

スカラー相対論を考慮した  
対角ボルン-オッペンハイマー近似補正：  
重原子系分子への応用

今福裕史<sup>1</sup>、○阿部穰里<sup>1</sup>、Mike W. Schmidt<sup>2</sup>、波田雅彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>首都大理工、<sup>2</sup>アイオワ州大

minoria@tmu.ac.jp

**[背景]** ボルン-オッペンハイマー (BO) 近似は、核と電子の運動状態を別々に解く上で必要な近似であり、多くの量子化学の問題はこの近似のおかげで簡便に計算が可能である。BO 近似補正のうち、断熱近似における補正は、対角 BO 近似補正 (DBOC) と呼ばれ、核の運動エネルギー演算子を電子波動関数で挟んだ期待値として計算される。DBOC は電子状態のポテンシャル曲面に対する補正值であるが、分母に核質量を含むため、電子状態の全エネルギーよりも 4 ケタ程度小さいと考えられ、化学においては通常無視される。しかしながら近年、超精密な分子分光の観点から、重原子系分子での DBOC の影響を調べることに興味もたれている。そこで我々は、Scalar レベルの infinite-order two-component (IOTC) 法で相対論を考慮した DBOC 項を計算するプログラムを、GAMESS を基に開発した。<sup>1</sup> また重原子を含む分子の物性値に対して、DBOC がどのように影響するかについては、これまで全く報告がない。

**[目的・計算方法]** そこで本研究では、重原子系分子のエネルギーや物性値において、DBOC がどのように影響を与えるのか、周期表全体にわたって系統的に調査を行った。スカラー IOTC を適用した RHF および UHF 計算を行い、基底関数には ANO-RCC を非縮約形式で用いた。分子に関してはスピン軌道相互作用が小さいと想定される閉殻系を扱う。

**[計算結果]** まず、閉殻原子の DBOC エネルギー ( $E_{\text{DBOC}}$ ) の原子番号  $Z$  の依存性を調べると、相対論では  $Z^{1.25}$ 、非相対論では  $Z^{1.17}$  と、重原子になるにつれて増加することが分かった。これは核質量分母  $M$  のために  $Z^{-1}$  でスケールするものの、核座標 2 次微分項が  $Z^2$  でスケールするため、合計で  $Z^1$  にスケールしていると考えられる。重原子になるにつれて  $E_{\text{DBOC}}$  は大きくなるが、化学の議論で重要なのはエネルギーの絶対値よりも、その変化である。そこで HX、 $X_2$  分子 ( $X: 1$  族、17 族) および XAt 分子 ( $X: 1$  族) の分光定数やポテンシャル曲線に対する DBOC を解析した。これらの解析からは、 $X_2$  や XAt においては  $X$  が重原子になるにつれて、DBOC の寄与が小さくなった。しかしながら、HX 分子においては  $X$  原子に対する  $Z$  依存性は見られなかった。同様に  $H_2X$  ( $X=O, S, Se, Te, Po$ ) の傘反転障壁エネルギーや HX ( $X=F, Cl, Br, I, At$ ) の生成熱などのエネルギー物性値においても、 $X$  の重原子効果に対する系統的な依存性は見られなかった。また Rn 原子に対して内殻も含めたイオン化エネルギーに対する DBOC を見積もったところ、1s からのイオン化に及ぼす寄与が最も大きく、DBOC は基本的に、内殻軌道に最も影響を与える量であることがわかった。このことは、DBOC 演算子に含まれる核座標 2 次微分を電子座標 2 次微分に置き換えて考え、また内殻軌道の運動エネルギーが価電子軌道より大きいことから、類推することが可能である。また、核と電子の相互作用が最も大きいのは、核に近い内殻電子であるという考え方もできる。一方、化学反応などでは内殻軌道はほとんど変化しないことは自明であり、したがって重原子になるにつれて、DBOC の差や物性値への影響は鈍感になるといえる。内殻と価電子が一致するのは水素だけであり、このことから DBOC の物性値への効果は、分子が水素を一つでも含むと大きくなることが説明できる。逆に、水素に由来する軌道が DBOC の変化を支配的に決定するため、水素が一つでも入った分子においては、結合する相手の原子には大きく依存せず、HX 系の  $X$  依存性が見られないという結果が説明可能となる。<sup>2</sup>

**[文献]**<sup>1</sup> Y. Imafuku et al. *J. Comp. Chem. Jpn.* **13**, 229, 2014. <sup>2</sup> Y. Imafuku et al. *J. Phys. Chem. A.* **120**, 2150, 2016.

## 大規模並列 MP2 エネルギー微分計算アルゴリズムの

## 開発と実装

○石村 和也

分子研

ishimura@ims.ac.jp

【序】京コンピュータを始めとするスーパーコンピュータはノード数、コア数ともに膨大で、効率よく利用するためには並列性能・実効性能の高いアルゴリズム及びプログラムが必要となる。そのような計算機を使いこなせれば、これまでは不可能であった巨大分子もしくは高精度計算が可能になる。本研究では、非共有結合などいわゆる弱い相互作用や大きな置換基による立体障害の多用による新規分子構造・機能の設計のため、2次の摂動(MP2)エネルギー1次微分計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムの開発を行い、大規模並列量子化学計算プログラム SMASH[1]に実装した。

【方法】これまでに開発したハードディスクを利用した MP2 エネルギー1次微分 MPI 並列計算アルゴリズム[2]を基に、ノード間を MPI、ノード内を OpenMP で並列化し、さらにすべての中間データ(基底の2乗から4乗に比例して増加)をメモリ上に分散保存するアルゴリズムを開発した(図1)。利用できる総メモリ量に応じて、一度に積分変換を行う占有軌道数を変えること(図1の do i-block)で、分散保存するデータ量を調整している。一方、原子軌道2電子積分とその微分計算は、分割回数分重複して計算を行うため、総計算量はノード数に依存する。データ送受信はすべて OpenMP 領域外で行い、シンプルな MPI 通信にしている。

【結果】Xeon マシン(12 コア、2.90GHz、64GB メモリ)3 ノードを用いて、taxol 分子(C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>14</sub>)、6-31G(660 基底)のベンチマーク計算を行った(表1)。ノード数によって、一度に変換を行う占有軌道数が変わるため、使ったノード数以上の並列加速率が得られている。演算時間、通信時間などの詳細なデータは当日発表する。

```
do i-block(1 度に変換する占有軌道ブロック)
do vσ (MPI 並列)
AO2 電子積分(μν|λσ)計算
第 1,2 変換(iv|jσ)
enddo
do ij(MPI 並列)
sendrecv((iv|jσ)
第 3,4 変換(ia|jb), (ik|jb)
Wab[I], Pab, tijab, Wai[I], Lai3,
MP2 エネルギー計算
sendrecv((ia|jb), tijab)
Pij, tijvσ計算
sendrecv(tijvσ)
Wij[I]計算
enddo
Wab[II], Wij[II], tμλvσ, Lai1,2,4, (μν|λσ)x 計算
enddo
CPHF 計算
Wai[II], Wij[III], Hμλx, Sμλx, (μν|λσ)x 計算
```

図1 MP2エネルギー1次微分並列計算アルゴリズム (各項は[2]を参照,OpenMP 並列と allreduce は省略)

表1 MP2 エネルギー1次微分計算実行時間と並列加速率

ノード数	1	2	3
計算時間(秒)	7505.7	3737.4	2172.0
並列加速率	1.00	2.01	3.46

[1] SMASH program, <http://smash-qc.sourceforge.net/>

[2] K. Ishimura, P. Pulay, S. Nagase, J. Comput. Chem. 2007, 28, 2034-2042.

## 空気/水界面における二次元和周波スペクトルの分子動力学計算

○石山 達也<sup>1</sup>, 森田 明弘<sup>2</sup><sup>1</sup>富山大理工, <sup>2</sup>東北大院理

ishiyama@eng.u-toyama.ac.jp

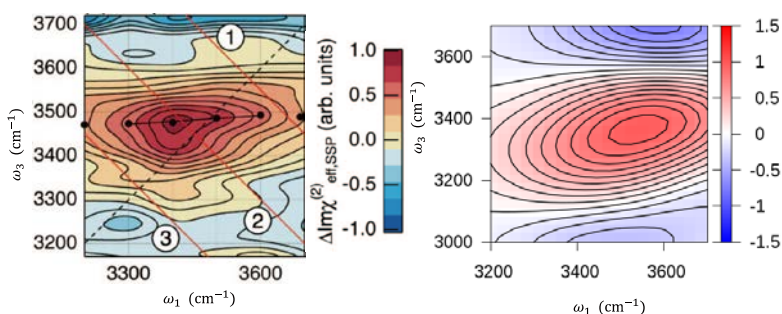
水は生体分子の機能発現には欠かせない溶媒である。界面水分子は、分子数層程度の厚みの非常に不均質な環境に存在しており、バルクとは異なった性質を示す。これまで、実験では振動和周波発生(VSFG)スペクトル、理論では分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、水界面特有の水素結合構造、配向構造などが議論されてきた。空気/水界面においては $3700\text{cm}^{-1}$ に OH を空気側へ突き出した Free OH バンド、 $3400\text{cm}^{-1}$ あたりに OH を水側へ向けた H-Bond OH バンドが報告されてきた。近年、定常状態スペクトルを時間軸方向に分解する時間分解 VSFG スペクトルの研究も行われるようになってきた。時間分解の方法では、基底状態にある OH 振動を振動数 $\omega_1$ のポンプ光により励起( $v=0 \rightarrow 1$ )させ、ある $\tau_2$ の遅延時間後に振動数 $\omega_3$ のプローブ光による $v=0 \rightarrow 1$ の吸収と $v=1 \rightarrow 0$ の誘導放出(ブリーチ),あるいは $v=1 \rightarrow 2$ の励起吸収(ホット)バンドを観測する。今回、水表面における遅延時間 $\tau_2$ の変化に対する $\omega_1$ と $\omega_3$ の OH 振動応答(2D-VSFG スペクトル)を MD シミュレーションにより理論的に計算したので、その成果を報告する。

図(左)に、2013 年にはじめて実験で報告された空気/水界面での時間分解 2 次元ヘテロダイナミック検出(2D HD-) VSFG スペクトル[1](ポンプとプローブ過程の遅延時間が $\tau_2 \sim 0$  ps のもの)を示す。 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3700\text{ cm}^{-1}, 3700\text{ cm}^{-1})$ や $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400\text{ cm}^{-1}, 3400\text{ cm}^{-1})$ の対角上にはブリーチバンドが観測されるが、 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400\text{ cm}^{-1}, 3700\text{ cm}^{-1})$ の非対角部分でも有意な応答がみられる。2D スペクトルでこのようなクロスピークが存在することは、水素結合環境が異なる Free OH と H-Bond OH 間に(i)エネルギー移動がある、あるいは(ii)非調和カップリングが存在することを意味する。実験では、上記クロスピークをこれらのどちらか、あるいは両方に帰属していた。

今回、我々は 2D HD-VSFG スペクトルの MD 計算を行い(図(右)), 実験と同様にクロスピークを再現することに成功した。MD シミュレーションによる 2D SFG スペクトルの先行研究[2]では、 $\tau_2 \sim 1.0$  ps を超えてクロスピークがあらわれ、これを(i)のエネルギー移動(Cheical Exchange)に帰属していたが、我々は初めて $\tau_2 \sim 0$  ps でのクロスピークの再現に成功した。さらに、我々は完全に調和振動子系での MD 計算を行いクロスピークを含めた 2D 応答がなくなることを、空気/HOD 界面でのシミュレーションでも $\tau_2 \sim 0$  ps で Free OH, H-bond OH 振動子間にクロスピークが現れることを確認し、実験でみられたクロスピークは(ii)の非調和カップリングによるものであることを明らかにした。非調和カップリングの影響は先行研究ではほとんど議論されてこなかったが、2D スペクトルを解釈する上でこの効果は大変重要であることを示したといえる。

## 参考文献

- [1] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 139, 161101 (2013).  
 [2] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 1992 (2013).  
 [3] T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 142, 212407 (2015).



(左) 実験による空気/水界面での 2D HD-VSFG スペクトル[1].  
 (右) MD シミュレーションによる 2D HD-VSFG スペクトル[3].

## 有機分子触媒によるピラジン誘導体ジホウ素化の反応機構に関する理論的研究

○市野 智也<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>, 前田 理<sup>1</sup>, 大村 智通<sup>2</sup>, 杉野目 道紀<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 京大院工

t.ichino@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序論】H-H や B-B、Si-Si のようなσ結合の活性化に基づく付加反応は、原子効率のよい分子変換法として有機合成に利用されている。遷移金属触媒はこれらのσ結合の活性化に有効である。これに対し杉野目らは、ジボロンを用いたピラジンのジホウ素化反応において、遷移金属触媒非存在下 B-B 結合が活性化できることを見出した [1,2]。ピラジンは無触媒でジホウ素化体に変換され、2,3-ジメチルピラジンは 4,4'-ビピリジン触媒存在下で反応する (図 1)。これらのジホウ素化は、遷移金属触媒を用いた場合とは異なるσ結合活性化機構で進行していると考えられるが、その機構は明らかでない。人工力誘起反応 (AFIR) 法 [3] は反応経路を系統的に探索する計算手法であり、多段階有機反応機構を推測なしで解析することができる。本研究では、B-B 結合活性化を含む触媒反応機構を AFIR 法で検討した。

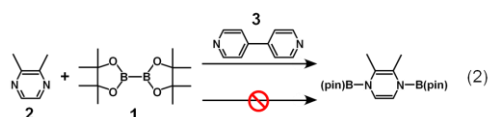


図 1. ピラジン(式 1)と 2,3-ジメチルピラジン(式 2)のジホウ素化反応

【計算方法】B-B 結合活性化機構の検討に PM6 レベルでの単成分 AFIR 法 [4] を適用した。得られた AFIR 経路の中から重要な経路を選び、それらの TS を M06-L/6-31+G\* レベルで再最適化、次いで IRC 計算から反応系と生成系の構造を得た。この段階で機構に関する知見が得られたため、2 原子をターゲットにした AFIR 計算で残りの素反応過程を検討した。AFIR 計算や LUP 計算などは Gaussian09 と連動した GRRM プログラム (開発者版) で実行した。

【結果】本要旨では 2,3-ジメチルピラジンのジホウ素化触媒反応における B-B 結合活性化機構について報告する。その素反応過程を図 2 に示す。ビス(ピナコラート)ジボロン (1) に対してピラジン (2) 又は 4,4'-ビピリジン (3) が 2 分子配位し、N-B 結合 2 本をもつ配位中間体が生成する。その後 B-B 結合が開裂して 2 分子のラジカル種が生成する。すなわち、このσ結合活性化はラジカル種の生成を伴う機構であることが分かった。図 3 に B-B 結合開裂の自由エネルギー変化を示す。2 が関与する反応(b)に比べて、3 の反応(a)の方がエネルギー的に進行しやすく、3 は触媒として反応障壁を下げている。つまり、反応(a)1 + 3 + 3 は式 2 のジホウ素化の開始反応と考えられる。生成したラジカル種の連鎖反応を含む多段階かつ非常に複雑な触媒サイクルが得られた。その詳細については発表当日に報告する。

【参考文献】 [1] K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8571. [2] T. Ohmura, Y. Morimasa, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2852. [3] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 241102. [4] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 166.

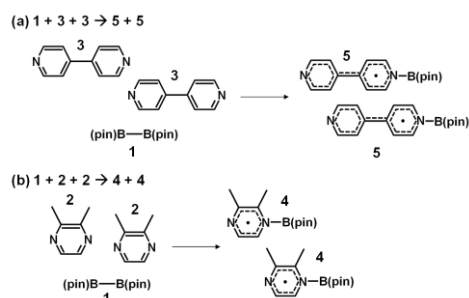


図 2. B-B 結合活性化機構

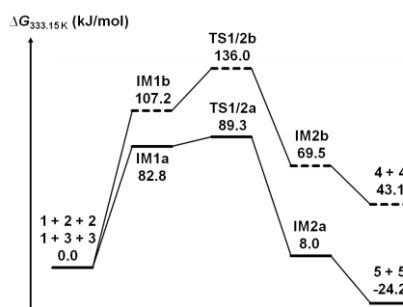


図 3. B-B 結合開裂反応の自由エネルギー変化: 実線(a), 破線(b)



# 2P05

レプリカ交換傘サンプリング法を用いた密度汎関数強結合近似計算による

フタロシアニン鉄錯体の形成メカニズムの解明

○伊東 真吾<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>1,2</sup>, 岡本 祐幸<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名大理学, <sup>2</sup>名大 WPI-ITbM

sito@tb.phys.nagoya-u.ac.jp

20世紀初頭に発見され、現在に至るまで顔料や有機材料として幅広く用いられてきたフタロシアニンという分子が存在する。この分子はポルフィリン分子とよく似た特異な平面環状構造を持つ分子である。20世紀初頭に発見されながら、この特異な形状の分子はどのような中間状態を経て、反応物から生成物であるフタロシアニン分子が形成されるのかということについて、未だによく理解されていない。また、この分子の形成過程を解明しようと量子化学 (Quantum Mechanics: QM) 計算を用いて、フタロニトリル分子よりこの分子の形成過程のシミュレーションが行われたが、フタロシアニンの形成に至らなかったという報告がなされている。

今回我々は、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 計算において、幅広い自由エネルギー地形を探索するために用いられる手法の1つである、レプリカ交換傘サンプリング法 (Replica-Exchange Umbrella Sampling: REUS<sup>[2]</sup>) と呼ばれる拡張アンサンブル法を用いた強結合近似密度汎関数法 (Density Functional Tight-Binding: DFTB<sup>[3]</sup>) による量子分子動力学 (QM-MD) 計算を行い、4つのフタロニトリル分子と1つの鉄原子から1つのフタロシアニン鉄錯体を形成するシミュレーションを行った。結果として、フタロシアニン鉄錯体の形成に成功しただけでなく、フタロシアニン鉄錯体と同程度の安定性を持つ準安定な構造を発見した。また、フタロニトリル分子と鉄原子からフタロシアニン鉄錯体が形成される過程には、3つの段階があると示唆することができた (図1参照)<sup>[3,4]</sup>。

[1] Y. Sugita, A. Kitao, Y. Okamoto, J. Chem. Phys. 113 (2000) 6042.

[2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Phys. Rev. 58 (1998) 7260.

[3] S. Ito, S. Irle, Y. Okamoto, Compt. Phys. Commun. in press.

[4] S. Ito, Y. Wang, S. Irle, Y. Okamoto, manuscript in preparation.

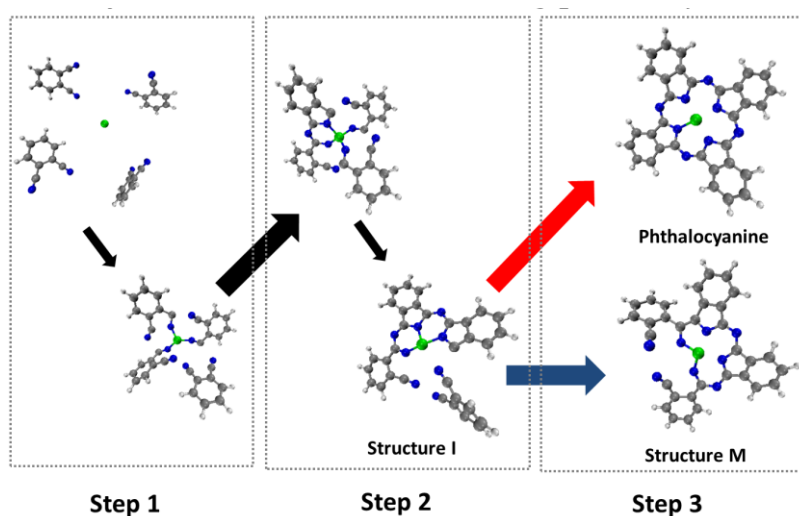


図1. フタロシアニン鉄錯体の形成過程の予測: 計算結果としてフタロシアニン鉄錯体と準安定な構造 (Structure M) の2種類の構造が安定構造として現れた。

## FMO/MM-MD 自己無撞着計算法による力場パラメータの高精度化

井上 鑑孝<sup>1</sup>, 松林 伸幸<sup>2</sup><sup>1</sup>(株)デンソー先端研, <sup>2</sup>阪大院基礎工

noritaka\_inoue@denso.co.jp

【序論】溶媒和や生体分子間の結合親和性などの分子集合系の機能は、古典力場関数を用いた分子シミュレーションで高精度に予測できることが実証されている。計算精度を左右する力場パラメータのうち、分極電荷は周囲環境（溶媒など）に応じて変動しやすく、周囲環境の影響を考慮した分極電荷決定が必要である。しかし、分極電荷を決定するには HF/6-31G\* level *in vacuo* が量子計算に採用されてきた。これは、「低精度の量子計算により偶然的に水中での分子分極が再現される」という経験則に基づくものだが、汎用性がなく、精度が保証されない問題があった。本研究ではそれらの問題点を解消するため、FMO と古典 MD (MM-MD) を用いて周囲環境の影響を考慮する分極電荷決定法「FMO/MM-MD」を開発した。

【手法】以下、分極電荷を決定する対象を溶質、溶質以外の分子を溶媒と呼ぶ。手法の作業フローを Fig. 1 に示す。まず、適当な分極電荷  $q_{in}$  を用意して MM-MD 計算を実行する。次に生成された複数の溶液構造に対して量子計算 (FMO2-MP2/cc-pVDZ level) 及び RESP 計算を実行する。得られた RESP 電荷の平均値  $q_{out}$  を算出し、溶質の分極電荷を  $q_{out}$  に更新して MM-MD 計算を再度実行する。このサイクルを  $q_{in} = q_{out}$  に収束するまで繰り返すことにより、最終的な溶質の分極電荷を自己無撞着に決定する。得られた分極電荷には、構造揺らぎも考慮した溶媒効果が反映される。

【結果】FMO/MM-MD の有用性を確認するため、アミノ酸側鎖を模した低分子 2 種を対象として、水和自由エネルギー ( $\Delta\mu$ ) の精度を FMO/MM-MD と AM1-BCC (HF/6-31G\* level *in vacuo* と同等) で比較した。MM-MD に GROMACS 5.1.1[1]、量子計算に MIZUHO/ABINIT-MP 3.01[2]、水和自由エネルギーに ERmod 0.3.4[3] をそれぞれ使用した。結果を Fig. 2 に示す。実験値との平均誤差が 1.0 kcal/mol (AM1-BCC) から 0.6 kcal/mol (FMO/MM-MD) に精度向上した。当日はオクタノール溶媒に対する溶媒和自由エネルギーの計算結果も紹介する。

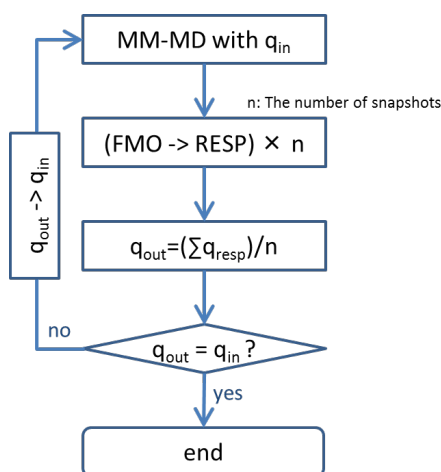
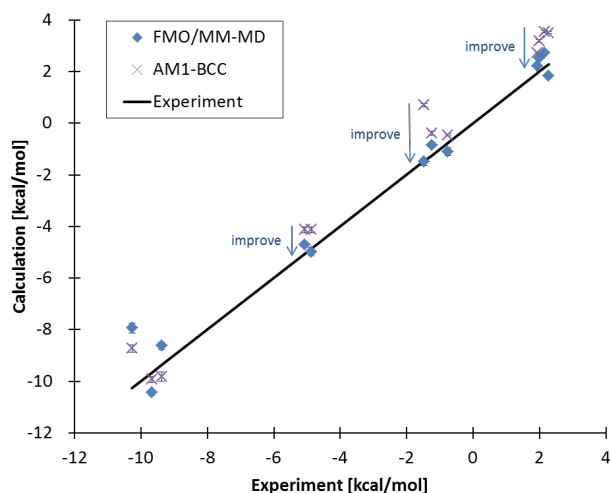


Fig. 1 Workflow of FMO/MM-MD

Fig. 2 Scatter plot of calculated vs experimental  $\Delta\mu$  values

## 【参考文献】

[1] M. J. Abraham *et al*, *SoftwareX* **1**, 19-25 (2015)

[2] ABINIT-MP 3.01 and BioStation Viewer 3.01b (MIZUHO Rev.), 中野達也, 望月祐志ら, イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発, 2011.

