4P-121

4成分相対論的多配置 SCF 関数に基づく多参照摂動論

(¹九大院理,²京大福井セ) ○溝上貴寛¹, 鈴木聡², 井上頌基¹, 渡邉祥弘¹, 中野晴之¹ Multireference Perturbation Theory

with Four-component Relativistic Multiconfiguration SCF Wavefunctions

(¹Kyushu Univ.) ²FIFC, Kyoto Univ.) ^OTakahiro Mizokami¹, Satoshi Suzuki², Nobuki Inoue¹,

Yoshihiro Watanabe¹, and Haruyuki Nakano¹

【序論】

重原子を含む系の物性について高精度な計算を行うには、電子相関効果と相対論効果の両方を 取り込んだ理論が必要である。これをみたす理論の一つとして多参照摂動論が挙げられる。これ まで我々は4成分相対論的多参照多状態摂動論(相対論的GMC-QDPT[1-3])を提案し、この手法 により高精度な計算が可能であることを確かめてきた。しかしながら、参照とする波動関数を構 成するスピノールは、Dirac-Hartree-Fock 法によるもの、および、最適化するスピノール空間を HOMO, LUMO 近傍に制限した多配置 SCF 法によるものであり、適用される系が限定されたもの であった。

本研究では参照とする波動関数として positron orbital を含む全空間でスピノールを最適化した4 成分相対論的多配置 SCF 関数を用いた多参照摂動論を実装し、数値的な検証を行った。

【計算方法】

本要旨では二重項の開設系である TeH 分子についてのみ触れる。基底状態について計算を行い、 それぞれの手法についてのポテンシャルエネルギー曲線を作成した。Te は原子番号 52 番の比較 的重い原子であり、計算を行うには相対論効果を考慮することが望ましい。参照とする多配置 SCF 波動関数として4成分相対論的 CASSCF 関数を用い、DIRAC13[4] により計算を行った。なお、 active space として、3 電子 3 軌道による CAS を選択した。また、基底関数として、Te に対して uncontract の Dyall の triple-zeta 基底を、H に対して uncontract の cc-pVTZ 基底をそれぞれ用いた。

【計算結果】

TeH 分子の基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を図1に示した。横軸はTe 原子とH 原子 間の核間距離(Å)、縦軸は最もエネルギーが低い点からの全エネルギーの差(Hartree)である。 Dirac-Hatree-Fock 法でのポテンシャルエネルギー曲線(HF)は3.5Å付近で不連続となり、他の 状態と入れ替わっていることを示唆している。さらに動的相関を加えた摂動法の計算(MP2)を 行っても、滑らかな曲線は得られなかった。一方、CASSCF 法によるポテンシャルエネルギー曲 線(MCSCF)は5.0Åまでの全ての距離で滑らかな曲線が得られている。CASSCF 関数を基に動 的相関を加えた多参照摂動法の曲線(MRPT)も同様の結果を示しており、TeH 分子は静的相関の 影響が大きく、多参照の計算を行う必要があるといえる。

また、表1に各計算手法での平衡核間距離(R_e)と調和振動波数(ω_e)の値を示した。これを 見ると多参照摂動法の結果は平衡核間距離については CASSCF 法に近いものであるのに対し、一 方で調和振動波数については CASSCF 法とはおよそ 100 cm⁻¹だけ離れたものとなっている。非相 対論的な計算では多配置 SCF 法は動的相関の記述に欠けていることが知られており、動的相関を 含めなければ定性的にも適切な計算結果が得られない研究例も報告されている [5]。今回の計算 結果でも、CASSCF 法と多参照摂動法における調和振動波数の差は、多配置 SCF 法の動的相関の 不足を補っている多参照摂動法の特長が表れたものであると予想される。

その他の分子の結果については当日発表する。



図1 TeH 分子の基底状態のポテンシャルエネルギー曲線

| | $R_e(\text{\AA})$ | ω_e (cm ⁻¹) |
|-------|-------------------|--------------------------------|
| HF | 1.648 | 2222 |
| MP2 | 1.641 | 2177 |
| MCSCF | 1.684 | 1999 |
| MRPT | 1.690 | 2101 |

表1 平衡核間距離 (R_e) と調和振動波数 (ω_e) の各計算法の比較

[1]M.Miyajima, Y.Watanabe, H.Nakano, J.Chem.Phys. 124, 044101 (2006)
[2]R.Ebisuzaki, Y.Watanabe, H.Nakano, Chem.Phys.Lett. 442, 164 (2007)
[3]R.Ebisuzaki, Y.Watanabe, Y.Kawashima, H.Nakano, J.Chem.Theory Comput. 7, 998 (2011)
[4]DIRAC, Release DIRAC13.2 (2014) T.Saue, L.Visscher, H.J.A.Jensen, R.Bast
[5]K.R.Glaesemann, M.S.Gordon, H.Nakano, Phys.Chem.Chem.Phys, 1, 967 (1999)

オーダーN 法 DFT 計算プログラム CONQUEST における 局在軌道の最適化と応用計算

(物質・材料研究機構¹, ロンドン大学²) 〇中田彩子¹, 宮崎剛¹, David Bowler²

Development and application of the optimization method for local orbitals in an O(N)-DFT code CONQUEST

(National Institute for Materials Science¹, University College London²) OAyako Nakata¹, Tsuyoshi Miyazaki¹, David R. Bowler²

【諸言】 オーダーN 法第一原理計算は大規模系を高精度に取り扱うための有力な手法である^[1]。我々の開発しているプログラム CONQUEST では、密度行列最小化(DMM)法に基づいて計算を行う際に密度行列の局所性を利用することでオーダーN を実現しており、密度行列計算における切断半径を調節することで計算の精度やコストを制御できる。最近では百万原子を越える系に対する第一原理計算も可能であることを示している^[2]。

CONQUEST では Blip 基底、擬原子軌道(PAO)基底の二種類の実空間基底を用いることがで きる。Blip 基底はスプライン関数を周期的に配置した有限要素基底であり、平面波基底と同 様に基底の間隔を調整することで精度を系統的に向上させることができるが、高精度な計算 を行うためには数多くの基底を用いる必要がある。一方、PAO 基底では、各原子上に局在化 した基底関数を用いることにより、少数の基底で効率的に高精度な結果を得ることができる。 原子基底の精度を系統的に向上することは難しいが、一般的に原子の各軌道の記述に用いら れる基底の数が多いほど高精度である。これらの基底関数は、線形結合を取ることでより少 数の基底関数へと縮約することができる。CONQUEST では、この線形結合係数を系内の各原 子上でその都度最適化することによって、精度を維持しながら基底の数を減らすことが可能 である。こうして作られた基底は同じ元素であっても環境により線形結合係数が異なる局所 軌道となっており、CONQUEST ではサポート関数と呼んでいる。

そこで我々は、これまで各原子上の PAO を用いてシングルサイトで構成していたサポート 関数を、近接原子上の PAO も含む形で作成するマルチサイトサポート関数を開発した[3]。そ の際、Rayson らによって提案された、各原子における切断半径内の分子軌道を少数の原子基 底に射影することによって線形結合係数を決定する方法を導入した[4]。これにより、各サイ トの化学結合に一層対応した係数を決定することができ、縮約前の精度を維持しながらサポ ート関数の数を大幅に削減することに成功した。本発表では、マルチサイトサポート関数の 詳細及び、バルク Si, Al や水溶媒中の DNA 等に関する計算例について報告する。

【理論】 CONQUEST では、従来の O(N³)の対角化計算と DMM 法に基づき全エネルギーを 最小にする O(N)計算の両方を用いることができるが、どちらの場合も計算コストはサポート 関数の数の 3 乗に比例するため、少数で高精度な結果を与えるサポート関数の作成は重要で ある。本研究では、原子 *i* 上のα番目のサポート関数φαを、対象原子 *i* と距離 *r* 以内にある原

$$\phi_{i\alpha} = \sum_{\mu}^{\mu \in j} c_{\mu}^{i\alpha} \chi_{\mu} \quad \text{for } \left(\left| \mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j} \right| \le r'_{\text{cutoff}} \right)$$

