

### 3P101

分子ドッキングと分子動力学シミュレーションを用いたシトクロム P450(CYP1A2)活性部位における化合物の結合分布解析

(<sup>1</sup>理化学研究所 生命システムセンター 生命モデリングコア 計算分子設計研究グループ, <sup>2</sup>北陸先端大学院大学 マテリアルサイエンス) ○齋藤 大明<sup>1</sup>, 水上 卓<sup>2</sup>, 平野 秀典<sup>1</sup>, 大塚 教雄<sup>1</sup>, 沖本 憲明<sup>1</sup>, 泰地 真弘人<sup>1</sup>

Population analysis of compound binding poses on active site of human Cytochrome P450 (CYP1A2): a molecular dynamics and docking study

(<sup>1</sup>Laboratory of computational molecular design computational biology, computational biology research core, RIKEN Quantitative Biology Center (QBiC), <sup>2</sup>Department of Materials Sciences, Japan Institute of Science and Technology (JAIST) ) ○Hiroaki Saito<sup>1</sup>, Taku Mizukami<sup>2</sup>, Yoshinori Hirano<sup>1</sup>, Takao Otsuka<sup>1</sup>, Noriaki Okimoto<sup>1</sup>, Makoto Taiji<sup>1</sup>

#### 【序】

医薬品の研究開発は、薬剤の代謝や毒性のプロファイリング不足により開発化合物の約50%が臨床試験の初期段階で撤退する現状にあり[1]、創薬研究における時間と費用の大きな損失となっている。このことから、創薬の早期の段階から薬剤代謝を高精度に予測し、心疾患リスクのある化合物シリーズを除くための手法の開発が切望されている。薬剤の代謝予測には化合物の代謝部位(SOM)の予測が重要であり、そのためには対象化合物と薬剤代謝酵素(シトクロム P450:CYP)との相互作用や結合構造の予測が不可欠である。化合物のどの部位がCYPにより代謝されるのかを調べる実験は一度に少数しか実施できず、解析に膨大な時間と費用がかかるという問題がある。そのため、インシリコによる代謝部位予測が担う役割は大きい。

本研究では分子シミュレーションによる薬剤代謝予測を目的に、分子ドッキングと分子動力学(MD)シミュレーションを用いた薬剤代謝酵素(シトクロム P450:CYP1A2)の活性部位における化合物の結合分布解析を行う。MDシミュレーションによりサンプルされたCYPのレセプター構造に対して薬剤分子のドッキング計算を行い、CYPの活性部位周辺に結合された化合物の結合分布解析(アクセシビリティ解析)から薬剤の代謝部位(SOM)を予測する。

#### 【方法・計算モデル】

本研究で扱う対象のタンパク質は、シトクロム P450(CYP1A2)とする。シトクロム P450は人体においてほとんどの薬物代謝に関与することが知られる重要創薬ターゲットタンパク質である。計算に用いたCYP1A2のX線構造解析を図1に示す。活性部位(図の中心部位付近)にヘムを有し、ヘム上部に化合物の結合サイトが存在する[2]。CYP1A2のPDBファイル(PDB-ID:2HI4)からリガンド分子を取り除き、レセプターの周りに水分子を配置させて初期構造を作成する。始めに定温・定圧MD計算( $T=300\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}$ )を実行し、タンパク質の溶媒和された平衡構造を作成する。ヘムの力場はShahrokh等が開発したAmber力場を用い[3]、水分子のモデルはTIP3Pを用いた。MD計算にはGROACS5.2.1を用いた。



図 1. CYP1A2 の結晶構造

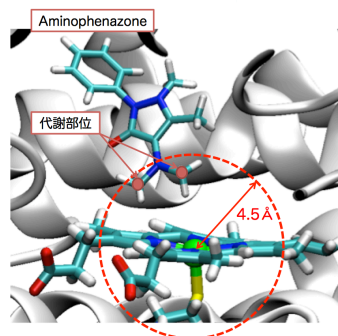


図 2 活性部位付近での結合ポーズ例

本研究では実験によって代謝部位 (SOM) が同定されているテストセット化合物 (19 化合物) を用意し、これらを MD 計算によって生成されたレセプターのアンサンブル構造に対し分子ドッキング計算を行う。ドッキングによって得られた結合ポーズから活性部位周辺に結合された化合物の結合分布解析を行い、薬剤の代謝部位(SOM)を予測する。ドッキング計算は Gold5.1.2 を用い、スコア関数は CYP 用の ChemScore\_csd を用いた[4]。

### 【結果】

図 2 に CYP1A2 の活性部位付近での化合物(Aminophenazone)の結合ポーズの一例を示す。本研究では、ヘム鉄から 4.5 Å 以内に実験的に同定されている代謝部位が存在すれば、代謝に必要な結合ポーズが予測されると定義した。図 3 に 10,000 個のドッキング構造を用いて作成した、化合物(Phenacetin)の原子とヘム鉄との距離に対する原子分布の様子を示す。これら原子分布データから、カットオフ距離 (4.5Å) までにヘムに配位している原子の分布割合をランク付けし、Top3 までの原子を代謝部位 (SOM) の候補とした (図 4)。解析の結果、Phenacetin の場合、2 位で正解の SOM が予測される結果が示された。最後に、予測した化合物の SOM 候補 (Top3) のうち、少なくとも 1 つが実験で知られている SOM である確率を評価した。同解析を全てのテストセット化合物に適用したところ、Top3 までに 78.9%の確率で正解の化合物の SOM を予測する結果が得られ、本研究で用いた手法の有効性が示された。詳細はポスターにて報告する。

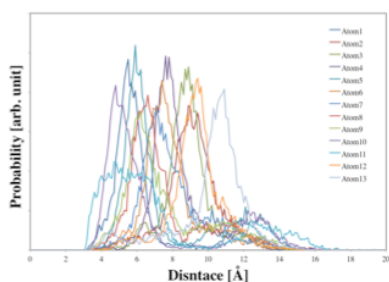


図 3. 活性部位付近での化合物の原子分布

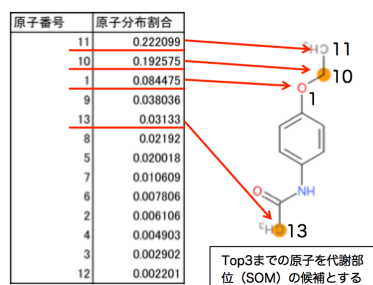


図 4. Phenacetin の原子分布割合と代謝部位

### 【参考文献】

- [1] Diabetes Voice, 48 (2), (2003) 28.
- [2] J. Biol. Chem., 282, 14348–14355(2007).
- [3] J. Comput. Chem. 33, 119-33, (2012).
- [4] PROTEINS: Structure, Function, and Bioinformatics 58:836–844 (2005).

空間捕捉した単一微小液滴表面に構築した生体膜のレーザー顕微分光  
(九大院理<sup>1</sup>, 大阪市大院理<sup>2</sup>) ○安富 翔太<sup>1</sup>, 迫田 憲治<sup>2</sup>

Laser microscopy on the biomembrane formed on the surface  
of a single levitated microdroplet  
(Kyushu Univ.<sup>1</sup> Osaka City Univ.<sup>2</sup>) Shota Yasutomi<sup>1</sup>, Kenji Sakota<sup>2</sup>

【緒言】直径数～数十  $\mu\text{m}$  の微小液滴内部で発生した発光は、液滴界面において全反射され液滴内部に閉じ込められる。このとき、液滴の外周の長さや光の波長の整数倍が一致すると、液滴の気液界面近傍において光の定在波が形成される。つまり、微小液滴は光共振器としての機能を持っている。また、空間に捕捉された微小液滴は、自身の表面張力によってほぼ真球となるため、光の閉じ込め能力を表す Quality factor (Q 値) が  $10^6 \sim 10^{10}$  と非常に大きい理想的な光共振器とみなすことができる。そのため、微小液滴中の分子を光励起すると非常に低いしきい値でレーザー発振が観測される。

我々の研究室では、イオントラップを用いて空間捕捉した単一微小液滴からのレーザー発振を上手く利用することで、液滴中における生体分子の振る舞いを詳細に調査することを目指して研究を進めている。上述の通り、微小液滴が光共振器と見なせるのは、気液界面近傍に限られる。つまり、微小液滴の気液界面近傍に存在する分子のみが、光共振器のなかに閉じ込められており、レーザー発振に参与することができる。微小液滴からのレーザー発振に関するこの特徴を生かすために我々が興味をもっているのが生体膜である。我々は、直径数～数十  $\mu\text{m}$  の微小液滴を空間捕捉しているが、このサイズは細胞の典型的な大きさと一致している。単一微小液滴の表面にリン脂質などから構成される膜構造を形成し、ここからのレーザー発振を観測することができれば、生体膜のダイナミクスや生体膜とタンパク質の相互作用を詳細に調査できる可能性がある。

そこで本研究では、単一微小液滴における生体膜研究の第一歩として、色素ラベルされた両親媒性物質に注目した。この両親媒性物質が溶存した単一微小液滴を空間捕捉し、これにレーザー顕微分光を適用することで、両親媒性物質の発光スペクトルがどのような特徴をもつかについて調査した。

【実験】溶質分子として、ローダミン B (RhB)、および親水基がローダミン B、疎水基がオクタデシル基で構成された両親媒性物質であるオクタデシルローダミン B (ODRB) を使用した。溶媒にはメタノールとグリセリンの混合溶媒 (50/50 vol%) を使用した。エレクトロスプレー法により RhB もしくは ODRB を含む微小液滴 (直径 10  $\mu\text{m}$  程度) を平行平板型イオントラップによって空間捕捉した。このとき、微小液滴同士の静電反発によって単一の微小液滴のみがトラップ内に安定に捕捉される。トラップされた微小液滴にパルス Nd:YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm) を照射することで微小液滴からの発光スペクトルを測定した。

【結果・考察】図 1 に RhB を含む単一微小液滴の発光スペクトルを示す。図 1(a) では励起光の強度が小さいため、RhB からの発光は観測されていない。図 1(b) では 540～620 nm 付近にブロードな発光が観測されている。このブロードな発光は、微小液滴中の RhB からの蛍光に帰属できる。図 1(c) では 540～620 nm 付近のブロードな蛍光に加え、620～650 nm 付近に非常にシャープで強い発光が観測されている。図 2 は、RhB からのシャープな発光の強度を励起光の強度に対してプロットした図である (赤のプロット)。図 2 を見ると、シャープな発光の強度は励起光強度が 63 nJ/pulse を境として急激に立ち上がっていることが分かる。これは、励起光の強度が RhB を含んだ微小液滴のレーザー発振のしきい値を超えたため

レーザー発振に至り、その結果、微小液滴の気液界面に形成される共振モードに対応するシャープな発振線が観測されたと解釈できる。よって、図 1(c) の 620~650 nm 付近に観測されているシャープな発光は、微小液滴中の RhB からのレーザー発光に帰属できる。

図 3 に ODRB を含む単一微小液滴の発光スペクトルを示す。図 3(a) は励起光の強度が小さく、ODRB からの発光は観測されていない。一方、図 3(b) ではブロードな発光 (蛍光) は観測されていないものの、660 nm 付近にシャープな発光が観測されている。また、さらに励起光強度を大きくした図 2(c) では、640~680 nm 付近にシャープで強い発光が観測された。RhB の場合と同様に、このシャープな発光は、微小液滴中の ODRB からのレーザー発光に帰属できる。図 2 は、ODRB からのシャープな発光の強度を励起光強度に対してプロットした図である (青のプロット)。ODRB の場合、レーザー発振のしきい値は 57 nJ/pulse に観測された。

図 1 および図 3 において注目すべき点は、RhB を含んだ微小液滴については 540~620 nm 付近にブロードな蛍光と、620~650 nm 付近にシャープな発光が観測された一方で、ODRB を含んだ微小液滴では、640~680 nm 付近のシャープなレーザー発光のみが観測され、ブロードな蛍光は全く観測されなかったことである。このことは、RhB と ODRB が液滴内でどのように分布しているかを反映していると考えられる。今回、実験に用いた混合溶媒は、RhB にとって良溶媒であるため、RhB は微小液滴中に一様に分布していると考えられる。そのため、微小液滴の気液界面から離れた領域に存在する RhB からの発光は、気液界面における全反射条件を満たすことが不可能になり、ブロードな発光を与える。一方で、ODRB は両親媒性物質であるために、そのほとんどは微小液滴の気液界面上に吸着していると予想される。よって、ODRB からの発光は気液界面での全反射条件を容易に満たすことができるため、シャープな発光 (レーザー発振) のみを示す。このことは、単一微小液滴の気液界面に両親媒性物質による膜構造が形成されていることを強く示唆しており、微小液滴からのレーザー発光を用いることで、微小液滴界面に形成された膜構造を高感度に観測できることを示している。当日は、色素標識されたリン脂質に関する実験結果も報告する予定である。

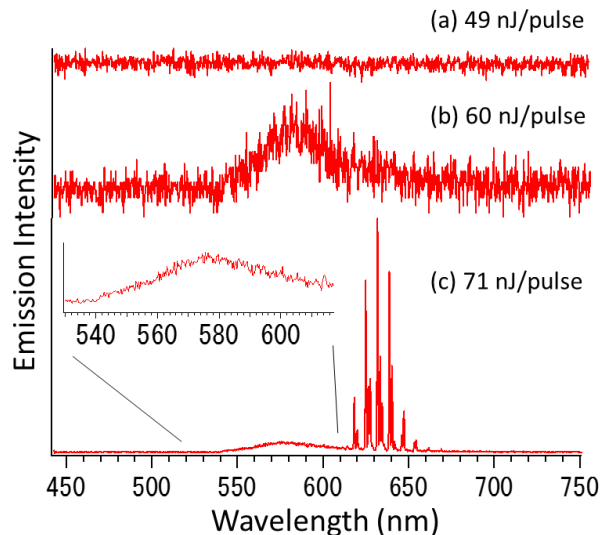


図 1. RhB を含んだ微小液滴の蛍光スペクトル

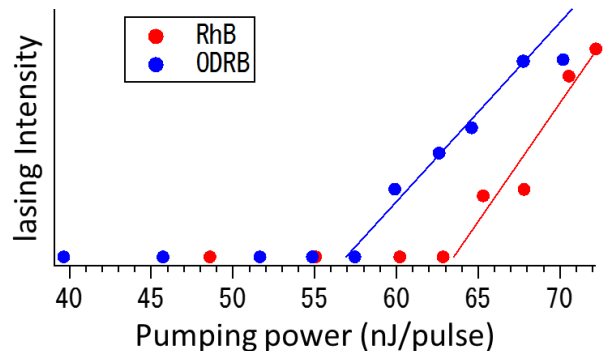


図 2. RhB および ODRB を含んだ微小液滴からのレーザー発光の強度

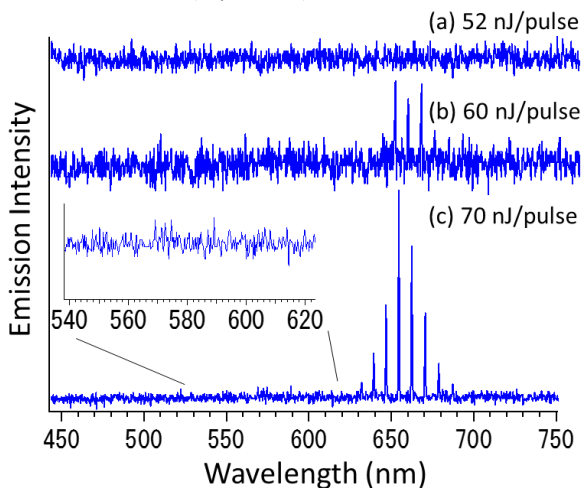


図 3. ODRB を含んだ微小液滴の蛍光スペクトル

## 3P104

軟X線 1 細胞顕微分光による生きた細胞の炭素窒素比の直接計測  
(立命館大・理工<sup>1</sup>, 立命館大・生命科学<sup>2</sup>, 立命館大・SR センター<sup>3</sup>)

○寺本 高啓<sup>1</sup>, 浅井 智広<sup>2</sup>, 寺内 一姫<sup>2</sup>,  
吉村 真史<sup>3</sup>, 太田 俊明<sup>3</sup>

Direct determination of carbon to nitrogen ratio of living cell  
with single cell soft X-ray microscopy

(College of Science&Engineering, Ritumeikan Univ. <sup>1</sup>, College of Life Science, Ritumeikan  
Univ. <sup>2</sup>, SR center, Ritsumeikan Univ. <sup>3</sup>)

○Takahiro Teramoto<sup>1</sup>, Chihiro Azai<sup>2</sup>, Kazuki Terauchi<sup>2</sup>,  
Masashi Yoshimura<sup>3</sup>, Toshiaki Ohota<sup>3</sup>

### 【序】

近年、細胞生物学的な研究では、観察した細胞の形態や性質を“定量化”することが求められ始めている。例えば細胞の形状を表現する場合でも、単に丸い、四角いといった定性的な情報ではなく、表面の各点での曲率はどれくらいかなどの定量的な情報が求められる。このような研究分野はバイオイメージングインフォマティクスと呼ばれ、画像処理とバイオイメージングの融合分野として確立しつつある。

入射光源として軟 X 線 (波長 : 0.1~10nm) を用いたイメージング法は、光の回折限界で決まる原理的な空間分解能が高い (<100nm) という点に加え、C,N,O など軽元素の内殻 1 s 軌道の電子遷移による元素選択的な観察が可能という特徴を持つ。特に波長 2.3~4.4nm の軟 X 線は「水の窓」領域と呼ばれ、水による吸収に比べてタンパク質をはじめとする生体内の炭素化合物の吸収が強く、細胞の無標識での透過画像撮影が可能である。

