

課題名(タイトル):

メモリ分割並列化された時間依存密度汎関数理論計算プログラムの開発

利用者氏名:

○神谷宗明

理研における所属研究室名:

計算科学研究センター量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

超分子や生体分子のような数千から数万の原子で構成される大規模分子の化学反応性と電子物性の第一原理量子化学計算による予測は、創薬とナノ材料設計において重要な役割を果たす。例えば、タンパク質の光機能の理解においては、タンパク質に含まれる色素自体の光機能性のみならず、多くの場合、色素の励起状態と周囲のアミノ酸との間の分子間相互作用も重要となる。したがって、これらの大きな分子の励起状態を高精度で計算することができるアルゴリズムが求められている。

時間依存密度汎関数理論(TDDFT)は、その妥当なコストと比較的高い精度のために励起状態を計算するための一般的な方法論になりつつある。この方法では繰り返しアルゴリズムを使えば基底状態の計算と同等のスケールリングで励起状態等の計算ができるが、分子サイズの増大に従って、これらの配列のメモリ使用量は基底関数の数の二乗で飛躍的に増加する。そのため、数万原子にも及ぶ大規模な分子系の励起状態を計算するためには、これらの配列のメモリ分割化が必要不可欠である。

そこで、昨年度実装したメモリー分割並列化された TDDFT のプログラムに対して、本年度はさまざまな分子の励起スペクトルや励起エネルギーを求める準備として、非断熱カップリングの実装を行い、NTChem プログラムパッケージの整備を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

(1) TDDFT/TDA による数値的非断熱カップリングの実装
断熱状態における励起状態間の円錐交差などを通した、励起状態間の遷移などを記述するうえで重要となるの計算量が非断熱カップリングである。本研究ではまず数値微分による方法を実装した。これは2点における波動関数の数値微分をとることに相当するが、数式上の変形を施すことにより、定義のままだと必要な行列式の計算を避け、系が大きくなっても計算機負荷の増大が抑えられる実装となっている[1]。

(2) TDDFT/TDA による解析的非断熱カップリングの実装
次に解析的な実装を行った。TDDFT 法の非断熱カップリングの実装はさまざまな提案がされているが、本研究では並進対称性が崩れる項(electron translation factors : ETF)を補正した非断熱カップリング[2]の実装を TDDFT/TDA に対して行った。これは実際に非断熱カップリングを surface hopping などの分子動力学において使用する場合、並進対称性は非常に重要であるので、この定式を採用した。これらを TDDFT の励起エネルギー勾配の開発同様に、ラグランジュアンを用いた導出をメモリ分割並列化された TDDFT 用に直し、分子軌道係数の露な微分を避けるために必要な Z-vector の計算には Linear-Response TDDFT のソルバーを用いることで、並列化されたプログラムの開発を行った。

3. 今後の計画・展望

以上のように本年度は、NTChem の開発に注力したため、HOKUSAI を十分利用できなかった。来年度は HOKUSAI で TDDFT の実際に繰り返し計算を行い、これらの分子の励起スペクトルや励起エネルギーの計算を実施する予定である。また励起エネルギー勾配と今年度開発した、非断熱カップリングを組み合わせ、円錐交差などの研究を進めていく予定である。

4. 参考文献

- [1] H. Song, S. A. Fischer, Y. Zhang, C. J. Cramer, S. Mukamel, N. Govind, and S. Tretia* J. Chem. Theory Comput. 16, 6418 (2020)
[2] X. Zhang and J. M. Herbert, J. Chem. Phys. 141, 064104 (2014)