

計算科学技術特論B

大規模量子化学計算(2)

小林 正人

(北海道大学大学院理学研究院)

K-masato@sci.hokudai.ac.jp

2018/07/12

講義概要

- 7/5 量子化学計算の概要と構成要素、高速化
 - ◆ 量子化学計算の目的と種類
 - ◆ 量子化学計算の手順、構成要素と高速化

- 7/12 大規模系に適用するための量子化学計算法
 - ◆ フラグメント分割に基づく方法
 - フラグメント分子軌道(FMO)法
 - 分割統治(DC)法
 - ◆ ラプラス変換MP2法
 - ◆ 2電子積分の密度フィッティング法
 - MP2計算への応用

量子化学計算にかかる時間と精度

分子の大きさの3乗に比例して計算時間増大


方法	Hartree-Fock (HF)法	密度汎関数理論(DFT)	MP2法 (摂動法)	CCSD法	CCSD(T)法
計算時間	$O(N^3)$	$O(N^3)$	$O(N^5)$	$O(N^6)$	$O(N^7)$
近似レベル	← 平均場理論 →		← 電子相関理論 →		
1000倍性能のコンピュータで	× 10	× 10	× 4.0	× 3.2	× 2.7
計算精度	定性的	→			正確

計算時間は

- ✓ 精度の低い理論でも $O(N^3)$
- ✓ 精度が上がるにつれて莫大に

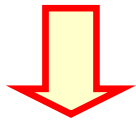
『京』をただ使うだけでは
大きな分子を扱えない

大規模量子化学計算手法

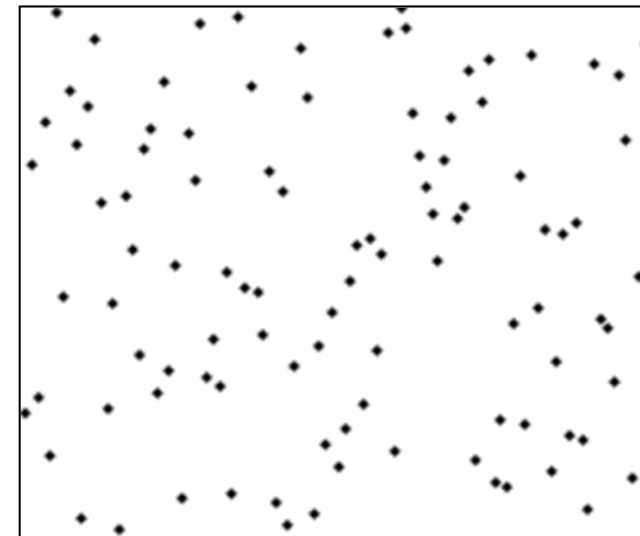
- 並列化とプログラムの工夫で頑張る
 - ◆ RSDFT (実空間密度汎関数理論)
 - ◆ ProteinDF (タンパク質密度汎関数プログラム)
- 密度行列を近似計算
 - ◆ エネルギー最小化法, 密度行列purification法
- 数学・アルゴリズムにより高速化
 - ◆ 積分のRI計算, Laplace変換MP2法
- 系を分割して計算を簡略化  $O(N) \sim$
 - ◆ フラグメント分子軌道(FMO)法
 - ◆ エロンゲーション法
 - ◆ 分割統治(DC)法

計算科学における分割統治(DC)法

- マージソート (フォン・ノイマン, 1945)
 - ◆ 計算科学における最初の分割統治法
 - ◆ n 個のデータをソートするコスト: $O(n \log n)$



- さまざまなDCアルゴリズム
 - ◆ 二分法 (求根, 探索)
 - ◆ クイックソート
 - ◆ カラツバ乗算法
 - ◆ 高速フーリエ変換 (FFT)



©Nuno Nogueira

分割部分は高並列化が可能
(な場合が多い)

フラグメント分子軌道(FMO)法

■ 分子を(単結合で)切断

- ◆ 結合に使われる電子は混成軌道を使って一方に寄せる (HOP)

■ エネルギー等のプロパティは**多体展開**で求める

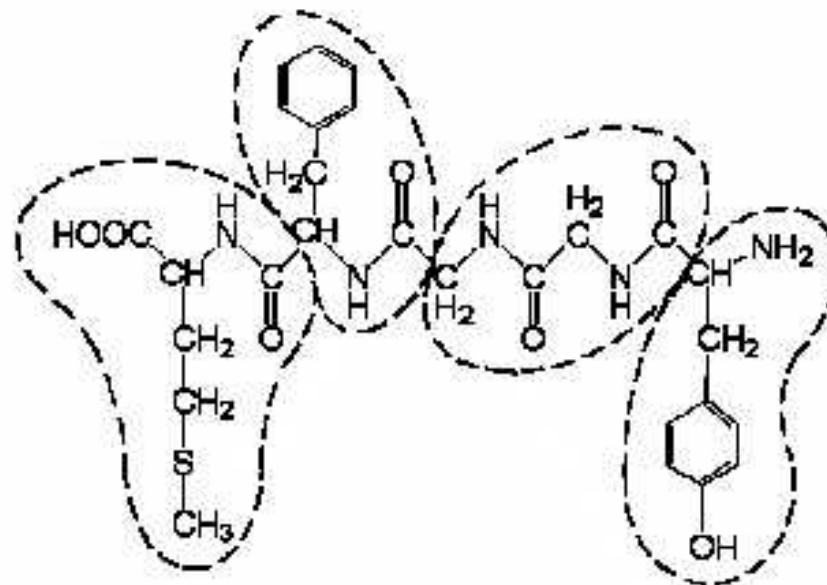
$$E_{\text{FMO1}} = \sum_I E_I \quad (\text{FMO1})$$

$$E_{\text{FMO2}} = \sum_I E_I + \sum_{I>J} (E_{IJ} - E_I - E_J) \quad (\text{FMO2})$$

$$E_{\text{FMO3}} = E_{\text{FMO2}} + \sum_{I>J>K} (E_{IJK} - E_{IJ} - E_{JK} - E_{IK} + E_I + E_J + E_K) \quad (\text{FMO3})$$

⋮

- ◆ 多体展開を打ち切り  計算の大幅な高速化



E_I : モノマーのエネルギー

E_{IJ} : ダイマーのエネルギー

E_{IJK} : トリマーのエネルギー

フラグメント分子軌道(FMO)法^[1]

- フラグメント X [$X = I$ (モノマー), IJ (ダイマー), ...] の計算

- ◆ ハミルトニアン: $\tilde{H}_{\mu\nu}^X = H_{\mu\nu}^X + V_{\mu\nu}^X + P_{\mu\nu}^X$ ($\mu, \nu \in X$)

- $H_{\mu\nu}^X$: フラグメント X 自身のハミルトニアン

- $V_{\mu\nu}^X$: X の外側の電子・原子核からの静電ポテンシャル

- ◆ $V_{\mu\nu}^X = \sum_{K \notin X} \left[\sum_{A \in K} \left\langle \mu \left| -\frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \nu \right\rangle + \sum_{\lambda\sigma \in K} D_{\lambda\sigma}^K \Gamma_{\mu\nu, \lambda\sigma} \right]$

- $P_{\mu\nu}^X$: X に属していない混成軌道をプロジェクトアウト

- ◆ HF (KS) 方程式: $\tilde{\mathbf{H}}^X \mathbf{C}^X = \mathbf{S}^X \mathbf{C}^X \boldsymbol{\varepsilon}^X$

- 密度行列: $D_{\mu\nu}^X = 2 \sum_i^{\text{occ}(X)} C_{\mu i}^X C_{\nu i}^X$

- ◆ 電子数(とスピン)はあらかじめ指定が必要

モノマー密度行列 \mathbf{D}^K の自己無撞着な決定(SCC)が必要

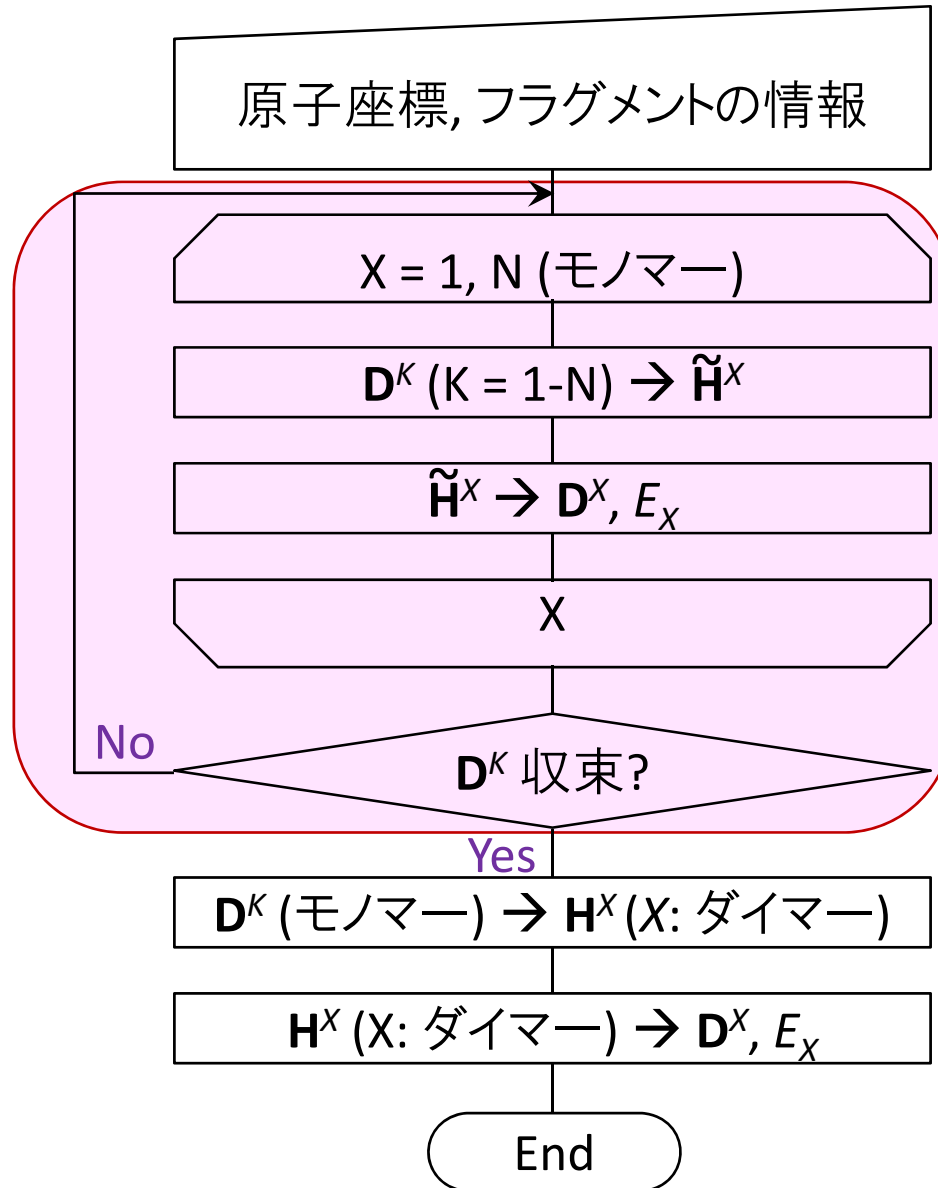
[1] D.G. Fedorov and K. Kitaura eds., *The Fragment Molecular Orbital Method* (CRC Press, 2009).

