

(分子研) ○河東田 道夫, 永瀬 茂

【序】超分子、ホスト-ゲスト相互作用、分子認識などの巨大分子系で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するできる 2 次 Møller-Plesset (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、同時に電子状態計算の並列アルゴリズム開発の重要性も増している。本研究では、大規模系で計算量を大きく減らすことが可能だが並列アルゴリズムが開発されていなかった Laplace-AO MP2 法の並列計算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。

【Laplace-AO MP2 法】閉殻系の conventional MP2 法における MP2 電子相関エネルギーは

$$E^{(2)} = - \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)[2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

で表される。Häser はエネルギー分母の Laplace 変換により MP2 電子相関エネルギーを分子軌道 (MO) から原子軌道 (AO) の表式に置き換えられることを示し、Laplace-AO MP2 法を提案した [1]。Laplace-AO MP2 法における MP2 電子相関エネルギーは

$$E^{(2)} = \int_0^\infty dt e^{(2)}(t) \approx - \sum_\alpha w_\alpha e_\alpha^{(2)}$$

$$e_\alpha^{(2)} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left(\underline{\mu}^\alpha \bar{\nu}^\alpha \left| \underline{\lambda}^\alpha \bar{\sigma}^\alpha \right. \right) [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

$$\left(\underline{\mu}^\alpha \bar{\nu}^\alpha \left| \underline{\lambda}^\alpha \bar{\sigma}^\alpha \right. \right) = \sum_{\mu'\nu'\lambda'\sigma'} (\mu'\nu'|\lambda'\sigma') X_{\mu\mu'}^\alpha Y_{\nu\nu'}^\alpha X_{\lambda\lambda'}^\alpha Y_{\sigma\sigma'}^\alpha$$

で表される。ここで、擬密度行列 X, Y は

$$X_{\mu\mu'}^\alpha = \sum_i^{occ} C_{\mu i} C_{\mu' i} \exp[(\epsilon_i - \epsilon_F) t_\alpha]$$

$$Y_{\mu\mu'}^\alpha = \sum_a^{vir} C_{\mu a} C_{\mu' a} \exp[-(\epsilon_a - \epsilon_F) t_\alpha]$$

となる ($\epsilon_F = (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2$)。Laplace-AO MP2 法ではエネルギー分母の Laplace 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。Laplace-AO MP2 法の計算コストは本来 $O(N^5)$ (N は AO の次元数) であるが、系のサイズが大きくなると AO の局所性により積分カットオフが有効となり、その計算コストは $O(N^2)$ まで減少する。また、計算すべき AO 積分の数も減少することにより、必要なメモリやディスク容量も減少する。従って、Laplace-AO MP2 法は巨大分子系の MP2 電子相関エネルギーを計算コストが $O(N^5)$ の conventional MP2 法よりも低い計算コスト、小さな計算機資源で計算することが可能である [2]。

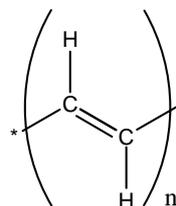


図 1. トランスポリアセチレン (trans-PA)

【並列 Laplace-AO MP2 アルゴリズム】並列 Laplace-AO MP2 アルゴリズムを図 2 に示す。まず、電子反発積分 (ERI) 計算から第 3 積分変換までの過程は添字 S' が各計算機に分散されて処理され、中間データを各計算機のディスクに保存する。次に、中間データをディスクから読み込んで各計算機に転送し MP2 電子相関エネルギーを計算する過程は添字 $\nu\sigma$ のペアが各計算機に分散されて処理される。

```

do S' = 1, nshell
  distribute S' to each node
  do R' = 1, nshell
    calc  $(\mu'v'|\lambda'\sigma')$ 
    1st transform  $(\underline{\mu'v'}|\lambda'\sigma')_+ = (\mu'v'|\lambda'\sigma')X_{\mu\nu}^a$ 
    store  $(\underline{\mu'v'}|\lambda'\sigma')$  on disk
    2nd transform  $(\underline{\underline{\mu'v'}}|\lambda'\sigma')_+ = (\underline{\mu'v'}|\lambda'\sigma')X_{\mu\nu}^a$ 
  end do
  3rd transform  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')_+ = (\underline{\underline{\mu'v'}}|\lambda'\sigma')X_{\lambda\lambda}^a$ 
  store  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  on disk
end do
do batch of  $(\nu, \sigma)$ 
  distribute batch of  $(\nu, \sigma)$  to each node
  read  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  and  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  from disk
  send  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  and  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  to appropriate node
  receive  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$  and  $(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')$ 
  calc MP2 energy  $E^{(2)}_+ = (\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma') [2(\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma') - (\underline{\underline{\underline{\mu'v'}}}|\lambda'\sigma')]$ 
end do
[notation] P',Q',R',S': shell indices
 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ : AO indices

