

## ケイ素・炭素混合アヌレンに関する理論的研究

(群大院・理工) 召田 温美、島 暢裕、○工藤 貴子

## Theoretical Study for the Si/C-mixed Annulenes

(Gunma Univ.) Atsumi Mesuda, Nobuhiro Shima, ○Takako Kudo

## 【序論】

炭素とケイ素は同じ14族元素であるが、これらから構成される分子の性質には大きな違いがあることがこれまでの多くの研究から明らかになって来ている。不飽和結合に起因する共役や芳香族安定化はその典型的な例で、ベンゼンの骨格炭素を全てケイ素に置換したヘキサシラベンゼンは非平面構造をとり、ベンゼンの様に原子価異性体の中で圧倒的な安定性を持つことはない。

それでは、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の変化と共にそれらの性質はどのように推移するのであろうか？我々はこの疑問を解明するため、これまでに芳香族化合物の代表とも言えるベンゼン( $C_6H_6$ )とその原子価異性体や、逆に、ヒュッケル則から反芳香族性化合物とされるシクロオクタテトラエン( $C_8H_8$ )とその原子価異性体の骨格炭素を順次ケイ素に置換した化合物の構造や性質について調べて来た。ここでは、その中でも、ベンゼン骨格やシクロオクタテトラエン骨格を持つケイ素と炭素の混合アヌレン(環状不飽和化合物)に注目して量子化学計算を用いて研究した結果を発表する。

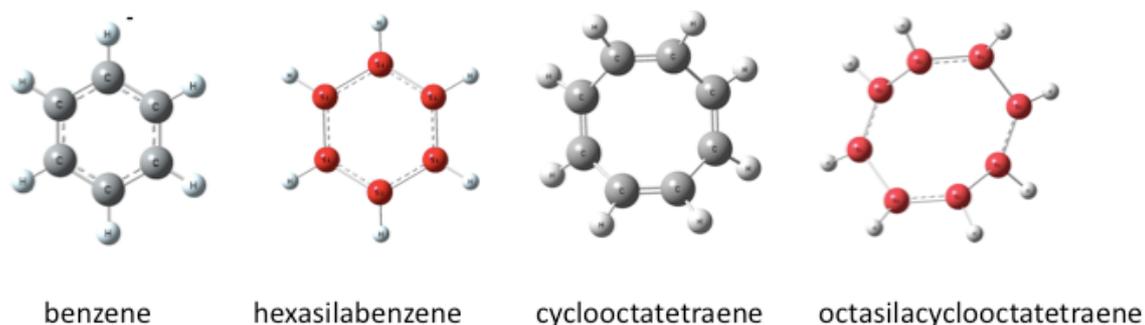


図1 炭素とケイ素の不飽和環状化合物(赤はケイ素を表す)

## 【計算方法】

全ての分子の構造最適化は基本的には B3LYP/6-311G(d) レベルで行ったが、必要に応じてより高精度の B3LYP/6-311+G(d,p) や MP2/cc-pVTZ 等の計算レベルも用いた。その後、基準振動解析によりそれらの構造が平衡状態であることを確認した。また、環状不飽和化合物の芳香族性を見積もる目的で、Homodesmotic (および Hyperhomodesmotic) reaction energy による共鳴安定化エネルギー、NICS、IDA、および相当する環状飽和化合物への水素化エンタルピーなどを計算した。NICS は、ベンゼンの NMR 実験値を最も良く再現した B3PW91/cc-pVDZ レベルで、ま

た、IDA(ベンゼン型のみ)は CASSCF(6,6)/6-31G(d) および CISD/6-31G(d) レベルで計算した。用いたプログラムは Gaussian09 と GAMESS である。

### 【結果と考察】

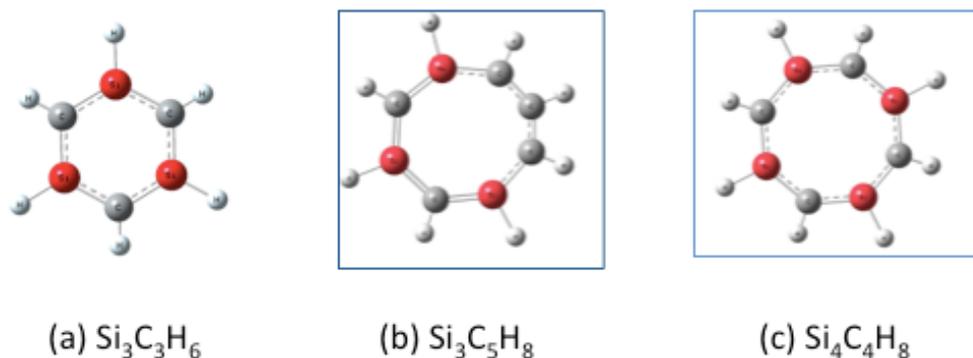


図2 ケイ素・炭素混合のベンゼン型およびシクロオクタテトラエン型化合物でそれぞれの異性体中最も安定な構造(全て平面構造)

#### ケイ素・炭素混合のベンゼン型とシクロオクタテトラエン型化合物

ベンゼンの炭素骨格を順次ケイ素で置換した化合物は平面構造を取るものが多く、 $\text{Si}_n\text{C}_{6-n}\text{H}_6$ ( $n=0-6$ ) で表される計 13 個の分子のうち、平面でないものは全てケイ素( $n=6$ )あるいはケイ素数が 5 と 4 の一部のみであった。ここで、注目すべきは、ケイ素数と炭素数が等しい( $n=3$ ) 異性体の中ではケイ素と炭素が交互に配置し、かつ結合交替の無い構造が最も安定であった事である(図 2(a))。

これに対して、ケイ素・炭素混合シクロオクタテトラエン( $\text{Si}_n\text{C}_{8-n}\text{H}_8$ ( $n=0-8$ ))の場合は、そもそも原化合物( $n=0$ )が非平面構造であるせいかほとんどが非平面構造を取り、ケイ素の並び方によっては単環状構造が崩れてしまうものも幾つか見られた。平衡構造のうち平面構造はケイ素数が 3 と 4 で、ケイ素と炭素が交互に配置している異性体のみであった(図 2(b), (c))。更に興味深い事に、これらはそれぞれ  $n=3$  と 4 の異性体中で最も安定であった。しかもケイ素と炭素が同数の(c)ではベンゼン型の(a)と同様にすべての Si-C 結合は同じ長さであった。シクロオクタテトラエン( $\text{C}_8\text{H}_8$ )もその全ケイ素置換体( $\text{Si}_8\text{H}_8$ )も非平面構造で結合交替がある事を考えると、図の(c)のいわゆる境界化合物の構造は炭素にもケイ素にも似ていない独自のものという結論に至る。

#### ケイ素・炭素交互アヌレン

上記の結果より、ケイ素・炭素が交互に配置したアヌレンは特別な性質を持つ事が推測されたため、まずは図 2(a)のベンゼン型化合物に注目して、共鳴安定化エネルギー、NICS や IDA、水素化エンタルピーを算出してベンゼンやヘキサシラベンゼンと比較した。IDA は結合の等価性を見る方法のため、ケイ素と炭素という 2 種類の元素からなる化合物では全炭素や全ケイ素体よりは芳香族性は低く見積もられた。しかし、共鳴安定化エネルギーと水素化エンタルピーはヘキサシラベンゼンより大きくベンゼンより小さい結果となった。図 2 の(c)のシクロオクタテトラエン型や他の大きさの交互アヌレンについても調べて比較検討した結果は当日発表の予定である。

## 多成分系第一原理計算による 極性の弱いハロゲン化水素分子への陽電子束縛機構の研究

(横浜市大院・生命ナノ) 小山田隆行, 立川仁典

Multicomponent *ab initio* study of positron attachment to weakly polar hydrogen halide molecules  
(Yokohama City Univ.) Takayuki Oyamada, Masanori Tachikawa

【序】エキゾチック粒子の1つである陽電子  $e^+$  は電子と質量は同じだが、電荷が電子と逆符号の正電荷を持つ反粒子である。電子と陽電子が衝突すると  $\gamma$  線を放出して対消滅するが、対消滅までの短い時間に原子・分子に一時的に束縛され、陽電子化合物を形成することが知られている [1,2]。Crawford のモデルによると双極子モーメントが 1.625 D 以上 (D は debye) の極性分子が陽電子を束縛可能である [3]。陽電子を束縛する分子の代表が、極性の強いアルカリ金属水素化分子であり、 $\text{LiH}$  (6.02D)  $\rightarrow$   $\text{NaH}$  (7.00D)  $\rightarrow$   $\text{KH}$  (8.79D) と系が大きくなるにつれて、双極子モーメントは大きくなる [4-6]。しかし最近、無極性分子  $\text{CS}_2$  に陽電子が束縛されることが実験的に報告されて注目を集め [7]、その陽電子束縛機構には分子振動効果の重要性が示唆されている [8]。