FMO計算に用いられる近似

- FMO2の計算時間: $O(N^2)$ [多体展開以外の近似なしの場合]
- カットオフ距離を使用して、いくつかの近似を導入
 - ◆ RESPPC: フラグメント間静電ポテンシャルを2電子積分を用いずにMulliken電荷で近似
 - ◆ RESDIM: ダイマー計算をあらわに実行せず、静電相互作用で近似
 - ◆ RCORSD [post HF電子相関計算を実行する場合]: ダイマーの電子相関を計算せずに無視
- SCC計算はモノマーに対してのみ実行

計算時間を大幅に削減し、 $O(N)$ を実現

FMO2計算手順



モノマー-SCC

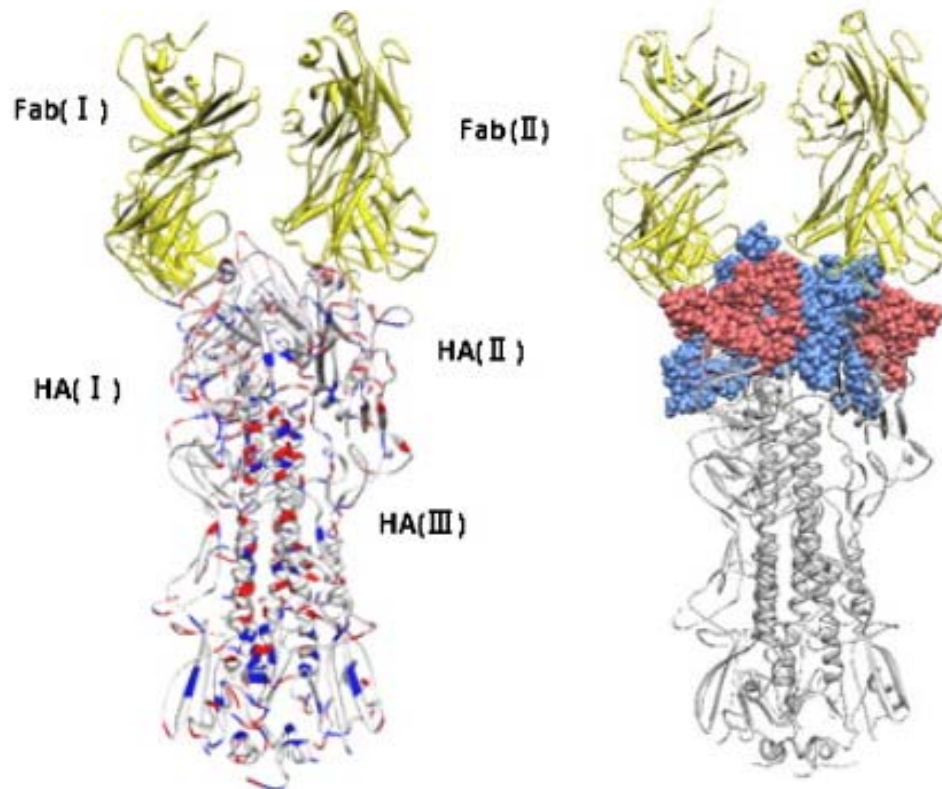
- ✓ 計算時間: $O(N^2)$
- ✓ RESPPCによりほぼ $O(N)$
[点電荷による場の計算時間を無視すれば]
- ✓ 並列化: D^K の通信が必要
→ RESPPCにより簡略化

ダイマー計算

- ✓ RESDIMにより $O(N)$ 化

スパコンを用いた生体分子計算

- インフルエンザの抗原抗体複合系の計算^[1,2]
 - ◆ 2350残基, 36000原子のMP2/MP3計算
 - ◆ フラグメントMO法による大規模相互作用解析計算



赤: 黄色との引力相互作用
青: 黄色との斥力相互作用

阻害剤(タミフルなど)
との相互作用計算
にも応用

[1] S. Tanaka *et al.*, *Annual Report of the Earth Simulator Center 2010*, 187.

[2] A. Yoshioka *et al.*, *J. Mol. Graph. Model.* **30**, 110 (2011).

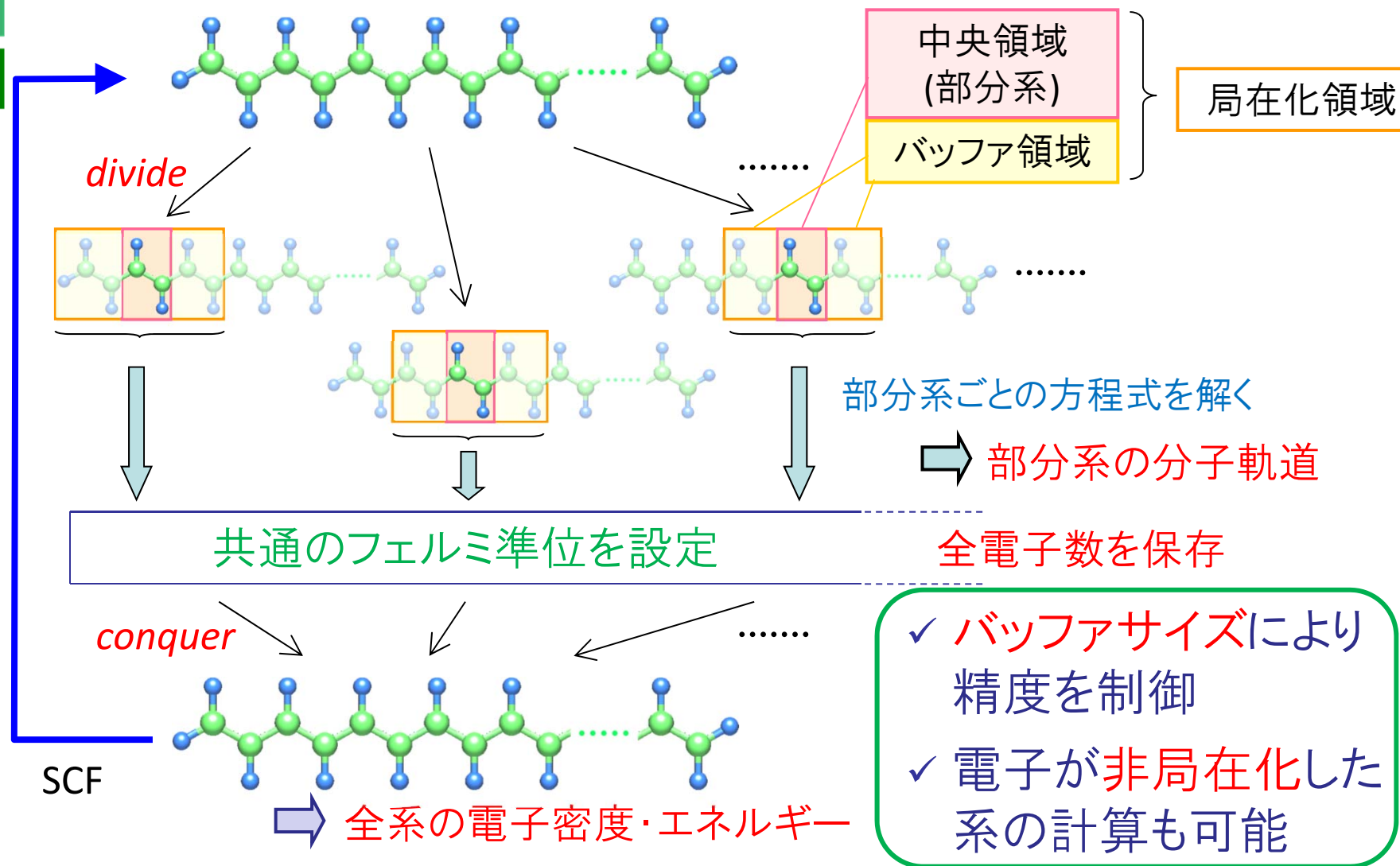
分割統治(DC)量子化学計算

- フラグメント(部分系)に分けて計算するのはFMOと同じ
- 部分系の周辺を**バッファ領域**として計算に含め、環境とのあらわな相互作用を考慮
- 部分系の電子数は**フェルミ準位**を導入して自動決定(予め指定する必要なし)

SCFとpost-HF計算で取り扱いが大きく異なる

- 分割統治SCF法
 - ◆ **全系の密度行列**を部分系の寄与の和で表現
 - ◆ 分割行列を導入
- 分割統治post-HF電子相関計算
 - ◆ **部分系の相関エネルギー**を部分系の分子軌道で表現

分割統治量子化学計算のスキーム [1,2]



[1] MK and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (2011), pp.97-127.

[2] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

DC-HF/DFT法

■ DC法: 密度行列を分割

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} P_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}$$

$$P^{\alpha} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 1/2 & 0 \\ \hline 1/2 & 1 & 1/2 \\ \hline 0 & 1/2 & 0 \\ \hline \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{バッファ領域} \\ \text{中央領域} \\ \text{バッファ領域} \end{array} \right\} \text{局在化領域 (部分系)}$$

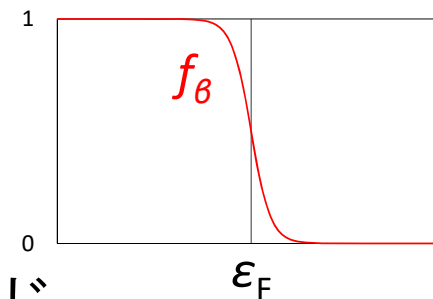
◆ 部分系のMOから部分系の密度行列を構築

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} \approx 2 \sum_p^{\text{MO}(\alpha)} f_{\beta}(\varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_p^{\alpha}) C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha} \quad \mu, \nu \in L(\alpha): \text{部分系}\alpha\text{の局在化領域の基底}$$

占有数をFermi関数で 各部分系で決定 $\mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{C}^{\alpha} = \mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{C}^{\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}$

→ Fermi準位は電子数の条件から決定

$$n_e = 2 \sum_{\alpha} \sum_p f_{\beta}(\varepsilon_{\text{F}} - \varepsilon_p^{\alpha}) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha} S_{\nu\mu}^{\alpha}$$

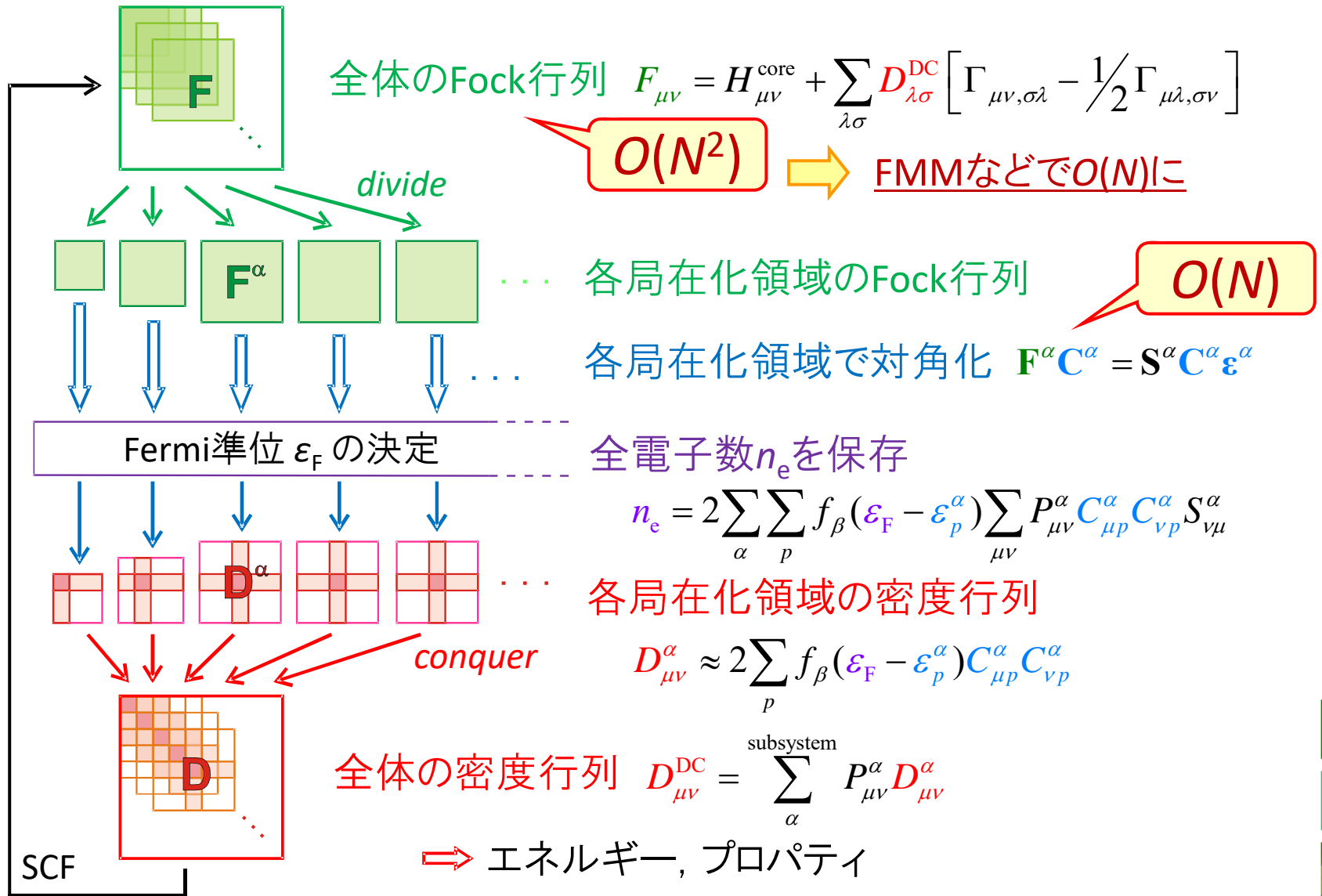


◆ Fock行列とエネルギーの表式は、通常と同じ

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma}^{\text{DC}} \left[\Gamma_{\mu\nu,\sigma\lambda} - \frac{1}{2} \Gamma_{\mu\lambda,\sigma\nu} \right]$$

$$E_e^{\text{DC}} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left[\mathbf{D}^{\text{DC}} \left(\mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{F} \right) \right] \quad (\text{Hartree-Fock})$$

