

Rigged QED のシミュレーション：原子核運動の寄与と近似法について

(京大院工) ○市川 和秀, 立花 明知

kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

Rigged QED(Quantum ElectroDynamics) [1] は電子・原子核の運動、またそれらと光子の相互作用を場の量子論的に統一的に取り扱う理論であるが、この枠組みで時間発展をシミュレートするための方法を議論する。特に原子核を表すシュレディンガー場の展開方法・生成消滅演算子の時間発展の式・電流への寄与を導出し、またそれらの近似方法を議論する。

電子陽電子を表すディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{na}(t) \psi_{na}(\vec{r})$ のように電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n-}(t)$ で展開し、原子核を表すシュレディンガー場を $\hat{\chi}_N(ct, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{N'_D} \hat{c}_{Ni}(t) \chi_{Ni}(\vec{r})$ のように原子核 N の消滅演算子 $\hat{c}_{Ni}(t)$ で展開する。それぞれの生成消滅演算子を用いて excitation operators $\hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b} \equiv \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{e}_{m^b}$ と $\hat{\mathcal{C}}_{Nij} \equiv \hat{c}_{Ni}^\dagger \hat{c}_{Nj}$ を定義する。すると、これらの時間発展の方程式は、ディラック場演算子とシュレディンガー場演算子の時間発展の方程式より次のようになる。

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{E}}_{n^a m^b}}{dt} = \sum_{r=1}^{N_D} \sum_{e=\pm} \left(-\hat{e}_{re}^\dagger \hat{I}_{re n^a} \hat{e}_{m^b} + \hat{e}_{n^a}^\dagger \hat{I}_{m^b re} \hat{e}_{re} \right), \quad (1)$$

$$\hat{I}_{n^a m^b} \equiv \hat{I}_{1n^a m^b} + \hat{I}_{2n^a m^b} + \hat{I}_{3n^a m^b} + \hat{I}_{4n^a m^b}, \quad (2)$$

$$\hat{I}_{1n^a m^b} = \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \alpha^i (-i\hbar c \nabla^i) \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (3)$$

$$\hat{I}_{2n^a m^b} = \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) \alpha^i \left(-(Z_e e) \hat{A}^i(x) \right) \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (4)$$

$$\hat{I}_{3n^a m^b} = \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) m_e c^2 \beta \psi_{m^b}(\vec{r}), \quad (5)$$

$$\hat{I}_{4n^a m^b} = \int d^3\vec{r} \psi_{n^a}^\dagger(\vec{r}) (Z_e e) \hat{A}_0(x) \psi_{m^b}(\vec{r}). \quad (6)$$

$$i\hbar \frac{d\hat{\mathcal{C}}_{Nij}}{dt} = \sum_{k=1}^{N'_D} \left(-\hat{c}_{Nk}^\dagger \hat{I}_{Nki} \hat{c}_{Nj} + \hat{c}_{Ni}^\dagger \hat{I}_{Njk} \hat{c}_{Nk} \right), \quad (7)$$

$$\hat{I}_{Nij} \equiv \hat{I}_{1Nij} + \hat{I}_{2Nij} + \hat{I}_{3Nij} + \hat{I}_{4Nij}, \quad (8)$$

$$\hat{I}_{1Nij} = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \int d^3\vec{r} \chi_{Ni}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \chi_{Nj}(\vec{r}), \quad (9)$$

$$\hat{I}_{2Nij} = \frac{i\hbar Z_N e}{m_N c} \int d^3\vec{r} \hat{\vec{A}}(\vec{r}) \cdot \left(\chi_{Ni}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \chi_{Nj}(\vec{r}) \right), \quad (10)$$

$$\hat{I}_{3Nij} = \frac{(Z_N e)^2}{2m_N c^2} \int d^3\vec{r} \hat{\vec{A}}(\vec{r}) \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{r}) \chi_{Ni}^*(\vec{r}) \chi_{Nj}(\vec{r}), \quad (11)$$

$$\hat{I}_{4Nij} = (Z_N e) \int d^3\vec{r} \hat{A}_0(\vec{r}) \chi_{Ni}^*(\vec{r}) \chi_{Nj}(\vec{r}). \quad (12)$$

ここで、 $Z_e = -1$ で Z_N は N 番目の原子核の電荷数。 m_e 、 m_N はそれぞれ電子、原子核 N の質量である。光子場 $\hat{A}_\mu(x)$ については、クーロンゲージを用い、以下のようになる。スカラーポテンシャルは

$$\hat{A}_0(ct, \vec{r}) = \int d^3\vec{s} \frac{\hat{\rho}(ct, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad (13)$$

$$= Z_e e \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} \psi_{p^a}^\dagger(\vec{r}) \psi_{q^b}(\vec{r}) \hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{i,j=1}^{N'_D} Z_N e \chi_{N_i}^*(\vec{r}) \chi_{N_j}(\vec{r}) \hat{\mathcal{C}}_{Nij} \quad (14)$$

となる。ベクトルポテンシャルは $\hat{\vec{A}} = \hat{\vec{A}}_{\text{rad}} + \hat{\vec{A}}_A$ としたとき、

$$\hat{A}_{\text{rad}}^k(\vec{r}) = \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\hat{a}(\vec{p}, \sigma) e^k(\vec{p}, \sigma) e^{-icp^0 t/\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} + \hat{a}^\dagger(\vec{p}, \sigma) e^{*k}(\vec{p}, \sigma) e^{icp^0 t/\hbar} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \right] \quad (15)$$

$$\hat{A}_A(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_T(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}, \quad u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c} \quad (16)$$

で、 $\hat{a}(\vec{p}, \sigma)$ は光子の消滅演算子で e^k は偏極ベクトル、 $\hat{j}_T(\vec{r}) = \hat{j}(\vec{r}) - \hat{j}_L(\vec{r})$ で、

$$\hat{j}^k(x) = \sum_{p,q=1}^{N_D} \sum_{a,b=\pm} j_{p^a q^b}^k(\vec{r}) \hat{\mathcal{E}}_{p^a q^b} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{i,j=1}^{N'_D} \left\{ j_N^k(\vec{r}) \hat{\mathcal{C}}_{Nij} - \frac{(Z_N e)^2}{m_N c} n_{Nij}(\vec{r}) \left(\hat{A}_{\text{rad}}^k \hat{\mathcal{C}}_{Nij} + \hat{c}_{N_i}^\dagger \hat{A}_A^k \hat{c}_{N_j} \right) \right\} \quad (17)$$

$$\hat{j}_L^k(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x^k} \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_0(x) \quad (18)$$

である。ここで、

$$j_{p^a q^b}^k(\vec{r}) = Z_e e c \left[\psi_{p^a}^\dagger(\vec{r}) \gamma^0 \gamma^k \psi_{q^b}(\vec{r}) \right] \quad (19)$$

$$n_{Nij}(\vec{r}) = \chi_{N_i}^*(\vec{r}) \chi_{N_j}(\vec{r}) \quad (20)$$

$$j_{Nij}^k(\vec{r}) = -Z_N e \frac{i\hbar}{2m_N} \left\{ \chi_{N_i}^*(\vec{r}) \nabla^k \chi_{N_j}(\vec{r}) - (\nabla^k \chi_{N_i}^*(\vec{r})) \chi_{N_j}(\vec{r}) \right\} \quad (21)$$

である。

また、このような演算子の時間発展方程式を密度行列の方程式で近似する方法を議論する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211; J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).

