

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550020

研究課題名(和文)高性能・高能率MRMW光物性算定プログラム

研究課題名(英文) Highly efficient and highly accurate program for evaluation of optical property using MRMW

研究代表者

関野 秀男 (SEKINO, Hideo)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40335104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：多重解像度多重ウェーブレット基底に基づいた、広波長領域対応分子分極率算定プログラムを開発した。開発したプログラム response はオープンソース科学計算プログラム madness の量子化学計算モジュール moldft に対応した仕様であり、従来のガウシアン基底に基づくものとは異なり、任意の精度で物性値を算定できる。本プログラムは日米のスーパーコンピュータ環境で稼働するジェネリックコードであり、次世代量子化学プログラムの規範となるはずである。オープンソースプログラムとして公開、日欧米の先進的開発グループと自由に共同開発を続けられる。

研究成果の概要(英文)： We developed a quantum chemical program system based upon Multiresolution Multi-wavelet basis set for evaluating dynamic polarizability in a wide frequency range.

The program "response" thus developed has same algorithmic format as "moldft" in madness, an open source computational science program which is efficient in next generation computational environments in the US and Japan. This program is capable to provide numeric results with arbitrary precision which is critical difference from traditional quantum chemical codes based upon Gaussian basis set. It is also designed to provide polarizability at near resonance region with sufficient precision and efficiency. We submitted the developed program as a part of madness program system, so that all the developer in the world can continue the development to adapt it with the future computational environments.

研究分野：理論化学・計算科学

キーワード：多重解像度多重ウェーブレット madness 応答関数方程式 スケーラビリティ ジェネリックコード

## 1. 研究開始当初の背景

下の表 1 に示したのは、*ab-initio* 計算による比較的小さな分子に対する平均分極率の算定結果である。

Hartree-Fock		DFT(Swift)	
Gaussian function basis		Gaussian function basis	
cc-pvdz	33.539%	cc-pvdz	39.373%
cc-pvtz	19.061%	cc-pvtz	24.224%
cc-pvqz	10.948%	cc-pvqz	15.322%
cc-pv5z	6.723%	cc-pv5z	9.916%
aug-cc-pvdz	3.630%	aug-cc-pvdz	5.128%
aug-cc-pvtz	0.852%	aug-cc-pvtz	1.629%
aug-cc-pvqz	0.496%	aug-cc-pvqz	0.276%
aug-cc-pv5z	0.102%	aug-cc-pv5z	0.334%
d-aug-cc-pvdz	0.285%	d-aug-cc-pvdz	0.330%
d-aug-cc-pv5z	0.013%	d-aug-cc-pv5z	0.014%
MRMW basis		MRMW basis	
k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.123%	k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.094%
k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.001%	k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.002%

表 1. ガウシアン基底による分子分極率の誤差

ほとんどの *ab-initio* 計算はガウシアン基底関数を用いているが、この表における算定結果の数値はガウシアン計算の完全基底による計算からのパーセンテージ誤差である。ガウシアン分極率が基底関数の大きさに大きく依存することを物語っている。こうした基底関数依存性のない分極率算定を行えるロバストなプログラムを開発することが本研究の動機となった。また分極率は周波数依存するが、周波数依存性の算定には応答理論に基づくアルゴリズムを実装する必要があり、一般の量子化学プログラムには実装されていることが少ない。そうした波長依存性の算定も可能にし、共鳴領域に近い領域での厳密な分極率算定を可能にすることも本研究を開始する動機となった。

## 2. 研究の目的

広周波数領域での分子の光物性厳密算定のためには高精度、高効率の量子化学プログラムが必須である。先に述べたように、現行の量子化学計算プログラムのほとんどはガウシアン基底関数を使ったものであり、定量的算定には限界がある。更に共鳴領域での物性値算定には空間の完全表現を要するためその限界がある。本研究ではこうした状況に対応するため、まったく新しい基底関数である多重解像度多重ウェーブレット (MRMW) 基底関数を導入し複雑な空間表現を要する場合の物性計算のための量子化学プログラムを開発し、次世代超並列計算環境上に実装する。またそうした分子の広波長領域にわたる光物性算定を高精度、高効率に実行する。

