

平成 25 年度 産業利用トライアルユース: 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
『みんなのスパコン』TSUBAME による日本再生
成果報告書

利用課題名 量子化学計算を活用した企業研究の効率化
英文: The productivity improvement of research utilizing quantum chemical calculations

梶津 典夫
Norio Tomotsu

出光興産株式会社

<http://www.idemitsu.co.jp/>

精度を上げた量子化学計算を用いると企業研究で問題となっている現象の解明ができ、研究活動が促進されることが分かった。大型計算機でなければ現実的でない実際の系に近い化学反応、精度を上げた物質の特性の推算を量子化学計算で行い、実験結果と対比することで反応設計及び分子設計に有用な情報を得ることができることがわかり、計算化学の結果を研究開発に活用できることを実証した。

It was found the quantum chemical analysis will promote the industrial research. The useful information on the molecular and reaction designing was obtained using exact quantum chemical calculation of reactions and material properties estimation.

Keywords: 5つ程度

化学反応の推算、生体内反応、触媒反応、イオン化ポテンシャル、電子親和力

背景と目的

企業における研究開発は常に時間との勝負であり、特に巨大メーカに太刀打ちするためにはより多くのアイデアを効率良く検証し、いち早く成果に繋ぐ必要がある。計算化学は現象を論理的に解析できる有用な手法であることから、今後の研究では活用しなければならない。計算科学は実験研究者には敷居が高い存在である一方、実験する前のアイデアの検証は発想した研究者が試行錯誤する際に有用な手法の一つである。

本検討は計算化学を企業研究に活用する方法を修得するという企業間研究会を新化学技術推進協会(JACI)において行う中で、スパコンを活用することで更に研究が促進されることを実証をすることを目的とする。各研究者が課題を立ち上げ、TSUBAME を活用して量子化学計算を行った。これによりスパコン利用の利点を把握した。

概要

TSUBAME を用いることで計算方法の選択においては汎関数の比較を効率よく行うことができた。生体系の巨大計算、時間がかかる分子物性推算など

を実用的な時間で計算できることがわかった。

市販ソフトの評価を行い、ADF, CASTEP を並列計算で計算効率を確認し、必要な計算が実用的な計算時間で行えることを確認した。

結果および考察

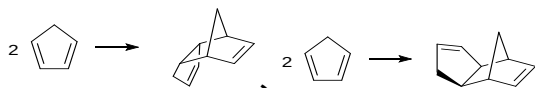
1. 密度汎関数の選択

近年は量子化学計算には密度汎関数法が使われることが多い。密度汎関数法は多くの方法が提案されており、用いる系に合わせて方法を選択することで正しい結果を導き出す。選択にはモデル反応を用いた多くの検討を行うことが良いが、従来は行われておらず、多用されている汎関数での検討で推算した。今回、TSUBAME を用いて各種密度汎関数法の特徴を確認する目的で、モデル反応で実験との対比を行った。

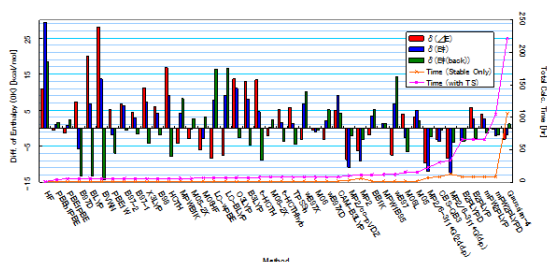
○Diels-Alder 反応(牛島)

Diels-Alder 反応による cyclopentadiene の二量化による dicyclopentadiene の生成反応の解析で GAUSSIAN09 に搭載された密度汎関数を比較した。本系は従来、B3LYP による計算で反応エンタルピーが小さく見積もられることが知られている。反応は下記 2

種の反応である。

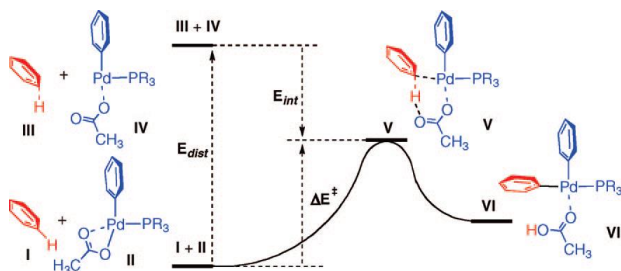


2つの反応の反応熱を計算した。下記のように計算結果と実験との差及び、計算に要した時間をまとめた。計算時間との対比で M06, M05-2X が実用的であることが分かった。

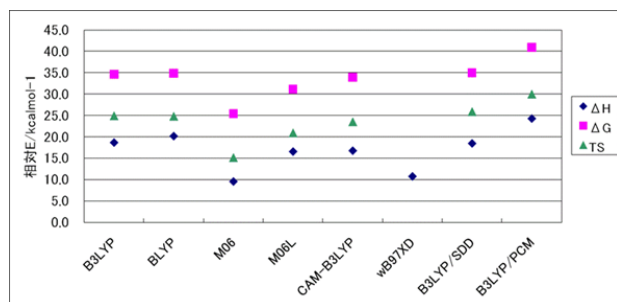


○Pd 触媒によるクロスカップリング反応(押山)

JACS 2008, 130, 10848-10849 ですすでに計算されている Pd 触媒反応における TS、 ΔH 、 ΔG の算出で汎関数を変えて行った。



基底関数には Pd は DGDZVP、C・N・O・P には TZVP を用いた。文献では B3LYP を用いていたが汎関数を変えると下記のようになった。



相対論の効果は、ECP(SDD)ではあまり見られず、溶媒効果(PCM:DMSO 中)を入れた ΔG はエネルギーが高めになった。

○まとめ

研究における方針決定として計算化学を活用する際

は、今回のような事前検討は必要であり、条件を多くふらなければならない。実際の系を計算する前に多くの CPU を活用して条件を早急に必要とする。今回のように、TSUBAME を借用して検討することの有効性を把握できた。

2. プロピレン製造用 Ni 触媒の解析(志賀)

シリカ担持 Ni 錯体によるエチレンメタセシス機構とエチレン/2-ブテンクロスメタセシス機構それぞれの反応の活性化エネルギーを比較し、2-ブテンの役割を明らかにすることを目的に、GAUSSIAN09 でクラスターモデルでの検討を行った。

活性種モデルは Fig. 1 に示す $[\text{Ni}]^* = [\text{Ni}(\text{O})_2\text{OH}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{H}_7]$ を採用した。

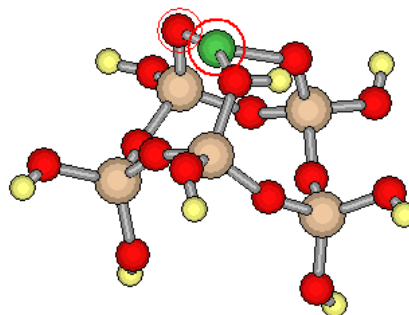


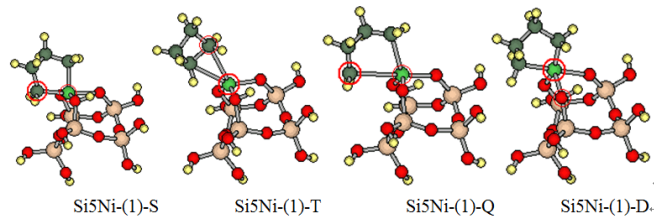
Fig.1 A structure of $[\text{Ni}(\text{O})_2\text{OH}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{H}_7]$: a green ball is nickel, pink balls are silicon, red balls are oxygen, and yellow balls are hydrogen.

計算は密度汎関数法 B3LYP で H、C、O には 6-31g(d) の基底関数を Si、Ni には ECP:lanl2dz の基底関数を用いた。構造最適化には、シリカ担体のモデルの($\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{H}_7$)座標を固定し、Ni 錯体とオレフィンの構造を最適化し、全エネルギーが Ni の酸化数とスピン多重度によってどのように変わるかを調べた。

Ni の各酸化数とスピン状態に対する全エネルギー(a.u.)とメタラサイクル生成熱($\Delta E'$ (kJ/mol))を、計算した結果、singlet、triplet、doublet ではメタラサイクルが生成し、生成熱は singlet>doublet>triplet の順に大きくなり、quintet、quartet ではサイクル生成までに至らず生成熱も小さいことが分かった。

