

2P141

アザインドール水和物の多重プロトン移動反応の反応曲面 に関する理論的研究

(名工大院・工) ○清水大輔、志田典弘

Theoretical study of reaction surfaces of multiple proton transfer reactions in Azaindole hydrate

(Nagoya Institute of Technology) ○Daisuke Shimizu, Norihiro Shida

【序】アザインドール分子(AZI)の分子内プロトン移動反応は、生体内化学反応のモデル系として広く研究されている。この反応では、5員環側の窒素に結合しているプロトンが6員環側の窒素の方へと移動する。この反応は、AZI 単体ではほとんど起こらないが、水分子等の水素移動ネットワークを介すると容易にプロトン移動反応が起こり得る。図2は、1個の水分子を介した場合の反応模式図である。この場合、反応は2重プロトン移動反応となり、反応経路も図のように3本の異なる経路が考えられる。

図1、アザインドール分子のプロトン移動反応

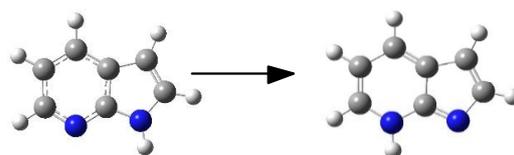
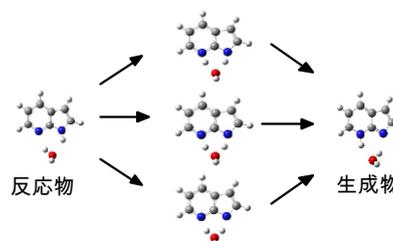


図2、アザインドール1水和物の反応経路



【目的】反応経路は、本来分子の全自由度の中で起こる化学反応を“反応系”→“遷移状態”→“生成系”を通る1本の経路として記述する考え方である。しかし図2のように、一つの化学反応に複数の反応経路が存在する場合、この考え方は破綻をきたす。この問題点を解決する一つの方法として、1次元の反応経路を複数の反応経路が全て含まれるような多次元の反応曲面に拡張することが考えられる。実際、このような方向性の研究はすでに行なわれており、簡単な化学反応の記述ではある程度の成果を収めている。しかしながら反応曲面を一般的に定義する方法は現在まで確立しておらず、個々の問題に応じて恣意的な内部座標等を用いて反応曲面を定義しているのが現状である。そのため複雑な化学反応への適用は、現時点では絶望的である。そこで本研究では、この問題を解決するため研究室で開発中の「新しい規範に基づく反応曲面の定義法」をAZIの1～3水和物の多重プロトン移動反応に応用し、その妥当性を検討するとともに、多重プロトン移動反応の反応メカニズムを系統的に解析した。

【反応曲面の定義法】通常の反応経路では、PES上の極小点や鞍部点を代表点とし、これらを結ぶ経路として反応経路が定義される。ここでは、その考え方を一般化し、PES上の定常点を反応曲面の代表点とみなし、以下のような数学的な手法で反応曲面を定義した。今、一つの代表点から別の代表点への変位を表す配位空間上の変位ベクトルを ΔX_k とする。この変位ベクトルの個数は、異なる代表点の数を m 個とすると ${}_m C_2$ となる。またこれら変位ベクトルの中で一次独立なベクトルの個数は、 $\sum_k^m \Delta X_k \Delta X_k^T$ で定義される行列のRANK(正定値の固有値の数)によって与えられ、この数は反応曲面の構築に本質的に必要な自由度の数と見なす事ができる。また正定値の固有値に対応した固有ベクトルは、正規化

された一次独立な変位ベクトルとなる。そこで本研究では、これらの固有ベクトルの線形結合で張られる配位空間上の部分空間を反応曲面 (S) と定義した。これは、数学的には $S(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_1 \vec{c}_1 + q_2 \vec{c}_2 + \dots + q_n \vec{c}_n$ と表わされる。ここで q_i 、 \vec{c}_i は、それぞれ反応座標に対応する重ね合わせの係数、正規化された変位ベクトルである。このように定義された反応曲面には全ての定常点が含まれるため、これらの間を自在に行き来することができる曲面となる。

【結果と考察】 図3は、アザインドール3水和物(AZI3)の4重プロトン移動反応に関与する PES 上の定常点と反応曲面を示したものである。

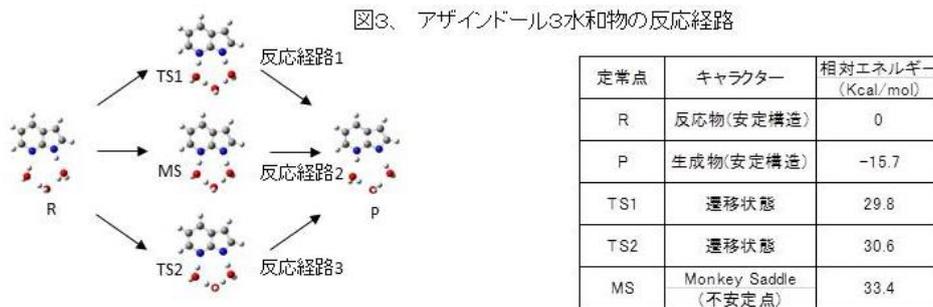
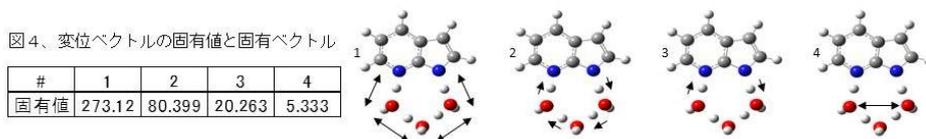
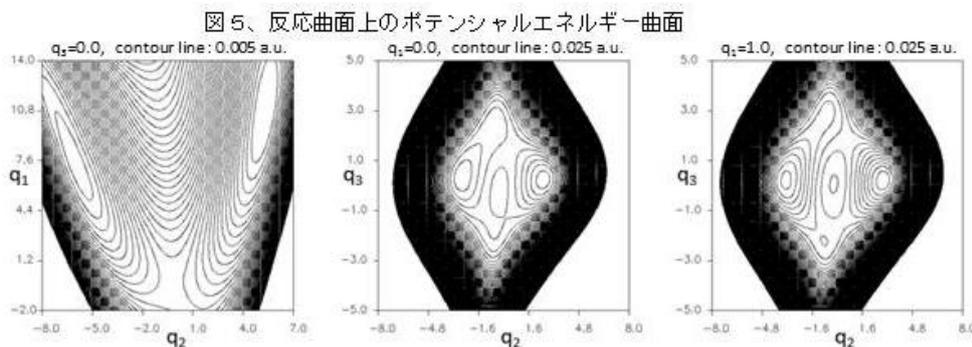


図3より、AZI3の4重プロトン移動反応では、2個の極小点(R,P)、2個の鞍部点(TS1,TS2)、1個のモンキーサドル点が存在することがわかる。図4は、これらの定常点から得られた一次独立な変位ベクトルの固有値と固有ベクトルを図示したものである。



これらの変位ベクトルは、それぞれ、水分子とAZIの相対運動、同期的な水素移動、非同期的な水素移動、水分子間の相対運動に対応し、化学的な直観から予想されるこの反応に必要な自由度とも合致する。図5は、このような変位ベクトルの線形結合として定義される反応面上のポテンシャルエネルギー曲面の一部を切り出したものである。



それぞれの図で、左側が反応物、右側が生成物に対応する。q2-q1のグラフでは、曲がり角度の非常に大きな形状のPESとなっている。左2つの図は、q2-q3の相関を表したものである。q2=0.0付近でPESが非常にフラットであること、またq1の値によってその形状が大きく変化することが読み取れる。講演では、これら3水和物の反応曲面の詳細、1~3水和物の反応曲面の系統的な解析、更なる結果を踏まえた上で今回の反応曲面の定義法の妥当性について報告する。

多構造マイクロ反復法を用いた巨大分子系の構造最適化

(北大院理¹, 京大・福井センター²) ○鈴木 机倫¹, 前田 理¹, 諸熊 奎治²

Multistructural microiteration for geometry optimization in large systems

(Hokkaido Univ.¹, FIFC²) ○Kimichi Suzuki¹, Satoshi Maeda¹, Keiji Morokuma²

【序論】溶液中や生体内の化学反応を分子レベルで理論的に解析する手法として、量子力学(QM)計算と分子力学(MM)計算を組み合わせた ONIOM 法などの QM/MM ハイブリッド法が広く用いられる。この手法は、重要な反応中心を量子力学的に取り扱う一方で周りを取り囲む溶媒分子やタンパク質などを分子力学的に取り扱うことにより巨大分子系の計算を可能にする[1]。また、巨大系の構造最適化を効率良く行うために、系を反応中心とそれ以外に分割し反応中心の原子を動かす度に反応中心構造を固定したエネルギー極小化を実行する、Microiteration 法が開発されたことにより[2]、数千から数万原子からなる系の反応経路解析が広く行われるようになってきている[3]。最近、人工力誘起反応(AFIR)[4]と Microiteration 法を組み合わせることにより、巨大分子系の多段階反応の複数の反応経路解析も可能である[5]。通常の Microiteration 法は、周囲構造を分子動力学法などにより緩和した単一構造を考慮する簡便な手法である。しかし、そのような一つの周囲構造が必ずしも適切であるとは限らない。特に、反応経路に沿って周囲の構造が大きく変化する場合には障壁を過大評価してしまう。このような場合、周囲構造の揺らぎを考慮するために自由エネルギー摂動法[6]などのサンプリング法が用いられる。しかしながら、定量性が向上する一方、各反応経路点で QM 計算をサンプリング回数行う必要があり、収束性の低下と計算コストの増大が問題となる。多段階反応の複数の反応経路を得るためには、低コストで簡便な Microiteration 法と精度の高い自由エネルギー摂動法などのサンプリング法の利点を兼ね備えた手法が必要である。そこで、本研究では巨大分子系の多数の反応経路を系統的に調べるために、複数の周囲環境を考慮した Multistructural Microiteration (MSM)法を新たに提案し種々の溶液中の反応経路解析へ適用した。

【理論】通常の ONIOM 法における Microiteration 法は、QM 領域の座標を固定し周囲構造(1)式右辺第 3 項)を MM 計算により構造最適化後、QM 領域を最適化する。

$$E = E^{\text{model-high}} - E^{\text{model-low}} + E^{\text{real-low}} \quad 1)$$

本研究で提案する MSM 法は、一つの QM 構造に対して複数の周囲構造を考慮する。エネルギー表式を以下に示す。

$$E = E^{\text{model-high}} - E^{\text{model-low}} + \sum_{i=1}^N E_i^{\text{real-low}} \frac{\exp[-\beta E_i^{\text{real-low}}]}{\sum_{j=1}^N \exp[-\beta E_j^{\text{real-low}}]} \quad 2)$$

ここで、 N は考慮する周囲構造数を示し予め与えられているものとする。この手法では、 N 個の周囲構造に対して Microiteration を行い、2)式第 3 項に示す重み付けを行い、最後に 2)式全体を計算する。これにより、QM 計算を増加することなく複数の周囲構造を考慮した最適化が可能となる。

【計算方法】溶液中の異性化反応例としてアラニンジペプチドを用いた[7,8]. 周囲構造はレプリカ交換 MD を用いて緩和させた後, エネルギーの低い 10 個の構造を用いた. QM 領域にはアラニンジペプチドを 1 分子, MM 領域には水 1944 分子を配置した. QM 計算は MP2/cc-pVDZ, MM 計算には, general AMBER force field および制限静電ポテンシャル法によって得られた電荷を使用した. 反応経路解析は AFIR 法 [4,9] により探索し, エネルギー勾配計算および各 Microiteration は Gaussian09 プログラムで行い, 反応中心の構造最適化は MSM 法を組み込んだ GRRM プログラムにより行った.

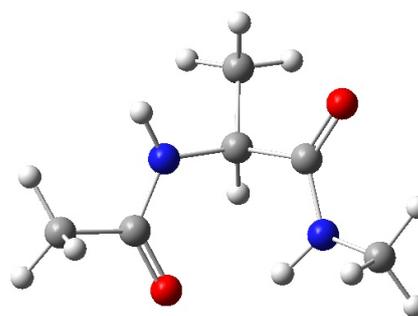


図 1 アラニンジペプチドの気相中の最安定構造(C7_{eq})

【結果】MSM 法では式 2)に示すように β 中の温度を予め設定する必要があるため, 温度依存性について解析した. このとき, β 中の温度はどの程度の構造を取り入れるかのパラメータであり, 実際の実験温度には対応しない. 表 1 には従来の ONIOM 法と MSM 法による全エネルギーを示し, 図 2 には構造最適化中の周囲構造の重み係数の変化を示す. 図中の“Point”は周囲構造のラベルを示す. 図 2a)から, 300 K では最も低エネルギーの Point 1 の構造が 0.8 から 1 付近の値を持っていることがわかる. これは, 他の周囲構造が最適化中にほとんど考慮されていないことを意味する. 従来の ONIOM 法と比較するとほぼ同じエネルギーがえられていることから, 300 K では従来の方法と同じ結果が得られることがわかった. 一方, 5000 K では低エネルギーである Point 1 の構造が最も大きい重み係数を持つが Point 2, 3 および 4 も係数を持つことがわかる. さらに 10000 K では, 多くの周囲構造が 0.1 前後の重み係数を持ち, 5000 K に比べてより多くの周囲構造の寄与が取り込まれていることがわかる. この手法では, 高いエネルギーの周囲構造も考慮するため全エネルギー

表 1. 従来の ONIOM 法と MSM 法の C7_{eq} の構造最適化の比較.

MSM temperature	ONIOM		MSM method			
	-	300	2000	5000	10000	20000
Energy(a.u.)	-529.37488	-529.37488	-529.36875	-529.36454	-529.36394	-529.36368
Free Energy(a.u.) ^{a)}	-529.20201	-529.20204	-529.19525	-529.19130	-529.19069	-529.19039

a) Harminic frequencies were computed at 298 K.

が高くなるが, 静的に構造揺らぎの効果を取り込んでいることがわかる. 反応経路解析については,

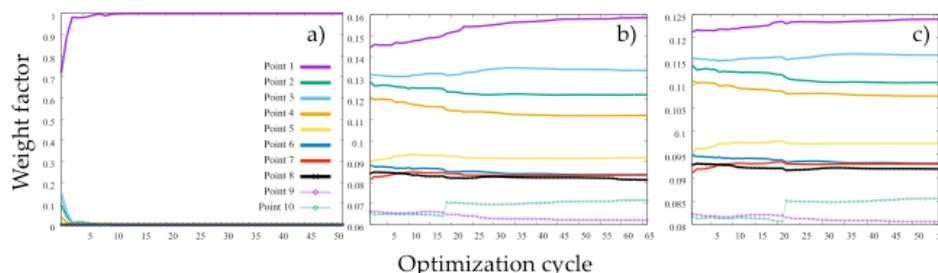


図 2. MSM 法による構造最適化中の重み係数の比較 a) 300 K, b) 5000 K, c) 10000 K.

[1] L. W. Chung, W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H.-B. Li, L. Ding, and K. Morokuma, *Chem. Rev.*, **115**, 5678 (2015). [2] T. Vreven, M. J. Frisch, K. N. Kudin, H. B. Schelegel, and K. Morokuma, *Mol. Phys.*, **104**, 701 (2006). [3] M. Lundberg, T. Kawatsu, T. Vreven, M. Frisch, and K. Morokuma, *J. Chem. Theor. Comp.*, **5**, 222 (2009). [4] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **132**, 241102 (2010). [5] S. Maeda, E. Abe, M. Hatanaka, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Chem. Theor. Comp.*, **8**, 5058 (2012). [6] N. Okumura, Y. Yoshida, K. Kataoka, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **113**, 3519 (2000). [7] Z.-X. Wang and Y. Duan, *J. Comp. Chem.*, **25**, 1699 (2004). [8] R. Jono, Y. Watanabe, K. Shimizu, and T. Terada, *J. Comp. Chem.*, **31**, 1168 (2010). [9] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Chem. Rec.*, in press[DOI: 10.1002/tcr.201600043].

当日発表する.

2P143

単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出と
多変量解析による解析

(阪大院理¹, 理研 AICS²) ○佐野 慎亮¹・川上 貴資^{1,2}・吉村 翔平¹・

山中 秀介¹・奥村 光隆¹・中嶋 隆人²・山口 兆^{1,2}

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for
single molecule magnet and multivariate analysis of the results

(Osaka Univ.¹, RIKEN AICS²) ○Shinsuke Sano¹, Takashi Kawakami^{1,2},

Shohei Yoshimura¹, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹,

Takahito Nakajima², Kizashi Yamaguchi^{1,2}

【序】単分子磁石を解析するにあたり、まず、単核錯体での零磁場分裂定数(D , E 値)を詳細に解析することは、非常に意義深い。特に分子軌道法により定数 D を算出することは、全体の定数 D に対する各軌道の寄与など、重要な情報を得られる点で優れている。また、 D 値以外での磁気パラメータとして有効交換積分 J 値がある。 J 値は分子磁性を解析するためのよい指標となる。

本研究では代表的な単分子磁石である Mn_{12} クラスタ ($Mn_{12}O_{12}(AcO)_{10}(H_2O)_4 \cdot 2AcOH$)、及び Cr(III) を含む類縁体* についてそれぞれ磁気異方性を計算し、 D 値と電子状態の関係を解析した。また、 Mn_{12} クラスタと $Mn_{11}Cr$ クラスタのそれぞれのサイト間の J 値を計算し、結果を比較した。

さらに、より理論的考察を深めるために、Mn(III) 等を中心金属原子に持つ単核錯体に関して、配位子の種類や構造等を変化させた一連のモデル分子を構築した。これらの系に関して、その磁気異方性、電荷分布等の電子状態の情報を詳細に計算し、さらに多変量解析やベイズ線形回帰を実行することで、より多くの知見を得ることを目指した。

【理論】本研究で取り扱う金属錯体のスピン系では、そのスピンハミルトニアンは $H = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)$ である。ここで、零磁場分裂定数(ZFS)である D , E 値は、スピン-スピン(SS)相互作用やスピン-軌道(SO)相互作用に起因する。これらの値は、磁気パラメータに対するそれぞれの項の寄与であり、その計算手法がいくつか存在する。例えば、Pederson-Khanna らの提案する PK 法、Neese らによる Coupled-Perturbed(CP) 法、および Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT) 法である。これらの手法間の異なりは spin-orbit coupling(SOC) 項での 2 電子部分の取り扱いにある。QDPT 法と CP 法は、SOMF 法により 2 電子項を近似的とはいえ、ほぼ取り込んでいるのに

対し、PK 法では SOC 項の 1 電子部分だけを扱っている。また、CP 法と PK 法は初期軌道の生成に DFT や HF 法を用いるのに対し、QDPT 法は MC-SCF 法による計算を行う必要があり、その分計算コストの面では不利である。しかし、MC-SCF 法により高精度な初期軌道を得ることが出来るため、その分計算精度の面では優位であるといえる。

一方、統計論に基づく取扱いとしては、分子の個々のスピン状態のエネルギーから、ベイズ線形回帰により有効交換積分 J 値を推定することができる。推定した J 値を用いた Ising シミュレーションは最小エネルギーを探索する方法として有用である。

