

静的相関をシミュレートする電子密度交換汎関数の開発と実装

(東北大院・理) ○高橋 英明*, 森田 明弘

Development and implementation of the exchange-energy density
functional that simulates the static correlation
(Tohoku Univ.) ○H. Takahashi*, A. Morita

【はじめに】 Kohn-Sham の密度汎関数法(KS-DFT)の成否において、電子密度 n を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}[n]$ は決定的に重要であり、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r}) (\equiv \delta E_{xc}[n] / \delta n(\mathbf{r}))$ は電子の交換と相関の効果を座標 \mathbf{r} における局所ポテンシャルとして記述するものである。 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は‘原理的には’非局所な電子密度 n の情報を用いて構築可能であるが、実際には \mathbf{r} における電子密度やその勾配などの高々、準局所な情報のみを用いて計算される。現行の汎関数の近似体系が局所密度近似(LDA)に出発点を置いていることがその理由である。LDA はその単純さの割には有効だが、化学結合の解離など電子状態の擬縮重を伴う系や、余剰電荷を含む系においては、深刻なエラーを発生することが知られている。実際、LDA を基盤とするいかなる汎関数も H_2 や H_2^+ のような単純な分子の解離を定性的にも記述できない[1]。前者は静的相関誤差であり、後者は非局在化誤差(或いは自己相互作用誤差)とよばれる。どちらも、交換ホールが解離する2つの原子サイトに非局在化することがエラーの原因である。例えば H_2 の解離極限では交換ホールが2つの原子上に均等に分裂するので、一方の水素原子上の交換ポテンシャルは、その原子上のHartreeポテンシャルとキャンセルしない。LDA や GGA は、空間的に局所な情報のみを基本変数とするので、遠位のサイトに存在する交換ホールを考慮することは原理的に不可能である。従って、これらの難問を解決するには LDA という出発点を変更する必要がある。

我々は、溶液論で用いられる分布関数[2]に着想を得て、原子核が作る引力ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を座標とする電子のエネルギー分布関数を構築し新たな電子密度汎関数法の定式化を行った[3]。この新しい変数によれば、空間的に非局所な電子密度の情報を考慮することが可能である。また、Parr らが指摘しているように外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の等値面は現象論的に $n(\mathbf{r})$ とほぼ平行であり、その限りにおいて電子密度をエネルギー座標上に射影することは通常の LDA の計算精度を損なわない。本研究では、新しい分布関数によって静的相関をシミュレートする汎関数を開発し、これを H_2 の結合解離の計算に応用したので発表する。

【理論と方法】 系の原子核が作る静電ポテンシャル(外部ポテンシャル)を $v(\mathbf{r})$ として、電子密度 $n(\mathbf{r})$ をエネルギー座標上に射影して、エネルギー電子密度 $n_e(\epsilon)$ を

$$n_e(\epsilon) = \int d\mathbf{r} \delta(\epsilon - v(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と構築する。ただし、エネルギー座標上の電子分布 $n_e(\epsilon)$ は外部ポテンシャル v に依存することに注意されたい。 $n_e(\epsilon)$ を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_e]$ が与えられると、相互作用の無い参照系の波動関数 Ψ_{SD} によって N 表示可能な $n_e(\epsilon)$ を構築し、この集合内を変分探索することで全エネルギーを最小化することが可能である。詳細は省くが、 Ψ_{SD} を構成する1電子波動関数 $\{\phi_i\}$ に対して Kohn-Sham と同様の波動方程式が導かれる。すなわち、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}^e(\epsilon) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

式(2)において, $v_H(\mathbf{r})$ は Hartree ポテンシャルである。また, $v_{xc}^e(\epsilon)$ はエネルギー座標上で定義される交換相関ポテンシャルであり, エネルギー座標 ϵ の等値面上で同一の値を持つ。

本研究では, H_2 分子の静的相関を考慮する為に, 孤立水素原子の電子密度 n_α^0 ($\alpha = 1, 2$) が与えられていることを前提とする。そうして, 系の交換エネルギー $E_x[n, \{n_\alpha^0\}]$ を以下のように, 2つの寄与の和に分解する。

$$E_x[n, \{n_\alpha^0\}] = E_x[n^0] + E_x^{\text{relax}} \quad (3)$$

式(3)の n^0 は2つの孤立電子密度 n_α^0 を緩和無しに, ある原子間距離 R に置いた時の全系の電子密度であり, n は距離 R での系の基底状態電子密度である。式(3)の右辺第2項 E_x^{relax} は, 電子密度が n^0 から n に緩和する際の交換エネルギーの変化を記述する。本研究の方法では, E_x^{relax} をエネルギー-電子密度を変数とする汎関数で記述する。すなわち,

$$E_x^{\text{relax}} = E_x^e[n_e] - E_x^e[n_e^0] \quad (4)$$

n_e や n_e^0 を変数とする汎関数には上添字 e を付した。解離極限においては, スピン制限エネルギー-電子密度 n_e と n_e^0 とは完全に一致するので式(4)は $R = \infty$ で原理的に消滅することに注意されたい。この方法では $E_x[n^0] - E_x^e[n_e^0]$ を静的相関を記述する汎関数と捉えることができる。

【計算の詳細】 H_2 の解離曲線を計算する為に, 実空間グリッドを基底とする DFT プログラムに上記の交換汎関数を実装した。式(4)の $E_x[n_e]$ は一様な電子ガスの交換汎関数をエネルギー-電子密度用に修正したものをを用いた。また, 相関項は通常電子密度を変数とする LYP 汎関数によって計算した。隣接するグリッドの間に5個の補間点を取り, 多項式補間によりエネルギー分布を構築した。H-H間の距離 R に対して全エネルギーを計算し, CAS-PT2の結果と比較した。

【結果と考察】 図1に水素分子の解離曲線をプロットした。静的相関(SC)を考慮する汎関数(RSLYP+SC)では, 解離に伴うエネルギー変化は 116.7 kcal/mol と計算される(実験値 = 109 kcal/mol)。これに対して, SC無し(RSLYP)では, 151.7 kcal/mol であり, 静的相関誤差を 80%以上, 減少させることが分かる。また, CAS-PT2の結果と比較すると $R = \sim 3.0 \text{ \AA}$ 近傍でのエネルギーの収束が遅い。これは, SC汎関数がこの領域で大きすぎるのが原因である。 $E_x[n_e]$ に対する勾配補正がこの振る舞いを改善できるかが, 今後の課題である。

【参考文献】

- [1] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Science*, **321**, 792-794 (2008).
- [2] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070-6081 (2000).
- [3] 高橋 英明 et al, 2E08: “エネルギー座標上の電子分布を基本変数とする電子密度汎関数の開発”, 第8回分子科学討論会, 2014.

