

平成17～18年度 先端化学技術部会  
コンピュータケミストリー分科会  
次世代CCワークショップ第4期  
活動報告書

社団法人 新化学発展協会  
ASPRONC

The Association for the Progress of New Chemistry

## 目次

まえがき

[第1章：「ネット上でフリーにアクセスできるデータベースの構築」](#)

[山口大学](#)

[堀 憲次](#)

第2章：議事録

第3章：検討結果報告

1. 反応解析

[\(1\)GAMESS による TS 計算](#)

[東洋紡総合研究所](#)

[相川 泰](#)

[\(2\)QST2 を用いたウレタン反応の遷移状態計算](#)

[住友ゴム工業株式会社](#)

[金光 由実](#)

[\(3\)化学反応の可視化](#)

[チーグラール・ナッタ触媒によるエチレン重合の成長反応遷移状態の PIO 解析](#)

[ルモックス技研](#)

[志賀 昭信](#)

[\(4\)スチレン立体特異性重合用触媒開発における計算化学の適用](#)

[出光興産株式会社](#)

[軈津 典夫](#)

[\(5\)ONIOM 法を用いた生体分子の計算](#)

[和歌山県立医科大学](#)

[福島 和明](#)

[\(6\)GaussView4 を利用する Gaussian03 の QST2, QST3 法による遷移状態探索法](#)

[日本ポリウレタン工業株式会社](#)

[村山 智](#)

3. 物性予測

[\(1\)Gaussian プログラムを用いた偏光赤外及び偏光ラマン分光の解析について](#)

[産業技術総合研究所光技術研究部門](#)

[太田 浩二](#)

[\(2\)SAC/SAC-CI プログラムを用いたトリオキサン類縁体の励起エネルギー計算](#)

[出光興産株式会社 機能材料研究所](#)

[大野 英俊](#)

[\(3\)分子シミュレーションによる光学物性評価](#)

[ダイセル化学工業 \(株\)](#)

[奥山 直人](#)

[\(4\)Gamess および Gaussian を用いた芳香族炭化水素の分子軌道計算](#)

[日立化成工業株式会社先端材料開発研究所](#)

[小松 徳太郎](#)

[\(5\)Gaussian03 による SAC-CI 計算](#)

[DIC 株式会社](#)

[立川 豊](#)

[\(6\)二次元周期境界条件によるアナターゼ TiO<sub>2</sub>001 面の量子化学計算](#)

[新日鐵化学株式会社先進化学技術研究所](#)

[堀 拓実](#)

3.量子化学ソフトの導入について

(1)分子計算支援システムの開発

テンキューブ研究所

千田 範夫

(2) GAMESS のインストール及び金属錯体の計算

旭化成

田中 健夫

まえがき

計算科学は、計算機シミュレーションにより自然現象を探求する実験・理論に次ぐ第3の科学と言われて久しく、多くの研究者が活用するようになってきた。GAUSSIANに代表される市販量子化学ソフトは、標準的ソフトとして広く用いられ、フリーウェアのGAMESSは多くの研究者が改良を加えることで特異な計算を行える。更に手ごろな価格で高速計算機を購入でき、遷移金属を含む系や生体高分子のような大きな分子系の計算も容易に行うことができる。更にGUIの進歩で分子構造を簡単に構築できるようになっている。しかし、実際の活用においては

1. 計算科学ソフトの入力を正しく入れるにはどうすればよいか
2. 活用する理論、手法には長所と短所があり、問題解決にどの理論を用いるべきか
3. 計算で得られた結果の妥当な解析方法が解らず間違った解釈を行っていないか
4. 得られている結果の理解が乏しく、活用できていないのではないか

などの疑問に直面します。特に企業での研究では相談する相手がいないため、不安を抱えつつも計算結果を実験と対比している場合があります。このため、計算結果が実験と合わない場合は“所詮計算だから合わない”と投げ出してしまったり、計算時間がかかるために断念したりする場合があります。

次世代CCワークショップでは上記のような問題解決を目的として山口大学大学院理工学研究科物質工学系専攻反応設計化学研究室の堀 憲次教授のアドバイスをいただきながら、参加者同士で問題を解決することを目的として、第3期では討論した内容を量子化学計算の手順書にブレークダウンし、計算化学のを用いた問題解決の方法を纏め上げました。次世代CCワークショップ第4期はそれを引き継ぎ、参加メンバーが日ごろの研究における問題点を量子化学計算で解析した情報を持ち寄り、手法の妥当性、より良い方法の提案などをおこないました。

本報告は、次世代CCワークショップ第4期(2007年12月～2009年3月)で行った活動をまとめたものです。本ワークショップのような産官学の計算化学への取り組みを行うことで真の“第三の科学”となると考えます。

今期も、多くのご指導、有用なアドバイスをしていただいた堀先生に、この場をお借りして感謝の意を表します。

#### 次世代CCワークショップ第4期 メンバー (敬称略)

相川 泰	東洋紡総合研究所
阿部 幸浩	東洋紡総合研究所
磯貝 悠美子	東洋紡総合研究所
入澤 潤	旭硝子株式会社 中央研究所 数理科学グループ
太田 浩二	独立行政法人産業総合技術研究所 光技術総合研究所
岡林 恵美	静岡大学理学部化学科
大野 英俊	出光興産株式会社 総合開発センター 材料研究所
奥山 直人	ダイセル化学工業株式会社 総合研究所 評価・解析センター
金光 由実	SRI
小松 徳太郎	日立化成工業株式会社 総合研究所 フォトニクス材料開発センター
志賀 昭信	ルモックス技研
千田 範夫	テンキューブ
立川 豊	DIC株式会社 総合研究所 基盤技術研究センター計算科学研究室
田中 健夫	旭化成株式会社 基盤技術研究所
鞆津 典夫	出光興産株式会社 先進技術研究所
服部 一太	共和発酵ケミカル 四日市研究所
福島 和明	和歌山県立医科大学 医学部 教養・医学教育大講座
堀 拓実	新日鐵化学株式会社
山下 修	花王
村山 智	日本ポリウレタン工業株式会社

## 第2章：議事録

### 第1回例会議事録

場所：新化学発展協会 4F

日時：2007年4月12日（木） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、鞆津(出光興産)、立木(日立化成)、植田(応用計算科学研究所)、志賀(LUMMOX 技研)、山下(花王)、立川(大日本インキ)、磯貝(東洋紡)、岡林(静岡大)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、白澤(トヨタ自動車)、服部(協和発酵ケミカル)、安田(昭和電工)、村山(日本ポリウレタン)、堀(新日鐵化学)、金光(SRI)、奥山(ダイセル化学、書記)

### 議事

1. 開催日程：毎月第2木曜日(→第3木曜日?(次回確定予定))
  2. 次回：5月10日(木)、場所変更：日本化学会館 6F 会議室
  3. テーマ進捗発表予定 5月度：田中氏、小松氏、6月度：立木氏、立川氏、堀氏、奥山氏
  4. 例会運用(田中氏レジメ参照)
    - ・活動は、Gaussian, GAMESS 等の know-how、ベンチマーク等をマニュアル化。
    - ・その結果の学会における発表報告。
    - ・WS 内で未解決な問題解決のため、専門家を講師とする講演会開催。
    - ・議事録係りを五〇音順に回す。進捗発表内容、FAQ を議事録に記載する。
    - ・FAQ の充実。YahooGroup で各自の FAQ に関するファイルを作成
    - ・1 グループ 5 名程度で活動。グループ分けはテーマ別で、田中氏が決定。
    - ・テーマ進捗発表は当番制(4 名/1 例会(講演会時は(2 名/1 例会))。
  5. 講演会予定
    - ・5 月中島先生(東大)(担当 田中氏)
    - ・7 月藪下先生(慶応大)(担当 入澤氏)
    - ・9 月榊先生(京大)(担当 堀→奥山へ変更)
    - ・11 月中野先生(九大)(担当 岡林)
    - ・1 月以降 高橋先生(阪大)(担当 堀)
  6. 8/9 例会に関して
    - ・近畿化学協会コンピュータ化学部会講習会での第3期報告書の発表に代える。
    - ・講習会プログラムの確認(修正あれば、本日より1週間以内に奥山までメール)
    - ・講習会予稿集。近畿化学協会から正式な執筆依頼が来ますので、それに従って、執筆をお願いいたします。
    - ・他の参加メンバーのため講習会会場(大阪科学技術センター)案内を出す(担当 奥山)
  7. 自己紹介
- 鞆津氏(出光興産)
- ・テーマ「ゼオライトの単位格子の最外原子を止めて構造最適化を ONIOM で行いたい。細孔内のテンプレート反応につなげる。」
- Q：ONIOM で構造を固定する方法を教えてください
- A：Opt=modredundant を使い、「F」を用いる。High-Layer に属する原子の serial-number を出来るだけ若く設定する。
- 田中氏(旭化成)
- ・テーマ「大規模系の計算手法の習得：FMO+PCM (GAMESS) 、ONIOM (Gaussian03) 、両者の比較」
  - ・具体的なテーマ「Ey/NBE 共重合用ジルコニウム錯体触媒に関する検討、オレフィン、助触媒、及び溶媒の配位エネルギー」
  - ・使用するソフトウェア：GAMESS, Gaussian03
- 立木氏(日立化成)
- ・テーマ「DFT/LC 法(GAMESS)を用いた励起エネルギー計算、HOMO,LUMO 軌道エネルギー

一の実験絶対値による検証。VdW 力をより正確に計算可能な LC 法の実力を検証したい。」

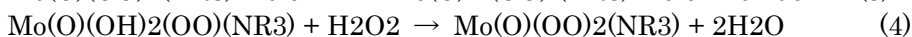
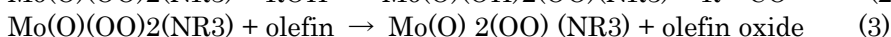
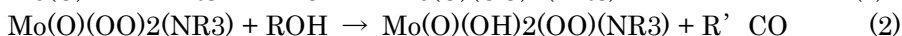
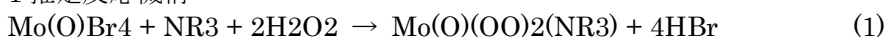
植田氏(応用計算科学研究所)

・テーマ「大規模系を並列計算機で計算した場合の性能に興味がある。」

志賀氏(LUMMOX 技研)

・テーマ「モリブデン - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系によるアミン存在下におけるアルコールとオレフィンの官能基選択的酸化の反応機構の解明」

1 推定反応機構



(2),(3)式の反応経路探索：TS および IRC の決定と代表サンプル構造の PIO 解析を行いアミンの役割を考察する

計算方法

- ・拡張 Hückel 法 仮想反応経路
- ・PCGAMESS 仮想反応経路 TS と IRC
- ・Gaussian 03 TS と IRC

山下氏(花王)

・テーマ「ルイス酸触媒によるアルコールのエチレンオキシドへの付加反応機構」

立川氏(大日本インキ)

・テーマ「有機化合物の吸収スペクトル計算- 可視領域の光吸収スペクトルの計算手法による再現性の違いを検証- 厳密な手法(SAC-CI 等)と経験手法(ZINDO 法等)との比較- 基底関数の影響- 溶媒効果・結晶状態- 対象化合物：ポルフィリン等」

磯貝氏(東洋紡)

・テーマ「1. 遷移金属ラジカル計算 (例：チーグララー・ナッタ触媒) 反応機構 反応中間体の安定構造、電子状態」、2. 励起状態計算、3. 溶媒存在下での励起状態計算」

・使用ソフトウェア：GAUSSIAN(GAMESS を今後、使用希望)

岡林氏 (静岡大)

・テーマ「遷移金属を含む反応中間体の物理化学的性質の解明：遷移金属、特に 4d, 5d 遷移金属を含む化合物に関する研究は実験・計算ともに容易ではない。計算によりこれら分子種の性質を予測→ 実験にフィードバック」

・Q:ラジカル種に関しては、結合距離等が実測と 1%以内で合致しない。基底関数は金属 Lan12DZ、典型元素 6-31G\*\*, 方法 B3LYP。MCSCF 等は時間が掛りすぎて適用困難。

・A: MCSCF 等も GAMESS を用いれば、金属錯体で対称性が非常に高い場合は、高速に計算できるのではないか。

小松氏(日立化成)

・テーマ「有機半導体材料としての芳香族炭化水素の構造最適化、垂直/断熱イオン化ポテンシャル、電子親和力、オンサイトクーロン反発の計算、化学ポテンシャル (m)

・使用ソフトウェア：Gaussian03W、PCGAMESS (Windows 版)

・計算法：B3LYP/6-31+G(d)

Q: 半導体材料として評価するには、分子間の相互作用を計算する必要があるのでは (出光・鞆津さん)

A: その通りだが、計算パワーが追いつかないため、1分子での計算に限定している。

Q: 計算結果と実験値はどれくらい一致しているのか (出光・鞆津さん)

A: 有機トランジスタの易動度を計算する手法は確立していない。イオン化ポテンシャルなどの、トランジスタ特性に関連したパラメータについては、実験結果をかなりよく再現できている。

Q: 有機半導体での伝導機構はどうなっているのか (旭化成・田中さん)

A: トランジスタの場合は、ホッピング伝導だと言われている。電荷移動錯体の結晶では、バンド伝導が起きているという実験結果がある。

阿部氏(東洋紡)

- ・テーマ「1. 化合物の励起状態 色、構造 (第一希望テーマ)、2. 異なる溶媒中での構造、3. 有機化合物加水分解反応の反応機構、4. 有機金属化合物の構造、電子状態」
- ・計算環境：Gamess、Mopac、PC

相川氏(東洋紡)

- ・テーマ「1. 遷移状態 (例：エステル加水分解反応)、2. 有機金属錯体 (Mg,Al, Ti,Ge Mn,Co,Zn)」
- ・計算環境：Gamess、Mopac、PC

白澤氏(トヨタ自動車)

- ・テーマ「1. 大規模系の計算 (含ON IOM法) 2. 励起状態での各種計算」
- ・使えるソフト：Gaussian03, C A C h e, M O P A C 2 0 0 2、※GAMESSは全く判りません。

服部氏(協和発酵ケミカル)

- ・テーマ「 $\pi$ 共役系化合物の励起状態 —吸収波長や耐光性等の光物性を予想する上、励起状態のモデル化が重要である。GamessでTD-DFTを使えるのであれば小さな $\pi$ 共役系でどの程度の精度と計算ジョブの大きさが必要か検討したい」
- ・計算環境 GAMESS

A：SPARTAN04にはTD-DFTが入っているはず。

安田氏(昭和電工)

- ・テーマ「1.環状エーテル重合 —THFはトリフルオロメタンスルホン酸無水物で高分子量に重合するが、THPは重合しない。その理由を分子軌道計算により検討したい。2. プロトン電池 —既に商品化しているPPQ-CIN3系電池は、材料原価が高いため、あまり売れていない。この電池のredox機構を解明し、この系の急速放充電、高サイクル性、低温作動性などの優れた特徴を保持したまま、より低コストの材料を探索したい。」

村山氏(日本ポリウレタン)

- ・テーマ「イソシアネートの触媒反応 (アミン系触媒, 金属触媒) イソシアネートの2量化と3量化触媒の違いについて。反応相手 (OH, H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub> など) に合わせた触媒の違いも検討してみたい。とくに副生成物である4員環2量体、6員環2量体の副生量は触媒に依存するが、その原因を解明したい。2. イソシアネート合成反応の解明 —芳香族もしくは脂肪族イソシアネートの生成反応過程を解明する。溶媒の効果についても検討してみたい。
- ・使用プログラム：Gaussian03 (+Linda)

堀氏(新日鐵化学)

- ・テーマ「周期境界条件量子化学計算による固体表面反応(TiO<sub>2</sub>)の解析」
- ・使用ソフトウェア： Gaussian03
- ・ユニットセル内の原子数をどの程度にすれば、反応系を扱うことが可能な表面を切り出してくることが出来るか検討したい。まずは、よく知られた系で吸着エネルギーを追う。

Q:TiO<sub>2</sub>自身光触媒であるが、励起状態などを考慮した反応を追う予定はあるか。

A:まずは、吸着エネルギー、反応中間体などを抑えていく。

Q：どの程度の計算時間がかかるか。

A:Hybrid-DFTだと非常に時間が掛かる。Density-Fitなどをうまく適用して行きたい。

金光氏(SRI)

- ・テーマ「ゴムの加硫反応機構を追いたい。」

・使用ソフトウェア： Gaussian03W

奥山 (ダイセル化学)

- ・テーマ「FMO-MD法により、高速度、高精度な溶媒和自由エネルギー計算手法を検討したい。」

・使用ソフトウェア： Gaussian03、GAMESS

8. 本日不参加のメンバー

- ・大野氏(出光興産)テーマ「励起状態計算を行ないたい」
- ・千田氏(出光興産)
- ・太田氏(産総研) テーマ「二光子吸収励起状態計算」使用ソフト「Gaussian03, Dalton2.0」

- ・福島先生(和歌山県立医大) テーマ「リボソームにおけるペプチド結合形成反応の反応機構の解明」
- ・入澤氏(旭硝子)

#### 9. その他

- ・進捗報告は全員でおこなう。
  - ・グループ内の質疑応答は、定例会終了後 30 分程度実施する。
  - ・本日の各自の希望テーマに関して、メーリングリストにアップする。
  - ・各自の FAQ は各自で纏める。ブリーフケースに保存する。
  - ・Gaussian03 を利用できないメンバーは、安田氏、服部氏、阿部氏、相川氏、志賀氏、植田氏
  - ・GAMESS による TS サーチは、事前にヘシアンを用意したり、次にヘシアンを用いて、TS サーチをしたり、手順を踏む必要がある。
  - ・GAMESS インストール方法は、阪大高谷先生の HP に公開されている。
- 以上

## 第2回例会議事録

開催場所： 日本化学会館 6F 会議室

開催日時： 2007年5月10日(木) 13:00-15:00

出席者(以下順不同・敬称略)：堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、軈津(出光興産)、立木(日立化成)、植田(応用計算科学研究所)、志賀(LUMOX 技研)、立川(大日本インキ)、磯貝(東洋紡)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡、書記)、白澤(トヨタ自動車)、服部(協和発酵ケミカル)、村山(日本ポリウレタン)、金光(SRI)、千田(テンキューブ)、入澤(旭硝子)

### 1. 前回の議事録確認

異議無く、議事録は原案どおり承認された。

### 2. 次回以降の講演予定

7/12 高橋先生(阪大)

10/11 藪下先生(慶応大)

12月 榊先生(京大)

2月 中野先生(九大)

### 3. 関西開催の定例会懇親会

- ・新化協は世話できない
- ・有志の自由参加で実施する  
(割り勘、講師分は頭割り)
- ・7/12の場所決めは堀さん、田中さんに一任
- ・決まったらヤフーで連絡、「投票」で参加者を募る

### 4. グループ分け

- ・「諸案あったが2つにしてみた」との説明 ← 参加者からの異議は無し
- ・リーダー決めは時間が無く次回に持ち越し
- ・活動内容は次回以降グループで相談する
- ・新化協の会議室では2グループで相談するのに  
広さ不足やプロジェクターが足りないなどの  
懸念が出された → 事務局と要相談

### 5. 自己紹介(未実施の方：今回はテンキューブの千田さんのみ)

- ・「テンキューブ社」設立の挨拶
- ・winmostarの最新のグラフィック出力の紹介
- ・主たる興味はGUI ← CAMMの機能比較グループで評価の予定
- ・近々の開発予定の紹介

Q. IRやラマンスペクトルの表示機能が3週間以内にサポートされると講義に間に合う

A. mopac計算のIR表示はできている。他からもせかされている。

WinmostarV3.61でGaussianのIR(Import Freq)には対応済み、ラマンはまだ

Q. 例えばEHMO計算結果(LMOなど)の表示は可能か

A. 即可能なのはGaussianのCUBE形式ファイルや座標データ。

フォーマットが決まっているファイルならば、少しルーチンを作り足せば表示可能

### 6. 進捗報告

(1) Gamess計算の準備 田中さん

報告内容概略：

Linux版Gamessをインストールした。テスト計算としてジチオカルバマトZr錯体の構造最適化を実施した。ECPとしてSBKJCを採用し、ハミルトニアンにはB3LYPを用い

た。デフォルトの構造最適化最大サイクル数は 20 回であるために、初回の計算では最適化構造が得られなかった。そこで、初回の最後の計算結果から分子軌道、Gradient、及び Hessian を読み込んでリスタートを実施したところ、その後 17 回のサイクル数で最適化が完了した。

初回の計算を 1core で、リスタート計算を 4core で実施することによって並列効率を見積もったところ、並列効率は 3 倍となった。

Gamess は FMO 計算を実施するために用いる予定であるが、マニュアルによる FMO では ECP が使えないと記述されているので、金属種を取り扱うためには多くの基底関数が必要となると考えられる。

Q: FMO で分極率、NMR の計算は可能か？

A: 分極率については、計算が可能である（ベンチマークの中に含まれていた）が、NMR の計算は、並列計算に対応していない。

Q. LSF とは

A. 並列計算をするときに計算を実行するホスト群を指定するコントロールシステム

Q. DDI とは

A. Distributed Data Interface の略。

並列計算するときデータを配分・収集するシステム

Q. SBKJC とは

A. ECP(effective core potential) ; 有効内殻ポテンシャルを含む基底関数セットの一種

以下マニュアル (input.pdf より抜粋)

PP=SBKJC use Stevens, Basch, Krauss, Jasien,Cundari ECP potentials for all heavy atoms (Li-Rn are available)

GBASIS=SBKJC This choice implies an unscaled -31G basis for H-He.