## 3. 研究の方法

共鳴領域を含む広い周波数領域で分極率算定を行うため、時間依存摂動理論に基づく応答関数算定法を開発、MRMW 完全基底量子化学プログラムシステムに実装する。MRMW 量子化学プログラムシステムはガウシアン基底による従来型プログラムに比べ高精度・高効率であるが、より多くの局在メ

モリ領域を必要とするため、次世代分散型アーキテクチャーでその本領を発揮する。次世代型計算科学環境のスタンダードを考慮し、既存のスーパーコンピュータへの実装と効率測定検討が重要であるため US super computing の拠点である ORNL と共同開発する open source MADNESS 科学シミュレーションプログラムシステムとの互換性を保ち、更に国産次世代超並列計算機でのパフォーマンス検証を行うためジェネリックコードの開発を進める。また共鳴周波数領域では実分極率は発散するため、複素分極率を算定する必要がある。純虚数ダンピングファクターを導入し、複素分極率算定を可能にする。

## 4. 研究成果

多重解像度多重ウェーブレット (MRMW) 基底関数に基づく一般分子の分極率算定プログラムコード開発のため、公開プログラム “madness” のゼロ次波動関数と開発中のプログラムの比較検証を行った。初期関数の違いにより、多少の差が認められたが、基本的に同等の結果であったため、超並列計算対応となっている madness と同様のコーディング仕様に変更し、madness の密度汎関数分子軌道算定の部分 moldft との互換性をもたせるようにした。madness の基幹プログラム群は、次世代超並列環境でその威力を発揮できるような設計思想に基づいて構築されており、開発の母体となった米国オークリッジ国立研究所 (ORNL) のスーパーコンピュータ用に開発されたが、他のスーパーコンピュータでも駆動可能のように改変作業を行った。更に開発メンバーである我々が所属する豊橋技術科学大学情報メディア基盤センターや国内のスパコンに madness を実装し、その可動性を検証した。

本プロジェクトの真の目的は単なる動的分極率算定プログラム開発ではなく、「京」への実装で多くの既存量子化学プログラムが体験しているようなスケラビリティの壁を破ることのできる量子物性算定プログラムの開発である。応答関数方程式部分のコーディングも終えているが、解の収束速度が遅いため、原因を究明し、以下の指針を実行した。

1. 豊橋技術科学大学次世代シミュレーション技術者教育・教材開発プロジェクトにより購入、平成 25 年 5 月より駆動を始めたミニスパコンに madness を実装し、そのインフラストラクチャーを使った光物性算定プログラムをインハウスで開発する。
2. 本研究に従事する大学院生を ALCF に短期留学させ、madness のインフラストラクチャーのスパコン上での performance などについて学習させる。
3. 本プログラム開発は C++で行われているが、プログラムの骨子を明確にし、バグの発掘を容易にするために、python による

独立プロトタイププログラムを実装する。

一般分子の分極率算定プログラムコード開発のため、公開ソースプログラム *madness* を開発の基盤へと移行し、その中の量子化学計算モジュール *moldft* のフレームワークに沿うかたちで分極率算定モジュール *response* を構築した。応答関数方程式の解法に関するモジュール *response* は、*moldft* の中の Hartree Fock / Density Functional Theory 計算を終了したあと実行されるが、これらとの違いは、応答関数方程式が線形であること、励起及び反励起に対応する2倍の変数が互いにカップリングした連立方程式となっていることのみである。変数空間の大きさ、基本演算などは *moldft* のアルゴリズムとほぼ同様であり、同じ equation solver を踏襲して行うことに決定した。

本プロジェクト遂行中、オープンソースである *madness* 開発チームの主流はアルゴンヌ国立研究所 (ALCF, Chicago) 及びストーニブルック大学 (SBU, New York) のグループに移行され、本研究室で主に開発された *response function* 算定の部分との整合性をとるため、大学院学生1名が3か月あまり両研究機関に滞在、実装作業を行った。然し、SBU グループはテネシー大学 / オークリッジ国立研究所 (ORNL) から本年度移ったばかりのため、初期の予想より基本的プログラム整備に時間を費やすことになり、また、ALCF のグループは、プログラム開発をブルーゾン (IBM) 上で行っているため、本来の開発環境である ORNL のスーパーコンピュータ *jaguar* や、日本のスパコン上でも動くジェネリックなコード開発にかなりの時間を費やすこととなった。