として作成した。その際、最近 Rayson らによって提案された、各原子における切断半径内の 局所対角化によって得られる分子軌道を少数の原子基底に射影することによって縮約係数 c を決定する方法^[4]を導入することで、各サイトの化学結合に対応した係数を決定した。また、 本研究では、精度を維持しながらサポート関数の半径を小さくするために局所対角化とサポ ート関数に異なるカットオフを用いるダブルカットオフ法、またカットオフ領域内の近接原 子数の変化によって精度が急変することを防ぐために smoothing 関数の導入を行った。

【結果と考察】 半導体のバルク Si および金属のバル ク AI に関して、原始 TZP-PAO 基底を最小数のマルチ サイトサポート関数に縮約する際のカットオフに対す るエネルギーの収束性を確認した結果、カットオフ半 径 8bohr 程度、つまり第二近接原子を含む程度の範囲 で mhartree/atom のオーダーまで収束することを確認 した。またバンド構造の再現性についても確認し、ダ ブルカットオフ法が非占有バンドの再現精度向上のた めに有効であることが示された。図1 に水溶媒中の DNA(3439 原子)に関して原始 DZP-PAO 基底及びマル チサイトサポート関数で計算された HOMO-LUMO ギ ャップ近傍の状態密度図を示す。この計算では 27883 個の原始 PAO 基底が 4744 個のマルチサイトサポート 関数に縮約されており、一回の対角化あたりの計算時 間は 13442 秒から 2024 秒(サポート関数の作成時間を 含む)へと約1/6に短縮されている。また、マルチサイ ト法でのカットオフ半径を 8bohr にした場合の計算時 間は1899秒であり、系が十分に大きい場合にはカット オフ半径の大きさは計算時間にほぼ影響しないことも 分かった。図1の(b)と(c)を比較すると、マルチサイト 法では状態密度図をほぼ完全に再現できていることが 確認できる。また、計算された HOMO-LUMO ギャッ プも(b) 2.169 eV, (c) 2.165 eV であり、meV の精度で 再現できることが示された。









図 1. 水溶媒中の DNA の状態密度図.

[1] D. R. Bowler and T. Miyazaki, Rep. Prog. Phys. 75, 036503 (2012).

- [2] D. R. Bowler and T. Miyazaki, J. Phys.: Condens. Matter 22, 074207 (2010).
- [3] A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, submitted.
- [4] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 80, 205104 (2009).

NTChem への溶媒効果手法 ASEP の実装

(理研 AICS) ○中塚 温、中嶋 隆人

【背景】溶媒効果は、特に電荷の偏りの大きい分子系の安定性に大きな影響を与える。 そのため、溶媒分子を考慮することは電荷移動を伴う化学反応経路の障壁を見積もっ たり、また分極の大きな分子の安定構造を探索したりする上で重要になる。量子化学 計算において溶媒効果は通常、連続体モデルを用いる方法や、積分方程式理論による 手法、そして露わに溶媒分子を考慮する手法によって考慮される。我々が開発してい る分子科学計算プログラム NTChem[1]には、conductor-like screening model (COSMO) 法及び、onsager モデルの簡易なキャビティを利用した連続体手法が実装されている。 本研究では、溶媒分子を陽に取り扱うことで溶質-溶媒間の結合を含めた露わな溶媒 効果も取り扱うことが可能な ASEP/MD 法[2]を NTChem へ実装した。

【理論】溶媒を露わに取り扱う ASEP/MD 法は QM/MM 法の溶媒効果への適用であり、 溶質を量子論 (QM)、溶媒を古典論 (MM) で取り扱うことにより溶質に溶媒が近接す るような状況を露わに取り扱うことが出来る。 ASEP/MD 法では全系の Hamiltonian を 以下のように QM 内部、MM 内部、相互作用部分に分割する。

$$H = H_{\rm OM} + H_{\rm MM} + H_{\rm Int} \tag{1}$$

ここで相互作用項 H_{Int} は、分子間力項 $H_{\text{Int}}^{\text{vdW}}$ と静電相互作用項 $H_{\text{Int}}^{\text{Chg}}$ の和である。この

全系 Hamiltonian に対し溶質系及び溶媒系を反復的に最適化し、互いに矛盾なく収束 させることで、溶媒の効果を取り込んだ溶質系のエネルギー計算を行うことが出来る。 具体的には、(1) 溶媒環境下での溶質分子の量子化学計算により溶質分子の電荷分 布・エネルギーを決定、(2) その電荷分布を用いた古典分子動力学計算により溶媒分 子のアンサンブルを生成、という手続きを繰り返す。溶媒との相互作用を含む溶質系 のエネルギー $E_{\rm ext}$ は以下の式で計算される。

$$E_{\rm QM} \left| \Psi \right\rangle = \left(H_{\rm QM} + H_{\rm Int} \right) \left| \Psi \right\rangle = \left(H_{\rm QM} + H_{\rm Int}^{\rm Chg} \right) \left| \Psi \right\rangle + E_{\rm Int}^{\rm vdW}$$
(2)

ここで、分子間力項は古典動力学パラメータ、静電相互作用項は点電荷を用いて取り扱われる。ASEP/MD 法では、多数の溶媒配向に対する平均的な溶質系のエネルギーを溶媒が作る平均ポテンシャル $\langle H_{\rm Int} \rangle$ に対応する溶質系のエネルギー \overline{E} で近似するこ

とで、多数回のQM/MM計算を避けている。また、エネルギー微分も、収束時の電子 状態・溶媒分布を用いて簡便に計算することが可能である。

【実装】通常の SCF サイク ルを内包する Macro iteration として ASEP/MD 法を SCF 計算部に実装した。実装した 処理の流れを図1に示す。古 典 MD 計算で用いる溶質分 子 雷 荷 は Merz-Singh-Kollman 法[3]に より決定する。古典 MD は 外部プログラムを呼び出す ことで実行し、現在の実装で は NTChem の QM/MM 計算 部分と同様に Tinker プログ ラム[4]を用いている。

【計算例】計算例として、酢酸 (CH₃COOH)の水素脱離状態 (AM)と水素付加状態(HA)の、 水溶媒下での双極子モーメント の変化を図2に示す。溶質分子の QM計算と溶媒分子の古典 MD 計算一回の組を ASEP/MDの1 iterationとして、iteration = 0は、 溶媒を考慮しない場合の値であ る。各iterationでの溶媒分子のア ンサンブルにランダム性がある





ため、考慮する配置数に依存する誤差が存在する。より詳細な実装、エネルギー微分 の実装、および計算結果については当日発表する。

【参考資料】

¹ NTChem2013, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html

² I. F. Galván, et al. Advances in Quantum Chemistry, Vol. 59, chapter 3 (2010).

³ U. C. Singh and P. A. Kollman, J. Comp. Chem. 5, 129 (1984).

⁴ Tinker, http://dasher.wustl.edu/tinker/

最適化振動座標に基づく分子振動理論の開発と応用 (理研・杉田理論分子科学)○八木清

Vibrational Structure Theory based on Optimized Coordinates (RIKEN, Theoretical Molecular Science Lab.) O Kiyoshi Yagi

[序] 振動状態計算を効率的に実行する上で,分子を記述する座標系の選択は極めて重要である.従来,振動状態計算には基準座標が広く用いられてきた.しかし,分子が大きく,複雑になると,基準座標は不自然な空間的拡がりを持ち,これが様々な問題を引き起こす.近年,我々は VSCF (vibrational self-consistent field) エネルギーを最小化することで振動座標を変分的に最適化する新しい方法,oc-VSCF (optimized coordinates VSCF) 法を提案した[1].最適化座標では,座標間の非調和結合が基準座標よりも小さくなるため,最適化座標を用いた振動状態計算はコストが大幅に削減される.これまでに,最適化座標に基づく VCI 法[1]と VQDPT 法[2]を開発した.本発表では,さらに Vibrational Coupled Cluster (VCC) 法への拡張[3]を示す.