2E03

QED の下での量子状態の時間発展と誘電応答

(京大院工) 瀬波 大土, 立花 明知

[背景]

Rigged-QED (quantum electrodynamics)に基づいて系の時間発展を調べる計算コードの開発を行っている。これまで、物理学の領域では QED は摂動計算により自由粒子の散乱過程や磁気双極子の予言等で非常に大きな成功をもたらしている。ただし、それらの成功は自由粒子が漸近場として存在するとの仮定が非常に良い場合に限られている。しかし、原子や分子中の電子や原子核は束縛状態としてしか記述できない。束縛状態の記述については、これまでベータ・サルピーターの方法や NRQED[1]による記述等があり一定の成果を上げているが、まだまだ満足のいく段階に達していない。また、理論化学においては QED 補正が議論されており、精密科学としての進歩は遂げているものの、光子を光子として取り扱うというよりもポテンシャルに対する補正として定常状態の取り扱いに重きが置かれている。

このような状況を踏まえて、我々は場の理論の枠組みで束縛状態の電子・原子核に加えて光子も実粒子として共に生成消滅演算子で記述して、QED としての正しい動的効果を取り扱う量子系の時間発展の計算コードの開発に取り組んでいる。これにより光子を媒介とした相互作用が正しく記述され、運動量交換や運動量放出などの動的相互作用も正しく取りこまれる。特に、ハフニウム酸化物などの高誘電率材料では材料の誘電率に対する電子の寄与よりも原子核の寄与の方が非常に大きいことが知られており、原子核の動的運動を正しく記述することにより物理現象の真実に迫れると考えている。

[研究内容]

本研究では電子と原子核はシュレディンガー場として記述することとする。電子場は電子の消滅演算子 \hat{e} 及び電子に対する基底関数 ψ を用いて

$$\hat{\Psi}(t, \vec{x}) = \sum_p \hat{e}_p(t) \psi_p(E_p, \vec{x})$$

と展開する。シュレディンガー方程式の変分解をその展開に用いる。原子核についても消滅演算子と基底関数系を用いて、

$$\hat{\chi}_a(t, \vec{x}) = \sum_m \hat{f}_{am}(t) \chi_{am}(E_{am}, \vec{x})$$

とする。原子核の基底関数系については動的効果を適切に表現できるように試行錯誤して決定すべきであり、最小波束をはじめとっていくつかの基底関数を検討している。

電子場の時間発展の式は以下の式となる。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\Psi} = \left[\frac{1}{2m_e} \left(-i\hbar \partial_i - \frac{Z_e e}{c} \hat{A}^i \right)^2 + Z_e e \hat{A}_0 \right] \hat{\Psi}$$

原子核の時間発展についても同様の式に基づいて時間発展する。式変形から容易にわかるように電子と原子核の場の時間発展は生成・消滅演算子の時間発展として記述される。光子場 \hat{A} は実粒子的光子場 \hat{A}_{rad} と仮想光子を含む電磁気相互作用を記述する光子場 \hat{A}_A の両方を含む。

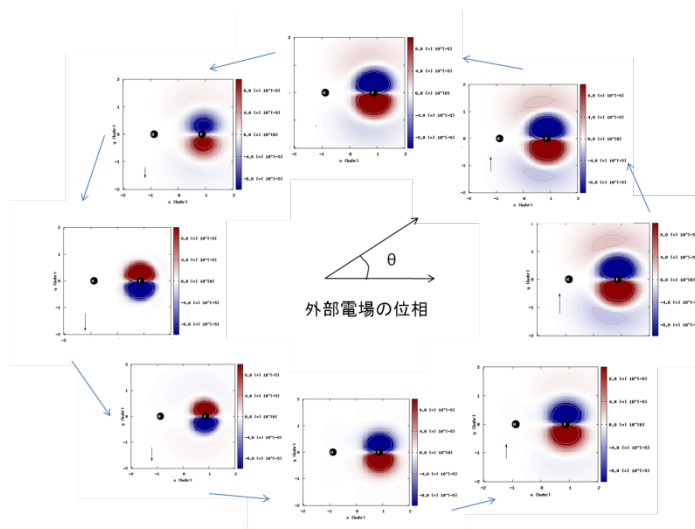
これらの効果は量子力学との大きな違いであり、特に束縛状態にある系の長波長光子の放出・救出の効果がどのような影響を及ぼすかは重要であると考えている。この時間発展の演算子中では相互作用項の展開を低次で止めているが、今後 NRQED[1]の展開を参考にスピン依存項や高次の項を順に導入して十分な精度での評価が行えるよう改良していく。

この時間発展の式は一見簡単に解けそうに見えるが、実は正しく計算することは容易ではない。時間発展を数ステップ行くと、演算子の積の次数が上がり交換関係の代数的演算に膨大な時間を必要とすることと、そのときの演算子の種類が指数関数的に増えるのでそれらを記録するデータ自体も巨大となる。そのうえ場の理論においては粒子の生成消滅による自己エネルギーへの補正の効果等のループダイアグラムの寄与があり、その補正の中には発散するものがある。これらの発散はくりこまれなくてはならないが、通常のくりこみの議論は漸近場として自由粒子を仮定しており、本研究のような束縛状態での各時間ステップでどのようにくりこまれなくてはならないかは今後も注意深く検討していく必要がある。そのため効率良く計算を行う方法を開発することが重要である。特に QED としての本質が表現されるような近似を採用することは必須である。本研究ではコードを作成するにあたり、どのような近似が重要となるかも確認・検討しながら計算のコーディングを進めている。

本発表では現段階のコーディングの結果として光子の入射に対してどのような分極が現れるのかの結果を示す。特に文献[2]に定義される局所的な分極密度の観点から時間発展に伴い分極密度がどのように変化するかを示す。下図は HF 分子の場合の分極の時間発展である。入射光子の位相の変化に伴い分極方向が変化していることが分かる。また、QED において初めて記述される動的な相互作用の効果についても議論する。

[参考文献]

- [1] W. E. Caswell and G. P. Lepage, Phys. Lett. 167B, 437 (1986).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Modelling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 943, 138 (2010).



フェルミオンとボソンのスピントルクダイナミクス

(京大院工) ○立花 明知

akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】

電子スピンの本質を理解することにより、化学結合をはじめとする既知の化学現象を統一的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができると考えられる。

昨年の本討論会講演『2E13 右巻き電子と左巻き電子のダイナミクスの厳密解』においては、アインシュタインの等価原理を用いて、分子の中に混在する右巻き電子と左巻き電子のスピントルクダイナミクスを、カイラルスピンを運ぶ電子ストレステンソルが生まれる、ねじれを許容する背景時空の微分幾何学的構造から明らかにするとともに、フェルミオンに働くスピントルクダイナミクスについて考察した。

そこで本講演では、ボソンに働くスピントルクダイナミクスについての考察を加え、その応用として、旋光性とスピントルク相関発現や重力によるスピントルク発現のメカニズムを示す。

【理論】

ディラック電子の右巻き成分と左巻き成分は時々刻々互いに移り変わる。原子分子の世界に現れる電子密度 $\hat{N}(x)$ や電子スピン密度 $\hat{s}(x)$ はこれら両成分からの寄与の和で書ける：

$$\hat{N}(x) = \hat{N}_R(x) + \hat{N}_L(x), \quad \hat{s}(x) = \hat{s}_R(x) + \hat{s}_L(x)$$

各成分はカイラルスピノール $\hat{\psi}_{R,L}(x)$ とパウリ行列 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ とを用いて与えられる：

$$\begin{aligned} \hat{N}_R(x) &= \hat{\psi}_R^\dagger(x) \hat{\psi}_R(x), \quad \hat{N}_L(x) = \hat{\psi}_L^\dagger(x) \hat{\psi}_L(x) \\ \hat{s}_R(x) &= \frac{1}{2} \hbar \hat{\psi}_R^\dagger(x) \vec{\sigma} \hat{\psi}_R(x), \quad \hat{s}_L(x) = \frac{1}{2} \hbar \hat{\psi}_L^\dagger(x) \vec{\sigma} \hat{\psi}_L(x) \end{aligned}$$

