



Title	第一原理分子動力学法による水の物理・化学的性質のシミュレーション : 超臨界水と高圧下メタンハイドレート
Author(s)	寺倉, 清之; Terakura, Kiyoyuki; 池田, 隆司 他
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 57-69
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8315
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION057-69.pdf





第一原理分子動力学法による水の物理・化学的性質のシミュレーション ～超臨界水と高圧下メタンハイドレート～

寺倉 清之 北海道大学, 池田 隆司 日本原子力研究開発機構, Mauro Boero 筑波大学

多様な状況下で多様な振る舞いを示す水の性質の解明は、長い研究の歴史にも拘らず、なお物理化学、生物の主要な研究課題となっている。第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーションによる水の研究から、水の基本的性質、超臨界水の物理と化学、高圧下のメタンハイドレートなどについて解説する。

1. はじめに

水は普遍的に存在する液体であり、化学、生物においてその役割の重要性は測り知れない。液体の水は H_2O という簡単な分子の集合体であり、理論解析も容易そうに見えながら、ごく最近の研究においても、なお十分な理解に至っているという状況ではない。理論解析における困難の原因は、水分子の相互作用の高精度の見積り困難にある。1気圧のもとでは水は $0^\circ C$ が氷点であり、 $100^\circ C$ が沸点である。 $0^\circ C$ ($273 K$) の熱エネルギーは $0.024 eV$ であり、氷点から沸点の間の熱エネルギーの差は $0.01 eV$ に過ぎない。この小さいエネルギースケールの中で、水の性質は大きく変化する。例えば、水分子の自己拡散係数は強い温度依存性を持つ。水の性質を、温度について 10 度の許容範囲で予測するには、液体の水の自由エネルギーを分子当たり $0.001 eV$ の精度で正確に見積もらなければならないことになる。一方、2つの水分子が水素結合で安定化したときの結合エネルギーは約 $5.25 kcal/mol \approx 0.2 eV$ であるが、水分子は永久電気双極子をもっており、しかも分極率が大きいので、水分子を集めて液体の水を作った場合には、水分子間の相互作用は単に2体相互作用では表せない。しかも、水素原子は軽いので、その運動における量子効果が無視できない。そうした困難な状況に対して、分子当たり meV の精度で自由エネルギーを求めるといことは極めて困難なことであることが理解できる。

この解説の目的は、まずは水に関する事柄の基礎的事項の整理、ついで、最近の水に関する研究で明らかになったことや問題になっている事柄の整理をする。その上で、応用研究の例として、超臨界水による化学反応の解析、高圧下でのメタンハイドレートの解析を紹介する。こうした研究を進める上での手法としては、本解説では第一原理分子動力学法 (First-principles molecular dynamics: 以後は FPMD と略す) にほぼ限定することとした。

2. 水に関する基礎的事項

液体の水に関する議論をする前に、孤立した水分子の特徴をまず整理しておく。ただし、数値的厳密性は重要視しないで、定性的な事項の理解をしておくことを目的としている。

2.1 孤立水分子の構造と電子状態

孤立した水分子では、 $O-H$ の距離 (実験値) は 0.957 \AA であり、 $H-O-H$ の角度 (実験値) は 104.5° であって正四面体の頂点のなす角度 109.28° に近い。酸素の $2s$ 軌道と $2p$ 軌道が4つの sp^3 混成軌道を作り、そのうちの2つが水素の $1s$ 軌道と共有結合を作る。残りの2つの混成軌道には、それぞれ2つの電子が孤立電子対として収容される。分子軌道の波動関数とエネルギー準位を図1(a)に示した。占有状態の分子軌道のユニタリ変換によって局在軌道を作ることができる。最近の固体物理においては、ブロッホ関数 (分子軌道に対応) からワニア関数 (局在軌道に対応) に変換する手法が確立され、それを分子の場合に適用して作られた局在軌道の重心を図2(a)に示した^{1,2)}。これは明らかに最初に述べた酸素と水素の化学結合の形成の描像によく対応している。局在軌道の電子が重心 (これを WFC: Wannier Function Center と略す) に集中していると考えて、一つの水分子における電荷分布を次のように単純化して考えることができる。水素原子には核の電荷 $+1$ があり、酸素の原子核と $1s$ 軌道の複合体は $+6$ の電荷を持つ。価電子の分布は、WFC にそれぞれ2個の電子があると考え、この電荷分布から、水分子一個の電気双極子モーメント $1.86 D$ (D : デバイ) が生じることになる。

2.2 水分子2量体の構造と結合エネルギー

2つの水分子が水素結合で安定な2量体を形成した場合の構造を図3に示した。この図における種々のパラメータの値として、文献3で引用されている詳しい量子化学計算の結果を、図のキャプションに示した。水素結合は一直線からは僅かにずれており、 $O-H-O$ のなす角

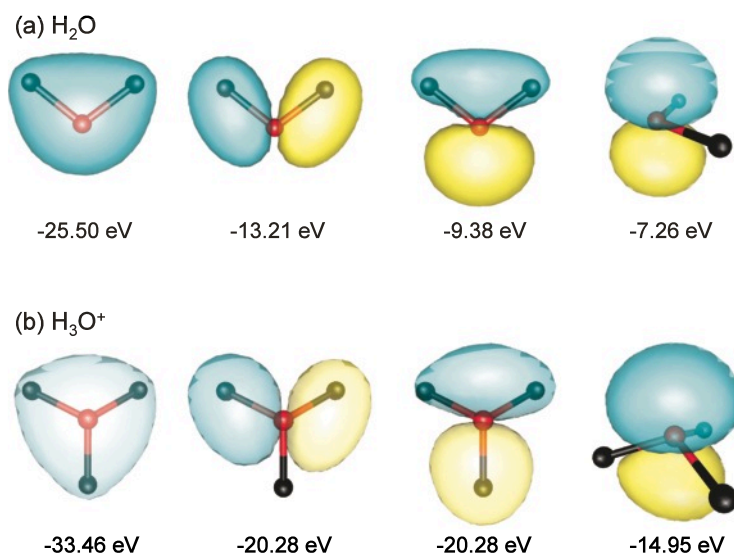


図1：孤立 H_2O (上段) と孤立 H_3O^+ (下段) の分子軌道の波動関数とエネルギー準位。波動関数の色の違いは、符号の違いを示す。計算は、密度汎関数法の GGA として、BLYP¹¹⁾ を用いた。ここに示したものに加えて、もっと深いエネルギーのところにも、主として酸素の $1s$ 軌道からなる状態がある。

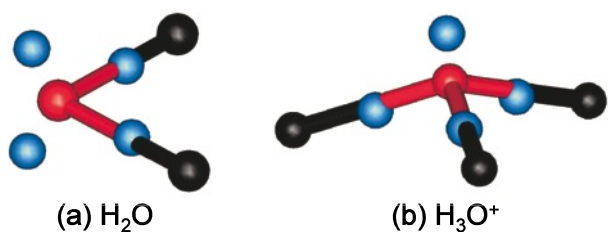


図2：(a) H_2O , (b) H_3O^+ のワニア関数の重心 (WFC) を青い球で示した。赤い球は酸素原子、黒い球は水素原子。

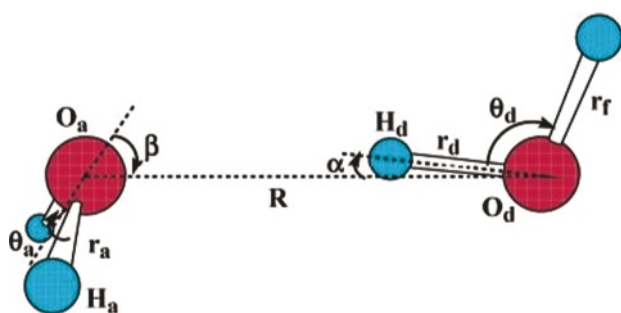


図3：真空中における水分子の2量体の構造。図中の構造パラメータの数値は以下の通り³⁾。
 $R = 2.912 \text{ \AA}$, $r_a = 0.964 \text{ \AA}$, $r_r = 0.959 \text{ \AA}$, $r_d = 0.961 \text{ \AA}$,
 $\theta_d = 104.8^\circ$, $\theta_a = 104.9^\circ$, $\alpha = 5.5^\circ$, $\beta = 56.6^\circ$ 。文献3の Fig.1 より。

