2G11

# スピン反転励起の完全スピン空間への射影による強電子相関の記述

(神大・科学技術イノベ,[1] 神大システム情報 [2]) ○土持崇嗣,[1] 天能精一郎 [1,2]

# Strong electron correlation via spin-flip excitations within spin-complete space

(STI, Kobe Univ.,[1] System Informatics, Kobe Univ.[2]) ○Takashi Tsuchimochi,[1] Seiichiro Ten-no[1,2]

## 【緒言】

一つのスレーター行列式から出発する単参照波動関数理論は動的電子相関の記述に対し大きな成功を収めてきたが、開殻系分子や円錐交差など多参照状態に由来する強電子相関・静的相関を考慮することが極めて難しく、多くの場合破綻することが広く知られている。これらのケースでは、従来の配置間相互作用 (CI) やクラスター展開法では定性的に誤った単参照の平均場近似 (HF) $|\Phi\rangle$からのスピン保存した電子　　励起を行うため、得られる波動関数は正しいスピンを持つがその精度は保証されない。一方でスピン反転理論 (SF) [1] では、$M_s+1$の高スピン HF を参照状態に取りつつ$M_s$の低スピン空間で電子相関を考える (図 1 参照)。これはスレーター行列式においては一般的にスピン磁気量子数が大きいほど本質的な量子的もつれがほどけ定性的精度が増すことを利用している。こうして得られる SF 波動関数はジラジカル記述に重要な(a)と(b)のスレーター行列式を定性的に正しい重みで持つため、バイアスの低い多参照状態となる。計算コストはスピン保存の方法とほぼ同様であるため、時間発展密度汎関数を含めた様々な SF 法が活発に開発され、一重項-三重項エネルギー差の計算や円錐交差探索などに用いられてきた。ところが図 1 から明らかなように通常の SF 法では正しいスピン空間を持たない 。すなわち (h) のスピンを補完する行列式[(h1)-(h5)]が含まれないため本質的に基底状態・励起状態ともにスピン混入が防げず、CI 解は近似スピン固有関数となり計算結果の信頼性に大きな疑問が残る。そこで本研究では SF-CI 問題を完全スピン空間に射影することで正しいスピン固有関数を求め、得られる波動関数の性質と精度を議論する。

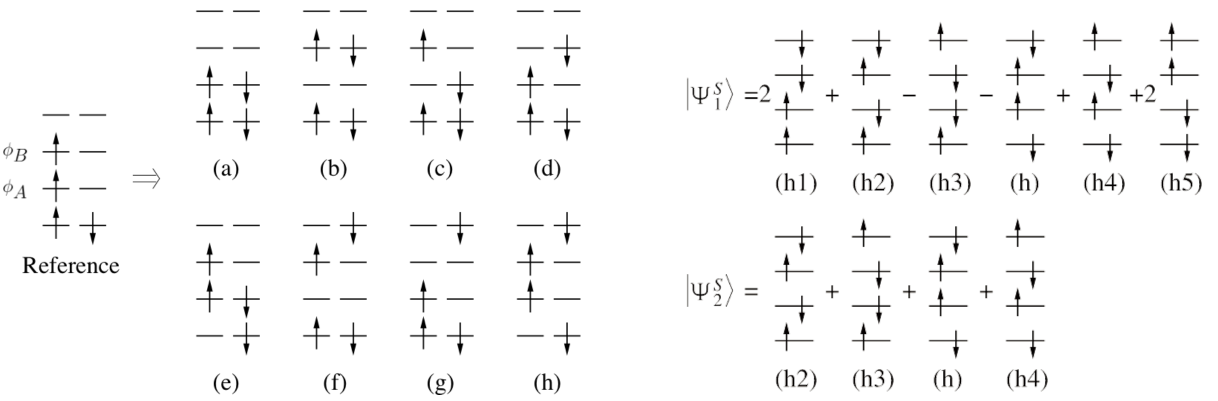



図 1. (左) 高スピン三重項行列式からの一電子スピン反転励起で現れる SF-CI 空間. (右) スピン不完全行列式 (h) のスピンを一重項に補完する行列式とそれらの正しい線形結合.

## 【理論】

一電子スピン反転拡張 CI (SF-ECIS) における試行波動関数は以下のように露わに書ける[2]：

$$|\Psi^{\mathrm{SF-ECIS}}\rangle = \hat{P}\sum_{\bar{a}i} c_i^{\bar{a}}|\Phi_i^{\bar{a}}\rangle \tag{1}$$

ここで $\hat{P}$はスピン射影演算子であり、上付き線は$\beta$ スピンを表す。式(1)の CI 係数に対して変分原理を用いると次の永年方程式が得られる：

$$\sum_{\bar{b}j}\langle\Phi_i^{\bar{a}}|\hat{H}\hat{P}|\Phi_j^{\bar{b}}\rangle c_j^{\bar{b}} = E\sum_{\bar{b}j}\langle\Phi_i^{\bar{a}}|\hat{P}|\Phi_j^{\bar{b}}\rangle c_j^{\bar{b}} \tag{2}$$

こうして得られる波動関数は占有軌道空間の変換に対する不変性を獲得する。すなわちそれぞれの行列式への射影演算が$\phi_A-\phi_B$間の変換の効果を厳密に打ち消す。また参照状態$|\Phi\rangle$がスピン固有関数、すなわち ROHF であるとき、SF-ECIS のエネルギーは系の大きさに対して無矛盾であることが容易に示せる (size-consistent)。更に本手法では射影演算子内の重みを変えることで、図 1 のような高スピン

三重項参照状態からの一重項 CI の計算のみならず、同参照から低スピン三重項 CI や、高スピン四重項参照状態から低スピン二重項 CI といった統一的な記述も扱える。

式(2)に現れる行列要素は $M_s$を変換する微小軌道回転に対してゼロ次のハミルトニアン期待値及びノルムを Taylor 展開することで解析的に導出した。なお、最近になって提案された非直交 Wick 定理からも同様の結果が導かれる[3]。大規模一般化固有値問題は Davidson 対角化法を用いて反復的に説解いた。

【結果】

三重結合を持つ $N_2$ 分子の基底状態と一重項第一励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 2 に示す。SF-ECIS は大部分の動的相関を含まないので定量性に欠けるが、定性的に完全 CI を再現できている。スピン反転を伴わない通常の ECIS では励起状態が誤った解離 ($^4$S+$^4$S$^*$)を予測する事がわかる。また、スピン射影を行わない SF-CIS では分子の解離に従って現れる強相関を描写できず、なおかつ励起状態が強いスピン混入を起こすため特に解離極限では励起エネルギーの精度に問題が残る (表 1)。

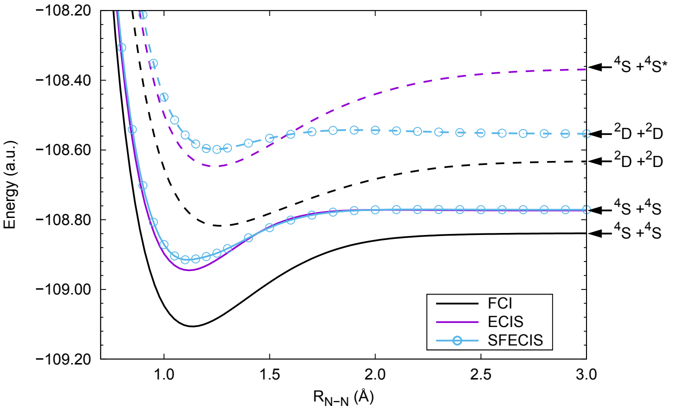



図 2. $N_2$ 分子の解離曲線

表 2. $N_2$ 分子の非断熱励起エネルギー (eV).

| $R_{N-N}$ (Å) | SFCIS | ECIS | SFECIS | FCI |
|---|---|---|---|---|
| 1.098 | 8.23 | 8.44 | 8.97 | 8.42 |
| 3.0 | 1.08 | 11.01 | 5.93 | 5.61 |

別例として、強相関モデルとしてよく用いられる四角型 $H_4$ 分子についても同様に計算を行ったところ、 SF-ECIS では一重項基底・励起状態がともに正しく記述できた (図 3 左)。一方興味深いことに ECIS では第一励起状態が解として出現しない。これは当状態が閉殻 HF からの二電子励起に起因すると考えられる。また、本モデルでは一重項のみならず高スピン三重項状態においても強相関を起こしているため、通常の SF-CIS では基底状態の精度が非常に悪くなっている (図 3 右)。Head-Gordon により提唱された SF-XCIS[4]は SF-ECIS とは異なるアプローチで完全スピン空間を張る。SF-XCIS は一部の二電子及び三電子励起まで取り込むため第一励起状態は精度よく記述できているものの、基底状態は通常の SF-CIS と同様 Cusp を持ち、完全 CI 解から大きく逸脱することが分かる。

このように SF-ECIS は動的相関を無視することから定量性には欠けるものの、非常に低コストで他の手法より基底・励起状態の強相関をバランスよく定性的に描写する手法であることが分かった。

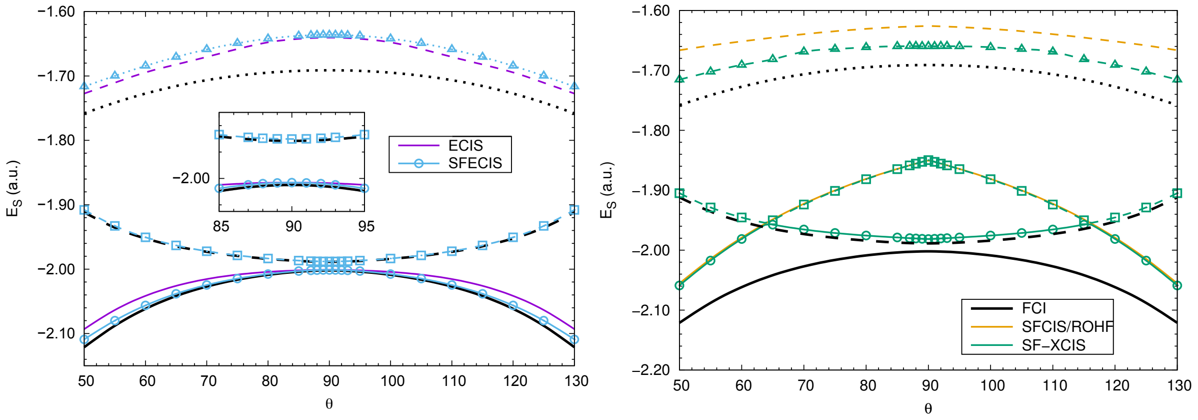



図 3. H4 モデルのポテンシャルエネルギー曲線の完全 CI との比較. (左) 射影法. (右) 他手法.