ハロゲン化水素分子は弱い極性を持ち、 $\text{FH}$  (1.83D)  $\rightarrow$   $\text{HCl}$  (1.11D)  $\rightarrow$   $\text{HBr}$  (0.83D) と系が大きくなるにつれ、双極子モーメントは小さくなる。FH の平衡構造の双極子モーメントは陽電子束縛が可能とされる閾値より僅かに大きな値であるが、HCl, HBr のそれは閾値よりも小さい。FH への陽電子束縛の可能性については、拡散モンテカルロ (DMC) 法による研究が行われているが、陽電子親和力 (PA : 親分子 X と陽電子化合物  $[\text{X}; e^+]$  のエネルギー差) の値は統計誤差と同程度であり、DMC 法のような高精度計算からも結論が得られていない [9]。最近、Wołczyr らは陽電子と電子の運動を断熱近似的に分離する計算方法により研究を行っている [10]。しかし、その PA は  $3.67 \times 10^{-7}$  eV と極めて小さく、陽電子と F 核の平均距離は 5089 bohr と非常に大きな値であるため陽電子が束縛された結果とは言い難い。核間距離  $R$  が大きくなるにつれ、FH の双極子モーメントと分極率は増加するため、陽電子束縛には分子振動効果の寄与が重要と示唆されている [10]。本研究は、この点に着目し、電子-陽電子相関効果のみならず、分子振動効果を考慮して、ハロゲン化水素分子への陽電子束縛機構を解明する第一歩として、陽電子化合物  $[\text{FH}; e^+]$  について研究を行った。

【計算方法】物理量期待値  $\langle O \rangle$  の分子振動を考慮した振動平均値  $\langle \bar{O} \rangle_\nu$  は、次式で求められる [8,11]。

$$\langle \bar{O} \rangle_\nu \equiv \int \langle O(\mathbf{R}_v) \rangle \times |\Psi_\nu(\mathbf{R}_v)|^2 d\mathbf{R}_v, \quad \nu: \text{振動量子数}, \Psi_\nu: \text{規格化された振動波動関数} \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{R}_v$  は基準振動座標 (2 原子分子では核間距離  $R$ ) を表す。上式の  $\mathbf{R}_v$  についての積分は振動の確率密度による加重平均を意味するが、 $\langle \rangle$  は電子-陽電子波動関数に対する期待値を意味する。 $\langle O \rangle$  として垂直 PA を取れば振動平均 PA が求められる。振動波動関数  $\Psi_\nu$  を得るため、断熱近似下で FH と  $[\text{FH}; e^+]$  のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を求めた。PEC の計算には、任意の適切な第一原理計算手法を用いることができるが、今回は、電子-陽電子相関のみを考慮した配置間相互作用法 (電子基底: 6-311++G(2d,2p), 陽電子基底: 10s6p3d2f1g even-tempered GTFs) を用いた。

陽電子密度は、陽電子が分子の周辺に空間的にどのように分布し束縛されているかを知る上で重要な情報である。陽電子密度  $\rho^{(p)}(\mathbf{r}_p; \mathbf{R})$  は陽電子座標  $\mathbf{r}_p$  に顕に依存するが、核座標  $\mathbf{R}$  にはパラメータ的に依存する。分子振動効果を考慮して初めて陽電子が束縛する場合、その陽電子束縛機構を解明するには、分子振動効果を考慮した陽電子密度の解析が重要である。(1) 式において、 $\langle O \rangle$  として陽電子密度を取れば、振動平均陽電子密度  $\bar{\rho}_\nu^{(p)}(\mathbf{r}_p)$  を定義できる [11] :

$$\text{振動平均陽電子密度:} \quad \bar{\rho}_\nu^{(p)}(\mathbf{r}_p) \equiv \int \rho^{(p)}(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_v) \times |\Psi_\nu^{[\text{X}; e^+]}(\mathbf{R}_v)|^2 d\mathbf{R}_v. \quad (2)$$

陽電子密度  $\rho^{(p)}(\mathbf{r}_p; \mathbf{R})$  と異なり、振動平均陽電子密度は、核座標  $\mathbf{R}$  に依存しない。振動を考慮した分子構造は、 $\langle O \rangle$  として核座標  $\mathbf{R}$  を取り振動平均することで得られる。

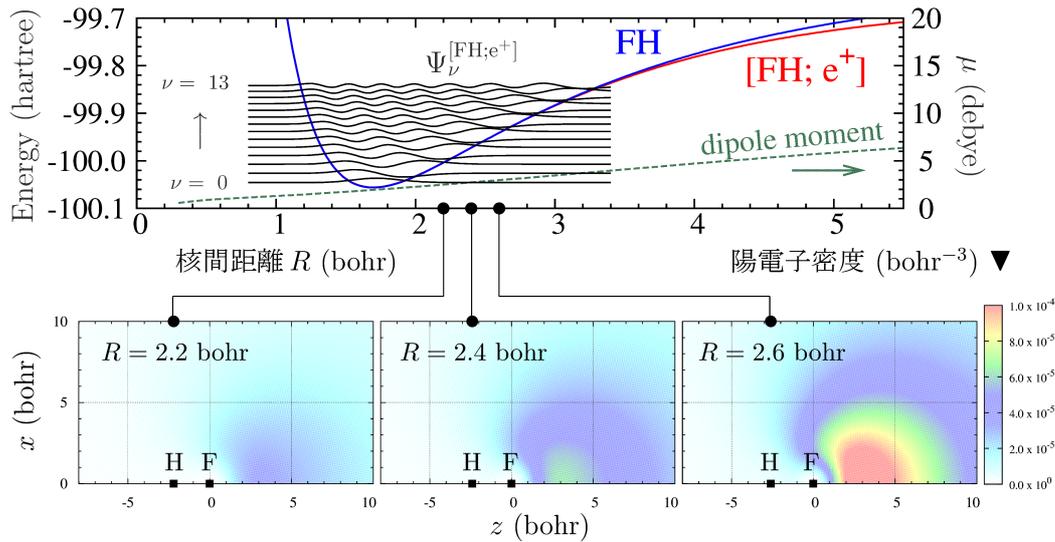


図 1: FH (青線) と  $[FH; e^+]$  (赤線) の PEC と、双極子モーメント  $\mu$ , 陽電子密度の核間距離  $R$  依存性.

【結果】図 1 に FH と  $[FH; e^+]$  の PEC と、双極子モーメント  $\mu$  および陽電子密度の核間距離  $R$  依存性を示す. FH の双極子モーメントは  $R$  にほぼ線形に比例して大きくなっている. 陽電子密度は、平衡核間距離 ( $R_{eq} = 1.696$  bohr) 近傍では広がった分布であったが、 $R$  が大きくなるにつれ、F 核の外側の領域へ局在化している. 図 1 の PEC から 1 次元振動の問題を直接数値的に解き、非調和な振動波動関数  $\Psi_\nu$  を得た.

図 2 に、(2) 式により求めた振動量子数  $\nu=0$  の  $[FH; e^+]$  の振動平均陽電子密度を示す.  $\nu=0$  の振動平均核間距離は非調和効果により  $\langle R_{F-H} \rangle_{\nu=0} = 1.723$  bohr となった. FH の F 核の外側に陽電子密度が分布している点では、Wolczyk らの結果と一致しているが、本研究の結果と比べ、Wolczyk らの陽電子密度は数倍も小さく、非常に広がった分布である [10]. これに対し本研究の振動平均陽電子密度は、遥かにコンパクトな分布であり、陽電子がより顕著に束縛されていると言える.

図 3 に、(1) 式により求めた FH の振動平均双極子モーメントと振動平均 PA の振動量子数  $\nu$  への依存性を示す.  $\nu \leq 6$  では、振動平均 PA は 1 meV 以下であったが、 $\nu$  の増加に伴い振動平均陽電子密度および振動平均 PA の値は増加する. これは  $\nu$  が大きくなるにつれ、振動波動関数が核間距離  $R$  の大きな領域へ広がりを持つことと、 $R$  の大きな領域で双極子モーメントが増大することの相乗効果によると考えられる. 図 3 に示すように  $\nu \geq 7$  では、FH への弱いが有意な陽電子束縛を確認した.

