

C₈H₈, Si₈H₈ の原子価異性体に関する理論的研究

(群馬大学) ○召田 温美、工藤 貴子

A Theoretical Study of the Valence Isomers of C₈H₈ and Si₈H₈

(Gunma Univ.) ○Atsumi Mesuda, Takako Kudo

[序論]

例えば、炭素骨格をもつ分子の炭素をすべて同じ 14 族であるケイ素に置換するとどのような性質の変化があるのだろうか？また、分子骨格中に炭素とケイ素が混在する場合、炭素とケイ素の割合により性質はどのように推移するのであるだろうか？本研究ではこの素朴な疑問の答えを得るため、昨年ベンゼン原子価異性体に引き続き、シクロオクタテトラエンやキュバンなど、より多種多様な構造がある分子式 E₈H₈(E=C, Si) で表される原子価異性体について量子化学計算を用いて研究した結果を発表する。

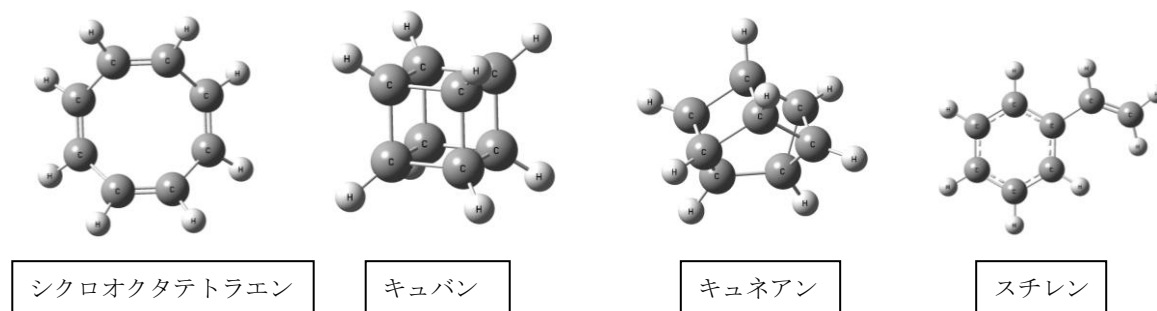


図1 C₈H₈ の一例

[計算方法]

全ての分子構造は HF/6-31G(d) と B3LYP/6-311G(d) で構造最適化を行った。また、基準振動解析により平衡状態であることを確認した。さらに、ベンゼン異性体の例に倣い、不飽和結合数が最大で環状構造のシクロオクタテトラエン、および飽和結合で構成される立体構造のキュバンとキュネアン型異性体について、骨格炭素を順番に同じ 14 族元素であるケイ素で置換 (Si_nC_{8-n}H₈ (n=0~8)) し、骨格内の炭素・ケイ素数の推移が分子の性質にもたらす変化を調べた。

また、各異性体構造の安定性を調べるため、homodemotic reaction energy 計算を用いて、共鳴安定化エネルギーやひずみエネルギーを計算した。また、シクロオクタテトラエン型に関しては、芳香族性の指標の一つである NICS 値を B3LYP/6-311+G** で算出した。

[結果と考察]

シクロオクタテトラエン型異性体

シクロオクタテトラエン型異性体の炭素・ケイ素混合体の構造と相対安定性を図2に示した。全体的にみると、C,Cの二重結合を含む化合物が安定であり、Si,Siが並んでいる構造の中には、本来のシクロオクタテトラエンから少し形が変形している物も存在した。また、図3のように縮合環構造をとるものも存在した。これは、Si,Siの二重結合は、Si,Siの単結合よりも不安定なので、より安定な化合物になるために変化したと考える事ができ、実際、変化した構造の相対エネルギーがシクロオクタテトラエン構造を取る他の異性体より安定であった。また $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_8$ と $\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8$ の最も安定な異性体 (四角で囲んだ構造) は平面構造を持つことがわかった。これらにおいては、骨格の結合長に結合交代が見られず、NICS 値と共鳴安定化エネルギーを計算した結果、NICS 値は、 $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_8$ と $\text{Si}_4\text{C}_4\text{H}_8$ 共に正の値をとり、反芳香族性を示したが、大きな共鳴安定化エネルギーを示すことが判明した。

この他の異性体の結果については当日発表する。

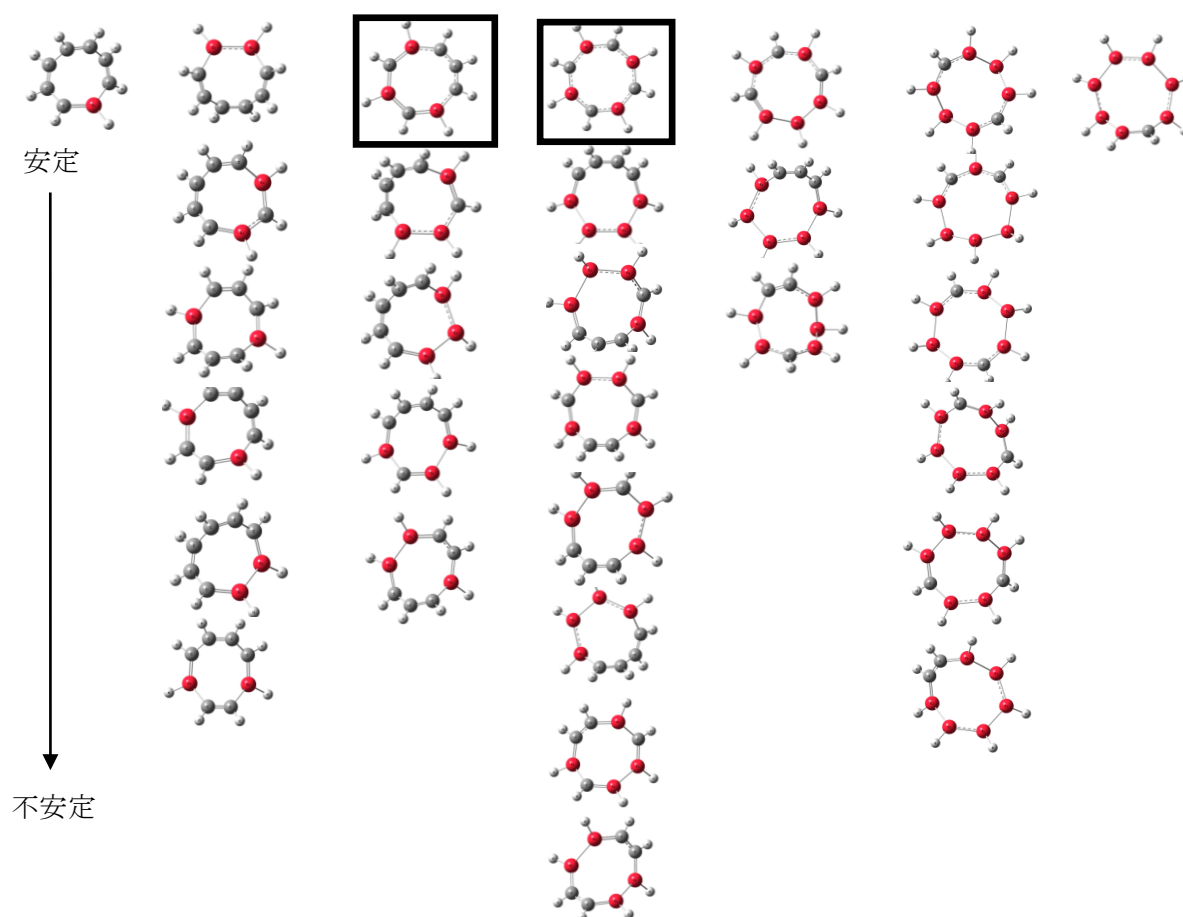


図2、Si/C 混合シクロオクタテトラエン型の相対安定性 (黒が C, 赤が Si を表す)

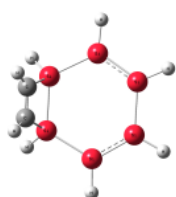


図3、構造変化の一例

多原子分子におけるラグランジュ面による化学結合の理論的研究

(京都大学¹) ○埜崎 寛雄¹, 市川和秀¹, 立花明知¹

Theoretical study of chemical bond using Lagrange surface in polyatomic molecules

(Kyoto Univ.¹) ○Hiroo Nozaki¹, Kazuhide Ichikawa¹, Akitomo Tachibana¹

本発表では、電子ストレステンソル密度 τ^{SkI} の発散であるテンション密度というベクトル場および電子の運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ を通じ、化学結合に対する理論的な研究を行う。この電子ストレステンソル密度とは、物質内部で電子に加わる力と関連付けられるテンソルである。Rigged QED 理論 [1] における電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x)$ と電子運動エネルギー密度演算子 $\hat{T}_e(x)$ の定義は、 $\hat{\psi}$ を電子場の演算子、 \hat{A} を光子場の演算子としたとき、

$$\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left[\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) - \left(\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right], \quad (1)$$

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) + \left(\hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \cdot \hat{\psi}(x) \right), \quad (2)$$

$$\hat{D}_{ek}(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x), \quad Z_e = -1, \quad (3)$$

である。ここで \hbar は換算プランク定数であり、 m は電子の質量である。本発表では、4成分の電子場について primary rigged QED 近似 [2] を行い、静電場極限のハミルトニアン¹の定常状態の波束で期待値をとった以下の量を用いる。

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

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})], \quad (5)$$

ここで ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

これまで我々は、この電子ストレステンソル密度を用いた化学結合に対する理論的な研究を行っており、原子間でテンション密度がゼロとなる点（これをラグランジュ点と呼ぶ）を結合を代表する点として結合次数 (b_e) を定義する研究 [3] 等をその例として挙げる事が出来る。この b_e は任意の原子対において、その原子対のラグランジュ点におけるエネルギー密度を、水素分子の値で規格化することで定義されており、エネルギー密度とは、電子ストレステンソル密度のトレースの 1/2 で定義される量である。

また、テンション密度のセパトトリクスを分子内部における原子の境界面（この境界面はラグランジュ面 [4] と呼ぶ）として考える研究も我々によって行われている。一例として、 H_2 および HF 分子のラグランジュ面を図 1 に示す。図中に黒の太線で示したのがラグランジュ面である。ラグランジュ面が分子間にて原子の境界面を明らかにしている事が確認できる。なお矢印はテンションに対応し、原子の位置は点で示す。細い実線は分子の表面を表すと考えられている electronic interface(S) [1] であり、これは電子の運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ が 0 となる領域である。なお、これらストレステンソル密度等はプログラムパッケージ QEDynamics [5] によって得られた値を使用している。

このように、二原子分子の様な軸対称性を有する分子に対し、ラグランジュ面を数値的に定義する事は容易である。しかしながら、軸対称性を有さない一般的な分子の場合、その数値的な定義は自明でない。これを受け、本発表では、多原子分子に対する探索方法や可視化法について議論し、特にテンション密度のゼロ点や極小点との関係を調べる。

さらに、探索したラグランジュ面上で先述のエネルギー密度を積分し、 b_e に替わる新たな結合の強さの指標として b_{eLS} の定義も行う。これによって、結合の空間的広がりを反映した結合次数を定義する事が出来る。

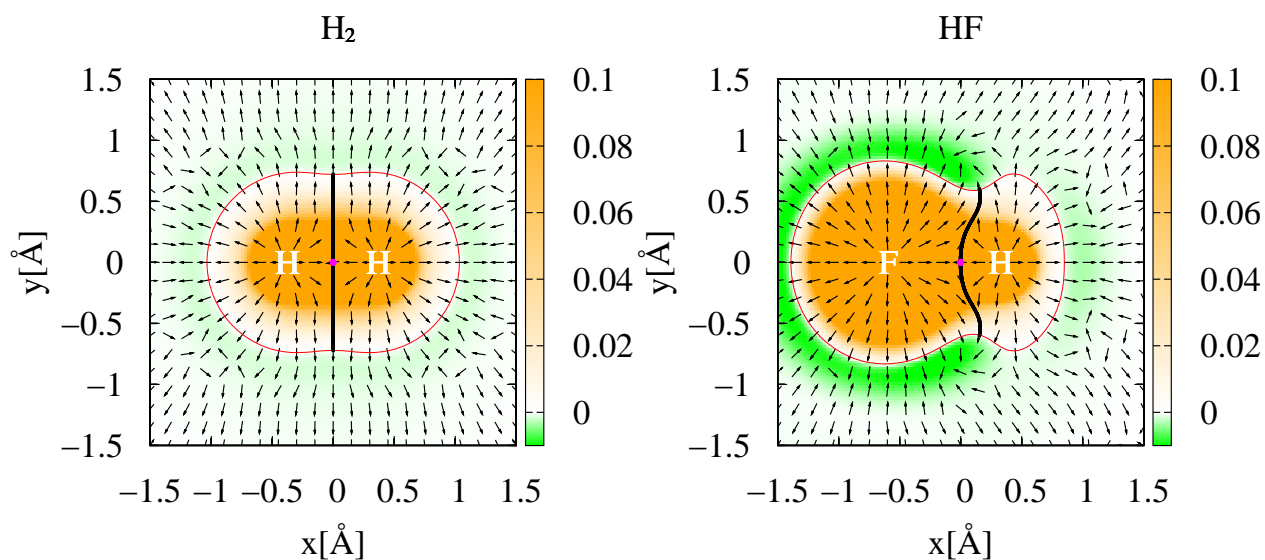


図1 H₂ および HF 分子のラグランジュ面 (太線). 図中の実点はラグランジュ点の位置を示し, 細かい実線は分子の当断面における electronic interface である.

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 8 (2001).
- [2] “Electronic Stress with Spin Vorticity,” A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters): CRC Press, Chap. 12, pp. 235-251 (2013).
- [3] P. Szarek, A. Tachibana, J Mol Model. **13**, 651 (2007).
- [4] A. Tachibana, J. Mol. Structure. **943**, 138 (2010).
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

1P103

Rigged QED に基づく数値シミュレーションにおける光子の相互作用の効率的な計算法についての研究

(京大院工) 高田 崇二郎, 瀬波 大土, 立花 明知*

Efficient method for the calculation of photon interaction in numerical simulation based on Rigged QED

(Department of Micro Engineering, Kyoto University) Sojiro Takada, Masato Senami, Akitomo Tachibana

【研究の背景・目的】

QED(Quantum electro dynamics)では量子力学では説明する事のできない現象の説明が可能である。本研究グループでは、原子核をも場の演算子として取り扱えるように拡張された Rigged QED[1,2]に基づいた物性の解明を目指している。特に低エネルギーでの物性にはフォノンの効果が重要であり原子核を取り入れた Rigged QED により物質内の相互作用が記述できる[3]。

これまでに本研究グループで Rigged QED に基づく束縛状態系の計算を行うための QEDynamics[4]というプログラムコードを開発してきた。QED では光子の相互作用が最も重要である。そこで、本研究では光子による相互作用を数値計算上でどのように取り扱うことでより正確に取り入れられるか議論する。今回は特に、光子場のベクトル成分 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算における格子点間隔や計算領域の大きさに対する依存性について研究を行った。

【理論・計算方法】

Rigged QED の中でも電子を二成分場として記述するものを Primary Rigged QED[5]と呼び、本研究では Primary Rigged QED の範囲内での議論を行う。クーロンゲージを採用すると、光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu(t, \vec{x})$ のスカラー成分とベクトル成分はそれぞれ次のように表せる。

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

$$\hat{A}_{A,M}(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{eT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{NT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}. \quad (2)$$

$$u = t - |\vec{x} - \vec{s}|/c. \quad (3)$$

(2)式右辺第一項は電子の電流の横波成分からの寄与を、(2)式右辺第二項は原子核の電流の横波からの寄与を表す。添字の A は対象とする領域を、添字の M はそれ以外の領域を表す。

ある時刻 t における $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には時刻 t よりも過去の時間の $\hat{j}_{eT}(u, \vec{s})$ 、 $\hat{j}_{NT}(u, \vec{s})$ の値が必要であるため、時間が経過するにつれて計算機上で保存しておくべき値の数が膨大になってしまう。そのため、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には近似が必要となってくる。そこで、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算には計算資源の節約のために、図 1 のように領域 A を直方体状の格子点に分割し、その格子点のデータを用いて積分する近似をしている。また、格子点間隔、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の更新間隔を無限に小さくすることによって連続極限として正確な計算を行う事が可能である。

本研究では $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の格子点間隔、領域 A の大きさ、領域 M の環境に対する依存性を調べ、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算に対して有用な計算条件を検討する。

【結果及び考察】

本研究では ^1H 原子および ^3He 原子について計算を行った。 ^1H 原子および ^3He 原子の初期状態

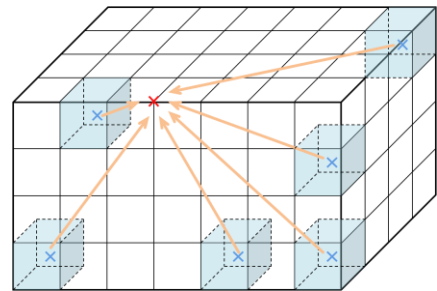


図 1. (2)式右辺における積分の概念図。微小直方体の中心における $\hat{j}_{eT}(u, \vec{s})$ 、 $\hat{j}_{NT}(u, \vec{s})$ の値を代表点として積分を行う。

