

博士論文

計算化学を用いた  
セルロースおよびセルロース誘導体の構造と特性の評価

Evaluation of the structure and properties of  
the cellulose and cellulose derivatives  
by using computational chemistry

横浜国立大学大学院

工学府

早川 大地

Daichi Hayakawa

2015年3月

# 目次

第一章 緒言.....	1
•	
第二章 計算化学の手法についての概説.....	5
2.1. 分子動力学法.....	5
2.1.1. 運動方程式の差分法.....	5
2.1.2. 拡張系の分子動力学法による温度の制御.....	7
2.1.2.1. Nosé-Hoover の熱浴.....	8
2.1.2.2. Nosé-Hoover 熱浴の時間発展.....	11
2.1.3. 力場パラメータ.....	14
2.2. 量子化学計算.....	15
2.2.1. Born-Oppenheimer 近似.....	15
2.2.2. 変分原理.....	18
2.2.3. Hartree-Fock 近似.....	21
2.2.4. 電子相関.....	26
2.2.5. 密度汎関数理論.....	27
2.2.5.1. Hohenberg-Kohn の定理.....	28
2.2.5.2. Kohn-Sham 方程式.....	29
2.3. Car-Parrinello の方法.....	32
2.3.1. Car-Parrinello 法の運動方程式.....	32
2.4. 自己相関関数とパワースペクトル.....	33
2.4.1. 自己相関関数.....	33
2.4.2. パワースペクトル.....	35
2.4.3. 分子動力学シミュレーションのデータ解析への応用.....	36
2.5. 高分子の配向と複屈折.....	37

2.5.1. Euler 角.....	37
2.5.2. 一軸配向と複屈折.....	39
2.6. 参考文献.....	44
<b>第三章 セルロース I<math>\beta</math> 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス.....</b>	<b>46</b>
3.1. 緒言.....	46
3.2. 計算方法.....	47
3.2.1. セルロースモデルの各原子と構造パラメータの命名.....	47
3.2.2. 相互作用エネルギーの計算.....	49
3.2.3. カーパリネロ分子動力学シミュレーション.....	49
3.3. 結果と考察.....	50
3.3.1. セルロース鎖間相互作用の計算.....	50
3.3.2. 結晶中の水素結合の熱運動.....	55
3.3.3. パワースペクトルの計算.....	57
3.4. 結論.....	63
3.5. 参考文献.....	63
<b>第四章 セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム.....</b>	<b>67</b>
4.1. 緒言.....	67
4.2. 計算方法.....	68
4.2.1. CTAII ナノサイズ結晶モデルとその命名.....	68
4.2.2. 分子動力学シミュレーション.....	68
4.3. 結果と考察.....	71
4.3.1. 結晶中の分子間相互作用の解析.....	73
4.3.2. CH/O 原子間距離の時間変化.....	75
4.3.3. 第一溶媒和殻内の溶媒分子数の時間変化.....	79
4.3.4. 溶解過程における CTA 主鎖のコンフォメーション変化.....	81

4.4. 結論.....	83
4.5. 参考文献.....	84
<b>第五章 セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係</b> .....	<b>87</b>
5.1. 緒言.....	87
5.2. 計算方法.....	88
5.2.1. DFT 計算.....	88
5.2.2. MD シミュレーション.....	90
5.3. 結果と考察.....	91
5.3.1. DFT を用いた CTA モノマーユニットの固有複屈折の評価.....	91
5.3.2. 一軸延伸フィルムモデルの複屈折の評価.....	92
5.4. 結論.....	99
5.5. 参考文献.....	99
<b>第六章 総括</b> .....	<b>102</b>
6.1. 総括と将来の展望.....	102
6.2. 参考文献.....	103

セルロースは、 $\beta$ -D グルコースが 1-4 グリコシド結合により結合した有機高分子であり、植物の細胞壁を構成する主成分として知られている。植物中に多く含まれることから、セルロースは地球上に最も豊富に存在する有機高分子と言われている。セルロース分子が、フランスの生化学者 Anselme Payen によって初めて発見されたのは 1838 年であり、非常に長い歴史を持つ分子である。さらに、セルロースは植物中に豊富に含まれることから、分子として認識される以前より、木材や繊維としての形で広く利用されてきた。セルロースは素材としてあるいはエネルギー資源としては極めて長い歴史を持つ高分子であると言える。

セルロースは木材や綿花など植物から得られるため、近年枯渇が危惧される化石燃料と異なり、短期間で再生が可能であるという利点がある。こうした背景から、セルロースの再生可能材料としての積極的な利用や新規エネルギーとしての利用を目指す研究が近年活発である。また、セルロース分子中の水酸基を化学的に置換することで機能を付与したセルロース誘導体は、フィルムや分離カラム等の高機能材料として広く利用されており、今後更なる機能性の向上と有効利用が期待される。以上のように、セルロースは古くから用いられてきたが、素材や資源としての期待は今なお極めて高い。しかしながら、セルロースの工業利用における問題や学問的な未解決課題は、今なお多く残されている。特に、構造や特性などの基礎的な点においてさえ、分子レベルでの理解が及んでいない課題がいまだに多い。セルロースの工業利用は、既に自然界に存在しているセルロースという分子をいかにして有効利用するかという課題であるため、セルロースそのものの構造や特性について詳細に理解することが特に重要となる。従って、セルロースに関する基礎的な未解決課題を明らかにしていくことは、その先にある工業利用を見据えた上でも極めて重要な仕事である。

基礎的な未解決課題の筆頭ともいえるのが結晶構造である。セルロースは結晶性高分子であるため、結晶構造を知ることは、セルロースの構造と機能の関係を明らかにするために不可欠である。特に水酸基が形成する三次元的な水素結合ネットワークは、セルロースの物性に特に深く関与すると考えられる。しかし、セルロース結晶中の水素結合の構造についての詳細は未だに十分明らかにされていない。したがって、水素結合の詳細な構造を理解することが学問的にも工業的にも重要な課題である。

熱可塑性をもたず溶解性も低い事は、セルロース及び多くのセルロース誘導体における一つの特徴であり、工業的な難点の一つである。例えばセルローストリアセテート(CTA)は最も広く工業利用されているセルロース誘導体の一つである。しかし、CTA は溶解性に乏しいため、溶解性の向上が工業的に重要な課題となっている。加えて、CTA の原子分子レ

## 1. 緒言

セルロースの溶解機構に関しては、未だに詳細に調べられておらず、研究室においても生産工場においても試行錯誤的に溶解させているという状況である。そこで、CTA が溶解する機構とその特徴を明らかにすることで、溶解性の向上を目指す上での研究指針が得られ、溶解性向上におけるブレイクスルーが期待できる。

現在セルロース誘導体の機能性材料としての応用例として最も重要なものの一つが、CTA の低複屈折性を生かした、光学フィルムとしての利用である。しかし、フィルム中での CTA 分子の構造と発現する複屈折との関係は十分に解明が進んでいない。そこで、CTA フィルムの複屈折と分子構造との関係を明らかにすることで、CTA フィルムの更なる機能性の向上を目指す上での基礎を築くことができる。

計算化学は、近年の電子計算機の発展に伴い、その実用性が向上し、大きな注目を集めている。分子動力学シミュレーションは、古典的な解析力学および統計力学に基づき、原子や分子集団の挙動を数値的に再現する手法である。極めて単純で大胆な近似に関わらず、分子集団としての様々な性質を的確に再現すると知られている。量子化学計算は、量子化学に基づき原子分子の電子状態を求め、エネルギーやその他の物理量を計算機により求める手法である。古典的には求まらない分子物性も高精度に再現することが可能である。これらの計算化学は、構造や物性を原子分子レベルで理解するためには極めて強力な手法である。セルロースやその誘導体についての基礎的な構造や特性の研究において、計算化学はその利点を十分に生かすことができ、実験的手法だけでは検討が困難であった課題も、解決に導かれることが期待できる。こうした背景に基づき、本論文は、セルロースの基礎研究および応用において、頻繁に問題になる上記の三つの課題について、計算化学を用いて検討した結果を述べたものである。加えて本研究では、計算化学における解析手法を高分子科学の諸問題に適用するための方法論の確立を目指し、これらも同時に解説した。

第二章においては、本論文全体にわたって使用する計算化学について、その基礎と解析方法について概説した。本研究において用いた、分子動力学シミュレーションにおける時間発展の方法の概略を示した。また、**charmm** の力場パラメータについての概要を示した。本研究で用いた量子化学計算についてもその原理について概説した。第一原理分子動力学法については、本研究で用いたカー・パリネロの方法についてその原理の概要を示した。本研究において用いた解析として、原子の速度相関関数のフーリエ変換によるパワースペクトルの算出法について簡単に述べた。また、分子の分極率と屈折率の計算方法及び高分子の配向と複屈折の関係について概要を述べた。

第三章においては、セルロース  $I\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクスについて述べた。セルロースは結晶性高分子であり、複数の結晶多形を持つことが知られている。本研究では、工業的に最も重要である、セルロース  $I\beta$  型および II 型結晶中の水素結合ネットワークの構造と熱的な挙動を調べた。セルロース  $I\beta$  の水素結合ネットワークは、

## 1. 緒言

I $\beta$ (A)と I $\beta$ (B)と呼ばれる二種類のパターンが提案されている。また、II 型についても II(A)と II(B)の二種類のパターンが提案されている。本研究では、これら 4 種の構造について、検討を行った。周期的モデル結晶を用いた密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)計算により結晶構造を最適化し、各セルロース鎖間の分子間相互作用をクラスターモデルを用いて、同じく DFT で評価した。I $\beta$  においては、I $\beta$ (A)は I $\beta$ (B)に比べ、相互作用エネルギーが倍程度大きく、より安定な構造であることが分かった。II 型においては、II(B)の方が II(A)よりもわずかに安定であることが分かった。第一原理 MD により各水素結合パターンの熱運動について検討すると、I $\beta$ (B)では水素結合構造が壊れてしまうことがわかった。残りの三つについては、水素結合の組み換えは起こらず、構造が保たれた。また、パワースペクトルを算出すると実験値と良い一致を示し、実験的に得られる各ピークを、計算結果に基づいて帰属することができた。セルロース I $\beta$  型の IR スペクトルについて 3340cm<sup>-1</sup>にみられる、分子鎖に平行で最も特徴的なピークは、三位の水酸基に由来することが確認できた。また、セルロース II 型における最も高波数側の二本のピークは、三位の水酸基に由来し、origin 鎖と center 鎖の分子内水素結合の構造の違いにより二本に分裂が生じることが分かった。

第四章では、セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズムについて述べた。セルローストリアセテート(CTA)は液晶ディスプレイの保護フィルムとして広く用いられている。しかし、CTA は熱可塑性を持たない上に溶媒への溶解性も悪いため、溶解性を向上することが、工業的に重要な課題となっている。本研究では、製造過程におけるブレイクスルーを目指し、分子動力学法により、未解明な CTA の溶解メカニズムを原子分子レベルで明らかにすることを目的とした。6 量体 CTA 鎖 18 本から成る CTAAII 型結晶のナノサイズのモデルを作成し、これを DMSO 溶媒中に置いて、定温定圧アンサンブルで分子動力学シミュレーションを行った。この結果、CTA 鎖が結晶本体から解離・溶解していく様子を再現することができた。結晶中の CTA 分子間には、アセチルメチル水素(CH)とカルボニル酸素(C=O)の間に CH/O 相互作用が形成される。溶解過程における CH/O の相互作用距離の変化を解析した結果、CH/O の切断に伴い分子鎖が溶解していくことがわかった。また、溶媒和した溶媒分子数の解析より、CH/O の切断に伴い鎖間に溶媒が浸透し溶媒和する様子が明らかになった。CTA 分子は結晶中では 2<sub>1</sub>ヘリックス構造をとるが、溶液中では 5<sub>4</sub>ヘリックスをとることが実験的に知られている。溶解に伴う 2<sub>1</sub>ヘリックスから 5<sub>4</sub>ヘリックスへの変化を解析すると、CH/O 相互作用の切断に伴いヘリックス構造も変化していく様子が確認された。以上のように、CTA 結晶の溶解において、分子間の CH/O 相互作用の切断と溶媒和、分子鎖コンフォメーションの変化とが同時に生じ溶解する過程が明らかになった。

第五章では、セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係について述べた。CTA は光学的等方性に優れるため、この点を利用して液晶ディスプレイ

## 1. 緒言

イの保護フィルムとして広く利用されている。しかし、CTA のフィルム中の分子構造と、発現する光学特性との関係は明らかになっていない。そこで、分子動力学法を用いて、アモルファス CTA 構造モデルを作成し、一軸延伸を行うことで、実在の CTA フィルムを模倣したモデルとした。高分子の複屈折は、構造中の分子鎖の配向度と固有複屈折によって決まる。そこで、延伸モデル全体の複屈折を評価するため、固有複屈折と配向度をそれぞれ求めた。まず、モノマーユニットの分極率を DFT 計算で算出し、クラウジウスモソッティの式より、モノマーユニットの分子内座標系の各方向についての屈折率を求めた。続いて、分子鎖に平行な方向の屈折率と垂直方向の屈折率との差をとることで CTA の固有複屈折とした。CTA は 6 位アセチル基の配座の違いにより、固有複屈折が大きく変化するため、*gt*, *gg*, *tg*(*g*:gauche, *t*:trans)の三種類の構造について、固有複屈折をそれぞれ求めた。 *tg* 構造は固有複屈折が正となり、他の二つは負となった。また、MD 法で作成した一軸延伸 CTA モデル中のモノマーユニットの分子内座標系軸と、延伸モデルの座標系とのなす角を算出することで、配向関数を求めた。これらを基にフィルムモデル全体の複屈折を評価した。フィルム構造中の *gt*, *gg*, *tg* のポピュレーションを考慮し、モデル全体の複屈折を評価すると、負の複屈折となり、実験値とも良い一致を見せた。

第六章では、本研究の結果今後の展望を述べ研究の総括とした。

以上、本論文は、「計算化学を用いたセルロースおよびセルロース誘導体の構造と特性の評価」と題し、セルロース結晶の構造、CTA の溶解機構、アモルファス CTA 延伸フィルムの複屈折について、計算化学的に検討したものである。



## 2.1. 分子動力学法

分子動力学法とは、原子あるいは粒子を質点と見なし、運動方程式を数値積分することによって、原子や分子の運動を追跡する方法である。本項では、最も簡単な時間発展の方法として、テーラー展開によって運動方程式を差分化する方法を紹介する。また、温度一定の分子動力学計算の方法と力場パラメータについて説明する。

### 2.1.1. 運動方程式の差分化

初めに、最も有名かつ簡単な差分化の方法として、Verlet 法について述べる。まず、以下の(2.1)式に示す Newton 方程式を考える。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

また、速度  $\mathbf{v}$  を

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} \quad (2.2)$$

により導入する。時刻  $t+h$  と時刻  $t-h$  における粒子の位置をテーラー展開すると、

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^3) \quad (2.3a)$$

$$\mathbf{r}(t-h) = \mathbf{r}(t) - h\mathbf{v}(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^3) \quad (2.3b)$$

となる。これらの二式の和と差をそれぞれとると、

$$\mathbf{r}(t+h) + \mathbf{r}(t-h) = 2\mathbf{r}(t) + h^2 \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^4) \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h) = 2h\mathbf{v}(t) + O(h^3) \quad (2.4b)$$

以上より、時刻  $t+h$  における位置と、時刻  $t$  における速度は、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\mathbf{r}(t+h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-h) + h^2 \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^4) \quad (2.5a)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2h} \{\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h)\} + O(h^2) \quad (2.5b)$$

で与えられる。これを Verlet の差分式と呼ぶ。時刻  $t+h$  における位置を求めるには、時刻  $t$  における位置と時刻  $t-h$  における位置が必要となる。初期条件として位置  $\mathbf{r}(0)$  と速度  $\mathbf{v}(0)$  を与える場合には、時刻  $h$  における位置  $\mathbf{r}(h)$  は(2.3a)式により得ることができる。また、位置  $\mathbf{r}(0)$  と位置  $\mathbf{r}(h)$  を用いて、(2.5a)式より時刻  $h+h$  における位置  $\mathbf{r}(2h)$  を求めることができる。更に、(2.5b)式を用いれば、 $\mathbf{r}(0)$  と  $\mathbf{r}(2h)$  から時刻  $h$  における速度  $\mathbf{v}(h)$  を計算することができる。

次に、Euler 法、修正 Euler 法、速度 Verlet 法について述べる。位置  $\mathbf{r}$  に加え、速度と力についてもテーラー展開すると、

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^3) \quad (2.6a)$$

$$\mathbf{v}(t+h) = \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}}{m}(t) + \frac{h^2}{2m} \frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} + O(h^3) \quad (2.6b)$$

$$\mathbf{F}(t+h) = \mathbf{F}(t) + h \frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} + O(h^2) \quad (2.6c)$$

となる。

ここで、(2.6a)式、(2.6b)式の第二項までを考えると、

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + O(h^2) \quad (2.7a)$$

$$\mathbf{v}(t+h) = \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}}{m}(t) + O(h^2) \quad (2.7b)$$

となる。これが Euler 法である。

次に、Euler 法の  $\mathbf{F}(t)$  の部分を  $\mathbf{F}(t+h)$  に変更すると、

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + O(h^2) \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{v}(t+h) = \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}}{m}(t+h) + O(h^2) \quad (2.8b)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

となる。これを修正 Euler 法と呼ぶ。修正 Euler 法は、Euler 法を少し変更しただけのものであるが、これだけで精度と安定性が大きく向上する。

続いて、(2.6c)式を変形すれば、

$$\frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{F}(t+h) - \mathbf{F}(t)}{h} + O(h) \quad (2.9)$$

が得られる。(2.9)式を(2.6b)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}}{m}(t) + \frac{h^2}{2m} \left( \frac{\mathbf{F}(t+h) - \mathbf{F}(t)}{h} + O(h) \right) + O(h^3) \\ &= \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}(t+h) + \mathbf{F}(t)}{2m} + O(h^3) \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。最後に、(2.6a)式と(2.10)式をまとめると、

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + \frac{h^2}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} + O(h^4) \quad (2.11a)$$

$$\mathbf{v}(t+h) = \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}(t+h) + \mathbf{F}(t)}{2m} + O(h^3) \quad (2.11b)$$

が得られる。これが速度 Verlet 法である。

### 2.1.2. 拡張系の分子動力学法による温度の制御

2.1.1.項において、運動方程式の差分化の方法について述べたが、これらの時間発展によって得られるのは、粒子、体積、系のエネルギーを一定に保つ NVE アンサンブル、すなわちミクロカノニカルアンサンブルである。しかし、問題や対象によっては、温度や圧力を制御した状態を生成したいという場合もある。例えば実際の実験は、温度や圧力が一定な条件下で行われることが多く、そのような状況をシミュレーションしたい場合、温度や圧力を制御した分子動力学計算が必要である。その方法として、粒子の自由度だけでなく、温度や圧力等の熱力学変数を力学変数として加えた、拡張された力学系の分子動力学法がある。本項では、この一例として、温度を制御しカノニカルアンサンブルを生成する代表的な手法である Nosé-Hoover の方法について説明する。

## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.1.2.1 Nosé-Hoover の熱浴

温度を制御するためには、運動エネルギーを制御すればよく、運動エネルギーを制御するには速度を制御すればよい。そして、速度を制御するには、時間をスケールすればよいということになる。実時間の時間ステップを $\Delta t$ として拡張系の時間ステップを

$$\Delta t = \frac{\Delta t'}{s} \quad (2.12)$$

とスケールする。また、座標については、スケールせず、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' \quad (2.13)$$

とする。拡張系における速度 $\mathbf{v}'$ と実際速度 $\mathbf{v}$ の関係は、

$$\mathbf{v}_i = \frac{\Delta \mathbf{r}_i}{\Delta t} = \frac{\Delta \mathbf{r}'_i}{\Delta t'/s} = s\mathbf{v}' \quad (2.14)$$

となる。これらを用いれば、物理系のラグランジアンは、

$$L_0 = K - U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i^2 \mathbf{v}_i^2 - U(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i^2 s^2 \mathbf{v}'_i{}^2 - U(\mathbf{r}') \quad (2.15)$$

と書ける。更に $s$ の速度を $v_s$ として、拡張系のラグランジアン

$$L_N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i^2 s^2 \mathbf{v}'_i{}^2 - U(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} Q v_s^2 - g k_B T_0 \log s \quad (2.16)$$

を定義する。 $g$ は自由度の数、 $Q$ は熱浴の仮想的な質量である。この拡張系のラグランジアンより、 $\mathbf{r}'_i$ に共役な運動量 $\mathbf{p}'_i$ および $s$ に共役な運動量 $P_s$ を求める。一般化運動量の定義を思い出せば、 $\mathbf{p}'_i$ と $P_s$ は

$$\mathbf{p}'_i \equiv \frac{\partial L_N}{\partial \mathbf{v}'_i} = m_i s^2 \mathbf{v}'_i = s \mathbf{p}_i \quad (2.17)$$

$$P_s \equiv \frac{\partial L_N}{\partial v_s} = Q v_s \quad (2.18)$$

となる。 $\mathbf{p}'_i$ および $P_s$ を用いれば、拡張系全体のハミルトニアンは

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}') + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s \quad (2.19)$$

と表せる。 $H_N$  を用いて、正準方程式を導く。このとき、解析力学で一般的に登場する正準方程式と同じ要領で計算すればよい。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt'} = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i'} = \frac{\mathbf{p}_i'}{m_i s^2} \quad (2.20a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i'}{dt'} = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.20b)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial H_N}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q} \quad (2.20c)$$

$$\frac{dP_s}{dt'} = -\frac{\partial H_N}{\partial s} = \frac{1}{s} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{m_i s^2} - gk_B T_0 \right) \quad (2.20d)$$

以上が、仮想時間  $t'$  における運動方程式である。ここから、現実時間  $t$  における運動方程式を求めると、

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.21a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i \quad (2.21b)$$

$$\dot{s} = s \frac{P_s}{Q} \quad (2.21c)$$

$$\dot{P}_s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \quad (2.21d)$$

となる。ここで(2.21b)式については、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} \frac{dt}{dt'} = \frac{1}{s} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = \frac{1}{s} \frac{d}{dt} (s\mathbf{p}_i) = \frac{1}{s} \left( \mathbf{p}_i \frac{ds}{dt} + s \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) = \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i + \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i$$

より、
$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i$$

と計算した。(2.21)式が Nosé の熱浴の運動方程式である。

Nosé の熱浴の運動方程式において、

$$\zeta \equiv \frac{\dot{s}}{s} = \frac{P_s}{Q} \quad (2.22)$$

とおくと、

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.23a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \quad (2.23b)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \quad (2.23c)$$

が得られる。ここで、(2.23c)式については、

$$\dot{\zeta} = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{P_s}{Q} \right) = \frac{1}{Q} \frac{dP_s}{dt} = \frac{1}{Q} \dot{P}_s = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right)$$

と計算した。(2.23)式が Nosé-Hoover の熱浴である。

ここで(2.23)式の意味を考える。時刻  $t$  における瞬間的な温度は、

$$T(t) = \frac{1}{gk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (2.24)$$

と表すと、(2.23c)式は、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{gk_B}{Q}(T(t) - T_0) \quad (2.25)$$

と書き換えられる。 $T_0$ は「設定温度」である。瞬間温度  $T(t)$ が  $T_0$ を上回れば、(2.25)式は正となる。その結果、 $\zeta$ の値は大きくなり、(2.23b)式より、運動量をより小さくするように $\zeta$ が働く。また、瞬間温度  $T(t)$ が  $T_0$ を下回れば、(2.25)式は負となる。その結果、 $\zeta$ の値は減少し、(2.23b)式より、運動量をより大きくするように $\zeta$ が働く。 $\zeta$ はこのような性質から、よく抵抗係数で例えられる。 $\zeta$ は正も負もどちらも取り得る。このように、 $T(t)$ が設定温度  $T_0$ に近づくように、運動量が調節される。

### 2.1.2.2. Nosé-Hoover 熱浴の時間発展

時間発展演算子を用いた Nosé-Hoover 熱浴の時間発展の一例を示す。熱浴の自由度が加わるため、位相空間は、 $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$ で張られる。従って、任意の物理量  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$ の時間変化は、

$$\dot{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta) = \sum_i \left( \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\zeta} \frac{\partial A}{\partial \zeta} \right) \quad (2.26)$$

と表せる。ここで、微分演算子

$$iL_{NH} \equiv \sum_i \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (2.27)$$

を導入する。これに(2.23)式を代入すると、

$$\begin{aligned} iL_{NH} &\equiv \sum_i \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \dot{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \\ &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_i (\mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \end{aligned} \quad (2.28)$$

が得られる。この演算子  $iL_{NH}$ を用いると、(2.26)式は、

$$\dot{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta) = iL_{NH} A \quad (2.29)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

と表せ、この形式解は、

$$A(t+h) = \exp(hiL_{NH})A(t) \quad (2.30a)$$

$$\exp(ihL_{NH}) = 1 + hiL_{NH} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH})^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ihL_{NH})^n}{n!} \quad (2.30b)$$

となる。次に数値積分できる形に直すため、演算子  $iL_{NH}$  を分割し、時間発展演算子を Trotter 展開で近似する。ここでは、 $iL_{NH}$  を以下のように分割する。

$$iL_{NH} = iL_{NH1} + iL_{NH2} + iL_{NH3} \quad (2.31a)$$

$$iL_{NH1} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad (2.31b)$$

$$iL_{NH2} = \sum_i \mathbf{F}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.31c)$$

$$iL_{NH3} = -\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2.31d)$$

時間発展演算子は、以下のように Trotter 展開で近似する。

$$\exp[hiL_{NH}] = \exp\left(\frac{h}{2}iL_{NH3}\right) \exp\left(\frac{h}{2}iL_{NH2}\right) \exp(hiL_{NH1}) \exp\left(\frac{h}{2}iL_{NH2}\right) \exp\left(\frac{h}{2}iL_{NH3}\right) + O(h^3) \quad (2.32)$$

次に  $\exp[hiL_{NH1}]$ 、 $\exp[hiL_{NH2}]$ 、 $\exp[hiL_{NH3}]$  三種類の時間発展演算子を、 $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$  にそれぞれ作用させたときにどうなるか考える。

まず、 $\exp[hiL_{NH1}]$  について考える。これを  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \zeta)$  に作用させると、

$$\exp(hiL_{NH1})\mathbf{r}_i = \left( 1 + hiL_{NH1} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH1})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH1})^3 + \dots \right) \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + h\mathbf{F}_i \quad (2.33a)$$

$$\exp(hiL_{NH1})\mathbf{p}_i = \left( 1 + hiL_{NH1} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH1})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH1})^3 + \dots \right) \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i \quad (2.33b)$$

$$\exp(hiL_{NH1})\zeta = \left( 1 + hiL_{NH1} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH1})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH1})^3 + \dots \right) \zeta = \zeta + \frac{h}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T_0 \right) \quad (2.33c)$$

となる。同様に  $\exp[hiL_{NH2}]$  についても、



## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\exp(hiL_{NH_2})\mathbf{r}_i = \left(1 + hiL_{NH_2} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_2})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_2})^3 + \dots\right)\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i \quad (2.34a)$$

$$\exp(hiL_{NH_2})\mathbf{p}_i = \left(1 + hiL_{NH_2} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_2})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_2})^3 + \dots\right)\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i + h\mathbf{F}_i \quad (2.34b)$$

$$\exp(hiL_{NH_2})\zeta = \left(1 + hiL_{NH_2} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_2})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_2})^3 + \dots\right)\zeta = \zeta \quad (2.34c)$$

と求まる。また、 $\exp[hiL_{NH_3}]$ については、

$$\exp(hiL_{NH_3})\mathbf{r}_i = \left(1 + hiL_{NH_3} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_3})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_3})^3 + \dots\right)\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i \quad (2.35a)$$

$$\begin{aligned} \exp(hiL_{NH_3})\mathbf{p}_i &= \left(1 + hiL_{NH_3} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_3})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_3})^3 + \dots\right)\mathbf{p}_i \\ &= \mathbf{p}_i + h\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\mathbf{p}_i + \frac{h^2}{2!}\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\mathbf{p}_i \\ &\quad + \frac{h^3}{3!}\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\left(-\zeta \sum_i \mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\mathbf{p}_i + \dots \\ &= \mathbf{p}_i - h\zeta\mathbf{p}_i + \frac{h^2}{2!}\zeta^2\mathbf{p}_i - \frac{h^3}{3!}\zeta^3\mathbf{p}_i + \dots \\ &= \mathbf{p}_i \left(1 + (-h\zeta) + \frac{1}{2!}(-h\zeta)^2 + \frac{1}{3!}(-h\zeta)^3 + \dots\right) \\ &= \mathbf{p}_i \exp(-h\zeta) \quad (2.35b) \end{aligned}$$

$$\exp(hiL_{NH_3})\zeta = \left(1 + hiL_{NH_3} + \frac{h^2}{2!}(iL_{NH_3})^2 + \frac{h^3}{3!}(iL_{NH_3})^3 + \dots\right)\zeta = \zeta \quad (2.35c)$$

と求まる。以上、各演算子の性質が分かったので、(2.33)から(2.35)式を用いて $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \zeta)$ を時間発展し、実際に分子動力学シミュレーションを行う際の形に直すと、以下が得られる。

$$\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i \exp\left(-\frac{h}{2}\zeta\right) \quad (2.36a)$$

$$\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i + \frac{h}{2}\mathbf{F}_i \quad (2.36b)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + h \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.36c)$$

$$\zeta \leftarrow \zeta + \frac{h}{Q} \left( \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - g k_B T \right) \quad (2.36d)$$

$$\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i + \frac{h}{2} \mathbf{F}_i \quad (2.36e)$$

$$\mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i \exp\left(-\frac{h}{2} \zeta\right) \quad (2.36f)$$

矢印 $\leftarrow$ はプログラムで代入することを意味する。

以上、Nosé-Hoover 法の時間発展を示した。

### 2.1.3. 力場パラメータ

前項で述べたとおり、分子動力学計算を行う際には、1)初期座標、2)初速度を与え、粒子に働く力を求め、 $h$  時間後の座標および運動量を求めるという工程を繰り返すことになる。初期座標はランダムに与えても良いし、例えば X 線構造解析のような実験により求まっている構造を元に作成してもよい。初速度に関しても、例えばマクスウェル分布に基づいてランダムに初速度を発生させて与えればよい。これらに関しては、計算を行う上でさほど困難なことではない。しかし、前項で述べた時間発展を行う際には、必ず各粒子に働く力を算出しなければならない。この力は原子分子の種類や構造に依存する。本来的には、量子力学に基づいて、各ステップ毎に粒子に働く力を電子状態計算によって求めればよい。この方法については、2.2 項で述べる。しかし、一般に電子状態計算は計算コストが極めて高く、巨大分子系を扱う際には、現在のところ事実上計算は不可能である。そこで、多くの場合、ポテンシャル関数を用いて、化学結合や分子間相互作用などを古典近似する方法が一般的である。この時、ポテンシャル関数に必要なパラメータを力場パラメータと呼ぶ。力場パラメータに関しては、さまざまな研究グループによって整備が行われている。例えば、Charmm, Amber, Gromos, OPSL など是有名であり、広く用いられている。ここでは、charmm の力場を例に力場パラメータについての概要を説明する。

charmm 力場におけるエネルギー関数を以下に示す。

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$E = \sum k_b(l-l_0)^2 + \sum k_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \sum k_\phi[1+\cos(n\phi-\delta)] + \sum_{\text{excl}(ij)=1} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] \times sw(r_{ij}^2, r_{on}, r_{off}) + \sum_{\text{excl}(ij)=1} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left( 1 - \frac{2r_{ij}^2}{r_{cut}^2} + \frac{r_{ij}^4}{r_{cut}^4} \right) \quad (2.37)$$

