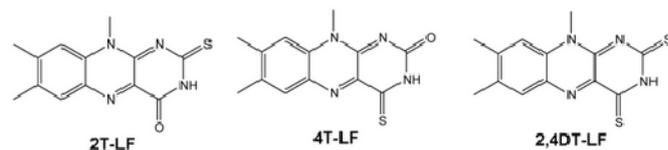


図 溶媒中におけるルミフラビンとチオルミフラビンのトリプレット形成と項間交差速度の概観

* C. M. Marian, S. Nakagawa, V. Rai-Constapel, B. Karasulu, W. Thiel, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 1743–1753.

フェナレニルラジカルからなる一次元開殻一重項分子集合系の三次非線形光学効果

米田京平, 福田幸太郎, 伊藤聡一, ○中野雅由

阪大院基礎工

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

レーザー光のような強い外部電場に対する電子の非線形分極に起因する非線形光学 (NLO) 現象は、将来の様々なフォトニクス分野での応用が期待されるため、大きな NLO 特性を示す物質の機構解明や設計を目的とした理論や実験の研究が数多く行われている。これまで主に検討されてきた閉殻分子系に対して、我々が理論的に提案した開殻分子系は、その非線形応答の顕著な増大や開殻性による大きさの制御可能性[1]などの優れた特徴があるため、最近、様々な実在系において研究が行われている[2]。本研究では、これまでの開殻分子レベルでの研究を発展させ、開殻分子集合系の NLO 特性の機構解明や物質設計を実現するための第一段階として、フェナレニルラジカル分子が π - π スタックしたクラスター (図 1) について、分子間距離 d を変化させたモデルを構築し、開殻因子 y_i 及びスタック方向の第二超分極率 γ (三次非線形光学現象の微視的起源) の分子間相互作用依存性を明らかにする。

まず二量体系について検討した。ジラジカル因子 y_i および γ のスタック方向成分 (γ_{xxxx}) は LC-UBLP/6-31G*法を用いて算出した。図 2(a) に y_0 値の分子間距離 (d) 依存性を示す。分子間距離 d を 2.8-6.0 Å の範囲で変化させると、系はほぼ閉殻の状態 ($y_0 = 0.052$ at $d = 2.8$ Å) から完全ジラジカル状態 ($y_0 = 0.993$ at $d = 6.0$ Å) へと広範囲に亘って変化することがわかった。一分子あたりの γ_{xxxx} 値 ($= \gamma_{xxxx}/2$) の計算結果 (図 2(b)) より、 γ_{xxxx} 値は分子間距離 d に対して顕著に依存し、系の γ_{xxxx} 値は中間的な y_0 を示す d の領域 (平衡分子間距離 3.0 Å 付近) で極大を持ち、 d の増大による y_0 の増加に伴い γ_{xxxx} 値は急速に減少するという、これまでの一重項ジラジカル分子系における y - γ 相関と同じ傾向を示すことが判明した。特に γ が最大値をとる $d = 3.0$ Å ($y_0 = 0.299$, $\gamma_{xxxx}/2 = 9.35 \times 10^4$ a.u.) では、単分子の γ_{xxxx} 値 (2980 a.u.) と比較して、二量体化により約 30 倍という巨大な増大が見られた。詳細は当日報告する。

【参考論文】

- [1] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).
 [2] (a) C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). (b) Kamada et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232 (2013). (c) K. Takauji et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 4303 (2014).

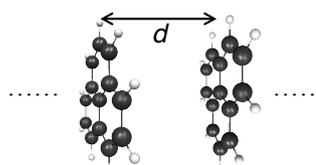


図 1. フェナレニルラジカル分子の π - π スタック構造からなる分子集合系

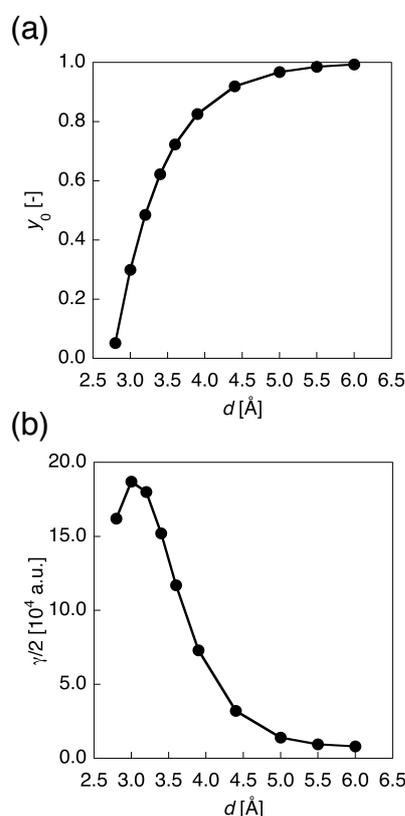


図 2. フェナレニルラジカル二量体系におけるジラジカル因子 y_0 (a) 及び $\gamma_{xxxx}/2$ 値 (b) の d 依存性

アセトンと酢酸の X 線吸収スペクトルの第一原理計算

○野口良史¹、樋山みやび¹、秋山英文¹、原田慈久¹、古賀伸明²¹東大物性研、²名大院情報科学

y.noguchi@issp.u-tokyo.ac.jp

現実の物質の X 線吸収スペクトル (XAS) を第一原理的に求めるためには、内殻電子のエネルギー準位とその波動関数の正確な評価と、コアホールと非占有軌道に打ち上げられた電子との間のクーロン相互作用の正確な評価を行う必要がある。これら二つのチャレンジングな課題を乗り越えることのできる第一原理計算手法として、全電子混合基底法を用いた *GW*+*Bethe-Salpeter* 法は有力な候補になるはずである。

全電子混合基底法では一電子波動関数は局在原子軌道関数 (AOs) と平面波 (PWs) の一次線形結合で表現されるために、原子核に強く局在した内殻電子状態から真空準位よりも上の無限に広がった自由電子状態まであらゆる電子状態を正確にしかも効率よく記述することができる。一方、*GW*+*Bethe-Salpeter* 法では、*GW* 近似による電子-ホール相互作用核を通して空間的・時間的に non-local な効果を含んだホール-電子相互作用を計算に取り入れることができる。これまでも分子やクラスターなどの孤立系や結晶系へ適応されてきており、実験の光吸収スペクトルを精度よく再現することができることがわかっている。内殻電子状態を正確に記述することのできる全電子混合基底法と、励起子の効果を正確に計算に取り入れることのできる *GW*+*Bethe-Salpeter* 法を組み合わせることにより、実験のスペクトルと比較可能な XAS を (経験的なパラメータを一切使用せず) 第一原理的に求めることが可能になる。

本研究では、全電子混合基底法を用いた *GW*+*Bethe-Salpeter* 法をアセトンと酢酸分子 (図 1) の酸素 1sXAS へ適応した[1]。表 1 には LDA、GWA そして BSE によって計算した酸素の 1s → LUMO への遷移に対応する光学ギャップを示す。LDA や GWA では励起子の効果が計算に取り入れられていないために、実験値と大きく誤差が生じているのに対して、BSE では実験値に近い光学ギャップが得られている。また計算されたスペクトルは実験に合わせるようなシフトをさせることなく絶対値で実験のスペクトルと比較を行い、本計算手法の精度を確かめる予定である。また量子化学の分野でよく行われる AOs を用いた時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) とも比較を行い、励起子の効果の取り扱い方の違いや、基底関数依存性なども詳細に議論する予定である。

表 1. 計算と実験のアセトンと酢酸分子の酸素 1s → LUMO レベルへの遷移に対応する光学ギャップ (eV)。

	LDA	GWA	BSE	Expt. [2,3]
アセトン(O _{O=C})	505.56	548.49	533.76	531.3
酢酸(O _{O=C})	505.80	543.61	534.74	532.0
酢酸(O _{O-H})	507.26	545.23	540.34	535.2

References

- [1] Y. Noguchi, M. Hiyama, H. Akiyama, Y. Harada, and N. Koga, in preparation.
 [2] M. B. Robin, I. Ishii, R. McLaren, and A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **47**, 53 (1988).
 [3] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, and S. Shin, *PhysChemChemPhys.*, **11**, 1679 (2009).

Ln(COT)₂⁻錯体の光電子スペクトルにおけるランタノイド依存性の理論的研究

○中條 恵理華, 増田 友秀, 藪下 聡

慶大院理工

nakajoe@sepia.chem.keio.ac.jp

ランタノイド (Ln) とシクロオクタテトラエン (COT=1,3,5,7-cyclooctatetraene) が交互に配列する Ln-COT 錯体は、磁氣的・光学的性質を示す新規機能性材料として期待される一方、理論計算による研究例は少ない。本研究では、Ln(COT)₂⁻ (Ln=Pm, Eu, Yb を除く) の負イオン光電子スペクトル^[1]の理論的解析を行うとともに、その電子状態の詳細を調べた。

Gd(COT)₂⁻の軌道相互作用を図 1 に示す。いずれも COT の π 軌道を主成分とする価電子軌道は同じ対称性の Ln の原子軌道と混合し、MO の順番は e_{1g} < e_{1u} < e_{2g} < e_{2u} となる。Ln(COT)₂⁻ は Ln の原子番号の増加に伴い、Ln 収縮により Ln-COT 間距離が短縮するが、この時図 2 に示した各軌道エネルギーの Ln 依存性は軌道の共有結合的相互作用だけでなく、強いイオン結合性起因する静電的相互作用にも影響を受ける^[2,3]。(1)式で表される MO のエネルギーは、その構成要素である COT 軌道 ϕ_{COT} と Ln 原子軌道 ϕ_{Ln} を基底とした Fock 行列の固有値問題(2)式の解である。 ϕ_{Ln} のエネルギーは元来 Ln 依存性をもつが、この効果に加え、イオン結合性の強い本錯体では Ln の原子番号が増加し、結合長が短縮すると、Ln³⁺や COT²⁻の接近に伴う静電的相互作用の変化により $\alpha_{\text{COT}}, \alpha_{\text{Ln}}$ はそれぞれ低下・上昇する((3,4)式)。このように Ln(COT)₂⁻では、Ln 収縮とイオン結合性の効果により MO を構成する軌道のエネルギー自体が変動し、その性質が MO のエネルギーに対する支配因子となる。一方、各 MO における共有結合性の効果(2)式 β, S)は顕著な Ln 依存性を示さず、軌道エネルギーの Ln 依存性に対し重要な寄与をもたない。これは Ln 収縮により、Ln-COT 間距離の短縮と同時に MO を構成する Ln 軌道も同程度収縮するため、 ϕ_{COT} と ϕ_{Ln} の重なりは変化しないためである。このように Ln 収縮は、イオン結合性を通して MO のエネルギー変化に対し大きく影響している。

Ln 化合物における 4f 軌道と配位子間の相互作用は通常無視されるが、4f と COT の π 軌道との重なり積分の大きさを対称性ごとに評価すると、e_{2u} では Ce 錯体の 0.05 から Yb 錯体の 0.02 までの値を取り、e_{1u} ではその半分程度の値となる。最近中期 Ln 錯体の光電子スペクトルにおいてのみ X ピークの分裂が観測されたが^[1]、この現象は対称性の等しい 4f(e_{2u})-COT(e_{2u})間の顕著な配置間相互作用^[4]に起因するものであり、その Ln 依存性は各錯体の 4f 電子配置と 4f 軌道のエネルギー、軌道の重なりから説明できる。また 4f(e_{1u})と COT(e_{1u})の間の同様の相互作用は軌道の重なりが小さいため、e_{2u} の場合に比較して無視できることが分かった。

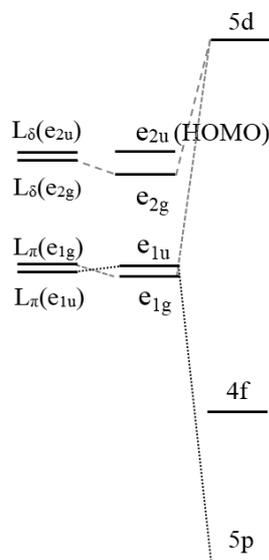
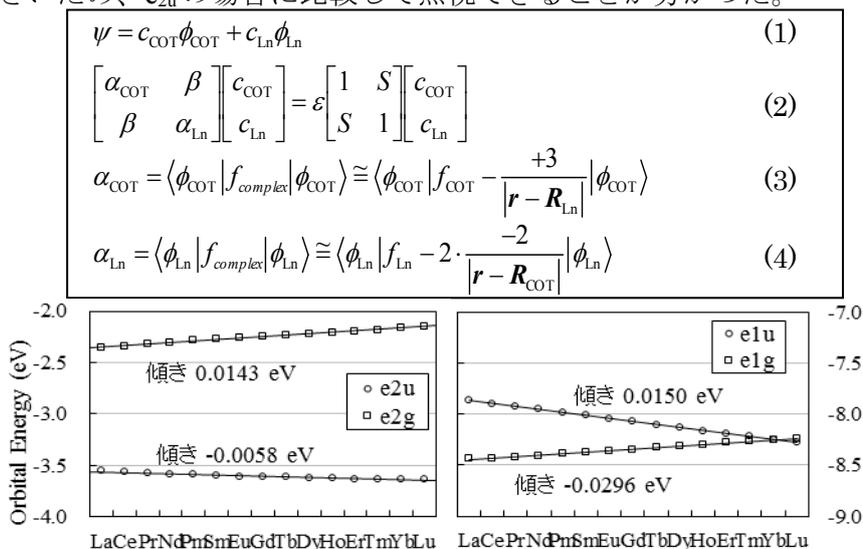
(COT)₂⁴⁺ Gd(COT)₂²⁻ Gd³⁺図 1. Gd(COT)₂⁻の軌道相互作用図

図 2. 各軌道エネルギーの Ln 依存性

[1] N. Hosoya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, in press. [2] R. Takegami *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 169 (2005). [3] R. Takegami *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2476 (2005). [4] W. Liu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **37**, 1067 (1998).

色素増感太陽電池における Ru 色素の TiO₂ 表面吸着様式の再検討:COOH 基と NCS 基○大谷 優介^{1,2}, 袖山 慶太郎^{1,3}, 韓 礼元^{2,4}, 館山 佳尚^{1,2,3,5}¹ 物材機構 MANA、² JST-CREST、³ 京大 ESICB、⁴ 物材機構 PMU、⁵ JST さきがけ

OTANI.Yusuke@nims.go.jp

色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell : DSC)は半導体表面に吸着した色素が光を吸収し、励起電子が半導体へ注入することで発電する太陽電池である。従来のシリコン型太陽電池よりも安価に大量生産が可能であり、その実用化が期待されている。DSC のエネルギー変換効率向上に向けて様々な色素が開発されてきたが、中でも Ru 色素は高いエネルギー変換効率を発揮する色素として広く研究されてきた。一般的に Ru 色素は COOH 基を介して吸着し、NCS 基は表面に吸着していないとされている(図 1 中央)。電子を注入する LUMO は COOH 基を含むピリジン系配位子に、レドックスメディエーターから電子を受け取る HOMO は NCS 基に広がっているため、この吸着構造はスムーズな電子移動過程にとって重要となる。多くの実験的、理論的研究において COOH 基が表面へ吸着している一方で、一部の NCS 基が半導体である TiO₂ 表面に吸着しているという報告がある[1-3]。これらの報告は主に X 線光電子分光スペクトル(XPS)の測定によるものであり、NCS 基の硫黄原子の内殻準位の分裂が観測されている。しかし、実際に吸着しているのか、また吸着サイトや吸着構造はどうか、そしてこれまで観測された DSC の効率の理解にどう影響するかなど多くの疑問が残ったままになっている。

本研究では Ru 色素の NCS 基の TiO₂ 表面上への吸着可能性を探索するため、表面スラブ、平面波基底、pure GGA 汎関数を用いた表面 DFT 計算と局在基底の hybrid 汎関数 DFT 計算を組み合わせ、NCS 基と TiO₂ 表面との相互作用の解析を行った。Ru 色素の NCS 基を模したモデル分子を用い、吸着構造計算、電子密度解析、静電ポテンシャル(ESP)解析を行った。同様の解析を COOH 基のモデル分子に対して行い、NCS 基と COOH 基の吸着構造と電子状態を比較した。また、XPS の測定結果をアサインするために、TiO₂ クラスタモデルを用い、Kohn-Sham 軌道エネルギーから硫黄原子の内殻準位の化学シフトの計算を行った。

NCS 基の S 端は表面上の Ti 原子へと吸着する一方(図 1)、酸素原子とは反発的であった。Ti-S 間の電子密度は低く、静電的に Ti へ吸着していることがわかった。C-S-Ti 角は 108° であり、これは NCS 分子軸周りの負電荷によるものであることがわかった。COOH 基も静電的に吸着することがわかっているため、Ru 色素の COOH 基と NCS 基の周りの ESP を比較したところ、NCS 基周辺には COOH 基周辺よりも多く負電荷が広がっていることがわかった。このことから、Ru 色素の NCS 基が正電荷を帯びた Ti 原子と相互作用しうることがわかった。

NCS 基と COOH の比較、内殻準位の化学シフトについての詳細は当日発表する。

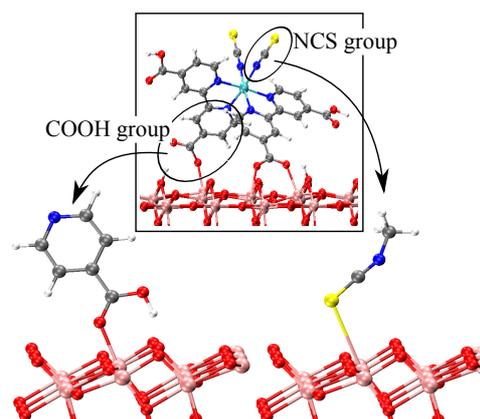


図 1. Ru 色素(N3)の吸着構造の模式図と COOH 基と NCS 基の吸着構造

[1] E. M. J. Johansson et al., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22256.

