1E10

ナノスケール化学反応系に対する分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD)シミュレーション

(分子研 TCCI¹、早大理工研²、早大先進理工³、JST-CREST⁴、京大 ESICB⁵) ○西村好史^{1,2}、Sakti Aditya Wibawa³、中井浩巳^{2,3,4,5}

Divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics (DC-DFTB-MD) simulation for nano-scale chemical reaction systems

(TCCI, IMS¹, RISE, Waseda Univ.², Advanced Science and Engineering, Waseda Univ³, JST-CREST⁴, ESICB, Kyoto Univ.⁵)

○Yoshifumi Nishimura^{1,2}, Aditya Wibawa Sakti³, Hiromi Nakai^{2,3,4,5}

【緒言】化学反応の動的過程を原子・分子レベルで解析する有用な方法の一つに、量子化学 的手法を用いた分子動力学(QM/MD)シミュレーションがある。第一原理計算を適用する QM/MD 計算は大きな計算コストを必要とするため、巨大分子系のシミュレーションは従来 困難であった。そこで当研究室では、より効率的に大規模 QM/MD 計算を行う手法として、 密度汎関数強束縛(DFTB)法[1]と線形スケーリング法の一つである分割統治(DC)法[2]を組み 合わせた DC-DFTB 法の理論とその超並列計算プログラム DC-DFTB-K の開発[3]を進めると 共に、DC-DFTB-MD 計算をリチウムイオンデバイスへ応用してきた[4,5]。本発表では、最近 のプログラム拡張と並列計算パフォーマンスを中心に、溶液系シミュレーションへの展開も 含めて報告する。

【方法と開発内容】DC-DFTB 法のエネルギーは、次のように表される。

$$E_{\rm DC-DFTB} = \sum_{\mu\nu}^{\rm AO} D_{\mu\nu}^{\rm DC} H_{\mu\nu}^{0} + \sum_{A>B}^{\rm atom} V_{AB}^{\rm rep} + \frac{1}{2} \sum_{AB}^{\rm atom} \gamma_{AB} \Delta q_A \Delta q_B + \frac{1}{3} \sum_{AB}^{\rm atom} \Gamma_{AB} \Delta q_A^2 \Delta q_B$$
(1)

ここで、 H^0 、 V^{rep} 、 γ 、 Γ は原子 A、Bの種類と原子間距離によって変わるパラメータを用いて 算出される。 Δq は Mulliken 電子密度から求められる原子の誘起電荷であり、右辺第 3、4 項 までを含む DFTB2[6]、DFTB3[7]計算では自己無撞着に決定(SCC)される。 D^{DC} は、DC 法に基 づいて分割行列 p^{α} と部分系 α の密度行列 D^{α} より構築される全系の密度行列である。

$$D_{\mu\nu}^{\rm DC} = \sum_{\alpha}^{\rm subsystem} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha} = 2 \sum_{\alpha}^{\rm subsystem} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_{i}^{\rm MO(\alpha)} f_{\beta} \Big(\varepsilon_{\rm F} - \varepsilon_{i}^{\alpha} \Big) c_{\mu i}^{\alpha} c_{\nu i}^{\alpha*}$$
(2)

ここで、 $f_{\rho}(x)$ は Fermi 関数、 ε_{F} は電子数保存の制約条件によって決定される共通の Fermi 準位である。部分系の軌道エネルギー ε^{α} および軌道係数 c^{α} は、部分系周辺の環境効果としてバッファ領域を加えた局在化領域に対する一般化固有値方程式を解くことで得られる。

DC-DFTB-K では、部分系を MPI、局在化領域の処理を OpenMP により並列化することで、 エネルギー勾配も含めて計算時間の大幅な高速化に成功している。さらに、DC-DFTB-MD 法 を用いた大規模シミュレーションでボトルネックとなる SCC 計算の収束性向上を目指して、 Mulliken 電荷の効果的な初期値を予測する方法を導入した。本手法は、先行研究[8]にならい 過去数ステップ分の収束値 q^{conv} を用いた Lagrange 補間から n+1 ステップにおける各原子の Mulliken 電荷 q^{guess} を予測する。

$$q_{A,k}^{\text{guess}}(n+1) = \sum_{m=0}^{k} L_{k,m} q_A^{\text{conv}}(n-m)$$
(3)

ここで、Lは予測係数を表し、Lagrange 補間の展開次数kに依存する。kの決定は、k = 0-10の範囲でnステップにおける予測値と収束値の絶対誤差を計算し、その値を最小化するkをn+1ステップに使用することとした。

この他に、各種アンサンブル(NVE、NVT、NPH、NPT)、RATTLE法[9]を用いた距離拘束の動力学、分子集合体の形状を束縛する機能の拡充を行った。

【結果】「京」コンピュータを用いて、立方体セル中に 密度 1.0 g/cm³ を満たすよう水分子を配置したモデル に対する DC-DFTB2 計算を行った。DC 計算における 部分系は水 1 分子、バッファ領域は半径 6 Å の球状領 域とした。

Figure 1 にエネルギー計算に必要な時間と原子数 との関係を示す。計算時間は原子数に対してほぼ線形 (*O*(*n*^{1.4}))で増大し、150万原子系の一点計算は12万 8千 CPU コア使用時に42.4 秒で完了した。

次に、式(3)を用いた初期 Mulliken 電荷時系列予測 の効果を検討するため、一辺 18.643 Å の立方体セルに 水 216 分子を含んだ周期系の NVE シミュレーション を 2 千ステップ実行した。時間刻みは 0.5 fs とし、SCC



Figure 1. Elapsed times of DC-DFTB parallel calculation of water clusters on K computer.

計算の収束には修正 Broyden 法[10]を用いた。直前のステップの収束値を次のステップの初期 値とする従来法と比較して、式(3)の適用は SCC 計算の収束までにかかる反復回数の平均値を 28.4%削減(7.00 回→5.01 回)した。その結果、576 CPU コア使用時の全計算時間は、21.5% 高速化(1688 秒→1325 秒)された。一連の実装により、DC-DFTB-MD 計算を用いた実用的 な化学反応シミュレーションが可能となった。

- [1] M. Elstner, G. Seifert, Phil. Trans. R. Soc. A 372, 20120483 (2014).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97–127.
- [3] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai, in preparation.
- [4] M. Okoshi, H. Nakai, *Electrochemistry*, 82, 1098 (2014).
- [5] Y. Nishimura, T. Kaiho, H. Nakai, submitted.
- [6] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* 58, 7260 (1998).
- [7] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, J. Chem. Theory Comput. 7, 931 (2011).
- [8] T. Atsumi, H. Nakai, J. Chem. Phys. 128, 094101 (2008).
- [9] H. C. Andersen, J. Comput. Phys. 52, 24 (1983).
- [10] D. D. Johnson, Phys. Rev. B 38, 12807 (1988).