

共同利用研究ハイライト

計算科学の超精密化と巨大化

中辻 博 量子化学研究協会研究所 所長

1. はじめに

物質科学の世界は、Schrödinger方程式やDirac方程式によって代表される量子的科学原理によって支配されているので、これをできるだけ正確に、しかも、多様な対象に即して解くことができれば、わたくしたちの自然認識は正確になり深まることが期待される。私達はこのような認識に立って、それを可能にする理論の作成とその実用化を目指して、研究を進めてきた。特に、2007年からは、計算科学研究センターのS-申請を承認いただき、これらの研究を大いにサポートしていただいた。私達のプロジェクトは上のタイトルにある通り、計算科学の「超精密化」と「巨大化」の二つからなり、いずれも分子研の計算リソースの利用によって大いに進展できた。私たちの力不足もあって、なかなか所期の目的を達していない部分も多いのであるが、ここにその現況を報告させていただき、私たちの感謝の印としたい。

2. 計算科学の超精密化

「物質科学の世界が、Schrödinger方程式やDirac方程式によって支配されている」という認識が正しいとすれば、実験によって物質世界の真髄を究めるという所作だけでなく、これらの方程式を解くことによってその真髄とその機作を明らかにするという道があってもよいように思われる。これは理論科学者の夢と言ってもいいもので、多くの先達が試みてきた。私たちの方法は、これらの方程式の解になることが保障

される「数学的構造」を持つ波動関数を作り上げることから始まる。2000年に発表した「正確な波動関数の構造論」はその端緒となるものである^[1-3]。さらに、原子・分子のようにポテンシャルにクーロン項のような発散する関数を含む場合には、その影響を受けない理論展開を準備しなくてはならない。そのために、逆数型のSchrödinger方程式を考えるのも一つの方法だが^[4]、実用上もっと簡単なのは、発散関数をスケールする関数を掛けたScaled Schrödinger方程式(SSE)を導入することである^[5]。2004年に発表したこの方法の導入によって、Schrödinger方程式と相対論的なDirac方程式^[6]を解析的に解く方法が確立され、上に述べた「理論科学者の夢」の実現を追い求めていくための一つのルールが敷かれた^[7]。

2-1. 理論と計算手法

上に述べた正確な波動関数を計算するための理論では、系のハミルトニアンを使って作成される解析関数(complement function: 完員関数)の和として、正確な波動関数が与えられ、その前にある未知数を決めることだけが残される。Iterative Complement(IC)法^[1-3]やFree Complement(FC)法^[5]がそれである。そのハミルトニアン積分が解析的に計算できるときは、常法により変分解を求めることで、いくらでも精密な解を得ることができる。また、解析的な積分が困難となる場合には、Local Schrödinger Equation(LSE)法と言って、Schrödinger方程式を局

所的に必要な条件として使う方法によって解くこともでき、この方法だと、どんな原子・分子系も、原理的に解けることになる^[8]。これに加えて、1. Local Sampling法、2. From Atoms to Molecule(FATM)法、3. 反対称化高速アルゴリズム等、より大きな系にも応用できるよう考えた方法を開発し、計算した。特にLSE法は、サンプリングを基礎とし、対角化を除くすべてのステップが原理的に並列化に向いており、IC法やFATM法では対角化の次元も小さい。そのため、計算全体に対して非常に高い並列化度の実現が期待でき^[8]、超並列に特化した本格的なプログラム開発も並行して行っている。

2-2. 原子・分子系の超精密計算

まず、上述の理論の数値的な実証として、小さな原子・分子系に対してFC-変分法を応用し、得られた解の検証を行った。He原子では40桁をも超える精度のSchrödinger方程式の変分エネルギー値が得られた^[9]。またH₂分子等でも変分的な意味でworld bestな結果を得ることに成功した^[10]。He原子では、この変分原理により得られる正確なエネルギーの上限値とH-square errorと呼ばれる量から計算できるエネルギーの下限値から、解の存在範囲をアプリオリに特定することができた。すなわち、基底状態のエネルギーは、-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 4 (a.u.) と得られ^[11]、この値は32桁までも"数学的に厳密に"正しい。このように、数値的にも