Q. SBKJC の適用範囲は

A. 全原子（厳密には H,He 以外；上記参照）

C. 原子毎に Basis set を設定も可能 だが初心者には困難

Output ファイルに書き出されているので切り貼りするのが比較的楽

Q. \*.inp ファイルの指定で、PP=SBKJC と GBASIS=SBKJC は双方必須か

A. 試していないので不明

C. ジチオカルバマト Zr 錯体にエチレンも配位した構造を計算して欲しい

Q. Gamess の出力は\*.dat ファイルのみか？

A. \*.dat (Gaussian の\*.chk ファイルに近い) および標準出力。

田中のレジメに従ってリダイレクトすれば\*.log ファイルができる

Q. リスタート計算を速くするために\$HESS を転記するのは有効だが、\$VEC および\$GRAD の転記は有効か

A. 試していないので不明

Q. 転記せず、\*.dat ファイルなどから自動的に読み込んでリスタート計算が可能では？

A. うまくいかない。\*.inp ファイルに転記するのが確実

C. マニュアル作成を考えているがこのあたりはどこまで書くか要検討（きりがいい？）  
「繰り返し回数の指定だけ増やして計算し直し」と記述してもよいのでは

Q. Gamess の並列化効率は

A. 非常に有効 16CPU で 12 倍、まだサチッてはいない

Q. 構造最適化を Z-matrix/直行座標で行う指定方法は

A. CORD=ZMT NZVAR=数値 (数値は 3n-6 ; n は原子数) の双方を指定すると Z-matrix 最適化。

他の指定では直交座標最適化

Q. コンパイルは必須か

A. アイオワ大のホームページからバイナリをダウンロードすればコンパイル不要。ちゃんと最新版が手に入る。WinGamess も同様。これは PC-gamess とは別物

C. (こういった) Gamess 関連の細々した情報を FAQ に充実させよう

(2) 小松さん 芳香族炭化水素の IP,EA とオンサイトクーロン反発の計算

Q. ULTRA FINE を指定しないとどうなるか

- A. たぶん最終構造に差異。最安定構造の周囲でふらふら動き続ける恐れがある。  
C. 最後の点に関しては OPT=GDIIS が有効、ただし使用するときには最安定構造に近い構造からスタートするべし。

参考 ([http://www.hpc.co.jp/hit/solution/gaussian\\_help/k\\_opt.htm](http://www.hpc.co.jp/hit/solution/gaussian_help/k_opt.htm))

Q. ULTRA FINE の効果は

- A. DFT のメッシュを細かくする (従って DFT 計算でのみ有効) 計算時間は 5 割り増しの感触。  
C. バッチコントロールは Winmostar でも行っている。スタート時間の指定も可能。  
Q. IP の計算値と実測値のズレが大きいのはターフェニルとのことだが、計算が絶対零度における値であるのに対し、室温での実測ではフェニル間のなす二面角が平均的により大きくなっていることが差の原因ではないか  
A. そういったことも考えられる

(3) 立川さん 反応エネルギー曲面の計算法

Q. 反応する原子 (団) の移動を Z-matrix (内部座標系) で指定できるか

A. 否。直交座標での指定のみ有効

Q. ある原子団 (例えばベンゼン核) は構造最適化せずまとめて動かしたい

A. 難しい

C. 変に部分固定しないで全原子自由に動かす方が良い。実験化学者などの信頼を得やすいし、どのみち Gradient は計算するのでさほど計算時間が短くなるわけでもないから。

Q. 強制移動を指定できる原子 (団) のペアは 2 組が上限か

A. 3 組以上も可能。上限は試していない。

講師：中嶋 隆人氏

東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻 助教授

演題：「大規模分子系に対する量子化学的アプローチ」

要旨：われわれはこれまでに、大規模かつ高速な計算を実現するため、種々の補助基底法

Pseudospectral 法、Gaussian auxiliary plane-wave 法、Gaussian and finite-element Coulomb (GFC) 法)を提案してきた。例えば、GFC 法は Coulomb ポテンシャルを Gauss 型と有限要素の補助基底の線形結合で展開し、その係数を Poisson 方程式から決定する。

Coulomb 積分や波動関数は Gauss 型基底で表現する。これにより、精度を落とすことなく、系のサイズの増加に対しスケラブルに計算可能な分子計算が実現できる。また、Dual-level 密度汎関数法とよぶ DFT 計算の新しい近似理論を開発している。従来の DFT では SCF の手続きが必要であるため、とりわけ大規模な分子系に対してはその SCF 回数が計算コストを増加させる原因となる。Dual-level 密度汎関数法では、最終的なエネルギー計算の際に SCF 計算を行わない。かわりに、あらかじめ低レベルの基底関数と交換相関汎関数を用いた DFT 計算により全系の電子密度を決定する。高レベルの効果は摂動として補正する。SCF 計算を行わないので大幅な高速計算が実現できる。また、得られる結果は SCF に基づいた DFT の結果と遜色がない。当日は、われわれのグループで開発してきたこれらの大規模系分子理論を中心に発表する。あわせて、DMol3 プログラムパッケージの大規模分子系への活用についても発表する。

序論

現在、中嶋先生は、幅広い環境において多彩で大規模な物質を高精度に取り扱える分次世代分子理論の開発プロジェクトとして、相対論的分子理論を開発することで、すべての元素を同じ精度で且つ高精度に取り扱うことができる理論化学の構築を目指す REL4D プロジェクトと大規模系を高速で取り扱う手法の開発を目指す NTQC プロジェクトを進められている。

## 相対論的分子理論

相対論的方程式としては、4成分の波動関数を持つDirac方程式がある。4成分はlarge成分とsmall成分に分けられるが、small成分は相対論的手法で特徴的である。Dirac方程式は、内殻で高速運動している電子による「重原子効果」を表現することができ、その効果は原子番号が増加するにつれて重要になる。この効果はs軌道の相対論的収縮と軌道の安定化という形で表れる。またDirac方程式は、スピンの概念を含んでいるので、スピン-軌道相互作用を取り扱うことができる。11族遷移金属2量体の平衡核間距離は、相対論的效果を考慮して初めて実験値の傾向を再現することができる。

しかし、Dirac方程式を解くには多大な計算量が必要であった。そこで、相対論的方程式を効率的に解くために、2通りのアプローチを考えた。一つは、4成分相対論的方程式を2成分スピノル基底で解く方法であり、これによって従来の方法と比べて、60倍の計算速度を実現した。重原子を2核以上含む分子の計算では、中嶋先生のグループの独壇場とのことである。もう一つのアプローチは、small成分の解を取り扱わず、large成分のみを取り扱う2成分近似理論である。このアプローチは、大規模系をターゲットとしている。更に、2成分近似理論にはRESC法と高次Douglas-Kroll法と呼ばれる2通りの手法がある。RESC法とは、Dirac方程式の陽電子解を消去して得られるESC (elimination of small components) に対し、いくつかの数学的操作を施した後に現れるE-Vの項を古典的な相対論的運動エネルギーで置き換えることで得られる。RESC法はシンプルなアイデアに関わらず、満足のいく結果を与える。高次Douglas-Kroll (DK) 法は、適当なユニタリ変換をDirac Hamiltonian 演算子と波動関数に繰り返し施すことによって、電子状態と陽電子状態解の結合を小さくしていく方法である。これまで、2次より高次のDK法の導出は不可能であると考えられていたが、べき指数型ユニタリ演算子とWignerの $2n+1$ 則を用いることで高次DK方程式の導入に成功した。この方法では、4成分Dirac解との同等の結果を与えることが分かっている。

今後、相対論的電子相関理論 (Coupled Cluster法、CI法、摂動法、多参照摂動法等)、及び大規模系に対する相対論的分子理論の開発を目指す。また、計算負荷を減少させるための相対論的ECP、構造最適化及び化学反応の追跡を行うための相対論的エネルギー微分法の開発も行う予定であるそれらの成果は、UTChem、Gaussian、GAMESS等のプログラムに導入する予定である。

相対論的效果の重要性を示す例として、ハロゲン化スズのNMRケミカルシフト (相対論的效果によって定量性が向上)、OsO<sub>4</sub>の光電子スペクトル (価電子のs軌道が相対論的収縮によって安定化される効果及びSOによるsplittingを考慮することによって実測スペクトルを再現→重原子分子では価電子でさえ相対論的效果は重要) が挙げられる。

## アルカンチオールSAM膜の吸着 (DMol3を用いた検討)

アルカンチオールは金属表面への吸着時にS-H結合が解裂するか否かについて明らかにするために、DMol3を用いた吸着過程の計算を行った。計算精度はBLYP/dnp (DZP相当)を採用し、金属表面は、2層からなる18個の金属原子を周期境界条件下に配置することによって表現した。金属表面としては、金、銀、及び銅を取り扱った。相対論的效果は、ECPに含めることによって考慮した。

計算の結果、銅表面では、チオレートに解離して吸着することが示された。この結果は、STNの実験結果を支持している。一方、金及び銀では、チオールとチオレートのどちらで吸着するかは実験条件に依存することが示された。

アルカンチオレートの金属(111)表面における吸着部位については、bridgeサイトからfccサイトにややシフトした部位 (fcc-bridgeサイト) に吸着することが示された。他の計算研究においても、同様の結果が得られている。

ここで、相対論的效果が吸着エネルギー及び吸着構造に与える影響を調べると、相対論的效果は、吸着エネルギーを小さくし、M-S距離を短くすることが示された。従って、吸着エネルギーの大小関係は、銅>銀>金となり、一方、M-S距離の大小関係は、銅<金~銀となる。

## 大規模分子理論

O(N<sup>3</sup>)以上でスケールする従来の分子理論に対し、なんらかの近似を導入することで、O(N)、

即ちリニアスケールリングを達成させることを目的とする。大規模分子理論としては、いくつかの手法が開発されているが、その中で、Dual-Level 密度汎関数法 (DFT) と Gaussian and FE Coulomb (GFC) 法を紹介する。

DFT 法は、SCF の繰り返しが大きな計算コストとなり、また、ある種の交換相関汎関数では、HF 法と比較して、SCF の収束性が悪いという問題がある。Dual-Level DFT では、計算時間を要する SCF の手続きを避けることによって、計算時間の短縮を実現した新しい近似理論である。この手法では、最終的なエネルギー計算に使用する高レベルセットと参照電子密度の計算に使用する低レベルセットの 2 通りの計算レベルを指定する。そして、低レベルセットで決定した参照電子密度をもとに、高レベルセットを使ったときのエネルギーを、SCF 計算をせずに精度を落とすことなく計算する。この理論の背景には、基底状態の電子密度が基底関数、もしくは、交換相関汎関数の選択の仕方に鋭敏ではなく、高レベルと低レベルの電子密度差は摂動として表現できるというアイデアがある。

最終的に、Dual-Level DFT によるエネルギーは、参照電子密度から得られる参照エネルギーと補正項の和となる。補正項は Brillouin 定理が成り立たないため必要となる。

パイノマイシン (高レベル 1944 基底、低レベル 882 基底) の計算では、従来の DFT で 40 日かかった計算が、たった半日で終了する。また、DNA 基間相互作用の計算では、Dual-Level DFT が従来の DFT の結果を再現することが示された。従って、Dual-Level DFT を用いることによって、精度を落とすことなく大規模な分子計算が可能である。

一方、計算コストが最も高い Coulomb 積分を高速に計算する方法として GFC 法も考案されている。この方法では、Coulomb ポテンシャルを Gauss 型と有限要素の混合基底で表現することによって、Coulomb 積分を重なり積分で表現する。重なり積分は漸近的に  $O(N)$  で計算が可能であるので、Coulomb 積分も  $O(N)$  で評価できることになる。Coulomb ポテンシャルを基底で展開する際の展開係数は、ポアソン方程式を解くことによって得る。

実際に、解析的方法では  $O(N^3.0)$  でスケールするのにに対し、GFC 法では  $O(N^{1.1})$  を実現した。また、600 残基たんぱく質 (9522 原子) を 2 日/32cpu で計算できることが示された。

#### まとめ

大規模系を高精度に計算するためには、これまでに挙げた高速計算法と ONIOM 法、FMO 法、及び QM/MM 法のような領域分割法を組み合わせることが必要である。現在、高速計算法と領域分割法を組み合わせた新しい大規模系分子理論プログラム「NTChem」(仮)を開発中である。

大規模系分子理論開発の目標は、1,000 原子系 (10,000 基底) における第一原理計算のルーチンワークを実現し、10,000 原子 (100,000 基底) の第一原理計算を次世代スーパーコンピュータプロジェクトで製造されるようなスーパーコンピュータで実施できるようにすることである。

#### Q&A

Q: Dual-Level DFT で static な相互作用は再現できるようですが、 $\pi$ スタッキングのような分子間相互作用は DFT と比べて改良されるのでしょうか？

A: Dual-Level DFT では、従来の DFT 法からの改善はありません。

Q: van der Waals 力のような弱い相互作用の開発はされているのでしょうか？

A: 同じグループ内で、現在開発されております。

Q: アルカンチオレートが斜めに 47 度傾く理由は？

A: 結合原子における軌道の混成の仕方によって決まったと考えられる。

Q: DFT における軌道に意味はあるのか？

A: HF の軌道に大体対応すると考えている人が多い。

Q: Dual-Level DFT 法で構造最適化はできるか？

A: 現在はできない。Dual-Level DFT 法は変分法ではないので、Feynman-Hellman 定理が成り立たず、エネルギー微分の表式が複雑になる。実際、エネルギー微分を行うためには、

CPHF(Coupled Perturbed Hartree Fock)法を用いる必要がある。

Q: 構造最適化の手法としてはどのような方法がよいか?

A: 大規模系ではダイナミカルな波を扱う必要がある。GFC法でエネルギー微分法をつくることで、大規模系でも構造最適化が高速できると考えられる。

Q: 高分子の構造最適化としてよい方法は?

A: レプリカ交換モンテカルロ法が有効である。

Q: 相対論的分子理論の計算時間は、非相対論的手法と比較してどのくらいか?

A: 2成分の方法では、非相対論的方法と大差なし(ただし、SOの計算をSCFサイクルに入れると、その分計算時間は長くなる)。4成分の方法では、非相対論的方法の数10倍~100倍程度の計算時間がかかる。

Q: OsO<sub>4</sub>の光電子スペクトルでは、どういう状況で相対論的効果が効くと解釈できるか?

A: s電子がイオン化する場合は、重原子効果によってエネルギーシフトが起こり、p電子がイオン化する場合は、SOによってsplittingが起こる。d電子では、影響は小さい。

Q: Dual Level DFT法では、従来のDFT法に対して必ず安定化するか?

A: 変分法ではないので、エネルギーは従来のDFT法に対して上下すると考えられる。

Q: Pt触媒では、Dirac方程式を解く必要があるのか?

A: ECPに相対論的効果を入れるだけでも、定性的な結果は得られる。しかし、数kcal/molという精度を実現するためには、Dirac方程式を解く必要がある。

Q: B3LYPのようなハイブリッドDFT法でO(N)は実現するのか?

A: 現在はうまくいっていない。そこで我々のグループは、別のアプローチとしてDual-Level DFT法を提案した。

Q: 現在開発中の領域分割法とは?

A: 現在のONIOM法では、電荷移動を扱えないので、電荷分布もしくはFock演算子レベルでONIOM法と同様のことを行う方法を考えている。

Q: 並列化効率については、どの程度期待できるか?

A: 並列化効率がよくなるようにコーディングしているので、計算は速くなるはずである。ただし、SCFの対角化は並列効率が悪いので、別の方法で対角化することも考えている。

Q: Dual-Level DFT法における反応障壁の計算精度はどのくらいか?

A: LDA/B3LYPのDual-Level DFTは、B3LYPの結果を再現している例がある。

### 第3回定例会議事録

日時 2007年6月14日 13:00-17:00

場所 新化学発展協会会議室

出席者 (順不同、敬称略) :

堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、鞆津(出光興産)、立木(日立化成)、志賀(LUMMOX 技研)、山下(花王)、立川(大日本インキ)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡、書記)、相川(東洋紡)、白澤(トヨタ自動車)、服部(協和発酵ケミカル)、堀(新日鐵化学)、金光(SRI)、千田 (テンキューブ)

#### 1. 前回議事録確認(東洋紡 相川氏)

#### 2. 今後の予定

- 7月12日 阪大 高橋先生ご講演、会場 新大阪丸ビル新館500号室  
講演会後の懇親会に参加希望者は、できるだけ早く投票をお願いします。
- 8月9日 近畿化学協会例会で発表する。場所：大阪 予稿提出のこと
- 9月13日 定例会 場所：オアシスシックス 淡路町スペース  
講演会 場所：新化協  
移動に徒歩で約5分かかる。
- 10月12日 藪下先生講演会

#### 3. 志賀氏からの連絡

PIO研究会 1回/年開催。今年は6月23日(土)10:40-16:00、立教大学5号館第1,2会議室で行う。URLに参加申し込み書がある。

PIOのURLは菱化システムの中にある。プログラム・ソフトが紹介されている。

#### 4. 進捗状況報告

##### 4. 1 立木氏(日立化成)

Linux86\_64版 Gamess のインストールと動作確認

64ビット版 Linux (CentOS4.4) をインストールした Athlon64 デスクトップコンピュータに Gamess をインストールする手順と動作確認のための計算例を示した。

フェノールについて B3LYP/6-31G(d) で構造最適化を行った場合の計算時間を Gaussian と Gamess とで比較した結果、Gamess は Gaussian より約1桁多くの時間がかかった。

ECP Bases set として SBKJC を使い、BOP/SBKJC で長距離補正 (LC : long range correction) のフラグをオンにした場合とオフにした場合の動作確認計算を行った。

Q : LC フラグを設定した計算で、Virial Ratio が 2.32xxx になっているが、2.00XXX になっていないのはおかしいのではないか。

A : 理由はよく分からない。今回の計算では基底関数に SBKJC を使ったときにのみ 2.00 から大きくずれている。(その後、メタノールとプロパンで試してみたが、SBKJC を使うといずれの場合も 2.26~2.32 位になった。理由を調査してみます。)

Q : \$ DFT の欄に NRAD=96 NTHE=12 NPHI=24 というキーワードがあるが、これは必要か？

A : これらのパラメータで DFT のグリッドサイズを設定している。これらの値はグリッドのデフォルト値であり、あらためて設定する必要はない。グリッドのサイズを変えれば精度や計算時間を変えられる。

Q : LC 法は B3LYP でも使えるのか？

A : LC 法は PureDFT でのみ使用可能であり、B3LYP 等のハイブリッド DFT では使えない。Gamess のマニュアルに記載されている計算方法では、BLYP, BOP, BVWN に限定される。

Q : \$ SYSTEM 欄で、MEMDDI=200 である必要性は？

A : なんとなく設定しただけ。もっと小さな値 (5 程度) にしても問題はない。大きい分子や多くのメモリーを使う場合には MWORDS と MEMDDI の値を大きくして下さい。詳細な意味はマニュアルに書いてあるが、私はまだ正確には理解できていない。

以上

#### 4. 2 堀氏 (新日鉄化学) 周期境界条件による固体表面反応の解析 報告内容

①状態密度(Density of State, DOS)を作成する。

- ・ Gaussian03 出力から状態密度(DOS)が計算できるようになった。
- ・ 既往の結果との比較から、今回の計算が問題ないことを確認した。

②DOS に対する汎関数依存性を見る。

使用した汎関数 : SVWN, BLYP, PW91, PBE

- ・ LDA, GGA レベルの密度汎関数計算は、バンドギャップを過小評価する。

③DOS に対するカットオフ距離依存性を見る。

採用したカットオフ距離(Bohr) : 30, 50, 70

- ・ LDA, GGA レベルの密度汎関数計算では、カットオフ距離が 30 Bohr 以上で計算可能なことを確認した。カットオフ距離が 25 Bohr 以下では、計算に失敗した。
- ・ B3LYP 汎関数の計算では、カットオフ距離を 50 Bohr としても計算に失敗した。

Q.状態密度 DOS はどのように作成するのか?

A.現在は、Gaussian03 の出力から切り出してきて、それを入力として作成しております。作成のための簡単な Fortran プログラムは自作しました。

Q.クラスターモデルと比較検討を行うのか?

A.主目的は周期境界条件計算法の習得ですので、余裕があれば行いたいと思います。

Q.周期境界条件計算で二電子積分に使用しているユニットセルの総数は?

A.アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> では、PBC(CellRange=30)の場合に 731 個、PBC(CellRange=50)の場合に 2293 個、

PBC(CellRange=70)の場合に 5263 個のユニットセルが考慮されることとなります。

Q.計算する k 点の数と計算コストとの関係は?

A.計算に使用する k 点の総数と計算コストは、単純な比例関係にあります。

Q.実空間積分のカットオフ距離の設定基準はあるのか?

A.明確な基準は把握できておりませんが、中心にある基本セルの電子状態に対する影響が十分に少なくなるまでと考えています。傾向としては、LDA や GGA レベルの密度汎関数計算の方が

B3LYP などのハイブリッド汎関数を用いた密度汎関数計算よりカットオフ距離を短く設定することができます。

#### 4. 3 立川氏 (大日本インキ化学) ポルフィリンの SAC-CI による励起エネルギーの計算 Gaussian03 での入力ファイルとその実行結果の紹介

### 5. グループ討議

#### 5. 1 チーム反応

1. リーダ 旭化成 田中氏

2. 討論内容

今後の進め方として、各自のテーマ遂行における疑問点をみんなで助け合う。全体への報告とダブるようにも思えるがきめ細かい対応を早めに行うことが目的。

Co カルボニル

相川氏

Co カルボニルの状態として多くの配位構造や電子状態を取りうる。GAMESS で計算を行って見たが、どの構造が正しいかを推定できないか?

