

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750016

研究課題名（和文） 電子相関と環境効果を取り込む高精度励起状態分子動力学法の開発

研究課題名（英文） The development of *ab initio* molecular-dynamics method including electron-correlation and environment effects

研究代表者

神谷 宗明 (MUNEAKI KAMIYA)

岐阜大学・地域科学部・助教

研究者番号：20509260

研究成果の概要（和文）：本研究では高精度励起状態分子動力学法の開発に向け、まずスピン-軌道相互作用を考慮した *ab initio* 電子相関法に基づく、全自由度を考慮した動力学シミュレーション法の開発を行った。次に少ない計算コストで電子相関を考慮できる時間依存密度汎関数法について、核酸塩基2量体に対する適用性を調べた。さらに高次応答量において最も煩雑な項が生成する交換相関汎関数の高次微分項の自動導出、実装プログラムの開発を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed methods to explore excited state dynamics. A direct *ab initio* molecular dynamics method for spin-orbit-coupled excited states has been developed. Then the performance of single-reference theoretical methods has been assessed for predicting excitation energies in dimer molecules. Also a symbolic algebra system which largely automating implementing processes of the higher-order functional derivatives of an exchange correlation functional has been developed for the calculation of higher-order response properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：電子相関法，励起状態，分子動力学法，時間依存密度汎関数法，非断熱結合ベクトル，応答量

1. 研究開始当初の背景

自然は非断熱遷移と呼ばれる状態間の遷移を巧みに操ることにより化学結合を切ったり、分子を変形させたりすることを自在に行っている。

非断熱遷移を記述する励起ダイナミクス理論は、これまで盛んに研究が行われてきており、Zhu-Nakamura 理論に代表されるように

国内外で大きな発展が報告されている。

近年の計算機、理論の進歩により、反応ダイナミクスの解析手法として、断熱ポテンシャルに *ab initio* 電子状態計算の結果を直接使用する *ab initio* 分子動力学計算が現実的となりつつある。

ここで、この非断熱遷移を記述するのに最も重要な役割を果たすのが非断熱結合ベク

トルであり、これまでこの計算には多配置理論、特に SA-CASSCF 法に対する解析的な非断熱結合ベクトルが、事実上唯一の選択肢として用いられている。しかしながらこの SA-CASSCF では、励起エネルギーの絶対値を支配する動的電子相関を考慮しない、活性空間の大きさに対して計算機コストが指数的に増加する、といった大きな問題があり、限られた系のみでしか適用できないのが現状である。そこでより一般的な系への適用に向けて電子状態理論からの進展が強く望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、反応ダイナミクスの解析手法として、断熱ポテンシャルに *ab initio* 電子状態計算の結果を直接使う *ab initio* 分子動力学計算に対し、電子状態理論からのアプローチを行う。特に近年発達した著しい新しい電子状態理論に基づくプログラム開発を行うことにより電子状態理論と分子動力学理論を融合した次世代の動力学計算法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

高精度励起状態分子動力学法の開発の第一歩として、(1) 量子化学計算によりスピン軌道状態のエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを計算し、原子核および電子の自由度を時間発展させる、スピン軌道相互作用を考慮した *ab initio* 電子相関法に基づく、全自由度を考慮した動力学シミュレーション法の開発を行った。

さらに近年、少ない計算コストで電子相関を考慮できるため、励起状態を計算するのに最もよく用いられている時間依存密度汎関数法について研究を行った。まず実際の励起状態の問題として、(2) DNA の 2 重らせんに沿う隣あった核酸塩基間、スタッキング構造における励起状態の性質として興味を持たれている核酸塩基 2 量体に対する様々な励起状態計算法の適用性を調べた。

さらに時間依存密度汎関数法において、励起状態分子動力学法で重要な役割を果たす非断熱カップリング等の高次の応答量の計算では、数多くの項を含み非常に煩雑となるため、今日までそれほど多くは実装されていない。そこで (3) このような物性量の理論的な研究の妨げとなっているプログラムの第一歩として、高次応答量において最も煩雑な項が生成する密度汎関数法の交換相関汎関数の高次微分項の自動導出、実装プログラムの開発を行った。

