

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540451

研究課題名(和文)量子モンテカルロ - フラグメント分子軌道法による水の第一原理シミュレーション

研究課題名(英文)First-principles simulations of water on the basis of quantum Monte Carlo and fragment molecular orbital methods

研究代表者

田中 成典(Tanaka, Shigenori)

神戸大学・システム情報学研究科・教授

研究者番号：10379480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：水の相関構造や熱力学量を実験と比較できる精度で第一原理から非経験的に計算・解析するためのシミュレーション手法の開発を行った。用いた手法は主に、分子系の電子状態や原子核の量子効果を正確に記述する量子モンテカルロ法、巨大分子系の高精度・高速の第一原理計算を可能とするフラグメント分子軌道法、加えて、分子液体等の相関構造を記述する積分方程式の方法などである。スーパーコンピュータなどによる超並列計算を目指して、これらの世界最先端のシミュレーション技術の開発を行い、水分子・クラスター、液体の水などに適用して、その有効性を検証した。

研究成果の概要(英文)：Ab initio, first-principles simulation methods for describing the correlational and thermodynamic properties of water systems have been developed. The quantum Monte Carlo (QMC) method, the fragment molecular orbital (FMO) method, and the reference interaction site model (RISM) combined with the density functional theory were employed for the simulations. The QMC method is useful for the accurate descriptions of the electronic state and the nuclear quantum effect of molecular systems. The FMO method enables us to perform ab initio calculations of the electronic state of large molecular systems with high accuracy. The RISM method was used to carry out the statistical-mechanical description of intermolecular correlations of liquid water. Through the novel developments of these simulation methods and their combinations, we have been led to a status where it is possible to perform highly parallelized, first-principles simulations for water systems on high-performance supercomputers.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：水 電子状態 量子モンテカルロ法 フラグメント分子軌道法 経路積分法 積分方程式 核量子効果 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 水の物性、特に、相関関数や熱力学関数を第一原理的に理論解析するためのシミュレーション手法が整備されつつある状況が生じていた。例えば、水分子の電子状態を精密に計算するための分子軌道 (MO) 法、量子モンテカルロ (QMC) 法や、水分子の集合体 (クラスター) を扱うための、核量子効果も考慮した経路積分 (PI) 法、水分子が多数ある場合の電子状態を計算するフラグメント分子軌道 (FMO) 法、あるいは、分子間相互作用を古典力学的に取り扱う分子動力学 (MD) 法・モンテカルロ (MC) 法、解析的に記述する積分方程式理論などである。

(2) 一方、古くから膨大な研究の歴史がある水の物性、特に静的・動的相関関数や熱力学量、相図等に関し、一様系・非一様系いずれの場合においても、理論・シミュレーション計算の結果は必ずしも実験結果と定量的に良い一致を示しているわけではない。

(3) 大規模なシミュレーションを実行するためのスーパーコンピュータ、超並列計算等のハイパフォーマンス・コンピューティング (HPC) 環境が、ハード・ソフトの両面で整いつつある。

### 2. 研究の目的

(1) 数ある理論計算手法として、特に、最近開発の進展が目覚ましい、量子モンテカルロ (QMC) 法とフラグメント分子軌道 (FMO) 法に着目して、これらの手法を中心とした水の計算機シミュレーション技法の開発をさらに進め、できるだけ第一原理的 (非経験的) に、水の電子状態や相関構造、熱力学関数などを正確に計算できるようにする。QMC 法と FMO 法はともに、スーパーコンピュータ上での超並列計算に適した手法である。

(2) 開発する計算手法は、できるだけ幅広い温度・圧力・密度領域で適用可能なものとし、できるだけ多くの物理効果を取り入れ、また、バルクの水・水蒸気・氷、あるいはクラスター系の記述も可能なものとする。

### 3. 研究の方法

(1) 水分子の電子状態を精密に記述する理論的手法として QMC 法を用いる。これまでも様々な近似法が適用されてきたが、今回は、変分量子モンテカルロ (VMC) 法に基づき、直接的な電子相関効果を Jastrow 因子によって記述し、また、同時に、Slater 行列式による Multi-Configuration 展開の CI 係数も Complete-Graph Tensor Network (CGTN) 法を用いて変分的に決定する。

(2) 水分子が多数ある場合の電子状態を FMO 法により計算する。電子相関効果は、準備的なアプローチとして、MP2 (2 次

Moeller-Plesset 摂動法) あるいは 3 次 MP3 近似のレベルで取り入れる。また、原子核の量子効果も経路積分量子モンテカルロ (PIMC) あるいは経路積分分子動力学 (PIMD) 法によって考慮に入れ、有限温度での相関構造を記述する。

