

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」  
平成 19 年度採択研究代表者

青木 百合子

九州大学大学院総合理工学研究院・教授

大規模系への超高精度  $O(N)$  演算法とナノ・バイオ材料設計

## 1. 研究実施の概要

大規模系の電子状態を、電子相関効果を含めて効率よく高精度で演算する量子化学的計算手法—Elongation 法—を開発している。本方法の計算効率、今後の開発効率に大きな影響を及ぼすため、技術的な改善を優先的に早期に取り掛かることが平成 19 年度 11 月以降の当初の計画であった。高速化法のひとつとして SCF 法の過程で用いる原子軌道(AO)基底の数を一定に抑える AO カットオフ法を導入しているが、これを2電子積分にも有効に利用するため、Quantum Fast Multipole Method (QFMM) と結び付け、最後に計算する全エネルギーの計算負荷を下げる技術的な工夫を行っている。一方、各ユニットに局在化した領域軌道を作成している本方法の特徴を活かし、 $10^5\sim 6$ もの演算時間を要する電子相関効果の計算を  $10^{1\sim 2}$ で行う手法を開発する。そのひとつとして Local Møller–Plesset second-order (Local MP2) 法の導入を開始した。これらの方法が、水クラスターや共役高分子に適用し、従来の前回に対する MP2法と比較を行い、計算精度が十分保たれていることを確認した。一方、Hartree-Fock 法のレベルで、ラダー系、ナノチューブ、有限の 2 次元的なシリコン表面などのより非局在化したナノ系に対しても高精度に適用可能かどうかを、一部のモデル系に対して検討した。まだ簡単なモデル系に対して確認した程度であるが、方法論的には見通しをつけることができた。より体系的にプログラム整備を行い、並列環境下においてさらなる高速化を図り、本ソフトウェアの適用性の一般化を行うことが今後の課題である。なお、研究員の採用はまだ行っていないため、海外協力研究者と共同研究の段階である。

## 2. 研究実施内容

### ・2 電子積分カットオフ法

本方法では、領域局在化軌道(RLMO)を基底として固有値問題を解いているため、相互作用

に関係する部分のみの小行列の対角化問題の繰り返しで全系の正確な電子状態を求めることができる。ただし、RLMO 基底の Fock 行列に含まれる原子軌道(AO)基底 Fock 行列において RLMO 係数がゼロの部分削除できるが(AO カットオフ法)、相互作用部分に関する AO 基底 Fock 行列を作成するときに、全系の二電子積分を用いていたのでは計算時間の削減に結びつかない。よって、相互作用に関係しない部分からの相互作用部分への AO 基底 Fock 行列へ寄与している二電子積分を効率よく高精度に評価する必要が出てくる。そこで、AO カットオフ法を QFMM 法と結びつけることにより Fock 行列演算部において高速化を行い、すでに  $O(N)$ 計算を達成している SCF 部分のみならず、全エネルギー演算部も  $O(N)$ 計算が可能となる方法論の構築をおこなった。H<sub>2</sub>O クラスタなどの簡単なモデル系や  $\alpha$  -ヘリックスポリグリシンなどでテスト計算を行い、良好な結果が得られることを確認した段階である。

QFMM-AO カットオフ法をまず GAMESS-Elongation 法に組み込み、精度を落とさないで二電子積分カットオフが可能となるアルゴリズムを構築し、ポリグリシンをモデル高分子として、計算速度と計算精度の検証を行った。例として、C5conformer ポリグリシンにおいて、出発クラスタを 20units、Frozen 部分を 15units とし、15units を一つのフラグメントとして順次付加させていった場合の Step CPU time を、HF/QFMM, ELG/QFMM, CUTOFF-ELG/QFMM に対して比較する (Fig.1)。さらに、最も誤差が大きくなる  $\alpha$  -ヘリックスポリグリシンにおいて出発クラスタを 20units、Frozen 部分を 4units とし、4units を一つのフラグメントとして CUTOFF-Elongation 法によって順次付加させていった場合の、全系の従来法による全エネルギーとの誤差を Fig. 2 に示す。ユニットごとの誤差は  $10^{-6}$ au (6-31G)  $\sim 10^{-7}$ au (STO-3G) で、1 原子あたり  $10^{-7}$ au(6-31G) /atom  $\sim 10^{-8}$ au (STO-3G)/atom を達成していることが確認できた。

