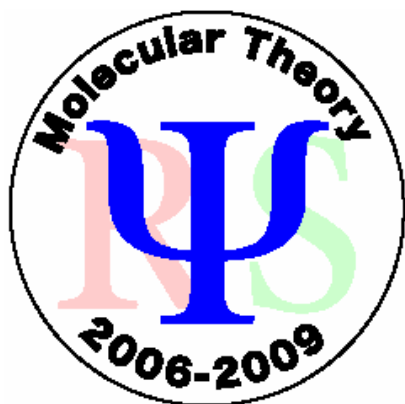


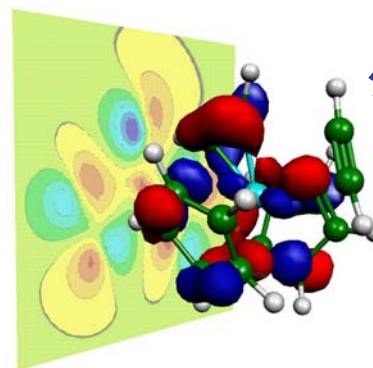
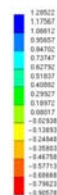
理論化学・計算化学の現状と展開

特定領域研究「実在系の分子理論」を中心に



大規模化

高精度化



ダイナミクス

統計性

榎 茂好

(京大院工 分子工学専攻)

物理、生物学と比較した場合の 化学の特徴

化学の特徴:

化学結合を作る、切断する。

新しい物質を創製する。

新しい物質の性質を解明する。

化学分野での興味:

(人の役に立つ) これまでにない分子の合成とその性質解明

(人の役に立つ) これまでにない化学結合の創出

(人の役に立つ) これまでにない化学反応の開発とその制御

理論化学・計算化学の役割

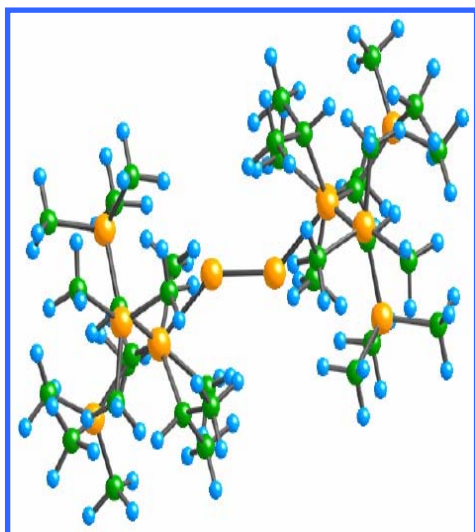
本質の解明、微視的視点からの理解、新しい概念、法則の提案
理論先導的予測

化学反応：化学結合の生成、切断

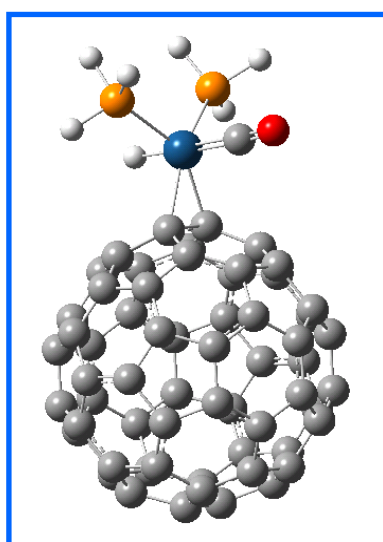
ビーカーやフラスコの中の化学反応 ($A \rightarrow B$)

- 多数の分子 (6×10^{23} 個程度) がその 100-10000 倍位の溶媒分子の中で、触媒などの存在下反応。
- 1つの分子の電子状態は Schrödinger 方程式で規定される。
- 多数の分子は全て同じ状態ではなく、Boltzmann 分布に従っている。
- 全ての A 分子が同時に B になるわけではない。
- 量子化学 (電子状態理論) と統計理論双方からの観点とアプローチが必要。

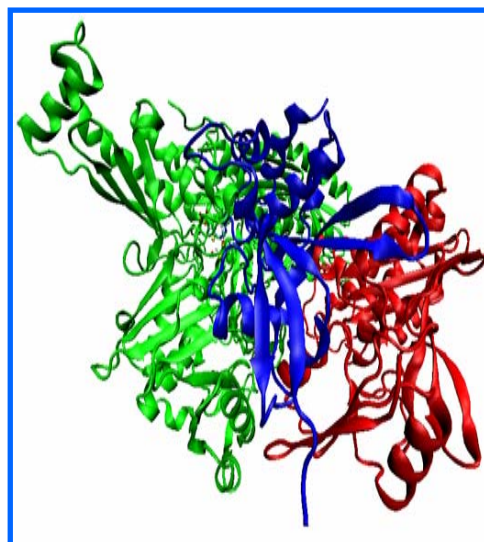
化学分野での最近興味を持たれている 分子・分子複合系



Si-Si三重結合分子

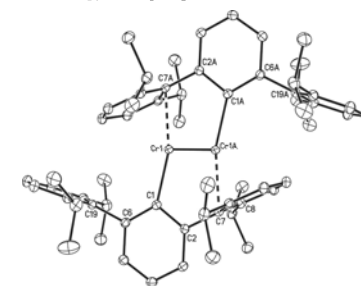


フラーレンやCN



金属タンパク

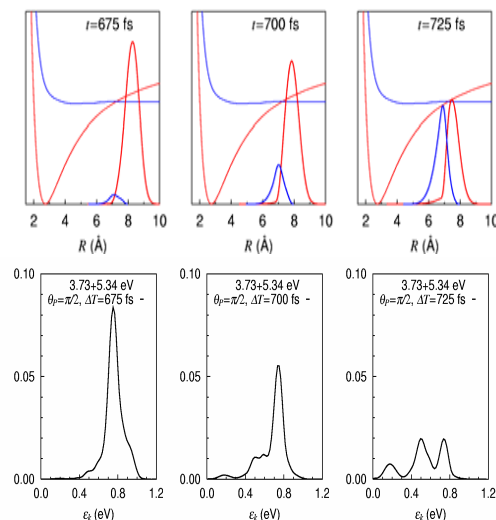
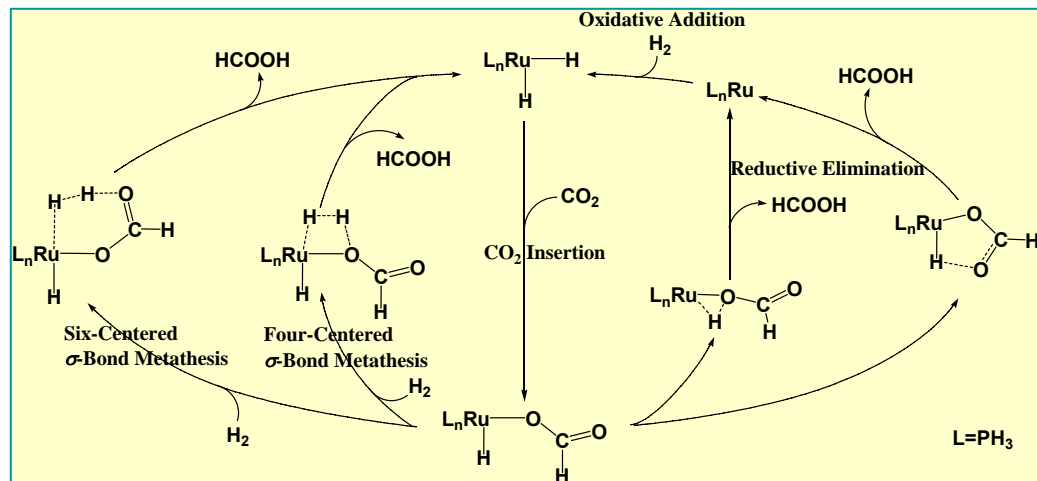
Cr 二核錯体
Pt二核錯体



