



量子の世界

No. 7

- 目次 -

	ページ
1. 記憶と記録	1
岩田 末廣 (分子科学研究所・総合研究大学院大学 名誉教授)	
2. 日本、アメリカ、フランスのフロンティアから量子化学の未来を考える	6
中谷 直輝 (首都大学東京 理工学研究科 准教授)	
3. 「第 12 回 革新的量子化学シンポジウム」のご案内	9
4. 「第 7 回 JCS 理論化学シンポジウム」のご案内	15
5. 認定 NPO 法人 量子化学研究協会への継続的なご寄付のお願い	18
6. 「量子の世界」へご寄稿のお願い	19

記憶と記録

岩田 末廣

分子科学研究所・総合研究大学院大学 名誉教授

4 歳年上の大江健三郎が「晩年様式集 In Late Style」を書き出したのは、東日本大震災の後だから、今の私より若かった。まさに晩年になっている私に、寄稿依頼が立て続けに舞い込んできた。始めは大野 公一さんが主宰している量子化学探索研究所 (<http://iqce.jp>) の IQCE-NEWS No.53 号の巻頭言だった¹。次は、分子研レターズから茅幸二第五代分子研所長への追悼文²、そしてこの「量子の世界」への寄稿依頼だ。これらは「私の晩年漫筆」となる。



岩田 末廣 先生

昨年は、公私ともに私が大きな影響を受けた四人の方が亡くなられた。志田忠正京大名誉教授には理研時代に、半経験的電子状態理論 PPP 法による開殻系 SCF CI プログラムの活用を通じて共同研究をさせて頂いた。組合活動に忙殺されていた私

¹ 私のホームページ <http://home.n08.itscom.net/iwatasue/> に掲載(予定)。

² 分子研レターズ 77 号(上記 URL にも置く予定)



を厳しく研究に引き繋いでくれた。最近まで、山田財団の審査委員に入れて頂きご一緒する機会が多かった。茅さんと志田さんが並んでいる写真を見つけた。長倉三郎分子研第二代所長・総研大初代学長の米寿のお祝いの折の集合写真だ。また、終活の一環で留学時代の書類を片付けていたら、茅さんの手書き便が出てきた。大変珍しいのでコピーした。1973 年頃のアメリカ留学の雰囲気を知ることが出来よう。分子研設立準備の状況も報告してくれている。お二人は実験物理化学の方だが、理論化学・量子化学を研究に活用すると同時に、様々な形でその振興を支援して下さいました。



前略、

今日、図書館で *Chem. Phys. Lett.* を再読んで君の論文を見つけ、急に手紙を書く事にした。論文から察すると、かなり活発に研究されているようですが、お元氣ですか。小生も、仙台に移ってから、いつのまにか2年半過ぎ、やっと東北大に移ったという実感を持ち始めた次第で、何やらあつちという間に時間が過ぎている感じがします。東北大では、金も研究設備も乏しく、理研がいかん立派な研究所であったかとはしみみ感じましたが、杓苺皆目予定の立たずかた 茨鳴うまの 内題も、いくつか現象顕著な例を見つかる事も出来、予想以上にまとまった研究になる目安もつき、現在やつち安心した状態です。処で、小生 今年 9月18日 から1年間 Bell Labs. の Robin の処に1年留学(?) する事になりました。現在あつち 英会話の練習をしている次第です。Bell では、*opto-acoustic spectrometry* の研究を Robin とやることになるようですが、まだ始まったばかりの研究で、色々内題実事も多いようです。特に小生がやる予定の ν_{OH} の研究は色々技術上の内題実事も多く、~~新規~~新しい研究に対する期待と共に心配もしています。さきかく Bell は N.J. 州の Murray Hill ですので、

に慣れたらとて 意気揚々 さんです。分子研の設立については、ほとんど情報がありませんが、今年当然出る筈の調査費が、つかぬかたとの事で、先行き不安な感じています。その他色々小生が話題がありますが、いかんせよ面白く事はありません。以上ととりとち書くまじりましたが、奥様によろしくお伝え下さい。尚、8月~9月の予定 御一報下されば幸です。

1973.5.30 茅 幸二

大野公男先生は療養中と伺っていたが昨年夏亡くなられ、10 月には大野研の卒業生を中心とした「偲ぶ会」が開かれた。私も参加させて頂き、旧友に久しぶりに会い、大野先生の量子化学研究への貢献をあらためて実感した。先生は、1964 年、北大理学部化学科に典型的な『講座制』(教授・助教授に二人の助手)の「理論化学講座」をはじめて作られ、多くの研究者を輩出された。私にとって、1972 年にロチェスター大学におら



れた諸熊先生のもとに博士研究員として送り出して下さった恩人である。量子化学データベース・量子化学文献データベースの設計から作成に至る研究会でのご指導も忘れがたいが、国際会議でもいろいろと思い出すことがある。先生が主宰された 76 年の王子 conference もその一つである。上の写真は 75 年のサニベル会議の先生だ。この時先生に議論の仕方でも厳しく注意されたことが忘れられない。大野先生は日本語でも英語でも激さずに静かに説得力ある話をされる方であった。

ロチェスターには、1972 年二月末、飛行機が空港に着陸出来ない程の大雪の日に着した。当時、諸熊研でも、ハードディスクに保存は出来るが、編集はカードを使って行うという状況だった。まだ、Gaussian 70 は公開されていなかった。諸熊研にはこの年の夏、Pople の所か



ら博士研究員として来た W. Lathan が持ってきた。四月には論文を投稿することが出来たので、「褒美」として六月末、Boulder で開かれた“Conference on Theoretical Chemistry”に連れて行って頂いた。この研究会への出席が私の「理論化学」への転向を決意させた³。写真には、諸熊さん、E. Davidson、T. Dunning 等が写っている⁴。この研究会でシカゴ大学の Karl Freed と知り合い、翌年彼の博士研究員になることが出来た。諸熊さんの三人のお子さんや、諸熊ご夫婦にお世話になっていた経済や物理の日本からの留学生のフィルム・写真も沢山発掘した。この機会にデジタル化しようと思ったが、原稿の締め切りがきてしまった。