[3] S. Sakuraba and N. Matubayasi, *J. Comput. Chem.* **35**, 1592-1608 (2014)

Cu<sub>13</sub> クラスターの構造異性体と NO 吸着解離反応触媒活性

岩佐豪<sup>1,2</sup>、佐藤貴暁<sup>3</sup>、高敏<sup>1,2</sup>、Andrey Lyalin<sup>4</sup>、小林正人<sup>1,2,5</sup>、  
前田理<sup>1,2,6</sup>、武次徹也<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> 北大院理、<sup>2</sup> 京大 ESICB、<sup>3</sup> 北大院総化、<sup>4</sup> GREEN, NIMS、<sup>5</sup> JST さきがけ、<sup>6</sup> JST-CREST

tiwasa@mail.sci.hokudai.ac.jp

数十個程度の原子から構成されるクラスターは、元素・サイズ・電荷に構造や電子状態が強く依存し、その結果として電子物性が大きく変化することが知られている。このことから近年は、磁気・光物性や反応性などを自在にデザイン出来る機能材料として着目されている。特に反応性に関してはその触媒機能が着目されており、現在は自動車触媒に用いられている貴金属を汎用金属で置き換えることを目的としたクラスター材料の探索が行われている。クラスターの研究ではその最安定構造に焦点が当てられることが多いが、一般にクラスターは構造異性体間のエネルギー差が小さいため構造変化が起こりやすく、構造異性体も考慮した反応経路の重要性が指摘されている[1]。これらを踏まえて、今回は複数の Cu<sub>13</sub> 構造異性体における NO 解離反応の触媒作用に対する理論計算の結果を報告する。

まず Cu<sub>13</sub> クラスターの安定構造探索を AtomicSimulationEnvironment を利用して Basin-hopping (BH) 法を適用し、電子状態計算には B3LYP/def-SV(P)の精度で TURBOMOLE を用いて行った。正二十面体(I<sub>h</sub>)構造を初期構造とした構造探索を行い、C<sub>2</sub> 対称性を持つクラスターを得た。これ以後は同様の構造しか見つからなかったため、汎関数を BP86 に変えて BH 計算を行ったところ、新たに C<sub>s</sub> 対称性を持つ構造を得た。これら安定な C<sub>2</sub> および C<sub>s</sub> 構造に加え、対称性が高い I<sub>h</sub> 構造の 3 つをモデルとして NO 解離反応経路の探索を行った。反応経路探索には人工力誘起反応法を用いた[2]。

図 1 にこれら 3 つの安定構造に対する NO 吸着解離経路を示す。過去の金クラスターの研究[1]と同様に、反応障壁は構造異性体によって不規則に変化することが分かった。もっとも低い反応障壁は C<sub>s</sub> クラスターの 1.18 eV であり、もっとも高い反応障壁は I<sub>h</sub> クラスターの 1.75 eV であった。また C<sub>s</sub> と C<sub>2</sub> クラスターは孤立状態では縮退しているが障壁には 0.36 eV の差がある。Cu<sub>13</sub> 触媒を実現した場合、NO 解離は障壁の低い C<sub>s</sub> クラスターを経由して解離に向かうと考えられる。今後は担体の効果も含めて反応経路探索と解析を行う予定である。

[1] M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, and T. Taketsugu, J. Phys. Chem. C 119, 11120 (2015).

[2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013); S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).

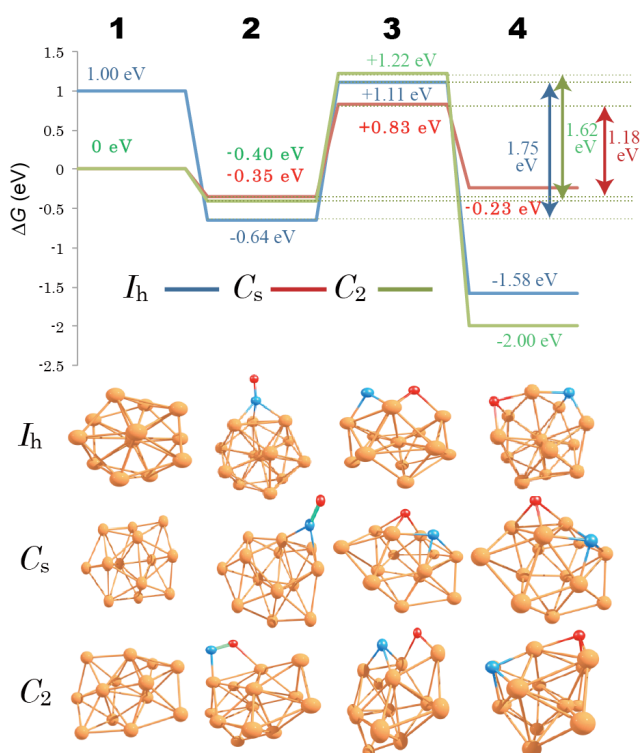


図 1. (上段) 各対称性の Cu<sub>13</sub> 上での NO 吸着解離経路のエネルギー図及び (下段) 反応経路上の(1)初期、(2)最安定、(3)遷移状態、(4)解離状態の分子構造。

フッ素置換エチレン誘導体の $\pi$ -結合強度に関する計算化学的解析○内丸 忠文<sup>1,2</sup>, 都築 誠二<sup>3</sup>, 陳 亮<sup>1</sup>, 水門 潤治<sup>1</sup><sup>1</sup>産総研機能化学, <sup>2</sup>未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, <sup>3</sup>産総研機能材料

t-uchimaru@aist.go.jp

**【諸言】**最近、エアコンなど冷凍空調機器向けの新たな冷媒として、分子内に C=C 二重結合とフッ素原子を含む不飽和化合物 (hydrofluoroolefin: HFO) が検討されている。一方、二重結合へのフッ素原子の導入が、大気中分解速度など反応性に与える影響は明らかにされていない。一般に、エチレン分子にフッ素等のハロゲン原子が導入されると、C=C 二重結合に対するラジカル付加反応の熱力学収支が大きく変化することが知られている。例えば、テトラフルオロエチレンのポリメリゼーションや4員環への二量化反応は、対応するエチレンの反応に比べて C2 ユニットあたり、16~18 kcal/mol 発熱量が大きいと報告されている。こうした付加反応の熱力学収支の変化は、フッ素原子の導入により二重結合の $\pi$ -結合強度が少なからず変化することを示唆している。本研究では、HFO 開発の一環として、エチレンと6つのフルオロエチレン誘導体  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、*cis*- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、*trans*- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  に着目し、計算化学的アプローチによって、フッ素原子による置換と C=C 二重結合の $\pi$ 結合強度の間の関係を調査した。

**【計算方法】**二重結合の $\pi$ -結合強度は、C=C 二重結合の熱的な回転の Barrier height によって見積もることができる。そこで、C=C 二重結合の $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ の4軌道を active space に含む CASSCF(4,4)計算によって、C=C 二重結合の熱的な回転のポテンシャルエネルギー一面を追跡し、CASPT2 計算や CASPT2-F12 計算によって回転の Barrier height を見積もった。そして、フルオロエチレン誘導体の $\pi$ -結合強度を相互に比べるとともに、エチレンの $\pi$ -結合強度と比較した。計算は、Gaussian09 および Molpro 2012 を用いて行った。

**【結果・考察】**図1に C=C 二重結合の熱的な回転の Barrier height の計算結果を図示する。計算結果は、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$  の $\pi$ -結合が、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  の $\pi$ -結合よりも強く、フルオロエチレン誘導体の中で最も強い $\pi$ -結合であることを示唆する。そして、 $\pi$ -結合は、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$  からフッ素原子の数が増えるにつれ弱くなる傾向にあり、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  の $\pi$ -結合強度は  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  に比べて 10~15 kcal/mol 程度小さくなることが示された。当日は、フッ素原子による置換と $\pi$ -結合強度の関連の詳細や Benson の方法論<sup>[1]</sup>による $\pi$ -結合強度の見積もりの結果についても議論する。

**【謝辞】**本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の一環として実施した。

[1] Benson, S. W. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502-518.

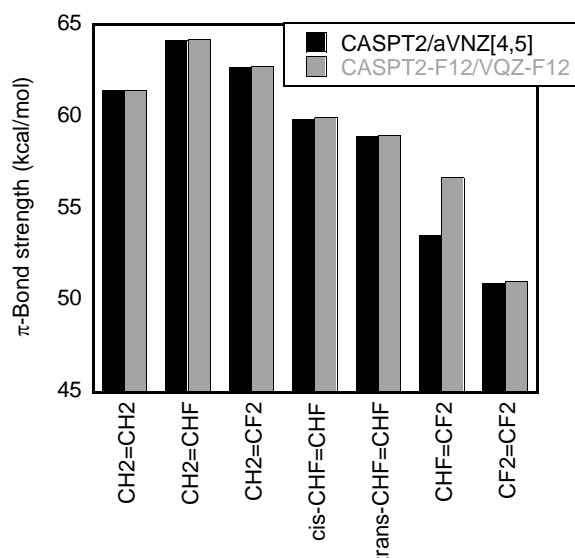


Figure 1. Thermal rotational barrier heights calculated at the computational levels of CASPT2/aug-cc-pVnZ (extrapolated to the CBS limit) and CASPT2-F12/cc-pVQZ-F12.



## 12 塩基対二本鎖 DNA の鎖切断過程：溶媒中のカウンターカチオンの効果

○及川 啓太<sup>1</sup>, 菱沼 直樹<sup>1</sup>, 菅野 学<sup>1</sup>, 木野 康志<sup>1</sup>, 秋山 公男<sup>2</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup><sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大多元研

keita.oikawa.q2@dc.tohoku.ac.jp

【序】DNA が放射線に曝されると鎖が切断され、塩基配列が正しく転写されず、生体に発ガンなどの悪影響を与えることが知られている。近紫外線の照射による短い一本鎖 DNA の鎖切断<sup>[1]</sup> など多くの研究が進められてきた。しかしながら、生体内に存在する二本鎖 DNA の鎖切断の機構に関しては解明すべき点も多い。例えば、溶媒や塩基配列の違いがどのような影響を及ぼすのか分子論的な理解が求められている。本研究では、溶媒を含む二本鎖 DNA を対象にして鎖切断の化学反応動力学シミュレーションを行い、その機構解明を目指す。また、我々が行った真空中における二本鎖 DNA のシミュレーション結果<sup>[2]</sup> と比較し、溶媒中のカウンターカチオンが鎖切断に及ぼす効果について考察する。

【対象と手法】X 線結晶構造データが公開されている溶媒を含む B 型の 12 塩基対二本鎖 DNA [d(CGCGAATTCGCG)]<sub>2</sub><sup>[3]</sup> を対象とした。溶媒は Na<sup>+</sup> 18 個、Mg<sup>2+</sup> 1 個、H<sub>2</sub>O 148 分子、スペルミン 1 分子で構成されている。電子状態計算には、密度汎関数法 (DFT) より高速計算が可能な密度汎関数強束縛 (DFTB) 法<sup>[4]</sup> の一つである DFTB3<sup>[5]</sup> を用いた。電荷揺らぎを適切に考慮している DFTB3 は、DFT と精度が近く、生体分子に適している。構造最適化して得られたこの系の平衡構造を図 1 に示した。放射線によって二本鎖 DNA が高い熱エネルギーを得たと仮定し、DNA 鎖 (溶媒を除く) に 1150 K 程度の熱エネルギーを与えて、系全体の反応動力学シミュレーションを行った。鎖切断過程における分子内エネルギー移動を調べるために、分子の全エネルギーを各原子の成分和として表す原子分割エネルギー法を適用した。電荷・エネルギー移動の解析から鎖切断過程を分子レベルで考察した。

【結果と考察】シミュレーションで見出された鎖切断は全てリン酸基の P-O 切断であった。真空中の二本鎖 DNA の場合には糖 - リン酸基間の C-O 結合が切断しており<sup>[2]</sup>、溶媒の存在により切断部位が異なっている。切断過程におけるリン酸基および隣接するヌクレオチドの Mulliken 電荷を解析したところ、電荷の変化はほとんど見られなかった。これは、溶媒中のカウンターカチオンの存在により分子内の電荷移動が抑制されたためと考えられる。リン酸基の P-O 切断が起こった要因として、溶媒中の Na<sup>+</sup> によるリン酸基の中間体形成が考えられる。中間体により P-O 切断の活性化エネルギーが下がり、ポテンシャル障壁を乗り越え易くなったと推測する。また、エネルギー変化を解析すると、リン酸基とそれに隣接するヌクレオチドとの間でエネルギーの授受を何度も繰り返していることが分かった。鎖切断の直前に、隣接するヌクレオチドからリン酸基に対して約 2.0 eV のエネルギーが流入しており (図 2)、このエネルギーが鎖切断に使われたと考えられる。Na<sup>+</sup> をリン酸基から離れた場合との比較、他のカチオンとの比較についても議論する。

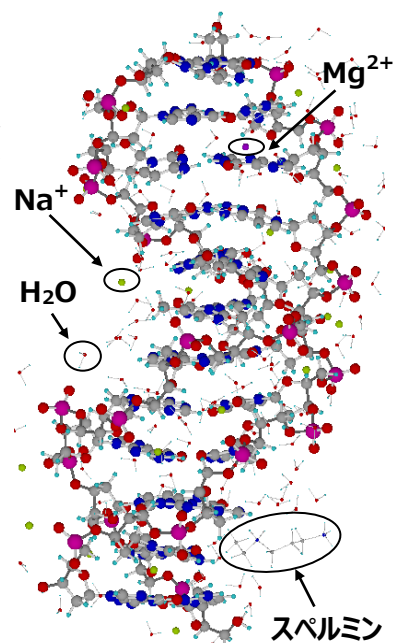


図 1  
溶媒を含む 12 塩基対二本鎖 DNA

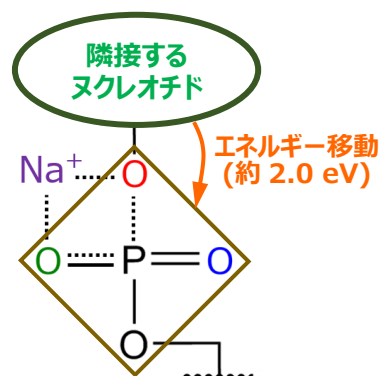


図 2  
中間体となったリン酸基へのエネルギー移動 (約 2.0 eV)

[1] L. Zhu, G. R. Parr, M. C. Fitzgerald, C. M. Nelson, and L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6048 (1995).

[2] 菅野 学ら, 第 19 回理論化学討論会, 口頭発表

[3] PDB ID: 355D, X. Shui, L. McFail-Isom, G. G. Hu, and L. D. Williams, *Biochemistry* **37**, 8341 (1998).

[4] M. Elstner et al., *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998). [5] M. Gaus et al., *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).



強レーザー場中における二原子分子の  
トンネルイオン化と高次高調波発生 of 搬送波位相制御

○大村 周<sup>1</sup>, 河野 裕彦<sup>1</sup>, 小山田 隆行<sup>2</sup>, 加藤 毅<sup>3</sup>, 中井 克典<sup>3</sup>, 小関 史朗<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>横浜市大院生命ナノ, <sup>3</sup>東大院理, <sup>4</sup>大阪府大院理

shu.ohmura.s6@dc.tohoku.ac.jp

**序論** 高強度 ( $>10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) 近赤外レーザーパルスによってトンネルイオン化した電子が親イオンに再結合すると、軟 X 線領域の高次高調波が発生する (高次高調波発生)。トンネルイオン化はパルスのピークで最も起こりやすく、入射パルスの搬送波位相を変化させて高次高調波発生過程を制御する試みも行われている[1]。近年、複数軌道からの高次高調波スペクトルが観測され[2]注目を集めている。分子軌道ごとの高調波スペクトルへの寄与を制御できれば、より洗練された分子軌道イメージング[3]が可能になると考えられる。そこで本研究では、軌道の高次高調波スペクトルの搬送波位相制御を目指した。二原子分子を対象に、多配置時間依存 Hartree-Fock (MCTDHF) 法[4]を用いて電子相関を考慮したイオン化シミュレーションを行い、得られた結果から軌道ごとの高次高調波スペクトルを求めて解析を行った。

**手法** MCTDHF 法では電子波動関数をスレーター行列式で展開して、展開係数  $\{C_i(t)\}$  と行列式を構成する分子軌道  $\{\varphi_j(t)\}$  の両方を時間発展させる。高次高調波スペクトル強度  $S(\omega)$  はシミュレーションで得られた双極子モーメント  $\mathbf{d}(t)$  のパワースペクトルから求められる。各時刻で  $\{\varphi_j(t)\}$  を自然軌道に変換して  $\mathbf{d}(t)$  を各軌道からの寄与の和として表現すれば、軌道の高次高調波スペクトルが得られる[5]。これを搬送波位相を変化させて計算し比較した。さらに、wavelet 変換によりスペクトルの時間プロファイルを求めて、高次高調波発生の機構を調べた。

**結果と考察** CO 分子に MCTDHF 法を適用した結果を示す。レーザー電場は分子軸偏光の 2 サイクルパルス  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 f(t) \sin(\omega_0 t - \varphi)$  を仮定した。ここで  $\varepsilon_0$  はピーク電場強度、 $f(t)$  は包絡線関数、 $\omega_0$  は搬送波の振動数、 $\varphi$  は搬送波位相である。HOMO である  $5\sigma$  軌道は C 側に大きく広がっており、O 側に比べてイオン化しやすいと考えられる。そこで  $\varphi = 0, \pi$  の場合についての結果を比較した。これらの位相は、 $t \approx 2$  fs のピーク時にそれぞれ O 原子核側、C 原子核側でイオン化し、 $t \approx 3$  fs のピーク付近で再結合する条件であり (図 1 枠内参照)、後者の  $S(\omega)$  の方が大きいと予想される。 $\varepsilon_0 = 2.0 \times 10^{10}$  V/m、 $\lambda = 2\pi/\omega_0 = 760$  nm とし、平衡核間距離 (2.1 bohr)、10 軌道 ( $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$ ) を使って計算した。4 電子 6 軌道 ( $1\pi^2, 5\sigma, 2\pi^2, 6\sigma$ ) の 400 配置を考慮している。図 1 に HOMO ( $5\sigma$  軌道) のスペクトルを示した。図を見ると、高調波次数  $\omega/\omega_0$  が  $5 \leq \omega/\omega_0 \leq 8$  のところで、 $\varphi = 0$  に比べて  $\varphi = \pi$  の  $S(\omega)$  が増大している。 $S(\omega)$  の時間プロファイルから、この増大は主に 3 fs の電場ピークで起こっており、イオン化の異方性に起因していることがわかった。他の軌道でも同様の結論が得られた。この結果は、予想された機構通りに、各軌道の高次高調波スペクトルの搬送波位相制御ができることを示している。

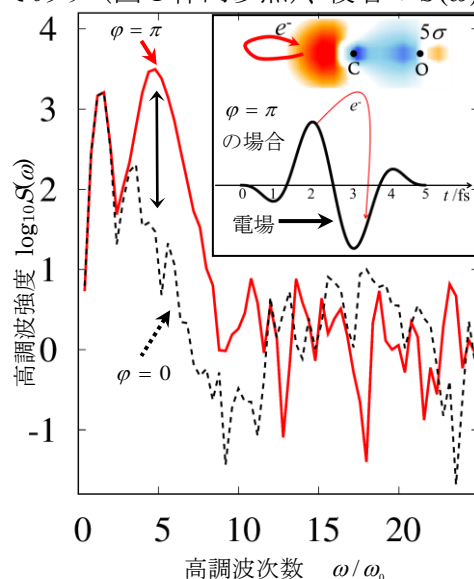


図 1  $5\sigma$  軌道の高調波スペクトル。 $5 \leq \omega/\omega_0 \leq 8$  において  $\varphi = \pi$  の強度が増大している。

