

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

本年度の主な研究のねらいは、これまで開発してきたElongation法をあらゆる系に適用できるように、エンジン部分をさらに改良し、さらなる高速化および高精度化を目指すことである。研究項目1(二次元・三次元系への応用)と研究項目2(全エネルギー計算の高速化)について、大規模な化学結合系にも効率よく適用可能かどうか検証を行い、さらに一般性の高いプログラムとして整備を行った。研究項目3～5については、定式化や基本的な方針ができていることもあり、長期的な観点で各項目を互いに関連させながら並行して推進中である。特に、22年度からの継続として最優先して進めるべき研究項目は4、5であり、LMP2法、CI法、構造最適化法などのさらなる計算効率と精度の改良を続けている。研究項目6～8については応用計算であるが、上記プログラム開発の効率化と合わせて、DNAをはじめ、ナノチューブなどの非局在化した大規模系に対して高精度に演算できる手法を発展させた。研究項目7(ダイナミクスとの結合)についてもすでに開始しており、基本的な手法の構想ができています。一方、これまで開発してきた一次元系を仮定した旧Elongation法から、三次元系用として今回新しく開発した3D-Elongation法に基盤を変えて推進しているが、三次元系に対して、遠距離相互作用が及ぶ系に対してはオーダー N とすることがまだ完了していないので、残された期間の大きな課題である。

§ 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(九州大学大学院総合理工学研究院、教授)
- ②研究項目

- 二次元・三次元系への応用
- 電子相関効果の導入
 - ・RLMO基底のCI, TD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
 - ・エレクトロニクス物質設計
 - ・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: Gu Feng Long (華南師範大学化学&環境学院、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
 - ・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

本来一次元系を仮定してきた Elongation 法を二次元・三次元系へ展開し、3D-Elongation 法を確立した。絡み合った生体高分子や有機分子からなる三次元結晶系、分極による遠距離クーロン相互作用が遠くまで及ぶ系にも適用可能であることを確認している。但し、遠距離相互作用の強い系においては、Linear scaling が達成されていないケースがあるため、再度一次元系に戻り、さら

に高速化に向けた改良を進めている。あらゆる系に適用可能にするためには、根本的に手法から改良する必要がでてくるため、二次元・三次元系に対してもプロジェクト全期間を通じた改良が必要である。具体的には、3D-Elongation 法では、Frozen 部分と Active 部分の重なり積分の最大値 $X = \max \langle \chi_r^{\text{frozen}} | \chi_s^{\text{Active}} \rangle$ を定義する。例えば、閾値である $\text{Thrld} = 10^{-5}$ は $X > 10^{-5}$ 以上の相互作用を固有値問題に含めることを意味するが、さらに条件を厳しく $\text{Thrld} = 10^{-8}$ とし、 $X > 10^{-8}$ 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一方で計算時間も必要となる。よって、一次元系に戻ってさらに高速化可能部分を精査した結果、手法を変えることにより計算時間を削減できる部分が多々見出された^{10,11}。以下の項目2に示すようにさらなる改良を続け、再度二次元・三次元系に向けた本課題に戻る予定である。

2. 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

今年度は上記二つの小項目を結合した形で、より高速な新しい Elongation 法に向けて計算時間削減のための改良を行っている。Elongation 法では、SCF 計算に要する計算時間は $O(N)$ を達成しているが、全エネルギー計算で全系に対する 2 電子積分を全て用いるために、各 Elongation ステップの最後だけ多くの計算時間を要し、この部分を含めると系によっては Linear scaling にはなっていなかった。これまで AO 基底の Fock 行列を基盤とした SCF 計算および全エネルギーの計算を行ってきたが、その過程で必要となる行列変換が計算時間のボトルネックとなることを見出し、「RLMO 基底密度行列と RLMO 基底 Fock 行列を作成」と「RLMO 基底による Hartree-Fock 係数の計算」を繰り返す RLMO 基底の SCF 法の開発を行った。

