

分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法の最近の展開

○西村 好史^{1,2}、海寶 文彰³、中井 浩巳^{2,3,4,5}

¹ 分子科学研究所計算分子科学研究拠点 (TCCI) (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)

² 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³ 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

⁴ 科学技術振興機構 (JST-CREST) (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁵ 京都大学触媒・電池元素戦略拠点 (ESICB) (〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

大規模かつ複雑な分子系で起こる反応の動的過程を微視的視点から理解するためには、計算速度と精度を両立した量子化学的手法に基づく分子動力学 (MD) 計算技術の開発が不可欠である。当研究室では、その効果的なアプローチとして密度汎関数理論より定式化した密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[1-3]に、線形スケーリング法の1つである分割統治 (DC) 法[4]を適用した DC-DFTB 法の理論構築を行った[5]。さらに、DC-DFTB-MD 法が「京」コンピュータなど超並列計算環境で高効率に実践可能とするプログラム DC-DFTB-K の開発を進めてきた[6,7]。本発表では、現在の DC-DFTB-K プログラムの機能および性能を概括するとともに、アミン溶液中における CO₂ 化学吸収シミュレーションへの応用事例を報告する。

【理論とプログラム開発】

DC 法は、全系をいくつかの部分系に分割することにより対角化計算にかかるコストを削減し、各部分系の計算結果を組み合わせて系全体の特性を評価する方法である。DC 法では、共通の Fermi 準位を統一的に決定する仕組みによって部分系の電子数を指定する必要がない。そのため、MD シミュレーション中に電荷やスピンの分布が変化し得る場合であっても、取り扱いが可能であるという強みを持つ。DFTB 法は、元素の種類と 2 原子間の距離に応じてパラメータ化されたハミルトニアンおよび重なり積分の行列要素、短距離反発ポテンシャルなどを利用することで、積分計算を行うことなく電子状態を正確に記述できる手法である。開発中の DC-DFTB-K プログラムでは、両者の長を活かした仕様となっている。すなわち、部分系を計算負荷が均等となるようノードに分散してその計算を OpenMP でノード内並列し、全系のエネルギーや Mulliken 電荷など総和が必要な量については MPI ノード間並列によりデータを集約する。また、補間を用いて共通の Fermi 準位を簡便に求めるアルゴリズムを開発し[6,7]、高度並列化を達成した。

DC-DFTB-K プログラムで現在利用できる機能を Table 1 に示す。複数の DFTB モデルに対してエネルギーおよびその 1 次微分計算にかかる計算コストは、DC 法適用時に $O(M)$ となっている[5-7]。弱い相互作用が問題となる系についても取り扱いができるよう種々の経験的分散力補正法を実装した。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を採用し、NVE および NVT アンサンブルの MD シミュレーションが実行できる。RATTLE 法[8]を用いた距離拘束の動力学、Lagrange 補間 (LI) を利用した[9] Mulliken 電荷の時系列予測によるシミュレーションの高速化などにも対応している。また、MD シミュレーション以外にも DC-DFTB 法による大規模系の構造最適化計算が可能である。さらに、エネルギー 2 次微分計算と振動数解析への展開も検討を進めている。

Table 1. Features of DC-DFTB-K program.

DFTB energy and gradient	DFTB1/2/3, shell-resolved SCC*, spin-polarized DFTB
Linear-scaling calculation	Divide and conquer (DC)
SCC* convergence option	Broyden, simple mixing, Anderson, DIIS
Dispersion correction	Slater-Kirkwood, Lennard-Jones, DFT-D2, DFT-D3
MD ensemble	NVE, NVT (velocity scaling, Nosé-Hoover chain, Berendsen, Andersen)
Additional MD option	RATTLE constraint, Lagrange interpolation of Mulliken charge
Geometry optimization	BFGS, steepest descent, conjugate gradient

* "SCC" is an abbreviation for "Self-Consistent-Charge".

【数値検証】

DC-DFTB-K プログラムの並列計算パフォーマンスは、密度 1.0 g/cm^3 の水分子系に対するエネルギー計算にかかる実行時間より評価した。DC 計算における部分系は水 1 分子とし、周囲の効果を取り込むためのバッファは、各部分系の中心より半径 6 \AA の球状領域とした。実行時間は、「京」コンピュータ (2.0 GHz, 8 コア/ノード) を用いて測定した。

本稿では、一辺 221.958 \AA の立方体セル中に水 $364,500$ 分子を配置した系のベンチマーク結果を示す。エネルギー計算の計算時間および $8,000$ コア (1,000 ノード) を基準とした時の並列加速率を Table 2 および Fig. 1 にそれぞれ示す。クラスターモデルでは、 $1,000,000$ 原子以上からなる 3 次元的に広がった系の電子状態計算を、 $2,000$ ノード以上使用時に 2 分以下で取り扱うことに成功した。周期境界条件 (PBC) モデルでは、 $1,000$ ノードを基準とした時の $16,000$ ノードでの並列化効率が 97.4% と高い値を示した。一方、長時間 MD に向けて計算時間の点ではさらなる改良が必要となる。今後、高速多重極展開法 (FMM) などの長距離クーロン相互作用を効率的に計算可能な手法を実装することで、より高速な計算の実現を目指すことを考えている。

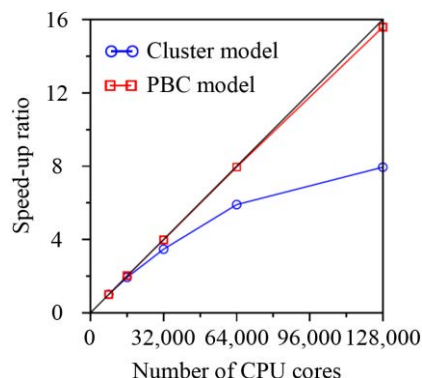


Fig. 1 Speed-up ratio of DC-DFTB energy calculation for $(\text{H}_2\text{O})_{364500}$ systems.

Table 2. Wall time [sec] of DC-DFTB energy calculation for $(\text{H}_2\text{O})_{364500}$ systems.

Number of CPU cores	8,000	16,000	32,000	64,000	128,000
Cluster model	226.8	117.4	65.4	38.4	28.5
PBC model	8165.8	4048.8	2052.6	1026.9	523.8

DC-DFTB-MD の適用により、並列環境下で $10,000$ 原子を超えるモデルの化学反応ダイナミクスが実用的となった。そこで、本手法をアミン溶液中での CO_2 化学吸収シミュレーションへ応用した。吸収過程および放散過程と呼ばれる 2 つのプロセスについて、PBC 適用のもと NVT アンサンブル、 1 fs 刻みで 100 ps のダイナミクスを行った。DC 計算では、ステップごとに全系を一辺 5 \AA の立方体に分割することにより部分系を決定した。

その結果、吸収過程では水の水素結合ネットワークを介したプロトンリレーにより反応が進行することを構造的、電子的な解析から確認した (Fig. 2)。また、放散過程は吸収過程と異なる反応機構で進行することや、 CO_2 は特定のアミン種と選択的に反応し得ることなどの知見を得た。当日はこれらの詳細に加えて、DFTB 法の精度についても説明する予定である。

- [1] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [3] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97–127.
- [5] 西澤宏晃, 中井浩巳, Stephan Irle, 第 6 回分子科学討論会 (東京), 2P096 (2012).
- [6] 西澤宏晃, 中井浩巳, Stephan Irle, 第 7 回分子科学討論会 (京都), 3E19 (2013).
- [7] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai, in preparation.
- [8] H. C. Andersen, *J. Comput. Phys.* **52**, 24 (1983).
- [9] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **128**, 094101 (2008).

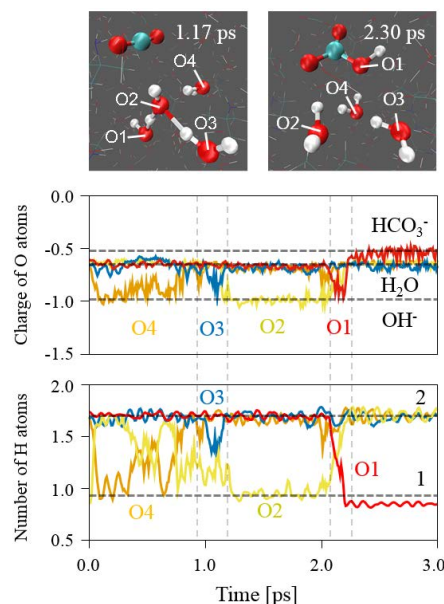


Fig. 2 Upper panel: Snapshot of CO_2 absorption reaction by forming HCO_3^- . Middle panel: Time evolution of the Mulliken atomic charge for O1–O4. Lower panel: Time evolution of the number of H atoms around O1–O4.

積分で表わされる関数の高精度数値計算法

— 量子力学の数値解析から数学・数値解析へのフィードバック —

○石川 英明

〒257-000 神奈川県秦野市鶴巻北 2-8-1-001 (UHI91261@nifty.com)

【序論】

我々は量子力学の一分野である原子構造計算につき、これまで一連の報告を行ってきた（例えば [1,2]）。高精度計算を実現するためには、既存の数値計算法で使えるもののみならず、新しい道具を作って、課題を克服してきた。そのために、数学、数値解析、物理等、幅広く勉強して理解することが必要であった。これはマルチ・ディシプリン、即ち、一人一人が多方面に渡り、広い知識と深い理解を持って、課題を克服する、の一つの例である [3-5]。今回、原子構造計算で必要に迫られて開発した計算手法を数学関数の計算に適用することにより、積分で表わされる関数を高精度で数値計算する一般的な方法を見つけたので報告する。これは、量子力学の数値解析から数学・数値解析へのフィードバックの一例である。

【数学的基礎】

積分で表わされる関数の数学的基礎は、解析学でよく知られた以下の事柄にある [6-8]：

微分積分学の基本定理：区間 $[a, b]$ における（連続な）関数 $f(x)$ の定積分は両端の原始関数 $F(x)$ の値の差に等しい $\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$ 。ここで、区間 $[a, b]$ における関数 $f(x)$ の定積分は、区間を微小区間に分割し、長方形の面積（縦は各微小区間内の点における関数値、横は各区間幅）の和を、全区間幅一定の条件下で、分割数を無限に増した時の極限值で定義される（Riemann 積分）

$\int_a^b f(x)dx = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^m f(\xi_i)(x_i - x_{i-1})$, $x_{i-1} \leq \xi_i \leq x_i$ 。また、関数 $f(x)$ が与えられたとき、それを導関数とする関数 $F(x)$ 、即ち、 $(d/dx)F(x) = f(x)$ 、なる $F(x)$ を $f(x)$ の原始関数（anti-derivative）と言い、積分記号を用いて、 $F(x) = \int f(x)dx$ 、と書く。即ち、原始関数は微分の逆演算として定義される。

以上のことから、積分区間の上限 b を変数 x とすると、 $F(x)$ は、定数 $F(a)$ と a から x までの定積分で与えられる $F(x) = F(a) + \int_a^x f(x)dx$ 。この $F(x)$ を数値計算する一般的な方法を以下に述べる。これは $F(x)$ が初等関数で表わせない場合、或いは $f(x)$ が数値データでのみ与えられる場合、のいずれの場合にも対応できる。

【方法】

関数が定義されている区間を n 等分する。（メッシュ点を x_j , $j = 0, 1, \dots, n$, とする。）その一つの小さな区間における積分 $\int_{x_{j-1}}^{x_j} f(x)dx$ を高精度の数値積分法 [1] により計算する。更に、その積分値の累積を計算することにより、メッシュ点 x_k における積分値を計算する

$$F(x_k) = F(a) + \int_a^{x_k} f(x)dx = F(a) + \sum_{j=1}^k \int_{x_{j-1}}^{x_j} f(x)dx$$

メッシュ点の中間の点における $F(x)$ は補間により計算する。（高精度の多項式補間法は [9] に示されている。）更に、関数が区間 $[0, \infty)$ で定義されている場合、原点近傍では冪級数展開式を、無限遠点近傍では漸近級数展開式により $F(x)$ を計算する。計算の際のパラメータは、分割の区間幅、数値積分公式の次数、冪級数展開を使う領域の上限の位置、漸近展開を使う領域の下限の位置、である。これらは要求精度に応じてテストをしながら決める。

【計算対象】

計算した関数は以下の通りである。関数の定義は[10,11]に従っている。

- (a) 積分が初等関数で表わせる、或いは初等関数となるもの
指数関数、対数関数、逆三角関数（特に逆正接関数）
これらは、コンパイラの組み込み関数を利用して、計算精度の評価を行った。
- (b) 初等関数で表わせない積分
誤差関数と補誤差関数、Fresnel 余弦積分、Fresnel 正弦積分、積分指数関数、積分余弦関数、積分正弦関数、不完全ガンマ関数
これらの関数は他の計算法によるプログラム[12]を利用して、計算精度の評価を行った。

【結果】

倍精度演算で倍精度目一杯の計算精度を得た。

【議論】

既存の方法との関係を述べる。関数計算は過去数世紀にわたり調べられてきた。計算の方法は多種多様にある。（膨大な数の文献がある。総合報告には、例えば、[13]がある。）現状では、種々の方法で計算できる状態になっている。典型的には区間で分けて、それぞれの区間で適切な計算法を使って計算する：

- ・原点近傍 冪級数展開を使う
- ・無限遠点近傍 漸近展開を使う
- ・中間の領域 連分数展開を使う。漸近展開の領域から更に内側へ計算可能な領域を広げる
数値積分を使う
元の被積分関数をそのまま使う Romberg 積分、Gauss 型公式、等を使う
積分の表式を変換してから積分する 無限区間の積分に変形して台形公式を使う
多項式近似（全区間をいくつかの区間に分割し、その区間で近似式を作る）を使う
最大誤差を最小にする近似法（Chebyshev 近似）を使う
Taylor 級数展開法（展開係数（高階微分）を数値で求めて表で持つ）を使う
有理多項式近似を使う

冪級数展開と漸近展開は確立された方法である。新しい方法が出てくるのは中間の領域での計算法である。今回の計算法は、数値積分を使う、その際、元の被積分関数をそのまま使う、積分法が単純かつ高精度という特徴を持つ。これは適用性が広いというメリットがある。

参考文献

- [1] 石川英明、「原子構造の高精度数値計算法」、日本コンピュータ化学会 2010 春季年会講演予稿集。
- [2] 石川英明、「原子構造の高精度数値計算 —軽元素への適用—」、日本コンピュータ化学会 2010 秋季年会講演予稿集。
- [3] 石川英明、「応用数理と計算科学における理論と応用の融合に向けての提言」、in 「数理解析研究所講究録」、出版予定。
- [4] 石川英明、「量子力学における高精度数値計算法—計算科学と応用数理の融合とマルチ・ディシプリンの推進」、投稿中。
- [5] 石川英明、「量子力学と数値解析 —物質科学の基礎理論と数値解析の融合—」、in 「研究集会報告集、第 13 回 常微分方程式の数値解法をその周辺」、幸谷智紀（編）、2014 年, pp. 1-12.
- [6] 高木貞治、「解析概論」、岩波、1961.
- [7] V. I. スミルノフ、「高等数学教程」、1、共立、1958.
- [8] E. ハイラー、G. ヴァンナー、「解析教程」（上、下）、シュプリンガー・ジャパン、2006.
- [9] H. Ishikawa, “An accurate method for numerical calculations in quantum mechanics,” *J. Phys. A* **35** (2002) 4453–4476
- [10] M. Abramowitz and I. A. Stegun, ed., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, 1972.
- [11] 森口繁一、宇田川金久、一松信、「数学公式 III」、岩波、1960.
- [12] 渡辺力、名取亮、小国力、「Fortran77 による数値計算ソフトウェア」、丸善、1989.
- [13] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and C. W. Clark, *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge University Press, 2010.

数値基底を用いた磁気遮蔽テンソルの計算と NMR 化学シフトの評価

○中川克己

MO BASICS Research (〒223-0062 神奈川県横浜市港北区日吉本町 3-1-1-201)

【緒言】

NMR 法では磁場と原子核の磁気モーメントの相互作用による電磁場との共鳴の周波数を測定する。外部磁場により分子中に電子流が誘起され遮蔽磁場が生成されて共鳴周波数が変化するので、基準値からの差 (化学シフト = δ) を介して分子中の原子の配位や運動の様子が分かる。筆者は **DV-X α** 法を一般的な外部磁場が存在する場合に拡張し、遮蔽磁場を計算するプログラム **DVNMR** を開発した。**DV-X α** 法では基底関数として Hartree-Fock-Slater 方程式を数値的に解いて求めた自然な原子軌道を用いるため精度の高い結果が期待される。また磁場の存在下では MO は一般に複素数の値をとるが、**DV-X α** 法では積分を数値的に行うため複素数の MO を含む積分も容易に実行できる。反面 δ の計算には数値誤差が伴い易い¹⁾ ので誤差を軽減する工夫がいる。

DVNMR により第 1~3 周期の原子からなる一連の小分子に対して δ と密接に関連する遮蔽定数 σ を求め、実測値との比較を行った。

【方法】

原子の原子核が、空間的に一様な磁場 \mathbf{H}_0 に対応するベクトルポテンシャル \mathbf{A} の原点 \mathbf{O} に位置する場合、**DV-X α** 法で用いる実数の原子軌道 u_r は系の固有関数ではないものの、系を記述する適切な基底関数である。しかし原子核の位置が \mathbf{O} と一致しない場合、 u_r をそのまま基底関数として用いると算出される物理量が原子の位置に対する依存性を持つ。これを防ぐには複素位相因子 $e^{i\alpha\theta}$ を掛けた $\chi_r = e^{i\alpha\theta} u_r$ を基底関数としなくてはならない。²⁾ ここで α は微細構造定数であり、原子 B の原子核の座標を (X_B, Y_B, Z_B) とする時 $\theta = \frac{H_0}{2} (xY_B - yX_B)$ である。さらに \mathbf{H}_0 の 1 次の近似の範囲で、Fock 行列の要素 F_{rs} は、原子単位系で

$$F_{rs} = \int \chi_r^* F \chi_s dv = \int e^{i\alpha(\theta_A - \theta_B)} u_r \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + Ex - \frac{\alpha H_0}{2} L_B^z \right] u_s dv \quad (1)$$

となる。ここで χ_r は原子 A に属する原子軌道、 χ_s は原子 B に属する原子軌道であり、 Ex は電子の交換相互作用を表す項、 L_B^z は原子 B の原子核の周りの軌道角運動量演算子の z 成分である。(1) の右辺の [] 内の第 1 項から第 4 項までは従来の **DV-X α** 法で得た結果を利用できる。また第 5 項で L_B^z は座標に関する微分を含むが、実球面調和関数 $y_{l,m}$ (l : 角運動量子数、 m : 磁気量子数) には $L_B^z y_{l,m} = m i y_{l,-m}$ の関係が成り立つので、実際には微分は消えて数値微分に伴う誤差は発生しない。また (1) の被積分関数には複素数の項が含まれるものの数値計算上全く困難はない。(1) の固有値問題を解いて MO として $\phi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r$ が求められる。 C_{ir} は一般に複素数である。厳密にはさらに SCF 計算をすべきであるが、 \mathbf{H}_0 の 1 次の近似では $\rho(r')$ は変化しないので 1 回で計算を終了してよい。磁場が印加され ϕ_i が複素数になると電子は流れ \mathbf{j}_i を持つ。

$$\mathbf{j}_i = \frac{1}{2i} (\phi_i^* \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_i^*) - \alpha \mathbf{A} \phi_i^* \phi_i \quad (2)$$

全占有軌道について (2) の和をとり、さらに Biot-Savart 則を使うと原子核の位置における遮蔽磁場が求められる。(2) の右辺に微分が見られるが、Legendre 陪関数の微分に関する漸化式²⁾ を用いると角度成分については微分が回避出来る。本方法は一般に用いられている Ramsey の式²⁾ より遠回りにはなるが、物理的な実体が見易く、また \mathbf{H}_0 の 1 次の近似をとる以上の近似は行っていないので一般性のある方法と言える。

遮蔽磁場は一般には外部磁場と異なる方向を向くので両者の比 (遮蔽定数) はテンソル σ_{rs} ($r, s = x, y, z$) となるが、 σ_{rs} の対称成分を取り出して対角化した対角成分 σ_{ii} ($i = 1, 2, 3$) によって特徴づけられる。但し液体や気体の試料で観測されるのは等方性成分 $\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii}$ である。 δ は σ_{iso} と $\delta = -(\sigma_{iso} - \sigma_{iso,ref})$ の様に関係づけられる。 $\sigma_{iso,ref}$ は TMS 等の基準物質の σ である。理論計算の精度評価には δ より σ_{iso} の方が使い易いので以下では σ_{iso} を用いて議論を進める。

【結果】

計算対象として最近のベンチマーキングの論文⁴⁾ 所載の分子を中心に若干の補充をした。まず DV-X α 法によって対象分子の MO を計算した。計算の条件として α 値、well potential 等のパラメーターがあるが、極力正確な MO が得られると考えられる条件を設定した。またサンプル点はエネルギー勾配の計算のために開発した数値誤差の少ない方法⁵⁾ で生成した。得られた MO を使って新たに開発した(1)や(2)式を実装したプログラム DVNMR で σ_{iso} を算出した。

Fig.1 と Fig2 に CH₄, CFH₃, C₂H₄, C₆H₆, H₂CO の ¹³C と ¹H の σ_{iso} の計算値(σ_{iso_calc})と実測値(σ_{iso_exp})の対応を示した。¹³C では 10ppm 程度、¹H では 2ppm 以内の精度が得られた。

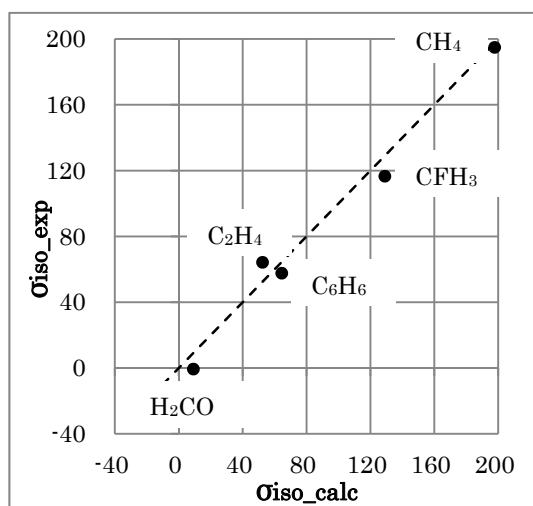


Fig. 1 Calculated σ_{iso} vs experimental σ_{iso} (ppm) of ¹³C in small organic molecules.

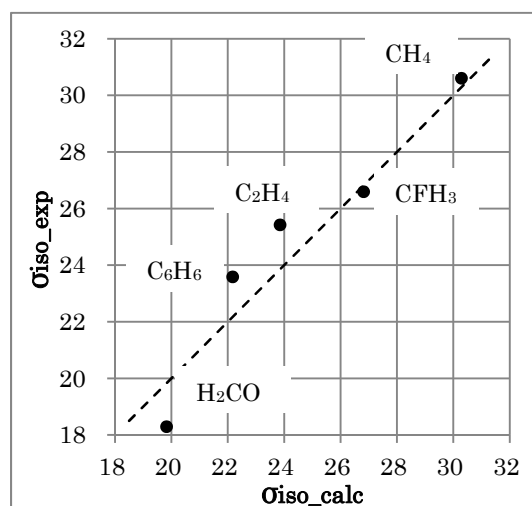


Fig. 2 Calculated σ_{iso} vs experimental σ_{iso} (ppm) of ¹H in small organic molecules.

Table 1 に第 2 周期、第 3 周期のその他の原子を含む分子の計算結果を示す。Basis の欄には使用した基底関数を示す。例えば ¹⁷O では 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z の 5 個の基底関数を用いられている。また実測値(σ_{iso_exp})の他に、RHF や CCSD(T)で注意深く計算されたベンチマークの値⁴⁾ (σ_{iso_RHF} ,

		Basis	σ_{iso_calc}	σ_{iso_RHF}	$\sigma_{iso_CCSD(T)}$	σ_{iso_exp}
N ₂	¹⁵ N	1s-3p	-85.53	-113.20	-58.76	-61.6
NH ₃	¹⁵ N	1s-3p	265.70	---	---	264.54
H ₂ O	¹⁷ O	1s-2p	337.03	328.13	337.93	323.6
SO ₂	¹⁷ O	1s-2p	-246.67	-335.59	-240.32	(-231.0)
F ₂	¹⁹ F	1s-3p	-222.92	---	---	-204
CFH ₃	¹⁹ F	1s-3p	519.21	486.68	482.66	470.6
HF	¹⁹ F	1s-3p	427.53	414.68	420.17	409.6
PN	³¹ P	1s-4p	8.21	-108.45	55.65	53
HCP	³¹ P	1s-4p	340.21	339.69	390.77	353.05
H ₂ S	³³ S	1s-3d	742.36	711.31	739.98	(-707.1)
SO ₂	³³ S	1s-4p	-233.65	-395.22	-195.38	(-152.5)

Table 1 σ_{iso} s calculated by this method and by other methods (See text.) vs experimental σ_{iso} of hetero atoms.

参考文献

- 1) T.Helgaker et al, Chem.Rev., **99** (1999), 1, 293-352
- 2) C.P.Slichter, "Principles of Magnetic Resonance" 3rd ed., Springer, 1990
- 3) 森口繁一 他, 数学公式III, 岩波書店, 1960, p127
- 4) A.M.Teale et al, J.Chem.Phys., **138** (2013), 024111
- 5) K.Nakagawa, Japan patent 2014-182419A (2014.9.29)

$\sigma_{iso_CCSD(T)}$)も示した。実測値の()内に示した値は信頼性が低いと判断されている値である。興味深いのは、H₂O や HCP の場合の様に、必ずしも CCSD(T) の結果が RHF の結果より実測値に近いとは限らない点である。

本方法による結果(σ_{iso_calc})は、少なくとも RHF の結果と同等の精度を持つと判断されるが実用上十分とは思われない。今後 DV-X α 法の MO の計算条件の改善を試みる予定である。さらに原子の配位の判定に有効な原子核のスピン間相互作用を取り込む事も検討している。

量子化学計算による気体分子の溶解度：調和溶媒和モデルによる検討

○石川 敦之¹、鎌田 将宏²、中井 浩巳¹⁻⁴(¹早大 理工研、²早大 先進理工、³JST-CREST、⁴京大 ESICB)

【緒言】 気体分子の溶解度は、有機化学・無機化学において重要な物性のみならず、有害物質の分散などを図る指標として環境化学の分野でも重要視されている。しかし、気体分子の溶解度は実験条件に大きく左右される敏感な量であり、任意の分子について溶解度を精度良く測定することは容易ではない。このような事情から、理論計算から気体の溶解度を求める様々なアプローチこれまで提案されてきた。そのうち最も一般性の高いものは量子化学計算を利用するものであるが、既存の量子化学手法は凝縮相の熱力学量（エンタルピー・エントロピー・自由エネルギー）の算出において大きな問題を抱えており、気液平衡系を取り扱うことは困難であった。

近年、我々の研究室が開発した調和溶媒和モデル(Harmonic Solvation Model: HSM)は上記のような問題点を解決した手法であり、この手法を用いることにより凝縮相のエンタルピー・エントロピー項を高精度に求めることが可能となった。本研究は、この方法を用いて量子力学計算から気体分子の溶解度を算出する手法を確立することを狙いとす。

【方法】 一般に気体の溶解度は Henry 定数(k_H)によって表される。 k_H は、分子の溶媒和自由エネルギー(ΔG_{solv})から次式により求めることができる。

$$k_H = RT \exp(\Delta G_{solv} / RT)$$

ここで、 R は気体定数であり T は温度である。 ΔG_{solv} は、気相の Gibbs エネルギー(G_{gas})と溶液内の Gibbs エネルギー(G_{sol})を用いて

$$\Delta G_{solv} = G_{sol} - G_{gas}$$

から算出することができる。 G_{sol} の算出において、既存の量子化学手法では溶液内分子の並進・振動・回転運動を理想気体モデル(ideal gas model: IGM)で記述する。これに対し、HSM では並進・回転を溶媒和 cavity 間との振動相互作用により記述する。このため、エンタルピー項の算出や、特にエントロピー項の算出において IGM と HSM は大きく異なった挙動を示す。

本研究においては、 H_2 , N_2 , CO や CH_4 など比較的多くの測定が行われている小分子 25 分子を計算対象とした。構造最適化・振動数計算は MP2/aug-cc-pVTZ で行い、エネルギー評価は CCSD(T)/aug-cc-pVTZ の計算レベルで行った。溶媒和モデルには conductor-like polarizable continuum model (CPCM)を利用した。実験値は文献[3]および[4]を参照した。

【結果】 Figure 1 に、IGM および HSM による 25 分子の(A) 溶媒和エンタルピー、(B) 溶媒和エントロピーの寄与、(C) 溶媒和 Gibbs エネルギーを示す。HSM はエンタルピー、Gibbs エネルギーについて IGM を改善し、とくにエントロピー部分について著しい改善をもたらすことがわかる。

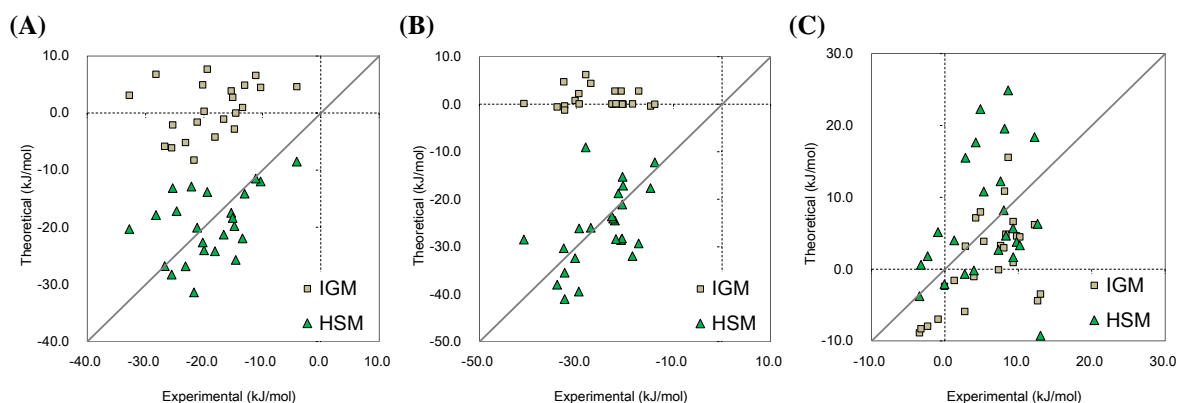


Figure 1. Comparison between experimental and theoretical values for (A) solvation enthalpy (ΔH_{solv}), (B) solvation entropy contribution ($T\Delta S_{solv}$), and (C) solvation Gibbs energy (ΔG_{solv}) calculated by IGM and HSM.

さらに、Figure 2 に Henry 定数の温度依存性(相対値)を示す。(A)アルカン、(B)ハロアルカンともに IGM では温度依存性を全く記述できていないが、HSM により温度依存性を正しく表現できていることが解る。Henry 定数の温度依存性は主に溶媒和エントロピーにより決定されることから、HSM による溶媒和エントロピーが溶解現象を正しく表現できていることがわかる。

以上の結果から、HSM の利用により量子化学計算でも気体の溶解度を高精度に計算できることが明らかとなった。また、溶媒和エントロピーを正しく算出できることから溶解度の温度依存性についても正しく表現できることが示された。

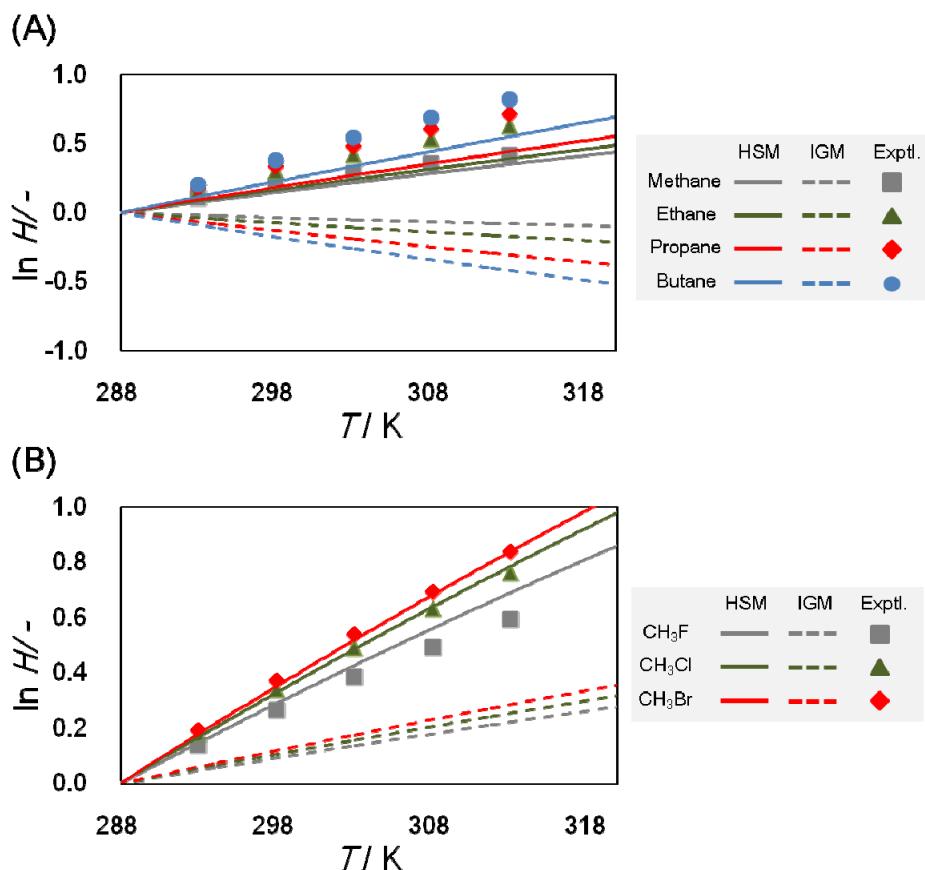


Figure 2. Temperature dependence of the Henry's constant calculated by IGM and HSM. Relative value w.r.t 288.15 K were shown. (A) alkanes, (B) haloalkanes.

References

- [1] H. Nakai, A. Ishikawa, *J. Chem. Phys.*, **141**, 174106 (2014)
- [2] A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **624**, 6 (2015)
- [3] R. Sander, *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 29615 (2014)
- [4] 化学便覧(第6版、基礎編II), 丸善, (2004)

○片岡洋右(法大生命)¹ 山田祐理(東電大理工)²¹法政大学生命科学部環境応用化学科(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)²東京電機大学理工学部(〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂)

【緒言】

レナードジョーンズ系の状態方程式を炭化水素系に適用する[1]。分子に含まれる電子の個数 n を変数として実験データを解析して相互作用パラメータを n の関数として定めた。 n を与えれば炭化水素系の凡その物性が分かる。

【モデル】

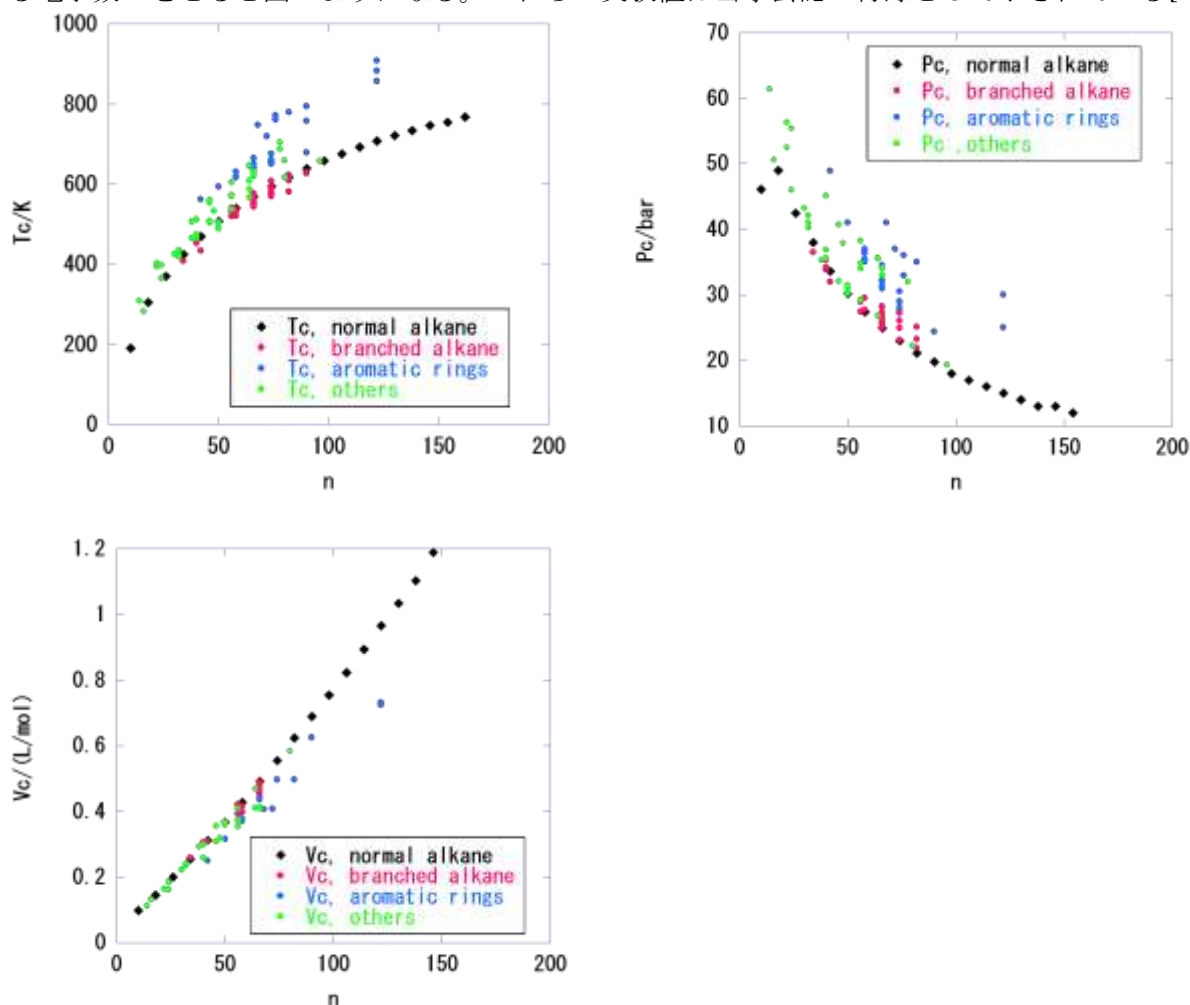
12-6 レナードジョーンズ相互作用する球形分子を仮定している。炭化水素は球形ではないが、液体・気体においてはランダムな配向をとるため、球形に近似できると考える。相互作用の関数形は、分子間距離 r を変数として次の形である。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで ϵ はポテンシャルの深さを示すパラメータであり、 σ は分子直径を表すパラメータである。これらの値を指定すれば具体的な分子を特定できる。

【臨界定数】

炭化水素の臨界定数(臨界温度 T_c , 臨界圧力 p_c , 臨界体積 V_c)を縦軸にとり、横軸には分子に含まれる電子数 n をとると図のようになる。これらの実験値は当学会誌の付録として示されている[2]。



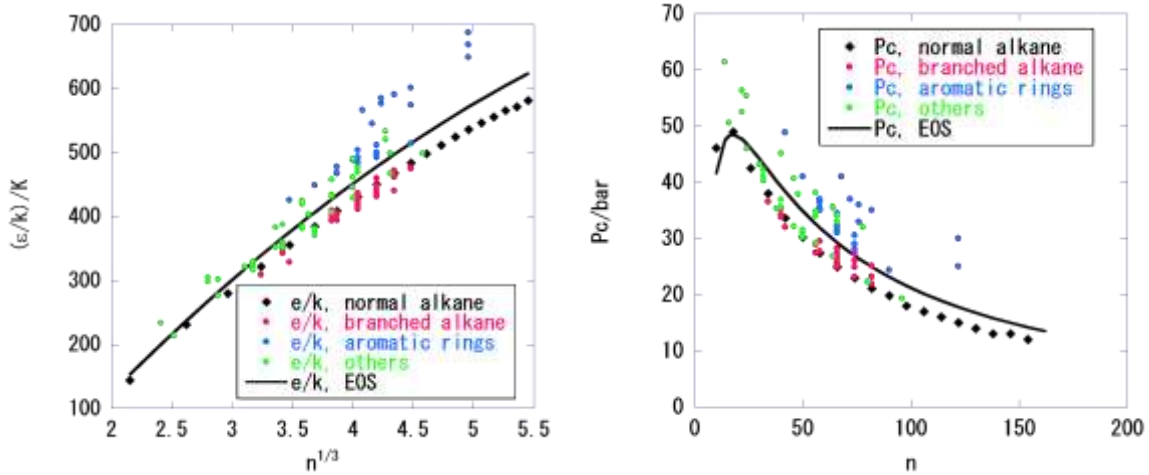
【LJ系の臨界定数】

LJ系の臨界定数は相互作用パラメータと次の関係がある[1]。

$$T_c = 1.321 \varepsilon/k \quad (2), \quad p_c = 0.219 \varepsilon/\sigma^3 \quad (3), \quad V_c = 2.57 \sigma^3 \quad (4)$$

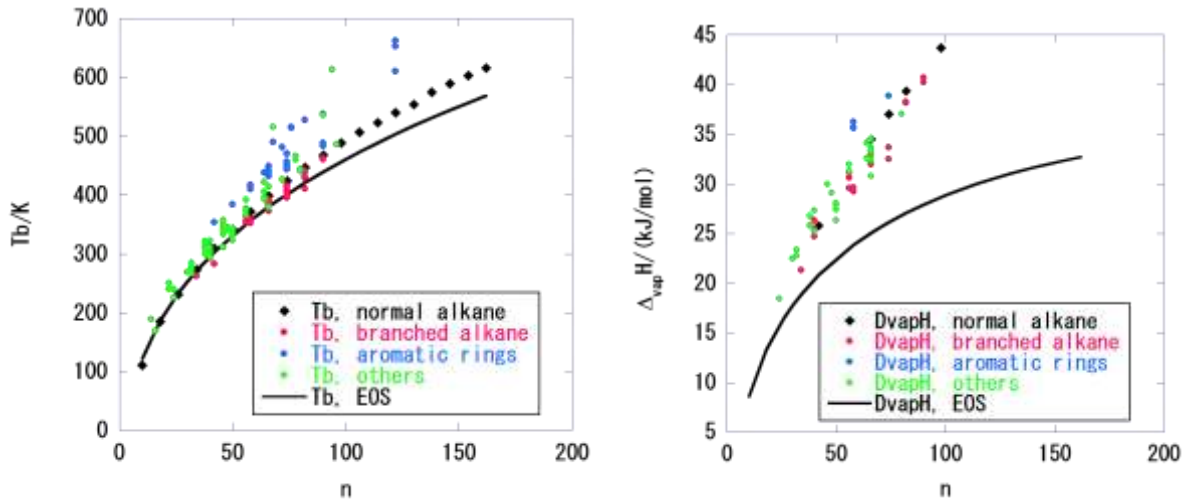
この(2)式を使って図のように T_c の実験値の最小二乗法近似から ε を n の関数として定めた。同じく式(3)から σ を n の関数として定めた。

$$\begin{aligned} (\varepsilon/k) / K &= -12.865n^{2/3} + 240.34n^{1/3} - 304.1; R^2 = 0.8018, \\ \sigma / \text{\AA} &= 0.2049n^{2/3} + 0.3919n^{1/3} + 2.8519; R^2 = 0.9427 \end{aligned}$$



【沸点】

得られた状態方程式から沸点と蒸発エンタルピーを求め、実験値と比較した。沸点は良い一致を示すが蒸発エンタルピーは n が大きな分子でずれが目立つ。



【相互作用パラメータの n 依存性】

相互作用パラメータ ε/k と σ はおよそ $n^{1/3}$ に比例する。分子の体積は σ に比例すると考えられる。この体積の n 依存性は直鎖炭化水素について Gaussian での計算からも確かめられた。 ε/k についての簡単な説明が待たれる。反発項と引力項とが分子間距離が σ の時、打ち消しあうと考えられるので、反発項と引力項ともにおよそ $n^{1/3}$ に比例すると予測される。そこで反発項と引力項のいずれか一方でも n 依存性が分かれば理解が進むと期待される。

参考文献

- [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130 (2014).
 [2] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10 (2015)

複数結合ポーズ系の標準自由エネルギー計算

○谷田 義明、松浦 東

富士通研究所 (〒243-0197 厚木市森の里若宮 10-1)

【緒言】

計算機システムの高速度化、計算手法の進展によって Fragment Based Drug Design (FBDD: 計算機支援によるフラグメントベースの創薬) が現実のものになろうとしている。我々は、フラグメントライクな分子に対して、アルケミカル変換法による結合親和性 (結合自由エネルギー) 予測への影響について調べた。対象として、テオフィリン分子/RNA 複合体を用いた。その結果、リガンド分子と結合サイトの距離のみを拘束したシミュレーションでは、結合自由エネルギー推定値が結合サイトを参照するアンカー位置に大きく依存することが分かった。このことは、シミュレーション中にリガンド分子が他の準安定構造や微細なポテンシャルミニマムに長時間トラップされてしまうことを示唆している。

【方法】

結合親和性の定量予測するために、アルケミカル変換法による結合自由エネルギー計算を行った。熱力学的サイクル中で標準状態との関係を維持するために、距離拘束ポテンシャルを用いた (図 1)。また、標的分子側のアンカー原子群を三種類変化させて自由エネルギー計算を行った (表 1)。図 1 から、標準結合自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{bind}}^{\circ} &= \Delta G(B \rightarrow B^*) \\ &\quad - \{ \Delta G(AB \rightarrow AB^R) + \Delta G(AB^R \rightarrow AB^{R*}) \} \\ &\quad + \beta^{-1} \ln(V/V^{\circ}) \end{aligned}$$

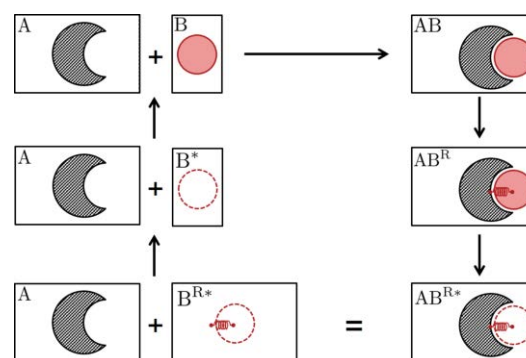


図 1. アルケミカル自由エネルギー計算に用いた熱力学的サイクル

で与えられる。右辺の第 1、2、3 項は Multistate Bennett Acceptance Ratio (MBAR) 法 [1] で評価し、第 4 項は解析的に評価した。

テオフィリン分子/RNA 複合体構造のモデル化には 1O15 (PDB) [2] を用いた。RNA の力場は ff14SB を使い、テオフィリン分子は点電荷に RESP、力場に GAFF を用いた。ユニットセル中に 3 個の Mg²⁺ イオンを Gouda

ら [3] のモデルに従って配置し、セルを中性化するように 26 個の Na⁺ イオンを導入した。自由エネルギー評価のために構造サンプリングは、ストキャスティック動力学計算を用いて時間刻み 2 fs で 100 fs ごと構造をサンプリングした。なお、統計誤差を小さくするために、各原子の初期運動量を乱数で 5 種類発生させて解析に用いた。計算に用いたアルケミカル径路は、結合パラメータ λ ($\equiv (\lambda_R, \lambda_C, \lambda_L)$) で中間状態を記述し、 $(0, 0, 0) \rightarrow (1, 0, 0) \rightarrow (1, 1, 0) \rightarrow (1, 1, 1)$ の径路に沿って、それぞれ不等間隔に 11 点、6 点、15 点とった。また、バネ定数は分散が熱揺らぎ程度になるように選んだ。

【結果】

各アンカー原子群に対して、得られた結合自由エネルギーとその成分を表 2 に示す。#1 とそれ以外との自由エネルギー差が大きいことが分かる。一般に、フラグメント分子は低分子量なために、結合親和性が小さく、かつ結合サイトに複数の結合ポーズをもつことが多い。そこで、我々

表 1. 三種類のアンカー原子群

#	アンカー原子群	平均距離 (Å)	バネ定数 (kcal/mol Å ²)
1	C22(C4'), C22(C3'), C22(O3')	10.2	12.5
2	A7(C4'), A7(C5'), A7(O5')	8.9	3.3
3	U23(C4'), U23(C3'), U23(O3')	10.8	5.8

はメタダイナミクス法を用いて結合ポーズ探索を行ったところ、結合サイト内に複数の結合ポーズを持つこと

表 2. シミュレーションで得られた自由エネルギー成分 (単位は kcal/mol、括弧内は統計誤差).

