

スピン渦理論の実時間シミュレーションにおける

 b -photon, f -electron, f^c -positron 代数

(京大院工) 立花 明知

Quantum electron spin vorticity theory with b -photon, f -electron, f^c -positron algebras

(Kyoto Univ.) Akitomo TACHIBANA

【序】電子スピントルクの本質を QED に基づいて理論的に明らかにすることにより、化学結合を始めとする既知の化学現象を統一的に理論的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができる[1-5]。昨年度は量子電子スピン渦理論における重力効果を報告した。本年度は当該理論の実時間シミュレーションを遂行するにあたり、場の演算子とケットベクトルならびに波動関数の時間発展を時々刻々求めるアルゴリズムに関して、中西襄によって提案されている関連理論とその課題を明らかにする。例えば、無限遠方で場がゼロと仮定すると、自由場の概念自体に矛盾が生ずる。『場の演算子力学が解ける条件』(thermalization) と、『物理的』と呼び習わされる『粒子 (particle) 描像』(renormalization) とが非分離であり、繰り込み定数を c -number と仮定すると演算子の交換関係に矛盾が生ずる。In (無限の過去) から Out (無限の未来) への無限の時間経過を仮定する漸近場理論では時々刻々の繰り込みを取り扱うことができない。これらの基礎的諸問題の解決のために、素粒子 (場の素励起; particle 描像を具現) 代数の数学的下部構造を構成する α -oscillator 代数を見出したので報告する[5]。 α -oscillator を無限に重ね合わせて particle 描像(QED における photon, electron, positron) を表現できる。Particle の交換関係は、対応する α -oscillator の交換関係を粗視化して導かれる

$$[\hat{\alpha}_{\text{particle}}, \hat{\beta}_{\text{particle}}]_{\pm} = \int_0^{\infty} d\nu \int_0^{\infty} d\nu' [\hat{\alpha}(\nu), \hat{\beta}(\nu')]_{\pm} \quad (1)$$

α -oscillator の取り扱いにおいては、無限遠方で場がゼロと仮定する必要が無い。『非』保存系である QED 系の Hamiltonian は、そもそも Poincare 変換に対して Lorentz scalar として変換する密度演算子を空間変数に関して積分して定義されるから、多重周期的な時間依存性を示す。これは演算子としての時間依存性なので、正規順序積で定義された $\hat{H}_{\text{QED}}(t)$ でも残る。かかる『非』保存系においても α -oscillator の thermalization は renormalization とは独立に定義されるので時々刻々定義される particle 描像と矛盾しない。繰り込み定数は時々刻々 q -number として表現される。超対称性を導入した super- α -oscillator 代数は重力子 (graviton) を与える。

【理論】QED に現れる 3 種の α -oscillator について、その第一は電磁場を構成する b -photon

$$[\hat{b}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}(\nu', \vec{q}, \sigma')] = [\hat{b}^{\dagger}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}^{\dagger}(\nu', \vec{q}, \sigma')] = 0 \quad (2)$$

$$[\hat{b}(\nu, \vec{p}, \sigma), \hat{b}^{\dagger}(\nu', \vec{q}, \sigma')] = \delta_{\sigma\sigma'} \delta^3(\vec{p} - \vec{q}) \delta(\nu - \nu' (|\vec{p}|)_b) \delta(\nu' - \nu' (|\vec{q}|)_b) \quad (3)$$

photon のベクトルポテンシャルは b -photon を無限に重ね合わせて

$$\hat{A}(x) = \hat{b}(x) + \hat{b}^{\dagger}(x) \quad (4)$$

$$\hat{b}(x) = \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int_0^{\infty} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 \vec{p}}{\sqrt{2p^0(\nu, |\vec{p}|)}} \hat{b}(\nu, \vec{p}, \sigma) e^{-i2\pi\nu t} \vec{e}(\vec{p}, \sigma) e^{i\vec{x} \cdot \vec{p}/\hbar} \quad (5)$$

transversal current の表現

$$\hat{j}_T(x) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int_0^{\infty} d\nu \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \vec{p} \left(\hat{j}_T(\nu, \vec{p}) e^{-i2\pi\nu t} e^{i\vec{x} \cdot \vec{p}/\hbar} + \hat{j}_T^{\dagger}(\nu, \vec{p}) e^{+i2\pi\nu t} e^{-i\vec{x} \cdot \vec{p}/\hbar} \right) \quad (6)$$

を用いて、 b -photon の thermalization は

$$\frac{\sqrt{4\pi\hbar^2c}}{\sqrt{2p^0(\nu,|\vec{p}|)}}\left(-\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2+\frac{|\vec{p}|^2}{\hbar^2}\right)\sum_{\sigma=\pm1}\hat{b}(\nu,\vec{p},\sigma)\vec{e}(\vec{p},\sigma)=\frac{4\pi}{c}\hat{j}_T(\nu,\vec{p}) \quad (7)$$

renormalization は以下の 3 段階(I), (II), (III)を経て導入される。

(I) Particle spectrum condition

$$cp^0(\nu_{\text{photon}},|\vec{p}|)=h\nu(|\vec{p}|)_b=c|\vec{p}| \quad (8)$$

従って

$$cp_{\text{photon}}^0=h\nu_{\text{photon}}=c|\vec{p}| \quad (\text{i.e., } cp^0(\nu_{\text{photon}},|\vec{p}|)=h\nu(|\vec{p}|)_b) \quad (9)$$

(II) Algebra normal mode condition

$$\left[\frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(\tilde{\omega},t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(\tilde{\omega}),\hat{H}_{\text{QED}}(t)\right]=h\nu_{\text{photon}}\frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(\tilde{\omega},t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(\tilde{\omega}) \quad (10)$$

ただし

$$\begin{aligned} [\hat{b}_{\text{photon}}(\tilde{\omega}),\hat{b}_{\text{photon}}^\dagger(\tilde{\omega}')] &= \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty d\nu' [\hat{b}(\omega),\hat{b}^\dagger(\omega')] \\ &= \delta(\tilde{\omega}-\tilde{\omega}')=\delta_{\sigma\sigma'}\delta^3(\vec{p}-\vec{q}) \end{aligned} \quad (11)$$

ここに

$$\tilde{\omega}=\int_0^\infty d\nu\omega\delta(\nu-\nu_{\text{photon}})=\{\nu_{\text{photon}},\vec{p},\sigma\} \quad (12)$$

(III) Field operator renormalization condition

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(x) &= \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}\sum_{\sigma=\pm1}\int_{-\infty}^\infty\frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p_{\text{photon}}^0(\nu_{\text{photon}},|\vec{p}|)}} \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(\tilde{\omega},t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(\tilde{\omega})e^{-i2\pi\nu_{\text{photon}}t}\vec{e}(\vec{p},\sigma)e^{i\vec{x}\cdot\vec{p}/\hbar} \end{aligned} \quad (13)$$

ただし

$$\hat{b}(x)=\frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(x) \quad (14)$$

$$\hat{b}(\omega)=\frac{1}{\sqrt{\hat{z}_b(\tilde{\omega},t)}}\hat{b}_{\text{photon}}(\tilde{\omega})\delta(\nu-\nu_{\text{photon}}) \quad (15)$$

α -oscillator のケットベクトルと波動関数[5]を粗視化して particle のケットベクトルと波動関数が得られる。この粗視化を通して時間発展の二元性が招来される。QED に現れる他の 2 種の α -oscillator は Dirac 場を構成する f -electron と f^c -positron である。詳細を当日発表する。

参考文献

- [1] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin torque,” Journal of Mathematical Chemistry **50**, 669-688 (2012).
- [2] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Ghosh S K & Chattaraj P K, Eds., (Taylor & Francis / CRC Press, New York, U.S.A.) 2013, Chapter 12, pp. 235-251.
- [3] A. Tachibana, “Stress Tensor of Electron as Energy Density with Spin Vorticity,” J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18-31 (2014).
- [4] A. Tachibana, “Electronic stress tensor of chemical bond,” Indian Journal of Chemistry A **53**, 1031-1035 (2014).
- [5] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin vorticity,” Journal of Mathematical Chemistry, <http://link.springer.com/article/10.1007/s10910-015-0528-0>; A. Tachibana, to be published.

Rigged QED のシミュレーションにおける光子場の thermalization とくりこみについて (京大院・工) 瀬波 大土, 田中 友貴, 立花 明知

Thermalization of photon field and renormalization in Rigged QED simulation

(Kyoto Univ.) Masato Senami, Yuuki Tanaka, Akitomo Tachibana

場の量子論、本研究の目的において具体的には QED は、量子力学では説明のできない現象、例えばラムシフトや磁気双極子能率の値など様々な現象を説明することができ、より根源的な基礎理論として受け入れられている。量子現象を真に正しい理論の下で解析するには、QED に基づいたシミュレーションを行うべきである。これは値としては小さな補正として QED の効果を取り入れるのではなく、真に正しい物理的描像の下で量子現象を正しく理解するためである。言い換えると、量子力学では 0 と予言するものが QED では有限な値を持って予言するのであり、数値の大きさの問題ではなく現象を記述する能力の有無が異なるのである。これは、電子に対してポテンシャルを用いる量子力学などでは、量子的光子と電子の作り出す複雑な現象を平均化し粗視化して情報を捨てているためである。我々はその粗視化前の光子も含めた真に正しい理論の下で量子現象を理解する道具を用意したいと考えている。

場の量子論を用いた、原子や分子などの束縛状態の記述は、これまでベータ・サルピーターの方法や NRQED[1]、または Lattice QCD による試みなどがありスペクトラムの計算などで一定の成果をあげている。しかし、量子状態の時間発展計算となると、どのように取り扱うべきかという理論面においてすら一定の枠組みにまとまっていない。Thermo-field dynamics、2 粒子既約作用や closed time path formalism を用いる方法などいくつかの試みが行われているが、まだまだ十分な状況にはなっていない。

