

アポミオグロビン部分モル体積のダイナミクスおよび
空間分布に及ぼす高静水圧の影響：
時間分解カークウッド-バッフ積分法による考察

(青山学院化学生命¹, 名大院情報科学², JST-CREST³)
○優 乙石¹, 中田 恭子¹, 長岡 正隆^{2,3}

【概要】

部分モル体積 (Partial Molar Volume: PMV) は、蛋白質立体構造の圧力依存性を決定する重要な熱力学量である。加圧により PMV は減少するが、微視的描像は不明な点が多い。我々は、アポミオグロビンに 3000 気圧の静水圧を負荷した分子動力学 (MD) シミュレーションを実行し、加圧による水和状態の変化を調査した。時間分解カークウッド-バッフ (Kirkwood-Buff) 積分法を用い、計算で得られた水分子の瞬間的な配置から PMV の動的挙動を再構成した。PMV の減少量および等温圧縮率は実験値と良い一致を示した。さらに、体積減少の内在的要因について、PMV の空間分布を比較することで調査し、高圧下で PMV が減少および増加する領域分布を明らかにした。

【MD シミュレーション】

全ての MD シミュレーションは AMBER10 プログラムを用いて行った。系内の分子力場関数は AMBER ff03 を使用した。モデル蛋白質としてアポミオグロビン (AMb) を用い、TIP4P 水溶媒モデル中の MD 計算を以下の手順で行った。①温度 300K、圧力 1 bar において系を十分平衡化した後、②温度 300K、圧力 1 bar の NPT シミュレーションを 5 ns 実行した。③②で行われたシミュレーション中の 3, 4, 5 ns 後における、原子配置と速度分布を初期条件として、系を 3000 bar に加圧した NPT シミュレーションを、それぞれ 5ns 実行した。②の全 MD トラジェクトリと、③で行われた 3つのシミュレーションの、後半 2 ns における MD トラジェクトリを、それぞれ常圧状態と高圧状態の解析に用いた。

【解析方法】

Kirkwood-Buff パラメータ G_{ks} は、溶質 α の任意の原子サイト k 周囲における溶媒原子 s の数密度揺らぎ ($g_{ks}(\mathbf{r})-1$) を、全空間で積分したものである。

$$G_{ks} = \int [g_{ks}(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (1)$$

このとき、PMV は、等温圧縮率 χ_T^0 と、 G_{ks} を用いて、式(2)で計算できる。

$$V_{\alpha s} = k_B T \chi_T^0 - G_{ks}. \quad (2)$$

$k_B T \chi_T^0$ の寄与は小さいので、蛋白質のような巨大分子を扱う場合は一般的に無視される。

G_{ks} の空間分布は、 k の位置に依存するため蛋白質のような複雑な形状の解析には適さない。この問題を回避するため、 s の密度揺らぎを、溶質表面からの距離 (最近接溶質原子の中心からの距離) R の関数として積分したものが、表面 Kirkwood-Buff パラメータ $G_{\alpha s}^S(R)$ である[1-3]。 $G_{\alpha s}^S(R)$ の時間平均を MD 法で求めれば、 α の PMV の R 依存性 $V_{\alpha s}(R)$ を次式で計算できる。

$$V_{\alpha s}(R) = \langle V_{\alpha s}(R, t) \rangle_T = \langle -G_{\alpha s}^S(R, t) \rangle_T. \quad (3)$$

また、PMV の時間依存性は、 R を無限遠 (計算上は 12 Å) にとることで、次式で計算できる[2]。

$$V_{\alpha s}(t) = V_{\alpha s}(\infty, t) = -G_{\alpha s}^S(\infty, t). \quad (4)$$

本研究では、溶質変数 α については、AMb の常圧構造の場合 : L、変性構造の場合 : H を用い、溶媒変数 s については水分子を表す w を用いる。

【結果と考察】

1. PMV 減少のダイナミクス

常圧(1 bar)下と高圧(3000 bar)下における PMV の動的挙動 ($V_{Lw}(t), V_{Hw}(t)$)を図 1 (a)に示した。

図 1(b)は、 $V_{Lw}(t)$ トラジェクトリに、3つの、 $V_{Hw}(t)$ トラジェクトリの平均値を重ねて表示したものである。

AMb の PMV は、加圧によって素早く減少し、その後、常圧下よりもやや小さく揺らぎながら、ほぼ一定値を示した。PMV の平均値は、常圧下: 21778(\AA^3)、高圧下: 21479(\AA^3)となり、PMV の平均値およびその圧縮率は、高圧 NMR による実験結果[4]と良い対応を示した。

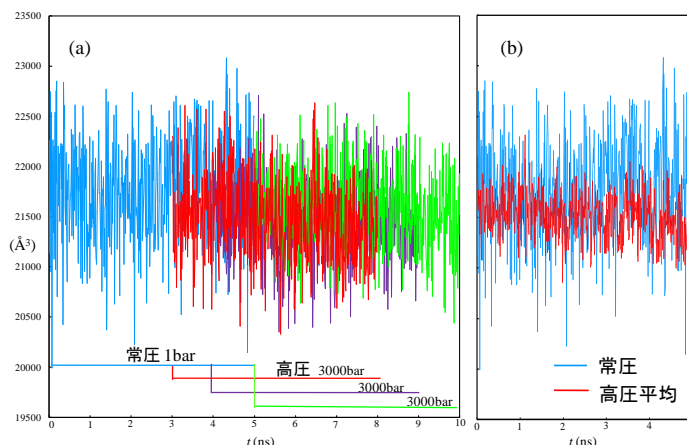


図 1 (a) PMV の時間変化。常圧 (1 bar) (青)および高圧 (3000 bar) (赤, 紫, 緑)。(b) 3つの高圧シミュレーションにおける PMV 時間変化の平均値 (赤)と、常圧における PMV 時間変化(青)。

2. PMV 減少の空間分布

加圧による PMV 減少が、AMb 周囲の、どのような空間領域で生じているかを明らかにするために、PMV 変化量 $\delta V_{as}(R)$ ($V_{as}(R)$ の 0.05 \AA 毎の変化量) の差

$$\Delta V_w^{H-L}(r) = \delta V_{Hw}(r) - \delta V_{Lw}(r). \quad (3)$$

を、蛋白質表面からの距離の関数として比較した(図 2)。蛋白質近傍($r=1\sim 3 \text{\AA}$)で、PMV の大きな減少が見られた。これは、加圧によって、表面近傍の空隙に水分子が侵入したことに起因すると考えられる。一方で、第一水和層の外側($r=3\sim 4.5 \text{\AA}$)では、加圧によって、むしろ PMV が増加している領域が見られた。これは、高圧下において、水和層の第一ミニマム (水分子数密度プロファイルの極小) が、より深くなることに起因している。 $r > 5 \text{\AA}$ では、PMV の増減は徐々に減衰する。このように、高静水圧による PMV の総量変化には、蛋白質近傍のみならず、より遠位の水和状態も重要な寄与を及ぼしていることが示された[5]。

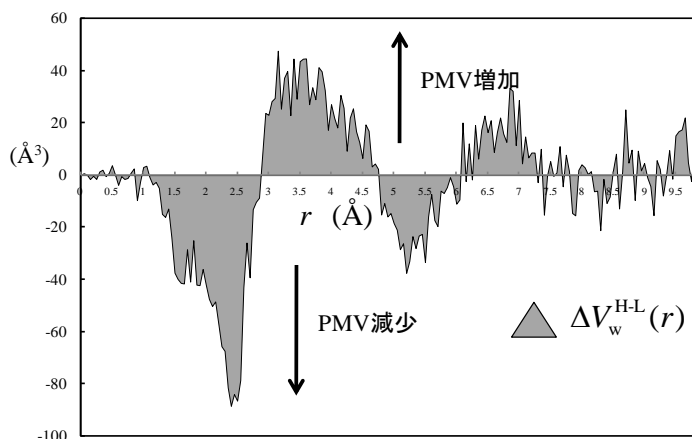


図 2. 加圧による PMV 増減 ($\Delta V_w^{H-L}(r)$)のプロファイル。

【参考文献】

- [1] Yu, I; Jindo, Y.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 10231-10238.
- [2] Yu, I; Takayanagi, M.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 3543-3547.
- [3] M. Nagaoka, I. Yu, M. Takayanagi, in D.M. Leitner and J.E. Straub, Eds., "Proteins: Energy, Heat and Signal Flow" (CRC Press, **2009**).
- [4] Kitahara, R.; Yamada, H.; Akasaka K.; and Wright, P. E. *J. Mol. Biol.* **2002**, 320, 311-319.
- [5] Yu, I; Tasaki, T.; Nakada, K.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* (in revision)

