

スピン対称性を露わに考慮した配置間相互作用の結合電子対近似への拡張

○土持 崇嗣¹, 天能 精一郎^{1,2}¹神大科学技術イノベ, ²神大システム情報

tsuchimochi@gmail.com

【緒言】環境にクリーンな代替エネルギー資源として、太陽光を用いた人工光合成に関心が集まっている。実用に耐えうる有用な光触媒の開発において、触媒活性や反応の解明や改善は複雑な電子状態の理解が不可欠であるため、高精度量子化学計算が大きな手助けになることが期待される。ところが多いの光触媒の活性中心は多核金属錯体であり、電子状態の縮退によりいわゆる強電子相関を引き起こすため、既存の弱い動的電子相関を対象とした単参照電子状態理論は破綻することが知られている。我々はこの問題を解決するため、強相関をスピン射影[1]で、残余動的相関を二電子励起までの配置間相互作用 (CI) で記述する ECISD 法を開発し[2]、分子に対して適用した結果を前回の討論会で報告した。しかしながら CI による相関エネルギーは示量性 (size-extensivity) を満たさず、対象とする系の電子数が増加するに従い計算精度が悪くなることが知られている。そこで本研究ではこの欠点を克服するため、結合電子対近似 (ECEPA) への拡張を図った。

【理論】スピン射影演算子 \hat{P} をスピン対称性の破れを持つ Hartree-Fock (HF) 行列式 $|\Phi\rangle$ に作用させることによりスピン固有状態である SUHF 波動関数が得られる。SUHF は縮退効果を低コストに記述できるが平均場近似に過ぎないため、動的相関を取り込むため次のような射影 Coupled-cluster (CC) 波動関数を導入する。

$$|\Psi\rangle = \hat{P} \exp(\hat{C}) |\Phi\rangle$$

ここで \hat{C} は励起演算子であり二電子で打ち切る。しかしながら \hat{P} が持つ多体効果のため、Hausdorff 展開を適用しても \hat{C}^n の励起が無窮次 (正確には全電子数のオーダー) まで残り、通常の CC 方程式のように閉じた形にならない。一方、指数展開を線形で打ち切ると ECISD 波動関数が得られるが示量性を満たさない。そこで ECEPA では、示量性に最も重要な効果を持つと考えられる二次の項のみを取り込むが、この項をエネルギーと線形励起項の積として表すことによって近似する。この時、パウリの排他原理を無視するような非物理的な励起効果が含まれてしまうため、exclusion-principle violating (EPV) 項を用いて取り除く。単参照 CEPA 理論の場合と同様、ECEPA においても EPV 項の取り扱いによって様々な近似が導出されるが、本研究ではこれを平均的に取り扱う Spin-Extended linearized CC (ELCC)、Averaged coupled-pair functional (EACPF)、及び Averaged quadratic CC (EAQCC) のみを考慮した[3]。

【結果】ECEPA を量子化学計算パッケージ GELLAN に実装し、種々の二原子分子の解離曲線、超微細構造定数の計算、スピングャップの算出を行なった。ECISD と比較すると ECEPA では相関エネルギーが大きく改善され、多くの系で Davidson 補正を適用した ECISD+Q と同程度の精度を示すことが分かった。一方、ECEPA の中では特に EACPF と EAQCC が良好な結果を与えたが、これらは相関エネルギーをそれぞれやや過大評価・過小評価することが確認された。そこで経験的パラメータを導入し、2つの手法の EPV 項の線形結合を取ることで Cr_2 分子の解離曲線などに対してさらなる改善を得られた。

[1] C. A. Jiménez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **136**, 164109 (2012).[2] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 1741 (2016).[3] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, *J. Chem. Theory Comput.*, in press.

1次補正をサンプリングした新しい selected CI 法

○大塚 勇起

北大触媒研

ohtsuka@cat.hokudai.ac.jp

Monte Carlo (MC) CI 法[1]では、現在の波動関数と相互作用する電子配置の中からランダムに電子配置を選択し、追加することによって、配置空間を拡張する。ハミルトニアン行列の対角化の後、CI 係数が閾値よりも小さな配置を除去する。電子配置の選択と除去を繰り返すことで、広い配置空間を必要とする擬縮退状態や励起状態への応用が可能になる。しかしながら、電子配置をランダムに選択するため、波動関数の収束が遅いことが問題である。

今回提案する、Monte Carlo correction CI (MC3I)法[2]では、Fig. 1 に示すように、配置空間のモンテカルロ法[3, 4]を使用して波動関数の1次補正をサンプリングすることによって、重要な電子配置を効率的に選択し、収束を高速化することを考えた。Fig. 2 に、異なる10個の乱数のシードを使用したMC3IとMCCI計算のエネルギーの収束の比較を示す。2つの方法でiteration毎に、ほぼ同じ個数の電子配置を選択しているにもかかわらず、収束までのiteration数は、MCCI法が、平均375.5に対して、MC3I法では、18.1と大きく改善した。

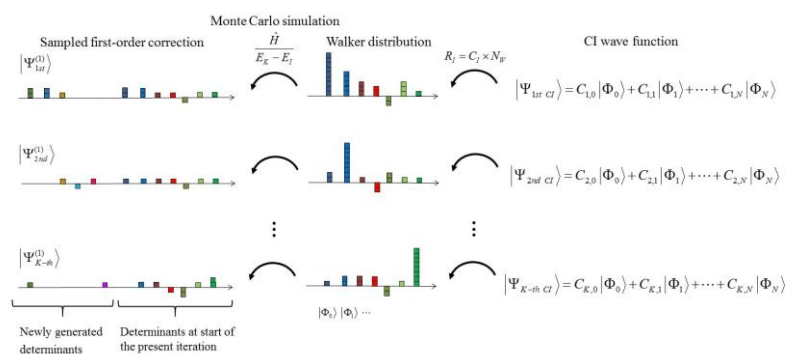


Fig. 1 MC3I法の新しい電子配置選択のアルゴリズム

Fig.3 に、MC3IとFull-CI法による C_2 の基底状態と2つの1重項励起状態のポテンシャルカーブのエネルギー差を示す。MC3Iでは、non-parallelity error (NPE)の係数の閾値(c_{min})への依存性が小さく、ポテンシャル平面への応用が期待できる。また、MC3I波動関数を参照関数としてEpstein-Nesbet摂動によって動的相関を考慮する方法(MC3IPT)の開発も行った。Fig. 3に示すように、MC3Iと比較して、摂動によって全エネルギー、NPE共に大きく改善された。

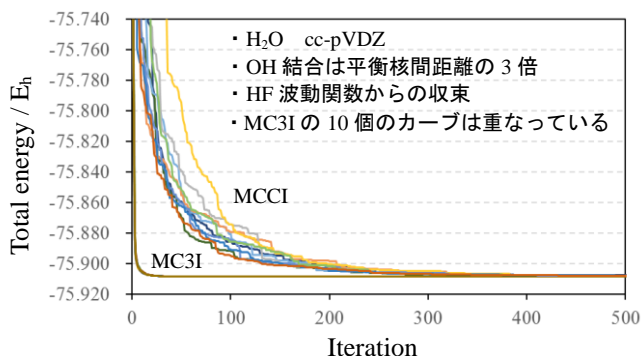
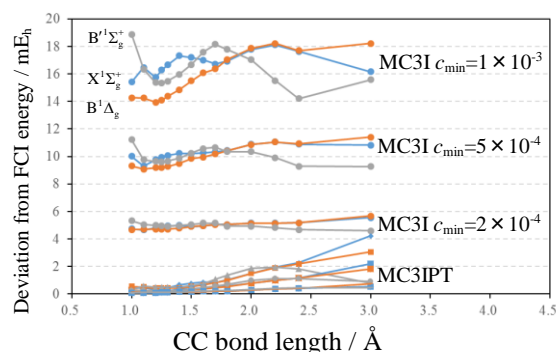


Fig. 2 異なる10個の乱数のシードを使用したMCCIとMC3I計算のエネルギーの収束

Fig. 3 C_2 の基底状態と2つの1重項励起状態のポテンシャルカーブのMC3IとFull-CIのエネルギー差[1] J. C. Greer, J. Chem. Phys. **103**, 1821 (1995).

