

「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

物質の機能をミ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プロジェクト全体のねらいである。H21 年度は、昨年度に引き続き、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 計算方法—Elongation 法—を一般化し、高分子だけでなく二次元・三次元系にも適用できる 3D-Elongation 法に発展させることが主な目的であった。本方法は、反応スポットに必要な領域局在化分子軌道(RLMO)を自動的に検出して局所的に固有値問題を解き、新たな Frozen 軌道に随時置き換えていく方法を繰り返すもので、本手法の基盤部分は H20 年度に構築できていた。H21 年度はこれを様々な系に適用することによりその信頼性の確認を行い、問題に遭遇すると方法論および技術改良を重ねることにより適用性を広げていった。応用のひとつとして絡み合いタンパク質であるインスリンに適用し、全系計算に対する従来法との誤差が $\sim 10^{-6\sim 7}$ au/atom という良好な結果が得られている。系の中で強く分極している場合、つまり局所的に正電荷および負電荷をもつ系に対しても、閾値を厳しく設定することにより Active 領域を大きくとれば、中性の場合と同等の精度が得られることも確認している。一方、本手法の過程で得られる RLMO を基底とした Local MP2 法や Local CI 法の基礎方法論を構築し、3D-Elongation 法に組み込みつつある。さらにナノ材料系への機能設計が可能となるように、 π 非局在化系など系全体に軌道が広がっている電子状態を有する系に対しても、局在化が困難な軌道を選択的に Active 軌道に取り入れることにより、全エネルギーの誤差を 2 桁ほど改善することが出来たことは大きな進歩であった。本手法を 3D-Elongation 法に取り入れることにより、ナノ材料系への展開に大きな期待がもてる。機能物性解析の一環としては、導電性評価のためのエネルギーバンド構造抽出法や重原子を含む系に対する相対論効果を導入し、種々の系に対して本手法の計算精度の検証を行った。また、磁性評価のための開殻系への計算アルゴリズムやエネルギー勾配法も現

在開発を進めている。

§ 2. 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(九州大学大学院、教授)

② 研究項目

- 二次元・三次元系への応用
- 全エネルギー計算の高速化
- 並列化プログラミングと大規模計算
 - ・高速化2電子積分計算法
- 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
- 構造最適化と遷移状態解析
 - ・構造最適化法
- 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
- ダイナミクスとの結合
 - ・分子動力学との結合
- ナノ・バイオ系への応用

(2)「Gu」グループ

① 研究分担グループ長:(華南師範大学、教授)

② 研究項目

新しいサブグループとして立ち上げ、人員配置や計算機環境の整備のため、21年度上半期の青木グループでの研究計画を継続すると共に、以下の項目に重点を置いた研究を展開している。

- 二次元・三次元系への応用
- 全エネルギー計算の高速化
- 並列化プログラミングと大規模計算
 - ・高速化2電子積分計算法

- プログラム全体の並列化
- 電子相関効果の導入
 - Local MP2法の導入
- 構造最適化と遷移状態解析
 - 構造最適化法
- 機能設計解析法の導入
 - フォトニクス物質設計

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1. 二次元・三次元系への応用

本研究の一番の骨子である二次元・三次元系への展開(3D-Elongation 法)は、当初の提案どおりに順調に開発が進み、Linear scaling に向けてさらに開発中である。あらゆる系に適用可能にするためにはプロジェクトを通じた改良が必要である。現在は、水からなる二次元シート、有機分子からなる三次元結晶系、環状ペプチドやインスリンなど絡み合い系にも適用可能であることを確認している。3D-Elongation 法では、Frozen 部分と Active 部分の重なり積分の最大値 $X = \max \langle \cdot_r^{frozen} | \cdot_s^{Active} \rangle$ を定義する。例えば、閾値である $\text{Thrd} = 10^{-5}$ は $X > 10^{-5}$ 以上の相互作用を固有値問題に含め、 $\text{Thrd} = 10^{-8}$ は $X > 10^{-8}$ 以上の相互作用を固有値問題に含めるなら、後者の方がより多くの相互作用を導入するために誤差がかなり小さくなる。インスリンに対する計算ではB領域(Active 部分)を7 ユニットとしているが、この誤差は Active 部分を多くとればとるほどゼロに近づくことが確認できた。さらに、分極することにより電荷をもつインスリンに対しても、B領域を中性の場合に比べて1~2ユニット多く含めることにより、中性の場合とほぼ同等の計算精度(従来法による全エネルギーにおける誤差が $\sim 10^{-7}$ au/atom 程度)を達成できることも確認できた。