糸状性シアノバクテリア *Anabaena* sp. PCC7120 は窒素固定を行う原核光合成生物である。その形態は細胞が 1 次元に連なった糸状体であり、多くは光合成を担う栄養細胞であるが、10 個に 1 個程度の割合で窒素固定に特化した異型細胞 (ヘテロシスト) を持つ (図 1)。ヘテロシストと栄養細胞は、どちらも単独では窒素欠乏環境下で生育できず、ヘテロシストが固定した窒素をアミノ酸として栄養細胞に供給し、栄養細胞はヘテロシストに糖や有機酸などの光合成産物を供給している。ヘテロシストの形成には特定のアミノ酸や有機酸の組成変化が深く関わっており、ヘテロシストと栄養細胞では細胞内の炭素窒素比 (C/N 比) が大きく異なっていると考えられている。しかし、これまでに C/N 比の違いを単一細胞レベルで実測した例はなく、ヘテロシスト形成に必要な C/N 比の閾値など、細胞内の C/N 比と細胞分化の定量的な関係は不明である。

本研究では、窒素の K 吸収端前後における軟 X 線を用いた単一細胞のイメージングにより、*Anabaena* sp. PCC7120 におけるヘテロシストおよび栄養細胞のそれぞれの C/N 比の直接決定を試み、バイオイメージングインフォマティクスに細胞内の元素濃度分布という新たな機軸を付加することを提案する。

## 【実験】

立命館大学 SR センターのビームライン BL12 に設置された軟 X 線顕微鏡を用いて、*Anabaena* sp. PCC7120 の栄養細胞およびヘテロシストの顕微観察を行った。

試料を厚さ 100 nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜に封入し、光学顕微鏡および蛍光顕微鏡を用いてヘテロシストおよび栄養細胞の位置を確認した。窒素 K 吸収端より短波長(2.98 nm)ならびに長波長(3.11 nm)での観察像を統計的に解析し(栄養細胞:146 個、ヘテロシスト:54 個)、栄養細胞とヘテロシストそれぞれの平均の吸光度を決定した。

## 【結果と考察】

波長 2.98 nm および 3.11 nm を用いた栄養細胞ならびにヘテロシストの観察画像を図 2 に示す。赤で囲った細胞がヘテロシストであり、周辺の細胞は栄養細胞である。この観察結果からヘテロシストのほうが栄養細胞よりも暗い、すなわち高い吸光度を示すことがわかる。各細胞の吸光度のヒストグラムを図 3 に示す。栄養細胞とヘテロシストではヒストグラムの中心値、分散が異なる。平均の吸光度は、波長 2.98 nm では栄養細胞 0.53、ヘテロシスト 0.73 で、波長 3.11 nm では栄養細胞 0.44、ヘテロシスト 0.51 となり、ヘテロシストのほうが栄養細胞に比べ 1.2~1.4 倍程度高い吸光度を示した。これはヘテロシスト内に特定の化合物が蓄積していることを示唆している。ヘテロシストが栄養細胞からの分化過程では、 $\alpha$  ケトグルタル酸とその含窒素誘導体であるグルタミン酸の濃度比が初期シグナルとなり、ヘテロシスト分化誘導タンパク質や糖の蓄積が誘導されることから、観測された吸光度の差はこれらの化合物の局在化が反映されたものと考えられる。

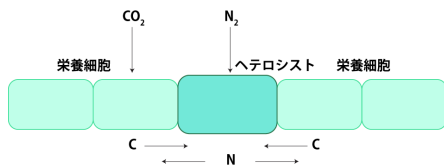


図 1

*Anabaena* sp. PCC 7120 の  
栄養細胞とヘテロシスト

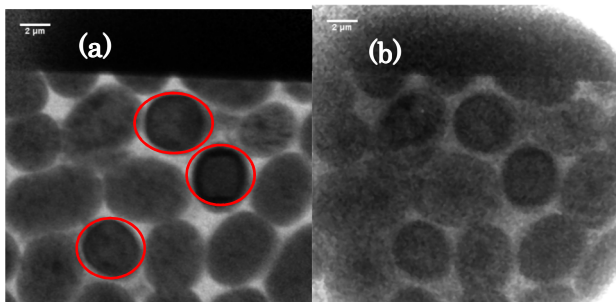


図 2

$\text{Si}_3\text{N}_4$  膜に封入した生きた  
*Anabaena* sp. PCC 7120 の  
軟 X 線顕微画像(a) $\lambda = 3.11$  nm (b) 2.98 nm

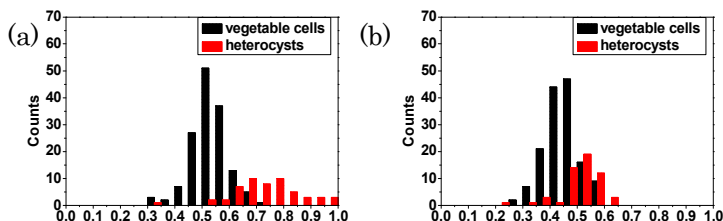


図 3

栄養細胞(黒線)とヘテロシスト(赤線)の吸光度のヒストグラム (a)  $\lambda = 3.11$  nm (b) 2.98 nm

## スカラー相対論法に基づく分割統治型電子相関プログラムの自動実装

(早大先進理工<sup>1</sup>, イリノイ大学アーバナシャンペーン校<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 早大理工研<sup>4</sup>, 京大ESICB<sup>5</sup>)

○吉川 武司<sup>1</sup>, 中野 匡彦<sup>1</sup>, 平田 聡<sup>2,3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,3,4,5</sup>

Automated implementation of divide-and-conquer based electron-correlation methods  
with scalar relativistic corrections

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, Univ. of Illinois Urbana-Champaign<sup>2</sup>, CREST,  
JST Agency<sup>3</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>4</sup>, ESICB Kyoto Univ.<sup>5</sup>)

○Takeshi Yoshikawa<sup>1</sup>, Masahiko Nakano<sup>1</sup>, So Hirata<sup>2,3</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,3,4,5</sup>

### 【緒言】

大規模電子状態計算を可能とするために、分割統治(DC)法[1,2]に基づく線形スケールリング手法を開発してきた。これまでに基底状態計算だけでなく励起状態計算[3]、構造最適化計算[4]や分極率計算[5]等に DC 法を適用してきた。さらに、電子相関効果[6]や相対論効果[7]を取り込んだ計算にも拡張してきた。本発表では、独自の相対論的量子化学計算プログラムへ電子相関理論を実装した結果を示す。電子相関理論の一つである結合クラスター(CC)法のプログラムは非常に煩雑であるため、第二量子化表式に基づく電子相関理論プログラムを自動生成するツールである Tensor contraction engine (TCE) [8]を利用した。

### 【理論・実装】

DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系 $\alpha$ の周りのバッファ領域を含めた局在化領域の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。DC 電子相関計算では、この部分系の軌道を用いて電子相関計算を行う。しかし、部分系に含まれるバッファ領域は複数の部分系にまたがるため電子相関のダブルカウントが生じる。この問題を解決するために、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA) [9]を用いて重ならない中央部分  $\mathbf{S}(\alpha)$  だけの相関エネルギーを求める。制限軌道を用いたエネルギー表式を以下に示す。

$$\Delta E_{\text{corr}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \sum_{\mu \in \mathbf{S}(\alpha)} C_{\mu}^{\alpha*} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle (2\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} - \tilde{t}_{ij,ba}^{\alpha})$$

$$\text{RMP2 の場合:} \quad \tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = \frac{\langle a^{\alpha} b^{\alpha} | i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle}{\varepsilon_a^{\alpha} + \varepsilon_b^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} - \varepsilon_j^{\alpha}}$$

$$\text{RCCSD の場合:} \quad \tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = t_{i,a}^{\alpha} t_{j,b}^{\alpha} + t_{ij,ab}^{\alpha}$$

本研究では、TCE を用いて独自の相対論的量子化学計算プログラムに通常法及び DC 法に基づく電子相関計算の自動実装を行った (表 1)。また、閉殻系のみならず開殻系にも対応可能とした。非制限軌道を用いた MP2 相関エネルギーを以下に示す。

$$\Delta E_{\text{UMP2}}^s = \sum_{\sigma}^{\uparrow, \downarrow} \sum_{i^{\sigma s} < j^{\sigma s}}^{\text{occ}} \sum_{a^{\sigma s} < b^{\sigma s}}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(s)} C_{\mu i}^{\sigma s*} \langle \mu j^{\sigma s} | a^{\sigma s} b^{\sigma s} \rangle \left[ \tilde{t}_{i^{\sigma s} j^{\sigma s} a^{\sigma s} b^{\sigma s}}^s - \tilde{t}_{i^{\sigma s} j^{\sigma s} b^{\sigma s} a^{\sigma s}}^s \right] \\ + \sum_{i^{\uparrow s}}^{\text{occ}} \sum_{j^{\downarrow s}}^{\text{occ}} \sum_{a^{\uparrow s}}^{\text{vir}} \sum_{b^{\downarrow s}}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(s)} \frac{1}{2} \left( C_{\mu i}^{\uparrow s*} \langle \mu j^{\downarrow s} | a^{\uparrow s} b^{\downarrow s} \rangle + C_{\mu j}^{\downarrow s*} \langle i^{\uparrow s} \mu | a^{\uparrow s} b^{\downarrow s} \rangle \right) \tilde{t}_{i^{\uparrow s} j^{\downarrow s} a^{\uparrow s} b^{\downarrow s}}^s,$$

さらに、相対論効果を取り込むためにスカラー相対論法に対しても拡張を行った。非制限開放計算法に基づく DC-CCSD(T), DC-CCSD[T]計算は現在実装中である。

Table. 1 Implementation of electron correlation method by using TCE

Method	Restricted	Unrestricted	Restricted open
MP2	C D	C D	C D
MP3	C D	C D	C D
LCCD	C D	C D	C D
CCD	C D	C D	C D
CCSD	C D	C D	C D
CCSD[T]	C D	C D	C -
CCSD(T)	C D	C D	C -
CCSDT	C D	C D	C D
CCSDTQ	C D	C D	C D

※C: conventional method, D: DC method

## 【結果】

自動実装を行った CCSD 法を用いて、ポリアセチレン  $C_{2n}H_{2n+2}$  の計算を行った。基底関数は 6-31G\*\* とした。部分系は炭素 2 個からなるユニットとし、バッファサイズは左右 2 ユニットとした。Fig. 1 に分子サイズ ( $n=3-15$ ) を変化させたときの計算時間を示す。Fig. 1 に示した結果から、それぞれの計算法における計算時間のオーダーを求めると、DC-CCSD 法では従来法に比べオーダーが、 $O(n^{6.3})$  から  $O(n^{1.2})$  へと劇的に減少した。また、その他の計算手法においても同様のパフォーマンスを示すことを確認した。

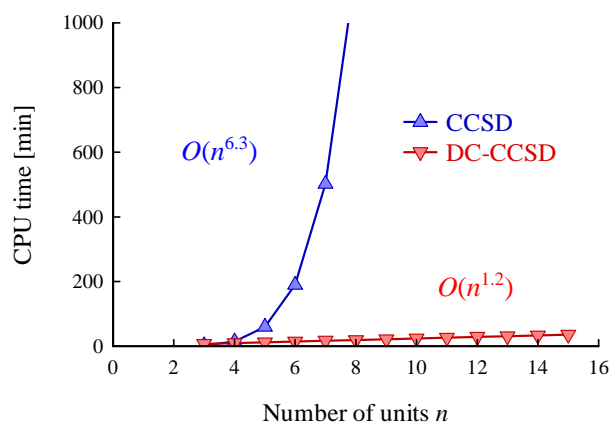


Fig. 1 CPU times for DC- and conventional CCSD calculations of polyacetylene  $C_{2n}H_{2n+2}$ .

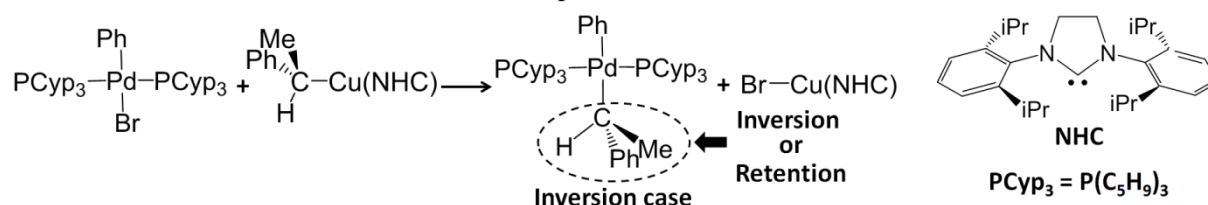
- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [3] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* 2013, **117**, 5565.
- [4] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 034105 (2011).
- [5] T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* 2010, **485**, 247.
- [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 074103.
- [7] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* 2013, **139**, 034109.
- [8] S. Hirata, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 9887. [9] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* 2002, **363**, 73.



## Characteristic Features of Transmetalation of Pd(II)-Ph Complex with Cu(I)-alkyl Complexes: Theoretical Study

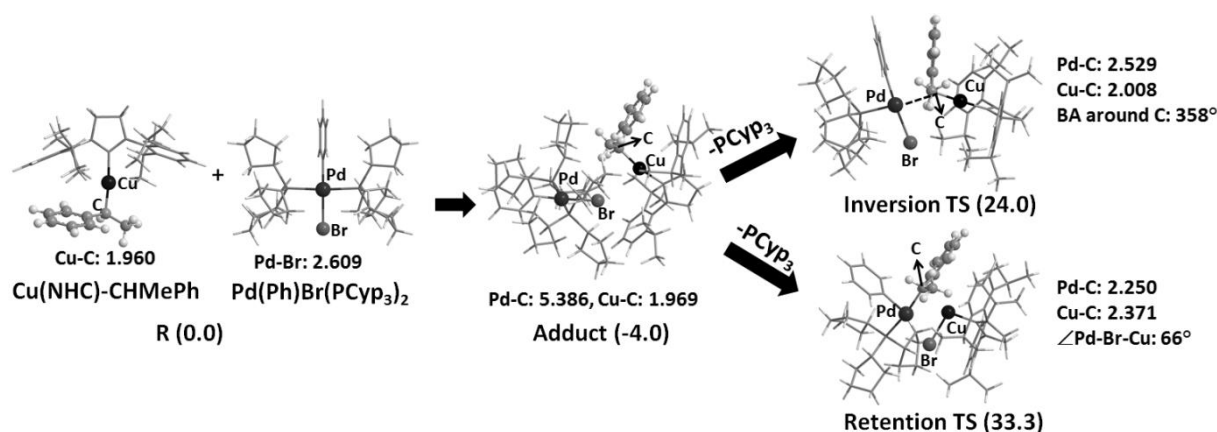
(Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Department of Material Chemistry, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○ Hong Zheng<sup>1</sup>, Kazuhiko Semba<sup>2</sup>, Yoshiaki Nakao<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

**[Introduction]** Recently a new kind of reductive cross-coupling reaction of aryl bromides with 1-arylalkenes was succeeded by cooperative Pd/Cu catalysis.<sup>1</sup> In this reaction, the transmetalation is involved as one of the most important steps (Scheme 1) but the mechanism is unclear. In this work, we theoretically investigated the transmetalation reaction between Pd(II)-Ph and Cu(I)-R complexes to elucidate the reaction mechanism and electronic process.



**Scheme 1.** Transmetalation between Pd(II)-Ph and Cu(I)-CHMePh complexes.

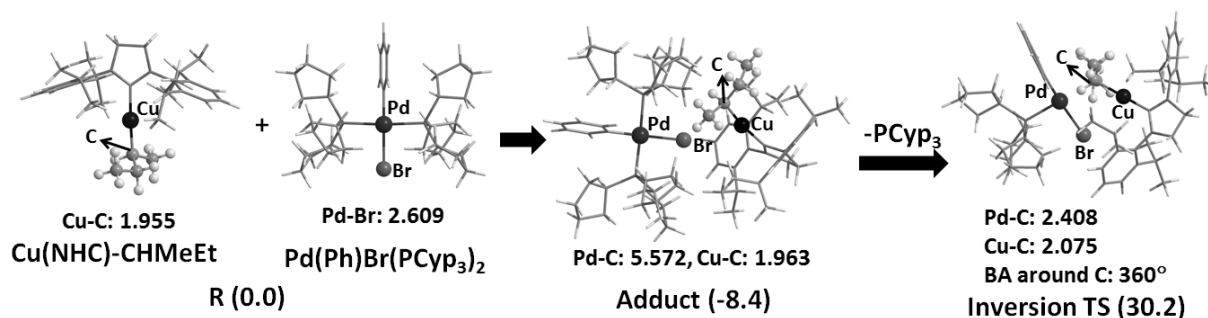
**[Computations]** All calculations were performed by DFT method with the wB97XD functional. In geometry optimization, the LANL2DZ basis sets were employed for Pd, Cu, and Br atoms. The 6-31G\* basis sets were used for other atoms. In energy evaluation, the SDD (Stuttgart-Dresden-Bonn) basis sets were employed for the Pd, Cu, and Br atoms. The 6-311G(d) basis sets were used for other atoms. In both basis sets, a d-polarization function was added to Br.



**Figure 1.** Changes in geometry and Gibbs energy (in kcal/mol) in the transmetalation of CHMePh group.

**[Results and Discussion]** In the transmetalation of CHMePh group, the four-coordinated Pd(II)-Ph and two-coordinated Cu(I)-CHMePh complexes firstly form a weak contact adduct (Figure 1). One of the PCyp<sub>3</sub> is dissociated prior to the transmetalation because the geometry of the adduct is too congested

around Pd. Two types of mechanisms are possible in the transmetallation: one is inversion mechanism and another is retention one. In the inversion mechanism, the CHMePh group becomes planar around the  $sp^3$



**Figure 2.** Changes in geometry and Gibbs energy (in kcal/mol) in the transmetallation of CHMeEt group.

carbon in a transition state (TS) and its configuration changes. In the retention mechanism, CHMePh changes its direction in TS and the configuration of CHMePh is reserved. The activation energy for retention TS (37.3 kcal/mol) is much larger than that for inversion TS (28.0 kcal/mol), as shown in Figure 1. Therefore, the inversion mechanism is favorable in this transmetallation, which agrees with experimental observations.

