

1A1b 時間依存多電子波動関数の自然軌道解析

東大院理、東北大院理[†] 加藤毅、山内薫、河野裕彦[†]

tkato@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】 アト秒パルスの発生技術の進展や、分子軌道関数の断層面の再構成など、最近の光計測技術の進歩によって、強光子場が誘起するアト秒電子ダイナミクス[†]の直接観測が現実的なものとなってきた。高強度の光と分子との相互作用のような非摂動的な相互作用領域での電子ダイナミクスを理論的に考察するためには、強光子場中における電子ダイナミクスの計算手法を確立すると同時に、電子相関効果を動的に定量化できる解析手法を構築する必要があると考えられる。我々は、強光子場と相互作用する分子の電子状態ダイナミクスを時間依存多配置波動関数を用いて記述することを提案した [1]。軌道近似に基づくこの手法は多電子系への適用も可能であり、また、外部摂動に応じた軌道関数の変形を取り込むことができるため、柔軟な多電子波動関数を少数の Slater 行列式で構成することができる。

本研究では、波動関数の時間変化を軌道エネルギーの時間変化によって特徴付ける手法の検討を行った。よく知られているように (時間に依存した) Hartree-Fock 波動関数を構成する軌道関数は、HF 軌道エネルギーと対応付けることができる。しかし、多配置波動関数を考える場合、一般には軌道関数を一意に定めることはできない。本研究では、この不定性を自然軌道[†]を考えることで取り除く。互いに重ならない電子系の電子密度は占有数が 1 の自然軌道によって表現できる。例えば分子と衝突する一電子波束を考える時、入射電子波束は、占有数が 1 の自然軌道によって表され、しかも、電子の (軌道) エネルギーも良く定義できる。

【定式化】 全電子エネルギー $E(t)$ と自然軌道 $\{\phi_i(\vec{r}, t)\}$ とを仲立ちする (i)軌道エネルギー と (ii)軌道ポテンシャル とを考える。軌道エネルギー $\tilde{\epsilon}_i(t)$ は一行列式波動関数を考える場合に正準 HF 軌道エネルギーと一致するように定める。また、軌道ポテンシャル $\bar{\epsilon}_i(t)$ は関係式 $E(t) = \sum_i w_i(t) \bar{\epsilon}_i(t)$ から定義する。 $w_i(t)$ は時刻 t における i 番目の自然軌道の占有数である。

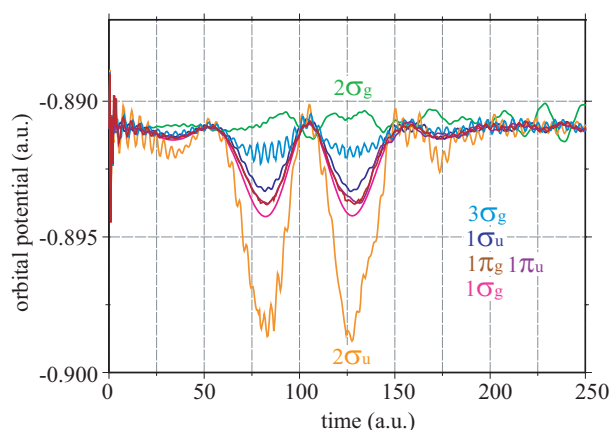


図 1: 強レーザー場中の水素分子の軌道ポテンシャルの時間変化: 基底状態における自然軌道の対称性を併せて示す。

軌道から出発した軌道ポテンシャルはかえって不安定化している。この不安定化は水素分子のトンネルイオン化と関係付けられると考えている。実際、一体演算子が自然軌道表現では対角的になることを使って、レーザー場が電子になす仕事を計算すると、初期 $2\sigma_g$ 自然軌道にある電子が最も多くのエネルギーをレーザー場から供給されていることが示される。

【まとめ】 多配置波動関数を自然軌道解析することで、軌道エネルギーあるいは軌道ポテンシャルを定めることができる。自然軌道表現では一体演算子が対角的になるので、軌道のエネルギーダイナミクスの古典力学的な分析が可能となる。

[1] T. Kato and H. Kono, Chem. Phys. Lett. **392** (2004) 533

【計算例】 強レーザー場中の水素分子の電子ダイナミクスを考える。レーザー場は 2 サイクル場 (1 周期 ~ 105 a.u.) とし、波長 $\lambda = 760$ nm、強度 $I \sim 1 \times 10^{14}$ W/cm²、分子軸方向の直線偏光を仮定した。核間距離は $R = 1.6a_0$ に固定し、9 つの数値的空間軌道関数 ($3 \times \sigma_g, 2 \times \sigma_u, 1 \times \pi_u, 1 \times \pi_g$) を使って計算を行った。図 1 に軌道ポテンシャル $\bar{\epsilon}_i(t)$ ($1 \leq i \leq 9$) の時間変化を示す。電子の基底状態 ($t = 0$ a.u.) では、軌道ポテンシャルは軌道に抛らず、 $\bar{\epsilon}_i(t = 0) = E_{\text{ground}}/2$ となった。光との相互作用によって軌道ポテンシャルは断熱的な安定化を示すが、初期 $2\sigma_g$ 自然

1A2b

核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論の開発

(¹横浜市大院理 ²JST-PRESTO) ○宇田川 太郎¹ 立川仁典^{1,2}

v055302c@yokohama-cu.ac.jp

【序】水素原子は、水素結合や水素移動反応に代表されるように、幅広い領域に存在し、系の安定化や化学反応において重要な役割を担っている。また水素原子は、最も軽い原子核を持つため、原子核自身の持つ量子効果が無視できない。さらに水素原子においては、その同位体である重水素原子との質量比が2倍と大きいと、顕著な同位体効果が観測される。従来の理論計算手法では、Born-Oppenheimer 近似に基づき核と電子の運動を分離するため、原子核自身の量子効果を考慮するためには、莫大な計算コストを必要とする。それに対し、近年我々は分子軌道の概念をプロトンやデューترونといった質量の軽い粒子にまで拡張した、多成分分子軌道(MC_MO)法[1]を開発し、C-H...O 型水素結合における幾何学的同位体効果や、水素移動反応における速度論同位体効果の解析へと応用している。この MC_MO 法において、平均場近似を超えて定量性を向上させるためには、従来の電子相関のみならず、電子-核および核-核相関といった新たな多体効果を評価しなければならない。現在までに MC_MO 法は、MP 法や CI 法へと拡張[2]されているものの、これらの取扱いは解の収束性や計算コスト面において問題を抱えている。そこで本研究では、効率よく多体効果を評価可能な DFT 法を用いて多体効果を評価した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発を行った[3]。

【理論】 MC_DFT 法においては、MC_MO 法(HF レベル)の Fock 演算子に対して、交換相関ポテンシャルを加えた、次の形の Kohn-Sham 演算子を用いる。

$$f_e^{(HF+DFT)} = h_e + \sum_e^{N_e} J_e - \sum_p^{N_p} J_p + V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)} \quad (1)$$

$$f_p^{(HF+DFT)} = h_p + \sum_p^{N_p} J_p - \sum_e^{N_e} J_e + V_{XC(p-p)}^{(HF+DFT)} + V_{C(p-e)}^{(HF+DFT)} \quad (2)$$

ここで、(1)式右辺第四項は、従来の電子-電子交換相関汎関数を用いて評価が可能であるが、その他の交換相関および相関項に関しては、評価可能な定量的な汎関数は知られていない。原子核の局在性から、核-核相関の寄与は無視し得るほどしかないことが予想されるものの、核-電子相関については無視することは出来ず、評価のための汎関数を構築する必要がある。

【結果】開発した MC_DFT 法を用いて、電子相関を評価したポルフィセンおよびポルフィンにおける同位体効果の解析へと適用した。その結果、電子相関を考慮することにより、実験的に知られているこれらの分子の高い対称性が再現された。また中心水素の量子効果が、中心の水素結合構造周辺のみならず骨格構造にまで影響すること、および中心の2つの水素のうち片方のみを重水素置換することで、無置換および両方を重水素置換した場合には持たない双極子モーメントを生じることが明らかとなった。詳細については当日報告する。

References: [1] M. Tachikawa, et al., Chem. Phys. Lett., 290, 437 (1998), M. Tachikawa, et al., Int. J. Quantum Chem., 70, 491 (1998). [2] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 360, 494 (2002), M. Tachikawa, et al., J. Chem. Phys., 101, 5925 (1994). [3] T. Udagawa, et al., J. Chem. Phys., 125, 244105 (2006).

1A3b

強レーザー場を用いた多準位量子系の分布動力学制御

(慶大院・理工) ○菅原道彦、玉木麻耶、藪下聡

michi@chem.keio.ac.jp

【序】レーザーを用いた量子系の準位分布制御方法として、2準位系における Rabi 振動を利用した π パルス制御、3準位系の断熱通過現象を利用した STIRAP (stimulated Raman adiabatic passage) などが広く知られている。しかし、一般的な多準位系において簡便な量子制御の描像は確立されていない。本研究では、多準位系に対して、① 見かけ上相互作用しない少数準位からなる部分系に分割されるようなレーザー照射の条件を求め、② 孤立化された部分系に対して従来の制御法を適用する、という手順に従って強レーザーを用いた新たな量子制御描像を構築した。

【理論】多準位系の一例として、枝分かれ型4準位系を考える(図1参照)。準位 $|A_1\rangle$ と $|A_2\rangle$ の間には直接的な光学遷移が許されていない。一方で、準位 $|B_1\rangle$ と $|B_2\rangle$ は強レーザー場による強い相互作用 Ω で、 $|A_1\rangle$ と $|A_2\rangle$ は $|B_1\rangle$ のみと共鳴からのずれが Δ であるレーザーとの弱い相互作用 V_1 、 V_2 を通してそれぞれ結合している。また、 $|B_1\rangle$ と $|B_2\rangle$ にはそれぞれ緩和定数 Γ_1 、 Γ_2 で表される緩和過程が存在している。今、中間状態 $|B_1\rangle$ と $|B_2\rangle$ の緩和過程による分布損失を最小限に抑えながら、初期状態 $|A_1\rangle$ から目標状態 $|A_2\rangle$ へ準位分布を移動させる量子制御を考える。

全系のハミルトニアンはレーザー場を量子化した描像の下で、

$$\mathbf{H}_{B4} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & V_1 & 0 \\ 0 & \Delta & V_2 & 0 \\ V_1 & V_2 & -i\Gamma_1 & \Omega \\ 0 & 0 & \Omega & -i\Gamma_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

と書ける。 V_1 、 V_2 を摂動とみなし、2次までの縮退系の摂動論を適用することにより、A空間とB空間が見かけ上分離される条件 $\Omega \gg V_1, V_2, \Delta, \Gamma_1, \Gamma_2$ 、及びその条件の下でA空間における動力学を支配する 2×2 有効ハミルトニアン行列

$$\mathbf{H}_{B4}^{(eff)} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \frac{(\Delta + i\Gamma_2)}{(\Delta + i\Gamma_1)(\Delta + i\Gamma_2) - \Omega^2} \begin{pmatrix} V_1^2 & V_1V_2 \\ V_1V_2 & V_2^2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

が得られる。(2)式はこの系が擬似2準位系として取り扱い可能であり、 π パルスによる分布制御が適用可能であることを示唆している。さらに、 $\Omega \gg \Delta, \Gamma_1, \Gamma_2$ の条件の下では(2)式の Γ_1 依存性がなくなるため、長寿命($\Gamma_2 \approx 0$)の状態を $|B_2\rangle$ として選択し $|B_1\rangle$ と $|B_2\rangle$ を強レーザー場で結合することによって $|B_1\rangle$ からの緩和過程に起因する分布損失を抑制することが出来る。

【結果】図2はレーザーパラメーターを $V_1 = V_2 = 1 \hbar\omega$ 、 $\Omega = \Delta = 0$ と設定し、中間状態 $|B_2\rangle$ を利用せず系を $|A_1\rangle$ 、 $|B_1\rangle$ 、 $|A_2\rangle$ からなる Λ 型3準位系として取り扱った場合の準位分布の時間発展である。(但し、 ω は $|A_1\rangle - |A_2\rangle$ 間の遷移振動数)。34%の分布が $|B_1\rangle$ の緩和過程によって消失し、最終的な収率は60%程度にとどまっている。一方で、図3に

分離の条件 $\Omega \gg V_1, V_2, \Delta, \Gamma_1, \Gamma_2$ を満たすパラメータ値、 $V_1 = V_2 = 1 \hbar\omega$ 、 $\Omega = 10 \hbar\omega$ 、 $\Delta = 0.1 \hbar\omega$ の下での準位分布の動力学を示す。分布は $|A_1\rangle$ と $|A_2\rangle$ の間を移動しB空間へ遷移していないことから、強レーザー場を用いた多準位系の分割が上手く働いていることがわかる。また、A空間に生成する2準位系の Rabi 振動の半周期に相当する $t = 320\omega^{-1}$ 付近で準位分布は $|A_2\rangle$ にほぼ移動している。これは、前述の強レーザー場の効果により Γ_1 の影響が抑制され高収率な量子制御が実現されたことを示している。

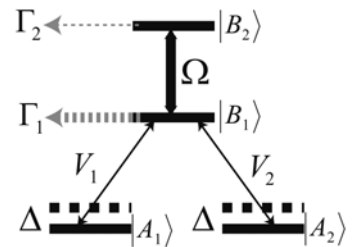


図1 枝分かれ型4準位系

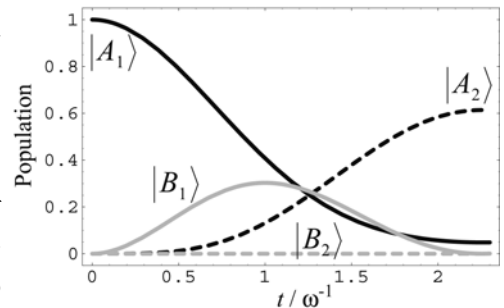


図2 系の分割が不十分な場合の準位分布の動力学

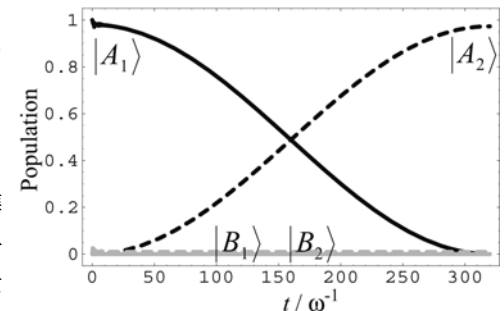


図3 系の分割が十分な場合の準位分布の動力学

1A4a

非断熱過程あるいは量子古典混合表現における一般化された古典力学

東大院総合文化 高塚和夫

kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

序) 原子核の運動と強く相関しながら運動する電子波束を追跡するアト秒ダイナミクスの立場から、非断熱遷移の基礎理論を検討したい。例えば、非断熱遷移による電子移動や[1]、強いベクトル場の中の電子動力学が、その状況に当たる。原子核の運動は、波長が短いので、当面は「古典力学」で扱うこととし、後で半古典化・量子化をする。すると、いわゆる量子・古典混合表現におけるダイナミクスと本質的な理論的困難は同じである。本稿では、問題意識を中心に述べる。

電子波束ダイナミクスの困難) 非断熱遷移の理論の枠組みは、全ハミルトニアン $H = T_N + H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (T_N は原子核の運動エネルギー、 $H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子ハミルトニアン、 \mathbf{r} と \mathbf{R} はそれぞれ、電子と核の座標。) に対して、既知の電子波動関数 $\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ で

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_I \chi_I(R, t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1)$$

で展開し、核波束 $\chi_I(R, t)$ の連立方程式として定式化する。しかし、ここでは、電子のモードを先に積分してしまわないで、むしろ波束状態の電子波動関数を追跡したい。Born-Oppenheimer 近似では (BO 近似の妥当性に関する最近の研究については [2] を参照)、 $H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V_I^{el}(\mathbf{R}) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ なので、半古典 Ehrenfest 理論では、原子核と連動して運動する電子波動関数は、直感的に

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) \quad (2)$$

に従い、 $\mathbf{R}(t)$ は電子状態が作る coherent な場の中を

$$\ddot{\mathbf{R}}_k = - \left\langle \Phi(t; \mathbf{R}(t)) \left| \left(\partial_k H^{el} \right) \right| \Phi(t; \mathbf{R}(t)) \right\rangle \quad (3)$$

に従って古典的に運動するとしている。長い歴史を生き抜いてきたこの理論は、一見すると妥当性を持つ美しい理論に見える。しかし、実際は、看過できない根本的な問題を抱えている。

1) そもそも、(2)式はどのように導かれたか？(2)式は正しいか？

2) 非断熱交差を $\mathbf{R}(t)$ が越えると、原子核は断熱ポテンシャルの上を運動せず、非断熱交差に関与した電子状態からの平均的な力を受けて運動するようになることは良く知られている。従って、それ以後 BO 描像は壊れてしまう。

3) 全波動関数を $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t))$ と形式的にかけば、式(3)の運動方程式は一応出てくるが、この形では、(1)式のように entanglement が全く記述できていない。あるいは、量子系と接触している古典部分系に現れる量子揺らぎが、記述できていない。

基礎理論の再構築について) まず、電子と原子核が entangle した量子・古典混合表示の全ハミルトニアンを用意し、原子核と電子状態について、それぞれ変分法を用いて、電子と原子核の連立した運動方程式を導く。(A) 電子に対しては、(2)式は近似的には良いものの、理論的には項が抜け落ちていること。(B) 原子核に対しては、「古典」運動方程式が行列で与えられること。(C) (3)式のニュートン方程式については、電子波束に対する平均をとるから、平均ポテンシャルの上を走るのであって、いわゆる coherent limit を表現しているものではないこと。(D) 非断熱領域で、電子と原子核の運動がどのようにして entangle してくるのか (或いは、量子系と接触している古典部分系に現れる量子揺らぎの現れ方) 等について、議論する。

[1] 例えば、Hiroshi Ushiyama and Kazuo Takatsuka, Angew. Chem. Intl. Ed. **46**, 587-590 (2007).

[2] Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **124**, 144101 (2006).

1B1a

強レーザーパルスによって生成する超多価フラーレンカチオンの振動・解離過程

— 第一原理分子動力学によるシミュレーション —

(東北大院理、核融合科学研*) ○中井克典、新津直幸、河野裕彦、藤村勇一、田中基彦*

nakai@mail.tains.tohoku.ac.jp

非常に強いレーザー光と物質の相互作用は新しい反応や非線型現象を引き起こすまでに至っている。例えば、約 800 nm のチタンサファイアレーザーを C_{60} に照射する場合は炭素が 2 つずつ外れたフラグメントが観測されることが知られている[1]。一方、 C_{60} の分子線がパルス長 $\tau = 70$ fs、波長 $\lambda = 1800$ nm、ピーク光強度 $I =$ 約 10^{15} W/cm² の高強度近赤外レーザー光と相互作用する場合、ほとんど解離することなく +12 価までの超多価親カチオン C_{60} を生成できることが Bharadwaj らによって報告されている[2]。このような現象が C_{60} のみならず他のフラーレン(C_{20} 、 C_{70} 等) においても見られるかどうかは興味深い。

本研究ではレーザー電場を時間依存断熱状態として取り込んだ第一原理分子動力学法を用いることにより超多価フラーレンカチオンで誘起される振動ならびに解離について調べた。

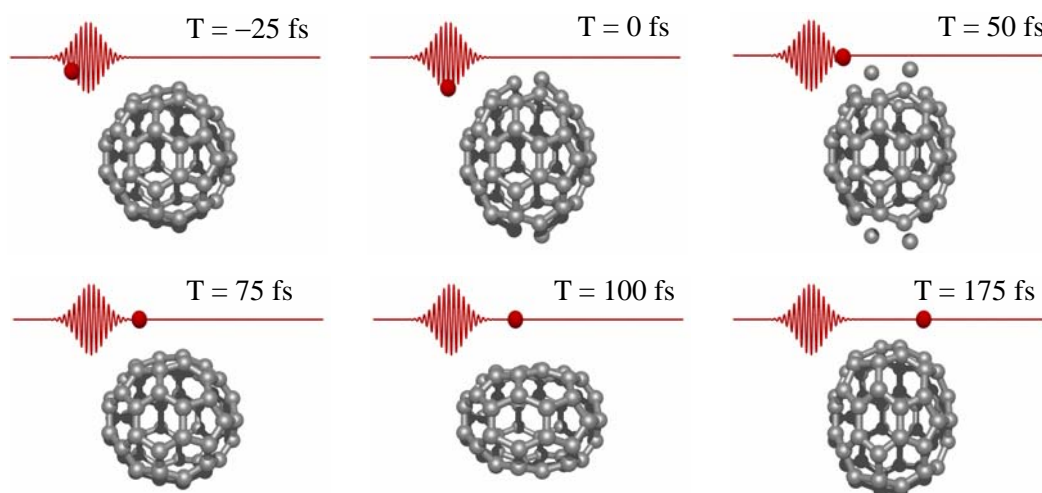


図 レーザーパルス ($\tau = 70$ fs, $\lambda = 1800$ nm, $I = 0.7 \times 10^{15}$ W/cm²) による C_{60} の運動の時間依存断熱状態法を取り込んだ第一原理分子動力学法により求めたスナップショット。

C_{60} ではレーザー電場により電場の偏光方向に引き伸ばされる $h_g(1)$ モードの振動が誘起され、振動モードに与えられたエネルギーは 20 eV 以上になるにもかかわらず、解離に至らなかった。誘起される $h_g(1)$ モード(周期は約 120 fs)はラマン活性の最低振動モードであり、ほぼパルス長(70fs)の 2 倍と一致している。よって衝撃 Raman 過程によって振動励起が起こっていると考えられる。またパルス長 30fs に変えたところ、 $h_g(1)$ モードの励起が抑制されるとともに、 $a_g(1)$ モードの励起も同時に起こっていることも見られた。一方、静的には安定構造を持つ C_{20}^{12+} を C_{20} の垂直励起によって生成した場合、300fs 程度で C_{16}^{4+} と $4C^{2+}$ への解離がみられた。本発表では他の条件における計算結果とともに振動・解離機構について議論を行う。

[1] E. E. B. Campbell, K. Hoffmann, H. Rotke, and I. V. Hertel, J. Chem. Phys. 114 (2001) 1716.