[2] L. C. Mayor et al., *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 114701.

[3] M. Honda et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 17033.

Ru 錯体及び Rh 錯体による光触媒水素発生系の反応機構に関する理論的研究

○栢沼 愛¹, Chantal Daniel², Jérôme Fortage³, Thibaut Stoll³, Alain Deronzier³, Marie-Noëlle Collomb³

¹筑波大院システム情報, ²CNRS/Univ. de Strasbourg, ³Univ. Joseph Fourier/CNRS

kayanuma@cs.tsukuba.ac.jp

【序論】石油に代わるクリーンで再生可能なエネルギー源が必要とされる中、光エネルギーを化学エネルギーに変換する方法に関して、多くの研究が行われている。特に水素 (H_2) は、将来的にエネルギーとしての利用が期待されていることから、これまでに様々な光触媒水素発生系が報告されている。しかし、水溶液中で機能するものは未だ少ない。最近、光増感剤として $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine)、触媒として $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$ ($dmbpy = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine)、電子供与体としてアスコルビン酸塩 (図 1) を用いた光触媒系が、酸性水溶液中でプロトンを還元して H_2 を生成する反応において高い触媒効率を示すことが報告されている[1]。そこで本研究では、この光触媒系の反応機構の詳細を明らかにする為、量子化学計算により解析を行った。

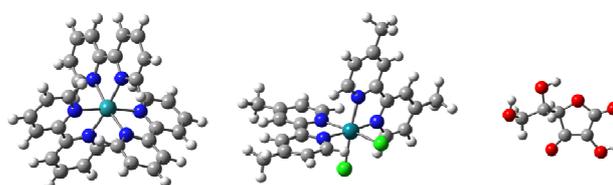


図 1 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 、 $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$ 及びアスコルビン酸塩の最適化構造

【計算方法】想定される様々な中間体及び重要な遷移状態に対して、密度汎関数法の B3LYP 汎関数を用いて構造最適化と振動解析を行った。基底関数は、金属原子に対しては LANL2DZ を、それ以外の原子に対しては 6-31G(d,p) を用いた。また、中間体の吸収スペクトルを TD-DFT/B3LYP 法で計算した。その際の基底関数は、金属原子に対しては Stuttgart ECP を、それ以外の原子に対しては DZP を用いた。溶媒効果は PCM 法で考慮した。量子化学計算には Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】本反応において重要な中間体の構造を図 2 に示した。光増感剤である $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ は可視光の照射により光励起されると、電子供与体であるアスコルビン酸塩から電子を受け取って $[Ru(bpy)_3]^+$ となり、2 分子の $[Ru(bpy)_3]^+$ により 1 分子の $[Rh^{III}(dmbpy)_2Cl_2]^+$ が還元されて生成する $[Rh^I(dmbpy)_2]^+$ が酸性水溶液中でプロトンを還元し水素を生成する反応の触媒として働いていると考えられる。 $[Rh(dmbpy)_2]^+$ は、 H_3O^+ からプロトンを受け取り $[Rh(H)(dmbpy)_2]^{2+}$ を生成するが、この 5 配位構造に塩素イオンまたは水分子が配位することで $[Rh(H)(dmbpy)_2Cl]^+$ または $[Rh(H)(dmbpy)_2(H_2O)]^{2+}$ が生成する。これらのヒドリド錯体が H_3O^+ からプロトンを受け取ることにより、 H_2 分子が生成され、 $Rh(III)$ 錯体が再生される。

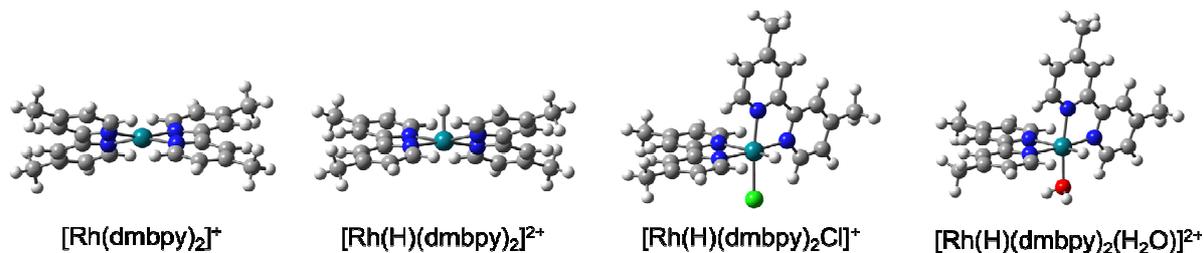


図 2 $[Ru(bpy)_3]^{2+}/[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$ アスコルビン酸塩からなる光触媒水素発生反応中間体の最適化構造

【参考文献】 [1] T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, M. Rebarz, O. Poizat, M. Sliwa, A. Deronzier, M.-N. Collomb, Chem. Eur. J. **19**, 782 (2013)

メソ細孔有機シリカの細孔表面に形成された金属錯体の電子状態解析

(豊田中研¹, ACT-C²) ○白井聡一^{1,2}, 山田有理^{1,2}, 前川佳史^{1,2}, 稲垣伸二^{1,2}

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】メソ細孔有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica, PMO)は規則正しい細孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を有する新規な材料である。このうち、典型的な金属配位子であるピピリジン(bpy)を有機基とするPMO(BPy-PMO)は、細孔表面における錯形成により多様な物性を付与でき、細孔構造との組み合わせによる特異な機能の発現が期待できる(Figure 1(a)) [1]。ここで、bpy有機基は、シリカ骨格と共有結合しており、その電子的影響を受ける。したがって、細孔表面に形成された錯体の電子状態は、均一系のものとは原理的に異なる。この電子状態の変化は、均一系を超える機能化の起点ともなり得るため重要だが、その詳細は明らかになっていない。そこで、シリル置換bpyを配位子とする金属錯体の系統的計算を行い、シリカ骨格による電子的影響を理論的に明らかにする。本研究では、均一系においてCO₂還元光触媒作用を示すRe(bpy)CO₃Cl(Figure 1(b))を対象として計算を行ったので報告する。

【方法】まず、R=Hの錯体について、分子構造をB3LYPにより最適化したもので固定し、HOMO-1からLUMOへの一電子励起に対応するMLCT遷移のエネルギー(E_{MLCT})をTD-DFTおよびCIS(D)により計算し、各手法の精度を評価した。次にR=SiH₃, SiMe₃, Si(OH)₃, Si(OMe)₃, Si(OSiMe₃)₃の錯体について、B3LYPにより構造を最適化し、TD-B3LYPを用いて E_{MLCT} を計算した。基底関数系としてReにLan12dz、それ以外に6-31G(d)を用いた。PCMにより溶媒を考慮した計算も行った。

【結果】TD-DFTによる E_{MLCT} の計算値は汎関数によって大きく変化した(Table 1)。また、いずれの計算手法でも、仮定する溶媒の極性が高いほど E_{MLCT} が低下する傾向が見られた。B3LYP, PBE1PBEは実験値に近い E_{MLCT} を与えるのに対し、CAM-B3LYP, CIS(D)は E_{MLCT} を過大評価した。すなわち、計算の精度は、MLCT励起状態の記述と溶媒効果の取り扱いのバランスに依存すると考えられる。Re(5,5'-R₂bpy)CO₃Clの計算結果をTable 2に示す。R=Si(OSiMe₃)₃(gas)を除き、シリル基により、 E_{MLCT} が低下した。 E_{MLCT} の低下は、HOMO-1の上昇もしくはLUMOの低下に起因し、これらの軌道のギャップ Δ とはほぼ対応する(Table 2)。実験的には、BPy-PMO細孔表面に形成されたRe(bpy)CO₃Clの E_{MLCT} はR=H(CH₃CN)より0.19 eV低い。よって、シリカ骨格の電子的影響はSiH₃, Si(OH)₃, Si(OMe)₃によるものに近いと考えられる。その他の結果は当日発表する。

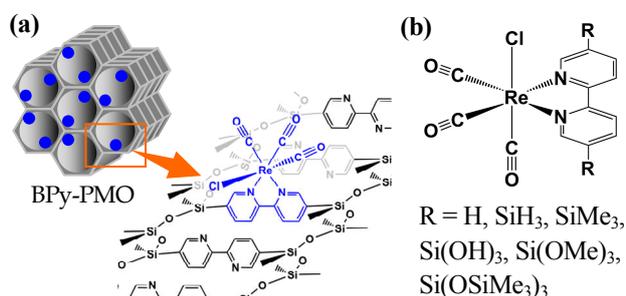
[1] Waki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4003.[2] Heydová, R. et al. *J. Phys. Chem. A.* **2012**, 116, 11319.

Figure 1. (a) Schematic image of Re(bpy)CO₃Cl formed on the pore-wall surface of BPy-PMO and (b) the molecular structure of Re(5,5'-R₂bpy)CO₃Cl.

Table 1. Calculated E_{MLCT} of Re(bpy)CO₃Cl (R=H) in eV.

Method	Gas	toluene	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
		($\epsilon=2.37$)	($\epsilon=8.93$)	($\epsilon=35.69$)
TD-B3LYP	2.30	2.70	2.99	3.08
TD-PBE1PBE	2.46	2.85	3.14	3.24
TD-CAM-B3LYP	3.04	3.41	3.69	3.79
CIS(D)	3.15	3.90	4.34	4.49
exptl. ^a		3.08	3.20	3.34

^a ref [2]

Table 2. E_{MLCT} , HOMO-1 and LUMO levels, and their gap (Δ) of Re(5,5'-R₂bpy)CO₃Cl calculated using B3LYP and TD-B3LYP.

R	E_{MLCT} (eV)		Orbital Levels (eV, gas)		
	gas	CH ₃ CN	HOMO-1	LUMO	Δ
H	2.30	3.11	-5.70	-2.73	2.97
SiH ₃	2.14	2.93	-5.74	-2.96	2.78
SiMe ₃	2.30	3.07	-5.55	-2.59	2.96
Si(OH) ₃	2.20	2.94	-5.68	-2.83	2.85
Si(OMe) ₃	2.26	2.93	-5.63	-2.72	2.91
Si(OSiMe ₃) ₃	2.40	3.03	-5.59	-2.52	3.07
H (exptl.)		3.34 ^a			
Re(bpy)CO ₃ Cl on BPy-PMO (exptl.)		3.15 ^b			

^a ref [2], ^b powder dispersed in DMF/TEA.

シアノピリジンの水和反応に対する

CeO₂ 触媒表面の面方位の違いによる反応性

○沢邊 恭一、薩摩 篤

名大院工

sawabe@apchem.nagoya-u.ac.jp

【序】 CeO₂ 触媒はニトリル基の水和によるアミド化反応において基質特異性を示す。OH⁻ 付加で開始する水和反応では、基質反応性は 2-cyanopyridine より 4-cyanopyridine の方が有利である。しかし、CeO₂ 触媒を用いる 2-cyanopyridine のみが活性を示す。CeO₂(110)面への cyanopyridine の吸着に関する理論計算によって、この基質特異性が 2-cyanopyridine の吸着構造に起因していることが示唆された[1]。また、この表面では表面ルイス酸だけでなく、水の解離で生じたブレンステッド酸も水和反応に関与することがわかった。実際の CeO₂ 触媒では欠陥が生成しやすい(110)面だけでなく安定な(111)面も存在する。そこで、(111)面でも水和反応も進行するかどうかを検討するため、面方位の違いによる反応性を密度汎関数法計算で研究した。

【方法】 計算プログラムは PWscf を用いた。平面波基底の DFT 計算では、Vanderbilt の ultrasoft 型擬ポテンシャルを採用した。CeO₂ の(110)面と(111)面には 6 原子層からなるスラブ模型を用いた。(110)面では 2×2 の表面ユニットで真空層を 14 Å とし、(111)面では 3×3 の表面ユニットで真空層を 16 Å とした。汎関数は PBE、サンプル k 点は Monkhorst-Pack の 2×2×1 を使用し、1.5eV の Hubbard U 値で DFT+U 計算を行った。相対エネルギーの定義は $\Delta E = E(\text{反応後}) - E(\text{反応前})$ とし、負の値は発熱反応を示す。

【結果・考察】 CeO₂ 触媒では水が酸素欠陥で解離した表面が活性表面である。そこで、(111)面と(110)面で酸素欠陥に水が解離した表面の構造を計算し、その表面への 2-cyanopyridine の吸着構造を計算した。欠陥に水が解離すると(111)面では 2 個の OH 基が縦に並んだ構造となるが、(110)面では片方の OH 基は垂直向きになり、もう片方は垂直 OH に水素結合して横方向に向いた構造となる。これらの表面での 2-cyanopyridine 吸着では、(111)面では表面ルイス酸点より表面 OH 基のブレンステッド酸点が強くなるため、その近傍に 2-cyanopyridine の窒素が吸着する(図 1a)。一方、(110)面では垂直 OH 基に隣接する二つのルイス酸点に吸着する(図 1c)。表面 OH 基がニトリル基に付加した構造では大きな違いが見られた。(111)面では表面 OH 基が抜けた欠陥部分にニトリル基の窒素が落ち込む構造になる(図 1b)。一方、(110)面では表面 OH 基の付加後も水素結合によって欠陥上に OH 基が位置したままの構造となる(図 1d)。当日はこれらの反応の遷移状態について発表する予定である。

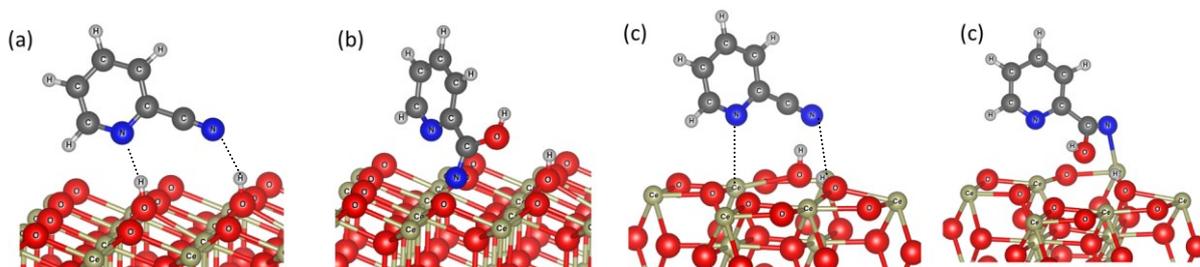


図 1 (a) 水が解離した(111)面への 2-cyanopyridine 吸着構造と (b) 表面 OH 基が付加した構造。(c) 水が解離した(110)面への 2-cyanopyridine 吸着構造と (d) 表面 OH 基が付加した構造。

¹ K. Sawabe, Y. Yoshikawa, A. Satsuma, *Top. Catal.*, *in press*.

