

## 反応経路網に基づく AIMD 古典軌道解析と金クラスターへの応用

(<sup>1</sup>北大院・総合化学、<sup>2</sup>北大院・理) ○堤 拓朗<sup>1</sup>、原 渕 祐<sup>2</sup>、小野 ゆり子<sup>2</sup>、  
前田 理<sup>2</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>

## AIMD analyses based on global reaction route network and its application to gold cluster

(Hokkaido univ.) ○Takuro Tsutsumi, Yu Harabuchi, Yuriko Ono,  
Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【背景・目的】 分子理論の発展と計算機の高速化に伴い、*ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算が化学反応の解析に用いられるようになった。AIMD 法は電子状態計算によって原子に働く力を求めながら原子座標と速度を時間発展させる解析手法であり、全自由度に関する運動が含まれた古典軌道が得られる。AIMD 古典軌道を解析することによって、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) におけるダイナミクスの追跡が可能となり、エネルギー的に到達可能な生成物へと至る様々なダイナミクスが解析可能になる。

一方、反応経路に基づく静的な解析のためには固有反応座標 (IRC) が広く用いられている。IRC は 1 つの遷移状態構造 (TS) と 2 つの極小構造 (MIN) をつなぐ反応素過程に対して定義され、IRC に沿った構造変化やエネルギー変化から反応過程の直観的イメージを得ることができる。近年、非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法<sup>[1]</sup>に基づく反応経路自動探索法<sup>[2]</sup>の開発によって、反応系の IRC を網羅したグローバル反応経路網が作成可能となった。すべての IRC が TS、MIN で結ばれたグローバル反応経路網を眺めることで化学反応全体の俯瞰的な議論が可能になり、エネルギー的に到達可能な反応経路などが理論的に求められている。

実際の化学反応では、分子系は運動エネルギーを持っているため、必ずしも IRC に沿った経路を辿るとは限らない。化学反応のダイナミクスによる効果をあらわに考慮した AIMD 計算を用いることで IRC 経路からの逸脱や分岐反応など、静的な IRC 計算では考慮されない化学反応の動的効果を議論することができる。

AIMD 法と ADDF 法は化学反応への動的・静的アプローチという異なる観点に基づいて発展した手法であり、化学反応の解析に対する異なるアプローチとして用いられてきた。本研究では、AIMD 古典軌道と反応経路網を組み合わせることによって、化学反応の新しい解析手法を提案し、従来法では考慮されなかった反応ダイナミクスを解析することを目的とする。

【解析手法】 AIMD 古典軌道上の任意の点に対して各 IRC 上の点からの距離  $d$  を算出し、距離に基づいて古典軌道を反応経路網上にマッピングする手法 (図 1) を開発した。距離  $d$  は  $3N$  次元 ( $N$  は原子数) の荷重デカルト座標空間における直線距離として定義した。本手法では、ある時刻にお

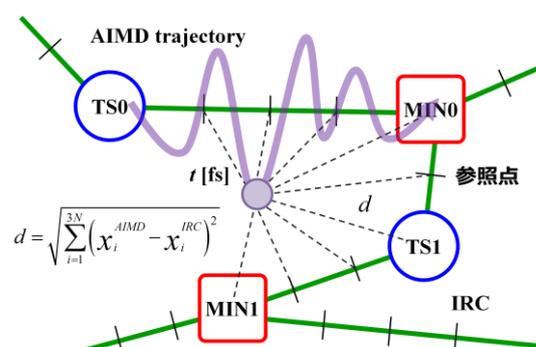


図 1. マッピング手法概念図。  $x_i^{AIMD}(t)$ 、 $x_i^{IRC}$  は古典軌道及び IRC 上の点の荷重デカルト座標を示す。

ける古典軌道の構造とすべての IRC 上の構造との距離を算出しながら、古典軌道を時間発展させることで、反応経路網上で古典軌道が運動する様子が追跡可能になる。

【計算対象】 本研究では  $\text{Au}_5$  クラスターの異性化反応を計算対象とした。 $\text{Au}_5$  クラスターの反応経路には、IRC に直交する PES の形状が谷から尾根に変化する VRT (valley-ridge transition) が存在し、VRT を経て分岐生成物へと進行することが報告されている<sup>[3]</sup>。分岐生成物は互いに同種核置換異性体の関係であり、反応経路網を用いた解析では同種核置換異性体が区別されないため解析が困難である。

本研究では、反応経路網上で同種核置換異性体を区別することにより、分岐反応におけるダイナミクスの効果を解析した。さらに、同種核置換異性体を区別しない反応経路網を用いることによって、グローバル反応経路網上における AIMD 古典軌道の運動を解析した。

$\text{Au}_5$  クラスターのグローバル反応経路網を図 2 に示す。最安定構造である MIN1 と TS1-1d をつなぐ IRC 上に VRT が存在し、分岐反応が起こることが報告されている<sup>[3]</sup>。本研究では、分岐反応におけるダイナミクスの効果とグローバル反応経路網上を運動する古典軌道の様子を解析するために、AIMD 計算の初期構造を TS1-1d とした。

【解析結果】 同種核置換異性体を区別した分岐反応の解析によって、AIMD 古典軌道の運動が VRT からの距離によって分類されることを見出した。さらに、古典軌道の動的経路は初期運動の方向と相関があることを見出した。また同種核置換異性体を区別しない反応経路網上に古典軌道をマッピングすることによって、古典軌道がグローバル反応経路網上に分布する様子を解析した。本手法によって、立体的な構造である TS1-1d が平面構造である MIN1 へと反応が進行した後、面外方向の余剰運動エネルギーによってエネルギー障壁の高い TS へと反応が進行する様子が得られた。本手法によって、グローバル反応経路網上における古典軌道の運動が解析可能になり、従来法では見出だせなかったダイナミクスの効果が議論可能になった。

#### 【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [2] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [3] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **143**, 014301 (2015).

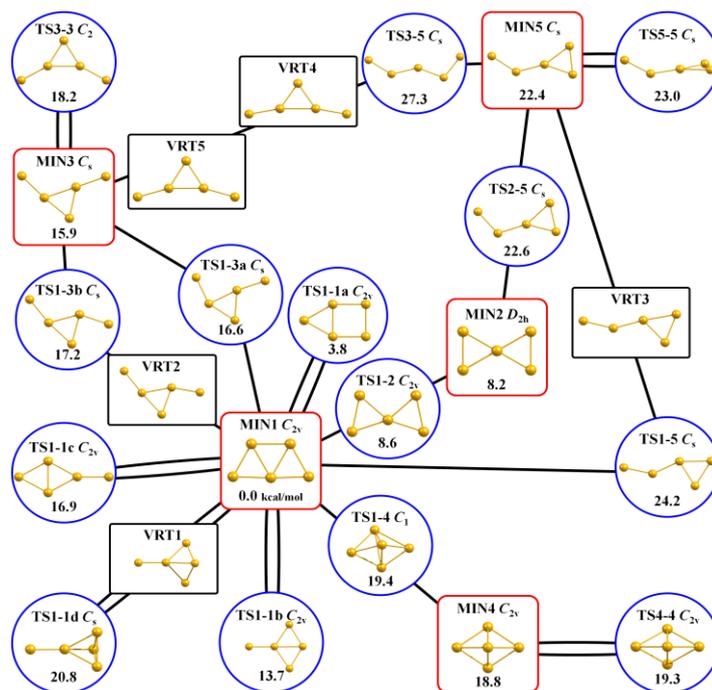


図 2.  $\text{Au}_5$  クラスターのグローバル反応経路網。黒線は IRC を示す。

改良 Basin-Hopping 法を用いた反応中間体の構造探索  
(東大院工<sup>1</sup>, 京大触媒電池<sup>2</sup>) ○ 今村 友信<sup>1</sup>, 牛山 浩<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

Structure search for reaction intermediates using revised basin-hopping method  
(Graduate School of Engineering, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>2</sup>)

○ Tomoshi Imamura<sup>1</sup>, Hiroshi Ushiyama<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

### 【背景と目的】

微視的な反応経路の解明は、材料設計の観点から重要である。しかしながら、不均一触媒の反応のような大規模な系の反応経路を明らかにするためには、適切なモデル化と多くの計算資源が必要とされる。したがって、大規模な系の反応を効率的に扱うための、系統的な反応経路を探索する手法の開発が求められる。

反応中間体のサンプリングにより反応経路の解明を目指すというアプローチが、Kim ら (2014)[1]によって報告されている。反応中間体の構造を Basin-Hopping 法によりサンプリングし、個々の構造をその類似性に基づいて結ぶことで、尤もらしい反応経路を提案する。遷移状態構造を陽に探索せず、局所最適化構造のみの探索であるため、比較的高速な計算が期待できる。更に、提案された反応経路に対して、NEB 法などを用いることで素過程の活性化障壁を計算できる。

本研究では Basin-Hopping 法を改良し、より大規模な系に適用可能な反応中間体の探索手法を開発することを目的とする。

### 【手法】

基本的な Basin-Hopping 法の枠組みを図. 1. に示す。既往の手法[1]は分子系をフラグメントに分割することを前提としており、フラグメント化の方法によって結果が大きく変わることがあると報告されている。

改良 Basin-Hopping 法では、新たな構造を作成する過程に次のような手法を採用することで、フラグメント化を行わずに大域的な探索ができるようにした。

$a_{ij} = 1$  (if  $r_{ij} < r_0$ ),  $0$  (otherwise)なる隣接行列に基づき定義される分子グラフを考える。(  $r_{ij}$ : 原子  $i$  と原子  $j$  の距離,  $r_0$ : 原子種に依存したパラメータ) この分子グラフに対して、系が 2 つのグラフに解離するように、乱数に基づき適当な辺を切断する。解離した 2 つのグラフの中から適当な原子の組を選び、新たな辺で接続することで、新しい構造を作成する。

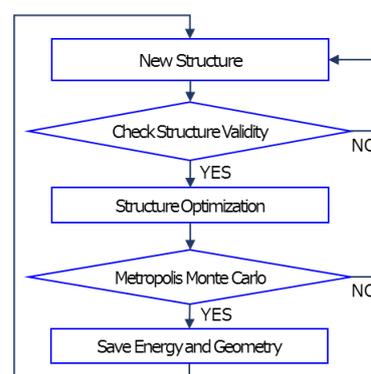


図.1. Basin-Hopping 法の概要

### 【結果と考察】

改良 Basin-Hopping 法を、 $\text{CH}_3\text{NO}$  分子の異性体探索[2]に適用した結果を示す。

計算条件は次の通りである。計算レベル DFT/B3LYP/cc-pVDZ, 温度  $T=300\text{K}$ . エネルギー計

算には Gaussian09 を用い、構造最適化には BFGS 法を用いた。1 辺が 3Å の立方体内に乱数を用いて原子を配置することで初期構造を作成した。

改良 Basin-Hopping 法によるサンプリング過程のエネルギー変化と、対応する平衡構造[2]を図. 2. に示す。初めの 20 回のイテレーションで最安定な 4 構造がサンプリングされている。比較的少ないイテレーションで複数の安定な平衡構造をサンプリングできることを示している。一方で、全 50 回のイテレーションの過程で 1 度もサンプリングされない構造が 4 種類ある。これは、同一の構造をサンプリングしたり、必要以上に高いエネルギーの構造をサンプリングしたりしており、十分に配位空間を探索できていないためと考えられる。

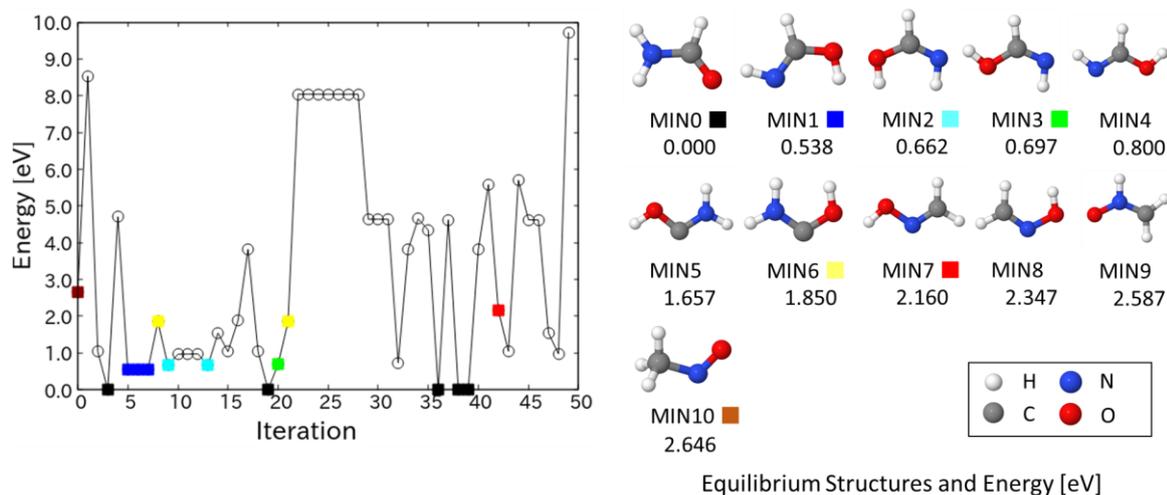


図. 2. CH<sub>3</sub>NO 分子の異性体のサンプリング過程

左: ステップごとのエネルギー変化, 右: Ref.[2]で報告された平衡構造

エネルギーと構造の対応を, ■印で示した. MIN4, MIN5, MIN8, MIN9 はサンプリングされなかった。

このように、Basin-Hopping 法は本質的に無作為な探索のため、同一の構造を複数回サンプリングしたり、反応とは無関係な構造をサンプリングしたりする。SPRINT 座標系[3]の空間内で、始状態および終状態に近い構造を優先し、既にサンプリング済みの構造を避けるような、ペナルティ関数を導入する。SPRINT 座標[3]は分子の隣接行列の固有ベクトルに基づき定義される。同一原子種の並べ替えに対して同じ座標値をとるため、分子構造を特徴づけるのに有用な指標であり、MTD シミュレーションなどへの適用が報告されている。

ペナルティ関数に基づき新たに作成した構造のスクリーニングを行うことで、重複したサンプリングを避け、探索空間を削減できると考えられる。SPRINT 座標系によるスクリーニングを導入した結果は、当日に報告する予定である。

## 【引用文献】

[1] Y. Kim *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**(6), 2419 (2014)

[2] S. Maeda *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.*, **115**, 258-269 (2015)

[3] A. Sadeghi *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **139**, 184118 (2013)

## 光解離とイオン化反応の競合

(<sup>1</sup>京都大学 学際融合教育研究推進センター 触媒・電池元素戦略ユニット、  
<sup>2</sup>計算科学研究センター、<sup>3</sup>分子科学研究所)

○福田良一<sup>1</sup>、江原正博<sup>2,3</sup>

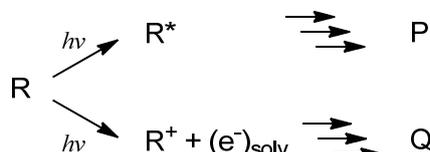
## Competition between photodissociation and photoionization

(<sup>1</sup>Center for the Promotion of Interdisciplinary Education and Research,  
 Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University;

<sup>2</sup>Reserach Center for Computational Science; <sup>3</sup>Institute for Molecular Science)

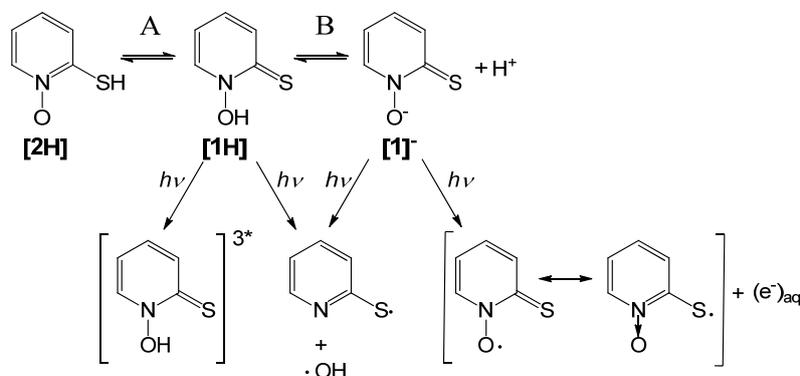
○Ryoichi Fukuda<sup>1</sup>, Masahiro Ehara<sup>2,3</sup>

溶液中の光化学においては、反応分子の励起状態を介した光化学反応と、反応分子と溶媒間の電子移動による光イオン化が競合する場合があります、光化学反応の特異性や選択性を損ねてしまう。



本研究では、光化学的なヒドロキシラジカル前駆体として知られている N-hydroxypyridine-2(1*H*)-thione (N-HPT) を例に、光化学的な OH ラジカル解離反応と光イオン化反応が競合する事例を、比較的簡単なモデルによる量子化学計算で明らかにした<sup>1</sup>。計算方法は SAC-CI 法を用い、溶媒効果は PCM SAC/SAC-CI 法<sup>2</sup>で考慮した。

溶媒中の N-HPT に対して、以下に示すような光化学過程が提案されている<sup>3,4</sup>。



我々が今回行った計算結果から、チオール体[2H]の寄与は無視できる事が分かった。また、各種溶媒中で測定された UV-vis スペクトルと PCM SAC-CI で計算した電子励起スペクトルの結果の比較から、非プロトン性溶媒中と酸性水溶液中では N-HPT は主に中性型[1H]で存在し、中性水溶液中ではアニオン型[1-]をとる事が明らかになった。

N-O 結合距離の変化に対する基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す。分子構造は、アセトニトリル中の PCM SAC/SAC-CI 法で各電子状態に対して最適化を行っている。基底状態の平衡構造で光エネルギーを吸収し、最低エネルギーの  $\pi\pi^*$  状態に励起された分子は、N-O 距離 1.65Å 付近の  $\pi\pi^*$  と  $\pi\sigma^*$  状態間の円錐交差を経て、解離型のポテンシャルエネルギー面に移行する。さらに N-O 距離 2.15Å 付近の円錐交差を経て、解離生成物の基底状態へと反応が進行する。図に示したように、この  $\sigma^*$  軌道は、N-O の反結合性の性質を持ち、ラジカル的に解離が進行する。