[oc-VSCF] この方法では、全波動関数を1座標関数の直積の形で表す、

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^{J} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i).$$
(1)

1座標関数に対する変分的な最適解は VSCF 方程式,

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \left\langle\prod_{j\neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V \middle| \prod_{j\neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle \right] \phi_{n_i}^{(i)} = \varepsilon_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)},$$
(2)

で与えられ,そのエネルギーは,

$$E_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} = \left\langle \Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} \right\rangle, \tag{3}$$

である. 但しfは自由度の数, Vはポテンシャルエネルギー曲面である. 従来の VSCF 法では 1 座標関数 { $\phi_{n_i}^{(i)}$ } のみを最適化していたが, oc-VSCF 法では, さらに座標の変 換行列 U,

$$\tilde{Q}_i = \sum_{s=1}^{J} U_{si} Q_s , \qquad (4)$$

を変分パラメータに加え、これを変分的に最適化する.ここで、*Q*は参照とする任意の直交座標である(実際の計算には基準座標を用いる).

oc-VSCF 法では、相互作用のない分子系に対し、座標は各分子に局在化する、という重要な性質を持つ.これは、相互作用のない系では、式(1)の振動波動関数は波動関

数が各分子に分割される局在化座標が最適となるためである.この性質は非局在化する傾向が強い基準座標とは対照的であり、次項で示すように、最適化座標が VCC 法 と極めて相性が良いことの論拠である.

[oc-VCC] VCC 法では波動関数は次の形で表される,

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VCC}[n]}\right\rangle = \exp(T) \left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}}\right\rangle = \exp(T_1 + T_2 + \cdots + T_n) \left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}}\right\rangle,\tag{5}$$

但し、Tmはmモード励起演算子である. さらなる詳細と一般解法は文献[4]に譲る.

VCC 法の特徴の一つはサイズに対し無矛盾となることである.例えば,相互作用のない A 分子と B 分子がある時, VCC 波動関数は,

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VCC}}\right\rangle = \exp(T)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}}\right\rangle = \exp(T_{A})\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF-A}}\right\rangle \exp(T_{B})\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF-B}}\right\rangle,\tag{6}$$

のように A 分子と B 分子の波動関数の直積となり、全エネルギーは正しく各分子の エネルギーの和となる.尚、VCI 法はこの性質を満たさない.

この性質は VCC 法が提案された当初から主張されてきたが、実はこの議論には穴があった.式(6)の分割形となるには、振動座標が各分子に局在化しなければならないが、実際の計算で用いられる基準座標がそうなる保障はないのである.これに対し、前述のように、最適化座標は相互作用のない分子系に対し、各分子に局在化した座標を与える.従って、最適化座標に基づく VCC (oc-VCC) 法は、相互作用のない分子系に対し非常に良い記述となり、更に、分子間に弱い相互作用が働く場合でも、その優位性が期待される.

[応用計算:水6量体]開発した方法を水6量体に応用した.水6量体の基準座標は2,3個の水分子に渡り非局在化した振動モードが見られたが,oc-VSCF計算により得られた最適化座標は,全ての分子内モード(OH伸縮と HOH 変角)が各水分子に局在化した.これらの座標を用いたVCI計算,VCC計算の結果を図に示す.最適化座標を用いることで,特に VCC 法は約2桁も精度が向上した.



[参考文献]

- K. Yagi, M. Keçeli, and S. Hirata, J. Chem. Phys.
 137, 204118 (2012); 分子科学討論会 2012, 2E02.
- 2. K. Yagi and H. Otaki, J. Chem. Phys. 140, 084113 (2014); 分子科学討論会2013, 3P114.
- 3. B. Thomsen, K. Yagi, and O. Christiansen, J. Chem. Phys. 140, 154102 (2014).
- 4. O. Christiansen, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 6672-6687 (2012).

分子のシュレーディンガー解の計算: iExg 法の計算アルゴリズム

(量子化学研究協会・研究所) 中嶋浩之,中辻博

Solving the Schrödinger equations of molecules: Computational algorithm of the *i*Exg method

(Quantum Chemistry Research Institute (QCRI)) Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji

1. TSCM-*i*Exg 法: 我々は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の正確な解を求める方法とし て Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法を提案し[1]、様々な系に応用した。こ の計算において、波動関数 ψ はパウリの原理の要請から電子の交換に対して反対称でなくてはな らないが、その負担は分子が大きくなるほど増加する。我々は Nk 法という高速アルゴリズムを 考案し[2]応用してきたが、更に、inter Exchange (*i*Exg) 理論を提案し、パウリの原理を見直す事に 成功した[3,4]。反対称化演算子を $A = A_A A_B \cdots [1 + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots + E^{(k)} + \cdots + E^{(k)}]$ のように、原子間 と原子内の反対称化に分けて表記することで、Bond を隔てた電子や内殻電子の絡む交換が、距離 と共に指数関数的に減少し、ついには無視できる事を示した。また、*i*Exg 法を使えば、分子を原 子の正確な波動関数から合成する Theoretical Synthetic Chemistry Method (TSCM) が可能になり、 分子や化学反応を正確かつ容易に記述することができる[3,4]。

2. C_2 分子、アセチレン(C_2H_2):表1は、*i*Exg 法を C_2 とアセチレン(C_2H_2)に適用した結果を示している。 C_2 では、原子間の交換電子数が3以下の場合エネルギーが正確な解を下回りボソン状態が現れているが、価電子をすべて含む4電子交換を行えば、全電子交換または高速反対称化法(Nk法[2])の結果と一致する。4電子交換での置換演算数は、全置換演算数の2.11%に過ぎず、計算時間もNk法より2倍程度速かった。絶対エネルギーの正確なエネルギーの見積り[5]との差は0.16kcal/molであり、化学精度を十分に満足している。

同様にアセチレン C₂H₂ で必要な置換演算数は、全置換演算数の僅か 0.54% であった。絶対エネ ルギーの正確なエネルギーの見積り[6]との差は 0.12 kcal/mol であり、十分に正確である。

| 公之 | 交換電子数 | Energy | $\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ | 必要な置換演算数 | 計算時間 |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 为于 | | (a.u.) | (kcal/mol) | (% to the total) | (hour) ^a |
| C2(12電子) | 0 | (-78.466 06) ^b | - | 480 (0.001%) | 1.6 |
| | 1 | (-79.121 97) ^b | - | 24 480 (0.07%) | 2.2 |
| | 2 | $(-82.809\ 82)^{\rm b}$ | - | 199 680 (0.60%) | 3.8 |
| | 3 | (-87.908 26) ^b | - | 526 080 (1.59%) | 6.6 |
| | 4 | -75.926 24 | 0.16 | 701 280 (2.11%) | 8.1 |
| | 5 | -75.926 24 | 0.16 | 725 280 (2.19%) | 8.5 |
| | 6 | -75.926 24 | 0.16 | 725 760 (2.19%) | 8.7 |
| | Nk 法 | -75.926 24 | 0.16 | 33 177 600 (100%) | 16.6 |
| | Exact [5] | -75.926 5 | | | |
| C ₂ H ₂ (14 電子) | <i>i</i> Exg 法 (Exg=4) | -77.335 50 | 0.12 | 17 475 758 (0.54%) | 72.1 |
| | Exact [6] | -77 335 7 | | | |

表 1. *i*Exg 法による C₂,C₂H₂の計算(C₂: *n*(オーダー)=2, *M*(次元)=4958、C₂H₂: *n*=2, *M*=3329)

^a計算科学研究センター(分子研), ^bBosonic state

3. 基底・励起状態のポテンシャルカーブ

TSCM は、正確なポテンシャルカーブの計 算を可能にし、正しい解離極限に収束する。

図1は、 $H_2 O^{1}\Sigma_{g}^{+}, {}^{1}\Sigma_{u}^{+}, {}^{3}\Sigma_{g}^{+}, {}^{3}\Sigma_{u}^{+} O$ 13個の 基底・励起状態を、TSCM-LSE 法で計算し、 厳密な変分 (VP) 法で求められているベスト な結果[7]と比較した(点: LSE, 実線: VP)。 TSCM の初期関数は、H 原子の基底・励起状 態の正確な波動関数から構成し $\dot{T}_{-}: \phi_0^{(H(1s)H(X))} = A[S(\psi_{H_4(1s)}\psi_{H_p(X)}) \cdot \sigma_2] \qquad (X=1s,$ 2s,2pz,3s,3pz, 3dz2)。1sに対し n=6, それ以外は n=4 で分子の完員関数を生成した $(M = ({}^{1}\Sigma_{g}^{+}, {}^{1}\Sigma_{u}^{+}, {}^{3}\Sigma_{g}^{+}, {}^{3}\Sigma_{u}^{+}) = (876, 630, 630, 876))_{\circ} \subset$ こで、Sは空間対称性、 σ_2 は一重項または三 重項のスピン関数である。あらゆる状態のあ らゆる核間距離 R で、変分法の結果と 0.1 mH の桁まで完全に一致している。LSE 法は、変 分法に比べ単純かつ高速にもかかわらず、十 分に精密な解を計算することができた。

