

青木 百合子

九州大学大学院総理工学研究院・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. 研究実施体制

### (1) 「青木」グループ (研究機関別)

① 研究代表者: 青木 百合子 (九州大学大学院総理工学研究院、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 法の導入
- 構造最適化と遷移状態解析
  - ・ 構造最適化法
  - ・ 遷移構造計算法
  - ・ 振動解析
- 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 (研究機関別)

① 主たる共同研究者: 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

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

Elongation (ELG) 法は、巨大系の電子状態を Linear scaling で超高精度に得るために当グループで開発を進めてきた手法である。二次元・三次元系にも適用できる 3D-ELG 法で Linear scaling が実現するよう方法論を一次元に戻して再度見直し、ソースコードの技術的問題を解決することで、実行速度や並列化効率改善に取り組んだ。本年度の主な進展は、領域局在化分子軌道(RLMO)基底-二電子積分を用いる ELG 法の開発、Local-ELG-CIS 法の開発、Hessian 行列の計算、構造最適化、Fock 行列計算の高速化、開殻系への展開などであり、様々な技術的問題を解決しながら、ナノ・バイオ系への応用に向けて順調に開発を進めている。

### 1. 二次元・三次元系への応用

当初一次元系を仮定して開発を手掛けた ELG 法を、二次元・三次系に対しても適用可能となるよう一般化して発展させた方法を 3D-Elongation 法と名付けており、大きく分極した系に対しても、Active 部分と Frozen 部分との間に新たな化学結合ができた場合に対しても高精度で計算できるように改良した。また、以下の項目2で述べるように、計算時間も全系をまともに扱う従来法に比べれば速いものの、Linear Scaling 性に問題があったため、23年度は本課題を一次元系に戻して Fock 行列を作成する部分を中心に高速化を図ってきた。

### 2. 全エネルギー計算の高速化

#### LMO 基底-二電子積分を用いる Elongation 法の開発

近年、ELG-SCF 計算が、QFMM との結合によって巨大系に対して Linear scaling を達成した。一方で、AO 基底-二電子積分を RLMO 基底へ変換することで、簡単に直接 RLMO から Fock 行列を得ることができる。このとき、ELG 法の各伸長段階において変換に不必要な AO 基底-二電子積分を取り除き、さらには、Schwarz 不等式と係数のスクリーニングを用いて、変換と AO

基底-二電子積分除去の効率化も図り、変換時間が各ステップで一定となった。

### **Fock 行列計算の高速化**

RLMO 基底-電子密度に関して、Fock 行列に寄与しない二電子積分を SCF 計算前に取り除くことにより、Fock 行列作成および全エネルギー計算の高速化を図った。さらに、ELG 計算の各ステップで使用する Initial guess に前回の伸長ステップの結果を使うことで、一連の ELG ステップで初期電子密度の演算にかかる時間を大幅に削減した。

### **3. 並列化プログラミングと大規模計算**

新しいバージョンでは、一昨年度の旧バージョンに比べて全 CPU (あるいは WALL) 時間が大きく改善されるとともに、同様に並列化効率も向上した。

### **4. 電子相関効果の導入**

#### **Local-ELG-CIS 法の開発**

Local-ELG-CIS (LECIS)法では、ELG-RHF 計算後に得られる系全体の RLMO をいくつかの部分に分割し、隣接 RLMO 領域間のみ CIS エネルギー計算を行う。これにより、精度を維持したままで LECIS 法に要する配置数を大幅に減少させることに成功したが、SCF にかかる時間があまり改善されていないので、高速化のためには HPC 用にコードを最適化中である。

### **5. 構造最適化と遷移状態解析**

#### **Elongation 構造最適化**

Elongation 法による構造最適化 (ELG-OPT 法) を実現するため、その定式化と、計算精度に着目して Gradient 計算部の開発を進めている。ELG-OPT 法の性能評価のため、非結合系、非局在化系、DNA モデルを対象に従来法と比較を行い、ELG-OPT 法では従来法では到達できない安定点に到達できるケースがあることが判明したので、より詳しく検討中である。

#### **遷移状態計算および振動解析のための Hessian 行列の計算**

ELG法に搭載する局所遷移状態探索法では、反応中心の Hessian 行列要素だけを計算し、その部分 Hessian 内で遷移状態を探索する。Active 領域に対する Hessian を計算し、Active 領域と Frozen 領域間の相互作用は多重極展開によって見積もる方法により、いくつかの簡単なモデル系で良好な結果を得ている。

### **6. 機能設計解析法の導入**

例として、ポルフィリンアレイの超分極率を、非局在化系のための Orbital Shift Elongation (OS-ELG) 法を用いて分子(超)分極率を計算したところ、これまでの方法に比べて大きな改善が見られた。また、磁性評価のための開殻系のための UHF, ROHF 法も導入した。

## 7. ダイナミクスとの結合

Generalized predictive control (GPC) method と Elongation 法を結合することにより、ダイナミックな構造最適化が可能となるように開発中である。例えば、ポリグリシンの周りに水を付けたモデルで、従来法で得られる水の存在下でヘリックスを巻くという構造変化を再現できるかを確認中であるが、Active 部分をかなり多くとる必要があることが分かっており、現在も検討中である。