水溶液中で計算された、N-HPT の断熱的エネルギー準位を図 2 に示す。ここで基底状態におけ

る[1H]と[1]<sup>-</sup>のエネルギー差は、測定された pKa の値を再現するように決めている。[1H]と[1]<sup>-</sup>のイオン化ポテンシャルはそれぞれ 5.75eV と 4.67eV であり、 $\pi\pi^*$ 励起 (3.89eV 及び 3.38eV) に比べて十分に高い。そのため、励起と競合するイオン化を議論するには溶媒と N-HPT との電子移動励起を考える必要がある。実際に電子移動励起エネルギーを精度良く計算するには、多数の溶媒分子を含むクラスターモデルを用いた計算が必要となるが、本研究では、単分子計算の結果から電子移動励起エネルギーを見積もる事を考える。

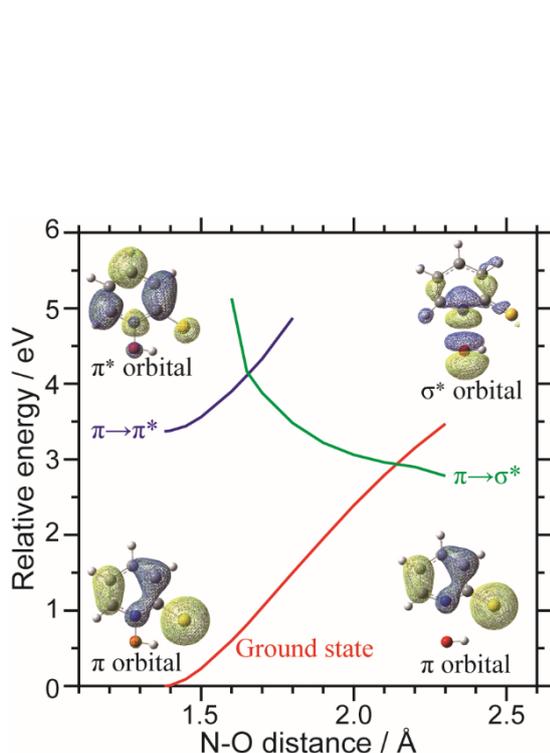


図1 N-HPTのN-O結合距離に対する断熱的ポテンシャルエネルギー曲線と関連する分子軌道の等密度面。(アセトニトリル中)

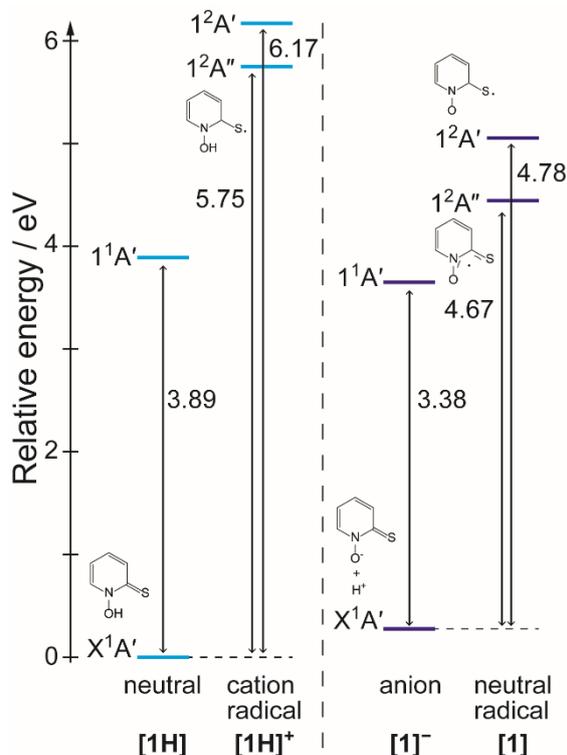


図2 N-HPTの断熱的エネルギー準位。(水溶液中)

軌道間の重なりが無視できるなら、電子移動励起エネルギーは

$$E_{CT} \approx I_p - E_A - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{r}$$

と近似できる<sup>5</sup>。ここで  $I_p$  と  $E_A$  はドナーとアクセプターのイオン化ポテンシャルと電子親和力であり、第三項はドナー - アクセプター間のクーロン相互作用である。電子密度の広がりから見積もった N-HPT 分子の有効半径から、水溶液中でのクーロン相互作用の上限は  $-0.02\text{eV}$  と見積もられた。 $I_p$  として図2の計算値、 $E_A$  には液体水の電子親和力の文献値 (例えば  $1.2\text{eV}$ <sup>5</sup>) を用いると、[1H]と[1]<sup>-</sup>の電子移動励起エネルギーはそれぞれ  $4.53\text{eV}$  と  $3.45\text{eV}$  と見積もる事ができた。[1]<sup>-</sup>の電子移動励起エネルギー  $3.45\text{eV}$  は  $\pi\pi^*$ 励起エネルギー  $3.38\text{eV}$  と非常に近接しており、 $\text{pH} = 7$  (中性条件) においては可視 - 近紫外光の照射により、光解離とイオン化反応が競合しうる。PCMによる比較的簡単なモデルの計算であるが、溶液中の時間分解過渡吸収分光実験の結果<sup>3</sup>を支持する結論が得られた。

[1] R. Fukuda, M. Ehara, *Theor Chem Acc* **135**, 105 (2016).

[2] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J Chem Phys* **133**, 024104 (2010).

[3] B. M. Aveline, I. E. Kochevar, R. W. Redmond, *J Am Chem Soc* **118**, 289–290 (1996); *ibid*, **118**, 10113–10123 (1996).

[4] L. Lapinski, A. Gerega, A. L. Sobolewski, M. J. Nowak, *J Phys Chem A* **112**, 238–248 (2008).

[5] R. S. Mulliken, *J Am Chem Soc*, **74**, 811–824 (1952).

3P124

## 芳香族および反芳香族ポルフィリンの開殻性と NLO 物性に関する理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup>)

○藤吉 純也<sup>1</sup>、福田 幸太郎<sup>1</sup>、永海 貴識<sup>1</sup>、吉田 拓矢<sup>2</sup>、忍久保 洋<sup>2</sup>、中野 雅由<sup>1</sup>

Theoretical study on open-shell singlet character and  
nonlinear optical properties of aromatic and antiaromatic porphyrins  
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University<sup>1</sup>, Graduate School of  
Engineering, Nagoya University<sup>2</sup>)

○Jun-ya Fujiyoshi<sup>1</sup>, Kotaro Fukuda<sup>1</sup>, Takanori Nagami<sup>1</sup>, Takuya Yoshida<sup>2</sup>, Hiroshi  
Shinokubo<sup>2</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

【序】近年、合成技術の発展により様々な開殻一重項性を持つ縮環  $\pi$  共役分子系の合成が可能となり、開殻一重項系の構造および物性について詳細に解析されるようになってきた。これらの開殻性は量子化学計算によって求められるジラジカル因子  $y$  ( $0$  (閉殻)  $\leq y \leq 1$  (完全開殻)) により定量化され、「電子相関強さ」や「有効結合の弱さ」を表す指標として用いられる。我々のグループでは、「ジラジカル因子  $y$  が中間領域において第二超分極率  $\gamma$  (三次非線形光学(NLO)物性の起源) が極大を取る」という  $y$ - $\gamma$  相関を理論的に明らかにし、これまでに開殻性を示す様々な NLO 分子系の設計を行ってきた[1]。

一方、ポルフィリンは優れた光学特性をもつことが知られており、以前より非線形光学物質として検討されてきた分子である[2]。最近、忍久保らは非常に安定な反芳香族ポルフィリンを単離する簡便な手法を発見[3]したが、このような反芳香性をもつ分子系は比較的小さい HOMO-LUMO ギャップを有するため、開殻性が発現すると期待される[4]。しかしながら、これらのポルフィリンについて開殻性の観点に基づいた NLO 物性の研究はなされていない。そこで本研究では、芳香族および反芳香族ポルフィリンとその誘導体が持つ開殻性と NLO 物性およびこれらと芳香族性/反芳香族性との相関について明らかにすることを目的とする。対象系としては、ポルフィリン骨格及びベンゼン環を縮環させたポルフィリン骨格を持つ 4 つの系を選んだ (図 1)。

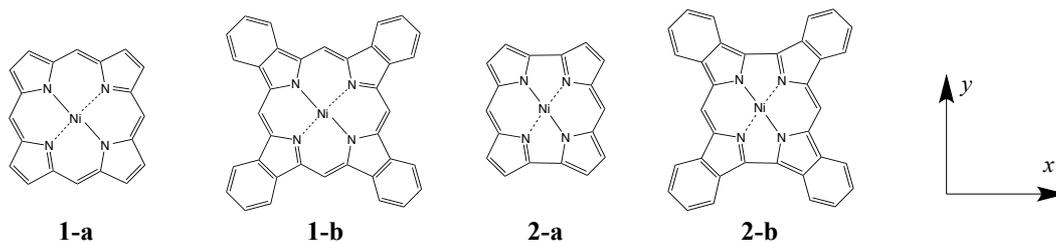


図 1. 芳香族 (1-a, 1-b) および反芳香族 (2-a, 2-b) ポルフィリン構造

【理論計算】構造最適化はRB3LYP法、様々な物性はLC-UBLYP( $\mu = 0.33$ )法をそれぞれ用いて行った。基底関数については、H、C、N原子に対しては6-31G\*基底関数を、Ni原子に対してはSDD基底関数で内殻電子を擬ポテンシャルで近似したものを利用した。ジラジカル因子 $y$ を非占有軌道の占有数 $n_{\text{LUNO}}$ と定義し、静的第二超分極率 $\gamma$ は有限場(Finite-Field)法を用いて計算した。以上の全ての計算にはGaussian09を用いた。

【結果】得られたジラジカル因子および $y$ 軸方向の第二超分極率 $\gamma_{\text{yyyy}}$ を表1に示す。芳香族ポルフィリン(**1-a**, **1-b**)はほぼ $y = 0$ の閉殻系であるが、反芳香族ポルフィリン(**2-a**, **2-b**)は小さいながらも開殻性を持つことが判明した。また、ベンゼン環を縮環した**2-b**は**2-a**に比べて大きなジラジカル因子を持つことがわかった。次に、開殻系である**2-a**および**2-b**のスピンドensity分布を図2に示す。両系ともにスピンドensityは反芳香族性の発現するポルフィリン部分に主に見られるが、**2-b**では、ベンゼン環にもわずかに広がっている。このことはベンゼン環の縮環によってラジカル電子が非局在化し、開殻性を増大させた可能性を示唆している。同サイズの系間での $\gamma_{\text{yyyy}}$ の値の大きさを比較すると、**2-a**は**1-a**の15倍、**2-b**は**1-b**の8倍と、開殻性が現れる系は閉殻系に比べて大きな $\gamma_{\text{yyyy}}$ を持つことがわかった。詳細な解析結果は当日報告する。

表 1. 対象分子系のジラジカル因子および第二超分極率  $\gamma_{\text{yyyy}}$

	<b>1-a</b>	<b>1-b</b>	<b>2-a</b>	<b>2-b</b>
ジラジカル因子 $y$ [-]	0.000	0.012	0.143	0.326
第二超分極率 $\gamma_{\text{yyyy}}$ [ $10^3 \text{ a.u.}$ ]	3.3	-34	-51	276

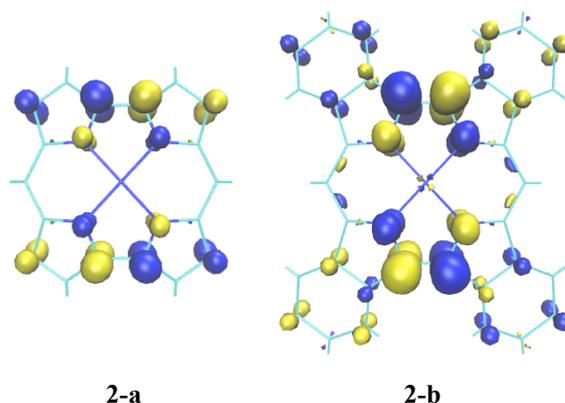


図 2. 反芳香族ポルフィリンのスピンドensity

#### 【参考文献】

- [1](a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885. (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236.  
 [2] C. Meloney et al. *Chem. Phys.* **1988**, *121*, 21.  
 [3] T. Ito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542.  
 [4] (a) M. Kertesz et al. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448. (b) S. Motomura, M. Nakano et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.

### 3P125

アセトニトリルの陽電子親和力に対する H/D 同位体効果の理論的解析  
(横浜市立大学) ○浦川海尋、北幸海、立川仁典

Theoretical analysis of H/D isotope effect on positron affinity  
of acetonitrile molecule  
(Yokohama City University)

○ Umihiro Urakawa, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa

#### 【序論】

電子の反粒子である陽電子は、電子と対消滅をすることにより $\gamma$ 線を放出する。この性質を利用した陽電子分光法は材料科学、核医学など様々な分野で広く利用されている[1]。また、固体や液体に入射された陽電子は対消滅を起こす前に電子励起、ポジトロニウム形成、陽電子複合体形成などの反応が進行することも知られている。しかし、その基礎的な性質は十分解明されていない。

近年、Surko らは振動 Feshbach 共鳴(VFR)を利用した分子ガスへの低速陽電子照射実験により、振動励起状態の分子に対する陽電子の束縛エネルギーである陽電子親和力(positron affinity, PA)を報告している[2]。また、彼らはアセトン、アセトニトリル、アセトアルデヒド分子に対して、PAのH/D同位体効果(D置換によるPAの減少)も実験的に見出しているが[3]、その発現機構は実験的にも理論的にも解明されていない。

そこで本研究では、PAに対するH/D同位体効果の発現機構の解明を目的に、最も小さなニトリル化合物であるシアン化水素(HCN)分子、そしてアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)に対して、各振動準位におけるPA、双極子モーメント、分極率とそれらのH/D同位体シフトに対する理論的解析を行った。具体的には、電子と陽電子を量子力学的に取り扱うことのできる多成分分子軌道(MC\_MO)法[4]と、振動量子モンテカルロ(VQMC)法[5]に基づく非調和振動解析を組み合わせることで、分子振動の寄与を含んだ振動平均PA(PA<sub>v</sub><sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>)の解析を行った。

#### 【計算詳細】

本研究で算出した振動平均PA(PA<sub>v</sub><sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>)は次式で定義される：

$$PA_v^{C(H/D)_3CN} = \frac{\int PA^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q}) |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで、 $\mathbf{Q}$ は基準振動座標、 $\psi_v(\mathbf{Q})$ はVQMC法[5]による振動の波動関数である。PA<sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>( $\mathbf{Q}$ )は振動座標 $\mathbf{Q}$ におけるPAであり、PA<sup>C(H/D)<sub>3</sub>CN</sup>( $\mathbf{Q}$ ) =  $E^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q}) - E^{[C(H/D)_3CN;e^+]}(\mathbf{Q})$ で定義され

る。ここで  $E^{C(H/D)_3CN}(\mathbf{Q})$  と  $E^{[C(H/D)_3CN;e^+]}(\mathbf{Q})$  は、それぞれ振動座標  $\mathbf{Q}$  における親分子とその陽電子複合体の変分エネルギーである。変分エネルギーの計算には 1 電子、1 陽電子、1 電子-1 陽電子励起配置のみを考慮した CISD レベルの MC\_MO 法[4]を用いた（電子基底は 6-31++G(2df,2pd)、陽電子基底は 10s10p3d2f1g のガウス型関数である）。

### 【結果】

Fig. 1 に振動基底状態と各振動モードの基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  を示す。Fig. 1 より、CN 伸縮の基音準位、次いで CC 基音準位において、振動基底状態よりも PA が大きく増大し、CH 伸縮(as) の基音準位においては PA が減少していることがわかる。実験的に測定されたアセトニトリル分子 (H 体) の PA 値(180 meV)は CN 伸縮の基音準位に由来すると考えられるが、本研究における CN 伸縮振動の基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  (154.9 meV)は実験値の 86%を再現している。

Fig. 2 に振動基底状態と各振動モードの基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  の H/D 同位体シフト  $PA_V^{CD_3CN} - PA_V^{CH_3CN}$  を示す。Fig. 2 より、CN 伸縮の基音準位、次いで CC 伸縮の基音準位において PA が大きく減少していることがわかる。また、その他の振動励起状態における PA の H/D 同位体シフトは相対的に小さいことがわかる。従って CN 伸縮、CC 伸縮の振動励起状態において PA の H/D 同位体効果が顕著に現れることがわかった。PA の H/D 同位体シフトの実験値(-2 meV)は、CN 伸縮振動の基音準位に相当すると考えられるが、本研究による CN 伸縮振動の基音準位における  $PA_V^{C(H/D)_3CN}$  の H/D 同位体シフト(-3 meV)は実験値を定量的に再現している。また、線形回帰分析の結果から、これらアセトニトリルにおいて PA に対する H/D 同位体シフトは永久双極子モーメントの変化により発現することが明らかとなった。

[1] P. G. Coleman, *Positron Beams and Their Applications* (World Scientific, Singapore, 2000). [2] G. F. Gribakin, J. A. Young, C. M. Surko, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2557 (2010). [3] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, J. J. Gosselin, M. R. Natisin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **85**, 022709 (2012). [4] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2701 (2011). [5] Y. Kita, M. Tachikawa: *Eur. J. Phys. D* **68**, 116 (2014).