DC-HF/DFT計算スキーム



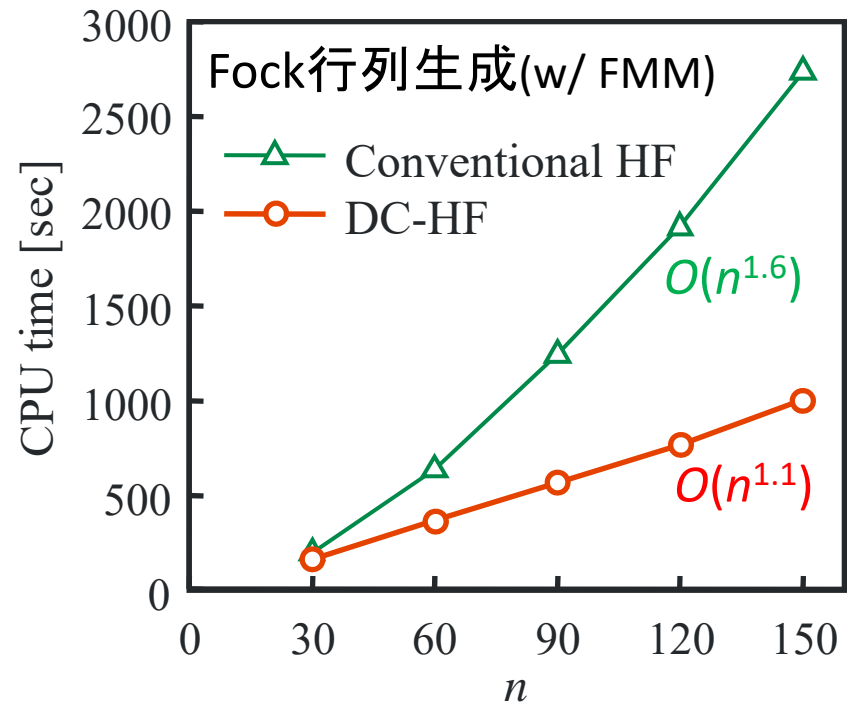
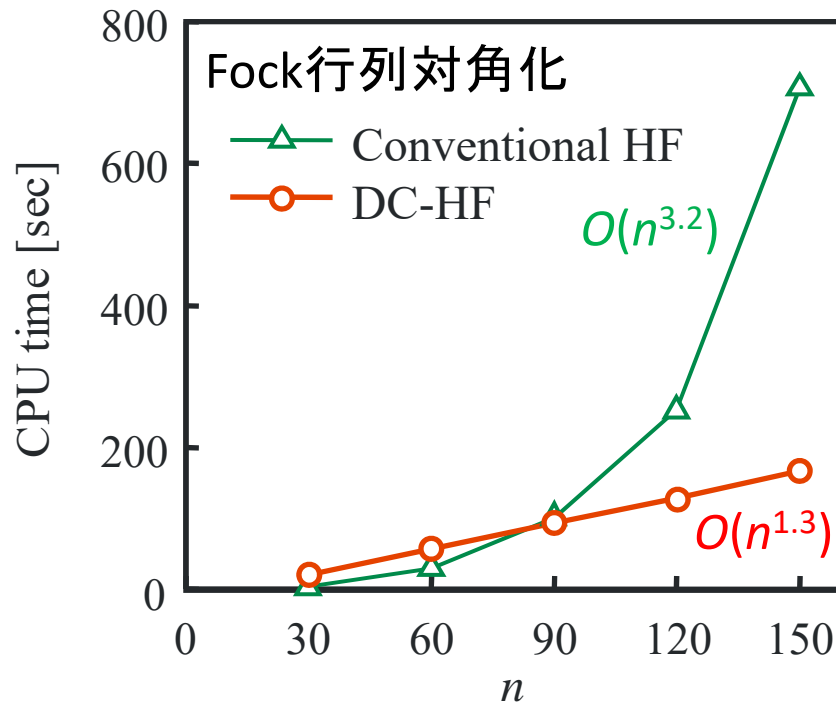
DC-HF計算: CPU時間

■ 最初のSCF cycleにかかるCPU時間^[1]

◆ ポリエン鎖 C_nH_{n+2}



基底関数: 6-31G**
中央領域: $C_2H_{2(3)}$ (1 unit)
バッファ: 6 units
Pentium4 / 3.20 GHz



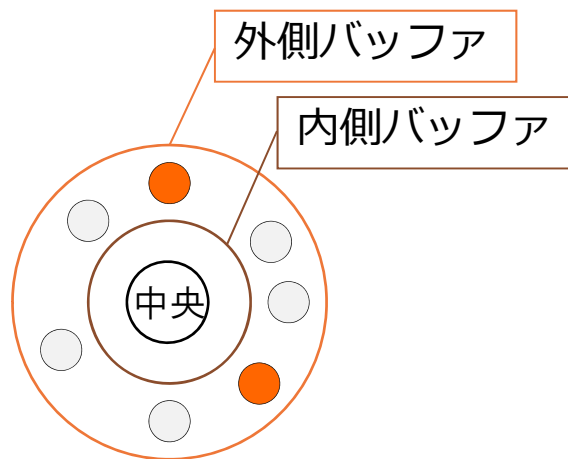
DC法によりほぼリニアスケーリングを達成

[1] MK and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (2011), pp.97-127.

DC-SCF法におけるバッファ領域自動決定

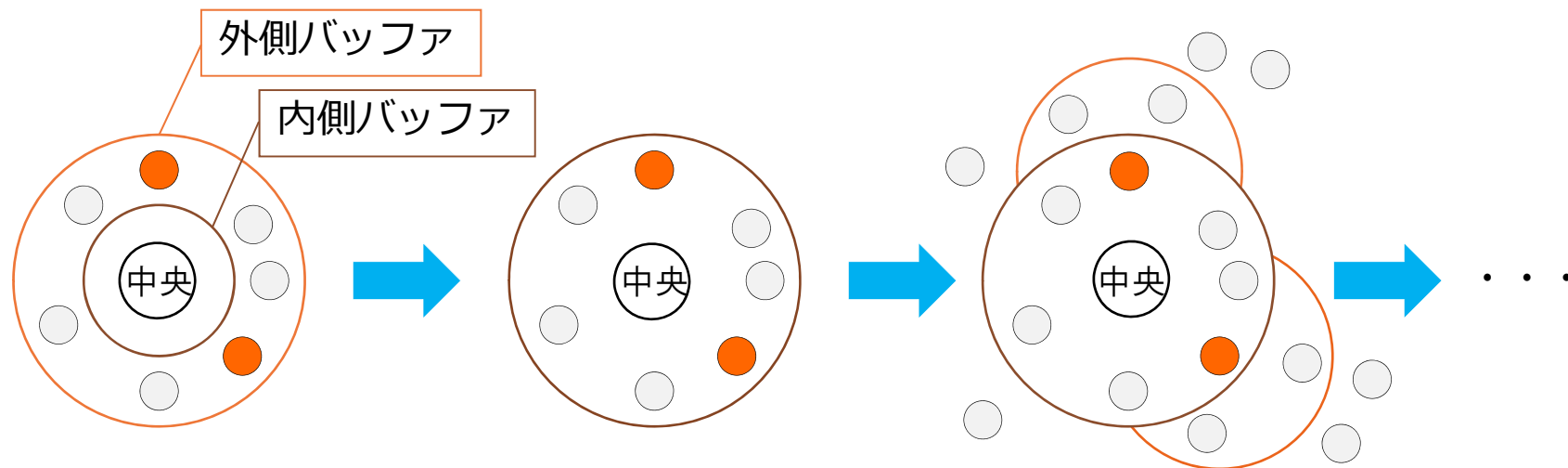
- 2 layerのバッファ領域を利用して、DC法の精度のカギとなるバッファ領域を自動決定する方法を開発
 - i. 外側バッファ領域に属する原子が与えているエネルギー誤差 ΔE_A^α を摂動的に見積もり

$$\Delta E_A^\alpha = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in S(\alpha)} \Delta D_{\mu\nu}^\alpha F_{\nu\mu}^\alpha$$



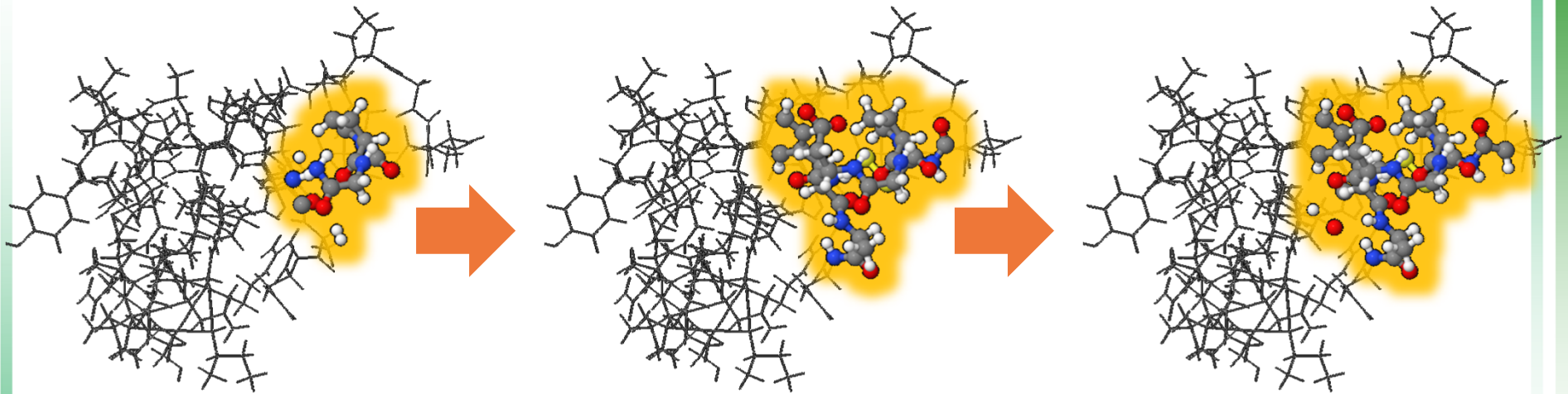
DC-SCF法におけるバッファ領域自動決定

- 2 layerのバッファ領域を利用して、DC法の精度のカギとなるバッファ領域を自動決定する方法を開発
 - i. 外側バッファ領域に属する原子が与えているエネルギー誤差 ΔE_A^α を摂動的に見積もり
 - ii. 外側バッファ領域に属する原子を内側バッファ領域へ
 - iii. ΔE_A^α の大きい原子を基準に外側バッファ領域を再構築