複雑な電子状態の分子

大きな分子、複合系、超分子、複雑な電子状態
動的ふるまい(揺らぎ・ダイナミクス)を持つ系

化学分野での最近興味を持たれている反応



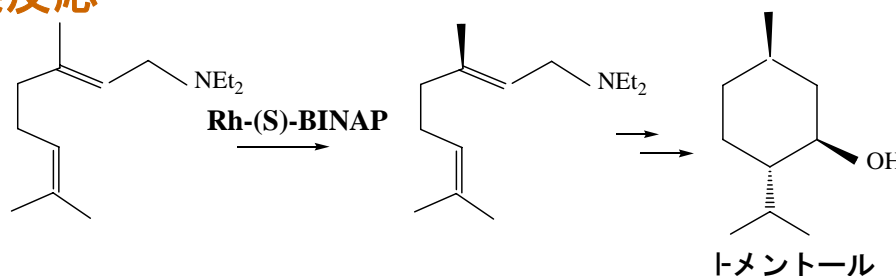
高活性・高選択的触媒反応

立体選択性=98:2

$$\Delta G^{0\ddagger}(\text{R}) - \Delta G^{0\ddagger}(\text{L})$$

$$= 9.7 \text{ kJ/mol}$$

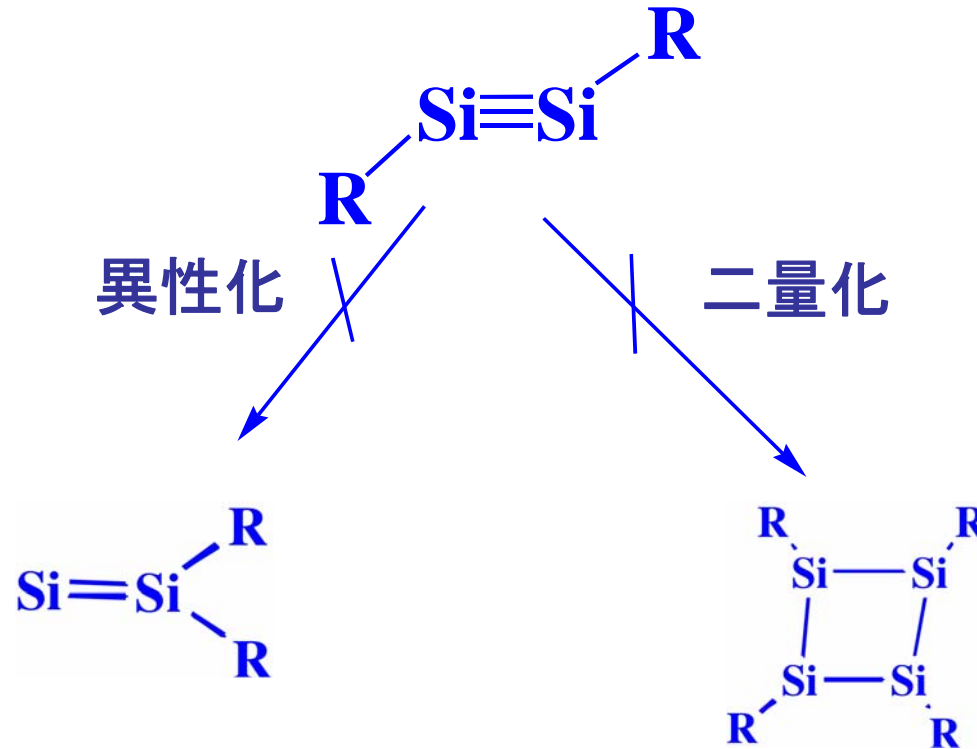
$$= 2.3 \text{ kcal/mol}$$



複雑な反応機構の反応、高選択的触媒反応、金属酵素反応
 光励起・失活・光誘起電子移動、超高速過程(電子ダイナミクス)
 遷移状態構造とエネルギーについて0.03 Å、1kcal/mol以内

分子の設計

置換基によるSi-Si三重結合の安定化



アセチレンは直線構造なのにケイ素類似体はトランスベント構造 なぜ？

アセチレンは安定なのに、ケイ素類似体は不安定、なぜ？

どうしたらSi-Si三重結合を作ることが出来るだろう？

周期表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	¹ H																	² He
2	³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg											¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	^L	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	^A															
		^L	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
		^A	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	

Legend:

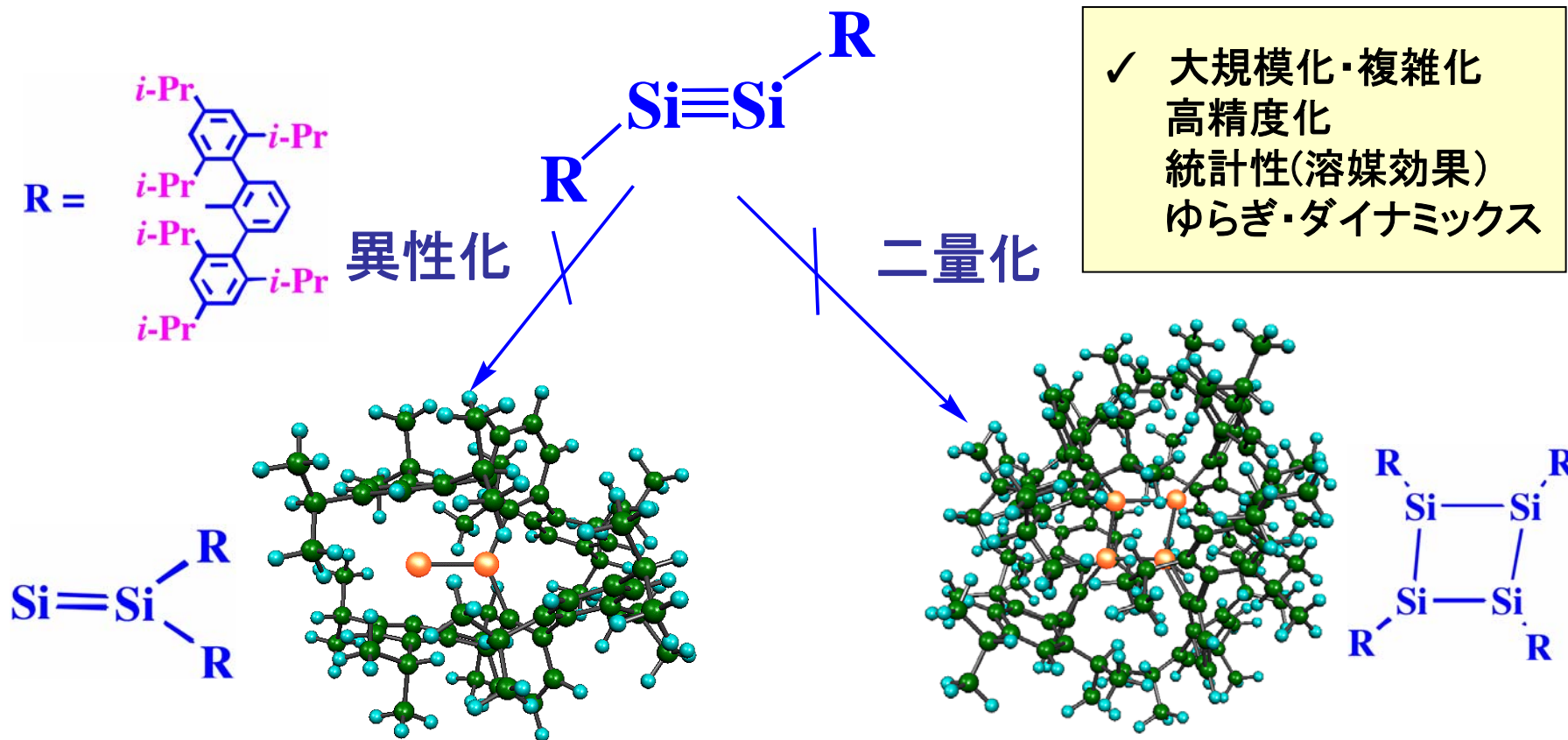
- Metals (Orange)
- Metalloids (Light Green)
- Non-metals (Cyan)
- Transition Metals (Yellow)
- Gases (Pink)

