

グリッドフリー密度汎関数計算法の進展
(東大生研) ○平野 敏行・佐藤 文俊

Advancement in grid-free density functional calculation
technology
(Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)
○Toshiyuki HIRANO, Fumitoshi Sato

【緒言】

我々は次世代の大規模分子の電子状態計算方法として、第三世代密度汎関数計算法を提案した[1]。第三世代密度汎関数計算法では、コレスキー分解法に基づきクーロン項ならびに Fock 交換項を求め、またグリッドフリー法[2]により密度汎関数法における交換相関項を求める。SCF 繰り返し計算中は、分子積分・数値積分を行わず、行列演算のみを行うため、分散メモリ型並列計算機でも安定かつ高速に計算可能な計算法である。

密度の行列表現から交換相関項を求めるグリッドフリー法は、解析的計算法であり、しかも行列演算のみでタスクの均等化が容易である。しかし、これまでのグリッドフリー法では、シミュレーション精度に問題があり[3]、あまり利用されていなかった。本研究では、既報のグリッドフリー法の計算法を改善し実用化することを目的とした。

【方法】

本研究で用いたグリッドフリー法では、交換相関項 $\mathbf{M}[f(\rho)]$ を密度の行列表現 $\mathbf{M}[\rho]$ を用いて以下のように求める。

$$M_{\mu\nu}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \mu\nu rs \rangle \quad (1)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{M}[\rho] \mathbf{X} \quad (2)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{U} \lambda \mathbf{U}^\dagger \quad (3)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[f(\rho)] = \mathbf{U} f(\lambda) \mathbf{U}^\dagger \quad (4)$$

$$\mathbf{M}[f(\rho)] = \mathbf{S}' \mathbf{X} \mathbf{U} f(\lambda) (\mathbf{S}' \mathbf{X} \mathbf{U})^\dagger \quad (5)$$

$$S'_{p\mu} = \int g_p(\mathbf{r}) g_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{P} は密度行列、 $\langle \alpha\beta rs \rangle$ は 4 中心重なり積分、 \mathbf{X} は直交化行列である。 $g(\mathbf{r})$ は基底関数を表し、ラテン文字は原子軌道(AO)基底を、ギリシャ文字は密度の表現行列(MRD)基底を表す。(1)式の 4 中心重なり積分は、基底関数の総数に対して 4 乗のサイズ依存性を持つため、大規模分子ではボトルネックとなる。本研究では、2 電子反

発積分でも利用している CD 法を適用することで、計算精度を制御しつつ計算効率の向上を図っている。

$$V_{\mu r, \nu s} = \langle \mu \nu r s \rangle \approx \sum_I L_{I, \mu r}^\dagger L_{I, \nu s} \quad (7)$$

$$M'_{\mu, \nu}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \mu \nu r s \rangle \approx \sum_I \sum_i Y_{I, \mu i}^\dagger Y_{I, \nu i} \quad (8)$$

$$Y_{I, \mu i} = \sum_r L_{I, \mu r} Q_{ri} \quad (9)$$

$$P_{rs} = \sum_i Q_{ri} Q_{si} \quad (10)$$

上記方法を用いて、窒素分子における、原子間距離とグリッドフリー法とグリッド法を用いた SVWN, BLYP 汎関数の全エネルギーをプロットしたものを図 1 に示した。AO 基底関数には cc-pVDZ を使い、MRD 基底関数として cc-pVDZ, s 軌道の縮約を外した cc-pVDZ-S, s と p 軌道の縮約を外した cc-pVDZ-SP, cc-pVTZ-SP の 4 種類を用いた。MRD 基底関数が AO 基底関数と同じ cc-pVDZ のままでは、grid 法に比べて差が大きいが、大きな MRD 基底関数を用いることで大幅に改善された。この傾向は LDA・GGA 汎関数とともに観察された。これらの結果は、MRD 基底関数を利用することで、グリッドフリー法が大幅に改善することを示している。現在、有効な MRD 基底関数について、全エネルギーとその核座標微分の観点から評価している。

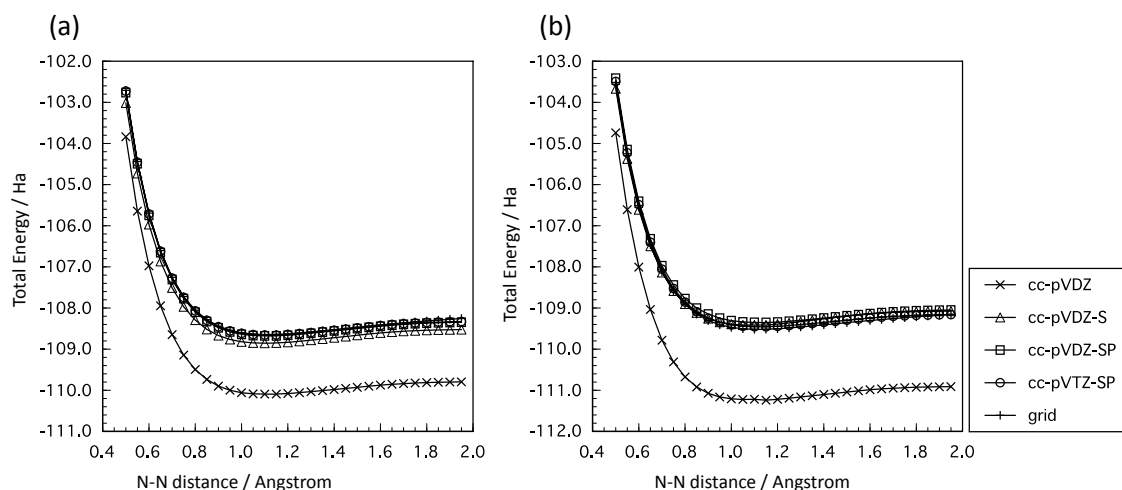


図 1 窒素分子における原子間距離と全エネルギーの関係

【参考文献】

- [1] T.Hirano, F. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
- [2] Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 397 (1993).
- [3] 平野敏行, 佐藤文俊, 第 7 回分子科学討論会 2013, 1E02.

【緒言】 医薬品や生活用品の原料になる有機化合物は、主に炭素-炭素結合からできている。そのため炭素-炭素結合の効率的な形成法の開発は有機合成分野における最も重要な課題の一つであり、これまでさまざまな反応が報告されてきた。その中のクロスカップリング反応は、世界的に幅広く応用されており大きな成功を収めている。例えば、Mizoroki-Heck 反応では、パラジウム触媒存在下でハロゲン化アリールとアルケンから内部アルケンやスチレン誘導体が生成する。しかし、パラジウムをはじめとする遷移金属は限りある貴重な地球資源であり、永年にわたって使い続けていくのは問題である。そこで、近年、他の有機合成反応でも急速に脚光を浴びている、環境負荷が低いメタルフリーの反応を開発することが今後の課題である。最近、白川らは、塩基性の強い *t*-BuOK を少量のエタノールと組み合わせて DMF 中で反応させるとパラジウム触媒なしで Mizoroki-Heck 反応が進行することを報告した¹⁾。この反応は変則型 $S_{RN}1$ 機構で進行すると考えられている。本研究では、(1)なぜメタルフリーで反応が進行するのか、(2)なぜ通常の $S_{RN}1$ 機構ではなく変則型 $S_{RN}1$ 機構で進行するのかを明らかにすることを目的とし、量子化学計算により解析を行った。

【計算方法】 構造最適化は、B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。平衡構造および遷移状態は、振動数を計算し確認した。反応座標は IRC 計算により確認した。さらに M06-2X および CCSD(T) レベルで aug-cc-pVTZ 基底系を用い、エネルギーを計算した。溶媒は誘電体モデルにより考慮した。熱力学的パラメータは、振動数を用い 298.15 K で計算した。電荷は NBO 解析によって求めた。計算は、GAUSSIAN03 および GAUSSIAN09 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 最初の電子移動過程において、電子は *t*-BuO⁻ の HOMO である酸素の非共有電子対から Ph-I の C-I σ^* 軌道に供給される。溶媒の DMF が *t*-BuO⁻ に溶媒和すると、酸素の電子密度が上昇するため HOMO のエネルギー準位が高くなり電子を放出し易くなることが分かった。また、周囲の溶媒も連続誘電体モデルで考慮すると、さらにその傾向が強まった。最後の電子移動過程においては、スチルベン **8** の C=C 結合の π^* 軌道から電子が放出され、Ph-I の C-I 結合の σ^* 軌道に移動する。どちらの電子移動過程もエネルギー的にダウンヒルであることが分かった。一方、最初

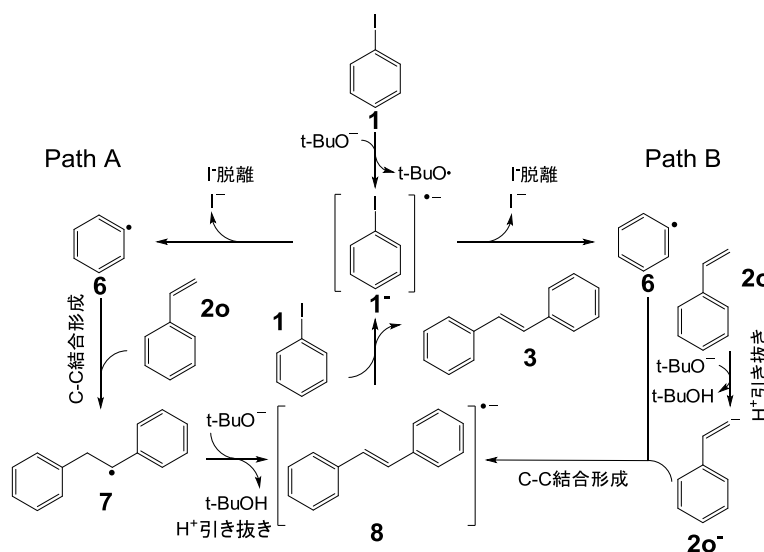


図 1. 基質がスチレンの場合の変則型 $S_{RN}1$ 機構 (Path A) と $S_{RN}1$ 機構 (Path B)