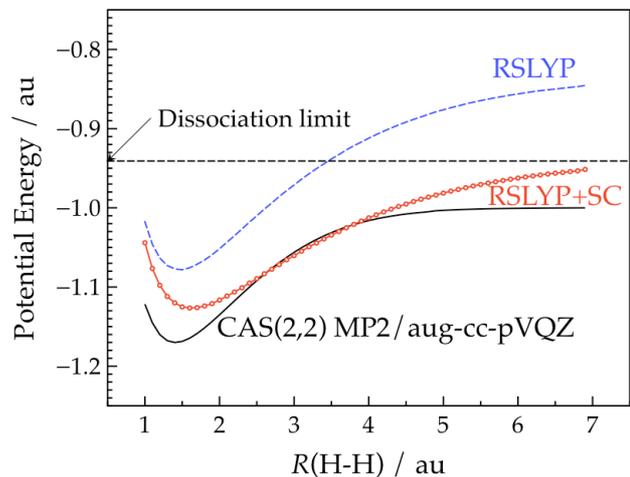


図1 水素分子の解離ポテンシャル曲線

軌道エネルギーにもとづく反応解析理論

(山梨大燃研) ○常田 貴夫

Reaction analysis theory based on orbital energies

(Univ. Yamanashi) ○Takao Tsuneda

【序】 化学反応解析は最低エネルギー反応経路上の反応エネルギー相関図にもとづいて解析され、分子の電子状態が考慮されることはまれである。特に、軌道エネルギーは長い間、定量的に与える方法が存在せず、参考程度にしか利用されてこなかった。現在、軌道エネルギーを定量的に与える理論が存在する。長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)[1]である。LC-DFTは単純な方法であるが、時間依存DFTにおいて電子移動再現の問題など、さまざまなDFTの問題を解決してきた。最近、LC-DFTが占有・非占有軌道エネルギーを正しい値、つまりそれぞれイオン化ポテンシャルと電子親和力の逆符号に近い値を初めて同時に与えることが明らかになった[2]。この高精度な軌道エネルギーを使えば、軌道エネルギーにもとづく反応解析が可能になる。その第一歩として、Diels-Alder反応の最低エネルギー反応経路上にLC-DFTにより得られたHOMO-LUMOギャップをプロットした結果、驚くことに、初期反応過程においてギャップはほぼ一定に保たれ、遷移状態構造付近から急激にギャップが大きくなることが分かった[3]。考察の結果、これはDiels-Alder反応の初期過程が反応分子単体の構造変化なしに電子移動のみで進行することが原因であることがわかった。反応分子単体の最外殻軌道エネルギーは構造変化のない電子移動による分数占有によって変化しないからである。電子移動は構造変化より圧倒的に高速であるため、実際の化学反応ではこのような初期過程が優先的に進行すると考えられる。

【理論】 以上の結果を受け、軌道エネルギーにもとづく反応解析理論を開発している[4]。この理論はフロンティア軌道論を基礎づけるコンセプチュアルDFT(CDFT)[5]と密接に関係している。CDFTでは、古典統計力学のMaxwell関係により、占有数 n 一定のときの構造変化による化学ポテンシャル μ の変化が構造変化しないときの電子密度 ρ の占有数による変化に等しいことを導き、これを福井関数 f とした。

$$f = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_n = \left(\frac{\partial \rho}{\partial n} \right)_V \quad (1)$$

化学反応が圧力・温度一定でのGibbsエネルギー変化の最も大きい方向に進行すると考えると、福井関数が最も大きくなる方向に反応が進行すると考えられる。福井関数は求電子反応ではHOMO密度変化、求核反応ではLUMO密度変化と一致するので、これらを反応指標とするフロンティア軌道論の正当性が裏付けられる。Janakの定理[6]によると、圧力・温度一定での化学ポテンシャルは軌道エネルギー ε であるため、福井関数は占有数一定での構造変化に対する軌道エネルギー変化に対応する。

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial n} = \varepsilon \rightarrow f = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_n \quad (2)$$

しかし、実際の化学反応は電子移動が必ずともなって占有数が変化するため、この関数形は反応解析

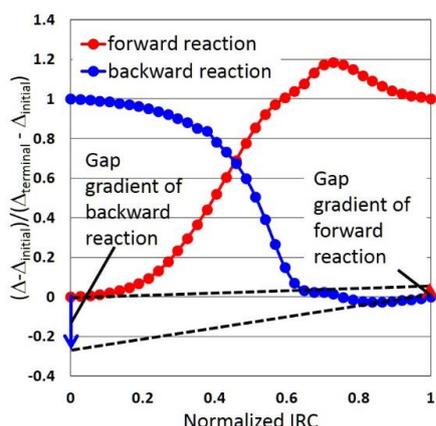
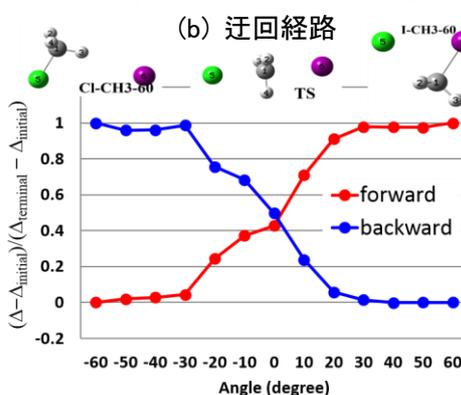
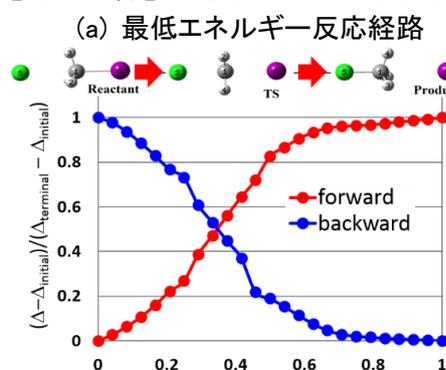