2. 全エネルギー計算の高速化

•2電子積分カットオフ法

QFMM 法と結び付けることにより、Hartree-Fock(HF)法レベルおよび密度汎関数(DFT)法のレベルで $O(N)$ が達成できるようになった^{7,18,19)}。これにより $O(N)$ が達成できたが、さらに RLMO を通して寄与がなくなる 2 電子積分を事前にカットする手法を導入した。逆に、QFMM 法なしで $O(N)$ を達成する方法を現在開発中である。

さらに RLMO を通して寄与がなくなる 2 電子積分を事前にカットする手法を導入している。つまり、相互作用を解く Self-Consistent-Field (SCF) 計算の過程では、本方法では RLMO 基底の Fock 行列を対角化する。この RLMO 基底 Fock 行列は系の伸長(サイズ)に伴って増大することなく、Active 部分と付加分子の部分からなる同じサイズの小行列に保たれるため、対角化に要する計算

時間はElongationの最初から最後まで変わることはない。しかし、この小行列に変換する前の原子軌道(AO)基底のFock行列を作成するときに必要な2電子積分の計算が膨大になることが問題であった。そこで、Elongation法では相互作用サイトに局在化したActive軌道の、逆末端(Frozen部)での係数が零、つまり、反応に関与する部分のFock行列への逆末端からの密度行列の寄与は零になることを利用して、2電子積分を計算する前に計算を避けるロジックを組み込むことにより、精度を落とすことなく2電子積分をカットオフ出来るように開発した。Active部への逆末端からの交換積分の寄与はほぼ零となるため、これも閾値以下になると自動的に計算からはずすようにしている。

•Fock行列の再利用法

上記のAO基底のFock行列においては、伸長過程において前ステップにおいて既に計算したFock行列を次の伸長ステップで再度作っているという無駄があったため、既にある情報を利用できるようにしている。しかし最近では、SCFにおいてFock行列を作る際の2電子積分の計算を、繰り返し毎に最初から作り直すDirect SCF法の技術が進み、作成したFock行列をディスクに貯めない手法が主流となっている。ディスクにFock行列を保存するConventionalなSCF法を用いるとき本再利用法は有効となるが、Direct SCF計算の方がむしろ高速演算が可能になってきているため本再利用法は関係なくなる。一方で、既に得られたFock行列をElongationの次のステップのInitial Guessとして再利用することにより、結果に近い解から出発することができ、SCFの収束が極めて速く計算時間の大きな削減につながることを見出し、さらにSCFに関わる演算を高速化することができた。

3. 並列化プログラミングと大規模計算

•プログラム全体の並列化

本プログラムは少なくとも、GAMESSが並列化されているサブルーチンでは本演算部分も並列化している。並列化能率を検証した結果、従来のGAMESSに比べて極めて並列度が高くなっていることを確認している。これは、並列化されていない対角化部分が、本方法ではElongation過程の最初から最後までActive軌道数に対応した小行列の対角化のみで済むため、全体における非並列化部分の占める割合が、従来法に比べて格段に小さくなっていることが原因であることを検証した。独立した2電子積分計算パッケージの開発としては、他の既存のソフトとは無関係に、当グループが最初から構築していく必要があると考えている。しかし他の優れたパッケージからのアウトプットを利用する方法もあるので、開発手法について検討している段階である。

4. 電子相関効果の導入

•Local MP2法の導入

Post Hartree-Fock法のひとつとしてLocal MP2法を開発し組み込みはほぼ終了¹⁷⁾、問題なく稼働できることは、水クラスター、ポリグリシン、Generalized Elongation法による環状ペプチドの計

算に適用して確認している。MP2 領域を考慮する範囲について First Neighbor にするか Second Neighbor にするかを選択肢があるが、計算時間は両者とも従来法に比べて極めて高速で Linear Scaling を実現しており、精度は Second Neighbor の方が、First Neighbor に比べて格段に改良されるため、Second Neighbor Local MP2 の利用が適当と考えている。

Local MP2 法や CI 法において、これまでは、Hartree-Fock 法のレベルで全系計算を行ってから、そのあと得られた RLMO をベースとして電子相関効果を導入していた。しかし、Elongation 法の概念をそのままダイレクトに組み込む方が効率的であるため、系を伸長しながら同時に電子相関効果を含めた電子状態(Hartree-Fock+電子相関効果)を評価する手法も合わせて開発している段階である。