この作文に苦闘している最中に、化学科同期の岡田勲(東工大名誉教授)さんから問合せの電子メールが舞い込んできた。慶應義塾大理工学部時代に開いていた理論化学の「セミナー」の正式名、第 1 回の講演者、岡田の演題、何回続いたのか」教えろという問合せである。彼も関連学会の機関誌に思い出話を書かされているようだ。当時の書類は DVD に焼いてはあるが、windows でしか読めない。この十数年はもっぱら Mac に遊んでもらっているので、VMware Fusion から Window10 を立ち上げなければならなかった。少し手間がかかったが、記録が保存されているところにたどりつくことができた。81 年に私が慶応理工学部に着任した秋からほぼ毎月「理論化学セミナー」を矢上校舎で開き、東京近辺の方々に案内を出

³ 屋根裏に、この Conference の abstract 集が残っていた！1972 年の量子化学の状況がわかる。同じ箱の中には、79 年の京都 ICQC のサテライト研究会として、福留さんを中心として開かれたシンポジウム“Many-Body Theoretical Approaches to Electron Correlation in Molecules”の要旨集もあった。共に欲しい方に差し上げます。閲覧後廃棄してくださって結構です。

⁴ すでに、髭の諸熊さんである。髭のない諸熊さんには、分子科学若手の会夏の学校 50 周年記念文集の 1961, 1962 の集合写真で会うことができる(1962 年の写真は私が提供)。

<https://www.ims.ac.jp/publications/natsu.pdf>



していた。案内状のフォルダーを見つける事は出来たが、当時日本語の書類は「一太郎」で作成していたから、今の私には読むすべがない。いろいろと探してようやく、全リストをtxt ファイルにまとめたものを発見することが出来た⁵。92 年 6 月までに 105 回開いている。第 1 回は、加藤重樹さん(まだ分子研の助手)、第 105 回は Debashis Mukherjee さんであった。

記録を残すには記録方法の選択が大切なことを実体験した。上記の作業中、「一太郎」ファイルの一番古い時刻印は 1985 年 11 月であることを確認した。wikipedia によれば PC9800 用 jXWORD の発売が 1985 年 2 月というから、早い時期から導入していたことになる。これも終活の一環で屋根裏を漁って見つけた最古の日記の日付は 1953 年 10 月であった。中 2 の秋だ。紙と筆は古代から現代に至るまで日記を記録する媒体だった。ドナルド・キーンが「百代の過客(正統)」(講談社学術文庫)で紹介しているように、日記文学は日本文学の一分野をなしている。「昭和天皇実録」は、多くの日記を基礎資料としているという⁶。「平成天皇実録」の基礎資料にはどんな媒体の記録が使われるか興味がある。電子メールや Line での通信、SNS の記録がどのように扱われるのだろうか(天皇家の人々は SNS を使っている?)。昨年からはしばしば報道で話題になっているように日本の政府や官僚機構内では、電子メールは歴史的資料価値が低いようだ。ヒラリー・クリントンが国務長官時代に「私用メール」で公的なやり取りをしていたことが、大統領選で不利な材料になったのは、公的な電子メールが歴史的資料として残されるからだという。

歳をとると直近のことを忘れるようになるということを日々実体験している。対策として、evernote と dropbox を多用している。共に iPad でどこでも使える。広島大、千葉工大、長崎西高校の化学部との共同研究には、dropbox で資料・原稿を共有している。evernote 上には、3 個の「ノートブック」、memo、日記、読書・鑑賞、を用意して、適宜その中に「ノート」を作っている。研究や計算機関連は memo に作ったノートに書き込み、適当な間隔で LaTeX で編集し、pdf 化している。この作業は記憶を戻すのに非常に役立っている。他はノート単位でマックに保存すると html に変換されるので年単位のフォルダーに格納している。このような形で、OS やソフトウェアに依存しない環境にすることが出来ている。電子メールは保存用のソフトを導入はしたけれど定期的な処理はしていない。保存が必要なものは txt(pdf)にして関連したフォルダーに移している。これだけ整理したつもりでも、毎日何かを探している。

研究者にとって最も大切な記録とは、出版論文である。ごく最近研究論文を書くときの基本的措置(measures)を簡潔に整理している文献を見つけたので紹介する⁷。World Economic Forum が若い科学者向けに作成した Code of Ethics for Researcher⁸の 6.Pursue the truth に記載されている。研究者としての倫理をまとめたもので、まだ完成品と言うよりも、これを元に議論して欲しいという趣旨のようだ。一読に値する。実際ま

⁵ これも私の HP に載せます。

⁶ 原武史、『「昭和天皇実録」を読む』、岩波新書；半藤一利ら、『「昭和天皇実録」の謎を解く』、文春新書。

⁷ Nature 555, 5 (2018)

⁸ <http://wef.ch/coe>



大切な事が記されていないと思う。論文の基礎になったデータの保存や公開法などは、最近では、付属資料と言う形でかなり解決されている。問題が多いのは、「共著者」との記録・記憶・理解の共有だと思う。最近頻繁に問題になる fake 論文はほとんど(すべて?)共著論文である。最近では、多くの学術雑誌が、共著者の寄与・分担を論文内や添え状(cover letter)に記述することを要求するようになった。それでもなお共著者は少なくとも論文近接分野の研究者の常識人として「異常な」、「新奇な」データや記述を見つけた場合に対処する責任がある。気軽に共著者になるべきではない⁹。担当官庁から提出されてきた資料が実社会の生活人として「変だ」と認識する「常識力」が報道人・政治家に必要なものと同じだと思う。論文審査に当たって、「共著者に精読して頂いてから再投稿して下さい」と書いたことがある。Code of Ethics には、『新知識の創成には、否定的で、不都合で、矛盾した結果も役立つことがあることを認めるように(研究者)評価手順を修正すべきだ』という文がある。判りにくい英文なので私の理解が間違っているかもしれないが、『失敗学』『事故研究』的な意味ではなく、失敗した研究も記録に残し、研究者の評価の際に考慮すべきだということだと思う。

