

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」
平成 19 年度採択研究代表者

中辻 博

特定非営利活動法人 量子化学研究協会 研究所長（理事長）

超精密予測と巨大分子設計を実現する革新的量子化学と計算科学基盤技術の構築

1. 研究実施の概要

物質科学の世界は、Schrödinger 方程式によって代表される量子的科学原理によって支配されている。これらの基礎方程式を解析的に正確に解く Iterative Complement Interaction (ICI)法と呼ばれる理論・方法論が開発され、化学精度・スペクトル精度の範囲内でその解を得ることができる一般的方法が確立された。本研究では、方法論・アルゴリズムのさらなる開発を行い、これまで誰も成し得ていない一般の原子・分子系の極めて精密な Schrödinger 解を得ていく。さらに、我々が作り上げた信頼度の高い基底・励起状態理論である SAC/SAC-CI 法の更なる高効率・高精度化を図るとともに、SAC/SAC-CI 科学の拡大を進める。さらに、SAC/SAC-CI 法の応用分野を結晶・蛋白質・DNA など巨大分子系に拡張し、その光・電子過程の研究に応用する。これによって、現代物質科学の興味ある現象の殆どを、小分子から巨大分子系までシームレスに精度良く同じ方法論で研究することが可能になる。

本研究課題では、上記の基本構想の下に、次の三つの研究項目を実施した。

1. 正確な予言学としての量子化学の確立
2. SAC/SAC-CI 科学の拡大
3. 巨大分子系の量子化学

正確な予言学としての量子化学の確立では、任意の多電子原子・分子系への適用を可能とする Local Schrödinger Equation(LSE)法の開発を進め、6 電子系までの原子・分子系の非常に精密な解や、分子の結合解離ポテンシャル曲線を正確に求めた。

SAC/SAC-CI 科学の拡大では、高精度な SAC-CI general-R 法を高効率化するための基礎部分を完成させ、今後の更なる開発の基礎を作った。また、SAC-CI 理論を基礎とした磁気円二色性スペクトル計算プログラムの開発を行った。生体分子で応用が広がっている円二色性 CD スペクトルの理論では、DNA の糖と核酸の構造とスペクトルの関連を明らかにし、DNA 螺旋構造を理論と CD スペクトルから予測する理論の完成への道筋を付けるとともに、アミノ酸の短波長領域吸収について系統的な帰属を行い、今後のホモキラリティ起源の解析の基礎を作った。また、内殻電子励起・イオン化スペクトルの研究を行い、スペクトルの振動構造を解明した。

さらに、SAC/SAC-CI 科学の拡大として、有機 EL 分子の発光過程を明らかにした。また、光生物学への応用として、錐体視物質、レチナール蛋白質の励起エネルギー制御機構を明らかにした。

巨大分子系の量子化学では、光誘起相転移の初期過程の研究を行うとともに、さらに巨大なシステムを効率良く、高精度に計算できるプログラムの開発や、並列計算法の確立を行っている。また、(TTF-TCNE)₁₀を用いた光誘起相転移のメカニズム解明へ向けた計算では、初期過程がドミノ的ではなく協奏的に起こる可能性を示唆していることを示している。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

(中辻グループ)

1. 正確な予言学としての量子化学の確立

代表者らが開発してきた、Schrödinger 方程式の精密解が得られる Free Iterative Complement Interaction (Free ICI) 法はこれまで多くの少数電子系に適用され、その有用性が数値的にも確かめられてきた。[3,4,6,10,12,17,19]

Free ICI 法の解の性質と精密さの検証: 本年度は、特に得られた解(波動関数)の性質をよく検証し、通常の変分原理で得られるエネルギー値の上限値と H-square error と呼ばれる量から計算できるエネルギーの下限値を計算することで、解の存在範囲を”正確に”特定できる手法を用いた。80 年来 Schrödinger 方程式の正確な解が閉じた形では解けないと信じられている He 原子基底状態に適用し、そのエネルギーが、**-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 4** (a.u.) と得られ、この値は 32 桁までも”数学的に厳密に”正しいことが保証されている。[10,17,19]