[1] A. I. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 375 (2001); ibid. **350**, 522 (2001).
[2] T. Tsuchimochi, *J. Chem. Phys.* **143**, 144114 (2015).
[3] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **144**, 011101 (2016); *J. Chem. Theory Comp.* **12**, 1741 (2016).
[4] D. Casanova and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **129**, 064104 (2008).

## 2G12

# 実空間 DFT におけるハイブリッド汎関数の実装とその応用

(東北大院・理)　○高橋 英明*，神戸 宏之，森田 明弘

Development of the hybrid exchange-correlation functional
in real-space grid DFT and its application

(Tohoku Univ.)　○H. Takahashi*, H. Kanbe, A. Morita

【はじめに】　イオン分子の溶媒和自由エネルギー$\Delta\mu$は､表面やバルクにおける溶質の酸解離定数$p$Ka やタンパク質中のアミノ酸のプロトン化状態を知る上で決定的に重要な統計量である。QM/MM 法は $\Delta\mu$ を理論計算によって評価する為の最も有力な計算手法の 1 つである。しかし、陰イオンのように溶質から極性溶媒への電子移動型の分極が顕著な分子については、溶質のみを QM 系とする標準的な QM/MM 法の枠組みは機能しない。近年、溶質近傍の溶媒分子を QM 領域に含める、所謂、拡張型の QM/MM シミュレーションの方法論開発が盛んである。しかし、残念なことに、拡張型 QM/MM においても QM 系の電子状態を GGA レベルの DFT で記述すると、自己相互作用エラーによって余剰電子の非局在化が顕著になり、結果として溶媒和自由エネルギーが過小評価される。従って、自己相互作用エラーを補正するための Hartree-Fock(HF)交換エネルギーを混入するハイブリッド汎関数[1]が必須となる。

本研究は､実空間グリッド DFT を核とする拡張型 QM/MM 法においてハイブリッド DFT を実装し、酢酸イオン($CH_3COO^-$)の水和自由エネルギーを計算することを目的とする。GGA レベルの汎関数を用いる実空間 DFT 法では、1 電子ハミルトニアンの演算子が局所或いは準局所になるので、その並列化において CPU 間通信が局所かつ僅少に抑えられるという利点がある。しかし、HF 交換演算子は非局所的なので大域的な通信が必要となる。この問題を解決する為に、我々は全ての軌道ペアについてその積のクーロンポテンシャルを Poisson 方程式を解くことによって計算し、これらの和を取ることで HF 交換ポテンシャルを構築する方法を提案する。この方法によれば、演算が全て局所的になり、従って大規模並列計算が容易になると期待される。

【理論と方法】　我々は第一溶媒和殻を QM 領域とする拡張型 QM/MM 法において、QM の溶媒が溶質近傍から拡散するのを防ぐために 1 体のバイアスポテンシャルを導入する。そうして、バイアスポテンシャルの適用が溶媒和自由エネルギー$\Delta\mu$ に与える影響を補正する為に以下の近似的な式を用いる。すなわち、

$$\Delta\mu_{\mathrm{QM}} = \Delta\mu_{\mathrm{QM}}^{\mathrm{bias}} + (\Delta\mu_{\mathrm{MM}} - \Delta\mu_{\mathrm{MM}}^{\mathrm{bias}}) \qquad (1)$$

式(1)の $\Delta\mu_{\mathrm{QM}}^{\mathrm{bias}}$ は QM の溶媒水分子にバイアスポテンシャルをかけた時の溶質の溶媒和自由エネルギーを表しており､$\Delta\mu_{\mathrm{MM}}^{\mathrm{bias}}$ についても同様である。式(1)右辺の括弧内は、バイアスが自由エネルギーに与える影響を MM 力場で補正する項となっていることが分かる。式(1)は QM の溶媒の力場と MM のそれとが一致する極限で厳密に成り立つ式であり、constraint を加える他の方法と近似レベルは等価である｡本研究では式(1)の右辺の各項を QM/MM-ER 法[2]によって計算する。

実空間グリッド上で HF 交換ポテンシャルを構築する為の方法は以下の通り｡HF 交換ポテンシャル $\hat{v}_x^{\mathrm{HF}}$ の軌道 $\varphi_i$ に対する演算は、

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}_1 | \hat{v}_x^{\mathrm{HF}} | \varphi_i \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \left( \sum_a^{occ} \varphi_a(1) \varphi_a^*(2) \right) \varphi_i(2) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \sum_a^{occ} \rho_{ai}(2) \varphi_a(1)
\end{aligned} \tag{2}
$$

と書ける。式(2)において $\rho_{ai}$ は軌道 $\varphi_a^*$ と $\varphi_i$ との積であり、$\rho_{ai}$ の作るクーロンポテンシャル $v_{ai}(\mathbf{r})$ が得られると式(2)の演算が可能になる。$v_{ai}(\mathbf{r})$ の構築には、FFT による方法と Poisson 方程式の解法による方法とがあるが、前述の通り後者の方が大規模系の並列化において利点がある。

【計算の詳細】　酢酸イオン $CH_3COO^-$ 及び近接する水分子 4 個を QM 系とし、494 個の SPC/E モデルの水分子を MM 系とする拡張型 QM/MM 法によって、酢酸イオンの水和を記述した(図 1 参照)。温度、密度はそれぞれ、300 K, 1.0 g/cm$^3$ とし、4 つの QM の水分子に対してフェルミ関数型の 1 体のバイアスポテンシャルを適用した。交換相関汎関数として HF 交換エネルギーを 50%含む BHandHLYP [1]を用いた。今回、系のサイズが比較的小さいので $v_{ai}(\mathbf{r})$ の構築には FFT 法を用い、$\rho_{ai}$ を CPU に分配することにより MPI 並列を実行した。QM/MM-ER 法の多体の自由エネルギーを計算するための分布関数は 50~100 ps の統計平均によって構築した。

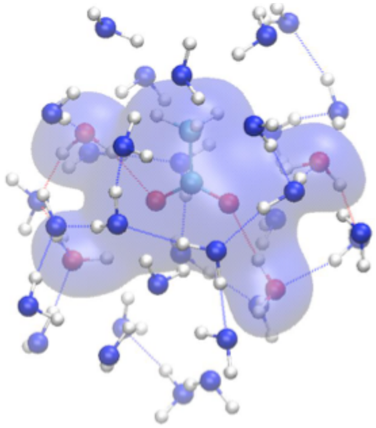


図 1　拡張型 QM/MM 法のスナップショット。

【結果と考察】　QM/MM-ER 法では $\Delta\mu$ を 2 体の寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と多体の寄与 $\delta\mu$ に分解する ($\Delta\mu = \Delta\bar{\mu} + \delta\mu$)。$\Delta\bar{\mu}$ は、平均の電子分布を持つ酢酸イオン単体が MM の水溶媒に溶ける時の自由エネルギーであり、BLYP 汎関数により $\Delta\bar{\mu}$ = –72.9 kcal/mol と計算された。自己相互作用エラーや QM 領域の大きさの影響を検証するために、多体の寄与 $\delta\mu$ を以下の 3 通りの方法で計算した。すなわち、(A) 酢酸イオンのみを QM 分子としてこれを BLYP 汎関数で記述、(B) 酢酸イオンのみを QM 分子として BHandHLYP 汎関数で記述、(C) 酢酸イオンと 4 個の水分子を QM 系として BHandHLYP で記述、の 3 つである。上記(C)について QM/MM-ER シミュレーションを実行し、溶液系、および参照系の分布関数を自由エネルギー汎関数[3]に代入することにより自由エネルギーを計算した(–5.7 kcal/mol)。この自由エネルギーは 4 個の MM の水分子が QM の水分子に変化する自由エネルギー–4.0 kcal/mol を含むので、これを差し引くことにより $\delta\mu$ = –1.7 kcal/mol を得た。2 体の寄与 $\Delta\bar{\mu}$ を加えると上記 (C)の自由エネルギーは、$\Delta\mu$ = –74.6 kcal/mol となり実験値= –77.6 kcal/mol をほぼ再現する。これに対して、上記(A), (B)に対して QM/MM-ER 法を適用すると $\Delta\mu$ はそれぞれ、 –67.6, –71.4 kcal/mol と得られ、水和による安定化が過小評価される。このように、陰イオンの水和自由エネルギー $\Delta\mu$ を定量的に計算するには、軌道混合による分極効果とハイブリッド汎関数による自己相互作用補正が必須であることが明らかとなった。

【参考文献】


[1]　A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372-1377 (1993).

[2]　H. Takahashi and N. Matubayasi, et al, J. Chem. Phys. **121**, 3989-3999 (2004).

[3]　H. Takahashi and A. Omi, et al, J. Chem. Phys. **136**, 214503(12) (2012).