[2] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D.M. Rayner, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 043001.

1B2b

量子トラジェクトリ法を用いた2次元波束ダイナミクスシミュレーション

(金沢大院・自然) 松本大輔、林幸一郎、井田朋智、遠藤一央

shibutaka@wiron1.s.kanazawa-u.ac.jp

【序】量子波束ダイナミクスは光化学反応やプロトン移動反応のように量子効果が重要な役割を果たす系のダイナミクスをシミュレートする有効な方法である。この方法の利点は、系のダイナミクスを波束の動きで可視化できること、結果を準古典的に描写するため解析が容易であることである。一方、従来の波束ダイナミクスでは空間固定のグリッドや基底関数を用いるため、多次元、多準位系への応用は膨大な次元の対角化を要求するといった欠点があった。最近、Wyattらにより量子トラジェクトリを用いた波束ダイナミクス (Quantum Trajectory Method; QTM) が提案された [1,2]。この方法は対象とする空間を任意に制限する (Regriding Algorithm) ことができるので、従来の方法に比べ計算コストが低く、多次元、多準位系に適用可能な方法として期待されている。本研究では2次元トンネリングのモデルポテンシャル上で波束シミュレーションを行い、系の固有関数を基底関数として用いる従来の方法との比較からその有効性を検討する。

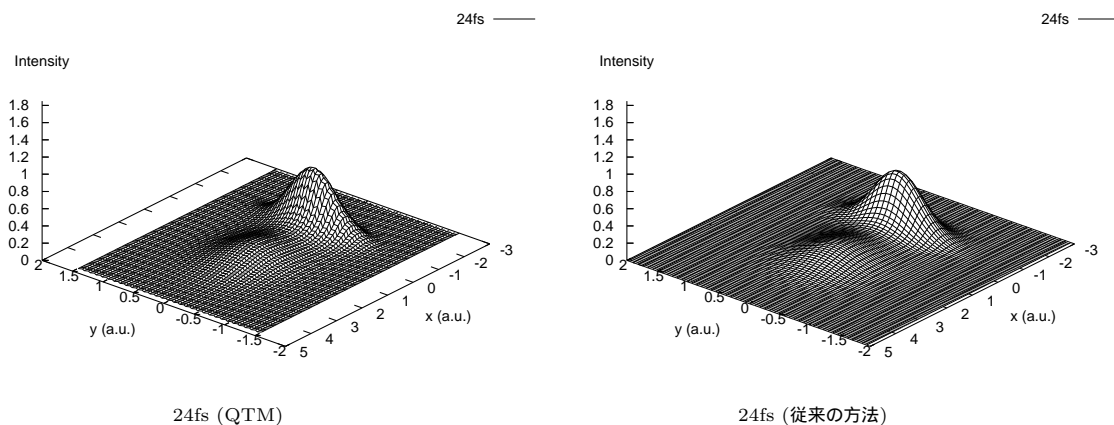
【計算結果】計算に用いたモデルポテンシャル関数は障壁型 Eckart ポテンシャルと調和ポテンシャルの単純な和である。

$$V(x, y) = V_a \operatorname{sech}^2[2x] + \frac{1}{2} V_b y^2 \quad (1)$$

ここで、障壁の高さ; $V_a = 0.00625$ [a.u.]、振動の力の定数; $V_b = 0.01$ [a.u.] とした。初期波束は中心が $x = -1$ [a.u.]、 $y = 0$ [a.u.] にある次のようなガウス波束で進行波が乗ぜられている。

$$\Psi(x, y) = \left(\frac{4\beta_x\beta_y}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{4}} \exp[-\beta_x(x+1)^2 - \beta_y y^2] \exp[ik_x(x+1)] \quad (2)$$

波束の幅は $\beta_x = \beta_y = 4.0$ [a.u.]、波数は $k_x = 4.0$ [a.u.] とした。下図にシミュレーション開始から 24fs 後の波束を示す。左図、右図はそれぞれ QTM、従来の方法による結果である。



波束が障壁により反射波と透過波に分かれている。QTM が従来の方法と同等な結果を与えたことが分かる。当日は異なるポテンシャルに対する結果も含め詳細を報告する。

[1] R. E. Wyatt, Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics (Springer, New York, 2005).

[2] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett. **82**, 5190 (1999).

1B3b

キュムラント展開法による半古典動力学理論の構築とその応用

(東大院・工¹、筑波大院・数理物質科学²)

宮地 秀明¹、重田 育照²、平尾 公彦¹

miyachi@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

【序】核のダイナミクスに対する研究である動力学計算では、Born-Oppenheimer(BO)近似によって電子と核の運動を分離し、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の核の運動に「古典力学」を適用する方法が主流である。しかし、動力学計算に古典力学を用いた場合は核の量子効果は理論の範疇外となり、軽い核の量子効果が無視されてしまう。顕著な例としては、古典分子動力学でゼロ点振動エネルギーを初期値に与えたとしても、長時間のダイナミクスの後、そのエネルギーは他のモードに散逸してしまう等、理論的不整合が生ずる。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる(量子・古典混合近似)。そのような理論の一つに Prezhdo らによる Quantized Hamilton Dynamics (QHD)[1,2]がある。本研究では、量子力学的演算子の期待値(モーメント)をあらわに扱うという QHD の発想を元に、その欠点を改善し一般化した理論の構築を目指した。

【理論】QHD では、Heisenberg 形式の量子力学で無限次まで連なるモーメントを扱う際、1)ハミルトニアン中のポテンシャル項のテイラー展開を有限次で打ち切る、2)高次モーメントを低次モーメントの積和に分解する、という2つの近似を導入する。そのため、様々な利点がある反面、エネルギーの誤差が生じてしまうことや、特異点のあるポテンシャルに適用できないこと、導出が煩雑であることといった欠点がある。

そこで我々は、揺らぎの演算子とポテンシャル演算子の Shift Operator 表示を用い、キュムラント展開法を用いることで、解析的な扱いが容易な理論形式を構築した。この手法によって導いたキュムラントの運動方程式を Quantal Cumulant Dynamics(QCD)[3]と呼ぶ。ここで、2次のキュムラント近似の範囲内では、核の量子論的広がりを表す際、Gauss 型波束によって密度を表現する事と等価である事が示される。QCD は、

- A) ポテンシャルの高次項の打ち切りが必要なく、無限次までの効果が繰り込まれる
- B) 特異点を持つポテンシャルにも適用可能
- C) 核の量子効果を取り込んだ新しいポテンシャルエネルギー曲面の概念を提案できる
- D) モーメント表現(QHD)に比べて項数が減る。高次のキュムラントに関する導出も容易
- E) 多次元への拡張が容易

といった理論的解釈・数値演算上の利点があり、これまでに分子振動解析、プロトン移動反応解析等の応用研究を行ってきた[2-4]。本発表では、詳細な式の導出と応用例について報告する。

【参考文献】1) Prezhdo O. V. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 206. 2) H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 585. 3) Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244102. 4) 重田 育照、第 87 回日本化学会年会口頭発表 3G8-08

【序】熱外中性子散乱による分子構造・化学反応ダイナミクスに関する研究が盛んになってきた。熱外中性子のエネルギーは 0.1 eV から 100 eV 程度であり、化学結合エネルギーと同程度かそれ以上である。また、中性子は主に原子核と相互作用するが、電子との直接的な相互作用はない。特に、中性子は他の原子核と比較してプロトンと相互作用しやすい（散乱断面積は約 100 fm²程度）。従って、中性子散乱はプロトンと選択的に相互作用する点において光や電子散乱とは異なる観測手段と言える。日本では大強度陽子加速器（J-PARC）の建設がはじまり、高強度中性子ビームを用いた実験が本格的に始動する。

本研究では、振動核波束ダイナミクス計算を行うことによって中性子散乱断面積を求める方法を開発し、分子内ポテンシャルが散乱断面積に与える影響の解析を目指す。入射中性子エネルギー E が分子の振動エネルギー $h\omega$ と比較して高いとき、分子結合を無視して原子核（プロトン）を自由粒子として考えることができる（図 1a）。一方、 E が $h\omega$ と比較して低いとき、振動運動を無視して分子全体を剛体として考えることができる（図 1b）。しかし、 E が $h\omega$ と同程度の場合は（図 1c）、分子の振動を考慮した取り扱いが必要である。

【結果と考察】水分子5個のクラスターをH-A型分子としてモデル化し、H-A 間の相互作用エネルギーは調和ポテンシャル $V_{\text{mol}}(\mathbf{r}) = \frac{\mu}{2}(\omega_x^2 r_x^2 + \omega_y^2 r_y^2 + \omega_z^2 r_z^2)$ とした。ここで、 μ はプロトンと剛体Aの換算質量である。図2に、核波束ダイナミクス計算により求められた散乱断面積の入射中性子エネルギー依存性を示す。図1aと図1bに対応する両極限では、散乱断面積は弾性散乱近似による値と一致する。図2b に示される非単一振動数モデルの結果が水の中性子散乱の結果を良く再現した。

分子振動を考慮した中性子散乱断面積を評価する手法を開発し、水分子のクラスターモデルに適用した。得られた結果は、水の中性子散乱断面積のエネルギー依存性を半定量的に再現した。

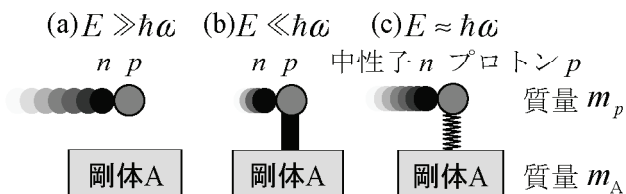


図 1: 入射中性子エネルギー E による H-A 型分子の振る舞い。(a) 自由プロトンと中性子の弾性散乱。(b) 剛体 A と強く結合したプロトンと中性子の弾性散乱。(c) 非弾性散乱。

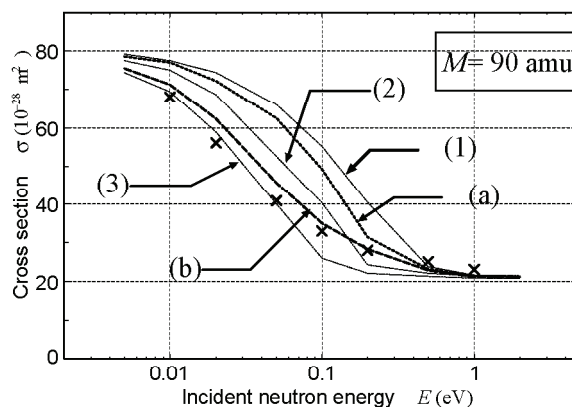


図 2: 散乱断面積 σ の入射中性子エネルギー E 依存性。(1) $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 4000\text{cm}^{-1}$
 (2) $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 2000\text{cm}^{-1}$
 (3) $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 1000\text{cm}^{-1}$
 (a) $\omega_x = \omega_y = 2000\text{cm}^{-1}$, $\omega_z = 4000\text{cm}^{-1}$
 (b) $\omega_x = \omega_y = 2000\text{cm}^{-1}$, $\omega_z = 1000\text{cm}^{-1}$
 × 水の中性子散乱断面積（実験値）

1C1b 最適制御シミュレーションを使ったデコヒーレンス抑制機構の解析

(東北大院理, JST-CREST) 大槻幸義

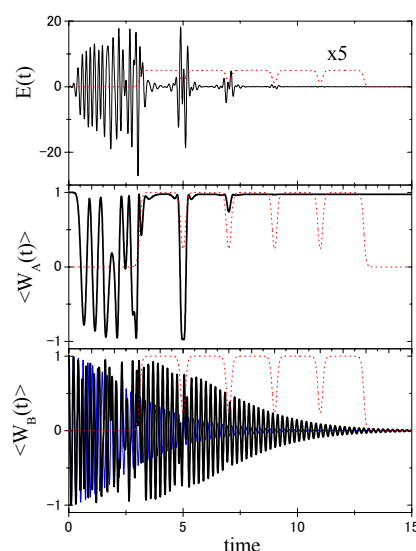
y-ohtsuki@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】波動関数の量子干渉を制御できれば高選択的・高効率の化学反応制御から量子情報処理まで、従来技術の延長上では不可能である新技術が実現できる。しかし、波動関数の干渉は環境体からの影響により容易に壊れてしまう（デコヒーレンス）。量子技術を現実のものとするため、デコヒーレンス抑制は長い間（主に理論面から）研究されてきた。例えば量子バンバン制御（動的デカップリング法）においては、（適当な）ユニタリな外部操作を系に繰り返し加えることで、系と環境体との相互作用を実効的に取り除く。本研究では、新しく開発したペナルティフリーの最適制御シミュレーションによりデコヒーレンスを抑制するレーザーパルスを数値設計し、①要求されるレーザースペックを具体的に示すとともに、②最適な抑制機構を明らかにする。

【理論・結果】デコヒーレンスが次の非マルコフマスター方程式で記述される場合を考える。

$$\frac{\partial}{\partial t} G(t,0) = -\frac{i}{\hbar} [H_S - \mu E(t), G(t,0)] - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') G(t',0) \quad (1)$$

ここで $G(t,0)$ はリウヴィル空間での時間発展演算子（密度演算子に対する時間発展演算子）である。また、外場・デコヒーレンスが存在しない場合の自由な時間発展演算子を $G_0(t) = \exp(-iL_S t)$ と記す。シミュレーションでは $G(t,0) \approx G_0(t)$ となるように最適レーザーパルスを設計する。具体的には与えられた時間範囲内で $G(t,0)$ と $G_0(t)$ の行列要素の差の二乗和が最小になるように最適化する。（解法アルゴリズムは文献[1]参照）



ここでは2準位系を考え、エネルギー差は30、遷移モーメントは1.0、位相緩和定数を0.5としてシミュレーションを行った。2準位間のコヒーレンスが指定された時間内に保持されることを目的にパルスを設計した。緩和演算子を次式（Liouville空間表示）で近似する。

$$\Gamma(t-t') = (|12\rangle\langle\langle 12| + |21\rangle\langle\langle 21|) \frac{\gamma_0}{\tau} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right) \quad (2)$$

但し、 γ_0 は緩和の大きさを表す定数、 τ は熱浴コヒーレンスの持続時間を表すパラメータであり、それぞれ $\gamma_0 = 0.3$ 、 $1/\tau = 1.1$ とした。図の上から順にデコヒーレンス抑制パルス、パルス照射下での演算子 $W_A = |1\rangle\langle\langle 1| - |2\rangle\langle\langle 2|$ 、 $W_B = |1\rangle\langle\langle 2| + |2\rangle\langle\langle 1|$ の相関関数の時間発展を示す。

[$\langle W_A(t) \rangle = \text{tr}\{W_A \exp(-iLt)W_A\}$ など]。なお、点線で表された制御時間内では位相も一定値を保つように制御されている。時刻 $t \in [0,3]$ においては、超短 2π パルス列により分布が激しく振動しており、デコヒーレンスが効果的に抑制されている（最下図には抑制パルスがない場合の密度演算子の非対角要素の時間発展も示してある）。パルス時間幅の有限により、パルス照射中は密度演算子の位相を一定に保てない。そのため制御時間内でパルスは現れない。

[1] Y. Ohtsuki et al., Phys. Rev. A in press.

解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ のab initio分子動力学シミュレーション

(北大院理¹、東大院工²)小林雄太¹、中山哲¹、野呂武司¹、石井啓策²、武次徹也¹

take@sci.hokudai.ac.jp

極低温・超低密度な環境下で進行する星間分子の進化過程ではイオン - 分子反応が重要な役割を果たす。イオン - 分子反応により生成した陽イオン分子は、電子との解離性再結合(DR)反応によって中性化される。DR反応では、陽イオン分子の基底状態から中性分子種の解離性原子価状態に直接遷移するdirectな過程と、Rydberg状態を経由して解離が起きるindirectな過程が存在する。親分子が多原子分子イオンである場合には複数の解離チャンネルが存在するため、解離生成物の分岐比が星間分子の進化過程を理解するうえで鍵を握る。DR反応は多状態の関与する多自由度の過程であり、非断熱効果が本質的役割を果たしているため、理論的アプローチにおいては断熱状態間の非断熱遷移を実装した手法が必須となる。近年、ion storage ringを利用した実験によって様々なDR反応に対して分岐比が調べられ、報告されている。これら分岐比を決定する要因をミクロスコピックな観点から明らかにするためには、量子化学計算によるポテンシャル曲面の解析ならびに動力学シミュレーションが不可欠である。我々はこれまで、非断熱遷移を考慮したab initio分子動力学法および量子波束法をDR反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ に適用して、星間分子雲で観測されているHNC/HCNの存在比を説明することに成功した^{1,2)}。また、 $\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ および $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$ に対して原子価状態とRydberg状態を考慮した動力学シミュレーションを行い、解離生成物の分布を定性的に再現することに成功している^{3,4)}。

今回新たにDR反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ を取り上げ、反応に関与する励起状態を調べ、状態遷移を考慮したab initio分子動力学シミュレーションを行って反応メカニズムとダイナミクスを調べた。量子化学計算にはMOLPROを用い、得られたエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを利用して原子核および電子の自由度を時間発展させる動力学プログラムを開発した。 CH_3^+ のDR反応では、解離チャンネルとして CH_2+H 、 $\text{CH}+\text{H}_2$ 、 $\text{CH}+\text{H}+\text{H}$ 、 $\text{C}+\text{H}_2+\text{H}$ の4種の生成物が実験的に観測されており、その分岐比は0.40 : 0.14 : 0.16 : 0.30 となることが報告されている。そこでまず上記生成物につながる4種の解離経路を設定し、MOLPROに実装されている多参照摂動(RS2C)法をTZP基底系とともに用いてポテンシャル曲線を計算し、交差点を求めた。解離に関与する励起状態は下から7番目の状態であり、交差点の CH_3^+ の平衡構造からの相対エネルギーは CH_3^+ のゼロ点振動エネルギーの範囲内にあることがわかった。そこで解離ダイナミクスの初期条件を決めるために、 CH_3^+ に零点振動エネルギーを与えてトラジェクトリーを走らせ、 CH_3 の7番目の電子状態との交差点をモニターして初期条件を定めた。解離ダイナミクスの結果はすべて $\text{CH}_2 + \text{H}$ となり、 CH_2 はスピン1重項の状態を取ることが示された。

REFERENCES

- 1) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, **608**, 323-329 (2004).
- 2) K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **636**, 927-931 (2006).
- 3) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511-518 (2006).
- 4) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.*, in press.

1C3a 擬1次元ナノ空間に拘束された電子の局在電子モード

(日大理工) ○佐甲徳栄

sako@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp

近年半導体微細加工技術の進歩により、少数の電子をナノスケールの低次元空間に拘束することが可能となった。このようなシステムは、系のサイズの有限性により原子様の不連続なエネルギー構造を持ち、フントの規則を満たすことから「人工原子」とも呼ばれ、新奇な物性を示す少数多体系として近年大きな注目を集めている。人工原子においては、電子間相互作用の効果が系のサイズに応じて大きく変化をするために、エネルギー準位構造は、閉じ込めの強さの関数として複雑に変化をすることが知られている [1]。本研究では、この多様な人工原子のエネルギー準位構造を統一的に理解することを目的として、擬1次元ガウス型ポテンシャル中に拘束された複数電子系の量子化学計算を行い、波動関数の節構造に基づく解析を行った。

本研究で用いたハミルトニアンを以下に示す：

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \omega_{xy}^2 (x_i^2 + y_i^2) - D \exp\left(-\frac{\omega_z^2}{2D} z_i^2\right) \right] + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1)$$

式(1)において $\omega_{xy} \gg \omega_z$ の場合には、電子は xy 方向に非常に強く束縛されるために、低エネルギー領域における電子の運動は z 方向のみに限定される。すなわちこの場合には、式(1)は擬1次元ガウスポテンシャル中に拘束された電子のハミルトニアンを与える。このモデルを用いて、ガウスポテンシャルの非調和性が小さい場合および大きい場合について、閉じ込めの強さを表す ω_z を変化させて、エネルギースペクトルおよび波動関数を配置間相互作用法によって計算した。

得られた各エネルギー準位について、多体波動関数の節の数によって定義されるポリヤッド量子数 ν_p [2] を調べた。その結果、 ω_z が大～中程度の場合 ($\omega_z \geq 1.0$) には、エネルギー準位はポテンシャルの非調和性の大きさに係わらず、 ν_p を良い量子数とするバンド構造を持つことが示された。一方、 ω_z が小さい場合 ($\omega_z \sim 0.1$) には、エネルギー準位は、(i) 非調和性が小さい場合には拡張されたポリヤッド量子数 ν_p^* によって特徴付けられるバンド構造を持つこと、そして、(ii) 非調和性が大きい場合には不規則な構造を持つことが示された [3]。この不規則な準位構造が表す電子の運動状態を明らかにするために、波動関数の節構造を調べた。その一例を図1に示す。図1の波動関数の節座標 (*nodal coordinate*) [4] を調べた結果、この波動関数は電子の運動が互いに非結合化した局在振動を表すことが明らかとなった。

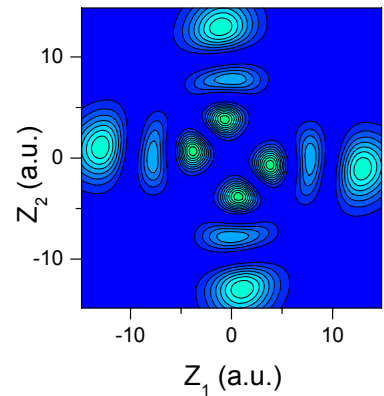


図1. 2電子系の局在波動関数. 横軸・縦軸はそれぞれ、電子1および2の z 座標を表す。

[1] N. F. Johnson, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 965 (1995).