図1. 規格化反応ダイアグラム。

に利用できない。注意すべきは、化学反応が Gibbs エネルギー変化の最も大きい方向に進行するという仮定は、反応物と生成物との関係性でのみ成り立つことである。多くの化学反応の初期過程は電子移動で進行し、軌道エネルギーは変化しない。新しい反応解析理論では、電子移動がある場合の軌道エネルギー変化を反応指標とし、小さい場合を電子移動で進行する高速反応経路と考える。この反応指標を多くの基礎的な反応に適用した結果、60%以上の順反応(より高速な反応の向き)は電子移動による反応の進行を示す小さな指標値、60%の逆反応は構造変化による反応の進行を示す大きな指標値を与えた。さらに、大きな指標を与える順反応の多くは反応障壁の高さに

大きな差がある場合であり、それ以外は S_N2 反応や対称反応などわずかであった。

【応用計算】 大きな反応指標を与える S_N2 反応などについて規格化反応ダイアグラムを使って検証を



行なった。その結果、これらの反応の多くについて、最低エネルギー経路より可能性の高い反応経路が実験で提案されていることが分かった。

図2. S_N2 反応 $Cl^- + CH_3I \rightarrow CH_3Cl + I^-$ の規格化反応ダイアグラム。

図2に S_N2 反応の一例を示す。図は迂回

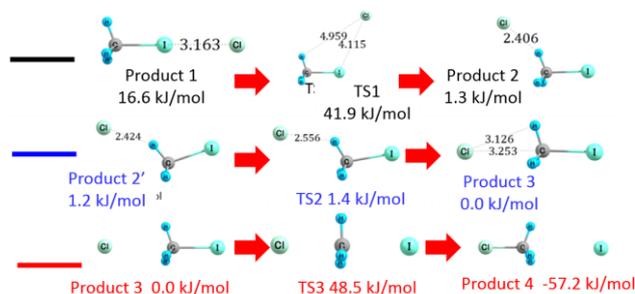
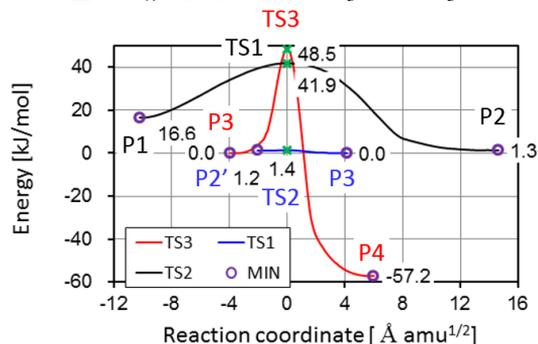


図3. LC-BOP+LRD 法/GRRM プログラムによる迂回経路の反応エネルギー相関図。

反応経路の初期過程が電子移動で進行することを示唆している。この反応の迂回経路の反応エネルギー相関図を図3に示す。図より、最も高い反応障壁の前に非常に低い障壁が生成物2'と3の間に存在することがわかる。これは電子移動によって生成物3への引き込みになるポテンシャルの傾斜が生じることを意味する。現在、従来の反応指標の検証も行っており、その結果は当日発表する予定である。

【参考文献】 [1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 - 3544, 2001. [2] T. Tsuneda et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 174101, 2010. [3] R. K. Singh and T. Tsuneda, *J. Comput. Chem.* **34**, 379, 2013. [4] T. Tsuneda and R. K. Singh, *J. Comput. Chem.* **35**, 1093, 2014. [5] R. F. Nalewajski & R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 - 407, 1982. [6] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **103**, 7165 - 7168, 1978.

1E06

大規模時間密度汎関数理論計算のための MPI/OpenMP ハイブリッド並列プログラムの開発

(理研 AICS) ○河東田 道夫, 中嶋 隆人

Development of MPI/OpenMP hybrid parallel program for time-dependent density functional theory calculations

(RIKEN AICS) ○Michio Katouda, Takahito Nakajima

【序】近年のスーパーコンピュータは、マルチコア CPU を複数搭載したノードを高速なインターコネクタで接続したマルチコア超並列クラスタシステム構成が主流となっており、現在ではスーパーコンピュータ「京」のような数万ノード・数十万 CPU コアで構成された数 10 ペタフロップス級の演算性能を持つスーパーコンピュータも出現している。発表者らの研究チームでは、「京」の性能を最大限に引き出し大規模分子の計算を可能とする分子科学計算ソフトウェア NTChem[1,2]の開発を行っている。現在、大規模分子の励起状態計算を NTChem で実現すること目的として、線形応答時間密度汎関数理論(LR-TDDFT)に基づき励起状態計算を行うための計算プログラムの開発を進めている。これまでに、TDDFT random phase approximation (TDDFT/RPA)法と TDDFT Tamm-Dancoff approximation (TDDFT/TDA)法の実装を行い、計算のボトルネックとなるフォック様行列計算部分のフラット MPI 並列化を行った。しかしながら、フラット MPI 並列化による制約のため、数百プロセス規模の並列計算を行うのが限界であり、数千ノード規模での並列計算を行うことは困難となっていた。さらに、励起状態の解を求めるための大規模行列の固有値解法として採用している Davidson 型のアルゴリズムの並列化を行っていないため、励起エネルギーの解を数十個以上求める場合には膨大な計算時間を要することも問題となっていた。本研究では、大規模分子の TDDFT/RPA 法および TDDFT/TDA 法を「京」などのマルチコア超並列クラスタシステムで高速・高並列に行うことを目的として、これらの計算システムで推奨されている MPI/OpenMP ハイブリッド並列計算プログラムの開発を行った[2]。本発表では開発したプログラムの概要および、「京」でのテスト計算結果を紹介する。

【並列実装】TDDFT 計算ではフォック様行列計算が最大の律速区間、Davidson 型のアルゴリズムによる固有値計算が第 2 の律速区間となるため、これらの箇所を中心に MPI/OpenMP 並列化を行った (図 1)。フォック様行列計算の MPI/OpenMP 並列化 (図 1(1)) は DFT 計算の MPI/OpenMP 並列化と同様のアルゴリズム[3]を採用して行った。Davidson 型の固有値計算の MPI/OpenMP 並列化では、試行ベクトルと残差ベクトルをアップデートする処理においてこれらのベクトルデータを各ノードに分散して保持し、ノード毎の処理を MPI 並列化、ノード内の処理を OpenMP 並列化する実装を行った (図 1(2)-(9))。さらに、相互作用行列計算 (図 1(4)) および、拡張した試行ベクトルの修正 Gram-Schmidt 直交化 (図 1(9)) の処理について、ブロック化されたデータの行列-行列積演算を BLAS ライブラリの DGEMM を用いて行うことにより高速化する実装を行った。

