

2P101

GRRM/SCC-DFTB 法による C_6H_6 の異性化経路探索と その平衡構造の構造最適化

(和歌山大院システム工¹, 量子化学探索研究所特別研究員², 和歌山大システム工³,
量子化学探索研究所⁴, 東北大院理⁵)

○時子山 宏明^{1, 2}, 山門 英雄³, 大野 公一^{4, 5}

Searching for isomerization pathways of C_6H_6 by using the GRRM/SCC-DFTB method
and these equilibrium structures optimized by higher calculation level

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.¹; Research Fellow of Institute for
Quantum Chemical Exploration²; Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.³;
Institute for quantum chemical exploration⁴; Graduate School of Science, Tohoku Univ.⁵)

○Hiroaki Tokoyama^{1, 2}; Hideo Yamakado³; Koichi Ohno^{4, 5}

【序】2004年に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。

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GRRM/SCC-DFTBプログラムを用いて行った事を報告した²。このプログラム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³をSHS法と併せて実行するためのプログラムを筆者らは開発した。

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)である限定探索及び全面探索する*f*-ADDF(full-ADD-following)法を行った。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、全面探索において、最安定構造であるベンゼンを含む約7000個のEQが約1年と数ヶ月で自動的に得られ、異性体数をエネルギーに対してプロットするとほぼ滑らかな曲線が得られた。

【方法】ランダムに配置した C_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)。SCC-DFTB計算はdftb+プログラム⁴を用いてそれぞれ行った。SHS計算では全面探索である*f*-ADDF(full-ADD-following)法を用い探索を行った結果を基にGRRMのオプションであるReStruct計算を行った。このReStruct計算では探索で得られた全EQ, TS, DC構造に対してB3LYP/6-311G(d,p)レベルでの計算レベルを上げての構造最適化を行っている。

【結果と考察】 C_6H_6 で連続的な曲線が得られ(図1参照)、 C_6H_6 では飛びぬけて安定なベンゼンやフルベン等の異性体得られており(図2参照)、それらを繋ぐ異性化経路なども見つかっており当日報告する。7000個のEQを構造最適化(GRRMのオプションであるReStruct)を行うことで、現時点で、212個の異性体を含みいくつかの分子または原子団に分かれて弱く束縛された weakly bounded fragments(wbf)を含む2004個のEQが得られた。なお、探索は現在も継続中であり、更に不安定な異性体を含むEQが増えると考えられる。

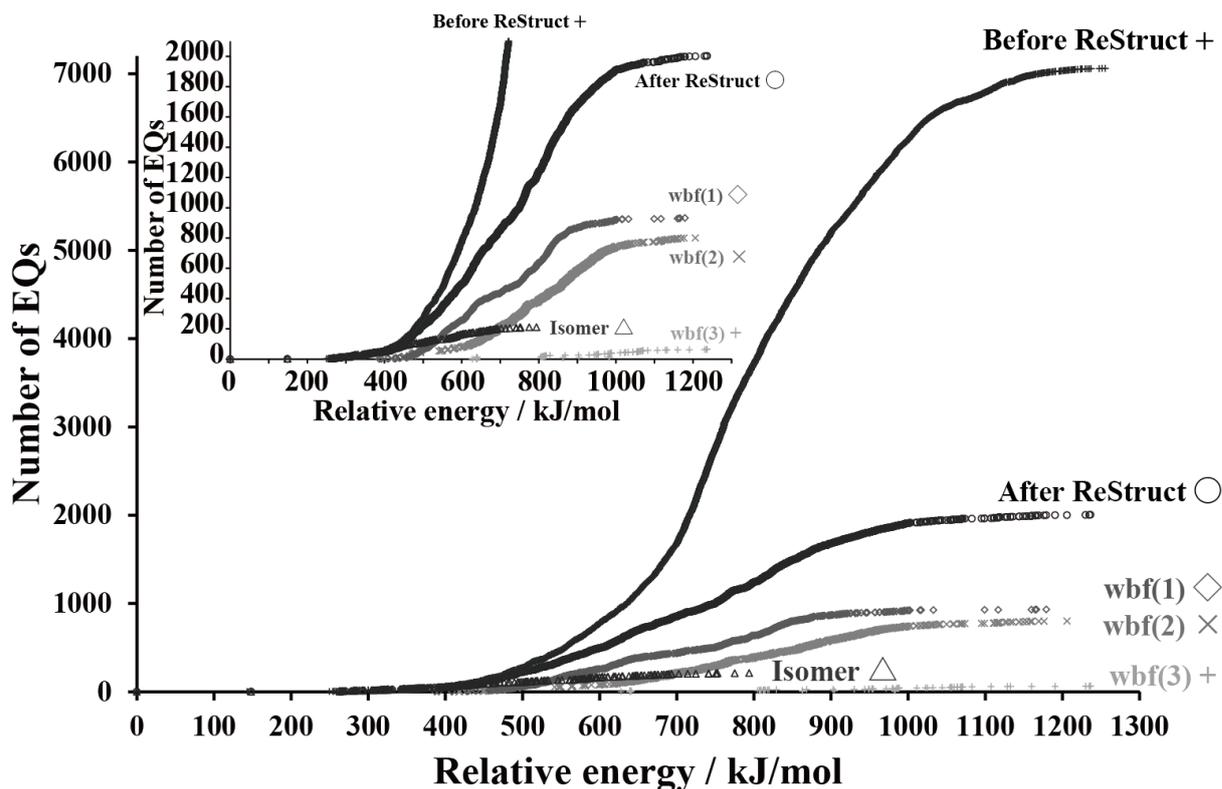


図1 C₆H₆異性体(EQ)数曲線

エネルギー (Before ReStruct は SCC-DFTB レベル、After ReStruct は DFT レベル) の順に EQ の数を積算して得た曲線である。また、wbf(N) (N = 1, 2, 3) は各々 weakly bounded one fragments (◇)、weakly bounded two fragments (×)、weakly bounded three fragments (+) に対応している。(挿入図) EQ 数 0-2000 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おり、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) H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 702
- 3) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 4) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678

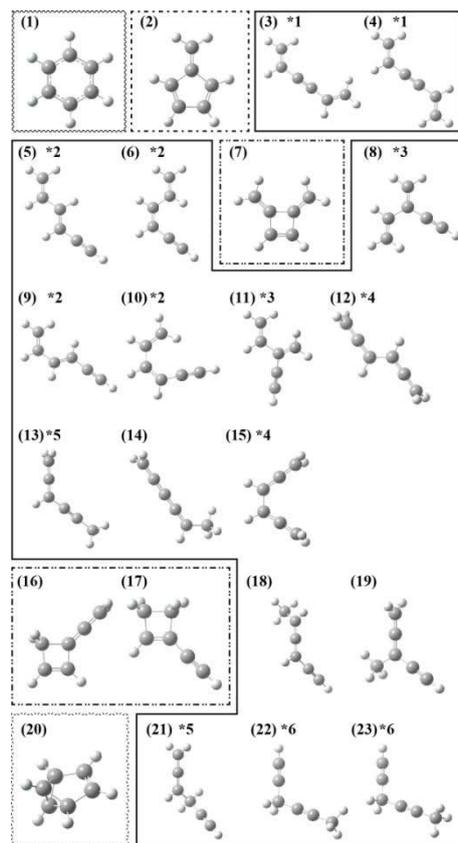


図2 最安定から 23 番目までの C₆H₆異性体

最安定構造であるベンゼン (1) から 23 番目の C₆H₆異性体の構造。枠線種の違いは環の違いを表しており、*印の番号が同じものは回転異性体の関係にある事を示す。

2P102

特異なイオン集合体を含む金錯体結晶の安定性に関する 理論計算による解析

(大阪大学) ○近藤雄大、山中秀介、林 祥生、北河康隆、川上貴資、井頭麻子、
今野 巧、 奥村光隆

Theoretical analysis on stability of Au complexes crystals containing peculiar ionic clusters

(Osaka Univ.) ○Yudai Kondo, Shusuke Yamanaka, Sachio Hayashi, Yasutaka
Kitagawa, Takashi Kawakami, Asako Igashira-Kamiyama, Takumi Konno, Mitsutaka
Okumura

