

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Acceleration of Divide-and-Conquer Based  
Electronic Structure Calculations  
for Large Molecule Systems

分割統治法を用いた  
大規模電子状態計算の高速化

申請者

Takeshi	YOSHIKAWA
吉川	武司

化学・生命化学専攻 電子状態理論研究

2014年12月

今日では、電子状態計算を用いることで、数千原子を超える大規模系に対して化学現象の正確な予測が可能になりつつある。それを可能としているのが、並列計算技術と大規模計算理論の発展である。並列計算技術とは、スーパーコンピュータや Graphic Processing Unit (GPU) 等の並列演算機を用いた統合開発環境のことである。現在のコンピュータ開発の主流は、CPU 単体の性能を向上させるのではなく、複数のコアを並列に扱うことによって総合的な性能を向上させている。そのため、大規模演算を効率的に実行するには、並列演算を意識したプログラム開発が必要不可欠となる。

大規模計算理論とは、精度を損なわずに計算時間やメモリ量等の計算コストを大幅に削減できる手法である。その理論は、反応中心等の注目する部分のみ高精度に取り扱う多階層型理論と、分子をいくつかの部分系に分割する分割型理論に分類することができる。多階層型理論の好例として挙げられるのが、2013年ノーベル化学賞を受賞した Karplus・Levitt・Warshel によって研究・開発されてきた量子力学計算/分子力学計算 (QM/MM) 法である。QM/MM 法とは、注目する部分のみ高精度な量子化学計算を行い、その他の部分を計算コストの低い分子力学計算を行う方法である。QM/MM 法を用いることによって、酵素反応に伴うタンパク質の構造変化やアミノ酸残基の変異による影響等の解析が可能となった。しかしながら、反応中心が変化あるいは複数存在する場合には QM 領域が広くなり、計算コストが大幅に増加するという問題点がある。

一方、分割型理論は分子を分割することで広い QM 領域に対しても計算を高速に実行することができる。分割型理論の一つに、1991年に Yang らによって提案された分割統治 (DC) 法がある。この手法は、当研究室において電子相関理論に拡張されてきた。他の分割型理論では、化学的直感を用いて各部分系に対する電子数を事前に振り分ける必要があるが、DC 法では共通のフェルミ準位を用いることで自動的に電子を振り分ける。それにより、電子の振り分けが困難な電荷が非局在化している分子系に対しても、容易に適用することができる。しかし、DC 法は適用範囲が閉殻系の基底状態に限られており、理論の拡充が必要であった。さらに、DC 法は全部分系に対して共通のフェルミ準位を用いるために、コンピュータ間の通信コストが高くなり、並列性能が低いことが問題として残っていた。

このような背景のもと、本論文では大規模分子系に対して、量子化学計算を用いた正確な予測をシームレスかつ高効率に行う手法の開発を目指した。第1章では、本論文の理論的な背景について述べる。具体的には、これまでに行われてきた DC 法の取り組みについて概観する。第1部では、DC 法に基づく開殻系計算手法への拡張と数値検証を行う。第2部では、DC 法に基づく励起状態計算法への拡張と数値検証を行う。第3部では、DC 法を用いた高並列プログラムの開発と性能検証を行う。

第1部は2つの章から構成される。第2章では、大規模開殻系計算を可能とするために、非制限計算手法にDC法を適用した結果について述べる。DC法では、全系を重なりのない部分系に分割する。部分系に周囲の領域をバッファとして加えた局在化領域を作り、この局在化領域に対して自己無撞着場(SCF)的に方程式を解くことにより部分系の分子軌道を構築する。非制限計算ではこの方程式を $\alpha$ と $\beta$ スピンに対して別々に解くことで、ラジカル分子への適用が可能となる。この手法を用いることで、従来の分割型理論では適用が困難であったスピン・電荷が非局在化したポリチオフェン等の分子ポーラロンに対して高精度に従来法を再現できた。

第3章では、前章で開発した大規模開殻系計算を電子相関法に拡張した結果について述べる。DC法に基づく電子相関計算では、前章で得られた部分系の分子軌道に対して摂動補正を用いることで電子相関項を得る。従来法では、計算時間と必要メモリ量が系の大きさに対してそれぞれ5乗と3乗に増加していた。DC法を用いることでどちらもほぼ線形になり、計算コストの大幅な削減に成功した。この方法を用いることで、ペンタセン以降から開殻一重項状態となるオリゴアセンの一重項-三重項のエネルギーギャップに対して高精度に実験値を再現できた。