表 1. 第二周期原子の計算

	電子数	次数	次元	エネルギー (a.u.)		
				FC LSE 法	推定正確値	差
² Li	3	6	1496	-7.478 043	-7.478 060	1.70 x 10 ⁻⁵
¹ Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 36	6.00 x 10 ⁻⁵
² B	5	4	15038	-24.653 872	-24.653 91	3.80 x 10 ⁻⁵
³ C	6	3	2380	-37.845 492	-37.845 0	-4.92 x 10 ⁻⁴
⁴ N	7	3	5640	-54.586 720	-54.589 2	2.48 x 10 ⁻³
³ O	8	3	7623	-75.064 756	-75.067 3	2.54 x 10 ⁻³
² F	9	2	893	-99.726 616	-99.733 8	7.18 x 10 ⁻³
¹ Ne	10	2	1021	-128.935 032	-128.937 6	2.56 x 10 ⁻³

理論の正当性とその高い精度を実証することができた。また、励起状態の計算^[12]、非相対論極限でもある核の動きを考慮した Non-BO 計算^[13]、そして宇宙での超強磁場下の小さな原子・分子の計算^[14]なども行ったが、これらは、宇宙化学分野でも有用となる研究成果である。

次に、FC-LSE 法を様々な小規模な原子・分子系に適用した。表 1 に第二周期 (Li-Ne) 原子の計算結果を示した。実験値から推定された正確な値と比べほぼ化学精度を満足する結果を得た。分子系の計算では、原子の精密波動関数を用いる FATM 法の利用により、効率的に計算を行うことができた。例えば、図 1 に示されているように、CH⁺ や CH₃⁺ の CH 結合同時解離ポテンシャルカーブの計算では、CCSD 法が結合距離の増加と共に破綻するの

に対し、FC LSE 法では解離極限まで正しいポテンシャルカーブが計算されている。第四周期遷移金属を含む計算は、現段階では Order=1 のテスト段階で、その全エネルギーの精度は 0.1 (a.u.) と推定される結果しか得られていないが、とりあえず 25 電子系 Mn のような多電子原子の計算も実行できた。

さらに、相対論効果を正確に扱うため、Dirac-Coulomb 方程式の精密解を求める方法を開発した。FC 法では、ハミルトニアン自身により波動関数が生成され、スピノール成分間の関係も自動的に正しくなる (FC balance)。また、変分崩壊を防ぐため、逆ハミルトニアン法を導入し、解が安定に得られることも示した。これらの理論的手法により、近似を導入することなく Dirac-Coulomb 方程式を精密に解くことができる。

現在、普通の系の計算を実現するた

めの新しい方法とそのプログラム開発を進めており、有機化合物や遷移金属化合物の精密計算にも着手していきたい。

3. 計算科学の巨大化

「計算科学の巨大化」のプロジェクトでは、光が関与する現象を、小分子から巨大分子系まで、同じ化学精度で取り扱うことのできる方法論の開拓を行っている。

SAC/SAC-CI 法^[15-17]は、分子の基底・励起状態、イオン化・アニオン化状態など様々な状態を高精度に記述する電子相関理論であり、Gaussian プログラム^[18]にも搭載され、世界中で研究・開発に利用され、その有用性が実証されている。Giant SAC/SAC-CI 法^[19]は、この方法をシームレスに巨大分子系にまで拡張した理論であり、小分子から