【結果】今回開発したアルゴリズムを分子科学計算ソフトウェア NTChem に実装し、「京」で並列性能ベンチマークテストを行った。表 1 にオリゴチオフェンデンドリマー $C_{168}H_{86}OS_{43}$ の TDDFT/RPA 励起状態計算の計算時間および高速化率を示す。「京」2048CPU コアを用いた計算の高速化率を 2048 倍とした場合、16384CPU コアを用いた計算では 5026 倍の加速を達成しており、CPU コア数の増加に対して良好な並列性能を達成することが確認された。また、16384 コアを用いた場合の計算時間は

213 分であり、応用計算も十分実行可能な計算時間内であった。本研究で開発されたソフトウェアを「京」で用いることにより、300 原子 4000 原子軌道規模のナノサイズ分子の TDDFT 励起状態計算がルーチンワークとして実行可能となり、光機能性分子材料や光受容タンパク質などの光応答機構解明などへの応用が期待される。

(0) Prepare initial trial vector $t_{ia}^{[q]}$

Loop of TDDFT iteration

(1) Evaluate Fock like matrix in AO based algorithm

$$B_{\mu\nu}^{[q]} = \left[2(\mu\nu|\lambda\sigma) - c_x(\mu\lambda|\nu\sigma) + c_x^{\text{LR}}(\mu\lambda|\nu\sigma)^{\text{LR}} + \int_{\mu\nu,\lambda\sigma}^{\text{xc}} \right] t_{\lambda\sigma}^{[q]}$$

(MPI parallel: ν, λ, σ , OpenMP parallel: μ)

(2) Transform AO to MO $B_{ia}^{[q]} = \sum_{\mu\nu} C_{i\mu} C_{\nu a} B_{\mu\nu}^{[q]}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

(3) Evaluate matrix $(A \pm B)_{ia}^{[q]} = (\epsilon_a - \epsilon_i) t_{ia}^{[q]} \pm B_{ia}^{[q]}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

(4) Evaluate reduced interaction matrix $(A_R \pm B_R)_{pq} = \sum_{ia} \left\{ t_{ia}^{[p]} \overline{(A \pm B)_{ia}^{[q]}} \right\}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

(5) Solve Hermitian eigenvalue problem $(\mathbf{A}_R - \mathbf{B}_R)^{1/2} (\mathbf{A}_R + \mathbf{B}_R) (\mathbf{A}_R - \mathbf{B}_R)^{1/2} \mathbf{Z}_R = \omega_R^2 \mathbf{Z}_R$

to get left \tilde{L}_{qn} and right \tilde{R}_{qn} eigenvectors and eigenvalues ω_R (OpenMP parallel)

(6) Evaluate residual vectors $W_{ia}^{[n]L} = \sum_q \overline{(A+B)_{ia}^{[q]}} \tilde{R}_{qn} - \omega_n \sum_q \tilde{L}_{qn} t_{ia}^{[q]}$ and $W_{ia}^{[q]R} = \sum_q \overline{(A-B)_{ia}^{[q]}} \tilde{L}_{qn} - \omega_n \sum_q \tilde{R}_{qn} t_{ia}^{[q]}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

(7) Check convergence of $W_{ia}^{[n]L}$ and $W_{ia}^{[n]R}$ and break this loop if converged

(8) Update trial vectors $t_{ia}^{[q]}$ adding a set of perturbed vectors $d_{ia}^{[q]}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

(9) Gram-Schmidt orthogonalization of $d_{ia}^{[q]}$ with respect to $t_{ia}^{[q]}$

(MPI parallel: i, a, q block, OpenMP parallel: i, a, q in a block)

End loop of TDDFT iteration

図 1. MPI/OpenMP ハイブリッド並列 TDDFT/RPA 計算アルゴリズムの概略

表 1. 「京」での MPI/OpenMP ハイブリッド並列 TDDFT/RPA 計算の計算時間と高速化率 (オリゴチオフェンデンドリマー-C₁₆₈H₈₆O₅₄ B3LYP/def2-SVP, 298 原子, 3538 原子軌道, 励起エネルギー解 20)

ノード数	CPU コア数	計算時間[秒]	高速化率
256	2048	31483	2048
512	4096	20703	3114
1024	8192	15404	4186
2048	16384	12829	5026

[参考文献] [1] NTChem2013, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html

[2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, Int. J. Quant. Chem. **115**, 3 (2015).

[3] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, and S. Hyodo, J. Chem. Theory Comput. **6**, 1075 (2010).

QM/MM 法における交換反発ポテンシャルの構築と QM/MM-ER 法への応用

(東北大院・理¹、京都大 ESICB²) ○海野 悟¹、高橋 英明*¹、森田 明弘^{1,2}Construction of the exchange repulsion in QM/MM approach
and its application to QM/MM-ER simulation(Graduate School of Science, Tohoku University¹, ESICB Kyoto University²)○Satoru Umino¹, Hideaki Takahashi*¹, Akihiro Morita^{1,2}

【序】 凝縮系の化学過程のシミュレーションにおいて、量子/古典ハイブリッドの QM/MM 法は極めて有効な手段である。QM/MM 法では、化学反応に関与する部分を量子力学的に記述し、それ以外の部分を分子力学的に扱う。通常の QM/MM 計算では QM-MM 間の交換反発ポテンシャルは、Lennard-Jones ポテンシャルや Buckingham ポテンシャルのような古典力場によって記述される。この方法は、通常の QM 分子については、比較的うまく機能するが、イオンや励起状態、遷移状態に対してはうまく機能しない場合が多い。従って、QM 系の波動関数から非経験的に交換反発ポテンシャルを決定することが望まれる。最近、我々は、QM 系の波動関数から分子外縁部において Becke-Roussel[1]らの Slater 型の交換ホール関数を構築し、これを交換コア関数として指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを計算する新規な方法を開発した[2]。本研究では、この手法を溶媒和自由エネルギーを計算する方法に拡張したので報告する。

【理論と方法】 ある参照点 \mathbf{r}_2 周りの交換ホール関数 $\rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ は 1 次の密度行列を用いて表現される。QM 分子の外縁部に参照点 \mathbf{r}_2 を置くと、 \mathbf{r}_2 においては QM 系のある特定の軌道 φ_a のみが有意な値を持ち、その他の軌道の密度行列への寄与が実質的に無視できる。すると、軌道 φ_a について

