

課題名(タイトル):

メモリ分割並列化された時間依存密度汎関数理論計算プログラムの開発

利用者氏名:

○神谷 宗明

理研における所属研究室名:

計算科学研究センター量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
超分子や生体分子のような数千から数万の原子で構成される大規模分子の化学反応性と電子物性の第一原理量子化学計算による予測は、創薬とナノ材料設計において重要な役割を果たす。例えば、タンパク質の光機能の理解においては、タンパク質に含まれる色素自体の光機能性のみならず、多くの場合、色素の励起状態と周囲のアミノ酸との間の分子間相互作用も重要となる。したがって、これらの大きな分子の励起状態を高精度で計算することができるアルゴリズムが求められている。

時間依存密度汎関数理論(TDDFT)は、その妥当なコストと比較的高い精度のために励起状態を計算するための一般的な方法論になりつつある。この方法では繰り返しアルゴリズムを使えば基底状態の計算と同等のスケールで励起状態等の計算ができるが、分子サイズの増大に従って、これらの配列のメモリ使用量は基底関数の数の二乗で飛躍的に増加する。そのため、数万原子にも及ぶ大規模な分子系の励起状態を計算するためには、これらの配列のメモリ分割化が必要不可欠である。

そこで、これまで開発してきたメモリー分割並列化された TDDFT のプログラムに対して、多くの状態を同時に考慮した大規模な非断熱励起状態分子動力学シミュレーション計算への準備として、TDDFT/TDA 法に対して非断熱カップリング計算プログラムの実装を行い、NTChem プログラムパッケージの整備を行った。

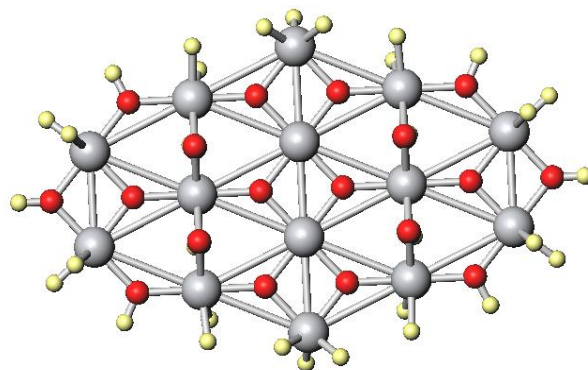
2. 具体的な利用内容、計算方法

これまで開発してきた TDDFT 励起エネルギー、励起エネルギー勾配、励起状態間の非断熱カップリング法を、実用的な系へ適用を目的として、酸化チタン表面におけるグリシン分子の分解の系の計算を行った。酸化チタン表面のモデルとしては、表面モデルの端を普通の水素で止めると、電子が多すぎたり少なすぎたりする状態となってしまう、結

果としてその水素に関する軌道が HOMO-LUMO 近傍に出てきてしまう。そこで本研究では擬水素により末端をとめる方法により表面をモデル化した。すべての計算において、基底関数には def2-SVP を汎関数には PBE0 を用いた。

3. 結果

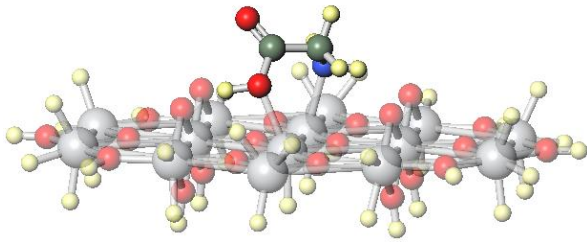
まず、酸化チタン表面のモデル化を行った。ルチル型 TiO₂ 構造においては、Ti⁴⁺イオンが 6 配位であり、O²⁻イオンが 3 配位している。そして各 Ti が 4 つの価電子を 6 つの酸素と共有し各金属-酸素結合に対して 2/3 の電子を提供している、一方、平面構造のため、各 O は 2 つの電子を非共有電子対として保持し、それにより各 Ti-O 結合に対して 4/3 の電子を提供している。このことより、クラスターを正しく飽和させるために、各 Ti の配位不飽和部分に 4/3 の電子をもった擬水素を、各 O の配位不飽和部分に 2/3 の電子をもった擬水素を末端に置くことにした。励起状態計算ができるようになるべく小さなモデルとして、以下のようなモデルを考えた。酸化チタン部分は結晶構造のまま固定し、擬水素のみを構造最適化した結果下のような構造を得ることができた。この表面モデルの HOMO-LUMO ギャップは 2.19eV であり、



実際のバンドギャップに近い値を出すことができた。

次にグリシン分子の吸着構造を求めるために、グリシン分子を表面モデルにおいて、表面モデルの座標は固定したまま、グリシン分子の構造最適化をおこなうことで、吸着構造を求めた。

求めた構造の一つを下図に示す。



表面のチタン原子だけでなく、酸素とも水素原子をとおして相互作用し、大きな吸着エネルギーを得ていることが分かった。

他の構造との比較やより構造緩和した構造を求めることで、電子状態をより解析したうえで、TDDFT による励起状態エネルギーの解析、反応の計算を行っていく予定である。

5. 今後の計画・展望

今後は引き続き計算を行い開発した TDDFT により励起状態を通した反応を明らかにしていく予定である。

さらに、非断熱カップリング計算のプログラムと解析的励起エネルギー勾配の計算、非断熱励起状態分子動力学法のプログラムを組み合わせることにより、これまで計算することが難しかった多数の励起状態間を考慮する励起状態間の非断熱遷移を含む非断熱ダイナミクスの研究を進めていく予定である。