Giant SAC/SAC-CI 法の非周期系への応用

(1 量子化学研究協会, 2JST-CREST) ○宮原友夫^{1,2}, 中辻博^{1,2}

【序】 SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている[1,2]。SAC/SAC-CI 法のプログラムは Gaussian09[3]の中で使用することができ、その使用方法やリファレンスなどは SAC/SAC-CI のホームページ[4]に公開されている。最近、我々は分子性結晶のような真の巨大分子系の基底及び励起状態に注目し、これらの計算を目的とした Giant SAC/SAC-CI 法[5]を開発した。Giant SAC/SAC-CI 法は従来の SAC/SAC-CI 法と同程度の精度を持ち、かつ計算コストを減らした方法であるため、SAC/SAC-CI 法では計算困難である系への応用が容易になった。これまでは周期系へ応用していた Giant SAC/SAC-CI 法を、非周期系へと拡張することにより、蛋白質や DNA などの複雑な分子系への応用を目指す。

【方法】 計算対象となる 1 次元の分子系(Figure 1(a))を考える。最初に N 個(X_1, X_2, \dots, X_N)に分割する。 X_i のみの孤立系の計算では、周辺環境を無視することになるので、Figure 1(b)の様に、SAC/SAC-CI 計算で使用する A,B 領域に加えて、実際に原子を置く C 領域と静電ポテンシャルに置き換える D 領域を加えたユニットの計算を行い、SAC/SAC-CI 計算で用いる分子軌道や励起配置等を得る。周期系の計算では A,B 領域は全系で等しいため 1 個のユニットの計算から全系の計算を行っていたが、非周期系の計算では全て異なるため、分割した数だけ計算する必要がある。そこで計算された各ユニットの A,B 領域を Figure 1(c)の用に並べることで、全系の SAC/SAC-CI 計算を行う。

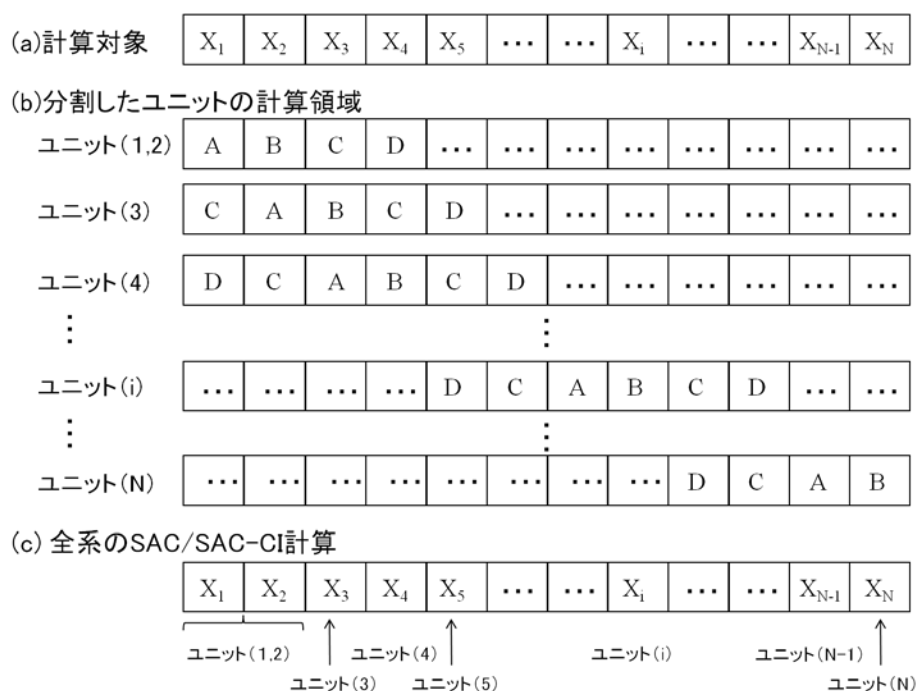


Figure 1 (a) 計算対象、(b) 分割したユニットの計算領域、(c) 全系の SAC/SAC-CI 計算。

【結果】 Giant SAC/SAC-CI 法を Figure 2 に示すような 1 次元の分子性結晶に応用した。分子間の距離は約 4Å で、7 個に分割した。SAC/SAC-CI 計算で使用する A,B 領域には分子を 2 個ずつ配置し、A,B 領域から 20Å 以内にある分子を全て Hartree-Fock 計算で使用する C 領域に、残りを D 領域として計算した。

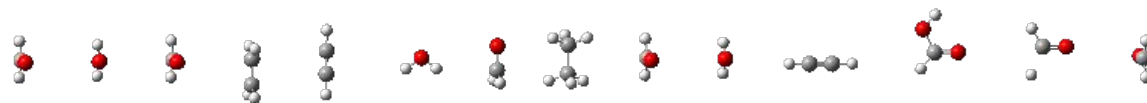


Figure 2 テスト計算に用いた分子性結晶

Table 1 は Giant SAC/SAC-CI 法で計算した基底状態のエネルギーを Gaussian09 版の SAC/SAC-CI 法(Standard SAC/SAC-CI 法)と比較している。Hartree-Fock energy は数ミリハートリー程ずれているが、SAC の相関エネルギーの誤差は 0.033 ミリハートリーと非常に小さい。このことは、電子相関の効果は約 8Å(分子 2 個)以内の励起を考慮するだけで、十分取り込むことが可能であることを示している。

Table 1 基底状態のエネルギー (au)

Table 2 は Giant SAC/SAC-CI 法で計算した励起エネルギーを Standard

	Giant	Standard	誤差
Hartree-Fock energy	-1410.438471	-1410.433685	-0.004786
SAC correlation energy	-2.828040	-2.828007	-0.000033
Total Energy	-1413.266510	-1413.261692	-0.004818

励起エネルギーの誤差も 0.001eV 以下と非常に小さく、励起状態も基底状態と同様に精度良く計算できている。Table 3 に示したように Giant SAC/SAC-CI 法の計算時間(cpu time)は Standard と比較してかなり速くなっている。これらの計算は全て 1 個の cpu を用いて計算したものであり、今後並列化を駆使することによりさらに加速することが期待できる。

Table 2 励起エネルギー(eV)

以上より、Gaussian09 版の SAC/SAC-CI 法と同精度かつ高速に計算できる Giant SAC/SAC-CI 法を 1 次元の非周期系へと応用することを可能にした。これにより、Giant SAC/SAC-CI 法のより複雑な系への応用が可能となり、蛋白質や DNA のような生物系への応用が近づいた。

励起状態	Excitation energy (eV)		誤差 (eV)
	Giant	Standard	
1	3.468	3.468	0.000
2	3.561	3.561	0.000
3	3.599	3.599	0.000
4	3.602	3.602	0.000
5	3.606	3.606	0.000
6	3.619	3.619	0.000
7	5.188	5.189	-0.001
8	8.273	8.273	0.000
9	8.317	8.317	0.000

Table 3 計算時間 (cpu time)

【参考文献】

- [1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362.; **1979**, 67, 329, 334; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2005**, 78, 1705.
- [2] M. Ehara, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Elsevier Oxford, 2005; p1099.
- [3] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
- [4] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (6/6/2005)
- [5] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084104

Giant	
Unit (1,2)	1 分 30.7 秒
Unit (3)	3 分 24.8 秒
Unit (4)	4 分 24.1 秒
Unit (5)	5 分 19.6 秒
Unit (6)	3 分 8.7 秒
Unit (7)	3 分 3.4 秒
SAC/SAC-CI	18 分 25.3 秒
合計	39 分 1.8 秒
Standard	
合計	14 時間 43 分 47.3 秒

2E05

SAC/SAC-CI in PCM 溶液中分子の電子励起の理論

(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、³JST CREST、
⁴量子化学研究協会、⁵パルマ大学)

○福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}、中辻博^{3,4}、Roberto Cammi⁵

溶媒中のように、ある環境下の分子や分子系の電子励起状態は、盛んに研究されている。例えば、溶媒により遷移エネルギーが変化する“solvatochromism”は、その代表的現象である。励起状態やイオン化状態のように多くの電子状態が関与する化学現象では、溶媒効果などの環境の効果の方向や大きさは電子状態によるため、基底状態のみ関与する現象と比べ複雑な結果を示す。溶媒中分子の電子励起の理論の構築が、本研究の目的である。

励起状態の電子状態理論としては、クラスター展開法に基づく理論である SAC/SAC-CI 法を用いた。溶媒は分極する連続誘電体でモデル化し、溶媒-溶質の相互作用をセルフコンシステントになるように決定する SCRF/PCM (self-consistent reaction field/polarizable continuum model)を用いた。

電子状態間の垂直遷移は、非常に速い過程 (10^{-15} sec) であり、溶質の垂直電子遷移に溶媒の配向などの効果はついてゆけない。一方で、断熱遷移の場合、分子構造、溶媒の配向なども十分に緩和される。電子励起、電子状態間の遷移を伴う様々な過程を取り扱える理論としては、こうした時間スケールの異なる遷移・緩和過程を取りあつかえる理論が必要である。本研究では、このような多様な現象を扱うために、PCM 溶媒中での SAC/SAC-CI 法のエネルギー微分・分子構造最適化法を開発するとともに、平衡・非平衡溶媒和モデルと組み合わせた理論開発とプログラムの実装を行った。こうした開発により、例えば、非平衡溶媒和による、溶媒中分子の光吸収・発光の研究や、励起状態分子の平衡溶媒和による構造最適化などが行えるようになった。