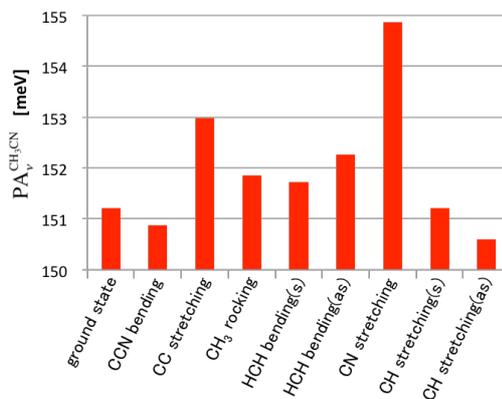


Fig. 1 アセトニトリル分子(H体)の振動基底状態と各振動モードの基音準位における振動平均 PA( $PA_V^{CH_3CN}$ )

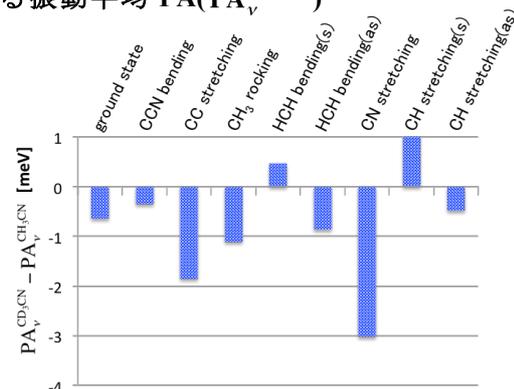


Fig. 2 アセトニトリル分子の振動基底状態と各振動モードの基音準位における振動平均 PA( $PA_V^{CH_3CN}$ )の H/D 同位体シフト

### 3P126

#### Cp\*Co(III)触媒を用いた C-H 結合アルケニル化/環化反応に関する DFT 計算

(<sup>1</sup>星薬大, <sup>2</sup>北海道大院薬)

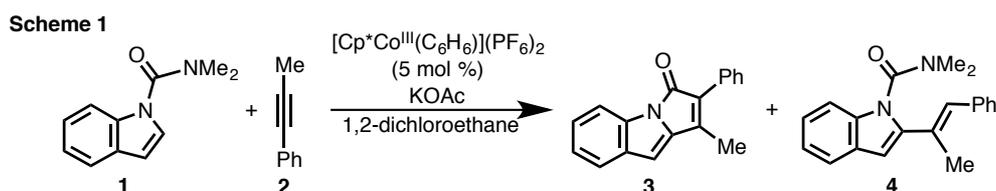
○坂田 健<sup>1</sup>, 江田 雅美<sup>1</sup>, 北岡 友里<sup>1</sup>, 吉野 達彦<sup>2</sup>, 松永 茂樹<sup>2</sup>

DFT study of Cp\*Co(III)-catalyzed C-H alkenylation/annulation reaction

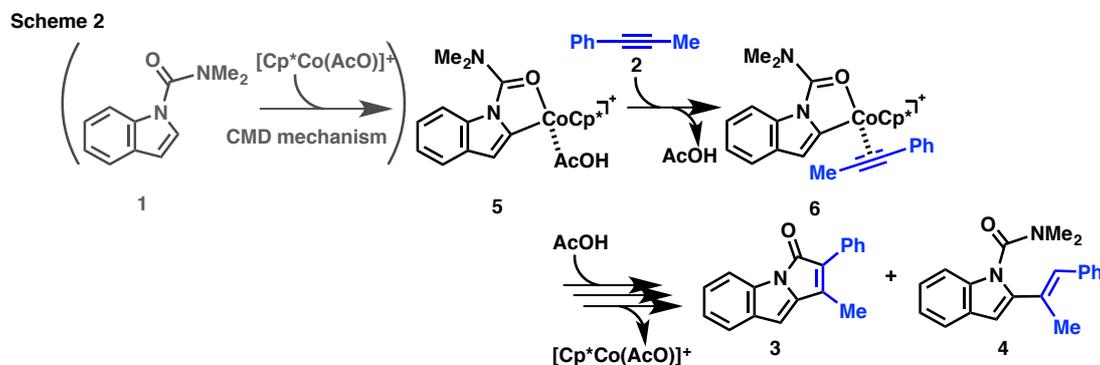
(<sup>1</sup>Hoshi Univ., <sup>2</sup>Hokkaido Univ.)

○Ken Sakata<sup>1</sup>, Masami Eda<sup>1</sup>, Yuri Kitaoka<sup>1</sup>, Tatsuhiko Yoshino<sup>2</sup>, Shigeki Matsunaga<sup>2</sup>

**【序】** 近年、多くの求電子的 C-H 結合官能基化に有効な Cp\*Rh(III)錯体に対して、より安価な Cp\*Co(III)錯体を触媒として用いる試みが松永、金井らにより報告され、コバルトでも優れた触媒活性を示すことが明らかになった [1,2]。インドールとアルキンとの反応において、Cp\*Rh(III) 錯体を触媒として用いた場合には C2 位選択的にアルケニル化反応のみが進行するのに対し、Cp\*Co(III) 錯体を触媒として用いた場合、C2 位選択的アルケニル化のみならず、配向基として用いたカルバモイル基との間で環化反応が進行し、ピロロインドロンが生成することがわかっている (Scheme 1) [3]。



我々はすでに、触媒サイクルの前半部分に相当する Co-C 結合生成過程に関して、添加剤であるアセテートが重要な役割を果たす協奏的メタル化脱プロトン化 (CMD) 機構で進行することを提案している [3]。本研究では、[Cp\*Co(OAc)]<sup>+</sup>を触媒として用いた **1** と **2** の間のモデル反応において、Co-C 結合が生成した後、アルキン **2** が Co-C 結合に挿入し、アルケニル化/環化の 2 つ反応が進行する反応経路に関して、DFT 計算を用いた検討をおこなった (Scheme 2)。



**【計算】** Co 原子には Wachters-Hay らの triple-zeta 関数に *s*, *p*, *d* 型 diffuse 関数と *f* 型分極関数を加えた関数系、他の原子には 6-311G(*d,p*) 型関数系をそれぞれ基底関数として用い (BS1)、M06 汎関数による Kohn-Sham DFT 計算で構造最適化ならびに振動解析をおこなった

(M06/BS1)。得られた構造に対し、1,2-ジクロロエタン溶媒を考慮した C-PCM 法によるエネルギー計算をおこない、溶媒効果を見積もった。その際、Co 原子は上記関数系、その他の原子には 6-311++G\*\* 関数系を基底関数 (BS2) としてそれぞれ用いた (M06(PCM)/BS2 //M06/BS1)。

**【結果および考察】** 1 重項状態と 3 重項状態の詳細な反応経路のうち、主要な中間体と遷移状態を抜き出したギブス自由エネルギーダイアグラムを Figure 1 に示す。2 つの反応の反応経路は、アルキンの C≡C 結合が Co-C 結合に挿入し、コンプレックス **8** に至るまでは同一であり、一重項状態の方が有利であることが示された。その後、先に AcOH が攻撃し、プロトンがアルキン由来の末端 C 原子に移動する場合にはアルケニル化が進行する。それに対して、カルバモイル基由来の C 原子とアルキン由来の末端 C 原子との間で C-C 結合生成を優先する場合には環化反応が進行する。アルケニル化と環化の 2 つの反応過程について、それぞれ律速段階と考えられる遷移状態 ( ${}^1\text{TS}_{12-13}$  vs.  ${}^1\text{TS}_{9-16}$ ) を比較すると、393K ではアルケニル化遷移状態 ( ${}^1\text{TS}_{12-13}$ ) の方がわずかに低いものの、その差は小さい (1.6 kcal/mol) のに対し、353K の場合にはエネルギー差は大きくなり (3kcal/mol)、アルケニル化が一方向的に有利となることがわかった。この傾向は実験結果と一致する。

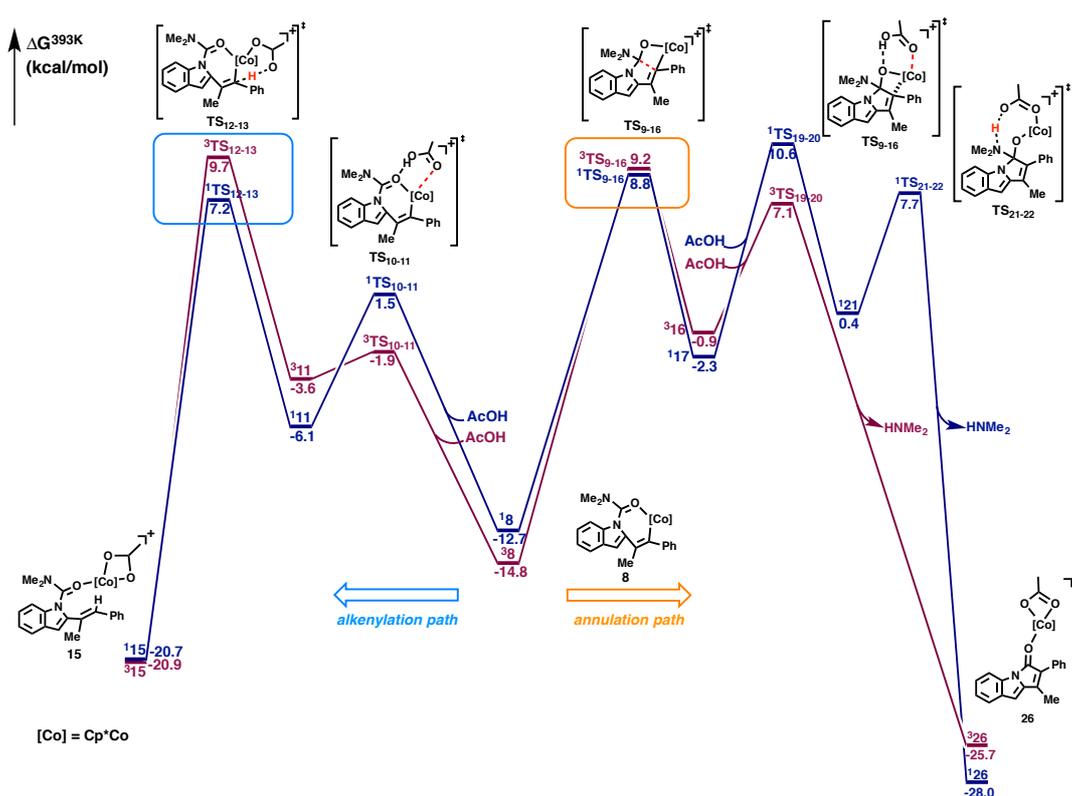


Figure 1. 393K における自由エネルギーダイアグラム (kcal/mol).

**【参考文献】** [1] Yoshino, T.; Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207. [2] Sun, B.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491. [3] Ikemoto, H.; Yoshino, T.; Sakata, K.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5424–5431.

## トリフルオロ酢酸の水素核磁気遮蔽定数に関する分子振動と 温度の寄与を含めた理論的研究

横浜市立大学大学・生命ナノ ○渡邊佳晶、北幸海、立川仁典

### Theoretical analysis including thermal and vibrational effects for the nuclear magnetic shielding constant on hydrogen of trifluoroacetic acid molecule

(Yokohama City University)

○ Yoshiaki Watanabe, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

#### 【序論】

核磁気遮蔽定数( $\sigma$ )は分子の構造や組成の詳細な情報を与える重要な物性値の一つである。通常、 $\sigma$ の値は基準物質との差として測定されるが、近年Garbaczらは気相中において様々な小分子の水素核磁気遮蔽定数( $\sigma_H$ )の絶対値を測定することに成功した[1]。この測定値は第一原理計算によって直接算出される $\sigma$ に対応し、従って $\sigma_H$ に対する電子状態理論の精度評価において極めて有用な参照値となる。実際Gaussらは、実験的に $\sigma_H$ の絶対値が報告されている幾つかの小分子に対する理論的解析を行い、Coupled-Cluster (CCSD(T)) レベルの第一原理計算によって、 $\sigma_H$ を実験値から平均絶対誤差約0.5ppm (平均誤差約2%)で算出できることを報告している[2]。一方、我々が行った検証では、Gaussらが解析の対象に含めていないトリフルオロ酢酸( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )分子の $\sigma_H$ に対しては、計算値と実験値の誤差は約6ppm (30%)にも達した。

そこで本研究では、この実験値と計算値の不一致の原因を明らかにすることを目的に、第一原理計算を用いた $\text{CF}_3\text{COOH}$ 分子の理論的解析を行った。具体的には、カルボキシル基を持つ分子同士が相補的な2つの分子間水素結合によって会合しうることを考慮し、 $\text{CF}_3\text{COOH}$ の単量体だけでなく、二量体 (Fig. 1) に対しても $\sigma_H$ の理論的解析を行った。さらに、一般的に $\sigma_H$ に対しては分子振動の量子揺らぎが大きく寄与することから、単量体と二量体の双方に対して分子振動の寄与を考慮した $\sigma_H$ の理論的解析を行った。また、Garbaczらは $\sigma_H$ を有限温度下(300K)で測定しているため、本研究では温度効果を考慮した $\sigma_H$ の理論的解析も行った。

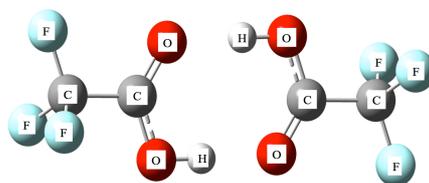


Fig. 1:  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (二量体) の平衡構造

#### 【計算方法】

分子振動の寄与を考慮するために、本研究では次式で定義される振動平均水素核磁気遮蔽定数 $\langle\sigma_H\rangle_v$ の解析を行った:

$$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu} \equiv \frac{\int \sigma_{\text{H}}(\mathbf{Q}) |\Psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\Psi_{\nu}(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで  $\mathbf{Q} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$  は  $3N-6$  次元の基準振動座標 ( $N$  は原子数)、 $\Psi_{\nu} \equiv \prod_i \varphi_i(q_i)$  は振

動の全波動関数、 $\varphi_i$  は  $i$  番目の振動モードの波動関数 (modal 関数) を意味する。modal 関数には、各振動座標に沿って算出した 1 次元非調和ポテンシャルを用いて、Störmer-Levy 法により得られた 1 次元 Schrödinger 方程式の数値的精密解を用いた。この時の解析対象は振動基底状態である。ポテンシャルエネルギーと  $\sigma_{\text{H}}$  の算出には MP2/aug-cc-pVDZ レベルの第一原理計算を用いた。

また温度効果を考慮した  $\sigma_{\text{H}}$  ( $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_T$ ) の算出には次式を用いた：

$$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_T = \sum_i \langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu,i} \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{Z_{\text{vib}}(T)}, \quad Z_{\text{vib}}(T) = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

ここで、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu,i}$  は  $i$  番目の固有状態における振動平均  $\sigma_{\text{H}}$ 、 $\varepsilon_i$  は  $i$  番目の固有状態のエネルギー固有値、 $\beta = 1/k_{\text{B}}T$  である。本研究では、基底状態とともに、励起状態には全振動モードの基音・倍音準位、そして 2 つの振動モード間の結合音準位までを考慮した。

## 【結果と考察】

**Table 1:** CF<sub>3</sub>COOH 単量体と二量体の  $\sigma_{\text{H}}$  (ppm):  $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$ ,  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$ ,  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$  は本文中で定義

	$\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$	$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$	$\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$	実験値[1]
単量体	25.421	24.423	24.341	19.258(6)
二量体	18.660	18.021	18.061	

Table 1 に CF<sub>3</sub>COOH 単量体と二量体に対して得られた水素核磁気遮蔽定数[ppm]を示す。表中において、 $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$  は平衡構造一点における計算値、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$  は非調和振動波動関数を用いた基底状態における振動平均値、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$  は実験環境温度 (300K) での  $\sigma_{\text{H}}$  である。Table1 より、単量体と二量体ともに、 $\sigma_{\text{H}}^{\text{EQ}}$  の値から  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$  は減少した。つまり、分子の零点振動は  $\sigma_{\text{H}}$  を減少させることが明らかとなった。また、 $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{\nu}$  から  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$  の変化は、単量体の場合は減少し、二量体は増加した。これにより、温度効果は単量体に対して減少させ、二量体に対しては増加させる寄与をもつことが明らかになった。二量体に対してのみ温度効果が  $\sigma_{\text{H}}$  を増大させる理由は、分子間振動に由来する低波数モードの振動励起状態が大きく寄与したためである。また Table 1 より、単量体の  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$  (24.341 ppm) と比較して、二量体の  $\langle \sigma_{\text{H}} \rangle_{300\text{K}}$  (18.061 ppm) は実験値 (19.258(6) ppm) をより定量的に再現していることがわかる。したがって、Garbacz らが報告している CF<sub>3</sub>COOH の  $\sigma_{\text{H}}$  は少なくとも単量体に対応する値とは考え難い。本解析結果は実験環境下において CF<sub>3</sub>COOH が二量体を形成している可能性を示唆するものである。

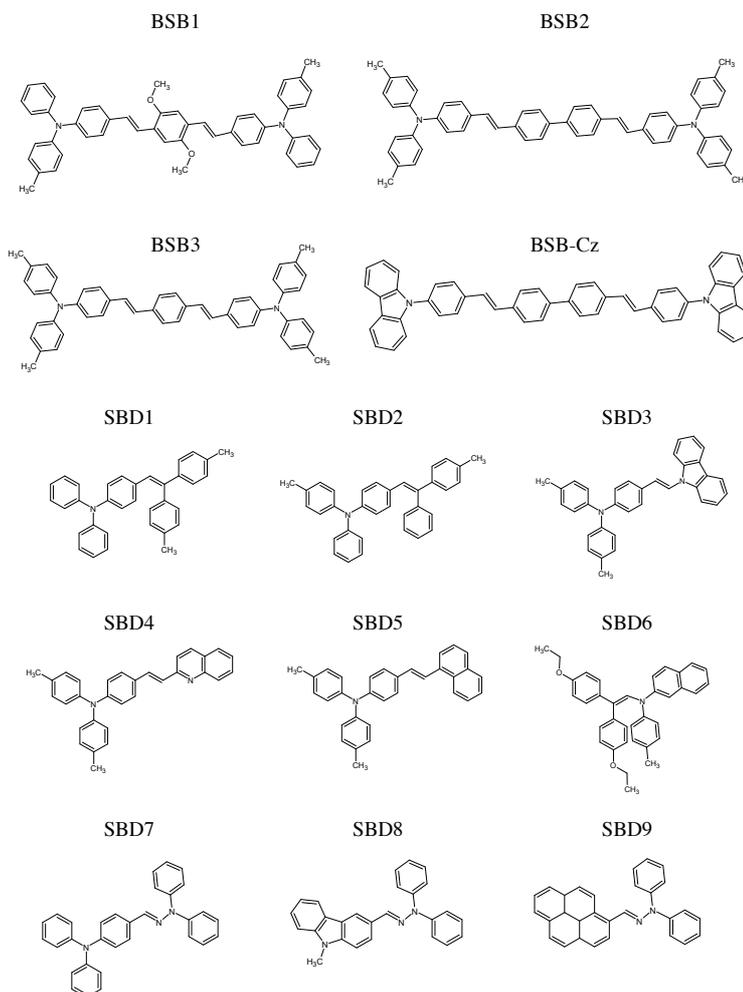
- [1] P.Garbacz, K. Jackowski, W.Makulski, R.E. Wasylishen, *J. Phys. Chem. A* **116**,11896 (2012).  
 [2] A.M. Teale, O.B. Lutnaes, T. Helgaker, D.J. Tozer and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **138**, 024111 (2013).

