

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、昨年度までに実装してきたメモリ分割並列化された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、交換相関関数の自動実装プログラムの開発を行うことにより、近年提案されている最新の交換相関関数の実装おこない、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

密度汎関数法やTDDFT法においては、交換相関汎関数が精度を決定づけるため、より高精度な汎関数を求めて、これまでにさまざまな汎関数が提案されてきている。特に近年ではデータサイエンスの発展もあり、多数のパラメータを含むことによりさまざまな分子を記述できるよう非常に複雑な形状をしている汎関数も提案され、広範囲な適用が期待されている。

ここで、TDDFTによる励起状態計算には交換相関汎関数

の2階微分、さらに励起状態における、構造最適化などで必要な励起エネルギー微分には3階微分が必要とであるが、GGA型交換相関汎関数では電子密度とその勾配の5つ、meta GGA型汎関数さらに運動エネルギー密度を加えた7つの変数に依存しているため、微分計算においてはそれぞれ全ての変数に対する偏微分が必要となり、汎関数の複雑な形状もあり、実装は大変困難である。そこで本年度は交換相関汎関数とその高階微分の自動実装プログラムの開発を行うことにより、最新の交換相関関数の実装を行った。

3. 結果

実装にはsympyライブラリー[1]を用い、高階微分はchain ruleを用いてそれぞれの変数を微分することで計算を行った。それぞれの変数の微分ごとに共通項のくりだしなどの最適化を行った。また入力形式にyaml形式をつかうことにより、なるべく実装時の入力が理論式と近く、何度も重複した長大な入力を書かなくて済むように、条件分岐や関数に相当する機能も実装を行なった。このプログラムをもちいることにより、Minnesota汎関数のm08、mn12、mn15やwB97MVなどの多くのパラメータを含む複雑な形状の汎関数の実装をすることができた。

4. 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て、円錐交差などの研究を進めていく予定である。

5. 参考文献

[1] <https://www.sympy.org>

2021 年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

Muneaki Kamiya, William Dawson, and Takahito Nakajima, “Development of massively-parallel program for large-scale time-dependent density functional theory calculations”, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2021 (ICCMSE 2021), Galaxy Hotel, Heraklion, Crete, Greece 4-7 September 2021 (Streaming Video Conference)