

大規模原子分子系に向けた効率的 Elongation 法の展開と応用

(九大院総理工¹, JST-CREST²) ○青木百合子^{1,2} Liu Kai¹, 水上 渉¹, 折本 裕一¹

Development of Elongation method and its applications toward gigantic systems

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Yuriko Aoki^{1,2}, Liu Kai¹, Wataru Mizukami¹, Yuuichi Orimoto¹

【序】飛躍的な発展を遂げた量子化学計算であるが、未だ生体高分子や固体などの巨大系に対しての高精度かつ高速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。近年、一次元系を仮定したこの Elongation (ELG) 法[1]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[2, 3]、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 (3D-ELG) 法に展開しているので、その一部を紹介する。

【方法】ELG 法では、図 1 に示すように高分子重合を模倣して小さな高分子の電子状態計算から出発するが、その正準軌道 (CMO) の形を特定の領域に局在化するように変換し、領域局在化分子軌道 (RLMO) を作成することが基本にある。出発となる高分子に対して、新しい反応分子 (Attacking monomer) が近づいてきたときを想定して、高分子側の軌道について、反応分子から遠く離れた部分に局在化した Frozen RLMO と反応分子と直接相互作用する Active RLMO に分ける。次に Active RLMO のみを Attacking monomer と相互作用させる。言い換えれば、Active RLMO と反応分子の CMO のみを基底とした固有値問題を解き、反応に関与しない Frozen RLMO は計算に含めない。ただし、この Frozen RLMO をはずす操作により計算精度が落ちてしまつては意味がないため、相互作用に関わる軌道は全て Active RLMO に含まれる必要がある。よって、Active RLMO における Frozen 領域 (図 1 における A 領域) における自己重なり積分の大きさが、予め設定した閾値以上をもつ軌道は全て Active RLMO と定義するように自動制御していることから、非局在化系に対しても精度を保った計算が可能となる。また、Active RLMO の A 領域における自己重なりがほぼゼロになると、その部分の基底関数を計算から外す AO-cutoff を開始する (図 1 Step3 A₁ 部分) ため、オーダー-N 計算が可能となる。

実際の生体高分子や高分子材料においては、高分子間や溶媒との相互作用で大きく分極したり、三次元的に絡み合ったりしているため、本手法の汎用性をさらに広げる必要がある。そこで、三次元の材料設計も見据えて、いかなる高分子にも本手法の有利性が発揮できるよう様々な改良を行っている。また、金属を含む系や分子結晶にも適用となるよう相対論効果や電子相関効果の導入も手がけている。

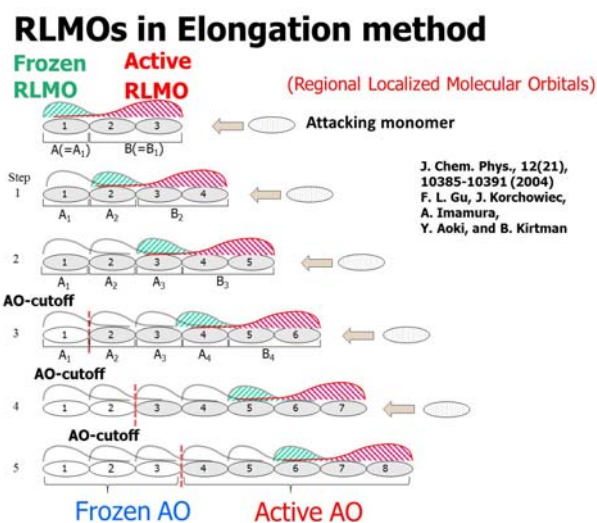


図 1 1D-ELG 法による RLMO の概念図

【結果】特に生体系においては、溶媒中での解離やカウンターイオンの影響により分極しているケースが多く、電荷を有する系や Twitter イオンを成している系に対しても高精度かつ高速に適用可能にする必要がある。そこで、反応分子の電荷を生成系の場所に置いた状態 (intermediate electrostatic field (IEF)) の下で SCF 計算を行う手法を導入した [4]。電荷の計算の仕方において 5 種類(図 2 中の A, H, M, N, V)を適用し、全エネルギーにおける従来法との誤差が改善されることが確認された (図 2)。