【計算・結果】 研究対象とする Mn_{12} クラスタでは、中心の 4 個の Mn(IV) が O で架橋されたキューバン構造の周りを 8 つの Mn(III) と酸素、配位子が取り囲んだ分子である。分子は $S = 10$ で高スピン状態にあり、Mn(III) の d 電子が分子の異方性の起源であることが実験的に知られている。またその類縁体である $Mn_{11}Cr$ は Mn_{12} クラスタの Mn(III) を Cr(III) に置き換えたような構造を持つ分子である。そこで、 Mn_{12} クラスタ、 $Mn_{11}Cr$ クラスタでの D 値を計算した。これらの計算は UB3LYP/CP 法で行い、得られた D 値の結果はそれぞれ $-0.339470 \text{ cm}^{-1}$, $-0.350848 \text{ cm}^{-1}$ であった。これらの値は、実験値に近い。

また、 $Mn_{11}Cr$ をもとにモデル錯体 Mn_xCr_{12-x} ($x: 0 \sim 12$) を考え、それらの D 値を比較した。またそれらのモデル分子の異方性の加成則について検討した。

また、 Mn_{12} クラスタについて推定した J 値は Goodenough-Kanamori rules を概ね満たし、妥当な値であった。最小エネルギーを取るスピン状態の事後分布について、2048 状態に対して Gibbs Sampler によって生成された 110000 個のサンプルのうち末尾の 1000 個を用いて事後確率を計算した。全ての状態に対してサンプルを用いた予測を構成し、同一サンプルに対してエネルギーが最小となると予測される状態を記録して、事後分布を計算した。推定された最安定構造は磁化率測定の実験結果 ($S = 20/2$) とよく一致していた。詳細は当日に講演する。

【参考】

* Hidekazu Hachisuka and Kunio Awaga, Toshihiko Yokoyama, Takeji Kubo, Takao Goto, Hiroyuki Nojiri, *Physical Review B* **70**, 104427 (2004).

2P144 金属ポルフィリンの振電バンドと磁気円二色性スペクトル

(北里大院理¹、北里大理²) ○三池 勝¹、松沢英世²、石川春樹²

Magnetic Circular Dichroism for Vibronic band of Metalloporphyrins

(Kitasato Univ)

○Masaru Miike, Hideyo Matsuzawa, Haruki Ishikawa

【序】金属ポルフィリンはクロロフィルやヘムなどのモデル分子であり、可視部から近紫外部にかけてポルフィリンの(π, π^*)遷移に基づく吸収を示す。B帯(近紫外部)は非常に強い吸収を示すのに対し、Q帯(可視部)は禁制遷移の性格をもち、明瞭な振動構造を伴って現れるのが特徴である。Q帯の強度や振電構造の現われ方は、ポルフィリンや中心金属の種類を変えることで変化する。本研究は金属ポルフィリンのQ帯領域の振電バンドに観られる磁気円二色性(MCD)に注目し、ポルフィリンや中心金属の違いがもたらすQ帯とB帯の相互作用の変化を角運動量の観点から明らかにすることを目的とする。Fig.1はポルフィリン TPP (5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) と OEP (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin) がつくる金属ポルフィリン(MTPP, MOEP)の構造を示す(M = (H⁺)₄, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))。

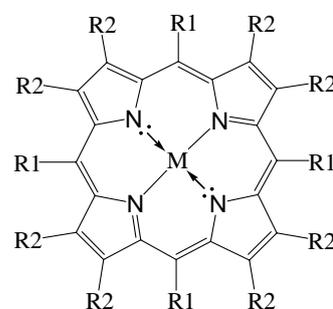


Fig.1 MTPP と MOEP の構造：MTPP (R1 = Ph, R2 = H)；MOEP (R1 = H, R2 = Et.)

【実験】金属ポルフィリンは文献の方法で合成・精製した。UV-Vis は日本分光 V-760 形分光光度計，MCD は日本分光 J-720 形円二色分散計を用い 1.5 T の磁場下で測定した。

【結果と考察】MTPP, MOEP の MCD を吸収(AB)スペクトルとともに Fig.2 に示す。MCD は吸収極大位置を中心にして分散形のシグナルを示す A 項(磁場による Zeeman 分裂に起因)が主成分になって観測される。MTPP では、M が Zn, Cu, Ni, Co になるにつれて Q₀₁ 帯に対する Q₀₀ 帯の吸収強度が相対的に減少し、MOEP は Q₀₀ 帯の方が Q₀₁ 帯に比べて吸収強度は大きい、その相対強度は Ni(II) のとき最も大きい。金属の違いによる MCD のキャラクターの変化を調べる目的で、形状関数として Gaussian と Lorentzian を仮定し、実測の AB, SD, MCD の simulation を行った([1])。Simulation (形状関数：Gaussian) から得られる解析結果を Table に示した。Δ は Q₀₀ 帯と B 帯の遷移エネルギーの平均を表し、δ は金属ポルフィリンの励起状態を a_{1u} → e_g, a_{2u} → e_g の重ねあわせで考えたときの励起エネルギーの差である。A/D は MCD A 項の大きさを D(双極子強度)で割った値である。MTPP, MOEP で観測される Q₀₁ 帯

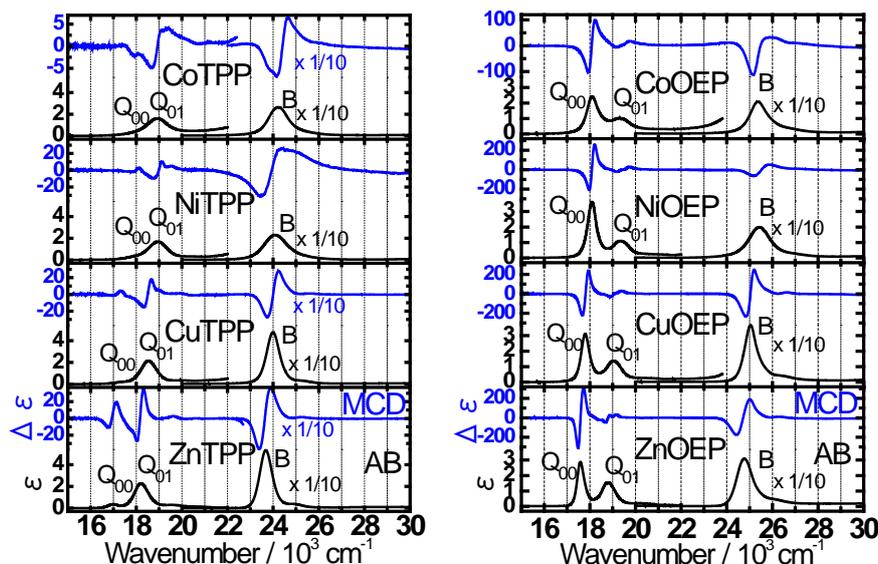


Fig.2 吸収($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), MCD($\Delta \epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) スペクトル.

はポルフィリン環の呼吸振動($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$)に帰属され、全対称 A_{1g} 呼吸振動の寄与は、 Q_{01} 帯に強い A 項のシグナルを誘起するが、 Q_{00} 帯に対する Q_{01} 帯の A/D の値は小さい [$A/D(Q_{01}/Q_{00})$]。 c の値は、 Q_{00} の A/D にホアン・リー因子 S (Franck-Condon 因子) をかけて得られる Q_{01} 帯の A/D にさらに何倍の因子をかければ実測の $A/D(Q_{01})$ を再現できるかを示したものである (S は ZnTPP, ZnOEP の蛍光の Stokes シフトから見積もられる値から MTPP : 0.19, MOEP : 0.089 とした)。 $c > 1$ は、Franck-Condon 因子から推測される値以上の軌道角運動量の増大を意味するが、大まかに見て c の値は δ が大きくなる程大きい値を示している。 Q_{00} 帯の吸収強度が小さく、 B 帯から直接遷移強度が得られなくなる程、 A 項の寄与が減少する。各吸収帯に寄与する振動モードとして、 B 帯: A_{1g} , Q_{00} 帯: B_{1g} , B_{2g} , Q_{01} 帯: A_{2g} が考えられるので、 Q 帯領域について全対称振動以外の振動 (B_{1g} , B_{2g} , A_{2g}) の効果も考慮した考察を進める予定である。

Table Excited States and Faraday Parameters for MTPP and MOEP.

	MTPP				MOEP			
	Co	Ni	Cu	Zn	Co	Ni	Cu	Zn
Δ [10^3 cm^{-1}]	21.00	20.99	20.66	20.34	21.73	21.76	21.42	21.18
δ [cm^{-1}]	-234	-260	-480	-510	2040	2200	1800	1670
A/D [μB] Q_{00}	1.664	1.384	0.7129	0.9572	1.150	1.628	1.679	2.298
Q_{01}	0.1307	0.2395	0.4126	0.6278	0.6819	1.093	0.9102	0.7395
B	0.1639	0.0768	0.2159	0.2532	0.1420	0.1574	0.2819	0.2579
$A/D(Q_{01}/Q_{00})$	0.0786	0.173	0.579	0.656	0.593	0.671	0.542	0.322
c	0.405	0.911	3.05	3.45	6.66	7.54	6.09	3.62

Na イオン二次電池負極材料 MXene に関する理論的研究

(東大院工*, 京大触媒**) ○倉橋駿介*, 牛山浩**, 山下晃一**,

Theoretical studies of MXene as anode material of the Na-ion batteries

(The Univ. of Tokyo*, ESICB**)

○Shunsuke Kurahashi*, Hiroshi Ushiyama**, Koichi Yamashita**,

1. 序論

近年二次電池の需要は急速に高まっており、資源量やコストの観点に課題がある Li を用いた Li イオン二次電池に替わる二次電池として、地球上に多く存在し安価に材料を得られる Na を用いた Na イオン二次電池が、特に大型用途への応用を目指して研究が進められている。Na イオン二次電池に用いる負極材料としては、エネルギー密度やサイクル特性といった性能が求められるが、まだ技術的課題が存在する。そのような中で、近年新たな Na イオン電池負極材料として MXene が注目を集めている。