Rh dimer と AlPO₄(110) 表面の相互作用○松井 正冬¹, 榊 茂好^{1,2}¹京大 ESICB, ²京大 FIFC

fuyu@esicb.kyoto-u.ac.jp

【序論】 Rh 微粒子が AlPO₄ 表面に分散・担持された Rh/AlPO₄ は、sintering (微粒子サイズ成長) 抑制により自動車三元触媒として高活性を示す。この sintering 抑制は Rh-O-P 結合による強い相互作用がもたらすと言われている。しかし、金属微粒子・表面間相互作用については理論・実験の両面から未だ不明な点が多い。そこで本研究では、Rh-AlPO₄ 表面間相互作用の電子状態に基づく解明を目的として、スラブモデル、平面波 DFT 法を用いて Rh dimer の AlPO₄ 表面への吸着安定性を評価し、バンド軌道間相互作用に基づく解析を行った。

【手法とモデル】 吸着構造のバンド軌道 i から孤立系 F (構造を吸着状態で固定した Rh₂, AlPO₄ 表面) のバンド軌道 n への射影、及び p-DOS を、平面波基底のもとで求める手法を開発した。それぞれの表式は次の通り:

$$\langle \phi_{Fn,k} | \psi_{i,k} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{Fn,k+\mathbf{G}}^* c_{i,k+\mathbf{G}}, \quad \rho_{Fn}(\epsilon) = \sum_{k,j} |\langle \phi_{Fn,k} | \psi_{i,k} \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})$$

この p-DOS により、吸着構造の電子状態に対する孤立系の HOMO, LUMO などバンド軌道の寄与を示すことが可能である。

β -tridymite AlPO₄(110) 表面モデルとして Type-I; 3 配位 Al, P 配位 O (P=O) で構成された化学量論的な脱水表面, Type-II; H₂O 解離吸着により Al-OH, PO-H を形成し、吸着サイトのみ部分脱水した水和表面, の 2 種類を採用した。Rh dimer 架橋吸着サイトとして、Type-I では P 配位 O サイト (PO@Type-I)、Type-II では P 配位 O サイト (PO@Type-II) と Al 配位 O サイト (AlO@Type-II) を検討し、吸着エネルギーを評価した。

【結果と考察】 AlPO₄(110) 表面への Rh dimer 吸着エネルギーは PO@Type-I; -3.6 eV, PO@Type-II; -2.4 eV, AlO@Type-II; -0.5 eV となり、脱水表面への吸着の方が強く、また水和表面 AlO site の吸着安定性は低かった。AlO site 吸着安定性の低さは、PO site (P=O + Al-OH) に対する AlO site (PO-H + AlO) の安定性の低さより理解できる。脱水表面において、吸着 deformation 構造の AlPO₄ 表面の DOS には、フェルミ準位近傍に顕著な孤立 LUMO バンドが現れていた (図 1)。Rh₂/AlPO₄ のバンド構造で、この LUMO バンドへの p-DOS はフェルミ準位より下に現れており (図 2)、すなわち LUMO バンドへの電荷移動が起きている。この LUMO バンドは、sp²→sp³ の deformation により生じた 3 配位 Al 上局在化空軌道であった (図 3 a)。吸着前後での差電荷密度は、Rh₂ から LUMO バンドへの電荷移動を明らかに示していた (図 3 b)。同様の deformation と電荷移動は水和表面でも起きていた。これらの結果から、Rh-AlPO₄ 間の強い相互作用は、Rh から AlPO₄ 表面の deformation により生じた 3 配位 Al 上局在化 LUMO バンドへの電荷移動の寄与によることが明らかにされた。

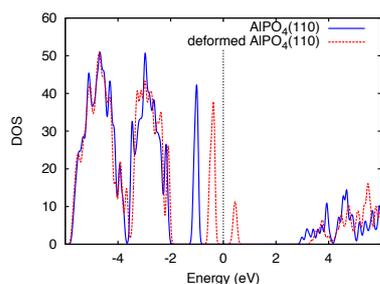


図1

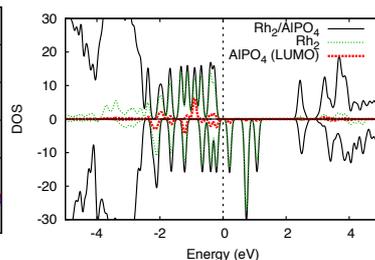


図2

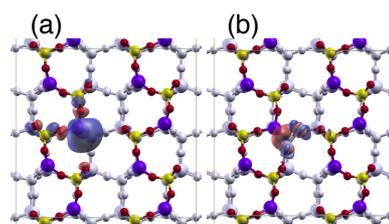


図3

1P19

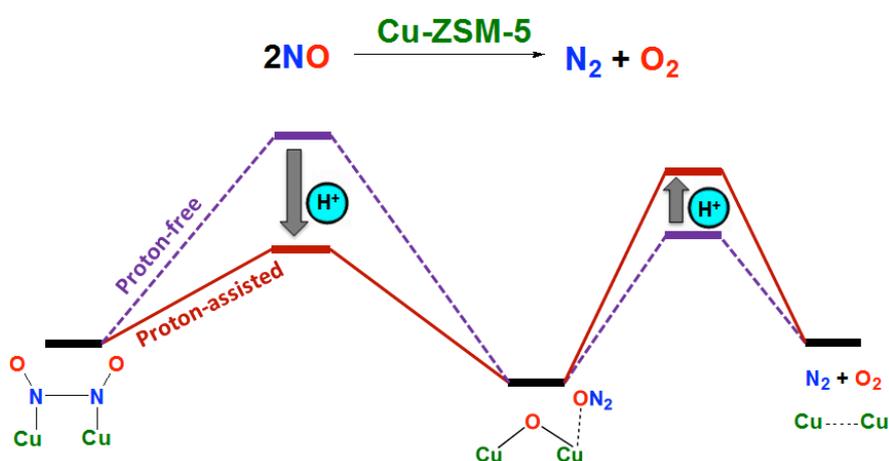
Theoretical study on the role of acidic proton in the decomposition of NO over dimeric Cu(I) active sites in Cu-ZSM-5 catalyst

P. K. Sajith, Yoshihito Shiota and Kazunari Yoshizawa*

Institute for Materials Chemistry and Engineering and International Research Center for Molecular Systems, Kyushu University

sajith@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

The influence of proton in the mechanism of the direct decomposition of NO over adjacent dimeric Cu(I) active sites in zeolite was theoretically investigated with ONIOM (QM/MM) calculations. As previously proposed the reaction proceeds through the formation of N₂O as a reaction intermediate and further its decomposition into oxygen and nitrogen. The present study showed that the presence of proton plays an important role in the production of N₂O from two NO molecules. This is due to the strengthening of the N–N bond by the proton attached to NO dimer, which facilitates the formation of N₂O. On the other hand, the presence of proton disfavors the decomposition of N₂O due to the formation of a stable intermediate of the type Cu–OH–Cu. The proton-assisted NO decomposition mechanism is in agreement with the experimental observation that the decomposition of N₂O as well as O₂ desorption are the governing reaction steps in the decomposition of NO.



GRRM による Cu(100)および Cu クラスタ上での吸着系の研究

○佐々木 岳彦¹, 板子 健太郎¹, 原田 慧¹¹東大院新領域

takehiko@k.u-tokyo.ac.jp

固体表面上の様々な分子の吸着状態の解析は、触媒反応の研究についての基盤となる。また、一酸化炭素、窒素、水素などの二原子分子の遷移金属表面上の吸着・解離挙動は、実験および、計算化学の立場から詳細に研究されており、表面の電子状態、表面構造（原子構造）および分子との相互作用などの複数の因子の結果としての現象である。固体表面上では、ある分子種が、複数の吸着サイト上で、複数の吸着様式（配向）をとり、それらの状態間を熱的に移り変わり、更に、解離過程への移行や、化学結合の組み換えによる他の吸着種への変換が起こる。これらの状態を効率よく探索するために、大野、前田により開発された化学反応経路自動探索法・GRRM プログラム[1-3]を用いることとした。GRRM の特徴を生かして、複数の吸着状態や解離過程に伴う中間体とそれらの変換についての遷移状態を求めることをねらいとしている。なお、表面における吸着系に関しては、GRRM を用いた解析が Si(100)

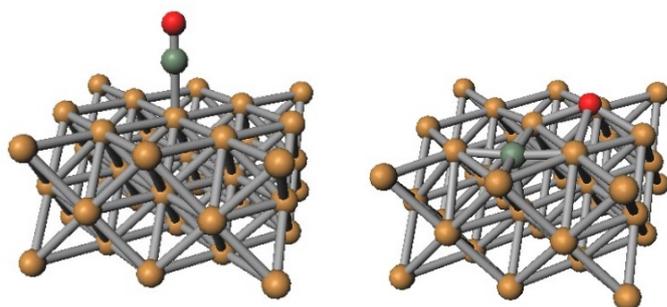


図1 Cu(100)上の CO の分子状(左)および解離(右)吸着種

上の酸素吸着系に関して報告されている[4]。本研究では、多くの吸着種についての研究がなされている Cu(100)表面および Cu クラスタを対象とした。計算は、GRRM11 プログラムから Gaussian09 による計算を制御することで行った。吸着系の外側の原子を固定する Frozen Atoms オプションを用いて、Cu(100)上の一酸化炭素の分子状吸着状態と解離吸着状態について、構造最適化を行った。DFT 汎関数は pbe1pbe、基底関数は dgdzvp を使用した。Cu(100)表面モデルとしては、3層（13 原子、12 原子、13 原子）で、合計 38 原子をとり、そのうち、中心部の第 1 層の 5 原子と第 2 層の 4 原子、および吸着分子・原子位置を最適化し、その周囲の 29 Cu 原子は位置を固定した。図に示すように、atop サイトに吸着した分子状 CO と、酸素原子、炭素原子が 4 fold ホローサイトに吸着した解離吸着状態が求まった。発表当日は、これらの状態間の TS や他の吸着系について報告する。本研究は量子化学探索研究所研究助成を受けて実施した。

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

[2] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5742.

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

[4] S. Ohno, K. Shudo, M. Tanaka, S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 15671.

カーボンナノチューブベアリングの回転運動機構の理論的解明

○中村 公亮¹、磯部 寛之¹、佐藤 宗太¹、一杉 俊平¹、
 時子山 宏明^{2,3}、山門 英雄⁴、大野 公一^{1,5}、河野 裕彦¹
¹東北大院理、²和歌山大院システム工、³IQCE 特別研究員、
⁴和歌山大システム工、⁵量子化学探索研究所
 kon1d29@gmail.com

【背景】近年、機械的な運動を行なう分子デバイスの研究が盛んに行なわれている。例としては液性によって位置を変える分子シャトル[1]や光に応答し一部が回転する分子モーター[2]などが挙げられる。また、2013年には磯部らのグループによってピロリジニウムを軸としたフラーレン誘導体（回転子）を内包した有限ナノチューブ（分子ベアリング）の大量合成が実現した[3,4]。この分子ベアリングの回転運動を調べるため温度可変 NMR スペクトルを観測したところ、低温（ $\sim -60^{\circ}\text{C}$ ）での回転に加え、室温に温度を上げるとさらに別の回転運動が起こっていることがわかった。

【研究目的】本研究ではこの分子ベアリングをモデル化した分子の構造と分子内回転運動の温度特性を第一原理計算や密度汎関数緊密結合合法により明らかにする。

【結果】M06-2X/6-31(d)レベルの電子状態計算により図1に示すような会合構造が得られた。この構造から、会合の駆動力は π - π スタッキングに加えて、軸部位のカチオンとナノチューブの π 平面との相互作用によるものと考えられる。

そのほか、GRRM法[5]による探索により会合位置の異なる異性体6つを確認した。また密度汎関数緊密結合合法を用いた200K \sim 700KのMDシミュレーションを行い、図2に示すような速度の違う2種類の回転運動を見出した。一つは軸がナノチューブ内部を旋回する歳差運動で、もう一つは軸周りに回る自転運動であった。アレニウスプロットから歳差運動の障壁が約4 kcal/mol、自転運動の障壁が約5 kcal/molという結果が得られた。

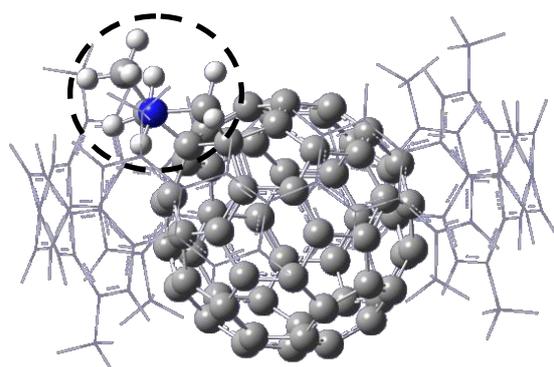


図1 分子ベアリングの模式図、中央のフラーレン誘導体が外側の有限ナノチューブに内包されている。点線で囲んだ部分が軸部位のピロリジニウム。

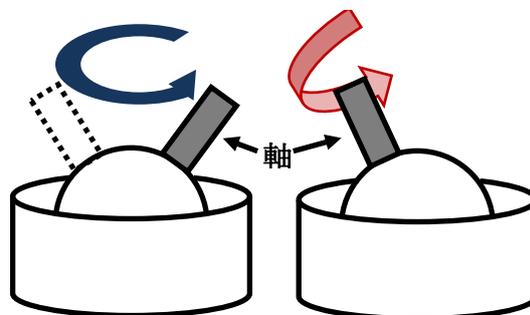


図2 分子ベアリングの運動模式図
 左：歳差運動、右：自転運動。

[1] P. R. Ashton, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932.

[2] M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 1662.

[3] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki and R. Iizuka *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1293.

[4] S. Hitosugi, R. Iizuka, T. Yamasaki, R. Zhang, Y. Murata, and H. Isobe *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 3199.

[5] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 277; *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 8933.

