

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：17301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07074

研究課題名(和文) Advancing Quantum Chemistry for Accurate and Rapid Computation of Broad Range of Chemical Systems

研究課題名(英文) Advancing Quantum Chemistry for Accurate and Rapid Computation of Broad Range of Chemical Systems

研究代表者

チェン バン (CHAN, Bun)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：90786162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：このプロジェクトでは、一般的な分子種や材料システムの性質を計算するための計算量子化学の方法論を考案しました。これらには、高精度の波動関数法と計算効率のよい密度汎関数理論法(DFT)が含まれます。具体的には、WGとWGhとHSEBとreHISSを構築しました。これらは、すべての量子化学研究に適した一連の方法を表しています。我々は、これらの方法を、生物学および材料系における化学的問題に取り組むために使用しました。総合すると、このプロジェクトは、直接的および間接的に約20の国際的に査読された出版物につながっています。この結果は、複数の国際会議でも発表されています。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have devised a range of computational quantum chemistry methodologies for the calculation of properties of generic molecular species as well as materials systems. These include highly accurate wavefunction procedures as well as computationally efficient density functional theory (DFT) methods. Specifically, two composite protocols, "WG" and "WGh", and two DFTs, "HSEB" and "reHISS", have been formulated. They represent a complete set of methods suitable for all quantum chemistry investigations.

We have used these methods to tackle chemical problems in biology (e.g., oxidation of DNAs and proteins) and materials systems (e.g., electrical and photochemical properties of metal-organic frameworks).

In total, this project has directly and indirectly lead to about 20 internationally peer-reviewed publications. The results have also been presented in multiple international conferences.

研究分野：Computational quantum chemistry

キーワード：Computational chemistry DFT Physical chemistry Thermodynamics Protein degradation Metal organic framework

1. 研究開始当初の背景

計算量子化学は、物理学の基本的な法則を利用して、第一原理から、広範囲の化学的特性(例えば、分子の幾何学およびエネルギー、巨視的な熱化学及び速度論量、更には分光特性)の予測を可能にする。より正確で効率的な量子化学手法の大きな発展のために、計算化学が急激に広範囲に用いられるようになったのに伴って、化学という学問に革命をもたらした。数十年にわたる計算化学の発展に伴い、幅広い適用性と迅速な変遷の中で、正確な計算を目標としてさらに絞り込まれる未開拓の可能性が残っていることが明らかになっている。

(オリジナルの英語版。Computational quantum chemistry utilizes fundamental laws of physics to enable, from first principles, the prediction of a vast range of chemical properties (e.g., molecular geometries and energies, macroscopic thermochemical and kinetic quantities, and spectroscopic properties). It has revolutionized how chemistry is conducted, with the surge in the popularity of computational chemistry owing to a large extent to the appreciable development of more accurate and efficient quantum chemistry procedures. After decades of substantial developments in computational chemistry, it is becoming more apparent that there remains largely untapped potential for further converging to the goal of accurate computation with a wide applicability and rapid turnover.)

2. 研究の目的

現在、タンパク質やカーボンナノチューブなどの大きな分子系を計算的に調べることが可能である。しかし、(比較的近似した)計算方法の最良の選択とそれに付随する不確実性は、不明であることが多い。関心のあるシステムのサイズが管理しやすい従来の化学分野では、密度汎関数理論(DFT)などのより正確な方法が適用されていることが一般的である。

しかしながら、それらの精度は依然として「化学的精度」には及ばない。重要なのは、DFTの大きな欠点は、その平均精度は妥当であるが、許容できないほど大きな誤差を与える場合があることである。一般的な化学的精度と精度を備えた量子化学法はすでに存在するが、それらは計算上非常に要求が厳しいものであり、それらの使用は大部分の化学的応用の範囲外である。これに応じて、このプロジェクトは、大局的な化学的精度を備えた量子化学法を作成することを目指すもので、現実的な系に迅速に適用可能にする。

(オリジナルの英語版。It is currently possible to computationally investigate sizable molecular systems such as proteins

and carbon nanotubes. However, the best choice of (relatively approximate) computational method and their associated uncertainty are usually unclear. In more conventional areas of chemistry where the systems of interest are more manageable in size, more accurate methods such as “density functional theory” (DFT) are regularly applied. However, their accuracies still fall short of the “chemical accuracy”. Significantly, a greater drawback for DFT is that, while their average accuracy is reasonable, there are cases of unacceptably larger errors. Although quantum chemistry methods with general chemical accuracy and precision already exist, they are computationally very demanding and their use is out of reach for the majority of chemical applications. In response, this project aim to create quantum chemistry methods with comprehensive chemical accuracy and are rapidly applicable to realistic systems.)

3. 研究の方法

このプロジェクトは、2つの特定のタイプの方法論を対象とするもので、これらは計算化学の範囲を大幅に広げる可能性がある。それらは複合プロトコルとDFTメソッドである。コンボジットプロトコルは、現在の量子化学の「黄金標準」、すなわち無限の基底セット限界での「CCSD(T)」に近づけるために容易にアクセス可能な慎重に選択された方法の組み合わせを使用する。「電子のあらゆる相関」などの最先端の量子化学技術と、より効率的な切り捨てられた基底集合を組み合わせて、複合プロトコルの計算要件を削減すると同時に、コンポーネントスケールングや価電子ベースの経験則などによって正確さも保つ。DFTの開発分野では、計算効率と分子および材料計算の精度を同時に向上させるために、「正確な交換」のスクリーニングを使用する。多種多様な関連化学量を最適化することにより、DFT法の成分、具体的には「交換相関」機能およびスクリーニングパラメータを完成させ、別個の独立したシステムで精度を検証する。

(オリジナルの英語版。This project targets two specific types of methodologies because of their potential for significantly broaden the scope of computational chemistries. They are composite protocols and DFT methods. Composite protocols use a combination of carefully-chosen methods that are readily accessible to approximate the “gold standard” of contemporary quantum chemistry, namely “CCSD(T)” at the infinite basis set limit. We use a combination of state-of-the-art quantum chemistry techniques such as “explicit

correlation of electrons” and more efficient truncated basis sets to reduce the computational requirement of composite protocols, while at the same time maintain their accuracies with additional zero-cost empirical methodologies such as component scaling and valence electron based empirical corrections. In the area of DFT development, we use screening of “exact exchange” for simultaneous improvements in the computational efficiency and in the accuracy for molecular and materials computations. We perfect the ingredients of the DFT methods, specifically the type of “exchange correlation” functionals and the screening parameters, by optimization for a large and diverse set of relevant chemical quantities, and cross validate their accuracy with distinct set of independent systems.)

4. 研究成果

このプロジェクトでは、熱化学量の計算のための複数の方法を考案しただけでなく、分子幾何学の効率的な計算のための最適な方法など、計算量子化学の他の側面に関する関連推奨事項も考案した。最も直接的にこのプロジェクトの目的に関連する成果には、「WG」および「WGh」複合プロトコルの策定、およびスクリーニング交換 DFT 法の「HSEB」および「reHISS」シリーズの導出が含まれる。我々は、WG および WGh 法が広範囲の分子熱化学的、反応速度論的および物理的・化学的特性にわたって一貫した化学的精度を有することを確認した。しかしながら、それらは、同様の精度を有する方法の限界の5倍以上の大きさの種を計算することが可能である。さらに、WG と WGh を同じシステムの計算で同様の精度の方法と比較すると、WG と WGh は計算を10倍以上高速に実行できる。

HSEB と reHISS の機能が基礎にしている既存の DFT 法は物理的には十分だが、パラメーター化には理想的とはいえない。我々の、原理の実証のための再理想化は、新しい方法に導くものであり、正確さに関して大幅な改良になるし、更なる増強の余地もある。

他の直接的な関係が浅い研究分野でも、この新しい方法群を、いくつかの既存の方法とともに適用した。例えば、対象は、蛋白質や DNA の酸化損傷のメカニズムの解明や、有機金属骨格体 (MOF) などの次世代材料中での電気化学誘導電荷移動などである。

これらの結果は、現実の関連性を有するシステムへの高度な計算量子化学的調査の道を切り開いている。特に、これらの新しい方法では、不可能であった大きな分子系での高精度計算を行うことができる。我々は今や、これまでにない信頼性で正確に材料特性を予測することができる。

(オリジナルの英語版。We have in this project not only devised multiple methods for the computational of thermochemical quantities, but also sets of related recommendations for other aspects of computational quantum chemistry such as optimal methods for efficient computation of molecular geometries. Achievements that are related to the aim of this project in the most direct manner involve the formulation of the “WG” and “WGh” composite protocols, and the derivation of the “HSEB” and “reHISS” series of screened-exchange DFT methods. We have validated that the WG and WGh methods have a consistent chemical accuracy over a wide range of molecular thermochemical, kinetic and physical chemical properties. They however are capable of computing species that are more than five times as large as the limit of methods with similar accuracies. In addition, when we compare WG and WGh with methods of similar accuracy for the computation of the same system, WG and WGh accomplish the calculations ten times or more faster.

The HSEB and reHISS functionals are based on existing DFT methods that are physically sound but non-optimal in terms of parametrization. Our proof-of-principle reoptimizations that lead to the new methods already result in notable improvements in the accuracy, with room for further enhancements. In other less directly related areas of research, we have applied the new methods as well as some existing ones to, for example, the elucidation of the mechanism for oxidative damage to proteins and DNAs, as well as the phenomena of spontaneous and electrochemical induced charge transfer in next generation materials such as metal organic frameworks.

These results have now paved the way for advanced computational quantum chemistry investigations into systems with real-world relevance. Notably, with these new methods, we can now perform highly accurate computations on large molecular systems that were not possible. We now can also accurately predict materials properties with unprecedented confidence.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計16件)

1. Chan, B.; Easton, C. J.; Radom, L. Effect of Hydrogen Bonding and Partial Deprotonation on the Oxidation of

- Peptides. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 1741 (peer-reviewed).
- Walwyn, R. J.; Chan, B.; Usov, P. M.; Solomon, M. B.; Duyker, S. G.; Koo, J. Y.; Kawano, M.; Turner, P.; Kepert, C. J.; D'Alessandro, D. M. Spectroscopic, electronic and computational properties of a mixed tetrachalcogenafulvalene and its charge transfer complex. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1092 (peer-reviewed).
 - Hemming, E. B.; Chan, B.; Turner, P.; Corcilus, L.; Price, J. R.; Gardiner, M. G.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. [Fe(C₅Ar₅)(CO)₂Br] complexes as hydrogenase mimics for the catalytic hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B* **2018**, *223*, 234 (peer-reviewed).
 - Player, L. C.; Chan, B.; Turner, P.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Bromozincate ionic liquids in the Knoevenagel condensation reaction. *Appl. Catal. B* **2018**, *223*, 228 (peer-reviewed).
 - Chan, B. Use of Low-Cost Quantum Chemistry Procedures for Geometry Optimization and Vibrational Frequency Calculations: Determination of Frequency Scale Factors and Application to Reactions of Large Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 6052 (peer-reviewed).
 - Chan, B.; Kawashima, Y.; Hirao, K. Correlation functional in screened-exchange density functional theory procedures. *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 2307 (peer-reviewed).
 - Tsang, A. S.-K.; Hashmi, S. K.; Comba, P.; Kerscher, M.; Chan, B.; Todd, M. H. N-Aryl Groups are Ubiquitous in Cross Dehydrogenative Couplings Because They Stabilize Reactive Intermediates. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9313 (peer-reviewed).
 - Chan, B.; Moran, D.; Easton, C. J.; Radom, L. Impact of Hydrogen Bonding on the Susceptibility of Peptides to Oxidation. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1485 (peer-reviewed).
 - Feketeova, L.; Chan, B.; Khairallah, G. N.; Steinmetz, V.; Maitre, P.; Radom, L.; O'Hair, R. A. J. Watson-Crick Base Pair Radical Cation as a Model for Oxidative Damage in DNA. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3159 (peer-reviewed).
 - Chan, B. Unification of the W1X and G4 (MP2)-6X Composite Protocols. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 2642 (peer-reviewed).
 - Chan, B. How to computationally calculate thermochemical properties objectively, accurately, and as economically as possible. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 699 (peer-reviewed).
 - Lui, M. Y.; Chan, B.; Yuen, A. K. L.; Masters, A. F.; Montoya, A.; Maschmeyer, T. Unravelling Some of the Key Transformations in the Hydrothermal Liquefaction of Lignin. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2140 (peer-reviewed).
 - Mitchell, N. J.; Sayers, J.; Kulkarni, S. S.; Clayton, D.; Goldys, A. M.; Ripoll-Rozada, J.; Pereira, P. J. B.; Chan, B.; Radom, L.; Payne, R. J. Accelerated protein synthesis via one-pot ligation-deselenization chemistry. *Chem* **2017**, *2*, 703 (peer-reviewed).
 - O'Connor, G. D.; Chan, B.; Sanelli, J. A.; Cergol, K. M.; Dryza, V.; Payne, R. J.; Bieske, E. J.; Radom, L.; Schmidt, T. W. Hydrogen-adduction to open-shell graphene fragments: spectroscopy, thermochemistry and astrochemistry. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1186 (peer-reviewed).
 - Karimi, M.; Ignasiak, M. T.; Chan, B.; Croft, A. K.; Radom, L.; Schiesser, C. H.; Pattison, D. I.; Davies, M. J. Reactivity of disulfide bonds is markedly affected by structure and environment: implications for protein modification and stability. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38572 (peer-reviewed).
 - Chan, B.; Karton, A.; Raghavachari, K.; Radom, L. Restricted-Open-Shell G4(MP2)-Type Procedures. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9299 (peer-reviewed).
- [学会発表](計7件)
- Chan, B. Computational Thermochemistry for Every Need. *21th Annual Meeting of Theoretical Chemistry Society*, 2018, Okazaki.
 - Chan, B. A Full Collection of Composite Methods from G4(MP2)-6X to W3X-L. *The 8th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC8)*, 2017, Mumbai.
 - Chan, B.; Radom, L. G4(MP2)-6X to W3X-L: A Range of Efficient and Accurate Thermochemical Composite Protocols. *Eleventh Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC)*, 2017, Munich.
 - Chan, B. Quantum Chemistry Com-

putation: From Accurate Determination of Thermochemistry for Fundamental Molecules to Realistic Modeling of Advanced Materials. *Symposium on Simulation Technology*, 2017, Omura.

5. Chan, B. Efficient Computational Methods for the Accurate Calculation of Thermochemical Properties. *20th Annual Meeting of Theoretical Chemistry Society*, 2017, Kyoto.
6. Chan, B. DH-DFT + Fullerene Chemistry. *Gamess 7557 Theory Symposium*, 2017, Lihue.
7. Chan, B. DH-DFT + Fullerene Chemistry. *Inaugural Australian Symposium on Computational Chemistry (ASCC)*, 2016, Perth.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

チェン バン (CHAN, Bun)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号 : 90786162