図 2 に、LiH の基底・励起状態のポテンシ ャルカーブを示した。TSCM の初期関数とし て Li の 2s,2pz の十分に正確な解(n=5)の波動 関 数 を 用 い : $\phi^{(Li(X)H)} = A[\psi_{Li(X)}\psi_{H(1s)} \cdot \sigma_4]$ ($X=2s,2p_z$) (σ_4 は4電子の一重項スピン関数)、 それぞれからn=4, n=3で分子の完員関数を生 成した(M=2092)。この計算は、共有結合配置 のみ用い、イオン型配置を用いていないが、 後者も用いた以前の精密計算の結果[8]と完 全に一致し、どのような出発関数でも Exact に収束するという理論の正しさを示した。



図 2. LiH のポテンシャルカーブ

現在、*i*Exg 法のプログラム開発と応用計算を進めている。当日は、さらに幾つかの分子系に適用した計算結果を発表する。計算は分子科学研究所の計算機を用いた。深く感謝いたします。

References: [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 113, 2949 (2000). H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004). H. Nakatsuji, Phys. Rev. A 72, 062110 (2005). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402 (2007). H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2012). [2] H. Nakashima and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 139, 044114 (2013). [3] 中辻, 中嶋, 分子科学討論会 (2013). [4] 中辻, 中嶋, 理 論化学討論会 (2014). [5] L. Bytautas and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 122, 154110 (2005). [6] Estimated from atomization energy and zero-point vibrational energy in NIST Chemistry WebBook. [7] Y. I. Kurokawa and H. Nakatsuji, to be submitted. [8] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 496, 347 (2010). Ni(II)錯体の構造、電子状態とプロトン還元活性と関する理論的研究 (京大福井謙一記念研セ) 〇山田 健太、榊 茂好

Molecular structure of Ni(II) complex and its proton reduction activity:

Theoretical study

(FIFC, Kyoto Univ.) OKenta YAMADA and Shigeyosht SAKAKT

【序】近年、遷移金属錯体の存在下で、電気化学的な水 の還元反応による水素ガスの生成が注目されている。こ れまでに、プロトン還元活性をもつ、CoやNi, Moなど の錯体が数多く報告されてきた[1,2]。本研究では、長時 間にわたり、高い水素発生活性を示す Ni(II)錯体である [Ni(pyS)₃]⁻(pyS=pyridine-2-thiolate)(1)を取り上げ(スキ - 4 - 4) [3,4]、そのプロトン付加体および還元体の構造

や電子状態を明らかにするとともに、水素分子を生成する素反応の電子的過程を解明した。 【計算方法】DFT 法を使用して、構造最適化を行なった。汎関数には B3PW91 を用い、経 験的な GD3BJ 分散力補正を行なった。Ni の内殻電子は Stuttgart グループの ECP で置換し、 原子価電子は(311111/22111/411/11)基底で記述した。水素分子に変化していく H には 6-311++G(d,p)基底を、残りの原子には 6-311G(d)基底を使用した。Ni に配位する N と S に は diffuse 関数を加えた。溶媒効果は CPCM 法により考慮し、誘電率には実験条件(288 K、 EtOH:H₂O=1:1 混合溶媒)に対応するように、実験値から内挿した値を用いた。

【結果と考察】1 には、facial 型($\mathbf{1}_{f}$)と meridional 型($\mathbf{1}_{m}$)の異性体がある(スキーム1)。と もに三重項状態が安定であり、同程度の安定性を示した

($\mathbf{1}_{f}$ が 0.5 kcal/mol だけ $\mathbf{1}_{m}$ より安定)。1 の還元電位 はおよそ-2 V vs SCE であり、実験値(-1.2 V vs SCE) から大きく離れている(表1)。従って、提案されてい る触媒サイクル(スキーム2)のようにまずプロトン化 が起こると考えられる。

最初のプロトン化はピリジル基のNで起こり、Ni–N 結合が解離する。この結果、 1_f からは1種類のプロトン 化錯体[Ni(pyS)₂(pySH)](2_f)が、 1_m からは3種類のプロ トン化錯体 2_{m1} , 2_{m2} , 2_{m3} が生成する(スキーム3)。これ らの構造は、いずれもSのトランス位が空になるように

-2.1

-1.9

Reduction

potential



スキーム2:実験で提案されている

-1.3

S

-1.3

| 表 l | : [Ni(pyS) ₃ ⁻](1)とそのプロ | コトン付加体[| Ni(pyS) ₂ (pySH)] | ⊆N, , , , , , , , , , | 夏位 (V vs s | |
|-----|--|-------------------|------------------------------|---|---------------------|------------------------|
| | $1_{\rm f}/1_{\rm f}^{-}$ | $1_{m}/1_{m}^{-}$ | $2_{\rm f}/3_{\rm f}^{-}$ | 2 _{m1} /3 _{m1} N | $2_{m2}/3_{m2}^{-}$ | $2^{N}_{m3}3^{-}_{m3}$ |

-1.5

-1.4



スキーム1:[Ni(pyS)₃](1)の異性体

配位子が位置変化してい る。これは、NよりSの トランス効果が大きいた めと考えられる。プロト ン化ピリジル基に結合し ているSのトランス位が 空である構造が安定であ った。





プロトン付加体(**2**)の

還元電位はおよそ-1.4 V vs SCE となり、実験結果に近い(表1)。1電子還元体(**3**)は二重項 状態であり、Niのd_{x2-v2}軌道に不対電子が入る。

2段目のプロトン化は、実験で提案されている Ni よりもピリジル基の N で起こるほうが 20 kcal/mol 程度安定であった。プロトン付加体(4)では、2つのプロトン化ピリジル基の位 置や配向を変える単結合周りの回転が比較的容易で、回転異性体が存在する。そのなかで最 も安定だった 4 の還元電位はおよそ-2.0 V vs SCE である。還元が起こるとプロトン化ピリ ジル基(図 1 の pySH(A))に電子が入った三重項状態の 5 が生じる。図 1 に示すように、5 は プロトン(H1)が Ni に移動する遷移状態($TS_{5/6}$)を経て、6 に変化する。 $TS_{5/6}$ では、不対電子 をもつピリジル基が Ni に近づくに従い、S1 の配位位置が移動し、Ni に N3 が相互作用する ことが可能になり、H1 がピリジル基から Ni へ移動する。5 では、H1 は正電荷(0.422 e)を もつが、 $TS_{5/6}$ は 0.180 eとなり、6 では負電荷(-0.347 e)をもち、ヒドリド性を示す。

6 から H_2 が生成する遷移状態(TS_{6/7})を経て、 H_2 分子が生成する。この過程は、 $\Delta G^{\dagger}=0.6$ kcal/mol で容易に進行する。以上の過程における電子構造の変化の詳細は、当日報告する。

【参考文献】[1] Dempsey, et al., Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1995. [2] Thoi, et al., Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 2388. [3] Han, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1667. [4] Han, et al., J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 14669.



図1: H1 が移動する異性化反応における反応物(4)と遷移状態(5)、ならびに生成物(6)。 図中の数字は、結合長(単位は Å)と結合角である。

相対論的分子軌道法における種々の2成分法の近似精度について

(¹九大院理,²京大福井セ) 〇井上 頌基¹, 鈴木 聡², 渡邉 祥弘¹, 中野 晴之¹ Accuracy of the two-component methods in the relativistic molecular orbital theory ²FIFC, Kyoto Univ.) O¹Nobuki Inoue, ²Satoshi Suzuki, ¹Yoshihiro Watanabe, (¹Kyushu Univ. and ¹Haruyuki Nakano

[序] 相対論的2成分法は4成分法と比べて計算コストの面で有利であり、より高精度な手法を 求めて様々な方法が提案されている.しかしながら、それぞれの2成分法がどの程度の精度を有 するかについて同一の条件下で比較した例は少ない.我々はこれまでの研究で、1 電子および 2 電子系の全エネルギーを対象として各2成分法の相対的な精度を明らかにしてきた[1]. 今回は, より一般的かつ詳細な解析を行う.具体的には1.各2成分法の導出の出発点となる Elimination of Small Component (ESC) 方程式の違い、2. 多電子系における計算とスピン軌道相互作用、3. ゲー ジ不変性の3つについて調査した結果について述べ、2成分法の近似精度について総括する.

