

差密度行列解析による軌道エネルギー解析

(高度情報科学技術研究機構 (RIST)) ○山木大輔

Difference density matrix analysis: application to orbital energy analyses

(Research Organization for Information Science and Technology (RIST)) ○Daisuke Yamaki

【序】 計算機の発展により分子軌道計算の対象分子はどんどん巨大化している。こういった分子の比較や解析には、分子軌道の微小な差異を一つ一つ比較する従来の方法は事実上実行不可能である。この事態を解決するため、我々は電子状態の変化のみを抽出し、最小限の情報を可視化できる差密度行列解析法を提案してきた。本発表では、この解析法を軌道エネルギーの解析に適用し、本手法の性質、有用性を示す。

【差密度行列解析】 本解析法においては、2つの異なる分子（対象分子1と基準分子0）を比較するため、次式の一電子縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 φ_i と固有値 λ_i を利用する¹。

$$\Delta\rho(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^1(\mathbf{r},\mathbf{r}') - \rho^0(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_i 2\lambda_i \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}') \quad (1)$$

このとき両分子の密度行列が単一行列式由来の場合、非整数の固有値 λ_i は、絶対値が同一で逆符号のものが対になって現れる。この正負の固有値を持つ軌道対は、基準分子0から対象分子1へ電子状態が変化したときの、電子励起もしくは電子移動を表し、絶対値 $|\lambda_i|$ は変化した電子数を示す。電子状態の差や変化は、電子励起もしくは移動の複数の集まりとして解釈できる。この解析では絶対値 $|\lambda_i|$ の大きい軌道対から解析すればよいので、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。さらに、一方の分子にしか存在しない不活性な軌道成分は固有値 ± 1 となり解析から除外できるため、変化に直接関与する重要な成分に集中でき、効率よく解析できる。

自然軌道 φ_i の軌道係数ベクトル \mathbf{c}_i は、次の一般化固有値問題を解くことにより得られる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P}^1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & -\mathbf{P}^0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S}^1 & \mathbf{S}^{\text{int}} \\ \mathbf{S}^{\text{int}^\dagger} & \mathbf{S}^0 \end{pmatrix} \mathbf{c}_i = 2\lambda_i \mathbf{c}_i \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{P}^x と \mathbf{S}^x は、それぞれ、分子 x の密度行列の基底関数系による行列表現 (P 行列)、及び、分子 x の基底関数の重なり積分行列である。また、 \mathbf{S}^{int} は分子間の基底関数の重なり積分行列である。この方程式を解く際には、2組の基底関数系全体で直交化し線形従属性を取り除く必要がある。

¹ D. Yamaki, Mol. Phys., in press. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.951702>)

【軌道エネルギーの解析】 今回は、上記の自然軌道間の電子移動とエネルギー関係を考察する。密度汎関数法の結果でも容易に扱うことができるよう、被占有軌道のエネルギーの和 E^{ORB} を扱い、その分子間の差 ΔE^{ORB} を次式のように3つに分解した。

$$\Delta E^{ORB} = \sum_{i_0 \in occ} \langle i_0 | \Delta F | i_0 \rangle + \sum_{\lambda_i=1} \lambda_i \langle i | F_1 | i \rangle + \sum_{|\lambda_i| \neq 1} \lambda_i \langle i | F_1 | i \rangle = E_{\text{shift}}^0 + E_{\text{addition}}^\Delta + E_{\text{relax}}^\Delta \quad (3)$$

第一項 E_{shift}^0 は、Fock 演算子の差と基準分子0の分子軌道からなる項であり、元の軌道のエネルギーシフトに関する。第2項 $E_{\text{addition}}^\Delta$ は、対象分子1の Fock 演算子と固有値1の自然軌道からなる項であるが、追加された電子によるエネルギーの追加項である。そして、最後の第3項 E_{relax}^Δ は、上記の正負の軌道対の寄与からなる項であり、軌道緩和によるエネルギー変化をあらわす。(ここでは $\lambda_i = -1$ の場合を想定していないが拡張は容易である。)

例として、ベンゼンの水素をニトロ基に置換した場合の軌道エネルギー変化の解析を行った。この系の全軌道エネルギー差 ΔE^{ORB} が -58.70 a.u. に対し、第一項 E_{shift}^0 は -1.39 a.u. で ΔE^{ORB} の 2% 程度、ニトロ基の電子増の効果である第2項 $E_{\text{addition}}^\Delta$ は -57.18 a.u. と 97% 以上を占めている。化学的に重要な第3項 E_{relax}^Δ は -0.125 a.u. と全体の 0.2% 程度である。

次に第3項 E_{relax}^Δ の主な軌道対(電子励起・移動)による寄与を図1に示す。各軌道はそのエネルギー期待値に基づき配置した。また、関与した電子数も円グラフで示してある。軌道対は、エネルギー期待値の低いものから順に、誘起効果、共鳴効果、超共役効果を表しているが、概ね、エネルギーの安定化が大きい軌道対ほど、関与する電子数が多いことがわかる。

【まとめ】 差密度行列解析法による軌道エネルギーの解析を示した。本解析法により、微小ではあるが重要な電子状態変化を抽出し、エネルギーの観点からも解析することができる。

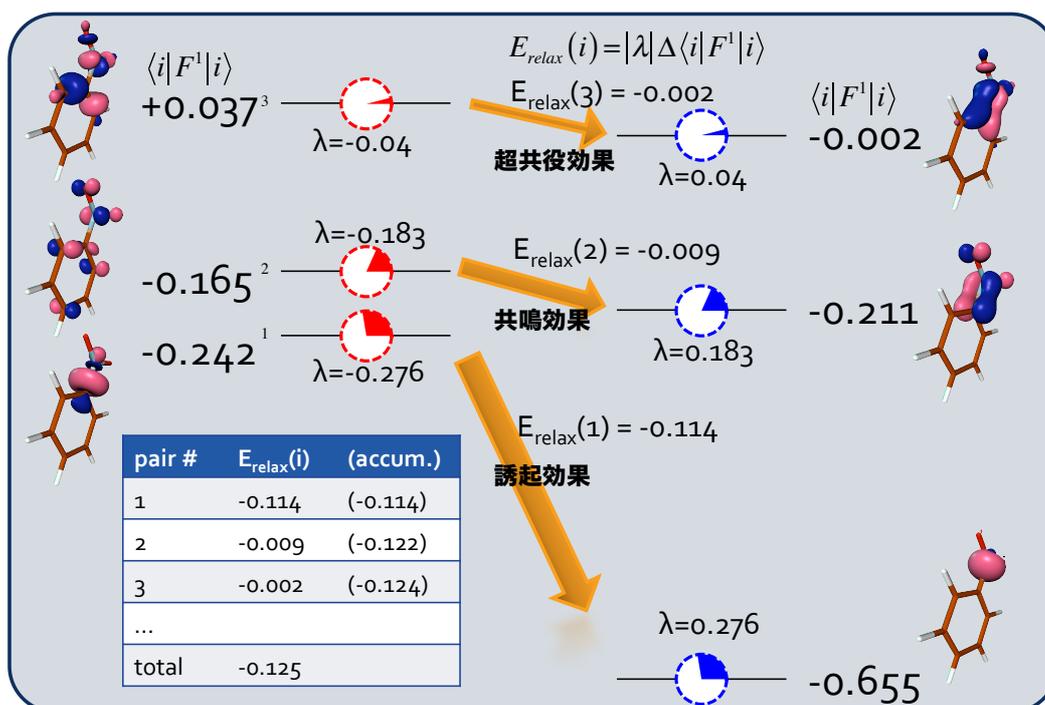


図1 主な軌道対の軌道エネルギー変化に関する寄与 (ベンゼン→ニトロベンゼンの例)

3P112

ナノサイズ分子の構造最適化超並列計算プログラム開発

(分子研) ○石村 和也

Program development of geometry optimization calculations for nano-sized molecules

(IMS) ○Kazuya Ishimura

【序】京コンピュータを始めとするスーパーコンピュータは消費電力、発熱等の問題から、ノード数、コア数を増やすことで性能向上を図っており、その数は今も増え続けている。この傾向は研究室レベルの計算機システムでも同様である。現在、そしてこれからの計算機の性能を引き出して利用するためには、並列性能・実効性能の高いアルゴリズム及びプログラムが重要となる。そこで、2012年よりオープンソースの量子化学超並列計算プログラムの開発を進めており、今年度秋ごろに公開を目指して準備を進めている。様々な系へ適用する場合、構造最適化計算は不可欠であることから、本研究では Hartree-Fock、DFT エネルギー1次微分計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムの開発とその実装を行った。さらに、構造最適化サイクル数削減のため、Redundant coordinate、Rational Functional Optimization 法の導入も行った。

【方法】これまでに開発した MPI/OpenMP ハイブリッド並列 Hartree-Fock エネルギー計算アルゴリズム[1]を基に、エネルギー1次微分計算アルゴリズムを開発した。計算コストが最も大きい 2 電子積分項の微分計算アルゴリズムを図 1 に示す。4 重ループの最外ループを OpenMP でノード内並列し、第 3 ループを MPI ランクを用いてノード間並列することで、均等な計算負荷分散を図りつつ、分散のためのコストを大幅に削減した。4 重ループ終了後に、ノード内は reduction により、ノード間は mpi_allreduce により微分値を集めている。DFT の数値積分計算では、図 2 のように原子、動径、角度の 3 重ループの最外ループを OpenMP で、最内ループを MPI ランクでノード内、ノード間それぞれ計算負荷分散を行った。

2 電子積分項を微分すると軌道角運動量と係数の異なる 2 電子積分項になるため、エネルギー計算で用いている 2 電子積分項計算ルーチンを再利用することでプログラム開発を効率的に行った。2 電子積分ルーチンは、全ての入出力データ(座標、基底関数、積分値)を引数で受け渡しする構造で、ライブラリ化されているため、適切な軌道角運動量と係数を引数で渡せば、必要な積分値を得ることができる。

Redundant coordinate の導入により初期ヘシアンを力場パラメータから作成し、Rational Functional Optimization 法の導入により確実にエネルギーが下がるように構造を変化させることで、効率的な構造最適化計算が実行できるようにした。

```

!$OMP parallel do reduction(+:gradient)
do μ=n, 1, -1 <--- OpenMP による振り分け
  do v=1, μ
    μv=μ*(μ+1)/2+v
    λstart=mod(μv+mpi_rank,nproc)+1
    do λ=λstart, μ ,nproc <---MPI ランクに
      do σ=1, λ          よる振り分け
        2 電子積分項(μv|λσ)微分計算+
        gradient 行列に足し込み
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
call mpi_allreduce(gradient)