In the transmetallation of CHMeEt group,  $PCyp_3$  dissociation also occurs. The CHMeEt group becomes planar around the  $sp^3$  carbon in the inversion TS (Figure 2) with an activation energy of 38.6 kcal/mol. On the other hand, the reaction in retention mechanism occurs with no barrier, indicating that the retention mechanism is favorable in the CHMeEt case.

To understand the reason why the reaction mechanism is different between CHMePh and CHMeEt groups, we analyzed the  $(CHMeX)^-$  ( $X=Ph, Et$ ) anion with the same geometry as in the reactant and TS. As going from the reactant to TS, the  $(CHMePh)^-$  moiety becomes more stable, as shown in Table 1. This is because orbital conjugation occurs between the lone-pair (LP) orbital of the  $sp^3$  carbon and the  $\pi^*$  MO of Ph group (Figure 3); actually, the energy destabilization of the LP orbital is small (0.30 eV). In contrast, the  $(CHMeEt)^-$  group becomes more unstable, as going from the reactant to TS. This is because no orbital conjugation occurs between the Et group and the LP orbital.

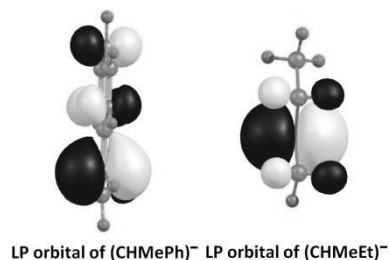
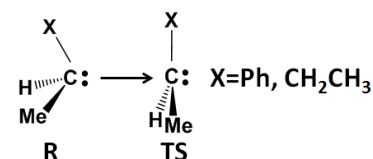
## Reference

- 1) K. Semba, K. Ariyama, H. Zheng, R. Kameyama, S. Sakaki, Y. Nakao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6275-6279.

**Table 1.** Deformation energy (DE, in kcal/mol) and energy destabilization ( $\Delta\epsilon$ ) of lone-pair (LP) orbital of  $(CHMeX)^-$  anion.

	DE <sup>a</sup> /kcal/mol	$\Delta\epsilon^b$ /eV
$(CHMePh)^-$	-3.4	0.30
$(CHMeEt)^-$	11.6	0.82

<sup>a</sup> DE = E(TS) - E(R); <sup>b</sup>  $\Delta\epsilon$  = LP(TS) - LP(R)



LP orbital of  $(CHMePh)^-$  LP orbital of  $(CHMeEt)^-$

**Figure 3.** LP orbitals of  $(CHMePh)^-$  and  $(CHMeEt)^-$  anions with TS geometries.

## 低温マトリックス法と量子化学計算による

## 亜硝酸メチル, チオ亜硝酸メチル—三フッ化ホウ素錯体の構造と性質

(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) ○平 丁徳<sup>1</sup>、八代 仁<sup>2</sup>、鈴木 映一<sup>2</sup>Matrix isolation and computational studies of the methyl nitrite,  
methylthionitrite–boron trifluoride complexes

(Iwate Univ.) ○Atsunori Taira, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

**【序】** 亜硝酸アルキルやチオ亜硝酸アルキルはルイス酸との反応による NO の発生や有機合成におけるニトロソ化といった反応を示すことが知られている。これらの分子はルイス塩基として機能する原子を複数有しておりルイス酸と錯形成することが考えられるが、相互作用の性質と分子錯体形成による構造変化に興味を持たれる。そこで本研究では低温マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて  $\text{CH}_3\text{ONO}-\text{BF}_3$  錯体及び  $\text{CH}_3\text{SNO}-\text{BF}_3$  錯体の振動スペクトルや分子間相互作用と構造への影響について検討することを目的とした。

**【実験及び計算方法】** 文献を参考にして合成した  $\text{CH}_3\text{ONO}$  または  $\text{CH}_3\text{SNO}$  と市販の  $\text{BF}_3$  を trap-to-trap 法で精製し、それぞれ Ar で所定の濃度で希釈した。20 K に冷却した CsI 基板上に同時に吹付けた後、それを 12 K に冷却し FT-IR スペクトルを測定した。特定の波長の光を照射すると  $\text{CH}_3\text{ONO}$  と  $\text{CH}_3\text{SNO}$  は独自の光反応を示し、スペクトルが異性体ごとに変化することが知られている。これをスペクトルの帰属に利用するために、超高压水銀灯とフィルターを用いて光照射を行い、FT-IR スペクトルを測定した。量子化学計算では計算ソフトに Gaussian 09、計算方法に 3 種類の DFT 法と MP2、基底関数に 6-311++(2d,2p)を用いてモノマーと錯体の構造最適化及び調和振動数計算を行った。また、得られた波動関数を用いて AIMAll と NBO 6 により錯形成に伴う電子密度変化や分子間で働く電荷移動相互作用を解析した。

**【結果と考察】**  $\text{CH}_3\text{ONO}-\text{BF}_3$  のスペクトル(Fig. 1-(i))では  $1856.6\text{ cm}^{-1}$  と  $1908.9\text{ cm}^{-1}$  に錯体由来と思われるバンドが出現している。 $\text{CH}_3\text{ONO}$  モノマーの FT-IR スペクトルでは  $1613.3\text{ cm}^{-1}$  と

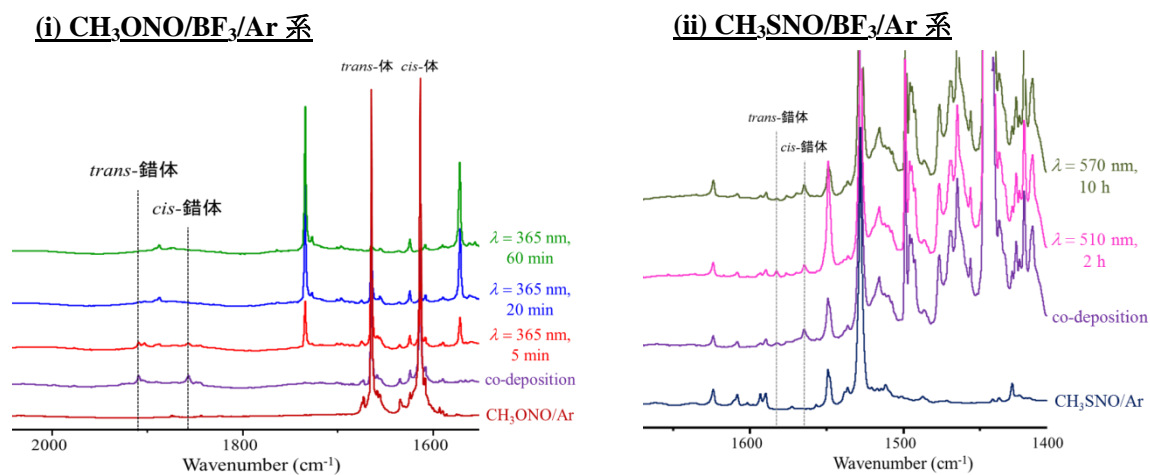


Fig. 1 各錯体の Ar マトリックス単離 FT-IR スペクトル(NO 伸縮振動領域)

1664.8  $\text{cm}^{-1}$  に各異性体の NO 伸縮振動のバンドが観測されており、錯体の波数はモノマーから大きく高波数シフトしていることが特徴である。CH<sub>3</sub>ONO は  $\lambda = 365 \text{ nm}$  の光照射により分解し、異性体によりその速度に違いがあることが知られている。錯体の系でも同様の現象が生じると考え光照射を行ったところ、1908.9  $\text{cm}^{-1}$  と比較し 1856.6  $\text{cm}^{-1}$  の消失速度が大きいため 1856.6  $\text{cm}^{-1}$  が *cis*-錯体、1908.9  $\text{cm}^{-1}$  が *trans*-錯体由来と帰属した。CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> のスペクトル(Fig. 1-(ii))では 1564.5  $\text{cm}^{-1}$  と 1582.5  $\text{cm}^{-1}$  に錯体由来と考えられるバンドが出現している。CH<sub>3</sub>SNO モノマーのスペクトルでは 1527.8  $\text{cm}^{-1}$  と 1549.7  $\text{cm}^{-1}$  に NO 伸縮振動のバンドが観測されており、錯体のバンドは高波数シフトしているが、その大きさは CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の場合よりも小さい。また、CH<sub>3</sub>SNO は光照射により  $\lambda = 510 \text{ nm}$  で *cis*→*trans*、 $\lambda = 570 \text{ nm}$  で *trans*→*cis* の異性化を起こすことが知られている。錯体由来のバンドにも光照射で変化が見られ、これに基づき、1564.5  $\text{cm}^{-1}$  を *cis*-錯体、1582.5  $\text{cm}^{-1}$  を *trans*-錯体と帰属した。

量子化学計算により構造最適化を行ったところ、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の系では CH<sub>3</sub>ONO の中心酸素、窒素、末端酸素原子に BF<sub>3</sub> が配位した構造が *cis*-体、*trans* 体毎に 4 種類得られた。MP2 と M06-2X では中心酸素に配位した O1 型錯体に対し、より相互作用の強い構造が求められた(Fig.2)。

CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の系では CH<sub>3</sub>SNO の硫黄、窒素、酸素原子に BF<sub>3</sub> が配位した構造が得られた。この系では CH<sub>3</sub>ONO の系とは異なり、計算方法により構造が大きく変化した錯体は得られなかった。各錯体の調和振動数と実測値を比較すると、NO 伸縮振動の振動数シフトから CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の系では MP2 と M06-2X で得られた O1 型錯体が、CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の系では

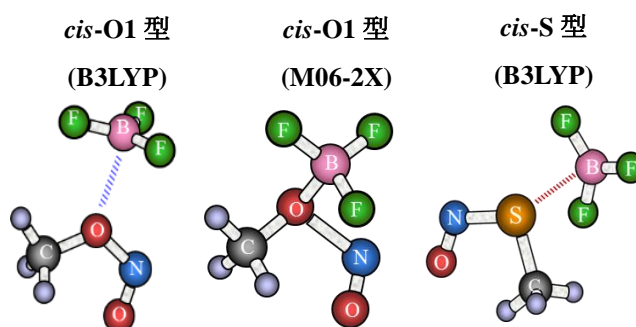


Fig. 2 CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 及び CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体の最適化構造

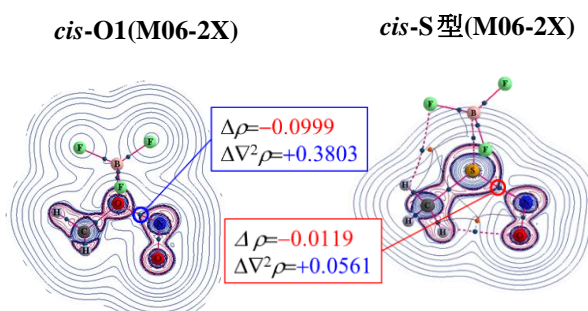


Fig. 3 CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 及び CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体の QTAIM 解析

CH<sub>3</sub>SNO の硫黄原子に BF<sub>3</sub> が配位した S 型錯体(Fig.2)が生成したと推測した。

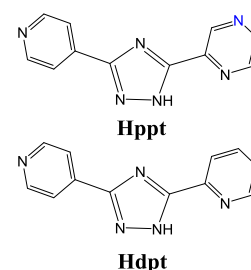
構造最適化で得られた波動関数を用いて AIM 解析と NBO 解析を行い、錯体内に働く相互作用を検討した。AIM 解析では各錯体内の BCP における電子密度( $\rho$ )とそのラプラシアン( $\nabla^2\rho$ )、AIM 電荷( $q$ )を比較した。CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体では O1 型錯体に他の構造の錯体に比べ特徴的な変化が見られた(Fig.3)。モノマー時と比べ O-N 部分の BCP の  $\rho$  が大きく減少し、 $\nabla^2\rho$  は正の値へと変化したことから錯体形成により閉殻的な相互作用に変化したと考えられる。さらに N=O 部分の BCP の  $\rho$  は増加し、窒素と末端酸素の  $q$  の合計値が錯体形成前に比べ正に増加していることから、錯体形成により末端の NO ユニットの結合性が強まると共にカチオン性を帯びると考えられる。CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の S 型錯体でも同様の傾向が見られたが、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体程大きな変化ではなかった。NBO 解析では軌道間で働く電荷移動相互作用(CT)を解析し、特に分子間での二次摂動エネルギー( $\Delta E_2$ )を比較した。CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体では CH<sub>3</sub>ONO の中心酸素孤立電子対 LP(O1)から BF<sub>3</sub> のホウ素空軌道 LV(B)への CT が最も大きい  $\Delta E_2$  を示した。一方、CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体では CH<sub>3</sub>SNO の LP(S)から BF<sub>3</sub> の LV(B)への CT が大きな  $\Delta E_2$  であるが、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 程大きな相互作用ではなかった。

3P108

## Adsorption of CO<sub>2</sub> into a Soft Porous Coordination Polymer: A Hybrid SCS-MP2:PBE-D3 Study

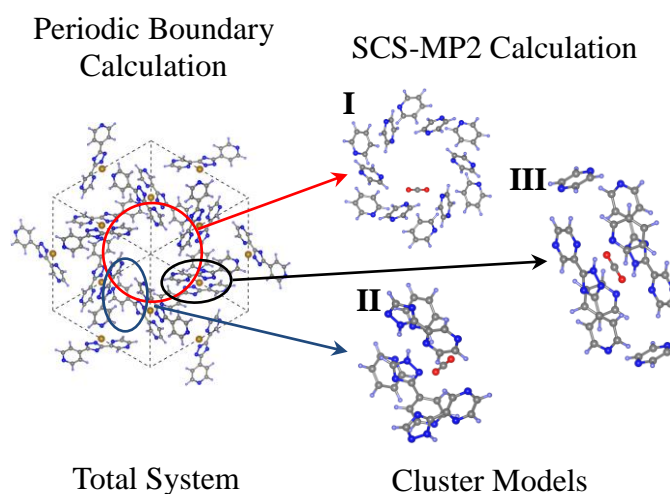
(FIFC, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, WPI-iCeMS, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, Dept. Appl. Chem., Nagoya Univ.<sup>3</sup>)  
○Jia-Jia Zheng<sup>1</sup>, Shinpei Kusaka<sup>2</sup>, Ryotaro Matsuda<sup>2,3</sup>, Susumu Kitagawa<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

**[Introduction]** Soft porous coordination polymers (PCPs) have attracted continuous attention in recent years, because of their unique properties such as the gate-opening-type adsorption of gas species. However, little knowledge has been presented on the gate-opening mechanism. Very recently, a soft iron(II)-based PCP, [Fe(ppt)<sub>2</sub>], (PCP-N) (Hppt = 3-(2-pyrazinyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole, Scheme 1), was synthesized and demonstrated to undergo gate-opening adsorption of N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, whereas its isostructural framework [Fe(dpt)<sub>2</sub>], (PCP-C) (Hdpt = 3-(2-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole, Scheme 1) was found to undergo gas-adsorption without gate-opening.<sup>[1]</sup> Theoretical studies on gas adsorption into these PCPs are of great importance to understand their different adsorption behaviour. However, it is challenging to estimate accurately the interaction energy between gas molecule and PCPs, because the post-HF calculation must be employed to incorporate dispersion interaction.



Scheme 1. Structures of Hppt and Hdpt

In this work, we theoretically investigated CO<sub>2</sub> adsorption into these two isostructural PCPs using a hybrid method combining DFT (PBE-D3) for periodic structure and SCS-MP2 for finite cluster model, to disclose the gate-opening mechanism and reasons for the difference in gate-opening behavior.



Scheme 2. Computational Procedure

**[Computational Methods]** Geometrical optimization was carried out using PBE+D3 functional with periodic boundary condition as implemented in the VASP program. CO<sub>2</sub> binding energy was calculated with Eq (1).

$$\begin{aligned} \text{BE}^{\text{SCS-MP2:PBE-D3}} = & \text{BE}^{\text{PBE-D3}} + \text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{H-G}) - \text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{H-G}) \\ & + \text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{G-G}) - \text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{G-G}) \end{aligned} \quad (1)$$

where  $\text{BE}^{\text{PBE-D3}}$  is the binding energy calculated with the crystal structure,  $\text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{H-G})$  and  $\text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{H-G})$  are interaction energies between  $\text{CO}_2$  and cluster models (Scheme 2) calculated by SCS-MP2 and PBE-D3 methods, respectively, and  $\text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{G-G})$  and  $\text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{G-G})$  are  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$  interaction energies in  $\text{CO}_2$  clusters.

**[Results and Discussion]** The calculated  $\text{CO}_2$  binding energies for sites I, II, and III (Scheme 2) in PCP-N and PCP-C both decrease in the order  $\text{I} > \text{III} > \text{II}$ . These results indicate that  $\text{CO}_2$  adsorption into PCP-N and PCP-C occurs first at the site I. The favorable adsorption at the site I arises from the smaller crystal deformation energy ( $\Delta E_{\text{def}}$ ) than those

for adsorption at the sites II and III (Table 1). PBE-D3 overestimates the  $\text{CO}_2$  binding energy for the site I in PCP-N but the SCS-MP2:PBE-D3-calculated value agrees well with the experimental result ( $-5.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) at the initial adsorption stage. These

Table 1. Binding energies (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) of one  $\text{CO}_2$  molecule with PCP-N at three sites.

