

TSUBAME 共同利用 平成 25 年度 学術利用 成果報告書

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 (Hiroshi Nakatsuji)

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

邦文抄録(300 字程度)

本利用課題は、シュレーディンガー方程式の正確な解法として提案された自由完員関数法と、それを実現するプログラム体系「プリンシピア(Principia)」を、一般的な有機化合物に応用することを目的とした。絶対エネルギーとして化学精度(kcal/mol)を満足する結果が得られ、同時に方法論の改良やプログラム開発を促進することができた。本手法は、理論の特性から並列計算に適しているため、TSUBAME の並列性能を有効に利用することができた。なお、全体の計算結果は、H25 年度春季・秋季グランドチャレンジ課題と、分子科学研究所計算科学研究センター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 purpose of the present study is to solve the Schrödinger equations of some small organic compounds with the free complement method. We could obtain the accurate wave functions and their absolute energies satisfying chemical accuracy (~kcal/mol) and also improve the methodology and program. Since the present method is suitable for parallel computations, we could efficiently use the super-parallel power of TSUBAME. In addition, the present results were obtained also with the TUBAME grand challenge projects in 2013 and IMS computers.

Keywords: Schrödinger Equation, Quantum Chemistry, Exact Wave Function, Organic Molecules

背景と目的

化学はシュレーディンガー方程式によって支配され、この方程式を正確に解くことができれば、化学現象の完全理論予測が達成できる。2004 年、中辻は、その解法を世界ではじめて発見し、この夢の実現に向け、確かな道が開かれた[1,2]。この基礎理論は、自由完員関数(Free Complement (FC))法としてまとめられ、積分の困難を克服するために導入した Local Schrödinger Equation (LSE)法と共に、どのような原子・分子系にも適用することのできる汎用プログラム「プリンシピア(Principia)」を開発している。

本利用課題では、幾つかの簡単な基礎的有機化合物を取り上げ、それらのシュレーディンガー方程式の精密解(シュレーディンガー解)の計算を行う。これらの分子のシュレーディンガー解は、未だどの量子化学理論でも計算されておらず、その成果は基礎科学として重要である。また、本課題のターゲット分子の計算ができることが分かれば、同時にそのサイズ

の分子の計算や類似の理論研究が可能であることが証明される。

概要

本利用課題では、自由完員関数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とプログラムの開発を行うと共に、幾つかの有機化合物の計算へ応用することが目的である。

自由完員関数法の流れを図 1 に示す。その概要はレビュー[3]でも紹介されている。自由完員関数法は、「系のハミルトニアンが自らの解の完全な関数空間を作る」という考えの基に構築された理論であり、ハミルトニアンを適当な初期関数に何度か作用させることにより、正確な解への収束を保証する。正確な波動関数は、ハミルトニアンが生成する完員関数の線形結合として書かれる。その未知の線形係数は、量子化学の常道である変分法か、サンプリングに基づく LSE 法によって決定する[4]。変分法は、完員関

表 1. 簡単な有機化合物のシュレーディンガー解の計算(FC 法のオーダー: $n=2$)

分子	電子数	次元	エネルギー (a.u.)		$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (kcal/mol)
			FC-LSE	Estimated exact (experiment)	
Carbon hydride (CH)	7	1503	-38.480 41	-38.479 0	-0.88
Water (H ₂ O)	10	2075	-76.456 78	-76.457 8	0.67
Dicarbon (C ₂)	12	1976	-75.923 69	-75.926 5	-0.44
Nitrogen molecule (N ₂)	14	1121	-109.542 07	-109.542 7	0.39
Acetylene (C ₂ H ₂)	14	1709	-77.333 31	-77.335 7	1.49
Ethylene (C ₂ H ₄)	16	2628	-78.577 95	-78.587 4	5.93
Formaldehyde (H ₂ CO)	16	4083	-114.505 35	-114.508 0	1.66

数のハミルトニアン行列や重なり行列の積分計算が必要であるため、その適用は小さな原子・分子に限られる。一方、LSE 法は、このような積分困難はなく、原理的にいかなる原子・分子、関数形にも適用可能である。そのため、本利用課題では LSE 法を利用し計算を行う。

採された TSUBAME グランドチャレンジ課題(カテゴリーB)にて得られたものであるが、本 TSUBAME 共同利用では、その計算に必要なデータ整理や計算結果の保存ディスクスペース等でも活用した。また、分子科学研究所計算科学研究センターの並列計算機も併用した。

