

FMO 法に基づいた TDDFT 法による電子励起状態計算

((株) 本田技術研究所・基礎技術研究センター) ○千葉真人, 小井戸哲也

【序】

光合成等の難解な光化学プロセスの解明に、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) 等の電子励起状態量子化学計算に対する期待が高まっている。しかし、通常の量子化学計算は系の電子数の 4 乗以上で計算コストが増加する為、計算できる系のサイズが限られている。

大規模系の量子化学計算を効率的に行う為に、フラグメント分子軌道法 (FMO [1]) が提案されている。FMO 法では、全系を小さなフラグメントの集合に分割することで、効率的に量子化学計算を行う事が出来る。FMO 法は基底状態計算だけでなく、電子励起状態の計算へも拡張されている[2,3]。本研究では、FMO 法と TDDFT を組み合わせることにより、フラグメント分割に基づいた電子励起状態計算を行った。

【理論と計算の詳細】

フラグメント分割を行うと、異なるフラグメント間の電荷移動等の相互作用が欠損する。それらを補う為に、通常フラグメント二量体補正 (FMO2 [1],[3]) を行う。二量体以上の補正としては、三量体補正法 (FMO3 [4]) がある。本研究では、より高精度化を目指し、三量体補正まで取り入れた TDDFT による電子励起状態計算を試みた [5]。

FMO3 に基づいた TDDFT 計算では、求める励起エネルギー ω は以下のように表される。

$$\omega = \omega_M + \sum_{I \neq M} (\omega_{MI} - \omega_M) + \sum_{I > J, I, J \neq M} \{ (\omega_{MIJ} - \omega_M) - (\omega_{MI} - \omega_M) - (\omega_{MJ} - \omega_M) \} \quad (1)$$

ここで、 I, J はフラグメントの index を、特に M は励起中心となるフラグメントを表す。

フラグメント多量体計算では、以下で定義されるフラグメント間距離 R_{IJ} ($I \neq J$) に対してしきい値を与えて、不要な多量体計算をカットオフする。

$$R_{IJ} = \min_{i \in I, j \in J} \left\{ \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{W_i + W_j} \right\} \quad (2)$$

i, j は、それぞれフラグメント I, J に含まれる原子を表す。また、 r_i と W_i は、それぞれ原子の座標とファンデルワールス半径を表す。二量体計算のフラグメント間距離へのしきい値としては 2.0 [3]を用いた。今回、三量体計算についてもフラグメント間距離に対して適当なしきい値を定める必要がある。

本研究では、TDDFT 計算の交換相関汎関数には LC-BLYP を、基底関数には 6-31G*を用いた。

【結果】

まず、三量体計算のカットオフを行う為に、フラグメント三量体中の最大フラグメント間距離に対するしきい値を定める必要がある。このしきい値と三量体補正エネルギーの関係性を水和ホルムアルデヒドの S_1 励起状態について調査した (図 1)。フラグメント間距離に対するしきい値が 1.3 の辺りから、概ね収束していることが分かる。三量体計算の計算コストが非常に大きいので、本研究ではこのしきい値を 1.25 とした。

本手法の水和フェノールの S_1 励起状態への適用結果を表 1 と 2 に示す。三量体補正の導入により、励起エネルギーの計算精度の向上が見られる (表 1)。計算時間は、三量体計算における比較的小さなしきい値 (1.25) の採用により、FMO2 の 5 倍程度の穏やかな増加に留まった (表 2)。また、FMO3 でも、系が十分大きくなれば分割無し全体の計算に対する効率性は非常に大きくなる事が分かる (表 2)。

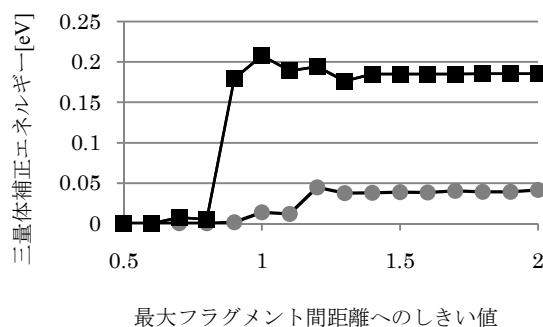


図 1. ホルムアルデヒド+(H_2O) $_n$ ($n=25, 64$)系について、 S_1 励起エネルギーへの三量体補正エネルギーの大きさ[eV] と、最大フラグメント間距離へのしきい値の関係。(※■は $n=25$ 、●は $n=64$ 。)

表 1. フェノール+(H_2O) $_n$ ($n=32, 64, 96$) の S_1 励起エネルギー[eV]の計算結果。

System	FMO1	FMO2	FMO3	全体計算
Phenol+(H_2O) $_{32}$	5.387	5.297	5.321	5.321
Phenol+(H_2O) $_{64}$	5.416	5.347	5.374	5.379
Phenol+(H_2O) $_{96}$	5.412	5.311	5.345	5.348

表 2. フェノール+(H_2O) $_n$ ($n=32, 64, 96$) の S_1 励起エネルギーの計算時間[sec]。

System	FMO1	FMO2	FMO3	全体計算
Phenol+(H_2O) $_{32}$	9	92	483	198
Phenol+(H_2O) $_{64}$	15	166	872	1367
Phenol+(H_2O) $_{96}$	15	182	873	4778

更に、本手法をフラグメント間の電子移動が比較的大きな系へ適用することにより、局所的に励起中心を指定しなければならない本手法の適用限界についても考察した。その結果についても報告をする。

【参考文献】

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313**, 701 (1999).
- [2] Y. Mochizuki, S. Koikegami, S. Amari, K. Segawa, K. Kitaura, and T. Nakano, Chem. Phys. Lett. **406**, 283 (2005).
- [3] M. Chiba, D. G. Fedorov, and K. Kitaura, J. Chem. Phys. **127**, 104108 (2007).
- [4] D. G. Fedorov and K. Kitaura, J. Chem. Phys. **120**, 6832 (2004).
- [5] M. Chiba and T. Koido, J. Chem. Phys., in press.

