

複合化学反応系の分子シミュレーション -第一原理シミュレーションから分子技術へ-

長岡 正隆^{1,2,3}

¹名古屋大学大学院情報科学研究科複雑系科学専攻, ²CREST-JST, ³京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

E-mail: mnagaoka@is.nagoya-u.ac.jp, Web Page: <http://www.ncube.human.nagoya-u.ac.jp/>

1. はじめに [1]

現在, 化学反応の計算科学的アプローチには大きく 2 つあると言えます. 1 つは「反応速度論」的アプローチです. それは, 予想される反応機構に応じて, 反応にあずかる試薬の濃度 (単位体積辺りの分子数や分圧など) に関する微分方程式系を立て, それらを解くことにより, 実験的に得られた生成物の反応機構を決定したり, 新たに合成したい生成物を求めるための反応機構を設計したりします [1]. もう 1 つは, もう少しミクロから化学物質を捉えて, 反応過程で起こる化学結合の切断と形成を原子レベルから知ろうとする「量子化学」的アプローチです [1]. この立場では, 原子レベルで個々の分子反応をイメージすることで, 生成物の分子構造や反応途中の原子の再配列機構を知って, 新しい分子合成設計へと結び付けたいという目的があります. 本来, 「試験管」の中で起こっている化学現象は同じですが, それを取り扱う立場の違いから, これまで, このように大きく 2 つの計算科学的アプローチがありました. しかし, 今日, 分子シミュレーションの普及に連れて発展してきた分子系に関する計算科学が, 2 つのアプローチを連続的に繋ぎつつあります [2, 3].

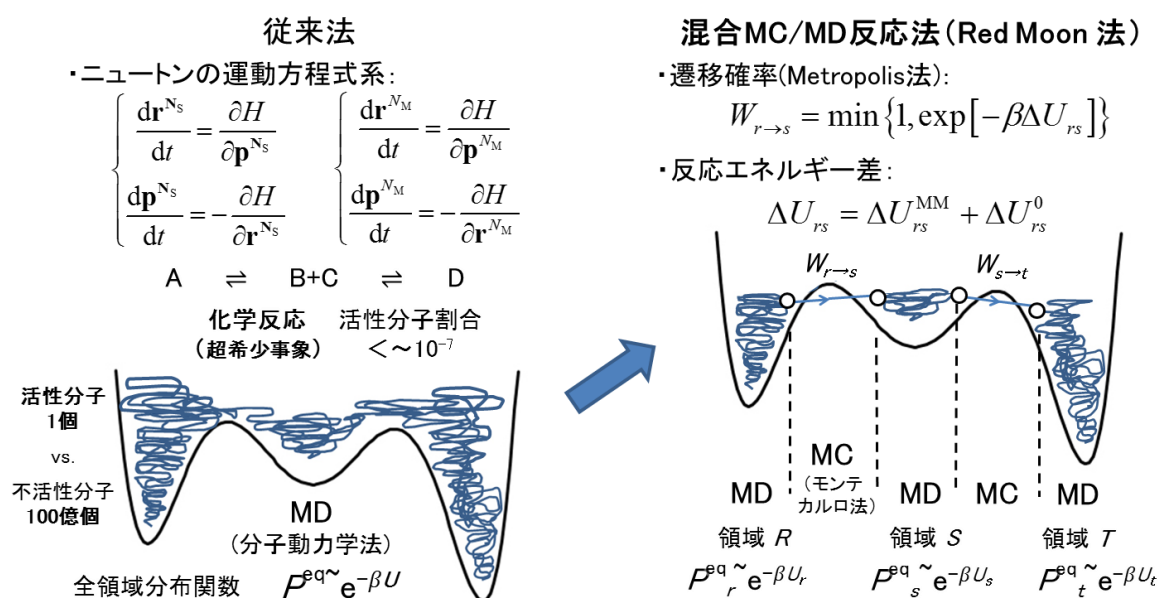


図1 混合 MC/MD 反応法 (Red Moon 法) の考え方 [3]

2. 分子凝集状態の計算科学が今できること

現実の分子凝集状態にある物質を理解しようとするアボガドロ数オーダーの分子数 (ビッグナンバーの一つ) を取り扱う必要があります. ところが今日の分子シミュレーションでは, 数十万個程度 ($\sim 10^5$ 個) の分子数を扱えばかなり高水準の計算です. しかしこれはアボガドロ数には桁違いに程遠い個数です. そこで計算化学者は, 水溶液中の化学反応を扱うとき, 水分子数数万個 ($\sim 10^4$ 個) を含む一辺が 100 Å 程度の立方体の基本セルを中心に据え, 周辺に等価なイメージセル群を仮定して, 周期境界条件の下で, それぞれ対応する分子群が同期して運動する無限周期系として取り扱うことによって, この問題を回避しています.

このように説明してくると, いずれにしても「化学反応現象」を計算科学的に直接的に取り扱うことは, 全く絶望的のように見えますが, 今日, 溶液・表面・生体分子の超大規模な電子状態計算やマルチ

スケール分子モデリング (QM/MM 法など) に基礎を置いた分子シミュレーションが普及し, 大量の原子運動情報に基づいた, 統計熱力学的な取り扱いや巧妙な理論的手法から, 反応速度や単一分子実験の測定値を予測するアトミスティックな先端分子シミュレーションが実現されつつあります.