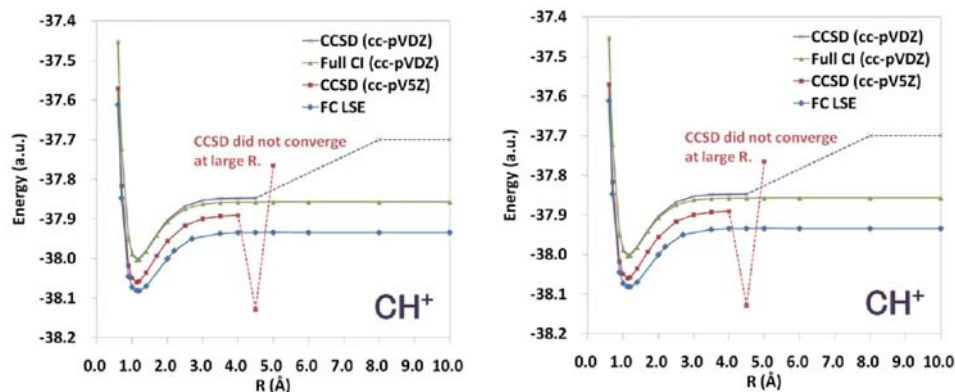


図 1 CH⁺ と CH₃⁺ の結合解離ポテンシャルカーブ。

巨大分子系まで、同じ理論で高精度な計算ができる。これにより、光・電子が関与する材料設計や生物現象へと応用を拡大し、新しい分子設計等を提案することを目指している。

3-1. DNAの二重螺旋構造と

CDスペクトル

円二色性 (CD) スペクトルはDNAやRNAの溶液中の構造を調べるために非常によく用いられており、例えば、右巻きと左巻きで、正負逆のCDスペクトルが観測されるが、その理論的考察はほとんど行われていない。

DNA中では核酸塩基は、他の核酸塩基との水素結合やスタッキング相互作用によって、その安定構造を保っている。実験構造から、左巻きDNAであるZ-DNAは強くスタッキングしていることが分かっている。強くスタッキングしたZ-DNAのCDスペクトル(黒)では、核酸塩基1個のスペクトルとは異なり、300 nm付近に強い負の符号が現れる^[20]。そこで、B-DNAとZ-DNAから図2のような2個の核酸塩基を含む構造を取り出し、そのSAC-CI計算から、水素結合とスタッキングがUV吸収とCDスペクトルに与える影響について研究した。B-DNAとZ-DNAのどちらの場合でも、水素結合のSAC-CI UVスペクトル(青)は1個の強い吸収が現れるが、スタッキングのSAC-CI UVスペクトル(赤)は2個に分裂している。これは水素結合によって最低励起状態が大きくシフトし、核酸1個の計算では2個に分裂していたピークが、1個に集約されるためである。スタッキングのSAC-CI CDスペクトル(赤)は、実験と同様にZ-DNAで負の符号を持つが、B-DNAでは正の符号を持つ。このことから300 nm付近のCDスペクトルの符号はスタッキング相互作用の強度を示していて、負の符号がZ-DNAの指標に

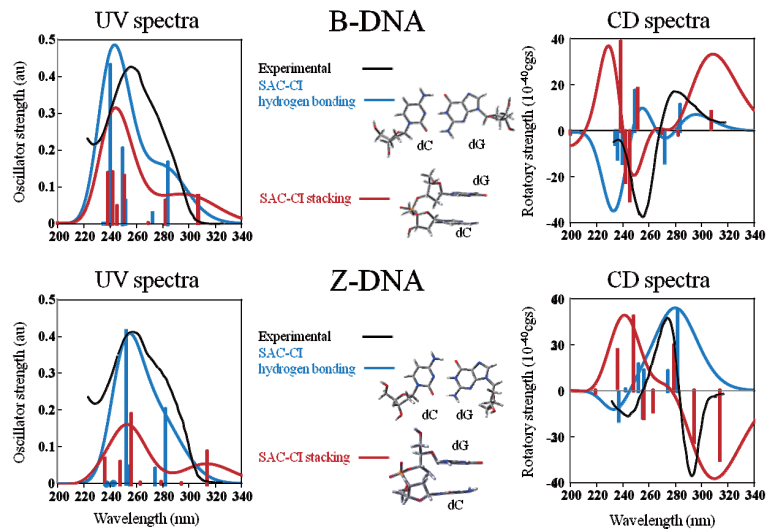


図2 DNAの吸収(UV)と円二色性(CD)スペクトル。

なることがSAC-CI計算から示された。

3-2. TTF-TCNE系光誘起相転移のメカニズムの解明

光誘起相転移とは、少数の光子によって結晶単体間に電子移動が誘起され、これが結晶の巨視的な相転移を促して、結晶の性質が全く変わる現象である。そのメカニズムやダイナミクスはドミノ現象(図3)^[21]として説明され興味もたれている。光誘起相転移を起こす例としてTTF (Tetrathiafulvalene)-CA (p-Chloranil)の分子性結晶が有名である^[22]。この系では、等間隔に並んだ中性相に光を当てると、2量化したイオン性相に転移することが知られている。本研究では、TTF-CAのモデルとしてTTF-TCNE (Tetracyano ethylene)の分子性結晶(TTF-TCNE)₁₀を用いてGiant SAC-CI法により計算した。