忘れたいが忘れてはならない記憶も記録されなければならない。スピルバーグ監督の最新の映画『ペンタゴン・ペーパーズ (ザ・ポスト)』では、ベトナム戦争の最中に、当時の国防長官マクナマラが「徹底的に資料を残すよう」に部下に命じる場面があるという(毎日新聞夕刊 2018/02/19)。また、昨年暮れ、NHK BS1 スペシャル『なぜ日本は焼き尽くされたか』は、現 US Air Force に残されている日本への空爆に関する膨大な聞き取り記録を報道していた。8月14日の夜まで続いた軍事施設のない街々まで焼き尽くした空爆は今なら戦争犯罪に問われかねない。日本では、記録を放棄するのは最近始まったことではない。終戦が決まった直後に大量の「文書焼却」が行われた。当時官庁街に近い内幸町のNHKで働いていた私の一回り年上の姉は『おとめさんの思い出話』¹⁰に「翌16日から周辺の官公庁で書類を焼く煙が立ち登り、それが何日か続き」と記している。

私達の記録も科学史の一場面になっている。菊池好行博士が分子研レターズ 74 号に「分子科学とは何か—科学史からのアプローチ」では、私達が残した文書を資料として「科学史」の一断面が語っている¹¹。中辻さんの五〇年余にわたる多電子理論研究を、ひ孫弟子当たりの、ちょっと離れた若い方が、他のグループの研究と関連付けながら科学研究史的な観点からまとめたら、大変価値あるものになると思うのだが。いまなら、聞き取り史(oral history)も可能だし。どなたか、IQCE の研究資金に応募して挑戦しませんか？

⁹ 知らないうちに共著者になっている場合もある。ResearchGate からの通知の中に私の論文リストになりものがあつた。若かりし時にはそのことを契機にある友人と絶交してしまった。

¹⁰ 私の HP 中の『おとめさんの思い出話』p.16

¹¹ 「分子科学, Molecular Science」という言葉は、小谷正雄先生や森野米三先生達の造語だと私も思っていたが、菊池博士によると一九世紀から使われていたという。

日本、アメリカ、フランスのフロンティアから 量子化学の未来を考える

中谷 直輝

首都大学東京 理工学研究科 准教授

首都大学東京へ赴任してはや 1 年が過ぎ、指導している学生の卒研発表も無事終わってほっと一息ついたところで筆を取っております。若輩者の私がさて何を書けば良いものかと悩ましい限りですが、中辻先生からご依頼を頂いた際のメールには、「瑞々しい感性で日本・アメリカ、そして将来を」とありましたので、日本と海外の文化や研究環境の違いを踏まえて、最先端の、そして未来の量子化学について、半分は私自身の抱負として書いてみようかと思えます。



中谷 直輝 先生

さて本題に入る前に、私のこれまでの研究者遍歴を少しご紹介させていただきます。私は中辻先生の下で修士課程を修了しましたが、中辻先生のご退官と重なった事もあって博士の学位は榊茂好先生の下で取得しました。さらに 1 年、博士研究員として榊先生の下で勉強させて頂いた後、アメリカの Garnet Chan 先生の下でポスドクとして DMRG 法の開発に従事しておりました。約 2 年半のポスドク生活の後、北海道大学へ赴任された長谷川淳也先生のご厚意もあり、2013 年の秋に北海道大学触媒科学研究所（旧・触媒化学研究センター）に特任助教として着任し、日本へ戻って参りました。また、2015 年に正規の助教として着任した折、北大・東北大・名大の三大学で構成される研究人材育成コンソーシアムの育成対象助教としても採用され、その支援を受けて 2016 年の夏から半年間、フランスの Chantal Daniel 先生の研究室にビジターとして滞在しました。帰国後すぐに首都大学東京へ異動することとなり、長谷川先生には大変なご迷惑をお掛けしてしまいましたが、日本・アメリカ・フランスにおけるトップレベルの量子化学研究に触れることができ、充実した十余年を過ごさせて頂きました。お世話になった諸先生方には唯々感謝するばかりです。

前置きが長くなりましたが、まずはアメリカでの研究の話を交えて、次世代の量子化学について考えてみたいと思います。私のアメリカでの 2 年半の研究テーマは、密度行列繰込み群（DMRG）と、それを越えた理論の開発でした。その 1 つに post-DMRG 法と呼ばれる DMRG 法の拡張（*J. Chem. Phys.* **140**, 024108, 2014）があります。Post-DMRG 法という名前は、post-Hartree-Fock（HF）法からのアナロジーです。当時、「DMRG 法も HF 法も似たようなものだから、HF 波動関数の上で出来ることは、DMRG 波動関数の上でも出来る」という Chan 先生のアイデアを聞いて、最初何を言っているのかさっぱり分かりませんでした。この HF 法と DMRG 法における数学的構造の類似性には、次世代の量子化学の可能性を感じさせる何かがあります。

本稿の読者の方には釈迦に説法ではありますが、HF 法は分子軌道の積で波動関数を表現します。一方で DMRG 法では、波動関数を行列の積で表現します。また、どちらの理論も



変分原理から導かれること、HF 法では軌道に対する、DMRG 法では行列要素に対する独立な方程式に帰着すること等々、確かにこの 2 つの理論には類似した点が多いことが分かります。さらに言えば、DMRG 法の繰込み次元 (M で表されることが多い) が 1 の時、DMRG 波動関数は HF 波動関数と等しくなります。したがって、例えば繰込み次元 $M = 2$ の DMRG 波動関数を使って 2 次の摂動エネルギーが計算できれば、HF 波動関数 ($M = 1$) を使って計算するよりも、(参照波動関数が改善しているという点で) より良い結果が得られるはず、というわけです。Chan 先生と一緒に相当な時間をかけて考えてはみたものの、実際には数学的な複雑さから DMRG 波動関数に基づく摂動論の定式化は非常に難しいという結論になってしまいましたが、今でもヒマな時にふと思い出しては何か上手く解決できないものかと考えることがあります。このアイデアが面白いのは、電子相関効果を本質的なものとそうでないものに、ほとんど任意性なしに分割できる点です。これまでに、CASSCF 法などで知られる軌道空間上での分割法は提案されていたわけですが、実際に CASSCF 法を使ったことがある人なら知っての通り、活性空間に含める軌道選びは職人のなせる技で、そう簡単には正しい答えに行き着かないのが CASSCF 法の難しいところです。それに対し、post-DMRG 法のコンセプトでは、求める精度に応じて M の値を適切に設定するだけで良いわけですから、素人でも扱えるロバストな電子相関理論となる可能性を秘めています。