【理論】

1. PCM-SAC/SAC-CI theory

基底状態(SAC)は、以下の PCM-SAC free-energy functional (Lagrangian)より決定する。

$$L_{\text{SAC}}^{\text{PCM}} = \langle \Lambda | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle + \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{SAC}} \Delta V_{\text{SAC}} \quad (1)$$

これらより、以下のような、SAC 電子密度と溶媒ポテンシャルとの相互作用を含むハミルトニアンが導出される。

$$H_N^{\text{PCM}} = H_N^{\text{HF}} + (\langle \Lambda | Q_N | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | Q_N | \Psi_{\text{SAC}} \rangle) \cdot V_N \quad (2)$$

ハミルトニアンに SAC 波動関数を含んでいるので、self-consistent になるように解く。

励起状態(SAC-CI)も同様に、PCM-SAC-CI free-energy functional

$$L_{\text{SACCI}}^{\text{PCM}} = \langle \Psi_{\text{SACCI}}^{L,(p)} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SACCI}}^{R,(p)} \rangle - \langle \Lambda'' | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda'' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle + \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{SACCI}} \Delta V_{\text{SACCI}} \quad (3)$$

より、溶媒との相互作用を含むハミルトニアン

$$H_N^{\text{PCM},(p)} = H_N^{\text{HF}} + \langle \Psi_{\text{SACCI}}^{L,(p)} | Q_N | \Psi_{\text{SACCI}}^{R,(p)} \rangle \cdot V_N \quad (4)$$

を導出した。PCM-SAC 同様に self-consistent に解く。

また、energy functional (1), (3)を核座標などのパラメータで微分することで、PCM-SAC/SAC-CI の解析的エネルギー微分を導出した。そして、GAUSSIAN 開発版に実装することで、PCM 溶媒中で、基底・励起状態の分子構造最適化が可能になった。[1]

2. Nonequilibrium solvation

垂直電子遷移において、溶媒和の非平衡な挙動を考慮するために、溶媒効果を、速い項と遅い項に分けて考える。速い項 (10^{-15} sec) は、溶媒分子の電子状態の自由度に起因するような効果であり、遅い項 ($10^{-12} - 10^{-8}$ sec) は、溶媒の原子核配置や配向に起因する効果である。このように、物理的な性質の違いにより溶媒効果を分割するのが、Marcus partition[2]といわれる方法であるが、今回我々は、同様だがやや異なる分割方法である Pekar の方法[2]を採用する。Pekar partition では、例えば溶媒の電荷を、dynamical (d) と inertial (in) に分ける。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^d + \mathbf{Q}^{in} \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{Q}^d はバルク溶媒の optical dielectric constant ϵ_∞ から、 \mathbf{Q} は通常の static dielectric constant ϵ_0 から求める。inertial part は、これらの差から求められる。Pekar partition の長所は、必要なパラメータが観測値から得られる点である。

各状態における構造緩和を考慮した、基底状態と励起状態間の電子遷移としては、Figure 1 に示すような、4つの計算ルートが考えられる。

Route	Electronic state	Geometry	Solvation
1	Ground	Ground	Equilibrium
2	Excited	Ground	Nonequilibrium
3	Excited	Excited	Equilibrium
4	Ground	Excited	Nonequilibrium

それぞれの計算ルート間の free-energy の差が遷移エネルギーであるが、それぞれ以下のような過程に対応する。

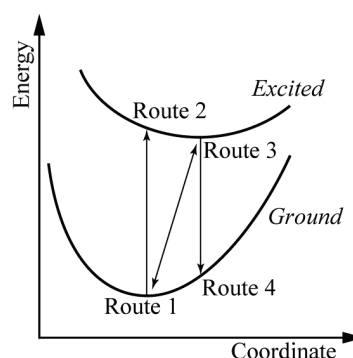


Figure 1: computational routes

Energy difference	Transition	Initial	Final
$\Delta G(\text{route 1, route 2})$	Vertical absorption	route 1 (SAC)	route 2 (SAC-CI)
$\Delta G(\text{route 1, route 3})$	Adiabatic transition		
$\Delta G(\text{route 3, route 4})$	Vertical emission	route 3 (SAC-CI)	route 4 (SAC)

Nonequilibrium solvation の場合、溶媒効果のうち、dynamic part は、final state に対する溶媒和であり、inertial part は、initial state の溶媒和が保持されるように計算する。vertical absorption の場合、溶媒の電荷は、

$$\mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}} = \mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}}^d + \mathbf{Q}_{\text{(SAC)}}^{in} \quad (6)$$

として、final state (route 2, SAC-CI) の計算を行う。また、vertical emission の場合は、

$$\mathbf{Q}_{\text{(SAC)}} = \mathbf{Q}_{\text{(SAC)}}^d + \mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}}^{in} \quad (7)$$

として final state (route 4, SAC) の計算を行う。それぞれ、initial state の情報を、溶媒効果に残した計算を行うように、GAUSSIAN の multistep job として行えるように実装した。

特に発光 (vertical emission) の場合、励起状態の安定構造と、その電子状態に対する初期溶媒和が必要であるが、基底状態と違って Hartree-Fock 等で近似できない効果であるから、この方法が、特に有用な現象である。

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

[2] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).

2E06

Effective atomic radius と van der Waals radius (H-Xe まで)

(中京大・情報理工¹, 中京大・国際教養², 北大院・理³, 名市大院・システム自然科学⁴, 中京大・IASAI⁵)

中 貴俊¹, 秦野 やす世¹, 山本 茂義², 野呂 武司³, 館脇 洋^{4,5}

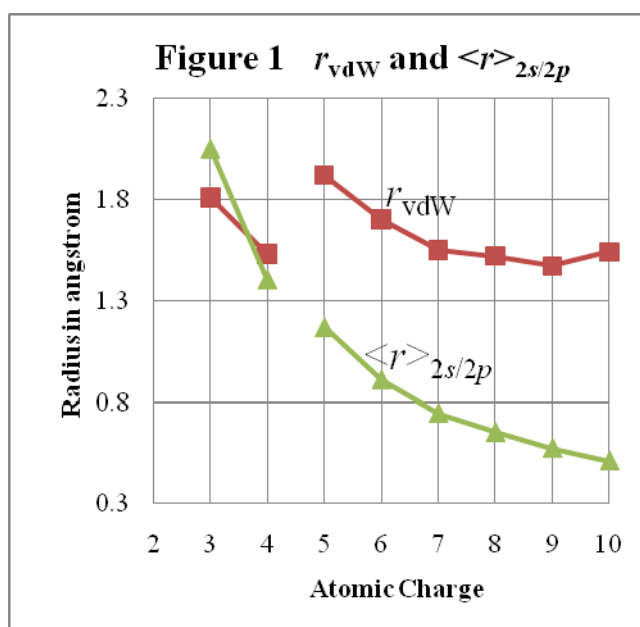
【1】はじめに

考えている化学物質の平衡構造(骨格)の上に、適切な原子の電子分布を置いてその化学結合の様子を図示して見ようと思ったのですが、適切な電子分布とは何かを私どもが理解していないことが分かってきた、と去年報告を致しました。

原子の電子分布を図示しようと考えたときに思い浮かんだのは原子価(共有結合)半径、イオン半径、ファンデルワールス半径(r_{vdw})でした。原則的にはこれらの半径は結晶化合物が互いに相接する球形物質(球)から近似的に出来ているとの仮定から計算されたものです。

よく使われる r_{vdw} に Bondi [1] の半径があります。これは Slater や Pauling の考えに沿って決められたものです。しかし、困ったことに Bondi の理論では、

例えば ${}^3\text{Li}$ 原子のファンデルワールス半径(r_{vdw})は 1.81 \AA と与えられるのですが、 r の $2s$ 軌道による平均値 $\langle r \rangle_{2s}$ は 2.05 \AA であり、 r_{vdw} の方が $\langle r \rangle_{2s}$ より短くなってしまいます。上図(Figure 1) をご覧下さい。 ${}^4\text{Be}$ では r_{vdw} は $\langle r \rangle_{2s}$ にほぼ等しくなります。また、典型元素($2s^2$)($2p^n$)では r_{vdw} は核荷電の増加とともに減少すると期待されます。本当は ${}^{10}\text{Ne}$ で最小になるべきなのに、上図に見るように ${}^9\text{F}$ 原子で最小となります。去年私どもはファンデルワールス半径(r_{vdw})に換わるものとして以下の第 2 節で定義をされる原子有効半径(r_{ear})を He、Ne、Ar、Kr、Xe、Cu に対して求め、希ガスマトリックス中の Cu の電子状態を論じ、その有用性を確認しました。文献[2]をご覧下さい。



【2】 原子有効半径(effective atomic radius: r_{ear})

