

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。

本年度は、大規模分子の応答特性を計算するためのメモリ分散型並列 TDDFT プログラムを開発した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

分子・原子の電場応答量である分極率や超分極率は次のように n 次の密度行列を求めることによつて求めることができる。

$$\alpha_{ab} = -Tr[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^b]$$

$$\beta_{abc} = -Tr[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bc}]$$

$$\gamma_{abcd} = -Tr[\mathbf{H}^a \mathbf{D}^{bcd}]$$

これらの n 次の電子密度は n 次の Kohn-Sham 方程式と n 次の直交関係から求めることができる。これらのプログラムを分散並列版の NTChem に実装を行った。

実装では、 n 次密度行列、 n 次 Kohn-Sham 行列を MO 基底で表現し、NTPoly ライブラリーを用いることにより、各計算機ノードに分割して分散される。直交関係や Kohn-Sham

方程式中のすべての行列乗算は、疎な対称行列の関数を計算するための超並列ライブラリーである NTPoly ライブラリーを用いて実行される。また線形方程式を解く反復法には KAIN 法を適用し、すべての施行ベクトルも分散化され、並列化されている。密度汎関数法による項の計算には基底状態と同じ分散並列化された数値積分を用い、交換相関汎関数の3次 4 次微分は昨年度開発した汎関数微分自動実装プログラムにより実装を行った。

3. 結果

本プログラムをポリアセチレン分子($(C_2H_2)_n$)の分極率・2次超分極率の計算に適用した。この系は分極率・超分極率の増大に寄与する広がった pi 共役を持つ系として古くから研究されている系である。図に共役鎖 n を伸ばした時の1ユニット当たりの超分極率の変化 $\Delta\gamma(n) = \gamma(n) - \gamma(n-1)$ をプロットしている。計算は pbe0 の周期境界条件下で最適化した構造を用い、6-31(d)G 基底を用いた。計算は、hokusai にて 8-16 ノードを用いて実行した。

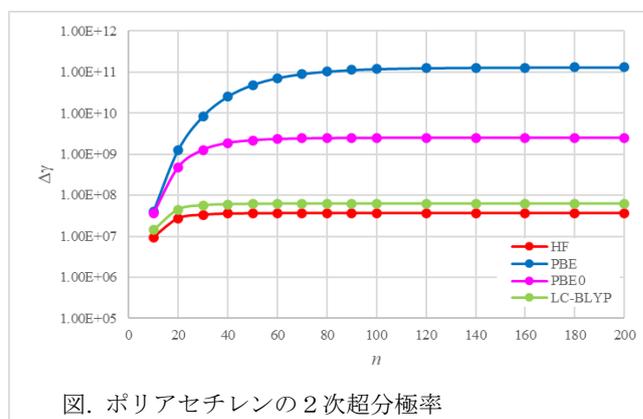


図. ポリアセチレンの2次超分極率

分散並列化を行ったことにより、従来 $n=20$ 程度までしか計算されていなかった2次超分極率の計算を比較的少数のノードの並列計算で $n=200$ まで計算することができた。また従来分子の計算では pure 汎関数を用いた2次の超分極率では、超分極率の過大評価に伴う収束の遅さから収束は確かめることが難しかったが、本研究では収束が確認することができた。領域分割混成汎関数は従来どおり HF 同様の振る舞いをし、精度の良い計算結果を与えることが分かった。

4. 今後の計画・展望

本研究により、数千原子における分極率・超分極率の計算ができることが分かった。今後はより現実的な系の超分極率計算を行う予定である。

2022年度 利用研究成果リスト

【口頭発表】

Muneaki Kamiya, William Dawson, and Takahito Nakajima, “Development of large-scale time-dependent density functional theory based on massively-parallel sparse-matrix library”, Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry APATCC-10 (APCTCC 2023), the International Centre for Interdisciplinary Science and Education (ICISE), Quy Nhon, Vietnam, 19 – 23 February 2023