#	$\Delta G(B \rightarrow B^*)$	$\Delta G(AB^R \rightarrow AB^{R*})$	$\Delta G(AB \rightarrow AB^R)$	$\Delta G(B^{R*} \rightarrow B^*)$	$\Delta G_{\text{bind}}^{\circ}$
1	16.09(0.02)	29.24(0.05)	0.25(0.00)	-5.47	-7.68(0.05)
2	16.09(0.02)	27.06(0.05)	0.30(0.00)	-4.28	-6.69 (0.05)
3	16.09(0.02)	27.17(0.05)	0.25(0.00)	-4.78	-6.30(0.05)

-8.9 (実験値)

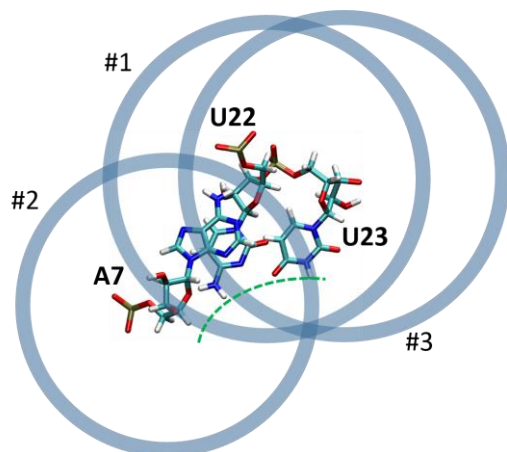


図 3. アンカー原子群によるサンプリング空間 (薄く塗った薄皮領域) の違い.

結果である (図 3、4 参照)。一方、#1 以外のアンカー原子群の場合は、 P_2 の谷が見えないため、他の微小な谷にトラップされてしまうことを反映している。この問題を克服するためには

- i. 結合サイトに対して、リガンド分子の相対的な"向き"を拘束して (P_1 近傍の位相空間) 計算を行うこと (位相空間分割法)、
- ii. 薄皮領域の全域を効率よく探索すること (拡張アンサンブル法)、

などが考えられる。

位相空間分割法によって、得られた自由エネルギー推定値は -8.81 (0.04) kcal/mol となった。この結果は、実験値を非常に良く再現しており、フラグメントベースのドラッグデザインがコンピュータシミュレーションで可能であることを期待させる。

が分かった。そこで、最も安定な自由エネルギーを与える結合ポーズ P_1 と二番目に安定な自由エネルギーを与える結合ポーズ P_2 について調べたところ、#1 のアンカー原子群からほぼ等距離に構造 P_1 、構造 P_2 が存在していることが分かった。また、メタダイナミクス法の結果は、両者の自由エネルギー差は約 2 kcal/mol であった。これらのことから、距離のみを拘束したサンプリングでは、#1 のアンカー原子群の場合、構造 P_2 のトラップの影響が大きく、他のアンカー原子群では構造 P_2 の存在を認識できないため、その他の微細な自由エネルギーミニマムのトラップの影響が大きいことが示唆される。すなわち、#1 の結合自由エネルギー推定値は、結合パラメーター λ の変化とともに P_1 から脱出したリガンド分子が準安定構造 P_2 に長時間トラップされた

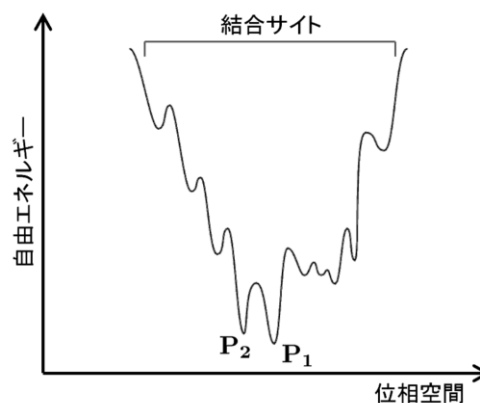


図 4. #1 の張るサンプリング空間の模式図.

参考文献

- [1] M. R. Shirts and J. Chodera, *J. Chem. Phys.*, 129, 124105 (2008).
- [2] G. M. Clore and J. Kuszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1518 (2003).
- [3] H. Gouda *et al.*, *Biopolymers*, 68, 16 (2003).

3Dプリンタ用分子モデルの製作と、触って見る分子モデル教育の実践

○吉村 忠与志¹、吉村 三智頼²

¹福井工業高等専門学校名誉教授

²敦賀気比高等学校(〒914-8558 敦賀市沓見町 164-1)

【緒言】

見えないもの、特に分子の視覚化は教育現場で進められている。電子書籍のデジタル教科書が販売されるようになり、iPad等の電子機器でなぞるだけで3D分子モデルが見ることができる。マウスや指でぐるぐると回転させ、分子の構造をパソコン画面内で視覚的に学習できるようになった。しかし、これはあくまでバーチャルな体験であり、3D分子モデルを触って見るという実体験はできない。3D分子モデルであれば、素手で触って分子構造を確認・納得できる学習をさせたいものである。

そこで、近年10万円台で購入できる安価な3Dプリンタがあるので、RepRap仕様3Dプリンタを購入し、それによる3D分子モデルの作成・創作を試みた。いろいろな分子構造の座標データが公開されているものの、そのデータをそのまま使って分子モデルを作成できるCADがほとんどなく、3Dプリンタが安価になっても分子モデルを作成できるCADの報告が少ない中で、OpenSCADを利用した分子モデルの設計と作成について報告した。

筆者は高等学校理科(物理・化学・生物)を担当する教諭であるが、安価になった3Dプリンタの活用を教育現場で発揮できないかを試行模索する中で、3Dプリンタを利用して分子モデルを作成し教材とした。化学基礎の授業「分子構造としくみ」に活用し、生徒に分子をモデリングさせ、それをデジタルデータ化して3Dプリンタで3D分子モデルを作成し、“3D分子を作って触って見る”化学教育を推進する授業を実践したので報告する。

世界的にもOpenSCADによる3Dプリンタ用分子モデルの作成の報告はなく、新規的な発想での教育方法の改善でもあり、筆者らが開発した方法で3D分子を作成し、触って見る分子構造の学習方法に一矢を投じることを教育目標とする。

【教育実践】

高校「化学基礎」を受講修了した敦賀気比高校・特別進学コース1年2クラス51名に対して、3Dプリンタを教室に持ち込み、分子モデリングソフトWinmostarで水分子とダイオキシン2,3,7,8-TCDDと1,4,6,9-TCDDを設計し、3D分子モデルを作成し、触って体験する授業を実践した(図1)。それぞれの分子の化学的性質についても講義した。



図1 3Dプリンタを持ち込んだ授業風景



図2 ダイオキシンの異性体(右が有害な2,3,7,8-TCDD、左がほぼ無害な1,4,6,9-TCDD)

水は水素原子2個と酸素原子1個からなる分子であるが、原子間の結合は共有結合であり極性を持った分子となる。水素-酸素-水素の結合角度が 104.45° となることが3D分子モデルではよく理解できた。ゆえに、極性を持つことも立体視から理解できたと考える。

ダイオキシンは有害な環境物質として注目されているが、ダイオキシン類には多くの異性体が存在し、有害な2,3,7,8-TCDDと、ほぼ無害な1,4,6,9-TCDDは分子式では同じであるのに対して、分子構造が異なるだけである。分子構造の異なる2つのダイオキシンを設計し、3Dプリンタで作成したもの(図2)を触って見ることによってダイオキシンの有害性も分子構造からくることが理解できたと考える。

受講した生徒は教科「化学基礎」で分子の構造と共有結合のしくみについてすでに学習済みである。しかし、教科書という冊子体の中での分子モデル学習であり、実感のないものであった。そこに、触って見る体験という分子モデルの学習を実践したことで分子構造を学ぶ上で極めて効果的な復習であった。アンケート報告の中でも記述しているが、生徒からも教育的に効果のある復習ができたと評してくれた。

【アンケート結果】

今回の講義を受講して、「下記のアンケート項目に関して該当する項目に(はい・いいえ)で回答しなさい。」とした。授業アンケートの項目はつぎのような7設問とした。

(設問1)3Dプリンタを初めて見ましたか (設問2)3Dプリンタは日本人が発明したものと知っていましたか

(設問 3) この講義でプリンタのしくみを理解しましたか (設問 4) 3D プリンタがあれば何か作りたいですか (設問 5) 3D プリンタで作った分子モデルを触って、分子構造が理解できましたか (設問 6) この講義を通して、水やダイオキシンの化学的性質を理解できましたか (設問 7) この講義を通して、あなたが感じたことを具体的に記述しなさい

授業終了後、上記のアンケート設問に対する回答を受講生全員から得た。結果は図 3 のようであった。

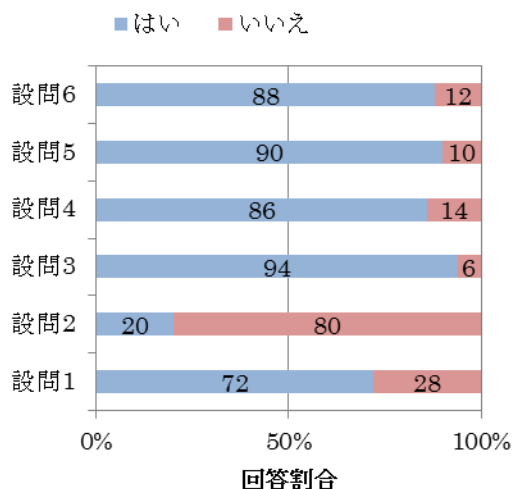


図 3 アンケート設問に対する回答(はい・いいえ)の割合

つぎに、生徒がこの授業を通して感じ記述したこと(設問 7)を整理する。生徒らのコメントを○印で区分する。

まず、分子モデルと化学に関しては、分子結合のしくみについてよくわかりました○分子モデルを触ることができて、良かったなと思いました○少しずつ層になっていくのを見ておもしろかったです。化学の復習もすごく分かりやすく勉強になりました○授業だけでは理解できないものやイメージしにくい分子などですが、この講義を通してとても理解することができました○将来、先生たちが立体的なものを 3D プリンタで作り、授業に使ってあげれば生徒も分かってくれると思う○分子モデルによって分子がどのような形で結合されているのかが分かった○教科書を読むだけでは分かりにくいところも 3D プリンタを使って見たり触ったりできると分かりやすいなと思った○この講演を聴いて化学が意外と身近なところにあるんだと分かり、もっとたくさん勉強したいなと思いました。

3D プリンタに関しては、将来、家庭に 1 台 3D プリンタがある時代がくると思うと、すごいと思いました○3D モデルもとても間近でみることができ良かったです。モデルがすごく細かく感動しました○細かな曲線が刻まれていてとてもプリンタで作ったとは思えないほどの出来映えでした○3D プリンタはテレビなどで何度か見たことがあるけれど実物は初めて見ました○3D プリンタは以前から知っていたが、原理を理解できた○3D プリンタはいろいろなメディアで少し知っていたが、今回の講義でより深く知ることができました○3D プリンタを使っの講演はとても珍しく、使い方、しくみなど、いろいろ教えていただいた○3D プリンタは中 2 のときの夏季宿泊研修で見たことがあり、そのときのものは砂っぽいものでも良かったけれど、今日のは丈夫でした。技術の進歩ってすごいと思いました○吉村さんが自分で組み立てたものだ聞いてとても驚いた○3D のものがプリンタで本当に作れるなんて驚いた○実物にも触ることができたのでよかったです。将来、3D プリンタを買ってみたいです○いつかは自分も 3D プリンタを使用してみたいと思った○休み時間になり、教壇の 3D プリンタに歩み寄ってみると、複雑でリアルな模型があり、驚きました○最後に、ものづくりには倫理観が必要。包丁でも車でも便利な陰には危険があり、3D プリンタでもこれらをわきまえていくことが必要。という生徒のコメント等があった。感想・意見等を記述した内容を見ると、可視することができない分子を、分子モデリングソフトで設計し、それを 3D プリンタで出力することで立体物を触って体験する分子モデル教育ができたと考える。化学基礎を学ぶ上で、3D プリンタで 3D 分子モデルを作り触って見る体験学習は板書だけにとどまらず大変教育的効果があったことが分かった。さらに、3D プリンタ技術への期待感が大きかった。

【今後の課題】

3D プリンタを用いて分子モデルを作って触って体験する講義を実践し、その教育成果を報告した。今回は、個々の生徒が自ら分子をモデリングしようとする機会まで発展させることができなかったが、3D プリンタを使って設計した分子モデルを作成しようとする生徒に対しては個々に対処し教育効果を上げる予定である。課外活動を通した生徒自身による 3D プリンタでのものづくりについては事後報告とする。

高校教育では、ものづくり教育を実践する工業系高校に 3D プリンタが導入され、教育を含めた教育実習が行われ始めているのが現状である。教育現場で 3D プリンタが常時活用され、カリキュラム化されるのは当分先のことである。この黎明期の教育現場において 3D プリンタの普及活動をするのは極めて重要である。

【参考文献】

吉村三智頼、吉村忠与志、*J. Technology and Education*, Vol.22, No.1, pp.1-6 (2015).

シアン化水素における陽電子親和力の H/D 同位体効果の理論的解明

○浦川 海尋、北 幸海、立川 仁典

横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科

(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【緒言】

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 γ 線を放出する。この性質を利用した陽電子分光法は物理学、化学、物質科学、医学・生理学など様々な分野で広く応用されている[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原始・分子と一時的に安定な複合体（陽電子複合体）を形成することが知られているが、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、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、振動励起状態における 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 H/D 同位体効果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(T)同位体効果の発現機構の解明を目的とし、まず最も小さなニトリル化合物であるシアン化水素(HCN)に着目し、各振動準位における PA とその同位体シフトに対する理論的解析を行った。

【方法】

シアン化水素分子に対する、振動の寄与を含まない垂直 PA を次式で定義した：

$$PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) \equiv E^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) - E^{[\text{HCN}; e^+] }(\mathbf{Q})$$

ここで、 $E^{\text{HCN}}(\mathbf{Q})$ と $E^{[\text{HCN}; e^+] }(\mathbf{Q})$ はそれぞれ基準振動座標 \mathbf{Q} におけるシアン化水素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おいて 1 電子、1 陽電子、1 電子- 1 陽電子励起配置を含む CISD 法(電子基底: 6-31++G(2df,2pd)、陽電子基底: 15s15p3d2f1g GTFs)を用いた。本研究ではさらに、振動の寄与を取り入れるために、その振動状態における PA の期待値(振動平均 PA)を次式により算出した：

$$PA_v^{\text{HCN}} = \frac{\int PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q}) |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}{\int |\psi_v(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q}}$$

ここで、 $PA^{\text{HCN}}(\mathbf{Q})$ および $|\psi_v(\mathbf{Q})|^2$ は基準振動座標 \mathbf{Q} における垂直 PA と振動の確率密度である。振動の確率密度は変分モンテカルロ(VMC)法で算出した。

【結果】

Fig. 1 に各振動準位における PA_v の H/D 同位体シフトを示す。Fig. 1 より、CH 伸縮振動励起状態において H/D(T)同位体置換により PA が最も減少していることがわかる。一方、振動基底状態やその他の振動励起状態における PA の同位体シフトは相対的に小さいことがわかる。従って、CH 伸縮振動励起状態において PA の H/D(T)同位体効果が顕著に現れることがわかった。また、線形回帰分析の結果から HCN において、 PA_v に対する H/D(T)同位体シフトは永久双極子モーメント、分極率の変化により発現することがわかった。その他詳細は当日報告する。

参考文献

[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).

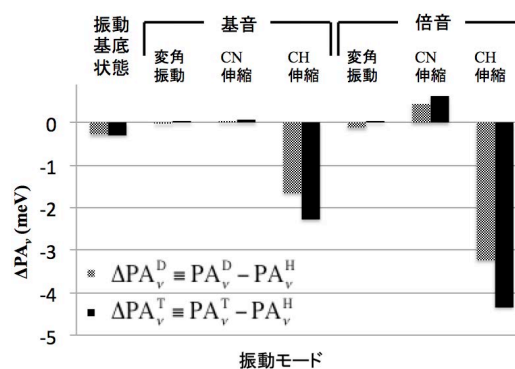


Fig. 1 各振動状態における振動平均 PA (PA_v) の H/D(T)同位体シフト

金属ナノ粒子の物性発現機構に関する理論解析

○石元孝佳^{1,2}、稲富雄一³、本田宏明⁴、古山通久^{1,2,5}

¹九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

²JST-CREST(〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)

³九州大学大学院システム情報科学研究院(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

⁴九州大学情報基盤研究開発センター(〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

⁵九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

金属ナノ粒子は燃料電池電極触媒や排出ガス浄化触媒、水素吸蔵材料など環境・エネルギーの幅広い分野で利用されている。京都大学の北川(宏)らの研究グループでは、バルク状態では固溶しない Pd と Pt から Pd/Pt コアシェルナノ粒子を作成し、水素処理することで安定な固溶体構造の合成に成功した [1]。またこの PdPt 固溶体構造は Pd 単体のナノ粒子よりも多くの水素を吸蔵するという物性を示したがその発現機構の解明には至っていない。このような金属ナノ粒子で初めて発現する物理・化学現象にはバルクや表面モデル、小規模なクラスター解析では困難な金属ナノ粒子特有の電子状態変化が大きな影響を及ぼしていると予想される。そこで本研究では金属ナノ粒子特有の物理・化学的性質を解明するために、2nm を超える金属ナノ粒子に対する第一原理計算を実行し、安定性や構造変化・状態密度などを解析した。

【方法】

本研究では、金属ナノ粒子として粒径約 2.8nm に相当する Pd と Pt が 711 原子からなるモデル構造を取り上げた。計算には密度汎関数理論に基づく VASP を使用し、コアシェル、固溶体モデルの構造最適化計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE を用い、カットオフエネルギーは 400eV とした。

【結果】

図 1 には、Pd₂₀₁Pt₅₁₀、Pt₂₀₁Pd₅₁₀ からなるコアシェル、固溶体構造の断面図を示す。ここで固溶体構造の乱雑さについては短距離秩序パラメータを最適化することでモデリングした。構造最適化後金属ナノ粒子のエネルギーを比較すると Pd₂₀₁Pt₅₁₀ のコアシェル構造は固溶体構造よりも不安定だった。一方、Pt₂₀₁Pd₅₁₀ のコアシェル構造は固溶体構造よりも安定となった。この安定性の傾向は実験によって観測される結果とよい一致を示していた。電子状態や構造変化の詳細については当日報告する。また今後のより大規模な金属ナノ粒子の電子状態計算を想定し、金属ナノ粒子のサイズと並列化効率に関するテスト計算に取り組んでいる。VASP を用いた場合、計算サイズの増加に伴い並列化率が向上するため、数千原子系の金属ナノ粒子の計算が数千コアの計算環境を用いることで実現可能であることが示唆された。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究は九州大学情報基盤開発研究センターの平成 26 年度先端的計算科学プロジェクトの支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

[1] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1818 (2008).

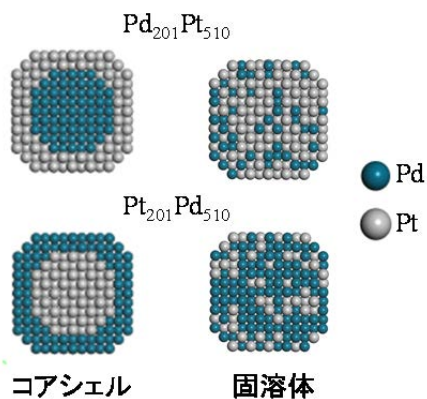


図 1. (上)Pd₂₀₁Pt₅₁₀ と(下)Pt₂₀₁Pd₅₁₀ のコアシェル、固溶体構造の断面図

C₆₀ 多段階環化付加反応に対する振電相互作用密度解析

○春田直毅¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹

¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

近年、材料化学の分野で、PCBMをはじめとする様々なフラレン誘導体の合成がなされている。フラレン付加反応における領域選択性の正確な理論予測が可能になれば、新規フラレン材料を設計する上で非常に有用であると考えられる。

しかし、フラレンのフロンティア軌道は分子全体に非局在化するため、フロンティア軌道理論では領域選択性を説明できない。我々は新たな反応性指標として、振電相互作用密度 (VCD) を最近提案した [1,2]。反応性指標としての VCD は、Parr–Yang の概念的密度汎函数理論 [3] の枠組みの中で定式化される。VCD 理論では、電荷移動相互作用 (軌道相互作用) による安定化だけでなく、構造緩和による安定化を考慮して、領域選択性が議論される。

我々は今までに、VCD 理論に基づき、C₆₀[2]、C₇₀[4]、La₂@C₈₀[5] の領域選択性の説明を行った。その中で、これらの分子の反応サイトが、エチレンと同じ VCD 分布を持つことを明らかにした。これは、Diels–Alder 反応において、フラレンがジエノフィルとして働くという実験事実と一致するものである。このように、VCD を用いることで、フラレンに埋め込まれた官能基の描像を抽出することができる。

本研究ではまず、反応プロファイルを計算することで、C₆₀ 環化付加反応における振電相互作用の役割を明らかにする。さらに、VCD 理論を用いて、C₆₀ に対する多段階環化付加反応の領域選択性を説明する [6]。C₆₀ 多付加体としては、一付加体から六付加体までが実験的に合成されている [7-9]。

【理論】

反応分子が電荷移動状態 $|\Psi_{CT}\rangle$ にあるとき、引き起こされる構造緩和の大きさは、振電相互作用定数 (VCC) V_s で特徴づけられる。

$$V_s := \left\langle \Psi_{CT} \left| \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_s} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi_{CT} \right\rangle. \quad (1)$$

ここで、 \hat{H} は分子 Hamiltonian、 Q_s は反応座標、 \mathbf{R}_0 は構造緩和前の構造を表す。

V_s は VCD $\eta_s(\mathbf{r})$ の積分値として表すことができる [1]。

$$V_s = \int \eta_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad \eta_s(\mathbf{r}) := \Delta\rho(\mathbf{r}) \times v_s(\mathbf{r}). \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{r} は三次元空間座標、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ は電荷移動に伴う差電子密度、 $v_s(\mathbf{r})$ は一電子に働く核-電子ポテンシャルを反応座標 Q_s に関して一階微分したものを表す。

【計算方法】

まず、C₆₀ とブタジエンの環化付加反応において、構造緩和あり/なしの場合の反応プロファイルを計算した。構造緩和ありの場合には、新たに結合が生成する炭素原子間の距離を様々な値で固定し、その他の自由度について最適化を行った。計算レベルは B3LYP/6-311G(d,p) とした。

次に、C₆₀ 多段階環化付加反応に対する VCD 解析を行った。反応分子として、 n 個のブタジエンが付加した C₆₀ n -多付加体 ($n = 1, \dots, 5$) を中性状態で構造最適化し、振動解析を行った。さらに、その構造において、アニオン状態を電荷移動状態として計算した。計算レベルは全て B3LYP/6-311G(d,p) とした。その後、各規準モードに対する VCC を計算し、有効モードを求めた。有効モードは、VCC を重みとして各規準モードを足し上げたもので、ポテンシャル面の最急降下方向に一致することから、有効モードを反応モードとみなした。最後に、反応性指標として、有効モードに対する振電相互作用密度を計算した。

【結果】

Fig. 1 に、 C_{60} とブタジエンの環化付加反応の反応プロファイルを示す。 C_{60} 環化付加反応は、五員環

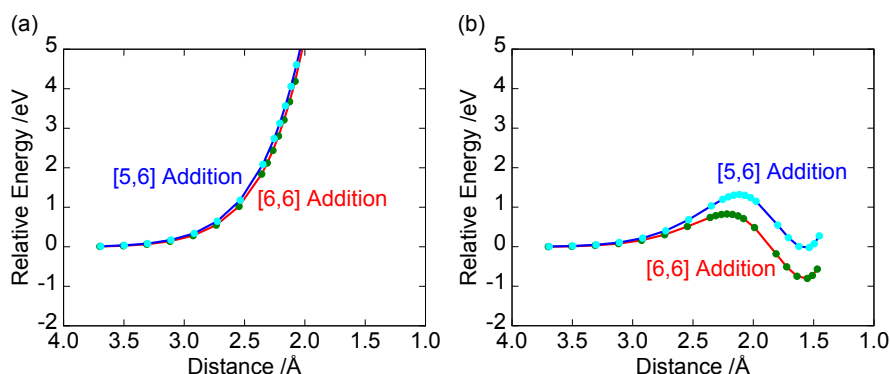


Fig. 1 Reaction profiles of C_{60} + butadiene (a) without structural relaxation, (b) with structural relaxation. The horizontal line shows the distance between carbon atoms which form new single bonds. The vertical one shows the relative energy to the sum of energies of the isolated reactants.

と六員環の間の [5,6] 結合ではなく、六員環どうしの中の [6,6] 結合で生じることが実験的に知られている。しかし、構造緩和を考慮しない反応プロファイルでは、[5,6] 反応と [6,6] 反応の間で違いは見られなかった [Fig. 1(a)]。このことは通常のフロンティア軌道理論で、 C_{60} の領域選択性が説明できないことに対応している。一方、構造緩和を考慮すると、[6,6] 反応の方が低い反応障壁を示した [Fig. 1(b)]。従って、 C_{60} の領域選択性は、構造緩和 (振電相互作用) の大きさによって決まることが分かった。

次に、 C_{60} 多段階環化付加反応に対する VCD 解析の結果の一部を Fig. 2 に示す。 C_{60} と同様、全ての

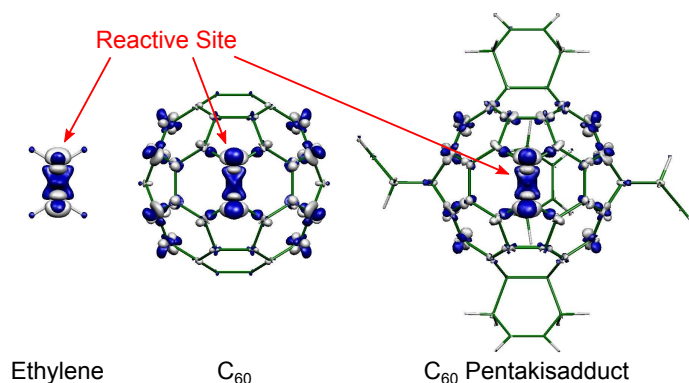


Fig. 2 VCDs of ethylene, C_{60} , and C_{60} pentakisadduct.

C_{60} 多付加体が、反応サイト上にエチレンと同じ VCD 分布を持つことが分かった。これは、多段階環化付加反応において、 C_{60} 多付加体がジエノフィルとして働くという実験事実と一致する。さらに各段階において、VCD 理論から予測される位置異性体はいずれも、実験的に報告されている主生成物と一致することを確認した。特に六付加体に関しては、六回回映軸を有する異性体の生成が予測され、これも過去の実験報告と一致した [8,9]。

参考文献

- [1] T. Sato *et al.*, J. Phys. Chem. A **112**, 758 (2008).
- [2] T. Sato *et al.*, Chem. Phys. Lett. **531**, 257 (2012).
- [3] R. G. Parr and W. J. Yang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4049 (1984).
- [4] N. Haruta *et al.*, J. Org. Chem. **77**, 9702 (2012).
- [5] N. Haruta *et al.*, J. Org. Chem. **80**, 141 (2015).
- [6] N. Haruta *et al.*, Tetrahedron **70**, 3510 (2014).
- [7] A. Hirsch *et al.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 437 (1994).
- [8] A. Hirsch *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **116**, 9385 (1994).
- [9] B. Kräutler and J. Maynollo, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **34**, 87 (1995).

オゾン酸化したポリイソプレンの応力下における切断・結合反応

○樋口祐次^{1,2}、尾澤伸樹³、佐藤弘一⁴、久保百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² JST さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³ 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8570 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

⁴ ブリヂストン中央研究所 (〒187-8531 東京都小平市小川東 3-1-1)

【緒言】

機械的作用が化学反応を誘起するメカノケミカル反応が最近注目を集めている[1]。応力下における切断反応によって材料が劣化することから、工学的にも重要な反応となっている[2]。天然ゴムを構成しているポリイソプレンにおいても、応力下におけるメカノケミカル反応が原因で亀裂が生成すると考えられている。この劣化反応において、初めに二重結合部分がオゾン酸化されることが原因となっている。劣化を防ぐためには、オゾン酸化されたポリイソプレンのメカノケミカル反応を解明することが重要である。そこで、第一原理分子動力学法(FPMD)を用いてメカノケミカル反応を調べた。

【方法】

文献[3]にある反応プロセスに関して第一原理分子動力学法(B3LYP/6-31g*)を用いてオゾン酸化されたポリイソプレンのメカノケミカル反応を調べた。外力を与えることで、引っ張りと押し込みによる切断・結合反応を調べた。

【結果】

ポリイソプレンの二重結合がオゾン酸化された状態を初期モデルとし、3 nN の強さで逆方向へと引っ張る計算を行った(図 1a)。引っ張りによりオゾン酸化されている C-C 結合が伸び(図 1b)、その後片方の O-O 結合が切断される反応が見られた(図 1c)。切断後のエネルギーを比較すると、ラジカル開裂ではなくイオン開裂であることが分かった。さらに、引っ張りなしの遷移状態を gaussian03 で計算し、FPMD の結果と比較した。FPMD の切断反応では、切断した C-C 結合以外の C-C 結合も伸張している点、C-C 結合と O-O 結合が同時に切断されない点が異なることを明らかにした。このことから、引っ張りによって、理想的な遷移状態を通らずに化学反応が進むと示唆された。その後、開裂した炭素原子を押し込み、反応物

へと戻るように計算を行うと(図 2a)、C-C 間の距離が近づくが、結合反応は見られなかった(図 2b)。その後、再度接近した際には、C-C 結合ではなく C-O-C 結合が生成した(図 2c)。生成物へと戻る反応ではなく、別の安定状態へと反応が進むことを明らかにした。以上の計算から、応力下におけるオゾン酸化されたポリイソプレンの切断・結合反応を明らかにした。

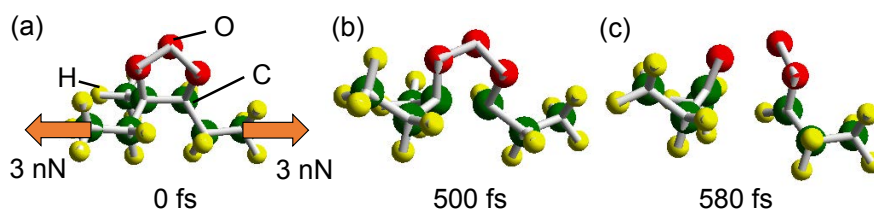


Fig. 1 引っ張りによるオゾン酸化されたポリイソプレンの切断過程

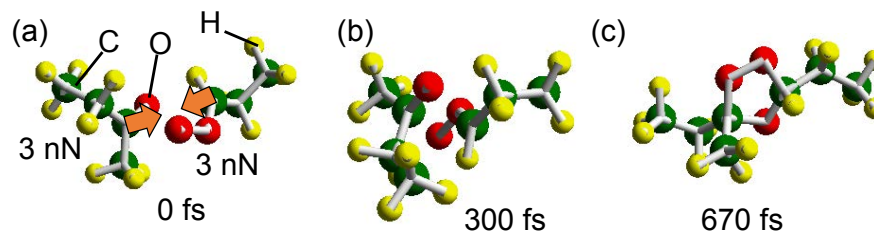


Fig. 2 押し込みによるオゾン酸化されたポリイソプレンの結合過程

参考文献

- [1] D. Davis et al., Nature 459, 68 (2009).
- [2] J. Sohma, Prog. Polym. Sci. 14, 451 (1989).
- [3] Y. Aoyagi et al., Kobunshi Ronbunshu 69, 154 (2012).

Koopmans の定理と時間反転対称性を同時に考慮した 相対論的開殻 Hartree-Fock 法

○中村 亮太¹、中野 匡彦¹、清野 淳司²、中井 浩巳¹⁻⁴

¹早稲田大学先進理工学研究科化学・生命化学専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京都大学 ESICB (〒615-8520 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】スピン軌道 (SO) 相互作用は電子のスピン角運動量と軌道角運動量の相互作用であり、様々な化学種の分光的・磁氣的性質などに大きく寄与する。SO 相互作用を考慮した信頼性の高い量子化学計算を行うためには、ハミルトニアン中に SO 相互作用演算子を露わに含んだ相対論的量子化学理論が必要となる。この理論の下で開殻系を扱う際、波動関数に対してスピンに関する制限を課さない一般化 Hartree-Fock (GHF) 法がよく用いられる。しかし GHF 法はスピンに関する自由度が高いため、自己無撞着場 (SCF) 計算の収束性が悪いことなど、実用上の問題を多数有する。そこで当研究室では、非相対論におけるスピン制限に対応する時間反転対称性を利用し、SO 相互作用を考慮可能な開殻波動関数理論として Kramers 非制限 Hartree-Fock (KUHF) 法を開発してきた[1]。本研究では KUHF 法を拡張することで、閉殻軌道部分を縮退させるよう制限をかけた Kramers 制限開殻 Hartree-Fock (KROHF) 法を提案する。KROHF 法では非相対論的制限開殻 Hartree-Fock (ROHF) 法と同様に、一般に非物理的な軌道エネルギーを与えることが問題となる。そこで Plakhtin らによる ROHF 法の手続き[2]を用いて、Koopmans の定理を満たすよう定式化を行った。

【理論】KROHF 法における Fock 演算子は式(1)で定義される。ここで、 $\hat{F}^\sigma, \hat{F}^\bar{\sigma}$ は KUHF 法における Fock 演算子であり、UHF 法における α/β スピンに対する Fock 演算子に対応する。

$$\hat{F}^{\text{KROHF}} = \begin{pmatrix} a^{\text{CC}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{CC}}\hat{F}^\bar{\sigma} & \hat{F}^\bar{\sigma} & (\hat{F}^\sigma + \hat{F}^\bar{\sigma})/2 \\ \hat{F}^\bar{\sigma} & a^{\text{OO}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{OO}}\hat{F}^\bar{\sigma} & \hat{F}^\sigma \\ (\hat{F}^\sigma + \hat{F}^\bar{\sigma})/2 & \hat{F}^\sigma & a^{\text{VV}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{VV}}\hat{F}^\bar{\sigma} \end{pmatrix} \quad (1)$$

また、 a および b は任意のパラメータであり、軌道エネルギーはこれらに依存する。そこで、ROHF 法と同様に、式(1)から求められる占有軌道エネルギーの表現が軌道緩和の考慮しないイオン化ポテンシャル (IP) に、仮想軌道エネルギーの表現が電子親和力になるよう条件を課す。その結果、Koopmans の定理を満たすパラメータ (KT) は $a^{\text{CC}} = b^{\text{OO}} = b^{\text{VV}} = 0$ 、 $a^{\text{OO}} = a^{\text{VV}} = b^{\text{CC}} = 1$ と導出される。

【結果と考察】Figure 1 に、H 原子から Rn 原子までの、軌道エネルギーから算出した IP とその実験値との相関を示す。ここでは、無限次 Douglas-Kroll-Hess ハミルトニアン[3]を用い、ROHF 法でよく用いられる Guest および Saunders によるパラメータ $a = b = 1/2$ (GS) [4]と比較した。この結果、GS では多くの元素で実験値の傾向が再現されず、非物理的な軌道エネルギーを与えることがわかる。一方、KT では実験値の傾向を定性的に再現し、Koopmans の定理の成立が示唆される。KROHF 法における SO 相互作用の記述の妥当性に関する詳細は当日議論する。

参考文献

[1] 中野匡彦, 清野淳司, 中井浩巳, “時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発: KUHF 法”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (2015). [2] B. N. Plakhtin, E. V. Gerelik, and N. N. Breslavskaya, *J. Chem. Phys.*, **125**, 204110 (2006). [3] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002). [4] M. F. Guest and V. R. Saunders, *Mol. Phys.*, **28**, 819 (1974). [5] “NIST Atomic Spectra Database”, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.

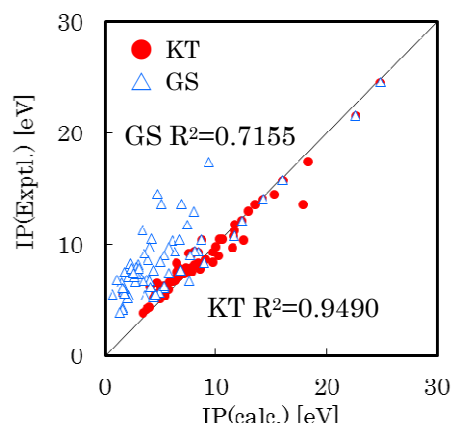


Figure 1. Correlation between calculational and experimental values [5] of first ionization potentials (IPs) for atoms (H-Rn).

シクロパラフェニレンにおける擬 Jahn-Teller 効果と構造制御

佐藤徹^{1,2}、亀岡優一郎¹、田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

[*n*]シクロパラフェニレン ([*n*]CPP) は *n* 個のフェニル基がパラ位で環状に結合した分子であり、最短のアームチェア型カーボンナノチューブと見なすことができる [1]。[*n*]CPP の構造は完全な円筒形ではなく、フェニル基同士が互いに少しねじれた構造であることが実験的に知られている [2]。このような芳香族化合物において芳香環の間の二面角は発光特性やキャリア輸送特性等にとって重要である [3,4]。従って π 電子系の芳香環間の二面角を制御できれば機能制御に有用である。

[*n*]CPP の完全な円筒形からの変形は変形前の対称性の高い構造 (点群 D_{nh}) の対称性の低い構造への不安定性として議論することが出来る。この不安定性の発現は擬ヤーン・テラー (pJT) 効果と呼ばれ、縮退のない電子状態を有する系の構造の対称性低下の唯一の原因であることが示されている [5]。pJT 効果は振電相互作用により生じる効果である。その大きさは非対角軌道振電相互作用定数により表され、振電相互作用密度により振動状態と電子状態に分けて解析することが可能である [6]。

本研究では pJT 効果の観点から、軌道振電相互作用定数を計算し、軌道振電相互作用密度解析により [6]CPP の構造の完全な円筒形からの歪みがどのような電子状態間の相互作用により生じているのかを特定する [7]。さらに解析の結果を基に、吸収波長の制御を目指して [6]CPP 骨格のヘテロ置換によりパラフェニル基間の二面角を制御して完全な円筒形最適化構造とすることを目指した。

【方法】

[6]CPP の電子基底状態の D_{6h} 対称制限下での最適核配置 \mathbf{R}_0 まわりでの分子ハミルトニアン \hat{H} のヘルツベルグ・テラー展開と二次摂動論から、円筒面からの歪みに対応する振動モード α (基準座標 Q_α) を考えた場合のエネルギー $E(Q_\alpha)$ は、軌道近似の下で、

$$E(Q_\alpha) = E_0 + \frac{1}{2} (K_{nn,\alpha} + K_{w,\alpha} - 2K_{v,\alpha}) Q_\alpha^2, \quad (1)$$

と表される。ここで、 E_0 は無摂動時 ($Q_\alpha = 0$) のエネルギー、 $K_{nn,\alpha}$ は \mathbf{R}_0 における核間ポテンシャルの Q_α に関する二階微係数である。 $K_{w,\alpha}$ は次式で定義される:

$$K_{w,\alpha} := \int \rho(\mathbf{r}_k) w_\alpha(\mathbf{r}_k) d^3\mathbf{r}_k. \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{r}_k は k 番目の電子座標であり、 $\rho(\mathbf{r}_k)$ は全電子密度を表す。また、 $K_{v,\alpha}$ (pJT 項) については、

$$K_{v,\alpha} := \sum_{i \in \text{occ}, j \in \text{unocc}} k_\alpha^{(ij)}, \quad k_\alpha^{(ij)} := \frac{|f_\alpha^{(ij)}|^2}{\Delta\epsilon_{ji}}, \quad f_\alpha^{(ij)} := \langle \psi_i | v_\alpha | \psi_j \rangle, \quad \Delta\epsilon_{ji} := \epsilon_j - \epsilon_i, \quad (3)$$

となる。ただし ψ_i 、 ϵ_i はそれぞれ i 番目の軌道とそのエネルギーであり、 $f_\alpha^{(ij)}$ は軌道振電相互作用定数 (OVCC) である。軌道振電相互作用定数の被積分関数を軌道振電相互作用密度 (OVCD) と定義する:

$$\eta_\alpha^{(ij)}(\mathbf{r}_k) := \psi_i(\mathbf{r}_k) \psi_j(\mathbf{r}_k) \times v_\alpha(\mathbf{r}_k), \quad (4)$$

$v_\alpha(\mathbf{r}_k)$ と $w_\alpha(\mathbf{r}_k)$ は全ての原子が一つの電子に及ぼすポテンシャル $u(\mathbf{r}_k)$ の Q_α に対する微係数である:

$$v_\alpha(\mathbf{r}_k) := \left(\frac{\partial u(\mathbf{r}_k)}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0}, \quad w_\alpha(\mathbf{r}_k) := \left(\frac{\partial^2 u(\mathbf{r}_k)}{\partial Q_\alpha^2} \right)_{\mathbf{R}_0}. \quad (5)$$

(1) 式括弧内が $E(Q_\alpha)$ の Q_α に対する曲率を表す。pJT 項が大きい場合にこの曲率が負になり系は Q_α に沿った構造変形に対して不安定になる (pJT 効果)。即ち、 $k_\alpha^{(ij)}$ を大きくする軌道の組 ψ_i と ψ_j の間の相互作用が [6]CPP の完全円筒形構造の不安定性に大きく寄与する。

[6]CPP の D_{6h} 構造での構造最適化・振動解析を行った。この構造における $k_\alpha^{(ij)}$ を計算することにより、円筒形構造の不安定性がどの軌道対の相互作用により生じているかを調べた。不安定性への寄与が大きいものについて軌道振電相互作用密度を解析した。計算には Gaussian09 パッケージを用い、計算レベルは B3LYP/STO-3G とした。構造最適化・振動解析について B3LYP/6-31G(d,p) においてほぼ同様の結果を得たため、ここでは簡単のため STO-3G を用い定性的な議論を行う。

【結果と考察】

振動解析の結果、円筒形の [6]CPP においてはパラフェニレン間の逆対称面外変角振動に対応する b_{1g} モードが虚数振動数をもつことが分かった。即ち、系はこのモードに沿った変形に対して不安定である。このモードに関する $k_{b_{1g}}^{(ij)}$ の計算の結果、円筒形構造の [6]CPP の不安定性に最大の寄与をするのは a_{2g} に属する最高被占軌道 (HOMO) と b_{2g} に属する 149 番目の軌道であることが分かった。一方で HOMO との相互作用が対称性から許容な軌道のうち $\Delta\epsilon_{ji}$ が最小となる LUMO+2 については $k_{b_{1g}}^{(ij)}$ が小さい。これは、必ずしもフロンティア近傍の軌道対が不安定性へ大きく寄与する訳ではないことを示している。

さらに、振電相互作用密度解析の結果に基づき、最適化構造が完全円筒形となる [6]CPP をヘテロ置換した分子を設計した。この分子の吸収波長はレッドシフトするという計算結果が得られており、立体障害を用いるなどせずに、分子に内在する振電相互作用を制御することでフェニル基間の二面角を制御することに成功した。この手法により π 電子系の二面角を制御し、吸収・発光波長をコントロールすることが出来ると期待される。

参考文献

- [1] R. Jasti *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 17646.
- [2] U. H. F. Bunz *et. al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 7094.
- [3] J. L. Brédas *et. al.*, J. Chem. Phys. 83, (1985) 1323.
- [4] G. Yu *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. 127, (2005) 6335.
- [5] I. B. Bersuker *et. al.*, Theoret. Chim. Acta 66 (1984) 161.
- [6] T. Sato *et. al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 428 (2013) 012010.
- [7] Y. Kameoka *et. al.*, Chem. Phys. Lett. 598 (2014) 69.

経路積分分子動力学法を用いたミュオニウム化アセトンの解析

○大場 優生¹、河津 励^{1,2}、立川 仁典¹¹横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科

(〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸 22-2)

²自然科学研究機構分子科学研究所 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)

【序論】 正ミュオン(μ^+)の質量はプロトンの約 1/9 であり、その量子揺らぎはプロトンよりも大きい。また、ミュオニウム(Mu)は 1 個の μ^+ と 1 個の電子から成る原子様構造体[1]であり、分子と結合してミュオニウム化分子を形成することが知られている。Percival らによる測定では、Mu がアセトンに結合したミュオニウム化アセトンラジカル(Mu 化体, 図 1)の、Mu に対する電子と原子核とのカップリングを表す超微細結合定数のプロトン換算値 A_μ' は 365 K において 10.27 MHz と報告されている[2]。本研究では熱揺らぎの効果や μ^+ の軽さによる量子効果を取り入れることができる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を用いて、 A_μ' を再現すること、そして実験では分かっているミュオニウム化アセトンの構造を決定することを目的とした。

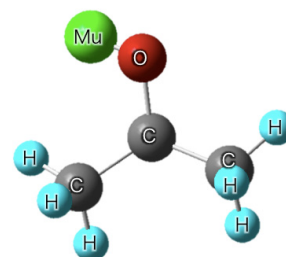


図 1: ミュオニウム化アセトンの分子構造

【計算詳細】 Mu 化体と H 化体の PIMD 計算を行った。本計算では Mu 化体および H 化体に対してビーズ数は 64 および 16 とした。粒子間ポテンシャルの計算レベルには O3LYP/6-31+G を用い、温度は 300 K とした。step 数および時間刻みは Mu 化体、H 化体でそれぞれ 95,000 steps (0.04 fs/step)、95,000 steps (0.1 fs/step)とした。

【結果】 表 1 に本研究で得られた A_μ' の値を示した。先行の理論研究では-5.8 MHz と報告されている[3]が、この計算では熱揺らぎの効果や μ^+ の軽さによる量子効果を考慮しておらず、Mu 化体と H 化体の区別をつけていない。一方で我々の結果は Mu 化体の Mu および H 化体の H に対する A_μ' の期待値がそれぞれ 32.1 MHz および 3.97 MHz となり、実験値の大小関係を定性的に再現することができた。これは、Mu の大きな量子効果によって Mu がアセトンの酸素原子から部分的に中性解離し、Mu まわりの電子密度が増大したためと考えられる。

表 1: 本研究および実験で得られた A_μ' (MHz)

	Mu化体	H化体
実験値	10.27 ^[2]	1.51 ^[4]
本研究	32.1	3.97

[1] P. W. Percival, *Radiochemica Acta*, 26 1 (1979). [2] P. W. Percival, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 13715 (2005). [3] R. M. Macrae, et al., *Physica B*, 326 81 (2003). [4] H. Zeldes, et al., *J. Chem. Phys.*, 44 1245 (1966).