有量子化学計算に基づく電子状態データベースによる  
有機レーザー材料の理論設計指針の探索  
(お茶大基幹研究院<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○森 寛敏<sup>1,2</sup>

Theoretical design of organic laser materials  
based on quantum chemical electronic structure database

(Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○Hirotoishi MORI<sup>1,2</sup>

**概要** 有機 EL 材料の開発分野では、熱活性遅延蛍光材料の台頭により、元素戦略的材料開発が達成された。一方、同じ有機発光デバイスであっても、有機レーザー材料の開発は、有機 EL 材料の開発に比べ遅れている。その理由の一つに、有機レーザー材料の開発では、発光過程の設計に加え、極力、生成した励起子を失活させないよう、種々の失活過程を全て閉じて行く必要があることが挙げられる。そのような励起子失活過程の一つとして、本研究では特に「励起状態吸収」に着目し、励起状態吸収を精密予測する量子化学計算のスキーム開発と、その結果のデータベース化を検討した。材料候補となる分子群について網羅的な量子化学計算を実施、量子化学に基づくマテリアルズ・インフォマティクスの観点から、有機レーザー材料の開発指針の導出を試みたので報告する。



**方法** 有機レーザー材料候補として用いられた 13 種のスチリルベンゼン誘導体を銚型として、系統的に候補化合物を発生させた。これらの分子は構造の自由度が高い。そこで薄膜中の最安定配座を捉えるため、焼きなまし法を併用した分子動力学計算 (UFF) によって大域的安定構造に近づけた後、(TD)DFT/PBE0/6-31G(d)レベルで  $S_0$  ( $S_1$ ) 構造最適化計算を行った。加えて、得られた構造において励起特性の評価を行った。得られた最適化構造と電子状態をデータベース化し、レーザー発振効率との相関を調査した。

### 結果と考察

ここでは紙面の都合上、概要のみを示す。 $S_0$ - $S_1$  遷移に伴う構造変化を表す RMSD 値は、実験的に求められた放射失活速度定数  $k$  と概ね相関した (図)。 $S_0$ - $S_1$  構造変化の大きさの違いを支配する諸物理量を詳細に検討したところ、良いレーザー材料を作る為にはまず、フランクコンドン領域における  $S_0$ - $S_1$  差電子密度が小さく  $S_0$ - $S_1$  遷移に寄与する軌道の重なりが大きい化合物を作ればよいことが分かった。更

にレーザー材料として望ましいことを保証する為には発光効率を下げる他の無輻射遷移過程が少ないことを確かめる必要がある。更なる詳細は当日報告する。

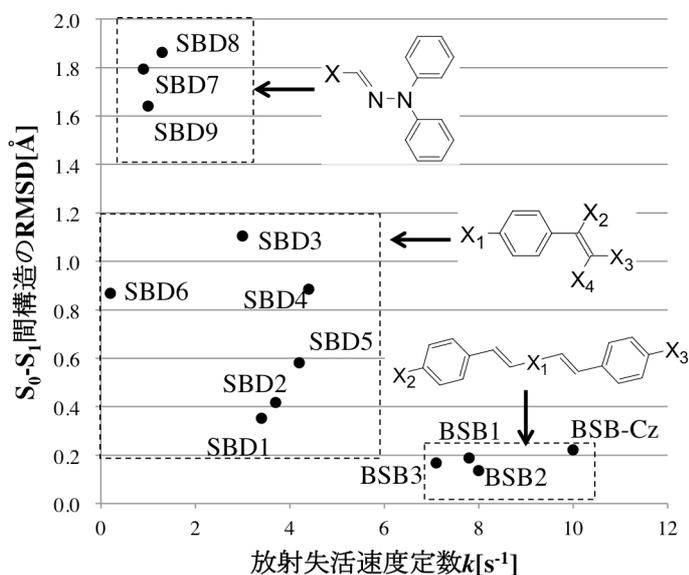


図 13 種のスチリルベンゼン誘導体の  $S_0$ - $S_1$  構造の RMSD と放射失活速度定数  $k$  の実験値の相関 (図中構造式の X は H,C,N,O を含む置換基を表す)

**参考文献** [1] T. Aimonio, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, C. Adachi Appl. Phys. Lett. (2005), 86, 071110. [2] Y. Kawamura, H. Yamamoto, K. Goushi, H. Sasabe, C. Adachi Appl. Phys. Lett. (2004), 84, 2724.

**謝辞** 本研究の一部は JST-CREST および日揮・実吉奨学会研究助成金の支援により実施された。また、計算には分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせて頂いた。

## 3P129

### DFT 計算を用いた d<sup>1</sup> 型水分解光触媒 Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> の光吸収およびバンド構造

(東大院工・JST-CREST) ○金子正徳, Giacomo Giorgi, 山下晃一

Optical Properties and Band Structure of d<sup>1</sup>-Type Photocatalyst Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>: A DFT analysis  
(The Univ. of Tokyo・JST-CREST) ○Masanori Kaneko, Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita

#### 【序論】

ペロブスカイト構造をとる Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> は、導電性を持ちつつ水分解触媒活性を持つことが実験的に確認され、移動度を維持したキャリア生成が期待されている。Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> の電子状態は Nb 原子が d<sup>1</sup> 電子状態をとり、金属様のバンド構造をもつ。DFT を用いた第一原理計算により、フェルミエネルギー周辺には、B<sub>-1</sub>(電子が完全に占有)、CB(部分占有)、B<sub>1</sub>(非占有)と呼ばれる 3 つの特徴的なバンド群の存在が確認されている。実測の光学ギャップは 1.9 eV であり、計算結果と比較することで触媒反応に寄与するエネルギーギャップの特定が試みられている。しかし、構造・欠陥等に依存して各バンド間のエネルギーギャップが変化するため[1-3]、現状その特定は達成されていない。そこで、第一原理的にバンド端位置および光の吸収スペクトルを計算することで、光触媒活性に寄与するエネルギーギャップを検討し、さらに Sr 欠陥・カチオン置換によるエネルギーギャップへの影響について検討した。

#### 【方法】

計算パッケージ VASP により DFT 計算を行った。平面波基底を用い、カットオフエネルギーは 500 eV とした。Monkhorst-Pack により 8×8×8 点/f.u.のサンプル k 点を採用した(但し、誘電関数計算については 20×20×20 点/f.u.)。電子の局在性を考慮するため汎関数として PBE+U を選択した。U パラメータは、吸収スペクトルが実験の光学ギャップを再現する様に決定し、U(Nb, d)=4.0 eV とした。計算モデルとして、欠陥なしモデル(SrNbO<sub>3</sub>)・欠陥モデル(Sr<sub>1-x</sub>NbO<sub>3-y</sub>:2×2×2 のスーパーセルから原子を削除)・表面モデル((100)面 15 層のスラブモデル, SrO 終端・NbO<sub>2</sub> 終端・O 吸着終端)・A サイトカチオンの置換モデル(CaNbO<sub>3</sub>, BaNbO<sub>3</sub>)を作成した。また、比較のための高精度な誘電関数の計算として、SrNbO<sub>3</sub> について、計算パッケージ Quantum Espresso および Yambo を用いて BSE 計算を行った。

#### 【結果と考察】

欠陥のない理想的な SrNbO<sub>3</sub> のバルク構造では、既往の研究通り、3 つのバンド B<sub>-1</sub>, CB, B<sub>1</sub> が存在し、それぞれ主に O(p), Nb(d), Sr(d)/Nb(d)によって構成されることが分かった。誘電関数の虚部をバンド間毎に計算すると、SrNbO<sub>3</sub> の 1.9 eV 付近の光学ギャップは CB→B<sub>1</sub> によることが分かった(図 1)。また、誘電関数の虚部を k 点毎に計算することで、光学ギャップへの寄与が最も大きい k 点は Γ 点や X 点ではなく、Γ 点付近の対称性の低い k 点であることがわかった(図 2)。光学ギャップは、バンド図を超えた議論が必要であると考えられる。

光学ギャップは Sr 欠陥量にほとんど依存しないことがわかっているが[1][4], Sr 欠陥のみを作成した場合, これを再現することが出来なかった. しかし, 同時に O 空孔を作成することで再現できることが分かった. したがって,  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  は Sr 欠陥と同時に O 空孔が形成されており, Nb 原子が常に  $d^1$  電子状態であることが推測される.

表面は(100)面の SrO 終端や NbO<sub>2</sub> 終端よりも NbO<sub>2</sub> 終端に O 原子を吸着した表面が安定し, CB→B<sub>1</sub> が H<sub>2</sub>・O<sub>2</sub> 酸化還元準位を挟むため(図 3), 水分解光触媒としても適切であると考えられる. A サイトカチオンを置換した場合にも B<sub>-1</sub>, CB, B<sub>1</sub> と考えられる特徴的なバンドが現れ, 2 eV 付近に光学ギャップが得られたため, これらも水分解光触媒としての活性を持つ可能性がある.

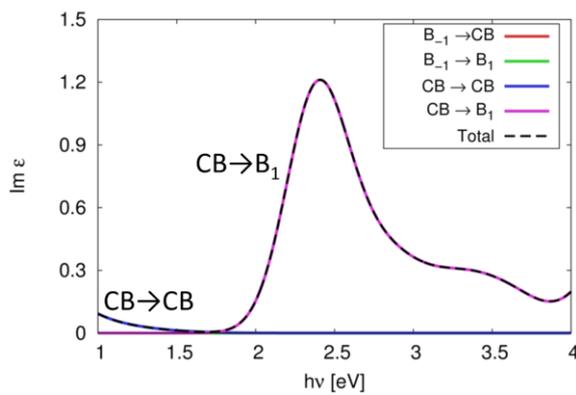


図 1 バンド毎の誘電関数の虚部

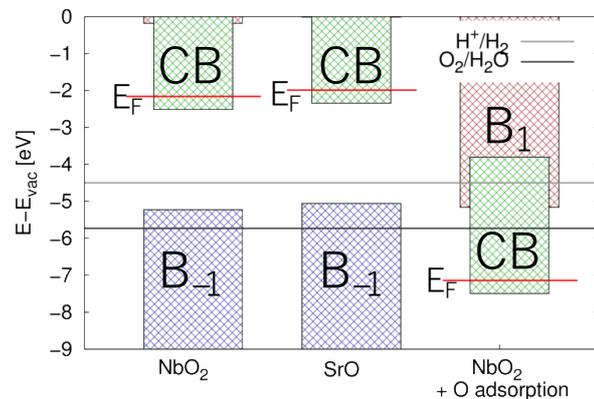


図 3 終端構造とバンド端位置

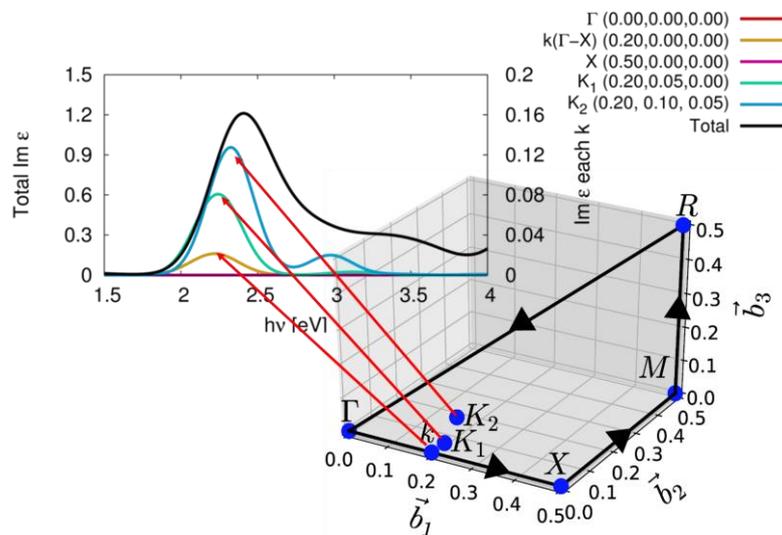


図 2 k 点毎の誘電関数の虚部

### 【参考文献】

- [1] X. Xu *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 595 (2012).
- [2] Y. Zhu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 5593 (2013).
- [3] C. Sun and D. J. Searles, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11267 (2014).
- [4] P. Efstathiou *et al.*, *Dalton Trans.* **42**, 7880 (2013).

## 物性値に拘束条件を課した構造最適化計算手法の開発

(1 北大院総化, 2 北大触媒研) ○原田 伊織<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 長谷川 淳也<sup>2</sup>

## Incorporating physical properties into geometry optimization

(1 Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2 Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Iori Harada<sup>1</sup>, Akira Nakayama<sup>2</sup>, Jun-ya Hasegawa<sup>2</sup>

【序論】表面や溶液内などで起こる触媒反応は多様な分子種や分子構造に由来する複雑分子系である。実験データが存在する場合、理論計算では様々なモデルを提案し、化学的直感に基づく試行錯誤によってモデルの妥当性を検証している。単純な分子系では安定構造の数が少ないため分子構造の決定は比較的容易に行うことができるが、複雑な分子系ではポテンシャル曲面が複雑であり、安定構造が非常に多くなるため、従来のやり方では構造決定が困難な場合が多い。そこで、本研究ではこのような問題に対して、実験の観測結果を計算条件の一部とした構造最適化計算の手法を提案する。これにより、初めから観測結果あるいは物性値を理論計算に取り入れることで探索する空間を制限し、実験データと理論値を比較する手間や恣意的なモデル作成による誤差を軽減し、効率的に分子構造を決定することができると考えられる。

【方法】既知の物性値( $\Omega^{exptl}$ )を拘束条件として理論計算に導入する。実験データから得られる物性値( $\Omega^{exptl}$ )と計算から得られる物性値( $\Omega^{calc}$ )を用いて、ポテンシャルエネルギー関数  $E$  に以下のペナルティ関数  $G$  を加えて構造最適化計算を行う。ペナルティ関数  $G$  は既知の物性値( $\Omega^{exptl}$ )と計算から得られる物性値( $\Omega^{calc}$ )がほぼ一致するような空間に探索領域を制限させている。

$$G(\mathbf{R}; \gamma) = \frac{\Delta\Omega(\mathbf{R})^2}{\Delta\Omega(\mathbf{R}) + \gamma} \quad (\gamma: \text{平滑化パラメーター}), \quad \Delta\Omega(\mathbf{R}) = |\Omega^{calc}(\mathbf{R}) - \Omega^{exptl}|$$

ポテンシャルエネルギー関数  $E$  にペナルティ関数  $G$  を加えても、与える初期構造によっては目的の構造とは異なる極小値に収束する可能性がある。この場合、以下の原子間距離  $r_{ij}$  を変数としたガウス関数  $W$  を利用し、極小値から抜け出して新しい構造の探索を開始させる。

$$W(\mathbf{R}; h, \beta) = \sum_{t' \leq t} \prod_{i < j} \exp\left\{-\frac{(r_{ij} - r_{ij}^t)^2}{2\beta^2}\right\} \quad (\beta: \text{パラメーター})$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

上の関数をポテンシャルエネルギー関数  $E$  に以下のように加えて目的関数  $F$  とし、この関数に対して構造最適化計算を行うことも試みた。

$$F = E + \sigma G(1 + hW) \quad (\sigma, h: \text{パラメーター})$$

【結果】本発表ではイオン化エネルギーを物性値として計算を行った。試算の段階であるため、既知の物性値( $\Omega^{exptl}$ )はパラメータとして与える( $\Omega^{ref}$ )。まず、銅カルボニル化合物に適用した(図1)。銅カルボニル化合物では二つの安定な構造が存在するため、通常の構造最適化計算を行うだけでは、どちらか一方の構造しか得られない。しかし、図1の上の構造を初期構造とし、解離した状態の $\Omega^{ref}$ に物性値を設定して本手法を適用すると、図1に示すように、目的の解離した状態の構造を得ることができた。

次に、ホルムアルデヒドに対して計算を行った。初期構造をホルムアルデヒドの安定構造とし、一酸化炭素と水素分子に解離した状態の $\Omega^{ref}$ を用いて本手法を適用したところ、ホルムアルデヒドの安定構造付近でペナルティー関数 $G$ が小さくなる構造が得られ、一酸化炭素と水素分子に解離した状態の構造を得ることができなかった。そこで、ガウス関数を加える手法を適用したところ、図2に示すように、ホルムアルデヒドの安定構造から出発して目的とした解離状態の構造を得ることができた。他の応用例については当日発表する。

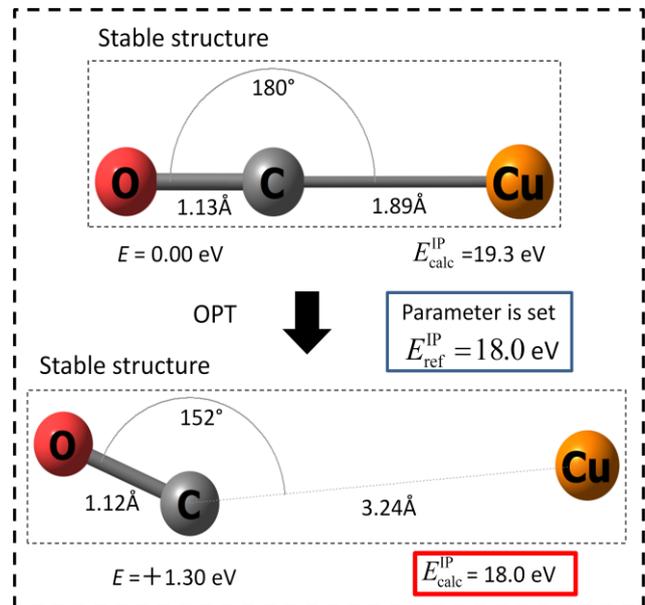


図1 ペナルティー関数を用いた構造最適化計算

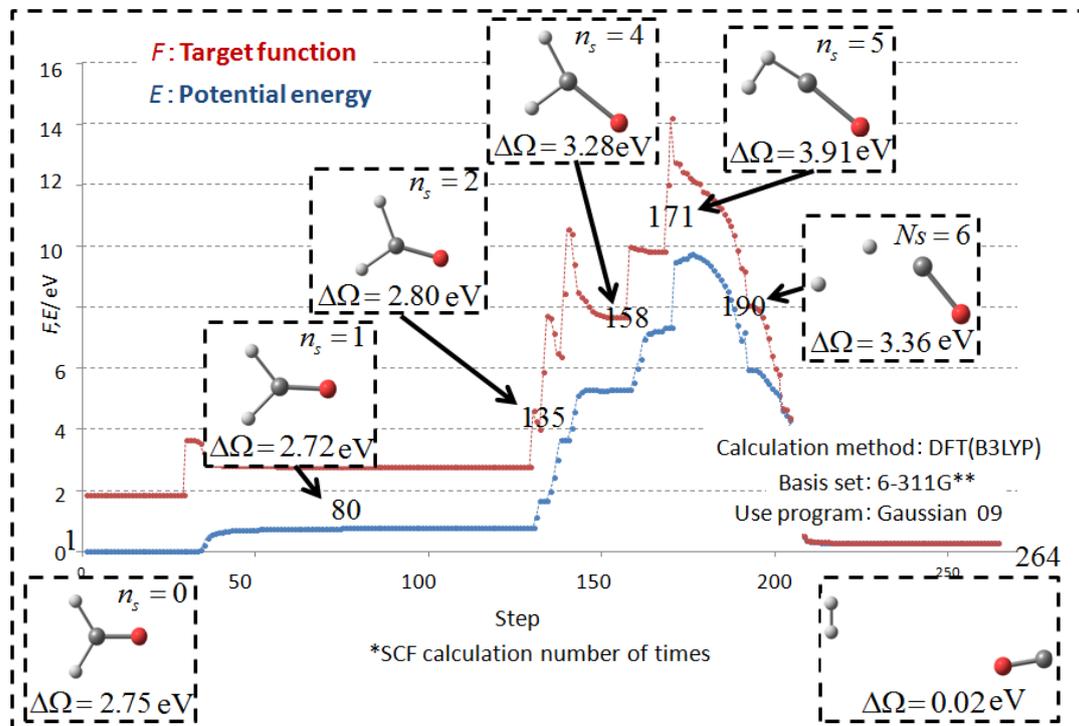


図2 ガウス関数を用いた構造最適化計算

3P131

## Theoretical Study of Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Chalk-Harrod vs. Modified Chalk-Harrod Mechanism

(Hokkaido University, ICAT) ○Liming Zhao; Naoki Nakatani; Jun-ya Hasegawa

[Introduction] Rhodium-catalyzed hydrosilylation of ketones yield siloxane which is an important industrial product and is widely used in human daily life. Thus it is of great use to take an insight into the mechanism of this typical reaction. It has long been believed that the Rh-catalyzed hydrosilylation of carbonyl group occurs via Modified Chalk-Harrod (MCH) mechanism from an analogy to the Rh-catalyzed hydrosilylation of alkenes.<sup>[1]</sup> However, there is neither experimental nor theoretical evidence on the reaction mechanism. In this work, Both Chalk-Harrod (CH) mechanism, MCH mechanism and outer sphere mechanism were calculated as our purposes here are to investigate which mechanism is taken place in Rh-catalyzed hydrosilylation of ketones.