[2] T. Sako, P. A. Hervieux, and G.H.F. Diercksen, *Phys. Rev. B* **74** 045329 (2006).

[3] T. Sako and G. H. F. Diercksen, *Phys. Rev. B* **75** 115413 (2007).

[4] N. De Leon and E. J. Heller, *Phys. Rev. A* **30** 5 (1984).

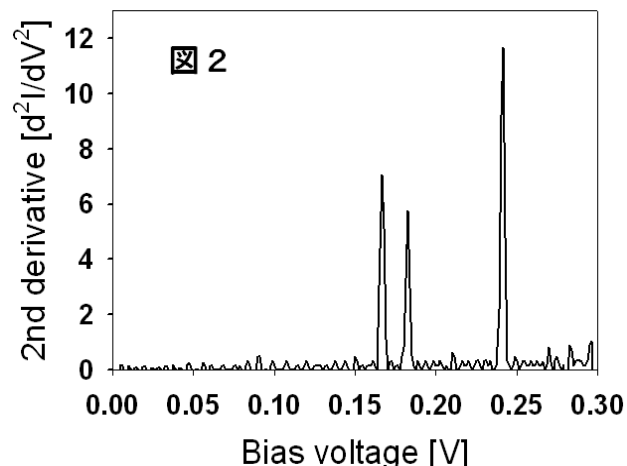
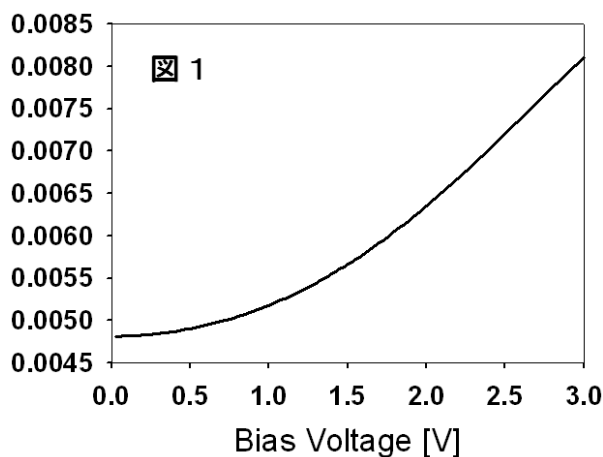
1D1b NEGF-based *ab initio* 法に基づいた単一分子 の非弾性電気伝導に関する理論的研究

産総研・計算科学, JST-CREST

○島崎智実、浅井美博

t-shimazaki@aist.go.jp

分子内振動が分子の電気伝導に与える影響が、実験・理論の両面から注目を集めている。今回は、弾性・非弾性電流に対する電荷非平衡分布の影響を研究した。電圧効果を取り入れるために、非平衡グリーン関数 (NEGF) と Hartree-Fock(HF) を組み合わせた NEGF-based HF 法を用い [1]、分子内振動は self-consistent Born 近似によって計算した[2]。図 1 に電子・分子内振動結合 λ の電圧依存性の計算結果を示す[3]。電圧依存性の多くは状態密度変化からくる。しかし、低バイアス領域では非弾性電流に対する電圧効果の影響は大きくない (図 2)。高バイアス条件下の詳細および解析結果については当日報告する。



[1] T. Shimazaki, Y. Xue, M.A. Ratner, and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 123, p114708, 2006.

[2] Y. Asai, *Phys. Rev. Lett.*, 93, p246102, 2004; *Phys. Rev. Lett.*, 94, p099901, 2005.

[3] N. Sergueev, D. Roubtsov, and H. Guo, *Phys. Rev. Lett.*, 95, p146803, 2005.

色素増感太陽電池での光誘起電子移動: Modified Sakata-Hashimoto-Hiramoto Model

(産業技術総合研究所)○北尾 修、柳田 真利、小野澤(小松崎) 伸子、杉原 秀樹

osamu-kitao@aist.go.jp

高効率色素増感太陽電池の開発の為に半導体界面での光誘起電子移動機構の理解が急務である。近赤外領域に光吸収がおよぶ増感色素の場合、半導体界面で酸素欠陥により生じる Ti^{3+} の電子トラップ準位 (Virtual Phase Space of Trap State (VPSTS)) を電子注入の受容位相空間 (Acceptor Phase Space (APS)) として考慮すべきことが最近の実験[1]により示唆された。従来の Sakata-Hashimoto-Hiramoto モデル (SHH) [2] で考慮している伝導帯 (Conduction Band (CB)) に加え VPSTS を APS に加えた新モデルを考案し電子移動速度式を導出した[3]。新速度式は色素増感太陽電池における界面での光誘起電子移動速度に最大値が存在することや、Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency 短波長域での強度落ち込みを説明する。

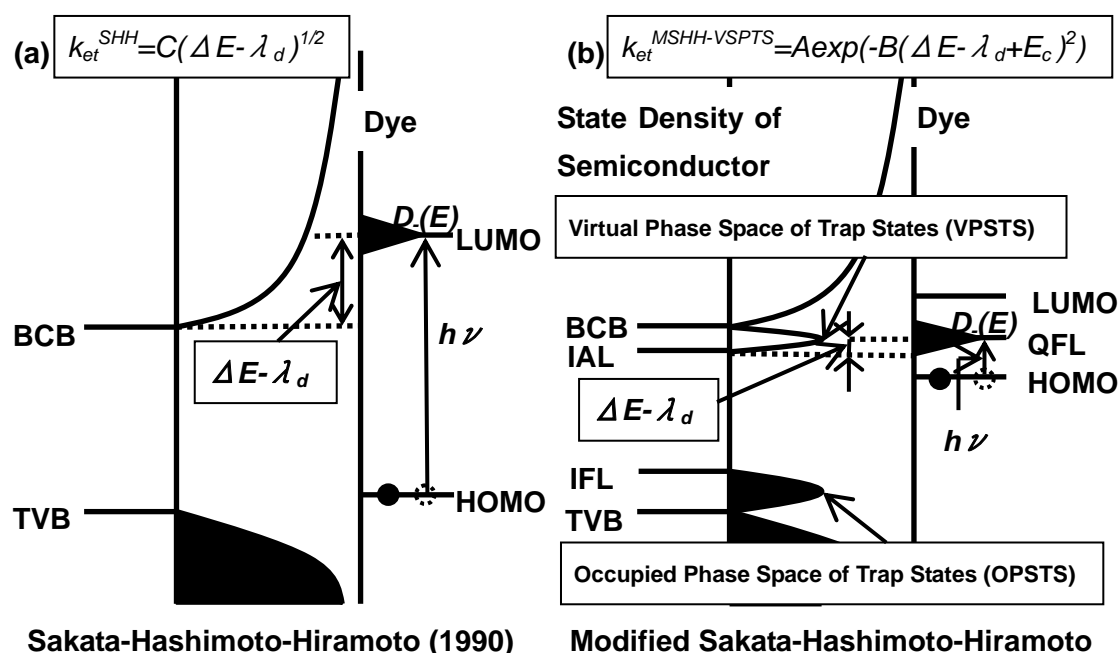


Fig.1 (a) SHH: Density Of State (DOS) of Conduction Band (CB), $\rho(E)$, and Distribution function of an excited dye, $D(E)$, whose peak is located at Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) which is $(\Delta E - \lambda_d)$ above the Bottom of CB (BCB). ΔE is the energy change related to an ET process, and λ_d is the reorganization energy around dye related to the ET system, which is intrinsic in ET. The SHH has an electron distribution extending to the Top of Valence Band (TVB). (b) MSHH: DOS of CB, $\rho(E)$, and Virtual Phase Space of Trap States (VPSTS) and Distribution function of an excited dye, $D(E)$, whose peak is located at the Quasi Fermi Level (QFL) which is $(\Delta E - \lambda_d)$ above the Intrinsic Acceptor Level (IAL). MSHH has an electron distribution in Occupied Phase Space of Trap States (OPSTS) until the Intrinsic Fermi Level (IFL).

【参考文献】

- [1] K. Schwanitz, U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 849 (2007).
 [2] T. Sakata, K. Hashimoto, and M. Hiramoto, *J. Phys. Chem.* **94**, 3040 (1990).
 [3] O. Kitao, M. Yanagida, N. Onozawa-Komatsuzaki, and H. Sugihara, submitted for publication.

1D3a

Giant SAC/SAC-CI 法を用いた分子性結晶の電子状態
(京大院工、量子化学研究協会) ○宮原友夫、福田良一、中辻博

miya@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

[序] SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている[1-3]。SAC/SAC-CI 法のプログラムは Gaussian03[4]の中で使用することができ、その使用方法やリファレンスなどは SAC/SAC-CI のホームページに公開されている[2]。最近、我々は分子結晶のような真の巨大分子系の基底及び励起状態に注目し、これらの計算を目的とした Giant SAC/SAC-CI 法[5]を開発した。Giant SAC/SAC-CI 法は従来の(standard) SAC/SAC-CI 法と同程度の精度を持ち、かつ計算コストを減らした方法であるため、計算困難だった大きな系の計算を容易にした。この Giant SAC/SAC-CI 法を分子性結晶に応用した結果について報告する。

[結果] TTF-TCNE(tetrathiafulvalen-tetracyanoethylene) [図 1]と Pyrazine 誘導体(2,5-Bis(N,N-dialkylamino)-3,6-dicyanopyrazine) [図 2]の分子性結晶の基底及び励起状態を Giant SAC/SAC-CI 法を用いて計算した。TTF-TCNE は TTF-CA (cloranyl)のモデルとして用いた。TTF-CA は電荷移動型錯体であり、光によって構造が変化することが知られている[6]。Pyrazine 誘導体はシアノ基とアミノ基がスタッキングすることで、強い蛍光を発するため有機 EL 素子への応用が期待されている[7]。

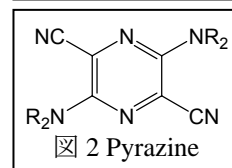
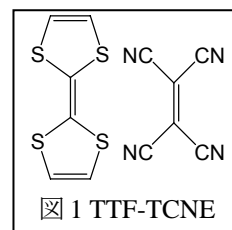


表 1 に(TTF-TCNE)_n の計算結果の一部を示す。Giant SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)₁₀の結果は最低励起状態の Oscillator strength が強くここに励起することが分かる。また Giant SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)₁₀の計算時間は Standard SAC/SAC-CI 法による(TTF-TCNE)₂の計算時間よりも速く、Giant SAC/SAC-CI 法が有用であることを示している。

表1 Excited states of (TTF-TCNE)_n

State	Standard SAC/SAC-CI				Giant SAC/SAC-CI	
	(TTF-TCNE) ₁		(TTF-TCNE) ₂		(TTF-TCNE) ₁₀	
	EE (eV)	Osc.	EE (eV)	Osc.	EE (eV)	Osc.
TTF→TCNE	1.79	0.0003	1.86	0.0003	2.06	0.0808
			1.91	0.0002	⋮	⋮
			2.11	0.0002	2.36	0.0000
Cpu time	7h49m42s		11d21h57m54s		2d6h49m41s	

[1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979); Bull. Chem. Soc. Jap. 78, 1705 (2005).

[2] <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sacci.html>

[3] M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Theory and Applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Ed. by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, Elsevier Science (2005).

[4] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[5] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, J. Chem. Phys. 126, 084104 (2007)

[6] E. Collet, et al. Science, 300, 612 (2003)

[7] K. Shirai et al. Dyes and Pigments 39, 49 (1998)

【緒言】

MP2 法をはじめとする post-HF 計算は、van der Waals 力のような弱い相互作用を見積もることができるなどの利点から、DFT が主流となってきた現在でも広いニーズがある。しかし形式的な計算コストが最低でも基底関数の数 N に対して $O(N^3)$ と高いため、様々な高速計算法、 $O(N)$ 法が開発されてきた。これまでの方法は、電子相関計算部分だけの高速化を目指したものが多く、前段階である HF 計算も同時に $O(N)$ にする手法はわずかである。当研究室では、Yang ら[1]の提案した divide-and-conquer (DC) 法に基づく HF 計算の実装とアセスメントを行ってきた[2]。本講演では、大規模系の post-HF 計算、特に MP2 計算を可能とするために、DC 法に基づいた高速計算法として、DC-DM MP2 法[3]と DC-MP2 法[4]の二つを開発したので報告する。ここでは DC-MP2 法について述べる。

【DC-MP2 法】

電子相関エネルギーの効率的な計算法として、従来から local correlation 法が知られている。Local correlation 法では、動的な電子相関は局所的に取り込むことができると考え、局在化軌道を用いて励起配置の選択を行っている。DC 法による HF 計算では、全体の密度行列の他に部分系の軌道と軌道エネルギーが求められる。そこで、局所的に相関エネルギーを計算してもよいことを利用して、部分系の軌道を用いて部分系の相関エネルギーを求めることを考える。電子相関エネルギーは占有軌道 i, j 、非占有軌道 a, b と有効二電子励起係数 \tilde{t}_{ijab} を用いて以下のように計算できる。

$$E_{\text{corr}} = \sum_{i,j} \sum_{a,b}^{\text{occ, vir}} \langle ij|ab \rangle [2\tilde{t}_{ijab} - \tilde{t}_{ijba}] \quad (1)$$

例えば MP2 法では、有効二電子励起係数 \tilde{t}_{ijab} は以下のように計算される。

$$\tilde{t}_{ijab} = -\frac{\langle ab|ij \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2)$$

当研究室で開発したエネルギー密度解析(EDA)[5]を相関エネルギーにも適用して、以下のように原子 A の相関エネルギー密度を定義する。

$$E_{\text{corr}}^A = \sum_{i,j} \sum_{a,b}^{\text{occ, vir}} \left(w_{\text{occ}} \sum_{\mu \in A} C_{\mu i} \langle \mu j|ab \rangle + w_{\text{vir}} \sum_{\nu \in A} C_{\nu a} \langle ij|\nu b \rangle \right) [2\tilde{t}_{ijab} - \tilde{t}_{ijba}] \quad (3)$$

ここで w_{occ} と w_{vir} は相関エネルギーに対する占有軌道と非占有軌道の重みを決めるパラメータである。DC-MP2 法では、(3)式に現れる分子軌道と有効二電子励起係数を部分系の軌道を用いて計算し、部分系の相関エネルギーを求める。部分系の軌道は、部分系自身の他、周辺のバッファ領域を含むため、環境の効果を取り込むこともできている。バッファの大きさとパラメータ w_{occ} 、 w_{vir} を変えて α -ヘリックス型のグリシンペプチドの DC-MP2 計算を行ったときの相関エネルギーの誤差を図に示す。バッファを大きくすると誤差は 0 に収束していくことが分かる。また、 $w_{\text{occ}} = 1$ 、すなわち占有軌道のみで分割を行ったものの方が誤差が小さいことがわかる。これは、MP2 法で取り込まれる動的電子相関が持つ電子衝突の local な描像を反映したものと考えられる。

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991); W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).
 [2] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, in press.
 [3] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
 [4] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, submitted.
 [5] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

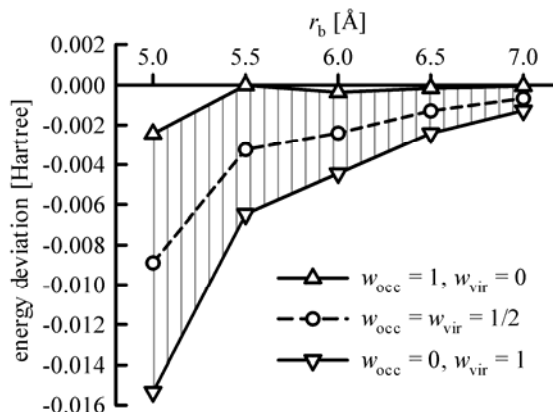


Fig. Buffer-size dependence of DC-MP2 correlation energy deviations (in Hartree) of α -helix glycine peptides (gly)₁₀ (6-31G).

【緒言】 遷移金属錯体は、中心金属と周辺配位子が作り出す複合電子系が、多様で柔軟な電子状態を可能にするため、有機合成用の触媒や金属酵素、分子素子など多様な機能や物性を示す興味深い系である。これらの性質には電子が顕に関与しているため、遷移金属錯体の基礎的な理解のためには量子化学計算が必須である。しかし、一般に遷移金属錯体は、嵩高い置換基や配位子を多数有しており、これらが計算コストの増大を招くために、高精度計算が困難となっている。本研究では、有効ポテンシャルを用いることで配位子の合理的なモデル化を行い、大きな実在遷移金属錯体の高精度量子化学計算を試みた。

【方法と結果】 Quantum Capping Potential (QCP)法¹の考え方にに基づき、C原子の1s電子を置き換える有効内殻ポテンシャル(1式)に、追加のポテンシャル関数(2式)を加えることで、Me基の電子的性質を一電子で再現する有効ポテンシャルを新たに作成した。

$$U^{EP} = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l \{U_l(r) - U_L(r)\} |l, m\rangle \langle l, m| \quad [1]$$

$$U_L(r) = -\frac{3}{r} \exp(-\zeta r^2) \quad [2]$$

ここで ζ が最適化されるべきパラメータである。本研究では PMe_3 配位子の lone pair orbital エネルギーを再現するように ζ を決定した。作成したパラメータを用いて、 $\text{M}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) からのエタン分子の還元的脱離反応の反応熱と活性化エネルギーを DFT(B3PW91)、MP4(SDQ)、CCSD(T)法で評価した。

Table に示すように、 $\text{M} = \text{Pt}$ の場合、 PH_3 錯体の結果は、 PMe_3 錯体のそれとは異なるが、有効ポテンシャルを用いた場合($\text{PC}^\#_3$)は、MP4(SDQ)法、DFT(B3PW91)法のいずれにおいても活性化エネルギー、反応熱、共に PMe_3 の結果をよく再現している。また、 $\text{M} = \text{Ni}$ の場合には MP 法が破綻し著しく不合理な結果を示すため、CCSD(T)法の適用が必要となるが、 $\text{R} = \text{Me}$ の場合には、分子サイズが大きいため CCSD(T)法を適用することができない。今回作成した有効ポテンシャルを用いることで、CCSD(T)法の適用が可能となり妥当な結果を得ることができた。

他の錯体に関する結果、電子的性質の再現性については当日発表を行う。

Table. Activation energy (E_a) and reaction energy (ΔE) (kcal/mol) of reductive elimination of ethane from $\text{M}(\text{Me})_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) calculated by the CCSD(T), MP4(SDQ), and DFT(B3PW91) methods.

R	CCSD(T)		MP4(SDQ)		B3PW91	
	E_a	ΔE	E_a	ΔE	E_a	ΔE
<u>$M = \text{Pt}$</u>						
Me	N/A	N/A	53.3	-5.0	51.6	-11.7
H	52.0	-2.0	49.6	-4.9	48.1	-9.0
$\text{C}^\#$	56.0	-1.2	52.2	-5.6	51.9	-9.6
<u>$M = \text{Ni}$</u>						
Me	N/A	N/A	-83.6	-109.6	20.4	-14.0
H	18.7	-6.5	-86.2	-110.8	17.7	-13.8
$\text{C}^\#$	21.7	-5.2	-83.5	-114.7	20.2	-13.5

【文献】 (1). DiLabio, G. A.; Hurley, M. M.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9578.

