

(分子研) ○河東田 道夫, 永瀬 茂

【序】MP2 法は最も計算コストの低い電子相関法であるが、計算スケールが $\mathcal{O}(N^5)$ であり、大規模分子系への応用では計算コストが膨大になり計算は困難となる。大規模分子系の MP2 計算を並列計算機環境を用いて現実的な計算時間で行うために、RI-MP2 法[1]の並列計算アルゴリズムおよびプログラムの開発を行った。これまでにを行ったテスト計算の結果、RI-MP2 エネルギーの計算速度は計算機の台数に対してリニアな加速が得られ、開発した並列計算アルゴリズムは非常に良い並列性能を挙げることが確認された。今回の発表では並列 RI-MP2 法を大規模分子系に適用し、分散力等の興味深い現象と計算速度について議論する。

【方法】RI-MP2 法では二電子積分は RI(resolution-of-the-identity)近似より(1)式を用いて求められる。

$$(ia | jb) = \sum_n B_n^{ia} B_n^{jb} \quad (1)$$

$$B_n^{ia} = \sum_l L_{nl}^{-1} \sum_v C_{va} \sum_{\mu} (\mu v | l) C_{\mu i} \quad (2)$$

$$(l | m)^{-1} = \sum_n (L_{nl}^{-1})^{\dagger} L_{nm}^{-1} \quad (3)$$

$$E_{\text{MP2}} = \sum_{iajb} \frac{(ia | jb) [2(ia | jb) - (ib | ja)]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (4)$$

ここで行列 \mathbf{L}^{-1} は 2 中心 2 電子反発積分の逆行列のコレスキー分解により求められる ((3)式)。RI-MP2 エネルギー計算では(1)式の二電子積分の生成過程が $\mathcal{O}(N^5)$ の計算量を要し、計算上のボトルネックになる。そこで、計算の高速化のためにはこの部分の計算を各計算機にできるだけ均等に割り振って並列分散処理する必要がある。本並列アルゴリズムは均等な大きさの占有軌道のバッチを各計算機に均等な数だけ割り振ることにより、高効率の並列計算を行うことが可能である。

【RI-MP2 法の並列性能】バリノマイシン分子 ($\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{18}$) に対して基底関数に 6-31G*および 6-311G**, 補助基底関数に Ahlrichs の SVP を用いて並列計算の性能評価を行った (6-31G*: 1350 基底、6-311G**: 2022 基底、5640 補助基底、222 相関軌道)。使用した計算機は、メモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 3.2 GHz クラスタで、各計算機はギガビットイーサネットで結ばれている。表 1 に RI-MP2 エネルギーの計算時間と並列加速度の計算機台数依存性を示す。並列加速度は計算機の台数に対してほぼ線形となり、特に基底関数に 6-311G**を用いた場合では、計算機 32 台使用で 34.8 倍の加速と非常によい並列性能を示した。また計算時間も 6-311G**を用いた場合でも、計算機 32 台使用で 94 分で計算が終了し、2000 基底程度の MP2 計算をルーチンワークとして行うことが可能である。

表 1. バリノマイシンの RI-MP2 エネルギーの計算時間と並列加速度

計算機の台数	6-31G*		6-311G**	
	計算時間 [分]	並列加速度	計算時間 [分]	並列加速度
1	1339.5	1.0	3268.7	1.0
2	616.7	2.2	1563.9	2.1
4	295.5	4.5	768.5	4.3
8	144.3	9.3	371.2	8.8
16	72.5	18.5	184.5	17.7
32	36.6	36.6	93.8	34.8

【RI-MP2 法の大規模分子系への応用：グラファイトの層間相互作用】 ナノ分子系での分散力などの弱い非共有結合相互作用は超分子、ホスト-ゲスト相互作用、分子認識、自己組織化、生理活性などで本質的な役割を果たすと考えられており、近年、相互作用の理論による解明の重要性が増している。分散力が重要となるナノ分子系への RI-MP2 法の応用として、開発した並列プログラムを用いてグラファイトの層間凝集エネルギーの計算を行った。これまでに DFT 法による計算結果が報告されているが、DFT 法では非共有結合相互作用の取り扱いが困難であり、計算結果の信頼性について MP2 法などの電子相関法による検証が重要となっている。

α 構造のグラファイトのクラスターモデルとして、グラフェン 2 量体($C_{24}H_{12}$)₂、($C_{54}H_{18}$)₂、および($C_{96}H_{24}$)₂を用い、構造は実験値を用いた (C-C 距離=1.45 Å、C-H 距離=1.1 Å、層間距離=3.35 Å)。図 1 に($C_{96}H_{24}$)₂の構造を示す。開発した並列プログラムは MP2 法と SCS (spin-component-scaled) -MP2 法[2]のエネルギーを同時に計算することができるので、MP2 法と SCS-MP2 法の両方の計算

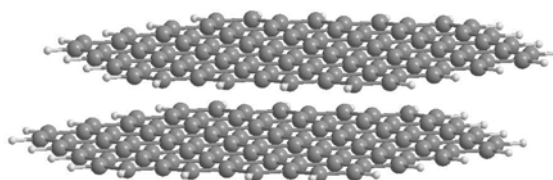


図 1. グラフェン 2 量体($C_{96}H_{24}$)₂の構造

結果を検討した。基底関数には 6-311G**, 補助基底関数には Ahlrichs の SVP を用いた。最も大きいモデルである($C_{96}H_{24}$)₂では 3932 基底、11280 補助基底、408 相関軌道である。基底関数重ねあわせ誤差 (BSSE) は Counterpoise 法で補正した。使用した計算機は、メモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 3.2 GHz を 32 台用いたクラスタで、各計算機はギガビットイーサネットで結ばれている。

表 2 に MP2 および SCS-MP2 法で求めた炭素原子 1 個当りの層間凝集エネルギーのクラスターサイズ依存性を示す。MP2 法と SCS-MP2 法の結果は共にクラスターサイズが大きくなるにつれて炭素原子 1 個当りの層間凝集エネルギーが増加するが、MP2 法の結果はグラファイトの炭素原子 1 個当りの解離エネルギーの実験値 (-52±5 meV/atom) [3]よりも大きく安定化した値となった。一方、SCS-MP2 法の値は最も大きな($C_{96}H_{24}$)₂では実験値に近い値に収束していき、-57.1 meV/atom と実験値とよく一致した。

表 3 に計算時間と各ノード当りのメモリ使用量および全ノードのディスク使用量を示す。計算機 32 台を使用した場合、最も大きな($C_{96}H_{24}$)₂でも 43 時間で計算が終了した。また、各ノードあたりのメモリ使用量は 2.3GB、全ノードのディスク使用量は 113.6GB となり、4000 基底程度の RI-MP2 エネルギー計算が標準的な PC クラスタで十分可能であることが示された。

【結論】 並列 RI-MP2 法を用いることにより低コストな並列計算機資源を有効活用し、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. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki, Chem. Phys. Lett. **208**, 359 (1993).

[2] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003).

[3] H. Ruuska and T. A. Pakkanen, J. Phys. Chem. B **105**, 9541 (2001).

表 2. グラフェン 2 量体の炭素原子 1 個当りの層間凝集エネルギー [meV/atom]

計算方法	($C_{24}H_{12}$) ₂	($C_{54}H_{18}$) ₂	($C_{96}H_{24}$) ₂
MP2	-55.0	-73.6	-84.3
SCS-MP2	-33.8	-48.6	-57.0

表 3. グラフェン 2 量体の RI-MP2 エネルギーの計算時間 [時間]、各ノード当りのメモリ使用量 [GB]、全ノードのディスク使用量 [GB]

	($C_{24}H_{12}$) ₂	($C_{54}H_{18}$) ₂	($C_{96}H_{24}$) ₂
計算時間	0.1	2.8	42.9
メモリ使用量	0.2	1.5	2.3
ディスク使用量	2.2	21.8	113.6
相関軌道数	108	234	408
仮想軌道数	900	1926	3312
基底関数	1056	2268	3936
補助基底関数	3000	6480	11280