

並列対角化による密度行列の解法

(名大院 情報科学 名大院 エコトピア科学研究所) ○川松裕史 安田耕二

【序】

大規模なHartree-Fock法や密度汎関数法では、Fock行列の対角化の計算コストが問題になる。なぜなら対角化の計算コスト $O(N^3)$ は、二電子積分を $O(N)$ 法や並列化で高速化後に残る最大コストだからである。標準的な対角化では並列計算や疎性を生かした解法が難しいため、分割統治法、フラグメント分子軌道(FMO)法、エロンゲーション法のように、分子の特殊性に注目した解法が発展した。また大きな系の密度行列が疎性を持つことを利用し、McWeeny変換で排他原理を課しつつ、密度行列を直接計算する方法も使われている。今回我々は、Fock行列対角化を疎な線型計画問題と定式化することで、疎性を生かした並列対角化法を開発したので報告する。その主な特徴は①密度行列よりもより疎であるFock行列の疎性を利用する事、②反交換関係の一部の非対角項を無視する近似しか使わないため、近似の由来が明白な事である。

【方法】

電子密度行列 $p_{ij} = \langle \Psi | a_i^+ a_j | \Psi \rangle$ と空孔密度行列 $q_{ij} = \langle \Psi | a_j a_i^+ | \Psi \rangle$ は、非負行列で $p_{ij} + q_{ij} = \delta_{ij}$ の反交換関係を満たす。AO基底でもこれら行列 P, Q は非負で、 $P+Q=S^{-1}$ の関係を満たす (S はAO重なり積分)。そこでこれらの条件下で、エネルギー期待値 $E = \text{Tr}(FP)$ を最小化しよう。普通 F は P より疎であるので、期待値 E を求めるには F の非ゼロ位置の P 要素しか必要ない。図1の例では、 P の反対角要素は E に寄与しない。疎性をできるだけ使い、計算する P 要素の数を最小にしよう。期待値 E に含まれていない P 要素は、非負性や反交換関係を保障する役目があるので、単純に無視はできない。

まず非負性を考えると、 P の非負性はその部分行列の非負性と等価な事が知られている。図1の例では、赤と青で示した2行列が非負の場合、*で示した要素を適切に選ばば P を非負にできる。このように我々は、 P や Q の非ゼロ要素が幾つか未知であっても、その非負性を保障できる。次に反交換関係 $P+Q=S^{-1}$ だが、我々はこの一部 (図1では(1,4)要素) を課さない事にする。これ以外に近似はしない。

次に最小化問題を複数に分割する。図1の例では p_{22} と p_{33} 要素のコピーを作り、2個の 3×3 問題に分割する (図2)。コピーした要素は未定乗数 Z を使い、同じ値になるよう ($p_{22} = p'_{22}$) 強制する。全電子数も同様に、化学ポテンシャル μ を使い調整する。図2の F の緑部分が、図1の F 要素の $1/2$ になる事に注意されたい。

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha/2 & \\ \beta & & \alpha/2 & \beta \\ & & \alpha/2 & \beta \\ & & & \alpha/2 & \beta \\ & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & & & \\ p_{12} & p_{22} & * & & & \\ p_{13} & * & p_{33} & & & \\ & & & p'_{22} & * & p_{24} \\ & & & * & p'_{33} & p_{34} \\ & & & p_{24} & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}$$

最小化 $\text{Tr}(FP)$
 条件 $P+Q=S^{-1}, P \geq 0, Q \geq 0$
 $\text{Tr}(SP) = N$
 $p_{22} = p'_{22}, p_{33} = p'_{33}, \dots$

図2：分割した最小化問題。図1の P の赤と青を並べた。*は E 期待値に不要な要素

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ & \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & * \\ p_{12} & p_{22} & * & p_{24} \\ p_{13} & * & p_{33} & p_{34} \\ * & p_{24} & p_{34} & p_{44} \end{pmatrix}$$

図1：Fock行列と密度行列の疎性

ところで密度行列は対角化でも、線形計画法でも求めることができる。疎性が無い場合対角化の方が効率が良い。そこで我々は、疎で大きなFock行列を、密で部分的に重なる小さな行列 F_i に分けた後、各小問題を並列に対角化で解く事にする。 F_i と普通のFock行列の違いは、①重なる部分の要素が1/2であり、② P のコピー要素を同じに強制するため、未定乗数 Z を加える点が異なる。

未定乗数 μ, Z は、線形応答を使い反復法で決めた(式(1))。ある Z で密度行列を計算すると、重なる部分の値は普通違う。線型応答でこの誤差を消す $d\mu, dZ$ を求め、それを μ, Z への補正とした。

$$\begin{pmatrix} A \\ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dZ \\ d\mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p-p' \\ dN \end{pmatrix} \quad A_{l_1 k_1}^{l_2 k_2} = \sum_{ij} C_{k_1}^{(i)} C_{l_1}^{(j)} \frac{n_i - n_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} C_{k_2}^{(i)} C_{l_2}^{(j)} \quad \text{式(1)}$$

この際の問題は、密度行列が冪等の時、線型応答方程式が悪条件で解けない事である。そこで有限温度 T を導入し、徐々に T を0に減少させながら未定乗数 μ, Z を求め、 T が十分小さくなれば終了した。重なる部分が多いと、線型応答行列 A は大次元になる。この行列はブロック三重対角行列なので、線型応答方程式を効率良く並列に解く事ができる。表1に計算手順をまとめた。

表1：計算手順のまとめ。

1. F, S を分割。未定乗数 μ, Z を初期化
2. $(F + \mu S + Z)C = SC\epsilon$ を解き、 P を求める
3. P から $dZ, d\mu$ を計算
4. $dZ, d\mu$ が小さければ T を減らす

【結果】

アリルカチオンのHuckelモデルではこの方法を手計算で解くことができ、正確な解と一致した。したがって非ゼロ P 要素の一部を計算しなくても、この方法が厳密解を与える場合がある事が分かった。次に水分子を3Åずつ離れた三量体を、水2分子からなる2ブロックに分けて計算した。実験構造とSTO-3G基底関数を用いた。エネルギー誤差は 0.121×10^{-3} a.u.であった。

またこの方法で、幾つかの炭化水素を解いてみた。 σ -結合を切断して分子を断片に分ける必要があるが、FMO法と同様に、炭素のAOを sp^3 混成軌道に変換し断片に分けた。エネルギーが 10^{-5} a.u.未満に収束するまで T を減少させた。表2にn-ヘキサン(C_6H_{14})を2断片に分けて解いた時の、重なりのおおきさとエネルギー誤差の関係を示す。

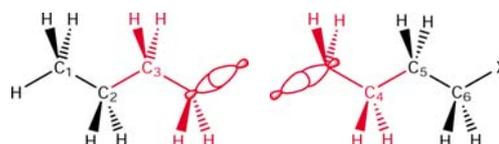


図3：n-ヘキサン(C_6H_{14})を赤で示す重なり($C_2H_4, 16AO$)を持つ2断片に分割した例。

この表から重なりを大きくするとエネルギー誤差は減少することが分かる。他方未定乗数の数が多くなり計算コストは増える。同じ骨格を持ち置換基のみが違う分子では相対エネルギー誤差はさらに減少した。より大きな分子を持つ複数の断片に分割して解くこともできる。これらの結果は当日報告する。

表2： C_6H_{14} 分子を2断片に分けて解いた際の、重なりのおおきさとエネルギー誤差の関係(単位： 10^{-3} a.u., 実験構造、STO-3G基底使用)

重なり部分(AO数)	$CH_2(9)$	$C_2H_4(12)$	$C_2H_4(16)$	$C_3H_6(23)$	$C_4H_8(30)$
$\Delta E = E_{\text{exact}} - E$	20.0	14.9	2.95	0.39	0.037