エチレングリコールの C–C 回転スキャンにおける盆地スイッチ：二段階法が生む「継ぎ目」の解析と MP2 選択法によるその解消

Claude Fable 5

2026 年 7 月 8 日

概要

エチレングリコールの C–C 結合（結合距離・結合角，および回転角 θ は固定し，2 つの –OH 配向のみを緩和する拘束スキャン）を 1° 刻みでスキャンすると，B3LYP で –OH の盆地を選び MP2 で評価する従来の二段階法（方法 A）では，DF-MP2/aug-cc-pVTZ のエネルギープロファイルに不自然な段差が現れる。本稿はこの段差が物理的な不連続ではなく，盆地選択（B3LYP）と評価（MP2）のレベルが異なることに起因する二段階法の「継ぎ目」であることを示す。さらに，盆地選択も MP2 で行う MP2 選択法（方法 B）を提案・実装し，段差が消えるだけでなく，採用される配座の系列そのものが変わる（一部のスイッチが消失する）ことを実証する。

1　現象

エチレングリコール $\mathrm{HO–CH_2–CH_2–OH}$ の C–C 結合回転スキャン[*1]（回転角 θ を固定し，2 つのヒドロキシ水素の配向 φ_1, φ_2（H–O–C–C 二面角）を緩和してエネルギーを求める）を 1° 刻みで行い，後述する方法 A（§2）によって求めた全周のエネルギープロファイルを図 1 に示す。

一見なめらかな曲線に見えるが，下段のズームパネルのとおり，エネルギーが不自然に落ち込む箇所が **2 箇所** ある（鏡映位置も含めれば 4 箇所）。この箇所では，同時に O–H 配向も不連続に変化している：

- スイッチ 1（$\theta = 15° \to 16°$）：$(\varphi_1, \varphi_2) = (300.8°, 300.4°) \to (188.1°, 344.4°)$。**両方の O–H が同時に**大きく向きを変える。
- スイッチ 2（$\theta = 101° \to 102°$）：φ_2 が $289.5° \to 187.2°$ へ約 100° 変化する（φ_1 はほぼ不変）。

いずれの点でも，構造緩和と同じレベル（B3LYP/def2-SVP）のエネルギーはほぼ連続で，傾きの折れ（キンク）が現れるだけである（スイッチ 2 近傍は表 1）。一方，本稿で最終的に報告するエネルギー（同じ構造に対する DF-MP2/aug-cc-pVTZ の**一点計算**，すなわち構造最適化を行わず与えた座標のままエネルギーを 1 回評価すること）は，スイッチ点で下向きの**段差**を示す：隣接 1° 点間の変化はスイッチ 1 で -4.34 kJ/mol，スイッチ 2 で -1.42 kJ/mol と，通常の傾き（± 0.6 kJ/mol 程度）を大きく超える。この段差の起源は §6 で説明する。

これらは計算ミスではなく，**ポテンシャルエネルギー面上に複数ある極小（盆地）のエネルギー順位が入れ替わったこと**（盆地スイッチ）による挙動である。ただし後述のとおり，エネルギーの**段差**そのものは物理ではなく計算方式の産物である。本稿では，盆地の選択方法だけが異なる 2 つの方式（§2）を同一条件で比較し，段差の起源を解明した上で（§6），選択レベルを統一した方法 B によって段差が消えること，さらに**採用される配座の系列そのものが変わる**こと（スイッチ 1 の消失）を示す（§7）。

[*1] 本稿を通じて，結合距離・結合角は基準構造（§2.2）から一切変更しない。すなわち回転角 θ を固定した拘束条件の下で，2 つのヒドロキシ水素の配向 φ_1, φ_2 のみを緩和してエネルギーを最小化する，拘束スキャンである。

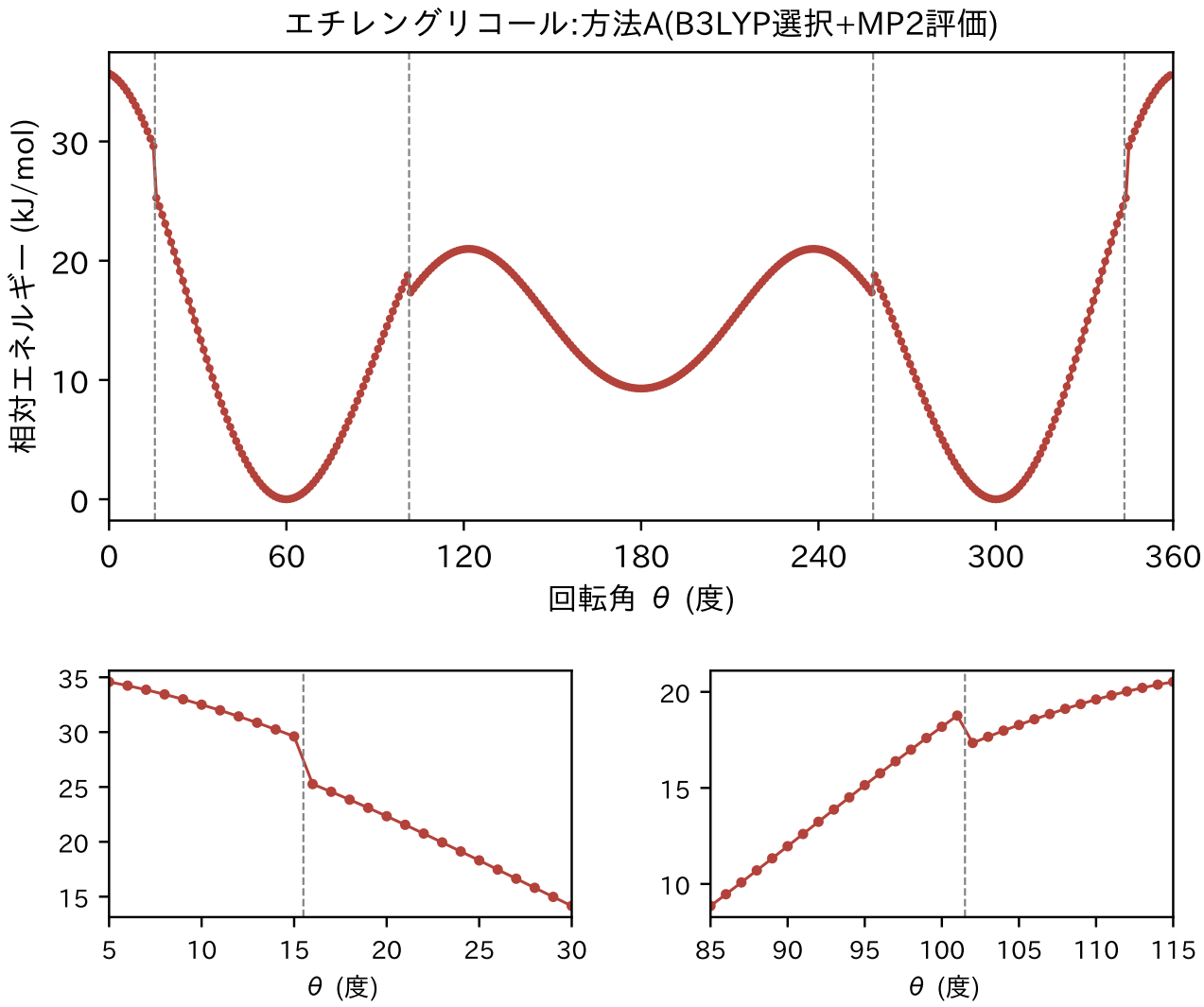

図 1　方法 A（B3LYP で盆地を選択し，MP2 で評価する二段階法。§2 で詳しく述べる）による，エチレングリコールの C–C 回転に伴うエネルギープロファイル全周（上）と，2 つのスイッチ近傍のズーム（下）。破線は後述するスイッチ位置。下段のズームで見えるとおり，スイッチ点でエネルギーが不自然に落ち込んでいる。本稿はこの落ち込みの原因を明らかにし，それを解消する方法 B を提案する。

表 1　1° スキャンの結果（スイッチ 2 近傍，$\theta = 98 \sim 105°$）。φ と $\Delta E_{\mathrm{relax}}$ は B3LYP/def2-SVP で緩和した配向と相対エネルギー，ΔE_{MP2} は同じ構造に対する DF-MP2/aug-cc-pVTZ 一点計算の相対エネルギー。相対エネルギーはいずれも各レベルの全周最小値を基準とする。