原子有効半径(r_{ear})は以下のようにして計算された。a) He 原子の電場を $R_e/2$ で計算する。ここで R_e は He_2 の平衡核間距離である。この電場を $E(\text{He}; R_e/2)$ と書く。b) 各々

の原子が $E(\text{He}; R_e/2)$ を与える r を求め r_{ear} とする。

基底関数は詳細を省くが野呂等による精度の高いそれである。使われた波動関数は Douglas-Kroll(DK)近似を使用した相対論的 HF(DK-HF) である。紙面の関係上、最も興味深い結果を与えた第 2 周期遷移金属 ${}_{39}\text{Y}\sim{}_{48}\text{Cd}$ を中心として ${}_{37}\text{Rb}\sim{}_{54}\text{Xe}$ の r_{ear} 、 r_{vdW} 、原子価電子軌道の平均距離 $\langle r \rangle_{5s/4d/5p}$ を論ずる。与えられた電子配置の中で最も広がっている原子価軌道の $\langle r \rangle$ をプロットしたのが図 2 である。 ${}_{37}\text{Rb}$ と ${}_{38}\text{Sr}$ の r_{vdW} は $\langle r \rangle_{5s}$ とほぼ等しい。 $\langle r \rangle_{5s}$ を半径とする球の内には原子価電子の 56% しか含まれておらず、 r_{vdW} をファンデルワールス半径と称するには難がある。第 2 周期遷移金属 ${}_{39}\text{Y}\sim{}_{48}\text{Cd}$ は 3 種類の電子配置をとる。

$5s^2 4d^n$: ${}_{39}\text{Y}$, ${}_{40}\text{Zr}$, ${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{48}\text{Cd}$

$5s^1 4d^{n+1}$: ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$,
 ${}_{47}\text{Ag}$

$5s^2 4d^{n+2}$: ${}_{46}\text{Pd}$

全ての原子にこの 3 種の電子配置を仮定し計算すると、

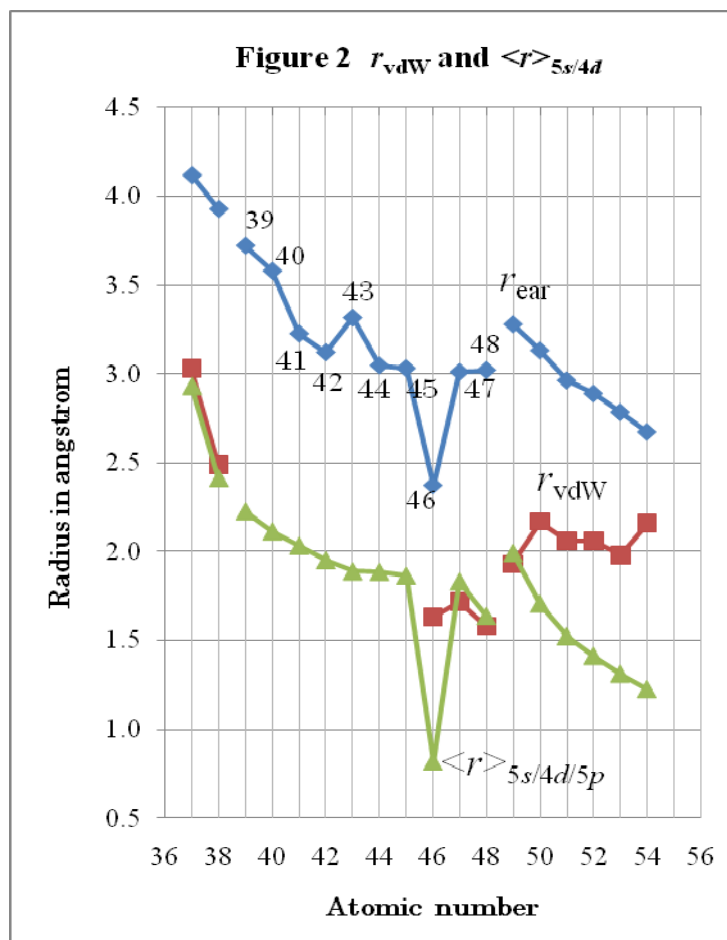
$5s^2 4d^n$ 、 $5s^1 4d^{n+1}$ 、 $5s^0 4d^{n+2}$ の順に r_{ear} は大きくなると予想される。図に見るように ${}_{39}\text{Y}$ 、 ${}_{40}\text{Zr}$ 、 ${}_{43}\text{Tc}$ 、 ${}_{48}\text{Cd}$ は大きな r_{ear} を持つ組を、 ${}_{41}\text{Nb}$ 、 ${}_{42}\text{Mo}$ 、 ${}_{44}\text{Ru}$ 、 ${}_{45}\text{Rh}$ 、 ${}_{47}\text{Ag}$ は次に大きな r_{ear} を持つ組を形成する。 ${}_{46}\text{Pd}$ では広がった $5s$ 電子がないので、 r_{ear} は著しく小さくなる。 r_{ear} は原子の基底状態の電子配置を素直に反映している。また、原子番号が変化してもその変化は予想されるものと矛盾がない。 r_{ear} を半径とする球の中には 99~100% 近くの原子価電子が含まれる。ここで提唱した r_{ear} は、ファンデルワールス半径として使いうる良好な特性を持つと判断できる。

${}_{1}\text{H}\sim{}_{2}\text{He}$ 、 $\{ {}_{3}\text{Li}\sim{}_{4}\text{Be}, {}_{5}\text{B}\sim{}_{10}\text{Ne} \}$ 、 $\{ {}_{11}\text{Na}\sim{}_{12}\text{Mg}, {}_{13}\text{Al}\sim{}_{18}\text{Ar} \}$ 、 $\{ {}_{19}\text{K}\sim{}_{20}\text{Ca}, {}_{21}\text{Sc}\sim{}_{30}\text{Zn}, {}_{31}\text{Ga}\sim{}_{36}\text{Kr} \}$ の r_{ear} 、 r_{vdW} 、 $\langle r \rangle_{\text{valence}}$ は 2 原子分子への適用も含めて講演当日議論を行う。

【参考文献】

(1) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).

(2) T. Naka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **17**, 782 (2010).



量子開放系クラスターモデルに基づく金属表面吸着系の第一原理電子励起状態計算

(分子研, 総研大) 安池 智一, 信定 克幸

【序】分子とバルク金属からなる界面の問題は、表面光科学、電気化学や単一分子デバイスなど幅広い観点から、近年その重要性が増してきている。バルク金属はフェルミ面近傍に連続的なエネルギー帯を持つために、界面に存在する分子の離散的な電子状態は共鳴状態となる。界面現象において重要な電子移動の速度は、共鳴状態の持つ複素数のエネルギー固有値から評価することができる。従来、表面吸着分子系に対する量子化学的なアプローチとして、バルク表面の一部をクラスターとして切り取り、分子との合成系の電子状態計算をするクラスターモデル (Conventional Cluster Model; CCM) が用いられてきたが、CCM のハミルトニアンはエルミートであるため、複素数のエネルギー固有値を持つ共鳴状態を得ることができない。そこで我々は、クラスター末端で外向波境界条件を課すことでクラスターを開放系として扱う開放系クラスターモデル (Open-boundary Cluster Model; OCM) を提案し、その有用性を簡単なモデル系を用いて示してきた [1-3]。本研究では、外向波境界条件を導入した密度汎関数法に基づく線形応答計算プログラムを開発し、簡単な系に対して OCM アプローチによる表面局在励起状態の第一原理計算を行った。

【OCM アプローチに基づく第一原理計算の概要】

(1) 外向波境界条件の導入 密度汎関数理論に基づく実空間グリッド計算プログラム [4,5] に、吸収ポテンシャル法 [6] を適用することで外向波境界条件を導入した。これにより、解くべき Kohn-Sham 方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] - iv_{\text{abs}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

は純虚数のポテンシャル $-iv_{\text{abs}}(\mathbf{r})$ を含むことになり、グリッド表示の Fock 行列は複素対称行列となる。このため固有値は複素数 $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ となり、固有ベクトルは c-積 $(\psi_i|\psi_j) = \int \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ に関して規格直交となる。通常のエルミートノルムは $\langle \psi_i|\psi_i \rangle \geq 1$ となるため、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ も c-積で定義するのが自然である。また、物理量の実部と虚部はそれぞれ期待値とゆらぎを表現するという Berggren [7] の解釈に従い、Kohn-Sham Fock 演算子の構築に必要な電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \text{Re} \{ \psi_i(\mathbf{r})^2 \} \quad (2)$$

と定義した。ここで f_i は軌道 i の占有数であり、複素数の軌道エネルギー $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ と化学ポテンシャル μ から

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \frac{\gamma_i}{(\epsilon - \epsilon_i^r)^2 + (\gamma_i/2)^2} \quad (3)$$