# 2G13　　　Green 関数を用いた表面励起状態の計算法

（分子研 [1],名大院情報科学 [2], 名大未来研 [3]）Sulzer David[1], 井内 哲 [2], ○安田 耕二 [3]

# Ab initio calculation of surface excited states with Green's function

(IMS[1], Nagoya Univ. Info. Sci.[2], IMaSS[3]) David Sulzer[1], Satoru Iuchi[2], ○Koji Yasuda[3]

【序】固体表面に吸着した分子の電子励起状態は、光触媒やエネルギー変換で重要であり、特に孤立分子との違い、つまり固体のバンド効果に興味が持たれる。伝統的な ab initio 法は小さなクラスターモデルに適しているが、固体のバンド効果は十分に表わせない。他方バンド計算法で励起状態を扱うのは現状では困難である。これらの問題に対し、我々は共鳴状態に基づいた励起状態計算法を開発した。真空中の分子の高エネルギー励起状態は、自動イオン化により減衰するため、有限の寿命を持つ。この共鳴状態(Siegert 状態)は、無限遠で外向き発散波となる波動関数で表現できる事が知られている。表面に吸着した励起分子が、伝導帯（固体の空軌道）の底より高いエネルギーをもつ場合、励起電子が伝導帯に移動する事で、初期励起状態は減衰する。我々はこの電子移動と上述の自動イオン化の間に見られる類似性を用いて、固体表面上の分子の励起状態を、共鳴状態として記述する。具体的には表面垂直方向に進行波となる条件を、波動関数の漸近形に課した。また時間依存 DFT 計算への摂動補正を導いた。最後に開発した方法を色素増感太陽電池の電子注入過程に応用し、共鳴状態の寿命から電子注入速度を求めた。この太陽電池のモデルには $TiO_2$ anatase(101)表面に吸着した Ru 錯体 black dye(BD)を用いた。

【方法】固体中の軌道は Bloch 定理により $\exp(i\mathbf{kr})\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$と書ける。ここで $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は周期関数、実の波動ベクトル **k** は通常のバンドを、複素の **k** は振幅が増大又は減衰する軌道を表わす。これら複素バンド構造は、表面電子状態の解析に用いられてきた。表面と吸着分子が 2 次元周期的と仮定すると、法線（+z 軸）方向に複素 **k** 成分を持つ軌道が、表面電子状態に重要である。他方、真空中の共鳴状態の波動関数の振幅は距離 $r$ と共に増大し、無限遠で発散する。これに対応する固体中の共鳴状態は、-z 軸方向に向かうと振幅が増大する、複素波動ベクトルを持つ Bloch 軌道と考えられる。

この種の軌道は二乗可積分でなく数値計算に不向きなため、我々は表面付近の AO に射影した軌道や波動関数を計算する。2 次元周期性を用いて k 空間に変換すると、Fock 行列や重なり行列 $S$ は無限サイズのブロック三重対角行列になる（図 1）。簡単のため $F$ や $S$ には、隣接層以外の非対角行列要素を無視する、principal layer 近似を用いた。図 1 の点線部分から、半無限固体の Green 関数$(\omega S\text{-}F)^{-1}$を求めるが、必要なのは、その左上要素、いわゆる表面 Green 関数 g (ω)だけである。与えられたエネルギーωに対し、表面 Green 関数と自己エネルギーσ(ω)は、次の固有値問題で決まる。

$$F=\begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \\ \beta^T & c & t & & \\ & t^T & c & t & \\ & & t^T & c & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

図 1：k 空間での Fock 行列。点線は固体部分。

$$\begin{pmatrix} M_{11}M_{21}^{-1} & -M_{12} \\ M_{21}^{-1} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix}W,\quad M_{ij}=\omega S_{ij}-F_{ij},\quad g(\omega)=Z_2Z_1^{-1},\quad \sigma(\omega)=M_{12}g(\omega)M_{21}\qquad \text{式(1)}$$

この自己エネルギーσ(ω)を 1 層スラブの Fock 問題に加えるだけで、半無限固体のバンド構造が再現できる。式(1)は行列の二次方程式で、一般に複数の複素数解を持つ。我々は共鳴状態に対応する Bloch 軌道が得られるよう、適切な固有値 W を選んだ。

他方、励起エネルギーは系の分極伝播関数(PP)$\Pi_0$、又は PP の表面 AO 行列要素の極で与えられ

る。PP は Green 関数で書けるので、半無限固体を表わす$\sigma(\omega)$が、励起エネルギーに与える効果が分かる。Kohn-Sham 軌道を 0 次に用いると、TDDFT の永年方程式は

$$(-\Pi_0^{-1}+K)\Psi=0, \qquad \Pi_0^{-1}\Big|_{ai}^{bj}=\delta_a^b\delta_i^j\left[\bar{n}_a n_i(\omega-\varepsilon_a+\varepsilon_i)-n_a\bar{n}_i(\omega-\varepsilon_a+\varepsilon_i)\right] \qquad \text{式(2)}$$

標準的な多体摂動論を用いて、永年方程式(2)への$\sigma(\omega)$の最低次の補正を求めた。$N$ 番目の励起エネルギーへの補正は、TDDFT の 0 次波動関数でその期待値をとると得られる。

$$\langle\Psi_N|(n_a\bar{n}_b n_c\bar{n}_d-\bar{n}_a n_b\bar{n}_c n_d)[\delta_a^c\sigma(\varepsilon_a-\omega)_b^d-\delta_b^d\sigma(\varepsilon_b+\omega)_a^c]|\Psi_N\rangle \qquad \text{式(3)}$$

【結果】anatase (101)面に BD が吸着した構造を、VASP による平面波 DFT 計算で求めた。吸着量は実験値、2 層の $TiO_2$ スラブモデル、PBE 汎関数を用いた。スラブ最下層の原子は結晶構造に固定した。袖山らの先行研究より安定な構造が得られた（図 2）。色素と表面層を切り出した BD+$(TiO_2)_{24}$ クラスターモデルの励起状態を、Gaussian09 の TDDFT を用いて計算した。B3LYP 汎関数、6-31G 基底、PCM 溶媒モデルを用いた。クラスターモデルの切断面の O 原子位置のみを最適化すると、dangling bond の影響を余り受けず、anatase 表面の性質を示す事が分かった。次に自作プログラムを用いて式 (2)の表面 Green 関数や自己エネルギー、式(3)の励起エネルギー補正を計算した。

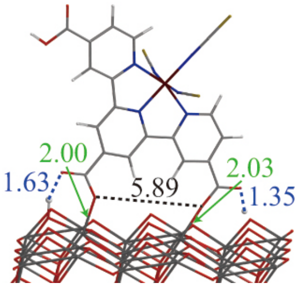


図 2：Black dye の最安定吸着構造

色素 HOMO と $TiO_2$ 伝導帯とのエネルギー差は、励起状態寿命に大きく影響する。我々の BD 吸着 anatase (101)面は表面双極子を持つため、真空準位が 2 つある。また PCM 溶媒中のクラスターモデルの真空準位を決めるのは簡単ではない。検討の結果、溶媒和されていないスラブ面側の真空準位を基準に $TiO_2$ 伝導帯エネルギーを測ると、どのモデルも実験値を良く再現した。また色素 HOMO エネルギーは、どのクラスターモデルも殆ど同じ値になった。そこで BD+2 層 $TiO_2$ スラブモデルとクラスターモデルの HOMO エネルギーを一致させた（図 3）。

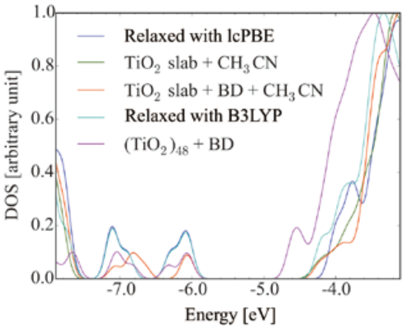


図 3：各モデルの状態密度

この様に計算した anatase 表面に吸着した BD の光学吸収と励起状態寿命(femto sec)を図 4 に示す。励起状態寿命は 200±50 fs 又は 30 fs 以下と測定されている。1.9eV 以上の励起状態では、我々の計算値はこの実験値を良く再現した。1.7eV 以下の励起状態では、励起状態寿命は+∞、つまり電子注入しないと計算された。現在の計算条件(B3LYP/6-31G)では、anatase の band gap を 0.4V 程度過大評価するため、電子移動不可能と予測されたのかもしれない。現在求めていない式(3)の実部により、励起エネルギーが変わるので、寿命も変わるかもしれない。これらの色素は 100 fs 程度の項間交差を経て、三重項状態から電子移動を起こすとも言われている。1.7eV 以下の励起状態はこの経路を経るかもしれない。これらの点には更に研究が必要である。

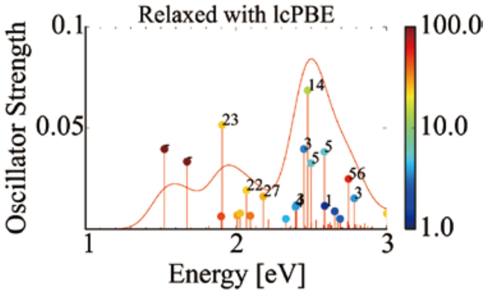


図 4：振動子強度と励起状態寿命

【文献】D. Sulzer, S. Iuchi, K. Yasuda, J. Chem. Theory Comput. 12(7), 3074-86 (2016)

2G14

# 分割統治Hartree-Fock-Bogoliubov法による大規模系の静的電子相関計算

（北大院・理[1]，京大・ESICB[2]，JSTさきがけ[3]）
○小林 正人[1,2,3]，武次 徹也[1,2]

# Static electron correlation calculation of large systems with the divide-and-conquer Hartree–Fock–Bogoliubov method

(Hokkaido Univ.[1], Kyoto Univ.[2], PRESTO-JST[3])
○Masato Kobayashi[1,2,3], Tetsuya Taketsugu[1,2]

**【緒言】**

フラグメント分割型の計算法は、大規模系の量子化学計算にかかる時間を削減する最もシンプルなアプローチである。これらの方法は、これまで主に単参照の SCF 法や MP2 法などの動的電子相関計算に対して適用されてきたが、CASSCF 法などの静的電子相関計算に適用されてきた例は少ない。本研究では、我々が開発してきた分割統治(DC)法[1]を、静的電子相関が有効的に記述できる手法として注目されている Hartree–Fock–Bogoliubov 法[2,3]に適用し、大規模系の静的電子相関計算を試みたので、報告する。