反応経路地図への分岐反応経路概念の導入

○武次 徹也、原渕 祐、小野 ゆり子、前田 理

北大院理

take@sci.hokudai.ac.jp

【序論】 本研究では、与えられた原子の組に対し、Global Reaction Route Mapping (GRRM) 計算[1]により得られるすべての平衡構造と遷移状態構造をつなぐ反応経路のグローバル地図において、反応経路の分岐の観点を導入し、ネットワークの関係をより完全なものにすることを提案する。グローバル反応経路地図では、すべての極小点は IRC を通してつながれる。IRC は反応物と生成物の構造をつなぐ最小エネルギー経路として定義されるが、IRC に沿って進んでいく際に、IRC に直交した方向のポテンシャルの曲率が正から負に変化し、反応経路が分岐することがある。このとき、IRC そのものは最急降下経路であるため分岐することはできず、IRC 経路をポテンシャル曲面 (PES) で見たときに、その形状が谷底をたどる道から尾根の頂に沿った道へと変化することになる。これを valley-ridge inflection (VRI) とよぶ。IRC は VRI を通過すると不安定な経路となるが、その後 ridge-valley inflection が起きると安定な経路に戻り、PES 上の極小点 (生成物) へと至る。一方、IRC 経路が不安定なまま停留点に到達する場合、その点は一次の鞍点 (遷移状態) になっており、そこで 2 つの極小点へと分岐することになる。

発表者は、90年代に反応経路の分岐に焦点をあてた研究を行い、二次のヤン・テラー理論に基づく解析、VRI 近傍の PES の形状の解析、分岐反応経路の定義の試み、分岐への同位体効果の検討、AIMD 法による分岐比の解析について報告している[2-4]。最近になって、反応経路の分岐は、有機反応や酵素反応などで一つのトピックスとして取り上げられるようになり、注目を集めている[5]。我々のグループでも、新たな展開として、反応経路の分岐が全対称座標に関して起こる場合の詳細な解析や、三方向分岐を示す反応経路の例を見出し、報告を行っている[6,7]。

【計算と結果】 これまで、分岐反応に対する理論研究は個別の素反応の反応経路の解析にとどまっていたが、本研究では、GRRM 計算で得られるグローバル反応経路地図と組み合わせることで、より俯瞰的な視点から反応全体における経路分岐の果たす役割を考察する。VRI の存在の有無をチェックするために、GRRM プログラムに IRC に沿った基準振動解析を行うコードを実装し、すでに反応経路地図が得られている HCHO へと適用したところ、20本の IRC のうち5本の IRC で VRI が生じていることを見出した。各々の VRI について、IRC の終点とは異なる別の生成物へとつながっている可能性はないか、虚数振動数の振動ベクトルや構造の比較を行いながら、詳細な解析を行っている。また、その他の反応経路地図が得られている5つの分子系について同様の解析を行い、VRI が起こる条件と頻度を調べている。詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).
- [2] T. Taketsugu and T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9806 (1993).
- [3] T. Taketsugu, N. Tajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1933 (1996).
- [4] T. Yanai, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1137 (1997).
- [5] *C&EN*, **92**(12), 34 (2014).
- [6] Y. Harabuchi and T. Taketsugu, *Theo. Chem. Acc.*, **130**, 305 (2011).
- [7] Y. Harabuchi, A. Nakayama, and T. Taketsugu, *Comp. Theo. Chem.*, **1000**, 70 (2012).

一般化した超球面探索法による Si 結晶構造の自動探索

○山門 英雄¹, 澤田 裕², 勝野 直也², 大野 公一^{3,4}¹和歌山大システム工, ²和歌山大院システム工, ³東北大院理, ⁴量子化学探索研究所

yamakado@sys.wakayama-u.ac.jp

筆者らはこれまでに、一般化した超球面探索法[1]（多変数関数に対する Hessian の固有ベクトルを用いた超球面探索法）を用いて分子集団の相対配置の最適化[2, 3]や、ベンゼン結晶[4]、低次元物質[5, 6]等の構造について研究を行ってきた。今回は本手法を、周期的境界条件を課した結晶格子内にシリコン原子を 4 個置いて適用し、高速化のためエネルギーの評価に SCC-DFTB 法[7]を用いて探索を行ったところ、これまでに 8 種類の平衡構造が得られたので報告する。

探索では、原点に置いた Si 原子から格子ベクトル $\mathbf{a}(x_1, 0, 0)$, $\mathbf{b}(x_2, y_2, 0)$, $\mathbf{c}(x_3, y_3, z_3)$ を張り、残る 3 個の Si 原子を空間座標 (x_4, y_4, z_4) , (x_5, y_5, z_5) , (x_6, y_6, z_6) に置き、この全 15 変数についての自動探索を行った。（初期構造は、1 辺 6 Å の立方体格子の頂点と各辺の midpoint に Si 原子を置いた構造から出発。） 図 1 に、得られた平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)のエネルギーを示す。実在する Si 結晶と同じダイヤモンド構造が、最安定な構造(EQ0) として求められた。

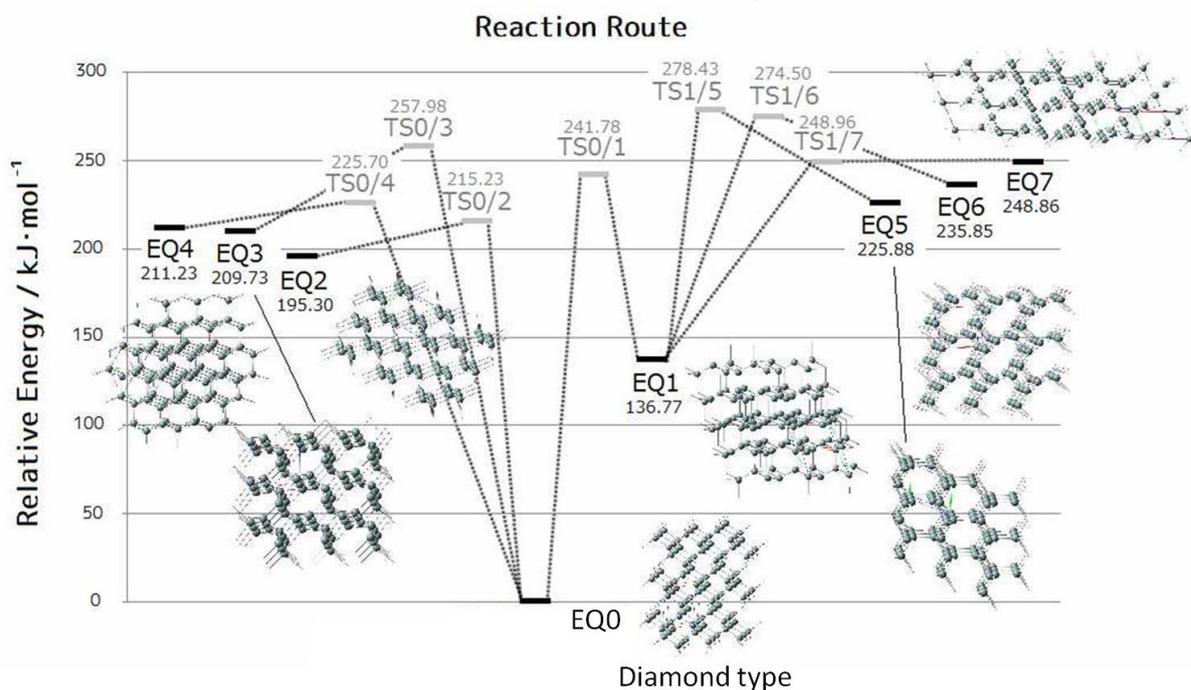


図 1. Si_4/unit での探索により得られた 8 種類の平衡結晶構造(EQ0-7)

- [1] 大野公一、長田有人、前田理、分子科学討論会、**2010**, 1E15.
- [2] 山門英雄、澤田裕、大野公一、分子科学討論会、**2012**, 3P133.
- [3] 澤田裕、山門英雄、大野公一、日化第 93 春季年会、**2013**, 1PA-104.
- [4] 澤田裕、高田谷吉智、山門英雄、大野公一、理論化学討論会、**2013**, 2P30.
- [5] H. Yamakado, Y. Sawada, K. Ohno, RPGR2013, **2013**, 12p-P4-15.
- [6] 山門英雄、澤田裕、大野公一、分子科学討論会、**2013**, 1E18.
- [7] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260.

星間空間における炭化水素アニオンの生成機構に関する理論的研究

○畑中 美穂¹, 堀 直也¹, 前田 理², María Luisa Senent³, Majdi Hochlaf⁴, 諸熊 奎治¹¹京大福井謙一研究セ, ²北大院理, ³IEM-CSIC, ⁴Universite Paris-Est

miho@fukui.kyoto-u.ac.jp

【序】 星間空間における分子の構造や生成機構について、これまで多くの研究がなされてきたが、未だ解明されていない問題の一つにアニオンの生成機構がある。星間空間における観測では、多数の中性分子及びカチオンが発見されているにも関わらず、アニオンは C_nH^- ($n = 4, 6, 8$)及び C_nN^- ($n = 1, 3, 5$)の6種類しか発見されていない¹。特に、(a) C_nH^- の中性分子に対する存在比(C_nH^-/C_nH)が炭素数 n の増加に伴い、 $1/4400$, $1/16$, $1/3.8$ ($n = 4, 6, 8$)と増加していくこと、(b) C_2H は実験室レベルでの存在は確認されているものの、星間空間での存在は定かではないことが知られているが、その理由は明らかになっていない。これまでの理論計算による先行研究において、 C_nH_2 への電子付加反応($C_nH_2 + e^- \rightarrow C_nH^- + H$)²や、 C_nH への電子付加反応^{3,4}が検討されてきたが、観測データを矛盾なく説明するには至っていなかった。

本研究では、 C_nH への電子付加反応経路を網羅的に探索するため、非調和下方歪 (ADD)追跡法を用いて C_nH 及び C_nH^- ($n = 2, 4, 6$)のポテンシャルエネルギー面(PES)上の局所安定構造(LM)、遷移状態(TS)、交差点(MSX)を探索し、前述の二つの疑問の理由を明らかにすることを目指す。

【計算方法】 二重項 C_nH ($n = 2, 4, 6$)及び一、三重項 C_nH^- のポテンシャルエネルギーを B3LYP/cc-pVDZ 法を用いて求め、LM、TS、MSX を ADD 追跡法により探索した後に、B3LYP/aug-cc-pVTZ 法により再度構造最適化を行った。 $n = 6$ については、探索数を削減するために、7つのLM(又はMSX)からADDの大きい5方向のみを探索し、探索の過程で7つの出発構造よりも安定な構造が発見されなくなるまで続けた。得られた構造のうち、 C_nH の最安定構造近傍のLM、MSXについて、CAS-PT2/aug-cc-pVTZ法を用いて再度構造最適化を行った。計算にはGRRMプログラムを用いた。

【結果・考察】 ADD追跡法による探索の結果、一、二、三重項PES上のLMをそれぞれ、2, 2, 2個 ($n = 2$)、4, 7, 12個 ($n = 4$)、10, 20, 35個 ($n = 6$)、TSを1, 1, 1個 ($n = 2$)、8, 13, 31個 ($n = 4$)、17, 31, 52個 ($n = 6$)、更に一、二重項、二、三重項、三、一重項のPES間のMSXをそれぞれ、1, 1, 1個 ($n = 2$)、1, 6, 10個 ($n = 4$)、2, 11, 29個 ($n = 6$)得た。得られた結果から、 C_nH 及び C_nH^- の一重項基底状態における最安定構造は全ての $n (= 2, 4, 6)$ に共通して、炭素鎖末端に水素原子を持つ直線構造であること、 C_nH^- 三重項状態では、水素末端が折れ曲がる構造が最も安定であることが分かった。

電子付加過程は通常、Rydberg状態を経て起こるとされているが、 C_nH ($n = 2, 4$)への電子付加過程の場合、 C_nH の最安定構造において、より安定な C_nH^- の状態が一重項基底状態しか存在しないため、 C_nH の二重項状態と C_nH^- の三重項状態のPES間のMSXを経て電子が付加することが分かった。また、そのMSXは、 C_nH の最安定構造よりも $n = 2$ で13.6 kcal/mol、 $n = 4$ で0.3 kcal/mol不安定であることから、星間空間中において C_2H への電子付加は起こりえないこと、 C_4H では電子付加は起こるものの、後に続く三重項状態から一重項基底状態への遷移強度が小さいために、 C_4H^- の存在比が小さいことが分かった。 C_6H への電子付加過程及び、二つの疑問(a, b)に対する議論は、当日発表する。

【参考文献】 [1] E. Herbst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3344 (2014). [2] E. Herbst, et al, *Astrophys. J.* **679**, 1670 (2008). [3] M.L. Senent, et al, *Astrophys. J.* **768**, 59 (2013). [4] F. Carelli, et al, *Astrophys. J.* **774**, 97 (2013).

N₂⁻およびO₂⁻の基底状態の diffuse 関数依存性杉山 達人¹、長岡 伸一²、長嶋 雲兵³、○寺前 裕之^{1,4*}¹城西大理、²愛媛大院理、³産総研、⁴城西大院理

teramae@gmail.com

【序論】Amih Sagan らは、HF/6-311++G レベルによる分子軌道計算により、基底関数に diffuse 関数を加えると容易に H₂⁻のもっともらしい安定構造を求めることが出来ることを示した。一方で 6-311++G** の diffuse 関数の ζ 値を変化させた時の H₂⁻ の全エネルギー変化を確認し、exponent 値と核間距離をパラメータとした場合のエネルギー極小値が存在しないこと、つまり安定な状態の H₂⁻ が存在しないことを示唆した[1]。

本研究では、N₂⁻、O₂⁻について H₂⁻と同様に diffuse 関数の ζ 値を変化させていき、それに伴う全エネルギー変化を計算し、それらの電子状態についての検討を行った。

【計算方法】分子軌道計算は全て MP2 レベルで行った。基底関数として aug-cc-pVDZ、aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVQZ を用いた。すべての計算は Gaussian09 Rev. A.02 を使用した[2]。

【結果と考察】N₂⁻は Birtwistle と Herzenberg が共鳴電子散乱による N₂ の振動励起により 1971 年に[3]、また O₂⁻は Rolfe がアルカリハライド中、低温での O₂⁻ の放出スペクトルにより 1964 年に[4]、実験的に確認されていると考えられている。

MP2/aug-cc-pVQZ レベルの計算結果として、図 1 に diffuse 関数の ζ 値の変化に伴う N₂ および N₂⁻ の全エネルギー変化を示した。この計算では簡単のため aug-cc-pVQZ の diffuse 関数の ζ_s と ζ_p の比を一定に保ち、 ζ_s を 10 から 0.001 まで変化させていった。このように一旦、diffuse 関数を与えともっともらしい核間距離が計算により得られることがわかる。

N₂⁻ の全エネルギーは N₂ のそれよりも高く計算されたが、diffuse 関数の ζ 値が小さくなる ($\langle r \rangle$ が大きくなる) と、N₂⁻ と N₂ の全エネルギー差はほぼ 0 に近付いた。これは、軌道の広がり $\langle r \rangle$ が大きくなると、N₂⁻ が窒素分子と自由電子 (N₂ + e⁻) の状態になるからである。また全エネルギーは ζ 値に対して極小値を持たない。

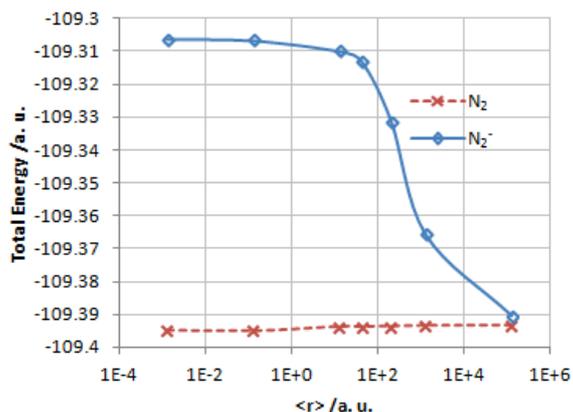


図 1 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された N₂ および N₂⁻ の全エネルギー変化。

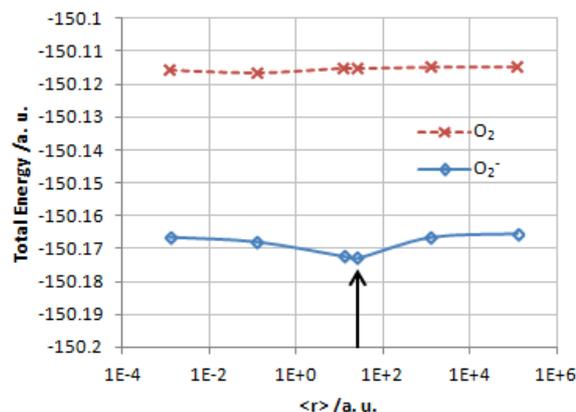


図 2 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された O₂ および O₂⁻ の全エネルギー変化。矢印は O₂⁻ のエネルギー極小値を示す。

一方、O₂⁻ の場合の結果は N₂⁻ の場合と異なり、O₂⁻ の全エネルギーは常に O₂ の全エネルギーよりも低く計算され、また、ある一定の diffuse 関数の ζ 値 (図 2 中の矢印) で極小値を得た。このことから、O₂⁻ は O₂ と異なる電子状態で存在しうることが考えられる。

【参考文献】

[1] Amih Sagan, et al., *J. Comput. Chem. Jpn.* **12**, 190 (2013)

[2] Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

原子・分子軌道の節面数の計数と人工的な節の除去

武田直也¹, ○秦野甯世¹, 山本茂義², 舘脇洋³¹中京大情報理工, ²中京大国際教養, ³名古屋市立大・中京大人工知能高等研究所

hatano@sist.chukyo-u.ac.jp

分子軌道 (MO) の節面は, 結合性・反結合性の区別, 軌道の characterization などに密接に関連しており, 節面数は電子状態について重要な情報を与える. 本研究では節面探索のアルゴリズムを提案する. ところが, 基底関数展開法では通常, 重なりを持つ非直交な基底関数を使用されるために, 得られた MO には本来の波動関数には無いはずの人工的な節面が出現する. 図 1 に Be の動径分布関数を与える. 図 2 に動径関数の絶対値を Hachmann ら[1]に倣って描いた. 1s は実線, 2s は破線で示している. 1s の 3 au と 4 au 付近に人工的な節が現れる. この人工的な節は, 節面数の自動計数を遂行するには障害となるので除去する必要がある.

