

3 項間漸化式に基づく効率的な時間発展法の開発

○赤間 知子¹, 小林 理², 南部 伸孝², 武次 徹也¹¹北大院理, ²上智大理工

t.akama@mail.sci.hokudai.ac.jp

時間依存(TD) Schrödinger 方程式やその近似式である TDHF/TD Kohn-Sham 方程式は、実時間発展(RT)させることにより、電子ダイナミクスを追跡することができる。しかし、Runge-Kutta 法等の従来の数値積分法による RT-TDHF/TDDFT 計算では、時間発展演算子の計算に高いコストを要することが多く、これまで適用が限られていた。一方、核波束ダイナミクスの分野では、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う実核波束発展法 [1,2] が開発され、計算コストの大幅な削減に成功している。そこで本研究では、実核波束発展法を参考に、3 項間漸化式(3TRR)法を開発した [3,4]。3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子変換を導入することにより、時間発展を記述する 3 項間漸化式が得られ、効率的な計算が可能になる。演算子変換に伴って、エネルギーとともに時間も変換されるため、時間の変換式の導出も行った。電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に 3TRR 法を適用し、計算の効率化を目指した。

TD Schrödinger 方程式等の時間依存方程式 $i\hbar \partial / \partial t \Psi(t) = \hat{A}\Psi(t)$ に対して、 $\Psi(t \pm \Delta t)$ は時間発展演算子 $\exp(\mp i\hat{A}\Delta t / \hbar)$ を用いて記述される。これに Euler の公式を適用し整理すると、

$$\Psi(t + \Delta t) = -2i \sin(\hat{A}\Delta t / \hbar) \Psi(t) + \Psi(t - \Delta t) \quad (1)$$

が得られる。(1)式は時間発展を記述する 3 項間漸化式になっているが、演算子 \hat{A} が正弦関数の中にあるため、計算は容易ではない。よりシンプルな 3 項間漸化式を得るため、3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子の変換

$$f(\hat{A}) = \frac{\hbar}{\Delta t'} \sin^{-1}(a_s \hat{A} + b_s) \quad (2)$$

を導入する。 t' は演算子の変換に伴い変換された時間である。 a_s と b_s はスケーリング係数であり、 $-1 \leq \langle a_s \hat{A} + b_s \rangle \leq 1$ を満たすように決める。エネルギーの次元を持つ演算子 \hat{A} の固有値 A_n ($n=1, 2, \dots$) も、(2)式と同様の式で変換される。変換された演算子 $f(\hat{A})$ に対する時間依存方程式 $i\hbar \partial / \partial t' \Phi(t') = f(\hat{A})\Phi(t')$ を考え、同様に式変形を行うと、シンプルな 3 項間漸化式

$$\Phi(t' + \Delta t') = -2i(a_s \hat{A} + b_s)\Phi(t') + \Phi(t' - \Delta t') \quad (3)$$

が得られる。3TRR 法では、(3)式を用いて $\Phi(t')$ と $\Phi(t' - \Delta t')$ から $\Phi(t' + \Delta t')$ を計算する、つまり変換された時間 t' 軸上での時間発展を記述する。変換されたエネルギーと時間についてそれぞれ逆変換を行うことで、元のエネルギーと時間の情報が得られる。時間の逆変換は

$$t = \frac{f(A_k)}{A_k} t' + t_0 = \frac{a_s f(A_k)}{\sin(\Delta t' f(A_k) / \hbar) - b_s} t' + t_0 \quad (4)$$

と表される。ここで $b_s = 0$ の場合は、 $t \cong a_s \hbar t' / \Delta t' + t_0$ と近似できる。また、 $\Psi(t)$ の時間以外の変数(例えば空間 \mathbf{r})に依存する部分は、演算子の変換による影響を受けないので、 $\Phi(t')$ から得ることができる。(3)式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに実装した。

実装したプログラムを用いて数値検証を行った。3TRR 法により計算された時間発展や吸収スペクトルは 4 次の Runge-Kutta 法による結果とほぼ一致した。また、1 ステップ当たりの計算時間が約 4 分の 1 に削減され、計算を大幅に高速化することに成功した。

[1] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998). [2] G. G. Balint-Kurti, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 1 (2010). [3] T. Akama, K. Sato, and S. Nanbu, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 184 (2014). [4] T. Akama, O. Kobayashi, and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* **142**, 204104 (2015).

局在電子波束と原子価結合法による電子励起状態の記述

○安藤 耕司

京大理

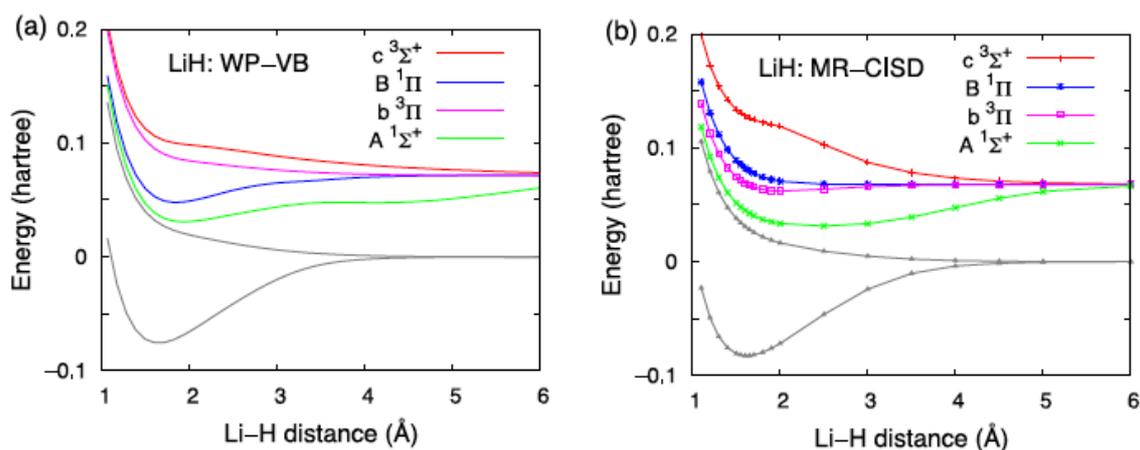
ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

局在電子波束の運動を量子化することによって、電子励起状態を良い精度で記述できることを見出したので報告する[1]。

波束中心位置(floating)と幅(breathing)を可変とした Gauss 型波束を基底とし、非直交原子価結合法でスピン結合させた波動関数により、電子基底状態における化学結合のポテンシャルエネルギー面を精度よく記述できることをこれまでに示してきた[2]。さらに、この電子波束法を核波束の分子動力学シミュレーションと組み合わせることで、液体水素の低温における拡散係数や粘性係数の実験値をよく再現することも示された[3]。ただし、現段階では断熱ポテンシャル力場を計算する目的に電子波束を利用しており、電子ダイナミクスについては次段階の課題である。

本研究では、この路線において電子励起エネルギーの計算を試みるため、電子波束の運動を量子化するというアイデアを採用した。これは、Green 関数法や Equation-of-Motion 法と類似の考え方に基づいている。電子 propagator をいまの波束法の枠組みで求めるには、コヒーレント状態(CS)経路積分(PI)理論によるのが、一つの完全な方法である[4]。しかし、今回は手始めとして、大幅に簡略化された方法による計算を試みた。それは、波束中心を動かしてポテンシャルエネルギー面を求め、時間に依存しない Schrodinger 方程式を数値的に解いて励起エネルギーを求めるといったものである。LiH の場合には、Li 2s 電子に相当する電子波束の運動が低エネルギー励起の主成分となることが、予備的な基準振動解析から判明している。よって、実質的に 1 次元または 2 次元の計算で済む。電子波束を分子軸方向に動かせば Σ 状態が、分子軸に垂直方向に動かせば Π 状態が得られる。このような手続きが正当化されるのは、上述の CS PI 理論による。下図が LiH についての計算結果である。左側が今回の電子波束(Wave Packet Valence-Bond, WP-VB)法、右側が多参照配置間相互作用(Multi-Reference Configuration Interaction with Singles and Doubles, MR-CISD)法による結果である。WP-VB 法は、上記のような簡略化された計算であるにもかかわらず、半定量的な結果を与えている。二つの Π 状態のエネルギー順序が正しくないのも、より正確な CS PI 理論による計算を将来的に行なえば、解決されると期待される。

現在、同様の手法で高次高調波発生(High-Harmonic Generation)スペクトルの計算を試みている。



図：LiH のポテンシャルエネルギー曲線。(a) 原子価結合電子波束法。(b) 多参照配置間相互作用法。

[1] KA, A corpuscular picture of electrons in chemical bond, J. Chem. Phys. **144**, 124109 (2016). [2] KA, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, Chem. Phys. Lett. **523**, 134 (2012). [3] K. Hyeon-Deuk and KA, Distinct structural and dynamical difference between supercooled and normal liquids of hydrogen molecules, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 2314 (2016), and references therein. [4] KA, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, Chem. Phys. Lett. **591**, 179 (2014).

金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する 理論的研究：CO 被覆率及び担体効果の検討

○石川 敦之^{1,3}, 出牛 史子², 中井 浩巳^{1,4}

¹ 早大理工研, ² 早大先進理工, ³ 京大 ESICB, ⁴ JST-CREST

a.ishikawa@aoni.waseda.jp

【緒言】 近年、自動車排ガス浄化触媒や家庭用燃料電池での選択的 CO 酸化用触媒などにおいて、低温での CO 酸化特性が重要視されつつある。CO 酸化の反応過程は、高温においては O₂ 解離が、低温では CO 脱離が律速と考えられている。これは、高温では CO 脱離が促進されるが低温では十分に起こらないためと考えられており、温度領域によって反応過程が大きく異なることを示唆している。しかし、実際の触媒に近いモデルである酸化物に担持された金属クラスター系において温度領域の違いに着目した理論的検討は殆ど見られない。

そこで、本研究では、主に低温・高 CO 被覆条件下での CO 酸化反応を対象として理論的な検討を行った。特に、(1) 金属種による違いはどの過程に見られるか、(2) 律速段階はどの反応過程か、(3) 担体の効果は反応経路のどの部分で大きいのか、などを中心に検討した。

【計算手法】 金属クラスター・Al₂O₃ 担体系の計算モデルを Figure 1 に示す。ここでは、担体効果を検討するため頂点部と境界部を区別して解析した。計算は平面波基底に基づく projector-augmented wave (PAW)法を使用した。密度汎関数法 (DFT)の交換・相関汎関数には RPBE 汎関数を使用し、k 点は 1×1×1 とした。全ての計算に Vienna *ab initio* simulation package (VASP)を使用した。

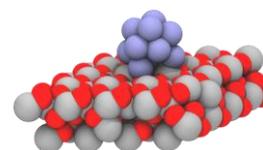


Figure 1. Model system, M₁₃ on α -Al₂O₃ (M = Pt, Ru, Pd, Ni, Rh, Au).

【結果と考察】 Pt, Ru, Pd, Ni, Rh および Au に対し、金属クラスター上の 9 サイトに対して高 CO 被覆状態からの CO 脱離エネルギー $E_{\text{des}}(\text{CO})$ を計算した (Table 1)。

$E_{\text{ads}}(\text{CO})$ は白金族については同程度の値をとるが、Au において低いため、Au では他の金属種と比べて低温で CO 脱離が起こることがわかる。また、O₂ 吸着エネルギー $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ の結果か、Ru で特に O₂ の吸着が促進されていることがわかる。以上の結果から、「CO 被覆 → CO 脱離 → O₂ 吸着」のエネルギー変化 (Table 1, $E_1 + E_2$) を考えると、O₂ 吸着までの過程が発熱的となるのは Ru だけであることがわかる。

次に、O₂ 解離過程を検討するため、Ru において O₂ 解離の活性化障壁を頂点部と境界部においてそれぞれ算出した (Figure 2)。境界部の反応エネルギー、活性化障壁が頂点部のものに比較してともに低いことがわかる。

このように、金属クラスターの頂点部と境界部との差は O₂ 解離過程で特に大きく、したがって Al₂O₃ 担体の効果は CO 脱離過程ではなく O₂ が関与する過程において特に顕著になるものと結論できる。

Table 1. Desorption energy of CO and adsorption energy of O₂ at high CO coverage metal clusters (all in eV)^{a)}

	Pt	Ru	Pd	Ni	Rh	Au
$E_{\text{des}}(\text{CO}) (E_1)$	1.82	1.91	1.59	1.67	1.95	0.96
$E_{\text{ads}}(\text{O}_2) (E_2)$	-0.68	-2.26	-0.78	-1.13	-1.12	-0.29
$E_1 + E_2$	1.14	-0.35	0.81	0.54	0.83	0.67

a) average values for 9 adsorption sites on metal cluster

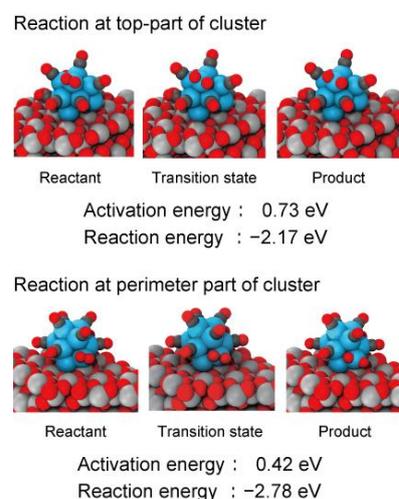


Figure 2. Activation and reaction energies for O₂ dissociation with Ru₁₃ at α -Al₂O₃.

場の量子論である QED (Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) に基づいて演算子の期待値の時間発展を時々刻々と求めるためには、従来の QED に対する解法である共変摂動論では不十分で、非摂動的な方法の開発が必要である。特に、QED のハミルトニアンは時間に依存するため、演算子と状態ケット (波動関数) のそれぞれの時間発展を考慮するような手法が必要である。このような QED における時間発展の二元性の問題を扱う方法は文献 [1, 2] で提案されている。それによれば、QED の正準変数から構成されるある物理量演算子 $\hat{F}(t)$ の期待値の時間発展は、

$$\left\langle \tilde{\hat{F}}(t) \right\rangle_{\alpha_i, t_i} = \frac{{}_H \left\langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \left| \hat{F}^{(H)}(t, t_i) \right| \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \right\rangle_H}{{}_H \left\langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \left| \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \right\rangle_H}, \quad (1)$$

と表される。ここで、 α_i 、 t_i は、状態ケットが時刻 t_i において設定されたある事象 α_i についてのものであることを示している。チルダは、状態ケットが時間に依存して繰り込まれた場の演算子で構成されたものであることを示している。添え字 H は、ハイゼンベルク描像であることを示し、 t_i から t への時間推進演算子 $\hat{U}(t, t_i)$ を用いて $\hat{F}^{(H)}(t, t_i) = \hat{U}(t, t_i) \hat{F}(t) \hat{U}(t, t_i)$ である。この $\hat{U}(t, t_i)$ は、演算子の時間順序積を表す T を用いて $\hat{U}(t, t_i) = T e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^t dt' \hat{H}_{\text{QED}}(t')}$ と表され、ここで $\hat{H}_{\text{QED}}(t)$ は QED のハミルトニアン演算子であり、上で述べたように時間に依存する。状態ケットについては、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t)\rangle_H = 0$ であり、波動関数と基底ケットの時間変化が互いに打ち消し合う描像である。QED のような相互作用する場の量子論において、well-defined な基底ケットを定義し、時間依存する繰り込みの処方を与えることは容易ではないが、文献 [2] において「 α 振動子」を用いた理論が提案されている。この方法は現段階ではそのまま数値計算に適用することが難しいため、本研究では先行研究 [3–6] で提案された方法を基にした近似方法について述べ、どのように QED の演算子期待値の時間発展が計算されるかを述べる。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Math. Chem. **53**, 1943 (2015).
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **54**, 661 (2016).
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014); *in press* DOI: 10.1002/qua.25103
- [4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [5] 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.
- [6] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251

QED の実時間シミュレーションにおける時間発展の二元性に関する研究

○伊藤 圭人¹, 福田 将大¹, 市川 和秀¹, 立花 明知¹¹京大院工

ito.keito.68c@st.kyoto-u.ac.jp

QED (Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) とは電子や陽電子といった荷電粒子と光子の相互作用を記述する場の量子論である。我々はこの理論を用いて原子・分子系の時々刻々とした時間発展を追う実時間シミュレーション方法の開発を行っている[1,2]。場の量子論において物理量は物理量演算子を状態ケットで挟んだ期待値で与えられる。状態ケットは波動関数を係数として基底ケットの線形結合で展開する。したがって、量子場の実時間シミュレーションでは、演算子と波動関数両方の時間発展を知る必要がある (時間発展の二元性)。演算子の時間発展については過去の研究で扱ってきたため、今回は波動関数の時間発展を計算した。

ハイゼンベルク描像のもとで電子場・光子場の正準量子化を行う。光子場はマクスウェル方程式からクーロンゲージを用いて定義する。ディラック場は電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ を用いて、 $\hat{\psi}(x) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \psi_{n^a}(\vec{r}) \hat{e}_{n^a}(t)$ のように局在した展開関数 $\psi_{n^a}(\vec{r})$ (Dirac-Hartree-Fock 方程式の解) で展開する。

相互作用する理論では通常の場合の演算子で Fock 空間を構成することはできない。そこで、くりこまれた場の演算子を用いて基底ケット $|\tilde{\Psi}_N\rangle$ を定義する。

波動関数は場の演算子と同じ展開関数で展開する。シュレーディンガー方程式に代入することで、その展開係数 $c_N(t)$ の時間発展方程式が以下のように得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_M(t) = \sum_N H_{NM}(t) c_N(t)$$

ここで $H_{NM} = \langle \tilde{\Psi}_N | \hat{H}_{QED}(t) | \tilde{\Psi}_M \rangle$ は QED ハミルトニアン演算子の行列要素である。したがって、ハミルトニアン演算子の時間発展がわかれば波動関数の時間発展が計算できる。

ハミルトニアン演算子は励起演算子 $\hat{E}_{p^c q^a}(t) = \hat{e}_{p^c}^\dagger(t) \hat{e}_{q^a}(t)$ を用いて表すことができる。励起演算子の行列要素の時間発展方程式は $d\mathcal{E}_{n^a m^b NM}(t)/dt = \mathcal{O}_{m^b n^a MN}^*(t) + \mathcal{O}_{n^a m^b NM}(t)$ と書け、 $\mathcal{O}_{n^a m^b NM}(t)$ の時間発展は従来用いてきた場の方程式を変形して求めることができる。

本来、波動関数は電子・陽電子・光子の組み合わせについて 1 つずつ存在し、その無限の組み合わせを考えなければならない。しかし、場の量子論における数値計算では少し粒子を加えるだけでも自由度が格段に増える。今回は、電子 1 個と光子 1 個による基底ケットではられた部分空間において波動関数の時間発展を計算した。

参考文献

- [1] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014); DOI: 10.1002/qua.25103.
 [2] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

我々はQED(Quantum ElectroDynamics, 量子電磁力学)に基づき定義された局所的な物理量を用いて、微小領域の物性評価を行っている [1]。量子力学では全空間での期待値を取り扱うため、局所的な寄与は失われる。一方で、場の量子論に基づいて定義された局所的な力学的物理量を取り扱えば、全く新しい観点から局所的描像を得ることができる。

近年のナノテクノロジーの進歩により、スピントロニクス分野においても観測・制御の技術が発達している。将来的な実験の更なる高精度・高分解能化により、全空間での期待値のみを記述する従来の量子力学的な計算手法では予測できない、局所的な効果が観測されることが期待される。そのため、デバイス内のような微小領域の物性評価を行うには、場の理論に立脚した局所的なスピンダイナミクスの描像が必要となる。

場の量子論において、立花により提唱されている量子電子スピン渦理論 [2] によって以下の電子スピンの運動方程式が導かれる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}_e(x) = \hat{t}_e(x) + \hat{\zeta}_e(x) \quad (1)$$

スピン角運動量密度 \hat{s}_e 、スピントルク密度 \hat{t}_e 、およびツェータ力密度 $\hat{\zeta}_e$ は以下のように定義される。

$$\hat{s}_e = \frac{\hbar}{2} \hat{\psi}^\dagger \Sigma^k \hat{\psi}, \quad \hat{t}_e = -\varepsilon_{ijk} \hat{\tau}_e^{\Pi ij}, \quad \hat{\zeta}_e = -\partial_i \hat{\phi}_5 \quad (2)$$

ここで、 $\vec{\Sigma}$ は 4×4 パウリ行列である。 ϕ_5 はツェータポテンシャルと呼ばれ、次のように表される。

$$\hat{\phi}_5 = \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}^\dagger \gamma_5 \hat{\psi} \quad \gamma_5 = i\gamma^0 \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \quad (3)$$

このように電子スピンの時間発展は、スピントルクとツェータ力により支配される。スピントルクは量子力学におけるハイゼンベルクの運動方程式に現れるトルクに対応するが、ツェータ力は局所的な効果を表し、量子力学では記述できない量である。これらは定常状態においても有限な値を持ち、空間の各点で拮抗することで電子スピンの定常状態は保たれる。

ツェータ力はツェータポテンシャルの勾配として記述され、ツェータポテンシャルは右手型電子と左手型電子の密度差に比例するため、ツェータポテンシャルは分子構造の対称性に関連した性質を持つ。分子軌道スピノルが n 回回転対称性を持つならばツェータポテンシャルも n 回回転対称性を持ち、分子軌道スピノルが鏡映対称性を持つならばツェータポテンシャルは鏡映面に対して符号が逆転する。

キラル分子ではエナンチオマー同士で正負の反転したツェータポテンシャル分布が得られる。またツェータポテンシャルを全空間で積分した値は、それぞれ符号が逆転した 0 でない有限な値を持つため、分子のキラリティーの違いにより電子のカイラリティーが異なっていることが確認できる。本研究では、簡単なキラル分子の様々な構造におけるスピントルクやツェータ力、ツェータポテンシャルについて調べる。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Model. 11, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).