Copyright © 2002 F&ES

炭素はケイ素と同じ14族元素
しかし、ケイ素やゲルマニウムは炭素と大きく異なる

分子の理論設計

置換基によるSi≡Si三重結合の安定化

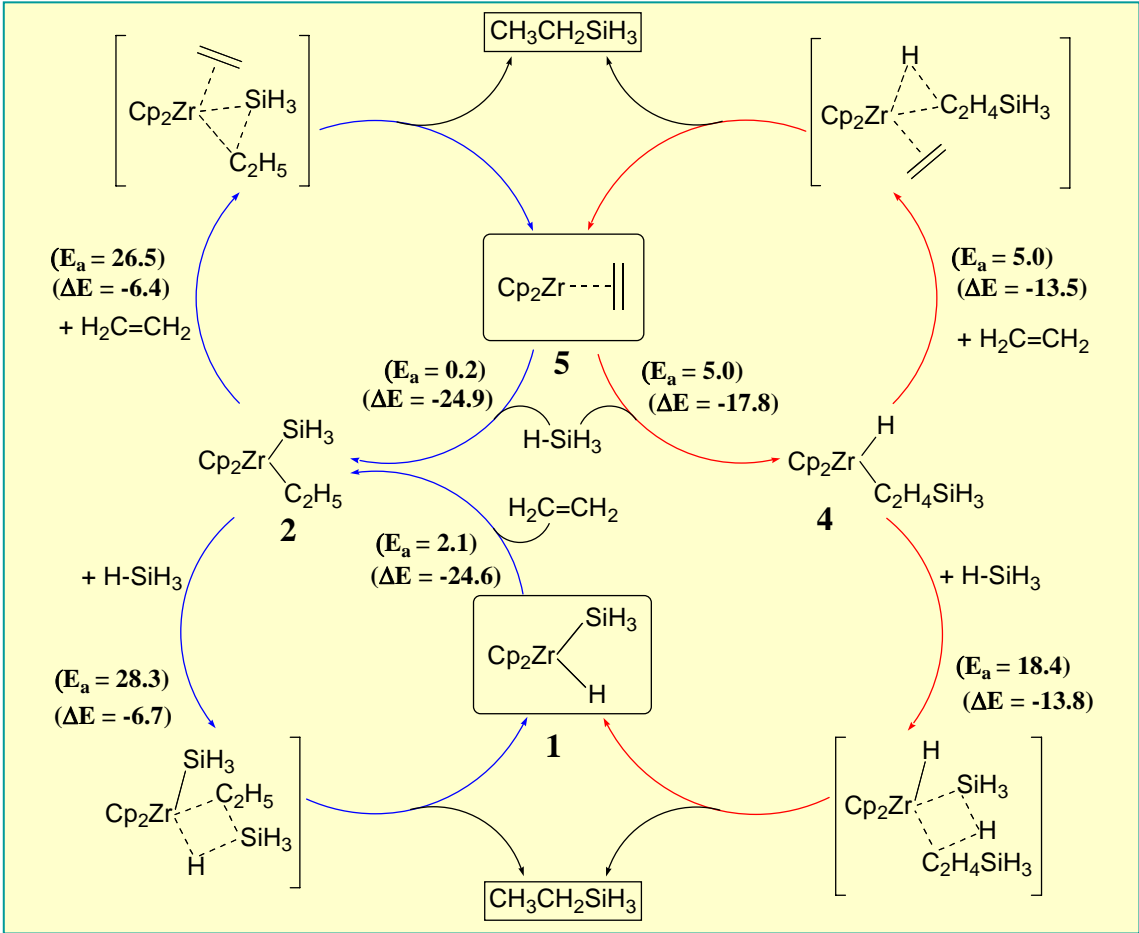


イソプロピル基 (i-Pr) ならOK. メチル基 (CH_3) ではだめ。

理論的予測に成功。リアル系での理論研究が重要。

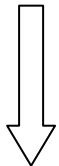
反応機構解明

複雑な触媒反応の反応機構



✓ 大規模化・複雑化
高精度化
統計性(溶媒効果)
ダイナミクス

赤線: 実験分野で提案されたルート

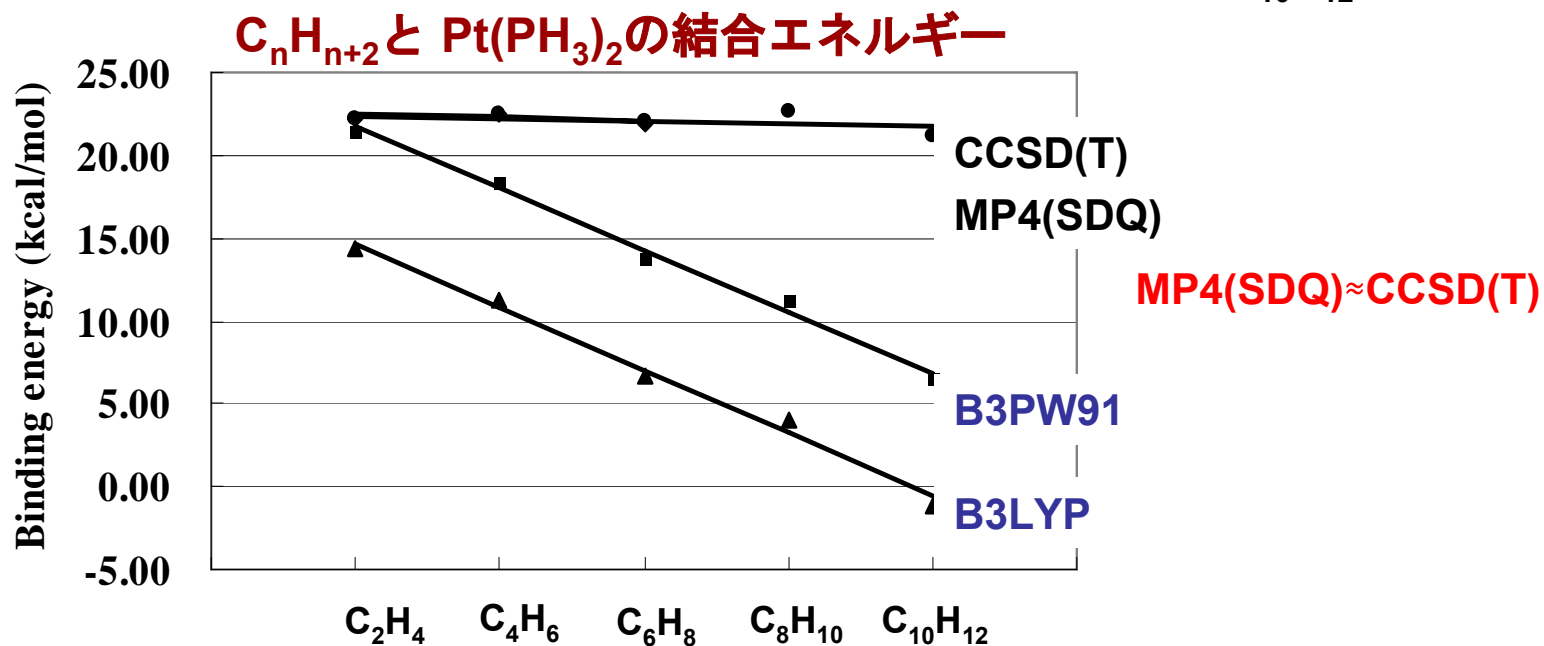
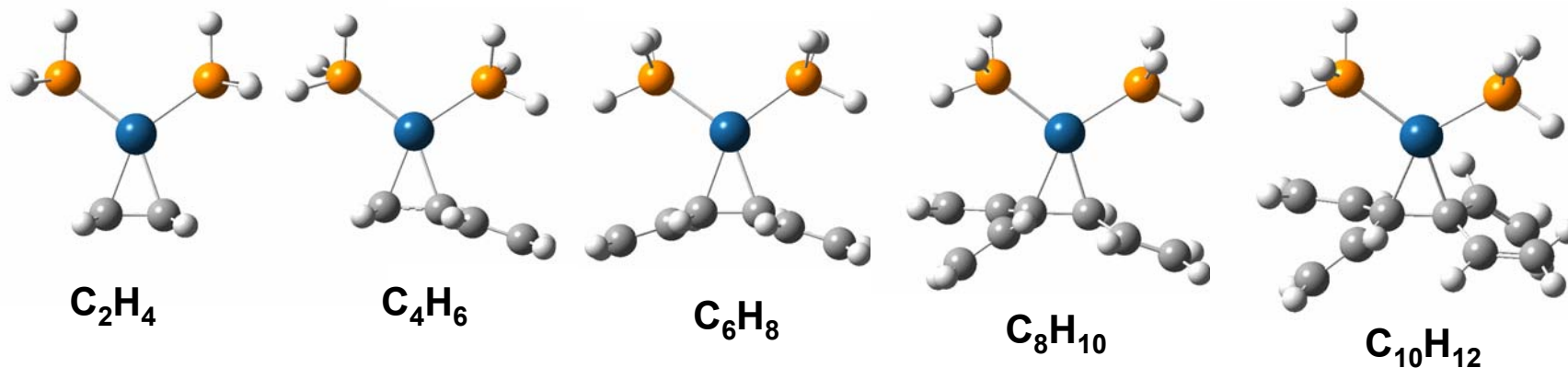


