

差密度行列解析法による post-HF 計算の解析

(高度情報科学技術研究機構 (RIST)) ○山木大輔

Analysis method using natural orbitals of difference density matrix
for post-Hartree-Fock results

(Research Organization for Information Science and Technology (RIST)) ○Daisuke Yamaki

【序】 計算機の発展により電子状態計算の対象分子はどんどん巨大化している。こういった分子の比較や解析には、分子軌道等の微小な差異を一つ一つ比較する方法は事実上実行不可能である。この事態を解決するため、我々は電子状態の変化のみを抽出し、最小限の情報を可視化できる差密度行列解析法を提案してきた。この解析法は密度汎関数法・Hartree-Fock(HF)法などによる、単一行列式関数由来の密度行列間の比較・解析に適している。しかしながら、電子状態計算の精度や信頼性を高めるために post-HF 法は多く利用されており、その結果の解析の重要性・必要性も高い。本研究では、前回発表した差密度行列の自然軌道を利用した解析法の、post-HF 法向けの拡張を示す。ここでは、この改善した解析法を、水分子二量体と孤立水分子の比較等に適用し、改善した方法の有用性を議論する。

【従来の差密度行列解析】 2つの異なる分子（対象分子1と基準分子0）を比較するため、次式の一電子縮約密度行列の差 $\Delta\rho$ の自然軌道 $|i\rangle$ と固有値 λ_i を利用する¹。

$$\Delta\rho = \rho^1 - \rho^0 = \sum \lambda_i |i\rangle\langle i| \quad (1)$$

従来の解析法では、固有値 λ_i に基づき、解析に重要な活性成分と重要でない非相互作用成分に分割する。固有値 $\lambda_i \approx \pm 1$ の自然軌道は非相互作用成分 $\rho_{\text{non-interact(old)}}$ として除去し、残りの自然軌道を活性成分 $\Delta\rho_{\text{active}}$ として解析に利用する。この活性成分について、絶対値 $|\lambda_i|$ の大きい主要な自然軌道から解析することにより、最小限の軌道の可視化により電子状態の比較ができる。しかしながら、post-HF 法由来の密度行列の場合、閉殻分子でも電子相関効果の励起による小さい固有値成分 ($|\lambda_i| \ll 1$) を多く含む。従来法では、この小さい固有値成分の除去ができず、活性成分にノイズとして紛れ込む。これは、小さい電子状態変化の解析の際、問題となる。

【非相互作用成分の抽出の改善】 改善法では非相互作用成分の抽出を、元の分子の密度行列で一旦規格化した後に行う。まずは、 $\Delta\rho$ を正負の固有値成分 $\Delta\rho = \rho^+ - \rho^-$ に分割する。正の成分 ρ^+ については、次のように分子1の密度行列 ρ^1 で規格化し固有値分解する。

¹ D. Yamaki, Mol. Phys. **113**, 342 (2015). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2014.951702>)

$$\rho_{norm}^+ = (\rho^1)^{-1/2} \cdot \rho^+ \cdot (\rho^1)^{-1/2} = \sum \mu_j |j^+\rangle \langle j^+| \quad (2)$$

上記の固有値分解から、 $\rho^1 \rightarrow \Delta\rho$ の変化に対し不活性な、固有値 $\mu_j = 1$ の成分 ($\rho_{\mu_j=1}^+$ とする) を抽出する。抽出後、上記の規格化の逆変換を行い、分子 1 に関する非相互作用成分を得る。

$$\rho_{non-interact(new)}^+ = (\rho^1)^{1/2} \cdot \rho_{\mu_j=1}^+ \cdot (\rho^1)^{1/2} \quad (3)$$

負の成分 ρ^- から分子 0 に関する非相互作用成分も同様に抽出し、新しい改善法の非相互作用成分 $\rho_{non-interact(new)} = \rho_{non-interact(new)}^+ - \rho_{non-interact(new)}^-$ を得る。この改善法における活性成分 $\Delta\rho_{active} = \Delta\rho - \rho_{non-interact(new)}$ は、通常、元の $\Delta\rho$ と固有値・自然軌道を共有しないため、改めて対角化する必要がある。また、この改善法は、単一行列式関数由来の密度行列に対しては、従来法と同一の結果を与える。

【水分子の水素結合による変化の解析への応用】 応用例として、水分子二量体と孤立水分子の比較の解析を示す。これは、孤立水分子が別の水分子からの水素結合を受け入れたときの変化であり、非常に小さい電子状態変化の解析である。電子状態（密度行列）の計算には post-HF 法の代表として CCSD 法を利用した。

図 1 に従来法による、 $\Delta\rho_{active}$ の主要な自然軌道 ($\lambda > 0.005$) を示す。正の固有値の軌道が優勢であり、図 1 (b) の固有値 $\lambda = +0.013$, $+0.007$ の軌道など、電子相関効果による小さい固有値成分とみられる成分が多く混入している。これは、この系の電子状態の変化が、最大の寄与 (図 1 (a)) でも $|\lambda| = 0.06$ と小さく、ノイズの寄与に匹敵しているからである。

図 2 は、改善法による主要な自然軌道 ($\lambda > 0.005$) を示す。正負のバランスが改善しており、結果的に正負の固有値は、ほぼ 1 対 1 対応している。これらの軌道対は、水素結合の生成 (図 2 (a)) や、その影響による僅かな分子内電子移動 (図 2 (b), (c)) の電子状態変化を示している。以上から、この改善法により、post-HF の結果でも電子状態変化の精密な解析が可能であることを示すことができた。

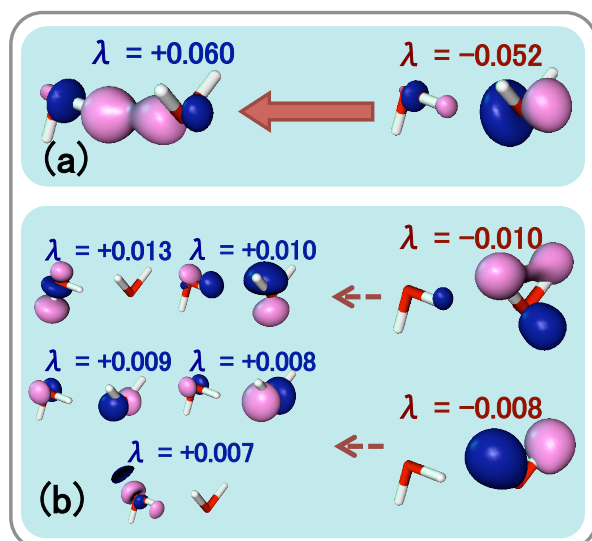


図 1 従来法による $\Delta\rho_{active}$ の主要な自然軌道

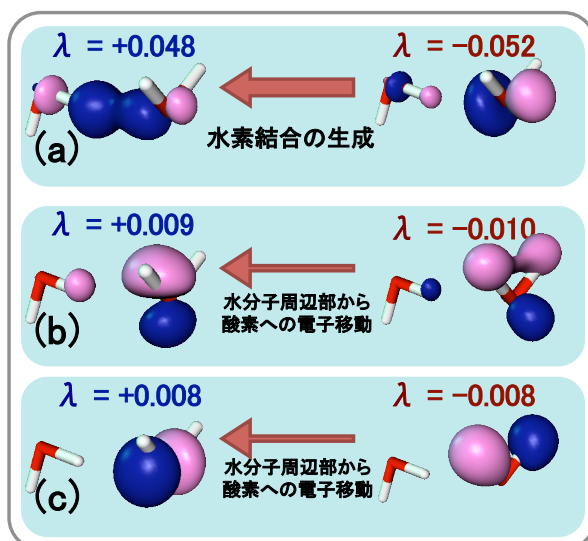


図 2 改善法による $\Delta\rho_{active}$ の主要な自然軌道

Theoretical study of the chemical reaction by the ONIOM-MD method with the consideration
of the thermal motion

(Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 我々は、ONIOM 法と分子動力学法を統合したプログラムを開発し¹⁾、露に熱振動を考慮した化学反応の解析を行っている。これまで新たな環境の効果を指摘し、また反応の描像が従来の固定観念とは異なることを示してきた。熱振動を考慮することで化学反応に関する新たな知見が得られ、化学反応の新境地が開拓される可能性が大きい。

求核置換反応に、よく知られた S_N2 反応がある。三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態 $[Cl\cdots CH_3\cdots Cl]$ を経由し反応は 1 段階で進行する。一方、Si 原子上で求核置換反応が起こる場合は、反応途中の TBP 構造 $[Cl\cdots SiH_3\cdots Cl]$ は平衡構造として存在し(図 1)、反応は 2 段階で進行する²⁾。本研究では、Si 原子上での求核置換反応について、溶媒効果を考慮し、量子化学計算だけでは得られない情報を得るために ONIOM-MD 法により解析を行った。

【計算方法】 反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は B3LYP/cc-pVTZ レベルで行い、反応座標は IRC 計算により確認した。エネルギープロファイルの傾向は、より高い B3LYP/aug-cc-pVQZ や CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルでも変わらないことが分かった。また、構造やエネルギープロファイルは、HF/3-21G* レベルでも再現されることから、ONIOM-MD 計算のエネルギーは、HF/3-21G* レベルで計算した。ONIOM-MD シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。水溶媒は、基質分子の Si 原子から半径 20 Å に水分子をランダムに配置し(図 2)用意した。水分子には TIP3P 力場パラメータを用いた。

【結果と考察】 Si 原子の場合、Cl の求核攻撃は全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の方が確率的に優位である。したがって、 TBP_{trans} は TBP_{cis} よりも 15.8 kcal/mol 安定であるが、まず TBP_{cis} が生成し、その後、エネルギー的に安定な TBP_{trans} に異性化すると考えられる(図 1)。しかしながら、 TBP_{trans} 中間体から Cl が解離する過程において、 TBP_{cis} を経由するの量子化学計算では判別することはできない。そこで QM-MD 計算を行った。 TBP_{cis} 出発のシミュレーショ

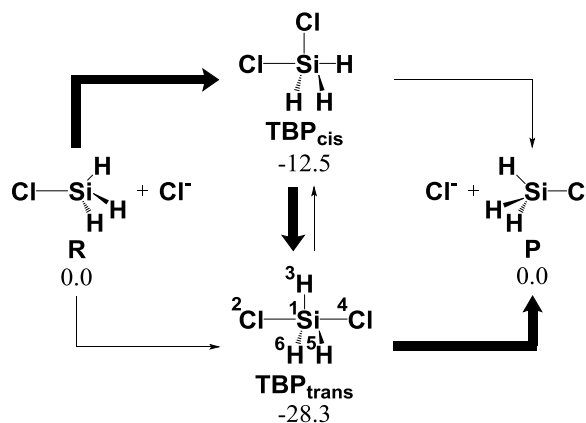


図 1. Si 原子上での求核置換反応の反応経路と HF/3-21G* レベルでの相対エネルギー (kcal/mol)

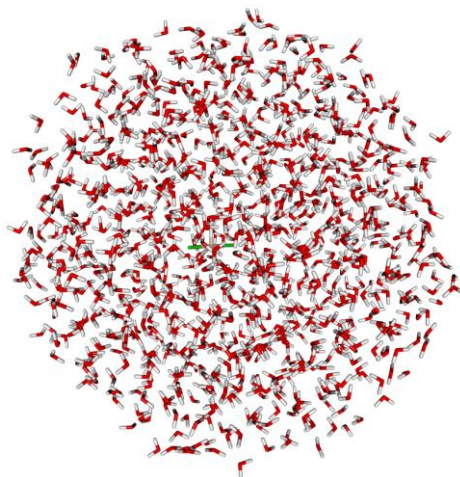


図 2. TBP_{trans} の Si 原子から半径 20 Å 以内に配置した水溶媒

ンを行った結果、**TBP_{cis}**と**TBP_{trans}**の間で異性化を繰り返し、最終的には**TBP_{trans}**からCl⁻の解離が起こることが分かった。分子の運動エネルギーの分布を調べたところ、運動エネルギーは、**TBP_{cis}**ではH原子に集中するが、一方、**TBP_{trans}**ではClに集中することが分かった。**TBP_{cis}**と**TBP_{trans}**との間で異性化が起こるとそれにしたがって運動エネルギーの分布も変化した。このことが**TBP_{cis}**を経由せず**TBP_{trans}**からCl⁻の解離が起こる大きな理由であると考えられる³⁾。

水溶媒を考慮して**TBP_{trans}**のONIOM-MDシミュレーションを行った結果、ポテンシャルエネルギーの揺らぎは、水溶媒の熱振動によって著しく大きくなり反応し易い状態になっていることが分かった(図3)^{4,7)}。また、その揺らぎが定期的にさらに大きくなり、その際、基質のSi原子から5 Å以内の水分子の数が増加していることが分かった。したがって、水溶媒全体が揺らいだ際、局所的に水分子の数が増えることがあり、そのために基質のポテンシャルエネルギーが高くなると考えられる。また、水分子が局所的に密集すると2つのSi-Clの振動が大きくなることが分かった(図4)。また、**TBP_{cis}**から**TBP_{trans}**への異性化と**TBP_{trans}**からのCl⁻の解離においても反応前に基質の周囲に水分子が密集することが確認され、それによって、基質の運動エネルギーや基質に働く力が増加することが分かった。このことが反応を容易にしていると考えられる。詳細は当日発表する。

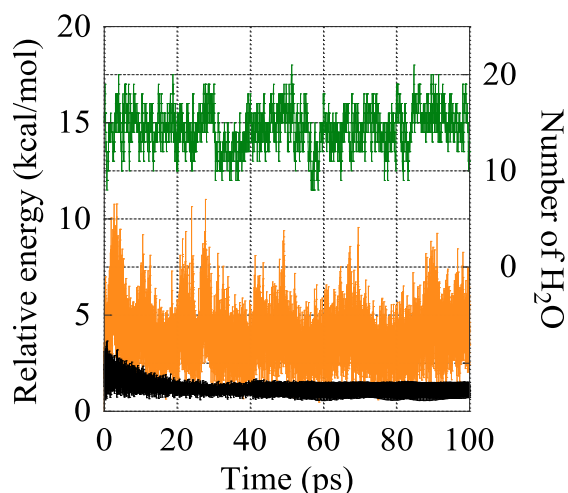


図3. 300 Kにおける**TBP_{trans}**のポテンシャルエネルギーの経時変化. 黒色：気相中、橙色：水溶媒中、緑色：水溶媒中のSi原子から5 Å以内の水分子の数。

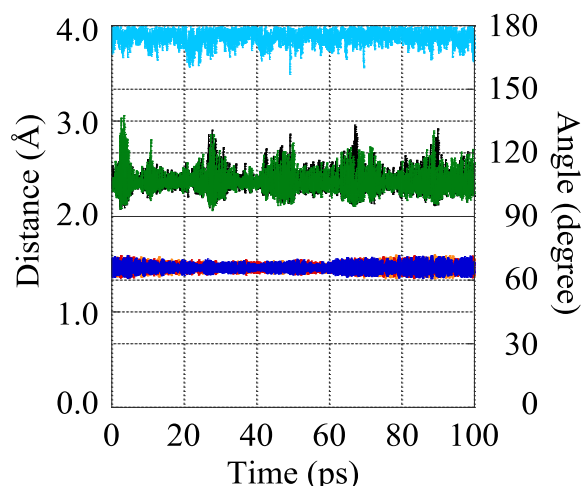


図4. 300 Kにおける水溶媒中での**TBP_{trans}**の構造パラメータの経時変化. 黒色：d(1-2), 橙色：d(1-3), 緑色：d(1-4), 赤色：d(1-5), 青色：d(1-6), 水色：∠2-1-4 (図1参照)。

【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) 渡邊、佐野、松原、第5回分子科学討論会、3P094、2011年9月、札幌。
- 3) 松原、第8回分子科学討論会、1P110、2014年9月、東広島。
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 5) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- 6) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 7) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

シクロパラフェニレンの芳香族性

(信州大院・総合工¹、明治薬大²) ○森川 大¹、野村 泰志¹、溝口 則幸²

Aromaticity of cycloparaphenylene

(Shinshu Univ.¹, Meiji Pharmaceutical Univ.²)○Dai Morikawa¹, Yasushi Nomura¹, Noriyuki Mizoguchi²

【序論】

シクロパラフェニレン(CPP)はベンゼン環がリング状に繋がった共役系分子であり、アームチェア型のカーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)の部分構造である。近年、Taubertら[1]や鳥海、内山ら[2]はNICS計算を用いたCPPの面内芳香族性の解析から、中性種のCPPは面内芳香族性を持たないが、ジカチオン種やジアニオン種は面内芳香族性を有するという興味深い性質を報告している。そこで我々はこのCPPの芳香族性について、トポロジカル共鳴エネルギー(topological resonance energy: TRE) [3]と符号付きケクレ構造の代数和(algebraic structure count: ASC) [4]、HOMO-LUMO gap (ヒュッケル MO レベル)を用い、トポロジ的な観点から検討を行った。

【計算】

TRE はヒュッケル π 電子エネルギーとそれに対応する参照構造の π 電子エネルギーの差であり、値が正の場合は芳香族的、負の場合は反芳香族的、0の場合は非芳香族的となる。なお、異なるサイズの分子を比較する為に、指標としては π 電子一個あたりのTREであるREPE(resonance energy per electron)を用いた。

ASCとは、符号をつけたケクレ構造の代数和であり、分子の化学反応性や安定性の目安となるものである。ケクレ構造の符号は次の様に決定される。任意のケクレ構造に対して正または負の符号をつけた際、奇数個の二重結合を環状に動かす事によって得られるケクレ構造を同符号、それ以外のケクレ構造を異符号とする。こうして得られた正、負、それぞれのケクレ構造の数を $K(+)$ 、 $K(-)$ とした時、ASCは $|K(+)-K(-)|$ で定義される。なお、ベンゼノイド系においてASCの絶対値は特性多項式の定数項の二乗に等しい。

計算対象としては、6員環の数 $[n]$ が2~10までのCPPを用いた他、比較のためオリゴパラフェニレン(OPP)、およびジグザグ型CNTの部分構造であるシクロメタフェニレン(CMP)も同様に計算を行った(図1)。

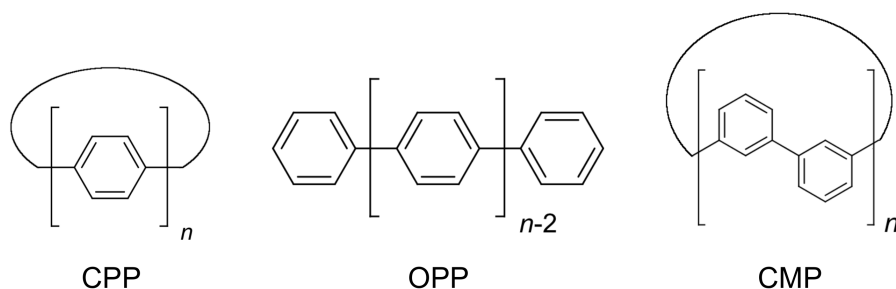


図1. CPP, OPP, CMP の構造

【結果】

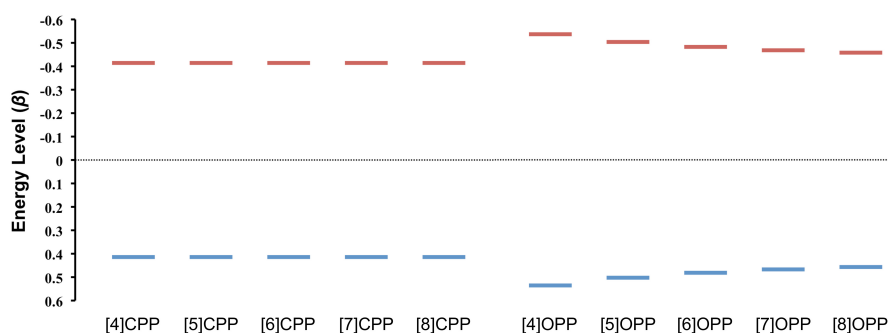


図 2. $[n]$ CPP と $[n]$ OPP の HOMO (青) 及び LUMO (赤) のエネルギー準位
(簡略のためクーロン積分は省略して表記)

n が 4~8 までの $[n]$ CPP と $[n]$ OPP の HOMO 及び LUMO エネルギー準位を図 2 に示す。これから分かる様に CPP の HOMO-LUMO gap は n の値によらず常に等しくなる (0.828β) が、OPP の HOMO-LUMO gap は n の増加と共に単調に減少していき、 0.828β 付近に収束する。なお、CMP については CPP と同様の結果が得られた (1.236β)。