具体的には、現在の Elongation 法では、原子軌道(AO)基底を領域局在化分子軌道(RLMO)基底に変換することにより Fock 行列を作っており、これが演算効率の律速段階になっている。しかし、RLMO 基底の Fock 行列は、すでに存在する RLMO 基底の二電子積分から与えられるはずである。すでに Elongation の過程における前回のステップで収束した RLMO から直接 RLMO 基底の Fock 行列を作成することの利点は、Elongation 法における SCF (ELG-SCF)の収束に至るまでの SCF 回数が少なくて済むことである。これまでの手続きは

- (1) Initial guess の作成
- (2) AO Density matrix の計算
- (3) AO Fock matrix の作成
- (4) AO Fock matrix から RLMO Fock matrix への変換
- (5) RLMO 基底による Hartree-Fock 係数の計算
- (6) Hartree-Fock 係数の RLMO 基底から AO 基底への逆変換
- (7) (2)～(6)を Hartree-Fock 係数が自己無撞着になるまで繰り返す

であったが、改良後のものについては

- (1) Initial guess の作成
- (2) AO 基底の一電子および二電子積分を RLMO 基底に変換し、Frozen 領域に対する AO および RLMO 基底の Fock 行列を作成
- (3) RLMO 基底密度行列と RLMO 基底 Fock 行列を作成
- (4) RLMO 基底による Hartree-Fock 係数の計算
- (5) (3)~(4)を Hartree-Fock 係数が自己無撞着になるまで繰り返す

手順は簡素化されたものの、いくつかの AO→RLMO への変換においてさらに改良の余地があるため、現在も開発を続けている。

行列変換に要する計算時間が系とともに増大しないよう一定とするために、二種類の方法を用いた。一つめは、Active 領域において重なりが閾値以下となる AO をカットする方法である。つまり、Hartree-Fock 係数は局在化されており、Active 領域の RLMO のみを変換してよいため、多くの軌道係数は Active 領域の外側でゼロとなっている。これらの軌道は Elongation 過程で変化が無いいため総和から取り除くことが出来る。系の増大に伴って、この Active 領域と Active 領域と重なりをもつ Frozen 軌道のサイズは相対的に一定となり、その結果 Elongation step ごとの計算時間はほぼ一定となる。二つめは、シュワルツの不等式

$$(\mu\nu|\rho\sigma) \leq |(\mu\nu|\mu\nu)(\rho\sigma|\rho\sigma)|^{\frac{1}{2}}$$

を利用することにより、対応する Schwarz's 積分がある閾値以下の場合に積分計算をスキップする方法である。この方法により、さらに行列変換に関わる積分数を減らすことが可能となる。図 1 に水分子クラスタを例として旧方法と今回導入した方法の比較を示しているが、新しい方法では、完

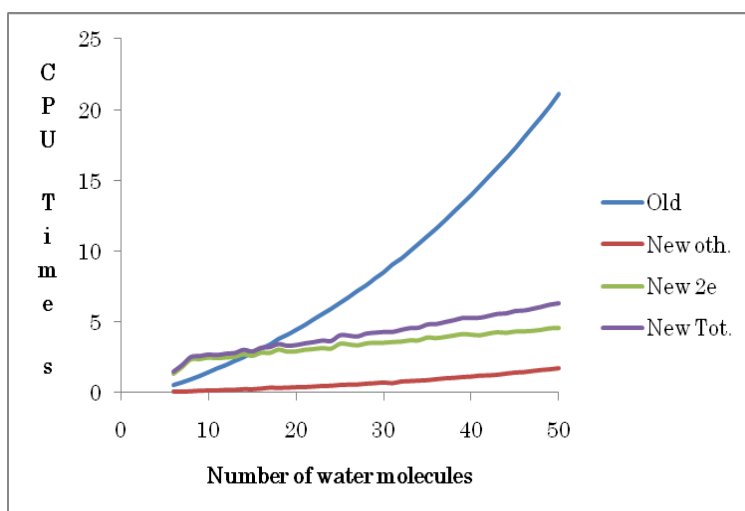


図1 分子間距離 2.72 Å で線形につながった水分子クラスタに対する AO 基底の Elongation 法 (OLD)と RLMO 基底の Elongation 法(New)の計算時間の比較 (HF/STO-3G)