第1項は、共有結合をつくる原子対の間のエネルギーであり、調和振動子(バネ)で近似している。 $k_b$ は力の定数で、 $l_0$ は平衡結合長である。このポテンシャル関数は、結合長 $l$ が平衡結合長 $l_0$ に等しい時ゼロになるようにとってある。第2項は結合角に関するポテンシャルであり、やはり調和振動子(バネ)で近似している。 $k_\theta$ は力の定数で、 $\theta_0$ は平衡結合角である。この関数も、結合角が $\theta$  平衡結合角  $\theta_0$ をとる時にエネルギーがゼロになるように基準をとっている。第3項はねじれ角(二面角)によるポテンシャルであり、フーリエ級数で展開する。charmm 力場の場合、 $n$  は 1,2 あるいは 3 を用いる。 $k_\phi$ は力の定数、 $\delta$ は平衡配座における二面角の値である。第4項は、原子間に働く van der Waals 力に関するポテンシャルである。Charmm では、このような Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。 $r_{ij}^*$ は、粒子  $i$  と  $j$  の間の Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギー最小点における原子間距離であり、 $\epsilon_{ij}$ は粒子  $i$  と  $j$  の間の Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギー最小点におけるエネルギーである。 $r_{ij}$ は、粒子  $i$  と  $j$  の間の距離である。また、 $sw$ はスイッチ関数とよばれ、遠距離においてポテンシャル関数を消去(cut off)する際に、なだらかにポテンシャルを cut off するための関数である。第5項は静電相互作用に関するポテンシャル関数である。 $q_i$ 、 $q_j$ は粒子  $ij$ の電荷である。 $r_{ij}$ は粒子  $i$  と  $j$  の間の距離である。また、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。

(2.37)式の関数において、 $k_b$ 、 $l_0$ 、 $k_\theta$ 、 $\theta_0$ 、 $k_\phi$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon_{ij}$ 、 $r_{ij}^*$ 、 $q_i$ は、原子や化学構造に依存するため、あらかじめ別途求めておいて、MD 計算を行う際に与えてやらなければならない。これが力場パラメータである。前述のとおり、力場パラメータの整備はいくつかのグループによって行われており、ここでは Charmm 力場を例に説明した。なお、研究グループによって採用している関数形が微妙に異なることを補足しておく。

### 2.2. 量子化学計算

本項では、本研究において利用した量子化学計算について概説する。Hartree-Fock 方程式の導出および密度汎関数法の概要を中心に紹介する。

#### 2.2.1. Born-Oppenheimer 近似

本項で述べる全ての項目は、以下の時間依存 Schrödinger 方程式により示される、非相対論的量子力学が出発点となっている。

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = H\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.38)$$

(2.38)式は、電子 $\{\mathbf{r}_i\}$ と原子 $\{\mathbf{R}_I\}$ の自由度についてのハミルトニアンに関する座標表示であり、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

で表される。ここで、

$M_I$ ; I 番目の原子の質量

$Z_I$ ; I 番目の原子の原子番号

$m_e$ ; 電子の質量

$-e$ ; 電子の電荷

$\epsilon_0$ ; 真空の誘電率

である。

導出をわかりやすくするために、この後は場合によって原子単位(a.u.)を用いる。

核配置を固定した場合のハミルトニアン、すなわち固定された核(clamped-nuclei)についてのハミルトニアンの電子部分  $H_e$  を考える。ここで、時間非依存の電子の Schrödinger 方程式

$$H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\Psi_k = E_k(\{\mathbf{R}_I\})\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.40)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

の厳密解が座標  $\{\mathbf{R}_I\}$  に固定された核についての解であると仮定する。また、 $H_e$  の固有関数は次式に示すように、核の可能な全ての位置座標において規格直交化されていると仮定する。

$$\int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) d\mathbf{r} = \delta_{kl} \quad (2.41)$$

ここで、 $\int \dots d\mathbf{r}$  は全ての変数  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ ,  $i=1\dots$  についての積分に対応する。全ての可能な核配座において、これらの断熱的な固有関数の全てを知る時、(2.38)式における全波動関数は、

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.42)$$

のように、 $H_e$  の固有関数の完全な組  $\{\Psi_l\}$  に関して展開できる。ここで、核の波動関数  $\{\chi_l\}$  は時間に依存する展開係数であると見なすことができる。

(2.42)式を(2.38)式の時間依存の Schrödinger 方程式に代入すると、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t) = H \sum_{l=0}^{\infty} \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.43)$$

となる。次に、両辺について左から  $\Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$  作用させ、電子の座標全体について積分をとる。この操作は、関数  $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$  についての展開係数  $\chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t)$  に関する微分方程式を得るための操作である。すると、

$$\left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k(\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) + \sum_l C_{kl} \chi_l(\{\mathbf{R}_I\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.44a)$$

$$C_{kl} = \int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \left( -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) d\mathbf{r} \\ + \left( \sum_I \frac{1}{M_I} \right) \int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) (-i\hbar \nabla) \Psi_l(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) d\mathbf{r} (-i\hbar \nabla) \quad (2.44b)$$

という方程式が得られる。(2.44b)式の対角項  $C_{kk}$  の第一項は、単一の断熱波動関数  $\Psi_k$  のみに依存する。また、電子波動関数が実の時、第二項はゼロになる。完全な非断熱問題(2.44)に対して、対角項

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$C_{kk} = \int \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \left( - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) \Psi_k (\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

のみを考えることによって近似することを考える。(2.44)式においては、電子波動関数の  $k$  状態以外の状態  $l$  が結合している。一方、対角項のみを考える時は、上述のように  $C_{kk}$  は  $k$  状態の電子波動関数のみによって表され、この時、

$$\left[ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k (\{\mathbf{R}_I\}) + C_{kk} \right] \chi_k (\{\mathbf{R}_I\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k (\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.46)$$

という微分方程式が得られる。この近似を断熱近似と呼ぶ。(2.44)式では、各状態の電子波動関数が干渉(coupling)しているが、(2.46)式では一つの状態のみで表され完全に非干渉化(decoupling)されている。すなわちこれは、核の運動は、時間発展に伴い、電子状態の量子状態  $k$  が変化することなく進行することを示している。また、(2.38)式における干渉波動関数は単純に

$$\Phi (\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}; t) \approx \Psi_l (\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \chi_l (\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.47)$$

のように一つの電子波動関数と一つの核の波動関数の直積として非干渉化することができる。これは結局、(2.42)式の一般的な展開において、一つの項のみを考慮するということを意味している。

最終的な単純化は対角項までも無視してしまうことである。この時、

$$\left[ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k (\{\mathbf{R}_I\}) \right] \chi_k (\{\mathbf{R}_I\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k (\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.48)$$

と表される。これが Born-Oppenheimer 近似である。Born-Oppenheimer 近似のもとでは、核は電子の問題を解いて得られたポテンシャルエネルギー曲面上を運動する。以降の項では、Born-Oppenheimer 近似に基づいた、量子化学の計算手法について紹介する。また、全電子ハミルトニアンを単に  $H$  と書くことにする。

### 2.2.2. 変分原理

時間に依存しない Schrödinger 方程式は、

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.49)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

で与えられる。ここで  $H$  はハミルトニアンである。

Schrödinger 方程式は、非常に簡単な場合を除いては厳密に解くことができない。したがって、近似解を求めることが重要となる。

演算子  $H$  が与えられると、その Schrödinger 方程式に対して無限個の正確な解の組が定まる。

$$H|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (2.50a)$$

ここで、

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots \quad (2.50b)$$

とする。また、固有値の組  $\{E_\alpha\}$  は離散的であるとする。  $H$  はエルミート演算子であり、従って  $E_\alpha$  は実数である。また、固有関数は規格直交条件

$$\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.51)$$

を満たす。(2.50a)式の左から  $\langle \Phi_\beta |$  をかけると、

$$\langle \Phi_\beta | H | \Phi_\alpha \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (2.52)$$

となる。ここで、  $H$  の固有関数が完全系をなすと仮定すると、  $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$  と同じ境界条件を満足する任意の関数  $|\tilde{\Phi}\rangle$  は  $|\Phi_\alpha\rangle$  の線形結合として

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.53a)$$

$$\langle \tilde{\Phi} | = \sum_\alpha c_\alpha^* \langle \Phi_\alpha | = \sum_\alpha \langle \tilde{\Phi} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \quad (2.53b)$$

と書くことができる。また、関数  $|\tilde{\Phi}\rangle$  は規格化されており、

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 \quad (2.54)$$

であるとする。(2.54)式に(2.53a)式(2.53b)式を代入すると、

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\beta | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.55)$$

となる。また、(2.51)式を代入すれば、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \Phi_\beta | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.56)$$

となる。ここで、 $\sum$ 内の項は  $\alpha=\beta$  のときのみ、値を持つことに注意すれば、

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1 = \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \right|^2 \quad (2.57)$$

が得られる。次に、(2.52)式(2.53a)式(2.53b)式を用いれば、

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{\alpha} \langle \tilde{\Phi} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | H | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\beta | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \left| \langle \Phi_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \right|^2 \quad (2.58)$$

が得られる。(2.50b)式より、全ての  $E_{\alpha}$  について、 $E_{\alpha} \geq E_0$  であるから、

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle \geq \sum_{\alpha} E_0 \left| \langle \Phi_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \right|^2 = E_0 \sum_{\alpha} \left| \langle \Phi_\alpha | \tilde{\Phi} \rangle \right|^2 = E_0 \quad (2.59)$$

が成り立つ。

以上より、適切な境界条件(通常、無限遠で波動関数が消失するということが求められる)を満足する規格化波動関数  $|\tilde{\Phi}\rangle$  が与えられると、ハミルトニアン  $H$  の期待値は真の基底状態エネルギーの上限

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle \geq E_0 \quad (2.60)$$

となる。等号は、 $|\tilde{\Phi}\rangle$  と  $|\Phi_0\rangle$  が等しい時に成り立つ。これが変分原理である。

変分原理は、基底状態の近似波動関数のエネルギーは常に真の基底状態のエネルギーよりも高いということを保証している。すなわち、近似波動関数のエネルギーが低ければ低いほど近似波動関数はより真の波動関数に近いということになる。これは、計算によって波動関数を求める際の一つの指標となる。すなわち、例えば、既知の基底関数の組を準備し、これらの基底関数の線形結合として試行関数を表す。この際、試行関数のパラメータすなわち各基底関数の係数を様々に変化させ、期待値

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle$$

が極小値に達するまで繰り返す。このようにして得られた期待値の極小値は、基底状態の正確なエネルギーに対する変分法による近似値となる。また、最終的に得られる波動関数は、基底状態の正確な波動関数に対する近似波動関数ということになる。



## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.2.3. Hartree-Fock 近似

N 電子系の基底状態を、1 個の Slater 行列式

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= (N!)^{-1/2} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} P_n \{ \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) \} \quad (2.61) \\ &= | \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \rangle \end{aligned}$$

で記述する。ここで、 $\chi$  は規格直交化スピン軌道であり、空間軌道  $\psi$  とスピン関数  $\sigma(\omega) = \alpha(\omega)$  or  $\beta(\omega)$  の積  $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}) \sigma(\omega)$  である。 $P_n$  は電子の添え字  $1, 2, \dots, N$  の  $n$  番目の置換を生成する演算子であり、 $p_n$  はこの置換を得るのに必要な二つの添え字の置き換えの回数である。また、表記を簡単にするため、三行目のように対角項のみを記述して表す。

上述のように、基底状態を 1 個の Slater 行列式で表す時について考える。変分原理によれば、最良の波動関数は、全電子ハミルトニアン  $H$  の期待値

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (2.62)$$

が極小となるような波動関数である。また、

$$| \Psi_0 \rangle = | \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N \rangle \quad (2.63)$$

として、(2.61) 式を代入すれば、(2.62) 式は

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \\ &= \sum_a [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa | bb] - [ab | ba] \quad (2.64) \end{aligned}$$

と表せる。ここで、

$$\langle i | h | j \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2.65a)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\langle ij || kl \rangle = \langle ij | kl \rangle - \langle ij | lk \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_k(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (2.65b)$$

$$[ij | kl] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (2.65c)$$

である。(2.64)式は、スピン軌道  $\{\chi_a\}$  の汎関数となることから、(2.64)式を極小とするようなスピン軌道が最良のスピン軌道であるということになる。

(2.64)式が極小となるような波動関数を見つけるためには、スピン軌道が規格直交である

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a | b] = \delta_{ab} \quad (2.66)$$

という拘束条件を満たしながら、スピン軌道に関して  $E_0[\{\chi_a\}]$  を極小化すればよい。この極小化の操作は、拘束条件を  $[a|b] - \delta_{ab} = 0$  とした Lagrange の未定乗数法を用いれば行うことができる。そこで、スピン軌道の汎関数  $L[\{\chi_a\}]$

$$L[\{\chi_a\}] = E[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} ([a | b] - \delta_{ab}) \quad (2.67)$$

を考える。ここで、 $E_0$  は、行列式  $|\Psi_0\rangle$  による  $H$  の期待値

$$E[\{\chi_a\}] = \sum_a [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b [aa | bb] - [ab | ba] \quad (2.68)$$

である。また、 $\varepsilon_{ba}$  は Lagrange の未定乗数であり、(2.67)式の第二項の拘束部分は、規格直交条件に相当する。第二項の  $\sum$  は  $[ab | ba]$  までかかっていることに注意。更に、未定乗数は

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (2.69)$$

を満たし、エルミート行列の要素でなければならない。これは、(2.67)式の複素共役をとり、(2.67)式と比較することで確認できる。制約条件を課しながら  $E_0$  を極小化することは、 $L$  を極小化することで達成できる。そこで、スピン軌道を微小量変化

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (2.70)$$

させた時の  $L$  の変分が、ゼロとなるような条件を得ることができれば、それが  $L$  が極小となる条件であり、制約条件の下で  $E_0$  を極小化する条件ということになる。すなわち、

$$\delta L = \delta E - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \delta [a | b] = 0 \quad (2.71)$$

を考える。(2.68)式を代入し、変形すれば、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\begin{aligned} \delta L = \sum_{a=1}^N [\delta \chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] \\ + \text{complex\_conjugate} = 0 \quad (2.72) \end{aligned}$$

となる。ここで、第二項目の $\sum$ は、 $[\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a]$  までかかっていることに注意。complex conjugate とは、第一項から第三項までについて複素共役をとったものという意味である。この結果を積分の形であらわにかけば、

$$\delta L = \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta \chi_a^*(1) \left[ h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N \{J_b(1) - K_b(1)\} \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right] + \text{complex\_conjugate} = 0 \quad (2.73a)$$

となる。ここで、

$$J_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (2.73b)$$

$$K_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (2.73c)$$

である。演算子  $J_b(1)$  をクーロン演算子、演算子  $K_b(1)$  を交換演算子と呼ぶ。(2.73a)式において、 $\delta \chi_a^*(1)$  は任意であるので、全ての  $a$  に対して等式が成り立つには、大かっこの中がゼロでなくてはならない。従って、

$$\left[ h(1) + \sum_{b=1}^N \{J_b(1) - K_b(1)\} \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad a=1,2,\dots,N \quad (2.74)$$

が得られる。かっこの中を

$$f(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N \{J_b(1) - K_b(1)\} \quad (2.75)$$

と定義すれば、(2.74)式は、

$$f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} | \chi_b \rangle \quad (2.76)$$

と書くことができる。 $f(1)$  を Fock 演算子と呼ぶ。(2.69)式で述べたように、 $\varepsilon_{ba}$  は、エルミート行列の要素である。エルミート行列については、これを対角化するようなユニタリ行列を常に見出すことが可能である。したがって、(2.76)式を対角化すれば、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (2.77)$$

となる。ここで、 $\varepsilon_{aa} = \varepsilon_a$ とした。(2.77)式が Hartree-Fock 方程式である。

(2.77)式の Fock 演算子はスピン軌道を含んでおり、スピン軌道に依存する。したがって、(2.77)式を解く場合は繰り返し計算を行って解くことになる。まず初めに、試行関数として  $\chi_a$  を与えてやり、これに基づいて演算子  $f$  を作る。この演算子  $f$  を用いて(2.77)式を解くと、新しいスピン軌道  $\chi_a'$  が求まる。 $\chi_a$  と  $\chi_a'$  の差が十分に小さくなるまでこの操作を繰り返す。この操作を self-consistent-field(SCF)の方法とか SCF 計算と呼ぶ。

ここでは、閉殻基底状態を例に SCF 計算について具体的に紹介する。

先に述べたように、スピン軌道は、スピン関数と空間軌道の積として表せる。このとき、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンのスピン関数に対して同じ空間軌道をもつように制限されたスピン軌道のことを制限付きスピン軌道と呼ぶ。これに対して、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンに対してそれぞれ異なる空間軌道をとれるようにしたものを非制限スピン軌道と呼ぶ。ここでは、偶数個(N)の電子を持ち、全ての電子が対をなし、それぞれ  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンを持つ二つの電子が  $n=N/2$  個の空間軌道をそれぞれ 2 重に占有しているような分子を考える。この時、Hartree-Fock 方程式は、空間軌道  $\psi_i$  を用いて、

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.78)$$

と書ける。ここで、 $K$  個の既知の基底関数の組  $\{\varphi_\mu(\mathbf{r})|\mu=1,2,\dots,K\}$  を導入し、線形結合によって未知の分子軌道を展開すると、空間軌道は、

$$\psi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_\mu \quad i=1,2,\dots,K \quad (2.79)$$

と書ける。 $C_{\mu i}$  は展開係数であり、Hartree-Fock 分子軌道を計算する問題は、この  $C_{\mu i}$  を求める問題に帰着する。(2.79)式を(2.78)式に代入すると、

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \varphi_\nu(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \varphi_\nu(\mathbf{1}) \quad (2.80)$$

が得られる。(2.80)式の両辺に左側から  $\varphi_\mu^*(\mathbf{1})$  をかけて積分すると、

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \varphi_\mu^*(\mathbf{1}) f(\mathbf{1}) \varphi_\nu(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \varphi_\mu^*(\mathbf{1}) \varphi_\nu(\mathbf{1}) \quad (2.81)$$

となり、行列方程式になる。ここで、重なり行列  $\mathbf{S}$  を

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \varphi_\mu^*(\mathbf{1}) \varphi_\nu(\mathbf{1}) \quad (2.82)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

で定義し、Fock 行列  $\mathbf{F}$  を

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \varphi_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) \varphi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (2.83)$$

で定義する。これらを用いれば、(2.81)式は

$$\sum_{\nu=1}^N F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^N S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (2.84)$$

と書ける。これを Roothaan 方程式と呼ぶ。また、(2.84)式は、行列を用いて

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.85)$$

と書くこともできる。

また、閉殻分子では、全電荷密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{a=1}^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\nu a} C_{\mu a}^* \right] \varphi_\mu(\mathbf{r}) \varphi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (2.86)$$

と書ける。ここで、

$$P_{\mu\nu} = \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\nu a} C_{\mu a}^* \right] \quad (2.87)$$

を密度行列と呼ぶ。

SCF 計算の手順は、以下である。まず、密度行列の初期値  $\mathbf{P}$  を指定し、 $\mathbf{P}$  を基に  $\mathbf{F}$  を作る。また、 $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$  を満たす  $\mathbf{X}$  を求める。ところで、 $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$  を満たす  $\mathbf{C}'$  を定義し、これを(85)式に代入すれば、

$$\mathbf{X}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}$$

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \boldsymbol{\varepsilon}$$

の関係が得られる。従って、求めた  $\mathbf{X}$  と  $\mathbf{F}$  から  $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{X}$  を計算し、これを対角化すれば、 $\mathbf{C}'$  と  $\boldsymbol{\varepsilon}$  が得られる。続いて、 $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$  を計算すれば、 $\mathbf{C}$  が得られ、これから新しい  $\mathbf{P}$  が計算できる。新しい  $\mathbf{P}$  と初期値の  $\mathbf{P}$  とを比較し、これらの値が収束するまで上述のプロセスを繰り返す。

## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.2.4. 電子相関

スピン軌道  $\chi_1, \chi_2$  が占有されている 2 電子 Slater 行列式

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (2.88)$$

を考える。二つの電子が反平行スピンをもち、それぞれ異なる空間軌道を占めるならば、

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.89a)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \quad (2.89b)$$

と表せる。このとき、電子 1 を位置  $\mathbf{r}_1$  にある  $d\mathbf{r}_1$  中に、電子 2 を位置  $\mathbf{r}_2$  にある  $d\mathbf{r}_2$  中に同時に見出す確率  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$  は、

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \left[ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right] d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (2.90) \end{aligned}$$

となる。第一項は電子 1 を  $d\mathbf{r}_1$  に見出す確率と電子 2 を  $d\mathbf{r}_2$  に同時に見出す確率の積で、電子 1 が  $\psi_1$  を電子 2 が  $\psi_2$  を占める場合に相当している。これに対し第二項は、電子 2 が  $\psi_1$  を電子 1 が  $\psi_2$  を占める場合に対応する。電子は区別することができないため、これら二項の平均となる。このように反平行のスピンを持つ場合、二つの電子の運動は相関していない。例えば、 $\psi_1 = \psi_2$  の場合、

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (2.91)$$

となり、反平行のスピンを持った二つの電子を空間の同じ点に見出す確率は有限である。

次に、二つの電子が平衡スピンをもつ時、例えば共に  $\beta$  スピンを持つ場合は、

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \quad (2.92a)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \quad (2.92b)$$

と表せる。このとき、確率  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は、

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \right\} \quad (2.93) \end{aligned}$$

となる。ここで、反平行スピンを持つ場合には出てこなかった、新しい交差項が生じるこ

## 2. 計算化学の手法についての概説

とがわかる。これが、平行スピンを持った電子間の交換相関である。 $\psi_1=\psi_2$ の場合、

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0 \quad (2.94)$$

となり、平行スピンをもつ2つの電子を空間内の同じ点に見出す確率はゼロである。

以上のように、1個のSlater行列式による記述では、平行スピンの電子の運動は相関するが、反平行スピンの電子の運動は相関しないという事になる。平行スピンの相関はとり込んでいるが、反平行スピンの相関はとり込んでいないため、1個の行列式で表した波動関数は、非相関波動関数とするのが慣例である。

前述のHartree-Fock法は、1個Slater行列式を波動関数として用いているので、上述の通り平行スピンの相関はとり込んでいるが、反平行スピンの相関はとり込んでいない。これらの寄与を考慮するには、新たな方法を導入しなければならない。

また、基底関数系が完全系の場合のHartree-Fockエネルギー $E_0$ と系の正確な非相対論的エネルギー $\varepsilon_0$ の差

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2.95)$$

を相関エネルギーと呼ぶ。HF法では当然この相関エネルギーを含めてエネルギーを評価することはできない。この相関エネルギーを含めた方法を以下で紹介する。

### 2.2.5. 密度汎関数理論

HF理論では、上述の通り相関エネルギーを評価することができない。相関エネルギーを含めたエネルギーを評価するためには、伝統的なab initio計算の手法としては、配置間相互作用の方法と摂動法がある。1個の行列式を用いるHF法に対し、HF法により求まる基底状態の行列式とその励起状態の行列式の線形結合として波動関数を表し、線形変分法によって解く方法が配置間相互作用の方法(CI法)である。また、摂動エネルギーをHFハミルトニアンに対する摂動項と捉え、摂動展開によってこれを評価する方法がMøller-Plesset摂動論である。しかしながら、これらの手法は、HF法に比べると計算負荷が大きく、大きな系に対しては計算が困難である。一方、CI法や摂動法に比べ、計算負荷が小さく、量子化学計算として現在最も広く用いられているのが、密度汎関数理論(Density functional theory; DFT)である。これは、エネルギーを電子密度の汎関数として表し、相関エネルギーについても、電子密度の汎関数として表される相関項として評価される。本研究においても主にDFTを用いて計算を行った。したがって、本項では、DFTの概要について簡単に紹介する。

## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.2.5.1. Hohenberg-Kohn の定理

#### 第一定理

非縮退の基底状態について、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  が与えられると、外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  は一意的に決定され、基底状態の波動関数  $\Psi$  もまた一意的に決まる。これが Hohenberg-Kohn の第一定理である。

これは、背理法により証明される。任意の  $N$  電子系の非縮退の基底状態についての電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を考える。ここで、基底状態についての同一の  $\rho$  を与える異なる二つの外部ポテンシャル  $v$  と  $v'$  が存在すると仮定すると、規格化波動関数  $\Psi$  と  $\Psi'$  は異なるけれども、基底状態の電子密度は同一であるような二つのハミルトニアン  $H$  と  $H'$  が存在しなければならないことになる。  $\Psi'$  を  $\hat{H}$  問題についての試行関数とすると、変分原理より、

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.96) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $E_0$  と  $E_0'$  は  $\hat{H}$  と  $\hat{H}'$  の基底状態エネルギーである。同様に、 $\Psi$  を  $\hat{H}'$  問題についての試行関数とすると、

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.97) \end{aligned}$$

となる。(2.96)式と(2.97)式を足すと、

$$E_0 + E_0' < E_0' + E_0 \quad (2.98)$$

という矛盾を得る。このため、基底状態に対して同じ  $\rho$  を与える二つの異なる  $v$  は存在し得ないということになる。すなわち、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  が与えられると、唯一の  $v(\mathbf{r})$  が定まり、すなわちハミルトニアンが定まり、その結果このハミルトニアンに対する基底状態の波動関数  $\Psi$  もまた定まる。

#### 第二定理

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.99)$$



## 2. 計算化学の手法についての概説

であるような試行電子密度  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  をについて、

$$E_0 \leq E_v(\tilde{\rho}) \quad (2.100)$$

が成り立つ。これが Hohenberg-Kohn の第二定理である。

これは、近似波動関数のエネルギーは、真の基底状態のエネルギーの上限であるという、波動関数の変分原理の類似である。基底状態の波動関数は電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  が与えられると一意的に求まることから、基底状態の電子密度を  $\rho_0$ 、これに対応する基底状態波動関数を  $\Psi_0$  と

し、試行電子密度  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  に対応する波動関数を  $\tilde{\Psi}$  とすると、波動関数の変分原理より、

$$E_0 = E_v[\rho_0] = E_v[\Psi_0] < E_v[\tilde{\Psi}] = E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.101)$$

となる。

### 2.2.5.2. Kohn-Sham 方程式

多電子系の全エネルギーを

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.102)$$

により表し、

波動関数は、スピン軌道  $\psi_i$  を用いて行列式

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N]$$

により表すものとする。

第一項は、電子の運動エネルギー項であり、

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_s | \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) | \Psi_s \rangle = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.103a)$$

で近似する。第二項は、核-電子間相互作用の項

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.103b)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.103c)$$

である。第三項は、電子間のクーロン相互作用に関する項

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.103d)$$

である。第四項は、

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.103e)$$

で定義される項であり、 $T_s[\rho]$ と電子の運動エネルギーの正確な値  $T[\rho]$ との誤差および、電子間相互作用エネルギーの正確な値  $V_{ee}[\rho]$ とクーロン相互作用エネルギーとの差すなわち交換相関相互作用の和である。(2.103e)式は交換相関エネルギーと呼ばれる。また、電子密度は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.103f)$$

と表す。

Hohenberg-Kohn の第二定理より、多電子系の基底状態エネルギーは、(2.102)式のエネルギー汎関数の極小として得られる。 $E[\rho]$ を最小化するためには、規格直交条件

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (2.104)$$

を拘束条件とし、未定乗数法を用いればよい。

ここで、 $N$  軌道の汎関数

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \left\{ \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right\} \quad (2.105)$$

を定義する。ここで  $E[\rho]$ は、(2.102)式から(2.103)式で表されるように、 $\psi_i$ の汎関数である。また、 $\varepsilon_{ij}$ は(2.104)式の拘束条件についての Lagrange の未定乗数である。 $E[\rho]$ が(2.104)式の拘束の下極小となるためには、

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \quad (2.106)$$

であれば良い。これによって、方程式

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\hat{h}_{\text{eff}}\psi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (2.107)$$

を得る。ここで、

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.108a)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.108b)$$

である。1 電子ハミルトニアン  $\hat{h}_{\text{eff}}$  はエルミート演算子である。従って、 $\varepsilon_{ij}$  はエルミート行列であり、軌道のユニタリー変換によって対角化できる。したがって、Kohn-Sham 方程式はこれらの正準系として、

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.109a)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.109b)$$

と書ける。この方程式において  $v_{\text{eff}}$  は密度  $\rho$  に依存するため、繰り返し計算によって解かなければならない。Kohn-Sham 方程式の繰り返し計算の手順としては、まず核の座標と試行密度  $\rho$  を与え、これを基に  $v_{\text{eff}}$  を求める。この  $v_{\text{eff}}$  を用いて、(2.109a)式を解けば、 $\varepsilon_i$  と  $\psi_i$  が求まる。また、この  $\psi_i$  を用いて(2.109b)式より新しい密度  $\rho$  が求まる。この新しい密度  $\rho$  と初めの密度が等しくなるまでこの操作を繰り返す。

全エネルギーは、

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.110a)$$

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.110b) \end{aligned}$$

で与えられる。

## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.3. Car-Parrinello の方法

分子動力学シミュレーションを行う際に必要となる力の計算は、力場パラメータを用いて算出することができる。しかし、そのような経験的パラメータを用いず、量子力学に基づいて第一原理的な方法で分子動力学シミュレーションを行おうという要請も当然ある。例えば、古典的な分子動力学シミュレーション同様に、原子核を古典粒子と見なし、各ステップの原子座標(配置)において、密度汎関数理論に基づいた SCF 計算によって基底状態における力を求め、それに基づいて時間発展を行えばよい。これが Born-Oppenheimer MD 法 (BOMD) である。しかし、この方法においては、ステップ毎に電子状態計算をすることになるため、計算コストが極めて高くなってしまう。そこで、波動関数を古典的な自由度と見なし、これらを新たな力学変数とした拡張系のラグランジアンを定義して分子動力学計算を行うことで、計算を高速化するという手法が 80 年代に提案された。これが Car-Parrinello 法である。本項では、Car-Parrinello 法の運動方程式について簡単に紹介する。

#### 2.3.1. Car-Parrinello 法の運動方程式

2.1.2 項では、粒子だけでなく、熱浴を一つの自由度としてみなし、仮想的な座標  $s$ , 質量  $Q$ ,  $s$  に共役な運動量  $P_s$  を導入して、温度一定のアンサンブルを生成した。Car-Parrinello 法 (CP 法) でもこれと同じ要領で、原子軌道関数  $\varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$  を古典的自由度と見なして、拡張系のラグランジアンを定義する。一般化座標 ( $\{\varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}$ ) の力学系のラグランジアンを次式で導入する。

$$L = \sum_{i,\sigma} \frac{1}{2} \mu \left| \dot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E[\{\varphi_{i,\sigma}\}, \{\mathbf{R}_{\alpha}\}] + \sum_{k,\sigma} \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{kk'}^{\sigma\sigma'} \left( \int \varphi_{k,\sigma}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k',\sigma'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} \right) \quad (2.111)$$

第一項は座標  $\varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$  の一般化速度  $\dot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r})$  に対応する運動エネルギーであり、 $\mu$  はその質量にあたる。また、第二項は、イオン(原子)の運動エネルギーである。第三項はポテンシャルエネルギーである。第四項は波動関数の規格直交条件であり、拘束条件に相当する。

ラグランジュの運動方程式は、変分原理より求めることができる。したがって、

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} \right) = \mu \ddot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (2.112a)$$

$$\frac{\delta L}{\delta \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} = - \frac{\delta E}{\delta \varphi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{ik'}^{\sigma\sigma'} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$= -\hat{H}^{DFT} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) + \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{ik'}^{\sigma\sigma'} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (2.112b)$$

の二式が等しいので、

$$\mu \ddot{\varphi}_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) = -\hat{H}^{DFT} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) + \sum_{k',\sigma'} \varepsilon_{ik'}^{\sigma\sigma'} \varphi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, t) \quad (2.113)$$

が得られる。(2.112b)式の変形において、密度汎関数法におけるハミルトニアン  $\hat{H}^{DFT}$  を用いて表した。

またイオン(原子)についても、

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha(t)} \quad (2.114)$$

が成り立つ。(2.113)式と(2.114)式が CP 法の運動方程式である。

Born-Oppenheimer 近似の下では、系のポテンシャルエネルギーは、原子配置  $\mathbf{R}_\alpha$  の関数として表すことができる。原子が運動するとき、原子配置  $\mathbf{R}_\alpha$  の変化に対し、電子が基底状態を保ちながら追従することができるならば、系のエネルギーは Born-Oppenheimer 曲面の近傍の値を持続的に取り続ける。BOMD ではこの様な軌跡を通る。一方 CPMD では、系のエネルギーは BO 曲面の近傍をゆらぐようにして時間変化する。

### 2.4. 自己相関関数とパワースペクトル

分子動力学シミュレーションの計算結果を解釈する際には、計算結果から意味のある情報を引き出して解析しなければならない。解析方法には様々なものがあるが、本項では、本論文の第3章にて用いたスペクトル解析の方法について解説する。

#### 2.4.1. 自己相関関数

$x$  と  $y$  の二つの変量の間、相互の関連の度合いを調べる場合について考える。この時、二つの変量の相関度は、

$$r = \frac{E[xy]}{\sqrt{E[x^2]E[y^2]}} \quad (2.115)$$

あるいは、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$C = E[xy] \quad (2.116)$$