1E06

FMO 法に基づく三体項を導入した電子状態計算手法の開発

小堀知輝¹, 袖山慶太郎^{1,2}, 館山佳尚^{1,2,3,4}, 常行真司⁵

¹ 物材機構 MANA ² JST CREST ³ JST さきがけ ⁴ 物材機構環境拠点 ⁵ 東大院理

【序】

近年北浦和夫氏により開発されたフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1] は、第一原理に基づく生体分子のためのシミュレーション手法として注目を集めている。本研究では、FMO 法に基づいて、系全体の電子状態を直感的にわかりやすい形で、効率的に求める新しい電子状態計算手法 (FMO-LCMO 法 [2]) を紹介する。

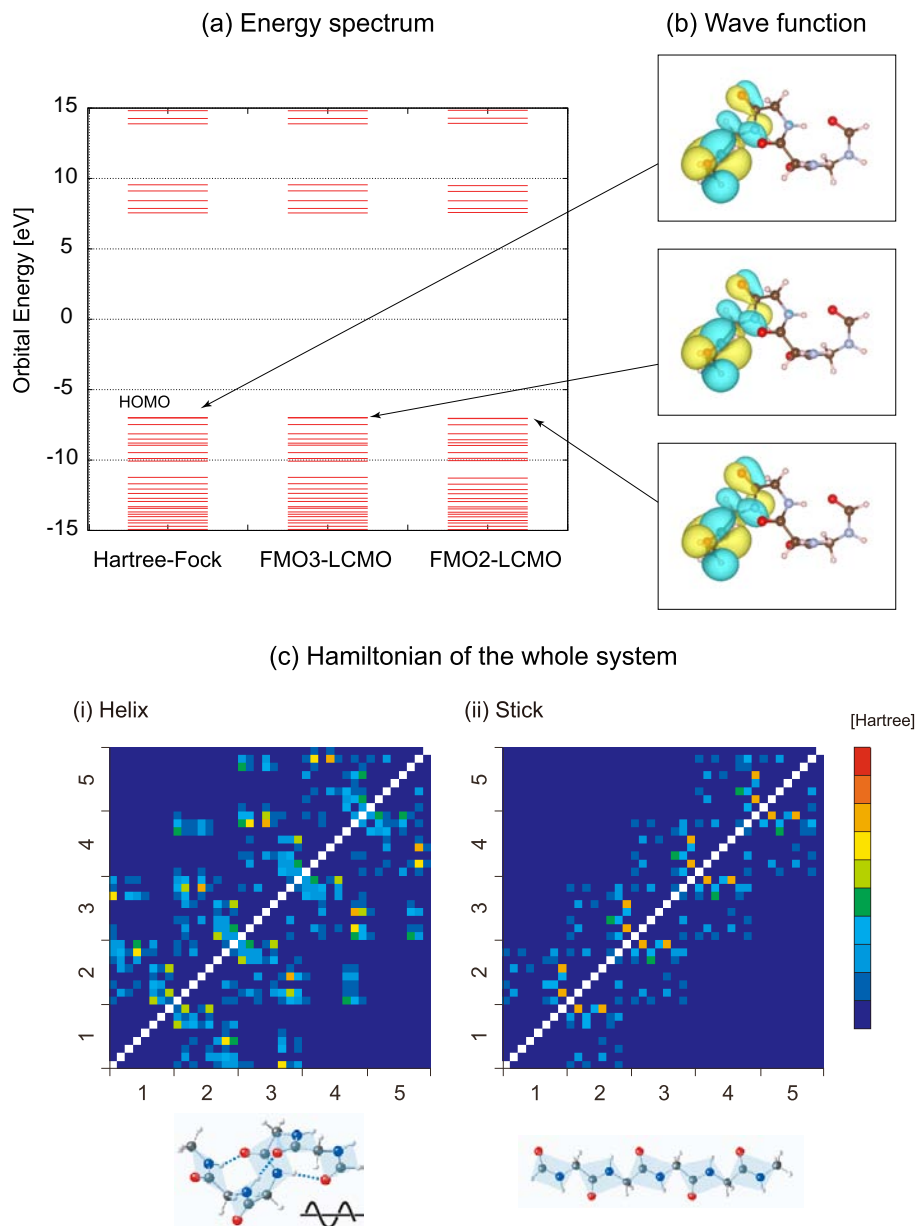
【計算手法】

本研究では、従来の FMO 法で計算される各フラグメントおよびそのダイマー (およびトライマー) の一電子ハミルトニアンを組み合わせることで、系全体のハミルトニアンを構成する。組み合わせる際には、各部分系のハミルトニアンを表現する基底関数を原子軌道からフラグメント分子軌道に変換する。言い換えれば、系の電子状態は各フラグメントの分子軌道の線形結合 (Linear Combination of Molecular Orbitals) で表現されることになる。この基底変換による利点は次の二つの利点をもたらす。第一には、フラグメント分子軌道の導入により、複雑な構造を持つ生体系分子の電子状態を直感的に分かりやすく把握できることであり、第二に、全系ハミルトニアンのうち特に HOMO, LUMO 近傍以外の情報を切り捨てることで、巨大分子のハミルトニアンの対角化コストを激減できることである。

【結果と考察】

ここではヘリックス構造を持つ Glycine5 量体の解析事例について紹介する。図 (a) および (b) は、FMO-LCMO 法と従来の Hartree-Fock 法のそれぞれの手法で得た Glycine5 量体の軌道エネルギー及び HOMO 軌道の波動関数である。軌道エネルギーのスペクトルの良さは、Hartree-Fock 法で得たスペクトルとの平均自乗誤差で評価できる。この例では平均自乗誤差が 0.0288 [eV] となる。波動関数の再現率は、対応する Hartree-Fock 法で得た波動関数との重なり積分の値で計算され、その値は 0.98789 となる。フラグメント・トライマーまで計算した三体展開に基づいた FMO-LCMO 法ではさらに精度が上がり、上の平均自乗誤差と重なり積分の値はそれぞれ 0.00386 [eV], 0.99999 にまで改善される。図 (c) は、FMO-LCMO 法で構成した Glycine5 量体の全系ハミルトニアンを可視化したものである。FMO-LCMO 法では、全系ハミルトニアンは各フラグメントの分子軌道を基底として表現されるので、全系ハミルトニアンそのものを見ることで系の電子状態を直感的に知ることができる。図 (c)-(i) は上

に述べたヘリックス構造、図 (c)-(ii) はそれを引き伸ばしたスティック構造に対応している。2つを比較すると、全系ハミルトニアン(non-diagonal region)のうち、特に 1-3, 2-4, 3-5 の非対角領域の辺りにヘリックス構造特有の水素結合の様子が現れているのがわかる。一方でスティック構造では、遠いフラグメント間の相互作用は現れず、せいぜい隣り合うフラグメント間だけの相互作用が現れている。



[1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 701.