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\varphi_a(\mathbf{r}_2)} [\rho(\mathbf{r}_2) \rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)]^{\frac{1}{2}} = \rho_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

が得られる。式(1)より、QM 分子の外縁部 \mathbf{r}_2 において電子密度に支配的な寄与をする波動関数 φ_a が交換ホール関数から導かれる。我々は Becke-Roussel らの方法によって \mathbf{r}_2 における Slater 型の交換ホール関数から式(1)の φ_a を構築し、これを \mathbf{r}_2 に付随する交換コア関数 (Exchange Core Function (ECF)) とした。水分子の分子軸を x 軸にとり、酸素を原点として、 x の正方向に \mathbf{r}_2 を取った時の ECF を図 1 に示す。ECF は φ_a ($3a_1$ 軌道) の分子外縁部での振舞いを良好に再現することが分かる。MM 系の相互作用点上にも Slater 型の交換コア関数 φ_b を置き、この 2 つの関数から指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを導く。

溶媒和自由エネルギーを計算するために、上記の方法を QM/MM-ER 法[3]に実装した。QM/MM-ER 法では溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と多体的な寄与 $\delta\mu$ に分割する。我々の方法では、溶質の交換反発ポテンシャルが通常の Buckingham 型で記述される中間状態を経由して、新規な交換コア関数で相互作用する状態へと変化させる。そうして、溶質の交換反発ポテンシャルが変化することによる自由エネルギーへの寄与を QM/MM-ER 法の多体的な寄与 $\delta\mu$

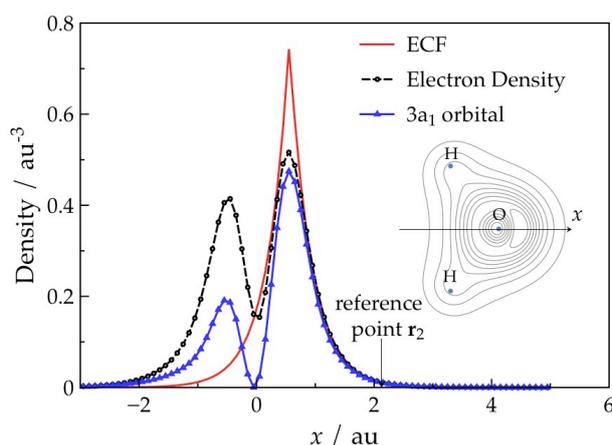


図 1 水分子における交換コア波動関数

の計算[4]に組み込む。二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ を計算する方法は従来通りである。 $\delta\mu$ を計算するために、エネルギー座標として、溶媒の運動に応じて溶質の電子密度がある分布の周りに揺らぐことによる系全体のエネルギー変化 η_{pol} と交換反発ポテンシャルの違いにより生じる系全体のエネルギー変化 η_{ex} を導入する。 η_{pol} 及び、 η_{ex} はそれぞれ、

$$\eta_{\text{pol}} = E_{\text{dist}}[\mathbf{X}] + v_{\text{es}}(n[\mathbf{X}], \mathbf{X}) - v_{\text{es}}(\bar{n}, \mathbf{X}) \quad (2)$$

$$\eta_{\text{ex}} = v_{\text{ex}}^{\text{ECF}}(\mathbf{X}) - v_{\text{ex}}^{\text{Buck}}(\mathbf{X}) \quad (3)$$

と定義される。式(2)において、 E_{dist} は溶質の電子密度の歪みのエネルギー、 \mathbf{X} は全溶媒分子の座標、 n は \mathbf{X} に依存して決まる溶質分子の電子密度、 \bar{n} は溶液中の溶質の平均電子密度である。 v_{es} 及び v_{ex} は、それぞれ、溶質-溶媒間の静電、及び交換反発ポテンシャルである。特に、 $v_{\text{ex}}^{\text{ECF}}$ は Becke-Roussel の交換コア関数によって決まる交換反発ポテンシャルを表す。式(2)と(3)の和をエネルギー座標 η として、溶液系、参照系のエネルギー分布関数 $Q(\eta)$, $Q_0(\eta)$ をそれぞれ構築し、多体の寄与 $\delta\mu$ を計算する。

【計算の詳細】 テスト計算として、 H_3O^+ 分子を QM の溶質としてその水和自由エネルギー $\Delta\mu$ を計算した。溶質である QM 系の電子状態は実空間グリッドを基底とする Kohn-Sham の DFT により決定した。交換相関エネルギーは BLYP 汎関数で計算した。比較の為に、従来法の計算として QM-MM 間の van der Waals 相互作用を Chialvo-Cummings(CC)らの Buckingham 型ポテンシャル[5]で記述する計算も実行した。溶媒である MM 系は 499 個の SPC/E モデルの水分子で構成した。

【結果と考察】 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ 系の水素結合ポテンシャル曲線を本方法で計算し、これを CC ポテンシャルを用いる QM/MM 計算と比較した。また、参照として、系全体を MP2 法で扱う分子軌道計算も実施した。結果を図 2 に示す。本研究の結果は従来法に比べ、MP2 計算の結果を良好に再現することが分かった。これは、ECF によるサイズパラメータ σ が $R_{\text{OO}} = 2.4 \text{ \AA}$ において 3.335 \AA と計算され、CC ポテンシャルの値($=3.522 \text{ \AA}$)よりも減少したことが要因である。このようにカチオンにおいて波動関数が収縮する効果が本方法で記述できることが分かった。

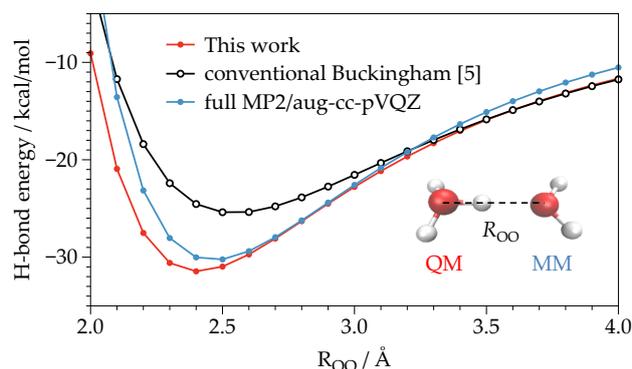


図 2 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ 系の水素結合ポテンシャル曲線

本研究で計算された自由エネルギーを表 1 にまとめた。交換反発ポテンシャルが CC ポテンシャルによるものから ECF 関数によるものへと変化する自由エネルギー変化は多体の寄与 $\delta\mu$ に含まれる。 $\delta\mu$ の大きな安定化により、本方法で計算された値 $\Delta\mu$ は -96.4 kcal/mol となり、実験値 $\Delta\mu_{\text{exp}}$ と比較して従来法での結果 $\Delta\mu_{\text{conv}} = -79.2 \text{ kcal/mol}$ を大きく改善することが分かった。