調和近似を超えた液相の比熱の量子化学計算

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

jasminori@fuji.waseda.jp

【緒言】多くの化合物で液相の比熱は気相よりはるかに大きい。しかし、従来の量子化学計算では液相と気相ではほぼ同じ値が算出される。本研究では、液相の比熱が大きい原因を理論的観点から解明することを目的とし、振動の非調和性の分配関数や比熱への効果を検討した。

【計算】液相の水における分子間の相互作用を検討するべく、水クラスターに対して比熱計算を行った。ここでは、比熱計算において重要となる振動の分配関数に対し、以下の3通りを検討した。①調和振動子近似の解析的な分配関数、②非調和定数によってスケールされた振動数 ν_i の①の分配関数への代入 (simple perturbation theory ; SPT^[1])、③非調和・モード間カップリングの効果の入ったエネルギー準位を、数値的に足し上げることで導出される分配関数^[2] (numerical count ; NC)。それぞれの特徴を Table 1 にまとめる。③の手法では、エネルギー準位の調和振動部分(第1項まで)、対角非調和部分(第2項まで)、非対角のモード間カップリング部分(第3項まで) の3通りに分けて計算し、各項の比熱への効果を検討した。

Table 1. Formula of vibrational energy and partition function used in this work

Method	Vibrational energy (E)	Partition function (Q_i)
Harmonic	$\sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega_i}{k_B T}}}$
Anharmonic SPT	$\sum_i \nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_i \left(\omega_i + 2\chi_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \right) \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{\nu_i}{k_B T}}}$
NC	$\sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \chi_{ii} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_i \sum_{j < i} \chi_{ij} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right)$	数値的

【結果・考察】 Table 2 に定積比熱 C_V の計算結果を示す。調和振動近似でのクラスター計算では、分子間振動によって C_V の値が $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程大きくなった。SPT では C_V の値は大きくなったが、分配関数の形が調和振動子近似と同じ形であるためその効果は微小である。NC 法では、単分子では非調和性を導入してもほぼ値が変化しなかったが、クラスターでは非調和、特にモード間カップリングの効果によって $40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度まで大きくなった。これらより、①非調和性の分配関数への正確な取り込みが重要であること、②分子間の振動相互作用に対するモード間カップリングの効果によって比熱が大きくなることが明らかとなった。

Table 2. C_V of $(\text{H}_2\text{O})_n$ calculated at harmonic and anharmonic (SPT and NC) levels / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

n	Harmonic	SPT	NC		
			Harmonic	Anharmonic diagonal	Anharmonic off-diagonal (coupling)
1	25.11	25.14	25.11	25.12	25.12
2	33.35	34.11	33.73	35.57	40.38
3	32.14	33.97	32.23	33.62	43.17
4	32.54	33.95	33.11	35.12	42.16
5	33.80	35.97	33.89	36.23	41.80
6	33.32	34.96	33.68	35.39	39.02

[1] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, *J. Chem. Phys.*, **94**, 357 (1991).[2] T. L. Nguyen, J. R. Barker, *J. Phys. Chem.*, **114**, 3718 (2010).

曲線座標系を利用した VSCF-CI 計算

○岩瀬 響¹, 橋本 健朗²

¹首都大学東京 理工学研究科, ²放送大学 文化科学研究科

iwase-hibiki@ed.tmu.ac.jp

【序】近年、VSCF-CI 法が非調和振動解析に広く用いられている。この方法では一般に基準座標系を利用して振動モードを分割する。しかし、多極小ポテンシャルを持つ分子などではポテンシャル関数の振動モード間の結合が強く、精密な振動解析は困難である。基準座標系を曲線座標系に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF-CI を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標系は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, \dots, Q_f)$ のヘッセ行列 \mathbf{H} が原点において対角であるような直交座標として定義される。

$$H_{kl}|_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} + \sum_{m=1}^f \Gamma_{kl}^m \frac{\partial V}{\partial Q_m} \right) \Big|_0 = V_{kk} \delta_{kl} \quad (1)$$

ここで、 Q_k は振動の基準座標、 f は振動の自由度、 Γ_{kl}^m とはクリストッフェル記号である。本研究では、 Q_k の一次の寄与が無視できないような原点近傍で、直交座標であり \mathbf{H} が対角になるような曲線座標 S_k への変換が(2),(3)式で表される事を明らかにした。また、(4)式のように定める事で、体積要素の計算を簡単にした。曲線座標 S_k は基準座標よりポテンシャル関数のモード結合が小さくなるので、モード分割近似の精度が向上する。

$$Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^f Z_{ll}^k S_l^2 - \sum_{l=1}^f Z_{kk}^l S_k S_l \quad (2) \quad Z_{ll}^k = \begin{cases} 0 & (V_{kk} = V_{ll}) \\ \frac{V_{kll}}{V_{kk} - V_{ll}} & (else) \end{cases}, Z_{kk}^k = \sum_{l \neq k} Z_{ll}^k \quad (3), (4)$$

【結果】NH₃ 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面を図 1 に、曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF-CI 計算の結果を表 1 に示した。ポテンシャル関数は CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算して多項式に最小二乗フィットし、Watson の振動ハミルトニアンを用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態に取った。

表 1. NH₃ 分子の振動数(cm⁻¹)

	実験	基準座標		曲線座標	
		VSCF	VSCF	VSCF	VCI
トンネル分裂	0.793	0.020	0.451	0.642	
傘反転	v_2^+	932.43	1473.84	994.55	961.11
	v_2^-	968.12	1475.18	1017.30	985.29
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1649.04	1624.04
	v_4^-	1627.37	1647.76	1649.49	1626.46
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	3371.16	3337.29
	v_1^-	3337.11	3207.36	3371.61	3338.91
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3526.71	3443.29
	v_3^-	3443.99	3555.15	3527.16	3444.52

基準座標系ではポテンシャルボトムが傘反転の軸上に無い為伸縮と強く結合する。曲線座標系は軸上に極小があるように取られ、モード結合が小さくなる。振動数も VSCF レベルで既に大幅に改良され、曲線座標の有効性を示している。

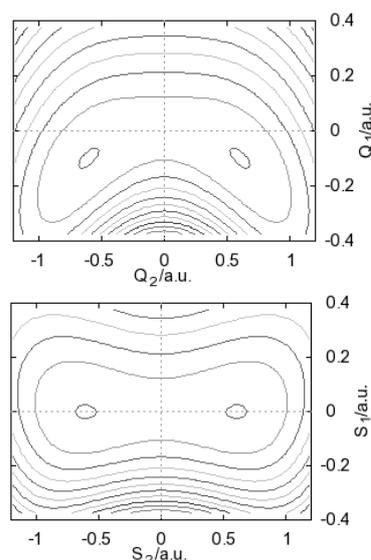


図 1. NH₃ 分子の傘反転及び伸縮のポテンシャル曲面。(上)基準座標、(下)曲線座標(本研究)ただし、 S_1, Q_1 は伸縮、 S_2, Q_2 は傘反転を表す。

アルカリ金属-黒鉛層間化合物の理論的研究: Li, Na, K イオン電池負極への応用

○大田 航¹, Maxim Shishkin², 佐藤 啓文^{1,2}¹京大院工, ²京大 ESICB

ota.wataru.64m@st.kyoto-u.ac.jp

Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$) is a widely used anode material in Li-ion batteries in which Li is intercalated into graphite during charge and the reverse occurs during discharge. We use VASP to perform *ab initio* calculations. Because the conventional DFT calculations fail to describe van der Waals interactions, we test the reliability of van der Waals correction methods, DFT-D3 method and vdW-DF functional. As a result, vdW-optPBE functional which gives the reasonable results especially with respect to the formation energy of LiC_6 and LiC_{12} is used in our calculations.

The formation energies of Li_xC_6 defined as

$$E_{\text{form}} = E(\text{Li}_x\text{C}_6) - xE(\text{LiC}_6) - (1-x)E(\text{C}_6)$$

are plotted with respect to x in Li_xC_6 (Fig.1.(a)). The structures which lie on a convex line appear as stable phases during charge and discharge. The average voltage between x_1 and x_2 , where x_1 and x_2 are concentrations of Li in stable Li_xC_6 , is calculated as

$$\bar{V} = - \frac{E(\text{Li}_{x_2}\text{C}_6) - E(\text{Li}_{x_1}\text{C}_6) - (x_2 - x_1)E(\text{Li})}{x_2 - x_1}$$

and plotted (Fig.1.(b)).

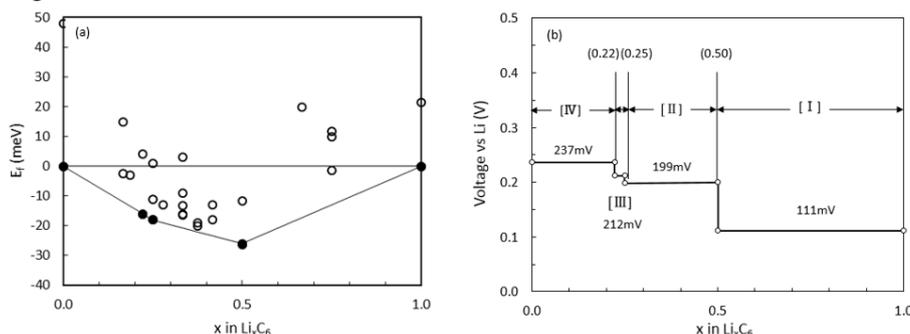


Fig.1. (a) The formation energy E_{form} and (b) voltage profile of Li_xC_6 .

Na and K-ion batteries have been proposed as alternatives to Li-ion batteries due to the limited availability of Li resources. Graphite is used as an anode material in K-ion batteries. We perform similar calculations to Li_xC_6 for K_xC_8 to obtain voltage profile of K-ion batteries.

Although graphite is a standard anode material for Li and K-ion batteries, it cannot be used for Na-ion batteries as few Na can be intercalated into graphite. To confirm the low capacity of Na-graphite intercalation compounds (GICs), we calculate the formation energy (E_f) of alkali metal-GICs, which shows a peculiar non-monotonic dependence on alkali metal (Fig.2.(a)). For simpler analysis, we have shown that a similar trend of E_f is observed for diatomic alkali metal fluoride molecules (Fig.2.(b)). The analogy between alkali metal-GICs and alkali metal fluoride molecules is discussed.

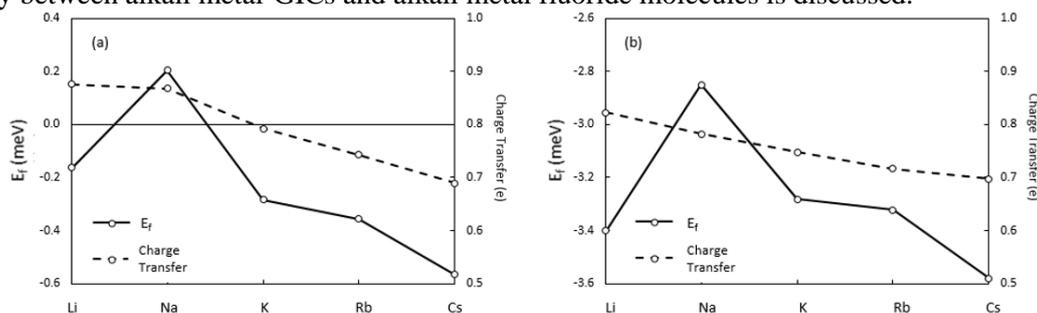


Fig.2. The formation energy E_f and charge transfer of (a) alkali metal-graphite intercalation compounds and (b) alkali metal fluoride molecule.

高強度レーザーパルスにより誘起される

振動量子ビートシグナルの理論解析

安食 徹¹, 田代智大¹, ○大槻幸義¹,後藤 悠², 香月浩之³, 大森賢治²¹東北大院理, ²分子研, ³奈良先端大

ohtsuki@m.tohoku.ac.jp

【序】近年、高強度の近赤外（NIR）レーザーパルスを使った光化学反応の制御や測定に興味もたれている。この特徴は高強度パルスにより誘起される分極相互作用を積極的に利用する点にある。例えば、高温の Mg 原子気体に正チャープ NIR パルスを照射する実験では、アンチストークス遷移を通して振動を冷却し、化学結合（二量体）の生成確率を高めることに成功した[1]。ヨウ素分子の電子励起状態に生成した振動波束の例では、高強度の NIR パルスによりレーリー散乱とラマン散乱の干渉が誘起され、新規の振動量子ビートシグナルとして実験・理論で報告された[2, 3]。この量子ビートシグナルは振動固有状態の分布変化として現れるため、最終的に ns プロブ光を用いて観測された。本研究ではこれを拡張し、新たに超短 (<100 fs) プロブ光を用いることで、どのようなダイナミクス情報が求められるのかを理論およびシミュレーションで解析する。なお、これに対応した実験が現在進められている。

【理論】実験に対応する 3 電子状態モデルを図 1 に示す。ポンプ・プロブ光の強度は十分弱く摂動論で扱える。一方、高強度の NIR パルスは分極相互作用を通し、電子励起 B 状態でラマン遷移を誘起する（時間発展演算子 $U_B(\tau_{\text{NIR}})$ で記述される）。量子ビートシグナルは電子励起 E 状態の分布に比例し、電場フーリエ変換演算子[4]を用いれば、簡単な表式にまとめられる。

$$S_f(\tau_{\text{probe}}, \tau_{\text{NIR}}) = \left| \langle \eta_f | e^{-iH_B^0 \tau_{\text{probe}} / \hbar} U_B(\tau_{\text{NIR}}) | \chi_0 \rangle \right|^2 \quad (1)$$

ここで、初期励起波束 ($|v_X = 0\rangle$ は初期状態) は

$$|\chi_0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt E_{\text{pump}}(t) e^{-iH_B^0 t / \hbar} \mu_{BX}(r) |v_X = 0\rangle \quad (2)$$

である。 $\mu_{BX}(r)$ は X と B 状態間の遷移双極子モーメント関数、 $e^{-iH_B^0 t / \hbar}$ は電子励起 B 状態での自由時間発展を表す（終状態波束 $|\eta_f\rangle$ も同様に定義される）。

【結果】(1)式より、電子励起 B 状態に生成する初期振動波束とラマン遷移した波束成分の間で量子干渉がおこり、量子ビートシグナルの変調が予想される。実際、図 2 に示すように、NIR パルス照射タイミングに依存して大きく異なったシグナルが得られる。シグナルの主な振動は B 状態のポテンシャル上の振動波束の周期運動に対応する。ポテンシャルの非調和性によりシグナルは崩壊と回復を繰り返すが、NIR パルス照射タイミングのわずかな違いにより、それが抑制・促進されているように見える。現在、解析・解釈を進めている。

【参考文献】

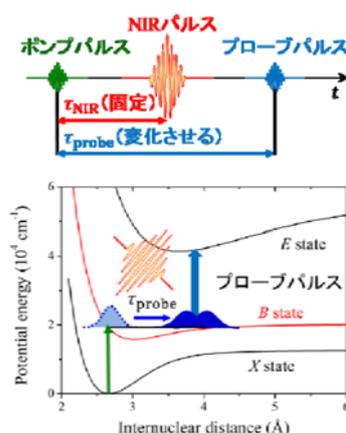
[1] L. Levin et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 233003 (2015).[2] H. Goto et al., *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011).[3] Y. Ohtsuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5689 (2014).[4] Y. Ohtsuki and W. Domcke, *Conical Intersections*, Chap. 14 (2011).

図 1 : 3 電子状態モデルとパルス照射時間

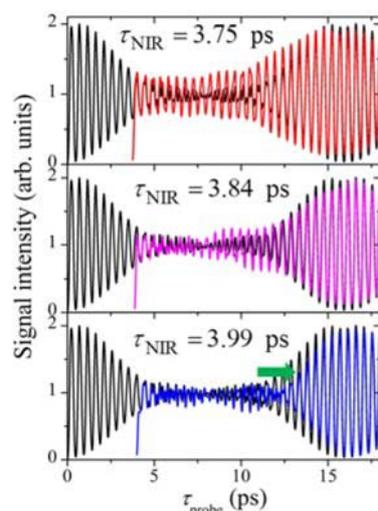


図 2 : 3つの異なる NIR パルス照射時刻での量子ビートシグナル

Picture change 補正による電子密度を用いた

2 成分相対論的密度汎関数理論の開発

○大山 拓郎¹, 五十幡 康弘¹, 清野 淳司², 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

oyama_mg@ruri.waseda.jp

【緒言】重元素を含む化合物の電子状態を定性的・定量的に正しく予測するためには、相対論効果を十分に取り入れた量子化学理論が不可欠である。当研究室ではこれまで波動関数理論を基盤として、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[1,2]や分割統治 (DC) 法[3]を用いた高精度かつ効率的な2成分法を開発してきた。これらの手法を密度汎関数理論 (DFT) に拡張するためには、一般的に4成分法から2成分法へと変換する際の電子密度の描像の変化 (Picture change; PC) を考慮する必要がある[4]。しかし、これまでの多くの2成分法に基づくDFT計算ではPCが考慮されておらず、重原子において特に重大な誤差を生じることを示してきた[5]。そこで本研究では、PC補正を施した電子密度の計算手法を開発することで、4成分法と同等の精度を与える2成分相対論的DFT法を確立することを目的とする。

【理論】多くの2成分相対論的DFTにおいて、電子密度 ρ^{2c} を得るために次のような δ 演算子の期待値計算と同等の計算が行われる。

$$\rho^{2c}(\mathbf{r}) = \langle \psi^{2c} | \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \psi^{2c} \rangle \quad (1)$$

ここで、 ψ^{2c} は2成分波動関数である。しかし、4成分法の電子密度 ρ^{4c} と同様の計算をするためには、次のようなユニタリー変換 U を施した δ 演算子が必要である。

$$\rho^{4c}(\mathbf{r}) \approx \langle \psi^{2c} | \sum_i U_i^\dagger \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) U_i | \psi^{2c} \rangle \quad (2)$$

本研究では U として無限次Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 変換[6,7]を用い、各グリッド点に対して式(2)の計算を行うことで、PC補正を行った電子密度を算出した。

【数値検証】Fig. 1(a)にSlater交換エネルギーに対して、Fig. 2(b)にVWN相関エネルギーに対して、4成分DFTの計算値を参照とした、PC補正前後 (w/o PC, w/ PC)の2成分DFTとの差分を示す。計算対象として交換エネルギーにはBe様原子を、相関エネルギーにはHe様原子を用い、基底関数としてuniversal Gaussian basis set (40s)を採用した。交換エネルギーでは、w/o PCでは特に核電荷が大きい

ときの誤差が大きいが、w/ PCによって大きく改善されることが確認された。相関エネルギーでは絶対値は異なるが、交換エネルギーと同様の傾向が確認された。

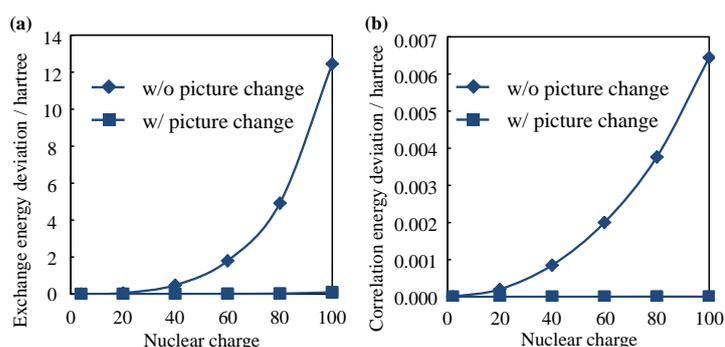


Fig. 1. Deviations of two-component (a) Slater exchange energies and (b) VWN correlation energies from the corresponding four-component energies.