第2部は4つの章から構成される。第4章では、大規模励起状態計算に向けて、その基盤となるDC法に基づく基底状態電子相関法の高速化について述べる。スピン・空間対称性を利用する対称適合クラスター展開(SAC)法とDC法を組み合わせることで計算コストの更なる高速化を目指した。SAC法は摂動補正によって得られるエネルギーから重要な励起配置のみを選択することで、演算量を削減することができる。しかしながら、従来のSAC法は、分子サイズが大きくなると配置選択による相関エネルギーの誤差は大きくなる傾向がある。一方で、DC法に基づくSAC法は全体ではなく部分系に対して配置選択を行うため、配置選択による誤差が非常に小さい結果となった。DC-SAC法を用いることで、ポリエンの共役鎖が交互二重結合から均一結合へと変化するときの再配置エネルギーを高速に見積ることに成功した。

第5章では、前章で開発したDC-SAC法を励起状態計算に拡張した結果について述べる。DC法に基づく励起状態計算法では、励起中心となる部分系を指定し、その領域で励起状態計算を行うことで計算コストを大幅に削減することができる。推定で約35億年かかる光活性タンパク質(PYP)に対する励起エネルギー計算が、DC法を用いることによって約11時間まで短縮された。さらに、モデル化計算では再現不可能であったPYPに対する励起エネルギーの大きなレッドシフトを、全タンパク質計算を行うことによって実験値を高精度に再現することができた。

前章で取り扱ったDC法に基づく励起状態計算法では、励起中心等が明確な系では非常に有効であるが、スピンや励起が伝達していくような非局所励起には適

用が困難である。第 6 章では、大規模励起状態計算の現状を打開する手立てとして周波数依存分極率から励起エネルギーを見積る方法について述べる。具体的には、周波数に対する分極率の発散点が励起エネルギーに対応するという性質を利用する。DC 法に基づく周波数依存分極率計算法を用いることで、ドナーとアクセプター置換によるプッシュプル型ポリエンに対して、励起エネルギーを高精度に再現することができた。この励起状態はドナーからアクセプターの置換基へ励起する非局所励起である。

第 7 章では周波数依存分極率から効率的に励起エネルギーを見積る方法について述べる。任意の周波数における分極率は、一電子励起の励起エネルギーと振動子強度を用いると全ての励起状態の寄与の和として表すことができる。励起エネルギー近傍では他の励起状態の寄与が無視できる程度に小さくなる性質を利用する。これにより、励起エネルギーが擬縮退しているプロモベンゼンに対しても、励起エネルギーの絞り込みと振動子強度を効率的に求めることに成功した。

第 3 部は 3 つの章から構成される。第 8 章では、並列性能を向上させるために、共通のフェルミ準位を近似的に求める方法について述べる。具体的には、電子状態よりもフェルミ準位の収束のほうの方が速いという性質を利用する。SCF 過程において収束したフェルミ準位を用いることで、電荷が大きく移動するプッシュプル型ポリエンに対して精度を損なうことなく通信コストを削減することに成功した。

第 9 章では、GPU を用いたアルゴリズムの開発について述べる。これまでの研究において、DC 法を用いることで様々な化学現象に対して大規模分子シミュレーションが可能となりつつある。一方で、数千原子を超える大規模系に対して電子状態計算を実行するためには、並列処理等による大規模演算の効率化を行う必要がある。GPU は、数万スレッドにもおよぶ大量のマルチスレッド方式によって高い演算処理が可能である。この技術は、科学技術計算の分野でも広く使われており、汎用 CPU よりも数倍から数十倍の高速化に成功している。DC 法と GPU を組み合わせることにより、実行時間の大幅な短縮に成功した。

第 10 章では、GPU を用いた DC 法に基づく電子相関法のアルゴリズム開発について述べる。電子相関計算では大量のメモリを必要とするため、GPU を用いた大規模分子への適用は困難であった。一方で、メモリ量の大幅な削減が可能な DC 法を用いることで、最大のボトルネックとなっていた GPU のメモリ量問題を解決することができた。さらに、部分系内と部分系間とそれぞれ違う階層で並列化を行う二段階並列アルゴリズムと組み合わせた。それにより、大規模 PC クラスタ等でしか実現できなかったグラフェンに対する大規模電子相関計算が数台の GPU クラスタだけで演算可能となった。