```

図 1 2 電子積分項の微分並列計算アルゴリズム

```

!$OMP parallel do reduction(+:gradient)
do iatom=1, natom <--- OpenMP
  do irad= 1,nrad
    icount= icount+1
    istart= mod(icount+mpi_rank,nproc)+1
    do iangle= istart,nangle <--- MPI
      DFT 微分項計算+
      gradient 行列に足しこみ
    enddo
  enddo
enddo
call mpi_allreduce(gradient)

```

図 2 DFT 項の微分計算アルゴリズム

【結果】京コンピュータ(2.0GHz, 8 コア/ノード)を用いて、 $C_{150}H_{30}$ (cc-pVDZ, 2250 基底)の B3LYP エネルギー1 次微分計算時間を測定した。表 1 の通り、1、2 電子積分項の微分計算ともに 1 万 CPU コア以上でも非常に高い並列加速率を示した。Redundant coordinate と Rational Functional Optimization 法の導入で、表 2 のように Cartesian 座標と初期ヘシアンに単位行列を用いた場合に比べて大幅に構造最適化サイクル数は削減した。これら一連の実装により、巨大分子の構造最適化計算を並列化効率良く実行することが可能になった。

表 1 DFT エネルギー1 次微分計算時間(秒)と並列加速率(カッコ内)

CPU コア数	1024	2048	4096	8192	16384
1 電子積分項	60.0	30.2	15.4	7.9	4.2
(DFT 項を含む)	(1024.0)	(2034.4)	(3989.6)	(7777.2)	(14628.6)
2 電子積分項	342.0	171.1	85.8	42.9	21.3
	(1024.0)	(2046.8)	(4081.7)	(8163.4)	(16441.7)
微分計算全体	402.0	201.3	101.2	50.8	25.5
	(1024.0)	(2044.9)	(4067.7)	(8103.3)	(16143.1)

表 2 構造最適化計算サイクル数 (B3LYP/cc-pVDZ、初期構造 HF/STO-3G)

	Cartesian	Redundant
Luciferin ($C_{11}H_8N_2O_3S_2$)	63	11
Taxol ($C_{47}H_{51}NO_{14}$)	203	40

[1] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, S. Hyodo, J Chem. Theory Comput. 6, 1075 (2010).

時間依存コーンシャム法のプログラム開発と評価

(弘前大・理工) 岡崎 功

Development of a program for solving the time dependent kohn-sham equation

(Hirosaki Univ.) Isao Okazaki

【序】

近年、電子波動関数の定常状態の計算を用いた研究は非常に多く行われており、関心は大規模な系や高精度な計算方法へと広がっている。これとは別に、波動関数の時間発展が必要な物理現象の解明が行われ始めている。我々はこのような物理現象を研究対象とするために、実空間をグリッド分割して有限要素法に基づき、時間依存コーンシャム(TD-KS)方程式から電子波動関数の時間発展を求めるプログラムを開発している。本発表では、開発中のプログラムについて1電子系についてテスト計算を行ったので報告する。

【計算方法】

開発中のプログラムは、次のTD-KS方程式により電子波動関数の時間発展を求める。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad , \quad V = V_N + V_H + V_{XC} + V_{ext}$$

V の項は順に核引力ポテンシャル、ハートリーポテンシャル、交換相関ポテンシャル、外場ポテンシャルの和であり、1電子系では V_H と V_{XC} はゼロである。

TD-KS方程式は次のように解いた[1,2]。 V が時間 t に依存しない場合は指数積展開法により、

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{H}\right] \psi(\mathbf{r}, t) \approx \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \nabla^2\right] \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

と表せる。今、自由電子($V = 0$)を考えると

$$\psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \nabla^2\right] \psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(\mathbf{r}, t)$$

であり、特に一次元系の場合、

$$\psi(x, t + \Delta t) = \exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \psi(x, t)$$

は、次のCayley形式で表現できる。

$$\left\{1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\} \psi(x, t + \Delta t) \approx \left\{1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\} \psi(x, t)$$

ここで実空間グリッド上の ψ の値 ψ_k を用いた差分法を使うと、上式は

$$-\psi'_{i-1} + (A + 2)\psi'_i - \psi'_{i+1} = \psi_{i-1} + (A - 2)\psi_i + \psi_{i+1} \quad , \quad A = \frac{4m\Delta x^2}{i\hbar\Delta t}$$

になる(FDM法)。なお、 $\psi'_k \equiv \psi(x_k, t + \Delta t)$ 及び $\psi_k \equiv \psi(x_k, t)$ とした。 Δx はグリッド間隔である。一方、2次の形状関数を用いた有限要素法によれば、

$$\psi(x, t) = \psi_{i-1} u_{ai}(x) + \psi_i u_{oi}(x) + \psi_{i+1} u_{bi}(x)$$

と、上のCayley形式の式から

$$(1 - 5c)\psi'_{i-1} + (8 + 10c)\psi'_i + (1 - 5c)\psi'_{i+1} = (1 + 5c)\psi_{i-1} + (8 - 10c)\psi_i + (1 + 5c)\psi_{i+1} \quad ,$$

$$c = \frac{i\hbar\Delta t}{2m\Delta x^2}$$

が得られる(FEM法)。このようにFDM法もFEM法も ψ_k から Δt 進んだ ψ'_k を求めるには連立方程式を解けばよい。二次元系や三次元系の場合も一次元系と同じく連立方程式を x 、 y 、 z 方向の順番で解くことに帰着される。 t に依存しない V ポテンシャルがある場合には $\exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\right]\psi(r,t)$ が現れるが、これはグリッド上の値 ψ_k がそれぞれ個々に掛算によって位相を変えるだけである(FDM法とFEM法とで同じ)。最後に、 V が t に依存する場合は $\psi(r,t+\Delta t) \approx \exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\right]\exp\left[\frac{i\hbar\Delta t}{2m}\nabla^2\right]\exp\left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\right]\psi(r,t)$ と表せるため、 t に依存しない場合と同様に ψ'_k を求めることができる。

プログラムの主要部分はC言語でコード化・並列化(OpenMP)し、ユーザ入力の解析部分はflexとbisonでコード化した。さらに、我々はFEM法でも周期境界条件を課した計算が行えるように、連立方程式を巡回三重対角行列を解く形に計算手法を拡張した。現在、プログラムは一次元、二次元、三次元系に対して1電子系のFDM法とFEM法による時間発展が行える。ポテンシャルについては V_N 及び V_{ext} が利用可能である。また、FDM法とFEM法のいずれについても固定境界条件もしくは周期境界条件を課することができる。なお、 V_N はポアソン方程式から求めている。 ψ_k の初期値($t=0$)はエネルギー最小化により求めることができる[3]。

【結果と考察】

FEM法の有効性を確認するために、一次元系で x 軸正方向に運動量をもつガウス型波束である電子波動関数の時間発展を、FDM法の場合と比較した。FDM法の場合は波束の進行がやや遅れるが、FEM法は解析解とほぼ一致した。さらに二次元系と三次元系についてガウス型波束や平面波の時間発展を確認した(1例を図1に示す)。そして、実際の1電子系(水素原子、ヘリウムイオン、水素分子イオン)についてテスト計算を行った。水素原子については、レーザー光を当てた時に発せられるスペクトルを、水素原子の電気双極子モーメントの変化から求めた。この結果はFDM法とFEM法の場合とで比較した。プログラムはOpenMPにより並列化しているが、並列化効率についても調べた。以上の事柄から、開発中のプログラムの評価を行った。詳細は当日報告する。

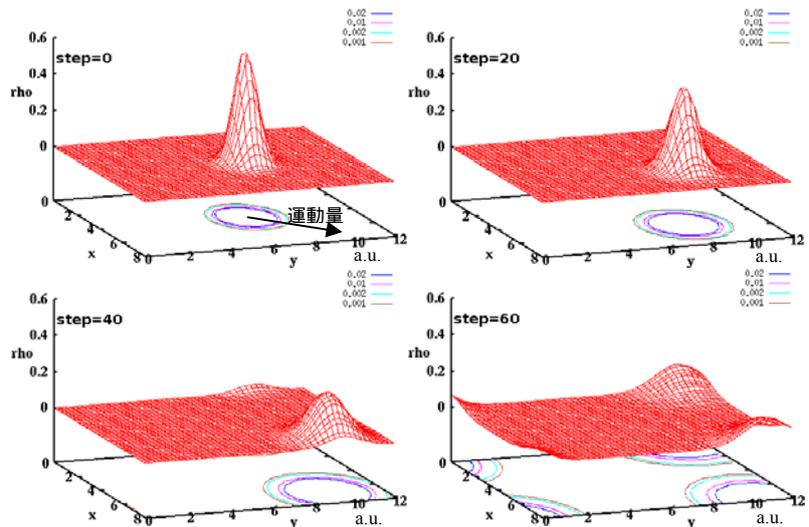


図1 二次元系におけるガウス型波束 ψ の時間発展。時間発展は周期境界条件下でFEM法により求めた。縦軸は $|\psi|^2$ であり、下にその等高線を示す。 $\Delta x = 0.125$ a.u., $\Delta y = 0.125$ a.u., $\Delta t \approx 0.015$ a.u.であり、ポテンシャルは無し($V = 0$)。0, 20, 40, 60 ステップ目を示した。

3P124

ガウス基底を用いた多配置核波束動力学法：多次元系に向けた波動関数展開法の改良
(東北大院理)○荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

The wavepacket method utilizing multiconfiguration Gaussians:
Refinement of the basis expansion method for multidimensional systems
(Tohoku Univ.) ○Yuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序論】トンネル効果による分子内・分子間プロトン移動反応などの分子の量子ダイナミクスを理論的に追跡するには時間依存 Schrödinger 方程式 (TDSE)を解いて波動関数の時間発展を追う必要がある。しかし、実際の分子系は多自由度であり TDSE を厳密に解ける問題には限りがあるため、適当な近似を用いる必要がある。

近似の例として、ガウス基底を用いた多配置波動関数理論が提唱されている。その1つに、波動関数を時間依存1粒子軌道の Hartree 積の線形結合で表す多配置時間依存 Hartree (MCTDH)法[1]から派生したガウス基底 MCTDH (G-MCTDH)法[2]がある。G-MCTDH 法は MCTDH 法の1粒子軌道をガウス関数で置き換えた手法であり、波動関数の時間発展に必要な種々の積分がガウス積分になるため、多自由度系の On-the-fly 動力学計算に適している。しかし、ガウス基底は非直交であるため、基底の重なりが大きくなると中心座標、運動量などのガウスパラメータが従う運動方程式の解が不安定になる問題が生じる。

