

| | | |
|--|---|--|
| 演 題 | 階層化FMO法に基づく CIS エンジンの開発 (1P02) | |
| 発 表 者 (所 属) | 望月祐志 ^{1,2} 、中野達也 ³ 、小池上繁 ¹ 、甘利真司 ² 、瀬川勝智 ³ 、北浦和夫 ⁴ (アドバンスソフト ¹ 、東大生産研 ² 、衛生研 ³ 、産総研 ⁴) | |
| 連 絡 先 | 153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学 国際・産学共同研究センター (fullmoon@fsis.iis.u-tokyo.ac.jp) | |
| キ ー ワ ー ド | 1 電子励起、励起状態、配置間相互作用、積分変換、フラグメント分子軌道法 | |
| 開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど | <ul style="list-style-type: none"> ・ フラグメント分子軌道法プログラム ABINIT-MP の機能拡張 ・ 1 電子励起状態の計算 ・ 生体分子のスペクトル解析、物性量の評価 | |
| 環 境 | 適 応 機 種 名 | PC から大型計算機まで (開発環境は、Pentium-4/RedHat) |
| | O S 名 | Linux/Unix |
| | ソ ー ス 言 語 | Fortran (Pentium 系環境では IFC でのコンパイルが望ましい) |
| | 周 辺 機 器 | |
| 流 通 形 態 (右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い) | <ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ○その他 | <p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p> 文部科学省 IT プログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発 (FSIS)」の成果物として公開される予定 |
| | | ・未定 |

((はじめに)) 私達のグループでは、フラグメント分子軌道(FMO)法に基づき、効率の高い並列処理によって、タンパク質や核酸等の巨大生体分子の実時間計算を可能とする ABINIT-MP コード[2]を開発してきている。HF と HF-gradient(MD)の機能に加え、最近、水素結合や van der Waals 相互作用を定量的に記述出来る MP2 計算を、独自の積分変換アルゴリズムに基づいて実装[3]し、総関数で 1 万以上、原子数で数千の大規模系を PC クラスタによって実用時間内で処理出来る[4]ことを、春の本学会で口頭報告している。今回のポスターでは、MP2 の変換アルゴリズムを翻案して開発した CIS 計算エンジンを、階層化 FMO スキーム[5]と連携させて ABINIT-MP に導入したことを報告したい。

((CIS と階層化 FMO)) CIS は励起エネルギーを 1 ~ 2eV 程度は過大評価するが、広範囲の励起エネルギー領域を探索することの出来る方法で、Gaussian[6]をはじめとして多くのプログラムに導入されている。最近では、より定量的な結果を与える TD-DFT の方がよく使われているが、計算結果が関数に依存することには注意が要る。特に、大型分子・凝集系では TD-DFT では励起エネルギーが過小評価されるために“虚偽の励起状態”が多発し易い[7]、電荷移動型の励起状態を正しく評価出来ない[8]、

ことは深刻であり、信頼性が最も高いとされる B3LYP でも生体分子の適用については安全とは言えない。こうした“不確かさ”を避けるため、私たちは CIS を選択し、励起エネルギーの過大評価に対する相関補正としては“励起状態への MP2”と位置付けられる CIS(D)[9]を使う方針を取ることにした。

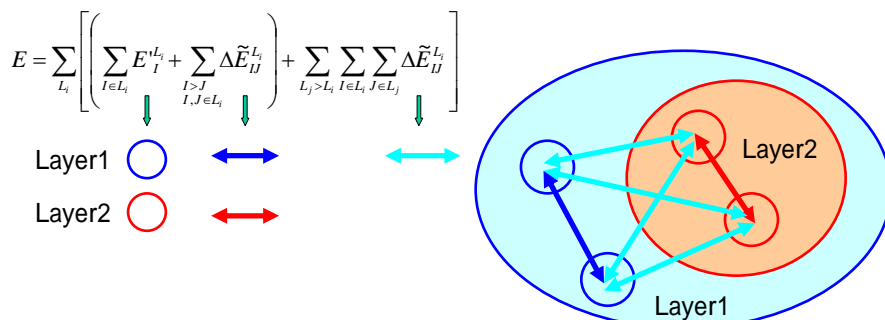
それでは、CIS を FMO と組合せて使うにはどうすればいいのだろうか。MP2 の場合は HF と同様に、計算対象の全系に関するモノマーとダイマーの相関エネルギーを個別に求め、最後に FMO の総和式に従って合算した[3,4]。しかし、励起エネルギーの場合はそうはいかない。そこで、階層化 FMO[5]によって“励起エネルギーを評価したい興味領域”に CIS 計算を適用する。下図では、階層 2 が“CIS 領域”にあたり、階層 1 が“HF 領域”に相当する。ここで、階層 2 に対して階層 1 が与える“環境”は量子論的にきちんと考慮されていることは重要である。具体的には、励起エネルギーの水和シフトなどを計算する際、(a)溶質分子のみ、(b)溶質分子と第一水和圏の水分子・・・などを階層 2 にし、残りの水分子を階層 1 にすることが考えられる。タンパク質中に埋め込まれたクロロフィル等の計算も、同様に行える。

((CIS エンジン)) CIS 計算では、 (ia,jb) と (ij,ab) の変換積分のリストが必要になるが、文献[10]に従い、 $3/4$ 変換された (ia,js) と (ij,as) の寄与をベクトルに直に加算するように、MP2 でのループを翻案しており、並列化は s インデックスについてなされる。豊かなコアが提供されるなら、CIS ハミルトニアンを露に作り、積分変換の繰り返しを避けた高速計算が可能である。また、Fock 的な作業行列をつくるやり方[11]は、予稿執筆時に実装中である。機能としては、1 重項と 3 重項の同時求解、振動子強度の評価、励起状態の特性解析が出来る。ポスターでは、FMO-CIS による水和シフトの計算結果事例を示す。

((CIS(D)エンジン)) Head-Gordon らにより提案された CIS(D)[9]は、近似的な結合クラスター応答法にあたり、励起エネルギーの誤差を 0.5eV 程度にまで低減して TD-DFT に迫る定量性を与える。変換積分のテンソル型縮約操作が MP2 に比してかなり複雑ではあるが、計算コストは同じく N^{**5} で済む。現在、並列・ファイルレスに CIS(D)の処理が出来る再定式化とアルゴリズムを検討している。

((謝辞)) 本研究は、文部科学省 IT プログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」[12]において実施されている。また、日頃ご議論いただいている田中皓氏(北大)、長嶋雲兵氏(産総研)に感謝する。

((文献)) [1] Kitaura et al., Chem.Phys.Lett., 313 (1999) 701. [2] Nakano et al, Chem.Phys.Lett., 351 (2002) 475. [3] Mochizuki et al., Theor.Chem.Acc., in press. [4] Mochizuki et al., Chem.Phys.Lett., in press. [5] Fedorov et al., submitted for publication. [6] <http://www.gaussian.com> [7] Bernasconi et al., J.Chem.Phys., 119 (2003) 12417. [8] Dreuw et al., J.Chem.Phys., 119 (2003) 2943. [9] Head-Gordon et al., Chem.Phys.Lett., 219 (1994) 21. [10] Mochizuki et al., Theor.Chim.Acta, 93 (1996) 211. [11] Maurice et al., Int.J.Quant.Chem., 29 (1995) 361. [12] <http://www.fsis.iis.u-tokyo.ac.jp> [13] Fedorov et al., J.Chem.Phys., 120 (2004) 6832.



(階層化された FMO スキーム : 3 体展開[13]への拡張も直截に出来る)