

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0100

研究課題名(和文) 分子やその会合体、および結晶の遷移構造の探索

研究課題名(英文) Search for transition structures of molecules, their aggregates, and crystals

研究代表者

山門 英雄 (Yamakado, Hideo)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：30242035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子やその会合体、および周期的境界条件を満たす結晶について、平衡構造(EQ)とその間の遷移構造(TS)の探索を計算化学的手法を用いて行い、その性質を検討すること、及び結晶構造に関する実験を行うことを目的としている。

この3年度間で共著者らと、27件の学会発表を行い、新規結晶作成に関する投稿論文を1報、分子や結晶のEQやTSに関する論文を4報出版してきている。また本研究中には当初想定していなかったような新たな着想を得ることもできており、その研究成果について2020年度4月に入り新たに1報受理された。本研究により得られた研究成果の中には未投稿のものもあり、今後の追加投稿を予定している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子やその会合体、および周期的境界条件を満たす結晶について、平衡構造(EQ)とその間の遷移構造(TS)の探索を計算化学的手法を用いて行い、その性質を検討すること、及び結晶構造に関する実験を行った。

新規電荷移動錯体を作成することが出来た他、計算による遷移構造の予測を通じて、実験的にはまだ存在が確認されていない新物質(炭素同素体の一種:プリズムカーボンチューブ)の存在可能性を予測したり、結晶構造予測法についての新たな工夫の提案(RNM法の導入や充填率への着目)や、また分子の立体配座異性体の探索についての新たな方法の提案(PDrCA法)を行っており、学術発展に寄与している。

研究成果の概要(英文)： The purpose of this study is to investigate equilibrium structures (EQs) and transition structures (TSs) of molecules and their aggregates and crystals satisfying the periodic boundary conditions by using computational chemistry methods, to investigate their properties, and to conduct experiments on the crystal structure.

Over the past three years, 27 presentations in academic conferences, one contribution paper on the creation of new crystals, and four publications on EQs and TSs of molecules and crystals have been made by the author with co-authors. In addition, during this research, I was able to obtain new ideas that I had not originally expected, and a new report regarding the research results has been accepted for publication since April this year. Some of the research results obtained from this research have not been posted yet, and additional contributions are planned for the future.

研究分野：物理化学

キーワード：遷移構造 構造予測 結晶構造 立体配座異性体 RNM法の導入 PDrCA法 電荷移動錯体 DMBT2(F4TCNQ)

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超球面探索法は、2004年に大野公一博士、前田理博士により開発された方法で、化学結合の組換えを予測すること(分子の異性体の探索や反応経路を見出すこと)に威力を発揮してきている方法である。申請者らは、本研究開始以前の時点で、共有結合性結晶や、イオン性結晶について本手法を適用し、結晶多型の予測を行ってきた。(例:炭素結晶について:山門、時子山、前田、大野、分子科学討論会 2010、1E14; LiH 結晶について: Y. Sawada, H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, 14thICQC, 25-30 June, 2012 Boulder, Colorado, USA, 1V.63 等)

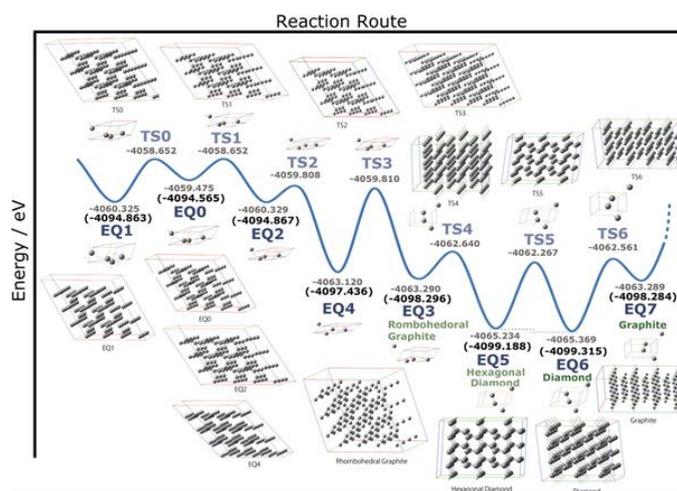


図 炭素原子の集団が作る結晶構造の予測 (4 C/unit cell, EQ(平衡構造)と TS(遷移構造)
出典: 分子科学討論会 2010、山門ら、1E14 より)

