

令和 2 年 4 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05138

研究課題名(和文)実空間グリッド法によるハイブリッドDFT汎関数の開発とその超並列化

研究課題名(英文)Development of the hybrid density functional theory on the real-space grid method and its implementation on massively parallel computers

研究代表者

高橋 英明(Takahashi, Hideaki)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：10291436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：この課題において、ハイブリッド交換汎関数の並列計算を高速化するために、Hartree-Fock(HF)交換エネルギーの超並列実装を2つの方法で行った。まずHF交換ポテンシャルを計算する問題を実空間グリッド上で差分表示されたPoisson方程式を解く問題に還元した。次に、Kohn-Sham軌道対の積が作る電子密度の静電ポテンシャルに対するPoisson方程式を共役勾配法(CG)によって逐次的に解く方法を開発した。さらに、差分表示されたPoisson方程式をPFFTとよばれる3次元FFTによって解く方法を開発した。ベンチマークテストによれば、FFT法はCG法よりも高速であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

密度汎関数法(DFT)は化学や物理の理論の分野で必須のツールであり、これを並列計算によって高速化することは、DFT法の応用範囲を拡張する上で重要である。DFT計算の精度を向上させるためには、Hartree-Fockの交換エネルギーを部分的に含む、ハイブリッド汎関数の使用が標準となっている。実空間グリッド基底はDFTの並列計算を高速化する上で極めて有効であることが実証されているが、HF交換ポテンシャルのような非局所な演算子の実行には不利である。本研究の遂行によって実空間グリッド基底によるハイブリッド汎関数の実行が高速化され、ひいては、機能性分子の合成や反応のメカニズムの解明に資する。

研究成果の概要(英文)：In this subject we developed two types of implementation of the Hartree-Fock(HF) exchange energy using the real-space grid approach to achieve high efficiency in the parallel execution of the hybrid exchange functional in the density functional theory. We first reduce the problem of calculating the HF exchange energy to the solution of the Poisson equation presented on the discrete real-space grids. Then, the Poisson equations for the electrostatic potentials of the products of the orbital pairs were solved iteratively through the conjugate gradient(CG) method where the operation of Laplacian was parallelized by domain decomposition scheme. In the other approach, we adapted the three-dimensional fast Fourier transform(FFT), referred to as PFFT, to solve the Poisson equations. It was shown in the benchmark tests that the parallel execution with the FFT approach is faster than that using the CG method because a larger bandwidth can be made available in the parallel execution of FFT.

研究分野：量子化学

キーワード：超並列計算 実空間グリッド法 密度汎関数法 Hartree-Fock交換エネルギー FFT CG

1 研究開始当初の背景

電子の密度汎関数法 (DFT)、とりわけ Kohn-Sham の DFT は、原子や分子、バルク固体の電子状態を計算する方法として広く使われている。これは、KS-DFT 法の創始者の一人である W. Kohn のノーベル賞受賞 (1998 年) に端的に象徴される。このような DFT の発展の要因は、先ず何よりもその優れた費用対効果にある。つまり、DFT は従来の分子軌道理論に比較して極めて小さい計算コストでもって、それと同等の計算精度を実現する。この精度の要となるのが、交換相関エネルギー E_{xc} とよばれる汎関数であり、電子密度 $n(\mathbf{r})$ やその派生物 $\nabla n(\mathbf{r})$ を引数とする。ただし、 \mathbf{r} は電子の座標である。今日の KS-DFT 法の隆盛は、基礎論構築とその応用計算も含めて優れた E_{xc} の開発による所が大きい。残りの部分は、言うまでもなくこれまでのコンピュータの急速かつ不断の高速化によるものである。スーパーコンピュータに代表される高速計算機の趨勢は、かなり以前から、多数の CPU を高速なネットワークで接続することによって演算を並列処理する並列計算機へとシフトしており、高速計算において当面の標準となるだろう。

上のような事情を背景として、物性物理の分野で、平面波ではなく実空間セル上に等間隔に配置されたグリッドを基底とする実空間グリッド法が Chelikowsky らによって開発された [1]。実空間グリッド法は、KS-DFT 計算を比較的容易に並列化できるだけでなく、高い並列化効率を実現できることから大きな注目を集めた。我々は、当初より実空間グリッド法の高い並列化効率に注目し、主に分子系への応用を目的として独自にプログラムを開発してきた [2]。実際、京コンピュータ上での高い並列化率 (99.78%) を実現し、プラストシアニンの全電子計算など大規模系への応用も可能にした。