【序】

通常、金属錯体の結晶では、プラス電荷を帯びた金属錯体とそのカウンターアニオンが交互に配置し、その安定性を担保している(図 1(a))。これに対し、最近今野らのグループでは、金属錯体のブロックと、カウンターアニオンのブロックが分離した、電荷分離型非クーロン支配型イオン性固体(NICS: 図 1(b))を提唱し、実際に合成している[1]。

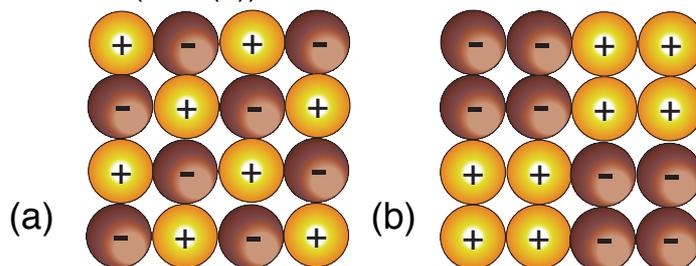


図 1 (a) 通常金属錯体結晶 (b) 電荷分離型非クーロン支配型イオン性固体(NICS) の模式図

本研究では、最近今野グループによって合成された金錯体

$[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ を中心に、NICSのエネルギー論的解析を、量子化学計算に基づき行った。

【結果と考察】

$[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の最も大きいアニオンクラスターは図2に示す構造を持つ硝酸イオン10量体であり、B3LYP/6-31++G**計算から、その相互作用エネルギーは約2000kcal/molと算出された。一方、このクラスター周辺にはプラスイオンを持った錯体が存在し、図3(a)のように-3320kcal/molの安定化をもたらす。しかしながら金錯体間にも+2056kcal/molの反発相互作用(図3(b))があり、それを打ち消し安定となる為には金錯体-アニオンの非隣接相互作用(図3(c))も含めたバランスが必要である事が分かった。この安定化シナリオでは、硝酸イオンクラスター内は空洞であり、それ

により長距離クーロン引力の遮蔽が効かない事が重要となる。また、錯体錯体間、あるいは錯体アニオン間の相互作用も膨大で、隣接(硝酸)O-HC(錯体)などを擬水素結合として分子間力に含めればその相互作用エネルギーは、隣接間相互作用の10%程度にまで及ぶ。

また、最近、硝酸イオン内に水分子が存在する可能性が実験から示唆されており、この場合は状況がについても理論計算から考察を行う。

詳細は当日発表する。

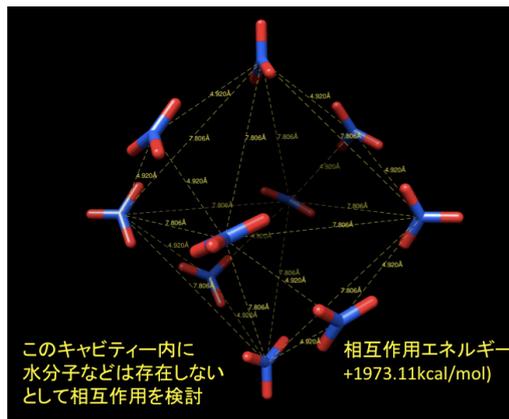


図 2 $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の硝酸イオン 10 量体の構造

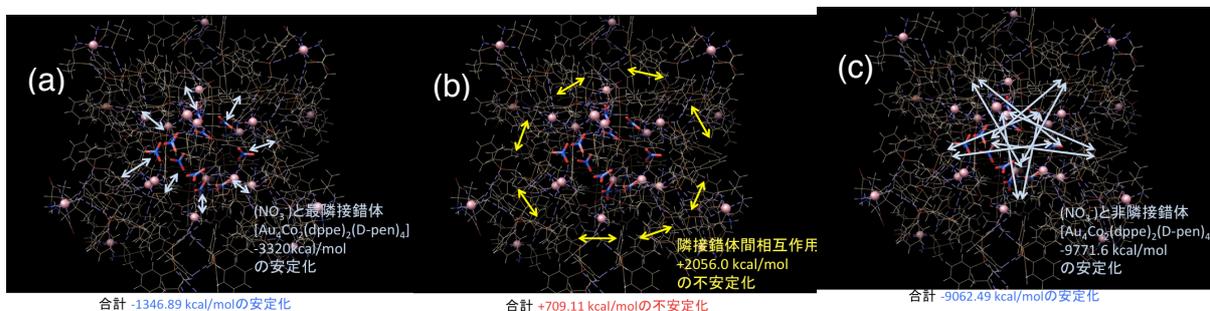


図 3 $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{d-pen})_4](\text{NO}_3)_2$ 中の相互作用 (a) 硝酸イオン-金錯体最隣接相互作用, (b) 金錯体間最隣接相互作用、(c) 硝酸イオン-金錯体非最隣接相互作用

【参考文献】

- [1] Raeeun Lee, Asako Igashira-Kamiyama, Mitsutaka Okumura, and Takumi Konno, Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallosupramolecular Ionic Crystals
Bull. Chem. Soc. Jpn. 86, 908-920 (2013).

2P103

高次近似の密度行列を用いた

変分経路積分分子動力学による水分子の研究

(金沢大学) ○上林勇貴, 三浦伸一

A variational path integral molecular dynamics study of a water molecule using a higher order density matrix

(Kanazawa Univ.) ○Yuki Kamibayashi, Shinichi Miura

【序】

量子モンテカルロ (QMC) 法は量子系の計算を高精度に行う手法であり, 例えば原子核の量子性が重要となるような軽い原子を含む系を高精度に計算する際に有用である. 本研究で扱う変分経路積分 (VPIMD) 法は, その中でも分子系の基底状態の厳密解を数値的に得る手法である. 類似の方法に拡散モンテカルロ (DMC) 法が挙げられるが, VPIMD 法は DMC 法が苦手とする座標に依存する物理量の期待値の計算を容易に行うことができる.

VPIMD 法の計算コストは密度行列の離散化の度合いを表す Trotter 数に大きく依存する. そのため大規模な系の計算や, 相互作用ポテンシャルの高精度化のために電子状態計算と結合する計算のためにはこの Trotter 数を小さくする方法論の開発が重要となる. 一つの方法として密度行列の離散化に高次近似を用いる方法がある. 本研究では水 1 分子をモデルとして取り上げ, 密度行列の離散化に高次近似を用いることで, 一定の精度を得るのに必要な Trotter 数を小さくできることを示す.

【手法】

VPIMD 法について簡単にまとめると次のようになる. ハミルトニアン H で表される系を考える. 問題はその基底エネルギー E_0 と基底状態の波動関数 $|\Psi_0\rangle$ を求めることである. 任意の試行関数 $|\Phi_T\rangle$ から基底状態を取り出す方法として次のような密度演算子を用いる方法が知られている:

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta H}{2}} |\Phi_T\rangle.$$

ここで β は射影時間と呼ばれている. 基底状態における物理量の計算のためには, 基底状態の内積を計算する必要がある:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Phi_T | e^{-\beta H} | \Phi_T \rangle.$$

密度演算子を座標表示で表した密度行列を適切な近似で離散化することにより, この内積の

経路積分表示が得られる：

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \propto \int dR^{(0)} \dots \int dR^{(M)} \Psi_0(R^{(0)}) e^{-S(R^{(0)}, \dots, R^{(M)}; \Delta\tau)} \Psi_0(R^{(M)}).$$

ここで $\Delta\tau = \beta / M$ は虚時間ステップ， $S(R^{(0)}, \dots, R^{(M)}; \Delta\tau)$ は虚時間作用である．さらにこれを古典統計力学における配位積分

$$Z_0 \propto \int dR^{(0)} \dots \int dR^{(M)} e^{-\beta W_M}$$

として解釈すると，対応するポテンシャル W_M は M 個のサイトからなる開いた“高分子”の系に対応する．こうすることによって最初の問題はこの古典的な高分子の系を分子シミュレーションの方法で計算することに置き換わる．

【結果と考察】

図1は射影時間 β の関数として表した，水分子の全エネルギーである． β の十分大きい領域において，これは基底エネルギーに収束している．このことは，試行関数から基底状態が取り出されたことを意味する．