θ	φ_1	φ_2	$\Delta E_{\mathrm{relax}}$	ΔE_{MP2}
98°	185.8°	290.5°	20.66	16.99
99°	185.3°	290.3°	21.33	17.60
100°	185.1°	289.7°	21.99	18.18
101°	184.6°	**289.5**°	22.62	18.77
102°	187.4°	**187.2**°	22.78	17.34
103°	186.8°	187.0°	23.10	17.66
104°	186.2°	186.3°	23.41	17.98
105°	186.2°	186.2°	23.71	18.28

2　計算方法：2 つの盆地選択方式

2.1　考え方

まず，専門的な計算条件に入る前に，何が問題になっているのかを平易に説明する。

エチレングリコールの 2 つの –OH 基は，分子中央の C–C 結合を回転させる角度 θ とは独立に，それぞれ自分の向き（C–O 結合まわりの回転角）を変えることができる。ちょうど自転車のハンドルを一定の角度に固定していても，左右のグリップだけは別々に捻れるようなものである。この 2 つの –OH の向きの組み合わせ次第で，分子内に弱い水素結合（O–H$\cdots$O）ができたりできなかったりし，そのぶんエネルギーが変わる。つまり，回転角 θ を 1 つ決めても，–OH の向きの選び方によってエネルギーの異なる複数の候補構造が存在しうる。本稿ではこれを「盆地」と呼ぶ。これは，ポテンシャルエネルギー面上で構造最適化（エネルギーが下がる向きに構造を少しずつ動かす操作）を行ったとき，同じ局所的なくぼみ（極小）へ流れ込む初期構造の集まりを指す，物理化学で一般的な呼び方である。

問題は，「その θ について，数ある候補のうちどれを採用したことにするか」である。量子化学計算には一般に，計算コストの異なる複数の近似手法があり，本稿ではそのうち計算コストの低い B3LYP と，コストは高いが電子相関の記述が異なる MP2 という 2 つの手法を用いる（詳細は §2.2）。以下では本稿で採用したこの 2 レベルを，単に相対的な位置づけとして前者を**簡便レベル**，後者を**上位レベル**と呼ぶ。「上位」とは本稿の 2 つのレベルの中での相対的な呼び名にすぎず，実験値やより高次の計算手法とのベンチマークは行っていないため，上位レベルが絶対的な意味で「高精度」であることを主張するものではない。候補が複数あるとき，上位レベルだけで全候補を比べ尽くすのは計算コストが高い。そこで実務上は次の 2 通りの近道が考えられる。

- （方法 A）まず簡便レベルで候補同士を比較し，一番良さそうな候補を 1 つ選んでから，その構造だけを上位レベルで評価する。
- （方法 B）**検出された競争圏内の候補**について上位レベルまで評価し，その中で一番良いものを選ぶ（「検出」「競争圏」の具体的な定め方は §2.2 で述べる）。

方法 A は計算コストを抑えられる素朴なやり方であり，本研究でも最初はこの方法で全体をスキャンした。しかし，「簡便レベルでの一番」と「上位レベルでの一番」が食い違う候補があると，方法 A で採用される構造がその食い違いのぶんだけ不適切になりうる。本稿は，このエチレングリコールのスキャンでまさにこの食い違いが起こっており，それが後述する「エネルギーの段差」の原因であることを示す。方法 B はこの食い違いを解消する代わりに検出された候補を上位レベルで評価する必要があり，本来は計算コストが増える（実際には §2.2 の工夫により方法 A と同程度に抑えられた）。

2.2　具体的な計算条件

全ての電子状態計算には PySCF [1] を用いた。共通部分：基準構造はマルチスタート探索（複数の初期構造から独立に geomeTRIC [10] で構造最適化を行い，最もエネルギーの低いものを選ぶ手法）で得た大域最小（**ゴーシュ**形：主鎖の O–C–C–O 二面角がおよそ 60° の配座，分子内水素結合あり。同二面角が 180° の配座は**アンチ**形と呼ぶ）を左右対称に整形した骨格とする（θ と $360^\circ - \theta$ の構造が厳密な鏡像になるようにするための処理）。結合距離・結合角はこの骨格から固定し，C–C 軸まわりの剛体回転で θ を作る。各 θ で 2 つの –OH の向き（トーション φ_1, φ_2）のみを B3LYP [2, 3, 4]/def2-SVP [6]（**簡便レベル**。密度汎関数理論の一種，密度フィッティング [9] による高速化を併用）で最適化し，最終的に報告するエネルギーは DF-MP2 [5]/aug-cc-pVTZ [7, 8]（**上位レベル**。電子相関を摂動論的に取り込む手法，内殻電子を凍結する近似を併用）による一点計算である。両手法の違いは，複数の盆地からどれを採用するかの判定に，どちらのレベルを使うかだけである。

- **方法 A（二段階法）**：各 θ で B3LYP エネルギーが最小になる盆地を採用し，その構造の MP2 エネルギーを表示する。
- **方法 B（MP2 選択法）**：追跡と毎 θ の粗い格子探査によって**その時点までに検出された**全ての盆地を B3LYP による構造最適化で並行して維持し（直前の θ での解を初期値として引き継ぎつつ，格子探査で新盆地の出現も検出する），B3LYP 最安値から 8 kJ/mol 以内（競争圏）の各盆地に MP2 一点計算を行って，**MP2 エネルギーが最小の盆地を採用**する。ここで OH 配向の緩和・候補生成は方法 A と同じく B3LYP/def2-SVP で行い，MP2 は採用する盆地の判定に用いる一

点エネルギーである（構造最適化を MP2 で行うわけではない）。ポテンシャル面上のすべての局所極小を数学的な網羅性をもって列挙しているわけではなく，この探索手順で見つかる範囲に限られる。縮退した盆地（**C_2 等価表現**：(φ_1, φ_2) と (φ_2, φ_1) のように，分子の C_2 対称操作で互いに移り合う物理的に同一な 2 つの表現。図 2 で詳述）間では直前の θ の採用構造に近い方を選び，表示構造の連続性を保つ。

数値的な設定は次のとおりである（PySCF 2.13.1，geomeTRIC 1.1.1 を使用，いずれも既定値からの変更なし）。SCF の収束判定はエネルギー変化 10^{-9} Hartree，DFT の数値積分格子は既定のレベル 3（Treutler–Ahlrichs 型の枝刈り格子），密度フィッティングの補助基底は軌道基底に対して PySCF が自動選択する JKFIT 基底（def2-svp-jkfit / aug-cc-pvtz-jkfit）を SCF・MP2 相関のいずれにも用いた。構造最適化（geomeTRIC）の収束判定は既定の GAU セット（エネルギー変化 10^{-6} Hartree，RMS/最大勾配 $3 \times 10^{-4}/4.5 \times 10^{-4}$ Hartree/Bohr，RMS/最大変位 $1.2 \times 10^{-3}/1.8 \times 10^{-3}$ Bohr）を用いた。内殻電子の凍結（frozen core）は元素ごとに軌道数を定め（本稿の原子では C, O が各 1 軌道，H は凍結なし），エチレングリコールでは合計 4 軌道を凍結した。

いずれも $\theta \in [0°, 180°]$ を計算し，残り半周は鏡映対称で厳密に展開する（プロファイルの 180° 対称性は構成的に保証される）。以下 §3–6 ではまず方法 A の結果を解析し，§7 で方法 B と比較する。

3　盆地の全体像：スキャンは 3 種類の盆地を乗り換えている

1° スキャンの (φ_1, φ_2) を全周にわたって描くと（図 2），スキャンが辿る OH 配向は 3 種類の盆地に分類でき，θ の増加とともに順に乗り換えていることが分かる。