次に CPP、OPP 及び CMP の REPE の結果を図 3 に示す。中性種の場合、CPP、OPP 及び CMP の REPE は 6 員環の数 $[n]$ に関わらず常に正である。このことから CPP、OPP 及び CMP は芳香族的である。これは、Clar's Theory [5] に基づく分類では各々全て fully-benzenoid となる事からも予想できる。しかし、REPE の $[n]$ 依存性は CPP と OPP、CMP で異なると

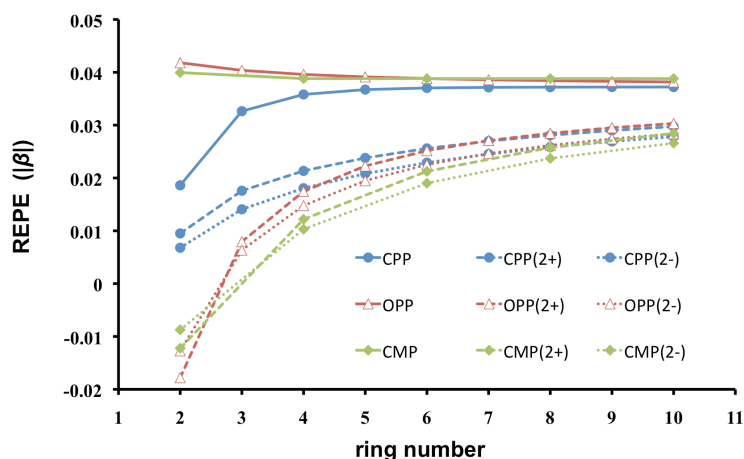


図 3. CPP, OPP, CMP の REPE

いう結果が得られた。 $[n]$ の増加に対して CPP の REPE は単調に増大するのに対し、OPP と CMP の REPE は単調に減少する。ただし、 $[n]$ が 6 以上では両者ともほぼ一定となる。さらに ASC の計算より、CPP は $ASC=SC-2$ となり、OPP と CMP が $ASC=SC$ となる事が分かった。これらのことから、この $[n]$ 依存性の違いが、CPP のみが $4n$ の conjugated circuit を持つために生じたものである事が分かる。

CPP、OPP 及び CMP のジカチオン種、ジアニオン種の REPE は、中性種の REPE より大きく低下するものの、6 員環の数が 3 以上の場合、常に正となる。このことから CPP、OPP、及び CMP のジカチオン種、ジアニオン種も、中性種と同様に芳香族的である事が分かった。

さらに、カイラル型 CNT の部分構造となるリング状共役分子やシクロパラフェニレンアセチレンについても検討を行った結果、CPP と同様の芳香族性を示すものが存在する事が分かった。より詳しい結果については当日報告する。

参考文献

- [1] S. Taubert, D. Sundholm, and F. Pichierri, *J. Org. Chem.* **75**, 5867, (2010).
- [2] N. Toriumi, A. Muranaka, E. Kayahara, S. Yamago, and M. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 82, (2015).
- [3] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750, (1976).
- [4] C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2732, (1969).
- [5] E. Clar, "The Aromatic Sextet", Wiley, (1972).

第一溶媒和殻を QM 領域とする QM/MM 法と
溶液論の結合による溶媒和自由エネルギーの計算

(東北大院・理¹, 京都大学 ESICB²) ○神戸宏之¹、高橋英明*¹、森田明弘^{1,2}

Calculation of solvation free energy using the QM/MM-ER approach

which incorporates the first solvation shell in the QM region

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, ESICB, Kyoto University²)

○Hiroyuki Kanbe¹, Hideaki Takahashi*¹, Akihiro Morita^{1,2}

【序】QM/MM 法とは、溶液や生態系の分子シミュレーションにおいて、反応に関与する部分を量子化学的(QM)に記述し、それ以外の環境を古典力学的(MM)に扱う方法である。この方法の有効性はこれまで多くの計算によって実証されているが、溶質—溶媒間の相互作用が大きい系では、多くの場合定量性のある結果が得られないことが知られている。従って、溶質の第一溶媒和殻内に存在する溶媒分子も QM 的に扱うことが望ましい。しかし、溶質近傍に配置された QM 溶媒分子は、シミュレーションの実行中に溶媒和殻から離脱しバルクへと拡散してしまう。このような不都合な拡散を防ぐために、バイアスポテンシャルを QM 溶媒に付加し、かつ、バイアスの統計量への影響を僅少にするための方法論がこれまでいくつか提案されている[1]。本研究では、1 体のバイアスポテンシャルを用いる QM/MM 法と溶液論を結合することによって溶媒和自由エネルギーを計算する新規な方法を開発し、 H_3O^+ の水への溶媒和自由エネルギー計算に応用したので報告する。

【理論と方法】本研究では、溶質近傍の QM 溶媒が溶質から拡散するのを防ぐために 1 体のバイアスポテンシャルを導入する。また、QM 溶媒の力場と MM 溶媒の力場が一致する極限で溶媒和自由エネルギーへのバイアスの影響が正確に消失する方法として、

$$\Delta\mu_{\text{QM}} = \Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}} + (\Delta\mu_{\text{MM}} - \Delta\mu_{\text{MM}}^{\text{bias}}) \quad (1)$$

を提案する。式(1)の $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ は、第一溶媒和殻の溶媒を QM 分子として記述し、これらに 1 体のバイアスをかけたときの溶質の溶媒和自由エネルギーを表す。一方、 $\Delta\mu_{\text{MM}}^{\text{bias}}$ は第一溶媒和殻の溶媒を MM 分子として扱った時の溶媒和自由エネルギーである。また、 $\Delta\mu_{\text{QM}}$ および $\Delta\mu_{\text{MM}}$ は、どちらもバイアス無しのシミュレーションによる溶媒和自由エネルギーである。式(1)右辺の括弧内は、第一溶媒和殻の古典溶媒にバイアスをかけたことによる自由エネルギーであり、 $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ に対する補正として働く。本研究では、式(1)の右辺の各溶媒和自由エネルギーを QM/MM-ER 法[2]で計算することによって $\Delta\mu_{\text{QM}}$ を算出した。

新規に開発した手法では、第一溶媒和殻の溶媒分子を QM 分子に変化させたことによる自由エネルギーの寄与を QM/MM-ER 法の多体的な寄与 $\delta\mu$ の計算[3]で求め、二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ は従来の方法で計算する。 $\delta\mu$ を計算するために、エネルギー座標として、溶質が平均の電子密度を持つ状態の系から第一溶媒和殻の溶媒分子が QM 溶媒と扱われ、溶媒の配置に応じて溶質の電子密度が揺らぐ系へのエネルギー変化 η を導入する。そして、溶液系、参照系のエネルギー分布関数 $Q(\eta)$, $Q_0(\eta)$ をそれぞれ構築し、 $\delta\mu$ は

$$\delta\mu = \int d\eta W(\eta) \left(k_B T \log \left(\frac{Q(\eta)}{Q_0(\eta)} \right) + \eta \right) \quad (2)$$

によって求められる。式(2)の $W(\eta)$ は規格化された適切な重み関数である。本研究では、QM 溶媒の拡散を防ぐ1体のバイアスポテンシャルとして

$$\Delta V_i^{\text{bias}} = -k_B T \log \frac{1}{1 + \exp\{-\alpha(R - r_i)\}} \quad (3)$$

のフェルミ型のバイアスポテンシャルを用いた。ここで、 R は QM 溶質からの距離で、 α は QM 溶媒にかかるバイアスポテンシャルの形を調整するパラメーターである。 r_i は*i*番目の QM 溶媒分子の溶質からの距離を表す。

計算条件としては、 H_3O^+ を QM 溶質、5 個の H_2O を QM 溶媒として、これらを BLYP 汎関数を用いる実空間グリッド DFT により記述した。QM 系の実空間セルは一辺13.3 Åの立方体とし、各軸方向に 80 個のグリッドを配置した。また、QM 溶媒分子に式(3)の1体のバイアスをかけることによって溶質からの拡散を防いだ。バイアスのパラメーターは $R = 3.5 \text{ \AA}$, $\alpha = 19 \text{ \AA}^{-1}$ に設定した。古典の溶媒分子は 494 個の SPC/E モデルの水で記述し、温度を 300K, 密度は 1.0 g/cm^{-3} とした。

【結果と考察】 図1は、 $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ の多体の寄与である $\delta\mu$ の計算における系のスナップショットである。中心にある溶質分子の H_3O^+ は赤色、QM として扱われる溶媒は青色、MM 溶媒は灰色で表されている。また、表1は式(1)のそれぞれの項をまとめたものである。QM/MM-ER 法によって、式(1)の自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ の中で、溶質周辺の非分極の古典の溶媒分子が QM 分子に変化する際の自由エネルギーは、 -9.2 kcal/mol と得られた。また、補正項である右辺の括弧内の自由エネルギー変化

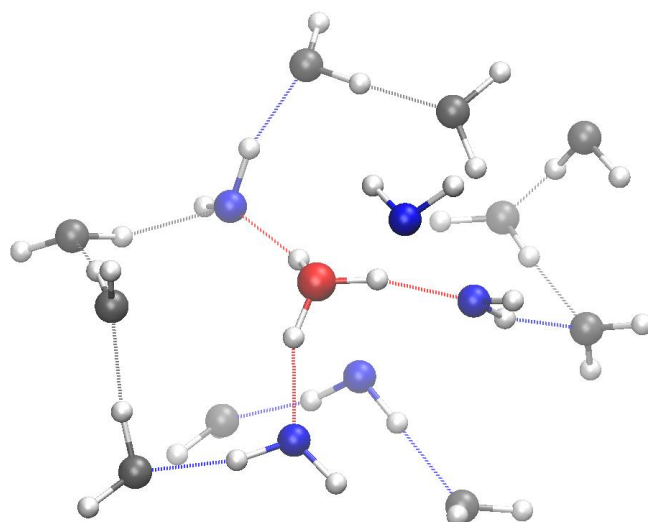


図1 $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ 計算における系のスナップショット
は非常に小さく、 0.03 kcal/mol であった。

結果として、 $\Delta\mu_{\text{QM}}$ は -95.3 kcal/mol となった。(実験値 $= -103.5 \text{ kcal/mol}$)。このように、イオン-双極子相互作用が支配的な溶液の QM/MM 計算においては、第一溶媒和殻の水分子を QM 的に扱うことで劇的な改善が得られることがわかった。

	$\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$	$\Delta\mu_{\text{MM}}$	$\Delta\mu_{\text{MM}}^{\text{bias}}$	$\Delta\mu_{\text{QM}}$	$\Delta\mu_{\text{exp}}$
H_3O^+	-95.3	-86.1	-86.2	-95.3	-103.5

表1 H_3O^+ の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu_{\text{QM}}$ とその分解項 (kcal/mol)

【参考文献】

[1] M. Shiga and M. Masia *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044120 [2] H. Takahashi et al. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3989 [3] H. Takahashi et al. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 214503

インフルエンザウィルスの M2 チャンネルにおける
His37 へのプロトン移動に関する DFT 計算
(三重大院工) ○三谷 昌輝・吉岡 泰規

Density functional study on proton transfer to His37 in M2 channel of influenza virus
(Mie Univ.) ○Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】インフルエンザウィルスの M2 チャンネルはプロトン輸送の機能を担っており、宿主細胞への感染に大きく関与している。図 1 に、A 型インフルエンザウィルスの M2 チャンネルの X 線構造を示す (PDB code: 3LBW) [1]。M2 チャンネルは 4 本鎖から構成されており、膜貫通領域には His37 (His-box) と Trp41 (Trp-basket) が存在する。ウィルス粒子の外側が酸性条件になると M2 チャンネルが活性化され、プロトンが図 1 の上から下に透過していきウィルス粒子の内部に取り込まれる。

X 線構造において、His37 の上部に 6 個の水分子 (Entry cluster)、His37 と Trp41 の間に 2 個の水分子 (Bridging cluster)、Trp41 の下部に 5 個の水分子 (Exit cluster) が観測されている。Entry cluster の上側の 2 つの O 原子は水素結合距離にあり、下側の 4 つの O 原子は、それぞれ、各鎖の Ala34 の O 原子および His37 の $N_{\delta 1}$ 原子と水素結合距離にある。また、Entry cluster の上側の各 O 原子は、それぞれ、下側の 2 つの O 原子とも水素結合距離にある。Bridging cluster の 2 つの O 原子は水素結合距離にあり、それぞれ、C 鎖と D 鎖の His37 よりも A 鎖と B 鎖の His37 に近く、 $N_{\epsilon 2}$ 原子と水素結合距離にある。

プロトンの移動経路は Entry cluster $\rightarrow$ His-box $\rightarrow$ Bridging cluster と考えられているが、移動機構の詳細は不明であり、プロトン移動における His37 の役割について幾つかの提案がなされている。1 つの His37 がプロトン化すると、隣接する 2 つの His が $N_{\epsilon 2}$ -H- $N_{\delta 1}$ で連結した 2 量体を形成し、プロトン移動に関与するという考えと、His37 の 2 量体はプロトン移動に関与しないという考えがある [2, 3]。本研究では、プロトン移動の初期過程である Entry cluster から His37 へのプロトン移動について、密度汎関数計算により構造変化とエネルギー変化を検討した。

【計算】モデル分子は、3LBW の X 線構造を基に構成した。X 線構造から Ala34-Ile35-Leu36-His37-Leu38-Ile39-Leu40-Trp41 の 4 量体を取り出し、末端のペプチド結合を水素原子で終端した。結晶安定化のために導入された Ala は野生型の Gly に置き換え、側鎖はプロトン移動に直接関与しないと考えられるため Ile と Leu は全て Gly に置き換えた。したがって、モデル分子は Gly34-Gly-Gly-His37-Gly-Gly-Gly-Trp41 の 4 量体であり、水分子は Entry cluster および Bridging cluster の 8 個を考慮した。

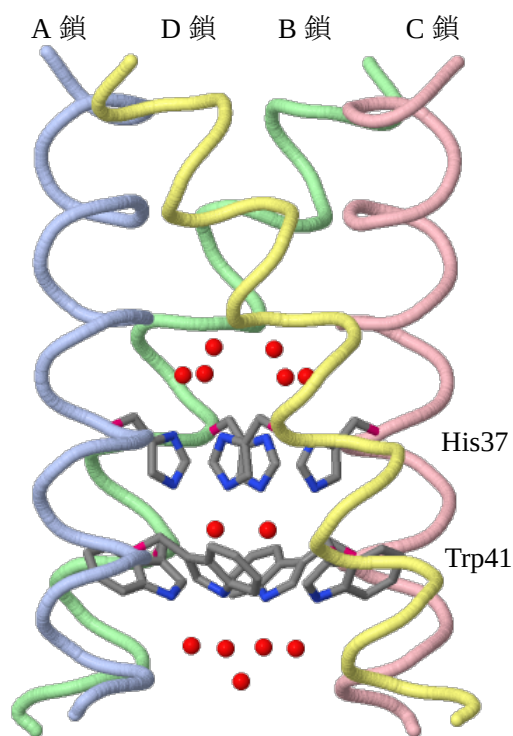


図 1. A 型インフルエンザウィルスの M2 チャンネルの X 線構造 (PDB code: 3LBW)

プロトンは、Entry cluster の上側の 2 つの水分子から、Entry cluster の下側の 4 つの水分子を経由して、His37 まで移動する。Entry cluster の上側の 2 つの水分子を W1 および W2 とし、Bridging cluster の 2 つの水分子を W3 および W4 とする。各鎖の His37 を His_A, His_B, His_C, His_D とし、各鎖の His37 と水素結合する Entry cluster の下側の 4 つの水分子を W_A, W_B, W_C, W_D とする。

プロトン移動前の構造として、W1 がプロトン化した構造 W1H⁺-W2 および W2 がプロトン化した構造 W1-H⁺W2 を検討した。プロトン移動の経路は、W1 → W_A → His_A と W1 → W_D → His_D および W2 → W_B → His_B と W2 → W_C → His_C の経路が可能であり、プロトン移動後の構造として各経路でプロトンが移動した構造を検討した。

W3 と W4 は、それぞれ、O(W3)-HN_{e2}(His_A) と O(W4)-HN_{e2}(His_B) の水素結合を形成していると仮定し、W3 の H 原子と W4 の O 原子が水素結合する構造 H(W3)-O(W4) および W3 の O 原子と W4 の H 原子が水素結合する構造 O(W3)-H(W4) を検討した。

密度汎関数計算には B3LYP 汎関数を用い、基底関数には 6-31G* を適用した。構造最適化は、各アミノ酸主鎖の原子 (N, C_α, C) を X 線構造の位置に固定して実行した。

【結果】W1 または W2 がプロトン化した、プロトン移動前の安定構造の相対エネルギーを表 1 に示す。なお、Bridging cluster が H(W3)-O(W4) の構造では、W2 がプロトン化した安定構造は得られなかった。W3 の H 原子と W4 の O 原子が水素結合する構造の **1a** よりも、W3 の O 原子と W4 の H 原子が水素結合する構造の **1b**, **1c** が安定である。

表 1. プロトン移動前の安定構造の全エネルギーと相対エネルギー

モデル	Entry cluster	Bridging cluster	E_{tot} (Hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
1a	W1H ⁺ -W2	H(W3)-O(W4)	-9937.797765	1.2
1b	W1H ⁺ -W2	O(W3)-H(W4)	-9937.799499	0.1
1c	W1-H ⁺ W2	O(W3)-H(W4)	-9937.799608	0.0

1a, **1b**, **1c** の各構造からプロトンが His37 まで移動した、プロトン移動後の安定構造の相対エネルギーを表 2 に示す。C 鎖または D 鎖の His37 がプロトン化した構造の **2b**, **2d**, **2f** よりも、A 鎖または B 鎖の His37 がプロトン化した構造の **2a**, **2c**, **2e** が安定である。

表 2. プロトン移動後の安定構造の全エネルギーと相対エネルギー

モデル	プロトン移動前	His37	E_{tot} (Hartree)	E_{rel} (kcal/mol)
2a	1a	H ⁺ N _{δ1} (His _A)	-9937.801328	0.8
2b	1a	H ⁺ N _{δ1} (His _D)	-9937.798488	2.6
2c	1b	H ⁺ N _{δ1} (His _A)	-9937.799892	1.7
2d	1b	H ⁺ N _{δ1} (His _D)	-9937.797402	3.3
2e	1c	H ⁺ N _{δ1} (His _B)	-9937.802667	0.0
2f	1c	H ⁺ N _{δ1} (His _C)	-9937.799463	2.0

プロトン移動によるエネルギー変化は、**2a** で 2.2 kcal/mol、**2b** で 0.5 kcal/mol、**2c** で 0.2 kcal/mol、**2e** で 1.9 kcal/mol の安定化であり、**2d** で 1.3 kcal/mol、**2f** で 0.1 kcal/mol の不安定化である。

結果の詳細は、発表当日に報告する。

[1] R. Acharya et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 15075-15080 (2010).

[2] J. Wang et al., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **21**, 68-80 (2011).

[3] T. E. DeCoursey et al., *J. R. Soc. Interface*, **11**, 20130799 (2014).