は Hartree-Fock 計算により求めた。その際の基底関数として電子に対しては cc-pvdz[6]を用い、原子核に対して(2s1p)のガウス型基底関数を用いた。ガウス型基底関数の軌道指数としては文献[7]を参考にした。また、領域 M としては \hat{A}_{0M} が z 方向の $\vec{E} = (0, 0, \cos(\omega t))$ のような電場で表されるような状況を考える。ここで、 $\omega = 5.0$ [a.u.]である。

以上の計算条件の下、計算した結果を表 1 に示した。計算結果から計算領域が大きい方が $\langle \hat{A}_A \rangle$ の値は小さくなっている事が分かる。格子点間隔が等しいが計算領域の大きさの異なる条件 1 と条件 6 の結果を比較すると、条件 6 の方が $\langle \hat{A}_A \rangle$ の値が小さくなっている事が分かる。このことから、原子中心から遠い所では近い所に比べて $\langle \hat{A}_A \rangle$ の大きさが小さい事が分かる。微小直方体の一辺の長さが 0.3[Bhor]以上ある場合は $\langle \hat{A}_A \rangle$ の値は微小直方体の大きさに依存する事が分かる。この傾向は粒子数が多い程顕著に現れる事が分かった。また、 \hat{A}_{0M} を計算に含めると $\langle \hat{A}_A \rangle$ の値が大きく増加する事が分かった。これらの結果は、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ の計算に対する基礎的なデータとして重要である。

H原子	1	2	3	4	5	6
計算領域の大きさ [Bohr ³]	4.0 ³	4.0 ³	4.0 ³	8.0 ³	8.0 ³	8.0 ³
分割数	10 ³	15 ³	20 ³	10 ³	15 ³	20 ³
$\langle \hat{A}_A \rangle$ (without \hat{A}_{0M})	3.574×10^{-9}	3.946×10^{-9}	4.080×10^{-9}	8.466×10^{-10}	9.937×10^{-10}	1.022×10^{-9}
$\langle \hat{A}_A \rangle$ (with \hat{A}_{0M})	3.011×10^{-7}	2.220×10^{-7}	2.125×10^{-7}	1.786×10^{-7}	8.922×10^{-8}	7.341×10^{-8}

He原子	1	2	3	4	5	6
計算領域の大きさ [Bohr ³]	4.0 ³	4.0 ³	4.0 ³	8.0 ³	8.0 ³	8.0 ³
分割数	10 ³	15 ³	20 ³	10 ³	15 ³	20 ³
$\langle \hat{A}_A \rangle$ (without \hat{A}_{0M})	2.413×10^{-8}	2.530×10^{-8}	2.627×10^{-8}	6.645×10^{-9}	7.399×10^{-9}	7.443×10^{-9}
$\langle \hat{A}_A \rangle$ (with \hat{A}_{0M})	2.930×10^{-6}	1.855×10^{-6}	1.538×10^{-6}	2.726×10^{-6}	1.073×10^{-6}	6.631×10^{-7}

表 1. $\langle \hat{A}_A \rangle$ は三次元空間各点と各時間における $\langle \hat{A}_A \rangle$ の値について平均をとったものを表す。計算領域の大きさと領域 A として考える領域の大きさを表し、分割数とは領域 A をいくつの微小直方体に分割して計算したかを表す。 $\langle \hat{A}_A \rangle$ の単位は原子単位系を用いた。

【今後の計画】

今後は、格子点間隔や領域の大きさ等の計算条件による効果をさらに調べるとともに、積分計算の効率的なルーチンの導入を行い、問題設定に対して最適化した計算方法を模索する。

また、場の量子論においては繰り込みが不可欠であるが、現在用いている繰り込みは、全粒子数保存による波動関数繰り込みなどに限られている。今後、繰り込みを行う際に $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ をどのように計算するかという事に加えて、 $\hat{A}_A(t, \vec{x})$ に対する繰り込みそのものも非常に重要である。時間発展していく系に対してどのような繰り込みが良いか検討する。

【文献】

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**, 138 (2010) ; J. Mol. Modeling **11**, 301 (2005).
- [2] A. Tachibana, in Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003) Vol. 2, 211.
- [3] A. Tachibana, Phys. Rev. A, **35**, 18 (1987).
- [4] M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>
- [5] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity” , In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters), CRC Press (2013) 235.
- [6] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90** (1989) 1007.
- [7] H. Nakai, Int. J. Quant. Chem. **86** (2002) 511.

E-mail address: akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp*

電子ストレステンソル密度と運動エネルギー密度による化学結合のイオン性に関する理論的研究

(京大院工¹) 藤井 洋介¹, 埜崎 寛雄¹, 市川 和秀¹, 立花 明知¹

Theoretical study of ionic nature of chemical bonding by electronic stress tensor density and kinetic energy density

(Kyoto Univ.¹) Yosuke Fujii¹, Hiroo Nozaki¹, Kazuhide Ichikawa¹, Akitomo Tachibana¹

本研究では、電子ストレステンソル密度 $\tau^{Sk l}(\vec{r})$ と運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ を用いてイオン結合性について議論する。Rigged QED 理論 [1] における電子ストレステンソル演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi k l}(x)$ と電子運動エネルギー密度演算子 $\hat{T}_e(x)$ の定義は、 $\hat{\psi}$ を電子場の演算子、 \hat{A} を光子場の演算子としたとき、

$$\hat{\tau}_e^{\Pi k l}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left[\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) - \left(\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right], \quad (1)$$

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) + \left(\hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \cdot \hat{\psi}(x) \right), \quad (2)$$

$$\hat{D}_{ek}(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x), \quad Z_e = -1, \quad (3)$$

である。ここで \hbar は換算プランク定数であり、 m は電子の質量である。本発表では、4成分の電子場について primary rigged QED 近似 [2] を行い、静電場極限のハミルトニアン¹の定常状態の波束で期待値をとった以下の量を用いる。

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

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})], \quad (5)$$

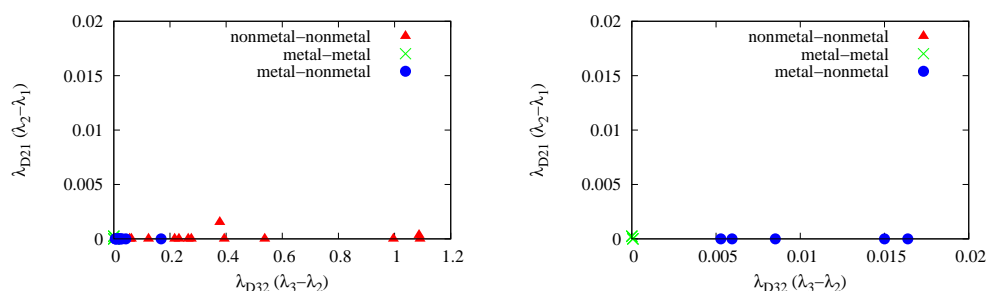
ここで ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

近年、この電子ストレステンソルを用いて化学結合を理論的に研究しようとする動きが高まっている。我々の先行研究において例えば、共有結合性を有するとされる分子に対し、この電子ストレステンソルは結合領域において正の最大固有値を持ち、スピンドル構造 [3] という特徴的な形態を示すことが報告されている。また、リチウムクラスターなど、金属原子から成る分子に対する電子ストレステンソルの研究も行われている。例えば文献 [4] では、ラグランジュ点における電子ストレステンソルの三つの固有値 $\lambda_{1,2,3}$ ($\lambda_3 \geq \lambda_2 \geq \lambda_1$) が全て負の値をとり、かつ互いに縮退している場合、その結合は金属結合的である事が示唆されている。なお、このラグランジュ点とは、原子間で電子ストレステンソルの発散で定義されるベクトル場テンションのノルムが0になる点であり、結合を特徴付ける点であると考えられている。

このように共有結合性と金属結合性に関しては電子ストレステンソルによる研究は行われてきたが、イオン結合性に関する研究はあまり行われていない。そこで本研究では、金属原子のみ、非金属原子のみ、金属原子と非金属原子の両方、で構成される二原子分子・周期系に対して電子ストレステンソルを計算する。これらの計算を通じ、電子ストレステンソルの固有値の正負や縮退パターンなどを調べ、それら三種の結合がどのように特徴付けられるかを議論する。なお、電子ストレステンソルは、当研究室により開発された QEDynamics[5] を用いて計算する。

まず、二原子分子の計算結果として、下図に非金属-非金属分子 ($H_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, HF, HCl, BN, BP, FCl, NP, SO$), 金属-金属分子 ($Li_2, Be_2, Na_2, Mg_2, LiNa, BeMg$), 金属-非金属分子 ($LiH, LiF,$

LiCl, BeO, NaH, NaF, NaCl, MgO, AlB, AlP) のラグランジュ点における、電子ストレステンソルの差固有値を示す。(ただし、 $\lambda_{Dij} = \lambda_i - \lambda_j$ である。)



(a) 差固有値

(b) (a) の原点付近の拡大図

図 (a),(b) より、固有値は金属-金属分子、金属-非金属分子、非金属-非金属分子の順に縮退する傾向が存在すると考えられる。なお、以上の電子状態の計算には CCSD 法、基底関数には 6-311++G** を用いている。

次に、周期系の計算結果として、右表に非金属原子のみ (C,Si), 金属原子のみ (Li,Na), 金属原子と非金属原子 (LiH,LiF,LiCl) の最近接結合上のテンションノルム極小点における電子ストレステンソルの差固有値を示す。結晶構造は C,Si はダイヤモンド型構造、Li,Na は体心立方型構造、LiH,LiF,LiCl は塩化ナトリウム型構造である。また、表中の距離とは、最近接二原子の結合距離である。

結晶	距離 [Å]	λ_3	λ_{D32}	λ_{D21}
C	1.545	6.845×10^{-2}	2.335×10^{-1}	1.452×10^{-6}
Si	2.351	-1.658×10^{-3}	2.419×10^{-2}	1.595×10^{-7}
Li	3.023	-4.717×10^{-4}	2.417×10^{-4}	4.700×10^{-11}
Na	3.659	-2.532×10^{-4}	9.550×10^{-10}	3.949×10^{-5}
LiH	2.042	-1.232×10^{-4}	3.117×10^{-3}	5.041×10^{-9}
LiF	2.014	-9.546×10^{-3}	4.996×10^{-3}	1.839×10^{-4}
LiCl	2.570	4.910×10^{-4}	3.248×10^{-3}	2.802×10^{-8}

表 1: 各周期系の最大固有値 λ_3 および差固有値 λ_{Dij}

以上の電子状態の計算には、Fritz-Haber-Institute type の擬ポテンシャル、および、PBE 交換汎関数を用いた GGA 密度汎関数法を用いている。また、平面波カットオフエネルギーは 40.0 hartree ($2 \times 2 \times 2$ k-point set) としている。表 1 より、固有値は金属原子のみ、金属原子と非金属原子、非金属原子のみの順に縮退する傾向が存在すると考えられる。以上の傾向は二原子分子の結果と同様のものである。

本発表では、二原子分子において運動エネルギー密度を計算し、そのゼロ面から intrinsic electronic transition state におけるスピンドル構造の有無などを発表する予定である。なお、運動エネルギー密度は、電子ストレステンソルと同様、QEDynamics[5] を用いて計算する。また、より多くの種類の周期系計算や多原子系の計算結果について発表する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**,8 (2001).
- [2] "Electronic Stress with Spin Vorticity," A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters): CRC Press, Chap. 12, pp. 235-251 (2013).
- [3] A. Tachibana, Int. J. Quantum Chem. **100**, 981 (2004).
- [4] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa and A. Tachibana, AIP Advances **2**, 042195 (2012).
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

Schwarzschild 時空における Rigged QED の時間発展シミュレーション

(京大院工) 宮本 英宜, 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

Time evolution simulation of Rigged QED in Schwarzschild spacetime

(Kyoto Univ.) Hidenori Miyamoto, Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

本研究では、重力源に対して球対称かつ静的な時空である Schwarzschild 時空において、Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] による時間発展シミュレーションを、重力源から遠方にある原子・分子について行った。電子電荷密度の Rigged QED 時間発展シミュレーションにおいて、電子質量で決まる周期の電子陽電子振動が見られることが知られている [2]。この振動数が重力の影響によって赤方偏移することを様々な原子分子を用いて確かめる。電子スピン角運動量密度や電子ストレステンソル密度などの他の物理量についても計算を行い、平坦な時空との違いを議論する。また、分子積分計算において重力場による非一様性の効果を考慮する。

電子と原子核の量子ダイナミクスや光子場を統一的に扱える Rigged QED 理論のシミュレーションに関する研究 [2] では特殊相対論が適用できる平坦な空間を想定していた。先行研究を拡張する立場をとる本研究では、局所ローレンツ系と一般座標系をつなぐ四脚場 e_a^μ を用いて一般座標系における電子場 (Dirac 場) を取り扱う。平坦な空間における Dirac 方程式は次のように表される。

$$(i\hbar\gamma^\mu\hat{D}_\mu - mc)\hat{\psi} = 0 \quad (1)$$

一方で曲がった空間において、電子場を記述し、スピンの性質を考慮できる Dirac 方程式は

$$(i\hbar\gamma^a e_a^\mu (\hat{D}_\mu + \Gamma_\mu) - mc)\hat{\psi} = 0 \quad (2)$$

$$\hat{D}_\mu \equiv \partial_\mu + i\frac{q}{\hbar c}\hat{A}_\mu \quad (3)$$

$$\Gamma_\mu \equiv i\frac{1}{2\hbar}\gamma_{ab\mu}J^{ab} = \frac{1}{8}[\gamma^a, \gamma^b]e_a^\nu e_{b\nu;\mu} \quad (4)$$

と書ける。ここで、 $\gamma_{ab\mu} = e_{a\nu;\mu}e_b^\nu$ 、 $J^{ab} = \frac{i\hbar}{4}[\gamma^a, \gamma^b]$ である。また、曲がった空間でのディラック方程式に現れる $\gamma^a e_a^\mu \Gamma_\mu$ の項が曲がった空間の効果で、 Γ_μ はスピン接続から作られる量である。 $\hat{\psi}$ は電子場を、 \hat{D}_μ はゲージ共変微分を表す。

特に本研究では、曲がった空間として球対称かつ静的な時空である Schwarzschild 時空を考えており、その世界長さの2乗は

$$ds^2 = T(r)^2(cdt)^2 - T(r)^{-2}dr^2 - r^2d\theta^2 - r^2\sin^2\theta d\phi^2 \quad (5)$$

$$T(r) \equiv \left(1 - \frac{2GM}{rc^2}\right)^{1/2} \quad (6)$$

である。(G は万有引力定数、 M は重力源の質量。)
つまり、Schwarzschild 時空の計量テンソルは、

$$g_{\mu\nu} = \text{diag}(T^2, -T^{-2}, -r^2, -r^2 \sin^2 \theta) \quad (7)$$

とあらわされ、四脚場は

$$e^a{}_{\mu} = \text{diag}(T, T^{-1}, r, r \sin \theta) \quad (8)$$

ととる。式 (8) を式 (2) に代入することにより、Schwarzschild 時空における Dirac 方程式が次のように得られる。

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\gamma^a e_a{}^{\mu} (\hat{D}_{\mu} + \Gamma_{\mu}) - \frac{mc}{i\hbar} \right) \hat{\psi} \quad (9) \\ &= \left[\gamma^0 T(r)^{-1} \frac{\partial}{\partial(ct)} + \gamma^1 T(r) \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} + \frac{GM}{2r(rc^2 - 2GM)} \right) + \gamma^2 \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cot \theta}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \gamma^3 \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + i \frac{q}{\hbar c} \left\{ \gamma^0 T(r)^{-1} \hat{A}_0 + \gamma^1 T(r) \hat{A}_r + \gamma^2 \frac{1}{r} \hat{A}_{\theta} + \gamma^3 \frac{1}{r \sin \theta} \hat{A}_{\phi} \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{mc}{i\hbar} \right] \hat{\psi} \quad (10) \end{aligned}$$

この Schwarzschild 時空における Dirac 方程式から電子の生成消滅演算子に関する時間発展の式を得ることによって、曲がった空間における局所的な物理量についての計算が可能となる。

発表では Schwarzschild 計量を採用して得られた生成消滅演算子の時間発展の式をもとに Born-Oppenheimer 近似を施し、静電場極限でシミュレーションを行い、様々な分子の電子陽電子振動の振動数が重力の影響によって赤方偏移することを確認する。またそれらの分子について、電子スピン角運動量密度や電子ストレステンソル密度などの他の物理量についても計算を行い、平坦な時空との違いについても発表する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana , J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).
- [2] K. Ichikawa , M. Fukuda , A. Tachibana , Int. J. Quant. Chem **113**, 190(2013).