の電子移動過程後に生成した **1[•]** から **I** が脱離して、活性種である **6** を生成するには、7.4 kcal/mol のエネルギーが必要であることが分かった。

その後の変則型 $S_{RN}1$ 機構の C-C 結合生成過程と H^+ 引き抜き過程のエネルギープロファイルを図 2 に示す。両過程ともにエネルギー障壁は数 kcal/mol と Pd 触媒を用いた場合²⁾ よりもかなり小さい。

この類の反応は、 $S_{RN}1$ 機構を考えるのが一般的であるため、比較のため通常の $S_{RN}1$ 機構のエネルギープロファイルも計算した。計算はまだ完了していないが、変則型 $S_{RN}1$ 機構のそれと比べると H^+ 引き抜きのエネルギー障壁が非常に大きくなり、エネルギー的にかなり不利であることが分かった。 $S_{RN}1$ 機構と変則型 $S_{RN}1$ 機構では H^+ 引き抜きと C-C 結合形成の順序が逆転するため、 H^+ 引き抜きの容易さも異なる。そこで、 H^+ 引き抜きのエネルギー障壁が化合物や電子状態によってどのように変化するか体系的に調べた。その結果、化合物にはあまり依存せず、ラジカルの方がそうでない場合よりもエネルギー障壁がかなり小さいことがわかった。基質がスチレンの場合の結果を図 3 に示す。ラジカルの場合には反応物が不安定であり、そうでない場合は生成物が不安定であるため、ラジカルの方がエネルギー的に有利であることが分かる。このように、通常の $S_{RN}1$ 機構の場合の H^+ 引き抜きのエネルギー障壁は非常に大きくこの過程が律速になり、一方、変則型 $S_{RN}1$ 機構の場合の H^+ 引き抜きのエネルギー障壁は非常に小さく **I** 脱離過程が律速になることが分かった。また、反応設計の観点から基質としてスチレンの代わりにエチレンの場合も計算したところ、オレフィンにはスチレンの方がエチレンよりもよいことが分かった (図 2)。

【参考文献】

- 1) E. Shirakawa, X. Zhang, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4671-4674 (2011).
- 2) M. T. Lee, H. M. Lee, C. H. Hu, *Organometallics*, **26**, 1317-1324 (2007).

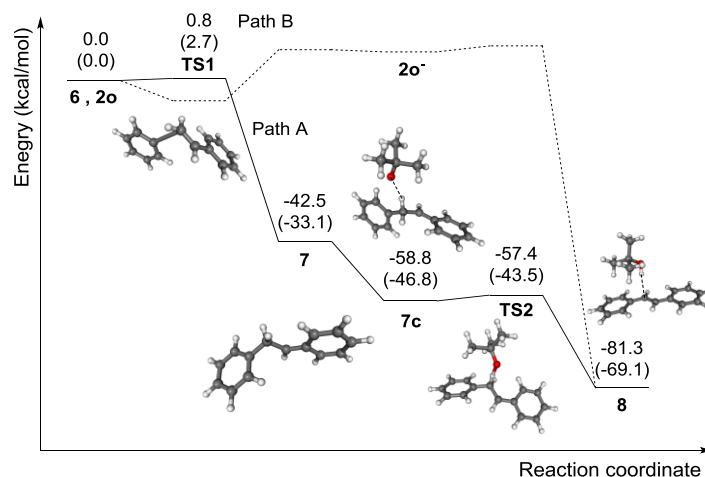


図 2. B3LYP/6-311++G**レベルでの基質がスチレンの場合の **6, 2o**→**8** の変則型 $S_{RN}1$ 機構(Path A)と $S_{RN}1$ 機構(Path B)のエネルギープロファイル. 括弧の数字は基質がエチレンの場合.

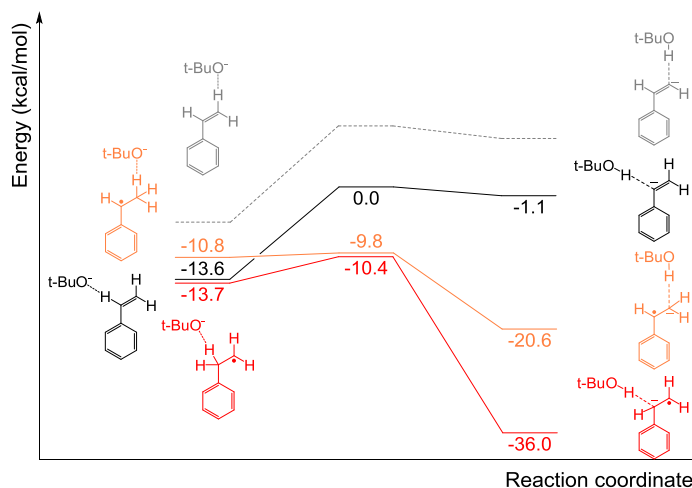


図 3. 基質がスチレンの場合のラジカルとそうでない場合の H^+ 引き抜き過程のエネルギープロファイル. 赤色：ラジカル A、橙色：ラジカル B、黒色：ラジカルでない A、灰色：ラジカルでない B.

円錐交差を経る励起[2+2]環状反応に関する CiLC 解析

(岐阜大・工) 酒井章吾、矢田睦美、伊藤祥子、中村圭太

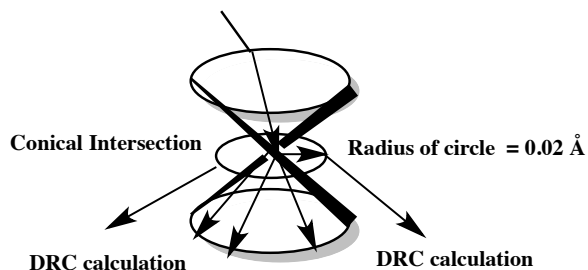
CiLC analysis for Excited [2+2] cyclic reaction through conical intersection

(Gifu University) Shogo Sakai, Mutsumi Yada, Shoko Ito, Keita Nakamura

[序] 光励起[2+2]環化反応は環状化合物生成の重要な反応であり、その反応機構は励起状態のポテンシャル、円錐交差、基底状態のポテンシャルによって特徴づけられる。特に円錐交差は生成物を決める重要な点である。反応の遷移状態は反応物と生成物を結びつける一つの反応経路であるけれど、円錐交差は励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー面の勾配差ベクトルと非断熱カップリングベクトル間の二次元の面に関係している。そのため、円錐交差からの生成物への関係を調べるため円錐交差周辺からの基底状態ポテンシャル面上でのトラジェクトリー計算を行うことに成る。しかしながら、トラジェクトリー計算は系が小さい場合、容易に計算可能であるが、取り扱う系が大きい場合膨大な計算時間を必要とする。本研究においては円錐交差周りのポテンシャル面の CiLC 解析を行うことによりその電子状態を特徴づける。

[計算方法およびモデル] モデルとしてエチレンの2量体環化反応を取り扱う。計算は全ての π 軌道を含めたCASSCF法を用い、基底関数は6-31G(d)を使用した。電子状態の解析にはCiLC解析法を用いた。また、トラジェクトリー計算としてはDRC計算を行った。励起状態から円錐交差を経由して基底状態に至、経路を右図に示す。円錐交差付まわりを調べるため勾配差ベクトルと非断熱カップリングベクトル間の二次元の面の中心から0.02 Åの円上(サークル)での電子状態について調べた。

[結果および考察] 図1にエチレン2量体における円錐交差を示す。この円錐交差を基に上記定義のサークル上におけるCiLC計算を行いC1-C2, C2-C3, C3-C4, C4-C1結合の重みを図2に示す。図2において0°(180°)および90°(270°)



Scheme 1 Reaction Model

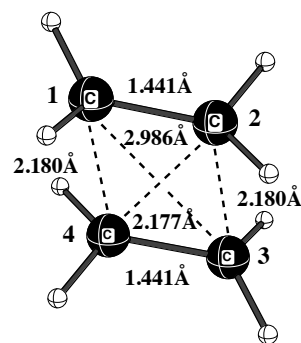


Figure 1 Geometry of Conical Intersection

は勾配差ベクトルおよび非断熱カップリングベクトル方向をそれぞれ示す。円錐交差の構造は菱形であり、C1-C4 と C2-C3 結合は同じ長さであるが、C1-C3 結合は C2-C4 結合より長い。サークル周りの各結合の変化に関し、C1-C4 および C2-C3 結合の重みは C1-C2 および C3-C4 結合のそれとは劇的に異なっている。C1-C4 および C2-C3 結合の重みの大きな領域は環状化合物の生成に対応しており、C1-C2 および C3-C4 結合の重みの大きい領域は二つのエチレン分子への解離に対応している。サークル上の 8 点から DRC 計算を行った結果を表 1 に示す。DRC 計算の結果は CiLC 計算の結果と完全に一致していることが分かる。それゆえ、サークル周りの CiLC 解析は円錐交差からの反応経路（生成物分布）の予測に十分使用できると考えられる。

円錐交差周りの電子状態を特徴付けるためにサークル周りの各結合の singlet coupling 項($S(X-Y)$)と分極項($PA(X-Y)$ および $PB(X=Y)$)の変化を図 3 に示す。 $PA(X-Y)$ は X に 2 電子局在、 $PB(X-Y)$ は Y に 2 電子局在することを示す。図 3 から各結合の大きな領域において分極項 PA の重みは分極項 PB のそれと大きく異なっている。この結果はエチレン分子が円錐交差領域において分極しており、この電子状態は一つのエチレンのカチオン部分ともう一方の分子の π 電子の相互作用のように思われる。以上の結果を基にピリドンのメチルアクリレートの [2+2] 反応の位置選択制について当日発表する。

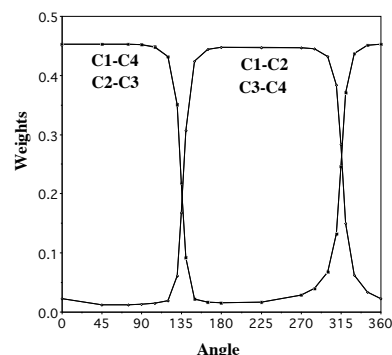


Figure 2 The Variations of the weights of bonds along the circle.

