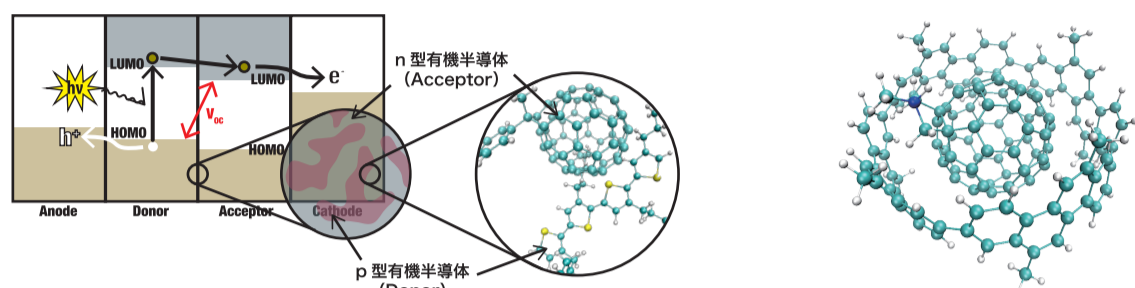


超並列実装した露わに相関した電子状態理論によるナノ材料の高精度量子化学計算

1. 研究の背景と目的

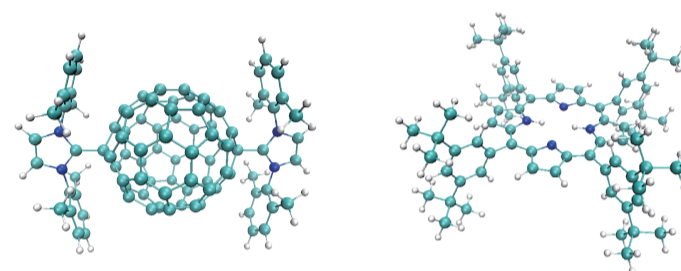
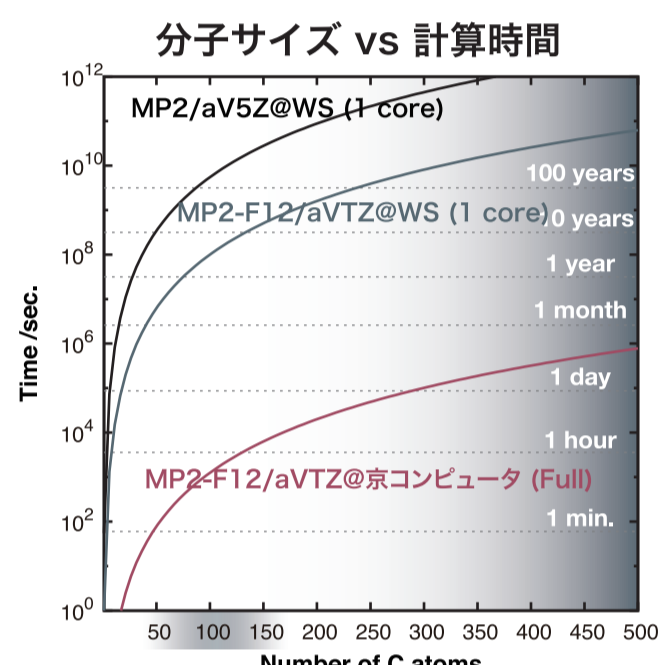
光電変換などの新規エネルギー材料の設計・開発

光 → 電気：有機薄膜太陽電池
 電気 → 光：有機 EL
 熱・光・電気 → 力：分子機械・分子スイッチ



有機電子材料はナノサイズの分子が多い
 → ナノサイズ (100 原子超) 分子の量子化学計算が必要

高精度量子化学計算の計算コスト



ナノサイズ分子系は最先端理論+京コンピュータで初めて高精度計算が可能

露わに相関した電子状態理論の超並列実装を行い、京コンピュータを用いてナノサイズ分子の高精度量子化学計算を行う。

2. 理論と実装

2.1. 量子化学計算の精度とコスト

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

求めたいものはエネルギーと波動関数

$$\text{精度} \propto \text{計算手法} \times \text{基底関数}$$

計算手法：HF, MP2, MP3, ..., CCSD, CCSDT, ..., FCI

post HF 法 = 高精度計算、電子相関がとりこめる

基底関数：電子の波動関数 (軌道) を表すためのガウス型関数 (例) 6-31G*, aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6, ...)