1E3b 共鳴理論に基づいた分子軌道型波動関数の新規解析法

京大院工 ○池田昌司・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊茂好

Atsushi@nob.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

共鳴理論は化学結合をイオン結合と共有結合の重ね合わせ(共鳴)として理解する伝統的な理論であり、これらイオン結合、共有結合の概念は現代の化学においても非常に重要な役割を果たしている。一方で、現代の電子状態理論においては分子軌道法が主流となっている。分子軌道法と共鳴理論では分子に対する描像が大きく異なるため、分子軌道型波動関数を共鳴理論の観点から理解する事は容易ではない。

分子軌道型波動関数を化学的概念で解析するための方法として、Mulliken 電子密度解析、Mayer 結合次数解析などが開発されてきた。これらの解析法は現代の量子化学計算において必須となっている。しかしながら、これらの解析法と共鳴理論との関係は自明ではない。

そこで、本研究では Mulliken 電子密度解析、結合次数解析の拡張として、共鳴構造の重みを分子軌道型波動関数から計算する方法を開発した。

本解析法はsinglet-couplingする電子の第二量子化表現に基づいており、原子A、B間に局在化した軌道を用いて、イオン結合、共有結合の重みは以下で定義される。¹

A-B (共有結合):

$$2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i | \chi_{\nu}^{\sigma_1^+} \chi_{\mu}^{\sigma_2^+} \varphi_{\nu}^{\sigma_2^-} \varphi_{\mu}^{\sigma_1^-} | \phi_i \rangle$$

A⁺B⁻ (イオン結合):

$$\sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \langle \phi_i | \chi_{\nu}^{\sigma_1^+} \chi_{\mu}^{\sigma_2^+} \varphi_{\nu}^{\sigma_2^-} \varphi_{\mu}^{\sigma_1^-} | \phi_i \rangle$$

ここで、 χ_{μ}^{+} 及び φ_{ν}^{-} は原子軌道 μ 、 ν に対応する生成、消滅演算子である。上式で現れた、生成、消滅演算子の積で表された演算子は、Mayer 結合次数の新しい演算子表現となっており、その期待値は密度行列のみで表される。本解析法を真空中、及び水中の水分子に適用すると、Table 1 のように各共鳴構造の重みが求まる。Table 1 から、溶媒効果がイオン結合性を強調する事が理解できる。

Table 1: The percentages of resonance structures of H₂O. 6-31G** basis sets are used.

No.		weight	
		vacuo	aqueous
1		21.2	19.1
2		39.9	41.6
3		11.2	8.7
4		18.8	22.8
5		10.6	9.5
6		1.5	1.0
	many-body	-3.2	-2.7
	total	100.0	100.0

[1] (a)Ikeda, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9028. (b)Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 499.

2A1a Slater 軌道に対する 4 中心電子反撥積分の解析表示式

東京理科大学 石田和弘

e-mail: k-ishida@fancy.ocn.ne.jp

「序」表題の解析表示式を求めることは量子力学約 80 年の歴史が始まって以来の未解決問題として知られている。これまでの試みとして Barnett-Coulson の zeta 関数を用いた公式[1]、Filter-Steinborn の B 関数を用いた公式[2]、Shavitt-Karplus の Gauss 変換法公式[3]、などが知られているが、すべてまだ積分が残ったままである。また表題の積分を数値計算する研究として代表的なものを挙げれば Safouhi による数値積分による方法[4]、Fernandez-Rico によるいわゆる STO-NG 展開法を用いた計算[5]などがある。本研究では表題の解析表示式の導出に成功し長年の未解決問題を解決したので報告する。

「解析表示式の導出」

本研究では Shavitt-Karplus の Gauss 変換法公式から出発する。簡単のため 1s-STO についての積分公式を求める。まず Shavitt-Karplus 公式は次の通りである。

$$\begin{aligned}\langle r_{12}^{-1} \rangle_E &= \iint (r_{12})^{-1} \exp[-\alpha_1 r_{1A} - \alpha_2 r_{1B} - \alpha_3 r_{2C} - \alpha_4 r_{2D}] d\tau_1 d\tau_2 \\ \langle r_{12}^{-1} \rangle_E &= \frac{\sqrt{\pi}}{8} \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \int_0^1 du \int_0^1 dv \int_0^1 dw \int_0^\infty dz \frac{F_0(qz) \exp[-fz - (g/z)]}{[u(1-u)v(1-v)]^{3/2} [w(1-w)]^3 z^{11/2}} \\ f &= u(1-u)w\overline{AB}^2 + v(1-v)(1-w)\overline{CD}^2, \quad q = w(1-w)p^2, \\ g &= \frac{1}{4} \left[\frac{\alpha_1^2}{uw} + \frac{\alpha_2^2}{(1-u)w} + \frac{\alpha_3^2}{v(1-w)} + \frac{\alpha_4^2}{(1-v)(1-w)} \right], \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,\end{aligned}$$

$$p_x = u(A_x - B_x) - v(C_x - D_x) + B_x - D_x$$

上式を出発点として積分が残らない解析表示式を求めるが紙数の関係で詳細は当日に報告する。結果として得られた解析表示式は第二種変形 Bessel 関数 $K_\nu(z)$ の和として与えられ、それをさらに冪級数展開して得られる多変数の超幾何関数が一様収束することが証明できたので求めた表示式が解析関数であることが数学的に証明できたことになる。

「数値計算について」

多変数の超幾何関数の数値計算は数理解析学者でもまだほとんど研究がされていない状況であるため今後の研究に委ねられる。現時点での最も現実的な方法は Fernandez-Rico のように STO-NG 展開を行って GTO についての 4 中心積分は石田の随伴座標展開法(ACE 法)[6]を用いて計算するのがよいと考えられる。

- [1] Barnett, M. P. (1963) *Methods in Comput. Phys.* 2, 95 [2] Grotendorst, J & Steinborn, E. O. (1988) *Phys. Rev. A* 38, 3857 [3] Shavitt, I & Karplus, M. (1965) *J. Chem. Phys.* 43, 398 [4] Bouferguene, A & Safouhi, H. (2006) *Int. J. Quantum Chem.* 106, 2398 [5] Fernandez-Rico, J. et al., (1998) *J. Comput. Chem.* 19, 1284 [6] Ishida, K. (1998) *J. Chem. Phys.* 109, 881

2A2b

多参照摂動論に対するF12修正

天能精一郎 (名大院情報科学)

(tenno@is.nagoya-u.ac.jp)

多参照摂動論で動的電子相関の収束を速めるF12修正を行う。一次の波動関数は以下で表される。

$$|\Psi^{(1)}\rangle = (\hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}_X) |\Phi_{CAS}\rangle$$

ここで、 $\hat{\Omega}^{(1)}$ は通常の基底関数展開による波動演算子 (CAS-SCF参照の場合Semi-internalとExternal)、 $\hat{\Omega}_X$ は露に相関したExternal励起演算子である。

$$\hat{\Omega}_X = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ij} \langle \alpha\beta | \tilde{f}_{12} | ij \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j}$$

α, β, \dots は完全基底関数極限でのExternal軌道である。 \tilde{f}_{12} はs-波とp-波のカusp条件を同時に満たす推進演算子であり、その行列要素[1]はスレーター型ジェミナル[2,3]

$$f_{12} = -\frac{r_c}{2} \exp\left(-\frac{r_{12}}{r_c}\right)$$

を用いて以下で与えられる。

$$\langle \alpha\beta | \tilde{f}_{12} | ij \rangle = \frac{3}{4} \langle \alpha\beta | f_{12} | ij \rangle + \frac{1}{4} \langle \alpha\beta | f_{12} | ji \rangle$$

拡張されたBrillouin条件(EBC)及び、零次ハミルトニアンと $\hat{\Omega}_X$ の積に対する交換し近似を用いると、単参照理論の極限でMP2-F12/A*(SP)法[3]に対応した多参照F12修正が得られる。このF12修正の詳細と数値結果は当日紹介する。

参考文献

- [1] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121**, 117 (2004).
- [2] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett., **398**, 56 (2004).
- [3] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **126** 014108 (2007).

2A3b

非摂動論的物質構造計算

松浦弘幸¹、○野田信雄¹、小井手一晴¹、根本哲也¹、伊藤安海¹、中野正博²(国立長寿医療センター研究所¹、産業医科大学²)

E-mail:noda@nils.go.jp

従来の平均場や 1 ループ近似などの非相対論的計算方法は物質のバルク特性や非相対論的電子ガスの説明に成功を収めてきた。しかし、近年、超重原子の 1s 軌道の電子が相対論的効果の影響を受けることが実験で分かってきた。さらに、電子の長距離相関の補正が量子場の揺らぎに起因していることが知られている。これらの効果を説明するためには従来の非相対論的方法では難しく、相対論的効果を考慮する必要がある。また、分子間力の形を決定するためには、カシミア効果や分散力、遅延効果について考慮しなくてはならない。

我々は、相対論的な場の量子論に基づいた、非摂動かつ厳密な原子・分子の構造計算法 Atomic Schwinger-Dyson(ASD)Method を開発した。ASD 方法の特徴は従来の Hartree 方法や Hartree-Fock 方法、Random Phase Approximation を内部に包含しており、これらの方法を越えてさらにリング型高次相関を取り込んでいる。ASD 方法の出発点は単純であり、相対論的な QED ラグラジアンのみを唯一の出発点としている。このラグラジアンより変分原理を用いて、場の方程式が導出され、その真空期待値を取ることにより、馴染みのある Dirac 方程式や電磁場の平均場の式が現れる。さらに、この平均場に対して、電子、陽電子、ホール、そしてフォトンを用いた真空の偏極と自己エネルギーが計算される。これらの一連のゆらぎは、長・中距離相関を生じる根源となっている。今回はこの理論構成に関して詳細する。

参考文献

H.Matsuura, T.Nemoto, N.Noda, K.Koide and M.Nakano:Relativistic Quantum Electrodynamics for Matters-(I) under the existence of external fields,INFORMATION, Vol.9, No.5,pp.697-706,2006

H.Matsuura, T.Nemoto, N.Noda, K.Koide and M.Nakano:Relativistic Quantum Electrodynamics for Matters-(II) Decomposition of Field Operators,INFORMATION, Vol.9, No.6,pp.813-820,2006

2A4b 最適化された複素基底関数による光イオン化断面積の量子化学計算

(慶大理工) ○森田 将人、藪下 聡

morita@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】原子、分子の光イオン化は、物理化学分野の実験研究において最も頻繁に扱う現象の1つである。しかし、光イオン化断面積の絶対値を正確に測定することは現在でも大きな課題であり、理論計算と実験の密接な協力が必要な領域である。また、相対値で十分な議論ができる場合でも、光電子分光法等により得られるスペクトルと比較するためには、光子エネルギー依存性を反映したピーク強度を算出する必要がある。本研究では、振動数依存分極率の変分的安定性と複素座標変換に伴う解析性を利用した計算を行い、光イオン化断面積の計算に必要な連続状態波動関数の情報を効率良く抽出する手法の開発とその一般分子への応用を目的とする。これまでに我々は、従来の手法よりも劇的に連続状態用の基底関数の数を削減することが可能であることを示してきた。

【理論】光イオン化断面積と振動数依存分極率の虚部の間には(1)の関係が成立する(velocity form)。

$$\sigma(\omega) = - (4\pi/c\omega) \text{Im} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle \Phi_i | \mu (E_i + \omega - H_e + i\varepsilon)^{-1} \mu | \Phi_i \rangle \quad (1)$$

ここで、 ω は光子の角振動数、 H_e は全電子系の Hamiltonian、 Φ_i と E_i は始状態の波動関数及びそのエネルギーである。振動数依存分極率は(2)の汎関数の停留点における表現として与えられる。

$$\alpha[\chi, \chi'] = -(\mu\Phi_i, \chi) - (\chi', \mu\Phi_i) + (\chi', (E_0 + \omega - H)\chi) \quad (2)$$

式の丸括弧は複素座標変換により生じた複素成分の複素共役は取らないことを意味する。本研究の具体的計算では、複素基底関数法^[1]を用いて振動数依存分極率に対する有限離散和の近似式を用いた。これにより連続状態用の複素基底関数の軌道指数をパラメータとする変分計算を行うことができる。

【結果及び考察】 H_2 (核間距離 1.4 a.u.)の $1^1_g^+ \rightarrow 1^1_u, 1^1_g^+ \rightarrow 1^1_u$ 過程からなる光イオン化の全断面積の結果を示す(図 1.)。束縛状態には各水素原子核上に $10s[7s]5p_z$ 、分子中心に $5s$ を用い、連続状態には1個の複素 $2p$ 型基底関数を各水素原子核上に置きその軌道指数を最適化した。Samson らの実験値^[2]と良く一致し、分子に対しても連続状態用の複素基底関数を大幅に削減することができる。ただし分子系では、ある特定の対称性を持つ連続状態波動関数を考える場合でも、様々な軌道角運動量を持つ AO(基底関数)の線形結合で表現され得るので、系、幾何構造、光子エネルギー領域に応じてどの軌道角運動量の基底関数を選ぶかは自明ではない。例として、 H_2^+ (核間距離 2.0 a.u.)の $1^1_g \rightarrow k^1_u$ 過程の光イオン化断面積の結果を示す(図 2.)。束縛状態用に $7s4p_z2d_{z^2}$ を各水素原子核上に用いて、連続状態用の複素基底関数として各水素原子核上に1個の p_z 型関数を用いた場合、 $1s2p_z2d_{z^2}$ を用いた(軌道指数の大きさの比: $s=8.0, p=1.0, 0.5, d=1.0, 0.5$)場合を示した。基底関数選択により結果が大きく変わり、応用に際しての課題も明らかになった。

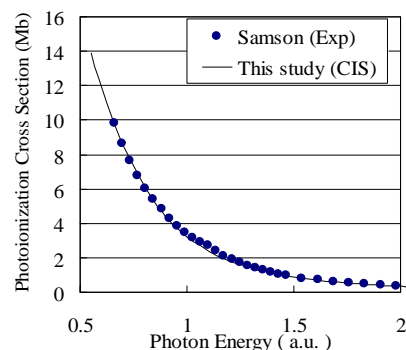


図 1. H_2 光イオン化断面

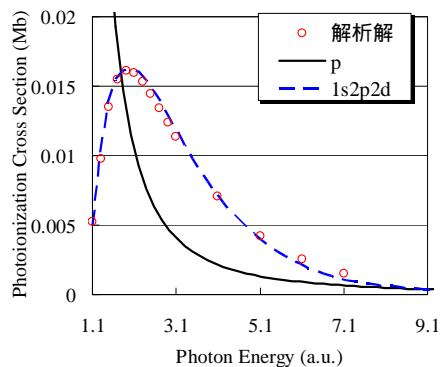


図 2. H_2^+ 光イオン化断面

[1] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, Phys. Rev A **31** 624 (1985), [2] J. A. R. Samson et. al., J. Opt. Soc. Am. B **11**, 277 (1994)

2B1a

複素型双直行スプラインウェーブレット基底による時間依存シュレーディンガー方程式解法
(豊橋技術科学大学・JST-CREST*) ○関野秀男* 佐野直樹

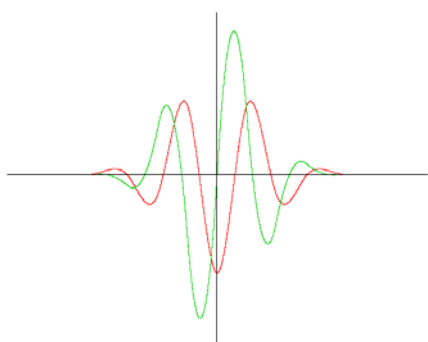
sekino@tutkie.tut.ac.jp

【序】

ナノサイエンスといわれる分野が展開し、ミクロスケールを支配する量子論に基づいたシミュレーションが一般的になってきた。しかし量子化学計算の応用対象が数原子分子の基底状態から巨大分子や結晶、ポリマーの物性値直接予測へと拡大するにつれ理論や近似の精度や信頼性に対するクライテリアの見直しがせまられてきている。量子化学計算においてここ40年近く使われてきた便利な道具であるガウシアン基底関数もその例外ではない。近年信号処理の分野で急速に発展している多重解像度解析によるシステムティックな情報処理はマクロな信号に限らず量子信号を含む一般的な信号情報の解析、処理に有効であり、波動関数という空間分散型量子信号の表現にも適しているはずである。我々は空間を階層的にスケール分割して得られる領域を多項式の完全系で展開する多重ウェーブレット基底による分子基底電子状態やその応答を算定し、その有効性や効率においてガウシアン基底に置き換わるものであることを示唆してきた[1,2,3]。然し励起状態やダイナミクスなど電子表現の非局在性がより重要になるような応用においては、基底関数の非連続性の問題が技術的な困難をもたらすことを見出した。本研究ではそうした困難に対処するために連続性や微分可能性の保障があるスプライン関数を用いた量子波束の時間発展について理論展開と応用を行ったので報告する。

【理論】

スプライン関数は図のように数点をとおり接合点で連続なめらかな関数であり、微分演算子として表現されるモメンタムの有限解像度表現の基底に向いている。



$$\psi^m(x) = \sum_{k=0}^{3m-2} q_k \phi^m(2x-k)$$

$$q_k = \frac{(-1)^k}{2^{m-1}} \sum_{l=0}^m \binom{m}{l} \phi^{2m}(k+1-l)$$

こうしたスプライン関数により上のようにウェーブレットを形成するが、信号の位相に対して不変であるという要請をみたすため、我々は双対の複素多重解像度解析ウェーブレット基底を用いた。簡単な波速の時間発展についての実例や考察を講演にて発表する。

謝辞 本研究は部分的に JST-CREST のサポートによって実現した。

複素ウェーブレットについて章忠先生、戸田浩博士の貴重な助言をいただいた。

[1] 関野秀男 PACHEM 2005 (Hawaii), 分子構造総合討論会(2006年、静岡)

[2] 柳井毅 ICQC (2006, Kyoto)

[3] H. Sekino, Y. Maeda, T. Yanai and R.J. Harisson,, to be published.

2B2b

ウェーブレットを用いた TDHF/TDDFT 実時間シミュレーション

(豊橋技科大, JST-CREST) 濱田信次, 関野秀男

hamada@theo.tutkie.tut.ac.jp

一般に、時間依存シュレディンガー方程式(TDSE)を解く手法は2つのカテゴリーに分類される。一つは電子状態の定常解の記述で広く使われているガウス型基底関数等で展開する手法であり、もう一つは一般的な偏微分方程式を解く際に広く使われるグリッド型的手法(差分法、有限要素法など)である。

TDSE では、電子雲が核近傍から離れてくるとガウス型基底関数では効率的な記述ができないため、グリッド型的手法が使われる場合が多い。

我々はウェーブレット展開を用いて TDSE を解き、その際の様々な技術的問題を検討した。

ウェーブレットとは簡単に言えば波束のことであり、大きささまざまな波束で展開することにより局所的に解像度を変化させることが可能となり効率良く関数を展開することができる。

ウェーブレットにもいろいろ種類があるが、離散直交ウェーブレットの一つであるマルチウェーブレットと呼ばれるものを使用した。

マルチウェーブレットを用いて、TDSE を安定して解く際の鍵は時間発展演算子に対して以下の Cayley 形式を使用することである。

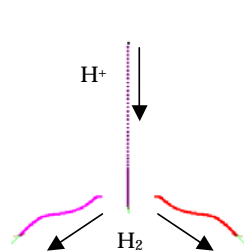
$$U(t) = \exp(-i(T+V)t) \approx \exp\left(-\frac{i}{2}Vt\right) \exp(-iTt) \exp\left(-\frac{i}{2}Vt\right) \approx \exp\left(-\frac{i}{2}Vt\right) \frac{1 - \frac{i}{2}Tt}{1 + \frac{i}{2}Tt} \exp\left(-\frac{i}{2}Vt\right)$$

多次元で Cayley 形式を効率的に利用するためには 直積基底またはその部分集合を用意して、軸ごとに Cayley 演算子を作用させる必要がある(部分直積基底法)。また、Cayley 形式以外にも積、微分、Convolution などの基本的な演算の効率的なアルゴリズムが要求される。

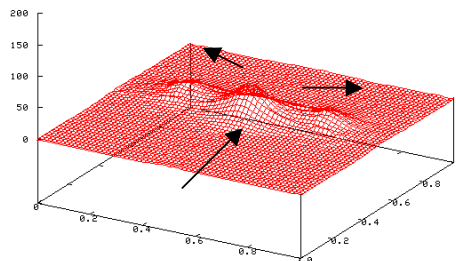
TDSE を拡張して、多電子系の TDHF/TDDFT 計算を行う場合にも、要素技術はほとんど同じであるが、Coulomb 項あるいは Exchange 項に現れる Convolution 計算がボトルネックになりやすく、基本的アルゴリズム以外にも truncate(各計算段階で膨れ上がるウェーブレット展開項のうち無視してもよい項を事前予測あるいは事後に捨てる操作)に細心の注意を払い、精度と効率のバランスを図る必要がある。

この部分直積基底法を用いて、いくつかのサンプル計算を行った。

以下は3次元での H₂ と H⁺ との衝突の TDRHF 計算である。(ただし仮想的に核質量=電子質量と置いている)



3核の軌跡



電子密度(2次元断面)

[参考文献]

B.Alpert, G.Beylkin, D.Gines, and L.Vozovoi J. Comput. Phys. **182** 149(2002)

Naoki Watanabe and Masaru Tsukada Phys.Rev.E **62** 2914(2000)

T.Yanai, G.I.Fan, Z.Gan, R.J.Harrison, G.Beylkin J.Chem.Phys. **121**(7),2866(2004)

2B3a

The field theoretical study of chemical interaction in terms of the Rigged QED: new reactivity indices.

(Kyoto Univ., Dep. of Microengineering) ○Paweł Szarek and Akitomo Tachibana

pawel.szarek@lab.mbox.media.kyoto-u.ac.jp, akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

How the mode of bonding affects stability and reactivity of molecule on the frame of nonrelativistic limit of Rigged Quantum Electrodynamics using new indices for description of bond properties related to bond orders have been characterized here. These indices are in close relation with tensorial interpretation of bond that among others allows discriminating covalent bonds using spindle structure concept. The real three-dimensional space representation of new interaction energy density utilized in this study contribute to better understanding of interaction phenomena between atoms and molecules. The differences in reactivity and stabilities of molecules have their root in the redistribution of interaction energy density.