図2は β を固定し、虚時間ステップ $\Delta\tau$ を変えて計算した全エネルギーを表している． $\Delta\tau$ を小さくするにしたがって密度行列の離散化に伴う誤差は小さくなる．さらに高次近似を用いるとある精度を得るのに $\Delta\tau$ をあまり小さくとらなくて済む．全エネルギーに関する限り， $\Delta\tau$ を2倍から3倍程度大きくとることができることがわかった．

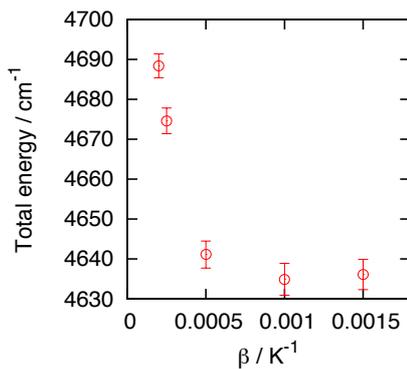


図2: 射影時間 β に対する全エネルギー．密度行列に通常の近似を用いた．虚時間ステップは $\Delta\tau = 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ に固定した．

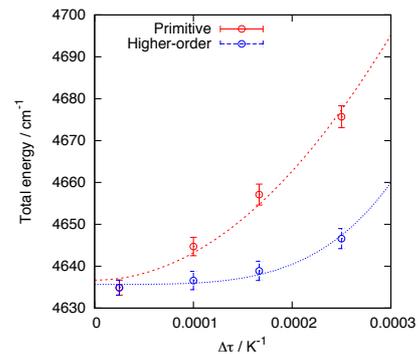


図1: 虚時間ステップ $\Delta\tau$ に対する全エネルギー．射影時間は $\beta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ に固定した．赤色と青色はそれぞれ通常の近似と4次近似による結果を表す．

【参考文献】

- [1] S. Miura, Chem. Phys. Lett. **482**, 165 (2009).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).

2P104

LiCoO₂ クラスタに対する局所電気伝導率を用いた物性解析

(京大院工*) ○田川啓太郎*, 瀬波 大士*, 立花 明知*

Analysis of physical properties of LiCoO₂ cluster by local electric conductivity

(Kyoto Univ.*) ○Keitaro Tagawa*, Masato Senami*, Akitomo Tachibana*

【序】 我々は場の理論であるRigged QED¹に基づいた物体内部の局所的電気伝導特性の解析方法の確立を目指している。特に本研究では第一原理計算を用いて、局所密度量の1つである局所電気伝導率によって、LiCoO₂ クラスタの物性解析を行う。

【理論】 場の量子論において、電流は次式(1)で定義される。

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

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

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

ここで $\hat{D}(\vec{r})$ は外部電場、 $\hat{E}(\vec{r})$ は内部電場である。

電流を正しく表現するには重要なことがいくつかある。我々は特に「thermalization」と「対象系と電極等外部系との接続」の問題に取り組んでいる。電流 \hat{j}^i は、横波成分 \hat{j}_T^i と縦波成分 \hat{j}_L^i から $\hat{j}^i = \hat{j}_L^i + \hat{j}_T^i$ のように表され、縦波成分は \hat{A}^0 に依存し、全電流は \hat{A}^i に依存している。したがって、QEDにおける正しい電流には \hat{A}^μ の正しい記述が重要になる。QEDにおける正しい \hat{A}^μ を得る為にはthermalizationを行う必要があるが、現在のthermalizationの計算方法では現実的な時間でthermalization計算が完了できず、背景にあるLorentz共変性を十分に反映した光子場を用意できないという問題がある。そのような \hat{A}^μ を用いて計算すると、 \hat{j}_L^i が \hat{j}^i に含まれず矛盾した結果しか得られない。そこで我々はthermalization計算手法の改善に取り組んでいるところである。

また対象系と電極等外部系との接続は、実際の電気伝導特性を大きく左右する。そのため、この接続を正しく表現することは正確な物性予測には不可欠である。これまでには非平衡グリーン関数法などによる取扱いが広く用いられている。我々は系Aと外部系Mを統一的に取り扱う手法¹に基づいての解析を目指している。

しかし、電流を場の理論の立場から正しく記述しようという我々の試みは大変な作業であり、まだ十分に実現できていない。本研究ではこれらに対する基礎固めとして、局所電気伝導率のおおまかな量や外部系との接続の物理を把握するために、我々の研究室で開発した量子力学に基づいて電気伝導状態を表現する計算方法²も用いた。この方法では、次式(3)に従って電極の自己エネルギーを摂動として取り入れる。

$$H^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma(E) \omega(E) dE, \quad (3)$$

$$\Sigma(E) = (\Sigma_L(E) + \Sigma_R^\dagger(E))(1 - f_L(E))f_R(E) + (\Sigma_L^\dagger(E) + \Sigma_R(E))(1 - f_R(E))f_L(E). \quad (4)$$

ここで $\omega(E)$ は電子の状態密度、 $\Sigma_L(E)$, $\Sigma_R(E)$ はそれぞれ左と右の電極の自己エネルギー、 $f_L(E)$, $f_R(E)$ はそれぞれ左と右の電極のFermi-Dirac分布関数である。自己エネルギーは非エルミートであるため、この摂動ハミルトニアン全体も非エルミートである。したがって本研究では、非エルミートな摂動に対して拡張されたCoupled Perturbed Hartree-Fock方程式²を用いて、電子状態を計算した。

また我々は以前の研究で、ベクトルポテンシャルの効果は、小さな電流密度の系に対する量子力学に基づいた波束については無視して良いことを示した³。したがって、これらの効果は系内の散逸や磁場の効果の記述に不可欠であるが、今回はベクトルポテンシャルの効果は無視して研究を行う。

【モデルと計算条件】 本研究の目的は局所的な物性量によって解析が可能であることを示すことである。実際にリチウムイオン電池の電極として使用される状況を再現できるほど大きなクラスターモデルをいきなり使用することは現実的ではなく、計算コストの小さいモデルを使用し、様々な解析を通じた確認作業を繰り返しながら大きなモデルへと拡張していくことが重要と考える。そこで本研究では図1のLiCoO₂クラスターをモデルとして用いた。このクラスターモデルは周期的境界条件の下で構造最適化されたLiCoO₂の結晶構造から取り出したものである。

基底関数には6-31Gを採用した。また、クラスター両端のそれぞれのLi原子のp_z軌道が電極との結合に寄与するとし、バイアス電圧はz方向に0.50Vとした。

また $\vec{\sigma}_{\text{ext},ij}(\vec{r})$ は(5)式に基づいて計算した。 ΔD は $1.72 \times 10^{-7} \text{ V/m}$ とした。

$$\vec{\sigma}_{\text{ext},ij}(\vec{r}) = \frac{j_i(\vec{r}; D_j + \Delta D) - j_i(\vec{r}; D_j - \Delta D)}{2\Delta D} \quad (5)$$

【結果】 図2に様々な平面での局所電気伝導率のzz成分の分布を示す。どの平面においても負の値を示している部分が多く、電気伝導状態として良い電子状態が得られているとは言い難い。これは結晶から取り出した図1のクラスターモデルが電気伝導特性解析にとって良い構造ではなかったためと推測される。これは、このモデル中のダングリングボンドの存在がバルクとかけ離れた特性を示すとともに、このモデルそのものが不安定であるかもしれない、それにより良い電気伝導状態が得られなかったのかもしれない。

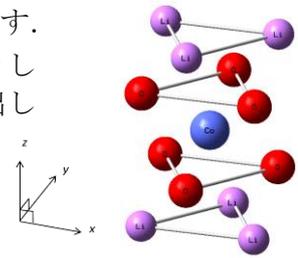


図1. LiCoO₂クラスター

当日の発表では大きさや方向の異なるモデル、大きな基底関数を採用したモデルに対しての計算結果も示し、これらの比較を行いながらLiCoO₂の電気伝導特性について報告する予定である。

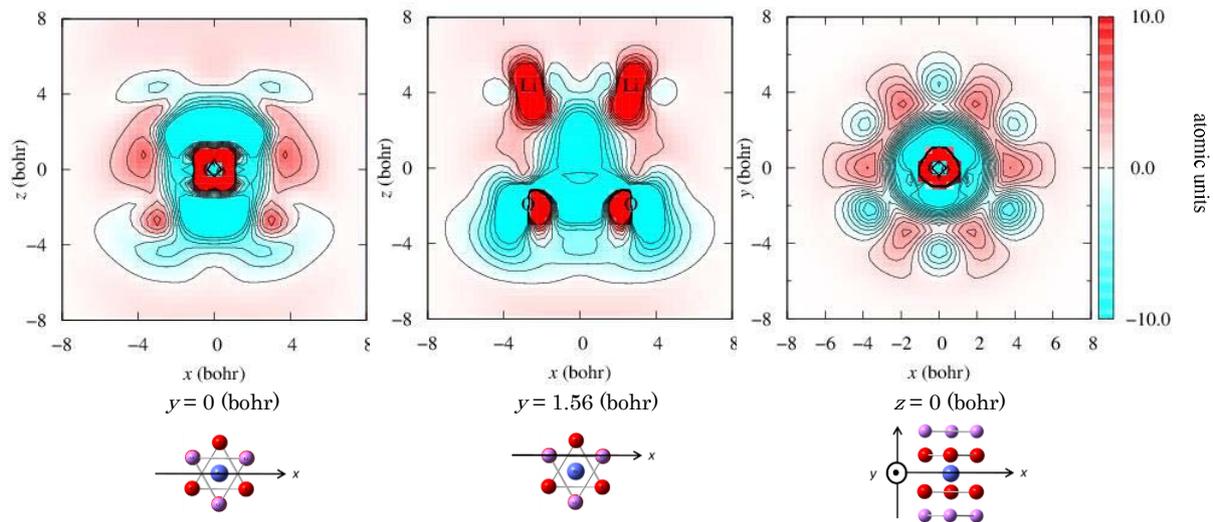


図2. 様々な平面での局所電気伝導率の分布

文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [2] Y. Ikeda, M. Senami, A. Tachibana, J. Phys.:Conf. Ser. 454, 012053 (2012); Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 38[3], 397 (2013).
- [3] M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, and A. Tachibana: Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 115002 (2010).

2P105

大気イオン $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ と その水クラスターの安定構造に関する理論的解析

(横浜市立大学大学院 生命ナノシステム科学)

○植田敦子, 北幸海, 立川仁典

Theoretical analysis for stable structures of atmospheric ion $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ and its water cluster

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ.)

○Atsuko Ueda, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序論】

負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ は海拔 10km 前後で待機中に存在している負イオン[1]であり、大気エアロゾル生成の核になり[2]、大気汚染に影響することが示唆されている。近年、関本・高山[3]は大気圧コロナ放電イオン化法を用いて、イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ お

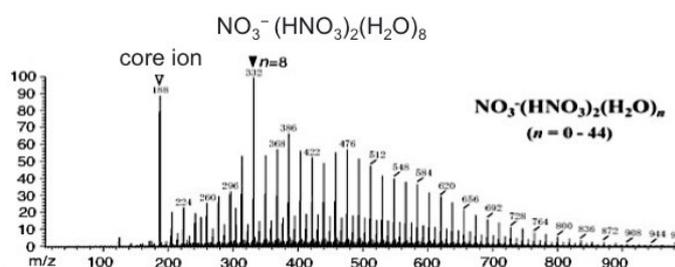


Fig.1 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ のマススペクトル[3]

よび、そのクラスターのマススペクトルを測定し、水分子が 8 つ配位した $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ の特異的な安定性(マジックナンバー)を報告している(Fig. 1)。しかし、マススペクトルの結果のみからは、イオン核およびその水クラスターの構造や、水配位数に対するマジックナンバーの起源についての知見を得ることは困難であり、その解明には第一原理計算による理論的解明が期待されている。また、Drenck ら[4]によって $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造に関する理論的解析を報告されているが、様々な異性体に対して十分な検証は行われていない。

そこで本研究では、マジックナンバーの原因解明および、水クラスター $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造の解明に向けて、まずイオン核とその一水和物に対して、第一原理計算による安定構造解析を行った。

【計算の詳細】

イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の安定構造探索には MP2/6-31++G**レベルの第一原理分子軌道法を用いた。一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ に対しては、計算コストの観点から上記計算レベルでのイオン核の安定構造をよく再現できる M06-2X/6-31++G**レベルの密度汎関数理論を用いた。また、得られた構造のエネルギー的な安定性は、調和振動子近似に基づいた自由エネルギー(実験環境温度 333K [3])によって比較し、電荷の解析には Natural Population Analysis (NPA)を用いた。

【結果・考察】

イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ における最安定構造としては、中央の NO_3^- の 1 つの酸素原子に対して両側から 2 つの HNO_3 が結合した C_2 対称性を持つ構造が得られた (Fig. 2 (a))。図中の破線は水素結合を表している。また、最安定構造以外にもエネルギー的に近接した多数の準安定構造が得られた。その一例を Fig. 2 (b) に示す。Fig. 2 (b) の準安定構造は、 NO_3^- の 2 つの酸素原子に対して、2 つの HNO_3 が NO_3^- と同じ平面から配向している。 NO_3^- に対して HNO_3 の配向が異なる様々な異性体も得られ、これらのエネルギー差は約 1 kcal/mol 以下であった。したがって実験環境下では、 HNO_3 の配向が異なるイオン核の異性体が共存するものと考えられる。

一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の最安定構造は、イオン核の内側に水分子が入り込んだ構造となった (Fig. 3 (A))。一方、イオン核としての最安定構造を保持した一水和物 (C_2 対称性) は約 2.7 kcal/mol だけ高い準安定構造として得られた (Fig. 3 (B))。また、既存研究 [4] の構造を M06-2X/6-31++G** レベルで再現した一水和物は、約 3.3 kcal/mol だけ高い準安定構造 (α) として得られた。水分子の NPA 電荷に着目すると、最安定構造 (A) では $\delta_{\text{H}}=+0.54$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.01$ 、準安定構造 (B) では $\delta_{\text{H}}=+0.50$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.02$ 、および準安定構造 (α) では $\delta_{\text{H}}=+0.50$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.02$ であった。この結果より、水分子の分極が大きくなることで水素結合が強くなったため、構造 (A) は最安定になったと考えられる。

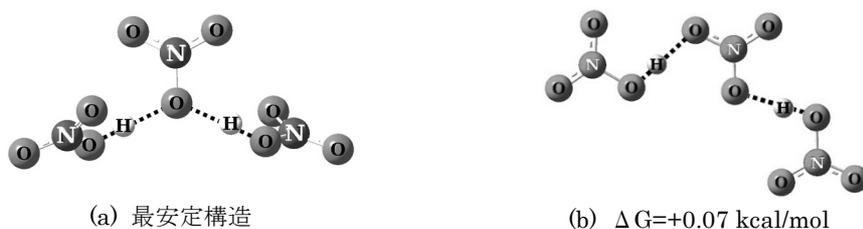


Fig. 2 イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の安定構造

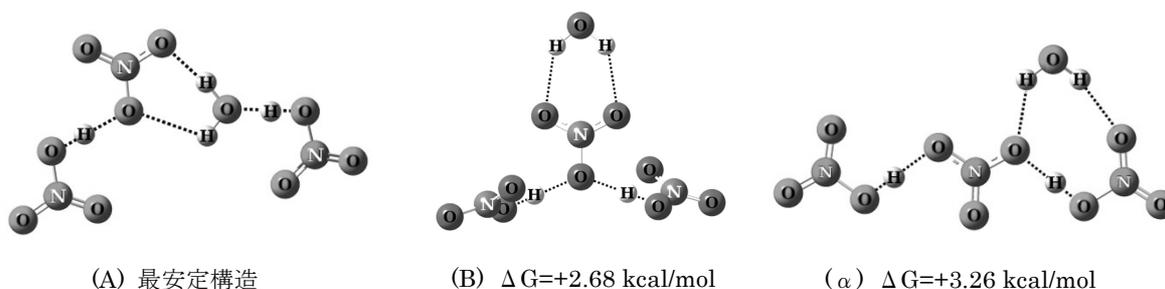


Fig. 3 一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の安定構造

【結論】

本研究では、第一原理計算を用いて負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ およびその一水和物の安定構造解析を行った。どちらの系も高い構造柔軟性を有しており、最安定構造とエネルギー的に近接した複数の準安定構造が得られた。このことから、実験環境下 (333K) では多数の異性体が共存していると考えられる。当日は、分子動力学法を用いたより詳細な安定構造探索の結果についても報告したい。

- [1] H. Heitmann and F. Arnold, *Nature*, **1983**, 306, 747-751. [2] F. Arnold, *Nature*, **1980**, 284, 610-611.
[3] K. Sekimoto and M. Takayama, *J. Mass. Spectrom.*, **2011**, 46, 50-60. [4] K. Drenck, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, S. Panja, K. Stöckel, *J. Mass. Spectrom.*, **2008**, 273, 126-131.