この問題を回避するために、新たな手法として Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[3]が提唱された。この手法は波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開して、その形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。BEL MCG 法はガウス基底の時間発展が不要であるため、原理的には重なりが大きくなり過ぎないガウス基底の組を選ぶことで運動方程式の解が安定になる。しかし、時間に依存しない基底で展開すると数が多くなり、要する計算量が膨大になる。また、数が多くなると重なりが大きい基底が生じやすくなる。そこで、本研究ではこれらの問題を踏まえて、運動方程式の解の安定性を確保しつつ、用いる基底の数を減らすように BEL MCG 法の改良を行った。本研究で改良した手法が量子ダイナミクス、特にトンネル効果を適切に記述できるかどうか調べるため、モデル系に適用して検証を行った。

【理論】BEL MCG 法の波動関数 Ψ は時間に依存しないガウス基底を用いて展開される。

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_j A_j(t) g_j(\mathbf{R}) \quad (1)$$

$$g_j(\mathbf{R}) = \exp[-(\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) \cdot \boldsymbol{\alpha}_j \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) + i\mathbf{P}_j \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{Q}_j) + c_j] \quad (2)$$

\mathbf{R} は原子核の自由度、 $\{A_j(t)\}$ は展開係数、 $\{\boldsymbol{\alpha}_j\}$ はガウス基底の幅、 $\{\mathbf{Q}_j\}$ は中心の座標、 $\{\mathbf{P}_j\}$ は運動量、 $\{c_j\}$ は規格化因子を表している。この波動関数に Dirac-Frenkel 変分原理を適用すると展開係数 \mathbf{A} の運動方程式

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{A} \quad (3)$$

が得られる。 \mathbf{S} は配置間の重なり積分、 \mathbf{H} は Hamiltonian 行列である。これらの行列要素はガウス積分を用いて高速に計算できる。

BEL MCG 法では、波動関数の形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行う。再展開の手順として、まずはガウス基底の中心 \mathbf{Q}_j を決定する。従来の BEL MCG 法では、重なりを小さくするために既に配置された基底と距離をとることで展開係数が小さい無意味な基底が生成しやすいという問題があった。そこで、本研究では(4)式が最大となる位置 \mathbf{Q} を j 番目のガウス基底の中心とした。

$$f_j(\mathbf{Q}) = |\Psi_{\text{old}}(\mathbf{Q}) - \Psi_{j-1}(\mathbf{Q})|^2 \quad (4)$$

ここで、 Ψ_{old} は再展開前の波動関数であり、 Ψ_{j-1} は既に配置されたガウス基底から成る波動関数である。即ち、 $j-1$ 番目までのガウス基底で展開前の波動関数を補えていない領域に j 番目のガウス基底を配置する。ポテンシャルがより大きく変化する領域では、ガウス基底の幅 α を狭くし、多数の基底を用意する。運動量 \mathbf{P} と展開係数 \mathbf{A} は波動関数の形をよく再現するような値を選ぶ。(4)式は基底間の距離を考慮しないため、新たに配置する基底が既に配置された基底と大きく重なる場合がある。 j 番目の基底と $m (< j)$ 番目の基底の重なりが大きい場合には、(5)式

$$A'_m = A_m + A_j S_{mj} \quad (5)$$

のように、 m 番目の展開係数 A_m に、 j 番目の展開係数 A_j と重なり積分 S_{mj} の積を加えて新たな m 番目の展開係数 A'_m を与える。そして、幅の狭い基底を用いて j 番目の展開をやり直す。この展開法によって、従来の BEL MCG 法よりも少ない基底で済み、重なりが大きい基底が生じることによる運動方程式の不安定化を確実に避けることができる。

【結果と考察】改良した BEL MCG 法を 2 次元拡張井戸型ポテンシャル

$$V(x, y) = \frac{U}{\Delta^4} \left\{ (x^2 - \Delta)^2 + (y^2 - \Delta)^2 \right\} \quad (6)$$

に適用して検証した。パラメータの値はそれぞれ、 $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 0.529 \text{ \AA}$ とした。初期時刻で井戸の 1 つにガウス波束(中心 $Q_x = Q_y = -0.508 \text{ \AA}$, 幅 $\alpha_x = \alpha_y = 20.7 \text{ \AA}^{-2}$)を用意し、改良した BEL MCG 法に従い展開を行うと Fig.1 のように 139 個の基底が配置された。基底は波束が存在している領域だけでなく、その近傍にも配置された。次に、生成した基底の幅を Fig.2 に示す。いくつか幅の狭い基底が生成して基底間の重なりが小さくなった。波束の時間発展と従来の BEL MCG 法との比較については当日報告する。

- [1] H. -D. Meyer *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [2] I. Burghardt *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111**, 2927 (1999).
- [3] W. Koch, and T. J. Frankcombe, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 263202 (2013).

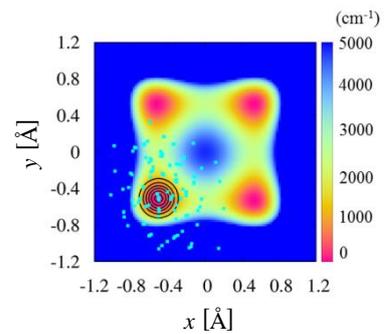


Fig.1 2次元拡張井戸型ポテンシャル
実線：初期波束
点：ガウス基底の中心座標

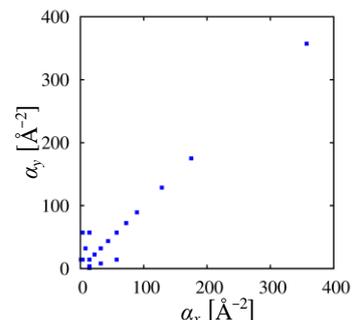


Fig.2 ガウス基底の幅の分布

Thermalization process in the quantum state simulation based on Primary Rigged QED
(Kyoto University)○Yuuki Tanaka, Masato Senami, Akitomo Tachibana

QED (Quantum ElectroDynamics) は, 量子力学では説明することのできない多くの現象の説明が可能であり, より根源的な基礎理論であることが知られている. このQEDを用いたシミュレーションを行うことを目的とし, 我々の研究グループでは, 原子核をもSchrödinger場として扱う Rigged QED¹に基づいた計算コードであるQEDynamics²の開発を進めている.

本研究で用いる Primary Rigged QED³ は, Schrödinger 場を用いて表し, Rigged QED において電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表すものである. 光子場はクーロンゲージを採用し, 輻射光子場を除いた相互作用のみを表す光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu$ (添字 A は対象とする系を, M はそれ以外の領域を表す. $\hat{A}_{0,A,M}$ はスカラー部分, $\hat{A}_{i,A,M}$ はベクトル部分.) および電流 \hat{j} (縦波成分 \hat{j}_L) の定義式を以下に示す. 原子核の電流の式は, $(\hat{\Psi}, Z_e)$ を $(\hat{\chi}_a, Z_a)$ に変更することにより得られる.

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

$$\hat{j}_e(u, \vec{s}) \equiv \frac{Z_e e}{2m_e} \left[\hat{\Psi}^\dagger \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right) \hat{\Psi} + h.c. \right] \quad \hat{j}_{eL,A,M}(u, \vec{s}) = -\frac{1}{4\pi} \text{grad} \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{0,A,M}(u, \vec{s})$$

このシミュレーションにおいては, QED により記述されるハミルトニアンが必要である. 我々は, Lorentz 共変な光子場 \hat{A}^μ を用意する手続きである thermalization を行い, QED 的なハミルトニアンの導入を目指している.

これまで, thermalization として, 静電ハミルトニアンに基づく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 を用いて光子場を発展させ, QED の光子場を作り出すとするという手法を用いてきた. この手法においては, \hat{A}_0 は無限の光子交換を行って平均化されたポテンシャルとして扱っている一方, \hat{A}_i は値が 0 の状態から摂動的な相互作用を繰り返して thermalize を行っている. \hat{A}_i をこの方法で計算すると, \hat{A}_i が \hat{A}_{0A} と共変となるまで膨大な時間を要し, 現実的な時間では thermalization を完了することができないという問題があることがわかった.

Thermalization が不完全な状態における \hat{A}^μ を用いて計算した電流 \vec{j} と, その縦波成分 \vec{j}_L の関係を図 1 に示す. 図 1 は水素原子について計算した結果であるが, \vec{j} の縦波成分である \vec{j}_L が \vec{j} に包含されないほど大きく, 矛盾した結果となってしまふ. これは, \vec{j}_L は \hat{A}_{0A} から計算するが, \vec{j} の計算には \hat{A}_i を用いていることに原因があり, Lorentz 共変でない \hat{A}^μ の取り扱いにより, 物理量が正しく計算されないと推測される.

したがって, 静電ハミルトニアンや, 単にベクトルポテンシャルを入れただけのハミルトニアンで量子状態の時間発展を計算する方法では正しい物理量計算ができないので, 我々は thermali-

zation を行って正しい QED ハミルトニアンを得ることを目指している。

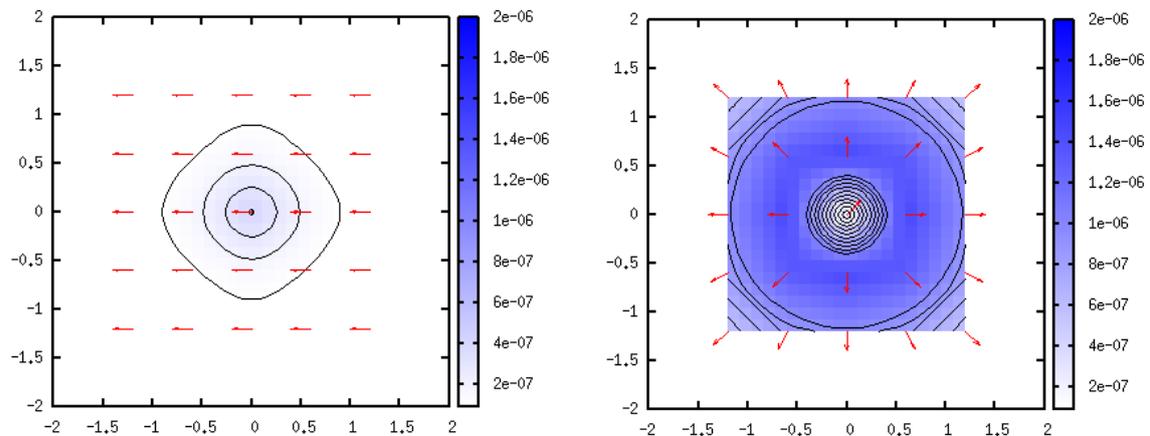


図 1 水素原子における \vec{j} (左)と \vec{j}_L (右)の向き(ベクトル)とノルム(濃淡)の比較

そこで、本研究での新たな thermalization 過程として、現実的な時間で Lorentz 共変な \hat{A}^μ を得る方法を考える。我々はクーロンゲージを採用しているため見かけ上非共変な \hat{A}^μ を用いており、そのため共変な \hat{A}^μ をどのように決定するかということが問題となる。