Lagrange point is the characteristic point of bond line that may represent bond properties using energy density data. The total energy density (calculated as the trace of stress tensor) is in close association with electronic and chemical properties of molecules. It is possible to characterize interactions and to evaluate their strengths and energy based bond orders using the energy density related indices. The correspondence of b_e , b_μ and $b_{\Delta e}$ indices describing reactivity with standard bond energies was found and only small basis set and immaterial method dependency of these indices have been inferred. However single point is not enough for full characterization of bonding interactions. The three-dimensional insight is much more informative. The differences in the redistribution of interaction energy densities are in close relation with activity of given molecule. The new indices, although reflect traditional bond orders, are carrying different information about interactions on the interfaces of quantum chemical subsystems. Our indices satisfy the earlier definition of bond order (by IUPAC) as “index of the degree of bonding between two atoms relative to that of a single bond”. The bond order is provided by energy density associated with localized electron density, as the combined effect of all occupied molecular orbitals (which in some part corresponds also to molecular-orbital bond order definition). Since electronic energy density includes the electronic spin angular momentum in the underling physics, so does the energy density based bond order. However depending on the specific information one may use either one or all new indices to characterize molecules and chemical interactions. Since energy density is in close association with electron density the b_e index express bonding in terms of electronic energy at chemical systems boundaries. The b_e index defines new energy-weighted bond order, sometimes different from commonly used one, however very useful for evaluation of interaction strength. The b_μ index is associated with local chemical potential of bonded atoms that is the potential of electrons to undergo physical or chemical change in the system. The competition between stabilization energy (reflected by $b_{\Delta e}$ index) and chemical potential explains reactivity and spontaneous tendency of atoms to disperse in hunt for maximum entropy.

The energy densities [au/bohr³] at Lagrange point for five highest occupied Molecular Orbitals of three “triple” bonded molecules. The core means sum of energy densities at Lagrange point of core MO's. The valance electron's orbitals: σ - is sigma bonding MO, σ^* - sigma antibonding MO, π - degenerated pi bonding MO.

MO	N ₂	C ₂ H ₂ ^(c-o)	P ₂	
π (HOMO)	-0.3174	-0.1440	-0.0320	□
π (HOMO)	-0.3174	-0.1440	-0.0320	□
σ	-0.5567	-0.2632	-0.0955	□
σ^*	-0.0022	-0.0013	-0.0061	
σ	-0.8912	-0.3849	-0.0929	
core	-0.0050	-0.0038	-0.0017	

□ Comment: particular π bond is weaker (with higher energy) then σ (with lower energy), however in total effect the two degenerated π bonds taken together are stronger (have lower energy) then σ ; the P₂ molecule is an exception case.

無限次 FW 変換法が多電子系への拡張 相対論的 2 電子変換理論の検討

清野 淳司¹、波田 雅彦^{1,2} (¹首都大院理工、²JST, CREST)seino-jivunji@ed.tmu.ac.jp

[序] 周期表を縦断する多様な元素を含む化合物の分子物性や化学反応を均一な化学的精度で予測するためには、相対論的な要請を満たした 4 成分 Dirac 方程式と同等な精度を持ち、計算コストの低い理論が必要であると考え、2 成分相対論的方法に関する精度の検討を進めている。最近、1 電子系(1 電子項)に関しては 4 成分 Dirac 法と等価な 2 成分理論が幾つか提案されたため、多電子系(2 電子項)の精度検討が急務となっている。

[理論および計算方法] 本研究では Barysz-Sadlej によって提案された 2 成分型相対論的電子状態理論、無限次 FW 変換(IOFW)法、を多電子系へ適用した場合の計算精度の検討を行った。IOFW 法の 1 電子項は 4 成分 Dirac 法の 1 電子項と等価である。2 電子項としては、2 電子クーロン反発項 g_C 、最低次(c^{-2})の相対論補正である 2 電子 Breit-Pauli 項 g_{CBP} 、及び、高次 2 電子相対論補正項を含む 2 電子 free-particle Foldy-Wouthuysen(2e-fpFW)項 g_{fpFW} を採用した。本稿では g_C と g_{CBP} の結果のみを示し、 g_{fpFW} の結果は当日に示す。

$$g_C(i, j) = 1/r_{ij} \quad (1)$$

$$g_{CBP}(i, j) = 1/r_{ij} + \frac{1}{4c^2} \left(\mathbf{p}_i^2 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{p}_i^2 - 2\mathbf{p}_i \cdot \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_i \right) - \frac{1}{2c^2} \left[i \left(\mathbf{s}_i \cdot \left(\mathbf{p}_i \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_i \right) + \mathbf{s}_j \cdot \left(\mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_j \right) \right) \right] \quad (2)$$

[結果と考察] 表 1 は希ガス原子の全 SCF エネルギーであり、IOFW 法と g_C 及び g_{CBP} 項を組み合わせた方法(それぞれ IOFW-C、IOFW-BP と記す)、2 次の Douglas-Kroll と g_C を用いた方法(DK2-C)法、4 成分 Dirac-Coulomb(DC)法の結果を比較している。 g_{CBP} は軽原子(He ~ Ar)では有効であり g_C を良好に補正するが、重原子になるに従って誤差が大きくなり、E118 では破綻することが示唆される。DK2-C は 1 電子項の誤差も含むため 2 電子項のみの誤差を正確に議論することが出来ない。スピン 軌道分裂エネルギーや高次相対論補正項である 2e-fpFW 項を用いた結果についても当日に議論する。

表 1 2 電子クーロン反発項(IOFW-C)及び 2 電子 Breit-Pauli 項(IOFW-BP)を考慮した 2 成分 IOFW 法と 2 次の Douglas-Kroll(DK2-C)法、4 成分 Dirac-Coulomb(DC)法による希ガス原子の SCF エネルギーの比較(a.u.)*

原子	原子番号	DK2-C	IOFW-C	IOFW-BP	DC
He	2	-2.8618	-2.8618 (0.001)	-2.8618 (0.000)	-2.8618
Ne	10	-128.6847	-128.6848 (0.006)	-128.6920 (0.000)	-128.69195
Ar	18	-528.6291	-528.6336 (0.010)	-528.6859 (0.000)	-528.6844
Kr	36	-2788.1433	-2788.3767 (0.018)	-2788.9323 (-0.002)	-2788.8715
Xe	54	-7442.9568	-7445.2087 (0.026)	-7447.5904 (-0.006)	-7447.1282
Rn	86	-23567.2027	-23599.3078 (0.042)	-23618.2327 (-0.038)	-23609.2937
E118	118	-54774.9896	-55037.4278 (0.071)	-55344.9479 (-0.488)	-55076.4167

*()内は IOFW 法と DC 法との誤差(%)を示す。 $(E_{DC} - E_{IOFW})/E_{DC} \times 100$

2C1a

Off-Diagonal Long Range Orser

青野茂行 金沢大学名誉教授

aonosan2007@ybb.ne.jp

電子の波動関数を spinor であらわす。その時、一体の電子 Hamiltonian は

$$\begin{aligned} h_{rs} &= \int dx \rho_{rs} h(x) = \int dx h(x) \begin{pmatrix} \rho_{r\uparrow s\uparrow}(x) & \rho_{r\uparrow s\downarrow}(x) \\ \rho_{r\downarrow s\uparrow}(x) & \rho_{r\downarrow s\downarrow}(x) \end{pmatrix} \\ &= \sigma^\mu h_{rs}^\mu \end{aligned} \quad (1)$$

となる。このとき、off-diagonal elements は意味を持たない。しかし電子間相互作用を考慮すると意味を生じ、超伝導状態に対応する。site 表示での SCF 方程式は、対角部分が (unrestricted HF)

$$\begin{aligned} G_{rs}^\dagger(0^-) &= \frac{1}{2} \langle r^\dagger | s^\dagger \rangle - \langle r^\dagger | i^a \rangle \frac{D_{ii}^a}{2(\eta_i^{norm} + \eta_i^{sup})} \tanh(\eta_i^a / 2k_B T) \langle i^a | s^\dagger \rangle, \\ D_{ii}^a &= h_{ii}^\dagger + (\rho_{ii}^a; \rho_{tu}^a) G_{tu}^a - (\rho_{ii}^\dagger; \rho_{ut}^\dagger) G_{tu}^\dagger. \quad (a : \uparrow, \downarrow) \end{aligned} \quad (2)$$

非対角要素が

$$\begin{aligned} G_{rs}^+(0^-) &= - \left\{ \langle r^+ | i^+ \rangle \frac{(\rho_{ii}^+; \rho_{tu}^-) \langle \bar{\mathbf{a}}_t \mathbf{a}_t \rangle^-}{2(\eta_i^{norm} + \eta_i^{sup})} \langle i^+ | s^+ \rangle \right\} \tanh(\eta_i^+ / 2k_B T). \\ &= - \left\{ \langle r^+ | i^+ \rangle \frac{(\rho_{ii}^+; \rho_{tu}^-) G_{tu}^-}{2(\eta_i^{norm} + \eta_i^{sup})} \langle i^+ | s^+ \rangle \right\} \tanh(\eta_i^+ / 2k_B T). \end{aligned} \quad (3)$$

この関係は、有効的な電子間相互作用が引力 (< 0) でないと成り立たない：

$$\langle r^+ | i^+ \rangle (\rho_{ii}^+; \rho_{tu}^-) \langle i^+ | s^+ \rangle < 0 \quad (4)$$

ところで

$$\langle r^+ | i^+ \rangle (\rho_{ii}^+; \rho_{tu}^-) \langle i^+ | s^+ \rangle \sim q_{rs}^H (\rho_{rs}^+; \rho_{tu}^-) \quad (5)$$

だから、partial bond order q_{rs}^H が負であることは、十分ありうる。これが有効電子間相互作用を引力にする。

こうして、phonon を介さない、純電子論的な超伝道理論を得た。

この際、超伝導に寄与する ban 幅は $\sim eV$ であるから、phonon の Deby 振動数に比べて、100 倍程度。高温超伝導の機構に十分なりうる。

多次元分光シグナルでみる凝縮相量子力学

京都大学大学院理学研究科 ○石崎章仁・谷村吉隆

ishizaki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

超高速非線形レーザー分光法の発展により、凝縮相中の分子量子力学の詳細を実験的に探ることが可能になってきた。特に近年、COSY や NOESY などの二次元 NMR の赤外光領域における対応物である二次元赤外分光法が、理論的にも実験的にも注目を集めている。

二次元赤外分光実験における量子力学は、二次元 NMR 実験におけるスピン力学に比べると複雑であり、従来から知られている量子マスター方程式の枠組みではモデル化・記述することはできない。よく用いられている Redfield 方程式は、Markov 近似を用いた理論であるため、熱浴モードの運動より速い動力学を記述することは本質的に不可能である。また、分子内振動のような量子性著しい系においては各エネルギー準位の占有確率が負に成り得るという致命的欠陥をも有している。このような現状を踏まえると、従来の枠組みを超えて、量子性著しい系の揺動・散逸・緩和過程を適切に記述できる理論を構築することは重要な課題である。

我々は最近、上述の欠点を解決した新しい量子散逸理論の構築に成功した [1, 2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(\mathbf{j}; t) = & - \left[i \hat{\mathcal{L}} + \sum_{k=0}^K j_k \nu_k + \hat{\mathcal{E}} \right] \hat{\rho}(\mathbf{j}; t) \\ & - \sum_{k=0}^K \hat{\Phi}_k \hat{\rho}(\mathbf{j}_{k+}; t) - \sum_{k=0}^K j_k \nu_k \hat{\Theta}_k \hat{\rho}(\mathbf{j}_{k-}; t). \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\mathcal{L}}$ は考えている系の Liouville 演算子、 $\hat{\Phi}_k$, $\hat{\Theta}_k$, $\hat{\mathcal{E}}$ は熱浴による緩和演算子である。 $\nu_0^{-1} \equiv \tau_B$ は熱浴モードの時間スケールを表し、 $\nu_k = 2\pi k / \beta \hbar$ ($k \geq 1$) はボソン松原振動数である。 \mathbf{j} は $K + 1$ 個の非負整数から成るベクトル $\mathbf{j} \equiv (j_0, j_1, \dots, j_K)$ であり $\mathbf{j}_{k\pm} \equiv (j_0, \dots, j_k \pm 1, \dots, j_K)$ である。ただし、物理的に意味のある密度演算子は $\hat{\rho}(\mathbf{0}; t) \equiv \hat{\rho}_{\text{phys}}(t)$ のみであり、その他は補助演算子であることに注意されたい。

講演では、方程式 (1) の詳細について述べる。また、種々の系に対して式 (1) を解くことにより多次元分光シグナルを計算し、凝縮相量子力学の詳細が多次元分光シグナルを通してどのように理解できるかを議論する。

Reference

- [1] A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 3131 (2005).
- [2] A. Ishizaki and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 084501 (2006).

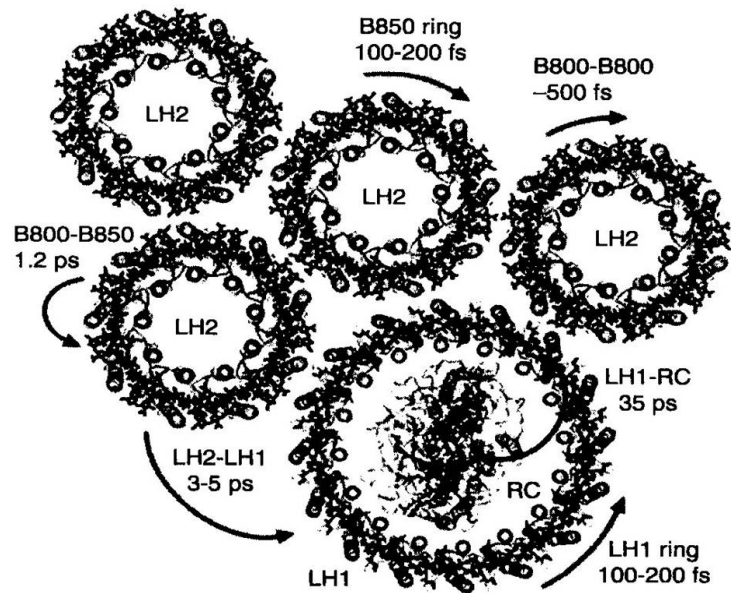
2C3b 光合成アンテナなどの分子凝集体における超高速量子コヒーレント輸送

金賢得, 谷村吉隆 (京大院理), Minheang Cho (Korea Univ.)

kim@kuchem.kyoto-u.ac.jp

紅色光合成細菌などの光合成アンテナ系では図1に示すように、様々な電子励起状態の超高速輸送を示す。これらの超高速な輸送は、太陽光エネルギーによって励起された電子エネルギーが失活する前に LH1 アンテナ中心にある Reaction Center まで運ばれるために実現されたものと思われる。重要なことは、これらの超高速輸送が従来のスタンダードな励起エネルギー輸送方程式である Forster 理論では記述できないという事実である。すなわち、図1に示された超高速輸送は新しい輸送方程式の存在を示唆していると言える。

我々は上図の中でもっとも速い時定数 (100fs-200fs) を持つ LH2 アンテナ内の超高速輸送に注目した。LH2 アンテナは18個の B850 クロロフィルが強くカップルした分子凝集体である。このような分子凝集体では、電子励起は凝集体全体に対して (LH2 ではリング全体に対して) 起きる。そのような電子励起状態を exciton と呼ぶ。我々はこの exciton の超高速な輸送がどのように起こっているかを理解すべく、その輸送方程式/時間発展式を導出した。また、exciton の超高速輸送の効果を近年目覚ましい進歩を遂げている非線形レーザースペクトロスコピーで実験的に観測可能な物理量として取り出すことに成功した。



非線形スペクトロスコピーでは試料に複数回の電場パルスをあて、その非線形応答関数を観測する。非線形応答関数には、線形吸収スペクトルよりもより豊富な試料中の分子に関する情報が含まれており、より詳細に分子の性質を調べるのに適している。我々が今回注目した exciton 輸送は coherent 状態にある density matrix の $\rho_{\mu\nu} \Rightarrow \rho_{\mu'\nu'}$ という輸送、すなわち density matrix の off-diagonal part の輸送である。この exciton-exciton coherent transfer (EECT) は、ps オーダーの時間領域では終了しているとされ、これまで注目されてこなかったが、今注目している fs オーダーの超高速な時間領域では有意に効いてくることが予想される。実際、今回計算した EECT の効果を含む場合と含まない場合とで、非線形応答関数に如実な違いが出ることがわかった。そして、EECT は fs オーダーでの超高速 decoherence を引き起こす重要な役割を担っていることがわかった。量子 coherence の消失が通常は ps オーダーで起こることを考えると、これは ultrafast memory loss とでも言うべき現象である。

本発表ではより詳細な実験結果との比較なども含めて議論を展開したい。

[参考文献] Kim Hyeon-Deuk, Yoshitaka Tanimura and M. Cho, submitted.

2D1a

シススチルベン超高速光異性化反応における核波束ダイナミクスとポテンシャル形状：フェムト秒時間領域振動分光実験による研究

(理化学研究所) ○竹内佐年、田原太平

stake@riken.jp

シススチルベンは光励起状態で中央の C=C まわりにねじれ、約 1 ピコ秒でシス→トランス異性化を起こす。この代表的な超高速反応において、異性化に伴う構造変化経路やそれを決める励起状態ポテンシャルの形状は理論的にも興味深い。しかし、多原子分子であるシススチルベンの反応は多くの自由度をもつため、その“反応座標”は複雑である。実際これまでに、初期の構造変化が C=C まわりのねじれ方向に起こるとする報告^[1]や C=C-Ph 部位の変角の重要性を示唆する報告^[2]があり、共通の理解には至っていない。このため、異性化ダイナミクスは定性的、概念的なポテンシャル形状をもちいて議論されることが多かった。この議論をより定量的なものへと深化させることがこの超高速反応の理解には欠かせない。われわれはこのような見地から、反応とともに進む分子の構造変化を振動分光学的に追跡する試みを行っている。最近われわれは、極短パルスを用いた時間分解インパルス・ラマン分光 (TR-ISRS) によりシス-スチルベン S_1 状態の振動の周波数変化を時間領域で観測することに成功した^[3]。これまで測定が困難であったこれらフェムト秒時間スケールでの振動分光データをもとに、異性化に伴う構造変化ダイナミクスを議論する。

時間領域振動分光の実験は 3 つの光パルスを用いて行った (図 1)。第 1 の紫外光 (267 nm) で分子を光励起し S_1 状態を生成した。それから遅延時間 ΔT の後に $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に共鳴する極短パルス (620 nm, 11 fs) を照射して S_1 状態に核波束を生成した。第 3 のパルス (620 nm, 11 fs) により、この核波束運動を $S_n \leftarrow S_1$ 吸収変化に含まれるビート成分として観測した。図 2 にヘキサデカン溶液で観測された 3 つの遅延時間に対応するデータを示す。観測されたビート成分のフーリエ解析により S_1 状態の生成後 0.3、1.2、2 ps での振動スペクトルを得ることができる (挿入図)。各スペクトルには S_1 状態に特徴的なバンド (240 cm^{-1} モード) が強く観測されている。このデータで最も注目すべき点は、 240 cm^{-1} バンドの重心振動数が 239 cm^{-1} (0.3 ps) \rightarrow 224 cm^{-1} (1.2 ps) \rightarrow 215 cm^{-1} (2 ps) のように、 24 cm^{-1} もの低波数シフトを示すことである。この実験結果は、ピコ秒時間スケールで進む構造変化との非調和結合により、 240 cm^{-1} モードの力の定数が時間とともに小さくなることを示している。言い換えれば、このモード方向の S_1 ポテンシャルの曲率が分子の構造変化とともに小さくなることを意味する。さらに異性化速度の異なる溶媒中で実験を行った結果、振動数シフトの速度と異性化速度が強い相関を示した。このことは、観測された振動数シフトが異性化に伴う分子の構造変化に直接対応するものであることを強く示唆する。これらの実験結果は、シススチルベン光異性化の初期構造ダイナミクスを明らかにするとともに、そのメカニズムの理解のためには反応性 S_1 状態ポテンシャルの多次元性と非調和性が重要であることを示している。

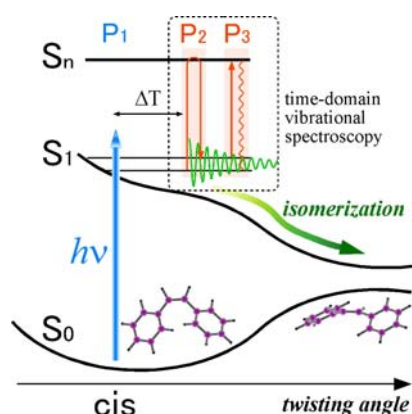


図 1. *Cis-stilbene* の模式的ポテンシャルエネルギー曲面と時間分解インパルスラマン分光の実験スキーム。

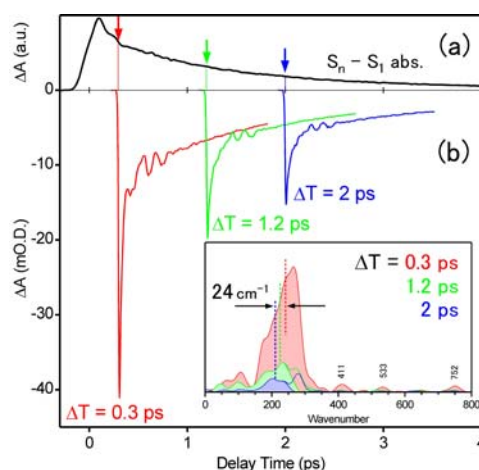


図 2. シス-スチルベン (ヘキサデカン溶液) の (a) 過渡吸収信号と (b) 3 つの遅延時間に対する時間領域振動分光データ。ビート成分のフーリエ変換パワースペクトルを挿入図に示す。

参考文献

- [1] A. B. Myers and R. A. Mathies, *J. Chem. Phys.* **81**, 1552 (1984). [2] H. Petek *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 7539 (1990).
[3] 竹内、Ruhman、田原、分子構造総合討論会、4C10 (2006).