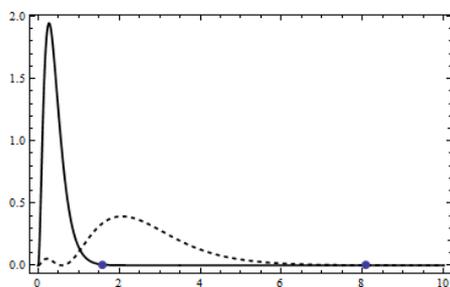


図 1 Be 1s, 2s の動径分布関数

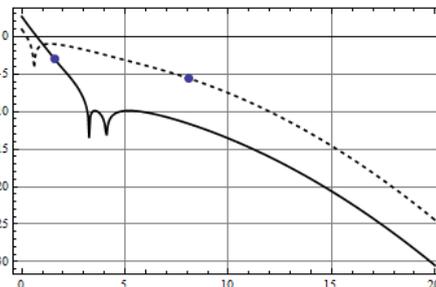


図 2 Be 1s, 2s の|動径関数|の対数表示

本研究では人工的な節面を除去するための簡便な方法を提案する. 基底関数を構成する各々の CGTF (contracted Gaussian-type function) に対して全積分(1.0)のうち 99.8%を占めるような半径(r_{domain})を考える. 図 1,2 の●の位置が r_{domain} を示す. この半径より外の領域での節面の探索を禁ずることにより, 人工的な節面を除去することができる.

MO の節面探索の概要を述べる. i 番目の MO が,

$$\phi_i(x, y, z) = \sum_A \sum_q C_{i,q} \chi_q(x, y, z; R_A)$$

の形で得られるとする. ここで, R_A は原子 A の位置座標, $C_{i,q}$ は展開係数を表す. χ_q は基底関数で, CGTF を仮定する. x, y, z についての偏微分係数 ($\phi_{i,x}, \phi_{i,y}, \phi_{i,z}$) を解析的に求められることを利用する. 以下の手順に従って ϕ_i の節面探索を行う.

- (1) すべての CGTF ($\chi_{q,A}$) について $r_{\text{domain}(q,A)}$ を求めておく.
- (2) $|C_{i,q}| > 0.1$ を満たす q に対して, 各原子核 A の中で最大の $r_{\text{domain}(q,A)}$ を $r_{\text{fbd}(A)}$ とする.
- (3) R_A を中心にした球座標系を考えて, 動径上で零点の直線探索を行う.
- (4) すべての原子核について零点探索を行い, 零点集合を得る.
- (5) 各零点において原子核 A との距離が $r_{\text{fbd}(A)}$ 以上のときは, その零点はないものとする.
- (6) 零点上の ($\phi_{i,x}, \phi_{i,y}, \phi_{i,z}$) を利用して, 空間を分割する節平面, 節曲面ごとに零点を分類する.
- (7) 節平面の数, 節曲面の数および各面の零点座標値を出力する.

本方法は非常に簡便なため, 既存の分子軌道プログラムに容易に連動させて適用できる. 亜鉛原子, 水分子の節面探索, およびホルムアルデヒドの解離反応に本方法を適用した結果を発表する.

【文献】 [1] Hachmann, J.; Galek, P. T. A.; Yanai, Y.; Chan, G. K.-L.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 392, 55–61.

非直交スレーター行列式(SD)を基底として用いることで、完全配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法よりも劇的に少ない数で基底状態を表現できることがわかっている [1-4]。そこで本研究では、非直交 SD による基底セットを効率的に作成しつつ、初期波動関数を厳密解に収束させてゆく方法の開発を目指している[5-10]。これまでは、乱数を用いて生成した線形独立な複数の修正関数を 1 電子波動関数に加え、その重み係数を変分原理に基づいて決定する操作を繰り返す方法を提案し、計算コードの作成と改良を行ってきた。少数電子系においては、滑らかに厳密解に収束すること、系の大きさに対するスレーター行列式の増加率が緩やかであるなどの特徴を明らかにしてきた。今回、修正関数として Hartree-Fock 1 電子軌道やガウシアン基底関数を用いる方法を提案し、プログラムの改良を行った結果、収束性能に改善がみられた。適用例として、これまで 1s 軌道 Frozen Core による full CI (FCFCI) の計算が行われていた C_2 分子の解離曲線[11]の計算を行い、原子間距離の大きな領域において FCFCI の計算結果を修正することができた (図 1)。

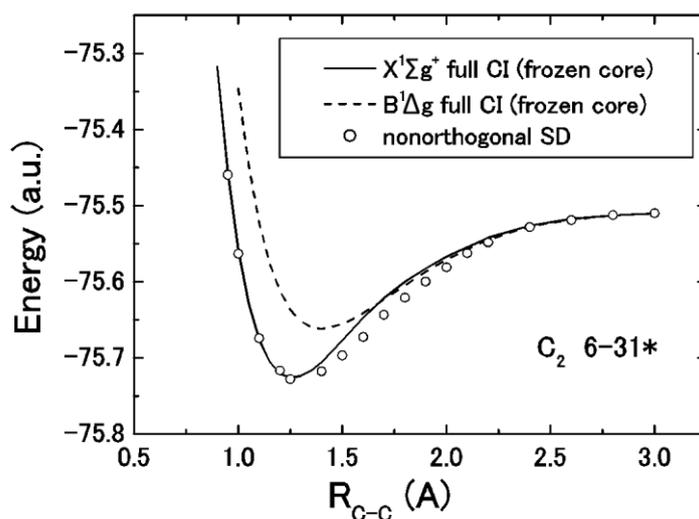


図 1 C_2 分子の解離曲線

参考文献

- [1] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 80, 417 (1988)
- [2] N. Tomita, S. Ten-no and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett., 263, 687 (1996)
- [3] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., 89, 176803 (2002)
- [4] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2287 (2001)
- [5] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064231 (2009)
- [6] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 2576 (2009)
- [7] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 2997 (2011)
- [8] A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter 23, 434001 (2011)
- [9] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, Curr. Appl. Phys., 12, S96-S99 (2012)
- [10] H. Goto, M. Kojo, A. Sasaki and K. Hirose, Nanoscale Research Letters, 8:200 (2013)
- [11] M.L.Abrams and C.D.Sherrill, J.Chem.Phys.,121,15(2004)

長距離補正密度汎関数法における HF 交換積分の解析

○川島 雪生, 平尾 公彦

理研 AICS

yukio.kawashima@riken.jp

【序論】我々が開発した長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)は従来の DFT 法が正確に記述できなかった電荷移動励起、超分極率や反応障壁などの物性値を精度よく記述できる事をこれまでに明らかにしてきた。その一方で、物性値の精度を大きく改善する HF 交換積分の導入はより大規模な分子系に適用する上で大きな障害となる。そこで、本研究では LC-DFT の計算精度を保ちつつ、HF 交換積分の計算を極力削減できる計算手法を模索することを目的とする。

【計算方法】長距離補正密度汎関数法では、電子相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数の導入により、式(1)のように短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \exp(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\exp(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

右辺第一項の計算には DFT の交換汎関数、第二項には HF 交換積分を用いる。このままの形では交換積分の削減は難しいので、本研究では手始めに Scuseria らが開発した middle range を考慮する LC-DFT(J. Chem. Phys. 127, 221103 (2007))を我々が開発した LC-BOP 法に適用する。具体的には式(1)をさらに分割し、

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \exp(\mu_{large} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\exp(\mu_{large} r_{12}) - \exp(\mu_{small} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\exp(\mu_{small} r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

第一項と第三項の計算に交換汎関数を用いる、第二項に交換積分を用いる。第二項は 0 に収束するので交換積分の削減が見込める。この手法を原子化エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力など、様々な物性値の計算に適用し、計算精度を損なわずに交換積分をそれくらい削減できるか μ_{large} と μ_{small} を変えながら解析を行った。基底関数として aug-cc-VQZ を用いた。

【結果・考察】原子化エネルギーの計算結果を表に示す。下記の小分子の計算結果においては、middle range を導入した手法は LC-DFT と同等、もしくは LC-DFT の結果を改善することが分かった。その他の物性値や計算コストの削減などの解析については当日報告する。

表 LC-DFT で算出した原子化エネルギー(kcal/mol)

	LC-DFT	Middle Range LC-DFT						exptl
		0.60	0.70	0.80				
μ_{large}	0.47							-
μ_{small}		0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.10	-
LiH	60	60	59	59	59	59	58	58
LiF	145	139	137	137	135	135	133	139
HF	146	141	139	139	137	138	136	142
NH ₃	336	325	320	323	318	321	316	297
H ₂ O	239	231	228	228	225	226	223	233
CO	305	292	287	287	283	282	278	261
N ₂	291	273	268	266	261	260	255	227
H ₂ S	185	180	177	179	176	178	175	182
HCl	107	104	103	103	102	102	101	107

コレスキー分解を用いた 大規模電子状態計算の効率的な計算法の開発

○王 笛申¹, 平野 敏行², 佐藤 文俊²

¹東大院工, ²東大生研

wangds@iis.u-tokyo.ac.jp

【序論】我々は、カノニカル分子軌道計算において、第3世代密度汎関数法^[1]を提案した。本方法は、計算精度がコントロールできるコレスキー分解^{[2][3]}を利用し、2電子積分を線形演算可能な行列として保持する。SCF 繰り返し計算前に一度だけ2電子積分計算を行い、SCF 計算中は行列演算のみを行うことで標準カノニカル分子軌道計算が達成できる。巨大行列を各計算ノードに分散保持し、ScaLAPACKなどの線形演算ライブラリを用いることにより、分散メモリ型並列計算機でも効率良く大規模電子状態計算を行うことが可能である。本研究では、本計算法に特化したデータ構造に着目し、これに適した計算アルゴリズムを開発することで、さらに演算量を削減・計算効率を向上させることを目的とした。

【計算方法】コレスキーベクトル \mathbf{L} は式(1)に示される2電子積分のスーパーマトリックス \mathbf{V} より求まる。

$$V_{pq,rs} = \langle pq|rs \rangle \approx \sum_I L_{I,pq} L_{I,rs} \dots \quad (1)$$

I と p, q, r, s はコレスキーベクトルと基底関数のインデックスを表す。本研究ではクーロン項 \mathbf{J} とFockの交換項 \mathbf{K} の計算について、コレスキーベクトル \mathbf{L} を用いて、以下に示すより特化した計算法について検討した。

(クーロン項) クーロン項 \mathbf{J} は密度行列 \mathbf{P} と \mathbf{L} から式(2)によって求められる。

$$J_{pq} = \sum_{rs} \sum_I L_{I,pq} L_{I,rs} P_{rs} \dots \quad (2)$$

このとき、 \mathbf{L} における行数はCDAM法^[2]によってスクリーニングされており、これまでの実測から基底関数の総数 N_{AO} に対し、 $N_{AO}(N_{AO} + 1) / 2$ から約 $60N_{AO}$ ^[1]まで削減できる。対応する \mathbf{P} の要素をあらかじめスクリーニングしておくことにより、クーロン項 J_{pq} 計算に必要な演算量の削減を図った。

(Fock交換項) Fockの交換項 \mathbf{K} は、 \mathbf{L} を用いて式(3)のタイプの行列積を用いて求められる。

$$K_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_I L_{I,pr} L_{I,qs} P_{rs} \dots \quad (3)$$

このとき、 \mathbf{P} をLCAO行列積に分解することで、端的に線形演算ライブラリを適用できるものの計算量は $\mathcal{O}(N_{AO}^4)$ になってしまう。一方、交換項 \mathbf{K} は、Kohnの予測^[4]に基づき、求めるべき行列要素をスクリーニング^[5]することができる。計算すべき \mathbf{K} の要素数は $\mathcal{O}(N_{AO}^2)$ から $\mathcal{O}(N_{AO})$ になると予想され、高速化が期待できる。

本講演では、上記計算方法について詳細に報告する。

【参考文献】

- [1] T. Hirano, F. Sato, *PCCP*, 2014. DOI: 10.1039/C3CP55514C.
- [2] Y. Okiyama, et. al, *Chem. Phys. Lett.* **490**, 84 (2010)
- [3] H. Harbrecht, et. al, *Appl. Num. Math.*, **62**, 428 (2012)
- [4] W. Kohn, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 229 (1995)
- [5] E. Schwegler, M. Challacombe, *J. Chem. Phys.* **105**, 2726 (1996)

京コンピュータを用いたナノ超分子間の分子間相互作用エネルギー計算

○河東田 道夫¹, 中嶋 隆人¹¹理研 AICS

mkatouda@riken.jp

【序】グラファイトやナノグラフェンなどの π 軌道を持つナノ炭素超分子は、表面間の π - π 相互作用により安定な積層構造となるため、この π - π 相互作用の性質を詳細に理解することは、グラフェンやナノグラフェンの積層構造制御やそれに伴う電子特性の制御などへの応用を行う上で有益な知見を与える。この π - π 相互作用の大きさや引力の原因などの性質を実験的な手法により解明することは容易ではなく、Møller-Plesset 2 次摂動(MP2)法などの電子相関理論、ダブルハイブリッド密度汎関数(DFT)法、分散力補正 DFT 法といった量子化学計算に基づく相互作用の解析が有効である。一方で、ナノグラフェン超分子は数百原子系となるため、MP2 計算やダブルハイブリッド DFT 計算を行うためには、京コンピュータなどの大規模超並列計算システムを利用して初めて可能となる。本研究チームでは京コンピュータ上での大規模超並列計算に資する分子科学計算ソフトウェア NTChem[1]の開発を行っている。NTChem には発表者らがこれまでに開発した大規模系の超並列計算に適した RI-MP2 法の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムを実装されており、従来は困難であったサイズの MP2 応用計算が京上で実行可能となった[2,3]。今回、NTChem の RI-MP2 計算モジュールにダブルハイブリッド DFT 計算機能の追加実装を行い、数百原子系のダブルハイブリッド DFT 計算が京上で可能となったので、ナノグラフェン超分子の表面間の π - π 相互作用エネルギー計算に応用した結果を報告する。特に、表面間相互作用エネルギーの MP2 法、SCS-MP2 法、ダブルハイブリッド DFT 法、分散力補正 DFT 法の計算結果の比較、相互作用エネルギーのナノグラフェンサイズ依存性、相互作用の構造への影響について議論を行う。

【結果】表 1 にナノグラフェン 2 量体($C_{24}H_{12}$)₂、($C_{54}H_{18}$)₂、($C_{96}H_{24}$)₂の炭素原子 1 個当りの π - π 相互作用エネルギーを示す。同じサイズのナノグラフェンの相互作用エネルギーを比較すると、SCS-MP2 法、B2-PLYP-D3 法、B97-D 法の結果が同程度、MP2 法はこれらの結果より大きな値となった。また、いずれの計算方法でもナノグラフェンのサイズが大きくなるにつれ、 π - π 相互作用エネルギーは一定の値に収束していく。バルクグラファイトの相互作用エネルギーの実験値は 52 ± 5 meV/atom[4]と 35 ± 15 meV/atom[5]が報告されているが、最も大きな($C_{96}H_{24}$)₂では SCS-MP2 法および B97-D 法の結果は実験値[4]により近い値となった。発表当日には 2 量体($C_{150}H_{30}$)₂、3 量体の結果についても議論する予定である。

表 1. ナノグラフェン 2 量体の炭素原子 1 個当りの π - π 相互作用エネルギー [meV/atom]

	MP2	SCS-MP2	B2-PLYP-D3	B97-D
$C_{24}H_{12}$	68.6	44.4	42.7	43.8
$C_{54}H_{18}$	87.6	59.4	54.6	52.5
$C_{96}H_{24}$	85.7	54.3		57.0

*C-C 距離=1.45 Å、層間距離=3.35Åはバルクグラファイトの実験値、C-H 距離=1.1 Åはベンゼンの実験値、基底関数および補助基底関数には cc-pVTZ を使用、基底関数重ね合わせ誤差は Counterpoise 法を用いて補正

[1] NTChem 公式ホームページ, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html

[2] M. Katouda and T. Nakajima, J. Chem. Theory Comput. 9, 5373 (2013).