[2] Y. Ohtsuka and J. Hasegawa (submitted)

[3] Y. Ohtsuka and S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **463**, 431 (2008).[4] G. H. Booth, A. J. W. Thom and A. Alavi, J. Chem. Phys. **131**, 054106 (2009).

FC-LSE 法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算 I.

○中嶋 浩之¹, 黒川 悠索¹, 中辻 博¹¹ 量子化学研究協会・研究所

h.nakashima@qcri.or.jp, h.nakatsuji@qcri.or.jp

Free Complement (FC) - Local Schrödinger Equation (LSE) 法は、シュレーディンガー方程式を正確に解く方法として開発され、これまで様々な原子・分子に応用されてきた[1-7]。

FC 法は、正確な波動関数と重なりを持つ如何なる初期関数でも、正確な解に収束することが保証される。我々は、これまで原子価結合法(VB 型)や分子軌道法(MO 型)を初期関数とする方法を用いてきた[8]。VB 型初期関数では、局所性と Transferability に基づいた展開が可能で、正確な解への収束も速い。本研究では、FC-VB theory の理論とアルゴリズムを研究し、有用な方法を開発した。exact level での研究では、積分法には限界があり、シュレーディンガー方程式を条件とする LSE 法によって解くが、サンプリング法であるため、正しいサンプリング法を開発する必要がある。本研究では、これまで開発してきた Local sampling 法[3,5-7]と、MRRT 法[9]を併用して、理論的により優れた方法を開発し、正しい結果が得られるようにした。

表 1 に第一周期原子の計算、表 2 に簡単な分子の計算結果を示す。絶対エネルギーで誤差が 1 kcal/mol 以下という化学精度を満足する結果が得られ、サンプリング点の相違による標準偏差も 0.1 kcal/mol のオーダー以下に収まり、安定に正しい解が求まっている。現在、理論の更なる深化と、その他の分子への応用によって、計算理論の確立を目指している。それらの詳細は当日述べる。

表 1. 第一周期原子の計算

Atom	Dim.	H-square error	(Std.dev. of H-sq. err.)	Energy (a.u.)	(Std.dev. of Energy)	Estimated exact	ΔE (kcal/mol)
² Li	25	0.038 485	±0.000 064	-7.477 722 0	± 0.000 027	-7.478 060	0.21
¹ Be	105	0.110 397	±0.000 614	-14.666 297	± 0.000 088	-14.667 356	0.66
² B	203	0.347 766	±0.000 806	-24.653 734	± 0.000 103	-24.653 91	0.08
³ C(<i>s</i> ² <i>p</i> ²)	236	0.924 209	±0.001 852	-37.845 004	± 0.000 282	-37.845 0	0.00
⁵ C(<i>sp</i> ³)	187	0.990 405	±0.001 977	-37.690 887	± 0.000 092	-37.691	0.07
⁴ N	396	2.005 442	±0.003 534	-54.588 954	± 0.000 103	-54.589 2	0.15
³ O	662	3.332 498	±0.012 642	-75.067 207	± 0.000 087	-75.067 3	0.06
² F	1069	4.463 169	±0.003 746	-99.732 258	± 0.000 076	-99.733 8	0.97

表 2. 簡単な分子の計算

Molecule	Dim.	H-square error	(Std.dev. of H-sq. err.)	Energy (a.u.)	(Std.dev. of Energy)	Estimated exact	ΔE (kcal/mol)
LiH	78	0.261 998	±0.001 586	-8.070 446	± 0.000 051	-8.070 547 3	0.06
CH	424	1.923 753	±0.004 176	-38.478 607	± 0.000 262	-38.479	0.25
CH ₂	524	12.404 083	±0.246 855	-39.131 511	± 0.000 624	-39.133 2	1.06
C ₂	685	28.236 748	±0.338 213	-75.927 971	± 0.000 758	-75.926 5	-0.92

Reference. [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [3] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). [4] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015). [8] H. Nakatsuji, 15th ICQC in Beijing (2015) (Invited lecture). H. Nakashima and H. Nakatsuji, 15th ICQC in Beijing (2015). (Best Poster Awards). [9] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

量子コンピュータによる開殻分子の Full-CI 計算に向けて：量子レジスター上での配置状態関数の効率的生成法

○杉崎研司, 山本悟, 中澤重顕, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治

阪市大院理

sugisaki@sci.osaka-cu.ac.jp

変分原理に基づき、与えられた基底関数の張る空間のなかで Schrödinger 方程式の最適解を与える Full-CI 法は、計算時間が系のサイズに対して指数関数的に増加するため、古典コンピュータでは小さな分子系に対してしか実行できないが、量子コンピュータを用いると基底関数の数に対して多項式時間で Full-CI 計算が実行可能である[1]。量子コンピュータ上で Full-CI 計算を行う最も基本的なアルゴリズムは量子位相推定[2]に基づくものであり、式(1)に示すように、ハミルトニアン H による波動関数 $|\Psi\rangle$ の時間発展を計算し、エネルギー E を位相 ϕ の形で量子逆フーリエ変換で読み出す。

$$\exp(-iHt)|\Psi\rangle = \exp(-iEt)|\Psi\rangle = \exp(-i2\pi\phi)|\Psi\rangle \quad (1)$$

ここで、波動関数 $|\Psi\rangle$ として Full-CI 解を用いれば、対応する Full-CI エネルギーが 100%の確率で得られるが、一般に Full-CI 波動関数は事前に分からないため試行波動関数が用いられる。このとき、量子位相推定によってどの電子状態のエネルギーが得られるかは、試行波動関数と Full-CI 波動関数の重なり²の二乗に依存する。このため、基底状態の Full-CI エネルギーを求めるためには、基底状態の Full-CI 波動関数と大きな重なりを持つ、良い試行波動関数を効率的に量子コンピュータ上に準備することが重要な課題となる。一般的な開殻一重項分子では Hartree-Fock 波動関数が良い試行波動関数となる。一方、分子内に多数の不對電子を持ち、その不對電子が反強磁性的に相互作用しているような開殻分子では、波動関数は S^2 演算子からくる対称性の要請のために多配置性を持つため、Hartree-Fock 波動関数のような単一スレーター行列式では Full-CI 解との重なりが小さくなる。昨年我々は、単一の配置状態関数から成る近似波動関数が開殻分子の基底状態の Full-CI 解と大きな重なりを持ち、量子位相推定の試行波動関数に適していることを示すとともに、量子コンピュータ上に配置状態関数を多項式時間で生成する新奇な量子アルゴリズムを提案した[3]。この量子アルゴリズムは角運動量の合成則から導出された漸化式に基づき、電子スピン角運動量を 1 つずつ合成していくことで、任意の電子スピン数の配置状態関数を、ベータスピンを持つ不對電子数を N_β とすると、 N_β 回の 1 量子ビット操作と、 N_β^2 回の制御 NOT (CNOT) 演算により生成できる。この量子アルゴリズムにより、開殻低スピン状態や結合解離の遷移状態など、Hartree-Fock 波動関数が良い試行波動関数とならないような系についても量子位相推定に基づく Full-CI 計算が効率的に行えることが示された。本発表では、先に提案した配置状態関数を生成する量子アルゴリズムについて説明するとともに、より少ない量子操作で配置状態関数を生成することができる新しい量子アルゴリズムについて報告する。

[1] A. Aspuru-Guzik, A. D. Dutoi, P. Love, M. Head-Gordon, *Science* **2005**, 309, 1704–1707.