一般分子系分極率を算定できるプログラムの実装は一応成功したが、日米における超並列計算環境がかなり異なるため、各プラットフォームでの効率検証実験が予定よりも遅れてしまい、豊橋技術科学大学のミニスーパーコンピュータ・次世代シミュレーション技術者教育計算機システムにおける効率調査は平成26年度中に終了することができなかった。また、当初平成25年度4月から稼働予定であったこのミニスパコンシステムの実動開始が遅れたことも原因の一つである。然しながら比較的小さな分子系に対しての分極率計算が可能なプログラムの実装に関しては成功しているため、そのコードを使用し、完全基底関数計算を行うことができた。

右上の図1は、大小のガウシアン基底関数を用いて計算した周波数依存分極率と完全基底関数である MRMW を用いたものとの差分である。共鳴周波数から離れたものはどんな基底関数を用いてもそれほど大きな差はみられないが、共鳴領域に近づき発散が始まると大きく異なった結果を示すようになることが分かる。この結果は論文として専門雑誌 (*Int. J. Quant. Chem.*, 113(3), 2013, 286-

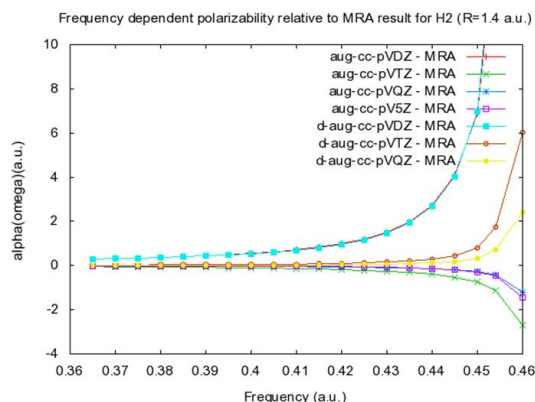


図1. ガウシアン基底による分極率の周波数分散誤差

289) に発表した。更に平成26年度には、多重解像度多重ウェーブレット基底関数による電子状態計算の方法論や計算結果に関する国際ミニシンポジウム (Non-conventional quantum chemical methods- wavelet, finite element, numerical grid (Satellite meeting of RCTF 2014)) を Institute Henri Poincaré (Paris, France) にて開催し、世界レベルの研究者と情報を分かち合った。なお、MRMW 基底に基づいた量子化学プログラムは米国を中心に開発されている *madness* とノルウェーのグループの開発している *MWChem* があるが、これまで全くお互いに交流がなかった。我々が上記の国際ミニシンポジウムを開催したことにより両グループの交流が始まり、翌年ノルウェイで開催されたコンファレンス (A Voyage From Molecules to Materials with NMQC, 2015.01) では、我々を含む *madness* 開発グループから何人かの者が招待講演を行った。巨大なオープンソースプログラム開発ではこうした研究者間の交流が非常に大切であり、我々は常に ALCF や SBU のグループと緊密な連絡を取り合いプロジェクト遂行に努めた。

*Madness* に組み込んだ分極率算定アルゴリズムは実周波数に基づくもので、図1にみるように近共鳴領域で発散する。

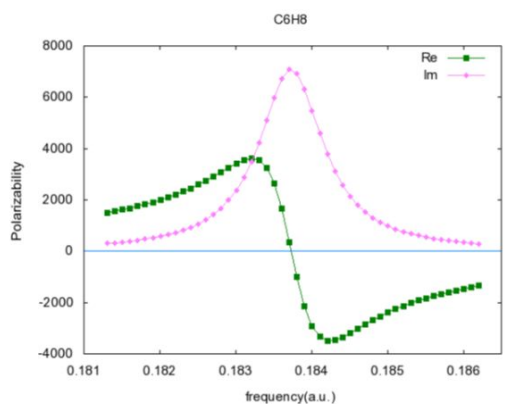


図2. 複素周波数による分極率周波数分散

我々は共鳴領域での equation solver の performance について検証し、response の共鳴領域での効率調査を行った。さらに同領域で異なるガウシアン基底による分極率の効率を比較検証し、実数周波数アルゴリズムの問題点を明らかにした。更にこの問題に対処するため、周波数に無限小の純虚数を加えて複素数周波数外場に対応するプログラムの開発を行った。複素数周波数を導入することにより、図 2 に見られるように共鳴周波数で分極率の発散を防ぐことができる。