2P106

単成分人工力誘起反応法を用いた原子・分子クラスターの構造探索

(北大院総合化学¹、北大院理²、京大触媒電池³)

○高木 牧人¹、前田 理^{2,3}、武次 徹也^{2,3}

Search for atomic and molecular cluster structures by the single component artificial force induced reaction method

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ.²)

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序論】原子・分子クラスターは、バルクとは異なる構造や反応性を示す場合があることが知られている。例えば、金属クラスター触媒では、クラスターのサイズ[1]や構造[2]に依存して触媒活性が変化することが知られており、理論解析では様々なサイズの様々な構造を求める必要がある。しかし、量子化学計算によるクラスター構造の網羅的探索は難しく、効率の良い探索手法が求められている。

本研究では、人工力誘起反応(AFIR)法の分子内反応への拡張である単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[3]を用い、原子・分子クラスターの構造探索を試みた。テストとして、炭素クラスター、金クラスター、水クラスターを対象に計算を行った。その結果、これまで AFIR 法での探索が難しかった原子・分子クラスターの構造探索に SC-AFIR 法が有効であることがわかった。

【計算手法】従来の多成分人工力誘起反応法(MC-AFIR 法)は、計算者が指定したフラグメントに対し人工力をかけることによって反応を誘起し、速やかに生成物を求める。そのときに辿る経路は近似的な反応経路となることが知られている。このとき考慮したい反応障壁のおよその上限をモデル衝突エネルギーパラメータ γ により設定できる。つまり、障壁が γ 以下の反応経路のみを探索するよう設定できる。反応物をランダムに配置し多数の初期構造からこの操作を行うことで、分子間反応の経路を網羅的に探索できる。

一方、SC-AFIR 法では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、全てのフラグメントペアに AFIR 法を適用する。得られた全ての構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、1つの入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。

本研究では、次の4つの手順を繰り返すことにより、クラスターの構造探索を行う。
①初期構造をランダムに発生させる；②AFIR 法を適用する平衡構造を得られた平衡構造の中から温度 T でのボルツマン分布の重みで選択する；③②で選択した構造において

ランダムにフラグメントペアを選び AFIR 法を適用する ; ④新しい方から N 個の構造の中にエネルギーが低い方から N 番目までの構造が含まれている場合は①に戻って構造探索を続行し、含まれていない場合には構造探索を終了する。ここで N はクラスターを構成する原子の数とした。また、本研究の目的はクラスターの平衡構造探索であるため遷移状態構造は求めておらず、Hessian 計算は必要としない。

本計算には GRRM プログラム開発者版を利用し、エネルギーとエネルギー勾配は TURBOMOLE6.3.1 を用いて密度汎関数法(DFT)により求めた。炭素クラスターの計算は PBE/STO-3G で行い、金クラスターの計算は PBE/def-SV(P)と有効内殻ポテンシャル def-ecp を用いた。水クラスターの計算は B3LYP/6-31G で探索を行った後に、B3LYP/def2-TZVP で構造最適化を行った。Empirical dispersion は DFT-D3 法を用いた。

【結果】 SC-AFIR を用いた原子・分子クラスターの構造探索のテスト計算として、 C_{20} と $(H_2O)_8$ の構造探索を行った。温度 T は 298.15 K とした。今回用いた計算レベルでの、最安定構造を図 1 に示す。

C_{20} は 5 員環のみからなる最小のフラレン構造を持つことが知られており、その他にもコラヌレン様構造や大環状構造など様々な異性体構造が知られている[4]。 $\gamma = 1500$ kJ/mol、 $N = 20$ で構造探索した結果、平衡構造が 664 個見付き、 C_{20} フ

ラレンが最安定であった(16 core 計算時間 76.8 時間)。この 664 個にはコラヌレン様構造も含まれるが、大環状構造は含まれなかった。これは、この計算レベルでは大環状構造は最安定の構造に比べエネルギーが 451.2 kJ/mol も高いためである。現在、より信頼のできる計算レベルでの探索を行っている。

$(H_2O)_8$ は、 D_{2d} の対称性を持つ箱形のクラスター構造が最安定であると報告されている[5]。 $\gamma = 131.3$ kJ/mol、 $N = 24$ で構造探索した結果、312 個の平衡構造が見つかり、この D_{2d} の対称性を持つ構造が最安定構造であった(16 core 計算時間 16.4 時間)。

金クラスターについても同様の計算を進めている。また、パラメータ (γ , T , N) の組み合わせの系統的な決定法についても検討する。詳細は当日報告する。

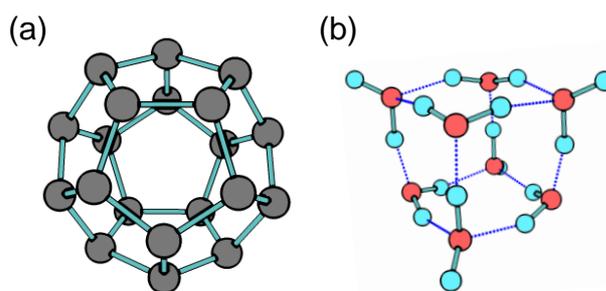


図 1. (a) C_{20} (b) $(H_2O)_8$ の最安定構造

[1] H. Tsunoyama, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 528 (2006). [2] D. A. H. Cunningham, et al, *J. Catal.*, **177**, 1 (1998). [3] S. Maeda, et al., *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014). [4] Raghavachari, et al., *Phys. Chem. Lett.*, **75**, 3879 (1995). [5] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4527 (2007).

pentaheptite ナノチューブの端に局在化した分子軌道の理論的研究

(明治薬大) 溝口 則幸

A Theoretical Study of Molecular Orbitals Localized at Edges in Pentaheptite Nanotubes

(Meiji Pharmaceutical University) Noriyuki Mizoguchi

1 序論

ジグザグ型ナノチューブは直径が増大すると、周期2でHOMO-LUMOギャップが振動することが知られている。このHOMO-LUMOギャップの振動はHOMOが非結合性分子軌道(NBMO)であるときとNBMOでないときの繰り返しによるものである。¹⁾ 先に、 $(2n,0)$ のジグザグ型ナノチューブのHOMOはチューブのサイズ(長さや直径)に依らず、完全に局在化していること、 $(2n+1,0)$ のジグザグナノチューブのHOMOはチューブのサイズ(長さや直径)が小さいときは非局在化しているが、チューブのサイズが大きくなると、HOMOは完全ではないが局在化していることを示した。²⁾ 炭素ナノチューブのすべての6員環を5員環と7員環で置き換えたナノチューブはpentaheptiteナノチューブといわれる。 π 電子の6員環のネットワークから、5員環と7員環のネットワークへの変換が、ナノチューブのエッジ状態にどのような影響を与えるかは興味ある問題である。ここでは、STO-3G* を基底関数とするDFT B3LYP計算により、エッジ状態がpentaheptiteナノチューブにおいても存在するかどうかを検討した。