[2] S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, Kiyoyuki Terakura, Hidetoshi Fukuyama, Chem. Phys. Lett. **476** (2009) 104.

高精度 Linear-scaling-ELG 法の開発と巨大系への応用

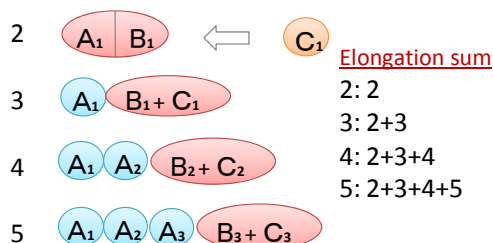
(九大院総理工¹、SCNU²、JST-CREST³) ○青木百合子^{1,3}、Feng Long Gu^{2,3}

【序】量子化学計算は、近年飛躍的発展を遂げ、個々の分子の性質を極めて高精度で引き出すことは可能となったが、生体高分子や固体などの巨大系に対しての高精度計算は依然として困難である。現在までに我々は、局在化と相互作用を繰り返しながら高分子の重合反応を計算機上で実現することにより、効率的に電子状態を合成するための新規な方法を開発してきた。半経験的分および非経験的分子軌道法、密度汎関数法のレベルで、精度を落とすことなくオーダー (N) で計算することが可能となった。近年、一次元系を仮定したこの旧 Elongation を、超高精度で二次元・三次元系に適用可能となるように発展させ、高速かつ厳密にバルク系の電子状態をも計算できる 3D-Elongation 法を開発した。本方法を用いて原子・分子のレベルでの非線形光学特性を算出するには、全エネルギーの電場に対する 2 次 (α)、3 次 (β)、4 次 (γ) 微分等が必要になり、 10^{-6} a. u. 程度の小さな誤差でも、特に γ 値においては 10~20% の誤差を生むのでさらなる精度の改良が望まれる。特に、非線形光学 (NLO) 特性が重要となる π 共役が大きな役割を果たすナノ系においては深刻になり、またアミノ酸残基間の相互作用がもつれ合い協同現象を引き起こす生体高分子を扱う際にも、エネルギーの高次微分項を正確に求めることが要請される。これらの問題に対する解決の糸口を見出し、これまでの Elongation 法に比べてさらに 2~3 桁高精度で計算することに成功したので報告する。

【方法】本方法は、反応スポットに必要な Active 領域局在化軌道を自動的に検出して局所的に固有値問題を解き、新たな Frozen 軌道に随時置き換えていく方法を繰り返すもので、二次元・三次元系でも計算精度が保たれるように開発している。反応スポットが再度 Frozen 領域に近づいてきたときには、必要な領域軌道を解凍することにより反応スポットとの相互作用をきちんと評価する。そのときに、反応末端部と各セグメントにある軌道との重なり積分がある一定の閾値を超えたときに、自動的にその軌道を拾って固有値問題に含めて解くため、必要な相互作用を無視するようなことは起こらない。また、Active 領域局在化軌道基底の Fock 行列に影響を及ぼさない AO 基底 Fock 行列について、Active 領域局在化軌道に値がないために寄与しないことが分かっている二電子積分の計算を最初から回避することにより、これまでの Cutoff 法とは手法が異なる Cutoff-Elongation (Cutoff-ELG) 法を構築した。これを QFMM 法と結び付けることによりさらなる高速化を実現している。一方で、特に π 軌道など系全体に非局在化した軌道を有する系については、本方法の特徴である領域局在化分子軌道を作成する際に、しばしば特定の領域への局在化が満足のいくものではなく、攻撃分子から遠く離れた Frozen 側に一部浸み出し、これが計算誤差を生むという問題があった。そこで、いくつかの広がった軌道を自動的に拾い出して固有値問題に含めるように改善し、 π 非局在化系に対しても、全系をまともに扱う従来法による全エネルギー誤差において、2 桁ほど高い計算精度を上げることが可能となった。これをナノチューブ系、ポリリンポリマーなどに対して計算精度の確認を行うとともに、複雑に絡み合った高分子についても検証した。さらに、領域局在化軌道を基底とした Local MP2 法や Local CI 法の基礎方法論を構築し、電子相関効果を導入した post-Hartree-Fock 3D-Elongation 法も合わせて開発している。

【結果】 Linear scaling性を確認するために、水700分子に対して演算した結果を以下に示す。計算誤差は 10^{-10} au/unit程度であり、Elongation stepにおける計算時間を従来法との比較で図1右の一番上(STO-3G)に、Cutoff-ELG法についてのみ各ステップを総和したものについて2番目および3番目(6-31G)に示しているが、Linear scaling が達成されていることがわかる。

Linear Scaling for 700 waters chain



Cutoff-Elg QFMM 誤差 $\sim 10^{-10}$ au/unit

units	Conventional (a.u.)	Elongation (a.u.)	Error (a.u.)
10	-749.6373787275	-749.6373787275	0.0000E+00
11	-824.6011799043	-824.6011799043	0.0000E+00
12	-899.5649813182	-899.5649813181	1.0004E-10
13	-974.5287829126	-974.5287829124	2.0009E-10
...
18	-1349.3477925139	-1349.3477925129	9.9999E-10
19	-1424.3115946372	-1424.3115946360	1.1999E-09
20	-1499.2753968040	-1499.2753968025	1.5000E-09
...
39	-5097.5379141073	-5097.5379140800	2.7300E-08
40	-5247.4655191460	-5247.4655191176	2.8400E-08

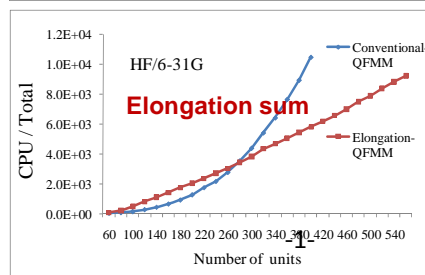
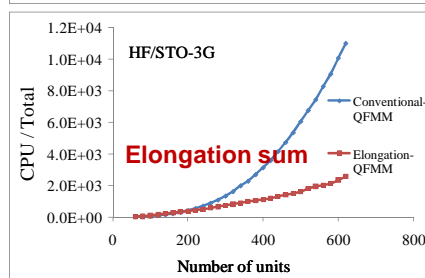
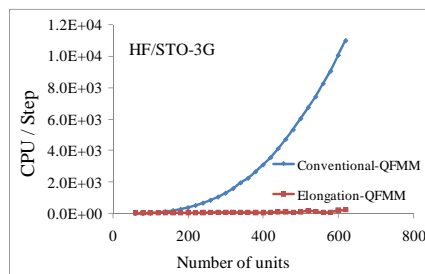


表1 700H2Oの全エネルギー、Cutoff-ELG法と従来法との比較

図1 計算時間の比較

一方複雑系として、ポリエチレンがランダムに絡み合った高分子のモデル(図2)に対し、3D-ELG法により計算した場合の全エネルギーの誤差/atomを旧方法(Old)と今回の方法(New)との比較を

n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE	n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE	n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE
5	18	0.000E+00	0.000E+00	32	98	1.553E-06	5.348E-09	59	179	1.229E-06	3.634E-09
6	20	0.000E+00	0.000E+00	33	101	1.512E-06	5.306E-09	60	182	1.226E-06	3.499E-09
7	23	0.000E+00	0.000E+00	34	104	1.487E-06	5.078E-09	61	185	1.223E-06	3.699E-09
8	26	0.000E+00	0.000E+00	35	107	1.491E-06	5.757E-09	62	188	1.205E-06	3.578E-09
9	29	0.000E+00	-1.621E-10	36	110	1.487E-06	5.537E-09	63	191	1.187E-06	3.413E-09
10	32	0.000E+00	-7.781E-10	37	113	1.481E-06	5.442E-09	64	194	1.172E-06	3.339E-09
11	35	5.661E-07	6.514E-09	38	116	1.467E-06	5.321E-09	65	197	1.161E-06	3.250E-09
12	38	9.084E-07	5.982E-09	39	119	1.456E-06	5.201E-09	66	200	1.151E-06	3.190E-09
13	41	8.884E-07	5.898E-09	40	122	1.429E-06	5.000E-09	67	203	1.142E-06	3.345E-09
14	44	1.088E-06	5.514E-09	41	125	1.425E-06	5.066E-09	68	206	1.143E-06	3.748E-09
15	47	1.958E-06	5.402E-09	42	128	1.399E-06	4.895E-09	69	209	1.183E-06	4.062E-09
16	50	1.885E-06	5.280E-09	43	131	1.396E-06	4.830E-09	70	212	1.194E-06	3.434E-09
17	53	1.896E-06	4.958E-09	44	134	1.385E-06	4.607E-09	71	215	1.892E-06	3.905E-09
18	56	1.882E-06	5.068E-09	45	137	1.416E-06	4.632E-09	72	218	4.444E-06	3.659E-09
19	59	2.078E-06	4.542E-09	46	140	1.433E-06	4.414E-09	73	221	4.449E-06	3.732E-09
20	62	2.065E-06	4.676E-09	47	143	1.450E-06	4.541E-09	74	224	4.447E-06	3.480E-09
21	65	2.030E-06	4.331E-09	48	146	1.437E-06	4.233E-09	75	227	4.447E-06	3.266E-09
22	68	1.946E-06	4.288E-09	49	149	1.423E-06	4.307E-09	76	230	4.446E-06	3.098E-09
23	71	1.874E-06	4.407E-09	50	152	1.396E-06	4.057E-09	77	233	4.422E-06	3.003E-09
24	74	1.801E-06	4.293E-09	51	155	1.371E-06	4.034E-09	78	236	4.412E-06	3.021E-09
25	77	1.735E-06	4.243E-09	52	158	1.349E-06	4.034E-09	79	239	4.366E-06	3.057E-09
26	80	1.682E-06	4.684E-09	53	161	1.329E-06	3.909E-09	80	242	4.327E-06	3.032E-09
27	83	1.658E-06	4.108E-09	54	164	1.316E-06	3.776E-09	81	245	4.291E-06	3.346E-09
28	86	1.619E-06	4.136E-09	55	167	1.299E-06	3.918E-09	82	248	4.240E-06	3.106E-09
29	89	1.607E-06	3.928E-09	56	170	1.278E-06	3.652E-09	83	251	4.204E-06	4.209E-09
30	92	1.582E-06	5.653E-09	57	173	1.259E-06	3.761E-09	84	254	4.163E-06	4.157E-09
31	95	1.580E-06	5.606E-09	58	176	1.243E-06	3.536E-09	85	257	4.115E-06	5.237E-09



表2 絡み合いポリエチレン全エネルギーの3D-ELG法と従来法との比較

図2 絡み合いポリエチレンのモデル

大規模分子系の磁氣的性質の解明に向けた分子理論の開発

(理研) 中嶋隆人

目的

私たちはこれまでに、ナノマテリアルやバイオマテリアルのような大規模な現実系の分子に対する化学的・物理的現象の解明を目指して、「次世代分子理論」の開発を行ってきた。ここでは、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」や、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」を提案してきた。大規模分子理論としては、例えば、密度汎関数法 (DFT) に基づいた Gauss 型-有限要素 Coulomb 積分法 (GFC 法) という方法を私たちは最近提案した。DFT 法は軽い計算負荷ながらも比較的精度の高い計算が実現できるので、大規模分子系の計算に適した方法である。Gauss 型基底を用いた Kohn-Sham DFT 法において最も計算時間を必要とするのは 4 中心 2 電子反発積分を要する Coulomb 積分の計算であり、計算時間は分子の大きさ N に対して $O(N^4)$ のスケールで増大する。そこで大規模な分子系の計算を実現するためには、分子の大きさに対して計算時間が穏やかなスケーリングで比例する Coulomb 積分の近似計算法が必要である。GFC 法は、計算コストの高い 2 電子反発積分の計算を回避することで、Coulomb 積分を $O(N)$ で高速に計算する方法である。また、相対論的分子理論としては、Dirac 方程式に基づいた 4 成分相対論的分子理論とあわせ、RESC 法や高次 Douglas-Kroll (DK) 法に基づいた 2 成分型相対論的分子理論を提案してきた。