また MRMW に基づくアルゴリズムでは、実際に巨大系の計算で計算量のボトルネックになると予想される convolution 部分の改良も同時に進めた。MRMW を用いた near completeness 計算では、ヘルマンファインマン定理が満たされるため、分極率以外の計算においても多くの利便性が認められる。そのことに関する基本的な研究も同時に行っており、論文として報告した ( *IJWM*, 11(04), 2013, 1360008 )。

本プロジェクトの成果を踏まえた上で、計算効率の数値測定がこれからの主な課題である。そのため Madness のプラットフォームである IBM ブルージェーンズや Cray システムでの効率を測定するとともに、国内のスパコンプラットフォーム FX10 (九州大学) や大型スーパーコンピュータシステム (京都大学) を使い、同じく効率測定を行っている。またいくつかの近共鳴領域での分極率算定の計算を行い、複素数周波数算定プログラムと実数周波数コードを比較しながら、その部分の実装を行い共鳴領域におけるダンピング効果を調査する。また、その場合精度ばかりでなく計算効率への影響についても調査を行う。複素数周波数外場に対応する分極計算はガウシアン基底などの従来法でもそれほど試みられておらず、その定量性の検証が重要である。特に共鳴領域においてはこの効果が非常に重要となるため、そこでの数値検証を行う。共鳴領域では equation solver の収束性も問題になる可能性があり、純虚数成分のダンピング要素のファインチューニングが必要である。またヘルマンファインマン定理が数値的に成立している本方法において、geometry optimization を本コードで実践し、従来の不完全基底計算の場合と比較する。ヘルマンファインマン定理が成立していない従来法では、莫大な数の 4 中心 2 電子積分の微分が必要となり、多原子分子の場合、それぞれの核の多自由度に対応した微分を考慮しなければならず、膨大な計算時間が必要とされ、本手法の効率面での有利性が出てくると期待される。多原子分子での geometry optimization を実践し、本手法の有利性を数値的に示すことが今後必要である。

## 5 . 主な発表論文等

{ 雑誌論文 } ( 計 3 件 )

1. Yukina Yokoi, Hiroki Ishimaru, Muneaki Kamiya, Hideo Sekino, “Evaluation of frequency dependent non-linear optical property using long-range correction method”, *AIP Conference Proceedings*, 査読有, 1649, 2015, 135-140  
DOI: 10.1063/1.4913558
2. Hideo Sekino, Akira Matsumura, Yukina Yokoi, Tetsuya Kato, “Complete Space Quantum Chemistry by Multiresolution Multiwavelet Basis Set”, *International Journal of Wavelets, Multiresolution and Information Processing*, 査読有, 11(04), 2013, 1360008  
DOI: 10.1142/S0219691313600084
3. Tetsuya Kato, Yukina Yokoi and Hideo Sekino, “Basis Set Limit Computation of Dynamic Polarizability at Near-Resonance Region”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 査読有, 133(3), 2013, 286-289  
DOI: 10.1002/qua.24148

{ 学会発表 } ( 計 23 件 )