度は 174° である。水分子2量体の結合エネルギーは上述のように約 5.25 kcal/mol であり、その内訳は、静電相互作用による分は約 6.21 kcal/mol 、分散力による部分は 2.15 kcal/mol である。後者の2つの和は 8.36 kcal/mol にもなるが、交換反発の寄与による打消しがある⁴⁾。

2.3 孤立ヒドロニウムイオン (H_3O^+) の構造と電子状態

水溶液中での化学反応では、水の乖離による、あるいは酸の溶解によるプロトンの役割が重要になる。後ほど議論する、超臨界水中でのシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタム生成の過程では、プロトンがシクロヘキサノンオキシムを攻撃することが反応の開始になっている。水の中でのプロトンはヒドロニウムイオン H_3O^+ となって存在している。これが真空中に孤立しているとした場合について、密度汎関数法における後述の BLYP を用いて構造を最適化した結果は次のようになる。3つの H は等価になっていて正三角形の配置になり、O-H 距離は 0.984 \AA である。O は H_3 の作る平面からは少しずれていて、H-O-H の角度は 111.8° である。孤立 H_3O^+ の電子占有状態の分子軌道を図1(b)に、WFCを図2(b)に示す。

H_3O^+ は水の中では周囲の水分子と水素結合を作る。そのために、 H_3O^+ の OH 結合距離は少し伸び、平面構造により近づくことになる。

3. 水の第一原理分子動力学シミュレーションの問題点

液体の水の性質を分子動力学法によって調べる際に、水分子間の相互作用を経験的に与えて分子動力学シミュレーションを行うことも盛んに行われてきた。しかし、水分子の分極率が大きいと、周囲の水の配置によって

電気双極子モーメントの大きさが敏感に変化する、などの様子を経験的に与えるということは容易ではない。一方、第一原理分子動力学 (FPMD) 法では、系の電子状態を量子力学的に解き、その副産物として得られる、原子に働く力を用いて、原子の運動について分子動力学シミュレーションを行う。従って、水の分極率が大きいことは、計算の中に陰に含まれている。

FPMD 法は 1985 年に Car と Parrinello によって提唱され⁹⁾、それ以後、物質科学の広い分野において幅広く使われている。FPMD を実行するにあたりいくつかの困難があって、それらの処理の仕方に関して、この 1, 2 年の間に盛んな議論が行われている⁶⁻⁸⁾。こうした基本的な問題の議論は FPMD 法開発の初期の頃に盛んに行われたが、計算機の能力の向上により、より詳細な検討が可能となった。これらの議論のうち、特に本質的な問題点と思われるのは、密度汎関数法における交換・相関項の扱いと、水素が軽い元素であることに起因する核の量子効果であろう。前者についてはすぐ下で触れるが、後者については関連の問題が現れる都度コメントすることにした。その他の問題点 (Car-Parrinello 法での電子波動関数の有効質量の問題、シミュレーションの時間スケールの問題など) は、主として計算機の能力不足のために生じているように思われる。しかしながら、これらの議論から判断すると、これまでに得られた計算結果は定量的には多少の問題を持っているようである。しかし、定性的に重要な多くの結果が得られており、それらについて 4 節以下で説明する。

3.1 密度汎関数理論での交換・相関項

凝縮物体のみならず、分子の電子状態計算にも密度汎関数法が多く用いられるようになった⁹⁾。この理論では全エネルギーが一電子密度 $n(r)$ の汎関数で表される。全エネルギーの中の電子間の相互作用は古典的な静電相互作用によるものの他に、交換・相関エネルギー項 $E_{xc}[n]$ がある。この部分は電子の多体問題に関するものであって、近似的な扱いになっている。最近では、 $E_{xc}[n]$ に対して、一般化勾配近似 (GGA と略す) が用いられることが多い。問題は、GGA の具体的な表式に対して多くの提案があり、それらの中の優劣が扱う系に依存することである。そもそも、GGA レベルの近似では、厳密には分散力を扱えないのであるが、2つの系の波動関数に多少の重なりがあれば、GGA の $E_{xc}[n]$ によっても何らかの相互作用は記述され、その記述が数値的には正しい結果に近いことがありうる。そうした例は、後ほどのメタンハイドレート議論の中で示される。ここでは、これまで水の電子状態の記述にしばしば用いられた GGA の表式

として、PBE¹⁰⁾ と BLYP¹¹⁾ のことが示されている。いずれも、孤立水分子と水分子 2 量体の構造や電気双極子の記述には高い精度を持っているにも拘わらず、 H_2O と CH_4 の相互作用の記述においては大きい差が生じる。また、後で示すように、最近の詳細な解析によると、PBE も BLYP も液体の水に対しては、分子間の相関を強調しすぎる傾向があることが明らかになった。

水分子間の相互作用が適切に表されているかどうかの判定はなかなか容易ではない。孤立水分子や水分子の 2 量体について、殆ど同一の結果を与える GGA の表式でも、液体の水の性質についてはかなり違った結果を与えることがある。水分子間の相互作用の記述に対して、適切な GGA の表式を得ることはまだ議論の只中にあるといわざるを得ない。

4. FPMD 法による水の性質

FPMD 法は計算負荷が大きいために、扱う系の大きさに制約があるし、シミュレーションがカバーできる時間スケールも制約を受ける。水のシミュレーションでは、通常は水分子が 32 個あるいは 64 個程度であり、カバーする時間スケールは 10 ps とか 20 ps 程度である。多くの物理量の計算には 64 個で十分なことが多く、32 個でさえ特に大きい不都合はない。一方、時間スケールについては、温度領域によっては 20 ps でも不十分である。

4.1 対相関関数

通常の水における酸素間の対相関関数のいくつかの温度についての計算結果と、室温での実験結果を図 4 に示した⁸⁾。計算に用いられた交換・相関エネルギーの表式は BLYP である。水のシミュレーションにおいては、PBE と BLYP はほぼ同等の結果を与えることが知られている。既に指摘したように、水の物性は 100 度の間で大きく変化するので、対相関関数の温度依存性は強い。当然想像されるように、温度が上がるに従って、分布の山は低くなり、谷は浅くなる。ところで、実験結果と計算結果を比べると、372 K の計算結果が室温 (292 K) の実験^{12,13)} とよく対応している。即ち、計算で得られた水は、分子間の相関が強すぎることを意味している。このことに対応して、BLYP や PBE による計算で得られる水は自己拡散係数が、実験値に比べて一桁近く小さいことが分かった。もっと分子間の相関を弱くする GGA の表式についての議論も進められており、それらを用いての水の物性の包括的な研究が今後進められることと思われる。

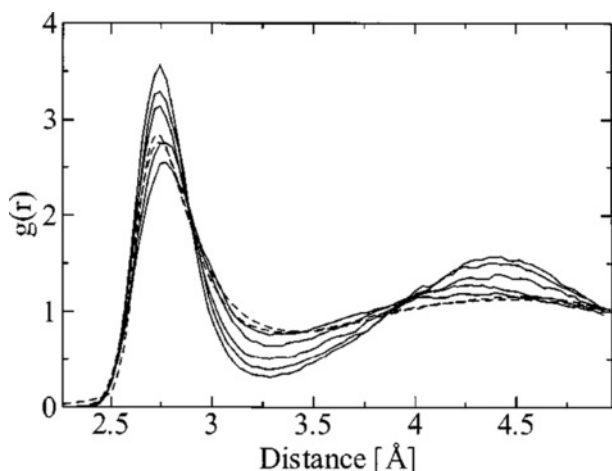


図4：水における酸素間の対相関関数。実線はGGAとしてBLYPの関数を用いて計算されたもの⁸⁾。構造が鋭いほど温度が低く、292, 318, 329, 351, 372 Kの5つの温度に対して計算された。実験データ(室温)は破線で示されている^{12,13)}。文献8のFig. 2より。

