

大規模系のための高精度機能設計システム-ELG 法-の開発と応用

(九大院・総理工¹, JST-CREST²)○青木 百合子^{1,2}, Liu Kai¹, Zhu Xun¹, 筒井 亮太¹, 折本 裕一¹Development of ELG method for highly accurate molecular design and its applications to large systems (Kyushu Univ.¹, JST-CREST²)○Yuriko Aoki^{1,2}, Liu Kai¹, Zhu Xun¹, Ryota Tsutsui¹, Yuuichi Orimoto¹

【序】以前から開発してきた Elongation (ELG) 法に構造最適化や開殻系の計算手法を導入するとともに、非線形光学特性計算、エネルギーバンドや局所状態密度などの機能設計のための計算ルーチンを導入することによりさらに発展させている。三次元系に対しても Linear scaling 化を実現するべく AO-cutoff 法を導入することにより高速化し、計算精度も従来法による全系計算との誤差は 10^{-8} au/atom を保ちつつ、絡み合い高分子等三次元系に適用可能であることを確認している。これらの最近の発展状況といくつかの応用例について報告する。

【方法】3D-ELG 法を Linear Scaling 化するためには、一次元系の場合に対して行った AO-cutoff 法を二・三次元系用の 3D-ELG 法に導入することは必須である。一次元系の場合の AO-cutoff は Elongation 法の基盤となっている領域局在化分子軌道 (RLMO) の係数がゼロになった領域に対して一度 cut するとその部分は永遠に cut されたままであるが、二・三次元系においては反応ポイントの場所により cut される部分が移動する (図 1)。つまり、反応部 (固有値問題に含める部分) が元の Frozen 部に構造的に接近すると、一旦 Frozen した部分も固有値問題に含める必要があるが、それに伴って、Frozen 部については AO-cutoff の対象とする部分も変化する。

【結果】まず、側鎖の大きな擬一次元系として有機 EL 高分子モデルに対して、本方法 (ELG) と全系をダイレクトに扱う従来法 (CONV) について計算時間の比較を示す (図 2)。従来法では N^4 のオーダーで計算時間が増大するのに対し、ELG 法では Linear scaling 性が達成されている。側鎖が非常に大きなモデルであるにもかかわらず、本方法のオーダー N としての性能が実証された。図 3 に、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含む BN ヘテロナノチューブ (BNNT) に適用した場合の、従来法と ELG 法の計算時間の比較を示す。チューブの末端から伸長していく場合、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ が含まれる部分にさし掛かると多くの計算時間が必要となるが、従来法では、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ の部分を過ぎ去った後でも全系を扱うために、常

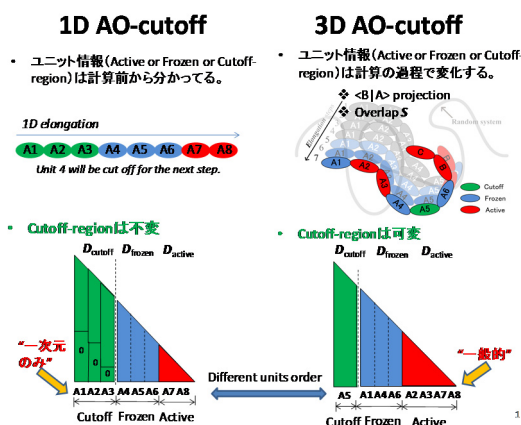


図 1 一次元系の AO-cutoff と二・三次元系の AO-cutoff の比較

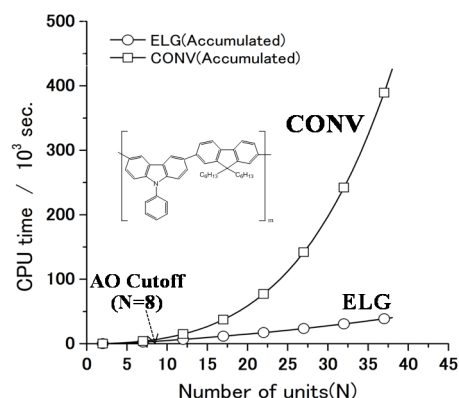


図 2 有機 EL 高分子モデルの計算時間の比較

に $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ が計算に含まれることになり、計算時間は膨張し続ける。これに対し、ELG法では、 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ の部分を過ぎ去ると、SCF計算から $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ がなくなるため、急に計算時間が減少するという大きな利点を見出している。