このような状況の中、本研究グループでは Rigged QED[2] に基づく量子現象の時間発展を計算するシミュレーションプログラムパッケージ、QEDynamics[3, 5, 4] を開発している。QEDynamics は電子スピノルの記述方法により 2 つに分けられる。1 つは一般的な Dirac 方程式の記述による 4 成分スピノルによるものであり [4]、もう一つが本研究で取り扱う 2 成分スピノルによる取扱いである [5]。フェルミオンを 2 成分スピノルとして記述する表式としては、Primary Rigged QED に基づいた定式化を採用している。スピン 1/2 粒子のローレンツ群による最小表現は 2 次元表現であり、本来この理論はローレンツ不変に定義することができる。しかし、効果的に非相対論的粒子を記述するためにハミルトニアンを級数展開を利用して必要に応じた次数で計算を行うことを念頭にコーディングを進めている。

2 成分記述の QEDynamics では、演算子を Furry 表示で記述した $t = 0$ の演算子の組で展開し、その係数を数値計算で計算する。この展開には相互作用のため演算子の高次の展開が入っており、時間発展計算を行うとすぐに膨大な数の展開項が現れてしまい取り扱えなくなるので、高次の演算子については打ち切りを行い、それ以上の次数の相互作用は期待値として取り入れることとしている。これまでのところ、初期計算として外部電場への応答の周波数依存性や遅延効果を含む相互作用光子場の記述方法等について報告を行ってきた [5]。その上で現在最も解決すべき問題は、1) 時間に依存したくりこみをどのように行うのか？ということと、2) QED ハミルトニアンの thermalization をどのように行うのかの 2 点である。

QED の確立しているくりこみは $t \rightarrow -\infty, \infty$ に対する漸近場を仮定するものであり、初期状態から相互作用を含んでいる量子状態に対して時間に依存したくりこみというものをどのように行うのかの議論は確立していない。ある時刻で束縛系の定常状態に対してくりこめば、その後の発展において無限大は生じないという議論があるが、その束縛系の定常状態が場の量子論で適切に記述する方法は確立していない。そこで我々は系が持つべき保存量が保存するように、波動関数、結合定数、質量をくりこむという方針を採用して

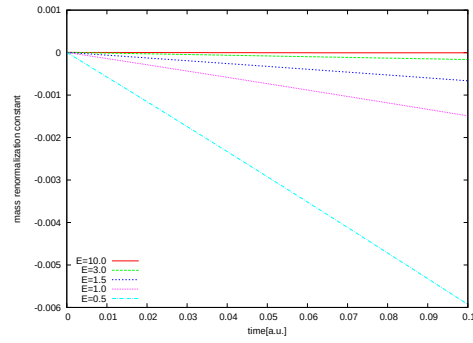


図 1: 質量くりこみ定数の時間発展

いる。保存量としては、粒子電荷、エネルギー、運動量、角運動量などがある。この方法では原子核種の多い系に対しては保存則が不足するため、質量のくりこみに対しては粒子の静止質量を用いることを仮定している。図 1 にはパラポジトロニウムにおける質量くりこみ定数の時間発展を示している。今後多くの保存量をコーディングし適切にくりこみを取り扱えるように拡張していく。また、現在はくりこみ定数を用いてくりこみを行っているが、本来は時間発展する相互作用系ではくりこみ定数ではなく、空間座標にも依存したくりこみ演算子を用いるべきであり、その方向での拡張も進めていく。

場の演算子の展開関数としては、静電ハミルトニアンに基づく量子状態計算の波動関数を用いる。このように用意した物質場に対して単に光子場のベクトル成分を作ったハミルトニアンを用いることは不適切である。そのような光子場のベクトル成分は Maxwell 方程式と無矛盾には作られておらず、Thermalization と呼ぶ手続きを行って Maxwell 方程式と一致した光子場・物質場の記述を行う必要がある。これまでの研究で Thermalization が不十分な静電ハミルトニアンと量子力学的ベクトルポテンシャルを加えただけのハミルトニアンに基づく時間発展計算では、ベクトル成分を用いて計算される全電流とスカラー成分を用いて計算される電流の縦波成分とが矛盾した結果が得られることを示した。そのため thermalization 計算を行い、Maxwell 方程式と無矛盾で Lorentz 共変な性質を持つ $\hat{A}^\mu$ を用意することを目指している。これまでの研究で、摂動的に $\hat{A}^i$ を計算し時間発展させるだけでは効率が悪く十分に thermalize できないことがわかった。そこで、摂動的な相互作用を繰り返して thermalization する方法に代わり、SCF 的手順により $\hat{A}^i$ を新たな非摂動的な方法により決定し、効率的に $\hat{j}^i$ と $\hat{A}^i$ を無矛盾に決定する方法によりこの矛盾を解消する方法を研究している。

本研究ではポジトロニウムの系でのくりこみ定数の変化について結果を示す。また、場の量子論における演算子の時間変化とともに、状態ベクトルの時間発展を別個に計算する具体的手順についての議論を行う。

参考文献

- [1] W. E. Caswell, G. P. Lepage, Phys. Lett. **167B**, 437 (1986).
- [2] A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010); J. Math. Chem. **50**, 669 (2012).
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)
- [4] K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013).
- [5] M. Senami, T. Miyazato, S. Takada, Y. Ikeda, A. Tachibana, J. Phys. Conf. Ser. **454**, 012052 (2013); M. Senami, Y. Ogiso, T. Miyazato, F. Yoshino, Y. Ikeda, A. Tachibana, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn **38**[4], 535 (2013); M. Senami, S. Takada, A. Tachibana, JPS Conf. Proc. **1**, 016014 (2014).

量子電磁力学におけるハイゼンベルク演算子の時間発展と 波動関数の時間発展

(京大院工) ○市川 和秀, 福田 将大, 立花 明知

Time evolution of Heisenberg operators and wave function in quantum electrodynamics

(Kyoto University) ○Kazuhide Ichikawa, Masahiro Fukuda, Akitomo Tachibana

量子電磁力学 (Quantum ElectroDynamics; QED) は光子と荷電粒子の相互作用を記述する場の量子論である。場の量子論の解法としては従来から共変摂動論による方法が部分的に成功をおさめているが、系の時間発展を QED に基づいて第一原理的に時々刻々と追跡することには適用できず、非摂動的な方法の開発が必要である。また、質点系の量子力学のように波動関数の時間発展を計算するだけでは不十分で、場の演算子 (ハイゼンベルク演算子) の時間発展を合わせて計算する必要がある。われわれは QED におけるマクスウェル場とディラック場の量子場の方程式を正準量子化のもとで数値的に解く方法を研究しているが [1-5]、その定式化と数値計算コードの現状について報告する。

QED では電子と陽電子は 4 成分ディラック場演算子 $\hat{\psi}(ct, \vec{r})$ 、光子はゲージ対称性を持つベクトル場演算子 $\hat{A}(ct, \vec{r})$ で表される。以下、時空座標を $x = (ct, \vec{r})$ と表す。われわれはクーロンゲージ $\vec{\nabla} \cdot \hat{A}(x) = 0$ を用いる。それぞれが従う量子場の運動方程式はディラック方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(x) = \left\{ -i\hbar c \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} - (Z_e e) \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \hat{A}(x) + m_e c^2 \gamma^0 + (Z_e e) \hat{A}_0(x) \right\} \hat{\psi}(x)$ とマクスウェル方程式 $-\nabla^2 \hat{A}_0(x) = 4\pi \hat{\rho}_e(x)$ 、 $\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \hat{A}_0(x) + \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \hat{A}(x) = \frac{4\pi}{c} \hat{j}_e(x)$ である。ここで電子電荷密度演算子 $\hat{\rho}_e(x) = Z_e e \hat{\psi}(x) \gamma^0 \hat{\psi}(x)$ および電子電流密度演算子 $\hat{j}_e(x) = Z_e e c \hat{\psi}(x) \vec{\gamma} \hat{\psi}(x)$ で、 $Z_e = -1$ である。電磁気学の単位系はガウス単位系を用いる。 $\hbar$ は換算プランク定数、 c は真空中の光速を表す。 e は電子電荷の大きさ (すなわち e は正)、 m_e は電子質量を表す。 γ^μ はガンマ行列である。場の演算子は次のような同時刻 (反) 交換関係 $\left\{ \hat{\psi}_\alpha(ct, \vec{r}), \hat{\psi}_\beta^\dagger(ct, \vec{s}) \right\} = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{s}) \delta_{\alpha\beta}$ および $\frac{1}{4\pi c} \left[\hat{A}^i(ct, \vec{x}), \hat{E}_T^j(ct, \vec{y}) \right] = i\hbar \eta^{ij} \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y}) + i\hbar \partial_x^i \partial_y^j \left(-\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{1}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right)$ にしたがう (他の (反) 交換関係はゼロ)。ここで、電場横成分は $\hat{E}_T(x) = -\frac{1}{c} \hat{A}(x) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial t}$ である。

物理量演算子 (例えば上で挙げた $\hat{\rho}_e(x)$ や $\hat{j}_e(x)$) は $\hat{\psi}(x)$ と $\hat{A}(x)$ で表され、それらの時々刻々の時間発展を計算したいが、従来からある摂動論では $t \rightarrow \pm\infty$ で相互作用が無い理論 (漸近場) を想定して無限の過去と無限の未来の差を計算するもので、われわれの目的には適さない。われわれは初期時刻 $t = t_0$ を想定し、 $t \geq t_0$ の全ての時刻にわたって場は相互作用していると考え、 $t < t_0$ では場は存在しないという境界条件を用いることにする。以下ではこの境界条件とマクスウェル方程式を用いて光子場を積分形で表すことにするが、このほうが数値計算上便利である。具体的な形は、 $\hat{A}(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A(ct, \vec{r})$ のように自由輻射場と遅延ポテンシャル項に分