しかし、実空間グリッド (Real-Space Grid (RSG)) による DFT の並列化には難点もある。これを以下に説明する。KS-DFT の基礎式は実空間表示では、

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と書かれる。左辺の括弧内の最後の項は、交換相関ポテンシャル $v_{xc}[n](\mathbf{r})$ であり実空間グリッド上で局所な演算子であることに注意されたい。また、式 (1) の左辺の第一項は運動エネルギー演算子であり、実空間差分表示では対角優勢な疎行列となる。従って、ドメイン分割による並列化によって通信を局所かつ小さいサイズに抑制することが可能であり、結果として効率の良い並列化が可能となる。しかし、これは別の言い方をすれば非局所性の大きい演算子は高い並列化効率を望めない、ということである。一方、最近の交換汎関数は、Hartree-Fock (HF) 交換エネルギーを部分的に含むような所謂、ハイブリッド汎関数が精度の点から見て明確に優れており、事実上の標準となっている。ところが、HF の交換ポテンシャルは実空間上で広範な非局所性を有し、従って RSG 法による並列実装には不向きである。ここに、RSG 法の難点が存在する。

2 研究の目的

前段で考察した通り、RSG 法は最新のハイブリッド汎関数の並列実装には不向きであり、それ故に化学的精度を要求される現象の解明には適さない。本課題は、これを解決する為の方法論開発とその数値計算による検証を試みるものである。このような研究は主に国外で盛んであり、既に様々な手法が開発されているが、それらの多くは軌道対の積が大きな値を持つものみに制限して交換ポテンシャルの計算量を削減するものである。本研究は、RSG 法における HF 交換ポテンシャルの高速な並列計算の実現を目指す。

3 研究の方法

先ず、Hartree-Fock 交換エネルギーを実空間グリッド法で計算する方法論を確立する。この方法の要点は実空間グリッド法の大きな利点、すなわち局所或いは準局所な演算が高速に実行できる、という特性を損なわないように計算方法を変換することにある。この変換を明らかにする為に、交換ポ

テンソル演算子 \hat{K} の非局所性を具体的に見てみる。 \hat{K} の軌道 φ_i に対する演算は

$$\hat{K}_\sigma \varphi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \sum_{a \in \sigma}^{occ} \frac{\varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_a^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (2)$$

と表現される。上の式を見れば明らかなように、演算子 \hat{K} の $\varphi_i(\mathbf{r})$ に対する作用を知るには、軌道 φ_a 及び φ_i の実空間における大域的な情報が必要となる。これは、小さい分子に対する典型的な実空間グリッド法でも、軌道1つ当たり、3次元実空間セルのグリッド約26万個 (= 64^3 個) のデータに相当する。これらのデータに対する計算自体は大したものではないが、式(2)は、あくまでも座標 \mathbf{r} (つまりグリッド1個分) に対する演算なので、軌道 φ_i の空間全体の演算を遂行するには、全グリッドについての2重ループ (26万 × 26万) を実行する必要がある。これは、現代のCPUを持ってしても、大変な時間がかかる計算となる。LCAO 基底では、1つの基底が空間的に非局在化しているので、このような問題は顕在化しない。

実空間グリッド法における上記の問題を解決する為に、ポテンシャル v_{ai}^H を導入する。すなわち、

$$v_{ai}^H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_a^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3)$$

このポテンシャルを用いれば、式(2)は完全に局所な形、つまり

$$\hat{K}_\sigma \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a \in \sigma}^{occ} v_{ai}^H(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) \quad (4)$$

と書ける。この変換は、無論、形式的なものであつて演算の非局所性は式(3)のポテンシャルに隠されている。しかしながら、式(3)は占有軌道 φ_a 及び φ_i の積が作る電荷分布 $n_{ai}(\mathbf{r})$ の古典のクーロンポテンシャルの形をしていることに注意すると、 $v_{ai}^H(\mathbf{r})$ は、以下の Poisson 方程式を解くことで得られる。すなわち、

$$\nabla^2 v_{ai}(\mathbf{r}) = -4\pi n_{ai}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

式(5)の左辺のラプラシアンは、実空間グリッド法によれば差分法によって記述することが可能であり、結果として式(5)はある行列方程式を解くことに帰着される。重要なことに、高次の差分を用いたとしても、ラプラシアンは対角優勢な疎行列として表現される。従つて、式(5)を差分で解く際の計算は、高々、準局所な演算に留まる。このように、式(1)を占有軌道のペアの積に関する Poisson 方程式の問題と捉え直すことによって、非局所な演算を局所演算に置き換えることが可能となる。

