

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

所属 : 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の機能に対するシミュレーションによる理論的解明を目的とする。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を開発する。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下準備を行う。同時に大規模分子系における化学反応の解明や NMR 化学シフトのようなプロパティ計算を試みることで開発した計算プログラムの有効性を示す。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本年度は、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行った。このために、われわれの開発してきた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」と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」を融合させた。具体的には、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が可能である。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。この SO 相互作用を変分的に考慮した大規模分子理論に基づいて、磁氣的性質を計算するために相対論的 IGLO 法を新たに開発した。

3. 結果

ここでは、大規模な金属錯体である Mo 錯体の ^{95}Mo

NMR 化学シフトに開発した SOGFC 法を適用した例を示す。表には従来の解析的積分を使った場合の結果と比較して示してあるが、解析的積分を使った時との比較から、SOGFC 法を用いることによる誤差が小さいことがわかる。また、核磁気遮蔽定数に対する SO 効果は大きいこともわかる。SO 効果を考慮することで実験の化学シフトとの一致がよくなり、ブトキシ錯体とネオペンチル錯体のシフトの傾向を正しく与えている。

表: Mo 錯体の ^{95}Mo 核磁気遮蔽定数と化学シフト (ppm)

分子	SF-IGLO (GFC) シフト	SO-IGLO シフト	SO-IGLO シフト	SO-IGLO シフト	実験	
MoO_4^{2-}	-966	0	-1612	0	-1615	0
$\text{Mo}_2(\text{OMe})_6$	-2778	1812	-3563	1951	-3576	1961
$\text{Mo}_2(\text{O}i\text{Bu})_6$	-3009	2043	-3796	2184	-----	-----
$\text{Mo}_2(\text{ONep})_6$	-2773	1807	-3555	1942	-----	-----
						2447

4. まとめ

大規模分子理論 GFC 法を用いることで、非相対論と同等の計算コストをもつ SOSCF 法とそのエネルギー微分を開発した。SOGFC 法により、大規模な重原子分子の相対論計算が可能になる。開発した SOGFC 法と IGLO 法を組み合わせることで、重原子を含む大規模分子の磁氣的性質の計算を可能にした。NMR 化学シフトの他に大規模分子系のゼロ磁場分裂や EPR の g 値も計算可能である。SOGFC 法は内殻電子が寄与する物性計算にも有効であることがわかった。

5. 今後の計画・展望

今後は、現在開発中の大規模分子理論プログラム「NTChem」の高度化と並列化の作業を完了する。このプログラムを用いることで、大規模な物質系のダイナミクス計算やプロパティ計算を実施し、ナノマテリアルや生体分子の機能の解明を試みる。

平成 22 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

Y. Nakatsuka, T. Nakajima, and K. Hirao, “Electron-nucleus cusp correction scheme for the relativistic zeroth-order regular approximation quantum Monte Carlo method”, J. Chem. Phys. **132**, 174108 (2010).

【国際会議、学会などでの口頭発表】

中嶋隆人, ”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”, 分子科学討論会, 大阪, 2010 年 9 月.

中嶋隆人, ”大規模分子系に対する相対論的分子理論の開発”, 特定領域「実在系の分子理論」最終業績報告会, 東京, 2010 年 3 月.

中嶋隆人, ”次世代分子理論の開発と展開”, 第十回 PC クラスタシンポジウム, 東京, 2010 年 12 月.

T. Nakajima, “Large-Scale Two-Component Relativistic Molecular Theory”, Pacificchem2010, Hawaii, Dec. 2010.