Table 1 DRC calculations from the circle.

Angle (degree)	Termination points
0.0	Cycle
45.0	Cycle
90.0	Cycle
135.0	Two ethylene
180.0	Two ethylene
225.0	Two ethylene
270.0	Two ethylene
315.0	Cycle

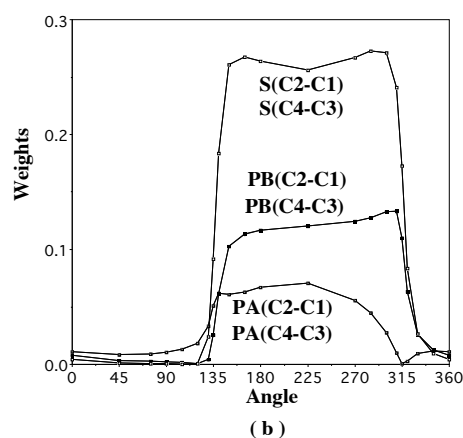
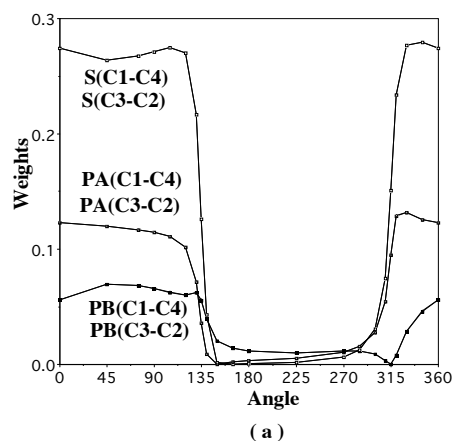


Figure 3 The variations of the weights of singlet coupling and polarization terms along the circle.

光回復酵素における電子移動反応の理論的研究

(名大・院理¹、東大・院総文²、横浜市大・院生命ナノ³、
お茶大・人文創⁴、京大・院理⁵) ○佐藤 竜馬¹、鬼頭-西岡 宏任¹、
河津 励^{2,3}、由良 敬⁴、安藤 耕司⁵、倭 剛久¹

Theoretical Study of Electron Transfer reaction by Photolyase

(Grad. Sch. Sci., Univ. Nagoya¹, Grad. Sch. Arts and Sci., Univ. Tokyo²,
Grad. Sch. Nanobio., Yokohama City Univ³, Grad. Sch. Sci., Univ.
Ochanomizu⁴, Grad. Sch. Sci., Univ. Kyoto⁵) ○R. Sato¹,
H. Kitoh-Nishioka¹, T. Kawatsu^{2,3}, K. Yura⁴, K. Ando⁵, T. Yamato¹.

【序】生物の DNA は紫外線により損傷を受けることが知られている。紫外線による DNA の損傷には、隣り合ったチミン同士が共有結合を形成したシクロブタン型ピリミジン二量体(CPD)が挙げられる。この損傷は、光回復酵素と呼ばれる酵素の電子移動反応によって修復される。電子移動反応過程において、光回復酵素がもつフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD)が光エネルギーを受容することで励起し($FADH^{-*}$)、CPD への電子移動が起こる。電子を受容した CPD では、チミン同士に形成された共有結合が自発的に切れ、その後電子が CPD から $FADH^{-\bullet}$ へ移動する(図1)。この反応における、電子移動速度や電子移動経路について多くの研究がなされているが未だ明確な回答が得られていない。さらに、これまで行われた第一原理電子状態計算を用いた研究¹などは X 線結晶構造に対する一点計算であり、熱揺らぎが考慮されていない。そこで本研究では、光回復酵素と CPD が結合した X 線結晶構造を用いて、分子動力学 (MD)シミュレーションおよび第一原理電子状態計算を行った。そして得られた結果から、電子的相互作用等

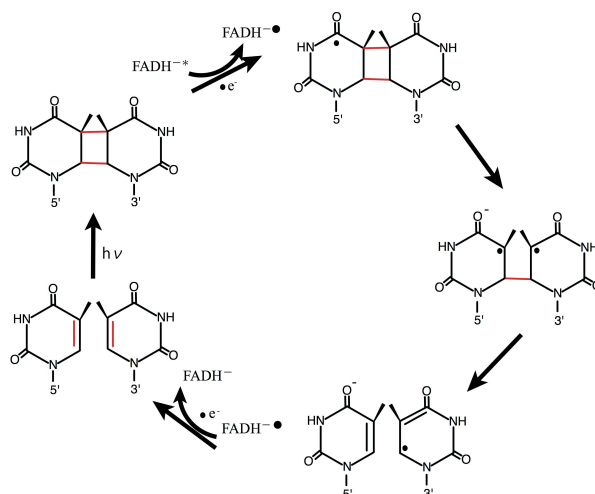


図1. 光回復酵素の電子移動反応による CPD 修復過程

を決定し電子移動反応に関する知見を得た。

【計算】X線結晶構造を初期構造としたMDシミュレーションを行い、熱揺らぎを考慮した構造サンプリングを行った。得られた構造から数十点を任意に選び、各構造でQM領域にフラビンヒドロキノン (HQ)、アデニン、CPD、Glu283、Asn349、Met353を、その他のアミノ酸残基および水分子は点電荷近似として取り入れ、CIS/6-31G(d)およびFMO2-RHF/6-31G(d)計算を行い、Generalized Mulliken-Hush (GMH)理論とFMO-LCMO (Linear Combination of Molecular Orbital)法から電子的相互作用を見積もった。一方、HQとCPDの間のブリッジの影響についても解析した。

【結果と考察】CIS計算の結果に対してGMH理論を用いて電子的相互作用を求めると、およそ $10 - 100 \text{ cm}^{-1}$ の間を揺らいでいた。このことから、構造変化による応答が電子移動速度に多分に影響を与えていることがわかった。さらにブリッジの有無による電子的相互作用は、ブリッジがあるときに比べ、 10 cm^{-1} 程度違いがあることがわかった。一方、FMO2-RHF計算から得た各フラグメントにおける軌道エネルギーを比較した(図2)。ドナーであるHQのLUMOとアクセプターであるCPDのLUMOのエネルギーの間にアデニンのLUMOとMet353のLUMOがあることが確認できた。また、HQのLUMOとMet353のLUMOのエネルギーが近接している(0.1 eV)ことも確認できた。

以上の結果から、本系における電子移動反応を解析するうえでタンパク質の熱揺らぎを考慮する必要があること、ブリッジの影響が大きいこと、HQからCPDへの電子移動の際に、ブリッジをヴァーチャルではなくリアルに使う電子が移動している可能性があることがわかった。さらに、本発表では電子の移動経路についても言及する予定である。

〈参考文献〉

1. T. Domratcheva, *JACS*, 133, (2011) 18172-18182.

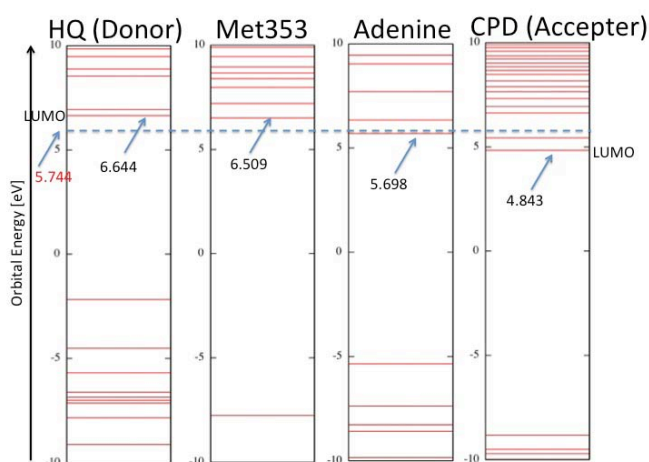


図2. フラグメント分子軌道エネルギースペクトル (青字: 各フラグメントにおけるLUMOのエネルギー、赤字: HQのLUMOとCPDのLUMOのエネルギーの平均値)

TMAO (Trimethylamine N-oxide) の水和相互作用に関する理論化学的研究

(広大院理, 広大 QuLiS) 渡部 雄大, 赤瀬 大, 相田 美砂子

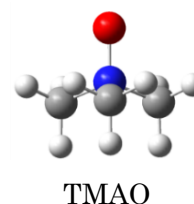
A theoretical study on the hydration interaction of Trimethylamine N-oxide

(Graduate School of Science, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.)

