

## Fused cube 水12量体の水素結合ネットワークの網羅と クラスターの安定性

○赤瀬 大, 相田 美砂子  
広島大院理, 広島大 QuLiS  
dai-akase@hiroshima-u.ac.jp

水クラスター( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ は水分子間の水素結合形成により生成し、多様な水素結合ネットワークを有する。水素結合の強い指向性のため、水クラスターの構造は水素結合によって支配される。そのため、水素結合の向きだけが異なる水素結合ネットワークを有する異性体のグループは、よく似た3次元構造をとる。例えば、book、cage、prism (triangular prism) 水6量体や cube 水8量体などである。このような同じ水素結合骨格をもつ異性体において、水素結合ネットワークの違い、すなわち、水素結合の向きの違いがクラスターの安定性及び水素結合の強さにどのように影響するのかを明らかにすることは、水分子の水素結合の協同性についての理解をより深めることに繋がる。

上述の異性体の中で、triangular prism 水6量体及び cube 水8量体は、すべての水分子が3本の水素結合を形成している。すべての頂点が3つの辺を共有する凸多面体に相当する水素結合骨格の水  $n$  量体は、2種類の水素結合様式の水分子から構成される。すなわち、 $n/2$  個のダブルドナー・シングルアクセプター ( $dda$ ) の水分子と  $n/2$  個のシングルドナー・ダブルアクセプター ( $daa$ ) の水分子である。このタイプの水素結合骨格の異性体は、クラスレート水和物のケージ構造である dodecahedron 水20量体や tetrakaidecahedron (truncated hexagonal trapezohedron) 水24量体などを含み、比較的大きなサイズの水クラスターまで水素結合ネットワークが網羅されている。しかしながら、その他の水素結合骨格の水クラスターの研究例は少ない。本研究では、 $dda$ 、 $daa$  の水分子に加えてダブルドナー・ダブルアクセプター ( $ddaa$ ) の水分子を含む fused cube 水12量体について、水素結合ネットワークを網羅し、それぞれの水素結合ネットワークの安定構造を探索した。

Fused cubeは Fig 1 に示すようなネットワークで12個の点(水分子)と20本の辺(水素結合)をもつ。水クラスターの水素結合ネットワークに対応するためには、Fig 1 の{1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12}の点は  $dda$  あるいは  $daa$  に、{5, 6, 7, 8}の点は  $ddaa$  の水分子に対応するような水素結合の向きの組にならなければならない。そのような有向グラフを列挙し、同型グラフを取り除くことでトポロジ的に区別できる fused cube 水12量体の水素結合ネットワークを網羅した。網羅した fused cube 水12量体それぞれについて、構造最適化により安定構造を探索した。初期構造は、水分子の酸素原子を Fig 1 のように等間隔に配置し、水素結合ネットワークを形成するように水分子を配向させて生成した。構造最適化は Gaussian 09 を使用し、計算レベルは MP2(full)/aug-cc-pVDZ とした。

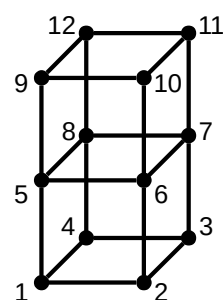


Fig 1 Fused cube framework

Fused cubeは、2つの cubeが1つの面(4つの点)を共有していると見なせる。Cube 水8量体では全部で14種類の水素結合ネットワークが形成でき、その内2種類の異性体( $D_{2d}$ と $S_4$ )が安定で、ほぼ同じエネルギーをもつ。この2つの cube 水8量体の水素結合ネットワークのみの組み合わせから4種類の水素結合ネットワークの fused cube 水12量体が形成できる。構造最適化の結果、その内3種類の異性体がエネルギー的に安定であることが分かった。また、すべての fused cube 水12量体が水素結合ネットワークを保つ安定構造をもつのかを解析したところ、水素結合ネットワークによっては十分な強さの水素結合が形成できず fused cube の形が崩れる異性体があることを見いだした。

分子の伸縮振動モードの振動数と  
NMR化学シフトに対する水素結合の効果の解析

○鳥居 肇

静岡大教育

torii.hajime@shizuoka.ac.jp

分子振動モードの中に、溶媒などとの分子間相互作用による振動数の変化が顕著なものが少なからず存在することは、昨年の討論会でも述べたところであるが、分子間相互作用による影響は、振動スペクトル上だけでなく NMR 化学シフトにも見られることが知られている。例えば、ニトリル化合物の  $C\equiv N$  の  $^{13}C$  NMR 化学シフトに溶媒効果が見られるが、これが溶媒からの反作用電場との静電相互作用によるものであるという議論がなされている。実際、

この  $^{13}C$  NMR 化学シフトの変化は、非プロトン性極性溶媒中では  $C\equiv N$  伸縮の振動数の変化と良い相関を示す。一方、水などの水素結合性溶媒中での  $C\equiv N$  伸縮の振動数は、その相関とは系統的なズレを示すため、これは水素結合の、静電相互作用とは別の何らかの効果によるものであると議論されている。しかし、我々の最近の理論解析の結果 [1] では、水分子との水素結合形成による  $C\equiv N$  伸縮振動数の変化は、注意深く構築した静電相互作用モデルで記述できることが明らかとなっている。本研究は、これらの点を整理し、伸縮振動の振動数と  $^{13}C$  NMR 化学シフトの変化に対する分子間静電相互作用の寄与を理論的に検討することを目的とした。

分子配置をさまざまにとった  $CH_3CN...H_2O$  の会合体 [1] の  $C\equiv N$  伸縮振動数と  $^{13}C$  NMR 化学シフトの相関を B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算したところ、非プロトン性極性溶媒を PCM モデルで表現したケースと比べて系統的なズレを示した。水分子を原子上点電荷の集合で置換しても、類似した系統的ズレを示すことから、これは静電相互作用がどの程度局所的であるかによるものと示唆される。電子密度の変化を計算すると、 $C\equiv N$  結合上付近の特徴に違いが見られることから (図 1)、これが  $C\equiv N$  伸縮振動数と  $^{13}C$  NMR 化学シフトの相関の相違に関連しているかと推察される。

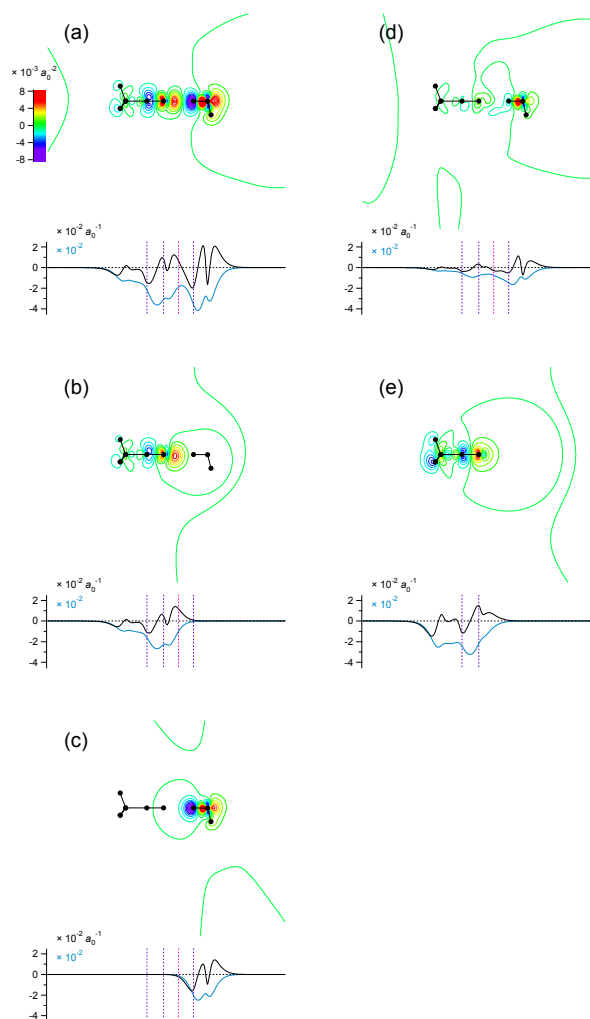


図 1 : (a)  $CH_3CN...H_2O$  の会合体形成による電子密度変化, (b,c) 一方の分子を原子上点電荷の集合で置換したもの, (d) a - (b + c) の結果, (e)  $CH_3CN$  の  $C\equiv N$  方向に  $0.005$  au の一様電場を掛けることによる電子密度変化。B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルでの計算による。

[1] H. Torii and S. Noge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10081–10096 (2016).