[1] N. Ishii et al., Nat. Commun. **5**, 3331 (2014) [2] B. K. McFarland et al., Science **322**, 1232 (2008) [3] J. Itatani et al., Nature **432**, 867 (2004) [4] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004) [5] S. Ohmura and H. Kono et al., JPS Conf. Proc. **1**, 013087 (2014)

# 2P11

## FMO 計算を援用する高分子マルチスケールシミュレーション

○奥脇 弘次<sup>1</sup>, 川田 修太郎<sup>1</sup>, 望月 祐志<sup>1,2</sup>, 大畠 広介<sup>3</sup>, 小沢 拓<sup>3</sup>

<sup>1</sup>立教大理, <sup>2</sup>東大生産研, <sup>3</sup>JSOL

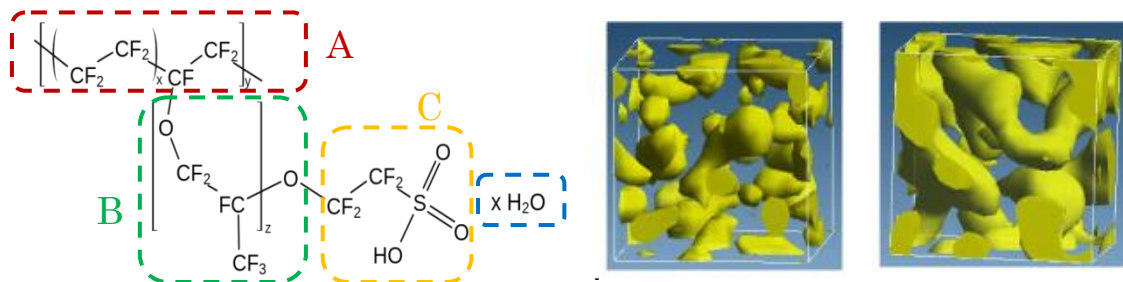
E-mail: okuwaki@rikkyo.ac.jp

高分子の混合における相分離挙動を予測する際、粗視化モデルを用いた計算が有効であるが、その際、成分間の相互作用を示すパラメータ( $\chi$ )が重要となる。この値について、高分子を構成する基本単位間の相互作用エネルギーから算出する手法[1]がある。高分子を構成する基本単位をセグメントとして抽出し、2成分のセグメント対間の相互作用エネルギー( $E_{11}, E_{12}, E_{22}$ )項を、網羅的な配座の計算から Monte Carlo 法を用いて温度ごとに見積もることで、混合における周囲の場との相互作用の変化量に相当する値として以下の式で算出される。

$$\left[ \begin{array}{l} \chi = \frac{Z\Delta E_{12}}{RT} \\ Z\Delta E_{12} = \{(Z_{12}E_{12} + Z_{21}E_{21}) - (Z_{11}E_{11} + Z_{22}E_{22})\}/2 \\ (Z_{ij} : \text{セグメント } i \text{ 周りに配置可能なセグメント } j \text{ の数}) \end{array} \right]$$

しかし、この手法は古典力場計算に基づいているため、分極や電荷移動が本質的な系では信頼性が低下する問題が知られていた。そこで本研究では、フラグメント分子軌道(FMO)法(使用プログラム:ABINIT-MP[2])を用いて上記の相互作用エネルギーを求めることにした。この際、計算対象となる配座群の生成や周囲との相互作用の評価法を非古典の扱いに合わせて改良を行った(J-OCTA[3]の機能と連携)。その結果、Hexane-Nitrobenzene などのテスト系において、算定した  $\chi$  パラメータから得られる相転移の臨界温度が実験値を 10% 程度の誤差で再現した。更に、FMO 計算による  $\chi$  を用いた散逸粒子動力学(DPD)シミュレーション[4]により得られた相分離構造について、相構造を保った上で再原子化し(リバースマッピング[5])、FMO 法で相互作用を再評価する整合性検証も行った。これは、FMO 法を援用したナノとメソスケールを双方向で繋ぐマルチスケールシミュレーションの先導的な試みと言える。

応用事例として、燃料電池のイオン交換膜として使われる Nafion について水和モデルの解析を行った。先行論文[6]を元に基本単位を以下の 3 部位に分割し、水 4 分子を含めた 4 成分の間の  $\chi$  値を算定して DPD を行ったところ、水の含有量や、スルホン酸基の配置間隔によって内部の水クラスタ構造の変化がみられた。当日は Nafion の代用品としての可能性が期待されているスルホン基含有の芳香族系 PEEK 膜との比較も報告する。



- [1] C. F. Fan et al., *Macromolecules* **25** (1992) 3667. [2] Tanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [3] <<http://www.j-octa.com/jp/>>. [4] Groot et al., *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4423. [5] Doruker et al., *Macromolecules* **30** (1997) 5520. [6] Yamamoto et al., *Polymer J.* **35** (2003) 519.

## Long range functionalization of h-BN monolayer by carbon doping

○高 敏(Gao Min)<sup>1,2</sup>, Wang Ben<sup>1</sup>, 足立 将<sup>1</sup>, Lyalin Andrey<sup>3</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 京大 ESICB <sup>3</sup> NIMS, GREEN

gaomin@mail.sci.hokudai.ac.jp

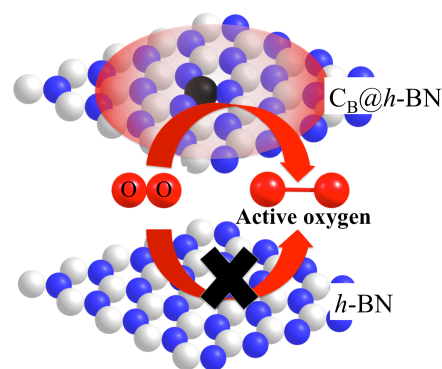
The catalytic activation of molecular oxygen is crucial for a number of important industrial chemical processes, such as selective oxidation and epoxidation, exhaust gas emission control for automotive applications, oxygen reduction reaction in fuel cells, and so on. Extensive efforts are devoted to the development of effective catalytic materials for oxygen activation. Currently, most of the industrially used catalysts are based on precious transition metals (Pt, Pd, Ru, etc.). Therefore, the development of effective, cheap and environment friendly catalysts based on the nonprecious abundant elements is a big challenge for commercial market.

Recently, we have demonstrated theoretically and proved experimentally that even inert and catalytically inactive materials can be functionalized; it can become active catalysts at nanoscale by inducing the defects or additional transition metal support [1].

In the present work, we performed a systematic investigation of the catalytic activity of the C doped h-BN monolayer toward a reaction with molecular oxygen reactant. It is demonstrated that C doping into B position on the h-BN monolayer ( $C_B@h\text{-BN}$ ) produces n-type semiconductor material with noticeable catalytic activity in the large area extended far away from the C impurity (**Fig.1**). The adsorption energy of  $O_2$  on  $C_B@h\text{-BN}$  decreases slowly with the increase in distance from the C impurity, while  $O_2$  remains highly activated. To investigate the catalytic activity of  $C_B@h\text{-BN}$ , the oxygen reduction reaction [2] and oxidation reactions of CO and  $C_2H_4$  are considered. All these reactions can occur even at the sites far from the doped C atom. Such effects were not observed for h-BN monolayer doped with different atoms such as B, N, Al, Si, Ge, Ni, Pt, Pd, and Au where  $O_2$  adsorbs only in the close vicinity of the dopant. Therefore, even small concentration of C dopants can functionalize the large surface area of h-BN monolayer, making it a promising catalytic material.

[1] Uosaki, K.; Elumalai, G.; Noguchi, H.; Masuda, T.; Lyalin, A.; Nakayama, A.; Taketsugu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6542–6545.

[2] Gao M.; Adachi M.; Lyalin A.; Taketsugu T. *J. Phys. Chem. C* **2016**, in press (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12706)



**Fig.1** A scheme of the large activation area for  $O_2$  on the  $C_B@h\text{-BN}$ .

DFT 計算を用いた  $d^1$  型水分解光触媒  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  の光吸収およびバンド構造○金子 正徳<sup>1,2</sup>, Giacomo Giorgi<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup><sup>1</sup>東大院工, <sup>2</sup>JST-CREST

kaneko@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

**【序論】**ペロブスカイト構造をとる  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  は、導電性を持ちつつ水分解触媒活性を持つことが実験的に確認され、移動度を維持したキャリア生成が期待されている。 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  の電子状態は、DFT を用いた第一原理計算により、フェルミエネルギー周辺には、 $B_{-1}$ (電子が完全に占有),  $CB$ (部分占有),  $B_1$ (非占有)と呼ばれる3つの特徴的なバンド群の存在が確認されている。実測の光学ギャップは 1.9 eV であり、計算結果と比較することで触媒反応に寄与するエネルギーギャップの特定が試みられている。しかし、構造・欠陥等に依存して、各バンド間のエネルギーギャップが変化するため[1-3], 現状その特定は達成されていない。そこで、第一原理的にバンド端位置および光の吸収スペクトルを計算することで、光触媒活性に寄与するエネルギーギャップを検討し、さらに Sr 欠陥・カチオン置換によるエネルギーギャップへの影響について検討した。

**【方法】**パッケージ VASP により DFT 計算を行った。平面波基底を用い、カットオフエネルギーは 500 eV とした。Monkhorst-Pack により  $8 \times 8 \times 8$  点/f.u. のサンプル k 点を採用した(但し、誘電関数計算については  $20 \times 20 \times 20$  点/f.u.)。電子の局在性を考慮するため汎関数として PBE+U を選択した。U パラメータは、実験の光学ギャップを再現する様に決定し、 $U(\text{Nb}, d)=4.0$  eV とした。計算モデルとして、欠陥なしモデル( $\text{SrNbO}_3$ )・欠陥モデル( $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_{3-y}$ :  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルから原子を削除)・表面モデル((100)面 15 層のスラブモデル, SrO 終端・ $\text{NbO}_2$  終端・O 吸着終端)・A サイトカチオンの置換モデル( $\text{CaNbO}_3$ ,  $\text{BaNbO}_3$ )を作成した。

**【結果と考察】**欠陥のない理想的な  $\text{SrNbO}_3$  のバルク構造では、既往の研究通り、3つのバンド  $B_{-1}$ ,  $CB$ ,  $B_1$  が存在し、それぞれ主に O(p), Nb(d), Sr(d)/Nb(d)によって構成されることが分かった。吸光係数および誘電関数の計算から  $\text{SrNbO}_3$  の 1.9 eV 付近の光学ギャップは  $CB \rightarrow B_1$  によると考えられる(図 1)。また、光学ギャップへの寄与が最も大きい k 点は  $\Gamma$  点や X 点では無く、 $\Gamma$  点付近の対称性の低い k 点であった。Sr 欠陥の量に光学ギャップがほとんど依存しないという実験結果は、O 空孔を同時に作成することで再現する。したがって、 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  は Sr 欠陥と同時に O 空孔が形成されていると推測される。表面は(100)面の SrO 終端や  $\text{NbO}_2$  終端よりも  $\text{NbO}_2$  終端に O 原子を吸着した表面の方が安定し、 $CB \rightarrow B_1$  が  $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2$  酸化還元準位を挟むため(図 2)、水分解光触媒としても適切であると考えられる。A サイトカチオンを置換した場合にも  $B_{-1}$ ,  $CB$ ,  $B_1$  と考えられる特徴的なバンドが現れ、2 eV 付近に光学ギャップが得られたため、これらも水分解光触媒としての活性を持つ可能性がある。

**【参考文献】**[1] X. Xu *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 595 (2012). [2] Y. Zhu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 5593 (2013). [3] C. Sun and D. J. Searles, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11267 (2014).

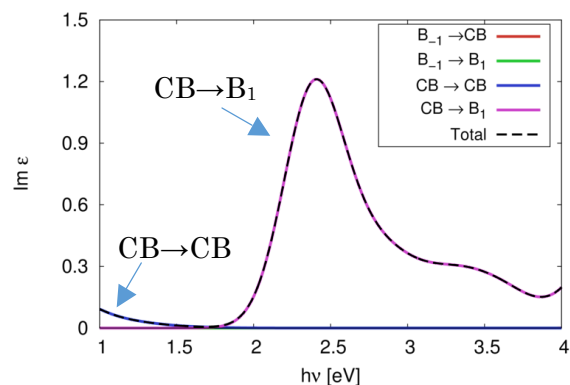
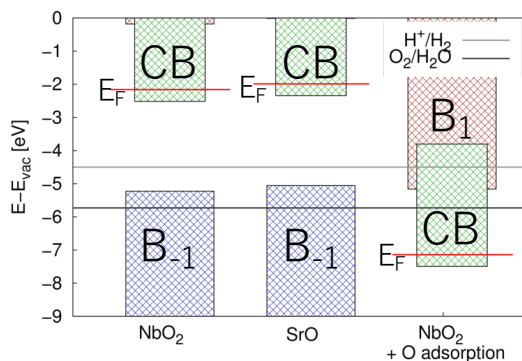
図 1  $\text{SrNbO}_3$  のバンド間毎の誘電関数虚部

図 2 終端構造とバンド端位置



## 有機薄膜太陽電池の電荷分離機構におけるモルフォロジーの影響

○川嶋 英佑<sup>1</sup>, 藤井 幹也<sup>1</sup>, 山下 晃一<sup>1</sup><sup>1</sup>東大院工

kawashima@tcl.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言 有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPV) は次世代の光電変換デバイスとして注目されているが, 変換効率はシリコン系 (20 %) に比べ 11 % と低く [1], 今後の普及には高効率化が望まれている. 高効率化には新規材料探索に加え, 製造条件の最適化も重要である. OPV の 10 nm 程度の微細な相分離構造をモルフォロジーと呼び, 電荷の生成及び再結合に影響する. モルフォロジーは溶媒乾燥速度やアニーリング温度等の製造条件に依存し, 光電変換効率を左右することが知られている. しかし, これまで製造条件については実験的に調べられているものの, 変換効率に影響を及ぼす原理や最適化指針は得られていない.

本研究では OPV のモルフォロジー制御並びに変換効率の汎用的なシミュレーション法を開発し, モルフォロジーの製造条件への依存性と, 光電変換効率のモルフォロジーへの依存性を明らかにした.

2. 手法 Reptation による温度制御下でのモルフォロジー生成と, Dynamic Monte Carlo による光電変換を組み合わせる方法論を開発し, 創電並びに過渡吸収分光を数値計算した. これにより, アニーリング温度, モルフォロジー, 変換効率の関係について考察した.

2.1. Reptation 管模型の reptation を Metropolis Monte Carlo 法 [2] を用いて, デバイススケール (150 nm 立方) で高分子と低分子を陽に扱いモルフォロジーを生成した. 逆温度  $\beta$  と相互作用パラメータ  $\Delta\varepsilon$  を設定し, 界面面積やドメインサイズ等を考察した.

2.2. Dynamic Monte Carlo 各創電素過程を確率モデル化し, Dynamic Monte Carlo 法 [3] を用いて reptation で生成した各モルフォロジーについて光電変換並びに過渡吸収分光を 150 nm 立方の系で数値実験し, モルフォロジー依存性を考察した.

## 3. 結果と考察

3.1. Reptation 生成したモルフォロジーの一部を図 1 に示す. アニーリングによってドメインの成長が起こり, 特に, 拡散障壁と自由拡散の競合で界面面積が最小値を持つことがわかった ( $\beta \Delta\varepsilon = -1$ ).

3.2. Dynamic Monte Carlo 明電流の数値実験 (図 2) より, 短絡電流密度や変換効率だけでなく開放電圧もモルフォロジーに依存することが明らかとなった. また, 過渡吸収の数値実験 (図 3) により, モルフォロジー, 特にドメインサイズが電荷生成及び分離のダイナミクスに影響を及ぼすことを明らかにした.

以上より, アニーリング温度によりモルフォロジー並びに変換効率を制御できるということを理論的な観点から初めて示した [4].

## Reference

1. Green, M. A. *et al. Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 1–9 (2015).
2. Frost, J. M. *et al. Nano Lett.* **6**, 1674–1681 (2006).
3. Meng, L. *et al. J. Chem. Phys.* **134**, 124102 (2011).
4. Kawashima, E.; Fujii, M.; Yamashita, K. *J. Phys. Chem. C* submitted.

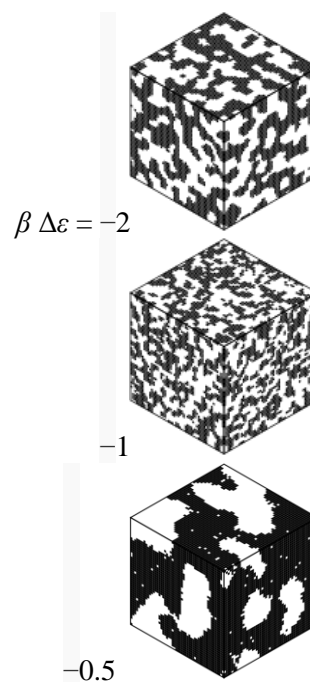


図 1. 生成したモルフォロジー. 白: 高分子, 黒: 低分子.

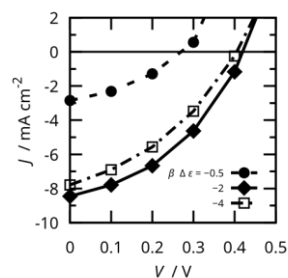


図 2. 明電流のモルフォロジー依存性.

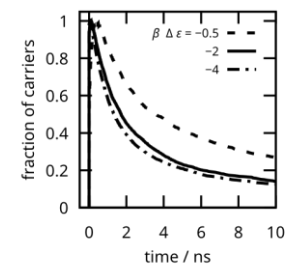


図 3. 過渡吸収分光のモルフォロジー依存性.



シアン架橋鉄-コバルト4核錯体の電子状態と  
磁氣的相互作用に関する理論研究

○北河康隆, 浅岡瑞稀, 宮城公磁, 西久保玲奈, 中野雅由

阪大院基礎工

kitagawa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

近年、熱や光になどの外場により、電荷やスピン状態、ひいては物性が変化する分子性材料が報告されつつある。これらは、次世代の分子技術に必須なナノスイッチ素子としての可能性を持っていることから、大変注目を集めている。筑波大学の太田グループにより報告された新規シアン化物イオン架橋鉄-コバルト4核錯体は、熱や光によってコバルトイオンと鉄イオン間の電荷移動を伴うスピン転移現象を起こし、磁性が大きく変化する[1]。このような多重安定性は、理学的に興味深いのみならず、上記の外場スイッチングという応用的視点からも注目されている。本錯体は低温領域では $(\text{Fe(II)}^{\text{LS}}\text{Co(III)}^{\text{LS}})_2$  (閉殻: LS) 状態をとるが、高温領域では $(\text{Fe(III)}^{\text{LS}}\text{Co(II)}^{\text{HS}})_2$  (開殻: HS) 状態に変化する。また、LS 状態で 800nm 付近の光を吸収することにより Inter-valence charge transfer (IVCT)を通じて HS 状態に変化することも明らかになっている。これまでに磁化率など、いくつかの実験結果が報告されているが、より詳細な解析には、第一原理計算を用いた電子状態解析が有効である。

そこで本研究では、X 線構造解析で得られた座標を元に、非磁性 (LS) 相と磁性 (HS) 相の電子状態およびスピン状態を求め、特に磁性相では鉄-コバルト間に作用する磁氣的相互作用を定量的に算出することを試みた。さらに TDDFT 計算を実行し、800nm 付近に見られるピークの起源を明らかにした。まず、低温相と高温相での錯体の構造モデル (図1) を用いて、DFT 計算を実行し、フロンティア軌道を明らかにした。この結果、HOMO は Fe サイトに、そして低温構造では LUMO に Co サイトの軌道があることがわかった。HOMO-LUMO gap は低温構造では高温構造の半分程度であった。低温構造では鉄、コバルトイオン共にスピンを持たない閉殻スピン構造であるが、高温構造では各イオンがスピンを有する開殻スピン構造であるため、金属イオン間には磁氣的な相互作用が生じる。そのエネルギー差をスピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分 ( $J$ ) 値を算出したところ、Fe-Co 間には弱い強磁性的相互作用があり、その大きさは  $11\text{cm}^{-1}$  であることが明らかとなった。その後、低温構造において、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光によるスイッチングのシミュレーションを実行した。その結果、実験的に示唆されていた 800nm 付近に Fe イオンから Co イオンに遷移する2つの IVCT バンドがあることが明らかとなった。[2]

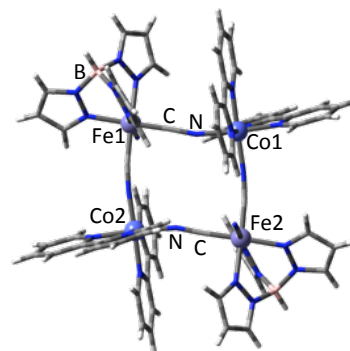


図1 Fe-Co 錯体のモデル構造

## References

- [1] (a) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 978; (b) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592.
- [2] Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura, M. Nakano, *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 771.

