

アカデミックプログラム [A講演] | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 15:55 ~ 16:45 🏢 [C]C302(第2学舎 2号館 [3階] C302)

[[C]C302-2vn] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：浦谷 浩輝、西村 好史

🎤 日本語

15:55 ~ 16:05

[[C]C302-2vn-01]

Crude adiabatic描像における共鳴・非共鳴Raman散乱理論

○八木 拓巳^{1,2}、大田 航^{1,3}、春田 直毅^{1,3}、佐藤 徹^{1,3} (1. 京大福井セ、2. 京大工、3. 京大院工)

🎤 日本語

16:05 ~ 16:15

[[C]C302-2vn-02]

コーク転移に対する基準振動解析に基づく反応経路探索法の研究

○中西 颯太¹、山中 秀介¹、川上 貴資¹、奥村 光隆¹ (1. 大阪大学)

🎤 日本語

16:15 ~ 16:25

[[C]C302-2vn-03]

ヘリセン類似分子の円偏光発光特性に寄与する因子の知識グラフを用いたデータ科学的解析

○菅波 祐介¹、藤波 美起登²、Mohamed Salem^{3,4}、滝澤 忍³、中井 浩巳^{1,2} (1. 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科、2. 早稲田大学理工学術院総合研究所、3. 大阪大学産業科学研究所、4. スエズ運河大学)

🎤 日本語

16:25 ~ 16:35

[[C]C302-2vn-04]

グラフを用いた結晶構造識別子の厳密性と頑強性に関する研究

○谷本 拓¹、村岡 恒輝¹、宗形 翼¹、中山 哲¹ (1. 東大)

🎤 日本語

16:35 ~ 16:45

[[C]C302-2vn-05]

周辺環境を考慮した原子のクラスタリングに基づくエネルギー勾配の精度評価

○宮崎 葵¹、中嶋 裕也^{2,3}、清野 淳司^{1,2} (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研、3. ENEOS株式会社)

Crude adiabatic 描像における共鳴・非共鳴 Raman 散乱理論

(京大福井セ¹・京大工²・京大院工³) ○八木 拓巳^{1,2}・大田 航^{1,3}・春田 直毅^{1,3}・佐藤 徹^{1,3}

A theory of resonance and off-resonance Raman scattering based on the crude adiabatic representation (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ²*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ³*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takumi Yagi,^{1,2} Wataru Ota,^{1,3} Naoki Haruta,^{1,3} Tohru Sato^{1,3}

Conventional theoretical studies of the Raman scattering are based on the Born-Oppenheimer representation¹. In the Born-Oppenheimer representation, vibronic coupling is considered by expanding the electronic wave function in terms of the time-independent perturbation theory, and this treatment is different from that for electron-photon coupling as a time-independent perturbation. In this study, a formula for the Raman scattering was obtained based on the crude adiabatic representation where the role of vibronic coupling is more straightforward than the Born-Oppenheimer representation. In the crude adiabatic representation, the electron-photon and vibronic coupling are expressed as time-dependent perturbations in the same way. In other words, in the crude adiabatic representation, the effect of the vibronic coupling on a radiative process is determined by the order of the vibronic coupling as a time-dependent perturbation, and furthermore, radiative and non-radiative² processes could be clarified by the order of the electron-photon coupling and vibronic coupling. Considering the vibronic coupling up to 1st-order, the Raman intensity was regarded as the sum of 2-photons and 2-photons-1-phonon terms, which are called the Franck-Condon term and the Herzberg-Teller term respectively.

Keywords : Raman Scattering; Vibronic Coupling; Crude Adiabatic Representation

従来の Raman 散乱強度理論の多くは Born-Oppenheimer 描像に基づき定式化されている¹⁾。Born-Oppenheimer 描像では振電相互作用は電子波動関数の定常摂動展開によって与えられ、時間依存摂動として扱われる電子-フォトン相互作用とは取り扱いが異なる。本研究では振電相互作用の役割がより明確な crude adiabatic 描像に基づき Raman 散乱強度の定式化を行った。Crude adiabatic 描像では振電相互作用と電子-フォトン相互作用は同様に時間に依存する摂動として扱われる。このように扱うことで、輻射過程に与える振電相互作用の効果はこの時間に依存する摂動の次数によって決まり、輻射・無輻射²⁾過程を電子-フォトン相互作用と振電相互作用の次数に従って分類できる。本研究では、Raman 散乱強度を電子-フォトン相互作用について二次、振電相互作用について零次の二次過程である Franck-Condon 項とさらに振電相互作用が一次加わった三次過程の Herzberg-Teller 項の和として表現した。

1) a) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1476. b) H. Ma, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 4474.

2) W. Ota, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoad020.

・ コープ転移に対する基準振動解析に基づく反応経路探索の理論的研究

(阪大院理¹) 中西颯太¹、山中秀介¹、川上貴資¹、奥村光隆¹

Theoretical investigation of chemical reaction pathways based on normal mode analysis for Cope rearrangements

(¹ Graduate School of Science, Osaka University)

Hayato Nakanishi¹, Shusuke Yamanaka¹, Takashi Kawakami¹, Mitsutaka Okumura¹

Keywords: chemical reaction pathways, cope rearrangement

化学反応経路の特定は分子設計の要であり、近年計算化学の分野では GRRM などの反応経路自動探索法が確立しつつあるが、反応経路の構造変化と活性化エネルギーの関係など解析はほとんど行われていない。

本研究では、反応物(RC)、遷移状態(TS)、生成物(PC)を結ぶ反応経路上の構造変化とエネルギー、結合次数との関係について、RC、PC の平衡構造、TS 構造での基準振動解析に基づき解析を行なった。対象は Cope 転位および Claisen 転移反応に限定した。結果、これらの反応は RC、PC 周辺の調和振動子モデルでよく近似できる領域、および TS 近傍で結合交代を伴う構造変化をする反応領域に分かれることがわかった。具体的には、調和振動子領域では低振動方向を主成分とし、反応領域ではその構造変化は調和振動子モデルからずれるが、TS 近傍で結合交代を起こす虚振動方向の構造変化に集約していくことが明らかになった。この基本的描像に対する置換基効果も検証した。

Identifications of reaction paths is essential for molecular design. In recent years, the automated search methods such as GRRM have been established in the field of computational chemistry. However, there are few studies on the analysis of the chemical reaction paths such as the relationship among the structural changes and activation energies of the reactants (RC), transition states (TS), and products (PC).

In this study, we investigated the relationship among the structural changes, bond-orders, and energies on the RC-TS-PC reaction paths based on vibration analyses of RC, TS, and PC structures. We limited the targets of the study to the Cope rearrangement and Claisen rearrangement reactions. We found from our computational results that the reaction paths of these reactions can be divided into three regions: two of which the reaction paths can be well approximated by the harmonic oscillator models at RC and PC structures, and the other in which the paths involves structural changes due to the bond alternations in the vicinity of TS structures. Specifically, in the harmonic oscillator regions, the reaction paths mainly consist of the lowest modes at RC and PC structures. In reaction region, the paths deviate from the harmonic oscillator models, but change the directions towards the imaginary directions at the TS structures, which correspond to the bond alternations. We also examined the substitution effects on this picture of the chemical reactions.

ヘリセン類似分子の円偏光発光特性に寄与する因子の知識グラフを用いたデータ科学的解析

(早大先進理工¹・早大理工総研²・阪大産研³・スエズ運河大⁴) ○菅波 祐介¹・藤波美起登²・Mohamed Salem^{3,4}・滝澤 忍³・中井 浩巳^{1,2}

Informatics analysis on molecular properties contributing to the circular polarized luminescence of helicene derivatives based on knowledge graph (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*, ³*SANKEN, Osaka University*, ⁴*Suez Canal University, Egypt*) ○Yusuke Suganami,¹ Mikito Fujinami,² Mohamed S. H. Salem,^{3,4} Shinobu Takizawa,³ Hiromi Nakai^{1,2}

A knowledge graph (KG) is a framework that represents the connections between concepts with graph structure. Recently, data-driven methods for discovering new scientific knowledge based on KG have attracted attention. In this study, KG-based data analysis methods are applied to clarify key factors of the circularly polarized luminescence (CPL) property of oxaza[7]dehydrohelicene derivatives, which are organic molecules with helicene-like structures and have possibility to exhibit high CPL property. A KG was constructed based on quantum chemical calculations of oxaza[7]dehydrohelicene derivatives and was utilized to analyze the CPL property.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Knowledge Graph; Helicene

知識グラフ (KG) は、概念の繋がりをグラフ構造で表現する枠組みである。近年、KG を用いて人間が解釈可能な形で知識を獲得するデータ科学的手法の開発が試みられている。本研究では、KG を分子物性の解釈へ応用する試みとして、有機分子の円偏光発光 (CPL) 特性に寄与する因子を探索した。Oxaza[7]dehydrohelicene はヘリセンに類似した構造を持ち、高い CPL 特性を示す有機化合物である。Oxaza[7]dehydrohelicene 誘導体の量子化学計算データ[1]から、Fig. 1 に示す KG を構築した。誘導体分子が有する置換基と置換部位、 S_0 および S_1 状態における 3 次元構造の情報、CPL 特性に關与する物性を KG に構造化した。KG の力学的シミュレーションによる解析から、ヘリセン骨格の縮環部分の二面角 d と励起状態の磁気遷移モーメント $|m|$ に關連が見出された。高い $|m|$ は高い CPL 特性に繋がり得る。Fig. 2 に縮環部分にメトキシ基を有する誘導体における d と $|m|$ を示す。青点は S_0 安定構造、橙点は S_1 安定構造における物性を表す。 S_0 安定構造では d と $|m|$ は相関が見られず、 S_1 安定構造では d と $|m|$ の間に相関を示す分子群が見出された。

[1] M. Fujiwara, M. Fujinami, M. S. H. Salem, S. Takizawa, and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **23**, 37 (2024).

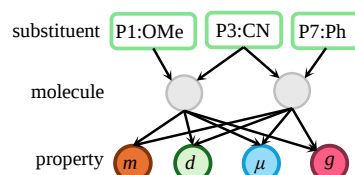


Fig. 1. Constructed KG for CPL of oxaza[7]dehydrohelicene.

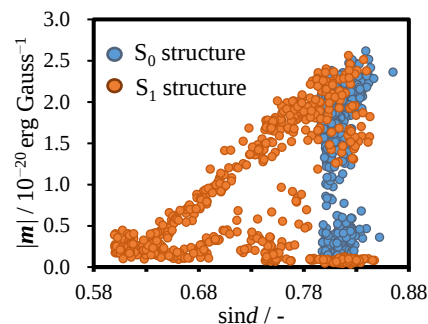


Fig. 2. Correlation between dihedral angle d and magnetic dipole moment $|m|$ in S_0 and S_1 optimized structures.

グラフを用いた構造識別子の厳密性と頑強性に関する研究

(東大院工¹⁾) ○谷本 拓¹・村岡 恒輝¹・中山 哲¹

Discriminability and robustness of crystal structure identifiers using graphs

(¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Taku Tanimoto,¹ Koki Muraoka,¹ Akira Nakayama¹

In recent years, numerous materials databases have been constructed, aggregating results from experiments and first-principles calculations. However, each database uses its own unique identifiers, making it challenging to utilize data across multiple databases. To integrate these distributed data, the development of structural identifiers is desired.

We have developed Graph ID, which assigns a unique identifier to crystal structures, enabling rapid identity determination. Graph ID converts a crystal structure into graph structures, repeatedly embedding coordination information into nodes. This method is less susceptible to numerical errors in atomic positions and symmetry breaking, and it can accurately determine topological differences in various crystal structures. We conducted a detailed accuracy verification of Graph ID using broad datasets, evaluating its precision and robustness. As a result, we identified rare pairs of structures that Graph ID could not distinguish. By applying these insights, we developed and validated multiple new structural identifiers with different levels of precision and robustness.

Keywords : *Graph; Materials informatics; Crystal structure; Graph isomorphism*

近年、実験や第一原理計算の結果を集約した材料データベースが多数構築されている¹⁾⁵⁾。しかしながら材料データベースはそれぞれ独自の ID を用いているため、複数のデータベースを横断してデータを利活用することは容易ではない。これらの分散したデータを統合するために、構造識別子を開発することが求められている。

当研究室では結晶構造に一意の識別子を与えることで、同一性を高速に判定する Graph ID を開発した⁶⁾。Graph ID は、結晶構造をグラフ構造に変換し、その頂点の配位情報を情報として埋め込むことで得られる。原子位置の数値的な誤差や対称性の崩れの影響を受けにくく、生成が高速であるという好ましい特徴があり、さまざまな結晶構造のトポロジー的差異を正確に判定することができる。本研究では、Graph ID の精度検証をより幅広いデータセットで詳細に行い、その厳密性と頑強性を評価した。その結果、Graph ID が見分けることのできないごく稀な構造ペアを見出した。その知見を応用することで、異なる厳密性と頑強性を持った複数の新規構造識別子を開発し検証と応用を行った。

