

原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 I.
反対称化の高速アルゴリズム

(量化研*, JST-CREST**) ○中嶋 浩之**, 中辻 博**

1. 緒言: 我々は、原子・分子系のシュレーディンガー方程式を非常に精密に解く方法として Free Complement (FC) 法を提案し[1]、少数電子原子・分子系では非常に良い結果を得てきた[2]。さらに、一般の原子・分子系に対しては、複雑な積分計算を一切行う必要のない Local Schrödinger Equation (LSE) 法を用いることで原理上の困難さは解決された[3]。

しかし、より多電子系への適用の際は、電子の Distinguishability から来る電子座標の反対称化の問題がある。反対称化は $O(N!)$ (N は電子数) の置換操作を必要とするが、よく知られているように Slater 行列式を使うことで $O(N^3)$ まで減じることができる。しかし、波動関数が露わに相関関数を含む場合は直接 Slater 行列式を使うことができない。(Slater 行列式) × (Jastrow 関数) という試行関数を用いる変分モンテカルロ法では、相関関数を含む Jastrow 部分を完全対称化することでこの問題を解決しているが、物理的には電子反発は軌道間ごとに異なる寄与をするためこの記述は正しくなく、事実、Exact 解からはまだ遠い結果しか得られない[4]。FC 法で生成される波動関数は、FC 法のオーダーの増加と共に部分相関関数を含む。部分相関関数は軌道間ごとの異なる電子反発の寄与をうまく表現できるため波動関数はより自然な形をしているが、部分相関関数を含む波動関数の反対称化は容易ではなく複雑である。本研究ではこのような複雑な部分相関関数を含む FC 波動関数に対する効率の良い反対称化アルゴリズムとプログラムを開発する。

2. 手法: 我々の問題は以下のように相関部分の関数: $e^{(r)}$ (r 個の電子が相関) と非相関部分の関数: $d^{(N-r)}$ からなる Complement function (cf) を反対称化したい。

$$A[\phi(1, 2, \dots, N)] = A[e^{(r)}(1, 2, \dots, r) \cdot d^{(N-r)}(r+1, r+2, \dots, N)], \quad (1)$$

ここで、 A は反対称化オペレータである。最も簡単なアイディアは相関電子の反対称化は露わに行い、残りの非相関部分は行列式を用いるやり方である。これは $O(N^{r+3})$ の計算オーダーを必要とする。しかし、経験的に良い精度が得られる FC 法の Order 4 では最高次で 8 電子が相関し、 $O(N^{11})$ の計算オーダーである。これは現実的に N の大きな系に適用できるレベルではない。

本研究では、相関関数の相関ダイアグラムを導入することで、どのように電子が相関しているかを最初に解析し、2 電子相関項が行列式の中に取り込まれた Generalized Slater 行列式を導入することで、最小の計算オーダーに減じることのできる方法を開発した。例えば、6 電子系で $e^{(r)}(1, 2, \dots, r) = f_{12}(1, 2)f_{13}(1, 3)$, $d^{(N-r)}(r+1, r+2, \dots, N) = \prod_{i=1}^6 o_i(i)$ (ここで、 o_i と f_{ij} はそれぞれ 1 電子関数及び 2 電子関数) のときの反対称化は、

