

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32652

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22173

研究課題名（和文）非断熱性を取り入れた原子価結合局在電子波束法による動的化学結合理論

研究課題名（英文）Dynamical non-adiabatic theory of chemical bond with localized electron wave packet with valence-bond spin-coupling

研究代表者

安藤 耕司（Ando, Koji）

東京女子大学・現代教養学部・教授

研究者番号：90281641

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：局在電子波束を基底とする原子価結合理論の開発と応用を進めた。電子ダイナミクス
のポテンシャルエネルギー曲面を構築し、LiH分子、H原子、He原子からの高次高調波発生スペクトルを計算・解
析した。一電子一波束の最小基底でありながら、波束の中心位置と幅を可変とすることで、適切な電子ダイナミ
クスポテンシャル曲面が得られることを確認した。波動関数の解析により、高次高調波発生メカニズムについ
て新知見を得た。局在電子波束法を凝縮系シミュレーションに適用するための基盤として、嗅覚や味覚受容体タ
ンパク質および水中の酸電離に関する分子動力学シミュレーションの解析手法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中心位置と幅が可変であるような局在電子波束を原子価結合法と組み合わせる理論は、本研究のオリジナルであ
り高度に挑戦的である。特に、波束中心位置の関数としてポテンシャルエネルギー曲面を構築することで電子ダ
イナミクスの解析を可能とした点は、標準的な分子軌道法では自明には得られない独創的な特徴である。原子価
結合法は、PaulingやCoulsonの時代に静的な化学結合理論として定性的に見通しの良い描像を与えたが、基底関
数の非直交性に由来する技術的な困難によって表舞台から退いていた。これに新たな光を当て、動的な化学結
合理論として発展させることを試み、一定の成果を得たことが、本研究の学術的意義である。

研究成果の概要（英文）：A theory of localized electron wave packets with the valence-bond
spin-coupling was developed and applied. Potential energy surfaces for electron dynamics were
constructed, and high-harmonic generation spectra from LiH molecule and H and He atoms were
calculated and analyzed. It was confirmed that a suitable potential surface for electron dynamics
can be obtained by varying the center position and width of the wave packet, although it is a
minimum basis of one wave packet per electron. New insights into the mechanism of high-harmonic
generation were obtained by analyzing the wave function. As a basis for applying the localized
electron wave packet method to condensed phase simulations, we developed analytical methods for
molecular dynamics simulations of olfactory and taste receptor proteins and acid ionization in
water.

研究分野：理論化学、計算化学

キーワード：電子ダイナミクス 化学結合理論 凝縮系シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

原子価結合法は、量子力学完成直後の時代に定性的理論として化学結合論に多くの有用な概念を提供したが、技術的な問題と分子軌道法の興隆のために少数派となっていた。中心位置と幅が可変であるような局在電子波束と原子価結合法を組み合わせることは、電子ダイナミクスの研究に有効であると報告者は着想し、基礎固めをしてきた。当初は、高次高調波発生のような極端な状況における電子ダイナミクスではなく、室温や低温における凝縮系の電子分極効果を、現実的な分子モデルで量子力学的に適切に記述することが目的であった。さらには、水中や蛋白質中のプロトン伝達のような結合交替を伴う過程を記述したり、軽原子の量子効果をも局在波束で記述したりすることで、核と電子の非断熱結合を取り入れるといったことを発展的課題に据えていた。これらに関する研究が進展する中で、高強度レーザーパルスに誘起された電子ダイナミクスのような極端な状況も記述可能であることは、モデルが健全であることの証左となると考え、高次高調波発生スペクトルの計算を試みたところ、良好な成果が得られた。原子価結合局在電子波束理論は独自性の高さゆえに、未だ萌芽的な段階にあり、多くの未解決課題が残っていた。

2. 研究の目的

近年の時間分解レーザー分光法は、フェムト秒からアト秒へ分解能を向上させ、物質内の電子ダイナミクスを探求する段階に到達している。特に、高強度のレーザーパルスに誘起される高次高調波発生スペクトルでは、分子から放出された電子が周期変動場に駆動されて元の分子へ再衝突し、それがプローブとなって電子波動関数が検出されるという、分子軌道トモグラフィーの可能性が検証されている。対応する理論計算では、広い空間領域で高波数まで考慮する必要があるために、従来法の単純な拡張では不十分である。このために、現実的な分子モデルについての計算は未だ発展途上段階にある。この問題に対し我々は、局在電子波束を用いた電子ダイナミクス理論の可能性を探求している。従来法のように基底を原子上に固定するのではなく、中心位置が浮動するガウス型波束を用いる。波束の幅も可変とする。このとき、局在波束と相性が良く、ダイナミクスの記述に適しているとの考察から、分子軌道法ではなく原子価結合法と組み合わせることを着想した。これまでに、電子波束の中心座標の関数としてエネルギーを計算することで「電子運動のポテンシャルエネルギー面」を構築し、電子ダイナミクスを計算・解析することが可能であることを示してきた。原子価結合局在電子波束理論は、独自性の高さゆえに萌芽的な段階にあり、多くの未解決課題が残っている。本研究では、これらの課題を解決するために、基礎理論の定式化を進めると同時に、広範囲の物質系へ適用可能とすべく計算手法を整備する。計算手法の改良と基礎理論の深化は、相互フィードバックのもとに進める。

3. 研究の方法

具体的な研究方法は、次のように要約される。(1) 高次高調波発生スペクトルの計算を現実的な分子や原子について実行し、電子ダイナミクスのポテンシャルエネルギー面という考え方が一般的に有効であるかどうかを検証する。また、分子の個性がどのように反映されるかを解析する。(2) 原子価結合局在電子波束理論を出発点として、ボルン・オッペンハイマー近似を越えた理論の構築を試みる。これにより、「動的化学結合理論の確立」を目指す。(3) 液体や固体などの凝縮系へ適用するために、計算効率を向上させる。そのための有効な近似法を探索する。例えば、波束の局在性を利用して、電子群ごとに分離する近似を検討する。また、外場による電子分極が及ぼす分子内振動ポテンシャルへの影響を取り入れた新しい相互作用力場関数の構築を試みる。(4) 以上を基盤として、応用研究を進める。例えば、(a) 金属や合金クラスター中の水素拡散における電子とプロトンとの非断熱的結合、(b) 金属や半導体中の電子輸送における電子相関および格子振動の影響、(c) 液体やタンパク質中における動的電子分極効果、(d) 液体水素や液体ヘリウムなどの量子流体における電子と軽原子核の動的結合、などにおいて新規な成果を得ることを目指す。

4. 研究成果

(1) 強いレーザーパルスによって誘起された水素化リチウム分子からの高次高調波発生スペクトルを、局在電子波束と原子価結合理論を組み合わせた新理論をもとに計算し解析した。原子価結合局在電子波束法は、電子運動のポテンシャル曲面を構築できる。これは、従来の非局在分子軌道法では基本的に不可能である。この電子ポテンシャル面を用いて量子ダイナミクスシミュレーションを実行し解析することによって、高次高調波発生スペクトルの分子的なメカニズムに関して、新しい概念と描像を得た。具体的には、次のような成果が得られた。水素化リチウムの二つの価電子の電子ポテンシャル面は、強い束縛と弱い束縛がある。弱く束縛された電子は主にリチウムの 2s 電子に帰属され、高次高調波スペクトルの第一ピークの起源となっており、分子全体のスペクトルに特徴的な平坦領域とカットオフには寄与しない。強く束縛された電子は水素の 1s 電子に帰属され、波動関数の概形は単純なガウス型を保つように見えるが、確率密度の 0.1% がトンネル効果によりしみ出し、10 ナノメートル以上の空間領域まで拡散した後に、レーザー場の振動によって分子と再結合する。この成分が、50 高調波に至る高次高調波発生の起源となっている。レーザー場の振動に誘起されたポテンシャル内での非線形ダイナミクスも、30 高調波までの発生に寄与している。これらは、従来の 3 ステップモデルを補完し、より具体的に新しい微視的描像を提示している。

- (2) 上記と同様の新手法を、水素原子およびヘリウム原子の高次高調波発生スペクトル計算に応用した。従来法とは異なり、任意性のあるパラメータを用いずに、適切な電子ダイナミクスの特異点エネルギー面が得られることを確認した(図 2, 3)。ヘリウム原子の場合、原子価結合理論は、波動関数の反対称性を満たしつつ、異なる波束幅と束縛エネルギーをもつ2つの電子波束を与え、束縛の弱い方の電子波束が強レーザー場に応答するという新規な描像が得られた。波動関数の詳細な解析により、高次高調波発生メカニズムについて新たな知見を得た(図 3)。例えば、1次元モデルと2次元モデルの比較から、空間次元を上げることでスペクトルの高調波成分が抑制される傾向がある一方で、電子相関効果は高調波成分を増大させることが見いだされた。
- (3) 原子価結合局在電子波束法のさらなる応用を視野に入れながら、従来の分子シミュレーション手法による研究を進めた。例えば、密度汎関数法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションは、溶媒と溶質の電子分極効果を均一に取り入れているが、計算コストが大きいための系のサイズを大きくするのが困難である。一方、従来の力場関数を用いた古典的シミュレーションでは、溶媒水を含めた膜タンパク質のような大規模シミュレーションにおいて、電子分極効果を適切に取り入れる方法は確立していない。本研究の局在電子波束を用いた手法は、プロトン移動のような化学反応と電子分極効果の両者を扱うことのできる可能性がある。その目的へ向けた理論の整備を進めた。
- (4) 嗅覚受容体タンパク質 mOR-EG による香り分子オイゲノールの認識の分子機構を明らかにするために、脂質二重膜と溶媒水も含めた大規模分子動力学シミュレーションを実行し、動的相関の解析を行った。その結果、特定のアミノ酸残基に香り分子が水素結合することが引き金となり、最初に近接する α ヘリックス上の複数のアミノ酸残基との動的相関が増大し、続いて細胞膜の下方(嗅覚受容体タンパク質から解離して隣の膜タンパク質へ結合することによって情報伝達を担う G タンパク質の存在する方向)へ動的相関が移動していく様相を見出し、詳細な解析を行った。
- (5) 凝縮系における電荷移動過程を記述するための反応自由エネルギー面の計算と動的反応経路の解析のための新手法を開発した。要所は、束縛密度汎関数理論(Constrained Density Functional Theory, CDFT)による第一原理分子動力学シミュレーションにおいて電荷移動前後の状態の間の透熱エネルギー差(エネルギーギャップ座標)を反応座標とする点にある。この手法を水溶液中のケイ酸分子の電離反応に応用した。従来のような溶媒配位数を反応座標とした場合に見られる問題、すなわち反応自由エネルギーが反応座標を定義するためのパラメータに依存してしまう問題を自然な形で回避できることを示した。
- (6) 甘味料の甘味度とオクタノール/水分配係数の相関を電子状態計算から検証した。次に、味覚受容体タンパク質とリガンド分子の相互作用について、分子動力学シミュレーションとフラグメント分子軌道計算による解析を実行した。さらに、リガンドポケット中の約20個の水分子からなるクラスターの構造と、リガンド親和性との相関を見だし、その微視的詳細を解析した。