電子スピン密度 $\hat{s}(x)$ の運動方程式は以下のように与えられる：

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}(x) = \hat{t}_e(x) + \hat{\zeta}_e(x)$$

ここに、スピントルク $\hat{t}_e(x)$ は電子ストレステンソル $\hat{t}_e^{\Pi}(x)$ の非対称成分から生じる：

$$\hat{t}_e^k(x) = -\varepsilon_{lnk} \hat{t}_e^{\Pi ln}(x)$$

ツェータ力 $\hat{\zeta}_e(x)$ は電子密度 $\hat{N}(x)$ の右巻き成分と左巻き成分の差によって与えられるツェータポテンシャル $\hat{\phi}_5(x)$ のグラディエントから生じる：

$$\hat{\zeta}_e^k(x) = -\partial_k \hat{\phi}_5(x), \quad \hat{\phi}_5(x) = \frac{\hbar c^2}{2} (\hat{N}_R(x) - \hat{N}_L(x))$$

【結果と考察】

Rigged QED 系の全角運動量は保存する：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} (\hat{u}(x) + \hat{u}^\dagger(x)) + \hat{\ell}_e(x) + \hat{s}(x) + \sum_a \hat{\ell}_a(x) \right) \\ &= -\text{div} \left(\vec{r} \times (\hat{\sigma}(x) - \hat{\tau}(x)) \right) + \hat{\zeta}_e(x) \end{aligned}$$

従って、荷電粒子（電子や原子核）に輻射場が作用してトルクが働くということは、その反作用として輻射場そのものにもトルクが働くことになる。このことを、輻射場を構成するボ

ソン、すなわちフォトンのヘリシティーを計算することにより以下に示す。

Rigged QED 系の電磁場の角運動量 $\hat{u}(x)$ の一成分である電磁場のスピン密度 $\hat{S}(x)$ を構成する物質粒子の寄与 $\hat{S}_{\text{matter}}(x)$ は、波動帯において漸近的に以下のように与えられる：

$$\hat{S}_{\text{matter}}(x) \simeq \frac{\varepsilon}{4\pi c^2} \left(\left(\frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial t} \times \vec{n} \right) \times \vec{n} \right) \times \hat{A}(x)$$

$$\hat{A}(ct, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3\vec{s} \frac{\hat{j}_T(cu, \vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \simeq \frac{1}{cr} \int d^3\vec{s} \hat{j}_T(cu, \vec{s})$$

$$u = t - \frac{|\vec{r} - \vec{s}|}{c} \simeq t - \frac{r - \vec{n} \cdot \vec{s}}{c}, \quad |\vec{r} - \vec{s}| \simeq r - \vec{n} \cdot \vec{s}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$$

$$\hat{j}_T(\vec{r}) = \hat{j}(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \text{grad} \frac{\partial \hat{A}_0(\vec{r})}{\partial t}, \quad \hat{A}_0(\vec{r}) = \int d^3\vec{s} \frac{\hat{\rho}(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}$$

これは漸近場におけるフォトンのスピン密度、すなわちヘリシティー密度に影響を与える。

一方、荷電粒子と相互作用しない自由フォトンのスピン、すなわちヘリシティー $\hat{S}_{\text{radiation}}$ は以下のように与えられる：

$$\hat{S}_{\text{radiation}} = \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_k \hat{a}_{k,\sigma}^\dagger \hat{a}_{k,\sigma} \sigma \hbar \vec{\varepsilon}_k$$

相対論的量子力学の範囲で、漸近的に自由であった電子が右偏光・左偏光（ヘリシティー + 1・-1）からトルクを受け、その反作用により波動帯における右左フォトンのヘリシティー密度の空間的な非一様性に右左差が現れることを厳密解を用いて解析的に示す。

このようにして、原子分子に光を当てると角運動量にトルクが働き、定常状態において互いに拮抗していた電子のスピントルクとツェータ力のバランスが崩れるが、その反作用として、ボソンであるフォトンのスピンにもトルクが働き旋光性が発現する、というスピントルクダイナミクスのメカニズムが明らかとなった。ただし、これは演算子の時間発展に伴う力学的な描像であり、現象論的には、ケットベクトルの対称性により規制されて禁制となる過程ももちろんある。

さらに、超対称性を用いることにより、フェルミオンに働くスピントルクとボソンに働くスピントルクとを統一的に理解することができる。このとき、最も基本的なフェルミオンの超対称性生成子 \hat{Q}_{Ur} は以下の交換関係ならびに反交換関係を満たす：

$$\left[\hat{J}, \hat{Q}_{Ur} \right] = -\frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}_U \cdot \hat{Q}_{Ur}, \quad \left[\hat{K}, \hat{Q}_{Ur} \right] = -i \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}_U \cdot \hat{Q}_{Ur}$$

$$\left\{ \hat{Q}_r, \hat{Q}_s \right\} = -2i\hbar \hat{P}_\mu \gamma^\mu \delta_{rs} + \frac{1}{2}(1+\gamma_5) \hat{Z}_{sr}^* + \frac{1}{2}(1-\gamma_5) \hat{Z}_{rs}, \quad \hat{Q}_r = \begin{pmatrix} \varepsilon^{AB} \hat{Q}_{Br}^* \\ \hat{Q}_{Ur} \end{pmatrix}, \quad \varepsilon^{AB} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

ここでは、局所ローレンツ変換の対称性を取り扱っているので、 \hat{J} は角運動量演算子、 \hat{K} はブースト演算子、 \hat{P}^μ は運動量演算子、 $\hat{Z}_{rs}, \hat{Z}_{sr}^*$ は中心電荷としてのボソンの超対称性生成子、 \hat{Q}_r, \hat{Q}_s は4成分マヨラナスピノール演算子である。さらに、超重力理論を援用すれば、重力により生まれるスピントルクの新しい記述が可能となる。将来的に超対称粒子の存在が確認されれば、スピントルクダイナミクスを駆動する具体的な超対称粒子描像が実証される。

参考文献

[1] A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**,138 (2010); to be published; 第4回分子科学討論会、**2E13** (2010); 第14回理論化学討論会、**2D4a** (2011)

2E05

電解質水溶液の表面構造と和周波スペクトルへの埋もれたアニオンの効果

(東北大院理) ○今村貴子、水越祐里、石山達也、森田明弘

【序】2000年のJungwirthとTobiasの分子動力学シミュレーションによるハロゲン化ナトリウム(NaX)水溶液表面の研究^[1]を皮切りに、水溶液表面における分子像がより鮮明になりつつある。分子シミュレーションでは、実際には見ることができない液体表面での分子の像を見ることができ、これまでにヨウ化物イオン (I^-) などの大きなハロゲンアニオンや水和プロトン (H_3O^+) など、表面活性の高いイオンがあることを予想している。

界面選択性のある観察手法である和周波発生分光法 (SFG) によって、水表面の分子振動に由来するスペクトルが得られる。このスペクトルは、電解質の添加によって変化し、その種類によって変化の様子が異なる。水表面での水素結合構造の様子はイオンの存在により変化し、これがスペクトルに現れている。純水と比較すると、 I^- や H_3O^+ の含まれる水溶液では、それぞれSFGスペクトルの強度が増加したが、スペクトルのみから分子構造を言い当てることはできなかった。

