

密度行列 Purification 法の改良と その大規模系への適用

(東大院工) ○ 重田育照・平尾公彦

[序] 量子化学計算法の発展はコンピューター資源の増加と相まって、大きな分子の計算を可能にしてきている。しかし、機能性ナノマテリアルや生体分子などの実験で用いられるようなサイズの分子を精度よく計算することは現在においても非常に難しく、ましてやその機能発現過程を研究することも困難な状況である。特に大規模系では、一番基本的な方法である Hartree-Fock 法や Kohn-Sham 密度汎関数法などの自己無撞着法 (SCF 法) の計算ですらボトルネックになってくる。例えば、SCF 計算の中でも 2 電子積分の計算が一番コストがかかり、 $O(N^4)$ に比例する。次に計算量がかかるのは対角化の $O(N^3)$ である。これらの計算コストを軽減させることによる、第一原理 $O(N)$ 法の開発が望まれている。

現在のところ、SCF の効率化にはいくつかの手法がある。1) 系の分割に基づく並列化、2) 2 電子積分計算の効率化、3) 密度行列の最小化を行う方法、4) SCF の加速法などである。1) には Divide & Conquer 法や Fragment MO 法があげられる。これらの系を分割する方法は大規模系に対して強力な方法の一つであるが、基本的に閉殻 1 重項状態しか取り扱うことが出来ないといった困難があるため、機能性ナノマテリアルの機能予測などのためには全系を考慮に入れる方法での効率化が強く求められる。2) には多極子展開法 (FMM) など 2 電子積分を他の関数で表現する方法を利用し計算量を押さえる方法がある。3) としては Purification 法や数値最小化法で密度行列を直接計算し、 $O(N^3)$ の計算量である対角化を避ける方法が提案されている。これらは基底関数が多い場合に特に有効な手法である。また、4) には DIIS 法や 2 次収束法などの収束を早める方法がある。これらを複合的に組み合わせる事で大規模な計算が可能となる。本研究では密度行列 Purification 法を改良して基底関数が小さな系に対しても計算量が減少するような更なる効率化・収束の加速とともに、開殻系に対しても対応出来るように改良し、大規模な系に適用した。

[理論・計算] 1 体密度行列 $\mathbf{D}$ を変数とすると、全エネルギーは 1 電子積分行列 $\mathbf{h}$ 、Fock 行列 $\mathbf{F}$ を用いて、最小化すべきエネルギーは $E = \frac{1}{2} \text{Tr}[(\mathbf{h} + \mathbf{F})\mathbf{D}]$ で与えられる。ここで現れる密度行列には 2 つの物理的な制限がある。1 つは電子数の保存、もう 1 つは idempotency である。ここではさらに密度行列の不動点を計算する purification 法を併用する。

$$\text{Tr}[\tilde{\mathbf{D}}] = N \quad (\text{Conservation}), \quad \tilde{\mathbf{D}}^2 = \tilde{\mathbf{D}} \quad (\text{Idempotency}), \quad \tilde{\mathbf{D}}' = f(\tilde{\mathbf{D}}) \quad (\text{Purification})$$

$f(\mathbf{D})$ としては、idempotency が成立する場合に厳密に $\mathbf{D}$ に帰着するような汎関数が選ばれる。例えば McWeeny は、 $f(\mathbf{D}) = 3\mathbf{D}^2 - 2\mathbf{D}^3$ の形の汎関数を提案した (McWeeny, Phys. Rev. 32, 335, 1960)。idempotency を満たす密度に対して常に $\mathbf{D}' = \mathbf{D}$ が成り立つ。一方 Niklasson は、2 つの関数を組み合わせることにより以下の 2 次の purification 法を構築した (Niklaasen et al., PRB66, 155115, 2002)。以下では彼の命名に従って TCP 法と呼ぶ。purification 汎関数は

$$f_{\text{TCP}}^{(2)}(\tilde{\mathbf{D}}) = \begin{cases} \tilde{\mathbf{D}}^2 & \text{Tr}[\tilde{\mathbf{D}}] \leq N_e \\ 2\tilde{\mathbf{D}} - \tilde{\mathbf{D}}^2 & \text{Tr}[\tilde{\mathbf{D}}] \geq N_e \end{cases}$$