一般原子・分子系の精密計算に向けたプログラム開発と応用計算: また、任意の多電子原子・分子系への適用を可能とする Local Schrödinger Equation (LSE) 法も同時に開発され、本年度は特にこの方法を現実的な計算時間で計算可能とするための方法論・アルゴリズム開発が大きく進んだ。特に、多電子系に対し最も大きな問題と成り得る相関関数に対する N!の反対称化問題を解決でき、Davidson 型の対角化法も適用可能とする方法論が開発された。現在まで 6 電子系までの原子・分子系に対し適用し、Li₂⁺, BeH, Li₂, CH⁺といった系での励起状態も含めた非常に精密な解(表1)とその精密反応ポテンシャルカーブ(図1)を計算できた。これらは、state-of-the-art 量子化学の極限法 Full CI 法よりも遥かに精密な解が得られ、分子結合状態から解離状態まで正しく解が求められている。

表1 Free ICI LSE calculations of some molecules

Atoms & Molecules	No. Elec.	Order	M _n	Energy (a.u.)	Ref. (a.u.)
Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 355
LiH	4	4	2645	-8.070 516	-8.070 553
B	5	4	15038	-24.653 872	(-24.653 93)
Li ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺)	5	4	3386	-14.805 243	(No ref.)
Li ₂ ⁺ (A ² Σ _g ⁺)	5	4	3386	-14.664 371	(No ref.)
BeH (X ² Σ ⁺)	5	4	6772	-15.244 176	(No ref.)
BeH (A ² Σ ⁺)	5	4	6772	-15.035 362	(No ref.)
Li ₂ (X ² Σ _g ⁺)	6	4	16418	-14.987 596	(No ref.)
Li ₂ (A ² Σ _g ⁺)	6	4	16418	-14.868 342	(No ref.)
BH	6	3	7219	-25.286 413	(No ref.)

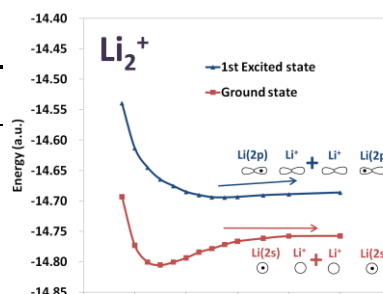


図1. Li₂⁺のポテンシャルカーブ

2. SAC/SAC-CI 科学の拡大

SAC-CI 法の高効率化と高精度化: SAC/SAC-CI 法とその計算プログラムの更なる高効率化と高精度化のため、ダイレクトアルゴリズムを SAC-CI general-R 法に導入するとともに、すでに完成している SAC-CI SD-R 法の広範な応用を行う。本年度は、その最も基礎となるプログラムの開発を行い、SAC-CI general-R 法の高効率化の第一段階を達成した。general-R 法により考慮できる高次の励起配置が、ベンゼンなど、共役分子系の $\pi\pi^*$ 励起状態に非常に重要であるという見通しを得た。また、SAC-CI SD-R 法とそのエネルギー微分法を用いて、ポルフィリン化合物の励起状態の構造緩和の研究を行った。ポルフィリン化合物の発光波長を精度良く予測するとともに、励起状態の構造緩和が非常に小さいこと、この構造緩和の小ささが、励起エネルギー移動において本質的な役割を担っていることを示した。

DNA 構成分子デオキシグアノシンの円二色性スペクトル: 円二色性(CD)スペクトルは DNA や RNA の溶液中の構造を調べるために非常によく用いられており、例えば、右巻きと左巻きで、正負逆の CD スペクトルが観測されるが、その理論的考察はほとんど行われていない。そこで、まず構成分子の一つであるデオキシグアノシン(dG)をターゲットとして計算を行った。吸収スペクトルのピークは主に $\pi-\pi^*$ 励起であるが、CD スペクトルのピークは $\pi-\pi^*$ に加えて、 $n-\pi^*$ も重要であること

や、核酸塩基と糖との角度により CD スペクトルが大きく変化することが示され、図2に示したように、anti-dG が dG の実験スペクトルとよく一致するが、syn-dG は実験スペクトルと反対になっていることから、溶液中では anti 型が主に存在すると考えられる。

