

補助基底法を用いた大規模相対論的分子理論の開発

(東大院工¹⁾・JST, PRESTO²⁾ 中嶋隆人^{1,2)}, 川本圭一¹⁾, 倉重佑輝¹⁾, 平尾公彦¹⁾

緒言

近年のコンピュータ技術の急速な進歩によって、科学の諸分野において大次元のさまざまな問題を高速にかつ高精度に取り扱うことが可能になってきた。それに伴って、量子化学においては大規模な分子系を高精度に取り扱うことが現在の最大の関心のひとつとなっている。そのためにはコンピュータ技術を有効に活かすだけでなく、大規模な分子系の計算に適した分子理論をあわせて展開していく必要がある。大規模な分子系を取り扱うために、さまざまな量子化学的手法がこれまでに開発されている。実際には SCF (Hartree-Fock / Kohn-Sham) レベルと電子相関を考慮するためのポスト Hartree-Fock (電子相関) レベルのふたつのレベルについてそれぞれ開発が行われているが、本研究では特に SCF レベルでの高速化手法の開発に着目する。このレベルの電子状態計算において最も計算時間を要するステップは、電子間相互作用を表す二電子積分と呼ばれる分子積分の計算である。二電子積分は Coulomb 項と交換項として SCF 方程式に寄与する。二電子積分の数は系の大きさに対して形式的に 4 乗で比例するので、大規模な分子系に対しては適切な物理的考察に基づく近似的な二電子積分計算法の開発が実用上不可欠になってくる。このような近似的積分評価法として知られているものに、Resolution of the identity (RI) 法、Pseudospectral 法、Fast Multipole Moment (FMM) 法などがあり、われわれも幾つかの近似法を現在開発している分子理論プログラムパッケージ「UTChem」に導入し大規模計算を実現している。最近、われわれは量子化学で従来使用されている Gauss 型基底を基にして、固体物理で用いられるグリッド基底を補助基底として使用する「グリッド補助基底法」を開発している。非相対論的レベルでは、この方法はこれまでのテスト計算により、従来の計算法と比べて精度を落とすことなく、数倍から数十倍の高速化が得られることがわかっている。

一方でわれわれは、相対論的分子理論に基づいて幅広い種類の元素を含む分子系を取り扱うことのできる理論化学を構築してきた。具体的には 4 成分相対論的 Hamilton 演算子に基づく効率的な分子理論とその近似となる相対論的近似 Hamilton 演算子に基づく分子理論を展開している。4 成分相対論的分子理論は相対論効果を十分考慮できる一方で、計算量は非相対論の場合に比べ格段に増加する。計算負荷を大きくしている主なパートは、上述した分子積分の算出にある。この積分の演算数は用いる基底関数の数に対し 4 乗のオーダーでスケールするので Large 成分と Small 成分の基底関数を必要とする 4 成分相対論的分子計算では必要な分子積分の計算は非相対論の場合に比べ、数十倍計算負荷が増す。そこでわれわれは、原子の相対論的計算に用いられていたが分子系には使用されてこなかった 2 成分型の基底を導入することで、相対論的分子積分を効率よく計算するための積分アルゴリズムを開発した。ここで開発した相対論的分子積分のアルゴリズム

ムは世界最速である。

それでもなお、4成分相対論的分子理論の重原子分子系への適用は現在、数原子分子系に限られる。そこで、本研究では計算負荷の高い相対論的分子積分計算のステップに対し、開発してきた「グリッド補助基底法」を適用することで重原子分子系に対する大規模計算を実現する。

平面波補助基底法

本研究ではグリッド基底として平面波を用いる。平面波をあらわに基底関数として用いる場合、Coulomb 積分の計算は、(1) 実空間における電子密度 $\rho(r)$ を運動量空間表現 $\rho(k)$ へ Fourier 変換し、(2) 運動量空間で Coulomb ポテンシャル $J(k)$ を求めた後に逆 Fourier 変換により実空間表現 $J(r)$ へ変換し、(3) 実空間にて数値積分をするという手順で行われる。この方法は固体・物性物理で現在盛んに用いられている手法である。この方法では、運動量空間において $1/r$ 演算子が対角形であることと、実空間と運動量空間の表現間の変換は Fast Fourier Transformation (FFT) 法を用いることによりほぼリニアスケールリングの計算が可能である。ところが、分子中の電子密度は原子核付近で急激に増減し十分な精度を得るために多数の平面波が必要となる。そのため、平面波を全電子の Coulomb 積分に用いることは非効率的である。

最近、全電子密度を価電子様電子密度 (Smooth 成分) と内殻様電子密度 (Core 成分) に分割し、Core 部分に対しては局在化した Gauss 基底で表現した電子密度を用い、振幅の増減が緩やかな Smooth 部分の電子密度を平面波基底で表現する Coulomb ポテンシャルの計算方法が提案されている。この分割を定義する際、小さな軌道指数を持つ原始 Gauss 型関数の積のみを価電子様密度とする方法が考えられるが、この分割方法は軌道の形に依存しあまり効率の良い分割法ではない。Core 成分を含む Coulomb 積分は通常どおり解析的に計算するため計算のボトルネックとなり、Core 成分を減らすことは計算時間の大幅な短縮に繋がる。これに対しわれわれは電子密度の定義に対して、誤差予測に基づく新たな方法である Adaptive Density Partitioning Technique (ADPT) を開発した。ADPT では上記の分割方法に比べ、精度を失うことなく多くの電子密度を平面波で表現することができ、Core 成分の割合を減らすことが可能となる。

本研究では、この ADPT に基づく平面波補助基底法を 4成分相対論的分子理論に拡張する。相対論効果は Hamilton 演算子の一電子項が支配的で、二電子項に対する相対論的補正の寄与は小さい。相対論効果は「局所的」であって、系を構成するそれぞれの原子核上に波動関数を局在化させる近似が効果的であることを意味している。具体的には Small 成分の基底関数から作られる電荷密度は原子核近傍に局在化しているとして良い。この局所性を使うと Small 成分の基底関数から作られる電荷密度のほとんどは ADPT により Smooth 成分として取り扱うことができる。これにより、計算時間を要する Small 成分 Gauss 基底の解析的積分の大部分が不要になり、非相対論的分子理論の手軽さで 4成分相対論計算を実現することができる。当日は理論の詳細とあわせ、幾つかのテスト計算の結果を紹介する。