堀先生

実験や文献から構造を決めたほうが良い。

山下氏

GAUSSIAN で対称性を入れた入力を作ることは困難であるが、GAMESS は簡単なのか

相川氏

GAMESS は一行記載で OK

相川氏

反応中は実験からの情報が得にくい。

堀先生

反応開始のスピン状態を維持していると考えるのが良い。

OMIOM を用いたゼオライト細孔内反応

鞆津

1-ペンテンの構造を一部固定して OMIOM 計算を行い入力方法が理解できた。今後ゼオライトへの応用を検討する。

堀先生

計算を行うにあたり系が大きいと AM1 を用いると計算時間がかかるはず。各層での計算の選択は留意するように

鞆津

いろいろな組み合わせを小さな系で検討してみる

## 5. 2 チーム物性

1. 暫定リーダー 大日本インキ 立川氏

2. 討論内容

今後の進め方は、各自が自分のテーマを進めていくが、わからない点や疑問に思ったところをその都度話し合っていく。

とっかかりとして必要そうな入力ファイルなどはブリーフケースに入れて共有化する。

お薦め書籍として

すぐできる 量子化学計算 ビギナーズマニュアル 編者：武次徹也 監修他：平尾公彦 発行年月日：2006/05/01 サイズ：A5 判 ページ数：230 ISBN：978-4-06-154330-0 定価（税込）：3360 円

の紹介

MRMP2 計算をこれを参考に GAMESS で実施した

GAMESS で Raman は計算できるのか → PC GAMESS は可能?

その他 GAMESS についての情報交換(収束性・Elongation 法)

プリポストソフトの情報交換(Winmostar, ChemCraft)

UV/Vis スペクトルに適した基底は? → Rydberg 基底関数は必須かどうか。diffuse 関数入れた方が良く合いそう

以上

## 第4回定例会議事録

日時 2007年7月12日 13:00~17:00

場所 新大阪丸ビル新館 500号室

出席者(以下順不同・敬称略):堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、大野(出光興産)、立木(日立化成)、立川(大日本インキ)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、白澤(トヨタ自動車)、服部(協和発酵ケミカル)、堀(新日鐵化学)、金光(SRI、書記)、千田(テンキューブ)、村山(日本ポリウレタン)

1.前回議事録確認(東洋紡 阿部氏)

2.進捗状況報告(相川さん、阿部さん、千田さん)

3.講演会 大阪大学 大学院基礎工学研究科 高橋英明先生

次回について 近畿化学協会コンピュータ化学部会講習会

日時:8月9日(木) 13:00~

場所:大阪科学技術センター4階405号室

~進捗状況詳細~

2-1.相川氏(東洋紡)

概要

- ・全体計画を示し、今回はその中でTS構造最適化について報告
- ・Gamessのエネギー表面サーチ機能を使って、エステル交換反応の擬6員環TSを捉えた
- ・その際のいくつかの工夫点についても述べた

FAQ

C:簡単な基底を用いて算出したHessian行列の値を、別の(高級な)基底を用いた構造最適化計算のinputファイルに与え初期値(HESS=READ)とするテクニックは何ら問題ない。

最初に原子の位置を動かす方向を与えるだけのことであるから。

C:TS計算後の振動解析結果について;TS計算の収束判定閾値を厳しくしてTS構造をリファインしたくらいで虚の振動モードの数が減ったというのは奇異。

消えた虚モードが、分子全体の回転または並進のモードであって、振動数も

-10~-20cm<sup>-1</sup>以内の低振動数だったとすれば、考えられなくもない。

GamessのDFT併用振動解析計算がニューメリカルしかないため、誤差が累積して本来正の値となるべきモードが負になってしまった、などと考えられる。

そうであればこのような虚の振動モードは気にしなくて良い。

Q:TSに対応する基底状態の構造はどのようにして求めればよいか(反応の活性化エネギー算出のため)

A:2組のO-H距離(TSではそれぞれ、1.4および1.5Å)を1.1と2.1Åに変えた初期構造から出発して構造最適化計算をすればよい。IRC計算は不要。

Q:どの構造を原系として反応の活性化エネギーを算出するべきか

A:結構大きな問題。堀論文(K. Hori et al. Tetrahedron 63 (2007) 1264-1269)では、

- 1)全反応経路を化学的に考察して妥当と考えられる
- 2)実験値と比較して妥当な活性化エネギー値を与える構造を採用した。

A:本来、全反応経路を計算で追跡して考察・決定すべきと考える。

今回は化学的な考察の結果、配位子交換段階ではなく、より律速段階らしいと

考えられるプロトン移動段階に焦点を当てたため、配位子交換後の構造を原系として採用する。

Q:今回求めたTSにMは関与しているのか。何座配位か。M-O(カルボニル酸素)間の距離は?

A:5座配位。(以下はその場で即答できませんでしたので、この場でご回答します)

M-O=1.92Å。他の配位子のOとの距離は1.93~2.16Å。この距離の類似性だけから判断すればMはカルボニル酸素に何らかの電子的影響があっても良いと考える。

Q: まず典型金属から検討すると言うことだが、将来は遷移金属も計算するのか

A: そうしたい。前提は典型金属で実験と計算のつじつまが合う(この問題に計算化学的アプローチが適用できる)と分かること。

遷移金属は計算で確かめねばならない場合の数が格段に増えるため後回しにするが、反面、実験データは豊富であり、計算との比較をしたくなる時が来ると考えている。

Q: Co<sup>2+</sup>(CO)<sub>6</sub> 錯体で多重度6はあり得ないのでは? 計算できたか?

A: あると思った。計算は走ったが最初の構造のSCFに達しなかった(MULT=2,4,6いずれも)。

C: 対称性を指定して分子構造を与える際、基準となる原子を置く位置は群論によって定まっている

Oh; (a,0,0) 、 Th; (a,a,a) など。

変な位置に置いて変な結果が出るのはバグではない。

## 2-2.阿部氏(東洋紡)

### 概要

分子の励起エネルギーを求める方法として、TDDFT法とMRMP2法についてベンゼンを例に比較検討し、その入力ファイルと励起エネルギーの計算値を示した。双方とも実測値と良く対応している。手っ取り早く励起エネルギーを計算するにはTDDFT法が、精度良く計算するにはMRMP2法が良い。対称性を利用すれば比較的短時間で計算できる。

### FAQ

・Gamessは、対称性を上手に使って処理しているため対象性を指定すれば速いが、C1は遅い。

・CASSCF法の活性空間の選択は重要で難しいが、今回のように励起エネルギーを求める場合は、 $\pi$ 軌道を探せば良いので楽である。

・励起エネルギーを一通り計算するには、TDDFTを使うのが良い。

Q MRMP2計算をするとMP2計算よりエネルギーは下がるか。

A MRMP2計算を行うとエネルギーが下がる。構造は同じ構造を使っている。MRMP2計算には構造最適化のルーチンが無い。(Gamessの場合)

Q Benzeneの励起状態2Buの図の見方がわからない。

A 図の左側の数字は、6-31G(d) HF法で求めた各軌道のエネルギー値であり、右側の数字はMRMP2計算で求めた値である。単純に配置間相互作用(CI)を考慮しているわけではなく、新たに各分子軌道を作り直しているため、エネルギーの値が異なっている。

静的および動的電子相関を取り入れているため、軌道のエネルギーが異なっている。単純Huckel法等で求まる値とは異なり、エネルギー差は単純に差をとることで求まる。

## 2-3.千田氏(テンキューブ)

### 概要

WinGAMESSの座標系の選択による最適化効率をスチレンの最適化計算で確認。

① NZVAR=0として直交座標のまま計算

② NZVAR=42(3N-6), \$ZMATグループでDLC=.T. AUTO=.T.として内部座標を生成して計算

では①9.4MINに対し②3.3MINと短縮した。Gaussianでは2MIN27SEC。

高橋 英明 氏

大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 准教授

4. 演題: 「量子化学と統計力学の融合による凝縮系の化学過程の研究」

5. 要旨: 溶液やタンパク質中の反応経路を支配するのは、その過程に伴う自由エネルギー

一変化なので、凝縮系の化学反応の自由エネルギー変化を計算することは、量子化学における最も重要な課題の一つである。我々は、溶液系の量子化学シミュレーションを実現するために、実空間グリッド上で1電子波動関数を表現する方法を採用し、密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学法のプログラムを新規に開発した。さらに、溶媒分子を古典分子動力学の経験的な力場で記述することによって、ハイブリッド型の第一原理分子動力学法(Quantum Mechanical/Molecular Mechanical (QM/MM)法)に拡張した。この方法を用いて、超臨界水の特異な反応性を説明する新規な反応のメカニズムを提示した。また、QM/MM法を新規な溶液の理論(エネルギー表示の理論)と結合することにより、化学過程に伴う自由エネルギー変化を効率良く且つ正確に計算する方法を開発した(QM/MM-ER法)。現在、この方法をさらに発展させて、生体分子中の化学反応へ応用しようとしている。

## 6. 内容：

### 序論

現在、高橋先生は、凝縮系の化学過程を研究するために、量子化学と統計力学を融合した新しい方法論を提案し、溶液系から生体系まで広く適用されている。本公演においては、QM/MM-ER法の詳細な説明と溶液系の適用事例を紹介する。

### 実空間グリッド法による QM/MM 法の説明

先生の開発した量子化学計算プログラムの特徴である、実空間グリッド法の説明がなされた。実空間グリッドを量子化学計算の基底に用いることで、優れた並列化効率が発揮できることが示された。運動エネルギー項を実空間差分表示にすることで、ハミルトニアン<sup>2</sup>の非対角成分のほとんどがゼロとなり、並列化計算に有利となる。また、Hartree項や原子核-電子間ポテンシャル項を計算するための方法も紹介された。上記のような実空間グリッドによる密度汎関数計算と古典的な力場によるMDを組み合わせたQM/MM法のアルゴリズムについての説明があった。並列化の方法についても説明があり、実空間グリッド法では空間を分割するのがもっとも並列化効率が良く、その場合に並列化効率が分散型並列計算機8CPUで約80パーセントに達した。

### QM/MM-ER法の理論的背景

凝縮系の化学過程を検討するためには、統計力学との融合が必要である。そのための新しい方法論として、高橋先生が京大松林先生とともに提案されたQM/MM-ER法の詳細な説明があった。従来の空間分布に基づく溶液論とエネルギー表示の理論を比較しながら説明を行い、従来の溶液論では6次元の厳密な空間分布関数を複数個のsite間の動径分布関数に近似してしまっていること、それに対してエネルギー表示理論では1次元のエネルギー分布関数だけを用いて近似なしに理論が構築されていることが示された。QM/MM法とこのエネルギー表示理論を融合したQM/MM-ER法において、溶媒和自由エネルギーは溶液中の溶質分子の平均の電子密度による寄与と平均の電子密度からの揺らぎの項に分けて計算を行う。QM/MM-ER法の適用事例として、水の溶媒和自由エネルギー(通常条件、超臨界条件)やグリシンの異性化反応、酢酸の配座変化や水との相対酸性度などが示された。全ての結果において計算結果は実験結果と定量的に一致し、QM/MM-ER法が溶媒和自由エネルギーの計算に極めて有効であることがわかった。特に、グリシンの例では、QM/MM法の方がMDやRISM理論で用いられる点電荷モデルと異なる溶媒和構造を与え、それが溶媒和自由エネルギーの精度に影響を与えることが示された。

### 溶液系への適用

QM/MM-ER法の溶液系に適用したシミュレーション例として、1,4-ブタンジオールの超臨界水中での脱水反応に対する興味深い結果が示された。反応経路として、水二分子が1,4-ブタンジオールの末端水酸基に触媒的に関与する経路(Path1)の1,4-ブタンジオールから直接水分子が生成脱離する経路(Path2)の二つの可能性を考え、QM/MM-ER法でそれらの超臨界水中での活性化エネルギーを計算した。結果は、Path1において気相中でビラジカルであった遷移状態の電子構造が超臨界水の溶媒効果で双性イオンに変化することにより、Path1の方がPath2より有利な経路であることがわかった。

## まとめ

凝縮系の化学過程を研究するために、量子化学と統計力学を融合した新しい方法論(QM/MM-ER法)を提案し、様々な凝縮系の化学過程に応用した。QM/MM-ER法では、QM/MM計算の量子化学計算部分に優れた並列化効率を有する実空間グリッド法を採用し、エネルギー表示理論により自由エネルギー計算を行う。計算結果は実験結果を定量的に再現した。また、超臨界水中の1,4-ブタンジオールの脱水反応においては溶媒が溶質の電子状態に大きな影響を与えていることがわかった。

## Q&A

Q: QM系の基底に用いる実空間グリッドはどのように設定しているのか？また、QMセルの大きさはMMの領域と同等に設定しているのか？

A: 設定したQMセルを等幅のグリッドで分割している。QMセルはMMセルの中に納まっており、大きさはMMセルより小さい。

Q: MM系はどのように取り扱っているのか？

A: 溶液系では周期境界セルを用いている。たんぱく質系では、非周期のドロップレットで表現している。

Q: 溶媒の分極は考慮しているか？

A: MM分子については考慮されていない。

Q: 市販されている実空間プログラムと比べて、先生の実空間プログラムの特徴は？

A: 他のプログラムについて熟知していないのでわからない。

Q: 実空間グリッドのグリッド幅はどの程度か？

A: 0.314 au (0.16 Angstrom)以下にとっている。

Q: 溶液系のシミュレーションにおいて、MM系のサイズは？

A: 通常、水分子を250~260個用いている。大きくする場合には、500個程度を用いる。

Q: 水以外の他の溶媒についてどのような力場を用いればよいか？

A: 電荷の影響が支配的だと思うが、他の溶媒についてどの力場が適切かはわからない。

Q: QM領域の大きさの限界は？

A: 64 CPU位用いれば300電子程度までできると思う。系を大きくすることは難しくない。

Q: エネルギー分布関数を作成するのに、溶液系では数百psで十分だと思うが、たんぱく質ではどのくらいの時間が必要になるか？

A: たんぱく質なら数ns必要になる。場合によっては、数msを要する。

Q: 超臨界水の温度や圧力条件はQM分子の構造に自然に反映されているのか？

A: 現在のシミュレーションでは、QM系の構造を固定している。超臨界水中では、MM系との水素結合によりOH結合長などが伸びることが考えられる。QM系の構造緩和を考慮するためには、QM系の原子核に働く力を計算する必要があるが、計算負荷の観点から現在は行っていない。

## 第5回例会議事録

開催場所： 大阪科学技術センター8階中ホール

開催日時： 2007年8月9日(木) 13:00-16:50

出席者(以下順不同・敬称略)：堀先生(山口大)、田中(旭化成)、大野(出光興産)、立木(日立化成)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、千田(テンキューブ)、村山(日本ポリウレタン)、奥山(ダイセル化学)、志賀(LUMOX技研)、福島(和歌山県立医科大)、太田(産総研)、入澤(旭硝子)

### 1. 近畿化学協会コンピュータ化学部会公開セミナー 「GAUSSIAN03-新機能使用事例紹介」

[基調講演]

i) 計算化学を用いた合成経路開発と化学反応制御 (13:00~14:00)

山口大学大学院理工学研究科 教授 堀 憲次氏

[GAUSSIAN 使用事例紹介]

ii) Gaussian03 を用いた基底関数重なり誤差 (BSSE) の補正 (14:00~14:40)

旭硝子(株) 中央研究所 主席研究員 入澤 潤氏

和歌山県立医科大学医学部 准教授 福島 和明氏

iii) NMR ケミカルシフト計算手法 (14:40~15:20)

(株) 日本触媒基盤技術研究所 研究員 高岩 聖悟氏

旭化成(株) 基盤技術研究所 田中 健夫氏

iv) 励起状態計算手法 (15:30~16:30)

(独) 産業技術総合研究所光技術研究部門 研究グループ長 太田 浩二氏

日立化成工業(株) 電子材料研究所 専任研究員 小松 徳太郎氏

日立化成工業(株) 先端材料研究所 専任研究員 立木 秀康氏

v) 遷移状態探索手法 (16:30~16:50)

(株) 出光興産化学開発センター-化学品研究所 大野 英俊氏

### 2. 次回の予定

日時： 9月13日(木) 13:00~17:00

場所： (神田) 情報オアシス神田 オアシス6

## 第6回例会議事録

開催場所：（神田） 情報オアシス神田 オアシス 6

開催日時： 2007年9月13日（木）13:00-16:50

出席者（以下順不同・敬称略）：堀先生(山口大)、大野(出光興産)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、金光(SRI)、志賀(LUMOX 技研)、軈津（出光興産）、服部(協和発酵ケミカル)、磯貝（東洋紡、書記）

1. 前回議事録確認（SRI 金光氏）
2. 進捗状況報告（大野さん、相川さん、磯貝）
3. 次回の予定

日時： 9月13日（木）13:00～17:00

場所：（神田） 情報オアシス神田 オアシス 6

～進捗状況詳細～

### 2.1 大野氏(出光興産)

SAC/SAC-CI プログラムを用いた

トリオキサン類縁体の励起エネルギー計算

※発表概要

SAC/SAC-CI プログラムを用いて、トリオキサン類縁体の励起エネルギー計算を実施中。詳細は発表資料参照のこと。

※FAQ

<対称性を考慮した構造最適化に関して>

C:正しい対称性で計算するには、**Z-matrix** の作り方が重要。

環状構造を作る時に、一周回して作ると、二面角が微妙にずれてくる。**Gamess** では、対称性を指定すればよい。

**OPT** サイクルを回す毎に、対称性が崩れてくることに対しては、**SCF=tight** で行えば、うまくいく可能性がある。（堀先生）

<SAC-CI 計算に関して>

C:何故うまく行かないかは不明であるが、**Gaussian** やコンパイラーのバージョンによってうまく行く場合、いかない場合がある。（今回の計算では **Revision B.04** で実施）

Q:SAC-CI 計算で、今回は **C3v** を対称性の低い **Cs** に置換えて計算しているがなぜか。また、SAC-CI 計算で対称性を考慮する理由は。

A:プログラム上、二次元以上の既約表現を有する対称性の分子は計算できないため低い対称性に置き換える必要がある。対称性を考慮する理由は、励起スペクトルが軌道の対称性に大きく影響しているのはもちろんであるが、計算時間を短縮するために対称性を利用することも大きな理由である。（堀先生）

※今後やること

・ **Gaussian03** 最新バージョンでの計算

### 2.2. 磯貝（東洋紡）

\*発表概要

**FeO+ ---- CH4** の遷移状態構造の最適化

FQA

・ **Fe**（4重項）の **SCF** 計算を行うのは難しいので、はじめは簡単なもの（1重項など）から、やった方が良い。

- ・多重項を用いた計算では、スピンコンタミを確かめながら慎重に計算する必要がある。
  - ・初期の状態（生成物）と、遷移状態で多重項状態に移るような反応の計算は難しい。
  - ・A 1、Co などの錯体計算では、正常に計算ができた。
  - ・S C F 計算でうまくいった分子の初期軌道を `Guess=Huckel` でとりだし、`check point` ファイルから `Guess=read` から取り出せば、類似した分子の S C F 計算もうまくいく可能性がある。
- \*今後の予定
- ・1重項の分子で遷移状態の計算を行う。

### 2.3. 相川氏（東洋紡）

#### 概要

#### PCM 計算の事例紹介

#### F Q A

- ・構造最適化後に基底のレベルを上げたり、PCM オプションを加えてエネルギーの一点計算をするのはよくやる方法
- ・PCM オプションを用いて構造最適化計算をするに越したことはない
- ・PCM 計算による安定化の効果は系によって相当変わり、大幅な安定化が得られるケースもある
- ・したがって、最後に PCM 計算をするのは一般的によいことである
- ・PCM のようなバルクの影響としての溶媒効果だけではなく、ミクロな影響、すなわち溶媒分子を計算する系にあらわに取り込む検討も重要な場合がある。

## 第7回例会議事録

場所：新化学発展協会 4F

日時：2007年10月11日（木） 13:00-14:20

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、相川(東洋紡)、入澤(旭硝子)、太田(産総研)、金光(SRI)、小松(日立化成)、志賀(LUMMOX 技研)、田中(旭化成)、立川(大日本インキ)、福島(和歌山県立医大)、堀(新日鐵化学)、軈津(出光興産、書記)

### 議事

#### 1. 前回議事録見直し

GAUSSIAN2003 B.04 は SAC-CI のバグがあり、前回の 大野氏の計算が進行しなかったと考えられる。D.01 では改善されているようであること追記。

#### 2. 次回：11月8日(木)、場所：(神田) 新化学発展協会 会議室

今後講演会が無い場合は原則的に OASIS を活用する(11月は予約取れず)。

講演会は関西の先生であっても事務的な都合から東京で行う。

以降 12月13日(木) 大阪 新丸ビル

1月10日(木) 東京 新化学発展協会 会議室 榭先生講演会

2月14日(木) 場所は中野先生の講演会の日時によって変更

3月13日(木) 場所は中野先生の講演会の日時によって変更

次回進捗報告

白澤氏、服部氏、村山氏、軈津

#### 3. 進捗報告

<金光氏>

Gaussian の QST2 を使って 2 種類の遷移状態の計算を試みた。

①1-クロロプロパンの脱塩化水素

TS 計算結果の虚の固有値と遷移状態になる結合を確認し、IRC 計算結果から反応体と生成体の構造を確認した。参考文献(1995年半経験的分子軌道法にて検討)の遷移状態の結合距離とほぼ一致した。

②メチルイソシアネートとエチルアルコールのウレタン生成反応

アルコールが1分子を反応に加えた場合(四角形)と2分子の場合(六角形)を行った。

アルコール2分子の追加の場合のほうが活性化エネルギーは小さく、27.6kcal/molであった。

### Q & A

メチルイソシアネートとエチルアルコールのウレタン生成反応の活性化エネルギーはこんなに小さくなるか。

反応の開始及び終了の状態が単独分子の全エネルギーの和で考えているため、活性化エネルギーを低く見積もってしまう。配位安定化状態を起点としてエネルギーを見積もる。

イソシアネートの N-C-O 結合が直線でない方がエネルギーが小さい。この計算結果は正しいか。

イソシアネートの N-C-O の結合は、 $\pi$ 電子と N の不対電子が反発するのでアゾベンゼンと同様に直線では無くなるのではないか。文献値を確認すること。