- [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [4] J. Seino, W. Uesugi, and M. Hada, *J. Chem. Phys.* **132**, 164108 (2010). [5] 大山拓郎, 五十幡康弘, 中井浩巳, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学 (2016). [6] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [7] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).

The dissociation free energy of $[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3][\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ion pair catalyst in Molecular Dynamics Simulation

○ K.S. Sandhya^{1,2}, M. Takayanagi, N. Koga^{1,2}, M. Nagaoka^{1,2}

¹Department of Complex Systems Science, Graduate School of Information Science, Nagoya University, ²JST-CREST

sandhya@is.nagoya-u.ac.jp

Introduction

In any polymerization reaction, ion-pair formation is a crucial step for the activation of catalyst in the initiation process.¹ Many experimental investigations have therefore been conducted for characterising the features of ion pair complexes.² Orientation of counter anion (CA) with respect to catalyst and the rate and stereo chemical aspects of polymerization reactions are the main characteristic features. Owing to the wide acceptance of “counter anion effect” on the reactivity and stereo regularity of polymer, quantum mechanical studies have contributed enormously for explaining the influence of CA on the stable agostic species as well as the energetics of reaction mechanism. Problems to solved using theoretical methods, however, still remain, because an ion-pair shows fluxional behavior in position and orientation of CA relative to the cation and monomer conformation. For instance, an ion pair can have inner- (**1a**) or outer-sphere (**1b**) structures; in **1a**, CA occupies the vacant site of the activated catalyst and in **1b** CA resides in the second coordination sphere of the catalyst (Scheme 1). Experimental evaluation of dissociation energy between monomer inserted catalyst and CA is not reported until now, because such species is highly unstable to crystallise. Though molecular dynamics (MD) studies of these points are desired, owing to the lack of the force field parameters MD studies on the organometallic complexes are limited. Hence, we set to investigate the fluxional behaviour of CA (Cl^- , $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^-$ and $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$) and its influence on the structure of $[\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (**1c**?) using MD simulation.

Computational method

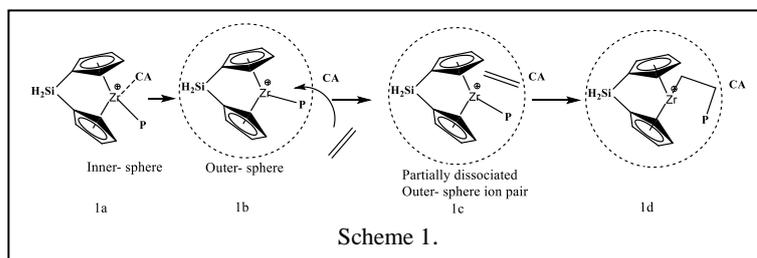
The optimizations of structures were performed by DFT method at M06 level using Gaussian 09 D software. LANL2DZ basis set was applied to Zr with f polarization function and for other atoms we used 6-31++G(d,p) basis set. SMD method was used for describing the solvation effect. Concerned with the MD simulations, the total energy of the system was calculated as implemented in AMBER12 software. Potential mean forces (PMFs) were calculated using Weighted Histogram Analysis method (WHAM) in conjunction with AMBER 12.³⁴ In the final stage, WHAM program was used for finding the free energy.

Results and discussion

We have calculated the free energy profiles for (1) dihedral rotation of ethylene ligand in the presence of Cl^- , $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^-$ and $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ and for (2) the dissociation of ion-pair using pmf-MD method. The free energy for (1) in the presence of $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^-$ has slightly decreased (3.1 kcal/mol) as compared to MM rotation (4.3 kcal/mol). A shallow PMF curve minima for (2) are at the Zr-B and Zr-Al distances of about 6.64 and 6.10 Å for $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ and $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^-$, respectively. The free energy profile of dissociation on ethylene bound catalyst shows that CA is slightly displaced with negligible energy. Hence it renders a space for the parallel orientation of ethylene to Zr-CH₃ axis. This tends to be a reactant species for the ethylene uptake for the polymerisation reaction to proceed.

References:

1. Eisch, J. J.; Caldwell, K. R.; Werner, S.; Krueger, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 3417.
2. Chen, E.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 13911434.



分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス

○笠原 健人¹, 佐藤 啓文^{1,2}¹京大院工, ²京大 ESICB

kkasahara@iron.moleng.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 拡散律速反応は、反応の活性化エネルギーが小さく、反応分子同士が接近する拡散過程により速度定数が決まる反応である。拡散律速反応の代表例として蛍光消光反応があり、これまでこの反応のダイナミクスに対して、反応過程を記述する境界条件を課した Smoluchowski 方程式や Fokker-Planck-Kramers 方程式による取り扱いが提案されている [1]。しかし、これら従来の理論は、分子を球で近似した単純液体にのみ展開されてきたために、反応分子の形状、ポテンシャル等の分子の個性が反応ダイナミクスへ及ぼす効果についての知見は未だ乏しい。分子動力学 (MD) 法に基づく反応ダイナミクスのシミュレーション方法が提案されており、原理的には分子性液体に適用することが可能であるが、通常の平衡 MD に比べて、統計収束した結果を得るために必要な計算コストは大きく、現時点では二原子分子液体等、シンプルな系にしか適用されていない[2]。このような状況から、統計サンプリングを必要としない理論的なアプローチが必要である。本研究では、液体の積分方程式理論に基づき、分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス理論の枠組みの構築を行う。

【理論】 励起した分子 F (F*) の消光剤分子 Q による失活反応 (F*+Q→F+Q) を考える際、重要となるのは F* 分子周囲の Q の運動である。そこで、F* 分子を座標原点に固定し、F* が作り出す外場の下での溶媒に囲まれた Q 分子 1 つの運動を記述する方程式を Mori の射影演算子法により導出する。射影演算子法で用いる運動変数 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ として、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = {}^t \begin{pmatrix} \rho(\mathbf{r}, t) & \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

を採用する(t は転置)。 $\rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は次式で定義される Q 分子の原子サイト λ の密度場, current 場を成分に持つベクトルである、

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\lambda(t)), \quad \mathbf{j}_\lambda(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_\lambda(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\lambda(t))$$

この運動変数を用いて、射影演算子法の手続きを行うことにより、いくつかの近似を経て、 $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ に関する一般化 Langevin 方程式が与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = & \frac{k_B T}{m_\lambda} \left[\sum_\mu \int d\mathbf{r}' \nabla \cdot \left\{ g_\lambda(\mathbf{r}) \left(\nabla \omega_{\lambda\mu}^{-1}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right) \rho_\mu(\mathbf{r}', t) \right\} \right. \\ & \left. - \nabla \cdot \left\{ (g_\lambda(\mathbf{r}) - 1) \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right\} + \frac{1}{k_B T} \nabla \cdot \left\{ (\nabla U_\lambda(\mathbf{r})) \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right\} \right] \\ & - \sum_\mu \int d\mathbf{r}' \int_0^t d\tau K_{\lambda\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - \tau) \frac{d}{d\tau} \rho_\mu(\mathbf{r}', \tau) \end{aligned}$$

m_λ はサイト λ の質量, $g_\lambda(\mathbf{r})$ は空間分布関数, $U_\lambda(\mathbf{r})$ は平均力ポテンシャル及び $K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, t)$ は記憶関数である。 $\omega_{\lambda\mu}(r)$ は分子内相関関数であり、分子の形状を記述する。さらに、Markov 近似や慣性項の無視等の近似を導入することにより、分子系の Smoluchowski 方程式が得られる。また、本理論を単純液体に適用すると、既存の Smoluchowski 方程式に一致する。導出した式に、反応を記述する境界条件を課すことにより、拡散律速反応を扱うことが可能である。

【参考文献】[1] K. Ibuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134506 (2006). [2] A. Uwabe *et al.*, *J. Mol. Liq.*, **147**, 30 (2009).

二成分相対論的時間依存密度汎関数理論に基づく

励起状態超並列計算プログラムの開発

○河東田 道夫¹, 中嶋 隆人¹¹理研 AICS

mkatouda@riken.jp

【序】最近の有機 EL や色素増感太陽電池などの光機能分子材料の研究開発では、重原子を含む錯体を用いた材料を用い、スピン-軌道相互作用によるスピン禁制励起を促がす分子設計指針が注目されている。これらのスピン禁制励起機構を理論計算より解明し、より高効率な材料設計指針を提案するためには、スピン軌道相互作用を考慮した二成分相対論的時間依存密度汎関数理論(SO-TDDFT)に基づく大規模分子の励起状態計算手法の開発が重要な課題となっている。本研究では、大規模分子の SO-TDDFT 計算を「京」などのマルチコア超並列クラスタシステムで高速・高並列に行うことを目的として、これらの計算システムで推奨されている MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムを分子科学計算プログラム NTCHEM [1, 2] へ実装した。本発表では並列アルゴリズムおよび実装の詳細の詳細、並列性能評価のための「京」でのテスト計算結果を紹介する。

【並列実装】SO-TDDFT 計算では、Fock 様行列計算が最大の計算律速区間であり、Davidson 型のアルゴリズムによる固有値計算が第 2 の律速区間となる。そこで、これらの律速区間を中心に MPI/OpenMP 並列化による性能高度化を行った。フォック様行列計算の MPI/OpenMP 並列化は非相対論 DFT 計算の MPI/OpenMP 並列化と同様のアルゴリズムを採用して行った。Davidson 型の固有値計算の MPI/OpenMP 並列化では、試行ベクトルと残渣ベクトルをアップデートする処理においてこれらのベクトルデータを各ノードに分散して保持し、ノード毎の処理を MPI 並列化、ノード内の処理を OpenMP 並列化する実装を行った。さらに、相互作用行列計算および、拡張した試行ベクトルの修正 Gram-Schmidt 直交化の処理について、ブロック化されたデータの行列-行列積演算を BLAS ライブラリのレベル 3 の ZGEMM を用いて行うことにより高速化・OpenMP 並列化する実装を行った。

【結果】表 1 に色素増感太陽電池用有機色素 DX1[3,4]の SO-TDDFT 励起状態計算を「京」で実行した際の計算時間と高速化率を示す。「京」192 ノードを用いた計算の高速化率を 192 倍とした場合、768 ノードを用いた計算では 380 倍の加速を達成しており、比較的小規模な DX1 分子の場合でもノード数の増加に対して良好な並列性能を達成することが確認された。また、768 ノードを用いた場合の計算時間は 130 分であり、有機光機能材料の光吸収過程の検討といった応用計算へも十分適用可能な計算時間内であった。発表当日には、より大きな分子のテスト計算結果を紹介する。

表 1. 「京」での MPI/OpenMP ハイブリッド並列 SO-TDDFT 計算の計算時間と高速化率 (色素増感太陽電池用色素 DX1 PBE1PBE/Sapporo2012, 63 原子, 731 原子軌道, 励起エネルギー解 50)

ノード数	CPU コア数	計算時間[分]	高速化率
192	1536	257	192.0
384	3072	175	281.5
768	6144	130	380.0
1536	12288	124	398.4

[参考文献] [1] NTCHEM2013, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html [2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, Int. J. Quant. Chem. 115, 3 (2015) [3] T. Kinoshita, J. T. Dy, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, Nature Photonics 7, 535 (2013) [4] Y. Imamura, M. Kamiya, and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. 635, 152–156 (2015).

高効率光増感色素の設計に向けた スピン禁制遷移に関する理論的検討

○菅野 翔平, 今村 穰, 波田 雅彦

首都大理工

kanno-shouhei@ed.tmu.ac.jp

【緒言】色素増感太陽電池で用いられる代表的な増感色素である N3 (Fig. 1)は、MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer)遷移により可視光領域の光を効率良く吸収し、電極に電子を注入する。しかし、N3 では一重項励起状態から三重項励起状態への系間交差が頻繁に起こるため、事実上光吸収帯が狭まり、変換効率が低下する。

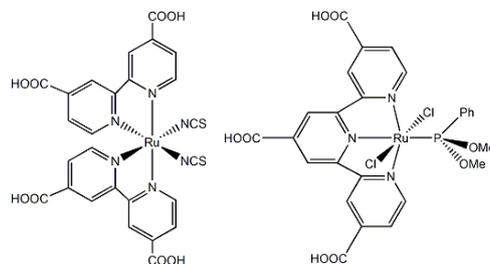


Fig. 1 N3 (左)と DX1 (右)

一方、近年報告された DX1 (Fig. 1)は、スピン禁制遷移により近赤外光までの光を高効率に吸収するため、新規な増感色素として注目されている[1]。以前我々は、DX1 のスピン禁制遷移に関して理論的に検討した[2]。本研究では、更にスピン禁制遷移を用いてより効率的な色素の探索・設計を試みた。具体的には、N3 と DX1 の配位子(NCS、Cl)を重元素の I に置換し、スピン禁制遷移による吸収の長波長化を検討した。

【計算方法】吸収スペクトルは、摂動論的にスピン-軌道相互作用(SOI)を考慮した TD-DFT により計算した。汎関数として PBE0 を、基底関数として、Ru, Fe, I には ZORA TZP、その他の原子には ZORA DZP を用いた。

【結果】N3 及び N3 の配位子をハロゲンで置換した色素の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。N3 では SOI の解析から、相互作用する一重項・三重項励起状態間のエネルギー差(ΔE_{ST})が大きく、SOI による吸収ピークへの影響が小さいことがわかった。そこで、配位子を SOI が強い I に置換したところ、光吸収帯の長波長シフトが起こり光吸収の広帯域化に成功した。次に、DX1 の中心金属を Ru から Fe に置換した色素を検討した(Fig. 3)。I 配位子を導入することで、新たなスピン禁制遷移のピークを確認することができた。このピークの出現は、DX1 骨格の ΔE_{ST} が小さいこと及び I により SOI が強まったことで説明できる。第一遷移金属である Fe を含む増感色素で露なスピン禁制遷移のピークを初めて確認できた。以上より、増感色素において中心金属のみならず配位子を設計することにより SOI・スピン禁制遷移の制御が可能であることを示した。

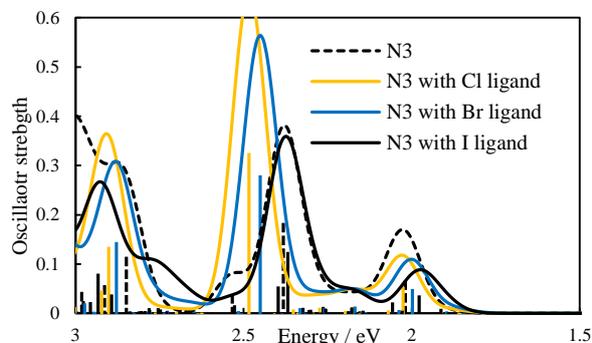


Fig.2 N3型色素の吸収スペクトル

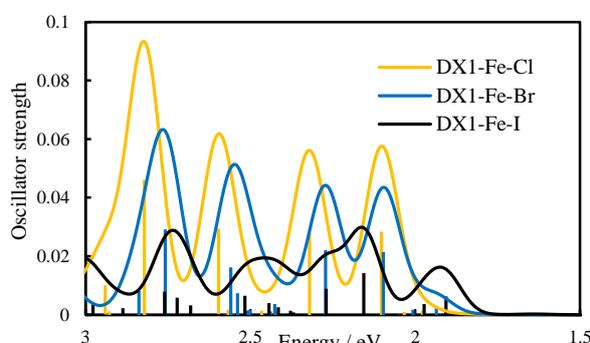


Fig. 3 DX1型Fe色素の吸収スペクトル

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

[2] Y. Imamura, M. Kamiya, and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. 635 (2015) 152.

タンパク質カノニカル分子軌道計算に基づく
新規原子電荷を用いた分子動力学シミュレーション

○金 泰煥¹, 平野 敏行², 佐藤 文俊²

¹東大院工, ²東大生研

kthwan89@iis.u-tokyo.ac.jp

【序】ESP 電荷は最小二乗法を用いて分子周辺の静電ポテンシャル(ESP)を最も精度よく再現する原子電荷である。しかし、内側の原子は vdW 半径外側にある評価点との距離が遠く、うまくフィティングされない欠点がある。RESP 電荷[1]は、双極的な制限等を課して内側の原子の電荷を束縛した原子電荷である。タンパク質の古典分子動力学(MD)法ソフトウェアの中には、アミノ酸 1 残基ずつの RESP 電荷を力場パラメータの一つとして用いている。我々はタンパク質まるごとのカノニカル分子軌道(CMO)計算に基づく本来の RESP 電荷の導出に成功し、さらに線形回帰法を用いた新しい原子電荷を提案した[2]。この原子電荷は l_p 制約付き線形回帰法($p = 1, 2$)によって得られる。ここでは、 $p = 2$ の場合は Ridge 電荷、 $p = 1$ の場合は Lasso 電荷と呼ぶ。Ridge 電荷は過適合を防止することができ、Lasso 電荷は ESP 再現に特徴的な原子のみ抽出することができる。また、 l_p 制約の強さを決定する重み w を調整することによって ESP 電荷と同程度の精度で ESP を再現しつつ、多様な原子電荷を得ることができた。本研究では、本来の定義の RESP 電荷(以降、単に RESP 電荷と呼ぶ)および新規原子電荷を用いた MD シミュレーション計算を行い、CMO 計算に基づく原子電荷が及ぼす分子動力学シミュレーション特性について評価した。

【方法】計算対象はインスリン(PDB ID: 1HLS)を使用した。原子電荷は AMBER ff99SB、ESP 電荷($w = 0$)、RESP 電荷、および Ridge 電荷と Lasso 電荷を使用した。Ridge 電荷と Lasso 電荷の重みは ESP 電荷と同程度の ESP 再現性を持つ $w = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ を用いた。いずれの系についても、温度は 300K、溶媒は water cap 法(TIP3P, 半径 35Å)の下で、400ps 間の溶媒のエネルギー平衡化計算後、1ns の MD 計算を行った。原子電荷以外の分子力場パラメータは AMBER ff99SB を用いた。計算プログラムは AMBER11 を使用した。

【結果】Ridge 電荷および Lasso 電荷を使用した時は安定的に MD シミュレーションが実行出来たのに対し、ESP 電荷と RESP 電荷を用いた場合、B 鎖 30 残基目 THR の $C\alpha$ とヒドロキシル水素との距離が 0.3Å 以下になり、異常な構造を持った。これは、分子内部にある $C\alpha$ に対し、ESP 電荷(-1.171)と RESP 電荷(-0.868)が非常に大きく算出され(ff99SB は-0.242)、ヒドロキシル水素との間に強い引力が生じたからと考えられる。一方、B 鎖 30 残基目 THR $C\alpha$ の ff99SB と重み $w = 10^{-2}$ にした Ridge 電荷(0.115)および Lasso 電荷(0)を使用した場合、MD 計算は安定に推移した。Ridge 電荷および Lasso 電荷は、埋没原子の電荷に対して不安定な値を取らないことから、MD シミュレーションに利用可能な電荷として期待できる。いくつかの MD シミュレーションを通して CMO 計算に基づく原子電荷の特性を評価する。

[1] C. I. Bayly. et. al., *J. Phys. Chem.* **97**, 10269 (1993)

[2] 金泰煥, 第 9 回分子科学討論会, 4P111

有効フラグメントポテンシャル法による分子シミュレーション： イミダゾリウム系イオン液体の物性評価

○黒木 菜保子¹, 森 寛敏²

¹お茶大院人間文化創成科学, ²お茶大基幹研究院

g1670603@edu.cc.ocha.ac.jp

概要 有効フラグメントポテンシャル (EFP2) 法とは, 量子化学計算に基づいて開発された可分極力場の一種である。EFP2 法では, ポテンシャル化する分子を剛体回転子モデルとして取り扱い, 多極子展開と局在化軌道を用いて, すべての相互作用成分 (静電, 交換反発, 分極, 分散, 電荷移動相互作用) を第一原理的に計算する。したがって, EFP2 法を用いることにより, 量子化学計算と同程度の精度を保ったまま高速に分子間相互作用を計算することが可能である [1]。我々はこれまでに, EFP2 法が中性化学種のみならずイオン種間に働く相互作用も高精度に記述できることを報告してきた [2]。今回は, EFP2-MD によるイオン液体の溶液構造調査の具体例について報告する。

