



Title	理学部化学教室および高分子学教室における大型計算機の利用
Author(s)	田所, 宏行
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1973, 11, p. 1-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65206
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

理学部化学教室および高分子学教室における大型計算機の利用

教育広報専門委員会森本委員長より理学部の化学系教室における大型計算機の利用状況について紹介するように依頼されたので、大型計算機利用頻度の高い研究室の方々にお願いして書いてもらったのがこの記事である。大型計算機をどのように利用しているかということを、特にセンター・ニュースの読者にとって参考になるようにといった主旨でまとめてもらったのであるが、形式の不そろい等については御了承をえたい。なお昭和47年度における理学部の利用状況はジョブ件数で全学の約10%，その中の約半数が化学教室および高分子学教室で使用されている。

(田所宏行)

燃焼熱測定による熱化学的研究

物性物理化学講座 崎 山 稔

有機化合物の燃焼熱測定は熱化学の主要な実験方法の一つであって、この結果から標準生成エンタルピーなどの熱力学量、更に分子内の結合エネルギーや歪エネルギーなどをも求めることができる。我々はさきに回転式の精密ボンベ熱量計を製作し、実験を行なっているが、これは現在の所、我が国では唯一のものである。

試料をボンベ内で燃焼させた時、その燃焼熱は、最終的には、各反応物、生成物が25°Cの熱力学的標準状態にあるとした場合の燃焼反応のエンタルピー変化として与えなければならない。しかし、実際の測定は、例えば30気圧の酸素中で（標準状態では1気圧）、23°C付近で試料に点火して最終温度が25°Cに達するように実験を行なうので、実験データを基にして上記の標準状態間の反応の場合の燃焼熱に換算する必要がある。図1はこの換算の手続を示す概念図である、状態AからBへの変化の内部エネルギー変化 ΔU が当面求めたい量である。そこで別の経路としての、一連の過程①-②-③-④-⑤を考え、これらの過程の内部エネルギー変化 ΔU_i ($i = 1 \sim 5$) の和として、上記の ΔU を求めるのである。（このうち、過程③の内部エネルギー変化 ΔU_3 だけが、実験から直接求められる）この計算の手続は次の通りである。

1) 状態 A1, B1 の各相の組成の決定。これは試料、補助物質の量や、酸素の圧力などの初期データから、必要な物理化学量の文献値を用いて段階的に計算して行くのであるが、この計算は数十段階にも及ぶ繁雑なものであり、しかも生成系の全圧力と気相中の CO_2 のモル分率は最初から一義的に決めることがないので、適当な値を仮定してつじつまが合うまでくり返し計算を行なって決定する必要がある。このような場合には、電算機の利用のありがたみは

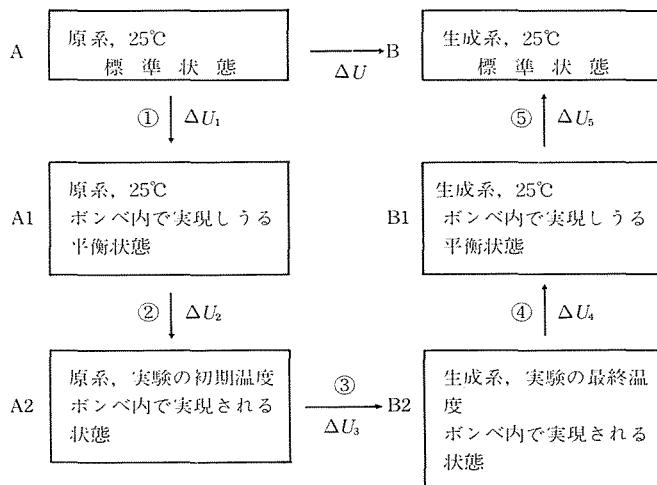


図1 標準燃焼エネルギー変化 ΔU を決定する手続き

大きいものがあり、従来はグラフから読み取ったデータもすべて適當な実験式におきかえて誤りなく計算させている。

2) ΔU_1 と ΔU_5 (Washburn の補正) の計算。1) で得られた結果を用いて計算する。

3) 温度上昇の計算。熱量計温度は、前期、反応期、後期、各20点づつを、0.00001°C の桁まで（有効数字7桁）水晶温度計で読み取っており、これらのデータを処理して、反応による真の温度上昇を計算する。