Rigged QED に基づく局所物理量の時間発展の理論的研究

(京大院工) ○ 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

Theoretical Study of Time Evolution of Local Quantities in Rigged QED

(Kyoto Univ.) ○ Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

量子力学の枠組みでは、全空間で期待値をとることで初めて物理量が定義されるために局所的な効果が失われているという問題がある。そのため、局所物性を明らかにするには場の量子論に立脚して厳密に定義された力学的な局所物理量（スピントルク密度、ツェータ力密度、局所誘電率密度、局所透磁率密度、局所屈折率密度など）の時間発展を評価する必要がある。本研究では、電子と光子と原子核のダイナミクスを場の量子論的に扱う Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] に基づいた時間発展シミュレーション [3, 2] によって、時々刻々と変化する局所的な物理量を計算し、その描像について議論する。

電子のスピン角運動量密度 $\hat{s}_e^k(x)$ が駆動する様子は、スピントルク密度 $\hat{t}_e^k(x)$ とツェータ力密度 $\hat{\zeta}_e^k(x)$ と呼ばれる局所的な物理量によって次のように表される [4]。

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

ここで、スピン角運動量密度 $\hat{s}_e^k(x)$ とツェータ力密度 $\hat{\zeta}_e^k(x)$ はカイラルカレント $\hat{j}_5^\mu(x)$ を用いて次のように書ける [5]。

$$\hat{s}_e^k(x) = \frac{\hbar}{2Z_e e c} \hat{j}_5^k(x), \quad \hat{\zeta}_e^k(x) = -\frac{\hbar}{2Z_e e} \partial_k \hat{j}_5^0(x) \quad (2)$$

$$\hat{j}_5^\mu(x) = Z_e e c \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^\mu \gamma_5 \hat{\psi}(x), \quad Z_e = -1 \quad (3)$$

e は電荷の大きさ、 c は真空での光速、 $\hat{\psi}(x)$ は電子場の演算子、 γ^μ はガンマ行列を表す。スピントルク密度 $\hat{t}_e^k(x)$ は、

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_e^{\Pi ln}(x) \quad (4)$$

$$= -\varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eN}^{\Pi ln}(x) - \varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eA}^{\Pi ln}(x) \quad (5)$$

と書ける。ここで、 ε_{lnk} はレヴィ・チビタテンソルであり、 $\hat{\tau}_e^{\Pi ln}(x)$ はストレステンソル密度、即ち、

$$\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^l \hat{D}_k(x) \hat{\psi}(x) - \left(\hat{D}_k(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right) \quad (6)$$

$$\hat{D}_k(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x) \quad (7)$$

である。式 (6) に式 (7) を代入すると、

$$\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x) = \hat{\tau}_{eN}^{\Pi kl}(x) + \hat{\tau}_{eA}^{\Pi kl}(x) \quad (8)$$

$$\hat{\tau}_{eN}^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^l \partial_k \hat{\psi}(x) - (\partial_k \hat{\psi}^\dagger(x)) \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right) \quad (9)$$

$$\hat{\tau}_{eA}^{\Pi kl}(x) = -\frac{Z_e e}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^l \hat{A}_k(x) \hat{\psi}(x) + \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{A}_k(x) \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right) \quad (10)$$

ベクトルポテンシャル $\hat{A}(x)$ は、 $\hat{A}(x) = \hat{A}_A(x) + \hat{A}_{\text{rad}}(x) + \hat{A}_M(x)$ というように遅延ポテンシャル $\hat{A}_A(x)$ と外部光子場 $\hat{A}_{\text{rad}}(x)$ および外部磁場を作り出す $\hat{A}_M(x)$ の和で表わされる。すると、スピントルク密度は

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eN}^{\Pi ln}(x) - \varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eA}^{\Pi ln}(x) - \varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eA_{\text{rad}}}^{\Pi ln}(x) - \varepsilon_{lnk} \hat{\tau}_{eA_M}^{\Pi ln}(x) \quad (11)$$

となる。第2項は電子場がつくる遅延ポテンシャルによるスピントルク、第3項は外部光子場によるスピントルク、第4項は外部磁場をつくるベクトルポテンシャルによるスピントルクを表す。

発表では、時刻 $t = 0$ において外部から時間に依存しない一定の磁場 $\hat{B}_M(\vec{r})$ が加わり始める原子・分子系を考え、磁場をつくるベクトルポテンシャル $\hat{A}_M(\vec{r})$ の影響によって時々刻々と変化する電子スピンの描像を議論する予定である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211.
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.* 113, 3, 190-202 (2013)
- [4] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [5] A. Tachibana, *J. Math. Chem.* **50**, 669-688 (2012)

Primary Rigged QED シミュレーションにおける thermalization 過程の 効率的な計算方法についての研究

(京都大学) ○田中 友貴, 高田 崇二郎, 瀬波 大土, 立花 明知

Efficient calculations of thermalization process in Primary Rigged QED simulation

(Kyoto University)○Yuuki Tanaka, Sojiro Takada, Masato Senami, Akitomo Tachibana

近年, ミクロな対象に対する正確な解析手法の必要性が高まっている. 現在, 実用上最も正しく原理的な描像から粒子の振る舞いを記述するのは QED(Quantum ElectroDynamics) である. 我々の研究グループでは, 立花の提唱する Rigged QED^{1,2} に基づいた計算コード QEDynamics³ の開発を進めてきた.

この計算コードを用いた QED に基づいた時間発展の計算は, 一定の成功を収めている³. この計算においては, QED により記述されるハミルトニアンが必要である. そこで我々は, thermalization により QED 的なハミルトニアンと初期状態の導入を行う手法を採用してきた. その結果, いくつかの thermalization の問題点が浮かび上がってきた. 本研究では thermalization 過程の新たな計算方法を提案しその検討を行う.

本研究で用いる Primary Rigged QED⁴ は, 原子核を Schrödinger 場として導入し, また電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表示するものである.

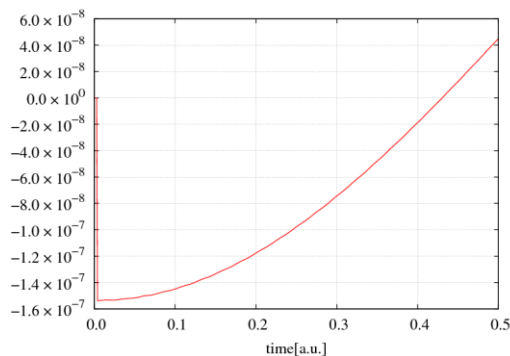
これまで, thermalization として以下の手法を用いてきた. 量子力学的な変分計算を用いて物質場の初期状態を作り, その状態の下で QEDynamics を用いて光子場を發展させ QED の光子場を作り出すとするという手法である. このとき, Thermalization が完了したかどうかを判定するために, 下式で表される光子場と電子場の相互作用エネルギー期待値を指標として用いてきた.

$$\left\langle \int d^3\vec{x} \hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{x}) \left(\frac{iZ_e}{m_e c} \hat{A}_A \cdot \vec{\nabla} + \frac{Z_e^2}{2m_e c^2} \hat{A}_A^2 \right) \hat{\Psi}(t, \vec{x}) \right\rangle$$

ここで光子場のベクトル成分は

$$\hat{A}_{A,M}(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_{eT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_{NT}(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}$$

の式で与えられている. \hat{j}_T は電流の横波成分である. 光子の發展に伴いこのエネルギーが十分に成長して変化しなくなれば, thermalize されたとみなすのである. 下の図は水素原子に対する thermalization 計算の経過である. この期待値の時間変化をみると 0.5 [a.u.] 経過した後でも単調に増加を続けていたことがわかる.



この結果は, 0.5 [a.u.] の時点では thermalization は完了していないことを意味している.

そこで, どの程度の計算時間を必要とするのか調べるために, 共変性の観点から thermalization の完了を考える. Thermalization が完了した状態では, 光子場のベクトル成分はスカラー成分と同程度まで成長するはずであると考えられる. スカラー成分の定義は下式で表される.

$$\hat{A}_{A,M}^0(t, \vec{r}) = Z_e e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\Psi}(t, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} + \sum_a Z_a e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{X}_a^\dagger(t, \vec{s}) \hat{X}_a(t, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}$$

現状の thermalization のもとでは、スカラー部分とベクトル部分の相互作用エネルギーを計算すると、スカラー部分の方が数桁大きい結果となった。この理由のひとつとして、 \hat{A}_0 は無限の光子交換を行って平均化された(すなわち thermalize された)ポテンシャルとして計算しているが、ベクトル部分は $\hat{A}_A^i = 0$ から摂動的な相互作用を繰り返して thermalize を行う。このような取り扱いのため、thermalization に膨大な時間が必要となっていると考えられる。

Thermalization を現実的な計算時間で完了させるためには、現状の thermalization 計算における問題点を解決することがまず挙げられる。その方法のひとつとして、 \hat{A}_A^i 項の計算方法を効率化すること、電流を表現する基底関数系の採用、放射光子の自由度を十分含めることによる電流自由度の増加などにより \hat{A}_A^i の計算を改善することができる。これらの効果は QED が描く束縛状態を表現するために絶対に必要なものであるが、しかし、thermalization を行うには非効率的な点がある。そこで本研究では、thermalization の計算方法として非摂動的な手法に変更することを検討する。

本研究ではまず、電流 \hat{j} の縦波成分 \hat{j}_L と横波成分 \hat{j}_T の確認を行った。電子状態の時間変化が大きい状況で \hat{j}_L の値は大きくなるが、現在の計算コードで算出される \hat{j} には \hat{j}_L が含まれていないという問題があった。これは、 \hat{j}_L の計算は \hat{A}_{0A} から計算するが、 \hat{j} の計算は \hat{A}_A^i を用いており、上述のようにこの 2 つの間の非共変的取り扱いが問題を作り出しており、 \hat{A}_A^i が大きな \hat{j}_L と矛盾のないものとなるまでに膨大な時間がかかる。

そこで、本研究での新たな thermalization 過程として、 $\hat{j} = \hat{j}_T + \hat{j}_L$ が正しく再現される方法を考える。摂動的に光子を用意する方法の問題点を克服するために、大きな \hat{j}_L の存在下で矛盾の無い \hat{A}_A^i を thermalization された光子場とする方針を提案する。 \hat{j}_L の存在下で \hat{j} が矛盾しないように \hat{A}_A^i を用意する。その \hat{A}_A^i を作り出すような電子場・光子場を設定して \hat{j}_T と \hat{A}_A^i を再度決定する。その新たな \hat{A}_A^i と矛盾の無いように \hat{j}_T と \hat{A}_A^i を再度計算し全て矛盾がなくなったら thermalization 完了とするのである。

文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.:THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [2] A. Tachibana, in Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003) Vol. 2, 211.
- [3] K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 113, 190 (2013). M. Senami, T. Miyazato, S. Takada, Y. Ikeda, and A. Tachibana, to be published in J. Phys. Conf. Ser.; M. Senami, Y. Ogiso, T. Miyazato, F. Yoshino, Y. Ikeda, and A. Tachibana, to be published in Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.; *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>)
- [4] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity", In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters)*, CRC Press (2013) 235.

電子の電気双極子モーメントのスピントルクへの寄与
 についての理論的研究

(京都大院・工) ○小木曾 陽司, 福田 将大, 瀬波 大土, 立花 明知

Spin torque by electron electric dipole moment

(Kyoto Univ.) Yoji Ogiso, Masahiro Fukuda, Masato Senami, Akitomo Tachibana

【研究の背景・目的】

素粒子理論の標準模型に対する拡張模型では、大きな電子の電気双極子 (EDM) が予言されている。この EDM の存在による電子スピンのトルクへの影響について研究する。EDM により、スピンと電場の向きに応じて力が生じ、これがトルクとしてどのように作用するのかを調べる。本研究では立花により場の理論に基づいて提案された局所的なスピントルクとツェータ力[1]に対してどのような変更を与えるかを示す。具体的には、電磁場中での Dirac 方程式の解を用いて、スピンに対するトルクがどのようにになっているかを定量的に調べる。特に EDM の観測実験で用いられている YbF 分子などについて分子内部におけるスピンに対する局所的トルクがどのように分布しているかを明らかにする。

【理論】

電子のスピン角運動量密度の運動方程式は次のように表わされる。

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

電子の定常状態 (左辺=0) では、スピントルクとツェータ力が互いに拮抗し、局所的に釣り合っている。これは全空間での期待値だけが釣り合う量子力学とは異なる、場の量子論特有の描像である。

式(1)の右辺第一項はスピントルク密度であり、

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{lnk} \hat{t}_e^{\Pi ln}(x). \quad (2)$$

$\hat{t}_e^{\Pi kl}(x)$ はストレステンソルを表す。

$$\hat{t}_e^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} [\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) - (\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x))^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x)]. \quad (3)$$

式(1)の右辺第二項はツェータ力密度である。

$$\hat{g}_e^k(x) = -\partial_k \hat{\phi}_5(x). \quad (4)$$

$\hat{\phi}_5(x)$ はツェータポテンシャルを表す。

$$\hat{\phi}_5(x) = \frac{\hbar}{2Z_e e} \hat{j}_5^0(x) = \frac{\hbar c}{2} \hat{\psi}(x) \gamma^0 \gamma_j \hat{\psi}(x). \quad (5)$$

講演ではこのスピントルクとツェータ力を、平面波電磁場中を運動する電子の厳密解である Volkov の解を用いて定量的に調べた結果を発表する。また磁場中の分子に対するスピントルクの計算についても発表する。

また EDM によるハミルトニアンは

$$H_{EDM} = -d_e \vec{E} \cdot \frac{\vec{S}}{|S|}. \quad (6)$$

であり、相対論的一般化をすると

$$\hat{L}_{EDM} = -d_e \frac{i}{2} \hat{\psi} \sigma^{\mu\nu} \gamma_5 \hat{\psi} \hat{F}_{\mu\nu}, \sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]. \quad (7)$$

QED と Dirac 方程式の立場から考えると、これは有効相互作用となっている。これによりスピントルクにも以下のような補正が生じることになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\psi}^\dagger \Sigma^i \hat{\psi}) = \hat{t}_e + \hat{\zeta}_e - \frac{cd_e}{2\hbar} \hat{\psi}^\dagger [\gamma_5 \sigma_{\mu\nu} \Sigma^i + \Sigma^i \sigma_{\mu\nu} \gamma_5] \hat{\psi} \hat{F}_{\mu\nu}. \quad (8)$$

この式の第3項が EDM によるトルクへの補正項である。これを T_{EDM} と書く。

$$T_{EDM} = \frac{cd_e}{2\hbar} \hat{\psi}^\dagger [\sigma_{\mu\nu} \gamma^i \gamma^0 + \gamma^i \gamma^0 \sigma_{\mu\nu}] \hat{\psi} \hat{F}_{\mu\nu}. \quad (9)$$

このとき、電場・磁場の存在によりどのようなトルクが生じるかを考えると次の式ようになる。

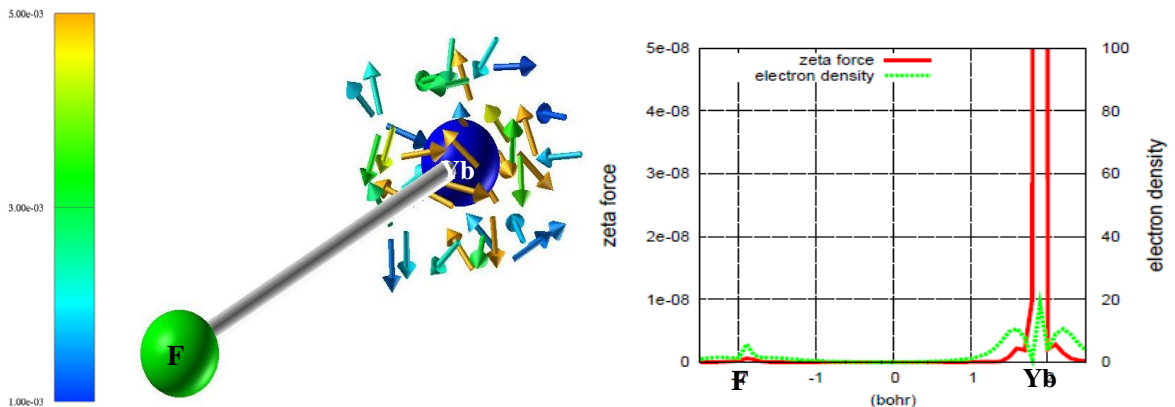
$$\frac{cd_e}{2\hbar} \hat{\psi}^\dagger [\sigma^{\mu\nu} \gamma^i \gamma^0 + \gamma^i \gamma^0 \sigma^{\mu\nu}] \hat{\psi} \hat{F}_{\mu\nu} = \frac{2cd_e}{\hbar} \hat{\psi}^\dagger \Sigma^k \hat{\psi} \varepsilon^{ijk} E_j + \frac{cd_e}{\hbar} [-\hat{\psi}^\dagger \gamma_5 \hat{\psi} B^i + \hat{\psi}^\dagger \gamma^k \hat{\psi} \varepsilon^{ikl} B^l]. \quad (10)$$

電場に対しては、電場とスピン各運動量密度に垂直な方向を向きそれぞれに比例した大きさを持つトルクがあることがわかる。磁場に対しては、 T_{EDM} には二つの寄与がある。一方は右手系と左手系のキラリティの電荷密度の差に比例するものであり、その方向は磁場と反対である。他方は電子電流に比例するものであり、その方向は電流と磁場に垂直である。