によって計算される。このように、OCM では自然な形で非整数占有数の形式に移行する。

(2) 励起状態計算 励起状態は、(1)-(3) 式によって定められた基底状態に対する線形応答を計算することで求めることができる。非整数占有数を持つ状態に対する線形応答理論の拡張は容易に行うことができ、得られた表式は Jorgensen [8] によってグランドカノニカル Hartree-Fock 状態について導出されたものと本質的に等価である。

【Cs/Cu(111)系に対するテスト計算】Cs/Cu(111)系では、多くの時間分解分光実験によって光励起によって誘起される吸着種のコヒーレントな運動が観測されており、励起状態のポテンシャルカーブと寿命の情報が強く求められている。CsはCu(111)に対してon topサイトで吸着するため、CsCu二原子分子を最小のクラスターモデルと見なすことができる。Cs, Cuは擬ポテンシャルを用いてそれぞれ6s, 4s電子のみを露に扱い、交換相関汎関数 V_{xc} にはPerdew-ZungerによるLDAを用いた。外向波境界条件はCu(111)の法面の負の領域にのみ課した。図1は基底状態および低励起状態のCu-Cs座標に沿ったポテンシャル曲線である。励起状態はすべてCu 4s軌道からの一電子励起で、励起先の軌道による帰属を図中に示した。Bauerら[9]の実験では、励起エネルギー3.0 eV付近に寿命10 fs程度の励起状態が、p偏光の場合にのみ観測されている。p偏光の場合にのみ観測される状態は平行遷移で到達可能な状態である(図中の濃い曲線)。そのうち遷移モーメントが大きいのは励起エネルギーの低いvalenceのCs 6s, 5d状態であり、それぞれ平衡位置($Z = 5.2a_0$)で2.4, 2.9 eVの励起エネルギーを持ち、いずれかの状態が実験で観測されたものと考えられる。これらの状態の電子寿命の計算値を図2に示した。平衡位置でのCs 6s, Cs 5dの寿命はそれぞれ50, 146 fsで、実験値の10 fsとは大きな隔たりがある。この原因はCu(111)表面を一つのCu原子で代表させたことにあると考えられ、より大きなクラスターを用いた計算が必要である。CsCu₇の平衡構造における一点計算の軌道エネルギーからはCs 6s, 5dの寿命はそれぞれ3, 9 fsと見積もられ、大幅な改善を見た。討論会ではCsCu₇の励起状態計算の結果を踏まえて議論を行う。

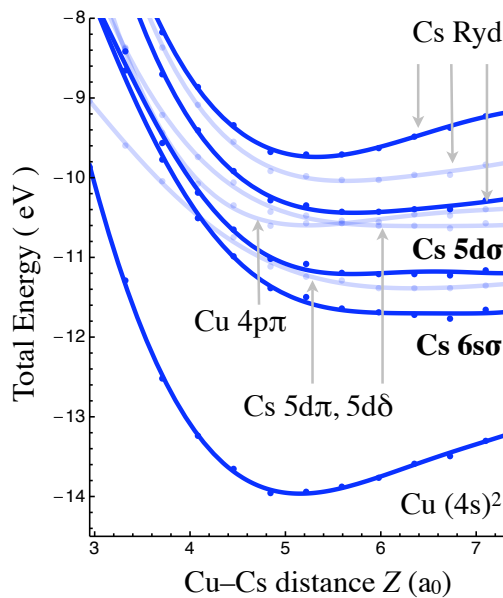


図1. モデルCs/Cu(111)系のポテンシャル曲線

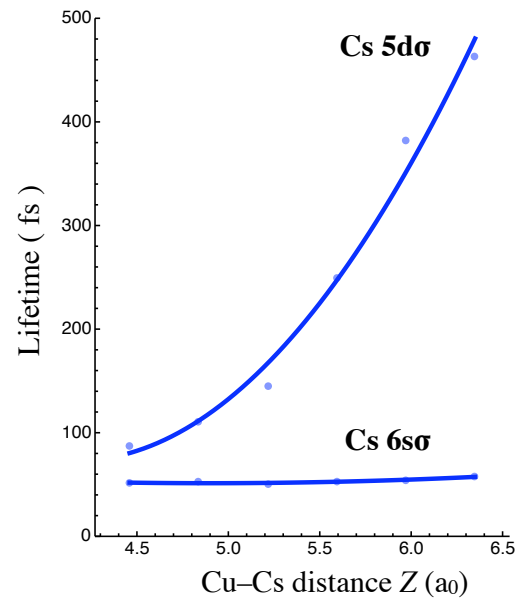


図2. Cs 6s σ , 5d σ 状態の寿命の核座標依存性

【参考文献】[1] T. Yasuike and K. Nobusada, Phys. Rev. B **76** (2007) 235401. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, Chem. Phys. Lett. **457** (2008) 241. [3] T. Yasuike and K. Nobusada, Phys. Rev. B **80** (2009) 035430. [4] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B **54** (1996) 4484. [5] K. Nobusada and K. Yabana, Phys. Rev. A **75** (2007) 032518. [6] T. Gonzalez-Lezana, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **120** (2004) 2247. [7] T. Berggren, PL **33B** (1970) 547. [8] P. Jorgensen, J. Chem. Phys. **57** (1972) 4884. [9] M. Bauer et al. Phys. Rev. B **55** (1997) 10040.

二原子様分子描像と条件付き確率密度関数

(東大院理) ○ 加藤 毅, 山内 薫

[序] メタノールやアレンなどの炭化水素分子を, 超短パルス・強レーザー場 (~ 800 nm, ~ 50 fs, $\sim 10^{14}$ W/cm²) と相互作用させ, 単一の親分子から生成する複数のフラグメントイオン種の運動量を同時に観測する実験から, 分子 (イオン) 内超高速プロトン (あるいは水素原子, 以下ではプロトンと記す) 運動の存在が報告された [1,2]. 分子内プロトン移動過程は, 入射パルスの時間幅より短い (< 60 fs) 時間内で進行していることが実験的に結論されている. すなわち, 分子内プロトン移動は, 分子が強高度入射パルスと相互作用している間に, 分子骨格を形成している結合の解離反応に先行する形で進行する. 我々は, レーザー場と相互作用している炭化水素分子における (i) プロトン移動反応の時間スケールを見積もること, (ii) プロトン移動反応は電子運動とどのような相関を持つのかを明らかにすること, (iii) プロトンの持つ量子性 (波動性) がどの程度顕在化するのか, を明らかにすることを最終的な目的としている. そのために, 電子に対する時間依存多配置波動関数理論 [3] を拡張し, レーザー場中での超高速分子内プロトン移動過程を, 電子-プロトン波動関数のダイナミクスとして記述した [4]. 本研究では特に, CH₃OH, C₂H₂, C₂H₄, H₅O₂⁺ のような, (電子)+(プロトン)+(2つの重原子核) から構成される分子を考察の対象とする. これらの分子は, 電子-プロトン構造に対して軌道関数を導入するとき, あたかも二原子分子のように取り扱うことができるので “二原子様分子” と呼ぶことにする. 二原子様分子は, 強レーザー場中におけるプロトンダイナミクスを含む分子ダイナミクスを考える上で, 最も単純なモデル分子系である.

[目的] 運動方程式を虚時間発展させることによって, 電子-プロトン構造に対する基底状態波動関数を求めることが出来る. 本研究の目的は, 二原子様分子描像から導かれる分子構造が, BO 近似に基づく分子構造と比較して無矛盾であるかを調べることにある. そのために, メタノール分子を対象として, プロトン構造に対する条件付き確率密度関数を計算する. ここでは特に, BO 近似に基づく構造最適化計算で得られるメチル基を構成しているプロトンと, 水酸基を構成しているプロトン間の相対配置の異方性が, プロトン構造に対する条件付き確率密度関数によって適切に表現されるのか, という基本的な問題点を取り扱う.

[理論] 分子波動関数を展開定理に基づいて, 次のように展開する [4].

$$\tilde{\Phi}(\{\vec{x}_e\}, \{\vec{y}_p\}, t; R) = \sum_{IA} C_{IA}(t; R) \Phi_I(\{\vec{x}_e\}, t; R) \Psi_A(\{\vec{y}_p\}, t; R) \quad (1)$$

ここで, $\{\vec{r}_e\}$ は電子のスピン座標, $\{\vec{r}_p\}$ はプロトンのスピン座標を表し, R は C-O の核間距離である. Φ_I と Ψ_A はそれぞれ, 電子構造, プロトン構造に対するスレーター行列式である. 本研究では, 変数 R を, STO-3G を使った HF 構造最適化計算で求められた 1.4331 \AA に固定した ($E_{\text{HF}} = -113.55 E_h$).