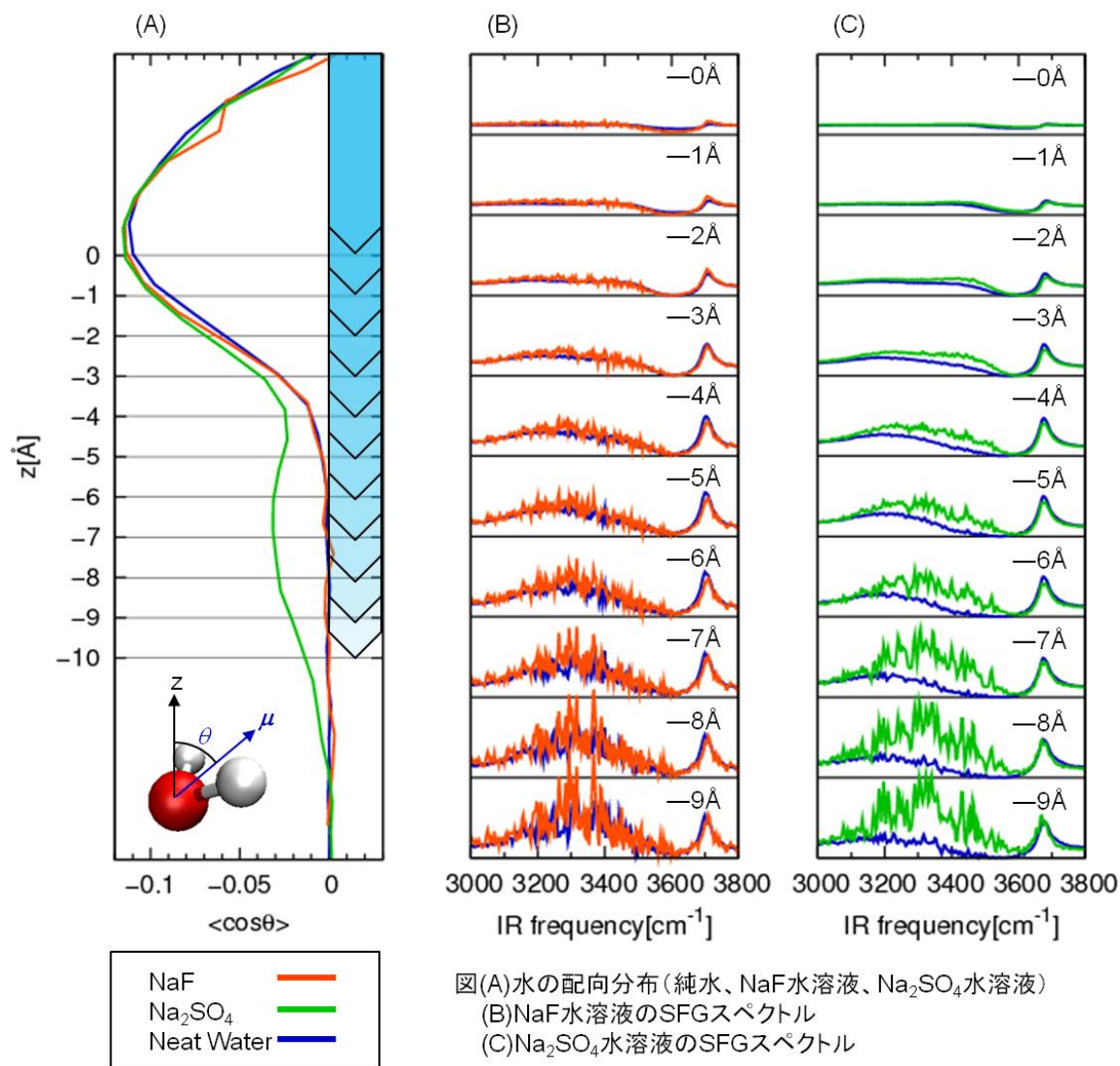
我々はこのスペクトルと分子構造の関係を明らかにすべく、MDの分子運動を基にSFGスペクトルを非経験的に求める手法を開発した。これによって、 I^- や H_3O^+ といった表面活性の高いイオンがある場合には、それらとカウンターイオンの表面への親和性の差のために表面で電気二重層が生じること、これが水分子の配向変化を引き起こし、SFGの強度変化となって現れているということを明らかにした^[2]。

NaX (X=F, Cl, Br, I)の水溶液表面のMD計算のシリーズ^[1]の中で、フッ化物イオン F^- は唯一表面に出てこない。Na₂SO₄水溶液におけるSO₄²⁻も、二価のアニオンのため、水和による安定化を求めて溶液内部にとどまろうとする^[3]。どちらも水表面に現れないという共通点を持っているが、SFGスペクトルの形状変化は全く異なる。NaFの場合はほとんど純水の場合と変わらない^[4]か、わずかな減少が見られる^{[5][6]}が、Na₂SO₄の場合は顕著な強度増加が認められる^[3]。水に埋もれたアニオンが水表面構造に何ら影響しないとは限らないのである。両者の違いは何か。本研究では、NaFとNa₂SO₄の水溶液表面における F^- とSO₄²⁻の埋もれたアニオンの構造とSFGへの効果を比較する。

【計算】NaF (0.92M) およびNa₂SO₄ (1.0M) 水溶液の表面を再現するMDシミュレーションとともに、SFGスペクトルの計算を行った。水とそれぞれのイオンは、分極と分子振動が可能なモデルで、分極方法はCharge Response Kernelモデルによった。水とSO₄²⁻の力場は文献[7]のモデルを用い、Na⁺とF⁻の分極モデルは本研究において作成した。

【結果】水の双極子モーメントベクトルと界面鉛直方向のなす角のコサインの平均値の、深さに対する分布を図(A)に示した。この量は水の配向を代表している。zが正值の領域は気相、zが負値の領域は凝縮相を表す。純水(濃青)では、界面(z=0)付近で負値をとる特徴があり、z=-6Å以下の領域では、配向性が失われているため値0を取る。NaF(橙色)の場合はほとんどまったく配向に変化がなかった。Na₂SO₄(緑色)では、表面近くはあまり変化がな

いが、 $z = -3\text{\AA}$ 以下の領域でも負の値が続いている。この配向変化の様子はSFGスペクトルにも現れている。気相全体を含み、凝縮相内部のある深さまでをサンプリング領域として、終点の深さを変えてとったSFGスペクトルを図(B)(C)にプロットした。配向変化の見られなかったNaFの場合は図(B)、どの深さ領域でも純水と比べてスペクトルの形状変化はほとんどない。一方で Na_2SO_4 (図C)ではより深い領域まで含むデータほど、スペクトル強度が純水と比べて増加した。詳細は当日報告する。



【謝辞】本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータープロジェクトの支援により実現した。

【文献】 [1] Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10468.

[2] Morita, A.; Ishiyama, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5801.

[3] Gopalakrishnan, S. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8861.

[4] Liu, D. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2252.

[5] Raymond, E. A.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5051.

[6] Feng, R. *et al. J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134710.

[7] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13704.