理論計算から
青線も通ることが判明

Sakaki et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005.

複雑な反応の精緻な解析 ⇒ 正しい反応理解 ⇒ 反応設計・制御

Post Hartree-Fock法の高精度化・高速化



DFT法は金属錯体の結合エネルギーを過小評価.

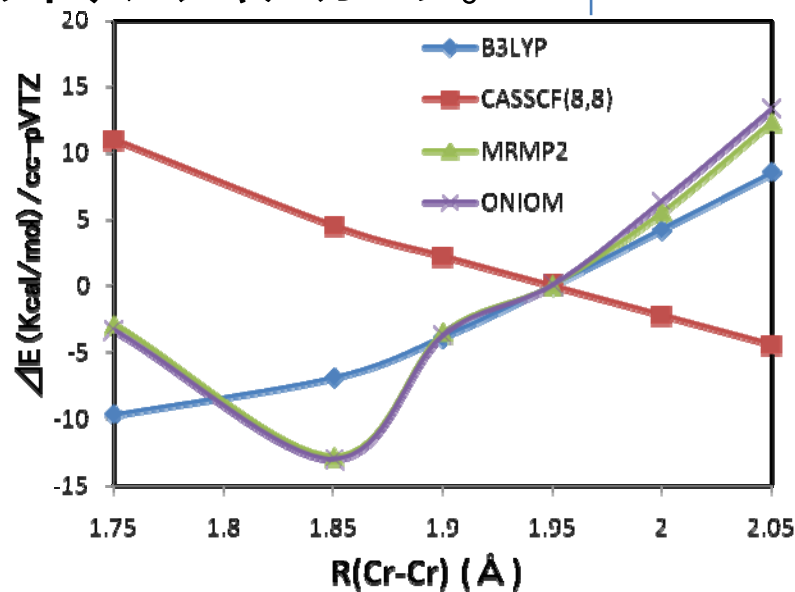
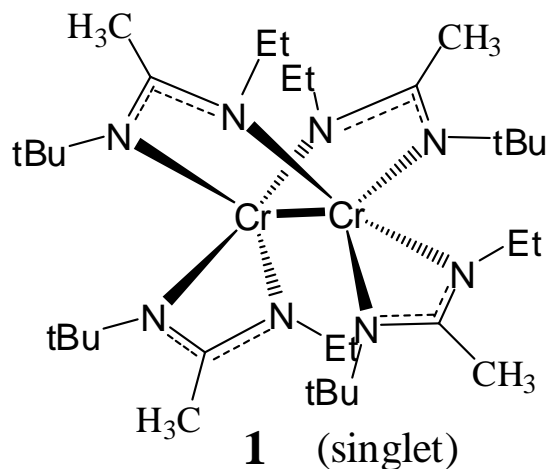
Ikeda, Nakao, Sato, Sakaki JPC A 111, 7124 (2007)

Ikeda, Kameno, Nakao, Sato, Sakaki JPC A 109, 8055 (2005)