- **盆地 C** ($\theta \lesssim 15°$)：両方の O–H が内側 ($\varphi \approx 300°$) を向く。ほぼシン形で 2 つの酸素が非常に近く（O···O ≈ 2.4 Å），**両方の O–H が同時に相手の酸素へ近づく**配向で，H···O 距離は両方とも ≈ 2.15 Å と短い（水素結合様の接触。O–H···O 角度は評価しておらず，以下では便宜上「両吊り」と呼ぶ。図 11）。酸素同士が近すぎることの反発を 2 本の弱い接触で妥協した配置と解釈できる（§8 で幾何を詳述）。
- **盆地 A**（$16° \lesssim \theta \lesssim 101°$）：右 O–H **だけ**が相手の酸素へ水素結合を供与し（φ_2 は 344° → 290° へ連続変化，H···O は最短 1.79 Å），左 O–H はアンチ（$\varphi_1 \approx 185$–$195°$）。大域最小（ゴーシュ，$\theta \approx 57°$）を含む領域。この専任の水素結合は θ の増加とともに単調に伸びて弱まる（§8）。
- **盆地 B**（$102° \lesssim \theta \lesssim 258°$）：両方の O–H がアンチ。水素結合を持たない，アンチ形（180°）を挟む領域。

以降は鏡映対称により，盆地 A′（左 O–H が供与），盆地 C′ と逆順で戻っていく。スイッチが「2 回」あるのは，シン形の両吊り配置（盆地 C）から出発して，**水素結合を 2 段階で手放していく**（両吊り → 片側専任 → なし）ためである。

4　スイッチ 2 の詳細：ポテンシャル面 $E(\theta, \varphi_2)$

代表としてスイッチ 2（盆地 A ↔ B）を詳しく見る。この 2 つの盆地は φ_2 だけで区別できるので，θ を固定するごとの断面 $E(\varphi_2)$ を調べればよい（図 3）。どの θ にも 2 つの谷（極小）があり：

- **盆地 A** ($\varphi_2 \approx 290°$)：右 O–H の水素が左の酸素の方を向き，分子内水素結合 O–H···O を維持する配向。
- **盆地 B** ($\varphi_2 \approx 185°$)：O–H が C–O 結合に対しアンチの，水素結合を持たない素直な配向。

この断面を θ 方向に並べたものが 2 変数関数 $E(\theta, \varphi_2)$ のポテンシャル面であり，3 次元曲面（図 4）または等高線図（図 5）として表現できる。面上には 2 本の「谷筋」が走っており，それぞれが盆地 A・B の底を θ 方向に辿った曲線である。以下，これを各盆地の**谷底エネルギー曲線**と呼ぶ。

スイッチ 1（盆地 C ↔ A）は φ_1, φ_2 の両方が変わるため，このような 2 次元の面では描けないが，「2 つの盆地の谷底エネルギー曲線が交差し，低い方が入れ替わる」という構図は全く同じである（§6 の図 8 左に両盆地の曲線を示す）。

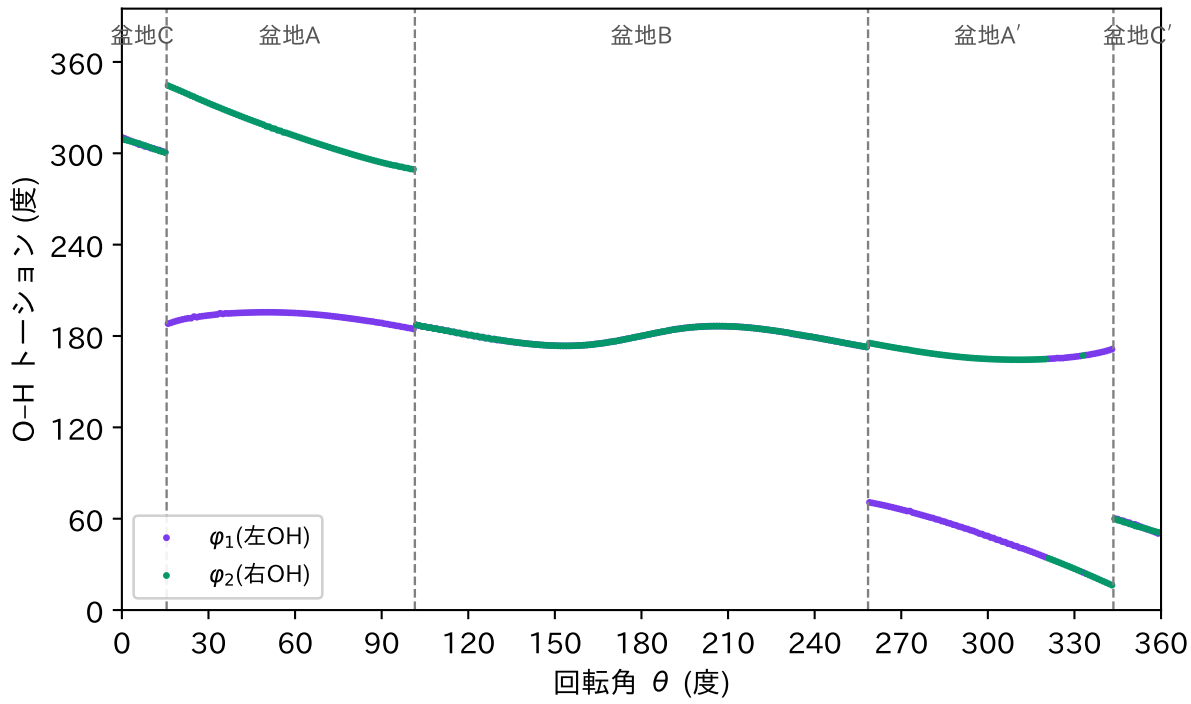

図 2　方法 A の 1° スキャンにおける OH 配向 (φ_1, φ_2) の全周軌跡（方法 B では §7 のとおり採用される配座系列が変わる）。破線は，1° 格子上で構造が乗り換わって見える 4 箇所の観測位置（$\theta \approx 15.5°, 101.5°$ とその鏡映 $\approx 258.5°, 343.5°$；いずれも隣接格子点の中点であり，連続的なポテンシャル曲線が交差する角度（§6 で $\theta^{*}_{\mathrm{B3LYP}}, \theta^{*}_{\mathrm{MP2}}$ として定義）とは 1° 程度ずれうる）。なお $\theta \approx 320$–$344°$ で紫と緑が入れ替わって見える点があるが，これは C_2 対称で等価な 2 つの表現 $(\varphi_1, \varphi_2) \leftrightarrow (\varphi_2, \varphi_1)$ の間を最適化が行き来しているだけで，同一の物理的配座である（エネルギーは不変）。

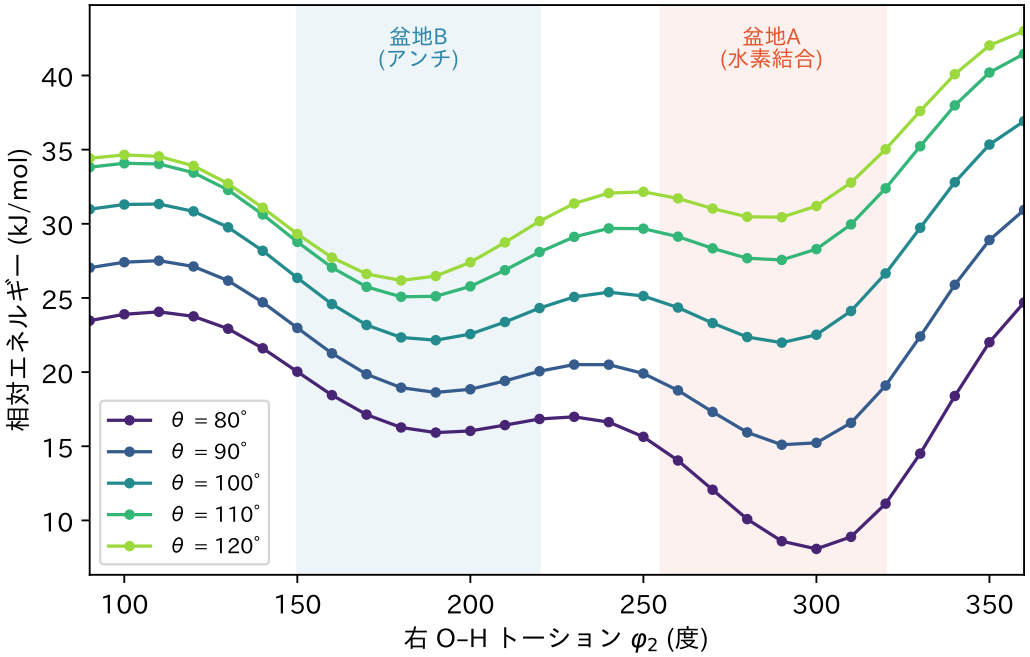

図 3　各 θ における $E(\varphi_2)$ の断面（B3LYP/def2-SVP，φ_1 は緩和値に固定，エネルギーはスキャン最小値基準。φ_1 を固定せず完全緩和した場合との差は 0.2 kJ/mol 程度と小さい，§6 後の補足参照）。どの θ でも 2 つの谷（盆地 A・B）が存在し，θ が大きくなるにつれ盆地 A が浅く，盆地 B が相対的に深くなる。