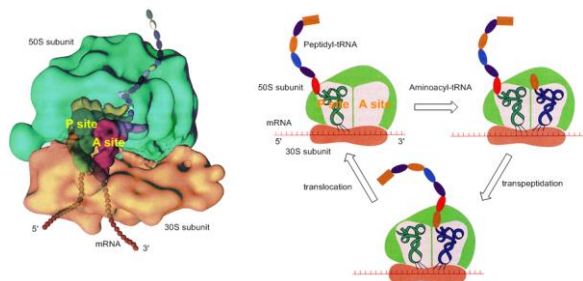
Model		Total energy (a.u.)	ΔE (kcal/mol)	structure
Ethylene		-78.5777486		
[Ni] $^{+2}$: d^8 singlet	Ni(+2): d^8 singlet	-1322.6778226		
[Ni] $^{+2}$: d^9 doublet	Ni(+1): d^9 doublet	-1322.7770460		
[Ni] $^{+4}$: d^6 singlet	Ni(+4): d^6 singlet	-1479.8758879	-26.7	[Ni] $^{+4}$ cyclopentane
	Ni(+4): d^6 triplet	-1479.9220706	-55.7	[Ni] $^{+4}$ cyclobutane
	Ni(+4): d^6 quintet	-1479.8391457	-3.7	[Ni] $^{+4}$ cyclopentane
	Ni(+3): d^7 doublet	-1479.9954085	-39.4	[Ni] $^{+3}$ cyclopentane

構造は下記の通りである。

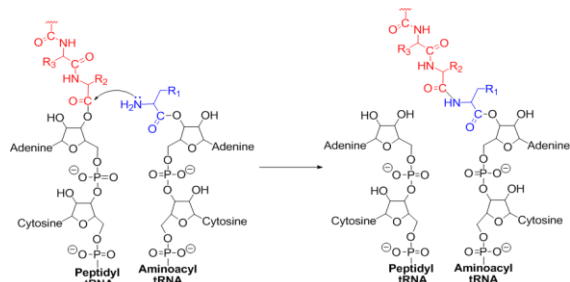


3. リボソームにおけるペプチド結合形成の反応機構の解析(福島)

リボソームは 50S と 30S と呼ばれる大小二つのサブユニットとその周辺に結合しているペプチドからなる巨大な複合体である。50S と 30S の二つのサブユニットはともに RNA からなり、ペプチド合成が行われる活性中心の “Peptidyl Transferase Center (PTC)” は 50S サブユニットにある。

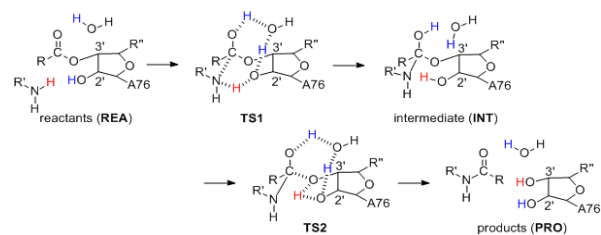


PTC におけるペプチジル tRNA のペプチド基とアミノアシル tRNA のアミノ基との反応を示す。この反応はエステル結合とアミノ基とからアミド(ペプチド結合)が形成される反応であり、化学的には発熱的に進行する過程である。



ペプチジル tRNA とアミノアシル tRNA によるペプチド結合の形成

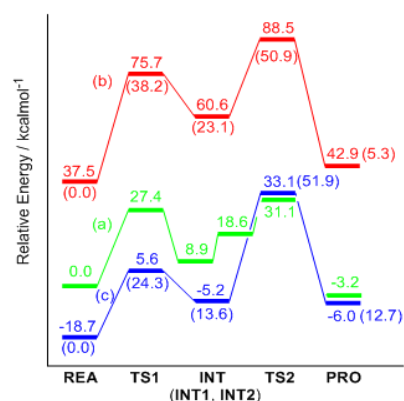
これらの条件を満たす反応機構として、プロトンシャトル機構を提唱し、反応過程の構造およびエネルギー変化を Gaussian09 の ONIOM 法を用いた量子化学計算で求めた。



プロトンシャトル機構

プロトンシャトル機構は、四面体型中間体を経由する段階的な反応機構で、二つの遷移状態(TS1, TS2)はいずれも 3 個のプロトンの移動を伴った環状の遷移状態である。分子構造は Protein Data Bank の X 線構造データを用いて作成し、全体で 2354 原子、64 原子からなる反応の中心部分は B3LYP/6-31G(d,p)、周辺部分は分子力学法の Amber で計算した。