4.2 電気双極子モーメント

図2に示したようなWFCを求めると、個々の水分子の持つ双極子モーメントを計算することができる。分子動力学計算を行って、318 Kでの水における分子の双極子モーメントの分布を求めたものが図5に一点鎖線(c)で示されている¹⁴⁾。まず、平均の双極子モーメントが2.95 Dとなっていて、孤立水分子の場合の値である1.86 Dよりも大幅に大きくなっている。また、分布の幅が大きい。これらは、水の分極率が大きいことを反映している。

水分子が互いに相互作用して、自分の双極子モーメントを変化させることは、例えば図6に示したような真空中の水分子2量体の双極子モーメントの計算からも明らかである。この2量体は図3の配置よりもエネルギー的に不安定であるが、局所安定構造になっているので、水の中では実現されている確率が高い。この2量体の双極子モーメントは4.38 Dであるから、一つの水分子としては2.19 Dであり、孤立した水分子の双極子モーメントの値である1.86 Dよりも17%も増大している¹⁵⁾。

4.3 水の中のプロトンの状態と拡散

既に述べたように、水の中の余分のプロトン(H⁺)は水の中ではヒドロニウムイオン(H₃O⁺)となって存在する。しかも、このH₃O⁺は、周囲にある3つの水分子が水素結合を作って配位し、(H₉O₄)⁺で表されるEigen複合体と呼ばれる準安定なクラスターを形成する(図7(a))。一方、水の中でのプロトンの拡散係数(9.3 × 10⁻⁵ cm²/s)は、水の自己拡散係数(2.4 × 10⁻⁵ cm²/s)に比べて非常に大きい。その理由として、200年前にGrotthussが「構造的拡散: structural diffusion」というメカニ

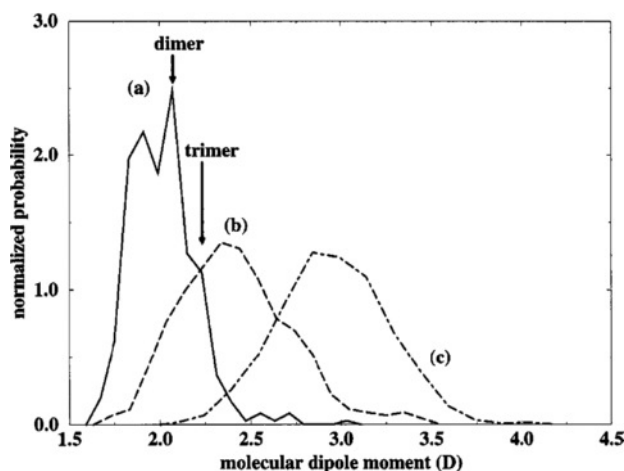


図5：異なった状態の水における、水分子の持つ電気双極子モーメントの分布。(a)温度は647 Kで密度は0.32 g/cm³, (b)温度は653 Kで密度は0.73 g/cm³であり、いずれも超臨界状態の水に対応している¹⁵⁾。(c)温度は300 Kで密度は1.00 g/cm³は通常の水¹⁴⁾。文献15のFig. 7より。



図6：準安定な水分子2量体の構造。青い球はWFC。矢印はそれぞれの分子の電気双極子モーメントをあらわす¹⁵⁾。

ズムを提案した¹⁶⁾。通常の流体力学的な拡散(Stokes diffusion)では、たとえば拡散する特定の物体に目をつけると、その物体があちこちと行ったり来たりしながら拡散していくのであるが、プロトンについては、拡散していくものは同一のプロトンではなくて、H₃O⁺の一つのプロトンが水素結合している隣の水に飛び移って別のH₃O⁺を形成し、そのH₃O⁺のどれか一つのプロトンがまた(水素結合している)隣の水に飛び移って別のH₃O⁺を形成していくというようにして、実質的にH₃O⁺が拡散していくというものである。つまり、プロトンは水分子間の水素結合に沿って、玉突きのように順に移動する。

H₃O⁺がEigen複合体を形成するということと、プロトンのGrotthussの拡散機構がどのように関係するかは興味深い問題である。それをつなぐものがプロトンのもう一つの準安定構造の(H₅O₂)⁺で表されるZundel複合体である(図7(b))。これはプロトンが隣り合う二つの水分子の酸素に共有された形になっている。Eigen複合体を形成するH₃O⁺の一つのプロトンは、それを配位する水分子に飛び移って別のH₃O⁺を形成する前に、中間状態としてZundel複合体を形成すると考えられている。問題は、どのような状況において、H₃O⁺の周りに配

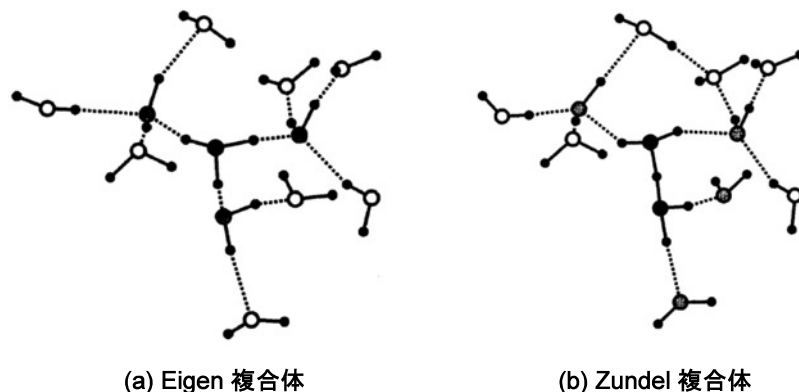


図7：水の中でのヒドロニウムイオン (H_3O^+) の水和構造。(a)Eigen 複合体, (b)Zundel 複合体. Eigen 複合体では, 第一水和水の酸素は黒丸. Zundel 複合体においては, $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ を水和する水分子の酸素にはハッチがついている. 文献17の Fig.1と Fig.3より.

位した3つの水分子のうちどの水分子にプロトンが跳び移るのかということである. それを理解するには, H_3O^+ の第2水和水の様子を見る必要がある. 図7(a)はシミュレーションの途中での, たまたまプロトンの跳び移りが生じる直前のスナップショットである¹⁷⁾. H_3O^+ の第一水和水の酸素は黒丸で示してある. 第一水和水の3つの水分子うち, 上の2つの水分子はアイスルールに従った四面体的な配位を形成している. 即ち, 上の2つの黒丸の酸素のそれぞれは, 化学結合した2つの水素と, 水素結合した2つの水素を持っていて安定な配置になっている. 一方, 下にある残りの一つの水分子は3配位になっていて, やや不安定な局所的配置になっている. H_3O^+ のプロトンはこの水分子へ跳び移る. その途中で図7(b)で示される配置になり, 真ん中に Zundel 複合体が実現されているのが分かる.

4.4 プロトンの量子効果

プロトンの量子効果については2つの側面について簡単に触れておく. 通常の液体の水に対する第一原理経路積分分子動力学法に基づく最近の研究¹⁸⁾によると, プロトンの量子効果は, 水分子のOH結合距離を少し伸ばす効果がある. このことは容易に推測できることである. ところが, このためにOHの結合が多少弱くなることと, 水の電気双極子モーメントが多少は大きくなることのために, 隣り合う水分子間の水素結合はむしろ強くなる. 4.1節で指摘したように, BLYPやPBEでは, 水分子間の相関を強くしすぎる傾向があり, その傾向は量子効果で多少は緩和されるかという期待もあるが, 実はプロトンの量子効果は逆の結果を生むことが指摘された.

もう一つの重要なプロトンの量子効果は, 4.3節におけるプロトンの拡散に関係する¹⁹⁾. Eigen 複合体を作る H_3O^+ のプロトンがその3つの水和水のどれかに跳び移

る際に必要な活性化エネルギーは, プロトンを古典粒子として扱おうと約0.6 kcal/molであり, 丁度室温での熱エネルギーとほぼ同じ値になる. ところが, プロトンを量子的に扱おうと, この活性化エネルギーは殆ど消えてしまうことが示された. このことは, 量子効果によってプロトンの拡散が非常に容易になることを示唆している.