本研究では局所的なスピントルクとツェータ力に対してこの補正がどのような効果を与えるか調べる。

【結果及び考察】

外部電磁場中における EDM 由来のトルクを調べるために、まず外部電磁場の存在を無視した状態での YbF 分子内部のツェータ力の分布を以下に示す。ツェータ力は Yb 原子の付近で大きな値を取っており、特に Yb の原子核付近では電子密度に対するツェータ力の比が特に大きくなっていることが特徴である。なお電子の定常状態において理論的には、スピントルクとツェータ力は局所的に互いに釣り合う事が期待されるが、今回の計算結果では釣り合って相殺する傾向は強く現れているが、完全には相殺せず十分な精度では無かった。今後はさらに高い精度で電子状態を求める事を目指す。EDM の効果はこのトルクに対する補正として現れるので、この状態を精度良く決定する事が重要である。精度良くトルク状態を決定した上で、外部電磁場や EDM の効果を調べることにより真の局所的なトルクの描像を明らかにする。



青の球は Yb 原子を表し、黄緑は F 原子を表す。左図の矢印はツェータ力のベクトルを表しており、閾値を 0.001[a.u.] としている。

図は CI 計算において活性空間に含めた電子の寄与だけを描いている。左図に F-Yb 間でのツェータ力と電荷密度の分布を示す。

【文献】

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

非対称開殻一重項分子系の二次非線形光学効果の

ジラジカル因子依存性についての理論研究

(阪大院基礎工) ○中野 雅由

Theoretical study on the diradical character dependence of the second-order nonlinear optical properties of asymmetric open-shell singlet molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano

【序】中間的な開殻一重項性を有する分子系は、通常の閉殻系や完全開殻系とは異なり、化学的・物理的な外部刺激（外部電磁場印加や分子間相互作用など）に対して揺らぎやすい電子状態を持ち、その外部刺激に対する系の電子応答は特異な性質を示す。基底状態における開殻一重項性は、量子化学により定義される化学指標の一つであるジラジカル因子 y [0 (閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻)]により定量的に評価でき、励起エネルギーや遷移プロパティと相関することが明らかになっている[1, 2]。また、対称2サイトモデル系に基づく解析より、 y はトランスファー積分 t と有効クーロン積分 U の比の関数で記述され、電子の局在化の程度（すなわち電子相関の程度）を表すことがわかっている[1]。我々の以前の研究から、分子系の三次非線形光学応答を特徴付ける第二超分極率 γ が y と強く相関し、「対称開殻一重項分子系の γ が中間ジラジカル領域で従来の閉殻系や完全開殻系と比べて大きな値を与える」という新たな構造-特性相関が得られた[1, 2]。この結果は、フェナレニル環やグラフェン類を含む多環式炭化水素、遷移金属-金属結合を含む系、高周期典型元素含有系など様々なモデル及び実在の開殻一重項分子系の高精度量子化学計算の結果により実証され、また、三次非線形光学効果の一つである二光子吸収 (TPA) の測定において、開殻性をもつ有機化合物が開殻対照系に比べて2桁以上の大きな TPA 断面積を示すことが明らかになったことで実験的にも確かめられた[3]。一方、スピン状態に関する依存性も顕著であり、最高スピン状態では中間開殻一重項状態に比べて γ は劇的に低下することが理論から示されている[2b]。さらにジラジカルを超えるマルチラジカル系への展開も行い、中間マルチラジカル性を示す系において多重ジラジカル因子に基づいた解析を行い、同様な γ の増大が認められることを明らかにした[2c]。以上の結果より、理論先行型研究により提案された「開殻非線形光学分子系」の領域は、(i) 開殻性に基づく特異な光学的・磁氣的性質の発現の発見、(ii) 化学的・物理的な摂動による開殻性の制御を介した新しい量子機能性材料の構造-特性相関の解明、を基に、将来のフォトニクスやスピントロニクスへの応用面から注目を集めている[4]。

2電子2軌道 valence configuration interaction (VCI)解析を行い、非対称性が励起エネルギーや遷移プロパティに及ぼす効果を明らかにした[2d]。この結果、1) 非対称性がジラジカル因子を低下させること、2) 非対称性が大きい場合には基底状態と第一励起状態の性質

が逆転すること、3) 非対称性がない仮想的な場合のジラジカル性が大きい系ほど非対称性に対する各物性量の変化が顕著になること、などを明らかにした。これらの変化は γ 値にも影響を及ぼすと予想され、解析の結果、4) 非対称系においても中間開殻領域で γ が極大をとること、5) 非対称性の増大により、通常の間開殻対称系よりも遥かに大きな γ を与え得ること、が理論的に予測された。すなわち、非対称開殻系の γ は対称開殻系のそれを凌駕すると予想され、またジラジカル性も対称系より低下するため、より実現可能性が高いと期待される。また、非対称性を持つため、二次非線形光学効果も活性である。そこで本研究では、この効果の微視的起源である第一超分極率 β の非対称性と開殻性に対する依存性をVCIモデルに基づき検討し、開殻性に基づく非対称系の二次非線形光学効果を解明する。

【結果】 本研究では非対称性のパラメータとして、 $r_h = h/U$ (h はサイト間の1電子コアハミルトニアン行列要素の差、 $r_h = 0$ は対称系、 r_h 増大とともに非対称性が大きくなる：ここでは双極子モーメントの方向が座標軸正の方向に向くよう非対称性を仮定した) を考える。図1に、各 y_s (非対称性がないと仮定したときの擬ジラジカル因子[2d]) 値に対する β の非対称性 (r_h) に対する依存性を示す。 β は、はじめ非対称性が増加するにつれて正に増大し、 $r_h = 1$ で0を通過し、そのあと負の極大をとり、さらに r_h が増加するにつれて大きさが小さくなる。すなわち $r_h = 1$ を境に反転対称的な振る舞いをするのがわかる。これは基底状態の性質が $r_h = 1$ を境にジラジカル性(中性)から双性イオン性へ変化することに起因する。また、 y_s が大きくなるほど β の正負のピーク値は増大することがわかり、これは、例えば比較的大きなジラジカル性をもつ対称系にdonor/acceptor置換基を導入すれば β の大きさが対称系に比べてさらに顕著に増大する可能性を示している。解析等、詳細は当日報告する。

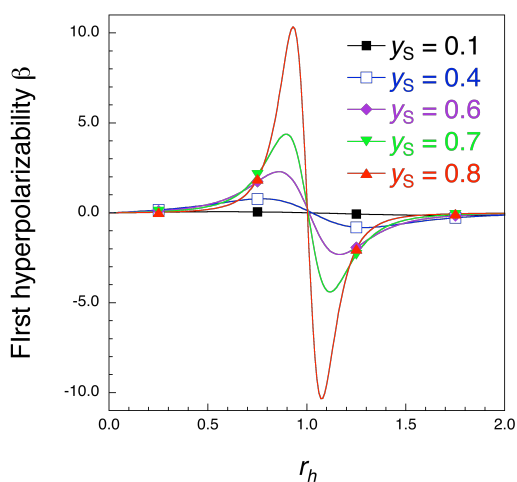


図1. 無次元化静的 β の非対称性 (r_h) に対する依存性。 y_s は擬ジラジカル因子 (非対称性がない仮想的な場合のジラジカル因子)。

【参考文献】

[1] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] (a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). (b) S. Ohta et al. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3633 (2007). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012) (d) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013). [3] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 19, 3544 (2007); *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232 (2013). [4] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011); Z. Sun, et al. *J. Mater. Chem.* **22**, 4151 (2012).

1P110

シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ開殻性化学種の 電子構造と光学応答特性についての理論的研究

(阪大院基礎工*, 広大院理**) ○村田裕介*, 岸亮平*, 森田啓介*, 植中英樹*,
安倍学**, 中野雅由*

Theoretical study on the electronic structures and optical response properties of
open-shell chemical species involving cyclopentane-1,3-diradical structure.

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *, Graduate School of Science,
Hiroshima Univ. **) ○Yusuke Murata*, Ryohei Kishi*, Keisuke Morita*, Hideki Uenaka*,
Manabu Abe**, Masayoshi Nakano*

【序】我々はこれまで一重項開殻分子系の電子構造と光学応答特性の関係に着目し、励起エネルギー、遷移モーメントといった各種電子励起特性のジラジカル因子 y (開殻性の指標) に対する依存性を valence configuration interaction (VCI) 理論により明らかにした[1,2]。その理論に基づき、中間ジラジカル性を持つ系の三次非線形光学 (NLO) 特性が、閉殻分子系及び完全開殻分子系と比較して著しく増大すること、およびその増大機構を解明した[1,2]。理論に基づく構造-特性相関の妥当性は、縮環共役系をはじめとする実在開殻分子系における測定により実験においても実証され、開殻性に基づく光応答物質の分子設計に注目が集まっている[3]。一方、近年の基礎有機化学における合成技術の進歩により、ジラジカル中間体を始めとする、従来、短寿命で観測出来なかった準安定種の長寿命化に関する研究が進み、これらの系の電子構造や基礎物性の解明、新規材料への応用の期待が高まっている。特に近年、基本的な π ジラジカル種の一つである、シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ開殻性化学種 (図 1) の長寿命化に関する研究が進展している[4]。これらの系は C1、C3 の p 軌道と、C2 に結合する置換基 X との超共役型及びスピロ共役型の軌道相互作用による安定化効果により、一重項状態の安定性の増大が確認された[5, 6]。実験・理論の両側から解析が行われた結果、これらの系は Through space (TS) 型の π 結合 (π 単結合性) を有することが示唆されている。

この π 単結合形成の起源である C1、C3 の π 電子間の TS 相互作用は本来非常に弱い、前述の精密な軌道相互作用の制御により一重項状態を安定化させることが可能となる。この比較的弱い TS 相互作用とその制御により、これらの系の π 結合の開殻性と光応答特性の精密制御の可能性が期待できるが、その詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、量子化学計算に基づき、図 1 のシクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ化学種への、置換基導入による開殻性と三次 NLO 物性の変化を通して、これらの系の構造-光応答特性相関について議論する。

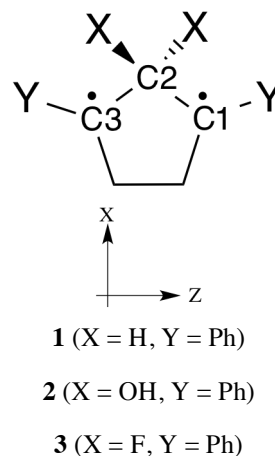


図 1. 対象系の構造

表 1. 各系の計算結果の比較

系	ΔE_{ST} [kcal/mol]	$\Delta \epsilon_{HL}$ [eV]	y	$\gamma_{zzzz}(S)$ [a.u.]	$\gamma_{zzzz}(T)$ [a.u.]
1	0.502	0.788	0.97	4.2×10^4	4.1×10^4
2	-5.43	1.46	0.72	1.9×10^5	5.3×10^4
3	-7.95	1.68	0.64	2.7×10^5	6.0×10^4

【計算】系の最低一重項(S)および三重項状態(T)の構造最適化と振動数計算を UB3LYP/6-311G* レベルで行った。得られた最適化構造における全エネルギーは、UB3LYP/6-31+G*法により求めた。一重項状態に関しては、近似スピン射影法[7]によりスピン混入を除いた全エネルギーを算出し、両者のエネルギー差 $\Delta E_{ST} = E(S) - E(T)$ を求めた。一重項状態でのジラジカル因子 y は LC-UBLYP/6-31+G*法で求めた LUNO の占有数から算出した。また、一重項状態の構造に対する HOMO、LUMO 間のエネルギー差 $\Delta \epsilon_{HL}$ を RB3LYP/6-31+G*レベルで求めた。分子レベルの三次 NLO 特性である第二超分極率 γ の π 結合方向テンソル成分 γ_{zzzz} は、LC-UBLYP/6-31+G*計算を用いた有限場法により算出した。以上の計算は、Gaussian 09 プログラムパッケージにより行った。

【結果と考察】一重項状態における最適化構造の 5 員環部分に注目すると、**2**、**3** に比べて **1** では平面性が減少する。以前の研究でも示唆されている通り[5]、**2**、**3** では置換基 X における O および F 原子により、C1、C3 の π 軌道との超共役やスピロ共役の効果がより大きく、これらの軌道相互作用が 5 員環部分の平面性に寄与していると考えられる。表 1 に各構造の ΔE_{ST} の結果を比較した。**2**、**3** では超共役・スピロ共役による軌道相互作用によって、HOMO-LUMO ギャップ($\Delta \epsilon_{HL}$)が増大し一重項状態が安定化された結果、基底一重項となる結果が得られた。

各系の一重項状態のジラジカル因子 y と、第二超分極率 γ_{zzzz} の結果を同様に表 1 に示す。**1**の一重項状態は $y = 0.97$ と完全開殻に近い状態であるのに対し、**2**、**3** では y が低下し、それぞれ $y = 0.72$ 、 0.64 という中間のジラジカル性を示すことが分かった。この y の低下は、超共役・スピロ共役による軌道相互作用に起因する HOMO-LUMO ギャップの増大と対応しており、これらの置換基により、ジラジカル因子が制御可能であることを示している。一重項状態の第二超分極率 $\gamma_{zzzz}(S)$ の結果は、**2**、**3** での値がそれぞれ **1** の約 4.5 倍、6.4 倍に増大した。三重項状態での第二超分極率 $\gamma_{zzzz}(T)$ は、表 1 に示す通り各系でほぼ同程度であることから、**2**、**3** の一重項状態の $\gamma_{zzzz}(S)$ の増大は中間ジラジカル性に起因することが明らかになった。以上の結果より、シクロペンタン-1,3-ジラジカル骨格を持つ分子においても、我々の提案したジラジカル因子に基づく構造-特性相関が成り立つこと、置換基の種類による精密な軌道相互作用の制御により、開殻性と三次 NLO 特性の制御が可能であることが示された。

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006). [2] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [3] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [4] M. Abe., *Chem. Rev.* DOI: 10.1021/cr400056a (2013). [5] M. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 574 (2004). [6] M. Abe et al., *Chem. Soc. Rev.* **41**, 3808 (2012). [7] K. Yamaguchi et al., *Chem. Phys. Lett.* **149**, 537 (1988).

1P111

高周期典型元素を含む四員環化合物の開殻一重項性と 三次非線形光学物性についての理論的研究

(阪大院基礎工) ○松井啓史、福田幸太郎、廣崎裕多、岸亮平、中野雅由

Theoretical study on the diradical character and third-order nonlinear optical properties of
4-membered ring compounds involving heavy main group elements

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Hiroshi Matsui, Kotaro Fukuda,
Yuta Hirosaki, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【序】物質にレーザー光のような非常に強い光を照射した場合に発現する非線形光学現象は、将来的に超高速情報処理が可能な光デバイス等に利用できると期待されている。非線形光学効果は物質を構成する分子の非線形光学物性に起因しており、中でも三次非線形光学効果は系に固有な物理量である第二超分極率 γ に由来している。このことから、大きな三次非線形光学効果を得るため、より大きな γ をもつ物質の設計が望まれている。我々はこれまでの理論研究において一重項開殻性（ジラジカル因子 y により定量的に記述される： 0 （閉殻） $\leq y \leq 1$ （完全閉殻））をもつ分子系を検討し、「中間的な開殻一重項性を示す系が、閉殻系や完全開殻系と比較して、著しく大きな第二超分極率 γ を持つ」という y - γ 相関を明らかにした[1]。

一方、高周期典型元素を含む化合物の中には開殻性を有するものが多く存在することが知られている。近年、 Si_2N_2 , Ge_2N_2 , C_2P_2 といった高周期典型元素を含む Niecke 型の四員環化合物が合成され、開殻性をもつことが示唆されている[2]。そこで本研究では、これらの四員環化合物のモデル系（図1）について、量子化学計算を用いて開殻一重項性の指標であるジラジカル因子 y と第二超分極率 γ を求め、含有元素の違いがこれらの量に及ぼす効果を解明する。

【計算手法】モデル系の構造最適化には UB3LYP/6-311++G**, ジラジカル因子 y の算出には PUHF/6-311++G**を用いた。 γ については開殻性が主に寄与すると考えられる x 軸方向成分 γ_{xxxx} に着目し、UCCSD(T)/6-311++G**計算の結果をもと

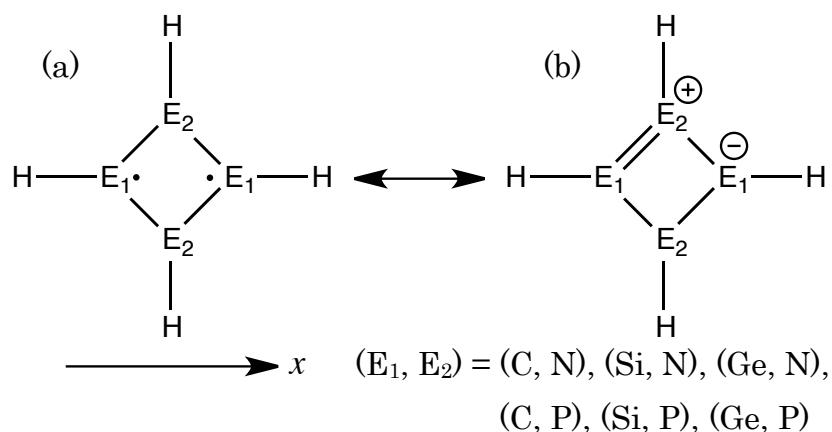


図1. モデル分子系とその共鳴構造

に Finite-Field 法を用いて算出した。

【結果】各系の y と γ_{xxxx} の計算結果を表 1 に示す。まず、 $(E_1, E_2) = (C, N)$ の系は完全閉殻となった。これは E_1 と E_2 のいずれもが第二周期の元素であり、混成軌道を作りやすいためと考えられる。一方、高周期典型元素を含む系では開殻性を示すものが存在した。 y の値は、 E_1 が同じであれば $E_2 = N$ の系が $E_2 = P$ の系よりも大きくなり、 E_2 が同じであれば $E_1 = C, Ge, Si$ の順に大きくなった。この結果は図 1 の共鳴構造(a), (b)の寄与と E_1, E_2 の電気陰性度の違いから説明できる。図 1 の共鳴構造において、(a)は E_1 にラジカルが存在する開殻構造、(b)は電荷分離を起こして E_1^- と E_2^+ が存在する閉殻構造を取る。 E_1 の電気陰性度が小さく、 E_2 の電気陰性度が大きい場合、共鳴構造における(b)の寄与が減少し(相対的に(a)の寄与が増大し)、 y は増加すると考えられる。