2D2a

Building Molecular Modeling Strategy: Charge Response Kernel Comprising Density Functional Theory and the Treatment of Conformational Effect on it

○石田 干城¹, 森田 明弘^{1, 2} (¹分子研、²東北大院理)

ishida@ims.ac.jp

For constructing molecular modeling strategy considering polarization effects, we have proposed an extended treatment of the charge response kernel (CRK), which describes the response of partial charges on atomic sites to external electrostatic potential, $K_{ab} = \partial Q_a / \partial V_b$, where Q_a represents the partial charge at the site a and V_b stands for the electrostatic potential at the site b, on the basis of the density functional theory (DFT) via the coupled perturbed Kohn-Sham equations. The present CRK theory incorporates charge regulation procedures with a reliable warranty in the definition of partial charges to avoid unphysical large fluctuation of the CRK on “buried” sites. Also, it was shown that the improvement of the performance from the calculation results of polarizabilities with the CRKs for methanol, ethanol, propanol, butanol, dimethylsulfoxide (DMSO) and tetrahydrofuran (THF) was achieved, comparing with experimental results.[1] The present CRK model is now extended to investigate optimal partial charges and CRKs available for the systems which conformational changes can be expected by introducing a fitting method in least-square sense to estimate partial charges and CRKs with the data collected from conformational space sampling. We will show our fitting scheme is available for building molecular modeling considering polarization effect explicitly even in the case that target systems include a lot of conformers. [2]

[1] T. Ishida and A. Morita, J. Chem. Phys., **125**, 074112 (2006)

[2] T. Ishida and A. Morita, in preparation

2D3b

QM/MM'-MC 法を用いた水溶液中における
ハロゲン求核置換反応の自由エネルギーマップ
(広島大院理、広島大 QuLiS) ○大久真幸、相田美砂子

E-mail:masa-ohisa@hiroshima-u.ac.jp

<序> 溶液中で進行する化学反応のメカニズムを理論化学的に明らかにするためには、溶媒の取り扱いが重要である。本研究では求核置換反応である $RX + X^-$ ($R=alkyl, X=halogen$) を計算対象とし、溶媒として 100 個の水分子を考慮する。反応の進行に伴う自由エネルギー変化を求めることによって、溶媒の反応経路に与える影響を検討する。

<計算手法> 自由エネルギー変化は自由エネルギー摂動法を用いて計算する。

$$\Delta A_{ij} = -kT \ln \left[\left\langle \exp \left\{ -(E_j - E_i) / kT \right\} \right\rangle_{(i)} \right]$$

溶質分子と 100 個の水分子すべてに *ab initio* MO 法を用いることは計算時間的に困難である。そこで次の計算方法を用いる。

①QM/MM-MC 法(QM:HF/6-31G*, MM:TIP3P)

1. 溶質が i の状態において、20 000 000 の溶媒のコンフィグレーションを MM/MM-MC 法によって発生させ、NVT アンサンブルを形成する。
2. 発生させたアンサンブルから 1 つの溶媒のコンフィグレーションをランダムに選択し、QM/MM 法 (QM:溶質,MM:溶媒)を用いて溶質が i の状態と j の状態のエネルギー差を計算する。
3. 手順 2 を 2 000 回繰り返して平均を取る。

②QM/MM'-MC 法(QM:HF/6-31G*, MM:TIP3P)

計算対象である求核置換反応, $RX + X^-$, では溶質の電荷は -1 であるため、溶質-溶媒間の電荷移動の寄与が大きいと考えられる。しかし、QM/MM-MC 法ではすべての溶媒分子を MM で表現しているために溶質分子と溶媒分子間の電荷移動を考慮に入れることはできない。そこで、上記の手順 2 においてハロゲンの第一水和圏内の水分子を QM で取り扱う。それ以外の水分子は MM で取り扱う。

<計算結果> 溶媒として 100 個の水分子を考慮した $Cl^- + CH_3Cl$ の置換反応の自由エネルギーマップを ①と②で計算した結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。縦軸、横軸は 2 つの Cl--C 間距離とした。マップの等高線は気相中の遷移状態の構造における自由エネルギーの相対値である。気相中の IRC 経路は赤い破線で示す。QM/MM-MC 法の結果では水溶液中の反応経路は気相中の IRC とほぼ一致した。第一水和圏内の水分子を QM に置き換えた QM/MM'-MC 法では水溶液中の反応経路は気相中の IRC とは異なり、より C--Cl 間距離の短い反応経路をとることが分かった。

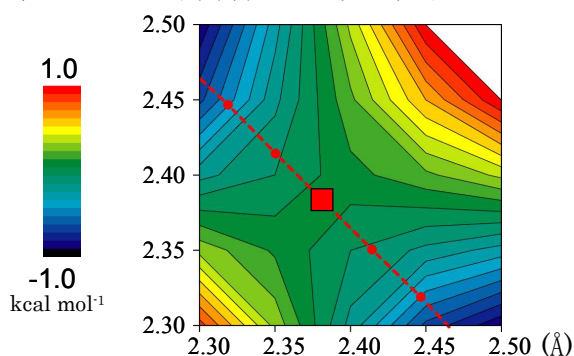


Fig. 1 QM/MM-MC 法による自由エネルギーマップ

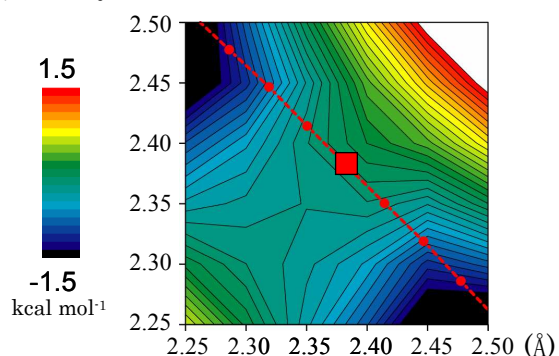


Fig. 2 QM/MM'-MC 法による自由エネルギーマップ

2D4b

電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法と 3次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式の開発 (京大院工) ○横川 大輔、佐藤啓文、榊 茂好

D.yokogawa@t01.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【Introduction】 溶媒和における積分方程式のひとつである RISM 法は、量子化学計算と組み合わせられることで、溶液内での化学反応など様々な系に適用されてきた(RISM-SCF 法)。しかし、従来法では、溶質の構造が複雑な場合に、解が収束しない場合がある。さらに、RISM 法は 1 次元の動径分布関数に情報を射影しているため、3 次元の溶媒和構造と直接結びつけることが困難である。本研究ではこれらの欠点を克服するために、電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法と 3 次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式の開発を行った。

【Method】

(I) 電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法

従来の RISM-SCF 法では、RISM 法で用いる静電ポテンシャル(ESP)を点電荷で構築していた。本研究では、広がりを考慮した補助関数を利用して ESP を高精度で再現することにより、安定な RISM-SCF 法を開発した。

(II) 3次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式

3次元上で定義された全相関関数 $H(\mathbf{r})$ は、Real solid harmonics (S_{lm}) で展開することで、動径方向(h_{lm}) と角度方向に分離することが可能である。我々は、 h_{lm} を与える Ornstein-Zernike (OZ)-type 方程式と Hypernetted-chain (HNC)-type 方程式を導出した。

【Results and discussions】 電子の広がりを考慮することで、従来の RISM-SCF 法で解が発散した系に対しても、安定して計算することが可能となった。**Fig. 1** に *para*-nitroaniline (PNA) において、ニトロ基が結合した炭素の電荷を RISM-SCF 法の各 Iteration に沿って示す。従来法では、途中で発散しているのに対し、今回の方法では適切な範囲に収束していることがわかる。

溶媒和構造を 3 次元的に取り扱うことにより、直感的な溶媒和構造解析のみならず、精確な溶媒和自由エネルギーの算出が可能となった。**Fig. 2** に幾つかの分子の水和自由エネルギーを RISM 法と今回の方法で見積もった結果を示す。溶媒和構造を 3 次元的に扱うことで、サイトが大きい分子の結果を大きく改善することができた。

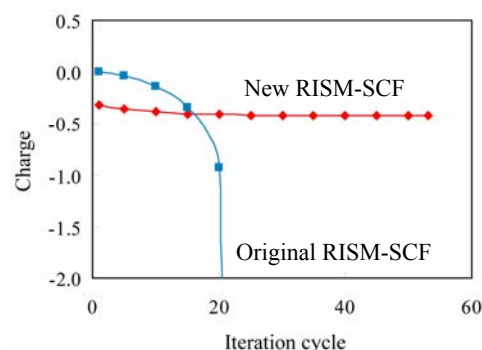


Fig. 1. Charge change along RISM-SCF iteration.

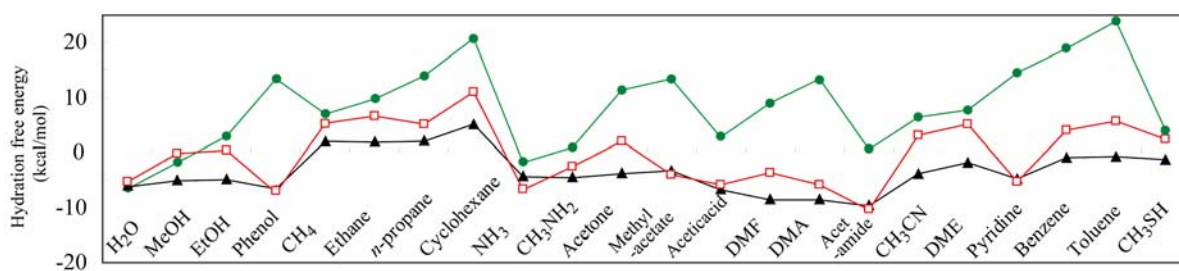


Fig.2. Hydration free energy obtained by experiment (▲), RISM (●), and the present method (□).

3A1b 電子-核混合系の DFT に基づく流体水素の 金属-非金属転移の理論解析

豊橋技科大, JST-CREST ○墨 智成, 関野 秀男

E-mail: sumi@cochem2.tutkie.tut.ac.jp

液体金属の研究は、科学的にも工学的にも重要である。水素は宇宙でも多く存在する元素であり、星の主要構成要素の一つである。木星の約 9 割は水素で構成されており、自分自身の作る重力場による高い圧力のため、内部の水素は金属化していると考えられる。また、金属化による自由電子の存在が、木星の巨大な磁気(地球の約 1200 倍)の原因として考えられている。

工学的側面では、原子力発電における高速増殖炉の冷却媒体として、アルカリ金属が最も有効であると考えられている。そのため、その基礎物性の解析およびアルカリ金属による配管の脆化機構の解明は急務である。

液体金属を第一原理的に扱うためのモデルとしては、電子と核(またはイオン)から成る二成分混合流体が適切であり、通常、第一原理分子動力学法や量子モンテカルロ法を用いて研究されている。しかしながら、これらの第一原理手法は計算コストが膨大であるため、誰もが容易に行えるわけではない。

我々は、液体金属中の電子と核を同時に扱う事が可能な電子-核混合系の密度汎関数理論(DFT)[1]の再構築を行い、電子の交換相関ポテンシャルに対する非局所密度形式の有効密度近似(Effective density approximation: EDA)を提案した。この手法は、形式的には weighted density approximation(WDA)に対応し、局所密度近似(LDA)における局所密度を有効密度に置き換えた単純な形式を持つ。現段階では有効密度を密度展開の一次で近似している。

先行研究において、本手法を木星内部の状況に近い密度パラメータ $r_s = 0.5$ の高密度流体水素に適用し、流体構造および電気伝導特性の解析を行った。有限温度に拡張された Ziman 公式を用いて、電気抵抗を計算した結果、温度 $T = 10^4$ Kにおいて、約 $0.7 \mu\Omega\text{cm}$ という値と成った。これは、室温のアルカリ金属と比べても小さい値であり、高密度流体水素は金属化していると言える。また、 $r_s = 0.5$ の等密度線に沿った温度上昇により、温度が $10^{5.25}$ K前後で金属からプラズマへクロスオーバーする事が明らかと成った[2]。

本研究では、温度 $T = 10^4$ Kの等温線に沿った密度減少に伴う高密度流体水素の変化を、EDA 法に基づく電子-核混合系の DFT を用いて調べた。微視的構造、熱力学量、および電気伝導特性の結果から、不連続な金属-非金属転移の可能性について議論する。

[1] J. Chihara, Prog. Theo. Phys. 72, 940 (1984).

[2] T. Sumi and H. Sekino, J. Chem Phys. 125, 194526 (2006).

(分子研) ○山田篤志、岡崎進

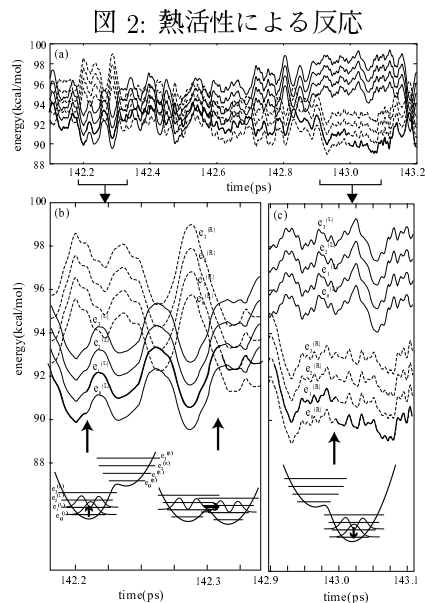
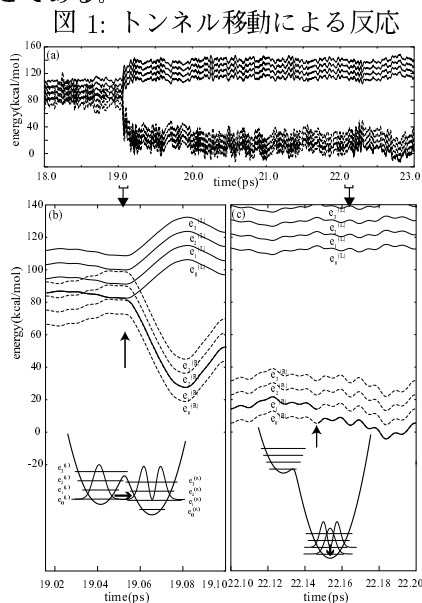
ayamada@ims.ac.jp

化学反応においてトンネル効果、量子化された振動状態、零点振動など核の量子効果が重要となる系が多く、また一方で溶液中の反応では溶媒が反応に大きな影響を及ぼしている。このような凝縮系における化学反応系を計算する手法として、注目する核の自由度を量子力学的に扱いその他の自由度を古典近似して取り入れる量子古典混合近似がある。

我々は電子励起状態が重要となる系 [1] および電子状態が重要でない系の 2 種類の場合に対して、量子古典混合近似における量子系の運動方程式を構築した。この量子系の運動方程式は、二重井戸型ポテンシャル内における反応物と生成物、そしてそれらの振動状態、といった化学反応の概念に基づいた量子状態を定義しそれらの時間発展を記述する。電子励起状態が重要な系に対する運動方程式では、透熱電子状態を用いて反応物状態と生成物状態を定義し、古典溶媒が作るポテンシャル場の影響下で揺らぐそれぞれのポテンシャル井戸の中における振動状態間の遷移を記述する。また電子励起状態が重要でない場合に対しては、電子励起状態を無視した二重井戸型ポテンシャルの中で定義した反応物状態と生成物状態の振動状態間の遷移を記述する。

さらに我々はこの量子力学的運動方程式および古典系の Newton 方程式を用いた量子古典混合系シミュレーションを構築した。この時、量子系の状態間デコヒーレンスおよび古典系が受ける力をどのように記述するかが問題であるが、本研究では計算例として速いデコヒーレンス局限近似である Surface Hopping 近似を適用する。この計算方法のメリットは、解析に適した明快な化学反応の描像を与えることに加え、化学的に性質の大きく異なる反応物状態と生成物状態の間にコヒーレンスが失われるという現象を計算に取り入れることができることである。

図 1 および図 2 にプロトン移動反応系を模したモデル系に対する計算例の結果を示す。これらは電子励起状態を無視した計算である。図 1 はトンネル効果によりプロトンが高いポテンシャル障壁を通り抜けて生成物側に移り、生成物が安定化された反応を示す。図 2 は溶媒効果により反応物側のポテンシャル井戸が持ち上げられ、そして熱活性により粒子がポテンシャル障壁を乗り越えた反応を示す。

[1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006)

3A3b

準量子的時間依存ハートリー法によるプロトン移動反応率の解析

作道直幸、安藤耕司（京大院理）

sakumichi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

プロトン移動反応に寄与する量子効果としてトンネル効果が挙げられるが、実際には反応の障壁が小さく、トンネルが重要でないと考えられる反応も数多く存在する。従来、このような反応は量子効果を見捨てて古典的に扱われることが多かったが、トンネル効果の寄与が小さくても、プロトンの量子効果を見捨ててよいわけではない。

古典力学のような簡単な方程式系を保ったまま量子効果を取り込む方法として、我々は、準量子的時間依存ハートリー法 (SQTDH)[1][2] を用いた。SQTDH では、自由度 n の粒子の波動関数を

$$\psi(q_1, \dots, q_n, t) = \prod_{\alpha=1}^n N_{\alpha} e^{A_{\alpha}(t)(q_{\alpha} - x_{\alpha}(t))^2} e^{ip_{\alpha}(t)(q_{\alpha} - x_{\alpha}(t))} \quad (1)$$

の形に仮定する。ここで、 $N_{\alpha} = (2\pi\delta_{\alpha}(t))^{-\frac{1}{4}}$ 、 $A_{\alpha}(t) = \frac{1}{4\delta_{\alpha}(t)^2} + \frac{i}{2} \frac{\pi_{\alpha}(t)}{\delta_{\alpha}(t)}$ である。すると、ハミルトニアン $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_{\alpha}^2} + V(q_1, \dots, q_n, t)$ のもとでの運動方程式は、 $2n$ 次元の有効ポテンシャル

$$V_{\text{ext}}(\{x_{\alpha}\}, \{\delta_{\alpha}\}, t) = (2\pi\delta^2)^{-\frac{1}{2}} \int \prod_{\alpha=1}^n dq_{\alpha} e^{-\frac{1}{2} \frac{(q_{\alpha} - x_{\alpha})^2}{\delta_{\alpha}^2}} V(q_1, \dots, q_n, t) + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\hbar^2}{8m\delta_{\alpha}^2} \quad (2)$$

のもとでの粒子の古典的な運動に帰着される。

我々は凝縮相中のプロトン移動反応における有効ポテンシャルを求めた。この有効ポテンシャルから遷移状態理論を用いて反応率を求めることができる。理論的、実験的に決定されるパラメータを用いて、反応速度の温度依存性や同位体効果に対する、量子効果の影響について議論したい。

参考文献

- [1] K. Ando, Chem. Phys. Lett. 376, 532 (2003)
- [2] K. Ando, J. Chem. Phys. 121, 7136 (2004)

3A4a ペプチド鎖の赤外・偏光ラマン・2次元赤外スペクトルの時間領域計算とダイナミクスの理論的解析

(静岡大教育) ○鳥居 肇

E-mail: torii@ed.shizuoka.ac.jp

水溶液中におけるペプチド鎖の構造・ダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした振動分光学的アプローチには、現在も多く興味を持たれている。特に、アミド I 赤外バンドは、2次構造に特徴的な形状をとることが知られており、タンパク質の2次構造含量の定量などに用いられている。2次構造に特徴的な形状をとる理由は、ペプチド基どうしの距離・配向に依存した振動カップリングにある。このような結合振動子系のスペクトルを的確に計算するためには、(1) 振動カップリング、(2) 個々の振動子 (ペプチド基) の振動数シフト、(3) 系全体の (ペプチド基どうしの距離・配向を変化させる) ダイナミクス、の3要素を取り入れる必要がある。本研究では、これらを同時に取り入れた方法を用いて、水和した (Ala)₄及び (Ala)₂₁を対象に (1次元) 赤外・偏光ラマンスペクトル及び2次元赤外スペクトルの計算を行い、その形状に関する検討を行った。

計算は、MD/TDC/WFP法を拡張した時間領域計算法 [1] を、生体高分子用MDプログラムAmber 8 [2] と組み合わせる方法により行った。まず、水和ペプチド鎖の構造の時間変化をAmber 8を用いてMD法により計算し、それをもとに、計算対象となる振動モード (本研究ではアミド I モード) の振動ハミルトニアン $H^{1Q}(t)$ 及び $H^{2Q}(t)$ を構築する。隣接ペプチド基間の振動カップリングは、*ab initio* MO法を用いて求めたマップ (カップリングの値と (Φ, Ψ) の対応関係) [3] をもとに定め、それ以外のペプチド基間の振動カップリングは遷移双極子カップリングメカニズムにより決まるものとした。また、アミド I モードが大きな双極子微分をもつことを考慮し、静電相互作用による振動数シフト及び揺らぎを取り入れた。スペクトルは、こうして計算した $H^{1Q}(t)$ 及び $H^{2Q}(t)$ を用いて時間発展 (~32.8 ps) させた振動励起波動関数をもとに、相関関数をフーリエ変換することによって計算する。さらに、 $t = 0$ の点をMD計算の時間軸上においてある程度の時間間隔 (~2 ps) で多数 (3000 以上) とることにより、スペクトルの統計平均が得られる。

時間領域の計算法を用いることの重要性を確認するために、*mode identity* (非局在モードの振動パターン同一性 [4]) と振動数揺らぎの時間相関関数を計算した。図1に示すように、双方とも100 fs以下の時間スケールで速やかに減衰しており、振動パターンの時間変化を取り入れることが重要であることがわかる。後者の相関関数には、~43 fs周期の振動が見られるが、これはペプチド基に水素結合した水分子の *libration* に由来するものと考えられる。

スペクトルの計算の結果、(1) 主としてpolyproline II及び β -type構造をとる (Ala)₄については、1次元赤外・ラマンスペクトルの振動数位置の差 (ノンコインシデンス効果) が負符号で大きいという特徴が見られるが、2次元赤外スペクトルの形状には対応した特徴が見られないこと、(2) 一方、主として α -helix構造をとる (Ala)₂₁については、赤外・ラマン間のノンコインシデンス効果は大きくないが、2次元赤外スペクトルの形状には、振動モードの非局在性に由来する特徴が見られること、が分かった。

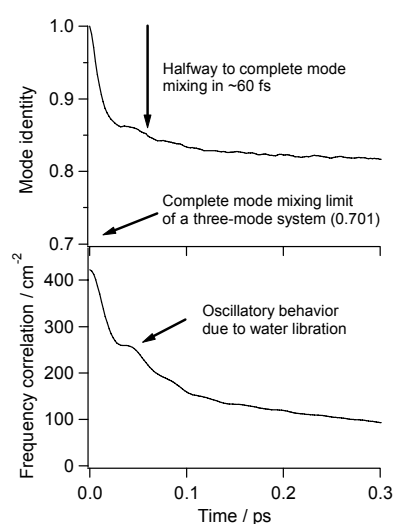


図1: 水和した (Ala)₄を対象に計算した*mode identity*と振動数揺らぎの時間相関関数

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006). [2] D. A. Case et al., Amber 8 (2004). [3] H. Torii and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 81 (1998). [4] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002).