を調べれば評価できる。ここで、 $E[\ ]$ はアンサンブル平均を意味する。 $x$ と $y$ が無相関のとき、

$$r = 0$$

となり、 $x$ と $y$ が $\alpha$ 倍の違いで完全に一致すれば、

$$r = 1$$

となる。

次に、 $x(t)$ が周期 $T$ の周期変動である場合を考える。このとき $x(t)$ は、

$$x(t) = x(t \pm nT), (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.117)$$

の関係を満たす。すなわち、周期 $T$ の整数倍だけ時間をずらすと、元の波形と重なる。

加えて、より一般に、任意の不規則変動 $x(t)$ について考える時、この変動 $x(t)$ の周期性が強ければ、周期 $T$ の整数倍時間をずらしたときの波形は、元の波形とかなり似たものになるはずである。従って、変動 $x(t)$ について、ある時刻 $t$ の波形とある時間 $\tau$ だけずらした時の波形との間の関連を調べれば、変動の周期成分を知ることができる。このためには、上述の $x, y$ の時と同様に、 $x=x(t), y=x(t+\tau)$ として、その相関を調べれば良い。

時間に関する不規則変量 $x(t)$ について、 $x(t)$ と時間 $\tau$ だけずらした時の変動 $x(t+\tau)$ の積のアンサンブル平均

$$C(t, \tau) = E[x(t)x(t+\tau)] \quad (2.118)$$

で定義される関数を自己相関関数と呼ぶ。隔たり時間 $\tau$ をラグと呼ぶ。(2.118)式における平均操作はアンサンブル平均であるが、定常確率過程では多くの場合、以下のような時間平均で置き換えることができる。

$$C(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{T/2}^{T/2+\tau} x(t)x(t+\tau) dt \quad (2.119)$$

このように時間平均とすると、時間 $t$ について積分してしまうので、時刻 $t$ に無関係な関数 $C(\tau)$ となる。また、 $C(\tau)$ を $\tau=0$ の値 $C(0)$ で割って正規化すると、

$$R(\tau) = \frac{C(\tau)}{C(0)} = \frac{\overline{x(t)x(t+\tau)}}{\overline{x^2(t)}} \quad (2.120a)$$

$$R(0) = 1 \quad (2.120b)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

となる。これを自己相関係数とよぶ。自己相関係数は、 $\tau=0$  のとき 1 となる。

### 2.4.2. パワースペクトル

フーリエの積分定理

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.121a)$$

$$X(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.121b)$$

を考える。 $x(t)$ は任意の周期関数である。ここで、 $x(t)$ を(2.119)式で定義した自己相関関数  $C(\tau)$ と見なし、 $S(\omega)$ を定義すれば、

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{i\omega \tau} d\omega \quad (2.122a)$$

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) e^{-i\omega \tau} d\tau \quad (2.122b)$$

という関係が求まる。ここで  $S(\omega)$ をパワースペクトルと呼ぶ。自己相関関数  $C(\tau)$ はパワースペクトル  $S(\omega)$ の逆フーリエ変換である。また、パワースペクトル  $S(\omega)$ は、自己相関関数  $C(\tau)$ のフーリエ変換である。このように、相関関数とパワースペクトルは、互いにフーリエ変換の関係にあり、どちらか一方を知ることができれば、他方も求めることができる。この関係を Wiener-Khintchine の公式という。

次にパワースペクトルの意味を考える。

(2.119)式において  $\tau=0$  とすると、

$$C(0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x^2(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} x^2(t) dt \quad (2.123)$$

となる。また、(2.122a)式において、 $\tau=0$  とすると、

$$C(0) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega \quad (2.124)$$

となる。(2.123)式と(2.124)式を比べると、パワースペクトル  $S(\omega)$ は、ランダム変動の平均パワー  $\langle x^2 \rangle$ への各周波数成分からの寄与率を意味することがよくわかる。

## 2. 計算化学の手法についての概説

### 2.4.3. 分子動力学シミュレーションのデータ解析への応用

前項において自己相関関数とパワースペクトルについて説明したが、本項ではこれらを分子動力学シミュレーションのデータ解析に用いるための具体的な方法を述べる。

MD 計算を行うと、各原子の軌跡のデータあるいは各原子の速度に関するデータを得ることができる。着目した分子結合について、二原子間の結合長の自己相関関数を求め、それをフーリエ変換することで、実験的に得られている赤外分光スペクトルと簡単な比較ができる。また、原子速度について自己相関関数を求め、それをフーリエ変換すれば、同様に赤外分光スペクトルと簡単な比較を行うことができる。

ここでは原子速度を用いた例を示す。原子速度の自己相関関数  $C(\tau)$  を

$$C(\tau) = \frac{\langle \mathbf{v}_i(\tau) \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle} \quad (2.125)$$

で表す。これは、前項で述べた「自己相関係数」に対応するが、分子シミュレーションの分野ではこの規格化したものを自己相関関数として呼び扱うことが多い。したがって、ここでは(2.90)を自己相関関数として用いる。(2.90)式を離散的な形式で表せば、

$$C(r\Delta t) = \frac{\frac{1}{N-r} \sum_{l=0}^{N-r-1} \sum_{i=1}^M \mathbf{v}_i(r\Delta t + l\Delta t) \mathbf{v}_i(l\Delta t)}{\sum_{i=1}^M \mathbf{v}_i(l\Delta t) \mathbf{v}_i(l\Delta t)} \quad (2.126)$$

となる。ここで、 $N$  はデータ数、 $r$  はずらしの数、 $M$  は原子数、 $v_i$  は  $i$  番目の原子の速度ベクトルである。

次に、この自己相関関数  $C(\tau)$  をフーリエ変換する。パワースペクトル  $I(f)$  は、

$$I(f) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) e^{-i2\pi f\tau} d\tau \quad (2.127)$$

で表せる。これを実際に計算できるように離散的な形に直すと、

$$|I(f)| = \sqrt{\{A(f)\}^2 + \{B(f)\}^2} \quad (2.128a)$$

$$A(f) = A\left(\frac{k}{N\Delta t}\right) = \frac{2}{N} \sum_{j=1}^N C(j\Delta t) \cos\left(\frac{2\pi}{N} kj\right) \quad (2.128b)$$



## 2. 計算化学の手法についての概説

$$B(\omega) = B\left(\frac{k}{N\Delta t}\right) = \frac{2}{N} \sum_{j=1}^N C(j\Delta t) \sin\left(\frac{2\pi}{N} kj\right) \quad (2.128c)$$

となる。 $N$ はデータ数、 $\Delta t$ はシミュレーションの時間の刻み幅である。 $k$ は1から $N$ までの整数である。また、角周波数 $\omega$ 、周波数 $f$ 、波数 $q$ は

$$\omega = \frac{2\pi}{N\Delta t} k \quad [\text{rad/sec}] \quad (2.129a)$$

$$f = \frac{1}{N\Delta t} k \quad [1/\text{sec}](=[\text{Hz}]) \quad (2.129b)$$

$$q = \frac{k}{cN\Delta t} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.129c)$$

で計算できる。(2.129c)式において $c$ は光速である。

### 2.5. 高分子の配向と複屈折

高分子科学において、固体構造中の分子鎖の配向は極めて興味のある対象である。特に、フィルムなど光学材料として用いられる場合には、フィルム中での分子配向が光学的な性質に影響を与える。本項では、本論文第5章において用いた、分子配向の状態の評価方法について説明する。

#### 2.5.1. Euler 角

高分子の配向状態を評価するためには、Euler 角を導入しておくことが多いので、本項では、Euler 角についての定義と、その求め方について述べる。

ある1個の分子が実験室座標系にある配向をもって置かれている場合を考える。ここで、実験室座標系を  $O$ -XYZ とし、分子内座標系を  $o$ -xyz とすると、実験室座標系に対する分子内座標系の配向は、Euler 角 $(\theta, \phi, \psi)$ によって一義的に決まる。実験室座標系  $O$ -XYZ と分子内座標系  $o$ -xyz の関係を図 2.1 に示す。また、ここでは実験室座標系の原点  $O$  と分子内座標系の原点  $o$  は一致させて話を進める。

$\theta$  は  $Z$  軸と  $z$  軸のなす角である。図 2.1 に示したベクトル  $\mathbf{N}$  は、 $Z$  軸と  $z$  軸に対して垂直なベクトルである。すなわち、 $Zz$  面に対し垂直なベクトルである。 $\psi$  は  $X$  軸とベクトル  $\mathbf{N}$

## 2. 計算化学の手法についての概説

のなす角である。また、 $\phi$  はベクトル  $\mathbf{N}$  と  $x$  軸のなす角である。

$\theta$  は  $X$  軸,  $Y$  軸,  $Z$  軸に対する  $z$  軸の極角であり、 $\phi - \pi/2$  は  $X$  軸,  $Y$  軸,  $Z$  軸に対する  $z$  軸の方位角である。また、 $\theta$  は  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸に対する  $Z$  軸の極角であり、 $\pi/2 - \psi$  は  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸に対する  $Z$  軸の方位角である。

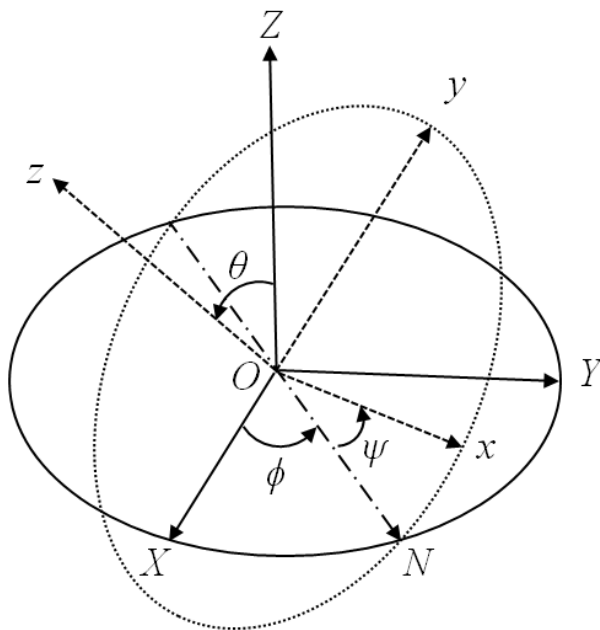


図 2.1. 実験室座標系  $O-XYZ$  と分子内座標系  $o-xyz$  の定義および、Euler 角 ( $\theta, \phi, \psi$ ) の定義。ここで、実験室座標系と分子内座標系の原点は一致させて表示している。

次に、実際に MD 計算で得られた軌跡データから各モノマーユニットの実験室座標系における配向を求める方法を概説する。上述の通り、分子内座標系の配向は Euler 角を用いて一義的に決まるので、高分子の繰り返しモノマーユニットに対して分子内座標を定義し、その分子内座標の配向を Euler 角を用いて表せば良い。Euler 角は以下の手順で求められる。

- (i) モノマーユニット上に直交座標系  $o-xyz$  を定義し、分子内座標系とする。
- (ii) 実験室座標系  $O-XYZ$  の  $Z$  軸と分子内座標系の  $z$  軸のなす角を計算し、これを  $\theta$  とする。
- (iii)  $Z$  軸と  $z$  軸の外積をとり、これをベクトル  $\mathbf{N}$  とする。このとき  $\mathbf{N}$  を規格化して単位ベクトルとしておくことよい。
- (iv) ベクトル  $\mathbf{N}$  と  $X$  軸のなす角を計算し、これを  $\phi$  とする。
- (v) ベクトル  $\mathbf{N}$  と  $x$  軸のなす角を計算し、これを  $\psi$  とする。

## 2. 計算化学の手法についての概説

ベクトルのなす角と外積を求める際は、以下の式を用いればよい。

単位ベクトル  $\mathbf{a}(a_x, a_y, a_z)$  と  $\mathbf{b}(b_x, b_y, b_z)$  のなす角  $\theta$  は、

$$\theta = \arccos(a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z)$$

で求まる。

ベクトル  $\mathbf{A}(A_x, A_y, A_z)$  と  $\mathbf{B}(B_x, B_y, B_z)$  の外積は、

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{pmatrix} A_y B_z - A_z B_y \\ A_z B_x - A_x B_z \\ A_x B_y - A_y B_x \end{pmatrix}$$

で求まる。

### 2.5.2. 一軸配向と複屈折

本項では、高分子の一軸配向と複屈折の関係について示す。例えば高分子フィルムを一方方向に延伸した場合、フィルム中で高分子鎖は延伸方向に対して配向する。

電場  $\mathbf{E}$  がセグメントにかかる時、誘起される双極子モーメントを  $\mathbf{P}$  とすると、これらは、以下のような関係で与えられる。

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E} \quad (2.130a)$$

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.130b)$$

このとき  $\boldsymbol{\alpha}$  を分極率とよび、テンソル量で与えられる。

分極率テンソル  $\boldsymbol{\alpha}$  を対角化すると、

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.131)$$

となる。(2.131)は、主軸  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  をもつ楕円体と見なせるので、これを分極率楕円体と

## 2. 計算化学の手法についての概説

呼ぶ。

続いて、一軸配向した高分子の複屈折について考える。図 2.2. に示す様に、セグメントが実験室座標系(O-XYZ 系)に対してある配向をもって置かれている状態を考える。角度  $\phi_x, \phi_y, \phi_z$  は、それぞれ実験室座標系の Z 軸と分子内座標系の x 軸, y 軸, および z 軸とのなす角である。以下では、Z 軸方向に一軸配向しているものとする。また、このセグメントの分子内座標系を図のように o-xyz 系とする。

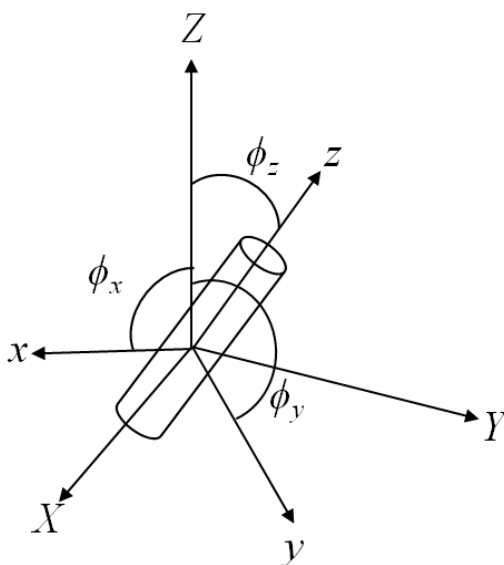


図 2.2. O-XYZ 座標系および o-xyz 座標系の定義および角度  $\phi_x, \phi_y, \phi_z$  の定義

このセグメントの z 軸方向の分極率を z 軸方向に平行な分極率として、

$$\alpha_z = \alpha_{\parallel} \quad (2.132)$$

とする。このとき、セグメントが z 軸の周りの分子内回転に対しランダムに分布するとき、x 軸方向と y 軸方向の分極率は平均化されるため、z 軸方向に垂直な分極率は

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{2}(\alpha_x + \alpha_y) \quad (2.133)$$

と表せる。

次に、Z 方向に電場  $E_Z$  がかかる場合を考える。このとき、分子内座標系の z 方向にかかる電場は、 $\phi$  を用いて、

$$E_z = E_Z \cos \phi \quad (2.134)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

と表せる。また、この電場により生じる分極は

$$P_z = \alpha_{\parallel} E_z \cos \phi \quad (2.135)$$

である。これの Z 軸方向に対する寄与は、

$$\alpha_{\parallel} E_z \cos^2 \phi \quad (2.136)$$

と書ける。同様にして、x 方向 y 方向についても計算すれば、Z 軸方向の分極は

$$P_z = \alpha_{\perp} E_z \cos^2 \phi_x + \alpha_{\perp} E_z \cos^2 \phi_y + \alpha_{\parallel} E_z \cos^2 \phi_z = (\alpha_{\perp} \cos^2 \phi_x + \alpha_{\perp} \cos^2 \phi_y + \alpha_{\parallel} \cos^2 \phi_z) E_z \quad (2.137)$$

となる。従って、Z 軸方向の分極率は、

$$\alpha_z = \alpha_{\perp} \cos^2 \phi_x + \alpha_{\perp} \cos^2 \phi_y + \alpha_{\parallel} \cos^2 \phi_z \quad (2.138)$$

と表される。次に、 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  の平均の分極率を考えると、

$$\bar{P} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} = \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \quad (2.139)$$

となる。また、座標系を変換してもこの平均は等しいはずであるので、

$$\bar{P} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} = \frac{2\alpha_x + \alpha_z}{3} \quad (2.140)$$

ここで、一軸配向系において  $\alpha_x = \alpha_y$  であることを用いた。従って、

$$\alpha_x = \alpha_y = \frac{1}{2}(3\bar{P} - \alpha_z) \quad (2.141)$$

となる。また、o-xyz 系は直交座標系であるので、

$$\cos^2 \phi_x + \cos^2 \phi_y + \cos^2 \phi_z = 1 \quad (2.142)$$

となる。これを用いれば、(2.138)式は、

$$\begin{aligned} \alpha_z &= \alpha_{\perp} \cos^2 \phi_x + \alpha_{\perp} (1 - \cos^2 \phi_x - \cos^2 \phi_z) + \alpha_{\parallel} \cos^2 \phi_z \\ &= (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \phi_z + \alpha_{\perp} \end{aligned} \quad (2.143)$$

## 2. 計算化学の手法についての概説

と変形できる。また、(2.143)式を(2.141)式に代入すれば、

$$\begin{aligned}\alpha_X = \alpha_Y = \frac{1}{2}(3\bar{P} - \alpha_Z) &= \frac{1}{2} \left[ 3 \left\{ \frac{2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}}{3} \right\} - \left\{ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \phi_z + \alpha_{\perp} \right\} \right] \\ &= \frac{1}{2} (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}) - \frac{1}{2} \cos^2 \phi_z (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.144)\end{aligned}$$

が得られる。

ここで、Lorentz-Lorentz の式

$$\frac{n_{ij}^2 - 1}{n_{ij}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha_{ij} \quad (2.145)$$

を考える。 $n_{ij}$  は屈折率の  $ij$  成分である。(2.143)式および(2.144)式を(2.145)式に代入すると、

$$\frac{n_Z^2 - 1}{n_Z^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left\{ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \phi_z + \alpha_{\perp} \right\} \quad (2.146a)$$

$$\frac{n_X^2 - 1}{n_X^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{1}{2} (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}) - \frac{1}{2} \cos^2 \phi_z (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \right\} \quad (2.146b)$$

が得られる。(2.145a)式から(2.146b)式を引くと、

$$\begin{aligned}\frac{n_Z^2 - 1}{n_Z^2 + 2} - \frac{n_X^2 - 1}{n_X^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{3}{2} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \phi_z - \frac{1}{2} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \right\} \\ \frac{(n_Z^2 - 1)(n_X^2 + 2) - (n_X^2 - 1)(n_Z^2 + 2)}{(n_Z^2 + 2)(n_X^2 + 2)} &= \frac{4\pi}{3} \left( \frac{3 \cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \\ \frac{3n_Z^2 - 3n_X^2}{(n_Z^2 + 2)(n_X^2 + 2)} &= \frac{4\pi}{3} \left( \frac{3 \cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \\ \frac{3(n_Z + n_X)(n_Z - n_X)}{(n_Z^2 + 2)(n_X^2 + 2)} &= \frac{4\pi}{3} \left( \frac{3 \cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.147)\end{aligned}$$

が得られる。ここで、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\langle n \rangle = \frac{n_Z + n_X}{2} \quad (2.148a)$$

$$\Delta n = n_Z - n_X \quad (2.148b)$$

を定義すると、(2.147)式は、

$$\frac{6\langle n \rangle \Delta n}{(n_Z^2 + 2)(n_X^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{3\cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.149)$$

となる。ここで、

$$\frac{6\langle n \rangle \Delta n}{(n_Z^2 + 2)(n_X^2 + 2)} \approx \frac{6\langle n \rangle \Delta n}{(\langle n \rangle^2 + 2)^2}$$

と近似すれば、

$$\frac{6\langle n \rangle \Delta n}{(\langle n \rangle^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{3\cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$$

$$\Delta n = \left( \frac{3\cos^2 \phi_z - 1}{2} \right) \frac{2\pi}{9} \frac{(\langle n \rangle^2 + 2)^2}{\langle n \rangle} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.150)$$

が得られる。ここで、

$$\Delta n^0 = \frac{2\pi}{9} \frac{(\langle n \rangle^2 + 2)^2}{9\langle n \rangle} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.151)$$

は固有複屈折と呼ばれ、完全配向したときの複屈折に相当する。また、

$$f = \frac{3\cos^2 \phi_z - 1}{2} \quad (2.152)$$

は、配向関数と呼ばれる。

多数のセグメントが一軸配向状態をとるような状況を考えているので、(2.150)式において、余弦の二乗については、アンサンブル平均として、

## 2. 計算化学の手法についての概説

$$\Delta n = \left( \frac{3\langle \cos^2 \phi_z \rangle - 1}{2} \right) \frac{2\pi (\langle n \rangle^2 + 2)}{9 \langle n \rangle} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.153a)$$

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi_z \rangle - 1}{2} \quad (2.154b)$$

と書くのが適切である。 $f$ は配向係数とよばれる。

分子動力学法の結果を解析する際、任意に定めた分子内座標について、その実験室座標系に対する配向を 2.5.1.項で述べたように Euler 角によって評価する。(2.154b)式の場合、延伸軸に対する分子内座標系の  $z$  軸のなす角が  $\phi_z$  に相当するので、この  $\cos^2 \phi_z$  を求めてその系全体に対する平均をとればよい。

### 2.6. 参考文献

分子動力学法については、以下を参考にした。

1. Goldstein, H.; Poole, C.; Safko, J. *Classical Mechanics Third Edition*; Addison-Wesley: San Francisco, 2002.
  2. 上田顕、分子シミュレーション、裳華房、東京、2003.
  3. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
  4. 岡崎進、コンピュータシミュレーションの基礎、化学同人、京都、2000.
  5. 柳井毅、天能精一郎、平田聡、中野晴之、安田耕二、古明地勇人、長岡正隆、分子システムの計算科学、共立出版、東京、2010.
  6. 奥村久士、分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル、**2008**, *10*, 29-33.
  7. Marx, D.; Hutter, J. *Ab initio Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- 量子化学計算に関しては以下を参考にした。
8. Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry*, Dover, New York, 1996.
  9. Parr, R.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.



## 2. 計算化学の手法についての概説

10. Engel, E.; Dreizler, R. M. *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, 2011.

スペクトル解析に関しては、以下を参考にした。

11. 日野幹雄、スペクトル解析、朝倉書店、東京、1977.

高分子配向に関しては、以下を参考にした。

12. Stein, R. S. *J. Polym. Sci.* **1958**, 31, 327-334.

13. Roe, R. J. *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 2024-2031.

14. Nomura, S.; Kawai, H.; Kimura, I.; Kagiya, M. *J. Polym. Sci. A-2*, **1970**, 8, 383-400.

15. Gedde, U. W. *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.

16. エリ・ランダウ、イェ・エム・リフシツ、広重徹(訳)、水戸巖(訳)、力学、東京図書、東京、1986.

# セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の 水素結合の構造とダイナミクス

3

## 3.1. 緒言

セルロースは結晶性高分子であり、数種類の結晶多形が知られている。<sup>1-4</sup> 中でもセルロース I $\beta$  結晶とセルロース II 結晶は、代表的な結晶形である。高等植物やバクテリアセルロースなどのような天然に存在するセルロースを天然セルロースと呼び、天然セルロースに含まれる結晶はセルロース I 型と呼ぶ。セルロース I はセルロース I $\alpha$  と I $\beta$  に分類できるが、木材や綿花のような高等植物の主成分はセルロース I $\beta$  である。<sup>1,2,5,6</sup> また、セルロース II はレーヨンなどの主成分であり、一度セルロースを溶解して再析出することで得られる。<sup>3</sup> 従って、セルロース I $\beta$  とセルロース II は工業的に特に重要な多形といえる。

セルロース I の構造解析は 1926 年に初めて Sponslor と Dore により行われた。<sup>7</sup> 以降 X 線により多数の研究が重ねられ、セルロース I の構造は最適化されていった。<sup>8-12</sup> 1980 年代に天然セルロース中にはセルロース I $\alpha$  と I $\beta$  の二種類の結晶形が混在することが核磁気共鳴により証明された。<sup>5,6</sup> その後、2002 年に Nishiyama らにより、中性子線を用いたセルロース I $\beta$  結晶の構造解析が行われた。<sup>2</sup> ここで得られた構造は、現在最も精度の高いセルロース I $\beta$  の構造として広く使われている。

一方、セルロース II については、最初の構造解析が、1929 年に Andress と Burgeni と Kratky により X 線回折を用いて行われた。<sup>13,14</sup> 以後、X 線回折法を用いた研究により、セルロース II の結晶構造は最適化されていった。<sup>15,16</sup> 1999 年には Langan らにより、中性子回折を用いた検討によって、セルロース II の詳細な結晶構造が発表された。<sup>3</sup> ここで得られた構造は、現在最も精度の高いセルロース II の構造と考えられる。

セルロースは多数の水酸基を持つために、結晶内で三次元的な水素結合ネットワークを形成する。<sup>14</sup> セルロース結晶中の水素結合は、結晶の安定性や物性において重要な役割を果たすと考えられる。しかし、セルロースは単結晶を作成することができないため、中性子線を用いたとしても、結晶中の水素の位置まで厳密に決定するのは困難である。従って、セルロース結晶中の水素結合構造については、今なお明確な答えが得られていない。

Nishiyama らは、中性子回折によって、セルロース I $\beta$  結晶中には、二種類の水素結合パターン A と B が存在する可能性があり、その比率は A:B=85:15 であると述べている。<sup>2</sup> 本論文においてこれら A および B をそれぞれ I $\beta$ (A)、I $\beta$ (B)と呼ぶものとする。その一方で、計算化学的手法を用いて、I $\beta$  中の水素結合構造について考察した例も複数存在する。<sup>17-19</sup>

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

Nishiyama らは分子動力学法を用いて、これらの A と B の構造について検討し、B 構造は A 構造に比べてエネルギー的に不安定であると述べている。<sup>19</sup>

セルロース II 結晶中の水素結合パターンは、Langan らにより、X 線回折および中性子線回折法により提案されている。<sup>3</sup> しかし一方で、Nishiyama らは、Langan らの II 結晶の構造を初期構造として分子動力学シミュレーションを行うと、回折法によって得られている構造とは異なる水素結合パターンに収束することを示している。<sup>20</sup> 更に、回折法により得られた構造と分子シミュレーションにより得られた構造について、DFT 計算により全エネルギーを比較すると、後者の方がエネルギー的に妥当であることを見出した。本論文において、実験で得られた構造と計算化学により得られた構造をそれぞれ II(A)、II(B)と呼ぶものとする。以上のように、セルロース I $\beta$  および II 結晶には、それぞれ二種類ずつの水素結合パターンが提案されており、最終的な答えは得られていない。

また、赤外分光法(IR)によるセルロース結晶中の水素結合ネットワークの検討も 1950 年代頃盛んに行われた。<sup>21-25</sup> IR は感度が高く、水酸基の運動、水素結合や水酸基の配向に関して微妙に変化する。このため、水酸基についての詳細な情報を得ることができる。実際に、バクテリアルセルロースと高等植物とで結晶構造が異なる可能性を最初に示したのは、IR による実験である。<sup>4</sup> しかしながら、IR では構造に関する情報は得られないため、IR スペクトルのみから構造を議論することは困難である。そこで、計算化学的手法を用いることで、IR のデータと分子構造と結びつけて帰属できればセルロース結晶の水素結合ネットワークに関する新しい情報が得られる可能性がある。

本研究では、現在提案されている、I $\beta$  結晶の二種類の水素結合モデルと II 結晶の二種類の水素結合モデルについて、密度汎関数法による *ab initio* 計算によって、分子鎖間相互作用の評価を行い、これらのモデルの妥当性を評価した。加えて、Car-Parrinello 分子動力学法によって、結晶内の熱的挙動評価を行い、各水酸基の速度相関関数を用いてパワースペクトルを算出した。算出したパワースペクトルと実験的に得られている IR スペクトルを比較することで、各ピークを帰属するとともに、水素結合パターンの妥当性についても評価した。

## 3.2. 計算方法

### 3.2.1. セルロースモデルの各原子と構造パラメータの命名

I $\beta$  と II のモデル結晶を図 3.1(a)(b)に示す。これらは I $\beta$ (A)と II(A)に対応する。I $\beta$  と II の単位格子はいずれも空間群 P2<sub>1</sub> の単斜晶系である。<sup>2,3</sup>

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

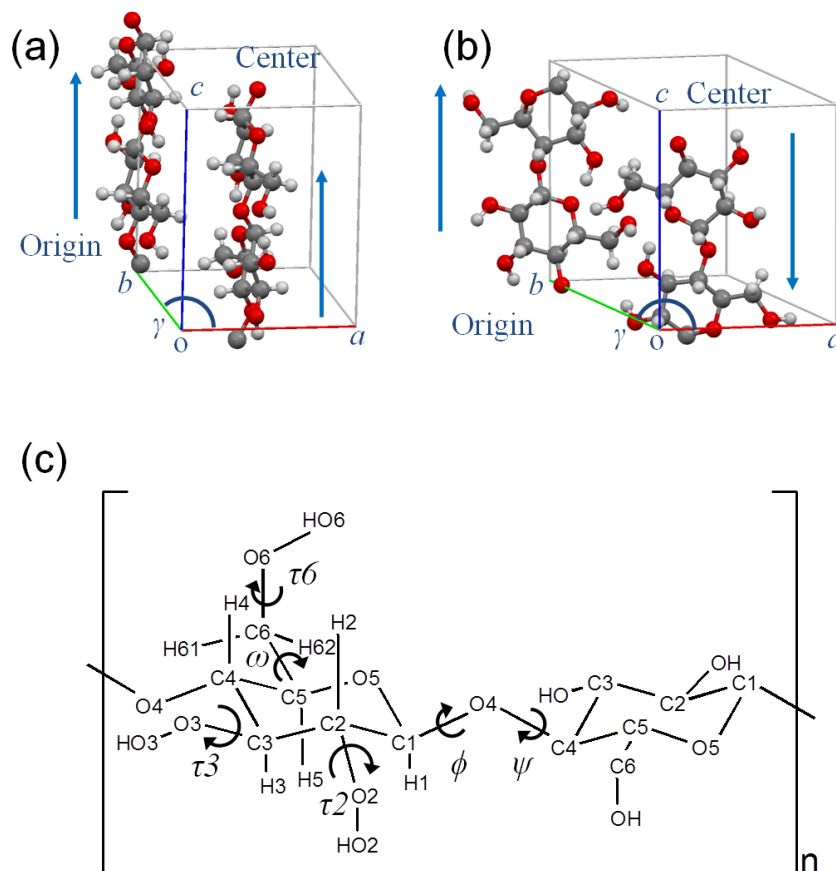


図 3.1. Cellulose I $\beta$  結晶のユニットセル(a)と Cellulose II 結晶のユニットセル(b)。セルロース鎖の構造パラメータの定義(c)

いずれの単位格子も二本のセルビオースユニットを含み、セルロース I $\beta$  では平行に充填され、セルロース II では逆平行に充填されている。また、ユニットセルに含まれる互いに独立な二本の分子鎖は、図 3.1 に示すようにセルの原点付近の分子鎖はオリジン鎖、セルの中心付近の分子鎖はセンター鎖と呼ばれる。本論文において下付き文字”o”と”c”はそれぞれ origin 鎖と center 鎖を意味するものとする。セルロース結晶の構造パラメータの定義を図 3.1(c)に示す。グリコシド結合の二面角  $\phi$  と  $\psi$  は、それぞれ、 $\phi$  (O5-C1-O1-C4),  $\psi$  (C1-O1-C4'-C3')と定義した。C6 位の一級アルコール基の二面角  $\omega$  は、 $\omega$  (O5-C5-C6-O6)と定義した。各水酸基の二面角は、それぞれ、 $\tau_2$  (C1-C2-O2-HO2),  $\tau_3$  (C2-C3-O3-HO3),  $\tau_6$  (C5-C6-O6-HO6)と定義した。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

現在までに提案されている I $\beta$ (A)、I $\beta$ (B)、II(A)、および II(B)の4つのモデルを初期構造として用いた。I $\beta$ (A)と I $\beta$ (B)については、Nishiyama らの中性子回折により得られている構造を用いた。<sup>2</sup> II(A)については、Langan らの中性子回折により与えられている構造をそのまま用いた。<sup>3</sup> II(B)については、Langan らの中性子回折の実験により得られている構造を基に、2位と6位の水酸基の二面角を、 $\tau_{2o}=\tau_{2c}=120$ ,  $\tau_{6o}=\tau_{6c}=300$  とした。これらの値は、Nishiyama らの先行研究に基づいて決定した。