[2] D. S. Abrams, S. Lloyd, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5162–5165.

[3] K. Sugisaki, S. Yamamoto, S. Nakazawa, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 6459–6466.

量子電磁力学 (QED) による EPR 観測の新しい予言

○立花 明知¹¹京大院工

akitomo.tachibana.v36@kyoto-u.jp

【序】量子力学が誕生してからおよそ 100 年が経過した現在に至るまで、二重スリット現象の基礎的動力学過程、すなわち、電子や光子一粒ずつが検出器のどこにたどり着くかを量子力学により時々刻々予言することはできない。その解釈としては、ボーアが主唱するコペンハーゲン解釈（「波動関数の収縮」という仮説に基づく確率論的解釈）が良く知られている。二重スリット現象の縞模様は、水の波の干渉縞と似ており、電子は粒子ながら波動性をも示すとされている。ただし、この縞模様が量子力学の波動関数に付随する干渉縞と寸分たがわぬ縞模様であるかどうかはまだ誰も確かめたことがない。かかる状況の下で、著者は、素粒子代数の数学的下部構造を与えるアルファ振動子代数を発見し、これに基づき光子、電子および陽電子のアルファ振動子理論を構築した。次いで、アルファ振動子理論における時間依存繰り込みを定式化し、それを相対論的場の量子論のひとつである量子電磁力学 (Quantum Electrodynamics, QED) に応用し、QED の漸近場によらない非摂動論的定式化を与えた。これを用いて、従来の非相対論的量子力学ではありえなかった双対コーシー問題とその解法を定式化した。その結果、長年にわたり予知不能とされてきた二重スリット現象を時々刻々予言できる理論を構築し、『量子力学のミステリー (ファインマン曰く)』を解消した。

【理論】双対コーシー問題を取り扱うことにより初めて、隠れた変数を議論することなく、初期波動関数を全く同じにそろえても違った結果が決定論的に導かれる。従って、本理論をアインシュタイン-ポドルスキー-ローゼン (EPR) 観測で知られるエンタングルメントに適用すると、全く新しい完全な形での決定論が予言される。量子力学は、相対性理論と双壁をなす現代物理学の根幹をなす最も基本的な理論として一般に広く知られている。しかし、量子力学の根幹にかかわる二重スリット現象については、確率論的解釈の他に多世界解釈などもあるが、いずれも解釈問題でしかなく、量子力学による現象の記述の不完全さ、不可解さは現代科学に残された課題ともいえる。従って、本理論は、『ナノサイエンスにおける予知不能な力学観の終焉と新時代の到来』をもたらず画期的なものと言えるかもしれない[1]~[9].

参考文献

- [1] インタビュー記事「ついに解けた！量子力学 100 年のミステリー」, 月刊「化学」, (株)化学同人, 2016 年 12 月号, 50 頁~57 頁
- [2] 立花明知, 「新講 量子電磁力学」, SGC ライブラリ, (株)サイエンス社, 2017 年 4 月刊
- [3] A. Tachibana, “New Aspects of Quantum Electrodynamics,” Springer, 2017
- [4] A. Tachibana, “Time-dependent renormalization of alpha-oscillators for QED,” *Journal of Mathematical Chemistry* 54, 661-681 (2016); to be published; 立花明知, 「新しい量子力学 (仮題) I,II,III 巻」, (株)講談社サイエンティフィック, 執筆中
- [5] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin torque,” *Journal of Mathematical Chemistry* 50, 669-688 (2012)
- [6] 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
- [7] A. Tachibana, “Electronic Stress with Spin Vorticity,” *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 18-31 (2014)
- [8] A. Tachibana, “Electronic stress tensor of chemical bond,” *Ind. J. Chem.*, 53A, 1031-1035 (2014)
- [9] A. Tachibana, “General relativistic symmetry of electron spin vorticity,” *Journal of Mathematical Chemistry* 53, 1943-1965 (2015)

1L06

Efficient Computational Methods for the Accurate Calculation of Thermochemical Properties

○CHAN, Bun¹

¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University, Bunkyo 1-14, Nagasaki 852-8521

bun.chan@nagasaki-u.ac.jp

Quantum chemistry has developed into a powerful tool not only for qualitative rationalization of chemical phenomena but also quantitative computation of thermochemical quantities with an accuracy that is in many cases comparable to accurate experimental determinations (with an uncertainty of a few kJ mol⁻¹). An important driver behind this trend is the development of the W_n series of composite procedures of Martin and coworkers, which provide good approximations to CCSD(T) (with W1 and W2) and post-CCSD(T) (with W3 and W4) coupled-cluster methods at the complete-basis-set limit. Nonetheless, even with some state-of-the-art computational hardware, the application of the highly-accurate W_n protocols is still somewhat restrictive in terms of the size of systems that can be readily treated (approximately five atoms for W4 on our current supercomputing facility). Further refinement of these methods will enable accurate quantum chemistry computations for larger systems. In this presentation, we will provide a synopsis on our development of the W_nX series of protocols,¹⁻⁴ and demonstrate their applicability to some typical chemical systems.

1. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4259–4269.
2. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4769–4778.
3. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 2109–2119.
4. Chan, B.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3774–3780.

巨大拡張系への応用に向けた小数軌道占有数を用いた解析的三次微分

○西本 佳央

京大福井セ

nishimoto.yoshio@fukui.kyoto-u.ac.jp

巨大拡張系を取り扱う際の問題は、計算コストの増大のみならず、HOMO–LUMO ギャップが小さくなるために self-consistent field サイクルが収束しづらいという問題点もある。この問題は、軌道占有数を整数としていることに一つの問題があるため、小数軌道占有数 (fractional occupation number; FON) を用いることによって、計算コストの増大無しに解決できる。

二次以上の微分値を計算するためには、coupled-perturbed (CP) 方程式を解く必要がある。通常の CP 方程式では、占有分子軌道の回転に対して全エネルギーが不変であるため、従属ペアの明示的な計算を避けることができる。軌道エネルギーの差がゼロに近くなることはないため、方程式を解く上で縮重した軌道の存在は問題とならない。しかし、FON を用いた場合、半占有軌道を新たに考慮する必要があるため、縮重した軌道が小数軌道占有数を持つ場合には、応答項が非常に大きくなりうる問題を解決しなければならない。先行研究¹では、この問題を解決し、FON を用いた一次の CP 方程式を解き、二次微分計算を可能にした。

本研究²では、FON を用いた場合の解析的三次微分 (超分極率・分極率微分。それぞれエネルギーの電場による三次微分と、電場二次と核座標一次の混合三次微分) の計算式を導出・実装した。整数占有数の場合には、Wigner's $2n+1$ rule が成立することにより、一次の応答項から三次微分を計算可能であることが良く知られている。本研究では、FON を用いた場合の導出を行った。これは、ラグランジアンが分子軌道係数と軌道占有数それぞれの変化に対して極値になっていることを利用すれば良い。導出した式をさらに変形することで、実装に適した表現を得ることができる。ここで得られた表現は、軌道エネルギーの差が小さくなる際に極限值を用いることができるため、縮重した軌道の存在に影響されずに三次微分が計算可能となっている。ちなみに、FON の微分値を計算することは、フェルミエネルギーの微分値を計算することと等価になる。本手法は、密度汎関数強束縛 (density-functional tight-binding; DFTB) 法を用いて GAMESS-US に実装した。しかし、二電子積分に関連する項の表現を変えることで、Hartree–Fock や密度汎関数理論にも適用可能であると考えられる。

