

平成23年5月31日現在

機関番号： 82401
研究種目： 基盤研究(B)
研究期間： 2007～2010
課題番号： 19350007
研究課題名（和文）
次世代分子理論による超分子科学の展開
研究課題名（英文） An Application of Next-Generation Molecular Theory to Supramolecular Science
研究代表者
中嶋 隆人 (NAKAJIMA TAKAHITO)
独立行政法人理化学研究所・量子系分子科学研究チーム・チームリーダー
研究者番号： 10312993

研究成果の概要（和文）：

超分子における自己集合化の駆動力の起源や分子認識のメカニズムに対する理論的解明を目指し、「次世代分子理論」を展開した。具体的には、既存の分子理論が有する問題点を解決し、ブレークスルーを達成することで、大規模で複雑分子系である超分子を十分な精度を有しながら効率的に取り扱うことのできる分子理論とそのソフトウェアを開発した。そして、この「次世代分子理論」に先導された超分子の分子設計と反応制御を実現するめどを立てることができた。

研究成果の概要（英文）：

The primary goal of the present project is to develop our own theoretical and computational molecular theory in order to perform first-principle calculations on large-size and complicated supramolecular systems. The project involves the novel development of theory, algorithm, and software. In addition, by using our own theory and software, we have performed theoretical clarifications of chemical reactions and properties for several supramolecular systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

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：理論化学，超分子科学，次世代分子理論，大規模分子理論，相対論的分子理論，プログラム開発

1. 研究開始当初の背景

超分子における自己集合化の駆動力の起源や分子認識のメカニズムの解明は実験研究だけでは十分ではなく、分子理論に基づいた

シミュレーションによる機構解明が求められる。われわれのグループの一連の研究により、分子理論は比較的大きな分子を精度良く取り扱えるアプローチになっていた。それでも、当時の分子理論

を用いて超分子を理論的に取り扱うためには、いくつかの困難を有していた。ひとつは、超分子は分子の集合体であるので、必然的に大規模な計算が必要になることにある。もうひとつは、分子間の結びつきが、水素結合、ファンデルワールス力、静電相互作用、ドナーアクセプター型相互作用、疎水結合のような弱い相互作用であることに由来する。弱い相互作用を記述するためには、Hartree-Fock (HF) 近似を超えて高精度な電子相関を考慮することが必要となってくる。また、超分子科学は動的な科学であるので、その機能発現を取り扱うためにはダイナミカルなゆらぎを考慮しなければならない。これは、時間に依存した動的な分子理論を展開する必要があるということである。さまざまな形状をした超分子を形成するためには、遷移金属のd軌道やf軌道のもつ方向性を利用して多種多様な結合の方向性を実現しなければならない。遷移金属は重元素であるので、相対論の効果を十分に考慮しなければならない。超分子の電子状態や化学結合の様子を理解することは、実験では得られない情報や知識を得るために重要になってくる。しかしながら、超分子のような大規模な物質を高精度で複雑な分子理論で取り扱う場合、数値的データによる解析法ではその本質をつかむのが困難である。

2. 研究の目的

1. に記した既存の分子理論が有する問題点を解決するために、従来の分子理論に対してブレークスルーを達成することで、大規模で複雑な分子系である超分子を十分な精度を有しながら効率的に取り扱うことのできる分子理論を展開する。そして、この「次世代分子理論」に先導された超分子の分子設計と反応制御を実現する。「理論超分子科学」という理論先導の超分子科学を開拓する。

3. 研究の方法

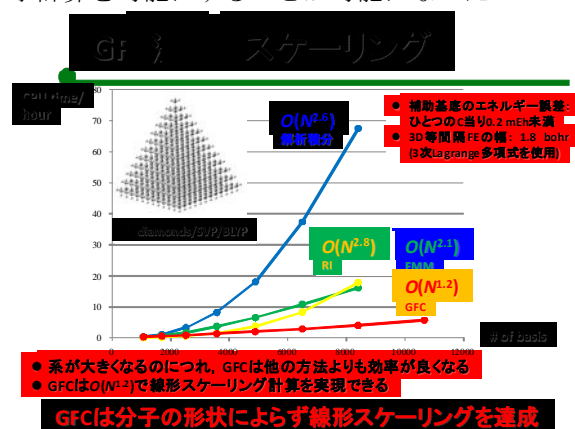
近年のコンピュータ技術の急速な進歩により、科学の諸分野において大規模な問題を高速に取り扱うことが可能になってきた。これに伴って、量子化学においては大規模な分子系を高精度に取り扱うことが現在の最大の関心となっているといっても過言ではない。そのためにはコンピュータ技術を有効に活かすだけでなく、大規模な分子系の計算に適した分子理論をあわせて展開していく必要がある。本研究では第一原理に基づいた電子状態理論を用いて大規模な分子系に対し精度を落とすことなく計算することのできる分子理論を開発した。また、大規模な物質を高精度な分子理論で取り扱おうとすれば、その電子状態や化学結合の様子を理解するのは難しくなってくる。本研究では大規模な分子系の相互作用を視覚的に解析すること