Cr(I)二核錯体のCr-Cr間結合距離

Real系(ONIOM: cc-pVTZ)のポテンシャルカーブ。

↓ X線構造



DFT:過小評価

CAASF(8,8): バウンドしない

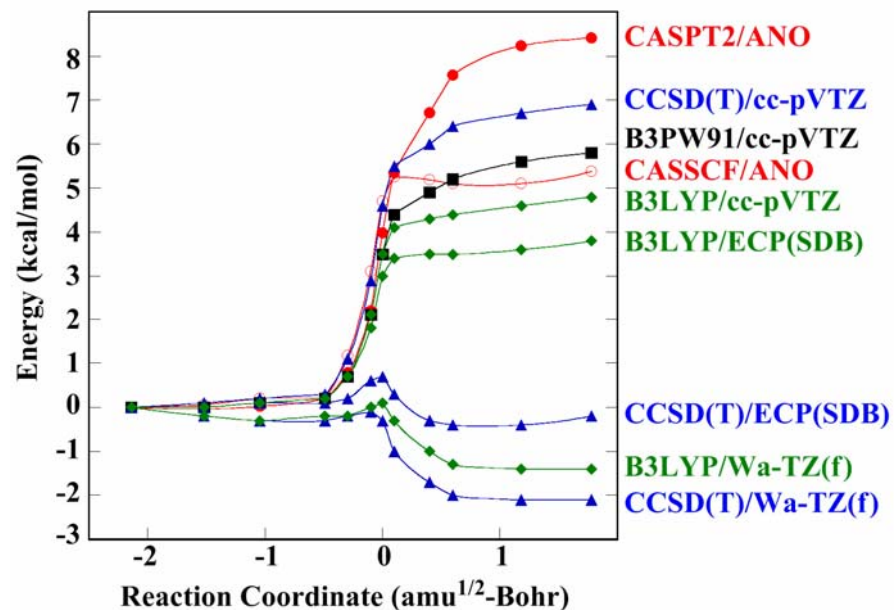
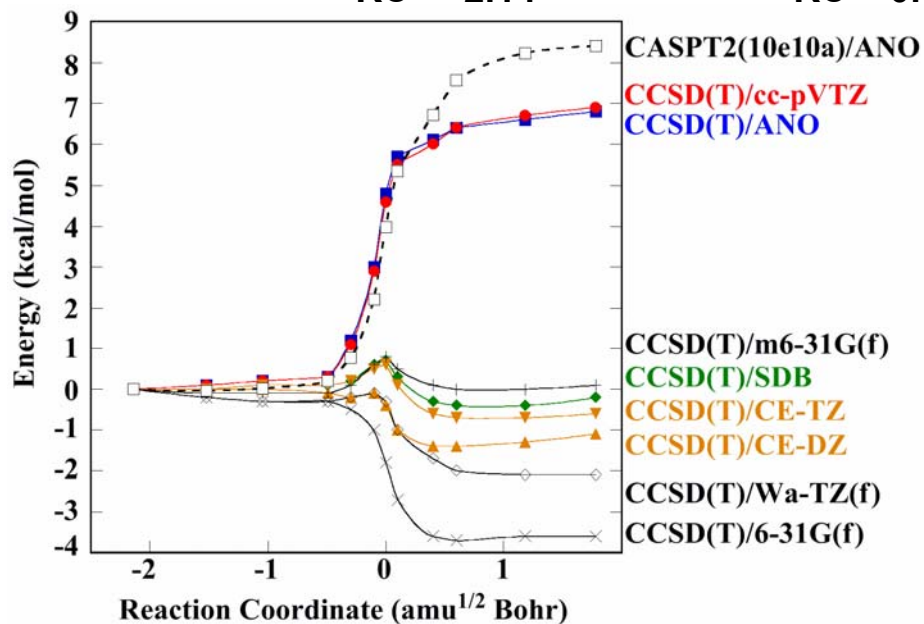
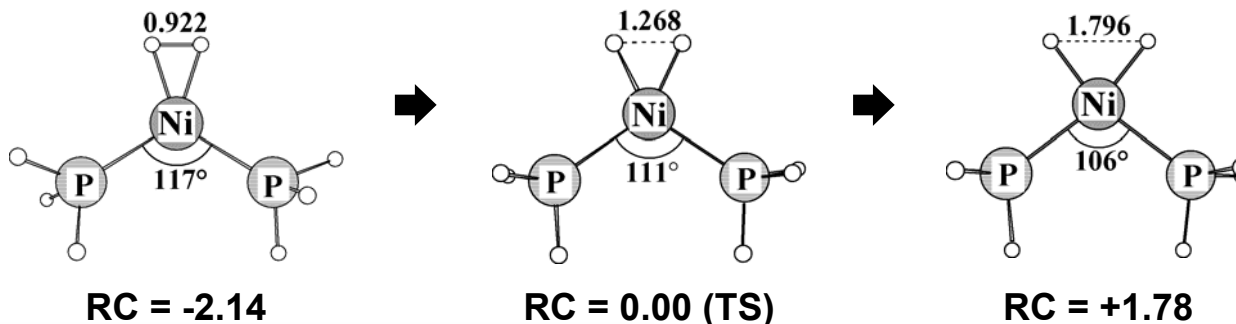
MRMP2: R=1.85 Åが安定

静的相関と動的相関、双方が重要。

DFT法は著しく過小評価

→ post Hartree-Fock法の高精度化、高速化が不可欠

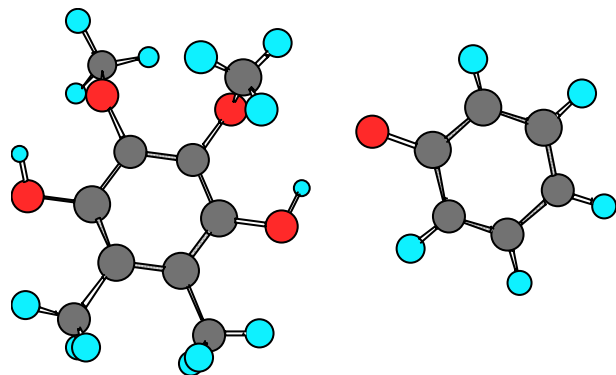
反応における理論的方法の比較



CASPT2、CCSD(T)法は信頼できる結果を与える。
DFT法は悪くは無いが、反応熱を過小評価

化学反応ダイナミクス 反応の本質の理解

ユビキノールの電子・プロトン移動反応



$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.7$$

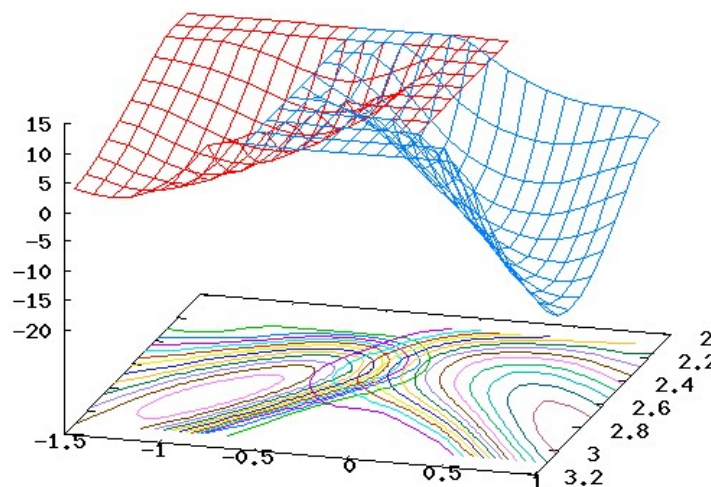
← 予想通り

$$E_{\text{a}}(\text{H}) = 8.3 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{a}}(\text{D}) = 8.0 \text{ kcal/mol}$$