MXene は MAX phase と呼ばれる $M_{n+1}AX_n$ で表される化合物から合成できる層状化合物 $M_{n+1}X_n$ のことである。それぞれ M は前周期遷移金属、A は 13/14 族を中心とする約 10 種類の元素、X は窒素または炭素を表す。MAX phase は 60 種類以上存在する事が知られており [1]、多様な層状化合物を合成できることから様々な用途への応用が期待されている。特に二次電池への利用については、繰り返し充放電しても特性が大きく変化しないサイクル特性の良さが報告されている [2]。MXene は合成する際に O/F/OH 等の基で表面が終端されていることが実験的に知られている [3] が、層間の構造の詳細は明らかになっていない。このことはイオンの脱挿入の機構を複雑なものにしており、層間への挿入なのか、吸着なのか明確な答えは出ていないのが現状である。この問題に対し、昨年の討論会では Li/Na イオン二次電池の負極に Ti_2C を用いる場合について、終端官能基だけでなく脱挿入の過程の違いにより保持できるイオンの量が異なる事を見出し、体積変化率や電圧、重量比容量の観点から負極材料として適した構造を提案した [4]。本研究では、それらに加え、MXene の表面終端構造を化学シフトの計算から明らかにすることで、Na イオン電池負極材料として MXene の材料設計の指針を与えることを目的として研究を行った。

2. 計算条件

計算パッケージとして VASP-5.3.2 を使い、計算手法には PAW 法、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。平面波基底を用いて、Energy cutoff を 520eV、k 点を bulk については $12 \times 12 \times 3$ とし、sheet については $12 \times 12 \times 1$ とし c 軸方向に 20Å の空間を作りスラブモデルを作成

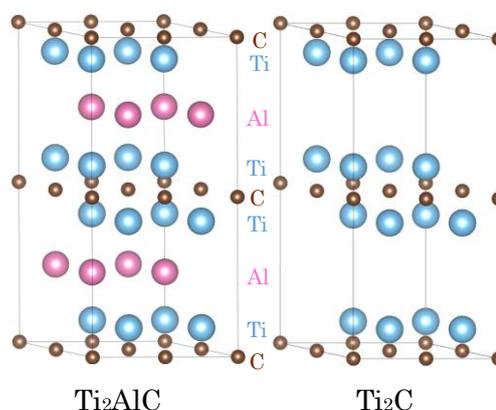


図1 MAX phase(左)と MXene(右)の構造

した。脱挿入機構の違いを考慮するため、挿入過程についてモデル化した bulk と、吸着過程についてモデル化した sheet の各構造に、O/OH/F が終端された構造をモデルとして採用した。化学シフト計算の場合のみ、Energy cutoff を 600eV として計算を行い、既往の研究[5]を参考に EC・DEC の溶媒和数を決定して計算を行った(図 2)。溶媒和構造を得る時は、 $12 \times 12 \times 12 \text{Å}$ のスーパーセル内に分子を配置し、構造最適化を行った。

3. 結果

ここではアルカリ金属イオンが挿入した構造について、 $\text{Ti}_2\text{CT}_2\text{A}$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}$, $\text{A}=\text{Li}/\text{Na}$) だけでなく、実験結果[6]が報告されている $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{A}$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}$, $\text{A}=\text{Li}/\text{Na}$) に対しても計算を行った。結果を表 1 に示す。全体的に、Li よりも Na が挿入した場合の方がシフトの値が大きくなる傾向が得られた。また、挿入構造については、O 終端よりも F 終端の方がシフトの値は大きくなった。これは、挿入しているアルカリ金属イオンの遮蔽効果の大きさの違いに起因するものであり、O 終端よりも F 終端の構造の方が電子密度が高くなる結果と定性的に一致するものであった。当日の発表では、表面吸着の過程や他の終端構造や金属イオンについても調べることで、構造と性能の関係についても報告する予定である。

表 1 化学シフトの計算結果及び挿入前後でのシフト変化量

(単位: ppm)		$\text{Tr}[\bar{\sigma}(\mathbf{r})]/3$	化学シフト
溶媒和	$[\text{Li}(\text{EC})_4]^+$	-89.8	
	$[\text{Na}(\text{EC})_5]^+$	-124.6	
	$[\text{Na}(\text{DEC})\text{EC}_2]^+$	-121.9	
挿入構造 (Ti_2C)	$\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{Li}$	-88.0	+1.8
	$\text{Ti}_2\text{CF}_2\text{Li}$	-98.0	-8.2
	$\text{Ti}_2\text{CO}_2\text{Na}$	-101.2	+23.4
	$\text{Ti}_2\text{CF}_2\text{Na}$	-109.8	+14.8
挿入構造 (Ti_3C_2)	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{Li}$	-86.5	+3.3
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{Li}$	-94.3	-4.5
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{Na}$	-97.1	+27.5
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{Na}$	-114.3	+10.3

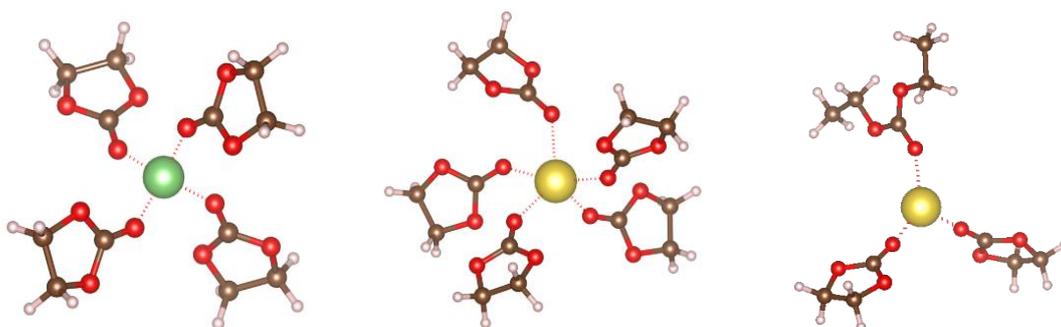


図 2 溶媒中のアルカリ金属イオンモデル (左から $[\text{Li}(\text{EC})_4]^+$, $[\text{Na}(\text{EC})_5]^+$, $[\text{Na}(\text{DEC})(\text{EC})_2]^+$)

4. 参考文献

- [1] M. W. Barsoum., *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**, 201
- [2] M. Naguib. et al., *Electrochem. Commun.*, 2012, **16**, 61
- [3] M. Naguib. et al., *ACS nano*, 2012, **6**, 1322
- [4] 倉橋駿介, 牛山浩, 山下晃一, 第 9 回分子科学討論会, 2015, 東京, **4P108**
- [5] G. Kamath, et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2014, **118**, 13406
- [6] S. Kajiyama, et al., *ACS Nano*, 2016, **10**, 3334

2P146

V字型二座配位子からなる Pd₂L₄ かご型錯体の自己集合過程に関する理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合**, FOCUS***)

○佐久間柚衣*, 増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

Theoretical Study on the Self-assembly Process of Pd₂L₄ Cage Complex with V-shaped Ditopic Ligand

(Yokohama City Univ.*, The Univ. of Tokyo**, FOCUS***)

○Yui Sakuma*, Takako Mashiko*, Shuichi Hiraoka**, Umpei Nagashima***, Masanori Tachikawa*

【序】 自己集合性錯体の形成に関する研究[1-4]は実験的に数多く報告されているが、これら自己集合体がどのように形成していくのかという形成メカニズムに関する研究[5-7]は実験的にも理論的にもまだ少ない。図1に示した平面四配位型錯体 [PdPy₄]²⁺ はピリジン(Py)と V字型二座配位子(L)の配位子交換により、Pd₂L₄ かご型錯体[1]に自己集合することが実験的にわかっている。最近平岡らは、金属錯体の自己集合過程を ¹H NMR により追跡する手法[8]を開発し、図1に示した平面四配位型錯体[PdPy*₄]²⁺(Py*: 3-chloropyridine)と V字型有機二座配位子(L: C₂₀H₁₂N₂)から Pd₂L₄ かご型錯体を形成する自己集合過程を実験的に追跡した。その結果、かご型錯体形成の律速段階が自己集合の最後の2つのステップ(Pd₂L₄Py*₂)⁴⁺ → [Pd₂L₄Py*₁]⁴⁺ + Py* と [Pd₂L₄Py*₁]⁴⁺ → [Pd₂L₄]⁴⁺ + Py*)であることが明らかになった。

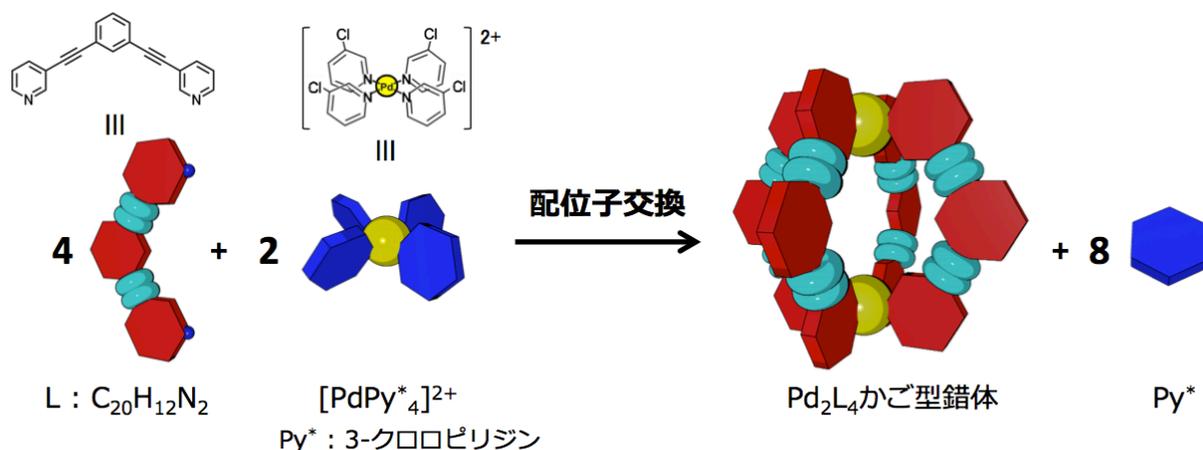


図1. 二座配位子 L と [PdPy₄]²⁺ から Pd₂L₄ かご型錯体を形成

しかしながら、かご型錯体形成までの全ての経路を実験的に追跡するのは困難である。そこで本研究では、Pd₂L₄ かご型錯体形成過程における活性化エネルギーについて密度汎関数理論(DFT)を用いて検討した。