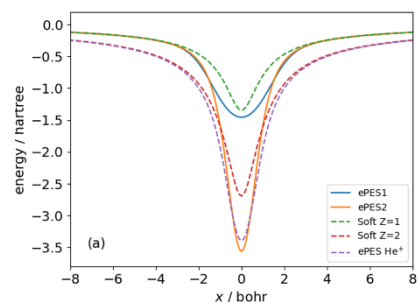


図1 He 原子内電子の有効ポテンシャル

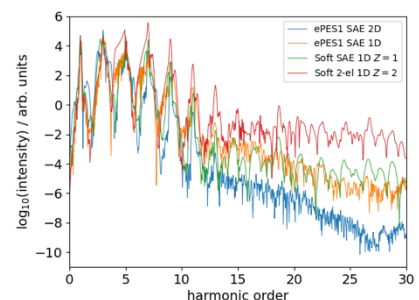


図2 He 原子からの高次高調波発生スペクトル

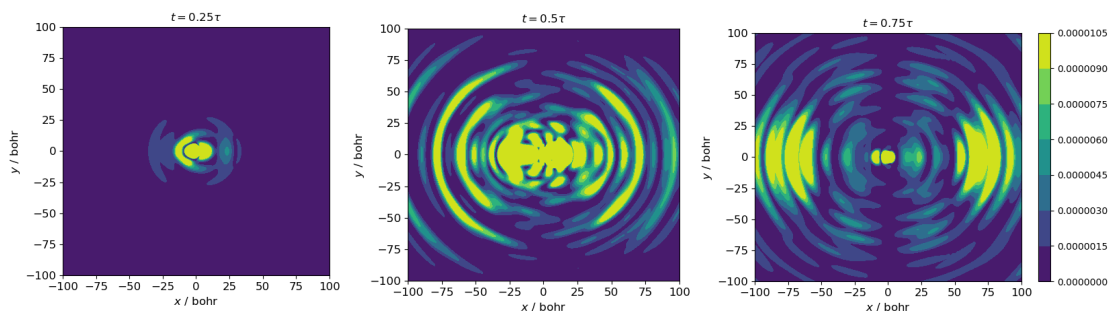


図3 レーザーパルスによって誘起された He 原子内電子波動関数の確率密度の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Ando Koji | 4. 巻 570 |
| 2. 論文標題 Potential energy surfaces for electron dynamics from a model of localized Gaussian wave packets with valence-bond spin-coupling: High-harmonic generation spectra from H and He atoms | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 111883 ~ 111883 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemphys.2023.111883 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 ARAKI Kie, ANDO Koji | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 味覚受容体タンパクとリガンドの相互作用に関する分子動力学シミュレーション | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan | 6. 最初と最後の頁 94 ~ 95 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2023-0010 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Joutsuka Tatsuya, Ando Koji | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Efficient Free-energy Calculation of Proton Transfer by Constrained Density Functional Theory and Geometrically Restrained Molecular Dynamics Simulation | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1325 ~ 1328 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210132 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kitoh-Nishioka Hirota, Shigeta Yasuteru, Ando Koji | 4. 巻 153 |
| 2. 論文標題 Tunneling matrix element and tunneling pathways of protein electron transfer calculated with a fragment molecular orbital method | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 104104 ~ 104104 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0018423 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Joutsuka Tatsuya, Ando Koji | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Constrained Density Functional Theory Molecular Dynamics Simulation of Deprotonation in Aqueous Silicic Acid | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B | 6. 最初と最後の頁 8323 ~ 8330 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05096 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 OKAMOTO Chisato, ANDO Koji | 4. 巻 19 |
| 2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation and Binding Analysis of Olfactory Receptor Protein mOR-EG and Odorant Molecule Eugenol | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Computer Chemistry, Japan | 6. 最初と最後の頁 161 ~ 163 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2477/jccj.2021-0005 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Ando Koji | 4. 巻 152 |
| 2. 論文標題 Single-electron quantum dynamics in high-harmonic generation spectrum from LiH molecule: Analysis of potential energy surfaces for electrons constructed from a model of localized Gaussian wave packets with valence-bond spin-coupling | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 084306 ~ 084306 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5139079 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 荒木貴絵, 安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学シミュレーションとFMO計算を用いた味覚受容体タンパク質とリガンドの相互作用に起因する構造変化及びゆらぎの解析 |
| 3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 荒木貴絵, 安藤耕司 |
| 2. 発表標題 味覚受容体タンパク質とリガンドの相互作用に関する分子動力学シミュレーション |
| 3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2022年秋季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 荒木貴絵, 安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学計算による味覚受容体タンパク質とリガンドの相互作用の解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会2023 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 荒木貴絵, 安藤耕司 |
| 2. 発表標題 スクロース及び人工甘味料の甘味度とオクタノール/水分配係数の相関の理論的研究 |
| 3. 学会等名 日本コンピューター化学会秋季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 荒木貴絵, 安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学シミュレーションを用いた味覚受容体タンパク質とリガンドの相互作用に起因する構造変化及びゆらぎの解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岡本千怜、安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによるmOR-EGと香り分子の結合解析 |
| 3. 学会等名 日本コンピューター化学会秋季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岡本千怜、安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学シミュレーションによる嗅覚受容体タンパク質mOR-EGと香り分子オイゲノールの結合と動的相関の解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岡本千怜、安藤耕司 |
| 2. 発表標題 分子動力学法を用いた嗅覚受容体タンパク質と香り分子の相互作用についての研究 |
| 3. 学会等名 日本コンピューター化学会秋季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|