

ペタフロップス級スーパーコンピュータに適した
RI-MP2 エネルギー超並列計算アルゴリズム

○河東田 道夫¹, 中嶋 隆人¹

¹理研 AICS

mkatouda@riken.jp

近年、「京」や TSUBAME2.5 などのペタフロップス級スーパーコンピュータが開発されたことにより、これらのシステムを活用し大規模量子化学計算を実現可能なプログラム開発への要請が高まっている。この要請を応えることを目的として、発表者らの研究チームでは分子科学計算ソフトウェア NTChem[1,2]の開発を行っている。これまでに、発表者らは「京」を活用した RI-MP2 エネルギー超並列計算を実現するため、MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズム、およびその計算プログラムの開発を行った[3]。本アルゴリズムでは、RI-MP2 エネルギー計算でボトルネックとなる 4 中心 MO 二電子積分計算の並列化を行う際に仮想軌道を MPI 並列化とすることにより、占有軌道を MPI 並列化していた従来の並列アルゴリズムと比較して大幅な並列スケージングの向上を達成した。一方で、計算に用いることのできる MPI プロセス数（ノード数）が仮想軌道の数で制限されるため、80,000 ノード規模の「京」全システムを用いた計算に用いることは不可能であることが大きな問題となっていた。

本研究では、この問題を克服し、「京」、TSUBAME2.5 などの全システムを用いた RI-MP2 計算を実現するため、並列アルゴリズムの改良を行った。アルゴリズムの改良として、最外の軌道ループの MPI 並列化に加えて、ループ内の積分計算と行列演算をブロック化し MPI 並列化する 2 階層的な MPI 並列化を行った。さらに、今回開発したアルゴリズムを基にマルチノード・マルチ GPU 実装も行った。表 1 に今回開発したアルゴリズムを「京」で用いた際のナノグラフェン 2 量体(C₁₅₀H₃₀)₂ の RI-MP2/cc-pVTZ 計算の並列性能を示す。今回開発したプログラムは、「京」全システム規模（80,199 ノード）まで良好な並列性能および実行性能を達成している。また、「京」80,199 ノードを用いた際に、3.1PFLOPs の実行性能および 30% の実行効率を達成し、計算時間は 13 分であった。さらに、ナノグラフェン 2 量体(C₉₆H₂₄)₂ の RI-MP2/cc-pVTZ 計算（240 原子、6,432 原子軌道）を TSUBAME2.5 全システム規模（1,349 ノード、4,047GPU）で実行した際に 514TFLOPs の実行性能を達成し、7 分で計算が完了した。今回開発したプログラムを「京」や TSUBAME2.5 全システム規模で活用することにより、400 原子 10,000 原子軌道規模のナノサイズ分子の MP2 応用計算をルーチン的に行うことが可能となり、ナノサイズ機能分子や生体分子への適用が現実的なものになる。

表 1. ナノグラフェン 2 量体(C₁₅₀H₃₀)₂ の RI-MP2/cc-pVTZ 計算（360 原子、9840 原子軌道）の「京」での計算時間、並列性能ならびに実行性能

ノード数	CPU コア数	計算時間[秒]	高速化率	PFLOPs	実行効率[%]
8911	71288	2692	71288	0.7	62
17822	142576	1634	117414	1.2	54
35644	285152	1095	175238	2.0	44
62377	499016	817	234959	2.8	36
80199	641592	759	252893	3.1	30

[1] Nakajima, T.; Katouda, M.; Kamiya, M.; Nakatsuka, Y. *Int. J. Quantum Chem.* 2015, 115, 349–359. [2] http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html [3] Katouda, M.; Nakajima, T. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9, 5373–5380.

ガウス関数を用いた長距離補正密度汎関数法の加速化

○宋 鍾元¹, 平尾 公彦¹

¹理研 AICS

song@riken.jp

【序論】長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)は交換汎関数項を短距離成分と長距離成分に分割し、長距離成分に HF 交換積分を取り入れることにより、電荷遷移励起エネルギーや非線形光学性質、化学反応障壁エネルギー、HOMO と LUMO のエネルギーや HOMO-LUMO ギャップなどを高い精度で計算することに成功した。しかし、HF 積分項は計算コストが高く、実在系や周期系への適用の大きなボトルネックになっている。Coulomb 積分は fast multipole method のような方法により計算速度が速くなっているが、HF 交換積分の加速化の方法はなかなか開発が進んでいないことが現状である。最近、我々はガウス関数を HF 交換積分の電子反発演算子に用いた Gau-DFT 法を開発し、周期系をより速く計算が出来るようにした。また、ガウス関数の HF 交換積分のより速い計算が出来る Gaussian multipole screening 法を開発し、通常の pure 汎関数より、1.5 倍程度の速度で周期系の計算が出来るようにした。本研究では、LC-DFT の幅広い適用を可能にするためにガウス関数の二つを組み合わせることで長距離 HF 交換積分の電子反発演算子として活用して、LC-DFT の加速化を図り、LC-DFT の実在系や周期系への幅広い適用が出来るようにする。

【理論】Hybrid 汎関数では HF 交換積分の電子反発演算子 $1/r_{12}$ を式(1)のように分割して表現することが出来る。

$$\frac{1}{r_{12}} = O^{\text{HF}}(r_{12}) + \left[\frac{1}{r_{12}} - O^{\text{HF}}(r_{12}) \right]_{\text{DFT}} \quad (1)$$

その時、LC-DFT では HF 交換積分の電子反発演算子 O^{HF} で誤差関数を用いる。

$$O_{\text{LC}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

本研究では、ガウス関数を二つの組み合わせることで高速化を図る。

$$O_{\text{LC-DFT}(2\text{Gau})}^{\text{HF}}(r_{12}) = \beta_1 e^{-\alpha_1 r_{12}^2} + \beta_2 e^{-\alpha_2 r_{12}^2} \quad (3)$$

ここで、 α_1 と β_1 は短距離 HF 交換積分を、 α_2 と β_2 は長距離 HF 交換積分を調節するパラメータである。

【結果と考察】LC- ω PBE の原子化エネルギーや化学反応障壁、そして HOMO と LUMO のエネルギーを再現し、なおかつ、できるだけ Coulomb tail が短くなるように 4 つのパラメータをフィッティングした。フィッティングされた新しい LC- ω PBE(2Gau)の HF 交換演算子の成分を図 1 に示す。この汎関数を用いて、周期系や大きい分子系の計算に適用した結果、LC- ω PBE と同程度の計算精度を実現しつつ、計算の高速化に成功した。詳しい計算精度や計算高速化の結果については当日発表する。

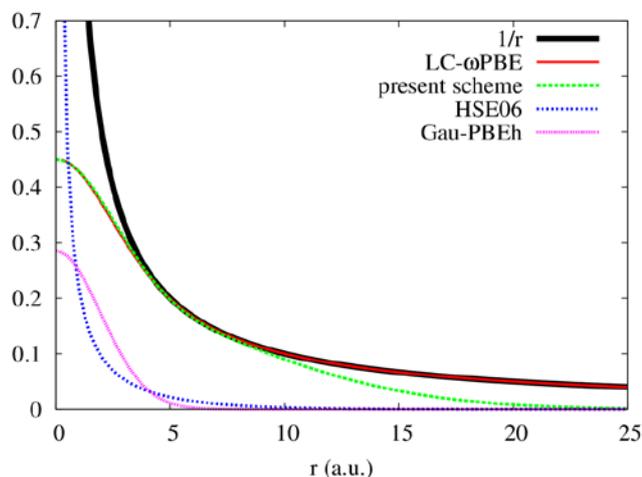


図 1 . $1/r_{12}$ と LC- ω PBE, LC- ω PBE(2Gau), HSE06, Gau-PBEh による HF 交換演算子の成分

量子準量子混合動力学法と確率過程量子による相関効果

○安藤 耕司

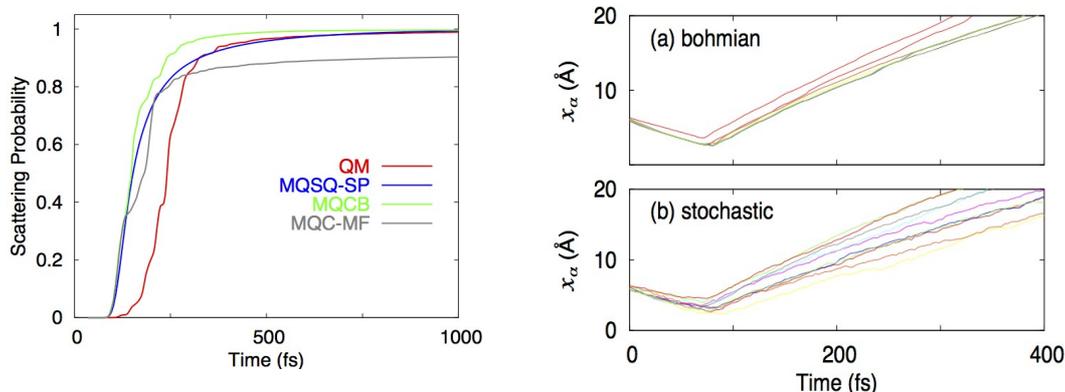
京大院理

ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

現実的な分子系における非断熱遷移過程を記述する新しい試みとして、量子準量子混合 (Mixed Quantal-SemiQuantal, MQSQ) 動力学法[1]を紹介する。従来の量子古典混合 (Mixed Quantum-Classical, MQC) 法においては、原子核座標は電子波動関数に対する外部パラメータとして含まれるために、Surface-hopping, SH 法に典型的に見られるように、古典部分の軌道の決定方法に任意性がある。これに対し、MQSQ 理論は核波束と電子波動関数からなる試行波動関数から、時間依存変分原理によって運動方程式を導く。電子部分と核部分の積からなる最も単純な試行関数からは、平均場 (Mean-Field, MF) ポテンシャルに支配される運動方程式が導かれる。電子波動関数の時間発展は核波束で平均されたポテンシャル関数に支配され、それを電子波動関数で平均したポテンシャル関数によって核波束の時間発展が決まる。核波束のデルタ関数極限をとれば、従来の MQC 混合法と同様の運動方程式に帰着する。

上記の平均場理論は、理論の見通しの良さやエネルギー保存といった特徴を持つが、MF 近似である以上、非断熱遷移に伴う波動関数の分岐を記述することは出来ない。これは、MQC において SH 法開発の契機となった問題と同様である。これに対し、本研究では確率過程量子 (Stochastic Particle, SP)を導入することによって解決を試みる。Nelson 流の確率過程量子化[2]は、実際の計算では Schrodinger 方程式から波動関数を求めることが必要となり、おそらくそのために応用研究は少ない。我々は、波動関数の電子部分と核波束部分の各々を SP で代表させ、それらの粒子間相互作用を考慮することによって、MF 近似を越えた相関効果の導入を試みる。言い換えると、MF 近似における非局在した波動関数の間の相互作用を、局在した SP の間の相互作用に置き換えることで、粒子間相関効果を取り入れる。

MQSQ-SP 法は、現実的な分子系への応用を可能とするに十分な単純さを備えている。例えば、水や液体水素の SQ 波束シミュレーション[3]と組み合わせるのに原理的な困難はない。しかし、今回は厳密な量子計算との比較のために、多くの先行研究で扱われている Pt 表面への酸素分子衝突散乱の 2次元モデルで検証した。酸素分子の一部は Pt 表面に一定時間トラップされてから散乱されるため、波動関数の分岐が起こる。よって MF 近似は破綻し、左下図が示すように、MQC-MF 計算による散乱確率は正しい値に漸近しない。今回の MQSQ-SP 法は正しい振舞いを示し、MQC と Bohm 粒子を組合せた方法 (MQCB) よりも改善されている。これは、右下図に示した粒子軌跡の比較からも裏書される。Bohm 粒子は、その運動方程式が示すように、弾道的な軌道を描くのに対し、SP は量子拡散効果を含む。短時間領域の記述に改善の余地がある点は、MQSQ-SP と MQCB に共通となっている。

[1] KA, *J. Chem. Phys.* **141**, 144106 (2014).[2] E. Nelson, *Phys. Rev.* **150**, 1079 (1966). K. Yasue and J. C. Zambrini, *Ann. Phys.* **159**, 99 (1985).[3] J. Ono, KA, *J. Chem. Phys.* **137**, 174503 (2012). K. Hyeon-Deuk and KA, *J. Chem. Phys.* **140**, 171101 (2014); *Phys. Rev. B* **90**, 165132 (2014).