【方法】 脱離する Py とパラジウム原子の距離、および、配位する L とパラジウム原子の距離に関する二次元のポテンシャルエネルギー曲面を作成することで、各配位子交換反応における活性化エネルギーを見積もった。計算手法は長距離補正を含む密度汎関数法である LC-OLYP 汎関数を用い、基底関数はパラジウム原子には擬ポテンシャルである LANL2DZ、その他の原子には 6-31G(d)を用いた。溶媒効果は連続誘電体モデル(PCM)を用いて、 CH_3NO_2 ($\epsilon = 36.6$)の溶媒効果を考慮した。また、298.15 K、1 atm における自由エネルギーを用いて活性化エネルギーを算出した。プログラムパッケージは Gaussian09 を用いた。なお、単座配位子は簡単のため、Py を用いて計算を行った。

【結果】 まず、自己集合の最後の 2 つのステップに着目した。最後から 2 つ前の中間体である $[\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_2]^{4+}$ は、L の配位する位置により 4 つの配座異性体が考えられるため、それら 4 つの異性体から $[\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_1]^{4+}$ に変換することを考慮して、最後の 2 つのステップの活性化エネルギー (ΔG_1 , ΔG_2) を求めた。その結果、 $\Delta G_1 = 18.3$ kcal/mol、 $\Delta G_2 = 17.7$ kcal/mol となり、計算値は実験値を定性的に

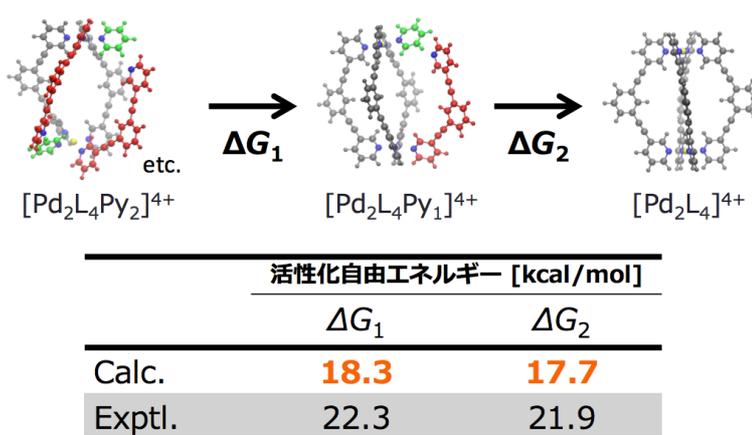


図 2. 自己集合の最後の 2 つのステップにおける活性化自由エネルギーと中間体の安定構造(赤: 片側配位の L、灰色: 両側配位の L、緑: Py、青: 窒素原子)

再現した(図 2)。また、これらの過程における遷移状態は、配位する L がねじれてかご型錯体の内側に入り込み、三方両錐型を形成することがわかった。

次に、自己集合の初期段階を解析するために、①自己集合の第一段階($[\text{PdPy}_4]^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{Pd}_1\text{L}_1\text{Py}_3]^{2+} + \text{Py}$)、②パラジウム原子が 2 つになる過程($[\text{Pd}_1\text{L}_1\text{Py}_3]^{2+} + [\text{PdPy}_4]^{2+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{2+} + \text{Py}$)、③環を形成する過程($[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Py}_5]^{2+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Py}_4]^{2+} + \text{Py}$)の活性化エネルギーを求めたところ、①18.1 kcal/mol、②15.7 kcal/mol、③19.1 kcal/mol となった。これらに関する詳細な議論は当日のポスター発表にて報告する。

- [1] P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.*, **46**, 4932 (2010). [2] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3295 (1998). [3] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **19**, 10890 (2013). [4] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **17**, 1652 (2001). [5] Y. Tsujimoto, T. Kojima, S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167 (2014). [6] M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14401 (2012). [7] A. Baba, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7664 (2015). [8] S. Hiraoka, *Chem. Rec.* **15**, 1144 (2015).

2P147

亜鉛(II)イオンとピリジン系溶媒分子の配位構造に関する理論的研究

(岐阜大・地域科学¹, 名工大院・工²)

添田 正樹¹, ○橋本 智裕¹, 和佐田 (筒井) 祐子², 和佐田 裕昭¹

Theoretical study of the coordination structures of Zn(II) and pyridines

(Faculty of Regional Studies, Gifu Univ.¹, Nagoya Inst. Tech²)

Masaki Soeda¹, *Tomohiro Hashimoto¹, Yuko Wasada-Tsutsui², Hiroaki Wasada¹

【序】

亜鉛イオンや隣接する第一遷移系列金属イオンの多くは、生体内の機能性タンパク質の活性中心に存在するなど生命活動における必須元素である。本研究で取り扱う亜鉛(II)イオンは、例えば、脱炭酸酵素の活性中心に存在している。

亜鉛を含む化合物の構造や亜鉛の配位数は、配位子の供与性とかさ高さに敏感であり、ルイス酸性などの化学的性質に大きな影響を与える。このため、配位構造を決定する要因を明らかにすることに関心が持たれており、本研究ではその一環として、ピリジン系溶媒中での亜鉛(II)イオン配位化合物をとりあげた。

亜鉛(II)イオンに対するピリジン系化合物の溶媒和数についての実験値は、稲田らによって、ピリジンが 6.2、4-メチルピリジンが 5.9、3-メチルピリジンが 5.3、2-メチルピリジンが 4.3 と報告された¹⁾。また、4-メチルピリジンの溶媒和数に関しては、栗原らによる 3.7 との報告もある²⁾。

本研究では、亜鉛(II)イオンに対するピリジンおよびメチルピリジン溶媒分子の最大配位数が、理論的にいくつになるかを見積もるとともに、その配位構造を決定することを目的とする。

【計算方法】

本研究では、下記の気相クラスターモデルに溶媒和反応：



(Py*: ピリジン、4-メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-メチルピリジン)

について、密度汎関数法(B3LYP 法)を用いて溶媒和構造や溶媒和エネルギー(Gibbs 自由エネルギー)などを求めた。配位化合物の安定化エネルギーは counterpoise 法による BSSE 補正をおこなった。基底関数は Zn 原子と配位に直接かかわる N 原子には 6-31+G(d)を用い、その他の C 原子および H 原子には 6-31G(d)を使用した。

密度汎関数法の計算には Gaussian プログラムを使用し、分子構造と分子軌道の解析は、MOLCAT、MOLPLOT、および MOView を用いておこなった。

【結果・考察】

Figure 1 に各配位化合物の溶媒和数に対する Gibbs 自由エネルギー変化を示した。

ピリジン(Py)、4-メチルピリジン(4-MePy)および 3-メチルピリジン(3-MePy)では、最大配位数が 5 となった。なお、配位数 4 と配位数 5 の自由エネルギー変化は 1 kcal/mol 未満だった。2-メチルピリジン(2-MePy)については、最大配位数は 4 となった。2-MePy の 5 配位化合物では、5 つの配位子が適度な距離で配位したもの(Fig. 1 の破線のもの)よりも 4 配位体と 5 Å 以上離れた 5 番目の配位子が形成する ion-molecule complex の方が安定な化合物として得られた。

各配位状態の最適化構造から、配位子に関わりなく、4 配位状態以降の Zn-N 結合

長が非常に長く、結合力が非常に弱いと推測される。

ピリジン系溶媒分子が配位すると、配位子から亜鉛(II)イオン周辺に電子が流れ込むが、4 配位状態以降はこの傾向が小さくなり、電子の移動による安定化は 4 配位状態までと考えられる。

Py および 4-MePy の配位数が実験値の 6 にならなかった要因の一つは、本研究で用いたモデルが気相モデルであるためであると考えられるので、溶媒効果を考慮した計算をおこなって、配位数の実験値とのずれについて考察する予定である。

詳細については当日発表する。

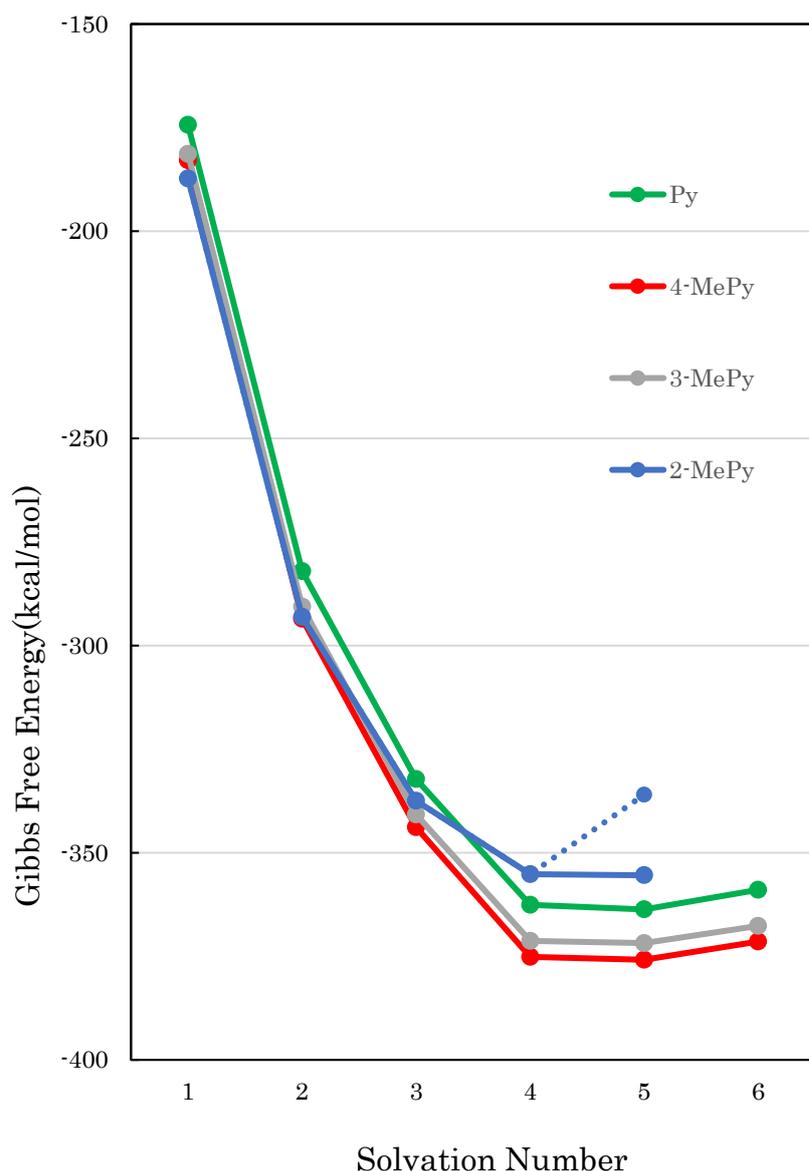


Figure 1 Gibbs Free Energy Changes

- 1) 稲田ら、第 26 回溶液化学シンポジウム& OHTAKI SYMPOSIUM 講演要旨集、72 (2003)
- 2) Kurihara *et al.*, J. Sol. Chem. 24, 719 (1995)

ケイ素・炭素混合アヌレンに関する理論的研究

(群馬大院・理工*, アイオワ州立大・化学**, ロングアイランド大・化学***)

○工藤 貴子*, Michael W. Schmidt**, 松永 仁城太***

Theoretical Study for the Si/C-Alternately Mixed Annulenes

(Gunma Univ. *, Iowa State Univ. **, Long Island Univ. ***)

○Takako Kudo*, Michael, W. Schmidt**, Nikita Matsunaga***

【序論】

炭素とケイ素は同じ14族元素であるが、これらから構成される分子の性質には大きな違いがあることがこれまでの多くの研究から明らかになって来ている。不飽和結合に起因する共役や芳香族安定化はその典型的な例で、ベンゼンの骨格炭素を全てケイ素に置換したヘキサシラベンゼンは非平面構造をとり、ベンゼンの様に原子価異性体の中で圧倒的な安定性を持つことはない。

発表者らは、同族異周期でこれほど性質の異なるケイ素と炭素を分子骨格に持つ化合物の性質に興味を持ち研究を行っている。その結果の一つとして、ベンゼン(C₆H₆)や反芳香族化合物として知られるシクロブタジエン(C₄H₄)などの不飽和環状化合物である[n]アヌレンの骨格において、ケイ素と炭素が交互に並ぶ混合アヌレンは基底電子状態において特別な性質を持つことを明らかにしている。^{1),2)} 本研究では、特に環状の異性体構造を多く持つ[10]アヌレンのケイ素・炭素交互混合体の基底および低い励起状態について、炭素体および環の小さい[4]~[8]ケイ素・炭素交互混合アヌレンと比較しつつその特徴を明らかにする事を目的とする。

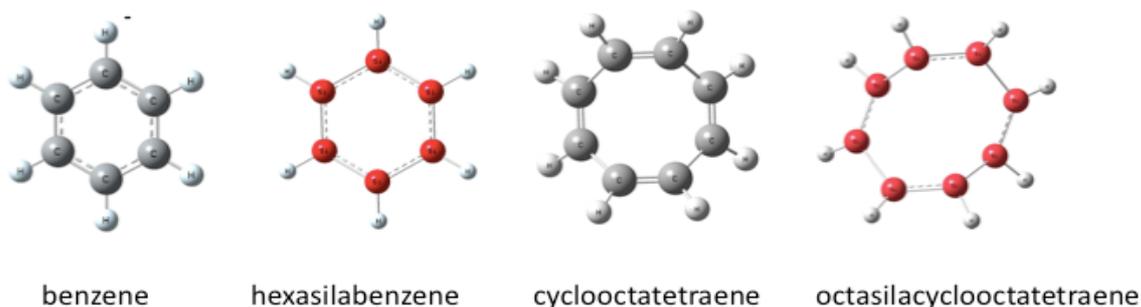


図1 炭素とケイ素の不飽和環状化合物(赤はケイ素を表す)

【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。

[結果と考察]

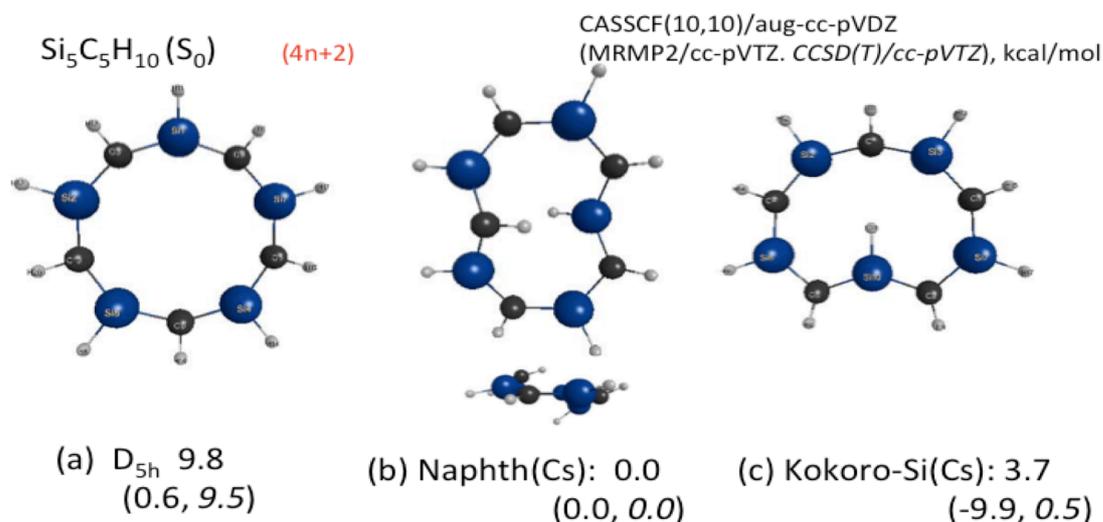


図2 ケイ素・炭素交互混合[10]アヌレンの基底状態(S_0)における異性体の例

ケイ素・炭素交互混合の[10]アヌレンの基底電子状態(S_0)における構造

$4n+2$ ($n=2$) π 電子系である[10]アヌレン($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$)はヒュッケル則では芳香族分子に分類される。しかし、先行研究ではその基底電子状態において全ての C-C 結合が等しい D_{10h} 構造は結合角度が 120° よりかなり大きくその角度歪みのために安定化が得られず、幾つかの安定性の近い異性体のうち、結合交替があり大きくねじれた C_2 対称性構造が最安定であることが示された。³⁾

これに対して、ケイ素・炭素交互混合類縁体 ($\text{Si}_5\text{C}_5\text{H}_{10}$) の場合は、炭素体での C_2 構造の様な著しく非平面の構造は安定な異性体として得られない。図2に示した様に、結合交替の無い D_{5h} 対称性(a)構造は、炭素類縁体と同様で平衡構造ではなく、炭素体では C_2 構造に次いで安定であった、(b)のナフタレンに類似した異性体が MRMP2/cc-pVTZ レベル以外で最も安定な S_0 構造となった。図2に示した以外の異性体も存在するが、全てエネルギー差は小さい。構造的特徴として、炭素類縁体の様な結合交替はあまり見られず、Si-C 結合距離は類似、つまり非局在傾向にある。非平面性も小さく、MRMP2/cc-pVTZ レベルで最安定となった(c)のハート型異性体は平面構造である。 $n=4-8$ の、より小さいサイズのケイ素・炭素交互アヌレンで見られた、ベンゼン類似の共役の様な結合交替の無い傾向は、 $n=10$ の大きなアヌレンにおいても保存されていることが明らかとなり、これら一連の化合物の特徴と言える。励起状態については当日発表の予定である。

[参考文献]

- 1) T. Kudo, The Excited States of the Si/C-Alternately Mixed Annulenes, Pacificchem 2015 meeting, Hawaii (Honolulu), 2015.
- 2) 工藤 貴子、Michael W. Schmidt, 松永仁城太、ケイ素・炭素交互混合アヌレンの励起状態、第19回理論化学討論会、東京、2P16、2016.
- 3) King, R.A.; Crawford, T.D.; Stanton, J.F. and Schaefer, III, H.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10788.