4. 研究成果

(1) 近年の分子理論の進展と計算機の高速化は、化学反応に関する動力学量を第一原理

計算に基づき算出することを可能にしつつある。化学反応は結合の解裂や生成を伴うので、反応過程を記述する汎用的なポテンシャル関数を開発することは困難であり、電子状態の Schrödinger 方程式を on-the-fly に解きながらポテンシャル勾配を求め、得られる力に基づいて原子核の運動の時間発展を追跡する *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法は、反応機構やダイナミクスを微視的観点から調べる上で非常に有効な方法である。近年、AIMD 法の対象は励起状態へと拡張され、断熱状態間の状態遷移をあらわに考慮して反応の分岐比や異性化の収率の定量的な議論が行われる、あるいは溶液内光反応の第一原理シミュレーションが可能になってきている。一方、分子系の光反応で考慮すべき因子の一つとして、相対論効果であるスピン軌道結合はきわめて重要である。スピン軌道結合により分子系の電子状態の縮退や分裂の様子は大きく変化し、光励起された分子系は多状態の中非断熱遷移を繰り返しながら異性化や解離へと至る。スピン軌道結合の行列要素は、ECP や Breit-Pauli Hamiltonian に基づいた量子化学的手法により計算するプログラムの開発も進んでいるが、これまで、スピン軌道結合と非断熱結合をともに考慮した AIMD 計算を実現する研究は行われていない。本研究では、両カップリングをあらわに考慮した AIMD 法を開発する。

CH_3I 分子の紫外光第一吸収帯 (A-band) における光解離反応 $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$ ($^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$) は、重原子化合物の光解離の雛形として大きな興味を持たれ、非常に多くの実験的、理論的研究がなされてきた。この系においては A-band を構成する 3Q_0 と 1Q 状態の間に状態交差があるため、これらの状態間における非断熱遷移が生成物 I ($^2P_{1/2}$) と I ($^2P_{3/2}$) の割合に大きく影響を与えることが知られている。しかしながら、光解離過程のダイナミクスの詳細については依然として不明な点が多く残されている。

そこで本研究では量子化学計算には MOLPRO を用い、得られたエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを利用して原子核および電子の自由度を時間発展させる動力学プログラムを開発した。

まず励起状態の 3Q_0 , 1Q_1 状態のポテンシャルエネルギー曲面の解析を行った。まず基底状態の平衡構造において、 3Q_0 , 1Q_1 への垂直励起エネルギーは UV 吸収スペクトルで求められる A-band の吸収波長 230–330 nm と非常に一致した。また C–I 距離 2.3 Å 付近で状態交差が確認された。しかしながら基底関数による変化を調べたところ、基底関数の精度にポテンシャルの形状が変化し、状態交差の周辺が大きく異なることが分かった。このことより励起状態ダイナミクスでは静的動的

な電子相関をきちんと取り込んだ正確な電子状態計算が必要であることが分かった。

次に 3Q_0 、 1Q_1 状態間の状態遷移を考慮したダイナミクスを行った。この系では主にエネルギー的に低い状態から高い状態への遷移が主であり、通常 *ab initio* 分子動力学計算で用いられる tully らによる状態遷移では不十分で、そこでこれらを簡便に考慮する FSTU という状態遷移の方法を用いることにした。これらのダイナミクス計算の結果、全自由度を考慮した動力学シミュレーション法により生成物 I (${}^2P_{1/2}$) と I (${}^2P_{3/2}$) の分岐比を再現できることが分かった。

(2) 紫外光 (UV) 照射による DNA 核酸塩基の光物理、化学的性質は非常に興味をもたれている。とくに DNA の 2 重らせんに沿う隣あった核酸塩基間、スタッキング構造における励起状態の性質は、励起エネルギーの移動と関係して UV 損傷に対する DNA の光安定性を議論するときに重要であると考えられ、多くの注目を集めている。そこで本研究では、スタック構造の DNA 塩基の励起状態の詳細な解析を行うことを目的として、平面構造の核酸塩基の一つであるウラシル分子の二量体に注目し、さまざまな励起状態理論によって二量体の励起状態の計算を行った。