遷移状態から反応の開始と終了の構造を求めようとしたが、収束しない。

ある程度のところで構造最適化を行うことで求める。尚、IRC の結果のグラフがおかしい。

WINMOSTAR で Import する際に Amimation ではなく、Opt で取り込めば良い。

その他コメント

- ・ Hartree の単位は小数点以下 5 桁を表示する。
- ・ 資料中 3-chloro-1-pente は 1-chloropentane の誤記。

<志賀氏>

Mo(O)Br<sub>4</sub> によるオレフィンとアルコールの酸化反応に関して P I O 計算で検討した結果を報

告。Moは反応部位とトランスの位置にアミンを配位し、触媒反応を行うが、トランス位のアルキルアミンのアルキル基の炭素数が増えるとエチレンのMoペルオキソ錯体への接近が困難になりエポキシ化が進行しなくなることが示唆された。

## Q&A

立体的な効果と電子的な効果のいずれか？

ジアミンはアミンと異なり、金属2原子の効果が出ているのではないか？

いずれも詳細な検討はこれから

講師：藪下 聡先生

慶應義塾大学 理工学研究科 化学科 教授

演題：『スピン軌道CI法による分子の光吸収および光分解反応の理論計算』

スピン軌道相互作用の基礎

一電子系のスピン軌道相互作用 (SO) ハミルトニアン の作成法

核の運動による電子に掛る磁場と電子スピンの相互作用は原子核の電荷Zに比例し、核と電子の距離rの3乗に反比例する。この部分はおよそZの4乗に比例する形と近似できるが、実際には多電子のため、Zの二乗に比例する程度となる。

ハミルトニアン・波動関数はnlのほかにJが加わり、複雑化する。SOは周期律表の左で小さく、右のハロゲン系では大きくなる傾向があり、Bは16cm<sup>-1</sup>であるのに対して、F 404 cm<sup>-1</sup>, Cl 881 cm<sup>-1</sup>, I 7603cm<sup>-1</sup> と大きく、重原子ほど大きくなること

・ 多電子系のSO相互作用ハミルトニアン

spin own orbit interaction と spin other orbit interaction に

分けられ、後者は2項として書くことが出来るが、第1項はGaussian

でも計算可能だが、第2項はGAMESSなら計算可能とのこと

・ 原子の電子数に対するSOの大きさ

電子が少なくなればなるほどほぼ直線状にSOが大きくなる。すなわち、カチオンの電荷が大きくなるほど大きくなる傾向がある。それは原子殻近くの電荷分布が多電荷カチオンであるほど大きくなるためである。

・ スピン依存ユニタリー群によるSOC I法

配置関数の数が非常に大きくなり通常のCI法の10倍程度となってしまう。

実際は複素数だが、係数を工夫により実数化することで計算している。

実際例

・ 原子の縮重の分裂と原子分子の場合の分裂

・ HX (Xはハロゲン) の電子状態3Πが三つに分裂し、光許容遷移がintensity borrowingにより基底状態からも生じる。これは波動関数が3重項、1重項で混在することとなるためである。また、Π状態は分解過程でポテンシャル同士が交差する点があり、分解物の状態へ至る反応経路で非断熱遷移を起こす可能性がある。

・ 周期表で右側のハロゲン分子 (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) はSOが大きく、これらが色を持つ理由は、三重項状態への吸収があるためである。Clでは1重項状態1Πへの遷移の強度が強いが、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>と重くなるにつれ、3Π状態への遷移が強くなり、I<sub>2</sub>は1Π状態よりも3Π状態への吸収がメインの吸収となる。

・ 光分解反応の反応パスの計算

I<sub>2</sub>+HBrの系に対して光によりHBrを分解すると、BrとI<sub>2</sub>の反応が起こり、BrI+Iへと分解してゆく。この反応パスに関してはZewailとMcDonaldでは見解が違っていた。理論計算を行ったところ、IBr生成にかかる時間を説明するパスは非断熱遷移を起こすもので説明が付き、かつ、基底状態には安定なポテンシャル形状が見出されなかったため、Zewailの説が正しいことを理論的に証明した。

・ I<sub>3</sub><sup>-</sup>は光分解するとI+I+I<sup>-</sup>、I<sub>2</sub>+I<sup>-</sup>、I<sub>2</sub><sup>-</sup>+Iの3パターンへ分解する。分解過程で状態の交差があり、上下を行ったり来たりした後分解する

と考えられる。分解生成物比を調べているが、まだ、実験を再現するに至っていない。

・ 希土類を含む PrI<sub>3</sub> 分子の吸収の振動子強度の大きさは現在ではまだ過少評価してしま  
い。今後の課題である。

Q & A

Q 1. 振動子強度を改善する今後の方向は？

Q 3. I 3-の分解で計算を行った場合はどのような結果となっているのか？

A 3. 計算では I+I+I-がやや多くできすぎる形となっている。

もう二つの方の割合も実験と異なっているが、ポテンシャルの上と下を行き来する状態だがど  
の程度行き来するかがポイントと考えられる。

## 第8回例会議事録

場所：新化学発展協会 4F

日時：2007年11月8日（木） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生（山口大）、相川（東洋紡）、阿部（東洋紡）、金光（SRI）、小松（日立化成）、千田（テンキューブ）、田中（旭化成、進行）、立木（日立化成）、靱津（出光興産）、村山（日本ポリウレタン）、福島（和歌山県立医大、書記）

### 議事

#### 1. 前回議事録確認（靱津氏 出光興産）

異議無く、議事録は原案どおり承認された。

#### 2. 日程確認

次回：12月13日（木）、場所：大阪 新丸ビル 忘年会（新大阪）

次回以降

1月10日（木） 東京 新化学発展協会 榊先生講演会

2月14日（木） 場所は中野先生の講演会の日時によって変更

3月13日（木） 場所は中野先生の講演会の日時によって変更

中野先生に依頼する講演の内容

「*ab initio* 分子軌道法に立脚した化学反応ダイナミクス」、「生体分子など大規模系の非経験的分子理論」、「固体・触媒表面上での化学反応、溶液中の化学反応など、分子系と無限系の両方が関わるインターフェイス系の分子軌道理論の構築」、「実験研究と連携した新しい化学現象の解明」等を含む最新の研究結果を講演していただく。

4月以降の講演依頼

重光先生、小関先生（靱津氏）

#### 3. 進捗報告

<靱津氏>

・ ゼオライトの FAU 構造から必要な部分を切り出し、ONIOM 計算の準備中である。

SiO<sub>4</sub> を High level、空孔を Medium level、その他を Low level として最外原子を固定した入力を作ったが、SCF が収束しないため GAUSSIAN の計算がうまくいかなかった。

(Q&A)

座標は H・M・L の順で記載されているか。

-記載の順はそのとおりにしている。

各レベルでの接合で価数が変わっていないか確認を行うこと。

-確認する。High level と Low level との接合部があるのでこの辺りがあやしい。

陽イオンは芳香環に対してどこに位置するのか。

-芳香環の前後に陽イオンを置いて、確認する予定である。

(コメント)

SCF が収束しないのは入力した構造におかしなところがあるからではないか。

SCF が収束しないときには、#p で出力を詳しくし、収束の経過を確認した方がいいのではないか。

・ Winmoster 使用法

[Gaussian の入力]

画面右、上のウィンドウには keyword を入力する。下のウィンドウには opt=modredundant としたときに構造に関する入力を行うことができる。

「編集→番号交換」で赤丸がついている原子の番号を交換することができる。

[計算結果の inport]

Animation では SCF が収束したときのエネルギーを全て取り込み、opt では構造が最適化されたときのエネルギーのみを取り込む。

結果を excel ファイル、jpeg ファイル、アニメーションファイルとして保存できる。

(Q&A)

動画表示をさせたいがどのファイルを見ればよいか。

-XX.gif にして重ねる。Winmostar は大きなソフトではないので一緒に持ち歩くことができる。

-(千田氏)winmos\_temp.gld が動画を見る際のファイルである。

EXCEL のグラフはどのような時に出せるか。

-キーワードを探してその上の座標を読み取るので、IRC の場合でも使うことができる。

<村山氏>

・ Gaussian03 によるホスゲンからイソシアネートに至る反応のシミュレーション

ジアミンとホスゲンの反応

第一段階 (コールド反応) …低温、高圧

第二段階 (ホット反応) …高温、低圧

モデル系としてアニリンとホスゲンとの反応を QST2, QST3(B3LYP/6-31+G(d,p)) で計算した。

freqchk を用いて温度、圧力を補正し、反応の活性化自由エネルギー ( $G^\ddagger$ ) を求めたところ、コールド反応では低温、高圧ほど低くなり、ホット反応では圧力依存性は小さいが高温ほど低くなって、実験と定性的に同じ傾向が得られた。

(Q&A)

反応の圧力効果の原因は何か。

-コールド反応は 2 分子が 1 分子になる反応なので、高圧で起こりやすい。また、ホット反応は 1 分子が 2 分子になる反応なので低圧で起こりやすい。

(コメント)

計算では 25kcal/mol 程度の活性化エネルギーが得られているが、これは気相での値になるので、定量的な議論をするには溶媒効果を含めた計算を行う必要がある。

溶媒分子を 1 つ加えてプロトンを取り除くと活性化エネルギーが下がる可能性がある。

<福島>

・ ONIOM 法によるリボソームにおけるペプチド結合形成の反応機構の解明

リボソームにおけるペプチド結合形成反応の正四面体中間体を ONIOM(AM1:Amber) をもちいて計算した。

Low layer の amber 計算の際に多くのエラーメッセージが出てすぐに計算が止まってしまったが、以下のようにエラーに対処した。

1. GaussView 3.09 (Window 版) を用いて入力ファイルを作成すると、自動的に各原子の atom type を付けてくれるが、核酸塩基の Adenine と uracil を計算するには特殊な atom type が用いられるので、文献(JACS, 1995, 117,5179)を参照して atom type を付け直した。

2. Gaussian03 で用いられている Amber の parm96 というパラメータファイルにはエステル結合やホルミル基など生体分子の標準的な構造には存在しないパラメータがないので、General Amber Force Field (GAFF) という一般的な有機分子用パラメータファイルにある値をもちいて入力ファイルを作成した。また、GAFF にもない特殊な構造に関しては GAFF 中の類似構造のパラメータを代用した。

3. Link atom の atom type の設定の不具合があると、model 系の low level 計算の際に計算が停止するので、修正が必要であった。

(コメント)

High layer をもっと大きくとって計算を行った方が良い。

パラメータが決まれば、遷移状態の計算もできるはずである。反応の中心部分に関しては Low level のエネルギーはキャンセルされるので、High level の計算によるエネルギーのみが残る。

<相川氏>

- ・ 安息香酸メチルとメタノールとのエステル交換反応の活性化エネルギーの計算

メタノールをもう 1 分子追加して環状遷移状態を計算したところ、活性化エネルギーが約 30kcal/mol であった。反応中間体の探索を行なったところ、原系より 22.7kcal/mol エネルギーの高い中間体が見つかった。さらに反応経路を詳しく調べた結果、金属触媒の配位子（エチレングリコール）にメタノールが配位した中間体が新たに見つかった。この中間体のエネルギーは原系より 4.7kcal/mol 高かった。二つの中間体のエネルギー差は 18.0kcal/mol であり、これらを経由して反応が進行すると考えると、活性化エネルギーが 20kcal/mol 程度になると予想できる。

(Q&A)

反応の活性化エネルギーを見積もる際に、原系と遷移状態のエネルギー差が大きすぎる場合があり、ていねいに探すと中間体が見つかることがあるが、以下の疑問がある。

- (1) 一般的に中間体をどうやって探すか。
- (2) 安定すぎる (?) 中間体はどう解釈すべきか。

- (1) 中間体は化学的センスで構造を仮定して探しに行く。

TS 構造から出発して、低いポテンシャル障壁を越えてしまわないよう、Gaussian の GDIIS オプションを使ってオプティマイズするのも有効。

検証法：例えば触媒金属種を変えて同じスキームで計算し、結果が実験結果を説明できたら OK とする。

- (2) TS に比べて非常に安定な（原系に近い）中間体が見つかり、そこから TS へのエネルギー差が不自然に大きいと思われる場合には、その中間体から生成系に至る別のルート、別の TS の存在が示唆される。

すなわち、最初に仮定した TS とは違う TS を経る、より進行しやすい反応経路が存在する可能性がある、と解釈する。

反応は計算で得られたエネルギー表面を通過して進むのか。

- 反応は常温では IRC や遷移状態の近辺を通過して進行する。

(コメント)

新たに得られたエネルギーの低い中間体を通して生成物になる別の反応経路がないか調べてみる必要があるのではないか。

反応経路中に深いポテンシャルの安定中間体がある場合は逐次反応（多段階反応）として解釈した方がよい。

エステル加水分解におけるテトラヘドラル中間体は水二分子の関与が必須である。

IRC 計算は Gamess の方が得意なフシがある

話題 2.

エネルギー表面探索の結果得られた TS 近傍の構造から出発して、Gaussian の TS 計算を試したが、Displacement、Force とともに乱高下し収束しない。

キーワードは opt=(TS,ModRedundant,NoEigenTest)。

→ キーワードに、IOP(1/8=4)および GDIIS,calcFC を追加したところ乱高下幅が一桁小さくなった。

<後日談>

それでも閾値の 2~3 倍の MaxDisplacement で推移し数十回経っても収束の兆しがないため、MaxStep=1 (IOP(1/8=0.1 に相当)として計算中。

(コメント)

IOP(1/8=4)および GDIIS は妥当、calcFC と NoEigenTest は必須である。

ModRedundant は不要だろう (TS に十分近い出発構造と思われるので)。

<金光氏>

前回メチルイソシアナートとエタノールとの反応の IRC がガタガタしていたが、これは Winmoster の animation で計算結果を読み込んだせいであった。今回、opt で読み込んだところ滑らかな曲線になった。

また前回の報告では、原系として相互作用をしていない反応物を用いてエネルギーを計算して

いたので、エタノール 2 分子の反応では活性化エネルギーが無かったが、反応物間の水素結合を考慮すると原系が安定化し活性化エネルギーがあることがわかった。

(Q&A)

IRC は reverse 側が flat なので計算をすると forward 側に落ちてしまう。どうすればよいか。

-IRC のステップサイズを大きくしてみたらどうか。

#### 4. グループディスカッション

(反応グループ)

##### 1. 生体反応に関して (福島先生の報告内容を受けて)

- ・ 反応の解析に水を関与させることは非常に斬新的である。ぜひ完成させていただきたい (堀先生)。

##### 2. ONIOM に関して

- ・ 計算の入力において level 毎にどのような計算を行っているかを良く理解して入力を作成しなければ間違う。
- ・ H の計算の際に、消える原子は後に書く。
- ・ H と L でチャージが異なる場合は注意が必要。
- ・ AMBER のパラメータは思っているパラメータが与えられているかを確認しなければならない。
- ・ 先生の本を読めばできるようになる。

##### 3. 反応性の解析について

- ・ 反応を解析するに際し、IRC で行うのが一般的になってきている。
- ・ フロンティア軌道理論も、反応部位の予測に使えば役立つ。
- ・ ポリマーの劣化などで酸素が関与する反応はいろいろなケースが考えられるが、分析と対比することで答えを得ることができる。装置の運転も計算で素反応の解析を行うことで最適条件を提示できる。もっと活用が必要。
- ・ 反応プロセスにおいて、副生成物を取り除くためには、考えうる全ての反応を計算によって調べて、それを取り除く条件を見つけるのがよい。ただし、全ての反応を調べるには時間がかかるので、TS データベースは重要。

(物性グループ)

- ・ GAMESS では CIS でのみ励起状態の構造最適化が可能？

以上

## 第9回定例会議事録

作成者：村山智（日本ポリウレタン工業）

場所：新大阪丸ビル会議室

日時：2007年12月13日（木）13:00-17:00

出席者（敬称略，順不同）：堀先生（山口大），太田（産総研），奥山（ダイセル），金光（SRI），小松（日立化成），千田（テンキューブ），田中（旭化成），服部（協和発酵），山野（協和発酵），村山（日本ポリウレタン）

### 議題

#### 1. 前回議事録確認

「グループディスカッション」を項目に加えることとする。

#### 2. スケジュール確認

次回：1月10日（木），新化学発展協会，14:30より榊先生の講演

次々回以降：2月14日（木），東京，通常例会

3月13日（木），東京，通常例会

中野先生の講演は，4月以降に調整する。

#### 3. 進捗報告

<服部氏>

「スクアリン酸誘導体の励起エネルギー計算」

#### 概要

スクアリン酸誘導体の計算モデルを PCGAMESS, Spartan '04 で構造最適化及び励起エネルギーの算出を試みた。GAMESS では PM3→STO-3G→TDDFT の順で構造最適化を試みたが，STO-3G に時点で平面構造をとらない形に収束。それとは別に Spartan において最初から TDDFT で最適化を行ったところ，平面構造で収束し，振動子強度の算出ができた。

#### Q&A

GAMESS で平面構造に収束しなかったことについては，Spartan の結果を見て最初からもう少し精度の高い基底関数系で計算を行った方がいい（むしろ STO-3G の計算レベルは使用しない方がいい）。しかし，計算時間はかなりかかるであろう。

同レベルの基底関数で平面構造（Spartan B3LYP/6-31G）と非平面構造（GAMESS STO-3G）のエネルギーを比較する必要がある。

キノン構造でビラジカルが安定な構造も考えられる。その場合は開殻電子系の計算する方法もある。しかし計算時間はさらにかかるし難しい。

文献に結晶構造が記載されている化合物を計算してはどうか？ただし，1CPU での GAMESS の計算時間は1週間くらいかかるかもしれない。

<太田氏>

「励起状態計算手法 -SAC-CI 法（Gaussian03）と CCLR 法（DALTON 2.0）の比較-（1）」

#### 概要

分子の二光子吸収特性を理解するために，二光子吸収スペクトルのシミュレーションを行っているが，その計算には異なる励起状態間の遷移モーメントを計算する必要がある。

異なる励起状態間の遷移モーメントが計算可能なプログラムと手法として，現在 Gaussian03 に CIS 法と高精度な励起状態計算法として SAC-CI 法がある。

また北欧のグループが開発したプログラムである DALTON 2.0 では TDHF 法，TDDFT 法と CCLR 法がある。

この内，CCLR 法は基本的には SAC-CI 法と同じものであるが，default の条件が異なってお

り、実際に各プログラムを使用する上で、それぞれの近似のレベルについて知っておく必要がある。

そこで、今期の CCWS での予定として、以下の2点を考えている。

1. Gaussian03 の SAC-CI 法での種々の近似レベル間の比較を行う。
2. Gaussian03 の SAC-CI 法と DALTON 2.0 の CCLR 法を比較検討する。

SAC-CI 法(Gaussian03)と CCLR 法 (DALTON 2.0) の最も大きい相違点としては、計算時間を節約するために SAC-CI 法 (Gaussian03) では、積分の選択という近似を導入しているのに対し、CCLR 法 (DALTON 2.0) では全ての計算を近似なしに行うかわりに、二電子積分の direct 計算や並列化を取り入れている点にある。

そのため、default の条件で計算すると、一見異なる結果を与えるように見えることがある。しかし、SAC-CI 法 (Gaussian03) の方の近似を上げて行くと必ず、CCLR 法 (DALTON 2.0) での結果に等しくなる。

今回は、SAC-CI 法 (Gaussian03) の方での Linked Operator の選択に関するキーワードを、default の LevelThree から、LevelOne←LevelTwo←LevelThree→NoLinkedselection→FullUnlinked と変えることで、励起エネルギーがどのように変化するかを、前回の CCWS3 でも対象としたベンゼン分子を例にテスト計算を行った。

使用したコンピュータは、以下のようなもので、前回のものに比べ2-4倍のパワーのものである。

AIST Super Cluster (ASC) System M-64

CPU: Itanium2 1.3 GHz × 4 / node

Main memory: 16 GB / node

Disk: 660 GB

計算の結果、SAC-CI 法 (Gaussian03) では、default の LevelThree から、LevelTwo, LevelOne と近似を落とすと、全ての励起状態において励起エネルギーの実測値に近づくことが分かった。

しかしこれは、励起状態に比べ、基底状態の近似が悪くなるために、見かけ上励起エネルギーが小さくなり、そのため本来の FullUnlinked での CCSD 法の結果から離れ、実測値に近づいているように見えるためであり、Gaussian03 の SAC-CI 法を使う上で注意しなければならない点であると考えられる。

また今回、FullUnlinked での SAC-CI 法の計算は、現行の Gaussian03 では実際的には不可能なので、代わりに Dalton2.0 の CCLR 法を使用した。Dalton2.0 の CCLR 法は短時間で高精度な結果が得られることも分かった。

これは、二電子積分における direct 計算と並列化がよく利いているためと思われる。

#### Q & A

Q : Gaussian03 での SAC-CI 法を、どのように評価するか？

A : 上のように、LevelTwo, LevelOne にした結果は、短い計算時間しか掛からないので、見かけ上実測値に近づいているように見える場合があるということに注意するならば、励起エネルギー値の高精度な計算値を良く近似していると考えてよいと思う。ただ江原先生の話では、少なくとも LevelTwo 以上の結果で発表することとのことである。

Q (堀先生) : コンパイラーは何か？ コンパイラーによって計算時間は随分変わることがある。

A : 不明。調べておきます。(その後 Intel compiler (Ver8) であることが分かった)

堀先生コメント : 以前の結果に比べ、計算時間の短縮の度合いに2-4倍と差があるのは、並列化の影響だと考えられる。SAC-CI 法は並列化されていないので、純粋の CPU パワーの差で2倍にしかならないが、それ以外の方法は、並列化も利くので4倍になっていると考えると辻褃が合う。

<田中氏>

概要

ジチオカルバマトジルコノセン触媒を用いたエチレン(Ey)/ノルボルネン(NBE)共重合では、Cp環上置換基によって重合活性が大きく変化することが知られている。その理由を明らかにする手がかりを得るために、Cp環上置換基の異なる3種類の触媒(Cp, 1,3-MeCp, Cp\*)について、オレフィン挿入反応過程におけるオレフィン配位エネルギー、挿入における活性化エネルギー及び反応エネルギーの3通りを計算することによって、Cp環上置換基と挿入反応の起こりやすさの関係を調べた。挿入反応としては、Ey挿入後のEy挿入(EE挿入)、Ey挿入後のNBE挿入(EN挿入)、NBE挿入後のEy挿入(NE挿入)及びNBE挿入後のNBE挿入(NN挿入)の4通りを取り扱った。

計算の結果、EE挿入では、触媒間において活性化エネルギーに違いは見られないが、EN挿入、NE挿入及びNN挿入では、 $Cp > 1,3\text{-MeCp} > Cp^*$ の大小関係があることが示された。しかし、この序列は、重合活性の実測値における序列( $1,3\text{-MeCp} < Cp < Cp^*$ )と一致していない。一方、 $Cp^*$ におけるNBE挿入後のオレフィン配位エネルギーは、EyとNBE、共に他の2種類の触媒と比較して小さいことが分かった。従って、 $Cp^*$ では挿入反応の活性化エネルギーは低いものの、オレフィンが触媒から脱離する活性化エネルギーも低いために、挿入反応が進行しないことが推測される。その結果、2番目に挿入反応の活性化エネルギーが低い1,3-MeCpにおいて、重合活性が最も高くなったと考えられる。

#### Q&A

Q: 重合活性とは何か? しっかりと定義しないと計算値と比較しても意味がない。

A: 単位時間単位触媒量当たり生成するポリマー量。ただし、短いオリゴマーは、カウントされていない可能性がある。

C: 挿入反応が早くても、オリゴマーしか生成していないのであれば、重合活性は高くないので、重合活性と挿入反応の活性化エネルギーを比較しても意味がない。

C: 重合活性はエネルギーの絶対値に依存する量であるが、エネルギーの差で表現できる分子量、もしくは共重合比で比較してみてもどうか?

