

## 私の計算化学事始

ルモックス技研 志賀昭信

暇があるとはいえ先も見ず無謀にもノート PC で固体触媒表面上での反応機構をあれこれ考えている。ミイラ採りがミイラになるに違いない、でも根気よくやれば理科室にある顕微鏡でも微生物の新種が見つかるように、ちょっとしたものが見つかるかもしれない、そんなこと考えながら続けている。大掛かりなハード、ソフトはなくてもノート PC で思考実験の試行錯誤ができるようになった。

こうして計算化学を続けられるのは多くの方々のお蔭であることは申すまでもない、私を計算化学に導いて下さった多くの方を思い出しながら計算化学に足を踏み入れた顛末を述べる。

## 1. PIO との出会い

1970年代いわゆる高度経済成長期に住友化学愛媛でポリプロピレン用触媒の開発を担当していたが、触媒開発に何か理論的指針が欲しいと思っていた。77年には菊園さんから分子軌道法の手ほどきを受けたし、註[1] 触媒誌に掲載された斉藤泰和先生の総説「触媒研究における量子化学」におおいに触発されていたし、[1] 福井謙一先生の高名な著書：「化学反応と電子の軌道」には量子化学的方法の有用性に憧れのような気

持ちも抱いていた。[2]

註[1] 77年に菊園康雄さん(1974年京大工石油化学科修士、愛媛に配属)から分子軌道法について個人的に懇切丁寧な授業を受けた。“私は大学で硫黄の計算をしていました、チタンはまだ大変でしょうがコンピュータはどんどん性能が上がります、もう少し待てばいいでしょう”が彼のコメントであった。

1980年夏だったと思う。当時、Solvay 三塩化チタンの導入とそれを使ったプロピレン重合新プロセスのスタートが終わり、さあこれから独自の触媒開発を・・・との時機であった。

そう直接お話を聞こう！お願いしたのが京大工学部石油化学科福井研究室の助手をしておられた藤本博先生である。“この年末に東京で開かれる量子化学の国際会議（福井先生が組織委員長）の準備で忙しいがそれが終わってからであれば”との丁寧なお返事をいただく。翌81年5月、四国愛媛新居浜の地で伺ったのが国際会議で発表された最新のお話、今おもえば PIO 理論であり、エチレン重合反応の PIO 解析であった。[3] 思い描いていたものがハッキリと

した形となってそこにあった。

なんとか自分で PIO 計算をしてみたい。先生に何うと“分子軌道法は拡張ヒュッケル法として PIO 計算は私のコードをお使い下さい”と。分子軌道法、コンピュータ、プログラミングどれも無案内、どうすればいいのだろう・・・、模索を続ける。

その年の秋、日本中が福井先生の日本初のノーベル化学賞で沸き立つことになる。

## 2. PIO とは

化学反応の過程を軌道相互作用の過程として眺めると、反応に関わる基質と触媒の分子軌道は変形に伴って混合し、軌道相互作用によって最大の安定化が得られるように変化・局在化していることがわかる。藤本は相互作用をしている分子系を二つのフラグメント分子に分割し相互作用を各フラグメント分子の分子軌道を用いて相互作用軌道対(Paired Interacting Orbitals (PIO))として表現する方法を提唱した。[3] 基質と触媒は変形しながら TS となるための軌道(互いの PIO)を作り出し、この PIO の重なりを強めることによって TS へ、そしてさらに生成物へと変化してゆくことになる。こうして触媒反応経路上での基質と触媒の構造が持つ意味を PIO で解析すれば触媒反応の本質を理解することができ、その経験を積みれば PIO を使って触媒活性の予測も可能となるだろう。

PIO 計算手順は文末に示す。註[2]

## 3. LUMMOX の由来

藤本先生から教えていただいた PIO 計算をどうすれば自分の職場で実現できるか。82年夏、住友化学技術計算部の吉田元二さ

ん(故人)がコンピュータケミストリ統合システムを提案、承認され開発が始まった。

註[3] それを聞きつけ吉田さんに話してみると、“MO をシステムに入れようと思っ

ているのだがユーザーが見当たらない、丁度良かった、ぜひ組み入れましょう”とのこと、渡りに船、EHMO(ICON 8)を基にした PIO 計算結果が本社計算機センターの大型計算機から得られるようになる。吉田さんを中心にして始まった全社横断的なコンピュータケミストリ研究会でも PIO は構造活性相関とともに話題提供のスターであった。

註[3] NEC(株)との共同開発により日本初の統合計算化学システム、商品名：ACACS™となった。

一方、コンピュータの進展は目覚しく 80年代後半になるとデスクトップ PC の時代に入り職場でも NEC-98 が一人一人に行き渡りだした。当然 PIO の 98 版が欲しくなる。開発してくれたのが菊園さんと勝見さんである。あらためて EHMO-PIO の住友化学版を FORTRAN で書き下したのが菊園さん、それを C 言語と C++言語で 98 版に仕上げたのが勝見さんで LUMMOX (Least Unified Meta Molecular Orbitals Calculation System の略で最後の CS を X に変更したものは勝見さんの命名である。これ一つあれば PIO 計算のできる最小の統合システムとの意味、98 の画面上に PIO の等高線図が現れたときにはその手軽さに感激した。爾來、私にとって欠かせない座右の道具となっている。註[4]

註[4] 菊園さんは EHMO(ICON 8)の著作

権者である Roald Hoffman 教授に LUMMOX を送付、著作権問題はないとの了解を得た。

時は過ぎ、Windows の時代に入る。Windows 版にリニューアルし LUMMOX™ として社外ユースの道を整えたのは本木隆夫さん(故人、旧コンピュータケミストリ研究会メンバー)である。[4] 菱化システム(株)に扱っていただき PIO の HP や PIO 研究会の開催を通じて少しずつ世に知られた、現在は Winmostar©にもインストールされている。[5]

#### 4. 固体触媒反応の計算化学

計算化学の利点はモデルを立てて議論を進めるから触媒反応では特に実験化学者と計算化学者の対象の認識のずれが小さくなることだろう。固体触媒の計算化学は固体触媒表面のモデリングから始まる、ところがこれが大変厄介である。通常クラスターモデルあるいは周期境界条件を課したスラブモデルが用いられるがモデルサイズをどう決めればよいのか？より現実的にしようとすればモデルの原子数はアッという間に 1000 を超え、活性サイトと基質の配列の組合せも考慮しなければならずとてもまともな方法ではポテンシャル曲面の探索はできなくなる。

そこで探索には触媒系ごとに特有の方法を編み出さねばならず、それには多大の試行錯誤が必要なので計算化学自体に“知恵と工夫：計算機実験”が必須となる。

註[2] PIO の計算手順

i) モデル(合体系[C])をフラグメント[A]とフラグメント[B]に分割し、[C]、[A]及び[B]の分子軌道を求める。

これは工業触媒のほとんどが固体触媒であることを考えると実験化学者、計算化学者を問わず触媒のことをよく心得たシニア層の研究者、技術者にもチャンスが提供されていると云えるのではなかろうか。

固体触媒反応に PIO を適用して 1) PIO の拡がりによるクラスターサイズの決定法、2) PIO が類似するように反応物と生成物側から構造を変化させることにより遷移状態を想定し、エネルギーバリアを見積もる方法 [6] を試しているがその手強さに四苦八苦している。

藤本先生との会話の断片から・・・「計算は打ち出の小槌ではありませんよ」「エェッ??」「欲しいもの、出ろ、ポン！とはいきませんから」・・・

- 1) 斉藤泰和, 触媒, **20**, 313 (1978)
- 2) 福井謙一, [化学反応と電子の軌道], 丸善 (1976)
- 3) H. Fujimoto, T. Yamasaki, H. Mizutani and N. Koga, J. Am. Chem. Soc., **107**, 6157 (1985)
- 4) T. Motoki and A. Shiga, J. Computational Chem., **25**, 106 (2004)
- 5) a) LUMMOX™, Ryouka System Inc. (Tokyo), b) <http://winmostar.com>
- 6) A. Shiga, J. Comput. Chem. Jpn, **13**, 181 (2014)

ii) (1)式によって[C]の分子軌道の被占軌道部分を[A]及び[B]の分子軌道（被占軌道群と空軌道群）を用いて展開する.

$$\Phi_f = \sum_{i=1}^m c_{i,f} \phi_i + \sum_{j=1}^{M-m} c_{m+j,f} \phi_{m+j} + \sum_{k=1}^n d_{k,f} \psi_k + \sum_{l=1}^{N-n} d_{n+l,f} \psi_{n+l}, \quad (1)$$

$$f = 1, 2, \dots, m+n,$$

iii) (2)式で定義される相互作用表現行列： $\mathbf{P}$ をつくる.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{i,k} & p_{i,n+l} \\ p_{m+j,k} & p_{m+j,n+l} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$p_{i,k} = q_{t,u} \sum_{f=1}^{m+n} c_{i,f} d_{k,f} \quad i=1 \sim m, k=1 \sim n$$

$$p_{i,n+l} = q_{t,u} \sum_{f=1}^{m+n} c_{i,f} d_{n+l,f} \quad i=1 \sim m, l=1 \sim N-n$$

$$p_{m+j,k} = q_{t,u} \sum_{f=1}^{m+n} c_{m+j,f} d_{k,f} \quad j=1 \sim M-m, k=1 \sim n$$

$$p_{m+j,n+l} = q_{t,u} \sum_{f=1}^{m+n} c_{m+j,f} d_{n+l,f} \quad j=1 \sim M-m, l=1 \sim N-n$$

ここで  $q$  は占有電子数である.

iv) (3), (4)式で変換行列  $U^A$  (for A) と  $U^B$  (for B) を求める.  $N$  個の固有値  $\gamma$  が求まる.

$$\tilde{\mathbf{P}} \mathbf{P} U^A = U^A \Gamma \quad (3)$$

$$U^B_{s,v} = (\gamma_v)^{-1/2} \sum_r^N p_{r,v} U^A_{r,v} \quad v = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

v) (5), (6)式で  $\mathbf{P} \mathbf{I} \mathbf{O}$  を求める.

$$\phi'_v = \sum_r^N U^A_{r,v} \phi_r \quad (\text{for A}) \quad (5)$$

$$\psi'_v = \sum_s^N U^B_{s,v} \psi_s \quad (\text{for B}) \quad (6).$$

これで合体系[C]に存在する  $N \times M$  ( $N < M$ ) 個の軌道相互作用が  $N$  組の相互作用軌道対で表現される.