PCP-N	I	II	III
$\text{BE}^{\text{PBE-D3}}$	-7.37	-2.94	-4.03
$\text{INT}^{\text{PBE-D3}}$	-7.72	-7.77	-8.58
$\Delta E_{\text{def}}$	0.35	4.82	4.55
$\text{INT}^{\text{PBE-D3}}(\text{H-G})$	-7.34	-6.80	-6.95
$\text{INT}^{\text{SCS-MP2}}(\text{H-G})$	-5.37	-5.07	-6.08
$\text{BE}^{\text{SCS-MP2:PBE-D3}}$	-5.41	-1.21	-3.16
Exp.		$-5.71^a$	
PCP-C( $\text{BE}^{\text{SCS-MP2:PBE-D3}}$ )	-4.55	-2.00	-2.11

<sup>a</sup>  $\text{CO}_2$  adsorption energy at the initial stage.

results suggest that SCS-MP2 correction is of considerable importance to investigate correctly the adsorption behaviour of these PCPs. When the site I is fully occupied, subsequent  $\text{CO}_2$  adsorption occurs at the sites II and III in different manner between PCP-N and PCP-C. The calculated binding energies (Table 2) indicate that  $\text{CO}_2$  adsorption occurs at the sites II and III in PCP-N but does not in PCP-C after the full occupation of the site I. This difference arises from the smaller deformation energy of PCP-N than that of PCP-C. The binding energy for the site III in PCP-N increases with  $\text{CO}_2$  loading, which corresponds to the gate-opening process. Details of the gate-opening mechanism will be discussed in the presentation.

Table 2.  $\text{CO}_2$  binding energies with PCP-N and PCP-C at the sites II and III after the site I is fully occupied.

	PCP-N		PCP-C	
	II	III	II	III
$\text{BE}^{\text{PBE-D3}}$	-6.90	-6.29	-2.55	-1.42
$\Delta E_{\text{def}}$	2.11	2.95	6.23	7.84
$\text{BE}^{\text{SCS-MP2:PBE-D3}}$	-4.77	-5.25	-0.27	-0.15

[1] Y. Ma, R. Matsuda, H. Sato, Y. Hijikata, L. Li, S. Kusaka, M. Foo, F. Xue, G. Akiyama, R. Yuan, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15825-15832.

## 3P109

### ラジカル 1 次元鎖の励起状態と光吸収に関する理論的研究

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 京大 ESICB<sup>4</sup>) ○五十幡 康弘<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1-4</sup>

Theoretical study on excited states and photoabsorption of radical one-dimensional chains

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, ESICB<sup>4</sup>)

○Yasuhiro Ikabata<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>

#### 【緒言】

安定な有機ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン (TOT) 誘導体<sup>[1]</sup>の結晶は、近赤外領域に強い光吸収を示す。この吸収は、結晶中でラジカルが 1 次元積層構造を形成することに由来すると考えられる。我々はこれまでに、ラジカル間の相互作用が強く二量化するトリ-*tert*-ブチル体やトリ-*n*-ブトキシ体について、近赤外光を吸収する機構を量子化学計算により明らかにした<sup>[2]</sup>。一方、TOT の臭素置換体 (Br<sub>3</sub>TOT) も 1 次元積層構造を形成するが、不対電子間の相互作用が小さく、ラジカル間の距離が均等である点が異なる。このような系は強相関電子系の一種であり、単一行列式に基づく励起状態理論を直接適用することはできない。本研究では、TOT 誘導体などのラジカルで構成される 1 次元鎖に対して、量子化学計算とモデルハミルトニアンを組み合わせた解析を行い、励起状態や光吸収の性質を明らかにする。

#### 【理論的背景】

強相関電子系の代表的なモデルとして Hubbard モデル<sup>[2]</sup>がある。ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{p,\sigma} [t_{p,p+1}(a_{p\sigma}^\dagger a_{p+1,\sigma} + a_{p+1,\sigma} a_{p,\sigma}^\dagger) + \varepsilon_p n_p + U_p n_p (n_p - 1)/2] \quad (1)$$

と与えられる。式(1)において  $p$  はサイト(各々のラジカルに対応),  $\sigma$  はスピン,  $t$  は共鳴積分である。  $\varepsilon$  はサイトエネルギー,  $U$  はオンサイトクーロン反発,  $n$  はサイトの電子数である。サイトが均等に並んだ 1 次元系では、最も低い電荷移動励起エネルギーに対応する光学ギャップ  $E_g$  が解析的に得られている<sup>[3]</sup>。その表式は

$$E_g = U + 4t - 8t \int_0^\infty \frac{J_1(\omega)}{\omega} \left[ 1 + \exp\left(-\frac{U}{2t}\omega\right) \right]^{-1} d\omega \quad (2)$$

である。ここで  $J_1$  は Bessel 関数または円筒関数と呼ばれる特殊関数である。基底状態から電荷移動状態への電子励起は遷移モーメントが大きく、結晶におけるラジカル積層構造の長波長吸収に対応すると考えられる。

2つのサイト  $a$ ,  $b$  に 2 電子が存在する系を考えると、一重項と三重項のエネルギー差よりラジカル間のスピントラップリング定数  $J_{ab}$  と Hubbard モデルのパラメータに以下の関係が成立する。

$$2J_{ab} = \frac{U}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2} \quad (3)$$

光吸収のピーク波長に対応するエネルギーを  $E_g$  とし、磁化率曲線から  $J_{ab}$  を得ることで、式(2), (3)を用いて  $U$  と  $t$  の実験値が決定される。

本研究では、二核金属錯体における磁氣的相互作用の解析で行われている Hubbard パラメータの決定法<sup>[4]</sup>を Br<sub>3</sub>TOT の二量体に適用する。前述の 2 電子 2 軌道系について、Kohn-Sham DFT などの単配置理論では、非制限三重項解、非制限 broken-symmetry (BS) 解、閉殻一重項解が得られ

る。一重項と三重項のエネルギー差は、サイト間の交換相互作用  $K_{ab}$  を導入すると

$$E_{\text{singlet}} - E_{\text{triplet}} = \frac{U}{2} + 2K_{ab} + 2t_{ab} \quad (4)$$

と表される。BS 解と三重項のエネルギー差は、 $|t_{ab}/U| \ll 1$  における摂動論から

$$E_{\text{BS}} - E_{\text{triplet}} = -\frac{2(t_{ab})^2}{U} + K_{ab} \quad (5)$$

となる。共鳴積分は、スピン対称性を満たす三重項状態の SOMO エネルギーの差から得る。本研究では、非制限三重項解の Kohn-Sham 軌道エネルギー  $\varepsilon$  を用いて次式で求めた。

$$t_{ab} = \frac{1}{4}(\varepsilon_g^{\alpha, \text{HOMO}-1} + \varepsilon_g^{\beta, \text{LUMO}} - \varepsilon_u^{\alpha, \text{HOMO}} - \varepsilon_u^{\beta, \text{LUMO}+1}) \quad (6)$$

### 【結果と考察】

$\text{Br}_3\text{TOT}$  の二量体を結晶構造から抜粋し、DFT 計算を行い各種パラメータを決定した。交換相関汎関数は M06、基底関数は cc-pVTZ である。また、Fig. 1 に示す系について二量体を high layer、周囲を low layer とした ONIOM 計算を行った。Low layer の記述には UFF と M06/6-31G(d,p) で決定した RESP 電荷を用いた。Table 1 に計算結果を実験値とともに示す。DFT 計算による Hubbard パラメータは実験値とよく一致しており、 $t_{ab}$  と  $U$  の比は電子相関が大きいことを示している。ONIOM 計算では、 $E_g$  がわずかに減少する一方で、 $J_{ab}$  は実験値に近づいた。このように、ONIOM 計算とモデルハミルトニアンによって  $\text{Br}_3\text{TOT}$  の光吸収と磁気的性質を定性的に正しく再現できた。

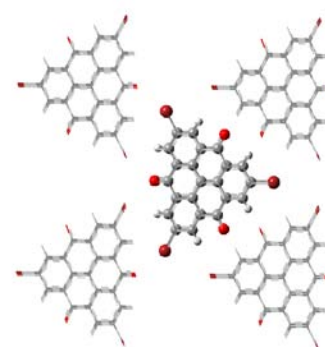


Fig. 1. The system calculated by the ONIOM method. Each column consists of 12 radicals. Two central radicals were defined as the high layer.

Table 1. Hubbard parameters and optical gap of the  $\text{Br}_3\text{TOT}$  column structure.

	$U$ [eV]	$t_{ab}$ [eV]	$ t_{ab}/U $	$E_g$ [eV]	$2J_{ab}$ [K]
M06/cc-pVTZ	1.109	-0.062	0.056	0.879	-61
ONIOM(M06:UFF)	1.102	-0.067	0.060	0.858	-95
Exp.	1.226	-0.065	0.053	0.984	-169

### 【参考文献】

- [1] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.* **10**, 947 (2011).
- [2] Q. Wang, Y. Iwabata, T. Yoshikawa, A. Ueda, T. Murata, K. Kariyazono, H. Okamoto, Y. Morita, H. Nakai, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, PHYS 756, Honolulu (USA), December 2015.
- [3] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [4] Z. G. Soos, S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **29**, 5410 (1984).
- [5] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **116**, 3985 (2002).

### 【謝辞】

$\text{Br}_3\text{TOT}$  の光吸収スペクトルおよびスピンカップリング定数の実験値は、愛知工業大学の森田靖教授から提供を受けた。ここに感謝の意を表す。



3P110

## 開殻性を持つ架橋型ジフェナレニル化合物の 構造-NLO 特性相関に関する理論的研究

(阪大院基礎工)

○南田 有加、福田 幸太郎、松井 啓史、高椋 章太、永海 貴識、中野 雅由

### Theoretical study on the structure – NLO property relationship of open-shell cross-linked diphenalenyl derivatives

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yuka Minamida, Kotaro

Fukuda, Hiroshi Matsui, Shota Takamuku, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年、開殻性を持つ物質はその特異な構造や物性から注目を集め、理論、実験の両面から盛んに研究が行われている。我々は、この開殻系を持つ非線形光学(NLO)物性に着目して研究を行い、開殻一重項性の指標であるジラジカル因子  $y$  と非線形光学 (NLO) 現象の分子レベルの起源である第二超分極率 $\gamma$ との間に相関関係( $y$ - $\gamma$  相関)があることを見出した。すなわち、中間的な開殻性を示す分子系は、従来の閉殻分子系に比べて著しく  $\gamma$  値が増大することが予測され、これに基づき、これまで様々な高効率な開殻 NLO 分子が設計されてきた[1]。

一方、我々は分子間の相互作用で開殻性が発現するモデルとして、単分子でモノラジカルであるフェナレニル分子の二量体を検討し、その分子間の共有結合的な相互作用に起因した開殻性を持つこと、および NLO 物性はその面間距離に依存して大きく変化することを見出した[2a]。さらに、非対称開殻系[1]のモデルとして、フェナレニルの中央原子を  $B^-$ 、 $N^+$ へと置き換えた非対称ヘテロフェナレニル二量体の NLO 物性における面間距離依存性を検討し、これらの NLO 物性が最大値をとる面間距離はその系の非対称性に依拠して大きく変化することがわかった[2b]。

この2つの結果は  $\pi$ - $\pi$  積層構造を用いた開殻 NLO 集合系の可能性を示唆する結果であるが、通常、集合系における分子間距離を自在に変化させるのは困難である。すなわち、ラジカル分子間に発現する開殻性を活かした開殻 NLO 物質の多様な設計を可能とするためには、フェナレニルの面間距離を制御す

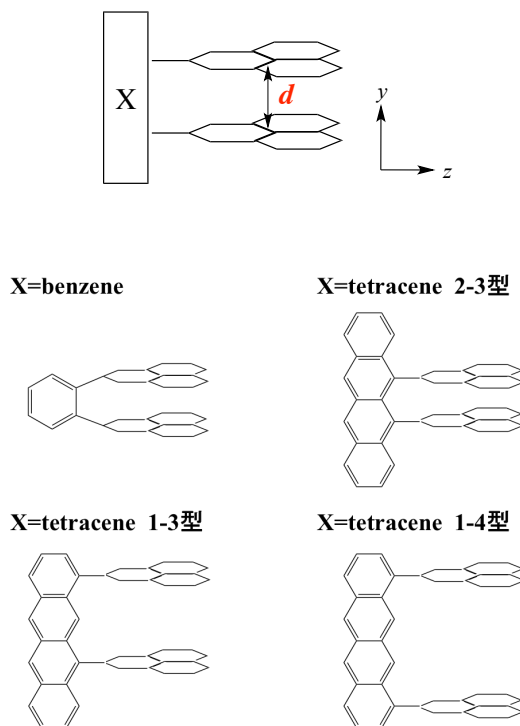


図1. 架橋型フェナレニルモデル構造

る必要がある。そこで、本研究では、フェナレニル分子をアセン骨格 (図 1, X 部位) で架橋することにより、安定構造における面間距離の制御を試みる。具体的には、架橋部位構造を変化させることで、2つのフェナレニル中心炭素間距離  $d$  を変化させ、開殻性と NLO 特性を制御可能な安定構造を検討する。

**【計算手法】** 構造最適化は、UB3LYP-D/6-311G 法、種々の物性の算出は、LC-UBLYP ( $\mu=0.33$ )/6-31G\*法によりそれぞれ行った。また、ジラジカル因子を最低非占有自然軌道(LUNO)の占有数で定義し、静的第二超分極率  $\gamma$  は開殻性が寄与する積層方向成分( $\gamma_{yyyy}$ )について、有限場 (Finite-Field)法を用いて求めた。以上すべての計算に Gaussian09 を用いた。

**【結果と考察】** 本研究では、図 1 の 4 種類を対象分子とした。表 1 にフェナレニル炭素間中心距離  $d$  及び、ジラジカル因子  $y$ 、第二超分極率  $\gamma_{yyyy}$  を示す。各系の安定構造において、X = benzene, tetracene(2-3 型,1-3 型)は、二つのフェナレニルが架橋部位アセンに対して垂直に配置するのに対し、tetracene(1-4 型)はフェナレニル炭素中心距離が大きいため、フェナレニル面間の相互作用が弱まり、フェナレニルは架橋部位に対して垂直に配置しないことが判明した。

表 1 より、X = benzene, tetracene(2-3 型、1-3 型)は、炭素中心間距離  $d \sim 3.4\text{\AA}$  で中程度のジラジカル因子となるのに対し、tetracene(1-4 型)は、2倍以上の距離  $d$  を示し、ほぼ完全開殻であることがわかった。まず、X = benzene 系において、架橋部位と二つのフェナレニル部位を独立させた同じ配置における  $\gamma_{yyyy}$  は、 $\gamma_{yyyy}(\text{benzene})=1.7 \times 10^3 \text{ a.u.}$ ,  $\gamma_{yyyy}(\text{phenalenyl dimer})=110 \times 10^3 \text{ a.u}$  であり、主寄与はフェナレニル二量体部分であることがわかった。これは、距離  $d$  が小さい X = tetracene(2-3 型,1-3 型)でも同様であった。結果として、X = benzene, tetracene(2-3 型, 1-3 型)の  $\gamma_{yyyy}$  は、tetracene(1-4 型)の約 2 倍の値を示し、中間ジラジカル性による  $\gamma$  の増大が見られた。以上の結果は、安定構造において、 $\pi$ 積層ジラジカルの開殻性を制御可能な実在骨格の提案へとつながると期待される。 $\gamma$  密度解析による各部位の寄与を含む詳細は、当日報告する。

表 1. 各系のフェナレニル中心炭素間距離  $d$ , ジラジカル因子  $y$ , 及び第二超分極率  $\gamma$

架橋部位 X	benzene	tetracene 2-3 型	tetracene 1-3 型	tetracene 1-4 型
$d [\text{\AA}]$	3.31	3.23	3.65	7.75
$y [-]$	0.455	0.435	0.600	0.999
$\gamma_{yyyy} [ \times 10^3 \text{ a.u.}]$	136	147	153	53.6

**【参考文献】**[1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein. [2] (a) K. Yoneda et al, *Chem. –Eur. J.* **20**, 11129 (2014). (b) K. Fukuda et al., 第 10 回分子科学討論会 口頭発表 1G-09 (2016).