•RLMO 基底の CI,TD 法の導入

post Hartree-Fock 法のひとつとして Local CI 法を開発し、Single CI 法のレベルでは問題なく稼働していることを確認している。ポリエンの末端にクロモファーセンターを付加した系に対して、 10^{-5} eV まで一致する励起エネルギーを得ている。振動子強度についても従来法との一致は良好である^{8,12)}。また、TDHF 法のレベルでも方法論は構築し⁴⁾、ほぼ Linear scaling の計算時間を達成している。現在は、吸収スペクトルにおいてより実験との一致が優れていることで知られている TDDFT 法との結合を行っているところである。

5. 構造最適化と遷移状態解析

構造最適化法については、エネルギー勾配の計算において、Frozen 部の RLMO 部分と、正準軌道部分との整合性が取れていないため、微妙な歪が大きな誤差を生むケースがあることがわかり現在改良中である。遷移構造計算法については構造最適化法が完成したあとに組み込みが可能となる。振動解析については、これから開発に取り掛かる。

6. 機能設計解析法の導入

エレクトロニクス物質設計として、Elongation 法による有限系の計算からエネルギーバンドを抽出する手法を構築した。また、フォトニクス物質設計、Elongation Finite Field(FF)法は完成して、Hartree-Fock(TDHF)法開発中である。一方、相対論効果を含んだ上での、含重金属化合物の(超)分極率の計算が可能となった。

一方、ナノマグネティクス物質設計については磁気的特性を調べるための開殻系の計算を組み込み中である。

•エレクトロニクス物質設計

導電性を調べるために、Elongation 法による有限クラスタ計算からエネルギーバンド構造を抽出する手法を構築し⁹⁾、ポリエチレン、ポリアセチレン、ポルフィリンポリマー²⁾、重原子を含むリボンポリマー³⁾やナノチューブ^{10,11)}などに応用して良好な結果を得ている。他の応用として、電場下での

スピン分極ワイヤー系¹⁾にも適用している。さらに、得られた全系の Fock 行列を Direct に対角化することなく、高速に全系の軌道エネルギーを求める方法を考案し、問題なく稼働することがわかった。これにより、現在のところは一次元系についてのみであるが、有限クラスターの電子状態から無限系に対するエネルギーバンドを効率良く得ることができる。

・フォトニクス物質設計

非線形光学特性である(超)分極率を Elongation 法から効率良く得るための Elongation Finite-Filed(FE)法は既に組み込み、ポリイミド¹⁶⁾、ポリジアセチレン⁶⁾、過剰電子系^{5,13)}などに応用した。現在は、時間依存 Hartree-Fock(TDHF)法のレベルで周波数依存性の(超)分極率が得られるように開発中である。また、相対論効果を導入した上で、重金属配位化合物とハロゲンからなる犠一次元系の分極率 α と超分極率 β 、 γ を計算し、基底関数依存性、計算の効率性、および物性値における鎖長依存性と相対論効果を検討した。従来法では計算不可能でも Elongation 法によれば可能となることも確認している。

・ナノマグネティクス物質設計

磁気的特性を調べるための開殻系の計算手法(ROHF 法,UHF 法)を組み込み、動作確認を行っている段階である。分子間スタック系や水素結合系については、Hartree-Fock レベルおよび DFT レベルで完了しているが、化学結合系については正常に走らないケースが多くあるため現在開発段階である。また、有機強磁性分子の設計のために提唱した非結合軌道(NBMO)法レベルでの高スピン型予測の指標を Elongation 法に導入する作業を行っている。一方で、重金属を含む大規模系にも適用可能とするため、相対論効果を正確に見積もることのできる3次 Douglas-Kroll-Hess (DKH3)法を Elongation 法に組み込み、種々の重金属やハロゲンを含む巨大系に適用中である。

7. ダイナミクスとの結合

今回は行わないことになっており、またサイトビジットにおいて全研究期間を通して本項目を省いて良いことになったが、ゆくゆくは Elongation 法に溶媒効果を導入するために、分子動力学ソフトウェア Amber と非経験的分子軌道法(Gaussian や Gamess)との結合について開始している。

8. ナノ・バイオ系への応用

・ナノ系への応用

カーボンナノチューブやその他 π 電子非局在化系について、幾つかの局在性の良くない軌道を自動認識し選択的に Active 領域に組み込む手法を導入することにより、計算時間を損なうことなく計算精度が2桁も向上するという大きな進展があった。BN/C 系のナノチューブ系に既に適用し、計算精度が2桁向上することを確認した。完全に C のみからなるナノチューブはエネルギーギャップがゼロとなるため局在化のクオリティーが悪くなるものの、以前に比べて2桁ほど精度は改善された。このように金属的挙動を示す系は、そもそも従来の分子軌道法で取り扱える系ではないの