1L04

トロンビン-基質会合反応にナトリウムイオンがはたす役割

○栗崎以久男^{1,2}, 高柳昌芳^{1,2}, 長岡正隆^{1,2}

¹名大院情報, ²JST-CREST

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

トロンビンはNa⁺特異的な酵素活性を示すセリンプロテアーゼであり、Na⁺結合による部位特異的相互作用が酵素活性の原因であると考えられてきた[1]。しかし、Na⁺結合はトロンビンの構造にほとんど影響しない[2]ことや、K⁺結合能力を持つキメラ・トロンビンでは、天然型と比べて、酵素活性が著しく低下する[3]ことから、部位特異的な相互作用では、トロンビンの酵素活性のメカニズムを十分に説明できない。一方、これまでに我々が行ってきた研究から、非部位特異的相互作用もタンパク質機能発現に関係すると言う知見が得られている[4]。それらを踏まえ、本研究では非結合Na⁺がトロンビン-基質会合反応に及ぼす影響を検証した[5]。

140 mM XCl (XはLi、NaもしくはCs)の水溶液中にトロンビン-X⁺複合体分子を配置して、20 nsの分子動力学計算をイオン配置の異なる初期構造から100回行った。トロンビンの表面へのカチオンの配位数、およびカチオンの空間分布を解析した。

いずれの系でも、カチオン結合部位に安定に結合するカチオンに加え、トロンビンの基質認識ポケット(S1ポケット)の周りにもカチオンの分布が見られた(図1)。さらに、イオン半径が小さいほど、多くのカチオンがトロンビンに配位(Li⁺: 13.99個、Na⁺: 5.48個、Cs⁺: 1.70個)し、S1ポケットから離れた部分にもカチオンの分布が広がることが分かった。トロンビンは基質分子内で正電荷をもつ残基を選択的に認識するため、トロンビンを取り巻く同じく正電荷を持つLi⁺は、基質分子-トロンビンの遭遇複合体形成を妨げることが示唆される。一方、Cs⁺存在下では、トロンビン表面の負電荷が溶媒側に露出するため、S1ポケットから離れた部位で、遭遇複合体を形成しやすくなることが示唆される。つまり、Li⁺もCs⁺も、S1ポケット近傍での遭遇複合体の形成を阻害する可能性がある。以上のことから、Na⁺はその適度な分布により、S1ポケット近傍でのトロンビン-基質の遭遇複合体アンサンブル形成を最適化することで、会合反応速度を最大化すると考えられる。

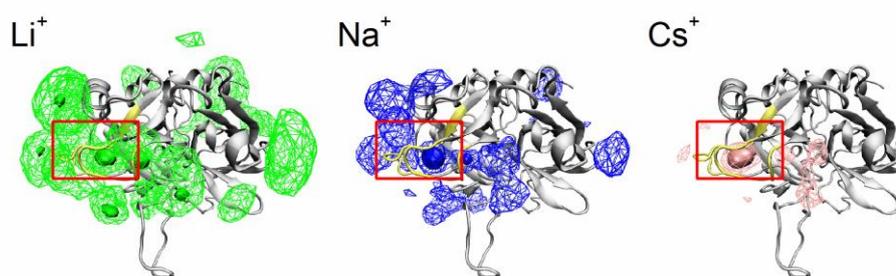


図1. トロンビン周囲のカチオン分布。赤枠はカチオン結合部位およびS1ポケットの周辺を示す。メッシュと塗りつぶしは、それぞれ、密度が5Å⁻³以上および50Å⁻³以上の箇所を示す。

【文献】

- [1] Di Cera E. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1292-1306.
- [2] Huntington, J.A., *Biol. Chem.*, 2008, **389**, 1025-1035.
- [3] Rana S. et al., *PNAS*, 2011, **108**, 5221-5225.
- [4] Tanakayagi et al., *Sci. Rep.*, 2014, **4**, doi:10.1038/srep04601.
- [5] Kurisaki I. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2014, **119**, 3635-3642.

スピン状態変化を伴う鉄(II)錯体の励起状態ダイナミクスの 分子動力学シミュレーション研究

○井内 哲, 古賀 伸明

名大院情報科学

iuchi@is.nagoya-u.ac.jp

遷移金属錯体は、エネルギー的に近接する複数の励起状態、多様なスピン状態を持つことが多い。状態密度が高いこのような励起状態で起こる複雑かつ超高速な緩和ダイナミクスには、未解明な点が多く残っている。金属錯体の光励起後の状態を制御することは、分子スイッチや光触媒等の応用に対しても重要であるため、近年では超高速分光法を用いて、励起状態ダイナミクスが詳細に検討されてきている [1]。

その中でも鉄(II)ポリピリジン錯体は3種類のスピン状態(1, 3, 5重項)を持ち、光照射による1重項と5重項のスピン状態変化が注目されている。安価な色素増感太陽電池の候補でもある [2]。特にトリスビピリジン錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) はプロトタイプであり、この錯体の1重項電荷移動励起状態から5重項 d-d 状態への緩和に関して、エネルギー的に中間に位置する3重項 d-d 状態を介するか否かといった、緩和経路や時間スケールに関する基本的知見が議論されている [3]。

このような励起状態ダイナミクスを明らかにするためには、信頼性の高いポテンシャルエネルギー面やスピン軌道相互作用の情報を量子化学計算から求め、それを基にダイナミクスを追跡する動力学計算が有効である。しかし、遷移金属錯体の励起状態計算には、一般的に大きな active space を基にした多参照摂動法といった高精度計算が必要である。そのため、予め限定した座標に対するポテンシャルエネルギー面の精査や、電子状態計算と摂動論 (Fermi's golden rule) に基づく遷移速度の評価といった理論計算研究が進められているが [4]、on-the-fly の動力学計算は未だ困難である。

このような背景のもと、発表者らは on-the-fly の動力学計算を目指し、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の d-d 励起状態のポテンシャルエネルギー面とスピン軌道相互作用を効率よく計算する方法 (モデルハミルトニアン) を開発してきた [5]。具体的には、配位子と金属の相互作用を表す近似関数を用いて電子ハミルトニアン行列要素を記述することで、計算時間を大幅に削減する。この方法を用いて $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の 1, 5 重項状態の動力学計算を行い、溶媒和やポテンシャルエネルギーを DFT 計算等と比較することで、モデルハミルトニアンが適切に構築されていることを確かめた。さらに、3 重項 d-d 状態の平衡動力学計算からエネルギーギャップとカップリング項の時間相関関数を評価し、golden rule から項間交差と内部変換の遷移速度を求めた。また、得られた項間交差と内部変換の時間スケールの由来を解析した。詳細な結果は当日報告する予定である。

- [1] For example, M. Chergui, *Dalton Trans.* **41**, 13022 (2012); M. Iwamura *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **48**, 782 (2015).
- [2] For example, A. Cannizzo *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2677 (2010) and references therein.
- [3] Ch. Bressler *et al.*, *Science* **323**, 489 (2009); W. Zhang *et al.*, *Nature* **509**, 345 (2014).
- [4] C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011); C. Sousa *et al.*, *Chem. Eur. J.* **19**, 17541 (2013).
- [5] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012); S. Iuchi and N. Koga, *J. Chem. Phys.* **140**, 024309 (2014).

張 致遠¹, 原田 隆平¹, 栢沼 愛², 庄司 光男^{1,2}, ○重田 育照^{1,2}¹筑波大学 物理, ²筑波大学 計セ

shigeta@ccs.tsukuba.ac.jp

[序] タンパク質の立体構造のゆらぎはその機能を発揮する上で極めて重要であることから、実験や理論においてもゆらぎを検出する方法が求められている。そのゆらぎを抽出するためによく使われている簡便な方法の1つに主成分分析 (PCA : principal component analysis) がある。PCA はその膨大な情報から有効な低次元データを取り出すのに特に有用である。タンパク質は、比較的少数のある特定の自由度の方向にゆらぎやすく、その少数の振動モードが全体のゆらぎの大部分を決定すると考えられている。たとえば、蛋白質のドメイン運動などは、大きな振幅をもった運動であり、PCA の最も大きな固有値はこのドメイン運動に帰属される。タンパク質の運動モードのこのような性質と PCA との相性がよいため、PCA はゆらぎ解析に重要な手法であるといえる。しかしながら、PCA にも問題点があることから、その、特性を知ることは極めて重要である。

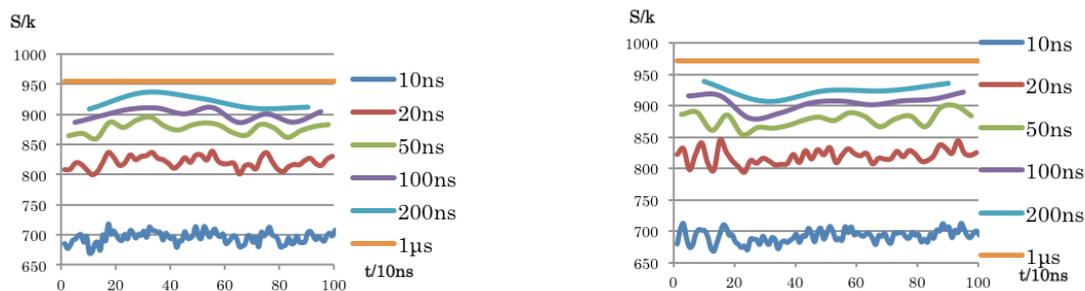
本研究では、T4 リゾチームのトラジェクトリを用いて、長・短サンプル時間間隔の PCA の固有値やそれから得られる構造エントロピーの振る舞いを示す。