のできるアプローチもあわせて開発した。更に大規模な分子系の様々な物性計算を実現することのできるアプローチを開発した。

4. 研究成果

(1) 大規模分子計算のための線形スケール計算法の開発

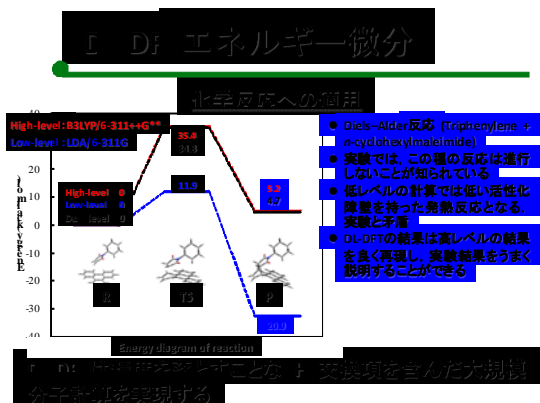
超分子のような大規模な分子系の電子状態計算を実現するために、分子の大きさに対して Coulomb 積分の計算時間が線形スケールで比例する Gauss 型-有限要素 Coulomb (GFC) 法という方法を開発した。GFC 法では局在した Gauss 型基底に加え、多くの工学分野で使われている有限要素基底となる混合補助基底を用いて Coulomb ポテンシャルを関数展開する。これにより時間のかかる 2 電子反発積分の計算を回避することができ、大規模な分子計算を高速に実現することができる。また、大規模分子系の化学反応の解明を行うために、GFC 法に基づいた解析的エネルギー微分法を開発した。このアプローチとわれわれが開発してきた ab initio ダイナミクス法を組み合わせることで、時間に依存した動的な分子理論を展開することが可能となった。超分子系では重原子を含むことで興味深い機能を発現するが、大規模な重原子分子系の計算を実現するために、GFC 法を相対論的分子理論へと拡張した。これにより、重原子効果とスピン-軌道 (SO) 効果のふたつの相対論効果を同時に取り扱いながらも、大規模な重原子分子計算を可能にすることが可能になった。



(2) 大規模分子計算のための高速計算法の開発

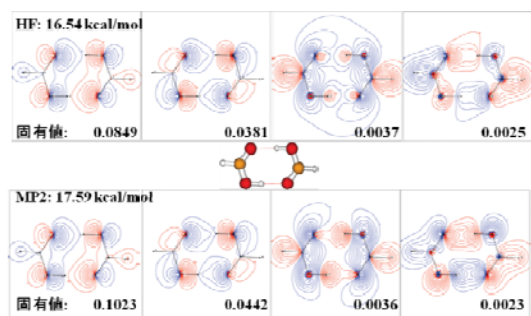
大規模な分子計算を効率よく実現するため、dual-level 密度汎関数法 (DFT) とよぶ DFT 計算の新しい近似理論を開発した。dual-level DFT は、計算時間を要する SCF の手続きを避ける新しい近似スキームである。dual-level DFT では、高レベル・高コストの基底関数と DFT 汎関数のセットを用いた従来の SCF 計算の結果を、低レベル・低コストのセットを用いて、繰り返しの SCF 計算をせずに評価する。最終的なエネルギー計算の際に SCF を行わないかわりに、低レベルセットを用いた DFT 計算により、全系の電子密度を決定しておく。得られた電子密度を用いて、参照となる Kohn-Sham (KS) エネルギーを計算する。高レベルセットの効果は、参照 KS エネルギーに対して摂動

として補正する．大幅な高速計算が実現できる一方で，得られる結果は従来の DFT の結果と遜色がない．さらに，この方法を用いて超分子系の化学反応の解明を行うために，その解析的エネルギー微分法も開発した．dual-level DFT 法は変分的な方法ではないため，エネルギーの微分表式を求める際には，分子軌道の核座標微分をあらわに考慮する必要があるが，効率的な実装により高速化を実現した．また，相対論的分子理論と組み合わせることで，効率のよい重原子分子計算を実現することが可能になった．