QM/MM 法による溶質分子の電子密度揺らぎにおける軌道間の相関の解析

(東北大院・理¹、京都大学 ESICB²) ○鈴岡大樹¹、高橋英明*¹、森田明弘^{1,2}QM/MM study of the orbital correlations occurring in
the electron density fluctuation in solutes(Tohoku Univ.¹, ESICB Kyoto Univ.²) ○Daiki Suzuoka¹, Hideaki Takahashi*¹, Akihiro Morita^{1,2}

【はじめに】 溶液系や生体系において、溶質分子の電子密度揺らぎによる安定化は、溶媒和自由エネルギーや化学反応に伴う自由エネルギー変化に対して重要な寄与を与えることが知られている。例えば、酵素反応では、基質複合体の形成に伴って基質分子の電荷分極を強く誘起して反応の活性化エネルギーを低くすることが、酵素が行う本質的な働きの一つであると言われている。従って、電子密度揺らぎに伴う自由エネルギー変化の解析は、凝縮系の反応解析において重要な情報を与えることが期待される。

溶媒分子の作る静電場に応答して分極する溶質の電子密度を考慮するためには、凝縮系の膨大な数の自由度を扱いながら、同時に電子状態計算を実行できる QM/MM 法に基づいた方法論が不可欠である。我々は、電子密度揺らぎの自由エネルギー変化を解析する目的で、溶質の分極エネルギーを Kohn-Sham 軌道の寄与に分割し、これらの相関行列を QM/MM 計算を用いて構築した。この行列を解析することにより、溶質の占有軌道のセットを、強い相関を持って分極する軌道の組に分割することが可能である。本研究では、エチレンやベンゼンなどの π 電子系の水和過程に対してこれを適用し、 π 軌道と σ 軌道の相関を解析すると共に、水合自由エネルギーをこれらの軌道の組の寄与に分割した。

【理論と方法】 QM/MM 法の電子状態計算において溶媒の作る静電場を摂動とした一体の摂動論を導入すると、電子のエネルギー E は次のように摂動展開される[1, 2]。

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (1)$$

摂動展開を二次で打ち切れば、電荷分極に起因するエネルギー変化(分極エネルギー)は二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ で表される。摂動論の枠組みでは、 $E^{(2)}$ は軌道 i の寄与 η_i の和に分割できる。即ち、

$$E^{(2)} = \sum_i^{\text{occ}} \eta_i \quad (2)$$

式(2)において、occ. は占有軌道を表す。この分割により、占有軌道 i の分極エネルギー η_i の分布関数 ρ_i を導入する。ここで、溶質の電子密度が気相中電子密度 n_0 に固定された参照系から、溶媒の構造に依存して分極するような溶液系に変化する過程を考える。これら二つの系間のエネルギー変化 δV は、分極エネルギー $E^{(2)}$ と等しい。従って、 δV もまた各軌道の寄与 $\{\delta V_i\}$ に分割可能である ($\delta V_i = \eta_i$)。参照系から溶液系へ変化する際の軌道 j のエネルギー変化 δV_j が軌道 i のエネルギー分布に及ぼす影響 $\delta \rho_i$ は、線形応答の範囲で相関行列 χ_{ij} を用いて、

$$\frac{\delta \rho_i(\eta_i)}{\delta V_j(\eta_j)} = -\beta \chi_{ij}(\eta_i, \eta_j) \quad (3)$$

と表される。ここで、 β はボルツマン定数と絶対温度の積の逆数である。軌道の組 (i, j) について定義される相関行列 χ_{ij} は、二つの軌道 i と j の分極エネルギーの相関を表す関数となっている。ある軌道 i のエネルギー分布関数の変化 $\delta \rho_i$ は、全ての占有軌道からの寄与を足し合わせることで計算される。相関行列 χ_{ij} は次の式によって定義され、参照系の QM/MM シミュレーションを用いて構築できる。

$$\chi_{ij}(\eta_i, \eta_j) = \langle \hat{\rho}_i(\eta_i) \hat{\rho}_j(\eta_j) \rangle_0 - \rho_{0,i}(\eta_i) \rho_{0,j}(\eta_j) \quad (4)$$

ここで、 $\hat{\rho}_i$ は瞬間的なエネルギー分布関数であり、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す。下添字の 0 は参照系を表し、参照系の情報のみから相関行列が構築できることがわかる。本研究では、相関行列 χ_{ij} の二乗平均平方根を用いて、軌道 i, j 間の相関の大きさ C_{ij} を評価した。

π 電子の密度揺らぎによる自由エネルギー $\delta\mu_\pi$ は、QM/MM-ER 法[3]により次の汎関数により計算した。 σ 電子についても同様である。

$$\delta\mu_\pi = -\beta^{-1} \int d\eta_\pi \left[\left(\rho_\pi(\eta_\pi) - \rho_{0,\pi}(\eta_\pi) \right) + \beta \omega_\pi(\eta_\pi) \rho_\pi(\eta_\pi) - \beta \int_0^1 d\lambda \omega_\pi(\eta_\pi; \lambda) \left(\rho_\pi(\eta_\pi) - \rho_{0,\pi}(\eta_\pi) \right) \right] \quad (5)$$

式(5)において、 λ は参照系($\lambda=0$)と溶液系($\lambda=1$)をつなぐカップリングパラメータである。また、 ω_π は溶質-溶媒間ポテンシャルの平均力の間接項と呼ばれる関数であり、溶液系と参照系における π 軌道のエネルギー分布関数 ρ_π 及び $\rho_{0,\pi}$ から構築できる。 ω_π の定義は、 χ を用いて表すと、

$$\omega_\pi(\eta_\pi) = -\beta^{-1} \ln \left(\frac{\rho_\pi(\eta_\pi)}{\rho_{0,\pi}(\eta_\pi)} \right) - \eta_\pi \approx \frac{1}{\rho_{0,\pi}(\eta_\pi)} \left[\int d\eta'_\pi \chi_{\pi\pi}(\eta_\pi, \eta'_\pi) \eta'_\pi + \int d\eta'_\sigma \chi_{\pi\sigma}(\eta_\pi, \eta'_\sigma) \eta'_\sigma \right] - \eta_\pi \quad (6)$$

となる。式(6)において、対数を $\delta\rho_\pi$ についてべき級数展開し、その一次までを考慮した。 π - σ 間の相関が小さければ、 ω_π において π 軌道の自己相関 $\chi_{\pi\pi}$ が主要項となる。式(5)から、エネルギー分布関数 ρ_π , $\rho_{0,\pi}$ を QM/MM シミュレーションによって構築すれば自由エネルギー計算が実行できる。

【計算条件】 本研究では、エチレン及びベンゼンを溶質として、電子状態計算に摂動論を導入した QM/MM 法を用いて相関関数を構築した。溶媒の作る平均外場を含むハミルトニアンを非摂動系とし、溶質の電子状態は実空間グリッドを基底とした Kohn-Sham の DFT 法によって決定した。交換相関エネルギーは BLYP 汎関数を採用した。QM セルは各軸方向に 64 個のグリッドを配置した一辺 9.7 Å の立方体とした。溶質の Lennard-Jones 相互作用は、エチレン及びベンゼンに対してそれぞれ OPLS-AA, GROMOS43A1 モデルの値を用いた。溶媒は約 500 個の SPC/E モデルの水分子で構成した。時間発展は 1 fs/step とし、300 K、1.0 g/cm³ の NVT アンサンブルとした。

【結果と考察】 エチレンの軌道間の相関の解析結果を図 1 に示す。エチレンの 6 つの占有軌道のうち、6 番目の軌道だけが π 軌道である。図 1 から、2 番目を除いた 4 つの σ 軌道と π 軌道との相関は、 σ - σ 間の相関に比べて小さく、 π 軌道と σ 軌道がほとんど独立に揺らいでいることが確かめられた。この結果に基づき、溶液系において時間に依存して電子密度が揺らぐことに起因する自由エネルギー変化 $\delta\mu$ を、 π 軌道と σ 軌道のそれぞれの寄与 $\delta\mu_\pi$, $\delta\mu_\sigma$ に分割した。式(5)により、 $\delta\mu_\pi$ と $\delta\mu_\sigma$ はそれぞれ -0.23, -0.21 kcal/mol と求められた。また、エチレンの全水和自由エネルギー $\Delta\mu$ は 1.9 kcal/mol と得られた。ベンゼンについて同様の計算を行うと、 $\delta\mu_\pi$, $\delta\mu_\sigma$ 及び $\Delta\mu$ はそれぞれ -0.94, -0.35 及び -0.47 kcal/mol となった。

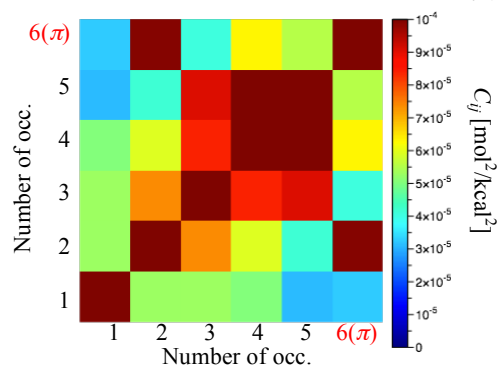


図 1. エチレンの軌道間の相関

このように、数の少ない π 軌道が σ 軌道と同等もしくは 2 倍以上の寄与をしていることから、空間的に大きく広がる π 軌道が外場に応答して分極することが、 π 電子系の水和において重要な役割を果たしていることが確かめられた。

この方法論は、エネルギー座標や参照系の定義を変えることによって、軌道間以外の相関についても解析可能である。発表では、本方法をベンゼンに適用した結果及び、異なる定義による相関解析の方法について議論する。

【参考文献】 [1] H. Takahashi*, D. Suzuoka, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 11, 1181 (2015). [2] D. Suzuoka, H. Takahashi*, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 140, 134111 (2014). [3] H. Takahashi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 136, 214503 (2012).

ジピリジルアミン三核錯体の電子構造：

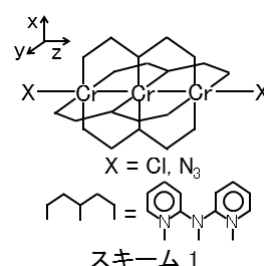
三中心多重金属結合の多参照性電子状態

(1. 京大福井謙一研セ, 2. 北大触セ) ○中垣雅之¹, 中谷直輝², 長谷川淳也², 榊茂好¹Electronic structure of trimetallic complexes of dipyridylamine:
Muliti-reference character of trimetallic metal-metal multiple bond.

(1. FIFC, Kyoto University 2. CRC, Hokkaido University)

○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Jun-ya Hasegawa², Shigeyoshi Sakaki¹

【緒言】ジピリジルアミン(dpa)を配位子とする錯体は、金属-金属結合を有する二核及び三核錯体として広く研究されている(スキーム 1)。Cr(II)の三核錯体は axial 位の配位子の違いにより、Cl 錯体では 2 つの Cr-Cr 結合が等価な対称構造が¹、N₃錯体では一方が長くもう一方が短い非対称構造が²報告されている。このことから三核錯体における金属結合は多中心結合であり、その結合性や電子・スピン状態は二核錯体とは大きく異なると考えられる。また過去の多くの二核錯体の研究で多重金属結合における多参照性の重要性が報告されてきたが、三核錯体の研究例は密度汎関数法によるものが主であり、多参照性計算による理論研究は行われておらず、電子状態の理解が十分でない。



本研究では、多参照理論に基づいた高精度計算法である DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いて多中心多重金属結合を有する錯体の電子状態の解明を試みた。

【計算法】構造最適化には DFT(B3PW91)法と CASPT2 法を用い、分子軌道の生成には通常の CASSCF 法を、エネルギー計算には DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いた。また局在化軌道(LMO)を用いた CASCI 法によりスピン分布に関する解析を行った。CASSCF の active space には空軌道である d_{x²-y²} 軌道を除く d 軌道(12 電子 12 軌道)を用いた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。予備的 CASPT2 計算ではその他の原子には 6-31G を、それ以外の計算では cc-pVDZ を用いた。

【結果及び考察】DFT 法による構造最適化を行った結果、Cl 錯体、N₃錯体の双方で 2 つの Cr-Cr 結合長の長さが等しい対称な安定構造が得られた。その結合長はそれぞれ 2.464Å 及び 2.461Å であり、対称構造を持つ Cl 錯体の実験値 2.365Å よりも約 0.1Å 長い。Cl 錯体において Cr-Cr 結合長を変化させたポテンシャル曲線を図 1 に示す。DMRG-CASSCF 法では DFT 法よりも結合長が過大評価されたが、DMRG-CASPT2 法では 2.41Å 付近で極小になり、実験値に近い結果が得られた。N₃錯体について 2 つの Cr-Cr 結合長の差を変数としたポテンシャルを図 2 に示す。いずれの計算法においても 2 つの金属結合間距離の相違が大きくなるに従いエネルギーの単調な不安定化が見られ、実験結果を再現することはできなかった。しかし DMRG-CASPT2 法では他の計算法に比べエネルギーの不安定化が半分以下であり、実

験値の構造は対称構造よりも僅かに(2.0kcal/mol)不安定であるにすぎない。

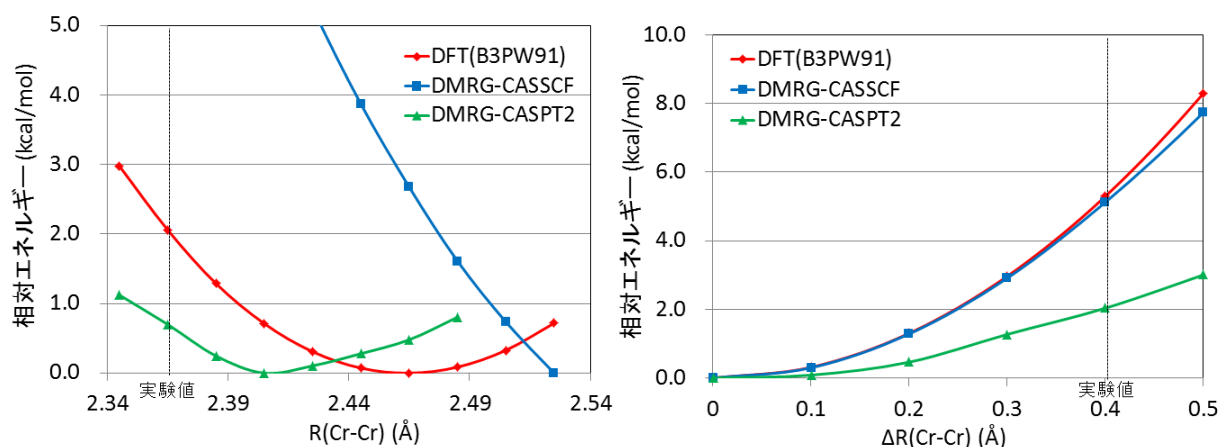


図 1. Cr-Cr 結合長に対するポテンシャル曲線。図 2. Cr-Cr 結合長の非対称ポテンシャル曲線。

Cl 錯体の基底状態である 5 重項状態の CASSCF 自然軌道を図 3 に示す。二核錯体と同様に σ 型と δ 型が 1 つ、 π 型が 2 つの計 4 つの結合性軌道を有する。典型的な二核錯体、 $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ の結合性軌道の占有数は、 σ が 1.65、2 つの π が 1.55、 δ が 1.16 であり、三核錯体の占有数との相違は π 型で最も大きい。また三核錯体では二核錯体とは異なり、中心の Cr 原子の軌道を含まない非結合性軌道が 4 つ存在する。非対称構造ではこれらの非結合性軌道の代わりに、結合長の長い側の末端の Cr 原子に局在化した d 軌道が自然軌道として得られる。局在化軌道を用いた CASSCF 法を行い、対称構造における各金属原子のスピンドensityを求めたところ、末端の Cr 原子は 3.27 のスピンを、中央 Cr 原子は末端 Cr とは逆向きスピン 2.54 をもち、系全体として 5 重項をとる。これらの値は二核錯体の反結合性軌道の占有数から見積もられるラジカル性(2.09)よりも相当程度大きい。

現在、基底関数や active space を増やしたより高精度な DMRG-CASPT2 法を検討中である。また当日は Mo 錯体との比較についても報告する。

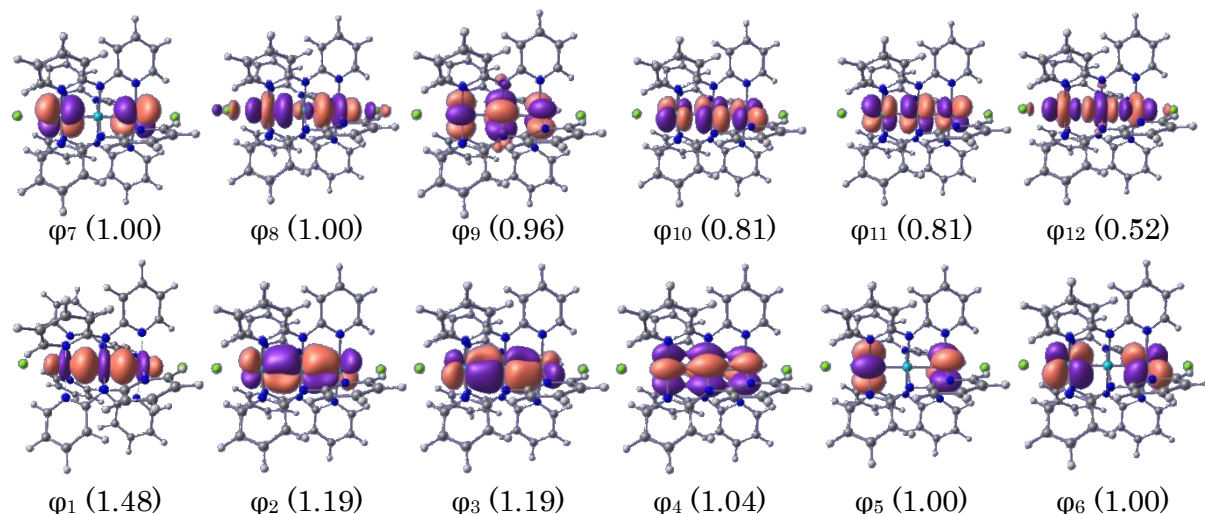


図 3. 対称構造の $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ の CASSCF 自然軌道。括弧内は占有数を表す。

[1] F. A. Cotton et al., J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 10223.

[2] Y. Turov, J. F. Berry, Dalton Trans., **2012**, *41*, 8153.