4) ΔU_2 , ΔU_3 , ΔU_4 の計算。はじめ決定してある熱量計のエネルギー当量（温度上昇1°C をもたらすのに要するエネルギー）、3) で求めた温度上昇、および1) で求めた原系、生成系の各成分の量とその比熱容量から計算する。最後に ΔU を計算し、これをエンタルピー変化に換算する。

以上の計算は、もしこれを小型の電卓で行えば一実験について10時間近くを要し、しかもこの種の実験では一試料につき数回以上のくり返し実験を行なって最確値を求める必要があるので、電算機の利用による迅速化と正確さの恩恵は極めて大きい。

熱容量測定による熱力学的研究

物性物理化学講座 徒 徒 道 夫

熱容量測定は、精密な温度計を用いた精度の高い温度測定につきると言つても過言でないくらい、温度計と温度目盛に神経をつかう実験である。以下に順を追つて、物質の熱容量がどのようにして求まり、データが解析されるかを示す。

(1) 温度計の較正

精密な温度測定には、通常、電気抵抗の温度変化を利用した抵抗温度計が用いられる。20K以下ではゲルマニウム抵抗温度計が用いられ、熱力学的絶対温度 T と抵抗値 R は式

$$\log T = \sum_{i=0}^n A_i (\log R)^i$$

で関係づけられる。 n の値は 12~16 ぐらいが望ましいので、測定された多くの $|T, R|$ の組を用い、最少自乗法で係数 $|A_i|$ を決定する際には 12~16 元の連立一次方程式を解くことになる。

水素の三重点 (13.81K) から金点 (630.74°C) までは、国際的に純度品質の規定された白金抵抗温度計を用いるが、温度計の較正には、この領域を 13.81K~273.15K (氷点) と 0°C~630.74°C の二つに分けて行なうことが国際的に定められている。氷点以下の領域では、式

$$T_{68} = \sum_{i=0}^{20} A_i [\ln W_{68}(T_{68})]^i$$

を用いる。添字 68 は 1968 年の国際度量衡総会で決定された国際実用温度目盛 IPTS-68 を意味する。係数 A_i は有効数字 15 桁、 T と R の関数である $W_{68}(T_{68})$ は 10 桁と決められている。左右両辺の T_{68} の値が 10 万分の 1 度以内で一致するように、計算機の繰返しで $W_{68}(T_{68})$ を決定し、その値からその温度での抵抗値を求めるわけである。

氷点以上では、セ氏温度を t_{68} とするとき、「修正された Callendar の式」

$$t_{68} = t' + 0.045 \left(\frac{t'}{100} \right) \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419.58} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630.74} - 1 \right)$$

を用いる。ここで t' は

$$t' = \frac{1}{\alpha} [W(t') - 1] + \delta \left(\frac{t'}{100} \right) \left(\frac{t'}{100} - 1 \right)$$

なる関係を満たさなければならない。係数 α と δ は用いる温度計の特性を示す定数であり、 $W(t')$ は上記と同様抵抗と温度の関数である。

以上でもおわかりのように、精密な温度目盛を求ることは大変めんどうな手続を必要とする

るもので、係数の有効数字の桁数を減すと、たちまち温度目盛の誤差になることも報告されている。温度較正に大型電算機が不可欠のゆえんである。

(2) 热 容 量

熱容量を測定する場合、どの温度領域で行うかにもよるが、平均して一つの試料につき約200点ぐらいの測定値を求めている。測定の原理はいたって簡単で、既知のエネルギーを試料に与えたとき、試料温度が T_i から T_f に変化したとすれば、平均温度 $(T_i + T_f)/2$ での熱容量 C は