全ではないものの、旧方法に比べて積分カットが始まった後はかなり線形に近くなっていることが分かる。しかしまだ step ごとに一定の割合で増大が見られるのは Schwarz's 積分において二電子積分の対称性の利用(同じタイプの積分計算を省くこと)を行っていないため、次の段階でこの手法を導入することにより、さらに 1/4 程度の計算時間の削減が見込まれる。他の要因としては Frozen 領域と Cut-off 領域の Fock 行列を各ステップで一回だけ解く必要があるため、この部分に関しては系の増大とともに増えることは避けられない。

現状では、Cut-off が始まる前の2ステップに対して行列変換に計算時間を要し、そのあと水分子が増えるとともに緩やかに増えていく。10分子を超えたところで AO 基底の旧 Elongation 法は新しい RLMO 基底の Elongation 法と交差し、50分子まで伸長した時点では旧 Elongation 法の 1/3 程度の計算時間となる。これは STO-3G という小さな基底関数を使った場合の例であるが、少し大きな 6-31G 基底で計算すると、この新方法は最初の step について10倍ほど計算時間が掛ることが分かったので、現在さらに改良中である。

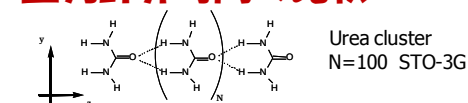
3. 並列化プログラミングと大規模計算

・プログラム全体の並列化

本プログラムは、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。今年度購入した Xeon X7560 (DELL Nehalem-EX R910) 4nodes×64 コアにて、従来の GAMESS(Conv)と Elongation-GAMESS(Elg)の計算時間を種々のコア数で検証した結果、図2右のように、本方法の方が速い他、並列のコア数が増えると 10%ほど本方法が有利になることが分かる。しかし、コア数が増えたときの絶対実時間が遅くなるという状況が発生し、計算時間そのものが、Elongation GAMESS も Conventional GAMESS も、64 コアより 256 コアの方が遅いという現象が起こった。演算対象の系が小さいときには、ノード間のコミュニケーションに要する時間が不利に働いている可能性があるため、その理由を明らかにするための検証を行っている。

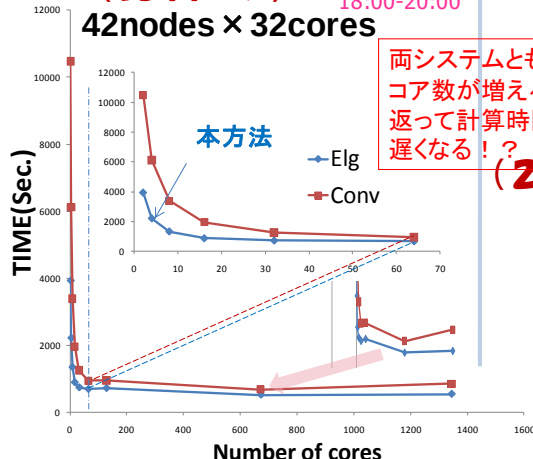
一方、九大基盤センターで 1344 コアを利用して並列演算を行ったが、図2左に示すように、Xeon X7560 の場合と同様、従来法および本方法ともに 672 コアより 1344 コアの方が逆に計算時間が遅くなるという現象が起こった。

並列計算時間の比較



HITACHI SR16000 (MPI)

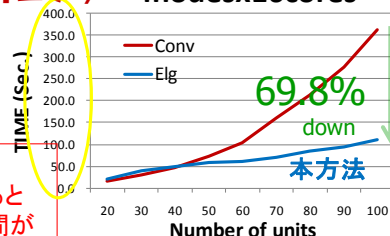
(九大情報基盤研究開発センター) 2010, 11月24日
(1344コア) 18:00-20:00



