

DC-DFTB 理論の理論展開とハイブリッド並列化

(分子研¹, 早大理工研², 早大先進理工³, JST-CREST⁴, 名大院理⁵)
 西澤宏晃^{1,2}, 中井浩巳^{2,3,4}, Stephan Irle⁵

Theoretical extension and hybrid parallelization of DC-DFTB theory

(IMS¹, Waseda Univ. RISE², Waseda Univ.³, JST-CREST⁴, Nagoya Univ.⁵)
 Hiroaki Nishizawa^{1,2}, Hiromi Nakai^{2,3,4}, Stephan Irle⁵

【緒言】

密度汎関数強束縛 (DFTB) 法 [1, 2] は、密度汎関数理論 (DFT) に基づく半経験的手法である。2 原子間の距離とそれらの種類によって変動するパラメータ [1] を用いており、AM1, PM3 などほかの半経験的手法に比べて高精度な結果を得ることができる。また、積分を行うことなくすべての要素を計算することが可能なため、その計算コストは比較的低い。これまでの研究では、DFTB 法を大規模分子へ適用する際にボトルネックとなる対角化の計算コストを削減するために、中井, 小林らにより開発されてきた分割統治 (DC) 法 [3] を DFTB 法に適用し、DC-DFTB 法の開発を行った。その結果、バッファ領域を充分にとることにより精度を損なうことなく、対角化の計算コストが系の大きさ N に対して $O(N)$ となった (Fig. 1)。また、全体の計算時間も 1 次元 20,000 原子で 70 秒と大幅な計算時間の削減に成功した。

しかし、実際の大规模分子では 3 次元的な拡がりを持つために、分割された領域の数、領域に含まれる原子数が、ともに系の大きさの 3 乗で増加する。増加した対角化のコストを領域の数だけ行う必要があるため、シングルコアでの分子動力学計算は現実的でない。そこで、本研究では次世代スーパーコンピュータ「京」での実行を踏まえて、DC-DFTB 法に対する効率的な並列化手法を開発したので報告する。また、大規模分子に対する理論的研究のために DC-DFTB 理論に基づく Hessian の実装、分子動力学計算への適用なども行ったので、併せて報告する。

【理論】

DFTB 法のエネルギーは次のように表される。

$$E_0 = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + E_{\text{rep}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{A,B}^{\text{atom}} \gamma_{AB}\Delta q_A\Delta q_B + E_{\text{rep}} \quad (1)$$

ここで、 $H_{\mu\nu}^0$, γ_{AB} , E_{rep} は上述したパラメータにより求められる。 $D_{\mu\nu}$ は電子密度、 Δq_A は原子 A の誘起電荷である。DC-DFTB 法では全系を重なりのない部分系 α に分割し、周囲の効果を取り込むためにバッファ領域を加えて局在化領域とする。局在化領域に対して DFTB 方程式

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}_i^\alpha = \epsilon_i^\alpha \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}_i^\alpha \quad (2)$$

を解くことで、部分系 α の軌道係数 \mathbf{C}_i^α を得る。 \mathbf{F}^α , ϵ_i^α , \mathbf{S}^α はそれぞれ部分系 α の Fock 行列、軌道エネルギー、重なり行列である。電子数保存の制約条件から共通の Fermi 準位を決定し、密度行列を次のように構築する。

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_i) C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \quad (3)$$

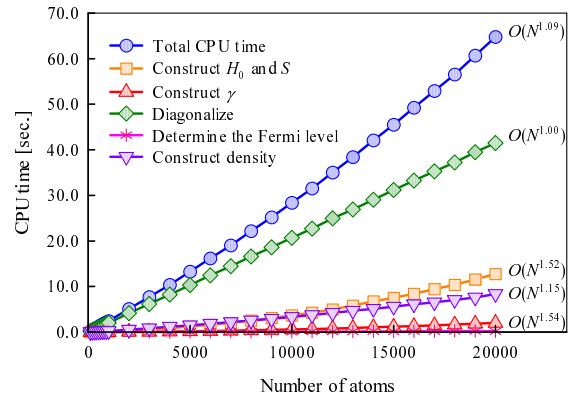


Fig. 1 Computational time for energy calculation of $C_{2n}H_{2n+2}$ obtained by DC-DFTB.

ここで $p_{\mu\nu}^{\alpha}$ は分割行列, ϵ_F は Fermi 準位, $f_{\beta}(x)$ は Fermi 関数である。 Δq_A が変化しなくなるまで式 (2) の方程式を繰り返し解き, エネルギーを求める。その後, 得られた密度行列を用いてエネルギー勾配を計算する。エネルギー勾配計算には Yang, Lee の手法 [4] を用いた。さらに, DC-DFTB 法の Hessian への展開も行った。Hessian 表式中に現れる密度行列の微分 $\partial \mathbf{D} / \partial r$ を, 密度行列 \mathbf{D} の導出と同様に,

$$\frac{\partial D_{\mu\nu}^{\text{DC}}}{\partial r} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \frac{\partial D_{\mu\nu}^{\alpha}}{\partial r} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_i^{\alpha}) \left[\frac{\partial C_{\mu i}^{\alpha*}}{\partial r} C_{\nu i}^{\alpha} + C_{\mu i}^{\alpha*} \frac{\partial C_{\nu i}^{\alpha}}{\partial r} \right] \quad (4)$$

と定義する。 $\partial C^{\alpha} / \partial r$ は

$$\frac{\partial C_{\mu i}^{\alpha}}{\partial r} = \sum_m U_{mi}^{\alpha} C_{\mu m}^{\alpha} \quad (5)$$

を満たし, \mathbf{U}^{α} は部分系 α に対する coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式を解くことで得られる。

【結果と考察】

本稿では DC-DFTB 法に基づく Hessian について示す。適用した系はポリエチレン ($\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$) 分子であり, 計算はシングルコアで行った。DC-DFTB 法においてはユニットを C_2H_2 とし, 部分系を 1 ユニット, バッファ領域を左右 8 ユニットとした。また, CPHF の収束判定は $\max(\partial D_{\mu\nu} / \partial b) < 1.0 \times 10^{-5}$ とし, 収束には修正 Broyden 法を用いた。

Table 1 に n を変化させた時の平均の収束回数を示す。収束回数の最大値を 500 回としたが, 通常 DFTB 法では CPHF の収束性が悪く, $n = 25$ の場合を除いて 500 回の時点でも 10^{-3} 以上の変化があった。それに対して, DC-DFTB 法ではバッファ領域のみの変化を考慮しているために, 収束が非常に良い。また $n = 25$ のとき, 通常法との平均絶対誤差も 10^{-4} と精度良く求めることに成功した。

次に DC-DFTB 法の計算時間について Fig. 2 に示す。全体の計算時間を T_{tot} とし, 1 つの座標に関して CPHF を解く平均時間 ($T_{\text{CPHF}} = T_{\text{tot}} / 2N$) と CPHF1 サイクルの平均時間 ($T_{\text{iter}} = T_{\text{CPHF}} / N_{\text{iter}}$) を示した。図に示したように, CPHF1 サイクルの計算時間は $O(N^{1.09})$ であり, 計算時間も非常に小さい。現在の実装では, 収束回数が系のサイズに対して線形に増加しているため, CPHF を解く時間は $O(N^{1.69})$ となっている。DIIS などの実装により収束性を改善することで, より高速な計算が可能であると考えられる。

当日は Hessian 行列から得られる振動スペクトルや, 「京」を用いた並列化性能とその並列化手法に関しても報告する。

Table 1 Number of iterations for CPHF

	DFTB	DC-DFTB
$\text{C}_{50}\text{H}_{52}$	226.43	30.32
$\text{C}_{100}\text{H}_{102}$	Not conv.	43.70
$\text{C}_{150}\text{H}_{152}$	Not conv.	56.02
$\text{C}_{200}\text{H}_{202}$	Not conv.	70.13

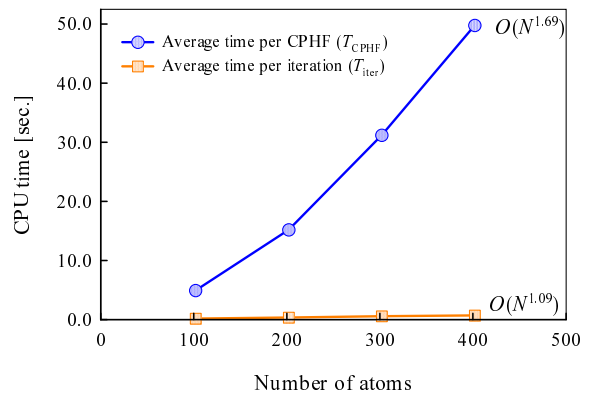


Fig. 2 Average time of CPHF and its 1 cycle procedure obtained by DC-DFTB.

- [1] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 12947.
- [2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7260.
- [3] M. Kobayashi, H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [4] W. Yang, T-S. Lee, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 5674.