2 pentaheptite ナノチューブの分子軌道の局在化

pentaheptite ナノチューブは次の5員環と7員環のベルトから構成されていると考えることができる。



両端がジグザグ型であり、ベルトを2層重ねたpentaheptiteナノチューブのHOMOとLUMOのチューブ半径依存性を調べた。その結果を図1に示した。HOMOの形はチューブの半径の大きさに依存し、チューブの半径が小さなときは、HOMOは非局在化していて、チューブの半径が大きくなると、HOMOは徐々にジグザグ端に局在化していき、チューブの半径が十分大きくなると、HOMOはほぼ完全にジグザグ端に局在化することがわかった。一方、LUMOはチューブの半径の大きさによらず、完全に局在化していることがわかった。しかし、HOMOとLUMOの局在化の仕方は異なり、LUMOはジグザグ端の全体に均一に局在化しているが、HOMOはジグザグ端の一部のみに局在化している。

pentaheptiteナノチューブには一端はジグザグ型であるが他端はアームチェア型のものがある。これは正規のジグザグ型ナノチューブにはないタイプである。ジグザグ型の端の電子的性質がアームチェア型の端に影響されるかどうかを調べるために、3層のベルトを連結したZ-A型のpentaheptiteナノチューブC80H20とC224H56のHOMOとLUMOを計算した。その結果を図2に示した。C80H20のHOMOは非局在化しているが、LUMOは不完全ではあるがジグザグ端に局在

化している。さらに半径の大きなC224H56のHOMOは非局在化しているが、LUMOは完全にジグザグ端に局在化している。これらの例からわかるように、他端がアームチェア型であっても、LUMOはジグザグ端に局在化する。

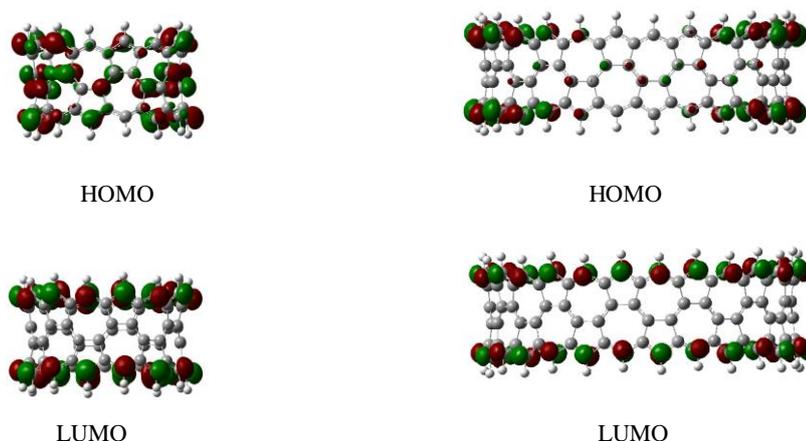


図1 Z-Z 型の pentaheptite ナノチューブの HOMO と LUMO の局在化のチューブ半径依存性

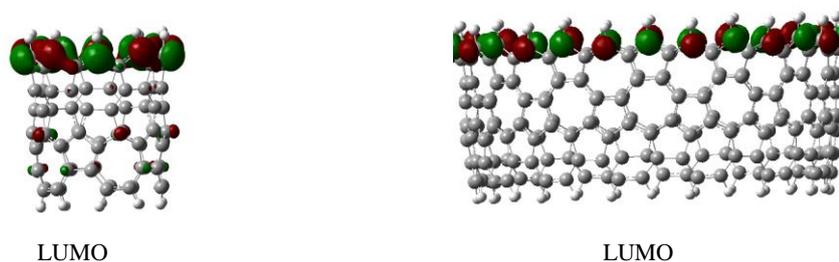


図2 Z-A 型の pentaheptite ナノチューブの LUMO の局在化のチューブ半径依存性

3 結論

5員環と7員環からなるpentaheptiteナノチューブの π 電子のネットワークはジグザグ型ナノチューブの π 電子のネットワークとは内部のみならず、端のトポロジーも異なる。STO-3G* を基底関数とするDFT B3LYP計算を用いて、このようなpentaheptiteナノチューブにおいてもMOの局在化が可能かどうかを検討した。その結果、両端が共にジグザグ型であるpentaheptiteナノチューブのLUMOはその半径の大きさによらず、ジグザグ端に完全に局在化していること、片端はジグザグ型であり、他端はアームチェア型であるpentaheptiteナノチューブのLUMOは、その半径が十分大きいときには、ジグザグ端に局在化していることを確認した。

文献 1 溝口 則幸, 第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2011/3, 名古屋, 3p-8

2 溝口 則幸, 第7回分子科学討論会, 2013/9, 京都, 3P101

2P108

多成分密度汎関数理論を用いた核磁気遮蔽定数に関する理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ) ○日高 愛唯, 兼松 佑典, 北 幸海, 立川 仁典

Theoretical study of nuclear magnetic shielding constant with multi-component density functional theory

(Yokohama City Univ.)

○Ai Hidaka, Yusuke Kanematsu, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序】

核磁気共鳴法で測定される核磁気遮蔽定数は、化合物の分子構造・組成の詳細な情報を与える重要な物性値であり、実験で得られたスペクトルの非経験的な帰属には第一原理計算による理論的解析が有効である。核磁気遮蔽定数の理論的解析に関して、Sundholm らは水素原子の量子揺らぎの効果の重要性を示唆している[1]。しかし原子核を点電荷で近似する従来の第一原理計算では、核の量子揺らぎを考慮した理論的解析は困難である。核の量子揺らぎをあらわに考慮できる計算手法の一つとして、宇田川らによって多成分密度汎関数理論 (MC_DFT) [2] が開発されている。MC_DFT は、質量の軽い水素や重水素などを含む系の幾何学的同位体効果等の解析に対する有用性が既の実証されており[3]、水素原子核の核磁気遮蔽定数値やその同位体シフトの解析に対してもその有用性が強く期待される。そこで本研究では、水素原子核の量子揺らぎが核磁気遮蔽定数に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、MC_DFT を用いて同位体置換した水素分子 (H_2 , HD , D_2) やその他含水素小分子 (CH_4 , PH_3 , C_2H_2 等) に対する核磁気遮蔽定数を系統的に解析した。

【方法】

式(1)は電子 N 個、古典的に扱った原子核 M 個、量子的に扱った水素原子核 L 個からなる系の全ハミルトニアンである。右式の三項目までは通常の電子ハミルトニアンを、四項目から七項目までは量子的に取り扱った水素原子核のハミルトニアンを表している。

$$\hat{H}_{(e+p)} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{p=1}^L \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^L \frac{1}{r_{ip}} + \sum_{p=1}^L \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^L \sum_{q>p}^L \frac{1}{r_{pq}} \quad (1)$$

(1)式のハミルトニアンの下、MC_DFT では電子と水素原子核に対する KS (Kohn-Sham) 方程式 $f_{e,p}^{(KS)} \phi_i^{e,p} = \varepsilon_i^{e,p} \phi_i^{e,p}$ を解く。ここで、

$$f_e^{(KS)} = h_e + \sum_{j>i}^N J_j + V_{XC(e-e)} - \sum_{p=1}^L J_p \quad (2) \quad f_p^{(KS)} = h_p + \sum_{q>p}^L J_q - \sum_{i=1}^N J_i \quad (3)$$

である。MC_DFT では、通常の有効 1 電子演算子に量子的に扱った水素原子核に関する

Coulomb 相互作用項を含む(式(2))。また本研究では、電子に対する交換相関汎関数のみを考慮し、水素原子核と電子の相関汎関数および水素原子核間の交換相関汎関数を無視する近似を用いた。

【計算の詳細】

水素分子 (H_2 , HD, D_2) やその他含水素小分子に対する構造最適化計算、及び水素核磁気遮蔽定数を解析した。電子の相関交換汎関数には B3LYP を含むいくつかの汎関数を用いた。電子の基底関数には、水素分子に対しては aug-cc-pVTZ を、その他の分子に対しては 6-311++G(3df,3pd) を用いた。また水素原子核の基底関数には 1s1p1d GTF を用い、核磁気遮蔽定数は CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) 法を用いて解析した。

【結果と考察】

Table1 に、水素分子とその同位体分子の水素核磁気遮蔽定数の計算値と実験値を示す。従来の DFT では全ての同位体で H/D 上の核磁気遮蔽定数を区別できず、実験で得られる同位体シフトを再現することができない。一方、MC_DFT では水素・重水素原子核の量子揺らぎの違いが反映し、全ての同位体に対して異なる核磁気遮蔽定数値が得られ、同位体シフトの実験値を定性的に再現していることがわかる。また、軽水素核の核磁気遮蔽定数は、重水素核の核磁気遮蔽定数よりも小さい値となった。これは軽水素核の量子揺らぎが重水素核よりも大きく、原子核近傍の電子密度が相対的に低下したためだと考えられる。汎関数依存性やその他の分子に対する解析結果については当日発表を行う。

Table 1: H_2 , HD, and D_2 における H/D 核磁気遮蔽定数とその同位体シフト [ppm]

	$\sigma(H_2)$	$\sigma(HD)$	$\sigma(HD)$	$\sigma(D_2)$
DFT	26.73	-	-	-
MC_DFT	25.17	25.22	25.55	25.59
同位体シフト	0.05	0.33	0.04	
実験値 [4]	26.293(5)	26.327(3)	26.339(3)	26.388(3)
同位体シフト	0.034	0.012	0.049	

【参考文献】

[1] D. Sundholm, J. Gauss, and A. Schafer, *J. Chem. Phys.* **105**, 11051 (1996). [2] T. Udagawa and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **125**, 244105 (2006). [3] Y. Kita and M. Tachikawa, *Comp. Theor. Chem.* **9**, 975 (2011). [4] P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski and R. E. Wasylishen, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11896 (2012).