C: 遷移状態の構造最適化は、基本骨格を含む一つの触媒に対して得られれば、その他の置換基が異なる触媒に対しては、置換基のみを替えて、得られた遷移状態の基本骨格は固定したまま構造最適化し、その後得られた構造について遷移状態探索を行えば、簡単に求まる。

C: 重合活性を計算によって表現するためには、活性エネルギーだけでなく、その他の様々な因子と関連させた方がよい。

#### 4. グループディスカッション

反応グループの出席者が2名のみであったため、物性グループと分けず共同でディスカッションした。

・偏光ラマンもしくは偏光IRの結果から分子の配向を予測するにはどうすればよいか。

(分子配向を規定した時の偏光ラマンもしくは偏光IRピークの予測?)

・透明物質に屈折率の異常分散が出る理由は

(分子振動の倍音? 近赤外に電子吸収がある?)

・専用機についての相談

GPAPPE, HORN (3次元ホログラフィ計算用)

以上

## 第 10 回定例会議事録 (案)

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008 年 1 月 10 日 (木) 13:00-17:00

出席者 (敬称略, 順不同) : 相川(東洋紡), 太田(産総研), 奥山(ダイセル), 金光(SRI), 小松(日立化成), 志賀(ルモックス技研), 千田(テンキューブ), 田中(旭化成), 鞆津(出光興産), 服部(協和発酵), 福島(和歌山県立医大), 堀(新日鐵), 村山(日本ポリウレタン)

### 議題

1. 前回議事録確認

2. スケジュール確認

次回：2 月 14 日 (木), 新化学発展協会, 14:30 より重光先生の講演

次々回以降：3 月 13 日 (木), 東京, 通常例会

4 月 10 日 (木), 東京, 中野先生の講演

3. その他

ブリーフケースの整理(1 月末をめどに)。

新規ブリーフケースの立ち上げ。

4. 進捗報告

<福島氏>

「ONIOM 法を用いたリボソームにおけるペプチド結合形成の反応機構の解明 2」

### 概要

リボソームにおけるペプチド結合形成反応において、「リボースのヒドロキシ基を含む環状の水素結合によって安定化された遷移状態を含む段階的な機構で反応が進行する」という仮定に基づいて、ONIOM(B3LYP/6-31G(d):Amber)による計算を行い、反応物、遷移状態 1、中間体 1、中間体 2、遷移状態 2、生成物について得られた構造とエネルギーとを比較した。今回の結果については以下の問題点があった。

(1)TS1 のエネルギーが、Low Layer に Amber を用いたときと AM1 を用いたときで大きく異なる。

(2)反応部位周辺の残基の位置が、各最適化構造においてそれぞれかなり異なっている。

(3)TS1 の環状水素結合が 8 員環であった。6 員環の TS はないのか。

### Q&A

Q:遷移状態の計算はどのようにして行ったのか。

A:X 線解析のデータから得られる活性中心の構造に、仮定した段階的反應の四面体中間体を入れてから Amber で最適化を行い、そこから予想される遷移状態に近い構造になるように原子を動かして、遷移状態の入力構造を作った。計算はその入力構造から opt=ts,noeig,gdiis で最適化した後、freq で虚数の振動数が 1 つだけあることを確認した。また、反応物と中間体 1 (あるいは中間体 2 と生成物) の構造最適化は、遷移状態の虚数の振動数の振動方向に原子を動かして安定な分子となるようにしたものを入力構造とし、opt を行なって最適化した後、freq によって虚数の振動数をもたないことを確認した。

Q:構造最適化の際に周囲の残基が大きく動いており、計算毎に残基の位置が異なっているが、動かないように固定して計算することはできないか。

A:今回の報告内容に含まれている内容ではないが、以前に同じ酵素反応について周囲の残基を固定して計算しようとしたが、うまくできなかった。完全に自由に動くのも良くないがある程度は反応による基質の構造変化に合わせて動かないといけないのではないかと考えている。

Q:Low Layer の計算範囲をもう一回り大きくとって、周辺だけ固定して内側の残基は適度な自由度をもって動けるようにしたらどうか。

A:今後そのように入力を設定して計算してみようと思う。

C:反応中心近くにある環状構造は、途中で Layer を分けずにすべて High Layer で計算したほうがよい。

C:Low Layer に Amber を用いたときと AM1 を用いたときとで、活性化エネルギーの値が大きく異なっている。他の酵素反応も含めて、Low Layer に何を用いるのが一般的なのか、文献調査を試みるべきである。

\* その後、いくつかの文献を調べてみたところ、酵素反応の ONIOM 計算では、Low Layer に Amber を用いているものが多いようです。

C:計算結果の妥当性については何らかの実測値と比較するべきである。

\* その後文献を調べたところ、リボソームにおけるペプチド結合形成反応につきましては、 $G\# = 16.6 \text{ kcal/mol}$ ,  $H\# = 17.2 \text{ kcal/mol}$ ,  $T\ S\# = 0.7 \text{ kcal/mol}$  という実測値が報告されました(A. Sievers et al., Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A., 2004, 101, 7897)。この値が今後の計算結果の妥当性を判断する際の目安になるのではないかと思います。

## 5. 講演会(14:30~15:50)

「遷移金属錯体の結合，電子状態と反応性の理論的研究」  
京都大学 大学院 工学研究科 榊 茂好 教授

以上

## 第 11 回例会議事録

日時 2008 年 2 月 14 日 13:00-17:00

場所 新化学発展協会会議室

出席者 (順不同、敬称略) :

堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、鞆津(出光興産)、立木(日立化成)、志賀(LUMMOX 技研)、立川(大日本インキ)、相川(東洋紡)、服部(協和発酵ケミカル)、金光(SRI)、千田(テンキューブ)、福島(和歌山県立医科大)、村山(日本ポリウレタン)、太田(産総研)、阿部(東洋紡、書記)

1. 前回議事録確認(協和発酵ケミカル 服部氏)

2. 今後の予定

3 月 13 日 定例会 場所: 新化協会会議室

来年度も第 2 木曜日に行う。

成果報告会

来年度に何らかの学会発表を行いたい。

または、新化協でセミナー等を企画したい。

来年度末までに報告書を書かなければならない。

→ 田中さんが真剣に案を作る。

関西で工場見学と定例会を行いたい。

→ 田中さんが来年度の予定案を真剣に作る。

榊先生の先月ご発表分の資料が欲しい。→ 奥山さん問い合わせ頂く。

3. 進捗状況報告

相川氏(東洋紡) (時間切れのため、阿部の発表は次回以降にする。)

4. 講演会

重光保博先生 (長崎県工業技術センター)

「軌道震電相互作用解析を用いた機能性色素の分子設計」

相川氏報告の概要

- ・ PET の重合が実験的には二段階で行われ、これまでの計算結果 ( $\Delta E : Al < Mg$ ) は二段目の実験結果と一致
- ・ 一段目は対アニオンの影響を受ける場合 (Na) と受けない場合 (Zn) があるとの実験結果で、配位平衡で説明可能か Na 系について計算した
- ・ Al、Mg 錯体について、配位子および配位数の異なるいくつかの計算結果 (TS、 $\Delta E$ ) を示した

質疑応答の内容

C: 配位平衡で 10-20kcal/mol の差は大差。  $\Delta E \approx \Delta G$  として考えると、

$\Delta G = RT \ln k$  であり、左辺の錯体はほとんど存在しないはず。

酸とアルコールの酸性度を考えても平衡はほとんど左に寄るはず。

右辺の錯体が活性種なのではないか。

C: 酸濃度がアルコールの 1/1 万、系の温度が 200°C かそれ以上などを考えると、

酢酸根が EG に溶解して金属から離れたり、減圧系では溜去されたりしてしまうことも考え

られる。

C:Na と Zn では金属の性質にも大差。Na はイオン結合性で配位子交換が起きやすく、Zn ではよりしっかりした錯体ができているのではないか。

金属と配位子の結合エネルギーを比較すればわかる。

C:Na と Zn は反応機構そのものが異なる可能性もある。

C:対アニオンの影響を計算に取り入れることが必要なのかも知れない。

C:Zn による重合の活性化エネルギー（文献値）が 23.7kcal/mol で逆反応が 40 というのは変 ← 間違いでした。

文献で述べられていたのは熱分解反応の活性化エネルギーが 44.0、46.6kcal/mol です。お詫びして訂正します。

K.Tomita, Polymer, vol.14, 50(1973)

Q:Mg が 6 配位という説は奇異。Al の 5 配位もどうか。いずれも 4 配位ではないか。

(Na は 4 または 6 配位いずれも取れそう)

A:Al は 6 配位の構造から出発して 4 配位の ( $\Delta E=18\text{kcal/mol}$  という低い) TS に落ち着いた。

C:遷移状態だから 5 配位ということはあり得る。

例えば 4 および 5 配位の Al の TS について、配位子の原子数を揃えてトータルエネルギーを比較すると良い

A:やってみます

Q:Al は反応に直接関与しているのか、それとも単にプロトン触媒のように

カルボニル酸素と相互作用してエステルを活性化しているだけか。

A:TS 構造の図を眺める限り、後者。

C:Al と Mg は反応機構そのものが異なる可能性もある。

Q:EG や BHET 末端を MeOH で代用して計算しているが問題ないか

A:電子的には問題ないと考えている。2 つ目の酸素の配位など立体的な影響はあるはずで、今後の課題。

Q:実験系の圧力の影響は？

A:一段目は常圧または加圧、二段目は減圧だが、今の計算では考慮していない。

C:減圧の影響は少ない。液面から上がほぼ真空でも液面下は減圧の影響をほとんど受けないから。

加圧の場合は、溶媒分子との距離が若干近づくなどの影響は考えられる。

Q:計算条件は？

A: $\Delta E$  の計算は全て B3LYP/6-31G\*\* で構造最適化。Gamess、1 コア 1 CPU の PC×16 台の並列

Q:並列効率？

A:小分子での実測では 12 倍ちょっと高速化。分子の大きさや使うキーワードにもよる。

オンメモリーで済む範囲では速いがディスクアクセスが多くなると遅くなる。

以上

## 第 12 回例会議事録

日時：2008 年 3 月 13 日(木)13:00-17:00

場所：新化学発展協会会議室

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、田中(旭化成、前半進行)、鞆津(出光興産、後半進行)、大野(出光興産)、立木(日立化成)、小松(日立化成)、志賀(LUMMOX 技研)、相川(東洋紡)、服部(協和発酵ケミカル)、千田(テンキューブ)、福島(和歌山県立医科大)、堀(新日鐵化学)、村山(日本ポリウレタン)、太田(産総研、書記)

### 1. 前回議事録確認(前回書記の阿部氏(東洋紡)欠席のため田中氏(旭化成)代行)

・榊先生の講演会資料は、前回例会の後、奥山さん(ダイセル化学)にアップして頂いた。

### 2. 今後の予定

○次回 4 月 10 日(木) 定例会及び講演会

場所：新化学発展協会会議室

・定例会：13：00～15：00

・講演会：15：00～16：00

演題：「 $\pi$  共役系の電子構造の系統的研究」

講師：中野晴之先生（九州大学理学研究院教授）

・懇親会：16：00～17：00

○田中氏(旭化成)から、来年度の予定が示された。

・来年度も原則として第 2 木曜日に行う。

但し 6 月は 6 月 19 日（木）に変更（下記泊り掛けの例会でない場合）。

場所は、泊り掛けの例会以外は、すべて東京で行う。

・泊り掛けの例会について

相川さん（東洋紡）から、下記の提案があり了承された。

場所：KKR ホテルびわこ

一日目： 午後～ 講演会（2 講演）

講師候補：広島大 相田美砂子先生、東工大 安藤慎二先生

懇親会

二日目： 午前～ 例会

昼食後 解散

時期：8 月の例会時（2 1-2 2 日）を第 1 候補として、講師の先生方との折衝、宿舍の確保を相川さん(東洋紡)らにお願いする。

・報告書作成の役割分担を 9 月以降行う。

・来年度の講演会の講師として、上記、相田先生（広島大）、安藤先生（東工大）以外に、小関先生（大阪府立大）、千田さん（テンキューブ）を随時呼び出す。

・成果報告会

成果報告の場として、日本コンピュータ化学会秋季年会 2008 年 10 月、日本化学会春季年会 2009 年 3 月が考えられる。それ以外の候補として情報化学討論会（日本化学会情報化学部会主催）2008 年 11 月東京大学山上会館がある。

また新化学発展協会主催の成果発表会を来年 3 月に開催することも考えられる。

○世話人の交替について

田中さん(旭化成)が社内事情で 9 月までしか出られなくなるので、10 月以降は、世話人を鞆津さん(出光興産)にお願いすることとなった。

### 3. 進捗状況報告

3-1. SAC/SAC-Cl プログラムを用いたトリオキサン類縁体の励起エネルギー計算 大野氏（出光興産）

概要：

表題計算を実施中。前回、G03RevisionB.04（計算機 P4：700Mz）で計算をおこなったが、

途中で計算が突然止まるという現象が見られた。今回、RevisionD.01 (計算機 Itanium) で計算を実施したところ正常に計算が終了した。

質疑応答：

質問 (以下Q) : 計算がうまくいった原因として、(1) G03 の Revision、(2) 計算機の可能性が考えられる。ある種の計算ではメモリー不足により計算がうまくいかないことがあった。どちらが主原因と考えているか。

回答 (以下A) : (1)、(2)を同時に変えているため、現状どちらとも言えない。(Itanium 機は、%mem=2G が可能であり、P4 機よりもメモリーは増えている。具体的なメモリー量は今後確認する)

Q : C3v 対称性の分子を計算しているが、nstate=12,8 の意味は？

A : C3v 対称の場合、E, A1, A2 という既約表現があるが、プログラムが C3v 対称に対応していないため、Cs 対称性に落として計算する必要がある。12,8 は Cs 対称の場合の軌道の対称性の数である。

Q : 並列計算を行っているか。

A : 行っていない。

コメント (以下C) : SAC-CI は並列化されていないはずである (堀先生)。

C : 今回は C3v 構造を仮定して計算を実施しているが、Cs 構造もとり得る。クラウンエーテルでは、対称性の低い分子の方が安定であるという知見がある。どちらの構造で計算するべきかの検証が必要 (堀先生)。

### 3-2. 重合反応の解析 梶津氏 (出光興産)

#### ○Ti 錯体の反応

概要：

Ti 錯体によるスチレンとエチレンの重合反応に関して奈良先端大学の野村先生は 3 価中性錯体でスチレンが重合し、4 価カチオン錯体でエチレンが重合することを提唱された。連鎖成長末端の構造と錯体の電子状態でモノマーの配位、挿入がどのように変化するかを検討した。計算には GAUSSIAN2003 を用いて b3lyp/lan2dz で計算した。反応の中間体を計算で求め、モノマー配位状態とのエネルギー差から活性化エネルギーを求めた。野村先生が予想するとおり、3 価中性錯体は連鎖成長末端がスチレンのときエチレンが反応しやすく、エチレン末端の場合は 4 価のカチオン錯体の場合にエチレンが反応しやすいことが解った。

質疑応答：

Q : 価数、電子状態はどのようにして推定したか

A : 実験的には ESR 活性で NMR 不活性種である場合を 3 価とした。

Q : 錯体の構造と電子数は

A : 元素は同じで電子が 4 価カチオンは 1 電子少ない。3 価カチオンはメチル基が無い。

Q : 反応中に電子が簡単に無くなるのは勝手な判断ではないか？

A : 重合活性点の周りにはアルミノキサン (MAO) があるため電子を抜くことがあると思う。

Q : 野村先生の系ではフェノールが着いているがこの効果は？

A : 今回の検討では行っていない。フェノールが無い場合はスチレンとエチレンのブロック共重合体ではなくエチレン 2 連鎖になっている。

Q : 野村先生の系ではフェノールがついているがこの効果は？

A : 今回の検討では行っていない。実験的にはフェノールが無い場合はスチレンとエチレンのブロック共重合体ができず、エチレン 2 連でスチレンに戻る。

Q : Ti-Me の距離はどうなっているか

A : 確認する (3 価中性 2.12 Å と 4 価カチオン 2.07 Å)

#### ○ゼオライトの反応解析

概要：

ONIOM 法を用いてゼオライトの計算を行った。計算は High layer を HF/STO-3G、Low

layer を uff で行い、妥当な計算であるか否かを確認中である。FAU 構造で注目する酸点を形成させる構造周りで SiO<sub>2</sub> で最外酸素を固定すると収束しないため最外酸素の固定を外し、計算し、安定構造を得た。Si を Al に置換し、Na を付与し、構造安定化を行ったところ構造が収束しなかった。今後構造など

質疑応答：

C：High layer が小さい場合、収束しない場合がある。

A：現在の Al を中心とした 5 原子からもう一回り大きな系の計算を行う。

C：収束しない場合は修正 GDIIS アルゴリズムを用いる、MaxCycle を増やすなどの対応がある。

A：検討する。

### 3-3. フェノールとホルムアルデヒドとの反応 立木氏（日立化成）

#### ○フェノールとホルムアルデヒドの反応

概要：

フェノールとホルムアルデヒドについて Frontier 軌道分布、HOMO・LUMO 準位、反応エネルギー等を計算し、酸性領域での反応性を検討した。

材料開発を行う場合、最初のスクリーニングでは、できるだけ簡単な計算で手早く材料選択を行い、反応経路と活性化エネルギーの計算は最小限に留めたい。そこで、フェノールとホルムアルデヒドの反応を例にして、反応エネルギー、HOMO・LUMO 準位、及び Frontier 軌道分布の計算を行い、実験値（文献値）と比較することにより、両者の相関性を検討した。

フェノール樹脂は、フェノールとホルマリン（ホルムアルデヒド 37.0-37.5wt%、メタノール 6-15wt%、蟻酸 0.02-0.1wt%、残りは水）を反応させて合成する。この反応は pH=4.5 付近で最も遅くなり、pH がこの値から離れるほど反応は早くなる。pH=4.5 に対して酸性側とアルカリ性側では反応機構が異なり、酸性側で作られた樹脂をノボラック、アルカリ性側で作られた樹脂をレゾールと呼んでいる。今回は酸性側での反応について検討を行った。

フェノールとホルムアルデヒドの重合反応は、ホルムアルデヒドの付加反応（実際は芳香核への置換反応）と縮合反応とが交互に繰り返すことによって重合が進む。酸性側では、実験によって付加反応より縮合反応の方が早いことが知られている。

ホルマリン中のホルムアルデヒドは水合して次のような多量体になっている。



酸性領域では、この多量体からメチロールカチオン (CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>) が遊離し、これがフェノールに付加（求電子置換）すると言われている。このような水溶液中の反応では、溶媒効果を考慮した計算が必要である。

実験により、オルト位よりパラ位の方が反応し易いことが知られている。フェノールの HOMO 軌道分布を見ると、パラ位の方が電子雲密度が高そうであり、パラ位の方が反応し易いことも説明できる。しかし、HOMO 軌道分布のみから断定できるほど明確ではない。一方、生成物の全結合エネルギーは、オルト位に付加した方が小さく安定であった。したがって、生成物の安定性から反応性の議論はできなかった。

メチロールカチオン及びフェノールのメチロール体カチオンの LUMO 準位を計算し、これらの準位からフェノールとの反応性を検討した。その結果、メチロールとフェノールのメチロール体との優位な差は見られなかった。したがって、LUMO 準位によって縮合反応の方が付加反応より速いことを説明することはできなかった。

質疑応答：

C：仮定した反応が正しくない可能性がある。ホルムアルデヒド多量体のメチロールカチオンとフェノールの反応も考慮すべきである。

#### ○ジシクロペンタジエンの電子軌道

概要：

ジシクロペンタジエンの 2 種類の立体異性体について軌道準位と電子軌道分布を計算し、両者の違いを比較した。ジシクロペンタジエンにはカゴ型 (endo 型) とイス型 (exo 型) がある。シクロペンタジエンを 2 量化して作ると、カゴ型が生成し、これを加熱すると構造転移を

起こしてカゴ型とイス型の混合体になる。

ジシクロペンタジエンは2つの2重結合を持つ。電子軌道分布を計算した結果、電子軌道は、カゴ型では一方の2重結合に偏在する傾向があるが、イス型では両方の2重結合に分散する傾向が見られた。その理由と意味するところはよく分からない。