そうしたアメリカでの研究生生活は、量子化学分野における理論開発研究のまさに最先端に触れた 2 年半でした。そして日本に帰国してからは、触媒科学研究所において応用研究の最先端に触れることになりました。分子科学の分野で「触媒」と聞くと、金属錯体のようなものを思い浮かべる人が多いのではないかと思います。工業触媒として実用化されているものは固体触媒が多数を占めています。こうした固体表面での化学反応というのは、従来の量子化学では取り扱いが難しい系の 1 つです。分子軌道計算からアプローチするならば、中辻先生の Dipped Adcluster Model (DAM) をはじめとするクラスターモデルによる計算がよく行われています。ところが、クラスターサイズに対する依存性や SCF の収束性の問題など、実際に応用しようとするとうまくいかない問題が山積みになっていることが分かります。また、バンド計算からのアプローチも広く研究されています。特に固体表面を薄い板として取り扱うスラブモデルは、現段階では固体表面の計算として最もよく利用されている手法です。しかしながら、複雑な表面や吸着分子の取り扱い、密度汎関数法 (DFT) しかなかった点など、こちらも様々な問題を抱えています。私が触媒科学研究所に在籍した約 3 年間の間にも、固体触媒の計算の依頼は多く、長谷川先生をはじめ、研究室スタッフそれぞれが学生と一緒に四苦八苦しながら固体表面の計算に取り組んでおりました。

さて、ここにも新しい量子化学の可能性が見えてきます。分子軌道計算 (波動関数) と密度汎関数計算 (電子密度) を組み合わせることが出来れば、表面バルクの量子効果を上手に取り込みつつ分子軌道計算が可能となるかもしれません。これは誰でも思いつくようなアイデアではありますが、現在の量子化学における多くの問題を解決できる有効なアプローチの 1 つだと思います。このアプローチを具体化するためのカギとなりそうなのが、量子エンベディンクという考え方です。エンベディンクというと、量子化学の分野では QM/MM 法 (量子-古典のエンベディンク) が有名です。2013 年に Martin Karplus 博士、Michael Levitt 博士、Arieh Warshel 博士の 3 名が QM/MM 法に関連する業績でノ



ーベル化学賞を受賞された事は皆様の記憶にも新しいことかと思えます。それでは、量子エンベディングとは何かと言うと、量子-量子のエンベディング、その中でも特に系と環境との間に量子的な相互作用を許す理論を指します。先の Chan 先生がご提案された密度行列エンベディング理論 (DMET) などその 1 つですが、本稿では CASDFT 法について少し考えたいと思います。

触媒科学研究所に在籍した最後の半年間、私はフランス・ストラスブール大学の Daniel 先生の研究室に滞在し、同研究室の准教授である Emmanuel Fromager 先生と CASDFT 法に関する共同研究をはじめました。CASDFT 法は大阪大学の山口兆先生も以前に研究されていましたが、そこで問題となるのが CAS 空間部分の電子相関と DFT の汎関数で計算される電子相関のダブルカウントの問題です。まだまだ道半ばの研究であり、また共同研究ということもあって詳しい理論についてここで紹介することは出来ませんが、量子エンベディングの考え方に基づいて、電子相関を系と環境に分割することでこの問題は解決が比較的容易になると考えております。密度汎関数理論は汎関数さえ定義出来れば、計算コストの面では波動関数理論に対し一日の長がありますから、両者の利点を上手く活かせれば、量子化学における次の大きなブレークスルーになるかもしれません。

日本、アメリカ、フランスと、いずれも世界トップレベルの量子化学の研究室で過ごした時間は、私にとってかけがえのない経験となりました。そこで本稿の最後に、日本と海外の文化や研究環境の違いについて私自身のエピソードを交えつつ紹介することで、締めさせていただきます。

まず、アメリカという国はご存じの通り成果主義の国ですので、成果が出なければクビになるという厳しい社会である反面、成果が出れば最初や過程はどうあれ正当に評価されるフェアな社会でもあります。アメリカに渡った当時、ポスドクとしての能力や適性をはかる意図があったのだらうと思いますが、Chan 先生から私が博士課程の研究で使っていた CASPT2 法について説明するように問われたことがあり、お恥ずかしい話ながら、当時の私はきちんとした説明が全く出来ませんでした。Chan 先生はさぞかしガッカリされたことだろうと邪推しますが、その後「勉強も君の仕事の内だから」とおっしゃって、量子化学を勉強しなす時間を頂けたことが、自身の成長に繋がったように思います。日本だとそんな悠長な事は言っていられなかったでしょうから、アメリカに行ったことは本当に良い経験でした。またフランスという国にもユニークな文化がありました。不思議なことに、朝 10 時には研究グループ皆で集まって 1 時間のコーヒープレイクを取り、昼食もたっぷり 2 時間かけて楽しみ、夕方 6 時には仕事を終え、週末は基本的に仕事をしないというのに、どういうわけか研究はそれなりに進んでゆくのです。日本人の仕事のスピードと比べるとはるかにゆっくりとはしていますが、研究を楽しむ環境としては、フランスは非常に良い国だなと感じた半年間でした。私自身、日本の研究環境が悪いとは全く思いませんし、海外と比べても日本の研究や学生さんのレベルは非常に高いと感じました。しかし、だからこそ、学生さんの海外留学はもちろんのこと、シニアの研究者の方もサバティカルでも取って海外でゆったりと勉強や研究をする時間を得てみてはいかがでしょうか？日本にいると仕事に追われて見えない量子化学の新しい世界が見えてくるかもしれません。



「第 12 回 革新的量子化学シンポジウム」

～量子的自然の叡智と美～

日時: 2018 年 4 月 21 日 (土) 13:00~16:40

場所: 京都テルサ (京都駅南)、第 2 会議室 (西館 3 階)

例年と会場が異なります。(次ページ地図参照)

参加費: 無料、申し込み・問合せ: office@qcrl.or.jp

プログラム

13:00 挨拶・司会 中辻 博

13:05-13:45 奥村 光隆 (大阪大学)