#### 3.2.2. 相互作用エネルギーの計算

セルロース結晶の構造の最適化には、周期境界条件を課し、擬ポテンシャルと平面波基底を用いたDFT計算を用いた。これらの計算は全て Quantum Espresso コードを用いて行った。<sup>26</sup> 交換相関汎関数には Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)を用いた。<sup>27</sup> ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、運動エネルギーのカットオフは 70Ry とした。<sup>28</sup> 加えて、Grimme らにより提案されている London 分散力の補正項を用いた。<sup>29</sup> k 点サンプリングは 2x2x2 Monkhorst-Pack にて行った。<sup>30</sup> 上記の方法で最適化した構造を基に cellobiose の2本鎖を切り出したクラスターモデルを作成した。cellobiose の2本鎖の切り出し方については後述する。クラスターモデルの還元末端と非還元末端は、それぞれメトキシ化により保護した。また、相互作用計算をする際にメトキシ基の水素原子のみ HF/6-31g(d,p)レベルで構造を最適化した。セルロース鎖間の相互作用エネルギーは、局在基底による全電子 DFT 計算によって算出した。これらの計算には Gaussian 09 を用いた。<sup>31</sup> 相互作用エネルギーの計算には、M06-2X 汎関数と  $\omega$ B97XD 汎関数を用い、基底関数は 6-311++G(d,p)を用い、BSSE 補正を行った。<sup>32-35</sup>

#### 3.2.3. カーパリネロ分子動力学シミュレーション

室温における、セルロース結晶の熱運動を評価するため、カーパリネロ分子動力学シミュレーションを行った。<sup>36,37</sup> 全 CPMD シミュレーションは Quantum espresso コードを用いた。<sup>26</sup> 汎関数には Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)を用いた。<sup>27</sup> ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、運動エネルギーのカットオフは 70Ry として、 $\Gamma$  点のエネルギーのみをサンプリングした。<sup>28</sup> 加えて、Grimme らにより提案されている London 分散力の補正項を用いた。<sup>29</sup> CPMD における仮想的な電子質量は 600a.u.とした。タイムステップは 4a.u.(約 0.1fs)とし、全 10ps のシミュレーションを実行した。シミュレーションの初期構造は、中性子線回折により求められた構造を基に構築した。ユニットセルのセルサイズは、実験値で固定した。系の温度は 300K とし、Nosé の熱浴によって温度制御を行った。<sup>38,39</sup>

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

#### 3.3. 結果と考察

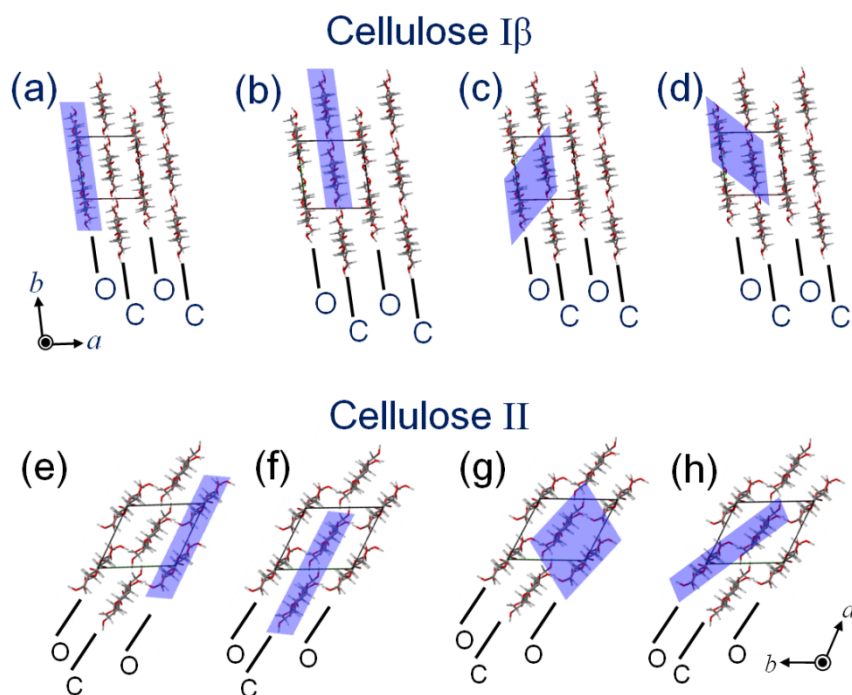
##### 3.3.1. セルロース鎖間相互作用の計算

I $\beta$ (A)、I $\beta$ (B)、II(A)、II(B)の4種のモデルを用いた、構造最適化の結果について示す。I $\beta$ (A)、II(A)、II(B)モデルについては、周期境界条件を課した DFT 計算による結晶構造の最適化が、先行研究において既に行われている。本研究では、これらの先行研究と同様の計算方法を用いて行った。ユニットセル1個あたりの全エネルギーは II(B)モデルで最小となった。II(B)のエネルギーを0としたときの、エネルギー差 $\Delta E$ を表3.1に示す。I $\beta$ (A)はII(B)に次いで安定であり、その差は1.6[kcal/mol]であった。II(A)とII(B)との差は7.5[kcal/mol]であり、Nishiyama らの先行研究と同等であった。<sup>20</sup> I $\beta$ (B)は最も不安定であり、II(B)との差は27.1[kcal/mol]であった。Chen らの MD 計算において、I $\beta$ (A)構造に収束したのは、この大きな全エネルギーの差が原因であると考えられる。<sup>19</sup> 加えて、最適化前後のセルパラメータの一覧を表3.1に示す。いずれのモデルも実験値との差が数%以内であり、実験値と良い一致を示すことがわかる。<sup>23</sup> I $\beta$ (A)モデルについては、Li らと Bučko らによって、同じ検討がなされている。<sup>40,41</sup> 本研究の計算結果もこれらとほぼ同等のものとなった。また、I $\beta$ (B)については、Bučko らによって同様の検討がなされているが、こちら本研究と同様の結果が得られている。<sup>41</sup> また、構造最適化の過程において、いずれのモデルにおいても初期構造における水素結合様式は保たれた。続いて、分子間相互作用を算出するため、上述の方法で最適化した結晶構造を基にクラスターモデルを作成した。全ての隣合う分子鎖の組について分子間相互作用を計算するため、それぞれの結晶モデルについて全部で4つクラスターモデルを作成した。これらのクラスターモデルの切り出し方を図3.2に示す。図3.2(a)から(d)にセルロース I $\beta$  のクラスターモデルの切り出し方を示した。(a)は origin 鎖同士のクラスターであり、水素結合を形成する。(b)は center 鎖同士のクラスターであり、水素結合を形成する。(c)は origin 鎖と center 鎖のクラスターで、水素結合は存在しない。(d)は center 鎖と origin 鎖のクラスターで、水素結合は存在しない。また、(a)および(b)モデル中に形成される水素結合パターンを図3.3に示す。上述のとおり、I $\beta$  結晶については、I $\beta$ (A)とI $\beta$ (B)の二種類の水素結合モデルが提案されているので、I $\beta$ (A)モデルとI $\beta$ (B)モデルのそれぞれを図3.3中に示す。図3.2の(a)と(b)はそれぞれ図3.3に示した origin 鎖同士、center 鎖同士のモデルに対応する。セルロース I $\beta$  については、これら(a),(b),(c),および(d)の4種のクラスターモデルを用いて、相互作用エネルギーの計算を行った。最適化後の構造に加え、比較のために構造最適化前の構造、すなわち実験により報告されている構造を基に作成したクラスターモデルを用いて、同様に相互作用エネルギーを算出した。Cellulose I $\beta$  について、以上の方法により作成したクラスターモデルを用いて、分子間相互作用を算出した。計算結果を表3.2に示す。(EXP)は実験により得られた構造に対応する。すなわち、それらは最適化前の構造に等しい。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

**表 3.1.** 構造最適化前後の各モデルのエネルギーとセルパラメータ。エネルギーは最安定であった II(B)モデルのエネルギーをゼロとしたときの相対値で表示。Exp は最適化前の構造すなわち実験値そのものに対応。

	I $\beta$ (exp.) <sup>2</sup>	I $\beta$ (A)	I $\beta$ (B)	II(exp.) <sup>3</sup>	II(A)	II(B)
$\Delta E$ [kcal/mol]	-	1.6	27.1	-	7.5	0.0
$a$ [Å]	7.784	7.610	7.478	8.01	7.874	7.989
$b$ [Å]	8.201	8.118	8.553	9.04	8.742	8.811
$c$ [Å]	10.380	10.378	10.291	10.36	10.364	10.371
$\gamma$ [degree]	96.55	96.68	97.29	117.1	116.05	118.17



**図 3.2.** セルロース I $\beta$  および II 結晶のクラスターモデル。(a)から(d)は I $\beta$  に(e)から(h)は II に対応。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

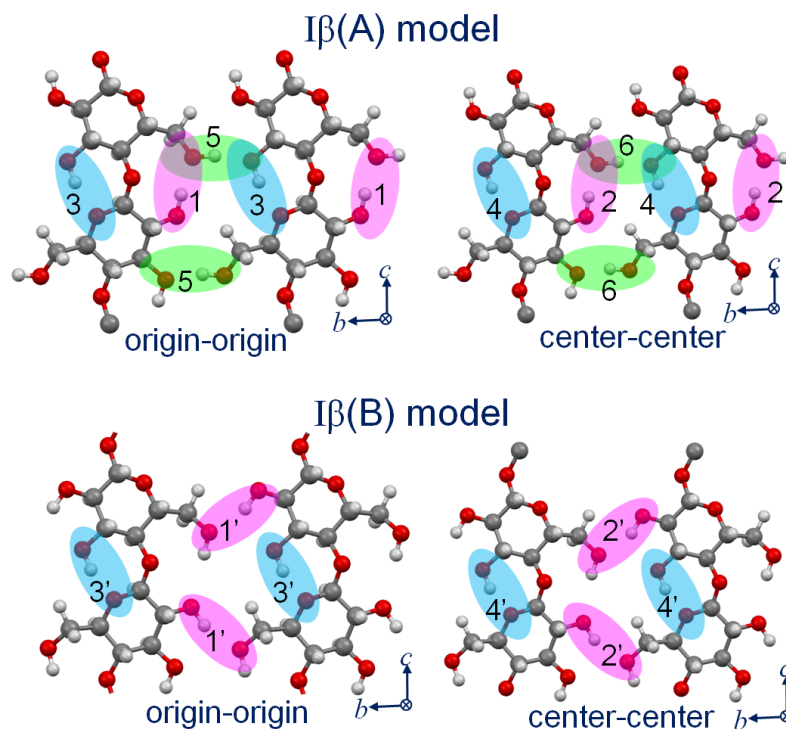


図 3.3. セルロース I $\beta$  結晶の二種類の水素結合ネットワークモデル I $\beta$ (A)モデル(a)と I $\beta$ (B)モデル(b)。ドナーが 2 位水酸基である水素結合は赤で、3 位水酸基のものは青で、6 位水酸基のものは緑で表示。

表 3.2. I $\beta$ (A)および I $\beta$ (B)モデルのクラスターモデル(a)から(d)の鎖間相互作用の算出結果。基底関数は 6-311++G(d,p)で、BSSE 補正を行った。単位は[kcal/mol]

		(a)	(b)	(c)	(d)
I $\beta$ (A)(EXP)	wB97XD	-12.7	-20.6	-13.2	-10.1
	M06-2X	-11.0	-19.2	-8.3	-5.2
I $\beta$ (A) (calc)	wB97XD	-21.3	-19.1	-14.2	-10.6
	M06-2X	-19.0	-19.8	-9.9	-6.4
I $\beta$ (B)(EXP)	wB97XD	2.3	12.5	-10.6	-9.6
	M06-2X	3.5	12.9	-5.7	-4.9
I $\beta$ (B) (calc)	wB97XD	-9.1	-8.4	-12.4	-8.6
	M06-2X	-8.8	-8.4	-8.1	-4.9



### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

最適化前と後の相互作用エネルギーの比較より、構造の最適化に伴い相互作用エネルギーが増加していることがわかる。しかし、その傾向は最適化前と後で変化していない。更に、これらの結果は、汎関数の種類によらず同じ傾向を示すことがわかる。I $\beta$ (A)における構造最適化後の(a)(b)のクラスターモデルの鎖間相互作用は、19 から 20kcal/mol である。I $\beta$ (A)モデルについては、Parthasarathi らによって、末端をメトキシ化していないセロビオースモデルを用いた同様の検討が行われているが、本研究の計算結果は、これらとほぼ同じであった。<sup>42</sup> 一方、I $\beta$ (B)の (a)および(b)モデルの鎖間相互作用は、I $\beta$ (A)の半分以下である。これらの相互作用エネルギーの違いが水素結合パターンの違いに起因していることは明白である。更に、この相互作用エネルギーの差は、I $\beta$ (A)モデルにおける水素結合パターンは、I $\beta$ (B)のそれよりも、安定な水素結合を形成するために適していることを示唆している。また、Nishiyama らは、HF および PBE 汎関数を用いて、(a)(b)の鎖間相互作用について、I $\beta$ (A)と I $\beta$ (B)とで比較しているが、本研究の計算結果は、これらの結果と同様の結果となった。<sup>43</sup> ただし、分散力の補正を入れている分、本研究の結果は、Nishiyama らの結果よりも改善されている。また、クラスターモデル(c)と(d)の間には水素結合は存在しない。しかしながら、I $\beta$ (A)モデルの(c)と(d)のクラスターモデルの相互作用エネルギーは、I $\beta$ (B)のそれよりも 2kcal/mol 程度大きい。このことは、(c)と(d)のクラスターモデルの相互作用エネルギーが、水素結合パターンの違いによって間接的に影響を受けるという事を示唆している。従って、I $\beta$ (A)の水素結合モデルは、(c)と(d)のクラスターモデルにみられるようなスタック構造を形成するためにより適していることが分かる。以上のように、(a)から(d)の全てのモデルにおいて、I $\beta$ (A)モデルの方がより大きな相互作用を持つことが分かった。これは、周期境界条件を課したモデルの DFT 計算において、I $\beta$ (A)の全エネルギーが I $\beta$ (B)よりも 27.1kcal/mol 安定であるという結果に一致している。したがって、鎖間相互作用の差が、表 3.1 に示した I $\beta$ (A)と I $\beta$ (B)の全エネルギーの差の主な要因であると言える。

以上、I $\beta$  型について、量子化学計算による相互作用エネルギーの評価から、I $\beta$ (A)モデルが I $\beta$ (B)モデルよりも安定なのは、主に鎖間相互作用の違いに起因することがわかった。

図 3.2(e)から(h)にセルロース II のクラスターモデルの切り出し方を示した。(e)は origin 鎖同士のクラスターモデルであり、水素結合を形成する。(f)は center 鎖同士のクラスターモデルであり、水素結合を形成する。(g)は center 鎖と origin 鎖の間のクラスターモデルであり、水素結合は形成しない。(h)は origin 鎖と center 鎖のクラスターモデルであり、水素結合を形成する。図 3.4 に(e),(f)および(h)モデル中で形成される水素結合パターンを示す。前述の通り、II 結晶には、II(A)と II(B)の二種類のモデルが提案されているので、II(A)と II(B)をそれぞれ図 3.4 に示す。図 3.2 の(e), (f),および(h)は、図 3.4 の origin-origin, center-center, origin-center のクラスターに対応する。II においては、これら(e)から(h)の 4 つのクラスターモデルを用いて、相互作用エネルギーを評価した。

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

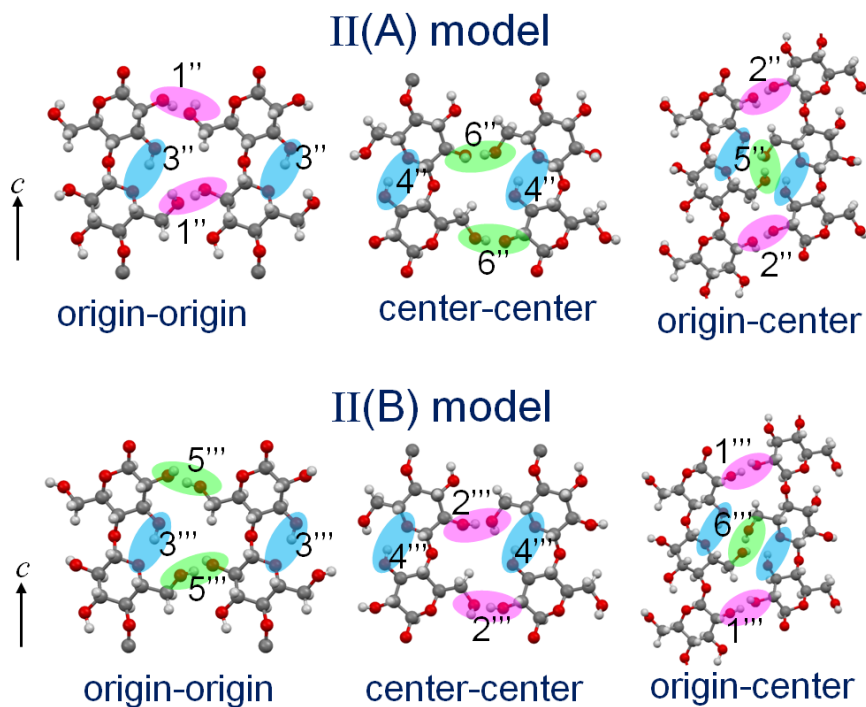


図 3.4. セルロース II 結晶の二種類の水素結合ネットワークモデル II(A)モデル(a)と II(B)モデル(b)。ドナーが 2 位水酸基である水素結合は赤で、3 位水酸基のものは青で、6 位水酸基のものは緑で表示。

表 3.3. II(A)および II(B)モデルのクラスターモデル(e)から(h)の鎖間相互作用の算出結果。基底関数は 6-311++G(d,p)で、BSSE 補正を行った。単位は[kcal/mol]

		(e)	(f)	(g)	(h)
II(A)(Exp)	wB97XD	-7.90	-6.05	-19.17	-9.59
	M062X	-6.69	-4.70	-12.49	-8.65
II(A)(calc)	wB97XD	-14.0	-12.7	-19.6	-12.2
	M06-2X	-12.7	-10.8	-13.0	-10.8
II(B)(calc)	wB97XD	-14.6	-14.4	-20.0	-13.5
	M06-2X	-12.7	-12.8	-13.3	-11.9

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

比較のために構造最適化前の構造、すなわち実験により報告されている構造を基に作成したクラスターモデルを用いて、同様に相互作用エネルギーを算出した。なお、II(B)モデルは、計算化学的に求められた構造なので、実験的な構造は存在しない。セルロース II における鎖間相互作用の計算結果を表 3.3 に示す。最適化前と最適化後の構造を比較すると、構造最適化に伴い相互作用エネルギーが増加している事がわかる。しかしながら、その傾向は最適化前と後で同等である。また、汎関数の種類によらず相互作用エネルギーの大きさの傾向は定性的に一致している。(e)から(h)のクラスターモデルの相互作用エネルギーは、II(A)と II(B)でほぼ同等であり、わずかに II(B)の方が安定である。これは、周期境界条件を課した結晶モデルの計算において、II(B)モデルのユニットセル 1 つあたりの全エネルギーの方が II(A)のそれよりも 7.5[kcal/mol]安定であるという計算結果に一致している。II(A)と II(B)の安定性が同程度であることは、II(A)と II(B)の水素結合の構造の類似性を反映している。II(A)の水素結合パターンと II(B)の水素結合パターンは、水素結合のドナーとアクセプターの関係が逆転している点以外は全く同じ構造である。従って、水素結合の数と組み合わせは、II(A)と II(B)で同じである。このために、II(A)と II(B)では、わずかに II(B)の方が安定であるが、エネルギー的にはほぼ同等であるといえることができる。加えて、水素結合の存在しない(g)のクラスターの相互作用エネルギーが4つのクラスターモデルの中で最も強いことは特筆すべき点である。これは、セルロース II 結晶においては、グルコピラノース環面との相互作用が支配的であることを示唆している。先行研究において、セルロース II の構造形成初期過程において、グルコース環同士の相互作用によってスタック構造が形成されることが、実験的・計算化学的に示されている。<sup>44,45</sup> 本研究における計算結果は、これらのスタック構造が単なる疎水効果だけでなく、グルコース環の間の相互作用が駆動力となって生じる可能性を示唆している。以上、II 型について、相互作用エネルギーの観点から、II(A)と II(B)はほぼ同程度の安定性であるが、わずかに II(B)の方がエネルギー的に安定であることがわかった。しかし、差はわずかであるため、いずれの水素結合モデルも II 型結晶中で形成できる可能性がある。

#### 3.3.2. 結晶中の水素結合の熱運動

常温常圧条件下での結晶中における熱運動が水素結合に与える影響を評価するために、カーパリネロ分子動力学シミュレーション(CPMD)を行った。セルロース I $\beta$  結晶の CPMD は Qian らにより行われているが、本研究では、セルロースの結晶構造のパラメータの再現性が良い PBE-D 汎関数を用いて行った。<sup>46-47</sup> この解析においても、I $\beta$ (A)、I $\beta$ (B)、II(A)、II(B)の 4 種の水素結合モデルを用いた。シミュレーションの初期構造は、結晶構造の最適化の際に用いたものと同じものを用いた。図 3.1.c に示した、セルロースの構造パラメータ  $\omega$  は、セルロースの側鎖構造を決定するパラメータである。

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

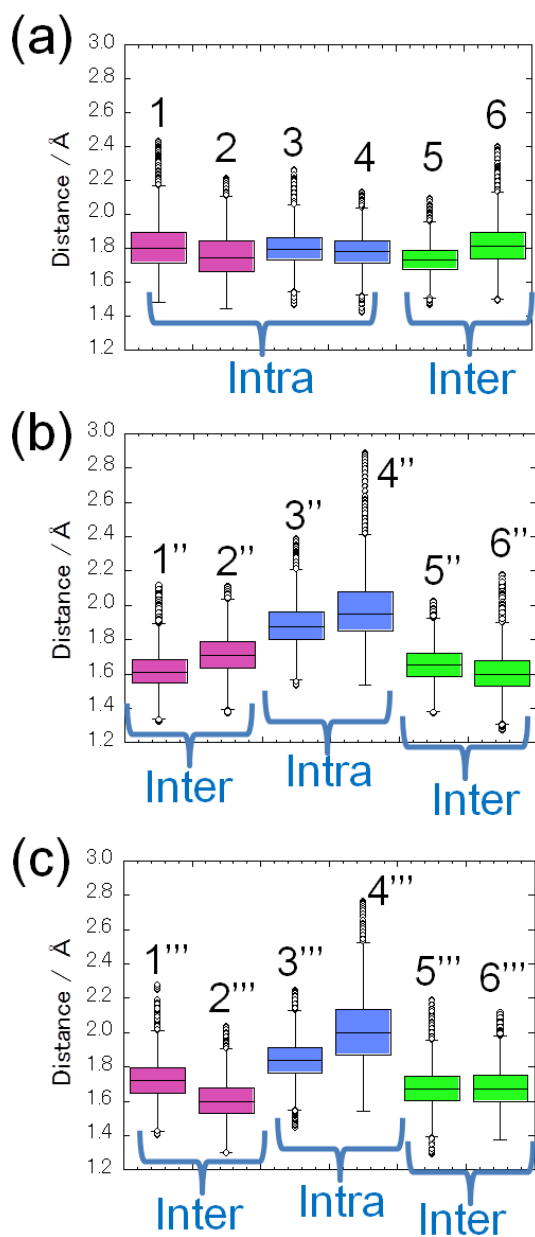


図 3.5. I $\beta$ (A)モデル中の水素結合距離の分布(a)、II(A)モデル中の水素結合距離の分布(b)、II(B)モデル中の水素結合距離の分布(c)。図中の番号は、図 3.2.および図 3.3.中に記した水素結合の番号に対応する。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

$\omega$  の配座が  $-60^\circ$  の時 *gg* 構造、 $60^\circ$  の時は *gt* 構造、そして  $180^\circ$  では *tg* 構造と呼ばれる。シミュレーションの結果、I $\beta$ (B)モデルは、側鎖構造が *tg* から *gt* に変化した。これは、I $\beta$ (B)モデルがエネルギー的に不安定であることによるものである。I $\beta$  結晶が *tg* 構造をとることは、X 線構造解析により証明されていることから、I $\beta$ (B)モデルは、I $\beta$  結晶のモデルとして適当でないと言える。I $\beta$ (B)以外のモデルは、シミュレーション時間において、構造を保った。従って、以下では、I $\beta$ (A),II(A),および II(B)について議論する。

水素結合の構造をより詳細に調べるために、水素結合距離  $d_1(\text{OH/O})$  の分布を算出した。解析結果を図 3.5 に示す。I $\beta$ (A)における全ての水素結合の  $d_1$  は  $1.8\text{\AA}$  付近に分布していることがわかる。CSD を用いたデータベース解析によると、(O,N)H...O 水素結合における H と O の間の距離は、 $1.7\text{-}2.0\text{\AA}$  付近に大きなピークをもつ。<sup>48</sup> すなわち、水素結合を形成する距離の目安としては  $1.7\text{-}2.0\text{\AA}$  程度であると考えてよい。従って、図 3.5 の解析結果より、I $\beta$ (A)モデルにおいては、全ての水素結合が安定して形成されていることがわかる。一方、II(A)および II(B)モデル中の水素結合の  $d_1$  は、いずれもシミュレーション時間内において最適な値を保っている。したがって、II 結晶における水素結合もまた、安定して形成されていると言える。しかしながら、II(A)および II(B)モデルにおいて、分子内水素結合 O3-H/O5 は最適値よりも若干大きい。この解析結果は、II 結晶における分子内水素結合は、分子間水素結合に比べて弱い事を示唆している。とくに、center 鎖における O3-H/O5 水素結合の  $d_1$  値が他の水素結合に比べ特に大きい。

#### 3.3.3. パワースペクトルの計算

セルロース I $\beta$  および II 結晶の赤外分光スペクトルが先行研究により求められており、水素結合を形成する水酸基の OH 伸縮振動についても調べられている。<sup>21</sup> また、偏光を用いた赤外分光法により、各水酸基の OH 伸縮振動の配向が調べられている。<sup>22,23,25,49</sup> セルロースの分子鎖軸に対し平行であれば  $\parallel$  で、垂直であれば  $\perp$  で表される。しかしながら、それぞれのピークがどの水酸基に由来するのか、詳細な帰属は IR のみから求めるのは困難であり、完全に帰属できた前例はない。これらのピークの帰属ができれば、水素結合ネットワーク様式を決める上での大きな判断材料になると思われる。

そこで、本研究では CPMD の計算を行い、各水酸基の速度相関関数のパワースペクトルを算出し実験により得られている IR スペクトルと比較した。CPMD によって得られた軌跡データを基に OH 結合の伸縮振動の振動スペクトルを評価した。式(1)を用い、原子速度の自己相関関数のフーリエ変換によって算出されるパワースペクトルによって、振動状態の簡単な評価を行う事ができる。<sup>50-54</sup>

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

$$I(f) = \int d\tau \langle v(0)v(\tau) \rangle e^{-i2\pi f\tau} \quad (1)$$

$v$  は原子の速度ベクトルである。本研究において、2 位 3 位 6 位の水素と酸素の速度ベクトルを水酸基の振動スペクトルを評価するために用いた。

セルロース I $\beta$  についてのスペクトルの計算結果を図 3.6 に示す。また、偏光を用いた赤外分光法により実験的に求められているスペクトルと、各振動モードの配向についても図 3.6 の中に示した。分子鎖方向に平行な振動モードは平行モード、垂直な振動モードは垂直モードと呼ぶものとする。実験と計算とを比較するために、計算により求められたスペクトルについても、その振動の配向を図中に示した。図 3.6 に示すように、計算により求められた水酸基の OH 伸縮モードは、2900 から 3300 $\text{cm}^{-1}$  の間に見られた。これに対し、実験においては、OH 伸縮振動は 3100 から 3500 $\text{cm}^{-1}$  の間に観測される。従って、計算により得られたスペクトルは実験値に比べ 200 $\text{cm}^{-1}$  程度低波数側にシフトしていることになる。この傾向は CPMD を用いた先行研究においても同様に見られる。しかしながら、これらの計算値はセルロース結晶における各水酸基の振動の違いを定性的に比べるのには有効であると期待できる。

一般的に、水素結合を形成する水酸基の OH 伸縮振動は低波数側にシフトする。従って、OH 伸縮振動のピーク位置は水素結合の強さに依存する。加えて、振動モードの異方性は各モードを帰属する際の重要な情報である。各水酸基の熱運動と振動モードの関係を調べるために、各水酸基の振動モードと異方性の計算値と実験値とを詳細に比較した。

まず cellulose I $\beta$  について述べる。算出された I $\beta$ (A)モデルの 3 位の水酸基の OH 伸縮は 3150 $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる。O3-H 結合は分子鎖方向に平行な方向を向いているので、この振動モードは平行モードである。また、2 位の水酸基の OH 伸縮は 3000 から 3050 $\text{cm}^{-1}$  付近に現れた。このモードもまた分子鎖方向に対し平行なモードである。また、2 位の水酸基の波数は、3 位の水酸基の波数よりも 100 $\text{cm}^{-1}$  程度小さい。先行研究における IR スペクトルの実験値では、3275 $\text{cm}^{-1}$  付近と 3375 $\text{cm}^{-1}$  付近に 100 $\text{cm}^{-1}$  程度隔てて平行な OH モードが見られる。これらの振動モードの方向性とピーク位置の差の計算値は実験値と良く一致している。<sup>23</sup> 加えて、Chanzy と Maréchal により報告されている、I $\beta$  結晶の IR スペクトルもまた、本研究の計算結果と定性的に一致する結果を示している。<sup>49</sup> 2 位水酸基と 3 位水酸基は共に二級アルコールであるが、波数が異なる。これらの波数の違いは、水素結合の強さの違いによって説明される。3 位の水酸基はグルコース環のエーテル酸素と分子内水素結合を形成する(O3-H/O5)。これに対して、2 位の水酸基は、6 位の水酸基と分子内水素結合を形成する(O2-H/O6)。従って、O5 原子の分極は、水酸基の分極よりも小さいために、O3-H/O5 水素結合は O2-H/O6 水素結合に比較して弱い。

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

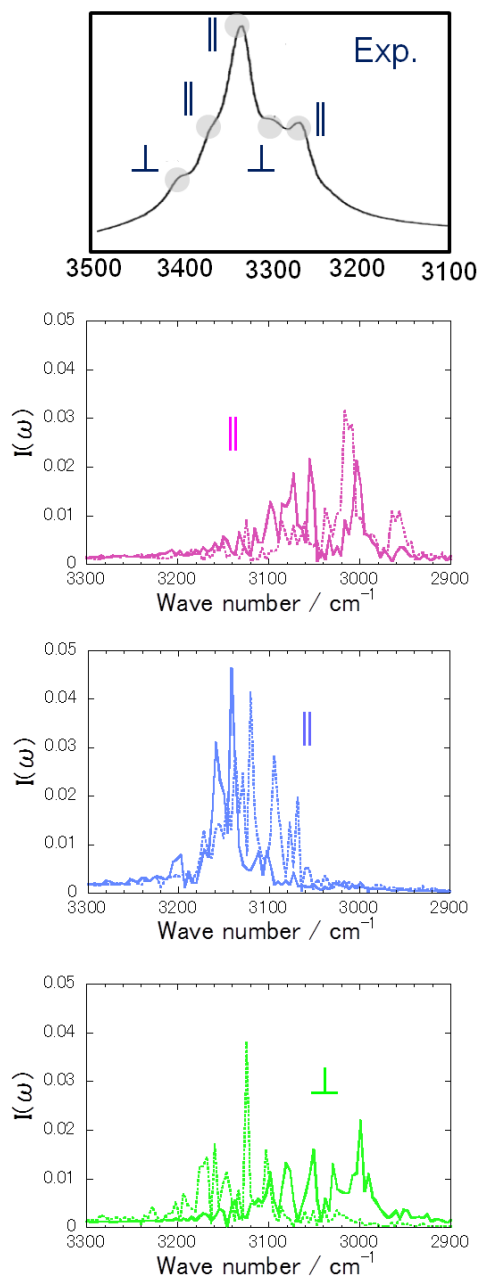


図 3.6. I $\beta$  結晶の IR スペクトルと I $\beta$ (A)モデルの水酸基のパワースペクトル。赤は 2 位の水酸基、青は 3 位の水酸基、緑は 6 位の水酸基に対応。実線は origin 鎖の破線は center 鎖の水酸基に対応。また、記号  $\perp$  は分子鎖方向に対して垂直な吸収を、記号  $\parallel$  は分子鎖方向に対して平行な吸収をそれぞれ表す。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