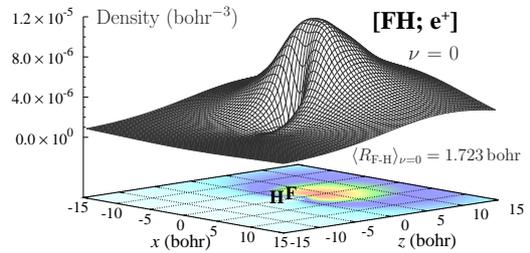


図 2:  $[FH; e^+]$  の振動平均陽電子密度.

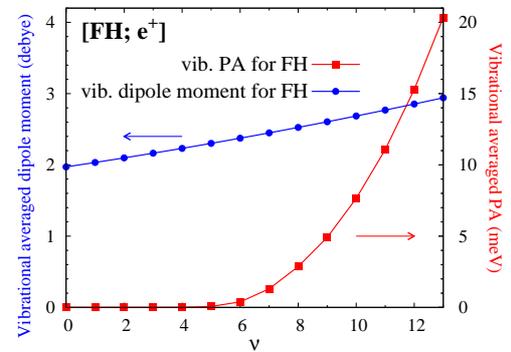


図 3: FH の振動平均双極子モーメントと振動平均 PA の振動量子数  $\nu$  依存性.

- [1] 陽電子計測の科学, (日本アイソトープ協会, 1993). [2] M.Charlton and J.W.Humberston, *Positron Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2001). [3] O.H.Crawford, *Proc. Phys. Soc.* **91**, 279 (1967); *Mol. Phys.* **20**, 585 (1971). [4] Y.Kita *et al.*, *J. Chem. Phys.* **135**, 054108 (2011). [5] Y.Yamada *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **68**, 63 (2014). [6] T.Oyamada and M.Tachikawa, *Eur. Phys. J. D*, *in press* (2014). [7] J.R.Danielson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233201 (2010). [8] K.Koyanagi *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 382 (2013); K.Koyanagi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16208 (2013). [9] D.Bressanini *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109**, 1716 (1998). [10] M.Wolczyk *et al.*, *J. Phys. B* **45**, 085104 (2012). [11] F.A.Gianturco *et al.*, *Phys. Rev. A* **73**, 022705 (2006).

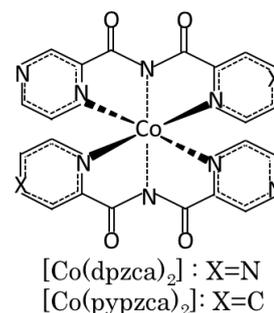
スピנקロスオーバーを示す Co(II)錯体の  
電子状態と結晶内分子間相互作用

(京大福井謙一研セ) ○中垣 雅之, 青野信治, 榎 茂好

Electronic Structures and Intermolecular Interactions of  
Spin Crossover Co(II) Complexes in Crystal

(FIFC, Kyoto univ.) ○Masayuki Nakagaki, Shinji Aono, Shigeyoshi Sakaki

【緒言】 Co(II)と 2 つのピラジン環をもつイミド配位子との錯体  $[\text{Co}(\text{dpzca})_2]$  (Scheme 1)は、高温領域で 4 重項、低温領域で 2 重項をとり、スピנקロスオーバー現象を示す<sup>1</sup>。一方、ピラジン環の 1 つをピリジン環に置き換えた類似体  $[\text{Co}(\text{pypzca})_2]$ は、低温においても高スピン状態のみをとる<sup>2</sup>。このような僅かな配位子の差によるスピנקロスオーバー現象の違いは興味深く、その起源の解明には金属錯体の電子状態と分子間相互作用の双方を正しく評価する詳細な理論研究が不可欠である。本研究では、結晶中でのスピン状態のエネルギー変化に着目し、スピנקロスオーバーに関する振る舞いの異なる 2 つの金属錯体について比較を行った。



Scheme 1

【計算方法】  $[\text{Co}(\text{dpzca})_2]$ 及び  $[\text{Co}(\text{pypzca})_2]$ 錯体について、孤立分子及び結晶中での各スピン状態の構造と相対エネルギーを求めた。構造最適化には密度汎関数法を用い、QM/MM 法<sup>3</sup>を用いて周囲の分子の影響を考慮した。相対エネルギーは複数の計算法により評価した後、B3LYP-D 法及び GMC-QDPT 法で求めた。GMC-QDPT 法の参照関数には、Co に配位した N 原子の lone pair 軌道、Co 原子の 3d 及び 4d 軌道を活性軌道とした RASSCF(11e,12o)波動関数を用いた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple-zeta 基底関数を用いた。Co 原子に隣接した 6 つの N 原子には aug-cc-pVDZ を、その他の原子には cc-pVDZ を用いた。

【結果及び考察】表 1 に示すように、2 重項及び 4 重項状態の最適化構造は、それぞれ 90K 及び 298K における結晶構造とよい一致を示した。Co 原子と配位する N 原子との結合長は、孤立系での計算においても実験値に近い値が得られたが、結晶内では平均誤差 0.01 Å で実験値によく一致した。また、カルボニル基の二面角で示される配位子の歪みは結晶中の分子間相互作用由来であり、QM/MM 法でのみ実験値に近い値が得られた。

表 2 に示すように、スピン状態間のエネルギー差は、密度汎関数法では用いる汎関数に大きく依存する。また、MP4(SDQ)法では 17.1 kcal/mol とかなり大きくなり、MP4 法はこの種の錯体には使用できない。GMC-QDPT 法では 4.3 kcal/mol であり、スピン転移が起こる実験事実を考慮すると妥当な値であると考えられる。また、M06L を除くすべての計算で 4 重項の方が 2 重項よりも安定であることから、低温結晶中の 2 重項状態の安定化は主に結晶中の分子間相互作用に起因していると考えられる。

分子間相互作用エネルギーの評価のため、結晶構造を用いたピラジン二量体のモデル計算を行い、CCSD(T)法の値と比較したところ、B3LYP-D法がCCSD(T)と近い値を与えることから、QM/MM法の計算にはB3LYP-Dを用いた。図1に示すように、[Co(dpzca)]<sub>2</sub>の結晶中のスピン状態のエネルギー差はB3LYP-D法を用いた計算では、低温結晶中の2重項状態が最も安定であり、高温結晶では4重項状態が2重項状態よりも安定である。QM部分をGMC-QDPT法で計算した場合はスピン状態の逆転は見られなかったが、高温結晶構造では低スピン状態が高スピン状態より7.0 kcal/mol不安定であるのに対して、低温結晶構造では3.0 kcal/molしか不安定とならず、低温構造における低スピン状態の安定性の増大という傾向は実験と一致している。

[Co(pypzca)]<sub>2</sub>は、孤立分子の計算では構造、スピン状態のエネルギー差共に[Co(dpzca)]<sub>2</sub>との違いは見いだせなかった。一方、結晶条件下の計算では、分子内ではピリジン環とピラジン環でCo-N結合長の長さの違い、分子間では格子ベクトルの変化に2つの錯体の違いが見られた。これらの違いは、[Co(pypzca)]<sub>2</sub>ではピラジン環の1つがピリジン環に置き換わることで、配位子が双極子モーメントを持つことや水素原子の立体的な反発により分子間相互作用が異なることに起因していると考えられる。両錯体の違いの詳細については当日報告する。

表1. 最適化構造及びX線結晶構造の構造パラメータ

	最適化構造				X線結晶構造	
	2重項 <sup>a)</sup>		4重項		90K <sup>a)</sup>	298K
	孤立系	QM/MM	孤立系	QM/MM		
r(Co-N <sub>ca</sub> ) / Å	1.921 / 1.953	1.917 / 1.945	1.999	2.075	1.913 / 1.945	2.050
r(Co-N <sub>pz</sub> ) / Å	2.001 / 2.170	1.970 / 2.197	2.157	2.150	1.971 / 2.188	2.146
r(Co-N <sub>pz</sub> ) / Å	2.001 / 2.170	1.982 / 2.216	2.157	2.150	1.991 / 2.198	2.146
a(N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub> ) / deg.	165.7 / 161.4	165.2 / 158.8	157.0	154.8	165.1 / 159.4	155.0
d(O-C-C-O) / deg.	0.0 / 0.0	3.7 / 18.6	4.5	21.2	2.4 / 18.6	18.4

a) 2つの配位子が異なる値をもつ

表2. [Co(dpzca)]<sub>2</sub>のスピン状態間のエネルギー差 $\Delta E$ (2et-4et) (kcal/mol)

method	$\Delta E$	method	$\Delta E$
PBE0	7.1	HF	49.1
B3LYP	2.4	MP2	16.6
B3LYP-D	0.7	MP3	26.7
M06	7.1	MP4(SDQ)	17.1
M06L	-1.8	RASSCF	23.8
		GMC-QDPT	4.3

