

ナノサイズ分子モデリングに向けたスケーラブルな量子化学計算法の開発

倉重佑輝, 中嶋隆人, 平尾公彦

東京大学大学院工学系研究科

kura@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

概要： ナノマテリアルや生体分子の機能・現象を第一原理的に解明することを目指し、大規模な分子系に適した量子化学計算法の開発を行った。量子化学計算からは例えば、分子の構造や反応性、光や磁場など外場に対する応答性を予測する事ができる。しかし、現在の計算法は原子数の増加に対する計算量の増加が著しく、大規模並列計算をもってしてもナノサイズ分子に適用することは困難である。そこで本研究では原子数の増加に対して計算量が線形にしか増えないスケーラブルな密度汎関数法の開発を行った。具体的には、各種のスクリーニング法による効率化に加え、ボトルネックとなっているクーロン相互作用の計算に対し、ガウス型基底と有限要素基底の混合基底を用いたポアソン方程式解法（GFC 法）を新たに開発した。ベンチマーク計算において、開発した GFC 法は幅広い分子系に対してリニアスケーリングを達成しており、並列化のインパクトを適用系の大規模化に効果的に繋げられると考えられる。

1 はじめに

我々は、ナノマテリアルや生体分子など大規模分子系における新たな構造・現象の発現を目指し、大規模な分子系の電子状態計算に適した分子理論の開発を行ってきた。密度汎関数法は軽い計算負荷ながらも比較的精度の高い計算が実現できるので、大規模分子系の計算に適した方法である。ガウス型基底を用いた Kohn-Sham 密度汎関数法において最も計算時間を必要とする部分は 4 中心 2 電子反発積分を要するクーロン積分の計算であり、その 2 電子反発積分の数すなわち計算時間は分子の大きさ N に対して $O(N^4)$ のスケールで増大する。そこで大規模な分子系の計算を実現するために、分子の大きさに対して計算時間が穏やかなスケーリングで比例するクーロン積分の近似計算法を新たに開発した。

本研究では $O(N)$ でクーロン積分を高速に計算するガウス-有限要素クーロン積分法(GFC 法)という方法を開発した。GFC 法では一様な立方体有限要素基底と原子核を中心とする局在ガウス型基底からなる混合補助基底を用いてクーロンポテンシャルを関数展開する。これにより時間のかかる 2 電子反発積分を回避することができる。RI 法や平面波補助基底法など、これまでに提案されている補助基底法が電子密度を関数展開するのに対し、GFC 法ではクーロンポテンシャルを関数展開するのが特徴である

2 方法

GFC 法ではクーロンポテンシャルを式(1)のように補助基底 $\xi_i(r)$ を用いて展開する。展開係数 c_i はポアソン方程式 $-\nabla^2 v(r) = 4\pi\rho(r)$ に補助基底を導入し離散化した式(2)の線型方程式に適切な境界条件を課して解くことにより得る。そしてクーロン積分を式(3)の重なり積分より計算する。

$$v(r) = \sum_i c_i^G \xi_i^G(r) + \sum_i c_i^{FE} \xi_i^{FE}(r) \quad \dots (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} &= \mathbf{b} \\ \left(\begin{array}{l} \mathbf{A}_{ij} = \int dr \nabla \xi_i(r) \nabla \xi_j(r) \\ \mathbf{b}_i = 4\pi \int dr \rho(r) \xi_i(r) \end{array} \right) & \quad \dots (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{pq} &= \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) v(r) \\ &= \sum_i c_i^G \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) \xi_i^G(r) \\ &\quad + \sum_i c_i^{FE} \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) \xi_i^{FE}(r) \end{aligned} \quad \dots (3)$$

補助基底には、一様な立方体有限要素と原子核を中心とする局在ガウス関数からなる混合補助基底を用いる。これは核付近のクーロンポテンシャルが孤立原子の状況から大きく変化しないことから、少数の局在ガウス関数により展開する方が効率的であるという考えに基づくものである。 $\xi_i^{FE}(r)$ は 1 次元 Lagrange 多項式のテンソル積で表され、 $\xi_i^{FE}(r)$ の属する要素外ではゼロとなる有限要素基