本研究で開発した手法を、ジグザグ型グラフェンナノリボン (ZGNR) に対して適用した。非共鳴ラマンスペクトルの計算は、従来電場を与えた勾配を用いて三次微分を計算したものであったが、ZGNR のような HOMO–LUMO ギャップが小さい系では、与える微少電場の大きさによって、得られるスペクトルが大きく変化してしまう。その上、最適な微少電場の大きさを知ることができない。一方、解析的微分を用いることで、数値誤差のないスペクトルが得られることを確認した。

最終的には、DFTB 法の高速度性を生かして 1,012 原子の ZGNR を用いて計算を行った。Xeon E5-1650 v3 の計算機を四台 (合計 24CPU コア) 用いた並列計算を行うことで、エネルギー・勾配・ヘッセ行列・双極子微分・超分極率・分極率微分 (零次から三次までの微分値) を、7.55 時間程度で行うことができた。計算のスケーリングは、原子数に対して 3.98 であった。以上の理論開発により、巨大拡張系の赤外分光・非共鳴ラマンスペクトルのシミュレーションが可能になると期待できる。

References

- [1] Nishimoto, Y.; Irle, S. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *667*, 317–321.
- [2] Nishimoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 084101.

1L08

FMO 法を用いた大規模基準振動解析計算の高速化とその応用

○中田 浩弥¹, 西本 佳央², Fedorov Dmitri³

¹京セラ, ²京大福井セ, ³産総研

nakata.hiro07@gmail.com, hiroya.nakata.gt@kyocera.jp

京セラでは有機材料を、有機半導体、有機誘電体、封止剤、有機樹脂材料などとして、スマートフォンやノート PC、車載部品などに利用している。そのため量子化学計算を用いた化学反応の解析は有機材料開発および製品開発において欠かせない解析ツールになりつつある。しかし、有機材料の解析はしばしば計算モデルが巨大になってしまい、高い計算コストがかかる。発表では特に計算コストが高い IR およびラマン散乱の解析に注目して、FMO を用いた計算の高速化について最近の成果を報告する。

Fragment molecular orbital (FMO)法[1]は分子を分割して、各フラグメントに対して *ab initio* 計算を行い、全系のエネルギー、勾配、2 次微分を得る。FMO 計算における全系のエネルギーは、

$$E = \sum_I^N E_I' + \sum_{I>J} [E_{IJ}' - E_J' - E_I' + \text{Tr}(\Delta D^{IJ} V^{IJ})] \dots (1)$$

で与えられる。ただし、 E_I, E_{IJ} は各フラグメントの内部エネルギーであり、 $\text{Tr}(\Delta DV)$ は各フラグメント間の静電相互作用に起因する項になっている。したがって、FMO 全系の 2 次微分を計算するためには、各フラグメントの内部エネルギーと静電相互作用の 2 次微分の計算が必要になるが、どちらも 2 電子積分の 2 次微分が計算コストのボトルネックになっている。

そこで計算コストを低減するために本研究では二つの異なるアプローチを実施して、その計算精度と計算速度を評価したので報告する：

- ① 従来は HF や DFT で計算していた内部エネルギーの 2 次微分を DFTB に置き換える。[2]
- ② 計算コストが高い静電相互作用を点電荷に置き換える(点電荷近似)。[3]

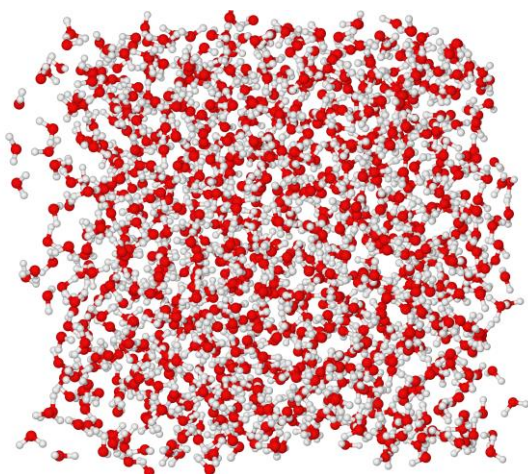


図 1) FMO-DFTB Hessian の
テスト計算 (水 10041 原子)

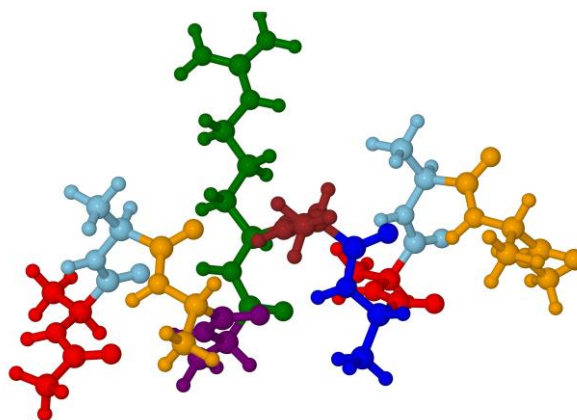


図 2) FMO Hessian の
点電荷近似の計算精度確認

[1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 313, 701 (1999).

[2]. H. Nakata, Y. Nishimoto, and D. G. Fedorov, 45, 04413 (2016).

[3] Hiroya Nakata^{†‡#}, Dmitri G. Fedorov^{*§}, *in preparation*.

分割統治 SCF 計算における誤差の自動制御手法の開発

○藤森 俊和¹, 小林 正人^{2,3,4}, 武次 徹也^{2,4}¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST さきがけ, ⁴ 京大 ESICB
fuji-0378@eis.hokudai.ac.jp

【序】 我々は、全系を部分系に分割して計算を行うことで電子状態計算のコストを $O(N)$ にする分割統治 (DC) 法^[1,2]を開発してきた。DC 法における部分系は、重なりなく分割された中央領域とその周囲に加えられるバッファ領域から成り、バッファ領域を拡大することで通常法とのエネルギー誤差を系統的に改善できる。しかし、計算時間と精度を両立させる適切なバッファ領域の大きさは系に依存しており、バッファ領域の指定には事前評価が必要であった。本研究では、SCF 計算の途中でエネルギー誤差を見積もりながら、適切なバッファ領域を自動的に決定する手法を開発した。

【誤差の自動制御法】 本手法では、2 階層 (内側と外側) のバッファ領域を用いる^[3]。このスキームでは、外側バッファ領域は部分系の MO を構築するためにのみ使われ、密度行列には寄与しない。外側バッファ領域を内側バッファ領域に移動させた場合の密度行列変化を $\Delta \mathbf{D}$ とすると、1 次のエネルギー変化は $\Delta E = 2\text{Tr}(\Delta \mathbf{D} \mathbf{F} [\mathbf{D}])$ となる。これはさらに、外側バッファ領域に属する原子の寄与に分割することができる。

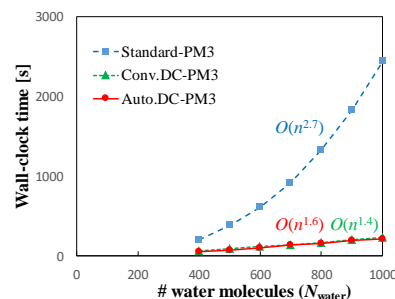
$$\Delta E = \sum_{\alpha} \sum_{A \in B_o(\alpha)} \Delta E_A^{\alpha}$$