「金ナノクラスター触媒に関する理論計算：
ヘテロ接合界面が開く触媒機能」

13:45-14:25 Nurbosyn U. Zhanpeisov (東北大学)

「Structure and Chemical Activity of Selected Metal Oxide Catalysts, Metal-Organic Frameworks and Gold Structures: Theoretical DFT Study」

14:25-15:20 休憩

司会 長谷川 淳也

15:20-16:00 Jen-Shiang Kenny Yu (國立交通大学 (台湾))

「Theoretical Study on the Reversible Cleavage/Formation of the Cr-Cr Quintuple Bond in the Highly Regioselective Alkyne Cyclotrimerization」

16:00-16:40 中辻 博 (量子化学研究協会研究所)

「General Electronic Structure Theory Covering Exact and Variational Solutions of the Schrödinger Equation」

懇親会

日時: 2018 年 4 月 21 日 (土) 17:00~19:00

場所: 京都テルサ内、カフェ ラウンジ リン「Cafe Lounge 凜」(西館 1 階)

(次ページ地図参照)

参加費: 5,000 円



会場(京都テルサ)へのアクセス

- ・ JR 京都駅(八条口)より南へ徒歩 15 分
- ・ 地下鉄(烏丸線)九条駅 4 番出口より西へ徒歩 5 分



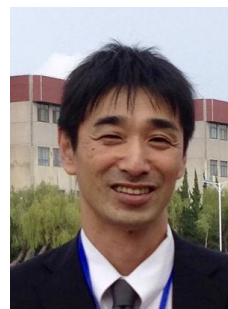
講演要旨

金ナノクラスター触媒に関する理論計算：ヘテロ接合界面が開く触媒機能

奥村 光隆

大阪大学理学研究科化学専攻・京都大学 ESICB

一般的に、貴金属触媒では貴金属をナノクラスターとして酸化物担体上に固定化させたり、保護高分子より凝集を抑制させたりして、活性点として活用されている。このような、貴金属と酸化物や高分子との接合は一般にヘテロ接合と呼ばれ、その接合界面において電子状態の変化が起こる。これによって、元々の貴金属と酸化物の性質とは異なるような特性を発現することがしばしば起こる。その最たる例が、金ナノクラスターを用いた触媒である。我々のグループでは金ナノクラスター担持触媒のヘテロ接合効果による触媒機能発現機構の理論的解明を中心に研究してきた。ご存じのように金は、バルクでは化学的に不活性であるが、ナノクラスター化して様々な担体上に固定化することにより室温領域などの低温で特異な触媒機能を発現することが数多く報告されている。それらの例としては、金ナノクラスターを酸化チタン上に固定化させた場合の Au/TiO₂ 触媒の低温 CO 酸化反応や金ナノクラスターを PVP など



の高分子で保護した Au : PVP 触媒による液相アルコール酸化反応等があげられる。このようなヘテロ接合界面から形成される金ナノクラスター触媒の触媒機能発現機構を理論計算により解明し、新たな触媒系探索に向けた作業仮説の構築と新規触媒系の提案を目指した研究成果の一端を報告させていただきます。今回は、保護高分子として PVP と PAA を用いた Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒のアルコール酸化反応活性の違いを第一原理計算と MD シミュレーションを用いて解明した例と、金ナノ粒子表面を酸化ニッケルで被覆した NiO@Au コアシェル触媒によるメタクリル酸メチル合成反応や TiO₂@Au 触媒における接合界面の重要性に関する研究例を報告させていただきます。

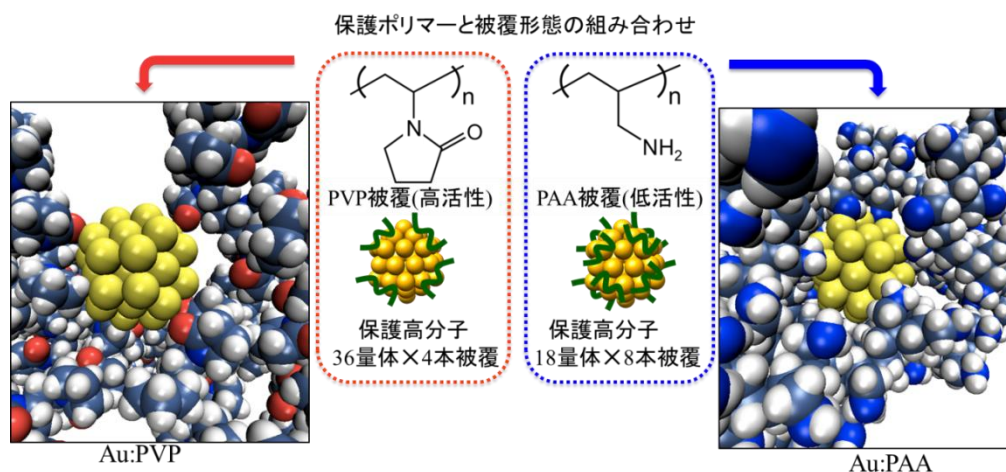


図1 Au:PVP、Au:PAA モデル触媒の主な構造と触媒活性の相関図

【参考文献】

- 1) K. Sakata, M. Okumura, et. al. *Chem. Lett.* 2016, 344-346.
- 2) H. Koga, K. Tada, M. Okumura, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 25907-25916.
- 3) H. Koga, K. Tada, M. Okumura, *Cat. Comm.*, 2016, 77, 79-82.
- 4) H. Koga, K. Tada, A. Hayashi, M. Okumura, *Chem. Lett.* 2017, 147, 1827-1833.

Structure and Chemical Activity of Selected Metal Oxide Catalysts, Metal-Organic Frameworks and Gold Structures: Theoretical DFT Study

Nurbosyn U. Zhanpeisov

東北大学理学研究科化学専攻

Quantum chemical studies on the adsorption and catalysis of reactant molecules with extended metal oxides, transition metal containing oxide materials and others are computationally very demanding due to their three dimensional infinite structures. As a result, the use of the finite size cluster approach has been found as a solution to the problem in which one deals with a part of the large system and the influence of the crystalline environment is mostly neglected or only included approximately. Therefore, it is particularly suited and could be even complimentary for other band structure or periodic slab calculations to describe local phenomena and local character of



interactions, i.e., interaction on catalytically active sites, defects at a broken space and translational symmetry, strong host-guest interactions, etc.