最後に、本研究で得られた結論を総括し、本論文の結論を述べる。

## 早稲田大学 博士 (理学) 学位申請 研究業績書

氏名 吉川 武司 印

(2015年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む)
論文	<p>○ “Divide-and-conquer self-consistent field calculation for open-shell systems: Implementation and application”  <i>Chem. Phys. Lett.</i>, <b>500</b> (1-3), 172-177 (2010).  Masato Kobayashi, <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Linear-scaling divide-and-conquer second-order Møller-Plesset perturbation calculation for open-shell systems: Implementation and application”  <i>Theor. Chem. Acc.</i>, <b>130</b> (2-3), 411-417 (2011).  <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Divide-and-conquer-based symmetry adapted cluster method: Synergistic effect of subsystem fragmentation and configuration selection”  <i>Int. J. Quantum Chem.</i>, <b>113</b> (3), 218-223 (2013).  <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Novel approach to excited-state calculations of large molecules based on divide-and-conquer method: application to photoactive yellow protein”  <i>J. Phys. Chem. B</i>, <b>117</b> (18), 5565-5573 (2013).  <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi, Atsuhiko Fujii, and Hiromi Nakai</p> <p>○ “Linear-scaling self-consistent field calculations based on divide-and-conquer method using resolution-of-identity approximation on graphical processing units”  <i>J. Comput. Chem.</i>, in press  <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b> and Hiromi Nakai</p> <p>“Effect of Hartree-Fock Exact Exchange on Intramolecular Magnetic Coupling Constants of Organic Diradicals”  <i>J. Chem. Phys.</i>, in press.  Daeheum Cho , Kyoung Chul Ko , Yasuhiro Iwabata , Kazufumi Wakayama , <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b> , Hiromi Nakai , Jin Yong Lee</p>

## 早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>“Linear-scaling divide-and-conquer calculations for open-shell systems” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, PHYS1291, Honolulu, USA, (December 2010). <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi and Hiromi Nakai</p> <p>“Divide-and-conquer symmetry-adapted cluster method” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, 4PP-24, Tokyo, Japan, (September 2011). <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi and Hiromi Nakai</p> <p>“Excited-state calculation of photoactive yellow protein using divide-and-conquer SAC-CI theory” XVII International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, P28, Turuku, Finland, (August 2012). <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi and Hiromi Nakai</p> <p>“Excited-state calculations based on divide-and-conquer method for large systems” 17<sup>th</sup> International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, 69, Khon Kaen, Thailand, (March 2013). <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, Masato Kobayashi, Yutaro Nonaka, and Hiromi Nakai</p> <p>“Acceleration of divide-and-conquer method on GPU” The VIIIth congress of the international society for theoretical chemical physics, II-69, Budapest, Hungary, (August 2013). <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, and Hiromi Nakai</p> <p>“Acceleration of large-scale calculation with GPGPU: hybrid of divide-and-conquer method and resolution-of-identity approximation” International Symposium on Computational Sciences: Simulations for Material and Biological Systems, session I, Shanghai, China, (November 2013) <b><u>Takeshi Yoshikawa</u></b>, and Hiromi Nakai</p> <p>『大規模開殻系計算のための分割統治(DC)非制限 Hartree-Fock 法の開発』 日本化学会第3回関東支部大会、P1-003、東京、2009年9月 <b><u>吉川武司</u></b>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『分割統治(DC)法を用いた大規模開殻系計算』 <b><u>吉川武司</u></b>、小林正人、中井浩巳 第3回分子科学討論会、2P104、愛知、2009年9月</p> <p>『非制限軌道法を用いた分割統治(DC)開殻系計算』 日本コンピュータ化学会 2010年春季年会、1008、東京、2010年5月 <b><u>吉川武司</u></b>、小林正人、中井浩巳</p>

## 早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>『分割統治(DC)法に基づく大規模開殻系電子相関計算:DC-UMP2』 第13回理論化学討論会、2P43、北海道、2010年5月 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『DC-UHF、DC-UMP2法のGAMESSへの実装とアセスメント』 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳 スーパーコンピューターワークショップ2011、P14、愛知、2011年1月</p> <p>『DC-SAC法～大規模励起状態理論の構築に向けて～』 日本コンピュータ化学会2011年春季年会、3P07、東京、2011年5月 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『DC-SAC-CI法～大規模励起状態理論の構築～』 日本コンピュータ化学会2012年春季年会、1P10、東京、2012年5月 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『DC-SAC-CI法による光活性タンパクの励起状態計算』 第15回理論化学討論会、1P09、宮城、2012年5月 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『分割統治法に基づく大規模励起状態計算法の確立：DC-SAC-CI法』 第6回分子科学会シンポジウム、P005、東京、2012年6月 <u>吉川武司</u>、小林正人、中井浩巳</p> <p>『統一的なフェルミ準位を用いない分割統治型量子化学計算法の開発』 第6回分子科学討論会、4P-121、東京、2012年9月 <u>吉川武司</u>、中井浩巳</p> <p>『CUDA/OpenACCを用いたGPUによる分割統治法の高速化』 日本コンピュータ化学会2013年春季年会、1P14、東京、2013年5月 <u>吉川武司</u>、中井浩巳</p> <p>『GPUを用いた分割統治型電子状態計算の高速化』 第7回分子科学討論会、4E01、東京、2013年9月 <u>吉川武司</u>、中井浩巳</p> <p style="text-align: right;">他6件</p>