[計算およびその結果]

1. 基礎となる ESC 方程式の形式の違い

Dirac 方程式から小成分を消去して得られる2成分の方程式(ESC 方程式)として2成分法の定式化 に用いられているものは以下の4つの形が存在する. ただし, ϕ^D は Dirac 方程式の大成分, Ψ^{FW} は Dirac スピノールを Foldy-Wouthuysen 変換して得られる 2 成分スピノールを表す.

・非規格化形 $H^{ESC}\phi^{D} = E\phi^{D}$

・規格化形① $(O\tilde{H}O)\Psi^{FW} = E\Psi^{FW}$

・規格化形② $\tilde{H}\phi^D = EO^{-2}\phi^D$

・規格化形③ $(O^{-1}H^{ESC}O)\Psi^{FW} = E\Psi^{FW}$

 $H^{ESC} = V + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - (V - F)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ $\widetilde{H} = c\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{p}X + X^{\dagger}c\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{p} - 2c^{2}X^{\dagger}X + V + X^{\dagger}VX$

 $O = \frac{1}{\sqrt{1 + X^{\dagger} X}} \qquad \qquad X = \frac{c}{2c^2 - (V - E)} \mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{p}$

ZORA 法[3]は非規格化形に, Douglas-Kroll 法[7]と IOTC 法[8]は規格化形①に, IORA 法[4]と NESC 法[5]は規格化形②に、RESC 法[6]は規格化形③に基づく. Breit-Pauli 近似[2]は規格化形 ①と規格化形③のいずれからも導出可能である.このうち、非規格化形は規格化されていないこ と自体が誤差の要因となる. また規格化形③はハミルトニアンがエルミートにならないことが問 題となる.残る規格化形①と規格化形②ではどちらが2成分法の導出に用いる基礎となる式とし てより優れているか自明ではない.

そこで、規格化形①と規格化形②の比較を行うために、規格化形②に対応する1電子積分につ いて厳密に2成分に変換できる方法としてNESC-X2C法を定式化した.この方法は,NESC法 の大成分と小成分の関係を非線形方程式を解くことで厳密に決定する.一方、規格化形①に対応 する同様な方法は IOTC 法である.また, IORA 法は規格化形②に基づくが, IORA 法と同様の 近似を規格化形①に基づいて定式化した Improved - IORA(IIORA)法を新たに定式化した.これ らの NESC-X2C 法と IOTC 法, および IORA 法と IIORA 法の誤差の差異から, 規格化形 ②と規 格化形①の比較を行うことができる.

【計算】 ヘリウム様イオン(Z=100)の Hartree-Fock 計算を4成分法, IOTC/NR, IOTC/IOTC, NESC-X2C/NR, NESC-X2C/NESC-X2C, IORA/NR, IIORA/NR で行った. なお, "(1 電子ハ ミルトニアンの変換方法)/(2電子ハミルトニアンの変換方法)"の形で表した.NRは非相対論を 表す. 基底関数は文献[9]からとった.

【結果】Table.1 にヘリウム様イオン(Z=100)の全エネルギーの計算結果を示す. IOTC/IOTC と NESC-X2C/NESC-X2C の結果に差がないことから,2 電子ハミルトニアンまで変換すれば誤差 は1電子ハミルトニアンのみから変換を決定したことに起因する誤差に限定され,規格化形①と 規格化形②のいずれに基づくかによらないことが分かる.一方,IOTC/NR と NESC-X2C/NR の 4 成分法との誤差の絶対値を比較すると NESC-X2C/NR の方が倍以上大きい.また,IORA/NR と IIORA/NR の比較では IIORA/NR の方がより4 成分法の値に近い.これらの事実より,2電子 ハミルトニアンを非相対論近似する場合には規格化形①に基づいて定式化することが最良である ことが明らかになった.

2. 希ガス原子における結果とスピン軌道相互作用

希ガス原子について各2成分法及び4成分法 による Hartree-Fock 計算をおこない,全エネル ギーと軌道エネルギーを求めた.計算の詳細およ び結果は当日報告する.

3. (スカラー) ゲージ不変性

ゲージ変換

$$A_{\mu}(x) \mapsto A_{\mu}'(x) = A_{\mu}(x) - \partial_{\mu}u(x)$$

Table.1 ヘリウム様イオン(Z=100)の 全エネルギー(a.u.)

| 4-comp. | -11796.8563 |
|-------------------|-------------|
| IOTC/NR | -11786.4871 |
| IOTC/IOTC | -11796.8598 |
| NESC-X2C/NR | -11820.4986 |
| NESC-X2C/NESC-X2C | -11796.8598 |
| IORA/NR | -12022.3090 |
| IIORA/NR | -11993.4333 |
| | |

に対する不変性は現代物理学における重要な要請の一つである.4 成分法(Dirac 方程式)は当然これをみたしているが、2 成分法がこれをみたしているかは自明ではない.今回はゲージ変換のスカラー関数が定数 Λ を係数とする時間変数の1次関数になっているという場合(以下これをスカラーゲージ不変性とよぶ.)

 $u(x) = -\Lambda x^0$

を考え,各2成分法がゲージ不変であるための必要条件をみたしているかについて調査した. まず,ZORA法については文献[3]にスカラーゲージ不変ではないことが述べられている.一方, RESC,DK1,DK2,DK3,そしてIOTCに関しては式からスカラーゲージ不変であることを示す ことができた.例としてDK1の場合を示すと、ゲージ変換を施したハミルトニアンは

$$\begin{split} \left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=\Lambda} &= T_R + E_1 + \Lambda AA + \Lambda ARp^2 RA \\ &= \left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=0} + \Lambda \Biggl\{ \frac{E_p + c^2}{2E_p} \Biggl(1 + \frac{c^2 p^2}{\left(E_p + c^2\right)^2} \Biggr) \Biggr\} \\ &= \left(H^{DK1}\right)_{\Lambda=0} + \Lambda \end{split}$$

と変形でき,スカラーゲージ不変である. IORA 法に 関しては式からスカラーゲージ不変性であるか否かを 示すことは出来なかった.

【計算】*Z*=100の水素様イオンについて各2成分法 による Hartree-Fock 計算をおこない,(Λ=0,-10, -100,-500,-1000)におけるエネルギー *E*(Λ)を求めた. 基底関数は文献[9]のヘリウム様イオンのものを用いた.

【結果】結果を Fig.1 に示す. 横軸がゲージシフト Λ であり, 縦軸がゲージ不変性の破れを示す量である. ZORA と IORA はゲージ不変ではないことが数値的に示されている.



Fig.1 スカラーゲージ変換をおこなったときの
 全エネルギーに関するゲージ不変性の破れ
 (Others = RESC, DK1, DK2, DK3 and IOTC)

[1] 第 7 回分子科学討論会 **4E04** [2] Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1957. [3] E.van Lenthe, E.J.Baerends, and J.G.Snijders, J. Chem. Phys. **101**, 9783 (1994) [4] K. G. Dyall and E. van Lenthe, J. Chem. Phys. **111**, 1366 (1999) [5] K. G. Dyall, J. Comput. Chem. **23**, 786 (2002) [6] T. Nakajima and K. Hirao. Chem. Phys. Lett.,**302**,383-391 (1999) [7] T. Nakajima and K. Hirao. Chem. Phys. Lett. **329** 511-516 (2000) [8] M. Barysz and A. J. Sadlej, J. Chem. Phys. **116**, 2696 (2002) [9] J.Seino and M.Hada. Chem. Phys. Lett., **461**, 327-331 (2008)

ガウス型基底関数の s 型関数による再展開についての考察

(東工大*、九大**、筑波大***、産総研****)○渡邊寿雄*、稲富雄一*,**、 梅田宏明***、本田宏明**、青柳睦**、長嶋雲兵****

Reexpansion of the Gaussian basis by using s-type function (Tokyo Tech*, Kyushu Univ.**, Univ. of TSUKUBA***, AIST****) OWatanabe Toshio*, Inadomi Yuichi*,**, Umeda Hiroaki***, Honda Hiroaki**, Aoyagi Mutsumi**, Nagashima Umpei****