## ケイ素・炭素交互混合アヌレンの励起状態

○工藤 貴子<sup>1</sup>, Michael W. Schmidt<sup>2</sup>, 松永 仁城太<sup>3</sup><sup>1</sup>群大理工, <sup>2</sup>アイオワ州立大, <sup>3</sup>ロングアイランド大

tkudo@gunma-u.ac.jp

【緒言】平面正六角形構造を持つベンゼンは芳香族化合物の代表例であり有機化学の分野では最も良く知られた化合物の一つである。一方、その骨格炭素を全てケイ素で置換したヘキサシラベンゼンはベンゼンとは異なり非平面構造を取ることが知られており、ベンゼンとの比較で多くの興味を持たれているものの、未だ単離合成には至っていない。

発表者はベンゼンの骨格の炭素を順次ケイ素に置換した場合の共鳴安定性や構造等の物性の推移に興味を持ちこれら化合物の系統研究を行って来た。その結果、炭素とケイ素の数が同数で交互に配置したいわゆる境界領域のケイ素・炭素交互混合ベンゼンが特異な安定性を持つ事、更に、このベンゼンに似た物性は、6員環以外の Si/C 交互混合アヌレンについても見られる事を見出した (図 1 参照)。本研究では、量子化学計算によりこれら Si/C 交互混合アヌレンの低い電子励起状態を全炭素および全ケイ素類縁体のそれと比較しながら調べて、基底状態での特異性が励起状態でも見出せるかどうかを明らかにする事を目的とした。

【計算方法】全ての分子構造は基本的に多配置の CASSCF(n,n)/aug-cc-pVDZ(n は環の大きさ)で最適化した。分子によっては更に CASSCF(n,n)/aug-cc-pVTZ や MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの構造最適化も行った。最終的なエネルギーの比較は、構造最適化と同レベルでの振動解析の後、得られた構造を用いて、MRMP2/cc-pVTZ あるいは CCSD(T)/cc-pVTZ レベルでの一点計算に基づき行った。プログラムは Gamess を用いた。

【結果】ベンゼンタイプの混合アヌレン(C<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)の S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> における構造はベンゼンと類似するが、ケイ素の影響でやや非平面化が生じる。また S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> の基底状態(S<sub>0</sub>)に対する相対エネルギーは C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>>Si<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>>Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の順に低くなる。一方、Hückel 則に従えば、反芳香族化合物に分類されるシクロブタジエンタイプの混合アヌレン(Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)の S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> 状態における構造は炭素体よりむしろ全ケイ素類縁体のテトラシラシクロブタジエンのそれらに類似するがより平面に近い構造である点は炭素体に近い。ちなみに、かさ高い置換基を持つ Si<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 体は実験で既に合成されており、ケイ素類縁体の基底状態における平面性は置換基の影響を大きく受けると考えられる。この分子では、S<sub>0</sub> に対する T<sub>1</sub> の相対安定性がケイ素数が増す程高くなるという予想とは異なる結果を得た。他の混合アヌレンの詳細については当日発表の予定である。

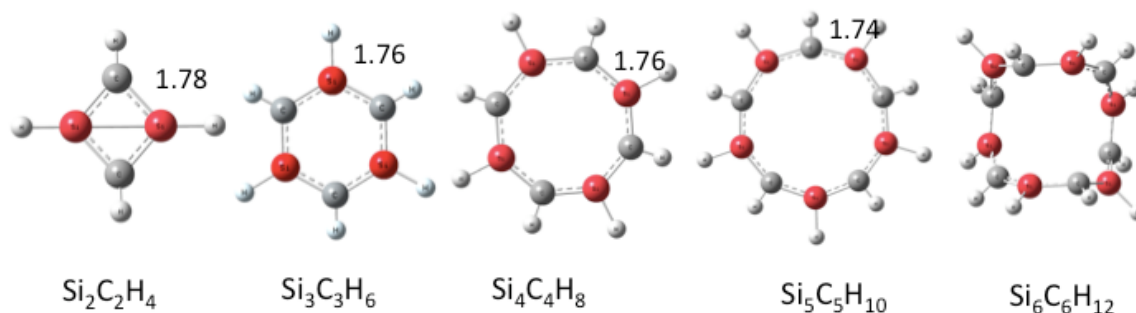


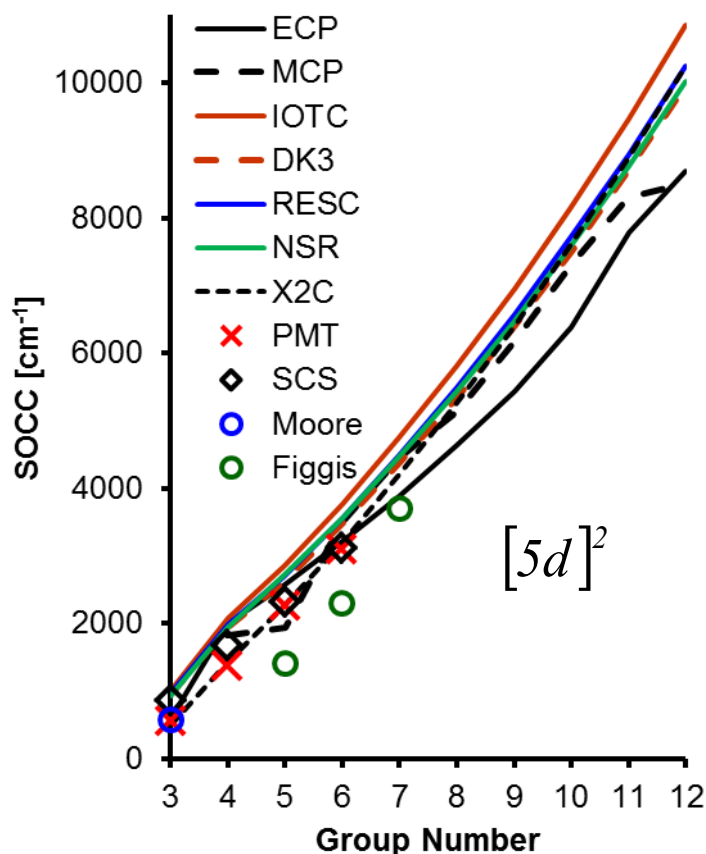
図 1 ケイ素・炭素交互混合アヌレン、Si<sub>n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (n=2~6)、の基底状態における構造

## 遷移元素におけるスピン軌道相互作用定数について

○小関 史朗<sup>1,2</sup>, 松永 仁城太<sup>3</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 阪府大理, <sup>2</sup>RIMED, <sup>3</sup>Long Island University

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

The spin-orbit coupling constants (SOCCs) were calculated for the low-lying atomic states whose main configuration is  $[nd]^q$ ,  $q = 1 \sim 9$  and  $n$  being the principal quantum number, in the first- through third-row transition elements and their ions by using four different computational relativistic methods, effective core potential (ECP), model core potential (MCP), all-electron (AE), and exact two-component (X2C) transformation. The first three methods are so-called two-step approach (TSA), while the last method X2C is a one-step approach (OSA). In the AE method, three different calculations, relativistic elimination of small components (RESC), third-order Douglas-Kroll (DK3) transformation, and infinite-order two-component (IOTC) relativistic correction, were performed for the estimation of the scalar relativistic parts in addition to nonscalar relativistic (NSR) calculations. The calculated SOCCs were compared with the available experimental data. Although there are several exceptions including the states whose main configuration is  $[nd]^5$ , the averaged differences between the calculated ECP and AE (IOTC) SOCCs and between the calculated ECP and the X2C SOCCs are mostly less than 20%. The differences between the calculated ECP and experimental SOCCs are even smaller. No serious discrepancy was found between the TSA and OSA predictions of SOCCs for the first- and second-row elements. For the third-row elements and their ions, the SOCCs are not always good indicators for the discussion of relativistic effects because of the magnitude of the spin-orbit coupling (SOC). The LS coupling scheme is inappropriate and the jj coupling scheme should be used in such strong field. For more useful discussion of relativistic effects, it is necessary to examine how electronic states split into spin-mixed (SM) states. According to the present analyses of the splittings of the SM states, it is found that the ECP results get comparable results to those obtained by X2C (OSA). Thus, it is anticipated that the analyses using the ECP methods are applicable to relativistic investigations of molecular systems and/or heavy metal complexes.



【文献】(1) Koseki, S.; Schmidt, M.

W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10430. (2) Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8262. (3) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295. (4) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6897. (5) Koseki, S.; Kamata, N.; Asada, T.; Yagi, S.; Nakazumi, H.; Matsushita, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5314. (6) Koseki, S.; Yoshinaga, H.; Asada, T.; Matsushita, T. *RSC Advances*, **2015**, *5*, 35760.

## レニウム (I) ビピリジルトリカルボニル錯体の 光反応性と項間交差

○齊田 謙一郎, 原 遡 祐, 前田 理, 武次 徹也

北大院理

ksaita@mail.sci.hokudai.ac.jp

【序】レニウム(I)ビピリジルトリカルボニル錯体  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{n+}$  は、高発光性材料や  $CO_2$  還元光触媒として注目されている。広く使われるハロゲン錯体 ( $L = Cl^-$ ) は照射に対して安定であるが、ホスフィン錯体 ( $L = PR_3$ ) では、図 1 に示すように、アキシアル位の CO 配位子が選択的に脱離する [1]。そこで本研究では、 $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3P(OCH_3)_3]^+$  (ホスフィン錯体 **1**) と  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$  (ハロゲン錯体 **2**) について、CO 配位子脱離反応経路の系統的探索を行い、光反応性を支配する因子について検討した。

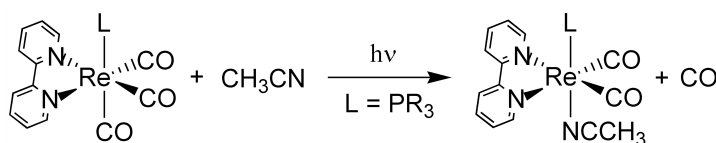


図 1. レニウム錯体  $fac-[Re^I(bpy)(CO)_3L]^{n+}$  における光誘起配位子交換反応

【結果】 $S_0$  状態から  $^1MLCT$  (錯体 **1** は  $S_3$ 、**2** は  $S_2$ ) 状態へ光励起後、内部転換および項間交差を経て速やかに  $^3MLCT$  ( $T_1$ ) 状態へ緩和する経路が示された。この経路上で分子構造はほとんど変化せずエネルギー障壁も非常に低いため、CO 配位子脱離反応は  $T_1$  状態上の遷移状態 (ここで電子状態も  $^3MLCT$  状態から  $^3MC$  (metal-centered) 状態へと変化する) を越える経路であることが示唆された。SC-AFIR 法 [2] により  $T_1$  状態上の遷移状態と IRC を求めたところ、アキシアル位 CO の脱離経路とエクソトリアル位 CO の脱離経路がどちらの錯体でも見つかった。しかしながら、エクソトリアル位 CO の脱離障壁はアキシアル位 CO に対する障壁より高いため反応しないことが示唆された。錯体 **1** と **2** の反応性の違いは、 $T_1/S_0$  状態間の最小エネルギー項間交差領域 (MESX、図 2 中の×印) が CO 脱離障壁よりも低エネルギー側に存在するかどうかで説明できる [3]。

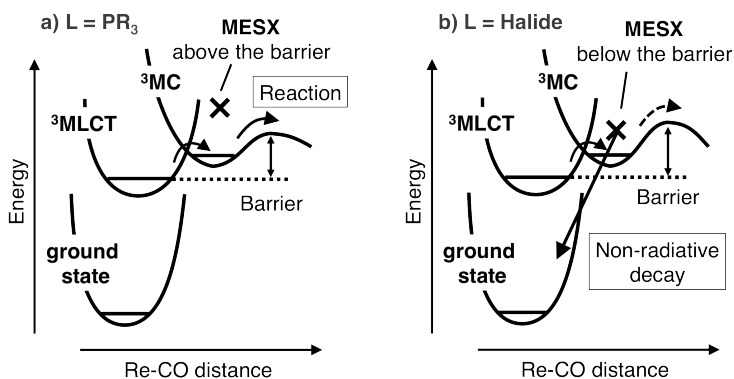


図 2. 本研究から示唆される CO 脱離反応経路

### 【参考文献】

- [1]. K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I. P. Clark, M. W. George, F. P. A. Johnson, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11448 (2002).
- [2]. S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).
- [3]. K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, S. Maeda, *Submitted*.

## RNA-RNA の相対結合自由エネルギー計算

○桜庭俊<sup>1</sup>, 浅井潔<sup>1,2</sup>, 亀田倫史<sup>2</sup><sup>1</sup>東大新領域, <sup>2</sup>産総研・AIセンター

sakuraba@cbms.k.u-tokyo.ac.jp

RNA(リボ核酸)は生体分子の一種であり、通常、生体内では一本鎖として存在しているが、RNA 分子内あるいは分子間で Watson-Crick 対と呼ばれる水素結合を形成することで、二重鎖構造を部分的に形成し複雑な構造と特異な挙動を示すことが知られている。二重鎖構造の安定性が生体内の転写・翻訳の制御に関わることがいままでに明らかになっており、分子シミュレーションなどで RNA を対象とするためには、この二重鎖構造の安定性を精度良く再現する必要がある。RNA は分子サイズが比較的大きいこと、前述の通り水素結合などのミクロな相互作用がマクロな構造形成に寄与することから、古典分子動力学(MD)シミュレーションは RNA 解析の手段となり得る。しかしながら、MD シミュレーションが RNA 二重鎖構造の安定性を正確に反映するかについては、今まで直接的・定量的な比較はあまり行われず、比較的短時間の MD シミュレーションの間、二重鎖構造が保持されるか否かのみが主な議論の対象であった。

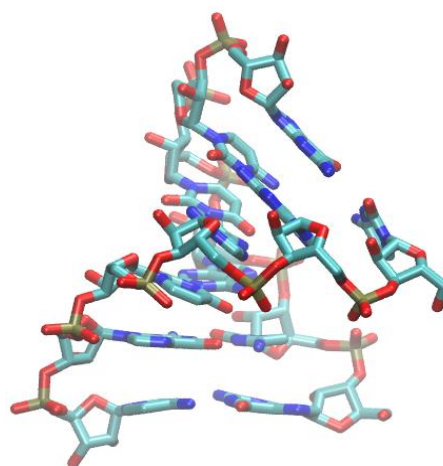
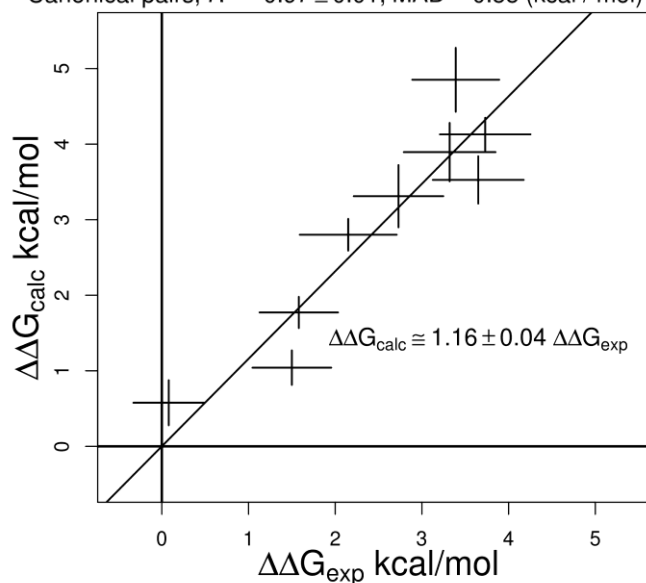


図 1: 対象 RNA 分子の構造。周囲の水や水素原子を除外して表示している。

今回、我々は RNA-RNA 間の結合自由エネルギーを対象として、網羅的な相対自由エネルギー計算を行い、実験値との比較を試みた[1]。6塩基長の RNA 二本が二本鎖構造を組んだ状態(図 1)に対し、プリン環・ピリミジン環を保存した変異を考え、1 ないし 2 塩基対を変異させた場合の相対自由エネルギー $\Delta\Delta G$ を自由エネルギー摂動法で求めた。計算には AMBER14SB 力場を用いた。実験値との比較では平均絶対誤差が 0.55 kcal/mol,  $R^2 = 0.97$  となり(図 2)、AMBER14SB 力場での MD シミュレーションが高い精度で RNA 二重鎖構造の安定性を再現していることが示された。発表ではサンプリング法など計算上の種々の工夫、力場の選択による結果の違いなどについても述べる。

Experimental vs. calculated relative free energies  
Canonical pairs,  $R^2 = 0.97 \pm 0.01$ , MAD = 0.55 (kcal/mol)



[1] Sakuraba, Asai & Kameda, J. Phys. Chem. Lett. 6, 4348 (2015).

図 2: 実験と計算双方から得られた結合自由エネルギー相対値の比較。Reprinted with permission from [1]. Copyright 2015 American Chemical Society.



## Friedel-Crafts アルキル化反応の選択性に関する速度論的研究

○三瓶 匡史<sup>1</sup>, 住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理

mercy\_midsummer@eis.hokudai.ac.jp

**【序論】** Friedel-Craftsアルキル化反応は、ルイス酸触媒下で芳香環にアルキル基を導入する求電子置換反応である<sup>[1]</sup>。この反応は、芳香環の置換基に応じて配向性が異なる。塩化アルミニウムを触媒として、トルエンと塩化 $t$ -ブチルを0 °Cで反応させると、 $t$ -ブチル基が導入される位置は、トルエンのオルト位：メタ位：パラ位 = 0 : 30 : 70 の比となることが実験的に分かっている<sup>[2]</sup>。本研究では、各位置異性体の反応機構、および自由エネルギープロファイルを明らかにした。さらに、得られたプロファイルを用いた速度論解析を行い、生成比を議論した。

**【計算手法】** トルエン、塩化 $t$ -ブチル、 $Al_2Cl_6$ 、それぞれ1分子ずつの反応を想定し、計算を行った (Fig.1)。計算には当研究室で開発中の単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法を用い、これら3分子の反応における中間体 (Int.) の構造、遷移状態 (TS) 構造、および固有反応座標 (IRC) を系統的に求めた。B3-LYP+D3 / 6-31+G\*\*で得られた構造を最適化した。

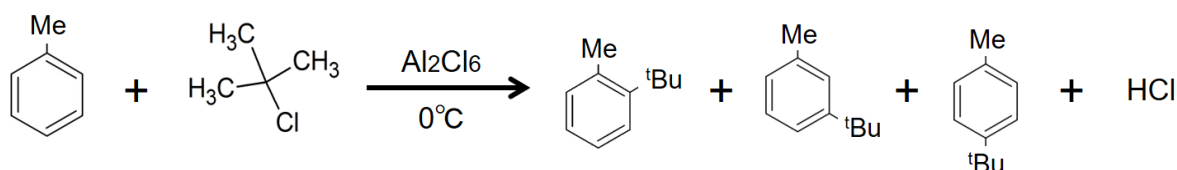
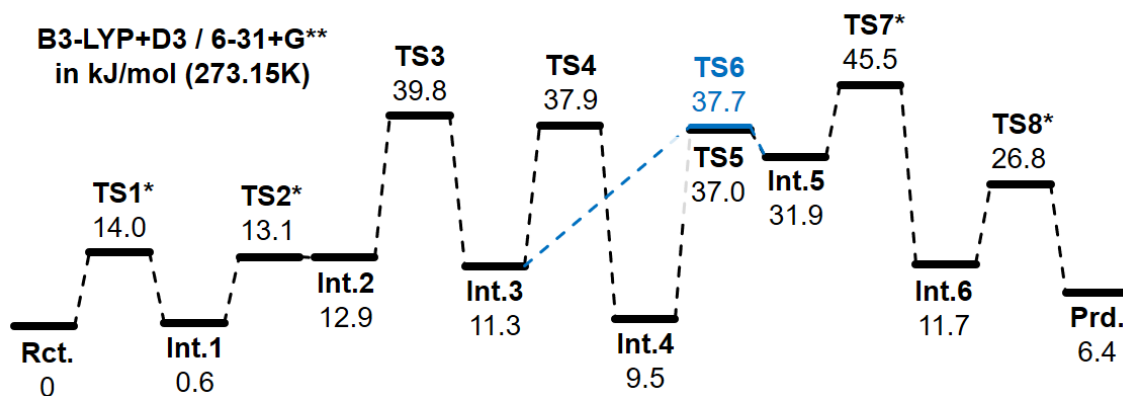


Fig.1 計算を行った反応

**【結果】** 得られたパラ位の反応の自由エネルギープロファイルを Fig.2 に示す。オルト位、メタ位の反応の自由エネルギープロファイル、および速度論解析の結果の詳細については当日報告する。



\*のついたTSは無障壁経路上の自由エネルギー極大点

Fig.2 パラ位の反応の自由エネルギープロファイル

[1] László Kürti, Barbara Czako, 人名反応に学ぶ有機合成戦略, 178-179.

[2] Maurice J. Schlatter, Robert D. Clark, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 75 (2), 361-369

## 混合 MC/MD 反応法における化学反応過程の実時間解釈：二次の可逆反応系への適用

○鈴木 雄一<sup>1</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>名大院情報科学, <sup>2</sup>京大 ESICB, <sup>3</sup>CREST-JST

suzuki@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序論】我々は、大規模な複合化学反応系を取り扱うためのアトミスティックシミュレーション手法として混合MC/MD反応法[1]を開発し、現在もその拡張を進めている。これまでに、本手法を逆浸透膜として用いられる芳香族ポリアミド膜[2]や二次電池の負極表面に生成される不動態被膜[3,4]などの形成過程に適用し、それらの微視的機構を明らかにしてきた。本研究では、そのような複雑な化学反応系における経時変化の解明に向けて、本手法における化学反応過程に対して実時間解釈を与える理論を提案する。この理論の適用例として、水素とヨウ素からヨウ化水素が生成される二次の可逆反応 ( $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ ) を対象系に選び、各成分濃度の実時間変化の見積もりを試みた。

【理論と方法】一般に、ある成分 $A_i$ に着目したとき、微小時間  $dt$  は、 $A_i$ の微小濃度変化  $d[A_i]$ と、時間  $t$  と $A_i$ が関わる全反応の反応速度定数群 $\{k^{R_i}\}$ 及び濃度群 $\{[A_i]\}$ の関数を用いて次式のように書ける。

$$dt = d[A_i] / f_{A_i}(t, \{k^{R_i}\}, \{[A_i]\}) \quad (1)$$

このとき、成分 $A_i$ に関するある MC/MD サイクル $k$ での有効時間を $\Delta t_{A_i,k}$ とすると、そのサイクル前後での濃度変化 $\Delta[A_i]_k$ とそのサイクルでの濃度群 $\{[A_i]_k\}$ を代入することによって、 $\Delta t_{A_i,k}$ は次式のように導かれる。

$$\Delta t_{A_i,k} = \Delta[A_i]_k / f_{A_i}(t, \{k^{R_i}\}, \{[A_i]_k\}) \quad (2)$$

この $\Delta t_{A_i,k}$ をMC/MDサイクルで積算することによって、時間の見積もりが可能となる。

【結果と考察】混合 MC/MD 反応法によって 500 K におけるこの化学反応過程のシミュレーションを実行した。その結果、図(a)に示す MC/MD サイクルに対する  $\text{H}_2$  と  $\text{HI}$  の濃度変化を得た。この結果をもとに、(2)式を適用して $\Delta t_{\text{H}_2,k}$ を求め、MC/MD サイクルで積算したところ、図(b)に示す時間に対する  $\text{H}_2$  と  $\text{HI}$  の濃度変化を得た。その経時変化は、解析解 (図(b),実線) と非常によく一致した。実際に、成分  $\text{H}_2$  の半減期を求めたところ、 $\sim 9.6 \times 10^4 \text{ h}$  と得られ、解析解 $\sim 9.8 \times 10^4 \text{ h}$  とよい一致を示した。

このように、一般にどのような複雑な反応系においても、反応速度式系の構築ができさえすれば、混合 MC/MD 反応法と本理論の適用によって、その経時変化の解明が可能となる。

発表当日は、対象系の混合 MC/MD 反応法における取り扱いを含め、その化学反応過程の実時間解釈についてより詳細に議論する予定である。

[1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, Chem. Phys. Lett., 583, 80 (2013).