このように私たちは次世代分子理論として大規模分子理論や相対論的分子理論の方法論を提案してきたが、私たちの研究の一連の目標は実在系の分子の様々な現象の解明にあるので、すすんで開発した分子理論を現象論の解明に適用していきたい。そこで、本研究では、現実系の分子に対する NMR や EPR のような磁氣的性質を解明するための分子理論の開発を目的とする。

スピン-軌道相互作用を考慮した大規模 IGLO 法の開発

本研究を始めるのにあたり、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も可能である。SOGFC 法は非相対論の場合の GFC 法と同じ計算コストで、線形スケーリングを達成することができる。

多彩な原子種を含む大規模な分子の磁氣的性質の理論計算を実現するためには、いくつか

の問題点を解決しなければならない。例えば、周期表の下に位置する元素を含む分子の磁氣的性質を計算するためには、十分な相対論効果を考慮する必要がある。ハロゲン原子を含む分子系ではスピン-軌道 (SO) 効果が重要になることが知られている。また、NMR 化学シフト、磁化率、EPR の g 値のような磁氣的性質を計算する際には、ゲージ原点の選択に対して不変でなければならない。とりわけ、私たちが興味のある大規模な分子系に対しては、得られる結果がゲージ原点の選び方に大きく依存してしまう。本研究では、これらの問題点を解決するため、SO 相互作用を変分的に考慮した大規模分子理論に基づく IGLO 法を新たに開発した。IGLO 法は、局在化軌道に対して異なるゲージ原点を与えて (Individual Gauge for Localized Orbitals), ゲージ普遍性を近似的に満たす磁気遮蔽定数や磁化率に対する計算方法である。同様の方法である GIAO 法と比べ、計算負荷の高い 2 電子積分に対する磁場微分項が不要であるため、大規模分子に対する磁氣的性質の計算が可能になる。SO 相互作用を考慮した Hartree-Fock 法や DFT 法 (SOHF / SODFT) に基づく IGLO 法では、原子核 A の核磁気遮蔽定数 σ_A は、

$$\sigma_A = \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \hat{h}_{i,A}^{(\mu,\mathbf{B})} \right| \phi_i^{(0)} \right\rangle - 2 \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \hat{h}_{i,A}^{(\mu)} \right| \phi_i^{(\mathbf{B})} \right\rangle$$

で与えられる。ここで、第 1 項は反磁性遮蔽項で、第 2 項には常磁性遮蔽項、フェルミ接触項、スピン-双極子項を含んでいる。第 2 項に含まれている磁場に関して 1 次で寄与する分子軌道 $\phi_i^{(\mathbf{B})}$ は通常、coupled perturbed KS 方程式を解くことにより得られるが、pure DFT の交換・相関汎関数を用いた場合は uncoupled の形で決定することが可能である。重原子を含む分子系の磁氣的性質の計算では、波動関数を計算する際に相対論効果を考慮するだけでなく、物性値計算に用いる演算子に対する相対論的補正、いわゆる picture change を考慮する必要がある。いくつかのグループにより、ベクトルポテンシャルに由来する演算子に対する相対論的補正項が導出されているが、新しいアプローチを本研究に際し開発した。詳細は発表当日に譲る。ここでは、SO 相互作用が重要になる典型的なテスト分子の CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) に対して ^{13}C 核磁気遮蔽定数の GFC-IGLO 法 (B97D/cc-pVDZ) による結果を示す。解析的積分を使った IGLO 法の結果とよく一致していることがわかる。当日は理論の詳細とあわせ、大規模分子の磁氣的性質の計算結果を紹介する予定である。

表: CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の ^{13}C 核磁気遮蔽定数に対するSO効果 (ppm)							
X	GFC/ no SO	X=Fとの 差	GFC	X=Fとの 差	解析積分	X=Fとの 差	X=Fとの 差(実験)
F	134.5	0.0	134.8	0.0	134.3	0.0	0.0
Cl	176.0	41.6	177.9	43.0	177.7	43.4	45.7
Br	186.8	52.4	198.9	64.1	198.7	64.4	61.7
I	189.3	54.8	227.9	93.1	228.0	93.7	95.3

大規模・高精度相対論的量子化学理論の開発：

2成分相対論に基づいた分割統治(DC)法

(早大先進理工¹、早大理工研²) ○清野淳司¹、中井浩巳^{1,2}

【緒言】 相対論効果は重原子を含む化合物や磁気的分子物性などの内殻電子が関与する現象には不可欠である。相対論効果を正確に取り入れるために、これまで4成分Dirac法や様々な2成分相対論を用いた計算手法が開発されてきた。しかし、現存の理論を大規模系計算に用いるためには、陽電子状態の存在や相対論的ハミルトニアンへの分割などについて考える必要がある。そこで本研究では電子状態のみを取り扱える2成分相対論において、「ユニタリー変換によるDiracハミルトニアンの2成分化が局所的である」という性質を用いて、部分空間でのユニタリー変換を行うことで分割を可能にする方法を開発した。さらに相対論効果(スカラー相対論、スピン-軌道相互作用)を十分に記述できる大規模電子状態計算を可能にするため、分割型計算理論の一つである分割統治(DC)法^[1-3]を一般化非制限Hartree-Fock (GUHF)法へと拡張した。

