

並列対角化による密度行列の解法

(名大院 情報科学 名大院 エコトピア科学研究所) ○川松裕史 安田耕二

【序】

大規模なHartree-Fock法や密度汎関数法では、Fock行列の対角化の計算コストが問題になる。なぜなら対角化の計算コスト $O(N^3)$ は、二電子積分を $O(N)$ 法や並列化で高速化後に残る最大コストだからである。標準的な対角化では並列計算や疎性を生かした解法が難しいため、分割統治法、フラグメント分子軌道(FMO)法、エロンゲーション法のように、分子の特殊性に注目した解法が発展した。また大きな系の密度行列が疎性を持つことを利用し、McWeeny変換で排他原理を課しつつ、密度行列を直接計算する方法も使われている。今回我々は、Fock行列対角化を疎な線型計画問題と定式化することで、疎性を生かした並列対角化法を開発したので報告する。その主な特徴は①密度行列よりもより疎であるFock行列の疎性を利用する事、②反交換関係の一部の非対角項を無視する近似しか使わないため、近似の由来が明白な事である。

【方法】

電子密度行列 $p_{ij} = \langle \Psi | a_i^+ a_j | \Psi \rangle$ と空孔密度行列 $q_{ij} = \langle \Psi | a_j a_i^+ | \Psi \rangle$ は、非負行列で $p_{ij} + q_{ij} = \delta_{ij}$ の反交換関係を満たす。AO基底でもこれら行列 P, Q は非負で、 $P+Q=S^{-1}$ の関係を満たす (S はAO重なり積分)。そこでこれらの条件下で、エネルギー期待値 $E = \text{Tr}(FP)$ を最小化しよう。普通 F は P より疎であるので、期待値 E を求めるには F の非ゼロ位置の P 要素しか必要ない。図1の例では、 P の反対角要素は E に寄与しない。疎性をできるだけ使い、計算する P 要素の数を最小にしよう。期待値 E に含まれていない P 要素は、非負性や反交換関係を保障する役目があるので、単純に無視はできない。

まず非負性を考えると、 P の非負性はその部分行列の非負性と等価な事が知られている。図1の例では、赤と青で示した2行列が非負の場合、*で示した要素を適切に選ばば P を非負にできる。このように我々は、 P や Q の非ゼロ要素が幾つか未知であっても、その非負性を保障できる。次に反交換関係 $P+Q=S^{-1}$ だが、我々はこの一部 (図1では(1,4)要素) を課さない事にする。これ以外に近似はしない。

次に最小化問題を複数に分割する。図1の例では p_{22} と p_{33} 要素のコピーを作り、2個の 3×3 問題に分割する (図2)。コピーした要素は未定乗数 Z を使い、同じ値になるよう ($p_{22} = p'_{22}$) 強制する。全電子数も同様に、化学ポテンシャル μ を使い調整する。図2の F の緑部分が、図1の F 要素の $1/2$ になる事に注意されたい。

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha/2 & \\ \beta & & \alpha/2 & \beta \\ & & \alpha/2 & \beta \\ & & & \alpha/2 & \beta \\ & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{12} & p_{22} & * \\ p_{13} & * & p_{33} \\ & p'_{22} & * & p_{24} \\ & * & p'_{33} & p_{34} \\ & p_{24} & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}$$

最小化 $\text{Tr}(FP)$
 条件 $P+Q=S^{-1}, P \geq 0, Q \geq 0$
 $\text{Tr}(SP) = N$
 $p_{22} = p'_{22}, p_{33} = p'_{33}, \dots$

図2：分割した最小化問題。図1の P の赤と青を並べた。*は E 期待値に不要な要素

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & * \\ p_{12} & p_{22} & * & p_{24} \\ p_{13} & * & p_{33} & p_{34} \\ * & p_{24} & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}$$

図1：Fock行列と密度行列の疎性

ところで密度行列は対角化でも、線形計画法でも求めることができる。疎性が無い場合対角化の方が効率が良い。そこで我々は、疎で大きなFock行列を、密で部分的に重なる小さな行列 F_i に分けた後、各小問題を並列に対角化で解く事にする。 F_i と普通のFock行列の違いは、①重なる部分の要素が1/2であり、② P のコピー要素を同じに強制するため、未定乗数 Z を加える点が異なる。

未定乗数 μ, Z は、線形応答を使い反復法で決めた(式(1))。ある Z で密度行列を計算すると、重なる部分の値は普通違う。線型応答でこの誤差を消す $d\mu, dZ$ を求め、それを μ, Z への補正とした。

$$\begin{pmatrix} A \\ d\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dZ \\ dN \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p-p' \\ dN \end{pmatrix} \quad A_{l_1 k_1}^{l_2 k_2} = \sum_{ij} C_{k_1}^{(i)} C_{l_1}^{(j)} \frac{n_i - n_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} C_{k_2}^{(i)} C_{l_2}^{(j)} \quad \text{式(1)}$$

この際の問題は、密度行列が冪等の時、線型応答方程式が悪条件で解けない事である。そこで有限温度 T を導入し、徐々に T を0に減少させながら未定乗数 μ, Z を求め、 T が十分小さくなれば終了した。重なる部分が多いと、線型応答行列 A は大次元になる。この行列はブロック三重対角行列なので、線型応答方程式を効率良く並列に解く事ができる。表1に計算手順をまとめた。

表1：計算手順のまとめ。

1. F, S を分割。未定乗数 μ, Z を初期化
2. $(F+\mu S+Z)C=SC\epsilon$ を解き、 P を求める
3. P から $dZ, d\mu$ を計算
4. $dZ, d\mu$ が小さければ T を減らす

【結果】

アリルカチオンのHuckelモデルではこの方法を手計算で解くことができ、正確な解と一致した。したがって非ゼロ P 要素の一部を計算しなくても、この方法が厳密解を与える場合がある事が分かった。次に水分子を3Åずつ離れた三量体を、水2分子からなる2ブロックに分けて計算した。実験構造とSTO-3G基底関数を用いた。エネルギー誤差は 0.121×10^{-3} a.u.であった。

またこの方法で、幾つかの炭化水素を解いてみた。 σ -結合を切断して分子を断片に分ける必要があるが、FMO法と同様に、炭素のAOを sp^3 混成軌道に変換し断片に分けた。エネルギーが 10^{-5} a.u.未満に収束するまで T を減少させた。表2にn-ヘキサン(C_6H_{14})を2断片に分けて解いた時の、重なりのおおきさとエネルギー誤差の関係を示す。

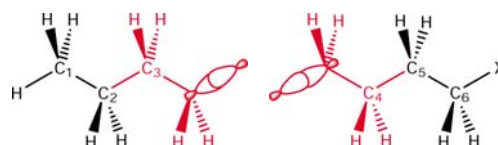


図3：n-ヘキサン(C_6H_{14})を赤で示す重なり($C_2H_4, 16AO$)を持つ2断片に分割した例。

この表から重なりを大きくするとエネルギー誤差は減少することが分かる。他方未定乗数の数が多くなり計算コストは増える。同じ骨格を持ち置換基のみが違う分子では相対エネルギー誤差はさらに減少した。より大きな分子を持つ複数の断片に分割して解くこともできる。これらの結果は当日報告する。

表2： C_6H_{14} 分子を2断片に分けて解いた際の、重なりのおおきさとエネルギー誤差の関係(単位： 10^{-3} a.u., 実験構造、STO-3G基底使用)

重なり部分(AO数)	$CH_2(9)$	$C_2H_4(12)$	$C_2H_4(16)$	$C_3H_6(23)$	$C_4H_8(30)$
$\Delta E = E_{\text{exact}} - E$	20.0	14.9	2.95	0.39	0.037