[理論] タンパク質の時系列データの共分散行列 K_t の固有値問題より、主成分座標 (固有ベクトル)、および、その強度 (固有値 $\{\lambda_i\}$) が求まる。PCA では、分布関数は多次元の Gauss 型関数で表すことに相当する。従って、エントロピーは

$$S_{cl} = \frac{k_B}{2} \left(n + n \log 2\pi + \sum_i \ln \lambda_i \right)$$

で表され、主成分解析の固有値の対数和と、定数項の和として求められる。本研究では、主にエントロピーのサンプル時間間隔依存性を検討した。

[結果] 今回の研究では、ゆらぎの大きな両端 10 個の C_α 原子を取り除いた、T4 リゾチームの主鎖の C_α 原子のトラジェクトリを対象とした。ここで、T4 リゾチームの主鎖の自由度は 462 であり、初期構造として開構造と閉構造の 2 種類に関して 1ns の解析を行った。図 1 にエントロピー (S/k_B) のサンプル時間間隔 (t) 変化を示した。2つを比べると、閉構造のトラジェクトリでは構造遷移が起きるため、閉構造の S の絶対値は開構造のそれより大きい。両構造とも PCA の長さに関係なく全体的に同じ傾向を示しているが、 t が長いほど S の絶対値が大きくなるのが判る。短い PCA のほうはより細かい構造変化が現れるが、 $t=10\text{ns}$ の S は $t=1\text{ns}$ の 70% 程度の大きさであり、 S の寄与は非加算的であることが判る。その他の詳細は、当日報告する。



図：エントロピーのサンプル時間間隔変化 (左：開構造 右：閉構造)

多時間相関関数および2次元寿命スペクトルによる
階層的構造変化ダイナミクスの解析：アデニル酸キナーゼへの応用

○小野 純一¹, 高田 彰二², 斉藤 真司^{1,3}

¹分子研, ²京大院理, ³総研大

jono@ims.ac.jp

タンパク質のような生体分子系では、ピコ秒・ナノ秒オーダーの局所的な構造揺らぎからマイクロ秒・ミリ秒オーダーの遅い立体構造変化まで幅広い時定数の運動が存在する[1]。このような時間的にも空間的にも階層的なダイナミクスの中に有意なカップリングが存在するのか、そして、これらのカップリングが生化学機能の発現において重要な役割を果たしているのかを調べることは、生命現象における動的な構造機能相関を理解する上で重要である。しかし、従来の理論研究ではタンパク質の立体構造とその分子機能との相関が主に静的あるいはエネルギー的観点から議論されており、タンパク質の階層的な構造機能相関をダイナミクスの観点から議論するための解析手法は未だ十分に確立されていない。そこで我々は、タンパク質の立体構造変化に伴う状態間遷移の動的相関を解明するため、多時間相関関数に基づいた新しい時系列解析手法の開発を行った[2]。具体的には、構造を特徴付ける物理量(FRETのドナー・アクセプター間距離など)の三時間相関関数に二次元逆ラプラス変換を施すことによって得られる二次元寿命スペクトルの待ち時間依存性を調べることで、異なる寿命を持つ複数の運動間のカップリングの時定数を決定することが可能となった。これは、主に単純液体中での超高速振動ダイナミクスの解析に従来用いられている二次元赤外分光法の理論を応用したものである。本手法を確立し、生体高分子の多様な立体構造変化の遍歴と機能発現メカニズムの解明を進めることが本研究の目的である。

本手法の適用例としてマルチドメイン型タンパク質のベンチマークとして知られているアデニル酸キナーゼ(AKE)の自発的立体構造変化を考える。AKEはATPとAMPから2つのADPを合成する反応を触媒するリン酸基転移酵素であり、最近のFRETの実験結果から、基質が存在しない状況下において複数の準安定状態が存在することが明らかになっている[3]。本発表では、Langevin熱浴と結合した粗視化モデル(アミノ酸配列の特異性と局所的な柔軟性を導入した非格子型郷モデル[4])に基づいたAKEの長時間分子動力学シミュレーションの解析結果を報告する[2]。構造変化を捉える反応座標として、FRETのドナー・アクセプター間距離を採用し、まず(通常の)一時間相関関数を計算したところ、非指数関数的な減衰振る舞いが観測された。これに一次元逆ラプラス変換を実行し、一次元寿命スペクトルを求めたところ、短時間から長時間まで幅広いタイムスケールの中に複数の運動が存在することが明らかになった。主成分分析を実行し、反応座標を主成分の線形結合で(近似的に)展開することにより、一次元寿命スペクトルを主成分の観点から帰属したところ、ATP被覆ドメインが局所的に構造変化する構造遷移が遅い運動の起源であることが明らかになった。また、一時間相関関数に含まれる同時確率分布を調べることにより、非指数関数的減衰振る舞いの起源が初期構造の違いにより説明できることが明らかになった。さらに、三時間相関関数および二次元寿命スペクトルを解析した結果、階層的ダイナミクス間のカップリングには複雑な待ち時間依存性が観測された。これはダイナミクスの非マルコフ性を示唆している[2]。

[1] K. Henzler-Wildman and D. Kern, *Nature* **450**, 964 (2007).

[2] J. Ono, S. Takada, and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **142**, 212404 (2015).

[3] M. Pirchi, G. Ziv, I. Riven, S. S. Cohen, N. Zohar, Y. Barak, and G. Haran, *Nat. Commun.* **2**, 493 (2011).

[4] W. Li, T. Terakawa, W. Wang, and S. Takada, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 17789 (2012).

1L08

炭化水素の汎用状態方程式と相互作用パラメータの電子数依存性

○片岡洋右¹ 山田祐理²

¹法政大生命, ²東電大理工

yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

【緒言】

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

【モデル】

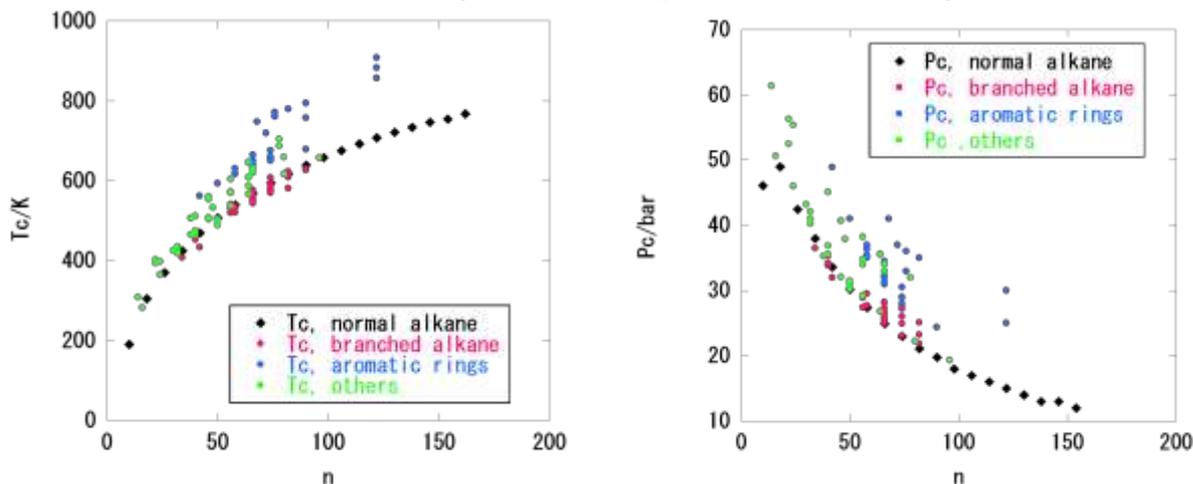
12-6 レナードジョーンズ相互作用する球形分子を仮定している。炭化水素は球形ではないが、液体・気体においてはランダムな配向をとるため、球形に近似できると考える。相互作用の関数形は、分子間距離 r を変数として次の形である。

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

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

【臨界定数】

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



【LJ系の臨界定数】

LJ系の臨界定数は相互作用パラメータと次の関係がある[1]。

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

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

$$(\epsilon/k) / K = -12.865n^{2/3} + 240.34n^{1/3} - 304.1; R^2 = 0.8018 \quad (5),$$

$$\sigma / \text{\AA} = 0.2049n^{2/3} + 0.3919n^{1/3} + 2.8519; R^2 = 0.9427 \quad (6)$$

【相互作用パラメータの n 依存性】

相互作用パラメータ ϵ/k と σ はおよそ $n^{1/3}$ に比例する[2]。

参考文献

[1] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **13**, 130 (2014).

[2] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 10 (2015).

Al₂O₃ および AlPO₄ 表面の電子状態と金属クラスターの相互作用○松井 正冬¹, 榎 茂好^{1,2}¹京大 ESICB, ²京大 FIFC

fuyu@esicb.kyoto-u.ac.jp

【序論】 自動車排ガス浄化触媒 Rh/AlPO₄ は、従来広く用いられてきた Rh/Al₂O₃ よりも高活性を示すことが報告されているが、これは Rh-O-P 結合生成による強い金属-表面相互作用により Rh 粒成長が抑制されるためと考えられている¹。このように金属-表面相互作用は金属担持触媒の活性の制御・向上に重要であるが、その理解や予測は未だに不明な点が多い。本研究では、スラブモデルを用いた平面波 DFT 計算を行い、担体表面の電子状態に着目して Rh クラスターと AlPO₄, Al₂O₃ との金属-表面相互作用の解析を行い、両者の違いを明らかにした。さらに表面との相互作用を Rh と Pt で比較検討した。

【モデルと手法】 クラスターの最小モデルとして Rh₂ と Pt₂ を採用した。AlPO₄ 表面モデルとして、表面が 3 配位不飽和 Al (Al^{uns}) と P に配位した O 原子で構成される無水表面モデル (AlPO₄-I)、吸着サイトに Al^{uns} が近接している部分脱水和表面モデル (AlPO₄-II)、Al^{uns} が離れている部分脱水和表面モデル (AlPO₄-III) を構築した。Al₂O₃ では、5 配位 Al が表面を構成する Al₂O₃ (100) 面の無水表面モデルを採用した。全系 Rh₂/AlPO₄ の軌道 $\psi_{i,k}$ は部分系 Rh₂, AlPO₄ の軌道 $\phi_{Fn,k}$ の線形結合で表現される²。従って、全系のバンドにおける部分系のバンドの寄与は、projected density of states (p-DOS) から求めることができる。この p-DOS を用いて金属-表面間の CT を解析する。計算には VASP を使用した。

【結果と考察】 Rh₂ の AlPO₄-I, AlPO₄-II, AlPO₄-III への吸着エネルギーは、-3.63, -4.54, -2.46 eV となり、Al^{uns} に近い吸着位置の方が安定である。Rh₂/AlPO₄-I の差電荷密度 (図 1) は Rh₂ から Al^{uns} への CT の存在を表している。吸着により構造変化した AlPO₄ 表面には、Al^{uns} 上に局在化した孤立最低非占有 (LU) バンドが生成するが、この LU バンドの p-DOS は Rh₂ 吸着系の価電子帯に現れる (図 2)。これは Rh からこの LU バンドへの CT の存在を示しており、差電荷密度の結果と対応している。この CT が強い Rh-表面相互作用の原因と考えられる。AlPO₄-II でも同様である。Rh₂/Al₂O₃ では吸着エネルギーは -2.41 eV と小さい。差電荷密度 (図 3) には Rh₂ から表面への CT は見られない。LU バンドの p-DOS も価電子帯・導電帯双方に分布している。これは Al₂O₃ では LU バンドのエネルギー準位が高く、その結果として Rh₂ からの CT が弱くなり、吸着安定化が小さくなったものと考えられる。

