

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550031

研究課題名(和文) 近似の不釣合を避けた電子相関分子間相互作用理論の確立とその応用

研究課題名(英文) Development and Application of Electron Correlation Theory Suitable for Molecular Interaction Study

研究代表者

岩田 末廣 (Iwata, Suehiro)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20087505

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：局所射影分子軌道法(Locally Projected Molecular Orbital)に基づく摂動論(LPMO PT)を開発させ、多数の分子間に働く非共有結合(non-covalent)相互作用を高速かつ高精度に計算する近似手法を開発し、分子クラスター研究に活用した。最も計算時間を要する部分をopenMPによる並列化し、水分子クラスター25量体の高精度計算を可能にした。LPMO PT法を分子クラスターのモンテカルロ(MC)シミュレーションに適用するプログラムMonte Carlo for Molecular Clusters by Python ((MC)2Py)を開発した。

研究成果の概要(英文)：The perturbation theory based on the Locally Projected Molecular Orbitals (LPMO PT) was developed to study the weak non-covalent molecular interaction. The LPMO PT successfully avoids the basis set superposition error (BSSE) by removing the orbital basis and configuration inconsistencies. Using the openMP, the time-consuming parts of the codes were parallelized, and the latest version of the code enables us to efficiently compute the binding energy of (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> with the aug-cc-pVDZ basis set. The calculated relative binding energies of the isomers of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=6, 8, 13, 20 and 25) agree with those calculated with the more sophisticated and computation-demanding methods. One of the advantages of the LPMO PT is that the energy contribution from the charge-transfer and dispersion terms can be evaluated for every pair of the molecules in the large size of molecules. By utilizing these terms, the hydrogen bonded networks in water clusters are analyzed.

研究分野：理論化学・計算化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子間相互作用 量子化学計算 分子軌道理論 水クラスター 電荷移動相互作用 分散相互作用 気体関数欠損誤差 水素結合

### 1. 研究開始当初の背景

(1)分子のシュレディンガー(ディラック)方程式を第一原理から解いて、分子およびその集合体を研究する量子化学計算は、化学研究に不可欠な手段に成長した。しかしながら、理論的課題が全て解決している訳ではない。(2)その一つとして、「非共有結合(non-covalent bond)」の高精度・高速計算がある。(3)分子の骨格を作る共有結合より一桁小さい力であるために、分子を結びつける非共有結合力によるエネルギーは大きな量の差として得られる。そのため量子化学計算に用いる近似の「釣り合い」をきちんと評価しなければならない。この問題は基底関数欠損誤差(Basis Set Superposition Error, BSSE)として知られていたが、その原因は必ずしも正確には理解されていないため、その補正も不適切に行われる場合もあった。(4)特に、分散項は離れている電子間の相関運動による引力であるので、適切な近似を採用しなければ、計算時間を要しながら不正確の原因にもなる。

### 2. 研究の目的

(1)分子間相互作用計算に忍び込む近似法の「不釣り合い」を解析し、その簡単な克服方法を確立する。(2)局所射影分子軌道法(Locally Projected Molecular Orbital, LPMO)に基づく摂動展開理論(Perturbation Theory, PT)プログラムを並列高速化し、(3)ベンチマーク的計算によって既存の方法と比較すると共に、(4)水分子クラスター内の水素結合ネットワークの特性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1)LPMO PT 計算を高速化するために、openMP を活用し、最も計算時間のかかる 2 電子積分を取り扱う部分を並列化する。(2)分子内の電子相関は、弱い分子間相互作用では変化が少ないという仮定をつかい、電子相関は分散項だけを計算するという近似を採用する(+D 法)。(3)LPMO PT 法では励起軌道も構成分子に局在させているために、分子間相互作用エネルギーの総和とともに、電荷移動項と分散項を分子対毎に計算することができる。このエネルギー分割によって水分子クラスター内の水素結合ネットワークを解析する。

### 4. 研究成果

(1) LPMO PT 計算では分子間相互作用エネルギーは、

$$E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}+3\text{SPT}+\text{Disp}} = E_{\text{BindE}}^{\text{LPMO}} + E_{\text{CT}+\text{LE}}^{2\&3\text{SPT}} + E_{\text{Disp}}$$