$$C = IVt / (T_f - T_i)$$

で与えられる。 I, V, t は試料加熱用ヒーターを流れる電流、電圧および加熱時間である。直接得られるデータは $\{I, V, t, R_i, R_f\}$ である。まず R_i, R_f を T_i, T_f に換算し、実際には試料容器の熱容量を差引いたり、モル熱容量に換算したりする操作が含まれる。熱容量の値から、物質のエンタルピー、エントロピー、ギブズ自由エネルギーなどの熱力学的諸量も求めるので、一つの試料につき、約1万回の四則演算をすることになる。単調な忍耐と、それによる演算ミスを防ぐ点で、電算機の使用は非常に有効である。

(3) データ解析

データ解析の内容は場合により異なるが、熱力学的諸量は、物質の巨視的状態を表わすアンサンブル平均量であるから、解析には分配関数を用いることが多い。たとえば、分子内振動、回転振動、格子振動、電子状態、磁気状態などのエネルギー準位を E_i で表わし、その縮重重度を g_i で表わせば、分配関数 Z は

$$Z = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$$

となり、熱容量は

$$C = \frac{k}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(1/T)^2}$$

で与えられる。赤外吸収やラマン散乱から得られる特性振動の熱力学的諸量への寄与を求めるときには Einstein 関数を用い、格子振動の特性は Debye 関数で表わすことが多いが、これもめんどうな表から求めなくとも、電算機で行うのが賢明であろう。

熱容量から格子振動の振動数分布スペクトルを求める場合にも大変便利である。温度 T における定積熱容量 $C_v(T)$ は、分子の特性振動を ν とするとき

$$C_v(T) = k \int_0^{\infty} g(\nu) \frac{(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT)}{\{\exp(h\nu/kT) - 1\}^2} d\nu$$

で与えられる。計算の都合上、積分を和で置きかえ、 ν_i と $\nu_i + \Delta\nu_i$ の間の振動子分布の分率を $x_i (= g_i(\nu_i) \Delta\nu_i / N)$ で表わすと、温度 T_j での熱容量 C_j は

$$C_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i$$

となる。 a_{ij} は Debye 又は Einstein 関数である。行列形式で表わすと

$$C = A X$$

となり、最少自乗法を用いて X を求めると

$$X = (\widetilde{A} A)^{-1} \widetilde{A} C$$

となる。ここで \widetilde{A} は A の転置行列である。この種の計算はもちろん筆算では不可能である。

以上、ごく簡単に、熱容量測定における計算機の利用を述べてきたが、この他にも理論模型と実験との比較検討などにしばしば用いている。将来の問題としては、実験装置の計算機へのオンライン化や、それが無理だとしても、せめて一次データのテープあるいはカードへの収録化はぜひやってみたいものである。

分子の電子状態に関する研究

反応物理化学講座 桑田 敬治・花崎一郎

1. 電子スピン共鳴による遊離基の電子状態に関する研究

電子スピン共鳴法による遊離基の構造と電子状態の検討を行う目的で、核一電子間の双極子相互作用の理論的計算、電子スピン密度の分子軌道法（単純 Hückel 法、SCFMO 法、Extended Hückel 法）による近似計算を行う。

単結晶に関する実験結果の解析を行い、スピンハミルトニアンの各種パラメーターを決定する。

その他、E S Rスペクトルのシミュレーション、実測スペクトルよりの超微細結合定数の自動的決定など、E S R測定結果の解析における補助手段としての計算機の利用を試みている。

2. 分子の旋光性に関する理論的研究

光学活性の金属錯体および有機分子の電子的基底状態および励起状態を半経験的分子軌道法および組み合わせ分子の方法などを用いて計算し、得られた波動関数から分子の旋光強度を計算する。これにより、これらの分子における旋光性の本質を解明し、絶対配置決定の可能性について検討する。また、半経験的理論のこの種の問題への適用性を検討する。