(3) バルクの水・水蒸気・氷系の相関関数・熱力学関数の計算を、まずは古典力学的な力場関数を基に、Reference Interaction Site Model (RISM) による積分方程式の方法を用いて行い、MD シミュレーションや実験の結果と比較する。

### 4. 研究成果

(1) 水分子の電子状態を変分量子モンテカルロ (VMC) 法によって計算する手法の開発を行った。直接的な電子相関効果を記述する Jastrow 因子に含まれる変分パラメータに加え、Slater 行列式による多配置 (CI) 展開係数を CGTN 法に基づき変分的に決定した。このようにして、変分パラメータの数を劇的に削減しつつ、水分子の基底状態エネルギーの正確かつ効率的な評価を行うことができた (雑誌論文 5)。

(2) PIMC 法を用い、原子核の量子効果を取り入れた水 3 量体クラスターの第一原理シミュレーションを行った (下図 1)。分散力などの弱い相互作用を記述するためには電子相関効果の適切な取り入れが必要だが、まず MP2 および MP3 レベルで考慮した。有限温度で水素結合距離の計算を行ったところ、平均場近似である Hartree-Fock (HF) 近似では過大評価されていた水素結合距離が電子相関の考慮により大幅に改善されることがわかった。また、MP3 法で見積もった基底状態での水素結合距離は実験値と良く一致した (雑誌論文 10)。

(3) 常温常圧の水の液体状態の動径分布関数を古典統計力学的に解析した。従来の RISM 手法では、SPC や TIP3P などの酸素 - 水素間の Lennard-Jones 斥力ポテンシャルのない力場で計算すると積分方程式が収束しないという難点があった。この問題は、密度汎関数 (DFT) 法に基づく Donley らの手法に従って解決することができたが、依然として、得られた動径分布関数を計算機シミュレーションの結果と比較すると、水の四面体構造相関に対応する酸素 - 酸素の第 2 ピークがうまく再現できないという難点が残っていた (下図 2)。今回はこれを、熱力学ポテンシャルの密度展開を Hypernetted chain 近似に対応する 2 次で止めるのではなく、3 次まで展開してブリッジ関数を取り入れることで改善する手法を提案して実際にその有効性を確かめた (雑誌論文 4,6)。

(4) スーパーコンピュータ上での FMO 超並列

計算を目指して、「京」ならびに地球シミュレータ上での実行を行った。前者に関しては公募で割り当てられた 30 万ノード時間積を用いて最大 8 万コア（1 万ノード）での 4 体展開 FMO-MP2 計算を行い、PC クラスタ計算機で通常数日かかる計算（インフルエンザノイラミニダーゼタンパク質）を約 1 時間で完了することができた。また、FMO 法の方法論に関しては、フラグメント間の多体相関による実効相互作用の遮蔽効果を記述する理論的枠組を開発し、論文発表した（雑誌論文 8）。

(5) 上記の成果ならびに関連事項を含めて、FMO 法に関する総説 “Electron-Correlated Fragment-Molecular-Orbital Calculations for Biomolecular and Nano Systems” を Phys. Chem. Chem. Phys. 誌に発表し、我々の研究成果を国際的にアピールした（雑誌論文 1）。また、2012 年には、QMC 法に関する総説集を共同編集してアメリカ化学会より出版した（図書 1）。

(6) このように、本プロジェクトを通して、QMC 法、FMO 法それぞれの大規模計算機シミュレーションに進展があり、それらの個々の手法を 2011 年に開発した周期境界条件 FMO 計算法等と組み合わせて水の第一原理シミュレーションを実行する道具立てはほぼ出来上がった。今後これらを「京」などのスーパーコンピュータ上で実装して超並列計算を行っていくことが重要な課題である。