当初、差分表示された式(5)の Poisson 方程式を解く方法として、共役勾配法 (CG) を用いる計画であった。しかし、期待した程の速度向上が見られなかった為、CG 法に加えて3次元FFTによって解く方法も実装し、並列計算機上での高速化を図った。以下に、それぞれの方法を概説する。

3.1 共役勾配法 (CG)

式(5)のラプラシアンを差分表示すると、Poisson 方程式は

$$\mathbf{Ax} = -4\pi \mathbf{b} \quad (6)$$

とラプラシアンに対応する行列 \mathbf{A} を用いて、行列方程式の形に書くことができる。無論、 \mathbf{x} が求めたいポテンシャルである。 \mathbf{x} について、以下のような量 Q を考える。

$$Q[\mathbf{x}] = \frac{1}{2}(\mathbf{x}, \mathbf{Ax}) - c(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \quad (7)$$

ここで、記号 (\mathbf{a}, \mathbf{b}) はベクトル \mathbf{a} と \mathbf{b} の内積を表す。式(7)において $c = -4\pi$ とし、 Q を \mathbf{x} の関数とみて最小化すると式(6)が得られることが分かる。良く知られているように、この最小化は標準的な共役勾配法 (Conjugate Gradient (CG)) 法によって達成される。また、並列化もドメイン分割によって容易に実現される。しかも、KS 方程式 (式(1)) の残りの演算子と全く同じ分割が使えるの

で、実装は比較的簡単である。重要なことに、行列 \mathbf{A} が対角優勢な疎行列である為に、CG に関わる MPI 通信は、所謂、point-to-point の局所な通信に限られる。これは単純に考えれば、HF 交換ポテンシャルの並列計算において美点と言えるだろう。

3.2 3次元FFT(Fast-Fourier Transform)を用いる方法

3D-FFT による解法を説明する為に、簡単な為に実空間セルに対して周期性を仮定する。Fourier 変換された交換ポテンシャル $\tilde{v}_{ai}(\mathbf{k})$ の項にラプラシアンを演算すると、

$$\nabla^2 \tilde{v}_{ai}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -|\mathbf{k}|^2 \tilde{v}_{ai}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (8)$$

が成り立つので、式 (5) を Fourier 変換することにより、

$$\tilde{v}_{ai}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} \tilde{n}_{ai}(\mathbf{k}) \quad (9)$$

を得る。つまり、 $n_{ai}(\mathbf{r})$ を Fourier 変換して $4\pi/|\mathbf{k}|^2$ をかけた後、逆 Fourier 変換すれば、 $v_{ai}(\mathbf{r})$ を得る。実際には分子への応用を考えているので実空間セルは非周期であり、上の式がそのまま使える訳ではない。我々の実装ではターゲットとなるポテンシャルが任意境界を持つ、所謂、Dirichlet 境界を用いるが、境界において $\tilde{v}_{ai} = 0$ であるような特別なケースについては、2階の差分で表示されたラプラシアンの \mathbf{k} 空間での固有値の表式が Schumann と Sweet らによって与えられている [3]。従って、境界条件が $\tilde{v}_{ai} = 0$ になるように境界での電子密度をシフトした後、この影響を別途、補正するという方法を採用した。

上記の FFT においては、M. Pippig が開発した並列版3次元-FFT(PFFT)を用いた [4]。すなわち、FFT を用いる式 (5) の Poisson solver において PFFT を適用した。PFFT では、MPI 通信の1つである alltoall を多用する。MPI alltoall は特徴的な集団通信を行うが、その詳細は成書に譲る。alltoall 通信の要点は、その実行によって MPI 計算に参加する各 CPU のデータの持ち替え (転置) が可能になることにある。PFFT での並列計算のプロセスを以下に纏める。(1) 先ず、3次元分割された実空間セルを CPU のグループ毎の alltoall 通信によって2次元分割に置き換える。(2) 2次元分割されたセルについて、分割されていない軸に沿ってFFTを実行する。このFFTには高速なことで知られる公開パッケージ‘FFTW’を用いる。alltoall を実行して2次元分割の方向を変更する。(3) (2) と同様の操作を新たな軸に沿って実行する。(4) 最後に残った軸に沿って‘FFTW’を実行し、3次元のFFTを完了する。(5) (1) と逆のプロセスによって2次元分割から3次元分割に戻す。上記の(2), (3) 及び(4)のプロセスを図1に表示した。

