

計算化学シミュレーションの技術支援への活用検討

岩田在博*

Consideration of Utilizing Computational Chemistry Simulations in Technical Support
Arihiro Iwata

This report investigates the applicability of computational chemistry methods within the context of technical consultations and support services offered for open-access equipment. The investigation involved the utilization of computational chemistry software to calculate ultraviolet-visible (UV-Vis) and infrared (IR) absorption spectra. The calculated spectra were subsequently compared against experimentally obtained data to assess the suitability of the employed methods.

1. 緒 言

有機材料は、軽量性、柔軟性、光学特性などの優れた特性を有するため、エレクトロニクス、医療、環境分野など幅広い分野で注目されている¹⁾。これらの材料の物性を正確に予測することは、新規材料の開発や既存材料の性能向上において重要である。近年、電子計算機の性能が著しく向上し²⁾、汎用のノートパソコンでも計算化学プログラムを並列で実行することが可能となった。これにより、従来では困難であった高度な計算を短時間で可能となり、有機材料の物性予測に新たな可能性を拓いている。弊所では、これまでに PM3、PM6 計算や HF/6-31G 計算手法を用いた研究開発や技術支援を行ってきた^{3,4)}。

MOPAC (Molecular Orbital PACKage) は、AM1、PM3、PM5 などの半経験的量子力学計算を行うための計算化学ソフトウェアであり⁵⁾、2021 年 8 月から無料配布が開始され、計算化学手法を用いた研究がさらに広がっている。GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) は、アイオワ州立大学の Mark Gordon 教授の研究室を中心に開発され、学術用途、商用に関して無償利用が可能である。このソフトウェアでは、Hartree-Fock (HF) 法や B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) 密度汎関数法などの計算が可能である⁶⁾。高度な計算ほど精度が高くなる反面、計算時間が長くなるという課題がある。一方で近似計算は短時間で実行できるが精度の問題がある。

そこで、本研究では、紫外可視吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルを計算化学プログラムで推算し、その結果を実測値と比較することで、その計算法が技術相談や開放機器の技術支援に活用可能かどうかを検討した。

2. 実験方法

2・1 量子化学計算

分子モデルは Winmostar V6 を用いて構築し、簡易分子力場法で構造最適化を行ったものを初期構造とした。量子化学計算は MOPAC と GAMESS を用いて、Vostro5415 (DELL 製、6 コア 12 スレッド) を使用して実行した。

2・2 紫外可視吸収スペクトルの推算

吸収波長 163 nm のエチレンから 664 nm のメチレンブルーまで、実測値が既知の 100 種類の有機化合物に対して量子化学計算を行い、その推算値と実測値を比較した⁷⁻⁹⁾。図 1 と 2 にビフェニルの構造最適化と吸収スペクトルの推算を行ったスクリーンショットを示す。