血液凝固因子 Xa とリガンドとの FMO 相互作用解析

— 結合サイトの水分子の影響調査 —

○佐藤 博之、松浦 東

富士通研究所(〒243-0197 厚木市森の里若宮 10-1)

【緒言】

近年、京などに代表される超並列計算機の普及に伴い、computer aided drug design (CADD)の研究が盛んになってきた。タンパク質結晶構造の情報から、薬の候補となる化合物(リガンド)を設計する Structure-based drug design (SBDD)も、CADD の主要なテーマの 1 つである。SBDD によるリガンド設計では、タンパク質との結合自由エネルギーを如何に評価するかが重要なポイントとなる。ただし結合自由エネルギーの評価にあたっては、タンパク質とリガンドだけでなく、周囲の水の影響を考慮しなければならない。例えばタンパク質の結合サイトに存在する水は、リガンドがタンパク質と結合する際に排除されてエントロピーを獲得し、系全体の自由エネルギー変化に関与する。そのため特に結合サイトの水は、研究の重要なファクターとして注目されている。

結合サイトの水の影響を評価するツールに、Schrödinger 社の WaterMap[1]がある。しかし血液凝固因子 Xa (fXa) とリガンドとの結合自由エネルギーに対する水の影響など、WaterMap での評価が困難なケースも報告されている。この原因は、リガンドの硫黄原子と結合サイトの水分子との相互作用が適切に評価されないためだと考えられている[2]。そこで今回、分子動力学 (MD) 計算で特定した水分子を含む fXa について、フラグメント分子軌道 (FMO) 法[3]を用いた電子状態計算により、硫黄原子を含む 4 種類のリガンド (RRP, RTR, RDR, RRR) との相互作用エネルギーを求め、実測の結合自由エネルギーと比較することで、結合サイトの水の影響を調査した。

【方法】

タンパク質とリガンド間の相互作用解析に含める水分子を特定するために、リガンドの重原子を拘束した MD 計算を 10ns 実施した。得られた軌跡の全フレームに含まれる水分子を 1 フレームにマッピングし、水の密度がバルクの状態よりも高いサイトを特定した。各サイトにおける水の代表構造のうち、タンパク質とリガンドの双方の近傍で、かつ他のリガンドとは異なる位置の水分子を、タンパク質の部分構造と見なして FMO による相互作用解析を実施した (図 1)。

fXa とリガンドの複合体構造には、PDB の 1NFU (fXa+RRP), 1NFY (fXa+RTR), 1NFX (fXa+RDR), 1NFW (fXa+RRR)を用いた[4]。fXa の力場には Amber99SB-ILDN-GORD[5]を用い、水には TIP3P を用いた。リガンドは HF/6-31G*で構造最適化し、点電荷に RESP、力場に General amber force field (GAFF)を用いた。FMO は 2 layer の 2 体近似とし、リガンドとその近傍 6Å 内のフラグメントには RI-MP2/6-31G*を、その他のフラグメントには HF/3-21G を用いた。またリガンド近傍のカルボキシル基の基底に diffuse 関数を追加した。RI の外部基底には cc-pVDZ を用いた。fXa のフラグメントはアミノ酸 1 残基単位とし、C α 炭素とカルボニル炭素間で分割した。fXa に含めた水以外の溶媒効果は PCM により評価した。MD 計算には Gromacs-4.6.5 を、FMO 計算には GAMESS 1 MAY 2013 (R1)を用いた。

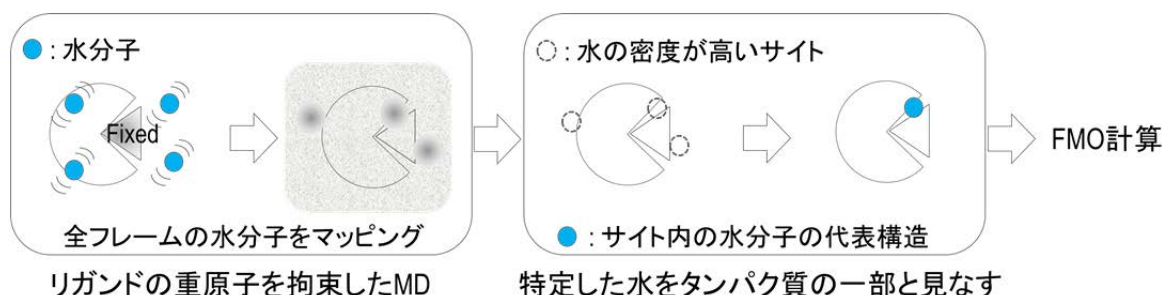


図 1. リガンド拘束 MD と FMO 計算とを組み合わせたタンパク質 - リガンド相互作用解析

【結果】

fXa の部分構造と見なす水分子を特定するために、リガンドの重原子を拘束した MD を 10 ns 実施した。全ての重原子を拘束した MD と比較して、リガンドの重原子のみ拘束した MD の方が、PDB の結晶水の位置と水分布の密度の高いサイトとの一致が改善する (図 2)。

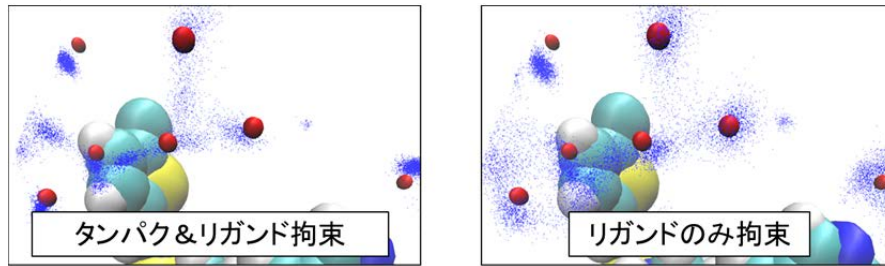


図 2. 重原子拘束 MD による水分布 (青点) と結晶水 (赤球)

解析に用いた 4 種類のリガンドは全てスルホンアミド構造を持ち、分子サイズも結合ポーズもほぼ同様である。そのため結合自由エネルギーの相対値に対するエントロピーの寄与も同等と仮定すると、fXa との相互作用エネルギーは、実測の結合自由エネルギーと線形の相関を持つことが期待される。しかし implicit な溶媒効果と分極効果を含めた FMO 計算の結果では、期待された線形の相関から RRR のみ約 20 kcal/mol 外れた。リガンド拘束 MD 計算により特定した水分子を fXa の部分構造と見なし、その他の溶媒を implicit に取り込んで FMO 計算を実施した結果、分極効果を含めた相互作用エネルギーと実測の結合自由エネルギーとの相関が改善されることが分かった (図 3)。

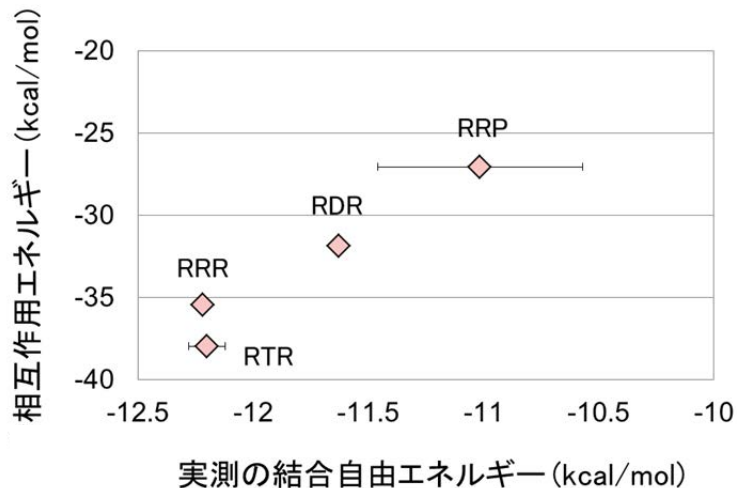


図 3. FMO による全相互作用エネルギーと実測の結合自由エネルギー

参考文献

- [1] <http://www.schrodinger.com/WaterMap.php>
- [2] A. Abel et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 2817-2831 (2008).
- [3] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett. 313, 701-706 (1999).
- [4] A. Maignan et al., J. Med. Chem. 46, 685-690 (2003).
- [5] K. Lindorff-Larsen et al., Proteins. 78, 1950-1958 (2010).

— コレスキー分解型 MP2,MP3 計算の Xeon Phi での性能評価 —

山崎大¹、齊藤天菜¹、○望月祐志¹、梅田宏明²、重田育照²¹ 立教大学理学部化学科 (〒171-8501 東京都豊島区 西池袋 3 丁目 34-1)² 筑波大学 計算科学研究センター (〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1)

【背景】

サーバ用 CPU のメニーコア化が進み、OpenMP による共有メモリ型のスレッド並列が普及しつつあるが、GPGPU などの数値演算加速器として併設して更に加速を得ようというアプローチが計算化学の分野でも注目を集めている[1]。GPGPU による 2 電子積分生成は先導事例[2,3]であり、国内でも HF や相関法の加速例[4,5]が報告されている。また、Xeon Phi については SC14 で (T)摂動計算が良スケールすることが示された[6]。こうした流れの中、私たちも Phi の有効利用を試みることにした。

【コレスキー分解型の摂動計算コード】

今回は最初のステップとして、2 電子積分のコレスキー分解(CD)[7]によって積分変換と縮約計算が行列積型で処理出来る 2 次と 3 次の摂動計算(CD-MP2 と CD-MP3)をテストすることにした。CD-MP2 のコードは ABINIT-MP に内蔵されているモジュール[8]を抜き出し、外部ファイルにダンプした CD 中間積分を読み込ませて実行する形で準備した。CD-MP3 コードは、通常積分による MP3 エンジン[9]とは別に新規作成して用いた(カーネル部は DGEMM 化されている)。

【テスト環境】

単一ノードで、主 CPU は Intel Xeon E5-2640(2.50 GHz, 6 cores)を 2 つ、加速器として Intel Xeon Phi 5110P(1.053GHz, 60cores)を 1 つ持つ。コードの並列化は OpenMP 系の指示行を挿入し、オフロードとネイティブの各モードで実行した。オフロードは、積分をロードした後の多重ループ部が対象である。基底関数は 6-31G*で、凍結無しで全電子を相関させた。

【結果】

表 1 と表 2 に、3 種の分子の CD-MP2 計算のオフロードとネイティブ実行のタイミングを示す。

MP2/OFR	ホルムアルデヒド		ホルムアミド		アラニン	
軌道数	34 (8 O / 26 V)		51 (12 O / 39 V)		104 (24 O / 80 V)	
スレッド数	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)
1	1.43	—	1.85	—	4.55	—
2	1.58	45%	1.79	52%	3.76	61%
4	1.40	25%	1.83	25%	3.55	32%
8	1.39	13%	1.70	14%	6.66	9%
16	1.39	6%	1.70	7%	4.41	6%
32	1.57	3%	2.05	3%	3.57	4%

表 1 : CD-MP2 のオフロード実行でのタイミング (e は比 1 スレッドの加速効率)。

MP2/NTV	ホルムアルデヒド		ホルムアミド		アラニン	
軌道数	34 (8 O / 26 V)		51 (12 O / 39 V)		104 (24 O / 80 V)	
スレッド数	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)
1	0.10	—	0.35	—	3.83	—
2	0.11	45%	0.24	71%	2.81	68%
4	0.09	29%	0.27	32%	2.33	41%
16	0.11	6%	0.20	11%	6.51	4%
96	0.48	0%	0.57	1%	1.03	4%
236	0.33	0%	1.28	0%	3.27	0%

表 2 : CD-MP2 のネイティブ実行でのタイミング (e は比 1 スレッドの加速効率)。

CD 化された MP2 計算では演算量が少なく計算時間も短いため、残念ながらスレッド数を増やしても有効な加速は得にくい、これはある意味予想通りではある。次に CD-MP3 の結果を見る。

MP3/OFR	ホルムアルデヒド		ホルムアミド		アラニン	
軌道数	34 (8 O / 26 V)		51 (12 O / 39 V)		104 (24 O / 80 V)	
スレッド数	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)
1	1.73	—	13.05	—	422.69	—
2	0.92	94%	7.24	90%	226.51	93%
4	0.58	74%	4.45	73%	115.29	92%
8	0.46	48%	2.98	55%	55.03	96%
16	0.51	21%	2.30	35%	39.26	67%
32	0.54	10%	2.06	20%	27.88	47%
64	0.68	4%	2.78	7%	24.81	27%

表 3 : CD-MP3 のオフロード実行でのタイミング (e は比 1 スレッドの加速効率)。

MP3/NTV	ホルムアルデヒド		ホルムアミド		アラニン	
軌道数	34 (8 O / 26 V)		51 (12 O / 39 V)		104 (24 O / 80 V)	
スレッド数	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)	time(s)	e(%)
1	1.59	—	13.10	—	450.11	—
2	0.89	89%	7.29	90%	239.95	94%
4	0.56	71%	4.53	72%	131.32	86%
8	0.43	47%	3.09	53%	78.01	72%
16	0.38	26%	2.73	30%	49.72	57%
32	0.47	10%	2.44	17%	36.52	39%
64	0.60	4%	2.71	8%	31.28	22%

表 4 : CD-MP3 のネイティブ実行でのタイミング (e は比 1 スレッドの加速効率)。

短縮計算のオーダーが MP2 に比して 2 つ上がる MP3 では、ホルムアルデヒドでも 4 スレッドまで、アラニンでは 16 スレッドまでは有意な時間短縮が見られる。効率で見るとオフロードとネイティブの差は小さく、コードの汎用性や使い勝手の上では前者の方が好ましいと思われる。当日のポスターでは、より大型の分子についてもタイミングを紹介する予定である。

次のステップとしては、CD 中間積分の生成そのものを Phi によって加速可能かどうか調べるのが考えられるが、そのためには ABINIT-MP 本体の修正を行う必要がある(それなりの工数が必要)。将来的には、先行事例[4]のように FMO 計算のホットスポットを Phi の上で処理することを試みたい。

【参考文献】

- [1] W. A. de Jong, E. Bylaska, N. Govind, C. L. Janssen, K. Kowalski, T. Müller, I. M. B. Nielsen, H. J. J. van Dam, V. Veryazov, R. Lindh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 6896.
- [2] K. Yasuda, *J. Comp. Chem.* **29** (2008) 334.
- [3] I. S. Ufimtsev, T. J. Martinez, *J. Chem. Theory Comp.* **4** (2008) 222.
- [4] 梅田宏明, 埜敏博, 庄司光男, 朴泰祐, 稲富雄一, *情報処理学会論文誌コンピューティングシステム (ACS)*, **6** (2013) 26.
- [5] 吉川武司, 中井浩巳, 分子科学討論会 2013, 4E01 (2013/9/27).
- [6] E. Apra, M. Klemm, K. Kowalski, *SC14 presentation*, <<http://bit.ly/1GVWwV3>>.
- [7] T. B. Pedersen, F. Aquilante, R. Lindh, *Theor. Chem. Acc.* **124** (2009) 1.
- [8] Y. Okiyama, T. Nakano, K. Yamashita, Y. Mochizuki, N. Taguchi, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **490** (2010) 84.
- [9] Y. Mochizuki, K. Yamashita, K. Fukuzawa, K. Takematsu, H. Watanabe, N. Taguchi, Y. Okiyama, M. Tsuboi, T. Nakano S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **493** (2010) 346.

— カルコゲンを含む多重結合分子のモデル計算 —

○望月 祐志、川田 修太郎、中野 克洋

立教大学理学部化学科 (〒171-8501 東京都豊島区 西池袋 3 丁目 34-1)

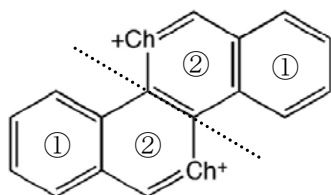
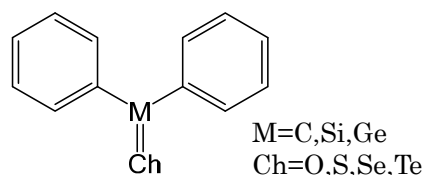
【緒言】

有機化合物において重元素が関与する結合は、炭素同士の結合に比べ異なった性質を示す。例えばエチレン(C_2H_4)は平面構造であるが、この炭素をケイ素に置き換え、ジシリレン(Si_2H_4)とした場合、分子構造は平面ではなく椅子型をとることが分子軌道計算から示されている[1]。今回はいくつかのヘテロ環の化合物について 14 族元素、16 族元素を置き換えて組み合わせることで、NMR 計算に基づく NICS 算定[2]を用いた芳香族性の変化について議論する。

【方法】

全ての計算には Gaussian09 を用いた。まず斜線部分について対称なヘテロ環の化合物 $[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ (図 1) について、カルコゲンを $Ch=S, Se, Te$ と置き換えて安定構造を比較した。計算方法は B97D 密度汎関数、基底関数は C, H に対しては 6-31G*、カルコゲンに対しては相対論的効果を含んだ LanL2DZ に広がった p, d 関数を追加した。各化合物の最適化構造において、環の中心にゴースト原子(Bq)を配置して NMR 計算を行った。ここで汎関数は B3LYP に換え、C, H の基底は 6-31+G*とした。NICS の芳香族性指標は、Bq の化学シフトとして得られる。[2]

玉尾ら[3]に想を得た Ph_2MCh (図 2) についても $M=C, Si, Ge$ と $Ch=O, S, Se, Te$ と置換した組み合わせを取り、同様の計算によって芳香族性の変化を調べた。

図 1. $[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ 図 2. Ph_2MCh

【結果と考察】

$[C_{16}H_{10}Ch_2]^{2+}$ については、 $Ch=S$ のものは平面構造で安定になるのに対し、 $Ch=Se, Te$ としたものはねじれ構造で安定となった。また結合角度はカルコゲンが高周期になるにつれ小さくなっていくことがわかる (表 1)。NBO による有効電子配置をみると、カルコゲンが高周期となるほど結合に用いられる s 軌道の割合は減少し、p 軌道の割合が増加している (表 2)。これらは p 軌道の割合が増えるほど結合角が p 軌道の直交性に近づくことに符合しており、いわゆる不活性 s 電子効果[4]に対応している。

それぞれの安定構造について NICS 算定を行った結果、図 1 において、環①では S, Se, Te の順に -7.50, -7.18, -6.84 となり、環②では -5.60, -4.71, -4.03 となった。NICS 値は芳香族性が強いほど、負の大きな値をとるので、カルコゲンが高周期になるにつれて、芳香族性が下がっていくことが確認できた。Se と Te に関しては、構造が平面からねじれることによる芳香族性の増加も確認できた。また、GaussView を使って π 性の軌道を可視化してみたところ、カルコゲンの p 軌道と炭素の p 軌道群との共役的な重なりの様子が、上記の NICS 値による芳香族性の傾向と対応していることを確認した。

表 1. カルコゲン原子を挟む結合の角度

	結合角度
$[C_{16}H_{10}S_2]^{2+}$ -flat	104.6
$[C_{16}H_{10}Se_2]^{2+}$ -twisted	100.1
$[C_{16}H_{10}Te_2]^{2+}$ -twisted	94.3

表 2. [C₁₆H₁₀Ch₂]²⁺のカルコゲン原子の有効電子配置

	Natural Electron Configuration
[C ₁₆ H ₁₀ S ₂] ²⁺ -flat	[core]3S(1.60)3p(3.64)3d(0.02)5p(0.01)
[C ₁₆ H ₁₀ Se ₂] ²⁺ -twisted	[core]4S(1.69)4p(3.40)4d(0.02)6p(0.01)
[C ₁₆ H ₁₀ Te ₂] ²⁺ -twisted	[core]5S(1.75)5p(3.10)5d(0.01)

Ph₂MCh については、M(C, Si, Ge)と Ch(O, S, Se, Te)の組み合わせによって得られる 12 通りの NICS 値を算出した (表 3)。これによると、M を固定して Ch を高周期にしていくと、C, Si, Ge どれに対しても芳香族性の低下が見られる。これは[C₁₆H₁₀Ch₂]²⁺の解析結果と同じ傾向である。一方、Ch を固定して M を高周期とした場合、M=Si, Ge についてはあまり値に違いは見られないが、C から Si に置き換えたとき、Ch=O, S のものは芳香族性が若干低下しているのに対し、Se と Te では増加していることがわかる。

表 3. Ph₂MCh における NICS 値

M/Ch	O	S	Se	Te
C	-7.73	-7.61	-6.62	-5.44
Si	-7.44	-7.36	-7.12	-6.73
Ge	-7.42	-7.30	-7.11	-6.82

冒頭でも述べたとおり、14 族元素である C と Si の結合様態には大きな違いがある。このため、C と Si で差が出るのは当然ではあるが、Ch=O, S の場合と Ch=Se, Te の場合で傾向が逆転するのは興味深い。そこでここでは、こうした振舞いを極性の違いと結びつけて考察した。以下、それぞれの 14 族元素と結合したときのカルコゲンの電荷である (表 4)。

表 4. Ph₂MCh におけるカルコゲンの電荷

	Oの電荷	Sの電荷	Seの電荷	Teの電荷
結合相手:C	-0.53	-0.01	0.05	0.13
結合相手:Si	-1.02	-0.62	-0.50	-0.32
結合相手:Ge	-0.92	-0.60	-0.49	-0.32

注目する原子が負電荷を持っていれば、結合を通じての電子の吸引を考えることができる。表 3 と表 4 を比較すると、O や S では原子が電子を引きつけることにより Ph 基上の電子を奪い、環の芳香族性を低下させている。一方、Se と Te は Ph 基から電子を奪うというより、広がった軌道の重なりによって分子全体の電子の移動を容易にして芳香族性を増加させていると考えられる。高周期元素の p 軌道は低周期のそれと比べると有意にサイズが大きく、これが共役に強く関与しているのだろう。

ポスター当日は、[C₁₆H₁₀Ch₂]²⁺については合成経路の探索を、また Ph₂MCh では Ph 基間の回転角障壁などの結果も合わせて報告する予定である。

【謝辞】

今回の一連の応用計算は、立教大学理学部化学科の箕浦真生教授、山中正浩教授とのご議論の中で進められました。ここで、両先生に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, P. Thaddeus, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 11409.
- [2] Paul von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317.
- [3] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem.* **4** (2012) 361.
- [4] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563.

不斉有機触媒によるエナンチオ区別 [2+2] 光付加反応の MOPAC-PM6 法でのシミュレーション

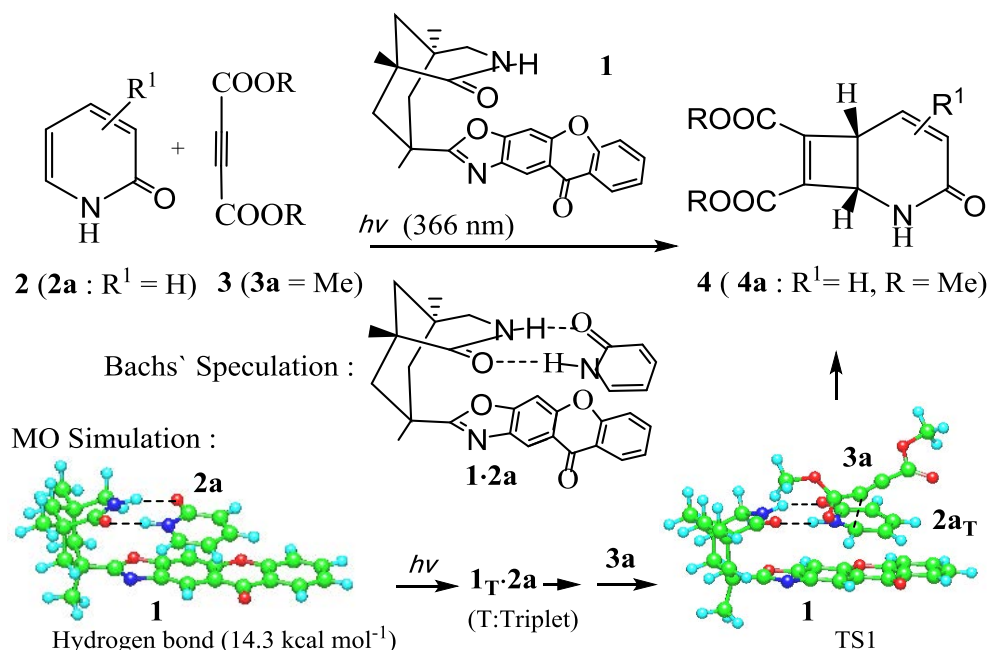
○ 染川賢一

鹿児島大 (名誉) (〒890-0024 鹿児島市明和 2-46-32)

【概要】 不斉水素結合と光増感能をもつ有機触媒 **1** を開発して、溶液中の **2** と **3** の光付加反応を行い、高不斉収率のエナンチオマー **4** などを得たという、図式 1 の Bach らによるドイツ化学会 *VIP* 評価論文が、最近発表された[1]。即ち中程の Bach の不斉水素結合仮説下での不斉光付加である。

著者はその反応基質 2-ピリドン **2** などの光化学実験と分子軌道 (MO) 法による反応シミュレーションの多くの経験から[2~4]、上記反応のエネルギーと立体化学変化、不斉成立の詳細を、計算精度の向上した MOPAC-PM6 法で定量的に再現し、検証した。ラクタム部間の 14 kcal mol⁻¹ 余りの強い不斉水素結合と、**1** のオキサゾールキサントン部の選択的光吸収と **2** への効果的三重項エネルギー移動そして位置選択的不斉光反応が、高い不斉収率に有効である。

図式 1



【計算実験と計算精度】 MOPAC-PM6 法は SCIGRESS MO Compact 1.0.6 (富士通) を用いた。基底状態計算取り扱い手順とその計算精度の概略、反応と水素結合シミュレーションの実例は最近の著書[2]に紹介した。良好な精度の励起三重項状態計算例は前報[3、4]などで示した。本報の三重項反応のキーワードは PM6 EF PRECISE TRIPLET OPEN(2, 2) で、動的解析では作用 (反応) 点間距離 (R_{CC}) をおよそ 0.1 Å ずつ変化させてピラジカルなどとし、その生成熱 (HOF) 曲線 (PES) の解析から活性化エネルギー (ΔE_a , kcal/mol) 等を得た。

【結果】 1. Bach らの報告[1] 不斉触媒 **1** は、ヒドロキシキサントンとラクタム化ケンプ酸をエステル縮合し、オキサゾール環に変換して後、そのラセミ体を Chiralpak AD-H カラムで不斉分割している。2-ピリドン **2a** へのアセチレンジエステル **3a** の 5, 6-付加は、不斉 **1** の 2.5 mol% の触媒量で収率 70% までとなり、**2** のアルキル置換基、**3** のエステル置換基変化で収率 88%、不斉収率は 92% *ee* まで上がる。

2. **1a** と **2a** の水素結合と光増感反応の理解 **1a** のカルボニル部 (30 番) と **2a** の NH 部 (56 番) の

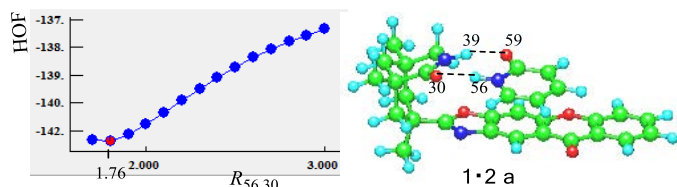


図 1 **1** と **2a** の接近による水素結合錯体 **1·2a** 生成のポテンシャル曲線 (PES) と構造 (R : Å)

接近による水素結合錯体 $1 \cdot 2a$ 生成の PES 曲線と構造を 図 1 に示す。エネルギーの最も低い位置がそれを示し、Bach らの水素結合仮説を、下式により 14 kcal mol⁻¹ 余りと定量的に検証出来る。

$1 \cdot 2a$ の生成熱: $HOF = -142.73$ kcal mol⁻¹.

水素結合距離; $R_{56H-300} = 1.76$ Å, $R_{590-39H} = 1.85$ Å.

水素結合エネルギー: $(-106.82 + (-21.58)) - (-142.73) = 14.33$ (kcal mol⁻¹).

また光吸収した 1 による $2a$ の光増感、 $3a$ との付加による 4 生成過程の定量的理解を図 2 に示す。

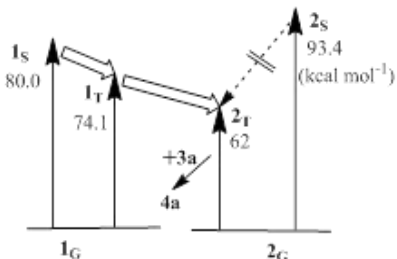


図 2 有機触媒 1 による $2a$ の光増感と付加反応による 4 の生成過程. G, S, T 添え字は基底、一重項と三重項.

2 の光反応は一重項が大部分で、単独では三重項に移行できない性質[3, 4]が、Bach らにより巧く利用されている。

3. $2a$ の三重項の 5, 6 位と $3a$ との 2 段階の光付加反応の PM6 法でのシミュレーション 図 3 はビラジカル生成まで、その後の $4a$ 生成まではここでは省略する。なお 1 段階機構でのシミュレーションでは活性化エネルギー (ΔE_a) が、2 段階機構のそれより 14.8 kcal mol⁻¹ 大きく、三重項の 2 段階反応機構を支持した。

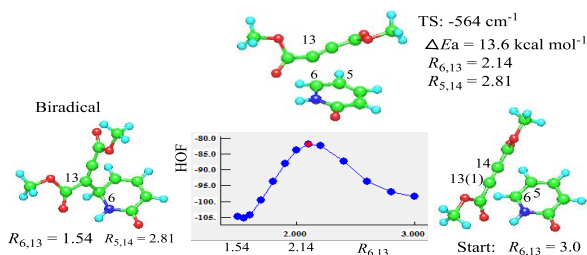


図 3 $2a$ の三重項の 5, 6 位と $3a$ との光付加反応のシミュレーション. 三重項ビラジカルまで.

$2a$ と $3a$ の和 (-134.79 kcal mol⁻¹) を 0.0 kcal mol⁻¹、として相対的に表すと、

三重項反応は第 1 遷移状態 TS1、ビラジカル中間体 (BiradT)、第 2 遷移状態 TS2 を経る 2 段階反応となる。TS1 の活性化エネルギーが 13.6 kcal mol⁻¹ で、TS2 が少し高い。また $2a$ の 3, 4 位での光付加の計算も行い同様のデータを出した。TS エネルギーの低い 5, 6 付加反応が選択されたと判断され、ウッドワード・ホフマン (WH) 則と合致する。但し PM6 法での三重項エネルギー計算値 (39.3) は 図 2 の実験値 (62) よりかなり低く、ベンゾヘノンなど他の分子でも同様の傾向があり、注意を要す。

4. 触媒 1 と $2a$ との励起関係と増感、および $3a$ との不斉光[2+2] 付加反応のシミュレーション

先ず 1 の基底状態 $1G$ と三重項状態 $1T$ の MO から結合距離の逆転するオキサゾール環近辺の情報を得た。次の過程は、不斉な付加物 $4G$ 生成を再現することであり、その ($1G \cdot 2T + 3a$) 2 段階反応のシミュレーションを行い、不斉な 1 による ΔE_a 低減効果も調べた。図 4 にその第一段の $1G \cdot 2T$ と $3a$ の三重項光付加反応の、三重項ビラジカルまでのシミュレーションを示す。 ΔE_a が図 4 より 0.7 kcal mol⁻¹ 低く、第 2 段でも同様に 1 の効果が見られ、検証が推定された。

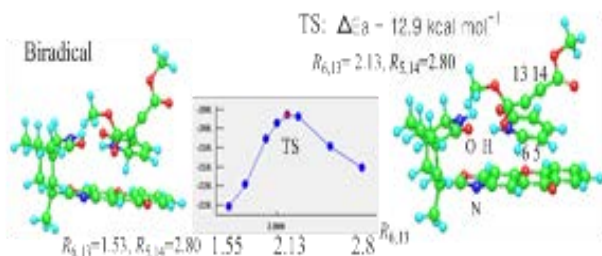


図 4 水素結合三重項錯体 $1G \cdot 2T$ と $3a$ との [2+2] 付加反応のシミュレーション. 三重項ビラジカルまで.

[結論] 1 による 2 との強い水素結合と三重項エネルギーの効果的移動による不斉付加を検証した。

- [1] T. Bach ら, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7661. [2] 染川, 有機分子の分子軌道計算と活用, 九州大学出版社, **2013**. [3] 染川ら, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 731; *Chem. Lett.* **1991**, 2077; *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5708; 日化 **2000**, 167; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1209. [4] 染川ら, *J. Comput. Chem. Jpn.* **2014**, *13*, 233; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1447; *J. Comput. Chem. Jpn.* **2010**, *9*, 79.

キラルな二核亜鉛錯体によるペプチド加水分解反応の立体選択性

○崎山博史

山形大学理学部物質生命化学科(〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)

【緒言】

キラルな二核化配位子 (図1) を用いて合成した二核亜鉛錯体 $[\text{Zn}_2(\text{R-bppmp})(\text{MeCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ (**1R**) および $[\text{Zn}_2(\text{S-bppmp})(\text{MeCO}_2)_2]\text{BPh}_4$ (**1S**) は互いに鏡像体の関係にあり、どちらもアミノペプチダーゼ類似活性 (ペプチド加水分解活性) を示すが、速度定数は **1S** が **1R** の約二倍大きい[1]。この違いを解明することを目的として、以前に分子力場計算によって検討していたが、今回は、密度汎関数法を用いて基質の取り込みについて調べた。

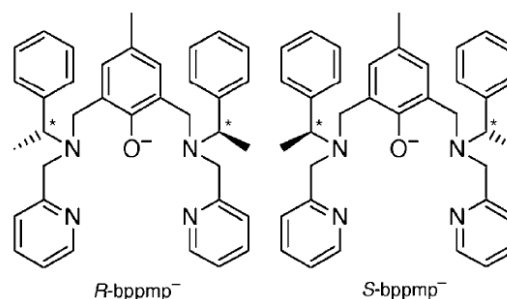


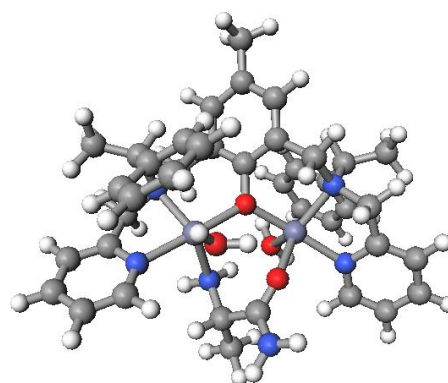
図1 キラルな二核化配位子の構造

【方法】

構造最適化には密度汎関数法を用い、LC-BOP/6-31G で GAMESS を用いておこなった。

【結果】

キラルな *N*-置換基を除いた二核亜鉛錯体には、架橋フェノール環と Zn-O-Zn 平面のなす二面角が正となる P 体と、負となる N 体の二種類の構造が考えられる。一方、基質である L-ロイシン-*p*-ニトロアニリドは、 δ 型よりも λ 型配座として二核錯体に結合しやすいことが DFT 計算で示されており[2]、今回の錯体でも λ 型配座が有利であることが示された。また、P 体の二核錯体は δ 配座しか取り込まず、N 体は λ 配座しか取り込まないことも分かった。キラルな *N*-置換基の配向も

図2 基質モデルが結合した錯体 **1S**

考慮して、可能な異性体を考えたところ、錯体 **1S** の最安定化構造は N 体であり、 λ 配座の基質取り込みに有利であることが分かった。一方、錯体 **1R** の最安定化構造は P 体であり、 λ 配座の基質取り込みには不向きである。錯体 **1R** は第二安定化構造の N 体でアミノペプチダーゼ類似活性を発現していると考えられる。以上のように、錯体の安定構造を考察することで、立体選択性が説明できた。

参考文献

[1] H. Sakiyama *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 372–374.

[2] H. Sakiyama *et al.*, *J. Comp. Chem. Jpn.* 13 (2014) 124–129.

公開データを利用するオレフィン重合触媒の 構造活性相関(QSAR)

○志賀昭信 (ルモックス技研)

1 はじめに

DFT 計算を用いる反応経路決定が容易となり多くの計算結果が公開されている。結果を体系化し有効利用を図ることは重要なことと思われる。公開 TS データを基にしたオレフィン重合触媒の QSAR の試みを述べる。

Cossee モデル(Fig. 1)に基づく重合機構の計算化学研究は数多く報告されている。Cossee 機構とは i) Ti のアルキル化による活性サイトの生成 ii) アルキル-Ti へのオレフィンの π -配位錯体の形成 iii) Ti, アルキル基の α -炭素, オレフィンの α -炭素と β -炭素の 4 中心遷移状態をへて Ti-アルキル結合間にオレフィンが挿入する機構であり, Fig. 2 に示すアルキルとリガンド L_A , L'_A に挟まれた反応空間内で進行する。基本素反応は 1)成長, 2)モノマーへの連鎖移動, 3) β -水素脱離で, ポリマーの分子量は $k_p/k_tM+kt_{\beta H}$ ($k_p, kt_M, kt_{\beta H}$ は各素反応速度定数)で決まる。

Kumawat らは Mg 担持オレフィン重合触媒の各素反応の TS と活性化エネルギーを報告している。^[1] これらの TS を利用することにした。

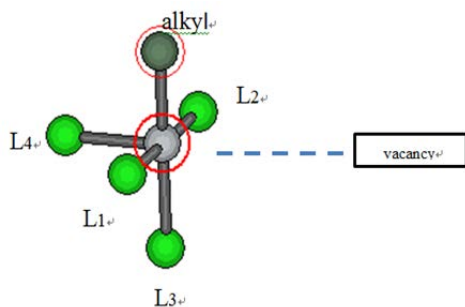


Fig. 1 Cossee model

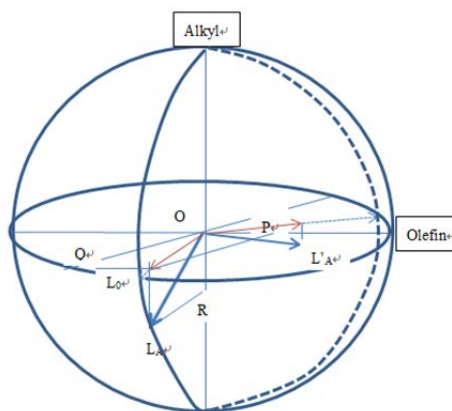


Fig. 2 Illustration of polymerization space

2 反応空間の計測と活性化エネルギー

反応空間内をアルキルとリガンド L_A , L'_A に挟まれた空間とし, リガンド L_A , L'_A の経度の開き角(δ)でその広さを表す。 δ が大きいほど反応は速いと考えられる。

Table 1 にエチレン成長とエチル Ti の β -水素脱離のそれぞれの TS の $L_A-L'_A$ 開き角(δ_p, δ_{β})およびそれぞれの活性化エネルギーを纏めて示した。

リガンドの開き角を嵩高さの尺度として反応速度との間に相関を取ることができる。

嵩高いリガンドがオレフィンの方へ張り出しているほど成長, 水素脱離ともに遅くなるが, 水素脱離がより遅くなる。この考えをハーフメタロセン触媒に適用した結果についても報告する。

Table 1 Open angle between LA and L'A in TS of ethylene insertion and β -H transfer of ethyl and activation energies of them

Model	open angle ($^{\circ}$)		activation energy (kcal/mol)	
	ethylene insertion	β -H transfer	ethylene insertion	β -H transfer
Ti_(MgCl ₂) _n	184.0	184.9	8.7	21.4
Ti_(MgCl ₂) _n _Eb	152.2	132.2	21.9	30.8
Ti_(MgCl ₂) _n _peeb	153.1	129.3	22.2	27.7
Ti_(MgCl ₂) _n _pipeb	151.9	129.3	19.9	26.2
Ti_(MgCl ₂) _n _Alipha	135.7	131.5	23.4	29.7

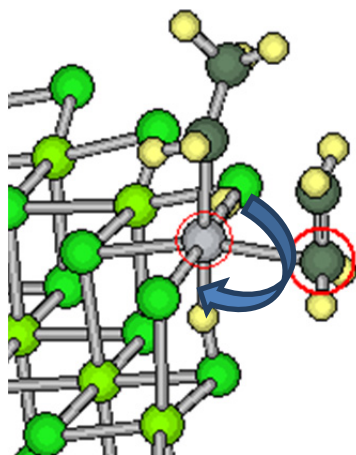


Fig. 3 Illustration of open angle (δ) between LA and L'A.

文献

- 1) Jugal Kumawat, Virendra Kumar Gupta, and Kumar Vanka *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5063–5076.

ホルムアミジナートイオンとシクロオクタジエンが配位した ロジウム(I)二核錯体の構造と電子状態

井手雄紀¹, 池上崇久¹, 井上諒子¹, 吉岡大輔², 御厨正博², 片岡祐介¹, ○半田真¹

¹島根大学大学院総合理工学研究科(〒690-85047 松江市西川津町 1060)

²関西学院大学理工学部環境・応用化学科(〒669-1337 兵庫県三田市学園2丁目1番地)

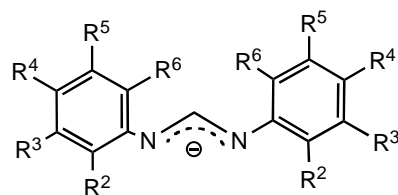
【緒言】4個のカルボン酸イオン(RCO₂⁻)が2個の金属イオン(M^{II})を分子内架橋したランタン型二核錯体[M₂(O₂CR)₄]では、金属イオン間の直接の相互作用に基づきσ, π, δで表される軌道が生じる[1]。ロジウム(II)二核錯体[Rh₂(O₂CR)₄]の場合は、σ²π⁴δ²π*⁴の電子配置をしており、Rh-Rh結合次数は1である。図1に示すジフェニルホルムアミジナートイオン(R_m-pf⁻)も、カルボン酸イオンと同様に、架橋二座配位子として働き、電子状態が[Rh₂(O₂CR)₄]と同じランタン型二核錯体

[Rh^{II}₂(R_m-pf)₄]を与える[1]。[Rh^{II}₂(R_m-pf)₄]は、ロジウム(I)二核錯体[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂(1,5-cod = 1,5-cyclooctadien)を前駆体として、Ag(O₂CCF₃)で酸化して得られる[Rh^{II}₂(R_m-pf)₂(O₂CCF₃)₂]を、さらにR_m-pfで置換することで合成される。本研究では、これまで報告例の少ない[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂に注目し、その構造を明らかにし、電子状態を調べることを目的に研究を行った。

【実験】H(4-Me-pf)と*t*-ブトキシカリウムのトルエン溶液に[RhCl(1,5-cod)]₂を加え、室温で撹拌後、濃縮しヘキサンを加え放置すると、[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の橙色結晶が生成した。

【結果】図2に[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の結晶構造を示す。

1,5-シクロオクタジエン1分子が配位した2つのロジウム(I)部位を2つのホルムアミジナートイオンが架橋した二核錯体であることを確認した。Rh•Rh間距離は3.2668(6) Åであり、比較的長いことから金属間結合はないと考えられた。しかし、DFT計算(汎関数B3LYP(LANL08(f), 6-31+G*))を行ったところ、各ロジウムのdz²が、結合性および反結合性的に直接相互作用した結果生じた軌道が、HOMO-1とHOMO-3に存在しており、またHOMOとHOMO-1がほぼエネルギー的に縮重していることも示唆された。この結果は、[Rh^I(R_m-pf)(1,5-cod)]₂が、Ag(O₂CCF₃)で容易に酸化され二核内にRh-Rh結合を有する[Rh^{II}₂(R_m-pf)₂(O₂CCF₃)₂]を与えることに矛盾しないと考えられる。さらに、[Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂と同様の合成条件で、ホルムアミジナート配位子に、H(3,5-Me₂-pf)を用いた場合には、[Rh^I(3,5-Me₂-pf)(1,5-cod)]₂が得られたが、H(2,6-Me₂-pf)を用いた場合には、[Rh^I₂(2,6-Me₂-pf)X(1,5-cod)]₂(X=Cl or OH)の組成で表される二核錯体を得られたので、この違いについても考察する予定である。



4-Me-pf (R⁴=Me; R²=R³=R⁵=R⁶=H)

3,5-Me₂-pf (R³=R⁵=Me; R²=R⁴=R⁶=H)

2,6-Me₂-pf (R²=R⁶=Me; R³=R⁵=H)

図1. ホルムアミジナートイオンの構造

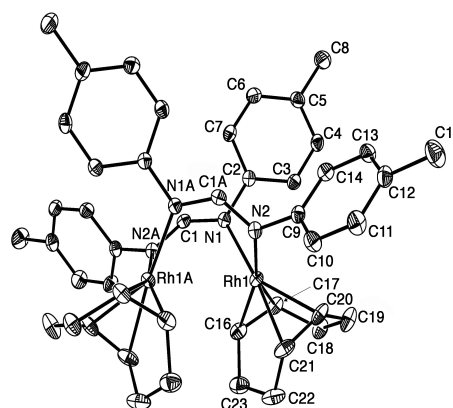


図2. [Rh^I(4-Me-pf)(1,5-cod)]₂の結晶構造

[1] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, 3rd ed., Springer Science and Business Media, New York, 2005.