4E12

DC-MP2法を用いた線形スケーリング電子相関計算の展開

(早大先進理工¹, 分子研², 早大理工研³, JST-CREST⁴) ○小林正人^{1,2}, 中井浩巳^{1,3,4}

【緒言】

MP2 法やその簡単な拡張である SCS-MP2 法は、実用的な観点から最も頻繁に用いられる電子相関理論である。しかし、通常の MP2 計算のコストは系の大きさ N に対して $O(N^5)$ であり、現代の並列計算機を駆使したとしても大規模系の計算には限界がある。我々はこれまで、分割統治(DC)法をベースとした分子の SCF 及び post HF エネルギーの高速計算手法を提案してきた[1]。しかし、利用者のニーズを考えると、構造最適化の実行に必要なエネルギー勾配計算への拡張は重要である。最近 DC-SCF エネルギー勾配の新表式の提案を行った[2]が、post HF 計算に対する勾配はこれまで検討されていない。本講演では DC-MP2 法[3]に対するエネルギー勾配の表式を新たに導出したので、数値検証と併せて報告する。また DC-SCF 計算で現れる非整数占有数を DC-MP2 計算でも考慮することで、エネルギー計算の精度の改善が図れることが分かったので、併せて報告する。

【DC-MP2 法に対するエネルギー勾配】

通常の MP2 相関エネルギーに対する勾配は、

$$\frac{\partial E_e^{\text{MP2}}}{\partial Q} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{\text{core}}}{\partial Q} + \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}^{\text{MP2}} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial Q} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{MP2}} \frac{\partial(\mu\nu|\lambda\sigma)}{\partial Q} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで \mathbf{P}^{MP2} 、 \mathbf{W}^{MP2} と Γ^{MP2} はそれぞれ一体の密度行列、エネルギー重み付き密度行列と二体の密度行列である。DC-MP2 gradient では、一体の密度行列(\mathbf{P} と \mathbf{W})は DC-SCF 法と同じように部分系の密度行列の和として求める。

$$P_{\mu\nu}^{\text{MP2,DC}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} p_{\mu\nu}^{\alpha} P_{\mu\nu}^{\text{MP2},\alpha} \quad (2)$$

ここで現れる分割行列 \mathbf{p} は、DC 法の精度を保つために導入されるバッファ領域での電子の多重カウントを防ぐためのものである。二体の密度行列は、一体の密度行列の積で表される項については(2)式と同様の密度行列を用いて計算する。それ以外の、いわゆる non-separable (NS)項についても、部分系ごとに NS 項を求め、分割行列を用いて(3)式のように計算した。

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{NS,DC}} = \sum_{\alpha} p_{\mu\lambda}^{\alpha} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{NS},\alpha} = 2 \sum_{\alpha} p_{\mu\lambda}^{\alpha} \sum_{i,j} t_{ij,ab}^{\alpha} C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu a}^{\alpha} C_{\lambda j}^{\alpha} C_{\sigma b}^{\alpha} \quad (3)$$

ここで、 $t_{ij,ab}^{\alpha}$ は部分系 α の軌道で求めた有効二電子励起係数である。

DC-MP2 エネルギー計算のコストをさらに削減するのに有効な方法に、MP2 計算には HF 計算よりも小さいバッファサイズを用いるデュアル・バッファ法[4]があるが、勾配計算にも自然な拡張が可能である。

図 1 に本手法を用いてポリエン $\text{C}_{60}\text{H}_{62}$ を構造最適化したときのエネルギー収束過程を示す。部分系は炭素 2 原子からなるユニットとし、バッファは左右 n_b ユニットとした。ここではデュアル・バッファ法を用い、HF 計算のバッファサイズを $n_b^{\text{HF}} = 6$ に固定した。DC-MP2 計算ではバッファを大きくするにつれて収束

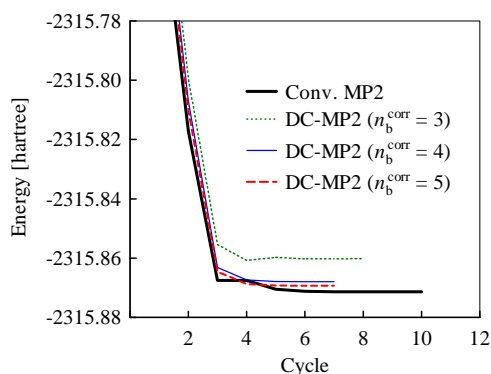


Fig. 1. Energy convergence process in the geometry optimization of $\text{C}_{60}\text{H}_{62}$ in DC and conventional MP2 calculations with the 6-31G** basis set.

の過程が通常法に近くなり、また収束エネルギーも低くなることがわかる。表 1 には収束した構造とエネルギーの通常法からの誤差を示した。構造の誤差もバッファを大きくするにつれて小さくなるが、0 よりも大きい値に収束する傾向にある。これはバッファが固定されている DC-HF 計算の誤差を含むためである。

【非整数占有数を考慮した DC-MP2 法】

DC-HF 法では電子数保存の条件を課すために、Fermi 分布関数を導入した有限温度の計算を行っているため、部分系の軌道の占有数は Fermi 準位付近で非整数となる。しかし、DC-MP2 計算ではこれまで非整数占有数を考慮せずに整数化する近似を用いて計算を行ってきた。有限温度の第二量子化を用いれば、非整数占有数を考慮した場合の MP2 有効二電子励起係数 $\tilde{t}_{pq,rs}$ は以下のようで見積ることができる[5]。

$$\tilde{t}_{pq,rs} = \frac{f_{pq,rs} \langle rs | pq \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_p - \varepsilon_q}, \quad f_{pq,rs} = f_p f_q (1 - f_r)(1 - f_s) \quad (4)$$

これを部分系の相関エネルギーの見積りにも用いて、非整数占有数を考慮した部分系の MP2 相関エネルギーを以下の式で見積った。

$$\Delta E^\alpha = \sum_{pqrs} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu p}^{\alpha*} \langle \mu q^\alpha | r^\alpha s^\alpha \rangle [2\tilde{t}_{pq,rs}^\alpha - \tilde{t}_{pq,rs}^\alpha] \quad (5)$$

$$\tilde{t}_{pq,rs}^\alpha = \frac{f_{pq,rs}^\alpha \langle r^\alpha s^\alpha | p^\alpha q^\alpha \rangle}{\varepsilon_r^\alpha + \varepsilon_s^\alpha - \varepsilon_p^\alpha - \varepsilon_q^\alpha}, \quad f_{pq,rs}^\alpha = f_p^\alpha f_q^\alpha (1 - f_r^\alpha)(1 - f_s^\alpha) \quad (6)$$

表 2 に非整数占有数を考慮した今回の DC-MP2 法によるポリエン $C_{60}H_{62}$ のエネルギーを、従来法と比較して示す。非整数占有数を考慮した場合の方が従来法に比べて小さいエネルギー誤差を与えることが確認できる。また、従来法

Table 2. Fractional and integer DC-MP2 energies of a uniform polyene molecule $C_{60}H_{62}$ with 6-31G** basis set. The inverse temperature parameter was fixed at $\beta = 100$ a.u. HF buffer size was fixed at $n_b^{\text{HF}} = 6$.

n_b^{corr}	Fractional MP2 [hartree]	(diff.) [mhartree]	Integer MP2 [hartree]	(diff.) [mhartree]
4	-2315.740015	(-5.748)	-2315.720569	(+13.698)
5	-2315.735782	(-1.515)	-2315.724884	(+9.383)
6	-2315.733276	(+0.991)	-2315.727019	(+7.248)
Conv.	-2315.734267		-2315.734267	

の場合はバッファを大きくしても温度による誤差のため、エネルギー誤差は 0 よりも大きい値に収束するが、非整数占有数を考慮すると 0 により近い値に収束していくことが分かった。

- [1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97-127.
- [2] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).
- [3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2227 (2009).
- [5] D.J. Thouless, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems* (Academic Press, 1961).

Table 1. Errors of optimized geometrical parameters of $C_{60}H_{62}$ at the DC-MP2/6-31G** level. The energy errors are given at the bottom.

