

共同利用 成果報告書 平成 24 年度 課題種別

利用課題名 並列計算機を利用した FC-LSE 法による原子分子のシュレーディンガー方程式の解
英文: Solving Schrödinger Equation by the FC-LSE method using Parallel Computers

利用課題責任者 中辻 博
First name Surname Hiroshi Nakatsuji

所属 量子化学研究協会研究所
Affiliation Quantum Chemistry Research Institute
URL <http://www.qcri.or.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

本課題では、FC-LSE (Free Complement - Local Schrödinger Equation)法により、有機化学における標準的な分子のシュレーディンガー方程式を解くことを目標とする。計算には、電子の交換演算に対する高速反対称化法・Nk 法を使い、波動関数は、化学の本質の一つである Locality と Transferability に基づく From Atom to Molecule (FATM)法に、一定の近似を導入して構成した。FC-LSE 法は理論の特性から並列計算に適しているため、並列計算機 TSUBAME の利用により、方法論・プログラム開発も進めた。なお、全体の計算結果は、分子科学研究所の計算機も利用して得られたものである。

英文抄録(100 words 程度)

The present purpose is to solve the Schrödinger equations of general organic molecules accurately with the free complement - local Schrodinger equation (FC-LSE) method. The from atom to molecule (FATM) method, based on the locality of chemistry, and the fast antisymmetrization Nk-algorithm were applied to the efficient accurate calculations of general organic molecules. Since the FC-LSE method has an excellent parallel efficiency, we could effectively use the TSUBAME supercomputer for both the accurate calculations and developments of the methodology and program. The overall results were obtained using both TUBAME and IMS computers.

Keywords: Schrödinger equation, Dirac equation, quantum chemistry, exact wave function, atoms and molecules

背景と目的

1. 正確な予言学としての量子化学: 基礎理論

化学の世界は量子力学によって支配され、シュレーディンガー方程式(非相対論)とディラック方程式(相対論)

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

によってほぼ完璧に記述される。ここで、 H は系のハミルトニアン、 ψ と E はそれぞれ波動関数とエネルギーである。これらの方程式は 80 年に亘り、多電子系で正確に解くことは不可能だと考えられてきたが、中辻によりこの方程式を正確に解く道が拓かれ、化学に普通に現れる原子・分子の研究に使える方法の確立を目的として、理論を展開してきた。

理論の基礎となる概念は、ハミルトニアンがその解: ψ , E を決定し、従って、正確な波動関数もエネルギーもハミルトニアンが決定し得るものであるという考えにある。具体的な形の一つとして、Iterative Complement (IC) 法を示す。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g (H - E_n)] \psi_n \quad (2)$$

IC 波動関数は漸化式として定義され(n : 繰り返し数, C_n : 変分係数)、ハミルトニアンが波動関数の中に陽に含まれている。また、 g は原子・分子ハミルトニアンに存在するクーロンポテンシャル項の発散を抑えるために 2004 年に導入され、 g 関数と呼ぶ。この IC 波動関数は、正確な解へ収束することが証明されている。(2)式の右辺をその構成独立関数(完員関数と呼ぶ: $\phi_k^{(n)}$)の線形和で置き替える Free Complement (FC)法—自由完員関数法—を提案した。

$$\psi_{n+1} = \sum_k^{M_n} c_k^{(n)} \phi_k^{(n)} \quad (3)$$

ここで、 n は波動関数の”オーダー”で精度に直結し、 M_n は完員関数の数(次元)である。残る計算は、(3)式中の未知変数: $c_k^{(n)}$ の決定に帰着し、解析的積分法を用いる手法(変分法)と、我々のオリジナルな方法である Local Schrödinger Equation (LSE)法で決定する。方法論の概略を図 1 にまとめた。