Over the years, we have applied the cluster approach for quantum chemical calculations to shed light on structures and chemical activity of representative transition metal and metal oxides as well as for other related issues. At the beginning of the talk, we will first reiterate the results of oldest semi-empirical cluster calculations to catalysis and chemisorption based on our own experience. Namely, the discrepancies and analogies would be given on the formation of protonated species in homogeneous acid solutions and on heterogeneous solid acid catalysts surfaces. By getting some insight for the case of strong base molecule interaction in these two distinct cases, it will be further shown how one can resolve the long-lasting (on those days) dilemma on the nature of carbocations on solid acid catalyst surfaces.

Second, we underline the ultimate importance of proper modeling the structure and chemical activity of transition metal oxides as well as support structures to understand the mechanism of formation of precursor defect structures on TiO_2 (110) and number of surface catalytic reactions and transformations.

Next, in line with the strategy in combining metal-organic frameworks (MOF) into extended networks, some solutions and insights will be given on how to stabilize and characterize of the new modified metallic carbon K4 crystals and highly reliable IRMOF structures. Attention will be paid here on possible potential of these materials in gas storage and gas separation as well as efficient catalysis applications. Finally, some recipe will be given on application of probe BPE molecules to characterize active site nature of extended regular gold surfaces and discriminate gold nanoparticle formation.

Theoretical Study on the Reversible Cleavage/Formation of the Cr–Cr Quintuple Bond in the Highly Regioselective Alkyne Cyclotrimerization

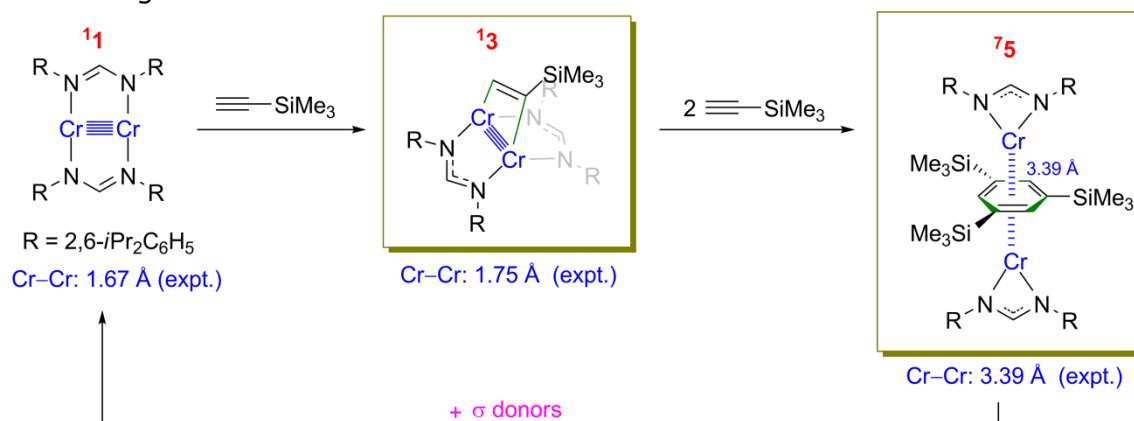
Jen-Shiang Kenny Yu

國立交通大學 (台灣)

The trimerization of alkynes catalyzed by the quintuply-bonded dichromium amidinates is studied with density functional theory as well as the multiconfigurational approaches of complete active space self consistent field (CASSCF) and the second-order perturbation theory (CASPT2). Analyses of electronic structures of the dichromium complexes during the catalytic process based on the CASPT2/CASSCF calculations show that upon the addition of one alkyne, the two Cr centers with a short distance still remain bonded in $^1\mathbf{3}$. The weak interaction in the ferromagnetic/antiferromagnetic coupling is dominant in the



increased Cr–Cr length after addition of a second alkyne molecule (from **13** to **75**); the inverted sandwich compound **75** is predicted with a septet ground state, which agrees with magnetic susceptibility measurements. The overall reaction involves reversible cleavage/formation of the Cr–Cr quintuple bond, leading to spin crossing in the ground state. Energy profile of the reaction pathways constructed at the BP86 level demonstrates that the addition of the second alkyne is the rate determining step, which explains experimental observation.^[1] The σ donors, such as THF and nitrile, facilitate the liberation of the dinuclear chromium catalyst from **75** by weakening the interaction between Cr and the arene.



[1]. Y.-S. Huang, G.-T. Huang, Y.-L. Liu, J.-S. K. Yu and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **56**, 15427-15431 (2017).

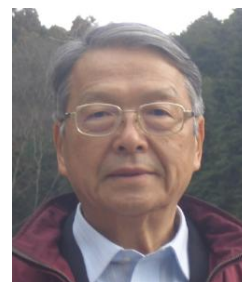
General Electronic Structure Theory Covering Exact and Variational Solutions of the Schrödinger Equation

中辻 博

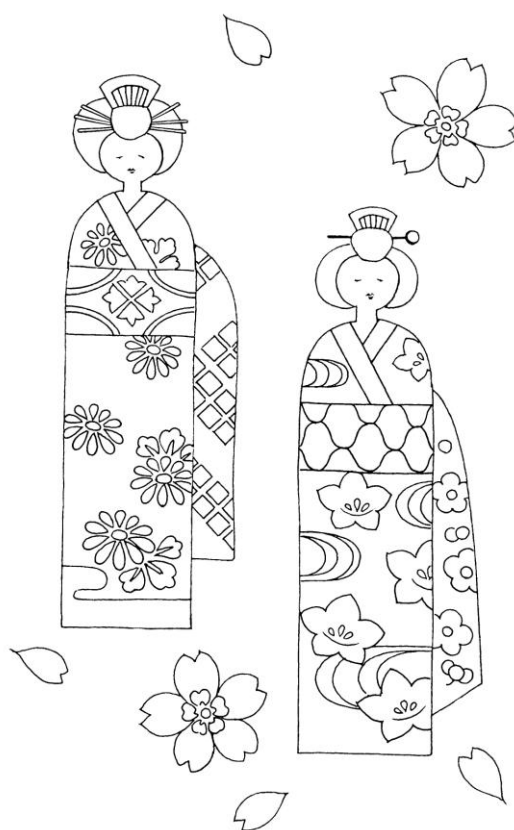
量子化学研究協会研究所

The free complement (FC) theory is an exact general theory for solving the Schrödinger equation of atoms and molecules. Since the Schrödinger equation is the governing principle of chemistry, we can develop an exactly predictive quantum chemistry on the basis of the FC theory. Since the discovery of the FC theory, much progress has been done in our laboratory along this line of the theory. We call this theory here as *FC-exact* (*FCE*) *theory* and will show the high accuracy and the generality of the FCE theory by the applications to many important atoms and molecules.