3. 分子の電子状態に関する研究

分子の電子エネルギーを CNDO、INDO 法などにより近似計算し、又、電子と分子の衝突における分子の励起断面積の理論的計算などを行い、放射線化学反応の初期過程に関する研究に利用する。

結晶における分子運動の研究

化学科量子化学講座 曽田 元 阿竹 徹

我々の研究室では、比較的簡単な分子性結晶や強誘電体等の物性を微視的情報を与える磁気共鳴(NMR, NQR)と巨視的情報を与える比熱測定の両面から研究している。それぞれのグループにおける計算機の使用状況を簡単に報告しておきます。

(I) NMR グループにおける計算機の使い方は、大きくわけると①結晶構造や分子構造、運動のモードと早さ、モード間の相互作用に対するモデルに基づく測定結果の推定、②直接観測される量から構造や運動に対する情報をひきだす測定結果の解析、③その他となる。①と②については表にまとめておく。プログラムは実験対象物質に従って隨時作りかえてゆくが①では基本的なものは数値積分、エルミート行列の対角化、格子和などであり、②ではこれらに加えて最小二乗法である。その他(③)に使用している主なものは Bertaut の方法にもとづく静電エネルギー、双極子和の計算と分子構造、双極子能率をきめるための CNDO である。(曽田)

	Model	観測量
静的情報	結晶構造 分子構造	二次モーメント、吸收線型 双極子相互作用による吸収線分裂 四重極相互作用による吸収線分裂 の角度変化
動的情報	結晶構造 運動のモードと早さ	二次モーメント、吸收線型 双極子相互作用、四重極相互作用 による吸収線分裂 緩和時間 $T_1, T_2, T_1\rho$ の温度変化

(II) 比熱測定グループ

① 白金抵抗温度計及びゲルマニウム抵抗温度計の温度目盛の作製。白金抵抗温度計については1968年国際実用温度目盛(略称 IPTS-68)が制定され、14 K以上の温度領域ではこれに従わねばならない。有効数字16桁の20項にわたる多項式の係数が与えられており、個々の白金抵抗体についてこれらのズレを定められた関数形により算出し、温度対抵抗値の関係を求めねばならない。ゲルマニウム温度計については14 K以下の温度領域についてヘリウム気体温度計で較正し温度対抵抗値の実測値を得、これから最小二乗法で10項程度の多項式をうる。いずれの場合も温度対抵抗値の表について10万分の1度以上の sensitivity が必要である。

② 測定値から比熱をはじめとする熱力学的諸量の算出。測定値から数表の内挿と四則演算で比熱の値をもとめ、これから数値積分、最小二乗法等々を用いてエントロピー、自由エネルギーを算出する。

③ 热物性値の理論計算。格子力学の理論にもとづき熱力学的諸量を算出すること。

(阿竹)

金属錯体の立体化学

化学科・無機化学講座 岡 本 健 一

新村研究室では、光学活性な遷移金属錯体を用いて、その立体化学や、円偏光二色性スペクトルへの不斉配置の寄与、および不斉原子を含む配位子による隣接効果等の研究をおこなっている。この場合、結晶中および溶液中の錯体の立体配置および絶対配置を推定することが重要になってくる。光学異性体の絶対配置を確実に決定する方法としては、現在のところ、結晶についてのX線の異常分散を利用する Bijvoet の方法以外には知られていない。

以上のような研究の一環として、最近、 $(+)_5\text{Co}(\text{O})-\text{[Co}(\text{sarcosinate-}N\text{-monopropionato})(\text{NH}_3)_3]\cdot(+)_5\text{Co}(\text{edta})\cdot\text{H}_2\text{O}$ の絶対配置および立体配置についてX線解析をおこなった。このものでは、配位することにより初めて不斉配置をとる窒素原子が含まれている。解析方法は、通常の重原子法にしたがう。すなわち、パターソン関数の解析により重原子であるコバルト原子の位置を決定し、ついで、フーリエ合成により、漸次、配位した窒素および酸素原子、その他の原子（水素原子をのぞく）の順に位置を決定した。さらに、ブロック近似対角最小二乗法により、それらの位置を精密化した。