次に、三次元モデル系への適用例を示す。絡み合い高分子としてポリエチレン鎖が巻いている系に適用した結果を図4に示している。ELG法に必要な積分数はほぼ一定数（従来法のように系とともに増大しない）で、高精度（誤差 $\sim 10^{-8}$ au/atom）を保持していることが分かる。また、各ステップでの計算時間は従来法より高速で、反応末端が戻ってきて Frozen 部と再度相互作用するときに、多少増大が見られるが、ほぼ $O(N)$ は達成している。ELG法において、全体がまだ一定になり切っていないのは、AO-cutoffの対象とするかどうかを判断するために系全体の相互作用の大きさ（重なり積分）を評価するためのスクリーニングが必要であり、各Elongationステップで余分ともいえる計算時間を使っているためである。スクリーニングの仕方を工夫すれば、限りなく一定に近づくものであり、さらに改善の余地はある。

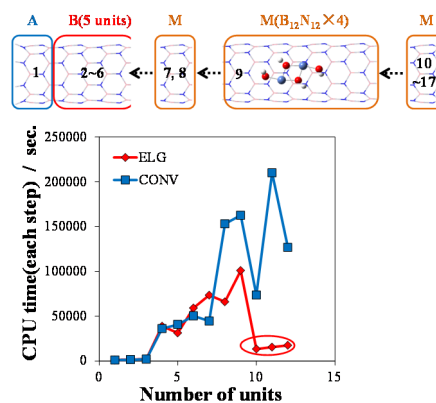


図3 $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含むBNヘテロナノチューブに対する計算時間の比較

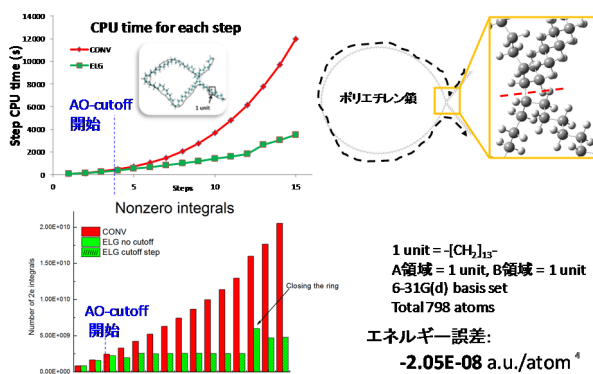


図4 絡み合い高分子モデル系の計算時間と積分数

さらに、Elongation法におけるRLMOを基底とした構造最適化(ELG-OPT)法を基礎として、より効率性を高めた方法論であるELG-Terminal-Fix-Optimization(ELG-TF-OPT)法を含金属BNNTに応用した例について述べる。BNNTにおいては各ステップで最適化を行うと伸長の途中であるにもかかわらず攻撃モノマー(M領域)があたかも末端であるかの様に最適化されて構造が変化してしまうために計算の効率が低下してしまう。そこで伸長中はM領域を最適化領域に含めず、目標ステップまで伸長した時初めてM領域まで含めて最適化を行う。チューブ半径の異なる(6,0)、(10,0)、(12,0)-BNNTに Li_2 を1ユニットおきに内包させたモデルに対してELG-TF-OPT法を適用した場合の従来法の構造最適化との比較を行った結果を図5に示す。(6,0)- Li_2 に対しては両者で同じ構造を与え、エネルギーの一致も良好であるが、(10,0)、(12,0)-BNNTに対しては、同じ勾配収束の閾値のもとで、従来法が規則的に整列した構造からの変化を示さなかったのに対し、ELG-TF-OPT法では、さらに構造変化をしてさらなる安定構造に落ち着いた。さらに厳しい閾値を用いると、従来法でも、ELG-TF-OPT法による安定構造には到達するもののELG-TF-OPT法の高効率な構造最適化が確認できた。

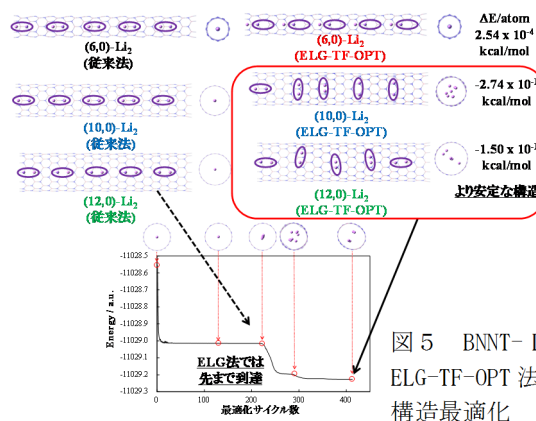


図5 BNNT- Li_2 系のELG-TF-OPT法による構造最適化