[2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. B, 119(22), 6776 (2015).

[3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. C, 118(20), 10874 (2014).

[4] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P.Uppala, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. C, 119(32), 18046 (2015).

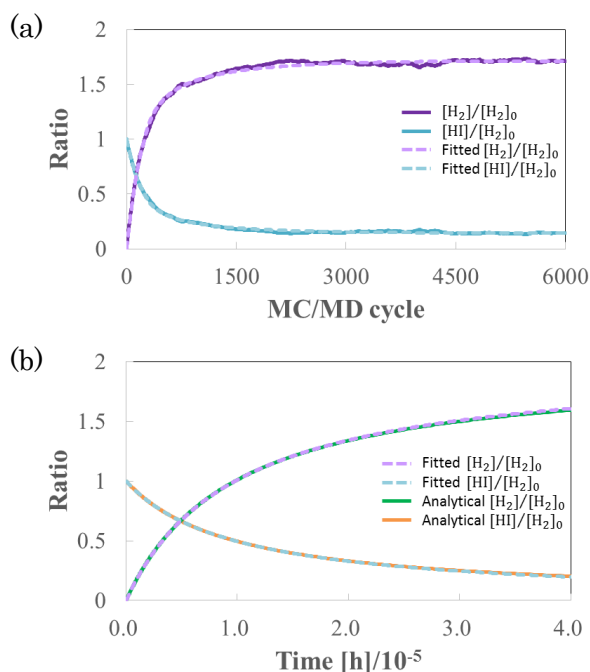


図. 500 K における MC/MD サイクルに対する  $\text{H}_2$  と  $\text{HI}$  の濃度変化(a), 及び時間に対する  $\text{H}_2$  と  $\text{HI}$  の濃度変化とその解析解

## Theoretical Study on Cooperative Catalysis of Constrained Pincer-type Phosphorus Compound: Mechanism, Electronic Process, and Prediction

○Guixiang Zeng<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>1</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>2</sup>

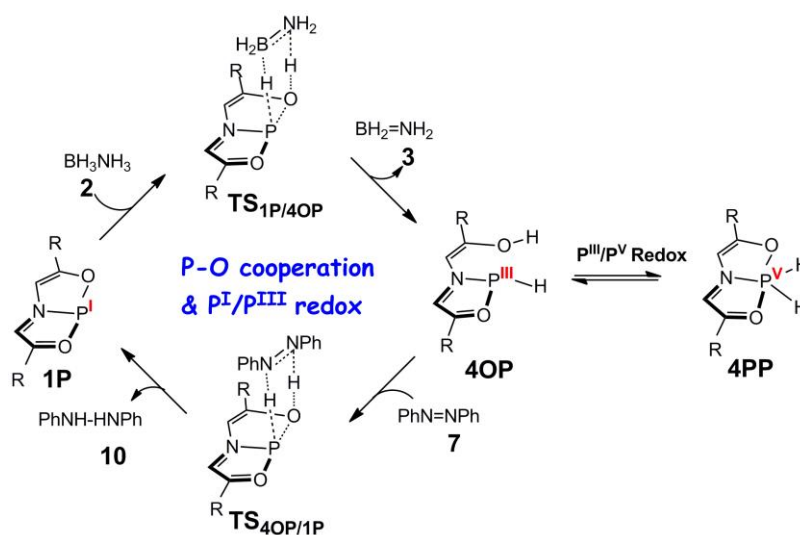
<sup>1</sup> 北大院理, <sup>2</sup> 京大福井センター

gxzeng@mail.sci.hokudai.ac.jp

Main-group element compounds are promising cheaper and green alternatives to transition-metal complexes in catalyses for their excellent reactivity similar to that of transition-metal complexes in typical elementary reaction steps [1]. However, the catalytic cycles by main-group element compounds are rare as compared with those by transition-metal complexes. Note that the metal-ligand cooperation catalytic cycle and the redox cycle are often found in the catalyses by transition-metal complexes. Therefore, constructing catalytic cycles is of crucial importance for the development of the catalyses of main-group element compounds, which would provide new possibilities for chemical syntheses.

Radosevich et al. reported a transfer hydrogenation reaction of azobenzene with  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  mediated by a constrained phosphorus compound **1P** in 2012 [2]. We theoretically investigated this reaction to explore its mechanism with DFT method, where GRRM program was employed to search transition states [3]. The CCSD(T) and ONIOM(CCSD(T):MP2) methods were employed to elucidate the electronic processes of the reaction. Our computational results demonstrated that the reaction occurs through a phosphorus-ligand cooperation catalytic cycle (Scheme 1), in which the oxidation state of the phosphorus center changes between +I and +III. This electronic feature is different from that of the metal-ligand cooperation catalytic cycle, where the oxidation state of the metal center does not change.

We also investigated the substituent and framework effects on the activity of **1P**. More active pincer-type phosphorus catalyst was theoretically designed, which exhibits much wider applications than the experimentally reported one.



**Scheme 1.** Reaction mechanism of the transfer hydrogenation reaction mediated by **1P**.

[1] P. P. Power, *Nature* **463**, 171 (2010).

[2] N. L. Dunn, M. Ha, and A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11330 (2012).

[3] G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, and S. Sakaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4633 (2014).

# 2P23

非共鳴パルスによる動的シュタルク効果を用いた IBr の選択的光解離の最適制御

○田代 智大, 吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

tomohiro.tashiro.p1@dc.tohoku.ac.jp

【序】非共鳴パルスを用いれば、振動数やフランク・コンドン領域などの制約を受けないため、分極相互作用を用いて目的の状態を直接制御できる。回転ラマン散乱を利用した分子の整列制御は代表的な応用例である。一方、光化学反応においては、動的シュタルク効果による非断熱遷移の制御が期待され、IBr の選択的光解離を目的に制御実験[1]が報告された。そこで本研究は、非線形の最適制御シミュレーション[2]を適用し、最適な制御機構を明らかにする。

【理論】IBr の光解離を図 1 に示す 3 電子状態( $X$ ,  $B$ ,  $Y$ ) で記述する。①共鳴ポンプパルスにより  $B$  状態に振動波束を生成する。これに②最適な非共鳴レーザーパルス  $E(t)$  を照射し、 $\text{Br}$  または  $\text{Br}^*$  の一方を選択的に生成する。解離確率を求めるため、ターゲット演算子

$$W = \int dr |Dr\rangle w(r) \langle Dr|, D = B \text{ または } Y \quad (1)$$

を導入する。ここで、 $w(r)$  は解離とみなす核間距離を指定する重み関数である。最適なパルスは目的時刻  $t_f$  における期待値  $F = \langle \psi(t_f) | W | \psi(t_f) \rangle$  を最大にするパルスと定義される。変分法を用いて導出されるパルス設計方程式とシュレーディンガー方程式を連立して解き、最適パルス  $E(t)$  と解離ダイナミクスを求める。

【結果】準備評価として、初期時刻  $t=0$  に  $B$  状態にフランク・コンドン波束が生成したと仮定し、 $\text{Br}$  または  $\text{Br}^*$  の解離確率を最大化する。図 2 に示すように、最適解は異なる中心時刻をもつ単一の超短パルスとして求められた。図 2 挿入図に各パルスに対応した解離確率を示す。 $\text{Br}^*$  への解離を促進するパルスは、図 3 に示すように波束がポテンシャル交差点を通過する前に照射される。通過の際は、電場により変形された光誘起ポテンシャル面と波束は互いに逆向きに動く。これにより、波束の相対速度が増加し、透熱ポテンシャルの乗り移りの確率が減少し、 $\text{Br}^*$  への解離確率が増加すると解釈できる。

【参考文献】

[1] B. J. Sussman *et al.*, *Science* **314**, 278 (2006).

[2] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).

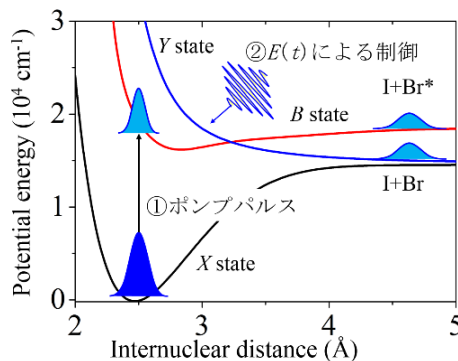


図 1 IBr の透熱ポテンシャル

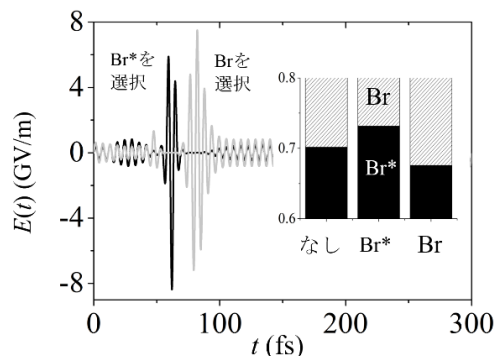


図 2 最適パルスと解離確率

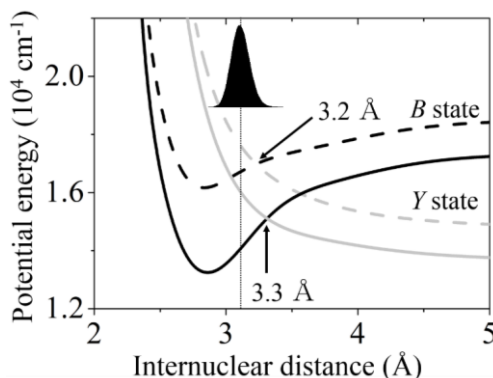


図 3 光誘起ポテンシャル(実線)とパルス照射時の B 状態上の波束の位置

## Primary Rigged QED 理論に基づいた誘電応答に関する研究

○築島 千馬<sup>1</sup>, 瀬波 大士<sup>1</sup>, 立花 明知<sup>1</sup><sup>1</sup>京大院工

tsukishima.kazuma.55v@st.kyoto-u.ac.jp

Quantum Electrodynamics (量子電磁力学, QED)は場の量子論のひとつであり、ミクロの世界を精密に描像できる。例えば電子の二重スリットについて、スクリーン上における電子の到達位置は量子力学では確率解釈でしか与えられないが、QEDの場合、時々刻々と到達位置を予言できる。これがQEDに基づいた計算を行う動機のひとつである。また、近年集積回路の微細化が進んでおり、現在MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)のゲート絶縁膜厚が2nm以下までに薄い製品が存在している。このような数nmの領域での誘電特性は原子・分子レベルのミクロな観点からの議論が必要であり、場の量子論による局所的な物理量が適している。

本研究ではPrimary Rigged QED理論[1,2]と呼ばれる電子を2成分スピノルとして記述する理論に基づくシミュレーションを行う。シミュレーションに際して物理量計算には我々が開発しているプログラムパッケージQEDynamics[3]を用いる。計算対象としてポジトロニウムを扱う。

本研究では演算子の時間発展に加えて波動関数の時間発展を計算できるようコードの拡張を行う。ポジトロニウムの波動関数の時間発展式は以下のように近似を取り入れて扱う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi^X = \sum H_{XY} \Phi^Y, \quad (1)$$

$$X, Y = 1_m 1_n 0, 1_m 1_n 1_l, 1_m 1_n 2_{l_1 l_2}, \quad (2)$$

$$H_{XY} = \langle X | \hat{H} | Y \rangle, \quad (3)$$

$$|X, Y\rangle = |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 0_\gamma\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 1_{\gamma l}\rangle, |1_{e_m^-} 1_{e_n^+} 2_{\gamma l_1 l_2}\rangle. \quad (4)$$

$H_{XY}$ の計算は計算コストを抑えるためにハミルトニアン内の大きな寄与を与える項のみを計算し、波動関数 $\Phi$ の時間発展計算は差分法によって計算している。また時間発展計算にはハミルトニアンを要するが、QEDに基づくハミルトニアンの導入にはthermalizationを用いる。波動関数の時間発展を考慮するにあたり物理量計算を開始する時刻での状態ベクトルを自由に設定することができるようになり、この設定時刻の違いによる状態ベクトルの違いがQEDにおけるハミルトニアンの時間依存性を通じて物理量の違いとして現れることが予想される。

今回物理量としてポジトロニウムの誘電応答に着目する。過去にポジトロニウムを対象としてQEDynamicsを用いた誘電応答の計算は報告されていないため、水素原子の誘電応答と比較することで対象をポジトロニウムとした計算の妥当性を検証する。そして得られた計算結果から正しくコーディングされているかを確認する。

- [1] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity", Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters); Eds. by S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, Chapter 12, pp. 235-251 (2013).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, and A. Tachibana, (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>).



## 青色光受容体 LOV ドメインの 二つの反応経路に関する QM/MM 研究

○中川節子<sup>1</sup>, Oliver Weingart<sup>2</sup>, Christel Marian<sup>2</sup>

<sup>1</sup>金城学院大学, <sup>2</sup>Heinrich Heine Univ.

naka@kinjo-u.ac.jp

〔序論〕 LOV (Light, Oxygen and Voltage) ドメインは、細菌から植物において利用されている青色光受容体であり、発色団として酸化型のフラビンモノヌクレオチド (FMN) 1 分子を含む。照射により一重項励起した FMN は項間交差により三重項に移り、イソアロキサジン (IA) 環の C<sub>4a</sub> 位でシステイン側鎖と共有結合を形成する。これが引き金となってシグナルが伝達される。光励起反応は三重項からビラジカル中間体を経て、再度、項間交差を起こし基底状態に落ちると考えられているが、三重項の量子収率より生成物の収率が高いという実験結果もあり、いくつかの反応機構が提案されている。本研究では QM/MM 法を用い LOV ドメインの光励起反応を詳細に研究し、主として二つの反応経路があることを示す。

〔方法〕 YtvA タンパク質の X 線結晶構造 (PDB ID 2PR5) をもとに計算モデルを構築した。結晶水を含むアミノ酸 102 残基と FMN を 35 Å の水の球内に配置した。QM 領域は、ルミフラビン、Cys62、Gln123 と 1 分子の結晶水を含む。X 線構造では、Cys62 の側鎖は 2 つの配座異性体を持つ。一つは結晶水と水素結合を形成し (Conf A, 70%)、もう一つは Cys62 自身のカルボニル基と水素結合を形成する (Conf B, 30%)。二つの配座異性体を出発点として、励起反応の経路を求めた。計算には ChemShell を用いた。MM と QM 計算に使用したパッケージは、それぞれ DL\_POLY と TURBOMOLE である。MM 部分には CHARMM/TIP3P の力場を用いた。構造最適化は TDDFT/B3LYP で行った。最適化後、DFT/MRCI で 1 点計算を行っている。基底関数は TZVP を用いた。

〔結果と考察〕 図には S<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>、T<sub>1</sub> の QM(DFT/MRCI)/MM エネルギープロファイルを示した。光励起した S<sub>1</sub> では、Conf A も B も Cys62 側鎖の SH 基の回転は比較的容易に起こる。Conf A では、SH 基がちょうど IA 環のジメチルベンゼン上に来た時 (反応座標 1.3 Å) に S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> の縮退が起こり、S<sub>1</sub>/T<sub>1</sub> のスピン軌道結合定数も増大するため、項間交差が起こると考えられる。その後 T<sub>1</sub> 状態では SH 基の H が IA 環の N<sub>5</sub> 上に移動し、ビラジカルが生じ、再度、項間交差 (T<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>) を起こし生成物が生じる。一方、Conf B では、S<sub>1</sub> と T<sub>1</sub> の接近は起こるが、スピン軌道結合定数は Conf A の 1/10 程度で、項間交差は起こりにくく、S<sub>1</sub> のまま H 移動が起こり、その後、生成物になるか初期状態に戻るものと考えられる。このように LOV の光励起反応では、二種類の反応経路があると推定される。

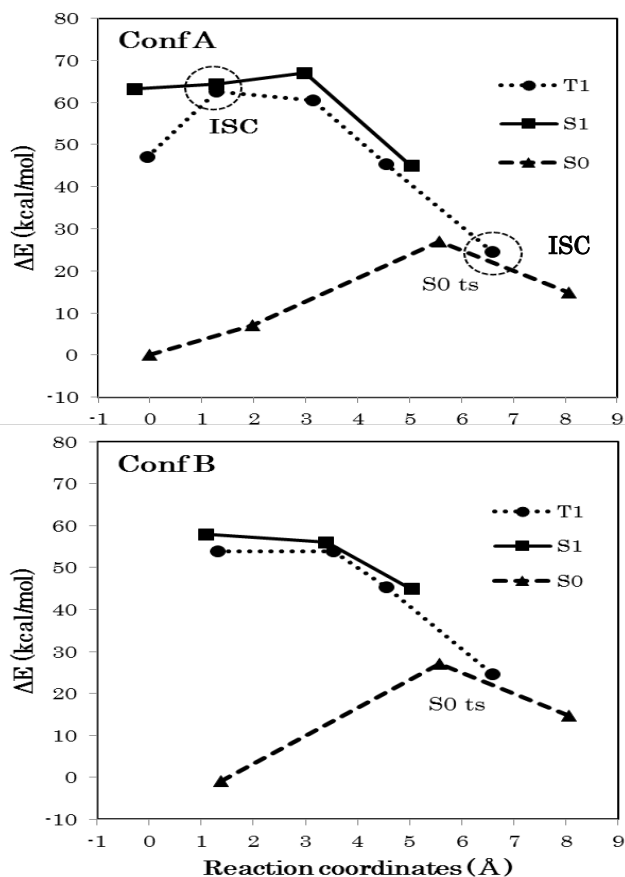


図 LOV の光励起反応プロファイル

## 局所電気伝導率を用いた分子のコンダクタンス評価方法

○中西 真<sup>1</sup>, 埜崎 寛雄<sup>1</sup>, 瀬波 大土<sup>1</sup>, 立花 明知<sup>1</sup><sup>1</sup>京大院工

nakanishi.makoto.53n@st.kyoto-u.ac.jp

ナノ材料に対してその電気伝導特性を理解するために、局所的な解析を行う必要がある。場の理論である QED において物理量は場の量(密度量)として扱うことができるため、局所的な解析を行える。

本研究では Rigged QED[1]に基づく局所電気伝導率テンソルを用いて電気伝導現象に対する解析を行う。計算対象にはベンゼンジチオール(BDT)を選択し、非平衡グリーン関数法に基づいたシミュレーションを通じて解析を行う。そして得られた局所電気伝導率テンソルからコンダクタンスを計算する 2 つの方法を提案する。最終的な目的としては、局所的な電気伝導特性の違いが材料全体の電気伝導性にどのように影響を与えるかを定量的に解析する手法を確立することを考えている。

Rigged QED における局所電気伝導率テンソル演算子 $\hat{\sigma}$ は、次のように定義されている[2]。

$$\begin{aligned} \hat{j}(\vec{r}) &= \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r})\hat{D}(\vec{r}) \\ &= \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}) \\ &= \hat{\sigma}_{int}(\vec{r})\hat{E}(\vec{r}) \end{aligned}$$

ここで、 $\hat{j}(\vec{r})$ は電流密度演算子であり、 $\hat{D}(\vec{r})$ は外部電場演算子、 $\hat{E}(\vec{r})$ は電場演算子である。このとき $\hat{E}(\vec{r})$ は $\vec{r}$ における局所誘電率テンソル演算子である。上式に存在する物理量それぞれに対して状態ベクトルを用いて期待値をとると、局所電気伝導率テンソルは次式のように近似することが出来る。

$$\langle \hat{j}(\vec{r}) \rangle = \langle \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{D}(\vec{r}) \rangle$$

そして、有限差分法を用いてこの $\langle \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r}) \rangle$ の $xx$ 成分を計算し、コンダクタンスを計算する。計算するコンダクタンス $G$ には、電流 $I$ とバイアス電圧 $V_B$ によって表現される $G = I/V_B$ の関係式を出発点として 2 種類を提案する。

本研究ではバイアス電圧が一様に $x$ 方向に印加されており、図 1 のように BDT の S 原子と一次元 Au ナノワイヤ電極が $x$ 軸方向に結合していると仮定する。図 2 はデータの一部として 0.5 ~ 4.0[V]のバイアス電圧を印加した際に、各バイアス電圧に対する BDT のコンダクタンスを示したものである。発表では一般にコンダクタンスの計算に用いられる Landauer の公式を元にしたものを含めて複数のデータを並べ、比較しながら局所電気伝導率テンソルとコンダクタンスの関係等について議論する。

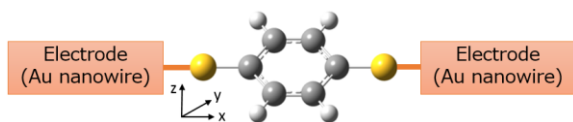


図 1. 計算モデル

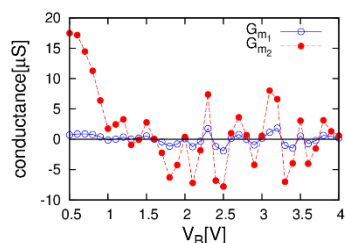


図 2. 0.5 ~ 4.0[V]のバイアス電圧を印加した場合のコンダクタンス

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001)  
 [2] A. Tachibana, J. Mol. Structure : TEOCHEM, **943**138 (2010)