[Computational details] Both geometry optimization and energy calculation were carried out with the DFT method using the  $\omega$ B97XD functional implemented in Gaussian 09 program. In this work, a smaller basis set system BS-I where ECPs and valence electrons of Rh were represented with SDD, the 6-31+G\* for P, O and Cl atoms and 6-31G\* for other atoms and a larger basis set system BS-II in which the SDD with a f polarization function for Rh, the 6-311+G\*\* for P, Cl and O atoms and the 6-311G\*\* for other atoms were adopted. BS-I was used for geometry optimizations, vibrational frequency calculations and IRC analyses while BS-II was employed for the evaluation of energy changes which are sensitive to the basis set.

[Results and discussion] Fig. 1 simply explains the scheme of CH mechanism and MCH mechanism, as well as newly-proposed outer sphere mechanism. In the CH mechanism the acetone is inserted into Rh-H bond followed by isomerization because of strong trans-influence of silyl group, after which Si-C bond elimination reaction takes place to complete the catalytic cycle. In the MCH mechanism the acetone is inserted into Rh-Si bond, similarly followed by isomerization because of trans-influence of substituted alkyl group, then C-H bond elimination reaction is taken place to close the catalytic cycle. The rate determining steps (rds) in the two reaction paths are both acetone insertion reaction. Fig. 2 shows the potential energy profile of two mechanisms. From the Fig. 2 it can be easily found that the energy barrier in the MCH mechanism is higher than the CH mechanism by 12.9 kcal/mol from which we can clearly conclude that the Rh-catalyzed hydrosilylation of acetone is more likely to take place through the CH mechanism rather than the MCH mechanism. The reason for a larger activation energy in the MCH mechanism can be explained by the fact that  $sp^3$  valence orbitals of  $\text{SiMe}_3$  and  $sp^2$  valence orbitals of oxygen must change their direction toward each other, while in the CH mechanism only  $\text{CH}_2$  must change orbital direction to H. As for outer sphere mechanism,

a Si-O bond is formed through the carbonyl group attacking the Silyl group without hydrosilane addition to the metal complex. In this mechanism, a silylium ion-activated carbonyl group  $R_3Si-O^+=CR_2$  and  $M-H$  are two important intermediates. However, the total energy of these two important intermediates energy is much too higher than the former reactant which makes it unfavorable for Rh-catalyzed hydrosilylation of acetone.

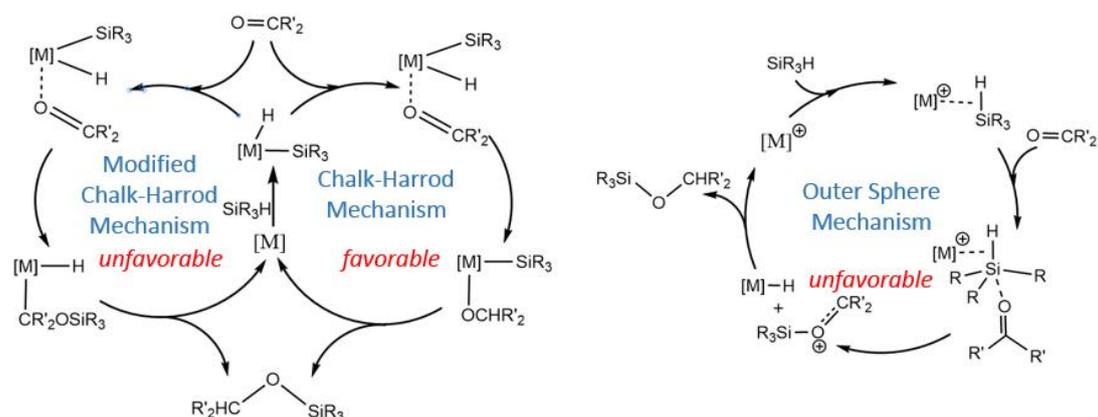


Fig. 1 scheme of the Chalk-Harrod, modified Chalk-Harrod mechanism (left) and ionic outer sphere mechanism (right)

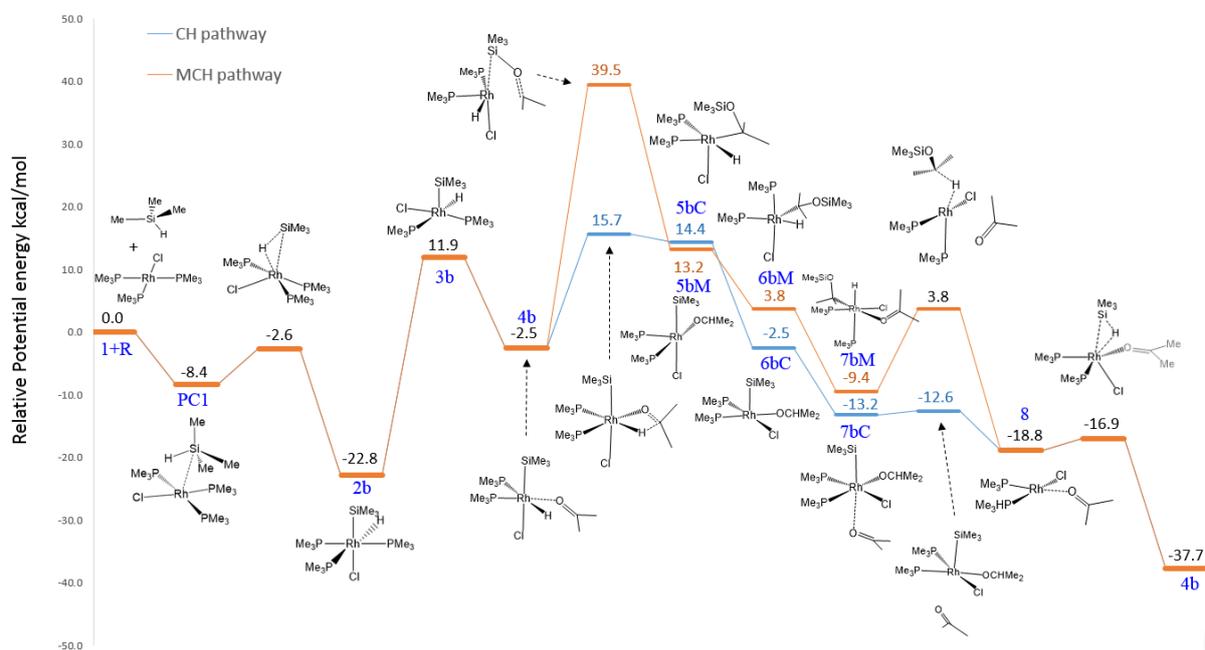


Fig. 2 Potential energy profile of the Chalk-Harrod mechanism and the modified Chalk-Harrod Mechanism

[Reference]

[1] K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler and F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 613-621.

## 非直交分子軌道法

(九大院理) ○渡邊祥弘, 松岡修, 中野晴之

## Nonorthogonal molecular orbital method

(Kyushu univ.) ○Yoshihiro Watanabe, Osamu Matsuoka, Haruyuki Nakano

【序】大規模系の量子化学計算を実現する手段として、系をいくつかの小さな系に分割する考え（分割法）のもとに、さまざまな手法が開発されている。

また現在多く用いられている分子軌道計算の手法では、各々の分子軌道が互いに直交している軌道が用いられている。この直交条件は、大きな系の分割計算を困難にしているひとつの原因である。一方、この直交条件がない非直交分子軌道を用いた手法では大きな系の計算はより容易であると思われる。

Adams<sup>1</sup>とGilbert<sup>2</sup>は非直交分子軌道を用いた局在化分子軌道の直接計算法（Adams–Gilbert法）を提案した。この方法は分割法のひとつとしても採用できて、分割した系（subsystems; SSs）間の分子軌道の直交性が不要な、かつ、全系のSCF法に対して厳密に一致する点で優れているが、それぞれのSSに大きな基底関数を張る必要がある。松岡<sup>3</sup>は、厳密さを保持したまま、それぞれのSSの基底関数を小さくできる方法、modified Adams–Gilbert（MAG）法を提案した。しかしながら、この方法は、他の非直交分子軌道を用いた分割法と同じく、解の収束が遅い、または、収束しないなどの問題がある。

本研究<sup>4</sup>では、MAG法を洗練し、収束問題の解決策を見出す事に成功した。特に仮想分子軌道エネルギーをシフトさせた効果が大きかった。いくつかのテスト計算から大きな系の分子軌道計算に対して強力な手法である事を報告する。

【手法】閉殻系波動関数を1つのスレーター行列式

$$\Phi = \det|\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\cdots\phi_N\alpha(2N-1)\phi_N\beta(2N)|$$

で表す。個々の分子軌道は規格化されているが、 $\langle\phi_i|\phi_j\rangle \equiv S_{ij} \neq 0 (i \neq j)$ と非直交である。従来のHartree–Fock–Roothaan法同様に全エネルギーの変分から、分割した系それぞれ(SS<sub>*I*</sub>)の永年方程式を導くと、

$$G_I|\phi_{II}\rangle = w_{II}|\phi_{II}\rangle$$

$$G_I = \rho_I W_I \rho_I + sX + (1 - \rho_I) V_I (1 - \rho_I)$$

を得た。ここではXやsはパラメーターで、Xには以下の2種類を適用した。

$$X = F - \rho F \rho (\equiv X1)$$

$$X = 2F - (\rho F + F \rho) (\equiv X2)$$

以前のMAG法は、 $X = X1, s = 1$ に対応している。

解の収束性の問題解決に効果的であった仮想分子軌道のエネルギーシフトは、仮想分子軌道シフト演算子 ( $V_I$ ) に正定数  $v_I$  を加算する。

現在、SSの独立性からSSのSCF部分をオブジェクト化した計算プログラムを開発している。各SSで共有するデータは、占有分子軌道のみとなる。これは近年の安価に多ノード化で処理能力を向上している計算機環境に適している。また、現時点では1回のSCF計算がそれぞれのSSで同期しているが、非同期化で全体のSCF収束速度の向上を試みる。

【結果】ここでは、Glycylglycine と  $C_{12}H_{14}$  のテスト計算を示す。(用いた分子構造や基底関数, 収束条件については省略<sup>4)</sup> それぞれの系では、図に示す様に点線の部分で分割した。表には全系HFR法の結果との比較を示す。全エネルギー再現性の高さや収束性の改善が見られた。

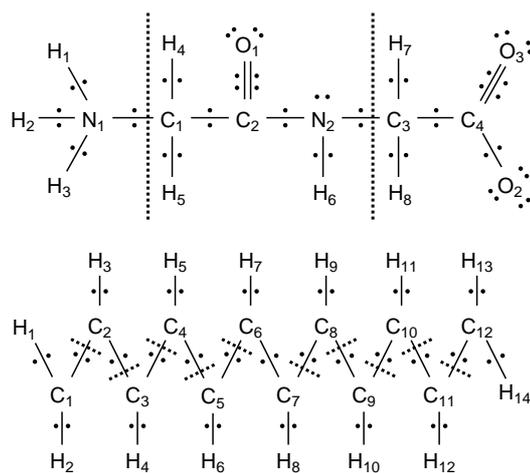


図. Glycylglycine and  $C_{12}H_{14}$

表. 全エネルギーと収束回数

HFR/MAG	Total energy [au]	$\Delta E$ [mHartree]	# of iterations
Glycylglycine (general contraction bases)			
HFR	-488.599807		55
MAG	-488.599472	0.335	21+22
$C_{12}H_{14}$ (general contraction bases)			
HFR	-461.204872		62
MAG	-461.204815	0.057	24+20

当日は他の系についての結果も報告する。また、開発中の複数ノード用計算プログラムについても、報告する予定である。

<sup>1</sup> W. H. Adams, J. Chem. Phys. **34**, 89 (1961).

<sup>2</sup> T. L. Gilbert, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, 405 (1964).

<sup>3</sup> O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **66**, 1245 (1977).

<sup>4</sup> Y. Watanabe and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **140**, 204111 (2014).

### 3P133

## 複素基底関数法と自由完員関数法を用いた水素分子自動イオン化状態の 共鳴位置と幅の理論計算

(慶大院・理工) ○伊東 容, 渡邊輝比古, 藪下 聡

## An accurate calculation for the autoionizing state parameters of the hydrogen molecule by the combination of the complex basis function method and free-complement method

(Graduate School of Science and Technology, Keio University)

○Yo Ito, Teruhiko Watanabe, Satoshi Yabushita

【序】水素分子の最低二電子励起状態 ( $1\sigma_u^2 \ ^1\Sigma_g^+$ ) は、短い核間距離において、 $H_2^+$  の基底状態 ( $1s\sigma_g$ ) よりも高いエネルギー状態であるため、電子散乱の連続状態に埋まった有限の寿命で崩壊する自動イオン化状態である。この自動イオン化状態は  $H_2^+$  と低エネルギー電子との衝突による解離性再結合反応の中間体として関心が持たれている。このような背景の下、二電子励起自動イオン化状態  $1\sigma_u^2$  は、様々な手法によって理論計算されてきたが、その共鳴位置と幅には大きなばらつきが見られる。そこで、複素エネルギーとして両方の物理量を直接計算する複素座標法の枠組みで、特に複素基底関数法による正確な計算を試みた。その際、中辻らの自由完員関数法 (FC 法[1]) を、複素対称行列の固有値問題の解法に適用することで、軌道指数を最適化せずに収束させ、軌道指数の選択によらない高精度計算を目指した。自由完員関数法を共鳴状態に適用された例はないため、本研究ではまず、モデルポテンシャルによる共鳴状態の計算を行い、自由完員関数法による計算の振る舞いを調べた後に、水素分子二電子励起状態の計算を行った。

【モデルポテンシャルによる共鳴状態の計算方法】本研究で用いたモデルポテンシャルはそれぞれ(1)と(2)式で表される Bain と Moiseyev のモデルポテンシャルである。

$$V_s(r) = V_0 r^2 \exp(-r) \quad (1)$$

$$V_G(r) = (r^2/2 - J) \exp(-\lambda r^2) + J \quad (2)$$

ただし、 $V_0 = 15/2$ 、 $J = 0.8$ 、 $\lambda = 0.12$  とする。FC 法に従って、ある初期関数  $\psi_0$  に対して、式(3)のようにハミルトニアンを繰り返し作用し、その中で独立な解析関数を基底関数として選ぶ。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n \quad (3)$$

Bain のポテンシャルに対しては  $2\sqrt{\alpha^3} r \exp(-ar)$ 、Moiseyev のポテンシャルに対しては  $(2\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-ar^2)$  を初期関数  $\psi_0$  として選んだ。そして、軌道指数を  $\alpha \rightarrow \alpha e^{-i\theta}$  のように複素スケールした複素基底関数を用いた。すると、共鳴状態のエネルギーは理論上スケーリング角度  $\theta$  に依存しない固有値として得られるが、有限個の基底関数展開ではその不完全性により  $\theta$  に弱く依存するため、停留条件(4)を満たす  $E(\theta)$  を最適値とする。

$$dE(\theta)/d\theta = 0 \quad (4)$$

【 $H_2$  二電子励起状態の計算方法】  $H_2 \ ^1\Sigma_g^+$  の計算で、 $\exp[-\alpha\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2]$  ( $\alpha_1 > \alpha_2$  とする) を初期関数として用いると、式(5)の形式で表される基底関数が得られる。(ただし、 $\lambda_i$ 、 $\mu_i$ 、 $\rho$  は二中心回

転楕円体座標系で、 $\lambda_i = (r_{ia} + r_{ib})/R$ ,  $\mu_i = (r_{ia} - r_{ib})/R$ ,  $\rho = 2r_{12}/R$ 。 $p_{12}$ は電子交換演算子。) )

$$\phi_i = (1 + p_{12}) \exp[-\alpha\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2] \lambda_1^{m_i} \lambda_2^{n_i} \mu_1^{j_i} \mu_2^{k_i} \rho^{l_i} \quad (5)$$