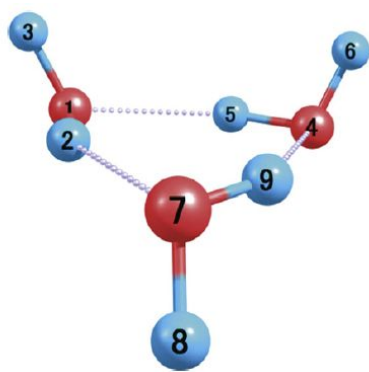


図 1. PIMC 計算で得られた水 3 量体の安定構造。赤：酸素原子。青：水素原子。

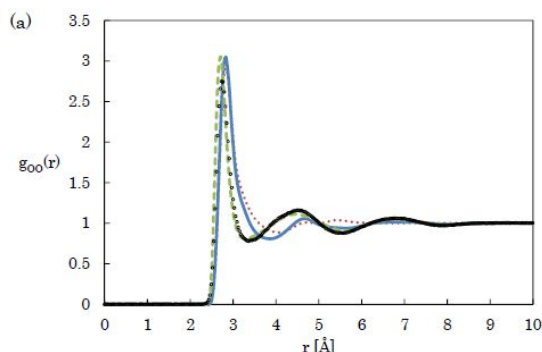


図 2. RISM-DFT 法で計算した常温常圧の水の酸素 - 酸素間動径分布関数。青実線、赤点線：2 通りのブリッジ関数の計算法に対応した計算結果。緑破線：MD シミュレーションの結果。黒丸：中性子回折実験の結果。

## 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) S. Tanaka, Y. Mochizuki, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and K. Fukuzawa, Electron-Correlated

Fragment-Molecular-Orbital Calculations for Biomolecular and Nano Systems, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) pp. 10310-10344. DOI: 10.1039/c4cp00316k 査読有

(2) C. Watanabe, K. Fukuzawa, S. Tanaka, and S. Aida-Hyugaji, Charge Clamps of Lysines and Hydrogen Bonds Play Key Roles in the Mechanism to Fix Helix 12 in the Agonist and Antagonist Positions of Estrogen Receptor : Intramolecular Interactions Studied by the Ab Initio Fragment Molecular Orbital Method, J. Phys. Chem. B 118 (2014) pp. 4993-5008. dx.doi.org/10.1021/jp411627y 査読有

(3) K. Fukuzawa, C. Watanabe, I. Kurisaki, N. Taguchi, Y. Mochizuki, T. Nakano, S. Tanaka, and Y. Komeiji, Accuracy of the Fragment Molecular Orbital (FMO) Calculations for DNA: Total Energy, Molecular Orbital, and Inter-Fragment Interaction Energy, Comput. Theor. Chem. 1034 (2014) pp. 7-16.

http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.02.002 査読有

(4) S. Tanaka and M. Nakano, Classical Density Functional Calculation of Radial Distribution Functions of Liquid Water, Chem. Phys. 430 (2014) pp. 18-22.

http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.12.007 査読有

(5) S. Tanaka, Variational Quantum Monte Carlo with Inclusion of Orbital Correlations, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 075001. http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.075001 査読有

(6) S. Tanaka and M. Nakano, Triplet Correlations and Bridge Functions in Classical Density Functional Theory for Liquid Water, Chem. Phys. Lett. 572 (2013) pp. 38-43.

http://dx.doi.org/10.1016/j.cpllett.2013.04.005 査読有

(7) Y. Okiyama, T. Tsukamoto, C. Watanabe, K. Fukuzawa, S. Tanaka, and Y. Mochizuki, Modeling of Peptide-Silica Interaction

Based on Four-Body Corrected Fragment Molecular Orbital (FM04) Calculations, Chem. Phys. Lett. 566 (2013) pp. 25-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.02.020> 査読有

(8) S. Tanaka, C. Watanabe, and Y. Okiyama, Statistical Correction to Effective Interactions in the Fragment Molecular Orbital Method, Chem. Phys. Lett. 556 (2013) pp. 272-277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.085> 査読有

(9) C. Watanabe, K. Fukuzawa, Y. Okiyama, T. Tsukamoto, A. Kato, S. Tanaka, Y. Mochizuki, and T. Nakano, Three- and Four-Body Corrected Fragment Molecular Orbital Calculations with a Novel Subdividing Fragmentation Method Applicable to Structure-Based Drug Design, J. Mol. Graph. Model. 41 (2013) pp. 31-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmgm.2013.01.006> 査読有

(10) T. Fujita, S. Tanaka, T. Fujiwara, M. Kusa, Y. Mochizuki, and M. Shiga, Ab Initio Path Integral Monte Carlo Simulations for Water Trimer with Electron Correlation Effects, Comput. Theor. Chem. 997 (2012) pp. 7-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.029> 査読有

(11) T. Nakano, Y. Mochizuki, K. Yamashita, C. Watanabe, K. Fukuzawa, K. Segawa, Y. Okiyama, T. Tsukamoto, and S. Tanaka, Development of the Four-Body Corrected Fragment Molecular Orbital (FM04) Method, Chem. Phys. Lett. 523 (2012) pp. 128-133. doi:10.1016/j.cplett.2011.12.004 査読有

〔学会発表〕(計 22 件)

(1) S. Tanaka, “Multi-Scale Simulations for Complex Biomolecular Systems” (Workshop on Current Topics in Nano Simulations (CT-NanoSim2014), March 10, 2014, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan).