非直交基底による実質的に厳密な基底状態計算アルゴリズムの開発

(大阪大学 大学院工学研究科*, 大阪大学 工学部 **)

○沖村 彰彦*, 桑原 正揮**, 広瀬 喜久治*, 後藤 英和*

Essentially exact ground-state calculations by superpositions of nonorthogonal Slater determinants

(Graduate School of Osaka University*, Osaka University**)

○Akihiko Okimura*, Masaki Kuwahara**, Kikuji Hirose* and Hidekazu Goto*

【はじめに】

非直交スレーター行列式 (SD) を基底として用いると、完全配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法に比べて非常に少ない SD 数で基底状態を表現できることが指摘されている [1-4]。本研究では、非直交 SD の基底セットを効率的に作成しながら、初期波動関数を厳密解に収束させてゆく方法の開発を行っている[5-10]。これまでの研究では、乱数で生成した線形独立な複数の修正関数を 1 電子波動関数に加え、その重み係数を変分原理により決定する操作を繰り返すという方法を提案し、計算コードの作成と改良を行ってきた。滑らかに厳密解に収束すること、系の大きさに対するスレーター行列式数の増加率が緩やかであるなどの特徴が明らかになっている。今回、修正関数として Hartree-Fock (HF) 解の 1 電子軌道やガウシアン基底関数を用いる方法を提案し、プログラムの改良を行った結果、収束性能に改善がみられた。また、これまで 1s 軌道 Frozen Core (FC) による full CI (FCFCI) の計算が行われていた C_2 分子の解離曲線[11]の計算を行った結果、原子間距離の大きな領域において FCFCI の計算結果を修正することができた。

【修正関数と収束性能との関係】

図 1 に計算の流れと主な計算コストを示す。初期波動関数は、HF 解を用いた。1 電子波動関数の修正関数として、HF 解とガウス基底関数の 2 種類を試みた。図 2 は、 H_2 分子と C_2 分子について収束特性を比較した結果である。乱数を用いない方法の収束性能が優れており、具体的な電子軌道に近い修正関数を用いた方が速やかに基底状態に到達できることがわかった。ただし、修正関数の数 N_c が大きくなると、生成方法による収束性能の差は小さくなってゆく傾向にあった。

【 C_2 分子のポテンシャル曲線】

計算速度の改善により、FCI 計算が不可能であったシステムに対する実質的厳密計算を、

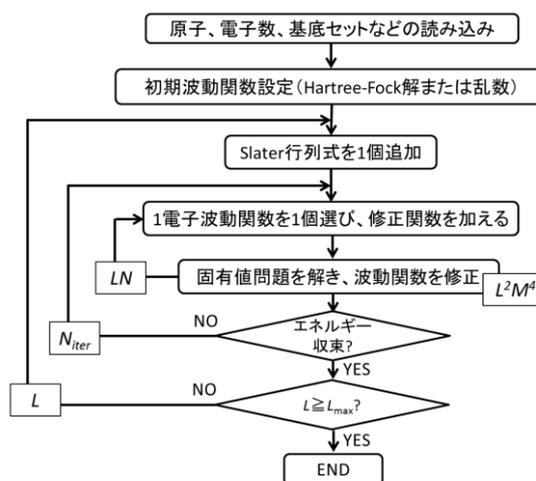


図 1 計算の流れと計算コスト

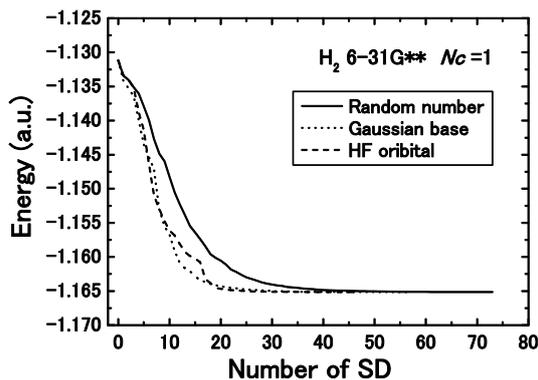
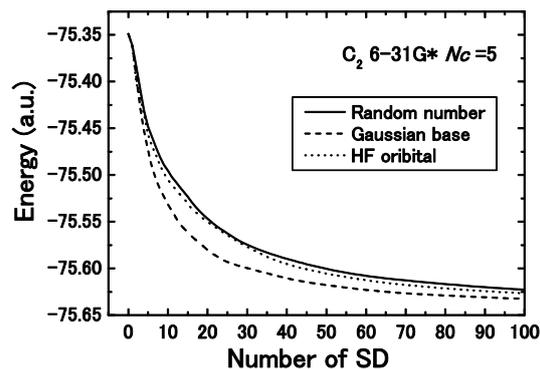
(a) H₂分子(b) C₂分子

図2 修正関数による収束性の違い

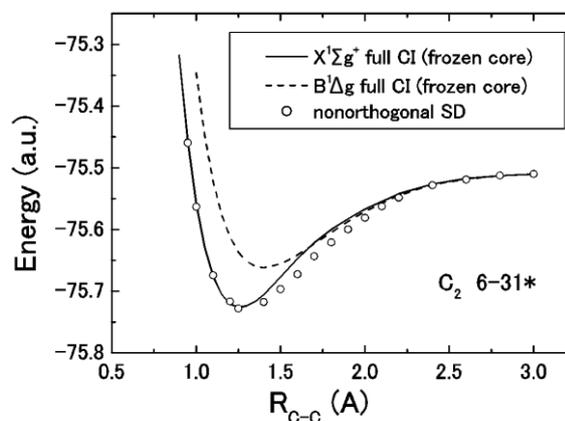
スーパーコンピュータを用いることなく実行することが可能になった。図3は、6-31G*基底セットによる、C₂分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算結果である。1s軌道FCでの計算結果[11]も同時に示した。原子間距離1.5-2.0Åあたりの領域においては、FCFCIの結果を修正する値が得られており、本計算手法の有効性が示されている。この他にも、ベンゼン分子など、これまでFCI計算が不可能であったシステムの基底状態計算が可能となった。

【おわりに】

今後、さらなるアルゴリズムとコードの改良を行うことで、周期境界条件の設定による固体や表面の電子状態計算、および多体・多成分系への適用が可能となるものと考えている。さらには、多体波動関数の実質的に厳密な時間発展計算手法へと発展させることも試みる。

【参考文献】

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

図3 C₂分子のポテンシャル曲線

2 P110

アルゴンマトリックス中のギ酸分子の光解離反応における コンフォメーションメモリー：励起状態 QM/MM-MD シミュレーション (北大院総合化学¹, 北大触媒セ², 北大院理³)

○新見 佳祐¹, 中山 哲², 前田 理³, 武次 徹也³

Conformational memory in photodissociation of formic acid in Ar matrix: Excited-state QM/MM-MD simulation

(Hokkaido Univ.) ○Keisuke Niimi, Akira Nakayama, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

【緒言】気相中のギ酸分子(HCOOH)に 193 nm の紫外光を照射すると、HCO + OH が主生成物となることが以前から知られている。興味深いことに、ギ酸分子を Ar マトリックス中に閉じ込め、赤外光照射を用いて回転異性体を選択的に制御した上で紫外光を照射した場合、*trans*-HCOOH では CO + H₂O が、*cis*-HCOOH では CO₂ + H₂ が主生成物として生じることが報告されている