天然ゴムの配座探索と構造解析

○秋山 和輝¹、内田 希、河原 成元¹長岡技術科学大学(〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

パラゴムの樹から得られる天然ゴムは弾性や耐摩耗性に優れ、飛行機やトラック、バスのタイヤに使用されている。天然ゴムを模倣した高分子の合成が盛んになったが最新の精密重合技術をもってしても天然ゴムと同じ物性を示す合成ゴムを作ることは困難であり、その原因の一つに「なぜ天然ゴムは優れているか」という根本的問題を解決できていないことが挙げられる。天然ゴムの重合における開始反応と停止反応は不明であり、幾何異性の規制機構についてもほとんど解明されていない。分子量が巨大な天然ゴムの末端基や分岐点の構造を調べることは最先端の分析機器を用いても非常に困難である。そこで本学（長岡技術科学大学）の河原らは、天然ポリイソプレンの末端基とそれに続くイソプレン単位の配列構造及びイソプレン単位以外の異種構造を解析することから天然ゴムの生合成機構を明らかにした。

本研究では天然ゴムの中でも大部分を占めるイソプレン単位に着目し、分子軌道法と分子力学法により天然ゴムの配座探索と構造解析を行う。

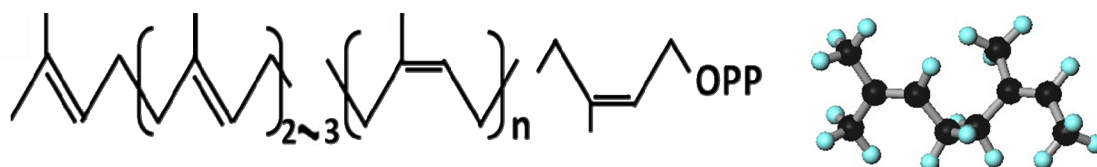
【方法】

本研究は半経験的分子軌道法と分子力学法を用いて行われた。半経験的分子軌道法においてはハミルトニアン AM1、分子力学法には CONFLEX 法を使用した。CONFLEX 法の力場パラメータには MMFF94 を用いた。

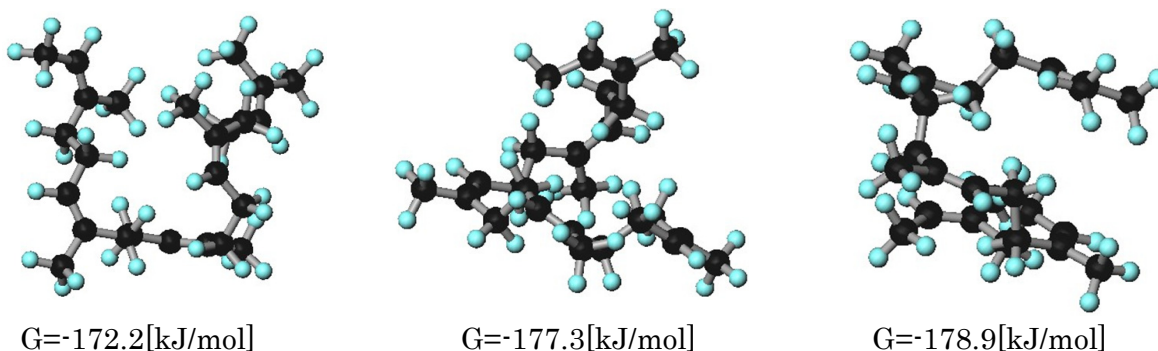
全てのモデルにおいて、MOPAC2012 により構造最適化後振動計算を実行し、ギブズ自由エネルギー G を求めた。 ΔG の算出には以下の熱力学の基本式を用いた。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

計算モデルは下図のような天然ゴムの構造のうち、イソプレン鎖部分を対象とした。



【結果】



cis-1,4-イソプレン×5 の各配座パターン

cis-1,4-イソプレン単位が3つ以上で、実に1000以上の配座パターンが得られた。それらの配座パターンや自由エネルギーの値から考察し、天然ゴムの構造解析の第一歩に繋げた。

白金触媒上における二酸化炭素還元分子軌道法による研究

○向 剛志¹、北川 貴大、内田 希、梅田 実、¹長岡技術科学大学(〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

現在世界規模で地球温暖化が問題となっている。この問題を解決するためには、その主な原因物質と考えられている二酸化炭素を削減しなければならない。

削減技術の代表例として、高温化学還元法、地殻固定化法などがある。最近の研究では、本学（長岡技術科学大学）の梅田らによってガスを直接酸化もしくは還元できる膜電極接合体を用いた還元法が報告されている。膜電極接合体を用いることにより、従来に比べより温和な条件で二酸化炭素の直接還元、および有用物質であるアルコールへの改質が可能である。

しかし、電極触媒表面の一酸化炭素による被毒や電極触媒に用いられている白金が高価であることが課題となっている。また、触媒表面での詳細な反応プロセスは分かっていない。

本研究では、分子軌道法により白金触媒表面で起こっている反応を解析する。

【方法】

本研究は密度汎関数法の B3LYP 法を用いて行った。基底関数は、白金に有効内核ポテンシャル法の 2 倍基底関数系 LANL2DZ を、水素、炭素、酸素には 6-31G**基底系を使用した。

全てのモデルにおいて、構造最適化後に振動計算を実行し、ギブズ自由エネルギー G を求めた。 G の算出には以下の熱力学の基本式を用いた。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

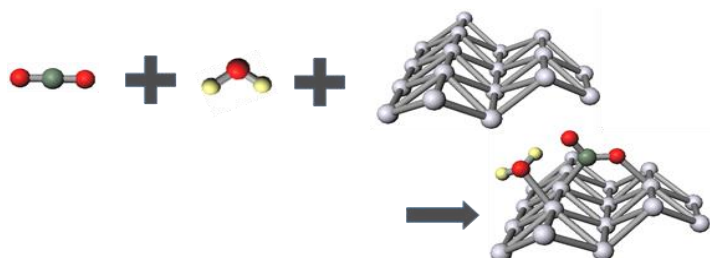
反応プロセス解析の初段階として、白金表面上に CO_2 と H_2O がどのような構造で吸着するかを調べた。過去の研究により CO_2 の吸着は白金表面の構造に依存することがわかっており、今回は(110)を用いた。 CO_2 の吸着は吸着後の構造として、以下の構造を考えた。

(1) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、(2) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3 パターン)、(3) $\text{Pt} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

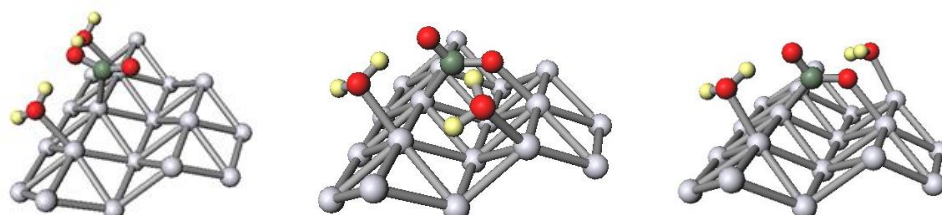
白金原子は固定して計算した。実際に吸着構造が得られたモデルに関して、吸着によるギブズ自由エネルギー変化 ΔG を計算した。なお ΔG は以下のように求めた。

$$\Delta G = G(\text{吸着後のモデル}) - \{ G(\text{吸着分子のモデル}) + G(\text{白金のモデル}) \}$$

【結果】



二酸化炭素と水 1 分子の共吸着構造 $\Delta G = -24.3\text{kJ/mol}$



これらのモデルを計算し、 CO_2 の吸着構造の検討を行う。それにより得られた安定構造を出発構造とし、水素を駆動力とした CO_2 還元の経路を探索していく。

ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体 における安定構造の理論的研究

○須田岬¹、島野洋祐²、高山淳²、坂本武史²、寺前裕之^{1*}

¹城西大学大学院理学研究科(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)

²城西大学大学院薬学研究科(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)

【序論】

2-アザスピロデカンは、 $C_9H_{17}N$ からなる化合物である。(図 1) 近年島野らは、ベンズアニリド誘導体(図 2)及びフェニルアセトアミド誘導体(図 3)を出発物とした 2-アザスピロ[4.5]デカン(図 4)及び 3-アザスピロ[5.5]ウンデカン(図 5)の合成を試みた。[1]

フェノール類の脱芳香化型酸化反応を利用した 2-アザスピロ[4.5]デカン及び 3-アザスピロ[5.5]ウンデカン合成反応では途中のベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体の置換基と溶媒の違いで生成物の収率が異なることを見出したが、溶媒、置換基の違いで収率が異なる理由は不明であった。

ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体にはシス型・トランス型の異性体が考えられることから、構造の違いが収率の異なる要因の一つとして考えられる。そこで、図 2 のベンズアニリド誘導体の置換基 R_1 を Me, CH_2Ph , OMe, Phth, R_2 を H, OEt, OMe に置換し、図 3 のフェニルアセトアミド誘導体の置換基 R_1 を Me, CH_2Ph , OMe, R_2 を H, OEt, OMe に置換した各置換体ごとの安定構造を *ab initio* 分子軌道法による構造最適化を行って調べた。

合成で得られたベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体の収率の結果と比較して、2-アザスピロ[4.5]デカン及び 3-アザスピロ[5.5]ウンデカンのより高い収率が期待できるベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体のシス型・トランス型の構造安定性を検討した。また、高次元アルゴリズムを用いて安定構造を網羅的に検討した。

【計算方法】

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。MP2/6-31G(d,p) レベルで計算を行った。ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体の置換基 R_1 , R_2 に各置換基を置換した各構造ごとに構造最適化を行った。

高次元アルゴリズムを用いた計算では、GAMESS プログラムを使用した。

【結果と考察】

ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体のシス型構造を図 2, 図 3 にそれぞれ示し、2-アザスピロ [4.5] デカン及び 3-アザスピロ[5.5]ウンデカンを図 4, 図 5 にそれぞれ示した。



図 1 2-アザスピロ
デカン構造

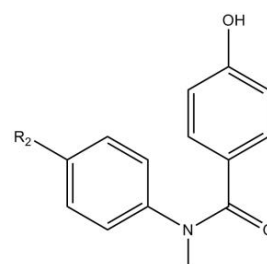


図 2
ベンズアニリド誘導体の構造

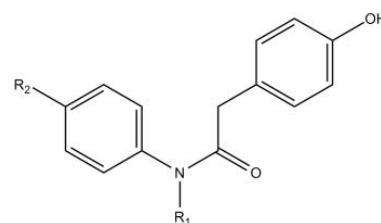


図 3 フェニルアセトアミド
誘導体の構造

各置換体ごとの計算では、ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体において、どちらの構造もシス型の方がトランス型の構造よりも多くの場合安定な構造であると計算された。また、ベンズアニリド誘導体及びフェニルアセトアミド誘導体の置換基 $R_1=OMe$ である構造の場合は、トランス型が安定な構造と計算された。

島野らにより実験で確認された 2-アザスピロ[4.5]デカンの収率と表 1 の結果を比較すると、収率が高い場合はシス型を、収率の低い場合はトランス型が安定となる傾向があることがわかった。このことから、ベンズアニリド誘導体の最安定構造の違いが 2-アザスピロ[4.5]デカンの収率の異なる要因ではないかと考えられる。

3-アザスピロ[5.5]ウンデカンの場合では、表 2 で示した結果の各置換基を置換させたフェニルアセトアミド誘導体の収率と比較して、 $R_1, R_2 = CH_2Ph, H$ であるフェニルアセトアミド誘導体の収率が 46% と一番小さく、トランス型が安定となった $R_1, R_2 = OMe, OMe$ であるフェニルアセトアミド誘導体の収率は 58% と最小ではなかったことから、フェニルアセトアミド誘導体の場合は最安定構造の違いが 3-アザスピロ[5.5]ウンデカンの収率の異なる要因では無いと考えられる。高次元アルゴリズム計算の結果については、当日発表する予定である。

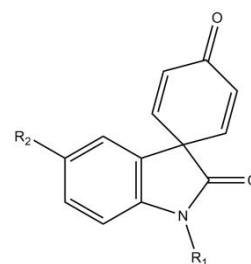


図 4 2-アザスピロ[4.5]デカンの構造

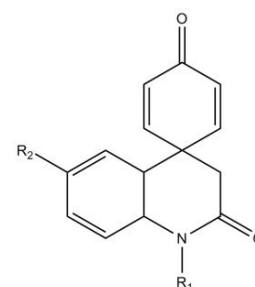


図 5 3-アザスピロ[5.5]ウンデカンの構造

表 1 ベンズアニリド誘導体のエネルギー値及びエネルギー差

entry	R1	R2	energy[a.u.]		ΔE [kcal/mol]	yield(%)
			cis	trans		
1	Me	H	-746.544453	-746.539481	3.12	81
2	CH ₂ Ph	H	-977.602999	-977.595583	4.65	75
3	Me	OEt	-900.389066	-900.384022	3.17	91
4	CH ₂ Ph	OEt	-1131.447946	-1131.438950	5.65	83
5	OMe	OEt	-975.544321	-975.547944	-2.27	21
6	Phth	OEt	-1372.939529	-1372.937754	1.11	55

表 2 フェニルアセトアミド誘導体のエネルギー値及びエネルギー差

entry	R1	R2	energy[a.u.]		ΔE [kcal/mol]	yield(%)
			cis	trans		
1	Me	H	-785.860833	-785.854114	4.22	54
2	CH ₂ Ph	H	-1016.919324	-1016.911351	5.00	46
3	Me	OMe	-900.386052	-900.378344	4.84	76
4	Me	OEt	-939.707930	-939.700624	4.58	82
5	CH ₂ Ph	OMe	-1131.444912	-1131.435783	5.73	75
6	OMe	OMe	-975.541149	-975.543376	-1.40	58

参考文献

- [1] 島野洋祐, 小玉健太郎, 石原友梨, 岩井恵子, 玄美燕, 高山淳, 坂本武史, 日本薬学会第 134 年会, 2014 年 3 月, 熊本

陽電子消滅に関する理論的研究：

 γ 線スペクトル半値幅の系統的解析○岩撫徹¹、五十幡康弘¹、中井浩巳^{1,4}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)⁴京大 ESICB (〒618-8520 京都市西区大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】

陽電子は電子の反粒子であり、固体や分子中の電子と衝突して対消滅を起こす。この時 2 本の γ 線が生じる。生じた γ 線のエネルギーは衝突する時の電子と陽電子の運動量の総和で決まる。運動量の総和が 0 ならば放出される γ 線のエネルギーは 511 keV となるが、0 でない時はドップラー効果によりシフトするため、結果として幅を持ったスペクトルが観測される。当研究室では、核・電子軌道(NOMO)法^[1,2]によって消滅 γ 線スペクトルを理論的に見積もる手法を検討してきた。その結果、陽電子を平面波として扱う従来の手法に比べ、精度良く消滅 γ 線スペクトルを再現できることがわかった^[3]。本研究では NOMO 法を用いて原子・分子の消滅 γ 線スペクトルの半値幅 $\Delta\varepsilon$ を計算し、軌道ごとの半値幅を系統的に解析し、実験では理解が困難な消滅 γ 線スペクトルの傾向を説明する。

【理論】

電子・陽電子の運動量の総和を \mathbf{P} 、 i 番目の分子軌道を φ_i^e 、運動量 \mathbf{k} を持った陽電子の分子軌道を $\varphi_{\mathbf{k}}^p$ とすると、消滅振幅 $A_{i\mathbf{k}}(\mathbf{P})$ は次の式で表すことができる^[4]。

$$A_{i\mathbf{k}}(\mathbf{P}) = \int e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{r}} \varphi_i^e(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

消滅振幅 $A_{i\mathbf{k}}(\mathbf{P})$ から総運動量 \mathbf{P} をもつ光子の確率分布関数 $W_i(\mathbf{P})$ は

$$W_i(\mathbf{P}) = \pi r_0^2 c |A_{i\mathbf{k}}(\mathbf{P})|^2 \quad (2)$$

となる。 r_0 は古典電子半径 ($2.8179402894 \times 10^{-15}$ m)、 c は光速である。この式から、 i 番目の分子軌道に由来する消滅スペクトルが得られる。

$$w_i(\varepsilon) = \frac{1}{c} \int \int_{2|\varepsilon|/c}^{\infty} W_i(\mathbf{P}) \frac{PdP d\Omega_P}{(2\pi)^3} \quad (3)$$

ここで光子のエネルギー ε は

$$\varepsilon = \frac{cP}{2} \cos \theta \quad (4)$$

で定義される。 θ は光子の向きと電子・陽電子対の運動する方向のなす角である。全体のスペクトルは分子軌道に関する和として得られる。本研究では $w(0)/w(\varepsilon_n) = 0.5$ となる ε_n を求め、差分により半値幅 $\Delta\varepsilon$ を求め、ドップラーシフトの大きさを示す指標とした。

【結果】

NOMO 法に密度汎関数理論(DFT)を導入した NOMO/DFT による原子の消滅 γ 線スペクトルの半値幅の計算を行った。計算結果を Figure 1 に示す。用いた交換相関汎関数は BLYP 汎関数で、電子の基底関数は 6-311++G**, 陽電子の基底関数は even-tempered スキームで指数を決定した 8s8d ($\alpha = 0.0001, \beta = \sqrt{10}$) である。

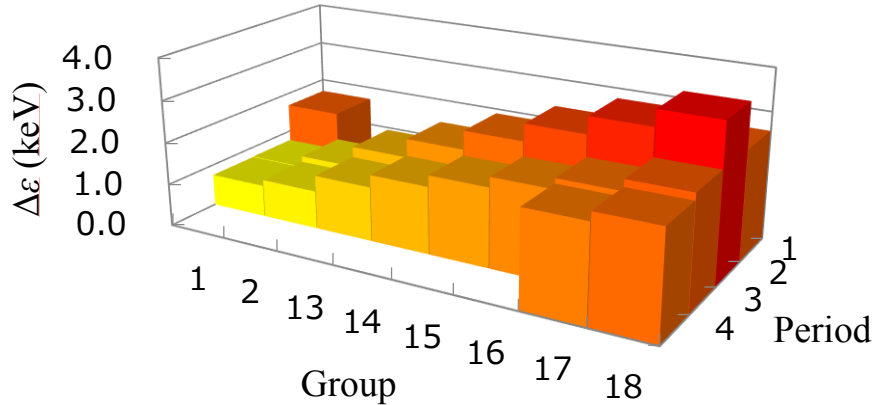


Figure 1. The value of Doppler shifts $\Delta\epsilon$ of atoms.

$\Delta\epsilon$ の値に関しては、同周期であれば周期表の右の元素ほど大きくなり、同族であればヘリウムを除くと周期表の下元素ほど小さくなる傾向が確認された。これらの傾向は、軌道ごとの $\Delta\epsilon$ と全スペクトルへの寄与から理論的に説明することが可能である。同周期元素の傾向は、原子核の電荷が増加することで電子が原子に引き付けられ、運動量が増加したことが原因と考えられる。同族元素の傾向は、価電子軌道が広がることによる電子の運動量の減少が原因であると考えられる。内殻軌道の電子に関しては全ての原子に共通して $\Delta\epsilon$ の値は価電子軌道に比べ大きい、全スペクトルへの寄与は数十分の一程度と小さい。

次に、様々な分子種に関して $\Delta\epsilon$ の値を計算した。分子内に非共有電子対を持つ分子は非共有電子対を持つ原子(ヘテロ原子)と近い半値幅となったが、非共有電子対を持たない炭化水素に関しては分子軌道ごとの解析により半値幅の増加を説明することが可能であることがわかった。当日は上に記載されている以外の原子・分子に関する解析結果も示す。

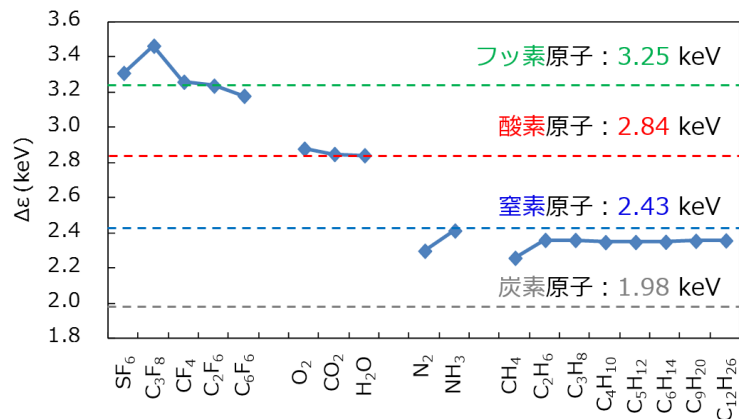


Figure 2. The Value of Doppler shifts $\Delta\epsilon$ of molecules.

【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437 (1998).
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**, 511 (2002).
- [3] 饗庭理沙, 卒業論文, 早稲田大学 (2014).
- [4] F. Wang, X. Ma, L. Selvam, G. Gribakin, and C. M. Surko, *New Journal of Physics*, **14**, 085022 (2012).

分割統治型自己無撞着場計算における収束性の改善

野中佑太郎¹、○吉川武司¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京大 ESICB (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】

これまで当研究室では線形スケーリング法である分割統治(DC)法^[1,2]を様々な電子状態理論に応用し、大幅な高速化に成功してきた。しかしながら、DC法に基づく Hartree-Fock(HF)法や密度汎関数理論(DFT)等の自己無撞着場(SCF)計算において、収束性が悪化する傾向にある。これまでに、収束アルゴリズムとして DIIS(direct inversion in the iterative subspace)^[3]法を導入することによってある程度の改善は見られたが、依然として収束性が悪い系も多数存在する。本発表では、DC-SCF 計算に対して新たに収束アルゴリズムを導入することで更なる収束性改善を図った。

【理論およびアルゴリズム】

今回は Energy-DIIS (EDIIS)^[4]法および hybrid 法^[4]の2つのアルゴリズムを導入する。これらは過去の密度行列からなるベクトル $\mathbf{\Omega} = \{\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \dots, \mathbf{D}_{n-1}\}$ から、 n 回目の密度行列である \mathbf{D}_n を $\mathbf{D}_n = \mathbf{c}^T \mathbf{\Omega}$ として外挿および内挿する。 \mathbf{c} は係数の組であり、DIIS と EDIIS はそれぞれ以下の関数を最小化することで決定される。

$$f^{\text{DIIS}} = \mathbf{c}^T \mathbf{Bc}, \text{ ただし } B_{ij} = \langle \mathbf{e}_i | \mathbf{e}_j \rangle, \mathbf{1}^T \mathbf{c} = 1 \quad (1)$$

$$f^{\text{EDIIS}} = E^{\text{HF}}(\mathbf{c}^T \mathbf{\Omega}), \text{ ただし } \mathbf{1}^T \mathbf{c} = 1, \mathbf{c} \geq 0 \quad (2)$$

ここで Fock 行列 \mathbf{F} を用いて $\mathbf{e}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_{i-1}$ である。一般的な特徴として、EDIIS 法は安定した挙動を示し、比較的ゆっくり収束する。DIIS 法は高速だが、その収束性は初期値に大きく依存し、収束性が低下することがある。そこで hybrid 法ではまず EDIIS 法を行い、 \mathbf{e} の最大要素 ε を指標に DIIS 法の係数を混合させる。

$$\begin{cases} \mathbf{c} = \mathbf{c}^{\text{EDIIS}} & \varepsilon > 10^{-1} \\ \mathbf{c} = \mathbf{c}^{\text{DIIS}} & \varepsilon < 10^{-4} \\ \mathbf{c} = 10 \times \varepsilon \times \mathbf{c}^{\text{EDIIS}} + (1 - 10 \times \varepsilon) \mathbf{c}^{\text{DIIS}} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

【数値検証】

本研究で開発したアルゴリズムを用いて、push-pull 型ポリエン(C₈H₁₂N₂S)-(C₂H₂)₂₀-(C₁₄H₂₂N)を RHF/6-31G**で計算を行った(図1)。DC法による計算では部分系は炭素2個分からなるユニットあるいは末端の官能基とし、バッファは左右6ユニットした。図2に各手法の収束過程を示す。収束オプションを使わない場合と DIIS 法は初期のエラーが大きく収束しなかった。EDIIS 法は収束に成功したが収束まで45回を要した。hybrid 法では7回目で DIIS 法との係数の混合が始まり、14回目から DIIS 法のみ適用となった。その結果、EDIIS 法よりも収束性が向上した。当日は、大規模系に対するテストセットを新たに構築し、そのテストセットに対する検証も行う予定である

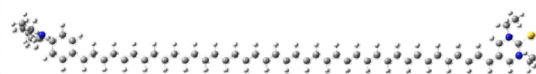


Fig. 1. Structure of the push-pull polyene

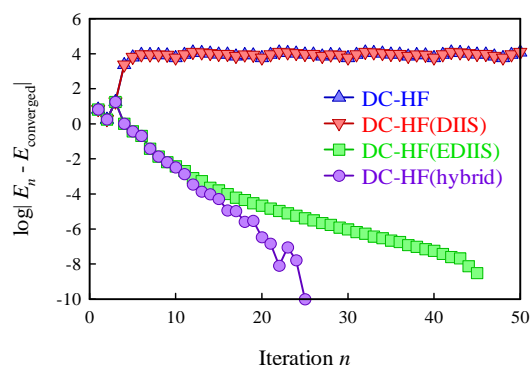


Fig. 2. Energy convergence in the DC-HF procedure with and without convergence technique

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995). [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127. [3] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980). [4] K. N. Kudin, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **116**, 8255 (2002).

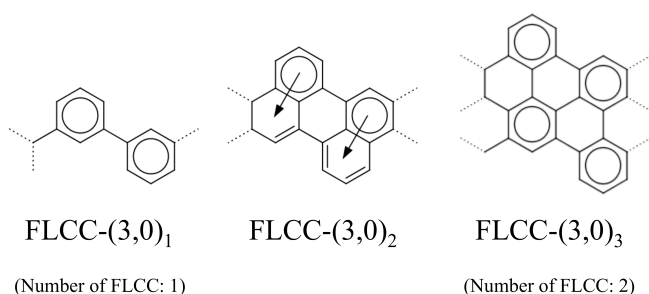
ジグザグ型 CNT の電子構造のチューブ長依存性とチューブ径依存性

○森川 大¹、野村 泰志¹、溝口 則幸²¹信州大学 繊維学部 (〒386-8567 上田市常田 3-15-1)²明治薬科大学 薬学教育研究センター (〒204-8588 東京都清瀬市野塩 2-522-1)

【緒言】

有限の長さを持つアームチェア型のカーボンナノチューブ (carbon nanotube : CNT) は、その長さの増大に伴って、HOMO-LUMO gap [1]や NBMO の有無[2]が周期的に変化する事が知られている。我々は以前、このアームチェア型 CNT のチューブ長依存性について、トポロジカル共鳴エネルギー (topological resonance energy : TRE) [3]と符号付きケクレ構造の代数和 (algebraic structure count : ASC) [4]を用いてその熱力学的安定と化学的安定性を調べる事で、HOMO-LUMO gap に見いだされていた周期3の変化が TRE にも存在する事、その周期的な振動は ASC が周期3で0となることによるものである事を示した[5]。

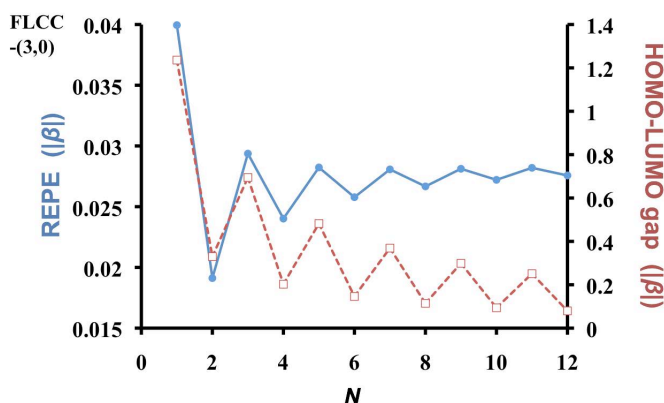
この ASC が 0 となる構造の出現はエッジ形状に由来するものであり、さらにそれは Clar 構造の周期的な変化とも対応している。そこで本研究では、Clar 構造を有する Finite-length Clar cell (FLCC) [6]を持つジグザグ CNT を用いて、そこに同様のチューブ長依存性が存在するかを TRE、HOMO-LUMO gap、ASC を用いて検討する。さらに、FLCC を持つジグザグ型 CNT においては、chiral-indices によって Clar 構造も変化するため、チューブ径依存性についても合わせて検討する。なお、異なる分子間の比較の為に、TRE の指標としては π 電子一個あたりの TRE である REPE を、ASC の指標としては全 Kekulé 構造数に対する正の Kekulé 構造の割合である $K(+)/SC$ を用いた。計算対象には $(3,0)_N \sim (5,0)_N$ CNT を用いた (N は層の数)。 $N=1\sim 3$ までの FLCC- $(3,0)_N$ CNT を Fig. 1 に示す。

Figure 1. FLCC- $(3,0)_{N=1\sim 3}$ CNT. (Opened-up cube)

【結果】

$N=12$ までの FLCC- $(3,0)_N$ CNT の REPE 及び HOMO-LUMO gap (ヒュッケル MO レベル)の結果を Fig. 2 に示す。双方共にチューブ長の増加に伴い周期2で振動が見られた。この振動は、 N が偶数となる際に熱力学的、化学的安定性の低下が生じる事を意味する。さらに、ASC もその低下に合わせて振動するという結果が得られた。この結果は FLCC- $(6,0)_N$ CNT についても同様であった。

これに対し FLCC- $(4,0)_N$, $(5,0)_N$ CNT においては HOMO-LUMO gap や ASC に周期的な振動は見られず、さらに $ASC=SC$ となる事も分かった。より詳しい結果については当日報告する。

Figure 2. REPE and HOMO-LUMO gap of FLCC- $(3,0)_N$ CNT

参考文献

- [1] Y. Matsuo, K. Tahara, E. Nakamura, *Organic Letters* **5**, 3181, (2003).
- [2] 溝口則幸, 日本コンピュータ化学会 2013 年秋季年会 要項集, 2P27, (2013).
- [3] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750, (1976).
- [4] C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2732, (1969).
- [5] D. Morikawa, Y. Nomura, N. Mizoguchi, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 293, (2014).
- [6] M. Baldoni, A. Sgamellotti, F. Mercuri, *Organic Letters* **9**, 4267-4270, (2007).

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究(3)

○新井 健文¹、長岡伸一²、長嶋雲兵³、寺前裕之¹

¹城西大学大学院理学研究科(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)

²愛媛大学理学部化学科(〒790-8577 松山市文京町 2-5)

³産業技術総合研究所(〒305-8562 つくば市梅園 1-1-1)

【緒言】

o-hydroxybenzaldehyde (図 1、OHBA) は、カルボニル基を含んだ分子内水素結合を持つ最も単純な芳香族分子である。OHBA は分子内プロトン移動反応を起こす最も簡単な分子の一つであり、現在までに様々な研究がなされている [1]。

図 1 のように OHBA はケト型とエノール型として存在することができ、この二つの構造間の異性化反応は、光反応によって起こるとされている。基底状態でケト型が吸光し、励起状態において分子内プロトン移動反応が起こり、励起状態でエノール型になり、そこから発光して逆方向の分子内プロトン移動反応が起こり、基底状態のケト型に戻ると考えられる。

我々は以前に図 2 に示したような OHBA およびカルボニル基の水素を様々な置換基に置き換えた o-(substituted-formyl)phenol (オルト置換体) 8 種類、およびベンゼン環の 5 の位置に置換基のついた 5-substituted salicylaldehyde (5-置換体) 7 種類の合計 16 種類について、基底状態は HF/6-31G**, 励起状態は CIS/6-31G**により構造最適化を行った。さらに計算対象分子 16 種類について B3LYP/6-31G**, TD B3LYP/6-31G**, LC-BLYP/6-31G**, TD LC-BLYP/6-31G**による構造最適化を試みた。しかし、5 置換体における発光エネルギーとハメットの σ 値との相関が実験値から考えられる相関と異なる結果となった[2,3]。

分子内プロトン移動反応のポテンシャル面を推定するために発光スペクトルとハメットの σ 値との相関が実験を再現できる汎関数を調べるため HF/6-31G**, CIS/6-31G**の構造を用い、基底関数には 6-31G**基底を使用し基底状態、励起状態は汎関数 (CAM-B3LYP 及び mPW、G96、PBE、O、TPSS、BRx、PKZB、の VWN、VWN5、LYP、PL、P86、PW91、B95、PBE、YPSS、KCIS、PKZB、VP86、LC があるものは LC も) を各々用いた DFT および TD DFT 計算を行った。各々の汎関数を用いて計算し吸光エネルギー値を比較したところ CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb は 5 置換体における発光エネルギーとハメットの σ 値との相関が他の汎関数よりも実験値に近い結果となった[4]。本研究では CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb で構造最適化を行い、発光のエネルギーの実験値と比較し検討した。

【方法】

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G**基底を使用し汎関数(CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb)で構造最適化および TD DFT 計算を行った。

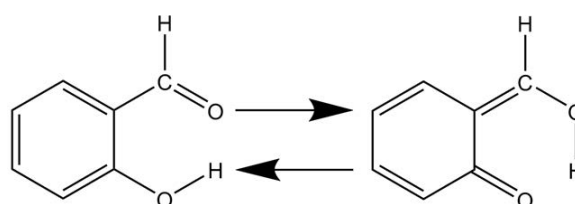


図 1 OHBA におけるプロトン移動反応

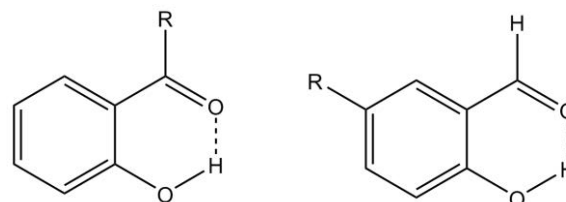


図 2 o-(substituted-formyl)phenol と 5-substituted salicylaldehyde の構造

【結果】

CAM-B3LYP について CAM-B3LYP で構造最適化した構造の opt CAM-B3LYP は構造最適化を行っていない CAM-B3LYP よりも吸光スペクトルの実験値に近い結果が得られた。

図 3 に吸光スペクトルの実験値、CAM-B3LYP、opt CAM-B3LYP のオルト置換体と 5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光・発光のエネルギー値を示した。このとき各置換体に対する、ハメットの σ_π の値に対して吸光・発光のエネルギーをプロットすると、オルト置換体では電子供与性であるほど発光のエネルギーは減少するが、5-置換体では電子供与性であるほど吸光のエネルギーは増加し、発光のエネルギーは減少するという、逆の傾向になっている。

図 3 に示すように計算されたすべての分子についての吸光とオルト置換体での発光では実験結果から予想される相関と合致している。5-置換体の発光では実験結果は発光のエネルギー値がハメットの σ_π の値に対し負の相関を持っていることが期待されるが、計算結果では負の相関を持つものは見つからなかった。TD CAM-B3LYP では計算対象分子 4 種類(SAM、OHPP、TFAP、DCAP)について安定点が得られなかった。

この結果により CAM-B3LYP 汎関数を使用した計算値は実験値を再現できていないと考えられる。TPSSH、tHCTHhyb について当日発表する予定である。

さらに吸光スペクトルが実験値に近い値を与えた汎関数を用いた基底状態および励起状態の構造最適化を行い、発光スペクトルを検討していきたい。

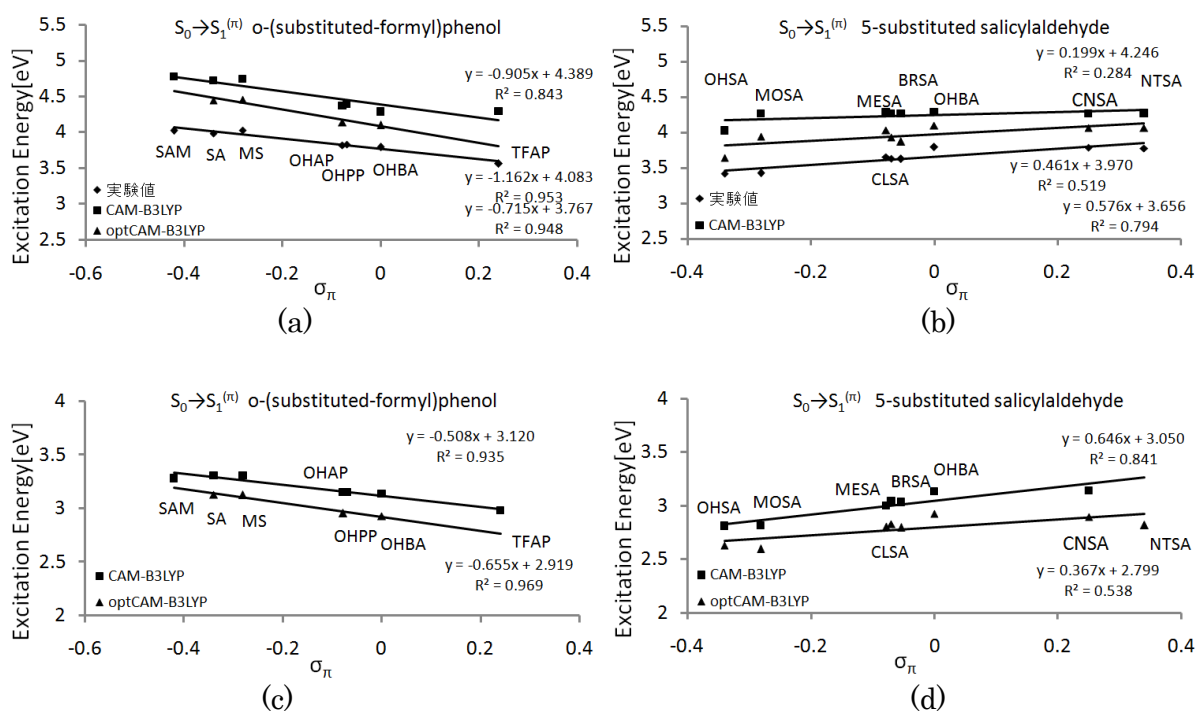


図 3 実験値と CAM-B3LYP/6-31G**, opt CAM-B3LYP/6-31G** レベルでの (a) オルト置換のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値 (b) 5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値、CAM-B3LYP/6-31G**, opt CAM-B3LYP/6-31G** レベルでの (c) オルト置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値 (d) 5-置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値

参考文献

- [1] S. Nagaoka, U. Nagashima, *Chem. Phys.*, **136**, 153 (1989)
- [2] S. Nagaoka, H. Teramae, U. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 5 (2009)
- [3] H. Teramae, S. Nagaoka, U. Nagashima, *Intern. J. Chem. Model*, **4**, 269 (2012)
- [4] 新井健文、長岡伸一、長嶋雲兵、寺前裕之、日本コンピュータ化学会 2014 秋季、2P09(2014)

分子軌道法プログラムでの利用に向けた ACP 通信ライブラリによる集団通信の実装

本田宏明^{1,3}, 森江善之^{1,3}, 南里豪志^{1,3}, 稲富雄一^{2,3}, 高見利也^{1,3}
(九大情基センター¹, 九大シス情², JST-CREST³)

【はじめに】

京コンピュータを始めとした数万ノードからなるスーパーコンピュータが既実現されている。現在研究開発が行われているエクサスケールクラスでは、 $10^6 \sim 10^7$ ノードクラスの超高並列環境となる一方で、スパコン消費電力とコストの問題から 1 プロセスが使用可能なメモリ量は 10GB 程度に制限されるのではないかと予想がされている。一方、エクサスケールに向け開発が進んでいる大規模並列アプリケーションの多くは、通信ミドルウェアとして Message Passing Interface (MPI) ライブラリ [1] を前提とした実装がなされており、分子軌道法計算アプリケーションも同様である。この現在標準ともいえる MPI ライブラリであるが、 10^6 プロセス実行の場合では各プロセスの通信に関わる要求メモリ量は 30GB を越えると試算されており [2]、このままでは起動プロセスの増加とともにいずれプログラムの実行が困難になると危惧されている。そこで ACE プロジェクト [3] の研究グループでは、通信元と通信先のメモリ上のデータを片側のプロセスのみが関与し送受信を行う Remote Direct Memory Access (RDMA) の機構に基づき、低遅延・省メモリな記述が可能な Advanced Communication Primitives (ACP) ライブラリ [3] を新規に開発中である。Ethernet や Infiniband [4], Tofu [5], Tofu2 [6] 等のネットワークデバイスに依存しない Basic Layer ライブラリ群の仕様はほぼ策定が終わり、実装についても既に公開が始まっている [3, 7]。しかしながらアプリケーションの実装者からは低レベルな機能を持つ Basic Layer の直接利用は難しいといった問題がある。

そこで本研究では、ACP Basic Layer ライブラリの特徴である、遠隔間通信ならびに片側通信の特徴を活用した、利便性の高い集団通信ライブラリの仕様の提案ならびに実装を行なった。この際には、既存の MPI ライブラリの仕様から離れ、分子軌道法計算や他のアプリケーション向けに個別のインターフェースを提供可能な、基本となる集団通信関数を新規に開発することとした。

【ACP 通信ライブラリ】

ACP 通信ライブラリではライブラリによる暗黙のメモリ確保量は最小限に留められており、アプリケーション開発者が実際の通信に必要な分のみバッファの動的確保や破棄を制御可能としている。また、RDMA を利用した片側通信の機能を有し、MPI3 規格でもサポートされていない種々の通信機能をライブラリ利用者がボトムアップ的に実装可能であるといった利点を持つ。分散並列環境に対してグローバルアドレススペースモデルを採用しており、全プロセスにてユニークとなる Global Address (GA) 情報によりメモリアクセスのための情報を管理可能としており、プロセス間のデータコピーに対しては C 言語の memcopy 関数と同様な記述が可能である。また、Basic Layer では、データ送信元でも受信先でもない第三者の通信マスタープロセスによる遠隔間通信命令を発行可能といった特異的な特徴を持ち、Basic Layer を利用した新規通信ライブラリ開発を容易にしている。現状では ACP ライブラリの下層に位置している Basic Layer とそれを利用する Middle Layer の 2 層で構成されており、本研究で開発中の集団通信関数群は Middle Layer に属している。

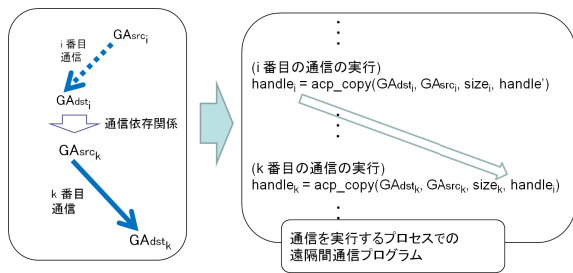


図 1: ACP の遠隔間通信を利用した依存関係を含む複数の通信の記述

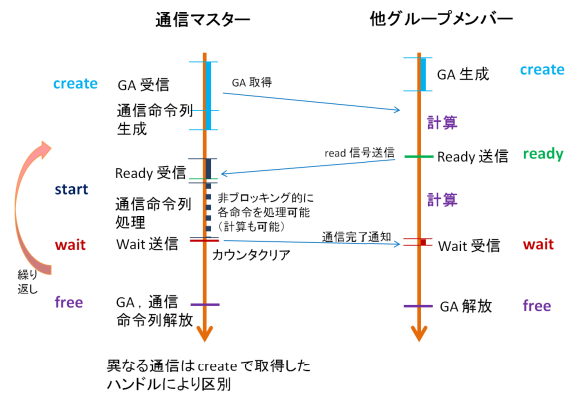


図 2: 基本集団通信における通信手続き

【基本集団通信の実装】

本研究で実装している基本集団通信は、ACP ライブラリの特徴の一つである遠隔間通信の機能を利用し実装されており、Persistent 型かつ片側通信に基づく非ブロッキングのインターフェースを実現している。集団通信は一般的に一对一通信の組合せとして記述可能であり、親ランクのデータを自ランクを経由して子ランクに送信する場合など、それぞれの通信には依存関係がある。これに対し、Basic Layer でサポートされている `acp_copy` 関数の遠隔間通信機能を利用することにより、通信マスタープロセスのみにおいて依存関係のある通信素過程の組合せとして記述可能である(図 1 参照)。この依存関係は通信命令列なるデータとして記述可能であり、通信命令列を変更することで種々のタイプの通信が実現される。

また図 2 に示す様に、各通信を `create`, `ready`, `start`, `free` からなる手続きに分解したインターフェース (Persistent 型) としており、各手続きを片側通信かつ非ブロッキング通信とすることで、通信マスターが発行する通信とワーカプロセスにおける計算のオーバーラップを可能とした。通信を実際に行なう `start` 関数と、主たるオーバーヘッドとしての `create` 関数を分離することで、Hartree-Fock 計算等における繰返しの複数回の集団通信に対し、`create` 関数の実行を繰返し前の 1 回のみに行なうことが可能である。

現実装における要求メモリ量は、 10^6 プロセスの一斉集団通信に通信マスタープロセス 1 つといった最も多くなる条件においても、全ての GA 情報ならびに通信命令列の保存に必要な 40MB 程度となった。これに Basic Layer 分を併せても 200MB と 10GB の制限以下である。現実の利用の際には MPI のコミュニケータに対応するグループ内通信を利用することにより要求メモリ量が減少し、Basic Layer についてもさらなる省メモリ化を現在実施していることから、将来のエクサ環境においても十分に利用可能なメモリ量に抑えることが可能である。

当日は、本通信ライブラリを利用した量子化学計算アプリケーション実装についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Message Passing Interface Forum (online) available from <http://www.mpi-forum.org/>.
- [2] 住元真司 他, 情報処理学会研究報告, Vol.2014-HPC-143, No.8, 2014., 安島雄一郎 他, 同研究報告, No.9.
- [3] ACE project (online) available from <http://ace-project.kyushu-u.ac.jp/index.html>.
- [4] Infiniband Trade Association (online) available from <http://www.infinibandta.org/>.
- [5] Y.Ajima *et al.*, *FUJITSU Sci.Tech.J.*, Vol.48, pp.280-285, 2012.
- [6] Y.Ajima *et al.*, *Supercomputing Lecture Notes in Computer Science*, Vol.8488, pp.498-507, 2014.
- [7] 森江善之 他, 情報処理学会研究報告, Vol.2015-HPC-148, No.33, 2015., 野瀬貴史 他, 同研究報告, No.32.