上記の \vec{j} と \vec{j}_L の矛盾は Lorentz 共変でない \hat{A}^μ が原因で生じていると考えられるため、この矛盾を解消する \hat{A}^μ を Lorentz 共変であると考え。そこで、大きな \vec{j}_L の存在下で矛盾の無い \hat{A}^μ を、thermalize された光子場とする方針を提案する。

この方針に基づき、はじめに全電流がこの \vec{j}_L のみであるときの \hat{A}_A^i を計算する ($\hat{A}_A^i(j_L)$)。そして $\hat{A}_A^i(j_L)$ を作る \vec{j}_T と $\hat{A}_A^i(\hat{A}_A^{i(n)})$ を反復的に計算し、互いに無矛盾である状況となる \hat{A}_A^i を作ることを目標とする。こうして得られた $\hat{A}_A^i(j_T)$ は、大きな \vec{j}_L に対応する Lorentz 共変な \hat{A}^μ の一部として用いることができる。本講演においては、この計算方針に関する議論と計算結果の検証を行う。

文献等

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.:THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>).
- [3] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters); Eds. by Swapan K. Ghosh and Pratim K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, 2013; Chapter 12, pp.235-251

リンの同素体の探索:P₄分子集合系

(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³, 東北大院理⁴)
 ○勝野 直也¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

Searching for allotrope of phosphor: aggregates of P₄ molecules

(Grad. Sch. Sys. Eng., Wakayama Univ.¹, Fac. Sys. Eng., Wakayama Univ.², Institute for
 Quantum Chemical Exploration³, Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.⁴)

Naoya Katsuno¹, Hideo Yamakado², Koichi Ohno^{3,4}

[序] リンには自然界にいくつかの同素体があり、正四面体型の P₄ 分子は白リン構造に該当し、多数のリン原子が結合した巨大分子は紫リンの構造として知られている。以前筆者らが行った P₄、P₈、P₁₆ の探索結果では、白リン構造や紫リン構造の一部に似た構造が探索されたものの P₈ や P₁₆ の探索で P₄ 分子が集合した構造は探索されなかった[1]。今回は大野、前田によって開発された GRRM 法[2]を用い、乱数で自動的に発生させた P₄ 分子の集合状態を初期構造として、結合が切断された場合はその先を追跡しないようにし、分子集団の平衡構造を優先して探索することを試みた。

[方法] 化学反応経路自動探索プログラム GRRM11[3]を使用し、分子集団の初期構造を乱数で自動的に 30 種類発生させる指定 (NRUN=30) および非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を 2 番目まで辿る指定 (LADD=2) を用いて、P₄ 分子集団の構造探索を行った。ポテンシャルエネルギー計算は、Gaussian プログラムを使用し、2 次摂動論による MP2/6-31G レベルを指定して行った。初期構造を得るための P₄ 分子単量体の構造には、MP2/6-31G で構造最適化した P₄ 分子の構造(T_d 構造:PP 間距離 2.47 Å)を用いた。乱数で自動生成した分子集団の初期構造から構造最適化で得られた構造を中心にして非調和下方歪みによる反応経路追跡 (ADDF) を行い、新たに求められた平衡構造 (EQ) のうち、PP 結合のどれかが P₄ 分子単量体の場合の結合距離の 1.2 倍を超えた場合は、分子の骨格構造が壊れたとみなし、それ以上の ADDF 追跡を省略した。また、今回の探索では EQ(平衡構造)のみが重要なので、オプションに EQonly を指定して TS の追跡を省略し、計算時間を短縮した。分子間の距離が長めになる可能性を考慮し、解離判定基準は UpDC=12, DownDC=12 に設定した。

[結果・考察] 図 1 に、P₄ 分子 2 量体の探索結果を示す。P₄ 分子が 2 個含まれた構造としては、EQ0(C₂ 構造)と EQ1(D_{3d} 構造)の 2 種類が得られた。EQ0 は 2 つの正四面体の底面がほぼ平行に並び、1 組の PP 間距離が 3.58 Å、残りの 2 組がともに 3.60 Å であり、各 P₄ 分子内の PP 結合距離の平均値は 2.48 Å であった。また、EQ1 は P₄ 分子が頂点どうしで接する構造となった。この場合の P₄ 分子の PP 間距離は 2.47 Å であり、頂点間の距離は 3.16 Å であった。探索された 2 量体中の P₄ 分子の PP 間距離は、P₄ 分

子単量体についての計算で得られた PP 原子間距離 2.47 \AA とほぼ同じであり、白リン構造[4]中の P_4 分子の平均原子間距離 2.17 \AA と比べるとかなり長い値となった。得られた 2 種類の 2 量体構造のうち、EQ0(C_2 構造)の方が EQ1(D_{3d} 構造)よりも、 5.8 kJ/mol 安定であり、この差は、2 組の P_4 ユニット間の相互作用が、三角形の面どうしをほぼ平行にして並んでいる EQ0 の方が、より短距離で頂点どうしをつき合わせた構造をとっている EQ1 の場合よりもエネルギー的にかなり有利であることを示している。対称軸は、EQ1 では頂点どうしを結ぶ方向が 3 回軸となっているのに対し、EQ0 では、PP 間距離が 3.58 \AA の辺の中点に垂直に交わる軸が 2 回軸となっている。

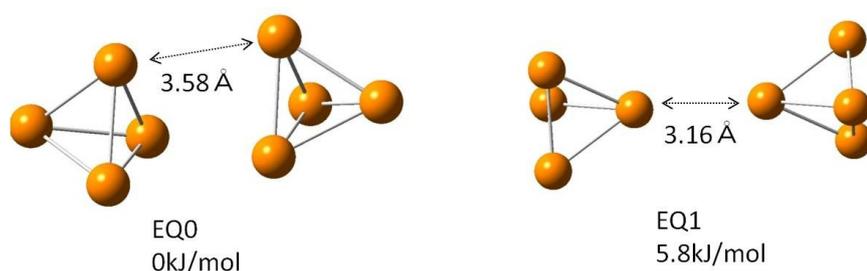


図 1 探索された 2 種類の P_4 分子 2 量体(EQ0 及び EQ1)の構造

実際の白リン構造はユニットセル中に 6 個の P_4 分子が入った構造[4]をしている。今回は、2 量体の構造だけしか求められていないが、今後、 P_4 ユニットの数を増して構造探索を進め、分子集団の構造が分子数に対しどのように変化するか、また、エネルギー的安定性が分子間の相対配置でどのように変化するか、検討する。

- [1] 勝野直也、山門英雄、大野公一、日本化学会第 9 4 春季年会、(2014), 3PA-027
- [2] 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).
- [3] 大野公一、長田有人、前田理、諸熊奎治、第 1 4 回理論化学討論会、(2011), 2D1b.
- [4] Simon A, Borrmann H, Craubner H, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* (1987), **30**, 507

クリプタンドに包摂された Li⁺、Cs⁺、Sr²⁺カチオンの

同位体交換平衡定数の理論的計算

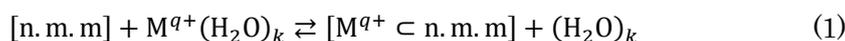
(東海大学・理) ○松村 亜登夢, 石川 滋

Theoretical Calculations of the Isotopic Exchange Constants of Li⁺, Cs⁺, and Sr²⁺ Cations Included in Cryptands

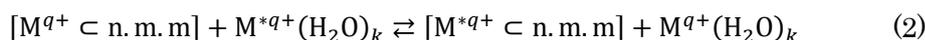
(Tokai Univ.) ○Atomu Matsumura, Shigeru Ishikawa

【序】福島第一原子力発電所の事故によって発生した汚染水の処理が喫緊の課題となっている。汚染水に含まれている放射性同位体を除去するために、吸着材にゼオライトやフェロシアン化物、チタン酸塩などを用いた除去装置が現在稼働中である。一方、これらの吸着材の他に、水溶液中のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを選択的に包摂する化合物にクラウンエーテルやクリプタンドがある。本研究では、クリプタンドの汚染水処理への利用を図るため、二環式の B 型クリプタンドを選び、このクリプタンドが、これらの金属イオンを包摂するときの安定度定数と同位体交換平衡定数を、気相反応モデルを用いて理論的に求めた。計算は B3LYP/SDD レベルの分子軌道法で行い、安定度定数については、報告されている実験値と比較した。同位体交換平衡定数は Bigeleisen の式を用いて評価した。

【気相反応モデル】水溶液中で、B 型クリプタンド[n. m. m]が金属イオンを包摂する反応を、気相反応モデルで表した。



ここで $M^{q+}(H_2O)_k$ は金属イオン M^{q+} の水和クラスターを、 $[M^{q+} \subset n. m. m]$ は M^{q+} を包摂したクリプタンド(クリプテート)を表している。金属イオン同位体の交換平衡は



と表せる。ここで M^{*q+} は M^{q+} より質量数の大きい同位体を表す。Bigeleisen によれば、同位体交換平衡 $A + B^* \rightleftharpoons A^* + B$ の平衡定数は、温度と分子振動数のみに依存する換算分配関数 $f[A^*/A]$ を用いて

$$EIE = \frac{(\sigma_A^*/\sigma_A)f[A^*/A]}{(\sigma_B^*/\sigma_B)f[B^*/B]} \quad (3)$$

と表現される。ここで σ_A は対称数を表す。本研究では、対称数はすべて1とした。 $f[A^*/A]$ は

$$f[A^*/A] = \prod \frac{u_i^{A^*} (1 - e^{-u_i^A})}{u_i^A (1 - e^{-u_i^{A^*}})} e^{\frac{u_i^A - u_i^{A^*}}{2}}, \quad u_i^A = \frac{h\nu_i^A}{kT} \quad (4)$$

と表される。ここで ν_i は分子振動数を表す。 $u_i^A \ll 1$ のとき、 $f[A^*/A]$ は

$$f^{\text{approx}}[A^*/A] = 1 + \frac{1}{12} \sum_i \left(\frac{h\nu_i^A}{k_B T} \right)^2 \frac{\Delta\nu_i^A}{\nu_i^A}, \quad \Delta\nu_i^A = \nu_i^A - \nu_i^{A^*} \quad (5)$$