Pt₂ の AlPO₄-I, AlPO₄-II, AlPO₄-III, Al₂O₃ への吸着エネルギーは、-4.13, -5.20, -2.75, -2.72 eV となり、傾向は Rh と同様で、吸着エネルギーは大きい。p-DOS は Pt₂ から表面への CT の存在を示しているが、Bader 解析によるとこの CT は Rh₂ に比べて小さい。従って、Pt₂ の大きな相互作用には、表面の静電場と Pt₂ との静電相互作用が寄与していると考えられる。

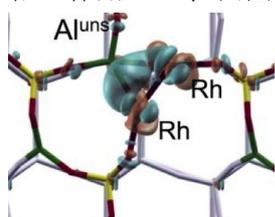


図 1 Rh₂/AlPO₄-I 差電荷密度

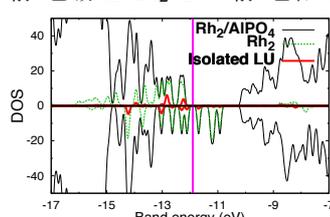


図 2 Rh₂/AlPO₄-I 状態密度

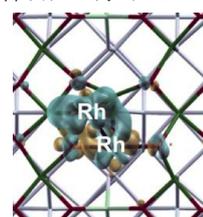


図 3 Rh₂/Al₂O₃ 差電荷密度

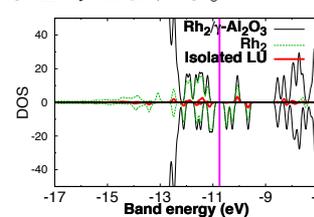


図 4 Rh₂/Al₂O₃ 状態密度

¹ M. Machida, S. Minami, S. Hinokuma, H. Yoshida, Y. Nagao, T. Sato, and Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 373–380.

² M. Matsui, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 19294–19307.

水素結合とハロゲン結合による分子振動モードの振動数シフトに関わる理論的解析

○鳥居 肇

静岡大教育

torii.hajime@shizuoka.ac.jp

分子振動モードの中には、溶媒などとの分子間相互作用による振動数シフトが顕著なものが少なからず知られており、これを利用して分子の置かれた状況についてしばしば議論がなされる。しかし、分子間相互作用によって振動数シフトが引き起こされるメカニズムが十分に理解されているとは言い難い。例えば、ペプチド基のアミド I モード（主として C=O 伸縮から成る）は、よく研究されている振動モードの 1 つであるが、分子間の静電相互作用をベースにした理論モデルが幾つも知られており、特に (1) 水素結合の受容サイトとなっている酸素原子の静電的環境がアミド I モードの振動数シフトに全く無関係とするモデルと、最も重要とするモデルの両極端が存在し、且つ前者の方が振動数シフトの様子をより良く表現できているようであり、化学的直感からの理解が困難であること、(2) モデルの構築において、ペプチド基内の少数サイトにおける静電的環境を用いようとする場合、静電ポテンシャルと静電場のどちらが重要な量であるかということにも両論があること、という 2 点において未解決となっていた。最近、アミド I モードの振動数シフトが溶媒水分子の角度位置にどのように依存するかを解析することから、この 2 点を解決する理論モデルを示した [1]。本研究では、そのモデル構築方針がどの程度の一般性を有しているか検討するため、ペプチド基のハロゲン結合系、および他種分子の水素結合系を対象とした解析を行った。

一例として、DMSO- $^{13}\text{C} \dots \text{H}_2\text{O}$ 会合体の S=O 伸縮振動モードについて、振動数の水分子角度位置依存性を B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した結果を、図 1 に示す。ここでは、S=O を z 軸、その O を原点にとり、CSC 2 等分角線方向が $\varphi = 0$ となるような極座標系 (r, θ, φ) を定義して表示している。振動数シフトが θ に大きく依存し、S=O...H 角が 180° から離れるほど低振動数シフトする一方、 φ にはあまり依存しないことが分かる。また、(図示していないが) 分子間相互作用エネルギーとの相関は見られない。

この振動数シフトを再現する静電相互作用モデルを、アミド I モードの場合 [1] と同様に、溶媒由来の静電場と相互作用する双極子微分を「原子核+それに追従する電子」と「電荷フラックス」の寄与に分けることにより構築した (図 2)。DMSO 分子内の 4 原子上にベクトル量 (静電場と相互作用) および 2 原子上にスカラー量 (静電ポテンシャルと相互作用) を配置することにより、振動数シフトが良く再現できることが分かる。

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 727–733 (2015).

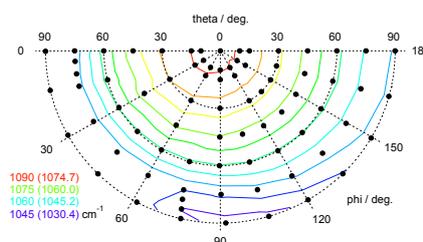


図 1 : DMSO- $^{13}\text{C} \dots \text{H}_2\text{O}$ 会合体の S=O 伸縮振動モードの振動数の、水分子角度位置依存性。括弧内はスケールリング ($\times 0.9860$) 後の振動数。

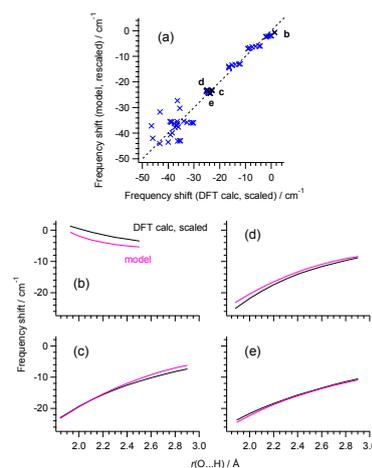


図 2 : DMSO- $^{13}\text{C} \dots \text{H}_2\text{O}$ 会合体の S=O 伸縮振動モードの振動数シフトについて、(a) DFT から直接得られる値と理論モデルによる値の相関、および (b-e) 4 つの代表的角度位置における水素結合距離依存性。

Green 関数の位相が支配する量子干渉現象

○辻 雄太¹, Roald Hoffmann¹, Ramis Movassagh^{2,3}, Supriyo Datta⁴¹コーネル大学, ²マサチューセッツ工科大学, ³ノースイースタン大学, ⁴パデュー大学

yt443@cornell.edu

分子の伝導性に関する理解は将来的な分子デバイスの実現において非常に重要である。単一分子における伝導性がバルクにおけるそれと大きく異なる点は顕著な量子性にある。その一つとして分子の伝導性が著しく抑制される量子干渉現象が近年注目を集めている[1]。

図1に示すような分子回路において、左右の電極を分子中の2つの原子 r と s にそれぞれ接続する場合を考える。この時、分子のハミルトニアンを \mathbf{H} とすると、Green 関数は以下の式で表される。

$$\mathbf{G}(E) = [\mathbf{E}\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{I} は単位行列である。フェルミ準位近傍の電子が伝導に寄与するので $E=0$ をフェルミ準位にとれば式(1)は以下のように単純化される。

$$\mathbf{G}(E_F) = -\mathbf{H}^{-1} \quad (2)$$

この Green 関数行列の (r, s) 成分を $G(r, s)$ と書くと、図1の分子回路における伝導度 g は以下の式で近似される。

$$g \propto |G(r, s)|^2 \quad (3)$$

量子干渉現象は $G(r, s)$ が 0 になることによって引き起こされると理解されている。本発表の前半では $G(r, s)$ が 0 になるための r と s の条件を示し[2]、Woodward-Hoffmann 則と組み合わせ、量子干渉現象を利用した新しい分子スイッチを提案する。

式(3)で示されるように伝導度は Green 関数の絶対値の二乗に比例するので Green 関数が有限の値を持っていれば位相因子に依らず、量子干渉現象は起きないと考えられる。しかし、位相因子が量子干渉現象において重要な役割を果たす場合があることを示すために、我々は図2に示すような分子回路を検討した。この回路では図1と同様に左の電極は原子 r のみに接続されているが、右の電極は原子 s および t に接続されている。この時、原子 s および t における電子の取り出しにおいて電子のコヒーレンスが維持されていれば、この回路における伝導度は以下のように表される。

$$g \propto |G(r, s) + G(r, t)|^2 \quad (4)$$

また、原子 s および t における電子の取り出しにおいて電子のコヒーレンスが失われると、この回路における伝導度は以下のように表される。

$$g \propto |G(r, s)|^2 + |G(r, t)|^2 \quad (5)$$

式(4)の場合、 $G(r, s)$ と $G(r, t)$ の位相差が検出にかかるが、式(5)の場合、 $G(r, s)$ と $G(r, t)$ の位相差は検出にかからない[3]。本発表の後半ではこの Green 関数の位相差に依存した新しい量子干渉現象を提案し、さらに現在報告されている実験との比較も行う。

[1] Tsuji, Y.; Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4093.

[2] Movassagh, R.; Tsuji, Y.; Hoffmann, R. e-print arXiv:1407.4780, submitted to *SIAM. J. Matrix Anal. & Appl.*

[3] Tsuji, Y.; Hoffmann, R.; Movassagh, R.; Datta, S. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 224311.

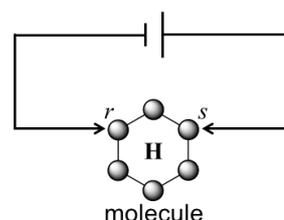


図1. 原子 r と s に左右の電極を接続した分子回路.

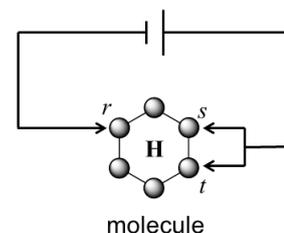


図2. 左の電極を原子 r に右の電極を原子 s および t に接続した分子回路.

1L12

Electron Transport Through Non-alternant Azulene: DFT, HMO, and NEGF calculations.

Ahmed M. El-Nahas,^{1,2} Aleksandar Staykov,³ and Kazunari Yoshizawa,^{2,3}

¹Chemistry Department, Faculty of Science, El-Menoufia University, Shebin El-Kom 32512, Egypt.

²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Motoooka 744, Fukuoka, 819-0395 Japan.