光電子スペクトルに関する研究

化学科分析化学講座 横山 友

われわれの研究室では一年ほどまえ、J. A. Pople らの CNDO (Complete neglect of differential overlap) と INDO (Intermediate neglect of differential overlap) 分子軌道理論の輪講を終えると、これらの分子軌道計算のためにつくられたプログラムを阪大計算センターの電子計算機でも使えるように修正し、輪講の参加者で手わけしてこのプログラムを約2000枚のカードにせん孔した。CNDO と INDO の分子軌道理論では、重なり積分、クーロン積分などは実際に計算し、その他のものは半経験的なパラメータによって代用して、Fock の行列をつくる。われわれの求めたい分子軌道エネルギーと、LCAO-SCF (Linear combination of atomic orbital-self consistent field) 係数は、Fock の行列の固有値と固有ベクトルとして求められる。CNDO 法では H から Cl まで、INDO 法では H から F までの原子を含む分子について計算を行なうことができ、また Fock の行列の大きさは80行80列までとることができたためかなり大きな分子についても計算することができる。

われわれの研究室では数年前から光電子スペクトルの測定と、スペクトルの分子軌道への帰属の研究を行なっている。CNDO, INDO のような近似理論でえられる分子軌道エネルギーは一般に、その軌道からのイオン化エネルギーの測定値と無視できない程度のずれが見られる上、軌道の順序が逆転する場合がたびたび起る。それにもかかわらず光電子スペクトルの帰属にさしてはしばしば、分子軌道の計算結果が重要なきめ手として役に立っている。

その後 MINDO (Modified intermediate neglect of differential overlap) 分子軌道法による計算も行なっているが、今後のわれわれの研究においては、さらに高い原子番号の原子を含む分子にも適用でき、かつ信頼できる計算結果を与える分子軌道法の発展が望まれる。

高分子のX線構造解析

高分子学科固体講造論講座 茶谷陽三・高橋泰洋

私達の研究室ではこれまでに一連のポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリエステル、種々の高分子の基礎物質および低分子と高分子との付加化合物などの結晶構造を明らかにしてきた。単結晶のX線構造解析の分野におけるここ十数年の進歩は目覚しく、その最大の要因の一つが電子計算機の進歩にあることは言うまでもない。現在では単結晶の回折強度測定から構造解析を経て、結晶構造の立体投視図を画く段階まで計算機に依存している。しかし高分子の構造解析においては、高分子そのものの性格からくるX線回折図形の特徴から、通常の殆んどルーチン化されたともいえる単結晶の構造解析の技術をそのまま用いられないことが多い。即ちX線回折図形の特徴として、(1)一軸配向の所謂纖維図形しか得られない。従って回折強度が非常に弱い。(2)高分子は結晶部分と非晶部分からなり、非晶部の散乱が結晶による回折に重複する。

(3)高分子のクリスタリットは一般に小さく、構造に乱れが大きいため回折が broad である。

(4)クリスタリットの配向が不完全である。などが挙げられる。これらのために、強度データの数が少なく、また精度も悪い。従って単位格子の決定から構造解析の大部分は試謬法に頼っているのが現状である。高分子の構造解析においては、赤外吸収、ラマン効果、コンホーメーションエネルギーの計算などがモデルの選択にしばしば援用されるのはこのためである。しかし高分子に適した構造解析法も開発されており、現在我々の研究室で有効に使用しているプログラムとして次のようなものがある。

(1) 繊維周期は比較的簡単に実測されるので、実測纖維周期を満たすような分子のコンホーメーションを非対称単位の各結合軸に関する内部回転角を変数として求める。その中から妥当なモデルを選択して出発モデルとする。この際コンホーメーションエネルギーを計算して安定な分子モデルを選択することも行っている。