## 時間解像度に依存した反応ネットワークの 階層的变化とその予測手法の開発

○永幡裕<sup>1</sup>, 前田理<sup>2</sup>, 寺本央<sup>3</sup>, 武次徹也<sup>2</sup>, 小松崎民樹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北大 情報科学研究科, <sup>2</sup>北大 理, <sup>3</sup>北大 電子研<sup>2</sup>

aohmusi@gmail.com

化学反応はピコ秒程度から長いものでは常温で何時間もかかる、多様な時間スケールを持っている。そのなかでも、複数の反応経路を経由した速度論的過程について、実験的に詳細な情報を得ることが難しく、電子状態計算を活用した、多様な分子系の体系的理解が望まれる。反応経路自動探索法 (Global Reaction Route Mapping 法) [1]に代表されるポテンシャルエネルギー面上の地形学的解明手法の飛躍的向上により、ベイスン間のホッピングを基礎とした反応ネットワークの構築が可能となった。こうして得られた反応ネットワークは、高々数原子分子であっても百数十の分子構造、数百の素反応によって構成されている事例が多数報告されている。実用上、数十以上のノードからなる大きなネットワークは、人間の認知能力を超えている対象であるため、その性質を系統立てて解析する方法論の開発が望まれる。

Eyring は遷移状態理論を速度論的に説明する際、反応系と遷移状態との間で平衡が成り立つ (準平衡近似)、生成系からの回帰がない事を仮定した。通常、これらを満たすため、反応系での平衡化と遷移の間に時間スケールの分離があることを仮定する。反応ネットワークでも様々な反応時間スケールがあるため、同様の関係が様々な時間スケールで階層的に生じていることが期待できる。例えば、与えられた反応ネットワークの観測時間間隔 (解像度) を変えた際に遷移確率の類似性が初期値非依存的に生じる。我々は、ネットワークの階層的粗視化を直接捉えるアルゴリズムを、ネットワークの速度式の解を基に開発した (図)。加えて、各階層で (準平衡近似に相当する) 一般化迅速平衡近似[2]を満足するかどうかを判定することで、速度論的な粗視化可能性を示した。開発したアルゴリズムは、近年のアルゴリズム技術と計算機性能の向上により可能となった、高精度な対角化計算を用いている。

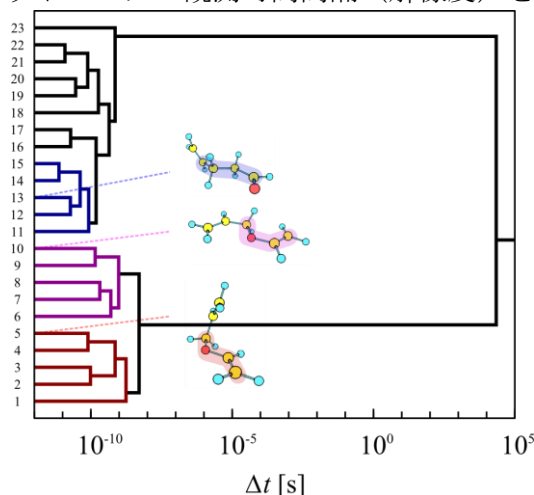


図 得られた観測時間間隔 $\Delta t$ と時間階層

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

[2] M. Rae and M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **81**, 436 (2004).

## 人工力誘起反応(AFIR)法の周期系への拡張:

## 炭素の結晶構造探索への適用

○高木 牧人<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JST-CREST

m.takagi@mail.sci.hokudai.ac.jp

**【序論】** 結晶は様々な多形を持ち、その構造に応じた特異な性質を持つ。理論科学では、結晶構造を予測するということが重要な課題となっている<sup>[1]</sup>。本研究では有機反応などの解析に使われている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(Artificial Force Induced Reaction: AFIR)法<sup>[2,3]</sup>を周期境界条件(Periodic Boundary Condition: PBC)を考慮したDFT法に拡張し、炭素の結晶構造探索を行った。

**【計算手法】** 結晶構造の記述には周期境界条件を用いた。単体格子は平行六面体であり、3つのTransition Vector (TV)で記述できる。1つのTVは $(x, y, z)$ の3変数で記述できるので、原子数が $N$ 個のとき3次元のPBCが課された場合は $3N + 3$ 個の自由度を持つことになる。ポテンシャルエネルギーのTVに関する微分は応力テンソルを変換することで得た。同様に2次元結晶では $3N$ 次元、1次元結晶では $3N - 3$ 次元の空間の探索を行えば良い。本研究では2次元や1次元結晶のみの構造探索も行った。また、単体格子の取り方には任意性があるため、周期系に対する同一判定法を開発し、実装した。本計算にはGRRMプログラム開発者版を利用し、エネルギーとエネルギー勾配、応力テンソルはSIESTAプログラムを用いたDFT計算により求めた。汎関数はPBEを使用し、基底関数はDZPを用い、Grimmeのempirical dispersion<sup>[4]</sup>を考慮した。

**【結果】** まず、3次元結晶について1つのランダムに生成した構造から探索を行い、 $C_4$  / 単体格子の結晶構造探索を行った。次に、ここで得られた構造を初期構造として、 $C_8$  / 単体格子の探索を行った。この結果、ダイヤモンドやグラファイトなど先行研究で報告されている安定な構造(図1)を探索した上で、新奇な安定構造を発見した。2次元結晶と1次元結晶については当日報告する。

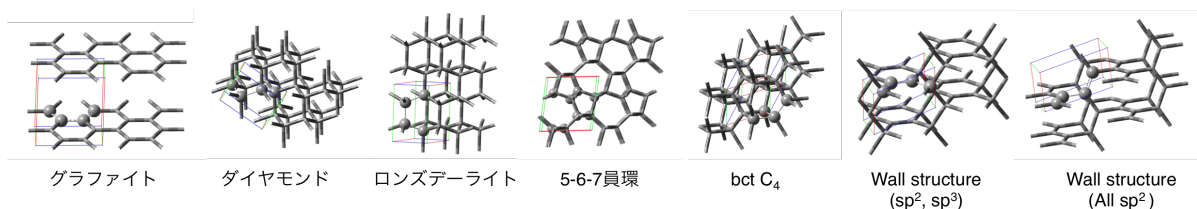


図1. 探索で見つかった先行研究で報告されている安定な構造

[1] A. R. Oganov, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 064210, (2008), [2] S. Maeda, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013), [3] S. Maeda, et al., *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014), [4] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787, (2006)



## DMRG-CASPT2 によるナフタレン二量体の励起状態計算

○白井 聡一,<sup>1</sup> 倉重 佑輝,<sup>2,3</sup> 柳井 毅<sup>2</sup><sup>1</sup>豊田中研, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>JST-PRESTO

shirai@mosk.tytlabs.co.jp

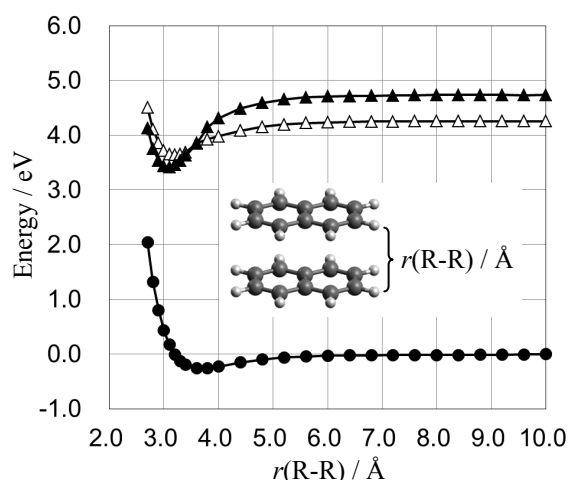
**【緒言】** 芳香族励起二量体 (aromatic excimer) は、励起された芳香族分子が基底状態にある同種の分子と形成する二量体であり、単量体に比べて大幅に長波長かつ幅広い蛍光等の特異な性質を示すことから、光化学・光物理の分野における興味深い研究対象となっている。ナフタレン励起二量体の電子状態は、実験および半経験的手法による解析の結果、単量体の  $L_a$  励起状態 (主配置: HOMO→LUMO 一電子励起) 由来と考えられている。それに対し、単量体の  $S_1$  は HOMO-1→LUMO および HOMO→LUMO+1 を主配置とする  $L_b$  励起状態であり、 $L_a$  は  $S_2$  に対応する。よって、励起二量体形成の過程における  $L_a$ ,  $L_b$  の準位の逆転が示唆されるが、多配置性の異なる両状態をバランスよく記述することの困難のため、 $L_a$ - $L_b$  の逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等を高精度に計算できた例は、知りうる限りまだ無い。そこで本研究では、大規模な参照空間を扱える DMRG-CASPT2 法を用い、ナフタレン二量体の励起状態を計算した[1]。

**【計算の詳細】** 構造を最適化したナフタレン単量体をずれなく重ねて二量体のモデルとし、分子間距離  $r(R-R)=2.7-10.0$  Å の基底状態  $S_0$ ・励起状態  $S_1$ ,  $S_2$  のポテンシャルエネルギーカーブを DMRG-CASPT2 法により計算した。参照空間は  $20\pi$  電子  $20\pi$  軌道より構成した (CAS(20 $\pi$ e,20 $\pi$ o))。より小規模な CAS を用いた CASPT2 および主な単参照理論による計算も行った。