と近似できる。ここで $\Delta\nu_i^A$ は同位体シフトである。(5)式は EIE が同位体シフトの大きさに直接関係することを表している。

【結果】水分子 26 個からなる水クラスター(H_2O)₂₆を用いて、金属イオンの水和クラスター $\text{M}^{q+}(\text{H}_2\text{O})_{26}$ を作った。 $(\text{H}_2\text{O})_{26}$ の構造ならびに、 Be^{2+} を除く $\text{M}^{q+}(\text{H}_2\text{O})_{26}$ の構造は、すべて S_4 対称性の下で最適化された。金属イオンを包摂させるクリプタンドには[2.1.1]、[2.2.1]、[2.2.2]と[3.3.3]を用いた。図 1 に、気相反応モデルによるアルカリ金属イオンクリプテートの安定度定数の計算値($\ln K$)を、実験値($\log K_s$)と比較して示す。気相反応モデルは実験より大きな安定度定数を与えるが、その増減の傾向は実験とほぼ同様である。[2.1.1]は Li^+ に、[2.2.1]は Na^+ に、[2.2.2]は K^+ に対して大きな安定度定数を与え、これらのクリプタンドに対しては、気相反応モデルは実験から得られたアルカリ金属イオン選択性を再現する。[3.3.3]の計算値は $\text{K}^+ - \text{Cs}^+$ に対して大きな安定度定数を与えるが、 Na^+ に対してはより大きな値を与える。 Na^+ に対する高い選択性の原因は不明である。

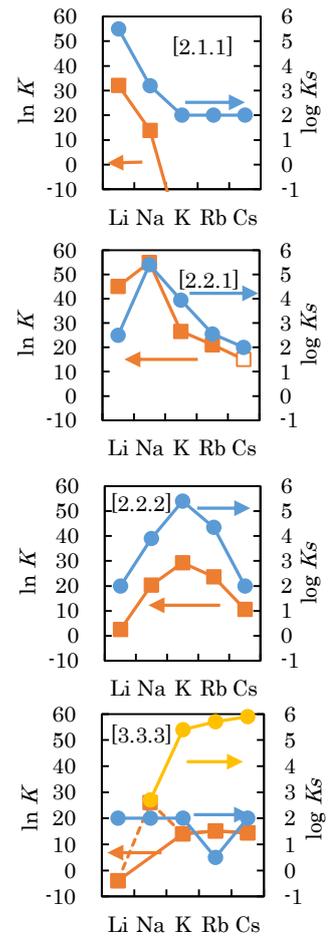
次に ^6Li と ^7Li 、 ^{133}Cs と ^{137}Cs の同位体交換平衡の結果を示す。表 1 に、 $[\text{Li}^+ \subset n. m. m]$ と $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{26}$ の振動自由度 n_{vib} 、同位体シフトの合計 $\Sigma\Delta v_i$ 、 $f[A^*/A]$ 、EIE を示す。これらの Li^+ 錯体の中で、 $[\text{Li}^+ \subset 2.1.1]$ が最大の $\Sigma\Delta v_i$ と $f[A^*/A]$ を与えるので、その EIE は 1 を超えかつ最大となる。このことは、平衡状態では ^7Li は[2.1.1]中に、 ^6Li は水和クラスター中に多く含まれることを示す。表 1 に、大きな同位体シフトを与える振動自由度の数 n_{vib} と、これらが寄与する $\Sigma'\Delta v_i$ 、 $f^{\text{apprx}}[A^*/A]$ 、 $\text{EIE}^{\text{apprx}}$ の値を示す。[2.1.1]では、全自由度 141 中で 3 自由度が同位体シフトの 80%を占め、交換平衡を支配していることがわかる。表 2 に Cs^+ の結果を示した。

表 1. $[\text{Li}^+ \subset n. m. m]$ と $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{26}$ の振動自由度 n_{vib} 、同位体シフト $\Sigma\Delta v_i$ 、換算分配関数 $f[A^*/A]$ 、交換平衡定数 EIE. n'_{vib} は主要な自由度。

	n_{vib}	$\Sigma\Delta v_i/\text{cm}^{-1}$	$f[A^*/A]$	EIE	n'_{vib}	$\Sigma'\Delta v_i/\text{cm}^{-1}$	$f^{\text{apprx}}[A^*/A]$	$\text{EIE}^{\text{apprx}}$
[2.1.1]	141	97.8	1.0647	1.0011	3	78.3	1.0694	1.0020
[2.2.1]	162	87.2	1.0536	0.9906	6	81.3	1.0573	0.9906
[2.2.2]	183	77.1	1.0170	0.9562	6	66.5	1.0358	0.9705
[3.3.3]	246	79.3	1.0586	0.9953	36	77.9	1.0625	0.9955
(H_2O) ₂₆	231	92.3	1.0636		11	78.3	1.0673	

表 2. $[\text{Cs}^+ \subset n. m. m]$ と $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_{26}$ の振動自由度 n_{vib} 、同位体シフト $\Sigma\Delta v_i$ 、換算分配関数 $f[A^*/A]$ 、交換平衡定数 EIE. n'_{vib} は主要な自由度。

	n_{vib}	$\Sigma\Delta v_i/\text{cm}^{-1}$	$f[A^*/A]$	EIE	n'_{vib}	$\Sigma'\Delta v_i/\text{cm}^{-1}$	$f^{\text{apprx}}[A^*/A]$	$\text{EIE}^{\text{apprx}}$
[2.1.1]	141	1.6	1.0002	1.0000	5	1.3	1.0002	1.0000
[2.2.1]	162	2.4	1.0003	1.0002	5	2.1	1.0003	1.0002
[2.2.2]	183	3.3	1.0005	1.0003	6	2.6	1.0005	1.0004
[3.3.3]	246	2.2	1.0002	1.0001	12	1.7	1.0002	1.0001
(H_2O) ₂₆	231	2.0	1.0002		9	1.5	1.0002	



—■— 計算値
—●— 実験値(H_2O)
—●— 実験値(MeOH)

図 1. アルカリ金属イオンクリプテートの安定度定数の気相モデルによる計算値 $\ln K$ と実験値 $\log K_s$

Douglas–Kroll–Hess 法による磁氣的物性値計算法の開発: gauge 原点依存性について
(首都大・理工)○吉澤輝高, 波田雅彦

Gauge-origin dependence of NMR shielding constants calculated by using the
Douglas–Kroll–Hess method
(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Terutaka Yoshizawa, Masahiko Hada

【序】最近、NMR 遮蔽定数の高精度な計算が 4 成分相対論的密度汎関数(4c-DFT)法により実行されている。その計算では gauge-including atomic orbitals (GIAO)法及び large 成分基底関数と small 成分基底関数間に restricted magnetic balance (RMB)が使用されている。この RMB-GIAO 法を使うと、4c-DFT 法により計算された NMR の値は、比較的小さい基底関数を用いても基底関数極限に収束する。実際に、Hrobárik らは比較的大きな遷移金属水素化物錯体の ^1H NMR 化学シフトを 4c-DFT レベルで計算している。十分に大きな基底関数を用いるならば、restricted kinetic balance (RKB)を用いた 4 成分法は、4c-RMB-GIAO 法や 4c unrestricted kinetic balance (UKB)により計算された NMR の値に匹敵する結果を与える。GIAO と組み合わされた simple MB 法や 4c-UKB 法も比較的小さい基底関数で 4c-RMB-GIAO 法に近い値を与える。large 成分基底関数と small 成分基底関数の間の適切な関係は NMR 遮蔽定数の反磁性項に大きく影響を及ぼす。

一方、GIAO と組み合わされた zeroth-order regular approximation (ZORA)に基づく 2 成分相対論的 DFT 法は、1999 年から大きな系における重原子の NMR 計算に使われて来た。この NMR 計算において ZORA ハミルトニアンは RMB を使って導出される。つまり、この ZORA-GIAO 法は 4c-RMB-GIAO 法に対応した 2 成分法である。最近では、normalized elimination of the small component (NESC)法に基づくより正確な 2 成分相対論的 Fock 行列が GIAO を用いて開発されている。

最近、2 成分相対論法の Douglas–Kroll–Hess (DKH)法は GIAO 法と組み合わせることができず、RMB を考慮していないことが幾つかの論文中で示唆されている。つまり、磁氣的物性値の計算においても、従来の DKH 法は 4c-RKB 法に対応している。結果として、従来の DKH 法は NMR 計算に well-tempered basis set (WTBS)型の非常に大きな基底関数を必要とした。しかしながら、DKH 法は多くの量子化学プログラムパッケージに組み込まれており、NMR パラメータだけでなく、分極率、超分極率、分子磁化率、及び ESR パラメータなどの物性値計算に利用されている。

我々は 4c-RMB-GIAO 法の Dirac 方程式から出発して、RMB を考慮した 2 次 DKH (DKH2)ハミルトニアンを得ることに成功した[1]。その際に、理論上 DKH 法と GIAO を組み合わせることが可能であることも示した[1]。しかしながら、その DKH-GIAO 法が数値的に gauge 原点不変な NMR の値を与えることを確認していなかった。本研究では、GIAO と組み合わされた DKH 法が gauge 不変な NMR の値を与えるかどうかを議論する。 ([1] Chem. Phys. Lett. 580 (2013) 145.)