けられ、それぞれ

$$\begin{aligned}\hat{A}_{\text{rad}}^k(\vec{r}) &= \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\hat{a}_{\vec{p},\sigma} e^k(\vec{p},\sigma) e^{-icp^0t/\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} + \hat{a}_{\vec{p},\sigma}^\dagger e^{*k}(\vec{p},\sigma) e^{icp^0t/\hbar} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \right] \\ \hat{A}_A(ct, \vec{r}) &= \frac{1}{c^2\pi} \int_{t_0}^t du' \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int d^3\vec{s} \hat{j}_T(cu', \vec{s}) \exp\left(i\alpha \left((u'-t)^2 - \frac{(\vec{r}-\vec{s})^2}{c^2}\right)\right)\end{aligned}\quad (1)$$

と表される。ここで、 $\hat{a}_{\vec{p}\sigma}$ は光子の消滅演算子、 $\vec{p}$ は光子運動量、 σ は左右の円偏光を表し、 e^k は偏光ベクトル、 $\hat{j}_T$ は電流演算子の横成分 ($\text{div} \hat{j}_T(\vec{r}) = 0$) である。これをディラック場の方程式に代入して演算子の時間発展を求めるが、それに際して時空の変数を時間と空間に分離するためにディラック場を $\hat{\psi}(ct, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_D} \sum_{a=\pm} \hat{e}_{n^a}(t) \psi_{n^a}(\vec{r})$ と完全系で展開して電子の消滅演算子 $\hat{e}_{n^+}(t)$ と陽電子の生成演算子 $\hat{e}_{n^-}(t)$ を定義する。このとき場の演算子の反交換関係は $\{\hat{e}_{m^b}(t), \hat{e}_{n^a}^\dagger(t)\} = \delta_{mn} \delta_{ab}$ を意味することになる。簡単のため $\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(t) \equiv \hat{e}_{p^c}^\dagger(t) \hat{e}_{q^d}(t)$ という記法を導入すると、ディラック場の運動方程式は

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d\hat{e}_{n^a}}{dt}(t) &= \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} (T_{n^a m^b} + M_{n^a m^b}) \hat{e}_{m^b}(t) + \sum_{m,p,q=1}^{N_D} \sum_{b,c,d=\pm} (n^a m^b | p^c q^d) \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(t) \hat{e}_{m^b}(t) \\ &\quad - \frac{1}{c^3\pi} \sum_{m,p,q=1}^{N_D} \sum_{b,c,d=\pm} \int_{t_0}^t du' \left\{ K_{jj,n^a m^b p^c q^d}(t-u') \hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}(u') + K_{jE,n^a m^b p^c q^d}(t-u') \frac{d\hat{\mathcal{E}}_{p^c q^d}}{dt}(u') \right\} \hat{e}_{m^b}(t) \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{2\pi^2\hbar c}} \sum_{m=1}^{N_D} \sum_{b=\pm} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[\mathcal{F}_{n^a m^b \vec{p}\sigma}(t) \hat{a}_{\vec{p}\sigma} + \mathcal{F}_{m^b n^a \vec{p}\sigma}^*(t) \hat{a}_{\vec{p}\sigma}^\dagger \right] \hat{e}_{m^b}(t),\end{aligned}\quad (2)$$

となる。微分方程式の係数は展開関数の組み合わせの空間積分で表されるが、詳細な定義は [5] や講演要旨 4P088 を参照されたい。本発表では、この演算子を行列表現して数値的に解く方法を議論し、QED のハミルトニアン演算子 $\hat{H}_{\text{QED}} = \int d^3\vec{r} : \hat{H}_{\text{QED}}(x) :$ を数値的にもとめる方法を議論する。ここで、 $::$ は c 数の無限大を無視するという正規積を表し、ハミルトニアン密度演算子は、

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{QED}}(x) &= \frac{1}{8\pi} \hat{E}_T^2(x) + \frac{1}{8\pi} \left(\vec{\nabla} \times \hat{A}(x) \right)^2 - \frac{1}{c} \hat{j}_e(x) \cdot \hat{A}(x) + \frac{1}{2c} \hat{j}_{e0}(x) \hat{A}_0(x) \\ &\quad - i\hbar c \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^k \partial_k \hat{\psi}(x) + m_e c^2 \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \hat{\psi}(x)\end{aligned}\quad (3)$$

である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [2] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251
- [3] A. Tachibana, J. Math. Chem. *published online* (2015) DOI 10.1007/s10910-015-0528-0
- [4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [5] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014).

スピン渦理論による相対論的電子状態の局所描像

(京大院工) ○ 福田 将大, 曾我 康太, 瀬波 大土, 立花 明知

Local picture of relativistic electronic state based on the spin vorticity principle

(Kyoto Univ.) ○ Masahiro Fukuda, Kota Soga, Masato Senami, Akitomo Tachibana

【序】 スピン渦理論は場の量子論に基づいて定義される局所的な力学的物理量とそれらとを関係付ける方程式を導き、その局所物理量や関係式が電子状態に与える描像は物性や化学反応機構などを全く新しい視点から眺めることを可能にする。特に、そのような局所描像は電子スピンが関係する相対論的電子状態に対して全く新しい見方を与える。本研究では、量子力学的な第一原理計算から得られる相対論的な電子状態に対して、局所物理量の分布を計算して可視化し、相対論的電子状態の局所描像について議論する。

【理論】 スピン渦理論はミンコフスキー時空への極限において電子スピン角運動量密度 $\hat{s}_e$ のダイナミクスを記述する方程式を導く [1–3]。

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{s}_e = \hat{t}_e + \hat{\zeta}_e, \quad (1)$$

$$\text{rot} \hat{s}_e = \frac{1}{2} \left(\hat{\psi} \vec{\gamma} (i\hbar \hat{D}_{e0}) \hat{\psi} + h.c. \right) - \hat{\Pi}_e. \quad (2)$$

ここで、 $\hat{s}_e$ はスピン角運動量密度、 $\hat{t}_e$ はスピントルク密度、 $\hat{\zeta}_e$ はツェータ力密度、 $\hat{\Pi}_e$ は動的運動量密度である。式 (1) については、原子・分子の相対論的電子状態を用いた数値計算による研究がすでになされている [4]。本研究では式 (2) に現れる $\text{rot} \hat{s}_e$ に注目する。このスピン角運動量の渦度で表わされる電子スピン渦はスピンドイナミクスにおいて重要な役割を果たす。その役割を見るため、一般相対性理論から導かれる電子の対称ストレステンソル $\hat{T}_e^{\mu\nu}$ より得られる電子の全運動量 $\hat{P}_e^i = \frac{1}{c} \hat{T}_e^{0i}$ に注目すると、

$$\hat{P}_e = \hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \hat{s}_e, \quad (3)$$

となり、動的運動量密度とスピン渦を含む。その時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_e = \frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{\Pi}_e + \frac{1}{2} \text{rot} \hat{s}_e \right) = \hat{L}_e + \hat{\tau}_e^S, \quad (4)$$

となる [1–3]。ここで、 $\hat{L}_e$ はローレンツ力密度、 $\hat{\tau}_e^S$ は張力密度である。この式から、外場によって生じたローレンツ力密度は電子に動的運動量密度を生じさせるだけでなく、スピン渦を生成するという描像が予言される。

【計算方法】 炭素鎖に対してスピン-軌道相互作用を含む相対論的擬ポテンシャルを用いた局所スピン密度近似 (LSDA) により、ノンコリニア DFT 計算を行った。非平衡グリーン関数法に基づいて求めた 300K におけるバイアス電圧下の相対論的な電子状態から種々の局所物理量を計算した。電子状態計算および局所物理量計算には DFT プログラムコード OpenMX [5] に改良を加えたものを使用した。

【結果と考察】 右図は非平衡グリーン関数法を用いた相対論的電子状態計算により求めた定常電流下における炭素鎖の局所物理量分布を表している。動的運動量密度 $\vec{\Pi}_e$ は炭素間の π 結合に沿うように分布している。一方で、スピン角運動量密度 $\vec{s}_e$ は原子核周りに渦を巻くように生じ、スピン渦度は原子核付近に分布していることが確認される。このことから、バイアス電圧が加わった後に定常状態に至る過程において、電子は動的運動量を得るだけでなく、原子核付近にスピン渦度を生じることが第一原理計算によっても示されたといえる。

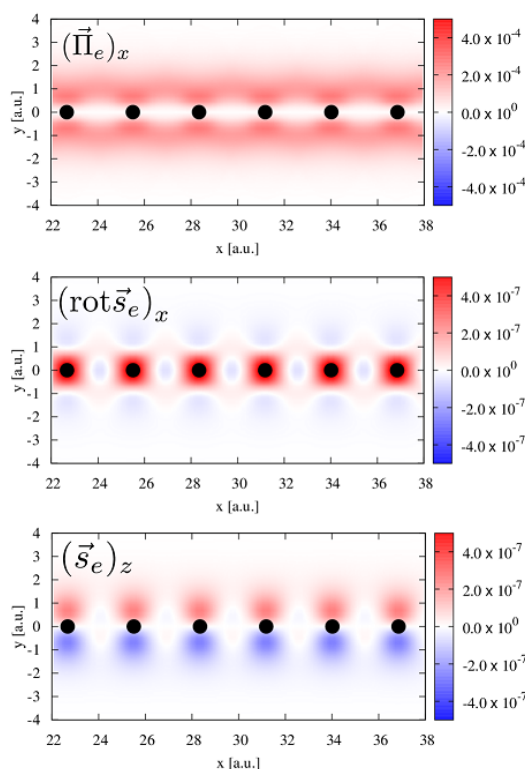


図 1: 定常電流下における炭素鎖の局所物理量の分布。上から動的運動量密度の x 成分、スピン渦度の x 成分、スピン角運動量密度の z 成分を表す。

【参考文献】

- [1] A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).
- [2] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida, pp.235-251 (2013).
- [3] A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18 (2014).
- [4] M. Fukuda, M. Senami, A. Tachibana, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Vol. 27; Eds. M. Hotokka, E. J. Brändas, J. Maruani, G. Delgado-Barrio; Springer, Chapter 7, pp.131-139 (2013).
- [5] T. Ozaki *et al.*, OpenMX package, <http://www.openmx-square.org/>.

