

2E14

FC-LSE 法による分子のシュレーディンガー解の計算：局所性に基づく理論展開

(量子化学研究協会研究所) 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博

Solving the Schrödinger equations by the FC-LSE method:

Theory and development based on the locality

(Quantum Chemistry Research Institute) Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji

1. 緒言

Free Complement Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、シュレーディンガー方程式の正確な解を求める一般的な方法として提案され[1-4]、その実用化プログラム「プリンシピア(Principia)」を開発中である。図 1 は、これまでに FC-LSE 法を適用した分子群を示している。最近、計算の律速部位であったパウリ原理(反対称化則)の制約を緩和する Inter Exchange (*iExg*)理論[5]の発見等、飛躍的な方法論の進展もあり、これまで小さな有機分子(図1の群I程度)が限界であった対象が、群IIの色素分子や材料・生物科学でも重要な群IIIのフェロセン・ポルフィリン・フラーレン(C₆₀)等の実用的分子もルーチンの計算の対象となってきた。本研究では、化学の本質である局所性と Transferability に基づく関数形と、その局所性に基づき反対称化則を緩和する *iExg* 理論をさらに追求し、計算の高速化と新たな展開について述べる。

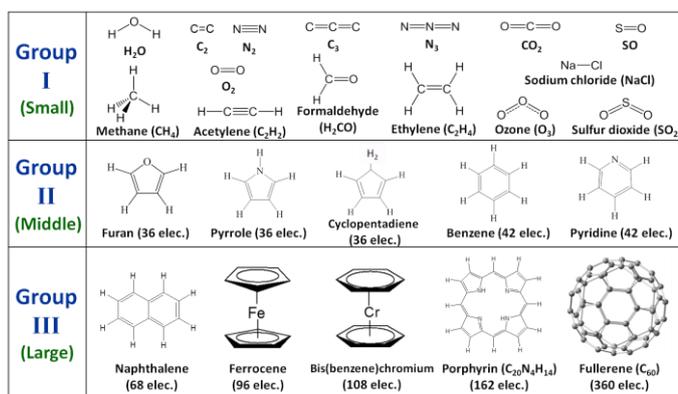


図 1. FC-LSE 法を適用した分子群

2. 局所性に基づく理論展開

FC-LSE 法では、正確な波動関数と重なりを持つ如何なる初期関数を出発関数としても、正確な解に収束することが保証される。分子の計算では、原子価結合法(VB 型)と分子軌道法(MO 型)を初期関数とする方法が考えられる。VB 型初期関数では、化学の本質に合う局所性と Transferability に基づいた展開が可能で、正確な解への収束も速い場合が多い。一方、化学結合は主に Singlet coupling により記述されるが、例えば、ベンゼンの場合そのペア数 N_s は $N_s=15$ にも及ぶ。この項をすべて展開すると、 2^{N_s} 個の項が生じてしまい、計算量が膨大になる。一方、MO 型初期関数は、基本的な閉殻構造を利用した定式化が可能で、計算が単純である。しかし、分子軌道は非局在化し分子全体に広がるため、化学の本質である局所性が損なわれる。そのため、より大きな分子系の計算に向けて、本研究では主に VB 型初期関数を用い、*iExg* 理論の計算アルゴリズムを改良し、Singlet coupling の 2^{N_s} 個の問題も同時に解決し加速する。

3. 大きな分子系に向けた、*iExg* 理論の計算アルゴリズムの加速

iExg 理論は、反対称化演算子を $A = A_A A_B \cdots [1 + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots + E^{(k)} + \cdots + E^{(K)}]$ のように、局所的な原子内の反対称化(A_A, A_B, \dots)とその原子間の電子の Exchange ($E^{(k)}$)に分け、結合を隔てた電子の交換が距離と共に指数関数的に減少し、ついには無視できる事を示した理論である[5]。そのため、大きな分子で自然な Order- N の計算が実現できる。 A_A, A_B, \dots は、行列式ベースの高速反対称化アルゴリズムである Nk 法[6]を利用することもできるが、その電子数が少なければ N-Factorial で計算する方が速い。 A, B, \dots は、原子に限定する必要はなく、局所的な空間をどのように定義することもできる。例えば、メチル基、水酸基などの原子より大きなフラグメント単位の分割も可

能であり、逆に、Singlet coupling を形成する 2 電子の関数まで分割することも可能である。後者は、論文[5]中にも示されている軌道間の 2 乗重なり行列を指標にすることで、必要な Exchange を定量的かつ自動的に見積もることができる。また、Singlet coupling の 2 電子の関数を N-Factorial で計算すれば、 2^{Ns} 個の展開を行う必要はなく、計算上の問題を解決し大きな加速が可能である。