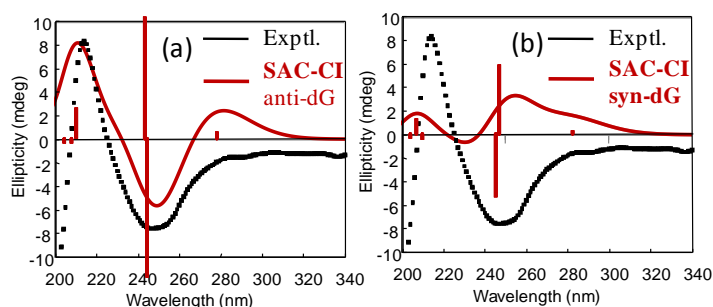


図2. 実験スペクトル(黒)及び(a) anti-dG と(b) syn-dG の SAC-CI スペクトル(赤)

(波田グループ)

磁気円二色性スペクトルと生命体におけるホモキラリティ起源: 磁場下において観測される磁気円二色性(MCD)では、光学的に不活性な分子の円二色性が観測可能であり、観測手段の充実に伴い分子の磁氣的性質の解析手段としてその重要性が増加しつつある。[2,5] 波田グループでは、(a)高精度計算を保障する SAC/SAC-CI 理論を基礎とした MCD 計算プログラムの開発、(b) 生体分子の CD・MCD スペクトル計算、(c) 生命体におけるホモキラリティ起源の解析、を研究テーマとしている。本年度では、①MCD プログラムの開発と簡単な分子の MCD スペクトル計算と、② 環境の違いによる L-アラニンの CD スペクトルの変化に関する研究、の2項目を進めた。MCD プログラムは完成し、簡単な分子への応用を実施した。今後は、更に大規模な分子へ適用するため、プログラムの高速化を進めて、さまざまな分子の MCD スペクトルの計算と解析を行う。また②では、アラニン以外のアミノ酸としてプロリンなどに注目し、これの励起・CD スペクトルについて計算を進め、全てのアミノ酸について真空紫外より短波長領域について系統的な帰属を行い、今後の目的であるホモキラリティ起源の解析へと繋げたい。[15]

(江原グループ)

有機 EL 分子と光誘起電子移動過程: 有機 EL 分子である Ir 錯体の発光に関わる励起状態と

その構造変化を研究し、発光過程を明らかにした。バイオセンサーの光誘起電子移動過程の電子的メカニズムを明らかにした。

内殻励起・イオン化スペクトル: N₂O 分子の O1s 内殻励起スペクトルの温度効果を、ポテンシャル曲線と電子雲の広がり<r²>から明らかにした。また、CH₄, N₂O, CO₂ 分子の内殻励起状態における構造変化を解析し、励起スペクトルの振動構造を解明した。そして、重元素を含む分子の内殻電子過程を精密に記述できる方法を開発し、第3周期元素の内殻イオン化エネルギーの相対論効果が4~9eV あることを示した。また環境科学で重要であるハロエチレンの励起状態の精密な解析や分子構造との相関に関する研究を行った。[1,7,9,13,18]

表面吸着系の光電子スペクトル: 固体表面に吸着した分子の光電子スペクトルについて研究を行い、ピークシフトが表面から吸着分子への電子移動によることや、新しく現れるピークの起源を明らかにした。[11]

(長谷川グループ)

錐体視物質の励起エネルギー制御機構: 赤・緑・青の色覚を司る錐体視物質におけるレチナール蛋白質について、蛋白質が色素分子の励起エネルギーを制御する物理化学的なメカニズムと生物学的な起源を世界に先駆けて解明することに成功した。[8,14,16] まず最初に、蛋白質の構造をQM/MM 計算により決定した。次にSAC-CI法を用いて錐体視物質の励起状態を計算し、赤・緑・青色光に対応する光吸収エネルギーを再現することに成功した。この結果について物理化学的なメカニズムを解析するために、幾つかのモデル計算を行い、蛋白質が色素上に形成する静電ポテンシャルが励起エネルギーを制御する要因であることを明らかにした。更に、生物学的な起源を解明するために静電相互作用エネルギーをアミノ酸単位で分割して解析し(図3)、アミノ酸のシーケンスに特異的な励起エネルギーの制御機構が存在することを見出した。[8]