[3] M. Katouda, T. Nakajima, and S. Nagase, Proceedings of JSST 2012, 338 (2012).

[4] H. Ruuska and T. A. Pakkanen, J. Phys. Chem. B 105, 9541 (2001).

[5] L. X. Benedict et al., Chem. Phys. Lett. 286, 490 (1998).

巨大分子の構造最適化並列計算プログラム開発

○石村 和也

分子研 計算分子科学研究拠点(TCCI)

ishimura@ims.ac.jp

【はじめに】

京コンピュータを始めとするスーパーコンピュータはノード数、コア数ともに膨大であり、その数は今も増え続けている。そのような計算機の性能を引き出して利用するためには、並列性能・実効性能の高いアルゴリズム及びプログラムが必要となる。そこで、2012年よりオープンソースの量子化学超並列計算プログラムの開発を進めており、今年度夏ごろ公開を予定している。様々な系への適用する場合、構造最適化計算は不可欠であることから、本研究では Hartree-Fock、DFT エネルギー1 次微分計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムの開発とその実装を行った。

【方法】

これまでに開発した MPI/OpenMP ハイブリッド並列 Hartree-Fock エネルギー計算アルゴリズム[1]を基に、エネルギー1 次微分計算アルゴリズムを開発した。計算コストが最も大きい2 電子積分の微分計算アルゴリズムを表1 に示す。4 重ループの最外ループを OpenMP でノード内並列を行い、第3 ループを MPI ランクを用いてノード間並列を行い、計算負荷分散のためのコストを大幅に削減した。2 電子積分を微分すると軌道角運動量と係数の異なる2 電子積分になるため、エネルギー計算で用いている2 電子積分ルーチンを再利用することでプログラム開発を効率的に行った。

```
!$OMP parallel do reductio(+:gradient)
do μ=n, 1, -1 <--- OpenMP による振り分け
  do v=1, μ
    μv=μ*(μ+1)/2+v
    λstart=mod(μv+mpi_rank,nproc)+1
    do λ=λstart, μ ,nproc <--- MPI ランクに
      do σ=1, λ          よる振り分け
        2 電子積分項(μv|λσ)微分計算+
        gradient 行列に足し込み
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
call mpi_allreduce(gradient)
```

表1 2 電子積分項微分計算アルゴリズム

【結果】

京コンピュータ(2.0GHz, 8 コア/ノード)を用いて、C₁₅₀H₃₀ (cc-pVDZ, 2250 基底)の B3LYP エネルギー1 次微分計算時間を測定した。表2 の通り、1 電子積分、2 電子積分の微分計算ともに1 万 CPU コア以上でも非常に高い並列加速率を示した。これにより、巨大分子の構造最適化計算を並列化効率良く実行することが可能になった。構造最適化計算 1 サイクルあたりの時間は短くなったが、現在座標系は Cartesian のみ実装されているため、サイクル数は他のプログラムに比べて多くなる場合がある。今後 redundant coordinate や GEDIIS など最適化手法の導入することでサイクル数削減を図り、より実用的なプログラムにする予定である。

表2 DFT エネルギー1 次微分計算時間(秒)と並列加速率(カッコ内)

CPU コア数	1024	2048	4096	8192	16384
1 電子積分項	60.0	30.2	15.4	7.9	4.2
(DFT 項を含む)	(1024.0)	(2034.4)	(3989.6)	(7777.2)	(14628.6)
2 電子積分項	342.0	171.1	85.8	42.9	21.3
	(1024.0)	(2046.8)	(4081.7)	(8163.4)	(16441.7)
微分計算全体	402.0	201.3	101.2	50.8	25.5
	(1024.0)	(2044.9)	(4067.7)	(8103.3)	(16143.1)

[1] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, S. Hyodo, J Chem. Theory Comput. 6, 1075 (2010).

1P32

汎用テンソルライブラリの開発とテンソルネットワークアルゴリズムへの応用

○中谷直輝¹, Brecht Verstichel², Garnet K.-L. Chan²

¹ 北大触媒センター, ² Princeton University

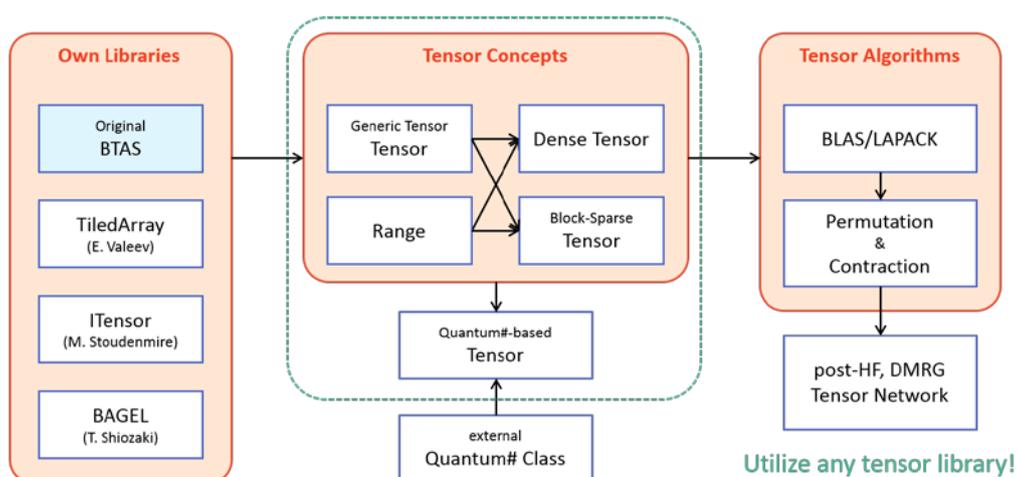
naokin@cat.hokudai.ac.jp

【緒言】

多くの量子計算プログラムは行列演算を用いて実装される。BLASをはじめとして、行列演算ライブラリは非常に充実しており、FORTRAN だけでなく、C/C++、Python などさまざまな言語のインターフェースが提供されている。したがって、実行効率を意識しないならば、実装は比較的容易である。一方で、DMRG を含むテンソルネットワークアルゴリズムには、膨大な数のテンソル演算が現れる。ところが、有用なテンソル演算ライブラリが少ないために、その実装は煩雑になりがちである。本研究では、テンソルネットワークアルゴリズムへの適用が可能な汎用テンソルライブラリを開発を行い、DMRG のリファレンス実装を行った。

【実装】

ライブラリの実装は C/C++で行った。標準テンプレートライブラリ(STL)に則り、まずテンソルクラスのコンセプトを定義し、そのコンセプトを用いて汎用アルゴリズムを実装した。これにより、テンソルクラスの実装によらないインターフェースを提供できるようにした。したがって、テンソルクラスの実装と計算理論の実装を独立したプロジェクトとして取り扱うことができる。例えば、提供されるアルゴリズムを用いて実装された計算コードは、テンソルクラスの内部実装を置き換えるだけで、高効率なコードとして利用することが可能となる。また、計算コードの開発に際してテンソルクラスの内部実装を意識する必要がなくなり、効率的な開発が可能となる。当日は、このテンソルアルゴリズムを用いた DMRG のリファレンス実装について紹介する。



開発を行ったテンソルライブラリは現在、GitHub 上で公開している。

<https://github.com/naokin/btas.git>

重元素化合物に対する相対論的構造最適化(2)

○中嶋 裕也¹, 清野 淳司¹, 中井 浩巳^{1,4}¹早大先進理工,²早大理工研,³JST-CREST,⁴京大 ESICB

n-azure@ruri.waseda.jp

【緒言】我々の研究室ではこれまで、重元素を含む化合物を主たる対象として、理論的に高い信頼性を有する効率的な相対論エネルギー計算手法[1]を開発してきた。本手法は無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法[2]に、その高速計算を実現する局所ユニタリー変換 (LUT) を適用した LUT-IODKH ハミルトニアンを基盤とする。その精度は 4 成分 Dirac-Coulomb (4c) 法と同等であり、コストは非相対論 (NR) と同程度である。本発表者らはスピン非依存 (SF) の LUT-IODKH ハミルトニアンに対する解析的微分法を開発し、構造最適化計算への応用を発表した[3,4]。本研究では、スピン依存 (SD) 項も考慮できるように理論の拡張を行い、重元素を含む化合物の構造最適化に適用した。

【理論と実装】LUT-IODKH 法では、相対論効果の局所性を利用することで 4 成分 Dirac ハミルトニアンを部分系 (原子) ごとにブロック対角化する。部分系間の相互作用領域の相対論変換は、各部分系で定義したユニタリー変換を組み合わせで行う。解析的微分法では、部分系が原子であるため相互作用領域のみ変換を行えばよく、効率の良い相対論変換が可能である。また SD 項を考慮するため、一般化 Hartree-Fock (GHF) 法によるエネルギーの解析的微分表現を用いる。GHF 法では計算全体を複素数で実行するため既存プログラムの単純な拡張では計算できず、GHF 表式に基づく構造最適化ルーチンについても実装した。

【結果と考察】Table 1 に、結合に関与する軌道により分類した、5p (In, Sn, Sb, I), 6s (Au), 6p (Tl, Pb, Bi, At) 元素を含む 2 原子分子の結合距離を HF 法レベルで求めた。比較として NR と 4c の結果も示す。 Δr^{4c} は相対論効果、 Δr^{SF} は SF 項、 Δr^{SD} は SD 項の寄与をそれぞれ表す。相対論効果は 6s ブロックで大きく、5p および 6p ブロックでは小さい。SF 項はいずれのブロックにおいても負であり、軌道を収縮させている。その寄与は 6s ブロックで大きく、相対論効果はほぼ SF 項に

より記述される。SD 項は、6p ブロックで大きく、5p および 6s ブロックでは小さい。またその寄与は 5p ブロック (InH 以外) では正、6s ブロックでは負、6p ブロック (TIH 以外) では正である。特に 6p ブロックの Bi₂ や At₂ において SD 項が

Table 1. Bond length (Å) of diatomic molecules including heavy-element.

Block	Mole.	NR		LUT-SF-IODKH		LUT-SD-IODKH		4c
		r^{NR}	$\Delta r^{4c\ a)}$	r^{SF}	$\Delta r^{SF\ b)}$	r^{SD}	$\Delta r^{SD\ c)}$	r^{4c}
5p	InH	1.856	(0.012)	1.845	(-0.011)	1.843	(-0.002)	1.844
	SnO	1.798	(0.008)	1.789	(-0.009)	1.790	(0.001)	1.790
	Sb ₂	2.460	(0.018)	2.436	(-0.024)	2.443	(0.007)	2.442
	HI	1.608	(0.005)	1.601	(-0.007)	1.603	(0.002)	1.603
6s	I ₂	2.675	(-0.003)	2.664	(-0.011)	2.679	(0.015)	2.678
	AuH	1.828	(0.263)	1.570	(-0.253)	1.569	(-0.001)	1.565
	Au ₂	2.924	(0.330)	2.600	(-0.324)	2.593	(-0.007)	2.594
6p	TIH	1.932	(0.069)	1.889	(-0.026)	1.860	(-0.030)	1.863
	PbO	1.890	(0.019)	1.864	(-0.026)	1.873	(0.008)	1.781
	Bi ₂	2.647	(-0.015)	2.567	(-0.080)	2.667	(0.100)	2.662
	HAt	1.711	(0.001)	1.682	(-0.029)	1.712	(0.030)	1.710
	At ₂	2.890	(-0.081)	2.840	(-0.050)	2.975	(0.135)	2.971

^{a)} Difference with respect to 4c in parentheses. ^{b)} Difference with respect to NR in parentheses.

^{c)} Difference with respect to LUT-SF-IODKH in parentheses.

SF 項よりも大きく結合に寄与する。

[1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [2] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [3] Y. Nakajima, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 244107 (2013). [4] 中嶋裕也, 清野淳司, 中井浩巳, 2P092, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年.

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)錯体を用いた鉛同位体交換反応

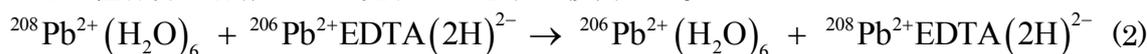
○浅井久瑠美^{1,2}、阿部穰里^{1,2}、波田雅彦^{1,2}、藤井靖彦³¹首都大院理工, ²JST-CREST, ³東工大

asai-kurumi@ed.tmu.ac.jp

【はじめに】同位体を含む分子間の物理的・化学的性質はわずかながら異なる。その性質を利用し化学平衡を用いて同位体を分別することが可能である。化学平衡における同位体分別の主な起源は二つある。分子振動の違いによる効果（質量効果）と核電荷半径の違いによる電子状態の差に起因する効果（体積効果）である。同位体分別係数 ε は平衡定数 a を用いて(1)式のように定義され、質量項 ($\ln K_{nm}$) と体積項 ($\ln K_{nv}$) の和として近似的に表される。

$$\varepsilon \equiv a - 1 \cong \ln K_{nm} + \ln K_{nv} \quad (1)$$

重原子を含む系においては特に体積効果が顕著であり、4成分相対論法による高精度な電子状態理論を用いて計算することが可能である¹。また最近、根本らは、相対論的近似理論である Infinite-order Douglas-Kroll (IODK)法を核の体積項計算に用いることで、4成分相対論法とほぼ等価な精度で計算コストを大幅に削減できることを示した²。これにより、より実験系に近い数十原子分子に対する計算が可能になった。そこで本研究では(2)式に示す EDTA を用いた鉛の同位体分別平衡に関して、質量項、体積項ともに計算することで、実験で報告されている同位体分別係数 ε を再現するかどうか検討した。



【理論】質量項は調和振動子近似下でボルツマン分布を仮定した(3)式であらわす。

$$\ln K_{nm} = \ln \left[\prod_i \frac{u_i e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})}{u'_i e^{-u'_i/2} / (1 - e^{-u'_i})} \right]_{\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}} - \ln \left[\prod_i \frac{u_i e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})}{u'_i e^{-u'_i/2} / (1 - e^{-u'_i})} \right]_{\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6} \quad (3)$$

ここで $u = hv_i/k_B T$ であり、 v_i は調和振動子近似で計算した振動数である。プライムは軽い同位体の振動数を示す。体積項は(4)式のように有限核モデルを用いた各分子の全エネルギーより求めた。

$$\ln K_{nv} = (k_B T)^{-1} \left\{ E\left(^{208}\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}\right) - E\left(^{206}\text{Pb}^{2+}\text{EDTA}(\text{2H})^{2-}\right) \right\} - \left\{ E\left(^{208}\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\right) - E\left(^{206}\text{Pb}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\right) \right\} \quad (4)$$

【計算方法】本研究では、図1のような EDTA 錯体と、ほぼ正八面体構造に配位した 2 価の 6 水和鉛をモデルとした。構造最適化・振動数計算には DFT(B3LYP)法を使い、基底関数として Pb には ECP を含んだ SDD、C, N, O, H には 6-31+G** を用いた。体積項のためのエネルギー計算にはプログラム DIRAC12 を使い、IODK/IOSO+MFSO (Infinite-order spin-orbit + mean field spin-orbit)法に基づく HF 計算を行い、基底関数として Pb には dyall-cv3z、C, N, O, H には cc-pVDZ-DK を原始 Gauss 型関数の形で用いた。

【結果・考察】計算結果と実験値を表1に示した。質量項と体積項を比べると、体積項の方が一桁大きい。この結果は、軽元素同位体では質量項の寄与が大きく、重元素同位体では体積項の寄与が大きいという同位体交換反応の一般的な傾向に即している。また、分別係数 ε の計算値は実験値を約 3 倍過大評価しているものの、濃縮方向を表す符号と 10^{-4} というオーダーを的確に再現している。約 3 倍のずれは、実験の分子構造が確定していないため、今回用いたモデル分子との構造の違いによる可能性がある。また体積項では(4)式のようにエネルギーの差の差をとるため、約 0.01J/mol という非常に小さいオーダーの議論が必要である。したがって今回の計算で得られた全エネルギーの精度限界からも、誤差が生じている可能性がある。

表1. 鉛の交換反応における同位体分別係数 ε の計算値と計算値 ($\times 10^{-4}$)

	質量項 $\ln K_{nm}$	体積項 $\ln K_{nv}$	質量項+体積項 ε	実験値 ³ ε
206/208	0.57	4.00	4.57	1.6
207/208	0.28	2.39	2.68	1.0

【文献】¹M.Abe et al., JCP.132, 044309 (2010). ²根本佳介ら, 分子化学討論会, 2013.