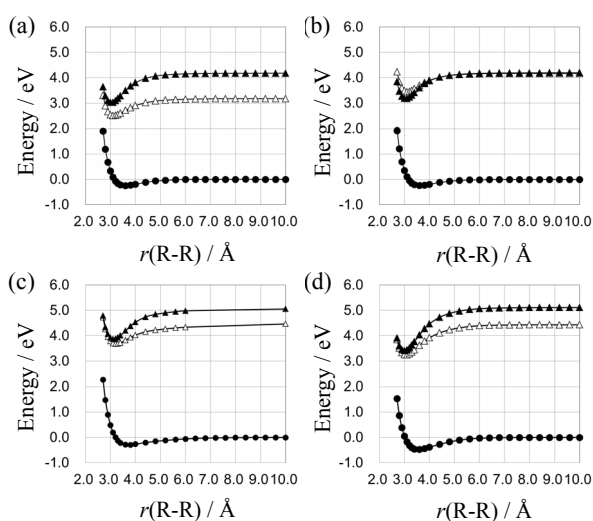
**【結果および考察】** DMRG-CASPT2 法による計算 (Fig. 1) では、 $r(R-R)$  の長い領域において  $L_b$  由来の励起状態 ( $\Delta$ ) が  $L_a$  由来 ( $\blacktriangle$ ) より準位が低い。それに対し、平衡分子間距離  $r_e$  付近では準位が逆転し、 $L_a$  由来の方が低い。すなわち、励起二量体の電子状態は  $L_a$  由来であることが示唆され、従来の解析と整合する。一方、CAS(8 $\pi$ e, 8 $\pi$ o) を参照とする CASPT2 計算では、 $L_b$  由来状態 ( $\Delta$ ) の大幅な過小評価により、 $L_a$ - $L_b$  逆転自体が見られない (Fig. 2(a))。CAS(12 $\pi$ e,12 $\pi$ o) では、 $r(R-R)$  の長い領域で  $L_a$ ,  $L_b$  のカーブがほぼ重なるなど、両状態をバランスよく記述できない (Fig. 2(b))。EOM-CCSD, CIS(D) 計算でも  $L_a$ - $L_b$  逆転は予測されない (Fig. 2(c)(d))。よって、 $L_a$ - $L_b$  逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等の分光学的定数を高精度に求めるには、大規模な配置空間を参照とする多参照理論による計算が必要と考えられる。

**【結論】** CAS(20 $\pi$ e,20 $\pi$ o) を参照とする DMRG-CASPT2 計算により、ナフタレン励起二量体形成に伴う  $L_a$ - $L_b$  逆転を初めて非経験的に予測した。

[1] Shirai, S.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theory Comput.* DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00210.



**Figure 1.** DMRG-CASPT2 potential energy curves of the ground state (●),  $L_b$ -derived ( $\Delta$ ) and  $L_a$ -derived states ( $\blacktriangle$ ) of the naphthalene dimer using cc-pVTZ.



**Figure 2.** Calculated potential energy curves of the ground state (●),  $L_b$ -derived ( $\Delta$ ) and  $L_a$ -derived ( $\blacktriangle$ ) excited states of the naphthalene dimer: (a) CASPT2 with CAS(8 $\pi$ e, 8 $\pi$ o)/cc-pVDZ, (b) CASPT2 with CAS(12 $\pi$ e, 12 $\pi$ o)/cc-pVDZ, (c) EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ and (d) CIS(D)/aug-cc-pVTZ.

## 一次元シリコン鎖の三次非線形光学物性に対する

ジラジカル性および $\sigma/\pi$ 共役の効果

○松井 啓史, 伊藤 聡一, 永海 貴識,

藤吉 純也, 岸 亮平, 中野 雅由

阪大院基礎工

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

シリコン(Si)原子間の結合は、炭素(C)原子間の結合と異なる性質を持つことから、理論・実験の両面から盛んに研究が行われてきた。例えば、Si 間の単結合が互いに共役する  $\sigma$  共役や、Si 間の単結合が C の  $\pi$  電子系と共役する  $\sigma$ - $\pi$  共役などはよく知られている[1]。Si 間単結合のこれらの性質はサーモクロミズム等の物性を発現させる要因となっている。また Si 間の二重結合については、ジシレンがトランスベント構造を取ることや結合次数が 2 未満であること、ジラジカル性を発現することが知られている[2]。近年の合成技術の進展により、Si 間二重結合を含む  $\pi$  電子系が合成されるようになってきたが[3]、Si 間二重結合に起因する物性については未解明の部分が多く残されている。

一方、共役の程度やジラジカル性は、光学物性、特に非線形光学 (NLO) 物性と強い相関を持つことが知られている。これまでの我々の研究によって、同サイズの系においては、中間的なジラジカル因子  $y$  ( $0 < y < 1$ ) を持つ系が、閉殻系 ( $y = 0$ ) や完全開殻系 ( $y = 1$ ) に比べて、大きな三次 NLO 物性 (第二超分極率( $\gamma$ )) を示すという " $y$ - $\gamma$ " 相関が明らかとなっている[4]。以上のことから Si 二重結合を含む  $\pi$  電子系が非線形光学材料として興味深い研究対象であるといえる。そこで本研究では、ポリアセチレンのシリコン類縁系であるポリ(ジシレン-1,2-ジイル) ( $\text{Si}_\pi$ ) を対象として開殻性と  $\sigma$  および  $\pi$  共役が  $\gamma$  に与える効果を、類縁系であるポリエチレン ( $\text{C}_\sigma$ )・ポリアセチレン ( $\text{C}_\pi$ )・ポリシラン ( $\text{Si}_\sigma$ ) との比較によって検討した。

スピン非制限密度汎関数法を用いた量子化学計算の結果から、 $\text{Si}_\sigma$  の  $\sigma$  共役が  $\gamma$  の増大に及ぼす影響は  $\text{C}_\pi$  の  $\pi$  共役ほど大きくないこと、ならびに、3-5 の二重結合を持つ  $\text{Si}_\pi$  が大きな  $\gamma$  を持つ典型的な分子として知られる  $\text{C}_\pi$  に比べて 20 倍以上の  $\gamma$  の増大を示すことが明らかとなった。更なる解析の結果、 $\text{Si}_\pi$  の  $\gamma$  の増大は開殻性が要因であり、電子の  $\gamma$  への寄与については、 $\pi$  共役が正の大きな寄与をするのに対して、 $\sigma$  共役は負のわずかな寄与しかしないことが判明した。

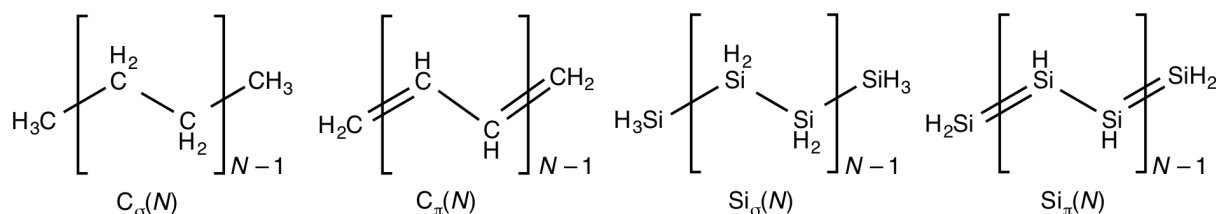


図 1 検討した一次元系の構造

- [1] R. Miller *et al.*, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359. [2] (a) S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 167; (b) H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4140. [3] (a) M. Weidenbruch *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503; (b) L. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15026. [4] (a) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885; (b) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; (c) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 142; (d) M. Nakano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, *38*, 244306; (e) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1094. (f) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236. (g) M. Nakano *et al.* *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2016**, *6*, 198.