γ_{xxxx} の値は、ほぼ閉殻 ($y \sim 0$) である $(E_1, E_2) = (C, N), (C, P)$ の系よりも、 $y \sim 0.3$ 程度の開殻性を示した $(Si, P), (Ge, P)$ の系で増大し、 $y \sim 0.4$ 程度の開殻性を示した $(Si, N), (Ge, N)$ の系でさらに増大した。この結果は、閉殻系よりも中程度の開殻系で著しく γ が増大するという y - γ 相関と一致している。

以上のことより、本研究では、1) 高周期典型元素を含む Niecke 型の四員環化合物の開殻一重項性は含有元素の電気陰性度から定性的な説明が可能であること、2) γ_{xxxx} の値は中間的な y を示す系で増大すること、を明らかにした。置換基効果を含めた詳細な議論は当日報告する。

表 1. 各モデル系のジラジカル因子 y と第二超分極率 γ_{xxxx} の計算結果

E_1	E_2	y [-]	γ_{xxxx} [$\times 10^3$ a.u.]
C (2.55) ^a	N (3.04) ^a	0	5.9
Si (1.90) ^a	N (3.04) ^a	0.4731	57
Ge (2.01) ^a	N (3.04) ^a	0.4328	54
C (2.55) ^a	P (2.19) ^a	0.0003	3.9
Si (1.90) ^a	P (2.19) ^a	0.3420	28
Ge (2.01) ^a	P (2.19) ^a	0.2598	22

^a 括弧内は Pauling の電気陰性度

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)
- [2] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 1007 (2007)

1P112 希土類錯体の有機ジラジカル配位子の 光吸収特性に関する理論研究

(¹ 阪大院基礎工・² 阪市大院理・³ 青山学院大理工)

○ 中村亮太¹・重田育照¹・奥野克樹¹・岸亮平¹・鈴木修一²・小寄正敏²・岡田恵次²・
長谷川美貴³・中野雅由¹

Theoretical study on the absorption properties of organic diradical ligands
in rare earth complexes

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University・Graduate School of Science,
Osaka City University・College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)

Ryota Nakamura, Yasuteru Shigeta, Katsuki Okuno, Ryohei Kishi, Shuichi Suzuki,

Masatoshi Kozaki, Keiji Okada, Miki Hasegawa, Masayoshi Nakano

【序】 希土類錯体は磁性、誘電性、光特性、触媒といった特性を多重に、かつ同時に発現させられることが知られており、材料として多くの例が実用化されている。中でも本研究では光特性に着目する。この発光過程は、励起した有機配位子からのエネルギー移動を介して希土類原子が特異的な光を放出するもので、その強度や吸収波長の制御のためには有機配位子の励起状態を詳細に検討することが肝要である。近年、鈴木らにより、2つの相違なニトロキシド基を同一分子内の炭素に直接置換したジラジカル分子の合成法が確立された[1]。一方、長谷川らは、3つのニトロキシド系ジラジカル分子IN-IN, IN-NO, NN-NO (IN:イミノニトロキシド、NO:ニトロキシド、NN:ニトロニルニトロキシド)がEuやTbなどの共存下で希土類イオン特有の発光を示すことを確認しており[2]、本化合物の光特性が注目されている。本研究ではこれら有機ジラジカル配位子について、実験データのスペクトルピークを帰属し、溶液中での吸収特性と構造の相関を理論的に明らかにすることを目的とした。

【対象分子・計算手法】 本研究で対象とする分子である3つのジラジカル分子IN-IN, IN-NO, NN-NOを図1に示す。それぞれの分子の構造最適化は、密度汎関数法 (B3LYP/6-311G(2d,2p)) により、複数の初期構造を用いて行った。その過程でIN-IN, IN-NOは2つ、NN-NOは1つの構造に収束した。IN-IN, IN-NOの2つの異なる安定構造をそれぞれ図2に示す。次に時間依存密度汎関数法 (TD-B3LYP/6-311G(2d,2p)) を用いて各構造の励起エネルギー計算を行った。ここで、実験のUV-Visスペクトルはアセトニトリル溶媒中で測定されていることから、分極誘電体モデル (IEFPCM法) を用いて溶媒効果を考慮した。全ての計算において、Gaussian09を用いた。

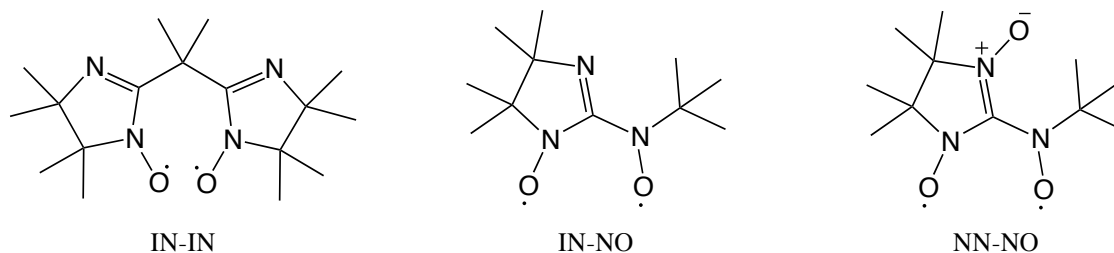


図1.対象分子系

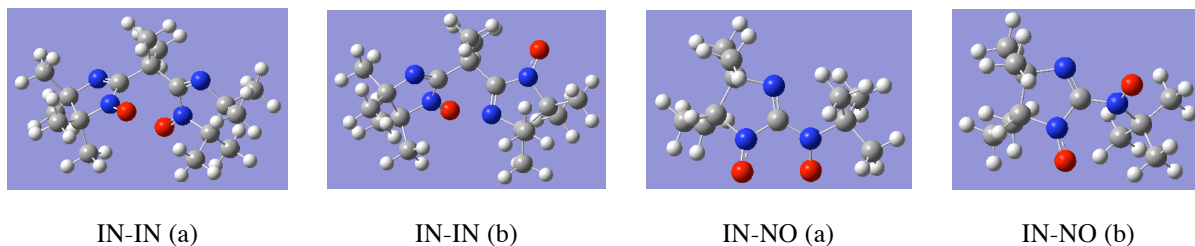


図2. IN-IN, IN-NOの安定構造 (灰:炭素、白:水素、赤:酸素、青:窒素)

【結果】構造最適化の結果、アセトニトリル溶液中においてIN-INは (a)の構造の一重項状態が最も安定であった。一方 (b)の構造では三重項状態が基底状態で、そのエネルギー差は2.2 kcal/molであった。また、(a), (b)の構造におけるSTギャップ($E_S - E_T$)はそれぞれ-0.13 kcal/mol, +0.013 kcal/molと非常に小さく、室温では構造異性体の異なるスピン状態が混合していると推測される。図3にTDDFT法により求めた吸収スペクトルを示す。どちらの構造異性体も一重項では270 nm、三重項では250 nm付近に大きなピークが存在することから、実験で観測される261 nmのピークは一重項と三重項が混合したものであると考えられる。一方、実験では380 nm付近に2番目に大きなピークが見られるが、これは計算で得られた(a)の三重項の354 nm付近のピークが対応しているものと考えられ、吸収波長を若干過小評価している。複数の構造とスピン状態を考慮にいれた300 Kにおけるスペクトルの統計平均は2つのピークをとることから、IN-INは熱平衡状態においてスピン状態が混在した系であることが判明した。

IN-NOについても同様の解析を行ったところ、(a)の構造の三重項状態が最安定で、(b)の基底三重項状態とのエネルギー差は1.62 kcal/molであった。各構造のSTギャップ($E_S - E_T$)は (a), (b)それぞれ1.56 kcal/mol, 0.94 kcal/molであった。300 Kにおいて最安定構造の三重項状態の寄与が91.3%を占める結果となった。IN-NOでも長波長側の吸収スペクトルが過小評価されており、どちらの系に関してもより詳細な検討が必要であると考えられる。またNN-NOは、空気中では極めて安定であるがアセトニトリル溶液中では不安定であり分解することが実験において確認されている。計算では三重項状態が最安定で、STギャップは15.2 kcal/molであったが、結晶構造で得られた実験値は1.55 kcal/molと小さく、この過大評価については状態の違いも考慮に入れて更なる検討が必要と考えられる。計算でのSTギャップを用いると、300 Kでの三重項状態の寄与は100%となり、その長波長側の吸収スペクトルの過小評価を除いて、分解前の吸収スペクトル (図中15/min) と定性的に一致している。

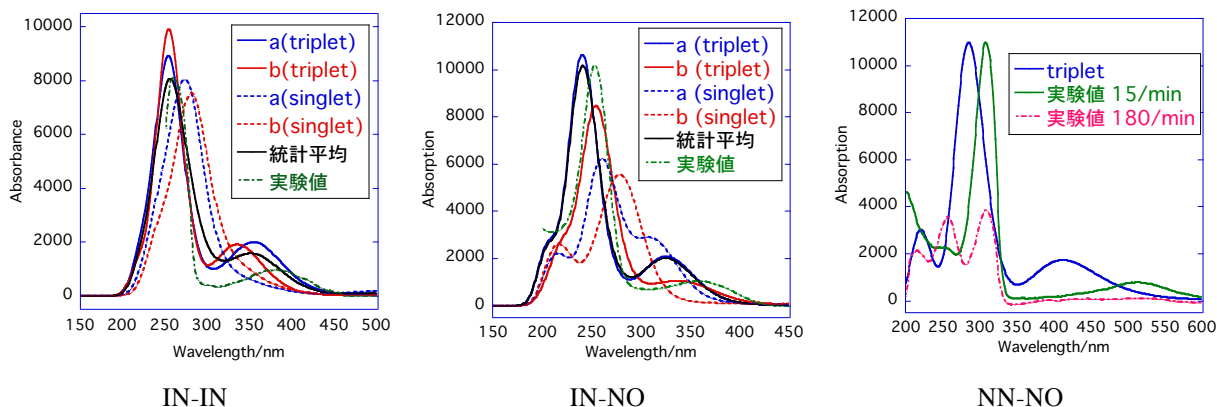


図3. 時間依存密度汎関数法による各分子の吸収スペクトル

【参考文献】 [1] S. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 22-24. [2] 福嶋他、第93回日本化学会、1B5-12

1P113

ヘテロ環化合物酸解離定数の構造-物性相関に関する理論的研究
(阪大院・基礎工) ○安東寛之、馬場剛史、奥野克樹、
重田育照、中野雅由

Theoretical study on the structure-property relationship of the acid dissociation constants of heterocyclic compounds

(Osaka University Graduate School of Engineering Science) ○Hiroyuki Ando ,
Takeshi Baba , Katsuki Okuno , Yasuteru Shigeta , Masayoshi Nakano

【序】 酸解離定数は、溶液中での分子のプロトン化状態を示す物理量であり、有機化学や生物学分野において極めて重要である。しかし複雑な分子の個々の官能基の酸解離定数の実験による測定は困難であるため、我々は以前より量子化学計算を用い、計算で得られる自由エネルギーと実験の pK_a [1]の相関を利用した酸解離定数の推定法を開発してきた[2,3]。従来の量子化学計算では pK_a を算出する際、経験則に基づいたプロトンの自由エネルギー値が必要であり、これが誤差の原因となっていた。本研究では自由エネルギーと pK_a の線形性を利用することにより、プロトンの自由エネルギー値を必要としない酸解離定数推定スキームを用いる。これまでの研究では水溶液中の分子に関して行ってきたが、本研究ではこの手法を用いて非水溶媒における種々のヘテロ環化合物の酸解離定数を溶媒効果も含めて算出し、類似化合物の酸解離定数の推定および他の物性値との相関の解明を行った。

【計算】 熱力学より、 pK_a とプロトン化自由エネルギーには以下の関係式が成立する。

$$pK_a = \frac{\Delta G(\text{solv})}{(\ln 10)RT} = \frac{(G(A^-) + G(H^+) - G(HA))}{(\ln 10)RT}$$

本研究では、溶媒や分子の活量や前因子による影響を考慮するため、スケーリングファクター "s" を右辺にかけ、次のような形に書き換えた。

$$\begin{aligned} pK_a &= \frac{s\Delta G(\text{solv})}{(\ln 10)RT} = \frac{s(G(A^-) + G(H^+) - G(HA))}{(\ln 10)RT} \\ &= k\{G(A^-) - G(HA)\} + C_0 \\ &= k\Delta G + C_0 \end{aligned}$$

これらの式より、各系におけるプロットの傾きが k 、切片が C_0 となる。この傾きと切片を得るため、各ヘテロ環化合物に対してGaussian09を用い、水 ($\epsilon = 78.3$) およびDMSO ($\epsilon = 48.9$) 溶媒中MP2/6-311G*計算を行い、自由エネルギー $G(HA)$ を算出した。さらにこれらの脱プロトン構造も同様の手法を用いて自由エネルギー $G(A^-)$ を算出し、これらの差を計算し、これを脱プロトン反応における自由エネルギー変化 ΔG として、実験値の pK_a に対してプロットした。なお、本研究における溶媒効果には分極誘電体モデル (PCM/UFF) 法を用いた。

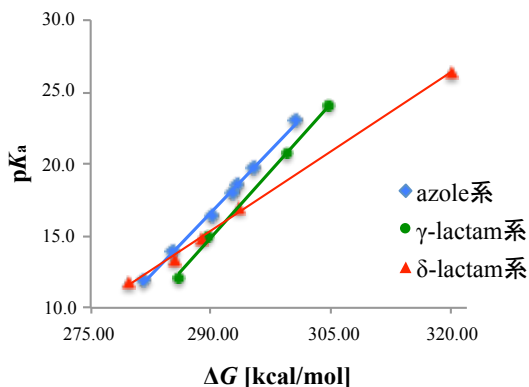


図1 各系における ΔG - pK_a 相関

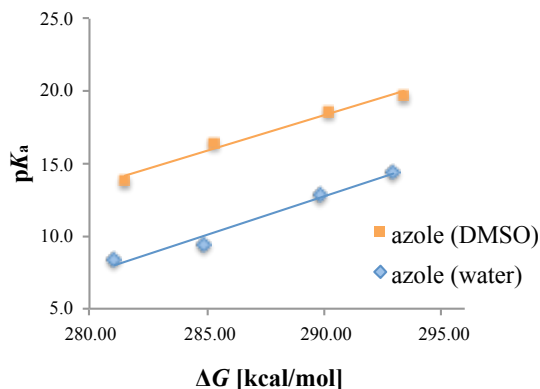


図2 azole系における pK_a の溶媒依存性

【結果・考察】 DMSO溶媒中においても、既知の pK_a 値の実測値を計算によって得られた ΔG でプロットしたところ、予想された通り図1の様に各系列に対してほぼ直線関係になった。ここでのazole系とは複素五員環構造をもつ化合物系のことであり、 γ -lactam系と δ -lactam系はそれぞれ五員環環状ペプチド、六員環環状ペプチドおよびそれに類似する構造をもつ化合物系のことである。図1より五員環構造をもつazole系や γ -lactam系に比べ、六員環構造をもつ δ -lactam系は傾きが小さい。 γ -lactamと δ -lactamでは水素脱着部位の基本構造は変わらないが、環の大きさが異なるだけで傾きに差がでることは非常に興味深い。


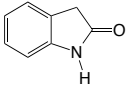
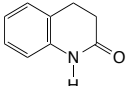
一方、水溶媒とDMSO溶媒の両方における pK_a の実験値が判明しているものを対象として比較したグラフが図2である。この図より、溶媒が水とDMSOの場合では、傾き k はほぼ同じであるものの切片 C_0 の値が異なることが判る。これは、水とDMSOは共に高い誘電率の溶媒であるため溶媒効果によるHAとA⁻の安定性はさほど変化しないが、プロトンの解離平衡が溶媒効果によって変化することに起因するものと考えられる。

次に、これらの系列に属する分子と類似の構造をもつヘテロ環化合物についても ΔG を計算し、図1の直線から pK_a の値を推定し、既知の実験値と比較することで、これらの推定法の精度がどの程度であるか検討した(表1)。この結果より、 pK_a の計算による推定値と文献値はazole系や γ -lactam系では0.2 pK_a 単位の誤差と、実験と計算でかなり良い一致を示す。一方、 δ -lactam系では約2 pK_a 単位の誤差となる。表1に示す δ -lactamの pK_a そのものは γ -lactamとほぼ同じ値であり、その誤差の要因などは現在検討中である。その他の詳細に関しては当日報告する。

表1 pK_a 推定値

【参考文献】

- [1] <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>
- [2] T. Matsui et al, *Chem. Phys. Lett.* **502** (2011), 248.
- [3] T. Matsui et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012), 4181.