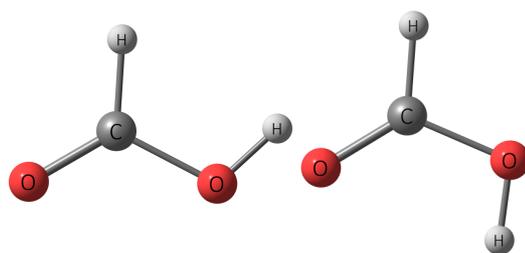


図 1: *cis*-HCOOH(左)と *trans*-HCOOH(右)

(CO/CO₂ 生成比は、*trans*-HCOOH では 5.0、*cis*-HCOOH では 0.42) [1]。このように、反応物の幾何構造に依存し生成物が異なることをコンフォメーションメモリーと呼ぶ。これまでにギ酸分子の光励起後の緩和過程のダイナミクスに関する理論的研究はいくつか報告されているが、コンフォメーションメモリーの再現までには至っていない。例えば、気相中において状態遷移を考慮した MD 計算を行った研究が既に報告されているが[2]、第一電子励起状態(S₁)のポテンシャル曲面上では異性化障壁が小さいため、失活するまでに幾何構造の情報はほとんど消失してしまい、*cis*-, *trans*-の違いによる CO/CO₂ 生成比の有意な違いは見られず、どちらも CO の方が多く生成している。新たな進展として、近年前田らの成果により、ギ酸分子の光励起後の主要な反応経路が明らかにされた[3]。そこでは、*cis*-HCOOH は 193 nm の光照射により S₂ まで到達可能で、励起後 O-H 結合の解離を伴いながら S₀ まで失活し、CO₂ + H₂ 生成に至る反応経路が新たに提案された。しかしながら、この反応経路では解離した H 原子は周囲に存在する Ar の影響を受けることが必至であり、実験で観測された CO/CO₂ 生成比を正確に再現するためには周囲の Ar の影響を考慮した動力的なシミュレーションが不可欠である。

本研究では、Ar マトリックスを露わに考慮した QM/MM-MD 法に基づく第一原理計算を行い、ギ酸分子の幾何構造に依存した CO/CO₂ 生成量の関係を定量的に考察し、コンフォメーションメモリーの挙動を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】

1. 相互作用ポテンシャル関数の作成

ギ酸分子を構成する C, O, H 原子と Ar 原子間の相互作用ポテンシャルにはモース関数を採用した。

$$V = D_e \left[\left\{ 1 - \exp(-a(r - r_e)) \right\}^2 - 1 \right]$$

パラメータ D_e , r_e , a の値は次のように決定した。まず、ギ酸分子を構成する各原子に対し、5 種類の方向から Ar 原子を近づけ、*ab initio* 電子状態計算を用いて原子間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を作成した。次にそれらを平均化し、得られたポテンシャル曲線をモース関数でフィッティングした。また、光励起後に解離する H 原子とギ酸分子中の H 原子を区別するため、解離前後で異なるパラメータを使用した。このとき、H 原子と最近接の原子との距離を基準としたスイッチング関数を用いることで、モース関数における 2 種類のパラ

メータを使い分けた。Ar-Ar間のパラメータも同様の手法で定義した。また、*ab initio* 電子状態計算は CCSD(T) / aug-cc-pVTZ を用いた。

2. シミュレーションの条件

1348 個の Ar 原子からなる fcc 結晶格子の中心にギ酸分子を埋め込み、周期境界条件のもと QM/MM-MD シミュレーションを行った。電子状態計算レベルは SA4-CASSCF(4,4)/6-31+G* とした。考慮した電子状態は S_0 、 $S_1[n(O) \rightarrow \pi^*(CO)]$ 、 $S_2[n(O) \rightarrow \sigma^*(OH)]$ 、 $S_3[\pi(CO) \rightarrow \pi^*(CO)]$ の 4 状態である。MD 計算の時間発展には Velocity-Verlet 法を用い、電子状態の非断熱領域では Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用した[4]。Monte Carlo 法で 80 K から 8 K までアニーリングを行い、系の最適な初期配置を設定した。時間幅は 0.1 fs とし、初期速度として実験条件と同じ 8 K に相当する運動エネルギーを系に与えた。電子状態計算には全て Molpro2008 プログラムを使用した。

【結果】 固体 Ar 中の *cis*-HCOOH に対し S_2 まで励起後、 $CO_2 + H_2$ 生成に至るトラジェクトリーの典型例を図 2 に示す。この例では、7.3 fs で S_1 に遷移し、22.3 fs で S_0 に遷移した。 S_2 への励起直後から OH 距離が伸び、約 30 fs で H 原子が完全に解離した。解離した H 原子はギ酸分子から遠ざかろうとするものの周囲の Ar に阻まれ、ギ酸分子の周辺に滞在し続けた。その間、137 fs で HCOO からさらに 2 つ目の H 原子が解離した。2 つの H 原子が固体 Ar により形成される空間内に閉じ込められたまま、Ar と衝突を繰り返しながらエネルギーを失い、最終的に 673 fs で H_2 分子が生成した。この結果は、固体 Ar によるカゴ効果が *cis*-HCOOH から $CO_2 + H_2$ が生成する反応において大変重要であることを示している。最終的な CO/ CO_2 生成比の算出も含めた詳細な結果については当日報告する。

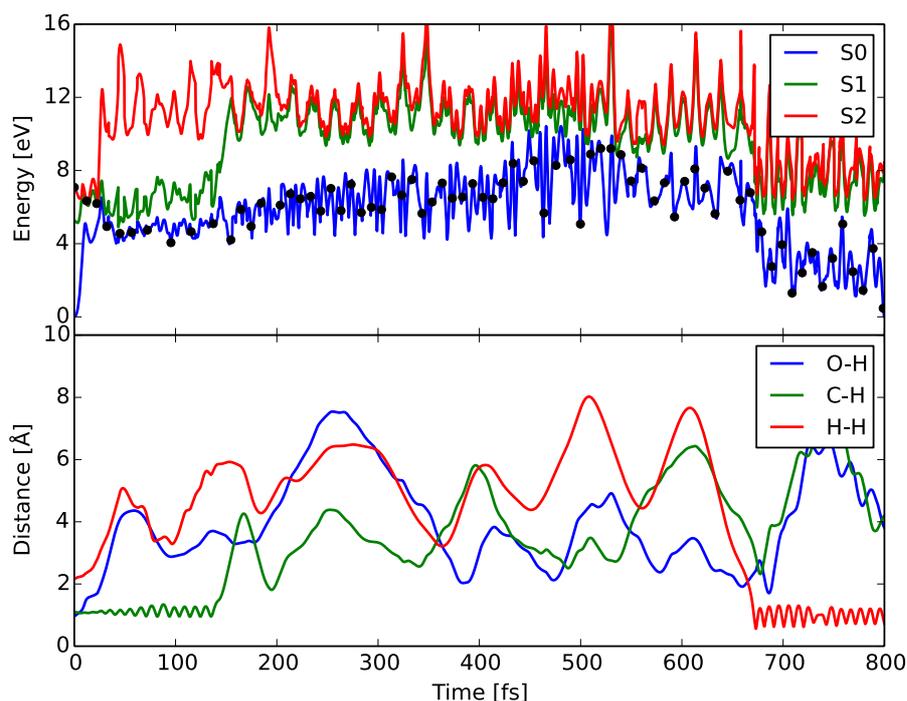


図 2: *cis*-HCOOH の QM/MM-MD シミュレーションの結果。(上段) ギ酸分子の S_0 、 S_1 、 S_2 のポテンシャルエネルギー (eV)。 $t = 0$ の S_0 のエネルギー値を基準とし、黒点は、古典軌道が滞在している電子状態の位置を示す。(下段) O-H、C-H、H-H の原子間距離 (Å)。

【参考文献】

- [1] L. Khriachtchev, E. Macoas, M. Pettersson, and M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10994 (2002).
- [2] E. Martínez-Núñez, S. Vázquez, G. Granucci, M. Perisco and C. M. Estevez, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2836 (2005).
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1900 (2012).
- [4] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).