

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810015

研究課題名(和文)大規模生体分子におけるスピン軌道相互作用の解析手法の開発

研究課題名(英文)Development of analysis methods for spin-orbit interactions in large-scale biomaterials

研究代表者

中田 彩子(Nakata, Ayako)

独立行政法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・NIMSポスドク研究員

研究者番号：20595152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、密度汎関数(DFT)法に基づいた大規模第一原理計算により、生体分子のような巨大系におけるスピン軌道相互作用を解析するための手法の開発を目的としている。スピン軌道相互作用を含む計算は通常の計算よりも計算コストが非常に高い。そのため本研究では、大規模計算に特化したDFT計算プログラムCONQUESTに基づき、精度を維持しながら基底関数の数を最小まで減らす手法を開発することで、大幅な計算コストの削減に成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop an efficient calculation method to analyze spin-orbit interactions in large systems such as biomolecules, based on large-scale density functional theory (DFT) calculations. Relativistic calculations including spin-orbit interactions are much more computational-cost consuming than usual non-relativistic calculations. Therefore, in this research, we have developed an efficient calculation method, which can contract primitive basis functions to be minimal while keeping the original accuracy, and succeeded in reducing the computational times of both closed- and open-shell calculations significantly.

研究分野：物理化学

キーワード：大規模計算 密度汎関数理論 オーダーN計算 基底関数 生体分子 スピン軌道相互作用

1. 研究開始当初の背景

スピン軌道相互作用は、スピン禁制遷移の寄与する生体反応や、電子の電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクス分野において、非常に重要な役割を果たす。

スピン軌道相互作用を理論計算でシミュレーションするには二成分相対論に基づく計算を行う必要がある。また、スピン軌道相互作用を定量的に取り扱うためには、電子相関を高精度に取り込まなくてはならない。電子相関を比較的 low 計算コストで定量的に取り込むことのできる方法として密度汎関数(DFT)法が挙げられるが、DFT法を用いてもなお二成分相対論計算の計算コストは大きい。そのため、実際の反応系を取り扱う際には、周りの溶媒などの影響をどのように取り込むことができるかなど、精度・サイズ双方に関して様々な課題が残っている。

一方、電子状態計算の計算コストを大幅に削減する取り組みとして、オーダー N 法の開発が盛んに行われている。通常の計算手法(対角化)では計算コストは計算対象の系に含まれる原子数 N に対して3乗のオーダーで増加する。オーダー N 法はそれを線形に抑えるための手法である。物質・材料研究機構とロンドン大学が共同開発している大規模計算用DFTプログラム CONQUEST では、通常の対角化計算のほかに密度行列最小化法に基づくオーダー N 計算が可能となっており、最近では100万原子を超える系のDFT計算も可能となってきている。

2. 研究の目的

本研究では、生体分子やスピントロニクス材料など大規模な実在系における高精度な二成分相対論計算を可能とするために、計算精度を落とさずに計算コストを大きく削減することのできる効率的な計算手法の開発を目指す。具体的には、大規模計算用DFTプログラム CONQUEST に基づき、更なる計算コスト削減に向けた手法の開発を行う。

1. 研究の方法

(1) 電子状態計算では計算対象の系の密度行列を表現するために基底関数を用いている。CONQUESTでは有限要素基底と擬原子軌道基底(PAO)の二種類を用いることができる。本研究では、PAO基底を用いた場合において精度を落とさずに基底の数を最小まで減らす方法を開発する。

最小サイズのAO基底は、single- ζ (SZ)と呼ばれる各原子の各価電子に対し一つずつ基底関数を用意したものである。精度を上げるためには、各価電子に複数の基底関数を用意したり分極を表すために追加の基底関数を加えるなどして、基底関数の数を増やす必要がある。しかし計算コストは基底関数の数に

対して3乗で増加するため、用意した原始AO基底の線形結合をとる(縮約)ことで数を減らす工夫が多くの場合なされる。この縮約基底の精度は線形結合係数の精度に依存する。

これまで CONQUEST では対象原子の AO 基底のみを用いて線形結合を取っていた。この場合作成される線形結合も原子軌道に対応するため、元々の原始 AO 基底の対称性を保持する必要があることが縮約可能サイズに関する制約となっていた。

本研究では、対象原子の周囲の近接原子の持つ AO 基底も線形結合に用いるマルチサイト法の開発を行った。この方法では、図1に示すように、対象原子からカットオフ半径 r_{MS} に含まれる原子のもつ AO 全てを用いて線形結合を取る。そのためマルチサイト基底は原子軌道というより分子軌道に近いものとなり、AO の対称性の制限なしに最小基底サイズまで基底関数の数を減らすことができる。

マルチサイト基底における線形結合係数は共役勾配法などにより数値的最適化によって決定される。その際の初期値は、Raysonらが提案した Local filter diagonalization 法 [Rayson and Briddon, Phys. Rev. B, 80, 205104 (2009)]により、あるカットオフ領域 r_{LD} 内の分子軌道を局在化させることにより作成される。マルチサイト法では r_{MS} と r_{LD} を同じにする必要はなく、 r_{LD} を大きく且つ r_{MS} を小さくすることで、初期値の精度を上げながら計算コストを抑えることができる。係数の決定は系内の全ての原子に対して行う必要があるが、総基底数が減ることによる系全体の電子状態計算のコスト削減の方がはるかに大きく、結果として大幅に計算コストを削減することができる。

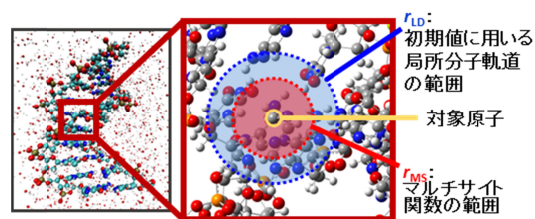


図1: マルチサイト関数

(2) 軌道エネルギーの計算精度を高めるための手法開発も独立に行った。この方法では、従来のDFT交換汎関数では不十分であった長距離相互作用の取り込みと自己相互作用誤差の補正を行うことで、軌道エネルギーから分子のイオン化ポテンシャル(IP)や電子親和力(EA)などを高精度に見積もることができる。軌道エネルギーの記述精度は励起状態計算においても重要であり、また計算コスト的に励起状態計算が困難な場合においても、軌道エネルギーからある程度定性的な議論を可能とすることができる。

4. 研究成果

(1) シリコン結晶に関してエネルギー-体積 (E-V) 曲線から得られる格子定数 a_0 および体積弾性率 B_0 を計算し、マルチサイト法の精度検証を行った(表 1)。

表 1: マルチサイト(MS, 括弧内は $r_{MS}=r_{LD}$ の値[bohr])および原始 AO 基底関数によるシリコン結晶の体積弾性率 B_0 [GPa], 格子定数 a_0 [Å]および原始 AO 基底関数の結果からの百分率差分(% Δ), マルチサイト基底関数に関しては係数最適化前後の値を示す。

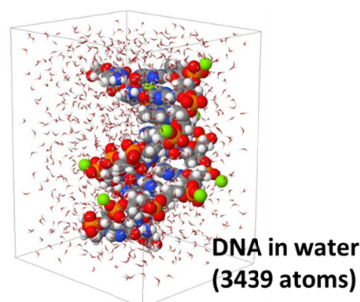
	B_0		% Δ of B_0	
	opt前	opt後	opt前	opt後
MS (5.0)	110.1	94.9	9.8	-5.4
MS (8.0)	98.7	99.5	-1.6	-0.8
MS (17.0)	100.9	100.3	0.6	0.0
AO	100.3			
	a_0		% Δ of a_0	
	opt前	opt後	opt前	opt後
MS (5.0)	5.447	5.406	1.0	0.2
MS (8.0)	5.403	5.400	0.2	0.1
MS (17.0)	5.393	5.395	0.0	0.0
AO	5.395			

表 1 に示すように、カットオフ半径が 8 bohr 以上の場合には係数の最適化を行わなくても定量的な結果が得られている。シリコン結晶において 8 bohr は第二近接原子を含む程度のサイズであり、このことからマルチサイト基底関数のサイズはさほど大きくなくてもよいことが分かる。(この傾向はアルミニウム金属結晶においても同様であった。) さらに、係数を最適化した場合には、カットオフ領域に第一近接原子のみを含む場合(5 bohr)でも十分な精度が得られることが示された。小さいサイズの基底関数を用いることは特にオーダー N 計算において計算コストを抑えるために重要である。また、数値的最適化を行うことは、計算の変分性を保証し、構造最適化計算や *ab initio* MD 計算を安定して行うために重要となる。

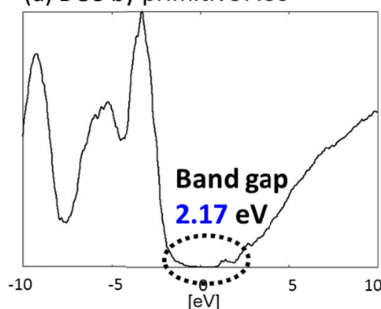
この計算では、原始 TZDP 基底(22 基底)が 4 個のマルチサイト基底に縮約されている。計算コストは対角化計算・オーダー N 計算の双方とも基底関数の数の 3 乗に比例するため、計算コストとしては約 1/166 への削減に相当する。

図 2 に、原始 AO 基底および $r_{MS}=r_{LD}=8.0$ bohr のマルチサイト基底関数で計算した水溶液中 DNA の HOMO-LUMO ギャップ近傍の状態密度図(DOS)を示す。この系では DNA の周りの水分子も露わに DFT 法で取り扱われており、合計で 3439 原子が含まれている。原始 AO 基底としては DZP 基底(27883 基底)を用いており、マルチサイト法により 7447 基底へと縮約されている。図 2 のように、原

始 AO 基底による HOMO-LUMO 近傍の DOS がマルチサイト法で高精度に再現されていることが確認できる。ギャップについても、0.01 eV の精度で再現可能である。



(a) DOS by primitive AOs



(b) DOS by multi-site functions

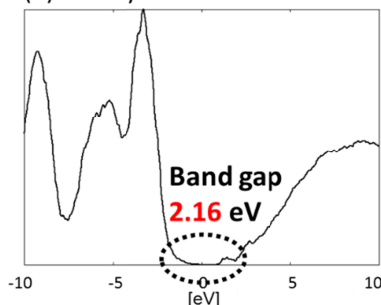


図 2: 水溶液中 DNA の状態密度図と HOMO-LUMO ギャップ。

この系に関する原始 AO 基底とマルチサイト基底の計算時間の比較を表 2 に示す。先述の通り、 $r_{MS}=8.0, 16.0$ bohr どちらの場合でも、係数決定の時間を含む行列作成の時間の増加よりも全体の系の対角化にかかる時間の削減の方がはるかに大きい。

表 2: マルチサイト(MS, 括弧内は $r_{MS}=r_{LD}$ の値[bohr])および原始 AO 基底関数による水溶液中 DNA の基底数と計算時間[秒]。計算には物質・材料研究機構の材料数値シミュレータ (SGI ICE X) 96 core を使用。

	基底数	行列作成	対角化
MS (8.0)	7447	34.5	627.7
MS (11.0)	7447	54.4	583.4
MS (16.0)	7447	484.8	566.3
AO	27883	28.0	12317.4

二成分相対論計算では、スピン非制限計算における spin-up 軌道と spin-down 軌道の二種類の軌道をベースにした線形結合として二成分スピノルが計算される。そこで、マルチサイト法のスピン非制限計算への応用を行った。図3にマルチサイト法による鉄の E-V 曲線を示す。

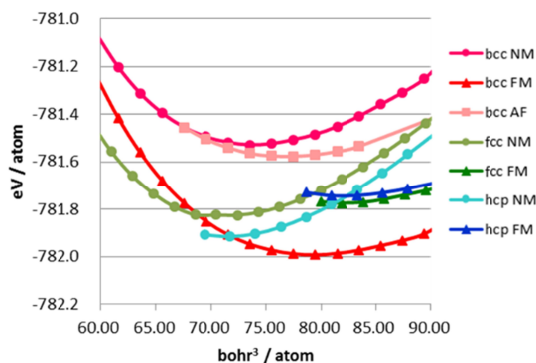


図3: マルチサイト基底関数($r_{MS} = 8.0$ bohr)で計算された鉄のエネルギー-体積曲線。

この計算では、17個の原始AO基底が6個のマルチサイト基底に縮約されている。図3のE-V曲線から計算されるbcc構造(強磁性)での $a_0 = 2.868$ [Å]、磁気モーメント $= 2.20$ [μ_B]は、実験値の 2.867 [Å]、 2.22 [μ_B]を良く再現しており、非制限計算においても計算精度を維持できていることが確認された。

(2) DFT計算における交換相互作用を長距離補正(LC)法[Iikura, Tsuneda, Yanai and Hirao, J. Chem. Phys. 115, 3540 (2001)]と領域自己相互作用補正法[Nakata, Tsuneda and Hirao, J. Phys. Chem. A 114, 8521 (2010)]の双方を用いて改善することで、軌道エネルギーの絶対値の計算精度の向上を試みた。この方法をCH₄など幾つかの典型的な小分子に関して適用し、1s、HOMO、LUMOの軌道エネルギーと1s-IP、IP、EAとの比較をすることで精度の検証を行った。その結果、本手法により、IP、EAともに精度の向上が確認された。特に第2周期元素の1s軌道に関しては、従来のDFT汎関数では約20 eVあった実験値からのずれを1 eV程度まで大幅に削減し、精度を大きく向上することに成功した。

以上のように本研究では、マルチサイト法の開発により、計算精度を維持しながら大幅に計算時間を削減することに成功した。また、DFT法による軌道エネルギーの計算精度向上のための手法の開発も行われた。これらの手法はどちらも二成分相対論計算に拡張可能であり、大規模生体分子のスピン軌道相互作用計算に向けた基盤が構築された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3件)

[1] Ayako Nakata, David R. Bowler and Tsuyoshi Miyazaki

"Optimized multi-site local orbitals in the large-scale DFT program CONQUEST"
Physical Chemistry Chemical Physics,
In press (2015).

DOI: 10.1039/c5cp00934k

査読有り

[2] Ayako Nakata, David R. Bowler and Tsuyoshi Miyazaki

"Efficient Calculations with Multisite Local Orbitals in a Large-Scale DFT Code CONQUEST"

Journal of Chemical Theory and Computation, 10, 4813-4822 (2014).

DOI: 10.1021/ct5004934

査読有り

[3] Ayako Nakata and Takao Tsuneda

"Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations"

The Journal of Chemical Physics,
139, 064102(1-10) (2013).

DOI: 10.1063/1.4817404

査読有り

〔学会発表〕(計 10件)

(1) Ayako Nakata, David R. Bowler, Yasunori Futamura, Tetsuya Sakurai and Tsuyoshi Miyazaki

"Analysis of one-electron wave functions of large-scale systems with O(N) DFT code CONQUEST and Sakurai-Sugiura method"
2015 SYMPOSIUM FOR THE PROMOTION OF APPLIED RESEARCH COLLABORATION IN ASIA

2015年2月11日

台北市(台湾)

(2) Ayako Nakata, David R. Bowler, Yasunori Futamura, Tetsuya Sakurai and Tsuyoshi Miyazaki

"Efficient optimization of local orbitals and eigenstate calculations in linear-scaling DFT code CONQUEST"

International Workshop on Computational Physics and Materials Science:

Total Energy and Force Methods

2015年1月16日

トリエステ市(イタリア)

(3) Ayako Nakata, David R. Bowler, Yasunori Futamura, Tetsuya Sakurai and Tsuyoshi Miyazaki

“Efficient optimization of local orbitals and eigenstate calculations in O(N) DFT code CONQUEST”

International Symposium on Computics:
Quantum Simulation and Design
2014年12月2日
東京大学本郷キャンパス(東京)

(4) Ayako Nakata, David R. Bowler and Tsuyoshi Miyazaki
“Efficient Construction of Local Orbitals Basis Functions in Large-Scale DFT calculation code CONQUEST”
Functionality of Organized Nanostructures
2014 (FON'14)
2014年11月27日
日本科学未来館(東京)

(5) 中田彩子, David R. Bowler, 宮崎剛
“オーダーN法 DFT 計算プログラム CONQUEST における局在軌道の最適化と応用計算”
第8回分子科学討論会
2014年9月24日
広島大学東広島キャンパス(東広島)

(6) Ayako Nakata, David Bowler and Tsuyoshi Miyazaki
“Development and application of the optimization method for local orbitals in an O(N) DFT program CONQUEST”
Computational Science Workshop 2014
2014年8月22日
Epochal Tsukuba(つくば)

(7) 中田彩子, David R. Bowler, 宮崎剛
“第一原理 O(N)計算プログラム CONQUEST における局在軌道の最適化と応用計算”
日本物理学会 第69会年次大会
2014年3月27日
東海大学湘南キャンパス(平塚)

(8) 中田彩子, Bowler David, 宮崎剛
“第一原理 O(N)計算プログラム CONQUEST における局所軌道の最適化手法の開発”
第16回理論化学討論会
2013年5月16日
福岡市健康づくりサポートセンター(福岡)

他2件

{その他}
ホームページ等
<http://www.order-n.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 彩子 (Nakata, Ayako)

独立行政法人 物質・材料研究機構・若手
国際研究センター・NIMS ポスドク研究
員

研究者番号：20595152