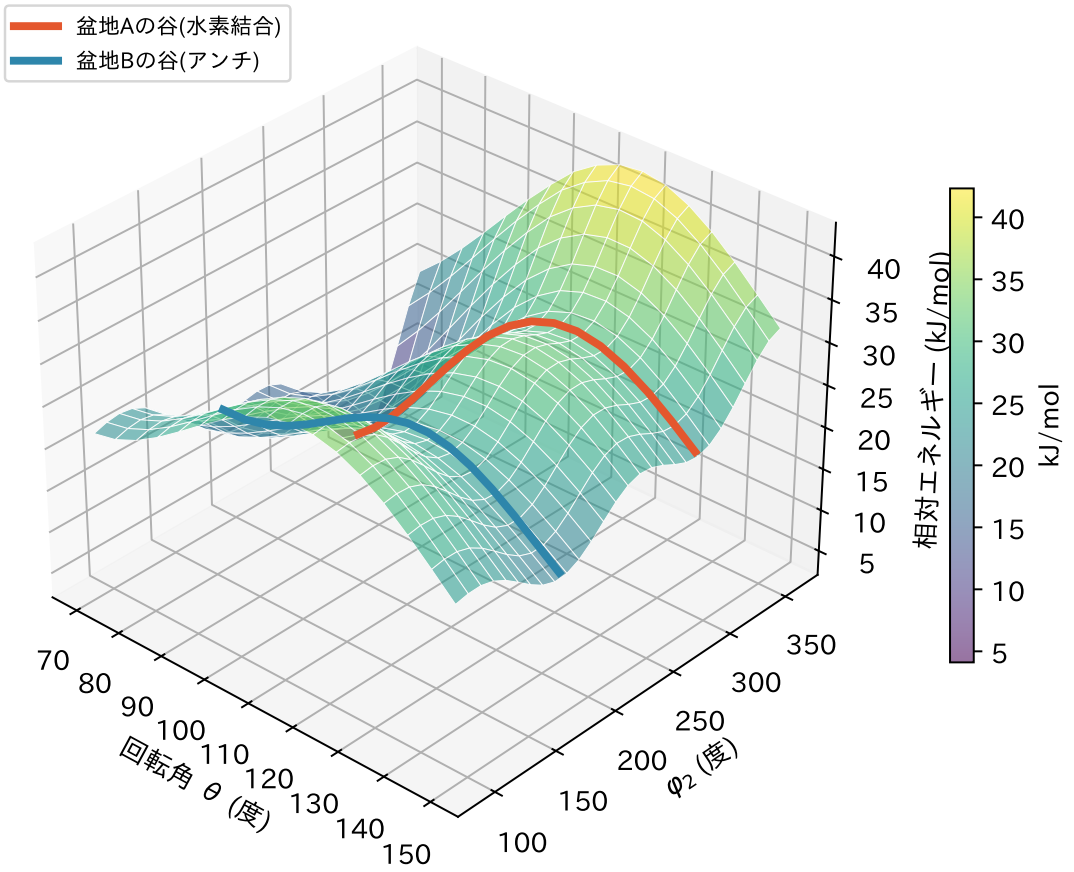

図 4　ポテンシャル面 $E(\theta, \varphi_2)$ の 3 次元表現。2 本の谷筋（赤：盆地 A，青：盆地 B）が θ 方向に走っている。

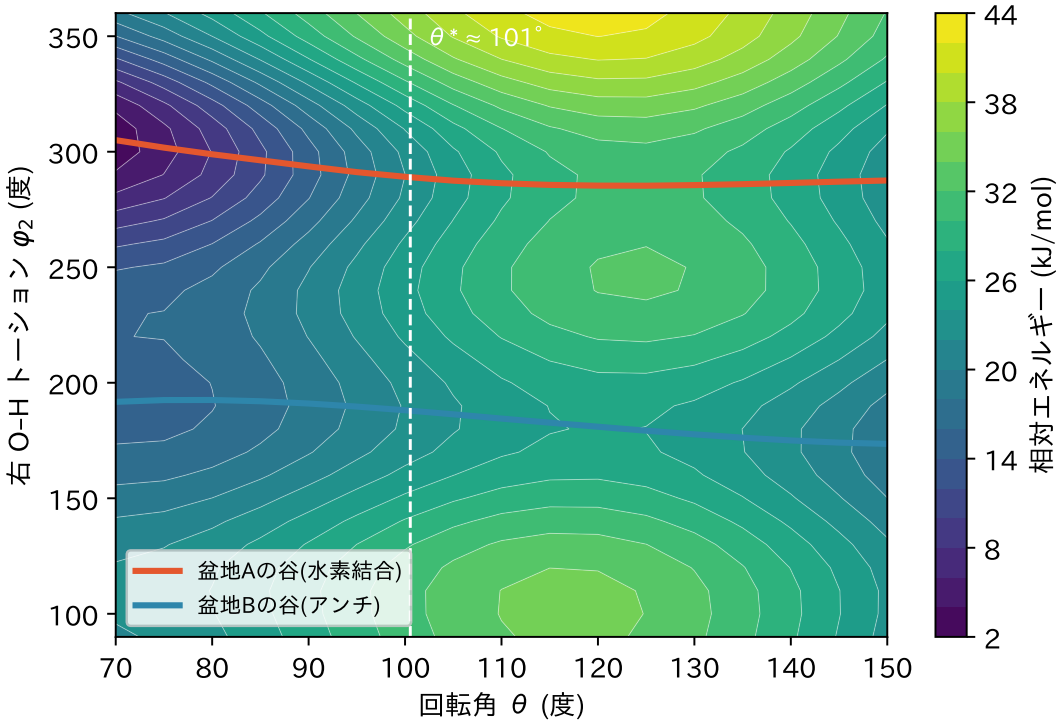

図 5　同じ面の等高線表現。破線は谷どうしの深さが入れ替わる回転角 θ^*。スキャンは各 θ で最も深い谷を選ぶため，θ^* を境に赤い谷筋から青い谷筋へ乗り移る。

5　谷の深さの逆転と「下側の包絡線」

2 本の谷筋に沿ったエネルギーを θ の関数として描いたのが図 6 である。それぞれの曲線は滑らかだが，**2 本は $\theta^* \approx 100.4^\circ$ で交差する**。スキャンが各 θ で報告するのは「全ての (φ_1, φ_2) のうち最も低いエネルギー」，すなわち 2 曲線の**下側の包絡線** $\min\big(E_A(\theta), E_B(\theta)\big)$ である。包絡線は連続だが，交差点で「どちらの曲線に乗っているか」が切り替わるため，