【研究の背景】近年、分子軌道計算が扱える分子系のサイズが増大したことにより、タンパ ク質などの生体高分子などへ適用領域が広がっている。その要因は計算機速度の著しい向上 と新しい理論/プログラムの開発/改良が挙げられる。以前はこの二つがそれぞれ独立に速度 向上に貢献してきたが、昨今はそのような単純な図式ではない。その要因は、最近のスーパ ーコンピュータ(スパコン)が非常に多数の計算ノード(数千~数十万ノード)から構成さ れ、またそれぞれの計算ノードが Intel x86 CPU のみではなく新しいアーキテクチャの CPU やアクセラレータを採用していることにある。そのため、計算速度向上にはプログラ ムの超並列化に加えて、各プロセッサアーキテクチャ向けにプログラムのポーティングと最 適化を行う必要がある。GPUや Xeon Phi などのアクセラレータへの対応においては、同じ 計算化学分野のプログラムである分子動力学法が素早く対応できたのとは対照的に、分子軌 道法のプログラム群のアクセラレータ化は(一部の先駆的な研究 [1] を除き)その複雑なカ ーネルコードが原因で遅れを取った。そのカーネルコードの複雑さを解消することは、今後 新たなアーキテクチャのスパコンが登場した際に他分野のアプリケーションに後れを取るこ となく、プログラムのポーティング/最適化を可能にするためには必要不可欠である。また カーネルコードの複雑さの解消により、計算化学と計算機科学の研究者の間での共同研究が より容易/活発になり、新たなアーキテクチャへの迅速な対応が期待できる。

【目的】カーネルコードが複雑である原因は、HF 法や DFT 法におけるホットスポットで ある二電子反撥積分計算ルーチンがガウス型基底関数の4つ組のタイプ毎に必要となる点で ある。それを解決する方法としては、最も単純なs型基底関数による基底関数の再展開があ り、このアイディア自体は古い[2]。この方法において検討すべき課題として、線形従属性に よる二電子反撥積分精度の低下、球面調和性の低下、そして二電子反撥積分ルーチンが (ss|ss)のみとなり SIMD 演算の効率的利用による速度向上がある。本発表では、線形従属 性による二電子反撥積分精度の低下について検討を行った。

【結果】s型基底関数でpx型基底関数を再展開する場合の式を以下に、またその時の振る舞いを図1に示した。

| $s(\alpha, \mathbf{r}) = N(\alpha) \exp(-\alpha \mathbf{r}^2)$ | lpha:軌道指数 |
|--|--------------------|
| $p(\alpha, \mathbf{r}) = N(\alpha) x \exp(-\alpha \mathbf{r}^2)$ | N(α): 規格化定数 |
| $p'(\alpha, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{d}) = N'(\alpha) \left(s(\alpha, \boldsymbol{r} + \boldsymbol{d}) - s(\alpha, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{d}) \right)$ | d : 軌道中心のずれ |

図1に示した通り、 p_x 型基底関数は共通の軌道指数 α と中心位置のずれが dである2つの s 型基底関数の符号が異なる線形結合であらわされる。図2を見ると明らかなとおり、中心位 置のずれ dが0になった極限では p_x 型基底関数に一致する一方で、dが増えるに従い、 元々の p_x 型基底関数からのずれが大きくなることがわかる。一方で dが減少することで p_x 型基底関数を構成する2つの s 型基底関数の重なりは大きくなり、結果として線形従属性に よる積分精度の低下が起きることがわかる。この積分精度の低下によって SCF 計算が収束 しない現象は以前より報告されている[3]。そこで p_x 型基底関数を s 型基底関数で近似する 際の一定の誤差を許容し、積分精度を確保する固定値 dを採用することで、SCF 計算が収 束することを確認した。詳細結果については発表当日に報告する。



再展開における軌道中心位置と誤差

【今後の課題】s型基底関数での再展開により生じる球面調和性の低下への対策や、二電子 反撥積分ルーチンの一元化による SIMD 演算の効率的利用による速度向上の検討、そして 計算機科学の研究者との共同研究により GPU 化や Xeon Phi 化をした場合の速度向上率の 検討を行う。

謝辞本研究は、学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点の公募型共同研究「並列フラ グメント分子軌道計算プログラム OpenFMO のマルチプラットフォーム化」の支援を受け 実施している。

引用文献 [1] Koji Yasuda, J. Comput. Chem., 29, 334 (2007). Ivan S. Ufimtsev and Todd
J. Martinez, J. Chem. Theory Comput., 4, 222-231 (2008). [2] H. Preuss, Z. Naturforch.,
11, 823 (1956). [3] Kotoku Sasagane, J. Comput. Chem. Jpn., 9, 9 (2010).

SAC-CI 法による零磁場分裂テンソルの計算

(大阪市立大院・理) o 豊田和男、杉崎研司、佐藤和信、塩見大輔、工位武治

SAC-CI calculation of zero-field splitting tensor

(Osaka City Univ.) Kazuo Toyota, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui

【序】零磁場分裂とは、外部磁場が存在しない条件における電子スピン副準位の分裂であり、三 重項以上のスピン多重度を持つ系において観測されうる。零磁場分裂は系のスピンSと二階テンソ ルDを用いて、現象論的なスピンの空間におけるハミルトニアン(スピンハミルトニアン)の項 $S \cdot D \cdot S$ によって記述することができる。また、零磁場分裂はしばしば二つの独立な変数D, Eによって表現 され、これらを零磁場分裂定数と呼ぶ。

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2} (D_{XX} + D_{YY}), \quad E = \frac{1}{2} (D_{XX} - D_{YY})$$

ここで *X*,*Y*,*Z* はテンソル **D**を対角化するような座標系の軸を表す。慣習的に *Z* 軸は軸対称系ではその軸、そうでない系では三つの対角要素の中で *D*_{zz}の絶対値が最大になるように選ぶ。

零磁場分裂は最も理論的観点からの研究が少ないスピンハミルトニアンパラメータである。我々はこれまでに混成 CASSCF/MRMP2 法や DFT 法に基づく零磁場分裂の量子化学計算について報告してきた[1]。今回、励起三重項状態における有機分子の零磁場分裂を非経験的に計算する手法として SAC-CI 法[2]に基づく方法とその計算結果について発表する。

【理論】 2S+1 重縮重している状態

$$\left\{\Psi_{M_{S}}^{S} \middle| M_{S} = -S, 1-S, \dots S-1, S\right\}$$

が摂動のハミルトニアン H' によって分裂するとき、零磁場分裂テンソル D への H' の一次の寄与は 以下の関係から量子化学の手法を用いて計算することができる。

$$\left\langle \Psi_{M_{s}}^{s} \left| H' \right| \Psi_{M_{s}}^{s} \right\rangle = \left\langle SM_{s}' \left| S \cdot \mathbf{D} \cdot S \right| SM_{s} \right\rangle$$

ここで左辺は量子化学計算における H' の行列要素、右辺は現象論的なスピンの空間における S・D・S の行列要素である。ここで左辺における S, M_s は電子系の全スピン及びスピン磁気量子数 であり、右辺の S, M_s と同一視されている。テンソル演算子についての Wigner-Eckart 定理を用いる と、両辺のスピン磁気量子数依存性を取り除くことができる。H' として二電子スピン双極子相互作用 ハミルトニアン

$$H_{SS} = \sum_{i < j} \left[\frac{s_i \cdot s_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

を用いると、最終的にDの各成分への寄与として

$$D_{ab} = \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_S^{M_S=S} \middle| \sum_{i < j} \frac{\delta_{ab} r_{ij}^2 - 3r_{ija} r_{ijb}}{r_{ij}^5} \times \left[2s_{iz} s_{jz} - s_{ix} s_{jx} - s_{iy} s_{jy} \right] \middle| \Psi_S^{M_S=S} \right\rangle$$
$$= \frac{4\beta^2}{S(2S-1)} \Gamma_{pqrs}^{SS} \int \psi_p^*(r_1) \psi_q^*(r_2) \frac{\delta_{ab} r_{12}^2 - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} \psi_r(r_1) \psi_s(r_2) dr_1 dr_2$$

を得る[3]。ここで r_{ija} は r_{ij} のa成分を、 s_{iz} は s_i のz成分を表す。今回 SAC-CI 法に対する Γ_{pqrs}^{SS} として、SAC-CI-V 方程式[2]に基づき

$$\Gamma_{pqrs}^{SS} = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{S=1}^{M_{S}=+1} \left| a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\alpha}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^{\dagger} a_{q\beta}^{\dagger} a_{s\beta} a_{r\beta} \exp(S) \right| \Psi_{S=1}^{M_{S}=+1} \right\rangle$$