こういうわけで、3 位の水酸基の振動モードは、2 位の水酸基よりも大きな波数を持つ。6 位の水酸基の振動モードは 3000cm<sup>-1</sup> から 3150cm<sup>-1</sup> までの間の広い領域に現れる。6 位の水酸基は、隣接するセルロース鎖の 3 位の水酸基と分子間水素結合を形成する。従って、この振動モードは分子鎖方向に対して垂直な振動となる。分子鎖方向への分子鎖の振動のために、分子間水素結合は、分子内水素結合よりも大きなエントロピー効果を受ける。以上の理由から、6 位の OH 伸縮モードは様々な振動状態をとることができる。このために、6 位の水酸基の振動モードは、広い波数領域に現れると解釈できる。

先行研究における実験的な IR スペクトルでは、O3-H の伸縮よりも高い波数を持つ振動モードが 3410cm<sup>-1</sup> 付近と 3450cm<sup>-1</sup> 付近に観測されている。Maréchal と Chanzy は、これらのモードを弱い水素結合を形成する 6 位の水酸基の OH モードと 2 位のフリーな水酸基の OH モードに対応すると帰属している。<sup>49</sup> これらの帰属に基づき、Maréchal と Chanzy は全部のセルロース鎖のコンフォマーのうちの最低 2/3 は *gt* コンフォマーであるという解釈を提案している。更に、一級アルコールが二面角  $\omega$  の周りで回転する可能性を指摘している。しかしながら、I $\beta$  は *tg* 構造を持つことが、X 線構造解析により証明されている。<sup>2</sup> したがって、IR スペクトルのこれらのモードの新しい解釈が必要である。

本研究の I $\beta$ (A)構造のスペクトル解析において、これらの高波数の振動モードに対応するモードは得られなかった。我々の計算においては、シミュレーションモデルとして、理想的な完全な結晶モデルを用いている。加えて、シミュレーション時間内において、水素結合の組み換えは観測されなかった。これらの事実を考慮にいと、シミュレーションの結果は、3410 と 3450cm<sup>-1</sup> 付近の特徴的なピークは、理想的なセルロース I $\beta$ (A)結晶構造により生じるものではないことを示唆している。また、I $\beta$ (B)構造は極めて不安定であることから、3410 と 3450cm<sup>-1</sup> 付近のピークが、I $\beta$ (B)構造に由来するものであるとも考えにくい。これらの特徴的なピークが出現する要因としては、例えばセルロース結晶界面における影響が考えられるが、詳細は今後検討していきたい。

以上のように、計算化学的に求めたパワースペクトルが、実験的な IR スペクトルと定性的に良い一致が見られたことから、I $\beta$ (A)モデルは振動スペクトルの観点からも妥当なモデルであることがわかった。また、実験において高波数側に現れる振動モードは、固体セルロース中の理想的な I $\beta$  結晶構造以外の構造に起因している可能性が示唆された。

セルロース II について、II(A)モデルと II(B)モデルのスペクトルの計算結果を図 3.7(a)(b) に示す。また、偏光を用いた赤外分光法により実験的に求められているスペクトルと、各振動モードの配向についても図 3.7 の中に示した。<sup>25</sup> また、計算により求められたスペクトルについても、その振動の配向を図中に示した。I $\beta$  の場合と同様に、計算により得られたスペクトルは実験値に比べ 200cm<sup>-1</sup> 程度低波数側にシフトした。しかしながら、各水酸基の振動の違いを定性的に比べるのには有効であると考えられる。



### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

II(A)および II(B)モデルの 3 位の水酸基の OH モードは 3250cm<sup>-1</sup> 付近に見られた。これらのモードは分子鎖方向に対して平行である。3 位の水酸基の波数は、他の水酸基のモードに比べ高波数側にでていることが、ピーク位置の比較によりわかる。これは 3 位水酸基とグルコース環のエーテル酸素との水素結合が他に比べ弱いことを意味する。また、II の 3 位水酸基のピーク位置は、I $\beta$ (A)の 3 位の水酸基のピーク位置よりも、100cm<sup>-1</sup> 程度高波数側に出ている。これらの違いは、水素結合距離によって説明できる。図 3.5 に示したように、3 位の水酸基とグルコース環のエーテル酸素の間の水素結合の結合距離は 1.9 から 2.0Å と他の水酸基に比べて大きい。また、I $\beta$ (A)モデルの 3 位の水酸基とグルコース環のエーテル酸素との水素結合距離がおよそ 1.8Å であるのに対し、II 型のそれは 0.2Å 程度大きい事が分かる。従って、II 型では、3 位の水酸基とグルコース環のエーテル酸素の間の水素結合が弱いために、3 位水酸基の OH モードのピークが高波数側にシフトするということができる。実験的な IR スペクトルにおいても、分子鎖方向に対して平行な二本の特徴的なモードが高波数側にみられる。計算的に得られたスペクトルは実験的なスペクトルによく一致していると言える。更に、3 位の水酸基の振動モードの origin 鎖と center 鎖の違いは、20 から 40cm<sup>-1</sup> 程度である。この差も実験値とよく一致している。これらの差がなぜ生じるのかは、実験的には明らかになっていない。Marchessault と Liang は、origin 鎖と center 鎖を等価な一本鎖として近似して、IR スペクトルから水素結合構造を議論している。<sup>25</sup> しかし、最終的に二つのピークが出る理由については詳細に述べていない。本研究の解析結果より、これら二つのピークは origin 鎖と center 鎖にそれぞれ起因していることが明らかとなった。これらの差は、図 3.5 に示した origin 鎖と center 鎖の水素結合距離の違い、すなわち水素結合の強さの違いに起因している。従って、実験的な IR スペクトルにおいて、平行なスペクトルが二本現れるのは、origin 鎖と center 鎖の分子内水素結合の微妙な違いによるものであると説明できる。これは、cellulose II 結晶が二本の互いに独立な分子鎖から成ることの分光学的な証拠の一つと捉えることもできる。II(A)モデルと II(B)モデルの両方において、分子間水素結合を形成する 2 位と 6 位の水酸基に由来する、分子鎖方向に対して垂直な振動モードは、2800 から 3100cm<sup>-1</sup> に現れた。実験的な IR スペクトルにおいても、平行な振動モードより 200 から 400cm<sup>-1</sup> 程度低波数側に、分子鎖方向に垂直なブロードな振動モードが観測されている。これらの水酸基の幅の広さは、分子間相互作用の柔軟性によるエントロピー効果によるものであると考えられる。以上のように、II(A)および II(B)モデルの水酸基のパワースペクトルは実験値と良い一致を示したことから、これらのモデルは振動スペクトルの観点からも妥当な水素結合モデルと考えられる。実際の結晶中には、これら二つのパターン両方が含まれている可能性がある。また、セルロース II 結晶の IR スペクトルにおいて、二本の平行な振動モードが現れるのは、origin 鎖と center 鎖の間の分子内水素結合の違いに起因していることが分かった。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

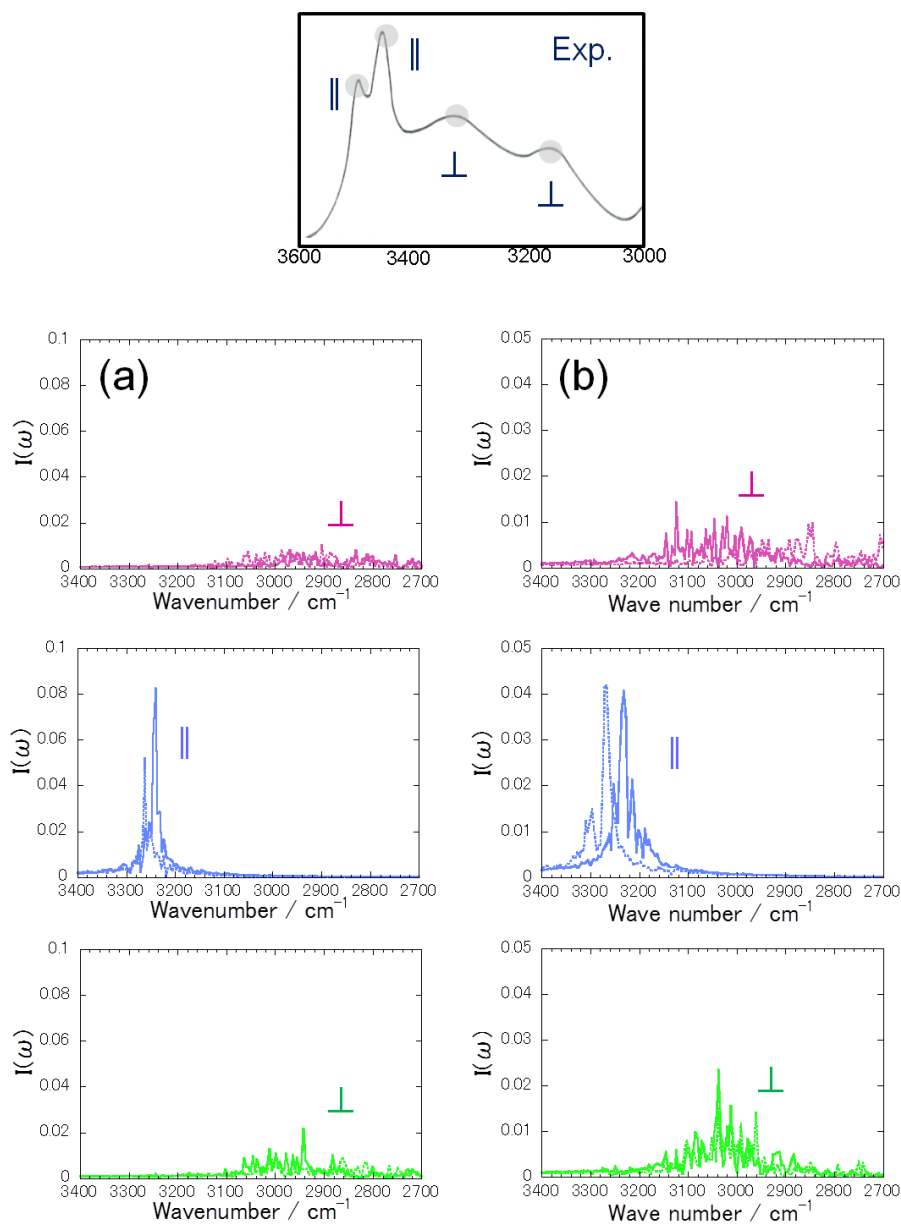


図 3.7. II 結晶の IR スペクトルと、II(A)モデルの水酸基のパワースペクトル(a)、II(B)モデルの水酸基のパワースペクトル(b)。赤は 2 位の水酸基、青は 3 位の水酸基、緑は 6 位の水酸基に対応。実線は origin 鎖の破線は center 鎖の水酸基に対応。また、記号⊥は分子鎖方向に対して垂直な吸収を、記号||は分子鎖方向に対して平行な吸収をそれぞれ表す。

### 3. セルロース I $\beta$ 型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

#### 3.4. 結論

クラスターモデルを用いた DFT 計算により、I $\beta$ (A)モデル中の分子鎖間相互作用は I $\beta$ (B)におけるそれよりも二倍程度大きいことが分かった。従って、DFT 計算によるエネルギー的観点から、I $\beta$ (A)は I $\beta$ (B)よりも妥当な水素結合モデルであると結論付けられる。同様に、II(A)モデルと II(B)モデルの鎖間相互作用の比較より、II(B)の方がわずかに相互作用エネルギー的に有利であることが分かった。しかし、差が小さいことから、両者はエネルギー的にはほぼ同等であるといえる。この結果は II(A)モデルと II(B)モデルの水素結合構造の類似性を反映しており、実際の結晶中には両方のパターンが混在する可能性がある。

CPMD のシミュレーション時間内に、I $\beta$ (B)モデルの 6 位の一級アルコールの配座の変換が生じた。これは、分子内水素結合 O6-H/O2 の欠如により I $\beta$ (B)モデルが熱的に不安定であることを示唆している。その他のモデルはシミュレーション時間内に水素結合ネットワークを保った。パワースペクトルと実験的な IR スペクトルとの比較から、I $\beta$ (A)モデルは、スペクトルの観点からも妥当なモデルであることが分かった。また、I $\beta$  結晶において、実験によって得られる、3275 と 3375cm<sup>-1</sup> の平行な OH 伸縮モードは 2 位の水酸基と 3 位の水酸基の OH モードに対応していることが分かった。加えて、3410cm<sup>-1</sup> の垂直なモードは本計算によっては得られなかった。このことは、この特徴的な振動モードが理想的な I $\beta$  結晶構造に由来するものではないことを示唆している。パワースペクトルと実験的な IR スペクトルの比較から、II(A)と II(B)は振動スペクトルの観点からも妥当な水素結合モデルであることが分かった。また、実験的に観測される 3447cm<sup>-1</sup> と 3488cm<sup>-1</sup> のモードは、3 位の水酸基に対応していることが確認できた。加えて、これら二つの平行な振動を持つモードのピークの差は origin 鎖と center 鎖の O3-H/O5 分子内水素結合の違いにより生じることが分かった。

#### 3.5. 参考文献

1. Nishiyama, Y. ; Sugiyama, J. ; Chanzy, H. ; Langan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14300-14306.
2. Nishiyama, Y. ; Langan, P. ; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9074-9082.
3. Langan, P. ; Nishiyama, Y. ; Chanzy, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9940-9946.
4. Wada, M.; Chanzy, H.; Nishiyama, Y.; Langan, P. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 8548-8555.
5. Atalla, R. H. ; VanderHart, D. L. *Science*, **1984**, *223*, 283-285.

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

6. VanderHart, D. L. ; Atalla, R. H. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1465-1472.
7. Sponslor, O. L. ; Dore, W. H. *Colloid Symp. Monogr.* 1926, *4*, 174-265.
8. Meyer, K. H. ; Mark, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 593-614.
9. Mark, H. ; Meyer, K. H. *Z. Phys. Chem. B* 1929, *2*, 115-145.
10. Herman, P. H. ; DeBooys, J. ; Mann, C. *Kolloid Z.* **1943**, *102*, 169-180.
11. Gardner, K. H. ; Blackwell, J. *Biopolymers*, **1974**, *13*, 1975-
12. Sarko, A. ; Muggli, R. *Macromolecules*, **1974**, *7*, 486-494.
13. Address, K. R. *Z. Phys. Chem. B*, **1929**, *4*, 190-206.
14. Burgeni, A. ; Kratky, O. *Z. Phys. Chem. B*, **1929**, *4*, 401-430.
15. Kolpak, F. J. ; Blackwell, J. *Macromolecules*, **1976**, *9*, 273-278.
16. Stipanovic, A. J. ; Sarko, A. *Macromolecules*, **1976**, *9*, 851-857.
17. Mazeau, K.; Heux, L. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2394-2403.
18. Mazeau, K. *Cellulose*, **2005**, *12*, 339-349.
19. Chen, P.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.; Mazeau, K. *Cellulose*, **2014**, *21*, 897-908.
20. Chen, P.; Ogawa, Y.; Nishiyama, Y.; Bergenstr hle-Wohlert, M.; Mazeau, K.; Putaux, J. *submitted*.
21. Marrinan, H. J. ; Mann, J. *J. Polym. Sci.* **1956**, *21*, 301-311.
22. Tsuboi, M. *J. Polym. Sci.* **1957**, *25*, 159-171.
23. Liang, C. Y. ; Marchessault, R. H. *J. Polym. Sci.* **1959**, *37*, 385-395.
24. Liang, C. Y. ; Marchessault, R. H. *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 269-278.
25. Marchessault, R. H. ; Liang, C. T. *J. Polym. Sci.* **1960**, *43*, 71-84.
26. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; Fabris, S.; Fratesi, G.; de Gironcoli, S.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. *J.Phys.:Condens.Matter* **2009**, *21*, 395502
27. Perdew, J. P.; Purke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

28. <http://www.quantum-espresso.org/index.php>

29. Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.

30. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.

31. Gaussian 09, Revision **A.02**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

32. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory. Comput.* **2006**, *2*, 364-382.

33. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account* **2008**, *120*, 215-241.

34. Chai, J.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.

35. Chai, J.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.

36. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* 1985, *55*, 2471-2474.

37. Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* 1988, *60*, 204-207

38. Nosé, S. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255-268.

39. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511-519.

40. Li, Y.; Lin, M.; Davenport, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11533-11539.

41. Bučko, T.; Tunega, D.; Ángyán, J. G.; Hafner, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10097-10105.

42. Parthasarathi, R. ; Bellesia, G. ; Chundawat, S. P. S. ; Dale, B. E. ; Langan, P. ; Gnanakaran, S. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 14191-14202.

43. Nishiyama, Y.; Johnson, G. P.; French, A. D.; Forsyth, V. T.; Langan, P. *Biomacromolecules*, **2008**, *9*, 3133-3140.

44. Isobe, N.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 1298-1300.

3. セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス

45. Miyamoto, H.; Umemura, M.; Aoyagi, T.; Yamane, C.; Ueda, K.; Takahashi, K. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 1085-1094.
46. Qian, X. ; Ding, S. Y. ; Nimlos, M. R. ; Johnson, D. K. ; Himmel, M. E. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10580-10589.
47. Qian, X. *Mol. Sim.* **2008**, *34*, 183-191.
48. Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391.
49. Maréchal, Y. ; Chanzy, H. *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 183-196.
50. Agarwal, V. ; Huber, G. W. ; Conner, W. C. Jr. ; Auerbach, S. M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134506
51. Martinez, M.; Gaigeot. M. -P.; Borgis, D.; Vuilleumier, R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144106.
52. Xie, H. B.; Pincu, M.; Brauer, B.; Gerber, R. B.; Bar, I. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 284-290.
53. Pincu, M.; Cocinero, E. J.; Mayorkas, N.; Brauer, B.; Davis, B. G.; Gerber, R. B.; Simons, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9498-9509.
54. Brela, M. Z.; Wójcik, M. J.; Boczar, M.; Hashim, R. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *558*, 88-92.

#### 4.1. 緒言

近年、再生可能であり生分解性を有するという点から、セルロース誘導体は大きな注目を集めている。<sup>1</sup> セルローストリアセテート(CTA)は、最も広く利用されているセルロース誘導体の一種で、フィルムや繊維などの工業製品として、古くから利用されている。<sup>2</sup> CTAはその製造過程において、溶媒に一度溶解し、その上でフィルムや繊維などの製品に成型するというプロセスが一般的である。溶媒としては、DMSO、クロロホルム、ジクロロメタン等が工業的あるいは研究室レベルでよく用いられているが、CTA は一般に難溶解性であり、このことが工業的に大きな問題となっている。<sup>2-6</sup> したがって、CTA の溶解性の向上は工業的に重要な課題である。また、CTA は近年、光学フィルムや透析膜などの高機能性材料としても広く利用されている。<sup>7-9</sup> CTA の溶解性や溶液下での構造・状態は、機能性材料としての成型時の性質に影響を与えると考えられ、これらの分子レベルからの理解は機能性の向上を目指した基盤を構築する上でも重要である。以上のように、溶解性向上や分子制御・機能性向上の観点から、CTA の溶解性や溶液状態に関する原子・分子レベルでのミクロな視点からの理解が不可欠である。しかしながら、数種類の溶媒下での CTA のコンフォメーションや溶媒和についての研究はいくつかの前例があるものの、CTA の溶解性や溶解メカニズムに関する原子・分子レベルでの検討は未だに十分な研究がなされていない。<sup>4-6</sup> 本研究では、DMSO 溶媒下での CTA の分子動力学シミュレーションを行い、溶解初期過程における CTA の分子挙動を評価した。CTA の高次構造は、アモルファス部位と結晶部位からなる構造をしている。一般的に結晶形成部位は、分子間の距離が近く、アモルファス部位よりも強固な結合を作る。従って、結晶部位が CTA の難溶解性に大きく寄与していると考えられ、CTA 結晶が溶媒中でどのように溶解するか、そのメカニズムを知ることが CTA の溶解を考える上で重要である。また、CTA 結晶は CTAI 型、II 型の二種類の結晶多形を形成することが知られている。<sup>10,11</sup> I 型は、セルロースを不均一反応によりアセチル化することで形成され、II 型はセルロースを溶解した状態でアセチル化することで得られる。また、CTAI は一度溶解し再び結晶化すると、II 型を形成し、I 型には戻り得ないといわれている。工業的には、一度溶解し再析出した CTA を原料として用いる事が多い。従って、CTAII 結晶の溶解機構を知ることが工業的にはより重要であるため、本研究においては、CTAII 結晶の溶解メカニズムについて検討するものとした。

CTA 結晶に関しては、古くから研究が行われており、いくつかのユニットセルのモデル

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

が発表されている。CTAII に関しては、Dulmage が初めて構造的なアプローチを行い<sup>12</sup>、続いて Roche らがこれについて X 線構造解析の手法により再検討している。<sup>11</sup> しかしながら、Roche らのモデル中には、C6 アセチル基の水素原子において接触があり、エネルギー的に不安定であると考えられる。これに対し Zugenmaier は、水素原子の接触を取り除くため、Roche らの CTAII の構造を最精密化している。<sup>13</sup> 本研究においては、Zugenmaier の結晶構造を用い、CTA 鎖 18 本からなる CTAII ナノサイズ結晶モデルを作成した。この結晶モデルの DMSO 溶媒中での溶解過程を分子動力学シミュレーションにより調べた。

## 4.2. 計算方法

### 4.2.1 CTAII ナノサイズ結晶モデルとその命名

Zugenmaier の unit cell データを基に、CTA6 量体 18 本からなる CTAII ナノサイズ結晶モデルを作成し、便宜上各鎖にそれぞれ番号を振った。図 4.1.a. にその全体図を示す。Zugenmaier のユニットセルは、空間群  $P2_12_12_1$  をもつ斜方晶系(orthorhombic)で、ユニットセルのサイズは  $a=2.468\text{nm}$ ,  $b=1.152\text{nm}$ ,  $c=1.044\text{nm}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  である。<sup>13</sup> Fig.1.a. において、C01 鎖と C02 鎖は平行であり、C02 鎖と C03 鎖は反平行である。この結晶モデルについてエネルギー極小化を行い、得られた構造を溶解のシミュレーションの初期構造として用いた。CTA 鎖モデルの構造を図 4.1.b に示す。6 量体 CTA 鎖の各残基には、便宜上非還元性末端側から図 4.1.b に示すように番号を振った。CTA モノマーの構造と命名を図 4.1.c に示す。C2 炭素に結合したアセチル基は 2 位側鎖、C3 炭素に結合したものは 3 位側鎖、C6 炭素に結合したものを 6 位側鎖と呼ぶ。また、CTA のグリコシド結合のねじれ角として、 $\phi=C2-C1-O4-C4$ ,  $\psi=C1-O4-C4-C3$  を図 4.2.a のように定義した。分子動力学シミュレーション(MD シミュレーション)は、全て CHARMM プログラム version 34 を用いて計算した。<sup>14</sup> グルコース環部位は、Palma, Kuttel らの力場パラメータを用い、アセチル基には charmm のパラメータを用いた。<sup>15-16</sup>

### 4.2.2. 分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションは全て、等温・定圧(NPT)アンサンブル、time step は 1f 秒として行った。Nonbond 相互作用は、group-based cut off、スイッチ関数を用いて計算し、5 ステップ毎に更新した。スイッチ関数は 1.2nm から入れ 1.35nm で切断した。水素を含む結合に関しては、SHAKE アルゴリズムにより拘束した。<sup>17</sup>



4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

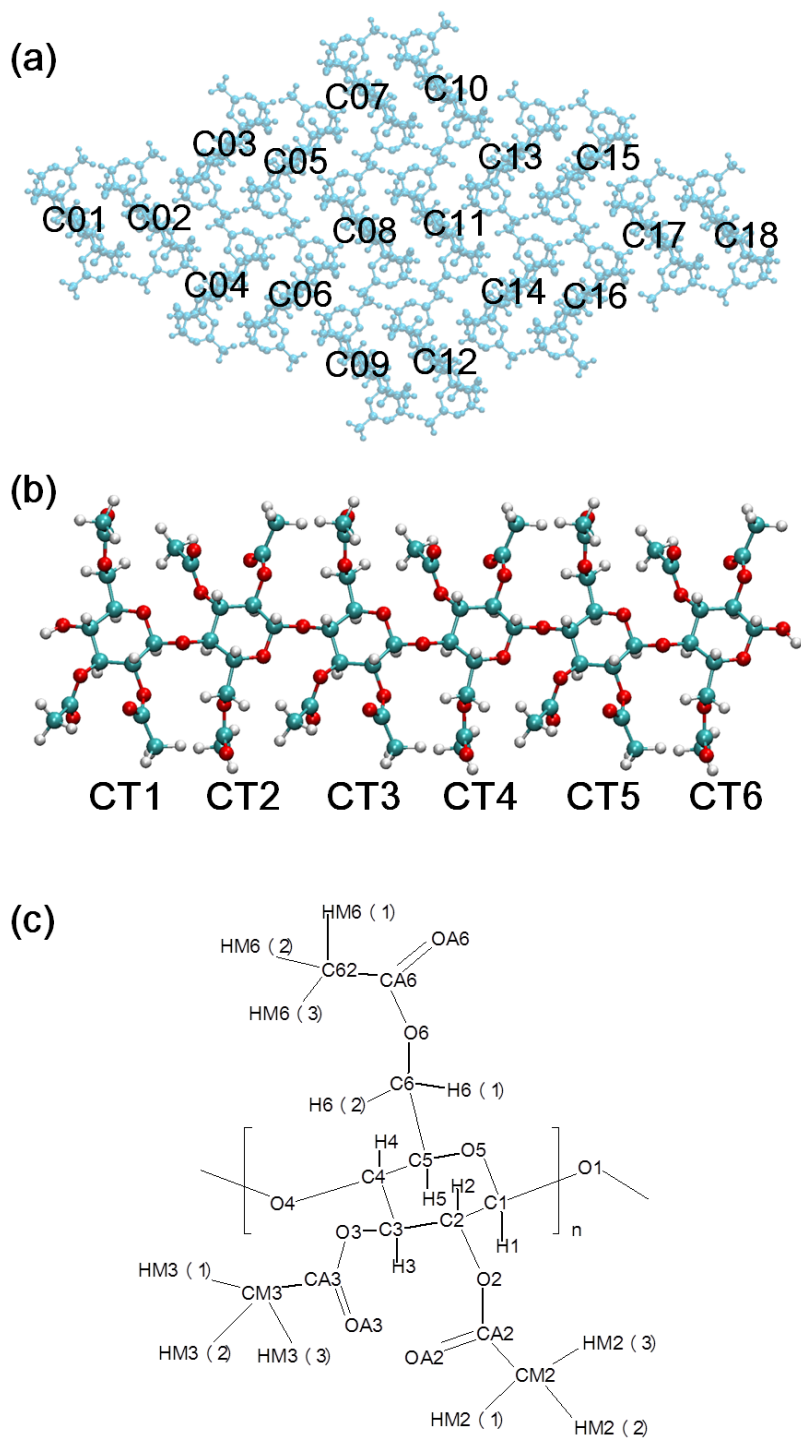


図 4.1. (a)a-b 平面から見た、CTA-II ナノサイズ結晶モデル。18本の鎖は、図のように C01 から C18 まで命名した。

(b)6 量体 CTA モデル。CTA 鎖は CT1 から CT6 までの 6 つの残基からなる。

(c)CTA 単量体の各原子の命名

4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

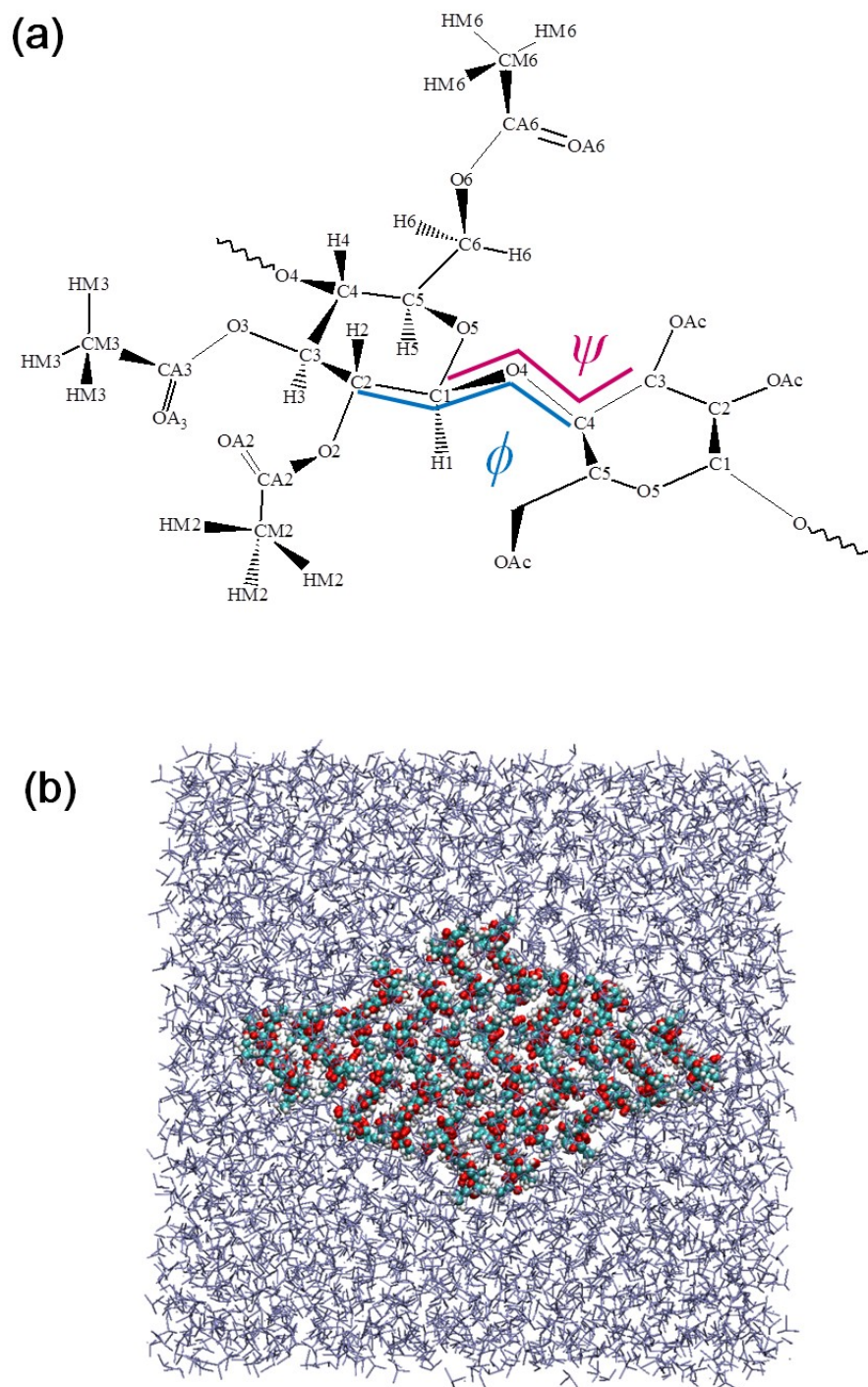


図 4.2. (a)グリコシド結合二面角の定義。 $\phi=C2-C1-O4-C4$ ,  $\psi=C1-O4-C4-C3$  である。(b)シミュレーションモデルの全系。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