← $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ に矛盾

- 大規模化・複雑化
- ✓ 高精度化
- ✓ 統計性(溶媒効果)
- ✓ ダイナックス



自由エネルギー面

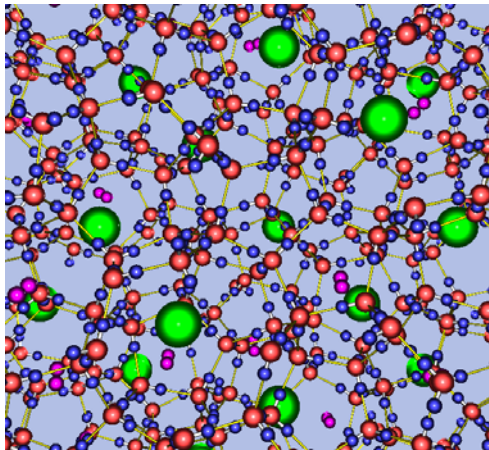
真の姿と正しい理解: ポテンシャル面, 溶媒ゆらぎ, トンネル効果

Kato, Yamamoto, JACS(2006)

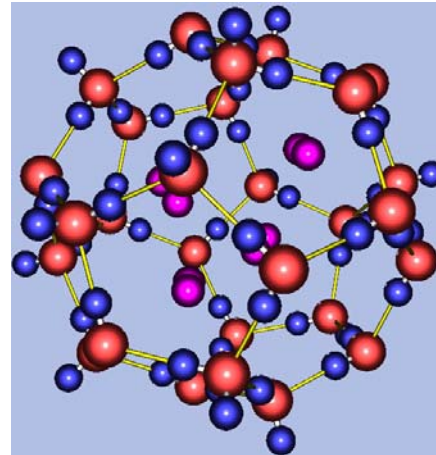
統計性の考慮: 分子集団の構造

- ✓ 大規模化・複雑化
高精度化
- ✓ 統計性(溶媒効果)
- ✓ ダイナミックス・ゆらぎ

クラスレートの構造

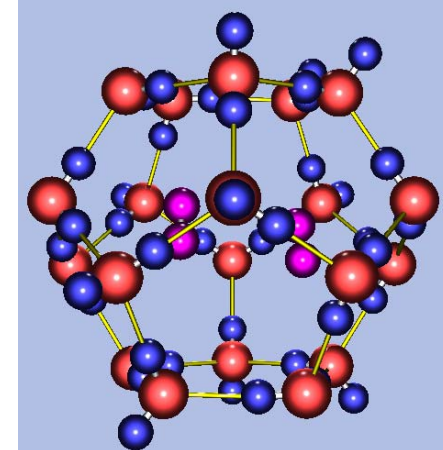


水素分子のクラスレート



16面体

水素最大4分子内包



12面体

水素 1-2分子内包

水素分子内包クラスレートの安定性と構造解明に成功
(古典力学と統計力学)

H. Tanaka *J. Chem. Phys.* (2004).

化学反応の分子動力学(MD)シミュレーションは現状では不可能

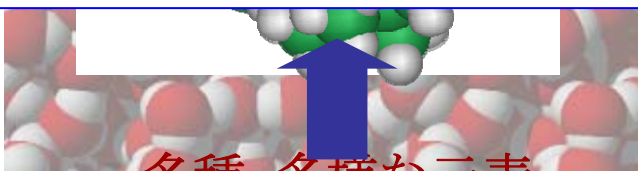
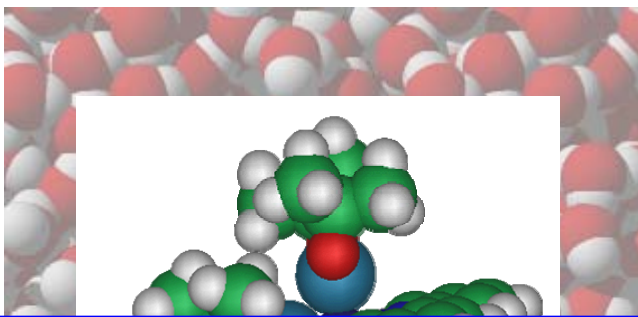
現在の分子理論に要求される条件

電子状態理論

大規模化
高精度化

分子基礎理論

理論の深化
Beyond BO近似
相対論効果



多種・多様な元素
大規模系
複雑な構造
複雑な電子状態
フレキシブルな構造
高速過程

ダイナミクス理論

大規模化
電子ダイナミクス

統計理論

置換基などのゆらぎ
統計性、溶媒効果

量子論と統計理論の融合・統合

分子理論の現状と展開

- Schrödinger方程式の厳密解、Giant-SAC(中辻)
- 高精度大規模計算法、相対論効果、新しいfunctionalの開発(平尾)
- 高精度電子相関理論(天能)
- 多参照DFT法(山口)
- FMO法(北浦)
- Elongation法(青木)
- MDと電子状態計算、自由エネルギー表面での反応化学(長岡)
- 溶媒効果(RISM;平田、加藤、佐藤)
- Beyond B-O近似の方法:電子と原子核を等価に取り扱う(中井)(立川)
- MP法の高速化:
 - 新しい並列化アルゴリズム(永瀬)
 - Divide Conquer法によるMP2の高速化, CCSD(T)への展開(中井)
- 1電子演算子による官能基効果考慮CCSD(T)の大規模計算(榊)
- DFT法の新しいfunctional(常田)
- 相対論効果の考慮(中嶋)(波田)
- 分子動力学シミュレーション(岡崎、田中)

電子状態計算でのゆらぎ、振動、統計性の考慮

- 最も難しく、挑戦的：
分子動力学計算では平衡構造、それに基づく自由エネルギー差を求めることは容易。
遷移状態や活性化エネルギーを持つ化学反応での構造変化を分子動力学計算で求めることは極めて困難。(長岡が挑戦的研究を開始)
- 可能な一つの方法
分子動力学計算から溶媒系が溶質分子、その構成原子にどのような平均的ポテンシャルを与えるか、を求め、その平均的ポテンシャル下で構造変化を求める。(加藤らがアプローチ)
- 振動波動関数の利用
平衡構造、遷移状態などで振動波動関数を計算するが、それを利用して、構造の柔軟さと電子状態の関連を検討する。

