

プロジェクト名(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. 本プロジェクトの研究の背景、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、これまで開発してきたメモリー分割並列化された TDDFT のプログラムに対して、多くの状態を同時に考慮した大規模な非断熱励起状態分子動力学シミュレーション計算への準備として、TDDFT/TDA 法に対して非断熱カップリング計算プログラムの実装を行い、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) スピン反転 TDDFT/TDA 法に対する解析的なエネルギー勾配と非断熱カップリングベクトルの実装

非断熱励起状態で重要となる、非断熱カップリングベクトルを求める方法としては数値微分による方法と、解析的な方法が考えられるが、解析的な方法ではその精度やベクトルを求める場合には数値的には 3N 回

の数値微分が必要なのに解析的には一回で済むことによる速度的なメリットがある。

本年度は、これまでにすでに実装されている 閉殻、開殻 TDDFT/TDA 法に対する非断熱カップリングベクトルに加えて、スピン反転 TDDFT/TDA 法に対しても、解析的なエネルギー勾配と非断熱カップリングベクトルについて NTChem に並列実装を行った。ここで、スピン反転 TDDFT/TDA 法は例えば閉殻系では3重項状態で参照状態の計算を行ったのち、TDDFT/TDA 計算において通常の励起では禁制であるスピンの $\alpha \rightarrow \beta$ という励起を計算することにより、一重項状態の基底状態や励起状態を求める方法である。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。

(2) 数値微分による励起状態間の非断熱カップリング計算法の開発

非断熱ダイナミクスにおいては、非断熱カップリングは波動関数の時間微分であり、各座標微分である非断熱カップリングベクトルを求めなくても、その時間における速度方向への数値微分を行うことで、数値的に求めることができる[1]。このような数値微分による非断熱カップリング計算では、一回の計算で多くの状態間のカップリングを計算することができるので、特に多状態を考慮した非断熱ダイナミクスを行う場合有利となる場合があると考えられる。

このような数値微分による非断熱カップリング計算では、これまで、波動関数の数値微分を、軌道係数の微分により行っていたが、各軌道の位相の自由度があるため、特に CI 係数の微分を分子動力学の各点で安定的に実行するのは難しい。さらに相対論効果を取り入れることによって得られる複素数の波動関数

ではさらに難しくなるという問題がある。また昨年度実装したメモリー分割した密度汎関数法プログラムでは電子密度の疎性を活用している関係上、基本的に電子密度が求められるので、そのまま非断熱カップリングに適用が難しいという問題もある。

そこで本年度は、波動関数そのものではなく、電子密度の形で遷移電子密度を用いた表式を再導出をおこなった。新しい定式では原子軌道表式の電子密度、遷移電子密度、重なり行列のみで表されている。これを新たに NTChem に並列実装を行った。

さらに今回得られた定式は原子軌道表式で解析的な実装式と等価なので比較することにより、従来実装が難しかった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を実装することができた。下表に HF 分子の第一励起状態と第4励起間の非断熱カップリングのz方向の計算結果を示す。

表 NTChem による HF 分子の第一励起状態と第4励起間の非断熱カップリングのz方向の計算

	Finite Difference		Analytical	Fatehi et al.[2]	
	Full	ETF	ETF	Full	ETF
H	0.0480	0.0179	0.0179	0.0478	0.0177
F	0.1468	0.0179	0.0179	0.1466	0.0177

表より、数値微分法によっても数値微分の精度において、ETF 補正された並進対称性を保持した非断熱カップリングベクトルの計算が再現できていることがわかる。

これらより多数の励起状態間を考慮する励起状態間の非断熱カップリングを実際の分子動力学シミュレーション中に計算できる準備をすることができた。

3. 今後の計画・展望

今後は非断熱カップリング計算のプログラムと解析的励起エネルギー勾配の計算、非断熱励起状態分子動力学法のプログラムを組み合わせることにより、これまで計算することが難しかった多数の励起状態間を考慮する励起状態間の非断熱遷移を含む非断熱ダイナミクスの研究を進めていく予定である。

4. 参考文献

- [1] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully J. Chem. Phys. 101, 4657 (1994)
 [2] S. Fatehi, E. Alguire, Y. Shao, and J. E. Subotnik J. Chem. Phys. 135, 234105 (2011)

2023 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

Muneaki Kamiyaa, William Dawson, and Takahito Nakajima, “Development of memory-distributed parallel TDDFT program for calculation of response quantities of large molecules”, The 6th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC-VI), Sungkyunkwan University Suwon, Korea June 20 - 23, 2023