	$\Delta\bar{\mu}$	$\delta\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta\mu_{\text{conv}}$	$\Delta\mu_{\text{exp}}$
H_3O^+	-78.1	-18.3	-96.4	-79.2	-103.5

表 1 H_3O^+ の溶媒和自由エネルギーの計算結果 (単位: kcal/mol)

【参考文献】 [1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989). [2] H. Takahashi, S. Umino, et al. *J. Chem. Phys.* (2015) submitted. [3] H. Takahashi and N. Matubayasi, et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 39890 (2004). [4] H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 214503 (2012). [5] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, *Fluid. Phase. Equil.* **150**, 73 (1998).

ドナー・アクセプター型ポリマーの軌道準位の決定法
(理研AICS¹, 首都大院理工², 理研CEMS³)

○松井 亨¹, 今村 穰², 尾坂 格³, 瀧宮 和男³, 中嶋 隆人¹

A method to compute orbital energies of a donor-acceptor type polymer
(RIKEN AICS¹, Tokyo Metropolitan Univ.², RIKEN CEMS³)

○Toru Matsui¹, Yutaka Imamura², Itaru Osaka³, Kazuo Takimiya³, and Takahito Nakajima¹

【緒言】

近年、エネルギー問題の解決に向けて、有機薄膜太陽電池に対する関心が工学・科学の両面から高まっている。有機薄膜太陽電池は、シリコンなどの無機太陽電池と比較して簡便かつ安価に作成できることに加え、軽量・フレキシブルなどの特性を生かした新たな太陽電池の活用が期待できるためである。また、効率もここ数年で急激に上昇しており、最近では10%を超えるものが報告されてきている。その中でドナー-アクセプター系の有機薄膜太陽電池の材料となるポリマーではHOMO, LUMOの軌道エネルギーを制御することで、太陽光に対して応答効率の高いポリマーを設計することが求められている。同時にHOMOやLUMOの軌道エネルギーも同時にポリマーそのものの安定性や他の系へ電子移動する効率に関係している。これらの準位を数値として求める場合は、特定の電極を用いたcyclic voltammetryから求められる酸化還元電位を基準として実験的に求められていた。一方、有機薄膜太陽電池の材料となるポリマーのHOMO-LUMOギャップを計算から求める方法は十分に検討されておらず、化合物によって変化する軌道準位を簡便かつ定量的に予想する手段はなく、単量体からポリマーへの軌道準位の変化の定性的な理解がなされていなかった。本研究では(1) Hückel法を土台としたポリマーにおける軌道準位決定法の考察、(2) 軌道準位の変化が起こる要因を検討、(3) より簡便な計算から(1)の決定法を近似する方法の検討の3点に焦点を当てる。本要旨では紙面の都合上、(1), (2)に関して述べ、(3)については当日に詳細を発表する。

【計算方法】

本研究では、単一種類から成るモノマーがN個直線上に並び、それぞれのHOMO, LUMOのみが隣のモノマーと相互作用するような近似が成り立つポリマーに関して考察する。また、Hückel法においては、nサイトからなる1次元鎖でのj番目の軌道準位は以下のように書ける。

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j}{n+1}\pi\right)$$

α は軌道エネルギーとして解釈でき、 β は相互作用項であり、軌道準位の変位にも対応している。また、図1からN量体の

HOMO/LUMOはHOMO/LUMOから生じるN個の軌道エネルギーと判断できる。すなわち、HOMOの軌道群の下からN番目、LUMOは最も下の軌道と解釈できる。HOMOとLUMOの準位の変化は軌道の形状が異なるため分けて考えると、N量体のHOMO, LUMOの準位、 $\varepsilon_{N, \text{HOMO}}$, $\varepsilon_{N, \text{LUMO}}$ は上式を参考にして次のように記述できる。

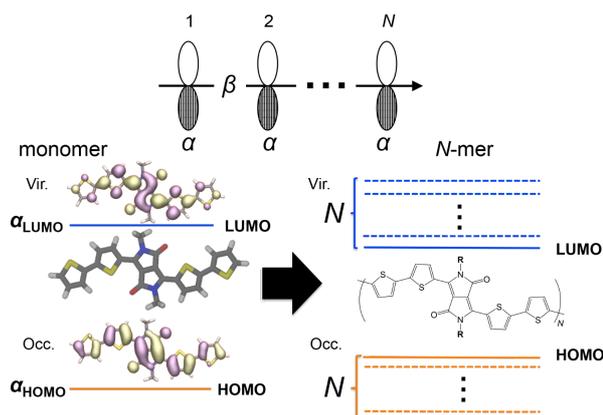


図1: N量体の軌道に関するスキーム。 α , β は軌道エネルギー, 相互作用項に対応している。

$$\varepsilon_{\text{poly,HOMO}} = \alpha_{\text{HOMO}} + 2\beta_{\text{HOMO}} \cos\left(\frac{N}{N+1}\pi\right); \varepsilon_{\text{poly,LUMO}} = \alpha_{\text{LUMO}} + 2\beta_{\text{LUMO}} \cos\left(\frac{1}{N+1}\pi\right)$$

ここで、 N を十分に大きくした化合物をポリマーとして定義すると、その HOMO, LUMO の準位は次の式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{poly,HOMO}} = \alpha_{\text{HOMO}} - 2\beta_{\text{HOMO}}; \varepsilon_{\text{poly,LUMO}} = \alpha_{\text{LUMO}} + 2\beta_{\text{LUMO}}$$

よって、各軌道で α , β のパラメータを決定することで、ポリマーの準位を近似的に求められるため、4 量体($N=4$)までのフィッティングによって算出する。計算に際し、軌道エネルギーに大きな影響を与えないアルキル基はメチル基に置き換えている。今回はドナー・アクセプター型のポリマーを用いており、ドナー部位がチオフェンで、アクセプター部位を様々な形に変えたものとしている。全ての計算でプログラムパッケージ”NTChem”を用い、密度汎関数法を利用している。具体的には PBE/PBE を汎関数とし、6-31G(d)を基底関数として構造最適化を行い、電子密度や軌道準位の計算では 6-31+G(d)による一点計算を行った。