活性中心のみを取り出して最適化を行ったクラスターモデル計算(a)では、遷移状態の相対的なエネルギーはそれぞれ 27.4 kcal/mol および 31.1 kcal/mol であった。静電的な効果を考慮せずに行った ONIOM 計算(b)では、reactant を基準とする相対的な遷移状態のエネルギーはそれぞれ 38.2 kcal/mol および 50.9 kcal/mol であった。



プロトンシャトル機構によるペプチド結合形成反応のエネルギー図。

(a) B3LYP/6-31G(d,p)法による活性中心のみのクラスター計算。(b) ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):Amber)法, electronic embedding なし。(c) ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):Amber)法, electronic embedding あり。

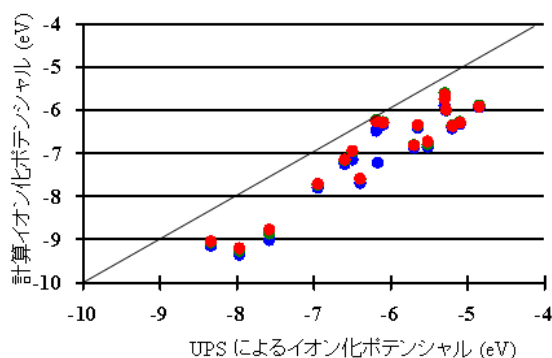
また、静電的な効果を考慮して行った ONIOM 計算(c)では、reactant を基準とする相対的な遷移状態のエネルギーはそれぞれ 24.3 kcal/mol および 51.9 kcal/mol であった。これらの結果より、リボソームにおけるペプチド結合の形成反応は活性中心 PTC 内では立体的な制約によって、クラスターモデルよりも活性化エネルギーが高くなるが、静電的な効果によって一段階目の遷移状態が安定化されることが示唆された。しかし、二段階目の遷移状態は PTC の立体的制約によってエネルギーが高くなるだけでなく、静電的な安定化もほとんど受けないことが明らかになり、このことは、我々が計算したプロトンシャトル機構の二段階目には、見直しが必要であることを示唆している。

4. 有機機能性薄膜材料の物性推算(齋藤)

物性推算においては Organic Electronics, 2009, 10, 515 に実験的に求められている電子親和力とイオン化ポテンシャルを量子化学計算でどこまで推算できるかを計算の精度、理論を変えながら検討した。

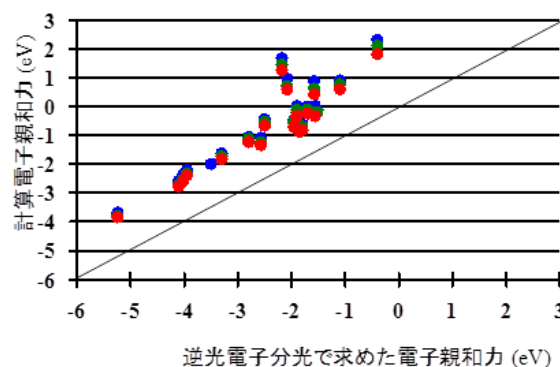
Koopman の定理から分子の HOMO と LUMO から電子親和力とイオン化ポテンシャルを推算できることが知られているが相関が低く、実用材料として研究開発に活用できない。そこで基底状態とカチオン状態のエネルギーの差と基底状態とアニオン状態のエネルギーの差から電子親和力とイオン化ポテンシャルを算出し、実験値と比較した。

GAUSSIAN2009 を用い、B3LYP/6-31G* で文献に記載された実験値を計算した結果と比較した。イオン化ポテンシャルの推算結果は UPS による測定結果と良い相関を示した。計算結果をもとに分子設計が可能であると判断される。



尚、基底状態における構造でイオンと基底状態のエネルギー差を求めた結果を青、イオン状態の構造と基底状態構造の全エネルギーの差から求めた結果を緑、さらに、零点振動補正を行った結果を赤で示した。

同様に電子親和力も良い相関を得た。尚、相関から外れている点の分子はベンゼンやトリアジンで、対称性が高いことからヤンテラー効果が影響していると考えられる。通常、有機電子材料で用いる分子は対称性が無いことが多く、実用上問題ないと考えられる。

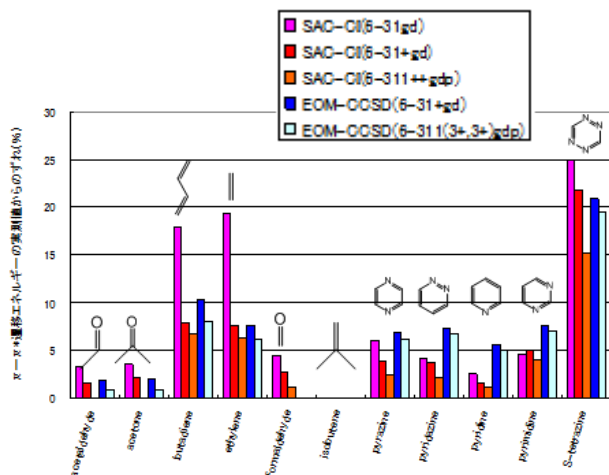


以上のことからイオン化ポテンシャルも電子親和力もイオン状態の構造での全エネルギーと基底状態の全エネルギーとの差を求め、零点振動補正を行うことでより、実験に対応する実験結果を推算できることが分かった。

実際に企業研究では類似化合物の検討を行うが、周辺の分子の影響が大きく効いており、均一誘電体として溶媒効果を入れた計算を行えば絶対値に近い結果が得られることも確認している。

OSAC-CIを用いた遷移エネルギー

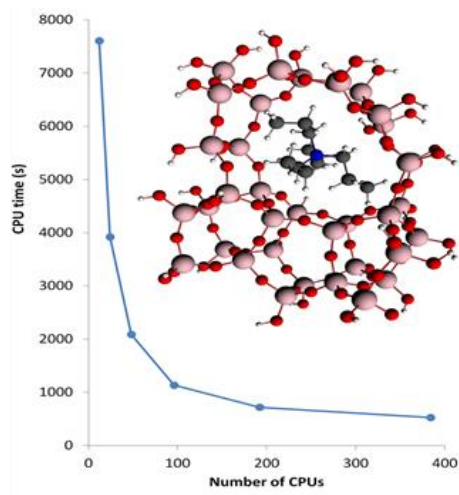
各分子の遷移エネルギーを実測値と対比した結果を示す。かなり良い精度で計算値は実験を再現しているが、GAUSSIAN 搭載の SAC-CI はソフト上並列計算ができないため、簡単な分子でも計算時間がかかってしまう。対称性が低い分子に対しては合成に対する時間より計算時間が必要なためモデル化合物での解析に活用することが良いことが分かった。



計算ソフトの性能評価

ADF(森)

量子化学計算のソフトで各種機能を持った ADF の計算の並列計算の効率を示す。大型計算機を用いれば高精度の計算を短時間でできることが分かった。



有機物結晶の電子移動性についてはバンド伝導とホッピング伝導が考えられているが、いずれが正しいかわかっていない。比較計算を行ったところ有機半導体の電子移動の速度はバンド伝導のほうがより実験値に近いことが判った。今後の研究開発に計算化学の活用が可能であることが示されたため、各社での活用が促された。

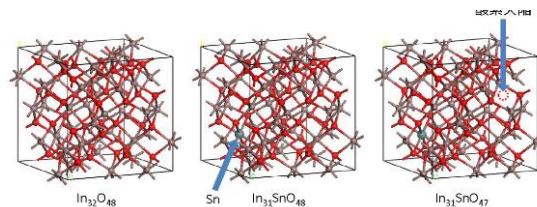
Forcite(桑原)

分子力学のソフトである Forcite ポリエチレンのアモルファス構造を使用し計算した。並列計算の効率は高く130000原子程度のポリエチレン分子でも40分程度の計算で終了することが判り実用的なレベルであること

を確認した。

CASTEP(桑原)

バンド計算ソフト CASTEP を用いた無機酸化物 ITO の電子状態解析を行った。



In₂O₃, In₃₁SnO₄₈, In₃₁SnO₄₇ の構造を第一原理分子動力学で決定し 1 点計算することでバンドギャップを求めたところ sX-LDA 法で 2.5eV と実験を再現したが sX-LDA 法の K-points で Γ point のみの 1 点計算で計算時間は 144core の並列でも 4 日間を要した。実用的には更に大きな系を必要とするためモデル化合物の計算により傾向を把握するには適していると考えられる。

まとめ、今後の課題

スパコンを用いた計算科学は実用的な計算時間で多くの情報を提供することが分かった。今後実用計算に活用していく。

本検討は JACI 次世代計算化学技術のメンバーが共同して行った成果で項目毎の()内の担当者が中心として行った結果である。