と表される。右辺の第 1 項は BSSE と CT 項を含まないハートリーフォック法による相互作用エネルギーであり、静電相互作用、分極相互作用、交換反発および、錯体形成に伴う構造変化による不安定項の和である。図 1 と図 2 は、(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> と (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> の異性体について各項を示している。各異性体の縦棒は、左から、式の第 1 項、第 2 項、

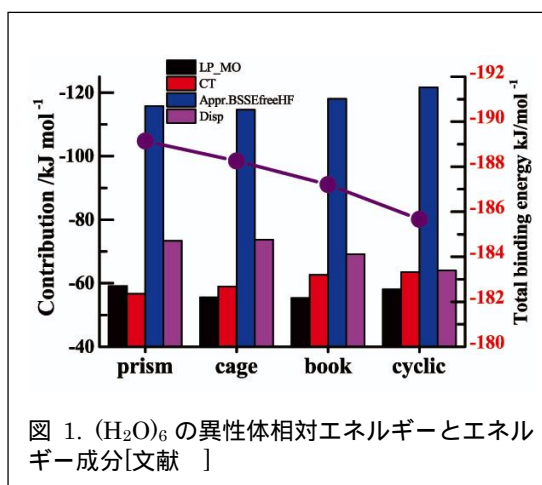


図 1. (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> の異性体相対エネルギーとエネルギー成分[文献]

その和、第 3 項である。第 1 項と 2 項の和は、近似的に BSSE を取り除いたハートリーフォック法による結合エネルギーとなっている。印が分散項を含む LPMO PT 法の結合エネルギーを示している。相対エネルギーは、最安定な prism 構造を基準にして、cage(0.9[0.3]kJ/mol), book(1.9[1.0]), cyclic(3.5[4.2]) となっている。( )内の最初の数字が本方法、[ ]の数字が MP2/CBS で得られた値であり、両者はよく一致している。環状構造 cyclic6 量体は、ハートリーフォック法では最安定であるが、分散項が小さく、結果として比較している 4 異性体の中で一番不安定になっている。同様に分散項が小さいために比較的不安定になる異性体が 20 量体の dodecahedron である。

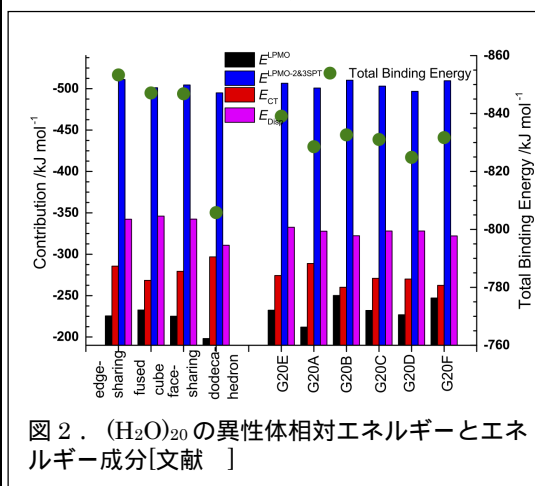


図 2. (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> の異性体相対エネルギーとエネルギー成分[文献]

常に分散項が異性体の相対エネルギーの順を決定しているのではないが、大きな水分子クラスターの結合エネルギーには、分散項が大きな寄与をもち、その適切な近似計算が不可欠である。

(2)水クラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=17~21, 内の水素結合対の O—O 距離と、各対の結合エネルギーに対する電荷移動項(CT)項と分散項(Disp)の関係を図 3 に示している。この図では、水素結合に参与している水分子対の型で分類している。水素結合している水分子は D<sub>n</sub>Am という指標で表される。n は水素結合してい