2. 研究の目的

本研究では超球面探索法を用いて、結晶構造の多形を予測するとともに、それらをつなぐ遷移構造を決定し、物質の示す特徴的な性質との関係を明らかにすることを目的としている。また、本研究では、新規結晶を作成し、結晶構造解析を行うことも目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、結晶の遷移構造の探索を行うため、固体についてある程度高速に計算でき、なおかつ固体対応 GRRM(開発者版)あるいは GOPT プログラム(開発者版)を用いた計算を、多種・速やかに計算機に投入することが必要となる。そこで本研究では、多コア(36 コアのマシンと 22 コア)のマシンを導入し量子化学計算に用いた。また、計算機の周辺パーツやソフトウェア、また、新規結晶の作成に必要な試薬類、学会発表旅費、論文校正費等を支出しながら研究を進めた。計算には、GRRM14, GRRM17, Gaussian 09, DFTB+, VASP 等を使用している。また、一部の計算では、計算科学研究センターを利用した。なお、実験と計算の両方を行う研究であることは、本研究の特色の一つでもあると考えている。

4. 研究成果

本研究では、2017 年度～現在(2020 年 6 月)までの間に、直接関係する学会発表を 27 件、論文発表を 6 件行っている。その中から、主要なものを以下に示す。

(1) 実験に関し、ジメチルジベンゾチオフェン(DMDBT)を用いて新規錯体 $\text{DMDBT}_2\text{-F}_4\text{TCNQ}$ を作成し、その結晶構造解析を行い、投稿論文にまとめた。(これには卒業研究の学生が主にかかわった) ①

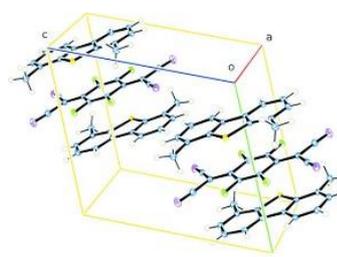


図 1. $\text{DMDBT}_2\text{-F}_4\text{TCNQ}$ の結晶構造①

(2) 計算に関し、遷移構造に着目し、プリズムカーボンチューブの EQ と TS を求め、その安定性を議論した。またこの物質のバンド構造、ひいては導電性についても検討した。 C_4 プリズムカーボンチューブは常温でも高エネルギー物質として実在できる可能性があることや、 C_7 以上のチューブでは金属的な挙動を示す可能性があることが示唆された。(これには大学院研究生が主にかかわった) ②