**【DC-HFB 法[4]】**

DC-HFB 法では、密度行列 **D** とペア行列 **K** を部分系の寄与の和として表す。

$$D_{\mu\nu} \approx D_{\mu\nu}^{\mathrm{DC}} = \sum_{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}, \quad K_{\mu\nu} \approx K_{\mu\nu}^{\mathrm{DC}} = \sum_{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} K_{\mu\nu}^{\alpha} \tag{1}$$

$\mathbf{P}^{\alpha}$ は分割行列である。部分系の行列 $\mathbf{D}^{\alpha}$ と $\mathbf{K}^{\alpha}$ は、部分系の HFB ハミルトニアンに関する固有値方程式(2)を解いて得られる部分系の準粒子軌道を用いて、(3)式のように計算される

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}}^{\alpha} & \boldsymbol{\Delta}^{\alpha} \\ \boldsymbol{\Delta}^{\alpha} & -\tilde{\mathbf{F}}^{\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i^{\alpha} \\ \mathbf{X}_i^{\alpha} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{S}^{\alpha} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}^{\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i^{\alpha} \\ \mathbf{X}_i^{\alpha} \end{pmatrix} \varepsilon_i^{\alpha} \tag{2}$$

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i Y_{\mu i}^{\alpha} Y_{\nu i}^{\alpha}, \quad K_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i Y_{\mu i}^{\alpha} X_{\nu i}^{\alpha} \tag{3}$$

ここで、部分系のハミルトニアンは、以下の式で与えられる。

$$\tilde{F}_{\mu\lambda}^{\alpha} = h_{\mu\lambda} - \Lambda S_{\mu\lambda} + \sum_{\nu\rho} \left( 2 \langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \langle \mu\nu | \rho\lambda \rangle \right) D_{\rho\nu}^{\mathrm{DC}} \tag{4}$$

$$\Delta_{\mu\nu}^{\alpha} = -\zeta \sum_{\lambda\rho} \langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle K_{\lambda\rho}^{\mathrm{DC}} \tag{5}$$

部分系の準粒子軌道は、重なりのない部分系（中央領域）とその周辺部（バッファ領域）の原子軌道で展開するので、バッファ領域を大きくするほど DC 法による誤差が減少すると期待される。$\zeta$ は Staroverov と Scuseria [2]によって導入された静的電子相関の強さを制御するパラメータである。化学ポテンシャル $\Lambda$ は、平均電子数に関する以下の制限から決定する。

$$\mathrm{Tr}\left( \mathbf{S}\mathbf{D}^{\mathrm{DC}} \right) = 2N \tag{6}$$

DC-HFB 法では、$\Lambda$ の決定および **F** と **Δ** の再構築を交互に実行して、収束解を得る。

**【ポリフェノキノジメタン（p-PQDM）の DC-HFB 計算】**

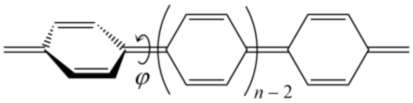



Fig. 1. Structure of p-PQDM.

DC-HFB 法の精度と計算時間を、図 1 に示した共役系の p-PQDM の計算で実証した。ベンゼン環の数 $n$ = 10 に対し、片端の 2 つのベンゼン環の間の C=C 結合のねじれ角を $\varphi$ として、ポテンシャルエネルギー曲線を描いた（図 2）。$\varphi$ = 90°の時、$\pi$ 結合が切れて完全ジラジカルになる。$n_b$ は DC 法で用いるバッファ領域の大きさを示している。RHF 法では、$\varphi$ = 90° で回転障壁が最も高くなるのに対し、HFB 法では $\varphi$ = 0°で最大となる。バッファサイズが小さい $n_b$ = 2 の時は、DC-RHF 法と DC-HFB 法は通常法から 3.8 および 3.4 kJ/mol のエネルギー誤差を持つが、$n_b$ = 3 では大幅に改善し、1.3 および 0.3 kJ/mol となる。DC-HFB 法でもバッファサイズにより誤差を制御することが可能であること、またその誤差は DC-RHF 法のものと同程度であることが確認できた。

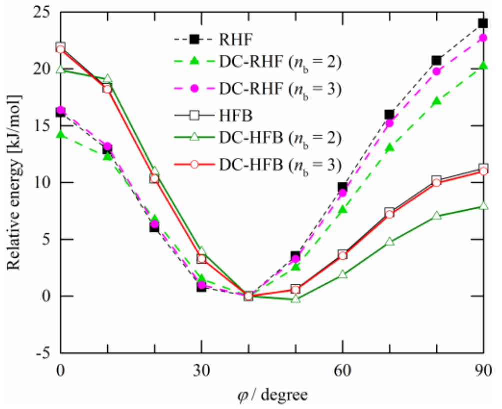



Fig. 2. Torsional potential energy curve of p-PQDM with $n$ = 10 (cc-pVDZ basis set, $\zeta$ = 0.7).

次に $n$ = 12–24 の p-PQDM に対して、SCF の第 1 サイクルの計算に要した時間を図 3 に示す。Intel Xeon E5-1560 v3 プロセッサーを 1、3、または 6 コア使用して測定を行った。DC-HFB 法ではバッファサイズを $n_b$ = 3 とした。いずれの計算でも、SCF の第 1 サイクルには、1 回のハミルトニアン構築と、化学ポテンシャルの更新に伴う 9 回の(2)式による対角化が含まれている。1 コアによる計算では、通常の HFB 法と DC-HFB 法の計算時間は $O(n^{3.1})$および $O(n^{1.2})$となっており、DC 法によりほぼ線形スケーリングが達成された。また、当日詳細を述べるが、DC-HFB 法は高い効率で並列計算を行うことが可能である。そのため、3 コア以上を用いた計算では、最も小さい $n$ = 12 の場合でも DC-HFB 法の計算時間は通常の HFB 法よりも短くなった。

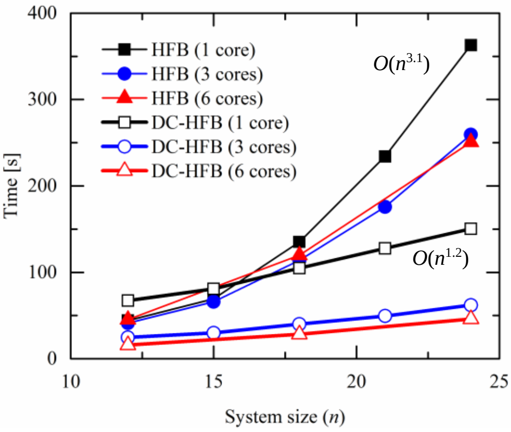



Fig. 3. Computational times of the standard and DC-HFB calculations of p-PQDM for the first SCF cycle (6-31G basis set).

さらに、我々は最近、HFB エネルギー勾配を導出した[3]が、DC-RHF エネルギー勾配[5]からの類推で DC-HFB エネルギー勾配計算も可能とした。これを用いた構造最適化計算への応用等についても当日報告する。

[1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97–127.
[2] V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).
[3] M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **140**, 084115 (2014).
[4] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *submitted.*
[5] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).

**2G15**

# 結合クラスター線形結合応答理論を用いた 分割統治型非局所励起状態計算法の開発

（[1]早大先進理工、[2]早大理工研、[3]JST-CREST、 [4]京大 ESICB）

○吉原詢也 [1]、吉川武司 [1]、中井浩巳 [1-4]

# Development of non-local excitation calculation by using coupled cluster linear response theory based on divide-and-conquer method

([1]Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda Univ., [2]Research Institute for Science and Engineering, Waseda Univ., [3]CREST, JST Agency, [4]Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto Univ.)

○Junya Yoshihara[1], Takeshi Yoshikawa[1], Hiromi Nakai[1-4]

【序論】

励起状態計算は、原子数($N$)の増加に対して $N^3$ 以上の計算コスト（計算時間、メモリ量）を必要とする。この問題を解決すべく分割型理論を適用し O($N$)に近づける試みがなされてきた[1]。励起中心を持つ局所励起にはこのような取り扱いは有効であるが、非局在化軌道間遷移や電荷移動励起などの非局所励起には適用できない。当研究室では分割統治(DC)法 [2,3]に基づく動的分極率計算[4]から間接的に励起情報を見積る手法を開発してきた。これまで Hartree–Fock (HF)および密度汎関数理論に基づく手法が開発され、その有効性が示されてきた。さらに結合摂動自己無撞着方程式(CPSCF)を解く代わりに、乱雑位相近似(RPA)方程式およびグリーン関数表式を用いることで計算コストの大幅な削減に成功してきた。本研究では、CCSD の動的分極率を与える 1・2 電子励起結合クラスター線形応答 (CCSDLR)[5] および CCSDLR/RPA[6,7]を用いて、励起情報の見積もりを行った。また DC 法に拡張することで高精度大規模励起状態計算法の確立を目指した。

【理論】

動的分極率$\alpha(\omega)$は特定の周波数（極）に対して発散する(図 1 )。極近傍の波動関数は励起状態の情報を含み、基底状態$|g\rangle$から励起状態$|m\rangle$への励起エネルギーに相当する周波数$\omega_{mg}$および振動子強度 $f_{mg}$ はそれぞれ次式で与えられる[8]。

$$\omega_{mg} = \sqrt{\frac{\alpha(\omega_+)\omega_+^2 - \alpha(\omega_-)\omega_-^2}{\alpha(\omega_+) - \alpha(\omega_-)}} \tag{1}$$

$$f_{mg} = -(\omega_+^2 - \omega_-^2) / \left( \frac{1}{\alpha(\omega_+)} - \frac{1}{\alpha(\omega_-)} \right) \tag{2}$$

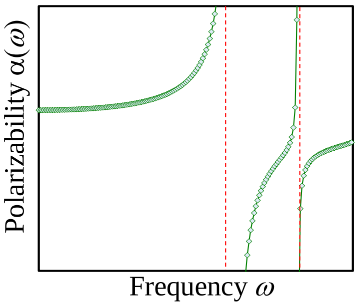



Fig. 1. Frequency dependent polarizability.