Comparison between HF QFMM ELG QFMM and CUT QFMM methods (STO-3G)

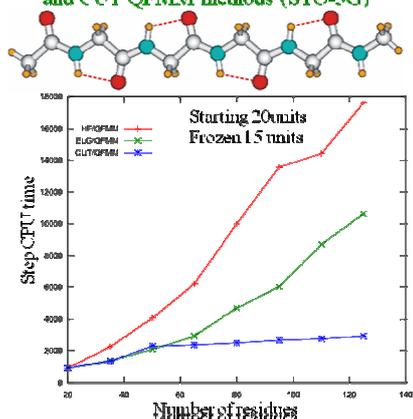


Fig. 1

Elongation cutoff: Error in energy

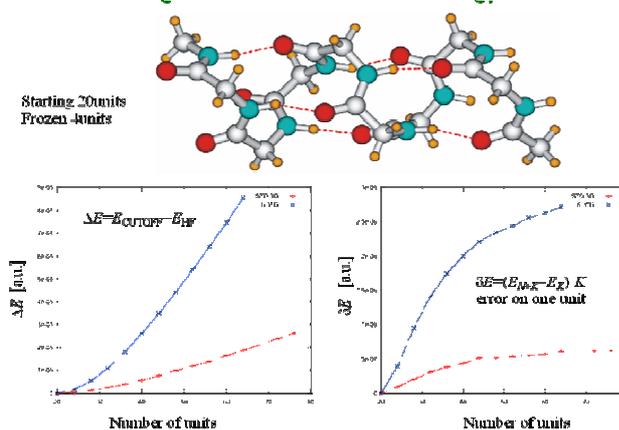


Fig. 2

### •Local MP2 法の導入

電子相関は近距離相互作用であるにもかかわらず、従来の方法では全系をまともに扱うために  $N^5$  も必要とする膨大な計算時間の殆どが無駄となっているのが実情である。これを回避するために、Elongation 法に Local MP2 法を組み込んだ ELG-LMP2 法のための定式化とプログラミングを

行い、H<sub>2</sub>O クラスタや共役系高分子に適用し、その信頼性と計算効率をチェックした。

Fig. 3 は計算効率の一例を示したものであるが、従来の MP2 法(黒のカーブ)は、含まれる水分子数とともに急速に計算時間を要するのに対し、ELG-LMP2 法では狭い領域の相関効果を考慮に入れた small correlation domains および広い領域を扱った extended correlation domain 両方とも、従来法に比べて

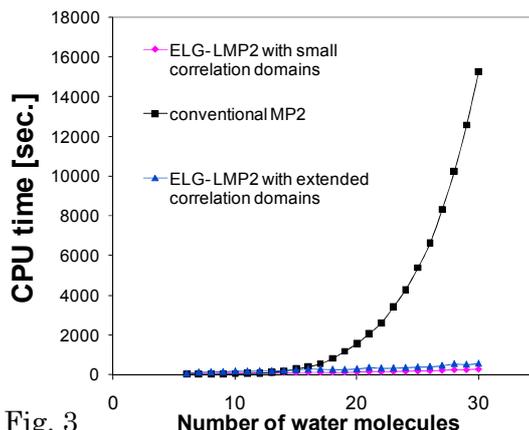


Fig. 3

極めて計算効率が良いことがわかる。extended correlation domains による ELG-LMP2 の MP2 に対する評価率(ELG-LMP2/MP2)はほぼ 100.000%と完全であったが、small correlation domains による ELG-LMP2 ですら99.98%であったため(Fig. 4)、これについて従来の MP2 全エネルギーと比較したところ、誤差は  $10^{-7}$  a.u./atom であった(Fig. 5)。