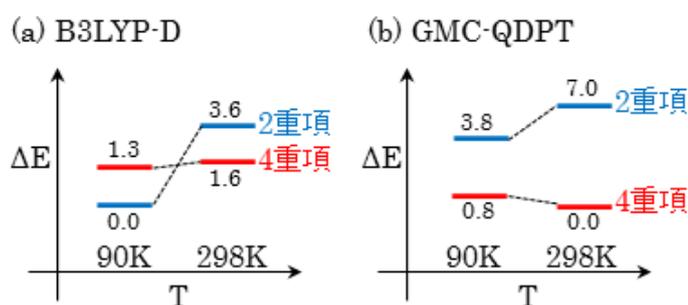


図1 [Co(dpzca)]<sub>2</sub>の結晶中のスピン状態のエネルギー差(kcal/mol)

[1] M. G. Cowan, J. Olguin, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2892

[2] M. G. Cowan and S. Brooker, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1465

[3] S. Aono and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 544, 77

GRRM / AFIR 法による水分子を鍵とする  
Vinylogous Mannich 型反応の立体選択性解析

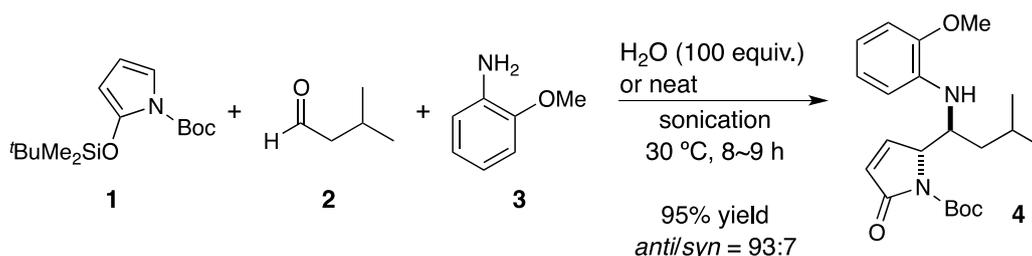
(北大理化<sup>1</sup>, 北大院総合化学<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>) ○藤川 宗志<sup>1</sup>, 植松 遼平<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>3</sup>

A GRRM/AFIR Study on Stereoselectivity of  
Vinylogous Mannich-type Reaction Activated by a Water Molecular

(Hokkaido Univ.) ○Soshi Fujikawa, Ryohei Uematsu, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

多成分連結反応は反応物が効率よく生成物に取り込まれるため、一般に廃棄物が少なく、グリーンケミストリーの観点から近年注目を集めている。我々は水分子を鍵とする vinylogous Mannich 型反応に興味を持ち、機構解析を行っている<sup>[1,2]</sup>。本研究では高いジアステレオ選択性(*anti/syn* = 93 : 7)を示す *N*-Boc-2-<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiO-pyrrole (**1**)を求核剤に用いる vinylogous Mannich 型反応<sup>[3]</sup>に注目し、その機構解析に着手した。



Scheme 1. Vinylogous Mannich-type Reaction Activated by a Water Molecular<sup>[3]</sup>

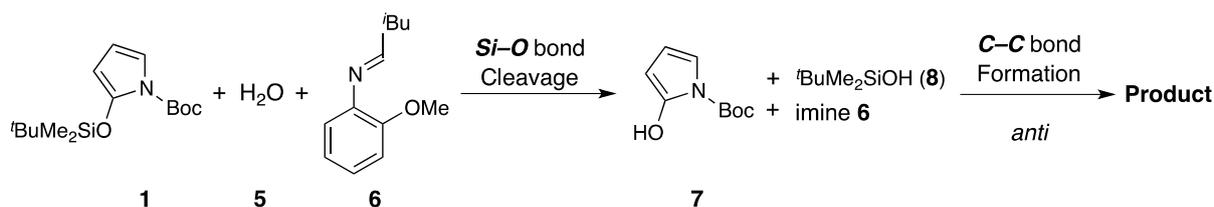
本反応では、アルデヒド **2** とアミン **3** の脱水縮合によりイミンと共に生じた水分子が **1** を活性化することで反応が進行すると示唆されたが、立体選択性の支配因子に関しては明らかでなかった。そこで、我々は当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応(Artificial Force Inducted Reaction: AFIR)法<sup>[4,5]</sup>を適用し、選択性発現の起源を見出した。

【計算手法】

Multi Component AFIR (MC-AFIR)法に ONIOM 法を併用し、*N*-Boc-2-<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiO-pyrrole (**1**)、水 (**5**)、イミン **6** の反応、およびこれらの分解物である *N*-Boc-2-hydroxy-pyrrole (**7**)、<sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>SiOH (**8**)、**6** の反応に対して近似的反応経路(AFIR 経路)を決定した。ONIOM 法の計算レベルは B3LYP+D3/6-31G & 6-31G(d):PM6+D3 とし、基底関数はケイ素には 6-31G(d)、ケイ素以外の反応に関与する原子には 6-31G を用いた。次に、B3LYP+D3/6-311+G(2d,p) & 6-31G(d)へと計算レベルを上げ、必要に応じて locally update plane (LUP)法<sup>[6]</sup>を適用しながら AFIR 経路を intrinsic reaction coordinate (IRC)に近づけ、遷移状態構造を最適化した。生成物の二種類のジアステレオマーについては Single Component AFIR (SC-AFIR)法によるコンフォメーション解析を実行し、同じ計算レベルで構造と自由エネルギーを決定した。

## 【結果】

本計算により、生成物に至る速度論的に重要な反応経路を見出した(Scheme 2)。すなわち、一段階目で  ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$  基がイミンにより活性化された水の求核攻撃により加水分解され、**7** と **8** を与える。次に、シラノールを介した水素結合複合体[**6+7+8**]から *anti* 選択的に C-C 結合が生成される反応経路が最も有利であることを見出した。また興味深いことに、[**6+7+8**]と生成物との間の異性化反応は、律速段階である  ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$  基の加水分解よりも低いエネルギー障壁で進行することが示された。すなわち、[**6+7+8**]を経る生成物の立体反転が比較的容易に進行するため、生成物のジアステレオ選択性は各生成物の熱力学的安定性に支配されていると結論できる。



Scheme 2. Kinetically Important Reaction Pathway

この結果に基づき、生成物の *anti* 体と *syn* 体のコンフォメーション解析から、その熱力学的安定性を比較した(Figure 1)。つまり、SC-AFIR 法により得られた多数の回転異性体に関して 303.15 K、1.0 atm に於けるボルツマン分布を算出した。その結果、*anti* 体と *syn* 体の存在比は = 91.8 : 8.2 となり、実験で得られたジアステレオ選択性(*anti/syn* = 93 : 7)とよく一致することを見出した。

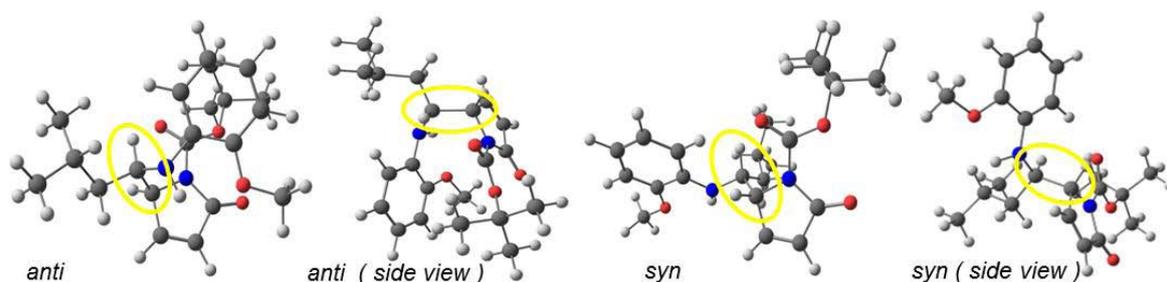


Figure 1. 生成物の安定なコンフォメーション

この結果は、生成物の熱力学的安定性がこの反応の生成物の立体選択性を支配していることを示している。詳細なエネルギー関係や遷移状態構造等に関しては当日報告する。

## 【参考文献】

- [1] G. Landelle, A. Claraz, S. Oudeyer, V. Levacher, *Tetrahedron Lett.* **53**, 2414 (2012).
- [2] R. Uematsu, S. Maeda, T. Taketsugu, *Chem. Asian J.* **9**, 305 (2014).
- [3] A. Sartori, L. D. Amico, C. Curti, L. Battistini, G. Pelosi, G. Rassu, G. Casiraghi, F. Zanardi, *Adv. Synth. Catal.* **353**, 3278 (2011).
- [4] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).
- [5] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).
- [6] C. Choi, R. Elber, *J. Chem. Phys.* **94**, 751 (1991).