バッファ領域拡大の様子

- 自動制御型DC法によるバッファ領域の変化
 - ◆ クランビンのDC-PM3計算の場合



✓ 異方性を持って拡大

部分系が適切なバッファ領域を選択

バッファ領域自動決定法: 精度と計算時間

■ 誤差と計算時間の初期バッファサイズ依存性

◆ 系: 水分子1000個の箱形モデル系

◆ 計算レベル: PM3

閾値: $0.1 \mu E_h$



$r_b^{\text{in}} / \text{\AA}$	$r_b^{\text{out}} / \text{\AA}$	Energy/ E_h	(Diff./ $\mu E_h \cdot \text{atom}^{-1}$)	Time/s
3.5	4.5	-11945.190938	(+0.48)	250
4.0	5.0	-11945.190942	(+0.48)	246
4.5	5.5	-11945.190837	(+0.51)	233
5.0	6.0	-11945.190719	(+0.55)	209
5.5	6.5	-11945.190414	(+0.65)	209
Standard PM3		-11945.192376		2443

✓ 1原子当たりのエネルギー誤差を約 $0.5 \mu E_h$ 程度に制御

✓ 計算時間が大幅に改善

Fermi準位の決定法

■ 電子数保存の条件: $n_e = 2 \sum_{\alpha} \sum_p f_{\beta}(\varepsilon_F - \varepsilon_p^{\alpha}) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha} S_{\nu\mu}^{\alpha}$

◆ ε_F を求める非線形方程式

◆ 部分系の軌道の重み $w_p^{\alpha} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha} C_{\mu p}^{\alpha} C_{\nu p}^{\alpha} S_{\nu\mu}^{\alpha}$ を保存

◆ Fermi関数を計算する閾値を設定¹

◆ Brent法で求根

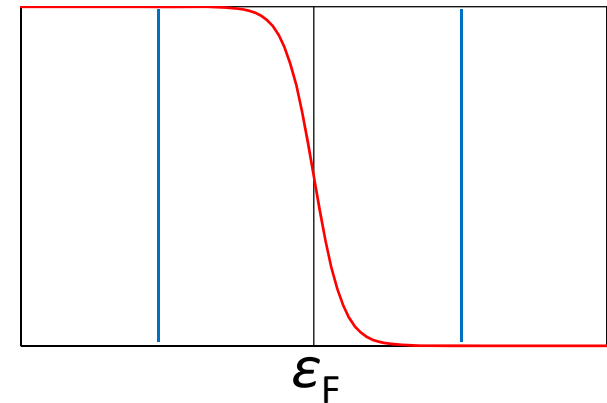
■ ε_F の上限と下限を設定

(一方は0または前回の結果を利用)₀

■ 囲い込み、二分法、補間の組合せ

■ 計算時間は $O(N)$ だが、並列化は容易ではない

(繰り返しのたびに通信が必要)



$$f_{\beta}(x) = \left[\exp\left(\frac{x}{k_b T}\right) + 1 \right]^{-1}$$

Density functional tight binding (DFTB)法^[1]

■ DFTB法: DFTをベースとした半経験的計算法

◆ DFTエネルギー

$$E[\rho] = \sum_i n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \psi_i \rangle + E_{xc}[\rho] + \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

↓ Tight binding近似: $\rho = \rho_0 + \delta\rho$

↓ 交換相関項に対して2次のTaylor展開: $E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho]$

↓ 密度に依存する項に対してモノポール近似: $\delta\rho_A \approx \Delta q_A F_{00} Y_{00}$

◆ DFTBエネルギー

DFT計算から決定するパラメータ

Mulliken charge

$$E_2^{\text{TB}} = \sum_i \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} + \sum_{A < B} E_{\text{rep}}(\mathbf{R}_{AB})$$

Charge independent Charge dependent Repulsive energy

2電子積分不要!

■ Hamiltonian行列 $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + S_{\mu\nu} \sum_C \frac{1}{2} (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \Delta Q_C$ ($\mu \in A, \nu \in B$)

■ Mulliken電荷を自己無撞着に決定 (SCC)

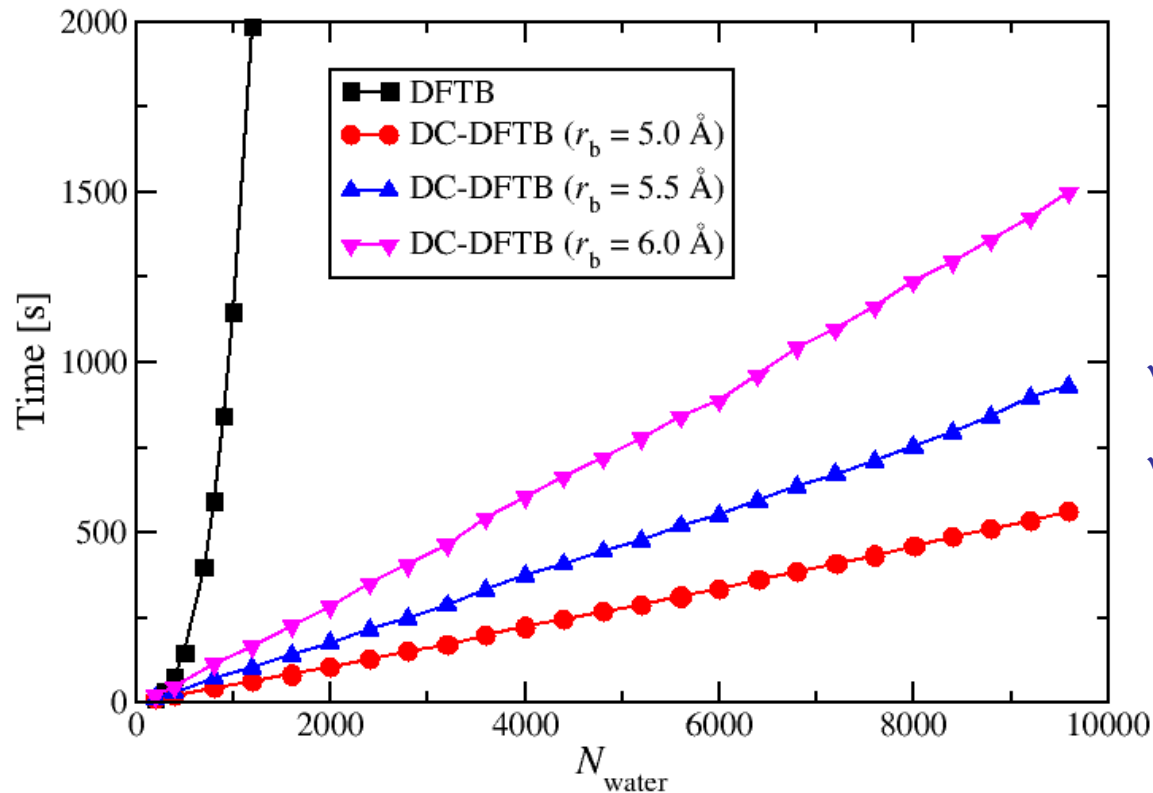
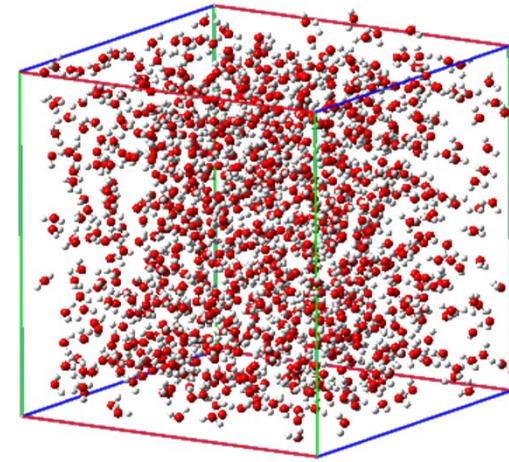
[1] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).

DC-DFTB計算のパフォーマンス

■ 計算時間のサイズ依存性^[1]

◆ 水 N_{water} 分子系

◆ 計算機: Intel Xeon 1ノード (8コア)



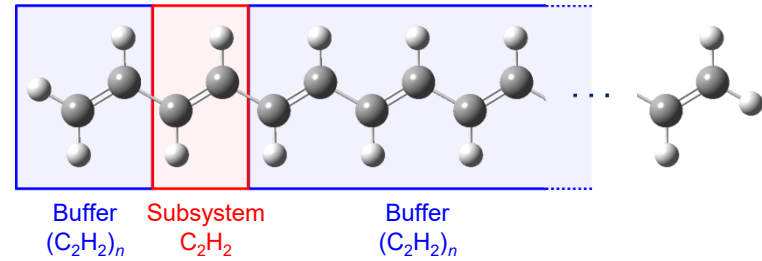
- ✓ 計算時間が $O(N)$ に
- ✓ 1ノードでも十分に高速

[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, MK, S. Irle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).