OpenFMO における 4 中心クーロン相互作用項計算の GPGPU 化の試み

○梅田宏明¹、埴敏博²、庄司光男¹、朴泰祐¹、重田育照¹

¹筑波大学 計算科学研究センター (〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1)

²東京大学 情報基盤センター (〒277-8589 柏市柏の葉 5-1-5)

序

GPU 等の演算加速装置を用いた高性能科学技術計算システムへの対応は、量子化学計算においても重要なトピックとなっている。これまでに我々は Hartree-Fock(HF)計算のホットスポットである Fock 行列計算の GPGPU 化[1]を行ってきた。フラグメント分子軌道(FMO)計算[2]プログラムの大規模計算機向け実装である OpenFMO [3]に GPGPU 化 Fock 行列計算コードを導入する[4]など、GPU を使った大規模分子軌道計算に向けた開発を進めている。本発表では OpenFMO による FMO 計算でホットスポットになる 4 中心静電相互作用項(ESP)計算についての GPGPU 化の取り組みについての現状を報告する。

実装

二つの近接フラグメント間の静電相互作用を計算する 4 中心 ESP 計算のアルゴリズム構成は Fock 行列計算と類似しており、Fock 行列計算の GPGPU 化で行なった手法の多くを活用できる。大きな違いとしては、計算された二電子積分を用いて行列に加算するのが一方のフラグメントに対するクーロン項に限られていることが挙げられる。Fock 行列計算では行列全体に広がる可能性のある 6 つの行列要素の加算が必要であったため、当時の GPU が苦手としていた排他的な行列加算を多数回行う必要があり、これを回避するための特別なアルゴリズムが要求されていた。今回の 4 中心 ESP 計算ではこの行列への加算部分がクーロン項の 1 要素のみであるため、比較的容易に行列加算が可能である。

具体的な実装方針としては、フラグメント A のシェルペアについてのループを GPU のブロックに配分し、フラグメント B についてのシェルペアループをブロック内のスレッドに配分する並列化を行った。この際 Fock 行列計算の GPGPU 化と同様に、シェルペアの並べ替えや Schwarz 不等式によるスクリーニングプロセスの分離、さらにはブロック間での動的負荷分散などを適用した。

このような並列化のもとでは、同一ブロック内の全てのスレッドが同じ行列要素に加算していくことになる。これはフラグメント B についてのシェルペアループ終了後に同一ブロック内スレッドで加算要素のリダクション処理を行うことで置き換えられるが、このリダクション処理については共有メモリの利用やシャッフル演算などのアルゴリズムが知られており、それを活用することで高速なリダクションが可能となる。一方、異なるブロックでは必ず異なる行列要素に加算することも容易にわかる。このため結果の行列は GPU 全体でただ一つだけ持てば良く、各ブロックのマスタスレッドがこの行列に単純加算する形で実装できる。

性能評価

実装した GPGPU 化 4 中心 ESP 計算コードの性能評価は筑波大学の HA-PACS ベースクラスタ[5] 2 ノードを用いて行った。HA-PACS ベースクラスタの計算ノードには 2 台の 8 コア Intel E5 CPU(Sandy Bridge-EP, 2.6GHz)と 4 台の Fermi 世代の GPGPU(NVIDIA M2090 GPU)、および 128GB のメモリが搭載されており、それらが InfiniBand QDR2 ポートにより接続されている。また複数 GPU を活用するため

ノードごとに4MPIプロセスを起動し、それぞれのプロセスがOpenMP並列で4CPUコアと1台のGPUを利用することとした。コンパイルや実行にはIntelコンパイラ15.0.2, CUDA 6.5.14, IntelMPI5.0をそれぞれ利用した。OpenFMOは耐故障性ミドルウェアであるfal anxにより実装されたものを利用した。

性能評価としてアラニンの10量体(112原子、5フラグメント)のFMO-HF/6-31G(d)計算を取り上げ、この計算の4中心ESP計算[(ss,ss)タイプ]についての実行時間を測定した。フラグメント間での並列化の影響を除外するため、ワーカ数を1とした場合の経過時間を測定し、GPGPU化による高速化率をCPU1コア比として求めた(Table 1)。Fal anx版OpenFMOを2ノード(8MPIプロセス)で起動させた場合にはワーカ内のMPIプロセス数は4となるが、この時のGPGPU化による高速化率は19.6-26.5であった。Fock行列のGPGPU化に場合と比較した場合に、SCC計算については高速化率が低い値となっている。これはFMO計算で計算したフラグメントのサイズが小さいことが理由だと考えられる。GPUは非常に多くの並列度を持つため、これを効率良く利用するにはそれ以上の並列度が計算自体に要求される。このケースではたかだか20原子程度のフラグメント計算を4台のGPUを利用して並列計算しているため、計算の並列度が不足していると考えられる。そこでワーカのサイズを1MPIプロセスとした場合にも同様の性能評価を行なった(Table 1右)。この場合にはフラグメントモノマーを計算するSCC部分でも大きな高速化を得られていることがわかる。

今後の超並列計算機の利用を考える上ではワーカサイズは大きくせざるをえないため、今回見られた性能の劣化を防ぐ手法の開発が求められる。このため近接フラグメントが複数存在することを考慮して、複数のフラグメント-フラグメント間ESP計算をワーカ内で並列に計算することも検討中である。

Table 1 Elapsed time[s] and speedups [from CPU 1core] of (ss,ss)-type 4-center ESP calculation for FMO calculation of (Ala)10 (112 atom, 5 fragments)

	4 MPI / worker			1 MPI / worker		
	Elapsed Time /s		SpeedUps	Elapsed Time /s		SpeedUps
	CPU (4 core)	GPU	/CPU (1core)	CPU (4 core)	GPU	/CPU (1core)
SCC	12.0	2.5	19.6	42.3	7.3	23.2
Dimer SCF	3.4	0.5	26.5	11.9	1.8	26.8
ES Dimer	0.3	0.0	25.8	0.9	0.1	28.4

謝辞: 本研究の一部はJST-CREST研究領域「ポストペタスケール高性能計算に資するシステムソフトウェア技術の創出」、研究課題「ポストペタスケール時代に向けた演算加速機構・通信機構統合環境の研究開発」による。

参考文献

- [1] 梅田宏明, 塙敏博, 庄司光男, 朴泰祐, 稲富雄一, 情報処理学会論文誌コンピューティングシステム(ACS), **6**, 26(2013).
- [2] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett., **312**, 319(1999).
- [3] OpenFMO; <http://www.openfino.org/>
- [4] 梅田宏明, 塙敏博, 庄司光男, 朴泰祐, 重田育照, J. Comp. Chem. Japan, **13**, 323(2015).
- [5] HA-PACS ベースクラスタ;
http://www.ccs.tsukuba.ac.jp/research/research_promotion/project/ha-pacs/cluster

二電子 Fock 行列の原始基底計算アルゴリズムの提案

○今村憲亮¹, 本田宏明^{2,3}, 稲富雄一^{1,3}, 南里豪志^{2,3}
(九大シス情¹, 九大情基センター², JST-CREST³)

【はじめに】

京を代表とする大規模な並列計算機は、相互結合網内の多数の計算ノード、各計算ノード内の複数のプロセッサ、プロセッサ内メニーコア、各コア上の SIMD 演算器といった多段の階層から構成されている。そのため、各階層のハードウェア構成を考慮したプログラム実装が必要となるが、本研究では特に SIMD 演算器の有効利用に着目する。

SIMD 演算を利用することで複数の同一演算を単一命令で処理することが可能となる。今後開発されるメニーコアプロセッサにおいて、SIMD 演算器における同時演算可能な数であるウェイ数が 16 から 32 へと拡大することが予想されている。そのため、プログラムの高速化における効率的な SIMD 演算の重要性はより一層高まっている。

しかしながら、現在の分子軌道法計算プログラムでは、そのボトルネックとなる二電子 Fock 行列 (\mathbf{G} 行列) 計算において効率的な SIMD 演算が難しいことが知られている。そこで本研究では、 \mathbf{G} 行列計算における効率的な SIMD 演算の利用法を提案し、SIMD 演算率及び計算高速化に関して性能評価を行うことを目的とする。関連研究としては、GPGPU を利用した高速化に関する研究 [1] や複数入力並列計算による SIMD 演算器の効率的利用に関する研究 [2] がある。

【効率的な SIMD 演算に向けたコード変更】

一般に、コンパイラの自動並列化機能を利用したコード中の多重ループ箇所の SIMD 化オブジェクトコードの生成には、最内ループが容易にアンローリング可能であることならびにループボディ部にデータ依存性が少ないことが必要条件となる。しかしながら、一般的な \mathbf{G} 行列計算コードは 8 重ループから構成され、下位 4 重ループ長が上位 4 重ループの変数に依存して 1~6 で変化し、実行時に決まる。またループボディ部では条件分岐を含むデータ依存関係のある複雑な計算が行われている。

これらの問題に対し本研究では、これまでの縮約基底ではなく原始基底に基づく方法を試み SIMD 演算の効率的利用を図る。この際、下位縮約ループをアンローリングし上位シェルループへの組み込みを行うというアプローチをとる。さらに、ループボディのコードに対し配列表記や専用ディレクトリを利用してコード変更を行うことで、より明確にコンパイラへ SIMD 演算箇所を伝える工夫をする。

【予備的性能評価】

本研究では、九大の稲富らにより開発されているフラグメント分子軌道法プログラム (OpenFMO)[3] の一部として開発された、すべて C 言語にて記述された RHF 法プログラムを使用した。

既存の RHF 法プログラムに対する評価のため、アミノ酸 5 種 (Gly, Ser, Glu, Phe, Trp) に対し上記のプログラムを用いた 1 回の繰り返しのための RHF 法テスト計算を行った。Intel Compiler 14.0.0 の-O3 最適化での PAPI ライブラリ [4] によるハードウェアカウンタの取得結果から、 \mathbf{G} 行列計算における SIMD 演算率は 5% 以下であった。次に、下位縮約ループのアンローリングを実行し、同様のテスト計算を行ったところ、SIMD 演算率は 1% 以下へ低下し、浮動小数点演算数は 2 倍程度、実行時間では 6 倍程度の増加がみられた (積分タイプごとの浮動小数点演算数および実行時間の増加内訳のアミノ酸 5 種における平均を図 1, 2 に示す)。いずれの結果に対しても、 s , p 関

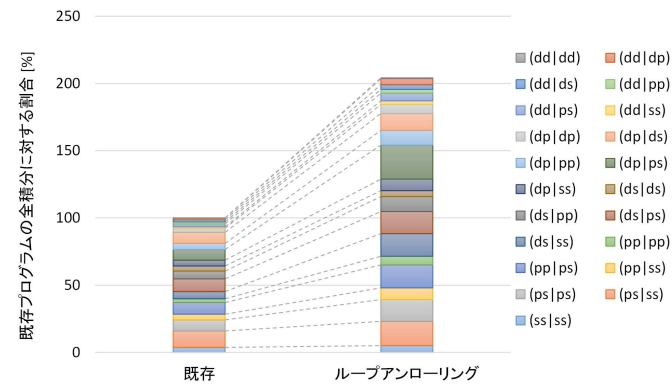


図 1: アミノ酸 5 種における積分タイプ毎の浮動小数点演算数増加内訳平均

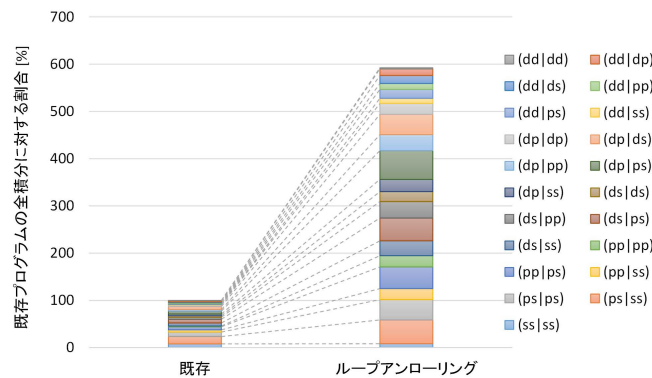


図 2: アミノ酸 5 種における積分タイプ毎の実行時間増加内訳平均

数のみから構成される積分タイプでの増加率は d 関数が含まれる積分タイプに比較し小さいという結果になった。現在のループアンローリングを施したコードに対しさらにループボディの SIMD 向け変更を施すことで、今後開発が予想される 16 ウェイや 32 ウェイの SIMD 演算器を持つプロセッサの利用により性能向上は見込まれるといえるが、現在の 8 ウェイ以下の環境においても可能な限りの性能向上を果たすため、これらの問題に対してより詳細な原因調査を行っている。

当日は、ループアンローリングによる G 行列計算の浮動小数点演算数、実行時間の増加原因の更なる調査の結果ならびにループボディの SIMD 向けコード変更による性能変化の調査結果について報告する予定である。

【参考文献】

[1] 梅田宏明 他, 情報処理学会論文誌 コンピューティングシステム, Vol. 6, No. 4, pp. 26-37 (2013).
 [2] 本田宏明 他, 情報処理学会論文誌 コンピューティングシステム, Vol. 7, No. 4, pp. 15-24 (2014).
 [3] OpenFMO Project (online) available from <http://www.openfmo.org/>.
 [4] Performance Application Programming Interface (online) available from <http://icl.cs.utk.edu/papi/>.

生体分子シミュレーションの拡張現実型提示

○森下 裕介、北原 格、大田 友一

筑波大学 大学院システム情報工学研究科 知能機能システム専攻
(〒305-8573 茨城県つくば市 天王台 1-1-1)

【1.はじめに】

たんぱく質や核酸といった生体分子の機能解析は、病気の治療法や新薬の開発、食料や有用物の生産などの様々な分野へ応用が期待される研究テーマである[1]。生体分子の機能解析では、生体分子の構造を正確に把握することが必要である。例えば、たんぱく質同士の作用の様子から、その機能を解析する際、たんぱく質の組み合わせによって決まった反応経路や箇所 [2]の観察が重要となる。

従来、生体分子の構造把握には、構造解析ソフトウェアによってディスプレイ上に表示された3次元モデルをキーボードやマウスなどを用いて操作・観察する作業により行われている。解析対象となる生体分子の構造が複雑になるに伴い、3次元モデルの構造を正確に把握するためには一定の熟練が必要である。Pavlovic[3]らは声と手を用いた操作支援システムを提案したが、操作に一定の制約が存在する上に、依然として熟練が必要なものである。

本研究では、現実世界に仮想空間の情報を重畳提示する拡張現実感 (Augmented Reality: AR) を用いて、生体分子の3次元モデルを提示することで、その構造把握を支援する手法を提案する。提案手法では、ビジュアルマーカ上に拡張現実型提示された生体分子シミュレーションの様子を様々な角度から観察することで、生体分子の構造把握を助けることを期待している。以下、提案手法の概要を説明する。

【2.手法】

本研究で提案するシステムは、図1に示すように、大きく、生体分子データ生成部、CGモデリング部、拡張現実型提示部から構成される。

2.1 生体分子データ生成部

本システムは、Protein data Bank[4]から取得した生体分子の3次元データを構造解析ソフトウェア Visual Molecular Dynamics 以下 VMD) [5]を用いて提示・観察することを想定している。VMDで生成された生体分子の3次元情報をVRML形式[6]に変換し、ファイルに出力する。

2.2 CGモデリング部

2.1節で出力されたVRMLファイルで記述された生体分子モデルをOpenGLを用いて描画するために、提示する全てのVRMLファイルを読み込み計算機のメモリに格納する。それらの情報をもとに、3次元仮想空間においてOpenGL関数を用いて生体分子のCGモデルを描画する。

2.3 拡張現実型提示部

カメラで撮影した映像中からビジュアルマーカを検出し、それをトラッキングすることによりカメラの位置姿勢を推定し、マーカ上に生体分子のCGモデルを重畳提示する。

生体分子を拡張現実型提示するにあたり、図2で示すようにモデルの位置はビジュアルマーカと重ならないように、ビジュアルマーカの上部にする。また、3次元モデルの姿勢は、VMD上で表示されている生体分子の座標系とビジュアルマーカとの座標系を一致させ、表示切り替えの可能な座標軸をビジュアルマーカ上に表示する。

2.4 生体分子シミュレーション表示手法

従来の生体分子の研究では、時間的に連続的な複数の3次元モデルを時系列に切り替えるアニメーション機能を用いて、物質や薬品が分子の構造に作用する様子を観察している。反応を詳細

に観察する際には、連続する生体分子モデルをコマ送り再生して、少しずつ動かしながら観察するのが一般的である。本システムにおいても同様のアニメーション機能を実現する。

VMD 上で行われた生体分子シミュレーションを構成する複数の3次元モデルを、時刻毎にVRMLファイルとして出力する。提示前に、あらかじめそれら全てのVRMLファイルを読み込み、計算機のメモリ上に格納する。実際に提示処理を行う際には、読み込んだモデルをビジュアルマーカ上で時刻毎に切り替え、それを拡張現実型提示するによりアニメーション表示機能を実現する。

前述したように、生体分子の機能解析をする際は、アニメーションをコマ送り再生にするか、もしくは、比較的低いフレームレート(速くても毎秒2フレーム)のアニメーションを観測する、本システムでも、キーボード入力により、前後のフレームへの切り替え可能なコマ送り機能を実現している。

【3.結果】

本研究では、従来のディスプレイ上でキーボードやマウスを用いた生体分子の構造把握に一定の熟練を要するといった問題に対して、より直感的な操作で生体分子の構造やシミュレーションの把握を可能にする手法を提案した。

提案システムでは、拡張現実感技術を用いてビジュアルマーカ上に生体分子シミュレーションの様子を可視化し、カメラやビジュアルマーカを把持して動かすことで、自由な視点からの観察を可能とし、生体分子シミュレーションの支援を実現した。

実際に生体分子を扱う研究者に使用してもらったところ、自由な視点から生体分子を観察できるため構造把握しやすいといった意見が得られた。

【4.参考文献】

- [1] Ogawa, Kana, et al. "DOCK5 functions as a key signaling adaptor that links FcεRI signals to microtubule dynamics during mast cell degranulation." *The Journal of experimental medicine* 211.7 (2014): 1407-1419.
- [2] 栗栖源嗣. "タンパク質相互作用を見る." *光合成研究* 19.1 (2009): 31-34.
- [3] Pavlovic, Vladimir I., Rajeev Sharma, and Thomas S. Huang. "Gestural interface to a visual computing environment for molecular biologists." *Automatic Face and Gesture Recognition, 1996., Proceedings of the Second International Conference on.* IEEE, 1996.
- [4] PDB, <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>
- [5] Humphrey, William, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. "VMD: visual molecular dynamics." *Journal of molecular graphics* 14.1 (1996): 33-38.
- [6] Carey, Rikk, and Gavin Bell. *The annotated VRML 2.0 reference manual*

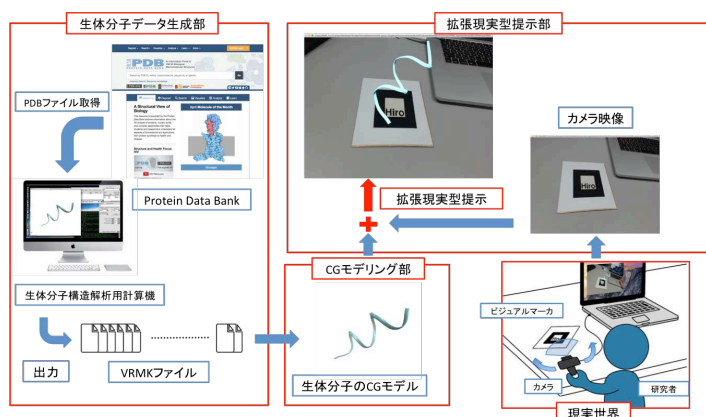


図1 システムの概要図

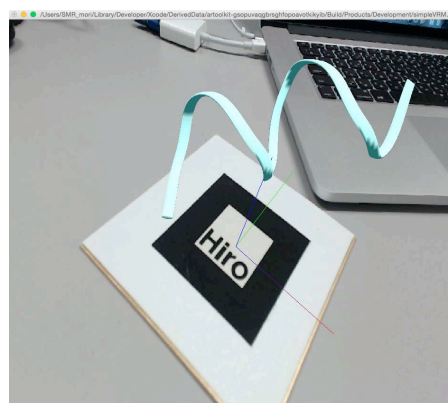


図2 拡張現実型提示

NiPtナノ粒子におけるPt拡散特性の分子動力的解析

○長尾 歩¹、石元 孝佳²、古山 通久²、宮村 弘¹、
ジョン・クヤ¹、バラチャンドラン・ジャヤデワン¹

¹滋賀県立大学工学部材料科学科(〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500)

²九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

【緒言】

Ptは高い触媒活性、耐熱性、耐食性を有するため、触媒材料として広く利用されているが、その埋蔵量は少なく枯渇が心配されており、使用量の抑制が必要である。そこで、本研究室では、少量のPt使用量で高い触媒活性を示すNiPtナノ粒子の作製に成功した^[1]。しかし、少量のPt使用量で、高い触媒活性を示す理由は不明であった。そこで、詳細な分析として、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡と、それに付属したエネルギー分散型X線分析装置により、詳細な粒子の観察と、粒子の元素マッピングを行った。その結果から、この粒子は、粒子の辺や頂点にPtが偏在したケージ状構造を有しており、Ptのケージ状構造は、PtコアNiシェル構造の粒子が生成した後、粒子内でPtが拡散することにより、形成されることを実験により明らかにした^[2]。しかし、詳細な拡散のメカニズムはいまだ不明であり、生成過程を応用した粒子の改良や新たな粒子の設計は難しい。そこで、分子動力的シミュレーションを用いて、NiPtナノ粒子におけるPtの拡散特性を解析することを本研究の目的とする。

【方法】

実験で得られた知見を参考に、Ptナノ粒子が析出した後、その上にNi原子が吸着する段階があると考え、このときのモデルとして、様々な表面状態(点欠陥、ステップ、キンクなど)を有するPt(100)表面およびPt(111)表面にNi原子あるいはNi原子集合体(ダイマー、トライマー、テトラマー)が吸着した系を作成し、分子動力学計算ソフトLammpsを用いて分子動力学シミュレーションを行った。使用したモデルの一部をFig.1に示す。また、同じ形状、同じ組成を有し、Ptの位置が異なるNiPtナノ粒子モデルを用い、Ptの位置による安定性を評価した。

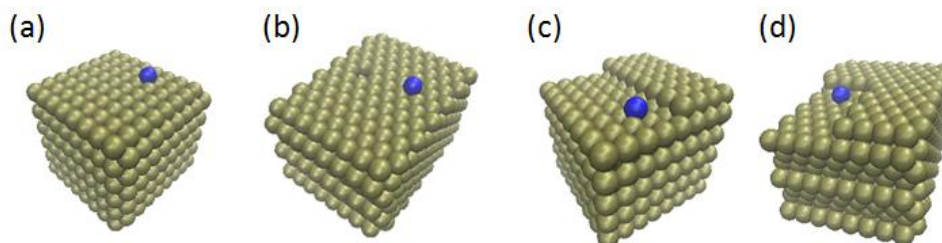


Fig. 1 Models considered; adsorption of Ni atom on (a) Pt(100), (b) Pt(111) surfaces having vacant sites, (c) Pt(100) and (d) Pt(111) surfaces with a step and kink, respectively.

【結果】

Pt(100)表面上に吸着したNiはPtの格子の隙間に入り込むことでPt(100)面内に入り込むことが確認された。一方、Pt(111)表面上のNiはPtの格子の隙間に入り込めず、表面を拡散し続けた。これは、原子密度の差による影響であると考えられる。また、Pt(100)表面に存在する空孔は、NiがPtの格子の隙間に入り込んだ際の歪みの緩和に使用されるのに対し、Pt(111)表面に存在する空孔は、表面を拡散するNi原子が近づいた際に侵入できるサイトとして働くことが確認された。また、Pt表面に存在するステップやキンクは、Pt表面を拡散する原子をトラップする働きがあることが確認された。これらのことから、初めに析出するPtの表面構造はその後の粒子の成長に大きな影響を与えることが考えられる。

【参考文献】

- [1] J. L. Cuya Huaman, S. Fukao, K. Shinoda, and B. Jeyadevan, Cryst. Eng. Comm., 13 (2011) 3364.
[2] 長尾 歩、東嶺 孝一、岩本 多加志、ジョン クヤ、前之園 信也、宮村 弘、バラチャンドラン ジャヤデワン、日本化学会春季年会、口頭発表(2015)。

分子動力学法を用いた 2Na-Ca 置換に伴う Na₂O-CaO-SiO₂系ガラスの構造解析

○岩田一徳¹、澤口直哉¹、佐々木真¹、大川政志²

¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

²沼津工業高等専門学校 物質工学科(〒410-8501 静岡県沼津市大岡 3600)

【目的】原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物は、ガラス固化体として成形し地層処分することが法律で規定されている¹⁾。ガラス固化体には熱的・化学的に安定であり耐放射線性に優れているホウケイ酸塩ガラスが用いられているが、様々なイオンを含むガラス固化体の長期安定性については詳しい検討が必要である。ガラス固化体の長期安定性に関してイオンの拡散が重要な要素である。分子動力学(Molecular Dynamics : MD)法はガラスの微細構造の解析とイオンの拡散の解析の両方に有用である。当研究室ではこれまでに様々なイオンを含む組成のガラスについて MD 法を用いて研究を行ってきた。本研究ではイオン半径がほぼ同じ²⁾で電荷が異なる Na⁺ と Ca²⁺ が共存する Na₂O-CaO-SiO₂系ガラスを対象に CaO と Na₂O の組成比と構造の関係を調べた。ガラスのネットワークを構成するユニットの構造を示す Qⁿ をガラスを作製し核磁気共鳴(NMR)測定で分析した。その結果は、前回の報告³⁾で示した MD 法から求めた Qⁿ 比とは異なる傾向を示した。そこで本報告では、用いる原子間相互作用の見直しを行った結果を示す。

【方法】0.3 [x Na₂O-(1-x)CaO]-0.7 SiO₂ (0 ≤ x ≤ 1) で表わされる組成を対象とした。MD 計算は MXDORTO⁴⁾を用い、原子間相互作用に二体間ポテンシャル関数を適用した。アンサンブルは NPT とし、粒子数(N)は約 5000、圧力(P)は 0.1 MPa、設定温度(T)は 3000 K ~ 300 K で変化させた。結果より、SiO₄を架橋酸素数 n で分類した Qⁿ 比、非架橋酸素(NBO)比などの解析を行った。MD 計算の結果と比較するために実際にガラス試料を作製した。0.3 [x Na₂O- (1-x) CaO]- 0.7 SiO₂ (x = 0.5, 0.7, 0.9, 1) で表わされる組成を対象とした。白金るつぽを用い混合試料粉末を 1423 K で熔融し、3~5 h 保持した後に水冷しガラス試料を得た。これらの ²⁹Si MAS-NMR 測定、X 線散乱(XRS)測定を行い解析を行った。

【結果と考察】作製したガラス試料の XRS 測定結果は、どの試料も回折ピークを示さなかったことからガラス化したと判断した。

Fig.1 に ²⁹Si MAS-NMR 測定結果から導出した Qⁿ 比と MD 計算の結果より求めた Qⁿ 比を示す。²⁹Si MAS-NMR 測定からは x の増加に伴い Q³ が減少し、Q⁴ Q² が増加する結果が得られた。すなわち、CaO が多い組成のほうが Q³ を形成しやすい傾向が分かった。これに対して、これまでの MD 計算の結果より求めた Qⁿ の存在比は実験値と異なる傾向を示し、原子間相互作用の修正が必要であることが分かった。修正後の計算結果より求めた Qⁿ 比を ²⁹Si MAS-NMR 測定結果より分析した Qⁿ 比と比較しガラスモデルの妥当性を検討した。また、XRS 測定結果から導出した動径分布関数(RDF)と MD 計算による原子間距離とを比較し、ガラスモデルの妥当性を検討した。

【参考文献】

- 1) 経済産業省,特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律, (2001).
- 2) Shannon, R.D., *Acta Crystallogr.* A32, 751, 1976.
- 3) 岩田一徳, 他, “分子動力学法による Na₂O-CaO-SiO₂系ガラス/融体の構造解析”, 日本コンピュータ化学会 2014 年春季年会.
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.

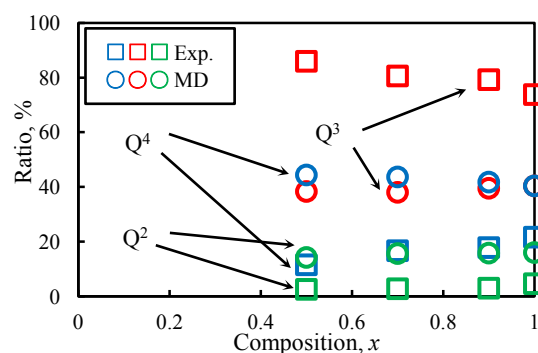


Fig. 1. Qⁿ ratio of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses in Exp. and MD.

YbFe₄Sb₁₂ の格子振動・熱伝導解析○澤口直哉¹、中村法仁¹、佐々木真¹¹室蘭工業大学大学院工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27-1)

【緒言】YbFe₄Sb₁₂ は Sb-Sb 結合で構成される“かご状”構造を有し、その中に1つずつ内包されている Yb 原子が、この結晶の“かご状”構造部分の格子振動と連動しない、ラットリング振動をする可能性が示唆されている。Yb 原子のラットリング振動が実際に生じるならば、結晶のフォノン伝導を散乱すると考えられるため、この結晶は熱伝導への格子熱伝導の寄与が低くなる可能性をもつ。YbFe₄Sb₁₂ が優れた電気伝導度をもつならば、フォノンガラス-エレクトロニック結晶(PGEC)物質の具体例として、優れた熱電特性を発揮すると期待される¹⁾。我々は、これまで分子動力学(MD)法を用いて YbFe₄Sb₁₂ の振動解析を行ない、考察を進めてきた²⁾。本報告では、熱伝導に関する検討結果を量子化学計算による解析と併せて報告する。

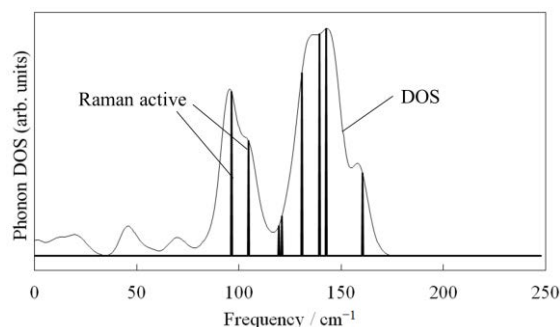
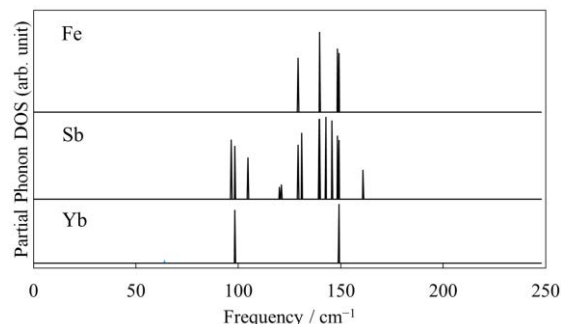
【計算方法】MD シミュレーションにはコードの一部を変更した MXDORTO を用いた。粒子数が約 7344 の結晶モデルに、圧力を 0.1MPa、温度を 300~900 K の範囲で設定した NPT アンサンブルを適用して計算した。用いた原子間相互作用は前回の報告と同じ、Morse 型の 2 体間相互作用である。MD 計算結果から原子の速度自己相関関数のパワースペクトル(PS)を導出した。また、熱流自己相関関数から熱伝導度を求め、評価を試みた。CASTEP を用い YbFe₄Sb₁₂ の電子状態解析を行なった。GGA PW91 を汎関数に用い、カットオフ値は 820.0 eV とし、27 k-point を用いる計算を行なった。得られた結果からフォノン状態密度を算出した。

【結果と考察】前回の報告では、MD 計算から求めた YbFe₄Sb₁₂ の PS が、ラマン測定結果³⁾と同様に 100 から 180 cm⁻¹ 付近にピークを示し、これが Yb 原子のラットリング振動に関連づけられるかどうかを議論した。Fig.1 に示す、新たに CASTEP で求めたフォノン状態密度(DOS)では、100 cm⁻¹ 近傍と 140 cm⁻¹ 近傍に Raman 活性と関連付いたピークが得られており、これは PS の結果および Raman 測定の双方と対応していることが示唆された。さらに CASTEP から得られる元素毎のフォノン状態密度(部分状態密度, PDOS)は、Fig.2 に示したように 100 cm⁻¹ と 150 cm⁻¹ 近傍のピークはどちらも Yb と関与していること、さらに Sb も寄与していることを示唆した。Sb のフォノン PDOS は広い波数域に分布しており、Sb-Sb 結合で構築されるかご状構造に由来する熱振動が多様なモードをもつことを反映していると考えられる。MD 計算から得た Sb の PS も同様に広い波数域に分布しており、量子化学計算と整合的な結果が得られた。一方、Yb のフォノン PDOS と PS はどちらも Sb に比べると狭い波数域に分布していることが共通しており、結晶中で Yb に隣接している Sb との連動の痕跡は見当たらない。Yb-Sb 間の原子間相互作用を設けて MD 計算を実施しているにも拘わらず得られた結果であるため、この結果は Yb 原子と、Sb と Fe で構成される格子部分との間にフォノン伝搬のギャップが存在することが示唆している。この他に、Yb のフォノン PDOS には 64 cm⁻¹ 付近に小さなピークが存在した。一方、Yb のサイト占有率を下げた結晶モデル Yb_xFe₄Sb₁₂ (0.7 ≤ x ≤ 1) に対し、温度を 900 K に設定した MD 計算を実行して得られた熱伝導度は、x の減少と共に低下することが明らかとなった。

ラットリング振動は 100 cm⁻¹ 以下の波数に現われるとする報告があり、Yb の PDOS に見られた 64 cm⁻¹ 付近のピークこそ、Yb 原子のラットリング運動と関連している可能性がある。しかし、そのピーク強度は大変低い。一方、MD 計算から導出した YbFe₄Sb₁₂ の熱伝導度が Yb の充填率の低下に伴って低下したことは、Yb 原子も結晶の格子熱振動に寄与していることを示唆している。これらを考え合わせると、Yb_xFe₄Sb₁₂ (0.7 ≤ x ≤ 1) の Yb はいわゆるラットリング振動はしていないと考えられる。これについては、今後より詳細な検討を進める必要があると考えている。

参考文献

- 1) V. Keppens et al., Nature, **395** (1998) 876-878.
- 2) 中村,他,“分子動力学法および量子化学計算による YbFe₄Sb₁₂ の振動解析”,日本コンピュータ化学会 2014 春季年会 2P16.
- 3) N. Ogita et al., J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 948-950.

Fig. 1 Density of phonon state of YbFe₄Sb₁₂.Fig. 2 Partial density of phonon state of YbFe₄Sb₁₂.

EXCEL による分子動力学

○片岡洋右(法大生命)¹ 山田祐理(東電大理工)²¹法政大学生命科学部環境応用化学科(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)²東京電機大学理工学部(〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂)

【緒言】

分子動力学を手近に体験できるように EXCEL による分子動力学プログラムを開発した。

使用言語は EXCEL-VBA であるので、EXCEL のオプションから VBA の使用を許す設定をすれば容易に実行できる。分子動力学シミュレーションについては書籍[1]を参考にできる。

【モデル】

12-6 レナードジョーンズ相互作用[2]する球形分子を仮定している。球形に近似できれば多くの分子系に適用できる[3]。相互作用の関数形は、分子間距離 r を変数として次の形である。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

ここではポテンシャルの深さを示すパラメータであり、 σ は分子直径を表すパラメータである。これらの値を指定すれば具体的な分子を特定できる。パラメータの値は広く知られている[2,3] プログラムはこれらのパラメータを単位としたときの換算変数で書かれている。たとえば温度 T の換算変数 T^r は k をボルツマン定数として次のように定義される。

$$T^r \equiv T / (\epsilon / k)$$

同様に時間の単位として次のように定義された τ を使用して、速度は換算されている。なおこの式における m は粒子の質量である。

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \quad \mathbf{v}^r = \frac{\mathbf{v}}{\sigma / \tau}$$

プログラムではこの添え字 r は省略されている。出力では極力 r の形で成されるが、単に T の表記がなされることがある。

【ダウンロードと解凍】

プログラムは本学会誌論文の付録として添付されているので、J-STAGE[4]から次のようにダウンロードする。本論文を選択した後、電子付録のタブで Download アイコンをクリックする。Zip ファイルがダウンロードできたら、これをダブルクリックで解凍する。解凍できたファイルは自身の作業用フォルダーへコピーする。

【EXCEL の設定】

ファイルは固体・液体・気体の典型的なシミュレーションを直ちに実行できるように3つ用意されているので、たとえば NTVliquidN=256.xlsm を開く。EXCEL のタブに「開発」が見当たらない場合は、EXCEL の「オプション」から「リボンのユーザ設定」で「メインタブ」の中で「開発」にチェックを入れる。つぎに開発タブを開き、「マクロのセキュリティ」を選択する。「VBA プロジェクト オブジェクト モデルへのアクセスを信頼する」にチェックを入れる。

【実行の方法】

sheet1 に入力データの説明がある。"設定条件の数値をワークシート C 列の C5,C6・・・に入力してください" "入力データの編集が済んだらマクロ「MainMD」を実行してください。"とある。計算を実行するとファイルは上書きされるので、別名を付けて保存を行った後実行する。初めての練習では付録のファイルにある設定条件は変更しないで、開発タブから「マクロ」を開き、「MainMD」を選択し、実行ボタンを押す。N = 256 のファイルでは、基本セル内の分子の個数は 256 で 1000 step の計算で所要時間は 5 分から 12 分程度である。計算途中に「応答なし」の表示が出て、1 2 分は待つべきである。正常終了の場合は sheet4 に「正常終了」と表示される。

【結果の読み方】

多くの結果は sheet1 に表示される。sheet2 には二体相関関数・積算配位数が示される。各ステップでの運動エネルギー ek/ϵ 、ポテンシャルエネルギー ep/ϵ 、ハミルトニアン h/ϵ 、ビリ

アル項 vir/ϵ 、圧力 $p/(\epsilon/\sigma^3)$ 、温度 $T/(\epsilon/k)$ などとともに周期境界条件のもとでの粒子 1 の座標 $X(1)/\sigma$ 、基本セル[1]に戻さない座標 $Xr(1)/\sigma$ 、速度 $Vx(1)/(\sigma/\tau)$ などが 1000 ステップ分について表として示されている。図 1 に例を挙げた。図 1 に示した座標は、基本セルからはみ出したとき、周期境界条件[1]のもとで基本セル内に戻されている様子を示している。

【二体相関関数】

sheet2 には二体相関関数[1] $gr(r)$ と積算配位数[1] $rcn(r)$ が示されている。二体相関関数は通常 $g(r)$ と書かれる。本プログラムの中では $gr(r)$ という名前で書かれている。この例では粒子数 $N=256$ 、数密度 $= 1/3$ なので、体積 $V = 256/3$ 、基本セルの一边の長さ $L = 256^{1/3} = 6.35$ となる。図 2 に例を示した。

本プログラムでは力の計算で minimum image convention [5] を使用している。これは周期境界条件のもとでの相互作用エネルギーと力の計算において、中心に考える分子から見て最も近い距離にある相手分子を一つだけ考慮するものである。分子間距離の統計もこの方法を使用しているため、分子間距離が $L/2$ を超えたときの二体相関関数と積算配位数は通常の意味と異なる。そこで $L/2$ までの部分のみを使用する。それ以外の部分も示されているのはプログラムのチェックのためである。

【平均二乗変位と速度自己相関関数】

sheet1 の下の方には平均二乗変位 $msd(t)$ と速度自己相関関数 $c(t)$ が示されている。平均二乗変位 $msd(t)$ の例を図 3 に示した。また図 4 に速度自己相関関数 $c(t)$ と積算数 $s(t)$ も示した。積算数とは平均二乗変位と速度自己相関関数の計算でとった積算数である。時間 t が増えると積算数は減少するので、出力には長時間にわたる関数値が示されているが、時間領域については初めの 25% 程度までが信頼できると見られる。

【プログラム】

プログラムのコードは開発タブから Visual Basic を選択すると見ることができる。EXCEL VBA についての書籍も多数出版されている。学ぶ場合は入門書が望ましい。プログラムの構造については片岡の著書が参考になる[5]。

参考文献

- [1] 分子シミュレーション入門、岡田勲、大沢英二編、海文堂 (1989)
- [2] アトキンス物理化学 第 8 版、千原秀明、中村亘男訳、東京化学同人 (2009)
- [3] F. Cuadros, I. Cachadiña and W. Ahmuda, *Molec. Engineering*, **6**, 319 (1996).
- [4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10 (2015).
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [5] 分子動力学法とモンテカルロ法、片岡洋右、講談社 (1994)

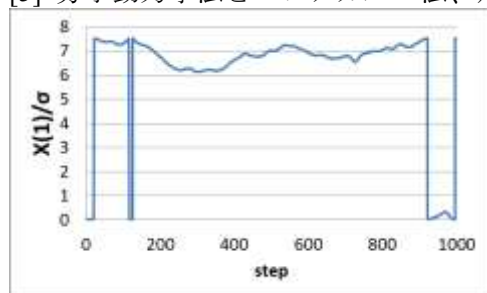


図 1 座標の時間経過

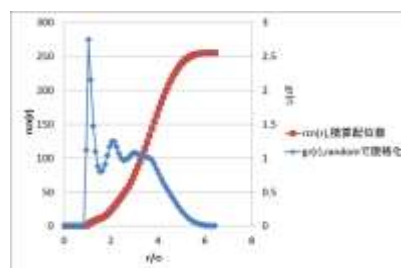


図 2 二体相関関数と積算配位数

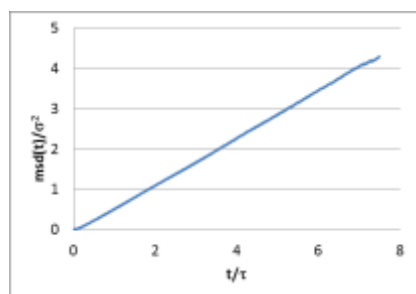


図 3 平均二乗変位

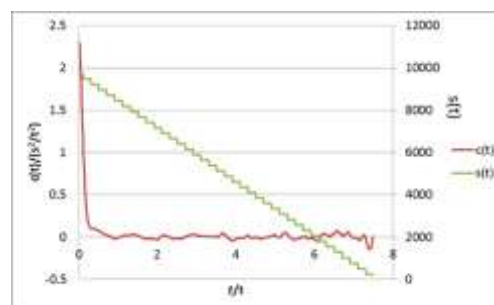


図 4 速度自己相関関数と積算数

量子化学に基づくマルチフィジックス・マルチスケール シミュレータの開発とシステム・材料設計への応用

○久保百司

東北大学金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

【緒言】

近年のナノテクノロジーの発展により、ナノスケールで起こる「化学反応」がマクロスケールでの機械特性・性能に大きく影響を与えるようになり、重厚長大な機械システムといえども「化学反応」の電子レベル制御が必須となってきている。さらに、機械システムは、「動き」によって初めて機能が発現することから、「化学反応」と「摩擦、衝撃、応力、流体、電位、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象の電子レベルでの深い理解とそれに基づく設計が重要課題となっている。

これまで機械分野においては、マルチフィジックス現象の理論的検討には、有限要素法、流体力学などの連続体理論が活用されてきた。しかし、「化学反応」の解明には電子を取り扱うことが必須であり、電子を考慮していない連続体理論をいくら発展させても、「化学反応」を含むマルチフィジックス現象の解明は不可能である。そこで著者らは、機械分野に量子化学を導入するという異分野融合の発想に至り、第一原理分子動力学法、**Tight-Binding** 量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータの開発を進めてきた(図)。また、開発した第一原理分子動力学法と**Tight-Binding** 量子分子動力学法に基づくマルチフィジックスシミュレータを用いて、燃料電池、太陽電池、トライボロジー、エレクトロニクス、マイクロマシン、電気自動車、航空・宇宙機器、クリーンエネルギー、発電プラント、水素ステーションなどエネルギー・環境に係わる広範囲な研究分野において、システム・材料設計を実現してきた[1-7]。

さらには、上記の第一原理分子動力学シミュレーション、**Tight-Binding** 量子分子動力学シミュレーションに加え、粗視化分子動力学シミュレーション、連続体力学シミュレーションまでの幅広いシミュレーション技術を融合したマルチスケールシミュレーション技術の開発を推進してきた。本講演では、「化学反応」と「摩擦、衝撃、応力、流体、電位、伝熱」などが複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象・マルチスケール現象に対して、上記で開発したシミュレータを応用した研究例について紹介する。

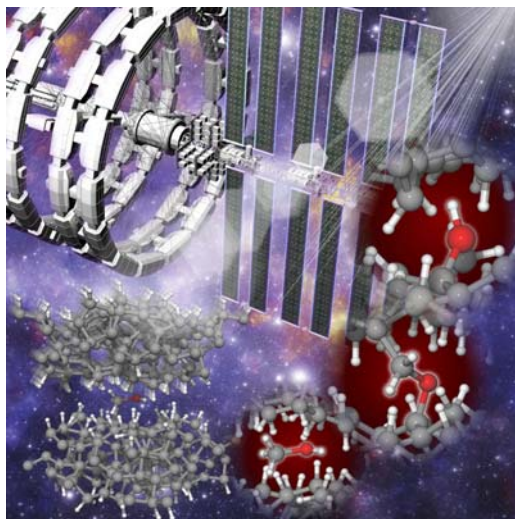


図 機械分野におけるマルチフィジックスシミュレーションのコンセプト図(論文[7]の表紙絵に採択)

- [1] T. Kuwahara, M. Kubo et al., *Sci. Rep.*, 5 (2015) 9052.
- [2] H. Ito, M. Kubo et al., *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 21580.
- [3] T. Onodera, M. Kubo et al., *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 11820.
- [4] S. Bai, M. Kubo et al., *RSC Adv.*, 4 (2014) 33739.
- [5] T. Onodera, M. Kubo et al., *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 5390.
- [6] T. Kuwahara, M. Kubo et al., *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 15602.
- [7] K. Hayashi, M. Kubo et al., *Faraday Discuss.*, 156 (2012) 137.

大規模・高精度相対論的量子化学計算手法の開発： 元素戦略の理論基盤確立を目指して

○清野 淳司¹、中井 浩巳^{1,2,3,4}

¹早稲田大学 理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京都大学 ESICB (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂)

【緒言】 Schrödinger 方程式を基礎とする非相対論的量子化学は約 90 年の歴史において大いに発展した。特に 1990 年代以降はコンピュータの飛躍的な発展に伴い、大規模化・高精度化・高機能化が進み、今日では理論化学者のみならず実験化学者でもブラックボックスとして計算が可能になった。このように量子化学は一見成熟期に差し掛かったかのように見えるが、周期表のあらゆる元素を扱うためには現段階の量子化学理論は不十分な点を抱えている。それは相対論効果が無視されている、もしくは十分に考慮されていない点である。特に現在推し進められている元素戦略の視点に立った場合、希少元素や規制元素の特性を理解し、革新的な機能を持つ物質・材料を設計するためには、定性的・定量的観点からも緻密な相対論効果の取り扱いは不可欠である。

これらの状況を踏まえ、我々は大規模分子系も取り扱える高精度な相対論的量子化学計算手法の構築を行ってきた^[1]。本講演では最近の進展も含め、手法全体をまとめて報告する。

【全過程における線形スケールリング手法】 本研究では 4 成分 Dirac-Coulomb ハミルトニアン \mathbf{H}_4^{DC} に対してユニタリー変換 \mathbf{U} を施す高精度 2 成分相対論の一つ、無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH/IODKH) 変換^{[2],[3]}を用いる。

$$\tilde{\mathbf{H}}_4^{\text{DC}} \approx \left[\cdots \mathbf{U}^\dagger(j) \mathbf{U}^\dagger(i) \cdots \right] \left[\sum_{i>j} \mathbf{H}_4^{\text{DC}}(i, j) \right] \left[\mathbf{U}(i) \mathbf{U}(j) \cdots \right] = \sum_i \begin{pmatrix} \mathbf{h}_2^+(i) & 0 \\ 0 & \mathbf{h}_2^-(i) \end{pmatrix} + \sum_{i>j} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_2^{++}(i, j) & \mathbf{g}_2^{+-}(i, j) \\ \mathbf{g}_2^{-+}(i, j) & \mathbf{g}_2^{--}(i, j) \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで \mathbf{h}_2^+ (\mathbf{h}_2^-) と \mathbf{g}_2^{++} (\mathbf{g}_2^{--}) は 1 電子、2 電子演算子の電子 (陽電子) 成分である。IODKH/IODKH 法は 4 成分 Dirac-Coulomb ハミルトニアンによる結果を原子番号 100 番以上の超重原子においても高精度に再現するが、計算コストに問題があるため、大規模分子系に適用するには効率的な手法の開発が不可欠である。そこで我々は IODKH/IODKH 法などの 2 成分相対論に対する線形スケールリング変換手法である、局所ユニタリー変換 (LUT) 法^{[4],[5]}を提案した。

LUT 法では全系に対する 1 電子ユニタリー変換 \mathbf{U} を部分系に対するユニタリー変換の直和で近似する。このとき、それぞれの部分系を原子 A, B, \dots として、

$$\mathbf{U} \approx \left[\mathbf{U}^A \oplus \mathbf{U}^B \oplus \cdots \right] \quad (2)$$

となる。さらに他の原子の情報を含まない運動エネルギー項と電子間反発項に関しては各原子のみの IODKH 変換を行う。一方、核-電子引力項は他の原子の情報を含み原子間の効果も重要となるため、カットオフ半径を導入して、この半径以内の相互作用に関して変換を行う。

本研究ではさらに Hartree-Fock (HF) および電子相関計算の線形スケールリングを実現するため、分割統治 (DC) 法へと拡張した^{[6],[7]}。この拡張において非相対論 (NR) で用いられる一部の 1 電子、2 電子積分を LUT 法による IODKH 変換された積分に置き換えることで計算が実現される。

本手法全体の手続きと計算スケールリングを Figure 1 に示す。通常法では、1 電子、2 電子積分にかかるコストは、それぞれ $O(n^2)$ 、 $O(n^4)$ であるが、DC 法により $O(n^2)$ になる。さらに SCF 計算の際、高速多重極展開法 (FMM) などで長距離のクーロンおよび交換項計算を削減することにより $O(n^1)$ となる。また、1 電子と 2 電子積分における相対論的な変換に要する計算コストは、通常それぞれ $O(n^3)$ 、 $O(n^5)$ であるが、LUT 法により、各部分系と近距離の相互作用の変換のみとなり、 $O(n^1)$ が達成される。SCF 計算ではフォック行列の生成・対角化でそれぞれ $O(n^4)$ と $O(n^3)$ の計算コストを要するが、DC 法を適用することで $O(n^2)$ と $O(n^1)$ となり、さらに FMM などを用いることで共に $O(n^1)$ が達成される。MP2、CCSD、CCSD(T) の計算コストは通常それぞれ、 $O(n^5)$ 、 $O(n^6)$ 、

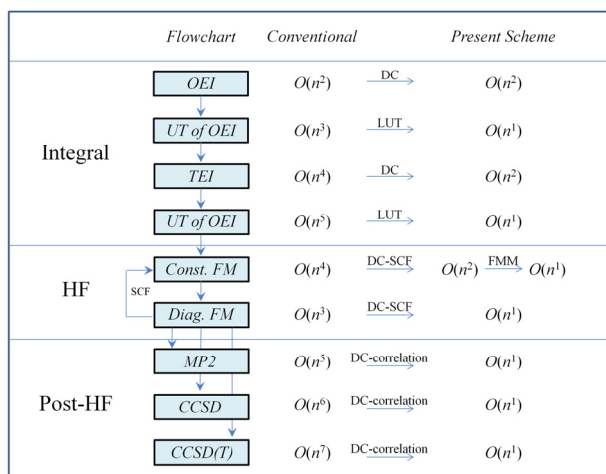


Figure 1. Diagrammatic representation and theoretical scaling of the calculation of the conventional and DC-based HF, MP2, CCSD, and CCSD(T) methods using IODKH Hamiltonian with/without LUT scheme.