で与えられる。ここで、初期値は Fermi 関数展開の Taylor 展開から導かれるものとする。この

表 1 Benzen (6-311g(d,2p)、基底関数 = 168、最適化構造、IBM RS6000 260) での各種法の比較

	SCF Cycle	Time(TCP=1)	Purification	Energy Error
Diag(DIIS)	9	0.40		0
CG	10	95.2	30	1.36E-07
TCP	14	1	36	6.60E-08
TCP(DIIS)	9	1.07	36	1.00E-11
McWeeny	14	2.50	49	1.16E-07

手法では全ての演算は行列の和と積によって表される。行列積は基本的に $O(N^3)$ の演算であるが、粗行列の積はその粗度を高めることで $O(N)$ の計算量を実現する。例えば、大規模な系では距離によって密度行列をカットオフすることにより粗度を高め、計算量を大幅に軽減させる事が出来る。これが、密度行列 purification 法が大規模系で有利な点である。

まず最初に、小さな系でのパフォーマンスを比較するために、表 1 にベンゼン分子に対する収束結果と、そのときのpurificationの回数を示した。2つの異なるpurification法であるTCPとMcWeenyの方法と比べると、TCPの方がpurificationの回数自体少ない上、1 purificationあたりの演算回数も少ないため、全体として計算時間がかなり短くなる。また、密度に関する変分問題の数値的最小化法(表 1 中CG法)はpurificationに比べ非常に遅い。表に示すように通常のTCP法では対角化法と同じ程度の精度を得るためにはSCF回数が余計にかかるが、TCP法にDIIS法を組み合わせることで大幅にSCF回数を減少させる事が出来る。つまり、TCP(DIIS)法は比較的計算量が大きく増加せず、エネルギー収束も非常に良好な方法である。

図 1 にポリエンの計算結果を示す。基底関数の数が増大すると共に対角化は急速に計算時間が増大するのに対し、TCP(DIIS)法はカットオフがないにも関わらず、サブリニアに計算時間が増大している事がわかる。一方、中規模の系で粗度をより高めるためにはより多くの行列要素が ~ 0 となる変数を選ぶことが重要である。そこで、SCFの収束と共に本質的に小さな数値となる密度行列の差 δD を変数に置き換えると新しいPurification法を得る。図 2 に $(H_2O)_{27}$ クラスターの場合の行列要素の分布を示した。この系は 0 となる要素が少なく、TRC法が不利な系の一つである。2回目のSCFと最後のSCFの場合を比べると、 δD は D そのものよりも値が小さく、SCFの収束と共に粗度が大きくなることがわかる。つまり、SCFが進むにつれ行列積のコストが下がる。理論の詳細、開殻系、および大規模系への応用は当日報告する。

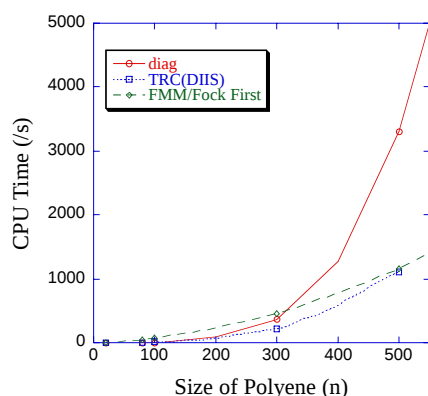


図 1 計算時間と分子の規模の関係
(C_nH_{2n+2} , STO-3g, IBM RS6000 260 /4CPU)

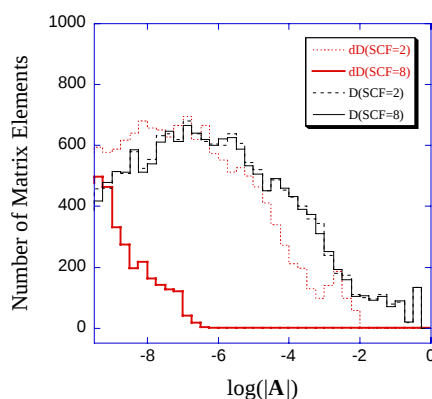


図 2 行列要素の分布 (a)密度行列 D 、および
(b)密度行列の差 δD