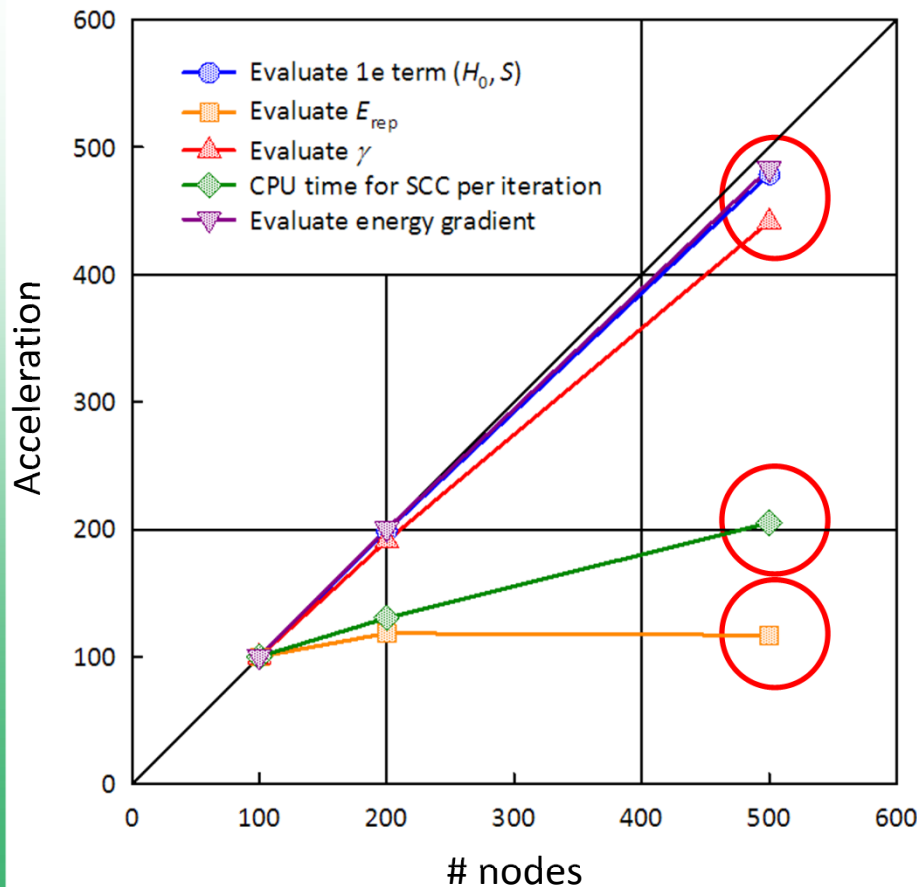
DC-DFTB: 並列化効率

■ 並列化による高速化率

◆ ポリエン鎖 $C_{10000}H_{10002}$



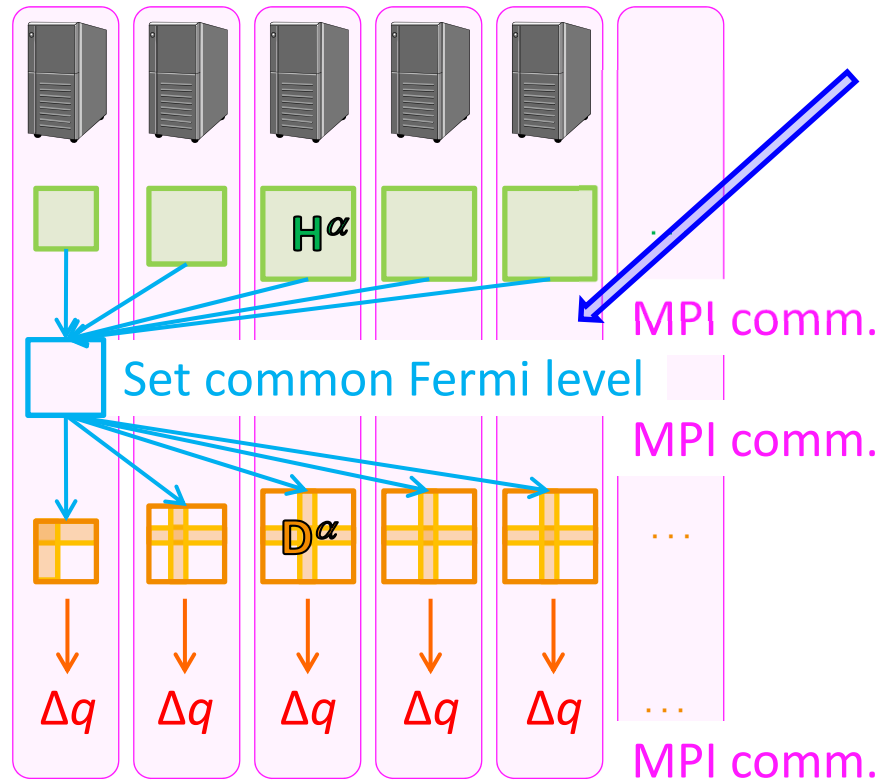
部分系: $C_2H_{2(3)}$ (1 unit)
 バッファ: 8 units
 計算機: 京



- ✓ 500ノード(4000コア)使用時の計算時間は2.2秒
- ✓ H_0 、 S 、 γ の計算やgradient計算の効率は90%以上
- ✓ 反発エネルギー計算は全計算時間の1%未満
- ✓ ボトルネックは **SCCエネルギー計算**

SCCエネルギー計算の並列化

■ 並列計算の手順



全部分系の軌道エネルギーを使ってFermi準位 ϵ_F の求根
(Brent法等を使用)

$$n_e = \sum_{\alpha} \sum_p f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_p^{\alpha}) w_p^{\alpha}$$

逐次計算が繰り返し
計算の中に存在

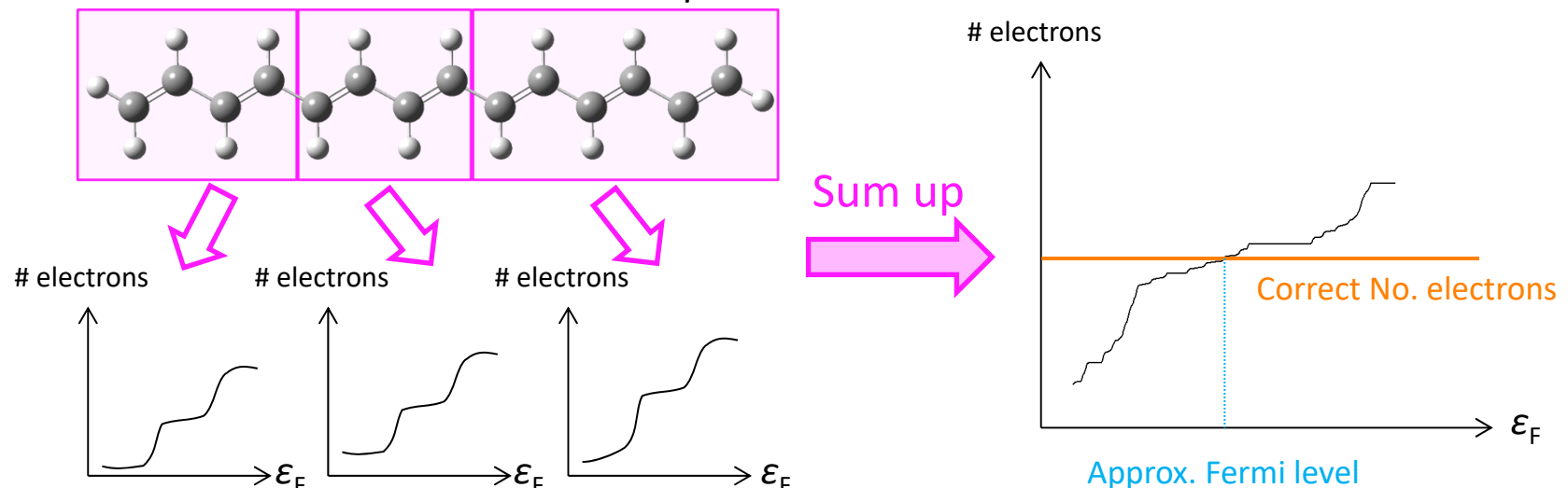
500ノード使用時の計算時間
 ✓ SCCエネルギー計算: 1.10 s
 ✓ うちFermi準位決定: 0.78 s

⇒ 並列計算可能な新たなフェルミ準位
計算アルゴリズムの開発

補間を用いた新たな ϵ_F 計算アルゴリズム

■ 新アルゴリズムの手順:補間(内挿)法を利用

1. Fermi準位の推定範囲を指定
2. 各ノードで推定範囲内を等間隔にした各 ϵ_F に対して、電子数を計算
3. MPI_Reduceにより、 ϵ_F の上限・下限を決定



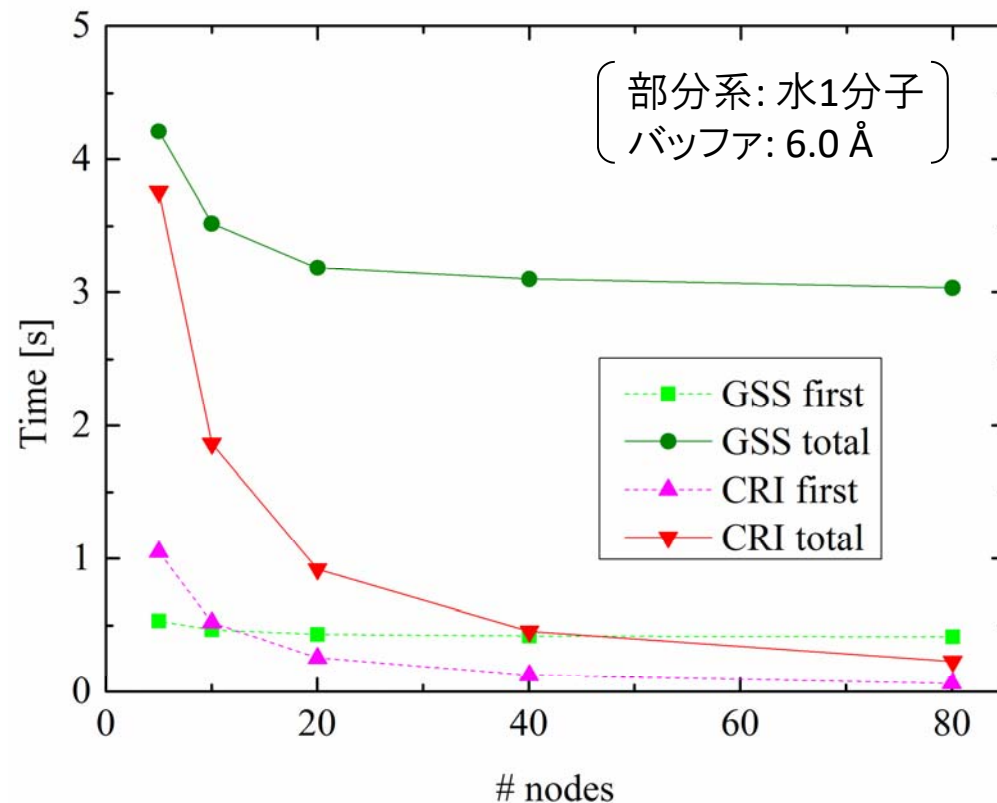
4. 適切な桁まで求めたら、Spline補間で ϵ_F を決定

Fermi準位の決定アルゴリズム: 比較

■ Fermi準位決定に要する時間のノード数依存性^[1]

◆ 水4000分子系

◆ 計算機: 京



GSS (従来法)

✓ 低ノード数の場合、第1サイクルはCRIより高速

CRI (内挿法)

✓ ノード数増加に伴って理想的に計算時間減少

✓ 全サイクル足すと、低ノード数でもCRIが高速

SCCが進むと内挿1回
で十分な精度に

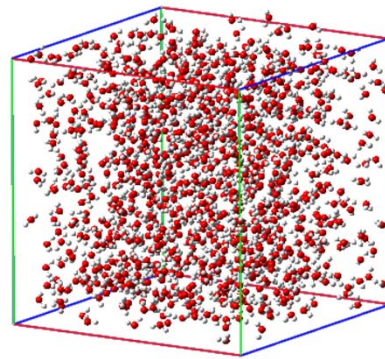
[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, MK, S. Irle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).

DC-DFTB-K: 並列計算パフォーマンス

■ 計算時間の比較^[1]

◆ 水256,000分子

◆ 計算機: 京



OK
DC-DFTB

〔部分系: 水1分子〕
バッファ: 6.0 Å

N_{nodes}	Rep.	1-e int.	γ	SCC	Grad.	Total
640	1.81	0.42	27.95	165.66	37.33	233.16
1280	0.92	0.22	13.96	85.81	18.78	119.69
2560	0.48	0.13	7.11	47.87	9.58	65.17
5120	0.26	0.07	3.55	25.18	5.05	34.12
効率	86%	74%	98%	82%	92%	85%

✓ 並列化効率: 1電子積分(0.5秒以下)を除き80%以上

✓ 特に γ と勾配計算[$O(N^2)$]は90%以上

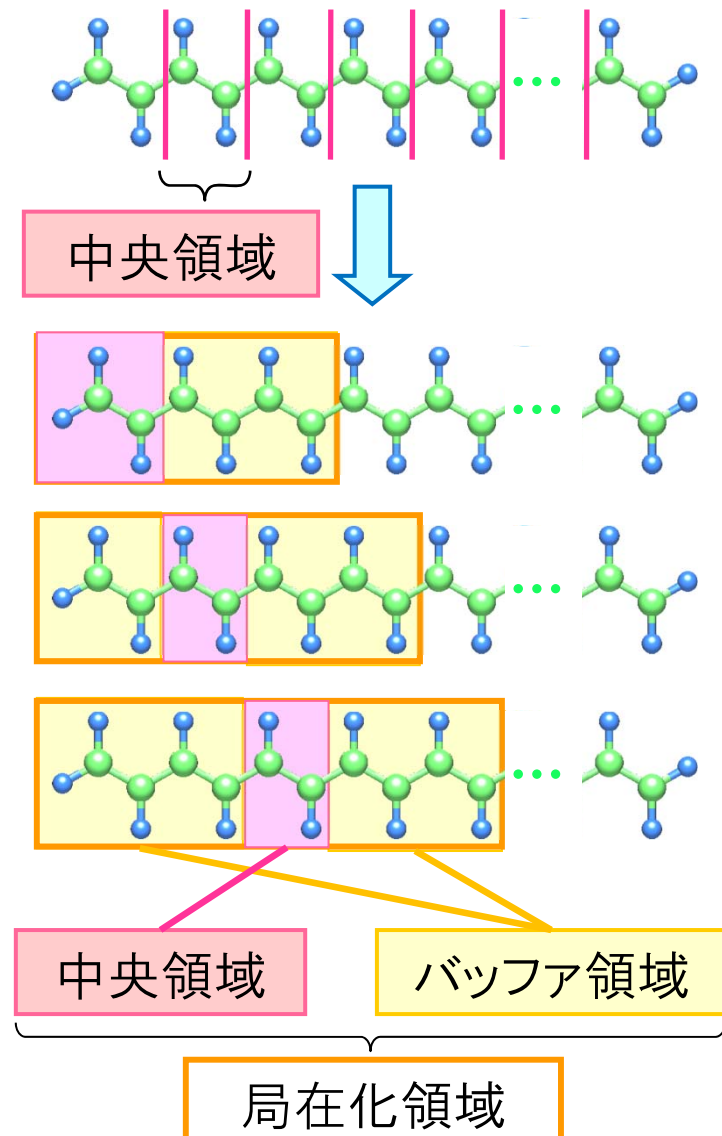
[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, MK, S. Irle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **37**, 1983 (2016).