【理論】ベクトルポテンシャル \mathbf{A}_g を伴う Dirac 方程式は

$$\begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) \\ c\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) & V - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \quad (1)$$

と表される。ここで、

$$\mathbf{A}_g = \mathbf{A}_g^{(B)} + \mathbf{A}^{(\mu)}, \quad \mathbf{A}_g^{(B)} = \frac{\mathbf{B}}{2} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_g), \quad \mathbf{A}^{(\mu)} = \frac{1}{c^2} \sum_M \frac{\boldsymbol{\mu}_M \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_M)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_M|^3} \quad (2)$$

であり、 c は光速、 $\boldsymbol{\sigma}$ は3つの Pauli のスピン行列のベクトル、 \mathbf{p} は運動量演算子、 \mathbf{B} は外部の磁束密度、 $\boldsymbol{\mu}_M$ は原子核 M の核磁気モーメント、 \mathbf{r} は電子の位置、 \mathbf{R}_g は gauge 原点の位置である。

4c-RMB-GIAO 法では、4c 分子軌道は GIAO により次のように展開される。

$$\begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_v C_{vi}^L f_g \exp[-i(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_v) \mathbf{r} / 2] \chi_v^L \\ k \sum_v C_{vi}^S \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g \exp[-i(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_v) \mathbf{r} / 2] \chi_v^L \end{pmatrix} = U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで

$$f_g = \exp\left[-\frac{i}{2} \{\mathbf{B} \times (-\mathbf{R}_g)\} \mathbf{r}\right], \quad U_k = \begin{pmatrix} f_g & 0 \\ 0 & k \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g \end{pmatrix}, \quad k = \frac{1}{2c} \quad (4)$$

であり、 \mathbf{R}_v は AO 基底関数 χ_v^L の中心位置である。式(3)を式(1)に代入すると次式が得られる。

$$U_k^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\text{Dirac}} U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = U_k^\dagger U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \quad (5)$$

ここで $H_{\mathbf{A}}^{\text{Dirac}}$ は式(1)の Dirac ハミルトニアンであり、

$$U_k^\dagger U_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & k^2 f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] f_g \end{pmatrix} \quad (6)$$

である。そして、metric 演算子 N を次式のように定義すると、

$$N = \sqrt{f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] f_g} \quad (7)$$

式(5)から次式が導出される。

$$U_a^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\text{Dirac}} U_a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & kN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & kN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \quad (8)$$

ここで

$$U_a^\dagger = \begin{pmatrix} f_g^\dagger & 0 \\ 0 & N^{-1\dagger} f_g^\dagger \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) \end{pmatrix}, \quad U_a = \begin{pmatrix} f_g & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g N^{-1} \end{pmatrix} \quad (9)$$

であり、式(3)から次式を得る。

$$\begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_g^\dagger & 0 \\ 0 & k^{-1} N^{-2} f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \quad (10)$$

式(10)を式(8)に代入すると、次式を得る。

$$U_a^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\text{Dirac}} U_a U_a^\dagger \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = U_a^\dagger \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \quad (11)$$

ユニタリ行列 \tilde{U}_0 を使うと最終的に次の Foldy–Wouthuysen (FW) 変換を得る。

$$[\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger] H_{\mathbf{A}}^{\text{Dirac}} [U_a \tilde{U}_0] [\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger] \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = [\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger] \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i. \quad (12)$$

式(12)の FW 変換された Dirac ハミルトニアンでは gauge 原点 \mathbf{R}_g は $\mathbf{0}$ に置き換わる。これが我々の DKH-GIAO 法の基礎になる。当日は具体的数値も出して gauge 原点依存性を議論する。

SAC-CI 法に基づいた電子励起状態に対する 波動関数埋め込み法の開発

(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、³京大 触媒・電池元素戦略ユニット)

福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}

Wavefunction embedding methods for electronic excited states based on the SAC-CI theory

(¹Institute for Molecular Science, ²Research Center for Computational Science,
³Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University)

Ryoichi Fukuda^{1,2,3}, Masahiro Ehara^{1,2,3}

溶媒、結晶中や、生体分子中にある色素の励起のような、凝集系における電子励起状態が興味を持たれている。こうした系では、電子励起そのものは、色素分子を中心とした局所的な現象であり、その局所的な電子励起に周辺環境の効果を考慮したモデルが有効であると予想される。特に、電子励起に伴う周囲の分子の分極や、溶質-溶媒分子間の軌道の重なりに起因する Pauli repulsion の項が、電子励起に対する効果としては重要である。こうした項は、例えば PCM 等の連続的なモデルでも考慮することができるが、構造のはっきりした生体分子や、特異的な相互作用を含む場合、相互作用を分子レベルで考慮することが望ましい。しかし、巨大な系を取り扱える方法は精度や汎用性に問題があり、一方、汎用的な高精度法では計算できる系のサイズに制約がある。本研究では、周辺の分子を低レベルの波動関数法で考慮し、中心色素の電子励起状態をより高精度な理論で記述する、SAC-CI 法に基づいた波動関数の埋め込み法の開発を報告する。

まず、全系を色素を含む中心部分[c]と周辺部分[e]に、原子レベルで分ける。そして、全系を Hartree-Fock で計算し、分子軌道（正準軌道、CMO）を得る。それを、占有軌道と非占有軌道共に、Pipek-Mezey の方法により局在化させる。Pipek-Mezey の局在化軌道(LMO)では、各原子の Gross orbital population の和

$$Q = \sum_A \sum_i^{\text{Atom Occ/Vac}} |S_{ii}^A|^2 \quad (1)$$

を最大化するように軌道係数をユニタリー変換する。ここで、

$$S_{pq}^A = \frac{1}{2} \sum_{m,n \in A}^{AO} (C_{\mu p} C_{vq} + C_{\mu q} C_{vp}) S_{\mu\nu} \quad (2)$$

であり、 C は LMO の軌道係数、 $S_{\mu\nu}$ は原子 A に中心を置く基底関数の重なり行列である。

次に、軌道を[c]に属する物と[e]に属する物に分ける。今回は、[c]に含まれる原子の Gross orbital population の割合がある閾値以上の物を[c]に属する軌道とし、それに満たないものを[e]に属する軌道とした。

$$\sigma_i^{[c]} = \sum_{A \in [c]} |S_{ii}^A| / \sum_B |S_{ii}^B| \geq (\text{threshold}) \quad (3)$$

こうして得られた[c]に属する軌道を考慮し SAC-CI 計算を行う。周辺部分[e]の効果としては、完全に Hartree-Fock レベルで固定してしまう 1) Fixed Hartree-Fock 近似と、周辺部分の分極の効果を CIS レベルで考慮する 2) CIS polarization 近似を提案する。

SAC/SAC-CI 法では、基底状態を SAC (symmetry-adapted cluster)展開

$$\Psi_{\text{SAC}}^g = \exp\left(\sum_I c_I S_I^\dagger\right) \Phi_{\text{HF}} \quad (4)$$

励起状態を SAC-CI (SAC-configuration interaction)展開

$$\Psi_{\text{SAC-CI}}^p = \sum_K d_K^p R_K^\dagger \Psi_{\text{SAC-CI}}^g \quad (5)$$

で記述する。S, R は励起演算子で、一重項状態では、

$$\sum_I S_I^\dagger = \sum_i \sum_a^{\text{Occ Vac}} S_i^a + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab}^{\text{Occ Vac}} S_{ij}^{ab}, \quad \sum_I R_I^\dagger = \sum_i \sum_a^{\text{Occ Vac}} R_i^a + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ab}^{\text{Occ Vac}} R_{ij}^{ab} \quad (6)$$

とする。Fixed Hartree-Fock 近似では、これを[c]に属する軌道のみ考慮する。一方で、CIS polarization 近似では、SAC-CI 方程式において CIS 部分にのみ、[e]の軌道の一電子励起も含める。

$$\sum_K \left\langle 0 \left| R_L HR_K^\dagger \sum_I S_I^\dagger c_I \right| 0 \right\rangle d_K^p + \sum_{ia}^{[e]} \left\langle 0 \left| R_j^b HR_i^a \right| 0 \right\rangle d_i^a + \sum_i \sum_a^{[e]} \left\langle 0 \left| R_j^b HR_i^a \right| 0 \right\rangle d_i^a + \sum_i \sum_a^{[e]} \left\langle 0 \left| R_j^b HR_i^a \right| 0 \right\rangle d_i^a = E_{\text{SAC-CI}}^p \left\langle 0 \left| R_L R_K^\dagger \sum_I S_I^\dagger c_I \right| 0 \right\rangle d_K^p \quad (j, b \in [c], [e]) \quad (7)$$

これにより、[c]→[e]、[e]→[c]といった電荷移動型の配置や[e]の分極の効果が考慮される。さらに CIS 部分(青色項)を AO direct 法で計算することで、[e]軌道の MO への積分変換を回避している。

計算例として、水溶液中のアセトアミド分子の電子励起を考える。DFT 計算により決めた (NH₂COCH₃)(H₂O)₃₃ の安定構造の一つ(Fig.1)を用いたモデル計算の結果を示す。領域[c]としてアセトアミドを中心に(a) NH₂COCH₃ (b) (NH₂COCH₃)(H₂O)₃ (c) (NH₂COCH₃)(H₂O)₆ (d) (NH₂COCH₃)(H₂O)₉を設定したモデルを用い、式(3)の閾値は 1.0×10⁻²とした。計算結果は Table 1 にまとめてある。また全系の占有/非占有軌道数は、181/748 軌道である。

中心領域[c]を大きく取るに従い、励起エネルギーはある値に収束してゆく(Fig.2)。収束の振る舞いは、n→π*の方が速やかであった。また、今回の系では、Fixed Hartree-Fock と CIS polarization の違いはそれほど大きくはなかったが、CIS polarization の効果は、中心部分を大きく取るにつれ小さくなった。また、CIS polarization の効果は、n→π*よりも π→π*で大きく、中心部分の大きさに対する、励起エネルギーの収束を改善した。これは、励起状態に対する、周辺部分の分極の効果が特に π→π*励起で重要になる事を示している。

(c)から(d)モデルの間で、励起エネルギーは、0.05eV 程度に収束した。用いた軌道の大きさは、全系の 50%以下であった。



Fig.1. acetamide(H₂O)₃₃ モデル

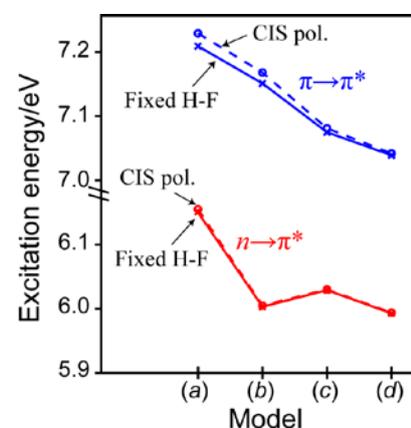


Fig.2. 励起エネルギー

Table 1. (NH₂COCH₃)(H₂O)₃₃ の励起エネルギー(eV)、中心部分(a)-(d)の結果。アセトアミドに aug-cc-pVDZ 水に cc-pVDZ を用いた。

	Fixed Hartree Fock				CIS polarization			
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)
Excitation energy								
n→π*	6.155	6.005	6.030	5.994	6.151	6.003	6.029	5.993
π→π*	7.229	7.168	7.081	7.042	7.209	7.151	7.075	7.039
Number of active MOs								
Occ MO	49	58	69	74	49	58	69	74
Vac MO	216	264	320	374	216	264	320	374

自己組織化ナノキューブの粗視化モデル

(京大工*, 京大院工**, 京大 ESICB***) ○吉田悠一郎*, 佐藤啓文**, ***)