計算 図 1 のイオン液体系 $[\text{mmim}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を対象として, 以下の (1), (2) を行った。

- (1) 静電ポテンシャルの記述 構造最適化した $[\text{mmim}]^+$ について, MP2/aug-cc-pVDZ レベルで静電ポテンシャルを記述し, アニオンとの相互作用箇所を調査した。
- (2) EFP2-MD 計算 作成した EFP2 力場を用いて分子動力学計算を行い, 動径分布関数および角度分布関数の解析から, イオン液体の溶液構造について調査した。

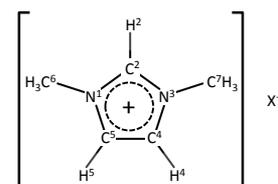


図 1 $[\text{mmim}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

結果と考察 図 2 (上) に示した $[\text{mmim}]^+$ の静電ポテンシャルより, $\text{C}^2\text{-H}^2$ には強い正電荷が広く分布しているのに対し, $\text{C}^{4,5}\text{-H}^{4,5}$ 周辺の比較的弱い正電荷の分布の仕方は, y, z 軸方向で異なることが明らかとなった。この結果は, $[\text{mmim}]\text{X}$ 中において, $[\text{mmim}]^+$ と X^- の相互作用の仕方には, 異方性があることを示す。図 2 (下) には, EFP2-MD 計算の結果得られた $[\text{mmim}]\text{Cl}$ の角度分布関数を示した。 $\angle\text{C}^2\text{-H}^2\cdots\text{X}^-$ と $\angle\text{C}^{4,5}\text{-H}^{4,5}\cdots\text{X}^-$ を比較すると, 前者の方が相互作用する Cl^- の頻度が高かった。これは, 静電ポテンシャルの結果とよく符合する。さらに, $\text{C}^2\text{-H}^2$ と相互作用する Cl^- は, 90° 付近にも存在することから, $[\text{mmim}]\text{Cl}$ 中では水素結合のみならず, π 相互作用も生じていると考えられる。当日は, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ についての結果も合わせて報告する。

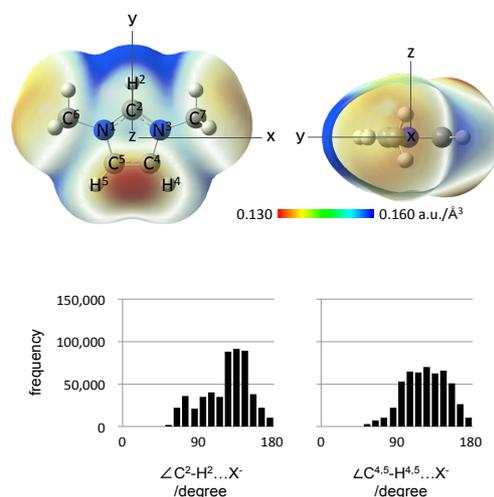


図 2 (上) 静電ポテンシャル図
(下) $[\text{mmim}]\text{Cl}$ の角度分布関数

参考文献 [1] Q.A Smith, M. S. Gordon, L. Slipchenko, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11269., [2] 黒木 菜保子, 森 寛敏, イオン液体中の分子間相互作用の記述精度: 古典力場, 量子化学計算, 有効フラグメントポテンシャル法の比較, 日本化学会春期年会 2015, 3PA-153, 船堀, 2015 年 3 月

多成分系の量子化学計算解析のための XML スキーマの検討

○小林 正人¹⁻³, 武次 徹也^{1,3}¹ 北大院理, ² JST さきがけ, ³ 京大 ESICB

k-masato@mail.sci.hokudai.ac.jp

近年では、多様な機能を持つ多くの量子化学計算プログラムや解析ソフトウェアが開発され、用途に応じて様々に組み合わせて用いられるようになった。しかし、多くのプログラムでは独自の入出力形式が用いられており、複数のプログラムによる連成計算や解析には、それに特化したデータ変換処理を必要とするケースがほとんどである。近年、さまざまな量子化学計算プログラムで得られた結果を一元的に解析したり、複数の計算プログラムの中で計算結果をやりとりしたりするために、EXtensible Markup Language (XML)形式のデータフォーマットの利用が検討されている[1-5]。これまでに提案されているデータフォーマットのスキーマは、主に単一の系の計算結果を格納することを目的としたものである。しかし、触媒反応系のような複数の成分から成る系に対して、量子化学計算の結果を蓄積することを考える場合、成分ごとに情報を保持するデータ形式が解析のために有効である。本研究では、現在発表者が既存のスキーマを参考にして開発を行っている多成分系の量子化学計算の結果を蓄積するための XML データベース MCQCResult のスキーマについて報告する。

図 1 に、XML データベース MCQCResult に対する XML スキーマの一部をノードツリー表現で表した。既存のスキーマでは、系に含まれている原子などの情報はルートの直下に置かれることが多いが、MCQCResult では構成要素の情報を持つ Component オブジェクトに原子の情報を保持する構造とした。構成する全ての要素は Components オブジェクトにより統合されている。これにより、原子の電荷など構成要素のローカルなプロパティを系ごとに比較する解析を容易に行うことができる。発表ではこのデータベース形式を利用した解析の一例を紹介する予定である。

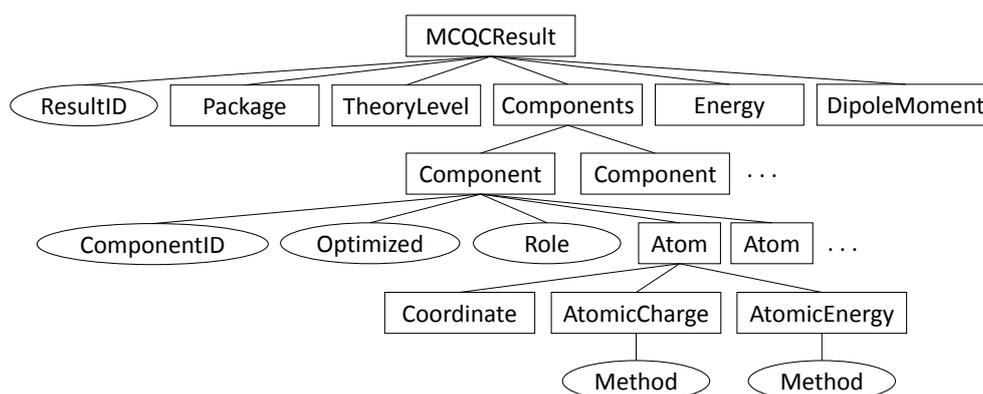


Figure 1. Node-tree description of MCQCResult object.

- [1] C. Angeli, G.L. Bendazzoli, S. Borini, R. Cimiraglia, A. Emerson, S. Evangelisti, D. Maynau, A. Monari, E. Rossi, J. Sanchez-Marin, P.G. Szalay, and A. Tajti, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2082 (2007).
 [2] J. Díaz, S. Reyes, C. Muñoz-Caro, and A. Niño, *Lecture Notes in Computer Science* **5072**, 997 (2008).
 [3] F. Gygi, *IBM J. Res. Devel.* **52**, 137 (2008).
 [4] A. Walker, <https://github.com/andreww/CMLComp>.
 [5] 平野敏行, 佐藤文俊, 分子構造総合討論会 2005, 2P047, 東京 (2005).

Au 双晶ナノクラスターによる触媒反応活性向上因子の理論研究

○沢邊 恭一、瀬瀬 太希、大山 順也、薩摩 篤

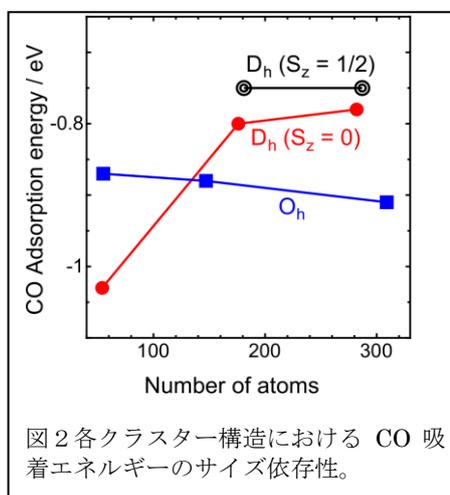
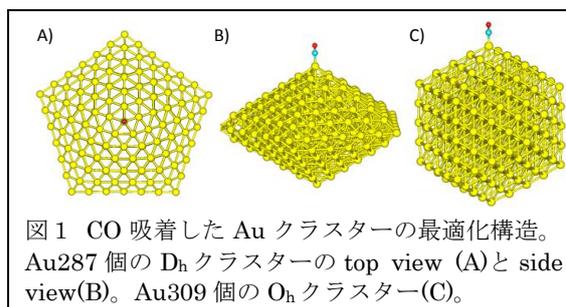
名大院工

sawabe@apchem.nagoya-u.ac.jp

【序論】金ナノクラスターは低温における CO 酸化反応活性があることがよく知られている。TiO₂に担持した Au 触媒調製の還元処理に H₂と CO を用いた場合、後者の調製法の触媒は低温領域の CO 酸化反応が前者より高活性であることが当研究室で最近見出された。CO 還元処理をした触媒では H₂還元処理のものよりも双晶型結晶構造が多く分布しており、この結晶構造が活性に関与していることが示唆された。そこで、本研究では密度汎関数法(DFT)計算を用いて、ナノクラスターの構造の違いが CO 酸化反応の活性に影響を与えるかどうかを調べることを目的とする。この発表では、粒子構造の違いが CO 吸着エネルギーのサイズ依存性に影響があることを報告する。

【計算法】周期境界条件を用いた平面波基底のスピン分極 DFT 計算に Quantum Espresso パッケージの PWscf を用いた。波動関数とチャージのカットオフエネルギーはそれぞれ 30 Ry、300 Ry とし、Vanderbilt のウルトラソフト型擬ポテンシャルを採用した。計算で用いたモデル粒子の最大径は 27 Å なので、周期的な隣接粒子の最も近い原子間でも 7 Å 離れるように立方体単位胞の辺の長さを 34 Å とした。エネルギー計算の収束のために、電子占有状態にはフェルミディラック分布の smearing を用いた。このときの smear 幅に大きな値を用いるとクラスターのスピン状態が正しく計算できなくなるので、smear 幅は 0.01 eV とした。

【結果と考察】モデルのクラスター構造としては双晶型 (以降 D_h 構造と記す) と単結晶型 (以降 O_h 構造と記す) を採用した (図 1 参照)。Icosahedron 構造は触媒の電子顕微鏡写真で観測されなかったため扱わなかった。計算で扱った最も小さなモデルは Au54 個の D_h 構造と Au55 個の O_h 構造である。これらの構造でスピン状態をそれぞれ S_z = 0, 1, 2 と S_z = 1/2, 3/2 にして構造最適化を行った結果、Au54(D_h)では S_z = 0、Au55(O_h)では S_z = 1/2 が基底状態であった。次に、CO 吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性を調べるため、D_h、O_h 構造を一回りずつ大きくしたクラスターを使って、CO 吸着構造の最適化計算をした。CO の吸着サイトは図 1 に示すように各クラスターの頂点とした。なお、D_h 構造ではサイズを大きくすると Au54 個のときとスピン状態が異なるため、五角形の頂点原子を取り除いた偶数個の Au 数のクラスターも採用した。結果を図 2 に示す。O_h 構造では吸着エネルギーのサイズ依存性は小さいが、D_h 構造では 54 個から 176 個にしたときに大きく変化した。CO 吸着前後における吸着サイト原子とその真下の原子との結合長変化を見ると、O_h 構造ではどのサイズでも 0.05 Å 以下の変化であった。つまり、O_h 構造では CO 吸着に対して構造が堅牢なため、吸着エネルギーが吸着サイトの局所的な電子状態で決定されると言える。CO 吸着前後の同様な結合長変化を D_h 構造でみると、54 個のときが 0.18 Å、282 個では 0.05 Å であった。したがって、D_h 構造の CO 吸着エネルギー変化のサイズ依存性は、CO 吸着におけるクラスター構造変化が影響していると言える。



多核遷移金属錯体の零磁場分裂テンソルの DFT 計算—その 2

○杉崎研司・豊田和男・佐藤和信・塩見大輔・工位武治

阪市大院理

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

【序】三重項以上のスピン多重度を持つ分子系の電子スピン構造を特徴づける零磁場分裂テンソル(\mathbf{D} テンソル)の量子化学計算が近年活発に行われている。非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動展開において二次の摂動項として現れるスピン軌道項(\mathbf{D}^{SO} テンソル)は遷移金属錯体や重原子を含む分子系で特に重要であり、しばしば Pederson–Khanna (PK)法、quasi-restricted orbital (QRO)法、coupled-perturbed (CP)法など、DFT 法に基づく計算手法が用いられてきた。最近我々は DFT 法による新たな \mathbf{D}^{SO} テンソル計算手法である自然軌道を基にした Pederson–Khanna 法 (NOB-PK 法)を提案し、幾つかの単核遷移金属錯体について、NOB-PK 法が最も実験値の傾向を再現する \mathbf{D}^{SO} テンソルを与えることを報告してきた[1]。今回我々は Figure 1 に示す多核遷移金属錯体について、DFT 法による \mathbf{D}^{SO} テンソル計算を行い電子状態の解析を行うとともに、NOB-PK 法の計算精度検証を行った。

【計算条件】分子構造は、X 線結晶構造解析で報告された構造を用いた。 \mathbf{D}^{SO} テンソル計算は、UBLYP/Sapporo-DZP レベルで、PK 法、QRO 法および NOB-PK 法を用いて行った。

【結果と考察】高磁場/高周波 ESR により決定された **1** の零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$)は -1.81 cm^{-1} である[2]。DFT 法による計算値は $D^{\text{SO}}(\text{NOB-PK}) = -1.662 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D^{\text{SO}}(\text{PK}) = -0.637 \text{ cm}^{-1}$ 、 $D^{\text{SO}}(\text{QRO}) = -5.061 \text{ cm}^{-1}$ となり、NOB-PK 法は実験値をよく再現するのに対して、PK 法では $|D|$ 値を 35%程度に過小評価、QRO 法は $|D|$ 値を 2.8 倍程度に過大評価することが分かった。また、実験的に決定された D_{ZZ} 主軸は Mn–Cl 結合にほぼ平行であるが、PK 法、NOB-PK 法は D_{ZZ} 主軸の向きを正しく算定したものの、QRO 法では D_{ZZ} 主軸が Mn と Cu を結ぶ方向となり、定性的にも間違った計算結果を与えた。なお、一次の摂動項として寄与するスピン–スピン双極子項(\mathbf{D}^{SS} テンソル)計算値は、 $D^{\text{SS}} = -0.207 \text{ cm}^{-1}$ であり、 \mathbf{D}^{SO} テンソルと共軸であった。PK 法での $|D|$ 値過小評価の原因について、軌道領域分割による解析[3]を行ったところ、NOB-PK 法では、非占有軌道への励起は \mathbf{D}^{SO} テンソルにほぼ寄与がないのに対し、PK 法では非占有軌道への励起が D^{SO} 値に大きな正符号の寄与をし、それが $|D|$ 値過小評価の原因となっていることが分かった。**2** の計算結果については当日発表する予定である。

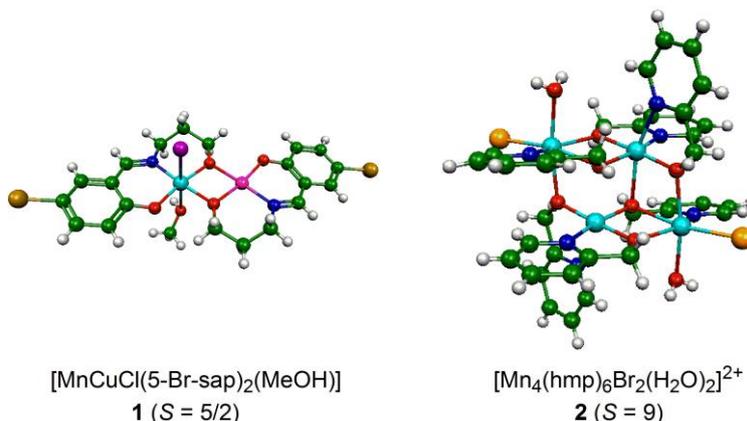


Figure 1. 計算対象とした分子

[1] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 17 回理論化学討論会, 2L-19, (2014).

[2] H. Oshio et al, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 843–848.[3] K. Sugisaki et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9171–9181.

複雑反応経路網上で起こる単分子解離反応の分岐比の厳密解

○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理

y.sumiya@mail.sci.hokudai.ac.jp

【背景】単分子解離反応は、気相中などで重要な役割を果たしており、分岐比を算出する方法が求められている。原理的には、多数の素反応過程から成る多段階反応プロファイルを構築し、各平衡構造に対する速度式を解くことで分岐比が得られる。しかしながらこの方法は、解析が困難になるケースが存在する。例えば、速い素過程と遅い素過程が混在する多段階反応プロファイルが与えられたとき、遅い素過程が十分な回数起こるまでの時間発展は、数値的安定性と計算コストの観点で難しい。この問題は **stiff** 問題と呼ばれる。

最近、我々は多段階反応プロファイルの速度式の逐次更新によりオーバーオール速度定数を求める速度定数行列縮約法を報告した[1]。縮約法は、**stiff** 問題の解決策となる。本研究では、縮約法をマイクロカノニカルへ拡張した。さらに、反応プロファイルを完全縮約することにより、速度式の時間発展を行うことなく最終分岐比が得られることを見出した。

【理論】縮約法[1]では、速度定数行列の縮約によって多段階反応のオーバーオール速度定数を計算できる。アウトプットとして、遅い過程で行き来する少数の超状態が得られる。超状態は、複数の平衡構造(EQ)の重み付き総和で表現される。縮約の手順は、以下の3段階の繰り返しとなる。ここで、 k は速度定数、 N は平衡構造の状態密度とする。

1. 速度定数行列中で最も大きな速度定数を探し出し、対応する素過程の始状態である EQ i に定常状態近似を適用し、隣接する EQ k, l 間の速度定数を更新

$$k_{k \rightarrow l} \leftarrow k_{k \rightarrow l} + k_{k \rightarrow i} k_{i \rightarrow l} \sigma_i \quad (1)$$

$$\sigma_i = 1 / \sum_m k_{i \rightarrow m} \quad (2)$$

2. EQ i の状態密度を、隣接する EQ k に分配することで超状態を再定義

$$N_k \leftarrow N_k + k_{i \rightarrow k} \sigma_i N_i \quad (3)$$

3. 速度式の解が(3)式で再定義されるポピュレーションを再現するよう速度定数を更新

$$k_{k \rightarrow l} \leftarrow k_{k \rightarrow l} / (1 + \sigma_i k_{k \rightarrow i}) \quad (4)$$

ここで、解離生成物(DP)ができる素過程の逆反応の速度定数をゼロとする。このとき、反応プロファイルに DP が含まれていても縮約手順は適用できる。DP の最終分岐比を求めるには、反応プロファイル中に含まれる状態が DP のみになるまで縮約を行う。このとき、DP は全 EQ の状態密度がある割合で含まれた解離超状態となる。

ある EQ X に初期ポピュレーション $[X]_0$ が与えられたとき、DP の最終分岐比は解離超状態に X が分配された割合に $[X]_0$ を掛けることで求められる。この値が元の速度式の $t \rightarrow \infty$ の解に一致することを数値的にも検証した。

解離生成物	最終分岐比
$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}$	0.889
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{C}$	0.055
$\text{CH}_3\text{CCH} + \text{H}$	0.023

表 1 C_3H_5 分子の最終分岐比

【結果】 C_3H_5 分子と C_4H_5 分子の反応プロファイルを SC-AFIR 法を用いて構築した。表 1 に C_3H_5 分子の最安定構造に初期ポピュレーション 1.0 を与えたときの最終分岐比をまとめた。この結果が元の速度式を時間発展した値と 23 桁まで一致したことを確認した。当日はその他の条件や C_4H_5 分子などの **stiff** 問題が深刻になるケースでも同様に計算できることを報告する。

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

Cu, Ag, Au 金属微粒子表面の電荷分布と吸着特性に関する理論研究

○高木 望¹, 石村 和也², 松井 正冬¹, 榎 茂好^{1,3}¹京大 触媒・電池元素戦略, ²分子研, ¹京大 福井謙一記念研究センター

takagi@esicb.kyoto-u.ac.jp

【緒言】金属微粒子の表面状態は、分子吸着特性や触媒活性などと密接に関係している。しかし、表面の電荷分布は用いる解析方法や基底関数に大きく依存するため、微粒子の表面状態に対する統一的な理解がなされているとは言い難い。本研究では、 M_n 金属微粒子表面 ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $n = 13, 38$)の電荷分布について DFT 法を用いて解析し、微粒子の表面状態の統一的な理解を得るとともに、分子吸着特性との関連を検討した。

【計算方法】DFT(B3LYP)計算は LANL2DZ, SDD, m6-31G, DZP-DKH 基底を用い、SMASH および Gaussian09 プログラム上でおこなった。

【結果と考察】 I_h 対称の Cu_{13} (sextet state)の電荷分布を検討したところ、Mulliken 電荷は基底関数依存性が非常に大きく、電荷の記述に不自然な偏りがみられた。一方、NBO 解析では、いずれの基底関数を用いても微粒子の中心に位置する Cu(core)で負電荷が増加し、表面の Cu(surface)は正電荷をもつことが示された。Hirshfeld 解析では微粒子全体が均一な電荷分布となり、AIM 解析では Cu(core)が正電荷、Cu(surface)が負電荷を有することが示され、解析方法で定性的にも異なる結果が示された。差電子密度の解析から、電子密度はすべての Cu 原子核近辺で減少し、4つの Cu で囲まれた領域で増加している。また、静電ポテンシャルの解析から、微粒子表面には正の領域が広がっていることが示された。以上の結果は、Cu 微粒子では、微粒子の中心部分に電子が溜まり、表面は電子不足な環境であることを示唆しており、NBO 電荷の描像と

一致している。この結果は、LUMO が表面の各 Cu 原子上に局在化していることとも一致する。Ag, Au 微粒子や、大きなサイズ ($n=38$)の Cu 微粒子、CO 吸着位置や吸着エネルギーと表面の電荷分布の関連性については、当日報告する。

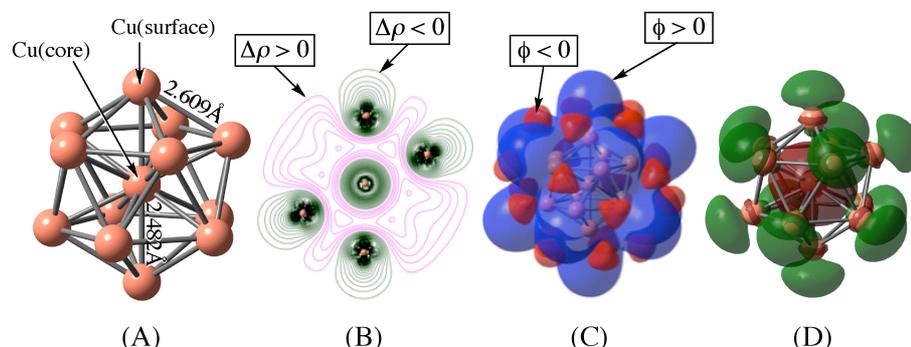


Figure. (A) Geometry, (B) difference in electron density ($\Delta\rho$), (C) electrostatic potential (ϕ), and (D) LUMO of Cu_{13}^a with I_h symmetry.

