

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
- F 次世代分子理論プログラム*NTChem*の開発

である。前年度までは基礎の部分となす **A～C** の方法論開発を中心にプロジェクトを進めてきた。本年度は開発した新しい分子理論とダイナミクス法の融合に重点を置いて開発を進め、ナノバイオ系に対する応用計算を行った。また、分子研の柳井グループを新たに迎え入れ、柳井グループで開発された方法論との融合を進めた。さらに同時平行し、「*UTChem*」プログラムの開発と公開への準備に取り組んだ。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

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

π 共役有機分子に現れる複雑な電子励起状態を解析することを目的として、分子の電子状態を膨大な数の電子配置を用いて表現できる多電子配置 SCF 法の新しい方法論(DMRG-CASSCF 法)と並列プログラムを開発し、これまで取り扱えなかった大規模な電子状態の量子化学計算を実現した[1,6]。今回新規に開発した大規模多電子配置 SCF 法を用いて、直鎖共役ポリエン系分子の電子状態の解明に応用した。ポリエン分子は、最も基本的な分子の一種であるのみならず、極めて特異的な電子状態を有している。特に、 π - π^* 励起状態として、光によって検出可能な状態の近くに直接観測が難しい禁制状態があり、その特定は理論・実験の両面でチャレンジングな問題である。計算した最大の直鎖ポリエン $C_{24}H_{26}$ では、24 個の π 型の荷電子と荷電子軌道からなる電子配置の組み合わせ ($10^{20\sim30}$ 個) すべてを考慮した計算に相当する大規模計算であり、本手法はその電子励起状態の波動関数およびエネルギーを特定した。また、本手法を用いて、直鎖ポリエンに類似した生体分子の β カロテンの π - π^* 励起状態の解析に応用し、実験では光検出が難しい状態も含めてその電子状態を計算した。この分子の電子状態の解明は光合成などにおける光収集や電子移動を理解する上で重要である。本手法を用いることで、 β カロテンの 22 個もの共役価電子による完全相関するような多電子配置 SCF 計算を実施し、3つの低励起状態を求めることができた。求めた β カロテンと直鎖ポリエンの励起エネルギーを比較すると、 β カロテンの有効な共役長は、9.5~9.7 共役の直鎖ポリエンに相当すると評価でき、これは実験の評価 9.5 とよく一致した。また、複数のウェーブレット基底を使った応答物性計算も行なった[2]。その結果、従来のガウス基底を使った計算を上回る物性値を得ることができた。さらに、coupled-cluster 法計算の高速化にも取り組んでおり、露に related coupled-cluster 法を開発した[3,4]。

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

本研究では、昨年度まで開発してきた長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)の適用性をさらに高めるため、内殻励起の高精度計算のための時間依存 DFT(TDDFT)を開発した。LC 法は、大規模分子系の光化学で最も重要な励起である電荷移動励起の TDDFT による定量的な再現をはじめて可能にしたが、内殻励起については改善することができなかった。この問題を解決するため、われわれは新しい自己相互作用補正法を開発した。この方法は、われわれが開発していた領域的自己相互作用補正(RSIC)法を修正したものである。LC 法と組み合わせて TDDFT 計算を行なった結果、LC 法による改善に影響を与えることなく、内殻励起を改善することに成功した。これにより、LC-TDDFT の大規模分子系の光化学反応への適用性をさらに高めることができた[8]。LC-TDDFT の内殻励起計算については LC 法自体の改善という視点からも解決に取り組み、LCgau 法の開発に至った[15]。この方法を非線形光学応答物性計算に適用し、妥当な結果も得た[16]。また、LC-TDDFT 計算を高速化するため、dual-level SS-TDDFT を開発した[7]。この方法は、Kohn-Sham 計算を高速化するための dual-level DFT 法と、求める励起状態を特定することで TDDFT 計算の高速化を図る SS-TDDFT を組み合わせた方法であ

る。その結果、特に電子移動計算について LC-TDDFT 計算を高速化することができた。さらに、DFT 計算を高速化するため、クーロン積分計算の線形スケーリング化に取り組んだ。純粋汎関数を使った DFT 計算の律速はクーロン積分計算である。結果的に系の大きさについて線形の計算負荷で済ませる新しい線形スケーリング法を開発することに成功した[9]。

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。本年度は分子動力学法と振動状態理論を組み合わせた新しい計算手法を開発した。これまでの振動計算ではある平衡構造を仮定した計算しかできなかった。しかし、溶液や凝集相では平衡構造を特定することは難しい。そこで、系全体の動的なゆらぎを分子動力学法により取り込み、その各ステップで振動状態計算を行うことで、この困難を克服した[12,13]。この方法を C_{60} ケージの中に閉じ込められた水分子へ応用し、OH 伸縮振動の時間変化を追跡することで、振動スペクトルのブロードニングを定量的に再現することができた[11]。また、キュムラント法を利用した高速動力学計算法も開発した[10]。

D 分子計算プログラム・パッケージ「UTChem」の統合化開発および公開への整備

われわれは複数の理論開発で作製されたソフトウェアを統合、パッケージ化し、それを公開するための作業を実施している。

パッケージングへ向けた統合化開発

理論化学のソフトウェア開発は物理化学理論・アルゴリズムの開発・設計から出発するため、開発の工程上ではプロジェクト全体の繋がりを強くは意識せず、複数の理論開発は各問題設定に集中してプログラム開発が個別に行われる。われわれは、前項までの研究開発で得られた成果を統一的に持ち合わせるために、分子理論ソフトウェア・パッケージ「UTChem」を開発している。パッケージングにおいて、高速・高精度電子状態計算と動力的シミュレーションは結合され、そこでは、異なるマルチな物理法則(量子力学・古典力学)による計算同士を疎結合でインターフェーシングしている。またさらに、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ため、「UTChem」では Global Array (GA) を採用し、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っている。

公開への整備

分子理論ソフトウェア・パッケージ「UTChem」をインターネットサイト上で一般公開するための整備を進めている。ソフトウェアのトランスペアレンシ・ユーザビリティを高めるために、コンフィグレーション・インストールを簡便化できるようにファイル化した。マニュアル等のド

キュメンテーションを行った。

E 次世代分子理論による化学的現象の解明

金属イオンを含む人工 DNA の安定性に関する理論的研究[15]

近年 DNA に類似した塩基と糖・リン酸を持つ人工 DNA の合成が注目を浴びている。2003 年に田中らは $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$ (H :ヒドロキシピリドン)を 5 個並べた人工 DNA の合成に成功している。この金属イオンを含む人工 DNA では、塩基対内においては金属-配位子結合が安定化の機動力となる。しかし、塩基対間の安定性については具体的な議論がなされていない。そこで本研究では $[\text{H}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}]$ 二量体において最安定構造での銅イオン間の距離を導出して、塩基対間の安定性の起源について議論した[17]。上記の長距離補正 DFT に分散力の補正を入れた計算の結果、銅イオン間の距離は $3.55-3.65 \text{ \AA}$ となり $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ としている実験結果とよく一致した結果を得た。通常の DNA と同様に分散力で安定する $[\text{H}-2\text{H}^+-\text{H}]$ の二量体においても結果は大きく変わらないことから、人工 DNA においても塩基対間では分散力が安定化に寄与していることが示された。さらに、DNA の GC 対での水素移動反応についても計算を行ない、長距離交換と分散力の重要性を示す結果を得た[18]。

F 次世代分子理論プログラム NTChem の開発

これまでわれわれが独自に開発をすすめてきた大規模分子理論をさらに発展させ展開することで、次世代スーパーコンピュータの性能を十分発揮できるような大規模分子理論とそのプログラムパッケージを開発する。本プロジェクトの目標は、数千原子から数万原子を含む分子系という大規模な分子系の第一原理計算を可能にすることである。大規模な分子計算の実現には、計算機の並列化計算が必要となってくる。われわれが開発してきた大規模分子理論は、系のサイズの増加に対しリニアなスケーリングを示す理論である。それと同時に並列化効率が悪い直接対角化などの計算が不要であるため、理論上計算機の並列化効率が非常によいものになっている。例えば、現在のところ GFC 法は SMP 計算機に対する Open MP による並列化しか実装していないが、得られている結果から外挿すると、600 残基のタンパク質であるインスリンの 12 量体 (9522 原子) の DFT 計算を 32CPU の並列化により 2 日、512CPU の並列化では 3 時間で計算することが可能になる。この大きさの分子計算は、これまでに第一原理計算されたもっとも大きな分子の 2 倍にあたり、その計算が 32CPU で 3 週間程度かかっていることを考えると大規模分子のシミュレーションに大きな進歩をもたらすことになる。本プロジェクトの期間中に、massive な並列計算機に対する GFC 法および Dual-level DFT 法の並列アルゴリズムを完成させ、プログラムに実装することで、数万原子系の第一原理計算という未踏の理論計算を実現したい。本年度後半に追加予算が認められた計画であり、本年度は massive parallel な並列化のためのプログラムの解析を中心に行ってきた。