質疑応答：

C：分子の対称性が低いと。電子軌道は特定の場所に局在し易く、対称性が高いと広がり易くなる傾向がある。カゴ型はイス型より対称性が低いから、イス型の方が片方の2重結合に局在し易くなるのではないか。

### 3-4. PC GAMESS を用いた Rubrene の分子軌道計算 小松氏 (日立化成)

概要：

PCGmess は、本家の Gamess を元にモスクワ市大のチームが開発した分子軌道計算プログラムで、密度汎関数法の計算速度を高める工夫がされている。これを用いて、芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャル、電子親和力などの計算を試みているが、ディフューズ関数を含む基底関数で Rubrene の計算を行ったところ、SCF 計算が収束しないという問題が生じた。

原因は、ディフューズ関数を含む基底の場合、線形独立性が低くなることにある。対処法として、(1)積分計算の高精度化、(2)フォック行列計算の高精度化、(3)SCF 収束法の変更などを行ったが、いずれも効果がなかった。また、線形独立性の低い基底関数を無視する QMTTOL というオプションは、PCGmess ではサポートされていないことが分かった。

基底をマニュアルで記述し、ディフューズ関数のエクスポネントを変更することで収束性は改善したが、その結果得られた分子軌道を Initial Guess として計算しても、6-31+G(d)では未だ収束していない。全エネルギーは、ディフューズ関数のエクスポネントが小さくなると上昇した。また、積分計算を高精度化すると、デフォルトに比べて計算時間が約2倍になった。

質疑応答：

C：この分子に関しては、6-31+G(d)が最適な基底関数でないのかもしれない。

Q：本家の Gamess ではいけないのか？

A：Gaussian より遅いため、メリットがない。

ディフューズ関数を含まない場合、PCGmess は Gaussian の 50-70%の計算時間しかかからない。

Q：対称性が D2 でナフタセンがねじれた構造になっているが、正しいのか？

A：実際の分子構造は、対称性が C2h でナフタセンのねじれはほとんどない。

### 3-5. 周期境界条件による固体表面の解析 堀氏 (新日鐵化学)

概要：

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> をテスト系として、Gaussian03 による周期境界条件計算を行っている。前回は3次元の周期境界条件に成功したので、今回は2次元の周期境界条件の計算を行った。(001)面のユニットセルを作成し、表面層を増やしていった際の表面の電子状態について検討を行った。Ti<sub>16</sub>O<sub>32</sub>, Ti<sub>24</sub>O<sub>48</sub>, Ti<sub>32</sub>O<sub>64</sub> の格子単位で比較を行った結果、一番大きいクラスターでは最下層の Ti 及び O の Mulliken Charge が3次元の周期境界条件で得られた値にほぼ一致することがわかった。また、Ti<sub>24</sub>O<sub>48</sub> の系で状態密度を計算した。

質疑応答：

Q：表面方向の厚さに対して、設定した CellRange(=40 bohr)の距離が長すぎないか？

A：表面と平行な方向には、厚さと無関係にある程度の距離は必要です。ただし、まだ短くてできる余地はあります。

Q：原子の部分電荷は実験で観測できるか？

A：Mulliken Charge は形式的なものなので観測できません。

Q：表面の厚みを増やしていくとバルクの状態密度に近づくのか？

A：無限に厚くすると一致します。

Q：Ti16O32, Ti24O48, Ti32O64 とユニットセルを大きくするにつれてバンドギャップが小さくなるのはなぜか？

A：ユニットセルが大きくなるにつれて、LUMO のエネルギー準位が下がるためです。

Q：クラスターモデルでやった方が速いのではないか？

A：うまくモデル化できれば、クラスターモデルの方が速いと思いますが、周期境界条件では状態密度やバンド図が得られるという点で利点があると思います。

C：状態密度の形は STN で測定できるかもしれない。

### 3-6. 励起状態計算手法-SAC-CI 法(Gaussian03)と CCLR 法(DALTON 2.0)の比較(2)- 太田 (産総研)

概要：

今期の予定として

1. Gaussian03 の SAC-CI 法での種々の近似レベル間の比較を行う。
  2. Gaussian03 の SAC-CI 法と DALTON 2.0 の CCLR 法を比較検討する。
- の2点を考えている。

前回の発表以降、SAC-CI 法(Gaussian03)の計算結果から FullUnlinked の励起エネルギーを近似的に計算する方法を考えた。その結果、SAC-CI 法での3回の独立の計算から、DALTON 2.0 で行った FullUnlinked の計算結果を近似的に再現できることがわかった。しかし、SAC-CI 法の各計算で時間がかかるため、あまり効率的ではない。

また DALTON 2.0 の CCLR 法で、CCSD 法よりも高い近似法である CCSDR(3)法、CC3 法を試した。CC3 法で確かに実験値に近づいているが、大幅に改善されるという訳ではない。これ以上の改善をするためには、基底関数を改良することが考えられる。また CCSDR(3)法は全エネルギー、励起エネルギーとも CC3 法の結果をほぼ再現している。しかも CC3 法は計算時間が掛かりすぎるが、CCSDR(3)法は CCSD 法から計算時間が少し増えるだけであり、CCSD 法の次の近似法として有望であると思われる。

質疑応答：

Q：DALTON では対称性は利くのか？

A：非常に利く。また計算できる遷移モーメントの数に制限があるため、対称性の低い分子は、計算できる励起状態の数に制限ができることがある。

Q：基底関数の増やし方に何か方法はあるのか？

A：小さな分子では、以前からいろいろ提案されている。しかし小さな分子で有効な方法が、大きい分子でもそのまま使えるという保障はないと思う。

付記：例会では、以上のように答えましたが、非常に一般的なことを言いますと、励起エネルギーが過大評価されているということは、基底状態に比べて励起状態の記述が悪いということの意味しています。それは励起状態の方が、波動関数の広がり本来大きいためなので、やはり diffuse 関数や Rydberg 用の基底関数を加えていくことが（小分子、大分子に拘らず）一般的な基底関数の増やし方だと考えられます。

## 第13回例会議事録

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2008年4月10日（木） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、立木(日立化成)、志賀(LUMMOX 技研)、立川(大日本インキ)、磯貝(東洋紡)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、村山(日本ポリウレタン)、金光(SRI)、奥山(ダイセル化学)、千田(テンキューブ)、田中(旭化成、進行、書記)

### 議事

#### 1. 事務連絡

○ CphI Japan 2008、第7回 国際医薬品原料・中間体展（4月9日～11日、東京ビックサイト）にて、堀先生の研究室がパネル発表。

○ 前回議事録確認（田中）

○ 泊り掛け例会について（阿部）

・ 日程 6月18日～19日

・ 場所 KKR ホテルびわこ

JR 唐崎駅から徒歩10分くらいのところ。念のため送迎バスを手配。

JR 唐崎は湖西線で京都から12分位のところ。

・ 15名以上とそれ以下では料金が変わる。大体一人当たり15,000円。

・ GW明けに人数を確定したい。

・ 一日目の午後に相田先生と安藤先生の講演会を予定。二日目は通常の例会を午前中に実施し解散。

○ 今後の講演会

・ 6月 相田先生と安藤先生

・ 8月以降 小関先生

#### 2. 進捗報告

##### 2.1 阿部氏 「励起状態構造の計算の試み」

###### 概要

分子の励起状態の構造を CIS 法と MCSCF 法(CASSCF 法)により求めることを試みた。試した分子は、次の通り。計算は Gamess(Iowa 州立大版)を使用した。

①ホルムアルデヒド： $n \rightarrow \pi^*$

まず、CIS 法で構造を求めた。基底状態では平面  $C_{2v}$  構造であるが、励起状態では  $C_s$  対称性を有するピラミッド構造になった。一方、CASSCF 法では 6 電子 6 軌道で計算行くと、注目している  $n \rightarrow \pi^*$  励起に寄与が小さく、6 電子 5 軌道で満足する結果が得られた。初期軌道は ROHF 法で 3 重項状態を指定して得られた軌道を用いた。CIS 法、CASSCF 法の両方で C=O 結合長が長くなり、実験値と良い対応を示した。

②エチレン： $\pi \rightarrow \pi^*$

基底状態は  $D_{2h}$  構造であるが、CIS 法で構造最適化すると 2 つの  $CH_2$  平面が捩れていき、直交した  $D_{2d}$  構造になった。この場合も C=C 結合長が長くなった。

③水： $n \rightarrow \sigma^*$

基底状態は、 $C_{2v}$  構造である。CIS 法で構造最適化すると片側の O-H 結合長が 1.6Å まで伸びた。実験値を見つけることができなかつたため、この計算結果が正しいか疑問である。

Q & A

Q: ROHF 法で求めた初期軌道を使わず、(6,5)で計算したら  $n \rightarrow \pi^*$  の寄与は大きくなるか。

A: 試してみたが、寄与は大きくならなかった。(という様に答えたのですが、正しくは、収束しなかったです。訂正いたします。)

Q: なぜ、3重項状態を指定するのか。

A: CASSCF 法の初期軌道には、UHF 法で3重項状態した時の Natural Orbital が良いと言われている。

Q: 計算時間はどれ位か。

A: Panasonic CF-W2(pentium M)で 30sec/job 以内である。

Q: 初期軌道を予め求めるのではなく、GUESS=HUCKEL ではどうか。

A: 試してみたが、収束しなかった。

Q: 最後の頁に CASSCF(2,2)の計算結果があるが、この時の構造はどうなっているか。

A: 計算された構造を見ていない。この結果求めた軌道を初期軌道として使うことを考えていた。

Q: 全ての軌道を考慮したらどうなるか。少しずつ軌道の数を増やしてエネルギー変化も見てみたい。

A: 全ての軌道考慮すれば、Full CI 計算になる。この手の話は論文や参考書、たとえば「三訂量子化学入門(下)」等に出ている。

C: 考慮すべき軌道を選ぶことが大事である。常に HOMO $\rightarrow$ LUMO 遷移というわけではない。

A: その例として Acroleine の計算を試している最中である。次回発表できるようにする。

Q: エチレンの CIS 計算の時、対称性を指定したか。

A: C1 で計算した。D2h から出発して D2d に行き着いた。

A: この時のエネルギーが D2h より低いのであれば振れた D2d の構造は妥当であると言っても良い。

C: HO $\cdots$ H となるのは、 $n \rightarrow \sigma^*$ なので当然であろう。

Q: C2v を指定して計算しても最後は、片側の O-H のみが長くなってしまった。

A: その方がエネルギーが低くなるのであれば、その計算結果は妥当であろう。

Q: 水のところに+0.5, -0.5 とあるが、これは何か。

A: Mulliken の population から出た形式電荷である。

Q: 励起した電子が OH の軌道にはいったということか。

A: 酸素原子上にいる。

Q: 励起エネルギーはどれ位か。

A: TDDFT 法で計算した時の吸収波長は 160nm 位で、6eV である。(実際には、156nm, 7.95eV)

C: この後もう少し HO $\cdots$ H が離れて行ったときにこれが OH $\cdot$ になるのか、OH $\cdot$ になるのかは、わからない。

## 2. 2 磯貝氏 「Na 錯体の反応経路の探索」

### 概要

- ・ Na 錯体の反応経路についての計算

一配数から三配数の錯体について、G03の反応経路に関するオプション(シングルポイントエネルギー計算、各点で構造最適化を行う計算)を用いて計算を実施した。上記の結果と問題点について報告。

#### Q & A

Q)反応 j 経路の計算の途中で、角度が 180 度を超えるため計算が途中でとまるのは何故か。

A)角度の指定で、180 度を超える数値を付けないように、指定する。

Q)三配位の化合物の構造最適化をしながら反応経路を計算する際に、途中終了する。

A)opt=Modredundant から、opt=Z-matrix にするべきでは。

A)サーチの幅を細かくする、オプションがあるはず。

A)ダミーを入れて、計算してみても。(計算が終了しない可能性がある)

A)初期構造が悪いのでは。サーチの幅を細かくするか、初期構造を変えてみる。(MOPAC で構造最適化してから、opt=Z-matrix を入れて計算)

A)全体を先に最適化してから、離していく方が収束しやすいのでは。

### 3. 講演会

中野教授 九州大学理学研究院

#### 1. 演題：「 $\pi$ 共役系の電子構造の系統的研究」

2. 要旨： $\pi$  共役系は、1930 年、こんにち Huckel 分子軌道法とよばれる手法が ErichHuckel によって適用されて以来、現在に至るまで分子軌道法の重要なターゲットである。しかしながら、その長い歴史にも関わらず、 $\pi$  共役系の電子構造、特に、励起状態の電子構造は現在でも十分に明らかにされているとは言い難い。その理由は、 $\pi$  共役系の電子相関の取り扱いの難しさにある。 $\pi$  共役系には、骨格を形成する  $\sigma$  電子と動きやすい  $\pi$  電子が存在する。動きやすい  $\pi$  電子は、励起状態では別の  $\pi$  軌道に励起し近接(擬縮退)電子配置を生成する。また、この  $\pi$  電子は電子間の衝突によって  $\sigma$  軌道にも励起する。これら、 $\pi$ - $\pi$  相互作用に由来する静的な電子相関(擬縮退効果)と  $\pi$ - $\sigma$  相互作用に由来する動的な電子相関のいずれもが重要である。従来、半経験的な手法で使用されてきた Pariser, Parr, Pople による PPP ハミルトニアンは、 $\pi$ - $\pi$  相互作用しか含まず、一方、現在の主要な方法である密度汎関数理論(DFT)は、主に  $\sigma$ - $\pi$  相互作用しか含まない。我々の研究室では、これまで、静的な電子相関と動的な電子相関をバランスよく取り入れる分子軌道法として、多配置の波動関数によって静的な電子相関を取り入れ、摂動論で動的な電子相関を取り入れる GMC-QDPT とよばれる多配置摂動論を開発してきた。本講演では、これをポリエチン、ポリシアニン、ポリメロシアニン、ポリアセンに適用した結果について述べる。特に、これらの結果を相互に比較したときに明らかになる系統的な電子状態について着目したい。

#### 3. 内容：

- ・ ポリエチンにおいて、鎖長が長くなると、 $n=4$  から最低励起状態が  $2^1A_g$  (2 電子励起状態)となることが知られている。これは、1 電子励起状態よりも 2 電子励起状態の方が安定であることを示すので、一見するとおかしい。しかし、原子価結合の描像で見ると、 $2^1A_g$  は結合交換した covalent 状態であるのに対し、 $1^1B_u$  は二重結合が分極したイオン状態であるので、おかしくない。一方、軌道描像からの解釈では、 $2^1A_g$  が多数の励起  $1^1A_g$  との配置間相互作用によって安定化されたことによると考えられる。
- ・ ポリアセンの基底状態は、open shell のダイラジカルであることが実験的に示されている。更に、DFT 計算からもそのことが証明されている。ここで、 $n$  を大きくしていった際の基底状態のキャラクタを調べると、 $(HOMO)^2(LUMO)^0$  が減少し、 $(HOMO)^0(LUMO)^2$  が増加していることが分かる。これは  $H_2$  において H-H 間距離を大きくしていった際の挙動と似ている。 $H_2$  解離の場合では、RHF では正しく扱うことができなかったにも関わらず、ポリアセンの DFT 計算では、RHF でのエネルギーと

UHF でのエネルギーを比較しているので、DFT 計算によってポリアセンの基底状態が open shell のダイラジカルであると判断することはおかしいと考えられる。むしろ、open shell のダイラジカルというよりもラジカルへの解離途中の閉殻分子であると解釈できる。

- ・ ポリエンとポリアセンにおいて、上記のような特徴が現れるためには、HOMO と LUMO の組み合わせによって、空間的に重ならない2つの軌道になる必要があることも分かってきた。

- ・ GAMESS に組み込まれる GMC-QDPT とよばれる多配置摂動論では、あらゆる MC-SCF/CI 関数に対して適用できる、CAS, RAS, ORMAS 参照の MC-QDPT, MRMP, QDPT をすべて包含する、系の特徴にあわせて、必要な配置だけを使用できる、多電子励起配置を含める必要がなく、intruder 状態問題が生じにくいなどの特徴がある。

## 第14回例会

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2007年5月8日（木） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、田中(旭化成、進行)、立木(日立化成)、志賀(レモックス技研)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、金光(住友ゴム工業)、奥山(ダイセル化学)、千田(テンキューブ)、立川(DIC、書記)

## 議事

### 1. 事務連絡

- 前回議事録確認（田中）
  
- 泊り掛け例会について（阿部）
  - ・ 日程 6月18日～19日
  - ・ 場所 KKR ホテルびわこ講演会はオープンで行う  
質問は事前に募っておく  
懇親会・宿泊は CCWS メンバーのみ  
宿泊費用は新化学発展協会へ振り込み、メールで連絡する。締切は 6/15。
  
- 今後の講演会
  - ・ 6月18日(水) 相田先生と安藤先生
  - ・ 8月7日(木) 小関先生 GAMESS について質問があれば事前に募っておく

### 2. 進捗報告

#### 2. 1 金光氏 「ウレタン生成反応 イソシアネートの種類による反応速度差について」

##### 概要

2007年よりウレタン生成反応（イソシアネートとアルコールのモデル）の計算を行なっている。前回はイソシアネート1分子に対してアルコール2分子を配位させた遷移状態が好ましいことを報告した。

今回はそのモデルのイソシアネートの種類（MDI、HDI、2,4-TDI、m-PDI、o-TI、p-TI）を変えて、反応速度定数の文献値と計算結果の傾向が一致するかどうかを確認した。活性化エネルギーの $\Delta G$ と反応速度定数の傾向は大体合うが、TDIとHDIがはずれ値となって相関係数としては $R^2=0.28$ にしかならなかった。

堀先生とみなさんから頂いたアドバイス

・活性化エネルギー（ $E_a$ や $\Delta G$ ）のみで反応速度を説明するのは難しいため工夫が必要。まずは $-E_a/RT$ でプロットしてみる。はずれ値を示したのものについては、計算結果の構造に違いがないかを確認すること。良くあるミス。

エネルギー、反応温度、反応時間、溶媒の影響、“頻度因子の様なもの”の多変量解析結果が反応性と良く一致する

堀先生から「統計手法を取り入れた収率予測」と「QM/MC/FE P法による溶媒効果が反応性に大きく影響する研究例」をご紹介いただいた。下記URLに近い例が載っています。ご参照下さい。

<http://www.tsdb.jp/labo/snar.html>

<http://www.tsdb.jp/labo/momc.html>

・文献ではTDIのイソシアネート基はパラ位→オルト位の順に反応するとされているが、本当だろうか？

TIについても、o-TIよりもp-TIの方が反応速度定数が大きい（2倍）ので、パラ位の方が反応し易いのだろう。しかし、2,4-TDIほどの速度比（12倍）ではない。

2,4-TDIの場合、パラ位のイソシアネートの反応前後でオルト位のイソシアネートの電子状態が大きく変化する可能性がある。電子状態やHOMO LUMOを見るべき。

・文献の反応速度定数  $k_1$  は、TDIのパラ位のイソシアネートのみが反応したわけではないだろう。何%かのオルト位が反応しているとも考えられる。計算結果の  $\text{TDI}_{p-o}$  と  $\text{TDI}_{o-p}$  の活性化エネルギーの平均値くらいがよさそう??文献には  $24.41^\circ\text{C}$  と  $39.69^\circ\text{C}$  の実験結果が載っている(今回は室温で計算した)。これらの温度条件での計算結果と反応速度定数を比較すると、パラ位とオルト位の寄与率が分かるのでは?

## 2.2 志賀氏「Mo-ジペルオキソ錯体によるオレフィンとアルコールの選択酸化における添加アミンの効果に関する軌道相互作用解析」

### 概要

担持 Mo ペルオキソ錯体は量論的酸化剤であるが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  で容易に再酸化、再利用されるので環境負荷の少ない酸化剤である。栗栖は先にオレフィンとアルコール混合物の酸化において添加されるアミン種によって選択的酸化が進行することを報告した。Mo ペルオキソ錯体によるオレフィン酸化ではスピロ型 TS を採るとされている。アミンが選択酸化に果たす効果の原因を PIO 解析を用いて検討する。

Mo ペルオキソ-アミン錯体には  $\text{Mo}(\text{O})(\text{OO}^*)_2(\text{amine: NH}_3, \text{NMe}_3, \text{NMe}_2\text{Et}, \text{NMeEt}_2)$  を、基質は  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{CH}_3\text{OH}$  とした。  $\text{Mo}(\text{O})(\text{OO}^*)_2(\text{NH}_3)$  とエチレンエポキシ化の TS は既報の supporting information を利用した。エネルギー計算は PC-GAMESS SBKJC 基底を用い、PIO 解析は藤本の方法に従った。

$\text{NH}_3, \text{NMe}_3$  では最重要 PIO-1 はエチレン  $\pi$  軌道と  $(\text{Mo}-\text{O}-\text{O}) \sigma^*$  軌道間の引力相互作用を示し、エチレン充填軌道と  $(\text{Mo}-\text{O}-\text{O})$  充填軌道間の斥力相互作用は 3 番目の PIO-3 に示されている。ところがこの斥力相互作用が  $\text{NMe}_2\text{Et}$  では PIO-2 に、 $\text{NMeEt}_2$  では最重要 PIO-1 となって現れる。理由はアミンの配位が強くなると  $(\text{Mo}-\text{O}-\text{O})$  充填軌道のエネルギーが高くなりエチレンの  $\pi$  軌道との重なり反発が増大するためである。メタノールの酸化ではこの  $(\text{Mo}-\text{O}-\text{O})$  充填軌道のエネルギー昇位はメトキシ生成にも、メトキシからの水素引抜にも影響しない。

すなわち電子供与性の強いアミンはオレフィンのエポキシ化は妨げるがアルコールの酸化は妨げないので選択酸化が起こる。

## 2.2 立川「Free-Base Porphin の SAC-CI 計算」

### 概要

Gaussian03 の例題 test637.com を元にして、SAC-CI 計算を様々な条件で計算した。実測に近い値を得るには、参照分子軌道数を frozen core 指定程度は用いる必要があり、計算レベルも 3-21G\* 以上は必要だとわかった。他の計算手法と比べると、SAC-CI 法は Q 帯の再現性が高かった。ZINDO 法もこの系に対しては良い相関となることがわかった。

Q: 計算の構造は?

