

令和元年6月11日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17816

研究課題名(和文) スピン-軌道相互作用を顕に考慮した線形応答結合クラスター理論の開発と応用

研究課題名(英文) Development and application of spin-orbit linear response coupled cluster theory

研究代表者

河東田 道夫 (Katouda, Michio)

早稲田大学・理工学術院・客員主任研究員

研究者番号：60390671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スピン-軌道相互作用を顕に考慮した励起状態の高精度計算を実現するために、Generalized unrestricted Hartree-Fock法に基づいたSO-LR-CC2法の開発を行った。さらに、SO-LR-CC2法で計算のボトルネックとなる4中心2電子反発積分を高速化するために、混合精度化したresolution-of-identity(RI)近似法を開発し、計算を化学精度を満たす範囲で高速化を行った。さらに「京」や「TSUBAME」などのスーパーコンピュータに適したMPI/OpenMPハイブリッド並列アルゴリズムを開発しプログラムの実装を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義として、第一に分子の励起状態を研究する上で非常に重要な効果であるスピン-軌道相互作用を顕に考慮し、励起状態を高精度に計算することが可能な理論手法が確立した点が挙げられる。第二に予測信頼性の高い理論計算手法に基づき高周期元素を含む遷移金属錯体でのスピン禁制遷移や項間交差などの複雑な電子過程の解明が可能となった点が挙げられる。本研究の社会的意義として、本研究を有機太陽電池や有機発光材料ならびに人工光合成素子などの機能分子材料設計に応用することも可能となったため、将来の光機能分子材料創出や光エネルギー変換技術発展に大きく貢献できることが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed SO-LR-CC2 method based on the Generalized unrestricted Hartree-Fock method to attain highly accurate calculation of excited states with the spin-orbit interaction. We have developed an efficient mixed precision computation method that accelerates the SO-LR-CC2 calculation based on the resolution-of-identity (or the density-fitting) approximation of four-center two-electron repulsion integrals, which is the bottleneck of calculations. We have developed an MPI/OpenMP hybrid parallel algorithm suitable for parallel calculation on supercomputers such as "K computer" and "TSUBAME", and implemented the algorithm into the program.

研究分野：物理科学

キーワード：物理化学 計算化学 電子状態計算 相対論的量子化学 励起状態 スピン-軌道相互作用 並列計算アルゴリズム 線形応答結合クラスター理論

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高周期元素を含む遷移金属錯体では、「スピン-軌道相互作用」の寄与が大きく、本来はスピン禁制であるスピン多重度の異なる状態への項間交差や直接遷移といった興味深い現象が起こるため、研究対象として注目されてきた。最近では、強いスピン-軌道相互作用によりスピン禁制な状態間の遷移を促すことにより、光電変換効率向上を実現した「色素増感型太陽電池の開発」や発光効率向上を実現した「燐光有機 EL 発光材料の開発」といった光機能分子材料への応用も報告されている。

このようなスピン-軌道相互作用が重要な役割を果たす励起状態に対して理論的アプローチを用いて研究を行うためには、相対論的量子力学に基づきスピン-軌道相互作用を露わに考慮した高精度励起状態理論を用いた量子化学計算を行う必要がある。近年、励起状態の計算では、時間依存密度汎関数理論が広く用いられているが、電荷移動励起や Rydberg 励起を正しい振る舞いで再現できないといった問題がある。これらの励起を正しい振る舞いで再現可能な高精度励起状態理論として、「線形応答結合クラスター理論」が挙げられる。しかしながら、「スピン-軌道相互作用」を露わに考慮した「線形応答結合クラスター理論」は理論の開発整備が不十分なため、実際の応用計算が不可能なことが問題となっている。また、一般に「線形応答結合クラスター理論」を用いた計算は計算コストが極めて高いため、百原子系程度の分子の計算が限界となり、数百原子系から千原子系のナノサイズ分子の計算が不可能であることも問題となっている。近年では「京」や「TSUBAME」などのペタフロップス級の超並列スーパーコンピュータの登場により、その能力を最大限に活用し、従来は困難であった巨大分子の量子化学計算を実現することも重要な研究課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、スピン-軌道相互作用が重要な役割を果たす励起状態の高精度計算を実現するために、「スピン-軌道相互作用を露わに考慮した線形応答結合クラスター理論」の開発を行う。さらに、「線形応答結合 クラスター理論」に基づき、現世代の「京」や「TSUBAME」などのスーパーコンピュータ、および次世代のポスト「京」スーパーコンピュータの性能を最大限に引き出し、数百原子系のナノサイズ分子の高精度励起状態計算を実現するために、大規模超並列計算手法・ソフトウェアの開発を行う。また、開発したプログラムを応用して、色素増感太陽電池材料や有機 EL 発光材料などの光機能分子の光吸収・遷移スペクトル計算への応用を行い、スピン-軌道相互作用により実現される特異的な長波長領域の光吸収・遷移特性を示す理由を解明する。

3. 研究の方法

本研究では、二成分相対論的量子化学理論の枠組みでスピン-軌道相互作用ハミルトニアンに寄与を露わに考慮する必要があるため、 α スピンと β スピンを持つ分子軌道が露わに混合する状態を表現可能な Generalized unrestricted Hartree-Fock (GUHF) 法に基づいた線形応答結合クラスター理論「SO-LR-CC2 法」の定式化を新たに行う。その後、SO-LR-CC2 法の MPI/OpenMP ハイブリット並列計算アルゴリズムおよびプログラムを開発する。プログラムを開発後、東京大学の瀬川らにより開発された色素増感太陽電池用有機色素 DX1 の光吸収スペクトル計算への応用を行う。

4. 研究成果

1 年目には、SO-LR-CC2 法のプログラムの元となる LR-CC2 法に基づく励起エネルギーと遷移モーメント計算プログラムを開発した。その際に、計算のボトルネックとなる 4 中心分子積分計算の高速化と省メモリ化を達成するために、積分の Resolution-of-Identity (RI) 近似を適用した「RI-CC2 法」の大規模並列アルゴリズムを開発した。また、RI 近似による 4 中心分子積分計算は多重ループ内で密行列の行列-行列積演算で処理することが可能なため、システムに対して最適化された BLAS DGEMM を計算カーネルとして用いる実装とし、CPU 利用効率の向上を図った。開発したシリアル版プログラムのテストを標準的な構成の Intel Haswell CPU を搭載した計算サーバで実施し、既存プログラムの Turbomole の計算結果と比較した所、励起エネルギーの計算値が丸め誤差や情報落ちによる数値誤差範囲以上のオーダで正しい計算結果を得られることを確認した。また、CPU 実行効率についても、ホットスポットとなる RI 近似による 4 中心分子積分計算が BLAS DGEMM 演算で処理されるため、現状のプログラムでも比較的良好な実行性能(平均でピーク性能比約 30%)を達成した。さらに、シリアル版プログラム開発と平行して MPI/OpenMP ハイブリット並列計算アルゴリズムの検討を行い、「京」コンピュータにおける並列性能(ストロングスケール)推定を行なった所、「京」1 万ノード規模までスケラビリティを期待できる推定結果を得た。

2 年目には、1 年目に開発したプログラムを元に、LR-CC2 法に基づく励起エネルギーと遷移モーメント計算の MPI/OpenMPI 並列版プログラムの開発を行った。開発した並列版プログラムのテストを標準的な構成の Intel Xeon CPU (SandyBridge) を搭載した計算サーバで実施し並列化効率を測定したところ、16 ノード規模では良好なストロングスケールを達成できることを確認した。また、CPU 実行効率についても、シリアルプログラムの実行性能(ピーク性能比約 30%)と比較しても比較的良好な実行性能(ピーク性能比約 20%)を達成することが確認で

きた。また、LR-CC2 法の並列プログラム開発と並行して、SO-LR-CC2 法に基づいた励起エネルギーと振動子強度計算の定式化を行った。

3 年目には、2 年目に行った SO-LR-CC2 法に基づく励起エネルギーと遷移モーメント計算の定式化をもとにプログラム開発を行った。本プログラムの開発にあたっては定式化した理論・計算手法の検証を第一目標とするため、シリアル版の開発を行った。その際には、シリアル版の開発完了後、並列版プログラムへの拡張と大規模分子の計算への適用を視野に入れ、4 中心分子積分計算に RI 近似を導入した。SO-LR-CC2 法では、4 中心分子積分は複素数となるため、RI 近似を導入すると複素密行列の行列-行列積演算となり、これを BLAS ZGEMM を計算カーネルとして用いて実装した。開発したプログラムのテストを Intel Xeon CPU (SandyBridge) を搭載した計算サーバで実施し、CPU 実行効率を測定したところ、理論ピーク性能比約 43%と比較的良好な実行性能を達成することを確認した。さらに、SPARC アーキテクチャである京コンピュータでも、理論ピーク性能比約 37%と比較的良好な実行性能となることを確認した。