## 8. ナノ・バイオ系への応用

カーボンナノチューブとそのヘテロ原子が混在した種々の構造、ポルフィリンアレイの中心金属を含まない系および含む系、重原子からなる電荷移動錯体などに対して、ELG 法に導入した OS-ELG 法を適用し、2~3桁ほどの精度改良が得られた。種々の塩基配列をもつ DNA 系やグラミシジン A イオンチャネル等のバイオ系に適用し、カウンターイオン効果とエネルギーギャップの関係などについて検討した。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. X. Zhu and Y. Aoki, An analytical approach to predict high-spin stability of conjugated hydrocarbon radical polymers using minimized mixing nonbonding molecular orbitals, *Current Physical Chemistry*, 2012 (in press).
2. 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*, 2012 (in press).
3. Y. Aoki and F. L. Gu, Elongation Method for Linear Scaling, *AIP*, 2011 (in press).
4. 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 (ICCMSE 2009)*, 2012 (in press).
5. P. Xie, K. Liu, F. L. Gu, and Y. Aoki, Counter-ion effects of A- & B-type poly(dG)•poly(dC) and poly(dA)•poly(dT) DNA by elongation method, *Int. J. Quantum Chem.*, 112(1), 230-239, 2012. (DOI: 10.1002/qua.23230)
6. S. Onitsuka and Y. Aoki, Guidelines proposed for designing organic ferromagnets by using quantum chemical approach, *Theor. Chem. Acc.*, 130(4-6), 789-806, 2011. (DOI: 10.1007/s00214-011-1037-2)

7. Y. Aoki, O. Loboda, K. Liu, M. A. Makowski, and F. L. Gu, Highly accurate O(N) method for delocalized systems, *Theor. Chem. Acc.*, 130(4-6), 595-608, 2011. (DOI: 10.1007/s00214-011-1011-z)
8. G. Mazur, M. Makowski, R. I. Wlodarczyk, and Y. Aoki, Dressed TDDFT Study of Low-Lying Electronic Excited States in Selected Linear Polyenes and Diphenylopolynes, *Int. J. Quantum Chem.*, 111(4), 819-825, 2011. (DOI 10.1002/qua.22876)
9. M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki, Elongation-CIS method: Describing excited states of large molecular systems in regionally localized molecular orbital basis, *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, 10(3-6), 473-481, 2011. (DOI: 10.3233/JCM-2010-0312)
10. Q. Jia, J. Zeng, R. Qiao, L. Jing, L. Peng, F. L. Gu, and M. Gao, Gelification: An Effective Measure for Achieving Differently Sized Biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals through a Single Preparation Recipe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 133(48), 19512-19523, 2011. (DOI: 10.1021/ja2081263)
11. L. Z. Kang, T. Inerbaev, B. Kirtman, and F. L. Gu, Alkali metal doping effect on static first hyperpolarizabilities of PMI chains, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 727-737, 2011. (DOI 10.1007/s00214-011-1058-x)
12. Z. G. Gu, G. Z. Li, P. Y. Yin, Y. N. Chen, H. M. Peng, M. F. Wang, F. Cheng, F. L. Gu, W. S. Li, and Y. P. Cai, Temperature-induced two copper (II) supramolecular isomers constructed from 2-ethyl-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylate, *Inorg. Chem. Commun.*, 14(9), 1479-1484, 2011. (DOI:10.1016/j.inoche.2011.05.051)
13. X. Qiu, Z. Fang, B. Liang, F. L. Gu, and Z. Xu, Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres, *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 193, 70-81, 2011. (DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.07.024)
14. J. Jiang, K. Song, Z. Chen, Q. Zhou, Y. Tang, F. L. Gu, X. Zuo, and Z. Xu, Novel molecularly imprinted microsphere using a single chiral monomer and chirality-matching (S)-ketoprofen template, *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A*, 1218(24), 3763-3770, 2011. (DOI:10.1016/j.chroma.2011.04.043)
15. T. Li, L. Xing, W. Li, B. Peng, M. Xu, F. L. Gu, and S. Hu, Theoretic Calculation for Understanding the Oxidation Process of 1,4-Dimethoxybenzene-Based Compounds as Redox Shuttles for Overcharge Protection of Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. A.*, 115(19), 4988-4994, 2011. (DOI: 10.1021/jp2004584)
16. X. F. Wang, L. Peng, J. An, C. Li, Q. Q. Yang, L. Q. Lu, F. L. Gu, and W. J. Xiao, Enantioselective Intramolecular Crossed Rauhut-Currier Reactions through

- Cooperative Nucleophilic Activation and Hydrogen-Bonding Catalysis: Scope and Mechanistic Insight, *Chem. Europ. J.*, 17(23), 6484-6491, 2011. (DOI: 10.1002/chem.201100479)
17. T. M. Inerbaev, F. L. Gu, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, Theoretical Study of Solvent Effect on the Structure, First Electronic Excited State, and Nonlinear Optical Properties of Substituted Stilbazolium Cations, *Int. J. Quantum Chem.*, 111(4), 780-787, 2011. (DOI: 10.1002/qua.22882)
18. F. Ma, F. F. Wang, Z. R. Li, D. Wu, Z. Li, and F. L. Gu, Imitating trumpet shells: Mobius container molecules, *SCIENCE CHINA-CHEMISTRY*, 54(3), 454-460, 2011. (DOI: 10.1007/s11426-010-4216-4)
19. J. Luo, K. Song, F. L. Gu, and Q. Miao, Switching of non-helical overcrowded tetrabenzoheptafulvalene derivatives, *HCEMICAL SCIENCE*, 2(10), 2029-2034, 2011. (DOI: 10.1039/C1SC00340B)