- エネルギーは連続（ただし傾きは交差点で折れ曲がる＝キンク），
- 構造 (φ_2) は盆地 A の底から盆地 B の底へ不連続にジャンプ，

という挙動になる。ただしこれは**緩和と同じレベルでエネルギーを見た場合**の話であり，レベルの異なる一点計算を重ねると段差が生じる（§6）。

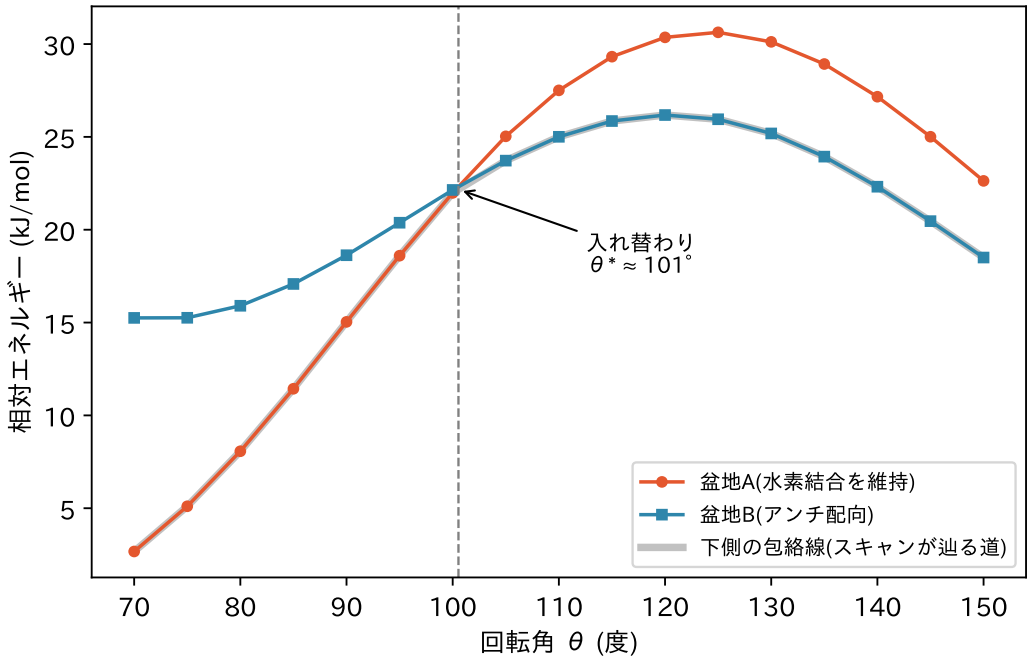

図 6　両盆地の谷底エネルギー $E_A(\theta)$，$E_B(\theta)$ とその下側の包絡線（灰色の太線）。交差角 θ^* を境に最安定な盆地が入れ替わる。

交差の様子を数値で確かめるため，各 θ で (φ_1, φ_2) を両盆地からそれぞれ完全に緩和した結果を表 2 に示す。$\theta = 100^\circ$ では盆地 A がわずか 0.13 kJ/mol 安定だが，101° では盆地 B が 0.17 kJ/mol 安定になり，符号が逆転する。線形補間による交差角は $\theta^* \approx 100.4^\circ$ である（1° スキャンで観測されたジャンプ位置 $101 \to 102^\circ$ とは，熱力学的な意味でのヒステリシスではなく，構造最適化が直前の θ の解を初期値として引き継ぐこと（ウォームスタート）に由来する 1° 程度の遅れの範囲で一致する）。

6　MP2 エネルギーの段差の起源：二段階法の「継ぎ目」

図 7 はスイッチ近傍のズームである。2 つのエネルギー系列の振る舞いがはっきり異なる：緩和レベル（B3LYP）のエネルギーは両スイッチ点で**連続**であり，交差点で傾きが折れ曲がる（キンク）だけである。一方，本稿で最終的に報告する MP2 一点エネルギーは，**スイッチ点で下向きの段差**を示す。「構造がジャンプしてもエネルギーは連続」なのが盆地スイッチ本来の姿（前節）だとすると，この段差はどこから来るのか。

段差の理由は，この計算が**二段階法**（方法 A）を採用していることにある。

- 各 θ でどの盆地を採用するか（OH 配向の緩和と選択）は B3LYP/def2-SVP のエネルギーの大小で決まる。したがっ

表 2 両盆地を (φ_1, φ_2) 完全緩和したときのエネルギー差 (B3LYP/def2-SVP)。正なら盆地 A が安定。

θ	盆地 A φ_2	盆地 B φ_2	$E_B - E_A$ [kJ/mol]
98°	290.5°	188.5°	+0.76
99°	290.1°	188.2°	+0.44
100°	289.7°	187.8°	+0.13
101°	289.4°	187.5°	−0.17
102°	289.0°	187.2°	−0.46
103°	288.7°	186.9°	−0.75
104°	288.4°	187.0°	−1.02

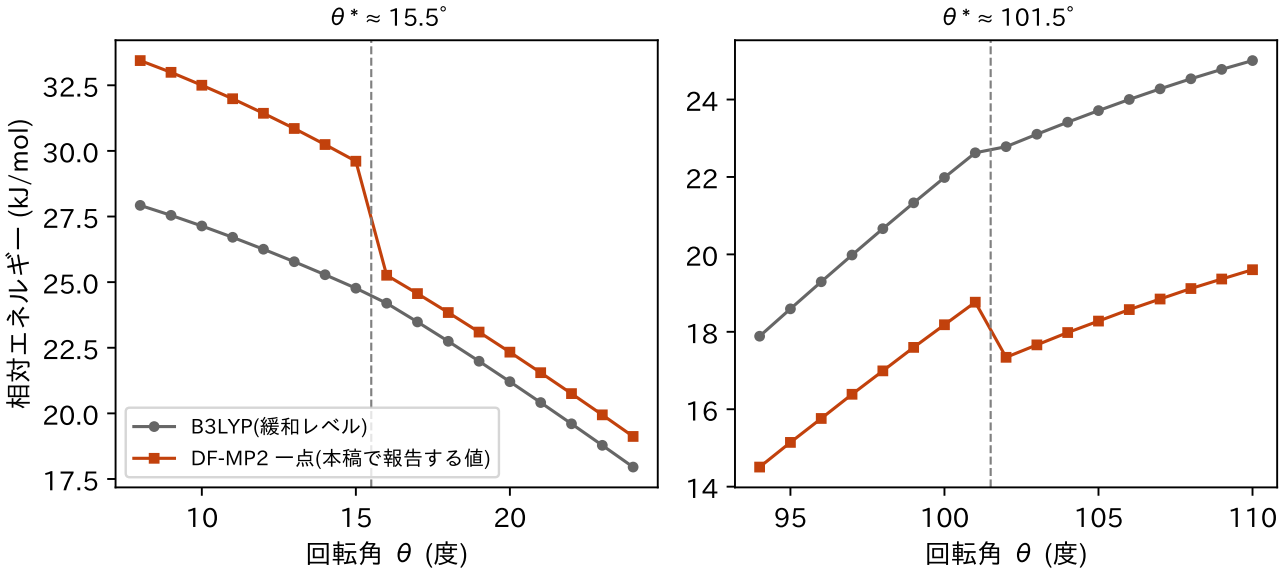

図 7 スイッチ近傍のズーム（1° スキャン）。灰色：緩和レベル B3LYP/def2-SVP のエネルギー（連続，キンクのみ）。橙色：同じ構造に対する DF-MP2/aug-cc-pVTZ 一点エネルギー（本稿で最終的に報告する値）。スイッチ点で下向きの段差を示す。

て乗り換えは B3LYP の 2 曲線が交差する角 $\theta^*_{\mathrm{B3LYP}}$ で起こり，その点では両盆地の B3LYP エネルギーが等しいから，B3LYP の包絡線は連続になる。

- しかし最終的に報告するのは，選ばれた構造に対する **DF-MP2/aug-cc-pVTZ** の一点エネルギーである。2 つの手法は「盆地 A と盆地 B のどちらがどれだけ安定か」の評価が少し異なるため，$\theta^*_{\mathrm{B3LYP}}$ において **2 つの盆地の MP2 エネルギーは等しくない**。乗り換えの瞬間，MP2 の値は盆地 A の MP2 曲線から盆地 B の MP2 曲線へ乗り移り，その差のぶんだけ段差になる。

これを定量的に示したのが図 8 である。両盆地のエネルギー差 $E_B - E_A$（スイッチ 1 では $E_A - E_C$）を B3LYP と MP2 の両方で描くと，MP2 の差曲線は B3LYP の差曲線から系統的に下（盆地 B・A 側）へずれており，ゼロを横切る角度（＝そのレベルでの交差角）が一致しない：

- スイッチ 2：B3LYP の交差は $\theta^*_{\mathrm{B3LYP}} = 100.4°$ だが，MP2 の交差は $\theta^*_{\mathrm{MP2}} = 94.4°$ と約 6° 早い。実際の乗り換え点（1° スキャンでは 101 → 102°）における MP2 の盆地間差は −2.0 kJ/mol であり，盆地 A 内での通常の傾き +0.6 kJ/mol/1° と合わせると $-2.0 + 0.6 = -1.4$ kJ/mol ——観測された段差 $E(102°) - E(101°) = -1.42$ kJ/mol を定量的に再現する。
- スイッチ 1：図 8 左で明示的に比較した $\theta = 8$–$24°$ の範囲では，MP2 で見ると盆地 A は**常に**盆地 C より 3.7–3.9 kJ/mol 低く，この範囲に MP2 の交差は存在しない（2 手法で盆地の序列自体が食い違っている）。乗り換え点での盆地間差 −3.7 kJ/mol と盆地 C 内の傾き −0.6 kJ/mol/1° から，観測された段差 −4.34 kJ/mol が再現される。この傾向は