数 (N) が多いほど精度がよくなるが、コストも増える

計算コスト：MP2 → O(N⁵), MP3 → O(N⁶), CCSD(T) → O(N⁷), ...
 定量的な計算には、MP2, CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 程度が必要

post HF 法は計算コストが大きい
 post HF 法には多くの基底関数が必要
 → 露わに相関した電子状態理論で削減可能!

2.2. 露わに相関した電子状態理論 (F12 理論)

高精度 = 計算結果の波動関数が真の波動関数に近い

波動関数の電子-電子カスプを正しく記述することが重要
 → 多くの基底関数が必要

→ 露わに相関した電子状態理論 (F12 理論)

$$\hat{\Omega} : \text{post HF 波動関数をつくる演算子}$$

ex.) クラスター演算子

$$|\Psi\rangle = (\hat{\Omega} + \hat{R})|\Phi_0\rangle \quad \hat{R} : \text{電子-電子露わに相関のための演算子}$$

スレーター型相関因子 $f(r_{12})$ を含む

$|\Phi_0\rangle$: 参照波動関数 (HF 波動関数)

長所：少ない基底関数で完全基底極限に近い結果が得られる
 短所：解析的に計算することが難しい多電子積分が現れる

分子求積法による多電子積分の計算 (天能)

$$\langle ij | f(r_{12}) | ab \rangle \rightarrow \sum_g w_g \phi_g^*(\mathbf{r}_g) \phi_b(\mathbf{r}_g) \langle i | f(r_{1g}) | a \rangle$$

多電子積分を実空間のグリッドで展開

利点 1. 補助基底を必要としない

利点 2. グリッド点の分散による MPI 並列が容易 → 並列性能

利点 3. グリッド和が行列-行列積演算で可能 → 単体性能

2.3. MP2, MP2-F12 法の並列実装と性能

Ishimura, K.; Ten-no, S. Theor. Chem. Acc. 2011, 130, 317-321.
 Ohnishi, Y.-y.; Ishimura, K.; Ten-no, S. Int. J. Quantum Chem. 2015, 115, 333-341.

$$E^{\text{MP2-F12}} = \sum_{i \geq j} \frac{2}{1 + \delta_{ij}} (e_{ij}^{\text{MP2}} + e_{ij}^{\text{F12}})$$

$$e_{ij}^{\text{MP2}} = \sum_{a,b} \frac{\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle (2 \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ij | r_{12}^{-1} | ba \rangle)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$$e_{ij}^{\text{F12}} = \dots - D \sum_{a,b} \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle \langle ij | f(r_{12}) | ab \rangle \dots$$

Step 1. グリッド上での三中心積分などの計算

$$\phi_j^*(\mathbf{r}_g) \rightarrow \text{VMO}(\mathbf{J}, \mathbf{G}) \quad w_g \phi_b(\mathbf{r}_g) \rightarrow \text{WMO}(\mathbf{B}, \mathbf{G})$$

$$\langle i | r_{1g}^{-1} | a \rangle \rightarrow \text{COL}(\mathbf{A}, \mathbf{G}, \mathbf{I}) \quad \langle i | f(r_{1g}) | a \rangle \rightarrow \text{CFCA}(\mathbf{A}, \mathbf{G}, \mathbf{I}) \text{ etc...}$$

G のブロックで MPI 分散

Step 2. MPI 通信によるプロセス並列の対象の変更

$$\text{VMO}(\mathbf{J}, \mathbf{G}) \rightarrow \text{Allgather} \rightarrow \text{GVMO}(\mathbf{J}, \mathbf{G}_{\text{Tot}})$$

$$\text{WMO}(\mathbf{B}, \mathbf{G}) \rightarrow \text{Allgather} \rightarrow \text{GWMO}(\mathbf{B}, \mathbf{G}_{\text{Tot}})$$

$$\text{CFCA}(\mathbf{A}, \mathbf{G}, \mathbf{I}) \rightarrow \text{Sendrecv} \rightarrow \text{GINT}(\mathbf{A}, \mathbf{G}_{\text{Tot}})$$