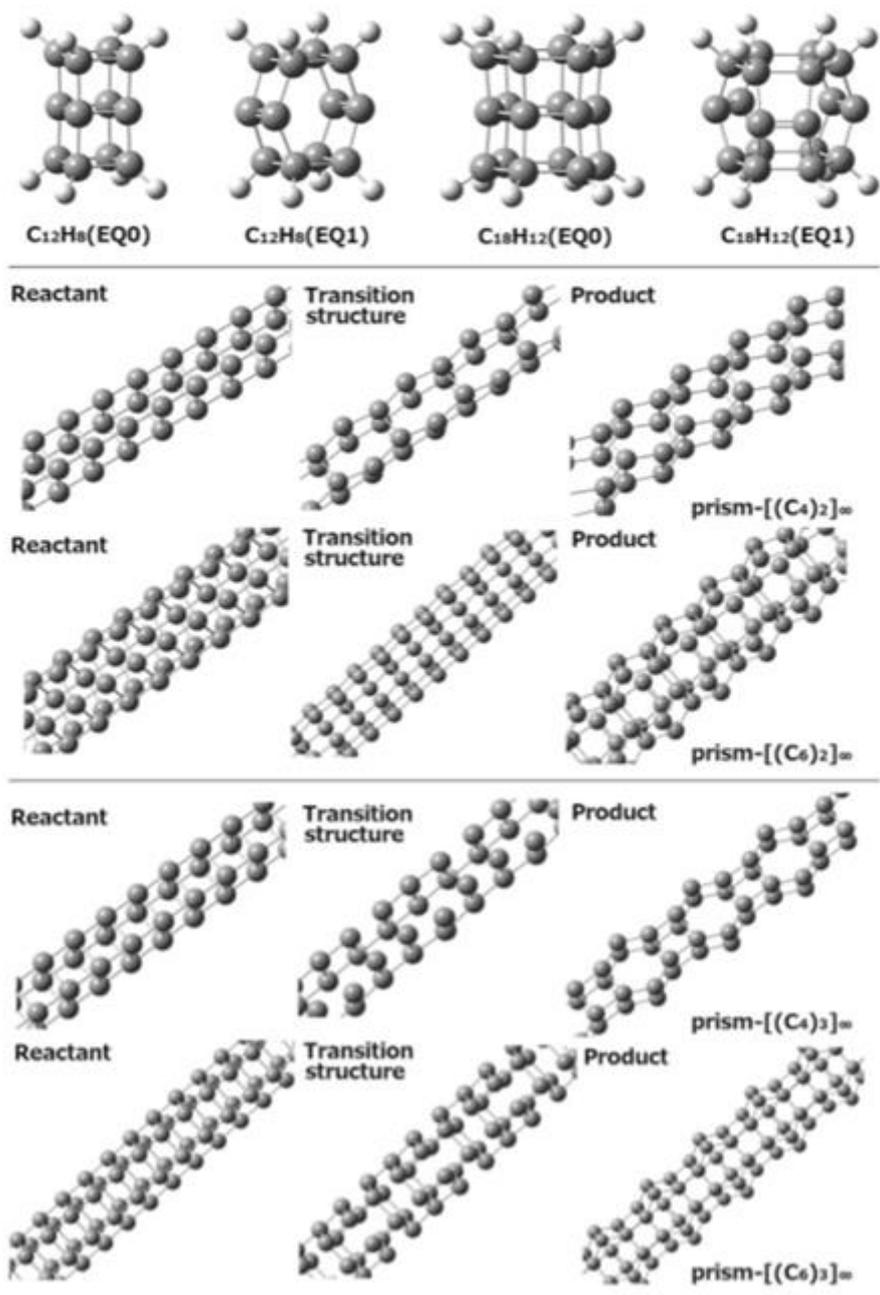


図 2. (上) $C_{12}H_8$ and $C_{18}H_{12}$ についての、反応物 (EQ0) と生成物 (EQ1)
 (中) 反応物 (左)、遷移構造 (中)、生成物 (右): Prism- $[(C_4)_2]_\infty$, $[(C_6)_2]_\infty$
 (下) 反応物 (左)、遷移構造 (中)、生成物 (右): Prism- $[(C_4)_3]_\infty$, $[(C_6)_3]_\infty$
 GRRM の MIN と SADDLE オプションを用いて、Gaussian 09 の PBEPBE/6-31G(d) レベルで再最適化したチューブ構造を示す。②

(3) CN ハイブリッド構造の探索を行った。次のような種々の構造パターンを見出し、国際学会 (16th IQCQ-2018 / Menton) にて発表を行った。③