[計算・結果]

電子, プロトンの空間軌道関数は, 円筒座標系で $|z| \leq 7.0 a_0$, $\rho \leq 6.0 a_0$ の領域で定義される数値グリッドによって表現した. 軌道関数の虚時間発展には, dual transformation 法を用いた. メタノール分子の電子構造は, 一つの Slater 行列式関数で表現する. 18 電子系であるので, 9 つの空間軌道が必要となる. 他にも可能な行列式関数を作成することができるが, ここでは, σ 軌道と π 軌道とから構成される行列式関数のみを考える. この場合, 形式的には, 軌道関数の組として, $(7\sigma, \pi)$, $(5\sigma, 2\pi)$, $(3\sigma, 3\pi)$, $(1\sigma, 4\pi)$ の 4 組が可能となるが, 最後の組は O1s と C1s

を表現できないことから対象外となる。プロトン構造に関しては、 $(2\sigma, 3\pi, 2\delta)$ と $(2\sigma, 3\pi, 2\delta, 2\phi)$ の2つの軌道関数の組で作られる多配置構造を考慮した。変分原理から、系の全エネルギーとして最低の値を与える軌道関数の組が最良の軌道関数の組みであると考えられる。軌道関数の組み合わせの中では、電子系が $(5\sigma, 2\pi)$ 、プロトン系が $(2\sigma, 3\pi, 2\delta, 2\phi)$ でスピン5重項の場合に最も低いエネルギー期待値が得られた ($E_g = -112.91 E_h$)。以下に示す図1および図2は、この軌道関数の組を使った波動関数から作成されている。図1にプロトンの確率密度関数を示す。

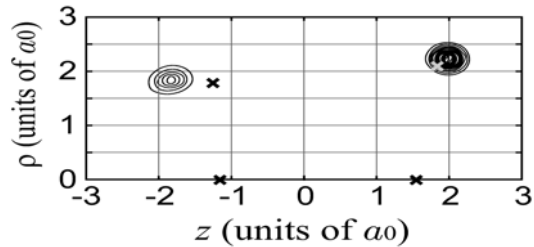


図1. 基底状態におけるプロトンの存在確率密度の等高線図。C原子 ($z > 0$) とO原子 ($z < 0$) の位置をz軸上にx印で示す。また、STO-3Gを使ったHF計算で最適化されたプロトンの位置も2つのx印で示してある ($\rho > 0$)。

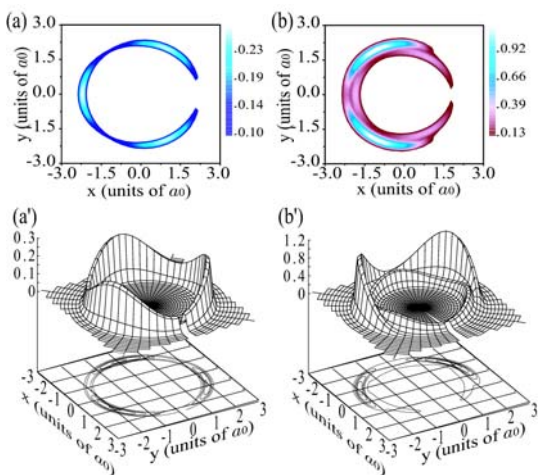


図2. 条件付き確率分布密度 $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ の (a) $(\rho_0, z_0) = (1.9044, -1.8383)$: 水酸基側のプロトン位置付近, (b) $(\rho_0, z_0) = (2.1559, 1.9531)$: メチル基側のプロトン位置付近, とした場合の等高線図. (a'), (b') はそれぞれ, (a), (b) に対応した鳥瞰図. 固定化されたプロトンの xy 平面上での位置は $x > 0$ かつ $y = 0$ としてある。

相対配置が、プロトン構造に対する条件付き確率密度関数によって適切に表現されていると結論され、二原子様分子描像から導かれる分子構造が、BO近似に基づく分子構造と矛盾の無いものであることが分かる。プロトンの軌道関数の組として、 $(2\sigma, 3\pi, 2\delta)$ を用いた場合には、条件付き確率密度関数はより等方的な振る舞いを示し、BO近似に基づく分子構造との対応関係を議論することができない。この意味で、 ϕ 軌道を含んだ計算を行うことは、メタノール分子の二原子様分子描像から導かれる分子構造とBO近似に基づく分子構造とを比較するためには必須の条件となることが分かる。[1] T. Okino *et al.*, Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006). [2] H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, Chem. Phys. Lett. **469**, 255 (2009). [3] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008). [4] T. Kato and K. Yamanouchi, J. Chem. Phys. **131**, 164118 (2009).

自然軌道解析の結果、プロトンの存在比は $3.0 (z > 0) : 1.0 (z < 0)$ と計算された。この値は、BO近似に基づく値と一致する。次に、プロトンの条件付き確率密度関数を求めるため、プロトン構造の2次の縮約密度関数の対角要素 $\Gamma_p^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$ において、一つの変数 \vec{r}' を \vec{r}_0 に固定する。 $P_p(\vec{r}|\vec{r}_0) = \Gamma_p^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' = \vec{r}_0)$. 関数 $P_p(\vec{r}|\vec{r}_0)$ は4個のプロトンのうち1つのプロトンが位置 \vec{r}_0 に置かれた場合の、他のプロトンの存在確率密度関数となる。ここでは、2次元平面内で視覚化するため、z軸方向で積分した $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0) = \int dz P_p(\vec{r}|\vec{r}_0)$ を用いる。図2 (a) は、固定するプロトンの座標 \vec{r}_0 を、水酸基のプロトン付近のグリッド上に置いた場合の $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ を示す。メチル基の1つのプロトンの位置が、水酸基のプロトンの位置と、スタagger型的位置にあり、メチル基の3つのプロトンが三角形に配置されることが分かる。図2 (b) は、固定するプロトンの座標 \vec{r}_0 を、メチル基のプロトン付近のグリッド上に置いた場合の $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ である。メチル基内でプロトンが三角形を取る配置にあること (外側のリングの2つの極大) と水酸基のプロトンの位置がメチル基の3つのプロトンの位置から見て、スタagger型的位置にあることが分かる (内側のリングの3つの極大)。ここで、水酸基のプロトンの位置に対応する極大が3つ存在することは、メチル基の3つのプロトンが水酸基のプロトンに対して互いに等価であることを示す。以上から、BO近似に基づく構造最適化計算で得られるメチル基と水酸基を構成しているプロトン間の相対配置とメチル基内でのプロトンの

局所的に相関した軌道に基づく分極伝播関数法

(金沢大院・自然) ○齋藤雅明, 井田朋智

[序]

分極伝播関数法は Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) に従って, 時間依存型 Hartree-Fock (TDHF) 法を一次の展開とする一連のヒエラルキーを構成し, これまで分極率, 核スピンスピン結合定数及び垂直励起エネルギーの算定に用いられてきた. ただ TDHF では, 1particle-1hole (1p-1h) 励起に加えて, 非物理的な 1h-1p 励起も考慮する為, より単純な近似である Tamm-Dancoff 近似 (TDA) よりも励起エネルギー計算において再現性に劣る事が知られている. TDHF の改良としては密度汎関数理論に基づいた, 安価且つ精度の良い TDDFT が注目されているが, Schirmer の指摘に依ればその線形応答としての定式化は厳密ではない¹. 一方で, 厳密に定式化された BSE に従う展開として Oddershede らによる 2p-2h 及び 2h-2p 励起を繰り込み, TDHF 空間を 2 次まで考慮する 2 次の分極伝播関数法 (SOPPA) がある². SOPPA では TDHF において見られる不安定性が消失し, 計算上 iterative-N⁵ オーダーのコストであり, 数値的には多くの閉殻分子に対して EOM-CCSD と比して 0.3eV 以内の誤差で垂直励起過程を記述可能である. しかしながら SOPPA は, (1p-1h)-(1h-1p) 結合ブロックに大きな $(vv|vv)$ タイプの積分を含み, 非エルミート型固有値問題に帰着される等の問題点を抱える. だが, SOPPA の抱えるこれらのデメリットは全て Schirmer の代数的作図伝播関数法 (ADC) によって回避される³. ADC では分極伝播関数に寄与する非物理的な励起に関するダイアグラムを全て除去し, 1h-1p 励起を完全にデカップルする. 結果として得られる Jacobi 行列はエルミートとなり, 先に述べた大きな積分のリストも必要としない. 1 次の ADC 行列より得られる励起エネルギーは TDA/CIS と一致し, 2 次の展開である ADC(2) は励起状態に対する結合クラスター理論と関連しており, 同じく 2 次の理論である Head-Gordon らによる CIS(D) の iterative な拡張の一つと捉えられる. 実際, 2 次の ADC 行列は CIS(D) における 2 次の補正項と類似した構造を持つ. ただ CIS(D) と異なり, ADC は伝播関数である為, 励起エネルギーだけでなく分極率等の計算にも用いる事が出来, より適用範囲は広い.