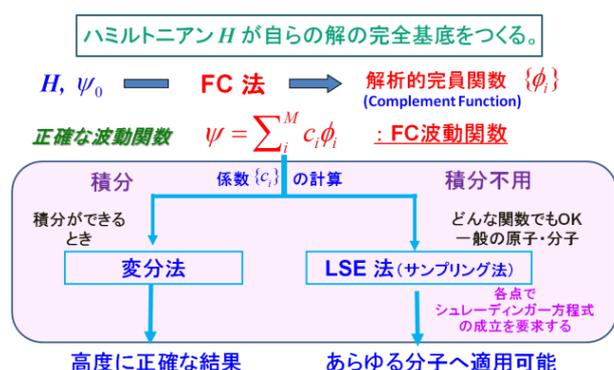


図 1. 自由完員関数法(FC-LSE 法)の流れ

LSE 法において、最も計算律速な部分は、電子の交換(反対称化)演算の部分であり、我々は最近、これを高速化する反対称化法: Nk 法を開発した[5]。また、この部分は、計算負荷が等価なサンプリング点を、各プロセスに均等に分配することができるので、容易に高い並列性が得られる。そのため、TSUBAME の並列計算機を有効に利用し、課題を推進することができた。

結果および考察

我々は、FC-LSE 法を、図 2 に示す幾つかの簡単な有機化合物のシュレーディンガー解の計算に適用した。計算結果の大半は、H25 年度春季・秋季に採

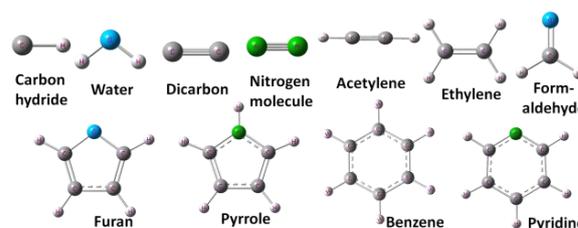


図 2. FC-LSE 法を適用した有機化合物

各分子の計算において、FC 法の初期関数は、原子価結合法での最も典型的な配置を用いた。FC 法は、どのような出発関数からも正確な解に収束することが保証されているため、原子価結合法に見られるような多くの配置をすべて採用する必要はない。

各原子の軌道は、スレーター基底関数の Hartree-Fock 軌道を用いた[6]。分子のサンプリング点は、原子のサンプリング点を Local Sampling 法により合成し、各サンプリング点の局所的分散値を基準にサンプリング点を最適化する H-square Error Stationary (HSES) Algorithm も導入した[7]。また、電子相関の局所性に基づき、原子間にまたがる露わな相関関数(Inter-rij)は採用しなかった。FC 法のオーダー: $n=2$ で計算した。

表 1 に、CH から H₂CO までの簡単な有機化合物に適用し、その計算結果を示した。実験値等から見積もられた正確なエネルギーの推測値と計算値のエ

エネルギー差は、表 1 のすべての分子で kcal/mol 程度であり、絶対エネルギーとして、ほぼ化学精度を満足する結果が得られた。

グランドチャレンジ課題では、TSUBAME の超並列計算機パワーにより、これらの分子の計算すべてが 1 週間程度で完了した。また、FC-LSE 法の並列化効率をベンゼン分子のテスト計算($n=1$)で測定したところ、460 並列を基準に 4600 並列の計算で 111.5% のスピードアップという超並列の加速を得た。並列化効率が 100%を超えている理由は、単体プログラムのチューニング不足も考えられるが、並列度を上げたことによるメモリの分散効果によるものが大きいと考えられる。

まとめ、今後の課題

本研究課題は、一般的な有機化合物のシュレーディンガー方程式を正確に解くという、80 年来の理論化学の夢に挑戦するものであり、グランドチャレンジを含む H25 年度の TSUBAME の利用により、その検証を行った。計算結果は、さらに詳細な検証が必要であるが、従来の量子化学手法では得られない精密な解を得ることができた。方法論・アルゴリズムは、今後も更に改良を重ねる必要があるが、その土台となる成果も得ることができた。また、我々の手法は、理論構成上、超並列計算にも向いているため、TSUBAME の超並列パワーを有効に利用することができた。今後も、より大きな分子系に向け、TSUBAME 等の大規模な計算機の超並列計算機を有効に利用し、研究を進めたいと考えている。また、グランドチャレンジでの成果の詳細は、TSUBAME e-Science Journal[8]にて報告している。

参考文献

- [1] H. Nakatsuji, "Structure of the Exact Wave Function", *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji and E. R. Davidson, "Structure of the Exact Wave Function. II. Iterative Configuration Interaction Method", *J. Chem. Phys.* **115**, 2000 (2001)
- [2] H. Nakatsuji, "Scaled Schrödinger Equation and the Exact Wave Function", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403

(2004). H. Nakatsuji, "General Method of Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules", *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005)

[3] 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

[4] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, "Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules without Analytical Integration Based on the Free Iterative-Complement-Interaction Wave Function", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007)

[5] H. Nakashima and H. Nakatsuji, "Efficient antisymmetrization algorithm for the partially correlated wave functions in the free complement-local Schrödinger equation method", *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013).

[6] E. Clementi and C. Roetti, "Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions", *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974)

[7] H. Nakatsuji, "Local sampling method and H-square error stationary algorithm", to be submitted.

[8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, "Solving the Schrödinger Equations of Some Organic Molecules with Superparallel Computer TSUBAME", *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8, 24 (2014).