非縮退基底状態における波動関数 node の発現機構
(室蘭工大) ○太田勝久

Nodes of wave functions in non-degenerated ground states
(Muroran Institute of Tech.) ○Katsuhisa Ohta

[1] 序: Sturm-Liouville 型微分方程式の解の独立性から、1 次元系定常状態シュレディンガー方程式の非縮退基底状態波動関数は nodeless であることが数学的に¹、また一般多次元系では Cohen-Feynman による物理的直観^{2,3}に基づいて証明されている。しかしその反例として 1 次元水素原子の基底状態解において波動関数に node が出現する事も議論されている⁴。また量子化学 LCAO-HF 計算による数値的研究 (STO-3G, 6-31G, DZV/ Li₂, F₂)⁵においても、内殻を主とする最低エネルギー分子軌道に node が出現している。内殻軌道における node の出現自体は化学的には trivial な現象とも捉えられるが、多次元量子力学系における非縮退基底状態での波動関数 node 発現例の 1 つと理解すると興味深い。本研究ではこれら多次元波動関数に node が出現する機構を理論的に明らかにし、また素朴な物理的直観による証明の破綻理由も明らかにする。

[2] Cohen-Feynman による物理的直観による証明^{2,3}: Fig. 1(a) の様に node が存在する波動関数 Ψ を考える。今、この Ψ を node の位置 (★) で座標軸に対して反転させる Fig. 1(b)。新しく出来た波動関数においても $(\nabla\Psi)^2$, Ψ^2 は不変であるのでエネルギー期待値は同じである。そこで、node 位置で局所的に波動関数の smoothing Fig. 1(c) を行うと、運動エネルギーが減少し、変分的によりエネルギーの低い波動関数を作成できる。従って基底状態波動関数は nodeless となる。

[3] 非縮退基底状態における波動関数 node の発現機構: LCAO-HF 計算による数値的研究で出現した波動関数 node は、以下に示す様に多電子効果や変分パラメータに起因するものではなかった。

[3-1] LCAO-HF 量子化学計算における波動関数 node の発現解析: 等核 2 原子分子 1 電子系波動関数を $\sigma = \frac{|a\rangle+|b\rangle}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}$, $\sigma^* = \frac{|a\rangle-|b\rangle}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}$ と構成する。この時、基底間の重なり積分 S_{ab} の 1 次のオーダーまでで、 $\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_{\sigma} \approx -2(H_{ab} - S_{ab}H_{aa})$ が成立する。従って、一般に基底関数系 $|a\rangle$, $|b\rangle$ の局所性が $\left|\frac{H_{ab}}{S_{ab}}\right| < |H_{aa}|$ と相互作用を凌駕するほど大きい場合は (超局所性)、基底状態波動関数に node が出現しうる。また、系の対称性 ($D_{\infty h}$) が必須条件で無いことも容易に示せる。

[3-2] Cohen-Feynman による物理的直観による証明の破綻: 今、簡単な 1 次元 Gauss 基底展開での波動関数 $\Psi_{\sigma}(x) = c_{\sigma}e^{-\alpha(x-A)^2} + c_{\sigma^*}e^{-\alpha(x+A)^2}$, $\Psi_{\sigma^*}(x) = c_{\sigma^*}e^{-\alpha(x-A)^2} - c_{\sigma}e^{-\alpha(x+A)^2}$ という解析的モデルを用いて、基底状態における node の出現を検討する。まず Local energy $\mathcal{E}_{\sigma}^{Loc}(x) := \frac{\hat{H}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\Psi_{\sigma}(x)} = \frac{\hat{T}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\Psi_{\sigma}(x)} + \hat{V}(x)$ を用いた解析では、ポテンシャル項 $V(x) = \left(-\frac{Z}{|x-A|} - \frac{Z}{|x+A|}\right)$ 部分はキャンセルして運動エネルギー項の差のみとなり $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Loc}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Loc}(x) \propto \left(\frac{x}{e^{-2\alpha(x-A)^2} - e^{-2\alpha(x+A)^2}}\right) > 0$ 。従ってエネルギー反転は生じない。しかし Energy density analysis では、 $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Eden}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Eden}(x) = \frac{\Psi_{\sigma^*}(x)\hat{H}(x)\Psi_{\sigma^*}(x)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_{\sigma^*}^2(x)dx} - \frac{\Psi_{\sigma}(x)\hat{H}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_{\sigma}^2(x)dx}$

にポテンシャル項の差も残存する。その結果を Fig. 2 の $\rho_{\sigma^*}(x) - \rho_{\sigma}(x)$ と共に Fig. 3 に示した。超局所性 ($\alpha = \text{ALP} = 1.0, 2.0, 3.0$) を持つ系では、Fig. 1(c) の様に node 近傍 ($x = 0$) で若干の density 増加 $\delta\rho$ を伴った smoothing により運動エネルギーを減少させても、特異点 ($x = \pm A$) 近傍では $(-\delta\rho) \times V(x)$ でポテンシャルエネルギーの急激な増大を伴い、結果的に全エネルギー期待値は増大する。従って、特異点等の超局所性を持った系では非縮退基底状態の波動関数に node が出現し得る。

[4] 参考文献:

¹ A. Messiah, *Quantum Mechanics, Vol. I* (North-Holland, Amsterdam, 1967).

² Appendix A, in the Ph. D. Thesis by M. Cohen, *The energy spectrum of the excitations in liquid helium* (Caltech, CA, 1956).

³ R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Addison-Wesley, MA, 1998).

⁴ R. Loudon, Am. J. Phys. **27**, 649 (1959).

⁵ T. Koga, K. Ohta, and K. Nitta, J. Chem. Phys. **90**, 7313 (1989).

Figure 1: Cohen-Feynman: Intuitive Derivation^{2,3}.

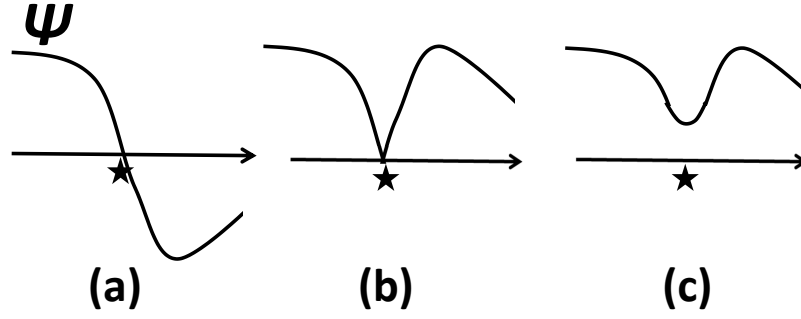


Figure 2: Density difference $\rho_{\sigma^*}(x) - \rho_{\sigma}(x)$: $A = 1.0$ and $Z = 5.0$.

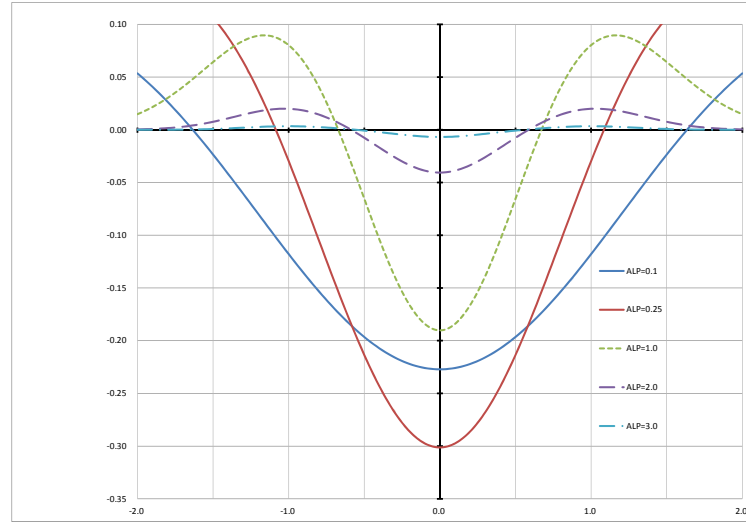
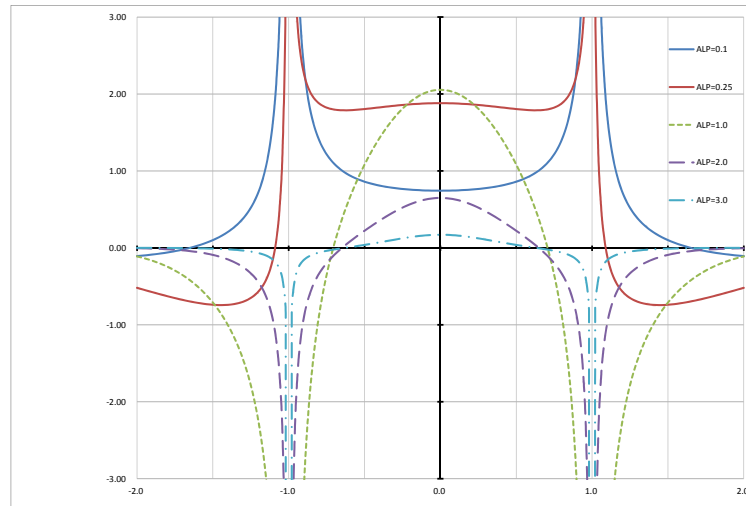


Figure 3: Energy density difference $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Eden}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Eden}(x)$: $A = 1.0$ and $Z = 5.0$.



2P109

塗布型有機 EL 素子のための青色燐光材料の理論設計

(阪府大院理¹, RIMED², JNC Co.³) ○吉長 晴信¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

Theoretical analyses of the blue phosphorescent materials for organic light-emitting diodes fabricated by wet processes

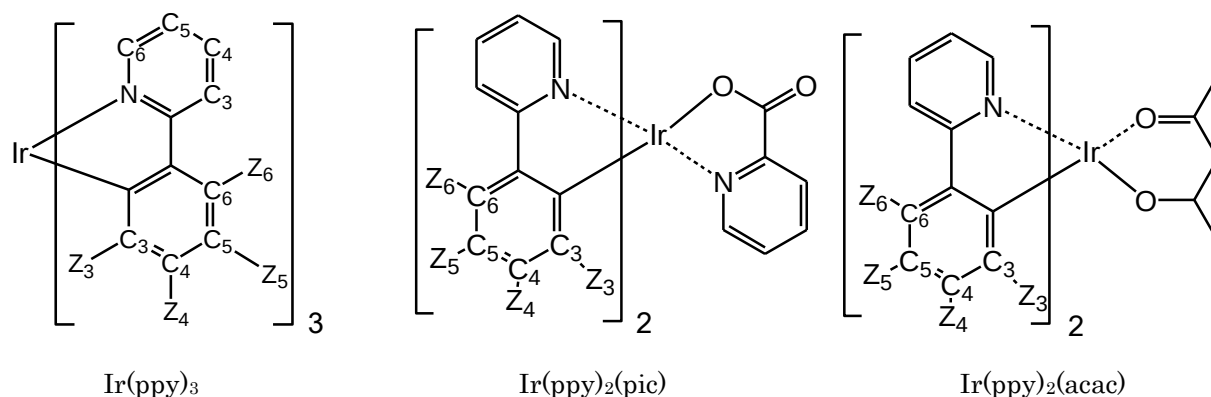
(OPU¹, RIMED², JNC Co.³)

○Harunobu Yoshinaga¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}, Takeshi Matsushita^{2,3}

[序論]

Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることでより高い発光収率が得られる。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間にすべて最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して 100%の内部量子収率も実際得られている。励起状態間で速い項間交差が起こり、輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

本研究では、Ir(ppy)₃の研究により得られた知見^{1,2,3,4}を基に Ir(ppy)₂(pic)および Ir(ppy)₂(acac)に対して、ppy 配位子の環を構成する炭素原子の窒素原子による置換、さらにそれらの配位子への置換基導入に伴う燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料を設計・提案する。



[計算方法]

基底状態および最低三重項状態の幾何学的最適化構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により求めた。それらの構造において、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起一重項状態および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために 10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により、分子軌道を最適化した。その活性空間には Ir の 3 つの d 軌道および配位子の 3 つの π^* 軌道を主成分とする軌道を含めた。そして、最適化された分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それらを対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。全ての計算に GAMESS プログラムを用いた。

[結果と考察]

Ir(ppy)₂(pic)では4つの構造異性体[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis*, hetero-N-*cis* (HC), homo-*cis*,hetero-N-*trans* (HT)]およびそれらの光学異性体が存在し, Ir(ppy)₂(acac)では3つ[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis* (HC)]が存在する(図1). これら2つの親分子においては, HNT体が最も安定であり, フェニル環に置換基を導入しても同様であった. それゆえ, 両錯体について HNT 体の結果について報告する.

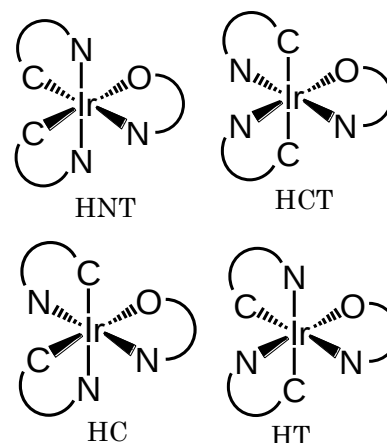


図1. Ir(ppy)₂(pic)の構造異性体

Ir(ppy)₃に対して, ppy 配位子の炭素原子を窒素原子に選択的に置き換えることによって燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることを以前報告した⁴.

また, 上図に示した Z₄および Z₆に F, OH, NH₂基を, Z₅に CN, CF₃, NO₂基を導入することで, 燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることは既に報告した⁴が, ppy 配位子の構成原子を置き換えた Ir(ppy)₃誘導体においても類似した置換基効果が得られた. 全ての錯体で SOC 定数 $\langle S_0 | H_{SO} | T_1 \rangle$ が増大することからも, OLEDの燐光材料としてより適した化合物であるといえる.

補助配位子(pic, acac)を導入しても, Ir 錯体の d←π*遷移における π*軌道は ppy 配位子上に係数を有し, 燐光波長に直接関与しないことは以前の一連の研究²により明

表2. 種々の Ir(ppy)₃骨格の錯体の燐光波長と遷移双極子モーメント

Complex	Wavelength [nm]	TDM [e · bohr]	Initial State
Ir(ppy) ₃	501	0.299	SM3
	491	0.890	SM4
Ir(3-Nppy) ₃	475	0.802	SM4
Ir(5-Nppy) ₃	448	0.857	SM4
Ir(3,5-Nppy) ₃	440	0.117	SM3
	436	0.847	SM4
Ir(4,5-Nppy) ₃	434	0.239	SM3
	430	0.922	SM4
Ir(5,6-Nppy) ₃	447	0.867	SM4
Ir(3,5,6-Nppy) ₃	434	0.139	SM3
	430	0.759	SM4
Ir(3,4,5-Nppy) ₃	445	0.293	SM3
	437	0.816	SM4

らかになっているため, 今回は ppy 配位子が三配位した Ir(ppy)₃骨格での配位子効果および置換基効果における成果^{3,4}をもとに Ir(ppy)₂(pic), Ir(ppy)₂(acac)における置換基効果の影響を調べた. 詳細な解析結果は当日に報告する.

[参考文献]

- [1] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.
- [2] S. Koseki, N. Kamata, T. Asada et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314.
- [3] S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 35760-35772
- [4] 吉長晴信, 麻田俊雄, 小関史朗, 松下武司, 理論化学討論会要旨 1P01(2015)

2P110

実在コラヌレン骨格を含む開殻 π 共役系二量体の 開殻性と非線形光学物性に関する研究

(阪大基礎工院¹, 奈良高専²)

○南田 有加¹, 福田 幸太郎¹, 永海 貴識¹, 米田 京平², 岸 亮平¹, 中野 雅由¹

Theoretical study on open-shell nature and nonlinear optical properties of π -conjugated dimers involving realistic corannulene frameworks

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Department of Chemical Engineering, NNCT²)

○Yuka Minamida¹, Kotaro Fukuda¹, Takanori Nagami¹, Kyohei Yoneda², Ryohei Kishi¹, Masayoshi Nakano¹

【序】 非線形光学 (NLO) 現象は、三次元メモリなど将来の光エレクトロニクスに応用が期待される重要な現象であり、その機構の解明及び高効率 NLO 物質の創製が理論、実験の両面から盛んに行われている。我々は従来検討されてきた閉殻分子系に対し、初めて一重項開殻分子に着目し、開殻性と NLO 物性に関して研究を進め、ジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$; $y = 0$: 完全閉殻、 $y = 1$: 完全開殻) で定量化される開殻性と三次 NLO 現象の起源となる第二超分極率 (γ) との間に強い相関関係があること、及び特に中間的な開殻性を示す分子系において著しく γ 値が増大すること (y - γ 相関) を理論的に明らかにした [1]。さらに近年の有機合成技術の発展により、一重項開殻性を持つ分子系の合成が可能となっており、実際に高効率開殻 NLO 分子系を設計する上では実在開殻系に着目し、環境効果を含めた構造、開殻性とその物性の間の相関関係を明らかにすることが不可欠である。

実在の開殻一重項性を持つ分子系の一例として、図 1 に示す phenoxyl radical 置換コラヌレン骨格を持つ分子 **1** が合成されている[2]。分子 **1** の特徴として、コラヌレン骨格は曲面構造を持ち、また共鳴構造から開殻性の発現が期待され、量子化学計算から中間的な一重項開殻性が発現することが予測されている。我々はこれまでに単体の分子 **1** に着目して

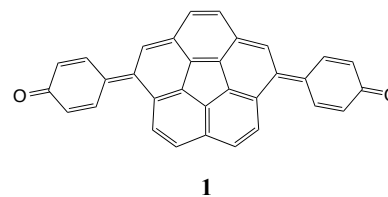


図 1. コラヌレン誘導体

理論的に検討を行い、分子 **1** がもつ一重項開殻性はコラヌレン骨格の曲面性ではなく、末端置換基のキノイド-ベンゼノイド共鳴構造に起因することを奇電子密度解析などにより明らかにしている。また、この実在一重項ジラジカル系である分子 **1** と、実在の閉殻系である末端 O 基を OH にかえた還元類似体、及びスピン状態を変化させた(三重項状態)分子系を比較したところ、一重項状態における分子系 **1** が最も大きな NLO 物性を示すことが明らかになった。この結果から分子 **1** は、気相中単分子において我々の提唱する y - γ 相関に基づいて優れた NLO 物性を示していること

が判明した。しかしながら、実在の結晶中においては母骨格が有する曲面性に起因して積層構造を持ち、それゆえ分子間の相互作用によって気相中単分子とは大きく異なる電子状態と取っている可能性が高い。そこで本研究では分子 **1** の二量体モデル (図 2) を採用し、高スピン状態を含む開殻性と NLO 物性の分子間距離を含む構造依存性を量子化学計算によって明らかにすることを目的とする。

【計算手法】 二量体の各系の構造としては、RB3LYP/6-311G レベルで構造最適化した単分子を積層した構造を用いた。種々の物性の算出は、LC-UBLYP ($\mu=0.33$)/ 6-31+G* レベル、ジラジカル因子を非占有軌道の占有数 $n_{\text{LUNO}+i}$ と定義し、系のマルチラジカル性を複数のジラジカル因子 y_i に基づき解析を行った。静的第二超分極率 γ は長軸方向成分 (γ_{zzzz}) と積層方向成分 (γ_{yyyy}) にわけて、有限場(Finite-Field)法を用いて算出した。以上すべての計算に Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】 結晶構造に対応する面間距離 3.4 Å の場合に、分子系 **1** の singlet(a) と triplet(b) 状態同士をそれぞれ積層した singlet、quintet 状態の二量体を比較する。図 3 のラジカルの空間的分布を表す spin density 分布図より、両系とも単分子の場合と同様、コラスレン骨格に置換した phenoxyl 基に大きな分布が現れることがわかる。次に、両系の長軸方向成分とスタッキング方向成分の γ 値を表 1 に示す。表 1 より、(a)における γ 値は(b) 比べて 2 倍以上の増大を示した。また、(a) は、 $y_0 = 0.940$ で完全開殻に $y_1 = 0.638$ の中間開殻を示すようなマルチラジカル性を示しており、コラスレン誘導体 **1** において、マルチラジカル系の二量体においても単分子と同様、singlet 状態の γ 値が大きくなることが判明した。当日は、この二量体における分子間距離依存性も含めたより詳細な解析について報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013) [2] A. Ueda et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1678 (2010)

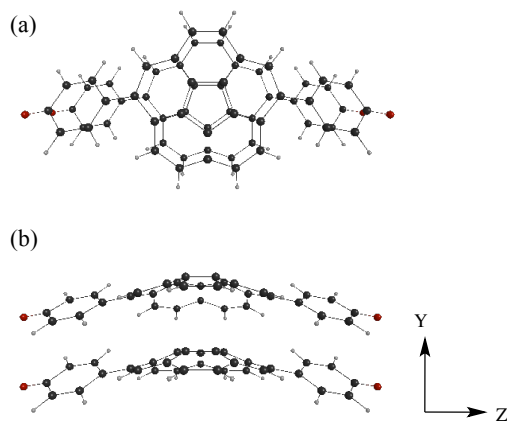


図 2. **1** の二量体モデル(a)top (b)side

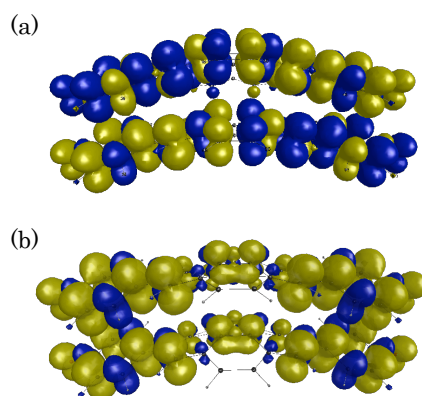


図 3. spin density 分布図 singlet (a),quintet (b)

表 1. スピン状態の違いによる第二超分極率 γ

系	$\gamma_{yyyy} [\times 10^4 \text{ a.u.}]$	$\gamma_{zzzz} [\times 10^5 \text{ a.u.}]$
singlet	8.7	17
quintet	2.5	7.9