を用いた。ここで

$$\left|\Psi_{S=1}^{M_{S}=+1}\right\rangle = \sum_{I} d_{I} \left|{}^{3}\Phi_{I}\right\rangle = \sum_{ia} d_{ia} \left|{}^{3}\Phi_{i}^{a}\right\rangle + \sum_{\{iajb\}} d_{iajb} \left|{}^{3}\Phi_{ij}^{ab}\right\rangle,$$

 $\{d_I\}$ は SAC-CI-V 方程式の固有ベクトルである。

【計算条件と結果】 ベンゼン (C₆H₆) 分子の最 低三重項励起状態(1³B_{1u})について計算した零磁 場分裂定数 *D*を表に示す。分子構造は CIS/D95V 水準で最適化した D_{2h} の構造である。 二電子励起演算子はハートリー・フォックおよび CIS 波動関数に対する二次摂動エネルギーがそ れぞれ 10⁻⁶ および 10⁻⁷ ハートリー以上のものだけ を計算に含めた(摂動選択)。SAC-CI 計算は Gaussian09 Rev. B.01 を用いて non-direct 法で行 ったが、精度を向上させるために係数に関する非 標準的なカットオフ値(CThreULR1=0.01, CThreULR2=0.01)を用いている。摂動選択等の 近似についてはすべてエネルギーおよび波動関 数の計算と整合させた。

CIS 法が Dを過大評価する一方で CISD 法は 過小評価する。特に分極関数を含む基底関数を 用いた場合には CISD 法は実験値の半分ほどの 値しか与えない。摂動選択の影響について調べ るため cc-pVDZ 基底ですべての二電子励起演算 子を考慮した計算結果と比較したが CISD の水準 では差は 1%以下であった。一方、SAC-CI-V 法 では実験との隔たりは小さくないものの誤差は 25%程度まで減少する。当日は linear polyacene 等の他の分子の計算結果についても述べる予定 である。

| Table. Calculated <i>D</i> parameter of zero-filed | |
|--|---|
| splitting in the lowest triplet state of benzene | • |

| method | basis set | D/cm ⁻¹ |
|------------|----------------|--------------------|
| CIS | STO-3G | 0.4165 |
| | D95 cc-pVDZ | 0.2697 0.2528 |
| CISD | STO-3G | 0.1918 |
| | D95 | 0.1242 |
| | cc-pVDZ | 0.0863 |
| CISD(選択なし) | cc-pVDZ | 0.0857 |
| SAC-CI | STO-3G | 0.2401 |
| | D95V | 0.1640 |
| | D95 | 0.1637 |
| | D95(d) | 0.1121 |
| | cc-pVDZ | 0.1140 |
| | 6-311G* | 0.1176 |
| exp. | | 0.1568 |

参考文献

- K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014), 16(19), 9171-9181; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011), 13(15), 6970-6980; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *ChemPhysChem* (2010), 11(14), 3146-3151; K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, T. Takui, *Chem. Phys. Lett.* (2009), 477(4-6), 369-373.
- 2. H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 67, 329, 334 (1979).
- 3. J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press: New York, (1978).

4P130 Pt(ppy)2およびその誘導体における燐光過程の理論的解析

(¹阪府大院理・²RIMED・³JNC Co.) 〇小関 史朗^{1,2}, 麻田 俊雄^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

Theoretical Analyses on phosphorescent processes in Pt(ppy)2 and its derivatives

(OPU, RIMED, JNC) Shiro Koseki, Toshio Asada, Takeshi Matsushita

【序】

液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない. 今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている.本 研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への 配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす 新規発光材料のアイディアを探索する.最もポピュラーな白金錯体である Pt(thpy)2に 関する一連の計算結果は既に報告した(文献1).本報告では、Pt(ppy)2を親分子とし たいくつかの白金錯体に関する考察の結果を報告する.

【計算方法】

基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p) により最適化したものを用いた.発光スペクトルの予測には、平均化 MCSCF 法によ り得られた分子軌道から構築した second-order configuration interaction (SOCI)波動関数 を用いた.本研究で扱う白金錯体は近似的に分子面を有するため, π空間とσ空間の バランスを取ることが難しく, MCSCF 活性空間の選択が大きな影響を及ぼす. 最終 的には、2つの $d\pi$ 軌道と2つの配位子のそれぞれに広がる π^* 軌道を MCSCF 活性空 間に含めることとしたが、現在、二重占有されている dz² 軌道の影響について検討中 である. 今までのところ, このような小さな活性空間ではあるが, π空間とσ空間の バランスを崩すことなく,発光スペクトルのピーク波長について合理的な予測を行う ことが可能であることが判明した.このような小さな活性空間を用いたので、十分な 数の external 軌道を SOCI 計算に含めることにより, 電子相関効果を効率的に考慮し, スピン軌道相互作用の計算を行った.なお、白金元素には RECP 基底関数を用いたた め、スピン軌道相互作用の見積もりには Breit-Pauli Hamiltonian の一電子近似を用いた. これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルの波長 と強度を予測した、すべての計算は量子化学計算プログラム GAMESS(文献2)を 用いて実行した.

【結果と考察】

親分子 Pt(thpy)₂ およびその同族体 Pd(thpy)₂ に関する燐光過程 の理論研究については既に報告した(文献3). また, Pt(thpy)₂ における①acac 配位子の効果, ②acac 配位子への MeO 基導入の 効果および③thpy 配位子へのベンゼン環導入の効果については,



cis-Pt(ppy)₂

合理的な計算結果が得られたので既に報告した(文献4).本報告では,親分子として Pt(ppy)2を取り上げ,イリジウム錯体(文献5)にはよく用いられる ppy 配位子が 白金錯体にはあまり用いられない原因を追求する.

●親分子: *cis*-Pt(ppy)₂における発光ピーク波長は, C₂対称構造を保持した場合, 396 nm
 と予測された.対応する遷移は、よく知られているように配位子のπ^{*}軌道から白金元

素の d 軌道への MLCT であり, 燐光過程である.このときの初期状態(三重項状態) は ³A 状態であり,この状態は擬 Jahn-Teller 効果により対称性を失い 4~8 kcal/mol 安 定化する点は *cis*-Pt(thpy)₂ と同じ結果である.それに伴って,発光ピーク波長も 443 nm に予測され,実験結果(490 nm)に近づいた.*cis*-Pt(thpy)₂に比べて短波長にピークを有 する点は実験値と一致し,thpy 配位子の π^* 軌道よりも ppy 配位子の π^* 軌道がエネル ギー的に高いことから妥当な結果であると言える.ただし,thpy 配位子を用いた場合 よりも本計算の過小評価の度合いが大きい点には注意を払うべきであろう.

一方, *trans*-Pt(ppy)₂における最低三重項状態が ³B と予測された点は *trans*-Pt(thpy)₂ の結果と同じであり,この状態は *trans*-Pt(thpy)₂ の場合と同様に対称性の低下を起こ さない.この状態からの発光ピーク波長は 998 nm 程度と予測され,OLED としては 不適切である点も *trans*-Pt(thpy)₂ と同様であった.

ここで注意すべき点は、基底状態と最低三重項状態の安定構造の間の変位が Pt(thpy)₂と比べて大きい点である. 質量中心を原点に置き、励起による構造変位に伴 い角運動量が生じないように配置したとき、*cis*-Pt(thpy)₂での変位は0.0439 Å/atom で あったのに対し, *cis*-Pt(ppy)₂での変位は0.0927 Å/atom と得られた. 従って, *cis*-Pt(ppy)₂ における無輻射遷移は *cis*-Pt(thpy)₂ におけるそれよりも有効に起こることを示唆して おり、OLED としての発光効率が劣ると予測された. 実際、Pt(ppy)₂ を用いた OLED の報告は少ない. それゆえ、構造変位が起こらない構造を検討することとした.

●ppy 配位子の固定: Vezzu ら(Inorg. Chem. 2010, 49, 5107-5119)が示唆しているように, 2つのppy 配位子を窒素原子で架橋することにより構造の柔軟性を取り除く方法であ る. これらの計算結果の詳細は当日報告する.