分割統治post-HF電子相関計算^[1]

■ 部分系の相関エネルギー

- ◆ DC-HF計算で求められる部分系(局在化領域)の軌道から相関エネルギーを計算
- ◆ 中央領域だけの相関エネルギーの見積もりが必要

エネルギー密度解析
(EDA)^[2]の利用



[1] MK, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).

[2] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

分割統治post-HF電子相関計算

- 相関エネルギー(Nesbetの定理)

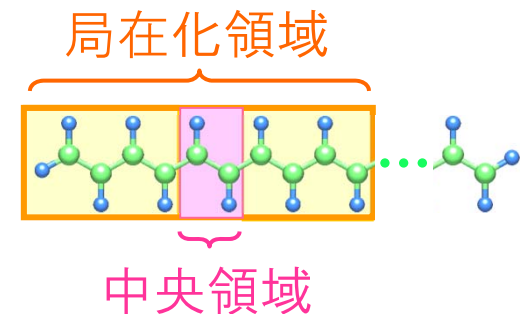
$$\Delta E = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} (ia | jb) [2\tilde{t}_{ia,jb} - \tilde{t}_{ib,ja}]$$

- 部分系の ΔE を部分系の軌道から計算

$$\Delta E^\alpha = \sum_{i,j}^{\text{occ}(\alpha)} \sum_{a,b}^{\text{vir}(\alpha)} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu i}^\alpha (\mu a^\alpha | j^\alpha b^\alpha) [2\tilde{t}_{ia,jb}^\alpha - \tilde{t}_{ib,ja}^\alpha]$$

EDA

$S(\alpha)$: 部分系 a の中央領域のAO



◆ MP2の場合: $\tilde{t}_{ia,jb}^\alpha = -\frac{(i^\alpha a^\alpha | j^\alpha b^\alpha)}{\varepsilon_a^\alpha + \varepsilon_b^\alpha - \varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_j^\alpha}$

- ◆ 全相関エネルギー = 部分系の相関エネルギーの和

$$\Delta E \approx \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \Delta E^\alpha$$

DC-MP2法

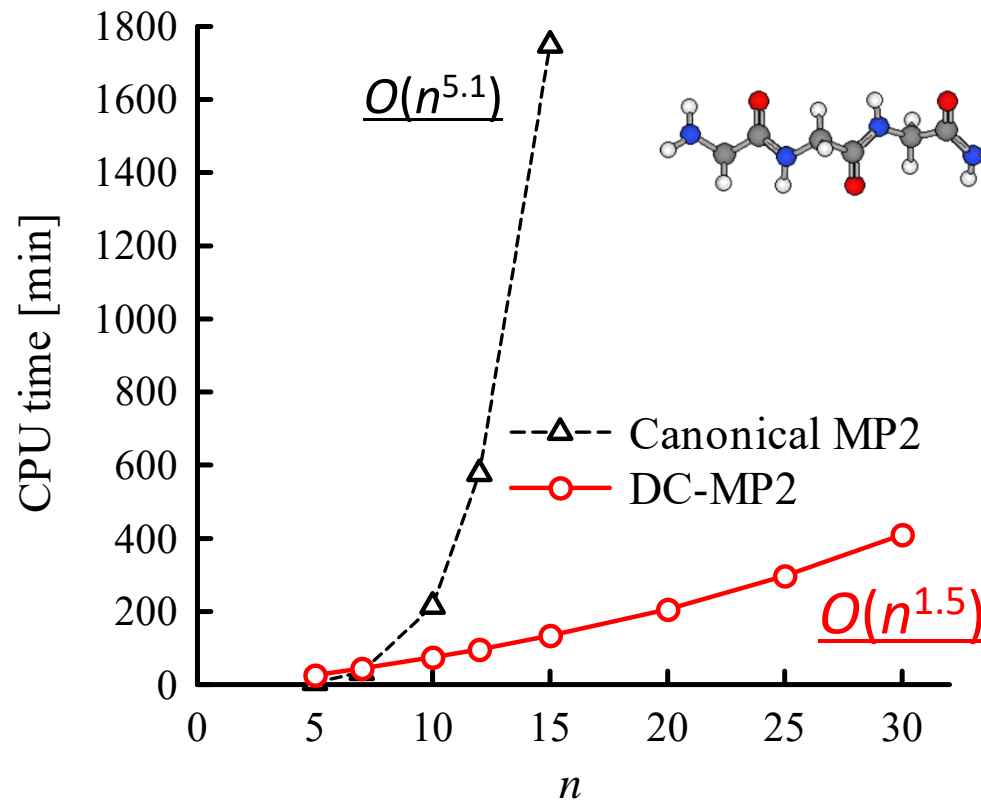
DC-MP2法の計算時間

■ MP2計算にかかる時間

◆ β ストランドグリシンペプチド (Gly)_n

$r_b = 6.0 \text{ \AA}$
部分系: 1原子
MP2/6-31G

Xeon (Paxville) 2.8 GHz (1CPU)



- ✓ 計算時間: 系の大きさに対してほぼ線形
- ✓ 必要メモリ量: 系の大きさにほぼ非依存 (最大部分系の大きさに依存)

[1] MK, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).

DC-MP2計算の並列化

■ 部分系の相関エネルギー

- ◆ 重複を防ぐため、**中央領域**だけの相関エネルギーを算定

$$\Delta E^\alpha = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in \mathcal{S}(\alpha)} C_{\mu i}^\alpha \langle \mu j^\alpha | a^\alpha b^\alpha \rangle [2\tilde{t}_{ij,ab}^\alpha - \tilde{t}_{ij,ba}^\alpha]$$

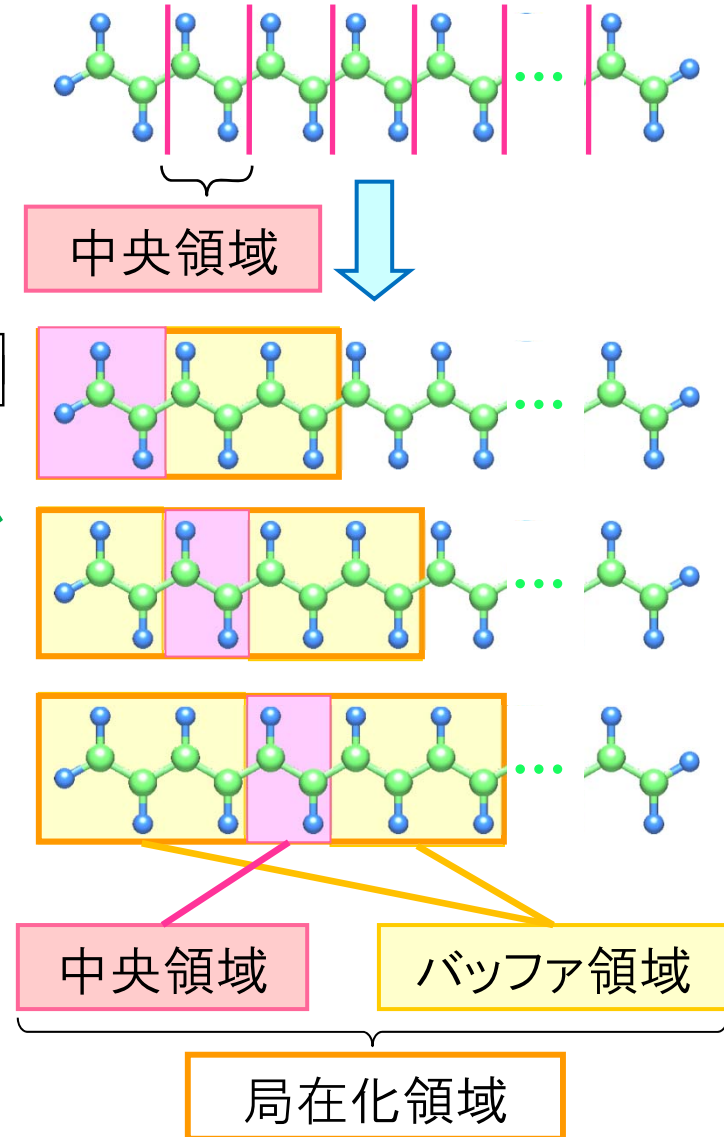
- ◆ 既存の高並列MP2アルゴリズムを利用可能

■ 全系の相関エネルギー

$$\Delta E \approx \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \Delta E^\alpha$$

- ◆ 部分系ごとに独立の計算

2段階の並列化が可能!

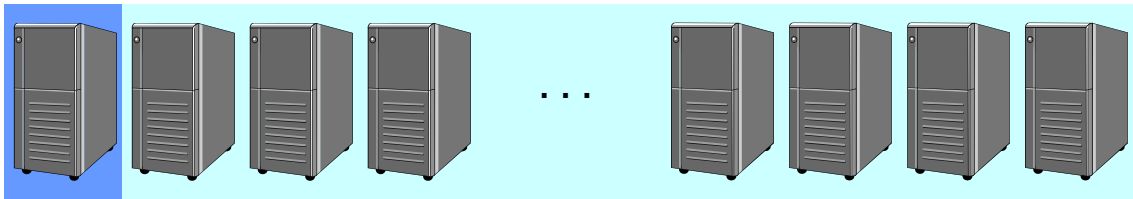


GDDIを用いた階層的並列処理

- Generalized distributed data interface (GDDI)
 - ◆ GAMESSで多層並列処理を担うインターフェース
 - ◆ 3種類の**スコープ**(MPIのコミュニケータ)を使用
- (1) **DDI_WORLD**: 全ノード = 1グループ (MPI_COMM_WORLD)

マスタ0

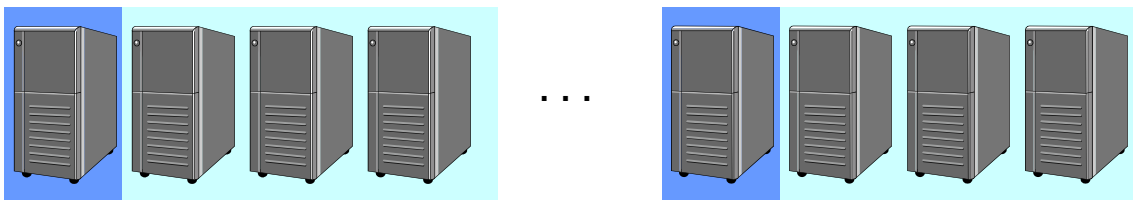
スレーブ



- (2) **DDI_GROUP**: グループ分割して並列処理 (グループ内並列)

マスタ0

マスタ (N-1)



グループ内では
通常の並列処理

グループ0

グループ (N-1)

- (3) **DDI_MASTERS**: マスタ間で通信処理 (グループ間並列)

DC-MP2の2段階並列アルゴリズム

部分系のエネルギー計算を各グループに割り振り:
GDDI_SCOPE(DDI_GROUP)

グループ0

$$\Delta E^{\alpha=1}$$



グループ (N-1)

$$\Delta E^{\alpha=N}$$

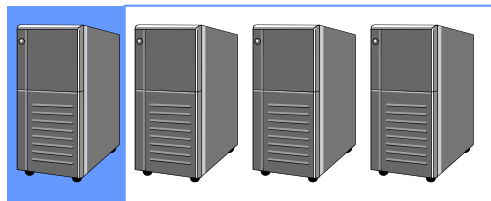


部分系の計算はグループ内で並列化



部分系のエネルギーの足合わせ: **GDDI_SCOPE(DDI_MASTERS)**

$$\Delta E = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \Delta E^{\alpha}$$



グループ0



グループ (N-1)

[1] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **32**, 2756 (2011).