局所電気伝導に関する電子テンション密度を用いた物性解析

(* 京大院工) ○ 埜崎寛雄*, 瀬波大土*, 市川和秀*, 立花明知*

Analysis of local electric conductive properties by electronic tension density

(*Kyoto Univ.) ○ Hiroo Nozaki*, Masato Senami*, Kazuhide Ichikawa*, Akitomo Tachibana*

Introduction

電気伝導現象を正しく記述するには, Maxwell 方程式と無矛盾な量子状態を得なければならない. ポテンシャルに基づき量子状態を計算する量子力学では正しく取り扱うことはできず, 光も量子化された場の理論である QED(quantum electrodynamics) によって正しく電気伝導現象を取り扱う事ができる.

QED においては, 量子力学と異なり物理量は空間各点における場の量として扱えるため, Lorentz 力などの各種物理量を局所的に取り扱える. このため我々は, QED 理論に対して原子核を Schrödinger 場として追加した Rigged QED [1] に基づき, 電気伝導に対する理論的研究を行ってきた. Rigged QED は, 電子テンション密度というベクトル量がていぎされ, この電子テンション密度を用いる事で, 電気伝導の理論における緩和時間の項のような現象論的パラメータを用いることなく, 物理的に正しく統一的に電気伝導の現象を取り扱える. また我々は, 局所電気伝導率と言った局所的な電気伝導特性に関する研究も行っており, 本発表では, これと Lorentz 力および電子テンション密度との関連を明らかにする事を目標として研究を行う.

Theory

これまでの電子テンション密度を用いた研究によって, 原子間で電子テンション密度が 0 となる点を化学結合を代表する点とした際, その点における電子ストレステンソル密度の固有値から化学結合の性質などを明らかにしうる事 [2] が示された. また同様に, 従来物理的に意味を有する形での定義がなされてこなかった分子内原子の境界面に対し, 電子テンション密度のセパトリクスによって定義を行いうること [3] も示された. この研究では, 分子内原子の境界面とすることの妥当性や, その面によって定義される結合次数と力の定数の関連が議論されている.

電子テンション密度演算子 $\hat{\tau}_e(x)$ は, 下に示す電子の運動量密度演算子 $\hat{\Pi}_e(x)$ に対する時間微分の方程式に現われる.

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Pi}_e(x) = \hat{L}_e(x) + \hat{\tau}_e(x). \quad (1)$$

この $\hat{\tau}_e(x)$ は, 電子の 4 成分 Dirac 場演算子 $\hat{\psi}(x)$ によって, 次のように表される.

$$\hat{\tau}_e^{\Pi k}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \partial_l \left[\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_k(x) \hat{\psi}(x) + h.c. \right]. \quad (2)$$

$\hat{L}_e(x)$ は Lorentz 力密度演算子であり, 電場 $\vec{E}(x)$, 電子密度演算子 $\hat{\rho}_e(x)$, 電子電流密度演算子 $\vec{j}_e(x)$ と磁場 $\vec{B}(x)$ の演算子によって $\hat{L}_e(x) = \vec{E}(x) \hat{\rho}_e(x) + \frac{1}{c} \vec{j}_e(x) \times \vec{B}(x)$ と定義されている.

電子の運動量密度演算子の式に対して定常状態での期待値を取ると,

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Pi}_e(x) \right\rangle = 0 = \left\langle \hat{L}_e(x) \right\rangle + \left\langle \hat{\tau}_e^{\Pi}(x) \right\rangle = \vec{L}_e(x) + \vec{\tau}_e^{\Pi}(x). \quad (3)$$

電子テンション密度 $\vec{\tau}_e^{\Pi}(x)$ が, Lorentz 力 $\vec{L}_e(x)$ と互いに打ち消しあっている事を確認できる. これに対して, 電気伝導理論における電子の運動方程式は, 次のように表される.

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0 = \left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{c} \times \vec{H} \right) - \frac{\vec{p}}{\tau} \quad (4)$$

$\vec{p}$ は電子の運動量, 右辺の括弧内部は電子に加わる Lorentz 力を表している. 緩和時間 τ を含む項は, Lorentz 力が伝導電子に与える無制限な加速に対抗し定常な電流を与えるよう現象論的に導入される項である. この事は, 電気伝導の理論において, 定常電流を表すための現象論的な緩和時間の項を, 物理的に明らかな起源を有する電子テンション密度によって理論的に正しく取り扱える事を示している.

電気伝導におけるテンション密度として、外部電場の変化によって生じるローレンツ力と打ち消しあう成分が重要となるので、外部電場の変化によって生じる Lorentz 力の差分 $\Delta\hat{\vec{L}}(x)$ を考える。 $\Delta\hat{\vec{L}}(x)$ は、電流 $\hat{\vec{j}}_e(x)$ と $\hat{\vec{B}}(x)$ からなる項を無視すれば、 $\Delta\hat{\vec{L}}(x) = \Delta(\hat{\vec{E}}(x)\hat{\rho}_e(x))$ であり、内部電場 $\hat{\vec{E}}(x)$ と外部電場 $\hat{\vec{D}}(x)$ と分極率 $\hat{\vec{P}}(x)$ の関係式 $\hat{\vec{E}}(x) = \hat{\vec{D}}(x) - 4\pi\hat{\vec{P}}(x)$ を用いる事で、

$$\Delta\hat{\vec{L}}(x) = \Delta\hat{\vec{D}}(x)(\hat{\rho}_{e0}(x) + \Delta\hat{\rho}_e(x)) - 4\pi\left[\hat{\vec{P}}_0(x)\Delta\hat{\rho}_e(x) + \Delta\hat{\vec{P}}(x)\hat{\rho}_{e0}(x) + \Delta\hat{\vec{P}}(x)\Delta\hat{\rho}_e(x)\right] \quad (5)$$

を得る。局所誘電率テンソル $\hat{\hat{\epsilon}}(x)$ は $\hat{\hat{\epsilon}}(x)\hat{\vec{E}}(x) = \hat{\vec{D}}(x)$ と与えられるから、

$$\Delta\hat{\vec{L}}(x) = \hat{\hat{\epsilon}}(x)^{-1}\Delta\hat{\vec{D}}(x)(\hat{\rho}_{e0}(x) + \Delta\hat{\rho}_e(x)) - 4\pi\hat{\vec{P}}_0(x)\Delta\hat{\rho}_e(x). \quad (6)$$

上式において、Lorentz 力が局所誘電率テンソルと関係する形で表されている。

ただし、現状では正しい QED の量子状態を得る事はできないため、本研究では量子力学での非平衡グリーン関数法の考え方に基づいた電気伝導のシミュレーション [4] を行い、局所的な電気伝導の解析手法の確立を目指し、その利点を示す。非平衡グリーン関数に拠る計算を通じてでも、局所的な電気伝導特性や、ローレンツ力と拮抗する電子テンション密度による散逸の起源の解明など、電気伝導に関する物理を明らかにすることができる。

Results

本研究では、図 1 に構造を示すベンゼンジチオール (BDT, Benzenedithiol) を対象として、電子テンション密度を用いて局所電気伝導特性の計算を行う。図 2 と図 3 に、 z 方向に対して 0.5[V] のバイアス電圧を印加することによって生じた BDT の電子テンション密度 $\Delta\hat{\vec{\tau}}_e(x)$ と Lorentz 力密度 $\Delta\hat{\vec{L}}(x)$ の変化分を式 (5) に基づいて示す。

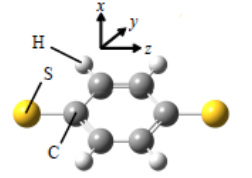


図 1 ベンゼンジチオール

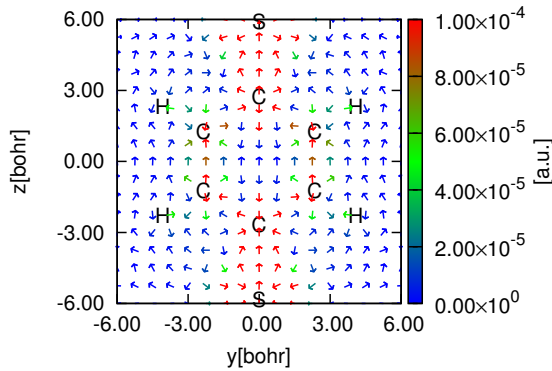


図 2 $V=0.5[V]$ の電子テンション密度 $\tau_e^S(\vec{r})$

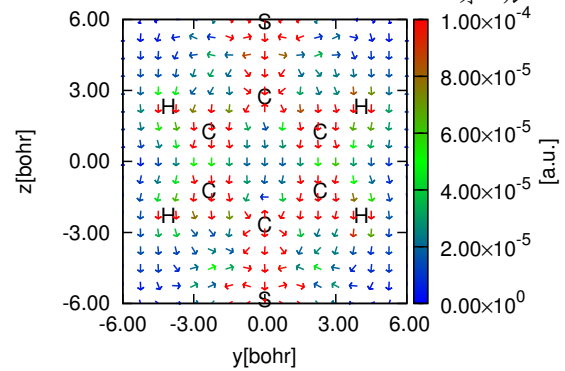


図 3 $V=0.5[V]$ の Lorentz 力密度 $\vec{L}_e(\vec{r})$

この結果から、電子テンション密度と Lorentz 力密度が互いに打ち消しあう様な傾向を有している事を確認する事ができる。

Conclusion

このように、従来緩和項としてとらえられてきた、Lorentz 力に拮抗して定常電流をもたらす力の正体を理論的に明らかに取り扱える事が示された。

本発表では、電子テンション密度といった局所的な量などを用いて議論するだけでなく、局所的なある領域が、全体的な電気伝導特性にどのような寄与をするか定量的に議論するため、コンダクタンスなどのマクロな量も用いる。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Struct. :THEOCHEM **943**, 138 (2010).
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, A. Tachibana, AIP ADVANCES **2**, 042195 (2012).
- [3] H. Nozaki, Y. Ikeda, K. Ichikawa, A. Tachibana, J. Compt. Chem, **36**, 1240, (2015).
- [4] Y. Ikeda, M. Senami, A. Tachibana, AIP ADVANCES **2**, 042168, (2012).