## 分子ワイヤを介した非弾性電子トンネリングに関する理論的研究

(新日鐵住金・先端研) ○松崎洋市

## Theoretical study on the inelastic electron tunnelling mediated by molecular wire

(NSSMC) ○Yoichi Matsuzaki

【序】ドナー/ブリッジ/アクセプター系の長距離電子移動において、トンネル電子がブリッジの格子振動を引き起こし、それにより電子移動速度が変化する現象を非弾性電子トンネリングと呼ぶ。この現象は、非弾性電子トンネリング分光法として表面分光等に利用される他、生命現象における量子効果のひとつとして注目される嗅覚のテューリン理論の核心でもある[1]。また、明確な単一構造を持つ分子系としては、最近、ZnP-COPV1-C<sub>60</sub> (図1) 等においてマーカス逆転領域での電荷再結合反応の顕著な加速が観測されており、その一因として非弾性電子トンネリングの寄与が提案されている[2]。非弾性効果の確証が得られれば、常温駆動する単分子エレクトロニクス素子等への展開が期待される。本研究では、COPVの電子-格子結合を考慮した量子化学計算により、ZnP-COPV1-C<sub>60</sub>のトンネリング電子移動における非弾性効果の寄与を定量的に評価するとともに、振動励起の選択則など、発現メカニズムの検討を行う。

【理論】黄金則によると、分子内電子移動反応の速度定数は(1)式で表わされる。

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\kappa} |\langle i;0|T|f;\kappa\rangle|^2 \rho_{\text{FC}}(i;0 \rightarrow f;\kappa) \quad (1)$$

$T$ は電子移動演算子、 $i, f$ は全電子系の始状態と終状態、 $\kappa$ はブリッジの格子振動の終状態であり、ここでは簡単のため、始状態においてブリッジは零点振動状態とした。 $\rho_{\text{FC}}$ はドナー・アクセプター部分系の Franck-Condon の重み付き状態密度である。(1)式において、 $\kappa=0$ の項は弾性トンネリング、 $\kappa$ として振動量子が1つ以上励起された項は非弾性トンネリングに相当する。本研究では、ZnP-COPV1-C<sub>60</sub>の電荷再結合反応を、以下の理論的枠組に則して解析する。

(i) ドナーとアクセプターの直接相互作用 (through space) は無視できるとし、超交換機構 (through bond) に則して、始状態  $i(\text{D}^+\text{B}\text{A}^-)$  → 中間状態  $p(\text{DB}^+\text{A}^-)$  → 終状態  $f(\text{DBA})$  の遷移と捉える ( $\text{D}^+\text{B}^-\text{A}$  は高エネルギーのため中間状態から除外)。超交換機構の  $T$  は、 $T = \text{VGV}$  ( $G$  はブリッジのグリーン関数) である。

(ii) ブリッジのハミルトニアンにおいて電子-格子結合  $W = (\partial H / \partial Q)_i Q$  を摂動とみなし、対応するグリーン関数の展開： $G = G_0 + G_0 W G_0 + \dots$  を用いる。

以上のもとで、弾性トンネリングの電子移動積分には  $W$  の零次項が寄与し、

$$\langle i;0|T|f;0\rangle \cong \langle i;0|V G_0 V|f;0\rangle = \frac{V_{ip} V_{pf}}{E_{iun} - E_{p;0}} \equiv T^{ela} \quad (2)$$

非弾性トンネリングのうち  $\kappa = 1_a$  (モード  $a$  の1量子励起) の電子移動積分には  $W$  の1次項が寄与する[3]。

$$\langle i;0|T|f;1_a\rangle \cong \langle i;0|VG_0WG_0V|f;1_a\rangle = T^{ela} \frac{\langle p|\partial H/\partial Q_a|p\rangle_i \langle 0|Q_a|1_a\rangle}{E_{tun} - E_{p;0} - \hbar\omega_a} \equiv T_1^{inela}(a) \quad (3)$$

さらに、2量子以上が励起する遷移は2次以上の項で記述される。(3)式より、中間状態が一つの場合には、励起される振動は全対称モードであることがわかる。

**【計算方法と結果】**  $Q_a$  はブリッジに局在化したモードであるため、(3)式中の電子-格子結合は、 $\langle p|\partial H/\partial Q_a|p\rangle_i \cong \langle B^+|\partial H/\partial Q_a|B^+\rangle_B$  の様に COPV 単体に帰着する。そこでまず、簡単な計算によって  $T_1^{inela}(a)/T^{ela}$  を求め、非弾性トンネリングに関わる振動モードを予測した。基底状態の構造最適化は CAM-B3LYP/6-31G(d)、電子-格子結合の計算は CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ で行った。トンネリングエネルギー  $E_{tun}$  は  $E_{i;0}$  に等しいと仮定し、さらに、 $E_{i;0} - E_{p;0} \cong \varepsilon_{HO}^B - \varepsilon_{HO}^D$  と近似した ( $\varepsilon_{HO}^B$ 、 $\varepsilon_{HO}^D$  はブリッジ及びドナーの HOMO エネルギー)。計算の結果 (図 2)、 $T_1^{inela}$  への寄与は振動数  $1705 \text{ cm}^{-1}$  の全対称面内モードが最大であることがわかった。この振動モードは基底状態からイオン化状態への分子構造変化と良く一致している。ただし、(1)式から明らかな様に、重要なモードを特定するためには  $\rho_{FC}$  も考慮する必要がある、また、非弾性効果による反応速度の増大はこの因子によるところが大きい。そこで次は、 $\rho_{FC}$  を古典近似及び量子力学的に評価するとともに、透熱基底による  $V_{ip}$  や  $V_{pf}$  の計算から反応速度定数を求め、実験との直接的な比較を行う。それらの検討結果は当日報告する予定である。

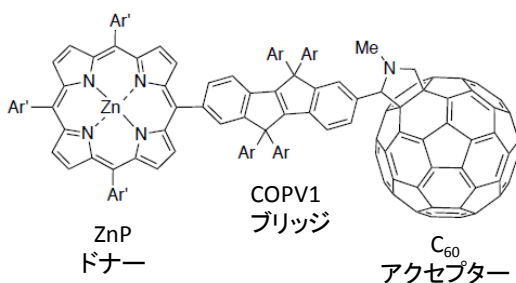


図 1 ZnP-COPV1-C<sub>60</sub> の分子構造

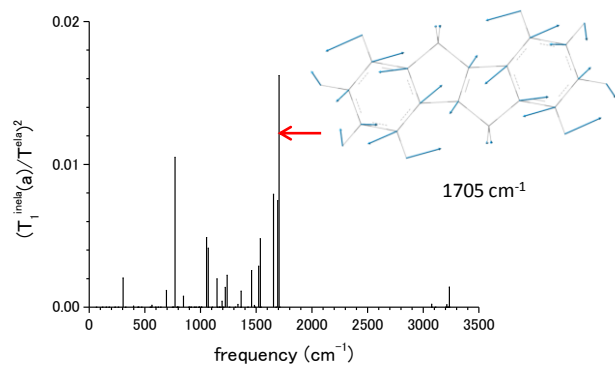


図 2 各基準振動の非弾性トンネリング積分

### 【参考文献】

- [1] J. C. Brookes, F. Hartoutsiou, A. P. Horsfield, A. M. Stoneham, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 038101 (2007).
- [2] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nature. Chem.* **6**, 899 (2014).
- [3] S. S. Skourtis, D. H. Waldeck, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15511 (2004).

## 3P112

スピン反転型時間依存密度汎関数法による非断熱分子動力学シミュレーション

(理研 AICS) ○嶺澤 範行

Trajectory surface hopping simulation by spin-flip time-dependent density functional theory

(AICS, RIKEN) ○Noriyuki Minezawa

電子励起状態における分子は、蛍光や燐光といった発光だけでなく、無輻射遷移による基底状態への緩和や化学反応など様々な経路をたどることが知られている。理論化学計算によりこれらの複雑で競争的な過程を説明できれば、光機能材料などの新規分子設計において非常に有用である。無輻射遷移では、エネルギー的に近接した複数のポテンシャル面が関与し、それらの間の遷移が重要な役割を果たす。近年では、超高速の時間分解スペクトルによる実験が可能となり、励起状態の分子の反応過程が追跡可能となりつつある。こうした実験結果を説明するためには、励起電子状態の精密な記述に加えて、実時間に対応した動的過程を解析する理論的な手法が求められる。

本研究では、スピン反転型の時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) を非断熱分子動力学シミュレーションと組み合わせた手法として導入する。SF-TDDFT 法は励起状態と基底状態のポテンシャル面の交差が定量的に記述でき[1]、スチルベン分子の断熱分子動力学シミュレーションにも応用されている[2]。本研究は方法論として自然な拡張であり、電子励起状態からの緩和過程の詳細を明らかにすることが可能である。非断熱分子動力学シミュレーションのアルゴリズムとして Tully [3]の手法を採用した。この方法では、状態間の遷移確率の計算に非断熱カップリングを必要とするが、すでに報告されている解析的なもの[4]を実装した。SF-TDDFT の計算および分子動力学シミュレーションは電子状態計算プログラム GAMESS にある既存のものを用い、非断熱遷移のアルゴリズム部分と統合した。

テスト計算として、アゾメタン ( $\text{CH}_3\text{-N}=\text{N-CH}_3$ ) の  $Z \rightarrow E$  の光異性化を取り上げた。本抄録では計算レベルを SF-BHLLYP/3-21G と低くしてある。図 1 にあるように、二成分の緩和が見られた。それぞれの成分に対応する代表的なトラジェクトリーを図 2 に示す。速い成分 ( $< 80$  fs) は Z 体から交差領域に速やかに到達し、基底状態への遷移に一度で成功している。それに対し、遅い成分

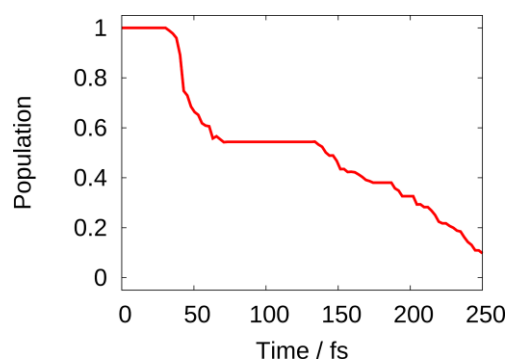


図 1: アゾメタンの  $S_1$  状態の population

(150-250 fs) は円錐交差での一度目の遷移に失敗し、いったん  $E$  体を形成している。その後、 $E$  体から交差領域に到達し、基底状態への遷移に成功している。

ポテンシャル面の解析は、静的な情報—励起状態の極小点や反応障壁あるいは円錐交差の同定—にとどまる。したがって、遷移のしやすさや遷移後の過程は説明できず、上でみたような二成分の緩和過程を説明できない。本研究で採用した SF-TDDFT 法による非断熱分子動力学シミュレーションは、ポテンシャル面の解析ではわからない貴重な情報をあたえている。今後の予定として、プログラムの効率化と大規模分子系への応用が期待される。

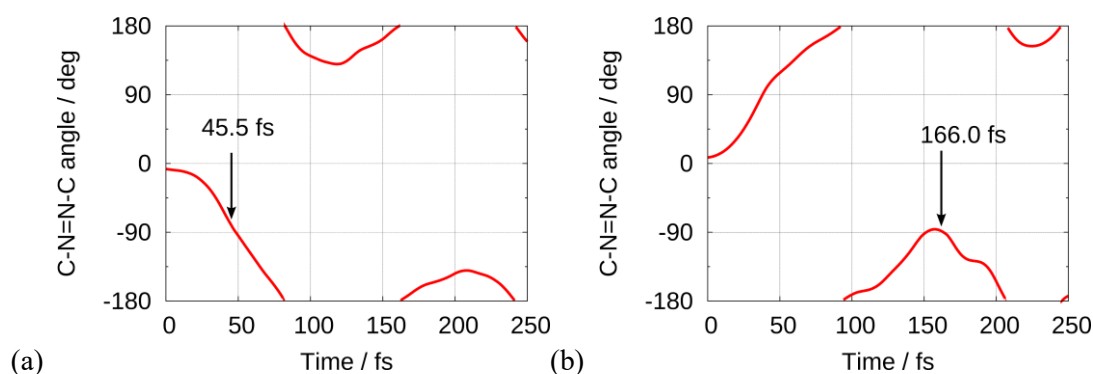


図 2: 典型的なトラジェクトリーにおける C-N=N-C のねじれ角  
(a)速い成分および (b)遅い成分

#### 【参考文献】

1. Minezawa, N.; Gordon, M. S. Optimizing Conical Intersections by Spin-Flip Density Functional Theory: Application to Ethylene. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 12749-12753.
2. Harabuchi, Y.; Keipert, K.; Zahariev, F.; Taketsugu, T.; Gordon, M. S. Dynamics Simulations with Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory: Photoisomerization and Photocyclization Mechanisms of *cis*-Stilbene in  $\pi\pi^*$  States. *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 11987-11998.
3. Tully, J. C. molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061-1071.
4. Zhang, X.; Herbert, J. M. Analytic Derivative Couplings for Spin-Flip Configuration Interaction Singles and Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064104.

## 露わに相関したグリーン関数法による高分子の イオン化ポテンシャルの高精度計算

(1. 神戸大院システム情報, 2. 神戸大院科学技術イノベーション)

○大西裕也<sup>1</sup>, 天能精一郎<sup>1,2</sup>

### Highly Accurate Calculation of Ionization Potential of Polymers by Explicitly Correlated Green's Function

(Kobe Univ.) ○Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

**【背景と目的】** イオン化ポテンシャル（イオン化エネルギー）は分子の特性を表す重要な物性値の一つであり、有機電子デバイスの正孔輸送材料や有機薄膜太陽電池のドナー分子の性能など様々な現象に直接かかわるため、これを正確に測定あるいは算出することで新規デバイスの設計に寄与することができる。これらのデバイスでは高分子材料が用いられることが多いため、それらの物性値が必要とされるが、高分子はその長さによって物性値が変化することが知られている一方で、長いオリゴマーの物性値を真空中で測定することが困難であるために、鎖長と物性値の相関に対して十分な知見が実験から得られているわけではない。量子化学計算に基づいたアプローチでは、計算コストの制約から、密度汎関数理論（DFT）を用いて高分子鎖の物性値を計算することが多い。しかしながら、後述するように DFT 法では用いる汎関数によって、鎖長と物性値の相関が大きく異なるために、どの汎関数を用いればよいのか判断に困ることが多い。そこで、最近我々が開発し、大規模並列実装した露わに相関した二次のグリーン関数法[1]を用いて、100 原子程度の高分子鎖のイオン化ポテンシャルを高精度に算出することで、高分子鎖の長さといオン化ポテンシャルの間関係について明らかにすることを目的にして研究を行った。

**【理論】** 対角近似と周波数に依存しない近似を施した場合、二次のグリーン関数法の Dyson 自己エネルギーは、 $N$  電子系と  $N-1$  電子系の二次の摂動エネルギーの差として表すことができ、その起源に基づけば、さらに軌道緩和の効果（Orbital Relaxation,  $\Sigma^{\text{OR}}$ ）と相関エネルギー差（Correlation energy Difference,  $\Sigma^{\text{CD}}$ ）に分類することができる。

$$\epsilon_k^{\text{GF2}} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \Sigma_k^{\text{OR}} + \Sigma_k^{\text{CD}} \quad (1)$$

$$\Sigma_k^{\text{OR}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ.}} \sum_a^{\text{vir.}} \frac{\langle ij || ka \rangle \langle ka || ij \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_i^{\text{HF}} - \epsilon_j^{\text{HF}}} \quad (2)$$

$$\Sigma_k^{\text{CD}} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ.}} \sum_{a,b}^{\text{vir.}} \frac{\langle ab || ki \rangle \langle ki || ab \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_i^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} \quad (3)$$

また、式(3)の相関エネルギー差は通常の二次の摂動論のペアエネルギーの単純な差としても表すことができる。相関エネルギー差は、基底関数に対する収束性が通常の二次の摂動論と同様に遅いが、これに露わに相関した F12 補正を加えたもの ( $\Sigma^{\text{CD-F12}}$ ) にすることで、その収束性を改善することができる。

$$\epsilon_k^{\text{GF2}} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \Sigma_k^{\text{OR}} + \Sigma_k^{\text{CD-F12}} \quad (4)$$

**Table 1.** Ionization energies (eV) of thiophene, pyrrole, furan monomers evaluated by experimental and computational methods.

	Exptl.	RHF	GF2-F12	PBE (KT)	PBE ( $\Delta$ SCF)	B3LYP (KT)	B3LYP ( $\Delta$ SCF)	$\omega$ B97X-D (KT)	$\omega$ B97X-D ( $\Delta$ SCF)
Thiophene	8.86(2)	8.965	8.914	5.802	8.917	6.610	8.914	8.669	9.369
Pyrrole	8.207(5)	8.128	8.256	4.976	8.229	5.785	8.212	7.833	8.219
Furan	8.88(1)	8.730	8.961	5.544	8.884	6.383	8.887	8.443	8.890

F12 補正を加えた相関エネルギー差は、露わに相関した二次の摂動論のペアエネルギーの差から定義することができる。[1]

**【計算の詳細】** 本手法は GELLAN プログラムに超並列実装し、RHF および GF2-F12 計算は京コンピュータを用いて行った。構造最適化および DFT 計算は、研究室保有のワークステーション上で Gaussian09 プログラムを用いて行った。計算対象の分子は、様々な長さのオリゴフラン、オリゴピロール、オリゴチオフェンである。構造最適化は  $\omega$ B97X-D/6-31G(d) レベルで行い、一点計算は DFT 法では 6-311G(d,p) 基底を、GF2-F12 計算では aug-cc-pVTZ 基底を用いた。DFT 法でのイオン化ポテンシャルは、Koopmans の定理に基づいて軌道エネルギーの符号を変えたもの (KT) と、 $N$  電子系の構造を用いて  $N$  電子系と  $N-1$  電子系のエネルギー差 ( $\Delta$ SCF) の二つの方法で算出した。

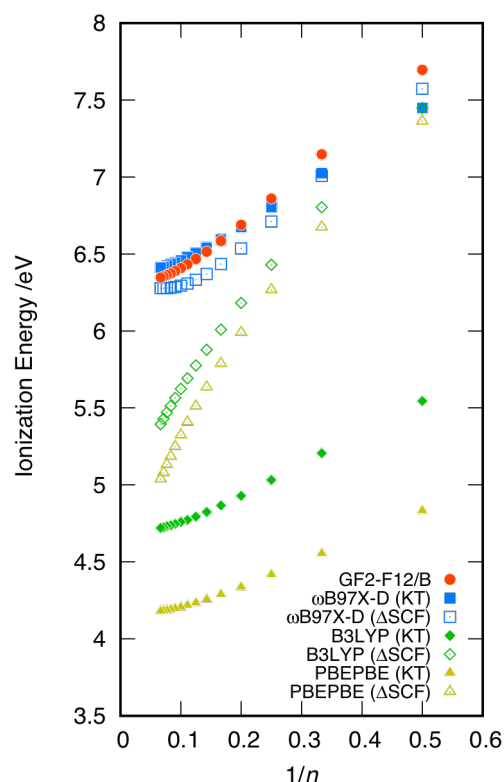
**【結果と考察】** 様々な計算手法を用いて得られたモノマーのイオン化ポテンシャルと実験値を比較したものが、Table 1 である。PBE と B3LYP では、 $\Delta$ SCF の場合のみ良好な結果が得られ、

$\omega$ B97X-D では KT と  $\Delta$ SCF のいずれでも比較的良好な結果が得られている。GF2-F12 は最大でも 0.08 eV の誤差となっており、最もよい結果を与えることがわかる。また、Figure 1 は様々な手法で得られたオリゴフランの最高被占軌道 (HOMO) のイオン化ポテンシャルをモノマーユニット数 ( $n$ ) の逆数に対してプロットしたものである。PBE と B3LYP では KT と  $\Delta$ SCF の間に値と振る舞いの両方で大きな違いがみられ、 $\Delta$ SCF では高分子鎖が伸びてもイオン化ポテンシャルが収束しないという不合理な結果となっている。KT では  $n$  が無限大の極限で一定値に近づくという合理的な振る舞いであるが、Table 1 に示されているように  $n=1$  のときの結果から値そのものが信頼できない。 $\omega$ B97X-D は KT と  $\Delta$ SCF の値の差は小さく、どちらも一定値に近づくという合理的な結果となることがわかる。GF2-F12 法は、DFT の KT とよく似た振る舞いをし、一定値に収束する。オリゴマーからポリマーの物性値を予測するためには、様々な外挿法が提案されているが、GF2-F12 の結果は単純ヒュッケル法に基づいた外挿式とよい一致が得られた。

理論の詳細や他の外挿式との比較などの詳細な結果については、当日発表を行う。

#### 【参考文献】

[1] Y.-y. Ohnishi, S. Ten-no, *J. Comput. Chem.* Accepted.