$1\sigma_u^2 \ 1\Sigma_g^+$ 配置は自動イオン化領域で、連続状態( $1\sigma_g$ )( $ks\sigma_g$ )や( $1\sigma_g$ )( $kd\sigma_g$ )と強く配置混合する。そこで、式(5)の中で、 $j$ 、 $k$ が共に奇数または偶数である二つの場合に分け、前者は $1\sigma_u^2$ 状態を表現する実数基底として、また後者は連続状態を表現するために $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 e^{-i\theta}$ のように複素数にスケールして用いた。

【結果】モデルポテンシャルでの共鳴状態のエネルギーを複素エネルギー平面で $\theta$ ごとにプロットした $\theta$ -トラジェクトリーを示す。

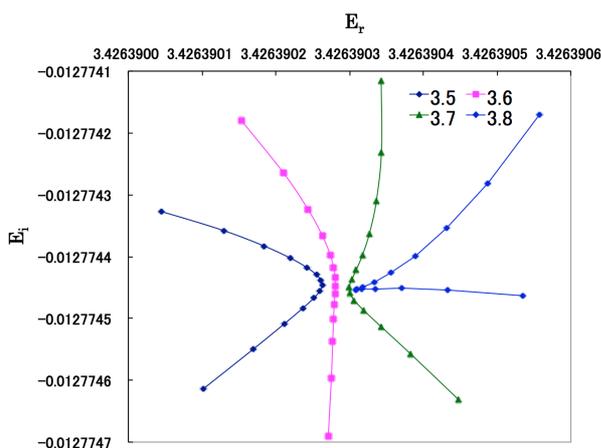


図 1 Bain のポテンシャル

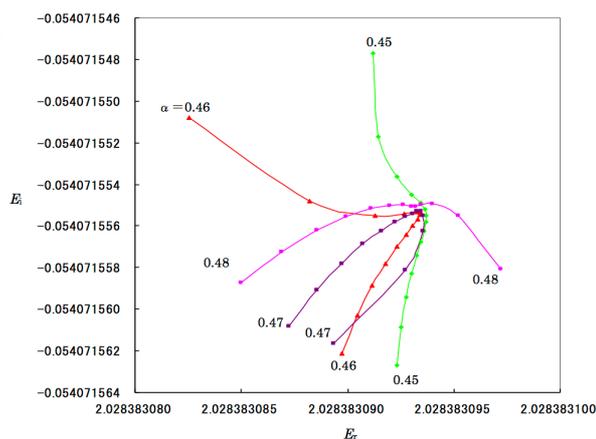
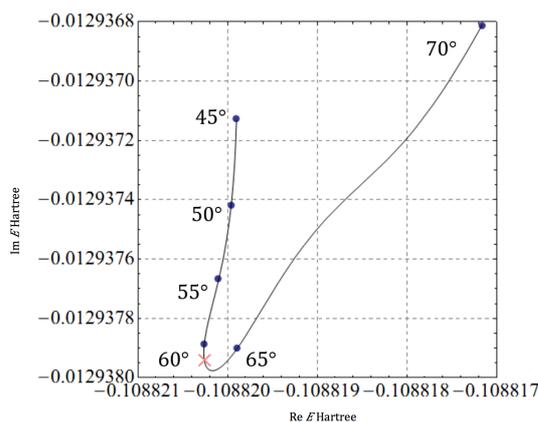


図 2 Moiseyev のポテンシャル

この結果から軌道指数の絶対値 $|\alpha|$ の選び方によらず、共鳴位置と共鳴幅は正確な値に収束していることが分かり、基底関数の選択に依存しない自由完員関数法の特徴が共鳴状態の計算でも確かめられた。 $H_2$ 二電子励起状態の計算結果 (繰り返し回数  $n=6$ ) を示す。

Method	$R = 1.4$	
	$E_r$ (eV)	$\Gamma$ (eV)
CFC( $n=6$ ) present	12.55	0.704
CCI/cGTO[2]	12.60	0.7402
CMSCSF/cGTO[2]	12.62	0.7347
ECS[3]	12.74	0.714
CAP [4]	12.56	0.617



モデルポテンシャルでの結果ほどの収束性は達成していないが、先行例と比べ $\theta$ 依存性の少ない結果が得られたと言える。

【参考文献】 [1] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [2] S. Yabushita et al., JCP., **83**, 3547(1985). [3] F. Morales et al., Phys. Rev. A., **73**, 014702(2006). [4] Y. Sajeev et al., JCP., **127**, 034105(2007).

## pKa における同位体効果の理論研究

(筑波大院・数理物質<sup>1</sup>, 筑波大・計算セ<sup>2</sup>)○喜屋武茜<sup>1</sup>, 庄司光男<sup>1,2</sup>, 重田育照<sup>1,2</sup>

## Theoretical Studies of Isotope Effect on pKa

(Grad. Sch. of Pure & Appli. Sci., Univ. of Tsukuba<sup>1</sup>, Center for Computational Sciences, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>)○Akane Kyan<sup>1</sup>, Mitsuo Shoji<sup>1,2</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>1,2</sup>

【序】水素は安定同位体として軽水素(<sup>1</sup>H)と重水素(<sup>2</sup>H=D)を持っている。重水素化合物は軽水素化合物とは異なった興味深い現象を引き起す。軽水素化合物と重水素化合物とでは電子状態はほぼ同じであり、化学的性質は非常に似ているが、水素原子に関連する振動が変化する事や、水素原子が関わる化学反応では大きく反応速度が変化するなど、重水素化により水素に対する有益な実験的証拠を与えてくれる。また、重水(D<sub>2</sub>O)中では通常の水(軽水, H<sub>2</sub>O)と異なる酸性度を持つため、これら全ての重水素置換による影響は極めて複雑である。本研究ではこれら重水素化の影響について正確に明らかにしていく事が重要であると考えた。

これまで我々は、pK<sub>a</sub>を高精度に計算する手法を開発してきた<sup>1</sup>。これまで、アミノ酸や核酸などの生体分子や、数多くの小分子に適応することで、本手法の有効性を示してきた。本研究では、水素イオン放出部位が重水に置換されている場合(一次同位体効果: primary isotope effect)、および、その他の官能基が重水に置換されている場合(二次同位体効果: secondary isotope effect)のpK<sub>a</sub>に対する2つの異なる重水素置換効果(図1参照)について量子化学計算により理論的検討を行ったのでその結果を報告する。

【理論】化学平衡の概念より、pK<sub>a</sub>と溶液中での酸解離自由エネルギー変化ΔG(solv)には以下の関係式が成立する。

$$pK_a = \frac{\Delta G(\text{solv})}{(\ln 10)RT} = \frac{(G(A^-) + G(H^+) - G(HA))}{(\ln 10)RT}$$

ここで、*R* は気体定数、*T* は温度(実際の計算では300K)、*G*(*X*)は分子 *X* の自由エネルギーを表す。本手法では、溶媒や分子の活量と前因子からの影響を考慮するため、スケールリングファクター<sup>2</sup> *s* を右辺にかけ次のような形に置き換える

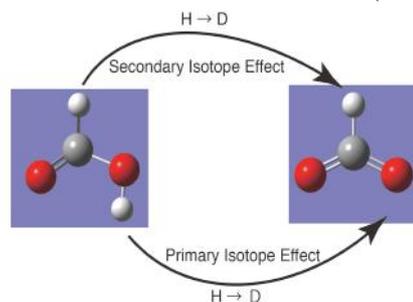


図1. 羧酸における重水置換効

$$pK_a = \frac{s\Delta G(\text{solv})}{(\ln 10)RT} = \frac{s(G(A^-) + G(H^+) - G(HA))}{(\ln 10)RT}$$

$$= k\{G(A^-) - G(HA)\} + C_0 = k\Delta G + C_0$$

ここで、 $k$ と $C_0$ は実験値を有する参照分子の自由エネルギー計算によって得られるパラメータであり、計算手法や基底関数に依存する。今回、重水置換体についても近似的に同じパラメータを適用した。本研究では、図1に示すギ酸に対して Gaussian09 を用いて、真空中( $\epsilon = 1$ )、軽水中( $\epsilon = 78.4$ )、および重水中( $\epsilon = 80.5$ )について、HF, B3LYP, MP2を用いて自由エネルギー $G$ を算出した。ここで、基底関数は6-311++G(d,p)を、溶媒効果に関しては分極連続体モデル(CPCM)法を用いた。得られた $G$ から、それぞれ重水素の有無における $pK_a$ を見積もり、溶媒効果および重水素置換効果を調べた。

**【結果・考察】** 本研究において得られた軽水中、重水中における $pK_a$ の値を図2に示す。軽水に関してHFおよびB3LYPは実験値 $pK_a = 3.7$ に比べ、過大評価しており(5.95)、MP2は過小評価している(3.12)。B3LYPのみ実験値に近い値を示した(3.61)。それぞれを比較すると一次同位体効果により $pK_a$ 値がそれぞれ0.64, 0.57, 0.58 $pK_a$ 単位上昇したことが確認された。一方で二次同位体効果の影響は小さく、HF, B3LYP, MP2では、それぞれ0.06, 0.08, 0.04 $pK_a$ 単位上昇することがわかった。

次に、一次同位体効果、二次同位体効果それぞれの自由エネルギー差 $\Delta\Delta G$ の結果を図3に示す。この結果から溶媒中の $\Delta G$ が真空中に比べ低くなることが分かった。このことから溶媒効果によって $pK_a$ が低くなることが示唆された。本研究から様々な同位体効果について具体的に影響を見積もり、その特性を明らかにした。その他の計算例に関しては当日報告する。

#### 【参考文献】

1. T. Matsui, T. Baba, K. Kamiya and Y. Shigeta., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 4181-4187.

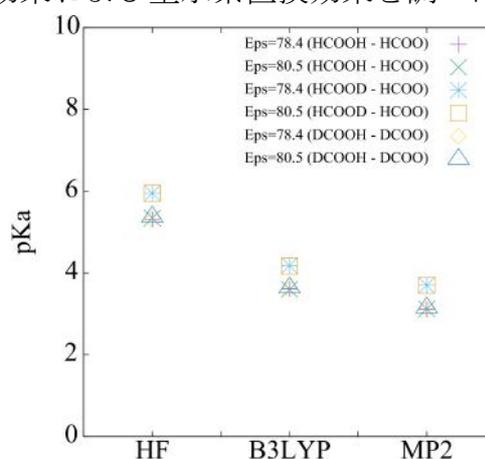


図2.  $pK_a$ の値の手法依存性

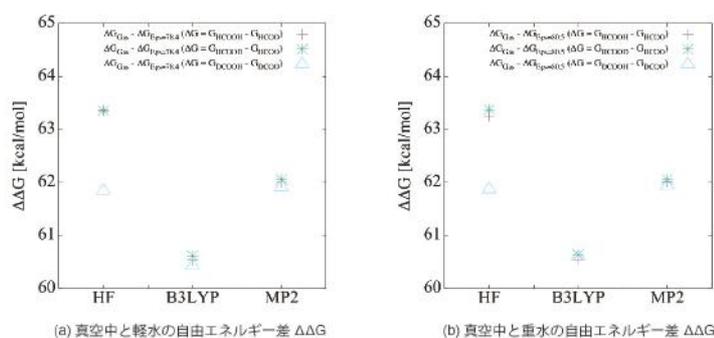


図3. 同位体効果の有無における $\Delta\Delta G$ の比較

## 相対論的時間依存密度汎関数法による物性量計算

(岐阜大学<sup>1</sup>,理研・AICS<sup>2</sup>) ○神谷宗明<sup>1,2</sup>,中嶋隆人<sup>2</sup>

### Relativistic time-dependent density-functional theory for molecular properties

(Gifu Univ.<sup>1</sup>, RIKEN AICS<sup>2</sup>) ○Muneaki Kamiya<sup>1,2</sup> and Takahito Nakajima<sup>2</sup>

#### 【序】

非線形光学材料の物質設計の指針として、分子の非線形光学定数の理論的予測は多くの興味を持たれている。特に近年スピン - 軌道相互作用に基づく高性能な光応答材料の開発が行われ様々な応用が期待されている。重原子を含むような分子系に対して、理論的に非線形光学定数を高精度に計算するためには、スピン - 軌道相互作用に加え電子相関の考慮や動的な効果である入射光の振動数依存性の考慮が特に重要となる。そこで電子相関と相対論効果、特にスピン軌道相互作用を考慮できる理論的手法が興味を持たれている。

相対論的時間依存密度汎関数法(SO-TDDFT)[1-3]は、比較的少ない計算コストで電子相関とスピン軌道相互作用を考慮することができる方法であり、重原子を含む分子の励起エネルギー計算等に近年適用されてきている[4]。しかしながら SO-TDDFT による入射光依存性を考慮した非線形応答量を計算するプログラムは数多くの項を含み非常に煩雑となるため、今日までそれほど多くは実装されておらず、非線形光学定数の理論計算の大きな妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関ポテンシャル高階微分を計算するプログラムの自動実装プログラムの開発を行い、SO-TDDFTによる振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を求めるプログラムの実装を行った。

#### 【理論】

相対論的2成分時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は、非相対論的時間依存密度汎関数法同様に、外部電場に対するn次の密度行列、 $D^{(1)}$ 、 $D^{(2)}$ 、 $D^{(3)}$ 等を用いることにより

$$\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}], \beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}], \gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}], \dots$$

として計算される[2]。ここで Picture change 効果は無視するとする。更に  $2n+1$  則より  $D^{(2n+1)}$  は n 次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$F^{(n)}C^{(0)} + F^{(n-1)}C^{(1)} + \dots + F^{(0)}C^{(n)} = SC^{(n)}\epsilon^{(0)} + SC^{(n-1)}\epsilon^{(1)} + \dots + SC^{(0)}\epsilon^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}C^{(n)}$$

を解くことによって求められる n 次の波動関数  $C^{(n)}$  から計算される。n 次の SO-Kohn-Sham 行列は一電子積分  $h_{pq}^{(1)}$ 、二電子積分  $g_{pqrs}$  を用いて

$$F_{pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \delta_{n0} h_{pq} + g_{pqrs} D_{rs}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) + v_{xc,pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

と定義される。ここで  $v_{xc}^{ab\dots n}$  は n 次の交換相関ポテンシャルであり、

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

$$v_{xc,pq}^{ab}(\omega_a, \omega_b) = f_{xc,pqrs}(\omega_a + \omega_b) D_{rs}^{ab}(\omega_a, \omega_b) + g_{xc,pqrst}(\omega_a, \omega_b) D_{rs}^a(\omega_a) D_{tu}^b(\omega_b)$$

のように、交換相関汎関数の高階微分である交換相関カーネル  $f_{xc}$ ,  $g_{xc}$  等と  $n$  次の電子密度より計算される。この SO-TDDFT 法ではスピンの  $\alpha$ - $\beta$ 間の相互作用を取り扱うためにスピン反転励起による三重項の効果を記述できるが、非相対論的極限の三重項状態の三重縮退等の正しい振る舞いを記述するためには交換相関カーネル  $f_{xc}$ ,  $g_{xc}$  等に Noncollinear 的扱いが必要であることが報告されている[1-3]。Noncollinear 法において、閉殻を参照とした場合 LDA に対する交換相関カーネル  $f_{ia,jb}^{xc}$  は電子密度  $\rho$ 、スピン電子密度  $s$  から定義される  $\rho_\uparrow = \rho + s$ ,  $\rho_\downarrow = \rho - s$  とパウリ行列  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  を用いて、

$$f_{pq,rs}^{xc} = \int d\mathbf{r}^3 \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\uparrow^2} + \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\downarrow^2} + 2 \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\uparrow \partial \rho_\downarrow} \right) (\psi_p^\dagger \psi_q) (\psi_r^\dagger \psi_s) \\ + \sum_{i=x,y,z} \int d\mathbf{r}^3 \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\uparrow^2} + \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\downarrow^2} - 2 \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_\uparrow \partial \rho_\downarrow} \right) (\psi_t^\dagger \sigma_i \psi_s) (\psi_p^\dagger \sigma_i \psi_q)$$

と表される[1,2]。右辺はそれぞれ singlet、triplet 励起に相当し、スピンの  $\alpha$ - $\beta$ 間の相互作用を適切に取り扱うことができる。GGA においてはこれらに加え電子密度の一次微分  $\nabla \rho$  に関する項がそれぞれの励起に追加される。

さらに 2 次の交換相関カーネル  $g_{ia,jb,kc}^{xc}$  は、交換相関汎関数の 3 次偏微分に関係する項を含む。

閉殻を参照とした Noncollinear LDA では

$$g_{pq,rs,tu}^{xc} = \frac{1}{8} \left( \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^3} + \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_-^3} + 3 \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^2 \partial \rho_-} + 3 \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-^2} \right) (\psi_p^\dagger \psi_q) (\psi_r^\dagger \psi_s) (\psi_t^\dagger \psi_u) \\ + \frac{1}{8} \left( \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^3} + \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_-^3} - \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^2 \partial \rho_-} - \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-^2} \right) \mathcal{P}(pq/rs/tu) \left\{ (\psi_p^\dagger \psi_q) \sum_{i=x,y,z} (\psi_r^\dagger \sigma_i \psi_s) (\psi_t^\dagger \sigma_i \psi_u) \right\}$$

と導出される。一次の交換相関カーネル  $f^{xc}$  同様、singlet、triplet 励起の微分に相当する項が表れている。これらの項は GGA、meta-GGA 汎関数についても同様に導出される。

本発表では上式に基づく SO-TDDFT 法による静的、動的分極率、そしてさまざまなプロセスの超分極率を NTChem2013[8]に実装した。多くの項があり煩雑な GGA に対する 2 次の交換相関カーネルは、交換相関汎関数の自動実装プログラムで自動実装を行った。実装の詳細、分子系における計算結果は当日発表する。

#### 【参考文献】

- [1] F. Wang, *et al.*, J. Chem. Phys. **122** 204103 (2005)
- [2] J. Gao, *et al.* J. Chem. Phys. **123** 054102 (2005)
- [3] R. Bast, *et al.* Int. J. Quantum Chem. **109** 2091 (2009)
- [4] Y. Imamura, M. Kamiya and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. **635** 152 (2015),
- [5] A. Devarajan, *et al.* J. Autschbach J. Chem. Phys. **130** 194102 (2009)
- [6] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, Int. J. Quant. Chem. **115**, 3 (2015).