Xeon X7560 (DDI)

(DELL Nehalem-EX R910 4nodes × 64コア)
コア数の違いによる計算時間の比較

(64コア) 4nodes × 16cores



(256コア) 4nodes × 64cores

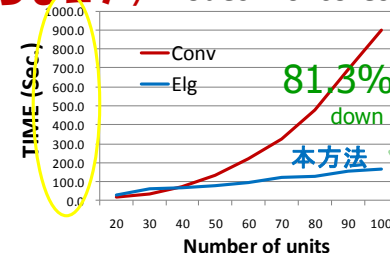


図2 従来の GAMESS と Elongation-GAMESS に対する並列計算の実時間の比較

現在プログラムの母体としている GAMESS そのものの限界の可能性もあるため、他の優れたパッケージからのアウトプットを母体とする方法についても検討している。

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している。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い、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おり、いくつかの系に対してテスト計算を行い、両方法で問題なく稼働することを確認している。

•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ほぼ完璧である。しかし、クロモファーセンターのみでなく全系をダイレクトに扱う方法も必須であり、

現在もさらに開発を続けている。

なお、TD-HF への応用⁴は既に行っているが、将来的に別途構築している TD-DFT 法⁹など密度汎関数法のレベルで展開する必要があるため、Elongation 法を Kohn–Sham (KS) level に発展させ、cut-off 法を導入することにより ELG/C KS scheme を構築し、密度汎関数法のレベルで Linear Scaling を達成した⁶。

5. 構造最適化と遷移状態解析

Elongation 法にエネルギー勾配法を導入する手法の開発においては、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、さらに Closed Shell にするために末端を水素で処理しているが、その構造が Elongation の過程で微妙な誤差を生んでいるという理由が判明し改良を行った。遷移構造計算法と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

Elongation 法によって得られた軌道係数を用いてエネルギーバンドを求める手法はほぼ確立しているため^{2,3,12,13}、今年度は特に行っていない。むしろ、高分子末端や側鎖の分子修飾により特異なバンド構造を示す系の模索を行い、いくつか新規な導電性高分子になりうる系を見出している。これらの系に対して、高分子鎖が無限に近くなったときにどのような電子構造を示すのかを調べるための道具として本方法の利用を試みている。

・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(FF)法は既に組み込み、非局在化系にも適用を図っている。つまりこれまでの旧 Elongation 法では特に π 電子非局在化系は精度が 10^{-4} au/atom 程度と十分ではなかったため、特に三次非線形項である超分極率 γ 値においては大きな誤差を生むという問題があった。今回開発した新しい Elongation 法では、非局在化軌道を含む系でもかなり正確に計算できるようになったため、安定した非線形光学項が得られるようになり、現在ナノチューブや種々の導電性高分子に応用している。

・ナノマグネティクス物質設計

昨年度に引き続き、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。一方で、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。さらに、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三次 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

GAMESS-Elongation 法に溶媒効果を導入するために、まず Original GAMESS と分子動力学法の結合を行い既に完了している。これに対して通常の分子軌道計算の部分を Elongation 法に置き換えるためのプログラム開発を行っている。Elongation 法においては反応末端部分に局在化した Active RLMO が存在するためこれから Active 部分のエネルギー勾配を RLMO 基底で求め、得られた力の定数を分子動力学法に受け渡して運動方程式を解く。そこで溶媒効果の元で最適化された構造を再度 Elongation 法に差し戻して電子状態計算を行う。この過程で、分子動力学法による構造変化が大きいと、一旦 Frozen した領域の構造まで変化するという困難があり、現在解決方法を探っている。