電子相関の取り込みには正準 MO に基づかない方法もある. 正準 MO の代わりに, Pipek らの方法⁴ に従い局在化された MO を用いる事で, 多くの場合に, MP2 や CCSD 計算において励起配置が基底状態に混入する振幅を, 寄与の大きな部分と小さな部分とに分割する事が出来る. その上で, 被占 MO i からの励起を i の全占有数に対して AO の寄与の大きな原子団よりなる仮想ドメイン $\{i\}$ 内に限定する事で, 寄与の小さな振幅をスクリーニングする事が可能である. 被占 MO 対 (i, j) の励起については $\{ij\} = \{i\} \cup \{j\}$ として対ドメインを定義し, $\{ij\}$ 内のみ限定する事で, 振幅 t_i^a 及び t_{ij}^{ab} を非常に疎なりリストとして扱う事が可能となり, この特徴を生かす事で振幅を含むテンソル量同士の縮約計算における操作数を大幅に減ずる事が出来る. こういった局所相関の方法は基底状態に対しては非常に有効であり, 正準 MO を用いた計算とほぼ同等の結果を得る事が可能である⁵. また励起状態に対しても, 全く同じ局在化及びドメインの手続きに基づく EOM-CCSD, CIS(D) プログラムが作成され, その有効性が検証されているが⁶, ADC については未だ, そういった報告は成されていない.

そこで本発表ではまず, ADC(2) が同じく 2 次の方法である CIS(D), SOPPA 及び CC2 と比較して励起エネルギーの再現性において遜色無い事を示す. 次いで ADC(2) に対して, CIS(D) と同様なアプローチで局所相関を考慮した local-ADC(2) の数値結果を示し, その有効性について報告する.

[理論]

CIS(D) の 2 次の補正エネルギー項は

$$\omega^{(D)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} (u_{ij}^{ab})^2 / (\omega_{CIS} - \Delta_{ij}^{ab}) + \sum_{ia} b_i^a v_i^a$$

と与えられる。ここで $\{b_i^a\}$ は CIS の波動関数であり、 $\{v_i^a\}$ は基底状態に対する 1 次の振幅 $\{k_{ij}^{ab}\}$ を含み、 $\{u_{ij}^{ab}/(\omega_{CIS} - \Delta_{ij}^{ab})\}$ は励起状態に対する 1 次の振幅を表す。各被占 MO 対 (i, j) 毎に文献⁶ で書かれている手続きに従って、対ドメイン $\{ij\}$ に対する直交補空間内で \mathbf{k}_{ij} 及び \mathbf{u}_{ij} を作り、MO 表示に戻す事で $\omega^{(D)}$ に局所相関の導入が成される。

ADC(2) の 2 階微分方程式

$$\sigma(\omega)_{ia}^{(I)} = \sum_{jb} (\mathbf{A}_{PP})_{ia,jb} b_{jb}^{(I)} + \sum_{kcl} (\mathbf{C}_{SP}^\dagger)_{ia,kcl} (\mathbf{D}_{SS}(\omega)^{-1})_{kcl,kcl} \sum_{jb} (\mathbf{C}_{SP})_{kcl,jb} b_{jb}^{(I)}$$

における第 1 項は \mathbf{k} を含み、第 2 項における $\mathbf{C}_{SP} \mathbf{b}^{(I)}$ は \mathbf{u} と類似した中間データを含む。そこで local-ADC(2) では予め iterative な local-MP2 計算から振幅 \mathbf{k} を決定しておき、block-Davidson 法の各ステップ毎に \mathbf{u} と類似した中間データを局在化し、ADC 行列を自己無撞着に対角化して励起エネルギーを算出する。局在化及びドメインの手続きは全て文献⁶ に準じて行う。

[結果]

Table1 及び 2 にジボランとテトラフルオロエチレンに対する正準 MO を用いた方法より得られた 1 重項励起エネルギーの値を示す。ジボランについては 1 次の理論である TDA/CIS に対して導入される 2 次の項の寄与が、どの状態に対しても 1eV 以下であり、2 次の方法である CIS(D), ADC(2), SOPPA, CC2 より得られる値はどれも CCSD と良く一致している。その一方でテトラフルオロエチレンについては、2 次の補正の寄与が 2eV を超える状態がある等、2 電子励起配置の寄与が大きい。2 次の理論の値は CCSD から最大で 0.5eV 程度乖離する事から、3 電子励起以上の寄与が強く、多配置性が重要と考えられる。2 電子励起までを考慮する事で、主要な相関を取り込める系に対しては 2 次の理論は CCSD に対する非常に良い近似である事が言える。

局在化軌道に基づいた local-ADC の数値結果については当日、会場にて報告する。

Table1 Vertical excitation energies / eV for diborane calculated with aug-cc-pVDZ basis.

	¹ B _{3g}	¹ B _{2g}	¹ B _{1g}	¹ A _u	¹ B _{2u}	¹ B _{3u}	¹ A _g	¹ A _g	¹ B _{3u}	¹ B _{3g}	¹ B _{2u}	¹ B _{1u}	¹ B _{1u}
TDA/CIS	8.12	9.27	9.61	8.68	10.21	10.37	10.42	10.53	10.99	11.43	11.50	11.54	11.54
CIS(D)	7.39	8.74	8.98	9.07	9.72	9.80	9.71	9.86	10.35	10.73	10.78	10.95	10.86
ADC(2)	7.36	8.69	8.98	9.05	9.71	9.81	9.74	9.88	10.39	10.77	10.91	10.97	10.83
SOPPA	7.32	8.64	8.97	9.03	9.70	9.80	9.74	9.86	10.38	10.77	10.77	10.97	10.82
CC2	7.31	8.64	8.95	9.03	9.68	9.78	9.71	9.84	10.36	10.74	10.79	10.95	10.80
CCSD	7.16	8.50	8.88	8.85	9.67	9.75	9.67	9.76	10.28	10.75	10.64	10.93	10.70

Table2 Vertical excitation energies / eV for tetrafluoroethylene calculated with aug-cc-pVDZ basis.

	¹ B _{3g}	¹ B _{2g}	¹ A _g	¹ B _{3u}	¹ B _{3g}	¹ B _{1u}	¹ B _{3u}	¹ A _u	¹ B _{2g}	¹ B _{2u}	¹ B _{2u}	¹ B _{1g}	¹ B _{1g}
TDA/CIS	7.51	9.00	9.06	9.51	9.95	10.44	10.42	10.55	10.80	10.95	12.71	14.16	14.29
CIS(D)	7.20	7.91	8.28	8.96	9.14	9.49	9.71	9.69	9.77	9.84	11.85	11.81	11.44
ADC(2)	7.02	7.86	8.18	8.97	9.06	9.41	9.74	9.59	9.69	9.82	11.63	11.76	11.33
SOPPA	6.97	7.84	8.17	8.62	9.04	9.40	9.74	9.56	9.69	9.77	11.61	11.75	11.32
CC2	6.94	7.77	8.13	8.77	8.98	9.34	9.71	9.52	9.61	9.71	11.66	11.78	11.44
CCSD	7.12	8.08	8.47	9.07	9.30	9.72	9.67	9.91	9.70	9.96	11.97	12.28	-

[文献]

- ¹ J. Schirmer, A. Dreuw, Phys. Rev. A 75(2007) 022513.
- ² J. Oddershede, P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 66(1977) 1541.
- ³ J. Schirmer, Phys. Rev. A 26(1981) 2395.
- ⁴ J. Pipek, P. G. Mezey, J. Chem. Phys. 90(1989) 4916.
- ⁵ C. Hampel, H. -J. Werner, J. Chem. Phys. 104(1996) 6286.
- ⁶ T. D. Crawford, R. A. King, Chem. Phys. Lett. 366(2002) 611.

テンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発

(分子研¹, ブリストル大², コーネル大³) ○倉重 佑輝¹, F. Manby², J. Yang³, G.K.-L. Chan³

[序] 高次元テンソルを低次元テンソルの積和で近似するテンソル積分解は、扱うデータの構造を巧みに利用した情報圧縮法として広い応用範囲を持つ。電子状態理論においては、4中心積分を3中心積分の積和に分解するRI法やdensity fitting法、full CI係数を繰込み行列の積和に分解する*ab initio*密度行列繰込み群はその一例といえる。本研究では動的電子相関理論の波動関数係数(T amplitude)にテンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発を行った。

CCSD(T)法など高スケーリングな電子相関理論を大規模分子系へ適用するには、動的電子相関の局所性を利用した低スケーリングな電子相関理論の開発が不可欠である。既存の局所電子相関法の多くは局在化仮想軌道として射影原子軌道(PAO: Projected Atomic Orbital)を用いるが、これらの方法にはエネルギー曲面の非連続性や、カットオフ変数入力 of 煩雑さなどが問題として残る。本方法ではテンソル積分解により自動的に、自然な形で局所性を考慮することが可能であり、本研究では上述の問題の解決に加え、さらに効率的な局所電子相関理論の構築を目的とする。