A: サンプルの Input データを用いた(X 線解析を元にしたと思われる)。

Q: Window の指定方法は?

A: Windows=(M,[N])で M 番目から N 番目をアクティブ軌道空間とする。

## 2.3 田中氏「FMO のテスト計算」

### 概要

Facio を用いて、Gamess 版 FMO のインプットファイルを作成し FMO のテスト計算を実施した。

Facio に実装された FMO の GUI では、所定のボタンを順番にクリックするだけで、自動的にアミノ酸残基 1 個をフラグメントとして分割してくれる。また、手動でもフラグメ

ント分割を定義することができる。

FMO のインプットファイルでは、以下に示すような FMO に特有な部分が含まれる。まず \$GDDI では、並列計算で用いるノード数の指定を行う。

\$FMOPRP では、Monomer 計算、Dimer 計算等で使用するノード数の指定を行う。

\$FMO では、フラグメント数、各フラグメントの名前及び電荷、各フラグメントに属する原子の番号、及び OMIOM/FMO 計算で用いるレイヤー数も指定する。

\$FMOHYB では、フラグメント間を分割した後の分子軌道 (Hybrid 軌道) を定義する。

\$FMOBND では、フラグメントの分割点となる原子の番号を指定する。

\$DATA は、通常、原子の座標を指定するが、FMO 計算では、座標ではなく基底関数の指定に使用される。

原子の座標は、\$FMOXYZ で指定される。

テストとして、208 原子、824 電子から成るタンパク質のシングルポイントの計算を実施した。計算レベルとしては RHF/STO-3G を採用した。FMO を用いない通常の計算と FMO2 の計算結果を比較すると、1. 275kcal/mol の差があることが分かった。1 ノード 1CPU で実施した場合の計算時間を比較すると通常計算が 4.2h で FMO 計算が 2.1h であるので、FMO 計算の方が通常計算よりも 2 倍速いことが分かる。更に FMO 計算では 3 ノード 6cpu の並列計算を行うことによって計算時間が 0.4h となり、並列効率は約 5 倍を示した。現実的な条件として、B3LYP/6-31G\* の計算レベルで同様の計算をしたところ、Dimer 計算の SCF が収束しないという問題が生じた。

Facio の現在アップロードされているバージョンでは、フラグメント間で結合を分割する個所がない系、例えば、水の集合体のような系のインプットファイルを作成することができませんでしたが、Facio の作成者の末永先生にご相談したところ、このような系にも対応したバージョンを作成してくださいました。

C: fmoutil の GUI は、Winmoster に取り込む可能性がある。

C: 通常の PDB ファイルでは、タンパク質成分を ATOM レコード、非タンパク質成分を HETATM/CONNECT レコードで記述されており、ATOM レコードには、アミノ酸残基の種類や、アミノ酸残基のどの位置の原子であるかの記述がある。しかし、Facio では、ATOM レコードを使わず、すべて HETATM/CONNECT レコードで系を表現している。

C: 通常の PDB ファイルでは、最後にアミノ酸情報が付加されており、アミノ酸を記述する順番も決まっている (N から記述する)。

C: アミノ酸残基の概念を含めた PDB ファイルを作成できるソフトウェアは世の中にいくつも存在する。

C: PC Gamess 及び、Cygwin 上の Gamess では、FMO 計算ができない。

Q: フラグメントの分割点はどこで切るか決まっているのか?

A: Facio では、C(N)-C(O)の間で切ることになっているようである。

Q: FMO における Dimer 計算の SCF の収束性を上げるためには、どのようにすればよいか?

A: 重なり積分の小さい基底関数を取り除くという方法がある。もしくは FMO の GUI にある SCF Converger をいろいろ選択するとよくなるかもしれない。

Q: FMO 計算において、すべてのアウトプットを表示させたいが、その方法は?

A: NPRINT の設定を変える。

次世代 CC ワークショップ第 IV 期 第 15 回例会議事録

場所：KKR びわこホテル 2F、会議室

日時：2008 年 6 月 19 日（木） 9:00-12:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、相田先生(広島大)、田中(旭化成、進行)、立木(日立化成)、志賀(ルモックス技研)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、磯貝(東洋紡)、村山(日本ポリウレタン工業)、奥山(ダイセル化学)、山下(花王)、千田 (テンキューブ) 、立川(DIC) 、堀(新日鐵化学、書記)

議事

1. 事務連絡

○ 前回議事録確認（立川）

○ 今後の講演会

・ 8 月 7 日(木) 小関先生 GAMESS について質問があれば事前に募っておく。

軈津氏が質問を取りまとめ、講演依頼を行う。

・ 10 月、12 月、2 月に講演会を予定。

その内、一人は千田氏(テンキューブ)を予定。残りの二人の候補は、北大武次先生(GAMMES)、早大中井先生、京大田中先生(スペクトル関係、電子移動)。

○ 次回例会の予定

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2008 年 7 月 10 日（木） 13:00-17:00

進捗報告(敬称略)：堀、軈津、阿部、大野、金光

2. 進捗報告

2. 1 村山氏 「Gaussian03 を用いたウレタン化反応機構の研究」

概要

イソシアネート基と水酸基の反応によるウレタン化について、Gaussian で検討した。過去の文献のようなコンプレックスが、安定構造として計算で得られるかを検証したところ、得られなかった。コンプレックスとしては、 $N=C=O \cdots H-O$  はありえるが、直線状には並ばない。また、アルコール 2 分子が関与する反応で、6 員環中間体がありえるか計算した。6 員環は、遷移状態としてはあるが、中間体としては考えにくく、最適化計算ではウレタン分子とアルコールのコンプレックスとなった。次に、脂肪族、芳香族のイソシアネートのウレタン化反応をシミュレーションした。それぞれ、4 中心 TS、アルコール 2 分子の 6 中心 TS、ウレタンの NH が関与する 6 中心 TS を求めた。結果として分かった事は、以下のとおり。アルコール 2 分子が関与することで、 $E_a$  は大幅に下がる。この事は、反応速度がアルコール濃度に依存し、イソシアネート濃度に依存しないことと、矛盾しない。ウレタンが関与する反応機構でも  $E_a$  は下がるが、アルコールほどではない。ウレタン化の反応後期に見られる加速現象は、従来ウレタンが触媒となるといわれているが、この事は説明できない。4 中心 TS、アルコール 2 分子の 6 中心 TS では、芳香族イソシアネートのほうが  $E_a$  が小さい。

皆さんからいただいた意見、質問

（堀先生他）加速現象には、粘度上昇が影響している可能性があるのではないかと。計算上はウレタンの触媒作用は小さい。実験で実証する必要はある。

（堀先生）分極率の影響で加速している可能性があるのではないかと。SCRF 計算で溶媒の極性を変化させ、バリアがどう変わるかを調べたらどうか。傾向は出ると思う。

（堀先生）ゼロ点補正の有無による  $E_a$  の変化はあるか。（村山）ほとんどない。（堀先生）ゼロ点補正は入れても入れなくてもいい。

2. 2 相川氏 「PET 重合触媒機構の検討」

## ■報告概要

PETの重合は二段階反応、多種の触媒が知られている。特にAlとMgの触媒能の差に注目。TS計算において、配座異性体や配位異性体など化学的に等価な多数のTSとGSの組がありそうどう扱うか、または扱わずに済ますには？

計算結果：EGが金属に配位している場合(タイプa)と配位していない場合(タイプF)についてΔEを計算したところ、Al、Mgいずれの場合にもa<Fであった

## ■Q&A

C:反応物(原系)の全エネルギーはFタイプが

数kcal/mol安定なので、系中にはこちらしか存在しないはず

C:たとえΔEが50kcal/molであっても300°Cなら反応は進む

Q:第一段目のモデルか

A:yes。第二段目のモデルでは触媒能がMg<Alという実験値と同傾向のΔEが得られている。一方、第一段目の反応はMgがAlの50倍早い反応との実験データと反する計算結果しか出ていない

Q:6配位のMgは存在するのか、結合長は？

A:結晶DBでは17サイト中9サイトのMgが6配位で、結合長も1.9~2.2Åと十分短く6配位が支配的であった

## 2.3 奥山氏 「光学特性評価への応用—屈折率分散及び倍音振動スペクトルのベンチマーク結果—」

### ■報告概要

光学特性評価への分子軌道計算の応用として、屈折率波長分散と倍音振動スペクトル計算のベンチマーク結果を報告した。波長分散のベンチマーク結果からは、①屈折率絶対値まで予測するには、6-311++G(3df,3pd)程度まで基底関数を上げる必要があるが、相対比較をする上では、6-31+G\*\*レベルでも比較可能である。②HF,B3LYPは屈折率を過小評価、BP(BVP86)は過大評価する傾向にある。③DFT法を用いると芳香族系ポリマの屈折率絶対値を過大評価する傾向にある。④Abbe数に関して、実測と定性的に良い相関があるが、DFT法を用いると絶対値を過小評価、また、HF法を用いる過大評価する傾向にある。実測は、DFTとHFの間に存在する傾向がある。⑤固有複屈折に関して、実測と定性的には良い相関があるが、絶対値は過大評価する傾向にある。倍音振動スペクトル計算に関しては、①調和振動+摂動論では、高倍音強度計算を行うために、それらに対応した高次微係数を要求するため、実際上、高倍音強度の算出には用いることは困難である。②Morse近似は、倍音ピーク位置及び強度を、実測と比較し得る程度に予測している。今後の倍音振動スペクトル計算に関して、①PMMAモデルの同位体効果、②水集合体の計算(ダイヤモンド、5-mer、etc.)、③結合音強度計算、等を実施する予定である。

### ■Q&A

Q:倍音吸収スペクトルが強く観測される系としては、どのようなものがあるか。

A:小職に知っている限り、水素結合系などは、OH伸縮振動が非調和性が高いため、近赤外スペクトルで分析される系としてよく研究されている。

Q:倍音吸収スペクトルの計算は、どのような実験的な興味があってやっているのか。

A:近赤外スペクトルは、非常に複雑なスペクトルを示すため、いままで「帰属」はあまりされず、ケモメトリックス手法を用いて解析されているが、倍音吸収スペクトルが予測されれば、より多くの知見を得ることが出来るはずである。

Q:高分子のトリマーモデルは、オールトランスの伸びきり鎖をモデルとされているが、実際の高分子の配向状態は、オールトランス状態以外の寄与もあるのでは？

A:おっしゃるとおりで、今回のベンチマークでは、オールトランスの一コンフォメーションしか考慮できていない。

Q:Morse近似において、Morseポテンシャルを最小二乗フィッティングによって決定されたか。

A:いろいろな方法が考えられるが、今回は、GAUSSIANの2、3、4次微係数とMorse

ポテンシャルの 2、3、4 次微係数が一致するように決定した。

## 2. 4 立木氏 「フェノールとホルムアルデヒドとの反応」

### 概要

フェノールとホルムアルデヒドが酸触媒下で反応して 2 核体が生成するまでの反応過程で生成する中間体を検討した。ホルムアルデヒドは酸性条件ではプロトンが付加してメチロールカチオンになり、これがベンゼン環の  $\pi$  電子に引かれてフェノールに接近し、o 位又は p 位の炭素に結合する。この過程では、メチロールカチオンがフェノールの  $\pi$  電子に配位した  $\pi$  錯体が生成し、次に o 位又は p 位に移動して炭素に結合した  $\sigma$  錯体カチオンが生成し、最後にベンゼン環に結合していた水素原子がプロトンとして脱離すると言われている。そこで、 $\pi$  錯体と  $\sigma$  錯体の構造最適化を試みた。(計算条件: B3LYP/6-31+G(d), CPCM) その結果、 $\pi$  錯体は Local minimum にはならないが、 $\sigma$  錯体は Local minimum になった。また、フェノールのメチロール体からヒドロキシベンジルカチオンが生成し、これが上述と同様の機構でフェノールに付加して 2 核体が生成する。この時も  $\pi$  錯体は Local minimum にはならないが、 $\sigma$  錯体は Local minimum になる。このように、2 核体が生成するまでに 2 種類の  $\sigma$  錯体が生成することが分かった。しかし、全エネルギーは  $\sigma$  錯体の方が生成物よりも低くて安定であるという異常な計算結果になった。この理由については現在検討中。

### Q&A

Q: 計算過程で水及びプロトンはどのように扱っているのか。

A: 水は H<sub>2</sub>O 1 分子、プロトンは H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>として計算した。

Q: 水又は H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>と反応物、生成物との距離を  $\infty$  にして計算したために  $\sigma$  錯体が生成物より安定という結果になったのではないか? H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>を近くに置いた状態で計算してみてもどうか。

A: そのような条件で計算を行ってみます。

Q: アセトアルデヒドもプロトン受容体になりうるのではないか。

A: 計算をして比較してみます。

Q: ベンゼン環のように共役系を持つ系を DFT の B3LYP で計算したために生じたエラーである可能性はないのか。MP2 で計算したらどうなるのか。

A: MP2 では計算していませんが、今後、MP2 でも計算し、比較検討してみます。

以上

## 第 16 回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008 年 7 月 10 日（木） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、田中(旭化成)、志賀(ルモックス技研)、小松(日立化成)、阿部(東洋紡)、相川(東洋紡)、村山(日本ポリウレタン工業)、千田（テンキューブ）、堀(新日鐵化学)、軈津(出光、書記、進行)

### 議事

#### 1. 事務連絡

○ 前回議事録確認（堀）

○ 講演会の予定

9 月以降の日程変更

第 2 火曜日に変更する。9 月 9 日、10 月 14 日、12 月 9 日、1 月 13 日、2 月 10 日、3 月 10 日に変更。

11 月は新化協の会議室の都合で不可。変更予定

10 月、12 月、2 月に講演会を予定

千田氏(Winmostar の使用方法)

北大武次先生(GAMMES)

千田氏がコンタクト

京大田中先生(スペクトル関係、電子移動) 軈津がコンタクト

年度末に向けての計画。

2 月に報告書作成にターゲットを当てると 1 月には各社開示申請を実施する。このためには 12 月に報告書を作成しておく必要がある。10 月には報告書記載内容の確定が必要である。報告書作成内容で事前に相談したいことは早めに会の中で行うこと。

学会発表は行うか？については今後の議論。

反応 T については当日参加者はグループ別打ち合わせで

田中氏 : GAMESS のインストール方法（可能であれば）

志賀氏 : PIO 方を活用した反応解析

相川氏 : 反応解析

村山氏 : 金光氏と相談してポリウレタンの反応解析

堀氏 : 周期境界条件を用いた解析

軈津 : 重合反応解析、できれば ONIOM 法の解析事例

で手法のマニュアルを作成予定を表明。

8 月 7 日(木) 小関先生ご講演。GAMESS についての質問を事前に送付する

- 3-21G を用いて得られた分子軌道を、6-31+G(d)の Initial Guess として読み込む方法の有無

- オプティマイザの能力と工夫点、限界（特に TS 計算について）

- 並列化効率がピークとなる CPU 数

- 並列計算の効率向上策（同じ台数でも早くする方法）

- Z-matrix 最適化の際の部分構造（座標）固定の方法（\$ZMAT DLC=.T. AUTO=.T. IFZMAT(1)=12,13,14 などとしても動いてしまう）

- 高級な基底（例えば 6-311G\*）で構造最適化中に、繰り返し 100 回ごとに安価な基底（例えば 3-21G）で Hessian を計算やり直す方法

- 有機金属錯体を触媒とする有機反応の解析において反応の本質を表す（エネルギー分割や FMO のフラグメント間相互作用など？）のような出力の例

- スピン軌道相互作用効果の見積もり方

○ 前回の会費

合宿に宿泊参加したメンバーに一人千円ずつ返金し、総残金 503 円を新化協の通信費と

して繰り入れる。

村山様、千田様、相川様、阿部様、志賀様、堀様は田中さんから返却済み。  
金光様、立木様、磯貝様、奥山様、立川様分は次回以降鞆津から返金する。

○ CCWS4\_3 を新たに設定し、ご講演資料を入れる。但し、容量をオーバした場合は古いファイルから削除する。鞆津がアクセス権を設定しているが、アクセスができない方は連絡願います。

○次回例会の予定

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2008年8月7日（木） 13:00-15:00

進捗報告(敬称略)：磯貝様、太田様（仮）

議事録担当：奥山様（仮）

## 2. 進捗報告

堀氏：「周期境界条件による固体表面の量子化学計算」

①2次元周期境界条件を用いた TiO<sub>2</sub> アナターゼ型結晶の 001 面の計算

表面電子状態に関するユニットセルのサイズ依存性(Ti<sub>16</sub>O<sub>32</sub>, Ti<sub>24</sub>O<sub>48</sub>, Ti<sub>32</sub>O<sub>64</sub>)を検証するため、Band Gap, Mulliken Charge, (HOMO, LUMO)や状態密度の計算結果を比較した。その結果、少なくとも Ti<sub>24</sub>O<sub>48</sub> 以上のセルサイズが必要であることがわかった。

②ハイブリッド汎関数の検討(3次元周期境界条件)

基底関数の線形従属性の問題により、ハイブリッド汎関数で SCF が収束しなかった問題を解決できることを確認した。TiO<sub>2</sub> アナターゼ型結晶を 3次元周期境界条件でテスト計算を行った。具体的には、Gen オプションにより、基底関数の改良を行った。Ti の 6-31G \*基底の中の 0.032036 という軌道指数を持つ最外殻 sp 関数を取り除き、次に広がった sp 関数(軌道指数 0.084096)を縮約から外して用いた。線形従属の問題は、軌道指数が小さなガウス関数が基底に含まれる場合に発生しやすい。

Q&A

Q：TiO<sub>2</sub> アナターゼ型結晶のバンドギャップ実測値は、直接ギャップか、それとも間接ギャップなのか？

A:実測値は間接ギャップ(3.2 eV)になります。今回計算した結果は、BLYP 汎関数で 2.014 eV、B3LYP 汎関数で 3.722 eV でした。

Q：Fermi レベルの決め方は？

A：価電子バンド(VB)の上端を便宜上 Fermi レベルとしました。従って、厳密な意味での Fermi レベルではありません。

Q：どうやって状態密度のグラフを作っているのか？

A：IOp(5/103)を使って、各 k ポイントでの軌道エネルギーを出力させます。その出力結果を用いて、エネルギー準位に対するヒストグラムを作成しています。

阿部氏：励起状態構造計算の試み：2

アクロレインの励起エネルギーと励起状態の構造を CIS 法、TDDFT 法、CASSCF 法により求めた。第 1 励起状態は、3つの計算方法ともに n→π\*遷移であり、TDDFT 法、CASSCF 法は実測値とよく合っていた。

励起状態の構造は、CIS 法では C=O 結合長が長くなったが、C=C および C-C 結合長には大きな変化は無かった。一方 TDDFT 法、CASSCF 法では、C=O 結合長は CIS 法よりもより長くなった。また、C-C 結合長は短くなり、C=C 結合長は長くなった。アクロレインの LUMO を見ると、変化の方向は 3つの手法とも定性的に理解できるが、CIS 法の結合長の変化の程度が小さいことが気になる。

Q & A

Q: HF 法と DFT 法とでは、HOMO と HOMO-1 が入れ替わっている。このようなことはしばしば起こることか。

- A: LUMO 等の励起状態が入れ替わることはしばしば起こる。  
 金属で d 電子等が入っている場合はしばしば起こる。  
 今回のように n 電子軌道が HOMO-1 になっていても、励起エネルギーは  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の励起エネルギーが小さく計算されている。これは軌道のエネルギー差と積分項との関係による。
- C: フロンティア電子論で反応位置を見るときには、注意が必要である。  
 分子をシリーズで見るときは、共通の軌道を見ることが大事である。  
 低レベルの軌道で見ると良い。高級な基底関数の時には注意すること。  
 PIO ではそのような誤りが起こらないようになっている。
- Q: n 電子のイメージがカノニカル軌道ではよくわからない。LMO で見た方が概念がはっきりする。

小松氏 : WinGamess/PCGamess を用いた芳香族炭化水素の分子軌道計算

(1) ディフューズ関数を含む基底を用いる場合の留意点

PCGamess で、ディフューズ関数を含む基底を用いて芳香族炭化水素の計算を行った場合、Mulliken 電荷と結合次数が異常な値になる。また、アントラセンより大きな分子では SCF が収束しない。WinGamess で導入されている、\$CONTROL セクションの QMTTOL オプションを使うことで、この問題は回避できる。QMTTOL の値としては  $4e-6$  程度が良い。QMTTOL を大きくすると全エネルギーが meV オーダーで変化し、変化量は大きな分子ほど大きい。イオン化ポテンシャル、電子親和力への影響は更に小さく、1meV 未満にとどまる。

(2) 長距離補正の効果

WinGamess で実装されている長距離補正 (LC)密度汎関数法 (LC-BLYP)を用いると、ハイブリッド密度汎関数法 (B3LYP5)に比べてイオン化ポテンシャルは 0.4eV、電子親和力は 0.04eV 大きくなる。直線状ポリアセンに関して、補正量は分子によらずほぼ一定である。全エネルギーの補正量は、芳香環の数に比例して増大する。

(3) MOREAD による initial guess の読み込みについて

UHF の場合、NORB の指定が必須。アウトプットファイルの軌道数を NORB に設定する。

Q&A

- ・ Q: QMTTOL は何を指定しているのか
- ・ C: 重なり積分の大きさを指定している

相川氏 : PIO 表示 : Lummo x と WinMostar の比較

PIO 図の表示について Lummo x と WinMostar の比較をした。CH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub> と CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> の Diels-Alder 反応の TS について、PIO-1 と 2 は似ているが PIO-3、4 が違うように見えることを報告した。