底である。一方、 $\xi_i^G(r)$ は原子核を中心とし広がりを制限した局在ガウス型関数である。 $\xi_i^{FE}(r)$ と $\xi_i^G(r)$ は共に局在した関数であるから \mathbf{A} は非常に疎な行列であり、式(2)は共役勾配法などの反復法を用いて補助基底の数すなわち分子の大きさに対して $O(N)$ の計算量で解くことができる。

式(3)のクーロン積分はガウス基底と補助基底の3中心1電子重なり関数であり、局在性を利用した適切な積分スクリーニングにより $O(N)$ の計算量で計算することができる。境界値条件を評価するためには、境界点におけるクーロンポテンシャルを解析積分により計算していたが、境界点と分子は遠く離れているので高速多重極子展開法を用いることにより大幅に高速化することができた。

3 結果

分子の大きさに対する計算時間のスケールリングを計測するため、様々なサイズの3次元ダイヤモンド小片の計算を行った。基底関数にはSVPを、有限要素補助基底には幅1.8bohrの立方体と3次Lagrange内挿多項式を、各C原子に[7s2d]とH原子には[3s]のガウス型補助基底をそれぞれ用いた。比較のためにAnalytical, FMM, RIの結果を共に下図に示す。

分子の大きさ(基底関数の数)に対する計算時間のスケールリングはそれぞれAnalytical: $O(N^{3.0})$, FMM: $O(N^{2.5})$, RI: $O(N^{2.6})$, GFC: $O(N^{1.1})$ であった。GFC法は局在した補助基底を用いているため、3次元に広がった分子系にも有効な方法であった。

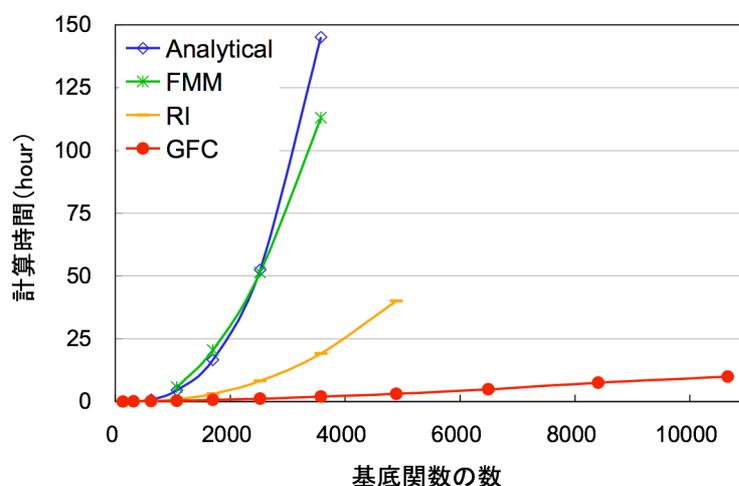


図 ダイヤモンド小片に対するクーロン行列の計算時間 (SCF 1 反復分) 基底関数に SVP を使用, 計算は IBM Power4 1.0GHz 1CPU で実行

これは現実の分子への応用計算を考えたときに重要な特徴である。

4 まとめ

ナノマテリアルや生体分子の電子状態計算を目指し、大規模な分子系に適した量子化学計算法の開発を行った。特に、密度汎関数法のボトルネックとなっているクーロン相互作用の計算に対し、ガウス型基底と有限要素基底の混合基底を用いたポアソン方程式解法 (GFC 法) を開発した。ベンチマーク計算において、開発した GFC 法は幅広い分子系に対してリニアスケールリングを達成しており、並列化のインパクトを適用系の大規模化に効果的に繋げられると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Kurashige, T. Nakajima and K. Hirao, 「Adaptive density partitioning technique in the auxiliary plane wave method」 *Chemical Physics Letters* **417** p241 (2006)
- [2] Y. Kurashige, T. Nakajima and K. Hirao, 「Gaussian and finite-element Coulomb method for the fast evaluation of Coulomb integrals」 *Journal of Chemical Physics* **126** 144106 (2007)