		$n_b^{\text{corr}} = 3$	$n_b^{\text{corr}} = 4$	$n_b^{\text{corr}} = 5$
Bond length	MAE	0.202	0.022	0.015
	[pm] MaxE	0.522	0.071	0.059
Bond angle	MAE	1.003	0.062	0.020
	[°] MaxE	2.506	0.186	0.043
Energy [mE_h]		11.142	3.354	2.023

量子力学と原子構造における固有値問題の数値計算法

○石川 英明

【序】

原子・分子では、原子自身が大きな全エネルギーを持ち、化学結合のエネルギーが 0.01 au 或いはそれ以下のオーダーであるため、結合エネルギーの計算には高い計算精度を必要とする。振動や回転のエネルギーは更にオーダーが低いので、高精度計算が必要である。また、計算結果と実験結果を比較するために種々の行列要素を精度良く計算する必要がある。計算精度の目安は分子構造計算で 10 桁以上、原子構造計算で 13 桁以上である。現状出回っているコードの数値計算精度は分子構造計算で 5 桁、原子構造計算で 8 桁位である。計算精度が低くても化学結合を扱うために経験的な工夫がされているが、我々が本来なすべきは数値計算精度を高めることにある。

我々は単一中心の三次元数値積分で 15 桁[1]、多中心の三次元数値積分では 13 桁の高精度数値計算を実現した[2]。更に改良を加えた数値積分法を使って分子構造計算を実行したが、被積分関数の計算精度が不十分であった[3]。原子構造と分子構造の高精度計算を実現するためには、被積分関数の高精度高速計算が不可欠である。

この高精度高速計算を実現するには、数値計算の方法を基礎から再構築し直すことが必要であった。本報告では、量子力学と原子構造における固有値問題の数値計算法とその結果を述べる。

【方法と結果】

高精度数値計算法の基礎（補間、微分、積分）：単純かつ高精度の補間法は古典的な Lagrange 補間である。標本点間の幅を十分狭めて関数値が滑らかにつながるようにし、近似多項式の次数を上げると、全標本点区間の中央付近で高精度の補間値が得られる。微分は高精度の Lagrange 補間を基に二段階で計算する。標本点での微分は Lagrange 補間多項式を微分して標本点の座標を代入した公式を用いる。微分は全標本点区間の中央にある標本点での値を用いる。標本点以外の任意の点における微分は、標本点の微分値を使って Lagrange 補間で計算する。更に、標本点での関数値のみを用いた、隣り合う二区間の積分区間に対する高精度数値積分は、中心差分一積分公式に対する高次の公式により可能である。補間、微分、積分のいずれも倍精度演算で絶対誤差は $1D-15$ ($= 1 \times 10^{-15}$) から $1D-16$ のオーダーである[4,5,6,8]。

一体の Schrödinger 固有値問題では、ポテンシャルを与えて固有値問題を解く。一次元問題における二階線形常微分方程式の固有値問題の数値解法では、離散化行列固有値法と shooting 法が有用である。離散化行列固有値法では、空間変数に関する微分を離散化し、微分方程式の固有値問題を実空間での行列固有値方程式に変換する。その際、高次の数値微分公式を用いて精度良く離散化する。また、全区間は問題に応じて適切に広くとる。行列の固有値問題を標準的な方法で解く。（行列を Householder 変換により三重対角行列に変換し、バイセクション法で必要な個数の固有値を求め、逆反復法で固有ベクトル（関数）を求める。）一次元の調和振動子、非調和振動子、Morse ポテンシャル及び変形 Pöschl-Teller ポテンシャルの束縛状態を計算した。固有値は倍精度計算で 13–15 桁、固有関数の最大誤差は $5D-13$ という高精度の結果を得た。ハミルトニアン行列要素（数値微分と積分で計算）も固有値と同様の桁数で正確であった[4,6,8]。

Shooting 法では二点境界値問題を、両端を出発点とする初期値問題と解の接続問題に書き換えて解く。計算は 3 つのステップから成る：固有値と固有関数の初期値を求め、初期値問題を数値的に解き、接続点で固有値の修正を許容誤差以下になるまで繰り返し行う。固有値と固有関数の初期値は、離散化行列固有値法で計算した（精度がそれほど要らないので、最低次の離散化公式を用いた）。初期値問題の解法では、線形多段法（空間変数について離散化した点における関数値のみを用いる方法）の新しい高次の公式を用いることにより、高精度かつ安定な数値解を得た。固有値の改良には接続点での微分を合わせ込む公式を用いた。更に、ハミルトニアンの対角行列

要素を計算し、固有値との一致度で計算精度を評価した。一次元の調和振動子、非調和振動子、Morse ポテンシャル及び変形 Pöschl-Teller ポテンシャルの束縛状態を計算した。固有値は 13–15 桁、固有関数の最大誤差は 5D-13 という高精度の結果を得た。ハミルトニアン of 行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった[5,6,8]。

一体の Schrödinger 方程式の中心力場に対する動径固有値問題では、境界条件は原点と無限遠で動径波動関数が正則となる。更に動径波動関数が満たす二階常微分方程式は、原点が確定特異点、無限遠が不確定特異点となる。この状況は全区間の端点に特異性を持たない通常の一次元問題と異なっている。固有値と固有関数の初期値には、最低次の離散化公式を用いた離散化行列固有値法の解を用いる。次に各量子状態で、shooting 法で固有値と固有関数の精度を高める。その際、原点の周りと無限遠点の周りにおける固有関数の初期値として、原点の周りで Frobenius 型冪級数の形式解、無限遠点の周りで漸近級数の形式解を用いて、それぞれに高精度の数値解を得た。次に、中間の領域では一次元問題と同様、shooting 法で高精度のエネルギー固有値と固有関数を得た。更に、ハミルトニアン of 対角行列要素を計算した。中心力場問題では、Coulomb ポテンシャル、Hulthén ポテンシャル、Yukawa ポテンシャル、Hellmann ポテンシャルに適用した。固有値は 13–15 桁正確、固有関数の最大誤差は 5D-13 という高精度の結果を得た。更に、ハミルトニアン of 行列要素も固有値と同様の桁数で正確であった[7,8]。

原子構造計算では、多電子系の Schrödinger 固有値問題は、一電子近似を導入することにより、固有値、固有関数とポテンシャルの連立非線形微分方程式をセルフ・コンシステントに解く形式に帰着される[9-11]。一電子近似において、多電子系の全波動関数を一電子波動関数の積和で近似すると、電子間のポテンシャルは動径波動関数に依存する関数 $Y^k(i,j;r)$ を用いて表わされる[9-11]。ここで量子数 i は方位量子数と全動径量子数の組である。Hartree 近似では $k = 0$ のみが現れ、Fock 近似では高次の k まで計算する必要がある。 $Y^k(i,j;r)$ は二つの半無間区間における不定積分 $Z_1^k(i,j;r)$ と $Z_2^k(i,j;r)$ の和で定義される。 $Y^k(i,j;r)$ と $Z_1^k(i,j;r)$ を r につき微分すると、これら二つの関数は 1 階常微分方程式の初期値問題の解として表わされる[9-11]。不定積分は単一区間の定積分の累積を取るにより計算する。単一区間の積分には新しい積分公式を用いた。1 階の常微分方程式では、高次の線形多段法の新しい公式を用いて、初期値問題を解いた。ポテンシャル計算の検証は数値解と水素型波動関数を用いた厳密解とを比較して行った。絶対誤差の最大値は 1D-15 から 1D-16 のオーダーであった。セルフ・コンシステント計算では、固有値と固有関数を更新の対象にしてイタレーション計算を行った。最も簡単な 2 電子系の He 原子の基底状態に Hartree 近似を適用した。動径固有値問題では、固有値とハミルトニアン of 対角行列要素が一致している桁までは正しく解けていて、固有値は 13 桁まで正確であった。尚、これまでの最高水準の結果[11]とは 8 桁まで一致した。

参考文献

- [1] K. Yamamoto, H. Ishikawa, K. Fujima, and M. Iwasawa, J. Chem. Phys. **106** (1997) 8769-8777.
- [2] H. Ishikawa, K. Yamamoto, K. Fujima, and M. Iwasawa, Intern. J. Quantum Chem. **72** (1999) 509-523.
- [3] H. Ishikawa, unpublished.
- [4] H. Ishikawa, J. Phys. A **35** (2002) 4453-4476.
- [5] H. Ishikawa, J. Comput. Appl. Math. **208** (2007) 404-424.
- [6] 石川英明, J. Comput. Chem. Jpn **6** (2007) 199-216.
- [7] H. Ishikawa, J. Comput. Chem. Jpn **9** (2010) 89-108.
- [8] H. Ishikawa, "Numerical methods for the eigenvalue determination of second-order ordinary differential equations in quantum mechanics," in Quantum Mechanics, edited by J. P. Groffe, NOVA Science, New York, 2010, in press.
- [9] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [10] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [11] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.