静電相互作用はエワルド法を用いて計算した。<sup>18</sup> 比誘電率は 1.0 とした。能勢—フーバー熱浴を用い、圧力は 1atm 温度は 300K に保った。<sup>19,20</sup> エネルギー的な歪みを取り除くため、図 4.1a. に示した Zugenmaier のナノサイズ結晶モデルに conjugated minimization を 1000 ステップ実行し、結晶モデルの初期構造とした。DMSO 分子の力場は、Rao と Singth のパラメータを用いた。<sup>21</sup> このモデルでは、DMSO のメチル基を united atom モデルとして扱っている。この DMSO モデルを  $8.0 \times 8.0 \times 8.0 \text{ nm}^3$  の立方体のセルの中にランダムに配置した。この時、セル内の密度が、DMSO の密度の実験値に一致するようにした。<sup>22</sup> 系に周期境界条件を適用し、溶媒 Box の平衡化を 1atm 300K で 1n 秒行った。次に、CTAII 結晶を平衡化した DMSO 溶媒 Box の中心に配置し、CTA と重なった溶媒分子を取り除いた。最終的に系は、CTA 鎖 18 本からなる CTA 結晶( $219 \times 18 = 3942$  原子)と、DMSO 3918 分子( $4 \times 3918 = 15672$  原子)となり、全部で 19614 原子の系となった。このシミュレーションモデルを図 4.2.b に示す。CTA 結晶の周りの溶媒分子をリラックスさせるため、全ての CTA 原子を固定した上で、適応基底 Newton-Raphson 法 (ABNR) による energy minimization を 10 ステップ行った。次に、CTA のグリコシド結合のねじれ角 ( $\phi, \psi$ ) を固定し、ABNR による energy minimization を 1000 ステップ行った。続いて、系を平衡化するため、100ps の MD 計算を実行した。この平衡化のプロセスにおいては、結晶構造の主鎖のコンフォメーションを維持するため、CTA のグリコシド結合のねじれ角 ( $\phi, \psi$ ) は固定した。この操作の次に、全ての系の拘束を解き、9ns の MD シミュレーションを実行した。トラジェクトリは 50fs 毎に書き出し、これを全ての解析に用いた。

また、本研究における溶解挙動の結果を確認するため、各原子に割り当てる初速度を変更し、同様なシミュレーションを別途実行した。データの可視化は VMD 1.8.7.<sup>23</sup> を用いた。

#### 4.3. 結果と考察

図 4.3 に 0.0-0.5n 秒、3.5-4.0n 秒、8.5-9.0n 秒における CTAII 結晶モデルと、溶媒分布を示す。青で示す溶媒の分布は、DMSO 溶媒の密度が DMSO 単一溶媒の密度の 2 倍程度になっている領域を示している。これらの図から、9n 秒のシミュレーション後、末端の C01 鎖が DMSO 溶媒中に溶け始めていることが分かる。また、CTA 鎖の脱離が、DMSO 溶媒の存在によって起こることを確かめるため、図 4.1a の CTAII の構造を真空中でローカルミニマムに達するまでエネルギー極小化を別途行った。その結果、1000 ステップ後のクラスターの構造とほとんど変わらないことが分かった。また、Fig.4.1.a の CTAII モデルに対し真空中で 9ns の MD 計算を行い、CTA 鎖の脱離が生じないことを確認した。これらの結果から、クラスターの溶解は DMSO 溶媒の溶媒和によって引き起こされると結論づけられる。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

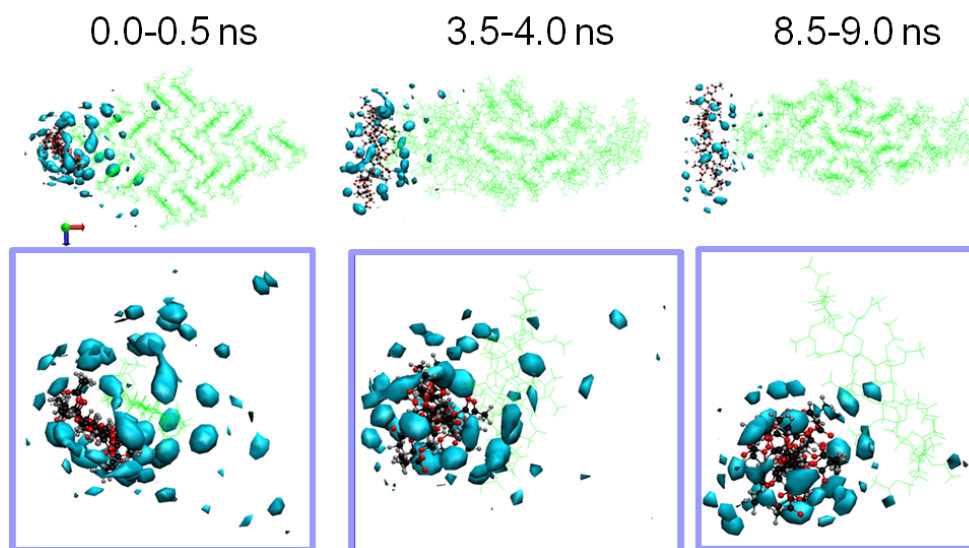


図 4.3. 0.0-0.5n 秒、3.5-4.0n 秒、8.5-9.0n 秒における CTACII 結晶モデルと、溶媒分布。青で示す溶媒の分布は、DMSO 溶媒の密度が DMSO 単一溶媒の密度の 2 倍程度になっている領域を示している。

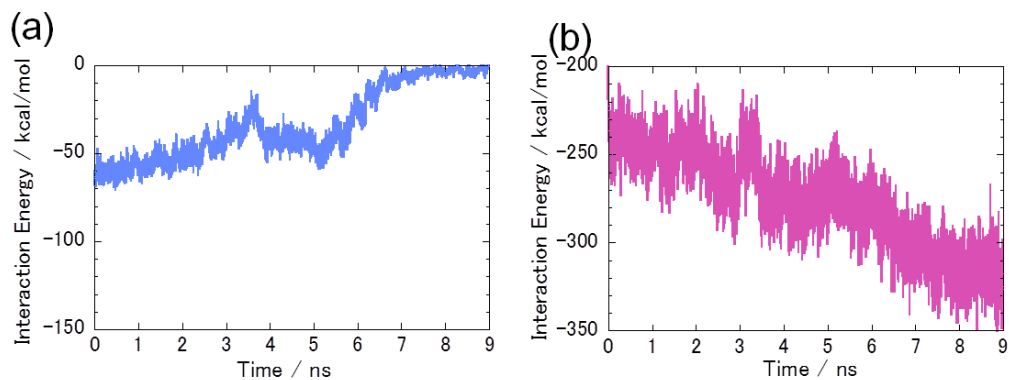


図 4.4. CTACII 結晶モデル中の C01 鎖と C02 鎖の間の相互作用エネルギーの時間変化(a)と、C01 鎖と DMSO 分子の間の相互作用エネルギーの時間変化(b)。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

次に、溶解過程を詳細に調べるため、脱離した C01 鎖の挙動に着目した。まず初めに、脱離した C01 鎖と隣接する C02 鎖との間に働く相互作用エネルギーの時間変化を調べた。結果を図 4.4.a に示す。シミュレーションの進行に伴い、C01 鎖と C02 鎖の間の相互作用エネルギーは少しずつ減少し、9n 秒後にはほとんど相互作用がなくなっている事がわかる。一方、C01 鎖は溶解に伴い、図 4.3 に示すように溶媒分子に取り囲まれ、溶媒和していくと考えられる。そこで、C01 鎖と DMSO 分子との相互作用エネルギーの時間変化を解析した。この結果を図 4.4.b に示す。シミュレーションの進行に伴い、溶媒和の相互作用は増加し、最終的に一定値をとっていることが分かる。C01 鎖と C02 鎖間の相互作用の減少分は約 60kcal/mol で、C01 鎖と溶媒間の相互作用の増加分は約 80kcal/mol である。このことから、溶媒との相互作用により得するエネルギーは、鎖間の相互作用の減少により失うエネルギーよりも大きいといえる。しかしながら、溶解における熱力学的な議論をするためには、溶解過程における自由エネルギー変化を評価する必要がある。溶解過程における自由エネルギー変化の計算は、極めて興味深いところである。結晶溶解時の自由エネルギー変化に関する検討は、今後の課題として進めていきたい。

##### 4.3.1. 結晶中の分子間相互作用の解析

C01 鎖の脱離過程をより詳細に調べる前に、CTAII 結晶中に鎖同士のどのような相互作用があるかを詳細に知るため、Zugenmaier の提案している CTAII 結晶の構造を詳しく解析した。セルロースの場合、水素結合が結晶の形成に重要な役割を担っている事が知られている。<sup>24-29</sup> したがって、水素結合の切断がセルロースの溶解プロセスにおいて重要である。しかしながら、CTA はセルロースのヒドロキシル基が全てアセチル基に交換された構造を持つために、CTA 結晶中には水素結合は存在しない。そこで、CTAII 結晶中の各原子の原子間距離を測定することで、CTA 結晶の中でどのような相互作用が働いているか評価した。このうち、C01 鎖と C02 鎖の間の原子で原子間距離の短い組を表 4.1 に示す。西尾らは Cambridge Structural Database(CSD)<sup>30</sup> を用いて、様々な種類の有機分子の結晶を解析し、CH/ $\pi$  や CH/O といった弱い相互作用が多く有機結晶に存在することを明らかにした。彼らは、約 0.27nm 程度の CH 水素と酸素間には CH/O 相互作用が存在しうると述べている。<sup>31,32</sup> Table 1 をみると、CTAII 結晶の C01 鎖と C02 鎖の間には、原子間距離が 0.3nm 程度である CH/O の組が複数存在することがわかる。一つは、一方の鎖の 2 位のカルボニル酸素 OA2 と他方の鎖のグルコース環水素 H1,H3,H5 の組である。このことから、カルボニル酸素 OA2 とグルコース環水素 H1,H3,H5 の間で CH/O 相互作用を作り得ることが分かる。これら三つの水素はグルコピラノース環上に H1-H3-H5 面を形成し、OA2 はこれら H1,H3,H5 とそれぞれ同等な CH/O 結合を作り得る。したがって、CTAII 結晶には水素結合のような強い相互作用

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

用は存在しないが、弱い CH/O 結合が多数存在し、これらによって CTA 結晶が形成されている。同様な鎖間の原子の組は他にも存在する。一方の鎖の 3 位アセチルメチル水素 HM3 と他方の鎖の 3 位カルボニル酸素 OA3 間の組、一方の鎖の 6 位アセチルメチル水素 HM6 と他方の鎖の 6 位カルボニル酸素 OA6 間の組である。

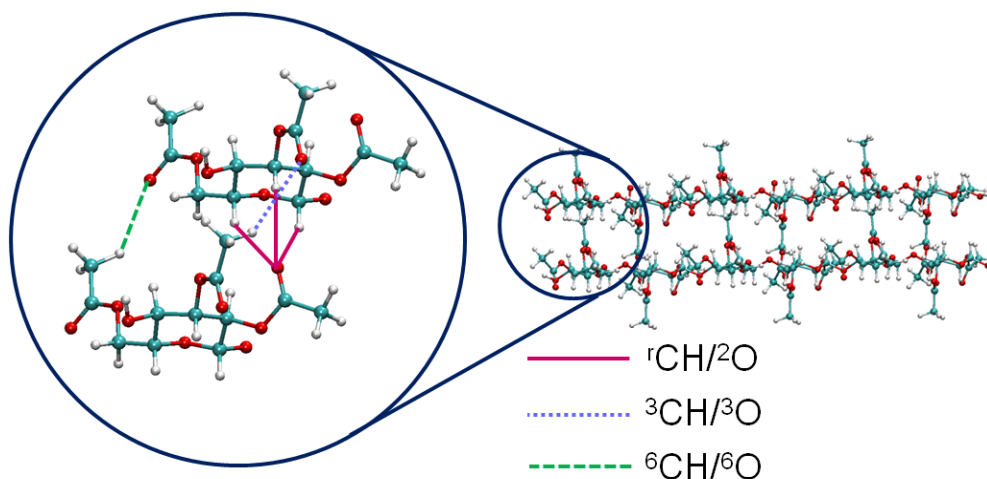


図 4.5. CTAII 結晶中の C01 鎖と C02 鎖の間の相互作用の概略図。簡単のために、C01 鎖と C02 鎖の CT1 残基の相互作用サイトのみを表示している。

表 4.1. CTAII 結晶中の C01 鎖と C02 鎖の間の原子間距離が近い原子の組

Atom pair		Distance / nm
OA2	H1	0.247
OA2	H3	0.289
OA2	H5	0.272
average		0.269
HM3	OA3	0.420
HM3	OA3	0.410
HM3	OA3	0.317
average		0.382
HM6	OA6	0.286
HM6	OA6	0.372
HM6	OA6	0.416
average		0.358

これらの距離は CH/O の相互作用距離の基準よりも少し長いですが、結晶の熱ゆらぎの下では相

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

相互作用を作り得る可能性がある。これらの相互作用の概要を図 4.5 に示す。

##### 4.3.2. CH/O 原子間距離の時間変化

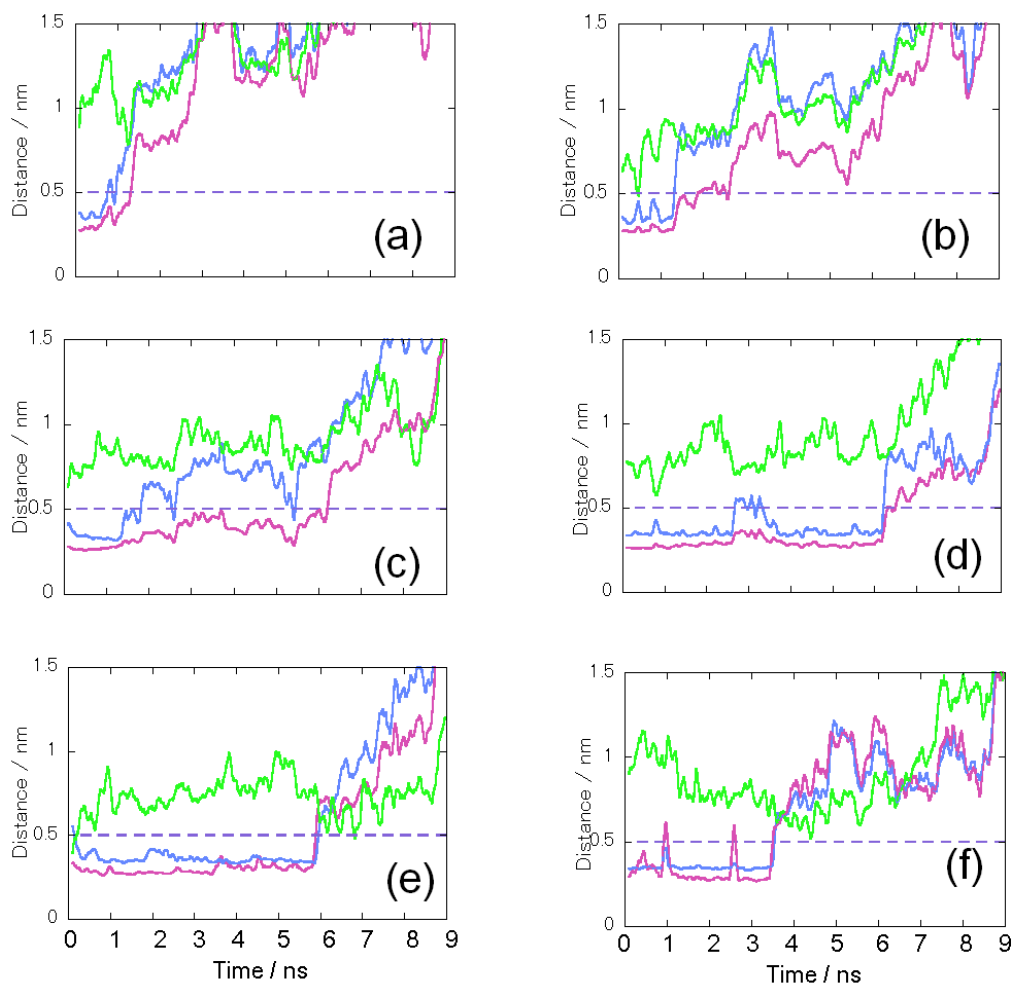
前述の三種の CH/O 相互作用を形成する原子の組について、原子間距離の時間変化を解析した。その解析結果を図 4.6 に示す。この解析は、6 量体 CTA の各残基についてそれぞれ行った。全ての原子間距離が、シミュレーションの進行とともに増加した。この解析において、CH/O の相互作用距離が 0.3nm 前後であること、および次項でも述べるように第一溶媒和殻の半径が 0.45nm であることから、原子間距離が 0.5nm 程度以上離れたところで、CH/O 相互作用が切断したとみなすこととした。図 4.6 には、0.5nm の位置を破線で示した。3 種の原子の組のうち OA2-(H1-H3-H5)の間の距離(赤線)は、増加するのが最も遅く、このことから最も切断しにくいことがわかる。よって、OA2 と H1-H3-H5 の相互作用の切断は、DMSO 下での CTA の溶解において、最も重要なファクターであるといえる。HM3 と OA3 の間の相互作用の時間変化(青線)は OA2 と H1-H3-H5 の間のそれとほとんど同じ振る舞いを示しているが、OA2 -(H1-H3-H5)間よりも少し早く相互作用が消失している。一方、HM6 と OA6 との相互作用(緑線)は、シミュレーションの初期で切断していることがわかる。これは、6 位のアセチル基は結晶の外側を向いているため、溶媒分子に攻撃されやすく、鎖間相互作用がより速く切断したと考えられる。

図 4.3 をみるとシミュレーションの進行に伴い、C18 鎖もまた C17 鎖から離れ、溶媒中に溶解始めている。この鎖の組は、C01 鎖と C02 鎖の組と対称等価であるが、鎖の周りの環境のわずかな違いにより、C17 鎖と C18 鎖の溶解の振る舞いが C01 鎖とは異なるものになる可能性がある。そこで、C17 鎖と C18 鎖の相互作用の振る舞いを、C01 鎖と C02 鎖の時と同じ方法で調べた。その結果は、図 4.7 に追加資料として示す。その溶解の振る舞いは、C01 鎖と C02 鎖とほぼ同じであった。すなわち HM6-OA6 の組がシミュレーションの初期で分離し、ついで OA2-(H1,H3,H5)の組と HM3-OA3 の組が切断する。ここでも OA2-(H1,H3,H5)の組が最も切断しにくかった。

更に、初期構造は同じものを用い、原子に異なる初速度を与えて、MD シミュレーションを別途行った。このシミュレーションにおいては、先のシミュレーションと異なり、C18 鎖が C01 鎖よりも先に脱離した。このことから、結晶の両端の溶解の機会は平等で、CTA クラスターの周りの溶媒の環境の違いにより、どちらの端が先に溶解するか決まるといえることができる。言い換えれば、どちらの端からも溶解し得る。ここでも、C17 鎖と C18 鎖の相互作用の振る舞いを同様の方法で解析し、結果は Fig.4.8 に追加資料として添付した。



#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム



**図 4.6.** CTII 結晶中の C01 鎖と C02 鎖の間の原子間距離の時間変化。CT1 残基(a)から CT6 残基(f)までそれぞれ計算した。(a), (c), (e)において、赤線は C01 鎖の OA2 原子と C02 鎖の H1-H3-H5 原子の平均距離を示している。青線は、C01 鎖の三つの HM3 メチル水素と C02 鎖の OA3 原子の平均距離を示している。緑線は、C01 鎖の三つの HM6 原子と C02 鎖の OA6 原子の平均距離を示している。(b), (d), (f)において、赤線は C01 鎖の H1-H3-H5 原子と C02 鎖の OA2 原子の平均距離を示している。青線は、C01 鎖の OA3 原子と C02 鎖の三つの HM3 メチル水素の平均距離を示している。緑線は、C01 鎖の OA6 原子と C02 鎖の三つの HM6 原子の平均距離を示している。



#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

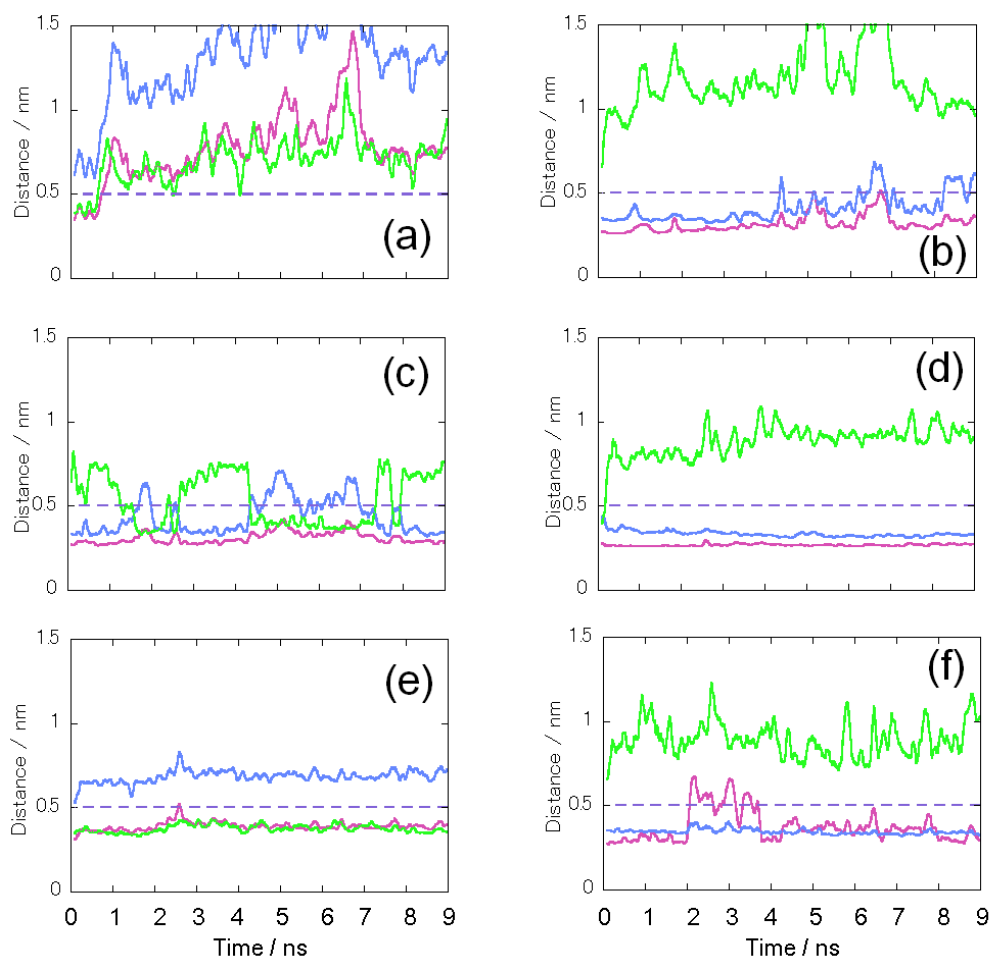
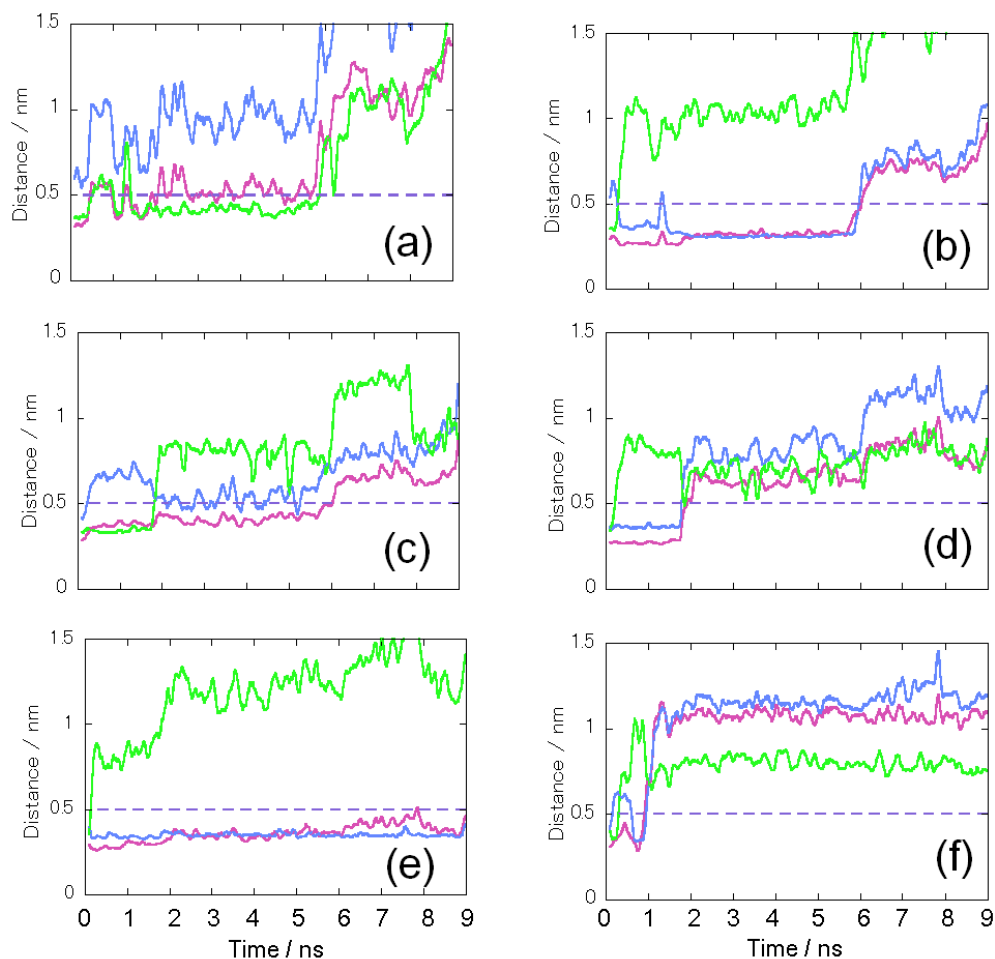


図 4.7. CTII 結晶中の C17 鎖と C18 鎖の間の原子間距離の時間変化。CT1 残基(a)から CT6 残基(f)までそれぞれ計算した。(a), (c), (e)において、赤線は C17 鎖の OA2 原子と C18 鎖の H1-H3-H5 原子の平均距離を示している。青線は、C17 鎖の三つの HM3 メチル水素と C18 鎖の OA3 原子の平均距離を示している。緑線は、C17 鎖の三つの HM6 原子と C18 鎖の OA6 原子の平均距離を示している。(b), (d), (f)において、赤線は C17 鎖の H1-H3-H5 原子と C18 鎖の OA2 原子の平均距離を示している。青線は、C17 鎖の OA3 原子と C18 鎖の三つの HM3 メチル水素の平均距離を示している。緑線は、C17 鎖の OA6 原子と C18 鎖の三つの HM6 原子の平均距離を示している。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム



**図 4.8.** 各原子に与える初速度を変更して行った、別の MD 計算における、CTII 結晶中の C17 鎖と C18 鎖の間の原子間距離の時間変化。CT1 残基(a)から CT6 残基(f)までそれぞれ計算した。(a), (c), (e)において、赤線は C17 鎖の OA2 原子と C18 鎖の H1-H3-H5 原子の平均距離を示している。青線は、C17 鎖の三つの HM3 メチル水素と C18 鎖の OA3 原子の平均距離を示している。緑線は、C17 鎖の三つの HM6 原子と C18 鎖の OA6 原子の平均距離を示している。(b), (d), (f)において、赤線は C17 鎖の H1-H3-H5 原子と C18 鎖の OA2 原子の平均距離を示している。青線は、C17 鎖の OA3 原子と C18 鎖の三つの HM3 メチル水素の平均距離を示している。緑線は、C17 鎖の OA6 原子と C18 鎖の三つの HM6 原子の平均距離を示している。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

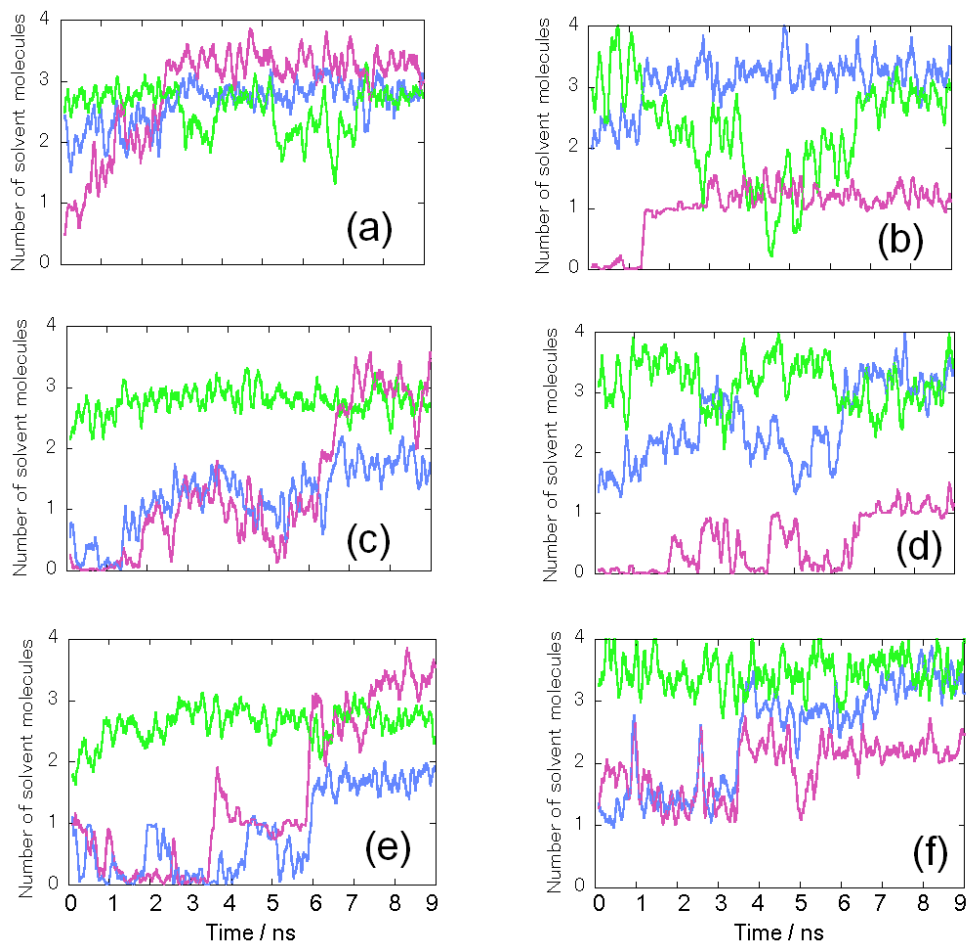
溶解挙動は先のシミュレーションと同様であり、OA2 と H1-H3-H5 の原子間距離が最も遅く増大した。相互作用の切断する時間は残基によって異なる。相互作用は、より多くの DMSO 分子に囲まれている鎖の末端から切断し始める。鎖の間に働く相互作用が切断する距離を 0.5nm とすると、OA2 と H1-H3-H5 の原子間距離の時間変化を観測することで、鎖間相互作用の切断する時間を見積もることができる。シミュレーション初期段階において、CT1 残基は 1ns 付近で C02 鎖から脱離し、続いて CT2 と CT6 が 3ns 付近で脱離した。最後に、CT3, CT4, CT5 が 6ns 付近で結晶から脱離した。これらの結果より、一残基が CTA から脱離するのに要する時間は 2-3ns であるを見積もることができる。この挙動より、工業的に製造される CTA の一本鎖が結晶から溶解する時間を簡単に見積もることができる。工業的に用いられる CTA の DP は約 200-400 であるので、このシミュレーションより、一本鎖あたり 0.4-1.2 $\mu$ s の速度で溶解すると見積れる。

##### 4.3.3. 第一溶媒和殻内の溶媒分子数の時間変化

CTA 結晶が溶媒に溶解する時、CTA 鎖間の相互作用の切断と同時に、相互作用点の周りの DMSO 分子の溶媒和が起こると考えられる。この溶媒和の挙動を解析するために、C01 鎖側の相互作用点の原子の周りの溶媒分子の数を算出した。前項で、C01 鎖と C02 鎖の間の OA2-(H1-H3-H5), HM3-OA3, HM6-OA6 の三種類の CH/O の組を見出した。CTA 鎖は 2/1 ヘリックス構造をとるため、グルコピラノース環の H1-H3-H5 面と H2-H4 面の二つの面が交互に現れる。そこで、C01 上で C02 と相互作用している CT1, CT3, CT5 残基の OA2, CM3, CM6 の 3 種の原子サイトと、CT2, CT4, CT6 残基の H1-H3-H5, OA3, OA6 の 3 種の原子サイトを選択した。ここで、CM3 と CM6 は HM3 と HM6 が結合しているアセチルメチル炭素である。我々は先行研究において、CTA 一本鎖のアセチル基の原子周りの DMSO 分子の動径分布関数を算出している。<sup>38</sup> この中で、アセチルメチル炭素の周りの DMSO 分子の第一溶媒和殻の半径は、0.45nm であることを見出している。溶媒和の時間変化を評価するため、選択した原子サイトのまわりの第一溶媒和圏内、すなわち原子サイトから 4.5Å 以内の DMSO 分子の数の時間変化を解析した。図 4.9 に結果を示す。溶媒和の一般的な振る舞いは、図 4.6 に示した相互作用距離の変化とほぼ同じである。6 位のアセチル基(CM6, OA6; 緑線)は溶解前に既に良く溶媒和している。OA6 の周りの DMSO 分子の数は約 3 であり(図 4.9.b, d, f の緑線)、CM6 の周りの DMSO 分子の数は約 2.5 である(図 4.9.a, c, e の緑線)。