1. 山田真理、齋藤暁、濱田信次、関野秀男、 「 GPU を用いた量子ウォークのエラー抑制シミュレーション 」、 2015 年電子情報通信学会総合大会、立命館大学 ( 草津市 )、2015.03.13
2. H.Sekino, Y.Niimura, S.Hamada and R.J.Harrison, “Quantum dynamics in multiresolution multiwavelet space”, *International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations*, 東京大学 ( 文京区 ), 2015.02
3. Hideo Sekino, “Quantum Simulation using Multiresolution Multiwavelet (MRMW) basis set”, *IWTAQD12*, 電気通信大学 ( 調布市 ), 2015.02.03
4. Hideo Sekino, “Quantum dynamics in multiresolution multiwavelet space”, *A Voyage From Molecules to Materials with NMQC*, Tromsø, Norway, 2015.01.14
5. Hideo Sekino, “An application of Density Matrix Embedding Theory on 6 membered ring systems”, *CMSI International Workshop 2014: Tensor Network Algorithms in Materials Science*, 理化学研究所計算科学研究機構 ( 神戸市 ), 2014.10.20
6. Hideo Sekino, “DFT Evaluation for Dynamic Non-linear Optical Property of enlarged molecules”, *RCTF2014*, Paris, France, 2014.07

7. Yukina Yokoi, Hideo Sekino, “Frequency dependent molecular polarizability at near-resonance region using multi-resolution multi-wavelet basis set”, RCTF2014, Paris, France, 2014.07
  8. Shinri Yamada, Hideo Sekino, “An implementation of pseudo-potential in a quantum chemical program based on multi-wavelet basis set”, The 4th AICS International Symposium, 理化学研究所計算科学研究機構（神戸市）, 2013.12.02
  9. Sayaka Morimoto, Tomoyuki Hamada, Hideo Sekino, “Effect of lattice constant on permittivity of semi-conductors”, 2013IWDTF, 筑波大学（文京区）, 2013.11.07
  10. T.Kato, A.Miyazaki, and H.Sekino, “Visualization of quantum reality”, The Irago Conference 2013, Irago Sea-Park & Spa Hotel（田原市）, 2013.10.25
  11. S.Yamada and H.Sekino, “An Implementation of Pseudo-Potential in a quantum chemical program based on Multi-wavelet Basis set”, The Irago Conference 2013, Irago Sea-Park & Spa Hotel（田原市）, 2013.10.25
  12. Hideo Sekino, “Multiresolution Multiwavelet based Quantum Simulation”, CMSI International Satellite Meeting 2013 in Tokyo, 東京大学（文京区）, 2013.10.18
  13. Hideo Sekino, “Solving physical equation by quantum walk”, CMSI International Satellite Meeting 2013 in Kobe, 理化学研究所計算科学研究機構（神戸市）, 2013.10.16
  14. 森本沙也香、濱田智之、関野秀男、「半導体誘電率における格子定数の影響」、2013年第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（厚木市）、2013.03.29
  15. 増田拓弥、関野秀男、「時間依存シュレディンガー方程式に基づく量子シミュレーションのGPUによる高速化」、HPCS2013、東京工業大学（目黒区）2013.01.15
  16. 関野秀男、濱田信次、川畑雅之、「量子ウォーク法による時間依存シュレディンガー方程式の解法」、第3回CMSI研究会、自然科学研究機構（岡崎市）、2012.12.04
  17. Hideo Sekino, “Theoretical quantum dynamics on new space representation”, The International Meeting on Photodynamics, São Paulo, Brazil, 2012.10.16
  18. 石井智茂、墨智成、関野秀男、「離散時間マスター方程式を用いた不均一媒体中での拡散過程の研究」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）2012.09.21
  19. 横井夕妃那、加藤哲也、関野秀男、「多重解像度多重ウェーブレット基底関数による広周波数領域に対する動的分子分極率の理論算定法実装」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）2012.09.20
  20. 関野秀男、「局在基底による動的量子方程式の解」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）2012.09.18
  21. 石丸広騎、浜田信次、関野秀男、「長距離間相互作用補正密度汎関数法による分子の動的超分極率算定」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）2012.09.18
  22. 川畑雅之、関野秀男、濱田信次、「量子ウォークによる時間依存シュレディンガー方程式の計算」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）2012.09.18
  23. 増田拓弥、関野秀男、「時間依存シュレディンガー方程式に基づく量子シミュレーションのGPUによる高速化」、第6回分子科学討論会、東京大学（文京区）、2012.09.18
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 関野 秀男 (SEKINO, Hideo)  
 豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：40335104