Application of the Locally Projected Molecular Orbital Perturbation Theory
with Dispersion Correction to the Large Water Clusters

(Toyota Riken¹, Jawaharlal Nehru University²) ○S. Iwata¹, S. Shanker², P. Bandyopadhyay²

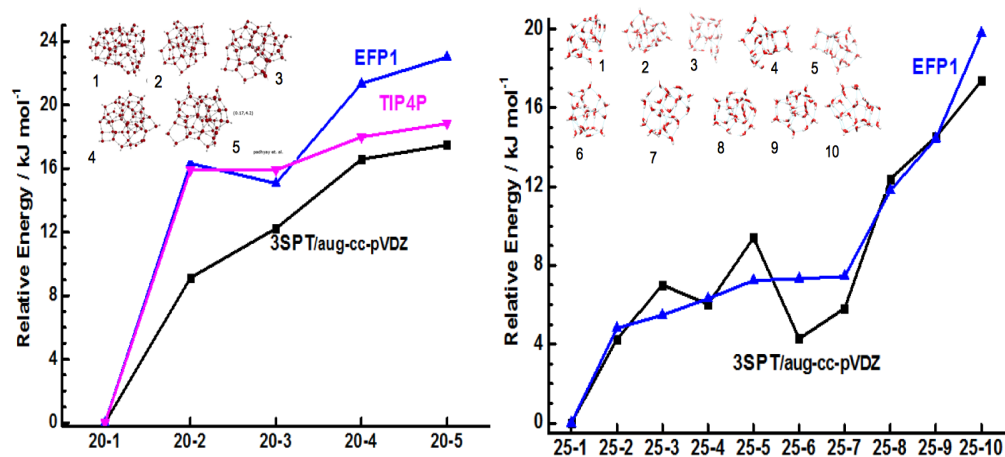
I. Introduction

The efficient evaluation of the weak molecular interaction in the clusters consisting of a large number of molecules is important in studying the structure and dynamics not only of the molecular clusters but also of the biomolecules. For the practical purpose, the empirical and semi-empirical potential energy functions are playing an important role in these studies. For the reliable functions the appropriate comparison with the ab initio MO calculations is necessary. Molecular interaction is essentially pair-wise, but the many-body effects sometimes unexpectedly large through the electrostatic and polarization interactions. Therefore, to examine the empirical functions, the ab initio calculations of realistically large clusters are desirable. However, the ab initio MO (and density functional) theories are not immune from the errors. The errors in evaluating weak molecular interaction are caused by the orbital basis and configuration basis inconsistencies (OBI & CBI) between the free constituents and the composite system. The ab initio computations should be carried out by avoiding these inconsistencies.

II. Theoretical

The perturbation expansion theory based on the locally projected molecular orbitals (LP MO) was developed and tested for various molecular interactions.^{1,2} It was demonstrated¹ that the binding energy evaluated by the third order single excitation perturbation theory (LP MO 3SPT) is very close to the counterpoise (CP) corrected Hartree-Fock (HF) binding energy, if the augmented basis sets are used. For instance, the average error is 0.31kJ mol^{-1} and the standard deviation is 0.14kJ mol^{-1} for various isomers of $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2\sim 8$) if aug-cc-pVDZ is used. The required computational resource is approximately same with a single iteration of HF calculations. The required user times on an ordinal Linux workstation for $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ are 200m and 350m, respectively. The results are shown in Figures 1 and 2.

Figure 1 Relative Binding Energy of $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{25}$



In LP MO, both occupied and excited MOs are locally defined on each constituent molecule. Therefore, only the dispersion type double excitations can be included in the second order perturbation theory, which ensures avoiding CBI. The rare gas dimers as well as some of complexes in S22 set were examined, and the applicability and limitation were discussed.²

III. Results and Discussion

Figures 1 and 2 compare the relative energies of water cluster isomers $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{25}$. The geometries of the isomers are determined using Monte Carlo Basis Paving method³ using Effective Fragment Potential 1 (EFP1). The energy ordering among the isomers approximately agrees with each other. But, there are some discrepancies, which might result from the dispersion term. LP MO 3SPT does not contain the dispersion energy, while the empirical potentials are parameterized to include it.

The dispersion correction is added to LP MO 3SPT (3SPT + D), and the test calculations of the method are given in Table for the halogen bonds. For a given basis set, the calculated binding energy and dispersion energy agree well with the reference values.⁴ Figure 3 compares the relative isomer energies of EFP1, 3SPT/aug-cc-pVDZ, (3SPT + D)/aug-cc-pVDZ and uncorrected MP2/aug-cc-pVTZ. The figure clearly shows the dispersion force does contribute to the isomer energy. Figure 4 shows the hydrogen bond energy per water of various water isomers, where “un(CP) MP2 apvtz” stands for the uncorrected (CP corrected) MP2/aug-cc-pVTZ calculations. For $n \leq 4$, which is a limit of the present code, the 3SPT+D/apvtz energy agrees with the un MP2/apvtz and un MP2/apvtz. Note that uncorrected MP2 is much less basis-set-dependent than the CP MP2. The 3SPT+ D/apvtz *accidentally* agrees well with the CP MP2/apvtz.

Comparison of halogen bond energies with those of Riley & Hobza⁴ (kJ mol^{-1})

	$\text{H}_3\text{CCl} \cdots \text{OCH}_3$		$\text{F}_3\text{CCl} \cdots \text{OCH}_3$		$\text{H}_3\text{CBr} \cdots \text{OCH}_3$		$\text{F}_3\text{CBr} \cdots \text{OCH}_3$	
aug-cc-pVsz	x=D	x=T	x=D	x=T	x=D	x=T	x=D	x=T
SAPT*	-3.14	-4.10		-8.20	-6.23	-7.11		-12.72
CCSD(T)*	-3.26	-4.39		-7.70	-5.19	-6.23		-10.79
3SPT+D	-3.82	-4.55	-8.62	-8.84	-6.03	-6.62	-12.27	-12.36
SAPT Dispersion		-7.57				-8.28		
LP MO Dispersion	-6.62	-7.35	-6.02	-7.01	-6.86	-8.19	-6.59	-7.75
3SPT	+2.40	+2.80	-2.60	-1.83	+0.83	+1.57	-5.68	-4.61
CP corr HF	+2.69	+2.79	-2.01	-1.86	+1.27	+1.53	-5.08	-4.66
CT ($\text{Y}_2\text{CX} \cdots \text{OCH}_3$)	-0.58	-0.40	-0.62	-0.28	-0.92	-0.40	-0.90	-0.29
CT ($\text{OCH}_2 \cdots \text{Y}_2\text{CX}$)	-0.60	-0.41	-0.80	-0.52	-0.79	-0.57	-1.00	-0.73

Figure 3. The relative isomer energy of $(\text{H}_2\text{O})_6$ and $(\text{H}_2\text{O})_7$

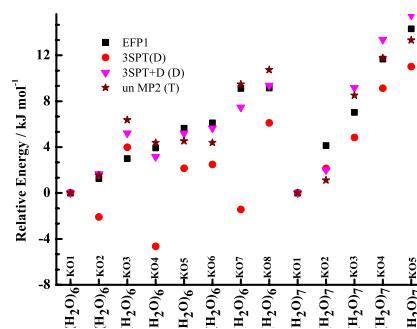
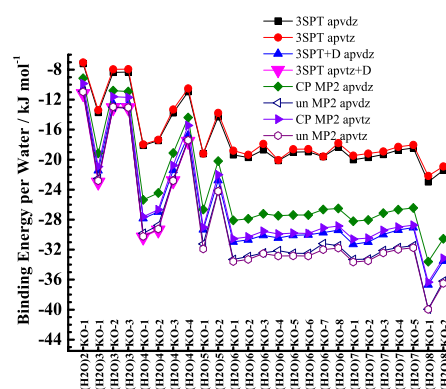


Figure 4 Binding energy per water in $(\text{H}_2\text{O})_n$



¹ Iwata, S., J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 8697.