^{a)} Sextet state.

Table. Charge distribution of the sextet state of Cu_{13} with I_h symmetry by using various analyses and basis sets on the B3LYP/LANL2DZ-optimized geometry.

	ECP		all electron	
	LANL2DZ	SDD	m6-31G	DZP-DKH
Mulliken; q[Cu(core)]	-8.93 (-0.50) ^{a)}	+1.86 (-0.57) ^{a)}	-1.13 (-0.55) ^{a)}	-0.75 (-0.64) ^{a)}
q[Cu(surface)]	+0.74 (+0.04) ^{a)}	-1.56 (+0.05) ^{a)}	+0.94 (+0.05) ^{a)}	+0.06 (+0.05) ^{a)}
NBO; q[Cu(core)]	-1.92	-1.96	-2.38	-0.33
q[Cu(surface)]	+0.16	+0.16	+0.20	+0.03
Hirshfeld; q[Cu(core)]	-0.03	-0.01	-0.02	0.00
q[Cu(surface)]	0.00	0.00	0.00	0.00
AIM; q[Cu(core)]	+0.14	+0.22	+0.22	+0.22
q[Cu(surface)]	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02

a) MBS (Minimum basis set Mulliken population analysis) method was employed.

1P24

Theoretical study on Sextuple Bond in Dinuclear Transition Metal Complex

○陳 躍¹, 榊 茂好², 長谷川 淳也¹

¹北大触媒研, ²京大福井センター

chenyue@cat.hokudai.ac.jp

At present, most studies of sextuple bond are focused on the diatomic molecules, but the complex with metal-metal sextuple bond has not been reported yet. In this work, we will theoretically present a scheme to achieve the transition metal-metal sextuple bond in dinuclear complexes, where the electron donating and neutral tetradentate ligand is employed, like 12-crown-4 ether (referred as O_4). In diatomic molecules, the sextuple bond exists stably in W_2 and Mo_2 , but it can not be formed stably in Re_2^{2+} and Tc_2^{2+} . While M_2 ($M = W, Mo, Re^+, Tc^+$) coordinated with two O_4 ligands forming end-on coordinating complex $O_4(M_2)O_4$, the sextuple bond are achieved in W , Mo , and Re complexes with effective bond order of 5.17, 5.10, and 4.76, respectively. The achievement of sextuple bond is because (1) tetradentate electron donating ligand coordination will destabilize both $(n+1)s$ and nd orbitals to keep the orbital orders relatively unchanged (2) the charge neutrality could prevent from the strong coordination that will destabilize the $(n+1)s$ orbital much more. On the other hand, the charge transfer from ligand metal centers can stabilize the total system. Actually, all these complexes exhibit large formation energy, indicating the possibility of synthesis.

反応経路地図上の AIMD 古典軌道追跡によるダイナミクスの解析

○堤 拓朗¹, 原渕 祐^{2,3}, 小野ゆり子², 前田 理^{2,3}, 武次徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST CREST

t.tsutsumi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【背景・目的】近年、分子理論の発展と計算機の高速化に伴い、*ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法によるシミュレーションが様々なタイプの化学反応へと適用されている。AIMD 法は、MD 計算で必要となる各原子に働く力を *on-the-fly* に *ab initio* 計算により求める全自由度が考慮された古典軌道法であり、エネルギー的に到達可能な様々な反応が起こり得る。AIMD 計算により得られる一群の古典軌道は、たとえば計算者が想定した反応自由度の部分空間への射影などに基づき解析されるが、そこでは想定している反応について恣意性が入るため、全自由度ダイナミクスである特長を生かした汎用的解析手法はまだ存在しない。

化学反応に対する量子化学的なアプローチとしては、固有反応座標 (IRC) が広く用いられている。IRC はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の形状に基づき定義される仮想的反応経路であり、反応機構の直感的議論に利用されているが、実際の反応では分子系は運動エネルギーを持って PES 上を運動するため、IRC からの逸脱や遠心力効果といった動的効果を議論することはできない。武次は以前の研究で、AIMD 計算で得られる古典軌道を IRC に基づく反応座標系で解析する手法を提案し、 H_2CS の異性化反応への適用を通して、反応座標、曲率座標、振動座標に基づく新しい反応経路ハミルトニアンを提案した^[1]。しかし一般には、AIMD 計算では一つの素反応のみが起こるわけではなく、起こり得るすべての反応を考慮した AIMD 計算の汎用的解析手法が求められている。

近年、大野と前田は、PES 上の 1 つの安定構造 (MIN) から始まる多くの遷移状態構造 (TS) を網羅的に探索する非調和下方歪追跡法 (ADDF)^[2] に基づいた反応経路自動探索法 (GRRM) を開発した。GRRM 法により、反応系における IRC を網羅したグローバル反応経路地図の作成が可能となり、実験研究者の想像を超えた新たな反応機構を理論計算から解明・予測することが可能となっている。そこで本研究では、AIMD 法と GRRM 法を結び付け、AIMD 計算で得られる古典軌道を GRRM 計算によって得られるグローバル反応経路地図上に、座標空間における距離に基づきマッピングする解析手法を新たに提案する。具体的な分子系への適用を通して新たな解析手法としての特長や問題点を探ることを本研究の目的とする。

【解析手法】本解析手法では、古典軌道上の構造に対し、IRC 上の各 grid の構造からの距離を定義し、その時間発展の様子から古典軌道がどの IRC の近傍を進んでいるのかを調べる。本手法によって、各古典軌道が単一ではなく複数の IRC 上に分布して時間発展していく描像が得られ、グローバル反応経路地図に基づいた古典軌道の解析が可能となる。動的な古典軌道を静的な反応経路地図に基づき解析することにより、経路の曲がりによる遠心効果や経路分岐の効果による IRC 間の乗り移りなどを視覚的に議論することが可能になる。

当日は、本手法を金 5 量体に対して適用し、反応ダイナミクスを追跡した結果を発表する。

【参考文献】

1. T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **103**, 10042 (1995)
2. K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

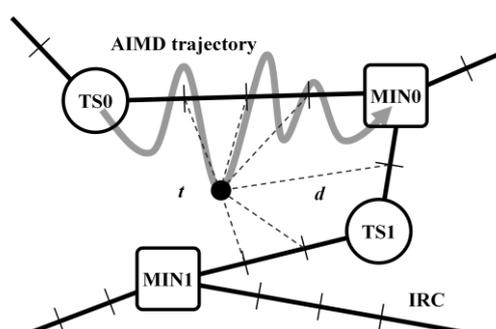


図 1. 本手法の概念図

[序]凝縮相におけるレーザーパルスを用いた量子制御では、吸収や分散等のパルス伝播効果が無視できなくなる。共鳴レーザーパルスを用いた制御は、パルスエネルギーの吸収により物質内部での制御の達成確率が著しく低下する。そのため、物質の吸収帯と異なる振動数をもった非共鳴レーザーパルスを用いることが望まれる。そのような例として、非共鳴レーザーパルスを用いた純メタノール(標準状態で数密度約 10^{28} m^{-3})のC-H伸縮モードの選択的な励起がWeinachtらによって報告された。そこではパルスの伝播効果が重要な役割を果たすと示唆されているが[1], 詳細な制御機構は明らか

になっていない。この解決を目的に、本研究は伝播効果を取り込んだ非共鳴レーザーパルスの最適制御法を開発し、

メタノールのC-H伸縮モードの選択的励起に適用する。

[理論]レーザー電場 $E(x, t)$ は x 軸方向に伝播、 z 軸方向に直線偏光していると仮定する。また、分子とレーザーパルスは分極相互作用を通じて相互作用する。全系はMaxwell-Liouville方程式に従い時間発展する

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E(x, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(x, t) \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \left[H_0 - \frac{1}{2} E(x, t) \bar{\alpha} E(x, t), \rho(x, t) \right] \quad (2)$$

ここで、 c は光速

$\bar{\alpha}$ は分極率の等方的な値、 $\rho(x, t)$ は分子の密度行列、 $P(x, t)$ は巨視的分極であり、分子の数密度を N とすると

$$P(x, t) = N \text{Tr}(\bar{\alpha} \rho(x, t)) E(x, t)$$

と表わされる。目的の演算子を W とすると、制御の達成度合いを、以下の汎関数 F で評価する。

$$F = \frac{1}{M} \int_0^M dx \text{Tr}(W \rho(x, t_f)) \quad (3)$$

t_f は制御の終時刻、 M は媒質の長さである。(3)の汎関数に対して、分子が(2)に従い時間発展することを拘束条件として変分法を適用すると、最適な入射パルスの設計方程式を得る。また、メタノールのC-H伸縮モードの基底状態 $|g\rangle$ 、C-H対称伸縮(非対称伸縮)が励起された状態 $|S\rangle(|A\rangle)$ の3準位モデルによって記述する。

[結果]初期条件として分子は全て $|g\rangle$ に存在したとする。 $|S\rangle$ を選択的に励起することを目的とし、 $t_f \cong 0.23 \text{ ps}$, $M = 7.5 \mu\text{m}$ に設定した。また、数密度 $N = 10^{28} \text{ m}^{-3}$ とする。得られたパルスの各位置での時間発展を図1に示した。図2は拡大図である。伝播に伴い、パルスが伸長もしくは圧縮されるのが確認できる。強度スペクトルを計算すると(ここでは示していない)、伝播を考慮した最適な入射パルスは考慮しない最適パルスに比べ多数のストークス/反ストークスサイドバンドを含んでいる。また、これらの新たなサイドバンドはストークス/反ストークスラマン遷移を起こすとともに、それ自身がポンプ光となりうるので、パルス伝播に伴う制御確率の低下を防いでいる。[1]T. C. Weinacht *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10166 (1999) [2]Y. Ohtsuki and K. Nakagami *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008)

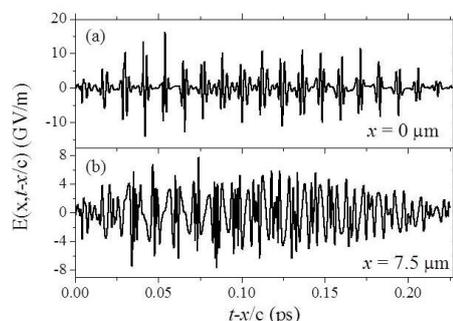


図1.(a)最適な入射パルス

(b)入射位置から $7.5 \mu\text{m}$ の位置での最適パルス

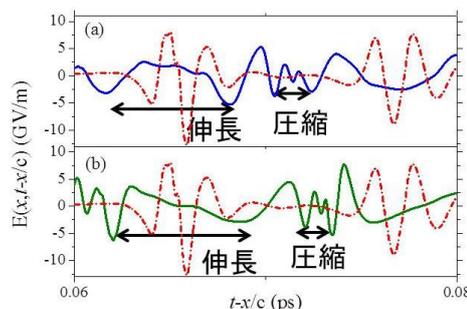


図2.(a) $x = 3.75 \mu\text{m}$ での最適パルス

(b) $x = 7.5 \mu\text{m}$ での最適パルス

1点鎖線は $x = 0 \mu\text{m}$ での(入射)最適パルス

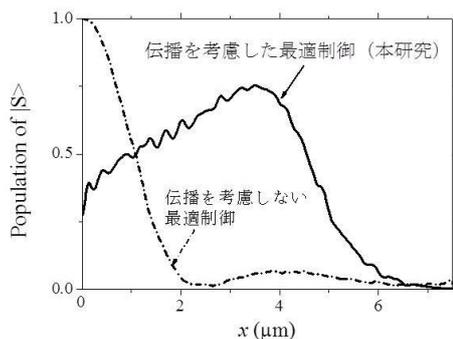


図3. 終時刻での $|S\rangle$ の分布の位置依存性

実線: パルス伝播効果を考慮して

得られた最適パルスを入射した場合

鎖線: パルス伝播効果を考慮しない最適制御[2]

で得られた最適パルスを入射した場合

半導体材料の熱電変換特性予測におけるキャリア速度の考察

○中村 康一^{1,2}¹京大京大センター, ²エジプト日本科技大

koichi@cpi.kyoto-u.ac.jp

定常状態での半導体キャリア速度分布関数 f は、起電力 \mathbf{E} と温度勾配 $\nabla_{\mathbf{r}}T$ の環境下での Boltzmann 輸送方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\right) f = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f$$

を満たす。半導体中の電子が平衡状態で Fermi-Dirac 分布 f_0 (Fermi エネルギー ε_F) に従うとすれば、一次近似では緩和時間 $\tau(\varepsilon)$ を用いて

$$f(\varepsilon) - f_0(\varepsilon) = \tau(\varepsilon) \mathbf{v}(\varepsilon) \frac{df_0}{d\varepsilon} \cdot \left(e\mathbf{E} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right)$$

として導出でき、これに基づいて熱電変換特性を表す指標が表現される。例えば、起電力と温度勾配の比である Seebeck 係数 S は

$$S = E/|\nabla_{\mathbf{r}}T| = -(1/eT) \left[\int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \varepsilon v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon / \int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon - \varepsilon_F \right]$$

としてキャリア状態密度 $g(\varepsilon)$ を用いて表現される[1,2]。

第一原理的にバンド計算結果からこれらの指標を求めるには、キャリア状態密度や緩和時間[3]の他にキャリア速度の2乗 $v^2(\varepsilon)$ を見積もる必要がある。一般的にはキャリアの拡散運動を基に、谷底エネルギー ε_0 、次元の数 D 、平均有効質量 m^* を用いて $v^2(\varepsilon) = 2(\varepsilon - \varepsilon_0)/Dm^*$ として取り扱われるが[1,3]、この見積もりは谷底付近を除くと正確とは言い難い。一方、第一原理計算による Kohn-Sham 軌道 $\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を用いて、 j 番目のサブバンドのキャリア運動量 $\mathbf{p}_j(\mathbf{k})$ を

$$\mathbf{p}_j(\mathbf{k}) = \int \psi_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot (-i\hbar \nabla) \psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

と見積もることができ、これを有効質量で除した速度の量はシンプルな $(1/\hbar)(\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k})$ と非常によく対応する[4]。これらの $v^2(\varepsilon)$ の見積もり方に応じた Seebeck 係数のシミュレーション値を比較すると、ほぼすべてのドーピング半導体系において $\mathbf{p}_j(\mathbf{k})$ や $(\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k})$ を用いる手法の場合に一般的な手法よりも小さな絶対値が得られた (図 1)。この差は高温であるほど大きくなるが、極低温条件を含めて広い温度範囲で観察され、キャリアが存在する範囲で谷底 ε_0 から少し離れた \mathbf{k} 点でのキャリア速度のずれに起因する。その影響は緩和時間のパラメータによる影響よりも相当に小さく、定性的だけでなく定量的な議論においても $v^2(\varepsilon)$ の見積もり方の違いが大きな影響を及ぼさないことが示された。キャリア速度の考察の詳細は当日発表する。

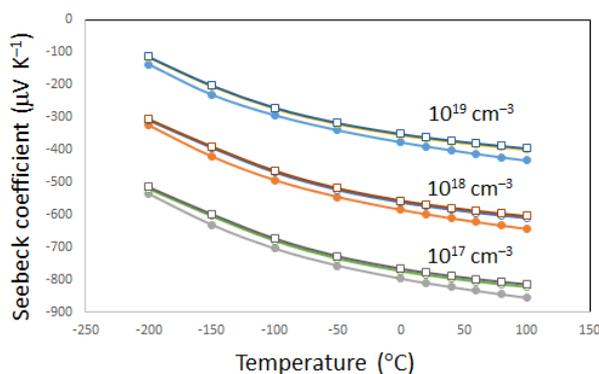


Fig. 1 Temperature and concentration dependences of Seebeck coefficients for n-doped Si(001) nanosheet model of 5.36 nm thickness by using $2(\varepsilon - \varepsilon_0)/Dm^*$ [●] and $\mathbf{p}_j(\mathbf{k})$ [□] for estimation of $v^2(\varepsilon)$.

[1] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, Mater. Sci. Eng. R 67, 19 (2010).

[2] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000).

[3] K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., in press.

[4] K. Nakamura, Proc. IEEE Int. Conf. on Innovative Engineering Systems, pp. 76-80 (2012).

量子マスター方程式による一重項分裂ダイナミクス：
エネルギー適合条件との関係について

○中野 雅由¹, 永海 貴識¹, 伊藤聡一¹, 久保孝史²

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院理

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

一重項分裂 (Singlet fission (SF)) は1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光化学過程の一つであり、その初期過程は2つの相関した三重項からなる一重項状態へのスピン許容過程であるため極めて高速な過程である。これより一重項励起子のエネルギーが分裂した2つの三重項励起子によって効率よく保持され、また生成された三重項励起子の寿命が長いことから、近年、太陽電池の光電変換効率向上の観点から盛んに研究が行われている。最近では、分子の基底・励起電子状態、分子間相互作用、振電相互作用等に関する理論・実験研究、及びそれらを基にしたダイナミクスの理解が急速に進展しており、次々と新しい知見が得られつつある¹⁾。SFの研究は、(i) 関係する各励起状態のエネルギー準位適合に関する単分子レベルの研究、(ii) SF過程の遷移確率に関する分子間相互作用についての研究、(iii) 振電相互作用を含む励起子ダイナミクスの研究の三段階に分けられる。我々は以前の研究で、(i)についてはジラジカル因子に基づいた設計原理を提案し、それに基づいた幾つかの具体的な実在候補系を設計し²⁾、さらに最近、(ii)、(iii)についても第一原理計算に基づいた解析を進めている³⁾。一方、各段階での構造-特性相関の関係は未だ十分に解明されておらず、SF系のより統一的な設計指針の構築のためにはこれら三段階に亘る(単分子から分子集合系に至る)研究を推進する必要がある。その一つとして本研究では、典型的なSF分子であるペンタセンの二量体について、振電相互作用を含む量子マスター方程式を用いて数値シミュレーションを実行し、エネルギー準位適合条件とSFダイナミクスとの関係について議論する。

ペンタセン結晶構造について、各二量体からなるエキシトン基底、FE(一電子励起状態)、CT(電荷移動状態)、TT(三重項対状態)を用いた電子カップリングを算出(RB3LYP/cc-pVDZレベル)し、それが大きな値をとる二量体をモデルとして選定した。これらの結果を用いて振電相互作用を考慮したTime-convolutionless型量子マスター方程式による数値シミュレーションを実行し、緩和過程を解析した。TTに対してFEやCTのエネルギーを変化させたモデルを用いた300fsでのTTポピュレーションの結果を図1に示す。詳細は当日報告する。

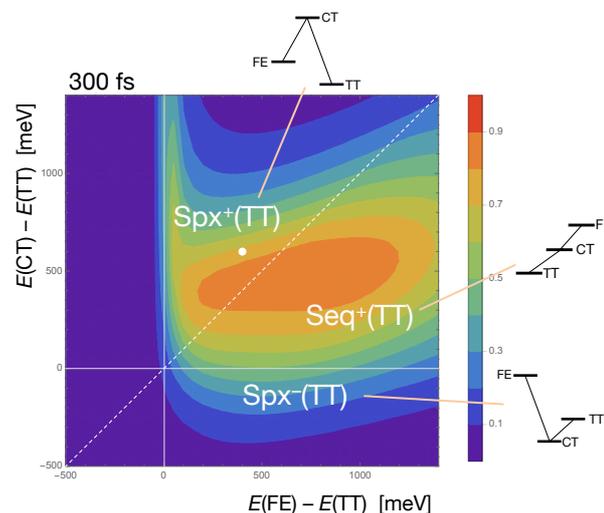


図1. ペンタセン二量体モデルでの(TT)のポピュレーションのエネルギー準位依存性。白丸は実在の結晶。

文献

- 1) (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) G. B. Piland et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2312.
- 2) (a) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) S. Ito, T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19729. (c) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. (d) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2133. (e) S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148.
- 3) S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972.

高圧条件下におけるアミロイド線維形成物質の分子メカニズム

○西川 直宏^{1,2}, 森 義治², 岡本 祐幸^{1,3,4,5,6}, 奥村 久士^{2,7}

¹名大院理, ²分子研, ³名大院理構セ,

⁴名大院工計セ, ⁵名大情セ, ⁶JST-CREST, ⁷総研大

nnishi@tb.phys.nagoya-u.ac.jp

蛋白質の自己凝集、及びミスフォールディングは、アルツハイマー病をはじめとするアミロイドーシスと呼ばれる疾患群の原因であると考えられている。アルツハイマー病の原因に関してアミロイド仮説というよく知られた仮説があり、この仮説によれば、アミロイドベータと呼ばれる42残基前後の蛋白質が原因物質として有力である。近年、高圧力の下でアミロイド線維を形成する蛋白質の分子構造が変化するという報告がされている[1,2]。我々はこれをシミュレーションによって示すことを目的とし、分子動力学シミュレーションを用いて研究を行った。

圧力依存性を見積もるために、拡張アンサンブル法の一つである温度圧力に関する焼き戻し法[3,4]を用いた。この手法では、以下2つのステップを交互に繰り返す。

- (1) 通常の NPT アンサンブル MD シミュレーションを行う。
- (2) 温度と圧力の更新のトライアルを、以下の式に従って行う。

$$w_{ST}(X \rightarrow X') = \min[1, \exp(-\Delta_{ST})]$$

$$\Delta_{ST} = (\beta' - \beta)E + (\beta'P' - \beta P)V - (g' - g)$$

$$\begin{cases} X \equiv \{r, V; T, P\} \\ X' \equiv \{r, V; T', P'\} \end{cases}$$

これにより、定温定圧アンサンブルを保ちながら、シミュレーションが温度、及び圧力空間をランダムウォークすることができる(図1)。

シミュレーションの系としては、アミロイドベータの16残基から22残基に相当する部分のフラグメントを5本、周期境界条件下のボックスに入れ、水で浸した(図2)。

我々はペプチドの高圧条件下における構造を原子レベルで解析し、このシミュレーションの系における様々な物理量の圧力依存性を見積もった。結果として、圧力が高くなるにつれてアミロイド線維のもととなるベータシート構造は壊れていくが、強い水素結合は切れずに残ることが分かった。

●参考文献

- [1] E. Chatani, M. Kato, T. Kawai, H. Naiki, and Y. Goto, *J. Mol. Biol.* **352**, 941-951 (2005).
- [2] F. Meersman, C. M. Dobson, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1764**, 452-460 (2006).
- [3] Y. Mori and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 074003 (2010).
- [4] Y. Mori and H. Okumura, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2079-2083 (2013).

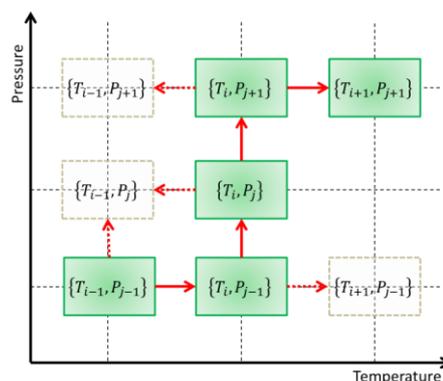


図1 温度圧力に関する焼き戻し法

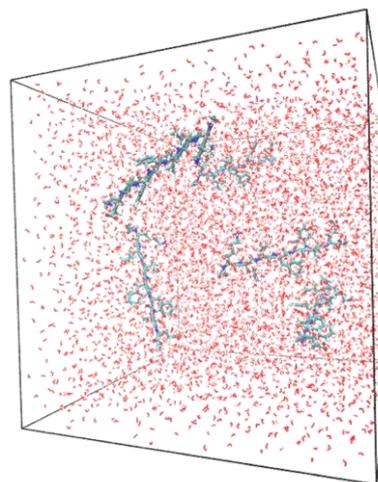


図2 シミュレーションの系

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

○服部智成¹, 藤本和士¹, Rajdeep Singh Payal¹,

中垣雅之², 榊茂好², 篠田渉¹, 岡崎進¹

¹名大工院, ²京大福井謙一セ

hattori.tomonari@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

[はじめに] 高分子衝撃破壊において高分子鎖の機械的切断は非常に重要である。この高分子鎖の切断を取り扱った破壊シミュレーションは、**Kremer-Grest**モデルと呼ばれる粗視化モデルを用いて行われている。しかし、このモデルはバネと**Lennard-Jones**球だけで構成された単純モデルであるため、原子・分子の特徴を粗視化しており、化学種による違いを議論することができない。そのため我々は化学種の違いを考慮でき、かつ、高分子鎖の切断も記述できる全原子分子動力学(MD)計算により高分子破壊の分子論的メカニズムを明らかにする。しかしながら、既存のポテンシャルモデルである**CHARMM**や**AMBER**では、原子間の結合を調和振動子として取り扱っているため、結合の切断を取り扱うことができない。そこで、我々は化学結合の切断を記述できるポテンシャル関数の開発を計画し、その第1段階として代表的な高分子であるポリエチレン、**PMMA**の化学結合切断の古典的力場パラメーターを、電子状態計算結果と比較することにより開発した。

[計算] ブタン、プロパン、**PMMA**二量体のC-C結合の切断エネルギーを得るために、量子化学計算を行い、それぞれの分子のC-C結合切断に関するポテンシャルエネルギー曲面を求めた。構造最適化には**GAUSSIAN09**を用い、**uB3LYP/cc-pVTZ**レベルの計算を行った。エネルギー計算には**MolCas8**を用い、**CASPT2/cc-pVTZ**(ブタン、プロパン)、**CASPT2/cc-pVDZ**(**PMMA**二量体)レベルで行った。

[結果] 古典的MD計算で用いられるポテンシャルエネルギーは式(1)である。プロパンの様々な結合長、結合角での量子化学計算を行ったところ、結合長の変化に関するポテンシャルエネルギーはモース型の形をしており、結合角については平衡角度から変化が大きくなるにつれ結合エネルギーが小さくなることが分かった(図1: 丸印)。この結果から我々は式(1)の内 V_{bond} , V_{angle} をそれぞれ式(2), (3)のようにモデル化した。

$$V_{\text{total}} = V_{\text{bond}} + V_{\text{angle}} + V_{\text{dihedral}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}} \quad (1)$$

$$V_{\text{bond}}(r, \theta) = \{D - V_{\text{angle}}(\theta)\} [1 - \exp\{-a(r - r_0) - b(r - r_0)^2\}]^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{angle}}(\theta) = k_1(\theta - \theta_0) + k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (3)$$

一方で、 V_{dihedral} , V_{LJ} , V_{Coul} は、結合の切断には直接関与しないため既存の**OPLS-AA**のものを用いる。図1には、いくつかの結合角に対してプロパンの量子化学計算から得られたエネルギーを丸印で、新たに開発したポテンシャルモデルを用いて計算したエネルギーを実線で示した。次にブタンと**PMMA**二量体の両末端を引っ張った際の量子化学計算(丸印)と新規ポテンシャルモデル(実線)の比較を図2に示す。図1, 図2ともに両エネルギーが非常に良い一致を示しており、我々のポテンシャルモデルが化学結合の切断を良好に記述できるものであることを示している。

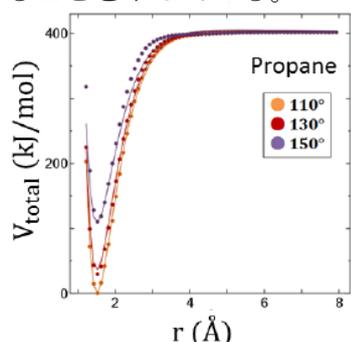


図1 プロパンの結合長、結合角エネルギーの関係

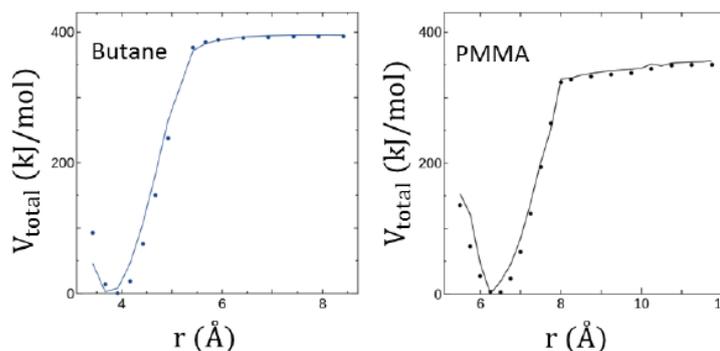


図2 ブタンとPMMA二量体のC-C化学結合に関する量子化学計算と新規ポテンシャルモデルの比較

実線: $V_{\text{total}} = V_{\text{bond}}(r, \theta) + V_{\text{angle}}(\theta) + V_{\text{dihedral}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}}$

丸印: $V_{\text{total}} = V_{\text{QC}}(\text{CASPT2/cc-pVTZ}, \text{CASPT2/cc-pVDZ})$

2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論による内殻励起計算

○平賀 健太¹, 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

star-dust.4450@moegi.waseda.jp

【緒言】時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) は、今日の励起状態計算でよく用いられる。TDDFT 計算で得られる励起エネルギーの精度は、交換相関汎関数の選択に左右される。当研究室では、内殻電子で特に大きい自己相互作用誤差の補正に着目し、内殻励起に適した混成汎関数の開発を行ってきた。しかし、数値検証は第 3 周期までの原子を含む系に限られていた。

本研究では、第 4 周期以降の原子を含む系を対象として TDDFT による内殻励起計算を行う。重原子を含む系の内殻励起計算では、相対論効果で内殻軌道が収縮し、エネルギー準位が変化する。そこで、相対論効果を 2 成分法で考慮し、相対論効果の励起エネルギーへの影響を汎関数における Hartree-Fock (HF) 交換の混成比率とともに数値的に検証する。

【理論的背景】密度汎関数理論 (DFT) の全エネルギーは、交換相関汎関数が厳密である場合、Kohn-Sham 軌道の占有数に対して線形に変化する^[1,2]。ゆえに、式(1)に示す軌道エネルギーの直線性条件が導かれる。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} = 0 \quad 0 \leq f_i \leq 1 \quad (1)$$

ε は軌道エネルギー、 f は占有数、 i は占有軌道を表す。式(1)は近似汎関数では一般的には成り立たない。当研究室で開発した軌道特定 (OS) 汎関数^[3]は、直線性条件を満たすように特定の軌道に対して HF 交換の混成比率 α_i を決定する。

$$E_{\text{XC}} = \alpha_i E_{\text{X}}^{\text{HF}} + (1 - \alpha_i) E_{\text{X}}^{\text{DFT}} + E_{\text{C}}^{\text{DFT}} \quad (2)$$

【数値検証】OS 汎関数を用いて第 4 周期、第 5 周期の閉殻原子の内殻励起エネルギーを計算した結果を Table 1 に示す。基底関数として非相対論計算では Sapporo-TZP-2012+diffuse を使用し、相対論計算では Sapporo-DKH-TZP-2012+diffuse を用いた。相対論効果は無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法^[4]によって考慮した。 α_i は各原子の 1s 軌道に対して決定した (α_{1s})。Table 1 より、すべての原子で α_{1s} の値は 0.8-0.9 となっている。非相対論計算では重原子になるほど励起エネルギーは実験値を過小評価しており、誤差率も負に増加する傾向が確認された。一方、相対論計算ではすべての原子で 1.0% 未満の誤差で励起エネルギーが得られた。特に第 5 周期の原子では、相対論効果の影響が顕著に確認される結果となった。

Table 1. Weights of the HF exchange α_{1s} and core-excitation energies of closed-shell atoms (in eV). Percentage errors from experimental data are shown in parentheses.

Period	Assignment	Non-relativistic			IODKH		Expt. ^[5]	
		α_{1s}	Excitation energy		α_{1s}	Excitation energy		
Ca	4	1s → 4p	0.816	4034	(0.00)	0.816	4055 (+0.52)	4034
Zn	4	1s → 4p	0.803	9574	(-1.03)	0.805	9690 (+0.18)	9673
Kr	4	1s → 5p	0.818	14107	(-1.58)	0.821	14336 (+0.04)	14330
Sr	5	1s → 5p	0.868	15843	(-1.66)	0.870	16157 (+0.32)	16106
Cd	5	1s → 5p	0.848	25937	(-3.05)	0.877	26795 (+0.25)	26727
Xe	5	1s → 6p	0.881	33269	(-3.85)	0.888	34677 (+0.36)	34551

[1] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Jr. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).

[2] W. Yang, Y. Zhang, and P. W. Ayers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5172 (2000).

[3] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 130 (2011).

[4] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).

[5] J. A. Bearden and A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).

相対論的場の量子論に基づくスピンの関する局所物理量

○福田 将大, 市川 和秀, 瀬波 大士, 立花 明知

京大院工

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

一般共変性から得られる対称エネルギー・運動量テンソルに由来する物理量とそれらに関係づける方程式は、スピン渦理論 [1] によって与えられる。対称エネルギー・運動量テンソルから得られる電子の全運動量密度 \hat{P}_e は動的運動量密度 $\hat{\Pi}_e$ だけでなく、スピンの渦度による寄与を含む。

$$\hat{P}_e \equiv \hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \hat{s}_e, \quad \hat{\Pi}_e \equiv \frac{1}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger \left(i\hbar \hat{D}_e \right) \hat{\psi} + h.c. \right), \quad \hat{s}_e \equiv \hat{\psi}^\dagger \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} \hat{\psi}.$$

ここで、 $\hat{\psi}$ は 4 成分電子場、 \hat{D}_e は共変微分、 γ^μ はガンマ行列、 $\vec{\Sigma}$ は 4×4 のパウリ行列を表す。電子の全運動量密度 \hat{P}_e の時間発展の式はローレンツ力密度 \hat{L} と電子ストレステンソル密度 $\hat{\tau}_e^\Pi$ の対称成分 $\hat{\tau}_e^S$ を用いて以下のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_e = \frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \hat{s}_e \right) = \hat{L} + \text{div} \hat{\tau}_e^S,$$

$$\hat{L} \equiv \hat{E} \hat{\rho}_e + \frac{1}{c} \hat{j}_e \times \hat{B}, \quad \hat{\tau}_e^{\Pi ij} \equiv \frac{i\hbar c}{2} \hat{\psi}^\dagger \gamma^0 \gamma^j \hat{D}_{ei} \hat{\psi} + h.c.$$

電子ストレステンソル密度 $\hat{\tau}_e^\Pi$ の反対称成分 $\hat{\tau}_e^A$ はスピン角運動量密度 \hat{s}_e の時間発展の式に現れ、スピントルク密度の役割を担う。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}_e^i = -\epsilon_{ijk} \hat{\tau}_e^{Ajk} - \partial_i \hat{\phi}_5, \quad \hat{\phi}_5 \equiv \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}^\dagger \gamma_5 \hat{\psi}.$$

ここで、ツェータポテンシャル $\hat{\phi}_5$ は右巻き電子と左巻き電子の確率密度の差に由来する物理量であり、その勾配はツェータ力と呼ばれる量子力学のハイゼンベルクの運動方程式では導かれない場の量子論特有の局所的なトルク密度である。

本研究では、分子系の相対論的電子状態を用いて上記に示した相対論的場の量子論に基づくスピンに関する局所物理量を計算し [2]、その力学的描像について議論する。また、分子軌道ごとの局所物理量の分布から、軌道エネルギーにはほとんど影響を与えない相対論的な相互作用が局所描像に対しては強い影響を与えることを示す [3]。

参考文献

- [1] A. Tachibana, *J. Math. Chem.* **50**, 669 (2012); *Electronic Stress with Spin Vorticity. In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp. 235-251; *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 18 (2014); *Indian J. Chem. A*, **53**, 1031 (2014).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [3] M. Fukuda, K. Soga, M. Senami, and A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.*, published online. [DOI: 10.1002/qua.25102] (2016).

OCS, CO₂, CS₂ 二価陽イオンの解離に関する一考察○古屋 謙治^{1,2}¹九州大基幹, ²九州大院総理工

furuya@artsci.kyushu-u.ac.jp

OCS²⁺の解離では OS⁺が生成せず、CO₂²⁺の解離では O₂⁺が生成しないことが実験的に報告¹されている。一方で我々は、これら二価陽イオンの基底電子状態に関して GRRM 法²を用いた反応経路の全面探索を行い、C 原子が末端に位置する安定構造を経由して OS⁺や O₂⁺が生成する反応経路が存在することを見出した。さらに、この反応経路に沿って反応が進もうとしても、有限温度では PES 上をさまよう間に最終的には別な生成物へ反応が全て進行してしまうことを他の学会にて報告した。今回、基底電子状態についてのより精度の高い計算を実施したとともに、励起電子状態についても検討を進めているので報告する。

まず、平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)が計算手法や基底関数にどのように依存するかを確認するため、UB3LYP/6-31+G(d), UB3LYP/6-311+G(3df), UMP2/6-31+G(d), UMP2/6-311+G(3df)の各レベルで GRRM 計算を行った。すると、OCS²⁺では UMP2/6-311+G(3df)レベルの場合のみ S 原子が中央に位置する安定構造が見出された。それゆえ、先の計算で得られた EQ や TS を初期構造として UCCSD/aug-cc-pVTZ による構造最適化計算を行った。その結果、S 原子が中央に位置する安定構造は見出だせず、UB3LYP/6-31+G(d)レベル等で得られた EQ や TS に類似した構造のみ最適化できた。CS₂²⁺についても UMP2 レベルでの計算のみ S 原子が中央に位置する安定構造が見出された。

CO₂²⁺に関する最安定構造の計算では、UB3LYP レベルでは *D_{∞h}* 構造を、UMP2 レベルでは *C_{∞h}* 構造を与えた。実験的には *D_{∞h}* 構造であることが知られており、UCCSD/aug-cc-pVTZ による構造最適化計算でも *D_{∞h}* 構造を与えた。

以上の結果を踏まえ、EQ や TS については UCCSD/aug-cc-pVTZ レベルで構造最適化を行い、得られた構造を元に UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでエネルギー計算を行った結果を最終結果とした。また、PES の形状や *ab initio* MD 計算については UB3LYP/6-31+G(d)レベルでも定性的には信頼できると判断した。

OCS²⁺について得られた結果を示す。図 1 より、EQ0 から TS1, EQ1, TS4 を経由して OS⁺を生成する経路が存在することがわかる。しかし、図 2 に示す PES から推測されるように、有限の温度では EQ0 から TS1 へ向かう経路の途中で反応が TS0 方向に進行してしまうため OS⁺生成には至らないと考えられる。

1. T. Masuoka, J. Chem. Phys., 98 (1993) 6989; A. E. Slattery et al., J. Chem. Phys. 122 (2005) 084317.
2. S. Maeda et al., <http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/> and references therein.