## 有機薄膜太陽電池界面における励起子分離過程に関する理論的研究

○島崎 智実, 中嶋 隆人

理化学研究所・計算科学研究機構

t-shimazaki@riken.jp

近年、有機薄膜太陽電池はシリコン等の無機系太陽電池を代替・補完するものとして注目を集めている。有機薄膜太陽電池は、シリコンなどの無機太陽電池と比較して簡便かつ安価に作成できることに加え、軽量・フレキシブルな特性を生かした新たな太陽電池デバイスの開発が期待できるためである。ただし、エネルギー変換効率が低い(10%程度)ため、有機薄膜太陽電池の実用化には変換効率の向上が望まれている。エネルギー変換効率を向上させるためには、有機薄膜太陽電池のメカニズムを解明し、開発・設計に生かせるシミュレーション技術が必要不可欠となっている。

有機薄膜太陽電池のメカニズムは大きく分類して、①太陽光吸収(励起子生成)、②生成した励起子のドナー・アクセプター界面への拡散、③アクセプター領域への電子の移動、④電子とホールとの分離からなる。本研究では、特に④の過程に注目して研究を行った。一般的に、有機材料は無機系材料と比較して誘電率が低い。そのため、ホールと電子が強く束縛された励起子が形成される。この強い束縛エネルギーのために、有機材料中では熱エネルギーのみでは、励起子が自由キャリアである電子とホールに完全に分離することは難しい。しかし、実際のデバイス中では比較的高効率にホールと電子が分離している。この詳細な理由は不明であり、そのことが有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることを妨げている。そこで、本研究では励起子分離過程の詳細を明らかにすることを目的として研究を行った。

励起子の分離過程の詳細なメカニズムが不明なままに残されてきた要因の1つは、電荷分離過程をシミュレーションするための基礎的な取り扱いが整備されていなかったことにあると考えられる。有機薄膜太陽電池中では、ドナー・アクセプター界面のバンドオフセットから電子に対して過剰なエネルギーが与えられ、電子は過剰エネルギーを持った状態(hot state)になる。この hot state が有機薄膜太陽電池中で電子とホールが分離するために重要な寄与をすると考えられる。しかし、Onsager や Frenkel らの方法では、電荷分離のためのドライビングフォースとして外部電場が仮定されており、hot state を適切に取り扱えていなかった。そこで、本研究では、hot state を扱えるシミュレーション手法を新たに開発することによって、電子とホールとの分離過程を詳細に調べた[1]。当日はその詳細について発表を行う。

[1] T. Shimazaki and T. Nakajima, "Theoretical study of exciton dissociation through hot states at donor-acceptor interface in organic photocell", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 12538, 2015.

## 量子開放系の手法を用いた有機半導体の励起ダイナミクスの解析

○藤田 貴敏

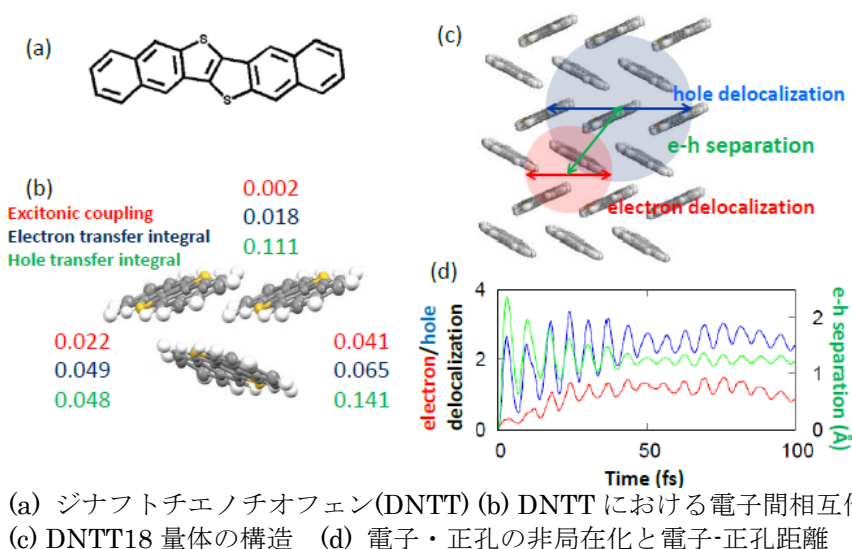
分子研

tfujita@ims.ac.jp

[序] 近年、有機半導体が有機薄膜太陽電池や有機 LED 等への応用から注目を集めている。理論・計算から分子設計の指針を示すためには、エネルギー・電荷の輸送機構や、界面での電荷分離・再結合を理解することが必要不可欠である。そこで本研究では電子間相互作用と電子-格子相互作用を同時に考慮しつつ電子-正孔系のダイナミクスを取り扱える手法を開発する。開発した手法を p 型有機半導体のジナフトチエノチオフェン(DNTT)[1,2]に適用し、励起ダイナミクスにおける電荷移動型励起子の役割について議論を行う。

[理論] 我々はフラグメント分子軌道法・分子動力学法・確率的シュレディンガー方程式を組み合わせることにより、有機半導体の量子ダイナミクスを取り扱う手法を開発した[3]：(1)フラグメント分子軌道法[4]と TDFI 法[5]を組み合わせることによる励起子ハミルトニアン計算、(2)分子動力学法と QM/MM 計算を組み合わせたスペクトル密度の計算、(3)さらにこれらをインプットとして確率的シュレディンガー方程式[6]を解き、励起子の量子ダイナミクスを解析する。

[結果] DNTT の構造は実験で決められた結晶構造[1]を用いる。FMO-CIS/6-31G\*レベルで励起子間相互作用や電子・正孔転送行列の計算を行った結果、図(b)のような結果が得られた。これらの電子間相互作用から電子-正孔系の励起子ハミルトニアンを定義し、結晶の吸収スペクトルを計算すると、定性的には一致した結果が得られた。励起ダイナミクスの解析は DNTT 18 量体 (図(c)) を用いて行った。当日はエネルギー緩和ダイナミクス、フレンケル型励起子と電荷移動型励起子の混合、電荷の非局在化/局在化の役割について議論を行う。



[参考文献] [1] T. Yamamoto and K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2224. [2] Y. Ishino et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2014) 7501. [3] T.F. et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1374. [4] S. Tanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10310. [5] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 034101. [6] X. Zhong and Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 014111.

## 制約密度汎関数 (CDFT) 法による

## 有機 EL 分子系の電荷移動過程

相川 小春<sup>1</sup>, 木村 萌愛<sup>1</sup>, 軺津 典夫<sup>1,2</sup>, 隅田 真人<sup>3</sup>,松井 亨<sup>1</sup>, ○守橋 健二<sup>1</sup><sup>1</sup>筑波大数理, <sup>2</sup>出光興産, <sup>3</sup>物材機構

morihasi@chem.tsukuba.ac.jp

我々は、有機 EL 材料の発光効率を予測する手段として、Marcus の電子移動速度式に基づいて速度定数  $k_{ET}$  を求めて電荷移動過程を解析してきた。Marcus パラメータ ( $\Delta G^0$ , 再配向エネルギー  $\lambda$ , 電子カップリング行列要素  $H_{ab}$ ) は、制約密度汎関数(CDFT)計算<sup>1,2</sup>によって求めた。すべての計算で B3LYP/6-31G(d)を使用した。本発表では、PPV 系の同種分子間の電荷移動過程の速度定数と、発光材料 Alq3 と数種の正孔材料(HTM)の組み合わせによる複合体 (Alq3-HTM) について異種分子間の電荷移動過程の速度定数を報告する。

**PPV 系の電荷移動過程**) PPV のモデル分子として鎖長を限定した Oligo-PV(OPV3)ダイマーを用いた。ドナー (OPV3<sup>-</sup>) とアクセプター (OPV3<sup>+</sup>) が電荷分離状態を經由して、中性状態(OPV3)と励起状態 (OPV3\*) になる電子移動反応を考える。この場合、ドナーとアクセプター分子がどのような配置を取ると電子移動が効率よく進行するかを調べた。<sup>3</sup>

二つの OPV3 を face-to-face で接近させた場合の他に、ドナーかアクセプターのどちらか一方を回転させた場合(face-to-edge)など、幾つかの分子配置を検討した。図 1 は、アクセプターとドナーがそれぞれ回転したときの速度定数  $k$  (対数表示) をプロットしたものである。ドナーが回転した場合、 $k$  は急激に減少するが、アクセプターが回転した場合は回転角が大きくなるにつれて  $k$  は大きくなる傾向が示された。

また、電子移動の置換基効果を調べるために、種々の置換基を導入した OPV3 誘導体について速度定数を検討した。<sup>4</sup> エトキシ基のような電子供与基が置換した場合、速度定数が大きくなる傾向が示された。

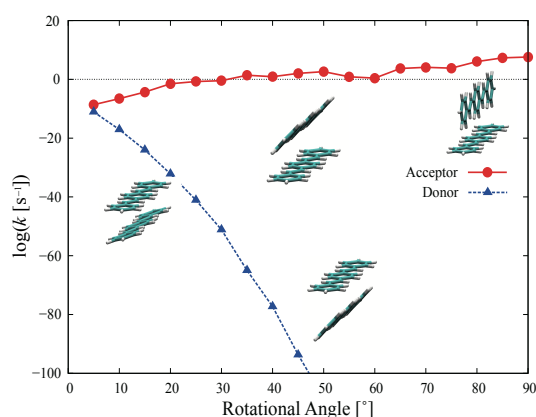


図 1: ドナーまたはアクセプターの軸回転角に対する (OPV3)<sub>2</sub> の電子速度定数  $k$

**Alq3-HTM 複合体の電荷移動過程**) HTM<sup>+</sup> が Alq3<sup>-</sup> に近接して電荷分離状態を形成し、電子移動により HTM が中性になり Alq3 が励起状態になる場合の速度定数を求めた。HTM として CBP, NPD, TPB を用いた。3 種の複合体 (Alq3-CBP, Alq3-NPD, Alq3-TPB) の電子移動速度定数  $k$  を CDFT 計算から求めた。Alq3 の LUMO 準位に対し HTM の HOMO 準位が最も近接した TBP 複合体の  $k$  が最大になり ( $k = 3.46 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), HOMO 準位が最も離れている CBP 複合体の  $k$  が最小になった ( $k = 5.52 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ).

1) Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164105(2006).

2) T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 219(2011).

3) K. Aikawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 20923(2015).

4) K. Aikawa, T. Matsui, K. Morihashi, *Chem. Lett.*, DOI:10.1246/cl.160157.



## 分子動力学計算における高速多重極展開法の拡張

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

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

分子動力学(MD)シミュレーションでは、静電相互作用の計算が大きなウエイトを占める。周期境界条件下でこの静電相互作用を精度良く計算するために、通常、点電荷数  $N$  に対して演算量が  $O(N \log N)$  の Particle Mesh Ewald(PME)法が用いられる。しかしながら、PME 法において用いられる高速フーリエ変換は分散型の MPI 並列を行った際に全プロセス間の通信を必要とするため、ノード数の (すなわちプロセス数の) 多い超並列コンピュータでは高い MPI 並列化効率を実現することは容易ではない。超並列環境において静電相互作用を効率的に計算するには、高速多重極展開法 (FMM) が有効である[1]。この方法では、多極子モーメントや局所展開係数をノード間で通信する必要があるが、それらの通信は近隣のノード間で行うものがほとんどである。また、遠方にある多極子モーメントは広い領域でまとめられるため、転送すべき情報量が少なく通信負荷を抑制できる。さらに、相互作用する距離が長いほど大きくまとめて計算するため、全計算量が  $O(N)$  に抑えられる。このような特徴から、超並列コンピュータを用いて大規模系の MD 計算を行うためには、今後ますます FMM が重要になると考えられる。我々は、京コンピュータレベルの高並列環境においても高効率で実行可能な、FMM を実装した汎用 MD 計算用ソフトウェア MODYLAS を開発し、ソースコードを web 上に公開した[2]。これを用いて、これまでに 650 万原子からなるウイルスカプシド系の全原子 MD 計算[3]をはじめ、種々の大規模 MD 計算を実施してきた。

しかしながら、FMM を利用した MD 計算の研究例は未だ少ない。そのため、FMM を用いた MD 計算を行う場合に必要となる表式が得られていないことが多い。ここでは、これまでに定式化されていなかったものとして、圧力テンソルを取り上げ、その表式を与える。これにより FMM を用いて Parrinello-Rahman タイプの圧力制御の MD 計算が実行可能となる。

さらに通常の xyz 3 方向への周期境界条件のみならず、 $x$  および  $y$  の 2 方向の周期境界条件下での FMM も可能となるように拡張を行った。2 方向のみ周期境界条件を課した場合、Ewald 法では計算負荷が非常に大きくなることが知られているが、ここで示す手法は  $O(N)$  が実現されており、大規模系においても高速に実行が可能である。

今回求めた表式によって得られた圧力テンソルと Ewald 法によって求めた厳密な値との差をしてみる。図にテンソルの 9 つの成分について求めた相対誤差の平均を示す。FMM では、多極子展開の展開次数  $n$  を指定する。図ではその  $n$  が大きくなるに従い、計算精度が上がっている様子が確認できる。これより、 $n$  を適当に選択することによって、望みの精度で計算可能であることが分かる。

[1] L. F. Greengard, In the Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems, MIT Press, Cambridge, MA (1988).

[2] Y. Andoh *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **9**, 3201 (2013). <http://www.modylas.org/>にて公開。

[3] Y. Andoh *et al.*, J. Chem. Phys. **141**, 165101 (2014).

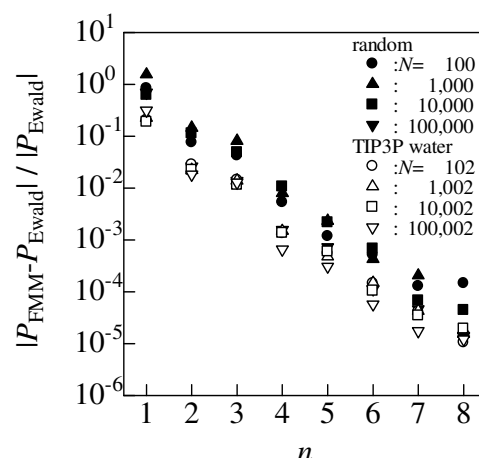


図. FMM より求めた圧力テンソルと Ewald 法によって求めた厳密な値との相対誤差. 9 つの成分の相対誤差の平均値を、多極子展開の次数  $n$  の関数として示す. 基本セル中の点電荷分布として、乱数を用いて生成したもの、および TIP3P モデルの純水系の MD 計算結果から得られたものを用いた.  $N$  は点電荷数.

多重極ハミルトニアンに基づいた  
赤外吸収分光計算手法への電場計算の導入と応用

○竹中 将斗<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2,3</sup>

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

s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

**【序】** 通常の赤外分光法では分子と光の相互作用は双極子近似で扱い、分子は特定の配向を持たないとされる。しかし、例えば赤外反射吸収法 (IRRAS) では表面垂直方向の電場が分子を励起し、表面増強赤外分光法 (SEIRAS) では金属ナノ構造表面に局在した近接場が分子を励起するため、空間的に非一様な電場を考慮した理論的枠組が必要となる。我々は多重極ハミルトニアンに基づき、任意の電場を考慮した方法論を開発してきた[1]。今回は、本手法に対して境界要素法による電場計算を組み込み、銀ナノ構造周辺の近接場を利用した SEIRAS へと適用したのでその結果を報告する。

**【計算】** 実験[2]を参考に銀ナノ粒子にp-ニトロ安息香酸 (PNBA) を吸着させた系を考えた(図1)。電子状態計算はPBE/DZP、単位セル $20 \times 20 \times 20$  Å、Mesh Cutoff 200 Ryを用いてSIESTA3.1で行った。近接場の計算にはscuff-EM[3]を用い、長径15 nm、短径5 nmの銀楕円体周辺の電場計算を行った。

**【結果と考察】** 図2にPNBAを一様電場、および近接場で励起した場合の赤外吸収スペクトルを示す。表面垂直方向の電場方向に振動成分を持つNO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の振動モードが強く応答し、本手法でIRRASおよびSEIRASの選択則を再現することに成功した。一様電場励起の計算結果は、IRRASスペクトルをよく再現している。近接場励起ではCO<sub>2</sub>の振動モードが強く応答しているが、これはNO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の位置で電場強度に約2倍の差があるためである。しかしSEIRASでは、CO<sub>2</sub>の振動モードよりも相対的にNO<sub>2</sub>のモードの方がピーク強度が強い。強度比に関しては、金属部分として銀3量体を用いた計算でも再現できず、過去の報告[4]も踏まえると銀基板および分子をすべて含めた系の赤外吸収を考える必要があるが、本手法の適用範囲を超えており、今後の課題と考えている。



図1. SEIRAS の計算モデル。銀楕円体に PNBA が垂直に吸着するとし、吸着体には銀原子を用いた。

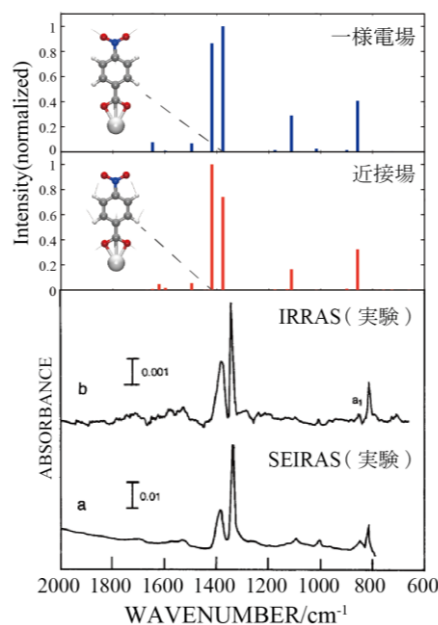


図2. IRRAS および SEIRAS の計算結果と実験[2]の比較。

[1] T. Iwasa, M. Takenaka, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **144**, 124116 (2016).

[2] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).

[3] M. T. H. Reid and S. G. Johnson, *arXiv*, **1307**, 2966 (2013).

[4] M. Osawa, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons* (Springer Berlin Heidelberg, 2001).