密度汎関数理論に基づいたフラグメント分子軌道法の開発

(産総研ナノ材料) ○ Fedorov Dmitri

Development of the fragment molecular orbital method based on density functional theory

(NMRI, AIST) ○ Fedorov Dmitri

【序】

フラグメント分子軌道法(FMO) [1, 2]では、巨大分子がフラグメントに分割され、フラグメントとその多量体の計算から全系の物性を得られる。物性として、エネルギー、解析勾配、解析二次微分等を得られる。フラグメント計算に量子化学計算法は用いられ、その一つは密度汎関数理論(DFT)である。FMO-DFTの開発[3]で巨大分子の計算は可能になったが、幾つかの問題点が残った。その内、微分には近似が入って、動力学の所か、安定した構造最適化も実現しなかった。その他に、解析二次微分の計算が不可能であった。亦は、計算は閉殻系に限って、ラジカル系の計算は不可能であった。他に、より速い計算が望ましかった。それらの問題を解決する為、拡張を行い、幾つかの蛋白質等に応用した。

【方法】

FMO法では全系のエネルギーを下記の式でフラグメントのエネルギーから得られる。

$$E = \sum_{I=1}^N E_I + \sum_{I>J}^N \Delta E_{IJ} + \sum_{I>J>K}^N (\Delta E_{IJK} - \Delta E_{IJ} - \Delta E_{IK} - \Delta E_{JK} - E_I - E_J - E_K)$$

$$\Delta E_{IJ} = E_{IJ} - E_I - E_J$$

E_I , E_{IJ} と E_{IJK} はフラグメント単量体 I とフラグメント双量体 IJ のフラグメント三量体 IJK のエネルギーである。この多体展開で計算精度を制御出来て、目的に依って上記の FMO3 の展開を双量体で止めて、FMO2 法を得られる。

1. 解析勾配開発[4]

E の微分で解析勾配を得られるが、フラグメントの計算は静電場中で行われ、静電場と電子状態は相互に依存する為、解析微分を得る為に、応答項(静電場に応じた分子軌道係数変化に由来する項)は必要である。その計算の為、CPKS(DFT用のCPHF)の計算が必要である。その実装によって、FMO-DFTの解析勾配を得られた。

2. 二次微分の開発[5]

E の二次微分を得る為、解析勾配の様に、CPKSの計算は必要であり、計算時間は掛るが、二次微分の計算を実現した。それを以って、遷移状態探索、振動解析、赤外分光、Raman 分光、分配関数による自由エネルギー計算は可能である。

3. 励起状態 [6] と開殻系 [7] の計算法の開発

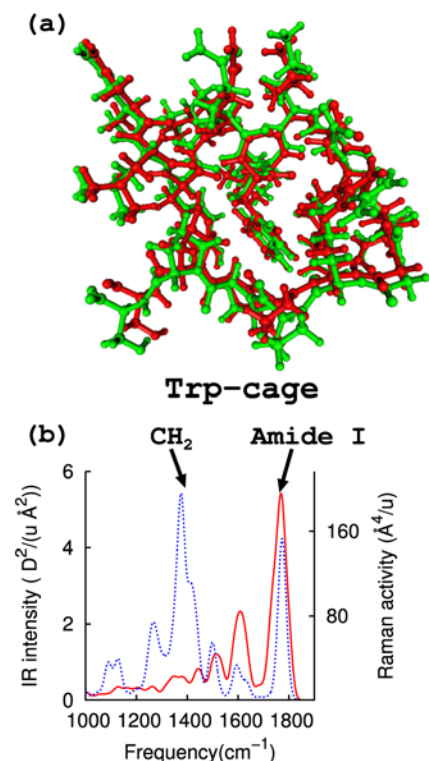
幾つかのフラグメントの電子状態を開殻計算法で求め、或いは一つのフラグメントの励起状態の計算を可能にした。PCMを用いて、水の中計算も可能である。

4. DFT の高速手法[8]

DFT 電子状態の電子密度展開によって、密度汎関数強束縛法(DFTB)を導く事が出来る。それで、量子化学計算の高速化を得られる。DFTB は殆ど DFT の事前モデル計算から実験に依らず成るが、

非静電反撥項は DFT 以外、第一原理計算や実験等に合わせて作る事が出来る。結果として、DFTB は事前に得られた原子対のパラメータに依存して、そのパラメータは幾組みか公開されている。DFTB の計算は高速であり、百万原子の fullerite の塊の一点 FMO-DFTB2 の計算は PC 八台 (128 コア) で 83 分掛って、全原子構造最適化に成功した。

【結果】



Trp-cage (1L2Y):

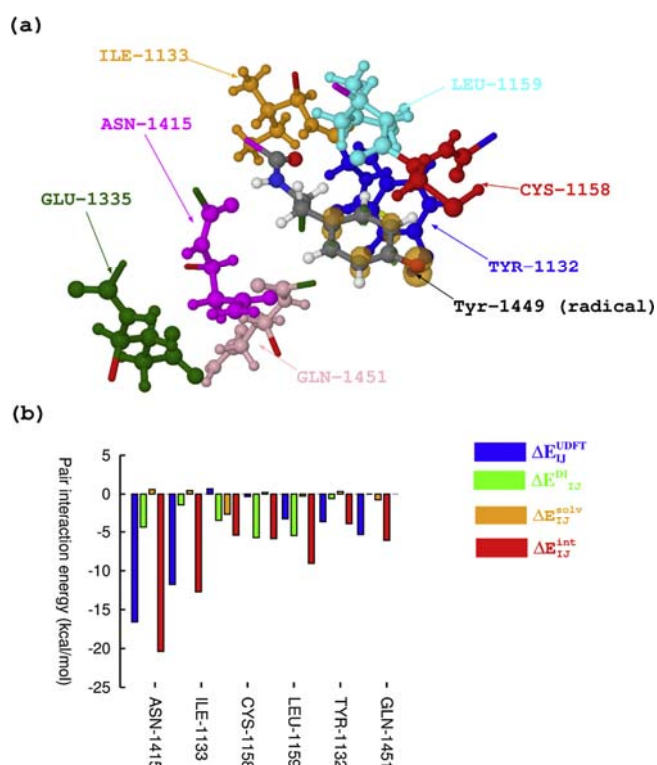
- (a) 実験構造との比較 (RMSD 0.834 Å)
- (b) IR と Raman 分光 (LC-BLYP)

【結論】

FMO-DFT を拡張して、巨大系に応用した。プログラムは GAMESS-US で無償公開されている。

参照

- [1] S.Tanaka, Y.Mochizuki, Y.Komeiji, Y.Okiyama, K.Fukuzawa, Phys.Chem.Chem.Phys.16 (2014)10310.
- [2] <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>
- [3] S.-I. Sugiki, N. Kurita, Y. Sengoku, H. Sekino, Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 611; D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 120 (2004) 6832-6840.
- [4] K.R.Brorsen, F.Zahariev, H.Nakata, D.G.Fedorov, M.S.Gordon, J.Chem.Theory Comput. 2014 (10) 5297.
- [5] H. Nakata, D. G. Fedorov, F. Zahariev, M. W. Schmidt, K. Kitaura, M. S. Gordon, S. Nakamura, J. Chem. Phys. 142 (2015) 124101.
- [6] H. Nakata, D. G. Fedorov, T. Nagata, S. Yokojima, K. Ogata, K. Kitaura, S. Nakamura, J. Chem. Phys. 137 (2012) 044110.
- [7] H. Nakata, D. G. Fedorov, K. Kitaura, S. Nakamura, Chem. Phys. Lett. 635 (2015) 86.
- [8] Y. Nishimoto, D. G. Fedorov, S. Irle, J. Chem. Theory Comput. 10 (2014) 4801.