5. 超臨界水の物性と化学反応での役割

図8に水の状態図を示した. この図の点Cが臨界点であって, それよりも高い温度では圧力を変えても気体と液体の転移はもはや存在しなくなる. 影をつけた部分は超臨界状態と呼ばれ, その領域にある水が超臨界水である. この領域では, 通常の水に比べて多量に水がイオン化しており, 例えば34.5 MPaで600 K 辺りでは, プロトンの濃度は, 常温常圧の水におけるものの約300倍も

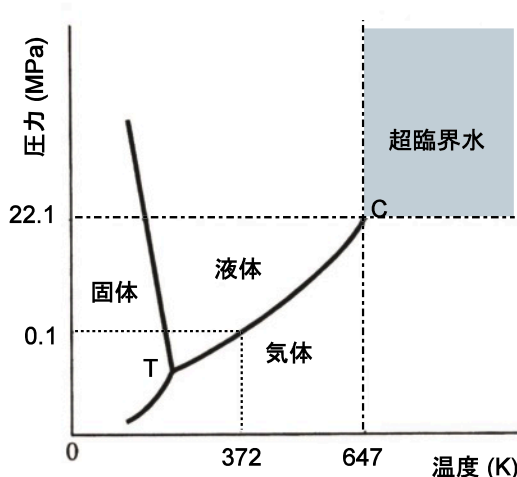


図8：水の状態図の模式図. 図中のC点が臨界点. この点での密度は 0.32 g/cm^3 .

になる。このことによって、超臨界水を用いて、従来は酸触媒を必要とした反応を、無触媒で進行させることができる。また、超臨界水の状態では、誘電率を大幅に小さくすることが可能で、常温常圧の水では全く溶けなかった炭化水素を容易に溶かすことができる。

5.1 基礎物性

超臨界水の物性を理解するために、まずは図9に $T = 653 \text{ K}$ 、密度が 0.73 g/cm^3 における対相関関数を示した¹⁵⁾。実線は第一原理分子動力学法によるシミュレーションの結果であり、破線は中性子線回折の結果である²⁰⁾。まず、酸素-水素の対相関関数が 1.9 \AA のところに小さいピークをもっているのは、超臨界水の中でも水分子間に多少の水素結合が残っていることを示している。しかし、常温常圧の水では全ての水分子はお互いに水素結合で結ばれているので、このピークは非常に鋭くて高いが、それに比べると超臨界水では水素結合はあまり残っていない。酸素-酸素の対相関関数には 3 \AA のところにブロードなピークが残っており、水分子の第1水和水の存在が見られるが、第2水和水との間の谷は全く見られないので、位置の相関はごく短距離で切れている。

このように、水分子間の位置相関の様子を反映して、超臨界水における水分子の双極子モーメントの分布も、通常の水に比べれば孤立水分子のものに近づく。図5に計算結果を示す（実線と破線はそれぞれ密度が(a) 0.32

g/cm^3 と(b) 0.73 g/cm^3 に対応)¹⁵⁾。特に、密度が低い場合 (0.32 g/cm^3) は、水分子のクラスタリングも限られており、双極子モーメントの分布におけるピークや肩の構造とクラスターとの対応もつけることが可能である。

5.2 プロトンの拡散

超臨界水では一般に温度が高く、密度は 1.0 g/cm^3 より小さい。上に述べたように、そのような状況では水分子間の水素結合はかなりズタズタに切られている。そのようなところに余分のプロトンを導入した場合のプロトンの状態とその拡散の機構について簡単に説明する。

まず、プロトンは超臨界水の中でも H_3O^+ として存在する。しかし、水の密度が低くて温度が高いため、その周りに配位する水が完全な Eigen 複合体を作ることは困難で、大半の時間は第1水和水は2個になっていて (H_7O_3^+) となっている。当然のことながら第2水和水も完全ではないので、Eigen 複合体はそれほど安定ではなく、容易に Zundel 複合体に移る。この意味では、プロトンの拡散は速いことになる。一方、Grotthuss の構造的拡散機構では、水素結合の鎖に沿ってしかプロトンは拡散できないが、超臨界水ではその水素結合の鎖がズタズタになっている。従って、水素結合の鎖が繋がっている領域の中ではプロトンは容易に動き回るが、その領域から外に出るには、たまたま新しく水素結合のパスが通じることが必要である。即ち、超臨界水においては、プロトンの拡散を助長する因子と抑える因子が存在している。従って、温度を一定に保っておいて、プロトンの拡散係数が超臨界水の密度の関数として、どこかで極大になる可能性がある。我々はそれを見極めようとしているが、今のところ拡散係数の計算に十分な精度が得られない状況で結論に至っていない²¹⁾。

5.3 超臨界水中での ϵ カプロラクタムの無触媒生成の機構

ϵ カプロラクタムは、それを重合させることによって作られるナイロン6の重要な原料であり、世界的には年間約400万トンも製造されている。通常はシクロヘキサノンオキシムから強酸を触媒として合成され、副産物として硫安が大量に生成されてしまう。強酸を使うということ、近年は無用になった硫安の処理、ということで環境の上でも問題になっている。ところで、既に述べたように、超臨界水はプロトン濃度が高いので酸の役割が期待される。実際、生島らにより、超臨界水の中ではシクロヘキサノンオキシムから ϵ カプロラクタムが高効率で合成され、しかも硫安のような副産物を伴わないことが見出された²²⁾。我々は、反応の効率性と選択性が超臨界水のどのような性質によってもたらされるのかを明ら

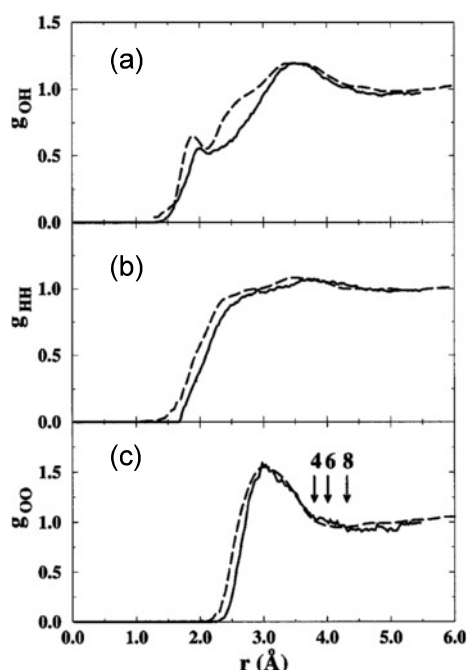


図9：超臨界状態（温度は 653 K 、密度は 0.73 g/cm^3 ）での (a)酸素-水素、(b)水素-水素、(c)酸素-酸素にそれぞれ対応する対相関関数の理論計算（実線）と実験（破線）。文献15の Fig. 1より。

かにすることを試みた²³⁾。

図 10 には、強酸から供給される、あるいは超臨界水に存在するプロトンがシクロヘキサノンオキシムを攻撃することによってスタートする反応の2つの可能な経路が示されている。上の経路が望むものであって、ε-カプロラクタムが生成されるが、下の経路はシクロヘキサノンの生成になる。シクロヘキサノンはシクロヘキサノンオキシムを作る原料になるが、その過程で硫酸が生成されるので、無駄な反応である。従って、上の反応だけが進むことが望ましい。

(1) 反応の選択性

図 10 から分かるように、主生成物への反応が進むか、副産物への反応が進むかは、最初にプロトンが酸素をアタックするか、窒素をアタックするかに依っている。プロトンは水分子間の水素結合の鎖に沿って移動することは既に説明した通りである。従って、水の中のシクロヘキサノンオキシムの酸素あるいは窒素にプロトンがアタックするには、それらの原子が周囲の水によって水素結合で配位されている必要がある。そもそも、O---HOH の形の O---H の水素結合に比べると N---HOH の形の N---H の水素結合は弱い。密度の高い水では N---H の水素結合も存在する。一方、実験で用いられた超臨界水では水分子の密度が 0.66 g/cm³ と低い。この場合には、シミュレーションによって得られた対相関関数の解析から、酸素は水に配位されているが、窒素には殆ど水が配位しないことが分かった。このために、シクロヘキサノンを生成する反応は殆ど起こらないことになる。

(2) 反応の効率性

反応は、プロトンがシクロヘキサノンオキシムの酸素を攻撃することで始まる。その後の反応の重要なプロセスの概略は図 11 に示した。(この図の説明は後にまわす。) シクロヘキサノンの六角形のリングはこの図では R と R' で表されている。反応の途中のプロセスでは、水分子が関わっている。プロトンの拡散については既に議論したが、超臨界水では水素結合ネットワークが寸断されていることが、プロトンの拡散を助長する側面と抑える側面の両方があるということを描いた。密度が 0.66 g/cm³ の超臨界水においてプロトンの拡散係数がどの程度になるか、今のところ精度よく計算することは難しい。しかし、我々の最近の解析によると、同じ温度で 1.0 g/cm³ の水の中のプロトンの拡散係数と比べて殆ど差がないという結論を得ている²¹⁾。従って、水素結合が寸断されているにも拘わらず、プロトンの拡散係数はかなり高いと考えられる。このことは、反応がプロトンによる

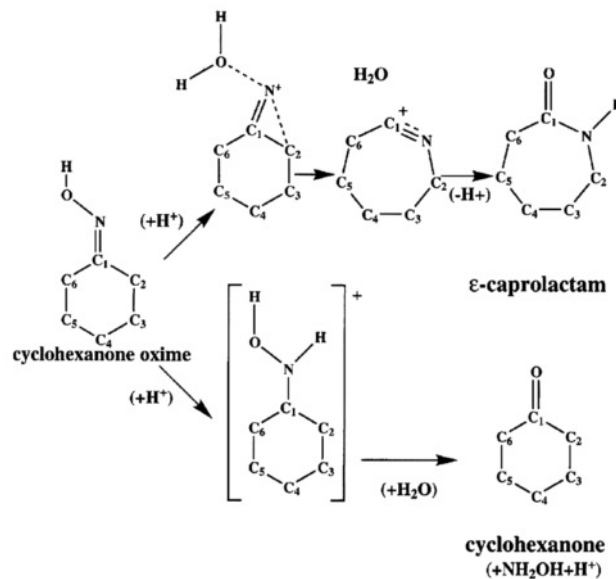


図 10：強酸を触媒として、シクロヘキサノンオキシムから進む化学反応の2つの可能な経路。上の経路では望みの ε-カプロラクタムが生成される。文献 23 の Fig. 1 (A) より。

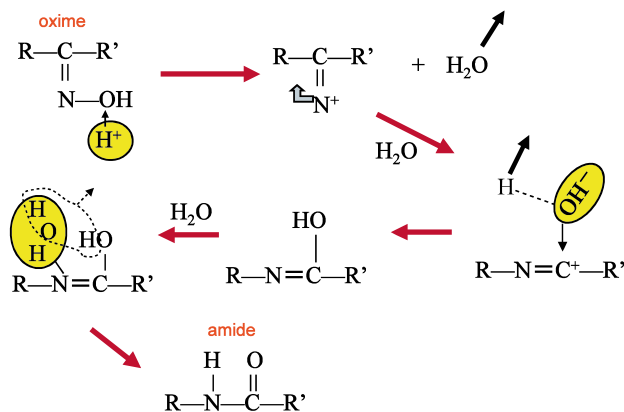


図 11：シクロヘキサノンオキシム (オキシム) から ε-カプロラクタム (アミド) が形成される反応経路の模式図。図の説明は、本文 5.3 節に記述してある。

酸素の攻撃で始まるので、反応の開始が効率よく起こることを意味している。一方、その後の反応では、水分子がターゲットの分子を攻撃する必要があるが、水そのものの拡散係数は、密度が低くなると急激に大きくなる。

(3) 反応過程 (図 11) の説明

図 11 の最初のオキシムから最後のアミドに変わる反応では分子を構成する元素は不変であり、元素の配列が変わるだけである。こうした反応を「転位」と呼び、ここでの反応は特に Beckmann 転位反応と呼ばれる。反応はまずプロトンが酸素を攻撃し、オキシムの OH 基と反応して水分子として離れる。+1 価になった N は元の配置では不安定で主鎖 (リング) の中に入り、電荷は C に移る。この +1 価の電荷に引かれて水分子が C に近寄り、

乖離して OH^- が C に結合する。更に水分子と反応して元素の組み換えが起こり、残った H が窒素に結合して最終的なアミドができる。反応経路全般にわたって、活性化エネルギーは低い。水分子が乖離する過程が2つあるが、最初に OH^- が C^+ に結合する過程での水分子の乖離には 5.9 kcal/mol、最後の段階での水分子の組み換えの過程には 8.9 kcal/mol の活性化エネルギーが存在する。

6. 高圧下メタンハイドレート

メタンハイドレートは石油・天然ガスに代わる次世代資源として脚光を浴びている。エネルギー資源の乏しい日本周辺にも、日本で消費される天然ガスの約 100 年分に相当する量が存在すると推測されている。また、平成 13 年に経済産業省がメタンハイドレートを経済的に掘削、生産回収するための「我が国におけるメタンハイドレート開発計画」を取りまとめており²⁴⁾、メタンハイドレートが有力な次世代エネルギー資源となることは間違いなさそうである。一方、メタンハイドレートは外惑星やその衛星にも存在すると考えられており、基礎研究の対象としても興味をもたれている。2005 年 2 月に欧州宇宙機関 (ESA) の小型探査機ホイヘンスが初めて土星の衛星タイタンに着陸したのは記憶に新しい。公開された画像には「川」や「海」のように見える地形が映し出されており、地表温度が氷点下 170 度以下となるタイタンでは水の代わりにメタンが循環していると推測されている。メタンハイドレートとの関連に興味を持たれるところである。さらに、メタンハイドレートを構成しているのが水分子と炭化水素のうちで最も単純なメタンであることから、メタンハイドレートは複雑な生体系の構造と機能を維持するうえで重要な疎水性相互作用を研究するためのモデル系としての側面も併せ持つ。このようにメタンハイドレートの研究は多岐にわたるが、基礎となるのは、やはり、温度圧力相図であろう。次節ではメタンハイドレートの基礎的な事柄と高圧実験の結果をまとめる。

6.1 メタンハイドレートに関する基礎的事項と高圧相

水深 500 m を超える海底では、水温が地表よりもずっと低く、また、水圧により高圧力となっているため、温度・圧力がメタンハイドレートの安定領域となっている。そこではメタンハイドレートは sI 型クラスレート構造をとっている。メタンハイドレートを代表とするガスハイドレートは、多数の宿主分子である水が水素結合をして形成される“かご” (ケージ) に、ゲスト分子であるガス分子が入った氷状の固体物質である²⁵⁾。sI 型では、

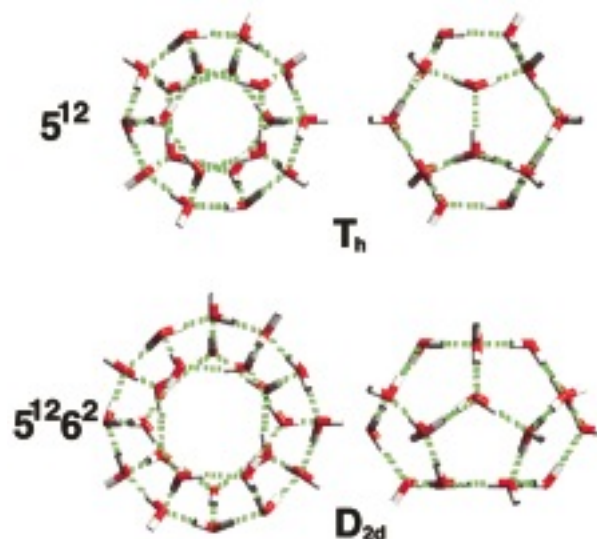


図 12: sI 型ガスハイドレートを構成する 2 種類のケージ構造。上に示した S_1 ケージは 12 個の五角形からなり (5^{12} と記す) 高い点対称性をもつが、下に示した M_1 ケージは五角形 12 個と六角形 2 個からなり ($5^{12}6^2$) やや低い対称性をもつ。どちらのケージについても上 (横) からみた図を左 (右) に示した。文献 34 の Fig. 1 より。

図 12 に示した S_1 ケージ (5^{12}) と M_1 ケージ ($5^{12}6^2$) と呼ばれる 2 種類のケージの組合せにより結晶の骨格が形成される。 S_1 ケージは、水分子の五角形で構成される 12 面体 (5^{12} と略記する) からなり、酸素原子の位置のみを考慮すると高い点対称性 (T_h) をもつが、 M_1 ケージは、五角形 12 個と六角形 2 個 ($5^{12}6^2$) からなり、やや低い点対称性 (D_{2d}) をもつ。これらの 2 種類のケージは、異なる内径をもっており、ケージの持つ点対称性とあいまってこれらのケージに入ったメタン分子は、後で示すように少し異なった振る舞いを示す。

ダイヤモンドアンビルセルを用いたメタンハイドレートの目視観察、X 線 (中性子) 回折、ラマン散乱の実験が、日本、アメリカ、イギリスで一斉に行われ、2000 年以降相次いで報告されている²⁶⁻³¹⁾。メタンハイドレートが加圧によりどのような相転移を示すか、またケージ構造がどこまで壊れず安定に存在するかに興味をもたれるが、結果をまとめると次のようになる。実験が行われた室温においてメタンハイドレートは約 1 GPa と 2 GPa で相転移を示す。1 GPa での相転移前後でケージ構造が存在することがラマン散乱から確認されており、1 GPa での相転移は sI 型とは異なるクラスレート構造への転移である。転移後の $P = 1 \sim 2$ GPa の相は MH-II 相と呼ばれている。2 GPa では体積が不連続に変化し、宿主ケージの O-H 伸縮振動がラマン散乱で観測されなくなる等の大きな変化を伴う。X 線と中性子を用いた構造

解析の結果は、水分子はケージを形成せず、身近に存在する氷 I_h とよく似た構造を形成し、その中にメタンが高密度に埋め込まれたものであることを示している。すなわち、約 2 GPa で水分子の作るケージ構造が安定に存在することができなくなり、壊れたことを意味する。この 2 GPa 以上の相は MH-III 相と呼ばれている。なお、研究者によっては 1 GPa と 2 GPa の間にも相転移があるという主張もあり、細部は必ずしも一致していない。

6.2 第一原理定温定圧分子動力学法

圧力誘起の構造相転移を調べる有力な手法の一つに第一原理定温定圧分子動力学法がある。Car-Parrinello 法³¹⁾ と Parrinello-Rahman 法³²⁾ の組合せによる定温定圧分子動力学シミュレーションでは、次式により系の時間発展を記述する。

$$\mu \dot{\psi}_i(S) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(S)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(S), \quad (1)$$

$$\ddot{S}_I^a = -\frac{1}{M_I} \frac{\delta E}{\delta R_I^a} (h^t)^{-1}_{\beta a} - g_{\beta a}^{-1} \dot{g}_{\beta \gamma} \dot{S}_I^\gamma, \quad (2)$$

$$\ddot{h}_{\alpha\beta} = \frac{1}{W} (\Pi_{\alpha\gamma} - p_{ext} \delta_{\alpha\gamma}) \Omega (h^t)^{-1}_{\gamma\delta}. \quad (3)$$

ここに、 ψ_i は電子の波動関数、 E は電子系の全エネルギー、 μ は波動関数の人為的な時間変化を制御する仮想質量、 Λ_{ij} は波動関数を正規直交化するためのラグランジュ未定数、 M_I と R_I は I 番目の原子の質量と座標、 h は MD セルを記述する $h = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ で定義される行列、 g は計量テンソル ($g = h^t h$)、 Π はストレステンソル、 p_{ext} は外部圧力、 W と Ω はセルの仮想質量と体積であ

る。 S_I は原子の実座標 R_I を一辺が長さ 1 の立方体にスケールしたときの座標で、 $\mathbf{R} = \mathbf{h}\mathbf{S}$ で与えられる。 \mathbf{s} は \mathbf{S} と同様の電子のスケール座標である。ストレステンソル Π は、ビリアル定理より、原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーすなわち E から求めることができる。従って、波動関数、原子および MD セルに働く力は全て電子系の全エネルギー E から求められるので、いかに高精度に電子系の基底状態を求めるかがこの手法の鍵である。通常、各原子配置での電子状態は密度汎関数法に基づく電子状態計算により求められるが、メタンハイドレートなどの分子性固体を扱う際は交換・相関項を慎重に吟味する必要がある。

6.3 分子間相互作用

メタンは疎水性分子であるが、メタンと水分子間にはファンデルワールス相互作用が働くため、約 0.5 kcal/mol の引力が生じる。しかし、近年良く用いられる一般化勾配近似 (GGA と略称される) による交換相関エネルギーでは長距離力である分散力を厳密に言えば記述できていないため、メタンと水分子間の相互作用が斥力となると予想される。図 13 は、水の第一原理分子動力学シミュレーションでよく用いられる Becke と Lee-Yang-Parr による GGA¹¹⁾ (BLYP と略記する) と Perdew-Burke-Ernzerhof¹⁰⁾ による表式 (PBE と呼ぶ) を用いた場合のメタンと水分子間およびメタン-メタン分子間の相互作用を高精度の量子化学計算法である MP2 法の結果と比較したものである。分子の配置はメタン-水分子に関しては後で示す sI 型メタンハイドレートのシミュレーションで得られたケージ構造から抜き出したもので、メタン-メタンは安定配置のひとつである D_{3d} 対称性をも

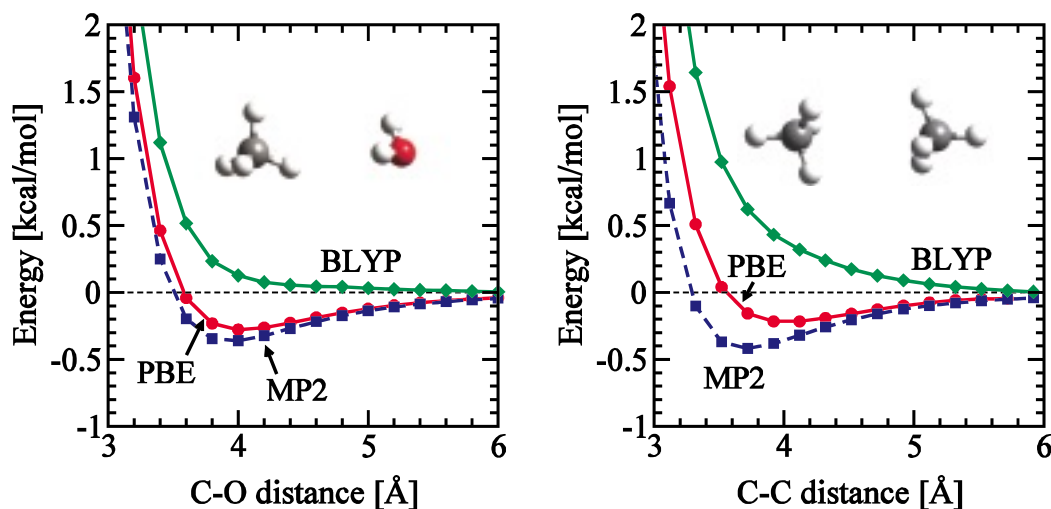


図 13: メタン-水分子 (左), メタン-メタン複合体 (右) のポテンシャル曲線。MP2 は量子化学計算で電子相関を取り入れたものであり、ファンデルワールス力が考慮される。一方、PBE [10], BLYP [11] は密度汎関数における一般化勾配近似を用いたもの。分子配置を挿入図に示した。文献 34 の Fig. 2 より。