2P111

$[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ かご型錯体の自己集合過程における溶媒効果の理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ*, 東大院・総合文化**, FOCUS***)

○佐久間柚衣*, 増子貴子*, 平岡秀一**, 長嶋雲兵***, 立川仁典*

Theoretical study on a solvent effect of the self-assembly process with $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ cage complex

(Yokohama City Univ.*, The Univ. of Tokyo**, FOCUS***)

○Yui Sakuma*, Takako Mashiko*, Shuichi Hiraoka**, Umpei Nagashima***,
 Masanori Tachikawa*

【序】 近年、自己集合性錯体の形成に関する研究は実験的に数多く報告されている[1-4]。しかしながら、これら自己集合体がどのように形成していくのかという形成メカニズムに関する研究[5-9]は実験的にも理論的にもほとんど行われていなかった。

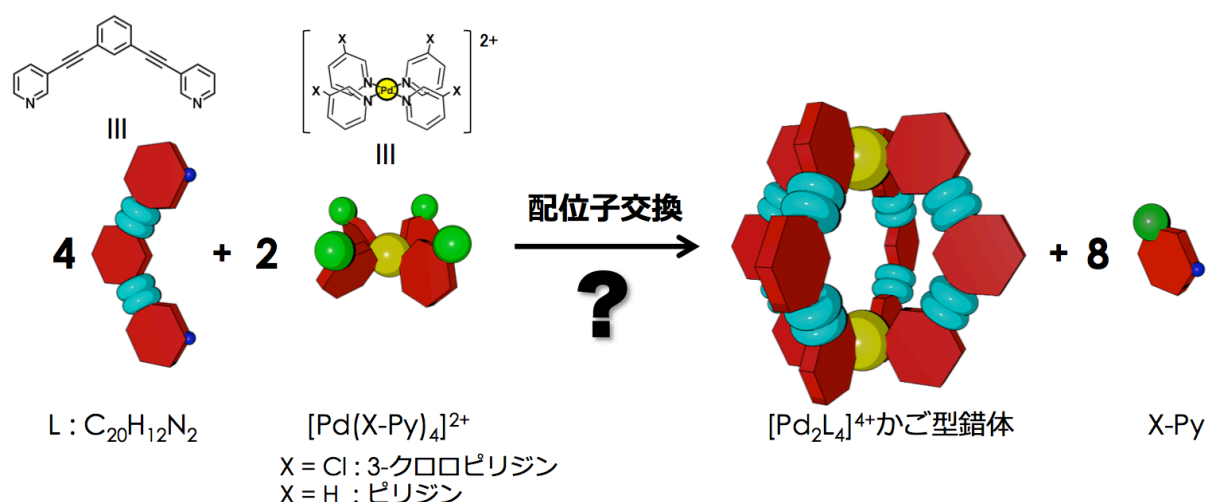


図 1. 二座配位子 L と $[\text{PdPy}_4]^{2+}$ からかご型錯体 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ を形成

図 1 に示したかご型錯体 ($[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$) は Hooley らの実験[1]により見出されている。平岡らは、金属錯体の自己集合過程を ^1H NMR により追跡する手法[5]を開発し、図 1 に示した平面四配位型錯体 $[\text{Pd}(\text{Cl-Py})_4]^{2+}$ と二座配位子 ($\text{L} = \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$) から二核 Pd(II) かご型錯体 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ を形成する自己集合過程を実験的に追跡した[7]。その結果、かご型錯体形成の最後の 2 つのステップ ($[\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_2]^{4+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_4\text{Py}_1]^{4+} \rightarrow [\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$) が律速段階であることを示唆した。しかしながら、反応速度が速いため全ての経路を実験的に追跡するのは困難である。また、これらの実験はすべて CH_3NO_2 溶媒中で行われているため、溶媒効果の考慮が不可欠である。そこで本研究では、第一原理計算を用いて溶媒効果を考慮した計算を行うことでかご型錯体の自己集合過程における溶媒効果の影響を解明することを目的とした。

【方法】 計算手法は長距離補正を含む密度汎関数法である LC-OLYP 汎関数を用い、基底関数は Pd(II)には擬ポテンシャルである LANL2DZ、その他の原子には 6-31G(d)を用いて構造最適化計算および振動数解析を行った。溶媒効果は分極連続体(PCM)モデルを用いて、 CH_3NO_2 ($\epsilon = 36.6$)の溶媒効果を考慮した計算を行った。また、298.15K、1atm における自由エネルギーを用いて活性化エネルギーを算出した。プログラムパッケージは Gaussian 09 を用いた。また、単座配位子は簡単のため、Py を用いて計算を行った。

【結果と考察】 溶媒効果の有無による違いを比較するために、 CH_3NO_2 の溶媒効果を取り込んでいくつかの中間体に対して構造最適化を行ったところ、気相中とは異なる構造を形成することがわかった。特に、図 2 のように $[\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{4+}$ のような Pd(II)を 2 つもつ中間体は気相中とは大きく構造が異なり、 CH_3NO_2 溶媒中では気相中よりも Pd-Pd 原子間距離が 5.4 Å 縮まって、最終生成物のかご型錯体に近い構造を形成した。これは、溶媒和により金属原子間の反発が弱まったことと、溶媒中では双極子モーメントを増大させるような構造を形成するためだと考えられる。この結果から、かご型錯体の形成には溶媒効果が不可欠であると考えられる。そのため、自己集合過程における活性化エネルギーも溶媒効果を考慮して評価する必要がある。これらに関する詳細な議論は当日のポスター発表にて報告する。

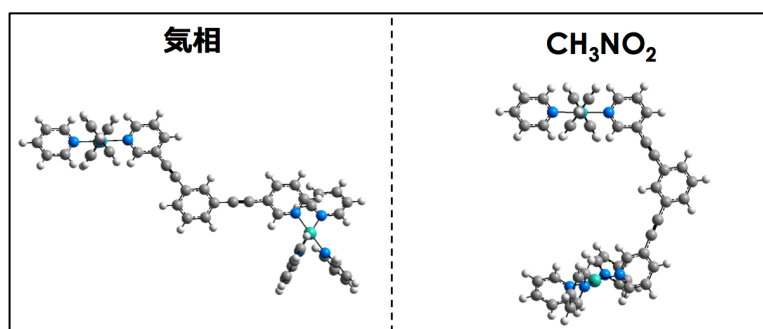


図 2. $[\text{Pd}_2\text{L}_1\text{Py}_6]^{4+}$ の気相と CH_3NO_2 溶媒中における安定構造の比較

[1] P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.*, **46**, 4932 (2010). [2] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3295 (1998). [3] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **19**, 10890 (2013). [4] D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **17**, 1652 (2001). [5] Y. Tsujimoto, T. Kojima, S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167 (2014). [6] M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14401 (2012). [7] S. Kai, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015** (submitted). [8] S. Kai, T. Kojima, Y. Sakuma, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015** (submitted). [9] A. Baba, T. Kojima, S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7664 (2015).

大規模分子の構造最適化の収束法に関する研究

(東大院工*, 東大生研**) ○紀平昌吾*, 平野敏行**, 佐藤文俊**

A study on geometry optimization method for large scale molecules

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo*,

Institute of Industrial Science, the University of Tokyo**)

○Shogo Kihira*, Toshiyuki Hirano**, Fumitoshi Sato**

【序論】

大規模分子における構造最適化において、1点計算に要する計算機資源が膨大である他、構造の自由度の増加に伴い探索空間が広大となり、探索ステップ数が増加し、最適化構造を得ることが難しい。大規模分子における構造最適化を成功させるためには、1点計算の高速化と最適化構造探索の効率化の2つの克服すべき課題が挙げられる。本研究では最適化構造探索の効率化に注目した。構造最適化を効率良く行うためには、大規模分子に適した座標系、(擬似)Hessianの計算方法、探索アルゴリズムを選択する必要がある。

座標系は cartesian coordinate, Z-matrix coordinate, redundant internal coordinate[1]が知られている。原子の結合をもとに内部変数を冗長にとる redundant internal coordinate は大規模分子系に用いると変数が多く大掛かりなものになると考えられる。Hessian には、解析的に計算した Hessian を利用することが望ましいが、大規模分子の Hessian の計算コストを考えると現実的ではない。そのため擬似 Hessian の利用が適当であり、Hessian の更新方法の一つとして BFGS 法がよく用いられている[2]。最適化構造探索アルゴリズムは Newton-Raphson 法, RFO 法[3], GDIIS 法[4], GEDIIS[5]法といった2次収束法が良く用いられる。それぞれの手法には特徴があり、段階や求めたい結果によって使い分けることが求められる。RFO 法, GEDIIS 法, GDIIS 法を段階に応じて切り替えるハイブリッドな手法が提案されている[5]。

本研究では大規模分子の構造最適化における最適化構造探索の効率化のため、各計算法をプログラミング、タンパク質を含むいくつかの分子において種々の方法による構造最適化計算を行い、問題点や特徴を探った。加えて、最適化構造探索アルゴリズムとして新たに Anderson 法[6]の導入を行い、効果的な最適化構造探索アルゴリズムの開発を目的とした。

【大規模分子系における各構造最適化法の調査】

タンパク質を含むいくつかの分子について構造最適化計算を行った。ここでは9残基134原子のタンパク質であるオキシトシン(PDB ID:2MGO)での結果について示す。計算は B3LYP/6-31G*レベルで行い、溶媒として水を PCM モデルで付加した。座標系には redundant internal coordinate を、Hessian update には BFGS 法、アルゴリズムには RFO 法・GEDIIS 法・GDIIS 法のハイブリッド法を用いた。

図 1 にステップ毎のエネルギーと最終構造との RMSD, RMS force, MAX force を示した. エネルギーは最初の 10 ステップで急激に減少し, その後は 0.01 Hartree 程度の変化となった. また RMSD は 27 ステップ以降から変化が少なくなり(約 0.05 Å 以下), ほとんど構造は変化していないことがわかった. したがって, このモデル計算では 30 ステップ付近で局所構造が得られたと判断した. RMSD とほぼ同時に MAX Force も小さくなっており, このことから, タンパク

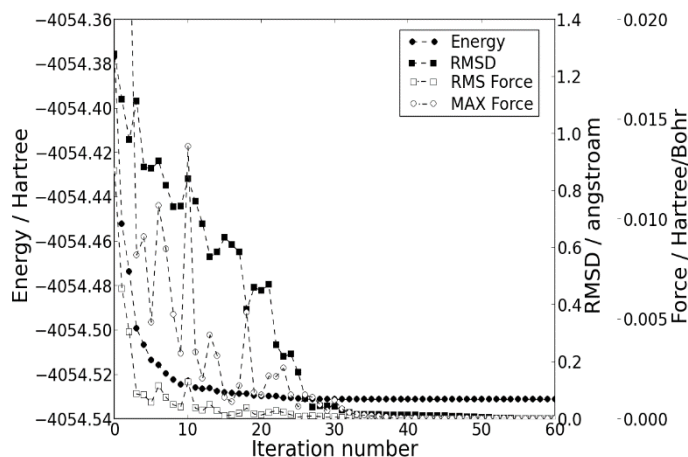


図 1 ステップ毎のエネルギー

質の構造最適化の収束基準としてエネルギー, RMS force, MAX Force, Δ RMSD を用いるのが妥当であると考えられる. さらなる構造最適化計算の効率化のためには, 収束過程における Force が大きい箇所を詳細に確認する必要がある.

【最適化構造探索アルゴリズムの開発】

Anderson 法は SCF 計算にも用いられる非線形方程式の反復解法の 1 つで, 混ぜあわせ率を状況に合わせて変化できる動的なミキシング法である. ミキシング率は (SCF) 計算に使用した物理量とそれにより得られた物理量の差が最小となるように求める. つまり $i - 1$ 回目の (SCF) 計算で $\mathbf{y}^{(i)}$ が得られ, これを含めた過去の 2 点による更新で新たに $\mathbf{x}^{(i)}$ を得るとすると,

$$\mathbf{u}^{(i-1)} = \mathbf{x}^{(i-1)} + \theta^{(i-1)}(\mathbf{x}^{(i-2)} - \mathbf{x}^{(i-1)}) \quad (1)$$

$$\mathbf{v}^{(i)} = \mathbf{y}^{(i)} + \theta^{(i-1)}(\mathbf{y}^{(i-1)} - \mathbf{y}^{(i)}) \quad (2)$$

として, これらの差のノルム (の 2 乗) を最小化するように $\theta^{(i-1)}$ を決定する.

$\theta^{(i-1)}$ は次の式で求められる.

$$\theta^{(i-1)} = \frac{\mathbf{r}^{(i-1)} \cdot (\mathbf{r}^{(i-1)} - \mathbf{r}^{(i-2)})}{\|\mathbf{r}^{(i-1)} - \mathbf{r}^{(i-2)}\|^2} \quad (3)$$

$$\text{ただし } \mathbf{r}^{(i-1)} = \mathbf{y}^{(i)} - \mathbf{x}^{(i-1)} \quad (4)$$

この $\theta^{(i-1)}$ を用いて, 更新された値 $\mathbf{x}^{(i)}$ は,

$$\mathbf{x}^{(i)} = \mathbf{u}^{(i-1)} + b^{(i-1)}(\mathbf{v}^{(i)} - \mathbf{u}^{(i-1)}) \quad (5)$$

で与えられる. ここで $b^{(i-1)}$ は $0 < b^{(i-1)} \leq 1$ を満たすパラメータである. 構造最適化における具体的な残差の取り方は Newton-Raphson 法や RFO 法のステップを用いる方法などが考えられ, 現在試行中である. 詳細な結果については当日発表する.

【参考文献】

- [1] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [2] Ö. Farkas, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **111**, 10805 (1999).
- [3] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys Chem.* **89**, 52 (1985).
- [4] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **114**, 31 (1984).
- [5] X. Li, and M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comp.*, **2**, 835 (2006).
- [6] D. G. Anderson, *J. ACM.* **12**, 547 (1965).

2P113

量子化学計算に基づくエネルギー分割解析による
カルコゲン相互作用の物理的起源の解明

(お茶大院人間文化創成科学, お茶大基幹研究院, JST-CREST)

○谷中あゆみ, 黒木菜保子, 森寛敏

Elucidation of physical origin of the chalcogen-bonding interaction by
quantum chemical energy decomposition analysis
(Ochanomizu Univ., JST-CREST)

Ayumi Yanaka, Nahoko Kuroki, Hirotoshi Mori

概要 分子内カルコゲン相互作用は、酸素・硫黄などのカルコゲン族原子間に働く特異的な相互作用である。しかしながら、カルコゲン相互作用の物理的起源は解明されていない。本研究ではカルコゲン相互作用の物理的起源を解明するために、量子化学計算に基づくエネルギー分割解析を用いてカルコゲン相互作用のエネルギー成分を評価した。また、分子内カルコゲン相互作用の強さを制御するための溶媒効果・置換基の調査を、量子化学計算を用いて行ったので併せて報告する。

計算方法 本研究では、初めに分子間におけるカルコゲン相互作用に着目して推進した。モデル化合物として $(\text{CH}_3)_2\text{X}_1(\text{X}_1 = \text{O}, \text{S})$ をドナー、 $\text{CH}_3\text{X}_2\text{Y}(\text{X}_2 = \text{O}, \text{S}, \text{Y} = \text{CN}, \text{Me})$ をアクセプターとした計8個のダイマーを扱い、ドナー—アクセプターの関係がO—O, O—S, S—O, S—Sとなるようなカルコゲン相互作用について計算を行った。各ダイマーの構造は図1に示す。これら8個のダイマーの初期構造について、MP2/aug-cc-pVTZ レベルでの量子化学計算を用いて、基底関数重なり合わせ誤差(BSSE)を考慮して構造最適化を行った。

続いて最適化構造を用いて、エネルギー分割解析(LMO-EDA)をMP2/aug-cc-pVTZレベルで実施し、カルコゲン相互作用に主に働く成分、および最も相互作用し合うカ

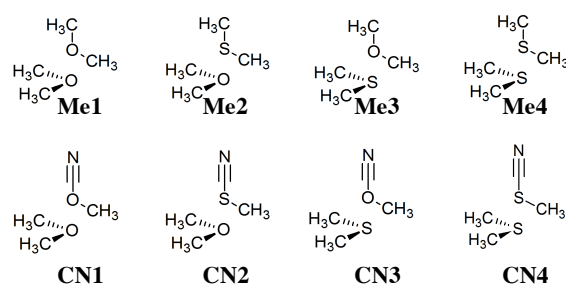


図1 分子間相互作用モデル化合物

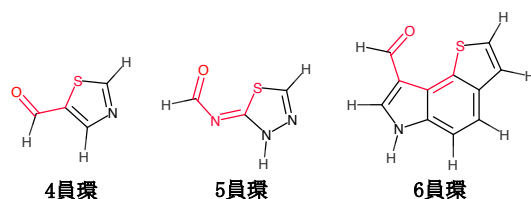


図2 分子内カルコゲン相互作用のモデル

ルコゲン原子の組み合わせについて調査した。次に、分子内カルコゲン相互作用について着目して推進した。4, 5, 6 員環を模した化合物に対して、ダイマーと同様 4 種類のカルコゲン相互作用について、B3LYP/cc-pVDZ レベルの量子化学計算で構造最適化を行い、最も相互作用が働くヘテロ環について調査した (図 2)。続いて溶媒効果を加えた条件で同様のレベルで構造最適化を行い、気相中と溶液中での相互作用の振る舞いについて比較した。最後に、3 種のヘテロ環に対してアクセプター側に置換基を導入し、同様のレベルの量子化学計算でカルコゲン相互作用への置換基効果を調査した。

結果と考察 分子間カルコゲン結合のダイマーモデルについてのエネルギー分割解析結果を表 1 に示す。各エネルギー成分と全エネルギーの比較により、分子間カルコゲン相互作用に分散力が大きく影響していることが分かった。また、S がアクセプターとして作用した方が、O がアクセプターとして作用する場合よりも相互作用していることが分かった。分子内カルコゲン結合の調査でも、全てのヘテロ環で S がアクセプターとなった系の方が相互作用していた。このことから、S がアクセプターとなることが、今回着目した 4 つのカルコゲン相互作用において重要であることが分かった。図 2 に示した分子内カルコゲン相互作用モデル系の検討では、4, 5, 6 員環型カルコゲン相互作用の相互作用エネルギーを比較した結果、5 員環モデルが最も相互作用が働く系であることが分かった。この事実は、溶媒効果を考慮した場合も定性的には変わらなかった。しかし定量的には、分子内カルコゲン相互作用は溶媒効果によって弱まることが示された。そのため、溶媒中での置換基検討の結果が重要となる。当日は、分子内カルコゲン相互作用についてさらに詳細に議論する。

表 1 分子間カルコゲン相互作用におけるエネルギー分割解析 (単位 kcal/mol)

	Me1(O-O)	Me2(O-S)	Me3(S-O)	Me4(S-S)	CN1(O-O)	CN2(O-S)	CN3(S-O)	CN4(S-S)
E(elst)	-3.4	-3.7	-4.8	-4.5	-4.2	-6.6	-4.0	-7.0
E(exch)	4.3	5.0	6.5	6.5	4.1	7.1	4.6	9.4
E(pol)	-0.9	-0.9	-1.4	-1.1	-0.9	-1.6	-1.0	-2.1
E(disg)	-3.2	-3.8	-4.2	-4.8	-2.8	-4.1	-3.3	-5.5
E(total)	-3.2	-3.5	-3.8	-3.9	-3.8	-5.2	-3.7	-5.2

参考文献

- [1] Y. Nagao, T. Hirata, A. Kakehi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3104.
 [2] R. Gleiter, C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Koppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249

謝辞 本研究の推進にあたり、分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせていただきました。ここに感謝申し上げます。

第三世代密度汎関数計算法の進展

(東大生研¹、東大院工²) ○平野 敏行¹、王 笛申²、佐藤 文俊¹

Development of the third-generation density-functional-theory-based method
(Institute of Industrial Science, the Univ. of Tokyo¹, School of Engineering, the
Univ. of Tokyo²) Toshiyuki Hirano¹, Wang Dishen², Fumitoshi Sato¹