8. ナノ・バイオ系への応用

・ナノ系への応用

大規模なナノ系への適用として、スピン分極ドナーをもつワイヤ¹、含金属ポルフィリンワイヤ²、重原子を含むリボン系³などへの応用を試みた。非局在化系に対しても高精度で計算出来る手法を導入し、計算時間を損なうことなく計算精度が2桁～4桁以上向上した。SW-BN/C ナノチューブ、ポリアセン、 β -カロチン、リコペン、フラレーン-C₄H₄-H₂TPP (ポルフィリン誘導体)とその OTE (head-to-tail coupled polythiophene derivatives - oligo(2, 5-thienylene-ethynylene)ワイヤーなどに応用して精度の向上を確認した。本方法では、Elongation の過程で局在化が難しい幾つかの軌道を自動的に拾い出して、相互作用部分の固有値問題に含める手法をとっている。例えば図3に、リコペンに適用した結果を示す。New_Elg による全エネルギーの誤差は Old_Elg に比べて4桁ほど向上していることがわかる。N_{shift} は Frozen から Active にシフトした数を示しているが、系の増大に伴う N_{shift} の増大はなく、各 step においてほぼ一定であるため計算時間の増大は殆ど無視できる程度である。むしろ、精度が上がる分、出発クラスターサイズを小さく取れるので、結果的に全体として計算時間の向上にもつながる。

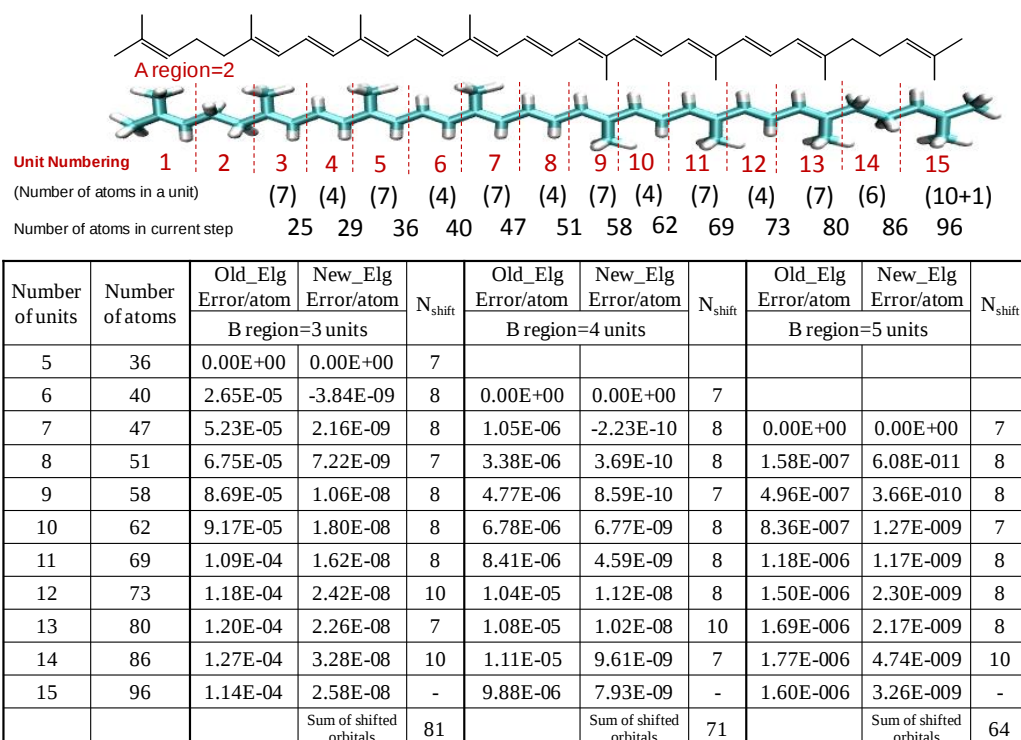


図3 リコペン分子の GAMESS による従来法と Elongation 法(古い方法と新しい方法)の全エネルギーにおける計算誤差および Active 領域に移行した軌道数(N_{shift})