で本プロジェクトでも対象外ではあるが、あらゆる系に適用可能とするのが本プロジェクトの目的であるから、密度行列に基づいた SCF 法を導入することによりこの問題を回避する手法も合わせて模索している。

• バイオ系への応用

一次元系の代表として DNA に、絡み合い三次元的タンパク質の代表としてインスリンに適用し、従来法との全エネルギーの比較においては良好な結果を得ている。また、インスリンの両末端に電荷が存在する系についても、活性領域を増やせば本 3D-Elongation 法は問題なく稼働することも確認している。ただし、相互作用が Frozen 領域に戻ってきたときに再化学結合を起こす場合についてはプログラムの問題が判明したため、現在改良を行っている。これは技術的な問題なので解決の見通しは出来ている。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Y. Orimoto, F. L. Gu, J. Korchowiec, A. Imamura, and Y. Aoki,
Application of the Elongation Method to the Electronic Structure of Spin-polarized Molecular Wire under Electric Field,
Theor. Chem. Acc., 125(3-6), 493-501 (2010), DOI 10.1007/s00214-009-0662-5
2. L. K. Yan, A. Pomogaeva, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of Metalloporphyrin By Using Elongation Method,
Theor. Chem. Acc., 125(3-6), 511-520 (2010), DOI 10.1007/s00214-009-0669-y
3. 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., 125(3-6), 453-460 (2010), DOI 10.1007/s00214-009-0576-2
4. M. Miura and Y. Aoki,
Linear-scaled excited state calculations at Linear Response Time-Dependent Hartree-Fock theory,
Mol. Phys., 108(2), 205-210 (2010), DOI: 10.1080/00268971003596169
5. G. -T. Yu, W. Chen, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of the Li+[calix[4]pyrrole]Li-Dimer, Trimer and its Polymer with Diffuse Excess Electrons,

- J. Comput. Chem., 31(4), 863-870 (2010) , DOI 10.1002/jcc.21373
6. 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., 474(1-3), 175-179 (2009), DOI 10.1016/j.cplett.2009.04.049
 7. J. Korchowiec, 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., 3(15), 2515-2525 (2009), DOI 10.1002/jcc.21252
 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., 30(14), 2213-2230 (2009), DOI 10.1002/jcc.21206
 9. A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Band Structures Built by the Elongation Method,
J. Chem. Phys., 130(19), 194106 1-8 (2009), DOI: 10.1063/1.3131262
 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, 113(19), 8447-8454 (2009), DOI: 10.1021/jp808881u
 11. 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., 30(7), 1128-1134 (2009), DOI 10.1002/jcc.21140
 12. 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), DOI 10.1002/qua.21965
 13. Y. F. Wang, Z. -R. Li, D. Wu, C. C. Sun, and F. L. Gu,
Excess Electron is Trapped in a Large Single Molecular Cage C60F60,
J. Comput. Chem., 31(15), 195-203 (2010), DOI 10.1002/jcc.21310
 14. L. D. Xing, W. Li, C. Y. Wang, F. L. Gu, M. Xu, C. Tan, and Y. Jin,
Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition
Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use,
J. Phys. Chem. B, 113(52), 16596-16602 (2009), DOI: 10.1021/jp9074064
 15. B. Peng, F. L. Gu, XH. Zhang, Q. Luo, and Q. S. Li,

- Theoretical study on homoleptic mononuclear and binuclear ruthenium carbonyls $\text{Ru}(\text{CO})_n$ ($n=3-5$) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_n$ ($n=8, 9$),
SCIENCE IN CHINA SERIES B-CHEMISTRY, 52, 1938-1944 (2009), DOI:
10.1007/s11426-009-0283-9
16. 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), DOI: 10.1080/00268970902740548
17. M. Makowski J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Describing Electron Correlation Effects in the Framework of the Elongation Method.
Elongation-MP2: Formalism, Implementation and Efficiency,
J. Comput. Chem., 31(8), 1733-1740 (2009), DOI 10.1002/jcc.21462
18. J. Korchowiec, P. Silva, M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Elongation Cutoff Technique at Kohn-Sham Level of Theory,
Int. J. Quantum Chem., published online Mar 10, 2010, DOI 10.1002/qua.22562
19. Y. Aoki and F. L. Gu,
Elongation Method for Linear Scaling,
International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009
(ICCMSE 2009) ,
AIP full paper of the ICCMSE 2009, in press (2010).