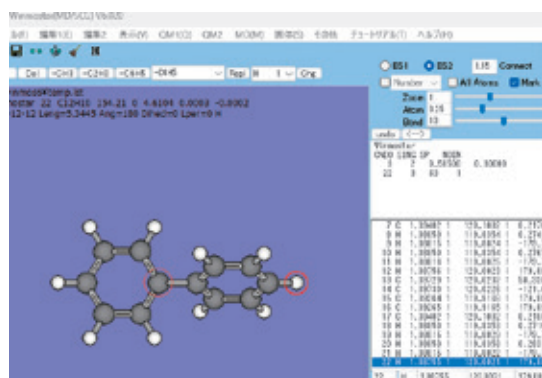


図 1 PM7 計算によるビフェニルの構造最適化

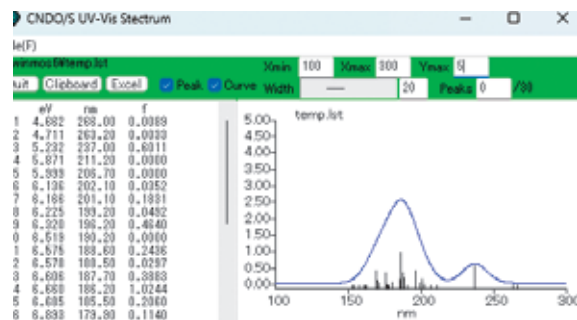


図 2 CNDO/S 計算による吸収スペクトルの推算

MOPAC では、PM3 から PM7 を用いて構造最適化を行い、CNDO/S を用いて吸収スペクトルを推算した。GAMESS では、HF/3-21G から B3LYP/6-31G(d,p) を用いて構造最適化を行い、対応する TD-DFT 法 (時間依存密度汎関数法) を用いて吸収スペクトルを推算した。

2・3 赤外吸収スペクトルの推算

実測値が既知の 18 種類の有機化合物における 128 個のピークについて、量子化学計算を行い、推算値と実測値を比較した^{7,8)}。赤外吸収スペクトルの推算には、構造最適化

* プロジェクト推進部廃棄物 3R 事業化チーム

と振動計算で同じ計算手法を用いる必要がある。

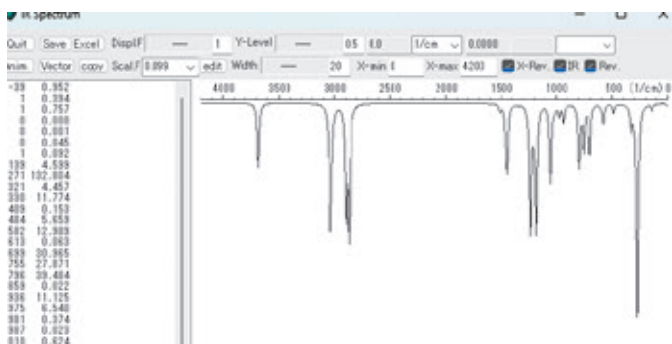


図 3 HF/6-31G(d) 計算によるベンジルアルコールの赤外吸収スペクトル推算

MOPAC では PM3 を用いて、GAMESS では HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31(d), B3LYP/6-31G(d, p) を用いて推算した。図 3 に HF/6-31G(d) 計算によるベンジルアルコールの赤外吸収スペクトル推算を行ったスクリーンショットを示す。

3. 実験結果および考察

3・1 紫外可視吸収スペクトル

表 1 に、MOPAC と CNDO/S (run1-4) および GAMESS (run5-14) の計算条件、ビフェニルの計算時間、実測値が既知の 100 種類の有機化合物の計算結果と実測値の相関係数 (R^2) を示す。

表 1 紫外可視吸収スペクトルの計算条件と結果

run	計算法、基底関数の条件		ビフェニルの計算時間[秒]		計算時間 の比	相関係数 R^2
	構造最適化	吸収波長	構造最適化	吸収波長		
1	PM3	CNDO/S	0.92	0.89	1.2	0.844
2	PM5	CNDO/S	1.04	0.68	1.1	0.875
3	PM6	CNDO/S	0.78	0.75	1.0	0.892
4	PM7	CNDO/S	0.76	0.81	1.0	0.940
5	HF/3-21G	B3LYP/3-21G	29	137.7	109.0	0.839
6	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	34.9	151	121.5	0.931
7	HF/6-31G	B3LYP/TZV	34.9	460.3	323.7	0.916
8	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	49.8	355.1	264.6	0.933
9	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/TZV	49.8	511.5	366.9	0.944
10	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	43.5	493.3	350.8	0.934
11	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/TZV	43.5	495	352.0	0.946
12	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	99.7	326.2	278.4	0.911
13	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	108.7	455.9	369.0	0.923
14	B3LYP/TZV	B3LYP/TZV	806.1	512.7	862.0	0.912