The complement functions (cf's) generated by the FCE theory, called complete (c-) set, consist of the integratable function set, called *i*-set, and the non-integratable one, called *n*-set. The *i*-set includes mostly one-electron functions and the *n*-set is characterized by the inclusion of the odd-powers of r_{ij} (inter



electron) functions. Intuitively, we can say that the important *specific* natures of chemistry are governed mostly by the *i*-set and the roles of the *n*-set are mainly to shift the atomic energies in a molecule by some amounts. This implies that with the variational solutions of the FC theory using *i*-set alone, which are called *FC-variational (FCV) theory*, we can study the *essential features of chemistry* displayed by atoms and molecules. For example, we can roughly draw the potential curves of the ground and excited states of small diatomic molecules with the FCV calculations using *i*-set cf's alone. Importantly, then, by adding the *n*-set cf's with the FC theory, we can always obtain the exact FCE solutions as the extrapolations from the FCV approximate solutions to the exact solutions. The FCV theory is a *new general variational electronic structure theory that is different from the VB theory and the MO theory but belongs to the family of the FC theory that covers the exact solutions of the Schrödinger equation*.



「第 7 回 JCS 理論化学シンポジウム」のご案内
7th JCS (Japan-Czech-Slovak) Symposium on Theoretical Chemistry

2018 年 5 月 21 日～5 月 24 日

IOCB (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry), プラハ, チェコ共和国

Web ページ: <http://jcs2018.cz/>



May 21 – 24, 2018
PRAGUE

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
of the Czech Academy of Sciences



ÚOCHB AV
CR
IOCB PRAGUE

www.jcs2018.cz

Symposium Secretariat: **Congress Business Travel**
Lidická 43/66, 150 00 Praha 5 – Anděl, Czech Republic
+420 224 942 575
jcs2018@cbttravel.cz



©2018 Quantum Chemistry Research Institute, All Rights Reserved.

Invitation letter from Prof. Zdeněk Havlas

JCS Symposium 2018

Dear Japanese colleagues and friends:

It is my privilege and honor to invite you to the 7th JCS Symposium, which will be held in Prague on May 21 to May 24, 2018.

The JCS (Japan-Czech-Slovak) Symposium series has already a long tradition, suggested first by the prominent Czech quantum chemist Prof. Rudolf Zahradník, during visit of Prof. Hiroshi Nakatsuji to the institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences. It is always a meeting with excellent atmosphere among friends.

The Symposium topic is quantum chemistry, from methodology to applications in organic, inorganic, biochemistry and material sciences.

The Symposium venue will return to the Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, where the first symposium was held. Comparing to the first Symposium, the institute is currently completely renovated, and it offers a pleasant atmosphere. More pieces of information you will find at the Symposium web pages www.JCS2018.cz.

The month of May is one of the most pleasant months in Czech Republic, with fresh green and blooming. During the Symposium there will be also time to show the participants beauties of historical city of Prague, connected with famous Czech beer testing and scientific discussions.

Please, do not hesitate and join us for the Symposium.

With the best wishes, looking forward to meeting you in Prague,

Zdenek Havlas
Chairman of the 7th JCS Symposium
Vice-president of the Czech Academy of Sciences

Local organizing committee (Czech)

Zdeněk Havlas Lubomir Rulíšek Jiří Pittner Irena Krumlová

JCS 理論化学シンポジウムの推移

JCS 理論化学シンポジウムは、チェコの理論化学者、R. Zahradník 教授、Z. Havlas 教授と、日本の中辻が中心となり、JCS(日本・チェコ・スロバキア)3 国の理論化学者に共通の高いレベルでの科学的つながりと温かい友情をもとに始められたものです。「Friendship is our principle, Science will follow with us.」を理念に掲げ、研究者同士のフレンドシップを最も重視し、研究者同士が自然な研究交流と国際共同研究への発展に繋がる絆となつて頂けるよう運営されています。

第 1 回(2005 年)は日本とチェコの 2 国間、第 2 回からスロバキアも参加し、この度のチェコでの開催にて第 7 回を迎え 13 年間継続してきました。次ページの表は、第 1 回～第 7 回 JCS 理論化学シンポジウムの推移を示しています。毎回、その規模は大きくなり、学術的なレベルの高い研究発表や活発な議論が展開されてきました。特に、日本(奈良)で開催された第 5 回シンポジウムでは、日本の理論化学者の積極的な参加によりその規模が大きく拡大され、活発な研究発表とディスカッションが展開される盛況な会議となりました。第 5 回以降は、JCS 以外の国からも参加され、この度の第 7 回シンポジウムでは Non-JCS の 5 人の Plenary Lecture が計画されています。日本からは、約 50 名の参加が予定されており、素晴らしい会になると思われます。



	開催期間	開催国	開催地	参加人数				
				日本	チェコ	スロバキア	その他 (Non-JCS)	合計
第 1 回	2005 年 9/14-9/16	チェコ	プラハ	22	11			33
第 2 回	2007 年 12/7-12/9	日本	京都	24	14	2		40
第 3 回	2009 年 9/9-9/12	スロバキア	ブラティスラヴァ	16	9	11		36
第 4 回	2011 年 5/18-5/20	チェコ	プラハ近郊 (Liblice 城)	20	15	8		43
第 5 回	2013 年 12/2-12/6	日本	奈良	179	18	9	4 台湾、ポーランド、 インドネシア	210
第 6 回	2015 年 10/11-10/15	スロバキア	ブラティスラヴァ近郊 (Smolenice 城)	30	20	26	3 ノルウェー、 フランス	79
第 7 回	2018 年 5/21-5/24	チェコ	プラハ	50	(未定)	(未定)	5 スイス、ハンガリー、 ドイツ、ポーランド	(未定)