さらに、フラレーンとポルフィリン誘導体が OTE ワイヤでつながれた系に応用したところ、図4のように計算誤差は $10^{-10} \sim 10^{-12}$ au/atom とほぼ SCF の収束の閾値程度とほぼ完全なものとなった。

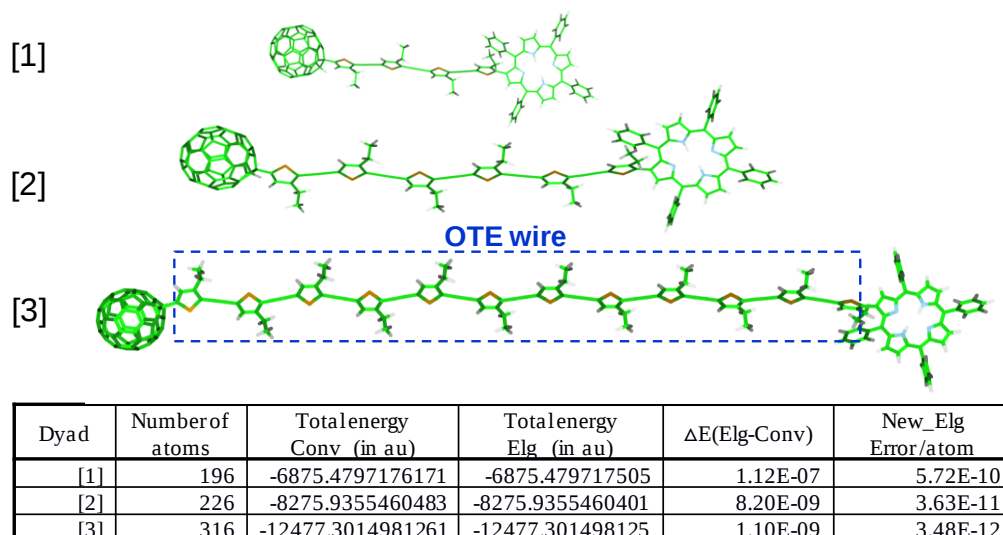


図4 フラレーン- OTE ワイヤ-ポルフィリン誘導体における新しい Elongation 法のけ全エネルギーにおける誤差

また、特に金属的挙動を示す系は、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ため、本方法では系金属的挙動を示し始める限界まで適用可となるよう開発中である。

・バイオ系への応用

これまで、タンパク質の種々の絡み合い系に応用してその精度を検証してきた。今回は 3D-Elongation 法についてはその計算速度の検証のため根本的な改良を行っているため多くの応用は行っていない。しかし、DNA については GC あるいは AT 塩基対からなる A タイプおよび B タイプ DNA に応用し、得られた結果から局所状態密度を計算し、実験との対応を行っている。例えば B 型 AT-DNA の計算結果を図5に示す。左の表は計算誤差を示し、 10^{-9} au/atom 程度であることが確認できている。さらにカウンターイオン Na をリン酸基に付加した場合も同様の精度で得られている。図5右には特定の部位の LDOS を示し、カウンターイオンが付かない場合はアデニンが HOMO と LUMO を担っているのに対し、カウンターイオンを付加するとリン酸ナトリウムが LUMO を担っていることを示している。これは、カウンターイオン部分が DNA の導電性を担っているという実験と一致する傾向である。本方法をさらに広く適用できるようにするためにはさらなる計算時間の高速化が必須であり、上記方法論の開発とバイオ系への応用による検証を並行しながら進めている。