図4の(TTF-TCNE)₁₀の励起状態の計算によると、吸収強度は結晶全体に広がった全対称な励起状態のみ大きな値を持ち、それ以外の局所的に励起するような励起状態は光を吸収しない。従って、(TTF-TCNE)₁₀に光を当てると強度を持つEx1またはEx2に励

起し、Ex1への励起では青矢印のように、Ex2への励起では黄矢印のように、分子全体が同時に協奏的に動くと考えられる。このメカニズムは「協奏的メカニズム」と呼ばれるべきものであり、局所的な変化が順次伝搬する「ドミノ倒しメカニズム」(図3)とは異なる。

そこで、系全体が垂直励起状態から協奏的に同時に動くときの励起状態のポテンシャルを計算すると、ちょうど2量化したところで、安定になることが確かめられた。以上の研究から、等間隔に並んだ中性相のTTF-CA(TCNE)結晶に光が照射されると、結晶全体に広がった全対称な励起状態に励起し、分子全体が同時に2量化化する「協奏的メカニズム」(図5)により、イオン性相へと相転移する可能性が示唆され興味深い。このメカニズムは、以前から提唱されていた局所的に転移する「ドミノ倒しメカニズム」(図3)とは異なるものである。この2つのメカニズムでは「協奏的メカニズム」の方が速いプロセスである等、ダイナミクスに大きな差異があり、実験的検証が望まれる。

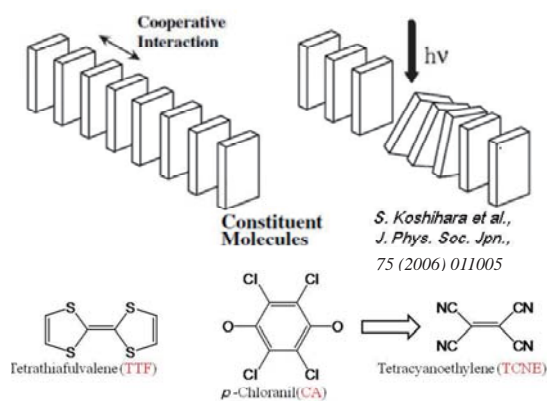


図3 TTF-CA (TCNE)の光誘起相転移^[21]

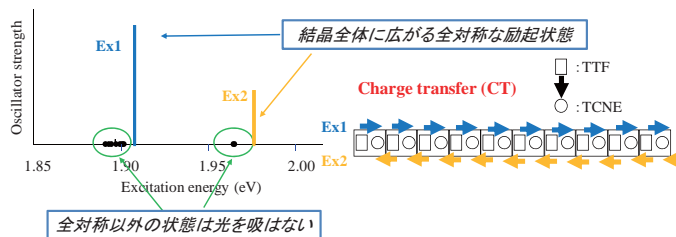


図4 TTF-TCNE 結晶の吸収スペクトル

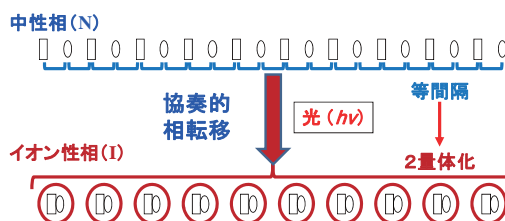
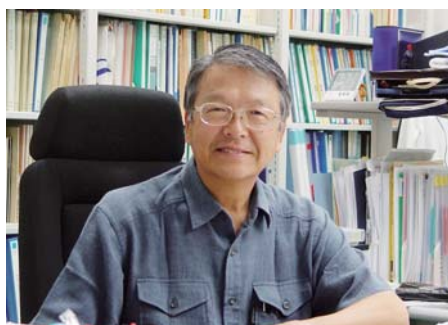