**Figure 1.** Ionization energies (eV) of oligofuran evaluated by various methods as a function of the inverse of number of monomer unit ( $n$ ).



### 3P114

#### 異なる2つの架橋配位子からなる2核銅(II)錯体の 磁氣的相互作用に関する理論研究

(阪大院基礎工) ○宮城 公磁, 浅岡 瑞稀, 寺本 玲奈, 名取 圭紀,  
北河 康隆, 中野 雅由

#### Theoretical study of magnetic interaction in dinuclear Cu(II) complex with different bridging ligands

(Osaka University) ○Koji Miyagi, Mizuki Asaoka, Rena Teramoto, Yoshiki Natori, Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

**【序】**異なる2つの配位子が銅(II)イオンを架橋する場合、その組み合わせによりイオン間に働く磁氣的相互作用が反強磁性的に寄与する場合と強磁性的に寄与する場合とが現れることが知られている。本研究では、ピラゾールアニオンを一方の架橋配位子として有する2核銅(II)錯体に注目する (Fig. 1)。もう一方の配位子(X)がアジ化物イオン架橋では反強磁性的相互作用、カルボン酸イオン架橋では強磁性的相互作用となることが実験的に報告されており[1]、これらは軌道間の相対位相に基づいて説明されている。しかしこの説明についての量子化学計算に基づいた計算による理論的な検証は行われていなかった。そこで本研究では銅(II)イオン間の磁氣的相互作用と軌道の位相の関係を量子化学計算に基づいて明らかにすることを目的とした。具体的には2つの銅(II)イオンのスピン同士が反強磁性的ならびに強磁性的に相互作用した2つの電子状態、すなわちスピン分極型 (Broken-symmetry: BS) の1重項状態と3重項状態との電子状態をDFT計算により求め、そこから有効交換積分 ( $J$ ) 値を求めることにより、位相関係と磁氣的相互作用との関係を考察した。

**【理論背景】**本研究では、具体的対象系として、まず実験で報告されている錯体 **1** [Cu<sub>2</sub>(L)(N<sub>3</sub>)]ならびに錯体 **2** [Cu<sub>2</sub>(L)(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)] (ここでLはピラゾールアニオン) に着目した。その後、片側の配位子Xを他の配位子に置換した構造についても考察を行った。さらに、ピラゾールを化学修飾した系に関しても計算を行った。X線構造が得られていない錯体に関しては、スピン混入誤差を除いた、スピン射影構造最適化 (AP) 法で最適化した構造を用い、適切な量子状態での構造における磁氣的相互作用の算出を行った[2]。磁氣的相互作用については、上述

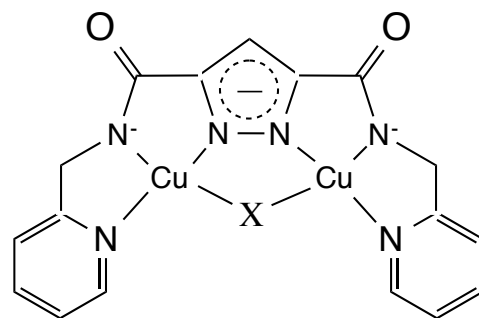


Fig. 1. 銅2核錯体の模式図

の通り、BS 型の 1 重項と 3 重項とのエネルギー、そして  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  を山口式[3]

$$J_{ab} = \frac{E_{\text{BS singlet}} - E_{\text{triplet}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{triplet}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS singlet}}} \quad (1)$$

に代入し得られた有効交換積分 ( $J$ ) 値を用いた。

【結果】ここでは紙面の都合上、既知の錯体 **1**、**2** に関して述べる。まず B3LYP により得られた  $J$  値を実験値とともに表 1 にまとめた。この結果より、錯体 **1**、**2** に関しては実験結果をよく再現していることがわかる。次に軌道を調べたところ、図 1 に示したような相関関係になっていることがわかり、この結果は大川ら[1]により、定性的に予測されていたものと一致した。詳細なデータについては当日発表する。

表 1 有効交換積分( $J$ )値 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	B3LYP	Expt.
錯体 <b>1</b>	-439.1	-371
錯体 <b>2</b>	13.6	> 8.9

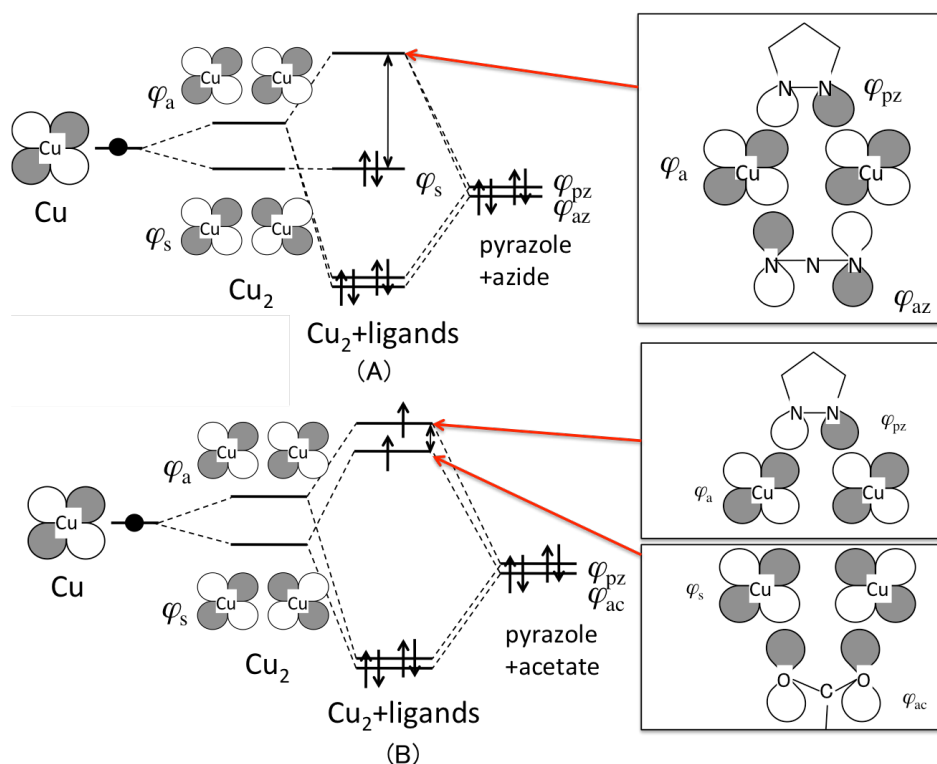


Fig. 2. 磁氣的相互作用の違いと軌道の位相の関係 (A)  $X=\text{N}_3^-$ 、(B)  $X=\text{CH}_3\text{CO}_2^-$

【参考文献】

- [1] T. Kamiyusuki, H. Okawa et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 2077.
- [2] Y. Kitagawa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 445.
- [3] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K.N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, 537.

### 3P115

ガウス基底核波束動力学法の改良：位相空間上での自動基底生成  
(東北大院理) ○荒井 雄太, 菅野 学, 河野 裕彦

Refinement of the Gaussian wavepacket method for nuclear dynamics:

Automatic basis expansion in the phase space

(Tohoku Univ.) ○Yuta Arai, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序論】近年、多次元系の量子ダイナミクスの追跡に適した時間依存 Schrödinger 方程式の近似解法が数々提唱されており、その 1 つに波動関数をガウス基底で展開する手法がある。例として、波動関数を時間依存ガウス基底の Hartree 積で表して多配置理論を適用したガウス基底多配置時間依存 Hartree(G-MCTDH)法[1]がある。この手法では、多粒子系の時間発展をガウス基底と展開係数の運動方程式に帰着させる。時間発展に必要な種々の積分をガウス積分で表せることによって計算コストが抑えられる利点がある。しかし、基底が時間変化して相互の重なりが大きくなると、ガウス基底の過剰完備性によって運動方程式の解が数値的に収束しなくなる欠点がある。

この他に、ガウス基底展開法には、波動関数を時間に依存しないガウス基底で展開する Basis Expansion Leaping Multiconfiguration Gaussian (BEL MCG)法[2]がある。BEL MCG 法では展開係数のみが時間に依存し、波束の形がある程度変化したときに新しいガウス基底の組で再展開を行い、波束の時間発展を適切に記述する。あらかじめ基底間の重なりが十分小さいガウス基底の組を用意すれば、過剰完備性による運動方程式の解の不安定化を回避できる。しかし、BEL MCG 法は展開に要する基底の数が多くなっていく傾向があり、実際には重なりが大きい基底が生じやすい。

本研究では、波束の時間発展を安定にかつ効率良く行うために、位相空間表示に基づいた von Neumann lattice と呼ばれる手法[3]を採用して新たな波動関数展開法の開発を行った。von Neumann lattice は、位相空間を等間隔のセルに分割し、そのセル上に配置したガウス基底で波動関数を展開する方法である。これまでは波束が伝搬する方向を推測して基底を置いていたが、伝搬方向を自動的に予測して基底を生成するよう改良し、精度も改善した。改良した本手法を 2 次元のモデル系に適用して、基底の自動生成の効率性とプロトンのトンネル効果に対する有効性を検証した。

【理論】本手法では、波動関数  $\Psi$  を時間に依存しないガウス基底  $\{g_j(\mathbf{R})\}$  で展開する。

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_{j=1}^N A_j(t) g_j(\mathbf{R}) \quad (1)$$

$\mathbf{R}$  は原子核の自由度、 $\{A_j(t)\}$  は展開係数である。この波動関数に Dirac-Frenkel 変分原理を適用すると展開係数  $\mathbf{A}$  の運動方程式

$$i\dot{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{A} \quad (2)$$

が得られる。 $\mathbf{S}$  は基底間の重なり積分、 $\mathbf{H}$  は Hamiltonian 行列である。これらの行列要素はガウス積分を用いて高速に計算できる。必要なガウス基底  $\{g_j(\mathbf{R})\}$  を次の手順で選ぶ。

① エネルギー期待値  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  とポテンシャルエネルギー期待値  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$  を古典力学と対応させた(3)式から、ガウス基底の指数  $\alpha$  (波数の 2 乗の次元を持つ) を決定する。

$$\hbar^2 \alpha = 2m \left( \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \right) \quad (3)$$

ただし、 $\alpha_1 = \dots = \alpha_N$  とする。運動エネルギーが大きいほど、配位空間で狭い幅の基底になる。

多自由度の場合、自由度ごとに分割したエネルギーを(3)式に当てはめる。

② 位相空間を von Neumann lattice に従って等間隔のセルに分割し、その上にガウス基底を置く。中心座標( $Q, P$ )は隣り合う基底の重なり積分の絶対値が 0.8 程度になるように与える。

③ セル上にある基底のうち、確率分布がある小さな値以上を持つ領域の基底 $\{g_j\}$ を選ぶ。また、運動方程式の解の安定性を確保するために、中心運動量  $P$  は期待値 $\langle \Psi | \hat{p} | \Psi \rangle$ の基底に限定する。

④ 非直交基底の完全性から得られる(4)式から展開係数  $\mathbf{A}$  を決定して波動関数  $\Psi$  を展開する。

$$A_j = \sum_{k=1}^N (\mathbf{S}^{-1})_{jk} \langle g_k | \Psi \rangle \quad (4)$$

これらの手順で展開すると十分な精度で波束を再現できる。時間発展を追って、基底が張る領域から外に波束が出て行くとき(端にある基底の中心における確率分布 $|\Psi|^2$ がある小さな値を越えるとき)に③で $\{g_j\}$ を選び直し、④で新たな  $\mathbf{A}$  を決定してから再び時間発展を追う。

【結果と考察】本手法を Fig.1(a)に示す 2 次元拡張井戸型ポテンシャル

$$V(x, y) = \frac{U}{d^4} \{ (x^2 - d^2)^2 + (y^2 - d^2)^2 - G(xy - d^2) \} \quad (5)$$

に適用した結果を報告する。パラメータの値は  $U = 2420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 1 a_0$  とした。ここで、 $a_0$  はボーア半径である。また、 $G = 5 \times 10^{-4} a_0^2$  としてカップリングを表す項を取り込んだ。初期波束は井戸の 1 つを調和近似して得られる 1 つのガウス波束(中心位置  $x = y = -0.96 a_0$ , 幅  $\Delta x = \Delta y = 0.2 a_0$ )を用意した。本手法の手順②に従って基底の  $\alpha$  を決定すると、初期波束と同じ値になる。初期時刻で Fig.1(a)のように、幅  $\Delta x = \Delta y = 0.2 a_0$  のガウス基底を格子間隔  $0.2 a_0$  (重なり積分 0.88) で  $P_x = P_y = 0$  の  $x$ - $y$  平面上に 96 個生成させた。時間発展を追うと、

Fig.1(b), (c), (d)のように、波束の移動に先立って、波束が進む方向へ必要な時刻に必要な分だけ基底が自動的に生成している。 $t = 4.5 \text{ ps}$  までに基底の取捨選択が 12 回行われ、波束が運動する全領域を覆う 358 個の基底が生成した。空間全体に基底を敷き詰めずに、不要な基底を生成していないことも確認できた。その後、波束は左下の井戸と右上の井戸を周期  $T = 20.5 \text{ ps}$  で行き来した。グリッドを用いて時間依存 Schrödinger 方程式を厳密に解いた結果と比較すると、波束の形や井戸間を移動する周期が一致しており、本手法が小さなカップリング効果を精度良く評価して波束の運動を記述していることがわかった。

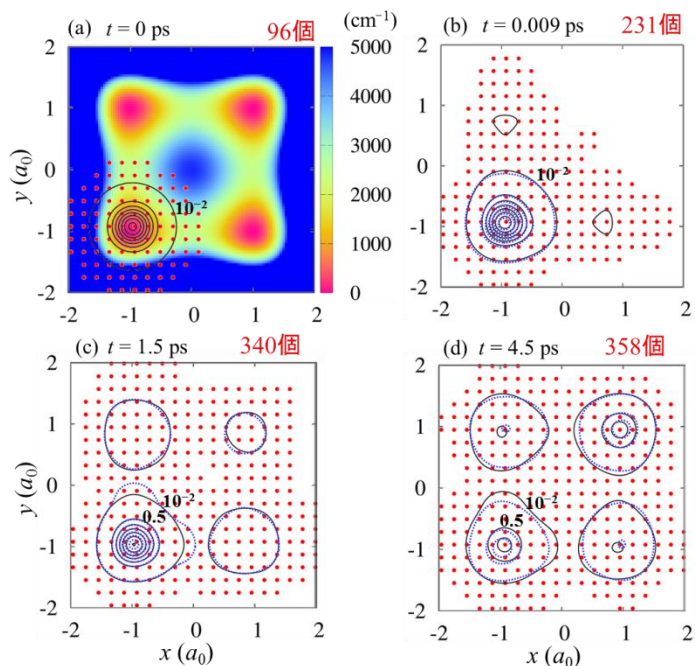


Fig.1 (a) 2 次元拡張井戸型ポテンシャルと  $t = 0$  での基底の中心(点)、波束(黒線), (b)  $t = 0.009 \text{ ps}$  での基底の中心、波束(黒線: 本手法、青点線: 厳密計算), (c)  $t = 1.5 \text{ ps}$  での基底の中心、波束, (d)  $t = 4.5 \text{ ps}$  での基底の中心、波束

## Primary Rigged QED 理論に基づいた数値計算の誘電応答に関する理論的研究

(京大院工) 築島 千馬, 瀬波 大土, 立花 明知

### Theoretical study for dielectric property with computation based on Primary Rigged QED

(Kyoto University) Kazuma Tsukishima, Masato Senami, Akitomo Tachibana

Quantum Electrodynamics (量子電磁力学、QED) は場の量子論のひとつであり、ミクロの世界を正しく描像できる。例として電子の二重スリットの場合、電子の到達位置に関して量子力学は確率解釈でしか与えられないが、QED では時々刻々と予言できる。これが QED に基づく計算を行う動機である。我々は原子核場をシュレディンガー場として扱う Rigged QED 理論 [1-4] に基づく計算コード QEDynamics [5] の開発を進めており、本研究では波動関数の時間発展を計算できるようコードの拡張を行った。特に Primary Rigged QED [6] と呼ばれる電子を 2 成分スピノルとして記述する理論に基づくシミュレーションを行い、ポジトロニウムの誘電特性からハミルトニアン の時間依存性について議論を行う。

Primary Rigged QED 理論において、電子場、原子核場、光子場の演算子はそれぞれ以下のように定義される。

$$\hat{\Psi}(t, \vec{x}) = \sum_m \hat{e}_m(t, \vec{x}) \psi_m^e(\vec{x}) + \sum_m \hat{p}_m^\dagger(t, \vec{x}) \psi_m^p(\vec{x}), \quad (1)$$

$$\hat{\chi}_a = \sum_m \hat{f}_{am}(t, \vec{x}) \chi_{am}(\vec{x}), \quad (2)$$

$$\hat{A}^\mu(t, \vec{x}) = \hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_A^\mu(t, \vec{x}) + \hat{A}_M^\mu(t, \vec{x}). \quad (3)$$