## シングレットフィッションに対する 分子間パッキング効果の理論研究

○永海 貴識<sup>1</sup>, 伊藤聡一<sup>1</sup>, 久保孝史<sup>2</sup>, 中野雅由<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院基礎工, <sup>2</sup> 阪大院理

takanori.nagami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】シングレットフィッション(singlet fission, 以下 SF)は、光吸収により一つの有機分子上に生成した一重項励起子が、隣接分子との相互作用により、二つの分子上にそれぞれ分布する二つの三重項励起子に分裂する現象である。SF を起こす分子を用いることで、有機太陽電池の光電変換効率向上が期待されるため、実験・理論両面から近年盛んに研究されている。SF に関する励起エネルギー適合条件に基づき、様々な分子種が SF 候補分子として提案されている[1]。一方、SF は分子間で生じる現象であるため SF 候補分子種選定のためには、分子間パッキングの効果の検討が必須である。本研究では、このエネルギー適合条件を満たしながらも SF を発現しなかったペロピレン分子[2]の様々な二量体配置を用いて、量子化学計算から SF を起こしやすい分子配置を探索する。

【計算方法・結果】フェルミの黄金律から、光励起された一重項励起状態から相関三重項対状態に至るまでの遷移確率は、SF 有効ハミルトニアン $|H_{\text{eff}}|$ の自乗に比例する。一方のペロピレン分子を固定し、もう一方の分子を 3.4 Å 離れた平面上で、分子同士の平行を保ったままスライドさせてできる種々の二量体配置 (図 1(a)) において、 $|H_{\text{eff}}|$ を算出した。モノマーの構造最適化、 $|H_{\text{eff}}|$ の算出には RB3LYP/6-31G(d)法を用いた。計算の結果、 $|H_{\text{eff}}|$ の分子配置依存性が明らかになり、特に分子長軸方向にスライドさせた二量体配置においては、 $|H_{\text{eff}}|$ がスライド距離に依存して顕著に増減を繰り返すことがわかった (図 1 (b))。当日の発表では、結果の詳細を報告するとともに、 $|H_{\text{eff}}|$ の大小を支配する因子について、分子間軌道相互作用の観点から議論する。

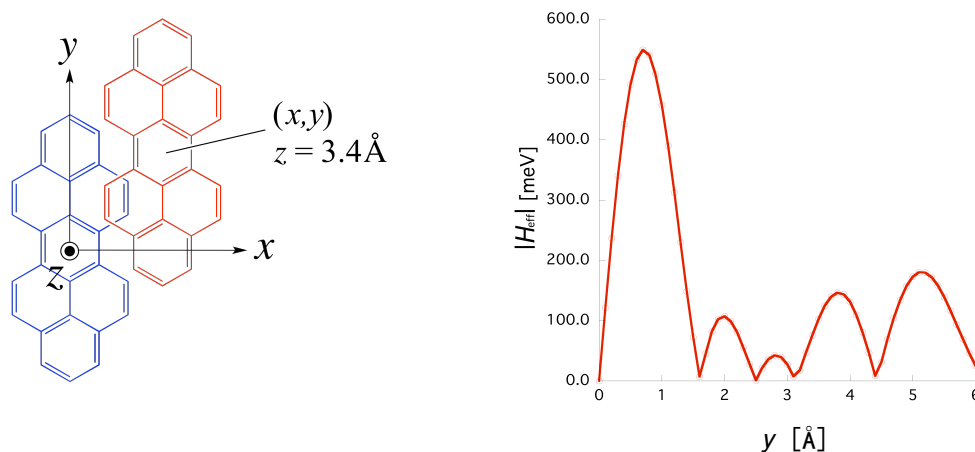


図 1 (a)ペロピレン二量体モデル。(b)ペロピレン二量体の有効ハミルトニアン $|H_{\text{eff}}|$ の長軸方向スリップ  $y[\text{Å}]$ に対する変化。

### 【参考文献】

- [1] (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (c) S. Ito, T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19729.  
[2] V. M. Nichols *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16802.

## 酸化セリウム触媒の酸・塩基特性に関する理論的研究

○中山 哲<sup>1</sup>, 田村 正純<sup>2</sup>, 清水 研一<sup>1</sup>, 長谷川 淳也<sup>1</sup><sup>1</sup>北大触媒研, <sup>2</sup>東北大院工

nakayama@cat.hokudai.ac.jp

酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) は特異な酸・塩基特性や酸化還元特性を示すために、幅広い分野で利用されている。最近では、低温条件下 ( $<200^\circ\text{C}$ ) での液相有機合成反応に有効であることが示されており、触媒としての活用範囲がますます広がってきている。しかし、未だ表面の活性点 (酸・塩基点) の役割については不明瞭な部分が多い。

本研究では、水中における有機合成反応をターゲットとし、水/酸化セリウム界面における水分子の構造やダイナミクスと酸・塩基の協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について、第一原理シミュレーションを用いて検討する。

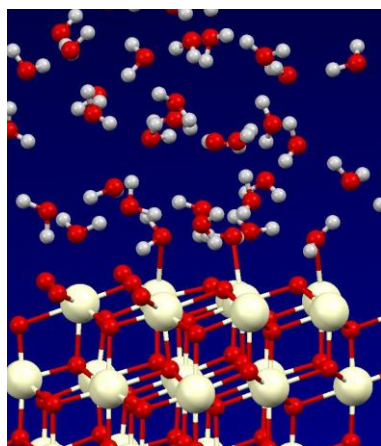
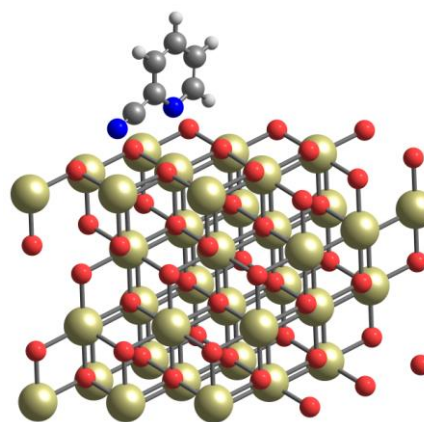
まず、第一原理分子動力学シミュレーションにより、水/ $\text{CeO}_2(111)$ 界面の状態を解析した。トラジェクトリの解析により、吸着している水の半数程度が解離していること、また、プロトン移動が起こりやすくなっていることがわかり、界面付近で水分子が活性化されていることが観測された。

次に、2-cyanopyridine の吸着状態とアミドへの水和反応を検討した。最近、この水和反応が低温 ( $30^\circ\text{C}$ ) でも高活性で起こることが示され、さらに興味深いことに、この反応は4-cyanopyridine ではほとんど起きないことが報告されている [1-2]。この反応メカニズムと基質選択性を議論するために、まずは 2-cyanopyridine の水中での吸着状態を調べたところ、pyridine 環の N 原子は Ce 原子と強く結合し、CN 基の N 原子も表面の Ce 原子と結合することで、二点により吸着状態を保っていることがわかった。また、CN 基の N 原子のみでの結合では弱いため、水中に解離してしまうこともわかった。

自由エネルギー計算を基に反応メカニズムを検討したところ、表面に吸着して活性化されている水が反応に関与していることがわかった。詳細なメカニズムについては当日報告する。

## References

1. M. Tamura, H. Wakasugi, K. Shimizu, and A. Satsuma, Chem. Eur. J. **17**, 11428 (2011).
2. M. Tamura, K. Sawabe, K. Tomishige, A. Satsuma, and K. Shimizu, ACS Catal. **5**, 20 (2015).

Fig.1 Snapshot of water/ $\text{CeO}_2(111)$  interfaceFig.2 Adsorption of 2-cyanopyridine on  $\text{CeO}_2(111)$

分極を考慮した自由エネルギー成分分割法による酵素反応阻害メカニズムの解析

○野中 康太郎<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup> RIMED

k\_nonaka@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序論】消化酵素 Trypsin はタンパク質中の塩基性アミノ酸 Lys および Arg を識別し、その隣にあるペプチド結合を切断することが知られている。一方その阻害剤 Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor (BPTI) は Trypsin の活性部位に結合し、その働きを阻害するが、その詳細な阻害メカニズムは明らかにされていない。本研究では Free Energy Gradient(FEG)法<sup>1</sup> と Nudged Elastic Band(NEB)法を組み合わせた FEG-NEB 法による自由エネルギー面上の反応経路最適化と自由エネルギー成分分割法を用いた残基間相互作用の解析を行い、その詳細な阻害メカニズムの解明を試みた。FEG の算出は外場や分子構造の変化に対する分子の誘起分極を高速かつ高い信頼性で計算することができる charge and atom dipole response kernel(CDRK)モデル<sup>2</sup>を用いて行った。

【方法】Trypsin と BPTI の複合体で生じる反応経路最適化を FEG-NEB 法で行った。さらに CDRK モデルを用いた自由エネルギー成分分割法を提案した。この方法を用いると自由エネルギー変化は QM 領域のエネルギー変化と周辺アミノ酸残基からの自由エネルギー変化への寄与  $\Delta A_i$  の和として表すことができる。ここで  $\Delta A_i$  は次式となる。

$$\Delta A_i = \left\langle \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Big|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Big|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{vdW}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Big|_i + \frac{\partial E_{\text{QM/MM}}^{\text{cov}}}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \Big|_i \right\rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}} \cdot \Delta \mathbf{r}_{\text{QM}} \quad (1)$$

ここで QM 領域の分極エネルギー  $E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}}$  および QM-MM 間の静電相互作用エネルギー  $E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}}$  は CDRK モデルを用いると以下で表される。

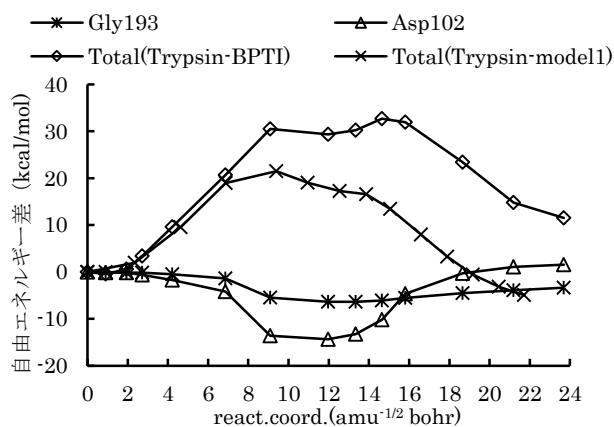
$$\frac{\partial (E_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}} + E_{\text{QM/MM}}^{\text{est}})}{\partial \mathbf{r}_a^r} \Big|_i = -Q_a \mathbf{E}^r(\mathbf{r}_a) \Big|_i - \sum_{t \in x,y,z} \mu_a^t \frac{\partial \mathbf{E}^t(\mathbf{r}_a)}{\partial \mathbf{r}_a^r} \Big|_i + \sum_b \kappa_{b,ra} v(\mathbf{r}_b) \Big|_i - \sum_b \sum_{s \in x,y,z} \gamma_{sb,ra} \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b) \Big|_i \quad (2)$$

ここで  $\kappa$ ,  $\gamma$  はそれぞれ分子の構造変形に対する電荷の応答核と原子双極子モーメントの応答核である。

【結果】Trypsin-BPTI に対して自由エネルギー成分分割法を適用した結果、Asp102 と Gly193 が反応の安定化に大きく寄与していることが明らかになった。これらの結果は、すでに提案されている反応機構と矛盾しない。また model ポリペプチドと Trypsin の複合体について同様に解析したところ、反応障壁は Trypsin-BPTI と比較して低くなった。当日はこれらの結果が得られた理由について報告する。

#### 【参考文献】

1. M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 8202-8208
2. T. Asada, K. Ando, S. Koseki, M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26955-26968





## Neumann-Wigner および Schrödinger の原論文の 記述に関する考察

○野平 博之<sup>1</sup>、野平 俊之<sup>2</sup>

<sup>1</sup>埼玉大名誉, <sup>2</sup>京都大エネ研

[h.nohira@icom.home.ne.jp](mailto:h.nohira@icom.home.ne.jp)

1. さきに、福井理論と Woodward-Hoffmann 理論の統一理論に関連して、軌道相関図に非交差則を適用する必要がないこと<sup>1)</sup>、および時間依存の Schrödinger 方程式と云えども非定常状態を正確には記述できないこと<sup>2)</sup>を指摘した。これらの問題に関して提唱者である Neumann-Wigner および Schrödinger がそれぞれの原論文でどのように述べているかを明らかにすると共に、量子化学反応動力学との関係について考察する。

2. Neumann と Wigner は、“Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen” という論文<sup>3)</sup>で Fig. 1 を挙げ、主に断熱変化における系のエネルギー  $E$  の挙動を論じている。しかし、その後半の数行に「変化の速度が大きい場合、エネルギーは非交差とはならず、 $E_2 \rightarrow E_1$  のように変化する」と述べている。その後、この記述が顧みられることなく無視されてきたのは、化学素反応の速度が的確に認識されてこなかったためと思われる。

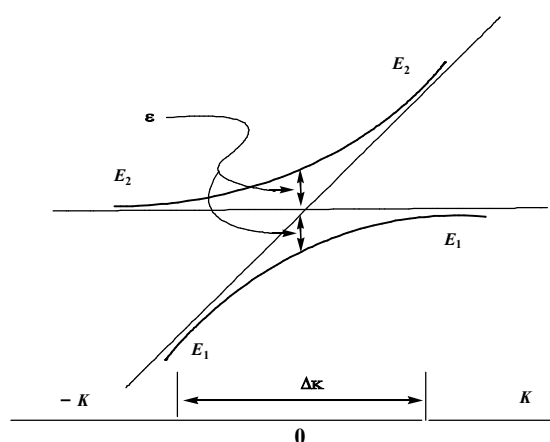


Fig. 1 The electronic state diagram shown in the Neumann-Wigner's paper<sup>3)</sup>.

3. Schrödinger は“Quantisierung als Eigenwertproblem” という論文<sup>4)</sup>の中で、微分形の時間依存波動方程式(1)の解に関して、「時間  $t$  について、エネルギー  $E$  に関する周期因子(2)で表される解ではなくて、4 次の波動方程式をつかみ出さなければならないが、これには成功しなかった」と述べている。その後、この記述がどのように受け止められているのであろうか。ここでは、式(3)を用いた微分演算法<sup>5)</sup>、および広く用いられている式(4)の適用例<sup>6)</sup>の奇妙さについて考察する。

$$\Delta\psi - \frac{2(E-V)}{E^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

$$\psi \approx e^{\pm \frac{2\pi Et}{h}} \quad (2)$$

$$i \frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2\hbar} \omega^2 x^2 \psi \quad (3)$$

$$\psi(r,t) = \sum_n C_n(t) \phi_n(r) e^{-iEt/\hbar} \quad (4)$$

[文献]

1) 野平博之、第12回理論化学討論会、1B6b (2009, 東京大) および H. Nohira, T. Nohira, *J. Theor. Comput. Chem.* **11**, 379 (2012). 2) 野平博之、野平俊之、日化92春年会、2A4-15 (2012, 慶応大). 3) J. von Neumann, E. Wigner, *Z. Physik*, **30**, 467 (1929). 4) E. Schrödinger, *Ann. Physik (4)*, **81**, 109 (1929). 5) L. Susskind, A. Friedman 共著、森弘之訳、スタンフォード物理学再入門、量子力学、pp. 287-288, 日経BP社, 2015. 6) D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics A Time Dependent Perspective*, pp. 7-10, University Science Books, 2007, 同、山下ほか訳、入門量子ダイナミクス、時間依存の量子力学を中心に (上) pp. 8-12, 化学同人、2011.

## 物性値に拘束条件を課した構造最適化計算手法の開発

○原田 伊織<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>1,2</sup>, 長谷川 淳也<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 北大総化院, <sup>2</sup> 北大触媒研

haratai@eis.hokudai.ac.jp

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

【方法】既知の物性値( $\Omega^{exptl}$ )を拘束条件として理論計算に導入する。実験データから得られる物性値( $\Omega^{exptl}$ )と計算から得られる物性値( $\Omega^{calc}$ )を用いて、ポテンシャルエネルギー関数  $E$  に以下のペナルティ関数  $G$  を加える。

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

ポテンシャルエネルギー関数  $E$  にペナルティ関数  $G$  を加えてもターゲットの構造座標以外のすべての極小値が無くなるわけではなく、与える初期構造によってはターゲットの構造座標以外の極小値に収束する可能性がある。この問題を解決するために、以下のような原子間距離  $r_{ij}$  からなるガウス関数  $W$  をターゲットの構造座標以外の極小値に収束する度に加える。

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

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

構造最適化計算は以下の目的関数に対して行う。

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

【結果】今回はイオン化エネルギーを物性値として、ホルムアルデヒドを計算対象とする。まず、安定構造付近で目的のイオン化エネルギーを満たす構造を決定した。次に、一酸化炭素と水素に解離した状態で目的のイオン化エネルギーを満たす構造の決定を行う。ホルムアルデヒドの安定構造から解離状態までにはエネルギー障壁が存在するために、上記の目的関数  $F$  を用いたところ、ホルムアルデヒドの安定構造から出発しても、目的とした解離状態の構造を得ることができた。他の応用例については当日発表する。

直線状縮環共役炭化水素系が持つ開殻性と  
磁気遮蔽テンソルの鎖長依存性についての理論研究

○福田 幸太郎, 藤吉 純也, 永海 貴識, 岸 亮平, 北河 康隆, 中野 雅由

阪大院基礎工

k-fukuda@cheng.es.osaka-u.ac.jp

開殻性は結合の弱さに対応する指標であり、量子化学計算によって算出されるジラジカル因子  $y$  ( $0$  [閉殻]  $\leq y \leq 1$  [完全開殻]) を用いて定量化することができる。我々は最近、五員環を含む実在の縮環共役開殻分子系であるインデノフルオレン系に着目して理論的検討を行い、開殻性を磁気遮蔽テンソルの間に空間的な相関関係があることを見出した [1]。本研究では、これらの相関関係をより詳細に議論すべく、直線状の縮環炭化水素系であるポリアセン (PA) およびジシクロベンタフェーズドアセン (DPA) に着目し、スピン非制限密度汎関数 (UDFT) 法による検討を行う。

モデル分子系には、開殻性を発現する PA、DPA および閉殻の比較系としてスピン制限 DFT (RDFT) 法で計算した PA (PA(R)と示す) を採用する。PA および DPA はいずれも縮環数の増大に伴って開殻性が増大するが、開殻性の発現に寄与する電子の分布である奇電子密度の空間分布は異なる (Figure 1) [2]。PA では中央環の zigzag 端に大きく分布し、DPA では両端の五員環に大きく分布することがわかる。次に中央六員環の分子面から  $1 \text{ \AA}$  上における磁気遮蔽テンソルの面垂直方向成分  $-\sigma_{yy}$  の縮環数  $N$  依存性を Figure 2 に示す。PA の  $-\sigma_{yy}$  は縮環数が大きくなるにつれて上昇し、 $0$  に近づいていく一方、閉殻の比較系として採用した PA(R) では縮環数によらずほぼ一定の値をとることがわかった。これは縮環数の増大に従って発現する奇電子密度によって局所的に  $\pi$  共役性が減少し、結果として  $-\sigma_{yy}$  値が  $0$  に近づいているものと考えられる。また、両端五員環に開殻性が発現する DPA では、縮環数が増加するにつれて中央六員環における奇電子密度分布は減少していき、 $-\sigma_{yy}$  値は縮環数の増加とともに減少し、縮環数  $9$  の時点で PA(R) とほぼ同程度の値に達することがわかった。これらの結果は開殻性と磁気遮蔽テンソルの間に空間的な相関関係があることを示しており、開殻性を通じた有機分子系の  $\pi$  共役性、電子の非局在性の深い理解へとつながると期待される。両端環の  $-\sigma_{yy}$  値の縮環数依存性を含めた詳細は当日報告する。

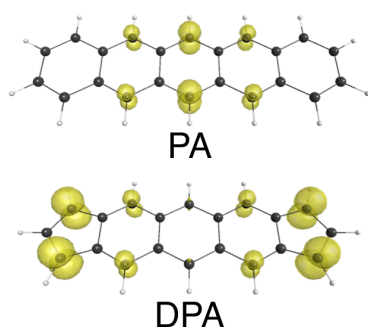


Figure 1. Odd electron density distributions of PA and DPA at  $N = 5$  (contour values of  $0.001$  a.u. for PA and  $0.005$  a.u. for DPA).

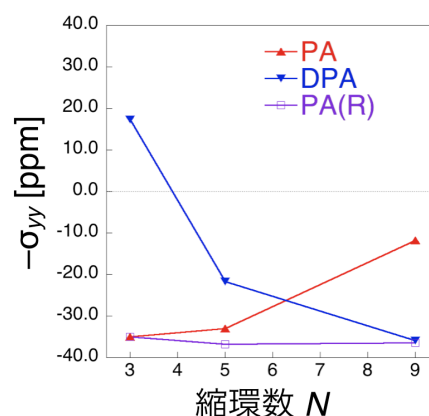


Figure 2. Size dependence of  $-\sigma_{yy}$  value  $1 \text{ \AA}$  above the center of the middle six-membered ring plane.

[1] K. Fukuda et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10620.

[2] S. Motomura et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.

## 量子化学計算と機械学習を用いた化学反応予測システムの開発

○藤波 美起登<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

m-fujinami@fuji.waseda.jp

**緒言:** 化学において反応物から得られる生成物を正確に予測することは重要な課題のひとつである。これまで、情報化学の分野を中心にコンピュータにより化学反応を予測するシステムが多数開発されてきた。特に近年、化合物のグラフ情報を中心的な記述子とした機械学習により反応を予測する ReactionPredictor<sup>[1]</sup>が開発され、その有効性が示された。しかし、予測精度の課題からこれらのシステムが商業的に普及するには至っていない。本研究では予測精度の向上に向けて、非経験的な量子化学計算から得られる様々な情報を記述子とした機械学習により反応を予測する、新たな反応予測システムの基盤を構築した。

**理論と実装:** 本手法では量子化学計算の結果を記述子として用いるために、局在化した軌道の情報を記述する自然混成軌道 (natural hybrid orbital; NHO) を算出する。そして化学反応を「電子を供与する NHO から電子を受容する NHO への電子移動」と定義し、2段階の処理により反応予測を行う。第一段階では NHO と原子に関する記述子を用いて、反応しうる NHO のスクリーニングを行う。第二段階では反応しうると判断された NHO の組み合わせから、ランキング形式で相互作用しやすい NHO の組を予測する。反応データベースには有機化学教科書<sup>[2]</sup>内の 1110 の 2 電子移動反応を用いた。すべての記述子は B3LYP の 6-31++G\*\* (H-Ar)、SDD (K-) レベルの計算により得た。機械学習手法にはニューラルネットワークを用いた。Figure 1 に本手法の概要を示す。

**結果と考察:** Table 1 に本手法 (Present) と ReactionPredictor による反応部位スクリーニングの精度を示す。Table 1 より、Present は ReactionPredictor と比べて少ない記述子数で同等の精度のスクリーニングを実現した。Table 2 に Present と ReactionPredictor による軌道相互作用の予測精度を示す。Table 2 より Present は 84.6%の精度で正しい軌道相互作用を予測した。この予測精度は反応データベース中のデータ数が増加することでさらに向上することが他の数値検証結果から示唆された。発表当日は学習する反応データ数と予測精度の関係および本手法によるラジカル反応などの予測結果も示し、本手法の性質、汎用性を議論する予定である。

Table 1. Results of reactive site screening

	Number of reaction data	Number of descriptors	True negative rate <sup>*1</sup>		False negative rate <sup>*2</sup>	
			donor %	acceptor %	donor %	acceptor %
ReactionPredictor	5551	1500	84.9	68.8	1.9	1.3
Present	1110	24	82.0	75.3	1.0	0.7

\*1 反応しない部位への正しい予測の割合 \*2 反応する部位への誤った予測の割合

Table 2. Results of orbital interaction ranking

	Number of reaction data	Number of descriptors	Accuracy of interaction prediction <sup>*3</sup> %
ReactionPredictor	5551	1500	98.5
Present	1110	48	84.6

\*3 正しい軌道相互作用が上位 5 位以内に予測される割合

[1] M. A. Kayala and P. Baldi, *J. Chem. Inf. Model.*, **52**, 2526 (2012).