表 1 に、iExg 理論を C_2 分子に適用した際の、必要な置換数と従来のアルゴリズムからの加速を示した。初期関数は、VB 型初期関数:

$$\psi_0 = [1s^{(A)}(1)1s^{(A)}(2)\alpha_1\beta_2] \cdot [1s^{(B)}(3)1s^{(B)}(4)\alpha_3\beta_4] \cdot [\sigma_1^{(A)}(5)\sigma_1^{(B)}(6)(\alpha_5\beta_6 - \beta_5\alpha_6)] \cdot [\sigma_2^{(A)}(7)\sigma_2^{(B)}(8)(\alpha_7\beta_8 - \beta_7\alpha_8)] \\ \cdot [p_x^{(A)}(9)p_x^{(B)}(10)(\alpha_9\beta_{10} - \beta_{10}\alpha_9)] \cdot [p_y^{(A)}(11)p_y^{(B)}(12)(\alpha_{11}\beta_{12} - \beta_{12}\alpha_{11})]$$

を用いた。従来のアルゴリズムでは、電子を各原子 C_A , C_B に Assign したが ([1,2,5,7,9,11], [3,4,6,8,10,12])、新しいアルゴリズムでは Singlet coupling は分割しないように ([1,2,5,6,7,8], [3,4,9,10,11,12]) 電子を Assign した。後者は、従来に対し 15.81 倍の加速が得られた。

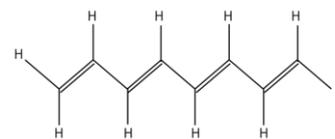
表 1. iExg 理論を C_2 分子に適用: 必要な置換数と新しいアルゴリズムでの加速

Exch ange	従来のアルゴリズム		新しいアルゴリズム		加速
	必要な置換数	Timing (s) (1 Sampling)	必要な置換数	Timing (s) (1 Sampling)	
0	480 (0.001%)	0.00907	72 (0.000217%)	0.00699	
1	24480 (0.07%)	0.151	1368 (0.00412%)	0.0190	
2	199680 (0.60%)	1.191	8496 (0.0256%)	0.0861	
3	526080 (1.59%)	3.126	20304 (0.0612%)	0.196	
4	701280 (2.11%)	4.159	27432 (0.0827%)	0.263	15.81 倍
5	725280 (2.19%)	4.297			
6	725760 (2.19%)	4.281			
NF	33177600 (=2 ⁶ ×6!×6!)		33177600 (=2 ⁶ ×6!×6!)		

表 2 は、軌道間の 2 乗重なり行列を指標に、 C_2 分子(12 電子)と *trans*-polyacetylene (C_8H_{10} , 58 電子)において、必要な交換演算子を見積りを示した。電子の Assignment は、Singlet coupling の最小単位まで分割した。詳細なアルゴリズムは省略するが、2 乗重なり行列が閾値 λ より大きい交換演算子のみ採用する。

表 2. C_2 分子(12 電子)と *trans*-polyacetylene (C_8H_{10} , 58 電子)での必要な交換演算子を見積り

Exchange	C_2 分子(12 電子)			<i>trans</i> -polyacetylene (C_8H_{10} , 58 電子)		
	$\lambda=10^{-6}$	$\lambda=10^{-7}$	$\lambda=10^{-8}$	$\lambda=10^{-6}$	$\lambda=10^{-7}$	$\lambda=10^{-8}$
0	1	1	1	1	1	1
1	37	37	40	749	834	915
2	308	308	308	10035	16107	23614
3	1980	2311	2371	15801	71839	180238
4	2264	6704	12945		32113	227177
5	1045	5438	18277			18915
6	183	1830	10751			
7	10	192	2288			
8		50	498			
9			78			
10			10			
合計	5828	16871	47567	26586	120894	450860



C_2 (12 電子)と C_8H_{10} (58 電子) を比較すると、電子数の比: $(C_8H_{10})/(C_2)=58/12=4.8$ 倍に対し、 $\lambda=10^{-6}$ での Exchange の数の比: $(C_8H_{10})/(C_2)=26586/5828=4.56$ 倍、 $\lambda=10^{-8}$ での Exchange の数の比: $450860/47567=9.48$ 倍、であり、 $\lambda=10^{-6}$ での Exchange の数の比は、電子数の比と比べてほぼ Order-N。 $\lambda=10^{-8}$ での Exchange の数の比は、少し Order-N より悪いが、その 2 倍程度で済んでいる。

当日は、新しいアルゴリズムを幾つかの大きな分子系に具体的に適用した計算結果を発表する。

Reference. [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). [3] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [4] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 194101 (2015). [6] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013).