I を MPI Rank で表現

Step 3. グリッド和による多電子積分の生成

$$\phi_j^*(\mathbf{r}_g) \langle i | f(r_{1g}) | a \rangle \rightarrow \text{GVMO}(\mathbf{J}, \mathbf{G}_{\text{Tot}}) * \text{GINT}(\mathbf{A}, \mathbf{G}_{\text{Tot}}) = \text{TMP}(\mathbf{A}, \mathbf{G}_{\text{Tot}}) \quad \text{IJ を MPI Rank で表現}$$

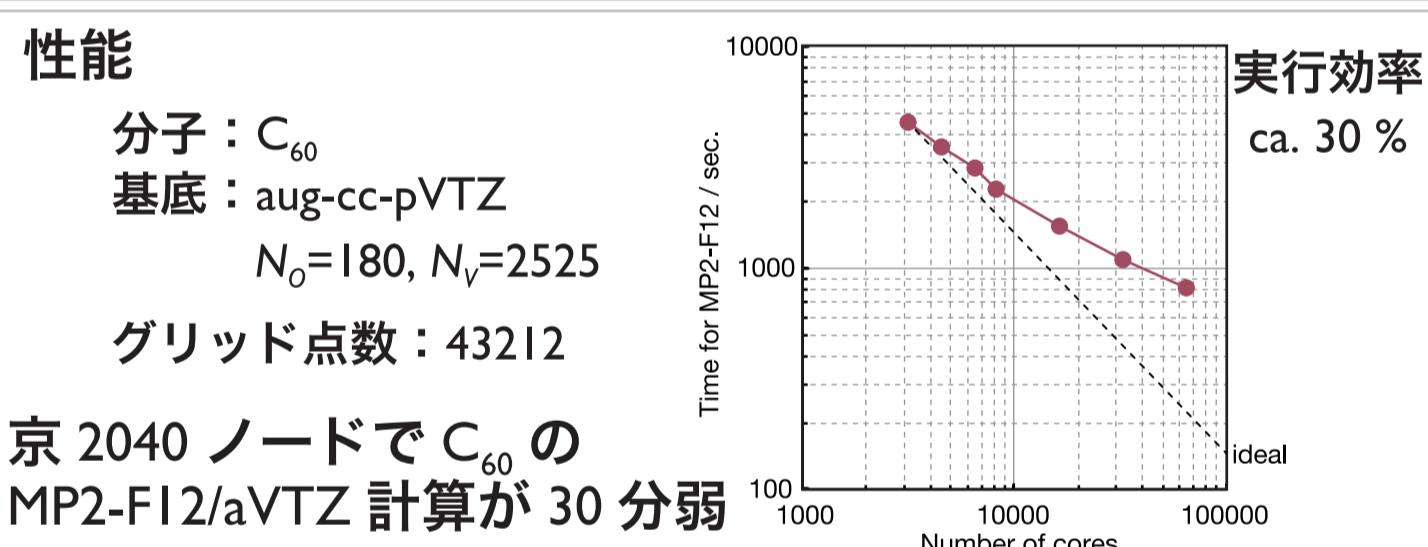
$$\langle ij | f(r_{12}) | ab \rangle = \sum_g w_g \phi_g^*(\mathbf{r}_g) \phi_b(\mathbf{r}_g) \langle i | f(r_{1g}) | a \rangle \rightarrow \text{DGEMM}(\dots \text{TMP} \dots \text{GWMO} \dots \text{GF12} \dots)$$

DGEMM の活用により高い単体性能が実現可能

Step 4. 生成された多電子積分からエネルギーの計算

$$E^{\text{MP2-F12}} = \sum_{i \geq j} \frac{2}{1 + \delta_{ij}} (e_{ij}^{\text{MP2}} + e_{ij}^{\text{F12}}) \quad \text{IJ のペアで MPI 分散}$$

例) 180 占有軌道系では、180*181/2 = 16290 個のペア → 大規模並列



2.4. 分母を制限した MP2-F12 法

Ohnishi, Y.-y.; Ishimura, K.; Ten-no, S. J. Chem. Theory Comput. 2014, 10, 4857-4861.