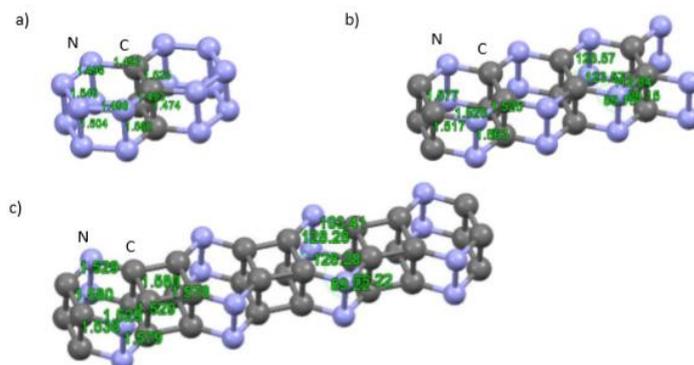


図 3. CN ハイブリッド構造の例③

(4) 当初は計画していなかったが、結晶において、「充填率」に着目して超球面探索法と組み合わせて結晶構造を予測する方法を着想するに至り、国内学会において提唱・発表した。(これには修士課程の大学院生が主にかかわった)(④、⑤、⑥)

また、エネルギーに充填率を掛けた目的関数に対して超球面探索法を用いて探索することにより、窒化ホウ素(BN)結晶について新たな多形を探索し見出した例について論文投稿を行っている。

(これには大学院研究生が主にかかわった)(⑦)

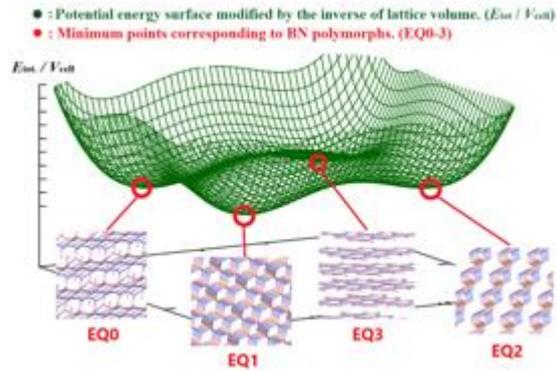


図 4. BN 結晶についての、安定構造の探索^⑦

(5) 結晶構造を超球面探索法を用いて探索する際、探索変数を大幅に減らすことを目的として RNM(Rapid Nuclear Motion)法の導入を行った。

(これには博士課程の大学院生が主にかかわった)(⑧)

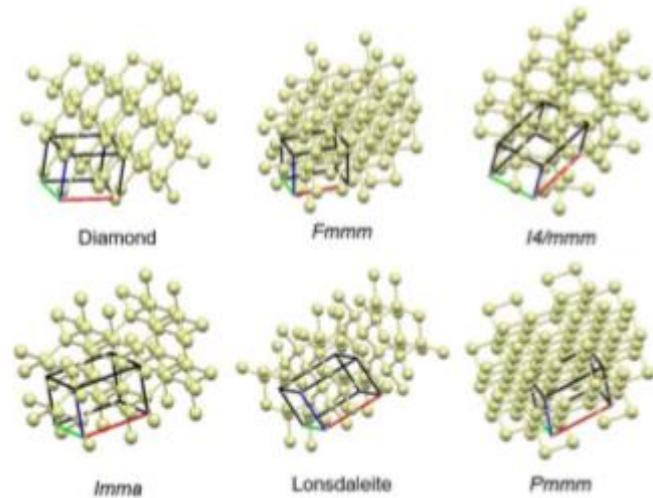


図 5. Si で見つかった構造(VASP で再構造最適化済)^⑧

(6) これも当初は計画していなかったが、立体配座異性体(コンフォーマー)を超球面探索法を用いて探索する際、探索変数を減らすため、「原子座標の上り探索を行う原子を減らして飛び飛びに指定しても大丈夫なのではないか」という考えに至り、比較的大き目の分子での効果を検討することを目的に、アラニン3分子が脱水縮合した分子や、シニョリンについての計算を、計算科学研究センターの計算機を用いて試みている。アラニンの脱水縮合体についての結果は、国際学会(APATCC-2019/ Sydney)の Invited Communication において発表した。

(この研究には、主に大学院研究生がかかわった。)(⑨)