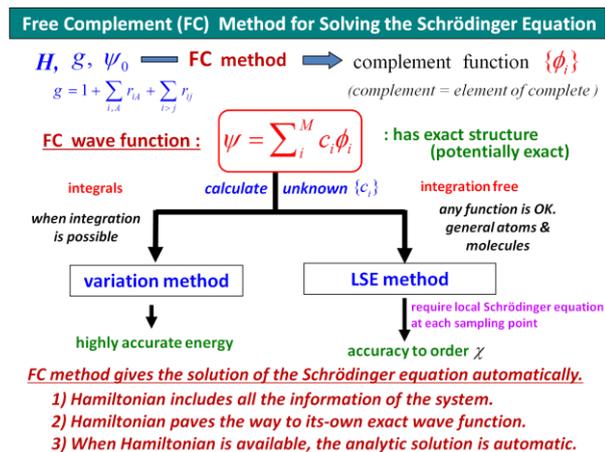


図 1. FC 法のフローチャート

2. 一般の原子・分子系に向けた理論: FC-LSE 法

FC-LSE 法は、積分計算を必要としないので、原理上どのような原子・分子系、関数形にも適用することができる。しかし、完備関数が "Potentially Exactness" を持つことが大変重要で、近似的な波動関数に対しては良い結果を与えない。そのため、FC 法で精密な波動関数の構造を生成し、LSE 法にてその未知係数を見出す FC-LSE 法は、一般原子・分子系に対し大変有力な方法となり得る。表 1 に、FC-LSE-HS 法にて得られた小原子・分子のエネルギー値と正確なエネルギーの見積もり値との差を示す。このように、12 電子系程度まで、精密なシュレーディンガー解を得ることができた。

表 1 FC-LSE-HS 法: 様々な原子・分子への適用

電子数	order	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギー ー (a.u.)	$\Delta E = E_{\text{FC-LSE}} - E_{\text{exact}}$ (a.u.)	
¹ He	2	6	-2.903 724 52	-2.903 724 37	-1.5×10 ⁻⁷
H ₂	2	5	-1.174 474 77	-1.174 475 93	1.2×10 ⁻⁶
H ₃ ⁺	2	7	-1.343 841 41	-1.343 835 625	-5.8×10 ⁻⁶
² Li	3	6	-7.478 043	-7.478 060	1.7×10 ⁻⁵
H ₃	3	5	-1.674 547 10	-1.674 547 421	3.3×10 ⁻⁷
¹ Be	4	4	-14.667 300	-14.667 36	6.0×10 ⁻⁵
H ₅ ⁺	4	3	-2.522 671 35	(-2.531 6)	8.9×10 ⁻³
LiH	4	4	-8.070 516	-8.070 533	8.9×10 ⁻⁵
He ₂	4	5	-5.807 405	-5.807 483	7.8×10 ⁻⁵
² B	5	4	-24.653 872	-24.653 91	3.8×10 ⁻⁵
³ C	6	3	-37.845 492	-37.845 0	-4.9×10 ⁻⁴
Li ₂	6	3	-14.994 679	-14.995 4	7.2×10 ⁻⁴
CH ⁺	6	3(1)	-38.080 616	-38.081 2	6.0×10 ⁻⁴
⁴ N	7	3(2)	-54.589 932	-54.589 2	-7.3×10 ⁻⁴
CH	7	2	-38.475 984	-38.477 0	1.0×10 ⁻³
³ O	8	3(2)	-75.068 218	-75.067 3	-9.2×10 ⁻⁴
CH ₃ ⁺	8	2(1)	-39.376 000	(-39.381 4)	5.5×10 ⁻³
² F	9	3(2)	-99.729 754	-99.733 8	4.1×10 ⁻³
¹ Ne	10	3(2)	-128.935 640	-128.937 6	2.0×10 ⁻³
² Na	11	2	-162.252 549	-162.2546	-2.1×10 ⁻³
¹ Mg	12	2(1)	-200.061 292	-200.053	-8.3×10 ⁻³

3. From Atom to Molecule (FATM) 法

我々は、一般分子系に対する効率的な波動関数の記述のため、化学の本質である Locality と Transferability に基づいた From Atom to Molecule (FATM) 法を提案した。これは、原子や分子中の構成フラグメントの精密波動関数から分子を合成するという手法で、合成化学による分子合成とかなり類似した考えを基にしている。FATM 波動関数は以下のように定義される。

$$\psi = \sum_k^{M_k^{(Atom)}} c_k^{(Atom)} A \left[\prod_i^{N_{Atom}} \Phi_i^{(k_i)} \right] + \sum_k^{M_k^{(Mol)}} c_k^{(Mol)} \phi_k \quad (4)$$

ここで、第 1 項は原子や構成フラグメントの精密波動関数により表現する項で、第二項は分子特有の化学結合を表す項である。この手法の大きなメリットは、原子や構成フラグメントの改良をもう一度行う必要がなく、分子の化学結合の構築とそれに伴う電子の再配列のみを記述すれば足りるという点で、非常に効率的であることにある。また、解離極限では第二項は必然的にゼロとなり、正しく解離状態を表すことができる。