ΔE_A^{α} を用いて、次のようにバッファ領域を適切に決める方法を考案した。i) ΔE_A^{α} を求める。ii) 外側バッファ領域に属する全原子を内側バッファ領域に移動する。iii) $\Delta E_A^{\alpha} \geq e_{\text{thresh}}$ の原子を中心として、半径 r_{ext} に存在する原子を部分系 α の新しい外側バッファ領域にする。上記の操作を各部分系で行った後、次の SCF サイクルに進む。

【数値検証】 水分子 1000 個の箱型モデル系の半経験的分子軌道計算 (PM3) 対して本手法を適用した (表 1)^[4]。 r_b^{in} と r_b^{out} は初期の内側バッファ領域と外側バッファ領域の大きさを示している。どの初期値においても、1 原子当たりのエネルギー誤差は約 $0.5 \mu E_h$ 程度に制御できている。また n 個の水分子の計算で、本手法のスケーリング評価を行った (図 1)^[4]。比較として示したのは通常の PM3 計算とバッファ領域を固定した DC-PM3 計算 (エネルギー誤差が今回の手法とほぼ同じになるように調整した) の計算時間である。本手法は従来の DC 法と同様に線形スケーリングを達成した。

Table 1. Initial buffer size dependence of total energy for 1000 water molecules.

$r_b^{\text{in}} / \text{\AA}$	$r_b^{\text{out}} / \text{\AA}$	Energy / E_h	(Diff. / $\mu E_h \cdot \text{atom}^{-1}$)
3.5	4.5	-11945.190938	(+0.48)
4.0	5.0	-11945.190942	(+0.48)
4.5	5.5	-11945.190837	(+0.51)
5.0	6.0	-11945.190719	(+0.55)
5.5	6.5	-11945.190414	(+0.65)
Standard PM3		-11945.192376	

Fig. 1. System size dependence of the computational time for n water systems.

- [1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97-127.
- [3] S.L. Dixon and K.M. Merz, Jr., *J. Chem. Phys.* **107**, 879 (1997)
- [4] M. Kobayashi, T. Fujimori, and T. Taketsugu, *submitted*.

1L10

分子動力学シミュレーションによる種々の結晶の融解エントロピーの密度依存性

○片岡洋右

法政大生命

yosuke.kataoka.7t@stu.hosei.ac.jp

[はじめに]

球形分子・イオンからなる結晶の融解エントロピーを分子動力学法で求めた。レナード・ジョーンズ相互作用(LJ)で希ガス固体を調べ、Born-Mayer-Huggins Type の相互作用

$$u(r) = A12 \cdot \exp(-B12r) - C12/r^6 - D12/r^8 + q_1q_2/r$$

でイオン結晶を調べた。金属についてはEAM (embedded atom method) 関数を使用した。これは2体項以外に多体項を含む。

[分子動力学法]

安定な結晶を初期配置とし、KCl では基本セルに含まれるイオンの個数を $N=1000$ とした。FCC 金属の例としてAlでは $N=864$ である。時間刻み幅は1fs, 総ステップ数は100万とした。

アンサンブルはNTVとNTpの2種類を使用した。NTVは等積融解エントロピー Δ_vS を求めるためである。NTpは通常の実験条件とあわせるためである。

[融解エントロピー]

融解エントロピー ΔS は次の熱力学的式から計算した。 T_m は融解温度である。

$$\Delta_vS = \Delta_vU/T_m \quad (\text{NTV}), \quad \Delta_pS = \Delta_pH/T_m \quad (\text{NTp})$$

[結果]

LJ系の結果を図1に示す。NTVではほぼ一定値である。図2にはKClの結果を示す。

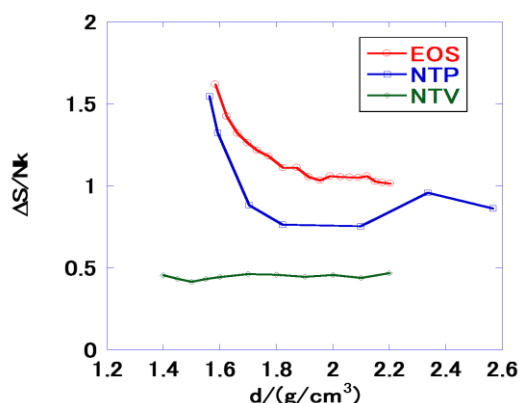


図1 LJ系の ΔS の固体密度依存性

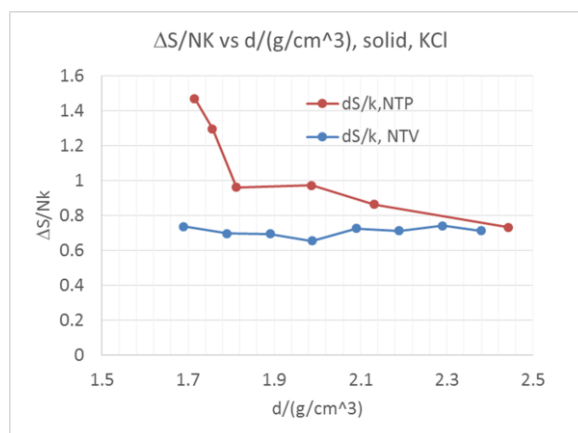


図2 KClの ΔS の固体密度依存性

KClでもNVTでは Δ_vS はほぼ一定である。図は示されていないがAlでも同様である。多くの場合 Δ_vS は結晶の密度を変えてもほぼ一定である。これに対しNTpでは密度依存性が顕著である。

Δ_vS の値は1分子あたり0.5k(kはボルツマン定数)に近いが、KClではクーロン相互作用のため、0.7k程度である。 Δ_vS の値には相互作用の違いが明白に現れる。 Δ_vS は Δ_pS より系を特徴づけるのに適している。

高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS における 高速多重極展開法の高速化に向けて

坂下達哉 (名大院工)¹, 安藤嘉倫 (名大院工計算セ)²,

○吉井範行 (名大院工計算セ)^{2,1}, 岡崎 進 (名大院工)^{1,2}

yoshii@ccs.engg.nagoya-u.ac.jp

コンピュータの性能向上とともに分子動力学 (MD) 計算は、長時間化、統計量の増加による高精度化、対象系の巨大化が進められてきた。タンパク質の折り畳み問題のような長時間計算を要するものについては、ANTON のような専用計算機によって大幅な改善がなされている。同一の系を多数同時に実行し高い統計精度を得るレプリカ交換 MD などでは、高並列マシンにおいて低並列のジョブを多数実行することで効率化が図られる。一方、全ノードを用いた巨大系 MD 計算の実行のためには、アルゴリズムのみならず演算や通信をも超並列コンピュータに最適化させた MD ソフトの開発が必須である。我々はこのような巨大系の MD 計算を、高並列マシンにおいて高効率で実行可能な汎用ソフト MODYLAS を開発してきた[1]。本ソフトでは、MD 計算のホットスポットである静電相互作用計算の部分に、オーダー N アルゴリズムである高速多重極展開法 (FMM) [2]を導入している。今回、FMM に新たに次の 2 つの工夫を施し、さらなる高速化を試みた。すなわち、基底を球面調和関数 Y_n^m から実関数の solid harmonics へと変更すること、および多極子モーメント M_n^m や局所展開係数 L_n^m について回転操作を利用することである。

いま、ある領域 A に含まれる多数の点電荷が遠方の領域 B 内の点 x に作る静電場を、FMM を用いて求めるとしよう。このとき 5 種類の変換操作を行う。(i)領域 A 内の点電荷から多極子モーメントを作る P2M 変換、(ii)隣接する領域の多極子モーメントを足し合わせる M2M 変換、(iii)この多極子モーメントを領域 B 内のある一点で局所 (テイラー) 展開する M2L 変換、(iv)その局所展開の中心を点 x の近傍に並進移動させる L2L 変換、そして(v)その局所展開係数を用いて点 x の静電場を評価する L2P 変換である。