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」
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」
中田彩子	「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」
ダオリンペン	「相対論的分子理論の開発」
松井亨	「動力学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」
中塚 温	「相対論的分子理論の開発」
宮地 秀明	「動力学的シミュレーションの開発」
塩崎 亨	「大規模分子理論の開発」

(2)「柳井」グループ

① 研究分担グループ長: 柳井 毅 (自然科学研究機構、准教授)

② 研究項目

柳井 毅	「大規模分子理論の開発」
倉重 佑輝	「大規模分子理論の開発」
水上 渉	「大規模分子理論の開発」

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. Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with applications to polyenes and β -carotene,
D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K-L. Chan, J. Chem. Phys. **128**, 144117 (2008).
2. Basis set limit Hartree-Fock and density functional theory response property evaluation by multiresolution multiwavelet basis
H. Sekino, Y. Maeda, T. Yanai, and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **129**, 034111 (2008).
Equations of explicitly-correlated coupled-cluster methods,
T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3358 (2008).
3. Explicitly correlated coupled-cluster singles and doubles method based on complete diagrammatic equations,

- T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, J. Chem. Phys. **129**, 071101 (2008).
4. Higher-order explicitly-correlated coupled-cluster methods,
T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, J. Chem. Phys., in press (2009).
 5. An arbitrary order Douglas-Kroll method with polynomial order,
D. Peng and K. Hirao, J. Chem. Phys. in press (2009).
 6. Accelerating convergence in iterative solution for large-scale complete active space self-consistent-field calculations,
T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, G. K-L. Chan, Int. J. Quantum Chem. (Hirao special issue) in press (2009).

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

7. A dual-level state-specific time-dependent density-functional theory,
S. Tokura, T. Sato, T. Tsuneda, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Comput. Chem. **29**, 1187-1197, (2008).
8. A modified regional self-interaction correction scheme for core excitation energy calculations,
A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Comput. Chem. in press (2009).
9. A linear-scaling spectral-element method for computing electrostatic potentials,
M. A. Watson, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **129**, 184107 (2008).

C 量子化学計算に基づく動力学的シミュレーション手法及びプログラム開発

10. Dynamical quantum isotope effects on multiple proton transfer reactions,
Y. Shigeta, H. Miyachi, T. Matsui and K. Hirao, Bull. Chem. Soc. Jpn. **81**, 1230-1240 (2008).
11. Infrared spectra of water molecule encapsulated inside fullerene studied by instantaneous vibrational analysis,
K. Yagi and D. Watanabe, Int. J. Quant. Chem. (Hirao special issue) in press (2009).

E 次世代分子理論による化学的現象の解明

10. Water cluster anions studied by the long-range corrected density functional theory,
K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Phys. Chem. A **112**, 9845 (2008).
11. Anharmonic vibrational frequencies and vibrationally averaged structures and NMR parameters of FHF⁻,
S. Hirata, K. Yagi, S. A. Perera, S. Yamazaki, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **128**, 214305 (2008).

12. Nonlinear optical property calculations of polyynes with long-range corrected hybrid exchange-correlation functionals,
J. -W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **129**, 024117 (2008).
13. Core excitation energy calculations with a long-range corrected hybrid exchange correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-BOP),
J. -W. Song, M. A. Watson, A. Nakata, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **129**, 184113 (2008).
14. The effect of silyl and phenyl functional group end caps on the non-linear optical properties of polyynes: A long-range corrected density functional theory study,
J. -W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, Int. J. Quant. Chem. (Hirao special issue) in press (2009).
15. Structural origin of Copper ion containing artificial DNA,
T. Matsui, H. Miyachi, T. Sato, Y. Shigeta, and K. Hirao, J. Phys. Chem. B **112**, 16960-16965 (2008).
16. Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibilities of proton-transfer reaction,
T. Matsui, T. Sato and Y. Shigeta, Int. J. Quantum Chem. (Hirao special issue), in press (2009).

(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)