

平尾 公彦

(独)理化学研究所・特任顧問

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 **A～C** の次世代分子理論の開発およびそれらの融合を中心にプロジェクトを進めてきた。本年度は、次世代分子理論の開発に新たな進展をもたらすとともに、**F** の次世代分子理論計算プログラム *NTChem* の開発を推し進めた。また、**E** の次世代分子理論による多種多様なナノバイオ系の応用計算も活発に行った。

§ 2. 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 ((独) 理化学研究所、特任顧問)

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」
ダオリン ペン	「相対論的分子理論の開発」
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」
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 ((共) 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」

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(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

本年度は、前年度開発した高性能 DMRG-SCF 法を金属化合物の高精度計算に適用性を広げるため、プログラムの開発を行った。DMRG(密度行列繰り込み群)法は、大規模な Hilbert 空間 (full CI 空間) をコンパクトな多体基底により取り扱う変分法である。DMRG 法は、空間的局所性から一次元的多体相関をもつ電子系に対して従来の方法では計算不可能な大きさの full CI 計算が可能となることが示され、近年は分子系への拡張が盛んに試みられている。量子化学において DMRG 法がターゲットとする系は、単配置理論で扱うことが困難な擬縮重電子系 (例えば、励起状態、金属化合物、開殻スピン状態など) があり、柳井グループでは、DMRG 法の応用範囲を一次元分子から一般分子へと拡張することで量子化学における大規模多配置問題の解決を目指した。DMRG 法に化学的洞察に基づく軌道列順序や射影密度行列に対する摂動補正を導入し、

DMRG 法が非一次元分子に対しても効率よく full CI 解へと漸近であることを明らかにした。一方で、多数の基底関数を用いるような多参照計算への拡張として、予め設定した活性軌道に限り軌道緩和と静的電子相関を計算する DMRG-SCF 法を開発した。また残された仮想軌道との動的相関については、DMRG-SCF 波動関数を参照関数とする CT 法により計算することとして、DMRG-SCF-CT 法を用いた、二核錯体金属化合物の応用計算を行い、高精度な多参照計算を実現することができた[A-3]。また、この DMRG-SCF プログラムを利用し、有機共役分子における大規模な多参照計算を行った。直線状に伸びたポリエン分子はそのシンプルな構造に反して π 電子が非局在しているため複雑な電子状態を持ち、大きな非線形光学特性や光異性化反応、分子内電子移動といった様々な性質を持つ。また、直鎖ポリエン分子の一重項最低励起状態は対称禁制な 2^1A_g 状態であり、光合成のエネルギー移動にはポリエン類似分子の 2^1A_g 状態が大きく関与することが示唆されている。こうした直鎖ポリエン分子の励起状態を理解するためのモデル分子として、実験が比較的容易に行えるという理由から、ポリエンをフェニル基で終端するジフェニルポリエンの実験研究が数多くなされているが、理論研究は少ない。本研究では、DMRG-SCF 法を用いて、ポリエン鎖の二重結合数が 1 から 7 までのジフェニルポリエンに関して一重項最低励起状態を求めると共に、その蛍光スペクトルの理論的な解析を行うことに成功した[A-4]。

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

本年度は、前年度までに開発し適用性を拡張してきた長距離補正 (LC) 時間依存密度汎関数法 (TDDFT) の問題点である内殻励起エネルギーの著しい過小評価を改善するための 2 種類の手法を開発してきた。1 つは、過去に開発した領域的自己相互作用補正 (RSIC) 法の改善である。RSIC 法は、交換相互作用が自己相互作用に支配される領域の交換汎関数を交換自己相互作用で置き換えて補正する方法であるが、自己相互作用誤差 (SIE) が原因とされる内殻励起の再現性を改善しなかった。まず交換自己相互作用の記述の悪さに着目し、高角運動量軌道を考慮した Gauss 関数でも発散しない交換自己相互作用を使った修正 RSIC(mRSIC)法を開発した[B-1]。その結果、内殻励起エネルギーを大きく改善できた。しかし、内殻イオン化エネルギーの再現性が悪くなったため、交換自己相互作用を Pseudospectral (PS) 法で求める PSRSIC 法を提案した[B-2]。その結果、内殻励起と内殻イオン化のエネルギーの双方を高精度再現できた。これらの方法は、LC-TDDFT の高い励起スペクトル再現性をほとんど損ねることなく内殻励起の問題を解決する。もう 1 つは、前年度開発した LCgau 法の改善である。LCgau 法は、LC 法の短距離交換部分を指数関数を使って補正したもので、原子化エネルギーなどの再現性を高める。この短距離交換部分を内殻励起の再現性を高めるよう補正した LC2gau 法を開発した[B-3]。この方法で TDDFT 計算を行った結果、これも他の励起に関する再現性を維持して内殻励起エネルギーを改善できた。

さらに、分子内分散力を求めることのできる局所応答分散力汎関数と LC 法とを組み合わせ、既存の汎関数では全く再現できないことが報告されてきた直鎖アルカンの isodesmic 反応、 $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3 + m\text{CH}_4 \rightarrow (m+1)\text{C}_2\text{H}_6$ の反応エンタルピーを計算した。その結果、きわめて正しい反応エンタルピー値を再現することに初めて成功した[B-5]。このことは、大規模分子では長距

離交換と分子内分散力が一重結合においてすら重要であることを意味する。

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

われわれは、分子振動にある非常に強い共鳴状態を効率よく再現するため、振動擬縮退摂動(VQDPT)法を前年度まで開発してきた。VQDPT 法は、エネルギー擬縮退する強い共鳴状態のみ配置間相互作用で扱い、それ以外の寄与を摂動で扱って計算を行う。本年度は VQDPT 法をグアニン・シトシン(GC)塩基対へ応用した [C-2]。GC 塩基対については、分子間水素結合による NH 伸縮振動の幅広いバンドを与え、高波数側に NH/OH 伸縮振動の鋭いバンドが観測される(図 1 上)が、このピーク形状の違いの原因は明らかでなかった。

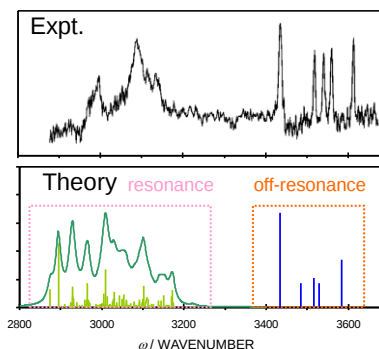


図 1. グアニン・シトシン塩基対の実験赤外スペクトルと VQDPT2 法による計算結果。

VQDPT 計算(図 1 下)により、この実験スペクトルを世界で初めて再現した。この結果により、水素結合系のスペクトルの形状に関する本質的な様相を明らかにできた。また、振動モード間カップリング(MC)強度を定性的に表現する指数を開発した[C-1]。この指数により、結合が弱いと判定された MC は無視し、強いと判定された MC は高精度に扱うことで、非調和ポテンシャル生成から振動状態計算までの全ての過程を高速化できる。実際、分子サイズの 3 乗で増える 3 体カップリング項をカットオフすることで、精度を失うことなく項数を 10 分の 1 以下にでき、VQDPT 法をさらに大規模なシステムへ適用することを可能にした。

F 次世代分子理論プログラムNTChemの開発

本研究は、前年度まで本プロジェクトで独自に開発してきた大規模分子理論について、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にプログラムパッケージを開発し、数千原子から数万原子を含む分子系の第一原理計算を可能にすることを目的とする。それには、計算機の並列化計算が必要である。本年度は、巨大並列計算のためのプログラムの解析およびその設計を中心に行ってきた。これまで、計算時間が系の大きさに対し比例(線形スケーリング)する大規模分子理論を開発してきた。同時に並列化効率が悪い直接対角化などの計算が不要なため、理論上並列化効率がきわめて高い。例えば、GFC法はSMP計算機に対するOpen MPによる並列化のみ実装されているが、理論上、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。これは、これまでの第一原理計算で扱われた最大分子は2分の1サイズであり、最速でも32CPUで3週間程度計算時間費やしてきたことを考えると、大変大きな進歩であると言える。22年度年度中には、巨大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。(以上、引用番号は § 4.1 の原著論文番号に対応。)

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

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. T. Yanai, Y. Kurashige, D. Ghosh, and G. K-L. Chan, “Accelerating convergence in iterative solution for large-scale complete active space self-consistent-field calculations,” *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2178 (2009).
2. E. Neuscamman, T. Yanai, and G. K-L. Chan, “Quadratic canonical transformation theory and higher order density matrices,” *J. Chem. Phys.*, **130**, 124102 (2009).
3. Y. Kurashige and T. Yanai, High-performance *ab initio* density matrix renormalization group method: Applicability to large-scale multireference problems for metal compounds, *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (2009).
4. W. Mizukami, Y. Kurashige, M. Ehara, T. Yanai, and T. Itoh, *Ab initio* study of the excited singlet states of all trans α,ω -diphenylpolyenes with one to seven polyene double bonds: Simulation of the spectral data within Franck–Condon approximation, *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (2009).
5. E. Neuscamman, T. Yanai, and G. K-L. Chan, Strongly contracted canonical transformation theory, *J. Chem. Phys.* **132**, 024106 (2010).
6. T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscamman, and G. K-L. Chan, Multireference quantum chemistry through a joint density matrix renormalisation group and canonical transformation theory, *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (2010).
7. D. Peng and K. Hirao, An arbitrary order Douglas-Kroll method with polynomial cost, *J. Chem. Phys.* **130**, 044102 (2009).
8. Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata, and K. Hirao, Relativistic Quantum Monte Carlo Method Using Zeroth-Order Regular Approximation Hamiltonian, *J. Chem. Phys.*, in press.
9. T. Shiozaki, E. F. Valeev, and S. Hirata, Explicitly correlated combined coupled-cluster and perturbation methods, *J. Chem. Phys.* **131**, 044118 (2009).
10. T. Shiozaki, Evaluation of Slater-type geminal integrals using tailored Gaussian quadrature, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 160 (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

