

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750007

研究課題名(和文)複雑系分子間相互作用の第一原理計算

研究課題名(英文)First principle simulation of intermolecular interaction in complex systems

研究代表者

佐藤 健 (Sato, Takeshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30507091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：密度汎関数理論(DFT)は分散力を記述できない。よく行われる経験的な分散力補正は新しい系への適用が難しい。そこで本研究では、電子密度応答関数に対する局所近似(Local Response)に基づいて分散力(Dispersion)を非経験的に算出するLRD法を考案し、弱い相互作用を高精度かつ効率的に記述できる新しい手法を開発した。LRD法は分子中の原子間分散力係数を基底状態電子密度の汎関数として与える。さらに、多中心相互作用への拡張や自己無撞着的解法の実装を行い、複雑な分子集合体の高精度量子化学計算を可能にした。

研究成果の概要(英文)：Density functional theory (DFT) cannot describe the dispersion interaction. Empirical dispersion corrections are unreliable for newer systems. In this work, we propose a new method to compute the dispersion interaction based on the local response approximation (LRD). Our goal is a method that accurately describes weak interactions with a low computational cost. The LRD method gives dispersion coefficients between atoms in a molecule as a functional of the ground-state electron density. A generalization to the multicenter interactions and the self-consistent field implementation enable accurate quantum chemical calculations of complex molecular assemblies.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：分子間相互作用 密度汎関数理論

1. 研究開始当初の背景

DNA やタンパク質の高次構造は、水素結合やファンデルワールス結合によって支配されている。機能性タンパク質は、分子間力を利用して分子認識を実現している。フラーレンやカーボンナノチューブの新規な特性は、炭素骨格中に非局在化した p 電子と吸着・内包された分子との分子間相互作用に依るところが大きい。このように、生化学や超分子科学、ナノサイエンスにおいて、分子間力が果たす役割は極めて大きい。その制御法を確立することは、21 世紀の化学の最重要課題のひとつである。これを実現するには、実験による知見の蓄積と、理論による現象の本質的な理解、そして実験と理論のインタープレイが不可欠である。

密度汎関数理論 (DFT) は現在最もよく用いられている分子理論であり、大規模系の電子状態計算において多くの場合優れたコストパフォーマンスを示す。一方、バンドギャップの過小評価や弱い分子間相互作用の記述の悪さなど、いくつかの困難を抱えている。とくに van der Waals 力のような弱い分子間力を全く記述できない。長距離多電子相関である分散力を取り込めていないためである。よく行われる経験的な分散力補正は新しい系への適用が難しい。このような背景を踏まえ、我々は先行研究【若手研究 (B)、09011502、H21-H22】において局所応答分散力 (LRD) 法と呼ぶ新しい計算手法を開発し、大規模分子の高精度計算への道を拓いた。

2. 研究の目的

本研究では、LRD 法を発展させて分子間力計算の統合ツールを確立する。これをテラヘルツ帯の分子間振動指紋スペクトルなどに応用し、複雑系分子間相互作用の第一原理計算を展開する。

3. 研究の方法

弱い相互作用を高精度かつ効率的に記述できる新しい量子化学計算手法を開発する。これを第一原理分子動力学プログラムと統合し、複雑な大規模分子の分子間相互作用とそれが誘発するダイナミクスを理論的に解析する。

まず、DFT-LRD の自己無撞着的な定式化と解析的勾配法を整備し、プログラムを高速化する。次に DFT-LRD を用いた第一原理 MD 計算を行い、トラジェクトリーのスペクトル解析を行う。特に、近年注目を集めているテラヘルツ分光に応用する。テラヘルツ光は強い出力が得にくいため、これまであまり使われなかったが、発振技術や検出手法が改善されるにつれ、急速に脚光を浴び始めた。分子間モードの振動に

ちょうど対応する波長帯であり、分子間相互作用の精密な研究に利用できると期待されている。

さらに、分子間相互作用を物理的起源(交換反発、静電力、分散力など)に分解して解析するために、定量的なエネルギー成分解析が可能な分子間摂動論 DFT-SAPT を新たに実装する。

4. 研究成果

LRD 法は分子中の原子間分散力係数を基底状態電子密度の汎関数として与える。原子半径や原子分極率などの経験的物理量は不要であり、任意の構造に適用できる。従来の DFT と同等の計算コストで、系の電子状態を考慮した分散力計算を行うことができる。全てのベンチマーク計算において、高精度な結合クラスター理論の結果を良く再現することが確認された。さらに、多中心相互作用への拡張や自己無撞着的解法の実装を行い、複雑な分子集合体の高精度量子化学計算を可能にした。

図 1 は長距離補正汎関数 (LC-BOP) と LRD 法を組み合わせた LC-BOP+LRD 法によるネオン二量体の解離ポテンシャル曲線である。LC-BOP+LRD は高精度な結合クラスター (CC) 理論による曲線を大変よく再現している。図 1 では DFT における分散力の問題を意識して開発された他の手法による結果も併せて示した。しかし他のどの手法も解離ポテンシャル全体を満足に記述できていない。wB97XD、B97D 法はともに正しい長距離極限を示しているが平衡原子間距離近傍で精度が悪い。M05-2X は結合エネルギーを大きく過大評価するとともに、原子間距離の大きな領域で非物理的なポテンシャル曲線を与えている。