# 2B12

## 差分距離行列情報による蛋白質構造変化探索の新手法

○米澤康滋<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 近大先端研、CREST

yonezawa-wk@waka.kindai.ac.jp

蛋白質の大きな構造変化はその機能と深く関連しており協調的な集団運動を伴う。この構造変化はノーマルモード法や主成分解析法で抽出されて来た。また、ターゲット MD では、主成分解析法で得られた固有ベクトルに対してエネルギーまたは力を加える事で終状態への遷移を誘起している。

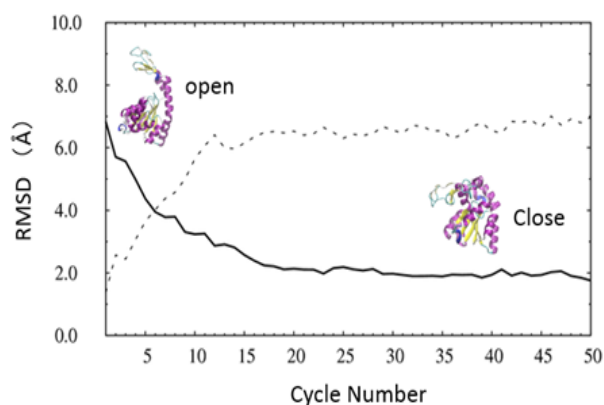
本発表では、分子シミュレーションを用いた協調的な運動の抽出に蛋白質の「距離行列」が有用であることを示したい。距離行列は蛋白質の原子対間距離を行列表現したもので、これまで蛋白質分子モデリング等に使われてきた。

本手法の概要：初状態と終状態構造が明らかな蛋白質を用いる。分子シミュレーション中に得られる中間状態に対して初状態からの差分距離行列を計算して、初状態と終状態の差分距離行列との類似度が高い中間状態を選び出し、新たな初状態として分子シミュレーションを繰り返すことで、迅速かつ簡便に一連の中間構造遷移パスを生成することができる。研究対象蛋白として実験と理論で良く研究されている Adenylate Kinase (Adk) を計算対象とした。Adk は 2つの ADP から AMP と ATP を合成する重要な酵素で、機能を発揮する為にたいへん大きな構造変化をする事が知られている。

分子動力学シミュレーションプログラムは gromacs4.5.5 を用いた。Adk の PDB 構造を周期的境界条件に置き、溶媒は TIP3P モデル、150mM のイオン強度とした。相互作用等の設定及びパラメータはデフォルトで使われているセットを用いた。距離行列の類似性評価には、新規な指標として規格化されたフロベニウス内積を用いている。

初状態 (PDBID:4ake) から出発して終状態 (1ake) に至る構造遷移パスを本研究手法で生成した。図 1 は初状態から出発して周状態に至る構造変化を、4ake (破線) 及び 1ake (実線) をレファレンスとしてプロットしたものである。発表時にその詳細について解説しご議論頂きたい。

図 1 本手法による構造遷移パス



### Reference

[1] Y.Yonezawa, J. Compt. Chem in press.

## 対称コマ分子に対する整列制御の最適化と 時間分解 X 線回折像のシミュレーション

○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

masataka.yoshida.p8@dc.tohoku.ac.jp

【序】高い光子フラックスの超短 X-FEL パルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を時間分解 X 線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]。X 線照射ごとに試料分子は解離・イオン化してしまうため、測定ごとに新しい測定ごとに新しい試料分子を用意する必要がある。しかし、試料分子の初期状態を向きも含め揃えなければ、高い分解能で分子構造を追跡することは難しい。分子配向を特定の空間固定系に対して揃える整列制御には高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。本研究では生体分子の例としてポルフィリンに着目し、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[3]により、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列分子から得られた回折パターンと分子構造の関係をシミュレーションする。

【理論】剛体回転子でモデル化したポルフィリンに、直線偏光したレーザーパルスを照射する。分子軸とレーザーパルスの偏光方向のなす角を  $\theta$  とする(図 1)と、整列度合いは  $\cos^2 \theta$  の期待値で評価される。整列度合いを最大化するレーザーパルス  $E(t)$  は、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適化シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列分子より得られる回折パターンをシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^\infty dt A(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで  $F_m(\mathbf{Q})$ ,  $\mathbf{R}_m$  はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t)$ ,  $\rho(t)$  は X 線の包絡線関数、および回転波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】制御時刻は  $J=1 \leftarrow 0$  の遷移周波数の逆数で与えられる回転周期  $T_{\text{rot}}=1.9$  ns を用いて 2 周期分とした。なお試料の冷却に超流動ヘリウムを用いることを想定し、系の温度を 0.15 K とした。最適パルス(図 2)は主に整列度合いが低下するタイミングで照射され、目的時刻において整列度合いを 0.79 まで高めることができる。また図 3 に、整列制御の前後での X 線回折強度の差を示す。X 線の光子エネルギー  $|k_{\text{in}}|$  は 20 keV (0.63 Å) とした。制御の前後において回折パターンに明瞭な違いが現れることから、回折像は分子の角度分布の異方性を十分に反映できると言える。さらに、整列度合いを十分に高めておけば、位相回復アルゴリズム[4]により、分子内の原子間距離に関する情報を精度よく得ることができる。

### 【参考文献】

- [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015)
- [2] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012)
- [3] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014)
- [4] P. J. Ho et al., *J. Chem. Phys.* **131**, 131101 (2009)

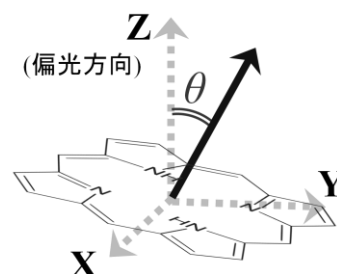


図 1: 慣性主軸 z 軸と偏光方向 Z 軸のなす角  $\theta$

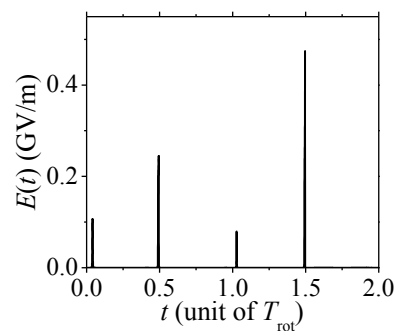


図 2: 最適化したレーザーパルスの包絡線  $E(t)$

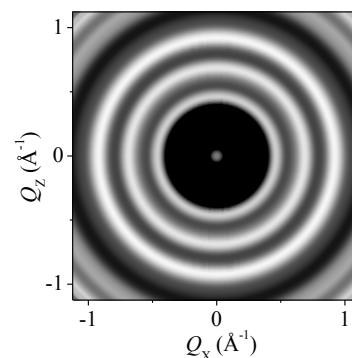


図 3: 整列制御の前後での X 線回折像の変化

新規ポテンシャルモデルを用いた、  
非晶高分子の衝撃破壊シミュレーション

○藤本和士<sup>1</sup>, 服部智成<sup>1</sup>, Rajdeep Singh Payal<sup>1</sup>,  
浅野裕太<sup>1</sup>, 中垣雅之<sup>2</sup>, 榊 茂好<sup>2</sup>, 篠田 渉<sup>1</sup>, 岡崎 進<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>京大福井セ  
k-fuji@apchem.nagoya-u.ac.jp

## 1. はじめに

高分子の破壊機構を分子レベルから取り扱った研究例は、知りうる限りあまり行われておらず、分子のズレや化学結合の切断といった高分子破壊メカニズムの詳細について明らかになっていない。しかしながら、高分子破壊メカニズムの理解は、タフな高分子材料を設計する上で必要となってくる。そこで、我々は全原子分子動力学 (MD) 計算を行い、高分子の破壊機構を原子・分子レベルから明らかにしようとしている。

破壊の MD 計算を行うためには、ポテンシャル関数に化学結合の切断を取り込まなければならぬが、通常のポテンシャル関数では化学結合切断を取り扱うことはできない。そのため、化学結合切断を取り扱うことができるポテンシャル関数の開発が必要不可欠となってくる。これまで、我々は Polyethylene(PE)および PolyMethyl Methacrylate (PMMA)の新規ポテンシャルを開発してきた。本討論会では、アモルファス状態の PE および PMMA の破断 MD シミュレーションについて報告する。また新規ポテンシャルモデルの開発については、当討論会ポスター「高分子破壊シミュレーションに向けた、新規ポテンシャルモデルの開発」で発表を行う。

## 2. シミュレーション手法

破断のシミュレーションを行うために、C-C 結合のポテンシャルとして、

$$V_{\text{C-C bond}} = \left\{ D - V_{\text{C-C angle}}(\theta) \right\} \left[ 1 - \exp \left\{ -a(r - r_0) - b(r - r_0)^2 \right\} \right]^2$$
$$V_{\text{C-C angle}}(\theta) = k_1(\theta_1 - \theta_0)^2 + k_2(\theta_2 - \theta_0)^2 + k_3(\theta_3 - \theta_0)^2 + k_4(\theta_4 - \theta_0)^2$$

を用いた。Lennard-Jones 相互作用、Coulomb 相互作用などの C-C 結合以外のポテンシャルには OPLS-AA を用いた。これらの MD 計算は MODYLAS[1]を用いて行った。

## 3. シミュレーション結果

新しく開発したポテンシャルを用いて、Z 軸方向にポリエチレンを一定速度で延伸した場合、高分子が伸びていくことにより、まず、クレーズのような構造が現れた。さらに延伸していくと、化学結合の切断が始まり、次々と化学結合が切れていくことが明らかとなった。当日は PMMA の結果と合わせて、詳細を報告する。

## 参考文献

[1] Andoh, Y. *et al.* MODYLAS: A Highly Parallelized General-Purpose Molecular Dynamics Simulation Program for Large-Scale Systems with Long-Range Forces Calculated by Fast Multipole Method (FMM) and Highly Scalable Fine-Grained New Parallel Processing Algorithms. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 32013209 (2013)



## スピン射影を露わに考慮した配置間相互作用:

## 非直交 Wick 定理と応用

○土持 崇嗣<sup>1</sup>, 天能 精一郎<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 神大科学技術イノベ, <sup>2</sup> 神大システム情報

tsuchimochi@godzilla.kobe-u.ac.jp

【緒言】環境にクリーンな代替エネルギー資源として、太陽光を用いた人工光合成に関心が集まっている。実用に耐えうる有用な光触媒の開発において、触媒活性や反応の解明や改善には複雑な電子状態の理解が不可欠であるため、高精度量子化学計算が大きな手助けになることが期待される。ところが多くの触媒の活性中心は多核金属錯体であり、電子状態の縮退によりいわゆる強電子相関を引き起こすため、既存の弱い電子相関を対象とした単参照電子状態理論は破綻することが知られている。本研究ではこの問題を解決するためスピン射影を基軸とした新たな強電子相関理論を構築したので、分子に適用した結果と合わせて報告する。

【理論】スピン射影演算子 $\hat{P}$ をスピン対称性の破れを持つ Hartree-Fock (HF) 行列式 $|\Phi\rangle$ に作用させることによりスピン固有状態が得られる。多くの場合、スピン射影 HF (SUHF) は多参照波動関数となり分子のポテンシャル曲面などに対し定性的に正しい記述を与えるが、SUHF は平均場近似にすぎないため電子相関が不十分であり定量性に大きく欠けることが一つの問題である。そこで本研究では SUHF に対し一電子・二電子励起状態までを考慮した最もシンプルな多参照配置間相互作用 (CI) を用いて残りの電子相関を取り込む。この時、露わにスピン射影された励起配置間のハミルトニアン相互作用 $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{P}^\dagger\hat{H}\hat{P}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$ は互いに異なるフェルミオン基底、すなわち非直交のスレーター行列式同士のカップリングとなり、通常の Wick 定理が適用できないため計算が困難である。そこで我々は Wick 定理を非直交系に拡張しこれを応用することでスピン射影を考慮した CI 方程式の導出に初めて成功した。

CI から得られる相関エネルギーは大きさについての無矛盾性を満たさないため、分子の規模が大きくなるにつれて計算結果が悪くなることが知られており、これは本手法でも同様である。そこで我々は無矛盾性を近似的に満たす Davidson 補正項 (+Q) を導出することでさらなる結果の改善を図った。

【結果】本手法 spin-extended CI singles and doubles (ECISD) を量子化学計算パッケージ GELLAN に実装し、種々の分子に適用した。分子の解離極限では電子状態が縮退を起し本質的に強電子相関問題となるが、Davidson 補正項を取り入れた ECISD+Q は単参照理論である CISD, CCSD, 及び CCSD(T) に較べて FCI の解離ポテンシャル曲線との誤差が非常に小さいことが分かる (図 1)。また、平衡核間距離においても強く縮退し記述が困難な  $C_2$  分子の分光定数や、スピン状態間でのエネルギー差に対しても高精度な結果を得ることが分かった。これらについては当日報告する。

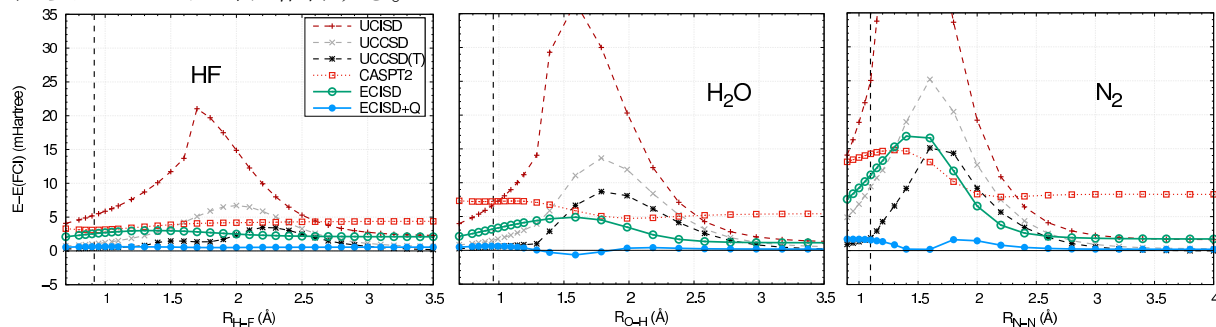


図 1. 分子解離ポテンシャル曲線の FCI からの誤差 (mHartree).

T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Phys. **144**, 011101 (2016).T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Theory Comput. **12**, 1741 (2016).

## マルチサイト法による大規模 DFT 計算の高効率・高精度化

○中田 彩子<sup>1</sup>, David R. Bowler<sup>2</sup>, 宮崎 剛<sup>1</sup><sup>1</sup>物質・材料研究機構, <sup>2</sup>ロンドン大学

NAKATA.Ayako@nims.go.jp

我々の開発している第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1]では、高い並列化効率の実現、密度行列最小化法に基づくオーダー $N$ 法の導入、局所軌道関数(サポート関数)による Kohn-Sham 軌道の展開などにより、数千~数万原子以上を含む系に対する DFT 計算が可能である。CONQUEST の計算コストは、対角化計算・オーダー $N$ 計算のどちらを用いた場合でもサポート関数の数の 3 乗に比例しており、精度を維持しながらサポート関数の数を効率的に減らすことは、更なる計算サイズ・計算精度の向上において重要である。

CONQUEST では有限要素基底・擬原子軌道(PAO)基底の二種類の基底関数を用いることができ、サポート関数はこれら基底関数の線形結合(縮約関数)として系内の原子ごとに最適化により作成される。従来のサポート関数は各原子上での線形結合として作られていたが、最近我々は、各原子を中心とするカットオフ領域( $r_{MS}$ )内の近接原子上の基底関数の線形結合を取ることによって分子軌道様の縮約基底を作るマルチサイト法[2,3]を開発した。この方法では、元の原始基底の精度を維持しながら基底の数を最小サイズまで減らすことができ、計算コストの大幅な削減が可能である。マルチサイト法における縮約係数の初期値は、局所領域内の分子軌道を局在した試行ベクトルに射影する局所射影対角化(LFD)法[4]を用いて決定する。LFD 法では変分性が担保されないため  $r_{MS}$  のサイズが小さい場合に SCF 計算に不安定性が見られることがあるが、LFD 法で決定した初期値から数値的最適化を行うことで係数の精度改善、また変分性の保証が可能である。

ベンゼン分子、固体シリコン、固体 fcc 鉄及び DNA などの系に対してマルチサイト法を用いた DFT 計算を行い、計算精度、計算効率の検証を行った。その結果、第 2 近接原子を含む程度の小さな  $r_{MS}$  (係数の数値最適化を行う場合には最近接原子を含む程度)を用いたマルチサイト関数でも、最適化構造や軌道エネルギーなどの電子状態を原始基底に非常に近い精度で計算できることを確認した。また大規模系の計算では計算時間の大幅な短縮が見られた。

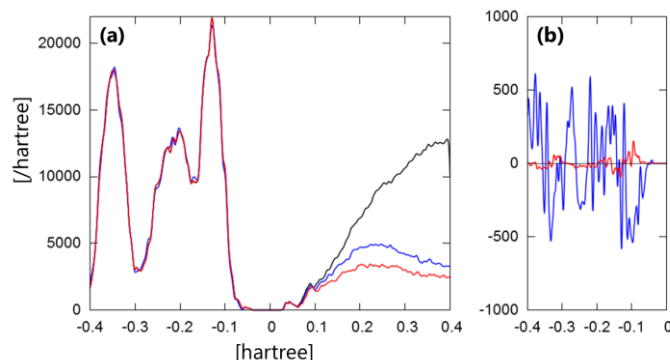


図 1. マルチサイト法 ( $r_{MS} = 8.0$  bohr) [青:数値最適化前, 赤:数値最適化後]および原始基底[黒]による水溶液中 DNA の状態密度図。(b)は占有状態における原始基底からのずれの拡大図。

図 1 に、水溶液中 DNA(3439 原子)の状態密度図を示す。マルチサイト法は非常に高い精度で占有状態を再現しており、HOMO-LUMO ギャップに関しても 0.03 eV 程度のずれで計算可能である。図(1-b)より、係数の数値最適化により占有状態の誤差が大きく改善されることが確認できる。計算時間に関しても、SCF ステップ 1 回あたり、12,345 秒(原始基底)から 662 秒(マルチサイト関数)へと 20 倍近い高速化に成功した。

- [1] <http://www.order-n.org/> [2] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput. 10, 4813 (2014). [3] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 31427 (2015). [4] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 80, 205104 (2009).