3B1a

分子動力学を用いた水素 グラファイト反応の研究

(名大理, 核融合研*) 伊藤篤史, 中村浩章*, 高山有道*

ito.atsushi@nifs.ac.jp

核融合プラズマ閉じ込め装置において、一部閉じ込めきれないプラズマ粒子は磁束線に導かれダイバータと呼ばれる部分に衝突する。装置の損傷を抑えるためダイバータは炭素材(グラファイト)で覆われているが、水素との衝突で炭素材は損耗してゆく。さらに炭化水素分子や水素分子が発生しプラズマ閉じ込めにとって不純物となる。プラズマ壁相互作用と呼ばれるこの問題は古くから盛んに議論がされてきたが、原子スケールで、つまりケミカルな反応に基づいた理論的アプローチはほとんど行われてこなかった。そのため、炭素材の損耗過程や炭化水素の発生メカニズムは未解明なままとなっている。我々は分子動力学シミュレーションによりプラズマ壁相互作用問題の解明を目指している。

最も基本的な反応過程である水素単原子 - グラフェン反応 [1,2] から、多層グラファイトを模擬した大きな炭素材と多量の水素との反応 [3] など、多角的な研究を行うことで各スケールでの支配的な物理現象がどのように関係しあっているかを示す。水素単原子 - グラフェン反応では炭素原子が sp^2 結合構造から sp^3 結合構造へオーバーハングする時間スケールによって水素原子の化学吸着を説明することができる。スケールを一つ上げて水素の量を増やした系を用意すると、グラフェン中の sp^3 結合構造が増えるが、この系からは C-C ボンドの切れやすさと、水素の化学吸着による構造変化の関係を得ることができた。それによれば C-C ボンドを構成している両方の炭素原子が水素を表裏逆に化学結合している場合に最も C-C ボンドの切断が起こりやすい。逆にそのような構造が発生しなければ、グラフェンは長期にわたり安定である可能性を示唆している。これは実際に多層グラファイトと多量水素との反応を良く説明することができる。

本公演ではさらに討論会の趣旨にあわせ、量子化学計算を使わずにあえて古典力学に従った分子動力学だからこそ定義できる物理量である粒子間エネルギー流についても触れる。これによって化学反応時のエネルギーの拡散などを視覚化しダイナミクス解明の為の有意な情報となることなどを議論したい。

本公演ではさらに討論会の趣旨にあわせ、量子化学計算を使わずにあえて古典力学に従った分子動力学だからこそ定義できる物理量である粒子間エネルギー流についても触れる。これによって化学反応時のエネルギーの拡散などを視覚化しダイナミクス解明の為の有意な情報となることなどを議論したい。

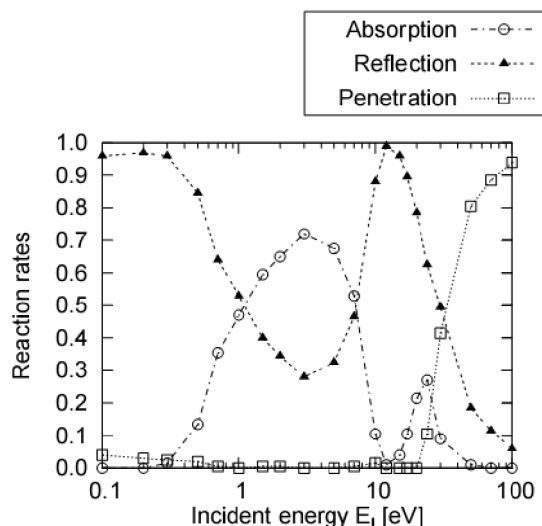


図1: 水素単原子 - グラフェン反応における吸着・反射・貫通率の入射エネルギー依存性

[1] A. Ito and H. Nakamura, J. Plasma Phys. **72** (2006) 805.

[2] A. Ito, H. Nakamura, and A. Takayama, cond-mat/0703377.

[3] H. Nakamura and A. Ito, Mol. Sim. **33** (2007) 121

3B2b

Quasi-classical direct ab initio MD 法を用いた

多原子分子の IR および Raman スペクトル

(広島大院理、広島大 QuLiS) ○山田 朋範、相田 美砂子

tomonori-y@hiroshima-u.ac.jp

[はじめに]

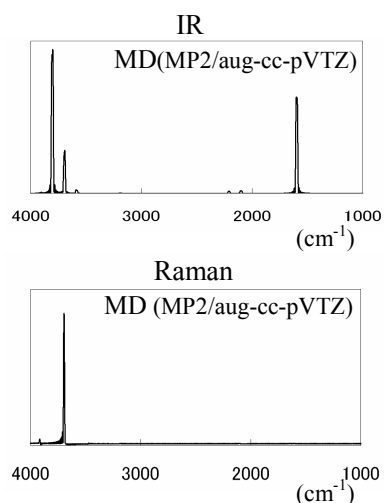
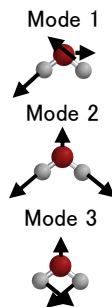
IR や Raman スペクトルを量子化学計算から予測することが近年様々なレベルで可能になった。頻繁に用いられる手法である分子を調和振動子で近似する基準振動解析だけでなく、非調和性を含んだ計算手法も開発されている。しかし、非調和性を含めた多くの計算手法では、ポテンシャルエネルギーの基準座標に関する高次微分を求めることで非調和性を含めており、その計算には多くの時間がかかる。より少ない計算コストで効率よく非調和性を含める手法の開発が期待されている。我々は、非調和性を含めた振動数やスペクトル強度を計算する他の手法として、Molecular Dynamics(MD)のトラジェクトリーからスペクトルを計算する方法を開発している。

[方法と結果]

本研究で用いる Quasi-classical direct ab initio MD では、MD の各ステップで ab initio MO 法から電子エネルギーを計算する。つまり各ステップでポテンシャルエネルギーを求めながら運動方程式を解くので、正確な核の動きが計算できる。MD の核の運動は古典力学の運動方程式に基づいている。従って実測の振動数を求めるには、古典力学と量子力学の対応関係を考慮して適切な MD 計算を行わなくてはならない。結果のみを示すと、実測の i 番目の基本音を求めるには $n_1=0, \dots, n_i=1/2, \dots, n_N=0$ のように、モード i の量子数だけ $1/2$ に相当する振動エネルギーを与えた MD 計算を行う。Quasi-classical direct ab initio MD では、次のような方法で核の初速度を与えることで、任意の振動量子数 n_1, \dots, n_N に相当するエネルギーでの振動をシミュレートできる。まず、分子の安定構造で基準振動解析を行い、すべての振動モードとそれぞれの振動モードの調和振動数 $\nu_{\text{harm}}^i (i=1, \dots, N)$ を求める。次に、安定構造において、指定した振動量子数 n_1, \dots, n_N に対して $h\nu_{\text{harm}}^i (n_i + 1/2) = \dot{Q}_i^2 / 2$ を満たすように、全ての振動モードの方向に初速度 $\dot{Q}_i (i=1, \dots, N)$ を与える。

この MD を用いた手法を水一分子に適用して計算を行った振動数とスペクトルの計算結果と、非調和性を含んだ他の手法(二次摂動法 (PT)、Vibrational Self-Consistent Field(VSCF)) の振動数計算の結果を示す。MD 計算により、他の手法と同様に実測値に近い振動数が得られた(下表)。また IR と Raman スペクトル強度を求めることができた(右図)。

(cm ⁻¹)	Harmonic frequency		Fundamental frequency			
	Calc.	Exp. ¹	(MP2/aug-cc-pVTZ)			
			PT	VSCF ²	MD	Exp. ¹
Mode 1	3946	3936	3758	3738	3751	3756
Mode 2	3821	3825	3646	3652	3641	3657
Mode 3	1629	1654	1578	1561	1578	1595



1) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I, Volume II, Krieger Publishing Company, 1950.

2) G. M. Chaban, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1823 (1999).

3B3b

エクトイン水溶液中のタンパク質表面における選択的水和 発現機構の分子論的考察

(名大院情報科学) 優 乙石 長岡正隆

yu@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序】エクトイン(下図)は、熱や塩からタンパク質の立体構造を保護する補償溶質として知られている[1]。エクトイン水溶液中のタンパク質表面においては、エクトイン分子が排除される一方で、水分子が選択的に水和していると考えられている。我々は、メチオニンエンケファリン(M-Enk)とキモトリプシンインヒビター-2(CI2)との二つをモデルタンパク質として、分子動力学(MD)法を用いた解析を行い、タンパク質表面上における選択的水和の発現機構を分子レベルで調査した[2-4]。

【方法】濃度 1.5M エクトイン水溶液中に、CI2 と M-Enk の各々を溶質として浸した二つの溶液モデルを構築し、それぞれについて、温度 300K で充分平衡化した後、カノニカルアンサンブルの下、時間刻み幅 2fs の MD 計算を繰り返し、CI2 系では 2ns、M-Enk 系では 50ns のシミュレーションを行った。また、比較のために、両溶質を用いた同様の MD シミュレーションを純水中にて別途実行した。

【結果と考察】解析の結果、CI2 表面近傍では、エクトイン分子が排除され、選択的水和が明確に発現している一方で、M-Enk 表面近傍では、エクトインと溶質が強く相互作用しており、選択的水和がほとんど発現していないことが分かった。この事実は Kirkwood-Buff パラメータの空間分布を調べることで、定量的に示された[4]。このようなエクトイン分布の差異を生む原因を知るために、純水中、およびエクトイン水溶液中における、溶質表面近傍の水和層の性質を比較した。その結果、CI2 の第一水和層水分子は、M-Enk のそれに比べて、より高密度で構造化した水和層を形成している事が明らかになった。これはエクトイン水溶液中におけるタンパク質表面が、エクトイン分子を排除する一方で選択的水和を発現する分子レベルでの要因の一つと考えられる。

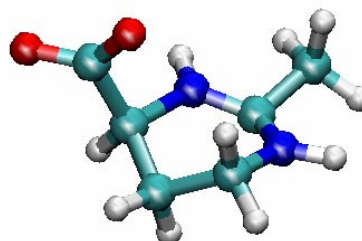


図 エクトインの分子構造 (赤：酸素、青：窒素、水色：炭素、白：水素)

本研究は、科学技術振興機構 平成 18 年度戦略的創造研究推進事業 (CREST)「凝集反応系マルチスケールシミュレーションの研究開発」 および名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「計算科学フロンティア」の支援のもとに行なわれた。

【文献】

- [1] P. H. Yancey, M. E. Clark, S. C. Hand, R. D. Bowlus, G. N. Somero, *Science*, **217**, 1214-1222 (1982).
- [2] I. Yu, M. Nagaoka, *Chemical Physics Letters*, **388**(4-6), 316-321, (2004).
- [3] I. Yu, M. Nagaoka, in Y. Kaneda, et al. Eds. *Frontiers of Computational Science*, (Springer, Berlin, 2007) 277-281.
- [4] I. Yu, Y. Jindo, M. Nagaoka, *Journal of Physical Chemistry B* (in revision).

3B4b

ホスフェニウム錯体とシリレン錯体の構造に関する量子化学的研究

(お茶大院人間文化¹、阪市大院理²)○土田敦子¹、中沢浩²、鷹野景子¹

g0670606@edu.cc.ocha.ac.jp

【序】ホスフェニウムは2本の共有結合を持つリン原子上に一組の孤立電子対及び空のp軌道を有し、一重項カルベンやシリレンと等電子構造をもつ。そのためホスフェニウム錯体はカルベン錯体やシリレン錯体などとの比較において大変興味深い。合成が報告されているシリレン錯体は環状構造であるのに対し、ホスフェニウム錯体では、非環状構造のみが報告されている。¹⁾ 等電子構造を取りながら生成物に構造の違いが現れるのはどのような性質に由来するのだろうか。ホスフェニウム錯体及びシリレン錯体に関する量子化学計算を行い、両者の相違について考察した。

【方法】ホスフェニウム錯体 $cis-[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$, $CpMo(CO)\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}$ 及びシリレン錯体 $CpMo(CO)_2\{(SiMe_2)_2(OMe)\}$ について、有効内殻ポテンシャルを用いた密度汎関数法 (B3LYP/SBKJC(d)) による構造最適化計算を行った。

【結果】ホスフェニウム錯体では非環状構造で局所安定構造(LM)を、環状構造で遷移状態(TS)をとる。計算で得られた非環状構造の構造パラメータは実験値とよく一致した。環状構造がTSであることは、環状構造が実験的に報告されていないことと矛盾しない。一方シリレン錯体では非環状構造・環状構造共にLMとなった。環状構造は非環状構造に比べて、21.1 kcal/mol安定である。ホスフェニウム錯体の環状・非環状構造間における構造パラメータの変化はシリレン錯体に比べて大きい。特に、Si-O-Si角の変化は -6.8° であるのに対し、P-Mo-P角の変化は -22.6° , -16.9° となっている。両錯体の電子密度をFig. 1に示した。シリレン錯体ではSi-Mo-Siの作る三角形の内部で電子密度が高くなっており、Si-Si間にも電子密度の集積が見られる(Fig. 1c)。一方、ホスフェニウム錯体 $cis-[Mo(CO)_4\{P(NMeCH_2)_2(OMe)\}\{P(NMeCH_2)_2\}]$ では、P-Mo軸に沿って電子密度が高くP-P間の電子密度はきわめて低い。P-Mo-Pの角度を小さくしてもその傾向に変化はなく、P-P間にはシ

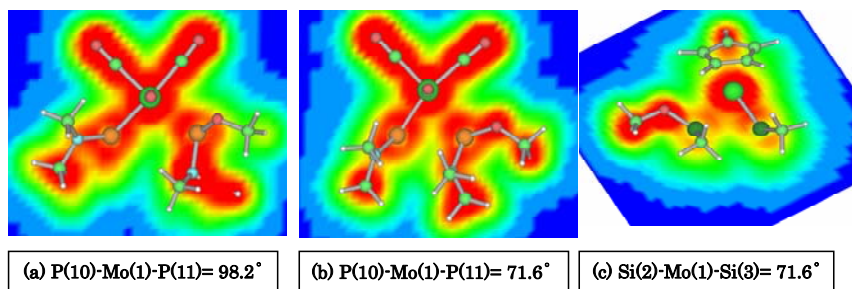


Fig. 1 Contour maps of electron density of phosphonium (a,b) and silylene (c) complexes

リレン錯体のSi-Si間に見られるような電子密度集積の様子は見られない(Fig. 1b)。シリレン錯体の分子軌道を解析した。

非環状構造において、

Si-Si間に結合性の拡がりを示す軌道がいくつか存在した。Si-O-Si角を変化させたところ、Si-O-Si角の減少と共にSi-Si間に局在する軌道の拡がりが増し、かつ軌道エネルギーが低下する傾向が見られた。

1) H. Nakazawa, Y. Miyoshi, T. Katayama, T. Mizuta, K. Miyoshi, N. Tsuchida, A. Ono and K. Takano, *Organometallics*, **25**, 5921 (2006)

3C1b

ProteinDF システムによるタンパク質電子構造解析

(¹東大情基, ²東大生研, ³日立機械) ○佐藤文俊^{1,2}, 稲葉亨³, 井原直樹², 恒川直樹²,
西野典子², 西村康幸², 平野敏行², 吉廣保², 柏木浩²
E-mail: satofumi@iis.u-tokyo.ac.jp

当グループではタンパク質の性質を電子レベルで理解することを目的に、タンパク質全電子計算に基づくシミュレーションシステムを開発している。そのエンジンとなるプログラムは ProteinDF であり、手法には resolution of identity (RI)法に基づくガウス関数を基底関数とした密度汎関数法(DFT)による手法を採用した[1]。タンパク質のような大規模分子の電子状態解析を達成するためには、特に次の二点が重要となる。一つは巨大 SCF 計算を収束させるために、非常に精度のよい初期値を作成すること[2]、もう一つは計算が大規模になるため、効率の良い並列化を行うことである。本発表では後者の並列化について報告し、インスリン 6 量体の計算に適用した結果について議論する。

RI 法で計算律速となるルーチンは、分子積分演算、交換相関項の数値積分、そして行列演算である。分子積分演算は、大量のメモリ領域を要するすべての行列要素を各 CPU に分散保存させる、独自のアルゴリズムで並列化した。本手法における分子積分計算並列効率向上の鍵は、積分カットオフで生き残ったインデックスをシェルタイプ毎に均等圧縮分散処理させることである[3]。交換相関項に関しては一中心に変換して計算するため、並列化は容易である。行列演算は対角化、行列積、逆行列であり、並列版行列演算ライブラリ ScaLAPACK (密行列用)を用いた。本ライブラリも行列要素を分散保持するため、全ての演算は 1CPU 毎に超巨大メモリを必要としないプログラム構造となった。

インスリン 6 量体(306 残基, 原子数 4,716, 電子数 18,552, 基底関数 26,766, 補助基底関数 48,600)の全電子状態計算を行なった(図 1)[4]。使用した計算機は 64 個の Itanium2 プロセッサが NUMalink™ (3.2 GB/s)で結合された SGI Altix3700 で、ピーク性能は 333 GFLOPS である。全電子計算は擬カノニカル局在化軌道による初期値作成法[2]とアンダーソンの収束加速法により、17 回の SCF 計算で無事に収束した(図 2)。全計算時間は 65 時間で、SCF 一回転目では 86%の並列化効率が得られた。133 残基のインターロイキンを用いて、Altix3700 と Gbitイーサで接続した PC クラスタで同様の計算見積もりを行った結果、ネットワークスピードが遅い場合(PC クラスタ)、行列演算が大きく影響を受けて全体の効率が下がるが、本手法による分子積分、交換相関並列計算に関してはネットワークスピードの影響が少ないことが明らかになった。本研究により、100CPU クラスで有効に並列化された RI-DFT カノニカル分子軌道法プログラムが完成した(実際に 512CPU で有効であることが確かめられている)。

インスリン 6 量体の電子密度分布を単量体のもものと比較した結果、静的な解析の範囲ではあるがインスリン 6 量体を安定化させている可能性があるアミノ酸残基を抽出することができた。これらを別のアミノ酸残基に置換することにより、単量体が安定なインスリンが設計できるかもしれない。

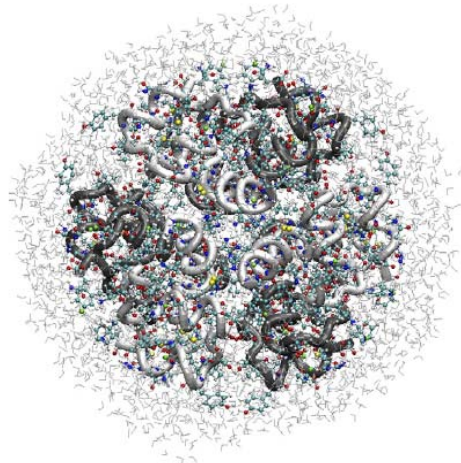


図 1: インスリン 6 量体計算構造
溶媒分子は MM として扱った。

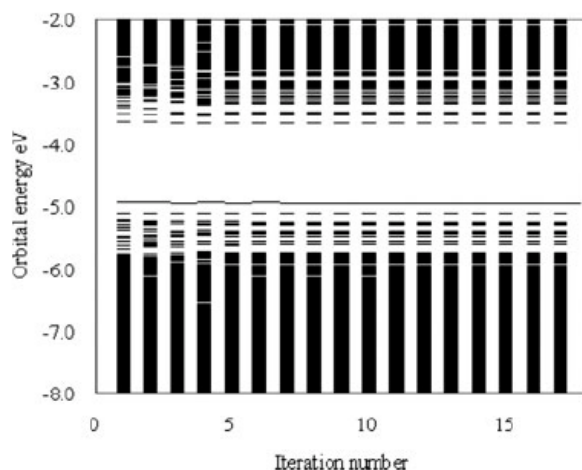


図 2: インスリン 6 量体全電子計算 SCF 履歴
縦軸は KS 軌道エネルギー, 横軸は SCF 回数。

- [1] J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992).
- [2] H. Kashiwagi, et al., *Molecular Physics*, **101**, 81 (2003); T. Inaba, et al., *J. Comput. Chem.*, **26**, 987 (2005).
- [3] T. Inaba, F. Sato, *J. Comput. Chem.*, **28**, 984 (2007).
- [4] T. Inaba, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 331 (2007).