Q&A

Q: 電子密度図が描かれているのではないか

A: フラグメント A と B を個別に描き、同時表示する際にたまたま両者の位相が反対に表示されただけ

C: PIO 計算結果を参照して正しい位相 (結合性なら同位相、反結合性なら反位相) で図示するようにプログラム可能

→ 後日談: 人が A または B フラグメントを指定して位相を反転した図を描画可能になったが、反転の要否自動判定は難しいとのこと

軀津: ONIOM 法を用いたゼオライトの計算

ゼオライト (FAU) の計算で、①ゼオライト、②Si の一箇所を Al-Na に変え、Al, O, Na を High レイヤーにした計算までは問題いなくできるようになった。しかし、ベンゼンの吸着の計算が発散してしまう。Medium レイヤーをゼオライトの内表面まで大きくして収束方向に向いているが、ゼオライトの構造が崩れてしまった。

Q&A

堀先生 > 構造がおかしくなるのは入力を疑うべきである。入力座標の順番が悪い。レイヤーの

一番外の原子は一番下に記載すること。  
鞆津>変更して計算します  
堀先生>ginput で用いた基底関数関数系を確認すること  
鞆津>行ってみます。

## 第17回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008年8月7日（木） 13:00-15:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、太田（産総研）、志賀(レモックス技研)、小松(日立化成)、相川(東洋紡)、磯貝(東洋紡)、金光（SRI）、千田（テンキューブ）、靱津(出光、進行)、奥山（ダイセル、書記）

### 議事

#### 1. 事務連絡

○ 前回議事録確認（靱津氏）

○ 講演会の予定

9月以降の日程変更

第2火曜日に変更する。9月9日、10月14日確定

11月は11月4日に変更。

10月、12月、2月に講演会を予定

千田氏(Winmostar の使用方法)

北大武次先生(GAMMES)

千田氏がコンタクト

京大田中先生(スペクトル関係、電子移動) 靱津がコンタクト

年度末に向けての計画。

2月に報告書作成にターゲットを当てると1月には各社開示申請を実施する。このためには12月に報告書を作成しておく必要がある。

○ 前回の会費

合宿に宿泊参加したメンバーに一人千円ずつ返金し、総残金 503 円を新化協の通信費として繰り入れる。

村山氏、千田氏、相川氏、阿部氏、志賀氏、堀氏は田中氏から返却済み。

今回、金光氏、磯貝氏、奥山氏分を靱津氏から返金した。

○ 次回例会の予定

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2008年9月9日（火） 13:00-17:00

進捗報告：村山氏、大野氏、奥山氏、立川氏、立木氏（仮）

議事録担当：小松氏（仮）

#### 2. 進捗報告

磯貝氏（東洋紡）：「Na 錯体の反応経路の探索」

概要：

金属錯体におけるエチルグリコール（EG）の交換反応について、何配位への化合物への反応が起こりやすいのかを確認したい。そこで2,3,4,5,6,と配位数の異なる化合物へのEG交換反応でのエネルギー曲面をG03を用いて確認を行った。

・3配位の錯体のEG交換反応のエネルギー曲面を計算するため、まず4配位の化合物の最適化を行った後、EGを離して反応エネルギーの計算を実施した。

C) 任意に分子を配置し、4配位錯体の最適化を実施しているが、得られた最安定構造が妥当な初期構造であるとは限らない。

Q) 初期構造をどのように決定したらよいか？

A) Conflexで4配位の錯体を計算し、エネルギーの低いものから例えば3つ程度を選択する。もしくは、MDを実施して初期構造を決定する。

conflexは6配位はできないかもしれない。

太田氏 (産総研) : 励起状態計算手法 -SAC-CI法(Gaussian03)と CCLR 法 (DALTON 2.0)の比較(3)-

概要: 前回の発表で DALTON 2.0 を用いて CCSDLR(3)法などの高 精度な励起状態計算法を試したが、励起エネルギーが大幅に改善される という訳ではなく、これ以上の改善をするためには、基底関数を改良することが考えられた。そこで今回は、基底関数をこれまでの 6-31+G\*から改良して、励起エネルギーがどれほど改善するかを調べた。

・ 比較した方法は SAC-CI 法(Gaussian03)の Level3, Level2, Level1 と CCLR 法 (DALTON2.0)の CCSD (SAC-CI 法の近似を用いないでフルに計算する方法に相当) , CCSDR(3) の 5 種類。

・ 基底関数は 6-31+G\*, 6-31++G\*\*, 6-311+G\*, 6-311++G\*\*, aug-cc- pVDZ, aug-cc-pVTZ の 6 種類。 結果として、基底関数を改良すると、確かに励起エネルギーは改善することは分かった。しかし 6-31++G\*\*, 6-311++G\*\*のように水素(H)上に diffuse 関数を含めると、Valence 型、Rydberg 型励起状態 間のバランスを悪くすることが分かった。これは diffuse 関数が Rydberg 型の励起状態を大幅に改良するためと考えられる。このことは電子相関用が開発された aug-cc-pVDZ でも同様に、aug-cc- pVTZ でようやくバランスの良い結果が得られた。また積分計算を省いている SAC-CI 法(Gaussian03)の Level2, Level1 は基底関数を改善すると励起エネルギーを著しく過小評価することがあることが分かり、Level2 以下の近似を用いる上で の注意点と考えられる。

質疑応答:

Q: 使用した計算機環境は何か?

A: CPU: Itanium2 1.3 GHz × 4 / node で常に 4 CPU で使用している。

## 第18回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008年9月9日（火） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

太田（産総研）、志賀（レモックス技研）、小松（日立化成）、相川（東洋紡）、大野（出光）、立川（大日本インキ）、村山（日本ポリウレタン）、金光（SRI）、千田（テンキューブ）、靱津（出光、進行書記）

議事

### 1. 事務連絡

○ 前回議事録確認（靱津）

○ 今後の予定

9月以降の日程確認

10月14日、11月4日、12月9日、1月13日、2月10日、3月10日

12月、2月に講演会を予定

北大武次先生(GAMMES) 千田氏がコンタクト

京大田中先生(スペクトル関係、電子移動) 靱津がコンタクト

年度末に向けての計画。

2月に報告書作成にターゲットを当てると1月には各社開示申請を実施する。このためには12月に報告書を作成しておく

○次回例会の予定

場所：新化学発展協会 4F、会議室

日時：2008年10月14日（火） 13:00-14:30

進捗報告：志賀氏、金光氏（仮）

議事録担当：小松氏（仮）

千田氏講演会(Winmostar の使用方法)14:30-16:00

### 2. 進捗報告

Gaussian プログラムによる 偏光赤外及び偏光ラマン分光の計算について/太田氏（産総研）

水分子を例にして、Gaussian03 による frequency 計算の出力結果から偏光赤外及び偏光ラマン分光の予測に必要なデータの抽出法を簡単に解説した。

・ 通常のアウトプットでは、方向平均した赤外強度やラマン強度しか出力されないのが、偏光分光の予測に必要なデータは、大元のデータまで戻って考慮しなければならない。

・ Gaussian の座標系は、入力座標そのままの Input orientation と、それを分子の重心を中心に対称性を考慮して変換した Standard orientation の2種類があるが、変位ベクトルで使用している座標系は後者なので、Standard orientation の方で考える必要がある。

・ また赤外強度やラマン強度の計算に必要な双極子モーメントや分子分極率の座標に対する微分量は、Archive section では Input orientation、fchk ファイルでは Standard orientation の座標系で計算されているので、後者の方を使用すべきである。

・ 各振動モードの変位ベクトルのアウトプットは、デフォルトでは小数点以下2桁しか出ないが、freq=HP (HighPrecision の意味) とすれば、小数点以下5桁まで出力されるので、こちらを使った方がよい。これは出力での桁数だけを詳しくするという意味なので、計算時間には影響しない。但し、二種類の出力が両方とも出るので、大きい分子だと出力の容量は、非常に大きくなる。

・ 赤外スペクトルでは、分子座標系での各方向成分が分かるが、実験室座標系での配向試料を考える際は、試料中での分子の配向度や配向分布を考慮して、実験値と対照させる。

・ ラマンスペクトルでは、分子が配向していなくても、偏光解消度という量が測定されるが、各モードの対称性などの特性によって決定されており、Gaussian でも出力されている。

・ Gaussian で使用している Reduced masses(換算質量)は、通常の教科書に載っているものと定義が異なっているので、注意すべきであるが、今回のような計算にはこちらの方が便利である。

・ Gaussian の全ラマン強度の出力結果には、平行成分( $\parallel$ )と垂直成分( $\perp$ )の和が採られているが、個人的には疑問である。

質疑応答：

Q：換算質量はどのように使うのか？

A：双極子モーメントや分子分極率の座標に対する微分量を二乗したものを、換算質量（各モード内では共通の値）で割ると、出力されている赤外強度(IR intensities)やラマン散乱強度(Raman scattering activities)が算出される。

Q：ラマン分光で配向試料を測定する場合は具体的にはどのようにするのか？

A：分極率の変位ベクトルに対する微分量の各方向成分に、分子の配向度に応じて配向因子をかけるなどして実験値と対応させることができるはずだが、具体的な手続きは不明。

Gaussian03を用いたウレタン化反応機構の研究/日本ポリウレタン工業（株） 村山氏

これまでの検討で、ウレタン化反応の機構として、NCO基+OH基が1モルずつ反応する4中心遷移状態を経るよりも、OH基2モルが関与する6中心遷移状態を減ることで活性化エネルギーが大幅に低下することが分かった。

ウレタン化反応では、反応後期になると速度が上昇する加速現象が観察され、従来この理由としてウレタン基自身の自己触媒反応であると説明されてきた。この証明のため、6中心遷移状態においてOHの一つをウレタンのNHで置き換えた遷移状態を見出した。しかし、この場合の活性化エネルギーは、4中心遷移状態より低下するものの、2モルのOHによる6中心遷移状態よりも高かった。したがって、反応初期のOH基が過剰なときよりも反応後期で加速が起こる現象の説明にはならなかった。

今回は、反応後期の加速現象がどの程度現れるかについて、NMRを用いた実験を行ったので報告する。NMR試料管の中に、重クロロホルム溶媒にて、フェニルイソシアネートとエタノールを添加し、NMRプローブの中で反応させて、エタノールの減少を直接測定した。その結果、反応率が60-80%程度になった頃から、反応速度が若干速くなる傾向が見られた。

質疑応答

Q:反応速度の加速は微妙である。実験データから活性化エネルギーを計算してはどうか？

A:今後その他の温度、濃度での実験も行い、活性化エネルギーを計算する予定。

Q:反応場の状況の変化による速度の変化はありえないか。SCRF計算を行ってはどうか？

A:SCRFで遷移状態の構造最適化には挑戦してみたが、なかなかうまく行っていない。

Q:既に得られている遷移状態構造でのSCRFによる1点計算でもよいのでは？

A:すぐにやってみる。

Q:後期の加速現象が確かなことであれば、やはりウレタンが関与している機構があるのでは？

NCO基のOにウレタン基が関与する機構がないだろうか？

A:これからその検討に取り組みたい。

SAC/SAC-CIを用いたトリオキサン類縁体の励起エネルギー計算/出光興産 大野氏

表題計算を実施中。今回は以下の項目に関して、結果を報告。

(1) デフォルト (LevelThree) での計算実施⇒ メモリー領域を確保することで可能になる

(2) トリチアン、トリセランの計算実施及び比較⇒ 高周期化合物でも計算時間は増えない

(3) トリチン配座異性体の計算(堀先生ご指摘の構造)⇒ 配座により、励起波長が大きく変化

(4) nstate 指定条件の影響 ⇒ 計算結果に大きな影響なし

質疑応答

Q (質問) : 構造最適化は？

A (回答) : B3LYP/6-31+G\*で実施。

C (コメント) : 高周期化合物で計算時間が短いのは、基底関数の表現でフローズンコアの部分に影響している可能性がある。

Q : C3vでは縮退があるはずだが？

A : A', A''に一個ずつ、同じエネルギーのものがある(青の塗り潰しでしめています)。

Q : ボート型の最適構造はないか。

A : 今回の計算では見つからなかった。検討してみる。

C : キーワードとして#pを入れておいたほうがよい。何が原因で止まったかが、わかりやす

い。

ON I OMを用いたゼオライトの反応解析、錯体の重合反応/斬津（出光興産）

ON I OM法を用いてゼオライト（FAU）のSiをAl-Naに置換してベンゼンが吸着するところを計算している。Al, Na, ベンゼン、その周り、更にそれ以外の3つの層に分けて計算を行った。ベンゼンが近接したLow LayerはMedium Layerにしなければならない。このためゼオライトの内表面はすべてMediumにする。

Ti錯体による重合反応の解析を行った。重合反応は反応座標を決めやすい。この反応の解析をマニュアル化して報告書にする。

質疑応答

Q（質問）：最外はどのようにしているか

A（回答）：水素で価数が合うようにした。構造は固定しようとしたが発散したため固定しなかった。活性点周りに大きな構造変化が無いように系を大きくした。

Q：Alの配位状態はどうなっているか

A：歪んだ形となっている。Siがいるときとも違う。この構造が酸強度につながる。

## 第 19 回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008 年 10 月 14 日（火） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、鞆津(出光)、千田（テンキューブ）、村山(日本ポリウレタン工業)、奥山(ダイセル化学)、  
金光(住友ゴム)、立川(DIC)、志賀(ルモックス技研)、小松(日立化成、書記)

### 議事

#### 1. 事務連絡

- 前回議事録確認（鞆津）
- 講演会の予定  
京大田中先生(スペクトル関係、電子移動) 1/13(火)
- 年度末に向けての計画  
11～1 月は報告書作成にむけてまとめる事を意識して発表する。

### 進捗報告(敬称略)

金光（住友ゴム）

「ラジカル重合反応の立体規則性の検討」

要旨：亜鉛に配位した 4 種類のモノマーのラジカル重合について検討する。モノマーの Zn に配位している MAA 以外の部分の大きさが異なるため、重合時に立体障害となり、ポリマーのアイソタクチック、アタクチック、シンジオタクチックの割合が変わる。

今回はモノマーの安定構造を Conflex の配座探索機能を使って、効率よく求められないかを検討した。残念ながら、Conflex による配座探索をしてもしなくても、計算時間と安定構造のエネルギーに差は無かった。もっと複雑な構造の分子であれば有効と思われる。中には探索中に窒素と亜鉛の配位が切れて構造が崩れてしまったものもあるため、使い方に注意が必要。

今後はラジカル重合の遷移状態を求め、アイトタクチックとシンジオタクチック間のエネルギー差を確認する。その際、ONIOM 法を使って計算時間を短く出来ないかを検討する。

ご意見、アドバイス：

- ・ Conflex は最安定構造を見つけるためではなく、自分で作った構造がやはり最安定構造だと確認するために使う。Conflex で探索した結果から、最低エネルギーの構造だけでなく、近いものはすべて Gaussian で opt 計算して確認するのが好ましい。

- ・ 窒素と亜鉛間に結合を生成しておけば、探索中に離れることは無い。

- ・ 今後のラジカル重合計算は結構大変。重合の向きのパターンが多種類必要。

ONIOM 計算で Lowlayer にどのような力場を設定するかが難しい。Zn と MAA が異なるレイヤーになるため、離れてしまうかも知れない。この程度の大きさの分子であれば、ONIOM を使わない方が計算が速いかも？ (Semi-Empirical は振動計算に時間がかかる)

- ・ 堀先生の研究室の大野氏が過去に同様の計算を行なっておられ、論文を教えて頂いた。参考にして計算を進める。

(遷移状態の時だけ亜鉛が 5 配位経路となる反応だった???)

志賀(ルモックス技研)

「アルキル Ti 錯体におけるオレフィンの挿入反応に対するトランス配位子の影響」

概要： CH<sub>3</sub>TiCl<sub>2</sub> の CH<sub>3</sub>-Ti 結合へのエチレンの挿入反応のおよその反応経路を求め、経路

上の各ステップの PIO 解析をおこなった。初期段階のステップを取り上げその反応平面 (Ti,CH<sub>3</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)構造を固定し、Oh-CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub>L · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 錯体の L の位置変えて PIO 解析を行い L の位置の影響をしらべた。L がエチレンのトランス位にあるとエチレンからの電子供与及びメチル Ti からの逆供与のいずれもが妨げられ挿入に不利なこと、しかしこの塩素が MgCl<sub>2</sub> や AlCl<sub>3</sub> の塩素である時はこの妨害が緩和されることが示唆された。ついで同一反応平面構造をとったときの三塩化チタン及び MgCl<sub>2</sub> 担持触媒のモデル：Oh-2-メチルブチル Ti 錯体へのプロピレン挿入反応の PIO 解析を行い、担持触媒ではトランス位に MgCl<sub>2</sub> の塩素があるため三塩化チタンよりも挿入反応が有利になることが示唆された。

鞆津さんの質問

Q： 反応経路上の解析対象中間ステップを決める方法は？

A： π錯体、TS の解析を行い中間ステップ結果と比較して決めている。

講演会

千田範夫氏 (テンキューブ)

「分子計算支援システム Winmostar の紹介 - 開発経緯から裏技まで -」

要旨： 偶然に開発がスタートした Winmostar は、現在多くの大学・企業で、教育・研究用として利用されている。Winmostar は、分子のモデリングから分子軌道計算、計算結果の表示までを Windows 上で実現するソフトウェアである。MOPAC6、MOPAC7 と CNDO/S(紫外・可視吸収スペクトル計算用)を内蔵し、GAMESS と Gaussian のインターフェイス機能もあり、Winmostar 一つでこれらのプログラムを利用した計算が可能になっている。フリーソフトでありながら、市販ソフトに劣らない高機能を有する Winmostar は、マウスによるグラフィカルな分子の編集だけでなく Z-Matrix と分子を見比べながらの直接編集が可能、動作が軽快など、従来の GUI とは一線を画したソフトウェアである。Winmostar の開発経緯、開発方法、操作法、隠れた裏技、今後の開発動向についても、作者自身が紹介する。

## 第 20 回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

日時：2008 年 11 月 日（火） 13:00-17:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生(山口大)、靱津(出光)、千田（テンキューブ）、村山(日本ポリウレタン工業)、奥山(ダイセル化学)、  
金光(住友ゴム)、立川(DIC)、志賀(ルモックス技研)、小松(日立化成、書記)

議事

## 第 21 回例会議事録

場所：新化学発展協会会議室

場所：新化学発展協会

日時：2008 年 12 月 9 日(火) 13:00-16:00

出席者（順不同、敬称略）：

堀先生（山口大）、靱津（出光）、小松（日立化成）、千田(テンキューブ)、  
立川（DIC）、福島（和歌山医大）、村山（日本ポリウレタン工業）

### 1. 事務連絡

- ・前回議事録確認
- ・来期（第V期）の予定

堀先生（山口大）に、引き続きアドバイザーをお願いする。

今期と同様、反応と物性に分ける。物性関係についてのアドバイザーを招聘することを検討する。

2009 年 1 月に募集をかける。日程は 4 月以降に決定する。

- ・田中先生の講演

資料と先生の経歴は HP に載せる。

事前の質問を受け付ける。

- ・第IV期の成果

報告書の締め切りは、1 月末。

報告書はマニュアル的な内容とし、長さは不問。出来た人から、HP にアップする。

成果の発表会について検討を行う。

個人で学会などへの発表を行うときは、事前に連絡すること。

### 2. 進捗報告

「Gaussian03 を用いたウレタン化反応の研究」

村山（日本ポリウレタン工業）

要旨

イソシアネート基（NCO）と水酸基（OH）の反応によりウレタン結合が生成する機構について、Gaussian03 を用いて研究している。これまでに、NCO と OH が 1 モルずつで 4 中心遷移状態を経る反応と比較し、OH が 2 モル関与する 6 中心遷移状態では活性化エネルギーが大幅に低下することが分かっている。また、NCO、OH、ウレタン結合の NH が関与する 6 中心遷移状態においても、4 中心遷移状態よりは活性化エネルギーが低下するが、OH 2 モルの 6 中心ほどには低下しない。

過去の文献には、ウレタン化反応が後期になると加速し、それはウレタン結合による触媒効果であると説明しているものがある。現在得られている

計算結果では、ウレタン結合のNHの効果はOHよりも低いため、後期に加速するということの説明にはならない。

シミュレーションではフェニルイソシアネートとエチルアルコールという1官能同士のモデルを用いているため、過去の実験事実と異なる可能性も考えられる。そのため、NMR反応チューブ中でモデルと同じフェニルイソシアネートとエチルアルコールを反応させ、リアルタイムで反応を追跡し、2次反応プロットを行った。NCO:OHのモル比が1.0:1.1、および1.0:1.0では、プロットは直線となり、加速するという事実が見られなかった。また、NCOがやや過剰の1.1:1.0では、時間とともに速度定数が大きくなることも取れる微妙な曲線になった。

コメントと対応

- ・NCO基が関与して、反応後期に加速ということが事実なら、曲線がどこでずれているかを確認すると良い。反応後期だけで直線に近似できるなら、後期にも2次反応が保たれているはず。そうであれば、反応機構の違いよりも、系の極性などの影響である可能性が高い。
- 確認を行う。また、今のところ実験が一回だけなので、再現実験を行う予定。
- ・極性の影響の確認は、SCRF計算でも出来ないことはないが当てにならないケースが多い。溶媒の有無による違いは出やすいが、誘電率による違いは計算結果に現れにくい。
- SCRFによる確認は行ったが、確かに違いが現れなかった。
- ・極性の影響の確認は、NMRによる実験の方がよい。極性の異なる重溶媒で測定し、速度定数が明確に変化するなら、極性の影響は大きい。
- NMRによる実験を行う。
- ・1官能同士の反応では、通常のパリウレタン化(2官能同士の反応)とは異なる可能性もある。
- 過去の文献を洗い直し、実験条件を確認する。