液体メタノールの C-H 伸縮振動領域に対する 赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトルの統一的理解

(東北大院・理) ○石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘

【序】有機液体, polymer, surfactant など, アルキル鎖を含む分子は我々の身のまわりにおいて重要な分子である。それらの分子はメチル基(CH₃)とメチレン基(CH₂)を有しており, それらのバルク液体中での構造解析には, 古くから赤外吸収, ラマンスペクトルのような分光学的手法が C-H 伸縮振動領域に対して広く用いられてきた。最近では, 液体界面構造に関して 2 次の光学応答に起因して発生する振動和周波スペクトルによる解析も広く行われている。しかし, これらアルキル基の C-H 伸縮振動領域のスペクトルは 2800-3000cm⁻¹ において複雑に重なり合っており, 特に対称伸縮, 反対称伸縮振動モードに対してフェルミ共鳴による効果がどのように影響を及ぼしているのかを実験のみから明らかにすることは難しい。それ故に, C-H 伸縮振動領域のピークの帰属に関して, いくらか異なった解釈が存在する[1-4]。本研究はこれまで, 最も基本的なメタノール分子に対して, 量子化学計算に基づく分子モデリングと分子動力学(MD)シミュレーションにより上記の問題を明らかにすべく, 本討論会で何度か発表を行ってきた。今回は, この問題に対して一区切りの結論が得られたのでそれを報告したいと思う[5]。

【MD シミュレーションにおけるフェルミ共鳴項の取り扱い】

本 MD シミュレーションで用いたメタノールモデルの分子内ポテンシャルは以下のよう
に書かれる。

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i S_i^2 + \sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k + \dots \quad (1)$$

ここで, S_i ($i=1\sim 12$) はメタノール分子の内部座標であり(ここで, S_2, S_9 :C-H asym-str., S_3 :C-H sym-str., S_4, S_{10} :C-H asym-bend., S_5 :C-H sym-bend.と定義する), (1)式右辺第 1 項は内部座標に対する調和ポテンシャル部分, 第 2 項は非調和カップリング項であり, フェルミ共鳴に関係する項である。メチル基の対称性(pseudo C_{3v})を仮定すれば, フェルミ共鳴項は,

$$\sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k = \kappa_1 (2S_9 S_4 S_{10} + S_2 S_{10}^2 - S_2 S_4^2) + \kappa_2 (S_3 S_4^2 + S_3 S_{10}^2) + \kappa_3 S_3 S_5^2 + \kappa_4 (2S_2 S_4 S_5 + 2S_9 S_5 S_{10}) \quad (2)$$

の形に縮約される。ここで右辺第 1 項は反対称変角と反対称伸縮とのカップリング項, 第 2 項は反対称変角と対称伸縮, 第 3 項は対称変角と対称伸縮, そして第 4 項は反対称変角と対称変角と反対称伸縮のカップリング項を表している。式(1)のパラメータ c_i は実験あるいは電子状態計算に基づいて決定され, 式(2)の κ は量子補正(下記参照)を考慮した形で電子状態計算に基づいて決定される。B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで計算された $\kappa_1 \sim \kappa_4$ の値はそれぞれ, $\kappa_1 = -0.000601$, $\kappa_2 = 0.01840$, $\kappa_3 = -0.04912$, $\kappa_4 = -0.02102$ となった。最も主要な項は κ_3 であることがわかり, 対称変角と対称伸縮のカップリング項がフェルミ共鳴項の中で最も大きな寄与を与えることがわかる。発表では, フェルミ共鳴による対称伸縮モードのピーク分裂の様子も報告する。

【フェルミ共鳴項の量子補正について】

ここでは簡単のため 2 モード(モード 1, モード 2)の混合について考える. それぞれのモードの振動数を ω_1, ω_2 とし, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ を仮定する. フェルミ共鳴項を含めた系のハミルトニアンは,

$$H = \frac{1}{2}(p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2) + \frac{1}{2}(p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2) + \kappa q_1 q_2^2 \quad (3)$$

と書ける. ここで q_1, q_2 は座標, p_1, p_2 は共役運動量であり, κ はカップリングパラメータである. 一次摂動の範囲で, 式(3)のハミルトニアンのもとで量子系と古典系のモード 1 の時間相関関数は以下のように書かれる.

$$\begin{cases} \sim \exp(i\omega_1 t) + \frac{\hbar |\kappa|^2}{\omega_1^3 (\omega_1 - 2\omega_2)^2} \exp(2i\omega_2 t) & (\text{quantum}) \\ \sim \exp(i\omega_1 t) + \frac{3k_B T |\kappa(\text{eff})|^2}{\omega_1^4 (\omega_1 - 2\omega_2)^2} \exp(2i\omega_2 t) & (\text{classical}) \end{cases} \quad (4)$$

ここで重要なことは, $\kappa(\text{eff}) = \sqrt{\hbar \omega_1 / (3k_B T)} \kappa$ の関係を古典系に使用すれば, 式(4)の摂動項が量子系と一致することである. このような量子補正は 3 モード混合においても同様の手法で導出することができ, $\kappa(\text{eff}) = \sqrt{\hbar \omega_1 / (2k_B T)} \kappa$ の関係が導かれる[5]. 本研究では, この量子補正を式(2)の κ の計算に適用した.

【赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトルの統一的理解】

図 1 に液体メタノールの振動スペクトルを示す. 本研究の結論としては, i) 2830cm^{-1} と 2940cm^{-1} の強い 2 つのピーク(図の破線)は, 対称伸縮モードと変角モード(主に対称変角モード)のフェルミ分裂によるピークに帰属すること, ii) 反対称伸縮モードは 2940cm^{-1} と 2980cm^{-1} 辺り(図 1 の一点鎖線)にあらわれ, それらは赤外吸収スペクトルでは強く, ラマンスペクトルでは非常に弱く, 和周波スペクトルでは中程度に i) のスペクトルに重なっていることが明らかとなった. なお和周波スペクトルでは 2980cm^{-1} の反対称伸縮モードが欠如しているように見えるが, これは対称伸縮モードと反対称伸縮モードが逆位相の関係になっていることから説明される[5]. 本講演では, これらの結論の導出過程について詳しく説明する予定である.

【参考文献】

- [1] Bertie, J. E.; Zhang, S. L. *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*, 333.
- [2] Devendorf, G. S.; Hu, M.-H. A.; Ben-Amotz, D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10614., Arencibia, A. et al. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214502.
- [3] Ma, G.; Allen, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6343.
- [4] Superfine, R.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1066., Wang, H. et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 191.
- [5] Ishiyama, T.; Sokolov, V. V.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024509. *ibid*, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024510.

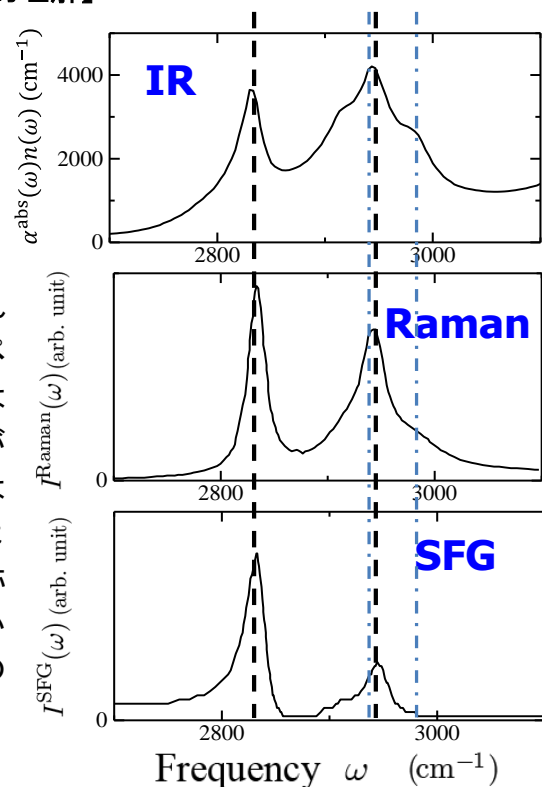


図 1: 実験で報告されている液体メタノールの赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトル([1][3]より許可を得て掲載).