系	ΔG [kcal/mol]	pK_a (計算)	pK_a (文献値)
 azole系	275.7	8.3	8.2
 γ-lactam系	296.2	18.7	18.5
 δ-lactam系	299.1	18.7	20.7

1P114

GRRM - SCC-DFTB 法による Si_6H_6 及び C_6H_6 の異性化経路探索

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 量子化学探索研究所³; 東北大院・理⁴)

○時子山 宏明¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

Searching for isomerization pathways of Si_6H_6 and C_6H_6 by using GRRM - SCC-DFTB method

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹; Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.²; Institute for quantum chemical exploration³; Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁴)

○Hiroaki Tokoyama¹; Hideo Yamakado²; Koichi Ohno^{3,4}

【序】2004年に大野・前田により開発された超球面探索法(SHS法)¹は、非調和下方歪(ADD)を辿ることで、固有反応座標(IRC)上の平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する方法である。筆者らは電子状態計算に対して半経験的方法である Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding(SCC-DFTB)法²を SHS法と併せて実行するために GRRM - SCC-DFTB プログラムの開発を行ってきた。

以前、ランダムに配置した炭素原子 6 個及び水素原子 6 個の炭化水素を初期構造とした C_6H_6 異性体の自動探索を行った。その SHS 計算では ADD の大きい経路を優先して探索する *l*-ADDf(large-ADD-following)法 (LADD=5) を用い、限定探索を行った。超球面探索に非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio* 計算と組み合わせた場合は莫大な計算時間がかかってしまうが、*ab initio* 法の代わりに SCC-DFTB 法を用いると大幅に高速化され、限定探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約 4000 個の異性体が約 1 か月で自動的に得られ、エネルギー順に並べるとほぼ滑らかな分布曲線が得られた。

ヘキサシラベンゼン (Si_6H_6) を初期構造とした GRRM プログラム (SHS 法と Gaussian03) を用いた異性化経路探索が 2009 年に茂木、前田、大野により報告されている。³

今回、ベンゼンを含む炭化水素(C_6H_6)及びヘキサシラベンゼンを含む Si_6H_6 について全面探索を行い、SCC-DFTB レベルで C_6H_6 について数千、 Si_6H_6 について数万の安定構造が見つかった事を報告する。

【方法】ランダムに配置した C_6H_6 及び Si_6H_6 を初期構造とし、各異性体の自動全面探索を行った。DFTB 計算では Self Consistent Charge (SCC) オプションを使用した(SCC-DFTB)。SHS 計算では ADD の大きい経路を優先して探索する *l*-ADDf(large-ADD-following)法 (LADD=5) を用い、SCC-DFTB 計算は dftb+プログラム⁴を用いてそれぞれ行った。

【結果と考察】 C_6H_6 では飛びぬけて安定なベンゼン(EQ^{C₆H₆}58)やフルベン(EQ^{C₆H₆}16)等の異性体が得られており、 C_6H_6 及び Si_6H_6 共に連続的な分布曲線が得られた。(図 1(a)参照) C_6H_6 及び Si_6H_6 の最安定構造から 50 個の部分拡大した図を図 1(b)に示す。その領域では C_6H_6 では直鎖状の構造が多く得られるのに対して、 Si_6H_6 の異性体は複数の環からなる構造が多く見つかる傾向がある。なお、探索は現在も継続中であり、エネルギーの高い領域に更に多数の構造が得られると予想される。

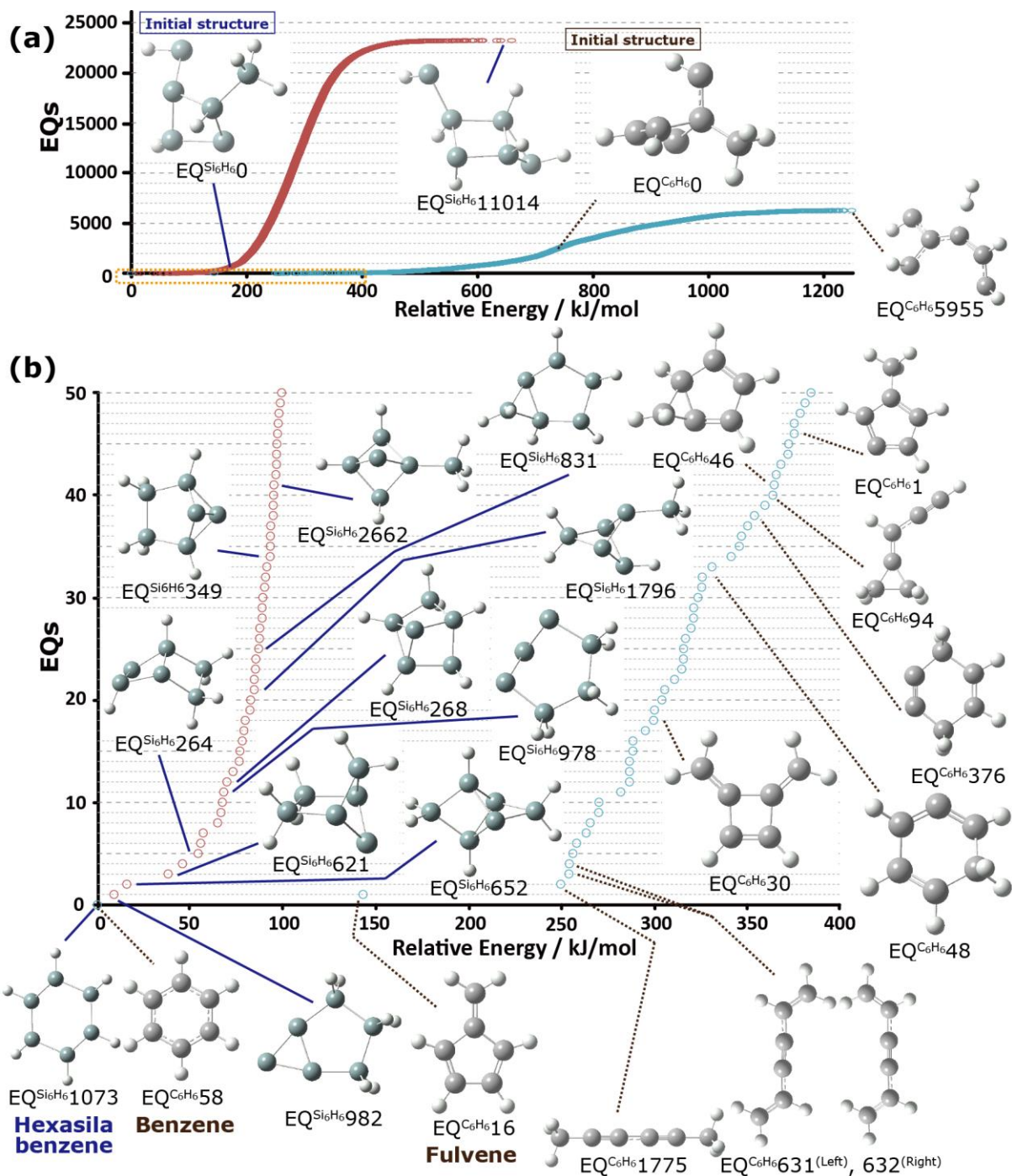


図 1 Si_6H_6 、 C_6H_6 の異性体探索

(a) EQ 点をトータルエネルギー (SCC-DFTB レベル) 順に並び替えた EQ

(b) Si_6H_6 及び C_6H_6 の最安定構造から 50 個の部分 (図 1(a)中の黄色点線枠) の拡大図

謝辞：本計算で、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を利用してあり、感謝する。

参考文献：

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 89334
- 2) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 3) M. Moteki, S. Maeda and K. Ohno, *Organometallics*, 2009, 28(7), 2218
- 4) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678

1P115 GRRM 法によるリンを含む化合物の異性体探索

(和歌山大システム工¹, 和歌山大院システム工², 量子化学探索研³, 東北大院理⁴)

○勝野 直也¹, 高田谷 吉智², 山門 英雄¹, 大野 公一^{3,4}

Global reaction route mapping of phosphorus compounds by the SHS method

(Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹, Graduate School of Systems

Engineering, Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.⁴)

Naoya Katsuno¹, Yoshitomo Kodaya², Hideo Yamakado¹, Koichi Ohno^{3,4}

[序] 従来 4 原子以上では不可能とされてきた化学反応経路の自動探索が、2004 年に大野、前田により開発された GRRM 法[1]により可能となった。今回、GRRM 法を用いることで、リンの 8 原子系と、リン酸について、異性体、解離生成物及びそれらの間の反応経路の探索を行った結果について報告する。

[方法] リンの構造として、正四面体構造の P₄ が知られているが、今回はリン 8 原子系について、NRUN(乱数を用いて原子をある範囲内にばらまいて構造最適化をする際、自動発生させる初期構造の数の指定)を 30、LADD(非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を何番目まで辿るかの指定)を 3 にして探索を行った。リン酸については、NRUN を 75 にして全面探索を行った。いずれの場合も探索には GRRM11[2]を用い、ポテンシャルエネルギー計算は B3LYP/6-31G*レベルで行った。

[結果] 図 1 に、リン 8 原子系について得られた平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を示す。そのうち、最も安定な構造は EQ10 であり、図中に示したエネルギーの値は、最安定構造からの相対値である。正四面体を 2 つ含む構造は見られなかった。

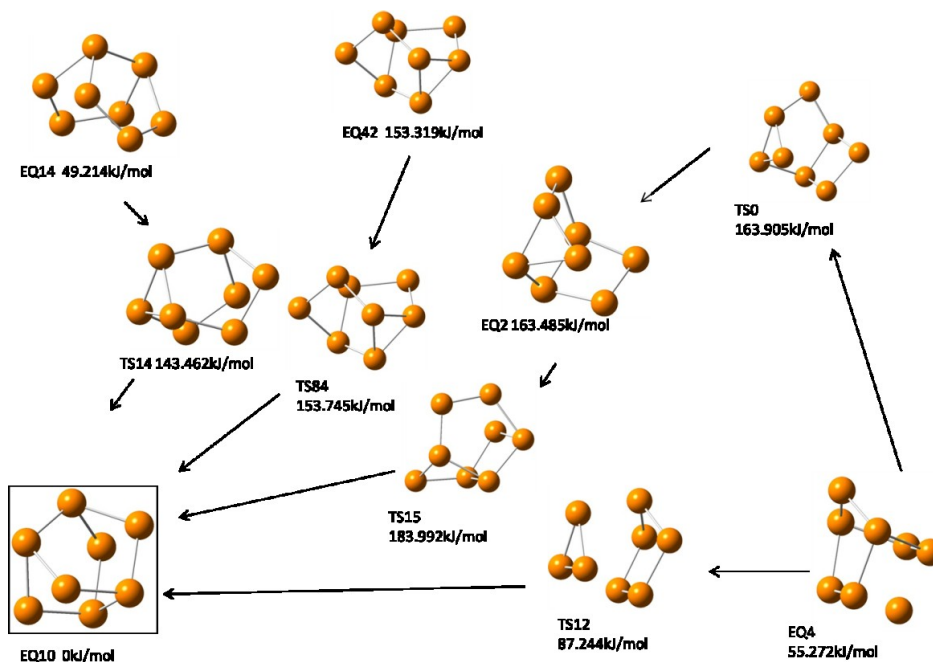


図 1 リン 8 原子系の最安定構造 EQ10 とその周りの構造

図2に、 H_3PO_4 について探索されたEQとTS構造を示す。そのうち、最も安定な構造は四面体構造のリン酸EQ51である。この構造はよく知られているリン酸の構造であり、この構造が自動的に求められた。

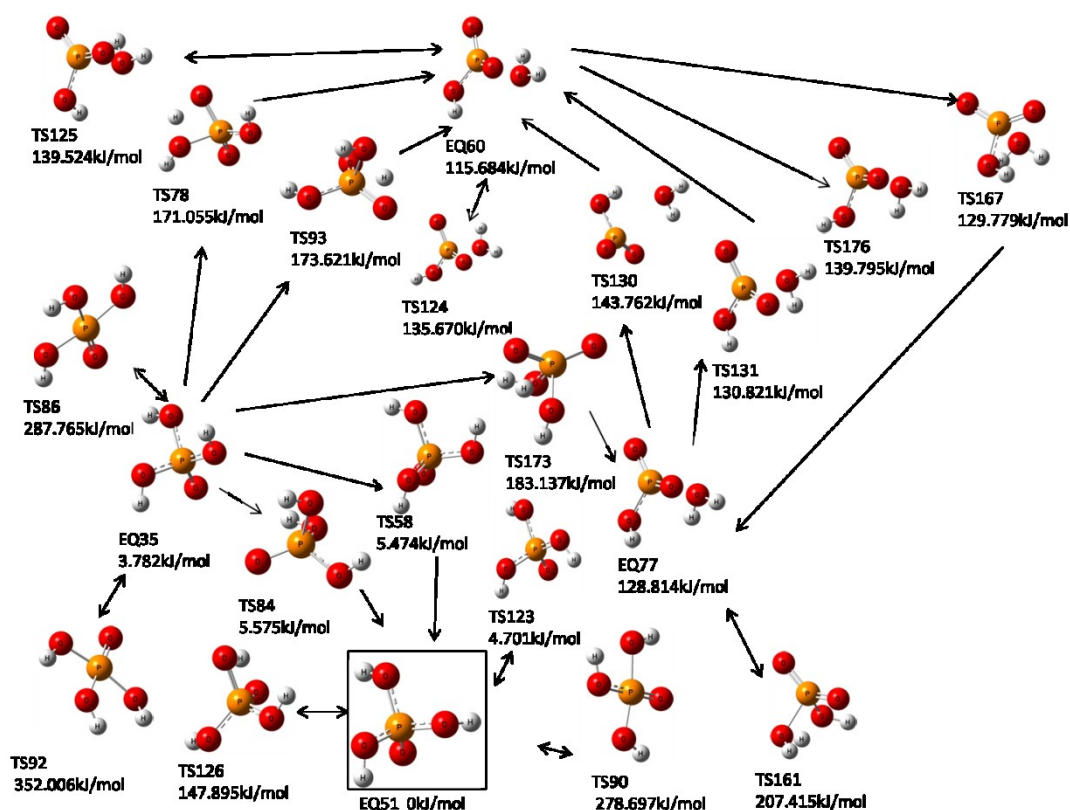


図2 リン酸の最安定構造周りの構造(計算中)

[考察] リン酸について得られたEQのいくつかは、水分子を含むクラスターを形成していることが見出された。実際のリン酸も加熱によって脱水反応を示すことが知られており、これらの構造と対応関係があると考えられる。

リン8原子系においては、白リン構造に対応する2組の正四面体を含む構造が得られなかったが、全面探索を行うか、またはLADDの値を更に大きくして探索すれば求められると考えられる。また、いくつかのTSのエネルギーが熱領域にあるので、実際に8原子系を加熱すると容易に構造が変化すると考えられる。

[結論] H_3PO_4 について、最も安定な構造はEQ51の四面体構造であり、リン酸としてよく知られる構造である。また、水分子を含むクラスターを形成している構造がいくつか見られるが、これは実際の脱水反応と対応関係があると考えられる。

リン8原子系において、白リン構造は求められなかったが、LADDの値を大きくするか、全面探索を行えば、求められると考えられる。また、いくつかのTSのエネルギーは熱領域に存在するので、加熱により容易に構造が変化すると考えられる。

[1]K. Ohno, S. Maeda, Chem. —Phys. -Lett. 348, 277(2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. **A109**, 5724 (2005); -K. Ohno, S. Maeda, -J. Phys. Chem. -**A100**, -8933(2006).

[2]K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda, K. Morokuma, 14th Rironkagaku-Toronkai, (2011), 2D1b.

