

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066016

研究課題名（和文） 高速化量子ダイナミクス理論の開発

研究課題名（英文） Development of accelerated quantum dynamics theory

研究代表者

中井 浩巳 (NAKAI Hiromi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00243056

研究成果の概要（和文）：本研究では、AIMD 計算のボトルネックである電子状態理論計算の高速化、大規模化を目指した理論開発を行った。また、原子核の量子効果を考慮したダイナミクスについては、核・電子軌道(NOMO)法を発展させることにより研究を進めた。さらに実在系に対する様々な応用計算のため、エネルギー密度解析(EDA)を発展させ、計算結果の効果的な解析を行った。

研究成果の概要（英文）：The present study presented the theoretical development of electronic-structure calculations for large systems. The theoretical treatment for quantum dynamics of nuclei was developed based on the nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) theory. The energy density analysis (EDA) techniques were improved for effective analysis of the electronic-structure calculations of real systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,500,000	0	4,500,000
2007年度	5,800,000	0	5,800,000
2008年度	5,600,000	0	5,600,000
2009年度	3,300,000	0	3,300,000
年度			
総計	19,200,000	0	19,200,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード： 核・電子軌道理論・非経験的分子動力学法・分割統治電子相関法・エネルギー密度解析・局所応答分散力法・凍結軌道解析

1. 研究開始当初の背景

実験装置の性能向上による超高速過程の観測が可能となった現在においては、非平衡系への応用研究が可能な理論的手法が求められている。非経験的 (ab initio) 電子状態理論と分子動力学 (MD) 法を組み合わせたい AIMD 法は従来の MD 法で扱うことが困難で

あった結合の生成や開裂を含む化学反応を追跡することが可能である。しかし、AIMD 法では数百原子、ピコ秒のシミュレーションが限界である。したがって、時間スケールに拡がりを持つ化学現象は未だに充分追跡できない。

2. 研究の目的

本研究ではAIMD法を方法論的に発展させ、応用可能な新しい研究対象を提供することを目指している。そのために本研究では、AIMD計算のボトルネックである電子状態理論計算の高速化を検討する。同時に、電子状態理論計算の大規模化および高精度化の問題についても理論開発を行う。

3. 研究の方法

本研究では、AIMD計算のボトルネックである電子状態理論計算の高速化、大規模化を目指した理論開発を行った。また、本研究のもう一つの主題である原子核の量子効果を考慮したダイナミクスについては、本研究代表者らが長年取り組んできたBorn-Oppenheimer (BO)近似に基づかず原子核と電子の波動関数を同時に求める核・電子軌道(NOMO)法を発展させることを基本に研究を進めた。さらに実在系に対する様々な応用計算を想定しているため、計算結果の効果的な解析手法の充実を目指して、本研究代表者らが開発したエネルギー密度解析(EDA)の発展についての研究も行った。

主な研究テーマとして、AIMD計算における電子状態理論計算の高速化と適用範囲の拡大のための(1) AIMD法におけるSCF計算の高速化：LIMO/LSMO, (2) 分割統治法に基づく大規模電子相関計算法の開発：DC-MP2/CCSD/CCSD(T), (3) 分割統治法に基づく大規模分極率計算法の開発：DC-TDCPHF, (4) 弱い相互作用を記述するDFT汎関数の開発：LRD, (5) 内殻およびRydberg励起を記述するDFT汎関数の開発：CVRB3LYP, (6) 実時間発展形式による電子ダイナミクス計算：RT-TDHF/TDDFT, 原子核の量子効果を取り扱うNOMO法の発展である(7) 複数構造間相互作用を考慮したNOMO法の開発：NOMO/GCM, (8) NOMO法におけるエネルギー勾配法の開発：NOMO-gradient, (9) NOMO法のDFTへの展開：NOMO/DFT, (10) 電子-核相関をあらわに考慮したNOMO法：ECG-NOMO/HF, 計算結果の解析手法の充実のための(11) 自然結合軌道に基づくEDAの開発：NBO-EDA, (12) 電子相関エネルギーの空間分布解析：Grid-EDA, (13) 平面波基底に対するEDAの開発：PW-EDAが挙げられる。