局所的物理量を用いた分子の電気伝導特性の評価方法

(京大院工) ○中西 真, 埜崎 寛雄, 瀬波 大土, 立花 明知

Computational methods of conductive property of molecules by local physical quantity

(Kyoto Univ.) ○Makoto Nakanishi, Hiroo Nozaki, Masato Senami, Akitomo Tachibana

ナノ材料に対してその電気伝導特性を理解するためには、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、局所的な解析を行うことができる。

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) やカーボン鎖モデルを選択し、非平衡グリーン関数法に基づいたシミュレーションによって得られた波束に対して、場の量子論に基づいた関係式に従って必要な物理量を計算する。そして得られた局所電気伝導率テンソルや局所電流密度から導かれる、コンダクタンスを模した物理量を 2 種類提案し、これらを Landauer 公式に基づくコンダクタンスの評価と比較しながら、新たに定義したこの物理量の特徴について議論する。最初の量子力学に基づく波束の計算には OpenMX[4]を用い、その後の局所物理量の計算には QEDynamics[5]を用いる。

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][3]。

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

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 $\hat{\mathcal{E}}(\vec{r})$ 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、コンダクタンスの計算に用いる。ここで、提案する 2 つのコンダクタンスを模した量は、共に電流 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いる。1 つ目は計算対象の系における局所電気伝導率テンソルの平均値を、 $\langle \hat{\sigma}_{ext}(\vec{r}) \rangle$ の関係式から導出し、これに注目してコンダクタンスを表現した (方法 1)。2 つ目は計算対象の系において、その中心から対称な領域を考え、その領域の両端に流れる電流に注目して $G = I/V_B$ の関係からコンダクタンスを表現した (方法 2)。

本研究ではバイアス電圧が一様に x 方向に印加されているものとする。例として BDT においては図 1 のように 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はデータの一例として0.1~4.0[V]のバイアス電圧を印加した際の、各バイアス電圧に対するコンダクタンスの変化を示したものである。提案する2つのコンダクタンスと、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示しており、それらの比較ができる。カーボン鎖モデルでは全体的に見ても提案するコンダクタンスと Landauer 公式によるコンダクタンスは定性的に同じ傾向を示している。BDTにおいては、その構造の複雑さのためか、バイアス電圧が低い場合にのみ同様の変化の仕方を見せている。

今後の展望として、他にも複数の分子に対してシミュレーションを行いながら、局所密度量を用いた計算の実用性について研究する予定である。

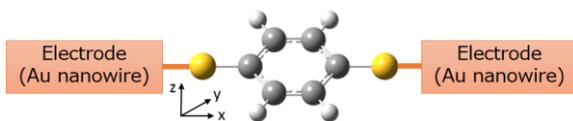


図1. 計算モデル (BDT の例)

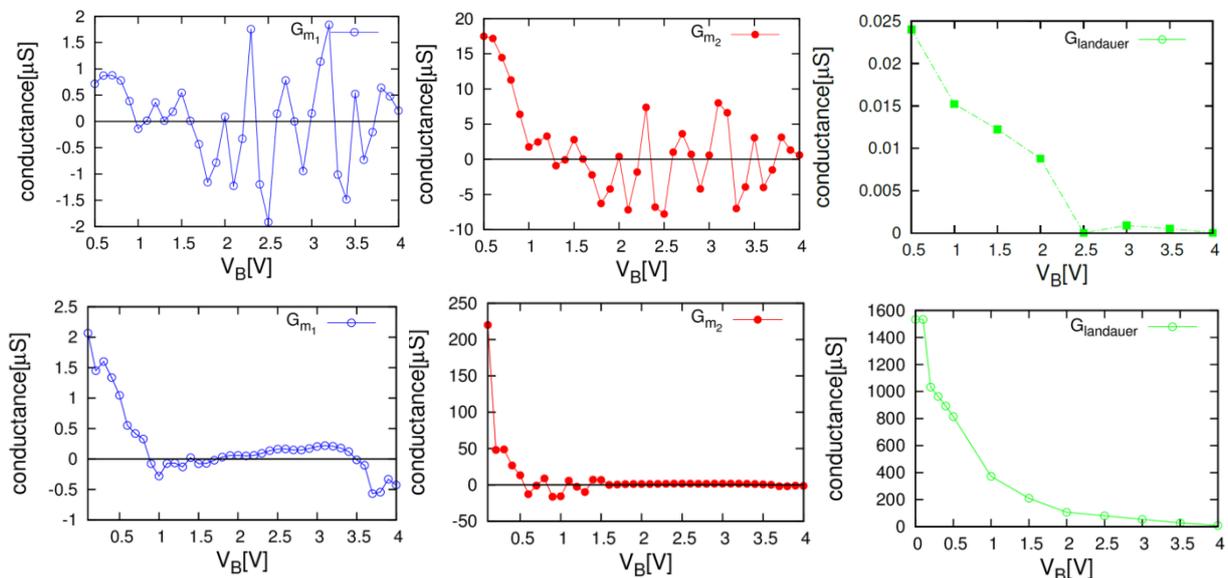


図2. 各種コンダクタンスのバイアス電圧依存性。上段が BDT、下段がカーボンチェーン。それぞれ左から順に、方法1、方法2、Landauer 公式によって計算されたもの。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Struct. : TEOCHEM **943**, 138 (2010).
- [3] M. Senami, Y. Ikeda, and A. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 010103.
- [4] T. Ozaki, K. Nishio, and H. Kino, Phys. Rev. B **81** 035116 (2010); T. Ozaki, Phys. Rev. B **67** 115108 (2003).
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, and A. Tachibana
(URL: <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>).

量子科学計算における固有値問題並列計算法の性能評価

(北九州市立大¹、北九州市立大院・環境工学研究科²) ○高良泰夫^{1,2}、野上敦嗣¹

A performance study of eigenvalue problem parallel computing method in quantum chemical calculations

(Kitakyusyu Univ.¹、Graduate School of Environmental Eng.²) ○Takara Yasuo^{1,2}、Nogami Atsushi¹

【目的】

量子化学計算における計算の負荷は、行列要素の計算と固有値問題の解法が主であり、励起状態計算では、小規模分子でも数万次元以上の固有値計算を行う必要がある。しかし、行列要素の計算は並列計算での高速化が見込めるが、固有値問題では並列計算が困難であった。近年、並列化に優れた分割統治法を用いた数値計算ライブラリが開発されたが、計算性能は用いる行列によっても異なる。

本研究では、実際の励起状態計算の行列を用いて、分割統治法ライブラリ(Eigen_exa,Eigen_k,ScaLAPACK,LAPACK)の並列計算性能の評価を行った。また並列方式(MPI、OpenMP)の相違、LANによる通信速度の影響、コア数(Xeon,XeonPhi)と並列化率の関係についても評価を行った。

【計算方法】

使用した固有値計算ライブラリを表1に示す。標準数値計算ライブラリLAPACKの分割統治法計算ルーチンであるDSYEVDを基準にこれの並列版であるScaLAPACKのPDSYEVD、山田進¹ら開発のEigen_kを用いて計算を行い、並列計算性能の比較を行った。Eigen_kのEigen_sルーチンではScaLAPACK同様、三重対角化(trd)、分割統治法(dc)、逆変換(tbk)の3フェイズによる計算方法を採用している。そのほかスーパーコンピュータ「京」用にチューニングされたEigenライブラリのEigen_exaでも計算を実行した。用いた並列化方法としては、OpenMPI(OMPI)、IntelMPI(IMPI)、OpenMP(OMP:インテルコンパイラ)、の3種類で計算時間を比較した。

その他、次数の変更、行列要素を変更し計算時間への寄与を調べた。行列の要素は、Eigen_sのテスト用配列と高分子ポルフィリン亜鉛錯体の励起状態ファイルを用いる方法で計算を実行した。計算機はXeonE5-2687W(16コア,3.10GHz,128GB)とXeon Phi 3120A(57コア,1.1GHz,6GB)を用いた。ネットワーク並列計算はXeon E5-2687Wを2台、1GBイーサネットおよび10GBイーサネットで直結し比較した。

表1 使用した固有値計算ライブラリ

ライブラリ名	ルーチン名	並列化	備考
LAPACK(1992)	DSYEVD	OpenMP	・計算機の性能評価によく用いられる ・OpenMPで並列化可能
ScaLAPACK(1995)	PDSYEVD	MPI	・LAPACK並列計算版 ・MPIで並列化可能
Eigen_k(2009)	Eigen_s Eigen_sx	OpenMP MPI	・三重対角化、分割統治法、逆変換の3フェイズからなる ・eigen_kは五重対角化で計算
Eigen_Exa(2015)	Eigen_s Eigen_sx	OpenMP MPI	・スーパーコンピュータ「京」用にチューニングされたライブラリ ・分割統治法の高速化

(1 山田進(原子力機構) ほか

【結果・考察】

図1に固有値計算ライブラリによる計算速度の違いを示す。OMPのLAPACKは並列数が4以上で計算速度の向上は見られなくなり、OMPIのScaLAPACKは並列数9まではLAPACKよりも遅いが並列数16ではScaLAPACKのほうが早い。Eigen_kではOMPI並列計算を用いることでLAPACKで並列数2でも1.36倍Eigen_kが速く、並列数16だと6.44倍、ScaLAPACKでは5.05倍から5.14倍計算速度の向上が確認できた。

図2はEigen_kとEigen_Exaの性能を並列化別に比較した結果である。MPIでは0.5%の計算速度の向上しか確認できないが、OMPではEigen_kではほとんど計算速度の向上が見られなかったdcにおいて並列化でき、合計時間として計算速度が1.32倍早くなった。