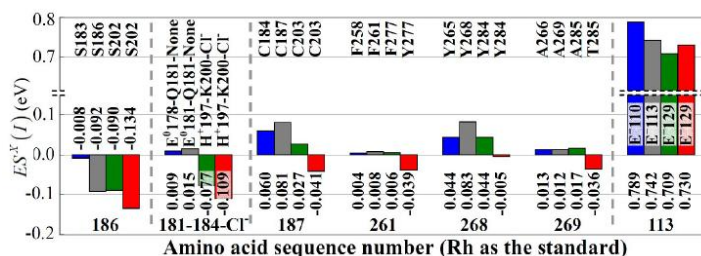


図3. 赤・緑・青色錐体視物質及びロドプシンにおいて、励起エネルギー制御を担うアミノ酸シーケンスとその寄与。赤、緑、青、灰色グラフはそれぞれ赤・緑・青色錐体視物質、ロドプシンに対応する。

3. 巨大分子系の量子化学

巨大分子系の電子状態理論 Giant SAC/SAC-CI法については、現段階のプログラムは分子性結晶を対象に計算することができる。しかし、計算効率や扱える結晶単体のサイズや次元など改良すべき点も多い。そこで、計算効率のアップや対象となる分子を多様化するため、アルゴリズムの検討及びプログラムの改良に着手した。

光誘起相転移のメカニズム: TTF

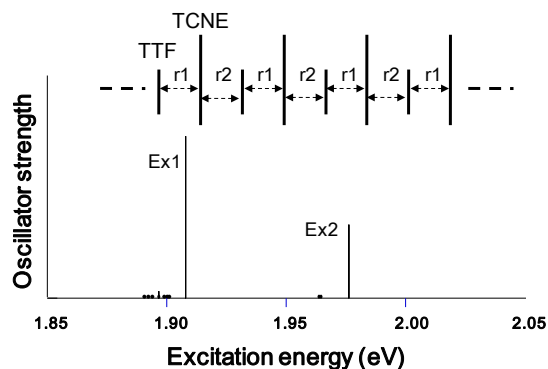


図4. (TTF-TCNE)₁₀ の励起状態

(Tetrathiafulvalene)-CA (p-Chloranil)は光誘起相転移を起こす分子性結晶として有名である。光誘起相転移は、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の巨視的な相転移を促して結晶の性質が全く変わる現象であり、そのメカニズムやダイナミクスはドミノ現象として説明され興味もたれている。図4は TTF-CA のモデルとして等間隔に並んだ TTF-TCNE (Tetracyanoethylene)の分子結晶(TTF-TCNE)₁₀ を用いて計算した励起状態の吸収強度を表している。Oscillator strengthは結晶全体に広がった、全対称な励起状態のみ大きな値を持つ。Ex1 への励起では $r_1 < r_2$ 、Ex2 への励起では $r_1 > r_2$ になるように、分子全体が動く。このことは光誘起相転移の初期過程がドミノ的ではなく協奏的に起こる可能性を示唆していて興味深い。

3. 研究実施体制

(1)「中辻」グループ

①研究分担グループ長: 中辻 博(特定非営利活動法人 量子化学研究協会、研究長(理事長))

②研究項目

1. 正確な予言学としての量子化学の確立

- Free ICI LSE 法の解法の完成
- 主要な原子の計算
- 並列化アルゴリズムの開発
- Dirac-Coulomb 方程式の一般的な分子系への応用

2. SAC/SAC-CI 科学の拡大

- ダイレクトアルゴリズム SAC-CI General-R 法の開発
- CD スペクトルの方法と生体分子の CD/MCD スペクトル

3. 巨大分子系の量子化学

- 分子性結晶に対する Giant SAC-CI 法の改良
- TTF-TCNE 系光誘起相転移のメカニズムの解明

(2)「波田」グループ

①研究分担グループ長: 波田 雅彦(首都大学東京、教授)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- MCD 計算プログラムの開発
- 円二色性および磁気円二色性の精密な理論的予測
- 生体内分子のホモキラリティの起源に関する研究

(3)「江原」グループ

①研究分担グループ長: 江原 正博(自然科学研究機構、教授)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- 光機能分子の電子過程の解析と設計

- ・超励起状態の理論精密分光と反応の理論
- ・表面スペクトロスコピーと光触媒化学

(4)「長谷川」グループ

①研究分担グループ長:長谷川 淳也(京都大学、講師)