## Rigged QEDに基づく外部電磁場下における局所物理量の時間発展

(京大院工) ○ 谷内 公紀, 福田 将大, 市川 和秀, 立花 明知

Time Evolution of Local Quantities in External Electromagnetic Field  
Based on Rigged QED(Kyoto Univ.) ○ Koki Taniuchi, Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa,  
Akitomo Tachibana

局所物性を評価するためには場の量子論に基づいて厳密に定義された力学的な局所物理量 [1, 2, 3] (スピン角運動量密度、スピントルク密度、ツェータ力密度など) の時間発展を計算する必要がある。そこで本研究では電子をディラック場として、光子を輻射場として、更には原子核をシュレーディンガー場として場の量子論的に扱う Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1, 2] に基づいた時間発展シミュレーション [4, 5, 6] を行う。今回は外部電磁場下において Rigged QED に基づいた数値シミュレーションにより局所物理量の時間発展を計算し、その結果について考察する。

本研究では、外部電場や外部磁場もしくは核磁気モーメントが加わる状況下における原子・分子系について考える。Rigged QED に基づいた場合ゲージポテンシャルは、原子・分子系 A と外部環境としての媒質 M に領域を分割しそれぞれの領域において電荷密度と電流密度の横波成分に関する式を積分することで得られる [2]。これらは以下のように表される。

$$\hat{A}^\mu(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}^\mu(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A^\mu(ct, \vec{r}) + \hat{A}_M^\mu(ct, \vec{r}), \quad (1)$$

$$\hat{A}_X^0(ct, \vec{r}) = \int_X d^3\vec{s} \frac{\hat{\rho}(ct, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad (X = A, M), \quad (2)$$

$$\hat{A}_X^i(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int_X d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_T^i(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c}, \quad (X = A, M). \quad (3)$$

ここで、 $\hat{A}_A^0(x)$ ,  $\hat{A}_M^0(x)$  は、それぞれ内部電場および外部電場に対応するスカラーポテンシャルである。 $\hat{A}_{\text{rad}}(x)$ ,  $\hat{A}_A(x)$ ,  $\hat{A}_M(x)$  はそれぞれ自由輻射場、遅延ポテンシャル、外部環境をつくるポテンシャルに対応する。 $\hat{\rho}$ ,  $\hat{j}_T$  はそれぞれ電荷密度および電流密度の横波成分を表し、 $c$  は真空での光速である。

外部環境の設定方法としては、例えば対象となる原子・分子系に対して十分大きい半径  $R$  のリングに定常電流  $\vec{j}_M(\vec{s})(|\vec{j}_M(\vec{s})| = j)$  を流し、そのリング内に定常な磁場をつく

ることを仮定する。この場合は、以下のように表される  $\hat{A}_M(x)$  を用いればよい。

$$\vec{A}_M(\vec{r}) = \int_M \frac{\vec{j}_M(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|} d^3\vec{s} \approx \left( 0, -\frac{\pi j}{R} z, \frac{\pi j}{R} y \right). \quad (4)$$

このときリングは yz 平面上にあり、x 方向に磁場をかける場合に対応している。

次に別の外部環境として核磁気モーメントを考える。核スピンを QED の枠組みで扱うために原子核内部に仮想的な環電流  $\vec{J}(ct, \vec{r})$  を考える。すると核磁気モーメントは、

$$\vec{\mu}_K(t) = \frac{1}{2} \int \vec{r} \times \vec{J}(ct, \vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (5)$$

と表すことができ、このときベクトルポテンシャルは、

$$\vec{A}_{M_K}(x) = \frac{\vec{\mu}_K(t) \times (\vec{r} - \vec{R}_a)}{|\vec{r} - \vec{R}_a|^3} \quad (6)$$

となる。この  $\vec{A}_{M_K}(x)$  を採用することにより、核磁気モーメントの影響を取り入れることができる。

発表では原子・分子系の電子状態が外部環境をつくるポテンシャル  $\hat{A}_M(x)$  により及ぼされる影響を局所的な物性の観点から議論していく予定である。

## 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] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [3] A. Tachibana, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 18 (2014).
- [4] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.* 113, 3, 190-202 (2013).
- [5] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.*, published online, DOI: 10.1002/qua.24726.
- [6] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana  
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>

ナノ材料のデザインや、これらを使用することから生じるナノ粒子の環境への影響を解明する上で、アミノ酸やタンパク質分子などの生体分子が金属表面へ吸着する過程を分子レベルから明らかにすることは重要である。そのためには、特に固液界面など複雑な状況下での生体分子の金属表面への吸着能や吸着・脱離過程を理解する必要がある。その理解には生体分子の吸着・脱離に伴う固体表面環境の変化（溶媒分子の運動）が重要な役割を果たすことが予想されるものの、これまでこのような点を考慮した研究はほとんど行われていなかった。さらに、結合自由エネルギーの評価も従来正しく行われていない。

本研究では、水中の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) へのアミノ酸の吸着過程を例に、金属表面に存在する水分子がアミノ酸分子の吸着・脱離過程にどう影響を及ぼすかを分子動力学シミュレーションと自由エネルギー計算から調べた。具体的には、 $\text{TiO}_2$  表面に配位する溶媒を表す座標を導入し、吸着する分子と $\text{TiO}_2$ 表面との距離とともに顕わに扱うことで、二次元自由エネルギー面を構築し、吸着・脱離過程の機構を調べた。また、水やアミノ酸分子の並進自由エネルギーなども考慮した結合自由エネルギーの計算プロトコルを提示し（図1）、結合自由エネルギーを求めた。さらに、二次元自由エネルギー面から予想される遷移状態付近でのcommittor distributionを求め、遷移状態の特性と反応に重要な座標を調べた[2]。

この結果、アミノ酸分子の吸着が起きる前に水分子の脱離が起きる

こと、また水の脱離過程が自由エネルギー障壁を決めていることが分かった

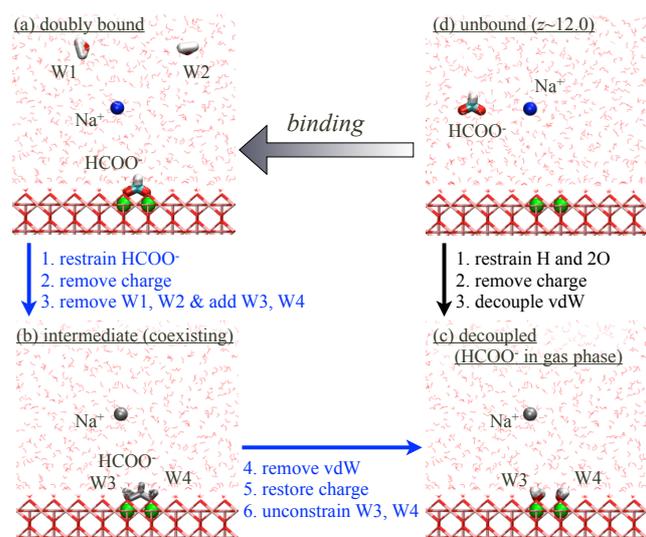


図1：結合自由エネルギーの計算手順

(図2)。この結果は、従来の水の挙動を考慮しない一次元自由エネルギープロファイルでは自由エネルギー障壁の高さを正しく評価できていないことを示唆している。さらに、結合自由エネルギーの計算結果より、今回用いた分子力場とこの系においては(負電荷に帯電したアミノ酸の)結合状態が実験的に期待される値より低く(安定に)見積もられることが明らかになった。このことは、本研究で用いられたTiO<sub>2</sub>の分子力場が固液界面の現象を正しく記述