図5 協奏的メカニズム

3-3. Giant SAC-CI法の

非周期系への応用

SAC-CI法による蛋白質計算を可能にするために、Giant SAC-CI法を非周期系に拡張するプログラムの開発を行い、まず、グリシンのポリペプチドに応用した。Giant SAC-CI法の結果は Gaussian 09 SAC-CI法の結果をよく再現した。他方、計算時間は Giant SAC-CI法の利用により、普通の SAC-CI法と比較して、7倍加速された。また、実験の UV 吸収・CD スペクトルと Giant SAC-CI法の結果を比較することにより、それぞれのピークがどの部位のグリシンによる励起であるかを同定することができることも分かった。このように、Giant SAC-CI法は蛋白質の UV・CD スペクトルの計算や解析にも有力な手段となり得ることが示された。さらにこの Giant SAC-CI法は全系を部分系に分割して計算を行うため、ある程度並列化が可能であり、その並列化効率も高いはずである。従って、スーパーコンピュータを利用することによるメリットは大きく、将来飛躍的な計算結果をもたらす手法になるものと期待している。



なかつじ・ひろし

私たちの研究所では「自由の学風とオリジナリティーを尊重することによって、高水準の世界に冠たる研究を生み出し、もって、科学技術の発展と人の幸福に寄与すること」を所是としている。これを研究所の基盤とし実現することが私たちの活動の基本であるが、やはり容易なことではない。分子科学研究所をはじめ多くの方々から陰に陽にサポートを頂いていることを思い、非力に鞭打って努力していかなければとときに思うこの頃である。

参考文献

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 113, 2949 (2000).
- [2] H. Nakatsuji, E. R. Davidson, J. Chem. Phys. 115, 2000 (2001).
- [3] H. Nakatsuji, M. Ehara, J. Chem. Phys. 117, 9 (2002); J. Chem. Phys. 122 194108 (2005).
- [4] H. Nakatsuji, Phys. Rev. A 65, 052122 (2002).
- [5] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004).
- [6] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Phys. Rev. Lett. 95, 050407 (2005).
- [7] H. Nakatsuji, Phys. Rev. A 72, 062110 (2005).
- [8] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Kurokawa, Ishikawa, PRL 99, 240402 (2007).
- [9] H. Nakashima, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 127, 224104 (2007).
- [10] Y. Kurokawa, Nakashima, Nakatsuji, Phys. Rev. A 72, 062502 (2005).
- [11] H. Nakashima, H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 101, 240406 (2008).
- [12] H. Nakashima, Y. Hijikata, H. Nakatsuji, JCP 128, 154108 (2008).
- [13] Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, JCP 130, 024102 (2009).
- [14] H. Nakashima, H. Nakatsuji, Astrophys. J. 725, 528 (2010).
- [15] H. Nakatsuji Chem. Phys. Lett. 59 362 (1978); 67,329,334(1979); Bull. Chem. Soc. Jap. 78 1705 (2005).
- [16] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sac/ci/> (6/6/2005)
- [17] M. Ehara J. Hasegawa H. Nakatsuji Theory and applications of Computational Chemistry The First 40 Years Elsevier Oxford 2005; p1099.
- [18] M.J. Frisch et al. GAUSSIAN 09 Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [19] H. Nakatsuji T. Miyahara R. Fukuda J. Chem. Phys. 126 084104 (2007).
- [20] S. Tran-Dinh J. Taboury J. M. Neumann T. Huynh-Dinh B. Genissel B. L. d'Estaintot and J. Igoien Biochemistry 23 1362 (1984).
- [21] S. Koshihara and S. Adach J. Phys. Soc. Jpn. 75 011005 (2006).
- [22] E. Collet MH. Lemee-Cailleau M. Buron-Le Cointe H. Cailleau M. Wulff T. Luty SY Koshihara M. Meyer L. Toupet P. Rabiller S. Techert Science 300 612 (2003).