4 年目には、SO-LR-CC2 法に基づく励起エネルギーと遷移モーメント計算の MPI/OpenMPI 並列版プログラムの開発を行った。その際には、計算のボトルネックとなる行列-行列積の OpenMP 実装を優先して行った。また、MPI 並列実装は小規模実行を優先的に可能とするために、ループ構造がシリアル版と同じ構造を保持し単純化した実装を行った。手持ちの 2 CPU・36 コアの Intel Xeon ワークステーションを用いて最大 2 MPI プロセス/18 スレッドの条件でテスト計算を行ったところ、1 MPI プロセス/1 スレッドの場合と比較して 21.7 倍の高速化を達成した。さらに、行列-行列積計算の更なる高速化を実現するために、行列を単精度密行列と倍精度疎行列に分割し、それぞれの要素行列毎の演算を行う混合精度演算アルゴリズムの開発を行い、LR-RI-CC 法と同じ性質の計算カーネルを持つ RI-MP2 法の計算コードに実装し、計算精度と計算コストの検討を行った。S66x8, X40, L7 データセットなどの量子化学計算用の分子ベンチマークセットを対象に混合精度化による MP2 相関エネルギーの誤差を評価したところ、kcal/mol 以内の化学精度を満たす精度で計算が可能なることを確認した。さらに計算時間については倍精度演算のみと比較して 1.7 倍以上の高速化を達成した。またメモリ使用量も倍精度演算のみと比較して 22%の削減に成功した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Chan, B.; Kawashima, Y.; Dawson, W.; Katouda, M.; Nakajima, T.; Hirao, K. A Simple Model for Relative Energies of All Fullerenes Reveals the Interplay between Intrinsic Resonance and Structural Deformation Effects in Medium-Sized Fullerenes. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15 (2), 1255–1264. (査読有) <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00981>.

Imamura, Y.; Tashiro, M.; Katouda, M.; Hada, M. Automatic High-Throughput Screening Scheme for Organic Photovoltaics: Estimating the Orbital Energies of Polymers from Oligomers and Evaluating the Photovoltaic Characteristics. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (51), 28275–28286. (査読有) <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08446>.

Katouda, M.; Nakajima, T. MPI/OpenMP Hybrid Parallel Algorithm for Resolution of Identity Second-Order Møller-Plesset Perturbation Calculation of Analytical Energy Gradient for Massively Parallel Multicore Supercomputers. *J. Comput. Chem.* 2017, 38 (8), 489–507. (査読有) <https://doi.org/10.1002/jcc.24701>.

Chan, B.; Kawashima, Y.; Katouda, M.; Nakajima, T.; Hirao, K. From C 60 to Infinity: Large-Scale Quantum Chemistry Calculations of the Heats of Formation of Higher Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138 (4), 1420–1429. (査読有) <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12518>.

[学会発表](計 18 件)

Katouda, M., Performance evaluation of multi-GPU implementation of RI-MP2 method on Tesla V100 GPUs, GTC Japan 2018, Tokyo, Japan, 13 Sep. 2018. (ポスター発表(国内学会))

Katouda, M.; Imamura, Y.; Tashiro, M.; Furukawa, S.; Hayashi, K.; Saito, M.; Hisaki, I.; Sakamaki, D.; Seki, S., DFT Investigation of Structural and Electronic Properties of Covalent Organic Frameworks Containing Trichalcogenasumanene, 16th International Congress of Quantum Chemistry 2018, Menton, France, 19 Jun. 2018. (ポスター発表(国際学会))

河東田道夫、今村穰、田代基慶「ボウル型トリカルコゲナスを基本骨格とする共有結合性有機構造体の構造・電子機構の理論的研究」第 21 回理論化学討論会，岡崎，2018 年 5 月 (ポ

スター発表(国内学会))

Katouda, M.; Nakajima, T., Performance evaluation of multi-GPU implementation of RI-MP2 method on Tesla P100 GPUs, 8th AICS International Symposium, Kobe, Japan, 7 Feb. 2018. (ポスター発表(国際学会))