3C2b

蛋白質中長距離電子移動反応でおこる Condon 近似の破れについての理論的研究

名城大学大学院総合学術研究科 西岡宏任・垣谷俊昭

nishioka@ccmfs.meijo-u.ac.jp

● Introduction

従来、蛋白質中電子移動の反応速度式は、電子トンネル行列要素 T_{DA} の二乗と Franck-Condon 因子の積の形で表される。この場合、 T_{DA} は核の運動に依存しないとする Condon 近似が用いられている。しかし、分子動力学シミュレーションを実行し、各スナップショットの蛋白質構造の電子状態から T_{DA} を計算すると、 T_{DA} は数 10fs で 2~3 桁の激しい変動をおこすことが分かった [1,2]。このシミュレーションから観測される T_{DA} の揺らぎが、電子移動の反応速度にどのような影響を与えるかを調べた。

● Theory and Method

紅色光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* の bacteriopheophytin から第一 quinone への電子移動系を対象とした。300K の分子動力学シミュレーションを実行し、平衡後の 515ps のトラジェクトリーに対して、1fs 毎にグリーン関数を用いて T_{DA} を計算した。蛋白質構造の電子状態は、拡張ヒュッケル法を用いて解いた。

我々が導出した non-Condon 電子移動速度式は、 T_{DA} の時間相関関数をフーリエ変換したものと、Franck-Condon 因子の畳み込み積分の形で表される [3]。 T_{DA} の時間相関関数は、分子動力学シミュレーションの軌跡上で求めたものに量子補正を行って使用する。また、我々の導出した速度式は、弾性トンネルと非弾性トンネルの 2 つのトンネル機構の成分に分けることができる [3]。 T_{DA} の動的性質は、非弾性トンネル機構に寄与する。

● Results

シミュレーションから得られた T_{DA} の規格化時間相関関数は、指数関数型に減衰し、その相関時間は約 60fs と速い [3]。この相関関数から電子移動速度の計算し、その自由エネルギーギャップ依存性を調べた。通常 Condon 近似を用いた理論では、電子移動速度は自由エネルギーギャップにガウス関数型に依存し (Marcus のエネルギーギャップ則)、エネルギーギャップが増えるにつれて速度が減少する逆転領域が現れる。しかしシミュレーションのデータから計算された反応速度は、 T_{DA} の揺らぎによって非弾性トンネル機構が働き、大きなエネルギーギャップ領域では速度の減少が著しく緩やかになる異常逆転領域が現れることが分かった [3]。

Reference

- [1] Kawatsu, Kakitani, Yamato (2002) *J. Phys. Chem. B*, 106, 11356
- [2] Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 1978
- [3] Nishioka, Kimura, Yamato, Kawatsu, Kakitani (2005) *J. Phys. Chem. B*, 109, 15621

3C3b

Modeling of M-DNA Using Dispersion-Augmented Density Functional Tight Binding: Benchmarks with RI-MP2 and CCSD(T) as Reference

Stephan Irle

¹*Institute for Advanced Research and Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan*

sirle@iar.nagoya-u.ac.jp

We present quantum chemical studies in the attempt to use biological systems as building blocks for a new breed of “biochemistry-inspired” molecular computer components, such as the case of M-DNA recently presented by Tanaka et al.¹ Here, the electronic structure associated with the chain of Cu²⁺ ions inside the double helix is dependent on the type of nucleobase pairs they are attached to, and therefore one has to explicitly take into account all base pairs at the quantum chemical level, while possibly leaving the phosphate and sugar backbone for a low-level MM treatment in a hybrid approach such as ONIOM. The problem with a quantum chemically modeling the DNA bases is, however, that conventional single-determinant wavefunction-based methods such as density functional theory is not capable to account for the effects of π -stacking due to the lack of dispersion interaction in their formalisms. As a first step towards quantum chemically modeling conductance through DNA-based computer devices we have performed benchmark calculations at the density functional tight binding plus dispersion (DFTB-D), resolution-of-identity MP2 (RI-MP2), and CCSD(T) levels of theory on dimers, trimers, and higher oligomers of Zn-metalized DNA base pairs with explicit consideration of the DNA backbone.

¹K. Tanaka *et al.* Nature Nanotechnol. **1**, 190 (2006)

3D1a

B12 補酵素におけるコバラミンの役割-ラジカル機構か？協奏機構か？

(九大先導研、岡山大工) ○吉澤一成、蒲池高志、Pawel M. Kozlowski、虎谷哲夫

kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

ビタミン B12 は生体内に取り込まれると、アデノシルコバラミンに変換されて十数種の酵素の補酵素として働く事が知られている。このうちジオールデヒドラターゼは、1,2-プロパンジオール等の主に炭素数 4 以下の vic-ジオールの脱水反応を触媒する酵素である。本酵素による反応は、Fig. 1 に示すように、アデノシルコバラミン中の Co-C 結合がホモリティックに開裂することにより始まる。これにより生じたアデノシルラジカルが基質の 1 位の炭素から水素を引き抜き、1,2-diol radical が生成する。その後、水酸基の転移から 1,1-diol radical を経てアルデヒドと水分子に分解される。ジオールデヒドラターゼの X 線構造解析から基質 1,2-プロパンジオールはアデノシルコバラミン中の Co から約 11.7 Å の距離にある K⁺イオンに配位している(1)。我々はこの X 線構造に基づき、全原子(約 13,500 原子)を含む現実モデルを構築し、ONIOM-QM/MM 法を用いてこの反応の理論的解析を行った(2)。本研究では活性部位アミノ酸残基の反応への寄与を推定するため、活性部位残基のいくつかを置換することで変異体モデルを構築し、それらの触媒機能を考察した(3)。

コバラミンの関与する B12 依存型酵素の反応では、Co-C 結合がホモリティックに開裂することにより生成する炭素ラジカルがその反応において主役を演ずると考えるのが一般的である。いっぽう、Buckel らは B12 依存型酵素のひとつであるミューテースではコバラミンが反応に直接関与するのではないかと興味深い考察を行っている(4)。もしこの提案が正しいとすれば、ラジカル酵素の代表と認識されている多くの B12 依存型酵素の反応機構を見直す必要が生ずる。そこで、我々は Co-C 結合が開裂すると同時に基質の水素原子を引き抜くような遷移状態が存在するのではないかと予想し詳細な反応経路解析を行った。基質のアルデヒドから水素原子が引き抜かれる遷移状態と極限的反応座標解析の結果により C-H 結合の解離とリボースへの移動が協奏反応として起こりうることを確認した。しかも、この遷移状態は、Co-C 結合がホモリティックに開裂後に生成した炭素ラジカルが基質の水素原子を引き抜く反応よりも 7 kcal/mol もエネルギー的に有利であることが分かった(5)。

文献

- (1) Toraya, T. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2095.
- (2) Kamachi, T.; Toraya, T.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16207.
- (3) Kamachi, T.; Toraya, T.; Yoshizawa, K. *Chem. Eur. J.* submitted.
- (4) Buckel, W.; Goldin, B. T.; Kartky, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 352.
- (5) Kozlowski, P. M.; Kamachi, T.; Toraya, T.; Yoshizawa, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 980.

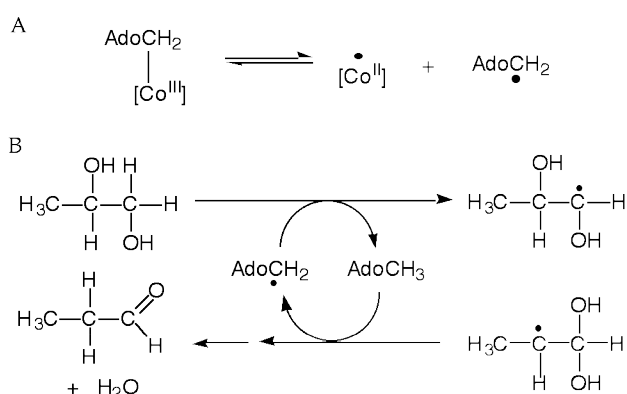


Fig. 1. The minimal reaction mechanism of diol dehydratase. A: Homolytic cleavage of the Co-C bond in the adenosyl-cobalamin. B: Dehydration by the enzyme. AdoCH₂, adenosyl group.

ONIOM 分子動力学法のシチジンデアミナーゼによる 脱アミノ化反応への応用

(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○松原世明, 相田美砂子

matsu05@hiroshima-u.ac.jp

大規模分子の量子化学計算につきまとう計算時間の制約という問題を解決するために、量子力学(QM)的手法と分子力学(MM)法を統合した種々の QM/MM 法が開発され、計算化学のさまざまな分野に応用されつつある。その中でも ONIOM 法は、QM と MM 領域の定義が簡潔で容易に環境の効果をとり込むことができるため、幅広く使われている。近年は、未解明な現象が多い生体分子が格好のターゲットになっている。しかし、酵素のような生体分子では、分子全体の熱運動がその機能と大きく関わっていることが多い。そこで、熱運動を考慮できる ONIOM 法と分子動力学(MD)法を統合した ONIOM-MD 法¹⁾を開発し、酵素反応への応用を行っている。これまで、抗癌剤の体内での活性化に重要な役割を果たすシチジンデアミナーゼやシトシンデアミナーゼに注目し、近隣アミノ酸残基の熱運動が活性サイトにトラップされた基質に及ぼす影響について解析を行ってきた。今回は、シチジンデアミナーゼの脱アミノ化反応の ONIOM-MD 法によるシミュレーションについて発表する。

計算は、ONIOM-MD 法を組み込んだ HONDO プログラムを用いて行った。ONIOM 法は、QM 部分と MM 部分に2分割する 2-layered ONIOM を用いた。QM 部分には、基質はシトシン、活性サイトは触媒作用において重要な役割を果たしていることが *ab initio* 分子軌道法の解析により明らかとなった²⁾、Glu104 と Zn 錯体部分を含めた。基質のリボース置換基、酵素のその他の部分と周囲の水溶媒は MM 部分とした。ONIOM-MD 計算は、{HF:AMBER99+TIP3P} レベルで温度一定で行った。原子核の座標の時間発展は、ONIOM グラジエントを用い、ニュートンの運動方程式を解いて行った。

シチジンの脱アミノ化反応は四面体中間体の生成の前後で二分割され、後半部分に律速過程が含まれると考えられている。今回は、反応の後半部分に焦点を当て、シミュレーションを行った。四面体中間体の最適化構造の活性サイト部分を Fig. 1 に示す。この四面体中間体の H25 が Glu104 にプロトンとして引き抜かれた後 N22 に運ばれ、NH₃ およびウリジンが生成する。298.15 K での ONIOM-MD シミュレーションの結果を Fig. 2 に示す。-NH₂ 基が C6-N22 を軸に回転することで、H25 が Glu104 に移動することが分かる。298.15 K では反応はこれ以上進行しないが、温度を上昇させるとそれ以降の反応も進行する。高温でのシミュレーションの結果により、最後の NH₃ 放出過程が律速であることが分かった。また、近隣アミノ酸残基は、基質の構造やエネルギーに影響を与えるだけでなく、反応を促進させるよう素過程にも影響を及ぼしていることが分かった。詳細は、当日発表する。

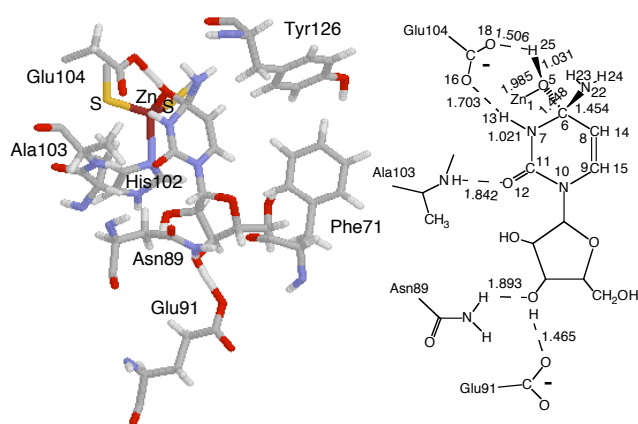


Fig. 1. 水溶液中で基質と結合したシチジンデアミナーゼの最適化構造(Å). 活性サイトのみ表示.

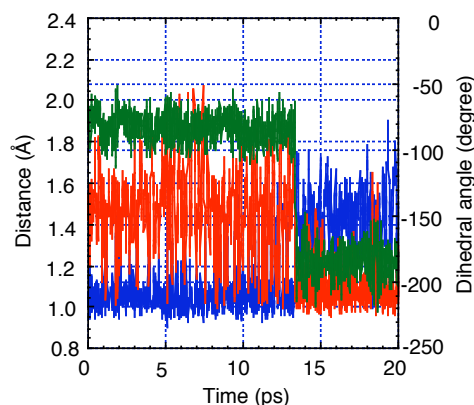


Fig. 2. 298.15 K での ONIOM-MD シミュレーションにおける水素結合 O5-H25---O18 の距離および二面角 \angle H24-N22-C6-O5 の変化. blue: $d(\text{O5-H25})$, red: $d(\text{H25---O18})$, green: $\angle\text{H24-N22-C6-O5}$.

【参考文献】

- (1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- (2) T. Matsubara, M. Ishikura, M. Aida, *J. Chem. Inf. Model.*, **46**, 1276-1285 (2006).

3D3b Protein Effects on the Redox Reactions in Isopenicillin N Synthase - Insights from ONIOM QM/MM Calculations

○Marcus Lundberg and Keiji Morokuma, 京都大学 福井謙一記念研究センター
E-mail: lundberg@fukui.kyoto-u.ac.jp

Redox-active metal enzymes play a critical part in many fundamental biochemical reactions, e.g. photosynthesis (photosystem II) and cell respiration (cytochrome *c* oxidase). An improved understanding of these enzymes not only gives an insight into nature's most fascinating molecular machines, but could also help to develop efficient biomimetic catalysts, e.g. for solar energy collection.

The function of a metal enzyme primarily depends on the nature of the metal center. Density functional theory (DFT) can treat transition-metal systems with reasonable accuracy and has become a widely used tool in the modeling of enzymatic reactions. However, very little is known about the function of the surrounding protein matrix. Does it mainly increase the stability of the active site and protect it from unwanted side reactions, or does it directly affect the catalytic reaction?

To increase the understanding of metal enzymes, and how to properly model their catalytic activity, the non-heme iron enzyme isopenicillin N synthase (IPNS) has been investigated using both active-site (B3LYP) and ONIOM QM/MM (B3LYP/Amber) models. IPNS is an oxygen-activated enzyme that uses dioxygen to catalyze a key step in the biosynthesis of the β -lactam antibiotics penicillin and cephalosporin.

The ONIOM QM/MM modeling has been performed using novel optimization algorithms. The increased stability of the optimization scheme leads to fewer problems with artificial geometry changes in the large protein part and therefore more reliable relative energies. Further, full optimizations of QM/MM transition states are possible with the use of a novel coupled Hessian algorithm.

In the present system, the reaction mechanism is mainly determined by the electronic structure of the active site. The long-range effects of the surrounding protein are relatively small. However, the use of a QM/MM model significantly improves geometries and relative energies, and largely removes problems from truncations of the computational model. This feature becomes more and more important as the size of the active-site model increases.

It is further shown that the active-site model fails to describe O₂ binding and product release. There are two important reasons for this failure. First, the active-site model does not accurately describe coordinatively unsaturated iron centers, e.g. five-coordinate sites. Second, non-bonded interactions, e.g. van der Waals interactions, are important in binding processes but are neglected when using active-site models. In total, the binding energy of O₂ increases by 8 kcal/mol when the surrounding protein is included.

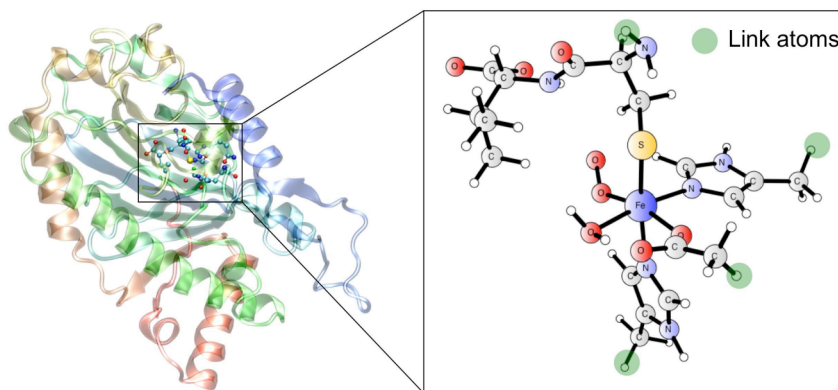


Figure 1. ONIOM QM/MM model of isopenicillin N synthase.

3D4b

酵素反応の詳細な理解に向けて：QM/MM + 全電子計算によるタンパク質環境の解析

産業技術総合研究所 計算科学研究部門 石田豊和

toyokazu.ishida@aist.go.jp

目的

近年の理論計算手法の飛躍的な発展に伴い、QM/MM 流のタンパク質環境をリアルに扱った計算手法が広く普及することとなり、酵素に代表されるタンパク質内での化学反応過程の計算例が数多く報告される様になってきた。酵素反応に関する基本的な概念として「遷移状態の相対的な安定化」が挙げられるが、理論化学の対象としてみた場合に興味を引く点は、「タンパク質環境の何が反応遷移状態を安定化するのか？」と言う事である。これまで我々は Chorismate Mutase というシンプルな酵素反応系を取り上げて、(1) *ab initio* QM/MM レベルの反応経路計算と自由エネルギー変化の見積り、(2) 全系量子計算によるタンパク質内での相互作用エネルギー解析、という一連の系統的な理論解析を試みて来た。特に、天然型酵素の反応とともに変異型酵素の反応プロファイルを比較する事で、「遷移状態において基質の反応部位に誘起される部分電荷をタンパク質環境が安定化する事が重要な触媒要因」という、いわゆる反応中心の静電相互作用の重要性を裏付ける結果を提示して来た。¹ 本発表ではこの解析を更に押し進めて、反応の進行にともなってタンパク質-基質間の相互作用の詳細を全系量子計算から（電子相関も考慮して）調べた。構造解析の実験から反応機構を予測する場合、実際の基質ではなく遷移状態アナログとの構造を詳細に解析して、反応機構を議論する事がごく一般的に行なわれる。そこで今回、反応する基質と遷移状態アナログ複合体の2者の計算を実行することによって両者の電子論的な違いを比較して、実際の反応過程におけるタンパク質の触媒作用の理解を目指した。

手法、結果等

Chorismate Mutase に関しては数種類の構造が発表されているが、本研究ではすべて *Bacillus subtilis* の X 線構造をもとにモデルを作成して議論した。構造精密化、反応経路計算等時間のかかるステップはすべて QM/MM レベルの計算で実行し、全電子状態計算解析はフラグメント法ベースで行なった。また電子相関の取り込みは多階層モデルを用いた以前の報告とは異なり、システム全体を MP2 レベルで計算した。

計算結果を見ると、遷移状態アナログと基質の遷移状態とではタンパク質間の分極の度合いが大きく異なり、反応の遷移状態でタンパク質と基質両者が大きく分極し、結果として得られる静電相互作用により反応の遷移状態が大きく安定化する事が認められた。基質と接する位置にある残基に関しては電子相関の効果も重要であるが、この程度は基質と遷移状態アナログ両者でほぼ等しく、状態間の差をとるとほぼ打ち消し合うので、触媒過程において重要なのは静電相互作用による遷移状態の安定化であることが再確認された。

¹ (1) Ishida, T.; Fedorov, D. G.; Kitaura, K. *J. Phys. Chem. (B)* **2006**, *110*, 1457-1463. (2) Ishida, T.; submitted for publication.