ラジカル化 ribonucleotide reductase (2X0X)

- (a) スピン密度
- (b) Tyr-1449 との相互作用 (UB3LYP/PCM)

FMO 計算プログラム ABINIT-MP のものづくり分野への展開

(立教大・理¹, 東大・生産研²) 望月祐志^{1,2}

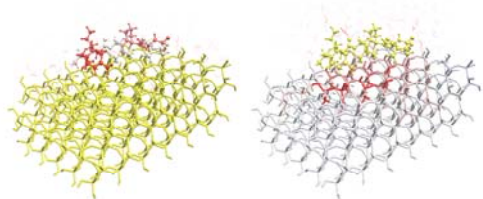
“ABINIT-MP based FMO calculations applied to manufacturing fields”

(Rikkyo Univ., Fac. Sci.¹, Univ. Tokyo - IIS²) Yuji Mochizuki^{1,2}

【序】 巨大分子の“分割統合”系の種々の量子化学計算法[1]の中で、フラグメント分子軌道(FMO)法[2-4]は方法論的な発展の多様性と応用事例の豊かさの点で、最も成功している手法の一つであろう。プログラムとしては、産総研の Fedorov 氏らが手掛けている GAMESS[1,3]が機能豊富でメジャーな存在ではあるが、私共が自主開発している ABINIT-MP[2,4,5]や長崎大の石川氏による PAICS[6]もある。FMO 計算では、フラグメント間相互作用エネルギー等の解析に有用な情報が得られるので、タンパク質-リガンド複合系などを対象に創薬や生物物理のバイオ系分野で主に使われてきた[2-4]。しかし最近では、ナノバイオ・非バイオ系のものづくり分野への適用も図られつつある。今回の講演では、ABINIT-MP を使った私共の事例を紹介させていただく。

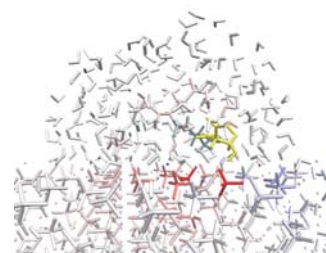
【ABINIT-MP の現況】 東大生産研のサイト[5]でダウンロード可能な Ver.7[4]では、独自の 4 体展開による FMO4 法[7]に一つの特徴がある。FMO4 では、リガンドの官能基単位毎、アミノ酸の主鎖/側鎖単位での分割による空間解像度の高い相互作用解析[4]が行える。固体系(有バンドギャップ)を扱う場合、GAMESS では分極に制約を課した AFO [8]で行うが、ABINIT-MP では FMO4 によって低次展開と同様に計算する。種々の工夫により、FMO4 の FMO2 に対する相対コストは最大で 10 倍程度で済む。また、専用 GUI の BioStationViewer が提供されており、フラグメント情報などの入力データのセットアップ、ならびに結果の相互作用エネルギー(IFIE)の可視的な理解が容易に出来るのは、システムを利用する上でのアピールポイントであろう。

【無機固体表面とペプチドの相互作用解析例】 最初の例は、シリカ(およびチタニア)に特異的に吸着する人造ペプチド RKLPDA の解析[9]である。シリカ側は $\text{Si}_{257}\text{O}_{618}\text{H}_{208}$ のクラスターモデル(85 個のフラグメントに分割)で、古典力場計算に基づいてペプチドと水和水を組み合わせた。この複合系



に対して FMO4-MP2/6-31G 法を適用し、相互作用エネルギーや電荷移動量などを評価した。左図は可視化した IFIE で、左側はペプチド側の安定化エネルギーを赤色で表示しており、荷電した Arg1(=R)や Asp5(=D)の寄与が大きいことが分かる。一方、右側のシリカ側はペプチドの近接領域が安定化している様子が見てとれる。

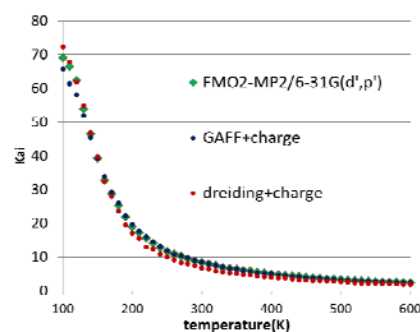
次に、歯や骨の主成分であるヒドロキシアパタイトと ESQES の相互作用解析[10]について記す。こちらの例では、 $4 \times 4 \times 2$ の超格子(総原子数は 1408 個)の結晶に対してペプチドを水和条件下で吸着させ、構造揺らぎを考慮するために古典分子動力学計算によって 30 個のサンプル構造群を調製し、FMO4-MP2/6-31G(d)計算を行った。解析の結果、右上図に示すように Ser5 (末端の S) がヒドロキシアパタイト表面への固着に効いて



いることが分かった(主にリン酸からの電荷移動)。他方で、Ser2 は二次的な役割に過ぎず、表面との位置関係によって働きに差があることも示された。また、荷電した Glu1(先頭の E)と Glu4 は静電的な安定化を与えることが明らかになった。こうした残基毎の役割は、30 サンプルを通じての統計的な議論でも変わらない。

【分子固体系など】 GAMESS による応用計算が先行しており、色素分子の固体の励起エネルギー評価[11]、環状ナノリボンの構造予測[12]、イオン液体での相互作用解析[13]、ポリマー形成の過程のモデリング[14]などが報告されている。今後の発展が期待される分野であり、キャッチアップとはなるが、分子固体などで ABINIT-MP を使った試みも始めつつある。

【粗視化シミュレーションとの連携】 OCTA[15]は高分子系の汎用シミュレーションシステムであり、DPD[16]などの粗視化シミュレーションが可能である。DPD では、セグメント間の有効相互作用(接触エネルギー)は χ パラメータ[17]によって記述され、通常は経験的な古典力場に基づいて見積もられる。しかし、分極や電荷移動が本質的な系では信頼性が低下することが問題となっている。そこで、FMO 計算から得られる IFIE を用いて χ パラメータを求めるプロトコルを試行している。右図は、古典モデルが妥当な結果を与えるニトロベンゼン-nヘキサン系の χ 値を FMO2-MP2/6-31G(d',p') レベルで評価した例であり、数値的な再現は良好であることが分かる[18]。



【ABINIT-MP のソース共有のためのコンソーシアム】 これまでは、Intel Xeon 系の Ver. 7 バイナリを東大サイトからフリーでダウンロード可能[5]とし、また「京」でも Ver.6+をライブラリとして提供させていただいている。しかし、修正 CIS(D)法による励起エネルギーの算定、CC などの高次相関法[4]は未だ公開が出来ていないのと、利用する手持ちの計算機環境によってはソースコードを所望される場合もある。現在、産官学を交えたコンソーシアム的な組織で ABINIT-MP のソース共有を行い、ものづくり分野への対応強化など継続的な開発と保守を図っていくための準備を進めている。このコンソーシアムの立上げは、2015 年度内を予定している。

【謝辞】 ご紹介した研究は、福澤薫、加藤幸一郎、塚本貴志、沖山佳生、渡邊千鶴、田中成典、小沢拓、大畠広介の諸氏(敬称略)との共同作業の成果である。また、「HPCI 戦略プログラム 分野4」と「フラッグシップ・2020 プロジェクト 課題⑥」、「立教大学 SFR」から支援を受けている。

【文献】 [1] M. S. Gordon et al., *Chem. Rev.* **112** (2012) 632. [2] "The Fragment Molecular Orbital Method: Practical Applications to Large Molecular Systems", (2009, CRC). [3] D. G. Fedorov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 7562. [4] S. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [5] <<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/software/>>. [6] T. Ishikawa et al. *J. Comp. Chem.* **30** (2009) 2594. [7] T. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **523** (2012) 128. [8] D. G. Fedorov et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11808. [9] Okiyama et al., *Chem. Phys. Lett.* **566** (2013) 25. [10] K. Kato et al., *Chem. Phys. Lett.* **629** (2015) 58. [11] H. Fukunaga et., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 10887. [12] P. Avramov et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2003. [13] E. I. Izgorodina, et al., *Chem. Comm.* **48** (2012) 1493. [14] H. Nakata et al., *Theor. Chem. Acc.* **133** (2014) 1477. [15] <<http://www.octa.jp/>>. [16] R. D. Groot et al., *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4423. [17] C. F. Fan et al., *Macromolecules* **25** (1992) 3667. [18] 本討論会 3P042 を参照。

2E08

Photoactive Yellow Protein に現れる H/D 同位体効果の理論的解析

(1 広島大院・情報, 2 横浜市大院・生命ナノ)

○ 兼松 佑典,^{1,2} 鷹野 優,¹ 立川 仁典²

Theoretical analysis of H/D isotope effects on Photoactive Yellow Protein

(1 Grad. Sch. Info., HCU, 2 Grad. Sch. Nanobio., YCU)

○ Y. Kanematsu,^{1,2} Y. Takano,¹ and M. Tachikawa²

【序】 Photoactive Yellow Protein (PYP)は近年最も注目を集めている光センサータンパク質の一つである。活性サイト内に存在する発色団の *p*-coumaric acid (pCA)と Glu46, Tyr42 が水素結合を形成しており、これらの水素結合が PYP の機能発現に際して重要な役割を担うと考えられている。これまでに結晶構造と NMR 化学シフトについて実験・理論両面から解析されており[1-4]、それらの結果を基に、i) 近傍の Arg52 が脱プロトン化していれば Glu46 は pCA と低障壁水素結合を形成し、OH 結合長の特異的な伸長をもたらしかねないこと、そして ii) 水溶液中では Arg52 は自発的にプロトン化し、Glu46 と pCA の間には（特異的でない）一般的な水素結合が形成されることが提唱されている[4]。本研究ではいくつかのモデル系について、NMR 化学シフトと UV/Vis スペクトルに現れる H/D 同位体効果を計算し、得られた値を実験値と比較することで上記提唱内容の妥当性を検証した。

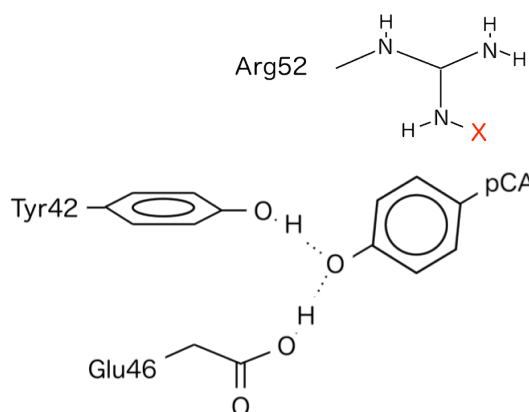


図 1. PYP 活性サイト内の水素結合。
本研究では図中 X で示した部位に
プロトンが付いているモデル(p)と
付いていないモデル(dp)をそれぞれ
検討した。

【計算方法】 従来の計算手法では原子核の量子効果の取り込みに膨大な計算コストを要するため、タンパク質の様な大規模系の NMR 等の分光物性値に現れる H/D 同位体効果を求めることは実質的に不可能である。そこで本研究では原子核の量子効果を効率的に取り込むことのできる量子化学計算手法である多成分系密度汎関数法[5,6]を、大規模系の計算効率化の手段である ONIOM 法と組み合わせ、ONIOM(MC_QM:MM)を開発し、これを用いた理論解析を行った。汎関数として CAM-B3LYP を、電子の基底関数系として 6-31+G(d,p)を採用した。水素結合内の水素原子核には先行研究[7]で軌道指数を最適化した 1s-ガウス型基底関数を割り当て、量子的に取り扱った。また、計算効率化のために ONIOM 法を採用し、活性サイト周辺