概要

本課題では、上述の FC-LSE 法をより一般的な有機化学分子に適用するための方法論・プログラム開発と共に、それらの精密なシュレーディンガー方程式の解を計算することが目的である。電子の交換演算については、高速反対称化法・Nk 法を用いた。また、分子波動関数は、FATM 法にある程度の近似を導入して計算の効率化を計った。これにより、C₂, N₂, アセチレンの計算、ベンゼンのテスト計算を行い、ある程度の結果を得ることができた。

また、TSUBAME の並列計算機の利用により、FC-LSE 法が並列計算に適していることを含めて、プログラム開発も効率的に遂行することができた。

結果および考察

1. 有機分子のシュレーディンガー方程式の精密解の計算

多電子原子・分子の計算において、Pauli 原理の要請による電子座標の反対称化を高速に行う必要

がある。我々は、スレーター行列式の性質とラプラス展開の性質を利用した、高速反対称化法・Nk 法を提案した。この手法により、露わな電子相関項を含む波動関数でも、 N^3-N^5 の計算オーダーで高速な反対称化演算を行うことが可能になった。

また、分子の効率的な波動関数の記述には、上述の FATM 法が有効である。しかし、(4)式の形では、原子波動関数間の電子交換に多くの計算量が必要になるため、今回は相手方の原子の精密波動関数を低オーダーの関数に置き換える近似的 FATM 法を導入した。この近似では、原子の波動関数同士の高次項の積が無視されるため、解離極限の記述に問題を生じる。しかし、有機分子の平衡位置では、かなりの精度が得られることが数値的に検証された。

上記の高速反対称化法・Nk 法と近似的 FATM 波動関数を用い、 C_2 , N_2 , アセチレン、ベンゼン等の有機分子のシュレーディンガー方程式の精密解の計算を行った。まず原子、C, N の精密な波動関数の計算を行った。FC 法により、Order=3 の完員関数を生成し、線形従属性を取り省くことで、解の精度を損なわずにコンパクトで高精度な原子の精密波動関数を計算することができた。絶対エネルギーとして、化学精度(kcal/mol)を満足する波動関数を計算することができた(表 2)。

表 2. 原子の計算

原子	電子数	次元	エネルギー	正確なエネルギー	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$
			FC-LSE (a.u.)	ルギーの見積もり (a.u.)	LSE- E_{exact} (a.u.)
C	6	1194	-37.845 81	-37.845 0	-8.1 $\times 10^{-4}$
N	7	1878	-54.593 01	-54.589 2	-3.8 $\times 10^{-3}$

FATM 法に基づき、原子の波動関数から分子の波動関数を構築する。例えば、ベンゼンの波動関数は図 2 のように表記できる。ここで、①は C 原子と H 原子の精密な波動関数と電子の交換演算から構成され、原子内の強いクーロン相互作用はこの部分で記述され得る。②は化学結合領域を記述する完員関数であり、原子間をまたぐ関数系から構成される。特にベンゼンの計算はテスト計算のレベルであり、②の原子間部については π 軌道に対し Kekule 構造、Dewar 構造、イオン構造から生成される完員関数を

採用した。また、相手方の原子は全て初期関数を使っている。

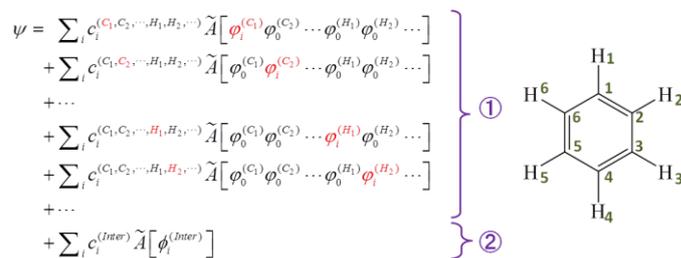


図 2. ベンゼンの FATM 波動関数

表 3. ベンゼンの計算結果

	エネルギー (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
FC-LSE	-232.195 8	-5.2 $\times 10^{-2}$
CCSD(T) (cc-pVTZ) ^a	-231.805 6	4.4 $\times 10^{-1}$
MP2-F12 (aug-cc-pV6Z) ^b	-231.853 6	3.9 $\times 10^{-1}$
実験値からの見積値 ^c	-232.248	

[a] By Gaussian 09.

[b] D. Yamaki, H. Koch, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **127**, 144104 (2007).