次世代スパコンによる新しい展開： 大規模系の高精度理論研究

金属タンパク、ナノスケール触媒分子、カーボンナノチューブや
フラーレンなどのナノ分子の高精度理論研究：

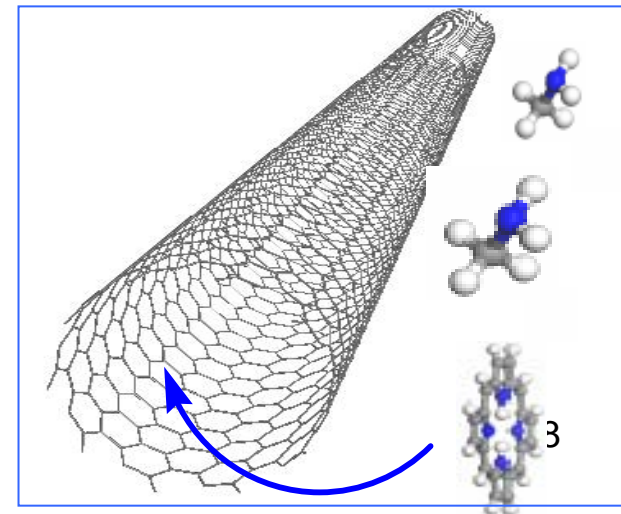
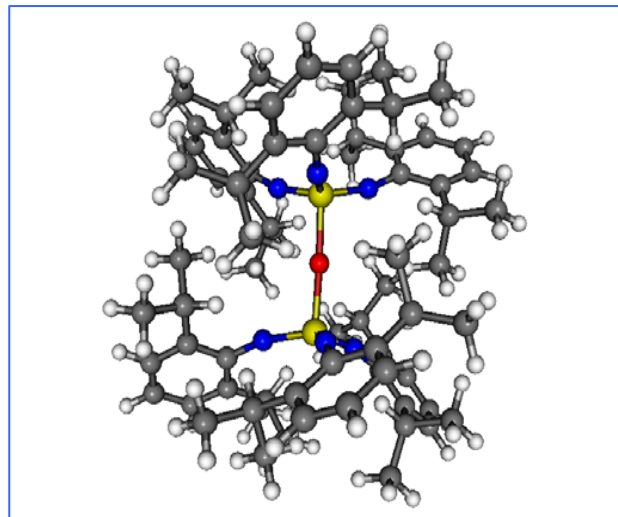
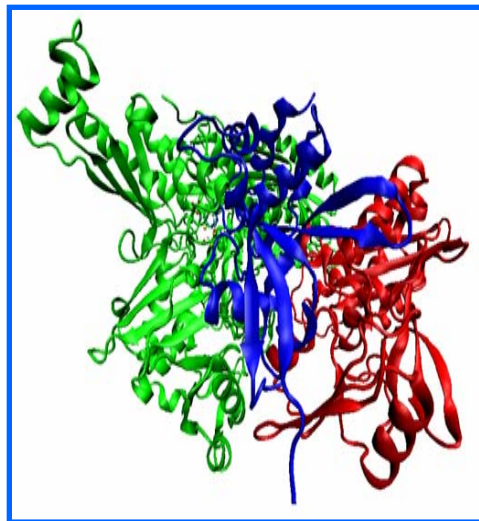
現状： **QM/MM, ONIOM(DFT:MM)**

将来： **QM部分の拡大と高精度化**

最重要部分；**CCSD(T), CAS-PT2, or MR-CI**

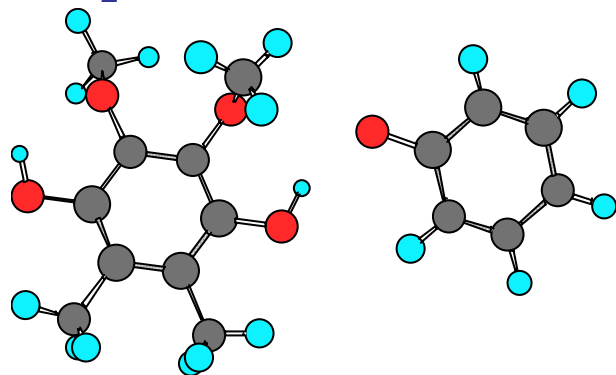
第2層部分；**MP2**

(最外殻； **DFT or MM**)



次世代スパコンによる新しい展開： 反応ダイナミクスの大規模化

ユビキノールの電子・プロトン移動反応



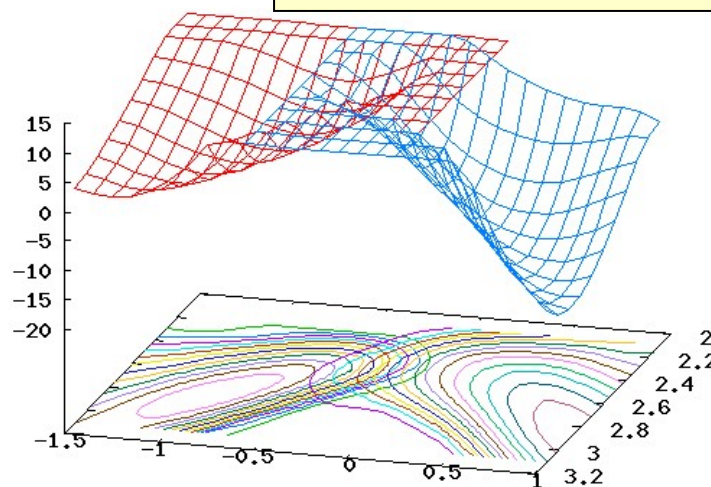
現状：2次元自由エネルギー面
による反応ダイナミクス



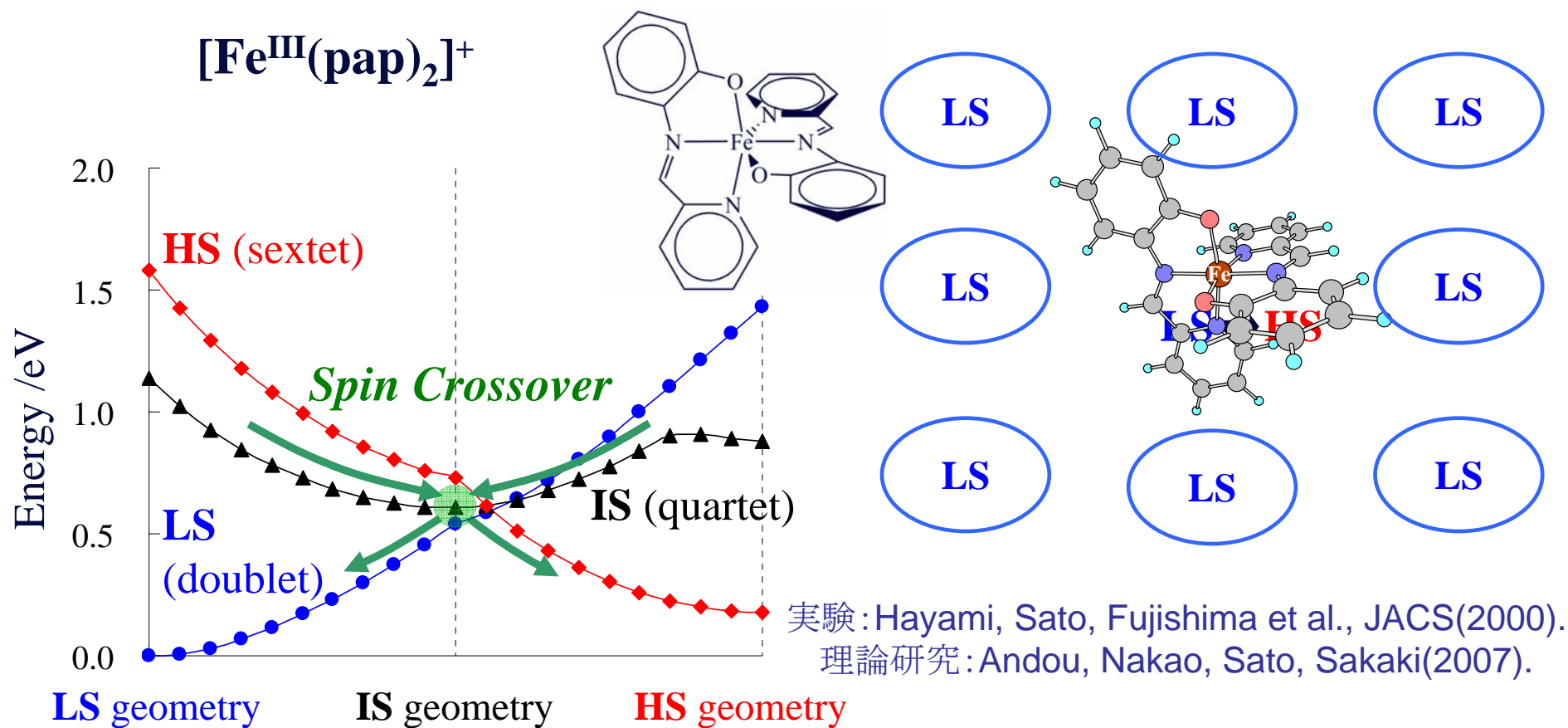
多次元自由エネルギー面の構築
(高精度電子状態理論とMDシミュレーション)