今回、これらの変換で用いる基底を、複素関数の球面調和関数 Y_n^m から実関数の regular solid harmonics R_n^m および singular solid harmonics S_n^m へと変更した。そもそも Y_n^m には $Y_n^{m*} = (-1)^m Y_n^{-m}$ という関係がある。したがって、多重極展開や局所展開においては正負の m で重複した計算を含む。この無駄を回避するために線形変換により Y_n^m を実関数化した。さらにこれを solid harmonics 化することにより、距離も含めて一気に基底を漸化式で評価できようにした。これらによって計算負荷を減らせることはもとより、solid harmonics を用いることにより表式自体がシンプルになりさらなる理論的な拡張が容易になった。

さらに、M2M, M2L, L2L 変換と回転操作を組み合わせることによる高速化を試みた。M2M, M2L, L2L 変換では M_n^m や L_n^m の並進移動を行うが、これらの演算量は展開次数 p の 4 乗のオーダーである。一方、 M_n^m や L_n^m の z 軸を Wigner の D 行列を用いた回転によって並進移動の方向にそろえると、演算量は p の 3 乗のオーダーとなり高速化が図れる[3,4]。本研究では、実 solid harmonics に対する回転操作の表式を与える。なお、FMM では M2L 変換がホットスポットであり、MD の全計算時間の約 1/3 を占める。本研究では、まずはこの部分の実装を進めた。

参考文献

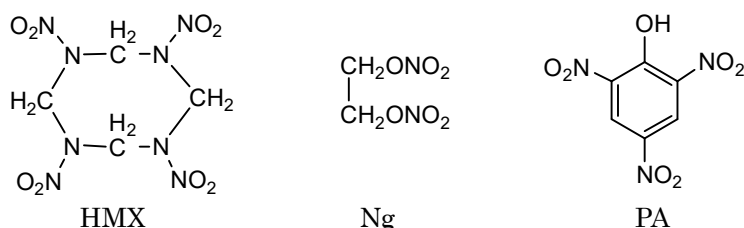
- [1] Y. Andoh, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201 (2013); web page <http://www.modylas.org/>
 [2] L. F. Greengard, *In The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*, MIT Press, Cambridge, MA (1988).
 [3] C. A. White, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **101**, 6593 (1994).
 [4] J. Ivanic, K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.* **100**, 6342 (1996).

分子振動理論による爆速の考察

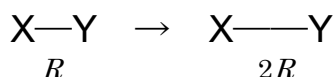
○野平博之¹, 野平俊之²¹埼玉大, ²京都大エネ研

h.nohira@jcom.home.ne.jp

代表的な爆薬 Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), Nitroglycol (Ng) および Picric acid (PA)が爆発するときの爆速について考察する。



赤外・ラマン分光測定で示されるように、化学結合は周期がおおよそ $10^{-14} \sim 10^{-13}$ s の固有振動を伴っている。化学素反応がこれらの結合の開裂によって進行するものとするれば、その速度はこれと同程度と考えられる。¹⁾ ここで取り上げる爆薬は、それぞれ N—N、O—N あるいは C—N 結合が最初が開裂して爆発が始まると考えられる。これらの結合のおよその結合距離(bond distance, R)、固有振動の波数(wave number, $\bar{\nu}$)、振動数(frequency, ν) および周期(periodic time, T) を Table に示す。²⁾ いま、間隔 R の結合の振動が激しくなり、この振動速度において結合間隔が 2 倍の $2R$ になったところで開裂反応が開始するとする。



このときに要する時間は固有振動周期 T の 1/2 であり、結合の伸長距離は R であるから、変化速度は $R/(T/2)$ である。この値を開裂速度(breaking velocity, V)として Table に示す。爆薬を構成するすべての分子が一斉にこの速度で分解するか、あるいは連鎖的に開裂すれば、これが爆速(detonation velocity, DV)として観測されるものと考えられる。

Table Bond vibrational data and detonation velocities.

Explosive	Breaking bond	R Å	$\bar{\nu}$ cm ⁻¹	ν s ⁻¹	T s	V km s ⁻¹	$DV^{3)}$ km s ⁻¹
HMX	N-N	1.45	1,041	3.12×10^{13}	3.20×10^{-14}	9.06	9.11
Ng	O-N	1.40	863	2.59×10^{13}	3.86×10^{-14}	7.23	7.30
PA	C-N	1.47	890	2.67×10^{13}	3.75×10^{-14}	7.84	7.35

以上、分子振動理論から爆速が概算できることを示した。このことは逆に、爆速という実測値から分子振動と化学素反応の速度を推測できることを示唆しており、化学反応理論を構築する際に考慮に入れるべき現象であると考えられる。

1) H. Nohira, T. Nohira, *J. Theor. Comput. Chem.* **2012**, *11*, 379. 2) 日本化学会編、「化学便覧基礎編改定4版」(1993, 丸善) 3) 久保田浪之介著、「火薬学の基礎」(2013, 日刊工業新聞社)、有合化編「有機化合物辞典」(1985, 講談社) および Wikipedia, 「火薬」

再交差のない反応分断面を用いた、熱浴依存反応速度の導出

○永幡 裕¹, Rigoberto Hernandez¹¹ Johns Hopkins University

ynagahal@jhu.edu

遷移状態理論が発表された5年後の1940年、Kramers がフォッカープランク方程式に基づく凝縮層における反応速度論を発表した。彼は、高摩擦極限、エネルギー拡散極限、また高摩擦極限と遷移状態法によって得られる Eyring 式の両方を極限に持つ中間解を、直感的に導出した。本講演では、この両理論を橋渡しする枠組みを提案する。具体的には、ランジュヴァン方程式下における再交差のない反応分断面を導入し、サドル点近傍での調和近似と平衡状態の近似（遷移状態法）を用いて Kramers 理論における中間解を期待値に持つ（“ランダム力”*の実現に依存した）透過係数を、確率過程理論に基づき紹介する。

ランジュヴァン方程式下の運動は、熱的に揺動される。T. Bartsch & R. Hernandez [1] はこのようなランジュヴァン熱浴下におけるサドル点近傍でのダイナミクスから、ランダム力の実現依存的に、反応に関わる熱浴から独立した自由度を取り出す方法を提案した。彼らはこの理論を用いて、位相空間の各点での反応するトラジェクトリの割合を導出し、それを用いて Kramers の中間解を得た[2]。彼らは、再交差のない反応分断面も定義したものの[1]、それを用いた速度定数の導出には未だ成功していない。また、彼らがもちいた古典的な反応分断面 ($q = 0$) では、反応するトラジェクトリが再交差をしており、交差する際の速度がうまく打ち消しあわず、適切な速度定数が得られていない恐れがある。

本講演では、解釈がしやすく理論的な厳密さが保証できる、再交差のない反応分断面づく透過係数の導出を、確率過程理論を用いて提案する。我々の提案法では、先行研究と積分順序が異なる。T. Bartsch & R. Hernandez[2]は、“ランダム力”の実現の積分から反応確率を得、それをボルツマン分布を用いて透過係数を得ていた。対し、我々は、先にボルツマン分布で積分して、“ランダム力”の実現依存な透過係数を得、その“ランダム力”の実現に対する期待値が Kramers の中間解であることを確認した。次式が、得られた透過係数である。