Coarse Grained Model for a Self-assembled Nanocube

(Faculty of Engineering, Kyoto University*, Graduate School of Engineering, Kyoto University**, Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University***)

○ Yuichiro Yoshida*, Hirofumi Sato**, ***)

【序】自己組織化とは、その構成要素から自発的に秩序を持った構造が作り出される現象のことであり、そのメカニズムの理解は複雑系の科学において極めて重要な意義を持つ。

近年、平岡らによって見いだされた両親媒性の歯車型分子 (図 1(a)) は、互いに噛み合っ箱型の自己組織化体 (図 1(b)) を形成することが知られている [1]。この系では、主に分子同士のファンデルワールス力が自己組織化体を安定化していることが示されているが [2, 3]、形成過程の詳細については未だ明らかではない。本研究では、この両親媒性分子の特徴を捉えた粗視化モデルを提案し、モンテカルロシミュレーションを通じて、その形成過程の解明を目指す。

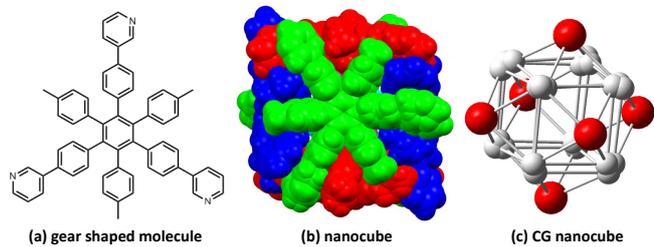


図 1 The structure of gear-shaped molecule and the nanocube

【モデル】Wales らによるウィルスカプシドの粗視化モデル [4] を参考に、図 2 に示す粗視化 (Coarse Grained, (CG)) モデルを開発した。このモデルは 5 つの相互作用点を有しており、2 分子間の相互作用ポテンシャル関数 V_{ij} を次式のように定義する。

$$V_{ij} = V_{\text{apex}}(|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|) + \sum_{u=1}^4 \sum_{v=1}^4 V_M(|\mathbf{p}_i^u - \mathbf{p}_j^v|) \quad (1)$$

ここで \mathbf{a}_i は分子 i の頂点 (図 2 の四角錐の頂点)、 $\mathbf{p}_i^1, \mathbf{p}_i^2, \mathbf{p}_i^3, \mathbf{p}_i^4$ は四角錐の底面の 4 つの頂点の座標をそれぞれ表す。前者に関しては次式の斥力相互作用 V_{apex} が働いている。

$$V_{\text{apex}}(|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|) = \epsilon_R \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|} \right)^{12} \quad (2)$$

一方、後者の 4 つの頂点に関しては、モースポテンシャル関数 $V_M(r)$ を仮定し、引力が働く。

$$V_M(r_{ij}) = \epsilon \left\{ e^{\rho(1-\frac{r_{ij}}{r_e})} - 2 \right\} e^{\rho(1-\frac{r_{ij}}{r_e})}, \quad r_{ij} = |\mathbf{p}_i^u - \mathbf{p}_j^v| \quad (3)$$

ϵ および ϵ_R は相互作用の大きさ、 σ は 2 頂点間の斥力を特徴づける距離を、また r_e と ρ はモースポテンシャル関数のパラメータを表している。四角錐底面の中心から底面の頂点までの距離を r_b 、底面から頂点までの高さを h とし、これらのパラメータを調整することで CG モデルを特徴づける。

この CG モデルから成る系に対して温度や密度の条件を様々に変化させながらモンテカルロ計算を行い、自己組織化過程を追跡した。

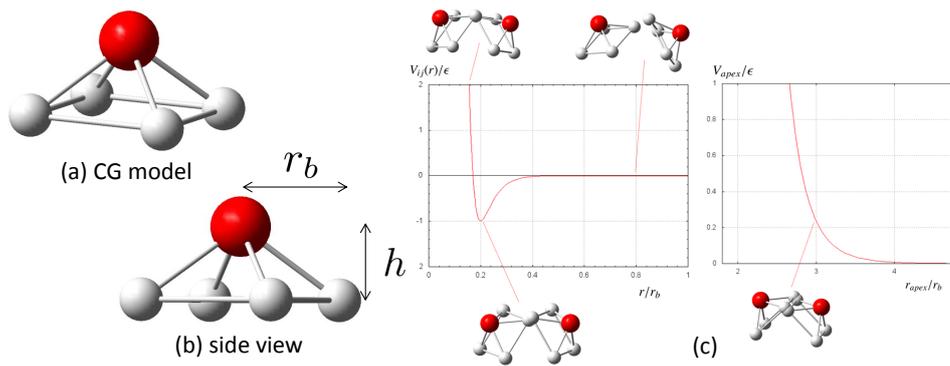


図2 (a), (b) Coarse grained model for the amphiphile molecule and (c) Morse potential (V_M) between base points (left) and repulsive potential V_{apex} (right).

【結果】 $h = \frac{1}{\sqrt{2}}r_b$, $\epsilon_R = \frac{1}{2}\epsilon$, $r_e = 0.2r_b$, $\rho = 3.25r_b$, $\sigma = 2.82r_b$ の時に形成された箱形構造ナノキューブを図1(c)に示す。このようにシミュレーションに関わるパラメータを適切に調整することで構造形成が起こることが確認された。

図3は、6分子系モンテカルロ計算のトラジェクトリーの一例を示す。横軸はモンテカルロ法のステップ数、縦軸はエネルギーを示している。この例では比較的少ないモンテカルロ

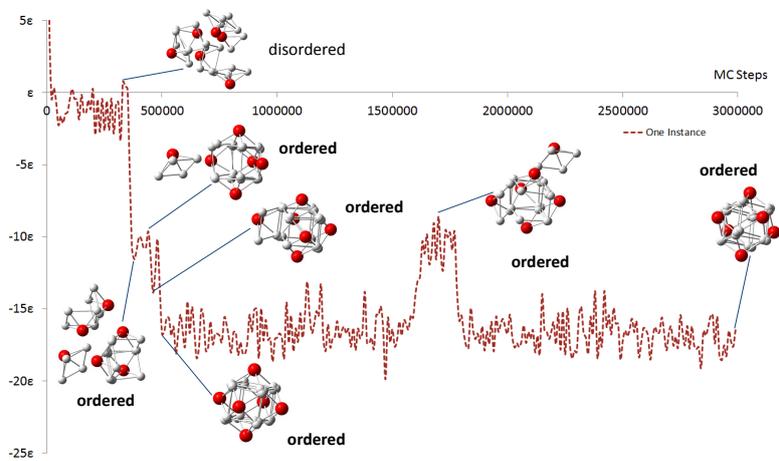


図3 A trajectory of self-assembly process of the CG nanocube

ロステップ数で速やかに箱形構造が形成されていることが分かる。一方で、一旦組み上がった構造も熱エネルギー程度で揺らぐことがうかがえる。

計算の結果、構造形成は温度や密度など系のパラメータにも依存性を示し、条件によっては箱形以外にシート型の構造も取りうるということが分かった。当日はこれらとともに、形成過程の詳細についても報告する。

【参考文献】

- [1] Shuichi Hiraoka, Koji Harano, Motoo Shiro and Mitsuhiko Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14368-14369 (2008).
- [2] Shuichi Hiraoka, Koji Harano, Takashi Nakamura, Motoo Shiro and Mitsuhiko Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7006-7009, (2009).
- [3] Jun Koseki, Yukimi Kita, Shuichi Hiraoka, Umpei Nagashima and Masanori Tachikawa, *Theor. Chem. Acc.*, **130** 1055-1059 (2011).
- [4] Iain G. Johnston, Ard A. Louis and Jonathan P. K. Doye, *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 104101 (2010).
- [5] David J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363 (2005).

粗視化シミュレーションによるベシクルの構造安定性に関する理論的研究

(金沢大院*, 東京薬科大**) ○田村一真*, 川口一朋*, 齋藤大明*, 高須昌子**, 長尾秀実*

Theoretical study on the structural stability of the vesicle by a coarse-grained simulation

(Kanazawa Univ.*, Tokyo Univ. of Pharm. and Life Sci.**)

○Kazuma Tamura*, Kazutomo Kawaguchi*, Hiroaki Saito*, Masako Takasu**, Hidemi Nagao*

1 研究背景

ベシクルは脂質二重層膜が球状に閉じたもので、はじめに小さな円盤状の膜片を形成後、円盤同士が結合し大きくなっていき、ある程度の大きさになるとおわん型の形状を經由し閉じて形成する。Noguchiらは1種類の脂質分子が自己集し上記の過程をたどり自発的にベシクルを生成する過程を陰溶媒粗視化シミュレーションにより明らかにした [1]。

ベシクルは両親媒性分子で構成され水の影響を大きく受けるため陽溶媒モデルを用いるほうが良い。しかし陽溶媒モデルを用いると計算すべき粒子数が非常に多く、全原子シミュレーションでは時間的空間的制約がある。そこで Kawamotoら [2] は陽溶媒の粗視化モデルを用いた。Kawamotoらの研究では、水分子も1粒子で表現され、あらわに計算している。Kawamotoらは脂質分子を図1(a)に示したように3粒子で置き換えたモデルを用い、ミセル形成の計算や、4粒子で表現されたペプチドを用いてペプチドの膜透過計算を行った。

生体膜には様々な機能があることが明らかになっているが、その機構の解明には全原子シミュレーションでは時間的空間的制限があり難しい。本研究では、より大規模かつ長時間の計算が可能な粗視化モデルを用いた。また、溶媒の効果をあらわに取り入れるため、Kawamotoらと同じ陽溶媒粗視化モデル(図1(a))を用い、ベシクルの構造安定性について議論する。(図1(b)には比較のためそれぞれに対応した全原子モデルを示す。)単純化された膜のモデルと実際の生体膜との対応は膜モデルのもつ弾性定数や曲率等を通じて行われる。これらの値は、シミュレーションのパラメータを変更することで操作することが可能である。ベシクルを構成する脂質分子はその種類ごとに分子の形状や特性が異なるため、最安定となる曲率も異なる。平衡状態での形状は弾性エネルギーを最小化する形状として求めることができる。

膜が自然な状態でもっている自発曲率と呼ばれる定数は、膜の種類固有のものであり、ベシクルの曲率がこの自発曲率と一致するとき、ベシクルのエネルギーは最小化される。本研究では様々なパラメータで計算を行い、粗視化膜と生体膜の対応を議論する。生体膜を構成する脂質のパラメータを決定することにより、粗視化シミュレーションでも生体膜の種類を指定して計算することができるようになる。これにより、大規模かつ長時間の計算を現実系により近い環境で行うことが可能となる。

