

## ナノ材料への応用へ向けたフラグメント分子軌道法と 密度汎関数強束縛法を用いた理論開発

<sup>1</sup>京大福井セ, <sup>2</sup>産総研CD-FMat  
○西本佳央<sup>1</sup>, フェドロフドミトリ<sup>2</sup>

### Method Development with the Fragment Molecular Orbital and Density-Functional Tight-Binding Methods Aiming at Applications to Nanomaterials

○Yoshio Nishimoto<sup>1</sup>, Dmitri Fedorov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

<sup>2</sup> *Research Center for Computational Design and Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan*

**【Abstract】** The exactly analytic gradient is derived and implemented for the fragment molecular orbital (FMO) method combined with density-functional tight-binding (DFTB) using adaptive frozen orbitals. The response contributions which arise from freezing detached molecular orbitals on the border between fragments are computed by solving Z-vector equations. The accuracy of the energy, its gradient, and optimized structures is verified on a set of representative inorganic materials and polypeptides. FMO-DFTB is applied to optimize the structure of a silicon nanowire, and the results are compared to those of density functional theory and experiment. FMO accelerates the DFTB calculation of a boron nitride nano-ring with 7,872 atoms by a factor of 406. Molecular dynamics simulations using FMO-DFTB applied to a 10.7  $\mu\text{m}$  chain of boron nitride nano-rings, consisting of about  $1.2 \times 10^6$  atoms, reveal the rippling and twisting of nano-rings at room temperature.

**【序】** これまで、巨大系を取り扱うために様々な手法が提案されてきた。フラグメント分子軌道 (FMO) 法は、系全体を小さなフラグメントへと分割し、フラグメントの計算の和をとることにより、系全体のエネルギーやプロパティを計算する手法である。共有結合を跨いでフラグメント分割を行う際に注意しなければならない点は、軌道を二重に用いないように、作用素を導入して変分空間を射影する必要がある点である。これまで、一般的に知られている FMO 計算は、hybrid orbital projection (HOP) と呼ばれる方法により実現されてきた。これは、 $\text{CH}_4$  の局在分子軌道の軌道係数を利用して射影する方法である。しかし、この手法は分割する共有結合の距離が近い際に問題が生じる。そこで、2008 年に新しく adaptive frozen orbital (AFO) を用いる手法が提案された[1]。この手法は、モデル系と呼ばれるさらに小さな部分系を用いて局在化軌道を on the fly に計算し、こうして得られた局在分子軌道を用いてフラグメント計算を行う。いくつかの応用例が知られているが、これまで解析的勾配の導出・実装は成されていない。そこで本研究では、FMO/AFO の解析的勾配を導出・実装することにした。通常量子化学計算では計算時間がかかるため、半経験的量子化学計算手法の一つである密度汎関数強束縛 (DFTB) 法と FMO 法を組み合わせ、FMO-DFTB 法を用いることにした。

**【方法 (実験・理論)】** 導出に当たって、HOP と AFO とで大きく異なる点が二つ認識

する必要がある。一つ目は、HOP では系の構造によらず混成軌道が固定されている一方で、AFO では系の構造が変化するにつれて局在分子軌道も変化していくため、この変化が及ぼす電子構造への影響（応答項）も取り入れなければならない。このため、従来とは別に二種類の応答方程式（coupled-perturbed 方程式または Z-vector 方程式）を解く必要があると分かった。二つ目は、AFO ではエネルギー標式を変分的に導出した Hamiltonian を用いているわけではないため、Lagrange multiplier の非対角ブロックがゼロにならないので、さらに応答方程式を解かなければならない。そればかりではなく、HOP で提案された self-consistent Z-vector equation も解く必要があるため、合計で四種類の応答項を計算する必要があると分かった。これら四種類の応答項は、Z-vector 方程式を正しい順番で解くことで、効率よく計算することができる。具体的には、二量体・三量体で Z-vector 方程式を解き、一量体で self-consistent Z-vector 方程式を解き、モデル系で局在 Z-vector 方程式と通常の Z-vector 方程式を解く。以上を GAMESS-US に導出し、さらに並列計算を可能にした。

**【結果・考察】** たんぱく質のような有機分子の場合、AFO より HOP の方が精度良く計算できる場合が多い。しかし、FMO2-DFTB2/HOP を用いて無機分子の一つであるゼロライトの系を計算すると、エネルギーで+32.84 kcal/mol の誤差が出た。一方で FMO2-DFTB2/AFO を用いて同様の計算をすると、誤差は-0.60 kcal/mol 程度となり、無機分子に対しては今回開発した FMO-DFTB/AFO は有用であることが分かる。実装した勾配の解析的精度に関しては、数値微分との差が  $10^{-5}$  hartree/bohr 程度であると分かった。基本的には、残りの誤差は数値微分の誤差による物であると考えられる。また、計算時間に関しては、FMO-DFTB/AFO は FMO-DFTB/HOP よりも 1.6 倍から 2.3 倍の時間がかかる。これは、AFO で用いる Hamiltonian の計算に時間がかかる（SCF サイクル毎に必要）点や、新しく三種類の Z-vector 方程式を解かなければならないためである。しかし、7,872 原子から成るホウ素-窒素リングの計算では、従来の DFTB 法（1 CPU コアで約 12 時間）よりも FMO2-DFTB2/AFO（1 CPU コアで 104.7 秒）は 400 倍程度高速である。

今回実装した FMO-DFTB/AFO を用いて、分子動力学シミュレーションを行った。対象とした系は、1,180,800 原子から構成されるホウ素-窒素リングである。1 fs のタイムステップを用いて、500 ステップのシミュレーションを行うことができた。今回の計算は短時間ではあるが、このシミュレーションは 24 コアの計算機一台を用いて行っている。500 ステップの計算に 181 時間かかっており、1 ステップの計算は約 22 分で計算が可能であった。今後、より充実した計算資源を利用することが可能になれば、さらに長時間かつ大規模な分子動力学シミュレーションが可能になることを示唆している。

以上の通り、本研究では FMO-DFTB/AFO のエネルギーと解析的勾配を導出・実装した。これまでの FMO-DFTB 法の応用例は、主にたんぱく質や DNA、あるいは分子クラスターの場合が多かったが、本研究により無機材料やナノ材料への展開を可能にした。本研究では FMO-DFTB 法と Pipek-Mezey の局在化を用いて導出・実装をしたが、大部分の理論は他の FMO 法と組み合わせた量子化学計算手法（Hartree-Fock や density functional theory）にも適用可能である。また、本研究で開発した手法は、正式版の GAMESS-US で公開する計画をしている。

### 【参考文献】

- [1] D. G. Fedorov *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 11808 (2008).
- [2] Y. Nishimoto and D. G. Fedorov *J. Chem. Phys.* **148**, 064115 (2018).