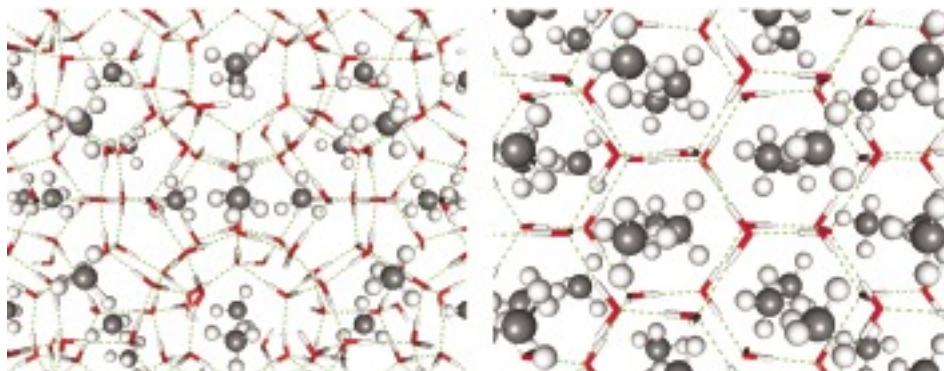


図 14：sI 型メタンハイドレート（左）と MH-III（右）の最適化構造。sI 型構造は 1 気圧，2 K での実験データをもとに水素位置を最適化したもの。MH-III 相の構造は空間群 $Pm\bar{3}n$ に属する水素の秩序構造を仮定し得たものである。水分子を赤と白のシリンダーで表示した。

つ配置である。BLYP の結果は予想どおりメタン-水，メタン-メタンのどちらも分子間相互作用は斥力にしかないが，PBE の結果はメタン-水分子に関しては MP2 法の結果とよく一致している。一方，メタン-メタン間の弱い引力もある程度再現されているが，平衡分子間距離にかなりの違いがある。エタン，ブタンとアルキル鎖を伸ばしていくと PBE では分子間引力を過小評価する傾向がますます強くなっていくので，PBE ではやはり分散力を十分記述できていない。しかしながら，ケージ構造の安定性には，水分子間に形成される水素結合，メタン分子と水分子間の相互作用が主に寄与するので，現状の GGA でも PBE などを選べばケージ構造の安定性を議論することは十分可能である。

6.4 ケージの安定性と相転移

ケージ構造の安定性を調べるために，1 気圧，2 K での結晶中の酸素原子位置のデータ³³⁾をもとに sI 型メタンハイドレートのモデルを作成し，上記の第一原理定温定圧分子動力学シミュレーションを実行したところ³⁴⁾，4.5 GPa まで加圧すると sI 型を構成する 2 種類のケージ全てが壊れるのが観測された。第一原理分子動力学法のシミュレーション時間が 2~3 ps と短いことを考慮すると，ケージ構造の安定限界は決して高い圧力ではないといえる。さらに，実験では 2 GPa でケージが壊れ種々の物理量が不連続に変化することが観測されているが，これらが，X 線（中性子）回折実験から提案された MH-III 相の構造で再現できるかどうか検証した。図 14 にシミュレーションの初期構造として用いた sI 型構造と MH-III 相の構造を示す。水素結合系固体の高圧構造は水素の位置が実験だけではわからないか，もしくは長距離秩序をもたないことが多い。図 14 に示した構造は最小の周期性を仮定して水素位置を最適化した結果である。定温定圧分子動力学シミュレーションから得た平均

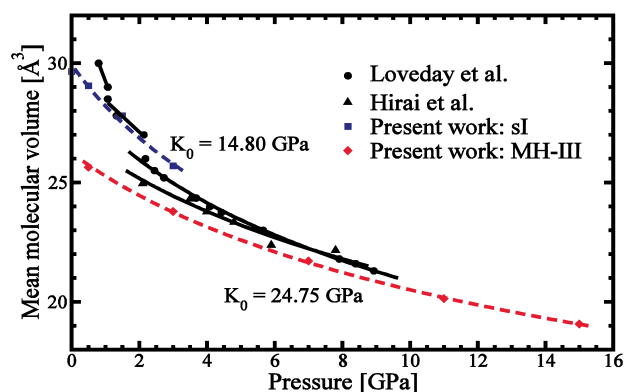


図 15：第一原理分子動力学シミュレーションから得られた平均分子体積と実験値の比較。sI 型 MH と MH-III 相の体積弾性率はそれぞれ 14.80 GPa と 24.75 GPa と見積もられる。文献 34 の Fig. 4 より。

分子体積と実験値との比較を図 15 に示す。ケージ構造が消失すると，1 分子あたりの体積が減少し体積弾性率が 2 倍近く大きくなるなど 2 GPa で観測された変化とよく対応している。

ラマン散乱スペクトルはケージ構造の有無の判定に用いられるなど構造変化に関して重要な知見を与える。メタンハイドレートでは主にメタン分子の全対称伸縮振動数の変化が構造変化に対する指紋として用いられる。シミュレーションから得たメタン分子（シミュレーションには CD_4 を用いた）の全対称伸縮振動数，メタン-水分子間距離，メタン分子の平均 CD ボンド長の圧力変化を図 16 にまとめて示す。加圧によりケージの内径が小さくなり，それとともにメタン分子の CD ボンドも圧縮され，対称伸縮振動数が増大することがみてとれる。さらに注意深く図 16 (a) に示したメタン-水分子間距離の分布を見ると，0.5 GPa 以下では M_1 ケージでの C-O の距離分布のピークが平坦なことが分る。これは M_1 ケージの内径が大きいいため， M_1 ケージ内のメタンは必ずしもケージ

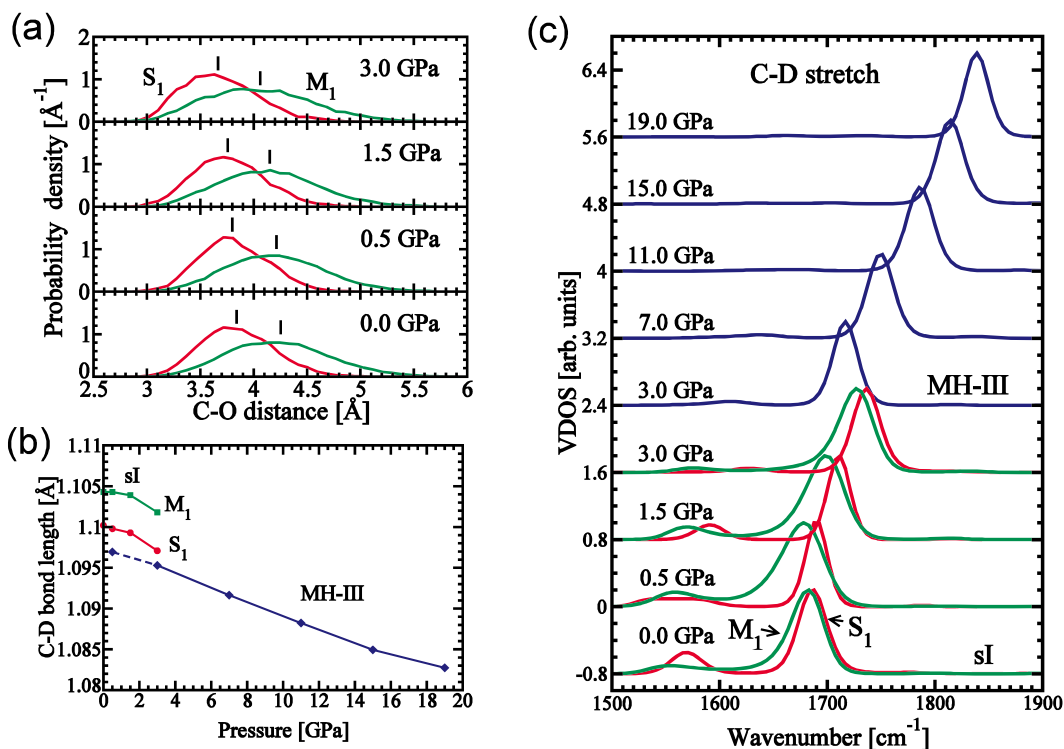


図 16 : (a) sI 型構造でのメタンとケージを構成する水分子間距離の分布, (b) メタン分子の平均ボンド長, (c) メタンの全対称伸縮振動数の圧力依存性. (a) における短い縦線はそれぞれのケージでの平均の C-O 距離を示す. 文献 34 の Fig. 5 より.