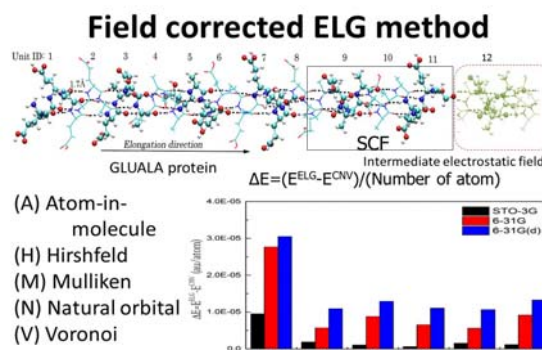


図 2 GLUALA protein の IEF 法によるエネルギー誤差

一方、三次元系用 3D-ELG 法が、一次元系用 1D-ELG 法と異なる点は、Active RLMO を含む反応末端が Frozen 領域に接近した場合に、一旦凍結された Frozen RLMO を再 Active 化し、相互作用に関わる全ての軌道を固有値問題に含めるところにある。必要とする Active RLMO 数が増えるために計算時間は増えるが、伸長過程を通して増え続けることはない。計算時間の内訳はむしろ、Active 化した軌道を再度各領域に Re-frozen させるルーチンにあることが分かる (図 3 左)。

そこで、これまで反応分子との相互作用毎に A 領域側にあるセグメントを順次 Frozen させていた領域局在化手法を、解凍した全ての領域に対して一度に各領域に局在化させる手法に置き換えたところ、従来の 3D-ELG 法に比べて計算時間の大幅な改善が見られた。比較的大きなタンパク質 (3EQS) に適用し、Active RLMO 数の増大に伴う反応部 SCF 後の局在化に要する付加的な時間を含めても、全体として半分程度の計算時間の短縮が確認できている (図 3 右) [5]。

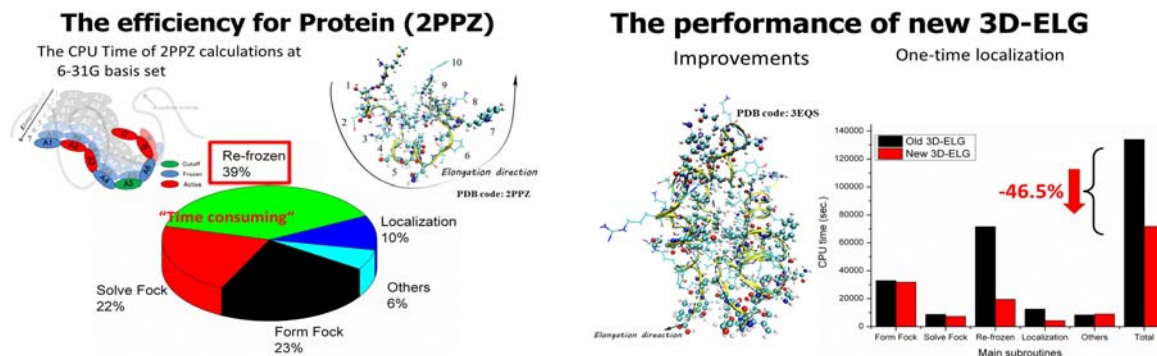


図 3 タンパク質 (2PPZ) への 3D-ELG 法計算時間の解析 (左) と 3EQS への応用 (右)

現在の ELG 法の開発状況を表 1 に示す。Post-HF レベル計算の 0(N)化が重要であるが、LMP2、CI(S)法は導入済みで、CASSCF、TDDFT 等についても手がけている。開殻系 ELG はある程度完成に近く、3D-ELG-OPT 法、遷移状態探索法、相対論効果導入は開発中である。

[1] A. Imamura, Y. Aoki, K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 5419. [2] Y. Aoki, F. L. Gu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 7640. [3] K. Liu, L. Peng, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Chem. Phys. Lett.*, 560 (2013) 66. [4] K. Liu, J. Korchowiec, and Y. Aoki, *ChemPhysChem*, 16, 7 (2015) 1551. [5] K. Liu, Y. Yan, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Chem. Phys. Lett.*, 565 (2013) 143.

Elongation status				
1D		2D, 3D		Applications
HF	DFT	HF	DFT	Polymers
FF	UHF	FF	PCM	Proteins
OPT	ROHF			DNA
CI(S)	Vib.			Nanotube
LMP2	PCM			Polyphyrins
CASSCF	MD			Molecular stacking
TDDFT	Band			
TDHF				Nano-systems

表 1 ELG 法の開発状況