$\theta = 8°$ 未満にも及ぶとみられ，実際 §7 の方法 B 全周計算では，盆地 C は $\theta = 0$–$360°$ のどこでも一度も採用されない。

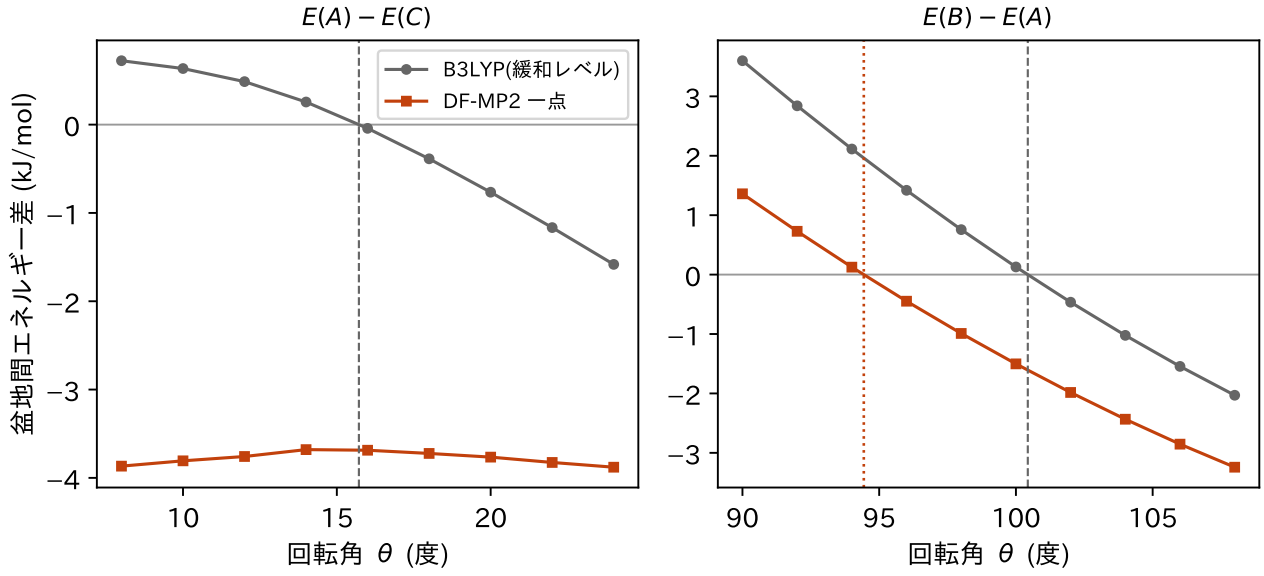

図 8　盆地間エネルギー差のレベル依存。左：スイッチ 1（$E_A - E_C$），右：スイッチ 2（$E_B - E_A$）。灰色は B3LYP/def2-SVP（緩和レベル），橙色は同じ構造に対する DF-MP2/aug-cc-pVTZ。破線は B3LYP の交差角，点線は MP2 の交差角（左のスイッチ 1 では MP2 の差は常に負で交差しない）。スキャンは灰色の曲線がゼロを横切る角度で乗り換えるが，その点で橙色の曲線はゼロではないため，そのぶんの段差が最終的なエネルギープロファイルに現れる。

言い換えると，**段差は物理現象ではなく，二段階法の「継ぎ目」**である。盆地選択の判定と報告エネルギーを**同一のレベル（ここでは MP2 一点エネルギー）で統一**すれば（構造緩和自体は B3LYP のままでよい），「各 θ で最安定な配向のエネルギー」という曲線（下側の包絡線）そのものは連続になり，不連続なのは構造（採用される配座）だけになる（§7 で実証する）。段差の大きさは「2 手法間の盆地相対安定性の不一致」に等しく，今回の 2 ～ 4 kJ/mol という値は，B3LYP（分散補正なし）と MP2 という記述の異なる 2 手法の間で**ありうる大きさ**である（実験値やより高次の手法とのベンチマークは行っていない）。

この解析から，盆地の選択まで MP2 で統一すれば（方法 B），曲線は次のように変わると予想される。

- 段差は消え，包絡線は連続（交差点のキンクのみ）になる。
- スイッチ 2 の位置は $\theta^*_{\mathrm{MP2}} = 94.4°$（とその鏡映）へ移る。
- スイッチ 1 は，図 8 左で比較した範囲（$\theta = 8$–$24°$）で MP2 では盆地 A が常に盆地 C より低いため，**この位置には現れない**と予想される。盆地 C の区間（$\theta \lesssim 15°$）ごと消えて，シン形付近まで盆地 A のまま進む。つまりレベルの統一は曲線の形だけでなく，**採用される配座の系列そのもの**を変える。

次節で，方法 B の 1° 刻み全周計算によりこの予想がすべて成立することを示す。

7　方法 B の結果：段差の解消と配座系列の変化

方法 B で 1° 刻みの全周計算を行った結果を，方法 A と重ねて図 9 に示す（方法 B 単独の全周プロファイルは図 10）。前節の予想はすべて成立した。

- **段差の消滅**：方法 B の隣接 1° 点間のエネルギー差は全周で最大 0.84 kJ/mol（通常の傾きの範囲）であり，方法 A にあった -4.34 / -1.42 kJ/mol の段差は存在しない。盆地の乗り換え点に残るのは傾きの折れ（キンク，2 階差分 $E(\theta+1°) - 2E(\theta) + E(\theta-1°)$ で ≈ 0.16 kJ/mol）だけである。
- **スイッチ 2 の移動**：A → B の乗り換えは $\theta = 94 \to 95°$（鏡映側 $265 \to 266°$）で起こり，§6 で求めた MP2 交差角 94.4° と一致する。
- **スイッチ 1 の消失**：盆地 C（両 O–H 内向き）は全 θ で一度も採用されない。方法 A で $\theta \lesssim 15°$ を占めていた区間は盆

地 A に置き換わり，その分シン形付近のエネルギーが下がる（$\theta = 0°$ の障壁は 35.7 → 31.3 kJ/mol と 4.4 kJ/mol 低下）。方法 B の追跡において，MP2 で採用した盆地とその時点で B3LYP 的に最安であった盆地（採用された盆地ラベルの違い）が一致しない θ 点は，$\theta \in [0°, 180°]$ の 181 点中 65 点に及ぶ。

- **構造の連続性**：表示構造の不連続は，物理的な乗り換え（94/95° とその鏡映）と，$\theta = 0°$ のシン形で水素結合の供与側が交代する継ぎ目（対称性により厳密に縮退，φ にして約 24°）のみである。