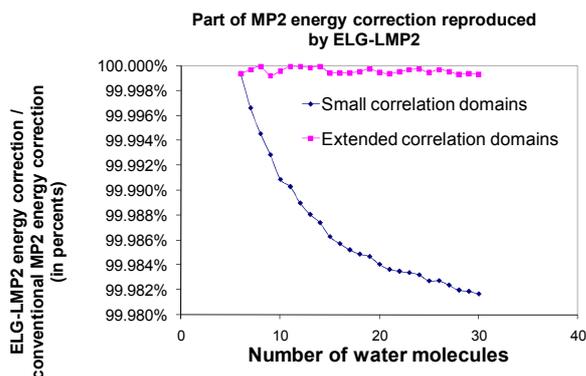


Fig. 4

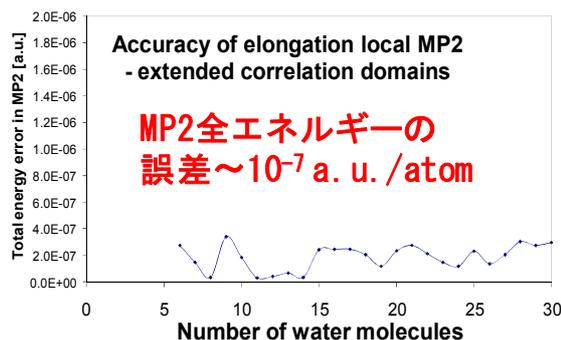


Fig. 5

### ・大規模系への適用

共役高分子のラダー系、カーボンナノチューブ(CNT)、有限の2次元的なシリコン表面などの $\pi$ 電子や $\sigma$ 電子の広がったナノ系に対してElongation法を適用するとともに非線形光学(NLO)特性を計算し、その適用性と問題点を確認した。さらにラジカルがエレクトロニクスに大きな影響を及ぼすソリトン系やスピン分極系への適用を試みるとともに、高スピン系とそのNLO特性との関連について理論的設計を行っているところである。

共役高分子のラダー系にCUTOFF-Elongation法を適用した場合、全エネルギーにおける、従来法による全系計算との誤差は $10^{-8}$ au/全系、 $10^{-10}$ au/atomを達成し、精度の高いNLO特性が得られていることを確認している。一方、ナノチューブ系に対してであるが、ホウ素(B)や窒素(N)から成るナノチューブあるいはCNTにおいてBやNが一部含まれる系においては、精度を落とすことなく計算可能であるが、カーボンのみからなるCNTにおいては、 $10^{-4}$ au/全系、 $10^{-6}$ au/atomと、2桁ほど落ちてしまうことがわかった。BNナノチューブにおいては、領域局在化軌道におけるA領

域とB領域の境界がB-N結合にあり、結合電子がN側に偏っているのに対し、CNTにおいては、 $\pi$ 電子系がチューブ全体に均一に非局在化している。よってCNTを輪切りに切断する面と交わる多くのC-C結合上で、軌道局在化のためにA領域とB領域に分子軌道を分ける必要が生じる。その際に、結合部の電子対をどちら側にも含むか任意性が出てくることが局在化を困難にしていると考えられる。この点は今後の現在技術的な改良を検討しているところである。

Table 1 Error per atom introduced by the elongation method for hydrogenated (4,4) BN nanotubes.

Number of units	Number of atoms	$\Delta E_{\text{elg}}/\text{atom}$	$\Delta E_{\text{cutoff}}/\text{atom}$
6	208	0.000E+00	
7	240	9.667E-11	
8	272	1.625E-10	
9	304	2.158E-10	
10	336	2.595E-10	
11	368	2.967E-10	
12	400	3.278E-10	
13	432	3.565E-10	1.171E-09
14	464	3.797E-10	7.236E-10
15	496	3.970E-10	7.169E-10
16	528	3.716E-10	7.129E-10
17	560	3.905E-10	7.127E-10
18	592	4.105E-10	7.145E-10

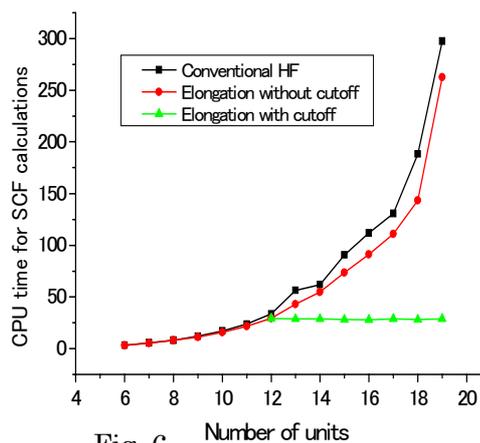


Fig. 6

### 3. 研究実施体制

#### (1) 「青木」グループ

① 研究分担グループ長: 青木 百合子 (九州大学 教授)

#### ② 研究項目

1. 全エネルギー計算の高速化      ・ 電子積分カットオフ法
2. 電子相関効果の導入            ・ Local MP2法の導入
3. 機能設計解析法の導入          ・ エレクトロニクス物質設計