4. 研究成果

テーマ(1)では、表1に示すように従来法に比べて約2.5倍の高速化手法の開発に成功した。また、本研究は当初、AIMD法の高速化

手法のみを目指していたが、非経験的モンテカルロ(AIMC)法や構造最適化計算にも適用できるLSMO法の開発に至った。この予想外の成果のため、本研究の成果は広く注目を集めている。

表1. AIMD計算の平均SCF回数

System	Conventional	LIMO
(H ₂ O) ₂ ⁺	15.2	5.8 (2.6)
(H ₂ O) ₄ ⁺	17.8	7.5 (2.4)
(H ₂ O) ₆ ⁺	19.3	7.4 (2.6)
C ₂₀ H ₂₈ O (retinal) ^a	19.8	8.4 (2.4)

^aT₁ state

テーマ(2)では、図1のように代表的な電子相関計算であるMP2/CCSD/CCSD(T)法に対して線形スケールリング法(計算時間を系の大きさの線形にする方法)を開発することができた。さらに、この理論に基づく計算手法は量子化学計算プログラムGAMESSに導入され、広く世界中のユーザーに配信されるに至った。また、本手法を解説した論文は、日本コンピュータ化学会の論文賞に選ばれた。

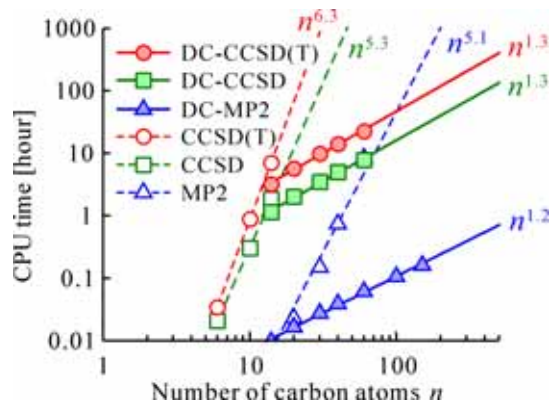


図1. 従来法とDC法によるMP2/CCSD/CCSD(T)計算のCPU時間

テーマ(4)は当初の研究計画には無かったが、DFT法の致命的な欠点に挑むものであり、社会的要請が強いテーマであることは認識していた。研究テーマ(11)-(13)で用いられる手法をベースにブレークスルーの着想に至った。本研究で開発したLRD法は、計算コストが圧倒的に小さいにもかかわらず、高精度なCCSD(T)のポテンシャル曲線を再現することに成功した。本研究をまとめた論文は、J. Chem. Phys.の月間ダウンロード数が多いTOP20に入った。さらに、2009年のEditor's Choiceにも選ばれた。

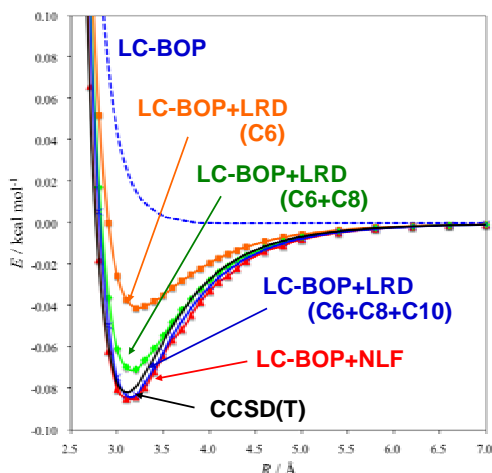


図 2. Ne ダイマーのポテンシャル曲線

テーマ(5)は、本研究代表者らによって明らかとなった DFT 法のもう一つの欠点、内殻励起の記述に対する改良である。本研究で開発した新しい CVR-B3LYP 交換相関汎関数は、内殻・価電子・リドベリグ励起いずれに対しても高精度の結果を与えることが示された。このことは図 3 に示すアセチレンの実験スペクトルの再現性からも明らかである。本研究論文の発表後、世界中の他のグループでも DFT 法による内殻励起状態の研究が行われているという状況からも、本研究の注目度が高いことがわかる。

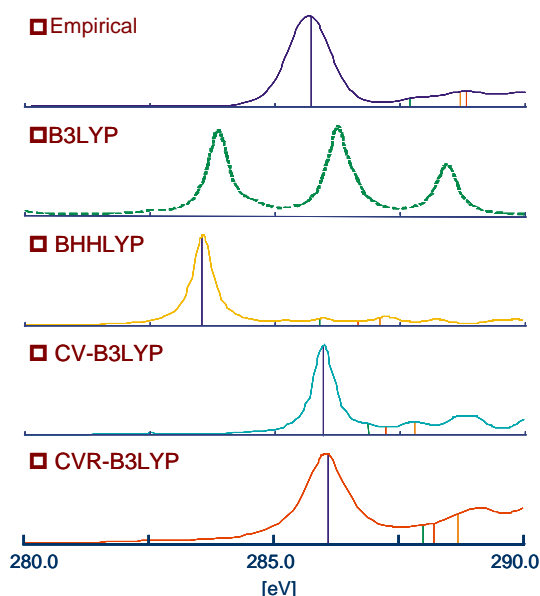


図 3. アセチレンの内殻-リドベリグ励起に対する実験及び理論スペクトル

テーマ(6)も当初の研究計画には無かったが、本研究課題である量子ダイナミックスの本質に迫る研究である。すなわち、これまで

は原子核に対するダイナミックスを検討してきたが、本研究では電子ダイナミックスを取り扱う手法の開発を目指した。本研究をまとめた論文は、J. Chem. Phys.の月間ダウンロード数が多い TOP20 に入った。

〔雑誌論文〕(計 47 件) * 全て査読有

- (1) “Energy density analysis of cluster size dependence of surface-molecule interactions (II): Formate adsorption onto a Cu(111) surface”, H. Nakai, Y. Kikuchi, *J. Comput. Chem.*, **27** (8), 917–925 (2006).
- (2) “Implementation of Surján’s density matrix formulae for calculating second-order Møller-Plesset energy”, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **420** (1-3), 250–255 (2006).
- (3) “Time-dependent density functional theory calculations for core excited states: Assessment of standard exchange-correlation functionals and development of a novel hybrid functional”, A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124** (9), 094105 1–9 (2006).
- (4) “Non-Born-Oppenheimer effects predicted by translation-free nuclear orbital plus molecular orbital method”, K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **421** (1-3), 72–76 (2006).
- (5) “Analysis of self-interaction correction for describing core excited states”, Y. Imamura, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (1), 23–29 (2007).
- (6) “Description of core excitations by time-dependent density functional theory with local density approximation, generalized gradient approximation, meta-generalized gradient approximation, and hybrid functionals”, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28** (12), 2067–2074 (2007).
- (7) “Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory: Application of Møller-Plesset perturbation theory”, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124** (19), 194110 1–10 (2006).
- (8) “Natural atomic orbital based energy density analysis: Implementation and applications”, T. Baba, M. Takeuchi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **424** (1-3), 193–198 (2006).
- (9) “Wavelet transform analysis of *ab initio* molecular dynamics simulation: Application to core-excitation dynamics of BF_3 ”, T. Otsuka, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28** (6), 1137–1144 (2007).
- (10) “Hybrid exchange-correlation functional for

- core, valence, and Rydberg excitations: Core-valence-Rydberg B3LYP”, A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **125** (6), 064109 1–9 (2006).
- (11) “Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory: Contribution of the first-order rovibration coupling”, K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comp.*, **2** (6), 1544–1550 (2006).
- (12) “Second-order Møller-Plesset perturbation energy obtained from divide-and-conquer Hartree-Fock density matrix”, M. Kobayashi, T. Akama, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **125** (20), 204106 1–8 (2006).
- (13) “Hybrid treatment combining the translation- and rotation-free nuclear orbital plus molecular orbital theory with generator coordinate method: TRF-NOMO/GCM”, K. Sodeyama, H. Nishizawa, M. Hoshino, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **433** (4-6), 409–415 (2007).
- (14) “Grid-based energy density analysis: implementation and assessment”, Y. Imamura, A. Takahashi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **126** (3), 034103 1–10 (2007).
- (15) “*Ab initio* molecular dynamics simulation of energy relaxation process of protonated water dimer”, Y. Yamauchi, S. Ozawa, H. Nakai, *J. Phys. Chem. A*, **111** (11), 2062–2066 (2007).
- (16) “Implementation of divide-and-conquer method including Hartree-Fock exchange interaction”, T. Akama, M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **28** (12), 2003–2012 (2007).
- (17) “Extension of energy density analysis to periodic-boundary-condition calculation: Evaluation of locality in extended system”, H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda, T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.*, **438** (1-3), 132–138 (2007).
- (18) “Extension of the core-valence-Rydberg B3LYP functional to core-excited-state calculations of third-row atoms”, A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comp.*, **3** (4), 1295–1305 (2007).
- (19) “Theoretical design of monofunctional psoralen compounds in photochemotherapy”, A. Nakata, T. Baba, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (7), 1341–1349 (2007).
- (20) “Application of bond energy density analysis (Bond-EDA) to Diels-Alder reaction”, T. Baba, M. Ishii, Y. Kikuchi, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **36** (5), 616–6178 (2007).
- (21) “Development of analytic energy gradient method in nuclear orbital plus molecular orbital theory”, M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (14), 2575–2585 (2007).
- (22) “Alternative linear-scaling methodology for the second-order Møller-Plesset perturbation calculation based on the divide-and-conquer method”, M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **127** (7), 074103 1–8 (2007).
- (23) “Theoretical determination of hypervalent bond energy of 10-S-3 sulfurane derivatives”, Y. Yamauchi, K.-y. Akiba, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **36** (9), 1120–1121 (2007).
- (24) “Isotope effect in dihydrogen-bonded systems: Application of analytical energy gradient method in the nuclear orbital plus molecular orbital theory”, H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, *Mol. Phys.*, **19-22**, 2649–2657 (2007).
- (25) “Colle-Salvetti-type correction for electron-nucleus correlation in the nuclear orbital plus molecular orbital theory”, Y. Imamura, H. Kiryu, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29** (5), 735–740 (2008).
- (26) “Is the divide-and-conquer Hartree-Fock method valid for calculations of delocalized systems?”, T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, H. Nakai, *Mol. Phys.*, **19-22**, 2799–2804 (2007).
- (27) “Energy density analysis for second-order Møller-Plesset perturbation theory and coupled cluster theory with singles and doubles: Applications to C₂H₄-CH₄ complexes”, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29** (10), 1555–1563 (2008).
- (28) “Molecular orbital propagation to accelerate self-consistent-field convergence in an *ab initio* molecular dynamics simulation”, T. Atsumi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **128** (9), 094101 1–9 (2008).
- (29) “Analysis on excitations of molecules with I_h symmetry: Frozen orbital analysis and general rules”, T. Baba, Y. Imamura, M. Okamoto, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **37** (3), 322–323 (2008).
- (30) “Natural bond orbital based energy density analysis for correlated methods: Second-order Møller-Plesset perturbation and coupled-cluster singles and doubles”, Y. Imamura, T. Baba, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **108** (8), 1316–1325 (2008).
- (31) “Application of the Sakurai-Sugiura projection method to core-excited-state calculation by time-dependent density functional theory”, T. Tsuchimochi, M. Kobayashi, A.

Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29** (14), 2311–2316 (2008).

(32) “Discovery of hexacoordinate hypervalent carbon compounds: Density functional study”, Y. Kikuchi, M. Ishii, K.-y. Akiba, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **460** (1–3), 37–41 (2008).

(33) “Determination of active sites based on unified analysis of potential energy profile in chemical reaction: application to C-H activation of methane by Ti(IV)-imido complex”, H. Nakai, J. Suzuki, Y. Kikuchi, *Chem. Phys. Lett.*, **460** (1–3), 347–351 (2008).

(34) “Extension of linear-scaling divide-and-conquer-based correlation method to coupled cluster theory with singles and doubles excitations”, M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **129** (4), 044103 1–9 (2008).

(35) “Implementation of divide-and-conquer electronic structure code to GAMESS program package”, M. Kobayashi, T. Akama, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8** (1), 1–12 (2009).

(36) “One-body energy decomposition schemes revisited: Assessment of Mulliken-, grid-, and conventional energy density analyses”, Y. Kikuchi, Y. Imamura, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109** (11), 2464–2473 (2009).

(37) “Dual-level hierarchical scheme for linear-scaling divide-and-conquer correlation theory”, M. Kobayashi, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109** (10), 2227–2237 (2009).

(38) “Electronic temperature in divide-and-conquer electronic structure calculation revisited: Assessment and improvement of self-consistent field convergence”, T. Akama, M. Kobayashi, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **109** (12), 2706–2713 (2009).

(39) “Extension of frozen orbital analysis to the Tamm-Dancoff approximation to time-dependent density functional theory”, Y. Imamura, T. Baba, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **38** (6), 528–529 (2009).

(40) “Extension of density functional theory to nuclear orbital plus molecular orbital theory: Self-consistent field calculations with the Colle-Salvetti electron-nucleus correlation functional”, Y. Imamura, Y. Tsukamoto, H. Kiryu, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (9), 1133–1139 (2009).

(41) “Divide-and-conquer-based linear-scaling approach for traditional and renormalized coupled cluster methods with single, double, and noniterative triple excitations”, M. Kobayashi, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131** (11), 114108 1–9 (2009).

(42) “Density functional method including weak

interactions: dispersion coefficients based on the local response approximation”, T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131** (22), 224104 1–12 (2009).

(43) “Time-dependent Hartree-Fock frequency-dependent polarizability calculation applied to divide-and-conquer electronic structure method”, T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **485** (1–3), 247–252 (2010).

(44) “Short-time Fourier transform analysis of real-time time-dependent Hartree-Fock and time-dependent density functional theory calculations with Gaussian basis functions”, T. Akama, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **132** (5), 054104 1–11 (2010).

(45) “Extension of energy density analysis to periodic-boundary-condition calculations with plane-wave basis functions”, Y. Imamura, A. Takahashi, T. Okada, T. Ohno, H. Nakai, *Phys. Rev. B*, **81** (11), 115136 1–7 (2010).

(46) “Application of real-time time-dependent density functional theory with the CV-B3LYP functional to core excitations”, T. Akama, Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **39** (4), 407–409 (2010).

(47) “Acceleration of self-consistent-field convergence in *ab initio* molecular dynamics and Monte Carlo simulations and geometry optimization”, T. Atsumi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **490** (1–3), 102–108 (2010).

〔学会発表〕(計7件)

(1) H. Nakai, “Density functional study on core excitation and weak interaction”, *The 3th Japan-Czech-Slovak Symposium on Theoretical and Computational Chemistry*, September 9–12, 2009, Bratislava, Slovakia.

(2) H. Nakai, “Novel approaches for core excitations and weak interactions in density functional theory”, *14th Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIV)*, September 13–18, 2009, Escorial, Spain.

(3) H. Nakai, “WFT and DFT study on weakly interacting systems”, *The 4th Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC-4)*, December 21–23, 2009, Legend Water Chalets (Port Dickson, Malaysia)

(4) H. Nakai, “Theoretical study to realize real systems”, *International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”*, January 7–9, 2010, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University (Kyoto, Japan)

(他3件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中井 浩巳 (NAKAI HIROMI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：00243056

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

今村 穰 (IMAMURA YUTAKA)
早稲田大学・理工学術院・助教
研究者番号：60454063

小林 正人 (KOBAYASHI MASATO)
早稲田大学・理工学術院・講師
研究者番号：40514469

佐藤 健 (SATO TAKESHI)
早稲田大学・理工学術院・講師
研究者番号：30507091

菊地 那明(KIKUCHI YASUAKI)
早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号：00434283

渥美 照夫(ATSUMI TERUO)
早稲田大学・理工学術院・助手
研究者番号：30514210