

## 1E17

線形応答解析に基づく有限系の **Nearsightedness** の理論的研究

(大阪大学) 満田 裕樹, ○山中 秀介, 北河 康隆, 川上 貴資,  
山口 兆, 奥村 光隆, 中村 春木

Theoretical study of nearsightedness for finite systems  
based on linear response analysis

(Osaka Univ.) Yuki Mitsuta, ○Shusuke Yamanaka, Yasutaka Kitagawa,  
Takashi Kawakami, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura, Haruki Nakamura

### 【序】

2013年 Warshel, Levitt, Karplus が「複雑な化学反応に関するマルチスケールモデルの開発」、特に量子古典ハイブリッド(QM/MM)法開発、の功績でノーベル化学賞を受賞した[1]。実際、QM/MM法は酵素系などの反応に対し化学反応など量子力学(QM)的現象の起こる場所はQM法で、その周囲の蛋白質、水、脂質等の影響は古典的な分子力場(MM)法で記述し成功を納めている。MM法では分子の電子構造は点電荷の集合に置き換えられ、そこからのクーロン相互作用がQM領域の電子構造に『有効場』として影響を及ぼす。この方法では、遠く離れた位置の電子構造を古典電荷に置き換えても、QM的現象の起こる場所の電子構造は、全QM計算の際のそれから大きく変わらない、という事を暗に仮定している。この仮定は暗に Kohn, Prodan によって提唱された「電子構造の **Nearsightedness(NEM)**」原理に依っている。彼らは、秩序のあるなしいくつかの無限系で(電子間の相互作用は無視して)NEM原理が成立する事、すなわち遠く離れた外場の影響は無視できる事を示している[2]。又彼らは数電子系をNEMの対象から外している。これは水素分子等の最も基本的な共有結合系ではNEMは成立しない事を意味する。

それではどれくらいの電子数でNEMは成立し始めるのか?NEMの成否を与える水素分子と巨大分子の違いはその電子数か?そもそも巨大分子系でのNEM成立原理と彼らがバルク系で見いだしたNEM成立原理は共通なのか?

本研究では、有限モデル系と有限分子系に対し、その密度に対する線形応答関数を解析する事でこれらの問題を議論する。

### 【結果と考察】

まず井戸型ポテンシャル中の多電子系に対する線形応答関数 $\delta\rho(r)/\delta v(r')$ の $r, r'$ 平面でのプロットを図1に示す。電子数が2, 4, 10, 100と増すにつれ線形応答関数は対角線( $r=r'$ )上に局在化し、摂動を与えた場所に対する密度の揺動が局所的になっていく事を示しており、NEMが成立していく様子が見て取れる。その機構に関しては、平面

上の波である密度の揺動が各電子間で非局所での破壊的干渉により NEM が成立するという Kohn らの主張[2]と合致する。

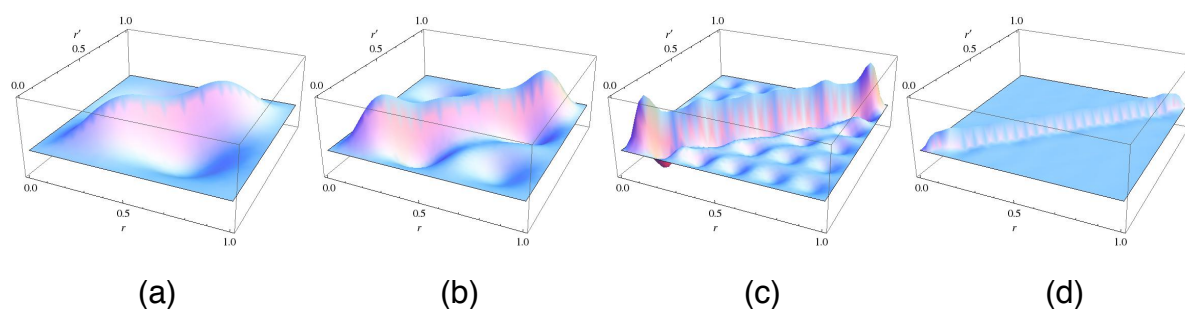


図 1 井戸型ポテンシャル中の多電子系の線形応答関数。電子数(N)毎の違い: 電 (a) N=2, (b) N=4, (c) N=10, (d) N=100。

分子系での線形応答関数の解析結果を示す。図 2 は分子動力学計算で決定したアラニンジペプチドの  $\alpha$  ヘリックス型局所平衡構造に対する B3LYP/6-31G\*\* 計算結果に対する代表的な線形応答関数である。ただし、摂動は、原子 X に対し与えその際の等値面  $\delta\rho(\mathbf{r})/\delta v_x = \pm 0.01$  を + (青), - (赤) で表示している。(a) はアミド平面の窒素に、(b) は終端のメチル基の水素に摂動を与えた場合の応答である。アミド平面内の原子を叩いた際にはその影響は平面に伝播し C  $\alpha$  炭素で影響がブロックされている事が分かる。すなわち分子系での影響の局所化は分子の構造によりこれは上記の均一系と NEM の機構が異なる事を含意する。詳細は当日発表する。

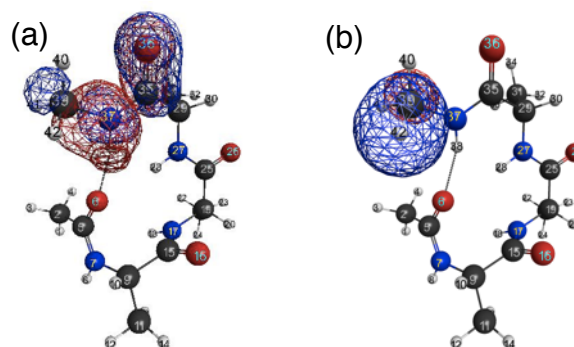


図 2 アラニンジペプチドの  $\alpha$  ヘリックス型構造に対する線形応答関数。それぞれ、(a) アミド平面の窒素原子, (b) 端のメチル基の水素原子に摂動を与えた場合の  $\delta\rho(\mathbf{r})/\delta v_x = \pm 0.01$  の等値面。

#### 【参考文献】

- [1] A. Warshel, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5612; A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **1976**, 103, 227.  
 [2] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3168; E. Prodan, W.Kohn, *PNAS* **2005**, 112, 11635  
 [3] Y. Mitsuta, et al. to be published.