³International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER),

amelnahas@hotmail.com

Azulene differs greatly from its alternant isomer, naphthalene.¹ Azulene is polar (1.08 D) while naphthalene is nonpolar.^{2,3} Both naphthalene and azulene exhibit significantly different optical properties; for example, azulene is blue while naphthalene is a white compound.⁴ Substitution by electron donating/withdrawing groups at different position can tune optical and electrical properties of azulene.⁵ Very recently, sandwiching azulene molecule between gold metal electrodes through 1,3-, 5,7-, 4,7, and 2,6- positions has been investigated for its electron transport characteristics.⁴ It has been reported that the 2,6-connection of azulene-like molecules shows some current rectification.⁶ DFT-NEGF calculations have been conducted to study electron transport properties of azulene as representative of non-alternant hydrocarbons. As depicted in Figure 1, 1,3- and 2,6-SH connections exhibit good electron transport with $\sim 36 \mu\text{A}$. Current passes through azulene is increased or decreased by substitution with π -electron donation and withdrawing at different positions. Cyano group at position 4,8- enhances passage of current by $\sim 20 \mu\text{A}$, while amino group increases it by 3-20 μA at 1,3- position. The 2,7-connection shows a remarkable rectification behavior of rectification of 4 which is also affect by substitution at 1,3- and 4,8-positions by NH_2 and CN groups, see Figure 2. Orbital discussion is extended by using DFT-NEGF and HMO-NEGF calculations.⁷

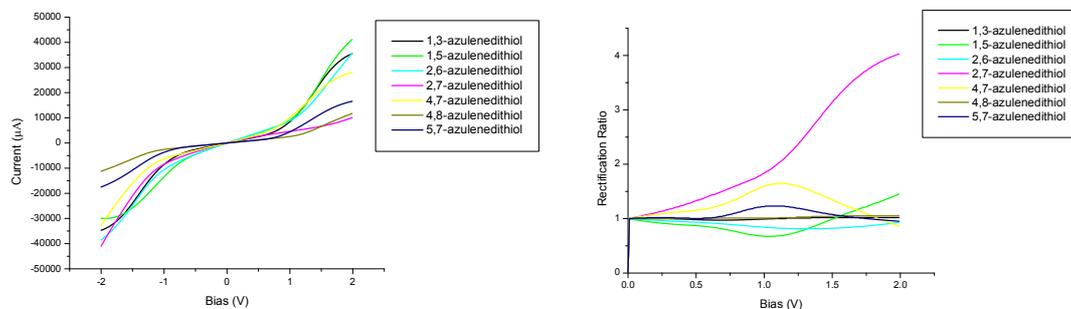


Figure 1: I-V characteristics of m,n-azulenedithiols **Figure 2:** Rectification ratio of m,n-azulenedithiols

References:

- (1) Zahradník, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1965, 4, 1039.
- (2) Lemal, D. M.; Goldman, G. D. *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 923.
- (3) Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* 1976, 32, 205.
- (4) Xia, J.; Capozzi, B.; Wei, S.; Strange, M.; Batra, A.; Moreno, J. R.; Amir, R. J.; Amir, E.; Solomon, G. C.; Venkataraman, L.; Campos, L. M. *Nano Lett.* 2014, 14, 2941.
- (5) Liu, R. S. H.; Muthyala, R. S.; Wang, X.-s.; Asato, A. E.; Wang, P.; Ye, C. *Org. Lett.* 2000, 2, 269.
- (6) Zhou, K.-G.; Zhang, Y.-H.; Wang, L.-J.; Xie, K.-F.; Xiong, Y.-Q.; Zhang, H.-L.; Wang, C.-W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 15882.
- (7) Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9406; Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 1612.

単一分子のキャリア輸送特性の計測

Lee See Kei¹, 田中 彰治², 大戸 達彦¹, 山田 亮^{1,3}, 〇冨田 博一^{1,3},¹ 阪大院基礎工, ² 分子研, ³ 阪大院基礎工未来研究推進センター

tada@molelectronics.jp

1974年に Aviram と Ratner によって提案された「分子整流器」は¹, 多くの研究者の興味をひき, 分子設計技術と電極-分子-電極システムの作製および電気特性計測技術の発展をもたらした。2000年までは技術的な難しさから, 有機単分子膜を用いた擬似的な単分子計測が中心であったが, 図1に示すような, ブレークジャンクション法をはじめとする計測技術の確立により, 40年を経てようやく実験的に整流性が確認されるに至り², スwitching素子の作製にも期待が寄せられている。分子合成においては, 日本のグループが高い技術を有し, 整流特性を示す分子をはじめ, 長さ 100 nm を超える分子ワイヤーなども合成され, 電気伝導度の長さ依存性や温度依存性も計測可能となるなど³, 電極-分子-電極システムにおける単一分子の電気伝導度計測手法はほぼ確立している。これまでは, 分子架橋系の電気特性を計測し, 「エレクトロニクス」への適用をめざした研究が中心であったが, 系が安定に構築できるようになり, 分子架橋系の熱的不安定性やゆらぎの影響にも注意が向くとともに, 熱⁴や磁場⁵などの外場に対する応答を計測することも視野にはいつてきている。

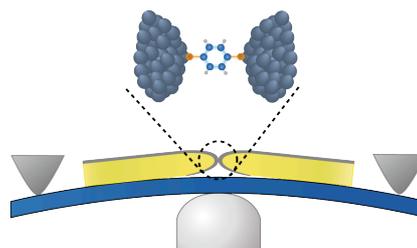


図1. ブレークジャンクション法による電極-分子-電極構造の作製。

¹ A. Aviram and M. A. Ratner, “Molecular rectifiers”, Chem. Phys. Lett. 29, 277 (1974).

² I. D. Perez et al., “Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation”, Nature Chem. 1, 635 (2009).

³ S. K. Lee et al., “Universal temperature crossover behavior of electrical conductance in a single oligothiophene molecular wire”, ACS Nano 6, 5078 (2012).

⁴ S. K. Lee et al., “Thermopower of benzenedithiol and C₆₀ molecular junctions with Ni and Au electrodes”, Nano Lett. 14, 5276 (2014).

⁵ R. Yamada et al., “Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method”, Appl Phys. Lett. 98, 053110 (2011).

有限温度 MP2 法と密度行列 Laplace MP2 法: 関連性と分割統治(DC)計算への適用

○小林 正人¹, 武次 徹也¹¹ 北大院理

k-masato@mail.sci.hokudai.ac.jp

【緒言】

我々は動的電子相関を含む高精度量子化学計算の大規模系への適用を目指して、系の大きさに対して線形スケリングの計算時間で実行可能な分割統治 (DC) 法の開発を行ってきた [1]。特に DC 法に基づく MP2 計算理論として、部分系の分子軌道を用いる DC-MP2 法 [2] と、密度行列 Laplace MP2 汎関数 [3,4] に DC-HF 法で得られた密度行列を適用する DC-DM MP2 法 [5] の 2 種類を提案してきた。前者は Fermi 準位を境に明確に占有・仮想軌道を分ける表式となっているが、後者は DC-SCF 計算で導入されている有限温度の効果が取り込まれる形式である。本発表では、有限温度 MP2 法と密度行列 Laplace MP2 法の関係を整理し、有限温度の効果を考慮した DC-MP2 エネルギー表現を提案する。

【理論】

有限温度 MP2 エネルギーは、以下の表式で与えられる。

$$\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{C/R}} = \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle [2\tilde{t}_{pq,rs}^{\text{C/R}} - \tilde{t}_{pq,sr}^{\text{C/R}}]$$

p, q, r, s は全ての MO について和を取る。従来 (conventional) の有限温度 MP2 エネルギー表式 [6] では、有効二電子励起係数に以下の $\tilde{t}_{pq,rs}^{\text{C}}$ が用いられてきた (f は占有数で決まる係数)。

$$\tilde{t}_{pq,rs}^{\text{C}} = -\frac{f_{pq,rs} \langle rs|pq \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_p - \varepsilon_q}$$

しかしこの表式は $\{p, q\}$ と $\{r, s\}$ の組み合わせが同じ場合に発散が生じてしまう。Hirata らは、この発散を回避できる renormalized 有限温度 MP2 エネルギー表式を提案している [7]。

通常 Laplace 変換 MP2 法と同様に、有限温度 MP2 エネルギーの分母を Laplace 変換すると、conventional と renormalized のエネルギー表式に対して異なる表現が得られるが、これが密度行列 Laplace MP2 汎関数 [4] で $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}$ 表式及び \mathbf{DF} 表式と呼ばれるエネルギー表式と一致することが示された。また、有限温度 MP2 エネルギーを用いた DC-MP2 法を提案し、従来法よりも良好なバッファサイズ収束性を示すことが分かった (右図)。

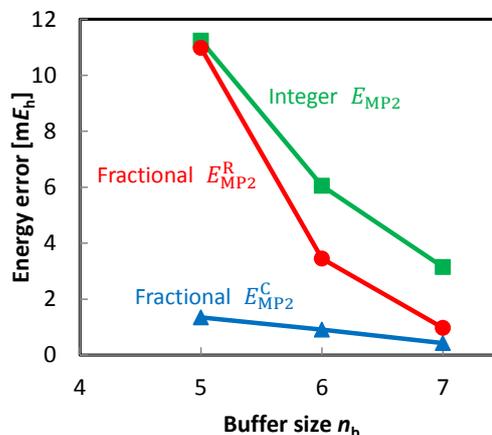


Figure. Buffer-size dependence of the DC-MP2 energy errors with integer and fractional MP2 formulas from the standard MP2 energy ($\text{C}_{60}\text{H}_{62}$ system, 6-31G** basis set).

- [1] M. Kobayashi, H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (Springer, 2011), pp. 97-127.
- [2] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).
- [3] P.R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 318 (2005).
- [4] M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 250 (2006).
- [5] M. Kobayashi, T. Akama, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
- [6] J.P. Blaizot, G. Ripka, *Quantum Theory of Finite Systems* (The MIT Press, 1985).
- [7] S. Hirata, X. He, *J. Chem. Phys.* **138**, 204112 (2013).

有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算：大きな分子の計算に向けて I

○中嶋 浩之¹, 黒川 悠索¹, 中辻 博¹¹量子化学研究協会研究所

h.nakashima@qcri.or.jp

Free Complement Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、シュレーディンガー方程式の正確な解を求める一般的な方法として提案され、様々な原子・分子に応用されてきた[1-4]。我々は、大きな分子の計算に向け、理論と計算アルゴリズムの改良を行い、その実用化プログラム「プリンシピア(Principia)」を開発中である。

本研究では、原子価結合法(VB型)と分子軌道法(MO型)を初期関数 ψ_0 とする方法を比較し、安定な計算を実現するサンプリング法の改良を行った。まず、小さな有機・無機化合物群 I [CH, H₂O, CH₄, C₂, N₂, C₂H₂, H₂CO, C₂H₄, O₂, C₃, NaCl, CO₂, N₃, SO, O₃] と群 II [フラン, ピロール, ベンゼン, ピリジン] で検証した。表 1 は、VB 型初期関数での群 I の有機化合物の計算結果であり[5]、どの分子も化学精度(kcal/mol の精度)で絶対エネルギーを再現している。表 2 は、群 II のベンゼンの計算結果である。これでも文献値の中ではベストな結果である。

MO を初期関数として比較的大きな分子群 III [ナフタレン, フェロセン, ポルフィリン, フラーレン(C₆₀)] にも応用した。C₆₀ のテスト計算(Order=1)は、分子研計算機にて 2 日程度で完了し、これより大きな分子にすら応用できる段階に到達した。

上記手法を励起状態の計算にも応用した。表 3 は、ホルムアルデヒド(H₂CO)の n- π^* , σ - π^* と π - π^* 励起状態の計算結果である。相対値である励起エネルギーは、Order=1 でも実験値をよく再現している。

また、反対称化則を緩和する iExg 理論と、理論合成化学法(TSCM)が中辻により提案された[7]。この理論により正確なシュレーディンガー解でありながら、飛躍的な系の拡大が期待でき、正しい解離ポテンシャルを描くことができる。図 1 は、水素分子の高い励起状態までのポテンシャルカーブの結果である。変分法に基づく精密解(FC-VP 法)と 0.1 mH 以内の絶対エネルギーで一致し、少ない計算コストにも関わらず正確な結果が得られる。

当日は、その他の分子に適用した結果も発表する。

表1. 群Iの有機化合物の計算 (VB ψ_0 , FC Order=2).

