1O01

分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学（DC-DFTB-MD）法の最近の展開

○西村 好史[1,2]、海寶 文彰[3]、中井 浩巳[2,3,4,5]
[1] 分子科学研究所計算分子科学研究拠点（TCCI）（〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38）
[2] 早稲田大学理工学研究所（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）
[3] 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）
[4] 科学技術振興機構（JST-CREST）（〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8）
[5] 京都大学触媒・電池元素戦略拠点（ESICB）（〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂）

【緒言】

大規模かつ複雑な分子系で起こる反応の動的過程を微視的視点から理解するためには、計算速度と精度を両立した量子化学的手法に基づく分子動力学（MD）計算技術の開発が不可欠である。当研究室では、その効果的なアプローチとして密度汎関数理論より定式化した密度汎関数強束縛（DFTB）法[1–3]に、線形スケーリング法の 1 つである分割統治（DC）法[4]を適用した DC-DFTB 法の理論構築を行った[5]。さらに、DC-DFTB-MD 法が「京」コンピュータなど超並列計算環境で高効率に実践可能とするプログラム DC-DFTB-K の開発を進めてきた[6,7]。本発表では、現在の DC-DFTB-K プログラムの機能および性能を概括するとともに、アミン溶液中における CO_2 化学吸収シミュレーションへの応用事例を報告する。

【理論とプログラム開発】

DC 法は、全系をいくつかの部分系に分割することにより対角化計算にかかるコストを削減し、各部分系の計算結果を組み合わせて系全体の特性を評価する方法である。DC 法では、共通の Fermi 準位を統一的に決定する仕組みによって部分系の電子数を指定する必要がない。そのため、MD シミュレーション中に電荷やスピンの分布が変化し得る場合であっても、取り扱いが可能であるという強みを持つ。DFTB 法は、元素の種類と 2 原子間の距離に応じてパラメータ化されたハミルトニアンおよび重なり積分の行列要素、短距離反発ポテンシャルなどを利用することで、積分計算を行うことなく電子状態を正確に記述できる手法である。開発中の DC-DFTB-K プログラムでは、両者の特長を活かした仕様となっている。すなわち、部分系を計算負荷が均等となるようノードに分散してその計算を OpenMP でノード内並列し、全系のエネルギーや Mulliken 電荷など総和が必要な量については MPI ノード間並列によりデータを集約する。また、補間を用いて共通の Fermi 準位を簡便に求めるアルゴリズムを開発し[6,7]、高度並列化を達成した。

DC-DFTB-K プログラムで現在利用できる機能を Table 1 に示す。複数の DFTB モデルに対してエネルギーおよびその 1 次微分計算にかかる計算コストは、DC 法適用時に $O(N)$ となっている[5–7]。弱い相互作用が問題となる系についても取り扱いができるよう種々の経験的分散力補正法を実装した。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を採用し、NVE および NVT アンサンブルの MD シミュレーションが実行できる。RATTLE 法[8]を用いた距離拘束の動力学、Lagrange 補間（LI）を利用した[9] Mulliken 電荷の時系列予測によるシミュレーションの高速化などにも対応している。また、MD シミュレーション以外にも DC-DFTB 法による大規模系の構造最適化計算が可能である。さらに、エネルギー2 次微分計算と振動数解析への展開も検討を進めている。

Table 1. Features of DC-DFTB-K program.

DFTB energy and gradient	DFTB1/2/3, shell-resolved SCC*, spin-polarized DFTB
Linear-scaling calculation	Divide and conquer (DC)
SCC* convergence option	Broyden, simple mixing, Anderson, DIIS
Dispersion correction	Slater-Kirkwood, Lennard-Jones, DFT-D2, DFT-D3
MD ensemble	NVE, NVT (velocity scaling, Nosé-Hoover chain, Berendsen, Andersen)
Additional MD option	RATTLE constraint, Lagrange interpolation of Mulliken charge
Geometry optimization	BFGS, steepest descent, conjugate gradient

* "SCC" is an abbreviation for "Self-Consistent-Charge".

【数値検証】

DC-DFTB-K プログラムの並列計算パフォーマンスは、密度 1.0 g/cm^3 の水分子系に対するエネルギー計算にかかる実行時間より評価した。DC 計算における部分系は水 1 分子とし、周囲の効果を取り込むためのバッファは、各部分系の中心より半径 6 Å の球状領域とした。実行時間は、「京」コンピュータ（2.0 GHz, 8 コア/ノード）を用いて測定した。

本稿では、一辺 221.958 Å の立方体セル中に水 364,500 分子を配置した系のベンチマーク結果を示す。エネルギー計算の計算時間および 8,000 コア（1,000 ノード）を基準とした時の並列加速率を Table 2 および Fig. 1 にそれぞれ示す。クラスターモデルでは、1,000,000 原子以上からなる 3 次元的に拡がった系の電子状態計算を、2,000 ノード以上使用時に 2 分以下で取り扱うことに成功した。周期境界条件（PBC）モデルでは、1,000 ノードを基準とした時の 16,000 ノードでの並列化効率が 97.4%と高い値を示した。一方、長時間 MD に向けて計算時間の点ではさらなる改良が必要となる。今後、高速多重極展開法（FMM）などの長距離クーロン相互作用を効率的に計算可能な手法を実装することで、より高速な計算の実現を目指すことを考えている。

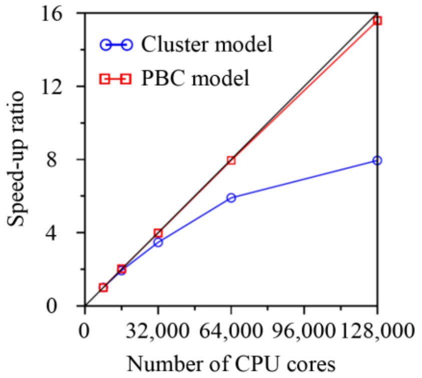

Fig. 1 Speed-up ratio of DC-DFTB energy calculation for $(H_2O)_{364500}$ systems.

Table 2. Wall time [sec] of DC-DFTB energy calculation for $(H_2O)_{364500}$ systems.

Number of CPU cores	8,000	16,000	32,000	64,000	128,000
Cluster model	226.8	117.4	65.4	38.4	28.5
PBC model	8165.8	4048.8	2052.6	1026.9	523.8

DC-DFTB-MD の適用により、並列環境下で 10,000 原子を超えるモデルの化学反応ダイナミクスが実用的となった。そこで、本手法をアミン溶液中での CO_2 化学吸収シミュレーションへ応用した。吸収過程および放散過程と呼ばれる 2 つのプロセスについて、PBC 適用のもと NVT アンサンブル、1 fs 刻みで 100 ps のダイナミクスを行った。DC 計算では、ステップごとに全系を一辺 5 Å の立方体に分割することにより部分系を決定した。

その結果、吸収過程では水の水素結合ネットワークを介したプロトンリレーにより反応が進行することを構造的、電子的な解析から確認した（Fig. 2）。また、放散過程は吸収過程と異なる反応機構で進行することや、CO_2 は特定のアミン種と選択的に反応し得ることなどの知見を得た。当日はこれらの詳細に加えて、DFTB 法の精度についても説明する予定である。

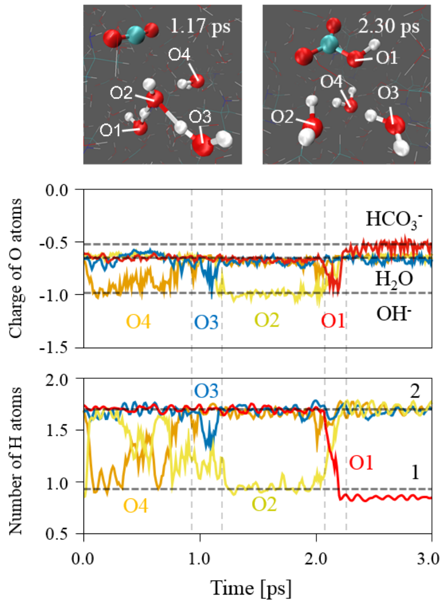

Fig. 2 Upper panel: Snapshot of CO_2 absorption reaction by forming HCO_3^-. Middle panel: Time evolution of the Mulliken atomic charge for O1–O4. Lower panel: Time evolution of the number of H atoms around O1–O4.

[1] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).

[2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

[3] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).

[4] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97–127.

[5] 西澤宏晃，中井浩巳, Stephan Irle，第 6 回分子科学討論会（東京）, 2P096 (2012).

[6] 西澤宏晃，中井浩巳, Stephan Irle，第 7 回分子科学討論会（京都）, 3E19 (2013).

[7] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai, in preparation.

[8] H. C. Andersen, *J. Comput. Phys.* **52**, 24 (1983).

[9] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **128**, 094101 (2008).