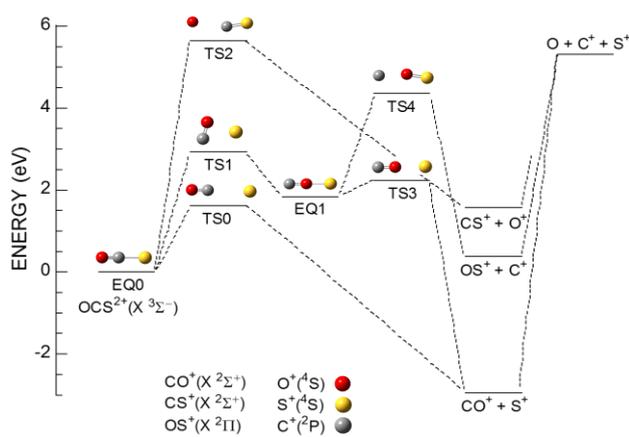
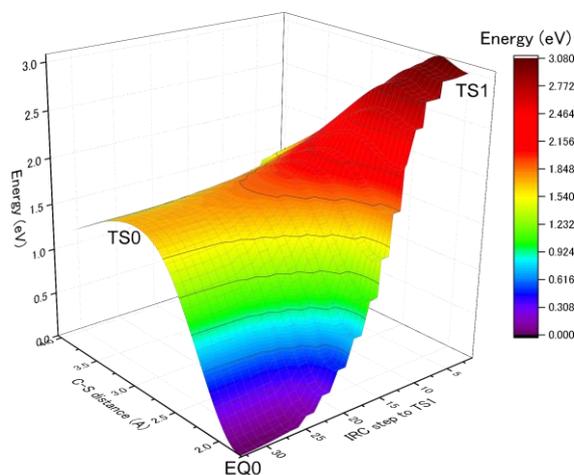
図 1. OCS²⁺ (X³Σ⁻)を含む PES の全体図

図 2. C-S 間距離と EQ0-TS1 間の IRC を横軸とする PES

分子間プロトン移動反応における透熱ポテンシャルおよび量子ダイナミクス

○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

金沢大院自然

yuta59@stu.kanazawa-u.ac.jp

【序論】 化学反応を厳密に取り扱うには、一般的な方法としてポテンシャル上での量子波束計算などの量子ダイナミクスによる解析を行う必要がある。断熱ポテンシャルは量子化学計算により直接求めることができるため、量子ダイナミクス計算を行う際によく用いられる。一方、断熱系とは別に透熱系で化学反応を取り扱うことも可能である。透熱ポテンシャルは量子化学計算から一意的に決定することができないが、ある仮定に基づきポテンシャルが得られれば、反応中における化学結合変化などの情報が容易に得られる。また、量子波束計算を行う際に、始原系と生成系に相当する波動関数を厳密に求めることができ、波束計算コストを抑えることも可能であり、様々な分子系へと適用可能である。そこで本研究では、プロトン移動反応に対する透熱ポテンシャルの作成を行い、得られた透熱ポテンシャルを用いた量子ダイナミクス手法を開発し、プロトン移動反応の解析を行うことを目的とする。

【計算・理論】 プロトン移動系としてアンモニアと水を取り上げ、水素結合軸上のプロトン移動に対するポテンシャルを計算した。透熱系として始原系と生成系に対応する2状態のVB波動関数を仮定した。この時、ポテンシャル行列の対角要素を Morse ポテンシャル^[1]、非対角要素は多項式を用いることで透熱ポテンシャルの作成を行った。各透熱系でのパラメータは、量子化学計算により得られた断熱ポテンシャルを再現するように最適化した。また、始原系 χ_1 と生成系 χ_2 に対応する波動関数を Morse ポテンシャルの固有関数とし、そこから時間相関関数を求め、Fourier 変換することにより散乱行列を求めた。さらに、散乱行列から見積もった反応散乱断面積を以下の式を用いて、プロトン移動速度定数 k を求めた。

$$k(T) = \sum_f \frac{h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \frac{e^{-\epsilon_0/k_B T}}{Q_{\text{int}}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |S_{0f}(E)|^2 dE.$$

【結果・考察】 Fig.1 にアンモニア間のプロトン移動に対する透熱ポテンシャルから得られた断熱ポテンシャルと、DFT 計算により得られた断熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.1 より本研究により得られた透熱ポテンシャルは、量子化学計算から一意的に得られた断熱ポテンシャルをよく再現していることがわかる。また、Table 1 に量子ダイナミクス計算により得られた速度定数の結果を示す。得られた速度定数は各 reference とほぼ一致する値となった。

本手法で行った Fourier 変換の回数は 30 回程度であり、時間発展ごとに Fourier 変換が必要な Split-operator 法に比べ大幅な計算コストの削減を行うことができる。また、用いた波動関数として Morse ポテンシャルの解析解を用いることで、時間相関関数を効率的に求めることができ、時間発展による波束の崩壊などの問題点に注意する必要もなく、様々な分子系に対して簡便に量子ダイナミクス計算を行うことができることが実証された。

[1] Y.-T. Chang and W. H. Miller *J. Phys. Chem.*, **94**, 5884-5888, (1990). [2] R. Vuilleumier and D. Borgis, *J. Mol. Struct.*, **552**, 117-136, (2000).

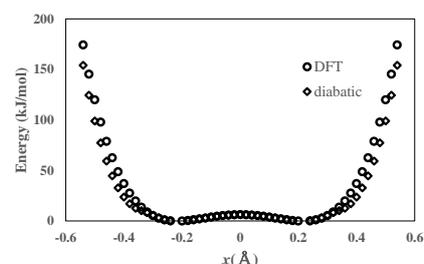


Fig.1: Transformed adiabatic potential derived from the diabatic potentials and from DFT.

Table 1: Rate constant k (/s) obtained from quantum dynamics at 298K.

	Ammonia	Water
This work	1.26×10^{14}	5.56×10^{13}
Reference	2.27×10^{14} [*]	$3.0 - 6.0 \times 10^{13}$ [**]

* 遷移状態理論より導出。 ** 文献値[2]より導出。

Embedded cluster model を用いた担持金属触媒の 金属・表面間相互作用の研究

○松井 正冬¹, 榊 茂好^{1,2}

¹京大 ESICB, ²京大福井セ

fuyu@esicb.kyoto-u.ac.jp

【序論】 金属ナノ粒子が担体表面上に分散・担持した担持金属触媒の理論研究では、周期境界条件を利用したスラブモデル、あるいは孤立系のクラスターモデルが用いられてきた。スラブモデルは高精度の電子状態計算が困難であり、クラスターモデルでは無限系から切り出した結合部分の処理と省略された部分からの影響、特に長距離力である静電相互作用が取り込まれていないなど、各々に問題がある。本研究では、スラブモデルにより求めた静電ポテンシャルをクラスターモデルに作用させる「埋め込みクラスターモデル (embedded cluster model)」の開発を試みた。Rh₂と AlPO₄との相互作用をスラブモデル、クラスターモデル、埋め込みクラスターモデルとで比較し、静電場の効果を検討した。

【モデルと手法】 Rh₂/AlPO₄のスラブモデルは過去の研究¹で構築したものをを用いた。クラスターモデルは Rh₂/5(AlPO₄) をスラブモデルの構造から切り出し、Al と結合している PO 端は H で、PO₄ と結合する Al 端は OH で終端させた。スラブモデルの原子位置に点電荷を配置して静電場を表現し、点電荷で数百Å程度までクラスターを取り囲み、遠距離の静電相互作用を取り込んだ。点電荷には、スラブモデルで求めた Bader 電荷を用いた。計算には VASP と gaussian09 を使用した。

【結果と考察】 これまでの我々の研究から Rh₂/AlPO₄では、Rh₂吸着に伴う表面構造変化により最低非占有軌道が表面3配位 Al に局在化し、同時にエネルギー準位が低下して、Rh₂から表面への電荷移動相互作用に大きく関与していることが明らかにされている¹。クラスターモデルを周期的に配置した無限系(周期的クラスターモデル)を作り、スラブ計算と同様のレベルで、Rh₂-表面間相互作用エネルギーを比較したところスラブモデルとほぼ同じ値となり(表1)、静電相互作用を取りこめばクラスターモデルが実用的なレベルで利用可能であることを示している。そこで、点電荷で静電相互作用を考慮した埋め込みクラスターモデルを検討した。クラスターモデルの HOMO, LUMO エネルギーは、図1に示すように、考慮する点電荷をどの位広く取るかに大きく依存する。図1の点電荷数約100万は500Å程度離れた部分の点電荷を考慮したことに対応しているが、HOMO, LUMO エネルギーの変化は大きく長距離の静電相互作用の重要性を示している。特に HOMO は、点電荷を考慮しない通常のクラスターモデルではクラスター末端の領域に存在しているが、埋め込みクラスターモデルでは Rh₂と相互作用する PO 部分に存在し、スラブモデルで得られた描像に近くなる。しかし、Rh₂-表面間相互作用エネルギーは、表1に示すように、点電荷数を100万個程度に増やしてもスラブモデルの結果とは一致していない。現時点では、静電場を効果的な表現が出来ないが、今後、静電場を改良することにより埋め込みクラスターモデルが構築出来ると期待される。

表1: Rh₂-AlPO₄相互作用エネルギー; (a) スラブモデル, (b) 周期的クラスターモデル, (c) クラスターモデル, (d) 埋め込みクラスターモデル (点電荷 < 500 Å)

(eV)	a	b	c	d
E _{int}	5.36	5.11	5.39	6.53

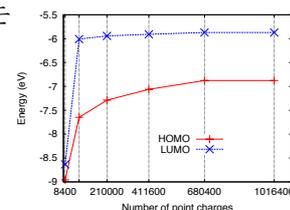


図1: HOMO, LUMO エネルギーの点電荷数依存性

¹ M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 19752–19762.

濃厚イオン系における電気伝導度の空間分割解析

TU Kai-min¹, 石塚 良介^{1,2}, ○松林 伸幸^{1,2}¹京大 ESICB, ²阪大基礎工化学工学

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

実用に資する電解液の多くは、中高濃度条件にある。従来、中高濃度条件での塩挙動の記述には、dimer, trimer ... の生成定数や輸送係数をパラメータとする手法が用いられてきた。無限希釈条件からの摂動展開と見なすことができる。これに対して、近年の分子動力学 (MD) シミュレーションの発達により、中高濃度条件の塩溶液を、「あるがまま」に取り扱うことが可能になっている。本研究の目的は、中高濃度のイオン系を対象とし、イオン会合状態のダイナミクス情報を、実験で測定される電気伝導度に即した形で取り入れて解析する枠組みを構成することである。中高濃度で重要になるイオン会合の空間情報を、輸送係数の一般理論である Green-Kubo 式に組み込む空間分割表式を新たに開発し、伝導度の Nernst-Einstein 式からのずれとイオン対ダイナミクスの関係を明らかにする理論を定式化した。

Green-Kubo 式に基づいて、電気伝導度 σ を次の形に定式化した (空間分割表式)。

$$\sigma = \sum_I \sigma_I \quad \text{輸率} = \frac{\sigma_I}{\sigma} \quad \sigma_I = \frac{\rho_I z_I^2}{k_B T} D_I^{(1)} + \sum_L \frac{z_I z_L \rho_I}{k_B T} \int d\mathbf{r} \rho_L g_{IL}(\mathbf{r}) \int_0^\infty dt c_{IL}^{(2)}(t; \mathbf{r})$$

σ_I は I 番目のイオン種の伝導度への寄与、 z_I は I 番目のイオン種の電荷、 ρ_I は I 番目のイオン種の (数) 密度、 $D_I^{(1)}$ は I 番目のイオン種の拡散係数、 $g_{IL}(\mathbf{r})$ は I 番目と L 番目のイオン種の間の特相関関数 (動径分布関数)、そして、 $c_{IL}^{(2)}(t; \mathbf{r})$ は、時刻 0 でのイオン間距離で条件付けされた I 番目と L 番目のイオン種間の速度相関関数である。2 つのイオンが同じ向きに運動するとき $c^{(2)} > 0$ 、逆向きに運動するとき $c^{(2)} < 0$ となる。

上式は厳密である。2 つ目の式で輸率が計算可能となっている。3 つ目の式の右辺第 1 項は Nernst-Einstein 項であり、第 2 項はイオンの 2 体運動の寄与を示す。第 2 項は、希釈かつイオン対寿命が長いという条件の下で Ostwald 律に帰着する。つまり、Ostwald の希釈律の厳密な拡張になっている。3 つ目の式の第 2 項は、空間積分の形で表されているが、この積分を、あるカットオフ距離 λ 以内に制限し、積分値の λ 依存性を見ることで、イオンの 2 体運動が電気伝導度に影響を与える空間範囲を決定することができる。

上の理論に基づいて、1 m NaCl 水溶液と [C₄min][TFSA] (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) イオン液体を取扱った。下図に電気伝導度のカットオフ距離依存性を示す。1 m NaCl 水溶液系の場合、伝導度への交差相関項の寄与は、異種イオン対の第 1 配位圏に局在している。古典的なイオン対概念の妥当性を支持する結果である。これに対して、[C₄min][TFSA] では交差相関項の寄与が長距離に及んでいる。この原因が、イオン液体の charge ordering 構造にあることを見出した。同種イオン対と異種イオン対の動径分布関数は反位相で nm オーダーまで減衰せずに振動し、それが下図に見られる nm オーダーの振動挙動に反映されることを明らかにした。

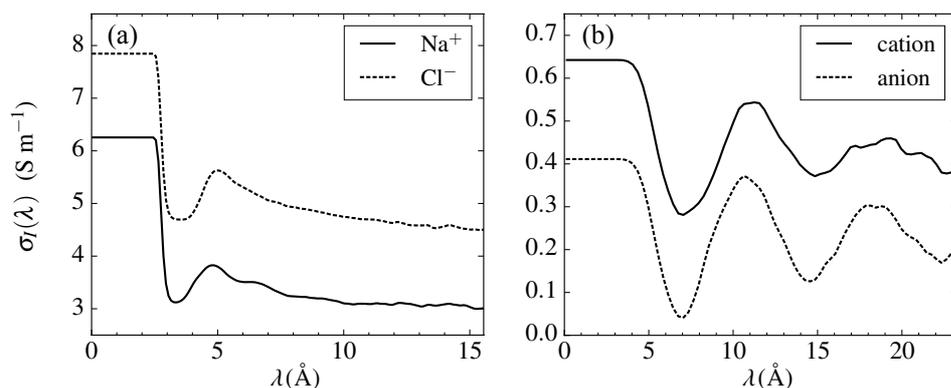


図 (a) 1 m NaCl 水溶液系 および (b) [C₄min][TFSA] イオン液体系における電気伝導度 $\sigma_l(\lambda)$ のカットオフ距離 λ に対する依存性

金属-配位子系における自己集合反応のための モデルハミルトニアン

○松村 祥宏¹, 井内 哲², 佐藤 啓文^{1,3}

¹京大院工, ²名大院・情報科学, ³京大 ESICB

ymat@iron.moleng.kyoto-u.ac.jp

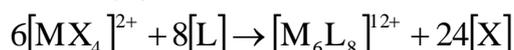
【Introduction】 分子の自己集合は構成分子が自発的に秩序だった構造に集合する動的過程であり, 生体系・物質系において重要である. 構成分子の化学的性質や溶媒が反応経路に及ぼす影響は, 反応を理解し制御するための有益な知見となる. 近年, 金属-配位子系の自己集合反応の時間発展が実験的に調べられている[1]. しかし, 実験では多種多様な中間体の平均化量を観測するため, 詳細な分子描像を得ることは難しい. そこで, 本研究では金属-配位子系における自己集合反応を簡便かつ適切に記述するためのモデルハミルトニアンを導入し, 理論的にアプローチする.

【Model Hamiltonian】 自己集合に用いられる典型的な配位子 L は, 図1に示すように化学的に2つの部位 X, Y に分割できる. X は金属 M との反応部位, Y は X を空間的に拘束する部位である. 本研究では, X と Y の間の電子的カップリングは微小であると仮定したモデルハミルトニアン H_{tot} を構築する.

$$H_{tot} = H_{M^{a+}} + H_{M^{a+}-X} + H_{M^{a+}-Y} + \delta H_{M^{a+}-X} + H_{L-L}$$

右辺の第一項は, 孤立金属イオン M^{a+} の項である. 第二項は M^{a+} と X の相互作用であり, 静電項, 電荷移動項, 交換反発項でモデル化する [2]. 第三項および第四項は $M^{a+} - Y$ 間の静電項, Y の存在による $M^{a+} - X$ 間の静電項の変調である. 第五項の配位子同士の相互作用および分子内相互作用には, 古典力場 GAFF を用いる.

金属カプセル M_6L_8 の自己集合にアプローチする.



金属 M は Pd であり, X はピリジン, L は図1の三座配位子である. $H_{M^{a+}-X}$ の記述に4つのパラメータを用い, MX_4 の量子化学計算を再現するように決定した.

【Results】 基本的な配位子交換反応の反応物, 前駆体, 遷移状態のエネルギープロファイルを図2に示す. MX_4 と X の反応 ($A = X$) に関して, モデルと量子化学計算の結果を示している. 量子化学計算において, 構造決定・エネルギー計算は M06/LANL2DZ で行っている. 反応物からの相対エネルギーで比較すると, 遷移状態のエネルギーは, 0.2 kcal/mol の差であり, 両者の一致は良好である.

また, MX_4 と L の反応 ($A = L$) のモデル計算の結果も図2に示している. L 中の置換基を $R = H$ とした (図1). 前駆体および遷移状態の反応物からの相対エネルギー値は, $A = X$ の場合と比べて 1.5 kcal/mol 程度安定となった.

【References】 [1] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, Chem. Sci. 5, 4167, (2014). [2] S. Iuchi, J. Chem. Phys, 136, 064519, (2012).