³M.Nomura et al., AIP Conference Proceedings, 1565, pp2-7 (PIM 2013).

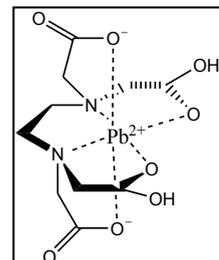


図1. $\text{Pb}^{2+}\text{-EDTA}(\text{2H})^{2-}$ の模式図

電子の電気双極子モーメントによる分子内部のスピントルク

○曾我 康太、福田 将大、瀬波 大土、立花 明知
京大院工

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

素粒子理論の標準模型の問題点を解決する拡張的理論は大きな電子の電気双極子モーメント (EDM) の存在を予言する。これを検証するため、近年 EDM に関する実験が数多く為され、盛んに研究が行われている。EDM の観測実験には分子内部に存在する内部電場、そして、EDM が作り出すスピンの歳差運動が重要である。スピンの歳差運動を正確に予測するためには、スピンダイナミクスを正しく記述しなければならない。我々の研究グループでは場の量子論に基づく局所的なスピンダイナミクスの記述 [1] を研究してきている。

本研究ではまず、立花により提唱されている量子電子スピン渦原理 [2] によって導かれる場の理論に基づく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。そして、この方程式に基づいて計算された静電磁場中の YbF 分子のスピン角運動量密度、およびスピントルク密度の分布を示す。

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

$$\frac{\partial}{\partial t} s_e^i = t_e^i + \zeta_e^i - d_e \varepsilon_{ijk} \left(\bar{\psi} \Sigma^k E^j \psi - i \bar{\psi} \gamma^0 \gamma^k B^j \psi \right). \quad (1)$$

Σ^i は 4×4 パウリ行列、 ε_{ijk} はレヴィ=チビタ記号で、 \vec{E} は電場、 \vec{B} は磁場である。スピン角運動量密度 \vec{s}_e 、スピントルク密度 \vec{t}_e 、およびツェータ力密度 $\vec{\zeta}_e$ は次のように定義される。

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

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

式 (1) 右辺第 1 項のスピントルクは量子力学におけるそれと同じであるが、右辺第 2 項のツェータ力は場の理論においてのみ現れる。右辺第 3 項が EDM 起因のスピントルクで、電場による項と磁場による項に分けられる。磁場による項は元の低エネルギーでの有効 EDM ラグランジアンを相対論化した $L_{EDM} = -d_e \frac{i}{2} \bar{\psi} \sigma^{\mu\nu} \gamma_5 F_{\mu\nu} \psi$ を用いたことにより生じた。ここで d_e は電子の EDM で、 $\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]$ である。

外部静電磁場 $\vec{E}_M = (1, 0, 0)$ [a.u.], $\vec{B}_M = (1, 0, 0)$ [a.u.] を $t = 0$ に加え、定常的で基底状態にある YbF 分子のスピン角運動量密度、スピントルク密度を我々の研究グループが開発を行っている QEDynamics [3] を用いて計算した。EDM 起因のスピントルクの分布を右図に示す。電場とスピンの向きと EDM トルクは垂直であることがわかる。また磁場により生じる相対論的一般化 EDM トルクも磁場と垂直で、その分布は原子核付近に集中している。電場による EDM トルクの積分値は、 $(0.0, 9.8 \times 10^{-3} \times d_e, 0.0)$ であり、これは磁場による EDM トルクの積分値、 $(0.0, -1.5 \times 10^{-5} \times d_e, 0.0)$ よりもずっと大きい。この大きさの違いはそれぞれの分布の仕方の違いからきていると考えられる。

このように、局所的なスピンの描像から物理的本質に迫ることができる。今後は、他の分子に対して局所物理量の分布を調べるとともに、スピンの歳差運動を予測する方法を検討する。

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

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

[3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)

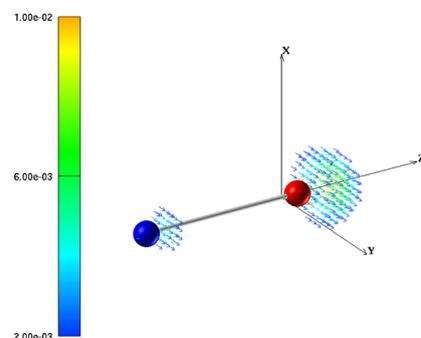


図 1 電場による EDM トルク

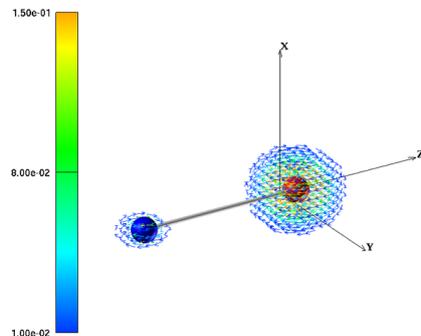


図 2 磁場による EDM トルク

曲がった空間における 4 成分 Rigged QED による 原子分子系の時間発展シミュレーション

○ 宮本 英宜, 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

京大院工

miyamoto.hidenori.42x@st.kyoto-u.ac.jp

電磁場の量子論である量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) に原子核場を入れて拡張した Rigged QED 理論 [1] を基に開発されたプログラムコード (QEDynamics)[2] を用いて、数値シミュレーションが行われている [3]。特に近年、理論的には重力に基づく電子スピントルクの新しい描像 [4] が発見されており、重力の効果を取り入れた研究に興味もたれている。本研究では Rigged QED 理論を曲がった空間で定義し重力の効果を検討したシミュレーションを行う。特に、曲がった空間における原子核周辺の重力場の非一様性を考慮した計算を行った。

平坦な空間を想定していた Rigged QED 理論のシミュレーションに関する研究 [3] を拡張し、四脚場を用いた一般座標系における電子場 (Dirac 場) を取り扱った先行研究 [5] において、我々は重力の効果により電子陽電子振動が赤方偏移することを確かめた。

重力が存在する曲がった空間において、電子を記述し、スピンの性質を考慮できる Dirac 方程式は $(i\hbar\gamma^{\alpha}e_{\alpha}^{\mu}(\hat{D}_{\mu} + \Gamma_{\mu}) - mc)\hat{\psi} = 0$ と書ける。ここで、曲がった空間でのディラック方程式に現れる $\gamma^{\alpha}e_{\alpha}^{\mu}\Gamma_{\mu}$ の項が曲がった空間の効果で、 e_{α}^{μ} は四脚場を表し、 Γ_{μ} はスピン接続から作られる量である。 ψ は電子場を、 \hat{D}_{μ} はゲージ共変微分を表す。この Dirac 方程式から電子の生成消滅演算子に関する時間発展の式を得ることによって、曲がった空間における局所的な物理量についての計算が可能となる。特に、重力場の非一様性に関しては、分子の中心を原点とした直交座標での近似を用いて非対称性を考慮し、計算を行った。

発表では Schwarzschild 時空を想定して得られた電子・陽電子の生成消滅演算子の時間発展の式から Born-Oppenheimer 近似の下で、原子核周辺の電子位置確率密度の空間分布がどのように時間発展するか、またそれがどのように計算されるかを述べる。具体的には、水素原子についてその重力源からの距離を変えてシミュレーションを行い、電子と光子のダイナミクスに与える重力の効果について議論する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, (2003), Vol. 2, p.211
- [2] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
(<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>)
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem* **113**, 190 (2013)
- [4] A. Tachibana, *J. Math. Chem.* 50, 669-688 (2012); In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, (2013), pp 235-251; 第 7 回分子科学討論会, 1E19 (2013); *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol.13, 18 (2014)
- [5] H. Miyamoto, M. Fukuda, K. Ichikawa, A. Tachibana, 第 16 回理論化学討論会, 2P17 (2013)

Primary Rigged QED シミュレーションにおける thermalization 過程の研究

○田中 友貴¹, 瀬波 大士¹, 立花 明知¹¹京大院工

tanaka.yuuki.26m@st.kyoto-u.ac.jp

QED (Quantum ElectroDynamics) では量子力学では説明することのできない現象の説明が可能である。我々の研究グループでは、原子核をも量子場として扱うRigged QED¹に基づいた計算コードであるQEDynamicsの開発を進めている。

この計算コードを用いた QED に基づいた時間発展のシミュレーションにおいては、QEDにより記述されるハミルトニアンが必要である。我々は、Lorentz 共変な光子場 \hat{A}^μ を用意する手続きである thermalization を行い QED 的なハミルトニアンの導入を行っているが、現在の thermalization の計算方法には解決すべき問題が存在する。そこで本研究では、この問題を解決する新たな thermalization 過程を検討する。

本研究で用いる Primary Rigged QED は、原子核を Schrödinger 場として導入し、また電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表すものである。光子場のうち、輻射光子場を除いた相互作用のみを表す光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu$ (添字 A は対象とする系を、M はそれ以外の領域を表す。 $\hat{A}_{0,A,M}$ はスカラー部分、 $\hat{A}_{i,A,M}$ はベクトル部分。) および電流 \hat{j} (縦波成分 \hat{j}_L) の定義式を以下に示す。原子核の電流の式は、 $(\hat{\Psi}, Z_e)$ を $(\hat{\chi}_a, Z_a)$ に変更することにより得られる。Thermalization においては、 \hat{A}_A^μ が特に重要である。

$$\hat{A}_{0,A,M}(t, \vec{x}) = Z_e e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\Psi}(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \sum_a Z_a e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{\chi}_a^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\chi}_a(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} \quad \hat{A}_{i,A,M}(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{iT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{iNT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}$$

$$\hat{j}_e(u, \vec{s}) \equiv \frac{Z_e e}{2m_e} \left[\hat{\Psi}^\dagger \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right) \hat{\Psi} + h.c. \right] \quad \hat{j}_{eL,A,M}(u, \vec{s}) = -\frac{1}{4\pi} \text{grad} \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{0,A,M}(u, \vec{s})$$

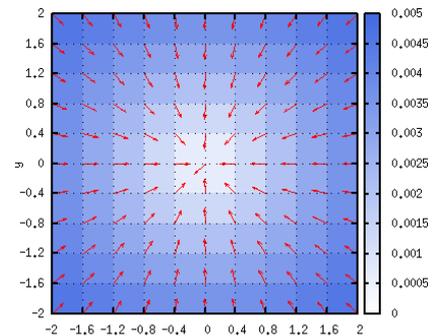
これまで、thermalization として、静電ハミルトニアンに基づく量子力学的な変分計算を用いて物質場の初期状態を作り、その状態の下で QEDynamics を用いて光子場を発展させ、QED の光子場を作り出すとするという手法を用いてきた。 \hat{A}_0 は無限の光子交換を行って平均化されたポテンシャルとして扱っている。 \hat{A}_A^μ は値が 0 の状態から摂動的な相互作用を繰り返して thermalize を行っている。 \hat{A}_A^μ のこの取り扱いのため現実的な時間では thermalization が完了できない。

本研究ではまず、計算を途中で打ち切ったときの、 \hat{A}_A^μ に対する \hat{j} と \hat{j}_L の値を確認した。その結果、 \hat{j}_L が \hat{j} に含まれず、矛盾していることが判明した。この矛盾の原因は、計算を打ち切った \hat{A}^μ から計算していることであると考えられる。そこで本研究では、この問題を解決するために thermalization 過程の計算方法を変更する。

新たな手法では、 \hat{j} に含まれないほど大きな \hat{j}_L に矛盾のない \hat{A}_A^μ を、非摂動的計算により得る。 \hat{j}_L を与えるような \hat{A}_A^μ を図 1 に示した。これは下式により与えられる。

$$\hat{A}_{A(j_L)}(\vec{x}) = (-2m_e c / Z_e^2 e^2) \hat{j}_L(\vec{x}) / \rho(\vec{x})$$

このような考え方に基づいて \hat{A}_A^μ を計算することにより、場の量子論における電流を正しく再現し、効率的に thermalization を行うことを試みる。

図 1 \hat{j}_L を与える \hat{A}_A^μ の値の分布

文献

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

4成分 Rigged QED における thermalization の研究

○内藤健人¹、福田将大¹、市川和秀¹、立花明知¹¹ 京大院工

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

Rigged QED(Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学)とは、電子・光子・原子核を全て場の量子論で扱う理論である [1]。われわれはこの理論に基づいて原子・分子系の時間発展シミュレーションを行ってきた [2]。この際、QED 的な計算を行うために QED ハミルトニアンを準備する必要があり、この準備作業のことを thermalization と呼んでいる。われわれが行う束縛系の時間発展を追う計算においては散乱振幅の計算で用いられるような共変な摂動論やくりこみを用いることができないため、新しいくりこみの手法や相互作用の記述を開発する必要がある。

ハイゼンベルク描像のもとで、電子のディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$ のように電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ で展開し、原子核についても同様の展開を行う。そして $\hat{\mathcal{E}}_{pq^a} \equiv \hat{e}_{p^c}^\dagger \hat{e}_{q^a}$ と電子の励起演算子を定義し、 $\mathcal{E}_{pq^a}(t) \equiv \langle \Phi | : \hat{\mathcal{E}}_{pq^a}(t) : | \Phi \rangle$ と近似を行ったものを密度行列と呼ぶことにすると (原子核についても同様)、物理量の演算子は密度行列で表されるため、これらの数値計算によって系の時間発展を追うことができる。さらにいくつかの近似を行うと、電子の密度行列の時間発展は $\partial \mathcal{E}_{n^a m^b} / \partial t = \mathcal{O}_{n^a m^b}^\dagger + \mathcal{O}_{n^a m^b}$ となる。ここで、 $\mathcal{O}_{n^a m^b}$ は $M_{n^a m^b} \equiv m_e c^2 \int d^3 \vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \psi_{m^b}(\vec{r})$ という質量項や、自由輻射場に由来する項、遅延ポテンシャルに由来する積分項などを含む。

本研究では、thermalization に際して、時々刻々でのくりこみの手法と遅延ポテンシャル項の扱いについて BO 近似の下で議論する。そして、それらを考慮した時間発展シミュレーションを行うコード [3] を開発し、これを用いて数値的に方程式を解く。