超球面探索法による低次元物質の構造探索

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

Searching for structures of low-dimensional materials by the Scaled Hypersphere Search method

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹, Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.², Institute for Quantum Chemical Exploration³, Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁴) ○Yu Sawada¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

【序】結晶中の原子・分子の安定な配列（結晶構造）を理論計算で予測できれば実験をサポートする有力な情報となりうるため非常に有用である。しかし、その完全な方法は確立されていない。我々は結晶構造予測に超球面探索法(Scaled Hypersphere Search method: SHS 法)^[1]を適用し、共有結合結晶やイオン結晶について多形を含めた探索を行ってきた^[2]。

一方、低次元物質でもどのような構造が安定であるかを知ることは、グラフェンに代表されるようなそれらが持つ特徴的な物性から注目される。またケイ素は半導体素子に多用される物質であり、同族元素である炭素と比較して低次元でどのような構造を取り得るかといった興味を持たれる。今回、一般化した超球面探索法^[3]を低次元構造に適用し、炭素とケイ素それぞれの1次元および2次元の構造探索を行ったので、結果を比較し考察する。

【方法】1次元構造では直線上に、2次元構造では平面上に、それぞれ原子が存在するとして探索を行った。エネルギー計算は計算の速度を上げるため、半経験的なパラメーターを用いる SCC-DFTB法で行った。パラメーターは固体用の pbc-3-0 を用いた。1次元構造の探索は原子3,4,5個を1単位とした構造探索をそれぞれ行い、また2次元構造の探索は2,3,4個を1単位とした構造探索をそれぞれ行った。その後、炭素およびケイ素の2次元構造について、原子位置が平面上に存在するという制限を外して再度最適化計算を行った。また以下では、得られた平衡構造を EQ と呼び、得られたエネルギー値の安定な方から最安定のものを0番とし、通し番号を振った。

【結果と考察】1次元構造 C₃/chain の探索では均一な結合長を有する構造、C₄/chain の探索では交互に結合長が変化する構造が安定であった。2次元 C₂/sheet ではグラフェンが EQ0 で、現実の結果と一致している。また、EQ1 は直線の1次元鎖同士が一定間隔で並ぶ構造である (図1(a))。

Si₃/chain では等間隔の構造が独立に3種類見つかった。

Si₄/chain では等間隔の構造と交換がある構造を得て、等間隔

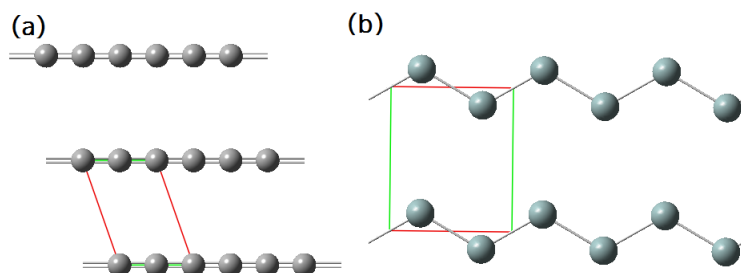


図 1 (a)C₂/sheet での探索で得た鎖状構造を含む平面構造(EQ1)
(b)Si₂/sheet での探索で得た鎖状構造を含む平面構造(EQ2)

の構造がエネルギー的に安定であった。

Si₂/sheet と Si₄/sheet ではグラフェン様構造が最安定であり、炭素と構造的な一致がみられた。

Si₂/sheet では EQ0 がグラフェン様、EQ1 が格子状構造、EQ2 はジグザグの Si 無限鎖が一定間隔で並ぶ構造であり、炭素において直線構造が並ぶ構造 EQ1 と対照的な特徴をもつ (図 1(b))。

Si₄/sheet において 2 種類の構造を得た (図 2(a),(b))。EQ0 は

炭素における最安定構造であるグラフェンと同様に六員環が無限に繋がっている構造である。

EQ1 は格子状に原子が存在する構造であり、炭素での探索結果には見られないものであった。

Si₄/sheet で得た EQ0、EQ1 の構造について、平面上に原子が存在する制限を外して構造最適化を行うと、元の平面構造ではなくジグザグ構造に収束した (図 2(c),(d))。EQ0 では六員環を維持しつつ、椅子型配座の歪みが生じ、EQ1 ではそれぞれの原子は 4 面体に近い構造を取っている。これは現実の結晶構造においても、ケイ素が同族の炭素のような層状構造を取らずにダイヤモンド構造を取る事実と一致している。また過去に理論及び実験について報告がなされているシリセンの構造とも一致している^[4]。一方で炭素の 8 員環-4 員環構造^[5]について、原子が平面外に存在できる構造最適化を行ったところ、同様の平面構造に収束した。これは炭素ではグラフェンに代表される平面を作る 2 次元構造が安定である事と対応していると考えられる。

【結論】結晶構造予測の手法として有用である SHS 法を用いて、炭素とケイ素において、3 次元の結晶構造と同様に低次元の物質も探索可能である事を示した。Si₂/sheet の探索において Si 原子のジグザグ状の 1 次元鎖が平行に並んだ構造 EQ2 は、C₂/sheet の探索において C 原子の直線状の 1 次元鎖が並行に並んだ構造 EQ1 と対照的であった。ケイ素について原子が平面上に存在する条件を外したところ、同様の構造に収束せず全体に歪みがみられた。これはケイ素の結晶構造はグラファイト構造を取らずにダイヤモンド構造を取ることと対応していると考えられる。

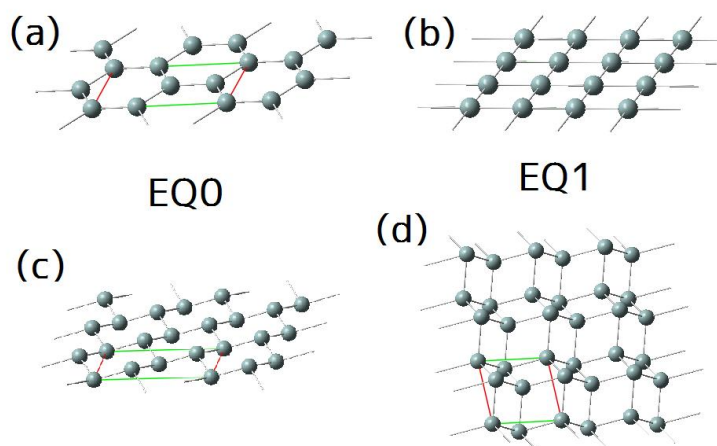


図 2 Si₄/sheet における (a),(b) 原子を平面上に制限した時の構造 (c),(d) 原子を平面外に存在できるようにし、最適化した構造

[1] K. Ohno, S.Maeda, Chem. Phys. Lett. 348 ,277 (2004); S.Maeda, K.Ohno, J.Phys. Chem.A109,5724(2005); K. Ohno, S. Maeda, J.Phys. Chem. A110, 8933 (2006).

[2] 山門英雄、時子山宏明、前田理、大野公一、分子科学討論会 2009、2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Santiago de Compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14th ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他

[4] K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B50, 14916(1994).; A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Y. Takamura, Phys. Rev. Lett.108, 245501 (2012).

[5] 山門 英雄、澤田 裕、大野 公一、分子科学討論会 2013、1E18

1P117 理論化学—データケミストリー：
超球面探索法より得られる化学反応経路データの蓄積と活用
(国立情報研¹, 株式会社 SRA², 量子化学探索研究所³)
佐藤寛子¹, ボリーニ・ステファノ¹, 小田朋宏², 中小路久美代², 大野公一³

Theoretical-Data Chemistry: Data Repository and Applications of Chemical Reaction Path
Information Obtained from Scaled Hypersphere Search

(National Institute of Informatics (NII)¹, Software Research Associates (SRA), Inc.², Institute for Quantum
Chemical Exploration³)

Hiroko Satoh¹, Stefano Borini¹, Tomohiro Oda², Kumiyo Nakakoji², Koichi Ohno³

【序】 現在までに存在が確認されている化学物質は約 7000 万種類であり、年間数十万～百万種オーダーで増え続けている。しかし、超球面探索法 (SHS: Scaled Hypersphere Search) 法の開発と GRRM (Global Reaction Rout Map) プログラムへの実装により、理論的には存在しうるが、いまだ人類が手にしていない化学物質種の数はこれを遥かに凌駕することが明らかとされつつある。これらの未知の分子構造を含む化学反応経路データをリポジトリ化し、化学情報処理により新規分子構造の発見や分子・反応設計に応用するプロジェクトを開始した。今回は、現在までに構築した化学反応経路リポジトリと応用展開の展望について報告する。

【分子構造の数え上げ方法】 指定された組成式を満たす分子構造を数え上げる方法としては、原子 (点) と結合 (線) のトポロジカルな関係にもとづき数学的に列挙する方法 (ここではトポロジカル法と呼ぶ) がある。トポロジカル法としては、ドイツ Bayreuth 大学の A. Kerber, R. Lane らにより開発されている MOLGEN¹ が代表的である。トポロジカル法の利点は極めて高速に数え上げを可能とする点にある。得られる分子は原子価を満たすもののみであり、分子構造は平面である。一方、量子化学に基づき、ポテンシャル曲面上の極小点と鞍点を結ぶ化学反応経路を探索することで、分子構造とその合成方法を得る数え上げ方法 (ここではポテンシャル法と呼ぶ) も原理的に可能である。これを自動的に探索することは不可能であると考えられていたが、2004 年に大野公一・前田理 (当時東北大学) らにより発表された SHS(Scaled Hypersphere Search) と名付けられた画期的な手法により、従来の常識が破られた。² 本手法は、GRRM (Global Reaction Route Map) プログラムに実装され、ポテンシャル曲面を超球面探索法により網羅的に探索する。現在までに種々の化学物質に適用され、従来知られていた化学物質や反応経路を遥かに凌駕する可能性が発掘されることが明らかとなってきた。たとえば、組成式 C₆H₆ の場合、トポロジカル法では 217 種の分子構造が得られるが、GRRM では、半経験的レベルで 2073 種の平衡構造が出力される。ポテンシャル法の利点は、分子の性質や反応性、物性を議論するのに不可欠な、分子構造が 3 次元であること、電子状態や分子軌道の情報を含むこと、遷移状態を含む反応経路の情報が提供されることである。

【システム構想と開発状況】 そこで、私達は、GRRM を利用し、未知の化学物質を含む化学反応経路の網羅的探索とリポジトリ化を行い、新規物質の発見と創出のための化学情報資源を整備する『埋蔵分子発掘プロジェクト』を開始した。システム構想を Fig.1 に示す。GRRM による分子構造・反応経路探索は、ユーザによるものと、分散型 GRRM により広範囲に自動的に行われるものの 2 種類を想定している。いずれもリポジトリ化され、計算結果の可視化と解析、データリポジトリの検索を可能とする。大量に蓄積された分子構造・反応経路データのマイニングにより、新規物質の発見と反応経路設計へと応用する機能も構想に含まれている。

現在までに、データベースのプロトタイプを開発するとともに (Fig. 2)、GRRM の計算結果を解析するための可視化ツールの開発を進めてきている。

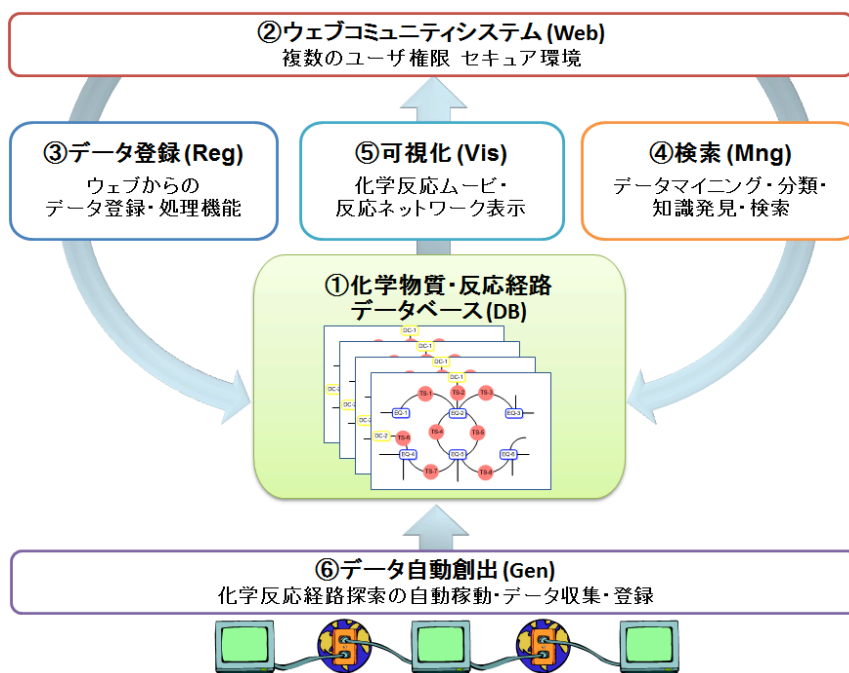


Fig. 1 システム構想

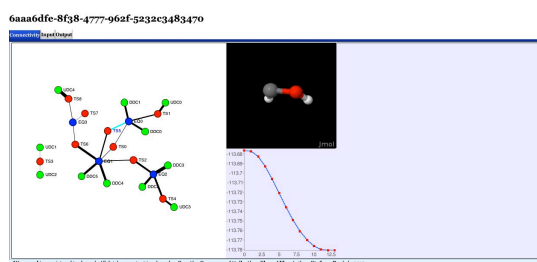


Fig. 2 プロトタイプシステムの表示例

発表では、プロトタイプと可視化ツールのデモンストレーションを合わせて、システム構想と開発状況について報告する。

1. URL: molgen.de
2. (a) Ohno, K.; Maeda, S. *A Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277-282. (b) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742-4753. (c) Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933-8941.

ヘキソピラノースアノマーの水和による安定化エネルギーについての理論化学的研究
 (広島大院・理,¹ 広島大 QuLiS²) ○出射 早希子,^{1,2} 相田 美砂子^{1,2}

Theoretical study on hydration energy of hexopyranose anomer in aqueous solution
 (Grad. Sc. Sci.,¹ QuLiS,² Hiroshima Univ.) ○Sakiko Idei,^{1,2} Misako Aida^{1,2}

【序】

ヘキソピラノースは、不斉炭素原子 C1 における立体配置の違いにより、アノマー (α , β) とよばれる立体異性体が存在する。気相中では α が安定であるが、グルコピラノース (Glc) の水溶液中における存在比は $\alpha:\beta = 36:64$ と実測*されており、気相中での安定性と異なっていると考えられる。そのため、とても興味深く多くの研究がなされているが、水溶液中での構造と水和による安定化エネルギーについてははっきりと分かっていない。また、Glc と C2 における立体配置が異なっているマンノピラノース (Man) の水溶液中における存在比*は $\alpha:\beta = 68:32$ であり、Glc の傾向と異なっている。本研究では、これらの原因について考えるために、それぞれのアノマーについて 5 種類の回転異性体を考慮し、Glc および Man の水溶液中での構造と水和による安定化エネルギー ($E_{\text{hydration}}$) を QM/MM-MD 法および QM/MM(pc) 法により明らかにする。

【方法】

QM/MM-MD 法

QM/MM-MD 法を用いて 148 個の水をあらわに考慮した水溶液中での計算を行った。条件としては、NVT アンサンブルを用い、温度は 300K、タイムステップは 0.2 fs、水の密度がおよそ 1 g cm^{-3} となるようにした。QM の計算レベルは HF/3-21G、水のモデルは TIP3P である。気相中で構造最適化した構造を初期構造として 5000 ステップの MD を行った後、3 snap shots を選び、QM/MM 全体を構造最適化した。使用した計算プログラムは HONDO である。QM/MM のエネルギーは次の式によって得た。①は QM のエネルギー、②と③は QM, MM 間の electrostatic, van der Waals による相互作用エネルギー、④と⑤は MM 間の electrostatic, van der Waals による相互作用エネルギー、⑥は MM の振動のエネルギーである。今回は①のエネルギーと初期構造のエネルギーの差を ΔE_{qm} とし、局所的な溶媒和効果について考えるため、②+③を $E_{\text{hydration}}$ と定義した。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{qm}}^{\text{①}} + E_{\text{qm/mm}}^{\text{elec} \text{②}} + E_{\text{qm/mm}}^{\text{vdW} \text{③}} + E_{\text{mm/mm}}^{\text{elec} \text{④}} + E_{\text{mm/mm}}^{\text{vdW} \text{⑤}} + E_{\text{vib}}^{\text{⑥}}$$

QM/MM(pc) 法

QM/MM 計算において、QM の電子構造に影響するのは MM の電荷部分のみである。そこで、148 個の MM の点電荷のみを考慮した QM 計算により、MD により得られた安定な構造で静電ポテンシャルマップを描いた。また、148 個の水分子の中で、ピラノースに水和していると考えられる一部の水分子を QM とし、残りの水分子を点電荷として考慮することで、より精度の高い計算を行った。この場合の $E_{\text{hydration}}$ は [1]-[2]-[3] と定義した。QM の計算レベルは MP2/aug-cc-pVDZ、計算プログラムは Gaussian 09 を用いた。

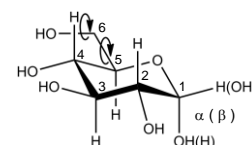
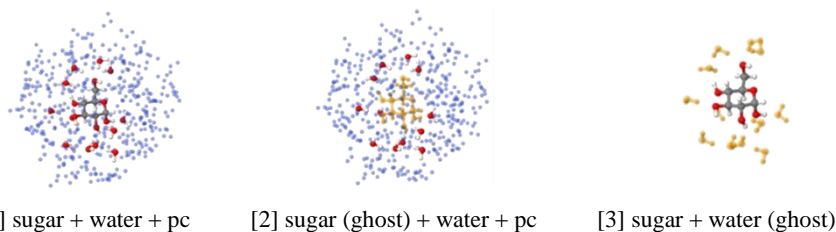


Figure 1. Structure of Glc.