ここで、$\omega_-$, $\omega_+$は励起近傍の 2 点の周波数である。

動的分極率は双極子モーメント行列 **d** と応答密度 $\mathbf{D}(\omega)$を用いて算出できる。

$$\alpha(\omega) = -Tr[\mathbf{D}(\omega)\mathbf{d}] \tag{3}$$

CCSD における応答密度 $\mathbf{D}(\omega)$は、分子軌道(MO)基底$\{p, q\}$を用いて次式で計算される。

$$D_{pq}(\omega) = \langle 0|(1+\Lambda^0)[a_q^\dagger a_p, T^1]|0\rangle + \langle 0|\Lambda^1 a_q^\dagger a_p|0\rangle \tag{4}$$

ここで$|0\rangle$は参照関数、$a_q^\dagger$, $a_p$ はそれぞれ生成・消滅演算子である。$T$, $\Lambda$ はそれぞれ励起演算子、脱励起演算子である。無摂動状態に対する $T^0$, $\Lambda^0$ は通常の CCSD 法により得られる。CCSDLR/CPSCF では周波数$\omega$に対する 1 次摂動 $T^1$ を次式の非線形方程式から自己無撞着に求める。

$$0 = \langle S, D | \bar{d} | 0 \rangle + \langle S, D | [\bar{H}, T^1] - \omega T^1 | 0 \rangle \tag{5}$$

$\bar{d}$, $\bar{H}$はそれぞれ有効双極子演算子と有効ハミルトニアンである。$|S\rangle$ $|D\rangle$は1電子励起、2電子励起配置である。ここで上付きのバーは$\bar{\rho} = \exp(-T^0)\hat{\rho}\exp(T^0)$として定義されている。

CCSDLR/RPAでは1次摂動1電子励起演算子$T_1^1$の係数$t_1^1$, 2電子励起演算子$T_2^1$の係数$t_2^1$を次式の線形方程式から導く。

$$\begin{bmatrix} \langle S|\bar{H} \pm \omega I|S\rangle & \langle S|\bar{H}|D\rangle \\ \langle D|\bar{H}|S\rangle & \langle D|\bar{H} \pm \omega I|D\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1^1 \\ t_2^1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle S|(1+\Lambda^0)\bar{d}|0\rangle \\ \langle D|(1+\Lambda^0)\bar{d}|0\rangle \end{bmatrix} \tag{6}$$

DC法へ拡張する場合には、$T^{0(s)}$, $\Lambda^{0(s)}$はDC-CCSD[9]により、$T^{1(s)}$, $\Lambda^{1(s)}$はDC-CPSCFまたはDC-RPAにより計算される。部分系の応答密度はそれらを用いて次式から計算される。

$$D_{pq}^{(s)}(\omega) = \langle 0^{(s)} | (1+\Lambda^{(s)}) [a_p^\dagger a_q, T^{1(s)}] | 0^{(s)} \rangle + \langle 0^{(s)} | \Lambda^{1(s)} a_p^\dagger a_q | 0^{(s)} \rangle \tag{7}$$

ここで$|0^{(s)}\rangle$は全ての部分系に共通のFermi準位以下の部分系MOからなるSlater行列式である。DC法の部分系($\mathbf{L}(s)$=$\mathbf{S}(s) \cup \mathbf{B}(s)$)には中央領域($\mathbf{S}(s)$)の他に緩衝領域($\mathbf{B}(s)$)があるため部分系間の重なりがある。そのため、全系の応答密度行列の計算には、原子軌道(AO)基底の分割関数$P_{\mu\nu}^{(s)}$を用いる必要がある。

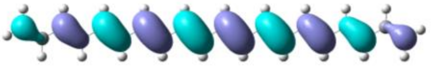
$$D_{\mu\nu}(\omega) = \sum_s P_{\mu\nu}^{(s)} D_{\mu\nu}^{(s)}(\omega) \quad P_{\mu\nu}^{(s)} = \begin{cases} 1 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 1/2 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{B}(s) \text{ or } \mu \in \mathbf{B}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 0 & (\text{other}) \end{cases} \tag{8}$$

DC-CPSCFおよびDC-RPAでは部分系の応答密度行列$\mathbf{D}(\omega)$に対してMO基底からAO基底への逆変換が必要となる。

【結果と考察】

CCSDLR/CPSCF, RPAから算出される励起エネルギーおよび振動子強度の結果を表1に示す。計算対象はポリエン$C_{12}H_{14}$、基底関数は6-31G**を用いた。計算対象の励起は、HOMO-LUMO励起（図2）に相当する。CPSCFは繰り返し計算を必要とするため、分極率の極付近で値が収束せず、励起情報に誤差が生じる。RPAでは極付近の分極率を計算できるため、従来法の励起情報を再現する。

DC-CPSCFから得た励起エネルギー、振動子強度および計算コストを表2に示す。計算対象はポリエン$C_{20}H_{22}$で、基底関数は6-31Gを用いた。DC法において中央領域は$C_2H_2$であり緩衝領域は左右に3ユニットとして設定した。DC-CPSCFでは、CPSCFと同程度の精度で励起情報を見積もることができる。またDC法では従来法よりも低い計算コストで励起状態計算することが可能である。



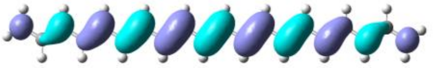




Fig. 2. HOMO and LUMO of polyene corresponding to first excited state.

Table 1. Excitation energies $E_{ex}$ (eV) and oscillator strengths *f* of polyene calculated by EOM-CCSD, CCSDLR/CPSCF, and CCSDLR/RPA.

| Method | $E_{ex}$ (eV) | *f* |
|---|---|---|
| EOM-CCSD | 4.59 | 2.51 |
| CCSDLR/CPSCF | 4.63 | 3.57 |
| CCSDLR/RPA | 4.59 | 2.53 |

Table 2. Excitation energies $E_{ex}$ (eV) and oscillator strengths *f* of polyene calculated by EOM-CCSD and CCSDLR/DC-CPSCF, and CPU time.

| Method | $E_{ex}$ (eV) | *f* | CPU (hours) |
|---|---|---|---|
| EOM-CCSD | 4.27 | 4.01 | $1.33\times10^2$ |
| CCSDLR /DC-CPSCF | 4.35 | 5.60 | $1.04\times10^2$ |

[1] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* **117**, 5565 (2013). [2] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991). [3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007). [4] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett*. 485, **247** (2010). [5] M. Kallay and J. Gauss, *J. Mol. Struct*. (*THEOCHEM*) **768**, 71 (2006). [6] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **99**, 5178 (1993). [7] P. Rozyczko and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **107**, 10823 (1997). [8] H. P. Roy, A. Gupta, and P. K. Mukherjee, *Int. J. Quant. Chem.* **4**, 75 (1975). [9] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys*. **129**, 044103 (2008).

# 2G16　第一原理分子動力学計算による水溶液中での $CO_2$ とアミンの反応解析

(関西電力[*], 電中研[**], コメニアス大[***], スロバキア科学アカデミー[****])
○窪田善之[*], 大沼敏治[**], Tomáš Bučko[***,****]

*Ab initio* molecular dynamics simulations of reaction between $CO_2$ and amine in aqueous solution

(KEPCO[*], CRIEPI[**], Comenius Univ.[***], Slovak Academy of Sci.[****])
○Yoshiyuki Kubota[*], Ohnuma Toshiharu[**], Tomáš Bučko[***,****]

【序】 水溶液中で Monoethanolamine (MEA) は, $CO_2$ との反応により MEA カーバメートイオン (MEAC) と水素化 MEA (MEAH) が生成することが知られている[1]。この反応では, (1)と(2)式のようにツヴィッターイオン (MEAZW) という反応中間体を経由する機構と(3)式のようにアミン, $CO_2$, 塩基 B の 3 分子が同時に反応する機構が実験的に提案されている。本研究では, 第一原理分子動力学計算を使って, カーバメート生成反応の反応機構を調べ, さらに反応全体の自由エネルギー変化を明らかにする。

$$\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftarrows \text{R-NH}_2\text{CO}_2 \tag{1}$$

$$\text{R-NH}_2\text{CO}_2 + \text{R-NH}_2 \rightleftarrows \text{R-NHCOO}^- + \text{R-NH}_3^+ \tag{2}$$

$$\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{B} \rightleftarrows \text{R-NHCOO}^- + \text{HB}^+ \tag{3}$$

ここで, R は $HOCH_2CH_2$-基である。B は R-$NH_2$ もしくは $H_2O$ である。

【計算方法】 全ての計算は Vienna *ab initio* simulation package 5.3 (VASP5.3)[2,3]を使って, Born–Oppenheimer 分子動力学 (BOMD) 計算によりカノニカル NVT アンサンブルで実行された。温度は Nosé–Hoover 熱浴により 300 K に制御された。MD の時間ステップは 1 fs とした。イオンのポテンシャルは PAW 法を, 交換相関項は一般化勾配近似を, van der Waals 相互作用は Grimme の DFT–D2 を用いた。溶質分子を各 1 分子と約 100 分子の水分子が繰り返し立方体セル内に入れられた。反応の自由エネルギーはメタダイナミクス(mMD)とブルームーン・アンサンブル(BME)により計算された[4]。