本論文ではまず同種分子二量体の励起状態の特徴である、電荷移動励起の遠距離における $1/R$ の減衰、局所励起状態での双極子双極子相互作用で近似される電子カップリングによる状態の分裂、という振舞いを励起子に対する運動方程式から説明した。この結果、これらの振る舞いをする項は、密度汎関数法では交換相関カーネルによって置き換えられており、通常の交換相関カーネルは局所的な情報によって評価される電子密度と、電子密度勾配のみに依存しているため、軌道の重なりのない長分子間距離では $1/R$ の振る舞いを示すことができないことが理論的に説明された。

次に、ウラシル分子の $\pi^* \leftarrow \pi$ 励起に由来する、ウラシル 2 量体の励起状態に対して、単配置参照波動関数に基づく励起状態の計算法である、時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法、一電子励起配置間相互作用 (CIS) 法、一電子励起配置間相互作用に摂動によって動的相関を加えた CIS (D) 法、運動方程式結合クラスター法 (EOM-CCSD) 法により計算を行い、励起エネルギーの分子間距離による変化について詳細な解析を行った。

ab initio 法である CIS、CIS (D)、EOMCCSD では、同種分子二量体の励起状態の特徴である、電荷移動励起の遠距離における $1/R$ の減衰、局所励起状態での双極子双極子相互作用で近似される電子カップリングによる状態の分裂、という振舞いをすべて示すが、TDDFT

では用いる交換相関汎関数の長距離間相互作用の記述が正しくないため、二量体の励起状態をうまく記述できないことがわかった。また電子相関は 2 量体の励起状態、とくに電荷移動励起に対して極めて重要な役割をし、電子相関が考慮されない CIS では 3 eV 程度も CIS (D) や EOM-CCSD に対して電荷移動励起状態を高く算出してしまふことがわかった。

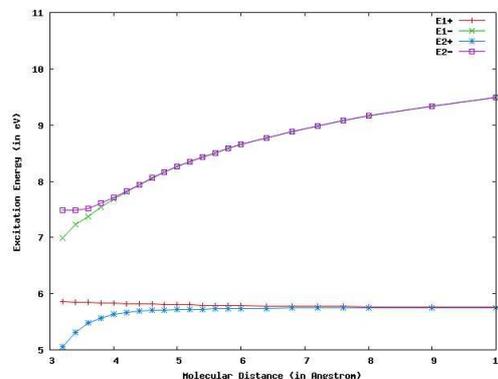


Figure 1. Energies of excited states of uracil dimer at the EOM-CCSD/cc-pVDZ level of theory

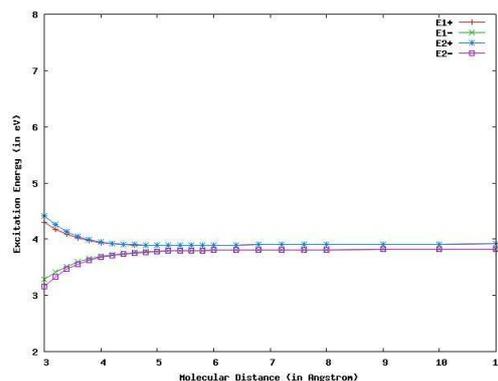


Figure 2. Energies of excited states of uracil dimer at the BLYP/cc-pVDZ level of theory

(3) 非線形応答による物性である分極率、超分極率を高精度に計算するためには、電子相関の考慮や動的な効果である入射光の振動数依存性の考慮が特に重要となる。近年様々な *ab initio* 高精度電子相関法による計算が試みられているが、その計算機負荷により現状においては計算できる系が限られてしまっている。時間依存密度汎関数法は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関を取り込むことが可能なため非線形応答量計算において期待されている。しかしながら密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を計算するプログラムは交換相関汎関数の高階微分から発生する、数多くの項を含み非常に煩雑となるため実装が難しく、このような物性量の理論的な研究の妨げとなっている。そこで交換相関汎関数の高階微分を計算するプログ

ラムの自動実装プログラムの開発を行い、密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を求めるプログラムの実装を行った。