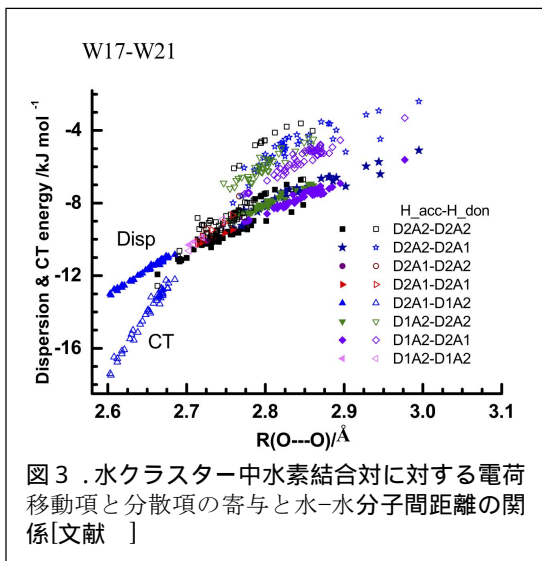


図3 .水クラスター中水素結合対に対する電荷移動項と分散項の寄与と水-水分子間距離の関係[文献 ]

る OH の数(0, 1, 2)で、m は O 原子に配位している...H の数である。水素結合距離、電荷移動項、分散項が、水素結合対に強く依存していることが分かる。また、電荷移動項と分散項の強い相関も示されている。特に、一番強い水素結合を作る D2A1←D1A2 型の水素結合では両項はほぼ線形に相関している。両項は物理的に異なった原因に起因している。図4は両項の関係をより直接的に示している。D2A1←D1A2 対の水素結合が他の型の水素結合と少し異なった相関を示している。D1A2 の水分子には、水素結合をしていない dangling OH が存在しており、クラスターの表面にある分子であることが関係している可能性がある。大きな水クラスターの内部の水分子は「水素結合は飽和」しているのでは

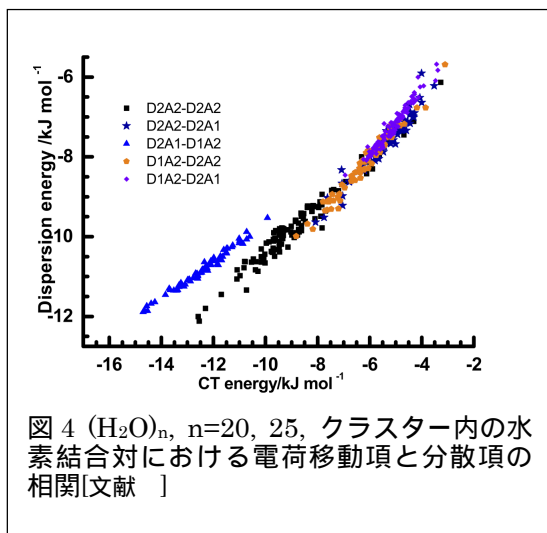


図4 (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=20, 25, クラスター内の水素結合対における電荷移動項と分散項の相関[文献 ]

とんどの水分子は D2A2 である。図4は、D2A2←D2A2 対も強い水素結合を形成していることを示している。一方、D1A2←D2A1 対は弱い結合となっている。一般的に A2 型の水分子は弱い水素受容分子であることも分かる(例外は D2A2 分子)。これらの傾向は、OH 伸縮振動の低波数移動として、実験的および調和振動数計算によって知られていたが、本解析によってより直接的・定量的に特

徴を解明することが出来た。図5では、水素供与している水分子の関与している電荷移動項とその分子の OH 結合の相関を水分子の型別に示している。D1A2 分子では水素結合している OH 結合は著しく伸長し、その変化量は電荷移動項と強く関係している。Mulliken の電荷移動理論によれば、水素結合している OH の反結合性軌道が電子を受け取るので、OH 結合は弱くなる。D2Am の水分子では水素結合している二つの OH 結合はほとんどの場合、等価ではないことも図は示している。

(3)安定な水クラスターは、環状構造を内包している。液体・アモルファス・氷も複雑で動的な環状ネットワークを内包しており、その環状構造は6員環を基本としている。水クラスターでは、n=21 までは6員環構造を持たない。環状構造をより詳細に調べると、水素結合の向きの違いで多くの異性体が存在し、安定性に違いをもたらしていることが判明し

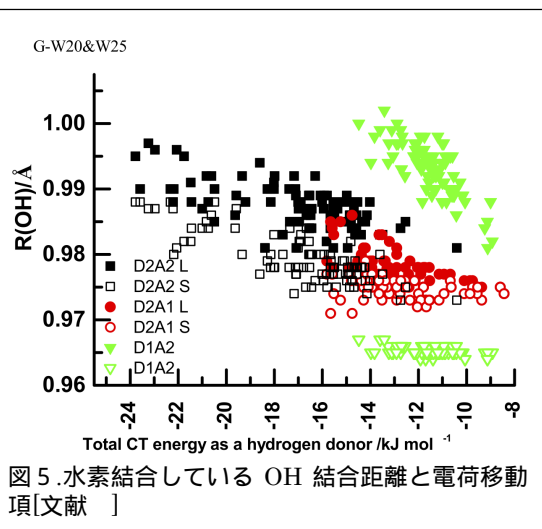


図5.水素結合している OH 結合距離と電荷移動項[文献 ]

た。

(4)ICl 分子の第2吸収帯励起によって生成する I 原子と Cl 原子の量子状態の分岐比やその解離方向の角度分布には、その解離に際して生じる電子状態の変化や動力学的詳細が反映され、古くから興味深い研究対象である。これらの理論研究のためには、二つのハロゲン原子のスピン軌道相互作用を評価した上で解離領域まで電子状態をバランスさせて正確に評価する必要がある。ICl 分子のこれまで実験と理論の分析結果の間には矛盾点が存在していたが、これは双方とも非断熱相互作用に基づく量子干渉効果を含めていないために生じたことを、スピン軌道 CI 法と非断熱結合要素を含む量子論的な動力学計算によって示した。

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

Yumie Kawasaki, Chiaki Ishibashi, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa, Quantum Chemical Studies of  $M(\text{BH}_4)_n$  and  $M(\text{AlH}_4)_n$ ,  $M=\text{Li}$  and  $\text{Na}$ , Comput. Theor. Chem. accepted. (2014) 査読有

Suehiro Iwata, Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonded networks in water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 25$ . Importance of cooperation of charge-transfer and dispersion terms, Phys. Chem. Chem. Phys. in press (2014) DOI: 10.1039/C4CP01204F 査読有

Natsuki Hosoya, Ryuta Takegami, Jun-ichi Suzumura, Keizo Yada, Ken Miyajima, Masaaki Mitsui, Mark B. Knickelbein, Satoshi Yabushita, Atsushi Nakajima, Formation and Electronic Structures of Organoeuropium Sandwich Nanowires, J. Phys. Chem. A, April 14 (2014). DOI:10.1021/jp5011007 査読有

Natsuki Hosoya, Keizo Yada, Tomohide Masuda, Erika Nakajo, Satoshi Yabushita, Atsushi Nakajima, Investigation of the Electronic Structures of Organolanthanide Sandwich Complex Anions by Photoelectron Spectroscopy, J. Phys. Chem. A 118, 3051-3060 (2014). DOI:10.1021/jp411660e 査読有

Hitoshi Ozawa, Kazunori Yashiro, Takuma Yamamoto, Satoshi Yabushita, "Theoretical study of electronic excited states and the fluorescence spectra of squaraine in solutions", Journal of Solution Chemistry, in press (2014) 査読有

Takahide Matsuoka and Satoshi Yabushita, "Theoretical study on the photofragment branching ratios and anisotropy parameters of  $\text{ICl}$  in the second absorption band", Chemical Physics Letters, 504 (4-6), 193-198 (2013). 査読有

Suehiro Iwata, Pradipta Bandyopadhyay, Sotiris S. Xantheas, Cooperative roles of charge-transfer and dispersion terms in hydrogen-bond networks of  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=6, 11$  and  $16$ . J. Phys. Chem. A, (2013) 117, 6641-6651. DOI: 10.1021/jp403837z 査読有

Takahide Matsuoka, Sayo Oonishi, Satoshi Yabushita, Theoretical Study on Angular Momentum Polarization Parameters, Branching Ratios, and Anisotropy Parameters of Chlorine Atoms from Photodissociation of Iodine Monochloride, International Journal of Quantum Chemistry, 113 (2013) 375-381, DOI: 10.1002/qua.24203 査読有

Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Yoshifumi Maegawa, Takao Tani, Shinji Inagaki, Ab initio molecularorbital studies on paracyclophanes and siloxane-bridged paracyclophan, J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 10197-10202. DOI: 10.1021/jp306416x/ 査読有

Suehiro Iwata, Energy analysis of weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters with the perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: charge-transfer and dispersion terms, Physical Chemistry and Chemical Physics, 14 (2012) 7787 - 7794. DOI: 10.1039/C2CP40217C 査読有