【結果と考察】 水溶液中の MEAZW についての BOMD 計算は, 数 ps～20 ps 後に MEAZW からの自発的な脱水素を予測した。真空中の BOMD では, MEAZW が即座に $CO_2$ を放出した。このことから水溶液中では, 水分子が MEAZW からの $CO_2$ 脱離を抑え込むと同時に, 脱水素を促進させる役目をはたしていることがわかる。Guido らと Ma らは Car–Parrinello 分子動力学(CPMD)計算を使って, MEAZW が水溶液中で安定であるという結果を報告した[5,6]。CPMD の結果と我々の BOMD の結果は, ともに MEAZW の存在を予測するが, MEAZW の安定性については一致しない。Figure 1 は MEAZW に MEA を 1 分子加えた水溶液の BOMD 計算結果の概要を示す。この水溶液では, MEAZW の脱水素後, Grotthuss 機構により MEAH が生成する場合と MEA カルバミン酸 (MEAA) が生成する場合に分かれた。

Ma らは CPMD–mMD 法を使って, 水溶液中の MEA と $CO_2$ の反応前後の自由エネルギー変化がほとんどないことを予測した[6]。我々が知る限り, $CO_2$ 吸収容量実験から見積もられる値は－27～－28 kJ $mol^{-1}$ である[7-9]。この不一致の大きな要因は, 自由エネルギープロファイルの中で, ヒドロニウムイオンから MEAC への水素移動の寄与が欠落しているためと考えられる。mMD はある種の反応の自由エネルギー障壁を効率的に計算できるが, 集団変数が関与する反応種が素早い反応によって影響を受ける場合には, 自由エネルギー計算が困難である。我々は Ma らが実行したいくつかの素反応について BOMD–

mMD で再計算し，BOMD–mMD の適用が困難な反応に対しては反応座標を固定する BOMD–BME を実行して，より詳細な自由エネルギープロファイルを求める。

得られた自由エネルギー障壁から以下のことがわかった。BOMD–mMD は，MEA への $CO_2$ 結合の自由エネルギー障壁が約 54 kJ $mol^{-1}$ であると予測した。BOMD–BME は，MEAZW の脱水素の自由エネルギー障壁は約 15 kJ $mol^{-1}$ であり，MEAC は MEAZW より約 4 kJ $mol^{-1}$ 安定であることを示した。この結果は，我々が通常の BOMD によって得た MEAZW の自発的な脱水素の結果を支持する。BOMD–mMD と BOMD–BME の両手法を使って，MEAH と MEAA の脱水素の自由エネルギー障壁を計算した。両手法はともに MEAH 生成が MEAA 生成に比べて有利であることを示した。MEAH の脱水素の自由エネルギー障壁は，BOMD–BME によって 44 kJ $mol^{-1}$，BOMD–mMD によって 49 kJ $mol^{-1}$ と予測され，これらの値は酸解離平衡定数から見積もられる実験値(54 kJ $mol^{-1}$)に比べて幾分小さかった[10,11]。素反応の自由エネルギー障壁を組み立てて得られる反応全体の自由エネルギー変化は約－25 kJ $mol^{-1}$ であり，$CO_2$ 吸収容量の実験値(－27～－28 kJ $mol^{-1}$)に近い[7-9]。

参考文献

[1] G. T. Rochelle, Science 325, 1652–4, (2009).
[2] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47, R558 (1993).
[3] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49, 14251 (1994).
[4] T. Bučko, J. Phys.: Condens. Matter 20, 064211 (2008).
[5] C. A. Guido, F. Pietrucci, G. A. Gallet, W. Andreoni, J. Chem. Theory Comput. 9, 28–32 (2013).
[6] C. Ma, F. Pietrucci, W. Andreoni, J. Chem. Theory Compt. 11, 3189–3198 (2015).
[7] J. P. Jakobsen, J. Krane, H. F. Svendsen, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 9894–9903 (2005).
[8] R. H. Weiland, T. Chakravarty, A. Mather, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1419–1430 (1993).
[9] W. Böttinger, M. Maiwald, H. Hasse, Fluid Phase Equilibria 263, 131–143 (2008).
[10] R. G. Bates, G. D. Pinching, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 46 (5), 349–352 (1951).
[11] E. S. Hamborg, G. F. Versteeg, Energy Procedia 1, 1213–1218 (2009).

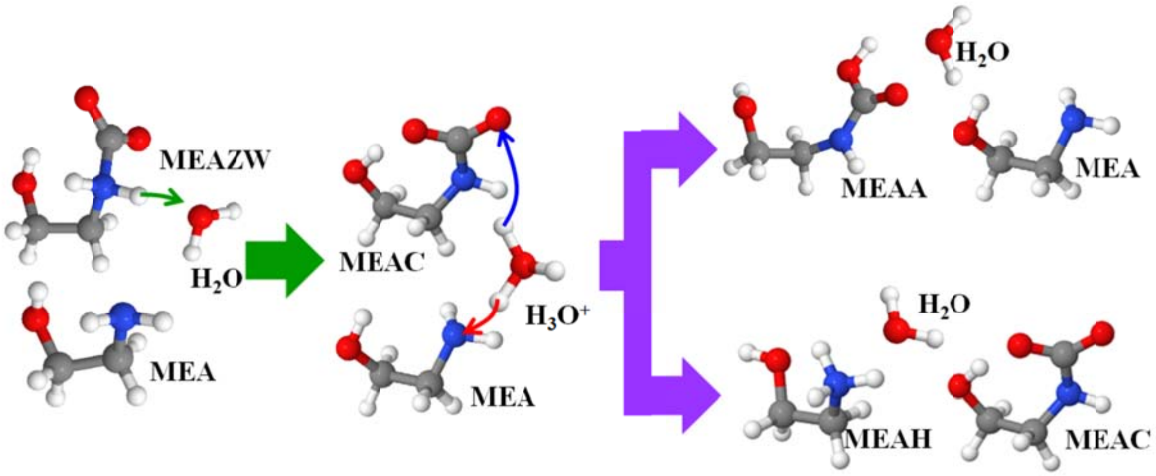



Fig. 1 Schematic drawing of two reaction routes after deprotonation of MEAZW in aqueous solution

# 2G17

## Supramolecular Polymerization of SOPV Monomers: A Molecular Dynamics Study of Dimerization/Tetramerization Mechanism

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Hadi Arefi*, Takeshi Yamamoto*

**[Introduction]**

Supramolecular systems characterized by complex kinetic pathways has been receiving much attention recently as a new class of materials. [1-3] S-chiral oligo (phenylene-vinylene) known as SOPV is one of the examples of such systems [2,3], which is capable of making supramolecular polymers via kinetically metastable pathways and produce various polymorphic self-assembled structures. [5] In particular, it was experimentally shown that under specific temperature and concentration, SOPV can form nanofibers with different helicity (referred to as P-SOPV and M-SOPV) (Fig.1). Upon heating the kinetically formed aggregates (P-SOPV), which is a metastable state, was found to slowly transform to a thermodynamically more stable one (M-SOPV). Based on this observation it has been claimed that SOPV polymerization involves two distinct aggregation pathways, namely off-pathway (leading to P-SOPV) and on-pathway (leading to M-SOPV). The choice of solvent is also known to be crucial for nucleation processes and product yields. It is therefore imperative to study the underlying mechanism of SOPV polymerization, and here we study the initial stage of polymerization (namely, dimerization/tetramerization) as the basis for understanding the subsequent elongation processes.

**[Method]**

We performed molecular dynamics (MD) simulation of the aggregation process of SOPV monomers using the Gromacs program package. The system consists of SOPV monomers solvated in methylcyclohexane (MCH) in a cubic box of about 120 Angstroms (totaling about 50000 atoms). The solute and solvent were modeled with the General Amber Force Field (GAFF) and OPLS-UA, respectively. By using GPU and hydrogen mass repartitioning, we ran several tens of trajectories up to a few microseconds starting from various initial conditions and performed statistical analysis to obtain atomistic insights into characteristic binding modes of dimers and tetramers in MCH.

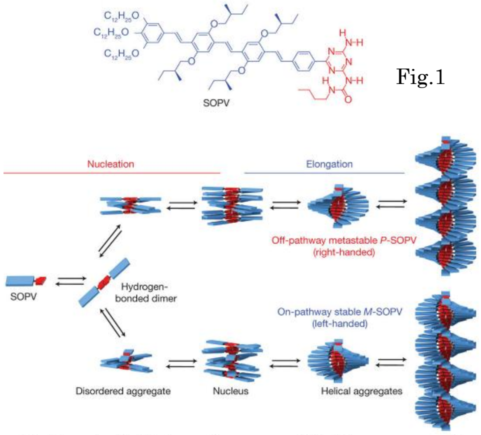



Fig.1

**Meijer et al:** *Nature* **481**, 492-496 (26 January 2012)

**[Results]**

1. From the comparison of dimerization in the gas phase and in MCH solution, it was found that the solvent effect is crucial for the final structure of a single dimer: [Fig.2]

   a. The dimer in the gas phase takes a compact stacked form, which is due to the dominant π-π interactions between the main aromatic chains.

b. In MCH, solute-solvent van der Waals (vdW) interactions win over the π-π stacking interactions, resulting in an open extended structure of the single dimer.

2. The assembly of four SOPV monomers in MCH (starting from 22 different initial configurations) all reduced to either (a) displaced parallel dimers (called P-type) or (b) cross-shaped dimers (called X-type). The crossing point was located at the hydrogen bonding interfaces (HBIs) of the two dimers [Fig.2]

3. Energy decomposition analysis showed that there is a competition between the solute-solute and solute-solvent interactions. The X-type configuration tries to maximize the solute-solvent interactions by taking an extended cross shape, while the P-type configuration tries to maximize the intra-solute π-π stacking. It was also observed that structural interconversions occur in time between X and P-type configurations, thus exhibiting a bistable feature. [Fig.3]

4. Although both structures have almost equal chance of occurrence, the X-type configuration was found to appear more frequently than P-type counterpart. [Fig.3]

5. The X-type configuration shows double hydrogen bonds that connect two dimers [Fig.4]. This is in contrast to P-type structures for which no hydrogen bond was observed between dimers.