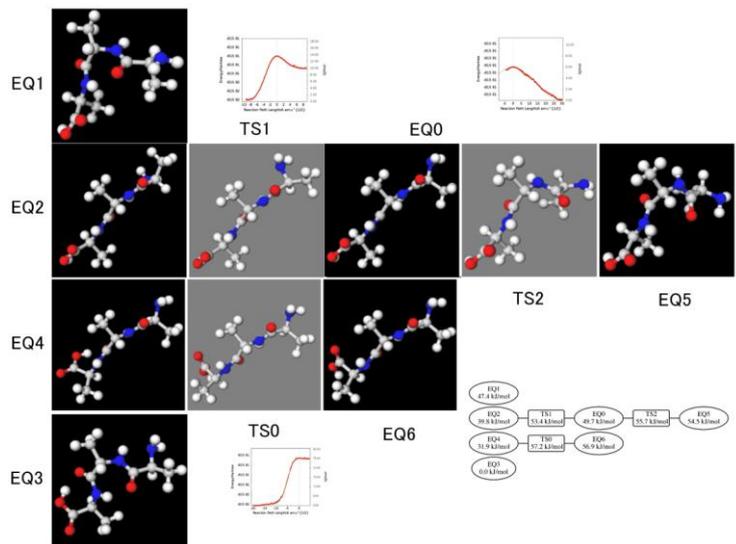


図 6. アラニン 3 分子脱水縮合体の EQ や TS^⑨

(7) 上記の離散原子指定探索について、グリシンについて有効性を実証し、Picking up Discrete reaction Center Atoms (PDrCA) 法として論文を投稿し受理された。(これには博士課程の大学院生が主にかかわった) (⑩)

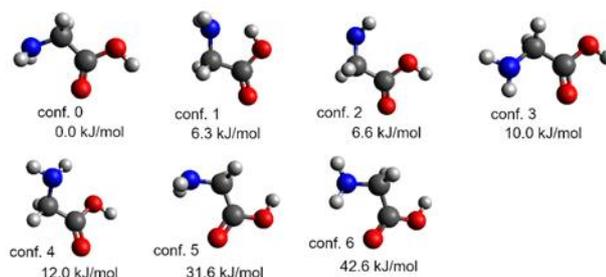


図 7. 本研究で見つかったグリシンの配座異性体^⑩

(8) 以上の他、アセチレン分子の相対配置に依存した反応性を明らかにする研究・論文投稿に、修士課程の大学院生とともに共著として携わっている。(⑪)