【結果と考察】

QM/MM(pc) 法によって得られた静電ポテンシャルマップを Figure 2 に示す。Figure 2 から、 α と β で、また Glc と Man で、水分子が近づくことにより安定化する領域の分布が異なっていることがわかる。すなわち、1 つの炭素上の立体配置が異なるだけでも水和の様子に違いが生じ、水溶液中での安定性が異なることがわかった。

QM/MM-MD 法によって得られた構造の最適化、および、その構造から 12 個の水分子を QM として考慮した QM/MM(pc) 法による ΔE_{qm} と $E_{hydration}$ の計算結果を Table 1, 2 に示す。それぞれ、最も安定な回転異性体のみの結果を示している。 ΔE_{qm} は、Glc については β が α よりもさらに不安定化していること、Man については α がより不安定化し、 β とのエネルギー差が小さくなっていることを示している。QM/MM-MD 法によって得られた $E_{hydration}$ は、Glc に関しては、 β が α よりも QM のエネルギー差を上回る安定化をもたらしているため、水溶液中での安定性が気相中とは異なることを示している。Man に関しては、 β と α の水和による安定化に大きな違いがないため、 α が水溶液中でも安定であることを示している。また、二通りの $E_{hydration}$ は同じ傾向を示しており、Glc や Man に水素結合している水分子 1 個につき約 5 kcal/mol 程度の安定性がある。

Table 1. ΔE_{qm} (kcal mol⁻¹) calculated using QM/MM-MD method.

	(kcal mol ⁻¹)			
	Glc- α	Glc- β	Man- α	Man- β
ΔE_{qm}	5.76	8.92	6.51	4.83

Table 2. $E_{hydration}$ (kcal mol⁻¹) calculated using two methods.

	(kcal mol ⁻¹)			
	Glc- α	Glc- β	Man- α	Man- β
QM/MM-MD	-74.18	-80.58	-78.51	-77.95
QM/MM(pc)	-56.63	-63.81	-68.38	-67.45

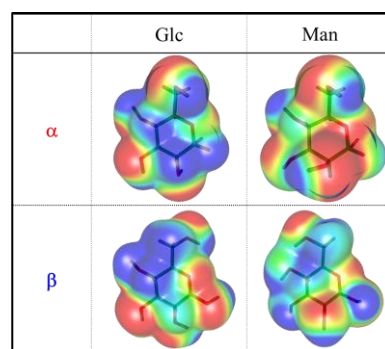


Figure 2. Electrostatic potential maps

【まとめ】

Glc や Man のように、水分子と相互作用することにより構造が大きく変化する分子の場合、水溶液中における構造を理論計算により予測することは容易ではない。本研究によって、QM/MM-MD 法と構造最適化を組み合わせることにより水溶液中での代表的な構造を得ることができることが分かった。このようにして得られた構造は、実測の傾向とも一致している。今後はこれらの構造を用いて水溶液中でのアノマーの異性化反応の計算を進める。

* Angyal, S. J., *Angewandte Chemie International Edition*, **8**(3), 157–166 (1969).

1P119

TMAO と水分子との相互作用に関する理論化学的研究

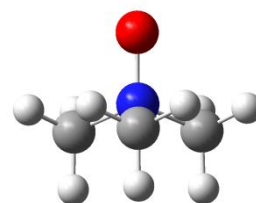
(広大院理, 広大 QuLiS) 渡部 雄大, 土居 英男, 相田 美砂子

A theoretical study on the interaction between TMAO and water molecules

(Graduate School of Science, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.)

【序】

海洋生物は、浸透圧を調節するために細胞内液の中に浸透圧調整物質（オスモライト）を保持している。オスモライトがどのような機構でその役割を果たしているのかについてはまだ不明な点が多い。本研究は、オスモライトとしてよく知られている TMAO (trimethylamine oxide) と水分子との相互作用や水和構造の特徴を明らかにすることを目的としている。



【計算手法】

[1] Monte Carlo 法 (NVT アンサンブル) による, 溶媒 (水) 分子のサンプリング

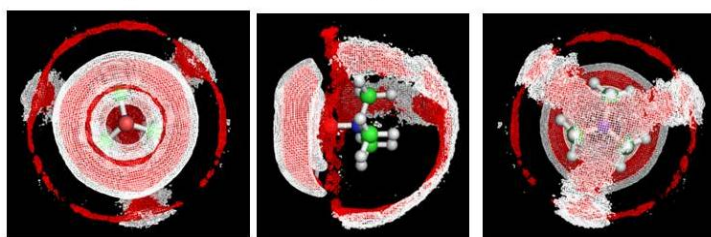
1. 溶質(TMAO を 1 個)と水分子 500 個を半径 15.323Å の球の cavity の中に置く (密度 1 g / cm³).
2. 溶媒 (水分子) のパラメータは TIP3P を使用し, 溶質の電荷は, MP2/6-31G*によって得た NPA 電荷を用いる。
3. 温度 300K において, 20 万ステップの平衡化計算の後に, 4000 万ステップを用いて解析する。
4. その結果の水分子の分布を可視化する。

[2] ab initio MO 法

1. MC 法によって得た TMAO の周りの水分子の分布を参考に, TMAO と水分子 n 個との複合体 ($n=3\sim 12$) の初期構造を構築し, 構造最適化し, 基準振動解析を行う。使用した計算レベルは MP2/6-31G*, MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ である。
2. TMAO と水分子の複合体における, BSSE を考慮に入れた, 相互作用エネルギーおよびクラスター相互作用エネルギーを求める。また, 相互作用の多体項を計算する。

【結果と考察】

[1] TMAO のまわりの水分子の分布 : MC 法によるサンプリングの解析結果



赤 : 酸素原子が存在する確率が高い領域 (密度 0.09atoms/Å³ 以上)

白 : 水素原子が存在する確率が高い領域 (密度 0.12atoms/Å³ 以上)

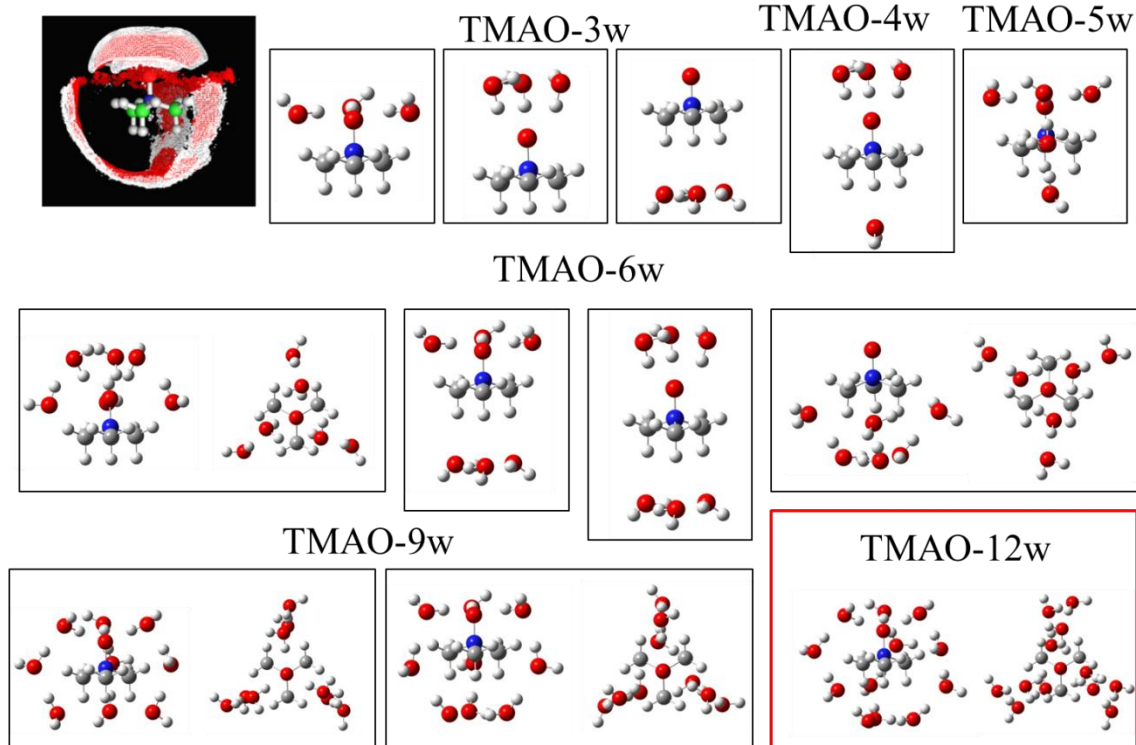
TMAO 分子の周りの第一直接水和圏には酸素原子近辺に 3.2 個, メ

チル基近辺に 8.6 個, 合計約 12 個の水分子が存在することが分かった。

[2] *ab initio* MO 計算 : MC 計算結果から得られた, TMAO の周りの水分子の存在確率が高い領域と合致するような, 水和クラスターモデルを構築した。構造最適化後, 基準振動解析を行い, 安定構造であることを確認した。

TMAO水和クラスターモデル

(MCの結果の水分子の分布)



これまで, TMAO の周りの水和構造として, オキシド部分に 2 個または 3 個の水分子が配位したモデルが提案されていた。今回の計算の結果, メチル基側の水和も無視できないほどの安定性があることが明らかとなった。この結果は, TMAO 分子のまわりには強く結合している水分子と, 運動が阻害された水分子がある, という実験結果を裏付けるものである。

TMAO-12w の系の水和クラスターは, オキシド側からメチル基側にかけて, 4 層 (1 層に 3 つずつ) のサブクラスターから構成されているとみなすことができる。TMAO と, 1 層目のサブクラスターとの 2 体相互作用エネルギーは -31.8 kcal/mol と非常に強い。TMAO と 2 層目のサブクラスターとの 2 体相互作用エネルギーは, -9.5 kcal/mol である。一方, TMAO, 1 層目のサブクラスター, および, 2 層目のサブクラスターの 3 体相互作用エネルギーは, -10.4 kcal/mol である。すなわち, 水-TMAO-水の多体による安定化がある。

【まとめ】

MC 法により, 希薄水溶液中における TMAO の周囲の水分子の数密度分布を求めた。水分子の数密度は, TMAO の周りでは, バルクの水と比べると非常に高いことがわかった。

ab initio MO 法計算により, MC 計算の結果の水分子の分布と合致するような TMAO と水の複合体構造が見出された。TMAO のオキシドと水分子の間に生じる相互作用は水分子同士の間で生じる相互作用よりも大きい。TMAO と水分子の複合体においては二体項が支配的であるが, TMAO を介した多体項も無視できないほどの大きさがあることがわかった。

1P120

励起及びカチオン状態のアセチレン三量体[2+2+2]反応機構の 理論的研究

(岐阜大院・工*, 岐阜大・工**) ○中田啓太*, 宇田川太郎**, 酒井章吾**

Theoretical study on the [2+2+2] reaction mechanism of cationic and excited acetylene trimer

(Gifu Univ.) ○Keita Nakada, Taro Udagawa, Shogo Sakai

【序論】

[2+2+2]反応はペリ環状反応の一つであり、 π 電子系の軌道相互作用により環化する反応である。Woodward-Hoffman 則によるとこの反応は熱的許容の協奏反応であるが、実際の反応においては、高温、高压の過酷な反応条件下でな

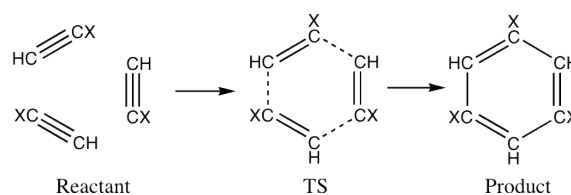


図 1. 協奏的反應機構

ければ反応が進行しない。一方で、アセチレン三量体カチオンの[2+2+2]反応は、容易に反応が起こることが実験的に報告されている。そこで本研究では、分子軌道法を用いて、中性及びカチオンのアセチレン三量体による[2+2+2]反応を理論的に解析した。また、電子励起状態における反応についても検討した。

【計算方法】

反応の生成物、遷移状態等は、CASSCF/6-311+G**法および B3LYP/6-311+G**法により求めた。また、エネルギー評価については MRMP2/6-311+G**法を用いた。CASSCF 計算における活性化空間は、反応に関与する π 軌道を取り込んだ。

【結果と考察】

1) アセチレン三量体

アセチレン三量体における協奏反応に関しては高いエネルギーを示し、その正確なエネルギー障壁、要因および反応機構については先に報告した^[1]。本報告においては段階反応について検討した。図 2 にアセチレン三量体の[2+2+2]反応における段階経路のエネルギー図を示す。鎖状状態への反応(im1→ts2→im2)における活性化エネルギー障壁は CASSCF 法で約 14kcal/mol であるが、MRMP2 法では ts2 のエネルギーは im1 より低くなった。一方で、鎖状三量体から環状になる経路(im2→ts6, im3→ts4)の二重結合の回転には高いエネルギーを要することが分かる。したがって、鎖状三量体構造からは、環を形成するよりも更なる鎖状状態を形成する経路の方が有利に進行すると考えられる。なお、協奏反応の活性化エネルギーは CASSCF 法で 76.69kcal/mol、MRMP2 法で 39.12kcal/mol であり、段階反応の方がエネルギー障壁は低い。

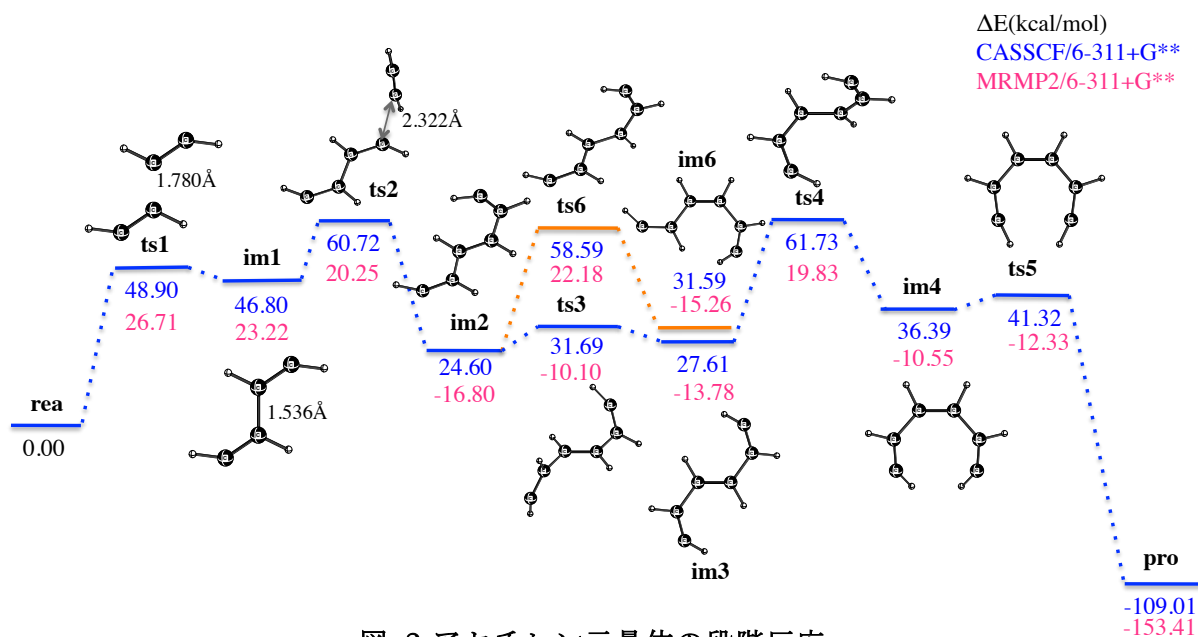


図 2. アセチレン三量体の段階反応

2) アセチレン三量体カチオン

アセチレン三量体カチオンの協奏的な環化による[2+2+2]反応(D_{3h})の活性化エネルギー ΔE は -3.39kcal/mol であり、低い値を示したが真の遷移状態ではなかった。そこで、段階反応を解析した。

図 3 にアセチレン三量体カチオンの[2+2+2]反応における段階経路のエネルギー図を示す。

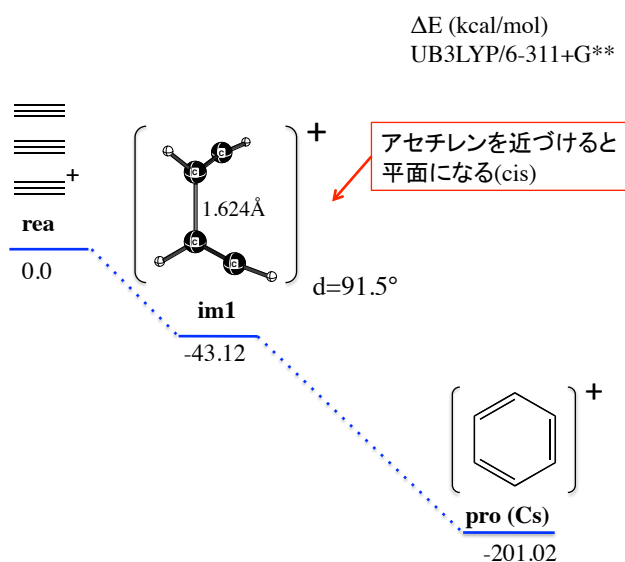


図 3. アセチレン三量体カチオンの段階反応

また、励起状態における反応機構についても解析した。

アセチレンカチオンに対するアセチレンの付加反応に関し、二量体の生成物の二面角は 91.5° であり、cis と trans の中間であるような構造となった。この二量体カチオンに対し、三分子目のアセチレンを近づけると、二量体部分は速やかに平面になり、二量体から三量体への経路は対称性 C_{2v} で進行した。二量体形成およびベンゼンカチオン形成のいずれの反応も障壁無しで進行し、ラジカルにおける反応性の高さを示す結果となった。

[1] S. Sakai, T. Udagawa, S. Kato, K. Nakada, *J. Phys. Org. Chem.*, **26**, 517 (2013).