[2] M. Jones Jr. 著, 奈良坂紘一他監訳, ジョーンズ有機化学, 第 3 版, 東京化学同人 (2006).

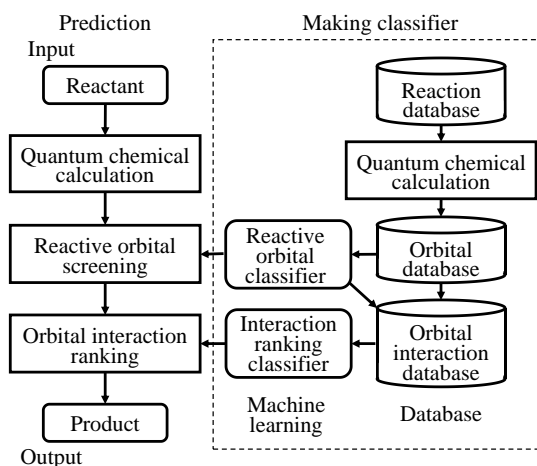


Figure 1. Flowchart of the present scheme

階層型バッファ領域を用いた分割統治(DC)法における  
誤差の自動制御

○藤森 俊和<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2,3,4</sup>, 武次 徹也<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> 北大院総合化学, <sup>2</sup> 北大院理, <sup>3</sup> JST さきがけ, <sup>4</sup> 京大 ESICB  
fuji-0378@eis.hokudai.ac.jp

**【序】** 電子状態計算にかかる時間を線形スケーリングに改善する手法の1つに, フラグメント分割型の分割統治(Divide-and-Conquer: DC)法<sup>[1,2]</sup>がある。DC法では重なりなく分割された中央領域の周囲にバッファ領域を加え, この中で部分系の軌道を展開する。バッファ領域を制御することで誤差を系統的に改善できるが, 誤差が十分に小さくなるバッファ領域の大きさは系に依存しており, 予備計算なしに適切に設定することは困難だった。我々は, 階層型バッファ領域を導入して各 SCF 段階で誤差を見積もる手法を提案している<sup>[3]</sup>。本研究では, この手法を用いてバッファ領域を自動的に変更しながら誤差を制御する手法を開発した。

**【誤差の見積もりと自動制御手法】** 内側と外側という階層型構造を持つバッファ領域を用いたDC計算<sup>[4]</sup>では, 分子軌道の展開には外側バッファ領域までの基底関数を用い, 密度行列の構築には内側バッファ領域までを用いる。密度行列の構築に外側バッファ領域まで用いた場合との密度行列の差を $\Delta\mathbf{D}$ とすると, 一次のエネルギー変化 $\Delta E$ は以下の式で見積もることができる。

$$\Delta E = \text{Tr}[\Delta\mathbf{D}\mathbf{H}(\mathbf{D})] \quad (1)$$

$\mathbf{H}(\mathbf{D})$ は内側バッファ領域までを用いて構築された密度行列 $\mathbf{D}$ に対応するHamiltonian行列である。このエネルギー変化は各SCF段階で計算可能なので, SCFを行いながらエネルギー誤差を見積もることが出来る。さらに, この誤差を外側バッファ領域に含まれる各原子の寄与に分割し, 見積もられた誤差の大きさからバッファ領域を拡大すべきか否かを自動的に判定してバッファ領域を再構築するプログラムを開発した。

**【数値検証】** 水分子500個の箱型モデル系に対してバッファ領域を自動判定させたDC-PM3計算を行った(表1)。比較としてバッファ領域を固定したDC-PM3計算の結果も示す。初期バッファ領域をどのように設定しても, 本手法を適用すると最終的なエネルギー誤差は0.6 mE<sub>h</sub>以下に制御することができた。しかし, 初期バッファ領域のサイズが小さすぎると収束までに要する繰り返し回数が増加し, 計算時間は増大することが判明した。

Table 1. Energy and computational time for the automated DC-PM3 calculation of 500 H<sub>2</sub>O system.

Initial Buffer / Å		Energy / E <sub>h</sub>				Time / s
Inner	Outer	Fixed	(diff.)	Automated	(diff.)	
3.5	4.5	-5973.1151	(+0.1167)	-5973.2312	(+0.0006)	248
4.0	5.0	-5973.1969	(+0.0350)	-5973.2312	(+0.0006)	166
4.5	5.5	-5973.2227	(+0.0092)	-5973.2312	(+0.0006)	144
5.0	6.0	-5973.2292	(+0.0026)	-5973.2314	(+0.0004)	130
5.5	6.5	-5973.2309	(+0.0010)	-5973.2316	(+0.0002)	163
6.0	7.0	-5973.2314	(+0.0004)	-5973.2317	(+0.0001)	242
Conv.		-5973.2318		-5973.2318		439

[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* (Springer, 2011), pp. 97-127.

[3] 小林 正人, 武次 徹也, 第17回理論化学討論会, 3L03, 名古屋(2014).

[4] S.L. Dixon and K.M. Merz, Jr., *J. Chem. Phys.* **107**, 879 (1997).



## 超配位構造の自動探索

松田 光希<sup>1</sup>, 森田 啓嗣<sup>1</sup>, 原 潤 祐<sup>2</sup>,○前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup><sup>1</sup>北大理, <sup>2</sup>北大院理

smaeda@mail.sci.hokudai.ac.jp

## 1. 序論

超配位構造を持つ化合物は、第3周期以降の元素について多く知られている。例えば、5塩化リンやペルヨージナンなどは、反応試薬として広く用いられている。近年では、中間体として超配位構造を持つ化合物の分子触媒としての利用にも期待が持たれている。

一方、第2周期の元素は超配位構造を形成しにくいことが知られている。そこで、5配位または6配位炭素化合物の探索が多く研究者によって行われてきた。例えば、金属または半金属の原子が5つ以上配位した構造が理論的に多く報告されている。また、 $S_N2$  反応の遷移状態に相当する骨格を安定構造として合成または観測した例が複数報告されている。単純な炭化水素についても、5配位または6配位化合物が理論的に予測されている。

超配位化合物は、他の化合物と同様にポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造として予測することができる。与えられた化学組成について、どのような超配位構造を取りうるかを理論予測する場合、ポテンシャル面の大域的な探索が必要となる。このとき、ポテンシャル面上には超配位化合物以外の構造に対応する安定構造が膨大に存在する。このため、大域的な探索には非常に大きな計算コストがかかる。そこで本研究では、超配位原子を持たない構造が安定構造として存在しないモデル関数を開発し、その関数上で大域的な構造探索を実施した。これにより、超配位化合物の系統的な自動探索が実現した。

## 2. 方法

本研究では、ポテンシャルエネルギー曲面にペナルティ関数を追加したモデルポテンシャル (NNAC 関数) を開発した。NNAC 関数上では指定した配位数以下の原子しか持たない構造は不安定化され、指定した配位数以上の配位数の原子を持つ構造のみが安定構造となる。このため、NNAC 関数上の安定構造を系統探索することにより、望みの配位数の構造のみを効率よく得ることができる。NNAC 関数の詳細は当日報告する。

NNAC 関数上の安定構造探索は、人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いて行った。AFIR 法は、最安定構造のみでなく、安定構造を網羅的に自動探索することができる。AFIR 法による自動探索では、SCC-DFTB 法により電子状態計算を行った。全ての得られた構造は、(ペナルティ関数を除いた) 真のポテンシャルエネルギー曲面上で再最適化した。この再最適化計算は密度汎関数法により行った。

## 3. 結果

今回、 $C_6H_6$ 、 $C_4H_6O_3$ 、および、 $C_{10}H_{10}$  の三つの化学組成について、5配位炭素を持つ化合物を自動探索した。例えば、 $C_4H_6O_3$  では5配位炭素化合物の安定構造が18個得られた。以下に、その一部を示す。これらは、過去に報告されている Bicyclo[1.1.1]pentane の誘導体であり、形式上、5配位炭素を二つ持つ。探索では、この組成で考え得る全ての誘導体が得られており、この結果は本手法の網羅性を示している。加えて、 $C_6H_6$  において本手法の効率を、 $C_{10}H_{10}$  において炭化水素が取りうる超配位構造骨格について、それぞれ議論する。

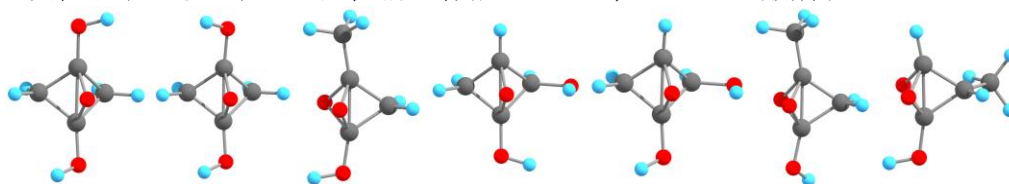


図. NNAC/AFIR 法で得た  $C_4H_6O_3$  の超配位化合物構造

## 熱活性型遅延蛍光特性を有する分子の励起状態に関する理論的研究

岩崎 冬弥<sup>1</sup>, 佐藤 駿伍<sup>2</sup>, 鞆津 典夫<sup>1,3</sup>, ○松井 亨<sup>1</sup>, 守橋 健二<sup>1</sup><sup>1</sup>筑波大院数理, <sup>2</sup>筑波大理工, <sup>3</sup>出光興産

matsui@chem.tsukuba.ac.jp

【序】近年、有機化合物を利用した半導体材料が次世代のエレクトロニクスとして再び注目を浴びている。有機半導体を利用した発光ダイオード、有機 LED (OLED: organic light-emitting diode) は初め有機化合物の蛍光発光を利用した装置であった。しかし、有機化合物の最低三重項励起状態( $T_1$ )において電気双極子は小さく三重項励起子はカップリングせずに熱失活してしまうことから、発光効率の理論限界値がスピン統計則から限界値が 25% と非常に小さく、実際に初期の OLED の効率は非常に小さいものであった。統計則による有機 LED の限界を超えるためには、熱失活してしまう三重項励起子を活用する必要がある。そのような中、蛍光を利用した新たな発光機構(熱活性型遅延蛍光、以下 TADF と略す)が安達らによって提唱された[1]。TADF は三重項励起子が周囲から熱エネルギーを得て一重項励起子に逆交換交差し遅延蛍光を発するというものである。

このような分子の設計において、量子化学計算は非常に有用なツールである。近年では、密度汎関数理論(DFT)を利用して、最低一重項励起状態( $S_1$ )と  $T_1$  のエネルギー差  $\Delta E_{S-T}$  を正確に計算・予測することによって、発光効率をコントロールしうるものと考えられる。本研究では、実際に発光効率の大きい分子に注目して、正しい評価方法による  $\Delta E_{S-T}$  から発光効率に関する議論をエネルギー・構造・関連する分子軌道の観点から行う。

【計算手法】各種分子の  $S_0$ (基底状態),  $S_1$ ,  $T_1$  の各状態について構造最適化を行う。これらの計算では、Tamm-Dancoff 近似を用いた時間依存密度汎関数法を利用した。本研究では、長距離補正(LC)を用いた BLYP 汎関数を用い、LC におけるパラメータ  $\mu$  は軌道エネルギーを再現する 0.15 を採用した。なお、基底関数は 6-31G(d)で統一している。これは、6-311+G(d,p)まで計算を試みたが、絶対値は異なるものの相対値で大きな差が見られなかったことによる。対象分子は本要旨では、中央に  $SO_2$  配位子を含み、両側にトリフェニルアミンを持つ Bis[4-(diphenylamino)phenyl] sulfone (I) と、両側にカルバゾール基を持つ Di(4-carbazolephenyle) sulfone (II) とする。

【結果】下の表に計算結果を示す。化合物 I における値においては、実験値を再現している。また、溶媒の誘電率の逆数に従って  $\Delta E_{S-T}$  が変化していることも見て取れる。また、結果を見ると、構造が比較的固い、つまり周りからの影響を受けにくい II の方がギャップの変化は小さいことが見て取れる。構造や分子軌道に関する議論、および I, II 以外の分子に関する議論については発表当日に行う。

表: 各溶媒における  $\Delta E_{S-T}$  の算出値(in eV)の違い。括弧内の数字は実験値

	ヘキサン	トルエン	クロロホルム	メタノール
$1/\epsilon$	0.53	0.42	0.21	0.03
$\Delta E_{S-T}(I)$	0.55	0.54 (0.54)	0.52	0.50
$\Delta E_{S-T}(II)$	0.49	0.48	0.47	0.46

## 参考文献

[1] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, Appl. Phys. Lett., 2011, 98, 083302.

## 鏡像電荷 MD 法による電極界面の溶媒構造についての研究

○松三勇介<sup>1</sup>, 中農浩史<sup>1,2</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大 ESICB

matsumi.yusuke.44m@st.kyoto-u.ac.jp

## 【緒言】

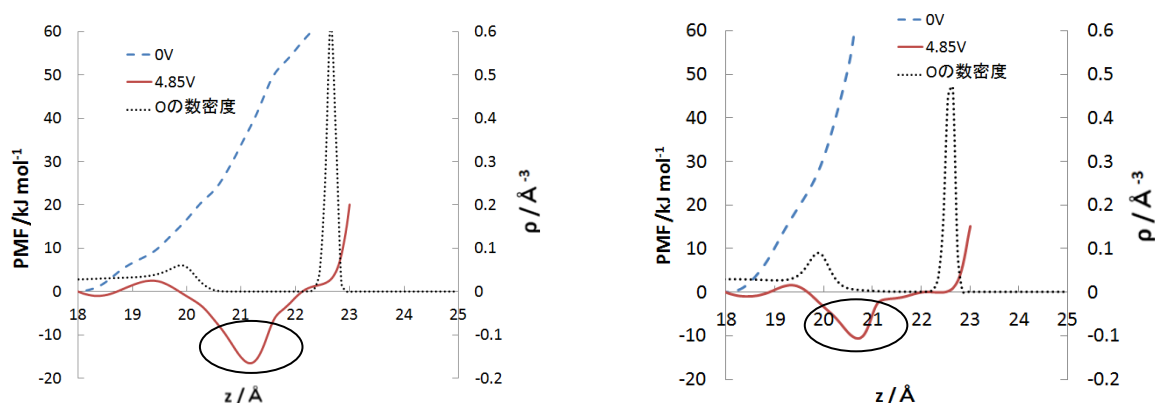
電池において酸化還元反応が起こる電極界面の環境は非常に重要であるが、その溶媒構造は電極との相互作用によりバルクの構造と大きく異なる。特に電解質と金属電極に誘起される電荷との静電相互作用、及び電極表面の金属原子と水分子との特異的相互作用が重要と考えられている。そこで本研究では、これらの相互作用を取り込んだ全原子分子動力学(MD)プログラムを開発し、Pt 電極と NaCl 水溶液から成る系について、印加電圧などが異なる様々な条件下での電極界面の微視的な溶媒構造を調べた。

## 【手法】

金属電極表面の誘電分極の効果を取り入れるため、先行研究[1]を参考にした鏡像法を汎用分子動力学計算プログラム *dlpoly* に実装した。鏡像法では、電極表面に対して溶液中の原子と面対称な位置に逆符号の鏡像電荷を置き、それらと電解質との静電相互作用を考える。さらに電位差一定条件を実現するため、MD 計算の 1 ステップ毎にガウスの法則を元に計算される電荷を電極の 1 層目に与えた。また電極表面の金属原子と水分子間の電子軌道の重なり由来する相互作用を記述するため、Shiepmann ら[2]が考案した経験ポテンシャルも実装した。

## 【結果】

電極界面の水分子は電極表面の金属原子の幾何構造の影響を受けるため、金属電極の露出している面によってイオンの近づきやすさが異なった。Na<sup>+</sup>の PMF 及び水分子中の酸素の数密度を図 1 に示す。PMF とは Potential of mean force であり各位置での自由エネルギーに対応し、値が低いほどその位置が安定であることを表す。電極間の電位差が 0V の場合は PMF が単調に増加しており Na<sup>+</sup>は電極に近づかない。一方、電位差が 4.85V の場合は 21 Å 付近に PMF が小さく Na<sup>+</sup>が安定に存在できる空間が存在した。また(100)面と(111)面で比較すると(100)面の方が電極に近づきやすいことが分かった。

図 1 Na<sup>+</sup>の PMF [左 (100)面, 右 (111)面]

電極は 25 Å の位置にあり電位差が 4.85V のときは負に帯電している

また O の数密度は縦軸の第二軸で表されている

[1] M. K. Petersen, R. Kumar, H. S. White, and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4903-4912.[2] J. I. Siepmann, M. Sprick, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 511-524

(pyridylamide)Hf(IV)錯体の活性化機構における  
イオンペア解離過程の分子動学的研究

○松本 健太郎<sup>1</sup>, K. S. Sandhya<sup>1,2</sup>, 高柳 昌芳<sup>1,2</sup>, 古賀 伸明<sup>1,2</sup>, 長岡 正隆<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>名大・院情報科学, <sup>2</sup>JST-CREST

kmatsumoto@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**[序]** 近年、オレフィン重合反応の触媒として注目を集めている(pyridylamide)Hf(IV)錯体 **1** は、助触媒  $B(C_6F_5)_3$  **2** によって活性化され、イオン対 **3** となることで活性を示す<sup>1,2</sup>(図1)。また、実験的に、用いる助触媒に依存して活性が変化することが報告されている<sup>3,4</sup>。このような理由から、イオン対の構造と振舞いは、触媒の活性を決める重要な因子であると考えられるが、その微視的な描像は明確ではない。そこで本研究では、シミュレーションによって、イオン対 **3** の役割を明らかにした。

**[方法]** カチオン-アニオン間、カチオン-モノマー間の引力性分子間相互作用を考慮した分子力場を開発した。そして、1対のイオン対 **3**、モノマーとして60個のエチレン、溶媒として140個のヘプタンから成るモデル系を考え、分子動力学法と、レプリカ交換分子動力学法を用いて解析した。

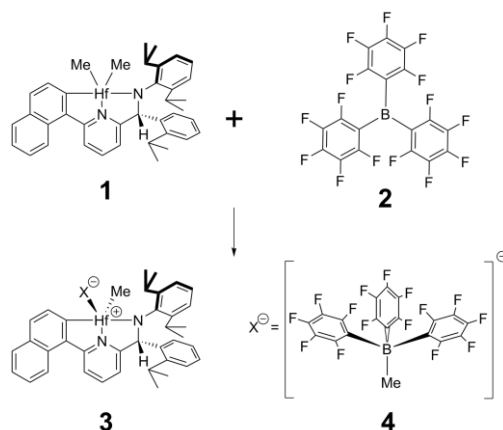


図1: (pyridylamide)Hf(IV)触媒の活性化機構

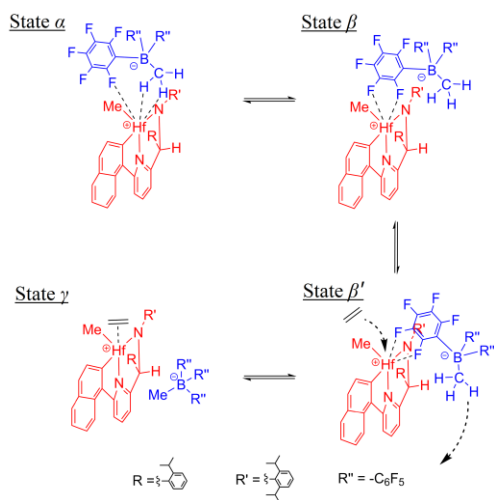


図2: エチレンの配位と協同的に生じるイオン対の解離の模式図

**[結果・考察]** 長時間のシミュレーションの結果、図2に示す解離機構を見出した。まず、アニオン **4** がメチル基とF原子でHf原子に配位した構造 State  $\alpha$  (図2)から、F原子のみで配位した構造 State  $\beta$  に、イオン対 **3** が変化する。その後、エチレンが活性中心に配位しつつ、アニオン **4** がHf原子から離れ(State  $\beta'$ )、解離状態 State  $\gamma$  が生じる。この機構では、解離による不安定化エネルギーが、モノマー配位による安定化エネルギーで補償され、解離が促進される。この結果から、解離にはモノマーの存在が非常に重要であることが示唆された。さらに、熱平衡状態におけるイオン対の構造への、モノマーの有無が及ぼす影響を解析した。解離状態と非解離状態の存在比を評価したところ、モノマーを加えることで、解離状態の存在量は約3000倍に増加した。このことから、解離におけるモノマーの重要性が示唆された。当日には、力場の開発を含め、解離過程の詳細な解析結果を報告する予定である。

- (1) Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P. D.; Stevens, J. C.; Vosejka, P. C.; Abboud, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10354–10368.  
 (2) Zuccaccia, C.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Froese, R. D. J.; Vosejka, P. C.; Hustad, P. D.; Macchioni, A. *Organometallics* **2009**, *28* (18), 5445–5458.  
 (3) Domski, G. J.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3510–3513.  
 (4) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Rongo, L.; Talarico, G.; Macchioni, A.; Zuccaccia, C.; Froese, R. D. J.; Hustad, P. D. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4369–4373.