【部分空間における2成分相対論のユニタリー変換】 全系をある部分空間 A と B に分けた場合を考える。このとき1電子Diracハミルトニアン H_D^{AB} は次のように書ける。

$$H_D^{AB} = H_D^A + H_D^B + v_D^{AB} \quad (1)$$

ここで H_D^A 、 H_D^B はそれぞれの部分空間内、 v_D^{AB} は部分空間の間のDiracハミルトニアンである。このDiracハミルトニアンにユニタリー変換を施して2成分化する場合、 A と B の相互作用を考慮してユニタリー変換をするため分割できない。しかし、一般的に $v_D^{AB} \ll H_D^A, H_D^B$ が成り立つため、この v_D^{AB} のユニタリー変換への効果は無視してもほとんど影響はないと考えられる^[4]。このとき $U^{AB} \approx U^A U^B$ であり、この近似を用いたユニタリー変換を式(1)に施すと、

$$\begin{aligned} U^{A\dagger} U^{B\dagger} H_D^{AB} U^B U^A &= U^{A\dagger} H_D^A U^A + U^{B\dagger} H_D^B U^B + U^{A\dagger} U^{B\dagger} v_D^{AB} U^B U^A \\ &= \begin{pmatrix} h_+^A & 0 \\ 0 & h_-^A \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} h_+^B & 0 \\ 0 & h_-^B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_+^{AB} & \sim 0 \\ \sim 0 & v_-^{AB} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで+は電子状態を、-は陽電子状態を表す。それぞれの部分空間でユニタリー変換を行い、そこで決定されたユニタリー変換 U^A 、 U^B を v_D^{AB} に適用することで、分割計算が可能となる。

本稿では部分空間としてそれぞれの原子を考え、 v_D^{AB} としてユニタリー変換を施さない、つまり非相対論と同様の計算を採用した。表1に X_2 ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{At}$) 分子と、 HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 分子のジグザグ型10量体の全SCFエネルギーを示す。ハミルトニアンとして非相対論(NREL)とspin-freeの2次のDouglas-Kroll法(DK2)を採用し、部分空間を原子としてDK2変換を行った方法(DK2-Sa)を用いた。

この結果からDK2-SaはDK2と比較して、エネルギー誤差0.7 mhartree以下、相対論効果を最大0.05%の誤差で与えることが確認

された。この誤差は原子の種類に依存しないため、本手法はあらゆる原子に用いることが可能である。

また、1電子ハミルトニアンのユニタリー変換における

表1: それぞれの手法における全SCFエネルギー(hartree).

Molecule	NREL	DK2-Sa	DK2	(diff.)	$\Delta_{\text{REL}}(\%)$
Br ₂	-5105.480263	-5208.629032	-5208.628622	(0.000410)	-0.000398
I ₂	-13361.938305	-14221.265394	-14221.265428	(-0.000035)	0.000004
At ₂	-35962.464199	-45686.543557	-45686.543369	(0.000188)	-0.000002
(HF) ₁₀	-1000.327331	-1001.140509	-1001.140094	(0.000415)	-0.051068
(HCl) ₁₀	-4600.542451	-4613.128465	-4613.129125	(-0.000661)	0.005248
(HBr) ₁₀	-25728.868689	-26000.703304	-26000.703013	(0.000291)	-0.000107

$$(\text{diff.}) = E(\text{DK2}) - E(\text{DK2-Sa})$$

$$\Delta_{\text{REL}} = \{E(\text{DK2}) - E(\text{DK2-Sa})\} / \{E(\text{DK2}) - E(\text{NREL})\} * 100$$

計算時間を図 1 に示す。計算対象として $(\text{HBr})_n$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) を用い、基底関数として 6-311G を採用した。この結果、DK2 では $O(n^{3.16})$ であり、 n は一般的に原始基底関数の数と相関があるため大規模系では膨大になる。一方、DK2-Sa では H と Br 原子の 2 回のみ、つまり「原子-基底関数」の種類ごとに変換を行えばよいため $O(n^0)$ となる。

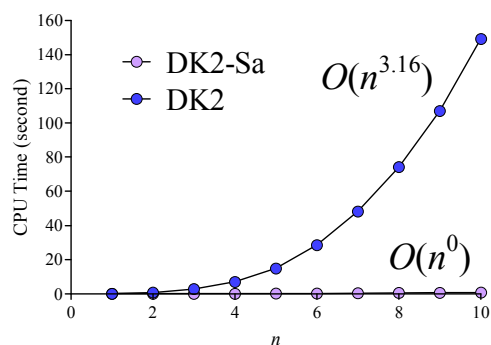


図 1: $(\text{HBr})_n$ 分子 ($n = 1, 2, \dots, 10$) の 1 電子ハミルトニアンユニタリー変換における CPU 時間。

部分空間として原子を用いる方法は、電子状態については近似を用いない手法をほぼ再現する。しかし、大規模系での反応エネルギーなどでは、誤差が蓄積されるため適用

することは困難である。したがって部分空間として DC 法の部分系を用いるなど幾つかの手法を適用した結果や正確な v^{AB} を用いた計算精度の検討についても当日議論する予定である。

【DC-GUHF 法】 スピン-軌道相互作用を Hartree-Fock レベルの段階で正確に記述するために、GUHF 法に基づいた DC 法への拡張を行った。GUHF 法では 1 電子スピン軌道を α スピンと β スピンの関数の線形結合 $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \psi^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$ で表す。このとき方程式は、次式のように表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}^{\alpha\alpha} & \mathbf{F}^{\alpha\beta} \\ \mathbf{F}^{\beta\alpha} & \mathbf{F}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^\alpha \\ \mathbf{C}^\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^\alpha \\ \mathbf{C}^\beta \end{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3)$$

DC-GUHF 法では密度行列 \mathbf{D} は以下のように近似される。

$$D_{\mu\nu}^{\sigma\lambda} \approx D_{\mu\nu}^{\text{DC}\sigma\lambda} = \sum_{(\alpha)} p_{\mu\nu}^{(\alpha)} D_{\mu\nu}^{\sigma\lambda(\alpha)} = \sum_{(\alpha)} p_{\mu\nu}^{(\alpha)} \sum_q^{MO(\alpha)} f_\beta(\varepsilon_F - \varepsilon_q^{(\alpha)}) C_{\mu q}^{\sigma(\alpha)} (C_{\nu q}^{\lambda(\alpha)})^* \quad (\sigma, \lambda = \alpha, \beta) \quad (4)$$

