

2P103 高精度量子化学計算における精度制御型 2 次収束法

(北教大鋤路) 小原 繁

1 【序】

近年のコンピュータの発達に伴ない分子軌道計算が大型分子系へ適用できるようになってきて、比較的小型の酵素について分子軌道計算が行われ報告される様になってきた。生体関連分子系や酵素では、一つ一つは小さく弱い相互作用が多数集まって分子系総体の形状や反応性を決定している。このような系の量子化学研究では微細な相互作用も正しく取り扱う量子化学計算に基づいて進めていく必要があり、4 倍精度以上の実数計算精度を用いた高精度量子化学計算はこのような要求に応えることのできる方法の一つである。この方法において最適分子軌道を高い精度で求めるには、従来よりも厳しい収束判定基準を用いる必要があり、また、収束方法も効率良い方法を用いる必要がある。計算精度を勘案しながら最適分子軌道をより効率良く求める 2 次収束法について報告する。

2 【最適軌道の決定方程式】

$2m$ 電子系の電子波動関数 Ψ を構成している分子軌道の空間部分 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ をエネルギー期待値 E

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2m} h_i + \sum_{i>j}^{2m} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1)$$

が最低になるように決定する (ただし、 $\{\phi_i\}$ は規格直交関数系)。もし ϕ_i を予め用意した規格直交関数系 $\{\phi_{0i}\}$ の線形結合

$$\phi_i = \sum_p \phi_{0p} U_{pi} \Rightarrow \phi = \phi_0 U \quad (2)$$

で表現するならば、係数 U_{pi} の決定で ϕ_i が決まる。この U はユニタリー行列になるが、次の様にも表現できる:

$$U = \exp G \equiv 1 + G + \frac{G^2}{2} + \dots + \frac{G^n}{n!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G^n}{n!} \quad (3)$$

U のユニタリー性のため G に次の制限が付く:

$$G^\dagger = -G, \quad \text{or} \quad G^T = -G. \quad (G \text{ が実のとき}) \quad (4)$$

既知の (初期) 分子軌道 ϕ_0 から未知の収束分子軌道 ϕ を求める (以後、簡単のため G は実とする)

$$\phi_0 \equiv (\phi_{01} \phi_{02} \dots \phi_{0n}), \quad \phi \equiv (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n). \quad (5)$$

これらの分子軌道はいずれも規格直交関数系なので両者をつなぐ G が存在する

$$\phi = \phi_0 \exp G \quad (\text{ただし } G^T = -G). \quad (6)$$

一方、求めたい収束分子軌道 ϕ は、 ϕ を $\phi + \Delta\phi$ に変化させたときにエネルギー期待値の一次の変化が恒等的に零になるような ϕ である。言い替えると、

ϕ_0 と G を用いたエネルギー期待値の表式 $E(G; \phi_0)$ において、 G を $G + \Delta$ に置き換え Δ でベキ展開をしたとき、 Δ に関する一次項が Δ に依らずに恒等的に零になるように G を決定する。

数式で表現すると、 $E(G; \phi_0)$ のベキ展開

$$E(G + \Delta; \phi_0) = E^{(0)}(G; \phi_0) + E^{(1)}(G; \phi_0)\Delta + E^{(2)}(G; \phi_0) : \Delta : \Delta + \dots \quad (7)$$

の一次項の係数行列 $E^{(1)}$ が零になる

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = 0 \quad (8)$$

G を決定することであり、この (8) 式が G の決定方程式になる。この方程式を解いて得られた G を (6) 式右辺に代入して ϕ を求めると目的の収束分子軌道を得たことになる。

通常、「最適分子軌道を繰り返し法で求める」と言われる。しかし、(8) 式を解いて G が得られるならば繰り返し計算をする必要がない。ただ、(8) 式を直接解いて G を求める方法がない。このため次節に記すように繰り返し法を用いることになる。注意してほしいことは、実際上の手法として繰り返し法を用いるのであって原理的に繰り返し法になってしまう訳ではないことである。

また、 G の決定方程式が Ψ や E のあらわな表式に依存していないことに注意してほしい。(8) 式は分子軌道を最適化する総ての計算法に使用できる基本式になっている。

3 【決定方程式の解法】

G の決定方程式を実際に解くには、まず、この方程式の左辺を G に関してベキ展開する

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)G + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G : G + \dots = 0. \quad (9)$$

ϕ_0 が収束分子軌道に近い場合には、 \mathbf{G} の二次以上の項を無視することができ、(9) 式は次の線形方程式に変形できる

$$\boxed{\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{0}; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)\mathbf{G} = \mathbf{0}}. \quad (10)$$

この方程式を解いて得られた \mathbf{G} を (6) 式に代入して得た分子軌道 $\phi_0 \exp \mathbf{G}$ を新たな ϕ_0 として

$$\boxed{\phi_0 \leftarrow \phi_0 \exp \mathbf{G}} \quad (11)$$

(8) 式や (9) 式が成立するまで、あるいは、

$$\boxed{\mathbf{G} = \mathbf{0}} \quad (12)$$

になるまで繰り返す。

4 【オーダー解析】

ある分子軌道 ϕ_0 を用いて (10) 式を解き、得られた行列 \mathbf{G}_0 により新たに得た分子軌道を ϕ_1 とする

$$\phi_1 \equiv \phi_0 \exp \mathbf{G}_0. \quad (13)$$

この ϕ_1 を使うと収束分子軌道 ϕ が次式で表現されるとする

$$\phi = \phi_1 \exp \mathbf{G}_1. \quad (14)$$

エネルギー期待値 $E(\mathbf{G}_1; \phi_1)$ の一次項 $\mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{G}_1; \phi_1)$ の \mathbf{G}_1 に関するべき展開は

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{G}_1; \phi_1) &= \left\{ \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{0}; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)\mathbf{G}_0 \right. \\ &+ \left. \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : \mathbf{G}_0 : \mathbf{G}_0 + \dots \right\} \\ &+ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1)\mathbf{G}_1 + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

になるが、 \mathbf{G}_0 は線形方程式を満足しているので {} 内の初めの二項が零になり、 \mathbf{G}_1 を求める方程式は

$$\left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : \mathbf{G}_0 : \mathbf{G}_0 + \dots \right\} + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1)\mathbf{G}_1 = \mathbf{0} \quad (16)$$

になって \mathbf{G}_1 は

$$\mathbf{G}_1 = -\left\{ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) \right\}^{-1} \left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : \mathbf{G}_0 : \mathbf{G}_0 + \dots \right\} \quad (17)$$

になる。これは、 \mathbf{G}_0 に関する二次収束性を意味する。

5 【線形方程式の解法】

線形方程式 (10) 式の中の正方行列 $\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)$ を対角要素で構成された対角行列 $\mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0)$ と残差行列 $\mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0)$ に分解し、

$$\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) = \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) + \mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0) \quad (18)$$

行列 \mathbf{P} と \mathbf{Q} を次式のように定義すると

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &\equiv -\left\{ \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) \right\}^{-1} \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{0}; \phi_0), \\ \mathbf{Q} &\equiv -\left\{ \mathcal{E}_d^{(1)}(\phi_0) \right\}^{-1} \mathcal{E}_r^{(1)}(\phi_0) \end{aligned} \quad (19)$$

線形方程式は次式に変形できる

$$\mathbf{G} = \mathbf{P} + \mathbf{Q}\mathbf{G} = \mathbf{P} + \mathbf{Q}\mathbf{P} + \mathbf{Q}^2\mathbf{G} = \sum_{i=0}^n \mathbf{Q}^i \mathbf{P} + \mathbf{Q}^{n+1} \mathbf{G}. \quad (20)$$

$\|\mathbf{Q}\| < 1$ あるいは $\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)$ が diagonal-dominant ならば上式最終項が n の増加とともに零に近づくことを期待できるが、この方法で \mathbf{G} を求めるのは収束が遅い。 $\mathbf{Q}^i \mathbf{P}$ を基底にして \mathbf{G} を展開し展開係数を求める方法が実際的である。

$$\mathbf{G} = \sum_{i=0}^l g_i (\mathbf{Q}^i \mathbf{P})_{\perp}. \quad (21)$$

下付添字 \perp は i の増加順に Schmidt 直交化してあることを表わす。 g_i を決める線形方程式は次式になる。

$$\begin{aligned} (\mathbf{Q}^j \mathbf{P})_{\perp}^T \mathbf{E}^{(1)}(\mathbf{0}; \phi_0) + \sum_{i=0}^n (\mathbf{Q}^i \mathbf{P})_{\perp}^T \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) (\mathbf{Q}^i \mathbf{P})_{\perp} g_i &= 0. \\ (j = 0, 1, \dots, l) \end{aligned} \quad (22)$$

実際の計算では、基底関数の数を 1 から順に増しながら \mathbf{G} の収束状況を確認していく。直前の \mathbf{G} からの変化が後に記す閾値 σ 以下になったら \mathbf{G} が得られたものとする。

$$\|\mathbf{G}_k - \mathbf{G}_{k-1}\| \leq \sigma \Rightarrow \mathbf{G}_k = \text{線形方程式の解} \quad (23)$$

6 【精度制御型 2 次収束法】

線形方程式 (10) 式を解くのは労力を要するので必要最小限の精度で解くことが望ましい。言い換えると、可能な限り大きな σ 値で \mathbf{G}_k を求めることが望ましい。

(23) 式に示したように、「線形方程式の解」 \mathbf{G}_k は真の解 \mathbf{G}_0 とわずかに異なるだけなので

$$\mathbf{G}_k - \mathbf{G}_0 = \sigma, \quad \|\sigma\| = \sigma \ll \|\mathbf{G}_k\|. \quad (24)$$

また、オーダー解析 (16) 式に σ を含む項が残こり、(17) 式の \mathbf{G}_1 は \mathbf{G}_k を使うと次式になる

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_1 &= -\left\{ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) \right\}^{-1} \\ &\times \left\{ -\mathcal{E}^{(1)}(\phi_0)\sigma + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : (\mathbf{G}_k - \sigma) : (\mathbf{G}_k - \sigma) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

$\|\mathbf{G}_k - \sigma\| \approx \|\mathbf{G}_k\|$ なので、 $\|\mathbf{G}_k\|^2$ と σ の両者に \mathbf{G} の収束速度が左右されることが判かる。これに、計算開始時に設定する収束分子軌道の要求精度 ϵ を加えると、 σ がパラメータ間で保持すべき関係は次のようになる。

$$\boxed{\begin{aligned} &\|\mathbf{G}_k\|^2 \text{ と } \epsilon \text{ の内大きな方よりも } \sigma \text{ の値が小さく} \\ &\text{なるまでは線形方程式 (22) 式を繰り返し解く。} \\ &\text{つまり、} \\ &\sigma \geq \max(\|\mathbf{G}_k\|^2, \epsilon) \text{ の場合は (22) 式を解く。} \end{aligned}}$$

繰り返し計算の初期段階では $\|\mathbf{G}_k\|^2$ が ϵ よりも大きな値になり、 σ が不必要に小さな値になることを防ぎ、終段階では ϵ が $\|\mathbf{G}_k\|^2$ よりも大きな値になって σ が不必要に小さな値になることを防ぐ。このように必要最小限の精度を保持しつつ 2 次収束を実現できる。