2E07

液体ベンゼン界面の和周波発生における対称性の破れのメカニズム

(東北大院・理) ○川口達也、石山達也、森田明弘

【序】和周波発生(Sum Frequency Generation: SFG)は2次の非線形光学過程であり、これを応用した振動分光法は、界面の振動スペクトルを与えるので表面科学の分野で広く用いられている。近年、液体ベンゼンの気液界面の SFG スペクトルが Hommel と Allen により報告された¹。ところで、ベンゼンのような反転中心をもつ分子から成る系では、理論的に SFG は起こらないと予想される。これは、系の2次の非線形感受率が構成分子の超分極率の和で表され、ベンゼンのような反転中心をもつ分子の場合、赤外-ラマン相互禁制律からその超分極率が0となるからである。この理論と実験の不一致はベンゼンの対称性(D_{6h})が界面で破れていることを示唆する。本研究では、液体ベンゼン界面の和周波発生における対称性の破れのメカニズムを、分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションを用いて解析する。この解析結果は、ベンゼンに限らず、反転中心をもつ分子のみからなる系の SFG スペクトルを解析する上で役立つだろう。

【モデル】SFG スペクトルは系の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を計算すれば求められる。我々のグループは $\chi^{(2)}$ の時間相関関数表示を提唱し²、さらに、そのように表示された $\chi^{(2)}$ を計算するのに適切なモデリング手法として Charge Response Kernel (CRK)理論を提唱した³。また、本研究では界面における分子の対称性からの破れを議論するので、使用する分子モデルは厳密に D_{6h} 対称性をもつことが望ましい。そこで、本研究では群論と CRK 理論を用いて振動かつ分極する全く新しいベンゼンの分子モデルを構築した。

【計算】 $33.56 \times 33.56 \times 167.78 \text{ \AA}^3$ のシミュレーションセルを用い、分子数256で、3次元周期境界条件のもと液体ベンゼンのスラブを形成し、z軸に垂直な気液界面のシミュレーションを実行した。計算アルゴリズムは Velocity Verlet 法で、時間刻みは0.544 fsである。アンサンブルは NVE (平均温度293 K)を用いた。

【結果と考察】まず、モデルの妥当性の確認のため、拡散係数や動径分布、蒸発エンタルピーなどを計算し、実験値と比較した。これらの結果はいずれもよく実験値を再現した。図1は、界面垂直方向(z軸方向)に対するベンゼン分子の密度分布を表す。この分布から $|z|=16.8 \text{ \AA}$ にて界面が形成されていることがわかる。図2は ssp スペクトル強度の計算と実験の比較である。計算は実験をよく再現している。なお、 $\chi^{(2)}$ の非共鳴項は主要ピークの強度とバックグラウンドの強度の比が実験と同程度となるように決定し、値は-0.46であった。また、実験で観測されている 3010 cm^{-1} 付近の小さなピークは倍音であると帰属されており、本研究で用いたモデルにはそのような効果は含まれていないので、計算には現れていない。

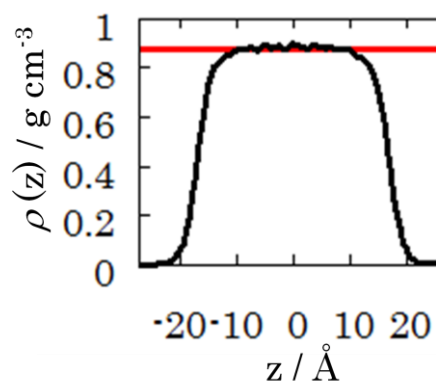


図1. 界面垂直方向の密度分布
黒：計算、赤：実験（液体）

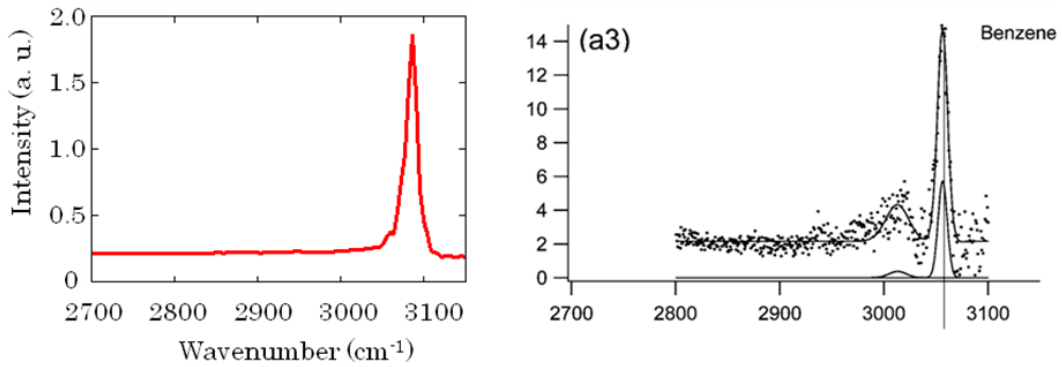


図 2. SFG (ssp) スペクトル強度の計算と実験の比較。左：計算、右：実験¹

このピークがどのような振動によるものかを解析するため、今回注目している CH 伸縮振動領域の非線形感受率を以下のように各基準振動成分に分解した。

$$\chi_{pqr}^{(2),\text{res}}(\omega_{\text{IR}}) \approx \sum_i^{\text{molecule}} \sum_{m,n}^{\text{CHstr.}} \rho_{pqr,i}^{mn}(\omega_{\text{IR}})$$

$$\rho_{pqr,i}^{mn}(\omega_{\text{IR}}) = \frac{i\omega_{\text{IR}}}{k_{\text{B}}T} \left(\frac{\partial \alpha_{pq}}{\partial Q_m} \right)_{\text{eq}} \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial Q_n} \right)_{\text{eq}} \int_0^\infty dt \langle Q_{m,i}(t) Q_{n,i}(0) \rangle e^{i\omega_{\text{IR}}t}$$

この解析の結果、得られた SFG のピークはラマン活性な A_{1g} 対称性 CH 伸縮振動モード(ν_2)と赤外活性な E_{1u} 対称性 CH 伸縮振動モード(ν_{20})によるローカルモードであることがわかった。界面における気相側と液相側の周辺環境の違いがベンゼンの対称性を崩し、もともと近い振動数をもち、混ざりやすい状況にあったこれら 2 つのモードが混ざり合い、ローカルモードが生じたと考えられる。なお、この振動モードは図 3 のようにベンゼン分子の片側が激しく振動し、他方はほとんど振動しない振動モードであると考えられる。これまで、液体ベンゼンの SFG スペクトルに対して双極子の寄与を考えて解析してきたが、ベンゼンの性質から考えて四重極の寄与も考慮する必要がある。現在はスペクトルに対する四重極の寄与の見積もりを行っており、さらなる解析を進めている。詳細は当日議論する。

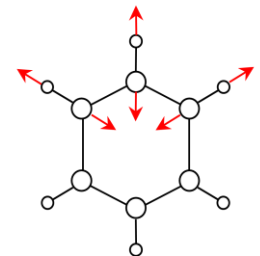


図 3. ローカルモードの概念図

【参考文献】

- ¹ E. L. Hommel and H. C. Allen, *Analyst* **128**, 750 (2003).
- ² A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **106**, 673 (2002).
- ³ T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).