Yudai Watanabe, Dai Akase, Misako Aida

【序】

海洋生物は、浸透圧を調節するために細胞内液の中に浸透圧調整物質（オスマライト）を保持している。オスマライトがどのようなメカニズムでその役割を果たしているのかについてはまだ不明な点が多い。本研究では、オスマライトとしてよく知られている TMAO (trimethylamine oxide) と水分子との相互作用や水和構造の特徴を明らかにすることを目的とする。TMAO が水和することによって電子状態がどのように変化しているかを明らかにする。



【計算手法】

1. TMAO の水和クラスターモデルとして、 C_3 の対称性を入れた、TMAO と水 12 分子との複合体^[1] (Fig1) を構造最適化し、基準振動解析を行う。使用した計算手法と基底関数は MP2/aug-cc-pVDZ である。
2. TMAO と水 12 分子との複合体から取り出した TMAO のみの dipole moment (1)、水クラスターのみの dipole moment (2) を計算する。TMAO のみの dipole moment と水クラスターのみの dipole moment の和の dipole moment (3) と複合体の dipole moment (4) との差をとり、induced dipole moment (5) を定義する。また、TMAO、水のトリマーの単体と複合体の静電ポテンシャルマップを描く。
3. Locally projected MO Perturbation Theory (LPMO PT)^{[2],[3]} を用いて、TMAO-水分子、水分子-水分子間の charge-transfer energy と dispersion energy を計算する。



Fig1

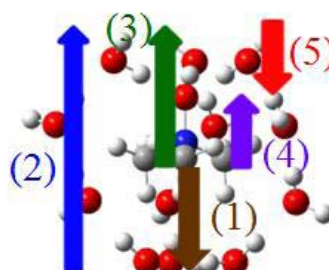


Fig2

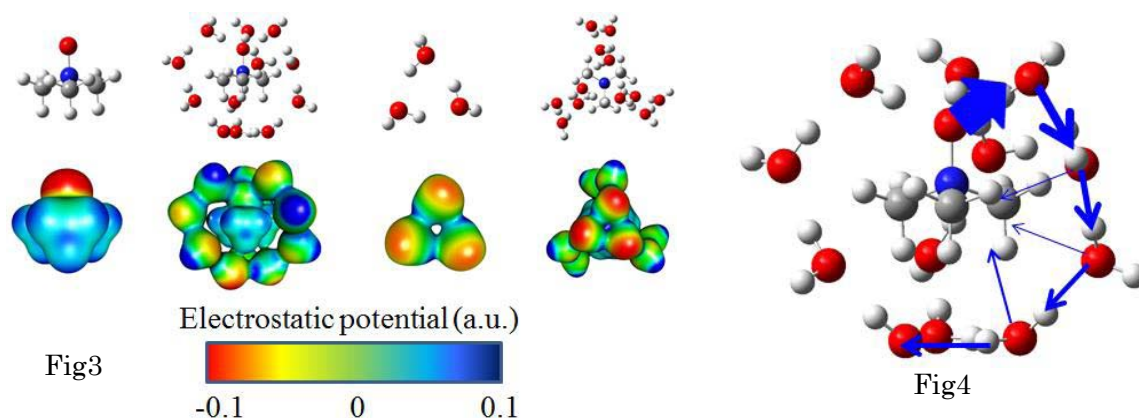
【結果と考察】

実際の計算値を基にそれぞれの dipole moment をベクトルで Fig2 に示す。TMAO と水クラスターの複合体の dipole moment が、TMAO のみの dipole moment と水クラスターのみの dipole moment

の和が等しくならないことが分かった。TMAO と水クラスターの複合体と TMAO、水トリマーのそれぞれの静電ポテンシャルマップを Fig3 に示す。TMAO の酸素原子の電子密度が減少し、メチル基の下の水トリマーの電子密度が水トリマー単体より増加していることが分かる。すなわち、TMAO が水和することで生じる相互作用によって TMAO も水クラスターもお互いに影響を及ぼしあい、電子状態が変化していることが分かる。

LPMO PT を用いて計算した charge-transfer energy の値を基に charge transfer の大きさと向きを Fig4 に示す。charge transfer energy の中でも TMAO の酸素原子と水分子の水素結合間の charge transfer energy は-14.76 kJ/mol と大きい。また、メチル基の下の水トリマーと TMAO 間の charge transfer energy は-2.35kJ/mol であり、メチル基の下の水トリマーから TMAO のメチル基へ charge transfer することがわかった。すなわち、TMAO の酸素原子と水分子間の水素結合と水クラスターの水分子間の水素結合を介して、メチル基の下の水トリマーへ charge-transfer し、TMAO のメチル基に戻ってくる。TMAO と水クラスターの複合体では、TMAO の酸素原子から水クラスターを介して TMAO のメチル基へと charge transfer が循環する描像が得られた。

TMAO の酸素原子から水分子への charge transfer によって TMAO の酸素原子から水分子の方向へ電子分布が広がる。このことが induced dipole moment の原因だと考えられる。



【まとめ】

TMAO と水分子との間には特異な相互作用が生じる。TMAO の酸素原子は水分子と強く水素結合すると同時に、水素結合している水分子へ電子分布を広げる。TMAO の酸素原子と水素結合している水分子はバルクの水とは異なった電子状態になることで、TMAO や別の水分子の電子状態に影響を及ぼす。

TMAO が水分子の電子状態を変化させることが、TMAO のオスモライトとしての特異な性質に関与していると考えられる。

参考文献

- [1] Doi H, Watanabe Y, Aida M. *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 865–867.
- [2] Iwata, S. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 8697–8704.
- [3] Iwata, S.; Bandyopadhyay, P.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 6641–6651.
- [4] J Hunger, K-J Tielrooij, R Buchner, M Bonn, H J. Bakker, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 4783-4795.

カルシウムイオンとマグネシウムイオンの水和構造と水和エネルギー

(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○菅原 貴弘, 相田 美砂子

Hydration energy and structures of calcium ion and magnesium ion

(Graduate School of Science, Center for Quantum Life Sciences, Hiroshima Univ.)

○Takahiro Sugahara, Misako Aida

【序】

金属イオンの水和は生体内などで重要な役割を果たしている。金属イオンの水和を研究することはそれらが生体内でどのような配位構造または働きをしているかの解明につながる。本研究では、カルシウムイオンとマグネシウムイオンに注目し、理論計算を用いてそれらの水和構造や水和エネルギーを求める。得られた結果からそれらの金属イオンが水和においてどのような違いがあるのかを明らかにする。

【計算手法】

・ QM/MM-opt, QM/MM-MD 法

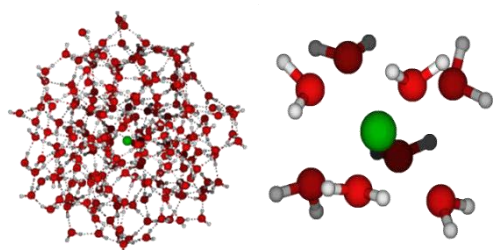
1. カルシウムイオン、マグネシウムイオンの Lennard-Jones parameter の決定
2. QM/MM-optは決定したパラメーターを用いてそれぞれの金属イオンの周りに216個の水分子を置き simulated annealing を数回行い、その構造全体で構造最適化を行う。これによってある一つの安定構造を得る。
3. 得られた構造を初期構造として 298 K において NVT アンサンブルで 10000 ステップの QM/MM-MD を行い、得られた構造の動径分布を求める。

・ *ab initio* MO 法

1. カルシウムイオンとマグネシウムイオンと水分子 1~8 個の複合体の初期構造を作り、それらの構造最適化と基準振動解析を行う。
2. それぞれの金属イオンと水分子間の二体項エネルギーを counterpoise 法により BSSE を補正して計算する。

【結果と考察】

・ QM/MM-opt, QM/MM-MD 法

Fig.1 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{216}$ Fig.2 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_8$

金属イオンの水溶液中における水和について QM/MM 法によって明らかにする。以下にはカルシウムイオンの計算結果について示す。Fig.1 は QM/MM-opt によって得られたカルシウムイオンと 216 個の水分子のある一つの安定構造である。Fig.2 は Fig.1 の構造のカルシウムイオンに最近接している水分子 8 個を抜き出した部分の構造である。カルシウムイオンから 2.39~2.42 Å に水分子があることがわかった。また QM/MM-MD によって得られた動径分布から、約 2.4 Å に最近接している水分子 8 個があることがわかった。

- ・ *ab initio* MO 計算 カルシウムイオンとマグネシウムイオンのクラスター水和構造を示す。

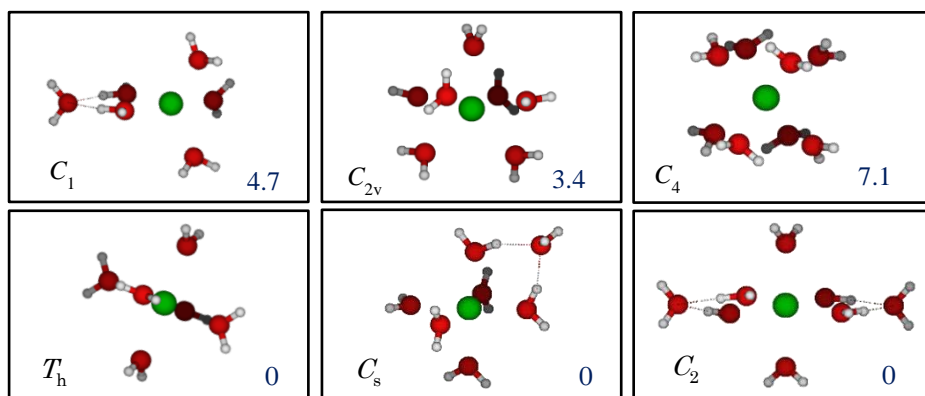


Fig.3 $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6\sim 8$)

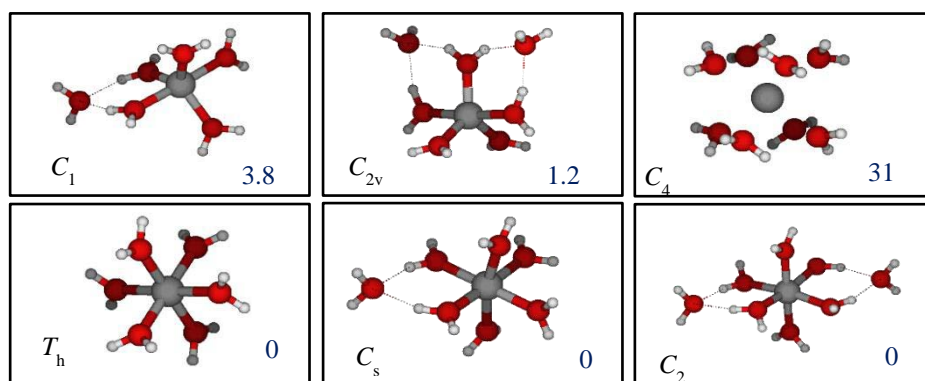


Fig.4 $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6\sim 8$)