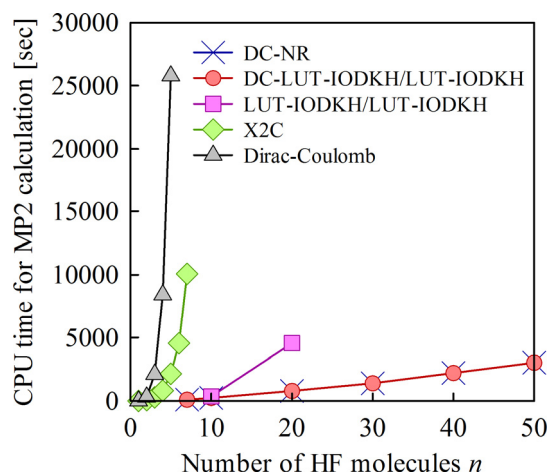


Figure 2. Comparison of CPU time (sec) for (DC-)MP2 method combined with NR, LUT-IODKH/LUT-IODKH, X2C, and Dirac-Coulomb Hamiltonian in (HF)_n.

$O(n^7)$ であるが DC 電子相関法により、全ての手法で $O(n^1)$ が達成される。このように本手法は計算過程全体の線形スケーリングを達成する方法となる。

LUT 法に基づく電子相関計算に関して、4 成分 Dirac-Coulomb 計算や 4 成分相対論と等価な X2C 計算による計算時間との比較を行った。Figure 2 に鎖状フ化水素 n 量体 ($n = 10-50$) の MP2 計算に要する計算時間を示す。用いた手法は NR とスピフリー (SF) 型の LUT-IODKH/LUT-IODKH ハミルトニアンによる、通常の MP2 および DC-MP2 であり、また X2C と Dirac-Coulomb 法に関しては SF 型の通常の MP2 計算の結果である。この結果、LUT-IODKH/LUT-IODKH 計算は X2C や Dirac-Coulomb 計算と比較して大きく計算時間が削減されることが確認された。さらに DC 法を適用することにより、線形スケーリングが達成され、その計算時間は NR と同等であることが示された。なお計算精度は通常法に比べて 1 mE_h 以下の誤差であった。

【凍結ポテンシャル法】 上記の手法により従来の高精度相対論計算に比べて、計算時間のプレファクター、オーダーともに大きく削減された。しかし、重元素を多数含んだ大規模分子を計算する場合、あらわに取り扱う電子の多さは計算の大きなボトルネックとなる。そこで我々は、内殻電子をポテンシャルとして扱う手法と相対論的な全電子計算手法をスムーズに結合する、凍結ポテンシャル (FP) 法を提案した^[8]。本手法により LUT-IODKH/IODKH 法の精度を保ったまま、SCF 計算の大幅な高速化が達成された。

【重元素化合物のための高速な電子間反発積分手法】 LUT-IODKH/IODKH 法により、量子化学計算のボトルネックの一つである積分計算の律速が、NR と同様の多中心の電子間反発積分 (ERI) にシフトする。特に重原子化合物の基底関数は角運動量の高い軌道や長い縮約を多数含み、多くは一般縮約 (GC) 型で構築されているため、従来の軽元素化合物で使われている ERI 計算アルゴリズムを用いると、計算コストは劇的に増加する。そこで我々はこのような基底関数に特に有効となる随伴座標展開一漸化関係式 (ACE-RR) 法を進展させ、移項関係式 (TR) の導入と GC へのアルゴリズムの最適化を行う、GC-ACE-TRR 法を開発した^{[9],[10]}。本手法は重元素を多数含む系において現状世界最速の ERI 計算アルゴリズムであることが示された。

【参考文献】 [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 1 (2014). [2] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [3] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [5] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [6] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [7] J. Seino and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 253 (2015). [8] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014). [9] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **35**, 1517 (2014). [10] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* submitted.

スケーリングによるダイナミクスと構造・熱力学量・分子間力の関係

— 液晶相を中心に —

○佐藤 克彦

大阪産業大学教養部(〒574-8537 大阪府大東市中垣内 3-1-1)

E-mail: ksatoh@las.osaka-sandai.ac.jp

【緒言】

液晶は液体のような流動性と結晶のような配向性を併せ持つ物質である。これは応用的側面だけでなく、基礎科学においても流動性と配向性という特性を使って様々な理論的な展開が期待できる興味深い物質である。その1つとして液晶相、おもにネマティック相において、熱力学的パラメータとして知られている Γ ($\equiv -\log(T)/\log(V)$, T, V は温度と体積) [1] と誘電緩和スペクトルから得られる分子の回転緩和時間 τ_1 を温度と体積でスケールした際に導入するパラメータ γ (スケーリングパラメータ) との間には強い相関がみられることが実験的に知られている。[2] このスケーリングパラメータは物質および相に依存するものの、この相関は過冷却液体や単純液体でもみられ、多くの物質の共通性を示す指標の1つではないかと考えている。本研究ではこの実験事実をシミュレーションで再現し、その中に潜んでいる関係性を紐解くことによってこれらの物質の普遍的性質について調べている。最終的には静的諸量と動的諸量、分子間力、そしてマイクロ構造との関係性について考察し、それらの間に成立する単純な法則の存在とスケーリングパラメータの物理的意味について明らかにすることを目指している。

【方法】

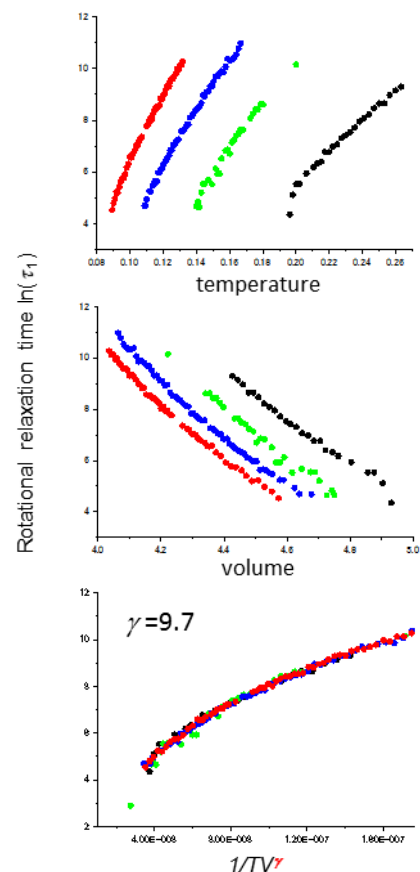
粗視化した2つのモデル分子(粒子)を使用した古典的分子動力学シミュレーションによってこれまでの実験事実を検証するため、スケーリングの一般的性質への拡張の可能性やポテンシャル依存性について調べた。1つ目のモデルは配向する数分子から構成される小さなクラスタをイメージしたモデルであり、このモデルは配向の秩序-無秩序相転移挙動をよく再現し、液晶相形成に関する基本的理解に貢献したモデルである。2つ目は液晶分子として典型的な非球形分子を回転楕円形粒子で表現したモデルである。これらのモデルを使った MD シミュレーションで広範囲な相図を作成し、いくつかの状態点での時間相関関数から回転緩和時間や自己拡散係数などの動的諸量を求めスケーリングを試みた。

【結果】

右上の2つのグラフは分子モデルの系の分子回転緩和時間の温度および体積依存性を示している。下のグラフはそれらのある値でスケールするとマスターラインが得られることを示している。[3] このほか回転拡散係数や粘性係数、配向秩序度でも同様にマスターラインが得られた。これらの詳細は当日発表する予定である。

参考文献

- [1] J.R. McColl, Phys. Lett. A, 38, 55 (1972); J.R. McColl & C.S. Shih, Phys. Rev. Lett. 29, 85 (1972).
 [2] For example; S. Urban & A. Würflinger, Phys. Rev. E 72, 021707 (2005); S. Urban, C.M. Roland, J. Czub, & K. Skrzypek, J. Chem. Phys. 127, 094901 (2007); C.M. Roland, R.B. Bogoslovov, R. Casalini, A.R. Ellis, S. Bair, S.J. Rzoska, K. Czuprynski & S. Urban, J. Chem. Phys. 128, 224506 (2008).
 [3] K. Satoh, J. Chem. Phys. 138, 094903 (2013); 139, 084901 (2013).



分子動力学法及び量子力学の理解のための Excel を用いた教材開発

○成島 和男¹、岩武 澄²、川上 侑作¹¹宇部工業高等専門学校電気工学科(〒755-8555 山口県宇部市常盤台 2-14-1)²宇部工業高等専門学校専攻科生産システム専攻(〒755-8555 山口県宇部市常盤台 2-14-1)

【緒言】

最近の電気産業界の進歩は、そのほとんど大半を材料の発展に負っているといっても過言ではない。スマートフォンや、それと比べると地味ではあるが電力ケーブルなど、材料の発展によって電器産業は、みごとに発展し、人々の生活を豊かにしてきた。

電気電子工学系の技術者は、材料の知識や技術、技術を開発する力が、今後、ますます必要となってきた。ところで、世にコンピュータが発達する前の社会における材料の開発は、実験が主体であった。乱暴な言い方をすると、材料を作り、その後破壊試験をする、といったプロセスを繰り返した開発が主体である。しかし、この方法は、経費がかかってしまう。従って、最近では、コンピュータによる分子シミュレーションを駆使した開発が盛んにおこなわれている。

以上のような理由で、電気電子工学系の高専の学生にも分子シミュレーションの知識が必要であると著者は強く感じている。著者は、現在、高専の電気工学科に所属し、将来の電気電子工学系の技術者になる学生を、教育する仕事についており、分子シミュレーションのごく初歩を授業で教えることが可能である。本稿ではその取り組みについて述べる。

【授業の概要・実践】

「光物性基礎論」という講義の中に、分子シミュレーションのごく初歩の話を組み込んだ。平成 26 年度は、前期にコマ 90 分で 15 回の講義となる。この講義は、本校の専攻科生産システム専攻の学生が対象である。生産システム専攻は、本校本科の電気工学科、機械工学科等を卒業した学生が所属している。

「光物性基礎論」は、光と物質の相互作用を講義するための科目である。光には、電磁波と光子、2 個の側面があるが、光子と物質との相互作用には、光電効果、コンプトン効果、ルミネセンスがあげられる。このうち、光電効果とルミネセンスには、光電管や LED など、既に実用化されている素子が多数あり、講義にもこれらの構造や動作原理を詳しく話すことが可能である。しかし、コンプトン効果を実用化した素子は、これまでなく、どうしても講義内容が貧弱になってしまう。

コンプトン効果の講義内容を補うためにも、光子にオリゴマーに照射させ、コンプトン効果による相互作用と、光子照射後のオリゴマーの挙動を分子動力学法を用いて計算する授業（以下、分子動力学法とコンプトン効果に関する授業と呼ぶ）を作成した。この授業は、5 回程度行う。このうち、2 回程度は、コンプトン効果と分子シミュレーションに関する座学、残りの 3 回は、コンプトン効果と分子動力学法の計算を、実習形式で行った。この授業により、1) コンプトン効果の理解を学生に促し、さらに、[緒言] で述べたような、2) 分子シミュレーション、特に分子動力学法の初歩を学生に理解できる、といった効果が見込まれる。なお、光電効果、ルミネセンスと、光の波動としての性質は、他の 10 回程度で講義している。

分子動力学法とコンプトン効果に関する授業の受講対象は、先に述べたように電気系または機械系出身の学生であり、分子シミュレーション、分子動力学法という言葉は、これらの学生にとって、初めて聞く言葉である。そこで、この授業では、学生にとって、なじみがあり、平易で、かつ、分子動力学法のような繰り返し計算に適している、excel を用いて行った。この excel を用いて、物理現象、化学現象を説明するための書籍や授業における試みは、既に存在している [1][2]。

分子動力学法とコンプトン効果に関する授業で用いた物理モデルは、図 1 に示したとおりである。図 1 中の白丸と黒線は、オリゴマーを示している。白丸は、 CH_2 からなる原子団を表しており、線は、原子団同士の結合を表す。黒丸は、光子を表し、この光子を一番左側の原子団に当てる。コンプトン効果により、一番左側の原子団は、光子衝突直後に移動する。その後のオリゴマーの動きを分子動力学法を用いて追跡していくこととなる。

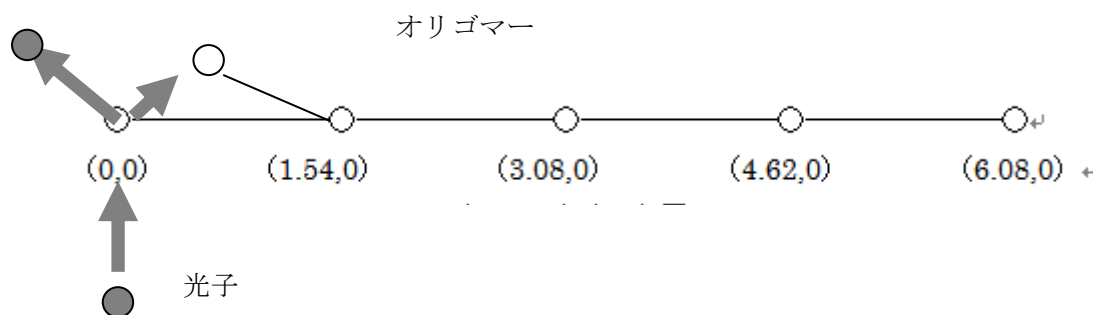


図1 分子動力学法とコンプトン効果に関する授業で用いたモデル図

電気材料に限っていえば、半導体や金属が、従来、重要な材料であった。しかし、近年、盛んに研究されている有機半導体太陽電池では導電性高分子が用いられているものもあり[3]、高分子材料が注目されている。また、光照射を用いた新たな素子としてフォトクロミック素子があるが、これも高分子を用いている[4]。このように高分子材料は、金属や半導体に並び、重要な材料になりつつある。高分子は分子量が多いため、図1のようなモデルでは都合が悪い。そこで、分子数が少なく、かつ、ほぼ同等の特性を持つ、オリゴマーを本授業では用いた。

この授業で用いるためのテキストも、著者と共同研究者の岩武が作成した。作成したテキストは、27 ページにわたるものであり、excel を用いた計算方法を中心に詳細に記述されている。分子動力学法とコンプトン効果に関する授業では、3回の excel を用いた実習が行われるが、それぞれ、授業内容の理解を促すために、レポートを課している。

【今後と課題と発展】

平成 26 年度は、分子動力学法とコンプトン効果に関する授業を実践した初めての年度であった。授業後に学生に感想を求めたところ、

- ・抽象的な内容であるコンプトン効果が、実習を行うことでよく理解できた
- ・シミュレーションの意義がよくわかった。

といった、意見があり、この授業で見込まれる効果（授業の目的）はある程度、達成できたものと思われる。しかし、一方で以下のような助言が、受講した学生からあった。

- ・計算結果を視覚に訴えたほうがよい。
- ・プログラミングをした方がよい。

プログラミングに関しては、講義時間と、講義全体のバランスにから、現在、早急に改善するのは難しい。「計算結果を視覚に訴えたほうがよい」という、助言については、今後、計算結果を動画にして、受講する学生に再生することを考えている。今年度中にこの動画は開発する予定である。今回、オリゴマー中の原子団の数は、5 個と少ないが、動画を再生することで、100 個程度の原子団の計算結果を再生できると思われる。

これまで、古典物理学であるニュートン力学をもちいた分子動力学法における授業展開を述べてきたが、これは量子力学にも応用可能であり、これまで、取り組んできた。これは確立微分方程式を用いた方法であり、自由粒子の運動は、確立微分法方程式は、分子動力学法で用いるニュートン力学に量子揺らぎを加えたものとなっている。このため、excel で容易に計算できる。さらに、トンネル効果についても計算できることがわかった。トンネル効果は、高専生、大学の学部生にも理解しにくいものであるが、excel を用いれば、容易に理解できる可能性があり、今後もテキストを開発する予定である。

参考文献

- [1] 吉村忠与志 監修、吉村 三智頼 著、「Excel で電磁気学の解法がわかる本」秀和システム、2009 年
- [2] 吉村季織 他、日本コンピュータ化学会 2011 春季年会 講演予稿集、p.39
- [3] 高分子学会 編、「有機薄膜太陽電池」、エヌ。ティー・エス、2010 年
- [4] 日本化学会 編、「光が活躍する」大日本図書、1998 年

2003

大域的ポテンシャル表面の量子化学自動探索に基づく埋蔵分子の発掘

○大野公一^{1,2,3}、佐藤寛子³、岩本武明²

¹ 量子化学探索研究所 (〒108-0022 東京都港区海岸 3-9-15)

² 東北大学大学院理学研究科 (〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)

³ 国立情報学研究所 (〒101-8430 東京都千代田区一ツ橋 2-1-2)

【緒言】

既に存在が知られている物質は9000万種類にも達しているが、原子で構成される物質の可能性は、ほとんど無限にあり、わずか12個の原子を一行に並べるだけでも $12!/2 \approx 2$ 億4千万種類にもなる。従って、既知の物質は化学の可能性のごく一部に過ぎない。すなわち、未知の物質がまだ大量に眠っており、いわば化学の世界の大地に「埋蔵」されたままになっている。本研究では、ポテンシャル表面の自動探索を可能にした ADD アルゴリズム搭載の GRRM プログラム[1]を用い、 H_4C_4 、 H_4C_6 などについて、大域的ポテンシャル表面自動探索を行った結果と、その結果の解析を踏まえて最近見いだされた興味深い炭素分子[2]・炭素周期構造について報告する。

【方法】

GRRM プログラムには、ポテンシャル表面上の平衡点 EQ からその周囲に存在する遷移構造 TS を自動的に見つけ出し、EQ-TS-EQ の連鎖を自動的・系統的にたどることで大域的ポテンシャル表面上の EQ や TS を全面的に自動探索する機能が搭載されている。平衡点 EQ の周囲のポテンシャルは、放物線型の調和ポテンシャルをレファレンスに取ると、TS を超えて別の EQ に行く反応経路でも、直接解離経路 DC に至る経路でも、反応の進行につれて、必ずポテンシャルが下方に歪み、非調和下方歪み(anharmonic downward distortion: ADD)を発生する(図1中段)。EQ を中心とする超球面上での実際のポテンシャルの極小点が ADD の極大方向を示すので、超球面のサイズを拡大しながら ADD 極大方向を追跡して EQ の周囲の反応経路をエネルギーの高い方へたどり(図1右上)、EQ の周囲の TS を自動的に見つけ出すことができる。TS がみつかったら、そこから通常の最急降下法で下って行けばその先にある EQ への経路が定まる。このような EQ-TS-EQ の連鎖を自動的にたどることで、大域的ポテンシャル表面を探索し、反応経路のネットワーク(図1下)を全面的に暴き出すことができる。

電子状態計算には Gaussian 09 を用い、反応経路探索には最新版の GRRM14 を用いた。GRRM の探索結果は、Jmol, Graphviz, gnuplot などの可視化ソフトを自動的に利用する可視化プログラム GRRM-GDSP を用いて解析した。そのほか、電子密度解析には AIM2000 を使用した。

【結果】

B3LYP/6-31G レベルで H_4C_4 の全面探索を 16 コアの計算機で行ったところ、688 時間で EQ32 個、TS171 個が得られた。その全容は、図2左のようにブラウザで閲覧でき、個々の EQ の構造を Jmol 画像として観察できるとともに、各 EQ につながる TS とその先の EQ が、Jmol 画像へのリンク付でリストされており、全体の反応

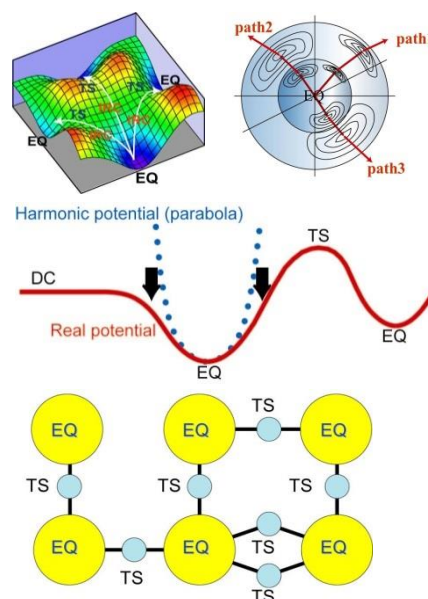


図1 ADD アルゴリズムに基づく反応経路自動探索

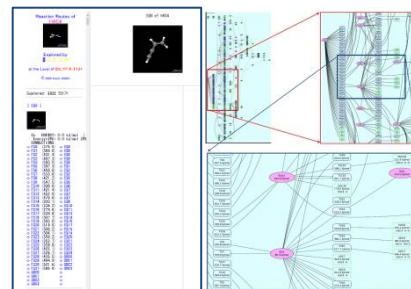


図2 GRRM-GDSP による探索結果の可視化

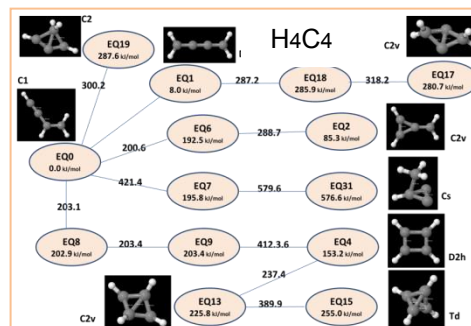


図3 H_4C_4 の主要な探索結果

経路ダイアグラムも図2のように可視化して一望することができる。PDF化した図を拡大すれば、細部まで見ることができ、検索機能で任意の番号のEQやTSを即座に探り充てることのできる。図3に H_4C_4 の探索結果の主要部分を示す。この図から、テトラヘドランEQ15がビニリアセチレンEQ0から合成される反応経路を知ることができる。文献情報との比較の結果、 H_4C_4 については、探索結果の多くが既知物質であり、興味深い未知物質はほとんどないことがわかった。そこで、炭素原子数を2つ増やし、 H_4C_6 の探索を行うこととした。ただし、この系について全面探索を行うと1年以上の時間がかかることが予想されたので、探索の範囲を化学的に重要な低エネルギーの領域に限定するオプション(LADD=5)を適用した。その結果、385時間でEQ356個、TS1061個が得られた。炭素原子を2個増やしたただけであるが、 H_4C_6 の場合には未知の化合物が非常に多数見いだされ、その中には非常に興味深い構造をもつものが多数存在することがわかった。その一例を図4に示す。 C_s 対称をもつEQ171は、五角錐型の頂点に位置する炭素原子が、6配位型で、5本のCC結合および1本のCH結合とつながっており、通常の炭素の原子価4

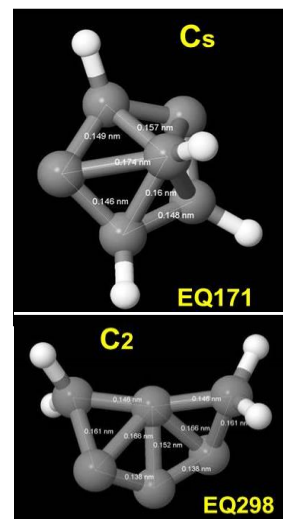


図4 超原子価的構造

を超える超原子価的な構造をとっていることが見いだされた。また、EQ298では扇型の5配位炭素が目される。

このほか、正方形型に近い炭素骨格が認められたので、正方形型炭素系の可能性を追求した結果、図5に示す多角柱型炭素構造Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)が得られた。とくに、 C_{16} , C_{20} , C_{28} , C_{40} は、正多角柱型であり、2枚の多角形は完全に平行になっている。CC結合の長さは、単結合の0.154 nmとベンゼン型の2重結合の0.140 nmの中間長さを持ち、各CC結合は若干不飽和性をもつことがわかった。

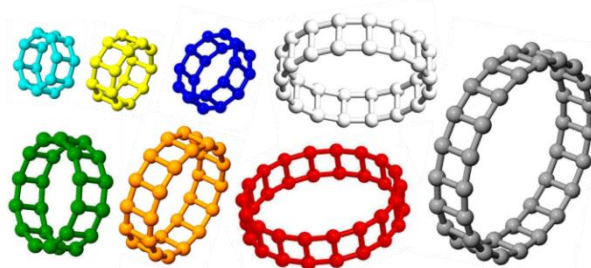


図5 Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)

そこで、Prism- C_{16} を横に並べてみたところ、図6のように2量体を生じた。このとき、2量化した部分の炭素原子は4価になるので、2次的に無限に重合した構造の形成があり得ると考え、正方格子や六方格子の形成の可能性を調べたところ、図7のように、Prism- C_{2n} を基本単位とするPrism-Carbon-Sheetが形成されることが見いだされた。

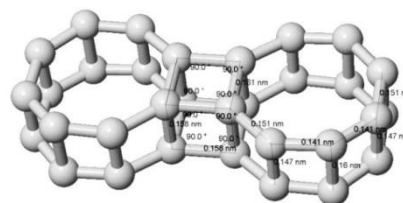


図6 Prism- C_{16} 2量体

図7の左上は、Prism- C_{16} を正方格子に並べて重合させた形をしており、左下は、正六角柱を基本とするPrism- C_{12} をハニカム状に重合させた形になっている。右上は、十二角柱型のPrism- C_{24} が六方格子状に重合した形をしており、右下は、Prism- C_{24} が正方格子状に重合した形になっている。これらの、Prism-Carbon-Sheetは、全体的にCC単結合のネットワークになっており、バンドギャップが非常に大きいため、無色の絶縁体であると予想される。

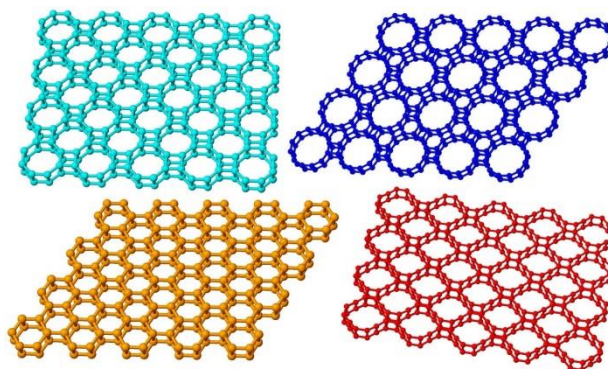


図7 Prism Carbon Sheet

- [1] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 110, 8933 (2006); S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013).
 [2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, Chem. Lett. (in press) doi:10.1246/cl.150120.

液体状態における酢酸, ギ酸メチルの分子間相互作用依存性

○西田尚大¹, 金井清二¹, 徳島高², 堀川裕加², 高橋修³¹ 広島大学大学院理学研究科化学専攻 (〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)² 理化学研究所 SPring-8 センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)³ 広島大学 ISSD (〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

【緒言】

近年軟 X 線発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) の発展により大型放射光施設 SPring-8 において XES により液体状態における電子状態についての研究が進行中である。XES とは、分子中の特定原子上に局在化する内殻電子を励起した後の緩和過程時に放出する光の強度を観測する分光法であり、この分光法によって得られるスペクトルから分子の価電子状態密度分布を知ることができる。以前徳島らは、液体酢酸での 2 酸素端($O_{C=O}, O_{OH}$)を選択的に励起した際の軟 X 線発光スペクトル(XES スペクトル)を報告した[1]。さらに今回、酢酸の構造異性体となるギ酸メチルに対しても 2 酸素端($O_{C=O}, O_{OCH_3}$)を選択的に励起した場合での XES スペクトルの測定を行った。酢酸は $OH...O$ 間での強い分子間相互作用が存在するが、ギ酸メチルでは $CH...O$ 間での分子間相互作用となり、酢酸より弱いと予想される。そこで本研究では、このような分子間相互作用に違いが見られる酢酸とギ酸メチルの液体状態を忠実に記述したモデルを用いて 2 酸素端($O_{C=O}, O_{OH, OCH_3}$)励起時に得られる XES スペクトルを理論計算により算出し、実験で得られたスペクトルの再現をすることで XES スペクトルの分子間相互作用依存性の観測をすることを目標とした。理論計算によりスペクトルの再現が成功すれば理論計算における分子間相互作用を正確に再現できたことになり、さらに各酸素端を励起した際の緩和過程時に生じるダイナミクスを知ることができる。特定波長の軟 X 線を分子に照射すると緩和過程時のダイナミクスにおいて位置選択的な結合解離が起こることが分かっており、本研究でも同様なダイナミクスが確認された。

【方法】

まず平衡状態における液体状態の酢酸, ギ酸メチルを再現するため、分子動力学ソフトウェアパッケージ GROMACS を使い、OPLS-AA 力場による 1000 分子での NPT-アンサンブル下の分子動力学計算をタイムステップ 0.2 fs として 40 ps 間行った。続いてこの分子動力学計算によって得られた平衡状態の内の 1 つのスナップショットに対しクラスタ状に特定分子数をランダムに構造サンプリングし、このクラスタの中心上にある酢酸, ギ酸メチル 1 分子の 2 酸素端のいずれかに内殻正孔状態を生成し、タイムステップを 0.25 fs とした 40 fs 間の内殻正孔動力学計算を行った。そしてこの計算によって得られた 0~20 fs 間のトラジェクトリーに対して線スペクトル上に発光強度を求めた。これらの計算には密度汎関数プログラム deMon2k を使用した。最終的な XES スペクトルの計算には線スペクトルに対して半値幅を 0.2 eV とした Gauss 型関数でコンボリューションを行い、酸素端の内殻正孔寿命時間 $\tau (= 4.1 \text{ fs})$ に基づく指数関数型の減衰曲線による重みを付け、スペクトルの時間変化を足し合わせることで最終的 1 つのクラスタに対する理論スペクトルを得た。この操作を約 100 通りのサンプリングした構造に適用し、得られたスペクトルの平均を実験スペクトルと比較する理論スペクトルとした。

【結果】

図 1, 図 2 にそれぞれ液体酢酸, ギ酸メチルの場合で 2 酸素端励起により得られた実験スペクトル, 理論

スペクトル,及びクラスタ中の励起サイトを持つ分子と分子間相互作用を形成している分子の 0 fs と 20 fs 時における構造の一例を示す。 $O_{C=O}$ 端励起では酢酸,ギ酸メチルの場合で構造の変化はほとんど見られないが, O_{OH, OCH_3} 端励起では共に C-O の結合が伸長していることが分かる。さらに O_{OH, OCH_3} 端励起の場合,強い $OH...O$ の分子間相互作用を持つ酢酸では図 1 に示すように分子間でプロトン転位を起こすが,弱い $CH...O$ の分子間相互作用しか持たないギ酸メチルでは酢酸に見られるような転位は起こさないことが分かった。このような分子間相互作用の違いから生じる内殻正孔状態時の構造変化の差異により理論スペクトルは酢酸とギ酸メチルの場合で明確な違いを示すことが分かった。実験スペクトルにおいて酢酸とギ酸メチルに見られる特徴として, $O_{C=O}$ 端励起時の 524 eV,525 eV 辺りの 2 つのピークが酢酸とギ酸メチルの場合で強度が逆転している事と,ギ酸メチルの O_{OCH_3} 端励起時には 525 eV 辺りに大きな谷が生じていることが挙げられる。理論スペクトルはこれらの特徴を良く捉えており,分子間相互作用の違いにより実験的に見られるスペクトルの特徴を理論スペクトルは良く再現できていることが分かった。強い $OH...O$ 間での分子間相互作用が存在する酢酸に対してはクラスタ中心上にある 2 分子間に対して第一原理分子動力学計算を適応させることで O_{OH} 端励起時についてさらに精度良く実験スペクトルに近づけることに成功した。本講演ではその詳細の説明も行う。

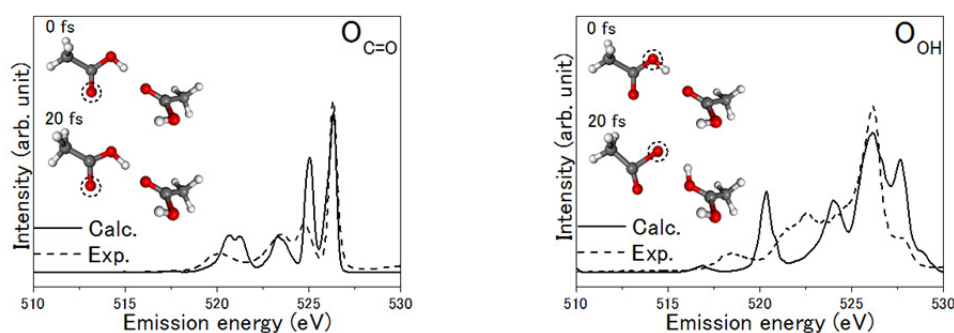


図 1 : 酢酸の $O_{C=O}$ 端励起と O_{OH} 端励起による実験,理論スペクトルとクラスタ中に存在する 2 分子の初期構造と 20 fs 後の構造の一例

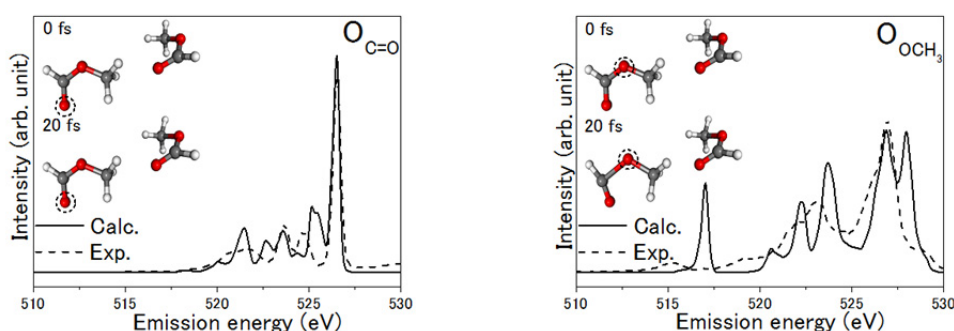


図 2 : ギ酸メチルの $O_{C=O}$ 端励起と O_{OH} 端励起による実験,理論スペクトルとクラスタ中に存在する 2 分子の初期構造と 20 fs 後の構造の一例

【参考文献】

- [1] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, and S. Shin
Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1679 (2009)

$x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラスに適用する原子間相互作用の考察

○山本 優也¹、澤口 直哉¹、佐々木 眞¹

¹室蘭工業大学大学院 工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【緒言】ガラスの構造は未だ不明な点があり、実験的手法のほかに分子シミュレーションを用いた構造解析が行われている。成分元素が同じガラスでも成分の混合比が変わると、ガラスの構造も変化することが知られている。一般的に、古典的分子動力学(Molecular dynamics, MD) 計算では成分元素が同じガラスには成分の混合比に関わらず、同じ原子間相互作用を元素対毎に定めている【1】。我々がアルカリケイ酸塩ガラス等を対象に行ってきた MD 計算も同様であった。しかし、アルカリ酸化物/ケイ酸塩混合比の広い範囲に対応したガラス構造の変化を、十分に再現するには至っていない。そこで本研究では成分混合比に応じた原子間相互作用を適用し、MD 計算で得られたガラス構造に改善がみられるか検証した。

【計算方法】 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ ガラス($0 \leq x \leq 1$) を対象とした。MD 計算は MXDORTO【2】で行い、Coulomb 力項、近接反発力項、van der Waals 力項、共有結合力項からなる原子間相互作用関数【3】を用いた。Coulomb 力項に用いる電荷はアルカリケイ酸塩結晶の密度汎関数理論計算の結果を用いて x を変数とする式として定義し、各元素に適用した。また、Si-O 二原子分子モデル(charge:+2) の分子軌道計算からポテンシャルエネルギー面を求め、Coulomb 力項を含めた原子間相互作用関数をフィッティングさせることで成分混合比に応じた原子間相互作用を得た。以上より設定した原子間相互作用関数(model1) と我々が従来使用してきた原子間相互作用関数(model2) を NPT アンサンブルによる常圧下の 300 K/1500 K のガラス/融体へそれぞれ適用し、得られた構造について検討した。

【結果・考察】Fig. 1 に 300 K, $x=0.50$ におけるガラス構造のスナップショットを示す。Fig. 1 (b) より model2 は Zachariasen の規則【4】に矛盾する SiO_4 四面体の稜共有構造が表れた。 $x > 0.5$ のガラスにおいても稜共有構造が出現した。一方、(a) の model1 では $0 \leq x \leq 1$ で稜共有構造が表れず、ガラス構造の再現性が向上したことを示している。1500 K の SiO_2 と Na_2O の混合エンタルピー(ΔH_{mix}) を求めると、Fig. 2 に示すように model1 は実験値【5】とほぼ一致したが、model2 は一致しなかった。これは、model1 の適用で融体の再現性も良くなることを示唆している。以上より、新たに提案した原子間相互作用の優位性が示された。

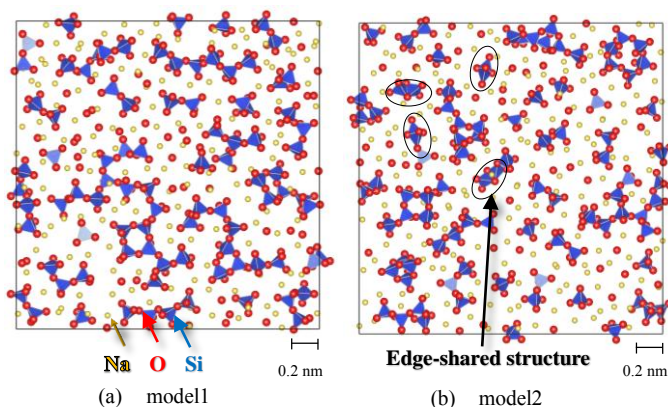


Fig. 1. Snap shot of $x = 0.50$ glass at 300 K by using (a) model1 and (b) model2 (Sliced 0.4 nm thickness of MD cell).

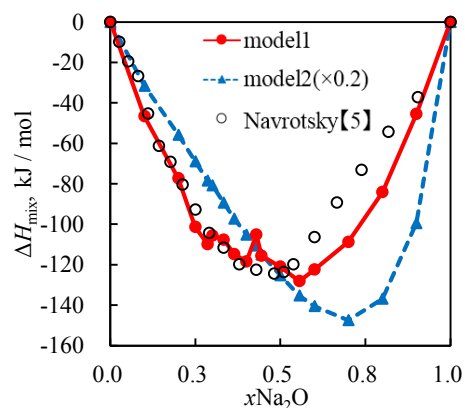


Fig. 2. Mixing enthalpy of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ melts at 1500 K.

- 【参考文献】【1】 J. Du et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **349**, 66, (2004). 【2】 K. Kawamura, MXDORTO, *JCPE*, #29.
 【3】 H. Sakuma et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4100, (2009). 【4】 W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841, (1932).
 【5】 A. Navrotsky et al., Structure, dynamics and properties of silicate melts, vol. 32, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 121, (1995).

量子分子動力学シミュレーションによる Li 空気電池の負極材料と電解液の反応の解析

○渡辺 敬太¹、樋口 祐次¹、尾澤 伸樹²、久保 百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² 東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】

Li 空気電池にはエチレンカーボネート (EC)のような有機炭酸塩からなる溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられる。電解液と負極材料である金属 Li の化学反応により、界面に Solid electrolyte interface (SEI)膜が生成する [1]。この被膜の構造は Li イオン伝導性に影響を及ぼす。高い Li イオン伝導性を得るには、SEI 膜の生成メカニズムの解明が求められる。しかし、実験的に原子レベルの化学反応ダイナミクスを解析を行うことは困難である。そこで本研究では、SEI 膜の生成メカニズムを解析するため、Li 負極表面と溶媒分子との反応を、化学反応を扱うことができる Tight-binding 量子分子動力学法を用いて解析した。

【方法】

本研究では、Li 負極と EC の化学反応ダイナミクスを解析するため、Tight-binding 量子分子動力学プログラム Colors を使用しシミュレーションを行った。Li 負極表面モデルの上に EC を配置して温度 300 K、0.1 fs/step の条件でシミュレーションを行った。

【結果】

Li と EC 間における化学反応素過程を解明するため、Li(100)面上に EC を図 1(a)のように 1 分子配置し、ダイナミクスを解析した。0.11 ps において、EC は Li(100)面に近づく、EC の 1 個の C-O 結合を持つ O 原子と Li 原子が結合した(図 1(b))。0.65 ps において、EC は 2 本の C-O 結合を生じた状態で Li(100)面に吸着した(図 1(c))。2.18 ps において、図 1(d)のように EC の 2 本の C-O 結合が解離し、 C_2H_4 と CO_3 が生成した。以上より、Li 負極表面と EC の化学反応により、EC が C_2H_4 と CO_3 に分解するプロセスを明らかにした。

次に、Li(100)面に複数の EC が近づいた場合の挙動を解析するため、EC を 1 分子ずつ追加するシミュレーションを行った。生成した C_2H_4 を電解液中に拡散したと仮定して除去し、 CO_3 と Li(100)面のみでの緩和計算を 1 ps 以上行った後、

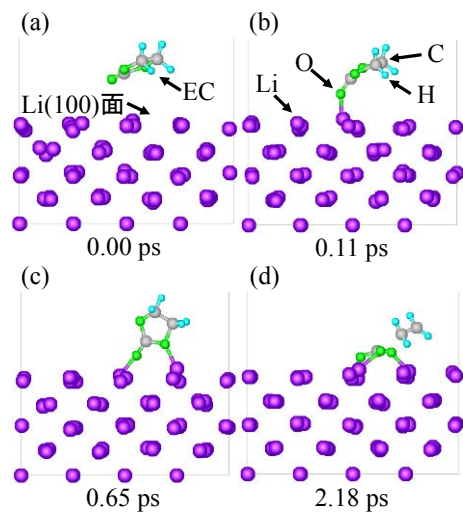


図 1 Li(100)面と EC の化学反応。
(a) 0.00 ps, (b) 0.11 ps,
(c) 0.65 ps, (d) 2.18 ps.

●: Li

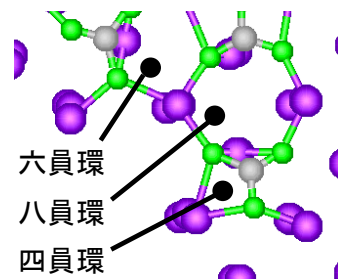


図 2 CO_3 が 3 個生成した時の構造。

高強度ゲルの破壊プロセスにおける 粗視化分子動力学シミュレーション

○齋藤 圭祐¹、樋口 祐次¹、尾澤 伸樹²、久保 百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】

3次元の網目構造を持つ高分子ゲルは人体との高い適合性から人工関節や人工血管など生体利用が期待されている。しかし、ゲルの力学的強度の弱さから、高荷重下での利用は難しいとされてきた。近年、2種類の網目構造を組み合わせることで通常のゲルの40倍ほどの強度をもつ超高強度ダブルネットワークゲル(DNゲル)が開発され注目を浴びている[1]。2種類のゲルを配合させることで高強度を示すDNゲルは、高機能と高強度の2つの特性を併せ持つことが可能だと考えられており、生体材料やコーティング剤などへの応用の期待が高まっている。そのためには高強度メカニズムや破断プロセスの解明が必須であるが、未だ解明されていない。高分子の力学的特性は高分子鎖としての物性が重要であるが、高分子鎖のダイナミクスを実験で観察することは困難である。そこで本研究では粗視化分子動力学法を用いたシミュレーションによってDNゲルの高強度メカニズム、破断時のダイナミクスを分子スケールで解析した。

【方法】

本研究ではビーズ・スプリング模型を使用した粗視化分子動力学法を用いてDNゲルの破壊プロセスを解析した。使用したモデルはモノマーの数が100個からなる高分子鎖200本で形成されている。DNゲルは剛直で密に架橋したポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(PAMPS)ゲルと柔軟で疎に架橋したポリアクリルアミド(PAAm)ゲルを配合することで作成される。そこで本研究ではDNゲルの疎と密のネットワークを内包するという特徴を表すために1つのゲルモデル内で堅さ、架橋密度を変えることで2種類のゲルを再現した。図1にDNゲルモデルを示す。作成したモデルについて2軸固定の1軸伸張を行った。単位長さを球の直径 σ 、単位エネルギーを $k_B T$ とし、ボルツマン定数を k_B 、温度を T とした。モデルの伸張方向の初期長さを L_0 、変形量を ΔL とし、ひずみ $\Delta L/L_0$ を計算した。

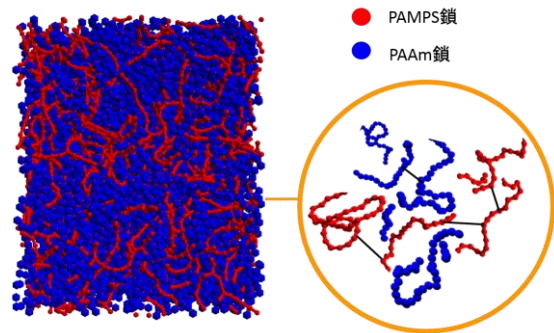


図1 DNゲル引っ張り計算モデル。

【結果】

図2に得られた応力ひずみ線図とPAMPS、PAAm別の切断数の推移を示す。ひずみが4.0までの間でPAMPSの切断と応力の立ち上がりが見られた。また、ひずみ4.0から5.0の領域ではPAMPSとPAAmが同時に切断され、応力が変化する領域が現れた。ひずみが5.0から12.0ではPAMPSの切断が現れなくなりPAAmのみの切断と応力が一定の値で推移する領域が現れた。それぞれ3つの領域でのDNゲルのスナップショットを図3に示す。DNゲルの変形が始まり、ひずみが2.0の図3(a)では剛直なPAMPS鎖が伸張され、切断が始まっている。さらに変形が進みPAMPS鎖の切断数が増加し

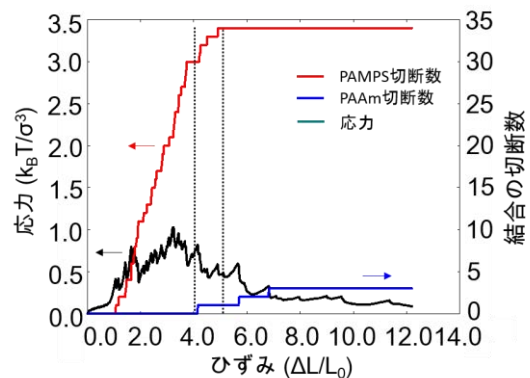


図2 DNゲルの応力ひずみ線図および結合の切断数推移。

なくなる図 3(b)では PAMPS 鎖と PAAm 鎖の絡み合いが観察された。図 3(c)のひずみ 12.0 では PAAm 鎖が伸張され柔軟に変形する様子が現れた。つまり、低ひずみ領域では剛直な PAMPS の特性により、高荷重に耐え、応力の立ち上がりと PAMPS の切断が観察された。2 種類の高分子が絡み合っているため、DN ゲルは破断せずに高ひずみ領域で柔軟な PAAm の特性により、高靱性を示し PAAm の切断数が増加した。このように DN ゲルは破断するまでに PAMPS から PAAm へと切断箇所が推移するとともに、それぞれの特性が段階的に出現することがわかった。

実験において DN ゲル合成時の PAMPS、PAAm の鎖長によって DN ゲルの強度に変化が現れることが報告されている[2]、DN ゲルの高強度化への高分子鎖長の影響を解明するために PAMPS、PAAm の鎖長を変えたモデルで引っ張り計算を行った。図 4 に PAMPS、PAAm それぞれの高分子鎖を構成するモノマーの数を 100 から 200 へと変えた 4 パターンのモデルの引っ張り計算で得られた応力ひずみ線図を示す。PAMPS の鎖長のみを 100 から 200 に変えたモデルでは PAMPS の鎖長が 100 のモデルと比べて応力のピークの上昇は観察されなかった。一方、PAAm の鎖長のみを 100 から 200 に増加させたモデルではピークが上昇した。PAAm、PAMPS の 2 つの鎖長を 100 から 200 に増加させたモデルではピークは上昇し、PAAm の鎖長のみを増加させたモデルとほぼ同じピークを示している。また、4 つのどのモデルにおいても靱性は同様な値を示していることがわかる。以上のことをまとめると、PAMPS の鎖長を長くしたモデルでは応力のピークに変化は現れなかったが、PAAm の鎖長を長くしたモデルではピークの上昇が観察された。一般に、PAMPS は密に架橋し、DN ゲル内で剛直で緻密な網目形状を形成しており、PAAm は疎に架橋しているため、網目ではなく柔軟な高分子鎖として働く。つまり、2 種類の高分子鎖の絡み合いは PAMPS が形成する網目に PAAm が絡みつくと推測される。このことから、今回の結果は PAAm の鎖長が長くなると 2 種類の高分子の絡み合いが増加し応力のピークの上昇につながったと考えられる。よって DN ゲルの高強度化には PAAm の鎖長が重要だということが明らかになった。

以上のことから DN ゲルは引っ張り応力が加わると、PAMPS 部分で切断が始まる。そして、2 種類の高分子鎖が絡みあっていることから PAMPS、PAAm ともに応力を受け、同時に切断される領域が現れる。その後、柔軟な PAAm が大変形することによって DN ゲルとして高靱性を示す。このように 2 種類の高分子鎖が絡みあうことで低ひずみ領域では PAMPS が高荷重に耐え、高ひずみ領域で PAAm が破断を遅らせる 2 つの特性が現れる。また、PAAm 鎖 1 本が長くなると絡み合いが増加し応力のピークの上昇につながったと考えられる。つまり DN ゲルでは PAMPS と PAAm の絡み合いが高強度・高靱性への重要な要素であることがわかった。

参考文献

- [1] J. P. Gong et al., *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1155.
 [2] H. Tsukeshiba et al., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 16304.