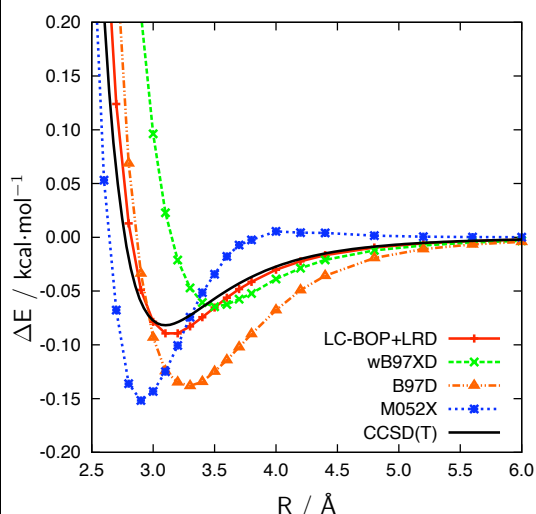


図 1: ネオン二量体の解離ポテンシャル曲線。LC-BOP+LRD、wB97XD、B97D、M05-2X 各汎関数を用いた DFT 計算と結合クラスター理論 CCSD(T)法による結果との比較。

図2はLC-BOP+LRDによるS22テストセット【Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1985 (2006)】の計算結果である。横軸は分子種を、縦軸は各手法による相互作用エネルギーの参照値からのずれを示している。LC-BOP+LRDは、異なるタイプの相互作用をバランス良く高精度に記述していることがわかる。著名なB3LYP法と比べて分散力系の記述を大幅に改善し、経験的分散力補正に基づくB97-D法と同等以上のパフォーマンスを示している。

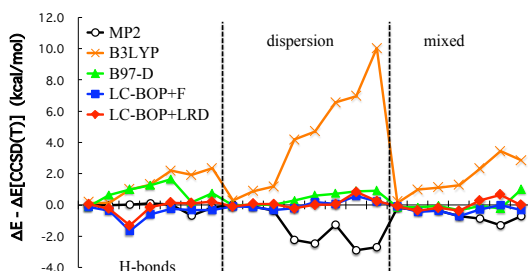


図2：S22セットの計算結果。詳細は本文参照。

これまで、分子間力の第一原理計算では相互作用エネルギーの計算や構造解析が最終目標であることが多かった。本研究はもう一步踏み込んで、「分子間相互作用を測る」テラヘルツ吸収スペクトルをシミュレーションによって「測る」ことを提案した。この新しい視点は対象が複雑になればなるほど重要性を増すと考えられる。

本研究では分子間力が支配する分光パラメータを理論的に計算することにより、理論と実験のインタープレイを模索した。この目標は完全には達成できなかったのが今後の課題とする。これが実現されれば、例えば生体反応における「鍵と鍵穴」の関係が分子間力のダイナミクスの観点から理解できる。つまり、活性部位に特徴的なテラヘルツ指紋スペクトルを分子間振動モードに帰属して理論的に解釈できる。これは、生体反応を制御したり模倣したりする工学的な取り組みへの道を拓く。なぜなら、近年のナノ空間化学の進歩により特定の分子間相互作用を断ち切ったり強調したりすることが、既に技術的に可能になりつつあるからである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

1. “Time-dependent complete active space self consistent field method for multielectron dynamics in intense laser fields”, **T. Sato** and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402/1-15 (2013) 【原著論文・査読有り】
2. “Stochastic Search of Molecular Cluster Interaction Energy Surfaces with Coupled

Cluster Quality Prediction. The Phenylacetylene Dimer”, M. A. Addicoat, Y. Nishimura, **T. Sato**, T. Tsuneda, and S. Irle, *J. Chem. Theory. Comput.* **9**, 3848-4854 (2013) 【原著論文・査読有り】

3. “Long-range corrected density functionals combined with local response dispersion: A promising method for weak interactions”, R. Kar, J.-W. Song, **T. Sato**, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* **34**, 2353-2359 (2013) 【原著論文・査読有り】
4. “Self-consistent field treatment and analytical energy gradient of local response dispersion method”, Y. Iwabata, **T. Sato**, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **114**, 257-262 (2013) 【原著論文・査読有り】
5. “Hydrogen-Bond Network Transformation in Water-Cluster Anions Induced by the Complex Formation with Benzene”, R. Nakanishi, **T. Sato**, K. Yagi, and T. Nagata, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3571-3575 (2012) 【原著論文・査読有り】
6. “Assessment of time-dependent unrestricted Hartree-Fock method for electron dynamics in intense laser fields”, **T. Sato** and K. L. Ishikawa, *IEEJ Trans.* **132**, 1297-1298 (2012) 【原著論文・査読有り】
7. “An examination of density functional theories on isomerization energy calculations of organic molecules”, J.-W. Song, T. Tsuneda, **T. Sato** and K. Hirao, *Theoret. Chem. Acc.* **130**, 851-857 (2011) 【原著論文・査読有り】
8. “Theoretical Investigations on the photo induced phase transition mechanism of tetrathiafulvalene-p-chloranil”, Y. Nakatsuka, T. Tsuneda, **T. Sato** and K. Hirao, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2233-2239 (2011) 【原著論文・査読有り】

〔学会発表〕(計2件)

1. “Van der Waals Interaction in DFT: Dispersion Correction From Local-Response Approximation”, **T. Sato**, Material Simulation in Petaflops era (MASP2012), The University of Tokyo, Kashiwa, July 3, 2012 【招待講演】
2. “Density-dependent dispersion interaction from local response approximation”, **T. Sato**, The 2011 World Congress of WATOC (WATOC 2011), The University of Santiago, Santiago de Compostela, Span, July 20, 2011 【口頭発表】

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

〔その他〕(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者: 研究代表者: 佐藤 健 (SATO. Takeshi)
東京大学・大学院工学系研究科・特任助教
研究者番号: 30507091

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし