

「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院エネルギー物質科学部門・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

物質の機能をマイクロな次元で明らかにし、現実の分子設計に役立てるために、大規模系を超高速度かつ高精度に計算できる汎用性の高いソフトウェア開発を行うことがねらいである。そこで、提案者のグループで高分子の電子状態計算のために開発してきた超高精度オーダー  $N$  ( $O(N)$ ) 計算方法—高分子の理論的重合(Elongation)法—を一般化し、高分子だけでなく三次元的なバルクな系にも適用できる方法に発展させた。逐次的にユニットを付加させる本方法を、精度を落とさず三次元に拡張し、かつ全エネルギー計算を  $O(N)$  の効率で実現するという、本プロジェクトの一番根幹となる課題の基本的な部分を確立した。この新しい三次元系のための Generalized Elongation 法をベースとして、膨大な電子積分の計算を効率よく行うための原子軌道(AO)-CUT 法やそれに代わる高速な積分計算法、また領域局在化分子軌道(RLMO)の特徴を生かした高速化法を導入した。一方、今まで開発してきた AO-CUT 法、構造最適化法、電子相関効果導入のための MP2 法などは一次元系を仮定しているため、3D-Generalized Elongation 法に基づいてプログラムを組み直す作業を行うとともに、機能設計のためのエネルギーバンド抽出法や励起状態計算法の導入などを開始した。

## 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

### 1. 全エネルギー計算の高速化

全エネルギー計算の高速化については、今迄とは全く異なるロジックによる超効率的 AO カットオフ法を新たに開発し、全二電子積分を必要とする全エネルギーの計算部も含めて既に  $O(N)$  を達成できることを確認した。本方法では、Active RLMO 軌道係数の Tail がゼロになる Frozen 部、つまり Active density がゼロとなる部分においては全エネルギーへの寄与がないため、最初から計算しないというシンプルな考えに基づき一次元系用の AO-CUT 法を導入することなく高速化を実現した。これまでは高速積分の手法として SCF 法の過程で用いる基底の数を一定に抑える Quantum Fast Multipole Method (QFMM) と結び付けた AO カットオフ法を導入してきた<sup>11)</sup>。しかし、本方法ならではの領域局在化軌道(RLMO)の特性を用いた新しい高速積分法を導入するこ

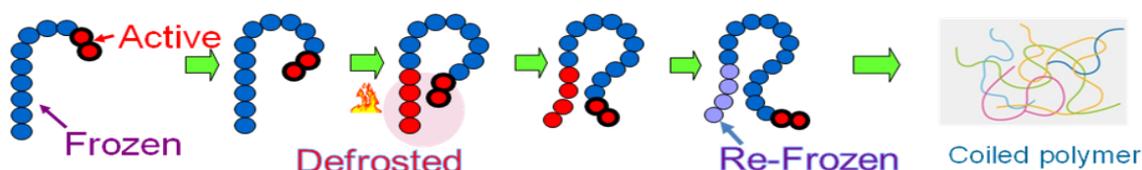
とにより、従来の AO カットオフ法および当初の予定であった Fock 行列の再利用法も不要となった。加えて、SCF 計算においては、各伸長ステップにおいてひとつ前のステップでの電子状態が既に分かっているため、既存の情報を有効利用した最良の Initial Guess を用いる方法の開発に成功し、さらなる高速化が得られた。また、SCF の高速収束法である Second order SCF 法や DIIS アルゴリズムを、Active RLMO のみを基底に局所的に適用するアルゴリズムを開発して組み込み、益々の高速化を達成することができた。その他、各サブルーチンの技術的アルゴリズムの改良を行い、旧 Elongation 法に比べて計算効率が大幅に改善された。

## 2. 二次元・三次元系への応用

当初の研究項目2. 二次元・三次元系への応用(ただし階層的 Elongation 法以外)については当初3ヵ年計画であったが、申請時のアイデアが問題なく適用できることが直ちに確認できたため、開始して3ヶ月以内にはほぼ基盤を構築することができた。

この状況を踏まえると、それまで開発してきた一次元系を仮定したプログラムを中止し、今回新しく開発した三次元系への Generalized Elongation 法に移行して、これを基盤に今後の全ての開発を進める方がよいと考え、来年度からは研究項目の「1. 全エネルギー計算への応用」と「2. 二次元・三次元系の高速化」の順番を入れ換える。

Generalized Elongation 法の概念を以下に模式的に示している。



一次元鎖が折れ曲がり、反応末端の Active 部分(末端部の赤○部分)が、既に一度 Frozen した部分に再接近した場合、Frozen されている領域局在化軌道を解凍して(青→赤)反応末端との相互作用に参加させる必要がでてくる。よって領域局在化軌道(RLMO)基底の固有値問題においては末端部の赤○部分に RLMO 係数が寄与している他の部分からの RLMO をすべて含めることになる。その結果、絡み合い系の高分子を高分子鎖に沿って一次的に伸長しても、自動的に必要な相互作用を拾いながら、また不必要な相互作用を捨てながら電子状態を合成していくので、必要最低限の相互作用評価だけで全系計算と同じ結果を得ることができる。

モデル系として、二次元に配列した水クラスター 100 個をジグザグに、あるいは中心から外側に向けて伸長した場合の、従来法との誤差を種々の相互作用半径(IR)に対して調べたところ、たとえ考慮に入れる相互作用半径を 20au と長くとっても、固有値問題に取り入れる RLMO は水分子 9 個相当分だけで、Error $\sim 10^{-7}$ au/ユニットと非常に高い精度で二次元系の計算が可能となった。さらに、分子性結晶への応用として POM 結晶を三次元的に伸長した場合も新しい方法で計算可能となった。その他、二次元的にサークルを作ったモデル水クラスターにおいて、相互作用が新たに生じた場合に、一度 Frozen した領域を無視してそのまま解いた場合と、きちんと解凍して相互作用に含めた場合の誤差の違いを検討し、Generalized Elongation 法では精度を落とさず計算可能であることを示した。これをさらに三次元的に配列した水クラスターの安定化エネルギーを従来

法によるダイレクト計算のものと比較し、良好な一致を得ることができた。一方、化学結合系にも利用可能となるよう発展させ、サイクリックに巻いたペプチドモデル(Argifin)に適用し、このような小さな系で相互作用が戻ってくる系においても、従来法との誤差は  $10^{-7}$  au/atom であることを確認した。

### 3. 並列化プログラミングと大規模計算

常に並列計算を行うことを前提とし、GAMESS が並列処理でプログラムされているサブルーチンは同様に Elongation 部でも並列によるプログラム開発を行っている。作業の効率化を図るため、階層的方法については Generalized Elongation 法が最終的に完成した段階で開発に取り掛かる予定である。

### 4. 電子相関効果の導入

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、 $N^{5\sim6}$ もの演算時間を要する電子相関効果の計算も  $O(N)$ で行う手法を開発することが課題であり、そのひとつとして Local Møller-Plesset second-order (Local MP2)法を旧 Elongation 法に導入し、精度と効率の良さを証明した。しかし上記同様、三次元系のための Generalized Elongation 法を開発しているため、今後は Generalized Elongation 法をベースに発展させることになる。一方、Elongation 法と結びつける前に、対象とする系において、紫外可視吸収スペクトルに重要な色中心とそれ以外の部分の二つの領域に分けた RLMO を作成し、色中心側の RLMO を基底として Single-excitation Configuration Interaction (SCI)法、Time-dependent Hartree-Fock (TDHF)法を導入することには成功し、大きな有機分子に適用し公表している<sup>8)</sup>。別のアプローチとして、半経験的分子軌道法レベルではあるが、Elongation 法により得られた RLMO を基底として、色中心の部分の RLMO のみを取り出して SCI 法により励起状態を計算するプログラムも開発した。ポリアセチレンやポリエチレンなどの高分子と色中心となる有機分子をドッキングさせた系に適用し、従来法との比較において良好な結果が得られている<sup>5)</sup>。さらに Elongation 法により得られた振動子強度を統計的に処理することにより実験的に得られる吸収スペクトルデータを再現する試みも行っている<sup>6)</sup>。

### 5. 構造最適化と遷移状態解析

GAMESS-Elongation 法において構造最適化のための RLMO 基底のエネルギー勾配法を導入した。簡単なモデル系とペプチド系に応用しただけであるが、他の複雑系あるいは逆に最適化の困難な直線分子等に応用して、動作確認を行っている段階である。しかし、GAMESS そのものに高度な最適化のテクニックが導入されていないことから、他の Gaussian などの洗練されたソフトに比べて多くの計算時間を要し、しかも最適化構造に到達しない事態が頻繁に起こるため、GAMESS に依存しない独立したプログラムに向けて開発を始めている。

### 6. 機能設計解析法の導入

エレクトロニクス物質設計については、物質の電気伝導性を解析するためのエネルギーバンド構造がしばしば重要な情報源になるため、有限系から無限系のバンド構造を抽出するための方法論を開発しプログラム化した。<sup>1,13,14)</sup> 有限系の計算として Elongation 法を利用した手法に発展さ

せているところである。また、導電体を設計する上で常に問題となるエネルギーバンドと構造転移の関係、つまりパイエルス不安定性を効率よく評価する必要があるため、将来 Elongation 法と結びつけることを念頭に、簡便で信頼性の高いパイエルス不安定性評価方法を開発している<sup>2)</sup>。

フォトニクス物質設計として、凝集系の非線形光学(NLO)特性を効率よく計算し、大きなNLO特性を有する化合物を予測することが重要な課題のひとつである。そのためにFinite Field法を組み込んだElongation法により、種々の高分子やナノチューブなどに適用し、本方法の有効性を検証した<sup>7,10,12)</sup>。また、種々の金属を導入することにより大きな超分極率を示す化合物の探索も並行して行っている<sup>3,4,9)</sup>。

H20 年度の結果としては、本プロジェクトの一番の根幹でしかも一番難解な課題であった“三次元系への展開と有限基底による全エネルギー計算の  $O(N)$ 達成”を当初の見込みに比べて各段に早く解決することができた。対象とする系が三次元であっても高精度を保ったままで高速化を実現している。よって今後は電子相関効果の導入や動力学との結合など重要な課題が残されているが、今回開発した一般的なプログラムを基盤として早く取り組むことができると期待できる。一方で、実装元のプログラムである GAMES の性能に依存する部分が多々あるため、ユーザーフレンドリーなソフト開発を行なうという立場から、今後は独立したプログラムとして本方法の性能を最大に引き出すための技術開発が必要と考えている。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「九州大学」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

- ・2電子積分カットオフ法
- ・Fock行列の再利用法
- ・RLMO 基底全エネルギー計算

##### 2. 二次元・三次元系への応用

- ・Generalized elongation 法
- ・Multiplicative scheme
- ・階層的Elongation法と並列化

##### 3. 並列化プログラミングと大規模計算

- ・独立した2電子積分計算
- ・高速化2電子積分計算法
- ・プログラム全体の並列化

##### 4. 電子相関効果の導入

- Local MP2法の導入
- RLMO基底のCI、TD法の導入
- スペクトル解析

#### 5. 構造最適化と遷移状態解析

- 構造最適化法

#### 6. 機能設計解析法の導入

- エレクトロニクス物質設計
- フォトニクス物質設計
- ナノマグネティクス物質設計

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表 (原著論文)

1. Pomogaeva, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
Band structure built from oligomer calculations,  
J. Chem. Phys., 128, 074109 1-7 (2008).
2. M. Miura, Y. Orimoto, and Y. Aoki,  
Efficient analytical approach for predicting the Peierls distortion in molecular crystals,  
Phys. Rev. B, 77(16), 165105 1-12 (2008).
3. F. Ma, Z. -R. Li, H. -L. Xu, Z. -J. Li, Z. -S. Li, Y. Aoki, and F. L. Gu,  
Lithium Salt Electride with an Excess Electron Pair --- A Class of Nonlinear Optical  
Molecules for Extraordinary First Hyperpolarizability,  
J. Phys. Chem. A, 112(45), 11462-11467 (2008).
4. F. -F. Wang, Z. -R. Li, D. Wu, B. -Q. Wang, Z. -J. Li, W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu,  
and Y. Aoki,  
Structures and Considerable Static First Hyperpolarizabilities: New Organic Alkalides  
(M<sup>+</sup>@n<sup>6</sup>adz)M<sup>-</sup> (M, M' = Li, Na, K; n = 2, 3) with Cation Inside and Anion Outside of the  
Cage Complexants,  
J. Phys. Chem. B, 112(4), 1090-1094 (2008).
5. V. Pomogaev, F. L. Gu, A. Pomogaeva, and Y. Aoki,  
Elongation Method for Calculating Excited States of Aromatic Molecules Embedded in  
Polymers,  
Int. J. Quantum Chem., 109(6), 1328-1340 (2009).
6. V. Pomogaev, Y. Aoki, and A. Pomogaeva,  
Absorption spectra of estradiol and tryptophan constructed by the statistical and elongation  
methods,  
J. Phys. Chem. A., 113(8), 1429-1433 (2009).

7. G. -T. Yu, W. Chen, F. L. Gu, Y. Orimoto, and Y. Aoki,  
Theoretical Study on Static (Hyper)polarizabilities for Polyimide by the Elongation Finite-Field Method,  
Mol. Phys., 107(1), 81-87 (2009).
8. M. Miura and Y. Aoki,  
Ab initio theory for treating local electron excitations in molecules and its performance for computing optical properties,  
J. Comput. Chem., (Published Online: Mar 5 2009 8:22AM, DOI: 10.1002/jcc.21206).
9. H. -L. Xu, F. -F. Wang, Z. -R. Li, B. -Q. Wang, D. Wu, W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
The Nitrogen Edge-Doped Effect on the Static First Hyperpolarizability of the Supershort Single-Walled Carbon Nanotube,  
J. Comput. Chem., (in press).
10. W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
Investigation on the Electronic Structures and Nonlinear Optical Properties of Pristine Boron Nitride and BN/C Heterostructured Single-Wall Nanotubes by the Elongation Method,  
J. Phys. Chem. C, (in press).
11. J. Korchowicz, J. Lewandowski, M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
Elongation Cutoff Technique Armed with Quantum Fast Multipole Method for Linear Scaling,  
J. Comput. Chem., (in press).
12. W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
Investigation on Nonlinear Optical Properties of Ladder-structure Polydiacetylenes Derivatives by Using the Elongation Finite-Field Method,  
Chem. Phys. Lett., (in press).
13. A. Pomogaeva, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki,  
Electronic Structures and Nonlinear Optical Properties of Supramolecular Associations of Benzo-2,1,3-Chalcogendiazoles by the Elongation Method,  
Theor. Chem. Acc., (in press).
14. A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki,  
Band Structures Built by the Elongation Method,  
J. Chem. Phys., (in press).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)