大規模化・複雑化

- ✓ 高精度化
- ✓ 統計性(溶媒効果)
- ✓ ダイナックス



次世代スパコンによる新しい展開： 分子素子の理論設計



将来: 周囲の効果を取り込んだ多次元のポテンシャル面の作製
深い理解と理論的分子設計が可能に

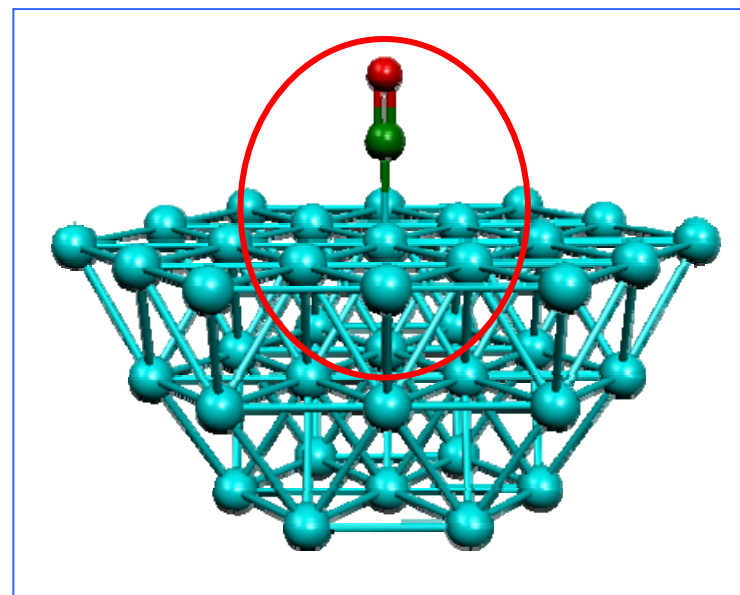
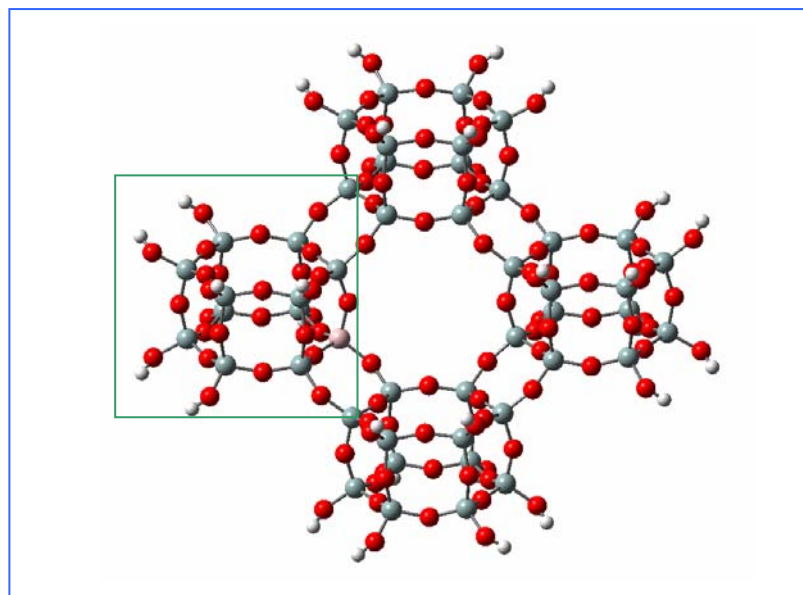
次世代スパコンによる新しい展開： 固体触媒・金属表面の化学反応

現状： **DFT法**、**ONIOM(DFT:MM)法**

将来： **CCSD(T)法**、**CAS-PT2法**

Devide-Conquer+並列化

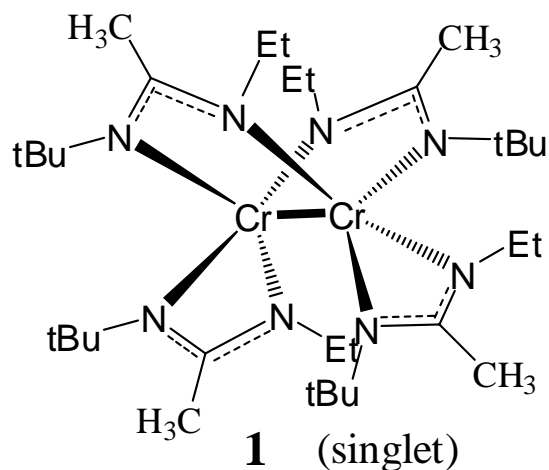
1電子演算子による周囲の電子的効果の取り込み



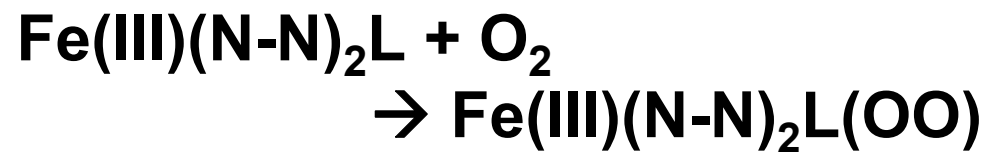
次世代スパコンによる新しい展開： 複雑な電子状態の分子や反応

現状： **CASPT2(14e, 14o)**

将来： **CAS-CC(30e, 30o), MR-SDCI+Q**



固体触媒と酸素、**NO**の反応



次世代スパコンにより
理論化学・計算化学は新しい次元での
展開が可能！