従来の MP2 法では分子間相互作用を正確に見積もることが困難

- MP2 法は π-π 分散相互作用を過大評価する
- SCS-MP2 法は小さな π-π 分散相互作用に対して有効
- SCS-MP2 法は大きな π-π 分散相互作用に対しては補正が弱い
- SCS-MP2 法は水素結合系に対しては補正が強すぎる

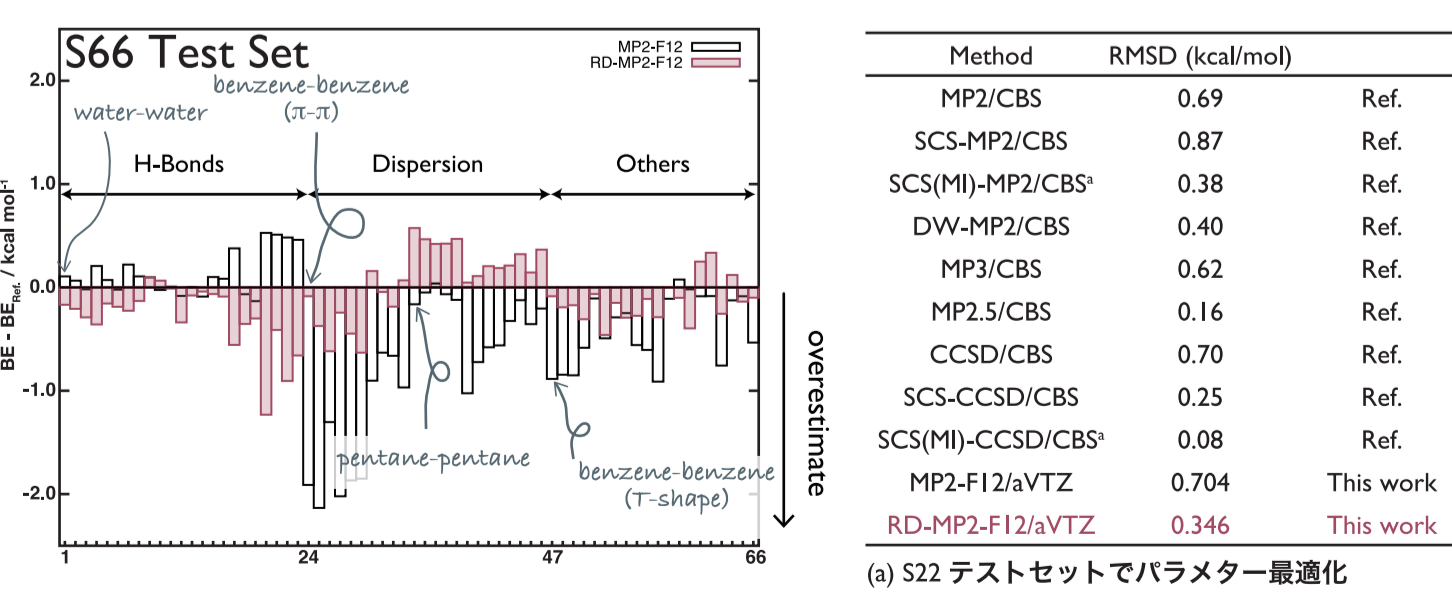
$$e_{ij}^{\text{SCS-MP2}} = \sum_{a,b} \frac{\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle (C_1 \langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - C_2 \langle ij | r_{12}^{-1} | ba \rangle)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

→ 分母の軌道エネルギー差が小さくなるほど強い補正が必要

→ 分母を制限した (Restrained Denominator) MP2 法

$$e_{ij}^{\text{RD-MP2}} = - \sum_{a,b} \frac{\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle (\langle ij | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ij | r_{12}^{-1} | ba \rangle)}{\max(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j, \tau)}$$

