

「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 17 年度採択研究代表者

平尾 公彦

東京大学大学院工学系研究科・教授

ナノバイオ系のシミュレーションとダイナミクス

1. 研究実施の概要

本研究の目的は「次世代分子理論」を開発し、分子計算のプログラム・パッケージ「UTChem」の適用範囲を大幅に拡張し、ナノバイオ系のシミュレーションとダイナミクスを実現することにある。新しい分子理論の開発やアルゴリズム、ソフトウェアの開発をもとに、ナノバイオ系を対象とした数百から数千原子系を扱える分子理論の構築とその実用化をめざしている。理論化学、シミュレーションの対象をナノバイオ系に拡張し、分子レベルで発現する複雑性、機能発現、選択性の原理、概念を解き明かし、それを制御する理論を構築したい。特に分子構造－機能という従来の考え方から、分子とその複合体の示すダイナミカルなゆらぎを計算科学、シミュレーションによって解明し、ダイナミクス－機能という新しい概念を構築したいと考えている。生体分子は優れたナノマシンである。機構を解明するとともに、その成果を活かし、新しい機能をもつナノマシンを理論計算から設計することを目標としている。

本研究で実現したいと考えているテーマは、

- A 数百～千原子系を定量的 (kcal/molの精度) に扱える*ab initio*分子理論の開発
- B 数千～1万原子系の基底状態、励起状態を半定量的に扱える密度汎関数理論の開発
- C 量子化学計算に基づく大規模系の動力的シミュレーション手法の開発
- D ナノバイオ系を対象とする分子計算プログラム・パッケージUTChemの開発
- E 次世代分子理論によるナノバイオ系の機能解明と機能制御、分子設計

である。前年度は其中で基礎の部分となす新しい分子理論の開発に重点を置き、A) *ab initio*法、B) 密度汎関数理論、C) ダイナミクス理論の開発を行い、さらにこれらの手法を実装したD) UTChemプログラムパッケージの開発とE) ナノバイオ系に対する応用計算を実行した。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

我々は、大規模分子計算に向けた「次世代分子理論」の開発を目標に、大きく分けて1. 新しい *ab initio* 電子状態理論・計算法の開発、2. 大規模分子計算に向けた新しい密度汎関数理論の開発、3. 動的シミュレーション手法の開発とその応用、の3つの観点から研究を進めてきた。前年度まではその中で基礎の部分をなす新しい分子理論の開発とダイナミクス法との融合に重点を置いて研究を進めてきた。本年度はその成果を「UTChem」へ実装し、同時平行して応用計算を進めてきた。その結果、平成19年度は、以下に示す研究成果を得た。

A 数百原子系を定量的に扱える新しい *ab initio* 分子理論の開発

大規模な分子計算を実現するため、HF レベルと HF 近似を超えた電子相関レベルの両面において、系の増加に対しスケーラブルに実行可能な *ab initio* 分子理論を新たに開発する[1-4]。数百原子系を化学的精度 (kcal/mol) で定量的に取り扱える分子理論を目標としている。

分子積分に対する高速計算法の開発

電子状態計算において最も計算時間を要するステップのひとつは、電子間相互作用を表す二電子積分と呼ばれる分子積分の計算である。われわれは標準的に用いられている Gauss 関数に加え、平面波や有限要素基底を補助基底に用いることで Coulomb 項の効率的な計算法を開発し、Coulomb 相互作用の高速計算を達成した[3]。本年度は Coulomb Potential そのものを Gauss 型基底、有限要素基底で展開する Gaussian and Finite Element Coulomb 法の更なる発展を試みた [1]。この方法は Poisson 方程式を解いて Coulomb 積分を求めるもので、オーダー N 法である。本年度は境界値条件に対し多極子展開法を適用することで大幅な高速化が実現できた。

B 数千原子系を半定量的に扱える密度汎関数理論 (DFT) の開発

密度汎関数法 (DFT)は計算の高速さを保ちつつ精度の高い計算を実現することができ、大規模分子計算を実現するためにもっとも有望である。数千原子系を半定量的に扱える分子理論を完成させることを目標としている。

長距離補正 DFT 法の開発

これまでの DFT は Rydberg 励起や電荷移動の励起状態、化学反応の反応障壁、van der Waals 相互作用の記述に問題があった。われわれは Ewald 分割法を利用して新しい交換汎関数 (LC 汎関数)を開発した。この方法では短距離部分を交換汎関数で記述し、長距離部分を HF 交換で記述する。LC 法は従来の DFT の弱点を克服し、その結果、DFT の適用範囲を大幅に拡張した[6,7,9]。最近、この方法を単層グラフェンの剥離エネルギー計算に適用し、実験結果の再現に成功した。さらに LC 法を時間依存 DFT(TDDFT)へ組み込み、励起状態反応計算も行っている[5,8]。最近、TiO₂ 光触媒反応計算を行った結果、実験的にも妥当である光触媒発現機構を

提案できた。今後も大規模系の光化学反応計算を行う。また、大規模系の高精度 DFT 計算を実現するための Dual-level DFT 法を TDDFT に適用し、計算の高速化に成功した[5]。

Dual-level DFT 法の開発

大規模な分子計算を実現するため、dual-level 密度汎関数法 (DFT) とよぶ DFT 計算の新しい近似理論を開発している[5]。dual-level DFT は計算時間を要する SCF の手続きを避ける DFT 計算に対する新しい近似理論である。dual-level DFT は高レベル・高コストのセットを用いた従来の SCF 計算の結果を、低レベル・低コストのセットを用いて、SCF 計算をせずに精度を落とすことなく再現する。高レベルセットで SCF 計算を行わないので、大幅な高速計算が実現できる。本年度は dual-level DFT 法で大規模分子の化学反応の解明を行うために、その解析的エネルギー微分法を開発した。dual-level DFT 法は変分的な方法ではないため、エネルギーの微分表式を求める際には、分子軌道の核座標微分をあらわに考慮する必要があるが、効率的な実装により高速化を実現した。

C 量子化学計算に基づく動力的シミュレーション手法及びプログラム開発

本研究では、分子とその複合体の示すダイナミカルなゆらぎをシミュレーションによって解明し、ダイナミクス機能という新しい概念を構築したいと考えている。このような背景から、ナノバイオ系を対象とする動力的シミュレーションの新しい手法とプログラムを開発する。

非調和分子振動理論の開発

振動状態の共鳴は分子スペクトル、エネルギー移動、内部転換そして反応ダイナミクスに大きな影響を及ぼす[11]。分子振動の共鳴状態を記述する新しい方法として振動擬縮退摂動論(QDPT)を提案した[10]。CI 法と摂動法組み合わせる一般的な理論である QDPT を振動問題へ適用した。強い Fermi 共鳴が起こることで知られている CO_2 , H_2CO , C_6H_6 に対する応用計算を行い、実験結果を良好に再現した。また、非調和ポテンシャルを生成する新しい手法として Multiresolution 法[13]や振動摂動計算を高速化する方法[12]を提案した。

量子キュムラントダイナミクス法の開発

通常のパテンシャル曲面の概念を一般化し、量子的な零点振動を考慮に入れた「量子的ポテンシャル超曲面」を導入し、プロトン移動反応の解析に応用した。幾つかのモデルならびに、DNA のグアニン-シトシン塩基対間の多重プロトン移動反応に対して本手法を適用しプロトン移動状態の静的な安定性を見積もった。3つの水素結合のポテンシャルを描き、その上での量子的ポテンシャル超曲面を行った。その超曲面上のダイナミクスから、水素移動状態の動的安定性を検討したところ、水素同位体の場合はトンネル運動が起こり、2重水素移動状態が不安定となり、一方、重水素置換体は2重水素移動状態にトラジェクトリーが留まり、重水素置換によってこの状態が安定化される可能性を見いだした。現在は *ab initio* 理論と組み合わせたダイナミクス法を検討している[14]。

D 分子計算プログラム・パッケージ「UTChem」の開発

理論化学のソフトウェアは物質科学の共通基盤である。前項までの研究で得られた成果は、分子理論プログラム・パッケージ「UTChem」に実装している。分子理論計算を効率的に行うためには、クラスター計算機やグリッドコンピューティングの性能・技術を十分に生かす必要がある。並列化効率の高いアルゴリズムを選択し、効率よくコーディングする。「UTChem」では Global Array (GA) を採用することで、多数の計算機で保持しているメモリをあたかもひとつの計算機で所有するように取り扱う。高効率な並列化プログラムを実現する作業を現在進行している。

E 次世代分子理論による化学的現象の解明

理論化学は、理論構築、プログラム開発そして実際の化学の問題への応用研究とスパイラルに発展していく分野である。「次世代分子理論」に先導された分子設計と反応制御を実証するために、以下の応用研究を行った。