Suehiro Iwata, Dispersion Correction Energy Based on Locally Projected Molec-

ular Orbitals, J. Chem. Phys., 135 (2011) 094101 DOI: 10.1063/1.3629777. 査読有

Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Takao Tani, Shinji Inagaki, Ab initio Studies of Aromatic Excimers with Multiconfigurational Quasi-degenerated Perturbation Theory, J. Phys. Chem. A, 115 (2011) 7687-7699. DOI:10.1021/jp201130k 査読有

Suehiro Iwata, Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction, J. Phys. Chem. A 114(2010) 8697-8704, DOI: 10.1021/jp101483t 査読有

[学会発表](計 35 件)

Iwata, Suehiro; Cooperative Roles of Charge-Transfer and Dispersion Terms in Hydrogen Bonds of Water Clusters, 5<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013, Dec. 02-05, Nara

Matsuoka, Takahide; Ikezaki, Tomoya; Ohta, Yusuke; Yabushita, Satoshi; Quantum interference effect observed in the angular momentum polarization and the branching ratio of photofragments of simple molecules, 5<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013, Dec. 02-05, Nara

岩田末廣、水分子クラスター( $n = 25$ )の結合エネルギーと水素結合ネットワークの解析、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

松岡貴英、藪下聡、量子論と半古典論による  $\text{ICl}$  分子の光解離過程における量子干渉効果、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

池崎 智哉、太田悠介、藪下 聡、 $\text{ICN}$  分子の光解離生成物  $\text{I}+\text{CN}$  間の相互作用ポテンシャルに関する理論的研究、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

小澤仁嗣、八代和徳、山本拓磨、藪下聡、「量子化学計算によるスクアレン分子の無輻射遷移過程の研究、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

中條恵理華、増田友秀、藪下聡、ランタノイド-シクロオクタテトラエン負イオン錯体の脱離エネルギーにおけるランタノイド依存性、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

得丸 暁史、今井 章裕、藪下 聡、ヨウ化物負イオン錯体の幾何構造と励起状態に関する理論的研究、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

松澤秀則、川崎夕美絵、岩田末廣、 $(\text{MBH}_4)_n$  および  $(\text{MAIH}_4)_n$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}, n=1-6$ ) クラスターの構造と電子状態に関する理論研究、第7回分子科学討論会、2013年12月24-27日、京都

Ozawa, Hitoshi; Yashiro, Kazunori; Yamamoto, Takuma; Yabushita, Satoshi; Theoretical study on the absorption and

emission spectra of squaraine molecule in solvents, 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 7-12, 2013, Kyoto

Iwata, Suehiro; BSSE-free procedure with the dispersion terms based on locally-projected MO perturbation expansion theory; water clusters and electron-donor-acceptor complexes, 7<sup>th</sup> Molecular Quantum Mechanics, July 2-7, 2013, Lugano

岩田末廣、水クラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-16)の水素結合ネットワーク内の水分子のタイプと分散項・電荷移動項の相関、第16回理論化学討論会、2013年5月15-17日、福岡

石橋千晶、岩田末廣、尾上薫、松澤秀則、F(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>およびCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-7)クラスターの水素結合における電荷移動項と分散項の関係、第16回理論化学討論会、2013年5月15-17日、福岡

中條恵理華、増田友秀、藪下聡、「Ln(COT)<sub>2</sub>錯体 (Ln=La~Lu) の電子状態に関する理論的研究」第16回理論化学討論会、2013年5月15-17日、福岡

松岡貴英、藪下聡、「半古典論によるICl分子の光解離過程における量子干渉効果の評価」第16回理論化学討論会、2013年5月15-17日、福岡

松岡貴英、藪下聡、ICl分子の光解離過程における量子干渉効果、日本化学会第93春季年会、2013年03月25日~27日、滋賀県草津

Iwata, Suehiro; Efficient BSSE-free Molecular Orbital Theory with Dispersion Correction, International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, 2013年03月23日~24日, Shanghai, China

Iwata, Suehiro; Molecular interaction studied with the perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals, Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2012), Sept. 02-07, 2012, Pavia, Italy