τ = 65eV は benzene-benzene と pentane-pentane の相互作用エネルギーを再現するように決めた経験的なパラメータ



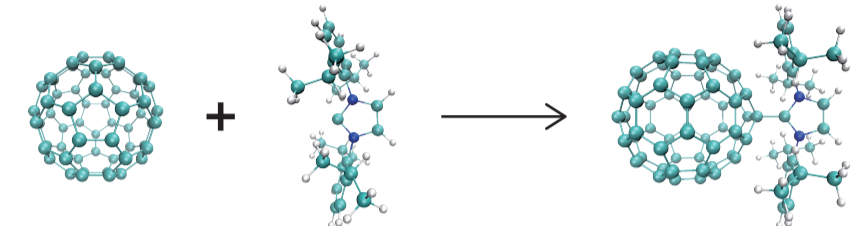
一つのパラメータで SCS(MI)-MP2 よりも良好な結果
 → 相互作用エネルギーのための計算手法

3. 応用計算

3.1. 新奇な結合をもつ外部修飾フラレン

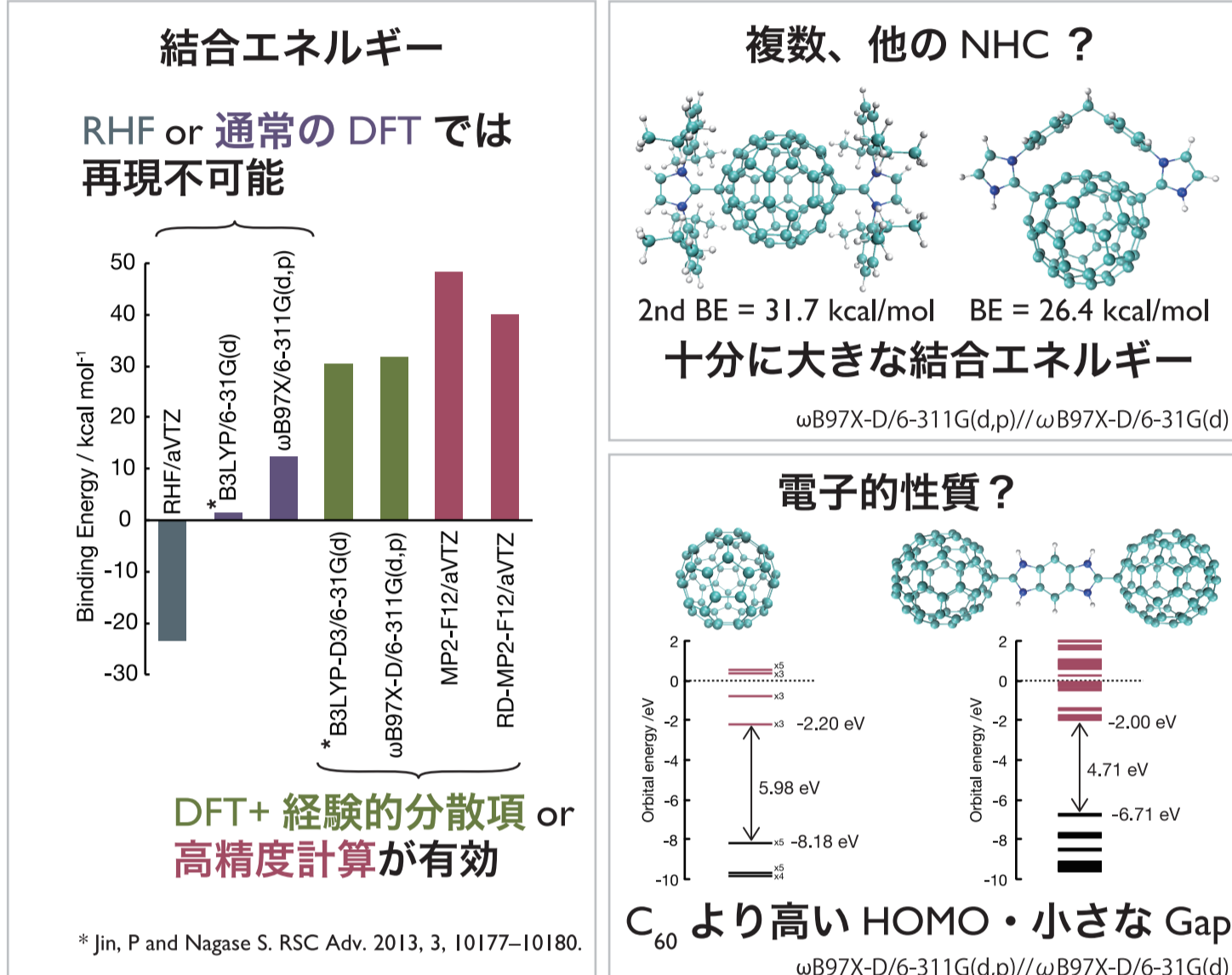
背景と目的

C₆₀ フラレンと N-ヘテロ環状カルベン (NHC) のルイス塩の発見



- 立体反発を凌駕する分散相互作用
- 複数、他の NHC の結合?
- 電子的性質は新規電子材料として有用?

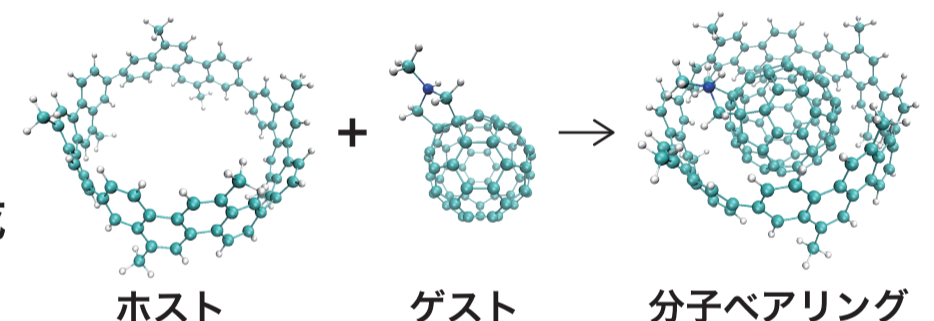
結果



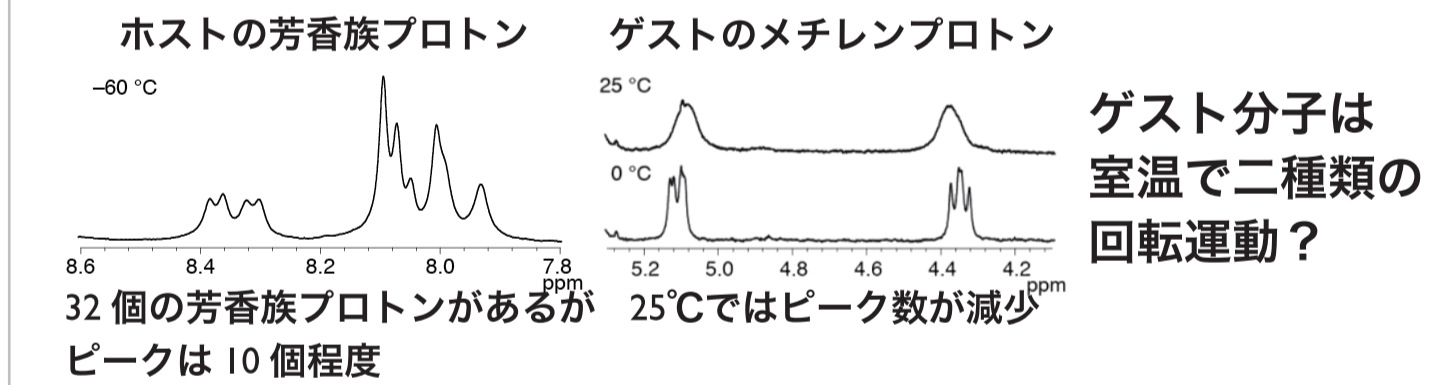
3.2. 分子ペアリング

背景と目的

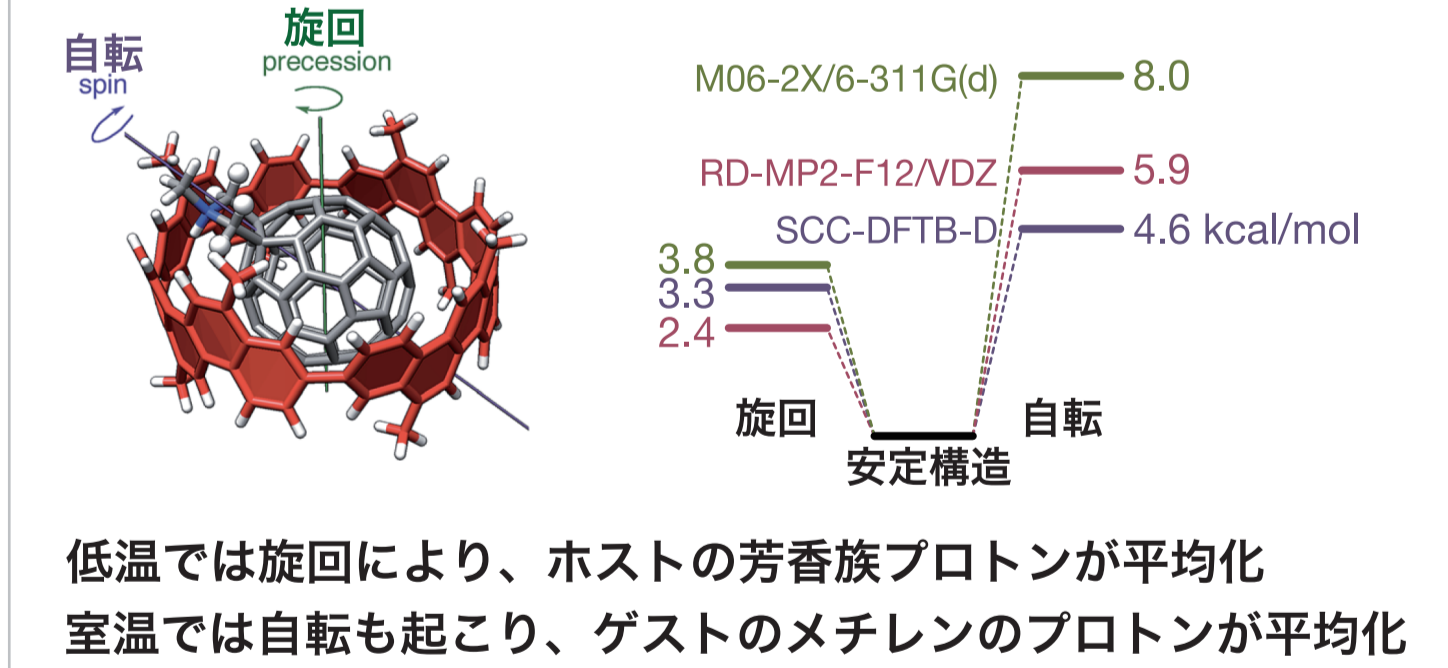
ホスト・ゲスト相互作用を利用した分子ペアリングの合成



¹H NMR シグナルに顕著な温度依存性



結果



4. 今後の展開

- 更に高精度な計算手法 (MP3, CCSD) の超並列実装 → 金属錯体など、より複雑な電子状態をもつ系への応用
- 新しい電子的性質をもったナノサイズ分子の提案 → 電子ドナーとしてのフラレン誘導体など
- F12 理論による微小なエネルギー変化の精密計算 → 分子機械の精密設計へ

本研究は、文部科学省の HPCI 戦略プログラム、 課題代表者 天能精一郎 (神戸大) および、計算物質科学イニシアティブの助成を受けたものです。本研究の結果は、理化学研究所の 2.3, 2.4, 3.1 大西裕也 (神戸大) スーパーコンピュータ「京」を利用して得られた 3.1 永瀬茂 (京大・福井セ) ものです。(課題番号: hp120290, hp130032, 3.2 河野裕彦 (東北大) hp140225, hp150278)。