●acac 配位子の効果:塗布に適した材料を開発するために,ひとつの ppy 配位子を acac 配位子で置き換えた ppyPt(acac),そして, ppyPt(bpp)および ppyPt(bdmp)における発光 波長の計算を行い,発光波長の変化を検証した.thpy 配位子の代わりに ppy 配位子を 用いた場合に発光のピーク波長に与える影響について検証した結果の詳細は当日報 告する.

●ppy 配位子へのベンゼン環導入:白金錯体は主に赤色系の材料に用いられる.発光 を赤色シフトさせる手段としては ppy 配位子にベンゼン環を導入することにより, π^{*} 軌道をエネルギー的に低下させる.本研究では,ベンゼン環を導入するのに最も効果 的な位置を特定した.詳細は当日報告する.

【参考文献】

- 1. (a) T. Matsushita, et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 6897. (b) S, Koseki, et al. J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 5314-5327.
- 2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. J. Comp. Chem. 1993, 14, 1347-1363.
- 3. T. Matsushita, et al. J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 13295.
- 4. S. Koseki, et. al, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, in press.

周波依存非線形光学応答に対する時間依存密度汎関数法の開発 (岐阜大地域¹,理研AICS², 豊橋技科大³)○神谷 宗明^{1,2}, 関野秀男³, 中嶋 隆人²

Development of time-dependent density functional theory for frequency-dependent nonlinear optical response (Gifu Univ.¹,RIKEN AICS², Toyohashi Sci. Tech. Univ.³) OMuneaki Kamiya^{1,2}, Hideo Sekino³ and Takahito Nakajima²

【緒言】

非線形光学特性を持つ有機分子性結晶は高効率、デザインの自由度から光通信技術等 への応用に向けて継続的に興味が持たれてきている。例えばπ共役系、電荷を有する 化合物、二次元、三次元の超分子系などが高効率な NLO 効果を示す基本的な分子単 位として提案されている。これらの光学特性を理論計算により定量的に再現するため には、電子相関、入射光の振動数依存性が正確に記述できることが特に重要である。 非線形光学特性に予測する理論的手法として、時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使っ た計算は、基底状態の Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、交換相関汎関数により 電子相関を取り込むことが可能なため、現実的な手法として期待されている。特に長 距離交換相互作用を補正した汎関数は TDDFT 法の問題である共役π電子系のような 系で見られた分極率、超分極率の過大評価が改善されることが報告されている[1]。し かしながら TDDFT による入射光依存性を考慮した非線形応答量を計算するプログラ ムは、交換相関汎関数の高次微分由来の数多くの項を含むため実装が難しく、非線形 光学定数の理論計算の大きな妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関ポテン シャル高階微分の自動実装プログラムを開発することにより、すべての GGA 項を含 む TDDFT による周波数依存非線形応答量を求めるプログラムの開発を行った。

【理論】

時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は外 部電場に対する1次、2次、3次の密度行列, $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, $D^{(3)}$ 等を用いることにより $\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}]$, $\beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}]$, $\gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}]$, として計算される[2]。これらは*n*次の電子密度 $D^{(n)}$ の定義

 $D^{(n)}(\omega_1,...,\omega_n) = C^{(n)}(\omega_1,...,\omega_n)C^{(0)\dagger} + C^{(n-1)}(\omega_1,...,\omega_{n-1})C^{(1)\dagger}(\omega_n) + ... + C^{(0)}C^{(n)\dagger}(\omega_1,...,\omega_n)$ や、n次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

 $F^{(n)}(\omega_{1},...,\omega_{n})C^{(0)} + F^{(n-1)}(\omega_{1},...,\omega_{n-1})C^{(1)}(\omega_{n}) + ... + F^{(0)}C^{(n)}(\omega_{1},...,\omega_{n})$ = $SC^{(n)}(\omega_{1},...,\omega_{n})\varepsilon^{(0)} + ... + SC^{(0)}\varepsilon^{(n)}(\omega_{1},...,\omega_{n}) - (\omega_{1}+...+\omega_{n})C^{(n)}(\omega_{1},...,\omega_{n})$ とn次の直交関係式

 $C^{(n)}(\omega_1,...,\omega_n)SC^{(0)} + C^{(n-1)^{\dagger}}(\omega_1,...,\omega_{n-1})SC^{(1)}(\omega_n) + ... + C^{0^{\dagger}}SC^{(n)}(\omega_1,...,\omega_n) = 0$ より求められる n 次の波動関数 $C^n(\omega_1,...,\omega_n)$ を用いて、2n+1 則, 2n 則や n+1 則から計 算される。n 次の Kohn-Sham 行列 $F^n(\omega_1,...,\omega_n)$ は一電子積分 $h_{pq}^{(1)}$ 、二電子積分 g_{pqrs} を 用いて

 $F_{pq}^{(n)}(\omega_{a},\omega_{b},\mathbf{K},\omega_{n}) = \delta_{n0}h_{pq} + g_{pqrs}D_{rs}^{(n)}(\omega_{a},\omega_{b},\mathbf{K},\omega_{n})_{rs} + v_{xc,pq}^{(n)}(\omega_{a},\omega_{b},\mathbf{K},\omega_{n})$ と定義される。ここで v_{xc}^{abKn} は n 次の交換相関ポテンシャルであり、交換相関カーネ ルは周波数に依存しないという断熱近似を用いると

$$v_{xc,pq}^{a}(\omega_{a}) = f_{xc,pqrs}(\omega_{a})D_{rs}^{a}(\omega_{a})$$

 $v_{xc,pqrstu}^{ab}(\omega_{a},\omega_{b}) = f_{xc,pqrs}(\omega_{a}+\omega_{b})D_{rs}^{ab}(\omega_{a},\omega_{b}) + g_{xc,pqrstu}(\omega_{a},\omega_{b})D_{rs}^{a}(\omega_{a})D_{tu}^{b}(\omega_{b})$ のように、交換相関汎関数の高階微分である交換相関カーネル f_{xc} , g_{xc} 等と n 次の電子密度より計算される。ここで時間依存 Harree-Fock 方程式との違いはこれらの交換相関ポテンシャルであるが、これらの項は密度行列に対して非線形であるので、2n+1 則、2n 則を適用したときに

 $\beta^{TDDFT}(\omega_{a};\omega_{b},\omega_{c}) = \beta^{TDHF}(\omega_{a};\omega_{b},\omega_{c}) + Tr[g_{xc}D^{a}(\omega_{a})D^{b}(\omega_{b})D^{c}(\omega_{c})]$ $\gamma^{TDDFT}(\omega_{a};\omega_{b},\omega_{c},\omega_{d}) = \gamma^{TDHF}(\omega_{a};\omega_{b},\omega_{c},\omega_{d})$

+ $P(bcd)Tr[g_{xc}D^{a}(\omega_{a})D^{b}(\omega_{b})D^{cd}(\omega_{c},\omega_{d})]$ + $Tr[h_{xc}D^{a}(\omega_{a})D^{b}(\omega_{b})D^{c}(\omega_{c})D^{d}(\omega_{d})]$ という、交換相関ポテンシャルに由来する項を計算する必要がある。n+1 則でも同様 の項を計算する必要がある。これらの項は汎関数の高次微分を含む複雑な形をしてお り、GGA 汎関数のすべての項を実装してあるプログラムは少ない[3]。

そこで本研究では、これらの交換相関汎関数の高階微分項を自動で導出し、コードに する自動実装プログラムの開発を行い、領域分割(range-separated)ハイブリッド汎関数 を含む様々な汎関数を用いて周波数依存超分極率、2次超分極率を計算するプログラ ムの開発を行った。これらの自動実装プログラムの詳細、それによって実装された非 線形応答量の計算結果は当日発表する

【参考文献】

[1] H. Sekino, Y. Maeda and M. Kamiya, *Mol. Phys.* 103, 2183 (2005); M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 122, 234111 (2005); H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 126, 014107 (2007)

[2] H. Sekino and R.J.Bartlett, J. Chem. Phys. 85, 976 (1986)

[3]B. Jansik, P. Sałek, D. Jonson, O. Vahtras and H. Ågren, J. Chem. Phys. 122, 054107 (2005); A. Ye and J. Autschbach, J. Chem. Phys. 125, 234101 (2006); A. Ye, S. Patchkovskii and J. J. Autschbach, J. Chem. Phys. 127, 074104 (2007)