1. A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, A modified regional self-interaction correction scheme for core excitation energy calculations, *J. Comput. Chem.* **30**, 2583 (2009).
2. A. Nakata, T. Tsuneda, and K. Hirao, Modified regional self-interaction correction scheme based

on pseudospectral method, J. Phys. Chem. A, in press.

3. J.-W. Song, M. A. Watson, and K. Hirao, An improved long-range corrected hybrid functional with vanishing Hartree-Fock exchange at zero interelectronic distance (LC2gau-BOP), J. Chem. Phys. **131**, 144108 (2009).
4. J.-W. Song, M. Watson, and K. Hirao, An improved long-range corrected hybrid functional with vanishing Hartree-Fock exchange at zero interelectronic distance (LC2gau-BOP), J. Chem. Phys. **131**, 144108 (2009).
5. J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, and K. Hirao, Calculations of alkane energies using long-range corrected DFT combined with intramolecular van der Waals correlation, Org. Lett., in press.

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

1. P. Seidler, T. Kaga, K. Yagi, O. Christiansen, and K. Hirao, On the coupling strength in potential energy surfaces for vibrational calculations, Chem. Phys. Lett. **483**, 138 (2009).
2. K. Yagi, H. Karasawa, S. Hirata, and K. Hirao, First-principles quantum calculations on the infrared spectrum and vibrational dynamics of the guanine-cytosine base pair, ChemPhysChem (Communication) **10**, 1442-1444 (2009).
3. S. Hirata, E. B. Miller, Y. Ohnishi, and K. Yagi, On the validity of the Born-Oppenheimer separation between the low- and high-frequency anharmonic vibrations in FHF- and the accuracy of the diagonal corrections, J. Phys. Chem. A **113**, 12461 (2009).

E 次世代分子理論による化学的現象の解明

1. S. Ishikawa and T. Nakajima, The reaction of N_2O_5 with H_3O^+ : A first-principles direct molecular dynamics study of acid-catalyzed reactive uptake of N_2O_5 , Int. J. Quantum Chem. **109**, 2143 (2009).
2. T. Tsuji, M. Onoda, Y. Otani, T. Ohwada, T. Nakajima, and K. Hirao, Theoretical Study on the Excited States of Heteroarene Chromophores: Comparison of Calculated and Experimental Values, Chem. Phys. Lett. **473**, 196 (2009).
3. T. Hattori, T. Saito, K. Ishida, A. C. Scheinost, T. Tsuneda, S. Nagasaki, and S. Tanaka, The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study, Geochimica et Cosmochimica Acta **73**, 5975 (2009).
4. T. Tsuneda, T. Hirose, Y. Nakatsuka, and K. Hirao, Theoretical Investigations on How to Reproduce d-pi Bonds: Transition Metal-cation Benzene Complex Calculations, Bulletin of Chemical Society of Japan **82**, 1367 (2009).
5. R. Kishi, S. Bonness, K. Yoneda, M. Nakano, E. Botek, B. Champagne, T. Kubo, K. Kamada, K.

- Ohta, and T. Tsuneda, Long-range corrected density functional theory study on static second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems, *J. Chem. Phys.* **132**, 094107 (2010).
6. M. Keçeli, T. Shiozaki, K. Yagi, and S. Hirata, Anharmonic vibrational frequencies and vibrationally-averaged structures of key species in hydrocarbon combustion: HCO^+ , HCO , HNO , HOO , HOO^- , CH_3^+ , and CH_3 , *Mol. Phys.* **107**, 1283 (2009).
 7. J.-W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, 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, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2012 (2009).
 8. H. Miyachi, T. Matsui, Y. Shigeta and K. Hirao, Effects of Mercury(II) on Structural Properties, Electronic Structure and UV Absorption Spectra of Thymine-Mercury(II)-Thymine Nucleobase Pair Containing Duplex, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 909 (2010).
 9. T. Matsui, H. Miyachi, Y. Nakanishi, and K. Hirao, Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , and Pt(II))-Containing Artificial DNA, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12790 (2009).
 10. T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, and K. Hirao, Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair II: The origin of stabilities of proton-transfer products, *Chem. Phys. Lett.*, **478**, 238 (2009).