

大規模分子系の分子理論

(理研¹, 東大院工², JST-CREST³) ○平尾公彦^{1,3}, 中嶋隆人^{2,3}, 常田貴夫^{1,3}, 宋 鍾元^{1,2,3}

分子理論と計算方法の目ざましい発展とコンピュータの進歩により、複雑な系の性質を高い信頼度で予測することができるようになってきた。研究対象にできる現象や系は大きく広がり、新たな可能性がひらかれつつある。シミュレーションは理論、実験とは異なるコンピュータによる数値実験という新しい研究手法を実現し、科学にブレークスルーをもたらすものと期待されている。シミュレーションは容易に時空間を超越することができる。測定不能、実現不能な時間や空間の場でのシミュレーションを行うことにより、科学事象の解明と予測に大きな役割を果たす。これまではコンピュータの性能の制限からシステム全体をシミュレートするのではなく、全体からある部分を切り出してモデル化し、シミュレートする部分シミュレーションに限られていた。ペタスケールコンピュータの出現が状況を一変しつつある。多くの分野でシステム全体をシミュレートすることが可能になりつつある。システム全体のシミュレーションは個々の複雑な現象を定量的に解明し、相互作用を理解しつつ、持続可能なシステムとして全体を創り上げることができ、システムの未来発展を科学的に予測できる。2012年には10ペタフロップス次世代スーパーコンピュータが本格稼働する。ペタコンの出現はコンピュータを研究推進の駆動力とする理論化学者や計算科学者にとっていいニュースである。コンピュータの性能向上は理論計算の大規模化、精密化に大いに役立つ。また、コンピュータが発展したおかげで可能となる新しい分野や新しい科学が現れるに違いない。大いに楽しみである。この4月から平尾は理研に移り、次世代スーパーコンピュータプロジェクトに関わっている。このプロジェクトの進捗状況や次世代スパコンと計算化学とのかかわり、将来の可能性についても言及したい。

本講演の演題である大規模分子系の分子理論に話をもどそう。本講演では次の2つの話題を取り上げる、(1) 長距離補正を施した密度汎関数、(2) Coulomb 反発積分の計算法である Gaussian and finite-element Coulomb (GFC)法

(1) 長距離補正を施した密度汎関数法

現在、もっともよく使われている理論は密度汎関数法(DFT)法である。計算が比較的簡単であること、定量性があること、そして計算結果の解釈が容易であることがその理由である。DFT は計算の高速さを保ちつつ、精度の高い計算を実現することができる。数千、数万原子系の大規模分子計算を実現するためにもっとも有望な分子理論である。DFT 法は Kohn-Sham 方程式から出発する。Hartree-Fock 法の Fock 演算子との違いは交換演算子が、Kohn-Sham 演算子では交換・相関演算子に置き換わる点にある。もし正確な交換・相関エネルギーがわかれば DFT は電子相関効果を含む正確なエネルギーを算出する。つまりDFTはHartree-Fock法と同じような計算労力で、困難な電子相関を含む計算ができるという可能性を秘めている。しかし正確な汎関数の形は分かっていない。

DFT 法の課題はよりよい交換・相関汎関数の表現を得ることにある。われわれは汎関数は「正確な汎関数が満足する物理的条件を満たすとともに、パラメータの少ない parameter-free (parameter-less)であるべき」と主張してきた。DFT は ab initio 法ではない。大規模系や生体分子系に適用される best semiempirical

法である。DFT に化学的精度を求める必要はない。数 kcal の誤差はいい。化学がきちんと記述されればいい。ただ汎関数の物理的意味ははっきりしていなければならない。これが私たちの汎関数開発の立場である。これまでの DFT はポテンシャル面 (遷移状態) の記述に問題があるし、励起状態の記述にも改善の余地がある。van der Waals 力などの弱い相互作用の記述も難しい。これらの欠陥はいずれも長距離での電子密度の記述の悪さに起因している。誤差関数を利用して、2 電子反発積分を短距離積分と長距離積分に分離し、短距離には DFT の汎関数を利用し、長距離には Hartree-Fock 法の積分を利用する新しい Hybrid 型の汎関数 (LC-GGA)¹ を開発した。この汎関数を時間依存 DFT 法と組み合わせることで Rydberg 励起や電荷移動の励起状態、遷移モーメントの定量的計算が可能になった。また DFT では記述できなかった分極率や van der Waals 相互作用を定量的に記述できるようになり、密度汎関数法の適用範囲が大幅に拡張した。しかし LC 近似も原子から分子には有効であるものの、バルクでは破たんするのではないかと考えている。さらに分子の解離は表現できない。更なる改善が必要である。討論会では LC 法の最近の進展、LC 法、LC2gau 法について報告する。

(2) Gaussian and finite-element Coulomb (GFC)法

分子計算でもっとも時間のかかるプロセスは 2 電子 Coulomb 反発積分の計算である。その問題解決に様々な提案がなされているが、Gaussian and finite-element Coulomb (GFC)法² はきわめて有望な Coulomb 積分の計算法の 1 つである。GFC 法では Coulomb ポテンシャルを Gauss 型と有限要素の補助基底の線形結合で展開し、その係数を Poisson 方程式から決定する。Gauss 型基底は核近傍の spike な Coulomb ポテンシャルを表し、有限要素基底は核から離れた領域での smooth な Coulomb ポテンシャルを記述する。Coulomb 積分や波動関数は Gauss 型基底で表現する。GFC 法は精度を落とすことなく、系のサイズの増加に対しスケラブルに計算可能なアルゴリズムである。さら Spectral-element 法と名付けた Coulomb 積分の計算法も開発している。この方法は積分を足し算という離散問題に帰着させる近似法である。Poisson 方程式を解く必要もなく、並列計算機に適したアルゴリズムである。現在、GFC 法のプログラムの平行化を進めている。また、DFT 計算の近似理論、Dual-level 密度汎関数法³ も有効である。電子密度は基底関数や汎関数にそれほど鋭敏ではなく、分極関数を含まない比較的小さな基底関数、LDA 汎関数でも十分によい電子密度が得られるということを利用したものである。繰り返し計算を回避でき、計算時間が大幅に短縮できる。これらの理論、アルゴリズム開発で大規模系の理論計算が可能となったといつてよい。

これら大規模系の分子理論について最近の進展について報告する

1. LC-DFT 関連文献

J.Chem.Phys., submitted; *ibid.*, **129**, 184113 (2008); *ibid.*, **129**, 024117 (2008); *ibid.*, **127**, 154109 (2007); *ibid.*, **126**, 154105 (2007); *ibid.*, **120**, 8425 (2004); *ibid.*, **115**, 3540 (2001)

2. GFC 関連文献

J.Chem.Phys., **129**, 184107 (2008); *ibid.*, **128**, 054105 (2008); *ibid.*, **126**, 144106 (2007)

3. Dual-level 関連文献

J.Chem.Phys., **124**, 184108 (2006)