人工核酸塩基の物質設計:金属間相互作用と vdW 相互作用

近年、実験研究者によって 1 次元金属鎖をもつ人工 DNA が合成されている。水素結合の代わりに金属の配位結合を構成要素とする核酸塩基は、通常の DNA と同様に 2 重螺旋構造を持つ。2 重螺旋構造は、通常の DNA と同様に vdW 相互作用からなるばかりではなく、金属のスピン間相互作用の寄与も存在する。我々は、B で開発した vdW 相互作用を露に評価可能な LCDFT+ALL 法を用い、この人工 DNA の構造の一部を最適化し、その電子スペクトルを計算し、実験で得られているその帰属を行った。

色素増感太陽電池に向けたクマリン色素の電子励起状態の理論計算

色素増感太陽電池の有用な材料として知られるクマリン誘導体の電子励起エネルギーを量子化学計算(TD-DFT 法, CIS 法, CC2 法)により求めた。CC2 法により実験値を良好に再現した。メタノール溶媒の効果は垂直励起エネルギーに赤方遷移をもたらすことが分かった。その原因を分子構造・電子状態の観点から詳細に検討した[15]。

3. 研究実施体制

(1)「平尾」グループ

① 研究分担グループ長:平尾 公(東京大学 教授)

② 研究項目

- ・多参照摂動論による電子相関電子状態計算理論
- ・相対論的分子理論の開発と大規模系の電子状態計算理論
- ・大規模系に対する密度汎関数理論
- ・量子化学計算に基づく基底・励起状態ダイナミクス

- 大規模系の分子振動計算と分子内振動緩和ダイナミクス
- 大規模分子理論の開発
- 動力学的シミュレーションの開発

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

A 数百原子系を定量的に扱える新しい *ab initio* 分子理論の開発

1. Linear-scaling multipole-accelerated Gaussian and finite-element Coulomb method,
M. A. Watson, Y. Kurashige, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **128**, 054105 (2008).
2. Second- and third-order triples and quadruples corrections to coupled-cluster singles and doubles in the ground and excited states,
T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, J. Chem. Phys. **126**, 244106 (2007).
3. The Gaussian and finite-element Coulomb method for the fast evaluation of Coulomb integrals,
Y. Kurashige, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 144106 (2007).
4. New implementation of molecular double point group symmetry in four-component relativistic Gaussian-type spinors,
T. Yanai, R. Harrison, T. Nakajima, Y. Ishikawa and K. Hirao, Int. J. Quant. Chem. **107**, 1382 (2007).

B 数千原子系を半定量的に扱える密度汎関数理論 (DFT) の開発

5. A dual-level state-specific time-dependent density-functional theory,
S. Tokura, T. Sato, T. Tsuneda, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Comput. Chem., in press.
6. An improved long-range corrected hybrid exchange-correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP),
J. -W. Song, S. Tokura, T. Sato, M. A. Watson, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **127**, 154109 (2007).
7. Long-range corrected density functional study on weakly bound systems: Balanced description of various types of interactions,
T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 234114 (2007).
8. Long-range-corrected time-dependent density functional study on fluorescence of 4,4'-dimethyl-Aminobenzonitrile,
M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 034504 (2007).
9. Long-range corrected density functional calculations of chemical reactions: Redetermination of parameter,

J.-W Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 154105 (2007).

C 量子化学計算に基づく動力的シミュレーション手法及びプログラム開発

10. Vibrational quasi-degenerate perturbation theory: Applications to Fermi resonance in CO₂, H₂CO, and C₆H₆,
K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008).
11. Quantum dynamics of N-methylacetamide studied by the vibrational configuration interaction method,
H. Fujisaki, K. Yagi, K. Hirao and J. E. Straub, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 6 (2007).
12. Efficient configuration selection scheme for vibrational second order perturbation theory,
K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **127**, 034111 (2007).
13. Multiresolution potential energy surfaces for vibrational state calculations,
K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 681 (2007).
14. Quantal cumulant dynamics II. An efficient time-reversible integrator,
Y. Shigeta, H. Miyachi and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 414 (2007).

E 次世代分子理論による化学的現象の解明

15. Theoretical investigation of the excited states of coumarine dyes for dye-sensitized solar cells
Y. Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, and Y. Nishikitani, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5544 (2007).