² Iwata, S., J. Chem. Phys. (2011) in press.

³ Bandyopadhyay, P., Chem. Phys. Letters 487 (2010) 133, ⁴ Riley, K. and Hobza, P. J. Chem. Theory. Comp. 4 (2008) 232

徐冷法による水六量体アニオンクラスターの安定構造探索

(九大院理*、東大院工**、ハーバード大***、イリノイ大****)

○川島雪生*、中野晴之*、佐藤健**、Mark A. Watson***、八木清****

【序】水アニオンクラスターは過剰電子が水溶液中に溶けて生成する水和電子の微視的な描像を捉えるためのモデルとして理論・実験の両面からこれまで盛んに研究されてきた。実験において $n=2, 6, 7, 11$ の特定サイズの水アニオンクラスターが安定に存在することが知られているが[1]、依然、その生成機構や構造などの詳細についてはまだ明らかになっていないことが多い。これら水アニオンクラスターを含め、分子クラスターの構造の詳細の理解を妨げるの一つとして、分子クラスターのサイズが増加するにつれ、莫大な数の異性体が存在するようになり、最安定構造を特定できないことが挙げられる。

分子シミュレーションは安定な構造を探索する上で強力な武器となる。しかし、分子クラスターのシミュレーションをする上で二つの困難が伴う。一つ目は、準安定構造が無数に存在するため、通常のシミュレーションだと効率のよいシミュレーションが実行できないことである。二つ目は分子クラスターのモノマー同士は水素結合等のいわゆる「弱い相互作用」で結合しており、この相互作用を効率よく記述することが難しいことである。本研究で扱う水アニオンクラスターにおいては一層難しくなる。

一つ目の困難を克服するために、準安定構造が無数に存在する系において最安定構造を探索されるためによく用いられる徐冷法による分子シミュレーションを行う。高温の状態から分子シミュレーションを開始し、徐々に温度を下げるこの手法は準安定構造が無数にある系においても配置空間を幅広く探索し、安定構造に辿り着くことが可能となる。二つ目の困難を克服するために、弱い相互作用を効率よく取り込むための計算手法として長距離補正密度汎関数法の LC-DFT 法を用いる。これまでの我々の水アニオンクラスターの研究により、LC-DFT 法は水アニオンクラスターの垂直解離エネルギー(vertical detachment energy (VDE))を高精度に再現し、水アニオンクラスターの電子状態を精度よく記述できることが分かっている[2]。

本研究では、徐冷法による LC-DFT 法に基づいた *ab initio* 分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、水六量体アニオンクラスターの構造探索を行い、水六量体アニオンクラスターの様々な異性体について調査した上、最安定構造を特定し、これらの構造の詳細について明らかにすることを目的とする。

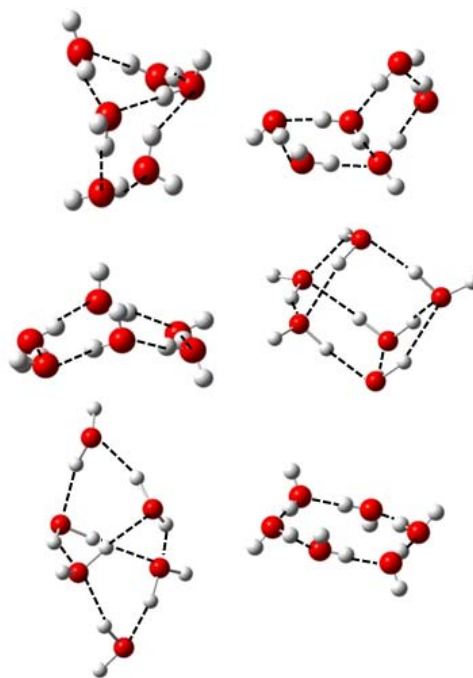


図1 中性アニオンクラスターの安定構造

【計算方法】6つの水六量体中性クラスターを初期構造とした上、初期速度をランダムにし、それぞれ5本ずつMD計算を実行する。800Kから徐々に温度を下げ、最終的に10Kになるように温度制御を行う。0.4 fsの時間刻みで5000点の古典トラジェクトリを求めた。電子状態については、LCgau-BOP/aug-cc-VDZの条件で計算した。次に、分子シミュレーションで得られた構造についてそれぞれ構造最適化をした上、VDEを計算し、基準振動解析を行った。

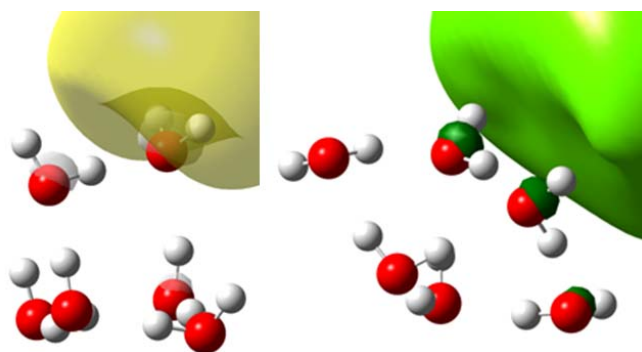


図2 得られた構造(左: V、右: I)のSOMO

【結果】得られた水アニオンクラスターの構造の中で最も安定な5つの構造の計算結果を表1に示す。これら5つの構造のエネルギーの差は1 kcal/mol前後であり、どれも同じくらい安定であった。次に、VDEの計算結果について見るとI-IVの構造については100 meV以内であるのに対して、Vは約400 meVで他の構造よりも大きいことが分かる。実験ではVDEが200 meV程度のクラスターと400 meV以上の二種類のクラスターが存在していることが知られている[3]。Vの構造については実験の研究によって提案されたものと同じ構造であった。それに対して、I-IVについては実験で提案された構造とは異なるものであった。

構造IのSOMOと構造VのSOMOを図2に示す。左の構造Vにおいては両方の水素原子が他の水分子と水素結合しない一つの水分子(いわゆる acceptor-acceptor 型)が過剰電子と結合していることが分かる。一方、右の構造Iにおいては複数の水分子(donor-acceptor 型)それぞれ片方の水素原子と過剰電子が結合していることがわかる。II-IVについてもIと同様の傾向がみられた。実験で提案された構造とは違うものの、この傾向については実験のものと同じである。現時点では、I-IVとVが最安定構造の候補であると考えている。その他に得られた構造を含めた構造の詳細や基準振動解析の結果については当日報告する。

表1 得られた構造のエネルギーとVDE

Structure	Relative Energy (kcal/mol)	VDE(meV)
I	0.00	87.2
II	0.35	71.2
III	0.54	37.1
IV	0.74	25.8
V	1.23	399.2

[1] C. Desfrancois *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7760 (1991).

[2] K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9845 (2008).

[3] N. I. Hammer, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7896 (2005).