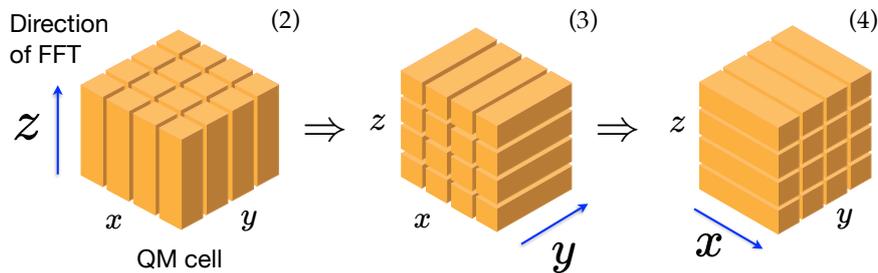


図 1: PFFT における FFT と alltoall のプロセスの概念図。青の矢印は FFT が実行される方向を表す。2重線の矢印は alltoall によるデータの転置を表す。

4 研究の成果

並列化された Poisson solver を用いる HF 交換汎関数の実装において最も大きな関心事は、上で述べた2つの方法、すなわち共役勾配法 (CG) と FFT 法のどちらかが高速であるか、またその背景にある要因は何かにある。これまでの議論では、CG 法はデータ通信の多くが小規模の point-to-point

から成り、従って大規模の alltoall の集団通信を実行する FFT よりも有利であるかに見える。これらを念頭において、CG と FFT による並列計算の比較を図2に示す。ベンチマークに用いる系は水分子 63 個からなる氷のクラスターとした。また、SCF 1 ステップ当たりの CG の繰り返し回数は 20 回と設定した。図2より明らかなように、如何なる CPU の数 N においても FFT を用いる並列計算

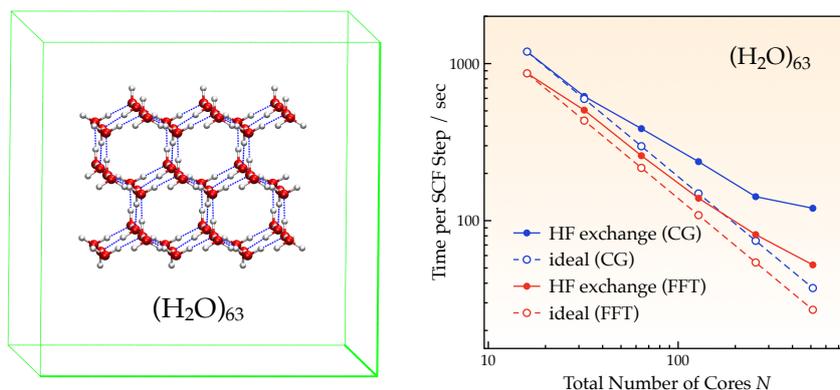


図 2: (左) 並列計算のベンチマークに用いた系 $(\text{H}_2\text{O})_{63}$ の模式図。(右) CG、及び FFT 法を用いた時の SCF 1 ステップ当たりの HF 交換エネルギーの計算時間と対応する CPU の個数のグラフ。

の方が速いことが分かる。また、CPU の個数を増大させた時の速度の劣化も小さい。我々の解析によれば、このような結果は MPI 通信に関わるオーバーヘッドが関与している。すなわち、CG 法では point-to-point の通信が支配的になるのでパケットサイズが小さい。故に通信のオーバーヘッドの割合が大きくなり、結果としてバンド幅が減少する。しかも、CG の収束の為に繰り返し計算を実行する必要があるため、送受信のデータ量は大きくなる。これに対して FFT 法では比較的大きなデータを通信するので大きなバンド幅が使えることになり、高い並列化効率を実現できる。また、alltoall 通信の回数は上で見たように逆 Fourier 変換を含めても高々、6 回なので SCF 1 ステップ当たりの総通信量は CG 法と同程度である。

以上のように、高い並列化効率を実現する実空間 HF 交換エネルギー計算を実装した。さらに、FFT 法による方法が MPI 通信においてより大きなバンド幅を利用できるが故に CG 法よりも有利であることが示された。ただし、CG 法の実装の工夫や、SCF 1 ステップ当たりの CG の繰り返し回数の削減によっては CG 法も検討に値すべき方法となるであろう。これらの結果は、我々の主要な成果としてアメリカ化学会の国際誌に掲載された [5]。