$$A\phi = \frac{(N-1)!}{N!} \left[\begin{array}{c} (+1) \cdot o_1(1) \\ (-1) \cdot o_1(3) \\ (-1) \cdot o_1(5) \\ (-1) \cdot o_1(6) \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(1', 2) o_2(2) & f_{12}(1', 3) o_2(3) & f_{12}(1', 4) o_2(4) & f_{12}(1', 5) o_2(5) & f_{12}(1', 6) o_2(6) \\ f_{13}(1', 2) o_3(2) & f_{13}(1', 3) o_3(3) & f_{13}(1', 4) o_3(4) & f_{13}(1', 5) o_3(5) & f_{13}(1', 6) o_3(6) \\ o_4(2) & o_4(3) & o_4(4) & o_4(5) & o_4(6) \\ o_5(2) & o_5(3) & o_5(4) & o_5(5) & o_5(6) \\ o_6(2) & o_6(3) & o_6(4) & o_6(5) & o_6(6) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(3', 2) o_2(2) & f_{12}(3', 1) o_2(1) & f_{12}(3', 4) o_2(4) & f_{12}(3', 5) o_2(5) & f_{12}(3', 6) o_2(6) \\ f_{13}(3', 2) o_3(2) & f_{13}(3', 1) o_3(1) & f_{13}(3', 4) o_3(4) & f_{13}(3', 5) o_3(5) & f_{13}(3', 6) o_3(6) \\ o_4(2) & o_4(1) & o_4(4) & o_4(5) & o_4(6) \\ o_5(2) & o_5(1) & o_5(4) & o_5(5) & o_5(6) \\ o_6(2) & o_6(1) & o_6(4) & o_6(5) & o_6(6) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(5', 2) o_2(2) & f_{12}(5', 3) o_2(3) & f_{12}(5', 4) o_2(4) & f_{12}(5', 5) o_2(1) & f_{12}(5', 6) o_2(6) \\ f_{13}(5', 2) o_3(2) & f_{13}(5', 3) o_3(3) & f_{13}(5', 4) o_3(4) & f_{13}(5', 5) o_3(1) & f_{13}(5', 6) o_3(6) \\ o_4(2) & o_4(3) & o_4(4) & o_4(1) & o_4(6) \\ o_5(2) & o_5(3) & o_5(4) & o_5(1) & o_5(6) \\ o_6(2) & o_6(3) & o_6(4) & o_6(1) & o_6(6) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(6', 2) o_2(2) & f_{12}(6', 3) o_2(3) & f_{12}(6', 4) o_2(4) & f_{12}(6', 5) o_2(5) & f_{12}(6', 1) o_2(1) \\ f_{13}(6', 2) o_3(2) & f_{13}(6', 3) o_3(3) & f_{13}(6', 4) o_3(4) & f_{13}(6', 5) o_3(5) & f_{13}(6', 1) o_3(1) \\ o_4(2) & o_4(3) & o_4(4) & o_4(5) & o_4(1) \\ o_5(2) & o_5(3) & o_5(4) & o_5(5) & o_5(1) \\ o_6(2) & o_6(3) & o_6(4) & o_6(5) & o_6(1) \end{array} \right| \end{array} \right] + (-1) \cdot o_1(2) \left[\begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(2', 1) o_2(1) & f_{12}(2', 3) o_2(3) & f_{12}(2', 4) o_2(4) & f_{12}(2', 5) o_2(5) & f_{12}(2', 6) o_2(6) \\ f_{13}(2', 1) o_3(1) & f_{13}(2', 3) o_3(3) & f_{13}(2', 4) o_3(4) & f_{13}(2', 5) o_3(5) & f_{13}(2', 6) o_3(6) \\ o_4(1) & o_4(3) & o_4(4) & o_4(5) & o_4(6) \\ o_5(1) & o_5(3) & o_5(4) & o_5(5) & o_5(6) \\ o_6(1) & o_6(3) & o_6(4) & o_6(5) & o_6(6) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(4', 2) o_2(2) & f_{12}(4', 3) o_2(3) & f_{12}(4', 1) o_2(1) & f_{12}(4', 5) o_2(5) & f_{12}(4', 6) o_2(6) \\ f_{13}(4', 2) o_3(2) & f_{13}(4', 3) o_3(3) & f_{13}(4', 1) o_3(1) & f_{13}(4', 5) o_3(5) & f_{13}(4', 6) o_3(6) \\ o_4(2) & o_4(3) & o_4(1) & o_4(5) & o_4(6) \\ o_5(2) & o_5(3) & o_5(1) & o_5(5) & o_5(6) \\ o_6(2) & o_6(3) & o_6(1) & o_6(5) & o_6(6) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{ccccc} f_{12}(6', 2) o_2(2) & f_{12}(6', 3) o_2(3) & f_{12}(6', 4) o_2(4) & f_{12}(6', 5) o_2(5) & f_{12}(6', 1) o_2(1) \\ f_{13}(6', 2) o_3(2) & f_{13}(6', 3) o_3(3) & f_{13}(6', 4) o_3(4) & f_{13}(6', 5) o_3(5) & f_{13}(6', 1) o_3(1) \\ o_4(2) & o_4(3) & o_4(4) & o_4(5) & o_4(1) \\ o_5(2) & o_5(3) & o_5(4) & o_5(5) & o_5(1) \\ o_6(2) & o_6(3) & o_6(4) & o_6(5) & o_6(1) \end{array} \right| \end{array} \right], \quad (2)$$