以上、科学研究費(基盤研究(C), No. JP17KT0100)による研究支援に感謝する。

<引用文献>

- ① Takuya Fujii and Hideo Yamakado
IUCrData, Volume 3, Part 1, January 2018, x180077. (Open Access)
<https://iucrdata.iucr.org/x/issues/2018/01/00/is4022/index.html>
- ② Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Hideo Yamakado, Hiroaki Tokoyama, Koichi Ohno
Chemical Physics Letters 718 (2019) 32–37.
- ③ Hideo Yamakado, Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Koichi Ohno
16th International Congress of Quantum Chemistry -2018- (Menton, France), B155, 2018.
- ④ 沖卓人、高田谷吉智、奥野恒久、山門英雄
SRPS2018, P9, 2018.
- ⑤ Takuto Oki, Yoshitomo Kodaya, Tsunehisa Okuno and Hideo Yamakado
日本化学会春季年会, 2PA-201, 2019.
- ⑥ 沖卓人、高田谷吉智、箕土路祐希、山門英雄
日本化学会春季年会, 2PC-165, 2020.
- ⑦ Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Hideo Yamakado, Hiroaki Tokoyama, and Koichi Ohno
Chemistry Letters, Vol.48, No.11, 1288, 2019.
- ⑧ Yuuki Midoro, Yoshitomo Kodaya, Hideo Yamakado, and Koichi Ohno
Japanese Journal of Applied Physics 59, 035503, 2020.
- ⑨ Hideo Yamakado, Yoshitomo Kodaya, Yuuki Midoro, Takuto Oki, and Hiroaki Tokoyama
APATCC2019 (Sydney, Australia), IC056, 2019.
- ⑩ Yuuki Midoro, Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Akira Mukai, Hideo Yamakado, and Koichi Ohno
Chemistry Letters, Vol.49, No.X (2020). (Accepted)
- ⑪ Koichi Ohno, Takuto Oki, and Hideo Yamakado
Journal of Computational Chemistry, 41, 687, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kodaya Yoshitomo, Oki Takuto, Yamakado Hideo, Tokoyama Hiroaki, Ohno Koichi	4. 巻 48
2. 論文標題 Crystal Structure Exploration of Boron Nitride Polymorphs Using Anharmonic Downward Distortion Following Method with Potential Energy Surface Modified by the Inverse of Lattice Volume	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1288 ~ 1291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190520	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohno Koichi, Oki Takuto, Yamakado Hideo	4. 巻 41
2. 論文標題 Quantum Chemical Exploration of Intermolecular Reactions of Acetylene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 687 ~ 697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Midoro Yuuki, Kodaya Yoshitomo, Yamakado Hideo, Ohno Koichi	4. 巻 59
2. 論文標題 Searching the crystal structure of silicon using the generalized scaled hypersphere search method with the rapid nuclear motion approximation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 035503 ~ 035503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Midoro Yuuki, Kodaya Yoshitomo, Oki Takuto, Mukai Akira, Yamakado Hideo, Ohno Koichi	4. 巻 49
2. 論文標題 Conformation Search of Glycine by Applying the Scaled Hypersphere Search Method to Discrete Atoms in the Molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodaya Yoshitomo, Oki Takuto, Yamakado Hideo, Tokoyama Hiroaki, Ohno Koichi	4. 巻 718
2. 論文標題 Geometry optimizations and evaluation of electronic properties of prism carbon tubes by density functional theory using plane waves	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 32~37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.cplett.2019.01.030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takuya Fujii, Hideo Yamakado	4. 巻 3
2. 論文標題 The 2:1 charge-transfer complex of 4,6-dimethyldibenzothiophene and 7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x180077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2414314618000779	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計27件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 ○山門 英雄, 沖 卓人, 箕土路 祐希, 高田谷 吉智
2. 発表標題 近似包絡面を絞ることによる原子配列候補の探索
3. 学会等名 第22回理論化学討論会 (P2)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○沖 卓人, 箕土路 祐希, 高田谷 吉智, 山門 英雄, 大野 公一
2. 発表標題 RNM 近似を用いた充填率関数による結晶構造候補の探索
3. 学会等名 第22回理論化学討論会 (P2)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大野 公一, 沖 卓人, 山門 英雄
2. 発表標題 分子集団の構造と反応の探索: アセチレン分子集合体
3. 学会等名 第22回理論化学討論会 (3L01)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Midoro Yuuki, Kodaya Yoshitomo, Yamakado Hideo, Ohno Koichi