参考文献

- [1] James R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad. Finite-difference pseudopotential method: electronic structure calculations without a basis. *Phys. Rev. Lett.*, 72(8):1240–1243, 1994.
- [2] Hideaki Takahashi, Takumi Hori, Tadafumi Wakabayashi, and Tomoshige Nitta. Real space ab initio molecular dynamics simulations for the reactions of oh radical/oh anion with formaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, 105(17):4351–4358, 2001.
- [3] Ulrich Schumann and Roland A. Sweet. Fast Fourier transforms for direct solution of poisson’s equation with staggered boundary conditions. *J. Comput. Phys.*, 75(1):123–137, 1988.
- [4] Michael Pippig. PFFT: An extension of fftw to massively parallel architectures. *SIAM J. Sci. Comput.*, 35(3), 2013.
- [5] Hideaki Takahashi and Shun Sakuraba. Large-scale parallel implementation of hartree – fock exchange energy on real-space grids using 3d-parallel fast fourier transform. *J. Chem. Inf. Model.*, 60:1376–1389, 2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takahashi Hideaki, Sakuraba Shun, Morita Akihiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Large-Scale Parallel Implementation of Hartree-Fock Exchange Energy on Real-Space Grids Using 3D-Parallel Fast Fourier Transform	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Information and Modeling	6. 最初と最後の頁 1376 ~ 1389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jcim.9b01063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Hideaki, Kambe Hiroyuki, Morita Akihiro	4. 巻 148
2. 論文標題 A simple and effective solution to the constrained QM/MM simulations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 134119 ~ 134119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1063/1.5019874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Hideaki, Kambe Hiroyuki, Morita Akihiro	4. 巻 150
2. 論文標題 Calculation of solvation free energy utilizing a constrained QM/MM approach combined with a theory of solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114109~114109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1063/1.5089199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Hideaki, Umino Satoru, Miki Yuji, Ishizuka Ryosuke, Maeda Shu, Morita Akihiro, Suzuki Makoto, Matubayasi Nobuyuki	4. 巻 121
2. 論文標題 Drastic Compensation of Electronic and Solvation Effects on ATP Hydrolysis Revealed through Large-Scale QM/MM Simulations Combined with a Theory of Solutions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2279 ~ 2287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b00637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuoka Daiki, Takahashi Hideaki, Morita Akihiro	4. 巻 43
2. 論文標題 A QM/MM study on the correlation between the polarisations of and electrons in a hydrated benzene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Simulation	6. 最初と最後の頁 1209 ~ 1217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08927022.2017.1350661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Hideaki, Kambe Hiroyuki, Morita Akihiro	4. 巻 148
2. 論文標題 A simple and effective solution to the constrained QM/MM simulations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 134119 ~ 134119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5019874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Hideaki	4. 巻 51
2. 論文標題 Density-functional theory based on the electron distribution on the energy coordinate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 055102 ~ 055102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/aaaa0d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高橋英明、神戸宏之、森田明弘
2. 発表標題 拡張型QM/MM法の方法論開発とその応用
3. 学会等名 理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 英明、森田 明弘
2. 発表標題 拡張型QM/MM法の方法論開発とその性能評価
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 英明、劉 斯璋、森田 明弘
2. 発表標題 QM/MM法による水表面における酢酸の酸性度の 自由エネルギー解析
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 英明
2. 発表標題 QM/MM法と統計力学によるPSII マンガン クラスターの酸化自由エネルギーの解析
3. 学会等名 福井謙一センターワークショップ「複合系の理論化学・計算化学:最近の研究状況と展望」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 英明
2. 発表標題 ATP加水分解自由エネルギーの計算方法の 開発とその応用
3. 学会等名 「水和とATPエネルギー」研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋英明、海野悟、森田明弘
2. 発表標題 QM/MM法による水溶液中の ATP加水分解反応の自由エネルギー解析
3. 学会等名 分子科学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋英明
2. 発表標題 QM/MM法によるPSIIマンガングラスタの酸化自由エネルギーの解析
3. 学会等名 化学反応経路探索のニューフロンティア2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋英明
2. 発表標題 量子化学と溶液論による生体分子反応の自由エネルギー解析
3. 学会等名 光化学討論会 共催シンポジウム 最先端光計測とライフサイエンスの近未来 (招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----