## 行列積表現による演算子の繰込み群と MPS ライブラリの開発

○中谷 直輝<sup>1</sup>, Garnet K.-L. Chan<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大触媒研, <sup>2</sup> Princeton Univ.

naokin@cat.hokudai.ac.jp

DMRG 法において波動関数は、各分子軌道に関する行列  $\{A^i\}$  の積で表現され、行列積状態(MPS)と呼ばれる(式(1))。ここで  $n_i$  は  $i$  番目の分子軌道の占有状態を表す添え字である。

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1 \cdots n_k} A^{n_1} \cdots A^{n_i} \cdots A^{n_k} |n_1 \cdots n_k\rangle \quad (1)$$

MPS 表現の利点は、各行列の次元をある一定数  $M$  で近似することで、Fock 空間を張りながらも最適化すべきパラメータの数を圧縮できることである。DMRG 法はこの MPS 表現に対する変分原理から導かれており、多体状態を記述する有効な手法として物性物理を中心に広く利用されている。本研究では、同じアイデアに基づいて演算子の行列積表現である行列積演算子(MPO)の効率的な生成アルゴリズムの開発を行った。これらの行列積表現は当然ながら、波動関数と演算子の性質を持つため、波動関数と演算子の代数計算は原理的に行列積表現を使って書き下すことが可能である。この性質を簡便に利用できるように、MPO を一般化された行列、MPS を一般化されたベクトルとして取り扱うことが可能な線形代数ライブラリの開発も併せて行った。今回はデモンストレーションとして、波動関数の虚時間発展による基底状態の計算を取り上げる。

虚時間発展演算子は、 $e^{-\hat{H}\tau}$  ( $\hat{H}$  は系のハミルトニアン、 $\tau$  は虚時間)と表される。本研究では、虚時間発展演算子を MPO 表現で表すことを考える。まず、虚時間発展演算子の指数関数部分を Taylor 展開し、式(2)のようにある次数までを考慮することにする。

$$e^{-\hat{H}\tau} = \hat{1} - \hat{H}\tau + \frac{1}{2!} \hat{H}^2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \hat{H}^3 \tau^3 + \mathcal{O}(\tau^4) \quad (2)$$

電子系を考えると、 $\hat{H}$  は 2 体の演算子となることから、例えば式中の  $\hat{H}^2$  は 4 体、 $\hat{H}^3$  は 6 体の演算子となる。このような高次の多体演算子の取り扱い、従来の量子計算の枠組みでは困難であるため、一般的には  $\hat{1} - \hat{H}\tau$  で近似してしまうことが多い。本研究では MPO を用いて多体演算子を近似的に表現することで、さらに高次の項まで取り込むことを可能にした。時間発展演算子の MPO 表現さえ与えられれば、これを MPS 波動関数に対して順次掛けていくことで時間発展の計算が可能である。この掛け算は、DMRG 法で利用される sweep アルゴリズムによって効率的に計算可能である。

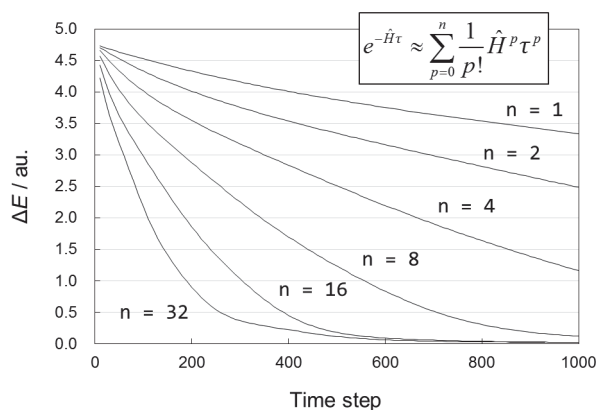


Figure 1 Energy convergence of imaginary time-evolution for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub> molecule. Note that  $n$  is the order of Taylor series incorporated in the propagator.

本研究では、これを BLAS の行列-ベクトル積サブルーチン GEMV と同様の形式で実装し、代数ライブラリとして利用できるようにデザインした。

Figure 1 に C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> 分子の full- $\pi$  valence-CI に対する虚時間発展計算の数値結果を示す。最大で Taylor 展開の 32 次までを考慮した虚時間発展シミュレーションを行った結果、エネルギーはすみやかに基底状態へ収束した。このことから、MPO 表現を利用することで多体演算子を精度良くかつコンパクトに取り扱うことが出来ると考えられる。

## 射影 Hartree-Fock 法の構造最適化とその応用

○上島 基之<sup>1</sup>, 北浦 和夫<sup>2</sup>, 天能 精一郎<sup>1</sup><sup>1</sup>神大科技イノベ, <sup>2</sup>京大福井謙一記念セ

uejima.motoyuki@tiger.kobe-u.ac.jp

多核遷移金属錯体のスピン状態を理論計算によって明らかにすることは、人工光合成や光触媒などの材料設計開発に大きく寄与する。しかし、*d* 電子の電子相関に起因して複雑な電子状態をとるため、多核遷移金属錯体の物性を精密に計算する手法は限定されている。Scuseria らによって近年開発された射影 Hartree-Fock (PHF)法[1]はスピン対称性や空間対称性を完全に復元する厳密な手法であり、さらに静的電子相関も取り込まれる。例えばスピン射影を行う PHF として Spin-projected UHF (SUHF)法は CASSCF 法とほぼ同等の結果を与える。したがって強相関系において有用な計算手法であると考えられる。PHF 法は UHF 波動関数からの射影である Projection after variation (PAV)と射影された状態から変分である Variation after projection (VAP)がある。VAP は参照状態の軌道最適化を行うので PAV よりエネルギー的により安定な解が得られるが、SCF の収束や計算コストの面では PAV のほうが有利である。HF 不安定性が見られる系においては PAV と VAP の間で質的に同等の電子状態が得られるため、大きな系で強相関系を計算する場合、PAV は VAP の代替となりうる。PHF で構造最適化を行うため、本研究では SUHF 法における VAP のエネルギー勾配[2]を拡張し、PAV のエネルギー勾配法、点群(PG)及びスピンに関する射影法 PGSUHF 法における VAP ならびに PAV のエネルギー勾配法を開発した。SUHF 法の構造最適化を静的相関が重要である系に適用し、既存手法との比較を行った。さらに光合成複合体(PS II)の活性中心(OEC)であるマンガングラスタに適用した。

マンガングラスタは強相関電子系であり、多体相互作用が重要である。柳井らは 35 軌道から構成される  $10^{18}$  の自由度を有する活性空間に対して密度行列繰り込み群法 (DMRG-CASSCF) を用いることで、マンガングラスタの静的電子相関を取り込んだ電子状態計算に初めて成功した。[3] 他方でスピン非制限型の非対称(BS: broken-symmetry)解を参照すれば近似的に静的電子相関が取り込まれるので、密度汎関数理論(DFT)に基づいた OEC の電子状態計算もなされている。しかし、BS-DFT 法は高次スピン多重項の混入による影響が大きいので、電子状態や構造に関する精緻で定量的な議論を行うためにはスピン混入を除去することが不可欠である。

本研究では高解像度 X 線結晶回折構造[4]を基に隣接アミノ残基を含む OEC モデル系 (図 1b) を構築し SUHF/6-31G\*

レベルで酸化状態  $S_2$  における各スピン状態で構造最適化を行った。さらに超微細構造定数を計算し、実験で得られた ENDOR スペクトルとの比較を行った。得られた超微細構造定数は実験値との良好な一致が見られた。低スピン状態

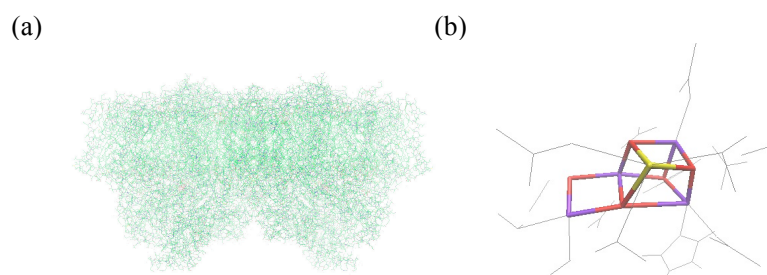


図 1: (a) 光システム II (PS II) の高解像度 X 線結晶回折構造; (b) OEC モデル系。

に対して BS 法ではスピン混入が大きくスピン射影が重要であることが示された。

[1] C. A. Jimenez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **136**, 164109 (2012).

[2] R. Schutski, C. A. Jimnez-Hoyos, and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **140**, 204101 (2014).

[3] Y. Kurashige, G.K.-L. Chan, and T. Yanai, *Nature Chemistry* **5**, 660–666 (2013).

[4] Y. Umena, K. Kawakami, J-R. Sgen, and N. Kamiya, *Nature* **473**, 55–61 (2011).