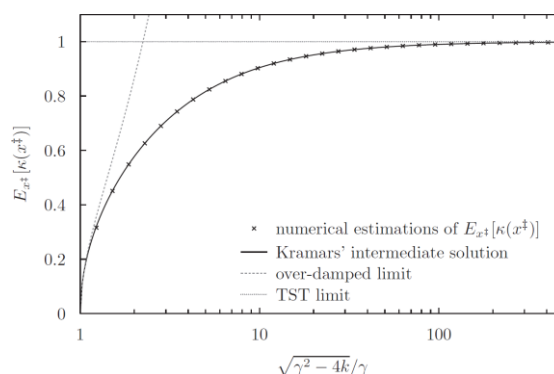
$$\kappa(\dot{Q}^\ddagger, Q^\ddagger) = \left(e^{-\dot{Q}^{\ddagger 2}/2k_B T} + \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\dot{Q}^\ddagger/\sqrt{2k_B T}) \right) e^{-kQ^{\ddagger 2}/2k_B T} \dots (1)$$

($\dot{Q}^\ddagger, Q^\ddagger$)は熱浴自由度に相当する速度と座標、 k はバネ定数でこの場合サドルの不安定方向の自由度なので、負値をとる。 $\operatorname{erfc}(x)$ は相補誤差関数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。この関数は、確率変数($\dot{Q}^\ddagger, Q^\ddagger$)に対する期待値として Kramers の中間解を持つ。

$$E[\kappa(\dot{Q}^\ddagger, Q^\ddagger)] = (-\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4k})/2 \dots (2)$$

確認のため、式(1)を数値的に期待値を取った結果を右に示す。

講演では、時間が許す場合、非調和性を取り込んだ場合についても紹介する。



* 確率過程理論においてランジュヴァン方程式におけるランダム力はウィーナー過程が微分不可能なため定義できない。本稿では“ランダム力”の実現をウィーナー過程の実現とみなして表記している。

[1] T. Bartsch, T. Uzer, and R. Hernandez, *J. Chem. Phys.* 123, 204102 (2005), T. Bartsch, R. Hernandez, and T. Uzer, *Phys. Rev. Lett.* 95, 58301 (2005)

[2] T. Bartsch, T. Uzer, J. M. Moix, and R. Hernandez, *J. Phys. Chem. B* 112, 206 (2008).

水溶液中のイオンペア結合解離ダイナミクスにおける動的自由度の抽出

河合 信之輔¹¹ 静岡大理

sskawai@shizuoka.ac.jp

溶液中における拡散や化学反応などの動的現象は、溶媒を含めた多数の原子・分子の間の複雑な相互作用のもとで起こる。本研究では、そのような現象の中で最も基本的なものの一つである水溶液中での Na^+ - Cl^- イオンペアの結合解離反応 $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq})$ を対象とし、多数の溶媒分子の集団の中から、本反応を記述するのに必要最低限の「本質的な自由度」を同定することを目的とする。

Chandler ら[1]は、分子動力学シミュレーションの結果によるいくつかの状況証拠から、本反応は Na^+ - Cl^- イオン間距離 R に溶媒の自由度が強く相互作用し、両者が協奏的に変化する形で反応が進行すると推察した。しかし、「溶媒の自由度」とされるものの具体的な表現は不明である。そこで本研究では、より数理的な解析を行う目的で、一般化ランジュバン方程式を用いて R の変化を記述することとした：

$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} - \int_0^t \gamma(t-t')\dot{R}(t')dt' + \xi(t)$$

ここで、 t は時刻、 R は Na^+ - Cl^- イオン間距離、 $V(R)$ は平均力ポテンシャル、 γ は摩擦核、 ξ はランダム力であり、文字の上の点は時間微分を表す。右辺第2項に現れる摩擦項は、部分系の速度の履歴に依存する「記憶項」の形をしており、部分系と周囲の環境との間の動的な相互作用を表している。一般化ランジュバン方程式を出発点とし、実効的な自由度 X_m を導入することにより、次のように過去への依存が無い方程式に書きなおすことが可能である[2,3]：

$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} + \sum_m X_m$$

$$\dot{X}_m = i\alpha_m X_m + c_m \dot{R} + b_m \eta(t)$$

ここで X_m は新たに導入された力学変数であり、 α_m, c_m, b_m は定数、 $\eta(t)$ は白色ノイズである。この新しい変数 X_m は、環境中に存在する動的な自由度を実効的に表しているものと考えられる。

分子動力学シミュレーションの結果から摩擦核 $\gamma(\tau)$ を求め、これに[2]の手法を当てはめて実効的環境自由度 X_m ($m = 1, 2, 3$)の時系列を得た。得られた時系列から、 (R, X_m) の2次元分布を計算した結果、Chandler ら[1]が推測して描いたエネルギー地形と同様の、 $R \approx 3.7 \text{ \AA}$ (反応障壁の頂上)付近において縦軸方向に2個の山をもつ形状が得られた(図1)。

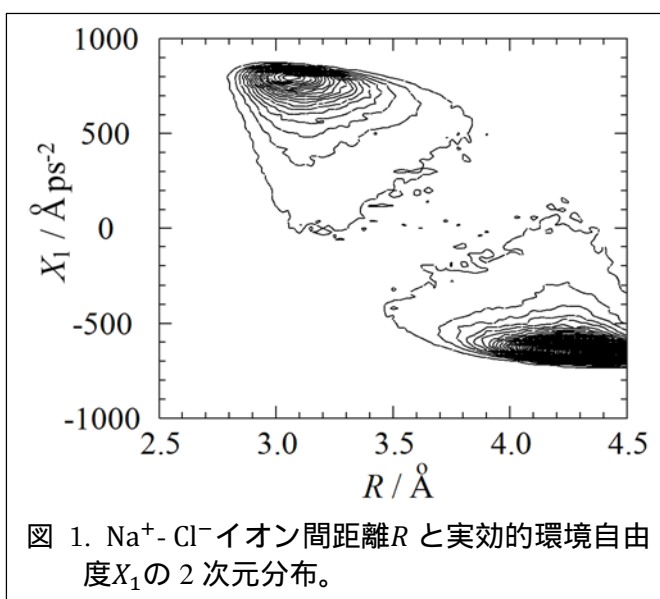


図 1. Na^+ - Cl^- イオン間距離 R と実効的環境自由度 X_1 の2次元分布。

[1] P. L. Geissler, C. Dellago, and D. Chandler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3706 (1999)

[2] S. Kawai, *J. Chem. Phys.*, **143**, 094010 (2015)

[3] S. Kawai and Y. Miyazaki, *J. Chem. Phys.*, **145**, 094102 (2016)

和周波発生分光法における三次感受率の効果：

水の分子動力学シミュレーションによる研究

○城塚 達也¹, 平野 智倫¹, Michiel Sprik², 森田 明弘^{1,3}¹東北大院理、²ケンブリッジ大、³京都大学 ESICB

joutsuka@m.tohoku.ac.jp

和周波発生 (SFG) 分光法や第二次高調波発生 (SHG) 分光法は様々な界面構造の詳細を明らかにすることができる。しかし荷電した固液界面では、電荷のつくる電場が液体内部に浸透して、新たな三次の寄与が生じる。これは表面第一層ではなく拡散層からの信号となって、界面選択性にも影響する。二次 ($\chi^{(2)}$) と三次 ($\chi^{(3)}$) の応答を実験的に区別するには必然的に曖昧さが含まれ、これまで理論的にも明らかにされていない。

よって、本研究では水に対する SFG 分光法における三次の感受率 $\chi^{(3)}$ の効果を理論的に調べる。[1] 明確に二次と三次の応答を区別するためバルク水の分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて $\chi^{(3)}$ を計算し、実験と比較する。更に、得られた $\chi^{(3)}$ を用いて空気・水界面における電場による SFG スペクトル変化や荷電したシリカ・水界面 (図 1) の SFG スペクトルを解析する。