【結果】

(1) ポリマーでの軌道準位決定法

各ポリマーにおけるモノマー・ポリマーの計算値とその実測値、また特に軌道エネルギーの変位に違いの見た TzTz と NTz において

1-4 量体までの軌道準位の変化を図 2 に示す。このように、大体の化合物で実験値と同様の結果が得られている。

また、フィッティングによる誤差についても 0.2 eV を超えることはない。また、図 2(b)からも TzTz と NTz においては LUMO の準位の変化の仕方が大きく異なることが見て取れ、 β のパラメータも TzTz で -0.225 eV, NTz で -0.065 eV と異なる。

(2) 軌道準位の変化が起こる要因

図 2(b)に見られる違いはモノマーの HOMO や LUMO の形状から判断できる。モノマーの端にある炭素原子の電子密度に注目すると、TzTz では LUMO での密度が大きいために変化が大きく、NTz では小さい。その違いはアクセプター部位の軌道準位とドナーにあたるチオフェン部位の軌道準位の違いによって説明できる。TzTz では、アクセプター部位の LUMO とチオフェンの LUMO の準位が近くにあるために強く相互作用するために、端の原子にも電子が広がる。一方 NTz の場合、アクセプターの LUMO の準位が低いためモノマーにおける LUMO はアクセプターに集中し、端の炭素原子における電子密度が低いという結果が得られる。そのような違いをコントロールすることにより、LUMO や HOMO の変化を議論する方法として、今回の方法は大変有用である。今後は、より実験値に近い値を出しうる汎関数/基底関数の検討を行う。

【参考文献】

- [1] I. Osaka, K. Takimiya, and M. Nakano, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 587.
 [2] T. Matsui, Y. Imamura, I. Osaka, K. Takimiya, and T. Nakajima, *submitted*.

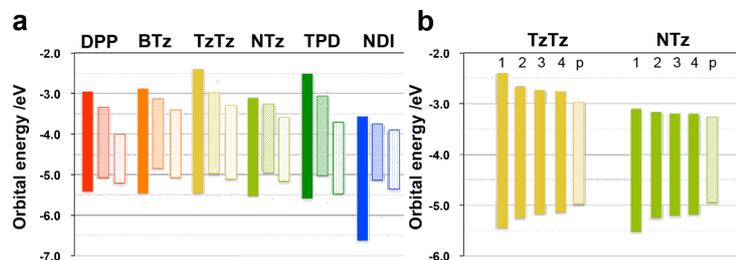


図 2: (a)各モノマー・ポリマーの計算値、予測値と実験値。
 (b) TzTz と NTz の N 量体での HOMO-LUMO ギャップ

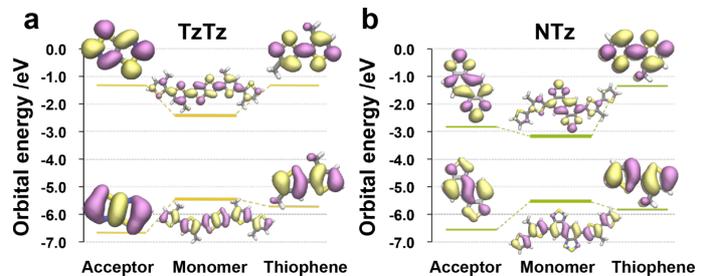


図 3: (a) TzTz, (b) NTz のモノマーにおける acceptor 部位とチオフェン部位の軌道相関図。

機械学習による完全基底関数極限における電子相関エネルギーの推定

(早大理工研¹、早大先進理工²、JST-CREST³、京大 ESICB⁴)○清野淳司¹、大越昌樹^{1,4}、中井浩巳^{1,2,3,4}Estimation of complete basis set limit in electron correlation energy
utilizing machine learning(RISE, Waseda Univ.¹, Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)○Junji Seino¹, Masaki Okoshi^{1,4}, and Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】 化学的精度 (<2.5 kJ/mol) で量子化学計算を行うために、完全基底関数 (CBS) 極限における高精度な電子相関エネルギーを算出することは重要である。これまで電子相関エネルギーが、Dunning の correlation-consistent 基底関数の基数 X に対して、 X^{-3} で CBS 極限に収束することが示され^[1]、さらにこの収束性を拡張した外挿手法が提案されてきた^[2-5]。これにより、低コストの DZ ($X=2$) および TZ ($X=3$) 基底関数を用いて、CBS 極限における電子相関エネルギーの高精度な推定が可能になった。本研究では機械学習を用いることで、従来の外挿法の等価性を証明し、さらにその関数形を拡張することで、より高精度なフィッティング手法を開発した。また、いくつかの電子相関理論と基底関数の組による結果を機械学習により組み合わせた複合法も提案し、その有効性を検証した。

【従来の外挿法の等価性の証明】 これまで提案されてきた CBS 極限における電子相関エネルギーの一般的な関数形は以下の通りである。

$$E^{\text{CBS}}[X, X+n] = \frac{(X+n+\alpha)^\beta E[X+n] - (X+\gamma)^\beta E[X]}{(X+n+\alpha)^\beta - (X+\gamma)^\beta} \quad (1)$$

ここで、 (α, β, γ) はそれぞれの電子相関理論/外挿法に依存する外挿のパラメータである。例えば Helgaker らの手法 (HKKN)^[1] ではすべての電子相関理論で (0.0, 3.0, 0.0) で固定されており、Huh と Lee の手法 (HL)^[2] では、MP2 法で (1.0, 3.0, 1.0)、CCSD 法で (0.5, 3.0, 0.5) と決定されている。しかし、これまでの手法は独自のテストセットでパラメータ決定および数値検証がなされており、どの手法が最も高精度か検証されていない。そこで本研究では、MP2 法と CCSD 法に対して Gaussian-3X セットの 223 分子を、CCSD(T)法に対して Gaussian-2 セットの 148 分子を用いて、それぞれの外挿法のパラメータを最小二乗法により再決定し、数値検証を行った。Table 1 に HKKN、HL、Bakowies の手法 (Bkw)^[3]、Varandas と Pansini の手法 (VP)^[4]、我々の以前の手法 (OAN(C))^[5] について、これまで (old) と再決定された (rev) パラメータを用いた、 $n=1$ 、 $X=2$ における平均絶対偏差 (MAD) を示す。参照値として $n=$

Table 1. MADs from HKKN ($n=1, X=3$) (kJ/mol).