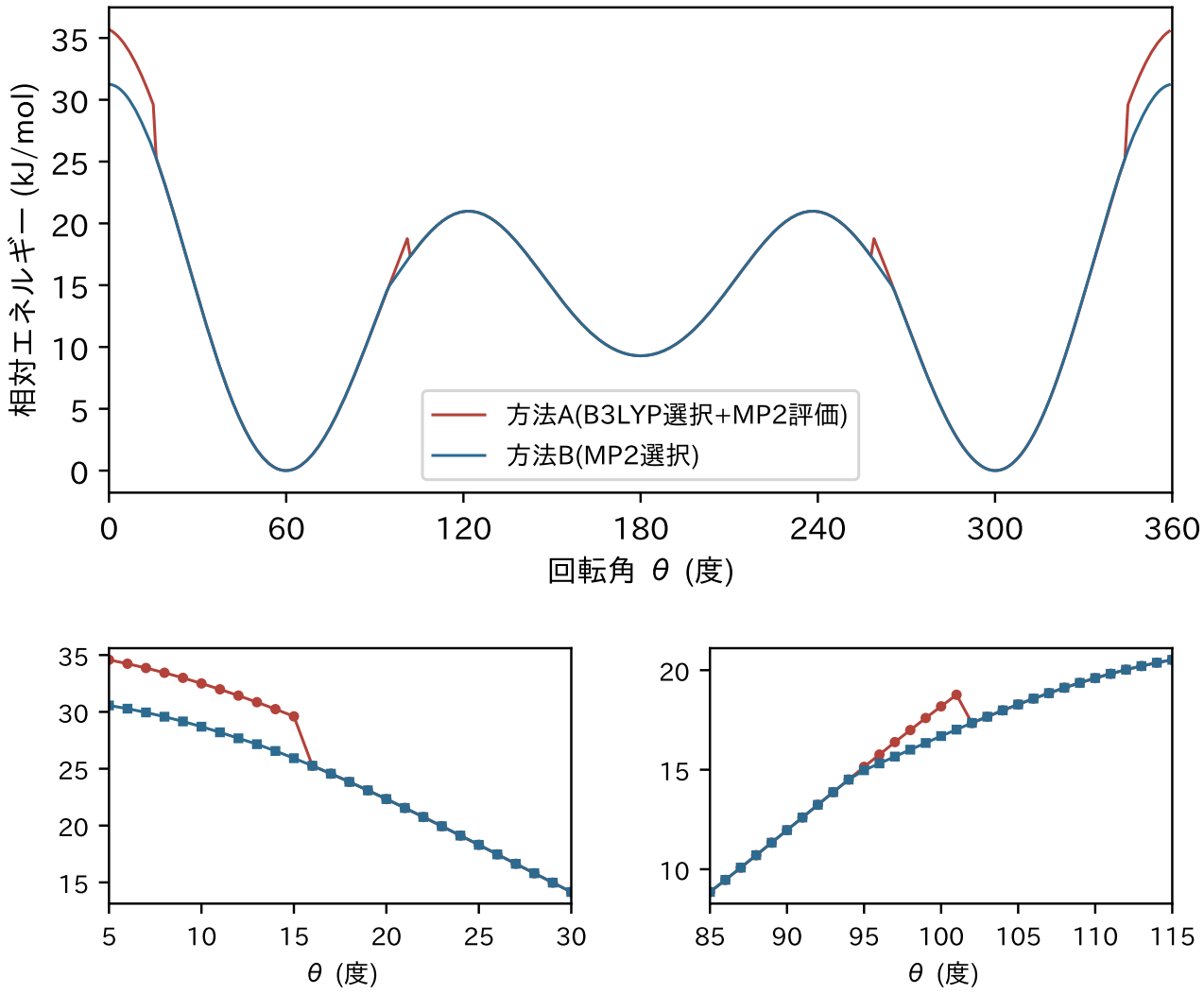

図 9　方法 A（赤）と方法 B（青）の比較。上：全周プロファイル。下：スイッチ近傍のズーム。方法 A は B3LYP の交差角まで MP2 的に不利な盆地に留まり続けるため上側にずれ，乗り換え時に段差として落ちる。方法 B は常に MP2 最安の盆地を辿るため滑らかであり，本稿で追跡した候補集合の範囲では方法 A より高くなることがない。

まとめると両手法の違いは表 3 のとおりである。なお計算コストは，本実装（高エネルギー盆地の休眠・C_2 縮退の再利用・MP2 計算の margin 絞り）で方法 A の同刻みランと同じオーダー（181 点で約 6.4 時間）に収まった。

(†) 構造緩和（OH 配向の最適化）はどちらの方法も B3LYP/def2-SVP で行う。この行は，複数の盆地から採用する 1 つを判定する際に比較するエネルギーのレベルを示す（方法 A は B3LYP 同士，方法 B は MP2 同士で比較する）。

(‡) いずれも 1° 格子上で観測された乗り換え位置（中点でそれぞれ 101.5°，94.5°）。対応する連続的な交差角は，B3LYP で $\theta^*_{\mathrm{B3LYP}} = 100.4°$，MP2 で $\theta^*_{\mathrm{MP2}} = 94.4°$ である（§6）。

8　幾何学的な背景：水素結合を 2 段階で手放す

図 11 に，方法 A の採用構造（B3LYP 選択）における酸素間距離 O···O と，両方向の H···O 距離を示す。盆地 C は方法 B では採用されないが，B3LYP 面上に実在する極小であり，その幾何を見ることが 2 つのスイッチの物理を理解する助けになる。

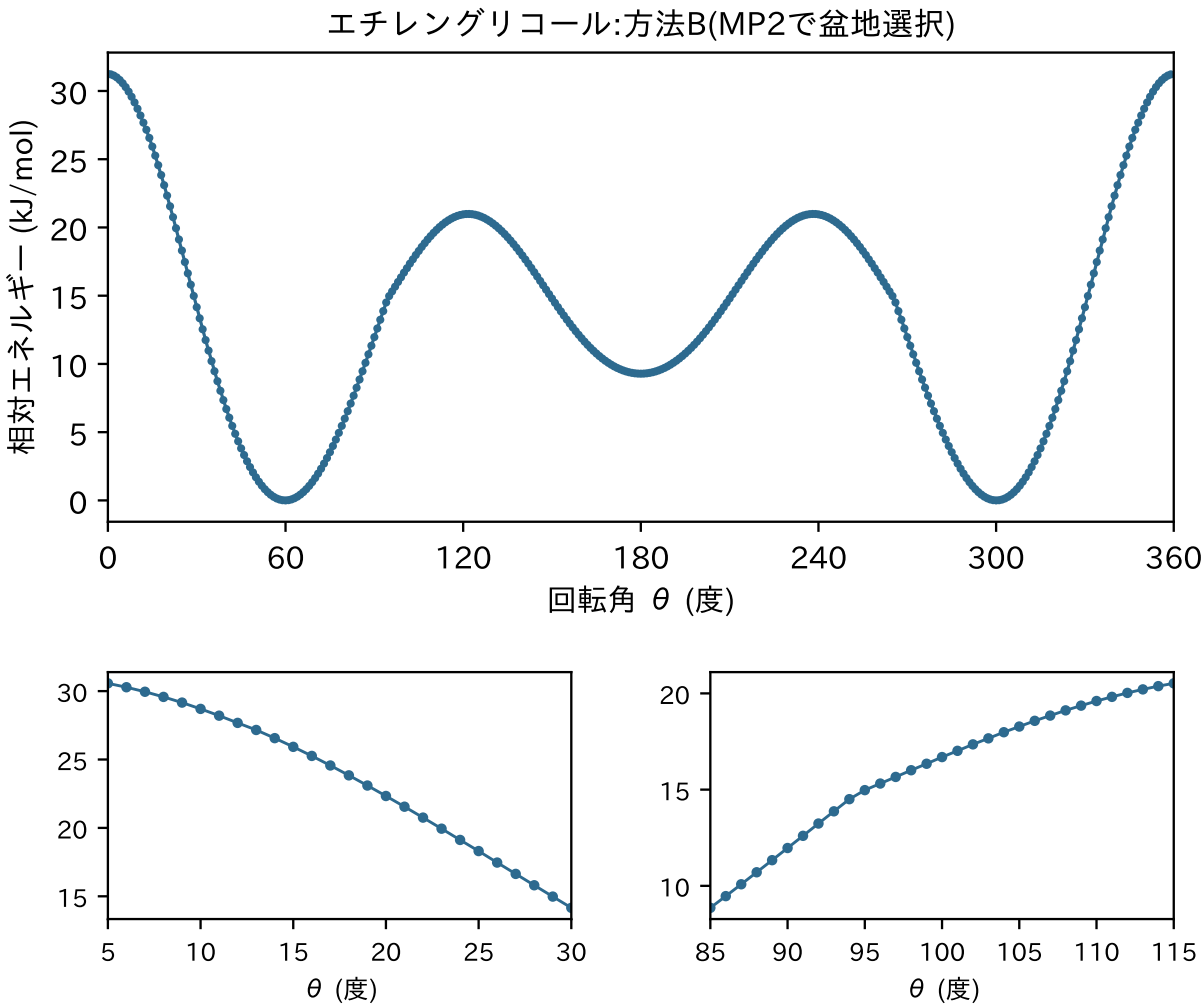

図 10　方法 B（MP2 選択）による全周エネルギープロファイル。段差はなく，盆地の乗り換え点（$\theta \approx 94.5°, 265.5°$）にキンクが残るのみである。

表 3　2 つの盆地選択方式の比較。

	方法 A（二段階法）	方法 B（MP2 選択法）
盆地の選択 (†)	B3LYP/def2-SVP	DF-MP2/aug-cc-pVTZ
エネルギーの連続性	乗り換え点で段差	連続（キンクのみ）
段差の大きさ	-4.34, -1.42 kJ/mol	—
スイッチ 1（観測位置）	$15 \to 16°$（盆地 C→A）	消失（常に A）
スイッチ 2 の観測位置 (‡)	$101 \to 102°$	$94 \to 95°$
シン形の障壁	35.7 kJ/mol	31.3 kJ/mol