Katouda, M.; Nakajima, T., Performance evaluation of multi-GPU implementation of RI-MP2 method on Tesla P100 GPUs, GTC Japan 2017, Tokyo, Japan, 13 Dec. 2017. (ポスター発表(国内学会))

今村穰, 田代基慶, 河東田道夫, 波田雅彦「計算科学による高効率な有機薄膜太陽電池材料の探索と設計」日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会, 熊本, 2017 年 10 月 (口頭発表(国内学会))

今村穰, 田代基慶, 河東田道夫, 波田雅彦「次世代有機太陽電池に関する自動材料探索スキーム」第 11 回分子科学討論会 2017, 仙台, 2017 年 9 月 (口頭発表(国内学会))

今村穰, 田代基慶, 河東田道夫, 波田雅彦「計算科学による高効率な有機薄膜太陽電池材料の探索と設計」第 20 回理論化学討論会, 京都, 2017 年 5 月 (口頭発表(国内学会))

Katouda, M.; Naruse, A.; Hirano, Y.; Nakajima, T., Massively parallel algorithm and implementation of RI-MP2 energy calculations for multi-GPU supercomputers, GTC2017, San Jose, CA, 8 May. 2017. (招待講演(国際学会))

今村穰, 田代基慶, 河東田道夫, 波田雅彦「計算科学を用いた有機薄膜太陽電池の新規材料の探索」日本化学会 第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 (口頭発表(国内学会))

Katouda, M.; Naruse, A.; Hirano, Y. Nakajima, T., Massively parallel and multi-GPU implementation of RI-MP2 energy calculations, 7th AICS International Symposium, Kobe, Japan, 23 Feb. 2017. (ポスター発表(国際学会))

Katouda, M., Multinode and multi GPU implementation of RI-MP2 calculation on NTChem for massively parallel GPU computing, 3rd ADAC workshop, Kashiwa, Japan, 26 Jan., 2017. (口頭発表(国際学会))

Katouda, M.; T. Nakajima, T., Massively parallel implantation of one-component and two-component relativistic electronic structure theories in NTChem software, Current Trends and Future Directions in Relativistic Many Electron Theories (RMET2016), Tokyo, Japan, 26 Sep. 2016. (招待講演(国際学会))

河東田道夫, 中嶋隆人「二成分相対論的時間依存密度汎関数理論に基づく励起状態超並列計算プログラムの開発」第 19 回理論化学討論会, 東京, 2016 年 5 月(ポスター発表(国内学会))

Katouda, M.; Nakajima, T., NTChem software project for petascale supercomputing and toward exascale supercomputing, Pacificchem 2015, Honolulu, HI, 18 Dec., 2015. (口頭発表(国際学会))

河東田道夫, 中嶋隆人「大規模時間密度汎関数理論計算のための MPI/OpenMP ハイブリッド並列プログラムの開発」第 9 回分子科学討論会 2015, 東京, 2015 年 9 月(口頭発表(国内学会))

Katouda, M.; Nakajima, T., Massively parallel RI-MP2 geometry optimization calculations on K computer, ICQC 2015 satellite symposium "Novel computational methods for quantitative electronic structure calculations", Kobe, Japan, 18 Jun. 2015. (ポスター発表(国際学会))

河東田道夫, 中嶋隆人「ペタフロップス級スーパーコンピュータに適した RI-MP2 エネルギー超並列計算アルゴリズム」第 18 回理論化学討論会, 大阪, 2015 年 5 月(口頭発表(国内学会))

{ その他 }

ニュースレター

「京」の力で見えてくること (造形科学ニュースレター Vol.13)
http://pi-figuration.jp/nl/nl_13.pdf

プレスリリース

“K computer provides new insights into fullerenes” RIKEN News 2016, 2016年3月
http://www.riken.jp/en/pr/topics/2016/20160325_1/

「スーパーコンピュータでフラーレンの性質を探る - 世界最大規模の電子状態計算で生成熱の正しい値を予測 - 」 理化学研究所プレスリリース, 2016年3月
http://www.riken.jp/pr/press/2016/20160316_1/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者氏名：河東田 道夫

ローマ字氏名：KATOUDA, Michio

所属研究機関名：早稲田大学

部局名：理工学術院総合研究所

職名：客員主任研究員

研究者番号(8桁): 60390671

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。