

4E07

FATM-*i*Exg 法によるシュレーディンガー解の計算: 炭化水素系有機化合物への応用

(量子化学研究協会研究所, JST-CREST) 中嶋 浩之, 中辻 博

Solving the Schrödinger equation with the FATM-*i*Exg method: Application to hydrocarbons

(Quantum Chemistry Research Institute (QCRI), JST-CREST) Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji

1. FATM-*i*Exg 法

Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、原子・分子の精密なシュレーディンガー解を求める方法として提案され、これまでに様々な系に適用された[1,2]。系を定義するハミルトニアンが、正確な波動関数の関数空間: 完員関数(Complement function)を自動的に生成し、その未知係数は、積分計算を要する変分法や積分フリーな Local Schrödinger Equation (LSE) 法により決定される。また、「化学式」に代表される「Locality」と「Transferability」を利用し、分子の波動関数の効率的な記述を可能にする From Atom to Molecule (FATM) 法と、電子の反対称化法の新しい理論である Increasing Exchange (*i*Exg) 法が提案された。FATM 法では、原子核近傍の記述に原子の精密波動関数を再構成して使うことで、結合領域の波動関数は低オーダーで済ませられる。*i*Exg 法では、反対称化演算全体を原子内の電子の反対称化と原子間のそれに分け、後者は原子間距離が増すほど指数関数的に減衰するという原理を利用する。そのため、理論上大きな分子系で自然な Order-N 理論を実現することができる。これらの理論の詳細は、先の講演: 4E06 (中辻, 中嶋)にて述べられる。

我々は、まず有機化合物のシュレーディンガー解の計算技術の確立を目標とし、本稿では主に炭化水素系有機化合物に適用し、理論の検証と安定な計算手法の開発を行った。これらの分子は炭素と水素のみから成るため、まず、炭素原子の精密な計算と(水素原子は自明)、C-H 結合、C-C 結合の正確で効率的な記述法を確立することが大切で、これによりあらゆる炭化水素系有機化合物の計算が可能となる。そのため、原子の精密な計算、LSE 法での安定な計算法(サンプリング点の取り方と収束法)、結合領域の効率的な記述、を系統的に詳細に検討した。

2. 原子の計算: LSE 法での安定な計算法(サンプリング点と収束法)

積分フリーな LSE 法は原理上どのような原子・分子にも適用することができる。しかし、サンプリング点依存性や数値的不安定性を軽減する工夫が必要である。特に原子の計算では、サンプリング点が互いに近距離であり、サンプリング点の取り方に注意が要る。また、波動関数の記述が不十分な領域のローカルエネルギーは大きく振動する。このようなサンプリング点依存性を軽減するため、H-square error を指標に記述の悪い点を取り除く収束法が提案された。表 1 に炭素原子($n=2$, $M_n=368$)の計算結果を示す。収束法を適用したところ、全 300 万のサンプリング点のうち 951 点の H-square error を悪くする点を取り除かれた。その結果、 $n=2$ であっても絶

表 1. C 原子($n=2$, $M_n=368$)の計算

繰り返し し	サンプリ ング点	Energy (a.u.)	ΔE (a.u.)	H-square error
0	3000000	-37.836 34	8.65×10^{-3}	4.49×10^{-1}
1	2999502	-37.842 73	2.26×10^{-3}	3.65×10^{-1}
2	2999112	-37.845 72	-7.20×10^{-4}	3.57×10^{-1}
3	2999063	-37.845 17	-1.75×10^{-4}	3.57×10^{-1}
4	2999049	-37.845 23	-2.34×10^{-4}	3.57×10^{-1}
Exact		-37.845		

対エネルギーとして 0.1 mH の誤差のオーダーまで正しい解を得ることができた。大きな分子の計算のために、コンパクトでかつ精度の良い原子の精密波動関数を得ることができた。