2 計算及び解析の手法

本研究では、Kawamotoらが行った計算と同じモデルを用いた [2]。Kawamotoらの用いたモデルは1つの親水性粒子と2つの疎水性粒子で脂質を表現し、複数の水分子を1つの粒子で表現している。ポテンシャルは次の式(1)で与えた。式(1)第一項と第二項はそれぞれ脂質分子内の結合ポテンシャルと結合角ポテンシャルで調和振動子で与え、 K_{bond} と K_{angle} は結合定数と結合角定数、 σ_0 と θ_0 は平衡結合長と平衡結合角を表す。 σ_0 は本計算の単位長とした。 r は分子内隣接粒子間距離を表している。式(1)第一項及び第二項の係数 K はそれぞれ単位エネルギー ϵ_0 を用いて $K_{\text{bond}} = 200\epsilon_0/\sigma_0^2$, $K_{\text{angle}} = 1.0\epsilon_0$ とした。

$$U_{\text{total}} = \sum_{\text{bond}} K_{\text{bond}}(r - \sigma_0)^2 + \sum_{\text{angle}} K_{\text{angle}}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{LJ}} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right\} \quad (1)$$

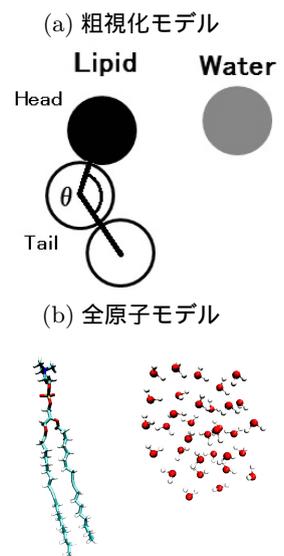


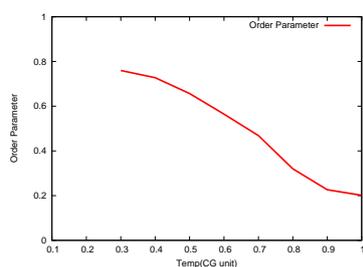
図1: DOPCと水の粗視化モデルと全原子モデル

第三項は分子間相互作用で LJ ポテンシャルを用いた。LJ ポテンシャルのパラメータ ϵ と σ は作用する粒子種の組み合わせごとに異なる値を与え、親水性・疎水性等の粒子の性質を表現する。 R は他分子粒子間距離を表している。これら値を変化させてることで自発曲率を変え、生体膜に相当する粗視化パラメータを決定していく。粒子質量 m_0 はすべての粒子で等しく計算中での単位質量とした。

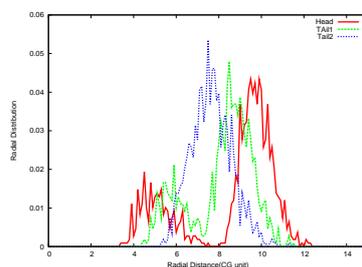
粗視化シミュレーションでは、計算結果を用いて現実系との換算を決定する。脂質膜は温度により流動性が変化するため、通常、この性質を利用してエネルギー単位を決定する。図 2 で定義される θ を用いて、 $S = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$ でオーダーパラメータを定義する。今回用いた定義では、オーダーパラメータは系が無秩序であれば 0 に近づく。1 に近ければベシクルが球体に近い構造であることを示す。脂質膜は温度が相転移点以下ではゲル相と呼ばれ流動性はほとんど無く、オーダーパラメータは温度に対してほぼ一定の値をとるのに対し、相転移点を超えるとオーダーパラメータは温度に対し減少していく。生体膜は室温で安定して存在し得ることから、本研究ではオーダーパラメータの減少し始めた点を室温と定義した。

3 結果

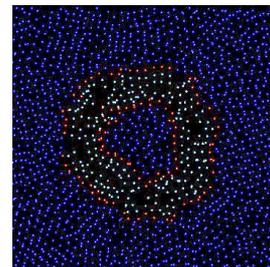
図 3(a) にオーダーパラメータの温度変化を示した。横軸は温度とボルツマン定数の積 $k_B T$ であり、単位は ϵ_0 である。 $k_B T = 0.4 \epsilon_0$ 付近からオーダーパラメータは減少し始めており、本研究ではこの温度を室温とする。室温でのベシクルの中心 (脂質親水性粒子の重心で定義した) から各粒子の動径分布を図 3(b) に、その時のベシクル中心付近の断面図を図 3(c) にそれぞれ示した。図 3(b) の脂質親水性粒子の分布は、 $4.73 \sigma_0$ と $9.65 \sigma_0$ 近傍にピークが見られ、その平均 $7.19 \sigma_0$ をベシクルの半径とした。これは、現実の単位系に換算すると約 7 nm に相当する。よって、この膜の室温での曲率 (半径の逆数) は $0.143 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ となる。当日はこの曲率が相当する膜の種類や、パラメータと自発曲率の関係について議論する。



(a)



(b)



(c)

図 3: (a) 各温度におけるオーダーパラメータの $t = 270\tau$ から 280τ までの統計平均 (b) $t = 270\tau$ から 280τ までの脂質分子の各粒子のベシクル中心からの動径分布。赤は親水性粒子、緑と青は疎水性粒子を表す。 (c) $t = 280\tau$ におけるベシクル断面図のスナップショット

参考文献

- [1] H. Noguchi, Gompper G., *J. Chem. Phys.*, **125**, 164908(2006).
- [2] S. Kawamoto, et al., *J. Chem Phys*, **134**, 095103(2011).

表 1: 計算条件

項目	値
アンサンブル	NVT
境界条件	周期境界
ボックスサイズ	$34\sigma_0 \times 34\sigma_0 \times 34\sigma_0$
水分子数	33968
脂質分子数	1084
時間	280τ (28,000steps) (約 3ns に相当)
時間刻み	0.01τ
設定温度	0.3 から 1.0 まで 0.1 刻み ϵ_0
カットオフ	$4.0\sigma_0$

表 2: LJ ポテンシャルパラメータ

ϵ/ϵ_0	Lipid	Lipid	Water
	Head	Tail	
Lipid Head	1.0	0.2	1.0
Lipid Tail		0.6	0.2
Water			1.0
σ/σ_0	Lipid	Lipid	Water
	Head	Tail	
Lipid Head	1.05	1.2	1.0
Lipid Tail		1.05	1.2
Water			1.0

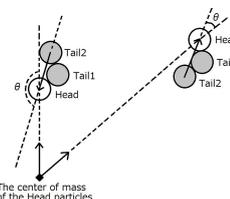
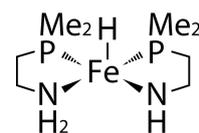


図 2: オーダーパラメータの定義

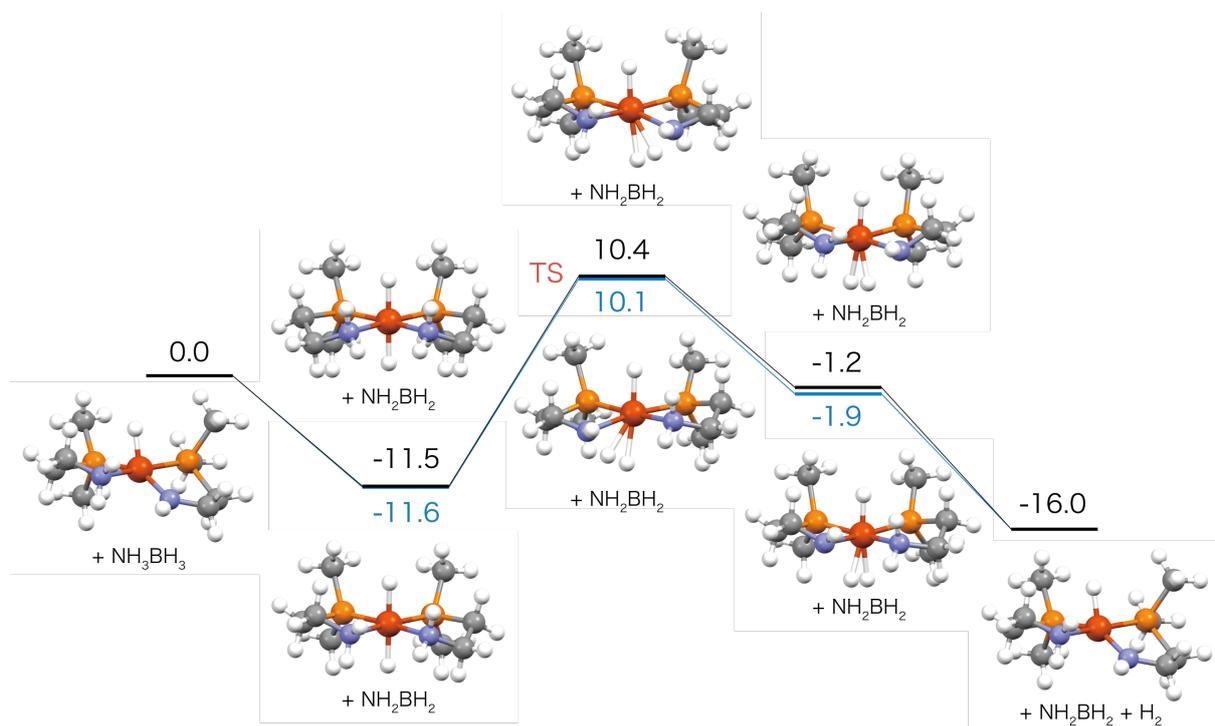
計算方法

右図の鉄錯体を用いたアンモニアボラン脱水素反応過程の各構造を計算し、Gibbs 自由エネルギーを算出した。計算パッケージは Gaussian 09 を使い、計算手法は B3LYP、基底関数は鉄原子に DZVP を、その他の原子には TZVP を用いた。



結果

反応前のエネルギーを原点とし、気相における Gibbs 自由エネルギー (kcal/mol) を下図に示した。黒線と青線は配座異性体のエネルギーである。これにより鉄の場合もルテニウムと同様に、窒素原子から中心金属への水素移動に活性化障壁が存在し脱水素反応が進行することが示唆された。しかし、その活性化障壁の大きさはルテニウム触媒の 18.8 kcal/mol よりも大きくなることがわかった。詳細は当日に報告する。



参考文献

- [1] A. D. Sutton, et al, *Science*, 331, 1426 (2011)
- [2] V. Pons, et al, *Chem. Commun.*, 6597 (2008)
- [3] N. Blaquiere, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14034 (2008)