②研究項目

SAC/SAC-CI 科学の拡大

- ・レチナル蛋白質のカラー・チューニング機構の解明
- ・生体分子における光化学化学過程の理論的研究

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. T. Tanaka, M. Hoshino, H. Kato, M. Ehara, N. Yamada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, Y. Tamenori, J.R. Harries, G. Prümper, H. Tanaka, K. Ueda, “Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the $O\ 1s \rightarrow n\sigma$ Rydberg Series in N_2O ”, *Phys. Rev. A*, **77**, 012709-1-4 (2008).
2. M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, and M. Hada, “An Ab initio study based on a finite nucleus model for isotope fractionation in the $U(III)$ - $U(IV)$ exchange reaction system”, *J. Chem. Phys.* **128**, 1443091-1443096 (2008).
3. H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the electron-nuclear Schrödinger equation of helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative-complement-interaction method“, *J. Chem. Phys.* **128**, 154107 (2008).
4. H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, “Solving the electron and electron-nuclear Schrödinger equations for the excited states of helium atom with the free iterative-complement- interaction method“, *J. Chem. Phys.* **128**, 154108 (2008).
5. T. Yoshizawa and M. Hada,, “Relativistic quantum-chemical calculations of magnetizabilities of noble gas atoms using the Douglas-Kroll-Hess method”, *Chem. Phys. Letters*, **458**, 223-226 (2008).
6. Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation of helium and its isoelectronic ions with the exponential integral (Ei) function in the free iterative complement interaction method“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4486 (2008).
7. M. Ehara, H. Nakatsuji, “Geometry Relaxation after Inner-Shell Electronic Excitations and Ionizations”, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **73**, 771-785 (2008).
8. K. Fujimoto, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, “Origin of color tuning in human red, green, and blue cone visual pigments: SAC-CI and QM/MM study”, *Chem. Phys. Letters*, **462** (4-6), 318-320 (2008).
9. S. Arulmozhiraja, M. Ehara, H. Nakatsuji, “Electronic Transitions in cis- and trans-Dichloroethylenes and in Tetrachloroethylene”, *J. Chem. Phys.*, **129**, 174506-1-8 (2008).

10. H. Nakashima and H. Nakatsuji, "How accurately does the free complement wave function of a helium atom satisfy the Schrödinger equation?", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 240406 (2008).
11. T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, "Possible Reaction Pathway in Methanol Oxidation on Pt and Ag Surface Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study", *Surface Science*, **603**, 641-646 (2009).
12. Y. Hijikata, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, "Solving non-Born–Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion and its isotopomers using the free complement method", *J. Chem. Phys.* **130**, 024102 (2009).
13. M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, "Relativistic Effect in the K-shell Ionizations: SAC-CI general-R Study Based on DK2 Hamiltonian", *Chem. Phys.*, **356**, 195-198 (2009).
14. N. Nakatani, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, "Artificial Color Tuning of Firefly Luminescence: Theoretical Mutation by Tuning Electrostatic Interactions between Protein and Luciferin", *Chem. Phys. Letters*, **469**, 191 (2009).
15. Y. Honda, M. Hada, "Quantum-Chemical Calculations of Natural Circular Dichroism", *Computing Letters*, in press.
16. Y. Kiyota, J. Hasegawa, K. Fujimoto, B. Swerts, and H. Nakatsuji, "A multi-core QM/MM approach for the geometry optimization of chromophore aggregate in protein", *J. Comp. Chem.* in press.
17. H. Nakatsuji and H. Nakashima, "How does the Free Complement Wave Function Become Accurate and Finally Exact for Hydrogen Atom Starting from the Slater and Gaussian Initial Functions and for Helium Atom on the Cusp Conditions?", *Int. J. Quantum Chem.* in press.
18. M. Ehara, H. Nakatsuji, *Theoretical Spectroscopy of Inner-shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules*, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics* dedicated to the proceedings of the 13th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), in press. (23 pages) (2009).
19. H. Nakatsuji and H. Nakashima, "Free Complement Method for Solving the Schrödinger Equation: How Accurately Can We Solve the Schrödinger Equation", *The proceedings of the 13th International Workshop "Quantum Systems in Chemistry and Physics" (QSCP-XIII) in the Springer book series Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)