分子	電子数	エネルギー (a.u.)		$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (kcal/mol)
		FC-LSE	Exact energy	
CH	7	-38.480 41	-38.479 0	-0.88
H ₂ O	10	-76.456 78	-76.457 8	0.67
C ₂	12	-75.923 69	-75.926 5	-0.44
N ₂	14	-109.542 07	-109.542 7	0.39
C ₂ H ₂	14	-77.333 31	-77.335 7	1.49
H ₂ CO	16	-114.505 35	-114.508 0	1.66

表2. ベンゼン(群II)の計算 (VB ψ_0).

方法	エネルギー (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
FC-LSE (Order=2, M=5092)	-232.195 8	0.052
CCSD(T) (cc-pVTZ)	-231.805 6	0.44
MP2-F12 (aug-CC-pV6Z) [6]	-231.853 6	0.39
正確なエネルギーの見積り	-232.248	

表3. H₂COの励起状態の計算 (MO ψ_0 , FC Order=1).

状態	励起エネルギー (eV)		
	FC-LSE	実験値	SAC-CI
1 ¹ A ₁ (Ground)	-114.299 2 a.u. (絶対エネルギー)		
1 ¹ A ₂ (n- π^*)	4.28	4.1, 4.2	4.16
2 ¹ A ₁ (π - π^*)	10.75	10.7	10.83
2 ¹ A ₂ (σ - π^*)	11.22		11.19

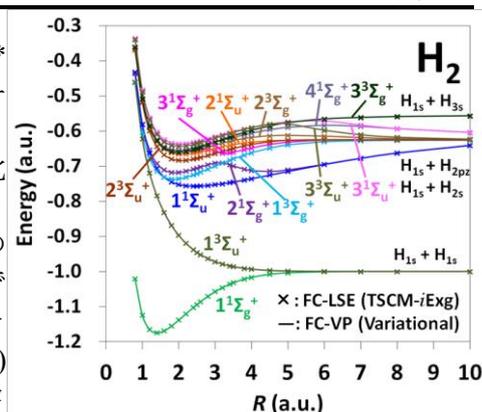


図 1. TSCM-iExg 法による、水素分子のポテンシャルカーブ

- [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). [3] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013). [4] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] D. Yamaki, H. Koch, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **127**, 144104 (2007). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, submitted.

有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算：大きな分子の計算に向けて. II

○黒川悠素¹、中嶋浩之¹、中辻 博¹¹量子化学研究協会研究所

y_kurokawa@qcri.or.jp

化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。中辻によって提案された FC (Free Complement)法はシュレーディンガー方程式を正確に解く方法であり[1-5]、これまでにサンプリング法と組み合わせた FC-LSE (Local Schrödinger Equation)法として一般的な分子に適用されてきた[6-8]。

FC 波動関数は適切な初期関数 Ψ_0 にハミルトニアンと g -関数を作用させていくことで構成される。初期関数 Ψ_0 として、原子価化結合(VB)型波動関数や分子軌道(MO)型波動関数などの選択が挙げられる。いずれの初期関数を用いても正確な解に収束することが証明されているが、収束の速さや計算時間に影響する。本発表では主に MO 型波動関数を初期関数に用いて、有機・無機分子のシュレーディンガー解を求める事を試みた。MO 型波動関数を初期関数に用いることのメリットとして、(1)閉殻構造をしており計算時間が少なくて済む (2)広く使われている Gaussian や Molpro 等の計算パッケージを用いることでどんな分子でも容易に精度のよい初期関数を求めることができる、などが挙げられる。デメリットとして、一般に軌道は分子全体に非局在化しており、そのせいで、生成される完員関数の個数が多くなる事、解離極限の記述が始めから悪い事、などが挙げられる。本研究では、Canonical MO を Localized MO に変換して用いることにより、これらのデメリットを幾分でも減らす努力をした。ここでは Boys の局在化法を用いた。

Table 1 に、いくつかの有機・無機分子に対して、order=1 と 2 の FC 計算を行った結果を示した。同様の分子群で VB 型波動関数を初期関数に用いた場合の結果は講演 I で示す。実験値から見積もられた正確な値との誤差 ΔE は、Order=1 では数百 mhartree (平均 191 mhartree) であったが、order=2 では数十 mhartree の誤差(平均 59 mhartree)にまで改善された。

発表当日は、ベンゼンやフランなどのより大きな分子の結果も併せて発表する予定である。

Table 1. Application to some organic molecules with the MO initial function.

Molecule	No. of elec.	FC-LSE energy (a.u.)		Estimated exact energy (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)	
		Order=1	Order=2		Order=1	Order=2
H ₂ O	10	-76.336 64	-76.413 77	-76.457 8	0.121	0.044
CH ₄	10	-40.426 37	-40.498 00	-40.558 0	0.132	0.060
C ₂	12	-75.735 58	-75.826 94	-75.926 5	0.191	0.099
N ₂	14	-109.290 78	-109.457 45	-109.542 3	0.252	0.085
C ₂ H ₂	14	-77.191 29	-77.316 83	-77.335 7	0.144	0.019
H ₂ CO	16	-114.237 24	-114.410 41	-114.508 0	0.271	0.098
C ₂ H ₄	16	-78.359 69	-78.586 43	-78.587 4	0.227	0.010
Average					0.191	0.059

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **113**, 2949 (2000). [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005). [4] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [5] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480-1490 (2012). [6] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. **496**, 347 (2010). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, TSUBAME e-Science J. **11**(08), 24 (2014); H. Nakatsuji, CRC-SU Symposium at Stockholm University, 31 November 2014. [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 084117 (2015).

平均場 CDFT/MM 法の開発と電子移動反応への応用

○中農 浩史^{1,2}, 佐藤 啓文^{1,2}¹京大院工, ²京大 ESICB

hnaka@moleng.kyoto-u.ac.jp

[序論] Constrained DFT/MM (CDFT/MM) 法は凝縮相中の電子移動を扱うことが出来る有効な方法の一つである[1]。この方法を用いると電子移動の始状態と終状態に対する透熱状態が変分的に求められる。また TDDFT と異なり長距離電子移動で問題となる自己相互作用エラーが大部分抑制されるため定量的な結果が期待でき、DFT 計算のコストの低さから高精度波動関数理論では扱うのが難しい大きな系にも適用し得る。しかし凝縮相中の電子移動速度を評価するためには、二つの透熱状態について適当な反応座標に沿った非平衡自由エネルギープロファイルを求める必要があり、莫大な数の媒質構造のサンプリングとそれに伴う電子状態計算を行わなければならないため大きな計算コストがかかる。そこで本研究では、この CDFT/MM 非平衡自由エネルギー計算のコストを大きく減らすことの出来る方法である平均場 CDFT/MM 法を開発した。

[理論] 非平衡自由エネルギーは、まず (I) 平衡自由エネルギーを求め、その後に (II) 非平衡溶媒和を加えるという手順で評価する[2]。計算コストが大きいのは (I) の部分で、(I) には平均場 QM/MM 法[3,4,5]の考え方がそのまま適用でき、平衡自由エネルギーの評価に必要な電子状態計算の回数を劇的に削減出来る。またその結果、凝縮相中での透熱電子状態を決定する次の二式を得る：

$$\left[\hat{H}_0 + \int d\mathbf{x} \hat{\rho}(\mathbf{x}) \left\{ \langle v(\mathbf{x}) \rangle_{\Psi} + \lambda w(\mathbf{x}) \right\} \right] |\Psi\rangle = \mathcal{E}_{\text{QM}} |\Psi\rangle, \quad \mathcal{N} - \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) w(\mathbf{x}) = 0$$

ここで $\rho(\mathbf{x})$ は電子密度、 $w(\mathbf{x})$ は領域分割のための重み関数、 \mathcal{N} は状態の電子分布を特徴付けるパラメタ、 \mathbf{R} は QM 領域の原子座標、 \mathbf{r} は媒質の座標、 λ は望んだ電子分布を得るために必要な拘束ポテンシャルである。また $\langle v(\mathbf{x}) \rangle$ は QM 領域の電子が受ける媒質が作り出した平均静電ポテンシャルで、古典分子動力学計算により求める。 $\langle v(\mathbf{x}) \rangle$, Ψ , λ は互いに依存しており、これらを自己無撞着に決定することで、凝縮相中での透熱状態と平衡自由エネルギー A_{MF} を変分的に求めることが出来る。この変分的性格から自由エネルギーの解析的微分が得られ、それを用いて各透熱状態の凝縮相中での構造最適化も可能である。以上は MM 領域 (媒質) に分極可能能力場を用いる場合でも成り立ち、非分極可能能力場と分極可能能力場をそれぞれ用いた場合の結果を比較することで、電子移動における媒質の電子分極効果の重要性を調べることが出来る。非平衡自由エネルギーは、媒質の非平衡溶媒和効果 (電子分極効果) も考慮して次の式から求める：

$$A_{\text{noq}}^{\text{CT}}(\mathcal{N}_{\xi}, \mathbf{R}_{\xi}) \approx A_{\text{MF}}(\mathcal{N}_{\xi}, \mathbf{R}_{\xi}) + \left\{ \mathcal{E}_{\text{QM}}(\mathbf{R}_{\xi}, \langle v(\mathbf{x}) \rangle_{\xi}; \mathcal{N}_{\text{CT}}) - \mathcal{E}_{\text{QM}}(\mathbf{R}_{\xi}, \langle v(\mathbf{x}) \rangle_{\xi}; \mathcal{N}_{\xi}) \right\} + \left\{ \left\langle \int d\mathbf{x} \rho_{\text{CT}}(\mathbf{x}) \cdot \left(v'(\mathbf{x}) - \langle v(\mathbf{x}) \rangle_{\xi} \right) + \mathcal{E}_{\text{MM}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \rho_{\text{CT}}) \right\rangle_{\xi} - \left\langle \int d\mathbf{x} \rho_{\xi}(\mathbf{x}) \cdot \left(v(\mathbf{x}) - \langle v(\mathbf{x}) \rangle_{\xi} \right) + \mathcal{E}_{\text{MM}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \rho_{\xi}) \right\rangle_{\xi} \right\}$$

ξ は反応座標の値、 \mathcal{E}_{MM} は全エネルギーから QM 領域のエネルギーと QM-MM 間静電相互作用を引いたものである。

[参考文献]