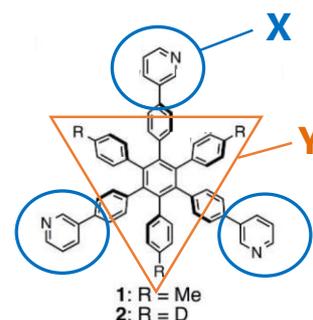


図1. 実験系の三座配位子 L

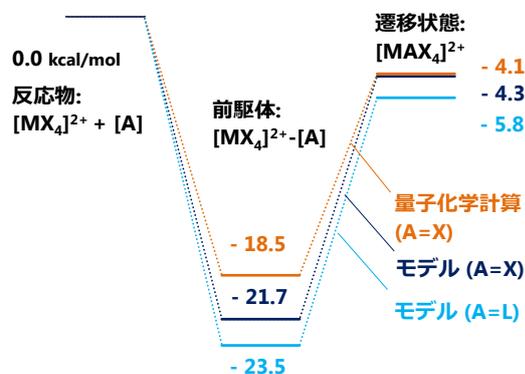


図2. 配位子交換反応のエネルギープロファイル

相対論的第一原理計算に基づくサブナノサイズ金属クラスターの
大域的構造探索および物性解析：合金系の検討

○宮崎 かすみ¹，森 寛敏²

¹お茶大院・人間文化創成科学，²お茶大・基幹研究院

g1540633@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】サブナノサイズ遷移金属クラスターの高い触媒活性に注目が集まっている。最近、山元らにより、少数原子 Pt クラスターはナノ粒子・バルク Pt よりも酸素還元反応 (ORR) 活性が高いことが明らかにされ¹、Pt₁₂は Pt₁₃の2倍以上の触媒活性を持つことが分かってきた²。しかし、電子構造を支配するクラスターの3D幾何構造の直接的な実験観測例がなく、触媒能を支配する電子構造は完全に解明されている訳ではない。クラスター構造と触媒活性の関係を解明できれば、元素戦略を志向しつつ更なる活性向上を目指した触媒設計指針の開拓に繋がる可能性がある。そこで本研究では相対論的第一原理分子動力学計算を用い、クラスターの幾何構造を解明し、その電子構造を解析して触媒活性との関係を考察した。また、低コスト新材料提案を目指し、典型元素 Al、Gaを加えたクラスターについても検討した。

【方法】Pt₁₂、Pt₁₃の構造探索において9つずつ初期構造を用意し、それぞれに対して2000Kの高温条件から開始した第一原理分子動力学計算によるsimulated annealing (SA)で大域的構造最適化を行った。また、この計算データを用いて電子構造の解析を行った。さらに、Pt₁₂の4原子を典型金属元素であるAl、Gaと置換したAl₄Pt₈、Ga₄Pt₈についても、初期構造を3つずつ用意し、同様に計算・解析を行った。すべての計算はTURBOMOLE6.6により相対論効果及び熱励起効果を考慮した密度汎関数計算(RI-PBE/def-SV(P))である。

【結果】SA後、Pt₁₂・Pt₁₃において初期構造に依存しない、且つ安定な構造が複数得られ、最安定構造は密度汎関数計算により大域的構造最適化を行った先行研究の結果と一致した³。また、Pt₁₃において、I_h対称の構造は不安定であり、見つかった最安定構造の方が約70kcal mol⁻¹安定であることが明らかになった。さらに、狭いエネルギー範囲内に複数の安定な局所極小構造が存在しており、構造のゆらぎを考慮する必要性が示唆された。最安定構造同士の有効配位数・NPA電荷の値やその分布に大きな違いが見られなかったが、大域的な解析によりPt₁₂とPt₁₃で電子構造に違いがあり、Pt₁₂のほうクラスター内での電荷分極が大きくなっていることが明らかになった(図)。ORR素反応においてクラスターからO₂への電子供与により解離反応が起こることを考慮すると、クラスター内により大きな負電荷を持つ方が有利であり、Pt₁₂の触媒活性が高いことが示唆された。この考察をもとに、Al₄Pt₈、Ga₄Pt₈の合金系でも同様の解析を行い検討したところ、純白金クラスターと比較して電荷分極が大きくなっている事がわかった。特にAl₄Pt₈ではその度合が大きく、高ORR活性であることが予測された。

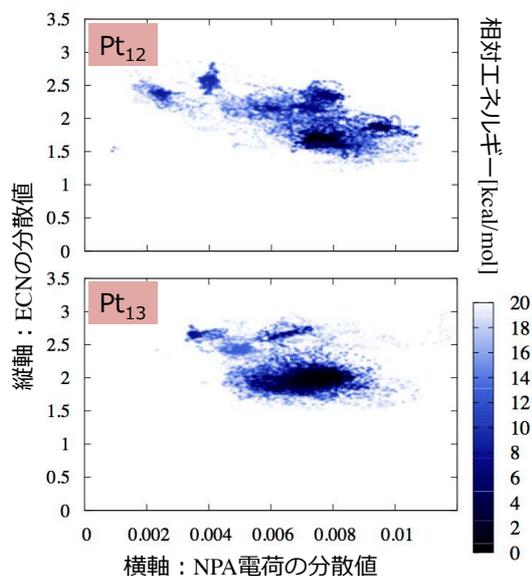


図 第一原理分子動力学計算の結果得られたクラスター構造・エネルギー・電子構造の関係
プロットの色はエネルギーに基づき、安定なほど色が濃くなっている。

【参考文献】1) Yamamoto, K. *et al.*, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 397, 2) Imaoka, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089, 3) Anderson, S. Chaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10813

【謝辞】本研究の計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。本研究はJST-CRESTによる支援を受け実施された。

樹脂の吸水能に対する添加剤効果の自由エネルギー解析

○向井西夜¹ 伊藤知樹¹ 森穂高¹ 泉龍介¹ 今井博和¹ 松林伸幸²株式会社デンソー¹ 阪大基礎工²SAYA_MUKAI@denso.co.jp

[研究背景・目的]

現在自動車における電子制御部品分野では、燃費向上・排出規制に伴い車載用の半導体を保護する樹脂材料には従来以上の熱的・化学的環境への耐久性が求められている。そのような環境では様々な特性を確保するために添加剤を混合するが、添加剤を混合することでどの程度薬品の吸収性が変化するのかを評価する手法の確立が必要であった。特に薬品種の中では加水分解等を引き起こす水の影響が重要だと考えられており、吸水のしにくさを評価することが必要である。吸水性を評価するには材料の化学的個性(メチル基・ヒドロキシ基など)と水分子との原子レベル相互作用を考慮するため全原子分子動力学(MD)計算が必要だが、時間的にも経済的にもコストと見合う計算は難しいとされていた。そこで本研究では中間状態の計算を必要としないエネルギー表示法を用いた自由エネルギー計算¹⁻²⁾を、添加剤が混合されたポリマー系に初めて応用し、材料の化学的個性と水分子との相互作用を反映させたポリマーコンパウンドの耐薬品性(自由エネルギー変化)を調べることを目的として実施した。

[計算内容]

MD 計算は 6800 原子、力場は AMBER 系の TEAM_LS、PPS に対して添加剤の混合比を 0, 1, 3, 5, 10, 50, 100%と変化させた。ここで 100%とは全ての材料が添加剤に置き換わっている系である。極性基を含む添加剤および樹脂との水分子の相互作用を調べるため自由エネルギー変化を計算した。MD 計算は GROAMCS、自由エネルギー計算はエネルギー表示法を適用した。吸水の自由エネルギーは $\Delta\Delta\mu = \Delta\mu_{\text{poly}} - \Delta\mu_{\text{wat}}$ で計算する。ここで $\Delta\mu_{\text{poly}}$ は樹脂中の水分子、 $\Delta\mu_{\text{wat}}$ は水中の水分子の溶媒和自由エネルギーである。

[結果]

図 1(a)は $\Delta\Delta\mu$ の添加剤混合比依存性を、図 1(b)は $\Delta\mu_{\text{poly}}$ 中の PPS 寄与分($\Delta\mu_{\text{PPS}}$)と添加剤寄与分($\Delta\mu_{\text{add}}$)の混合比依存性である。図より $\Delta\Delta\mu$ は混合比の増加に伴い減少しており、 $\Delta\mu_{\text{add}}$ も $\Delta\Delta\mu$ と同じ傾向で減少していることが分かる。これより $\Delta\Delta\mu$ の変化は添加剤増加によってもたらされていることが分かり、樹脂の吸水能に対する添加剤の影響が計算されていることを示している。自由エネルギーの減少は添加剤が混合されることで系内の極性基が増加し、水が極性基と相互作用し、系がより安定化したためであると考えられる。

[参照論文]

- 1) T. Kawakami, I. Shigemoto and N. Matubayasi, J. Chem. Phys. 2012,137 234903
- 2) T. Kawakami, I. Shigemoto and N. Matubayasi, J. Chem. Phys. 2014,140 169903

本研究は「京」以外の HPCI 共用計算資源の産業利用課題(トライアルユース)の利用研究課題を遂行して得られた(課題番号:hp160019)

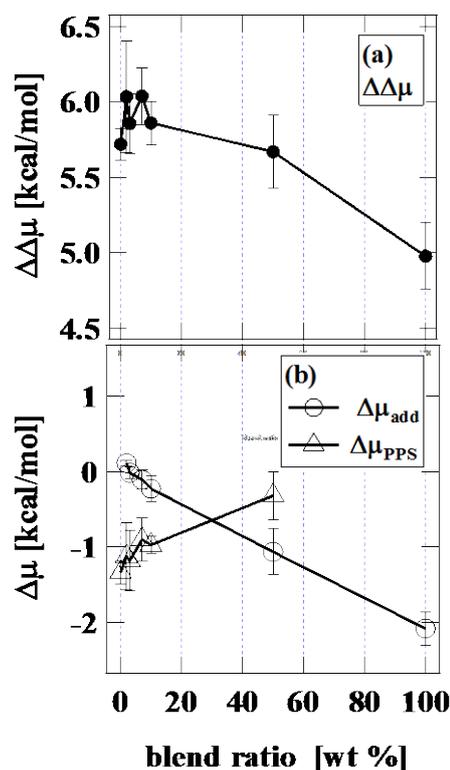


図 1 (a) $\Delta\Delta\mu$ の添加剤混合比依存性 (b) 自由エネルギーの PPS 寄与分 ($\Delta\mu_{\text{PPS}}$) と添加剤寄与分 ($\Delta\mu_{\text{add}}$) の添加剤混合比依存性

MD 計算と SFG 分光による有機カーボネート表面構造の研究

王 琳^{1,2}, 彭 奇齡³, 叶 深^{2,3}, ○森田 明弘^{1,2}¹ 東北大院理, ² 京大 ESICB, ³ 北大触媒研

morita@tohoku.ac.jp

Organic carbonates, such as propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC), are widely employed as electrolytes in modern lithium ion batteries. The performance of the solvents is largely related to the interface to the electrodes. However, it is generally a challenging task to investigate the details of solvation structure at electrode-electrolyte interfaces.

Sum frequency generation (SFG) spectroscopy has been shown to be a powerful tool to investigate various interface structures. It also provided unique opportunities to understand the electrode-electrolyte interface structure in a molecular level. Recently, several experimental SFG studies of electrode/electrolyte interfaces have been reported.^[1-2] However, it is well known that the observed SFG spectra are often not amenable to intuitive interpretation, and reliable theoretical support is strongly desirable to fully extract microscopic information from the SFG spectra.

In this work, we investigate the vapor-liquid interface structure of PC and DMC using both MD simulation and SFG spectroscopy.^[3] We proposed a non-empirical flexible and polarizable model for organic carbonates. Flexible model is described by natural internal coordinates, while polarizable model is described by the charge response kernel (CRK) theory. CRK calculation has already been implemented into the Gaussian09 program by us, which is readily applied to various systems. The calculated SFG spectra of PC and DMC show good agreement with experimental data (Figure 1). The detailed analysis of $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ suggests that both PC and DMC show bipolar peak in C=O stretching region. However, the sign of bipolar peak is opposite which is attributed to the different interface layer structure of PC and DMC (Figure 2). This work provides detailed understanding of the SFG spectra and interface structure of organic carbonates in a molecular level and will guide to the future work of solid-liquid interfaces in battery systems.

This work was supported by ESICB project by MEXT, Japan.

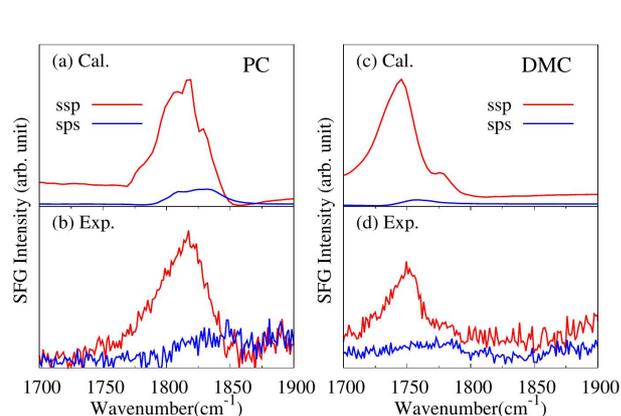


Figure 1. The calculated and experimental SFG intensity of PC and DMC interface.

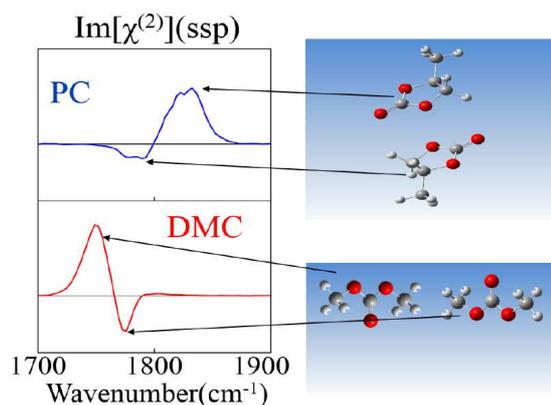


Figure 2. The opposite behavior of bipolar peak of $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ between PC and DMC interface and the corresponding interface structure

References

- [1] H. Liu, Y. Tong, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20531–20534
- [2] L. Yu, H. Liu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5753–5756
- [3] L. Wang, Q. Peng, S. Ye, A. Morita, to be submitted.

応答核を用いた水分子の分極ポテンシャル関数の開発と
 クラスターの構造探索への適応

○山口 高正¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

¹ 阪府大院理, ² RIMED

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

【序論】分子集合体の安定構造を探索するために、分子力学(MM)計算を用いてアンサンブルの候補を作成し、量子力学(QM)計算により信頼性の高いアンサンブルに再構築する方法が Muller らによって提案された^[1]。しかしながら、MM 計算は分子の分極を高い信頼性で見積もることができないため、候補となるアンサンブルの信頼性が極めて低くなり、効率的にエネルギー面上の探索ができない。そこで、分極を効率的に表すことができる電荷原子双極子応答核^[2]を用いて分極ポテンシャル関数を開発し、クラスターの構造探索に適応した。

【方法】応答核を用いることで原子上の静電ポテンシャルの変化量と電場の変化量から分子の誘起分極と原子の誘起双極子モーメントを線形近似で表すことができる。

$$\Delta Q_a = \sum_b^{atoms} \left(\frac{\partial Q_a}{\partial v_b} \right) \Delta v_b, \quad \Delta \mu_a^r = \sum_b^{atoms} \sum_{s \in x,y,z} \left(\frac{\partial \mu_a^r}{\partial E_b^s} \right) \Delta E_b^s \quad (1)$$

ここで、 $\partial Q_a / \partial v_b$, $\partial \mu_a^r / \partial E_b^s$ が応答核であり、 ΔQ_a と $\Delta \mu_a^r$ はそれぞれ原子 a の誘起電荷と誘起双極子モーメントを表し、 Δv_b と ΔE_b^s はそれぞれ原子 b の静電ポテンシャルと電場の変化量を表している。また、 r, s は x, y, z 成分を表しており、得られる ΔQ_a と $\Delta \mu_a^r$ を用いることで分極エネルギーを得ることができる。一方、水分子の分極ポテンシャル関数における静電相互作用エネルギーと van der Waals 相互作用エネルギーは、二量体の異なる配向について北浦と諸熊によって提案されたエネルギー分割法^[3]により得られる相互作用エネルギーの成分を再現するように決定した。ただし、酸素原子の電荷は角 HOH の 2 等分線上に置き、van der Waals 項としてバッキンガム型のポテンシャル関数を用いた。

【結果】水分子二量体の分子間相互作用エネルギー E について、QM 計算の結果と新たに開発したポテンシャル(○), MCY ポテンシャル(◇), TIP3P ポテンシャル(△)を用いた場合に得られた結果を図 1 に示した。なお、QM 計算は、エネルギー分割法を適応できる HF/6-311+G(d,p)を用いて行った。これらの結果から、高速かつ良好に QM 計算の結果を再現できることが明らかになり、応答核を用いた信頼性の高い分極ポテンシャル関数の作成に成功したと言える。また、水分子二量体と五量体における構造探索の効率化にも成功しており、その詳細は当日報告する。

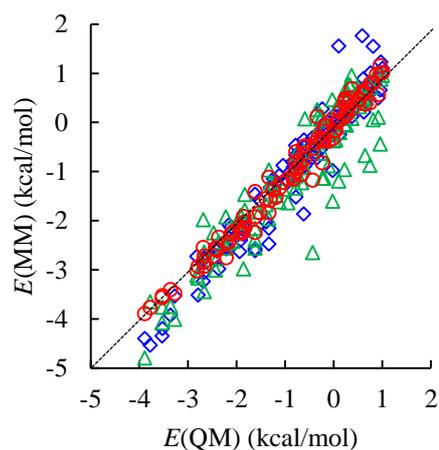


図 1 二量体における QM 計算との比較。

[1] R. P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17516.

[2] T. Asada, K. Ando, K. Sakurai, S. Koseki and M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26955.

[3] K. Kitaura and K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, 10, 325.

系間交差を経由する反応経路の理論的研究:モリブデノセンにおける
CO と H₂ の結合反応

○渡邊恵二郎^{1,2}, 中谷直輝², 中山哲², 東雅大³, 長谷川淳也²

¹北大総化院, ²北大触媒研, ³琉大理

kwatanabe@cat.hokudai.ac.jp

モリブデノセン[MoCp₂] (Cp = cyclopentadienyl)は中心金属が2つのCp環でサンドウィッチされた構造を持つメタロセンの一種である。モリブデノセンは16電子の配位不飽和な状態となっているため高い反応性を示すが、[MoCp₂]はCOとの反応は容易に起こるのに対して、H₂との反応は高压条件が必要となることから、その反応性の違いに興味を持たれている^[1]。[MoCp₂]の基底状態は三重項であるが、付加体である[MoCp₂L] (L = CO, H₂)は一重項状態であるため、これらの配位子結合反応は系間交差を経由する反応となる。このようなスピン状態の変化を伴う反応における反応性の違いはスピブロック効果の有無により説明されることが多い^{[2], [3]}。

系間交差は2つの異なる電子状態のポテンシャル面間のシーム上で起き、このシーム上のエネルギー極小点(minimum energy intersystem crossing point : MEISCP)はスピン状態が変化する反応の遷移状態となり得る。それゆえに、MEISCPの構造と電子状態は反応性の解釈や予測において非常に重要であるが、これまでエネルギーに関する議論は行われているものの、構造や電子状態に関する詳細な解析はあまり行われてこなかった。そこで[MoCp₂]及び[W Cp₂]へのCO及びH₂結合反応を取り上げ、スピン状態の変化を伴う反応における構造と電子状態の詳細な計算解析を行うことで、その微視的なメカニズムを理論的に解明することを目的として研究を行った。

最初に、[MoCp₂]へのCO及びH₂の結合反応のポテンシャルエネルギープロファイルを計算した。COの結合反応ではMEISCPが反応系に対して12.8 kcal/mol 安定に計算されたのに対し、H₂では10.2 kcal/mol 不安定となった(Figure 1)。この結果から、H₂の結合反応ではMEISCPが反応の遷移状態となっており、H₂結合反応においてはスピブロック効果が支配的となると考えられる。一方、COの結合反応では系間交差は速やかに進行すると考えられる。

次に、H₂結合反応におけるMEISCPを経由する反応経路を詳細に解析するためmeta-IRC(intrinsic reaction coordinate)計算を行った。Figure 2は、meta-IRC計算から得られた一重項状態と三重項状態のポテンシャルエネルギーをMo-H距離とCp-Mo-Cp角に対してプロットしたものである。その結果、Mo-H距離だけでなく、Cp-Mo-Cp角が一重項状態と三重項状態のエネルギー差を縮める寄与を与えていることが明らかになった。

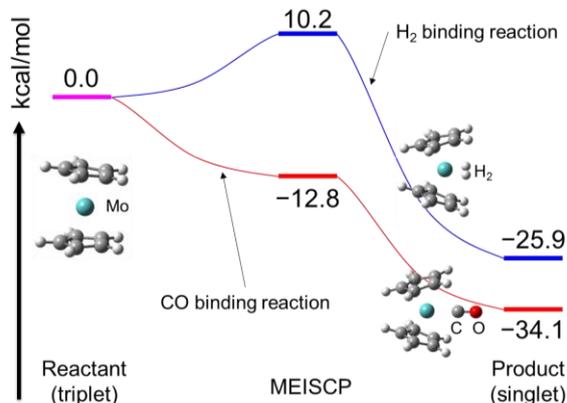


Figure 1. Potential energy profile of binding reaction to molybdenocene.

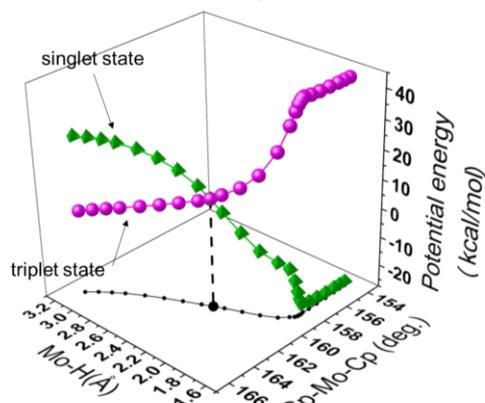


Figure 2. Change of energy and structural parameter around MEISCP of H₂ binding reaction.

[1] P. Grebenik, R. Grinter, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* 1988, 17, 453.

[2] Hans H. Brintzinger, Lawrence L. Lahr, Jr., and kit L. Tang Wong *J. Am. chem Soc.* 1975, 97, 5146

[3] Jos-Luis Carren-Macedo, and Jeremy N. Harvey *J. Am. chem. Soc.* 2004, 126, 5789