## 修正ベクトルをサンプリングした新しいモンテカルロ CI 法

(北大触媒研) ○大塚 勇起

## A new Monte Carlo CI method using sampled correction vectors

(Hokkaido Univ.) Yuhki Ohtsuka

**【序】** 励起状態のポテンシャル曲面や多核金属錯体のように擬縮重電子状態を持つ系を計算するためには、大きな active space を取扱うことが可能なことと、狭いエネルギー領域に存在する多数の状態を計算できることが重要である。Monte Carlo Configuration Interaction (MCCI)法[1] は、モンテカルロ法による電子配置の生成と、対角化後の小さな CI 係数を持つ電子配置の消去を繰り返すことによって、大きな active space から重要な電子配置を選択することができる。また、CI 法であるので、複数の状態を同時に計算することも可能である。しかしながら、MCCI 法では、波動関数と相互作用のある電子配置の中から、ランダムに新しい電子配置を選択しているため、サンプリングに改善の余地があると考えられる。今回、配置空間のモンテカルロ法(PMC-SD 法[2], FCIQMC 法[3])のアルゴリズムを使用し、Davidson 法の修正ベクトルをサンプリングすることによって、MCCI 法における電子配置の選択の効率を向上させ、少ない計算労力で多数の励起状態や擬縮退状態を計算することを考えた。

**【理論】** MCCI 法のアルゴリズムを図1に示す。

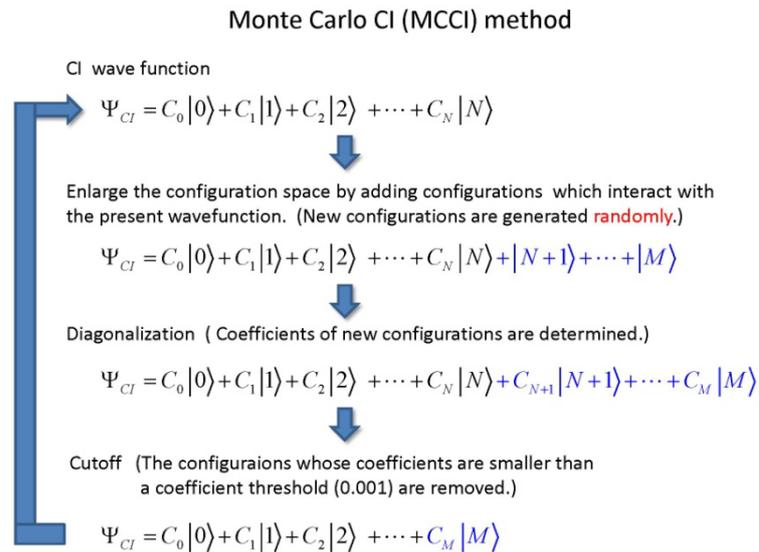


図1. MCCI 法のアルゴリズム

今回提案する理論では、図1の新しい配置をランダムに生成するステップを、Davidson 法における修正ベクトルのサンプリングに置きかえる。K 番目の状態のベクトルと固有値を  $C_K, E_K$  とすると、その状態の修正ベクトルは、次の(1)式のように書かれる。

$$\delta_K = (\mathbf{H}_{II} - E_K)^{-1} (\hat{\mathbf{H}} - E_K) \mathbf{C}_K \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{H}_{II}$  は、ハミルトニアン行列の対角項である。CI 波動関数 ( $\mathbf{C}_K$ ) をウォーカーで表し、(1)式を満たすようにサンプリングを行うことによって、新しい電子配置を生成する。この方法を Monte Carlo Correction CI (MCCCI  $\rightarrow$  MC3I)法と名付けた。

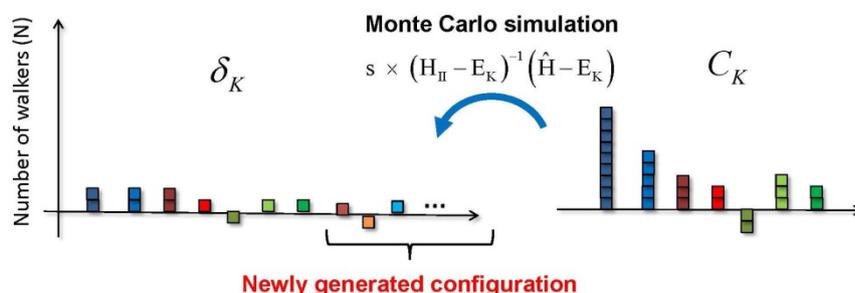


図 2. MC3I 法における新しい電子配置のサンプリング

複数の状態を求めるときは、全ての状態についてシミュレーションを行い、生成された電子配置の和集合を新しい電子配置とする。パラメーターとしては、波動関数の係数をサンプリングするウォーカーの個数と、新しく生成される電子配置の数を制御する Shift parameter(図 2 の  $s$ )の 2 種類を使用した。プログラム開発は、量子化学プログラムパッケージ SMASH を基に行い、最も計算時間のかかる  $\sigma$  ベクトル生成等のステップは、OpenMP を使用して並列化を行った。

**【計算結果と考察】** 今回開発した MC3I 法と MCCI 法を  $\text{C}_2$  分子(1.2Å, cc-pVTZ, 1s core frozen) に応用した。図 3 に、 $A_g$  対称の 5 つの状態のエネルギーの収束を示す。

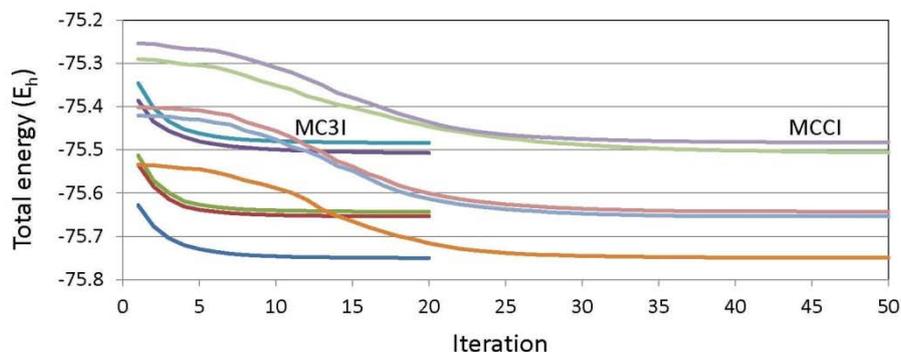


図 3. MC3I 法と MCCI 法のエネルギーの収束の比較

MCCI 法での緩やかなエネルギーの収束が、MC3I 法では全ての状態において、速められていることが解る。また、5 つの状態の最終的なエネルギーの差は、最大で  $1\text{m}E_h$  (4 つの状態で MC3I 法の方が低い)にも関わらず、電子配置の数は、MCCI 法が 167,634 に対して、MC3I 法では 68,424 と大きく削減されている。当日は、詳しいアルゴリズムの説明や他の系への応用の結果、摂動論によるエネルギーの補正についても発表する予定である。

- [1] J. C. Greer, J. Chem. Phys. **103**, 1821 (1995).
- [2] Y. Ohtsuka and S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **463**, 431 (2008).
- [3] G. H. Booth, A. J. W. Thom, and A. Alavi, J. Chem. Phys. **131**, 054106 (2009).

## 有機ラジカル結晶における電荷キャリア移動度に関する理論的研究

(早大理工研<sup>1</sup>、早大先進理工<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>、京大 ESICB<sup>4</sup>)○王 祺<sup>1</sup>、中井 浩巳<sup>1-4</sup>

## Theoretical study on Charge Carrier Mobility in Organic Radical Crystals

(<sup>1</sup>RISE, <sup>2</sup>Waseda Univ., <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>ESICB, Kyoto Univ.)○Qi Wang<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>

## [Introduction]

Organic radicals have attracted intensively attentions from both theoretical and experimental studies in recent years. Due to the existence of unpaired electrons in open-shell molecules, strong interactions between radicals play an important role in the promising optical, electrical, and magnetic properties.<sup>1-5</sup> The packing of organic crystals could be tuned by chemical modification through different substituents. To bring insights for material design of radical crystals, the charge carrier mobility in organic radical crystals was discussed by a multi-scaled model with respect to molecular packing in the one-dimensional  $\pi$ -stacking crystal model. The hopping model for the charge transfer was applied in the study. First, the charge transfer rate was obtained based on DFT calculations. Next, the Monte-Carlo method was used to investigate the charge carrier mobility in a one-dimensional crystal model. The results show that the charge carrier mobility in the uniform packing structures is larger than the one in the dimerized packing structures. On the other hand, the non-local electron-phonon coupling effect was taken into account by introducing the fluctuation of inter-molecular distances.

## [Theory]

A multi-scale method is proposed to estimate the charge carrier mobility in a one-dimensional organic crystal. The hopping model was used to obtain the charge transfer rate  $k$  based on the Marcus theory.<sup>6</sup>

$$k = \frac{|J|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

Here, DFT calculations were used to calculate the electronic coupling  $J$  and reorientation energy  $\lambda$ . To facilitate the simulation on the diffusive motion of charge carrier, which was time-demanding for DFT calculation, an empirical exponential equation was applied to model the electronic coupling  $J$  and the inter-molecular distance  $d$ .

$$|J(d)| = A \exp(-\beta d) \quad (2)$$

Next, the Monte-Carlo simulation was used to calculate the diffusion constant  $D$  based on the charge transfer rates, which is strongly dependent on inter-molecular distance  $d$ .

$$D = \frac{1}{2n} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\langle \Delta x(t)^2 \rangle}{dt} \quad (3)$$

Where  $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$  is the mean squared displacement of the charge carrier at time  $t$ , and  $n = 1$  for the one-dimensional organic crystal system. The diffusion constant  $D$  was obtained from a linear fit of  $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$  with simulation time (Fig. 1).

Finally, the charge carrier mobility  $\mu$  was derived from the diffusive motion of the charge carrier according to the Einstein-Smoluchowski equation

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (4)$$

To further consider the effects of nonlocal electron-phonon couplings, which play important roles on charge transfer by influencing the electron coupling between molecules, a weighting function  $P(d)$  was introduced to include the geometrical fluctuations of inter-molecule distances  $d$ .

$$\mu' = \frac{\sum P(d)\mu(d)}{\sum P(d)} \quad (5)$$

The weight function  $P(d)$  was estimated based on the MD simulations.

### [Results and Discussion]

The charge transfer process was studied using a one-dimensional organic crystal model. The charge carrier mobility was investigated with respect to the molecular packing.  $\Delta d$  is defined as the difference between the upper and lower inter-molecular distances in the crystal. A larger  $\Delta d$  corresponds to the crystal packing with stronger dimerization.

Fig. 1 shows typical time evolution of square displacement of individual charge carriers by Monte-Carlo simulation. The diffusion constant  $D$  of charge carriers is obtained by the slope of mean square displacement over 5000 individual trajectories.

Fig. 2 shows the charge carrier mobility with respect to molecular packing. The uniform packing ( $\Delta d = 0 \text{ \AA}$ ) shows the largest charge carrier mobility. The mobility decreases while  $\Delta d$  increases. The comparison of unweighted and weighted charge carrier mobility is shown in Table 1. The results will bring insights to the material design for high charge carrier mobility. The calculations will be shown in detail in the poster.

Table 1. Comparison of unweighted and weighted charge carrier mobility (in  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) with respect to  $\Delta d$  (in  $\text{\AA}$ ).

$\Delta d$	$\mu$ (Unweighted)	$\mu'$ (Weighted)	$\Delta\mu = \mu' - \mu$
0.0	68.0	64.4	-3.6
0.1	61.6	58.6	-3.0
0.2	43.3	44.2	0.9
0.3	27.0	28.1	1.1

### [References]

- [1] Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.* **3** (2011) 197-204. [2] K. Kinoshita, T. Kawakami, Y. Morita, T. Saito, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89** (2016) 315-333. [3] A. Heck, J. J. Kranz, T. Kubař, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **11** (2015) 5068-5082. [4] A. Pershin, P. G. Szalay, *J. Chem. Theory Comput.* **11** (2015) 5705-5011. [5] A. Casian, V. Dusciac, I. Coropceanu, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 165404. [6] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. Brédas, *Chem. Rev.* **107** (2007) 926-952.

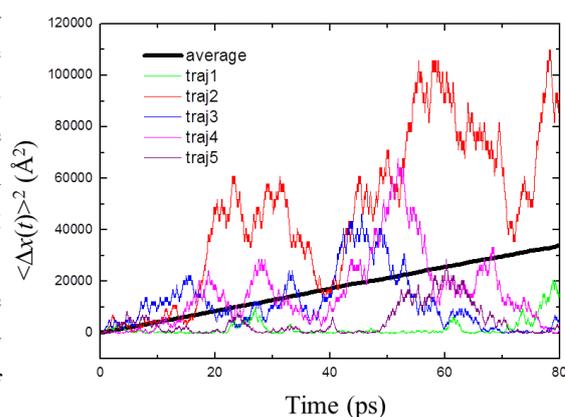


Fig.1. Monte-Carlo simulations for the square displacement of charge carriers.

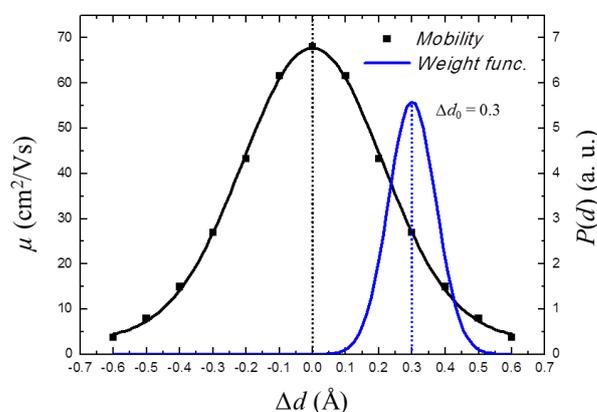
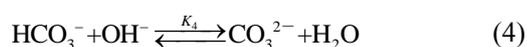


Fig. 2. The charge carrier mobility and molecular packing. The weight function is illustrated for  $\Delta d_0 = 0.3 \text{ \AA}$ .

アミンへの CO<sub>2</sub> 吸収反応に対する反応シミュレータの開発(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>)○長門澄香<sup>1</sup>, 寺西慶<sup>1</sup>, 清野淳司<sup>2</sup>, 中井浩巳<sup>1,4</sup>Reaction simulator for CO<sub>2</sub> absorption in amine aqueous solutions(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>4</sup>)○Sumika Nagato<sup>1</sup>, Kei Teranishi<sup>1</sup>, Junji Seino<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,4</sup>

**【緒言】** 地球温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> の排出量の削減の手段として、CO<sub>2</sub> 貯留回収 (CCS) 技術が注目されている。この CCS 技術の中でも、混合ガス中の CO<sub>2</sub> をアミンなど塩基性吸収液によって選択的に分離・回収する化学吸収法が広く用いられている。この手法では CO<sub>2</sub> と吸収液間の温度による反応性の違いを利用する。これまで化学吸収法におけるエネルギーコストの削減のために、最適なアミンの探索が行われてきた。この探索を効率的に行うためには CO<sub>2</sub> のアミンへの吸収特性を予測することは重要である。そのため化学種濃度や CO<sub>2</sub> 吸収特性のローディング依存性に関する幾つかのモデル[1-5]がこれまで開発されてきた。本研究では平衡モデル[4,5]を改良し、広く 1 級から 3 級アミンまで扱える反応シミュレータの開発を目指した。

**【インフォマティクスを用いた反応シミュレータの開発】** 化学吸収法で起こる主な素過程は以下の 5 つの化学反応である。



1 級、2 級アミンでは式(2)のカルバメート生成反応が起こるが、3 級アミンでは起こらず、結果として重炭酸イオンとしてのみ CO<sub>2</sub> を吸収することができる。また式(1), (2)はアミン種に依存するが、式(3), (4), (5)は依存しない。式(3), (4), (5)に対する反応熱および平衡定数は実験値を用いた。系中のアミン総濃度  $C_A$  は一定なので、

$$C_A = [\text{RNH}_2] + [\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{RNHCOO}^-] \quad (6)$$

が成り立つ。また、電気的中性条件より次式が成り立つ。

$$[\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{RNHCOO}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (7)$$

CO<sub>2</sub> のローディング量  $L$  は、次式のようにアミン総濃度に対する割合で定義される。

$$L = \frac{[\text{CO}_2^*] + [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{RNH}_2] + [\text{RN}^+\text{H}_3] + [\text{RNHCOO}^-]} \quad (8)$$

本研究では本反応シミュレータの精度を検証するために、群知能の一つである人口蜂コロニー (ABC) アルゴリズムと式(1)-(8)を用いて、様々な  $K_1$  と  $K_2$  を与え、NMR 実験による化学種濃度の変化の誤差が最小となるように予測した。本反応シミュレータによるアルゴリズムを図 1 に示す。また、図 2 に 1 級アミンである MEA (2-aminoethanol, R; -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH) に対する化学種濃度の

変化の結果を示す。この結果、実験値を再現できていることから、反応シミュレータは正しく化学種濃度や CO<sub>2</sub> 吸収特性のローディング依存性を予測できることがわかる。

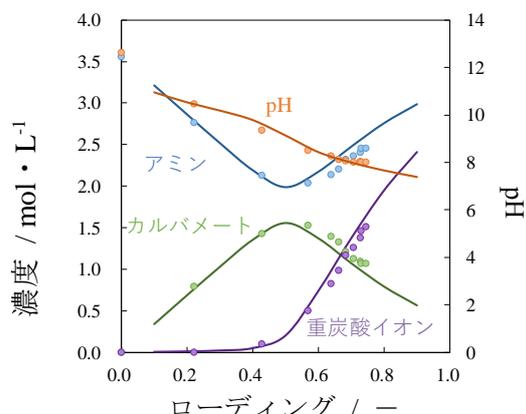
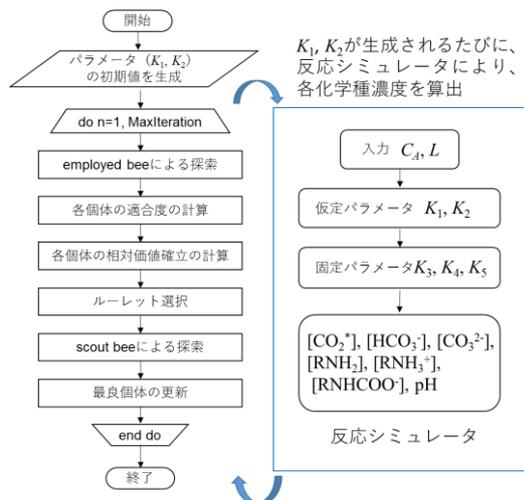