オルトフェニレン誘導体がおこなすらせん反転挙動

(明治大・理工¹, 東大院・工²) ○村岡 梓¹, 牛山 浩², 山下 晃一²

【序】 生体分子の代表例である DNA 分子やアミロース分子、タンパク質の α ヘリックス構造など、生命の発現に大きく影響する分子はらせん構造を描く。これらの分子が持つ、右巻きないしは左巻きを有する幾何構造や、らせん構造が生み出す性質について大きく注目を浴びてい

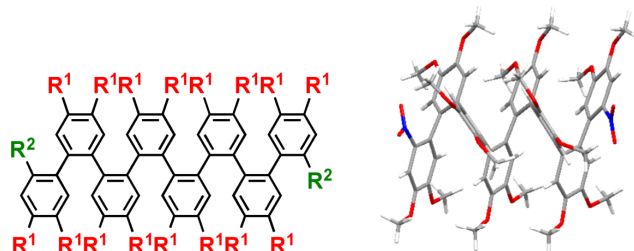


図1 オリゴオルトフェニレン 8 量体の結晶構造
($R^1 = \text{MeO}$, $R^2 = \text{NO}_2$)

る。本研究で着目しているオリゴオルトフェニレン誘導体は、複数のベンゼン環が隣同士の炭素がオルト配置で連結したらせん構造である。図1は、単結晶 X 線解析によって得られたオリゴオルトフェニレン誘導体である。この分子は、結晶中で、ベンゼン環が3つで1巻きの堅いらせんを形成し、2つの芳香環が π 平面を向い合わせる形である π - π スタッキング相互作用を持つ^[1, 2]。ベンゼン環同士を連結させる反応が難しいために、実験・理論^[3, 4]両面ともに研究例が少ないが、近年、Ohta らがサイズ規定したオルトフェニレン骨格構築法を開拓し、タイトならせん構造を形成しながらも、溶液中で迅速ならせん反転を繰り返していること、また、カチオン分子のらせん反転速度は、中性分子よりも450倍遅いことを明らかにした^[1]。そこで、我々は単結晶 X 線解析で構造がわかっている8量体を対象とし、その安定構造とらせん反転反応経路の動力的な性質に関して理論的側面から検討したので報告する。

【計算方法】 Gaussian 09 を用いて、オルトフェニレン誘導体分子の安定構造の推定と遷移構造の探索を行った。手法は密度汎関数法 DFT 計算, B3LYP/6-31G(d)レベルで計算を行った。

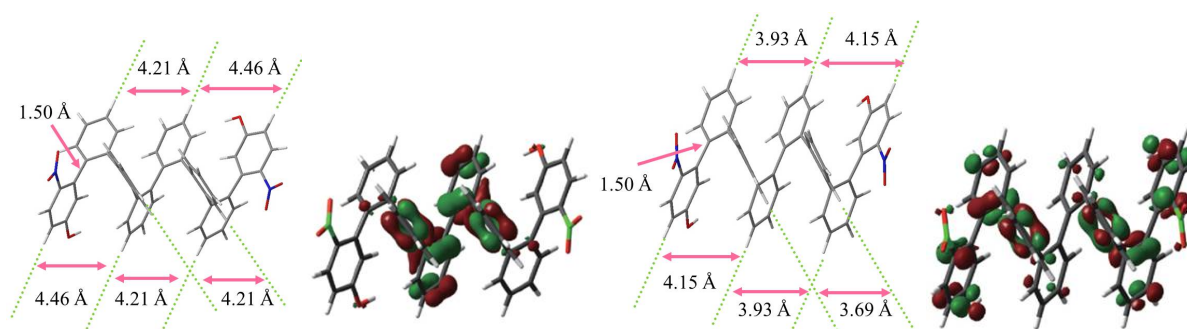
【結果】 オルトフェニレン誘導体のらせん構造の解析するため、 $R^1 = \text{H}$ (図1) に単純化したモデル化合物オルトフェニレン誘導体について量子化学計算を行った。図2(a)に、8量体のオルトフェニレン誘導体中性分子の構造を示す。8量体は、らせん構造を有する最小構造である4量体を2つ結合した構造になる。この幾何構造は、各面間距離 4.31 Å, 面間 $\approx 109.5^\circ$ のねじれの構造を持つ。ここで隣り合う面間の角度が4量体(面間 $\approx 67.9^\circ$) の場合に比べて大きくなっており、これは、 π 電子の静電反発により面間距離が開いた構造を優先するためと考えられる。また、8量体の High Occupied Molecular Orbital (HOMO) は中央の4つのベンゼン環に局在化していることがわかる。

では、らせん構造を持つこの構造はどのような動的挙動を示すのか。想定される安定構造と遷移構造を網羅的に探索し、エネルギー的に比較した。現在までに4量体における反転経路は、複数の準安定構造と遷移状態を経て、最もエネルギー的に効率よく内部反転す

ることがわかっている^[5]。最安定構造（各面間距離 3.70 Å，面間 $\approx 67.9^\circ$ ）と 0.46 kcal/mol と大変小さいエネルギー差を持つ準安定構造が 4 つ存在し，これらの構造はすべてのベンゼン環がねじれ構造になっている。それに対して，遷移構造は，like-planer に結合する 2 つのベンゼン環を必ず保有する。8 量体においては，7 つの準安定構造と 8 つの遷移構造を経て反転することがわかった。この遷移構造は，4 量体と同様に like-planer に結合する 2 つのベンゼン環を必ず保有する。その活性化エネルギーは， ≈ 17 kcal/mol と 4 量体とほぼ同じである。

オルトフェニレン誘導体を一電子酸化したカチオンラジカル分子では，らせん反転が抑制されることが実験的に見出されている^[1]。計算においてもカチオンラジカル状態の場合，面間 $\approx 123^\circ$ とねじれの構造が持ち，向かい合う面間距離が 3.97 Å と中性分子より ≈ 0.34 Å 小さくなっている（図 2(b)）。このことは，HOMO から π 電子を取り去ることによって， π 電子間の反発力が弱くなり，らせん構造が中性状態にくらべて安定化されたものと考えられる。カチオン分子の Single Occupied Molecular Orbital (SOMO) は分子全体に電荷が分布していることからわかる。従って，中性分子に比べて，高密度に含まれた電子間に働く静電反発が抑えられているからと考えられる。そして，カチオン分子のらせん反転反応経路は，カチオン分子のらせん反転反応経路は，オルトフェニリン分子の中央に位置する C=C 結合回転させるとき活性化エネルギーが著しく小さい。これは中性分子と比べても著しく小さい。

以下のようにまとめることができる。8 量体の構造は，複数の準安定な遷移状態を経て内部反転することが分かった。4 量体での結果も合わせて，オルトフェニレン誘導体分子のらせん構造は，集団的にらせん反転するのではなく，C-C 結合が 1 つずつ回転することにより，数個の遷移状態を経てらせん反転を起こすことが示唆された。



(a) 中性分子

(b) カチオン分子

図 2 8 量体オルトフェニレン誘導体分子の分子構造

[1] E. Ohta, H. Satoh, A. Kosaka, T. Fukushima, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nature Chem.*, **3**, 64 (2010).

[2] E. Ohta, H. Satoh, A. Kosaka, T. Fukushima, M. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Aida, *Polym. Prep. Jpn.* **58**, 2C24 (2009),

[3] J. He, J. L. Crase, S.H. Wadumethrige, K. Thakur, L. Dai, S. Zou, R. Rathore, C.S. Hartley, *J. Am. Chem. Sci.*, **132**, 13848 (2010)

[4] C. S. Hartley, J. He, *J. Org. Chem.*, **75**, 8627 (2010).

[5] 村岡，太田，安藤，福島，牛山，相田，山下，分子科学討論会 2009 名古屋; A. Muraoka, S. Ando, E. Ohta, T. Fukushima, T. Aida, H. Ushiyama, K. Yamashita *PACIFICHEM 2010*;

4E17

グリコシドの C-O 結合開裂様式についての理論的研究：2,3-トランスに環状保護基をもつグリコシドにおけるエンド開裂反応の主要支配因子の解明と反応性予測

Theoretical Study of C-O Bond Cleavage Manners of Glycosides: Reactivity Prediction for Endocyclic Cleavage in Glycosides with 2,3-*trans* Cyclic Protecting Groups

(国立情報研¹, 理研・基幹研², ETH Zurich³, IBM Research – Zurich⁴, University of Zurich⁵)

○佐藤 寛子¹, 眞鍋 史乃², 伊藤 幸成², Hans Peter Lüthi³, Teodoro Laino⁴, Jürg Hutter⁵

【序】グリコシドは非対象アセタールであり，2 パターンの C-O 結合開裂が可能である(Figure 1). アノマー炭素原子とエキソ酸素原子の間の結合が切れるエキソ開裂はオキサカルベニウムと呼ばれる環状カチオンを生成する．このカチオンはグリコシル化反応の重要な中間体として知られており，グリコシドでは一般にエキソ開裂が優位に起こると考えられている．これに対して，ピラノシド環内の C-O 結合が切れるエンド開裂は通常起こり難いことが知られている．しかしごく最近になり，Crich¹, Oscarson^{2,3}, 眞鍋^{4,5}らのグループがそれぞれ独立に，2,3-トランスに環状保護基をもつグリコシドが弱いルイス酸性下で容易にβからαへのアノマー異性化反応を起こすことを発見し，エンド開裂経路を経ている可能性が指摘された(Figure 2)．その後，眞鍋らによりエンド開裂の存在を示す実験的証拠が提出された⁶．我々は，エンド開裂反応を用いた糖鎖の新規合成経路の開拓を目指し，計算と実験による本反応の詳細解析を開始した．まず DFT による遷移状態計算と構造反応性相関解析により，2,3-トランスに環状保護基をもつグリコシドが，通常のグリコシドよりも容易にエンド開裂経由のアノマー異性化反応を起こすことを示した⁷．さらに，反応の主支配因子が環状保護基による内部歪みであることを明らかとし，内部歪みを数値化したモデルにより反応性を予測することに成功した⁸．以上の理論的研究の結果をここに報告する．

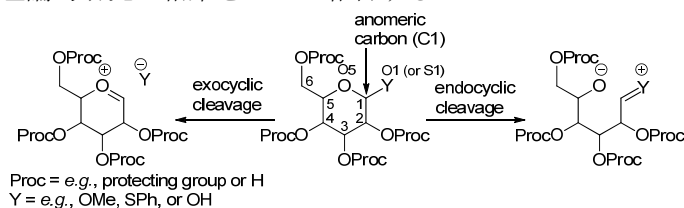


Figure 1. Exocyclic vs endocyclic question.

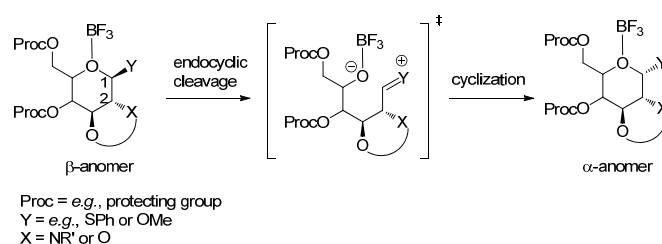


Figure 2. Endocyclic cleavage-induced anomerization reaction of glycosides with 2,3-*trans* cyclic protecting groups.

【方法】一般的なピラノシドと2,3-トランスに環状保護基をもつ一連の化合物を対象とした．計算は Gaussian03 プログラムを用い，全て B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った．遷移状態(TS)は C1-C2 結合の回転を反応座標として探索し，TS 構造は STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton) 法と振動計算により決定した．種々の調査計算により，(1)本反応の活性化エネルギーはエンド開裂のエネルギーとほぼ同等であり，C1-C2 結合の回転はほぼフラットなエネルギー面上を移動する，(2)活性化エネルギーの違いは，ピラノシド環と環状保護基の縮合により生じる内部歪みエネルギー (ΔE_{strain}) による反応物の不安定化が支配している，との仮説を立て，内部歪みエネルギーを計算するモデルを構築し，通常のピラノシドの活性化エネルギーと ΔE_{strain} により活性化エネルギーを予測す

るモデル式を考案した。モデルより得られる活性化エネルギーと TS 探索による結果、および有機合成実験で測定されたアノマー異性体の比率とを比較し、検証を行った。

【結果と考察】TS 探索の結果(Figure 3)は、環状保護基をもつピラノシドが、通常のピラノシドと比較して低いエネルギーの TS を経てアノマー異性化を起こすことを示している。また、アノマー効果により α 体の方が β 体よりも安定であることが知られているが、これを支持する結果が得られた。

内部歪みエネルギー ΔE_{strain} のモデルを用いた TS エネルギー予測値 ($\Delta E_{\text{predict}}^{\ddagger}$) を、TS 探索による計算値 (ΔE^{\ddagger}) と、有機合成実験から得られたアノマー異性化の α 体と β 体の比率と比較した結果 (Table 1), 非常によい一致が見られた。この結果は、本モデルにより見積もられる TS 値が反応性を予測するよい指標となることを示す。本結果から、内部歪みが 2,3-トランスに環状保護基を有するグリコシドのエンド開裂経路のアノマー異性化の主要な支配因子であると結論づけた。

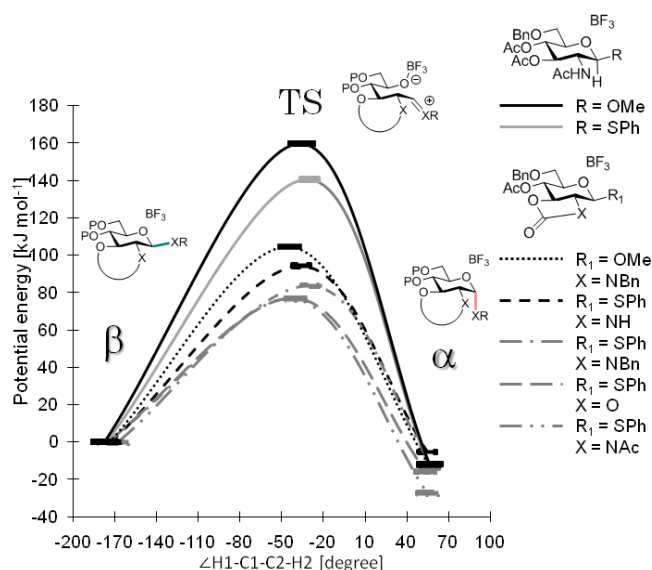


Figure 3. Results of the TS search.

Table 1. Validation of The Model

		Computations (B3LYP/6-31G(d,p))					
R	β (%)	α (%)	Reactivity ranking (exp.)	Reactivity ranking (calc.)	$\Delta E_{\text{predict}}^{\ddagger}$ [kJ mol ⁻¹]	ΔE^{\ddagger} [kJ mol ⁻¹]	
	0	75	1	1	71.2	76.4	
	0	80	2	2	77.1		
	16	63	3	3	84.4	83.6	
	69	19	4	5	99.4	94.3	
	46	14	4	2	77.3	76.9	
	82	17	4	4	90.0		
	92	0	5 (no anomerization)	6	125.0		
	61	0	5 (no anomerization)	6	123.1	119.7	
			5 (no anomerization)	7		142.0	

- Crich, D.; Vinod, A. U. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1291-1296.
- Boysen, M.; Gemma, E.; Lahmann, M.; Oscarson, S. *Chem. Commun.* **2005**, 3044-3046.
- Olsson, J. D. M.; Eriksson, L.; Lahmann, M.; Oscarson, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7181-7188.
- Manabe, S.; Ishii, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10666-10667.
- Manabe, S.; Ishii, K.; Hashizume, D.; Ito, Y. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, o1868.
- Manabe, S.; Ishii, K.; Hashizume, D.; Koshino, H.; Ito, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6894-6901.
- Satoh, H.; Hutter, J.; Lüthi, H. P.; Manabe, S.; Ishii, K.; Ito, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1127-1131.
- Satoh, H.; Manabe, S.; Ito, Y.; Lüthi, H. P.; Laino, T.; Hutter, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5610-5619.