ここで  $\hat{e}_m$  は電子の消滅演算子、 $\hat{p}_m^\dagger$  は陽電子の生成演算子、 $\hat{f}_{am}$  は原子核の消滅演算子であり、 $\psi_m^e$ 、 $\psi_m^p$ 、 $\chi_{am}$  はそれぞれ各場の展開関数である。添え字の  $a$  は原子核の種類を意味している。(3) 式中第 1 項目の  $\hat{A}_{\text{rad}}^\mu(t, \vec{x})$  は放射光子場を表し、2 項目と 3 項目はそれぞれ、対象とする系  $A$  と  $A$  の周囲環境  $M$  の相互作用を説明する光子場を表している。また場の運動方程式は以下のように定義される。原子核場について、パウリ項はスピン多重度が 0 でない場合にのみ存在する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi}_e = \left[ \frac{1}{2m_e} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 + \frac{Z_e e}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\Psi}_e, \quad (4)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi}_p = \left[ \frac{-1}{2m_e} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 - \frac{Z_e e}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\Psi}_p, \quad (5)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}_a = \left[ \frac{1}{2m_a} \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_a e}{c} \hat{A} \right)^2 + Z_a e \hat{A}_0 + \frac{Z_a e}{2m_a c} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{A}) \right] \hat{\chi}_a. \quad (6)$$

以上から場の演算子の時間発展式が得られる。本研究ではハイゼンベルク描像を採用し、これらの式に基づき演算子の時間発展を計算する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{e}_m(t) = \sum_n \int d^3 \vec{x} \psi_m^e(\vec{x}) \times \left[ \frac{1}{2m_e} \left( -i\hbar \partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 + \frac{Z_e e \hbar}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \psi_n^e(\vec{x}) \hat{e}_n(t), \quad (7)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{p}_m(t) = \sum_n \int d^3 \vec{x} \psi_m^p(\vec{x}) \times \left[ \frac{1}{2m_e} \left( -i\hbar \partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 - \frac{Z_e e \hbar}{2m_e c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \psi_n^p(\vec{x}) \hat{p}_n(t), \quad (8)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{f}_{am}(t) = \sum_n \int d^3\vec{x} \chi_{am}^\dagger(\vec{x}) \times \left[ \frac{1}{2m_a} \left( -i\hbar \partial_i - \frac{Z_a e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_a e \hat{A}_0 + \frac{Z_a e \hbar}{2m_a c} \vec{\sigma} \cdot (\nabla \times \hat{A}^i) \right] \chi_{an}(\vec{x}) \hat{f}_{an}(t). \quad (9)$$

本研究ではコードの開発により波動関数の時間発展を計算できるようになっている。波動関数は以下の時間発展式に従って計算される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi^X = \sum H_{XY} \Phi^Y, \quad (10)$$

$$X, Y = 1_m 1_n 0, 1_m 1_n 1_l, 1_m 1_n 2_{l_1 l_2}, \quad (11)$$

$$H_{XY} = \langle X | \hat{H} | Y \rangle, \quad (12)$$

$$|X, Y\rangle = |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 0_\gamma\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 1_\gamma l\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 2_\gamma l_1 l_2\rangle. \quad (13)$$

ここで  $X, Y$  は状態,  $H_{XY}$  はハミルトニアン,  $\Psi$  は波動関数を表す。状態ベクトルに関して, 計算コストを抑えるために計算上の近似により粒子数を制限した取り扱いを行っており, 電子・陽電子の粒子数がそれぞれ 1, 光子の粒子数が 0 ~ 2 の状態をとっている。

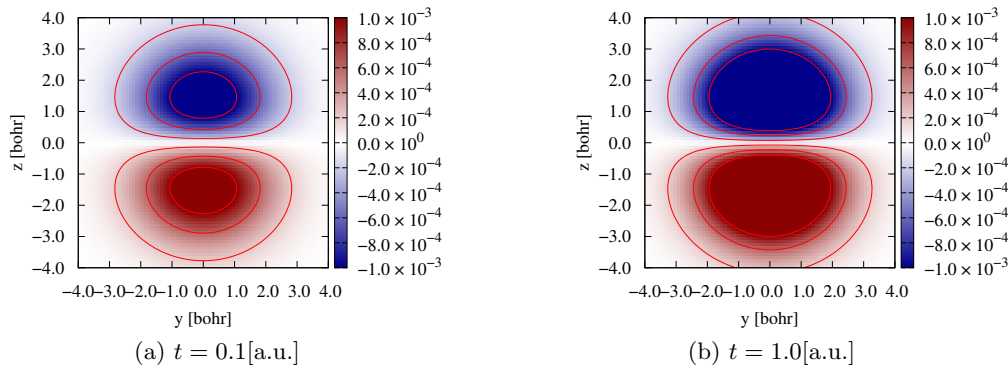


図 1: 外部電場の周波数  $\omega = 2\pi$  [a.u.] における経過ステップごとの  $z$  軸上のポジトロニウムの電子密度の差分分布。ただし thermalization として 10000 ステップ (1 [a.u.] に相当) 計算している。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. 115, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, In Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, E. J. Brändas, E. S. Krachko, Eds, Kluwer Academic: Dordrecht, Vol. 2, p. 211(2003).
- [3] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005).
- [4] A. Tachibana, J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [5] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana  
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [6] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity", Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters); Eds. by S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, Chapter 12, pp. 235-251 (2013).

### 3P117

スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数法の最適化

(金沢大院・自然) ○Lim Fang-Han、西田 愛美、堀 優太、井田 朋智、水野 元博

Optimization of spin-component scaling factor for electron propagator method  
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Fang-Han Lim, Manami Nishida, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】物質の電子状態を求める時、分子・原子内に分布している電子について多体問題を解くことは計算化学分野において重要な課題の一つである。しかし解析解を求めるのは非常に困難とされ、その数値解を求めるのに Green 関数の使用が提案された。一電子 Green 関数、あるいは電子伝播関数 (electron propagator theory ; EPT) は多体理論の展開法の一つであり、イオン化エネルギー (IP) と電子親和力 (EA) の計算によく用いられ、波動関数を経ずに計算できることが評価されている。現在よく用いられる EPT 法は Hartree-Fock (HF) 法にエネルギー依存の自己 (相関) エネルギー項 (self-energy ;  $\Sigma$ ) を導入することで、Koopman's の軌道エネルギーが電子相関と軌道緩和によって補正され、正確なイオン化エネルギーを求める手法である。この時摂動法を用いて  $\Sigma$  が展開され、二次の摂動項に打ち切る EPT 法は EP2 法という。高次の項を利用することで精度を上げられるが、計算コストが跳ね上がるため、大きな系に対して実用的と言えない。例えば、full-EP3 と outer valence Green's function (OVGF) は  $N^5$  ループが必要となり、Ortiz が提案した、分子の対称性を利用し間接的な積分変換アルゴリズムを導入した、比較的到低コストでかつ精度の良さを誇る partial third-order propagator (P3) <sup>4)</sup>法でさえも、 $N^2O^3$ が必要とされる。それに対して、EP2 は比較的計算コストが低く、大きな分子系への適用も可能である。しかし、計算結果は実験値と比べて平均的に 0.5eV 以上の誤差を生じ、精度は P3 や OVGF に劣る。Reyes が 2014 年にスピン成分補正 (spin-component scaled ; SCS) 近似を quasiparticle EP2 に適用し (SCS-EP2) <sup>1)</sup>、精度の向上が報告された。ただし、SCS-EP2 の妥当性は十分に検討されず、最適化することによって更なる改良の可能性が示唆された。

SCS 近似法は 2003 年に Grimme により提案された <sup>2)</sup>。SCS 近似法は今まで 1:1 で取り扱ってきた並行スピンの寄与と逆スピンの寄与をスケール因子 (並行スピンなら  $c_{ss}$ 、逆スピンなら  $c_{os}$ ) でスケールリングすることで二次の Møller-Plesset (MP2) 法の利点であるサイズについての無矛盾性、軌道の回転不変性や計算コストの低さなどを保ちつつ、計算精度を向上させた。Grimme らはスケール因子の値は並行スピンの寄与を小さく、逆スピンの寄与を大きく、スケールリング前後の全相関エネルギーが大きく変わらないように半経験的に決めた。

そこで、本研究は SCS-EP2 に適したスケール因子の最適化を目的とした。さらに、EP2 法と MP2 法の違いを検討し、従来の SCS 近似を改良した拡張型 SCS 近似 (extended-SCS-EP2 ; ex-SCS-EP2) を提案し、幾つかの分子に対して IP を計算し、スケール因子による  $\Sigma$  の補正を数値的に検証し、諸手法の結果と比較した。

【理論・計算】一電子 Green 関数は次のように定義され、Dyson 型方程式に従う。

$$\mathbf{G}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E\mathbf{1} - (\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{a}) & -(\mathbf{a}|\hat{H}\mathbf{t}) \\ (\mathbf{t}|\hat{H}\mathbf{a}) & E\mathbf{1} - (\mathbf{t}|\hat{H}\mathbf{t}) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (\mathbf{G}_0(E) - \Sigma(E))^{-1}$$

真の伝播関数 ( $\mathbf{G}(E)$ ) は可解関数 ( $\mathbf{G}_0(E)$ ) および自己エネルギー ( $\Sigma$ ) を用い極探索によって求める。ここで、 $\mathbf{G}_0(E)$  は制限型 HF(RHF) の Koopman's の軌道エネルギーに相当する。摂動展開した二次の自己エネルギー行列成分や真の IP は以下のようなになる。

$$\Sigma_{kl}^{(2)}(E) = \frac{1}{2} \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + \frac{1}{2} \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

$$IP = \epsilon_k + \Sigma_k^{(2)}(E)$$

$i,j$  は占有軌道、 $a,b$  非占有軌道を表す。 $\Sigma$  の第一項は負の値を持つ電子相関項 (RM)、軌道の不安定化に寄与する。第二項は軌道緩和項 (RX) で軌道の安定化に寄与し、正の値を持つ。以下に  $\Sigma$  を SCS 近似を適用した SCS-EP2 法 (a) 及び ex-SCS-EP2 法 (b) の表式を示す。

$$(a) \quad \Sigma_{kl}^{(2)}(E) = c_{ss} \left( \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \right) \\ + c_{os} \left( \sum_{i,ab} \frac{\langle kI|aB\rangle\langle aB||lI\rangle}{E + \epsilon_I - \epsilon_a - \epsilon_B} + \sum_{ij,a} \frac{\langle kA|ij\rangle\langle ij||lA\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \right)$$

$$(b) \quad \Sigma_{kl}^{(2)}(E) = c_{ss}^{RM} \sum_{i,ab} \frac{\langle ki||ab\rangle\langle ab||li\rangle}{E + \epsilon_i - \epsilon_a - \epsilon_b} + c_{ss}^{RX} \sum_{ij,a} \frac{\langle ka||ij\rangle\langle ij||la\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j} \\ + c_{os}^{RM} \sum_{i,ab} \frac{\langle kI|aB\rangle\langle aB||lI\rangle}{E + \epsilon_I - \epsilon_a - \epsilon_B} + c_{os}^{RX} \sum_{ij,a} \frac{\langle kA|ij\rangle\langle ij||lA\rangle}{E + \epsilon_a - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

ここで、小文字と大文字は違うスピン成分を示している。

【結果】一例として、従来の定式化と SCS-EP 法で計算した  $F_2$  の IP、及び  $\Sigma$  の三次項も含めた P3 と OVGF による値を実験値と比較して、Table 1. に示した。

Table1. Error (eV) of calculated ionization energies of  $F_2$  molecule using various EP approaches with respect to experimental values

Methods	$1\pi_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$
Experimental value <sup>3.)</sup>	15.83	18.8	22.05
Koopman's theorem	2.26	3.22	-0.69
Conventional-EP2	-1.62	-1.51	-0.73
Conventional-EP3	0.69	1.32	0.05
SCS-EP2	-0.58	-0.31	-0.26
Ex-SCS-EP2	-0.09	0.19	-0.41
OVGF <sup>5.)</sup>	-0.25	0.21	-0.10
P3 <sup>5.)</sup>	-0.21	0.09	-0.06

今回提案した拡張型 SCS-EP2 は従来の EP2 や SCS-EP2 法よりも一電子イオン化を正確に記述できる。IP はより実験値と一致し、三次の項を取り入れた OVGF と P3 と比べても遜色ないとも言える。更に幾つかの分子に対して数値検証とスピン成分解析を行った。詳細は当日にて報告する。

#### 【参考文献】

- 1.) J. Romero, J. A. Charry, H. Nakai, A. Reyes, Chem. Phys. Lett. 591, 82-87 (2014).
- 2.) S. Grimme, J.Chem.Phys. 118,9095 (2003).
- 3.) K. Kimura etc., Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Halsted Press(1980)
- 4.) J.V. Ortiz, Int. J. Quantum Chem. 63, 291-299 (1996).
- 5.) Roberto Flores-Moreno, V.G.Zakrzewski, J.V.Ortiz, J.Chem.Phys. 127, 134106 (2007).



## 3P118

### スピン対称性を考慮した MP2 法の開発

(金沢大院・自然) ○西田 愛美、林 方漢、堀 優太、井田 朋智、水野 元博

#### Development of spin adapted MP2 method

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Manami Nishida, Fang-Han Lim, Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

**【序論】** 電子相関を含む最も簡便な波動関数理論である二次の Møller-Plesset(MP2)法は、比較的大きな分子系への適用が可能であり、生体分子などで特に重要となる水素結合やファンデルワールス相互作用の記述にも適していることから広く用いられるが、非制限 MP2(UMP2)法による開殻系の計算には精度面で課題が残る。この原因の一つとして、UMP2 法では参照とする非制限 Hartree-Fock(UHF)波動関数に高次のスピン状態が混入するスピン汚染の問題(spin contamination from reference space: SCR)が指摘されており、今までに PUMP2 法<sup>[1]</sup>や SUMP2 法<sup>[2]</sup>などの SCR を除去した UMP2 法が提案されてきた。しかし、このような参照系に起因する問題に加えて、補正エネルギー形式に対してスピン対称性を露わに考慮していないために MP2 法は常に励起空間から混入する多重項状態の寄与(spin contamination from excitation space: SCE)を含む。この問題に対し、一重項励起状態の計算手法として Paldus らが提案した Unitary Group Approach(UGA) based MP2 法<sup>[3]</sup>では、Unitary 群の生成元で表現される spin adapted な励起演算子を用いてエネルギー補正項を展開することで SCE を除去している。ここで Paldus らは空間軌道を指標とする spin adapted な参照関数を用いることを UGA に基づく定式化における基本的な要請としているが、spin adapted でない UHF 波動関数を参照とした場合にも SCE が除かれることで従来の UMP2 法の改善が期待できる。こうした SCE を除去した UMP2 法は今までに十分に検討されておらず、従来行われる SCR の除去とは異なった UMP2 法の改良のための新しいアプローチとして期待される。加えて、従来の改良法との比較により UMP2 法に対するスピン汚染の影響について新たな知見を得るための簡便な理論的手法として非常に興味深いといえる。

そこで本研究では、スピン軌道に基づく単一 HF 行列式を参照として UGA 展開により SCE を除去した MP2 法の定式化を行い、この手法の数値的検証のために幾つかの開殻系における活性化エネルギーを計算し既存の手法による計算結果と比較した。また SCR または SCE の除去が従来の UMP2 法に対してもたらす影響の違いについての考察も行った。

**【理論】** 従来の MP2 法による補正エネルギーは以下のように全ての二電子励起行列式による展開で表現される。

$$E_{MP2} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{|\langle \psi_0 | U | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

spin adapted な定式化では二電子励起空間の基底を  $S^2$  演算子の固有状態にとるため、補正エネルギーの表式が singlet, triplet, quintet 部分からの寄与の和に分解され、SCE の原因となる triplet および quintet 部分からの寄与を除去することが可能となる。pp-hh spin coupling<sup>[4]</sup>により得られる singlet の対称性を持つ二電子励起スピン基底を用いて上式を展開すると、以下に示す SCE を除去

した UGA-UMP2 法による補正エネルギーの表式が得られる。

$$E_{S_1} = \frac{1}{6} \left[ \sum_{ijab} \frac{\langle ij|ab\rangle[\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \sum_{ijab} \frac{\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle[\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle - \langle \bar{i}j|\bar{b}\bar{a}\rangle]}{\varepsilon_{\bar{i}} + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_{\bar{a}} - \varepsilon_{\bar{b}}} \right] + \frac{1}{3} \sum_{ijab} \frac{(1 - \delta_{ij})(1 - \delta_{ab})\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_a - \varepsilon_{\bar{b}}}$$

$$E_{S_2} = \sum_{ijab} \frac{\langle \bar{i}j|\bar{a}\bar{b}\rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_{\bar{j}} - \varepsilon_a - \varepsilon_{\bar{b}}} \quad (i^\alpha = i, i^\beta = \bar{i} \text{ と表記する})$$

ただし  $i \neq j$  かつ  $a \neq b$  の二電子励起に対する singlet 基底が二重に縮退しているため、基底の選択に任意性が残る。そこで Unitary 変換により基底を混合することで補正エネルギーに対するスピン基底依存性についても解析し、UGA-UMP2 法に対し最適なスピン基底を決定して数値計算に用いた。さらに従来の UMP2 法からスピン汚染を完全に除くために、簡便に SCR を除去可能な SUMP2 法に対して UGA 展開を適用した UGA-SUMP2 法の定式化も行った。

**【結果と考察】** Table に開殻系における活性化エネルギーの計算結果の一部を示す。UGA の導入によって明らかに計算精度の向上が見られ、SCE の除去が UMP2 法を改善することが分かる。また SUMP2 法による計算結果との比較から、ラジカル引き抜き反応では SCE の除去、水素ラジカル付加反応では SCR の除去が UMP2 法に対してより大きな補正をもたらす傾向が見られる。このことから、特にラジカル引き抜き反応のような遷移状態に強い静的相関を含む系を計算する際には、SCE の影響を考慮することが重要であると示唆される。さらに SCR と SCE の両方を除去した UGA-SUMP2 法は、より実験値と良い一致を示すことが分かる。CC-pVXZ(X=D, T, Q)基底を用いた計算によって、基底関数の大きさに依らず同じ傾向の結果が得られることも確認した。詳細な検討、考察に関しては当日報告する。

Table. Experimental and calculated activation energies (kcal/mol) with CC-pVQZ basis. The geometries were optimized by UB3LYP/Aug-CC-pVTZ.