```

図 2. 並列 Laplace-AO MP2 アルゴリズム

【結果】分子系にトランスポリアセチレン (trans-PA) 直鎖 (n=9-33) (図 1)、基底関数系にSTO-3G 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、積分カットオフの閾値は 10^{-8} および 10^{-10} とした。使用した計算機は、メモリを 1GB 搭載した Pentium 4 2.8GHz クラスタで、各計算機は Gigabit Ethernet で結ばれている。Laplace-AO MP2 法の電子相関エネルギーは閾値 10^{-8} で mHartree、 10^{-10} で near μ Hartree の精度で得られた。図 3 に trans-PA 直鎖 (n=9-33) について、1CPU を用いた場合の Laplace-AO MP2 法と conventional MP2 法の計算時間を示す。閾値 10^{-10} を適用した場合、n=27 までは Laplace-AO MP2 法よりも conventional MP2 法の計算時間が短い、n=29 で Laplace-AO MP2 法が conventional MP2 法の計算時間を追い抜き、最も長い直鎖である n=33 では Laplace-AO MP2 法の計算時間は conventional MP2 法のほぼ半分となった。図 4 に trans-PA 直鎖 (n=33) について並列 Laplace-AO MP2 アルゴリズムの並列加速率の CPU 数依存性を示す。CPU 数に対して並列加速率はほぼ線形となり、24CPU で 23.02 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、大規模系の MP2 エネルギー計算を高速に実行することが可能であり、巨大分子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。

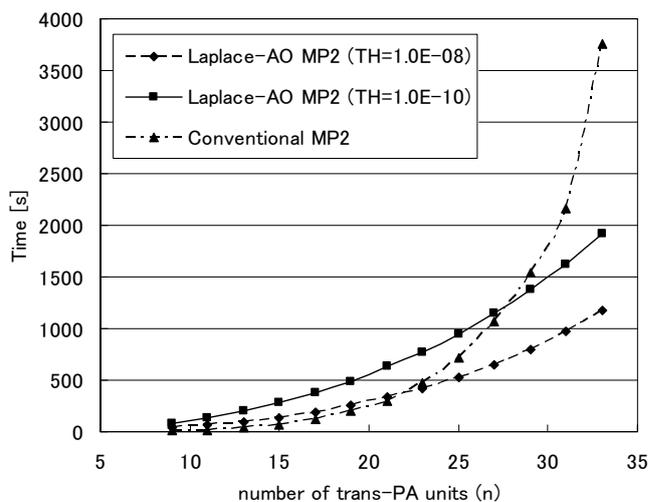


図 3. trans-PA 直鎖の MP2 エネルギー計算時間

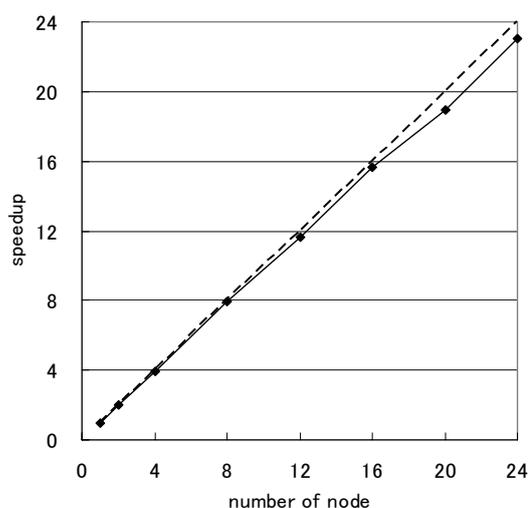


図 4. 並列加速率の CPU 数依存性