

「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)密度汎関数理論の開発を行ってきた。本年度はそれをさらに推し進め、さらにC) ダイナミクス理論の開発を行った。

2. 研究実施内容

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。その結果、平成18年度は、以下に示す研究成果を得た。

1. 新しい *ab initio* 電子状態理論の開発と応用

大規模分子計算のための「有限要素補助基底法」の開発

電子状態計算において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 2 電子積分とよばれる分子積分の計算である。2 電子積分の数は系の大きさに対して 4 乗で比例するので、大規模な分子系に対しては、物理的考察に基づく近似的な 2 電子積分計算法の開発が不可欠になってくる。本研究では、Coulomb 積分の高速計算を目指し、Coulomb ポテンシャルを一様立方体有限要素と原子核を中心とする局在 Gauss 関数からなる混合補助基底を用いて展開する、新しい大規模分子理論である Gaussian and finite-element Coulomb 法 (GFC 法) を開発した。この方法は、少数の局在 Gauss 関数をもとにして、分子の Coulomb ポテンシャルの残りの形を有限要素基底で表現するという考えに基づくものである。Coulomb ポテンシャルの形は、Poisson 方程式を離散化した線型方程式を適切な境界条件を課して解くことにより決定する。これにより、Coulomb 積分は 3 中心重なり積分の形で表され、漸近的に系の増加に対しスケーラブルな計算が可能になる。応用計算の結果、GFC 法では従来の解析的積分を用いる分子計算よりも数十倍の高速化を達成した。

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

密度汎関数法 (DFT) は、大規模分子を計算のターゲットとする次世代化学理論の最有力候補とされている。これまでの DFT は van der Waals 結合などの弱い結合を再現できないことなど、問題があったが、本研究で開発した長距離補正 (LC) 法により van der Waals 錯体や水素結合錯体のポテンシャル曲面の精密再現や、化学反応障壁エネルギーの精密再現に成功した。本年度は、さらに大規模な分子系への応用を目指し、高速な DFT 計算手法を開発した。また、励起状態を対象とした時間依存 DFT 法の精密化・高速化に成功した。

dual-level 密度汎関数法の開発

最近われわれは、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を提案した (dual-level 密度汎関数法とよぶ)。この方法では、まず、2 組の基底関数と交換相関汎関数の組を決定しておく。ひとつは最終的なエネルギー計算に使用する高レベルセット (例: B3LYP/6-31++G**) で、もうひとつは高レベルセットよりも低いコストで計算ができる低レベルセット (例: LDA/6-31G) である。dual-level DFT の目的は、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、精度を落とすことなく再現することにある。dual-level DFT では、低レベルセットを用いた DFT 計算により、全系の電子密度を決定し、得られた電子密度に対して高レベルセットの効果を摂動として補正し、参照となる KS エネルギーを計算する。dual-level DFT は、全電子密度が低レベルの基底関数と交換相関汎関数の組を使って十分正しく表現できるというアイデアに基づいている。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。これまでの応用計算の結果、dual-level DFT では従来の DFT 計算と遜色がない結果を算出しながら 10 倍から 100 倍程度の高速化を達成した。

大規模分子計算に向けた時間依存 DFT 計算と励起状態シミュレーション

時間依存 DFT (TDDFT) は、励起状態計算を高速かつ精密に行なえる計算理論として急速に普及しつつある。生体分子には視覚や光合成のように光誘起により機能発現する機構が多く存在し、その理論解析には励起状態シミュレーションが不可欠である。しかし、従来の TDDFT は光化学反応を引き起こす契機となることが多い Rydberg 励起や長距離電荷移動の記述が悪いことがきわめて重要な問題となってきた。われわれは LC 法を開発してこの問題に取り組み、TDDFT による Rydberg 励起や長距離電荷移動の励起スペクトルを包括的に定量的に再現することにはじめて成功した。LC 法によって DFT の適用範囲が大幅に拡張されたと言える。

さらに、われわれは LC-TDDFT に基づく分子動力学法を開発した。最初の試みとして、LC-TDDFT をさまざまな励起状態構造の最適化を行い、特に長距離電荷移動についてきわめて精度の高い結果を得ることに成功した。

3. 動力的シミュレーション手法の開発とその応用

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した。

新規的な核の量子ダイナミクス理論

古典動力学計算では核の量子効果は理論の範疇外である。顕著な例としては、古典分子動力学でゼロ点振動エネルギーを初期値に与えたとしても、長時間のダイナミクスの後、そのエネルギーは他のモードに散逸してしまう等、理論的不整合が生ずる。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる。我々は、揺らぎの演算子とポテンシャル演算子の Shift Operator 表示を用い、キュムラント展開法を用いることで、キュムラントに対する運動方程式を導いた。(Quantal Cumulant Dynamics(QCD)と呼ぶ。) QCD は、ポテンシャルの無限次までの効果が繰り込まれる・特異点を持つポテンシャルにも適用可能・多次元への拡張が容易、といった理論的解釈・数値演算上の利点がある。この手法を、分子振動解析、プロトン移動反応解析等の応用研究を行った。その結果、古典動力学の結果よりも高精度計算の結果を再現することに成功した。

3. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

① 研究分担グループ長：平尾 公彦(東京大学 教授)

② 研究項目

平尾公彦 「多参照摂動論による電子相関電子状態計算理論」

中嶋隆人 「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」

常田貴夫	「大規模系に対する密度汎関数理論」
重田育照	「大規模系の分子理論と量子化学計算に基づく基底・励起状態ダイナミクス」
八木清	「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」
中田真秀	「大規模系に対する密度汎関数理論」
ゴパクマジーサ	「大規模分子理論の開発」
ワトソンマーク	「大規模分子理論の開発」
阿部穰里	「大規模分子理論の開発」
千葉真人	「動力的シミュレーションの開発」
徳良誠健	「大規模系に対する密度汎関数理論」
佐藤健	「大規模系に対する密度汎関数理論」
倉重佑輝	「大規模分子理論の開発」
松井亨	「動力的シミュレーションの開発」
宋 鍾元	「大規模系に対する密度汎関数理論」

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Improvement in the reaction barrier calculations of long-range-corrected density functional theory with a newly determined parameter
J.-W Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys., in press.
- The Gaussian and finite-element Coulomb method for the fast evaluation of Coulomb integrals,
Y. Kurashige, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys., in press.
- Anharmonic vibrational state calculations in the electronic excited states studied by time-dependent density functional theory,
S. Tokura, K. Yagi, T. Tsuneda, and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **436**, 30-35 (2007).
- 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., in press.
- Fermi resonance in CO₂: an accurate prediction by electronic coupled-cluster and vibrational configuration-interaction methods,
V. Rodriguez-Garcia, S. Hirata, K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, I. Schweigert, and M. Tasumi, J. Chem. Phys. **126**, 124303 (2007).
- A theoretical study of the energetics of the reaction of triplet dioxygen with hydroquinone, semiquinone, and their protonated forms; relation to the mechanisms of superoxide generation in the respiratory chain,
M. Bobrowski, A. Liwo, and K. Hirao, J. Phys. Chem. B **111**, 3543 (2007).
- Multiple proton-transfer reactions in DNA base pairs by coordination of Pt complex,

- T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, J. Phys. Chem. B **111**, 1176 (2007).
- 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).
 - Relativistic coupled-cluster calculation of parity non-conservation (PNC) in Ba⁺,
G. Gopakumar, B. P. Das, R. K. Chaudhuri, D. Mukherjee, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 014301 (2007).
 - Quantal cumulant dynamics,
Y. Shigeta, H. Miyachi, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **125**, 244102 (2006).
 - Real time mixed quantum-classical dynamics with ab initio quartic force field: Application to molecular vibrational frequency analysis,
H. Miyachi, Y. Shigeta, and K. Hirao, Chem. Phys. Lett **432**, 585 (2006).
 - The relativistic complete active space second order perturbation theory (CASPT2) with the four-component Dirac Hamiltonian,
M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **125** 234110 (2006).
 - Influence of Pt complex binding on the guanine cytosine pair: A theoretical study,
T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **423**, 331 (2006).
 - Franck-Condon factors based on anharmonic vibrational wave functions of polyatomic molecules,
V. Rodriguez-Garcia, K. Yagi, K. Hirao, S. Iwata, and S. Hirata, J. Chem. Phys. **125**, 014109 (2006).
 - Theoretical Study of Valence Photoelectron Spectra of Re(CO)₅X (X = Cl, Br, and I):
A Spin-Orbit DK3-SAC/SAC-CI Study,
T. Nakajima, S. Hane, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **124**, 224307 (2006).
 - Exact-exchange time-dependent density-functional theory with the frequency-dependent kernel,
Y. Shigeta, K. Hirao, S. Hirata, Phys. Rev. A **73**, 010502 (2006).