の残基 (Ile31, Tyr42, Glu46, Thr50, Arg52, Cys69, pCA) のみを量子化学レベルで取り扱い、その他の残基は Amber 力場で取り扱った。さらに溶媒水は分極連続体モデル (PCM) で取り扱った。核磁気遮蔽定数の計算のために Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO)法を、UV/Vis スペクトル計算のために時間依存密度汎関数法 (TDDFT) をそれぞれ採用した。核磁気遮蔽定数計算は野生型 (WT) の PYP のみを対象とし、UV/Vis 計算では野生型に加え Glu46 を Gln に変えた変異型 (E46Q) の計算も行った。

【結果と考察】 表 1 に重水素置換していない PYP の 2 つの水素結合中水素の重水素化による同位体シフト (Δ Glu46, Δ Tyr42) の計算値と実験値を示す。ここで計算値は Arg52 を脱プロトン化したモデル(dp)とプロトン化したモデル(p)についての結果をそれぞれ示している。表より、Arg52 のプロトン化の有無によって同位体シフトの値は大きく異なることが分かる。

また実験値と計算値との比較により、Arg52 がプロトン化しているモデルの方が実験値により近い値を与えていることが分かる。すなわち本計算によって、溶液 NMR の実験環境下において PYP の活性部位にある Arg52 がプロトン化していることを支持する結果が得られた。

表 2 に野生型と変位型の PYP の UV/Vis スペクトルに対する H/D 同位体効果の計算値と実験値を示す。表より、相対誤差が 50%を下回る範囲で実験値と計算値が一致しており、これまで理論解析事例がほとんどない UV/Vis の H/D 同位体効果も NMR 同位体シフトと同様に、同位体置換による水素結合周りの微小な構造変化によって説明

付けられ得ることが示された。また 2 種のモデル計算値を比較すると、Arg52 がプロトン化しているモデルの方が実験値により近い値を与えることが確認された。

発表当日は構造パラメータの実験値と各モデルについての計算値との比較検討結果についても併せて報告するとともに、低障壁水素結合の存立する条件に関して議論する。

表 1. PYP 活性サイト内の水素結合に関連する NMR の H/D 同位体シフト (Δ Tyr42, Δ Glu46) の計算値 (Arg52 が脱プロトン化したモデル(dp)とプロトン化したモデル(p)) と実験値 [ppm]

		Δ Tyr42	Δ Glu46
計算値	dp	-0.28	-0.27
	p	-0.18	-0.17
実験値[2]		-0.21	-0.19

表 2. 野生型(WT)および変位型 (E46Q) PYP の UV/Vis スペクトルに現れる H/D 同位体効果の計算値と実験値 [nm]

		WT	E46Q
計算値	dp	1.03	1.24
	p	1.51	1.15
実験値[7]		1.8	1.0

[1] Yamaguchi et al., PNAS 106, 440 (2009) [2] Sigala et al., PNAS 106, 9232 (2009) [3] Saito et al., PNAS 109, 167 (2012) [4] Nadal-Ferret et al., JACS 136, 3542 (2014) [5] M. Tachikawa et al., Chem. Phys. Lett. 290, 437 (1998) [6] Y. Kanematsu et al., J. Chem. Phys. 141, 185101 (2014)[7] S. Kaledhonkar et al., Biophys. J. 105, 2577 (2013)

分子シミュレーションによる光捕集アンテナ中の
色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎの導出と解析

(琉大理¹, 分子研², 総研大³)

○東 雅大¹, 斉藤 真司^{2,3}

Analysis of Excitation Energies and Their Fluctuations of Pigments
in Light-Harvesting Antennas with Molecular Simulation

(University of the Ryukyus¹, Institute for Molecular Science², SOKENDAI³)

Masahiro Higashi¹, Shinji Saito^{2,3}

光合成系で吸収された光エネルギーは、光捕集アンテナと呼ばれるタンパク質により高速・高効率で反応中心に伝達する。光捕集アンテナの 1 つである Fenna-Matthews-Olson (FMO)タンパクは、最も原始的で構造が単純であるため、古くから実験・理論の両面で広く研究されてきた(例えば Cheng and Fleming, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 60, 241)。FMO タンパクは内部に色素バクテリオクロロフィル *a* を 7 つ含む。この近接した 7 つの色素が相互作用することで、図 1 のように色素 1 や色素 6 で受け取ったエネルギーが励起エネルギー移動(EET)により色素 3 へ伝わると考えられている。一般的に EET の速度は色素の励起エネルギーの揺らぎが小さ過ぎても大き過ぎても低下するが、この EET の速度は数 ps 以下で量子効率ほぼ 100%と非常に高速・高効率であり、タンパク質は色素の励起エネルギーの揺らぎを最適化していると考えられている。しかし、このように複雑に相関している系について、タンパク質の微細な構造や揺らぎの役割を実験結果だけから理解することは難しい。一方、理論計算においても、タンパク質の構造や揺らぎの役割の解析には、従来の手法では非常に多くの構造で高コストな量子化学計算を行わなければならない、世界最高クラスの京コンピュータを用いてもほぼ不可能である。そこで本研究では、色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを効率的に解析可能な手法(Molecular Mechanics with Shepard Interpolation Correction, MMSIC 法)を開発し、その手法を用いて FMO タンパク中の異なる環境に置かれたクロロフィル色素の励起エネルギーの大きさと揺らぎを解析した。

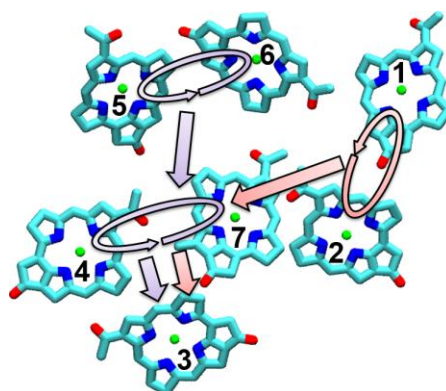


図 1 : FMO タンパクにおける励起エネルギー移動

MMSIC 法は、EE-MCMM 法(M. Higashi and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 790)を応用したもので、分子力場と修正 Shepard 内挿法を組み合わせることで、僅かな量子化学計算の結果から大域的なポテンシャル関数を高精度・低コストに生成する。また、FMO タンパク中では色素の励起エネルギーが密集して揺らいでいるため、量子化学計算手法の精度が重要となるが、我々が開発した様々な溶媒中におけるバクテリオクロロフィル *a* の吸収エネルギーや再配向エネ

ルギーを正しく記述可能な量子化学計算手法(M. Higashi et al., *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 10906)を用いた。この2つの手法を組み合わせる分子動力学(MD)シミュレーションを効率的に行うことで、FMO タンパク中の7つの色素の励起エネルギーの大きさ並びに揺らぎを解析した。

まず、QM/MM 法によりいくつかの参照点で Hessian 計算を行い、その情報を基に MMSIC 法で基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー関数を作成した。必要な参照点の数と MD シミュレーション中の平均誤差を表1に示す。必要な参照点の数は、周囲に水分子が多く構造揺らぎの大きい色素2のみ7点だったが、それ以外の色素では3点以下と非常に少なかった。また、MD シミュレーション中のポテンシャルエネルギーや励起エネルギーの平均誤差は非常に小さく、タンパク質との相互作用で重要な静電相互作用エネルギーの誤差はさらに小さかった。また、MMSIC 法は従来の計算より100万倍速く、長時間のMDシミュレーションを可能にしている。

表1：必要な参照点の数と MD シミュレーション中のポテンシャルエネルギー(静電相互作用エネルギー)の平均誤差 (kcal/mol)

Site	N ^{MMSIC}	E(S ₀)	E(S ₁)	dE
1	3	1.0 (0.3)	1.3 (0.3)	0.4 (0.0)
2	7	1.1 (0.6)	1.5 (0.7)	0.5 (0.1)
3	1	1.0 (0.3)	1.1 (0.3)	0.4 (0.1)
4	1	1.1 (0.5)	1.4 (0.5)	0.4 (0.0)
5	3	1.0 (0.2)	1.3 (0.3)	0.5 (0.1)
6	2	1.2 (0.4)	1.5 (0.4)	0.4 (0.1)
7	2	0.9 (0.3)	1.0 (0.3)	0.5 (0.0)

MDシミュレーションから得られたFMOタンパク中の7つの色素の励起エネルギーの分布は図2のようになった。各色素の励起エネルギーの大きさは、実験スペクトルから予測されるものとほぼ一致した。図3に励起エネルギーの揺らぎの大きさを表す Spectral Density を示す。Spectral Density は7つの色素のうち色素3だけ実験的に測定されているが、シミュレーションによってよく再現された。また、7つの色素の中で励起エネルギーの大きい色素2と色素5の揺らぎが他の5つと大きく異なることを明らかにした。さらに、この2つの色素の揺らぎの大きさが異なる要因を解析した。色素5については、色素周辺のタンパク質により色素のアセチル基が歪み、揺らぎが大きくなっているためと分かった。また色素2については、色素周囲の極性の高い環境により基底状態と励起状態の双極子モーメントの差が増幅されており、周囲の残基との相互作用が大きいためと明らかにした。