ピレンにおける電子励起状態經由 Stone-Wales 転位の非断熱反応経路

(東北大院理) ○山崎 馨, 新津 直幸, 河野 裕彦

図 1 に示すような Stone-Wales 転位 (SWR) は, グラフェン・カーボンナノチューブ (CNT)・フラーレンなどのナノカーボンにおける主要な構造欠陥生成反応の一つである[1]. この反応によって, ナノカーボンの電気伝導性[2]や励起子寿命[3]などの電磁気学的・光学的特性が大きく変わることが知られている. つまり, SWR の制御が可能になれば, ナノカーボンの物性制御が可能になることが期待される. Valencia らは, Tight-binding 法に基づく非断熱分子動力学法を使用して可視領域フェムト秒レーザーパルスによってグラフェンとカーボンナノチューブの逆 SWR が誘起できることを理論的に示した [4,5]. これは, グラフェンにおける SWR において, 電子励起状態經由の反応経路が存在することを理論的に示唆するものである. しかし, 電子励起状態經由 SWR における State-specific な反応経路 (中間体など) に関する知見は皆無である. また, SWR は複数の C-C 結合の開裂・再形成を伴う反応である (図 1). この様な反応が電子励起状態において起きるときには, ポテンシャルエネルギー局面 (PES) の擬交差による非断熱遷移がしばしば生じる. この非断熱遷移が反応経路の分岐など, SWR の反応経路に大きな影響を与えることが予想される.

それでは, 電子励起と非断熱遷移は SWR の反応経路にどのような影響を与えているのであろうか. 我々は最低電子励起一重項状態 (S_1 状態) 經由 SWR の反応経路を計算し, 電子基底状態 (S_0 状態) 經由の反応経路と比較した. モデル分子にはピレンを用いた. ピレンモデルにおける S_0 断熱経路の反応障壁 $\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0)$ は B3LYP 法で 8.21 eV と見積もられ, グラフェンナノリボン ($\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0) = 8.0$ eV)[5]及び単層 CNT ($\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0) = 8.5$ eV) [6]における過去の DFT 計算の値と良い一致を示している. なお, 今回の計算には [6,6]-MS-CASPT2/6-31G(2d,p)//[6,6]-SA-CASSCF/6-31G(2d,p)法 (MS-CASPT2//SA-CASSCF 法) を用いた. 本計算方法は, 反応前のピレンと反応後のアズピレンにおける S_0 状態から S_1 状態と S_2 状態への垂直励起エネルギーの実験値をよく再現した(表 1).

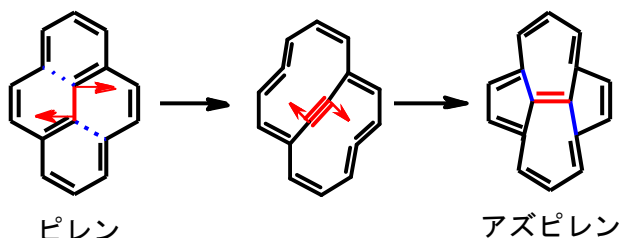


図 1: ピレンにおける Stone-Wales 転位.

青色の C-C 結合が結合の開裂・再形成に関与する

表 1: MS-CASPT2//SA-CASSCF 法を用いて計算されたピレンとアズピレンにおける S_0 状態から S_1 状態と S_2 状態への垂直励起エネルギーと実験値との比較.

分子構造	手法	S_1 /eV	S_2 /eV
ピレン	計算*	3.32	3.91
	実験[6]	3.38	3.87
アズピレン	計算*	1.77	2.39
	実験[7]	1.61	2.57

*本研究による結果

図 2 に、ピレンにおける SWR の反応エネルギーダイアグラムを示す[8]. S_1 状態に励起された分子は、 S_1 状態と S_1 状態間の擬交差 1 (擬交差 1) において、 S_0 状態に非断熱遷移する反応経路 (S_1/S_0 非断熱経路) とそのまま S_1 状態の PES 上で反応する反応経路 (S_1 断熱経路) に分岐することが分かった (図 2).

S_1/S_0 非断熱経路の実質的な「遷移状態」は擬交差 1 であり、一旦擬交差 1 を通過すると、 S_0 状態の中間体から S_1/S_0 擬交差 2 を経由して反応が進行すると考えられる(図 2). この反応経路における実効的な反応障壁 ΔE^\ddagger は 6.15 eV (基準点は S_1 状態におけるピレンの平衡構造) と計算された(表 2). 一方、 S_1 断熱経路においては S_2 状態と S_1 状態間の擬交差 (S_2/S_1 擬交差 3) が実質的な「遷移状態」の役割を果たしていると考えられる ($\Delta E^\ddagger = 8.93$ eV, 表 2). この擬交差を通過した分子は、擬交差 2 において S_0 状態へと非断熱遷移してアズピレンに至ると考えられる [8].

また、 S_1/S_0 非断熱経路における反応機構がラジカル的であるかイオニック的であるかを判別するために、各擬交差領域・中間体及び安定構造における CI 係数を比較した. その結果、ピレンから擬交差 1 に至るまでの C-C 結合の解離(図 2)はラジカル的機構であったのに対して、擬交差 1 から S_0 中間体に至る C-C 結合の解離(図 2)はイオニックな機構であることが分かった[8]. これは、ピレンから擬交差 1 に至るまでの多配置波動関数の主配置が開殻配置であったものが擬交差 1 から S_0 中間体に至る区間では閉殻配置へと変化していることに相当する.

現在、 S_1/S_0 非断熱経路と S_1 断熱経路の PES を MS-CASPT2//SA-CASSCF 法によって計算中である. より詳細な反応機構については当日報告する.

以上より、電子励起と非断熱遷移による反応経路の分岐を組み合わせることによって、SWR において新たな非断熱反応経路が開けることが明らかになった.

参考文献：

- [1] Neto *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162; [2] Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11939-11945; [3] Habenicht *et al.*, *Phys. Rev Lett.* **2008**, *100*,197402; [4] Valencia *et al.*, *Phys. Rev. B.* **2006**,*74*, 075409 ; [5] Romero. *et al.*, *Nano. Lett.* **2005**, *5* (7), 1361-1365 ; [6] Mangle *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (5), 802-807 ; [7] Anderson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (2) , 2993-2994; [8] Yamazaki *et al.*, in preparation.

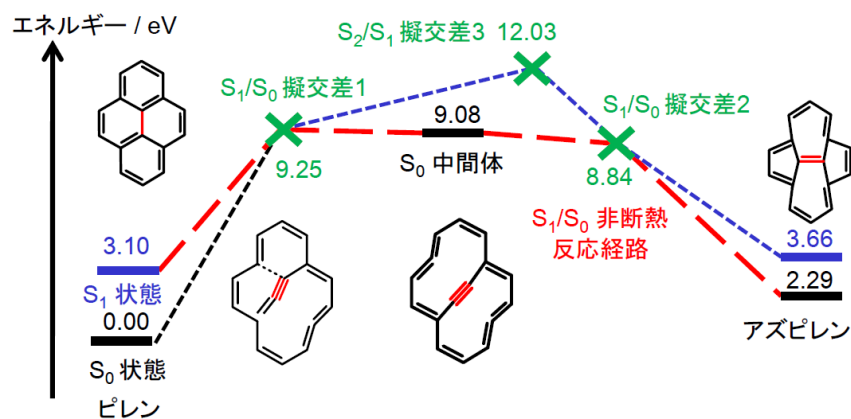


図 2：ピレンにおける電子励起状態經由 Stone-Wales 転位の反応エネルギーダイアグラム.

