

課題名 (タイトル) :

大規模分子理論の開発と応用

利用者氏名 : 中嶋 隆人

理研での所属研究室名 : 計算科学研究機構 量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

本申請では、ナノマテリアルや生体分子に対するシミュレーションを実現するための分子科学理論とその計算ソフトウェアの開発を目的とする。従来の分子理論に対しブレークスルーを達成することで、ナノマテリアルや生体分子のような大規模分子系を化学的精度 (数 kcal/mol) で定量的に取り扱える分子理論を展開する。加えて、京コンピュータの能力を最大限に発揮することのできる理論分子科学の計算手法とその計算プログラム「NTChem」を開発する。プログラム開発としては、大規模分子系における化学反応の解明や NMR 化学シフトや電子スピン共鳴のようなプロパティ計算を実現する。理研スーパーコンピュータシステムを利用することで、京コンピュータ稼働時に十分なパフォーマンスを発揮できるように準備を行う。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本年度は、分子の電子スピン共鳴 (EPR, ESR) を高精度に計算するための分子科学理論の開発を行った。本研究では EPR の電子 g テンソルを計算するために、変分的にスピン-軌道 (SO) 相互作用を考慮したスピン分極型 2 成分相対論的分子理論に用いた。同様の計算手法に関しては、これまでにいくつかのアプローチが提案されているが、今回提案したアプローチは他にはない長所をもっている。具体的には、スピン分極効果を含みながらも主軸を自動的に決定することができ、非対称分子にも適用することができる。また、電子相関効果を密度汎関数 (DFT) 法に加え、MP2 摂動法のレベルで考慮することができるのも特徴である。Douglas-Kroll (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が可能である。

3. 結果

ここでは、過去に報告されている EPR g テンソル計算で実験結果を再現できていない系である SnH_3 , TiF_3 , VO_4^{2-} 分子の計算結果を実験値とともに表に示す。相対論効果は 3 次 DK 法により考慮した。過去の計算では、これらの重原子分子に対して g シフトの実験値を正しく再現できていない。それに対し、MP2 法による計算は結果を改善し、実験値との一致が良くなっている様子がわかる。

表: 過去の計算でうまくいっていない分子の g シフトの計算値 (ppt)

	HF	BP86	LC-BLYP	MP2	Other	Exptl.	
SnH_3	垂直	11.4	32.2	31.9	19.2	42.7	23.0
	平行	-1.1	-7.9	-1.1	-1.0		1.0
TiF_3	xx, yy	-155.6	-40.8	-77.4	-142.9	-79.7	-123.7
	zz	-1.4	-1.3	-1.1	-1.4		-3.7
VOF_4^{2-}	垂直	-66.8	-24.5	-30.2	-6.8	-26.4	-29.0
	平行	-84.9	-33.5	-45.5	-76.2	-36.1	-70.0

4. まとめ

EPR g テンソルに対する高精度計算を実現するために、2 成分型相対論的分子理論に基づいた新しい計算方法を開発し、われわれの開発している次世代分子科学計算ソフトウェア「NTChem」に導入した。この方法はわれわれの開発している SOGFC 法と組み合わせることで大規模な分子の高精度 EPR 計算を実現することが可能である。今後は溶媒中や励起状態など様々な環境に用いることができるように理論拡張していく予定である。

5. 今後の計画・展望

現在開発中の「NTChem」の京コンピュータ上での公開に向けて、RICC において高度化と並列化の作業を引き続き行っていく。このソフトウェアを用いることで、大規模な分子系のダイナミクス計算やプロパティ計算が可能となり、ナノマテリアルや生体分子の機能の解明に将来的には用いることができるようになるであろう。