(3) 大規模分子計算の解析法の開発

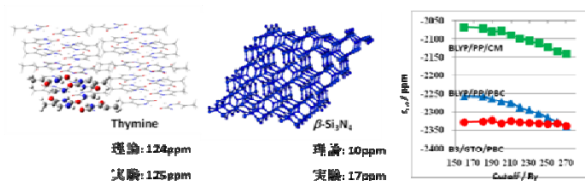
分子理論を用いて大規模な分子系を高精度に取り扱おうとすれば，その電子状態や化学結合の様子を理解するのは難しくなってくる．超分子のような大規模分子系の分子軌道計算の結果を効率的に解析することのできる理論的なアプローチを開発した．この方法は，福井謙一らのフロンティア分子軌道論を拡張したものである．具体的には，相互作用フロンティア軌道法を電子相関理論や励起状態理論へ適用できるように拡張し，電子相関が重要になる分子間の相互作用や励起状態における相互作用を軌道概念で捉えることができるようにした．相互作用フロンティア軌道法は視覚的に訴えることができるアプローチであるので，大規模な分子系の解析にも適している．フロンティア軌道法の立場から大規模な分子系の化学反応に対する理論的解釈を与えるだけでなく，分子論から新規物質の創出を実現することができる．



(4) 超分子における固体 NMR 計算のための新

しい理論的アプローチの開発

超分子の構造決定には固体 NMR がしばしば用いられる．しかしながら，固体 NMR は幅広く複雑な形状のスペクトルをもつため，同様に曖昧さが残る．実験を補うため，固体 NMR 計算に対する量子化学と固体物理のアプローチを融合させ，両者の欠点を補い，長所を活かすことにより，固体 NMR に対する信頼性の高い理論的計算スキームを提案した．本アプローチの特徴をまとめると以下のようになる．1) バンド計算に使う擬ポテンシャルや汎関数の違いによる影響は小さい．平面波基底の数の影響も小さい．バンド計算で荒い計算をすることが可能で効率的であると言える．2) 内殻電子の寄与も考慮することができ，重原子を含むような超分子の固体 NMR 計算が可能である．



(5) 超分子の磁気的性質の解明に向けた分子理論の開発

(4)での研究をさらに発展させ，超分子のような大規模な分子に対する NMR や EPR のような磁気的性質を解明するために適した分子理論の開発を行った．このために，われわれの開発してきた大規模分子系の電子状態計算に適した新しい大規模分子理論と多彩な原子種からなる分子系の計算を実現するための相対論的分子理論を融合させた．具体的には，GFC 法に基づいた DFT 法に対して SO 相互作用を変分的に考慮できるように 2 成分型に拡張した．この 2 成分型 SOGFC 法では，DK 法，RESC 法，Regular 近似 (RA) 法により十分な相対論効果を考慮することが可能である．SOGFC 法は非相対論の場合の GFC 法と同じ計算コストで，線形スケールリングを達成することができる．この SO 相互作用を変分的に考慮した大規模分子理論に基づいて，磁気的性質を計算するために相対論的 IGLO 法を新たに開発した．いくつかの分子に対する結果から，SOGFC 法は内殻電子が寄与する物性計算にも有効であることがわかった．これにより，例えば，超分子系における NMR による構造決定を理論的に支持することが可能になる．

(6) 相対論的量子モンテカルロ法の開発

超分子のような重原子を含む大規模で複雑な分子系に対し，高精度な電子状態計算を実現するためには電子相関効果と相対論効果の両方を効率的に考慮する必要がある．電子相関効果を効率的に考慮する方法として，量子モンテカルロ (QMC) 法が考えられている．QMC 法では，波動関数を積分する際に乱数を用いて統計的な手法を用いるため，全波動関数をあらわに取扱うことが可能となる．そのため電子間距離をあらわに含む波動関数を用いることができ，平均場近似で取り込めない電子相関の効果を直観的な形で取り込める．本研究では，これまで非相対論的な Schrödinger 方程式に

基づいて定式化されてきた QMC 法を相対論的に拡張した。世界で初めての試みである。変分的な相対論的 Hamiltonian である ZORA Hamiltonian に基づいて QMC 法を再定式化し、変分的に用いることのできる QMC 法の開発を行った。また、核近傍での波動関数の振る舞いが相対論的 QMC 計算の数値安定性に大きく影響するため、相対論的カスプ補正法を新たに提案した。

カスプ補正の効果

Cu, Cu*, CuH に対する VMC 計算

		E (補正なし)	variance	E (補正あり)	variance
Cu	HF	-1663.101072			
	VMC	-1663.13(35)	847000	-1664.79(7)	50900
Cu*	HF	-1662.859161			
	VMC	-1663.24(37)	771000	-1664.45(11)	88500
CuH	HF	-1663.666214			
	VMC	-1663.95(23)	781000	-1665.41(13)	74400

●相対論的カスプ補正法により局所エネルギーの分散をおよそ10分の1に改善することができ、安定なQMC計算ができる

(7) 次世代分子理論プログラム「NTChem」の開発

われわれの開発してきた独自の分子理論をもとにして、超分子のような大規模な分子系の電子状態や化学反応を解明することが可能になる理論分子計算プログラムパッケージ「NTChem」を開発している。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ル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。現在、次世代スーパーコンピュータ上で十分な性能を発揮できるように整備・開発している。

NTChem 日本発のプログラム+パソコンで理論先導の科学、理論予測から実験への流れを牽引!

従来のプログラムと比べて、数倍から数百倍の高速化と大規模系計算を実現。扱える分子系が周期表全体へと格段に広がるのも特徴。

HF & DFT <ul style="list-style-type: none"> 閉殻系、開殻系 (1+2成分) 各種汎関数: LDA, GGA, 混成GGA, LC-GGA 各種数値グリッド エネルギー微分 (1+2成分) 	高速SCF計算 <ul style="list-style-type: none"> 積分計算高速化 各種収束法: DIIS, 2次収束, 直接最小化 各種SCF技術: 非整数占有数, レベルシフト 各種初期分子軌道
Order-N化法 <ul style="list-style-type: none"> クーロン積分Order-N化(GFC) Resolution of Identity(RI)法 Dual-level DFT 局在化MP2法 領域分割法 (ONIOM, SPOT) 	その他 <ul style="list-style-type: none"> 波動関数法 (MP2, CIS) 振動テンソル (ECP, MP) 各種相対論的方法: DKH, RESC, RA, スピン-軌道効果 NMR, EPR, 磁化率計算 (1+2成分)

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 11 件)

- ① Nakatsuka, Y.; Nakajima, T.; Nakata, M.; Hirao, K. “Relativistic quantum Monte Carlo method using zeroth-order regular approximation Hamiltonian”, J. Chem. Phys. 132, 054102 (7 pages) (2010). (査読有)
- ② Nakatsuka, Y.; Nakajima, T.; Hirao, K. “Electron-nucleus cusp correction scheme for the relativistic zeroth-order regular approximation quantum Monte Carlo method”, J. Chem. Phys. 132, 174108 (8 pages) (2010). (査読有)
- ③ Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Sato, T.; Hirao, K. “Efficient evaluation of the Coulomb force in the Gaussian and finite-element Coulomb method”, J. Chem. Phys. 132, 244107 (7 pages) (2010). (査読有)
- ④ Ishikawa, S.; Nakajima, T. “The reaction of N2O5 with H3O+: A first-principles direct molecular dynamics study of acid-catalyzed reactive uptake of N2O5”, Int. J. Quantum Chem. 109, 2143-2148 (2009). (査読有)
- ⑤ 久保山敬一, 井久田明史, 中嶋隆人, 扇澤敏明, “計算による高分子の屈折率・複屈折の波長分散と化学構造との関係に関する研究”, 高分子論文集, 66, 119-129 (2009). (査読有)
- ⑥ Tsuji, T.; Onoda, M.; Otani, Y.; Ohwada, T.; Nakajima, T.; Hirao, K. “Theoretical Study on the Excited States of Heteroarene Chromophores: Comparison of Calculated and Experimental Values”, Chem. Phys. Lett. 473, 196-200 (2009). (査読有)
- ⑦ Watson, M. A.; Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Hirao, K. “Linear-scaling multipole-accelerated Gaussian and finite-element Coulomb method”, J. Chem. Phys. 128, 054105 (7 pages) (2008). (査読有)
- ⑧ Yui, H.; Nakajima, T.; Hirao, K.; Sawada, T. “Electron enhanced vibrational spectroscopy: theoretical approach”, Anal. Sci. 24, 111-114 (2008). (査読有)
- ⑨ Tokura, S.; Sato, T.; Tsuneda, T.; Nakajima, T.; Hirao, K. “A dual-level state-specific time-dependent density-functional theory”, J. Comp. Chem. 29, 1187-1197 (2008). (査読有)
- ⑩ Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Hirao, K. “The Gaussian and finite-element Coulomb method for the fast evaluation of Coulomb integrals”, J. Chem. Phys. 126, 144106 (4 pages) (2007). (査読有)
- ⑪ Kurashige, Y.; Nakajima, T.; Kurashige, S.; Hirao, K.; Nishikitani, Y. “Theoretical investigation of the Excited States of Coumarin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells”, J. Phys. Chem. A, 111, 5544-5548 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 22 件)