接 8 個配位した構造では約-50 kcal/mol であった。マグネシウムイオンでは水分子が最大 8 個まで配位できるが、水分子間の相互作用によりその構造が保たれていると考えられる。水分子 7 個の場合ではその水分子すべてが直接マグネシウムイオンに配位することができないということがわかった。クラスター構造ではマグネシウムイオンもカルシウムイオンと同様、水分子が 6 個配位した時が最も安定であるということがわかった。また二体項エネルギーについては、水分子が直接 1~6 個配位した構造では約-83kcal/mol であり、水分子が直接 8 個配位した構造では約-70 kcal/mol であった。

【まとめ】

QM/MM-opt 法により、それぞれの金属イオンのある一つの安定構造を得た。また、QM/MM-MD 法によって得られた 10000 構造の動径分布を求めた。カルシウムイオンは水溶液中において 8 個の水分子が最近接していることがわかった。

ab initio MO 法により、それぞれの金属イオンのクラスターでの水和構造を得た。二つの金属イオンはともに最大 8 個の水分子が配位できるが、最も安定なものは 6 個の水分子が金属イオンに直接配位した構造であることがわかった。また、どちらの金属イオンも水分子が直接 1~6 個配位した構造ではとても強い二体項エネルギーによって水和している。カルシウムイオンについては水溶液中の水和構造とクラスター水和構造は異なっているということがわかった。クラスター水和構造において、カルシウムイオンとマグネシウムイオンでは同じ二価の金属イオンであるが、二体項エネルギーと金属イオンと酸素原子との距離に大きな違いがある。

枠内にはそれぞれの構造の対称性と相対エネルギー (kcal/mol) を示している。構造最適化の結果、カルシウムイオンでは水分子が最大 8 個まで配位できることがわかった。またクラスター構造では水分子が 6 個配位した時が最も安定であることがわかった。二体項エネルギーについては水分子が直接 1~6 個配位した構造では約-55 kcal/mol であり、水分子が直

3P117

Rh(III)錯体における 1,4-Rh 転位反応機構に関する量子化学的研究
 (埼玉医大¹, お茶大院², 中大理工³) ○土田敦子¹, 藁谷真衣子², 池田洋輔³, 高野紘一³, 小玉晋太郎³, 石井洋一³, 鷹野景子²

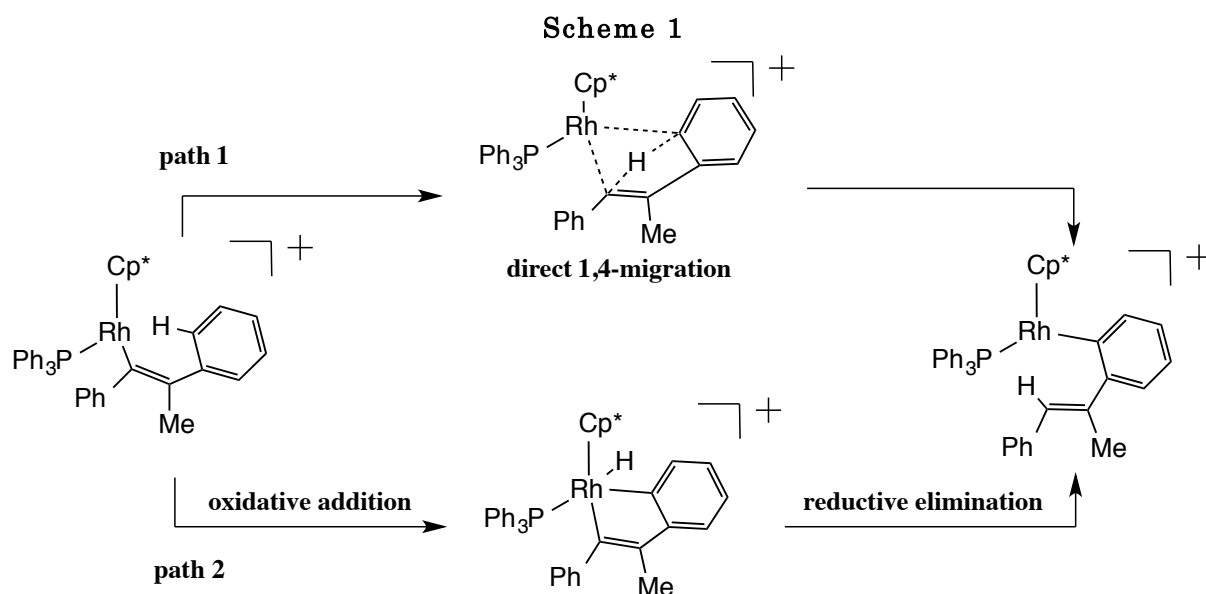
DFT study on 1,4-Rh migration in Cp*Rh(III) complex

(Saitama-Med Univ.¹, Ochanomizu Univ.², Chuo Univ.³.)

○ Noriko Tsuchida¹, Maiko Waragai², Yousuke Ikeda³, Koichi Takano³,
 Shintaro Kodama³, Youichi Ishii³, Keiko Takano²

【背景】遷移金属触媒を用いた C-H 結合の活性化は、直接官能基を導入できる手法として有用であり、様々な中心金属を持った触媒の開発が進められている。最近、我々は Rh(III)錯体 [Cp*RhCl(Ar)(PPh₃)] と内部アルキンとの反応において、ロジウム-アリアル結合間にアルキンが挿入したビニル錯体を生成したのち、C-H 結合活性化を伴い、ビニルからアリアル基へ 1,4-Rh 転位が生じることを見いだした[1]。このような転位反応は、Rh(I)錯体上では広く知られているが、Rh(III)錯体では初めての例である。また、Rh(I)錯体における 1,4-転位反応は酸化的付加・還元脱離で進行することが報告されているが[2]、本反応の Rh の酸化数は大きく、さらなる酸化を受けることは考えにくく、Rh(I)とは異なる経路で進行している可能性がある。本研究では Rh(III)錯体の転位反応のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

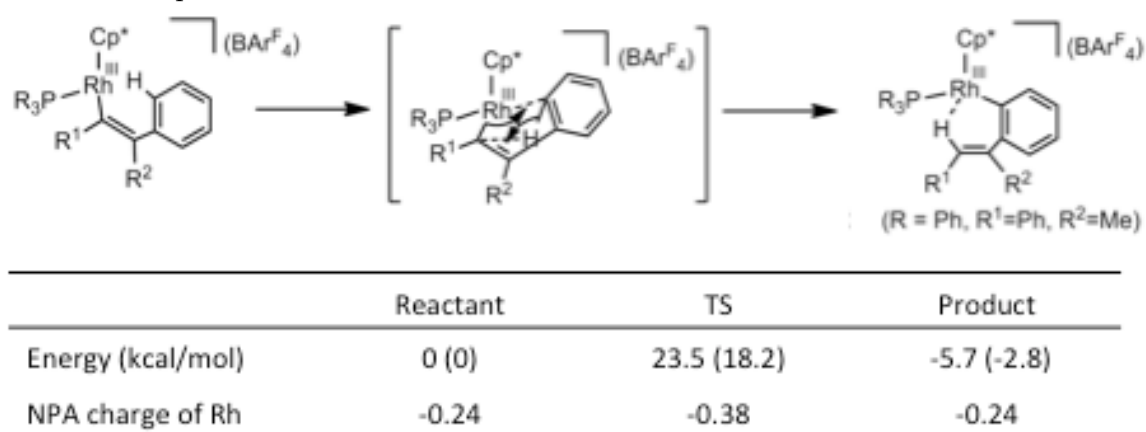
【方法】[Cp*Rh(PPh₃)PhC=CMePh]⁺を計算対象とし、密度汎関数法を用いて、直接転位および酸化的付加・還元的脱離の2つの経路(Scheme 1)について追跡を行った。汎関数は B3PW91 を、基底関数は Rh には SDD をその他の原子 (C, H, P) には 6-31G(d,p)を使用した。得られた構造に対して、MP2 法でエネルギー一点計算を行った。計算プログラムには Gaussian09 を用いた。



【結果と考察】 path 1 の追跡によって得られたエネルギーおよび Rh の NPA charge を Table 1 に示す。フェニル基上の移動プロトンが遷移状態において Rh 付近を経由してビニル基に移る経路が得られ、その活性化エネルギーは、B3PW91 および MP2 法によるエネルギー一点計算 (括弧内) に対してそれぞれ、23.5 (18.2) kcal/mol であり、生成物が反応物に比べて 5.7 (2.8) kcal/mol

安定であることが分かった。MP2 一点計算によるエネルギー評価では、活性化エネルギーが 20 kcal/mol を下回り、常温で反応しうるエネルギー値となった。また、NPA charge を見ると Rh の電荷は遷移状態でより減少（反応物で-0.24、遷移状態で-0.38）している。このことから、この反応経路は、構造的にも電荷分布においても、酸化を受ける機構ではないことが裏付けられた。

Table 1 path 1 の活性化エネルギーおよび、生成エネルギーと Rh の NPA 電荷変化



path 2 は酸化的付加と還元脱離で進行し、酸化付加の後に準安定な中間体構造が存在すると考えられる。そこで移動プロトンの位置を反応物から生成物に変化する方向に変えながら、エネルギー極小構造の探索を行った。水素の配位位置として Rh を中心として Cp*環の trans 位に配位する経路と cis 位に配位する場合とが考えられる。はじめに trans 位に配位する探索を行った。その結果、最適化すると反応物に、TS 探索した場合には path 1 の TS と同じ構造となることが分かった。従って、trans 位に配位する経路は存在しない。次に、cis 位に転位する構造の探索を Rh-H の核間距離のほか、H の配位する角度にも着目して探索を行った。結果を Fig.1 に示す。