詳細つり合いが成立しない遷移ネットワークから構成される 有効エネルギー地形

(北大電子研^{*}) ○伊藤正寛^{*}, 馬場昭典^{*}, 李振風^{*}, 小松崎民樹^{*}

【序】生命機能（たとえば、分子モーター）は、一般に平衡から離れた非平衡状態において生起するが、そこでは詳細つり合いは満たされない。そのため、これらの系に対して、詳細つり合いを前提とする自由エネルギー地形概念は適用外であるといえる。一方、我々は一分子時系列情報から、非平衡定常成分を階層的に抽出し、状態遷移ネットワークを抽出する解析理論を開発してきた[1]。しかし、この方法は抽象的であり、直観的に分かりづらいという欠点をもつ。そこで我々は、一分子時系列情報から抽出される状態遷移ネットワークから、詳細つり合いを満たさない非平衡定常状態に対するエネルギー地形表現を導出する方法論を新規に開発し、それを現実系に適用し、その地形の有する性質について検討した。

【方法論】図 1 (a) に示すように、非平衡定常ネットワークを構成する状態間では詳細つり合いが一般に破れている。この方法論では、ネットワークを二分する断面で分割されるサブネットワークのあいだでは“定常性から”詳細つり合いが満たされることを利用する[2]。最も遷移頻度の少ないボトルネックとなる断面から始めて階層的にネットワークのモジュールを網羅的に探索することにより、非平衡定常状態ネットワークから有効な反応のボトルネックに関する階層構造（ツリー構造 transition disconnectivity graph, TRDG）（図 1 (b)）を書き下すことができる。

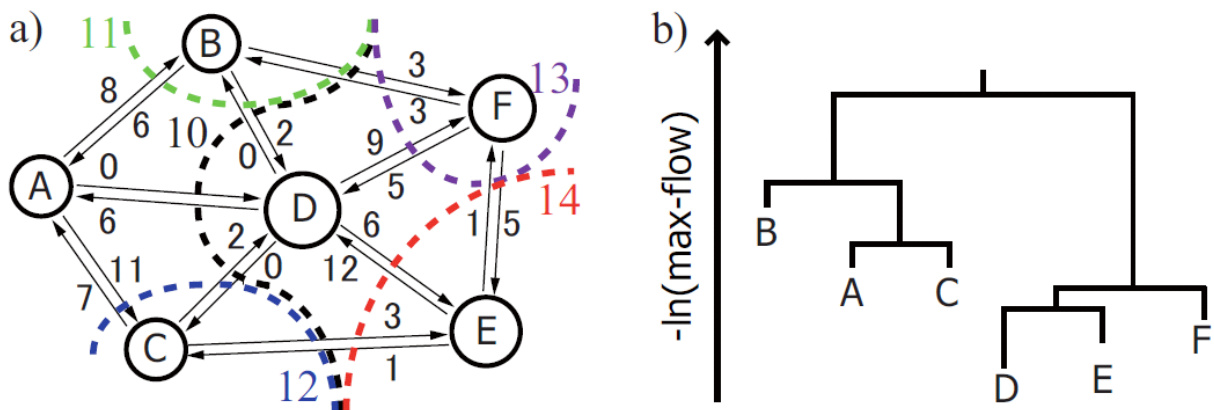


図 1 非平衡定常遷移ネットワーク (a) とその TRDG の概念図。

【方法論の適用】我々はこの方法論をフラビン還元酵素の構造揺らぎ[3]から得られる遷移ネットワーク[1]に適用した。図 2 に時間スケールの増大とともに非ブラウン拡散（短い時間スケール）からブラウン拡散（長い時間スケール）へ移行する状態遷移ネットワークから構成された TRDG を示す。ここで、縦軸は平衡状態では自由エネルギーに相

当する物理量である。図より、時間スケールの大小にあまり依らずに大域的には単一ベイスンのエネルギー地形を有することが分かる。しかしながら、ボトルネックの安定性分布（＝時定数分布）から、ボトルネックを通過する時間スケールの多様性（分布幅、分布形状）が、非ブラウン拡散の方がブラウン拡散よりも大きいことが示唆される。これは実験の推測[3]を裏付ける結果となっている。

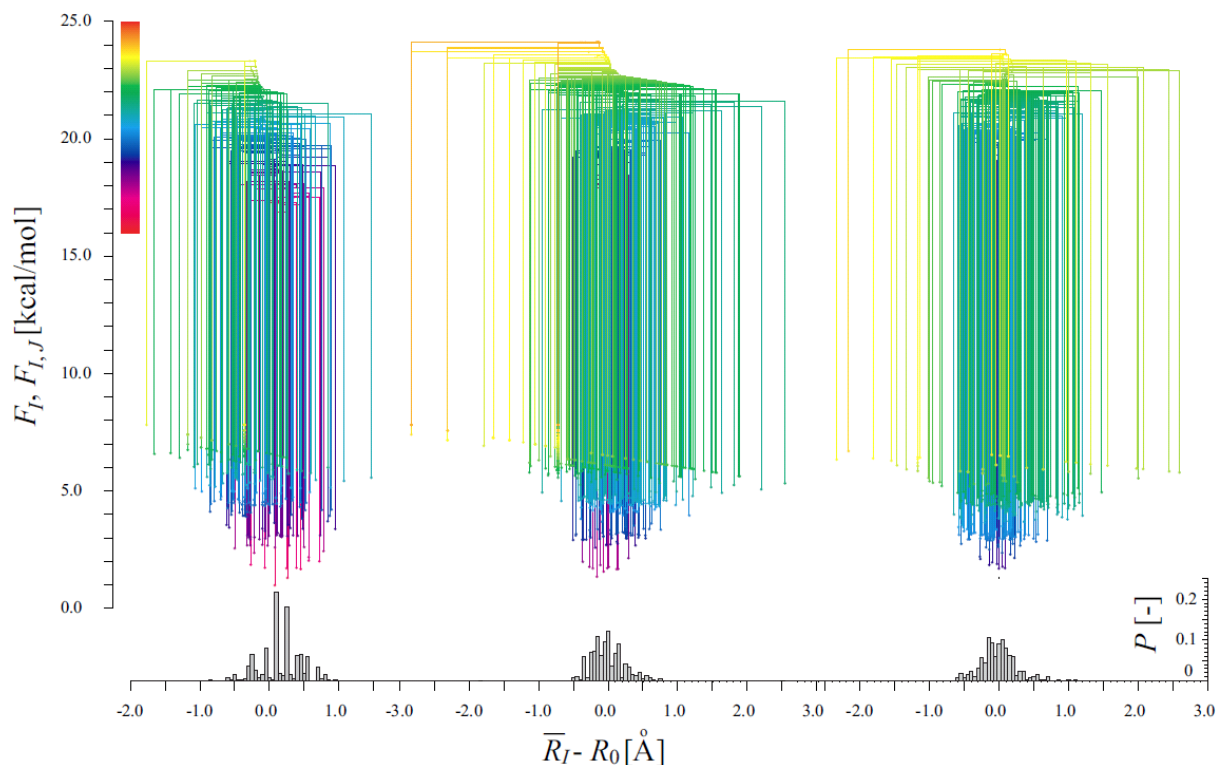


図2 フラビン還元酵素の構造揺らぎの時系列から得られる異なる時間スケール（左から、30, 120, 500ms）に対する end to end distance に対する有効エネルギー地形と、各状態及び反応障壁の分布のヒストグラム。

さらに我々は階層的に抽出されたボトルネックにおいて、状態間の詳細つり合いの破れがツリーの深度や時間スケールに対してどのように変化しているかについて、情報理論的に定量化した。

【参考文献】

- [1] C. Li, H. Yang and T. Komatsuzaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 536 (2008).
- [2] R. P. Gupta, *SIAM. J. Appl. Math.*, **14**, 215 (1966).
- [3] H. Yang *et al*, *Science*, **302**, 262 (2003).