図 2. MEA の化学種濃度のローディング依存性 (○ : 実験値、— : 予測値)

**【量子化学計算を用いた反応シミュレータ】** さらに任意のアミン種に対して反応シミュレータを適用できるように拡張を行った。 $K$  と反応自由エネルギー  $\Delta G$  の関係を用いることで、量子化学計算により算出した。計算条件として、アミン分子の周りにあらかわな水分子を 10 分子考慮し、PCM/ $\omega$ B97X-D/6-31++G\*\*を用いた。表 1 に MEA における式(1)、(2)の反応に対して、量子化学計算により算出した  $\Delta G$  (計算値) と実験の化学種依存性から予測された  $\Delta G$  (予測値) を示す。この結果、式(1)では計算値は予測値から約 2 kJ/mol の誤差である。一方、式(2)は約 15 kJ/mol と誤差が大きい。そこで、本研究では様々なアミンについて考慮し、式(2)の  $\Delta G$  に対して +15 kJ/mol の補正を行った。図 3 に AMP について、 $\Delta G$  の計算値を用いた反応シミュレータによる化学種濃度の変化の予測を示す。この結果、実験値を再現することが確認された。発表当日は 2 級、3 級アミンやジアミンなど、他のアミン種に対する結果についても議論する予定である。

表 1.  $\Delta G$  の計算値・予測値 (kJ/mol)

	予測値	計算値
式(1)	36.05	37.70
式(2)	-17.58	-32.11

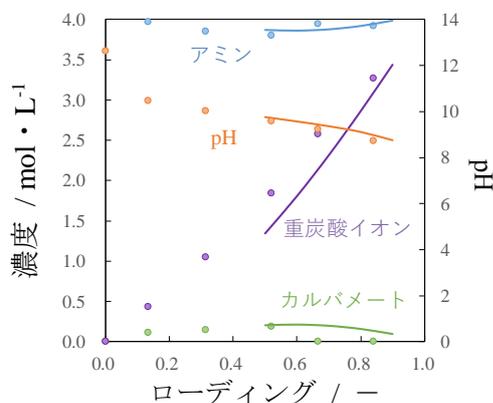


図 3. AMP の化学種濃度のローディング依存性 (○ : 実験値、— : 計算値)

**【謝辞】** 本研究では IHI 基盤研の佐藤裕氏の助力により研究が推進された。また、早大先進理工の古川行夫教授からローディング依存性の実験値を提供頂いた。

**【参考文献】**

[1] Deshmukh, R. D.; Mather, A. E. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 355. [2] Mason, J. W.; Dodge, B. F. *Trans. AIChE* **1936**, 32, 27. [3] Danckwerts, P. V.; McNeil, K. M. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1967**, 45, T32. [4] Kent, R. L.; Eisenberg, B. *Hydrocarbon Process.* **1976**, 55, 97. [5] Park, S. H.; Lee, K. B.; Hyun, J. C.; Kim, S. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1658.

## 関数型プログラミング言語による振動波束計算法の開発

(慶大院・理工) ○菅原道彦

## Application of functional programming language to quantum mechanical vibrational wavepacket calculation

(Graduate School of Science and Technology, Keio Univ.) ○M. Sugawara

【序】近年、ソフトウェア資産のモジュール化・並列プログラミングへの親和性などの理由により、関数型プログラミング言語が注目されている。一方で、科学技術計算ではパフォーマンスにおける最適化、数値計算用ライブラリなどを含むレガシーコードの活用が優先されるため、古くからある FORTRAN、C などの手続き型言語が使用されることが多い。しかし、これらの言語は後発の言語と比較するとライブラリのモジュール化、ビルド/テストツールの充実度、並列計算への適応性などにおいてはやや時代遅れである点は否めない。純粋関数型言語は一切の状態変数を持たず、入力に対してユニークな出力を返す関数のみを使用して問題を解決する。このような参照透過性を有するため、単体テストに重きを置いた開発が可能であり、バグが少なくかつ簡潔なコードを書けるといった特徴がある。特に、強く静的型付けされた関数型言語である Haskell などはロジックに関する潜在的なバグのほとんどをコンパイラによる型チェックで検出する事が可能であるとされている[1]。しかしながら、この様な関数型言語の優位性は純粋な数値計算能力やメモリ資源の有効活用とトレードオフの関係にある。FORTRAN、C のように言語自体にメモリに対する操作が直接反映されているような手続き言語を使用した場合は効率的なループ制御や適切に代入文を使用することによって、ソースコードレベルでメモリに対するアクセス方法やソース管理の最適化が可能である。しかし、多くの純粋関数型言語ではメモリ管理やパフォーマンス最適化のための文法が明示的に用意されているわけではない。このため、関数型言語を科学技術計算に利用する際は、メモリ管理を含めたパフォーマンス最適化に特別な配慮が必要である。本研究では、純粋関数型言語として普及している Haskell を実用的な数値計算に適用する場合に直面する上述の問題の解決方法を提示し、実際に量子力学的振動状態波束ダイナミクス計算に適用する。

【方法論】一般的な波束ダイナミクス計算は、適当な基底系を用いて状態ベクトル  $\mathbf{c}(0)$  として表現された初期状態に微小時間発展演算子  $U(\Delta t)$ 、すなわち  $\mathbf{c}(t+\Delta t) = U(\Delta t) \cdot \mathbf{c}(t)$  を繰り返し作用させていく手続き、 $\mathbf{c}^{(n)} \equiv [U(\Delta t)]^n \cdot \mathbf{c}(0)$  によって実現される。 $U(\Delta t)$  はハミルトニアン行列  $\mathbf{H}$  のべき乗、もしくは適当な直交多項式で

展開し適当な次数で打ち切ることによって、有限回の  $\mathbf{H}$  演算として実現される。

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\Delta t\right] \cong 1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{H}\Delta t + \frac{1}{2!}\left(\frac{i\Delta t}{\hbar}\right)^2 \mathbf{H}^2 + \dots \quad (1)$$

この際、手続き型言語では状態ベクトル  $\mathbf{c}^{(n)}$  をメモリ上に保持し、そこに  $\mathbf{H}$  を作用させてメモリ内容を上書きしていくことによって状態変化を容易に表現できる。一方、関数型言語では状態変化が許されないため、新しい状態を格納するメモリ領域を確保してしまう (図 1 参照) ため、メモリ資源の有効利用が難しい【問題点 1】。また、波束ダイナミクスの計算結果から情報として相関関数や物理量を計算する際に、状態ベクトルに対する内積計算が必要とされる。手続き型言語では値の蓄積変数  $S$  を導入することによって、中間配列を必要としないメモリ利用が可能である。一方で、関数型言語で内積計算は一旦中間配列を介する形式で表現される (図 2 参照) ため、実行時に無駄なメモリ領域を確保してしまう【問題点 2】。そこで、本研究では State モナドを利用し、状態計算であることを明示することによってメモリ利用の最適化を促し【問題点 1】を解決した。また、Fusion[2]を利用出来る形式のベクトル型を採用することにより、GHC(The Glasgow Haskell Compiler)コンパイラの最適化処理を通して中間配列の生成を回避し【問題点 2】を克服した。さらに、配列に対する並列操作を提供する Repa (Regular Parallel arrays) ライブラリ[3]を利用したコア内並列計算の適用可能性も併せて検討する。

【参考文献】

- [1] B. O’Sullivan, J. Goerzen, D. Stewart, “*Real World Haskell*”, O’Reilly Media, 2008.
- [2] G. Mainland, R. Leshchinskiy, S. P. Jones, ACM SIGPLAN Notices - ICFP ’13, **48**, 37-48, (2013).
- [3] S. Marlow, “*Parallel and Concurrent Programming in Haskell*”, O’Reilly Media, 2013.

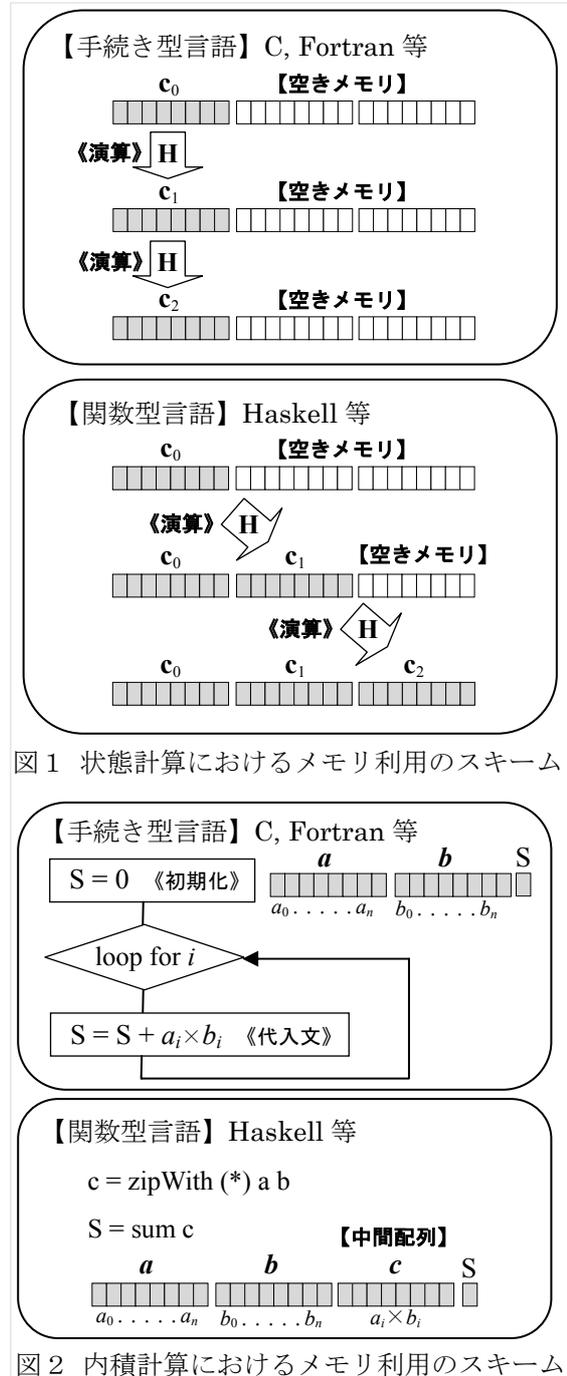


図 1 状態計算におけるメモリ利用のスキーム

図 2 内積計算におけるメモリ利用のスキーム

Theoretical study on molecular stabilities in water clusters  
based on atomic energies using quantum theory of atoms in molecules approach  
(Osaka Pref. Univ.<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>) ○Takamasa Yamaguchi<sup>1</sup>, Toshio Asada<sup>1,2</sup>, Shiro Koseki<sup>1,2</sup>

【序論】水分子クラスターを解析することで、水素結合ネットワークと安定構造に関する解釈を得ることができる。本研究では、安定構造を得る方法として、力場 (MM) 計算を行って広範なアンサンブルを作成した後、量子力学 (QM) 計算によりアンサンブルを再構築する方法を用いた<sup>[1]</sup>。ここで、MM 計算は、信頼性の高いポテンシャル関数を用いることが望ましいため、分極を高い信頼性で高速に求めることができる応答核 (RK)<sup>[2]</sup> を用いて新たな分極ポテンシャル関数を作成した。得られた安定構造に対して、小さなクラスターでは、分子間相互作用を解析する方法としてエネルギー分割法を用いることができる。しかしながら、大きなクラスターでは分割できないエネルギー成分が大きくなり、信頼性のある結果が得られない。そこで、Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)<sup>[3]</sup>を用いて原子エネルギーに分割し、安定構造の解析を行った。

【方法】応答核を用いることで原子上の静電ポテンシャルの変化量と電場の変化量から分子の誘起分極と原子の誘起双極子モーメントを線形近似で表すことができる。

$$\Delta Q_a = \sum_b \left( \frac{\partial Q_a}{\partial v_b} \right) \Delta v_b, \quad \Delta \mu_a^r = \sum_b \sum_{s \in x, y, z} \left( \frac{\partial \mu_a^r}{\partial E_b^s} \right) \Delta E_b^s \quad (1)$$

ここで、 $\partial Q_a / \partial v_b$  と  $\partial \mu_a^r / \partial E_b^s$  が応答核であり、 $\Delta Q_a$  と  $\Delta \mu_a^r$  はそれぞれ原子  $a$  の誘起電荷と誘起双極子モーメントを表し、 $\Delta v_b$  と  $\Delta E_b^s$  はそれぞれ原子  $b$  の静電ポテンシャルと電場の変化量を表している。また、 $r, s$  は  $x, y, z$  成分を表しており、得られる  $\Delta Q_a$  と  $\Delta \mu_a^r$  を用いることで分極エネルギーを得ることができる。一方、静電相互作用エネルギーと van der Waals 相互作用エネルギーは、二量体の異なる配向を用いて決定した。計算方法は、M06-2x/6-311+G(d,p)を用いた。

構造の探索はモンテカルロ (MC) 法を用いて行った。MM 計算を用いて構造  $x$  から  $y$  への変位を行った場合、QM 計算の重み付けされた  $x$  から  $y$  への MC 遷移確率は次式で表される。

$$acc(x \rightarrow y) = \min(1, \exp(-\beta(\Delta E_{QM} - \Delta E_{MM}))) \quad (2)$$

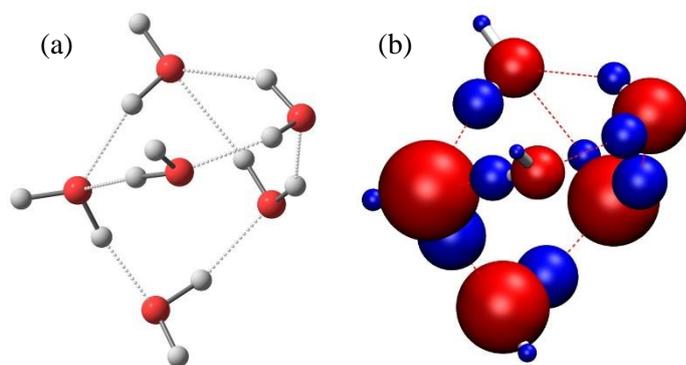
得られた安定構造について、QTAIM を用いることで系全体のエネルギーを原子単位に分割することができる。分割の境界面  $S(\mathbf{r})$  は、その法線ベクトル  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  と電荷密度のグラジエント  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  が直交する面になり、次式で表される。

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \text{ for every point on the surface } S(\mathbf{r}) \quad (3)$$

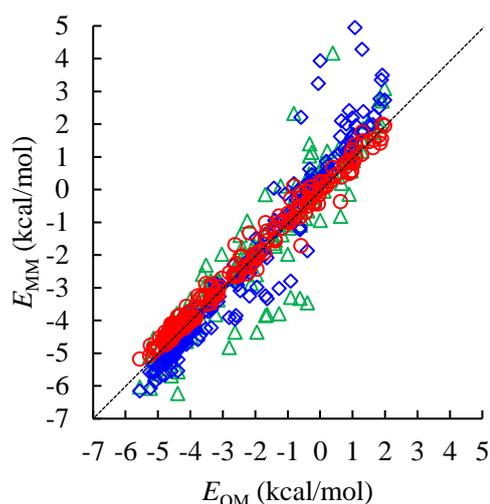
QTAIM を用いた計算は、AIMAll プログラム<sup>[4]</sup>を用いて行った。

【結果】水分子二量体の分子間相互作用エネルギーについて、新たに作成した分極ポテンシャル関数 RKP Potential (RKP), MCY, および TIP3P の結果を Fig. 1 に示した. この結果から, RKP は最も良好に QM 計算を再現できることが明らかになり, 応答核を用いた信頼性の高い分極ポテンシャル関数の作成に成功したと言える.

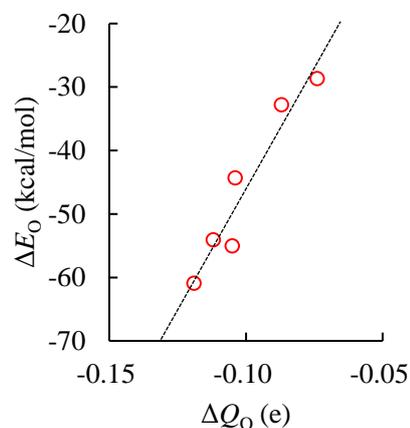
Fig. 2 (a)に多種の水素結合形態を持つ水分子六量体の一つの安定構造を示し, Fig. 2 (b)に QTAIM を用いて得られた原子エネルギー変化の結果を示した. Fig. 2 (b)は, 赤色が安定化, 青色が不安定化を表し, 球の半径が孤立分子からの安定化または不安定化の大きさを表している. この結果から, 水素結合を形成することで, 酸素原子が安定化, 水素原子が不安定化しており, 水素原子については水素結合を行っている原子の方が不安定化が大きいことが明らかになった. また, Fig. 3 に QTAIM を用いて得られた酸素原子の誘起電荷と原子エネルギー変化の比較を示した. この結果から, 酸素原子の誘起電荷と原子エネルギー変化に高い相関があることを明らかにした. 水素原子についても同様に高い相関を明らかにしており, 原子の安定性において電荷の誘起量が重要であると言える. なお, RKP を用いた構造の探索効率, 各水素結合形態における原子の安定性, および水分子クラスター内の分子の安定性については当日報告する.



**Fig. 2.** 水分子六量体の安定構造と各原子の原子エネルギー変化. (a): 構造, (b): 各原子の原子エネルギー変化.



**Fig. 1.** 水分子二量体における分子間相互作用エネルギー  $E$  の比較.  
○: RKP, ◇: MCY, △: TIP3P.



**Fig. 3.** 水分子六量体における酸素原子の誘起電荷  $\Delta Q_O$  と原子エネルギー変化  $\Delta E_O$  の比較.

- [1] R. P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17516.
- [2] T. Asada, K. Ando, K. Sakurai, S. Koseki and M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26955.
- [3] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- [4] AIMAll (Version 15.09.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com)