Total energy of B-poly(dA).poly(dT) DNA and its error in each elongation step

Number of A-T units	Number of atoms	$E_{\text{total}}(\text{elongation})$ (hartree)	ΔE_{total} (hartree)	$\Delta E_{\text{total}} / \text{unit}$ (hartree)	$\Delta E_{\text{total}} / \text{atom}$ (hartree)
5	334	-13493.7997661406	-1.00.E-10	-2.00.E-11	-3.00.E-13
6	400	-16192.1126904481	2.27.E-07	3.78.E-08	5.67.E-10
7	466	-18890.4256071697	4.44.E-07	6.34.E-08	9.52.E-10
8	532	-21588.7385319439	6.93.E-07	8.66.E-08	1.30.E-09
9	598	-24287.0514567578	9.06.E-07	1.01.E-07	1.51.E-09
10	664	-26985.3643751636	1.13.E-06	1.13.E-07	1.70.E-09
11	730	-29683.6772873659	1.35.E-06	1.22.E-07	1.84.E-09
12	796	-32381.9901966183	1.53.E-06	1.28.E-07	1.92.E-09
13	862	-35080.3031064580	1.74.E-06	1.34.E-07	2.02.E-09
14	928	-37778.6160180324	1.92.E-06	1.37.E-07	2.07.E-09
15	994	-40476.9289309714	2.14.E-06	1.42.E-07	2.15.E-09
16	1060	-43175.2418451686	2.33.E-06	1.46.E-07	2.20.E-09
17	1126	-45873.5547595116	2.52.E-06	1.48.E-07	2.24.E-09
18	1192	-48571.8676748662	3.01.E-06	1.67.E-07	2.53.E-09
19	1258	-51270.1805894013	3.19.E-06	1.68.E-07	2.54.E-09
20	1324	-53968.4935034885	3.42.E-06	1.71.E-07	2.59.E-09

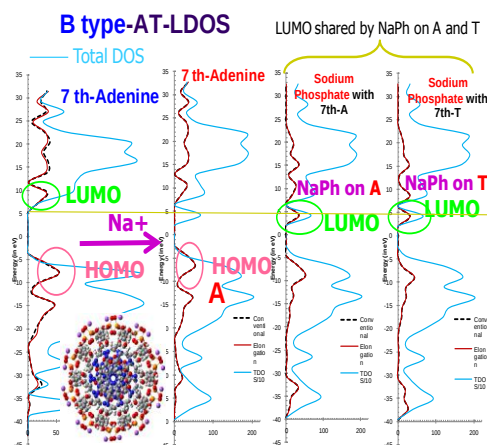


図5 B-poly(dA)-poly(dT) DNA の全エネルギーにおける誤差(左)および局所状態密度(右)

§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 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. J. Korchowiec, P. D. Silva, M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Elongation Cutoff Technique at Kohn-Sham Level of Theory,
Int. J. Quantum Chem., 110 (12) 2130-2139, 2010 (DOI: 10.1002/qua.22562)
7. 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)
8. Y. -F. Wang, Zh.- R. Li, D. Wu, Y. Li, Ch.- Ch. Sun, and F. L. Gu,
How Does a Double-Cage Single Molecule Confine an Excess Electron? Unusual Intercage Excess Electron Transfer Transition,
J. Phys. Chem., A 114, 11782-11787, 2010 (DOI: 10.1021/jp1056557)
9. G. Mazur, M. Makowski, R. l. Wlodarczyk, and Y. Aoki,
Dressed TDDFT Study of Low-Lying Electronic Excited States in Selected Linear

- Polyenes and Diphenylpolyenes,
Int. J. Quantum Chem., Article first published online: 8 SEP 2010 (DOI:
10.1002/qua. 228762010.06.)
10. Y. Aoki and F. L. Gu,
Generalized Elongation Method: From One-Dimension to Three-Dimension,
International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering:
Theory and Computation: Old Problems and New Challenge, International
Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009 (in press).
 11. Y. Aoki and F. L. Gu,
Elongation Method for Linear Scaling,
AIP Conference Proceeding (in press).
 12. A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki,
Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations by Elongation
Method and Its Applications to Nanosystems,
International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering
2009 (in press).
 13. O. Loboda, F. L. Gu, A. Pomogaeva, M. Makowski, and Y. Aoki,
Efficient algorithm for computing orbital energies within elongation method,
International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering
2009 (in press).