Kawasaki, Yumie; Iwata, Suehiro; Matsuzawa, Hidenori; Theoretical study on the geometric and electronic structures of the [Nan(AlH<sub>4</sub>)<sub>m</sub>] (n,m=1-4), Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2012), Sept. 02-07, 2012, Pavia, Italy

④岩田末廣、分子錯体形成における電荷移動項と分散項の競合共同効果、第6回分子科学討論会、2012年09月18-21日、東京

②松岡貴英、藪下聡、ICl分子の光解離過程におけるベクトル相関に関する理論的研究、第6回分子科学討論会、2012年09月18-21日、東京

③Iwata, Suehiro; Bandyopadhyay, Pradipta; Xantheas, Sotiris S. Charge-Transfer and Dispersion Energies in Water Clusters, International Congress of Quantum Chemistry, June 25-29, 2012, Boulder, USA

④Iwata, Suehiro; Bandyopadhyay, Pradipta; Xantheas, Sotiris S., The analysis of hydrogen bonding networks in several isomers of (H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> by the charge-transfer and dispersion energies, 第15回理論化学討論会、2012年05月24日~26日、仙台

⑨白井聡一、岩田末廣、前川佳史、谷孝夫、稲垣伸二、MCQDPTによるパラシクロファンに関する理論的研究、第15回理論化学討論会、2012年05月24日~26日、仙台

⑩松岡貴英、大西紗代、藪下聡、IClの光解離生成物Clが示す角運動量分極と解離方向異方性に関する理論的研究、第15回理論化学討論会、2012年05月24日~26日、仙台

⑦岩田末廣、局所射影分子軌道摂動法による分散項計算の評価、日本化学会第92春期年会、2012年3月25日、横浜

⑧Suehiro Iwata, Application of the perturbation theory based on locally projected molecular orbital to water clusters and weak electron-donor complexes: Approximate BSSE-free Hartree-Fock with the dispersion correction, 5th Asian and Pacific Computational and Theoretical Chemistry Conference (APCTCC5), Dec.10, 2011, Rotorua, New Zealand

⑨Suehiro Iwata, The locally projected molecular orbitals for the perturbation expansion theory in studies of molecular clusters, Second Recent Advance of Many-Electron Theory (RAMET II), Dec.1, 2011, Puri, India

⑩川崎夕美絵、岩田末廣、松澤秀則、[Lin(BH<sub>4</sub>)<sub>m</sub>]<sub>s</sub>, [Nan(BH<sub>4</sub>)<sub>m</sub>]<sub>s</sub>の幾何構造と電子状態に関する理論研究、分子科学学会、2011年9月23日、札幌

①Iwata, S.; Shanker, S.; Bandyopadhyay, P.; Application of the Locally Projected Molecular Orbital Perturbation Theory with Dispersion Correction to the Large Water Clusters, 分子科学学会、2011年9月23日、札幌

②Shanker, S.; Bandyopadhyay, P.; Iwata, S.; Low energy structures of (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> studied with Basin Paving Monte Carlo simulation and with perturbation theory based on locally projected molecular orbital, 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP VII), Sept. 7, 2011, Waseda

③Suehiro Iwata, Dispersion Energy Evaluated by Using Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction, Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists WATOC, July 22, 2011, Santiago de Compostela, Spain

④白井聡一、岩田末廣、MCQDPTによる芳香族エキシマーに関する理論的研究、第14

回理論化学討論会、2011年5月12日、岡山  
③岩田末廣、局所射影分子軌道を用いた摂動  
計算と応用、第14回理論化学討論会、2011  
年5月12日、岡山

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 なし

取得状況 なし

〔その他〕  
ホームページ

1)

<http://home.n08.itscom.net/iwatasue/>

2)

<http://sepia.chem.keio.ac.jp/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岩田 末廣 (Iwata, Suehiro)  
慶応義塾大学理工学部・訪問教授  
研究者番号：20087505

##### (2) 研究分担者

松澤 秀則 (Matsuzawa, Hidenori)  
千葉工業大学工学部・教授  
研究者番号：30260847

##### (3) 研究分担者

藪下 聡 (Yabushita, Satoshi)  
慶応義塾大学理工学部・教授  
研究者番号：50210315

##### (4) 連携研究者 なし