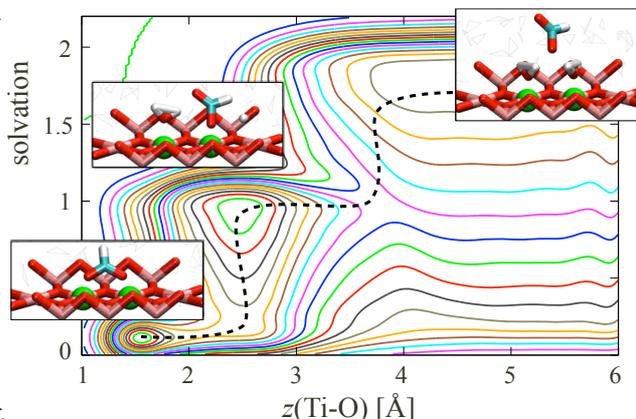


図2：結合の二次元自由エネルギー面

できていないか、または本研究では十分に考慮できていないTiO<sub>2</sub>の電荷状態がTiO<sub>2</sub>表面でのアミノ酸分子の吸着状態の安定化に重要な役割を果たしていることを示唆している。一方で、committor distributionの解析結果(図3)からは、本研究で用いた2つの座標でも吸着・脱離過程の遷移状態アンサンブルを表すには不十分であることが示され、同時に得られたreactive trajectoryの解析からは結合部位付近に存在する水分子の水素結合ネットワークの変化などが遷移状態付近で重要であることが示唆された。

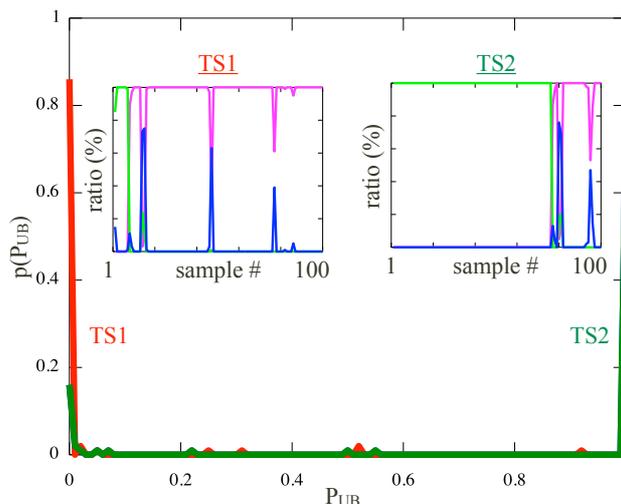


図3：committor distributionの結果

- [1] A. Laio and M. Parrinello, *Proc Natl Acad Sci U S A* **99**, 12562 (2002)  
 [2] T. Mori et al., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5059 (2013)

MC 法による Lennard-Jones 流体の温度に誘起された  
液体 - 固体相転移に関するサイズ効果の研究

(中京大国際教養) ○六車千鶴

Monte Carlo studies on the size effect of temperature-induced  
liquid-solid phase transition of Lennard-Jones fluid system

(Chukyo University) ○Chizuru Muguruma

【序】これまで、108 個の Lennard-Jones(L-J)粒子系に対してマルチカノニカルモンテカルロ (MUCA MC)法<sup>1,2</sup>, isobaric-multithermal モンテカルロ(MUTH MC)法<sup>3,4</sup>, multibaric-isothermal モンテカルロ(MUBA MC)法<sup>5</sup>を適用した計算を行い、液体状態と面心立方格子(f.c.c.)の結晶構造をもつ固体との間の一次相転移を得ていた。ところが、256 個の L-J 粒子系では、液体状態との一次相転移が得られたものの、固体状態は f.c.c.とは異なっていた。前回は、256 個の L-J 粒子系に限定して異なる温度・圧力での MC 計算を行った結果を示したが、今回はさらに大きな系での MC 計算を行い、サイズ効果についても報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した基本セルに L-J 粒子を入れ、温度・圧力一定の MC 計算を行った。基本セルには、2048 個、5324 個、10976 個の立方体セルと、4860 個と 10032 個の f.c.c.と六方最密構造(h.c.p.)の両方が収まる立方体に近い直方体セルを用いた。ポテンシャルエネルギーは  $r_0/\sigma=2.5$  で cut-off し、補正を施した。また、計算時間を短縮するために cell list 法<sup>6</sup>を採用した。圧力  $P\sigma^3/\epsilon=0$  において、液体状態を始状態として温度  $Tk_B/\epsilon=1.00$  から 0.42 まで 0.08 ずつ冷却したときと、結晶構造を始状態として  $Tk_B/\epsilon=0.42$  から 1.00 まで 0.08 ずつ加熱したときとで液体 - 固体相転移を調べた。各温度での熱力学量は平衡に達したことを確認してからの 100,000 MC sweeps での値を求めた。2048 個の立方体セルと 4860 個の直方体セルでは、 $P\sigma^3/\epsilon=1.43, 2.86, 4.30, 5.73, 7.16$  の圧力で  $Tk_B/\epsilon=1.50$  まで同様の計算を行った。ここで、 $\sigma$  や  $\epsilon$  はそれぞれ L-J ポテンシャル関数での単位長と単位エネルギーである。

計算した状態の動径分布関数に加えて、次のように構造解析を行った。f.c.c.も h.c.p.も最近接粒子数が 12 で、充填率が等しい最密構造だが、層の繰り返しが h.c.p.は ABAB, f.c.c.は ABCABC である。そこで、12 個の最近接粒子が形成する構造によって f.c.c.と h.c.p.に分類した。図 1 では、A 層を青色、B 層を赤色、C 層を緑色で色分けしている。どちらの構造でも最近接の 12 個の粒子は、三員環が 8 個と四員環が 6 個よりなる多面体を形成している。その配置の違いを利用して、基本セル中の 2 つの構造の分布や割合、相転移における割合の変化についても調べた。

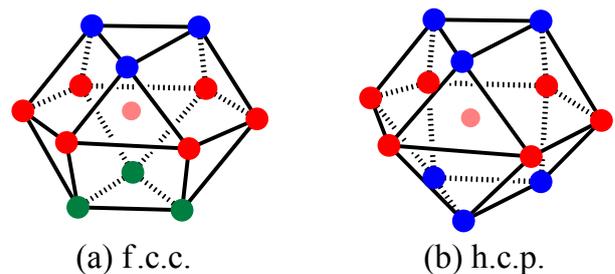


図 1 結晶構造で最近接粒子が形成する多面体

【結果と考察】図2に2048個のL-J粒子系のMC計算により求めた相図を示した。各圧力で液体状態から冷却したときの液体状態の下限を赤色(▼)で、f.c.c.の結晶状態から加熱したときの結晶状態の上限を青色(▲)で示した。実線はそれぞれの値を最小自乗フィットしたものである。

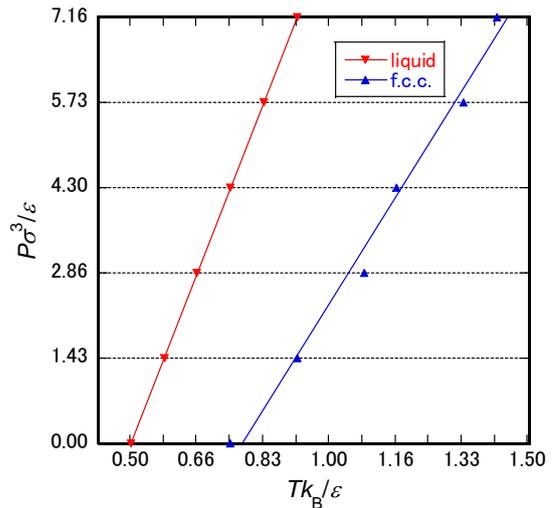


図2 2048個のL-J粒子系での相図

$P\sigma^3/\epsilon=0$ での4860個のL-J粒子系のMC計算から求めた構造解析の結果を図3と図4に示した。図3は、f.c.c., h.c.p., sol. (液体状態から冷却した固体状態)では $Tk_B/\epsilon=0.42$ , liq. (液体状態)では $Tk_B/\epsilon=0.83$ での動径分布関数である。f.c.c., h.c.p., sol.のピーク位置はほぼ一致しているが、その形状は $r/\sigma > 2$ で大きく異なる。図4からは、最近接粒子数が12である粒子の割合( $nn=12$ )や最近接粒子が形成する多面体構造の割合(f.c.c.またはh.c.p.)は始状態の結晶構造による差異がわずかであること、どちらの結晶構造も $Tk_B/\epsilon < 0.75$ まで、液体状態は $Tk_B/\epsilon > 0.50$ まで保持されていることが温度変化の傾きから判断できる。液体の冷却では $nn=12$ が $Tk_B/\epsilon < 0.83$ 付近から少しずつ増加するのに対して、結晶構造は凝固し始めてから現れている。 $Tk_B/\epsilon=0.42$ のsol.ではf.c.c.が51%, h.c.p.が16%であり、図3のsol.の曲線と直感的に一致する。サイズ効果については、基本セルや粒子数の異なる別の計算でも状態変化する温度は変わらなかったが、固体中にf.c.c.とh.c.p.が占める割合は計算ごとに異なった。詳細については当日報告する。