【序】第三世代密度汎関数計算法[1]では、SCF 繰り返し計算前に計算律速となる分子積分計算を1度だけ行い、繰り返し計算中は行列演算のみを行う。行列演算を利用することで、計算機に最適化された行列演算ライブラリで高速化が期待できるとともに分散メモリ型並列計算機上でもタスク分散が容易となり、来るべき超並列計算機時代に適した計算法と言える。本研究では、第三世代密度汎関数計算法に改良を加え、さらなる計算の効率化・高速化を図った。

【第三世代密度汎関数計算法概略】

第三世代密度汎関数計算法では、計算律速な二電子積分を行列要素 $\langle pq|rs \rangle$ とするスーパーマトリックス $\mathbf{V}$ をコレスキー分解し、得られたコレスキーベクトル $\mathbf{L}$ を用いてクーロン項・Fock 交換項を求める。

$$V_{pq,rs} = \langle pq|rs \rangle \approx \sum_K L_{pq,K} L_{rs,K} \quad (1)$$

このとき、基底関数の総数 N に対して、その基底関数の組み合わせとなるコレスキーベクトルの長さ(次元; pq)は通常 $N(N+1)/2$ となる。CDAM 法[2]では式(2)によってスクリーニングを行うことでコレスキーベクトルの長さを、要求する計算精度を満たしつつ数学的に削減できる。すなわち式(2)による次元の削減は、スーパーマトリックス $\mathbf{V}$ の小さな対角要素を削減することと等価であり、また Cauchy-Schwarz の不等式と等価である。

$$\langle pq|pq \rangle = I' \geq \tau \quad (2)$$

これにより $N(N+1)/2$ 個必要であったコレスキーベクトルの長さは、計算精度を保ちつつ $60N$ 程度まで削減できることがわかっている。

閉殻系の場合、クーロン項 $\mathbf{J}$ ・Fock の交換項 $\mathbf{K}$ は密度行列 $\mathbf{P}$ を用いて以下のように求められる。

$$J_{pq} = \sum_{rs} \langle pq|rs \rangle P_{rs} \approx \sum_{rs} \sum_I L_{I,pq} L_{I,rs} P_{rs} \quad (3)$$

$$K_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{rs} \langle pr | qs \rangle P_{rs} \approx \sum_i \sum_l X_{l,pi} X_{l,qi} \quad (4)$$

$$X_{l,pi} = \sum_r L_{l,pr} Q_{ri} \quad (5)$$

$$P_{pq} = \sum_J Q_{p,J} Q_{q,J} \quad (6)$$

SCF 繰り返し計算中の分子積分をドット積(クーロン項)や行列積(Fock 交換項)に置き換えることで、BLAS など計算機に最適化された線形演算ライブラリを使用した高速演算が可能となっている。しかし、行列積演算は行列の次元に対し(形式的に)3 乗の依存性を持つアルゴリズムである。大規模系になるにつれて、SCF 繰り返し計算中の Fock 交換項の演算量が際立ってしまう。

【第三世代密度汎関数計算法の改善】

本研究では、クーロン項の演算と同様にドット積で Fock 交換項を求めるアルゴリズムを開発した。すなわち、あらかじめ分子積分のインデックスを入れ替えたスーパーマトリックスを作成し、Fock 交換項計算用のコレスキーベクトルを求める。

$$V'_{pr,qs} = \langle pr | qs \rangle \approx \sum_K L'_{K,pr} L'_{K,qs} \quad (7)$$

後はクーロン項と同様に演算することで Fock 交換項が得られる。以下に擬似コードを示した。まず、密度行列についてコレスキーベクトル長に対応する要素のみを抽出したベクトルを用意する(1 行目)。各コレスキーベクトルに対し、ベクトル同士のドット積・和、そして定数倍を求めた(2-4 行目)後、得られたベクトルを行列に戻すことでクーロン項ならびに Fock 交換項が得られる。新アルゴリズムは、Fock 交換項用のコレスキーベクトルを別途用意することで、SCF 繰り返し計算中の Fock 交換項の計算量をクーロン項並に大幅に削減するという、一種のトレードオフ法である。本発表では、第三世代密度汎関数法改良点の詳細と、パフォーマンスを紹介する予定である。

1	<code>vct_P = shrink_density_matrix(P)</code>
2	<code>for i = 1 to number of Cholesky Vectors</code>
3	<code> coef = sum(dot(L[i], vct_P))</code>
4	<code> vct_K += coef * L[i]</code>
5	<code>K = expand_to_matrix(vct_K)</code>

【参考文献】

1. T. Hirano, *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
2. Y. Okiyama, *et.al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 84 (2010).

OpenFMO プログラムの GPGPU 化

(筑波大¹, 東大²) ○梅田宏明¹, 塙敏博², 庄司光男¹, 朴泰祐¹, 重田育照¹

Development of GPU-accelerated OpenFMO program

(Univ. Tsukuba¹, Univ. Tokyo²) ○Hiroaki Umeda¹, Toshihiro Hanawa², Mitsuo Shoji¹,
Taisuke Boku¹, Yasuteru Shigeta¹

序

GPU 等の演算加速装置を用いた高性能科学技術計算システムへの対応は、量子化学計算においても重要なトピックとなっている。これまでに我々は Hartree-Fock(HF)計算のホットスポットである Fock 行列計算の GPGPU 化[1]を行ってきた。一方で大規模分子軌道計算を実現するには、大規模計算に適した計算手法を利用することも重要である。フラグメント分子軌道(FMO)法[2]はそのような大規模計算向け分子軌道計算手法の一つであり、フラグメント間の相互作用計算が可能である等の化学的な特徴も合わせ実用的にも広く利用されるようになってきている。我々は大規模分子軌道計算の実現に向けて FMO 計算プログラム実装の一つである OpenFMO [3]の GPGPU 化に向けた開発を行っており[4]、本発表ではその概要と現時点での性能評価について発表する。

実装

FMO 計算でボトルネックとなりうるのは Fock 行列計算とフラグメント間の静電相互作用(ESP)計算になる。このうち Fock 行列計算については、これまで我々が行ってきた HF 計算における Fock 行列計算の GPGPU 化コードを導入した。ESP 計算のうち特に二つの近接フラグメント間の静電相互作用を計算する 4 中心フラグメント間クーロン相互作用計算(4C-IFC)のアルゴリズム構成は Fock 行列計算と類似しており、Fock 行列計算の GPGPU 化で行なった手法の多くを活用できる。

4C-IFC 計算の具体的な実装方針としては、フラグメント A のシェルペアについてのループを GPU のブロックに配分し、フラグメント B についてのシェルペアループをブロック内のスレッドに配分する並列化を行った。この並列化アルゴリズムの場合にはスレッドブロック内でのリダクション処理さえできれば Fock 行列計算の GPGPU 化で問題となった行列加算における排他制御が必要なくなるため、比較的簡単な実装が可能である。また Fock 行列計算の GPGPU 化と同様に、シェルペアの並べ替えや Schwarz 不等式によるスクリーニングプロセスの分離、さらにはブロック間での動的負荷分散なども適用している。

性能評価

実装した GPGPU 化 OpenFMO の性能評価は筑波大学の HA-PACS ベースクラスタ[5]を用いて行った。HA-PACS ベースクラスタの計算ノードには 2 台の 8 コア Intel E5 CPU(Sandy Bridge-EP, 2.6GHz)と 4 台の Fermi 世代の GPGPU(NVIDIA M2090 GPU)、および 128GB のメモリが搭載されており、それらが InfiniBand QDR2 ポートにより接続されている。また複数 GPU を活用するためノードごとに 4MPI プロセスを起動し、それぞれのプロセスが OpenMP 並列で 4 CPU コアと 1 台の GPU を利用することとした。コンパイルや実行には Intel コンパイラ 15.0.2, CUDA 6.5.14, IntelMPI5.0 をそれぞれ利用した。

性能評価としてクランビン分子(642 原子、20 フラグメント)の FMO-HF/6-31G(d)計算を HA-PACS の 8 ノードを利用して実行した。比較のため CPU による直接計算の他、SCF 中に積分を保存しておく in-core 手法も行っている。Table には全実行時間[s]に加え FMO 計算の主たる計算過程であるモノマー SCC、ダイマーSCF および遠隔ダイマー計算(ES dimer)の実行時間[s]を示した。また CPU による直接計算からの GPGPU 化による性能向上(speedup)も示している。GPU 化により全ての計算過程で 3~4 倍の高速化となっており、計算全体としては 3.3 倍の高速化を実現している。

Table 1 Elapsed time[s] and speedups for FMO calculation of Crambin (642 atom, 20 fragments) with/without GPU-acceleration on HA-PACS base cluster.

Crambin				
	CPU	CPU	CPU+GPU	Speedups
	Direct	In-core	Direct	Direct
#node	8	8	8	8
SCC [s]	629.8	632.2	207.1	3.0
Dimer SCF [s]	1,266.2	857.3	345.5	3.7
ES Dimer [s]	43.3	42.5	10.5	4.1
Total [s]	1,961.1	1,586.0	590.8	3.3

謝辞: 本研究の一部は JST-CREST 研究領域「ポストペタスケール高性能計算に資するシステムソフトウェア技術の創出」、研究課題「ポストペタスケール時代に向けた演算加速機構・通信機構統合環境の研究開発」による。

参考文献

- [1] 梅田宏明, 塙敏博, 庄司光男, 朴泰祐, 稲富雄一, 情報処理学会論文誌コンピューティングシステム(ACS), **6**, 26(2013).
- [2] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett., **312**, 319(1999).
- [3] OpenFMO; <http://www.openfmo.org/>
- [4] 梅田宏明, 塙敏博, 庄司光男, 朴泰祐, 重田育照, J. Comp. Chem. Japan, **13**, 323(2015).
- [5] HA-PACS ベースクラスタ;
http://www.ccs.tsukuba.ac.jp/research/research_promotion/project/ha-pacs/cluster

ラゲール陪多項式による H_2^+ の一中心展開計算と節面(中京大人工知能高等研¹, 中京大名誉教授², 中京大国際教養³, 名古屋市名誉教授⁴)秦野甯世^{1,2}, ○山本茂義³, 舘脇洋^{1,4}Single-center wavefunction for H_2^+ expanded with associated Laguerre polynomials and its nodes(IASAI, Chukyo Univ.,¹ Prof. Emeritus, Chukyo Univ.,² ILS, Chukyo Univ.,³ Prof. Emeritus, Nagoya City Univ.⁴) Yasuyo Hatano,^{1,2} ○Shigeyoshi Yamamoto,³ Hiroshi Tatewaki^{1,4}

【 緒言 】

原子・分子の Hartree-Fock 計算では通常, Gauss 型関数 (GTF) や Slater 型関数による多中心展開 (LCAO) がなされるが, 本来ならば出現しないはずの節面 (人工的節面) が生じることが多い [1]. 完全規格直交系で節が生じるか否かを調べるため, H_2^+ の $1s \sigma_g$ に対し完全規格直交系 (ここではラゲール陪多項式) を用いた一中心展開法 (single-center expansion, SCE) の計算を行った.

【 計算法 】

H_2^+ の $1s \sigma_g$ には厳密解 [2] が存在する. 本計算では波動関数 (WF) Ψ を式 (1) のように基底関数 φ_{nlm} で一中心展開する. Y_{lm} は球面調和関数である.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l C_{nlm} \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi), \quad \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1)$$

係数 C_{nlm} を変分原理によって求める.

$$\delta \int \Psi^* H \Psi dv = 0, \quad H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{|r - R_A|} - \frac{1}{|r - R_B|} \quad (2)$$

ここで R_A, R_B は原子核 A, B の位置ベクトルで, 2 つの核の中点を展開中心とし, そこから 1 au の位置に核を置いた. 動径関数 R_{nl} には Laguerre 型軌道関数 (LTF) を用いる.

$$R_{nl}(r) = (2z_l)^{3/2} \frac{\sqrt{(n-l-1)!}}{\sqrt{(n+l+1)!}} (2z_l r)^l L_{n-l-1}^{2l+2}(2z_l r) e^{-z_l r} \quad (3)$$

$n=1, 2, \dots, N$, $l=0, 1, \dots, N-1$ で展開し, 指数因子 z_l は変分パラメータとして扱う.

核によるクーロンポテンシャル V_A が計算の主要部分を占める.

$$V_A(nl, n'l'; R) = \sum_{s=0}^{\min(l, l')} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2l+2l'-2s+1} \cdot \frac{A_{l-s} A_s A_{l'-s}}{A_{l+l'-s}} K(n, l, n', l'; s, R) \quad (4)$$

$$K(n, l, n', l'; s, R) = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) \frac{r_{<}^{l+l'-2s}}{r_{>}^{l+l'-2s+1}} r^2 dr, \quad A_m = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1)}{m!}$$

$H_2^+ 1s \sigma_g$ では $m=m'=0$ である. 本計算では偶数の l, l' のみ考慮すればよい. 積分 K の計算にはラゲール陪多項式の次の 2通りの表式を用いた.

$$L_n^m(x) = \sum_{k=0}^n \frac{(n+m)!(-x)^k}{(n-k)!(m+k)!k!} \quad (5)$$

$$nL_n^m(x) = (2n+m-1-x)L_{n-1}^m(x) - (n+m-1)L_{n-2}^m(x), \quad L_0^m(x) = 1, \quad L_1^m(x) = m+1-x. \quad (6)$$

式(5), (6)による計算方式をそれぞれ(A), (B)と記す. 方式(A)では多倍精度演算ソフトウェア[3]を利用した. なお, n の最大値(N)=25 の SCE/LTF 計算[4]が過去に報告されている.

【 計算結果 】

Table 1 に計算法と電子エネルギー (EE) を示す. N は n の最大値, Dimension は Hamiltonian の次元数, Digit は方式(A)における多倍精度演算の有効桁数 (10 進) を示す. $N < 130$ については指数因子を l ごとに独立に最適化 (optimization) し, $N > 130$ では共通因子として扱った.

Table 1. Electronic energy of H_2^+ .

WF	Method	N	Dimension	EE (au)	Digit	Exponent
a	SCE(A)/LTF	101	2601	-1.1026320781	120	optimization
b	SCE(A)/LTF	141	5041	-1.1026311374	240	scaling only
c	LCAO/GTF			-1.1026341100		20s 20p 20d 14f 14g [5]
d	Exact [2]			-1.1026342145		

分子軸を含む平面での WF の等高線図を Fig.1, 2 に示す. Fig.1 の WF(a)には節が無い. Fig.2 の WF(c)の計算では uncontracted GTFs[5]を用いたが, 中心から 13 au 付近と更に外側に節がある.

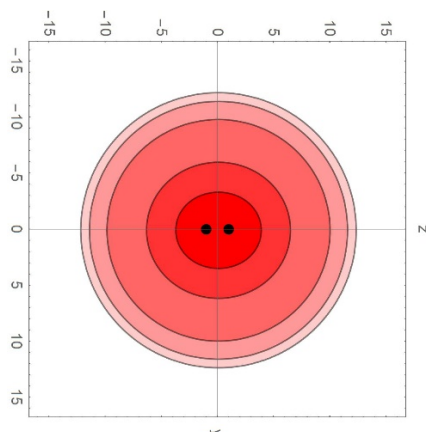


Fig.1. SCE/LTF WF(a).

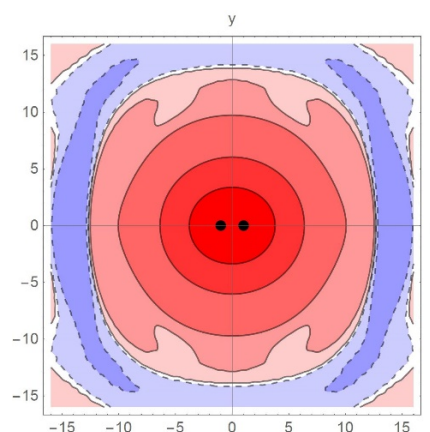


Fig.2. LCAO/GTF WF(c).

SCE/LTF では, N が大きいと, ほとんどの場合節は生じない. しかしながら, N が小さい場合 (≈ 6), 指数因子が小さいと節が生じることがある. これは, 原子核周辺の記述が不十分なためと考えられるが, 多くの場合, 指数因子を最適化することで節を消すことができた.

【 参考文献 】

- [1] N. Takeda, Y. Hatano, S. Yamamoto, H. Tatewaki, *Comp. Theor. Chem.* **1045**, 99–112 (2014).
- [2] J. M. Peek, *J. Chem. Phys.* **43**, 3004–3006 (1965).
- [3] D. M. Smith, *IEEE J. Comput. Sci. Eng.* **5**, 88–93 (2003).
- [4] H. H. Kranz, E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A* **25**, 66–75 (1982).
- [5] H. Yamamoto, O. Matsuoka, *Bull. Univ. Electro-Comm.* **5**, 23–34 (1992).

分子内部の有効電場と電子の電気双極子モーメントに起因するスピントルク

(京大院・工) ○曾我 康太、福田 将大、瀬波 大土、立花 明知

Effective electric field and spin torque induced by electron electric dipole moment in molecules

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

【序】電子の永久電気双極子モーメント (Electric Dipole Moment, EDM) は、そのスピンに付随する電荷分布の偏りを表すベクトル量である。系に時間反転 (T) 変換を施しても電荷分布は不変（すなわち、EDM も不変）である一方、スピンはその向きを変える。したがって、non-zero の EDM が存在すれば T 対称性は破れる。T 対称性の破れを示す現象は、時間の不可逆性や宇宙における物質・反物質の非対称性を理解する上で重要な鍵となるため、EDM の探査を含め、これまでに観測の試みが数多く行われてきたものの、直接の観測には至っていない。

素粒子の標準模型が予言する電子 EDM の値 (d_e) は非常に小さく、現在の観測限界を超えている。しかし、超対称模型をはじめとした標準模型に対する多くの拡張理論では、現在の実験精度で観測可能なほど大きな d_e が予言されている。非常に高精度の実験においてさえ電子 EDM の存在が観測されない場合、拡張理論は次々に排除されていくことになるが、もし EDM の存在が検出されれば標準模型に対する新理論の必要性が実験的に示されたことになる。すなわち、non-zero の電子 EDM の存在は T 対称性の破れの直接的な証拠となるだけでなく、標準模型を超えた新しい物理を探索する指針にもなる。

電子 EDM の探査には、分子内部の有効電場とそれに依存する電子スピンの歳差運動が中心的な役割を果たす。Non-zero の電子 EDM が存在することでどのようなスピントルクが生じるかを明らかにし、それに伴う電子スピンのダイナミクスを正確に予測することは、EDM 検出のために不可欠である。我々の研究グループでは、EDM 有効電場の計算に加え、場の理論に基づくスピンドYNAMIKSの研究¹も行っている。本研究では、量子電子スピン渦理論²⁻⁴によって導かれる場の理論に基づく局所的な電子スピンの運動方程式に、EDM の存在に起因するスピントルクが加わることを示し、時刻 $t = 0$ で定常状態にある系に外部静電磁場を印加した際に誘起される局所物理量の分布を調べた。

【理論】場の理論において、電子スピン $\hat{s}_e(x)$ の時間発展はスピントルク $\hat{t}_e(x)$ とツェータ力 $\hat{\zeta}_e(x)$ によって支配される。

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

それぞれの物理量は電子場 $\hat{\psi}(x)$ と光子場 $\hat{A}_\mu(x)$ を用いて次のように定義される。

$$\hat{s}_e^i = \hat{\psi}^\dagger \frac{\hbar}{2} \Sigma^i \hat{\psi}, \quad \hat{t}_e^i = -\frac{i\hbar c}{2} \varepsilon_{ijk} \left(\hat{\psi}^\dagger \gamma^0 \gamma^k \partial_j \hat{\psi} - (\partial_j \hat{\psi})^\dagger \gamma^0 \gamma^k \hat{\psi} \right) - (Ze e) \varepsilon_{ijk} \hat{\psi}^\dagger \gamma^0 \gamma^k \hat{A}^j \hat{\psi} \quad (2)$$

$$\hat{\zeta}_e^i = -\partial_i \hat{\phi}_5, \quad \hat{\phi}_5 = \frac{\hbar}{2Ze} \hat{j}_5^0, \quad \hat{j}_5^\mu = Ze e c \hat{\psi} \gamma^\mu \gamma_5 \hat{\psi}, \quad \gamma_5 = i\gamma^0 \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3, \quad e = |e|, \quad Ze = -1 \quad (3)$$