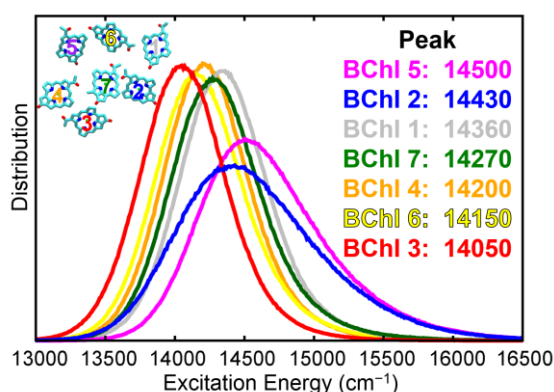


図2：各色素の励起エネルギーの分布

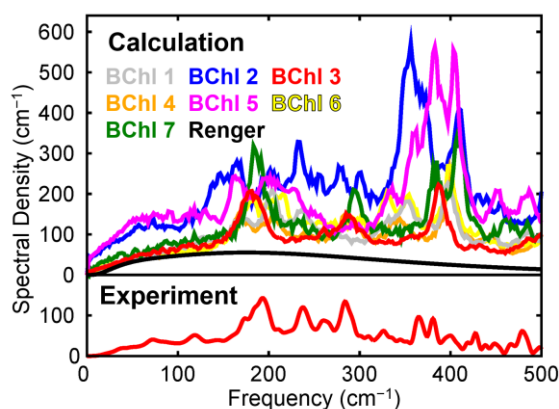


図3：各色素の Spectral Density

モデル二本鎖 DNA における鎖切断過程の電荷・エネルギー移動解析

(東北大院理¹、東北大多元研²) ○菱沼直樹¹、菅野学¹、木野康志¹、秋山公男²、河野裕彦¹

Charge and energy transfer analysis of strand break processes in model duplex DNAs

(Dept. Chem., Grad. Sch. Sci., Tohoku Univ.¹; IMRAM, Tohoku Univ.²)

○Naoki Hishinuma¹, Manabu Kanno¹, Yasushi Kino¹, Kimio Akiyama², Hirohiko Kono¹

【序論】 DNA は生物の遺伝を行うだけでなく、細胞分裂時に正しく複製されることで細胞間の遺伝情報を共有する重要な物質である。放射線を DNA に照射すると鎖が切断され、塩基配列が正しく転写されず、発ガンなどの人体への悪影響を与えることが知られている。現在、放射線による DNA 鎖切断の機構への関心は以前にも増して高まっており、特に、分子科学的なアプローチからの解明が必要とされている。

これまでは、近紫外線をマトリックス（プロトン供与体）に照射して、オリゴデオキシヌクレオチド（短い DNA 一本鎖）の塩基をプロトン化させた場合、糖—塩基間の CN 結合と糖—リン酸基間の CO 結合が切れるという実験結果（図 1）が報告されている[2]。また、放射性物質の壊変や X 線による DNA 鎖の切断数は、実験によって鎖 1 箇所の切断に 100 eV 程度のエネルギーを要するとの報告もある[1]。しかし、本来 DNA は 2 本の鎖が螺旋状に巻き付いた構造（二重螺旋構造）をとっており、その鎖切断過程における分子論的機構は未解明である。これは放射線の影響を科学的に議論する上で障害になっており、早急に解明する必要がある。

DNA の性質を調べる足がかりとして、少数の塩基対をリンカーで架橋することで、小規模ながら二重螺旋構造をもつ様々なモデル DNA が合成されてきた[3]。本研究では、DNA の一部分が放射線から高い熱エネルギーを得たという状況設定の下、扱いやすい短鎖モデル DNA の化学反応動力学計算を行い、DNA 鎖切断過程の探索を行った。

【モデル・手法】 本研究で用いたモデル DNA の構造を図 2 に示す。このモデルは hexaethylene glycol をリンカーとして用いている。手始めに 4 つのアデニン—チミン塩基対のみからなるモデル DNA を対象とした。電子状態計算には、密度汎関数法に近い精度で高速計算が可能、かつ電荷の揺らぎを考慮できる Self-consistent charge 密度汎関数強束縛(SCC-DFTB)法[4]を用

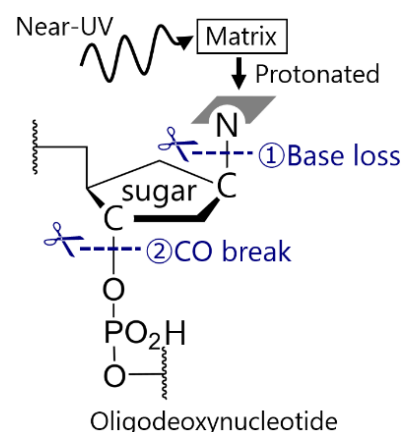


図 1 MALDI/TOF MS による 1 本鎖 DNA の鎖切断に至る過程。

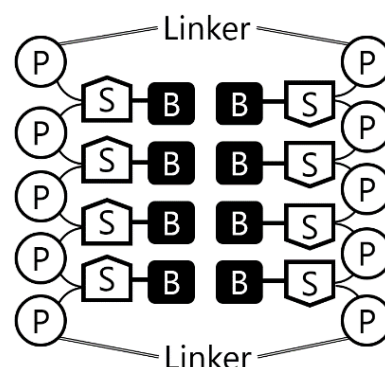


図 2 4 塩基対で構成されるモデル DNA の構造。
B = 核酸塩基、S = 糖、
P = リン酸基
Linker = hexaethylene glycol

いた。構造最適化したモデル DNA に対し、リンカー以外の部分へ 1 原子当たり $0.3 \sim 0.4$ eV の熱エネルギーが最初に与えられたとして、動力学計算を行った。得られた鎖切断の素過程を Mulliken 電荷と振動エネルギー移動の観点から解析した。なお、エネルギー移動の解析には、分子の全ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを各構成原子に分配する手法（原子分割エネルギー法）を用いた。これによって、各原子が持つエネルギーを定量化し、反応素過程に関わる原子や原子団のエネルギー変化を追跡することが可能となる。

【結果と考察】 動力学計算の結果からアデニン側の鎖はほとんど切れず、鎖切断はチミン側で起こりやすいことが判明した。多くの場合、糖からリン酸基への水素移動を引き金としてチミン塩基の脱離が起こり、後に糖とリン酸基との間で鎖が切断する（図 3）。2 本鎖モデル DNA においてもプロトン化されたオリゴデオキシヌクレオチドと同様の切断過程が得られた。この一連の過程は初期時刻から 10 ピコ秒程度のオーダーで進行した。

水素移動と塩基脱離が起こる際の Mulliken 電荷の時間変化の一例を図 4 に示した。糖—塩基間の C-N 結合が伸長し始め、水素（電荷+0.25）の移動に加えて電子（約 0.4 個分）がリン酸基から糖へ移動する。さらに、電子が糖から塩基へ流入して塩基脱離を引き起こしていることがわかった。次に、鎖切断（糖—リン酸基間の C-O 結合解離）過程における電荷とエネルギー変化の一例を図 5 に示した。切断に関与する C と O が電子とエネルギーを集めていることがわかる。さらに、切断部分を含む糖+リン酸基の電荷やエネルギーも同調して変化しており、他のヌクレオチドからの電子・エネルギー供与が切断を引き起こしていることが明らかになった。

- [1] J. E. Cleaver, G. H. Thomas and H. J. Burki, *Science* **177**, 996 (1972).
 [2] L. Zhu, G. R. Parr, M. C. Fitzgerald, C. M. Nelson and L. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6048 (1995).
 [3] M. McCullagh, L. Zhang, A. H. Karaba, H. Zhu, G. C. Schatz and F. D. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11415 (2008).
 [4] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

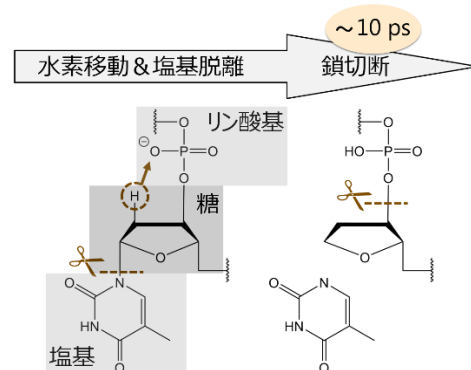


図 3 チミン側の鎖切断における主要な過程。

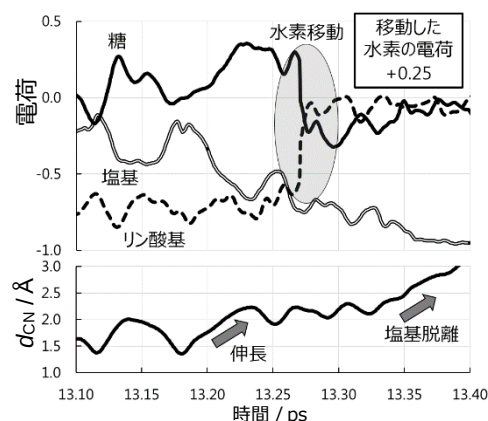


図 4 水素移動と塩基脱離時における電荷の変化（上段）及び糖と塩基を結ぶ C-N 結合長（下段）の変化。

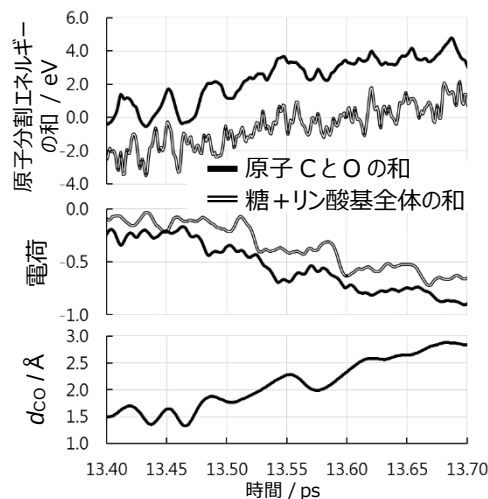


図 5 鎖切断時における CO と糖+リン酸基全体のエネルギー（上段）と電荷（中段）の変化。下段は C-O 結合長の変化。