MOPAC では、計算時間が短い点が大きな利点である。相関係数は PM3 が最も小さく、PM7 が最も高い相関を示し、実測値との相関が 0.940 と比較的高かった。このことから、短い計算時間で高い精度が得られ、技術支援への活用可能性が示唆された (図 4)。一方、GAMESS による計算は、MOPAC と比較して計算時間がかかるという欠点がある。特に、HF/3-21G を用いた場合、長波長域での相関が劣る傾向が見られた。計算時間の短縮を図るため、構造最適化には HF/6-31G から HF/6-31G(d, p) までの短時間で計算できる手法を用い、吸収スペクトルの計算は、より大きな基底関数である B3LYP/TZV を用いて推算を行った。(run 7, 9, 11)。

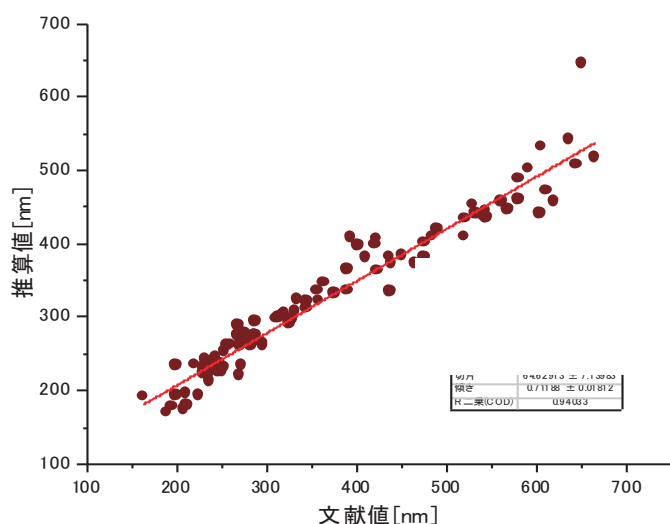


図 4 PM7 計算における吸収波長の計算値と実測値の関係

TZV は計算時間と結果の精度が比較的良好であるとされており、GAMESS による計算でも比較的良好な相関結果が得られた。なお、構造最適化に TZV を用いた場合 (run 14) は、計算時間が長くなるものの、良好な相関結果は得られなかった。

3・2 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの計算には、構造最適化とスペクトル計算を同じ計算手法で行う必要がある。計算方法によってスケールファクターというパラメーターを設定する必要があり、MOPAC では PM3 を、GAMESS では HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31(d), B3LYP/6-31G(d, p) を用いて 18 化合物における 128 ピークの推算を行った (表 2)。ベンジルアルコールを例に、構造最適化とスペクトル計算に要した時間および相関係数を表に示した。また、計算方法によって実測値とずれの大きい結合様式も示した。

表 2 赤外吸収スペクトルの計算条件と結果

run	計算法、基底関数の条件		ベンジルアルコールの計算時間[s]	計算時間 の比	相関係数 R^2	実測値と大きくずれる結合
	構造最適化	スペクトル				
1	PM3	0.77	0.05	1.0	0.979	O-H, N-H, S-H, Si-H
2	HF/3-21G	6.5	6.3	15.6	0.985	O-H, N-H, S-H, Si-H
3	HF/6-31G	8.7	10.7	23.7	0.995	O-H, N-H, S-H, Si-H
4	HF/6-31G(d)	26.9	32.7	72.7	0.996	O-H
5	B3LYP/6-31G(d)	114.7	803.5	1119.8	0.997	O-H
6	B3LYP/6-31G(d,p)	79.1	1234.8	1602.3	0.996	O-H

計算化学シミュレーションにおいて O-H 結合 (水酸基) が実測と大きく異なるのは、分子間水素結合の影響によるものと言われている。これは、計算化学シミュレーションでは、対象分子を 1 分子のみで構造最適化とスペクトル計算を行うのに対し、実際の測定では、分子の集合体が対象となるため、水酸基が隣接する分子の水酸基と分子間水素結合を形成していることから実測値と推算値に乖離が生じる。同様に run 1-3 の計算手法では N-H 結合、S-H 結合、Si-H 結合で実測値と推算値に乖離が見られた。