くりこみについては、ハミルトニアン中のベクトルポテンシャル項のうち自由輻射場を電子質量にくりこむ手法について議論する。具体的には、 $\mathcal{O}_{n^a m^b}$ に含まれる自由輻射場に由来する項の代わりに質量項 $M_{n^a m^b}$ 中の電子質量 m_e を $m_{e,eff} = Z_{m_e}(t) m_e$ と置き換えることで自由輻射場による時間変化を電子質量の変化と見立て、各時間ステップにおいて質量項 $M_{n^a m^b}$ をくりこみ定数 Z_{m_e} で割ることで、それぞれの効果を相殺してくりこみを行う。

$\mathcal{O}_{n^a m^b}$ には遅延ポテンシャルに由来する積分項が含まれているが、この項は数値計算を行う際の計算コストが大きいためこれまで考慮されていなかった。この原因のひとつに遅延時間が積分の中に含まれているために 6 次元の数値積分を行う必要があったことがある。そこで今回は、遅延時間が積分の中に表れない形になるような式変形を行うことで効率的に数値積分を行う方法を提案し、積分値の振る舞いを見ることにする。

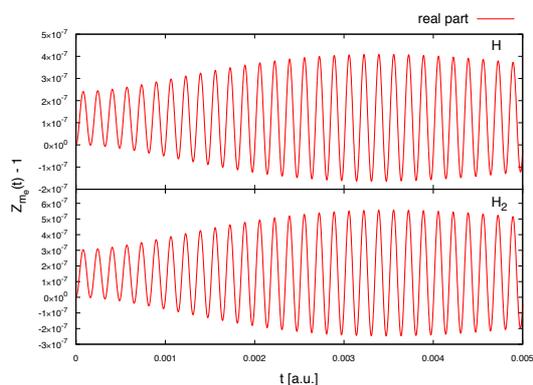


図 1: くりこみ定数 $Z_{m_e}(t)$ の計算結果。上側が水素原子、下側が水素分子の場合。虚部は実部に比べて無視できるほど小さかったため、実部のみプロットした。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013).
- [3] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

1P39

外部電磁場下における Rigged QED の数値シミュレーション

○福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

京大院工

fukuda.masahiro.57w@st.kyoto-u.ac.jp

原子・分子系において、時間的・空間的に局所的な物性を明らかにするためには、場の量子論に立脚して厳密に定義された局所物理量 [1, 2] の時間発展を評価する必要がある。電子と光子と原子核のダイナミクスを場の量子論的に扱う Rigged QED(Quantum Electrodynamics) [1] に基づいた時間発展シミュレーション [3, 4] を用いることにより、時々刻々と変化する局所的な物理量を計算することが可能となる。

本研究では原子・分子系に対して外部電場・外部磁場が加わる状況を考える。この状況はイオントラップ内や optical cavity 内に閉じ込められた原子・分子・イオン等を考えることに対応する。Rigged QED の枠組みにおいては、原子・分子系 A と外部環境としての媒質 M に領域を分割し、それぞれの領域において電荷密度と電流密度の横波成分を積分することにより、ゲージポテンシャルを次のように書くことができる。

$$\hat{A}^\mu(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}^\mu(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A^\mu(ct, \vec{r}) + \hat{A}_M^\mu(ct, \vec{r}), \quad (1)$$

$$\hat{A}_X^0(ct, \vec{r}) = \int_X d^3\vec{s} \frac{\hat{\rho}(ct, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad (X = A, M) \quad (2)$$

$$\hat{A}_X^i(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int_X d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_T^i(ct, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c}, \quad (X = A, M). \quad (3)$$

ここで、 $\hat{A}_{\text{rad}}(x)$, $\hat{A}_A(x)$, $\hat{A}_M(x)$ はそれぞれ自由輻射場、遅延ポテンシャル、外部磁場をつくるポテンシャルに対応する。また、 $\hat{A}_A^0(x)$, $\hat{A}_M^0(x)$ は、それぞれ内部電場および外部電場に対応するスカラーポテンシャルである。 $\hat{\rho}$, \hat{j}_T はそれぞれ電荷密度および電流密度の横波成分を表し、 c は真空での光速である。このようにして得られるゲージポテンシャルを用いることにより、媒質 M の影響を取り入れた Rigged QED シミュレーションが可能となる。

発表では、原子・分子系の相対論的な電子状態に対して、媒質 M により及ぼされる影響を局所物性の観点から議論する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18 (2014)
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 113, 3, 190-202 (2013).
- [4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

1P40

4成分 Rigged QED シミュレーションにおける原子核運動の効果の研究

○谷内公紀¹、福田将大¹、市川和秀¹、立花明知¹

¹ 京大院工

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

Rigged QED(Quantum Electrodynamics)とは電子を表すディラック場、光子を表す輻射場、原子核を表すシュレーディンガー場から構成される場の量子論である [1]。シュレーディンガー場が追加されるため、ローレンツ対称性は失われてしまうが、相互作用は通常の QED 同様ゲージ不変に入っている。このため、電子同士、原子核同士、および電子-原子核間の相互作用がすべて量子場としての光子を媒介としたものとして表現される。

もう一つわれわれの興味として通常の QED の計算方法と異なる点がある。それはわれわれは時々刻々の物理量変化を追うというものであり原子分子系のような束縛状態を場の量子論に基づいて時々刻々シミュレートするための独自の方法について研究を行ってきた [2, 3]。

しかし、文献 [2] の数値シミュレーションでは原子核が動かないという近似 (Born-Oppenheimer 近似) を用いていた。本研究ではその近似を外して原子核場のダイナミクスも取り入れ、それが電子ダイナミクスにどのような影響を与えるかを調べる。特に、電子と原子核の間の相互作用を光子のスカラーポテンシャル (クーロン相互作用) で取り入れるだけではなく、ベクトルポテンシャルとして取り入れるための定式化および数値計算を行う。

電子の励起演算子は電子の生成消滅演算子を用いて $\hat{E}_{pcqd} \equiv \hat{e}_{pc}^\dagger \hat{e}_{qd}$ と定義され、電荷密度などの物理量はこれを用いて表すことができる。また、励起演算子の時間発展方程式を解く上で必要となる $\hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{e}_{mb}$ という演算子を定義する ($\hat{a}_{\vec{p}\sigma}$ は光子の消滅演算子) と、この演算子の時間微分は

$$\frac{\partial \hat{E}_{na\vec{p}\sigma mb}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{e}_{na}^\dagger}{\partial t} \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{e}_{mb} + \hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \frac{\partial \hat{e}_{mb}}{\partial t} = (\hat{Q}_{mb\vec{p}\sigma na})^\dagger + \hat{P}_{na\vec{p}\sigma mb},$$

となり、さらに式中の $\hat{P}_{na\vec{p}\sigma mb} = \hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \frac{\partial \hat{e}_{mb}}{\partial t}$ の時間微分を行うと以下に示すような項が現れる。

$$i\hbar \hat{P}_{na\vec{p}\sigma mb} \ni -\frac{1}{c^2} \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \sum_{k=1}^3 \int d^3\vec{r} d^3\vec{s} j_{mbre}^k(\vec{r}) \hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \frac{\hat{j}_T^k(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \hat{e}_{re}$$
$$\hat{j}^k(x) = \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{c,d=\pm} j_{pcqd}^k(\vec{r}) \hat{E}_{pcqd} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i,j=1}^{N_s} \left\{ j_{aij}^k(\vec{r}) \hat{C}_{aij} - \frac{(Z_a e)}{m_a c} \rho_{aij}(\vec{r}) \left(\hat{e}_{ai}^\dagger \hat{A}_{\text{rad}}^k \hat{c}_{aj} + \hat{e}_{ai}^\dagger \hat{A}_A^k \hat{c}_{aj} \right) \right\}$$

電流密度演算子の横波成分である $\hat{j}_T(x)$ は $\hat{j}(\vec{r})$ から得られ $\hat{j}(\vec{r})$ は上記のように表される。 \hat{A}_{rad}^k には光子の生成消滅演算子に比例する項が含まれており、したがってこの項には $\hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{c}_{ai}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}\tau} \hat{c}_{aj} \hat{e}_{re}$ に比例する項と $\hat{e}_{na}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}\sigma} \hat{c}_{ai}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}\tau} \hat{c}_{aj} \hat{e}_{re}$ に比例する項が含まれる (\hat{c}_{ai}^\dagger 、 \hat{c}_{aj} は原子核 a の生成消滅演算子)。後者の項については電子・光子・原子核の生成消滅演算子を全て対で含む形となっており、電子と原子核の光子を介した相互作用を表す。

参考文献

- [1] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [2] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013)
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

局所電気伝導率を用いたシリコンナノワイヤーの物性解析

○田川啓太郎¹, 瀬波 大土¹, 立花 明知¹¹京大院工

tagawa.keitaro.74c@st.kyoto-u.ac.jp

場の理論であるRigged QED¹に基づいた物体内部の電気伝導解析を目指している。特に本研究では第一原理計算を用いて、局所密度量の1つである局所電気伝導率によって、シリコンナノワイヤーの物性解析を行う。

場の量子論において、電流は次式(1)で定義される。

$$\hat{j}(\vec{r}) = \frac{Z_e e}{2m_e} [-i\hbar \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla} \hat{\Psi}(\vec{r}) - \frac{Z_e e}{c} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{A} \hat{\Psi}(\vec{r}) + h.c.]. \quad (1)$$

Rigged QEDに基づく、外部、内部電場に対する局所電気伝導率テンソル $\hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r}), \hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r})$ は次式(2)で定義される。

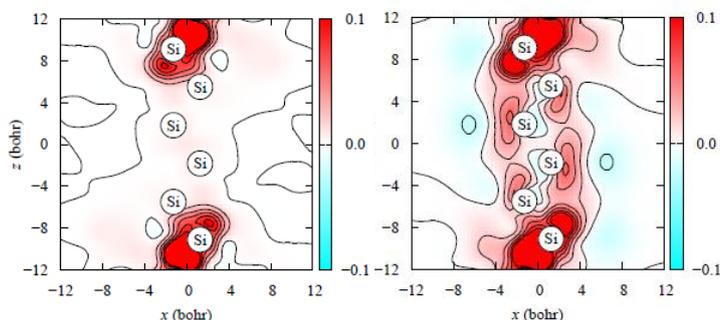
$$\hat{j}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{\text{ext}}(\vec{r}) \hat{D}(\vec{r}) = \hat{\sigma}_{\text{int}}(\vec{r}) \hat{E}(\vec{r}). \quad (2)$$

ここで $\hat{D}(\vec{r})$ は外部電場、 $\hat{E}(\vec{r})$ は内部電場である。電流 \hat{j}^i は、横波成分 \hat{j}_T^i と縦波成分 \hat{j}_L^i から $\hat{j}^i = \hat{j}_L^i + \hat{j}_T^i$ のように表され、縦波成分は \hat{A}^0 に依存し、全電流は \hat{A}^i に依存している。したがって、QED的な電流では \hat{A}^μ の正しい記述が重要になる。QED的な \hat{A}^μ を得る為にはthermalizationを行う必要があるが、現在の計算方法では現実的な時間でthermalizationが完了できないという問題があり、十分にLorentz共変な光子場を用意できないという問題がある。そのような \hat{A}^μ を用いて計算すると、 \hat{j}_L^i が \hat{j}^i に含まれず矛盾してしまう。そこで我々はthermalization計算手法の改善を行っている。

また物体内を流れる電流を正しく表現するのに重要なものは、物体と電極等外部系との接続である。これまで非平衡グリーン関数法などによる取扱いが提案されている。我々は系Aと外部系Mを統一的に取り扱う手法¹に基づいての解析を目指している。

それらを踏まえて本研究では、Rigged QEDに基づいた電流計算を発展させて行くこととともに、数値計算の発展の指針として局所電気伝導率のおおまかな量や外部系との接続の物理を把握することを目的として、我々の研究室で開発した量子力学に基づいて電気伝導状態を表現する計算方法²も用いた。

本研究ではシリコンナノワイヤーを用いて、ダングリングボンドに対する水素終端条件の異なるモデルでの電気伝導の違いの比較を行った。右図に水素原子との結合の数を変えなかったシリコン原子の平面での、局所電気伝導率の分布を示す。左の完全水素終端モデルよりも右の水素終端が少ないモデルの方が大きな局所電気伝導率を示した。特に、水素原子の数を変えなかったシリコン原子付近で、より大きな局所電気伝導率の増加を示した。



文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
 [2] Y. Ikeda, M. Senami, A. Tachibana, J. Phys.:Conf. Ser. 454, 012053 (2012); Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 38[3], 397 (2013).

電子ストレステンソル密度による Ge, Sb, Te 原子を含む
化学結合に対する理論的研究

○埜崎 寛雄¹、市川 和秀¹、立花 明知¹

¹ 京大院工

nozaki.hiro.76e@st.kyoto-u.ac.jp

これまで我々は、以下の式 (1) に示す電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Sk l}(\vec{r})$ [1] を用い、化学結合に対する理論的研究を行ってきた。(ただし、 ψ_i と ν_i は自然軌道とその占有数であり、 $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$.)

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

この電子ストレステンソル密度を用いた研究として、電子ストレステンソルの三つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) (ただし、 $\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$) および固有ベクトルから、化学結合の共有結合性や金属結合性の指標に関する議論を行った研究 [2] を挙げる事が出来る。また同様にして、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 $\varepsilon_\tau^S(\vec{r})$ と、ベクトル場であるテンション密度を用い、結合次数 b_ε を定義する研究 [3] も行われている。この b_ε は、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 $\varepsilon_\tau^S(\vec{r})$ を、水素分子の値で規格化することで定義されている。

本発表では、一般に“半金属”とされる Ge, Sb, Te 原子に対し、これらを含む化学結合が、電子ストレステンソル密度によってどのように評価されるかを議論する。図 1 には、炭化水素と Li_n , Na_n ($n = 2 - 8$), および Ge, Sb, Te を含む結合に対し、それらのラグランジュ点におけるストレステンソルの差固有値を示す。この図から、Ge, Sb, Te は、電子ストレステンソル密度の固有値の観点からは、炭化水素とアルカリ金属の中間的性質を持つ事が示唆される。

図 2 には、図 1 に示したうちの Ge, Sb, Te を含む結合に対してのみ、力の定数に対する結合次数 b_ε の値を示す。 b_ε が力の定数に対し、正の相関を有している事を確認できる。さらに本発表では、結合距離や、結合の乖離エネルギーに対する b_ε の相関を計算し、それらを通じて b_ε の物理的な意味についての考察を行う。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**,8 (2001).
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model. **13**, 651 (2007).

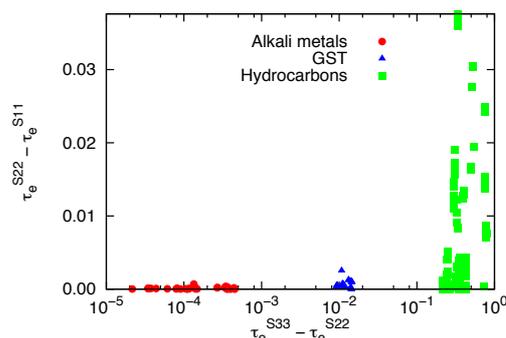


図 1 各種炭化水素 (Hydrocarbons), Li_n , Na_n ($n = 2 - 8$) (Alkali metals), および Ge, Sb, Te を含む化学結合 (GST) の電子ストレステンソルの差固有値。

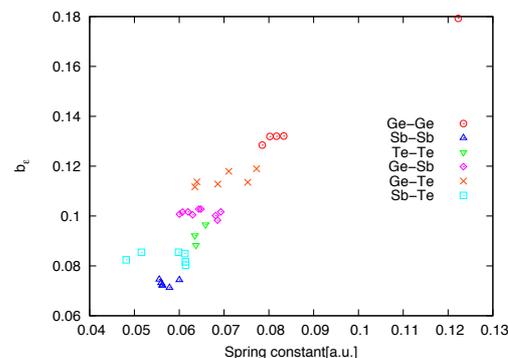


図 2 Ge, Sb, Te を含む化学結合に対する力の定数 (横軸) と結合次数 b_ε (縦軸)。