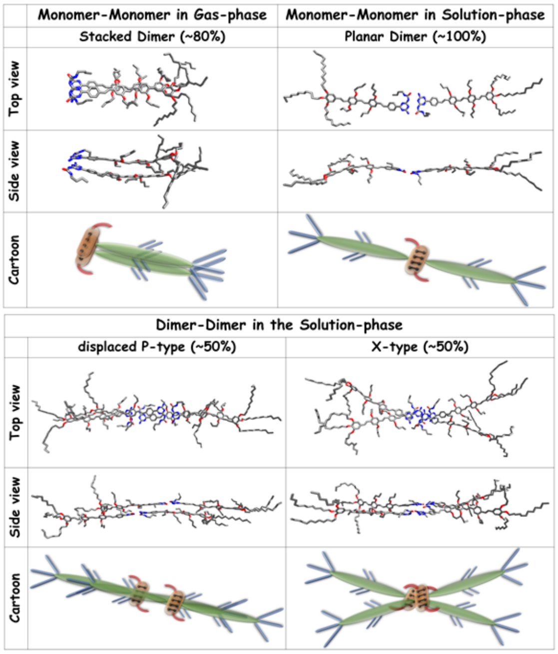



Fig.2

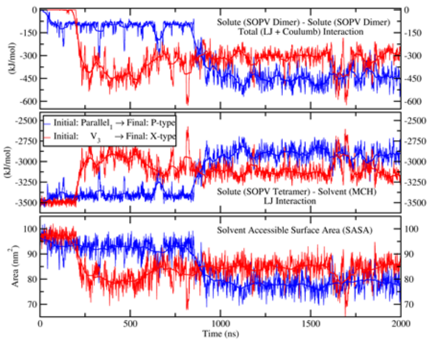



Fig.3

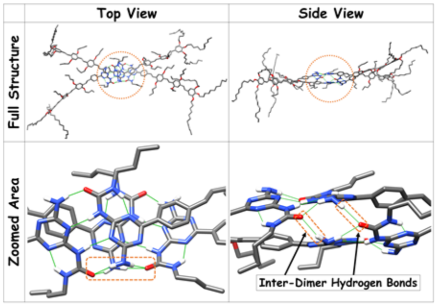



Fig.4

## [References]

[1] E. Mattia and S. Otto, Nature Nanotech, 2015.

[2] Meijer et al, Nature, vol. 481, no. 7382, pp. 492–6, Jan. 2012.

[3] Sugiyasu et al, Nat. Chem., vol. 6, no. 3, pp. 188–95, Mar. 2014.

[4] Meijer et al, J. Am. Chem. Soc., vol. 123, no. 3, pp. 409–416, Jan. 2001.

[5] Meijer et al, Chem. Rev., vol. 105, no. 4, pp. 1491–546, Apr. 2005.

2G18

# ラグランジュ未定乗数法を用いた溶液内励起状態計算法、高精度計算法の開発

（名大 WPI-ITbM）横川大輔

# Development of excited state calculation and high accuracy calculation in solution based on Lagrange multiplier approach

(WPI-ITbM) Daisuke Yokogawa

**【序論】**近年、分子イメージングの発達により、様々な生命現象が明らかにされている。このような発展を可能にした理由の一つに、様々な特徴を持つ蛍光色素の開発がある。例えば、Alexa などの蛍光色素は、様々な発光波長を持っており、系に応じて選ぶことができる。また、名古屋大学 ITbM の山口らは、非常に耐光性の高い色素を開発しており、これを用いて超解像蛍光イメージングに取り組んでいる[1]。

このように、実験技術は大いに発展している一方で、蛍光色素の論理的な設計は十分とは言い難い。これまで用いられている色素の多くは、従来の色素から試行錯誤で合成されるものであった。そこで我々は、このような論理的な設計に理論側から挑戦するために、溶媒効果を考慮した励起状態計算法の開発を進めてきた。その際に注意した点として、水素結合の精確な記述である。分子イメージング用の色素は水溶液中で用いられることがほとんどであることから、水素結合を精度よく見積もった上での励起状態計算が必須である。このような条件を満たすために、我々は統計力学的手法と量子化学計算を組み合わせた手法の一つである RISM-SCF-SEDD 法に基づき理論の開発を行った。

**【方法】**

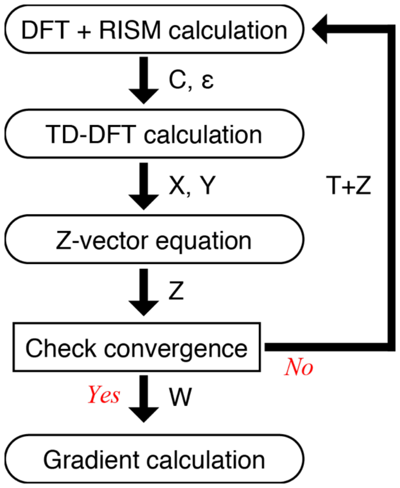
溶媒効果を考慮した励起状態の自由エネルギーを次のように定義した[2]。

$$\Delta G_{[\mathrm{E}]} = \frac{1}{2}\sum_{i\sigma}(h_{ii\sigma} + F_{ii\sigma}^{\mathrm{gas}}) + \langle X,Y|\Lambda^{\mathrm{gas}}|X,Y\rangle + \Delta\mu_{[\mathrm{E}]} - \mathbf{V}_{[\mathrm{E}]}^{t}\mathbf{d}_{[\mathrm{Z}]} \tag{1}$$

ここで、**h**、**F** はそれぞれ気相中で定義された一電子ハミルトニアン、Fock 行列である。**X, Y** は励起ベクトル、$\Delta\mu_{[\mathrm{E}]}$、$\Delta V_{[\mathrm{E}]}$はそれぞれ励起状態における溶媒和自由エネルギー、静電ポテンシャルである。励起状態における軌道の緩和は Z-vector equation により算出し、その緩和による安定化を最終項で取り込んでいる。励起ベクトル **X, Y** や Kohn-Sham 軌道 **C** は、式(1)を **X, Y, C** などで微分することにより、変分的に決定することも可能であるが、**X, Y, C** それぞれが依存関係にあるために、導出される式が複雑になってしまう。そこで我々は次式でラグランジアンを定義し、これを **X**、**Y**、**C** に関して微分することにより、目的の式を導出し

$$\mathscr{L} = \Delta G_{[\mathrm{E}]} - \Omega(\langle X,Y|\Delta|X,Y\rangle - 1) + \sum_{ia\sigma} Z_{ia\sigma}F_{ia\sigma}^{\mathrm{sol}} - \sum_{pq\sigma,p\le q} W_{pq\sigma}(S_{pq\sigma} - \delta_{pq}) \tag{2}$$

た。本手法の計算の流れを Scheme 1 に示す。溶媒効果を考慮すると、溶媒分布は励起状態の電子状態にも依存し、この溶媒分布は基底状態の Kohn-Sham 軌道にも影響を与える。このため、基底状態における DFT 計算、励起状態における TD-DFT 計算、Z-vector equation を交互に解く必要がある。




Scheme 1

【結果と考察】

本手法を、アセトニトリル、メタノール、水中における indole、5-cyanoindole に適用し、各溶媒中でのストークスシフトを算出した。図 1 に本手法で得たストークスシフトと実験で得られた値を示す。比較のため、幅広く用いられている PCM 法による結果も示した。実験的には、indole, 5-cyanoindole ともに、溶媒の極性が大きくなるにつれ、ストークスシフトも大きくなることがわかる。本手法もこの結果を正しく再現していることがわかる。その一方で PCM 法の場合、得られたストークスシフトは溶媒によらず一定になることがわかった。

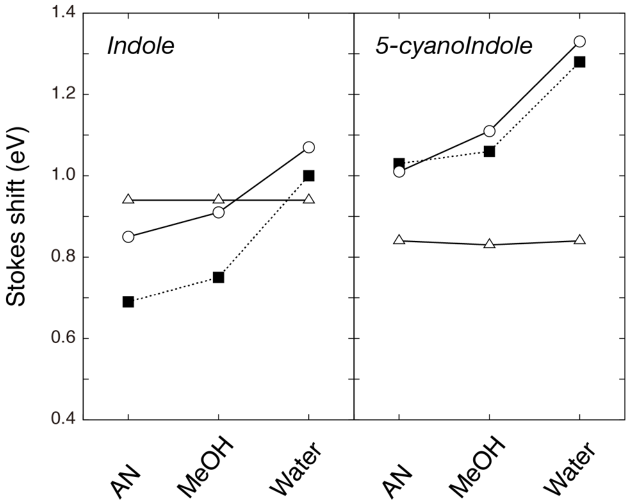



図 1. 本手法(○)、PCM 法(△)、実験(■)で得られたストークスシフト

このようなストークスシフトにおけるソルバトクロミズムを理解するために、基底状態と励起状態における溶媒構造の違いについて検討した。図 2 に 5-cyanoindole のシアノ基窒素と水の水素サイト間の動径分布関数を基底状態、励起状態について示した。2Å あたりにある水素結合に伴うピークが、基底状態よりも励起状態で高くなっていることがわかる。この変化が極性の高い溶媒内でのストークスシフトの増大に関わっていると考えられる。

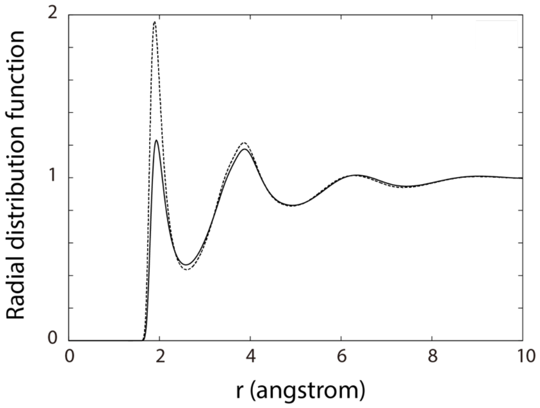



図 2. 5-cyanoindole のシアノ基窒素と水の水素サイト間の動径分布関数（実線：基底状態、点線：励起状態）

【参考文献】


1. C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Higashiyama, and S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **54**, 15213 (2015).