$\hbar, c, e$ はそれぞれプランク定数、真空中での光速、素電荷であり、 γ^μ, Σ^i はそれぞれガンマ行列、4次元パウリ行列である。低エネルギーでの有効 EDM ハミルトニアン $H_{\text{EDM}} = -\vec{d}_e \cdot \vec{E}$ を相対論化することで得られる相対論的有効 EDM ラグランジアン $\hat{L}_{\text{EDM}}(x) = -d_e \frac{i}{2} \hat{\psi}(x) \sigma^{\mu\nu} \gamma_5 \hat{F}_{\mu\nu}(x) \hat{\psi}(x)$ ($\hat{F}_{\mu\nu}(x) = \partial_\mu \hat{A}_\nu(x) - \partial_\nu \hat{A}_\mu(x)$, $\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu]$) を用いることで、電子スピンの運動方程式 (1) の右辺に次式で与えられる EDM の存在に起因するスピントルク $\hat{T}_{\text{EDM}}(x)$ が補正項として加わる。

$$\hat{T}_{\text{EDM}}(x) = \hat{T}_{\text{EDM}}^{\text{ele}}(x) + \hat{T}_{\text{EDM}}^{\text{mag}}(x) \quad (4)$$

$$\hat{T}_{\text{EDM}}^{\text{ele}}(x) = d_e \hat{\psi}(x) \vec{\Sigma} \times \vec{E}(x) \hat{\psi}(x), \quad \hat{T}_{\text{EDM}}^{\text{mag}}(x) = d_e i \hat{\psi}(x) \gamma^0 \vec{\gamma} \times \vec{B}(x) \hat{\psi}(x) \quad (5)$$

相対論化に伴い、電場 $\vec{E}(x)$ だけでなく磁場 $\vec{B}(x)$ とも相互作用することがわかる。

本発表では、YbF, ThO, BaF 分子を対象に、我々の研究グループが開発を行っている *QEDynamics*⁵ を用いて行った EDM 有効電場、および局所物理量の計算結果を示す。

【結果と考察】時刻 $t = 0$ に外部静電磁場 $\vec{E}_M = (1, 0, 0)$, $\vec{B}_M = (1, 0, 0)$ [a.u.] を印加したときの BaF 分子内部のスピン角運動量密度 $\vec{s}_e$ 、電場に起因する EDM トルク密度 $\vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{ele}}$ 、磁場に起因する EDM トルク密度

$\vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{mag}}$ の分布をそれぞれ図 1-3 示す。図中の矢が各点におけるベクトルを表し、ノルムの値をその色によって原子単位で表現している。また、図中の赤い球が Ba 原子核を、青い球が F 原子核を表している。

スピン角運動量密度は原子核からやや離れた位置に偏って分布していることがわかる。電場起因の EDM トルク密度の分布はスピン角運動量密度の分布と似通っているが、これは式 (5) から理解できる。すなわち、 x 軸方向に一様な電場を印加しているため、 $1/c$ の次数までを取り扱う非相対論極限をとれば、電場起因の EDM トルク密度のノルムはスピン角運動量密度のノルムに比例している。一方、磁場起因の EDM トルク密度は原子核の周囲を渦巻くように分布していることがわかる。式 (5) を変形することにより、磁場起因の EDM トルク密度の主要項は電子密度の勾配と印加磁場の外積で書けることを示せる。電子密度の勾配は原子核を中心に放射状の分布をしているため、一様磁場との外積により渦状の分布になったと理解できる。分布パターンからわかるように、全空間における期待値に関しては同じ方向を向いている電場起因のトルクの方が磁場起因のトルクよりもずっと大きくなる。しかし、局所的な領域に注目すると、概して言えば磁場起因のトルクの方が電場起因のトルクよりも大きい効果を与える。このように、場の理論に基づく厳密に定義された局所的な物理量を取り扱うことにより、全空間での期待値のみを取り扱う量子力学では予測できない物理的性質を理解することができる。

スピン角運動量密度 $\vec{s}_e$ はスピントルク $\vec{t}_e \cdot \nabla$ 、そしてここで示した EDM トルク密度 $\vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{ele}} + \vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{mag}}$ によって駆動され、時間の経過とともに歳差運動を行うことになる。

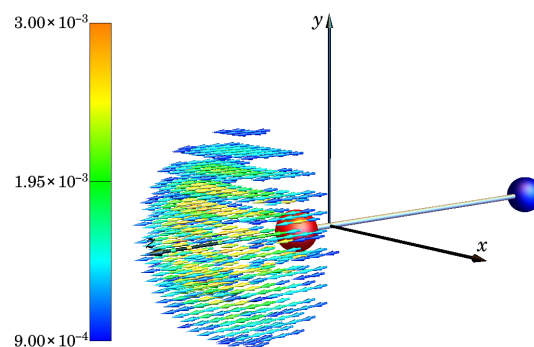


図 1 スピン角運動量密度 $\vec{s}_e$

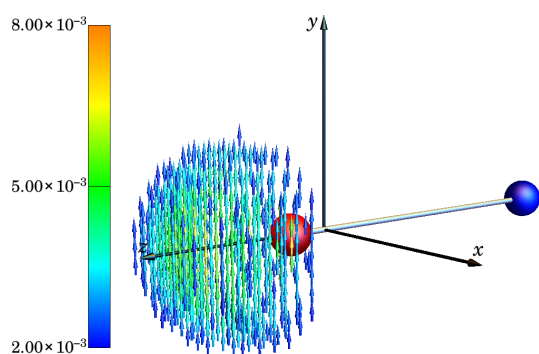


図 2 電場に起因する EDM トルク密度 $\vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{ele}}$

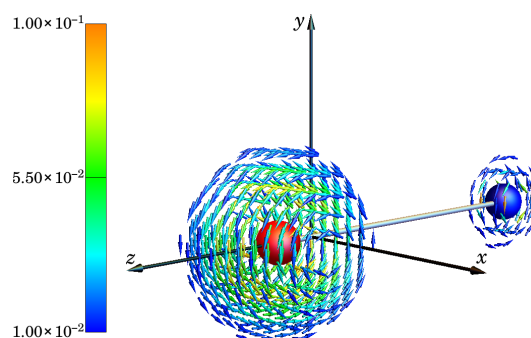


図 3 磁場に起因する EDM トルク密度 $\vec{T}_{\text{EDM}}^{\text{mag}}$

【今後の展望】 上で述べたスピンドYNAMIKSの枠組みは場の理論に立脚したものであり、それゆえ局所的な情報が失われることはない。将来的な実験の高精度・高分解能化に伴って、全空間での期待値のみを記述する従来の量子力学的な計算手法では予測できない、局所的な効果が観測されることが期待される。

1. A. Tachibana, J. Mol. Model. **11**, 301-311 (2005); J. Mol. Struct.: THEOCHEM **943**, 138-151 (2010).
2. A. Tachibana, J. Math. Chem. **50**, 669-688 (2012).
3. A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251.
4. A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn. **13**, 18-31 (2014).
5. QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, <http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>.

2P11

ミニアプリ Modylas-mini, NTChem-mini に対する電力制約下での性能最適化

(九大シス情) ○ 稲富 雄一, 井上 弘士

Performance optimization under power constraint for min-apps.,

Modylas-mini and NTChem-mini

(Kyushu Univ.) ○ Yuichi Inadomi, Koji Inoue

【概要】 現在、日本をはじめとして各国で開発が進んでいる次世代のスーパーコンピュータ（スパコン）では、期待される性能に対して利用できる電力が大きく制約されていると予想されている。例えば、米国エネルギー省（DOE）は次の 10 年の間に 20MW 以下の消費電力で 1 エクサフロップス（京コンピュータの 2 倍弱の消費電力で約 100 倍の演算性能）を達成することを目標に設定している。そのようなスパコンにおいて、限られた電力で高い性能を発揮できるようにするためには、電力効率のよいハードウェアの開発だけでなく、限られた利用可能電力（電力バジェット）の下でアプリケーションプログラム（アプリ）の性能を最適化（電力性能最適化）することも重要になると考えている。

ところで、同じカタログスペックの CPU 間で消費電力特性にばらつきがあること、ならびに、一律の電力制約を適用した場合には実行性能がばらつくようになることが知られている[1]。図 1 は、すべてのプロセスで同じ行列-行列積を実行する並列プログラム*DGEMM を九州大学情報基盤研究開発センターに設置されているクラスタ型並列計算機で実行した場合の消費電力や実行時間の測定結果である（Vt や Cm などの略号の意味については図の注釈に記載）。左図は電力制約を適用していない場合の各モジュール（CPU と DRAM）の消費電力を示しているが、全 CPU で同じ動作をするプログラムを実行しているにも関わらずモジュール間で消費電力が最大 30% 程度ばらつくことが分かる。一方で、CPU や DRAM の電力測定や制御を行うためにインテルが提供している RAPL インターフェイスを利用して全 CPU に一律の電力制約を適用した場合には、各モジュールの実行性能がばらつくことが分かる。この結果は、静的な負荷分散でプロセス間負荷均等化が図られた効率の良い並列アプリに一律の電力制約を適用すると負荷不均衡が生じて並列性能が低下する、ということを示唆している。したがって、電力制約下で並列アプリ性能を改善するためには、モジュール間の消費電力特性ばらつきを考慮して各モジュールの実行性能をできる限り同じにするように電力配分を行うことが必要である。我々は、そのような電力配分を行う手法を検討して、その性能評価を行ってきた。今回は我々が提案している電力配分による性能最適化を分子科学関連のミニアプリ [2] である Modylas-mini と

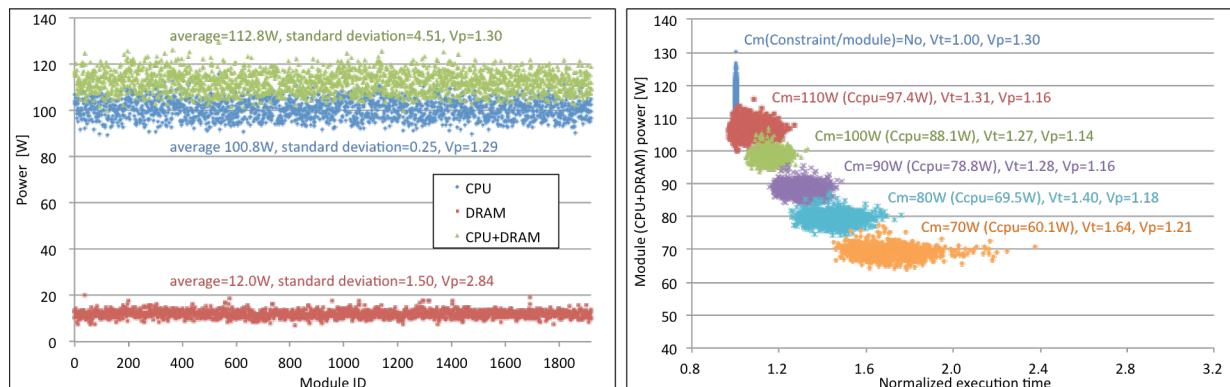


図 1: (左) 非電力制約時の*DGEMM 実行時における各モジュールの消費電力 (右) CPU 消費電力を一律に制約した場合の各モジュールの実行時間と消費電力

(Vp=消費電力の最大値と最小値の比, Vt=実行時間の最大値と最小値の比, Ccpu=CPU への電力制約値, Cm=モジュール (CPU+DRAM) への電力制約値)

NTChem-mini に適用して、提案手法により電力制約下での性能がどの程度向上するのかを検証した。

【結果】 Modylas-mini と NTChem-mini にモジュール間消費電力ばらつきを考慮しないで電力配分した場合とばらつきを考慮して（提案手法で）電力配分した場合の実行時間と消費電力の測定結果を図 2 に示す。左側の図はモジュール間の消費電力ばらつきを考慮しないで全モジュールに一律の電力制約を適用した場合の結果で、右側の図はモジュール間消費電力ばらつきを考慮した電力制約を適用した場合の結果である。各図の横軸は非電力制約時の実行時間で正規化した実行時間を、縦軸はモジュール消費電力をそれぞれ表している。この結果から、ばらつきを考慮した電力配分手法を適用することで電力制約時の実行時間が改善されていることが分かる。例えば、Modylas-mini のモジュール平均 50W 制約時（ $C_m=50W$ の場合）で比較すると、ばらつきを考慮しない場合では非制約時の約 3.3 倍の実行時間がかかっているが、ばらつきを考慮した場合には非制約時の 2.1 倍程度の実行時間となっており、ばらつきを考慮した提案手法を適用することで 1.6 倍程度の性能向上が得られていることが分かった。ばらつきを考慮した場合には、ばらつきを考慮しない場合に比べてモジュール間の消費電力ばらつきの程度（ V_p の値）が大きくなっていることから、消費電力が小さな（電力効率が良い）モジュールから消費電力の大きな（電力効率が悪い）モジュールに電力を割り振って各モジュールの処理性能を均等化することで並列性能が向上していると考えられる。

適用した電力配分手法の詳細や、他の電力配分手法との比較などについては当日報告する。

謝辞 本研究は九州大学情報基盤研究開発センターの「先端的計算科学研究プロジェクト」の成果である。また、JST,CREST の研究領域「ポストペタスケール高性能計算に資するシステムソフトウェア技術の創出」の研究課題「ポストペタスケールシステムのための電力マネージメントフレームワークの開発」の支援を受けている。

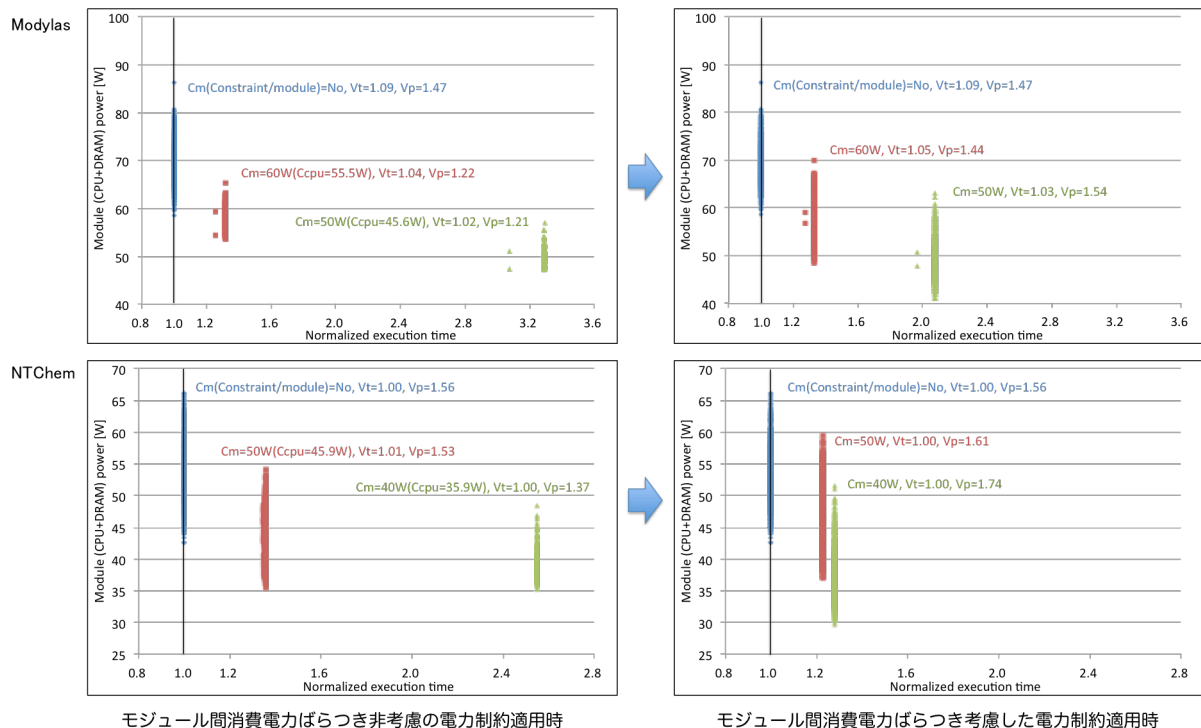


図 2: 異なる 2 つの電力配分手法を適用した場合における電力制約時の実行時間と消費電力

参考文献: [1] Y. Inadomi et al., “Analyzing and Mitigating the Impact of Manufacturing Variability in Power-Constrained Supercomputing”, Technical Paper, SC’15, Austin (USA), in press. [2] N. Maruyama, S. Suzuki, K. Mikami, Y. Komuro, S. Takizawa, and M. Matsuda. Fiber Miniapp Suite. [fiber-miniapp.github.io](https://github.com/fiber-miniapp/fiber-miniapp).