ここで、バルク水で $\chi^{(3)}$ を計算する条件を説明する。三次元周期境界条件で 500 個の水分子[2]を用いた。電場強度は $E_0 = 0.1, 0.3 \text{ V/\AA}$ とした。

計算された $yyzz, yzyz, zzzz$ 分極の $\chi^{(3)}$ を図 2 に示す。このスペクトルの虚部は 3250 cm^{-1} 付近にピークを持ち 3500 cm^{-1} 付近に小さなピークが見られる。その線形は IR や Raman スペクトルに似ているが低振動数側が強調されていて、free OH のバンドは見られない。一方、実部は低振動数側で正のピーク高振動数側で負のピークを示す。これらの線形は実部・虚部共に荷電した水界面での実験の見積もり[3]と一致する。

本発表では更に空気・水界面における電場によるスペクトル変化や荷電したシリカ・水界面のスペクトルも議論する。

【参考文献】

- [1] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, A. Morita, *submitted*.
 [2] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).
 [3] Y.-C. Wen, et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 016101 (2016).

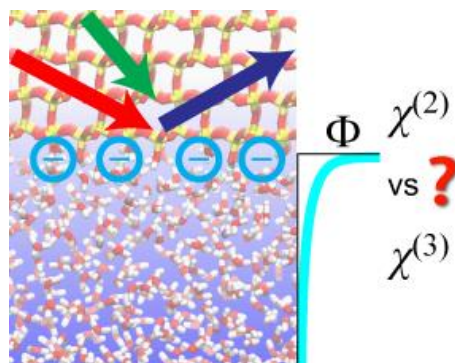


図 1. 荷電したシリカ・水界面における SFG 分光。

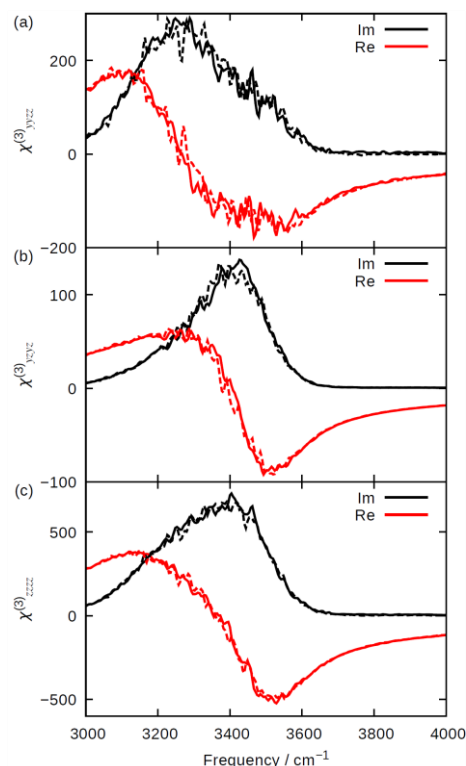


図 2. バルク水の (a) $\chi^{(3)}_{yyzz}$, (b) $\chi^{(3)}_{yzyz}$, (c) $\chi^{(3)}_{zzzz}$ 。実線と破線は $E_0 = 0.1, 0.3 \text{ V/\AA}$ の結果で、黒線と赤線は虚部と実部を表す。

トロンビンのアロステリック制御・再訪

○栗崎以久男^{1,2}, 高柳昌芳^{2,3}, Chantal Barberot^{2,3}, 長岡正隆^{1,2}¹名大院情報, ²JST-CREST, ³名大院情科

kurisaki@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序】セリンプロテアーゼの一種であるトロンビンは、Na⁺特異的な酵素活性を示す[1]。トロンビンの活性部位から離れた位置に Na⁺が結合することから、Na⁺との部位特異的相互作用によりアロステリックに酵素機能が活性化されると考えられてきた。ところが現在、トロンビンの基質認識ポケット(S1 ポケット)、Na⁺結合空洞および活性部位の構造は、Na⁺結合によりほとんど影響を受けないことが知られている[1]。さらに、トロンビンは Asp189 により基質分子の P1 位にある正に荷電した残基、例えばアルギニン (ArgP1) を認識するが、この ArgP1 と結合 Na⁺とは空間的に近く、クーロン斥力相互作用が働くことでトロンビン-基質複合体を不安定化する可能性がある。これらの事実は、実は部位特異的なトロンビン-Na⁺相互作用が、機能の活性化とは無関係で、むしろ複合体形成を阻害し、機能発現を抑制することを示唆している。そこで本研究では、分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションを用いてトロンビン-基質複合体形成における Na⁺結合の影響を再検証した。

【方法】140 mM NaCl 水溶液中にトロンビンとモデル基質分子(Ace-Pro-Arg-Nme)を配置し、会合過程の MD シミュレーションを行った[2]。会合途中の構造スナップショットを取り出し、steered MD 法を用いてトロンビン-基質複合体形成に必要な仕事を計算した[3]。140 mM XCl(X: Li⁺, Na⁺, Cs⁺)水溶液中にトロンビンを配置して、MD シミュレーションを行いトロンビンの周囲のカチオン分布を解析した[4]。アンブレラサンプリング法を用いて 140mM NaCl 水溶液中での S1 ポケット変形の平均力ポテンシャルを計算した[5]。

【結果と考察】Na⁺結合により、トロンビン-基質複合体形成に必要な仕事が 3 kcal/mol ほど増加することが分かった。この変化は、Na⁺と ArgP1 の間に働くクーロン斥力相互作用に由来すると考えられる[3]。更に、平均力ポテンシャルを用いて S1 ポケットの熱力学安定性を解析したところ、Na⁺結合はトロンビンの活性構造の安定化に影響しないことが明らかになった(右図)[5]。以上の結果から、当初の予想通り、Na⁺結合は複合体形成を阻害し、また活性構造の安定化とも無関係であると結論した。

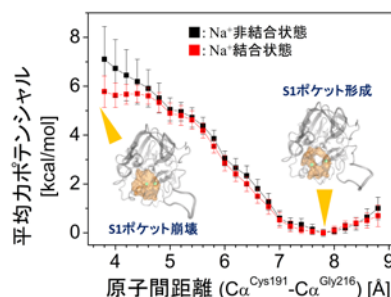


図. S1 ポケット変形の平均力ポテンシャル

これを踏まえ、トロンビンの Na⁺による活性化機構を再検討した。トロンビン-基質複合体形成の MD シミュレーションから、Na⁺結合空洞の機能発現における重要性は、Na⁺結合能力よりも、むしろ、基質ポケットの脱水と促進にあるという知見が得られた[2]。さらに、トロンビン表面へのカチオン (Li⁺, Na⁺, Cs⁺) の配位数および空間分布の解析から、Na⁺はその適度な分布により、S1 ポケット近傍でのトロンビン-基質の遭遇複合体アンサンブル形成を最適化することで、会合反応速度を最大化していることが示唆された[4]。

Na⁺によるトロンビンの活性化機構は、従来考えられてきた部位特異的相互作用ではなく、非部位特異的相互作用による可能性が考えられる。

【参考文献】 [1] Pineda, A. O.; Carrell, C. J.; Bush, L. A.; Prasad, S. et al.; *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 31842; [2] Kurisaki, I; Barberot, B.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2015**, 119, 15807; [3] Kurisaki, I; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2016**, 120, 4540; [4] Kurisaki, I; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2015**, 119, 3635; [5] Kurisaki, I; Nagaoka, M.; *J. Phys. Chem. B.* **2016**, 120, 11873.