Reaction	Expt.*	Conventional methods		UGA-based methods		UCCSD(T)**
		UMP2	SUMP2	UGA-UMP2	UGA-SUMP2	
H <sub>2</sub> + H → H + H <sub>2</sub>	9.7	13.1	10.7	9.5	7.4	10.1
H <sub>2</sub> O + H → OH + H <sub>2</sub>	19.4	31.2	29.6	26.3	16.3	20.9
NH <sub>3</sub> + H → NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	11.4	22.4	19.7	17.7	14.6	15.6
CH <sub>4</sub> + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	10.6	20.1	17.6	17.2	10.8	15.6
CH <sub>2</sub> O + H → HCO + H <sub>2</sub>	7.6	9.6	8.8	10.1	7.5	7.3
CH <sub>3</sub> F + H → CH <sub>3</sub> + HF	30.4	35.9	35.5	30.1	32.6	33.2
H + CH <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> O	4.4	10.7	4.5	9.7	4.5	3.5
H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CH	2.4	9.7	4.2	8.1	5.6	3.8
	MAE	7.1	4.3	4.2	1.8	2.1

\* Experimental values from [5]-[9]. \*\* Calculated values using Gaussian09 program.

#### 【参考文献】

- [1] H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **84**, 4530 (1986). [2] J.S. Andrews, et al., *Chem. Phys. Lett.* **183**, 423 (1991). [3] X. Li and J. Paldus, *Adv. Quant. Chem.* **28**, 15 (1997). [4] J. Paldus, et al., *Int. J. Quant. Chem.* **11**, 813 (1977). [5] S. Wang, et al., *J. Phys. Chem. A*, **118**, 10201 (2014). [6] C. Oehlers, et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10500 (2000). [7] W.A. Payne and L.J. Stief, *J. Chem. Phys.* **64**, 1150 (1976). [8] W.R. Schulz and D.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **42**, 3869 (1965). [9] J.K. Kang and C.B. Musgrave, *J. Chem. Phys. Ref. Data* **115**, 11040 (2001).

3P119

## Na イオン電池負極材料 Sn における充放電過程の理論的研究

(東大院・工<sup>1</sup>, 京大触媒電池<sup>2</sup>)

○児玉 涼介<sup>1</sup>, Arabnejad Saeid<sup>1,2</sup>, 牛山 浩<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

### Theoretical study of charge and discharge processes in tin as an anode material for sodium ion batteries

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>2</sup>)

○Ryosuke Kodama<sup>1</sup>, Arabnejad Saeid<sup>1,2</sup>, Hiroshi Ushiyama<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

#### 【序論】

Li イオン電池は材料に Li や Co といったレアメタルを使用している点、またこれらの資源の産地が偏在している点が問題点となっており、今後の二次電池の需要増加に対する安定供給に課題があるといえる。そこで、Li イオン電池に代わる Na イオン電池が注目されている。Na は Li と比較して資源量が十分に豊富であり、また広く世界中に存在するため、Na イオン電池は安定供給・低コスト化・大型化が望める。しかし現状では、Na イオン電池は容量やサイクル特性などの性能が未だ不十分であり、その実用化にあたっては更なる性能向上が求められる。

Na イオン電池の構成要素のうち正極材料については、Li イオン電池の正極材料と同様な Na の層状化合物について広く研究されており、一定の性能を示している。しかし負極材料については、正極材料に比べ研究が不十分であり、容量とサイクル特性を両立した十分な性能を持つ材料が確立していない。そこで本研究では、負極材料に着目した。

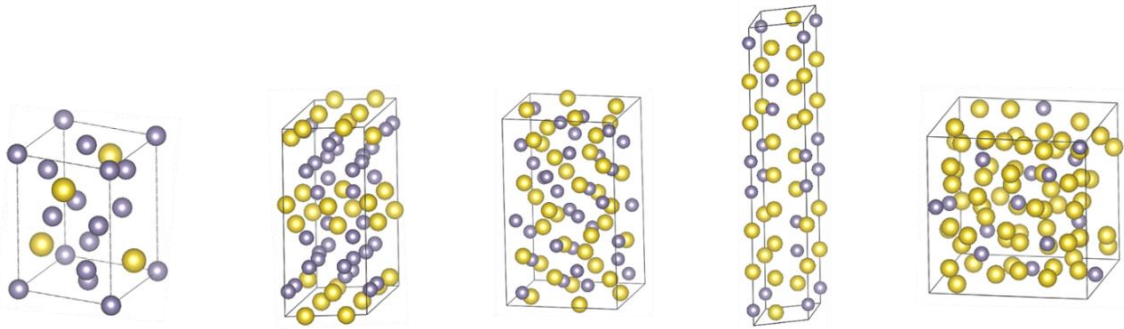
Sn は十分大きな理論容量 (847 mAhg<sup>-1</sup>) を持ち、Na と合金化することで、最大 Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> の組成比になるまで Na を取り込むことができるため、Na イオン電池負極材料として有力な候補であると考えられている。しかし充放電時のサイクル特性が悪く、性能劣化が早い点が問題となっている。これは反応時の体積膨張率が高いために充放電により構造の変形が生じることに起因する。

現在までの研究で、Na-Sn 系の充電曲線において複数のプラトーが存在することが分かっている[1]。これらのプラトーに対応する組成や構造、Na-Sn 系の合金化反応の過程については複数例の報告がされているが[1][2][3]、実際に Sn がどのような挙動を経て Na を取り込んでいるのか、その微視的なメカニズムは明らかになっていない。

本研究では、Na イオン電池負極材料 Sn の充放電過程における構造変化や充放電曲線、拡散の様子などの物性を理論計算により明らかにし、Na イオン電池負極材料の性能向上の指針を示すことを目的とする。

#### 【計算手法】

図 1 に示した組成比の異なる 5 種類の Na-Sn 系、および Na, Sn の単相について、DFT 計算を行った。計算パッケージとしては VASP (Vienna ab initio simulation package) を用いた。交換相関汎関数として GGA+PBE を選択し、平面波基底のカットオフエネルギーは 520 eV とした。全ての構造に対して、格子定数も含めた構造最適化計算を行った。



NaSn<sub>5</sub> (P-4 2 1 m)   NaSn<sub>2</sub> (C 2/m)   NaSn (I 4<sub>1</sub>/a c d)   Na<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub> (P 6<sub>3</sub>/m m c)   Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> (I -4 3 d)

図1 Na-Sn系の安定構造(括弧内は空間群)

### 【結果】

DFT計算の結果を元に、Na-Sn系のSn単相に対する体積膨張率を計算した(図2)。実験において、Na-Sn系はNaの組成比が増加するにつれて体積が線形に膨張し、満充電時(Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub>)に502~559%の体積膨張が起こることが示されている[3]。DFT計算によって得られた結果は、この実験結果とよく合致する。

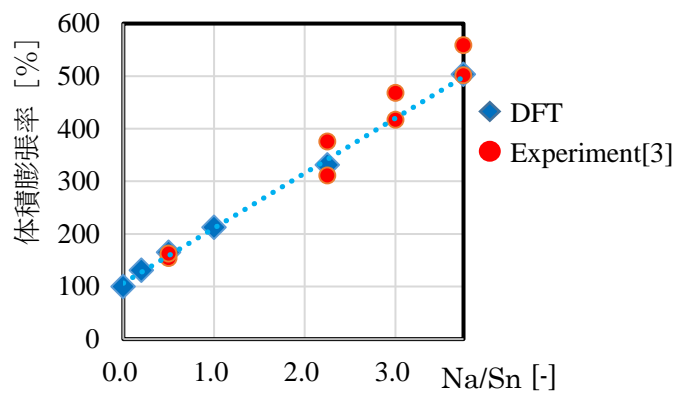


図2 体積膨張率

また、各構造について求めたエネルギーを元に、Na/Sn組成比に対する電位の変化を計算した(図3)。Na/Sn組成比が $x$ から $x+\Delta x$ まで変化したときの、Na単相に対する平均電位 $V(x)$ は以下の式で求められる。

$$V(x) = [E(\text{Na}_x\text{Sn}) - E(\text{Na}_{x+\Delta x}\text{Sn})] / \Delta x + E(\text{Na})$$

これはNa-Sn系の充電曲線に対応するものであり、実験における複数のプラトーを持つ充電曲線との定性的な一致を得ることができた[1]。

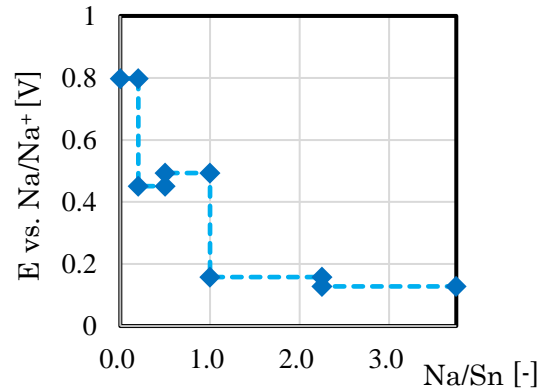


図3 Na/Sn比による電位の変化

今後は、DFT計算の結果を用いて、分子動力学計算によりNa-Sn系のより大規模な系における構造やNaの拡散の様子、またその温度依存性について調べる。

また、DFTB法を用いてNa-Sn系におけるナトリウムの拡散の様子や欠陥構造の拡散への影響について調べる。これらの結果から、Naイオン電池負極の性能向上の指針を示す。

### 【参考文献】

- [1] Ellis, L. D.; Hatchard, T. D.; Obrovac, M. N. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1801–A1805.
- [2] Chevrier, V. L.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1011–A1014.
- [3] Wang, J. W.; Liu, X. H.; Mao, S. X.; Huang, J. Y. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5897–5902.

3P120

原子核の量子効果を考慮した多成分分子軌道-NEB 法による  
水素移動反応の解析

(岐阜大・工<sup>1</sup>, 横市大院・生命ナノ<sup>2</sup>) ○宇田川太郎<sup>1</sup>, 立川仁典<sup>2</sup>

Theoretical study on hydrogen transfer reaction including nuclear  
quantum nature

【序論】我々はこれまでに、電子のみならず軽い原子核の量子効果を直接考慮可能な新しいタイプの第一原理計算手法である多成分量子化学理論(MC\_QM)法[1,2]を開発し、水素が関与する様々な系の H/D 同位体効果を明らかにしてきた。しかしながら、これら MC\_QM 法では、一般的な基準振動解析を用いる手順で遷移状態構造を決定することができないため、化学反応解析への応用は、構造対称性を課すことや、付近のポテンシャル曲面の直接的な解析から遷移状態構造が求まるような、ごくわずかな系を除いて困難であった。そこで近年我々は、MC\_QM 法による化学反応解析を実現するため、エネルギーの一次微分計算のみで遷移状態構造および反応経路を求めることが可能な Climbing image- Nudged elastic band (CI-NEB) [3] 法を応用した、MC\_QM-CI-NEB 法 [4] を開発した。本発表では、MC\_QM-CI-NEB 法を用いて解析した、種々の水素移動反応の結果を報告する。

【理論】NEB 法では、 $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$  で表される  $N+1$  個のイメージを仮想的なバネでつなぎ、 $\mathbf{R}_1$  から  $\mathbf{R}_{N-1}$  までのイメージを最適化することで反応経路を得る。ここで、 $\mathbf{R}_i$  は各イメージの位置ベクトルであり、始点  $\mathbf{R}_0$  と終点  $\mathbf{R}_N$  はそれぞれ反応物と生成物に対応するエネルギー極小値構造である。NEB 法ではあるイメージにかかる力は、 $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s \parallel - \nabla V(\mathbf{R}_i) \perp$  と計算される。ここで右辺第 1 項はイメージ間を繋ぐバネに働く力の反応経路に沿った成分であり、第 2 項はバネに対して垂直方向の成分である。本研究では、Henkelman らの評価式[3]に基づいて  $\mathbf{F}_i^s \parallel$  を評価した。

【結果】本研究では、フッ素ラジカルによる水分子からの水素原子引き抜き反応  $\text{F} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{FH} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n = 1-3$ ) に対して水素原子核の量子効果が与える影響について MC\_QM-CI-NEB 法を用いて解析した[5]。これらの系は Schaefer らにより系統的に研究[6-8]されており、(i)  $n = 1$  の反応について、mPW1K 以外の DFT 法は反応に必要な活性化障壁を定性的にすら正しく評価できないこと[6]、(ii)  $n = 2$  の反応では、2 分子目の水が触媒的に働き、 $n = 1$  の反応に存在する活性化障壁を消し去ること、の 2 点が主な結果として報告されている[7]。効率よくこれらの反応を解析するために、本研究ではまず、B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X,  $\omega$ B97XD, mPW1K の各種汎関数と cc-pVTZ 基底関数を用い、 $\text{F} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{FH} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n = 1-3$ ) の反応の各停留点構造の再現性について検討した。次に DFT/cc-pVTZ

法により求めた最適化構造に対して CCSD(T)/cc-pVQZ 法を用いてエネルギーを評価した。

$n = 1$  の反応については、M06-2X,  $\omega$ B97XD, mPW1K は CCSD(T)/cc-pV5Z の構造を良く再現し、それぞれの構造で評価した CCSD(T)/cc-pVQZ エネルギーも CCSD(T)/cc-pV5Z のエネルギーを良く再現した。しかし、 $n = 2$  の反応に対しては、M06-2X および mPW1K は遷移状態構造の再現性が充分ではなく、図 1(a)に示したように CCSD(T)/cc-pVQZ による負の活性化エネルギーを定性的にすら再現出来ないことがわかった。一方で $\omega$ B97XD 法により最適化した構造における CCSD(T)/cc-pVQZ エネルギーは、 $n = 1-3$  のすべての反応に対して、構造も CCSD(T)/cc-pVQZ により最適化して求めた活性化エネルギーを精度良く再現した。

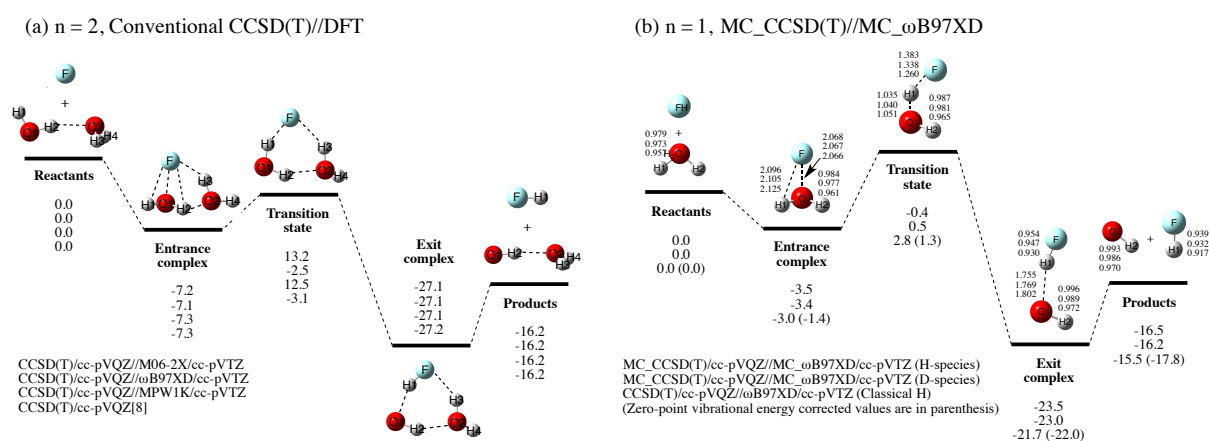


図 1(a) 種々の DFT 法により求めた  $n = 2$  の反応に対するエネルギーダイアグラム, (b) 水素原子核の量子効果を考慮した  $n = 1$  の反応に対するエネルギーダイアグラム。

そこで、MC\_CCSD(T)/cc-pVQZ//MC\_ $\omega$ B97XD/cc-pVTZ 法により、水素原子核の量子効果を考慮し、 $n = 1-3$  の反応を解析した。図 1(b)に示したように、水素原子核の量子効果を考慮することで反応の活性化障壁が下がり、水 1 分子との反応ですら、反応に必要な活性化障壁が負となる可能性が示唆された。零点エネルギーを補正しただけでは活性化障壁は消失しないため、水素原子核の量子性に由来する構造緩和の影響が重要であると考えられる。また、 $\text{H}_2\text{O}$  と比べて水素原子核の量子性が小さい  $\text{D}_2\text{O}$  との反応では、活性化障壁の低下が小さく、障壁は小さくなるものの消失しないことも示唆された。

当日は詳細およびその他の系に対する応用計算例も紹介したい。

【参考文献】 [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 290, 437 (1998). [2] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 125, 244105 (2006). [3] G. Henkelmann, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9978 (2000). [4] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem*, 16, 3156 (2015). [5] T. Udagawa, M. Tachikawa, *submitted* [6] G. Li, L. Zhou, Q. -S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 10891 (2012). [7] G. Li, Q. -S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 117, 11979 (2013). [8] G. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.*, 648, 1 (2016).