[c] From experimental atomization energy & Zero-point vibrational energy (NIST Chemistry WebBook)

表 3 に、本研究で計算されたベンゼンの結果と、他の量子化学計算で得られている結果、実験から得た正確なエネルギー値の見積値(Estimated exact)を比較した。絶対エネルギーは、実験値からの見積り値から 30 kcal/mol も離れており必ずしも満足できるものではないが、この程度の近似のレベルではまずまずと言えるかもしれない。ただ、我々の方法論が 42 電子系のベンゼンのシュレーディンガー解に挑戦できるレベルになったこと自体が、ある意味、画期的であり、今後より高精度な解の計算にも取り組んでいく際の出発点といえよう。

表 4 に、同様に C_2 , N_2 , C_2H_2 の計算結果も示した。今回用いた手法は、近似的な FATM 波動関数を用いているが、かなりの精度の結果が得られている。なお、これらの計算には TSUBAME と同様に分子科学研究所(IMS)の並列計算機も用いている。

2. FC-LSE 法の超並列アルゴリズム

サンプリング法による FC-LSE 法は、理論の特性上、並列化計算に極めて向いている。FC-LSE 法の計算アルゴリズムを表 5 にまとめた。

表 4. C₂, N₂, アセチレン, ベンゼンの計算結果

分子	電子数	オーダー	次元	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギー の見積もり (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
C ₂	12	3(2)	7531	-75.917 9	-75.926 5	8.6×10^{-3}
N ₂	14	3(2)	10666	-109.537 1	-109.542 7	5.6×10^{-3}
C ₂ H ₂ (アセチレン)	14	3(1)	1727	-77.323 1	-77.335 7	1.3×10^{-2}
C ₆ H ₆ (ベンゼン)	42	3(1)	5092	-232.195 8	-232.248	5.2×10^{-2}

最も時間のかかる部分は N 電子反称化を伴うステップ 3.1 であるが、このステップはすべてのプロセスに均等に負荷を分散できるため、高い並列化効率が期待できる。また、このステップの計算は系の大きさ(電子数)に対し N^3-N^5 のオーダーで増えるため、大きな系ほど並列計算の特性を発揮できる。実際に、上記の有機分子の計算において、高い並列化効率が得られていることを確かめた。

表 5. FC-LSE 法の並列計算アルゴリズム

1. ハミルトニアンに基づく完員関数の生成 (IC 波動関数):

2.1. $\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n$

2.2 FC 波動関数: $\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}$ (完員関数: ϕ_i)

3. LSE 方程式: $H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu)$ (\mathbf{r}_μ : N 電子サンプリング点)サンプリング点(通常 10^6-10^8 個の点)の分配call MPI_Send(\mathbf{r}_μ), call MPI_Recv(\mathbf{r}_μ)

3.1. $\mathbf{Ac} = \mathbf{EBc}$ ($A_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)$, $B_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)$)

各サンプリング点における $H\phi_i$ と ϕ_i の値を計算**最も計算時間のかかるステップだが並列化に向く**

3.2. $\mathbf{Hc} = \mathbf{ESc}$ ($H_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) H \phi_j(\mathbf{r}_\mu)$, $S_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \phi_j(\mathbf{r}_\mu)$)

・ ローカルな H,S 行列を計算(行列積)

・ BLAS3 ライブラリの利用

3.3. 各プロセスからデータを転送: 全体の H,S 行列の作成

$$H_{ij}^{(All)} = \sum_{N_{proc}} H_{ij}^{(Local)}, S_{ij}^{(All)} = \sum_{N_{proc}} S_{ij}^{(Local)}$$

call MPI_Reduce({H,S}, MPI_SUM)

4. 対角化 (固有値問題)

並列化固有値問題ライブラリの利用

5. エネルギー等の物理量の計算

まとめ、今後の課題

我々の研究は、シュレーディンガー方程式・ディラック方程式を正確に解くと言う、これまで80年来の難問に挑戦するものであり、基礎科学としての重要性和オリジナリティを高く評価されてきた。本利用課題では、電子の交換演算に対する高速反称化法・

Nk 法と分子の波動関数を効率的に記述する近似 FATM 法を用い、標準的な有機分子の精密な解を求めた。結果はまだ改良しなければならないレベルであり、これを解析することにより、改良すべき点を見出して行きたい。

我々の手法は、理論の構造上並列計算に向いているため、TSUBAME の並列パワーを利用することで、分子の精密計算だけでなく方法論・プログラム開発を効率的に行うことができた。今後も、より大きな分子系に向け、TSUBAME 等の並列計算機を効果的に利用し、研究を進めたいと考えている。

参考文献

[1] H. Nakatsuji, "Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations That Opens a Way to the Accurately Predictive Quantum Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1480, 2012