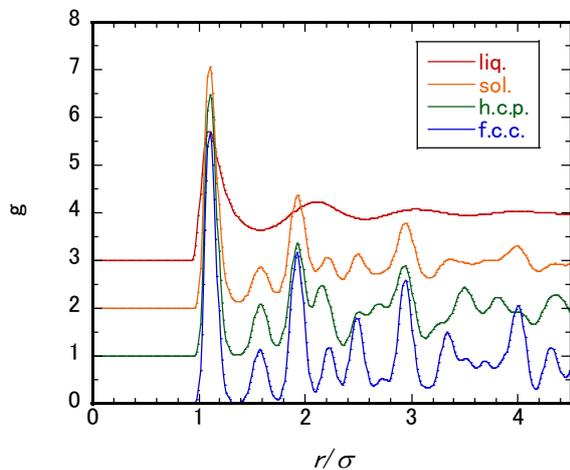


図3 動径分布関数 (4860個のL-J粒子系)

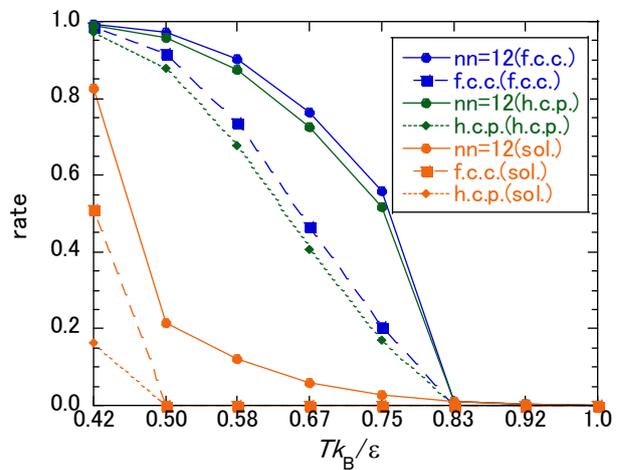


図4 最隣接粒子が形成する多面体構造の割合 (4860個のL-J粒子系)

#### 【参考文献】

1. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **120**, 7557-7563 (2004).
2. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Croat. Chem. Acta* **80**, 203-209 (2007).
3. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 697-702 (2008).
4. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **77**, 051201 (2008).
5. H. Okumura and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (2004).
6. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1996.

## 【序】

有機 EL において電子励起させた際に生じる励起子の 25%が一重項励起子であり, 75%が三重項励起子であると考えられている。そのため, 蛍光を利用する有機 EL の量子収率はりん光を利用するものよりも低効率であるとされているが, 近年に三重項励起子が逆交換交差し一重項励起子に変換され蛍光利用の有機 EL の量子収率が向上する報告がある<sup>[1]</sup>。この現象は熱活性型遅延蛍光 (TADF) といわれ, 蛍光利用の有機 EL の効率化に注目されている。TADF は一重項励起子と三重項励起子のエネルギー準位が近接しているために見られる現象であると考えられている。本研究では TADF の特性を持つ分子系を対象に Tamm-Dancoff (TD)近似による TD-DFT 計算から, 最低一重項励起状態 (S1) と最低三重項励起状態 (T1) について構造最適化を求めた。TADF の特性を有する 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンの誘導体を対象とした。置換基により S1 と T1 のエネルギー差 ( $\Delta_{S-T}$ ) がどのように変化するか調べた。

## 【計算方法】

TADF の特性を有する分子として報告されている分子のビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]スルホン<sup>[2]</sup> (I) とその誘導体, ビス-[4-カルバゾールフェニル]スルホン<sup>[2]</sup> (III) とその誘導体を対象に励起状態の構造最適化を行った。はじめに  $C_2$  対称を付加して各分子系の基底状態 (S0) を構造最適化した。得られた構造を初期構造にして最低一重項励起状態 (S1) と最低三重項励起状態 (T1) の構造最適化した。励起状態の最適構造化を求める際には TD 近似を利用した。最適化した構造のまま基底状態におけるエネルギーを求め, 励起状態とのエネルギー差を計算した。最適化された構造の比較も行った。B3LYP を汎関数に, 6-31G(d)を基底関数に使用して計算した。I と III に関しては基底関数を 6-311G(d), 6-311G(d,p), 6-311G++(d,p)に変えて同様に計算した。

また, I に対して  $C_2$  対称を付けずに S0, S1, T1 を構造最適化し, 対称性の有無によるエネルギーと構造の変化を調べた。

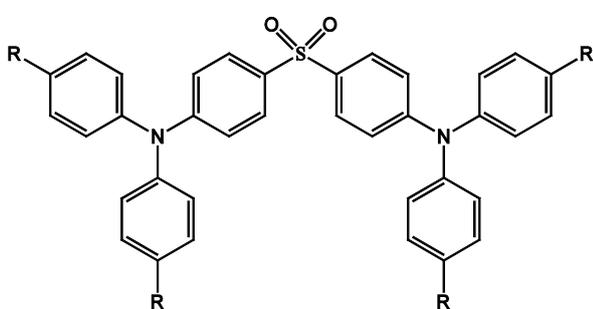


図 1. R = H : 化合物 I

R = t-Bu : 化合物 II

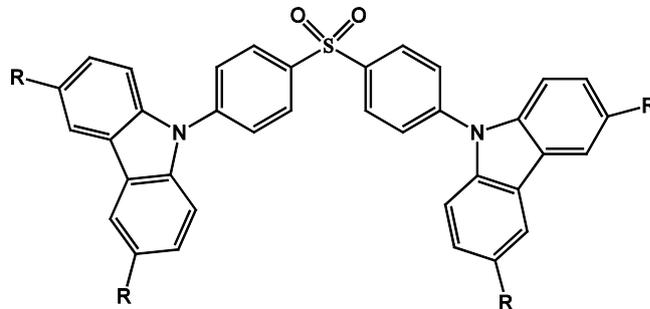


図 2. R = H : 化合物 III

R = t-Bu : 化合物 IV

## 【結果】

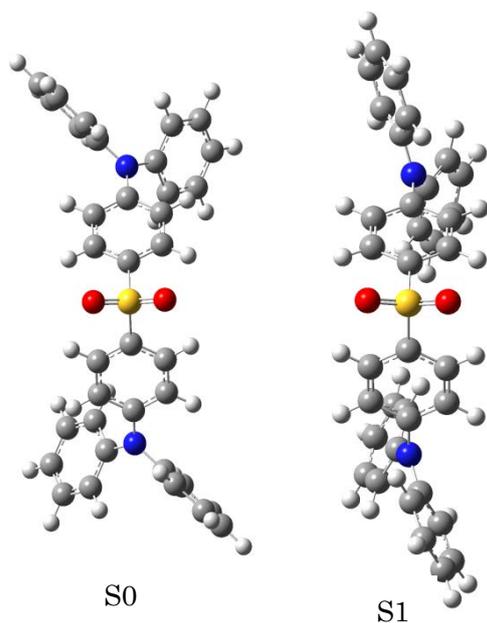
計算の結果、各化合物すべてが T1 が S1 よりもエネルギー的に安定であるという結果を得た。S1 と T1 のエネルギー差  $\Delta_{S-T}$  の値は比較的小さな値で、末端のジフェニルアミン部位をカルバゾールに置換した方がその差が小さくなることが分かった。I と II を、III と IV を比較することで t-Bu 基を導入により  $\Delta_{S-T}$  の値が小さくなることが確認できた。得られたエネルギーについて以下の表 1 にまとめた。