ここで $p_{\mu\nu}^{(\alpha)}$ は分割行列、 ε_F は Fermi 準位、 $f_\beta(x)$ は Fermi 関数である。

HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 分子のジグザグ型 6 量体の計算結果を表 2 に示す。基底関数は STO-3G とした。部分系は HX 分子 1 量体をユニットとし、バッファサイズは左右 2 ユニットとした。ハミルトニアンとして非相対論(NREL)、高精度 2 成分相対論である無限次 Douglas-Kroll (IODK)法を用い、さらに IODK はスピンプリー(sf-)とスピン-軌道相互作用を含んだ手法(sd-)により計算を行った。

本稿では、(1) 2 成分相対論により生成されたハミルトニアン、(2) スピン-軌道相互作用のそれぞれについて分割による計算精度の検証を示す。その結果は表 2 の通りである。つまり、sf-NREL と sf-iodk の相違が(1)を、sf-iodk と sd-iodk の相違が(2)を表す。sf-NREL、sf-iodk、sd-iodk のすべてにおいて Conventional (Conv.) と DC 法との誤差は 1.7 mhartree 以下であるため、(1)、(2)における分割は十分な精度で可能であることが示された。

部分空間におけるユニタリー変換と組み合わせた方法を、様々な重原子含む金属錯体などの反応へと適用し、表 2: Conventional (Conv.) と DC 法によるそれぞれの分子の全 SCF エネルギー(hartree)。

ECP などの従来使われてきた手法と比較した精度検証も当日議論する予定である。	Molecule	Method	sf-NREL	Δ	sf-iodk	Δ	sd-iodk	Δ
	(HF) ₆	Conv.	-591.51217	(0.00016)	-591.90620	(0.00017)	-591.90620	(0.00016)
DC		-591.51201		-591.90603		-591.90604		
(HCl) ₆	Conv.	-2730.81247	(0.00162)	-2737.28881	(0.00163)	-2737.28884	(0.00158)	
	DC	-2730.81085		-2737.28718		-2737.28726		
(HBr) ₆	Conv.	-15279.26508	(0.00169)	-15421.78944	(0.00168)	-15421.79038	(0.00163)	
	DC	-15279.26339		-15421.78776		-15421.78874		

[1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991), [2] W. Yang and T. -S Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995), [3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007). [4] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).

光生物学システムの励起状態と機能：
高精度電子理論の開発を基盤とする理論的研究

(京大院工) 長谷川 淳也

【はじめに】光が関わる生命現象では、光機能性蛋白質の励起状態がその機能発現に重要な役割を果たしている。光合成では励起されたクロロフィルから電子・ホール輸送が開始され、色覚に関わる錐体視物質や蛍光蛋白質では、励起状態のエネルギー準位を制御することで特定の波長の光吸収や発光が可能になる。これらの機能は、蛋白質に含まれる色素自身の光機能性に依る事は勿論であるが、色素の励起状態と周囲のアミノ酸との分子間相互作用が本質的に重要になる場合が多くみられる。従って、その解析には理論・計算化学的手法が有用になる。他方で、蛋白質においてはアミノ酸配列が立体構造と物理化学的特性を規定するので、遺伝的特性が蛋白質の機能と相関を持つ。従って、分子科学的な理論解析により、機能に関する分子進化という学際的な観点を導入できる可能性がある。このような動機から、励起状態理論の開発を出発点に、生体分子の光化学における初期過程を研究してきた¹。

【計算方法とその開発】一連の研究における励起状態の計算には symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI)法を主に用いている。信頼性の高い解析を行うためには電子相関を考慮した理論を用いる必要がある。また、色素分子の電子状態と周囲のアミノ酸との分子間相互作用が本質的に重要になる場合、必要な相互作用を記述できる計算モデルのサイズは必然的に拡大してしまう。そこで、比較的大規模な計算対象における SAC-CI 計算を高速化するために、摂動選択に参照 CI ベクトルを導入して波動関数をよりコンパクトにし²、摂動選択アルゴリズムを高速化した³。蛍光蛋白質の発色団程度の分子サイズでは計算時間が約 1/20 に減少し、以下に述べる光機能性蛋白質系においては、重要なアミノ酸残基の幾つかを含んだ SAC-CI 計算がルーチン的に行えるようになった。

また、X 線構造の改良や発光の研究のためには蛋白質も含めた構造最適化計算を行う必要がある。そのために、古典-量子力学ハイブリッド(QM/MM)法の開発を行った。更には、複数の色素を含んだ系に適用できるような拡張についても開発を行っている⁴。

【錐体視物質のカラー・チューニング】ヒトの網膜中には赤・緑・青色の三原色の光に対して応答する錐体視物質、human red(HR), human green(HG), human blue (HB)が存在するが、光に応答して励起するレチナール色素は 3 つの視物質に共通する。つまり、周辺蛋白質がレチナール色素の励起エネルギーを制御しているのである。この機構を解明するために QM/MM 法を用いてレチナール

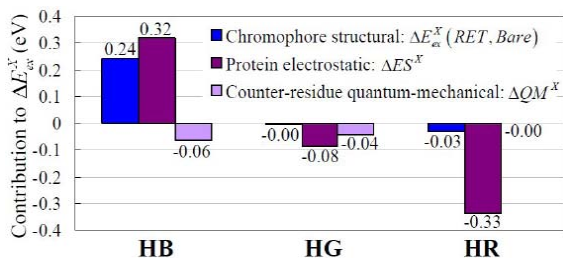


図1. Physical origin of the color tuning. Decomposition analysis on the absorption energy shifts. Rh was used as a reference.