GDDI DC-MP2計算の擬似コード^[1]

```
1: 基底関数の数順に部分系をソート(ロードバランシングのため)
2: Call DDI_SCOPE (DDI_GROUP)
3: Call GDDICOUNT (-1, MYJOB)
4: EMP2TOT ← 0
5: Loop isub=1, nsub ; 部分系のループで並列化 (coarse-grain)
6:   Call GDDICOUNT (0, MYJOB)
7:   If (MYJOB=TRUE) Then
8:     EMP2 ← [MP2 correlation energy of isub subsystem]
           (グループ内 [fine-grain] 並列化を利用)
9:     EMP2TOT ← EMP2TOT + EMP2
10:   End If
11: End Loop
12: Call GDDICOUNT (1, MYJOB)
13: Call DDI_SCOPE (DDI_MASTERS)
14: Call DDI_GSUMF (EMP2TOT)
15: Call DDI_SCOPE (DDI_WORLD)
```

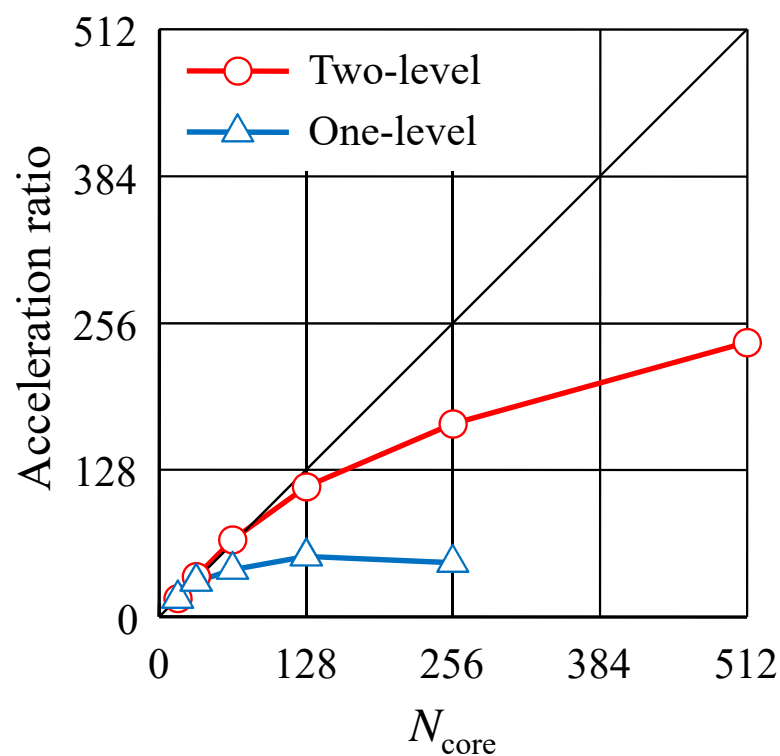
[1] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **32**, 2756 (2011).

2段階並列DC-MP2: 並列性能評価

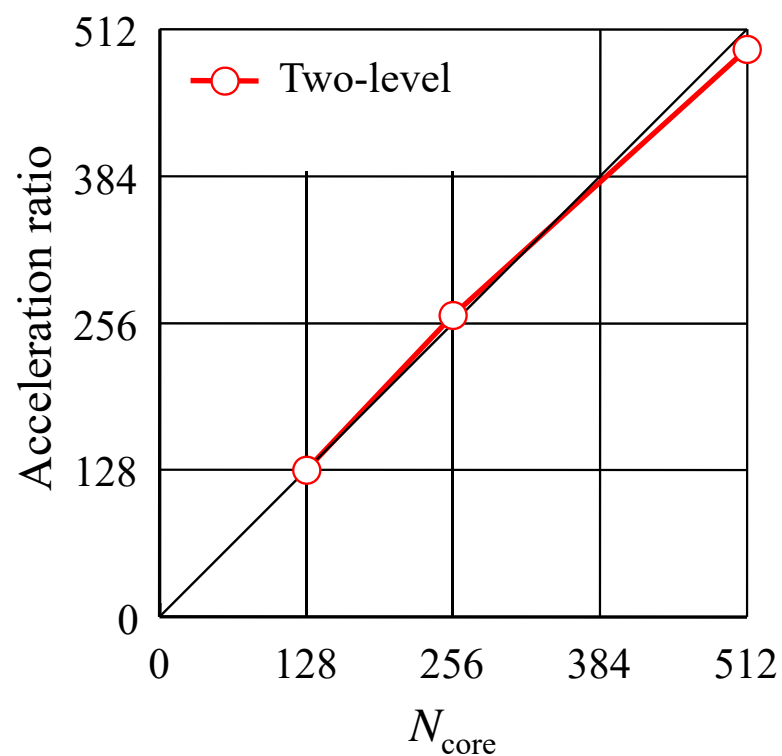
■ T2K-Tsukubaでの並列加速度 (OpenMP化はしていない)

基底関数: 6-31G*
中央領域: AUTO (4 Å)
バッファ: 7 Å
NGROUP = $N_{\text{core}} / 16$

– β ストランド (Ala)₂₀



– (Ala)₄₀



大規模系で特に高い並列計算効率を実現

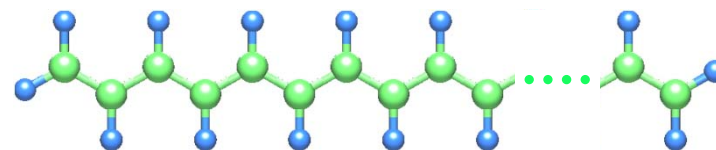
2段階並列DC-MP2:「京」での性能評価

■ 京での並列加速度

◆ ポリエン鎖 $C_{300}H_{302}$

◆ DC-MP2/6-31G*

◆ MPI+ARMCI/OpenMP hybrid



部分系: $C_2H_{2(3)}$ (1ユニット)
バッファ領域: 左右8ユニット
NGROUP = $N_{\text{node}} / 18$
SERIAL MP2アルゴリズム

N_{node}	N_{thread}^*	FLOPS	計算時間 [s]	α strong
72	504	6.01%	4845	
144	1008	5.80%	2478	98%
288	2016	5.45%	1246	97%
576	4032	3.99%	715	85%
1152	8064	2.36%	468	65%

*各ノードでARMCIの通信スレッド立ち上がるため、1ノードにつき7スレッド利用

講義概要

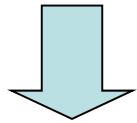
- 7/7 量子化学計算の概要と構成要素、高速化
 - ◆ 量子化学計算の目的と種類
 - ◆ 量子化学計算の手順、構成要素と高速化

- 7/14 大規模系に適用するための量子化学計算法
 - ◆ フラグメント分割に基づく方法
 - フラグメント分子軌道(FMO)法
 - 分割統治(DC)法
 - ◆ ラプラス変換MP2法
 - ◆ 2電子積分の密度フィッティング法
 - MP2計算への応用

Laplace変換MP2法^[1,2]

■ MP2エネルギー:
$$\Delta E_{\text{MP2}} = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \frac{(ia | jb) [2(ia | jb) - (ib | ja)]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

◆ 分母があるので、このままでは $O(N^4)$ よりも小さくできない



■ Laplace変換 $\frac{1}{x} = \int_0^\infty \exp(-xs) ds$ を利用

◆ 分子積分 $(ia | jb)$ も Γ になおす [$O(N^5)$ の積分変換を除去]

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{MP2}} &= - \int_0^\infty \sum_{\gamma\delta\kappa\varepsilon} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} X_{\mu\gamma}(s) Y_{\nu\delta}(s) X_{\kappa\lambda}(s) Y_{\varepsilon\sigma}(s) \Gamma_{\gamma\delta,\kappa\varepsilon} [2\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} - \Gamma_{\mu\sigma,\lambda\nu}] ds \\ &\equiv - \int_0^\infty \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\underline{\mu\nu} | \underline{\lambda\sigma}) [2\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} - \Gamma_{\mu\sigma,\lambda\nu}] ds \end{aligned}$$

$$\mathbf{X}(s) = \sum_i^{\text{occ}} e^{\varepsilon_i s} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T$$

$$\mathbf{Y}(s) = \sum_a^{\text{vir}} e^{-\varepsilon_a s} \mathbf{C}_a \mathbf{C}_a^T$$

◆ 積分(数値求積)が必要

[1] M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **87**, 147 (1993).

[2] P. Y. Ayala and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 3660 (1999).

Laplace変換MP2: 求積法

- 最小二乗法で求積点を決定

 - ◆ $O(N^4)$ の点数に対して実行するのは非効率

- Minimax法^[1]

 - ◆ 求積誤差の最大値を最小にする

- 一般的な求積法

 - ◆ Gauss-Laguerre

 - Exponentialに減衰する $[0, \infty]$ 積分に有効

 - ◆ Euler-Maclaurin法

 - 台形公式の誤差を見積もる方法

 - ◆ Romberg積分

 - Euler-Maclaurin法の誤差への外挿法

有限範囲への
変数変換が必要

[1] A. Takatsuka, S. Ten-no, and W. Hackbusch, *J. Chem. Phys.* **129**, 044112 (2008).

Laplace変換MP2: Euler-Maclaurin求積

- 求積を台形公式で実行

$$\int_0^1 f_2(r) dr \approx \frac{1}{\tau+1} \left[\sum_{k=1}^{\tau} f_2\left(\frac{k}{\tau+1}\right) + \frac{1}{2} [f_2(0) + f_2(1)] \right] \quad f_2(r) = e_2(s) \frac{ds}{dr}$$

- ◆ 積分範囲を有限にする変数変換が必要

- Euler-Maclaurin法による誤差の見積もり

$$\Delta = \frac{f_2'(0)}{12(\tau+1)^2} - \frac{f_2'''(0)}{720(\tau+1)^4} + \frac{f_2^{(5)}(0)}{30240(\tau+1)^6} - \frac{f_2^{(7)}(0)}{1209600(\tau+1)^8} + \dots$$

$r=0$ でヤコビアンが0になるような変数変換を利用

$$(A) \quad s = \frac{r^2 - (r^3 + r^4 + r^5 + 0.9r^6)/4}{(1-r)^2} \quad \left(\frac{ds}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \right)$$

$$(B) \quad s = \frac{r^3 - 0.9r^4}{(1-r)^2} + r^2 \tan(\pi r/2) \quad \left(\frac{ds}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{d^2s}{dr^2} \Big|_{r=0} = 0 \right)$$

Laplace変換MP2: 計算手順

- 求積点ごとに以下を実行 (求積点: s , 重み: w)

1. 行列 $\mathbf{X}(s)$ と $\mathbf{Y}(s)$ を求める $\mathbf{X}(s) = \sum_i^{\text{occ}} e^{\varepsilon_i s} \mathbf{C}_i \mathbf{C}_i^T$ $\mathbf{Y}(s) = \sum_a^{\text{vir}} e^{-\varepsilon_a s} \mathbf{C}_a \mathbf{C}_a^T$

2. Schwarzのスクリーニングに用いる行列を求める

3. 各 $\kappa\varepsilon$ に対し、 $(\underline{\mu}\bar{\nu} | \kappa\varepsilon)$ を求めてディスクに保存

- Γ を計算し、 $(\underline{\mu}\delta | \kappa\varepsilon) = \sum_{\gamma} X_{\mu\gamma} \Gamma_{\gamma\delta, \kappa\varepsilon}$ を足しこみ

- $(\underline{\mu}\bar{\nu} | \kappa\varepsilon) = \sum_{\delta} Y_{\nu\delta} (\underline{\mu}\delta | \kappa\varepsilon)$ を足しこみ