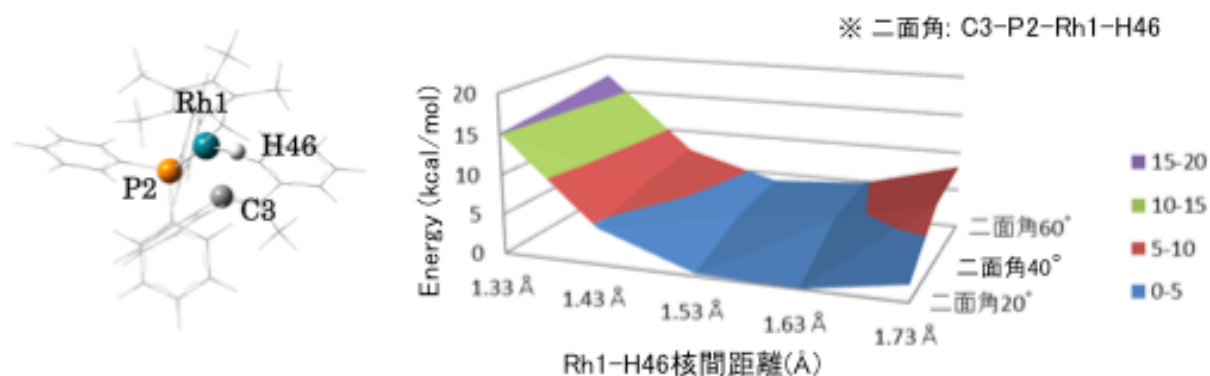


Fig. 1 移動水素原子の角度・距離変化に対するエネルギー変化

二面角の減少に伴い、エネルギーは安定化し、Rh-H の距離が 1.63 Å のところで最もエネルギーが低くなることが分かった。この点について、さらに H-Rh-P の角度を変化させ水素の位置を詳細に検討した。その結果得られたエネルギー極小構造と極大構造について構造最適化計算を行ったところ、構造はそれぞれ path 1 の遷移状態または生成物となり、H が Rh に付加した準安定構造を得ることはできなかった。従って、path 2 の経路は存在せず、Rh(III)錯体の転位は path 1 の直接転位で進行すると結論づけた。

[1] Ikeda, Y., Takano, K., Kodama, S., and Ishii, Y. (2013). *Chem. Commun.*, 49, 11104. [2] Sasaki, K., and Hayashi, T. (2012). *Tetrahedron: Asymmetry*, 23, 373.

プロピオール酸メチルの三重結合への

求核付加機構に関する理論的研究

(山口大院理工) ○濱本 桂介, 奥中亮介, 岩井志帆, 隅本倫徳, 堀憲次

Required to Triple Bond of Methyl Propiolate

Theoretical Research on Nuclear Addition Mechanism

(Yamaguchi Univ) ○Keisuke Hamamoto, Ryousuke Okunaka, Shiho Iwai,

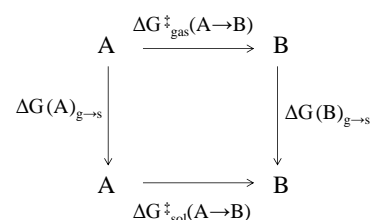
Michinori Sumimoto, Kenji Hori

[緒言] プロピオール酸エチルへのアミンの求核付加反応は、まず、アミンによる三重結合への求核付加が進行し、次いでプロトン移動が進行する。Nori-Shargh^[1]らは、アニリンを用いた反応の速度論的研究を行い、DMSO 中での実験による活性化自由エネルギー $\Delta G_{\text{obs}}^{\ddagger}$ を 23.3kcal/mol と実測した。彼らは計算化学的考察により、気相中での活性化自由エネルギー $\Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}=35.9\text{kcal/mol}$ を得たものの実験値を再現することができていない。Song^[2]らは重水素同位体効果を擬一次反応の条件下で測定し、律速段階が求核付加であると結論づけた。我々はいくつかの溶媒中でピペリジンとプロピオール酸メチルとの求核付加反応における $\Delta G_{\text{obs}}^{\ddagger}$ を実測し、18.7 (MeOH), 18.5 (EtOH), 17.3 (アセトニトリル(ATN))及び16.7 (DMSO) kcal/mol の値を得た。これらの結果は、本反応が大きく溶媒の影響を受けることを示している。そこで本研究では、この求核付加反応について反応機構の詳細と溶媒効果について計算化学的に検討した。

[計算方法] 全ての安定構造及び遷移状態構造は、Gaussian09 プログラムを用い、B3PW91/6-311++G(d,p) レベルで最適化した。得られた構造について、4 種類を溶媒とした SMD 計算により、反応に及ぼす溶媒効果の検討を行った。反応機構 Route 1-4 の溶媒効果を考慮した活性化自由エネルギー $\Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}$ は、熱力学サイクル(図 1)を適用して算出

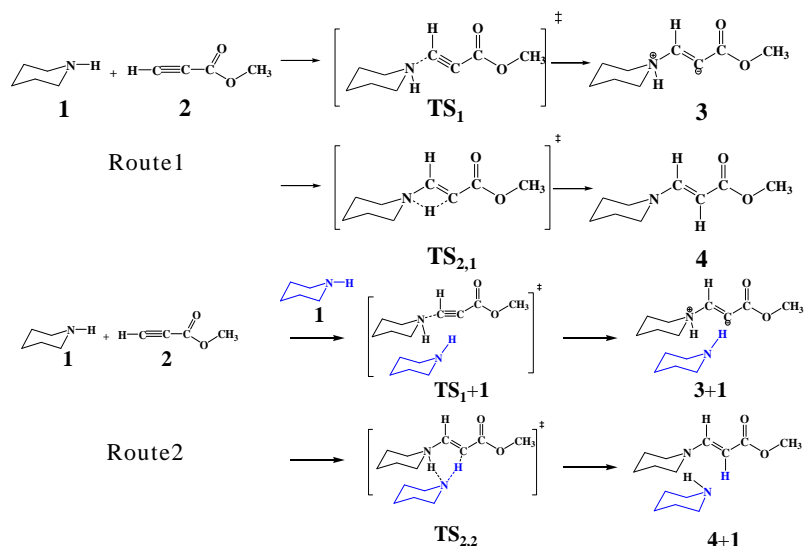
した。また、どの反応が律速段階であるかを判断するため、反応物と求核付加及びプロトン移動の TS 間の自由エネルギー差 $\Delta G_{\text{nuc}}^{\ddagger}$ と $\Delta G_{\text{pro}}^{\ddagger}$ の計算も行った。

[結果および考察] Route1 では TS_1 を経由する求核付加反応が進行した後に、ピペリ

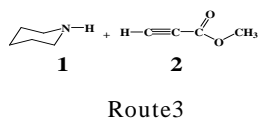


$$\begin{aligned} \Delta G(A)_{g \rightarrow s} + \Delta G_{\text{sol}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) &= \Delta G_{\text{gas}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) + \Delta G(B)_{g \rightarrow s} \\ \Delta G_{\text{sol}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) &\doteq \Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) \\ \Delta G(A)_{g \rightarrow s} &\doteq E_{\text{smd}}(A) - E_{\text{gas}}(A) \\ \Delta G(B)_{g \rightarrow s} &\doteq E_{\text{smd}}(B) - E_{\text{gas}}(B) \\ \Delta G_{\text{cal}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) &= \Delta G_{\text{gas}}^{\ddagger}(A \rightarrow B) + \Delta G(B)_{g \rightarrow s} - \Delta G(A)_{g \rightarrow s} \end{aligned}$$

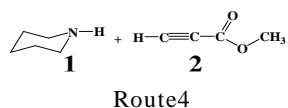
図 1 熱力学サイクル



ジンのプロトンが四員環構造の **TS_{2,1}** を経て生成物を与える。律速段階はプロトン



移動(MeOH = 15.6kcal/mol)となった。Route2では、**3** ともう一分子のピペリジンが関与する **TS_{2,2}** を経る。この反応では、2つのプロトンが同時に移動し、生成物 **4+1** を与える。この機構もプロトン移動が律速段階(ATN = 14.7kcal/mol)となった。Route3では中間体 **3+1** がプロトン移動に関与する **TS_{2,3}** を経



て、カルボニル酸素にプロトンが移動した **5+1** が生成する。再度 **1** が関与してケトエノール互変異性により、**4+1** が生成する。この機構では求核付加が律速段階(ATN = 12.0kcal/mol)と計算された。更に、溶媒中で **TS_{2,3}** は **TS_{2,2}** より 10kcal/mol 以上安定であると計算された。

Route4は**1**ではなく、溶媒であるアルコール**6**の水酸基が関与する **TS_{2,4}** を経て、カルボニル酸素へプロトンが移動する。更に、Route3と類似の機構で**6**が再び、関与する反応により生成物 **4+6** を与える。

それぞれの反応で得られた溶媒効果を考慮した値を表1にまとめた。先に述べたように、Route1とRoute2の律速段階はプロトン移動であることから上述した Song らの結果を正しく表していない。これに対し、Route3は求核付加が律速段階となり、実験結果に対応している。Route4については求核付加に対する ΔG_{cal}^\ddagger とプロトン移動の相当する値とでは実測値に比べかなり小さいと計算された。これはピペリジンへの溶媒和を考慮していないこと、即ちアルコールの水酸基がピペリジンの窒素原子と水素結合形成により、その求核性の減少を考慮していないと考えられる。ピペリジンにおける脱溶媒和自由エネルギー

ΔG_{desol} が MeOH = 15.0, EtOH = 13.6kcal/mol と計算され、求核付加の ΔG_{cal}^\ddagger は MeOH = 22.8 kcal/mol, EtOH = 21.3kcal/mol と実測に近い値となっている。また、ATNと DMSO 中での実測値と計算値の差も比較的大きいことから QM/MC/FEP 計算により、再検討することを計画している。