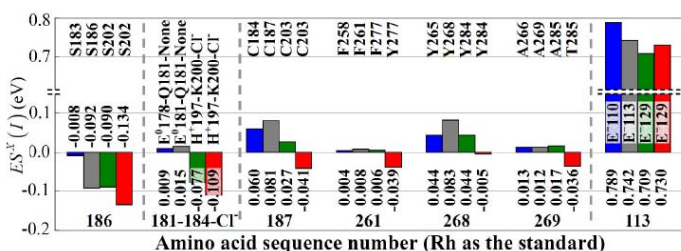


図2. Amino-acid sequences important for the color tuning. The names of the residues and their ES contributions to the excitation energies ($ES^X(I)$, in eV) in HB(blue), Rh (grey), HG (green), and HR (red). Superscripts of E and H denote the charge states of the amino acids.

ル蛋白質の構造を最適化し、SAC-CI法を用いて励起状態を計算し、励起エネルギーの制御メカニズムについて解析した⁵。励起エネルギーの計算値は実験結果を誤差約0.05 eV程度で再現できたので、この結果を基に励起エネルギーの起源について解析した(図1)。その結果、蛋白質-色素間の静電相互作用がスペクトル変化の主因であった。次に、静電相互作用をアミノ酸単位で分割し、その生物学的な起源を調べた(図2)。その結果、アミノ酸シーケンスに特異的な制御メカニズムが見出された。例えば、186位のアミノ酸はRh, HG, HRの励起エネルギーを低エネルギーシフトさせ、HBとの差別化がなされている。同様に181,184位からなるCI結合サイトは、HG, HRのみを低エネルギーシフトさせる。このようなシーケンスに特異的かつ系統的なカラー・チューニングに、分子進化との関連性を見出すことができる。

【蛍光蛋白質の発光色制御】橙色蛍光蛋白質 mKO, 赤色蛍光蛋白質 DsRedの発光はGFPと比較して長波長シフトする。QM/MM法により励起状態の構造を、SAC-CI法により発光エネルギーを計算し、その起源について解析した⁶。DsRedの赤方シフトの原因として、 π 電子系がペプチド鎖にまで拡張することが知られている。ところが、電子遷移に分子内電荷移動性があり、電荷アミノ酸との静電相互作用が青方シフトに寄与し、色素の π 系拡張による赤方シフトを打ち消す寄与をする(図3)。このような意外な結果は理論計算によって初めて明らかになり、同時に蛍光エネルギーを制御する分子設計指針を与える。励起状態をより安定化させるような静電ポテンシャルをアミノ酸置換により導入できることを提案し、シミュレーションにより確認した⁶。

また、レチナール⁵、蛍ルシフェリン⁷、蛍光蛋白質⁶の研究を通して、容易に吸収波長を変化させる系では、励起状態の分子内電荷移動性と蛋白質静電ポテンシャルの偏りが共通する特徴であることを見出した。

【単参照クラスター展開理論の】他方で、単参照クラスター展開理論を擬縮退電子系に拡張する方法の研究も行った^{8,9}。ポテンシャル面の正確さは光生物学系の分子機構の研究には必須である。SAC方程式におけるbra状態の一般化により定性的に改良し⁸、摂動補正により定量性を得ることができた⁹。今後、更なる開発を進め、光機能性蛋白質の計算に応用したいと考えている。

【参考文献】[1]JH *Mol. Sci.* in press., JH; Nakatsuji, H. In *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acid: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*; Shukla, M., Leszczynski, J., Eds.; Springer, 2008; p 93-124. [2] Nakatsuji, H.; JH; Hada, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2321-2329. [3]JH; Fujimoto, K.; Swerts, B.; Miyahara, T.; Nakatsuji, H. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 2443-2452. [4]Kiyota, Y.; JH; Fujimoto, K.; Swerts, B.; Nakatsuji, H. *J. Comp. Chem.* **2009**, *30*, 1351-1359. [5] Fujimoto, K.; JH; Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 318-320, Fujimoto, K.; JH; Nakatsuji, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1140-1148. [6] JH; Ise, T.; Fujimoto, K.; Kikuchi, A.; Fukumura, E.; Miyawaki, A.; Shiro, Y. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2971. [7] Nakatani, N.; JH; Nakatsuji, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8756, Nakatani, N.; JH; Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Letters* **2009**, *469*, 191.[8]JH; Nakatsuji, H. *Chem. Letters* **2005**, *34*, 1356-1357.[9]JH; Obata, A.; Matsuda, K. *Chem. Phys. Letters* **2010**, *486*, 84.

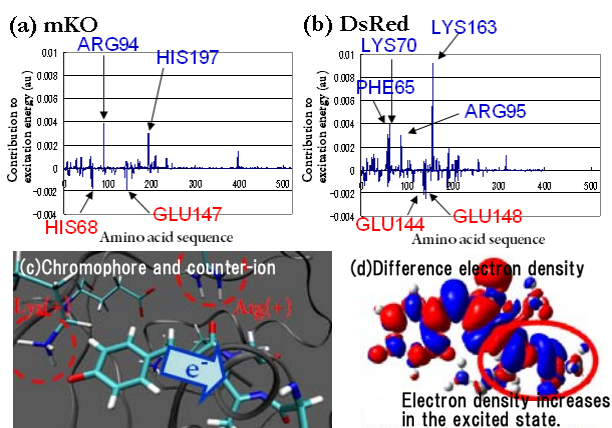


図3. Electrostatic contribution to excitation energy of (a)mKO and (b)DsRed. (c)DsRed active site. (d)Difference electron density upon the transition. Blue and red parts show electron density increases and decreases in the excited state, respectively.

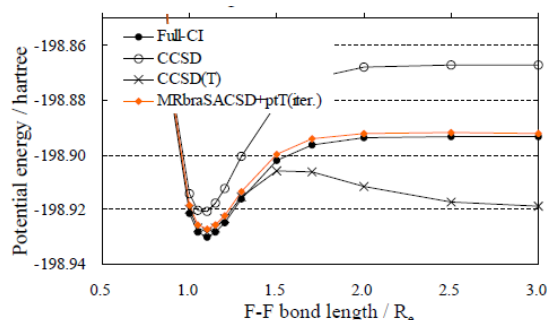


図4. Potential curve of F₂ calculated with MRbraSACSD and its perturbation triple correction. Those with CCSD and CCSD(T) are also shown for comparison. 6-31G basis set was used.