まず時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は外部からの電場に対する n 次の密度行列 $D^{(1)}$ 、 $D^{(2)}$ 、 $D^{(3)}$ 等を用いることにより計算することができる。更にTDDFTにおいては $2n+1$ ルールが成立するので、さらに $D^{(2n+1)}$ は分解され n 次の1電子方程式を解く事によって求められる n 次の波動関数のみの情報から算出される。ここでこの方程式は n 次の係数について線形方程式となっており、低次の方程式から解くことにより、 $n-1$ 次以下の解は得られている。従って形式的にはTime-Dependent-Hartree Fock (TDHF)と同様に n 回、線形方程式を解くことによって求められる。

ここでTDDFTではこの n 次の方程式の中に n ($n>1$)次のKohn-Sham行列からなり、交換相関汎関数の高階微分を含む n 次の交換相関ポテンシャルを含む。TDHFの n 次のFock行列とはこの項が異なるのみである。しかしながらHartree-Fock交換積分は密度行列に対して線形であるのに対して交換相関ポテンシャルは線形ではないので、最終的な応答量算出の式においては、汎関数の高階微分を含むTDDFT特有の項が現れる。そこで特にこの汎関数の高階微分の実装を行うために、汎関数の高階微分を自動で導出し、コードにするプログラムの開発を行った。

密度汎関数法に用いられる汎関数は煩雑であるが、足し算、掛け算、指数といった連続な初等関数の組み合わせのみで書かれており、用いられている関数の種類自体は限られている。またこのような汎関数を計算する数値積分における電子密度は連続であるため(数値積分において原子核上の点は求積しない)、微分演算は基本的な微分を準備するだけで微分を行うことができる。そこでこのような初等関数に関する微分を処理することで、交換相関汎関数の高階微分を求めるプログラムの実装を行う自動実装プログラムを開発した。

さらに交換相関カーネルの計算では、高階の交換相関カーネルの計算となると交換相関汎関数がGGA型であればスピン電子密度とその勾配の5変数、meta-GGA型であればさらに、運動エネルギー項が加わった7変数の関数であるため、カーネルの階数が上がるごとに爆発的に項の数が増える。しかしながら今日のプログラムでは主流である部分積分による行列要素の求積法においては、その項は微分の階数に対して系統的に表れる。そこで交換相関カーネル項の導出、プログラムの実装を行う自動実装プログラムも開発した。この結果、近年の汎関数の基本型であり、多数

のフィッティングパラメータを含む多項式の形状を持つ交換相関汎関数の一つである、Becke97交換相関汎関数や、長距離交換補正を行った ω B97交換相関汎関数に対して、この自動導出実装プログラムを用いることにより、高次応答量である超分極率の計算プログラムの実装、検証計算を行った。

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 1件)

- ① 神谷宗明、スタック構造のDNA塩基の励起状態に関する研究、Journal of Computer Aided Chemistry, 11、25-35、2010年、査読あり

[学会発表] (計 5件)

- ① 神谷宗明、関野秀男、中嶋隆人、Nonlinear optical property calculations by the time-dependent density-functional method、2nd AICS International Symposium、2012年3月1日、独立行政法人理化学研究所計算科学研究機構
- ② 神谷宗明、関野秀男、Nonlinear optical property calculations by the long-range-corrected time-dependent density-functional method、Fifth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry、2011年12月10日 ロトルア (ニュージーランド)
- ③ 神谷宗明、関野秀男、密度汎関数法による高次応答量の計算、分子科学討論会2010、2010年9月14日、大阪大学
- ④ 神谷宗明、武次徹也、Ab initio excited-state molecular dynamics study including spin-orbit coupling and nonadiabatic coupling effects: An application to the photodissociation of CH₃I、The 50th Sanibel symposium、2010年3月1日、ジョージア (米国)
- ⑤ 神谷宗明、武次徹也、Ab initio molecular dynamics study on the photodissociation of CH₃I、International Congress of Quantum Chemistry、2009年6月24日、ヘルシンキ (フィンランド)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神谷 宗明 (MUNEAKI KAMIYA)

岐阜大学・地域科学部・助教

研究者番号：20509260

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし