

(分子研) ○河東田 道夫, 永瀬 茂

【序】周期構造を持つポリマー、ナノチューブ、固体表面、分子結晶における物理吸着、ホスト-ゲスト相互作用、分子認識などの興味深い現象では分散力などの非共有結合相互作用が本質的な役割をし、それらを精密に記述可能な MP2 法や coupled-cluster 法などの効率の良い計算アルゴリズム開発の重要性が増している。また、近年の PC の低価格化により、PC クラスタを用いた並列計算の重要性が増しており、同時に電子状態の並列計算アルゴリズム開発の重要性も増している。本研究では、周期系で計算量を大きく減らすことが可能な周期境界 Laplace-AO MP2 法を元に、並列周期境界 MP2 アルゴリズムを開発、実装し、アルゴリズムの性能評価を行う。

【理論】従来法を用いた周期系での MP2 計算は逆格子空間での定式を用いるが、3次元の波数ベクトルと実格子ベクトルの操作、さらに二電子積分変換と MP2 エネルギー計算過程で複素数演算を行うために膨大な計算コストを要する。本研究では、周期系での MP2 計算の計算コストを減少させるために実空間の MP2 エネルギー表式を用いた[3]。実空間の MP2 エネルギー表式を用いることにより長距離相互作用のカットオフおよび積分変換とエネルギー計算の実数演算が可能となり、計算コストを減少させることができる。実空間の MP2 エネルギー表式はエネルギー分母のラプラス変換を適用して定式化される (Laplace-AO MP2 法[1-3])。

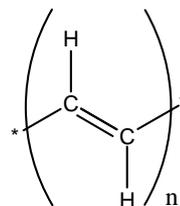
周期境界 Laplace-AO MP2 法におけるユニットセル当たりの MP2 電子相関エネルギーは

$$E_{\text{unit-cell}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{r}} \int_0^{\infty} e_{0\mathbf{r}}^{(2)}(t) dt \approx \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\alpha} w_{\alpha} e_{0\mathbf{r}}^{(2)}(t_{\alpha})$$

$$e_{0\mathbf{r}}^{(2)}(t_{\alpha}) = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{s}} \sum_{\mu'\nu\lambda\sigma} \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \mu' & \nu(t_{\alpha}) \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda(t_{\alpha}) & \sigma(t_{\alpha}) \end{array} \right) \left[2 \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda & \sigma \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \mu'(t_{\alpha}) & \nu \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{q} \\ \lambda & \nu \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{s} \\ \mu'(t_{\alpha}) & \sigma \end{array} \right) \right]$$

$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \mu' & \nu(t_{\alpha}) \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda(t_{\alpha}) & \sigma(t_{\alpha}) \end{array} \right) = \sum_{\mathbf{q}'\mathbf{r}'\mathbf{s}'\lambda'\sigma'} \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' \\ \mu' & \nu' \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r}' & \mathbf{s}' \\ \lambda' & \sigma' \end{array} \right) Y_{\nu\nu'}^{\mathbf{q}\mathbf{q}'}(t_{\alpha}) X_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(t_{\alpha}) Y_{\sigma\sigma'}^{\mathbf{s}\mathbf{s}'}(t_{\alpha})$$

$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda & \sigma \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \mu'(t_{\alpha}) & \nu \end{array} \right) = \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\mu} \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda & \sigma \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{p} & \mathbf{q} \\ \mu & \nu \end{array} \right) X_{\mu\mu'}^{\mathbf{p}\mathbf{0}'}(t_{\alpha})$$



$$\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{p} & \mathbf{q} \\ \mu & \nu \end{array} \middle| \begin{array}{c|c} \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \lambda & \sigma \end{array} \right) = \iint \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{p}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{q}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{s}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

図 1. トランスポリアセチレンのユニットセル構造の模式図

で表される。ここで $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{r}, \mathbf{s}$ は実格子ベクトル、 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ は原子軌道を示す。

擬密度行列 X, Y は 1 次元の波数ベクトル \mathbf{k} の第一ブリュアンゾーン内でのフーリエ積分の形になり

$$X_{\mu\mu'}^{\mathbf{p}\mathbf{p}'}(t) = \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \int_{BZ} \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i}^*(\mathbf{k}) C_{\mu' i}(\mathbf{k}) \exp(\varepsilon_i(\mathbf{k})t) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')] / d\mathbf{k}$$

$$Y_{\nu\nu'}^{\mathbf{q}\mathbf{q}'}(t) = \frac{1}{V_{\mathbf{k}}} \int_{BZ} \sum_a^{\text{vir}} C_{\nu a}(\mathbf{k}) C_{\nu' a}^*(\mathbf{k}) \exp(-\varepsilon_a(\mathbf{k})t) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{q}' - \mathbf{q})] / d\mathbf{k}$$

と表される。ここで $C(\mathbf{k})$ は結晶軌道の係数、 $\varepsilon(\mathbf{k})$ はエネルギーバンド、 $V_{\mathbf{k}}$ は第一ブリュアンゾーンの体積を示す。周期境界 Laplace-AO MP2 法ではエネルギー分母のラプラス変換により 0 から ∞ までの積分の計算が必要になるが、この積分は 5-10 個の求積点による数値積分により計算される。

【並列周期境界 MP2 アルゴリズム】 並列周期境界 Laplace-AO MP2 エネルギーアルゴリズムを図 2 に示す。電子反発積分の計算、二電子積分変換、および MP2 電子相関エネルギー計算はシェルの添字 P' が各計算機に分散されて処理される。まず、電子反発積分計算および第 1 積分変換を行い、変換した二電子積分 (図 2 の積分 A と B) を各計算機のディスクに保存する。次に、二電子積分 B ($P' \leq R$) をディスクから読み込んで添字 R が転送先の計算機の持つ P' と一致した先へ転送し、さらに他の計算機から転送された積分 B を受け取る。最後に積分 A ($P' \geq R$) をディスクから読み込んで第 2 および第 3 積分変換を行った後に転送された積分 B と掛け合わせて MP2 電子相関エネルギーを求める。

```

Evaluation of pseudo density matrices  $X_{\mu\mu'}^{0p}(t)$  and  $Y_{\mu\mu'}^{0p}(t)$ 
Evaluation of Schwarz screening integrals (parallelized)
do  $P' = 1, nshell \in \mathbf{0}'$ 
  distribute  $P'$  to each node
  store  $P'$  shell information
  do  $\mathbf{q}' = 1, ncell$ 
    do  $Q' = 1, nshell \in \mathbf{q}'$ 
      Compute  $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ P' & Q' & R' & S' \end{pmatrix}$  for current  $P', Q'$  and all  $R', S', \mathbf{r}', \mathbf{s}'$ 
      1st transformation A ( $\mu' \geq \lambda$ ): Integral A
       $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r}' & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda' & \sigma' \end{pmatrix} X_{\lambda\lambda'}^{r'r'}(t_{\alpha})$ 
      store  $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix}$  on disk if each bin is full
      1st transformation B ( $\mu' \leq \lambda$ ): Integral B
       $\begin{pmatrix} \mathbf{p}' & \mathbf{q}' + \mathbf{p}' & \mathbf{0} & \mathbf{s}' + \mathbf{p}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r}' & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda' & \sigma' \end{pmatrix} X_{\lambda\lambda'}^{r'r'}(t_{\alpha})$ 
      store  $\begin{pmatrix} \mathbf{p}' & \mathbf{q}' + \mathbf{p}' & \mathbf{0} & \mathbf{s}' + \mathbf{p}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix}$  on disk if each bin is full
    end do
  end do
end do

do  $\mathbf{r} = 1, ncell$ 
  send and receive integral B between pair of node
  read  $\begin{pmatrix} \mathbf{p}' & \mathbf{q}' & \mathbf{0} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix}$  ( $\mu' \leq \lambda$ ) from disk and send to other nodes
  receive  $\begin{pmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{s} & \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \lambda & \sigma & \mu'(t_{\alpha}) & \nu' \end{pmatrix}$  ( $\mu' \geq \lambda$ ) from other nodes
  do block of  $P' \in \mathbf{my\ node}$  (distribute to each node)
    do  $R = 1, P'$ 
      read  $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix}$  from disk (Integral A)
      2nd transformation  $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma(t_{\alpha}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix} Y_{\sigma\sigma'}^{r'r'}(t_{\alpha})$ 
      3rd transformation  $\begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma(t_{\alpha}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s}' \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix} Y_{\sigma\sigma'}^{r'r'}(t_{\alpha})$ 
      accumulate MP2 energy
       $e_{\sigma\sigma'}^{(2)}(t_{\alpha}) = (2 - \delta_{\mu\lambda}) \begin{pmatrix} \mathbf{0}' & \mathbf{q}' & \mathbf{r} & \mathbf{s} \\ \mu' & \nu' & \lambda(t_{\alpha}) & \sigma(t_{\alpha}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{s} & \mathbf{0}' & \mathbf{q} \\ \lambda & \sigma & \mu'(t_{\alpha}) & \nu' \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{r} & \mathbf{q} & \mathbf{0}' & \mathbf{s} \\ \lambda & \nu' & \mu'(t_{\alpha}) & \sigma' \end{pmatrix}$ 
    end do
  end do
  accumulate  $E^{(2)} = w_{\alpha} e_{\sigma\sigma'}^{(2)}(t_{\alpha})$  among all nodes
end do