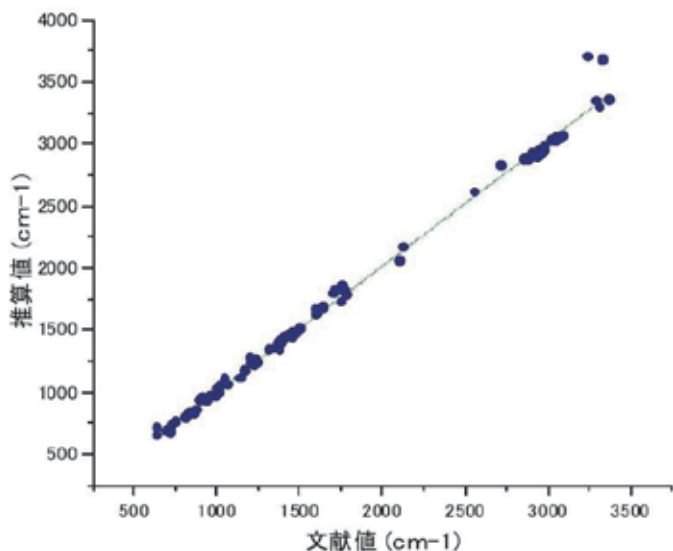


図5 HF/6-31G(d)計算による赤外吸収スペクトルの計算値と実測値の関係

run 4 の HF/6-31G(d) の計算手法を用いれば、O-H 結合を除く他の結合において良好な相関が得られ (図 5)、計算時間も比較的短いことが確認された。一方、B3LYP 計算は、相関性がよいものの、計算時間が長くなった。(run 5, 6)。

4. 結 論

MOPAC や GAMESS を用いた計算化学手法による吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの推算結果から、吸収スペクトルでは PM7 計算と CNDO/S 計算を用い、赤外吸収スペクトルでは HF/6-31G(d) 計算を用いることで、実測値と推算値と高い相関を示し、比較的短時間で計算が可能であることが確認された。これらの手法は、色素や、紫外線吸収剤、樹脂の同定、異物分析等に関する技術相談および技術支援に応用できる可能性が示唆された。

参考文献

1) 園田 昇, 亀岡 宏: 有機工業化学, 化学同人, **2**, p. 135-

213 (1995)。

- 2) 吉田元二: コンピューター・ケミストリー-新しい科学研究法入門-, 東京化学同人, p. 1-17 (1993)。
- 3) 岩田在博, 小川友樹, 細谷夏樹, 吉田幸治, 藤永篤史: 鯨油の水素添加反応, 山口県産業技術センター研究報告, **27**, p. 14-16 (2015)。
- 4) 岩田在博, 小川友樹, 吉田幸治, 藤永篤史: 無水マレイン酸との反応による鯨油の高粘度化, 山口県産業技術センター研究報告, **28**, p. 27-29 (2016)。
- 5) 平野恒夫, 田辺和俊: 分子軌道法 MOPAC ガイドブック, 海文堂出版, p. 14-33 (1985)。
- 6) G. M. J. Barca, C. Bertonni, L. Carrington, D. Datta, N. D. Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S. S. Leang, H. Li, W. Li, J. J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B. Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S. R. Pruitt, A. P. Rendell, L. B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M. W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J. L. G. Vallejo, B. Westheimer, M. Wloch, P. Xu, F. Zahariev, M. S. Gordon: Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system, *J. Chem. Phys.*, Vol. **152**, 154102, p. 1-26 (2020)。
- 7) 秋葉欣也, 奥 彬: ハート基礎有機化学, 培風館, 14, p. 319-342 (1992)。
- 8) 後藤俊夫, 磯部 稔, 中塚進一, 今井邦雄, 家永治, 鈴木喜隆: フィーザー/ウィリアムソン有機化学実験原書 6 版, 丸善, p. 142-173 (1990)。
- 9) 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修, 鎌田利紘: 有機化合物のスペクトルによる同定法, 東京化学同人, **7**, p. 75-132 (2007)。