- ① Nakajima, T. “Quantum Molecular Science on

K Computer”, 1st AICS International Symposium, Kobe, 12 Mar. 2011.

② Nakajima, T. “Large-Scale Two-Component Relativistic Molecular Theory”, Pacificchem2010, Honolulu, 19 Dec. 2010.

③ 中嶋隆人, “次世代分子理論の開発と展開”, 第十回PCクラスタシンポジウム, 東京, 2010年12月9日.

④ 中嶋隆人, “大規模アプリの開発環境はこう在りたい!”, 第十回PCクラスタシンポジウム, 東京, 2010年12月9日.

⑤ 中嶋隆人, “大規模分子系の磁気的性質の解明に向けた分子理論の開発”, 分子科学討論会, 大阪, 2010年9月14日.

⑥ 中嶋隆人, “ONTOM法を用いた固体NMRに対する理論的アプローチ”, 分子科学討論会, 名古屋, 2009年9月23日.

⑦ Nakajima, T. “Solid-State NMR Chemical Shifts from ONIOM Calculations”, The 3rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/ Computational Chemistry, Bratislava, 9-12 Sep. 2009.

⑧ 中嶋隆人, “大規模分子理論の開発と化学への展開”, 東京工業大学国際高分子基礎センター講演会, 東京, 2009年7月1日.

⑨ Nakajima, T. “Recent development of large-scale molecular theory”, ICCMSE2008, Greece, 29 Sep. 2008.

⑩ 中嶋隆人, 平尾公彦, “電子相関・励起状態理論における相互作用フロンティア軌道”, 分子科学討論会, 福岡, 2008年9月26日.

⑪ 中嶋隆人, 第14回理論化学シンポジウム「次世代理論・実験化学者からの提言」, “次世代量子化学”, 静岡, 2008年8月28-30日.

⑫ Nakajima, T. “Quantum Chemistry Suitable for the Next-Generation Supercomputer”, The 2nd International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Okazaki, 4-6 Aug. 2008.

⑬ 中嶋隆人, “次世代分子理論-相対論効果と大規模計算-”, Dmol3 アドバンスドトレーニング, 東京, 2008年1月23日.

⑭ Nakajima, T. “Recent development of large-scale molecular theory”, The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical / Computational Chemistry, Kyoto, 7-9 Dec. 2007.

⑮ Nakajima, T. “Large-scale molecular theory”, 16th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Mississippi, 2-3 Nov. 2007.

⑯ Nakajima, T. “Relativistic molecular theory towards large molecular calculations”, ACS 234th Boston National Meeting, Boston, 20 Aug. 2007.

⑰ Nakajima, T. “Large-scale and relativistic molecular theory”,

International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, Kyoto, 27-29 July 2007.

⑱ 中嶋隆人, “大規模分子系に対する量子化学的アプローチ”, 新化学発展協会, 東京, 2007年5月10日.

[図書] (計2件)

① Abe, M.; Gopakmar, G.; Nakajima, T.; Hirao, K. “Relativistic multireference perturbation theory: complete active-space second-order perturbation theory (CASPT2) with the four-component Dirac Hamiltonian”, in Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acid: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis, edited by J. Leszczynski (Springer), Chapter 6 (2008). (査読有)

② 中嶋隆人, 量子化学-分子軌道法の理解のために (化学の指針シリーズ), 裳華房, 2009年.

[その他]

平成19年度文部科学大臣表彰若手科学者賞. 「理論化学分野における相対論的分子理論の研究」
平成19年度文部科学大臣表彰若手科学者賞. 「理論化学分野における相対論的分子理論の研究」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 隆人 (NAKAJIMA TAKAHITO)

独立行政法人理化学研究所・量子系分子科学研究
チーム・チームリーダー

10312993