```

$\mathbf{p}, \mathbf{q}, \dots$: cell index P, Q, \dots : shell index
 μ, ν, \dots : AO index

図 2. 並列周期境界 Laplace-AO MP2 エネルギーアルゴリズム

【結果】周期系にトランスポリアセチレン直鎖 (図 1)、基底関数系に 6-31G* を用いて本アルゴリズムのテスト計算を行った。数値積分法には求積点 6 点の Gauss-Legendre 求積法を用い、波数ベクトル \mathbf{k} は 21 点、露に取り扱うユニットセル数は 15 セル、Schwarz 積分カットオフの閾値は 10^{-10} とした。使用した計算機は、メモリを 2GB 搭載した Pentium 4 3.0 GHz クラスタで、各計算機は Gigabit Ethernet で結ばれている。図 3 に並列周期境界 MP2 エネルギー計算の並列加速率の計算機台数依存性を示す。台数に対して並列加速率はほぼ線形となり、16 台で 13.1 と非常によい並列性能を示した。本アルゴリズムを用いることにより並列計算機資源を有効活用し、周期系の MP2 エネルギー計算を高速に実行することが可能であり、大規模周期系での興味深い現象の理論計算による解明への応用が期待される。

[参考文献] [1] M. Häser, *Theor. Chim. Acta*, 87 (1993) 147. [2] P. Y. Ayala, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 3660 [3] P. Y. Ayala, K. N. Kudin, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9698.

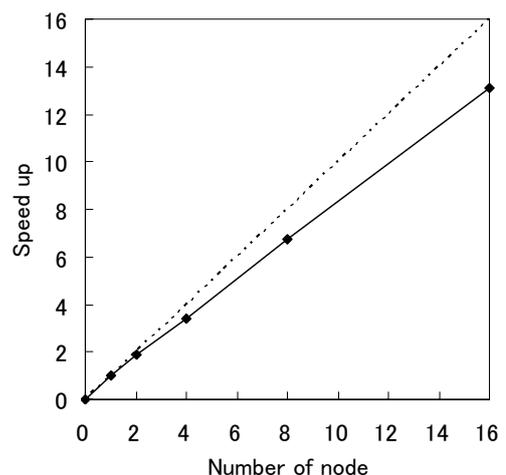


図 3. 並列周期境界 Laplace-AO MP2 計算の並列加速率の計算機台数依存性