伝統的なチェコ料理のご紹介

(<https://www.compathy.net/magazine/2016/11/21/czech-food/>より)

チェコと言えば、ビールが世界的に有名です(「量子の世界」第 6 号 参照)。今回は、ビールと一緒に楽しめる伝統的なチェコ料理を紹介します。

ウトペネッツ: ソーセージをお酢で付けたチェコ料理の 1 つ。
チェコの言葉で“溺死体”を意味するユーモアたっぷりのネーミングで、ソーセージが酢の中に浮いている様子からその名が付けられたと言われています。酸味とソーセージのジューシーさの組み合わせが魅力で、チェコではビールに合う代表的な料理として親しまれています。



(<https://prahalife2.exblog.jp/22825895/>より引用)

スマジェニースィール: チーズを油で揚げた料理です。表面はサクッとした食感ですが、ナイフを入れると中からトロっと溶けたチーズが流れてくる様子が食欲をそそります。通常フライドポテトが添えられ、マヨネーズやオリジナルのタルタルソースと一緒に提供されるのが一般的。こちらもビールとの相性が抜群な、スナック感覚のチェコ料理です。



(<https://ameblo.jp/world-lunch/entry-11115630329.html>より引用)

スヴィチコヴァー・ナ・スメタニエ: マリネした牛ヒレ肉をじっくりと時間をかけて煮込んだチェコのシチュー料理。牛肉はクリームで煮てあるため見た目はこってりですが、実際の意外なあっさり味とのギャップが人気の秘密です。一般的には克蘭ベリーソースとクネドリキー(チェコの茹でパン)が添えられており、クリームと一緒に食べると味のアクセントとして楽しむこともできます。結婚式や祝いの席の定番として親しまれている、チェコの名物料理の 1 つです。



(<https://4travel.jp/travelogue/11226245?page=2>より引用)



認定 NPO 法人 量子化学研究協会への継続的なご寄付のお願い

量子化学研究協会は、2016 年 3 月 24 日に京都市より「認定 NPO 法人」に認定され、約 2 年が経過しました。認定 NPO 法人は、行政府により、NPO 法人の中でもその活動・財務等が優秀な法人のみを厳格な審査のうえ選んで認定されるものであり、社会に認められ社会に貢献する活動を継続するには、認定 NPO を今後も維持することが重要です。

認定 NPO 法人を維持するための条件の一つに、1 年間に 100 名以上の方からのご寄付 (3,000 円以上)があること、という決まりがあります。そのため、前年ご寄付を賜りました皆様にも、少額でも本年も継続的にご寄付を頂きますと大変ありがたく、それが、私たち社会からサポートされている一つの証となります。

ご寄付頂きました御ところざしは、量子化学研究協会の活動を通じて、科学技術の発展と人類の幸福に寄与する活動に使わせて頂きます。

認定 NPO 法人へ寄付をすると、その寄付額に対して寄付者は、所得税、相続税、法人税から税の控除を受けることができます。京都市在住の方は、住民税からも税の控除が受けられます。詳細は、量子化学研究協会・研究所のホームページ、<http://www.qcri.or.jp/>をご覧ください。皆さまの、温かいサポートを、お願い致します。

お振込先：下記のお振込先口座、①、②の内、便利な方をご利用ください。お振込の通知が当方に届きましたら、当認定 NPO 法人から、定められた様式の領収書をお送りいたしますので、それが届きますよう正確な住所と寄付人名をお書きください。この領収書は税の控除を受けるための確定申告の際必要となる重要書類ですので、それまで大切に保管してください。

① 銀行名： ゆうちょ銀行

口座記号番号： 00910-6-332225 番

口座名称 (漢字)： 特定非営利活動法人 量子化学研究協会

口座名称 (カナ)： トクヒ リョウシカガクケンキュウキョウカイ

(手数料につきましてはゆうちょ銀行ホームページをご覧ください。)

ゆうちょ銀行以外の銀行からこの口座に振込まれる場合は下記内容をご指定ください。

店名(店番)： ○九九 (ゼロキュウキュウ) 店 (099)

預金種目： 当座

口座番号： 0332225

② 銀行名： 三井住友銀行

支店名： 伏見支店

口座名義： 特定非営利活動法人量子化学研究協会 理事 中辻博

カナ： トクテイヒエイリカツドウホウジン リョウシカガクケンキュウキョウカイリ
ジ ナカツジヒロシ

預金： 普通預金

口座番号： 1453553



「量子の世界」へご寄稿のお願い

「量子の世界」は *quanta* の世界であり、量子論が対象とする電子、原子核、光子その他の粒子の織り成す世界のことです。量子化学研究協会の活動は、それをいかに生き活きと写しだすかを目的に研究していると言えます。他方、「量子の世界」はそれを如何にうまく映し出そうかと日々悩んでいる人たちの活動の世界でもあります。これら広い意味での「量子の世界」を皆様の力で築き、長く発展し魅力的なものに育てていくために、皆さまのご寄稿をお願い致します。「量子の世界」の表の世界、裏の世界、それらの相互作用のもたらす様々な人間的な事、非人間的な事、自然と美、そして日々の生活、それらすべてを対象にしており、自由に発想されたことをお寄せください。次号第 8 号の発刊は 2018 年 11 月ごろになる予定です。よろしくお願いいたします。



「量子の世界」 No.7, 2018 年 春号

2018 年 3 月 20 日 発行

発行者: 認定 NPO 法人 量子化学研究協会研究所

〒606-8305 京都市左京区吉田河原町 14
京都技術科学センター16

投稿とお問い合わせなど: office@qcri.or.jp

電話・FAX: 075-634-3211

©2018 量子化学研究協会研究所

過去の「量子の世界」は、量子化学研究協会・研究所ホームページ
(<http://www.qcricri.or.jp/>)にてご覧になれます。