2. 発表標題 Structure search of two-dimensional silicon using the generalized scaled hypersphere search method with the rapid nuclear motion approximation
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2P5) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田谷吉智、沖卓人、○山門英雄、時子山宏明、大野公一
2. 発表標題 エネルギー値に充填率を掛けての窒化ホウ素結晶多形の構造探索
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2019) (P09)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○高田谷吉智、沖卓人、箕土路祐希、山門英雄
2. 発表標題 μ -ADD法を用いた離散原子指定による独立変数削減法でのアラニン三量体の立体構造探索
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2019) (P21)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○高田谷吉智、沖卓人、山門英雄、時子山宏明、大野公一
2. 発表標題 一般化超球面探索法を用いた窒化ホウ素結晶の構造探索
3. 学会等名 分子科学討論会2019 (3P116)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○山門英雄、高田谷吉智、箕土路祐希、沖卓人
2. 発表標題 離散原子指定による分子独立変数削減の試み
3. 学会等名 分子科学討論会2019 (4P099)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideo Yamakado, Yoshitomo Kodaya, Yuuki Midoro, Takuto Oki, Hiroaki Tokoyama
2. 発表標題 Search for Conformers Using the Number of Molecular Independent Variables Reduction Method by Specifying Discrete Atoms
3. 学会等名 APATCC 2019 (IL05) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 箕土路 祐希・高田谷 吉智・沖 卓人・向井 徳・山門 英雄・大野 公一
2. 発表標題 離散原子に超球面探索法を適用したグリシンとペプチド類の構造探索
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020) (1E2-36)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 沖 卓人・高田谷 吉智・箕土路 祐希・山門 英雄
2. 発表標題 充填率関数を用いたADDF法による結晶構造候補の探索
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020) (2PC-165)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideo Yamakado, Yoshitomo Kodaya, Takuto Oki, Koichi Ohno
2. 発表標題 Exploration of CN Hybrid Structure
3. 学会等名 16th ICQC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 箕土路祐希、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
2. 発表標題 RNM近似一般化超球面探索法によるケイ素の結晶構造探索
3. 学会等名 分子科学会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 沖卓人、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
2. 発表標題 BCハイブリッド格子構造の探索
3. 学会等名 分子科学会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 沖卓人、高田谷吉智、奥野恒久、山門英雄
2. 発表標題 充填率の極大化による基本的結晶格子構造の探索
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田谷吉智、沖卓人、山門英雄、大野公一
2. 発表標題 エネルギー計算に充填率を考慮した超球面探索法を用いた炭素結晶の構造探索
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川剛史、沖卓人、高田谷吉智、山門英雄、大野公一
2. 発表標題 CPおよびCAsハイブリッド構造の探索
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 箕土路祐希、奥野恒久、山門英雄
2. 発表標題 MC-AFIRによる[2+2]型反応の位置選択性に関する理論的研究
3. 学会等名 反応経路探索シンポジウム (SRPS2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuto Oki, Yoshitomo Kodaya, Tsunehisa Okuno, Hideo Yamakado
2. 発表標題 Search for crystal structure candidates by maximizing packing rate
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 箕土路 祐希・高田谷 吉智・山門 英雄・大野 公一
2. 発表標題 一般化超球面探索法とRNM 近似を用いたシリコン結晶の遷移構造の探索
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田谷 吉智、沖 卓人、時子山 宏明、山門 英雄、大野 公一
2. 発表標題 平面波密度汎関数法を用いた多角柱炭素シートおよび波形炭素の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川 剛史、沖 卓人、高田谷 吉智、山門 英雄、大野 公一
2. 発表標題 新規CX(X=N,P,As)ハイブリッド構造の探索
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 玄 一貴、山門 英雄
2. 発表標題 ピレンと BHETCNQ からなる錯体の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamakado, T. Mukai, K. Hamaguchi, H. Tokoyama, and K. Ohno
2. 発表標題 Evaluation of Stability of Candidates for Energy Nanomaterials by Exploring Transition Structures using GRRM
3. 学会等名 NENCS (International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山門 英雄、大野 公一
2. 発表標題 CNハイブリッド格子構造の探索
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 (2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浜口 孔希, 山門 英雄, 時子山 宏明, 大野 公一
2. 発表標題 イオン液体を構成するカチオンとアニオンの相対配置探索 — 1-エチル-3-メチル-イミダゾリウムニトラート —
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 (2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 沖 卓人, 高田谷 吉智, 山門 英雄, 時子山 宏明, 大野 公一
2. 発表標題 VASPを用いたシート状炭素二次元周期構造の構造最適化
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 (2018)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

和歌山大学 研究者総覧 研究関連情報 http://wakarid.center.wakayama-u.ac.jp/ProfileRefRes_2292.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考