(2) 一本の分子による構造因子の計算。これには任意の分子に関するプログラムおよび Cochran, Crick, Vand による任意のらせん対称の分子に対するものがあり、また纖維写真と対応させるために、分子構造因子の二乗を纖維軸に関して平均化している。

(3) Cylindrical Patterson 関数。これは通常の Patterson 関数を纖維軸のまわりに回転したもの断面に相当する。これを分子構造の判定に利用し、またこれから実測の分子構造因子の二乗を求める方法を開発している。

(4) Constrained least-squares 法。これは原子団の形状、結晶における site symmetry より高い対称を固定して行なう least-squares 法で、任意のらせん対称の下で refinement を行なう least-squares 法と、Arnott と Wonacott による結合距離、結合角、内部回転角を変数として用いる least-squares 法の 2 種がある。

その他らせん状分子のフーリエ合成などのプログラムを開発している。

高分子結晶の振動スペクトルに関する研究

高分子学科固体講造論講座 小林雅通

高分子結晶における分子内および分子間に働く力を解明することは構造研究の一つの重要な課題である。赤外・ラマンスペクトルは分子内振動および結晶内の格子振動を直接反映するものであるのでその解析はこの目的にとって最も有効な手段である。また、 400cm^{-1} 以下の低振動数領域のスペクトルは分子の形、結晶の対称や分子の配列によって鋭敏に変るので、X線解析による構造決定の際の有力な補助手段となり得る。

結晶中の高分子鎖は近似的にある特定の構造をもった並進単位が分子鎖方向に沿って規則的に無限に連なっている一次元結晶であると見做すことができる。このような分子鎖の振動の自由度は無限大であるが、並進単位が N 個の原子から成る場合には分子振動は $3N$ 本のbranchに分類され、各branchは隣りの並進単位との間の位相角 δ に固有な基準振動数 $\omega_j(\delta)$ ($j=1 \sim 3N$)を与える。

運動方程式は

$$\omega_j^2(\delta) e_\alpha \left(k \mid \frac{\delta}{j} \right) = \sum_{k', \beta} D_{\alpha, \beta} \left(k, k' \mid \frac{\delta}{j} \right) e_\beta \left(k' \mid \frac{\delta}{j} \right) \quad (1)$$

で表わされる。ここで $e_\alpha \left(k \mid \frac{\delta}{j} \right)$ は j 番目のbranch上の位相角 δ の基準振動における k 番目の原子($k=1 \sim N$)のデカルト変位座標の α 成分($\alpha=x, y, z$)であり、 $D_{\alpha, \beta} \left(\frac{\delta}{k, k'} \right)$ は

$$D_{\alpha, \beta} \left(\frac{\delta}{k, k'} \right) = (M_k M_{k'})^{-\frac{1}{2}} \sum_l \Phi_{\alpha, \beta} \left(\frac{l}{k, k'} \right) \exp(-il\delta) \quad (2)$$

で表わされる。ここで M_k は k 番目の原子の質量である。 $\Phi_{\alpha, \beta} \left(\frac{\delta}{k, k'} \right)$ はデカルト座標系における互いに l 単位離れた並進単位間の相互作用を表わす力の定数で

$$\Phi_{\alpha, \beta} \left(\frac{l}{k, k'} \right) = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha \left(\frac{l'}{k} \right) \partial u_\beta \left(\frac{l+l'}{k'} \right)} \right] \quad (3)$$

$u_\alpha \left(\frac{l'}{k, k'} \right)$ は l' 番目の並進単位中の k 番目の原子のデカルト変位座標、 V はポテンシアルエネルギーである。分子鎖の並進対称性により(3)の右辺は l' によらず2つの並進単位間の距離 l によって決まる。

(1)から j 番目のbranchの位相角 δ における基準振動数 $\omega_j(\delta)$ は次のDynamical equationの固有値として得られる*。