表 2: 電子基底状態経路と電子励起状態経路における Stone-Wales 転位の反応障壁 ΔE^\ddagger の比較

反応経路	ΔE^\ddagger /eV
S_0 断熱	9.25
S_1 断熱	8.93
S_1/S_0 非断熱	6.15

FMO-MD 法による白金錯体 *cis/trans*-platin の 抗がん特性活性化過程に関する理論的研究

(お茶大・アカプロ¹, お茶大・院人間文化創成², 産総研³, 立教大・理⁴)

○森 寛敏¹, 平山 奈津実², 古明地 勇人³, 望月 祐志⁴

§1. 序・目的

図 1 に示す白金錯体 *cis*-platin は高い抗腫瘍活性を示すが、その異性体：*trans*-platin は僅かな抗腫瘍活性しか示さない [1]. 従来、この抗腫瘍活性の理由として、溶媒中で各 platin が Cl を解離 → がん DNA と結合する際、*cis*-体では幾何的に platin-DNA 複合体の形成が容易であるのに対し、*trans*-体では空間的に複合体の形成が困難であるためとされてきた. しかし、近年 *trans*-platin においても DNA との複合体の存在が実証され、錯体幾何構造と抗腫瘍活性の関係について、再考察が求められている. platin 系錯体の抗腫瘍活性発現には、水和に続く Cl 配位子の解離が重要な過程である. *cis/trans*-platin の抗腫瘍活性の違いを解明するための first step として、フラグメント軌道法に基づく分子動力学計算 (FMO-MD) [2] により、水和構造と Cl 配位子解離について、理論的に比較解析を行った.

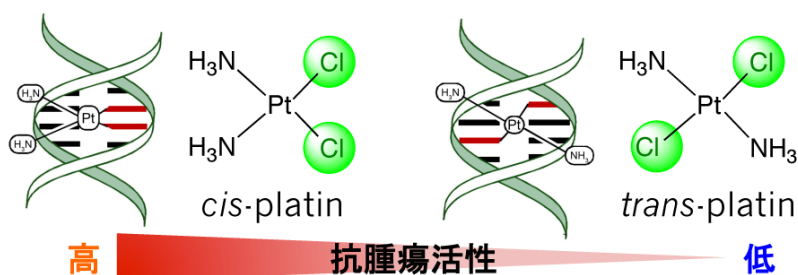


図 1 *cis/trans*-platin の構造と抗腫瘍活性

§2. 計算方法

cis/trans-platin ($[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$) の Pt から半径 10.5 \AA の範囲内に水を纏わせた水球モデル ($[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{162}$) を構築した. 基底関数は, Pt に MCP-dz, Cl に MCP-dzp, その他原子に 6-31G* を用い, フラグメント分子軌道計算プログラムパッケージ ABINIT-MP(X) [3] と, 分子動力学計算プログラムパッケージ PEACH [2] との連携による FMO-MD を行った. 白金錯体の化学プロパティ決定に重要な電子相関と相対論効果は, FMO(3)-MP2 レベルの電子相関計算 [4] と, 相対論的 MCP [5] を適用することで考慮した. 定温アルゴリズムとして Nosé-Hoover Chains 法を採用し, 温度を 300K に保ち, 1 ステップを 1 fs 間隔の FMO(3)-MP2-MD 計算を実施した. 各錯体について, 1 ps に亘る平衡化を行った後, 続いて 2 ps のプロダクションランを実施し統計解析を行った.

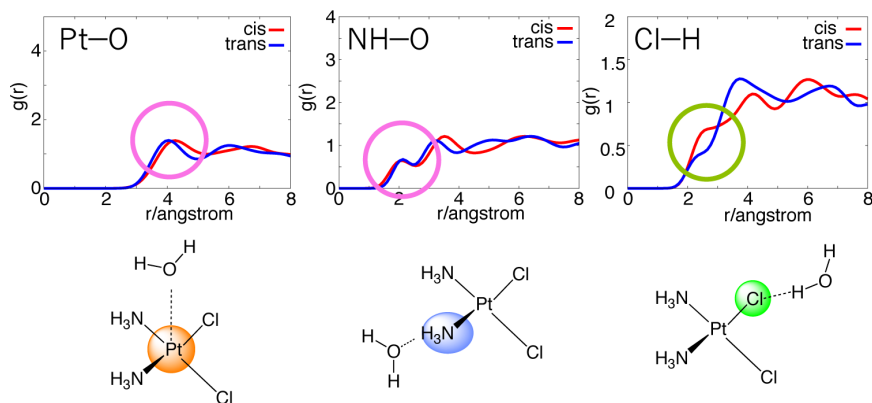


図 2 Pt, NH₃, Cl サイト周辺水分子の動径分布関数

§3. 結果と考察

図 2 に、FMO(3)-MP2-MD 計算により得られた、水和 *cis/trans*-platin の、Pt・NH₃・Cl 各配位サイト周辺の水分子の動径分布関数を示す。 *cis/trans*-体の比較から、幾何異性体間でもっとも溶媒和構造が異なるのは Cl 周辺であり、 *cis*-体の Cl の方がより大きな負電荷を帯びているため、より多くの水分子に水和されていることが分かった。 図 3 に Natural charge の時間発展を示す。 *cis*-体、*trans*-体ともに、NH₃ の電荷揺らぎに比べ、Cl, Pt の電荷揺らぎが大きいことが分かる。 また、Cl, Pt の電荷の変化は互いに時間的相関が見られ、水和錯体 [PtCl₂(NH₃)₂] 中、Pt と Cl の間に電荷のやり取りがある様子が示された。 さらに、電荷のやり取りの揺らぎ周波数 (334 cm⁻¹) は、Pt 錯体と水分子の分子間振動モード (図 3) の周波数 (311-321 cm⁻¹) と

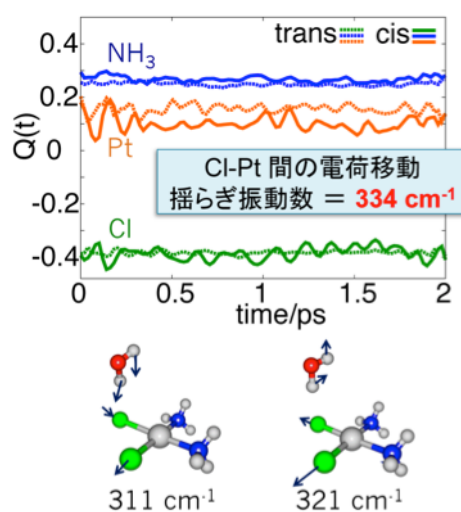


図 3 (上) MD 時間に対する *cis/trans*-platin の電荷の発展の様子 (下) *cis*-platin と水分子の分子間振動モード

良く対応がみられ、溶媒の揺らぎ、即ち、溶媒-溶質間電荷移動と Cl-Pt 結合の揺らぎがカップルしていることが分かる。 *cis/trans*-体の電荷揺らぎを比較すると、 *cis*-体の Cl の方が、 *trans*-体の Cl よりも多くの水和を受け溶媒-溶質間電荷移動量が多いため、より大きな揺らぎをもつことが分かった。 これは、 *cis*-体の方が、抗がん活性を支配する Cl 配位子の解離が容易であることを示している。 詳細は当日報告する。

参考文献 [1] A. V. Klein and T. W. Hambley, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4911. [2] Y. Komeiji *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *372*, 342-7. [3] ABINIT-MP(X): http://insilico.h.kobe-u.ac.jp/fmo_public/crest_fmo.html. [4] Y. Mochizuki, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *504*, 95. [5] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama., Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 074104, and references there in., H. Mori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *476*, 317.

謝辞 本研究は、「若手研究者の自立的研究環境整備促進プログラム」お茶大アカデミック・プロダクション、住友財団基礎科学研究助成、立教大学 Special Fund for Research、九州大学先端的計算科学研究プロジェクトによる支援のもと、推進されました。深く感謝致します。