2. D. Yokogawa, *in revision.*

2G19

# 速度論的阻害剤のガスハイドレート表面への吸着機構

（岡山大学異分野基礎科学研究所）○矢ケ崎琢磨、松本正和、田中秀樹

# Adsorption mechanism of kinetic hydrate inhibitors on the surface of gas hydrates

(RIIS, Okayama Univ.) ○Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka

## 緒言

天然ガスはメタンを主成分とし、パイプラインにより輸送される。パイプライン中の圧力はとても高く、そのため、そこに水が混入すると、メタンハイドレートが生成して、パイプラインを詰まらせてしまう。この問題の対策のために、石油産業では年間に数百億円もの費用が投じられている[1]。メタンハイドレートによるパイプの詰まりを抑制する手段の一つが、速度論的阻害剤 (kinetic hydrate inhibitor)である[2,3]。速度論的阻害剤は図1に示すような水溶性ポリマーであり、メタンハイドレートの表面に吸着することで、それ以上の結晶成長を妨げる効果がある。これらのポリマーは、ハイドレート生成温度は変えず、生成速度のみに影響を与えることから、“速度論的”阻害剤と呼ばれている。速度論的阻害剤のほとんどはアミド基を持っている。そのため、これまでの研究では、このアミド基とハイドレート表面の水との間の水素結合が吸着の起源であるとされていた。

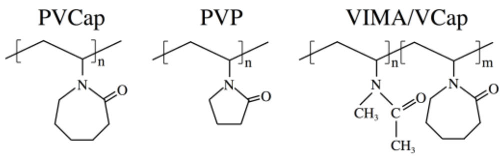



**図1 代表的な速度論的阻害剤**

本研究では、MDシミュレーションにより、ハイドレート表面へ分子が吸着する過程の自由エネルギー変化を計算する[4]。我々は、速度論的阻害剤に関する従来の説が誤りであることを示す。ハイドレート表面への吸着の起源は、剛体球の水和機構の観点から説明される。

## 方法

MD 計算のシミュレーションセルを図 2 に示す。系はメタンハイドレートと液体の水からなる。ハイドレート部分は水 1088 分子とメタン 192 分子で構成される。液相は水 2162 分子からなる。シミュレーションセルのサイズは$3.4 \times 3.4 \times 9.6$ nm$^3$である。本研究では、ハイドレートの重心位置を$z = 0$ とする。水分子はTIP4P/2005 モデル、メタンはOPLS united-atom モデルで記述される。MD 計算にはGROMACS 4.6 を用い、長距離クーロン力はPME 法で扱った。シミュレーションは三相共存条件である 275 K、400 bar で行われた。計算中にハイドレートが分解することを防ぐため、ハイドレートの中のメタン分子を調和振動子で固定した。

液相には溶質分子が一つ存在する。この溶質をハイドレート界面に近づけていく過程で、自由エネルギーがどのように変化するかを、アンブレラ法を用いて計算した。溶質分子は目的の$z$座標に 1000 kJ mol$^{-1}$ nm$^{-2}$のばね定数の調和振動子で固定した。

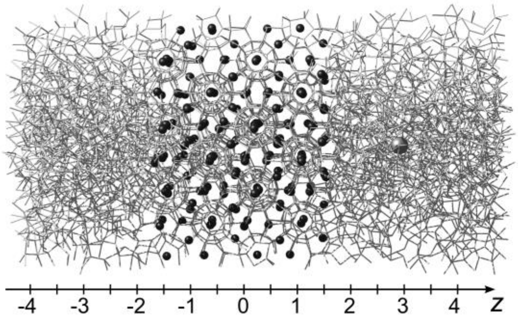



**図2 シミュレーションセルのスナップショット。水の水素結合ネットワークが線で表されている。図の中央にメタンハイドレートがあり、その両側は液体の水で満たされている。溶液中の溶質($z$ = 2.9 nm)が大きな球で示されている。**

自由エネルギー計算は、メタンと、速度論的阻害剤の一つである polyvinylcaprolactam (PVCap)について行われる。PVCap のLJ パラメータと分子内振動のパラメータには OPLS と AMBER の力場を用いた。各原子の電荷は、Gaussian 09 を用いて、B3LYP/6-31G(d, p) レベルの電子状態計算を行うことにより求めた。電子状態計算における溶媒の効果はPCM 法により取り入れた。

## 結果と考察

図 3 にメタン分子の自由エネルギープロファイルを示す。バルクの液相の自由エネルギーを 0 とする。図は、ハイドレート表面に近づくことで、メタン分子が安定化されていることを示している。$z = 1.68$ nm で最も安定になる。この位置は、ハイドレート表面の開いた大ケージの位置に対応する。自由エネルギーが負になるのは、$1.56$ nm $< z < 2.25$ nm の領域である。この幅、

0.69 nm は巨視的な距離スケールと比べると無視できるほど小さい。この結果は、ハイドレート表面とメタンの間の引力は短距離であり、結晶成長過程における巨視的なメタンの移動にはなんら寄与しないということを示している。

図3は、メタンが表面のケージに入ることで、自由エネルギーが12 kJ mol$^{-1}$ 安定化されることを示している。この図には、溶質と他の分子との相互作用の変化$\Delta E_u$と体積変化$P\Delta V$も示されている。これらの寄与は、自由エネルギー変化に比べると明らかに小さい。

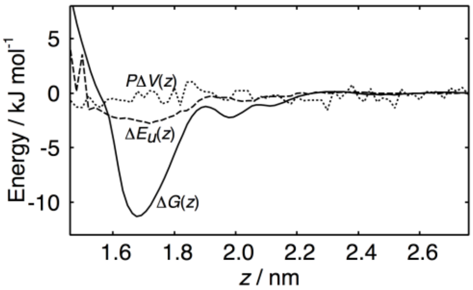



**図3 メタン分子の自由エネルギー変化 (実線)。溶質の相互作用エネルギー(破線)と体積(点線)の変化も示されている。**

ハイドレート表面に対する疎水分子の吸着の原因となるのは、エントロピーである。これは、剛体粒子の水和機構の観点から示される。剛体粒子の水和自由エネルギーは次式で与えられる:

$$G_{hyd} = -kT \ln P_d \quad (1)$$

ここで$P_d$は単位体積の液体中に剛体粒子が入り込める領域の割合であり、挿入確率と呼ばれる。剛体粒子と周囲の分子とのエネルギー的な相互作用は0なので、この自由エネルギーは純粋にエントロピー的である。水和自由エネルギーが$z$座標に依存する場合は、自由エネルギープロファイルを以下の形式で表すことができる。

$$\Delta G(z) = G_{hyd}(z) - G_{hyd}(\infty) = -kT \ln \frac{P_d(z)}{P_d(\infty)} \quad (2)$$

ここで$P_d(z)$は座標に依存する挿入確率である。この式は、界面における挿入確率がバルクの液相中のそれに比べ大きければ、溶質と界面との間に直接的な相互作用がなくとも、分子が界面でエントロピー的に安定化されることを示している。メタンなどの疎水分子がハイドレート表面で安定化されるのは、表面に存在する開いた籠構造に由来する大きな挿入確率が原因である。

図 4 に PVCap の単量体の自由エネルギープロファイルを示す。PVCap はハイドレート表面に吸着することで、10.5 kJ mol$^{-1}$ 安定化する。PVCap の単量体には一つのアミド基があり、水と水素結合することができる。この水素結合が吸着に与える影響を調べるため、電荷を持たない架空の PVCap について自由エネルギープロファイルを計算した。図4の点線で示されるように、水素結合を作ることができないこの架空のPVCap の吸着自由エネルギーは、通常のPVCap のそれとほとんど変わらない。この結果は、アミド基とハイドレート表面との間の水素結合が重要であるという従来の説が誤りであることを明白に示している。アミド基はハイドレート表面と水素結合を作れるが、液体の水とも水素結合を作る。前者が後者より強い理由はなく、それゆえ、アミド水素結合は吸着に寄与しない。速度論的阻害剤も、メタンと同様に、式(2)で表されるエントロピー的な寄与によりハイドレート表面に吸着する。

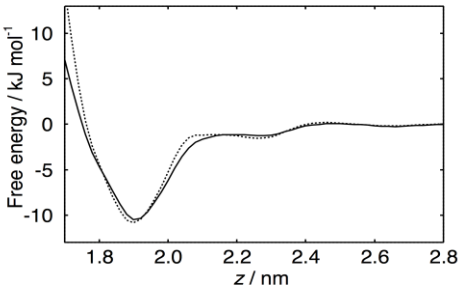



**図4 速度論的阻害剤、PVCap の単量体の自由エネルギー変化。実線が通常の PVCap、点線が電荷を持たない架空の分子の結果。**

## 結論

我々は、MD 計算を用いて、水中のメタンハイドレートの表面への分子の吸着機構を解析した。ハイドレート表面とゲスト分子の間の引力は短距離であり、巨視的な分子移動には寄与しないことを示した。ハイドレート表面への分子吸着は、表面に存在する開いた籠構造に由来するエントロピー的な引力がその起源である。従来の説では、速度論的阻害剤の吸着はアミド水素結合によるとされていたが、これが誤りであることを明らかにした。今後、本研究の成果を元に、従来よりも効率のよい阻害剤が開発されることが期待される。本研究では、単量体の速度論的阻害剤の吸着機構しか解析されていないが、実験では重合体が用いられている。今後の研究で、これらの違いを明らかにしていく予定である。


[1] B. J. Anderson, J. W. Tester, G. P. Borghi, and B. L. Trout, J. Am. Chem. Soc. **127**, 17852 (2005).
[2] M. A. Kelland, Energy Fuels **20**, 825 (2006).
[3] A. Perrin, O. M. Musa, and J. W. Steed, Chem. Soc. Rev. **42**, 1996 (2013).
[4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. **137**, 12079 (2015).