## A theoretical study on the base-sequence dependence of the stacking interaction in B-DNA

○Kengo Miyamoto<sup>1</sup>, Misako Aida<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科化学専攻

miyamoto-k@hiroshima-u.ac.jp

### 1. 研究背景、目的

二本鎖 DNA での核酸塩基間に生じる様々な相互作用は、生体内において重要な役割を果たしている。特に塩基対間のスタッキング相互作用は、その塩基配列に大きく依存していることが知られている。生体内における酸化ストレスは DNA に対し様々な影響を与え、その中でも **8-oxoguanine (8OG)** は、近年、多くの注目を集めている<sup>[1]</sup>。**Guanine (G)** と **Cytosine (C)**、**Adenine (A)** と **Thymine (T)** は相補的な水素結合により、塩基対を形成する。活性酸素などの酸化ストレスにより、**G** の **C8** 位が酸化された **8OG** もまた、**G** と同様の水素結合パターンにより **8OG-C** 対を形成する。さらに **8OG** は **C6** 位上でのケト、エノール互変異性化を行うことで、塩基対形成の水素結合パターンが変わり、相手塩基が **C** ではなく **T** となったミスマッチ塩基対である **8OG(enol)-T** 対を形成する(**Fig.1**)。実験的に **G** を **8OG** へ変化させた場合に **point mutation** が起こる確率が高くなることから、DNA 複製過程における **G** から **A** への **point mutation** はミスマッチ塩基対である **8OG(enol)-T** 対が形成されることが原因の一つとして考えられている。ここでは、量子化学計算により、**B-DNA** における核酸塩基間に生じる様々な相互作用とその多体効果の塩基配列依存性について明らかにする。さらに、**G** を **8OG** へ変化させた場合の、それらの相互作用の変化についての塩基配列依存性について考察する。

### 2. 結果、考察

量子化学計算を用いて **B-DNA** における塩基間、塩基対間の相互作用エネルギーを得るために、**Watson-Crick** 対 (**A-T** 対、**G-C** 対) だけでなく **8OG(keto)-C** 対、**8OG(enol)-T** 対を用い、塩基対の相補性を考慮した全 36 通りの **2-step B-DNA model** (**Fig.2**) を組み立てた。また、塩基対間のスタッキング相互作用を 2 本鎖 DNA 鎖内の相互作用 ( $\Delta E_{stack}^{intra}$ ) と鎖間の相互作用 ( $\Delta E_{stack}^{inter}$ ) の二種に分割し、スタッキング相互作用の塩基配列依存性について、より詳細に考察した。**2-step B-DNA** モデルは塩基対の相補性を考慮し、一文字表記を用いて  $X_1 \setminus X_2$  と表記した。それぞれの塩基対は、**MP2(full)/6-31G\*** で **C<sub>s</sub>** 対称性を維持したまま構造最適化し、相互作用エネルギーを得る際の一点計算には **M05-2X/6-31G\*** を用い、**BSSE** 補正は **counter poise** 法を用いた。理論計算の結果、**Watson-Crick** 対のみを用いた場合のスタッキング相互作用は塩基配列に大きく依存しており、その中でも **C/G** が最も大きなスタッキング相互作用による安定化を示すことが見出された。また、2 本鎖 DNA 鎖内の相互作用 ( $\Delta E_{stack}^{intra}$ )、鎖間の相互作用 ( $\Delta E_{stack}^{inter}$ ) においても大きな塩基配列依存性が確認でき、特に **G-C** 対のみを用いた塩基配列 (**G/G**, **C/G**, **G/C**) では、その依存性が顕著に表れた。さらに、**G** を **8OG** へ変化させた場合、つまり **G-C** 対から **8OG(keto)-C** 対、**A-T** 対から **8OG(enol)-T** 対へと変化させた場合、全ての塩基配列において、元々の塩基配列よりも大きなスタッキング相互作用における安定化が生じ、またその時の  $\Delta E_{stack}^{intra}$ 、 $\Delta E_{stack}^{inter}$  における寄与の大きさにも塩基配列依存性がある。塩基対間のスタッキング相互作用において  $\Delta E_{stack}^{intra}$  と  $\Delta E_{stack}^{inter}$  の寄与が塩基配列によって大きく異なることを見出した。

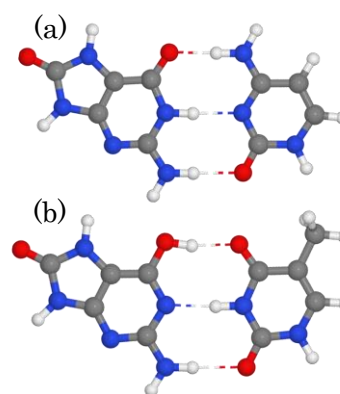


Fig.1 (a) 8OG(keto)-C 対  
(b) 8OG(enol)-T 対

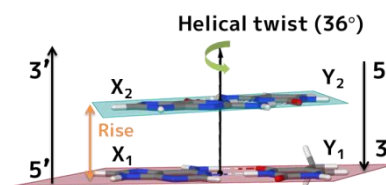


Fig.2 2-step B-DNA model  
(A/G sequence)

[1] P. Pande, et al., *Biochemistry*. **54**, 1859-1862 (2015).



熱応答としての一本鎖リボ核酸における構造変化：  
分子動力学シミュレーションによる研究

○森 義治<sup>1</sup>, 奥村 久士<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>総研大

ymori@ims.ac.jp

生体分子としての核酸はタンパク質と同様に生物の細胞中での機能に欠かせないものである。特にタンパク質をコードしていないが機能を有するリボ核酸 (ribonucleic acid: RNA) は、タンパク質のように特定の構造をとり触媒として働いたり遺伝子発現調節に使用されたりするなど、生体にとって不可欠なものであることが広く知られるようになってきた。本研究では、具体的には環境に対する熱応答によるタンパク質の発現量変化に関わるバクテリア由来のメッセンジャーRNA (messenger RNA: mRNA) について考える。

ある熱ショックタンパク質を指令するバクテリア由来の mRNA のリボソーム結合領域 (Shine-Dalgarno 配列) は、常温では二次構造形成 (ここで二次構造とは RNA における塩基対形成の仕方のことをいう) により覆われている一方、高温になるとその二次構造が壊されリボソームが結合できるとされている。これによりリボソームに存在するリボソーム RNA (ribosomal RNA: rRNA) と mRNA とで塩基対の形成ができるようになり翻訳が開始され、熱ショックタンパク質が合成される。

本研究ではこの環境に対する熱応答による一本鎖 mRNA の構造変化を分子動力学シミュレーションにより考察した。ここでは該当する mRNA の Shine-Dalgarno 配列を含む一部分を考察した。具体的には、上記の配列を持った一本鎖 RNA の系を用意し、100 mM の KCl 水溶液中でのふるまいを調べた。それぞれの分子は全原子モデルで取り扱った。またこの分子との比較のために、特定のグアニン残基を取り除いた別の一本鎖 RNA も同様に考察した。このグアニンが欠損した RNA は元の配列のものと比較して熱安定性が高いことが実験によりわかっている。元々の RNA 分子をここでは ROSE (repressor of heat-shock expression) とよび、特定のグアニン残基を除いた RNA を  $\Delta G83$  とよぶ (元々の mRNA における配列において 83 番目のグアニン残基を取り除いていることによる)。これらの系に対して温度を 300 K から 460 K まで 200 ns かけて上昇させる分子動力学シミュレーションを行った。

以上のような条件で分子動力学シミュレーションを行い、それぞれ (ROSE および  $\Delta G83$ ) の一本鎖 RNA において形成されている塩基対の数をシミュレーション時間の関数として見ると 200 ns 後、つまり 460 K になるときはどちらもほとんどの塩基対は壊されていた。この結果から最初の 100 ns 程度までの塩基対形成の変化をみるのがよいと思われた。より正確な描像をみるために両方の RNA に対してそれぞれの塩基対の距離を計算し、その時系列を解析した。この解析結果から ROSE は比較的シミュレーションの初期から塩基対が壊れ始めており熱的に不安定であることがわかる一方、 $\Delta G83$  においては 100 ns 程度におけるシミュレーションで安定であることがわかった。このようなふるまいが見られる理由を明らかにするため、これらの RNA 分子がもつ共通構造であるループにおける塩基配列部分の解析を行った。この部分における構造の安定性・不安定性が RNA 分子全体の熱安定性に重要であることがわかった。

## 凝縮系における電荷分離状態と分極相互作用に関する理論的研究

○屋内一馬<sup>1</sup>, 石村和也<sup>2</sup>, Mike Schmidt<sup>3</sup>, Mark Gordon<sup>3</sup>, 長谷川淳也<sup>4</sup><sup>1</sup> 北大院総化, <sup>2</sup> 分子研, <sup>3</sup> アイオワ州立大, <sup>4</sup> 北大触媒研

yanai@cat.hokudai.ac.jp

電荷分離 (CT) 状態は、太陽電池や人工光合成などの光電変換系における主要な中間状態である。これまで、光合成反応中心の CT 状態が、連続誘電体モデルで記述した周辺環境の影響を強く受けると報告された<sup>[1]</sup>。他方で、ドナー (D) とアクセプター (A) の距離を離し、大きな双極子モーメントの差を生成させることで、光電変換系の変換効率が向上した報告例がある<sup>[2]</sup>。そこで、本研究では、周辺環境との分極相互作用について解析し、D と A の距離に対して

励起エネルギーがどのように変化するかを詳細に検討した。具体的には、分極効果の寄与は、小さい分極エネルギーを与える水分子が数多くあること (数の効果) に起因するのか、あるいは限られた水分子が大きな分極エネルギーを与える (大きな分極効果) ことに起因するのかを検討した。電荷分離状態を示す化学的なモデルとして、水中におけるチミン (T)-グアニン (G) 系を用いた (Fig. 1)。また、水溶媒は有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法で記述した (Fig.

2)。EFP 法は、*ab initio* レベルで相互作用エネルギーを再現するよう設計されている<sup>[3]</sup>。本研究では、分極効果を詳細に検討するために全分極エネルギーを EFP 上の各分極点ごとに分割した。電荷移動状態として、G から T への三重項状態を対象とした。結果を Fig. 3 に示す。T-G 間の距離が 6.7 Å と 13 Å では、それぞれ分極エネルギーは -0.38 eV と -0.69 eV

であった。つまり、T-G 間の距離を離すと分極相互作用は安定化に寄与することが確認された。また、分極エネルギーに -0.02~-0.01 eV の寄与を与える成分は、6.7 Å と 13 Å では、それぞれ -0.31 eV と -0.42 eV であり、約 0.11 eV 増大させている。分極エネルギーにおける -0.01~+0.01 eV 程度の寄与には、溶質から離れた分極点による相殺効果が含まれると考えられるが、6.7 Å と 13 Å では、それぞれ -0.15 eV と -0.29 eV であり、約 0.14 eV 増大させている。

[参考文献]

[1]M. A. Thompson and M. C. Zerner, JACS(1991), 113, 8210. [2]B. Carsten, J. M. Szarko, L. Lu, H. J. Son, F. He, Y. Y. Botros, L. X. Chen, and L. Yu, Macromolecules(2012), 45, 6390. [3]D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, JPCA(2010), 114, 12739.

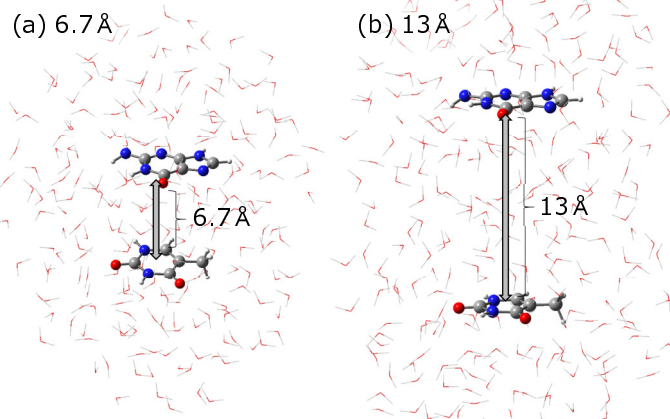


Fig. 1 Thymine and Guanine in water cluster. The distance between Thymine and Guanine is (a) 6.7 Å and (b) 13 Å.

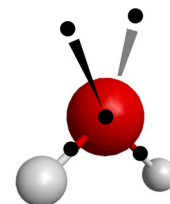


Fig. 2 EFP solvent with polarizability points

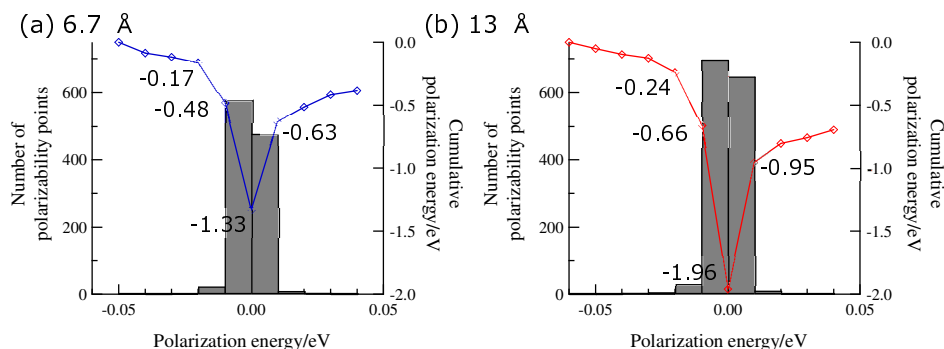


Fig. 3 Histogram of polarization energy of Thymine and Guanine in water cluster. The distance between Thymine and Guanine is (a) 6.7 Å and (b) 13 Å.

## ピラミッド型分子集合体のエネルギー地形

○ 吉田 悠一郎<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1,2</sup><sup>1</sup> 京大院工, <sup>2</sup> 京大 ESICB

yoshida.yuichiro.87e@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 熱力学的に安定な分子集合体は、構成分子の幾何的な因子による制限の元で形成される。故に、特徴的な幾何を有する分子からなる集合体のエネルギー地形が、その幾何的な特徴をどのように反映するのかには興味を持たれる。分子集合体の形状は構成分子の詳細に強く依存する。我々は、出来るだけ簡素なモデル分子を用いることにより、分子集合における構成分子とエネルギー地形の間の定性的な関係の抽出を試みた。

近年平岡らは、平面状の両親媒性有機分子が6つ合わさって箱型の六量体を形成する現象を見出している<sup>1</sup>。この系では構成分子同士が分散相互作用によって安定化していることが知られているが、分子が集合する仕組みの詳細は明らかになっていない。本研究は箱型六量体を取り得る幾何を持つ系における分子集合の仕組みに焦点をあてる。

【モデル】 我々が考案したモデル分子を Fig. 1 に示す。このモデルは Wales らのカプシドモデルを模している<sup>2</sup>。パラメータ  $r_b, h$  は分子の幾何を特徴付けている。分子の頂点、底面の相互作用にはそれぞれ式 (1) の第一、二項を導入した。

$$V_{ij} = \epsilon_R \left( \frac{\sigma}{r_{ax}} \right)^{12} + \epsilon \sum_{u=1}^4 \sum_{v=1}^4 \left\{ e^{\rho(1-\frac{r_{uv}}{r_e})} - 2 \right\} e^{\rho(1-\frac{r_{uv}}{r_e})} \quad (1)$$

本研究ではこのモデル分子を用い、安定構造及びエネルギー地形の特徴を明らかにした。

【結果】 Basin-hoppnig 法<sup>3</sup> により 2 種類の安定な分子集合体を得られることが明らかになった (Fig. 2)。一方はモデル分子が2次元的に配列した平面構造、もう一方は構成分子の底面が立方体となる箱型構造である。幾何のパラメータ  $h$  を変化させることで、最安定構造は平面構造から箱型構造へと変化する。低い  $h$  では2種類の構造体のエネルギーは非常に近接しているが、高い  $h$  ではその差は大きくなる。

次に我々は disconnectivity graph<sup>4</sup> を用い、異なる幾何条件でのエネルギー地形のトポロジーの変化を明らかにした。disconnectivity graph とは、複雑なエネルギー地形を可視化し2次元にマッピングしたものである。エネルギー地形のトポロジーは2種類の構造体間のエネルギー差を反映したものとなった。低い  $h$  では全く異なるこれら2つの構造体がエネルギー的に近接する地形が得られ、高い  $h$  ではひとつの構造体を中心とする漏斗型の単純な地形となることが明らかとなった。

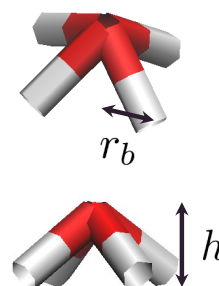


Fig 1: モデル分子と幾何のパラメータ

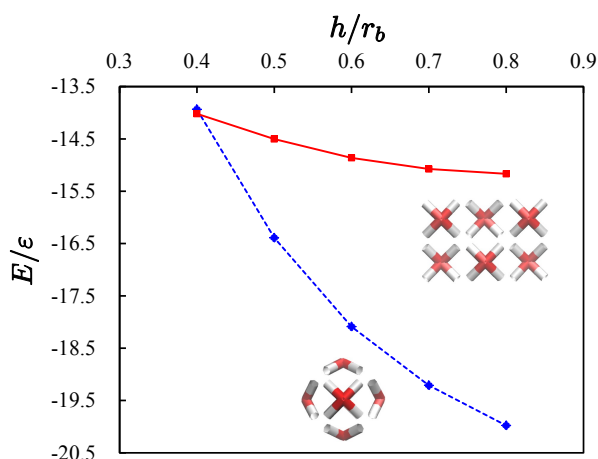


Fig 2: 分子集合体のエネルギー。実線：平面構造，破線：箱型構造。

## References:

1. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14368.
2. D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2005, **363**, 357-377.
3. D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111-5116.
4. O. M. Becker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 1495-1517.

## 大規模並列環境における NeoGRRM の反応経路自動探索の性能評価

○渡邊 啓正<sup>1</sup>, 大野 公一<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学探索研究所<sup>1</sup>watanabeh@iqce.jp

序 ポテンシャル表面上の化学構造（平衡構造 EQ、遷移構造 TS）の自動探索（GRRM）はポテンシャルの非調和下方歪(ADD)を利用する ADDF 法[1]によって可能となった。GRRM プログラムでは、多原子系のポテンシャルエネルギー超曲面上の一点の電子状態計算（一点計算）を多数回繰り返す。一点計算としては必ずしも大規模計算でなくとも計算回数が膨大となるため、GRRM プログラムによる計算時間が一般に全体として大規模となる。NeoGRRM 法[2]はこの計算時間を大幅に短縮する。これまでに、NeoGRRM 法の 128 コアまでの並列性能を報告したが、今回は 16 コア×16 ノードの計算機からなる 256 コアクラスタ環境における性能について報告する。

**GRRM プログラム** GRRM プログラムでは、EQ の周囲の反応経路の探索（1 点周り探索）を繰り返して EQ, TS, IRC 及び解離経路を芋づる式に自動探索する。

**NeoGRRM プログラム** NeoGRRM は GRRM プログラムを用いて 1 点周り探索を複数ノードで並列に行う。これには次の 3 点の対応が行われる。

- (1)各ノードで行う探索がノード間で重複しないよう全体の探索を合理的に管理する。
- (2)探索に要する計算時間と比べてノード間のデータ通信時間をできるだけ短縮する。
- (3)多数のノードで別々に探索した結果を統合する。

従来の NeoGRRM では暗号化されていないリモートシェルで探索ジョブを投入していたが、より幅広い計算機環境へ NeoGRRM を適用可能とするため、今回、暗号化されたリモートシェルによるジョブ投入も行えるよう NeoGRRM プログラムを拡張した。

**性能報告** 表 1 に 256 コアクラスタ環境で実施した種々の系の探索時間を記す。H<sub>3</sub>CNO<sub>3</sub> の全面探索は、従来 16 コア機 1 ノードで探索に 8,664 時間（361 日）要していたが、256 コアクラスタ環境では 297.8 時間（12.4 日、29.1 倍高速）で完了した。コア数比（256/16=16 倍）を大きく超える高速化が達成されたことは、ADDF による全面探索に本質的に非常に高い並列性があり、16 コアでは並列度が十分に上がらず、256 コア環境で最大 144 個の探索ジョブを同時実行可能として並列度が上がったためと考えられる。図 1 に H<sub>3</sub>CNO<sub>3</sub> における並列実行中の 1 点周りジョブ数の推移を示す。探索時間の前半は並列度ほぼ最大の状態が維持され、後半は 1 点周り探索の対象の減少を反映してジョブ数が減衰する様子が確認できる。H<sub>3</sub>CNO<sub>3</sub> 全面探索の個々の 1 点周りジョブの時間分布は、図 2 に示すように、平均値が 32.7 時間のほぼ正規分布に近い形となった。

表 1. 256 コアクラスタ環境での探索時間

化学式	LADD	EQ 数	TS 数	探索時間
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5	849	2,600	105.6 時間
H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	指定無	207	1,114	119.8 時間
BCNOS	指定無	121	419	58.8 時間
H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	指定無	121	848	86.5 時間
H <sub>3</sub> CNO <sub>3</sub>	指定無	676	4,835	297.8 時間

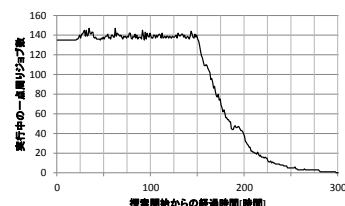


図 1. 1 点周りジョブ数の推移

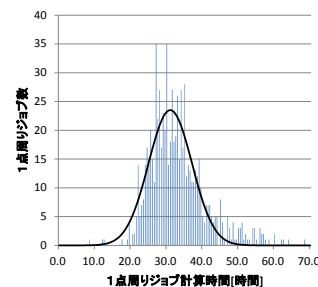


図 2. 1 点周りジョブの時間分布

[1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384(4-6), 277-282 (2004).

[2]大野、マルチノード対応 GRRM プログラムの開発、第 16 回理論化学討論会、1P05(2013)。