のように表わされる。この場合は 3 電子が相関しているにも関わらず $O(N^4)$ で済む。さらに(2)式をよく見ると、互いの行列式同士はたかだか数行(あるいは数列)しか違ってないため、行列式の Laplace 展開を用いた Determinant update 法を使うことができる。結果として、さらに 1 オーダー速くなり、 $O(N^3)$ の計算オーダー

Table I. FC 波動関数の反対称化計算オーダー

FC order	最高次のケース	Operation count
0	No correlation	$O(N^3)$
1	2 electrons correlated	$O(N^3)$
2	4 electrons correlated	$O(N^4)$
3	6 electrons correlated	$O(N^5)$
4	8 electrons correlated	$O(N^6)$

で済む。Table I に、FC 法のオーダーに対する本研究のアルゴリズムの計算オーダーを示す。注目すべきところは、(N が大きいとき) 1 種のみ相関関数が含まれる場合は相関関数が何も含まれない場合と同じ $O(N^3)$ の計算オーダーで済むことである。最高次の 8 電子が相関項に含まれる場合でもこの反対称化部位は $O(N^6)$ の計算で済む。Table II では、もし $N!$ の置換操作を行った場合と今回の方法での、FC 法の Order 1 と 2 で現れる最も計算オーダーの大きい cf の反対称化にかかる計算時間を比較したものを示している。Conventional なやり方での多電子系の計算は現実的に不可能な計算時間を要するが、本方法の導入により著しく計算が加速できていることが分かる。このように、本研究により FC LSE 法が多電子原子・分子系の実用計算が十分に可能になった。

Table II. FC 波動関数の反対称化の Timing テスト(単位: s) (in Maple)

N (電子数)	FC order 1		FC order 2	
	$N!$ の置換操作	Present: $O(N^3)$	$N!$ の置換操作	Present: $O(N^4)$
10	411.6	0.031	438.4	1.016
11	4914.5	0.046	5173.3	1.376
12	62863.2	0.062	66101.1	1.719
15	$(1.7 \times 10^{10})^*$	0.093	$(1.8 \times 10^{10})^*$	3.189
20	$(3.2 \times 10^{16})^*$	0.171	$(3.4 \times 10^{16})^*$	7.703
40	$(1.1 \times 10^{46})^*$	1.173	$(1.1 \times 10^{46})^*$	80.845

*見積もり値

3. 結論: 本研究では、複雑な部分相関関数に対してでも効率の良い反対称化の高速アルゴリズムを提案し、そのプログラミングも完了した。LSE 法は Sampling 法を基礎とするため、Generalized Slater 行列式の各要素は単なる数字であるため、VB 型の波動関数の利用で生じる $N!$ の計算オーダーの問題もなく計算できることが分かっている。実際の原子・分子系への適用計算については、続く講演(1E10, 1E11)で「From Atoms to Molecule」や「Local Sampling 法」などの新しいアイデアと結合した結果として発表される。

また、FC 法が基礎とする Iterative Complement (IC) 法や Piecewise Complement (PC) 法では、全対称のハミルトニアンや g 関数の形状を維持しているため、その特性を生かしたより高速な計算が可能であると考えられる。これらのアルゴリズムについては当日発表する。

References: [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). [2] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **127**, 224104 (2007). Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062502 (2005). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., and P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1994).