

2E07

高速・高並列 MP2 エネルギー微分計算アルゴリズムの開発

(分子研) 石村和也, 永瀬茂

【序】近年、電子状態計算では密度汎関数(DFT)法が主に用いられているが、これまでに開発された汎関数は分散力などの弱い相互作用を十分記述することができない。これらの弱い相互作用を計算するためには、少なくとも 2 次の摂動(MP2)法が必要になる。また、取り扱う分子が大きくなり、計算時間を削減するため、並列計算が行われるようになった。これまでに我々は、新たに近似を加えないMP2 法の高速・高並列エネルギー計算アルゴリズムを開発してきた¹。実際の応用計算では、構造最適化が不可欠であるため、核座標に関するエネルギー微分の計算が必要になる。そこで、本研究では高速かつ高並列MP2 エネルギー微分計算アルゴリズムを開発し、有用性を実証した。

【方法】MP2 エネルギー微分は以下の式により求められる。

$$E_{MP2}^x = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{MP2} (\mu\nu | \lambda\sigma)^x + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{MP2} H_{\mu\nu}^x + \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu}^{MP2} S_{\mu\nu}^x + V_{nuc}^x \quad (1)$$

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{MP2} = \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^S + \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{NS}$$

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^S = \frac{1}{2} (P_{\mu\nu}^{HF} + 2P_{\mu\nu}^{(2)}) P_{\lambda\sigma}^{HF} - \frac{1}{4} (P_{\mu\sigma}^{HF} + 2P_{\mu\sigma}^{(2)}) P_{\lambda\nu}^{HF}$$

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma}^{NS} = 2 \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} C_{\mu}^{ab} C_{\lambda} C_{\nu} C_{\sigma}$$

$$t_{ij}^{ab} = \frac{2(ia | jb) - (ib | ja)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

$\Gamma_{\mu\nu}^{MP2}$ は 2 粒子密度行列、 $W_{\mu\nu}^{MP2}$ は energy-weighted 密度行列、 $P_{\mu\nu}^{MP2}$ は MP2 密度行列、 i, j は占有軌道、 a, b は非占有軌道、ギリシャ文字は原子軌道、 ϵ は軌道エネルギー、 C は分子軌道係数、 H は 1 電子積分、 S は重なり積分、 V は核反発エネルギーを示す。計算手順は、まず AO 積分を MO 積分に変換して、式(1)の各項を MO インデックスで求める。それを AO インデックスに変換し、1,2 電子 AO 積分、重なり積分、核間反発の微分項を計算して MP2 エネルギー微分を求める。図 1 に AO 積分を MO 積分に変換するアルゴリズムを示す。MP2 エネルギー計算と同様に、AO 積分作成から第 3 積分変換までは AO インデックスを並列化し、第 4 積分変換は MO インデックスを並列化する。この 2 段階並列により、同じ AO 積分が各 CPU で計算されることなく、さらに通信量が CPU の数に関係なく一定となり、高い並列化効率を得ることができる。また、多次元配列の取り方を工夫することにより、効率的な行列演算を行い、計算時間の削減も行った。

【結果と考察】本プログラムを GAMESS に組み込み、タキソール(C₄₇H₅₁NO₁₄)分子、基底関数 6-31G を用いてテスト計算を行った。Pentium4 3.2GHz を Gigabit Ethernet で接続した計算機クラスターを使用した。計算条件を表 1 に、計算結果を表 2 に示す。MP2 エネルギーとエネルギー

微分の計算時間は1CPUで15.67時間、16CPUでは0.90時間となり、speed-upは2CPUで2.1、4CPUで4.4、8CPUで8.8、16CPUで17.5と並列効率は非常に高い。CPU数以上のspeed-upは、ディスクから読み込む連続したデータ量がCPU数に比例して大きくなり、CPU使用率が示す様にディスクの読み込み時間が短縮されたためである。このプログラムを用いて、比較的大きな分子のMP2構造最適化をPCクラスターで容易に行うことができる。

```

do μ
  do λ
    do σ( λ)
      (μν | λσ)作成 (all ν)
      (μi | λσ)第一積分変換
      (μi | λj)第二積分変換
    enddo σ
  enddo λ
  (μi | bj)第三積分変換+ハードディスクに保存
enddo μ
do b
  (μi | bj)をハードディスクから読み込み+適切なノードに転送
  (ai | bj)第四積分変換

  MP2 エネルギー、 $t_{ij}^{ab}$ などを計算
enddo b

```

図1 積分変換アルゴリズム

表1 計算条件

基底関数の次元数	660
占有軌道数	226
相関を考慮した占有軌道数	164
非占有軌道数	434
1CPU当たりのメモリ使用量	792MB
全体のディスク使用量	147GB

表2 MP2 エネルギーとエネルギー微分の計算時間

CPU 数	1	2	4	8	16
実時間 (時間)	15.67	7.43	3.56	1.77	0.90
Speed-up	1.0	2.1	4.4	8.8	17.5
CPU 使用率 (%)	69.3	74.2	77.5	76.7	75.3

CPU 使用率はマスターCPU のものを表示