	HKKN	HL		Bkw		VP		OAN(C)	
		old	rev	old	rev	old	rev	old	rev
MP2	73.8	42.1	7.7	21.8	7.7	14.6	7.7	7.7	7.7
CCSD	49.9	11.7	11.4	11.6	11.4	12.0	11.4	11.1	11.4
CCSD(T)	41.8	10.1	10.0	10.1	10.0	10.8	10.0	10.8	10.0

1, $X=3$ における HKKN の結果を用いた。この結果、old では手法によ

って MAD が異なるが、同じセットでパラメータを決定した rev では、すべての手法で同じ結果を与えることが確認された。これは、HKKN 以外の手法が、次式の線形外挿で表されるためである。

$$E_{\text{Linear1}}^{\text{CBS}}[X, X+n] = aE[X+n] + (1-a)E[X] \quad (a > 1) \quad (2)$$

【外挿法の拡張】式(2)の関数形を変えることで、より一般的な関数形を用いることができる。

$$E_{\text{Linear2}}^{\text{CBS}}[X, X+n] = aE[X+n] + bE[X] \quad (a+b \neq 1) \quad (3)$$

$$E_{\text{Quad}}^{\text{CBS}}[X, X+n] = aE[X+n] + bE[X] + cE[X+n]^2 + dE[X]^2 + eE[X+n]E[X] \quad (4)$$

$$E_{\text{NN}}^{\text{CBS}}[X, X+n] = \text{Neural network}(E[X+n], E[X]) \quad (5)$$

ここで、式(3)では式(2)の係数の制約を緩和しており、式(4)ではエネルギーの2乗の項を加えることで非線形性を表現する。式(5)は2点のエネルギーを入力とした、機械学習の一つであるニューラルネットワーク (NN) である。NN は一般的に任意の関数形が表現できる。Table 2 に、それぞれの手法の $n=1$ 、 $X=2$ における MAD を示す。

Table 2. MADs from HKKN ($n=1$, $X=3$) (kJ/mol).

	Linear1	Linear2	Quad	NN
MP2	7.7	5.2	4.9	4.8
CCSD	11.4	7.2	5.9	5.6
CCSD(T)	10.0	6.7	5.1	4.8

この結果、式(3)の係数制約の緩和により、さらに式(4)と式(5)の非線形性の導入により、改善されることが確認された。Quad や NN では、MAD は 4-6 kJ/mol である。

【複合法】次に、いくつかの基底関数における MP2 法、CCSD 法と CCSD(T)法のエネルギーを入力とした、NN による CCSD(T)/CBS の推定法を提案する。

$$E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CBS, NN}} = \text{Neural network}(E_{\text{MP2}}[i](i=2, \dots, l), E_{\text{CCSD}}[j](j=2, \dots, m), E_{\text{CCSD(T)}}[k](k=2, \dots, n)) \quad (6)$$

Figure 1 に Gaussian-2 セットにおける、式(6)の $l=4$, $m=3$, $n=2$ での誤差のヒストグラムと MAD を示す。式(5)の結果も合わせて載せる。この手法は CCSD(T)法の基底関数が DZ ($X=2$) であるため、特に大きな系において、より効率的に CCSD(T)/CBS を推定できる。この結果、式(5)の手法では全体の 13% の分子の誤差が 10 kJ/mol 以上あるが、式(6)ではすべての分子で 6 kJ/mol 以下であり、高精度な結果を与えることが示された。

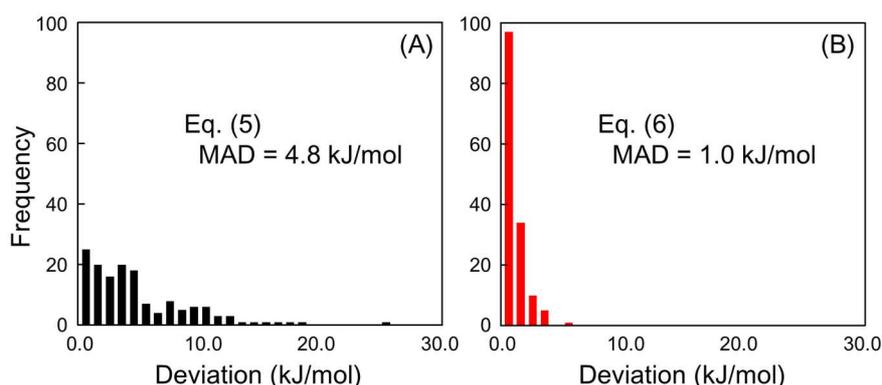


Figure 1. Histograms of deviations (kJ/mol) of schemes in (A) Eq. (5) and (B) Eq. (6) ($l=4$, $m=3$, $n=2$) using neural network from CCSD(T)/HKKN ($n=1$, $X=3$).

【参考文献】 [1] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **106**, 9639 (1997). [2] S. B. Huh and J. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **118**, 3035 (2003). [3] D. Bakowies, *J. Chem. Phys.* **127**, 084105 (2007). [4] A. J. C. Varandas and F. N. N. Pansini, *J. Chem. Phys.* **141**, 224113 (2014). [5] M. Okoshi, T. Atsumi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **36**, 1075 (2015).

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 Univ.³,
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。

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

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。

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha} = 2 \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i^{\text{MO}(\alpha)} f_{\beta}(\varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_i^{\alpha}) c_{\mu}^{\alpha} c_{\nu}^{\alpha*} \quad (2)$$

ここで、 $f_{\beta}(x)$ 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。

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

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/cm^3 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 \AA 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 \AA 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 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。

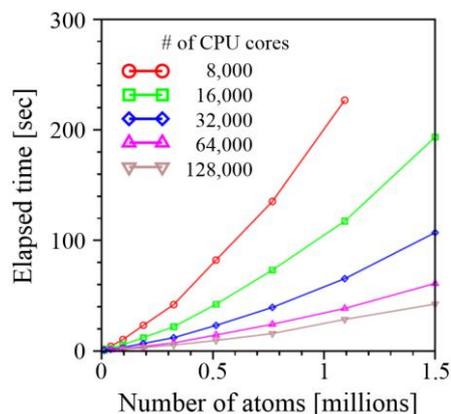


Figure 1. Elapsed times of DC-DFTB parallel calculation of water clusters on K computer.

- [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).