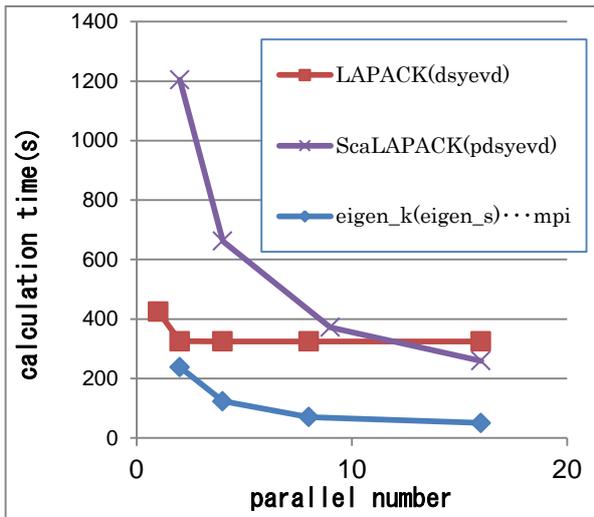


図1 固有値計算ライブラリの並列計算速度

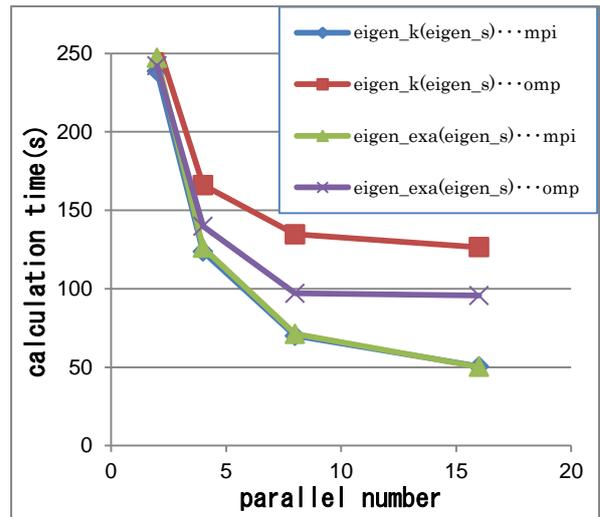


図2 Eigen_sの並列化方式と計算時間

図3はネットワーク並列計算の結果である。OMPIは1GBイーサと10GBイーサの計算速度の相違はなく、いずれも1台のみの結果が早かった。IMPI,1GBイーサはOMPIよりも遅かったが10GBイーサは1GBイーサに比べ2.19倍、OMPI比較して1.82倍速度が向上し、ネットワーク並列なし並列数16と比較して1.50倍速度向上があった。

表2はXeonPhiでの計算結果である。XeonPhiの結果からは、36コア、6スレッド並列化がもっとも計算時間が短くなることがわかった。この詳細は当日に発表する。

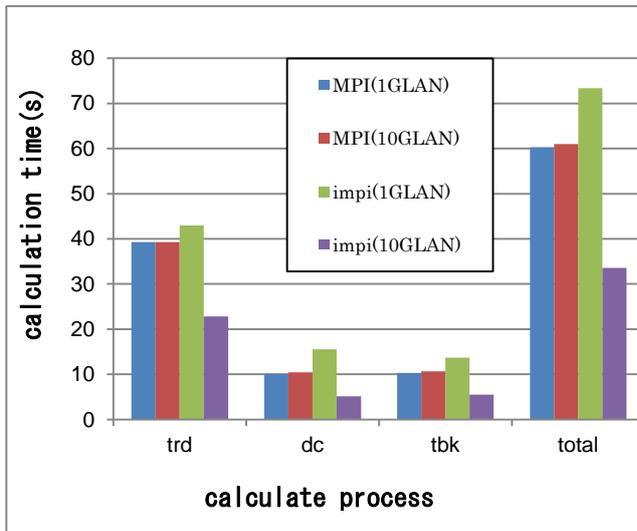


図3 ネットワーク並列計算結果

表2 XeonPhiでの計算結果(MPI+OMP)

np	TRD	D&C	TRDBAK	total (sec)	thread
1	150.52	292.73	27.37	470.64	228
2	117.7	482.75	23.97	624.46	114
4	79.67	253.86	20.78	354.32	57
9	67.02	168.67	22.92	258.63	25
16	61.29	110.84	18.84	190.97	14
25	62.06	55.73	18.18	136.05	9
36	62.2	36.08	18.59	116.88	6
42	67.97	32.35	18.53	118.94	5
48	68.73	42.11	26.43	137.28	4
49	65.51	36.08	18.61	120.29	4
64	74.02	45.44	20.96	140.42	3
81	84.08	85.98	74.08	244.27	2
100	79.79	120.69	115.97	316.68	2
225	210.04	912.83	1036.28	2159.21	1

2P151

脂質膜における細孔形成過程の定量的解析法の探究

(名大院・工) ○宮崎 裕介、篠田 渉、岡崎 進

Exploring a quantitative analysis method of membrane pore formation

(Nagoya Univ.) ○Yusuke Miyazaki, Wataru Shinoda, Susumu Okazaki

【序】

脂質膜における細孔形成は、膜の物質透過性を向上させる役割を担っており、膜融合やドラッグデリバリーなどの物質輸送を伴う生物学、医学的に重要なプロセスと関係する。そのため、細孔形成過程の分子機構の定量的評価法を確立することは、それらのプロセスを解明する上で必要な課題となる。しかし、その分子機構の実験的評価は困難とされており、これは脂質膜に形成される細孔のサイズがナノメートル程度であることや細孔形成が発現する時間スケールがナノ秒～ミリ秒単位であること、細孔が準安定状態であることによる[1]。このナノスケールの現象を解析にする方法として、分子シミュレーションは有効であるが、生体膜系は多数の脂質分子とタンパク質で構成される複雑な系であるため、細孔形成過程に関する定量的評価法は確立されていない。そのため、膜の構造、構成と細孔形成に必要なエネルギーの関係は未だ不明のままである。

そこで本研究では、分子動力学シミュレーションを用いた自由エネルギー解析により脂質膜における細孔形成過程の定量的評価法を探索、確立することで、その分子機構の解明を目指す。

【方法】

細孔形成過程の自由エネルギー解析方法の確立にあたって、いくつかの反応座標を試行し、最小自由エネルギー経路をとる反応座標を見つける必要がある。そこで、最初の試みとして以下に示す反応座標を採用した[2]。

$$\xi = \frac{\Sigma - \Sigma_0}{N - \Sigma_0} \quad (1)$$

$$\Sigma = \sum_{i=1}^N \tanh(r_i) \quad (2)$$

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2} \quad (3)$$

式(1)の ξ は反応座標、 N は脂質分子の疎水性粒子の数、 Σ_0 は式(2)で定義される Σ の平均値であり、式(3)の x_i と y_i は、それぞれ i 番目の疎水性粒子の x 座標と y 座標である。この反応座標は、細孔形成の方法を規定しないという利点を持つ。

分子モデルには SDK 粗視化分子モデル[3]を採用し、解析する系として、ジミリストイル

ホスファチジルコリン(DMPC)分子 1152 個と粗視化水粒子で構成される脂質膜のみの系と、DMPC 分子 512 個と Melittin 分子 6 個と粗視化水粒子、塩化物イオン粒子で構成されるペプチドを含む系を用意した。Melittin 分子とは、ハチ毒由来の両親媒性ペプチドであり、PC 脂質分子膜に細孔を形成することが報告されている [4]。

分子動力学計算ソフトには LAMMPS を用いた。系の温度は 310 K、圧力は 1 atm に制御し、時間刻み幅は 10 fs とした。自由エネルギー計算は、アンブレラサンプリングと Weighted Histogram Analysis Method (WHAM)を用いて行った。

【結果・考察】

分子動力学計算の結果として得られた自由エネルギープロファイルを図 1 に示す。図 1 より、Melittin 分子を含む系の細孔形成自由エネルギーは、脂質膜のみの系のものより、約 22 kcal/mol 低くなることがわかった。つまり、Melittin 分子を系に導入することで細孔形成が生じ易くなった。しかし、得られた自由エネルギーは、 ξ が大きくなると共に上昇している。これは、脂質膜に形成された細孔が維持されないことを示唆している。実験では、Melittin 分子により脂質膜に生じる細孔は準安定状態として観測されているため、得られた結果と一致しない。この不一致の原因の一つとして、現在の自由エネルギー計算では、脂質膜に関する反応座標のみで細孔形成エネルギーを記述しており、細孔形成分子である Melittin 分子の情報が含まれていないことが考えられる。そこで、今後は細孔形成分子の情報を取り入れた高次元の自由エネルギー解析も考慮して、細孔形成過程を記述するために適当な評価法を確立し、その分子機構を解明していく。

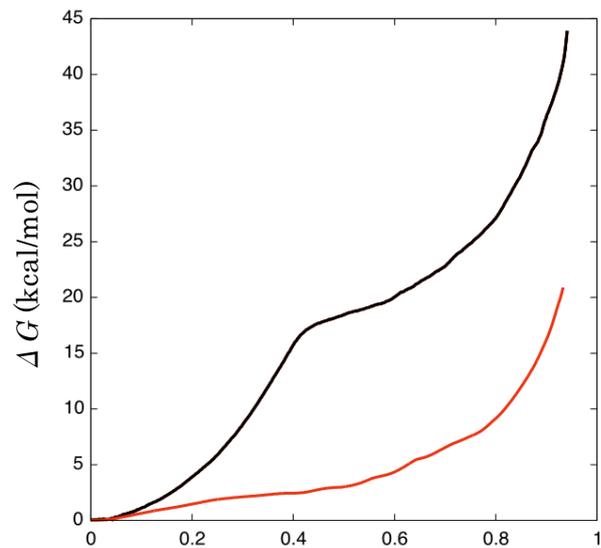


図 1 .細孔形成自由エネルギープロファイル

黒線：脂質膜のみの系

赤線：ペプチドを含む系

[1] S.A.Kirsch, R.A.Böckmann, *Biochem. Biophys. Acta*, in press (2016)

[2] T.V.Tolpekina, W. K. den Otter, W. J. Briels, *J. Chem. Phys.* **121**, 12060 (2004)

[3] Shinoda *et al.*, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **22**, 175 (2012)

[4] L.Yang, T.A.Harroun, T.M.Weiss, L.Ding, H.W.Huang, *Biophysical Journal*, **81**, 1475 (2001)