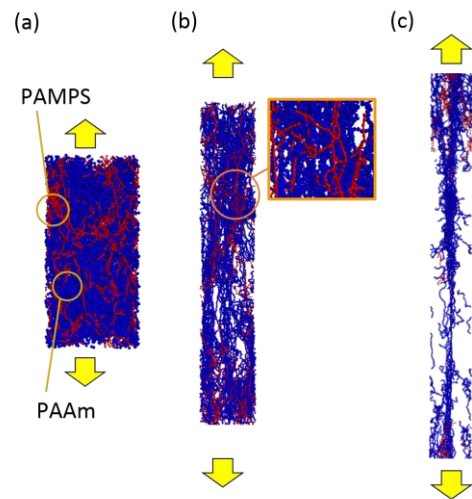


図 3 ひずみが (a) 2.0 (b) 4.2 (c) 12.0 の場合の DN ゲルの破壊プロセス。

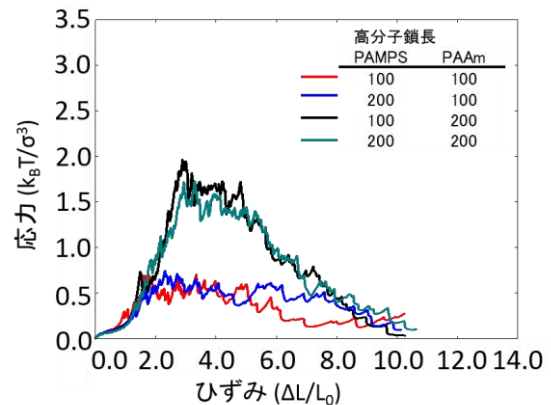


図 4 PAMPS と PAAm の鎖長を変えた際の応力ひずみ線図。

分子動力学シミュレーションによるイオン液体中における フラーレンの結晶成長に関する研究

○IB Hendra P.¹、樋口 祐次¹、尾澤 伸樹²、松本 祐司²、久保 百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² 東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)

【Introduction】

Ionic liquids-mediated vacuum deposition technique has been introduced to achieve high quality crystal growth of fullerene (C_{60}) for organic solar cell application [1]. For realizing high performance solar cell devices, improvement of C_{60} crystallization process is needed. Thin-film ionic liquids (IL) are predicted as suitable solvent media to improve crystallization process of C_{60} . One important aspect in the crystallization process of C_{60} in thin-film IL is diffusion of C_{60} . Understanding the diffusion of C_{60} in thin-film IL by simulation is important for the improvement of the methods since it is difficult to observe molecular level phenomena by experiment. Thus, we study the diffusion of C_{60} in thin-film IL on a graphite substrate by coarse-grained molecular dynamic simulation.

【Method】

All simulations were performed by coarse-grained molecular dynamics simulation at 400 K in the NVT ensemble. We used 2 fs timestep for 1 ns calculation and 400 ps for the relaxation time. Periodic boundary condition and Ewald method were applied in three dimensions. We used 1-butyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate ([Bmim][BF₄]) IL, where [Bmim]⁺ is the cation and [BF₄]⁻ is the anion. Density in the simulation cell was determined directly from experiment [2]. Details of coarse-grained models are shown in Figure 1 and all parameters were taken from ref. [3-4].

【Results】

At first, to confirm the accuracy of our models, we calculate the diffusion coefficient of cation [Bmim]⁺ and anion [BF₄]⁻ in IL system without C_{60} . In Table 1, our simulation shows that the diffusion coefficient of cation and anion are $3.17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $3.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. These values are in good agreement with experimental results [3]. Therefore, our simulations are accurate for simulating IL systems. At the next step, we simulate thin-film IL on the graphite substrate as shown in Figure 2a. We observe a layered structure in IL near the substrate and this is also in good agreement with experimental observation [5]. The generation of the layered structure is caused by van der Waals interaction between IL and the substrate. Figure 2b shows the distribution of anion in z direction. There are three peaks at 0.4, 1.1, and 1.6 nm. The substrate affects the structure of IL and its effect almost disappears at 2.2 nm. To reveal the diffusion of C_{60} in thin-film IL, we investigate the diffusion coefficient of C_{60} in different thin-film thickness and compare it with C_{60} in bulk IL systems. Figure 3a shows the simulation of C_{60} in 2 nm thin-film IL case. Figure 3b shows that the diffusion coefficient increases with an increase in thin-film thickness. At 4 nm, the diffusion is almost same as that in the bulk. We suggest that in 2 nm systems case, C_{60} movement is limited because IL is still confined by the substrate as shows in Figure 2b. When the thin-film thickness increases, the confined effect from the substrate fades away, and the upper parts of IL are move more freely. We show the layered structure of thin-film IL near the substrate and reveal that the structure of 2 nm thin-film decreases the diffusion of C_{60} .

【References】

- [1] Takeyama et al., Sci. Technol. Adv. Mater., 12 (2011) 54210.
- [2] Tokuda et al., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 16593.
- [3] Merlet et al., J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 7687.
- [4] Girifalco, L.A., J. Phys. Chem., 96 (1992) 858.
- [5] Ueno et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 4066.

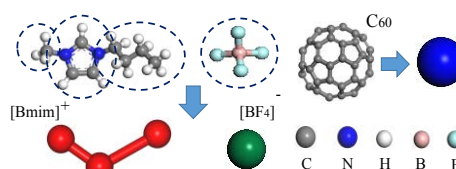


Figure 1 Coarse-grained model.

Table 1 Cation and anion diffusion coefficient of bulk IL without C_{60} calculated in this work compared to the experiment [3].

Diffusion Coefficient ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	This Work	Experiment
[Bmim] ⁺	3.17	2.75
[BF ₄] ⁻	3.39	2.93

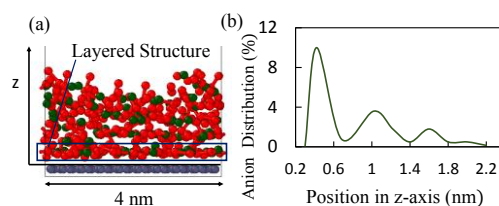


Figure 2 (a) Thin-film IL with graphite substrate and (b) distribution of anion along z direction.

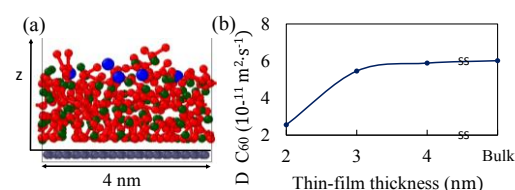


Figure 3 (a) C_{60} in 2nm thin-film IL with a graphite substrate and (b) diffusion coefficient of C_{60} in different thickness thin-film IL.

分子動力学法による単層カーボンナノチューブに内包された アルカリハライドの構造と物性評価

○横倉 瑛太¹、片岡 洋右¹、緒方 啓典^{1,2}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

²法政大学マイクロナノテクノロジー研究センター(〒184-0003 東京都小金井市緑町 3-11-15)

【緒言】

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は直径数ナノメートル程度の中空空間に様々な分子を内包することが可能であり、分子内包により多様な機能の発現が期待されている。アルカリハライドを内包した SWNT において内包アルカリハライドの局所構造についての報告がなされている。本研究では、各種アルカリハライド内包 SWNT において、チューブ直径およびカイラリティと内包アルカリハライドの局所構造及びイオン電導性、融点の関係を系統的に調べることを目的として分子動力学計算を行った。

【方法】

本計算は SCIGRESSVer.2.5.0 および Ver.2.6.0(富士通株式会社)を用いて行った。直方体セル中央に 1 本の SWNT を配置し、SWNT の周囲に任意の数のアルカリハライドイオン (KI, CsI, LiI) を配置したものを初期配置とした。相互作用ポテンシャルとして、アルカリハライドであるイオン間に Born-Mayer-Huggins-Tosi-Fumi ポテンシャル、イオン - 炭素間及び炭素 - 炭素間に Lennard-Jones ポテンシャルを用い、SWNT は分子内ポテンシャルの Dreiding ポテンシャルを用いた。

また、内包されたアルカリハライドの融解挙動を調べるため、イオン - 炭素間の Lennard-Jones ポテンシャルパラメーターには希ガスの値を割当てた。NTV アンサンブルを用いてアルカリハライドの融点で緩和計算を行うことによりアルカリハライドを内包させ、さらに 298K まで降温後、緩和計算を行い安定構造を求めた。その後、100K ごとに昇温し各温度での二体相関関数を求めた。

表 1 本研究で用いた L-J パラメーター

	イオン	E	K	σ	
				Å	
He型	Li			16.9	2.975
Ne型	F/Na			31.7	3.08
Ar型	Cl/K			57.9	3.4025
Kr型	Br/Rb			66.6	3.525
Xe型	I/Cs			79.4	3.735

【結果】

図 1 に KI@(9,9)SWNT および KI@(10,10)SWNT の 298 K における安定構造を示す。

(9,9)チューブに内包された KI においては、2×2 構造を取っているもの、(10,10)チューブに内包されたものについては 2×2 構造を取らず、チューブ軸方向にねじれが生じていることが分かる。

本発表では、詳細なカイラルベクトル依存性、二体相関関数の解析結果および他のアルカリハライドの結果についても詳細に報告する。

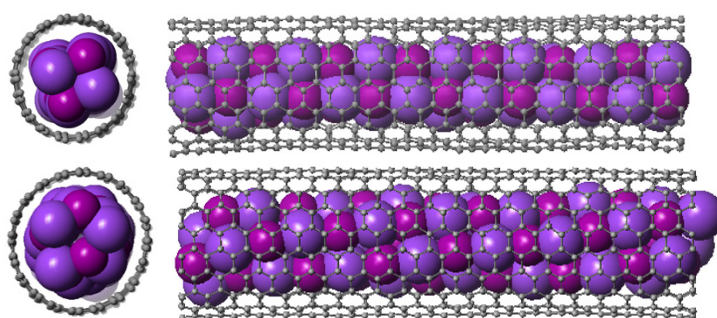


図 1 (a) (9, 9)および (b) (10, 10)SWNT に内包された KI の 298 K における安定構造のスナップショット

参考文献:

- (1) M. Wilson, *J. Chem. Phys.* **116**, 3027 (2002)
- (2) J. Sloan, M.C. Novotny, S.R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V.C. Williams, S. Freidrichs, E. Flahaut, R.L. Callendar, A.P.E. York, K.S. Coleman, M.L.H. Green, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchison, *Chem. Phys. Lett.* **61**, 329 (2000).

分子動力学シミュレーションによるカーボンナノチューブに 内包されたカルコゲンの構造および物性評価

○佐藤豊¹、片岡洋右¹、緒方啓典^{1,2}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

²法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター(〒184-0003 東京都小金井市緑町 3-11-15)

【緒言】

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)は高強度、高熱伝導率、高キャリア移動度などの優れた特性を持っており、幅広い分野への応用が期待される材料である。SWNTsは直径数ナノメートルの制限空間を持ち、その空間に様々な原子・分子を内包することができることが報告され、内包された原子・分子集合体の持つ特異な構造や物性に関心が持たれている。この単層カーボンナノチューブが二層になった構造を持つものを二層カーボンナノチューブ(Double-Walled Carbon Nanotubes, DWNTs)という。近年、硫黄やセレンを内包したSWNTs(DWNTs)の合成が報告がされた。これらの系において、内包された硫黄は一次元の単原子硫黄鎖構造をとり、電気伝導性を有すること、セレンも二重螺旋構造をとるということが報告されており、内包カルコゲンの構造及び物性に興味を持たれている。本研究では、CNTsに内包されたカルコゲン(S, Se)の局所構造を明らかにすることを目的として分子動力学計算(MD 計算)を行った。

【方法】

直方体セルにあるカイラリティーを持つカーボンナノチューブ (SWNT または DWNT) を 1 本および一定数の硫黄を配置した。硫黄に関しては単原子硫黄鎖構造体をナノチューブ内に配置した。MD 計算では、数値積分法には 5 次のギア法、温度制御法には速度スケール法を用いた。計算条件としては、アンサンブル NVT、周期境界条件を適用した。ポテンシャル関数は分子内 CNTs については Dreiding、CNT-CNT 間には UFF、硫黄に関しては ME3ORGANIC を使用した。チューブのカイラリティー依存性、温度依存性を評価した。

【結果】

硫黄内包(6,6)SWNT の 297K で得られた安定構造を図 1 に示す。硫黄は SWNT 内でジグザグ鎖をとって内包されていることが分かる。二体相関関数から求めた S-S 原子間距離は 2.06 Å であり、実験データから報告されている値に比較的近い値となった。この系での詳しい解析を行った結果 (SWNT のカイラルベクトル依存性、二層化効果、温度性等)については当日報告する。

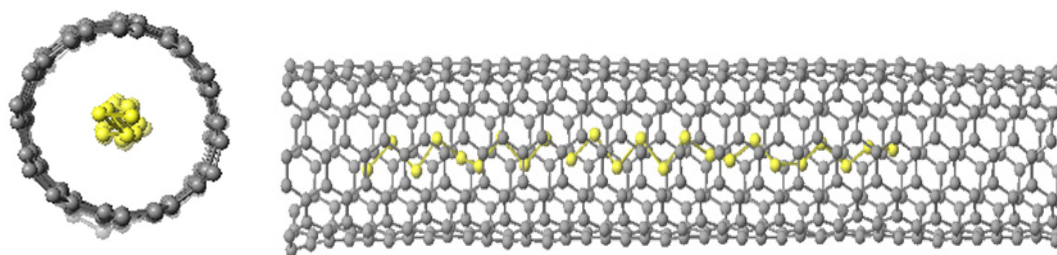


図 1 温度 297K での S@SWNT の構造

参考文献

- [1] T. Fujimori *et al.* *Nature Commun.*4(2013)2162.
- [2] T. Fujimori *et al.* *ACS NANO* vol.7 No.6(2013)5067.
- [3] F. H. Stillinger *et al.* *J. Phys. Chem.* 85(1986)6460.
- [4] F. H. Stillinger *et al.* *J. Phys. Chem.* 91(1987)4899.

InfiniBand ループ接続を用いた並列計算システム

○北山 清章¹、猪俣 健輔¹、二川 潤²、善甫 康成³

¹株式会社シミュレティオ (〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 1-14-20)

²インテグシステム (〒359-1111 埼玉県所沢市緑町 2-7-18)

³法政大学情報学科 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

InfiniBand は、転送速度や信頼性の高さといった点でイーサネットより優れており、HPC の構築においてよく採用されるインターコネクトである。我々は今回、この InfiniBand を用いた IPoIB リングネットワークと、Lustre ファイルシステムによって小規模クラスタを構築し、実用試験を行った。Lustre ファイルシステムは膨大な計算データを非常に効率良く処理する事ができ、しばしば大規模クラスタに導入されるが、今回の様な小規模クラスタに用いても十分に意義がある。本クラスタでは、リングネットワークにスイッチを用いず、ノード間を直接 InfiniBand で接続し、リング形状の接続となっている。この方法は安価にシンプルなクラスタを構築できる事が最大の利点である。我々はこのシステムでいくつかの並列プログラムを実行した。その結果小規模システムとして遜色ない計算が行える事が判明した。なおスイッチを用いない分、その機能を代替するソフトウェアが必要である。つまりスイッチが持つ InfiniBand マネージャー(サブネットマネージャー)を各ノードに持たせる必要がある事に注意しなければならない。また、リングネットワークでは1ノードでも停止すると Lustre ファイルシステムが正常に動作しなくなってしまう難点がある。

【方法】

今回構築したクラスタは、ノード4台(コア数はそれぞれ4,4,4,8)を直接 InfiniBand DDR(20Gbps)で接続したリングネットワーク構造であり、ルーティングは図1の様に設定した。サブネットマネージャーは OpenSM¹を用いた。

実用試験には負荷の軽い計算プログラムとして SIESTA を、負荷の重い計算プログラムとして実時間・実空間 TDDFT プログラム²を選択した。それぞれ用いるノード・コア数毎に実用試験を行い、計算時間を `time` コマンドにより複数回測定して、平均値を算出した。

【結果】

実用試験の一部結果を図2に示す。図2は SIESTA プログラムによる GaAs(64原子)の計算結果である。交換相関汎関数として PBE を用いる。1ノード・4コアでの計算時間は 129.01 秒であり、この計算速度を1とした時の計算速度の向上率をプロットしたものである。非常にリニアな関係が得られており、問題なく効率的に並列計算ができていく事がわかる。

詳細についてはポスターにて報告するが、より大きなクラスタによる応用例についても報告する予定である。

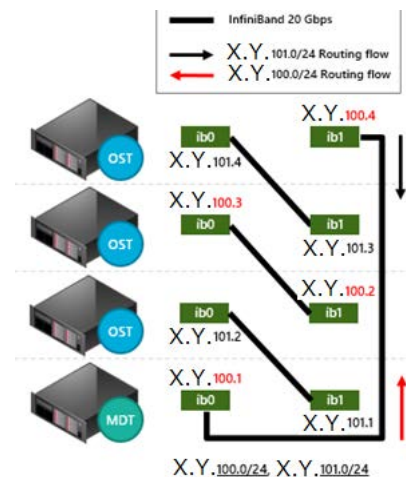


図1. ルーティング
ただし、隣接するノードならば、逆方向の送信も許可している。

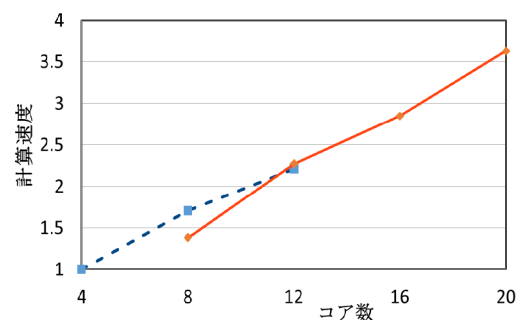


図2. 実用試験結果(SIESTA)
実線(橙)は8コアのノードを含む計算結果を、点線(青)は8コアのノードを含まない計算結果を示す。

¹ Mellanox OFED ソフトウェアスタックに含まれる。
http://jp.mellanox.com/page/products_dyn?product_family=26

² 2P09 田中志歩、遠越光輝、善甫康成(法大情報)

Mathematicaによる分子動力学

○山田 祐理¹、片岡 洋右²¹東京電機大学理工学部理工学科(〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂)²法政大学生命科学部環境応用化学科(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

これから分子動力学 (MD) 法を学ぶ初学者への入門のために, *Mathematica* を用いたプログラムを開発した。プログラムの簡便のため, 扱える系やアルゴリズムはごく基本的なものに限定した。立方体 MD セル内の Lennard-Jones (LJ) 粒子系について, *NEV* または *NVT* の各アンサンブルによる計算が可能である。

【方法】

プログラムの開発には *Mathematica* 9.0.1.0 を用いた。プログラムの基本構造は成書(片岡, 1994)^[1]をもとにしている。運動方程式の数値積分には Verlet 法, *NVT* 計算における温度制御には速度スケール法を用いた。

LJ 粒子による fcc 単位格子を三次元方向にそれぞれ **nfcc** 個積み重ね(したがって系の粒子数は $4 \times \text{nfcc}^3$ 個となる), そこから各粒子の位置をランダムに変位させた構造を初期配置とした。図 1 に **nfcc** = 4 (256 粒子系), 数密度 **numberDensity** = $0.6 \sigma^{-3}$ としたときの初期配置の例を示した。

計算の初期設定においては, **nfcc** と **numberDensity** のほかに, 温度 (*NEV* 計算においては初期温度) **temp**/ ϵk^{-1} , MD ステップ数 **nstep**, 計算時間刻み **dt**/ τ などが指定できる。ただし, σ および ϵ は LJ パラメータ, k はボルツマン定数で, 時間を表す換算単位 τ は, LJ 粒子の質量 m を用いて $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ と定義される。三次元周期境界条件を適用し, 分子間相互作用のカットオフ距離はセル幅の半分とした。

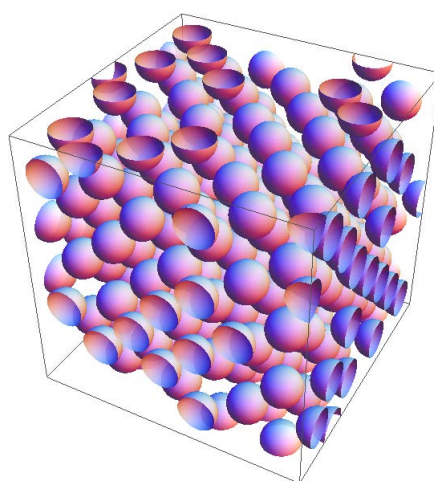


図 1. **nfcc** = 4, **numberDensity** = $0.6 \sigma^{-3}$ における初期配置の例。

【結果】

nfcc = 4, **numberDensity** = $0.6 \sigma^{-3}$, **temp** = $1 \epsilon k^{-1}$, **nstep** = 1000, **dt** = 0.01τ における *NEV* 計算の例を示す。この温度密度では系は液体と考えられ, 実際二体相関関数や自己拡散係数は液体的な結果を示す。

図 2 には, 速度自己相関関数 (velocity auto-correlation function; VAF) および平均二乗変位 (mean square displacement; MSD) をプロットした。それぞれから求めた自己拡散係数 D は

$$\begin{aligned} \text{VAF より: } D &= 0.127 \sigma^2 \tau^{-1}, \\ \text{MSD より: } D &= 0.120 \sigma^2 \tau^{-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

となり, 互いによく一致した。

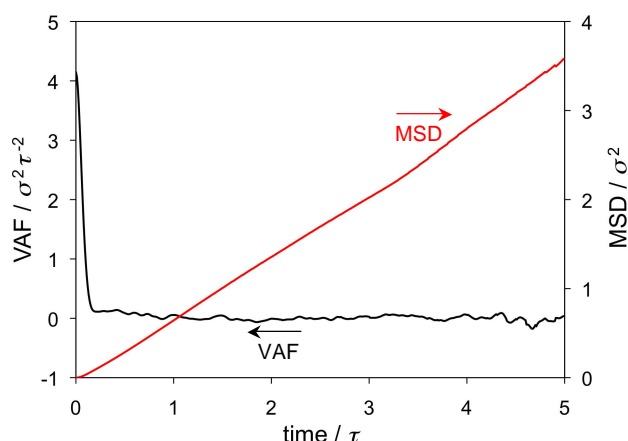


図 2. 速度自己相関関数および平均二乗変位。

参考文献

[1] 片岡洋右, “計算化学シリーズ 分子動力学法とモンテカルロ法”, 講談社サイエンティフィク (1994).

分子軌道法を用いたチタニア共析めっき機構の研究

○宮井菜月、島崎峻州、内田 希

¹長岡技術科学大学 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

本学（長岡技術科学大学）の松原等は、無電解ニッケル皮膜中にチタニアを分散共析させた複合めっき膜を開発し、その共析機構を提案している。その機構は4つの吸着段階を経て共析が完了すると考えられているが、それら吸着状態については分子レベルでの解明には至っていない。チタニア粒子の共析メカニズムを分子レベルで解明することは、その複合めっき膜の材料開発の自由度を向上させるためのみならず、様々なナノ粒子の共析機構に有益な情報を与えるだろう。

現在提案されている機構では、チタニア粒子表面と有機酸 Ni 錯体との親和性と、チタニア粒子と有機 Ni 錯体の金属錯体と Ni めっき膜表面との親和性が重要視されている。そこで本研究ではこの二つの親和性に注目し、分子軌道法を用いてチタニア共析機構を明らかにすることを目的とした。

【方法】

チタニア粒子表面と有機酸 Ni 錯体の吸着反応と、チタニア粒子と有機 Ni 錯体の金属錯体と Ni めっき膜表面の吸着反応における吸着機構の解析を行うとともに、チタニアの表面電荷による影響についても検討を行った。また有機酸には最も優位性の高いクエン酸を用いた。

- (1) チタニア表面上のクエン酸 Ni 錯体の吸着構造及び機構
- (2) Ni めっき表面上のクエン酸 Ni 錯体吸着チタニアの吸着及び機構 (図1)
- (3) 共析に最適な酸化チタン表面

クエン酸と Ni 錯体の吸着状態を特定するために、酸性(金属表面が正に帯電)、中性、塩基性(金属表面が負に帯電)のチタニアモデルを作成し、その溶媒条件に対応するクエン酸で検討を行った。さらにクエン酸 Ni 錯体の安定性を解析した。

解析にはハミルトニアン PM7 を用いた半経験的分子軌道法を使用し、溶媒効果は COSMO 法を取り入れた。得られた計算結果について実験結果と比較検討を行った。

【結果】

チタニア表面への Ni 錯体反応は配位子置換反応によるものであり、Ni 錯体は配位結合によってチタニア表面の酸素原子と結合していることが分かった。また、クエン酸 Ni 錯体吸着チタニアの Ni めっき表面への吸着に関しては、クエン酸由来の酸素原子がドナーとして働き、電荷移動相互作用があることが分かった。注目すべき点はチタニア表面が酸性のクエン酸 Ni 錯体は、強い吸着エネルギーを持ち、チタニア表面が中性、塩基性のクエン酸 Ni 錯体の吸着エネルギーは正の値を持つことである。これがめっき浴条件における酸性条件の優位性であり、本研究ではめっき浴を酸性条件することを推奨する。

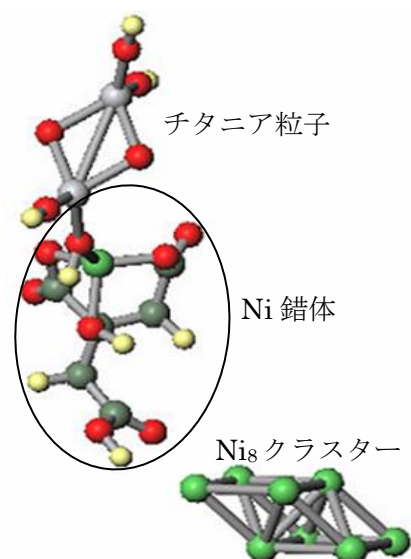


図1. クエン酸 Ni 錯体吸着チタニアを Ni₈上に配置させたモデル

分子軌道法を用いたシリカフェームを含む耐火物の反応の研究

高野滉一、○内田 希

長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 (〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

現在、製鐵用耐火物は、安価であり施工、補修が容易という理由から不定形耐火物の使用量が定形耐火物（れんが）の使用量を凌駕するようになってきている。不定形耐火物は、骨材である Al_2O_3 などに超微粒子の MgO などと分散剤としてのシリカフェームなどを加え、水で混練し施工して使用する。シリカフェームとは直径 $1 \mu m$ 程の球状のシリカで、添加によりマイクロフィラー効果とボールベアリング効果によって、組織の緻密化と減水、流動性確保に寄与すると期待されている。

不定形耐火物は乾燥後、高温にすることで焼結し強度を発現する、とされているが、現場では経験的に中温度域でも強度が増すことが知られている。その原因は骨材表面の $-OH$ 基とシリカフェーム表面の $-OH$ 基との間の脱水縮合反応による結合形成（図1）ではないか、とされているが現時点では確認されていない。

本研究の目的は、分子軌道法を用いてアルミナ-シリカ間の脱水縮合反応を解析することで反応の活性化エネルギーを求め、反応が進行する温度域を見積もる、不定形耐火物の中温度域（ $300-500^\circ C$ ）での強度発現の原因を解明することである。

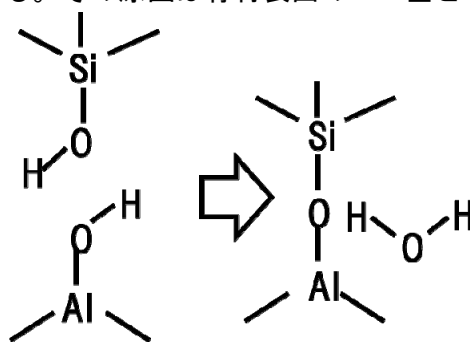


図1 脱水縮合反応

【計算】

$-OH$ 基で終端したアルミナクラスターと、同じく $-OH$ 基で終端したシリカクラスターの間で脱水縮合反応の反応経路解析を行い、得られた活性化エネルギーから $\Delta E = RT$ の関係より反応が進行する温度域を求める。

計算には半経験的ハミルトニアン PM6、クラスターの構築、反応経路解析には SCIGRESS MO Compact（富士通）を用いた。

【結果】

脱水縮合反応のシミュレーションを進めたが、適切な反応座標を見つけられず、反応を進行させることができなかった。そこで逆反応である加水分解反応の解析を行うことで脱水縮合反応の過程で現れる遷移状態を求め活性化エネルギーを見積もった。

- 1) アルミナと水分子との相互作用で活性化エネルギーが変化した。
- 2) 周辺にごく少量の余剰水分子があると活性化エネルギーが低下した。
- 3) 最も低い活性化エネルギーの値は $4 kJ/mol$ で $200^\circ C$ 程度（中温度域）に相当した。

以上より、フィラー効果で隙間を充填した上での骨材との脱水縮合が、シリカフェーム添加による中温度域での強度発現の原因であると考えられる。

最大エントロピー法におけるラグの選択法に関する考察

○遠越 光輝, 狩野 覚, 善甫 康成

法政大学情報科学(〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

物質の発光波長, 吸収波長などの光学特性は外部からの摂動に対する応答として時間依存密度汎関数(Time Dependent Density Functional Theory : TDDFT) を用いることで精度良く求められるようになってきた. 特に我々は基底を使わずに実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いており, 物質の光学特性として発光吸収スペクトルを得る. その精度は全時間ステップ数に依存するという特徴がある[1]. 通常, この発光吸収スペクトルは上述の TDDFT より得られる動的な双極子モーメントの時間発展データを Fourier 変換(FT)することで求めるが, バンドギャップ付近の興味あるデータほど長く時間発展させる必要がある.

一方, 情報処理の分野では時系列データを効率的に取り扱う手法として, 情報理論におけるエントロピーの概念を用いる最大エントロピー法(Maximum Entropy Method : MEM)がある[2]. これまでに実空間・実時間の TDDFT による吸収スペクトルの算出において, MEM は従来の FT よりも高分解能なスペクトルが得られることを報告した[3]. さらに MEM をより効果的に取り扱う方法として, 計算した時間発展データを繰り返す効率的なデータの利用を提案した[4]. しかし[4]の手法はデータの結合箇所に位相ジャンプが生じるため, データをくり返す程に位相ジャンプの影響が図 1 のスペクトルのように大きく現れるという問題があった. 今回はこの位相ジャンプによる影響を改善する効果的な時系列データの利用法について報告する.

【方法】

MEM によるスペクトルの分解能は自己相関関数のラグの最大値 M 及びデータ数 N に依存する. 特に長波長の情報を得るには大きな M が必要である. [4]では, 有効な自己相関関数の数は N によって制限されていることから, 計算した時系列データを繰り返し繋ぎ合わせ, データ数を増加させる改良を行っている. 本研究ではこの繰り返しデータに対し, 特定の周波数について位相ジャンプによる影響を打ち消す位相を加える改良を行った(式(1)参照).

$$\mu(n) = \mu'(n) \exp(ik\phi) \quad (1)$$

$\mu(n)$ は $\mu'(n)$ に位相情報を加えた離散型の時系列データ, $\mu'(n)$ は繰り返しデータ, k は n 時点でのデータの繰り返し回数, 定数 ϕ は $\mu'(n)$ に加える位相($-\pi \leq \phi \leq \pi$)を表す.

【結果】

単純化のため, 対象は 128 点の Sin 関数の合成波(2Hz, 15Hz)を 1000 回繰り返した時系列($N = 128000$)とした. サンプル間隔は 0.01 である. 図 1 は上述の時系列に位相を加えた MEM と従来の MEM の結果を 1Hz から 3Hz の領域に注目して示している. 一般に短波長の情報を得る場合 M は小さくてよいが, 長波長の情報は M を大きくとる必要がある. 図 1 において, 過剰な M の選択($M = 100$)により従来の MEM(点線, 破線)ではピークの分割が見られる. 特に繰り返しデータの結果(破線)において顕著である. 一方, 提案手法(実線)ではピークの分割は発生せず, 適切な位置(2Hz)に鋭いピークが現れていることが分かる. 当日の報告では手法の詳細, 有機材料への解析結果なども述べる.

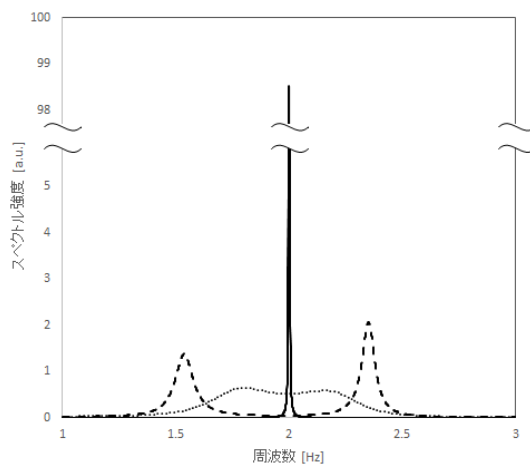


図 1 MEM によるスペクトルの比較($M = 100$).

点線: 繰り返しなし, 破線: 繰り返しデータ, 実線: 位相を加えた繰り返しデータ, による MEM の結果. 加えた位相は $\phi = -0.88\pi$ (理論値は -0.92π).

参考文献

- [1] K. Yabana, G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B*, **54**, 4484-4487 (1996).
- [2] J. P. Burg, Advanced Study Institute on Signal Processing, NATO, Enschede, Netherlands, 1968.
- [3] M Toogoshi et al, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **510**, 012027 (2014).
- [4] M Toogoshi et al, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 314-326 (2014)

金属表面での分子種の吸着挙動の比較

○猪俣 健輔¹、善甫 康成²

¹株式会社シミュラティオ (〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 1-14-20)

²法大情報 (〒184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

近年、環境問題が深刻になってきており、解決が急がれている。浄化用触媒として高価な貴金属が使われている。やはり、そのような貴金属は高価なため、代替材料が必要となる。[1]、[2]そこで本研究ではまず、触媒としての機能の発生要因の解明を目標としつつ、その前提として金属表面への分子の吸着挙動について調べることにした。特に凝集エネルギーに注目し、これを比較した。第一原理は SIESTA[3]を用いた。交換相関汎関数としては PBE を用いている。今回の報告では、金属は、Rh、Pt、Ni、Fe、Cu を使い、分子種は、HC、NO、CO、CO₂、H₂O、N₂を選んだ。

【方法】

電子状態計算では、Fig.1 に示すようなスラブモデルを用いている。これは、Ni の場合であるが、 $7.06 \times 7.06 \times 22.06$ の大きさである。吸着状態の挙動の指標として、凝集エネルギーに注目した。

凝集エネルギーの計算では、下記の手順で算出した。

- (1). 構造最適化された計算セルから、その表面に 10Å 以上の真空スラブを付加して、表面モデルを作成する。
- (2). 表面モデルに分子種を付加し、構造最適化計算を行う。
- (3). 分子種を含めた表面モデルについて、式(1)を用いて凝集エネルギーを計算した。

$$E_C = (E_{surf} + E_{mol}) - E_{surf+mol} \quad (1)$$

ここで、 E_C は、凝集エネルギー、 E_{surf} は、表面モデルのみ、 E_{mol} は分子種のみ、 $E_{surf+mol}$ は分子種を含めた表面モデルの全エネルギーを表している。

【結果】

Fig.2 はこれらの結果の一例を示したものである。Ni(100)面へ HC、CO、CO₂、H₂O、N₂ を吸着する際の凝集エネルギーの比較を式(1)に従い、計算を行ったものである。HC のみが、他の分子種と比較して、凝集エネルギーが大きい。CO、CO₂、H₂O、N₂ では、ほぼ同程度の値をとっていることがわかる。ポスターでは金属種の違いによる分子種の凝集エネルギーの比較など、詳細について報告する予定である。

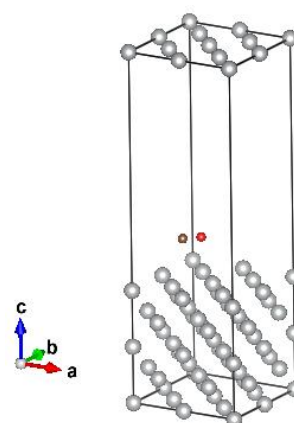


Fig. 1 計算に用いるスラブモデル

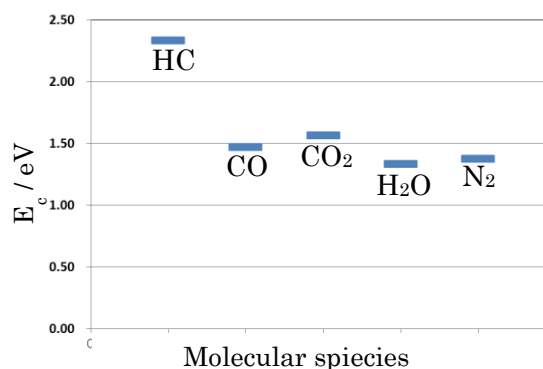


Fig. 2 Ni 上(100)面での分子種による凝集エネルギーの比較

参考文献

- [1] R. Stumpf and M. Scheffler, Phys. Rev. B **53**, 4958 (1996)
- [2] I. Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, J. Am. Chem. Soc. **133(46)**, 18506 (2011)
- [3] <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>

実空間実時間の TDDFT における様々な交換相関汎関数による効果

○田中志歩、遠越光輝、善甫康成

法政大学 情報科学(〒 184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

分子の発光吸収スペクトルを計算する手法として時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TDDFT) が注目されている [1, 2]. 密度汎関数法は基底状態の理論であるため、発光に重要な励起状態を完璧に記述するものではないが、それをある程度解決するものとして期待されている手法である. 光の吸収・発光スペクトルなどは、外部からの摂動に対する応答として、TDDFT 技術の発達により効率よく求めることができるようになった.

我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いており [3]、比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度が全時間ステップ数によるという特徴がある. これはプログラムが簡便になることと直感的に理解できるという利点があるからである. また実空間の解析であることから、並列化が比較的容易であり大型並列計算機に適した手法と言える. 厳密な意味では時間依存の汎関数を用いるべきではあるが、通常時間に依存しないポテンシャルを用いる. 我々はこれまで交換相関相互作用として一般的な LDA を用いてきた. しかし発光材料や色素などの解析には十分ではない. そこで今回、我々の実空間・実時間での TDDFT 法において様々な汎関数の効果を調べてみることにした.

【方法】

実際の計算では、実空間を等間隔のメッシュに細分し、各メッシュにおける波動関数を直接に扱う. 従って、全空間メッシュ数が、計算精度に直結する. 今回の計算では、等間隔メッシュ $\Delta x = 0.3 \text{ \AA}$ 程度を用いた. このメッシュサイズにより炭化水素系の全エネルギーにおいては $\sim 0.1 \text{ eV}$ の精度が得られる [4]. 吸収発光スペクトルの解析は、この最適化された電子状態に外部から摂動を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する. 時間依存の双極子モーメント $\mu(t)$ をフーリエ変換することにより動的な分極率 $\alpha(t)$ を求め、光学的な応答として強度関数 $S(\omega)$ を求める. ここで得られる一番低エネルギー側のレベルを調べることでエネルギーギャップを比較することとした.

密度汎関数法には多くの手法があるため、汎関数が多数存在している. 最適な汎関数を見つけるために一つずつ調べて比較するには、多くの時間が必要であるので、我々は密度汎関数をまとめたライブラリ LibXC を用いることとした [5]. これは C 言語で書かれたものであるが Fortran とのインターフェースもあり比較的容易に利用することができる.

【結果】

計算の対象としてスペクトル形状が良く知られているベンゼン、キシレン、C60 等を用いることとした. LibXC を用いて代表的な密度汎関数 LDA として PZ、GGA として PBE、さらに Hybrid 汎関数として B3LYP 等を計算した. ポスターでは LibXC が使い方においてかなり注意を要する点もあるので、その実装方法等を含め詳細を報告する予定である.

参考文献

- [1] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984)
- [2] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. **B54**, 4484 (1996)
- [3] J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**, 11355 (1994)
- [4] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi and Y. Kurita, J. Phys: Condens. Matter **20**, 064231 (2008)
- [5] <http://www.tddft.org/programs/Libxc>

○青山 智夫¹ 若月 泰孝¹¹筑波大学アイソトープ環境動態研究センター(〒355-0006 つくば市天王台 1-1-1)

aoyama.tomoo@gmail.com

【緒言】大気中の Suspended Particulate Matter (SPM)は物質を輸送する。福島第一原発事故の放射性物質も主に SPM 形態で拡散した。SPM 大気塊の幾何的形狀を Gaussian と仮定(Gaussian puff)し、放射性 SPM の流形(Plume)の各 Monitoring Post (MP)到達時刻を計算する。原発周辺の MP の消失記録の一部は修復された。両者を比較して3月12日の事故初期の状況を推測する。

【方法】

- (1) MP 計測の空間線量率から放射性 plume の半値幅を決定する。
- (2) 移流方程式: $\partial E/\partial t=u(x,y,z,t)/\cos(N)$, $\partial N/\partial t=v(x,y,z,t)$, $\partial z/\partial t=w(x,y,z,t)$, $\text{unit}\{E,N,z,t\}=\{\text{rad,rad,m,s}\}$ から Gaussian の跡 $G(E,N,z,t)$, $dt=20\text{s}$ を計算する。{u,v,w}は Weather Research and Forecasting model (WRF)の風速である。本論文の mesh は longitude (E), latitude (N), time (t)について幅 0.009deg, 300s である。垂直方向の mesh は 10,..120,210, ...8km である。時刻は 2011 年 3 月 12 日 0:00~23:59, JST である。Mesh 間は 4D 線形補間する。移流方程式は離散化し前進方向に 2nd order の Runge-Kutta 法で解いた。
- (3) 乱流タイプ D を仮定し、第一原発からの距離から希釈係数を推測する。希釈係数表は International Atomic Energy Agency (IAEA)が公表している。その表を初等関数化した。

$x=\text{Log}_{10}(\text{distance})$, $1 \leq \text{distance} [\text{km}] \leq 15$ として,

$y_0=0.0595*\exp(-1.514*x)$, $x < 0.477121$; $y_1=0.0553*\exp(-1.267*x)$, $0.30103 < x$;

{y₀, y₁}の重複部は値を比例配分する。R²=0.98 である。Gaussian の有効体積を full width at half maximum (FWHM)から計算する。Gaussian の中心(時刻と値)を peak とする。

以上、大気中の SPM 塊の運動を移流と乱流拡散から計算する。

- (4) SPM 塊の初期条件を次のように推測する。

原発から北で最近接の 20s 間隔の data が修復された MP は(Futaba-)Koriyama (3.08km, 345deg)である。20s 間隔の(ambient) dose rate 値(精度 0.1nGy/h)のピークの形は鋭く Gaussian ではない。7min 間の移動平均をとり、自然対数変換(Ln)すると Gaussian 類似となる。本論文ではその 2 変換後の FWHM を計算した。放射性物質は降雨がなくとも沈着する(dry deposition)。そのとき plume 通過後の dose rate が大きく(非対称形状)になる。その場合は plume 接近時の前半の時刻を 1/4 値とした。Koriyama MP には風速計(per 20s)がある。FWHM から Plume の直径を計算する。

Table 1 から Koriyama の plume-1 の継続時間は 3600s, その期間の平均風速 0.40m/s である。Plume-1 は 3 puff から構成されているので 1 puff 径は 500m である。3km の大気 D 状態の希釈係数は 2.3×10^{-5} である。1 方向では 0.028。ゆえに発生源での puff 径は 14m である。WRF の x,y 方向の風のデータ mesh 間隔 (1km) と比較すると過小である。有意な simulation のために x,y 方向の精度を落として 50m (WRF の 1/20), z 方向を 12.5m (同 1/7), t 方向を 20s (同 1/15)とした。

[Results]

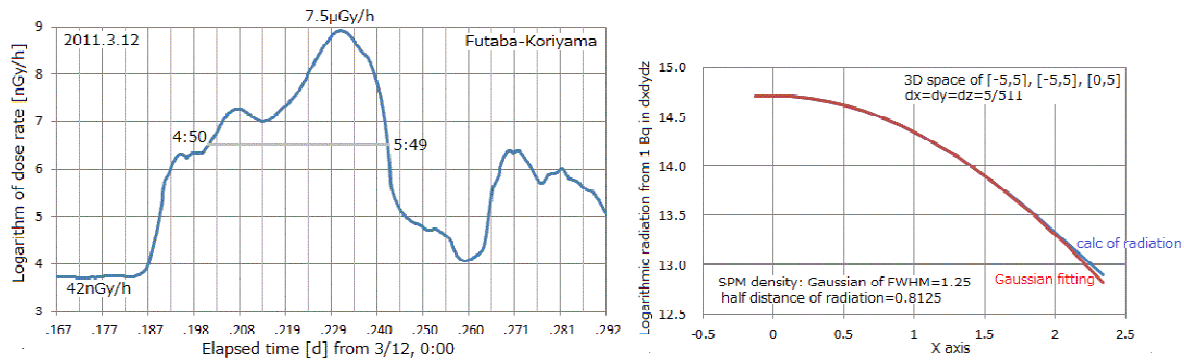


Figure 1. Logarithmic and rounded dose rate of 1st, 2nd plumes at Futaba-Koriyama MP (141.02437E, 37.44806N). Fukushima 1st nuclear power plant is (141.0336E, 37.4214N), where is between 1st and 2nd reactors. The point is origin. Koriyama-MP is located in distance, 3.08km, and the orientation angle is 345deg. Right figure is a curve of logarithmic radiation intensity from SPM.

Table 1. Timing data of plumes observed at 3 MPs for north direction

MP plume #	Start**	Peak (μGy/h)	Term**	Width of plumes
Koriyama, plume 1	4:35*, 4:50	4:41(563),4:59(1441), 5:33(7491)	5:49	3600-3660s 3 puff continuous structure
Koriyama, plume 2	6:22	6:31	7:00	2260s, 2 puff
Koriyama, plume 3	8:17	8:25	8:37	1200s, 1 puff
Shinzan, plume 1	4:19	4:34(550)	4:53	There is no digital data; we read SPM continuation timing from paper charts. The scale of the charts is logarithmic, and the precision is about 5 min. FWHM is estimated in logarithm.
Sinzan, plume 2	5:30	5:40(92)	5:50	
Kiyobashi, plume 1	4:50	5:15(>10 ³)	5:40	
Kiyobashi, plume 2	5:45	6:00(75)	6:20	
Namie, plume 1	4:50	5:05(210)	5:20	

* 1/4 value, ** FWHM, Date is March 12, 2011, JST.

Table 2. Characters of simulated 1st plume, which are emitted in 4:15-20, JST

	Calc.	Calc.*	Obs.	Attribution	SPM diam	Obs. Dose	emission	
MP name	emit T	nearest T	detect T	distance	at MP	μGy/h	Height m	(dX,dY) m
Koriyama	4:18	4:41	4:41~59	32 m	0.47 km	563~1441	65	(-50,-150)
Shinzan	4:20	4:44	4:34	778 m	0.54	550	106	(-100,-150)
KamiHadori	4:20	4:49	None	3.2 km	0.59	disable	112	(-100,-150)
Kiyobashi	4:20	5:16	5:15	55 m	0.84	>10 ³	77	(0,-100)
Namie	4:20	5:07	5:05	1.7 km	0.81	210	93	(-100,-150)

* Nearest time of 1st plume. Emissions of 4:19~20 move to north direction; the radiation is detected by 4 MPs, whose times are calculated reasonably. Long distance puff gives weak detection.