一方、H1-H3-H5 と OA2(赤線)は、シミュレーションの初期において DMSO 分子と全く相互作用していない。しかし、それらのサイトにおいて、溶媒和分子数は少しずつ増えている。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム



**図 4.9.** C01 鎖の選択した原子サイトの周りの第一溶媒和圏内、すなわち原子サイトから半径 0.45nm 以内に存在する DMSO 分子数の時間変化。原子サイトは、CT1(a), CT3(c), CT5(e) 残基については、OA2(赤線)、CM3(青線)、CM6(緑線)を選択した。同様に、CT2(b), CT4(d), CT6(f)残基については、H1-H3-H5(赤線)、OA3(青線)、OA6(緑線)を選択した。H1-H3-H5 の周りに溶媒和した DMSO 分子の数は、H1, H3, H5 のまわりの DMSO 分子の数の平均値である。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

図 4.9.c は C01 鎖の中心の残基の溶媒和の振る舞いを示している。1.5-6.0ns において、OA2 のサイトに 1 個の DMSO 分子が近づいていることが分かる。この間、相互作用距離が少し増加し揺らいでいることが図 4.6.c からわかる。しかし、C01 鎖の CT3 残基の原子間の相互作用は揺らぎながらも、切断せず保たれている。6ns 後、溶媒和分子数が 3 個に増え、このサイトの相互作用が切断した。図 4.9.e も同じ振る舞いを示している。3.5-6.0ns において、1 個の溶媒分子が溶媒和し、その後溶媒和分子数が 3 個に増加した。これらの結果は OA2 の溶媒和は二段階で進行するというを示している。

すなわち、1 個の DMSO 分子が最初に溶媒和し、CTA のサイトの原子間の相互作用が減少する。次に 3 個の DMSO 分子により完全に溶媒和し、CTA の原子間の相互作用が完全に切断する。

OA3-CM3 の組のまわりの溶媒和(青線)は、OA2-(H1-H3-H5)の場合と OA6-CM6 の場合の中間程度のふるまいを示している。これらの結果より、溶媒和による OA2-(H1-H3-H5)の間の相互作用の切断は DMSO 中の CTA の溶解において最も重要であるといえる。

#### 4.3.4. 溶解過程における CTA 主鎖のコンフォメーション変化

前項までの解析では、溶解過程における局所的な挙動を調べた。そこで次に、溶解過程における CTA 分子鎖全体の挙動を知るため、CTA 主鎖のコンフォメーション変化を解析した。結晶下において、C01 と C02 は互いに平行に配列しており、分子鎖は 2/1 ヘリックス構造(平面構造)をとる。OA2 と(H1-H3-H5)の間の相互作用は、結晶下で CTA 鎖の平面性を安定化するために重要な役割を担っていると考えられる。しかしながら、一本の CTA 鎖においては、螺旋構造の方が平面構造よりもエネルギー的に安定である。Buchanan らは、NMR の実験によって、クロロホルム中では CTA は 5/4 ヘリックス構造をとることを示している。

<sup>6</sup> また我々は、先行研究において、DMSO 溶媒下で CTA は 3/2 ヘリックス構造をとることを分子動力学シミュレーションにより明らかにした。<sup>38</sup> さらに、ヒドロキシル基がアセチル基で全置換された dimer および tetramer の結晶構造も 3/2 ヘリックス構造の CTA と同じグリコシド結合のねじれ角を持つ。<sup>39,40</sup> これらの事実から、CTA 分子鎖が結晶クラスターから溶媒中へ脱離する時に、コンフォメーションが、結晶形成時の平面構造から溶液下でのヘリックス構造へ変化すると考えられる。そこで、本シミュレーションにおける主鎖のコンフォメーション変化を評価するため、グルコピラノース環面の配向を解析した。まず初めに、各ピラノース環の原子 C1, C3, C5 に対し、C1-C3, C1-C5 のベクトルを定義した。そして、これらのベクトルの外積をとり、各ピラノース環面の方位を示す単位ベクトルとした。隣合う残基のピラノース環面のなす角を図 4.10.a に示すように、各単位ベクトルの内積から算出した。

4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

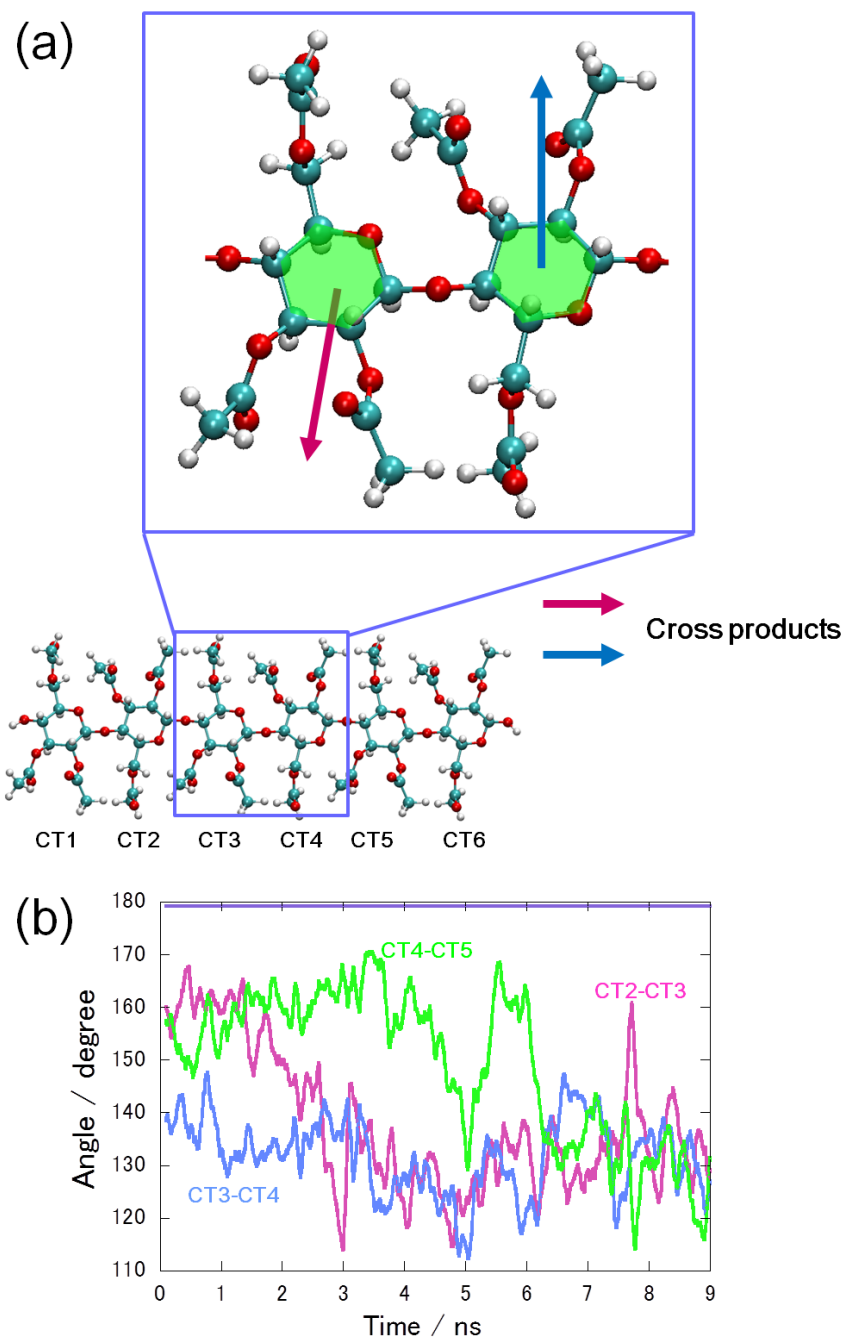


図 4.10. 溶解過程における、C01 鎖の隣接する残基のピラノース環平面のなす角の時間変化。なす角の命名の定義を(a)に示す。隣接する残基のなす角 CT2-CT3, CT3-CT4, CT4-CT5 の時間変化を(b)に示す。また、比較のため、結晶中のなす角の値も図中に紫の線で示す。

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

図 4.10.b に CT2 と CT3 の間(赤線)、CT3 と CT4 の間(青線)、CT4 と CT5 の間(緑線)のピラノース環面のなす角の時間変化を示す。これらのピラノース環面のなす角の変化は、グリコシド結合ねじれ角  $\phi$ ,  $\psi$  の変化と環のパッカリングの結果生じるものである。

C01 鎖について、グリコシド結合ねじれ角  $\phi$ ,  $\psi$  の変化と Cremer-Pople のパッカリングパラメータ  $\Theta$ <sup>41</sup> の時間変化を解析した。この解析の結果、パッカリングパラメータ  $\Theta$  の値は、シミュレーションの間に全てのグルコピラノース環で常に <sup>1</sup>C<sub>4</sub> 構造を保っていることが確認できた。

オリジナルの CTAII 結晶における 2/1 ヘリックス鎖のピラノース環面のなす角は、180°である。比較のためこの値も図 4.10.b に示す。CT4 と CT5 残基間のなす角は、シミュレーションの初期段階において、結晶形成時の 180°から 160°まで急激に減少している。しかし、その変化は小さく、この段階でもほとんど平面構造を保っている。続いて、6ns 付近においてねじれ構造である 130°まで変化した。このコンフォメーションが変化する時刻は、図 4.6.d と e において、OA2-(H1-H3-H5)と HM3-OA3 の相互作用距離が変化する時刻と一致している。このことは、C01 鎖と C02 鎖の間の OA2-(H1-H3-H5)と HM3-OA3 の相互作用の切断と CTA 鎖のコンフォメーションのねじれが同時に生じることを示している。すなわち、OA2-(H1-H3-H5)と HM3-OA3 の CH/O 相互作用の切断がグルコピラノース環の平面構造の崩壊と同時に起こり、コンフォメーションが 3/2 ヘリックス構造へと変化する。

CT2 と CT3 残基の間のなす角は、1-5ns で少しずつ減少した。ここでも、図 4.6.b と c に示す相互作用距離の変化と同時に生じている。一方、CT3 と CT4 のなす角は、シミュレーション初期でねじれてしまっている。これは、CT2-CT3(図 4.6.b と c)と CT4-CT5(図 4.6.d と e)のグループに見られるのとは異なる振る舞いのために生じると考えられる。すなわち、C01 鎖のコンフォメーションが CT3 と CT4 の間付近から折れ曲がるようにして変化しているためである。

このようにして、結晶中で平面構造をとる CTA 鎖が、3/2 ヘリックス構造へとコンフォメーションを変化させながら、分子間の CH/O 相互作用が切断し、溶媒中に溶解する。一度溶媒中に溶解すると、CTA 鎖が再び元のヘリックス構造をとることは難しい。このため、CTA の周りへの DMSO 分子の溶媒和と CTA 主鎖のコンフォメーション変化が CTA 分子の再結晶化を妨げ、溶解の進行を助けると考えられる。

#### 4.4. 結論

CTA 結晶中の隣接する CTA 鎖の間に三種の相互作用サイトがあることがわかった。これらの相互作用は、CH 水素と O 原子との間の弱い相互作用と分類できる。これら三種の相互作用のうち、グルコピラノース環の水素原子 H1, H3, H5 と 2 位側鎖のアセチルカルボニル

#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

酸素 OA2 の間の相互作用が最も強固であり、ついで 3 位側鎖のアセチルカルボニル酸素 OA3 と他方の鎖のアセチルメチル水素 HM3 との間の相互作用が二番目に強固であることがわかった。6 位のアセチルカルボニル酸素 OA6 と他方の鎖のアセチルメチル水素 HM6 との間の相互作用はその次であり比較的容易に切断する。以上より、OA2 と H1,H3,H5 の間の相互作用と OA3 と HM3 の間の相互作用は CTA が DMSO 中に溶解するのを妨げる重要なファクターとなっていることが分かった。特に OA2 と H1,H3,H5 の間の相互作用は溶解過程において最も重要である。更に、分子間相互作用の切断、相互作用サイトへの溶媒和、コンフォメーション変化が同時におこり、溶媒中に溶解するというメカニズムが明らかになった。DMSO 分子の溶媒和と CTA 主鎖のコンフォメーションの変化により、CTA 分子は一度溶解すると再結晶化しにくくなり、このことが溶解をエントロピー的に助けていると考えられる。

#### 4.5. 参考文献

1. Puls, J. ; Altaner, C. ; Saake, B. *Macromol. Symp.* **2004**, *208*, 239-253.
2. Stannett, V. *Cellulose Acetate Plastics* ; Temple press : London,1950.
3. Zugenmaier, P. *Macromol. Symp.* **2004**, *208*, 81-166.
4. Kamide, K. ; Saito, M ; Kowsaka, K ; Okajima, K. *Polymer J.* ,**1987**,*19*,1377-1383.
5. Tezuka, Y. *Biopolymers*, **1994**, *34*, 1477-1481.
6. Buchanan, C. M. ; Hyatt, J. A. ; Lowman, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* , **1989**, *111*, 7312-7319.
7. Francotte, E. *J. Chromatogr. A.* **1994**, *666*, 565-601.
8. Shibata, T. *Macromol. Symp.* **2004**, *208*, 353-369.
9. Sata, H. ; Murayama, M. ; Shimamoto, S. *Macromol. Symp.* **2004**, *208*, 323-333.
10. Sikorski, P. ; Wada, M. ; Heux, L. ; Shintani, H. ; Stokke, B. T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4547-4553.
11. Roche, E. ; Chanzy, H. ; Boudeulle, M. ; Marchessault, R. H. ; Sundararajan, P. *Macromolecules* **1978**, *11*, 86-94.
12. Dulmage, W. J. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 277-288.
13. Zugenmaier, P. *Crystalline Cellulose and Derivatives* ; Springer : New York, 2008.
14. Brooks, B. R. ; Bruccoleri, R. E. ; Olafson, B. D. ; Swaminathan, S. ; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187- 217.



#### 4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

15. Palma, R.; Zuccato, P.; Himmel, M. E.; Liang, G.; Brady, J. W. In *Glycosyl Hydrolases for Biomass Conversion*; **2000**,112-130.
16. Kuttel, M.; Brady, J. W.; Naidoo, K. J. *J. Comput. Chem.* 2002, *23*, 1236-1243.
17. Ryckaert, J.P. ; Ciccotti, G. ; Berendsen, H. J. C. ; *J. Comp. Phys.***1977**, *23*, 327-341.
18. Ewald, P. ; 1921. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.* 369:253-287.
19. Nose, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511-519.
20. Hoover, W.G. *Phys. Rev. A.* 1985, *31*, 1695-1697.
21. Rao, B. G.; Singth, U.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1990**,*112*, 3803-3811.
22. Kagaku Binran kisohen (Chemistry reference book, fundamental part) version 5; Chemical Society of Japan Ed.; Muruzen: Tokyo. 2004.
23. Humphrey, W.; Dalke, A. ; Schulten, K. *J. Mol. Graphics*, **1996**, *14*, 33-38.
24. Cuculo, J. A. ; Smith, C. B. ; Sangwatanaroj, U. ; Stejskal, E. O. ; Sankar, S. S. ; *J. Polym. Sci. A*, **1994**, *32*, 241-247.
25. French, A. D. ; Johnson G. P. *Cellulose*, **2004**, *11*, 5-22.
26. Ford, Z. M. ; Stevents, E. D. ; Johnson, G. P. ; French, A. D. *Carbohydrate Research*, **2005**, *340*, 827-833.
27. Matthews, J. F. ; Skopec, C. E. ; Mason, P. E. ; Zuccato, P. ; Torget, R. W. ; Sugiyama, J. ; Himmel, M. E. ; Brady, J. W. *Carbohydrate Research*, **2006**, *341*, 138-152.
28. Yui, T. ; Nishimura, S. ; Akiba, S. ; Hayashi, S. *Carbohydrate Research*, **2006**, *341*, 2521-2530.
29. Miyamoto, H. ; Umemura, M. ; Aoyagi, T. ; Yamane, C. ; Ueda, K. ; Takahashi, K. *Carbohydrate Research*, **2009**, *344*, 1085-1094.
30. Allen, F. H. *Acta Cryst.* , **2002**, *B58*, 380-388.
31. Takahashi, O. ; Kohno, Y. ; Nishio, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6049-6076.
32. Rowland, R.S. ; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391.
33. Yu, I. ; Ueda, K. ; Nakayama, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 529-539.
34. Cremer, D. ; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354-1358.
35. Leung,F. ; Chanzy,H. D. ; Perez, S. ; Marchessault, R. H. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1365.

4. セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム

36. Perez, S. ; Brisse, F. *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 2578.

# セルローストリアセテートのアモルファス構造中の 分子構造と複屈折の関係

5

## 5.1. 緒言

セルロース誘導体は、再生可能材料や生分解性材料としての効果的な利用を目指して、近年活発に研究されている。中でも、セルロースのアセチル化によって得られるセルローストリアセテートは、最も広く知られているセルロース誘導体の一種である。CTA は繊維やフィルムとして古くから利用されてきた。また近年では、CTA は高機能材料としての新しい応用が進んでいる。<sup>1</sup> その中で最も典型的な例は、CTA の複屈折が小さいという性質を利用した、液晶ディスプレイの保護フィルムとしての利用である。今後、この複屈折を高度にコントロールすることで、より高機能なディスプレイ用フィルムとしての利用が期待できる。このためには、CTA フィルムの複屈折とフィルム中での CTA のコンフォメーションや分子配向との関係を分子レベルで詳細に知る必要がある。

高分子フィルムの複屈折は繰り返しモノマーユニットの分極率異方性とフィルム中での配向に依存する。<sup>2</sup> CTA フィルムにおいては、繰り返しモノマー単位は、アセチル基の柔軟性のために、いくつかのコンフォメーションをとることが可能である。この側鎖の柔軟性は、フィルム全体の複屈折に影響を与え得る。Yamaguchi らは、延伸 CTA フィルムの面内複屈折は負の値をとると報告している。彼らは、この負の複屈折の起源は、カルボニル基が延伸方向に対して垂直な方向へ配向することによるものであると述べている。<sup>3</sup> また、高分子フィルムにおける繰り返しユニットの分子配向もまた、複屈折において重要なファクターである。CTA フィルムの工業的な製造プロセスにおいては、まず原料を溶媒に溶解する。この溶解プロセスに続いて、溶液を成型し溶媒を飛ばしてフィルムを形成するというプロセスを経る。<sup>4</sup> これらの製造プロセスにおいて、CTA 分子は成型時の流れの方向に配向し、この分子配向によってフィルムの複屈折が生じると考えられる。言い換えれば、製造プロセスにおいて分子鎖の配向状態を変えることで複屈折を制御できる可能性があると思えることもできる。こういうわけで、複屈折の制御において、モノマーユニットの取り得るコンフォメーションとフィルム中の分子配向を知ることが重要である。CTA の複屈折に関しては、いくつかの実験的な研究が報告されている。Nishio らは、セルロースアセテートとコポリマーのポリマーアロイの複屈折の、組成比の違いによる変化を調べている。<sup>5</sup> 彼らは、分子間の相互作用によって分子配向の緩和が遅くなり、その結果より大きな複屈折を生じると結論付けている。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

これまでに、いくつかの種類の溶媒下における CTA 鎖の挙動が分子動力学法によって調べられている。<sup>6-8</sup> 計算化学的な手法を用いることで、CTA フィルムの複屈折の分子レベルでの解釈のために有益な情報が得られると期待できる。しかしながら、これまでに CTA フィルムの計算化学的な検討を行った例はない。本研究では、DFT 計算と MD 計算を行い、フィルム中の CTA 分子のコンフォメーションと配向とフィルムの複屈折との関係を詳細に調べた。DFT 計算は、分子の複屈折の正確な値を得るための強力なツールである。Ando らは、DFT 計算によって、いくつかのポリイミド分子の複屈折を評価している。<sup>9,10</sup> 彼らは、DFT 計算によってポリイミドの繰り返し単位の分極率テンソルを求め、Lorentz-Lorentz 式によって分極率テンソルを複屈折に変換している。しかしながら、DFT 計算は計算コストが高く、数残基以上のポリマー全体の計算は、一般的に不可能である。本研究では、CTA フィルムの複屈折を評価するために、DFT と MD 計算を組み合わせた。CTA の繰り返し単位の分極率を求めるために DFT 計算を用い、フィルム中の CTA 鎖のコンフォメーションの情報を評価するために MD 計算を適用した。

### 5.2. 計算方法

#### 5.2.1. DFT 計算

分子の屈折率は分極率より Clausius-Mossotti の式によって計算できる。

$$\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0} \quad (5.1)$$

ここで、 $n_r$  は屈折率であり、 $\alpha, \rho, N_A, M, \epsilon_0$  は分極率、密度、Avogadro 定数、モル分子量、真空の誘電率である。<sup>11</sup> CTA の複屈折を得るために、CTA の繰り返し単位の複屈折を DFT によって計算した。本研究で用いた CTA の繰り返し単位のモデル(CTA モノマー)を図 5.1. に示す。これは、グルコースの 2,3,6 位をアセチル化したものであり、C1 の還元末端と C4 の非還元末端はメトキシ基で保護した。Ando らは、ポリマーの分極率テンソルは B3LYP/6-311++G(d,p) レベルの計算で定量的に得ることが可能であると述べている。<sup>9,10</sup> 彼らの論文の中で用いられている汎関数および基底関数を本研究においても用いた。CTA モノマーの初期構造は、CTA の結晶構造に基づいて構築した。<sup>12</sup> CTA モノマーモデルを B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで最適化し、振動解析も同じ計算レベルで行った。図 5.1 に示すように CTA モノマーの分子軸を定義した。座標軸の原点は C4 原子にセットした。x 軸は C4 原子から C1 原子までの CTA 主鎖の方向にとった。z 軸は、C4, O1, C2 の 3 つの原子によって定義されるグルコピラノース環の面に垂直にとった。

5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

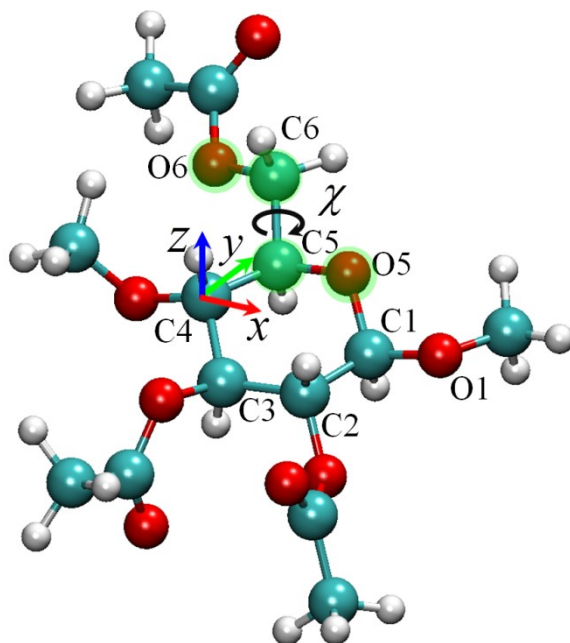


図 5.1. CTA 繰り返し単位の原子および構造パラメータの命名と分子内座標の定義

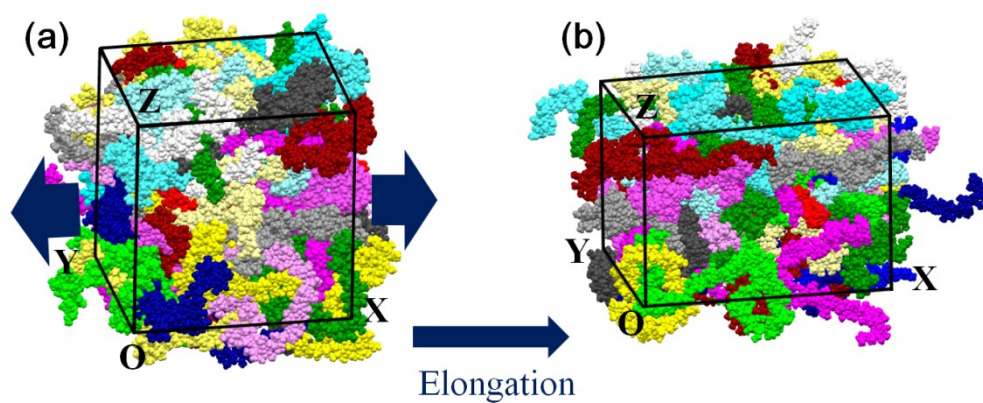


図 5.2. 延伸前(a)と後(b)の CTA フィルムモデル。フィルム系の座標軸を X, Y, Z で示した。ここで X 軸は延伸方向にセットした。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

$y$  軸は、 $x$  軸と  $z$  軸に垂直にとった。分極率テンソルは、これらの分子軸にそって計算した。波長は 500nm に設定した。全ての DFT 計算は Gaussian09 によって実行した。<sup>13</sup>

### 5.2.2. MD シミュレーション

高分子フィルム全体の屈折率を評価するために、MD 法を用いて CTA フィルムモデルを構築した。CTA モノマー40 量体からなる CTA ポリマー鎖モデルを用いた。全 64 本の CTA 鎖を生成し、ランダムにシミュレーションボックスに充填した。初期構造の構築の後、系をリラックスさせるために、全 14n のアニーリングシミュレーションを行った。この工程においては、系の温度を 2000K から室温まで徐々に降下させシミュレーションを行った。アニーリングにおいては、等温定圧(NPT)アンサンブルを適用した。最終的なシミュレーション BOX のサイズは  $X=Y=Z=10.219$  nm で、系の平均密度は  $1148$  kg/m<sup>3</sup> であった。これは、実験値  $1290$  kg/m<sup>3</sup> の 10%以内に収まっている。この差は、現実の試料は通常アモルファス部位と結晶部位の混合であるために生じると考えられる。平衡化の手順に続いて、CTA フィルムの延伸を模倣するため、シミュレーションセルの変形を伴う非平衡分子動力学計算を行った。NVT アンサンブルで系を 300K に保ち、シミュレーションセルは 1000 ステップに一回 X 軸方向に 0.001nm 変化させた。最終的に延伸率が 25%に達するまで MD 計算を行った(図 5.2)。従って、全シミュレーション時間は、2.555ns であり、このシミュレーションの延伸率は  $10^8$  s<sup>-1</sup>である。この延伸速度は実験的な延伸条件と比べるとまだかなり速い。しかし、近年の計算機の演算能力を考慮すると、最善の延伸条件である。同様の延伸速度は、Lee と Rutledge によって行われている。<sup>14</sup> 彼らは、ユナイテッドアトムモデルを用いて、延伸速度  $5 \times 10^6$  から  $5 \times 10^7$  s<sup>-1</sup> のポリエチレンの延伸の MD シミュレーションを行っている。更に、Rahman らは、All atom モデルを用いて、延伸速度が  $1 \times 10^8$  から  $2 \times 10^8$  s<sup>-1</sup> のセルロースナノコンポジットの延伸の MD シミュレーションを行った。<sup>15</sup> 延伸過程において、シミュレーションセルの体積は、系のポリマーの密度を保つために一定とした。非平衡シミュレーションのトラジェクトリを解析し、CTA フィルムの複屈折はこれらの結果を用いて評価した。全ての MD 計算は GROMACS プログラムを用いて行った。<sup>16-20</sup> 圧力と温度を一定に保つために、Parrinello-Rahman 法と Nosé-Hoover 法を用いた。<sup>21-24</sup> 非結合相互作用のカットオフ距離は 1.35nm とし、スイッチ関数を 1.2nm から入れ、1.35nm で切断した。静電相互作用は Particle Mesh Ewald 法を用いて計算した。<sup>25</sup> グルコース環とアセチル基の力場パラメータとして、Charmm 力場を用いた。<sup>26,27</sup>

### 5.3. 結果と考察

#### 5.3.1. DFT を用いた CTA モノマーユニットの固有複屈折の評価

CTA のモノマーユニットは、6 位のアセチル基の二面角  $\chi$  により三種類の主要な安定配座をもつ。<sup>28</sup> ここで二面角  $\chi$  は O5-C5-C6-O6 で定義され、三つの安定配座は  $\chi$  の値に基づき、 $-60^\circ$  は *gg*(gauche-gauche)、 $60^\circ$  は *gt*(gauche-trans)、 $180^\circ$  は *tg*(trans-gauche)とそれぞれ表記される。分極率は、CTA モノマー単位のコンフォメーションに依存するので、それぞれのコンフォマーの分極率をそれぞれ評価した。CTA 分子のその他の可能なコンフォメーションとして、C2、C3 位のアセチル基の回転がある。しかしながら、これらの側鎖の回転のエネルギー障壁は、我々の先行研究ですでに調べられており、C2、C3 位のアセチル基のコンフォメーションは、非常に制限されており、ほとんど一つのエネルギー最小構造(図 5.1 に示した構造)にとどまる。<sup>6</sup> 実際に、本研究の MD 計算のトラジェクトリーの解析からもシミュレーションの系の中の 95%以上の CTA モノマーがエネルギー最小構造にとどまることが確認された。こういうわけで、C2 位および C3 位のアセチル基の回転の寄与は本研究における分極率の評価においては考慮しなかった。算出した CTA モノマーの分極率テンソルの  $x, y, z$  方向の成分を表 5.1 に示す。CTA モノマーの分極率が一軸楕円体として近似できると仮定すると、分子鎖方向に平行な分極率  $\alpha_{\parallel}^0$  と垂直な分極率  $\alpha_{\perp}^0$  は式(5.2)と(5.3)で表される。

$$\alpha_{\parallel}^0 = \alpha_{xx} \quad (5.2)$$

$$\alpha_{\perp}^0 = \frac{\alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{2} \quad (5.3)$$

$\alpha_{\parallel}^0$  と  $\alpha_{\perp}^0$  の計算値を表 5.1 に示す。これらの値より、CTA モノマーの高分子鎖方向に平行および垂直な方向の固有屈折率、 $n_{\parallel}^0$  と  $n_{\perp}^0$  を Clausius-Mossotti の式(5.1)より求めることができ、その計算結果を表 5.2 に示す。この計算において、CTA の密度として実験値  $1290[\text{kg}/\text{m}^3]$  を用いた。<sup>29</sup>

高分子鎖方向に完全配向した CTA モノマーの固有配向複屈折  $\Delta n^0$  は  $n_{\parallel}^0$  と  $n_{\perp}^0$  を用いて、(5.4)式で近似できる。

$$\Delta n^0 = n_{\parallel}^0 - n_{\perp}^0 \quad (5.4)$$

計算値を表 5.2 に示す。CTA モノマーが *gg* および *gt* 配座をとる時は、固有配向複屈折は負となり *tg* 配座をとる時は正となることがわかる。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

**表 5.1.** CTA 繰り返し単位のモノマーモデルの、異なる三つの側鎖コンフォメーションの分極率。基底関数は 6-311++G(d,p)、汎関数は B3LYP を用いた。単位は[Bohr<sup>3</sup>]で、波長は 500nm とした。

	$\alpha_{xx}(=\alpha_{\parallel}^0)$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$(\alpha_{yy}+\alpha_{zz})/2(=\alpha_{\perp}^0)$
<i>gg</i>	198.95	234.69	179.57	207.13
<i>gt</i>	203.49	244.17	168.47	206.32
<i>tg</i>	212.51	236.61	166.85	201.73

**表 5.2.** 完全配向した CTA の繰り返し単位のモノマーモデルの、配向方向に平行および垂直な方向についての固有屈折率。

	$n_{\parallel}^0$	$n_{\perp}^0$	$\Delta n^0(\times 100)$
<i>gg</i>	1.5068	1.5241	-1.72
<i>gt</i>	1.5174	1.5233	-0.60
<i>tg</i>	1.5362	1.5136	2.26

これらの値は、異なる側鎖構造 *gg*, *gt*, *tg* について算出した。また、固有配向複屈折  $\Delta n^0 = n_{\parallel}^0 - n_{\perp}^0$  も示す。

### 5.3.2. 一軸延伸フィルムモデルの複屈折の評価

CTA フィルムの複屈折を評価するためには、フィルム中の分子配向と CTA 鎖の側鎖の配座構造を知る必要がある。すなわち、CTA の繰り返し単位がフィルム中でどの程度配向しているか、フィルム中での *gg*, *gt*, *tg* の三つのコンフォメーションの割合がどの程度であるかという情報が、複屈折を評価する上で必要である。この情報を得るために、延伸過程におけるフィルム中のポリマーの配向挙動を調べるために MD 計算を実施した。配向挙動は、フィルム中のモノマー単位の *x* 軸と *X* 軸の間の配向角を解析することにより評価した。これらの角は  $\Theta_{xX}$  と表記する。分子鎖中の全てのモノマーについて  $\cos\Theta_{xX}$  の値を計算し、各ステップにおいて、それらの二乗平均を評価した。同様に、シミュレーション中の各ステップにおいてフィルムの延伸率もまた解析した。



## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

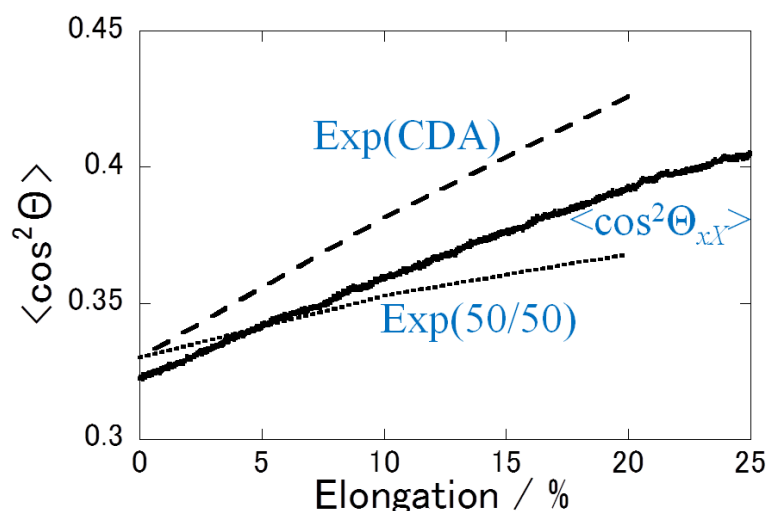


図 5.3. 配向角の余弦の二乗平均、 $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ の延伸率に対するプロット。Nishio らによる、CDA(DS=2.18)と CDA(DS=2.18)/PVP(50/50 組成)のポリマーアロイについての $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ の実験値についても、Exp(CDA)と Exp(50/50)としてプロットした。<sup>5</sup>

延伸率は $(X(t)-X(0))/X(0)$ で評価した。ここで  $X(t)$ は時刻  $t$ における  $X$  軸方向のセルの大きさであり、 $X(0)$ は初期のセルの大きさである。配向角の余弦の二乗平均のフィルムの延伸率に対するプロットを図 5.3 に示す。シミュレーションの初期において、CTA 鎖はランダムに配向していることを考えると、 $\langle \cos^2 \Theta_{xx} \rangle$ の値は 0.33 になるはずである。これは図 5.3 において観測されている。フィルムの延伸に伴い、 $\langle \cos^2 \Theta_{xx} \rangle$ の値は増加した。これは、モデルの延伸率に伴って分子鎖が  $X$  軸方向に配向していることを示唆している。私たちの知る限りでは、セルロースアセテートの $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ の実験値は、Nishio らによる Cellulose diacetate(CDA)と CDA と poly(N-vinylpyrrolidone)(PVP)のポリマーアロイについて $\langle \cos^2 \Theta_{xx} \rangle$ を測定した例を除いては存在しない。<sup>5</sup> これらの実験値もまた図 5.3 にプロットした。CDA(DS=2.18)の場合、 $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ の実験値は、CTA の計算値よりも大きい。一方、CDA に PVP を混合することにより $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ の実験値は減少する。Nishio らは、混合フィルムの実験において、より高い置換度 DS=2.48 をもつセルロースアセテートを用いると、配向度は減少したと述べている。アセチル基の置換度が異なり、分子鎖の長さも実験と異なるため、これらの実験値と本研究の計算値とを直接比較することはできないが、計算値は実験値と良い一致を示し、このことから本研究におけるモデルの妥当性を確認することができる。配向過程における、CTA の 6 位のアセチル基の側鎖のコンフォメーションを調べるために、二面角  $\chi$  の分布の延伸率に対する依存性を解析した。

5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

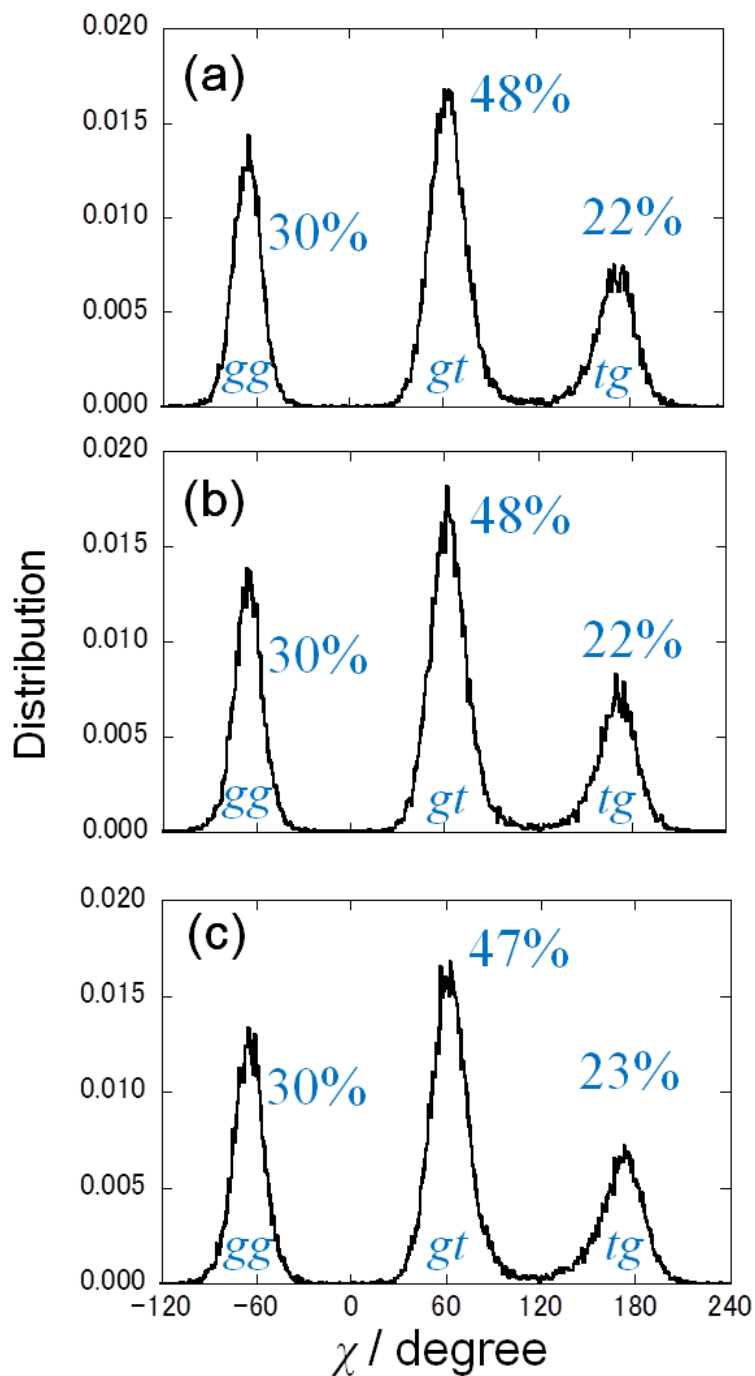


図 5.4. 二面角  $\chi$  の分布の延伸率に対する依存性。延伸率 0%, 10%, および 25%における二面角分布を(a), (b), および(c)にそれぞれ示す。各延伸率における *gg*, *gt*, および *tg* の百分率を図中に示す。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

延伸率が 0,10,25%の時の *gg*, *gt*, *tg* コンフォメーションの分布を算出し、その結果を図 5.4.(a) から(c)に示した。延伸率 0%における *gg:gt:tg* の分布は 30:48:22 であった。すなわち、C6 位のアセチル基は主に *gt* 配座をとる。延伸率 10%における分布も 25%における分布も 0%における結果とほぼ同じであった。このことは、延伸速度  $10^8\text{s}^{-1}$  の条件下において、側鎖のコンフォメーションは制限されておりフィルム延伸プロセスの影響を受けないことを示している。実際に、任意に選んだ C6 位のアセチル基の回転の時間変化を解析すると、それは延伸過程において振動するが、初期の位置にとどまっていることがわかった。延伸過程は非平衡過程であるので、アセチル基の回転は延伸速度に依存するかもしれない。これらの依存性についての議論は将来の研究において検討したい。

延伸過程における CTA の主鎖コンフォメーションについても解析を行った。主鎖のコンフォメーションは主に  $\phi(\text{C2-C1-O1-C4}')$  と  $\psi(\text{C1-O1-C4}''-\text{C3}')$  で決定されるので、これらの分布をトラジェクトリから求めた。延伸率 0%, 10%, 25%における  $\phi$  および  $\psi$  の分布を図 5.5(a) から(c)に示す。延伸過程において、それらの分布はほぼ保たれていることが分かる。しかしながら、分子鎖のコンフォメーションは延伸過程において変化しシフトしていることが、分子鎖の動きを調べることからわかる。このことは、延伸過程において分子鎖のコンフォメーションは変化するが、二面角  $\phi$  および  $\psi$  の分布は保たれることを示している。分子鎖全体のコンフォメーションの変化を分子鎖の末端間距離を測定することにより評価した。末端間距離は、CTA 分子の還元末端の C1 原子と非還元末端の C4 原子との間の距離として評価した。シミュレーション時間中の 64 本の分子鎖の挙動を、初期構造と最終構造における末端間距離の差として図 5.6 に示した。図 5.6 より、シミュレーション前と後で末端間距離が大きく変化していることがわかる。これは、 $\phi$  および  $\psi$  の分布は変化がないにも関わらず、分子鎖全体のコンフォメーションは変化していることを示す。32 本の分子鎖については末端間距離がシミュレーション時間中に増加し、その他の分子鎖については減少したことが図よりわかる。末端間距離が増加する場合と減少する場合についてのコンフォメーション変化の典型的な例を図 5.7 に示す。この図において、第 9 番目の分子鎖と第 37 番目の分子鎖を例として示した。第 9 番目の分子鎖の初期構造は、延伸方向である X 軸方向に配向している。この場合、図 5.7(a)に示すように、延伸後の構造は直線的になる。一方、第 37 番目の分子鎖は延伸方向である X 軸に対して垂直に配向している(図 5.7b)。この場合、分子鎖は X 軸方向に対して大きなコンフォメーション変化は見せない。その代わりに、分子鎖は Z 軸方向に対して短くなることが、図 5.7(c)に示すように、分子鎖の構造を X 軸方向から眺めるとはっきりわかる。この第 37 番目の分子鎖のコンフォメーション変化は、X 軸方向に沿った一軸延伸の間に生じる、Y および Z 軸方向の圧縮によって生じる。すなわち、延伸率が 25%以下においては、分子鎖の配向挙動は初期構造における配向に依存する。同様な高分子鎖の配向挙動は、先行研究における外部電場下の計算においても観測されている。<sup>30</sup>

5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

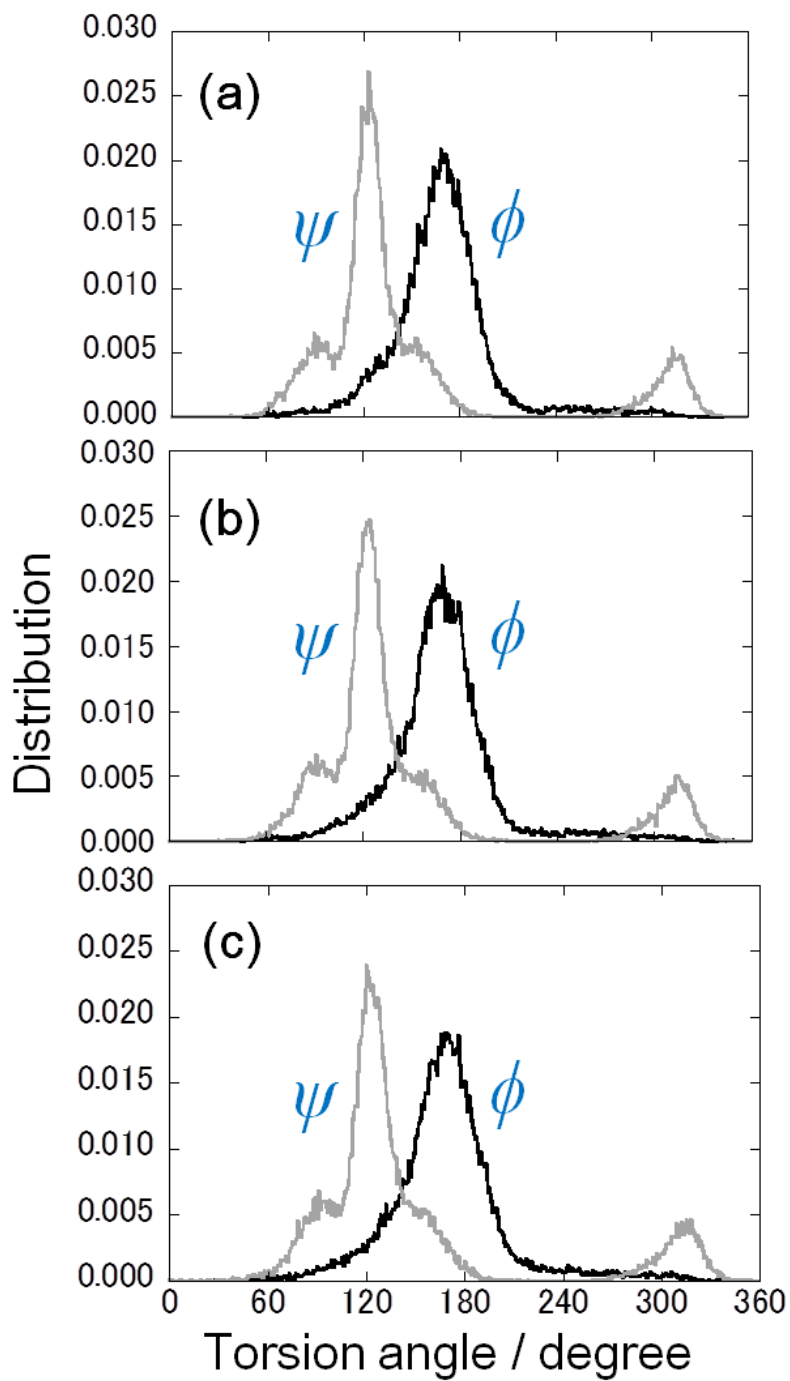


図 5.5. 延伸率(a)0%, (b)10%, および(c)25%における二面角  $\phi$  および  $\psi$  の分布。

5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

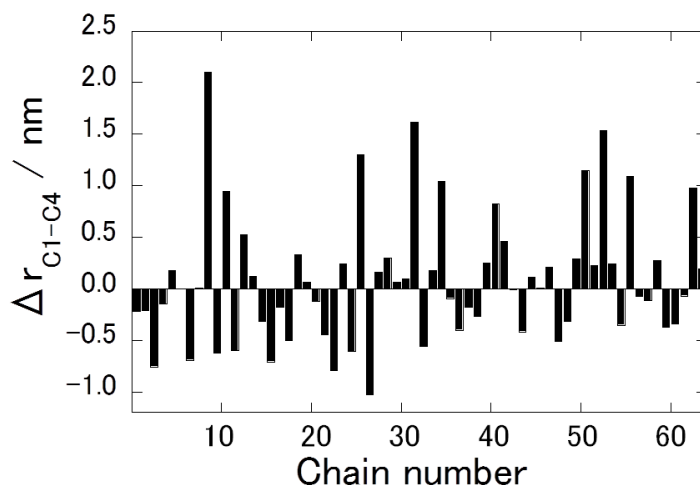


図 5.6. 64 本の全ての分子鎖についての、シミュレーション初期の末端間距離(最初の 1ps の平均)と最終の末端間距離(最後の 1ps の平均)の差 $\Delta r_{C1-C4}$ を示す。分子鎖には 1 から 64 までの番号をランダムに付けてある。

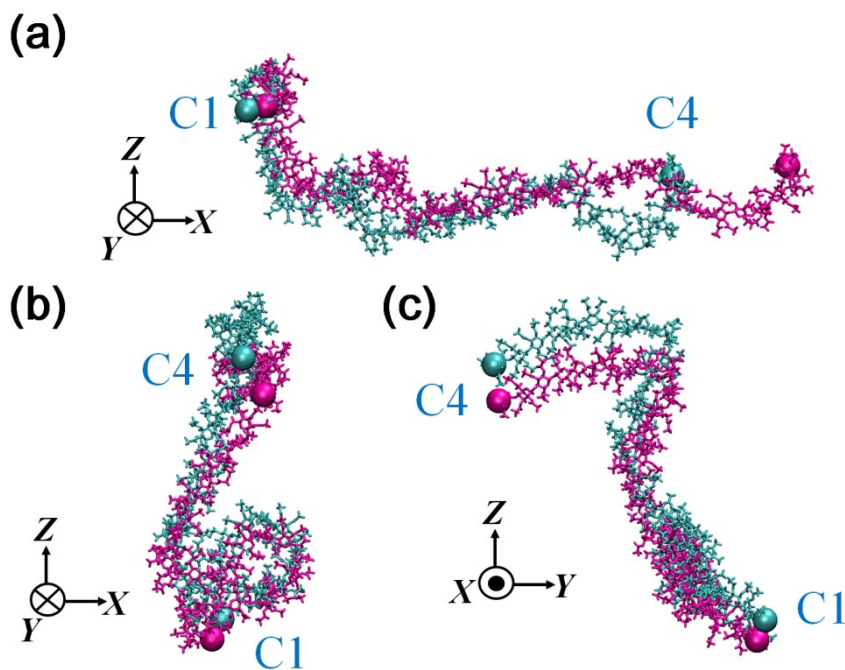


図 5.7. 第 9 鎖(a)と第 37 鎖(b および c)の初期構造と最終構造のスナップショットを示す。第 37 鎖のスナップショットはそれぞれ X 軸方向(b)と Y 軸方向(c)にそって眺めたものである。初期構造と最終構造はそれぞれ青と赤でしめしてあり、末端の C1 と C4 はそれぞれ球で表示してある。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

CTA フィルムの配向複屈折を、上述の解析で得られたコンフォメーションと配向の情報を基に評価した。CTA モノマーの固有配向複屈折を用いて、一軸延伸フィルム of 配向複屈折は以下のように表される。

$$\Delta n = f \cdot \Delta n^0 = \frac{1}{2} \left( 3 \frac{1}{N} \sum_i \cos^2 \Theta_{x_i X} - 1 \right) \Delta n^0 \quad (5.5)$$

ここで、 $f$ は配向関数であり、 $N$ はCTA モノマーの総数、 $\Theta_{x_i X}$ はモノマーのセグメント  $i$  の  $x$  軸とフィルムの  $X$  軸のなす角である。<sup>31-33</sup> 式(5.5)中において、余弦はフィルム中の全てのセグメントについて平均をとっている。フィルム中のCTA 鎖の繰り返し単位は、6位のアセチル基において、三つのコンフォメーションのいずれかをとる可能性を有しているため、これらのコンフォマーの複屈折に対する異なる寄与を考慮する必要がある。異なる構造や異なる成分を含む物質の複屈折は、それらの構造や成分からの異なる寄与の簡単な和として表現することができるので、 $gg$ ,  $gt$ ,  $tg$  コンフォマーを異なる配向複屈折をもつ三つの成分と考えれば、CTA の配向複屈折は式(5.6)で近似できる。<sup>5,34-37</sup>

$$\Delta n = c_{gg} \Delta n_{gg} + c_{gt} \Delta n_{gt} + c_{tg} \Delta n_{tg} = \sum_{\chi} c_{\chi} f_{\chi} \Delta n_{\chi}^0, \quad \sum_{\chi} c_{\chi} = 1 \quad (5.6)$$

ここで、 $c_{\chi}$ ,  $f_{\chi}$ ,  $n_{\chi}^0$  は  $\chi=gg, gt, tg$  のコンフォマーの分布率、配向関数、固有配向複屈折である。全てのコンフォマーの配向関数が等価である ( $f_{gg}=f_{gt}=f_{tg}=f$ ) と仮定すると、配向フィルムの配向軸に沿った全体の複屈折は式(5.7)で表される。

$$\Delta n = f \sum_{\chi} c_{\chi} \Delta n_{\chi}^0 \quad (5.7)$$

配向関数  $f$  は  $\cos^2 \Theta_{xX}$  の解析結果に基づいて算出できる。この配向複屈折の計算結果を表 5.3 に一覧で示す。延伸前のCTA フィルムはほとんど配向複屈折を持たないことがわかる。これは、モデル中のCTA 分子の配向が、アモルファス中では完全にランダムであることを示している。CTA フィルムの配向複屈折は配向度の増加に伴い、マイナスに増加する。比較のために、延伸率 10%, 20%, 30% におけるCTA フィルムの複屈折の実験値も表 5.3 に一覧で示した。<sup>3</sup> これらの結果と比較すると、本研究における計算値は、実験値と比べて少し小さいが、定性的に良く一致していることがわかる。これらのシミュレーションから、配向複屈折が負となるのは、主にCTA の繰り返し単位が  $gg$  構造と特に  $gt$  構造をとるためであると考えられる。

## 5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

表 5.3. フィルムの各延伸率について、配向角の余弦の二乗平均 $\langle \cos^2\Theta \rangle$ 、配向度、CTA フィルムの配向複屈折 $\Delta n$ を示す。

Elongation ratio	0%	10%	25%	30%
$\langle \cos^2\Theta_{xX} \rangle$	0.3223	0.3591	0.4047	-
f	-0.0166	0.0386	0.107	-
$\Delta n(\times 10^3)$	0.051	-0.12	-0.30	-
$\Delta n(\times 10^3)$ (Exp.) <sup>3</sup>	-	-0.5	-	-0.8

### 5.4. 結論

一軸配向 CTA フィルムの配向複屈折を評価するために計算化学的手法を適用した。CTA の主要な側鎖コンフォメーションである *gg*, *gt*, *tg* の三つの構造をもつ CTA の繰り返し単位について、分極率テンソルを DFT 計算によってそれぞれ評価した。算出した分極率テンソルを楕円体近似の下で Clausius-Mossotti の式を用いて固有複屈折に変換した。CTA フィルム全体の複屈折を、MD 計算によって得られた主鎖の配向を考慮して算出した。CTA フィルムの配向複屈折は負の値を持ち、これは CTA の側鎖の配向の重要性を示している。先行研究において、側鎖のコンフォメーション *gg*, *gt*, *tg* は溶媒効果によって溶媒の種類に依存することが分かっている。フィルム製造の工程において、原料 CTA を初めに溶解し、その上でフィルムに成型される。この結果は、溶媒和と CTA フィルムの成型プロセスによって、CTA フィルムの複屈折をコントロールできる可能性を示唆している。溶液中における CTA 分子周りの溶媒和に加え、成型過程における、溶媒和構造と CTA フィルムの複屈折との関係について更に検討を進めていきたい。

### 5.5. 参考文献

1. Shibata, T. *Macromol. Symp.*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
2. Gedde, U.W. *Polymer Physics*; Kluwer academic publishers: Dordrecht, 2001.
3. Songsurang, K.; Miyagawa, A.; Manaf, M. E. A.; Phulkerd, P.; Nobukawa, S.; Yamaguchi, M. *Cellulose*, **2013**, *20*, 83-96.

5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

4. Sata, H. *Macromol. Symp.*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
5. Ohno, T.; Nishio, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3468-3476.
6. Yu, I.; Ueda, K.; Nakayama, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 529-539.
7. Yu, I.; Iwata, K.; Ueda, K.; Nakayama, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2285-2292
8. Hayakawa, D.; Ueda, K.; Yamane, C.; Miyamoto, H.; Horii, F. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 2940-2947.
9. Matsuda, S.; Ando, S. *J. Polym. Sci.* **2003**, *41*, 418-428.
10. Yorifuji, D.; Ando, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7583-7593.
11. Atkins, P. W. *Physical chemistry sixth edition*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
12. Sikorski, P.; Wada, M.; Heux, L.; Shintani, H.; Stokke, B. T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4547-4553.
13. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. Lee, S. ; Rutledge, G. C. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 3096-3108.
15. Rahman, R. ; Foster, J. T. ; Haque, A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5344-5353.
16. Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43-56.
17. Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306-317.
18. van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. *J. Comp. Chem.* **2005**, *26*, 1701-1718.
19. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435-447.
20. Pronk, S.; Páll, S.; Schulz, R.; Larsson, P.; Bjelkmar, P.; Apostolov, R.; Shirts, M. R.; Smith, J.



5.セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係

- C.; Kasson, P. M.; van der Spoel, D.; Hess, B.; Lindahl, E. *Bioinformatics* **2013**, *29*, 845-854.
21. Parrinello, M.; Rahman, A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1196-1199.
22. Nosé, S. *J. Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255-268.
23. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511-519.
24. Hoover, W. G. *Phys. Rev.* **1985**, *A31*, 1695-1697.
25. Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089-10092.
26. Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577-8592.
27. Palma, R.; Zuccato, P.; Himmel, M. E.; Liang, G.; Brady, J. W. *Glycosyl Hydrolases for Biomass Conversion* **2000**, *112*.
28. Kuttel, M.; Brady, J. W.; Naidoo, K. J. *J. Compt. Chem.* **2002**, *23*, 1236-1243.
29. Bogan, R. T.; Kuno, C. M.; Brewer, R. J.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley and Sons: New York, 1979.
30. Ueda, K.; Iizumi, N.; Sakomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *32*, 430-434.
31. Hermans, P. H. ; Platzek, P. *Kolloid Z.* **1939**, *88*, 68-72.
32. Müller, F. H. *Kolloid Z.* **1941**, *95*, 306-322.
33. Kuhn, W.; Grün, F. *Kolloid Z.* **1942**, *101*, 248-271.
34. Taylor, G. R. ; Darin, S. R. *J. Appl. Phys.* **1955**, *26*, 1075-1079.
35. Stein, R. S.; Norris, F. H. *J. Polym. Sci.* **1956**, *XXI*, 381-396.
36. Yamaguchi, M.; Okada, K.; Manaf, M. E. A.; Shiroyama, Y.; Iwasaki, T.; Okamoto, K. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9034-9040.
37. Manaf, M. E. A.; Tsuji, M.; Shiroyama, Y.; Yamaguchi, M. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 3942-3949.

### 6.1. 総括と将来の展望

本論文では、「計算化学を用いたセルロースおよびセルロース誘導体の構造と特性の評価」と題し、計算化学的手法を用いて、1) セルロース I $\beta$  型および II 型結晶中の水素結合の構造とダイナミクス、2) セルローストリアセテート II 型結晶の溶解メカニズム、3) セルローストリアセテートのアモルファス構造中の分子構造と複屈折の関係、について検討し、これらを明らかにすることができた。本研究の中では、これらの 3 つの課題を検討するに加え、それぞれの課題に応じた計算方法の選定や独自の解析方法を考案することができた。本論文において適用した計算方法・解析方法は、今後セルロース・セルロース誘導体だけでなく、様々な高分子化合物に応用できる可能性がある。

3 章において述べたスペクトル解析は、分子シミュレーションの分野では、従来から古典 MD を用いて行われてきた方法であるが、本論文では第一原理 MD を用いてこれを行った。本論文における研究結果から、第一原理 MD によりスペクトル解析を行うことで、実験をよく再現し、なおかつ実験では知り得ない詳細な構造やダイナミクスを知ることが分かった。セルロース以外の低分子系では、勿論他の研究者によって第一原理 MD を用いた解析が行われているが、これらの例が活発に報告され始めたのは比較的最近になってからである。<sup>1</sup> 高分子結晶に適用した例はほとんどないため、セルロース以外の高分子についても同手法を偏光を用いた赤外分光法と組み合わせることで、高分子結晶における詳細な構造やダイナミクスのより進んだ理解が可能になると期待できる。

セルロース科学の分野において現在特に興味をもたれている課題に、セルロースの構造形成がある。4 章において述べた溶解メカニズムの検討は、今後計算手法を工夫することで、セルロースの構造形成に関する研究への応用が期待できる。高分子の構造形成は、時間的にも空間的にも極めて大きなスケールで生じる現象である。このため、これをモデル化することは、実は最も困難な課題である。近年、計算化学の分野で注目を集めるトピックとして、マルチカノニカルシミュレーションがある。この中で、レプリカ交換法は、タンパク質のフォールディング等に適用されており注目されているが、最近、温度ではなく相互作用パラメータについてレプリカを作る方法が提案されている。<sup>2</sup> このような計算化学における新手法を適用することで、セルロースの構造形成の問題に挑戦できるのではないかと期待される。

固体高分子中の分子配向は、理論および実験の分野で様々な研究が行われてきた。例え

## 6. 総括

ば、Roe や Nomura による配向関数の球面調和関数による展開は、計算化学においても適用が可能である。<sup>3,4</sup> 本論文の 5 章においては、一軸配向のみを評価したが、実際には配向関数のより高次の項を評価することが可能である。本論文で考案した解析手法を発展させることで、高分子の様々な光学特性の計算化学による検討が可能になると期待出来る。高分子分野における計算化学的な検討は、高分子の分子量の大きさのために、全原子モデルを用いて検討することは難しかった。しかしながら、電子計算機の発展により、現在は一般的なパーソナルコンピュータでも 100 量体を超える分子モデルの計算が可能である。例えば実際のセルロース鎖は、微結晶セルロースや再生セルロースで 200 量体以上程度と言われている。<sup>5</sup> 従って、計算コストの課題は未だに残るが、実物とほぼ同等のモデルでの計算が可能となりつつある。理論・実験の分野で明らかにされてきた課題について、計算化学によって再検討することで、高分子の配向やそのダイナミクスに関する理解が更に深まると期待できる。

高分子科学の分野における計算化学は、近年の電子計算機の発展によって、これから盛り上がりを見せる分野であると期待される。現在は実物大の分子の計算が漸く可能になった段階であるが、将来的には計算機を用いた高分子材料の分子設計も可能であると推測される。しかし、これらを実現するためには、計算化学の手法をそのまま適用するだけでなく、これまでに高分子科学の理論・実験の分野で築かれてきた、巨大分子特有の扱い方や考え方を、計算化学に適用する必要がある、計算方法を更に工夫していく楽しみが残されている。近年の目まぐるしい電子計算機の発展に後れをとらぬよう、高分子科学における計算化学の解析手法を先回りして準備しておく必要がある。

### 6.2. 参考文献

1. Martinez, M.; Gaigeot, M. -P.; Borgis, D.; Vuilleumier, R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144106.
2. Itoh, S. G.; Okumura, H. *International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nosé Dynamics 30 Years*, P-26, Tokyo, 2014.
3. Roe, R. J. and Krighbaum, W. R. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2608-2615.
4. Nomura, S.; Kawai, H.; Kimura, I.; Kagiya, M. *J. Polym. Sci. A-2*, **1970**, *8*, 383-400.
5. *Cellulose no jiten*; Asakura shoten: Tokyo, **2008**.

## 謝辞

研究全般にてご指導をいただきました、横浜国立大学教授上田一義先生に心より感謝いたします。計算化学とは何か、計算の行い方、モデル化の方法、論文の書き方といった研究の進め方について、大変詳しく教えていただきました。また、通常の研究活動に加え、国際学会、海外留学等の機会を頂き、大変充実した6年間を過ごすことができました。更には、各種申請書の作成方法、英文メールの書き方、共同研究の進め方など、研究活動を行う上で必要な事の全てを教えていただきました。

論文審査をしてくださった、横浜国立大学教授榊原和久先生、横浜国立大学教授渡邊正義先生、横浜国立大学准教授大山俊幸先生、横浜国立大学講師迫村勝先生に心より感謝申し上げます。

神戸女子大学教授山根千弘先生、横浜国立大学博士研究員宮本ひとみ博士には、共同研究を通し、セルロースの溶解について様々な事を教えていただきましたことを感謝いたします。京都大学名誉教授堀井文敬先生には、共同研究を通し、セルロース全般に関する様々な助言をいただきましたことを感謝いたします。

フランス国立科学研究センター植物高分子科学研究所の Karim Mazeau 博士と西山義春博士には、留学の機会を頂き、共同研究を通してセルロース結晶やモデリングに関する助言を頂きましたこと感謝いたします。

横浜国立大学研究教員の河野雄次先生、横浜国立大学非常勤講師の栗原庸次博士には、計算化学特に量子化学について様々な助言をいただきましたことを感謝いたします。

研究その他様々な場面で、議論していただきました友人に感謝いたします。

最後に、私を信頼し、応援してくださった両親および家族に心から感謝申し上げます。

2015.3.31 早川 大地