(2) S. Tanaka, “Large-Scale Biomolecular Simulations on the Basis of Fragment Molecular Orbital Method” (International Workshop on Eigenvalue Problems: Algorithms, Software and Applications in Petascale Computing (EPASA2014), March 8, 2014, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan).

(3) S. Tanaka, “Exploring Theoretical Models for Water” (The 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, December 3, 2013, Todai-ji Culture Center, Nara, Japan).

(4) 田中成典:「大規模分子シミュレーションと創薬」(VINAS Users Conference 2013、

2013 年 10 月 11 日、東京コンファレンスセンター品川、東京)

(5) 田中成典:「第一原理シミュレーションと創薬」(HPCI ワークショップ 2013、2013 年 9 月 11 日、産業技術総合研究所臨海副都心センター、東京)

(6) 田中成典:「大規模シミュレーションの意義」(科学基礎論学会 2013 年度講演会ワークショップ「High Performance Computing の哲学」、2013 年 6 月 16 日、大阪大学大学院人間科学研究科(吹田キャンパス)、大阪)

(7) 田中成典:「第一原理シミュレーションによる生体高分子の電子状態・ダイナミクス・輸送特性の解析」(日本磁気学会第 190 回研究会「生体物質の物理」、2013 年 5 月 24 日、中央大学駿河台記念館、東京)

(8) S. Tanaka, “Structure-Based Drug Design with the Fragment Molecular Orbital Method” (Workshop on Innovation and Pioneering Technology - Recent Development in Drug Discovery Sciences (WINPTech 2012), February 18, 2013, Kobe University, Kobe, Japan).

(9) 田中成典:「フラグメント分子軌道法を用いた薬剤耐性メカニズムの解析」(平成 24 年度地球シミュレータ利用報告会、2013 年 1 月 31 日、海洋研究開発機構横浜研究所三好記念講堂、横浜)

(10) S. Tanaka, “Towards the First-Principles and Coarse-Grained Descriptions for Charge and Energy Transfers in Biomolecular Systems” (Joint Dresden-Japan Workshop on Molecular Scale and Organic Electronic Materials, December 13, 2012, Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems (MPIPKS), Dresden, Germany).

(11) S. Tanaka, “Towards the First-Principles and Coarse-Grained Descriptions for Charge and Energy Transfers in Biomolecular Systems” (Indo-Japan Workshop on “Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology”, November 21, 2012, University of Hyderabad, Hyderabad, India).

(12) 田中成典:「フラグメント分子軌道 (FM0) 計算の現状と今後」(日本機械学会第 25 回計算力学講演会、2012 年 10 月 6 日、甲南大学、神戸)

(13) 田中成典:「FM0 計算の今後」(第 4 回「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」シンポジウム、2012 年 7 月 5 日、東京大学生産技術研究所、東京)

(14) S. Tanaka, “Charge and Energy Transfers in Biomolecular Systems” (NRI-TUD Joint Workshop for Organic Nanomaterials 2012, March 13, 2012, AIST, Tsukuba, Japan).

(15) S. Tanaka, “Multi-Scale Simulations for Biomolecular Functions” (2nd AICS International Symposium - Computer and Computational Sciences for Exascale Computing -, March 1, 2012, RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Kobe, Japan).

(16) 田中成典:「フラグメント分子軌道法を用いた薬剤耐性メカニズムの解析」(平成 23 年度地球シミュレータ利用報告会、2012 年 2 月 7 日、海洋研究開発機構横浜研究所三好記念講堂、横浜)

〔図書〕(計 1 件)

(1) S. Tanaka, S.M. Rothstein, and W.A. Lester, Jr., ed., “Advances in Quantum Monte Carlo” (ACS Symposium Series 1094, American Chemical Society, Washington, DC, 2012) 230 ページ.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
[http://eniac.scitec.kobe-u.ac.jp/tanaka/index\\_en.html](http://eniac.scitec.kobe-u.ac.jp/tanaka/index_en.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 成典 (TANAKA, Shigenori)  
神戸大学・大学院システム情報学研究科・  
教授  
研究者番号：10379480

### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：