1) Jain, A. *et al.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater.* **1**, 011002 (2013). 2) Zagorac, D. *et al.* Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Crystallogr.* **52**, 918-925 (2019). 3) Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B. & Wolverton, C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *JOM* **65**, 1501–1509 (2013). 4) Scheidgen, M. *et al.* NOMAD: A distributed web-based platform for managing materials science research data. *J. Open Source Softw.* **8**, 5388 (2023). 5) Calderon, C. E. *et al.* The AFLOW standard for high-throughput materials science calculations. *Comput. Mater. Sci.* **108**, 233–238 (2015). 6) <https://matfinder.net>

周辺環境を考慮した原子のクラスタリングに基づくエネルギー勾配の精度評価

(早大先進理工¹・早大理工総研²・ENEOS 株式会社³) ○宮崎 葵¹、中嶋 裕也^{2,3}、清野 淳司^{1,2}

Evaluation of Errors in Energy Gradients via Data-Driven Clustering of Atoms Based on Local Environments (¹*Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Waseda Research Institute for Science and Engineering*, ³*ENEOS Corporation*) ○Aoi Miyazaki¹, Yuya Nakajima^{2,3}, Junji Seino^{1,2}

We have developed a method that utilizes machine learning to cluster atoms while considering their surrounding environments, enabling a pre-assessment of the computational accuracy for local molecular properties. In this study, we extended this method to evaluate energy gradients to assess the accuracies of various functionals and machine learning potentials.

Keywords : DFT functionals; Machine learning potential; Energy gradient; Clustering; Error database

【緒言】密度汎関数理論 (DFT) や機械学習ポテンシャル (MLP) において、精度は対象となる分子や物性に大きく依存する。我々はこれまでに、機械学習により周辺環境を考慮して原子をクラスタリングし、局所的な分子物性の精度を評価する手法を開発してきた。本研究では、当該手法を分子の各構成原子に対するエネルギー勾配へと拡張し、誤差データベースを作成することで、各汎関数および MLP の精度を評価した。

【方法】QM9 データセットから無作為に抽出した 5,000 分子に含まれる各原子種に対して DBSCAN によるクラスタリングを実行した。3,609 種の構造的・電子的記述子に対して次元削減を行い、最終的に、重みづけ原子中心対称関数・クーロン相互作用・d 軌道の総電子数・自然電荷の 4 つを使用した。DFT 計算では、基底関数として 6-31G(d)を、汎関数として 84 種類のを 6 つのカテゴリー (LDA, GGA, mGGA, Hybrid, RS, DH) に分類し、使用した。参照手法は MP2/cc-pVTZ を用いた。

【結果】本稿では、窒素原子 (5,929 個) に対する DFT の結果を説明する。クラスタリングの結果、化学結合や隣接元素の違いなど、化学的な直観と対応する 20 個のクラスターに分類できた。Fig. 1 に、各汎関数におけるクラスター毎のヒートマップを示す。汎関数は各カテゴリーで平均絶対誤差 (MAE) が小さい 2 つ (LDA は 1 つ) を代表して示している。セル内の数値は各クラスターにおける MAE である。この結果から同じ汎関数でもクラスターによって MAE が大きいものがあり、精度評価において周辺環境の違いを考慮することが重要であることがわかる。また、ID15~17 は多くの汎関数で MAE が大きい。これらは窒素間に三重結合を有するため、複雑な電子状態を持ち、多くの汎関数において適切な記述が難しいことを示唆している。より詳細な結果や MLP への適用については当日に議論する予定である。

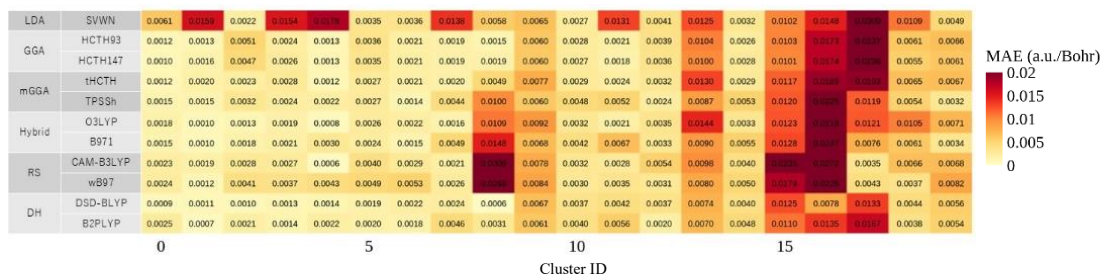


Fig. 1. Heatmap of MAEs for 11 functionals in 6 categories.