* 振動数は通常波数単位(cm^{-1})を用いて $\tilde{\nu}$ で表わされる。

$$\omega = \frac{\tilde{\nu}}{1302.9}$$

$$| \mathbf{D}(\delta) - \omega^2(\delta) \mathbf{E} | = 0 \quad (4)$$

ここで $\mathbf{D}(\delta)$ は $D_{a, \beta} \left(\frac{\delta}{k}, k' \right)$ を要素とする $3N$ 次の Hermit 行列, \mathbf{E} は同じ次数の単位行列である。

3 次元結晶の場合には位相角 δ の代りに 3 つの結晶軸方向に沿った位相関係 ($\delta_a, \delta_b, \delta_c$) を考えれば全く同様に解くことができる。

我々が取扱っている高分子は N が 10~20 程度のものであるので, 計算機としては 60 次程度の Hermit 行列の固有値, 固有ベクトルを求める問題に帰結する。

理想的な結晶の場合には位相角が 0 の振動のみが赤外およびラマンスペクトルに観測されるので, 普通はこれらの実測値と計算値がよく一致するように最小二乗法によって分子内および分子間の力の定数を決定している。

最近の研究によれば, 中性子線の干渉性非弾性散乱により実験的にすべての位相角に対する振動数を求めることが出来るので, より正確な分子内, 分子間はポテンシャルの決定が期待できる。

高分子のコンホメーション解析に関する研究

高分子学科固体講造論講座 田 井 和 夫

高分子物質の分子鎖の安定な conformation を potential energy の計算より求めることは、(1)結晶構造解析の結果の系統的な解釈、(2)構造解析途上での model の設定におおいに役立るものである。

potential energy の計算には普通次の 3 種の energy 項を考慮する。(a) 内部回転 barrier:

$$U = U_0 (1 \pm \cos n\tau) / 2 \quad (1)$$

ここで U_0 は barrier の高さ、 τ は内部回転角である。(b) van der waals 相互作用: 6-12 Lenard-Jones potential 関数が一般に用いられる。

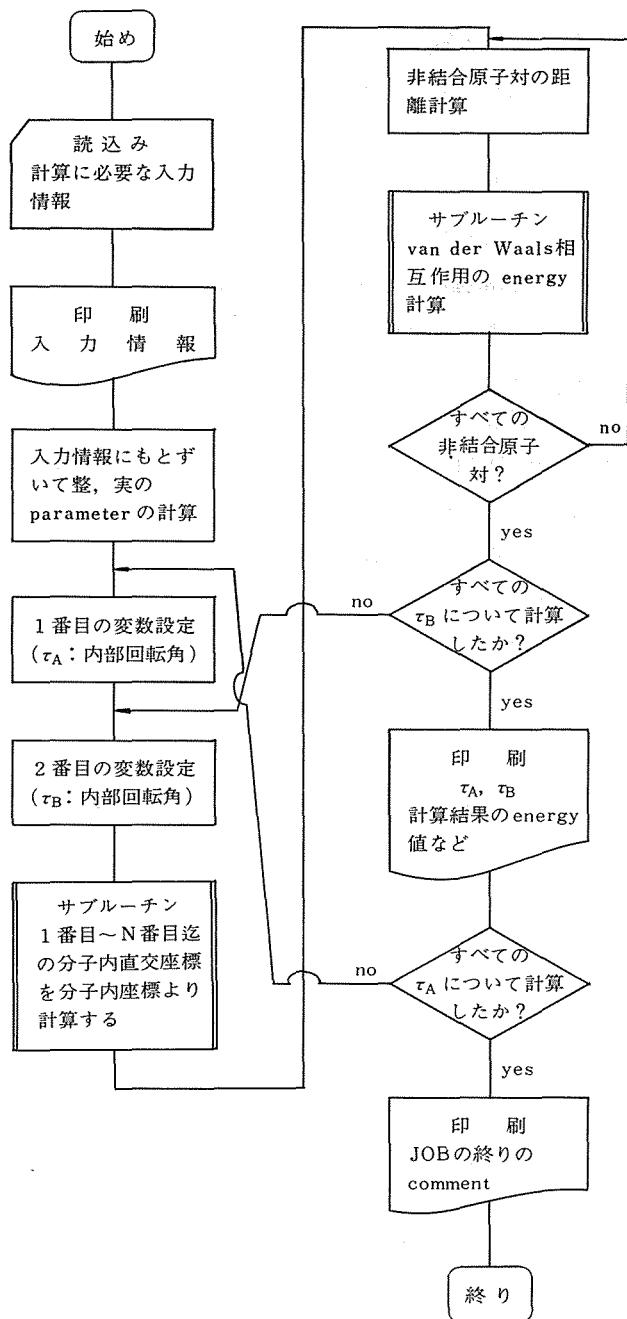
$$U_{ij} = d_{ij} / r_{ij}^{12} - e_{ij} / r_{ij}^6 \quad (2)$$