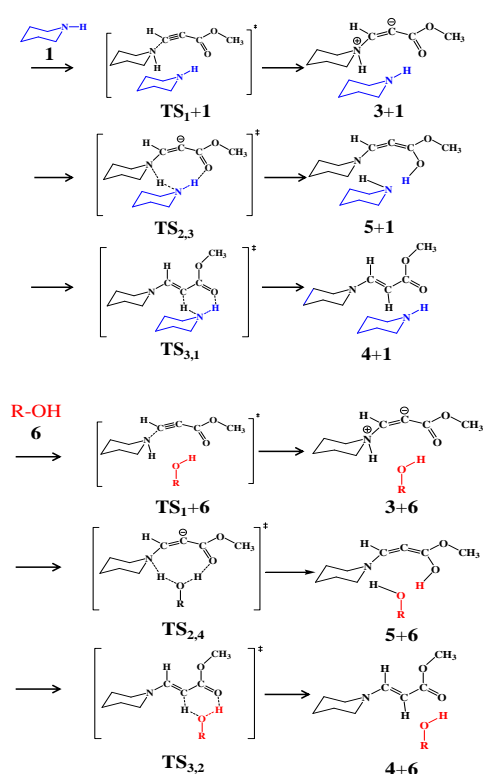


表1 計算された $\Delta G_{nuc}^\ddagger, \Delta G_{pro}^\ddagger$ (カッコ内はプロトン移動反応の $\Delta^\ddagger G_{cal}$)

Route	求核的付加*1	プロトン移動*1	溶媒
1	5.5	15.6(18.4)	MeOH
	6.0	15.9(18.1)	EtOH
	7.4	16.8(17.6)	ATN
	7.3	16.5(17.5)	DMSO
2	12.0	14.7(12.2)	ATN
	11.7	14.2(12.2)	DMSO
3	12.0	3.5(1.0)	ATN
	11.7	3.0(1.0)	DMSO
4	7.8	6.7(9.1)	MeOH
	7.7	6.7(8.7)	EtOH

*1 kcalmol⁻¹

[1] D.Nori-Shargh, B.Soltani, N.Sarough-Farahani, F.Deyhimi, *J. Chem. Kin.* **2006**, 38, 144-155

[2] K.Song, *J. Bull. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 30, 2

分子軌道計算における N_2^- および O_2^- の基底状態の diffuse 関数依存性(城西大院理¹, 愛媛大院理², 産総研³) ○寺前裕之¹、長岡伸一²、長嶋雲兵³Diffuse function dependencies on ground state of N_2^- and O_2^-

by molecular orbital calculations

(Josai Univ.¹, Ehime Univ.², AIST³)○Hiroyuki Teramae¹, Shin-ichi Nagaoka², Umpei Nagashima³

【はじめに】 Diffuse 関数は、通常の中性状態で定められた基底関数に加える、より大きく広がった基底関数で、アニオン種のような広い電子分布をもつ化学種の電子状態をより正確に表現するには必須であると考えられている。例えば 6-311++G**基底関数などは diffuse 関数を加えた基底関数系であって、アニオン状態の計算に今日普通に用いられている。

Amih Sagan らは、HF/6-311++G レベルによる分子軌道計算により、基底関数に diffuse 関数を加えなかった場合には H_2^- の核間距離が 1.3742 Å となり H_2 に比べて非常に長くなるが、diffuse 関数を加えると 0.7564 Å となり H_2 の 0.7383 Å と似た値となり、容易に H_2^- のもっともらしい安定構造を求めることが出来ることを示した。一方で 6-311++G** の diffuse 関数の exponent 値を変化させた時の H_2^- の全エネルギー変化を確認し、exponent 値と核間距離をパラメータとした場合のエネルギー極小値が存在しないこと、つまり通常分子軌道計算の範囲内では安定な状態の H_2^- が存在しないことを示唆した[1]。実験的には H_2^- は temporary anion で共鳴安定状態であると考えられており[2]、このことは実験と矛盾しない。

本研究では、 N_2^- 、 O_2^- について H_2^- と同様に diffuse 関数の ζ 値を変化させていき、それに伴う全エネルギー変化を計算し、それらの電子状態についての検討を行った。

【計算方法】

分子軌道計算は全て MP2 レベルで行った。基底関数として aug-cc-pVDZ、aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVQZ を用いた。さらに各基底関数のうちの aug-にあたる部分の diffuse 関数に関しては固定せず s 型および p 型軌道の exponent 値を変えていき、その各 ζ 値での N_2^- 、 O_2^- の最適化構造計算を行った。ただし cc-pVDZ 以外では diffuse 関数の s 軌道と p 軌道の exponent 値の比は簡単化のため一定と仮定した。すべての計算は Gaussian09 Rev. A.02 を使用した[3]。

【結果と考察】

N_2^- は Birtwistle と Herzenberg が共鳴電子散乱による N_2 の振動励起により 1971 年に[4]、また O_2^- は Rolfe がアルカリハライド中、低温での O_2^- の放出スペクトルにより 1964 年に[5]、実験的に確認されていると考えられている。

MP2/aug-cc-pVQZ レベルの計算結果として、図 1 に diffuse 関数の exponent 値の変化に伴う N_2 および N_2^- の全エネルギー変化を示し、表 1 には計算された結合距離と全エネルギーを示した。図 2 に diffuse 関数の exponent 値の変化に伴う O_2 および O_2^- の全エネルギー変化を示す。この計算では簡単のため aug-cc-pVQZ の diffuse 関数の ζ_s と ζ_p の比を一定に保ち、 ζ_s を 10 から 0.001 まで変化させていった。このように一旦、diffuse 関数を与えらるともっともらしい核間距離が計算により得られることがわかる。

N_2^- の全エネルギーは N_2 のそれよりも高く計算されたが、diffuse 関数の exponent 値が小さくなる ($\langle r \rangle$ が大きくなる) と、 N_2^- と N_2 の全エネルギー差はほぼ 0 に近付いた。これは、軌道の広がり $\langle r \rangle$ が大きくなると、 N_2^- が窒素分子と自由電子 ($N_2 + e^-$) の状態になるからである。また全エネルギーは exponent 値に対して極小値を持たない。ここでは示していないが、

基底関数を aug-cc-pVTZ に変えた場合、また aug-cc-pVDZ として、s 軌道、p 軌道共に exponent 値を変化させた場合も同様の結果となった。以上の結果から、 N_2^- は真空中では単独で存在しない事が考えられる。

一方、 O_2^- の場合の結果は N_2^- の場合と異なり、 O_2^- の全エネルギーは常に O_2 の全エネルギーよりも低く計算され、また、ある一定の diffuse 関数の exponent 値 (図 2 中の矢印) で極小値を得た。このことから、 O_2^- は O_2 と異なる電子状態で存在しうることが考えられる。なお、この極小値を与える exponent 値は aug-として与えられるものと同一であったことは興味深い。

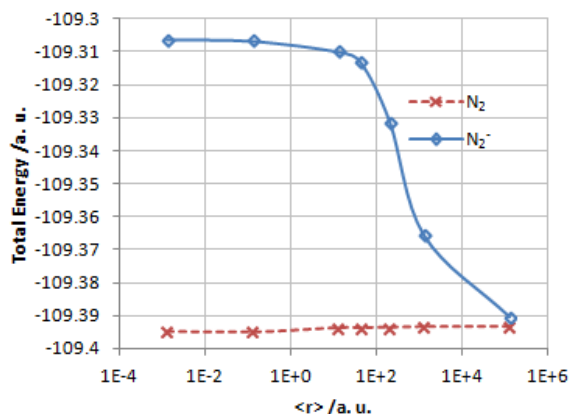


図 1 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された N_2 および N_2^- の全エネルギー変化。

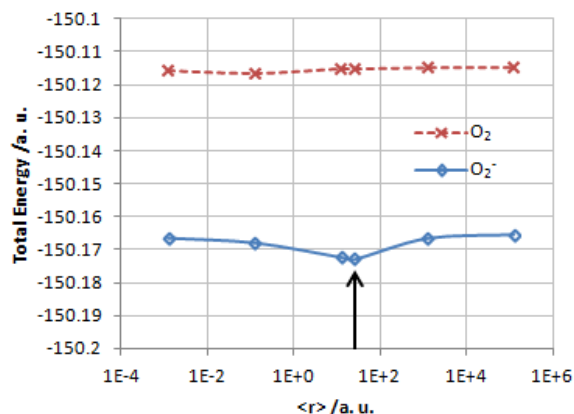


図 2 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された O_2 および O_2^- の全エネルギー変化。矢印は O_2^- のエネルギー極小値を示す。

表 1 MP2/aug-cc-pVQZ で計算された結合距離と全エネルギー、 ζ 値の太字は aug-cc-pVQZ の diffuse 関数の exponent 値を示す。

ζ_s	$\langle r \rangle$ / a. u.	ζ_p	Bond Distance / Å		Total Energy / a. u.	
			N_2	N_2^-	N_2	N_2^-
10	0.00125	8.05637	1.11071	1.19189	-109.39470	-109.30631
1	0.125	0.80564	1.11072	1.19183	-109.39483	-109.30674
0.1	12.5	0.08056	1.11064	1.19045	-109.39373	-109.31001
0.05464	41.86862	0.04402	1.11072	1.17807	-109.39369	-109.31322
0.025	200	0.02014	1.11072	1.11926	-109.39360	-109.33138
0.01	1250	0.00806	1.11066	1.11106	-109.39347	-109.36576
0.001	125000	0.00081	1.11065	1.11076	-109.39338	-109.39056

以上の計算結果をまとめると、これらのアニオン種の計算には diffuse 関数を通常の基底関数に加えることで、一見もっともらしい計算結果が得られるが、diffuse 関数の exponent 値に対してエネルギー極小値を持たない場合がある。 O_2^- は計算上も存在しうることがわかるが、 H_2^- と同様に N_2^- は通常分子軌道計算では求められないことがわかった。

【参考文献】

- [1] Amih Sagan, et al., *J. Comput. Chem. Jpn.* **12**, 190 (2013)
- [2] M. F. Falcetta, et al., *J. Phys. Chem. A*. DOI: 10.1021/jp5003287
- [3] Gaussian 09, Revision A.2, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] D. T. Birtwistle, and A. Herzenberg, *J. Phys.* **B4**, 53 (1971).
- [5] J. Rolfe, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1664 (1964).