3. 結合領域の記述

表 2. FATM-*i*Exg 法による CH 分子の計算

	M_n	Energy (a.u.)	ΔE (kcal/mol)	H-square error	
2 で得た原子の精密波動関数を用い、FATM 法に基づき分子の波動関数を構築する。炭化水素系有機化合物では、C-H 結合と C-C	C 原子: $n=2$, 原子間: $n=1$	426	-38.407 37	44.9	4.71×10^{-1}
	C 原子: $n=3$, 原子間: $n=1$	2750	-38.447 37	19.8	2.00×10^{-1}
	C 原子: $n=3$, 原子間: $n=1$ + 分極	2902	-38.457 22	13.7	2.01×10^{-1}
	C 原子: $n=2$, 原子間: $n=1$ + 分極 + イオン	1503	-38.476 09	1.83	4.06×10^{-1}
	C 原子: $n=3$, 原子間: $n=1$ + 分極 + イオン	3790	-38.475 42	2.24	1.80×10^{-1}
	Exact		-38.479		

結合がすべてであり、これらの効率的な記述を探索した。表 2 に、FATM-*i*Exg 法による CH 分子の計算結果を示す。炭素原子の波動関数、原子間の関数、分極関数、イオン配置をテストした。低オーダーの原子間の関数のみでは結合領域の記述が不足しているが、分極関数と特にイオン配置が効率的な記述に大きく寄与した。比較的少ない次元でも、絶対エネルギーで 2 kcal/mol 程度の誤差の解が得られた。当日は、C-C 結合も含め、詳細を発表する。

4. *i*Exg 法による計算の加速

表 3. C_2 分子の *i*Exg 法による置換演算

FATM-*i*Exg 法は、2010 年 6 月にアイデアが提唱され、2013 年 4 月に東工大 TSUBAME グランドチャレンジ課題にて、高い並列パワーを駆使してプログラム開発と C_2 , N_2 , ベンゼン(C_6H_6) などのテスト計算を遂行した。表 3 に C_2 分子の全電子の置換演算と *i*Exg 法での置換演算を比較した(スピンから来る置換演算も考慮している)。前者は $2^6 6! = 33177600$ 個もの置換演算数を含み、我々が提唱したスレーター行列式の性質を利用する反対称化法($N^{3.5}$ の計算オーダー) [3] を利用しなければ現実的な計算は難しい。一方、*i*Exg 法では、隣り合う原子間で 3 電子程度の交換までで十分であり、その場合は電子交換の組み合わせが 897 通り、必要な置換演算は全体の僅か 0.87% で済む。ベンゼン、 C_{60} など、分子がさらに拡大するほど飛躍的な計算の加速が見込まれる。

交換する電子数	交換の演算子の数	<i>i</i> Exg 法の置換演算の数	全置換数に対する割合 (%)
0	1	384	0.0012
1	49	15744	0.047
2	353	114048	0.34
3	897	289152	0.87
4	1201	387456	1.17
5	1249	402816	1.21
6	1250	403200	1.22
全電子の置換演算		33177600	100.0

LSE 法の高い並列化効率はほぼ自明であるが[4]、TSUBAME でのベンゼンのテスト計算では超パラレルの結果が得られ、高い並列化性能が確認できた一方、単体でのチューニングの必要性が示唆された。TSUBAME での N_2 分子とベンゼン分子の計算時間から計算オーダーを推察すると $O(N^{1.4})$ が得られ、大きな系で Order-N に近づくことが期待できる。現在、プログラムの改良と効率的な計算法の開発を進めている。当日はより大きな分子系の計算結果を発表する。

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). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). 中辻 博, “最先端研究: 「シュレーディンガー精度のシミュレーションを目指して」”, *シミュレーション*, **32**, 39 (2013). [3] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013). [4] H. Nakashima, A. Ishikawa, Y. Kurokawa, and H. Nakatsuji, SC12 conference in Salt Lake City, USA (2012).