- **盆地 C**（$\theta \lesssim 15°$）：ほぼシン形で O···O ≈ 2.4 Å と非常に近く，両方の O–H が内向きに歪んで H···O ≈ 2.15 Å の水素結合様接触を **2 本同時に**作る（本稿では便宜上「両吊り」と呼ぶ。O–H···O 角度は評価していないため，標準的な意味での水素結合と断定するものではない）。近すぎる酸素同士の反発を 2 本の弱い接触で妥協する配置と解釈できる。
- **スイッチ 1**（観測位置 $\theta \approx 15.5°$）：θ が増えて酸素間が開き始めると，両吊りをやめて**片側に集中**する方が得になる。右 O–H が H···O $= 1.79$ Å の明確な水素結合を作り，左 O–H はアンチへ退く（3.4 Å）。
- **盆地 A**（$16 \lesssim \theta \lesssim 101°$）：専任の水素結合は θ の増加とともに単調に伸び（ゴーシュ $\approx 57°$ で最適），スイッチ 2 直前には ≈ 3.0 Å まで弱まる。
- **スイッチ 2**（観測位置 $\theta \approx 101.5°$）：「無理な角度で水素結合を保つための配向の歪みのコスト」が「弱くなった水素結合の安定化」を上回り，O–H を素直なアンチ配向に戻す方が低エネルギーになる（水素結合の切断）。

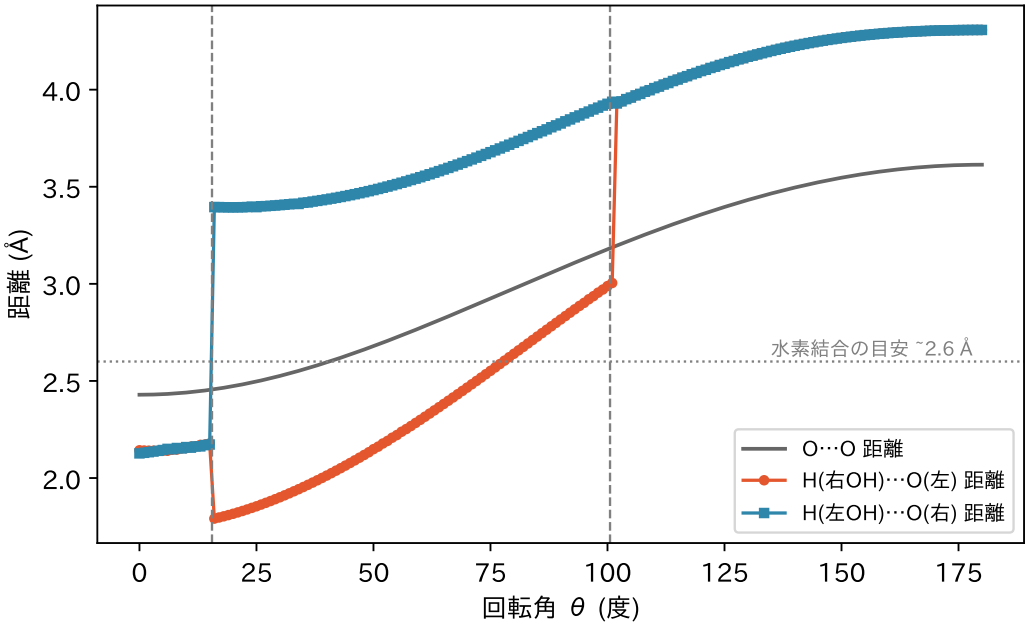

図 11　スキャン最安定構造における水素結合様接触の幾何（$0 \le \theta \le 180°$）。2 本の破線はスイッチ位置。盆地 C（左端）では両方の H···O が ≈ 2.15 Å，盆地 A では右 O–H のみが短い（最短 1.79 Å），盆地 B では両方とも長い。

9　補足

- プロファイルの 180° 対称性から，鏡映位置 $\theta \approx 258.5°$（スイッチ 2 の鏡映）と $\approx 344°$（スイッチ 1 の鏡映）でも同じスイッチが鏡映の向きで起こる。1° スキャンでの観測位置は $258 \to 259°$ と $343 \to 344°$ で，最適化の初期値依存（ウォームスタート）による 1° 格子上の遅れ（熱力学的ヒステリシスではない，±1° 程度）の範囲で対称性と整合している。
- 本稿の各データ点は，θ と分子骨格を固定した拘束スキャンの下で –OH 配向だけを最適化したものである。この拘束付き配座集合として見れば，交差点近傍では 2 つの配座がほぼ縮退しているため，ボルツマン分布に従って両配向が共存すると考えられる（骨格の熱ゆらぎや他の自由度との結合までは扱っていない）。各 θ について最も安定な配座を 1 つだけ選んで構造を描く（例えば分子模型を連続的にアニメーション表示する）場合には，交差点で O–H の向きが瞬間的に切り替わって見えることになる。
- 計算レベルの区別：盆地を選ぶ構造緩和は B3LYP/def2-SVP （密度フィッティング）で行っている。図 3–6 と表 2 はこの緩和レベルで見たポテンシャル面であり，下側包絡線は連続である。一方，本稿で報告する ΔE_{MP2} は B3LYP で選ばれた構造の DF-MP2/aug-cc-pVTZ 一点評価なので，盆地の入れ替わり点で段差を示す（§6）。
- 図 3–6 の作図では計算量削減のため φ_1 を 1° スキャンの緩和値に固定した（両盆地間の φ_1 の差は数度で，影響は 0.2 kJ/mol 程度）。表 2 と図 8 は (φ_1, φ_2) 完全緩和による値である。
- 図 8（§6）の MP2 一点計算は，本スキャン（§2.2）と同様に，幾何を更新するたびに履歴を持たない独立計算として行っている。この図の生成スクリプトは内部で PySCF の相関エネルギー計算をラップした関数を経由するが，当該関数は幾何ごとに新規計算を行うのみでウォームスタートの状態を引き継がない設計であり，方法 B の本スキャン（別スクリプト，別の呼び出し経路）が独立に計算した同一 θ 近傍・同一盆地の MP2 値と機械的に突き合わせたところ（両者に共通する θ かつ φ が最も近いトラック同士を対応させた 38 点），差は φ の最適化終点のわずかな違いに由来して最大 0.016 kJ/mol，ほとんどの点で 0.01 kJ/mol 以下であった。
- 方法 B の実装上の工夫：追跡から大きく外れた高エネルギー盆地は休眠させ（格子探査が競争圏復帰を再検出する），C_2 対称で厳密に縮退する等価表現の MP2 は再計算せず複製する。縮退盆地間の採用は直前 θ の構造への近さで決め（タイブレーク），さらに $\theta \in [0°, 180°]$ で表現を正準化してから鏡映展開することで，表示構造の不連続を物理的な乗り換え点のみに限定している。

- 再現方法：
  - 方法 A スキャン：`scripts/run_scan.py --molecule glycol --step 1`
  - 方法 B スキャン：`scripts/run_scan.py --molecule glycol --step 1 --select-level mp2`
  - 方法 B の事前検証：`scripts/validate_mp2select.py`（既存リファレンスとの照合，許容誤差 0.05 kJ/mol で全点 PASS。実測差は最大 0.0094 kJ/mol）
  - 論文用の図と CSV：`scripts/paper_figures.py`（`paper/figures`, `paper/data` に出力）
  - $E(\theta, \varphi_2)$ 格子の計算：`scripts/basin_switch_data.py`
  - 作図：`scripts/basin_switch_figures.py`
  - 表 2 の完全緩和計算：`scripts/basin_crossover_table.py`
  - 図 8 の両盆地 B3LYP/MP2 曲線：`scripts/basin_mp2_step.py`

参考文献

[1] Q. Sun *et al.*, "Recent developments in the PySCF program package," *J. Chem. Phys.* **153**, 024109 (2020).

[2] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

[3] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

[4] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, "Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).

[5] C. Møller, M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

[6] F. Weigend, R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).

[7] T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

[8] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).

[9] F. Weigend, "Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).

[10] L.-P. Wang, C. Song, "Geometry optimization made simple with translation and rotation coordinates," *J. Chem. Phys.* **144**, 214108 (2016).