3P120

電力制約下における並列 FMO プログラムの性能評価

(1;九州大学 2; JST/CREST⁽¹⁾) ○稲富雄一^{1,2}, 深沢圭一郎^{1,2}, 井上弘士^{1,2}, 青柳睦¹

Performance evaluation of parallel FMO program under power capping

(1; Kyushu Univ. 2; JST/CREST⁽¹⁾)

(はじめに) 日本の最先端スーパーコンピュータ (スパコン) である京コンピュータ (2014 年 6 月現在、世界 4 位) は、10 ペタ FLOPS (1 秒間に 10^{16} 回の倍精度浮動小数演算) の演算を行うことができるが、その消費電力は約 12MW と非常に大きいものである^[2]。米国 DARPA の報告書^[3]では、安定供給、ならびに、経済的な理由などから、スパコン 1 台が利用可能な消費電力は 20MW 程度であるとされている。現在、日本も含めて各国が 1 エクサ FLOPS (1 秒間に 10^{18} 回演算) を目指したスパコン (エクサスパコン) 開発に取り組んでいるが、それを実現するためには、京コンピュータの約 2 倍の消費電力で、100 倍の演算性能を達成する必要がある、計算機科学者や計算機ベンダーが消費電力あたりの演算性能向上に挑んでいる。

この電力の問題は、スパコン開発者だけでなく、将来のスパコンを用いた科学技術計算を目指している研究者も考慮すべき事柄である。現在は利用するプロセッサ数 (×時間) が課金などを決める最大の要素になっているが、将来は、利用電力 (×時間) がその決定要因になる可能性が高い。従って、アプリケーションプログラム (アプリ) の特性に合わせてコンピュータを構成する各要素 (CPU、メモリ、演算加速器、ネットワークなど) に限られた電力をうまく配分することで、電力あたりの性能向上を最大化させること (電力性能最適化) が必要となる。そのためには、利用するアプリの利用電力特性などの情報を知る必要がある。今回はその第一段階として、並列 FMO プログラムの 1 つである OpenFMO の並列実行時の CPU とメモリ (DRAM) の電力特性を調べたので、その結果を報告する。

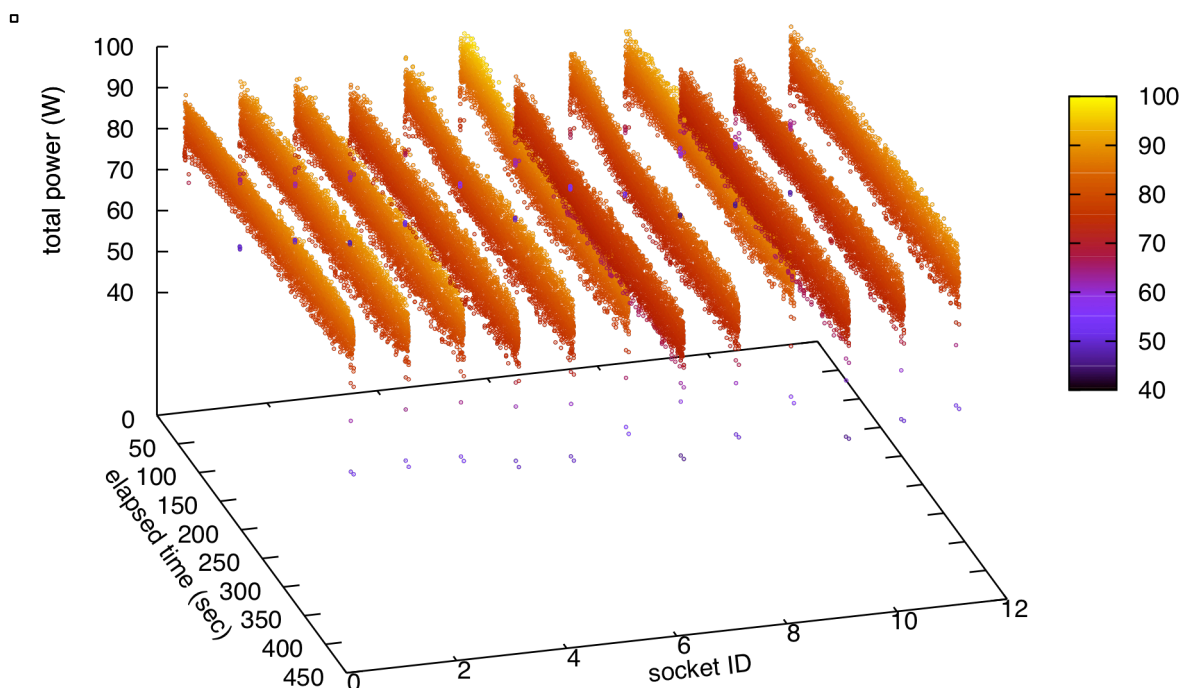


図 1: OpenFMO 並列実行時の各プロセス (ソケット) の消費電力変化

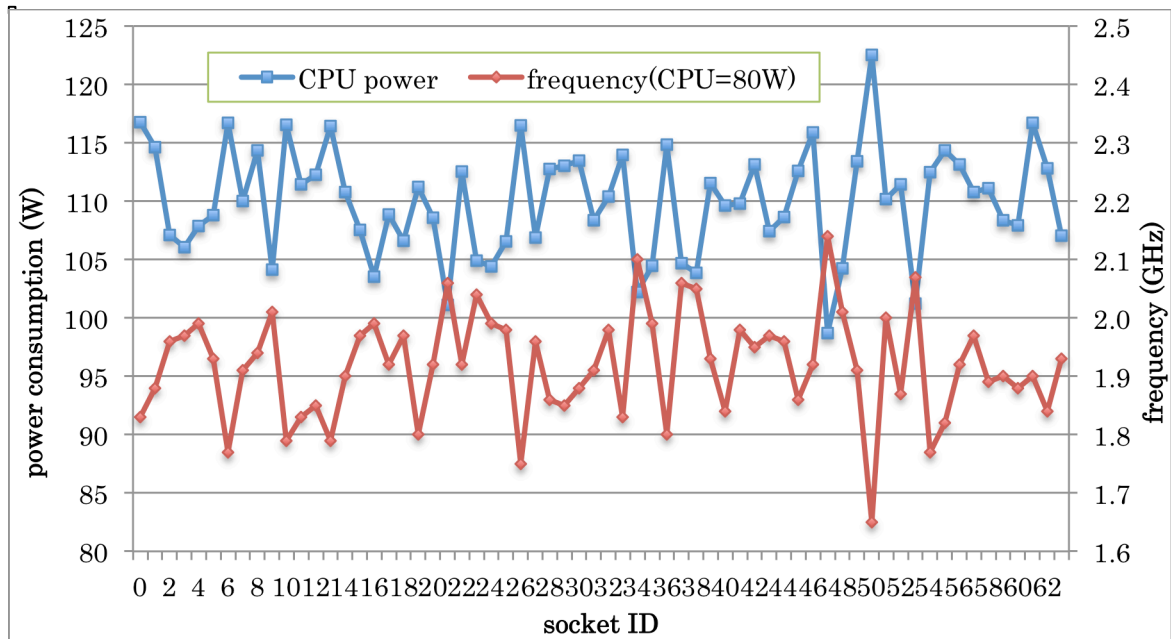


図 2: 各ソケットにおける DGEMM 実行時の平均消費電力 (左軸) と CPU=80W 制約時の動作周波数 (右軸)

(方法、結果、および、考察) 電力測定などに用いた計算機は、九州大学情報基盤研究開発センターに設置されている日立 HA-8000 (Xeon(12 コア, 2.7GHz)×2+DRAM 256GB/ノード) である。CPU と DRAM の消費電力の測定、ならびに、制御は、インテル社製プロセッサに搭載されている Running Average Power Limit(RAPL)インターフェイスを利用した。RAPL による電力の測定、ならびに制御は Model Specific Register (MSR)と呼ばれるレジスタを介して行われるが、それを簡単に利用するためのライブラリを作成して、そのコードを OpenFMO に組み込み、並列実行時の利用電力の変化を測定した。

その結果を図 1 に示す。この図は、CPU (ソケット) に割り当てられたプロセスの実行開始からの消費電力変化 (CPU と DRAM の消費電力の合計値) を示したものである。これを見ると、実行開始から終了までの実行中に 70W~90W くらいの範囲で、消費電力が変化していることが分かる。これは、これまでの報告^[4]で示したように、実行する部分 (関数) 毎に電力特性が異なるからである。また、同じベンダーの同一種類のプロセッサを用いて、ほとんど同じ計算内容のプログラムを実行しているにも関わらず、プロセス (ソケット) 間で平均的な消費電力に違いがあることも分かった。実際にソケット間で電力消費の傾向に違うがあるかを確認するために、ベンチマークでよく用いられる行列-行列積関数 (Level3 BLAS に含まれている DGEMM 関数) を全ソケットで実行して、その消費電力を調べた。その結果を図 2 に示す。横軸はソケット番号で青線は非電力制約時の CPU の平均消費電力 (左軸) を、赤線は CPU 電力を 80W に制約した場合の CPU 動作周波数を示している。これを見ると、全く同じプログラムを実行しているにも関わらず、ソケット間で消費電力に大きなバラツキがあることが分かる。また、非制約時の消費電力が大きいほど、電力制約時の動作周波数が低くなる、すなわち、演算性能が悪くなることが明らかとなった。従って、電力制約下における並列実行を行う場合には、このソケット毎の電力特性の違いを考慮する必要がある。詳細については、当日議論する。

参考文献: [1] ポストペタスケールシステムのための電力管理フレームワークの開発 [2] Top 500:

<http://www.top500.org/> [3] Bergman, K., et al.: Exascale computing study: Technology challenges in achieving exascale systems,

Defense Advanced Research Projects Agency Information Processing Techniques Office (DARPA IPTO), Tech. Rep (2008) [4] 稲富など、

「電力制約下での性能最適化に向けた SCF 計算の電力特性解析」、日本コンピュータ化学会 2014 秋季年会ポスター1P30