[方法] 本研究では、テンソル積分解(TF: Tensor Factorization)局所相関法を2次摂動法に適用したTF-LMP2法の開発を行った。そのT2 amplitudeの分解には複数の組み合わせが考えられるが、本研究では $T_{ab}^{ij} = t_{\mu^i \nu^j}^{ij} C_{a\mu^i}^i C_{b\nu^j}^j$ を採用する。これは占有軌道 i, j, \dots から共通の仮想軌道空間 $\{a\}$ への励起 ($i \rightarrow \{a\}, j \rightarrow \{a\}$) を考える代わりに、占有軌道ごとに異なる仮想軌道空間 $\{\mu^i\}$ への励起 ($i \rightarrow \{\mu^i\}, j \rightarrow \{\nu^j\}$) を考えたモデルと捉えることも可能である。占有軌道 i に対して最適な仮想軌道空間 $\{\mu^i\}$ を得るため、 $C_{a\mu^i}^i$ をHylleraas functionalを用いて変分的に最適化する。また、最適化においてamplitudeの対角要素($i=j$)だけを用いた近似的な方法も開発した(対角近似)。

新たな仮想軌道に関するamplitude $t_{\mu^i \nu^j}^{ij}$ については、 $C_{a\mu^i}^i$ を決定した後に既存のPAO-LMP2法¹と同様に射影方程式から決定する。よって解法にかかる計算コストのスケーリング等はPAO-LMP2と共通であるが、TF-LMP2の優位点として、(1)占有軌道ごとに仮想軌道が最適化されているため、必要な仮想軌道の数が少なく、計算コストのプレファクターが小さい (2)PAOの欠

点であるエネルギー曲面非連続性の問題が無い (3) 入力は $\{\mu^i\}$ のサイズだけ指定すれば良く, ブラックボックスとして使える, 等が挙げられる.

[結果] 下図は PAO-LMP2 法と TF-LMP2 法の相関エネルギーに関して正準 MP2 法からの誤差を仮想軌道数に対してプロットしたものである. 対象分子はグリシン二量体, 基底関数に cc-pVTZ を用いた. TF-LMP2 法が PAO-LMP2 法より少ない仮想軌道で多くの相関エネルギーが得られることを示している. また TF-LMP2 法のグラフが滑らかなのに対し, PAO-LMP2 法の相関エネルギーは特に仮想軌道が 70 個の付近で急激に変化しており, このような振る舞いはエネルギー曲面の連続性やプロパティ計算に悪影響を及ぼすと考えられる.

他に $T_{ab}^{ij} = t_{\mu\nu}^{ij} C_{a\mu}^{(ij)} C_{bv}^{(ij)}$ という分解法² も考えられるが, 本方法は $T_{abc\dots}^{ijk\dots} = t_{\mu^i\nu^j\tau^k\dots}^{ijk\dots} C_{a\mu^i}^i C_{b\nu^j}^j C_{c\tau^k}^k \dots$ というように CCSDTQ... といった高次の電子相関理論へも容易に拡張できるのが利点である. 方法の詳細と今後の展望については当日発表する.

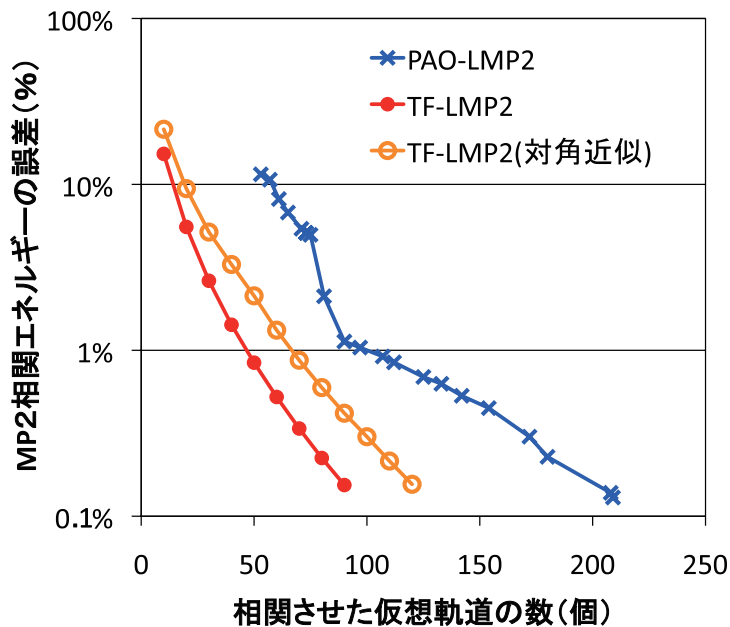


図: グリシン二量体(cc-pVTZ基底)における種々のLMP2の相関エネルギー誤差

¹ M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).

² F. Neese, F. Wennmohs, and A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **130**, 114108 (2009).

運動エネルギー密度ゼロ面による分子境界面の表現について

(京大院工) 市川 和秀, 立花 明知

kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

通常、量子化学においてはエネルギーは期待値として全空間で積分された量であるが、その密度 (空間の各点での値) を考えることは、化学現象を考えるうえで有用であることがある。運動エネルギーについてもその密度は何通りかの定義が議論されているが [1]、本講演では負の値もとるような運動エネルギー密度を用い [2,3]、そのゼロ面でもって原子や分子の実効的な「表面」を定義することを水素分子イオンの結合形成を例にして考察する。

われわれが用いる運動エネルギー密度 n_T の定義は、

$$n_T = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \nu_i (\psi_i^* \nabla^2 \psi_i + c.c.). \quad (1)$$

で、ここで m は電子質量、 ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。このゼロ面を electronic interface と呼び、S と略記する。

水素分子イオンについては、厳密解が知られており、文献 [4] でいくつかの核間距離について解の係数が求められている。これの平衡核間距離のものをういたいろいろな量が文献 [5] で計算され、ガウス型関数を用いた近似波動関数を用いて計算した場合との比較が文献 [6] で行われた。これにより、基底関数 cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z を用いれば、厳密解を用いたものとほぼ同じ electronic interface が得られることがわかっており、本講演の結果もこれらの基底関数を用いたものである。

図 1 に水素分子イオンの結果を結合軸 (図では z 軸としている) を含む平面において示した。これは、HF/cc-pV6Z の計算である。水素分子イオンの平衡核間距離は 2.0 bohr であるが、このとき electronic interface は閉じた曲面を成しており、分子の実効的な表面を表している。核間距離を大きくしていてもこの曲面は核を常に含んでおり、結合軸方向に伸びて行く。核間距離が非常に大きくなると、この曲面は 2 つに分裂し、核間距離 9.0 bohr においては 2 つの球面に近い曲面となっている。これらの中間には 2 つの曲面が接している状態があり、これは 5.77 bohr 付近である。この距離は運動エネルギー密度の期待値を核間距離の関数としてみたときの変曲点に近く、この距離において結合が形成されはじめたという見方を支持すると考えられる。

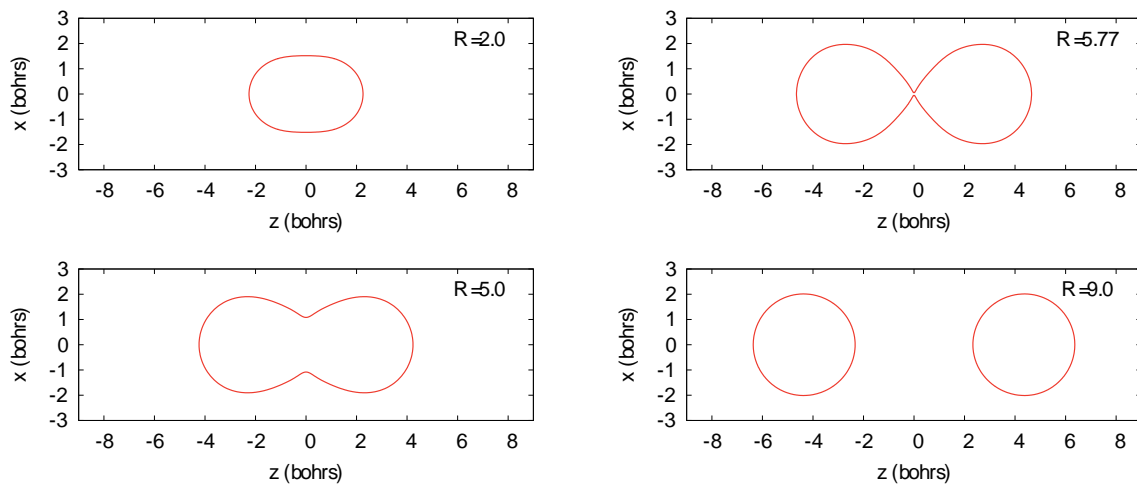


図 1: 核間距離 2.0, 5.0, 5.77, 9.0 bohrs における水素分子イオンの electronic surface。

参考文献

- [1] P. W. Ayers, R. G. Parr and A. Nagy, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 309 (2002).
- [2] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).
- [3] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [4] D. R. Bates, L. Kathleen, and A. L. Stewart, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **246**, 215 (1953).
- [5] K. Ichikawa and A. Tachibana, *Phys. Rev. A* **80**, 062507 (2009).
- [6] K. Ichikawa, A. Wagatsuma, M. Kusumoto and A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **951**, 49 (2010).