表 1. I~IV の基底状態に対する相対エネルギー（単位：kJ/mol）

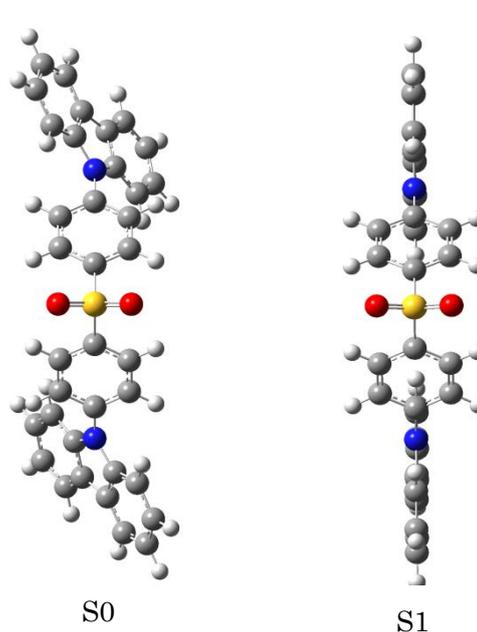
	S1	T1	$\Delta_{S-T}$	Ref. $\Delta_{S-T}$ <sup>[2]</sup>
I	$3.09 \times 10^2$	$2.74 \times 10^2$	35.4	52.1
II	$2.70 \times 10^2$	$2.69 \times 10^2$	0.16	43.4
III	$2.99 \times 10^2$	$2.85 \times 10^2$	10.9	—
IV	$2.90 \times 10^2$	$2.79 \times 10^2$	10.4	30.9

構造最適化により得られた最適構造はすべて  $C_2$  対称を保持していた。各化合物とも、S0 と T1 の最適構造に大きな変化は見られなかったが、S1 に関しては末端のジフェニルとカルバゾールの配座が大きく異なっていた。特に末端がカルバゾールの III と IV はほぼ  $C_{2v}$  対称と言える構造になっている。I と II についても末端のジフェニルが  $C_{2v}$  対称に近づくような変化が見られた。以下に I と III の S0 と S1 の構造を示した。

●化合物 I の最適化構造



●化合物 III の最適化構造



## 【参考文献】

[1] A Endo, K Sato, K Yoshimura, T Kai, A Kawada, H Miyazaki, C Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 083302.

[2] Q Zhang, J Li, K Shizu, S Huang, S Hirata, H Miyazaki, C Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14706.

## 4P110

### スクリプト言語を利用したハミルトニアン行列利用環境の開発

(九大情基センター<sup>a</sup>, 九州先端研<sup>b</sup>, JST-CREST<sup>c</sup>)

本田宏明<sup>a,c</sup>, 眞木淳<sup>b</sup>, 野呂武司

### Development of Hamiltonian matrix generation and programming environment by script language

(Kyushu Univ.<sup>a</sup>, ISIT<sup>b</sup>, CREST-JST<sup>c</sup>)

Hiroaki Honda<sup>a,c</sup>, Jun Maki<sup>b</sup>, Takeshi Noro

#### 【はじめに】

現在標準的に利用されている種々の分子軌道法計算プログラムでは SCF から電子相関計算に至るまでの様々な物性計算が利用可能である。しかしながら全体で数百万行に達するプログラムもあり、内部実装の詳細なドキュメントが公開されていない場合が多い。そのためプログラムソース中のみ記述されている各種データのデータ構造や定義箇所、変更箇所やその条件を正確に把握する事が難しく、密度行列やフォック行列といった基本的なデータについても利用方法を独習し自身のアイデアを実装することは困難であることが多い。このような状況において、実装コード量の減少を期待した Python プログラミング言語による実装 [1] も既に公開されており、分子軌道法プログラムの実装の学習を促進させる試みも進んでいるが、現状では内部の各種データがプログラム学習者に把握しやすい形で実装されているとまでは言えない。

これまで我々はスクリプト言語の一つである Ruby を利用し、逐次実行においては対話型プログラムが実行可能であり、並列計算については計算機センターでも利用可能な SCF プログラムを開発している [2]。その続きとして本研究では、同じく Ruby 言語を利用しハミルトニアン行列について対話型の計算も可能な逐次実行のプロトタイププログラムを作成することを目的とした。またハミルトニアン行列生成アルゴリズムとして、佐々木による原子に対する表式 [3] を  $C_1$  対称性の系に適用した Configuration State Function (CSF) ベースの多電子行列要素計算表式と Distinct Row Table (DRT) の利用を組み合わせた方法を用いる。

#### 【Ruby 言語を用いたプログラム開発】

Ruby はオブジェクト指向をベースとした動的型付けの汎用プログラミング言語であり、型宣言やメモリの動的確保、開放処理を明示的に記述する必要がなく、組み込みの配列クラスや文字列クラス等の数値計算や文字列の取扱いに必要な定型の処理が予め用意されている。そのため、他のスクリプト言語と同様に Fortran や C 言語といったコンパイラ言語と比較して記述に必要なプログラムコード量が減少するため、より容易に記述することが可能である。

一方、動的型付けのスクリプト言語による実装では通常コンパイラ言語によるプログラム実装と比較して種々の原因により実行速度が遅くなる事が知られている。そのためプログラム作成の際に、1. 配列を利用する箇所については数値計算用配列ライブラリ [4] の利用、2. 行列計算については Lapack ライブラリ等の Ruby からの利用、3. 分子積分や Wigner 係数の計算については、C/Fortran による Ruby からも利用可能なライブラリの作成、の工夫を行った。

#### 【ハミルトニアン行列要素の計算方法】

今回は佐々木による CSF 間の行列要素計算表式を利用した。この方法では(非)アーベル点群もしくは原子に対する回転群やスピン回転群、準スピン回転群に対する 3 種類の同時な既約表現となる

CSF ならびにスピンを含めた演算子を取り扱うことが可能である。これらの対称性を満たす生成消滅テンソル演算子からなる多電子のテンソル演算子積の和に対する全対称表現として CSF 間行列要素を表し、この演算子積に対しテンソル演算子の recoupling による簡約手法を適用する。その結果、CSF 間のエネルギー表式は軌道殻毎の寄与の積として表現され、複数の行列要素に対して同じ寄与をするエネルギー表式を 1 回の評価で済ますことが自然に出来る。また、演算子としてスピン量子数が変化する場合も取扱い可能であるといった特徴を持つ。ただ本研究では、一般の多原子分子を対象とするためスピン対称性のみ考慮した。

#### 【分子積分や Wigner 係数の計算ライブラリの開発】

ハミルトニアン行列の計算には、積分変換された分子積分ならびに recoupling 処理に必要な Wigner 6j, 9j 係数の計算が必要である。原子軌道の分子積分については、ガウス型関数の重なり積分や運動エネルギー積分、核引力積分、電子反発積分を対象として、積分プログラム部分のみで配布可能なライブラリとして開発を行なっている。現状では C 言語実装の分子積分や Wigner 係数プログラムを C/Fortran/Ruby 言語から利用可能としている。

#### 【対話型の分子軌道法計算手法の実装】

通常の計算では、内部の種々の計算は暗黙的に連続して行なわれる。この場合、プログラムを理解するためには、内部の処理の確認に加え利用しているデータ構造についても理解する必要がある。また、プログラム実行中にユーザからデータ内容の変更を試みることは不可能である。これに対し、前回の SCF プログラムに引き続きプログラムの対話型実行をサポートすることとした。具体的には Ruby 言語のクラスの動作を一部変更することで、変数値だけでなく予めプログラム内に記述しておいたデータ構造等のコメント情報をクラスインスタンス毎に表示出来るようにし、実行中にもユーザの準備したプログラムのデータと値を差し替えることを可能とする試みを行っている。

#### 【プログラム実装】

ハミルトニアン行列計算の実装として計算規模や使用可能なメモリ量に依存した種々のアルゴリズムが存在し、本研究の目的としては学習者がそれらのアルゴリズムを種々実装可能とする環境を提供することであるが、今回はそのプロトタイプとして CSF 選択を行わない DRT を使用し、インコアの分子軌道分子積分とハミルトニアン行列について全ての行列要素を予め作成するアルゴリズムについてプログラムの開発を行っている。プログラムのコアとなる loop-driven アルゴリズム内の行列要素の積を計算する基本アルゴリズムについては Kamuy CI プログラム [5] における内部実装を参考にした。

本研究で開発中のハミルトニアン行列の利用環境の開発進捗等については当日報告する。

#### 【謝辞】

本研究の一部は JST-CREST の研究課題「省メモリ技術と動的最適化技術によるスケーラブル通信ライブラリの実装」の支援を受けております。

#### 【参考文献】

- [1] “PyQuante: Python Quantum Chemistry,” [On line]. Available: <http://pyquante.sourceforge.net/>.
- [2] 本田 他, 分子科学討論会 2013, 3P098.
- [3] F. Sasaki, *Int. J. Quant. Chem.*, Vol.8, pp.605-617, 1974.,  
F. Sasaki *et al.*, *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTTECC-90*, IBM, pp.181-234.
- [4] “Numerical Ruby NArray,” [On line]. Available: <http://narray.rubyforge.org/index.html.ja>.
- [5] F. Sasaki *et al.*, *Theor. Chim. Acta*, Vol.72, pp.123-138, 1987.