ここで d_{ij} 、 e_{ij} は i 番目と j 番目の原子(または原子団)の種類によって決る parameter で、 r_{ij} は原子間距離である。(c) 静電相互作用: 点双極子 model による収束性の良い次の式を用いる。

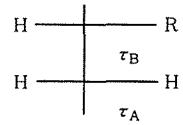
$$U_{ij} = [(\mu_i \mu_j) - 3(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij}) / r_{ij}^2] / (D r_{ij}^3) \quad (3)$$

ここで μ_i は i 番目の点双極子、 r_{ij} は i 番目と j 番目の点双極子を結ぶ vector、 D は dielectric constant である。実際の計算では(1)以外の関数は原子(または点双極子)の距離の関数なので、ある任意の分子構造におけるすべての原子の直交座標が必要になる。分子構造は一般に分子内座標(結合距離、結合角、内部回転角)で表わされるので、直交座標に座標変換して、分子内のすべての非結合原子対(または点双極子対)の potential energy を計算し集計する。これらの計算を分子構造、とくに内部回転角を変化させて行いそのうちの最も energy の低いものを探し出す。図 1 にこの計算の簡単な流れ図を示す。

結晶中の分子鎖を問題にする際には分子鎖方向に沿って同じ構造が繰返される(らせん構造)ので変数の数は 1 化学構造単位についての自由度に等しい。場合によっては分子に特定の対称性を仮定して計算を行うこともできる。(2)の目的のための計算では分子鎖方向の繊維周期や、分子の対称が実験的に得られる場合には、それを満足する条件下で計算を行なって分子 model を設定する。



(注) 下図のような極性のない
高分子に対する計算のフロー
シートで 2 種の内部回転角
 τ_A , τ_B を変化させる。



モンテカルロ法と誘電測定による 高分子鎖の形態に関する研究

高分子物理講座 田中 章・石田 陽一

固体極性高分子の誘電測定を行うと無定形域の高分子鎖のミクロブラウン運動に由来する主鎖緩和 (α_a 緩和) が観測される。この緩和の誘電強度は無定形域の主鎖のコンホメーションを反映する量であるので、これより固体高分子の無定形域での主鎖の形態についての知見が得られる。高分子鎖の解析にモンテカルロ法を適用する際に、マルコフ性およびガウス性を取り入れるならば全く無秩序な鎖から規則性のある鎖まで記述することができる。表に示すように、まず一様乱数 (ライブリープログラム (SRNDM1)) あるいは、この乱数に基づく正規乱数を発生させ、それらに対して主鎖の内部回転角を選択して座標変換マトリックスを作成し、各原子の座標を決定するという操作を、指定した重合度の回数だけ繰り返すことにより分子模型を作図する。この分子模型に基づいて双極子能率を計算し、これと実測値とを比較することにより分子構造を推定することを試みている。たとえばポリイソブチレンの極性は小さいが α_a 緩和を観測できる。そのプログラムならびに作図例は、「センター・ニュース」(73年7月号) に掲載されている。