の中心に存在しないことによる. 従って, M₁ ケージ内のメタンは S₁ ケージ内のメタンと比較すると対称伸縮振動数が 0.5 GPa 以下の低圧領域ではあまり変化しない. 一方, MH-III ではメタンの対称伸縮のピークは 1 本のみとなり, 加圧により高周波数側にシフトしていく. このブルーシフトの割合は約 8 cm⁻¹/GPa であるが, 実際に観測されたラマン散乱スペクトルにも, 約 10 cm⁻¹/GPa で高周波数側にシフトしていくピークが 1 本だけ存在しており, 実験結果をよく再現している.

以上の第一原理定温定圧分子動力学シミュレーションの結果は, 実験で観測された 2 GPa での相転移が, ホスト分子である水分子からなるケージを有するクラスレートから, ケージ構造をもたない氷類似の構造“filled ice”への転移であることを裏付けている. また, sI 型メタンハイドレートのシミュレーションは, メタン分子の分子振動が内包されるケージの特徴を反映することを明瞭に示しており, ラマン散乱スペクトルが確かに構造変化に対する指紋として機能することを示している点で意義深い. しかし, 一方で未解決の問題も存在する. 本稿で紹介した定圧シミュレーションは, 水分子からなるケージはあまり高い圧力下では存在できないことを示したが, 実験で共通に観測されている約 1 GPa での sI 型から他のクラスレート構造への転移の兆候は一切みられていな

い. メタンハイドレートは過剰に水が存在する条件下で形成されること, また, sI 型と他のクラスレート構造ではメタンと水分子の分子数比が異なることを考慮すると, 1 GPa での相転移をシミュレートするには, メタンハイドレートと水の 2 相共存状態を表現する必要があると考えられる. しかし, そのような系は現状の第一原理計算で扱える規模を超えている. 第一原理計算から高精度のポテンシャル関数を求め, 古典分子動力学法で扱うなどの工夫が必要であろう. また, 時間スケールの問題も重要である. メタンハイドレートの示す相転移は 1 次転移である. すなわち, 原子位置の大きな変化を伴う転移であるため, 第一原理分子動力学法で扱えるピコ秒オーダーで転移が完了するとは到底考えられない. そのような遅い現象を扱う手法の開発が現在活発に行われており³⁵⁾, 大きな進展が期待できることを指摘しておく.

7. まとめ

単純そうな分子 H₂O からなる水は, その化学的, 生物的重要性から多くの研究がなされてきたが, なお多くの問題が未解決のままに残されている. 1985 年に提案された第一原理分子動力学法は, 単純で複雑な水の理論解析に重要な進展をもたらしてきた. しかし, 水分子間の相

相互作用がなお十分に正確に求められないという問題、水素が軽いための量子効果の問題、など基本的に困難な問題が残されている。ただ、最近の計算機の進歩により、問題点が明確になってきたことは積極的に評価すべきことと思われる。

なお、本稿に紹介した我々の仕事については、M. Parrinello, 池庄司民夫, C. C. Liew の協力を得ている。また、本稿執筆において、M. Sprik および都築誠二から有益なコメントもらった。ここに、これらの人達への謝意を表明しておきたい。

参考文献

- 1) N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56** (1997) p.12847.
- 2) P. L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt and M. Parrinello, *Solid State Commun.* **107** (1998) p.7.
- 3) X. Xu and W. A. Goddard, III, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) p.2305.
- 4) A. Stone, *J. Chem. Phys. Lett.* **211** (1993) p.101.
- 5) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) p.2471.
- 6) J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi and G. Galli, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) p.300.
- 7) E. Schwegler, J. C. Grossman, F. Gygi and G. Galli, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) p.5400.
- 8) J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) p.14515.
- 9) 電子状態計算の基礎については、例えば、金森順次郎, 寺倉清之, 「固体—構造と物性, 岩波講座 現代の物理学 7」, 岩波書店, 2001, 第 2, 3 章.
- 10) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) p.3865.
- 11) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) p.3098; C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) p.785.
- 12) G. Hura, J. M. Sorenson, R. M. Glaeser and T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) p.9140.
- 13) A. K. Soper, *Chem. Phys.* **258** (2000) p.121.
- 14) P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) p.3308; *J. Chem. Phys.* **111** (1999) p.3572.
- 15) M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) p.3245; *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.2219.
- 16) C. J. T. de Groot, *Ann. Chim.* LVIII (1806) p.54.
- 17) M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) p.150.
- 18) B. Chen, I. Ivanov, M. L. Klein and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) p.215503.
- 19) D. Marx, M. E. Tuckerman and M. Parrinello, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) p.A153.
- 20) T. Tassaing, M.-C. Bellissent-Funel, B. Guillot and Y. Guissani, *Europhys. Lett.* **42** (1998) p.265.
- 21) M. Boero, T. Ikeshoji and K. Terakura, *Chem Phys Chem.* **6** (2005) p.1775.
- 22) Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama and M. Arai, *Angew. Chem., Ind. Ed.* **38** (1999) p.2910; *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) p.1908.
- 23) M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura and M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) p.6280.
- 24) <http://www.meti.go.jp/topic/data/e20205aj.html> を参照.
- 25) E. D. Sloan, Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, 1998.
- 26) H. Hirai, T. Kondo, M. Hasegawa, T. Yagi, Y. Yamamoto, K. Nagashima, M. Sakashita, H. Fujihisa, and K. Aoki, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) p.1429.
- 27) I-Ming Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, A. F. Goncharov, R. J. Hemley, L. A. Stern, and S. H. Kirby, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **97** (2000) p.13484.
- 28) H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.7066.
- 29) H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, and S. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) p.30.
- 30) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse, and Y. P. Hamada, *Nature* **410** (2001) p.661.
- 31) J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, D. D. Klug, and J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) p.215501.
- 32) M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) p.1196.
- 33) C. Gutt, B. Asumussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Hamada, and J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **113**

(2000) p.4713.
34) T. Ikeda and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **119**
(2003) p.6784.

35) 例えば R. Martoňák, A. Laio, and M. Parrinello,
Phys. Rev. Lett. **90** (2003) p.075503.
(2005年12月19日 改訂受付)

**First-principles molecular dynamics simulations
for physical and chemical properties of water:
supercritical water and high-pressure phases of
methane hydrate**

Kiyoyuki Terakura
Hokkaido University

Takashi Ikeda
Japan Atomic Energy Agency

Mauro Boero
University of Tsukuba

abstract:

Water can exhibit various properties under various conditions. Despite the long history of research, the elucidation of basic properties of water is still a central subject in physical chemistry and biology. Recent activities in the study of water are reviewed on the following subjects: 1) basic properties of water, 2) supercritical water and its role in chemical reactions, and 3) high-pressure phases of methane hydrate.

寺倉清之

〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目
北海道大学 創成科学共同研究機構
URL: <http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/sousei/index.html>
e-mail: terakura@cris.hokudai.ac.jp

池田隆司

〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所
量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット
URL: <http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/jaea/j/index.php>
e-mail: ikeda.takashi@jaea.go.jp

Boero, Mauro

〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1
筑波大学 計算科学研究センター
URL: http://www.px.tsukuba.ac.jp/home/tcm/oshiyama/HP_BOERO/Japanese/top_BOERO_j.htm
e-mail: boero@comas.frsc.tsukuba.ac.jp