- [1] T. Van Voorhis and coworkers, *Chem. Rev.* **112**, 321 (2012)
- [2] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases* (Oxford university press, 2006)
- [3] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **129**, 244104 (2008)
- [4] H. Nakano and T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **136**, 134107 (2012)
- [5] H. Nakano and T. Yamamoto, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 188 (2013)

ONIOM(MC_QM:MM)による Photoactive Yellow Protein 内の水素結合の解析

○兼松 佑典¹, 立川 仁典¹¹横浜市大院生命ナノ

ykane@yokohama-cu.ac.jp

Multicomponent quantum mechanics (MC_QM)法は、核の量子効果を効率的に取り込みながら電子状態を計算するための手段の一つである[1]。近年我々はこのMC_QM法と、大規模系計算の効率化のためのONIOM法とを組み合わせることで、ONIOM(MC_QM:MM)法を実装した[2]。本発表では、実装した手法を用いて *H. halophila* 由来の Photoactive Yellow Protein (PYP)の活性サイト内に存在する水素結合 (Fig. 1) について、水素原子核の量子効果と周囲環境の効果を併せて考慮した理論解析の結果について報告する。

PYPは近年最も注目を集めている光センサータンパク質の一つである。活性サイト内に存在する発色団の *p*-coumaric acid (pCA)と Glu46, Tyr42が水素結合を形成しており、これらの水素結合がPYPの機能発現に際して重要な役割を担うと考えられている。これまでに結晶構造とNMR化学シフトについて実験・理論両面から解析されており[3-6]、それらの結果を基に、i) 近傍のArg52が脱プロトン化していればGlu46はpCAと低障壁水素結合を形成し、OH結合長の特異的な伸長をもたらすこと、そしてii) 水溶液中ではArg52は自発的にプロトン化し、Glu46とpCAの間には(特異的でない)一般的な水素結合が形成されることが提唱されている[6]。本研究ではいくつかのモデル系について構造パラメータとNMR化学シフト、および既存の手法では計算が困難なH/D同位体シフトを求め、得られた値を実験値と比較することで上記提唱内容の妥当性を検証した。

表1に重水素置換無しのPYPの2つの水素結合中水素の化学シフトの差 ($\delta \text{Glu46} - \delta \text{Tyr42}$; $\delta\delta$) および重水素化による同位体シフト (ΔGlu46 , ΔTyr42)の計算値と実験値を示す。ここで計算値は活性サイトをMC_QM、その外のタンパク質をMM

で扱い、さらに周囲の水溶媒をPCMで取り扱った計算条件(ONIOM/PCM)における、Arg52を脱プロトン化したモデル(dp)とプロトン化したモデル(p)についての結果をそれぞれ示している。表より、Arg52のプロトン化状態によって同位体シフトの値は大きく異なることが分かる。また実験値と計算値との比較により、Arg52がプロトン化しているモデルの方が実験値により近い値を与えていることが分かる。すなわち本計算によって、液相NMRの実験環境下においてPYPの活性部位にあるArg52がプロトン化していることを支持する結果が得られた。

発表当日は構造パラメータの実験値と各モデルについての計算値との比較検討結果についても併せて報告する。

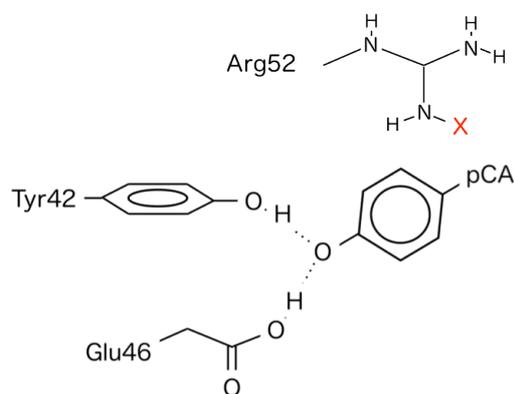


図1. PYP活性サイト内の水素結合. 本研究ではXの部位にプロトンが付いているケース(p)と付いていないケース(dp)をそれぞれ検討した。

表1. PYP活性サイト内の水素結合に関連する¹H NMR化学シフトの差 ($\delta \text{Glu46} - \delta \text{Tyr42}$; $\delta\delta$) とH/D同位体シフト (ΔTyr42 , ΔGlu46)の計算値と実験値 [ppm]

	$\delta\delta$	ΔTyr42	ΔGlu46
ONIOM/PCM-dp	2.49	-0.28	-0.27
ONIOM/PCM-p	2.31	-0.18	-0.17
exptl.[4]	1.53	-0.21	-0.19

[1] M. Tachikawa et al., Chem. Phys. Lett. **290**, 437 (1998) [2] Y. Kanematsu et al., J. Chem. Phys. **141**, 185101 (2014) [3] Yamaguchi et al., PNAS **106**, 440 (2009) [4] Sigala et al., PNAS **106**, 9232 (2009) [5] Saito et al., PNAS **109**, 167 (2012) [6] Nadal-Ferret et al., JACS **136**, 3542 (2014)

マスター方程式に基づく八面体型金属カプセル錯体の自己集合過程

○松村 祥宏¹, 佐藤 啓文^{1,2}

¹京大院工, ²京大 ESICB

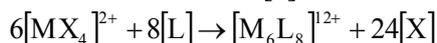
ymat@iron.moleng.kyoto-u.ac.jp

【Introduction】

自己集合は構成要素が自発的に秩序構造を形成する過程である。分子スケールにおける自己集合は、生体系および物質系に共通してみられる重要な過程である。反応の中間体や経路は大きな関心もたれているが、実験および理論による検討は容易ではない。近年、実験的に自己集合過程を調べる新たな方法が考案され、八面体型金属カプセル錯体の自己集合過程が調べられた[1]。主要な化学種や中間体の平均的な組成の経時変化が調べられ、反応の律速段階が明らかにされた。しかし、中間体の詳細な情報は得ることができないため理論研究が強く望まれているが、有効な方法は確立されていない。無数の構造に関する統計サンプリングや反応の時間スケールが比較的長いことが問題となり、分子動力学法の適用は非常に困難である。本研究では、系の微視的状态を記述する数理モデルを導入し、その時間発展をマスター方程式に基づいて調査した。

【Mathematical models】

本研究で対象とする自己集合反応を以下に示す[1]。



ここで、M, L, X はそれぞれ金属原子、三座配位子、単座配位子である。6 個の M と 8 個の L から八面体型金属カプセル錯体 M_6L_8 が生成する。本研究の数理モデルでは、幾何構造を排した化学式 $[\text{M}_a\text{L}_b\text{X}_c]^{2a+}$ で化学種を特徴付ける。 $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 8$ の範囲で存在しうる全 155 化学種を考慮し、素過程として 4 種類の配位子交換反応を仮定する。分子間 M-L 結合形成および解離 (M-X 結合形成) 反応、そして分子内 M-L 結合形成および解離 (M-X 結合形成) 反応である。それぞれの反応速度定数は $p, q, p_{\text{IM}}, q_{\text{IM}}$ で表す。このように、簡便な素過程のみ考慮したモデル系の時間発展をマスター方程式[2]に基づいて解析する。

【Results】

パラメータ $p/V_0=q/V_0=p_{\text{IM}}=1 \text{ min}^{-1}$, $q_{\text{IM}}=0$ を用いた計算による主要化学種の経時変化の結果を図 1 に示す。ここで、 V_0 は単位体積である。配位子 L と X の反応部位がいずれもピリジンであり、 p, q は近い値をもつと予測される。反応速度は実験から min^{-1} オーダーであることがわかっており、上記の値を用いた。一方、 p_{IM} は分子内反応のエネルギー障壁によって大きく変わるが、基準値として上記の値を用いた。また、分子内 M-L 結合解離が起こらない q_{IM} の条件である。この簡便なモデルは MX_4 , L 消費の秒スケールで起こる定常化や M_6L_8 生成の経時変化の実験結果をおおよそ再現できる。

【References】

[1] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, *Chem. Sci.* **5**, 4167, (2014).

[2] M. R. D'Orsogna, G. Lakatos, and T. Chou, *J. Chem. Phys.* **136**, 084110, (2012).

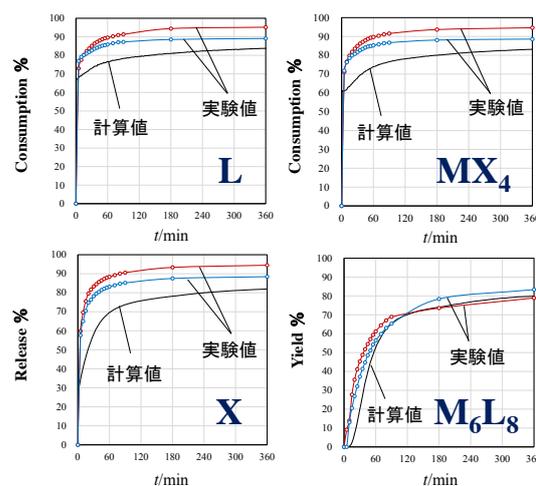


図 1 主要化学種の経時変化

多自由度系ダイナミクスにおける射影ダイナミクスと環境モード

○河合 信之輔, 宮崎 裕介

静岡大理

kawai.shinnosuke@shizuoka.ac.jp

凝縮相のような多数の自由度をもつ分子系の挙動を解析し、物理的理解を得ようとするとき、全ての原子の座標を明示的に扱うと見通しが悪いので、少数の物理量に着目して解析することが多い。しかし、与えられた系において、着目すべき物理量の選択は自明ではなく、誤った物理量を選択すると、系がもつ性質に関する重要な情報を落としてしまう可能性もある。本研究では、多自由度の系から少数の物理量に射影して記述する際に失われる情報について考察し、着目した物理量だけの解析から失われた情報を回復する手法を検討する。

多自由度の系において、全系の一部（「部分系」）だけに着目し、それ以外の部分を「環境」とみなして記述する形式の一つに、次の形で与えられる一般化ランジュバン方程式がよく知られている：

$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} - \int_0^t \gamma(t-t')\dot{R}(t')dt' + \xi(t)$$

ここで、 t は時刻、 R は部分系を記述する座標、 $V(R)$ は平均力ポテンシャル、 γ は摩擦核、 ξ はランダム力であり、文字の上の点は時間微分を表す。右辺第2項に現れる摩擦項は、部分系の速度の履歴に依存する「記憶項」の形をしており、部分系と周囲の環境との間の動的な相互作用を表している。この方程式を出発点とし、適当な変換を施すことにより、次のように過去への依存が無い方程式に書きなおすことが可能である：

$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} + \sum_m X_m$$

$$\dot{X}_m = i\alpha_m X_m + c_m \dot{R} + b_m \eta(t)$$

ここで X_m は新たに導入された力学変数であり、 α_m, c_m, b_m は定数、 $\eta(t)$ は白色ノイズである。この新しい変数 X_m は、環境中に存在する動的な自由度を実効的に表しているものと考えることができる。本研究では X_m を R の時系列から計算する表式を導出したので、着目する変数のみの解析から、この環境モード X_m の時系列を得ることができる。

図1に示すような2個の井戸をもつ2自由度系(q_1, q_2)において、井戸間の遷移に対応しないほうの自由度(横軸 q_1)をあえて着目する変数 R に選んで解析した数値実験の結果を図2に示す。一見、 $R = q_1$ の時系列からは状態遷移が明らかではないが、 q_1 の時系列から構成される X_1, X_2 の挙動を見ると、系がどちらの井戸に存在するかによって X_1, X_2 の振動の様子が異なることが分かる。

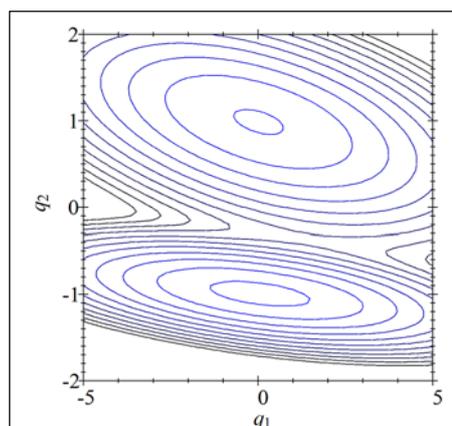


図 1. 数値実験に用いたモデル系のポテンシャル等高線。
横軸: q_1 縦軸: q_2

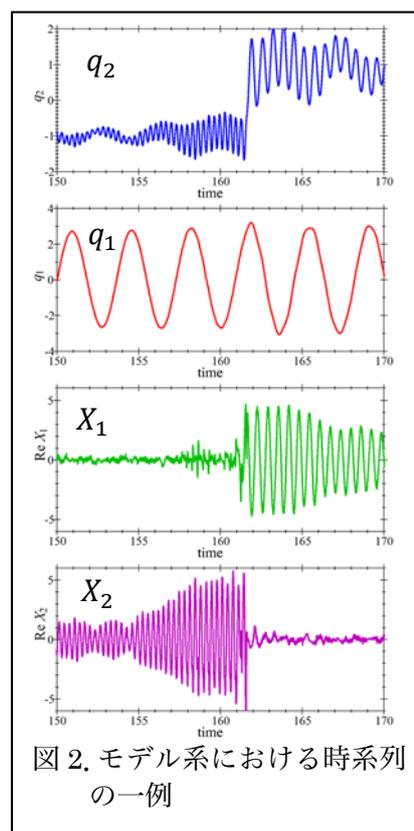


図 2. モデル系における時系列の一例

エピタキシャル歪み下における ZrO_2 系薄膜の構造変化とイオン伝導性に関する第一原理計算

岡 真悠子¹, 〇神坂 英幸^{1,3}, 福村 知昭^{2,3}, 長谷川 哲也^{1,3,4}

¹東大院理, ²東北大院理, ³JST-CREST, ⁴KAST

kami@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】 イットリア安定化ジルコニア ($(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$; YSZ) は、代表的な固体燃料電池の電解質である。しかし高い動作温度が必要な欠点を持ち、改良や代替物質の開発が望まれる。近年、YSZ と $SrTiO_3$ のエピタキシャル多層薄膜界面において、従来のバルク体を凌駕するイオン伝導性が観測され注目を集めている^[1]。この現象に対し、第一原理計算分子動力学計算(*ab initio* MD)を含め^[2,3]、様々な理論的研究がなされてきた。しかし、過去の計算^[2,3]では、母物質 ZrO_2 の Cubic 相をモデルとしており、ドーパント、酸素欠損量及びエピタキシャル歪みとイオン伝導性との関係について系統立った考察がなされていない。本研究ではこの現象に関し、 ZrO_2 系によるモデル化の是非、特にエピタキシャル歪みがもたらす効果の ZrO_2 系と YSZ 系の差異について第一原理計算による研究を行った。

【計算方法】 本研究では、(1)歪みの影響 (2)ドーパントの影響 (3)酸素欠損の影響の三つの観点から議論を行った。まず、歪み下での ZrO_2 の安定構造を密度汎関数摂動理論 (DFPT) に基づくフォノン計算より決定した (計算には Quantum Espresso を利用)。次に、上記の安定構造を起点とした *ab initio* MD 計算を行い、酸素イオンの軌跡を観察した。MD 計算のモデルとして、 $3 \times 3 \times 2$ 単体格子の ZrO_2 に酸素欠損を 1 つ導入し ($Zr_{72}O_{143}\square$)、*ab* 面内には $SrTiO_3$ 基板からのエピタキシャル歪みに対応する格子変形 (7%の膨張) を加えた。化学組成の影響を見るため、YSZ に対応する系 ($Zr_{60}Y_{12}O_{138}\square_6$) 及び、酸素欠損量を上記 YSZ と同一にした系 ($Zr_{72}O_{138}\square_6$) を用意した。MD 計算は VASP を用い、汎関数には PBE 型を使用した。シミュレーションは 2.0 fs の時間ステップで行い、系の温度は Nöse-Hoover 法で制御し、温度を緩やかに上昇させた後 $T = 2000$ K でのシミュレーションを行った。酸素イオンの軌跡から平均二乗変位 (MSD) をプロットし、得られる拡散係数から酸素イオン伝導度を比較した。

【結果と考察】 フォノン計算の結果から、エピタキシャル歪みによって ZrO_2 が新たな酸素副格子を構成することがわかった。図 1 に、*ab initio* MD 計算で求めた MSD を示す。Cubic 相をモデルとする先行研究の結果に反し、安定構造を起点とした場合には $Zr_{72}O_{143}\square$ において酸素イオンの拡散がほとんど見られない。一方、 $Zr_{60}Y_{12}O_{138}\square_6$ 及び $Zr_{72}O_{138}\square_6$ においては、同条件下でも酸素イオンの拡散が生じた。酸素-カチオン距離の動径分布関数 (RDF) から、引っ張り歪みを導入しても酸素-カチオン距離が単純には増加せず、酸素イオンの拡散が促進されることが示唆された。ここに欠損を複数導入することで、この構造がさらに変化し、酸素拡散が促進した。以上のことから、エピタキシャル歪みが YSZ にもたらす影響は ZrO_2 として単純にモデル化できるものではなく、酸素配置の構造変化、ドーパントや酸素欠損の濃度などの複合的な要因が関わっていると推測される。

【参考文献】 [1] J. Garcia *et al.*, *Science* **321**, 676 (2008).

[2] T. J. Pennycook *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115901 (2010). [3] F. Li *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2692 (2013).

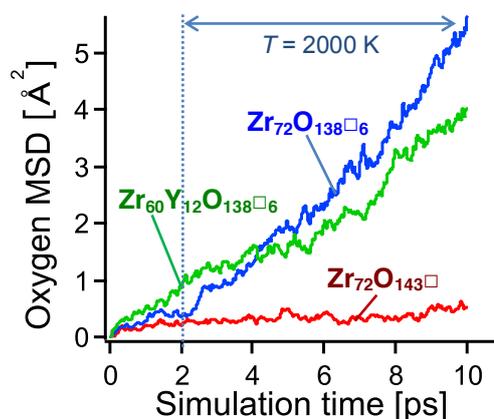


図 1 酸素イオンの MSD

固体高分子電解質形燃料電池用電解質膜中で起こるプロトン伝導の 第一原理分子動力学シミュレーション

○崔 隆基, 土田 英二, 池庄司 民夫, 大平 昭博

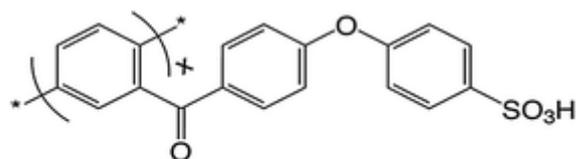
産総研

yoongkee-choe@aist.go.jp

【序言】固体高分子形燃料電池は水素を燃料とし、自動車や家庭用のクリーンで高効率な発電装置として注目されている。日本は世界に先駆けて、家庭用燃料電池であるエネファーム、トヨタ自動車による燃料電池自動車「ミライ」を市場に送り出し、競争が激しいこの分野で一步先に出ている。固体高分子形燃料電池にはプロトン交換膜という、負極側で発生したプロトンを正極側に渡す役割をする高分子材料が用いられており、現在代表的なプロトン交換膜として DuPont 社の製品で、フッ素系の膜であるナフィオンが知られている。ナフィオンは機械的・化学的安定性に優れ、高いプロトン伝導特性を有しており、この分野でのベンチマーク的な材料として評価されているが、ナフィオンは短所としては価格が高い点であり、より安価な材料の開発が求められている。本発表ではナフィオンに代わる膜として研究が行われている、炭化水素系電解質膜中でのプロトン伝導の詳細に関する第一原理分子動力学シミュレーションの結果を報告する。計算は炭化水素系電解質膜の代表的な膜の一つである、sulfonated poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) (SPPBP) (Fig. 1) に関して行った。

【計算方法】シミュレーションは Fig. 1 の X の値を 3 にした SPPBP オリゴマー3 分子と、24 の水分子をユニットセル(16.25Å)内部に置いた系に関して行った。この時の含水率(λ)は4になる。

実際の高分子電解質膜は乾燥した状態ではプロトン伝導が起こらず、含水された条件でのみプロトン伝導が起きる。通常は含水率が高くなるほど、プロトン伝導度が上がるが、高い含水率では膜の機械的強度の低下と、水の管理の手間が必要となるので、可能な限り低含水率で高いプロトン伝導を有する膜が望ましい。含水率(λ)が4は、プロトン伝導が起こる最低の含水率である。シミュレーションはまず、古典分子動力学計算で系の密度(1.32 g cm⁻³)と第一原理分子動力学シミュレーション用の初期構造を計算し、PBE 汎関数と有限要素基底関数を用いた第一原理分子動力学を 60 ps, 353 K の温度条件で行った。[1]



Sulfonated poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)
(SPPBP)

Fig. 1

【結果】シミュレーション結果のスナップショットを Fig 2 に示す。計算結果から、ナフィオン[2]では見られなかった、炭化水素系特異の現象が見られた。特に親水性の官能基がプロトン伝導に影響を及ぼしていることが、分かった。詳細は当日報告する予定である。

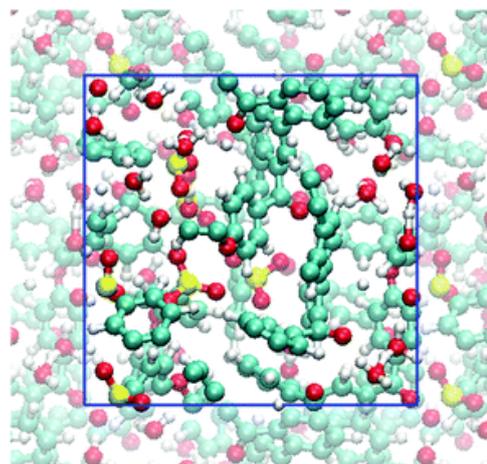


Fig. 2

【参考文献】

1. Physical Chemistry Chemical Physics
DOI: 10.1039/C5CP00320B.
2. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11,
3892.