Primary Rigged QED シミュレーションにおける thermalization 計算手法の研究
(京都大学) ○田中 友貴, 瀬波 大土, 立花 明知

The calculation method of thermalization in Primary Rigged QED simulation
(Kyoto University)○Yuuki Tanaka, Masato Senami, Akitomo Tachibana

QED (Quantum ElectroDynamics) は、量子力学では説明することのできない多くの現象の説明が可能であり、より根源的な基礎理論であることが知られている。このQEDを用いたシミュレーションを行うことを目的とし、我々の研究グループでは、原子核をもSchrödinger場として扱うRigged QED¹に基づいた計算コードであるQEDynamics²の開発を進めている。

本研究で用いる Primary Rigged QED³は、Rigged QED において電子場を Dirac 場の Primary 成分 2 つを用いて表すものである。光子場はクーロンゲージを採用し、輻射光子場を除いた相互作用のみを表す光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu$ (添字 A は対象とする系を、M はそれ以外の領域を表す。 $\hat{A}_{0A,M}$ はスカラー部分、 $\hat{A}_{A,M}^i$ はベクトル部分。) および電流 $\hat{j}$ (縦波成分 $\hat{j}_L$) の定義式を以下に示す。原子核の電流の式は、 $(\hat{\Psi}, Z_e)$ を $(\hat{\chi}_a, Z_a)$ に変更することにより得られる。

$$\hat{A}_{0A,M}(t, \vec{x}) = Z_e e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{\Psi}^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\Psi}(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \sum_a Z_a e \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{\chi}_a^\dagger(t, \vec{s}) \hat{\chi}_a(t, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} \quad \hat{A}_{A,M}^i(t, \vec{x}) = \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{eT}^i(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|} + \frac{1}{c} \int_{A,M} d^3 \vec{s} \frac{\hat{j}_{NT}^i(u, \vec{s})}{|\vec{x} - \vec{s}|}$$

$$\hat{j}_e(u, \vec{s}) \equiv \frac{Z_e e}{2m_e} \left[\hat{\Psi}^\dagger \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{Z_e e}{c} \hat{A} \right) \hat{\Psi} + h.c. \right] \quad \hat{j}_{eLA}(u, \vec{s}) = -\frac{1}{4\pi} \text{grad} \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{0A}(u, \vec{s})$$

このシミュレーションにおいては、QED により記述されるハミルトニアンが必要である。我々は、Lorentz 共変な光子場 $\hat{A}^\mu$ を用意し、また相互作用を表す光子場 $\hat{A}_{A,M}^\mu$ と電流 $\hat{j}$ が Maxwell 方程式に従って無矛盾となるようにするための手続きである thermalization を行い、QED 的なハミルトニアンを導入を目指している。

これまでに、静電ハミルトニアンに基づく量子力学的な変分計算を用いて物質場の初期配置を作り、その初期配置に対して QEDynamics を用いて時間発展計算を行って thermalization の完了を目指す方法を試みた。この計算においては、 $\hat{A}_0$ は無限の光子交換を行って平均化されたポテンシャルとして扱い、 $\hat{A}_A$ は値が 0 の状態から摂動的な相互作用を繰り返して thermalize を行っているが、この $\hat{A}_A$ の取り扱いでは計算効率が低いため、計算を完了することができなかった。よって、より効率的な thermalization の計算手法の確立が必要であることが課題として浮かび上がってきた。

図 1 に、QEDynamics を用いて外部光子存在下での非定常状態水素原子について計算した電流 $\hat{j}$ と電流の縦波成分 $\hat{j}_L$ を示す。この計算結果において、 $\hat{j}_L$ が $\hat{j}$ に含まれていない。静電ハミルトニアンに基づく量子状態計算を採用した問題点の 1 つとして、 $\hat{j}$ を $\hat{A}_A$ から、 j_L を $\hat{A}_0$ から計算していることにより $\hat{j}$ と $\hat{j}_L$ が矛盾し、Maxwell 方程式と矛盾した電流しか得られないことが挙げられる。この問題を、thermalization 過程の中で正しい $\hat{A}_A$ を得ることにより解消するという方針に基づき、 $\hat{A}_A$ の効率的な計算の具体的な手順を確立することを目指している。

過去には、 $\hat{j}$ と $\hat{j}_L$ の間の矛盾を $\hat{A}_A$ の存在が解消するという仮定を置いて試行を繰り返したが、

この方法では $\hat{A}_A$ の発散が生じてしまい、無矛盾な電磁場が作り出されなかった。この計算では、 $\hat{A}_A$ の値のみを発展させるという制限を課したことが問題であった。本研究では、 $\hat{A}_A$ だけでなく $\hat{j}$ も反復計算中で発展させる方法を提案する。この方法は、 $\hat{j}$ を $\hat{A}_A$ とともに変化させることで SCF 的な計算を実現し、無矛盾な $\hat{A}^\mu$ と $\hat{j}$ を得ることを目的とする。 $\hat{A}_A$ を値のみを変化させる方法を用いると計算コストを小さくすることができるが、本来は $\hat{A}_A$ と $\hat{j}$ の双方を変化させることが自然である。

また、Thermalization 計算のコーディングを検討する上で、ガウス型関数による演算子・波動関数の展開が電流 $\hat{j}$ をどの程度再現できるのかという基底関数系に対する依存性を調べている。十分に大きな基底関数系でなければ電流中の微分項によって記述される成分を正しく表現できず、計算量と効率についての系統的理解を進めている。本研究では、種々の基底関数系を用いて非定常状態水素原子の電流を計算し、各基底関数系の持つ自由度と、算出される電流の各成分の関係について議論する。

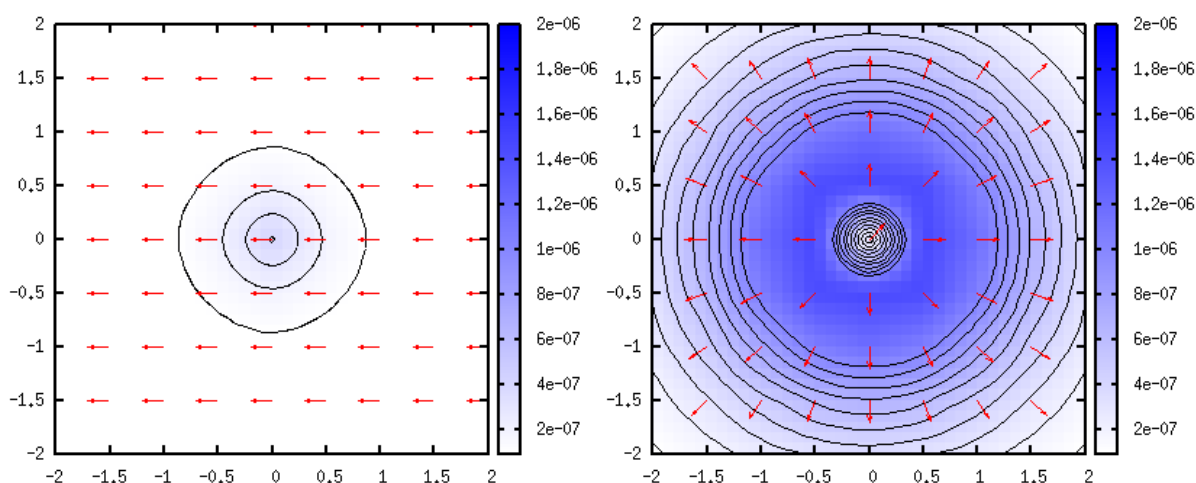


図 1 非定常状態水素原子における j (左)と j_L (右)の向き(ベクトル)とノルム(濃淡)の比較

文献等

- [1] A. Tachibana, J. Mol. Modeling 11, 301 (2005); J. Mol. Struct.:THEOCHEM 943, 138 (2010).
- [2] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed>).
- [3] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters); Eds. by Swapan K. Ghosh and Pratim K. Chattaraj; Taylor & Francis / CRC Press, 2013; Chapter 12, pp.235-251

2P120 金属-炭素結合の開殻性と光学物性についての理論研究

(阪大院基礎工)○高椋章太, 永海貴識, 北河康隆, 中野雅由

Theoretical Study on the Optical Properties and Open-Shell Nature of Transition Metal – Carbon Bonds

(Graduated School of Engineering Science, Osaka University) ○Shota Takamuku,

Takanori Nagami, Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

【序】

我々はこれまでの研究で、三次非線形光学(NLO)特性の起源である第二超分極率(γ)が、基底状態における分子の開殻性を定量的に取り扱う指標である、ジラジカル因子(y)に強く依存すること(y - γ 相関)を理論的に明らかにしてきた[1]。こうした理論的な解析に基づいて、 y が0から1の間の中間的な開殻性を有する分子系が、従来の閉殻分子系($y=0$)に比べて著しく大きな γ を有することを予測し、有機縮環系[2]や遷移金属鎖系[3]といった様々な系において、 y - γ 相関に基づいた NLO 物質の新規設計指針及び実在モデル系を提案してきた。特に中間開殻性を有するジフェナレニル化合物では実験による測定から、従来の閉殻系を遥かに凌駕する三次 NLO 特性を示すことが明らかとなり、現在、様々な系について我々の理論的予測の実証が行われるようになった[4]。

有機金属系は金属-配位子間電荷移動 (MLCT, LMCT) 等の寄与によって大きな NLO 特性を示す分子系として、古くから注目されてきた[5]。この有機金属系において新たに開殻性を考慮することで、従来系を凌駕する大きな NLO 特性が期待される。しかしながら、NLO 物質の設計指針を構築するうえで、有機金属系に特有の金属の d 軌道と炭素の p 軌道といった、異なる軌道対称性からなる結合の性質が開殻性や NLO 物性に与える影響を理解する必要がある。そこで本研究では、金属炭素間に単結合、二重結合、三重結合を形成する単純なモデル系を考え、これらの結合におけるジラジカル因子と光学特性の関係を明らかにすることを目的として研究を行った。

【モデル系・計算手法】

モデル系として、遷移金属である Mn(I) と C との間にそれぞれ、単結合、二重結合、三重結合を有する系を対象とした (Figure 1)。単核の Mn(I)は7重項であるため、それぞれの系の基底状態は、

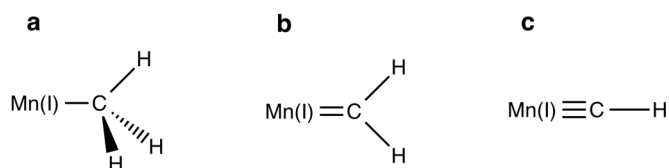


Figure 1 モデル系

6重項、5重項、4重項であると考えられる。計算手法には高精度分子軌道法である UCCSD、基底関数には Mn には SDD、C,H には aug-cc-pVTZ を用いて構造最適化を行った。得られた構造から、有機部分の構造を固定し、金属炭素間の結合長 R を 1.5-5.0 Å の範囲で変化させ、各距離における第二超分極率 γ を、UCCSD、UCCSD(T)により算出した。また、同時に各系、各距離におけるジラジカル因子を UCCSD により計算した。基底関数として Mn には SDD、C、H には aug-cc-pVDZ を用いた。

【結果・考察】

結合距離に対するジラジカル因子の計算結果を Figure 2 に示す。 π 結合、 σ 結合それぞれに対応する y が得られ、結合長 R の増大とともに y が増大し、結合解離が生じていることがわかる。さらに、Mn(I)CH₂、Mn(I)CH それぞれにおいて、 y は π 結合の方が大きく、 σ 結合に比べて弱い結合であることが示されて

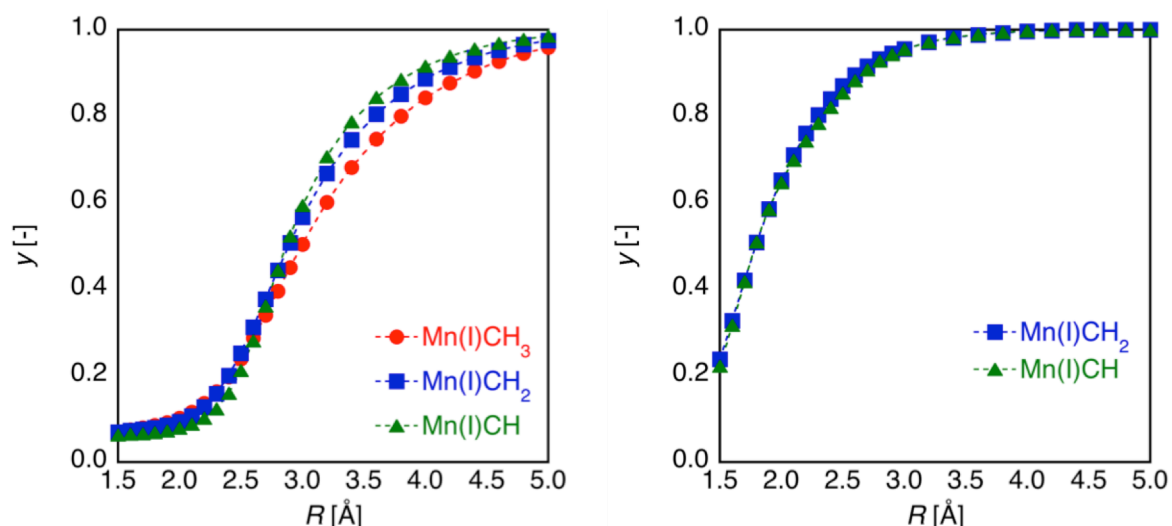


Figure 2 σ 結合(左)と π 結合 (右) それぞれの結合距離(R)に対する y の依存性

いる。これは、 σ 結合の方が π 結合よりも軌道の重なりが大きいためであると考えられる。また、 π 結合ではいずれの系も各距離でほぼ同じ y の値が得られている一方で、 σ 結合においては、 $R > 3.0$ Å で y の値が $\text{Mn(I)CH}_3 < \text{Mn(I)CH}_2 < \text{Mn(I)CH}$ となった。これは結合次数の増大に伴い C における混成軌道の s 性が強くなることと関係すると考えられる。 s 性の増大に伴い M-C 間の軌道の重なりが大きくなり、結合次数の増大に伴い平衡核間距離が小さくなると考えられる。そのため全ての系を同じ距離 R まで解離することを考えると平衡核間距離($y \sim 0$)からのズレは結合次数と共に増大する。以上から、 y は結合次数の増加に伴い大きくなると考えられる。次に Figure 3 に各系の R に対する第二超分極率 γ の変化を示す。結果から、 γ は、(i) $R = 1.7 - 2.5$ Å において、一度極大を取ること、(ii) $R = 1.8 - 3.0$ Å で極小を取ること、(iii) その後、二度目の極大を取り次第に減少していくことが各系に共通した性質としてみられた。特に(ii)の極小値は、他の有機系や金属系にはみられない特徴的な振る舞いであり、軌道対称性の違いが関与していると考えられる。また、結合次数の増加に伴い、(i)の極大値とそのときの距離が増加し、(ii)の極小値の絶対値とそのときの距離が増大していることがわかる。さらに、 Mn(I)CH_2 、 Mn(I)CH においては、(i)の極大に至る前に極小を有することが見て取れる。これらはいずれも、 π 結合による寄与であると考えられる。当日は超分極率密度解析に基づき γ の空間的な寄与やその起源について詳細に議論する。

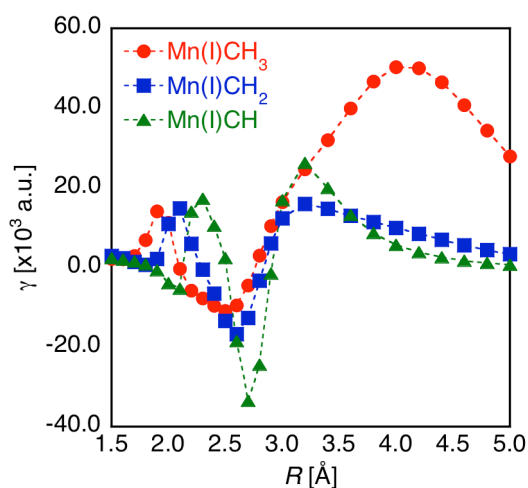


Figure 3 各系の R に対する γ の依存性

【参考文献】

[1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 174(2006). [3] H. Fukui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **53**, 8700(2014) [4] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [5] S. D. Bella, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 355 (2001).

高圧力下における DHFR の構造動態

(高圧蛋白・近大, JST-CREST)○米澤 康滋

Simulation Study on the Dynamics of DHFR under High Pressure

(Kindai, JST-CREST)○Y.Yonezawa

(序)

Dihydrofolate reductase (DHFR)はこれまでに様々な理論・実験的な研究が数多く行われているモデル酵素で、NADPH を補酵素としてジヒドロ葉酸をテトラヒドロ葉酸に還元することで生体においてチミンの生成過程における基質を提供する。さらにその機能との関係から DHFR はその酵素機能から制ガン剤の標的蛋白質であると考えられ創薬などの応用面からも研究が進められている。加えてこれまでに DHFR の熱力学的研究も大変数多くなされており、構造と機能に関する熱力学的特徴が詳細に報告されている。このような背景のもと、我々はジヒドロ葉酸還元酵素を研究対象として高圧力下における深海生物蛋白質の進化を明らかにする研究を展開している。

様々な種に存在する DHFR の中で、深海生物 *Moritella profunda* の DHFR(mpDHFR:163 アミノ残基)について、分子動力学シミュレーションによる計算科学研究を常温及び高圧力下で実施し、これとの比較の為に *Escherichia coli* の DHFR(ecDHFR:159 アミノ酸残基)の分子動力学シミュレーションによる計算科学研究を実施している。DHFR の触媒過程においては 10 番目から 24 番目のアミノ酸残基で構成される M20-loop 構造が close 状態から open 状態及び occluded 状態と、構造を遷移することで触媒機能を果たすと報告されている。DHFR は他の酵素と比べても高いゆらぎを示す酵素であることが併せて報告されていることから、DHFR は蛋白質構造揺らぎダイナミックスの典型的な研究対象でもある。分子シミュレーション計算の解析から、深海生物 *Moritella profunda* の DHFR は *Escherichia Coli* の DHFR と構造揺らぎが本質的に異なる振る舞いをする結果が示唆された。その効果はこれまでに指摘されてこなかった E ヘリックスの大きな揺らぎの寄与であると推測できる。これらの結果から我々は深海生物 *Moritella profunda* の DHFR は高圧力下でその機能を発揮するために独自の進化を動的な側面において遂げていると考えている。

(計算方法)

本計算科学研究では、DHFR に結合したリガンド分子による効果無くすために、PDB 構造から、結合小分子を取り除いた apo 型-DHFR を用いた。DHFR の初期構造データとして、大腸菌由来 DHFR の X 線構造解析構造、PDB-ID 1RX2 と深海生物由来 DHFR の 2ZZA を用いている。

この apo 型 DHFR を分子シミュレーション座標系の中心に配置して周りを予め平衡化した立方体の水分子モデル TIP3P に浸して、vdW 半径を目安として重なる水分子を排除して系を水和した。さらに系の水分子を適切な数の塩素イオンとナトリウムイオンを交換して生理的イオン濃度(150mM)にした。

Amber03 力場パラメータを蛋白質の古典的力場として用いた。図 1 に 1RX2 の立体構造を示す。

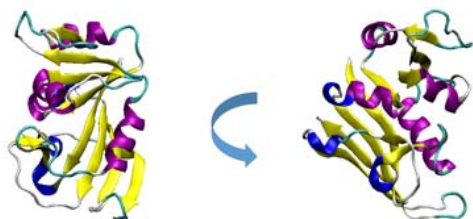


図 1

本シミュレーション計算に用いた ecDHFR (PDB-ID:1RX2) の構造。蛋白質をリボンモデルで描画し、2 次構造の内ヘリックス構造は紫色、シート構造は黄色で色分けて描画した。右は左を z 軸に対して 90 度反時計回転させたもの。

この系を周期的境界条件に置き、蛋白質表面から各周期的境界への距離は $12\text{\AA}$ 以上となるように設定した。SHAKE 法を水素原子が関わる化学結合に適用してその化学結合長と化学結合角を固定し、時間刻み幅を 2fs とした。Particle Mesh Ewald (PME) 法を長距離静電相互作用に用いた。PME 法の実空間の相互作用カットオフ半径は $8\text{\AA}$ に設定した。PME 法のグリッドサイズは、 $1.2\text{\AA}$ として Ewald 法からの誤差をシミュレーション解析でも支障がない程度に十分小さくした。分子動力学シミュレーションの運動方程式積分は Leap-Frog 法を使用した。初期設定の系に存在する近接しすぎた原子間の高いコンタクトエネルギーの緩和のために 1000 ステップのエネルギー最小化シミュレーションを実行した。最小化実行後に系を 310K に昇温し定温分子動力学シミュレーション (NVT) で平衡化した。その後定温定圧 (NPT:1 気圧) 条件化で 1ns シミュレーションして系をさらに平衡化させた。Nose-Hoover 法を温度コントロール法として用い、Parrinello-Rahmann 法を定温定圧のコントロールに用いた。平衡化された系からデータ取得をするためのシミュレーションを 50ns 実行し、トラジェクトリデータを、10ps 毎解析用に保存している。同じ系に対して、2000 気圧のシミュレーションを圧力以外は同じ条件で実施してトラジェクトリデータを取得した。

(結果)

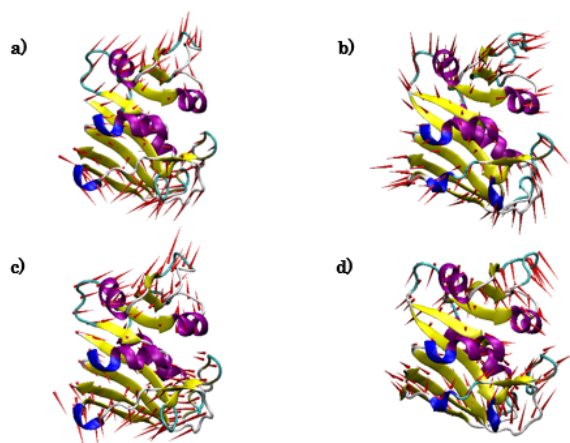


図 2 に 1 気圧及び 2000 気圧のデータを PCA 解析して得られた第一成分ベクトルを ecDHFR 及び mpDHFR 構造に投影した図を示す。この図から、ecDHFR の主要な揺らぎは 1 気圧の場合と 2000 気圧の場合とでよく似ている振る舞いをしていることが明らかである。一方、1 気圧の状態では ecDHFR と mpDHFR の主要な揺らぎはたいへん異なっていることが分かる。さらに mpDHFR の 1 気圧と 2000 気圧の主要な揺らぎは大きく変化している事が分かる。発表時に結果と考察を詳しく解説し議論する予定である。

図 2 ecDHFR、a) 1 気圧、c) 2000 気圧、及び mpDHFR の、b) 1 気圧、d) 2000 気圧の第 1PCA 固有ベクトル