本講演では, 多数の分子が集まった“分子凝集状態”で起こる複合化学反応の制御を目指して, ミクロに見ると非常に稀にしか起こらない化学反応 (超希少現象) を, 原子・分子情報を保持したままで取り扱う, 新しい計算分子技術である“混合 MC/MD 反応法 (Red Moon 法) [3]”を紹介します (図 1). まず, 光学純度 100% e.e.である *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中の(*R*)-2-クロボタン溶液がラセミ化 (~0% e.e.) する様子[3]を示した後, 具体的な応用例として, 二次電池の固体電解液相間 (SEI) 膜の生成過程について説明します[4]. 時間が許せば, 芳香族ポリアミド膜への適用[5]など (図 2) についても紹介したいと思います. 将来, これまで開発してきた手法群を統合して, マクロ化学現象シミュレーションの計算分子技術の汎用環境を提供したいと夢見ています[6].

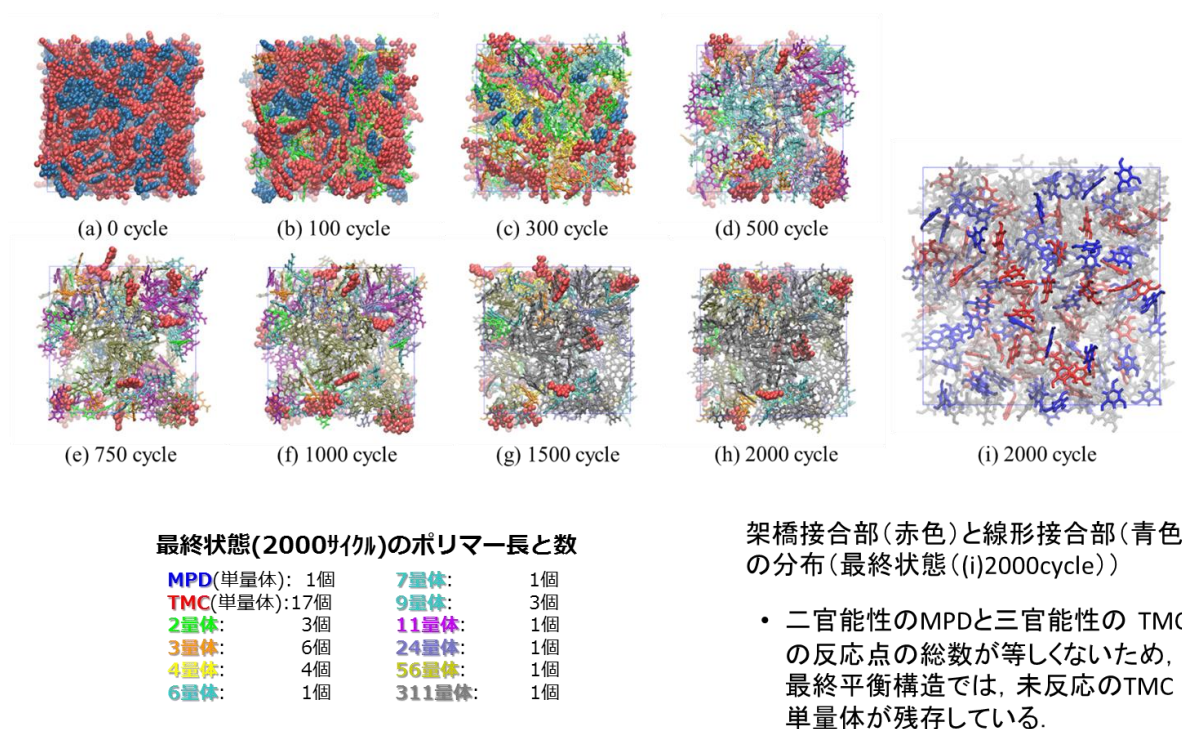


図 2 混合 MC/MD 反応法を用いた芳香族ポリアミド膜の重合過程 ((a)~(h)) と接合部分布 ((i)) [5]

参考文献

- [1] (a) スタインフェルド, フランシスコ, ハゼ(佐藤伸訳): 『化学動力学』, 東京化学同人(1995); (b) マッカーリ, サイモン(千原秀昭, 江口太郎, 齋藤一弥訳): 『物理化学 分子論的アプローチ(上)・(下)』, 東京化学同人(2000).
- [2] (a) J.-L. Rivail, M. Ruiz-López, X. Assfeld, Eds. “Quantum Modeling of Complex Molecular Systems”, Springer, (2015); (b) 長岡正隆, “化学反応の計算科学” (計算科学講座 第2部 計算科学の展開 第6巻 「分子システムの計算科学」第3章) 共立出版, 2010年; (c) 長岡正隆編著, 『すぐできる分子シミュレーションビギナーズマニュアル』, 講談社サイエンティフィク(2008).
- [3] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto and N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).
- [4] (a) N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai and M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014); (b) N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula and M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015).
- [5] Y. Suzuki, Y. Koyano and M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6776 (2015).
- [6] (a) 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST 「マクロ化学現象シミュレーションに向けた計算分子技術の構築」(代表 長岡正隆) (http://mt.jst.go.jp/researchers/masataka_nagaoka.html). (b) QM/MM シミュレーション支援アプリ QM/MM plus ver.1.0 (<http://www.hpc.co.jp/QMMM.index.html>).