4. $(\underline{\mu}\bar{\nu} | \underline{\lambda}\varepsilon) = \sum_{\kappa} X_{\lambda\kappa} (\underline{\mu}\bar{\nu} | \kappa\varepsilon)$ を足しこみ

5. $(\underline{\mu}\bar{\nu} | \underline{\lambda}\bar{\sigma}) = \sum_{\sigma} Y_{\sigma\varepsilon} (\underline{\mu}\bar{\nu} | \underline{\lambda}\varepsilon)$ を足しこみ

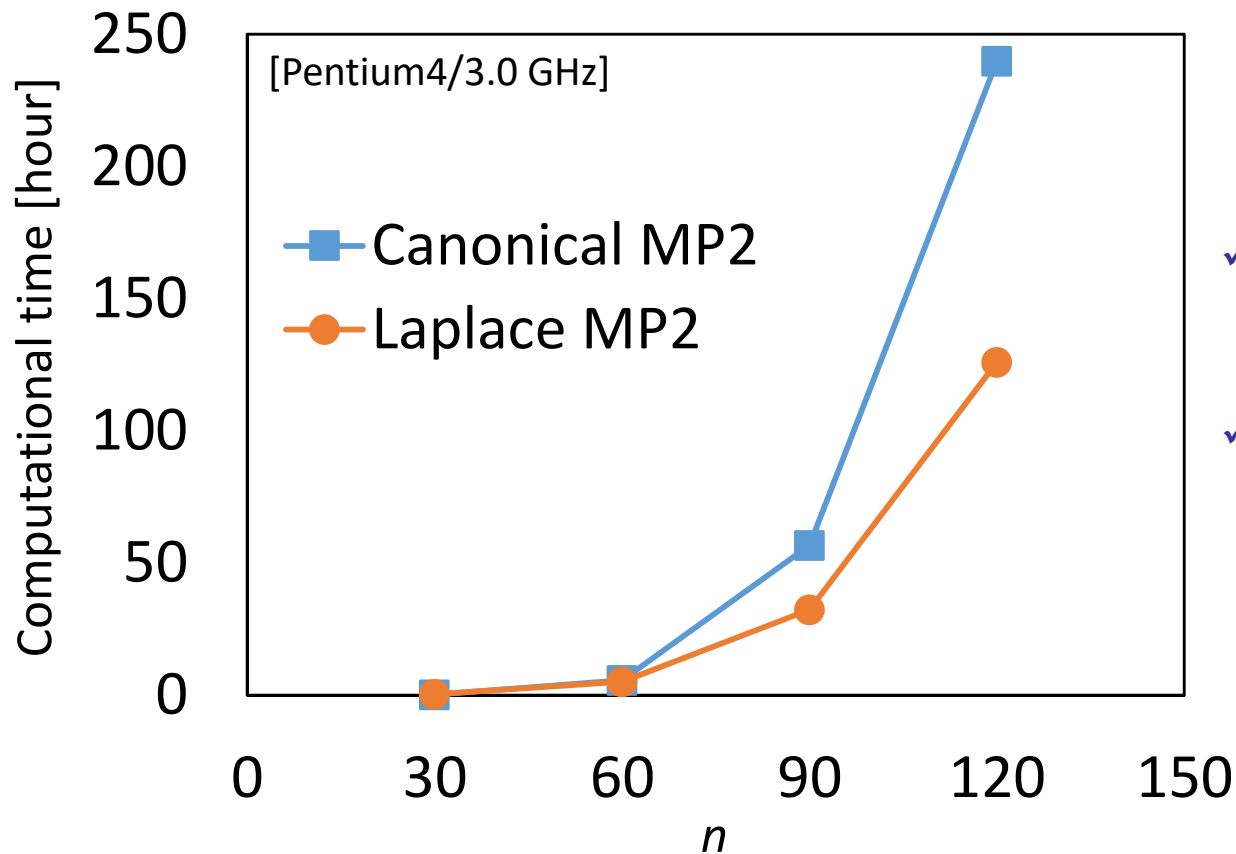
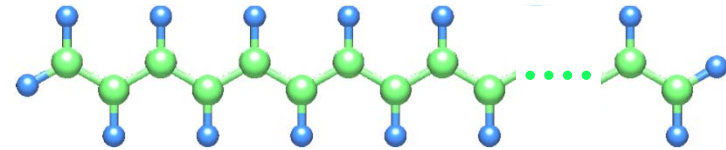
6. $[2\Gamma_{\mu\nu, \lambda\sigma} - \Gamma_{\mu\sigma, \lambda\nu}]$ を求めてエネルギーに足しこみ

3~6でSchwarzの
不等式を利用した
スクリーニング

Laplace変換MP2: 計算時間

■ MP2計算時間

◆ ポリエン鎖 C_nH_{n+2}



✓ 計算時間の削減に成功

✓ n に対するスケールリングも改善

Laplace変換MP2: 求積法の精度

■ MP2相関エネルギーの求積法依存性

◆ ベンゼン/6-31G*

[Hartree]

求積法	求積点数	E_{corr}	(diff.)
Gauss-Laguerre	5	-0.733451	(+0.051311)
Euler-Maclaurin (A)	5	-0.770241	(+0.014521)
Euler-Maclaurin (B)	5	-0.784540	(+0.000221)
Romberg (A)	7	-0.784643	(+0.000118)
Romberg (B)	7	-0.783803	(+0.000958)
Canonical MP2		-0.784761	

✓ Euler-Maclaurin (B)やRombergが良い結果

✓ 誤差解析の結果にも対応

[1] M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 250 (2006).

2電子積分の密度フィッティング(RI近似)

- 2電子積分 $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu(\mathbf{r}_1)\phi_\nu(\mathbf{r}_1)r_{12}^{-1}\phi_\lambda(\mathbf{r}_2)\phi_\sigma(\mathbf{r}_2)$

- ◆ メモリにストアすることは困難 (4階テンソル)

- 原子軌道の積 $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ を補助基底関数で展開

$$\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) \approx \sum_m d_m^{\mu\nu} \varphi_m(\mathbf{r}) \equiv \theta_{\mu\nu}(\mathbf{r})$$

- ◆ 誤差の自己反発積分を最小化するように決定

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{R_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1)R_{\mu\nu}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \rightarrow \text{Min} \quad R_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r}) - \theta_{\mu\nu}(\mathbf{r})$$

$$\Rightarrow d_m^{\mu\nu} = \sum_n (m|n)^{-1}(n|\mu\nu)$$

- ◆ まとめると $\Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma} = \sum_{m,n} (\mu\nu|m)(m|n)^{-1}(n|\lambda\sigma)$

2階・3階のテンソルの積和

並列RI-MP2アルゴリズム^[1]

■ MP2エネルギー:
$$\Delta E_{\text{MP2}} = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

◆ $(m|n)$ は正定値 \rightarrow Cholesky分解 $(m|n) = \sum_l L_{ml} L_{ln}^T$ (LAPACK)

◆ 積分変換 $(ia|jb) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu i} C_{\nu a} C_{\lambda j} C_{\sigma b} \Gamma_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ を考慮

$$(ia|jb) = \sum_n B_n^{ia} B_n^{jb} \quad B_n^{ia} = \sum_l L_{nl}^{-1} \sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu a} (\mu\nu|l) \equiv \sum_l L_{nl}^{-1} (ia|l)$$

■ 並列RI-MP2アルゴリズム

1. $(m|n)$ を計算し、Cholesky分解で L^{-1} を計算して保存

2. $(ia|l)$ を計算 (l に対して動的並列化)

3. B_n^{ia} を計算 (i に対して静的並列化)

4. $(ia|jb)$ を計算 (ijl に対して静的並列化)、MP2エネルギー積算

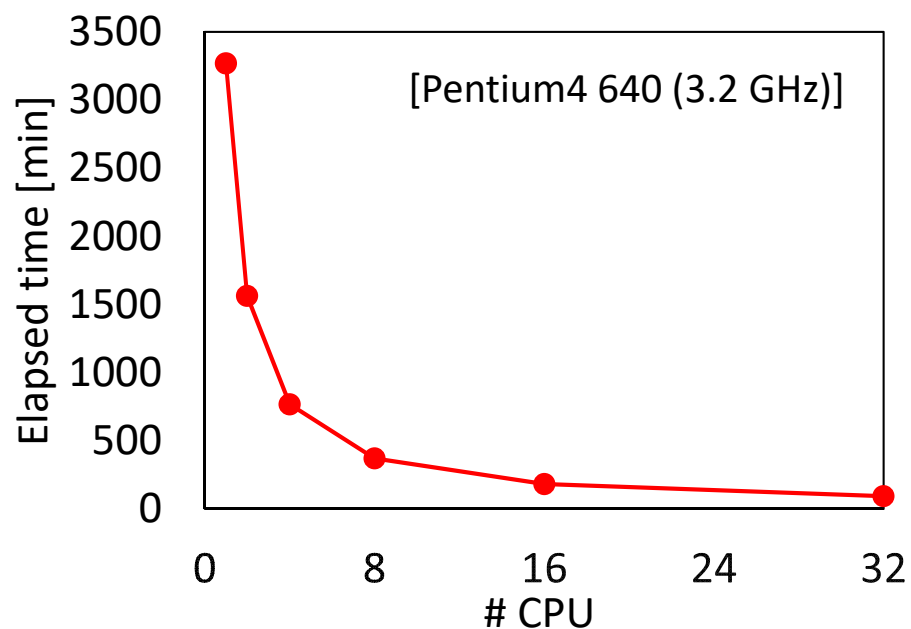
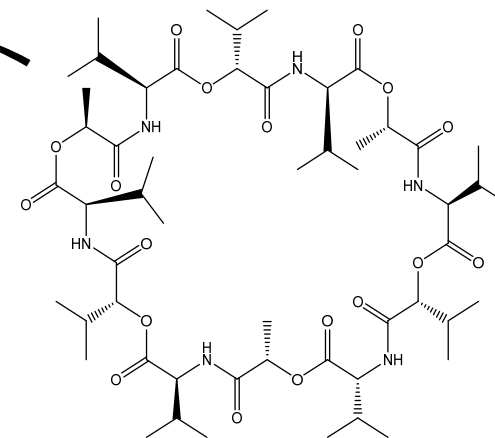
$(ia|l)$ とBのデータ分散も

[1] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2121 (2009).

RI-MP2法: 計算コスト

■ MP2計算時間とメモリ容量^[1]

◆ バリノマイシン(右図) / 6-311G**



	メモリ [MB/node]	スクラッチ [GB]
RI-MP2	1206.1	32.4
Canonical	2401.4	639.3

✓リソース量を大幅削減

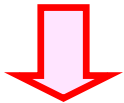
- ✓スーパーリニアスケーリングを達成
- ✓RI近似による誤差は $0.118 mE_h$

FMO法やDC法と組み合わせ
合わせて利用し、
更なる高速化も可能

[1] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2121 (2009).

本日のまとめ(1)

- 「京」を使うだけでは大規模量子化学計算は不可能



- 計算コストのオーダーを削減するさまざまな手法

- ◆ フラグメント分割法 (FMO, DC)

- フラグメントの計算結果を足し合わせて全体の結果を得る
- 大規模並列化が可能

- ◆ Laplace変換MP2法

- 摂動論で現れるエネルギー分母をLaplace変換で消去
- Schwarz不等式等のカットオフを利用してオーダー削減

- ◆ 2電子積分の密度フィッティング法 (RI法)

- 4階のテンソルを3階以下のテンソルの積和で表現
- 計算リソースを大幅削減 (時間オーダーは不変)

本日のまとめ(2)

■ 並列化を見据えたアルゴリズムの改善

◆ DC法におけるFermi準位決定

- 計算時間はごく短いが、DFTB法では問題に
- 一見非効率な方法も、並列化した場合には良いことも

◆ 2段階並列アルゴリズム

- 計算を大粒度で並列化し、その中身をさらに細粒度並列
- フラグメント分割計算では非常に有効

◆ データ分散が可能なアルゴリズム

- うまく組めばスーパーリニアな並列効率が出る場合も