固体酸化物形燃料電池の界面におけるカチオンの拡散経路の理論解析

○林 敬堂^{1,2}、石元 孝佳^{2,3}、古山通久^{1,2,3,4}

¹九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

²JST-CREST(〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町)

³九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

⁴九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率でクリーンな発電システムとして注目されている。SOFCでは空気極にランタンストロンチウムコバルトフェライト(LSCF)、反応防止層にガドリニウムドーパセリア(GDC)、電解質にイットリウム安定化ジルコニア(YSZ)などが用いられる。このSOFCでは空気極のSrが反応防止層を通過して電解質に拡散し、絶縁性物質が析出することにより電解質の電気伝導性が低下する[1]。このようなカチオン拡散がSOFCの劣化要因の一つとなっているためSrなどのカチオンの拡散メカニズムの解析が重要である。分子動力学(MD)法はこのような原子スケールの現象の解析に用いられるが、通常のMDシミュレーション時間ではカチオンの拡散はとらえることは困難である。そのため、付加ポテンシャルを加え反応の確率を上げるメタダイナミクス法がこのような解析には有効である[2]。SOFCの空気極から電解質までのカチオンの拡散の全体像を捕らえるためには、LSCF、GDC、YSZとそれらの界面の5つに分け、各部での拡散を解析する必要がある。本研究では、その第一歩としてバルクのYSZ内でのYとSrの拡散経路とメカニズムを解析した。

【方法】

本研究ではYSZおよびSrをドーパしたYSZの2つのモデルを使用した。双方とも4x4x4のスーパーセルでY₂O₃を8mol%ドーパしている。またカチオン拡散の起点のためZrが1つ取り除かれている。計算には古典分子動力学計算ソフトのLAMMPSを使用し、原子間ポテンシャルにBorn-Mayer-Huggins(BMH)ポテンシャルを使用した。

【結果】

まずYSZ中のYの拡散経路を解析した。図1.a)にYSZ内のYの拡散経路、また図1.b~f)に矢印の方向から見たYの拡散メカニズムの模式図を示す。初期状態はYとカチオン空孔との間には酸素と酸素空孔が1つずつあった(図1b))。Yとカチオン空孔との間に酸素空孔が2つできるとYは拡散を始めた(図1c))。Yが拡散している間、2つの酸素空孔が存在し(図1d)e))、Yがカチオン空孔に拡散してしばらくすると一方の酸素空孔に酸素が拡散した(図1f))。このようにYとカチオン空孔の間の酸素空孔が増えたことによってYの拡散が始まったと考えることができる。SrをドーパしたYSZ内でのYとSrの拡散経路とメカニズムについては当日報告する。

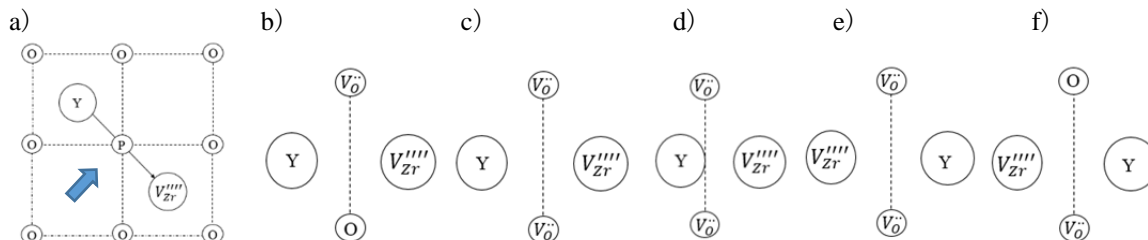


図1. a) YSZ内でのYの拡散経路の模式図、b)~f) YSZ内でのYの拡散メカニズムの模式図

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] M. Z. Khan, R. H. Song, S. B. Lee, J. W. Lee, T. H. Lim, and S. J. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 20799 (2014).
 [2] U. Aschauer, P. Bowen, and S. C. Parker, *Acta Materialia*, **57**, 4765 (2009).

二核イリジウム有機金属錯体の構造と電子状態

○片岡 祐介¹、川本 達也²、半田 真¹¹ 島根大学大学院総合理工学研究科物質科学領域 (〒690-8504 島根県松江市西川津 1060)² 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻 (〒259-1293 神奈川県平塚市土屋 2946)

【緒言】

ビスクロリド架橋二核イリジウム錯体は、有機金属錯体や担持触媒調製における前駆体物質、有機発光ダイオードの発光ドーパント、高分子重合における均一系触媒として注目を集めている。その中でも、最も典型的な例であるシクロオクタジエンが配位した二核イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (**[1]**; COD = 1,5-cyclooctadiene)は、優れた反応性と化学的利用性の容易さから、過去30年間、精力的に応用研究が行われてきた。**[1]**は、(a)二核イリジウム間に軌道相互作用を形成しており、更には、(b)イリジウム-シクロオクタジエン間には、 $d(\text{Ir})-\pi(\text{COD})$ の軌道相互作用を形成していると考えられる為、電子状態の観点からも大変興味深い。通常、**[1]**は、イリジウム塩と COD を 2-プロパノール中に溶解させて還流を行う事で、赤色グロック型と黄色板状型の結晶が混合した多結晶状態で生成する事ができる。この2種類の結晶の混合物は、元素分析の結果から、同一組成の物質である事が示唆されているが、結晶の色の違いの原因に関しては、明らかになっていない。そこで本研究では、2種類の単結晶に対して実験による単結晶 X 線構造解析と吸収スペクトル測定、および、量子化学計算による Potential Energy Surface(PES)解析と一電子励起状態計算を行う事で、**[1]**の合成の際に得られる2種類の結晶の構造と色の違いについて調査したのでその成果について報告する。

【実験方法】

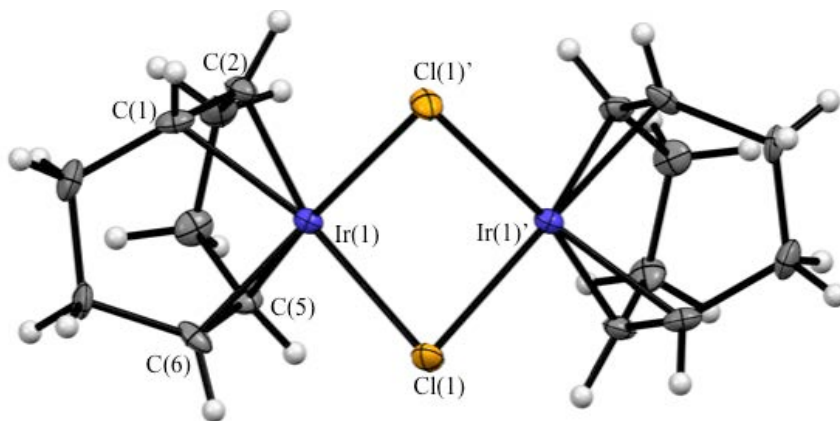
合成直後に得られた2種類の単結晶に対して、単結晶 X 線構造解析測定を 100K で行った。拡散反射スペクトルと吸収スペクトルに関しては、室温で測定を行った。

【計算方法】

単結晶 X 線構造解析によって得られた**[1]**の座標における一点計算、および、それらの座標を基にした気相中での基底一重項状態の構造最適化と振動計算を行った。計算手法は、DFT (ω B97XD/LANL08(f), aug-cc-pVDZ)を使用した。また、イリジウム-イリジウム間の結合距離と錯体の安定性および吸収特性との関係を調べる為、イリジウム-イリジウム間の結合距離を固定した部分構造最適化を行い、PES の調査を行った。また、それらの座標における TDDFT 計算を行った。

【結果】

単結晶 X 線構造解析の結果、2種類の結晶はどちらも $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ 構造(図 1)を形成している事が確認できたが、その一方で、イリジウム-イリジウム間距離(赤色グロック型: 2.916 Å, 黄色板状型: 3.046 Å)には顕著な違いが確認された。各結晶構造の座標における一点計算の結果は、黄色板状型結晶が赤色グロック型結晶の分子構造よりも 24.9 kcal/mol も安定であった。PES 解析および一電子励起状態の計算結果に関しては、当日に発表を行う。

図 1. 黄色板状型結晶**[1]**の結晶構造

「埋蔵分子」発掘プロジェクト：

量子化学に基づくグローバル反応マップデータからの発見

○佐藤寛子¹、小田朋宏²、中小路久美代³、宇野毅明¹、岩田覚⁴、大野公一^{5,6}¹ 国立情報学研究所(〒101-8430 千代田区一ツ橋 2-1-2)² 株式会社 SRA(〒171-8513 豊島区南池袋 2-32-8)³ 京都大学学際融合教育研究推進センターデザイン学ユニット
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)⁴ 東京大学情報理工学研究所(〒113-8656 文京区本郷 7-3-1)⁵ 東北大学大学院理学研究科(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)⁶ 量子化学探索研究所(〒108-0022 港区海岸 3-9-15)

【緒言】

ケミカルアブストラクツによれば、現在までに存在が確認されている化学物質は約 9000 万種であり、年間数十万～百万種のオーダーで増え続けている。しかし、理論的には存在しうるが、いまだ人類が手にしていない化学物質種の数はいくらに凌駕することが明らかとされつつある。我々は、この革新をもたらすことが期待される、理論的に存在しうる未知の分子「埋蔵分子」とその反応・合成経路を量子化学に基づき理論的に探索・発掘するプロジェクトを推進している。今回は、分子・反応発掘のためのグローバル反応マップを可視化・解析するソフトウェア RMapView の開発と公開、および応用研究について報告する。

【方法】

分子を数え上げる方法には、原子間のトポロジカルな関係に基づく方法¹が、分子構造解析や創薬を想定したケミカルスペースの探索等の分野において従来から広く使われている。トポロジカル法は分子構造をケミカルグラフとみなすことで数学的な高速処理を可能とする非常に有効な手法であるが、数え上げの爆発に容易に到達する点や、立体構造の考慮が難しい点、基本的に原子価を満たすもののみが得られる点などが短所としてあげられる。

一方、理論化学分野も近年飛躍的に進歩してきており、2004 年に大野・前田らにより報告された GRRM 法²を用いることで、量子化学に基づく分子のポテンシャル曲面を自動的に探索し、遷移状態を含む化学反応経路のマップ：グローバル反応マップを得ることが可能となっている。グローバル反応マップは、遷移状態を含む反応経路によって結ばれた複数の平衡構造からなり、電子状態やエネルギーに関するデータも含まれている。したがって、グローバル反応マップを活用することで、新規物質・反応経路の発見や、副反応も考慮した反応予測と合成設計を量子化学レベルで行うことができるようになることが期待される。そこで、本「埋蔵分子」発掘プロジェクトでは、この「ポテンシャル法」を分子の数え上げ法として採用し、グローバル反応マップの活用のための種々のツール開発と、マップデータの蓄積と新規物質・反応経路の解析と発見への応用、データベース構築、蓄積されるマップのデータマイニングによる化学反応の分類と整理、経路予測の研究に着手した。プロジェクトスキームの概略を図 1 に示す。

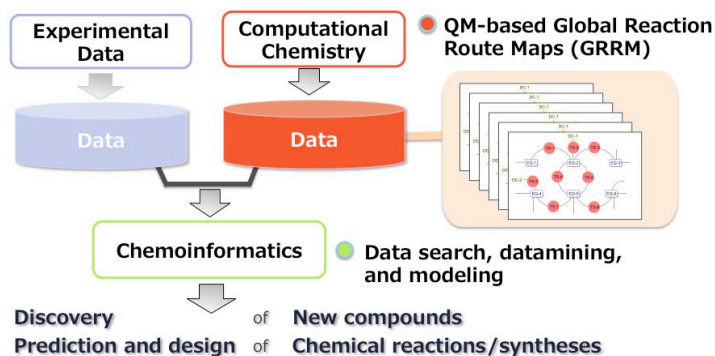


図 1. 「埋蔵分子」発掘プロジェクトのフロー

【結果】

まず、グローバル反応マップを解析するためのツールとして RMapView を開発した。RMapView の画面イメージを図 2 に示した。RMapView では、グローバル反応マップを可視化し、指定した 2 分子（反応物と生成物）を結ぶ可能な経路を検索し、遷移状態エネルギー等の優先順位に従ってソートすることができる。また、得られる反応経路に沿ったムービーを表示することもできる。

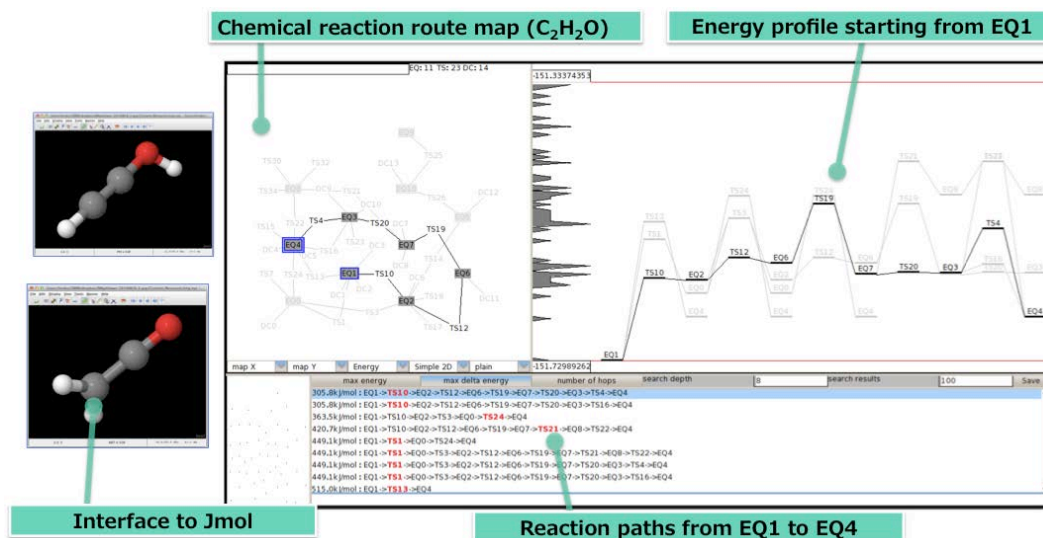


図 2. RMapView の出力例

本プログラムは 2014 年 7 月から無償公開を行っている³。現在の公開バージョンには GRRM 出力ファイルを変換するプログラムはまだ含まれず、複数の入力ファイルがサンプルとして付随しているのみであるが、誰でも自由にダウンロードして試すことが可能である。

応用研究として、RMapView の経路検索機能を用いて糖の立体配座探索を行い、 4C_1 椅子型配座の最安定構造と 1C_4 椅子型配座の最安定構造とを結ぶ複数の最低エネルギー経路を得ることに成功した。一方、グローバル反応マップの解析をきっかけに、超原子価分子の候補構造や、新しい炭素クラスターファミリー⁴の存在が理論的に予測されてきており、「埋蔵分子」発掘研究を多方面に展開中である⁵。

参考文献

1. トポロジカル法の代表的なものとして、MOLGEN が知られている：<http://molgen.de>
2. Ohno, K.; Maeda, S. *Chemical Physics Letters*, **2004**, *384*, 277-282.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742-4753.; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, *110*, 8933-8941.
3. <http://sourceforge.net/projects/rmapviewer/>
4. Ohno, K.; Satoh, H.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* in press (doi:10.1246/cl.150120)
5. 大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明: 大域的ポテンシャル表面の量子化学自動探索に基づく埋蔵分子の発掘, 本学会予稿集, 講演番号 2003.

振電相互作用密度解析によるルブレンの再配列エネルギー制御

須田 翔大¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科² 京都大学 触媒・電池 元素戦略ユニット

【緒言】

ルブレンは高い正孔移動度を持つ有機半導材料であり、その主骨格であるテトラセンと比較しても非常に大きい移動度を示すことが知られている (ルブレン: $40\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、テトラセン: $0.69\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)^{1,2)}。移動度を決定づける因子として、(1) 分子間の電子的相互作用、(2) 振電相互作用 (再配列エネルギー) が挙げられる。(1) については、ルブレンの結晶配向により分子間の電子的相互作用が電荷輸送に有利に働いていることが示唆されている³⁾。一方 (2) については移動度低下の原因となるため、これを抑制することで移動度が向上すると考えられる。本研究では (2) に着目し、振電相互作用密度 (VCD) 解析⁴⁾ の知見からルブレンの再配列エネルギーをさらに低減するための分子設計指針を提案する。

【理論及び方法】

振電相互作用は分子振動と電子状態との相互作用であり、その大きさは振電相互作用定数で表される。電子状態 $|\Psi\rangle$ における振動モード α に対する振電相互作用定数 (VCC) V_α は次式で与えられる:

$$V_\alpha := \left\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \left| \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right\rangle, \quad (1)$$

\mathbf{r} : 電子座標, \mathbf{R}_0 : 中性状態の平衡核配置

\mathcal{H} : 分子ハミルトニアン, Q_α : 振動モード α の基準座標

再配列エネルギー E_S は振動数 ω_α と振電相互作用定数 V_α により次式で与えられる:

$$E_S = \sum_{\alpha} \frac{V_\alpha^2}{2\omega_\alpha^2}. \quad (2)$$

振電相互作用密度 $\eta_\alpha(\mathbf{r})$ は振電相互作用の分布を表す概念であり、中性状態とカチオン状態の差電子密度 $\Delta\rho$ とポテンシャル導関数 v_α の積で定義される:

$$\eta_\alpha(\mathbf{r}) = v_\alpha(\mathbf{r}) \times \Delta\rho(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$v_\alpha(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0}, \quad (4)$$

$$\Delta\rho = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}), \quad (5)$$

ここで $u(\mathbf{r})$ は一電子に働く核-電子間のポテンシャルである。また η_α を全空間にわたって積分すると V_α に等しくなるという関係を持つ:

$$V_\alpha = \int d^3\mathbf{r} \eta_\alpha(\mathbf{r}). \quad (6)$$

DFT 計算には Gaussian09 を用いた。B3LYP/6-311G(d,p) においてルブレン、テトラセンの中性状態の構造最適化及び振動解析を行い、得られた構造においてカチオン状態の force 計算を行った。エネルギー勾配により VCC 計算を行い、再配列エネルギーへの寄与が特に顕著な振動モードに対して VCD 解析を行った。VCC 及び VCD の計算には当研究室で開発したプログラムを用いた。

【結果及び考察】

計算の結果、全再配列エネルギーはルブレンで 74 meV、テトラセンで 60 meV と算出された。Fig.1,2 はルブレン (黒) とテトラセン (灰) の各振動モードにおける再配列エネルギーをプロットしたものである。

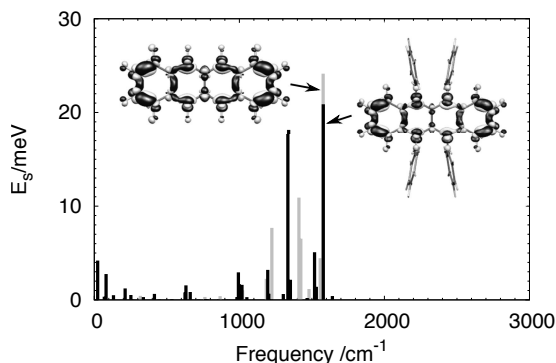


Fig.1 Stabilization energy and VCD of rubrene($\alpha=166$) and tetracene($\alpha=67$).

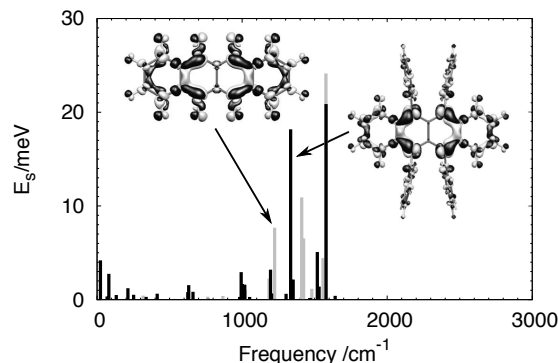


Fig.2 Stabilization energy and VCD of rubrene($\alpha=141$) and tetracene($\alpha=52$).

図中の分子はルブレンにおいて最大の再配列エネルギーを与える振動モード (左) と 2 番目に大きい振動モード (右) 及びにそれに対応するテトラセンの振動モードの VCD をそれぞれ示している。両者とも主骨格上での相互作用が大きく、フェニル基における相互作用は小さい。これは差電子密度がテトラセン骨格上に局在化していることに由来する。フェニル基の大振幅振動の寄与は主に 100 cm^{-1} 以下の低波数帯にあり、約 10 meV の再配列エネルギーを与える。

次に、これらの振動について Atomic VCC⁵⁾(各原子における振電相互作用への寄与の大きさを表す) を Table.1 に示す。

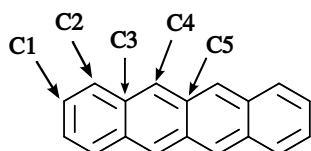


Fig.3 Label for tetracene framework.

Table1 Absolute values of atomic VCCs of tetracene and rubrene. $/10^{-5}$ a.u.

α	Molecule	ω/cm^{-1}	C1	C2	C3	C4	C5	E_S/meV
166	Rubrene	1579	3.06	1.74	1.52	0.60	0.48	20.87
67	Tetracene	1577	3.08	2.19	1.73	0.36	0.55	24.13
141	Rubrene	1334	1.18	1.06	1.54	1.78	0.06	18.17
52	Tetracene	1224	0.24	0.63	2.48	0.03	0.13	7.68

これらの振動モードにおける Atomic VCC の比較から C1 位の炭素における寄与が大きいことがわかる。このことから、ルブレンの再配列エネルギーの低減にはテトラセン骨格末端炭素上の差電子密度を非局在化が効果的であると考えられる。実際に骨格末端を修飾した誘導体を設計し、再配列エネルギーの計算を行った結果、 $E_S = 64 \text{ meV}$ とルブレンと比べ 14% 低減した再配列エネルギーが得られた。

【参考文献】

- 1) J. Takeya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- 2) J. Pflaum *et al.*, *Chem. Phys.* **325**, 152 (2006).
- 3) D. A. da Silva Filho *et al.*, *Adv.Mater.* **17**, 1072 (2005).
- 4) T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 758 (2008).
- 5) T. Sato *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 152 (2008).

3級芳香族アミンの蛍光性発現と振電相互作用

○松本潮¹、佐藤徹^{1,2}、田中一義¹¹ 京都大学大学院工学研究科 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)² 京都大学触媒・電池元素戦略ユニット (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】

3級芳香族アミンの一つであるトリフェニルアミンの蛍光量子収率は6%であるが、トリビフェニルアミンでは37%であり、蛍光量子収率の値が飛躍的に向上することが知られている [1]。蛍光量子収率の値が向上した理由を突き止めることができれば、新規蛍光材料の設計指針になることが期待できる。蛍光量子収率の値が向上した理由として、トリビフェニルアミンでは無輻射失活が抑制された可能性が考えられる。無輻射失活は振電相互作用により引き起こされ、非対角振電相互作用定数の大きさによって支配されている。

本研究では、断熱状態における非対角振電相互作用定数の値を比較し、トリフェニルアミンはわずかしか蛍光を発しないがトリビフェニルアミンでは強い蛍光を発する理由を振電相互作用密度解析により明らかにする。さらに、電子状態の違いが非対角振電相互作用定数にどのような影響をもたらすかを議論する。

【方法】

n 番目の励起 S_n 状態 (発光状態) における電子波動関数を $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ で表す。分子の電子ハミルトニアンを H とし、電子座標と核座標を \mathbf{r}, \mathbf{R} とする。非対角の振電相互作用定数は次式で定義される [2]。

$$V_{mn,\alpha} = \left\langle \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \right) \right| \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{R}_0 は発光状態における平衡核配置を表す。非対角の振電相互作用定数が重要な理由は、内部転換の速度定数に二乗で含まれているからである。非対角振電相互作用定数の解析には、振電相互作用密度を用いた。振電相互作用密度 η は励起 S_n 状態と励起 S_m 状態間の重なり密度 $\rho_{nm}(\mathbf{r})$ とポテンシャル導関数 $v_\alpha(\mathbf{r})$ の積で表され、振電相互作用の局所的描像を与える。非対角の振電相互作用定数は振電相互作用密度と次の関係にある。

$$V_{mn,\alpha} = \int \rho_{nm}(\mathbf{r}) v_\alpha(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \eta_{mn,\alpha}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2)$$

本研究では、トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの基底状態と励起 S_1 状態における構造最適化を行った。汎関数および基底関数はそれぞれ B3LYP および 6-31+G* を用いた。計算は Gaussian 09, Revision D.01 を用いた。

【結果】

電子状態計算の結果から、Franck-Condon 状態におけるトリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの S_0 - S_1 遷移は、両者ともに HOMO-LUMO 遷移であった。トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンの HOMO は、酷似していることが分かった。一方で、LUMO は両者で異なっており、トリフェニルアミンとトリビフェニルアミンは異なる励起 S_1 状態をもつことが分かった。また、トリビフェニルアミンはトリフェニルアミンに比べ、非対角振電相互作用が抑制されていることが分かった。これは、トリフェニルアミンでは3個のフェニル基に重なり密度が非局在するのに対して、トリビフェニルアミンでは1個のビフェニレン基に重なり密度が局在するためである。

参考文献

- [1] C. Quinton, *et. al.*, *RSC Adv.* **4**, 34332 (2014).
 [2] T. Sato *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012010 (2013).

カーボンナノチューブの芯へセレン、テルルらせんを入れた系の電子状態計算

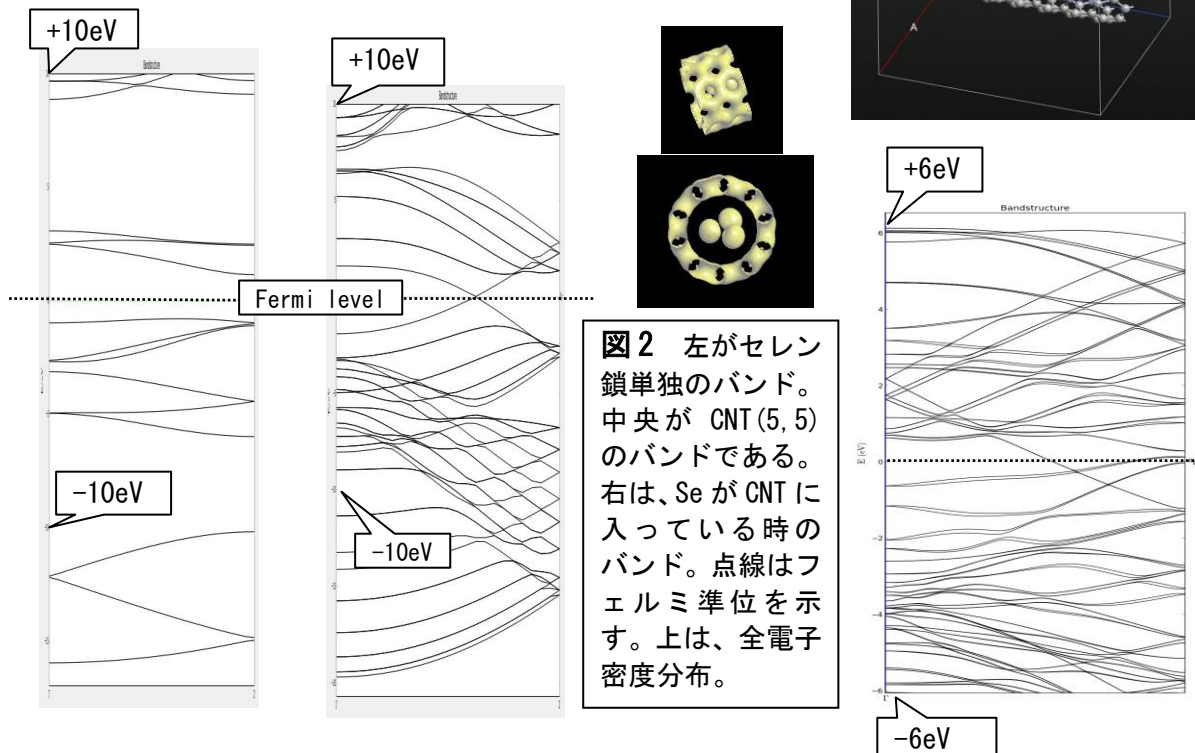
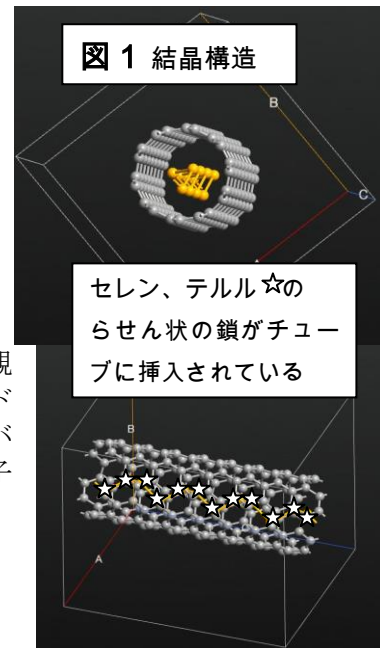
夏目雄平

千葉大学理学研究科(〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

【緒言】

最近、密度汎関数法に基づく、第一原理計算による電子状態の計算が、市販のアプリケーションソフトによって、容易に実行出来るようになった[1]。それを使って、最先端課題に挑戦する一例を示す。カーボンナノチューブ (CNT) は、任意の太さのものが作れるようになりつつある[2]が、ここへ、鎖状高分子周期系である硫黄を挿入した系も報告されている[3]。CNT の持つ電気伝導特性のすぐれた点は既に応用面の展開をもたらしており[2]、挿入した高分子がどのような作用するかは、極めて重要な課題である[4,5]。さらには、同じカルコゲンであるセレン

(Se)、テルル(Te)を挿入した系は、らせんの性格の反映という観点からも興味深い。そこで、本講演では、電子エネルギーバンド計算を行う。状態密度、電子の空間分布密度、Fermi 面近傍のバンドの Bloch 状態を解析することによって、芯にある鎖状系電子と CNT の電子状態の混合の仕方を詳細に論じることが出来る。



【方法】 Quantum Wise Japan 製のソフト[1]を用いた。実験では、Se を内包した CNT の直径が 6.8nm と報告[3]されているので、対応する直径を持つカイラル数(n,m)=(5,5)の CNT を用いる。図1には系の様子を示している。さらに、Se, Te 高分子を挿入した際に、らせん構造の周期が CNT の 2 倍になるように配置し、この条件下での最適化を行った。特に Te の場合はスピン軌道相互作用の取り込みが必須である[1]。

【結果】

■まず、Se 単独の直線鎖の電子エネルギーバンド構造を図 2 右に記す。鎖を構成する原子間は強い共有結合で結ばれていて、フェルミエネルギー付近は主として最外殻の 4p 電子の軌道である。図 2 中央が、CNT(5,5) のバンド構造である。ブリルアンゾーンの Γ -Z 間の 2/3 でバンドが交差している。これはグラフェンの Dirac K 点に対応し、線形の分散になっている。図 2 右は、セレンらせん状高分子を CNT(5,5) に挿入した場合の系のバンド構造である。ここで、図 2 中に比べて、ブリルアンゾーンは半分に折りたたまれている。

■次に、Te を挿入した系についてバンド構造を図 3 左に示す。このフェルミ面付近を拡大したものが図 3 中央である。このフェルミ面近傍で、波数がブリルアンゾーンの 70% でのブロッホ状態を右に描く。フェルミ面近傍では、Te と CNT の電子状態はかなり混じり合っている。

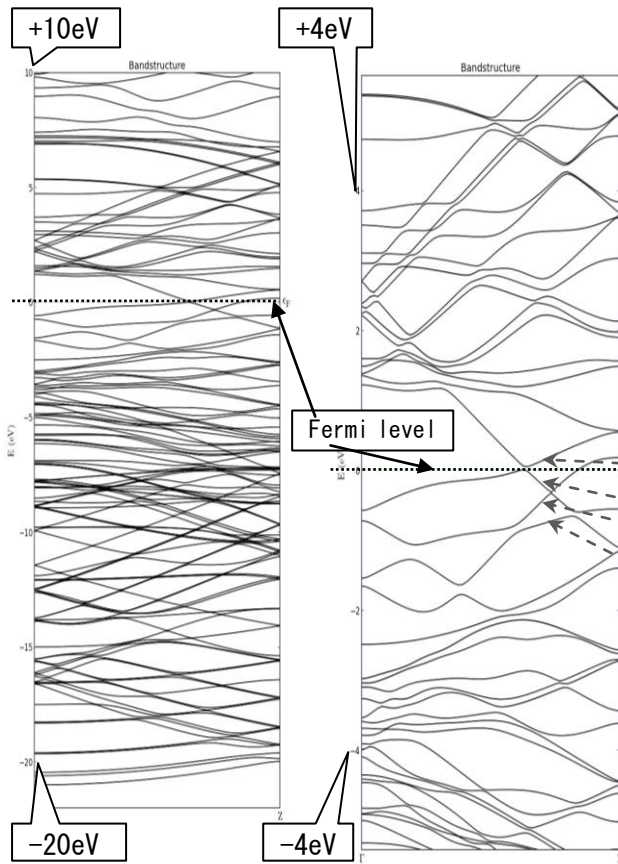


図 3 Te を CNT (5, 5) へ挿入した系のバンド構造。左が全構造で、中央はフェルミ面付近を拡大したもの。点線はフェルミ準位。右はフェルミ面付近のバンドのブロッホ状態を描いたもの上から 178, 176, 174, 172 番目のバンドを描いている。176 番目のバンドが純 CNT 的であるが、他は、Te と CNT の状態はかなり混合している。



Bloch 状態の図は CNT の軸方向から見たもの。中心が Te の軌道である。

参考文献

[1] Atomistix ToolKit version 2014.2, QuantumWise A/S (www.quantumwise.com).
M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejo'n, J. Taylor, and K. Stokbro,
Phys. Rev. **B 65**, 165401 (2002). <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165401>>

[2] テキストの例 ; H.-S. Philip Wong and Deji Akinwande, "Carbon Nanotube and Graphene Device Physics" (Cambridge University Press. Press, 2011).

[3] T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tomanek & K. Kaneko, "Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes", Nature Commun. 4:2162 (2013) doi 10.1038/ncomms 3162.
<http://www.nature.com/ncomms/index.html> 信州大学エキゾティック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点 (長野市)

[4] Y. Natsume, "Ab initio calculation for electronic bands of CNT in which the chain of sulphur is inserted" 2P-13, The 48th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 21-23 Feb. 2015, Tokyo University, Hongo.

[5] 夏目雄平、日本コンピュータ化学会 2014 春季年会 1P17、および 2014 秋季年会 2p14.

ケクレン骨格での置換基効果解析

藤山亮治

高知大学理学部応用化学科(〒780-8520 高知市曙町2丁目5-1)

【緒言】 本研究室では、より汎用性の高い拡張 Hammett 式, すなわち LSFE 式 ($\log(K/K_0) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) の適応範囲とこの式で反応を特徴づける反応定数が意味する内容を調べるため, 様々な縮合多環炭化水素における置換基効果を LSFE 式により解析してきた。検討した縮合多環炭化水素すべてについて, LSFE 式は良い相関を与え, 反応定数 ρ_i , ρ_{π^+} , ρ_{π^-} についても従来の有機電子論的考察が半定量的にできることを報告している。これらの研究の中で, 対称性のよい環状芳香族化合物, たとえば, コロネン誘導体は反応中心を持つベンゼン環の隣の 4 位, 5 位での置換基の結果と反応中心から最も離れた 10 位, 11 位の結果が同じような ρ 値を示した。この結果は環状化合物の特徴であるのか, 反応中心と置換基を結ぶベンゼン環の数によるのかを明確にするため, 本研究ではより多くのベンゼン環を含むケクレン骨格での置換基効果を調べたので報告する。

【方法】及び【結果】 置換基効果の解析はケクレン骨格に結合したメチルのヒドリド移動のアイソデスミック反応による相対エネルギーに対して行った。解析結果を表に示した。縮合ベンゼン環の数が増えたためか, 3つの ρ 値が小さくなり, 置換基の効果が小さくなっている。コロネン誘導体での解析にみられた反応中心と置換基が共鳴できる位置とできない位置での ρ 値の類似性は無くなっている。また偶数位が反応中心 CH_2^+ と共鳴でき, 奇数位は共鳴できないにもかかわらず, 7 位置換が 6 位よりも大きな ρ_{π^+} , ρ_{π^-} 値を示している。16 位は反応中心から遠い距離にあるが, 近い 6 位, 26 位よりも大きな値である。また反応中心がカチオンであるにもかかわらず, ρ_{π^-} 値が 12 位と 16 位以外の 2 つの除き ρ_{π^+} 値より大きいのか, 同程度の値を示している。さらに興味あることに, 反応中心と置換基が共鳴できない 7 位での ρ_{π^+} , ρ_{π^-} 値が図に示した構造で鏡像の位置関係にある 26 位での結果と同じような値となっている (この 26 位は 7 位と異なり反応中心と置換基が共鳴できる位置である)。一方で, 12 位, すなわち反応中心と 1 位炭素との結合方向の延長にある位置では, ρ_{π^+} 値が大きくなっている。これらの結果をコロネン骨格と比較しながら考察したので報告する。

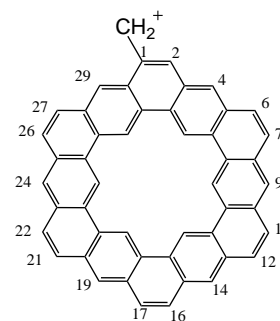
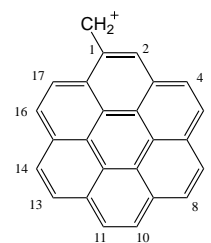


Table 1. ケクレン誘導体におけるヒドリド移動のアイソデスミック反応のエネルギーに対するLSFE解析結果

position	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	CC ^{a)}
6(C)	-6.40 ± 2.52	-3.94 ± 2.06	-4.77 ± 3.59	0.936
7(C)	-7.26 ± 2.00	-7.18 ± 1.63	-8.89 ± 2.85	0.981
9(D)	-6.09 ± 1.56	-4.25 ± 1.25	-8.22 ± 2.23	0.978
11(E)	-5.64 ± 1.21	-3.95 ± 0.99	-5.40 ± 1.73	0.983
12(E)	-6.61 ± 0.76	-17.08 ± 0.62	-6.79 ± 1.09	0.999
14(F)	-6.20 ± 1.93	-4.60 ± 1.54	-4.87 ± 2.77	0.958
16(G)	-5.15 ± 2.05	-9.12 ± 1.67	-2.04 ± 2.92	0.967
17(G)	-4.28 ± 1.92	-3.11 ± 1.57	-6.72 ± 2.74	0.952
21(E)	-4.48 ± 1.45	-4.59 ± 1.19	-5.28 ± 2.07	0.974
22(E)	-4.82 ± 1.27	-4.51 ± 1.04	-4.15 ± 1.81	0.978
24(D)	-4.67 ± 1.44	-4.18 ± 1.15	-5.45 ± 2.06	0.970
26(C)	-5.24 ± 2.09	-8.33 ± 1.71	-8.50 ± 2.98	0.977
27(C)	-4.36 ± 1.70	-2.51 ± 1.39	-3.56 ± 2.42	0.938

a) CC: Correlation coefficient

リガンドドッキングのための高速動力学法の開発

○佐伯 敬志¹、小畑 繁昭²、後藤 仁志¹¹豊橋技術科学大学院工学研究科 情報・知能工学専攻²豊橋技術科学大学 次世代シミュレーション技術者教育推進室

(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

【緒言】

計算機を用いたタンパク質-リガンド複合体の構造予測は、今や創薬研究の基盤技術の一つである。特に、リガンド結合部位や活性部位が不明な場合、それらに成り得るタンパク質内の位置を探す方法論と、その位置にリガンドが結合する際の形（配座）を評価するためのスコア（相互作用エネルギー）が必要であり、それぞれ高速性と精度という二つの課題を同時に解決する必要がある。例えば、当研究室で開発を進めているリガンドドッキング法では、タンパク質とリガンド間の相互作用を高速に評価するために粗視化四体ポテンシャル法を用いているが、粗視化によって各原子の座標情報は失われてしまうため、結合部位候補を見出した後に原子座標情報を生成してより高精度なスコアを求める必要がある。この問題を解決するには、リガンドの原子座標情報は立体構造 DB から生成できるとしても、それを予測された結合部位に適切に配置するために、高速な動力学的方法論を適用する必要があると考える。そこで本研究では、単純な分子動力学（MD）法である DRC（Dynamic Reaction Coordinate）法を CONFLEX に導入し、その高速ドッキングを図る第一段階とする。ここでは、導入した DRC 法の検証として、基準振動解析に基づく振動モードを初期ベクトルとして、調和振動子近似による動力学過程と DRC のそれを比較する。

【方法】

多くの MD 法で採用されている Verlet 法を CONFLEX に導入した。エタンをテスト分子として構造最適化を行い、得られたエネルギー極小構造に対して基準振動解析を行った。18 種類の振動モードから特徴的な H-C-C-H ねじれ、H-C-H 変角、C-C 伸縮の各振動モードを初期ベクトルとして、調和振動子近似に基づく振動動力学法と DRC 法を適用し、時間発展に伴うエネルギー変化を調べた。力場には MMFF94 を採用し、振動数と振動モードはこれに依存する。

【結果】

右図に各振動モードを初期ベクトルとしたエネルギー変化を示した。青実線が振動動力学法、赤点線が DRC 法のプロファイルを示している。振動動力学法の伸縮モードにおいて、極大点が 1 周期ごとに異なっているのは、原子の運動が調和振動に従っているのに対して、実際のポテンシャルエネルギーが非調和性を持っている、つまり、結合が同じ長さ縮む時と伸びる時ではエネルギー増加が異なることに由来する。そのことを考慮すれば、いずれのモードにおいても、振動数が示す周期を維持して単振動し、極小極大エネルギー値もほぼ振動動力学法が示す値を示していることから、Verlet 法による DRC 法が正しく実装できていることを確認した。

本年会では、この DRC 法を用いた高速ドッキング法のための動力学法に関して議論する予定である。

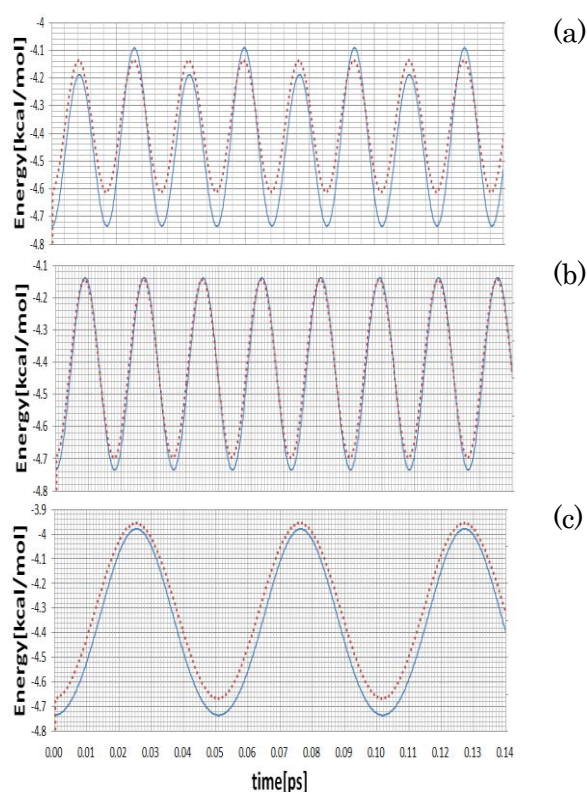


Figure 1 Energy profiles of normal vibrational mode dynamics and dynamic reaction coordinate method for ethane. Simple harmonic motions based on the normal vibrational mode analysis have been used for the beginning of motion for both dynamic simulations: (a) C-C stretching 977 cm^{-1} , (b) H-C-H angle bending 922 cm^{-1} , and (c) H-C-C-C torsional libration 327 cm^{-1} .

Web ページ「Jmolトピックス」による分子関連ニュースの発信

○本間善夫

ecosci.jp (〒950-0861 新潟県新潟市東区中山 6)

【緒言】 日々のニュースや研究機関のプレスリリース、テレビ番組や新刊書籍などに分子名やタンパク質の立体構造が登場することがある。新規分子名や専門家以外には耳慣れない分子名はマイクロの世界に関心を持ってもらえる好機でもある。その分子やタンパク質の 3D 構造を分子ビューア Jmol で呈示する速報トピック集を公開し、インターネット検索でアクセスしてもらえるよう継続的に発信している。

【方法と結果】 新聞・テレビ・ネットニュースや話題になったテレビ番組あるいは新刊書籍などに登場する新薬、新しく発見・構造解明された有用天然化合物、重要なタンパク質の新規解明構造(毎週公開される Protein Data Bank[1]の新規公開データの中からも選んで)などを自作サイト上に「Jmolトピックス」として適宜紹介し、分子ビューア Jmol でそれらの 3D 構造を閲覧したり関連リンク資料やサイト内既存コンテンツに誘導して詳しく知ることができるようにしている。2009 年からスタートして 2015 年 4 月 17 日時点で 576 件のトピックを掲載し、1 ページに 10 件(当初は 50 件で現在再編集)載せているため来訪者に他のトピックも参照してもらえる。最新版には ecosci.jp ホームページ[2]からリンクしている。

図はトピック No.573 に取り上げた話題で、文部科学省の「一家に 1 枚」シリーズ[3]として 2015 年 4 月に公開された『くすりの形』に登場する 18 分子の中の 1 例である。各トピックとも掲載時にソーシャルメディアで画像付き告知することでアクセスを促すことにより Google 画像検索でも早期にヒットするようになる。

アクセスが顕著だった例としては、トピック No.544 で一般向け化学書に掲載の分子群を紹介したところ、同書著者が運営化学サイト「有機化学美術館・分館」の記事中でリンクしたため[4]、半日で 100 件を超す来訪があった。化学や分子への関心を高めるために、ソーシャルメディアでの連携は有効と考える。

注目を集めたテレビ番組では放映中か直後に Twitter に投稿することで少なからぬアクセスを得ることもできており、分子やタンパク質の構造と機能の関係の重要性を知ってもらうために今後も引き続き発信したい。

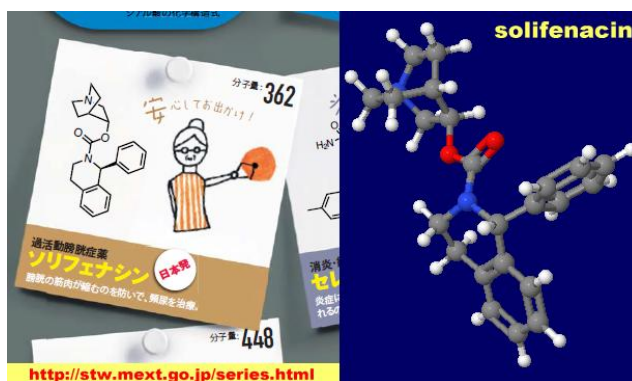


図 1 『一家に 1 枚シリーズ くすりの形』の中で紹介されている分子例ソリフェナシン (solifenacin) の画像 (左) と Jmol による 3D 分子 (右)。

参考文献・Web ページ

[1] RCSB Protein Data Bank, <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>.

[2] 本間善夫, <http://www.ecosci.jp/>.

[3] 一家に 1 枚シリーズ(科学技術週間 Web サイト), <http://stw.mext.go.jp/series.html>.

[4] 佐藤健太郎, 有機化学美術館・分館「各種お知らせ」(2015/01/13), http://www.ecosci.jp/pdb/pdbsum_neurotransmitter.html.