分子のシュレーディンガー方程式の解法

シュレーディンガー方程式

$$H\psi = E\psi$$

Free Complement (FC) 法

パウリ原理

$$P\psi = (-)^P\psi$$

- 電子の波動関数が満たすべき条件
- 計算時間がかかる

自由完員関数法の流れ

H, ψ_0 ⟹ **FC method** ⟹ complement function $\{\phi_i\}$ （完員関数）

ハミルトニアンが自らの解の完全基底をつくる。

FC 波動関数: $\psi = \sum_i^M c_i\phi_i$: potentially exact (sufficiency)

calculate unknown $\{c_i\}$

積分
積分ができるときに限る
→ **変分法**
→ 自働的に高度に正確な結果

積分不用
どんな関数でもOK. 一般の原子・分子
→ **LSE 法**
→ 各サンプリング点でシュレーディンガー方程式の成立を要求する
→ 化学研究に使える高精度な結果
→ 予言的量子化学

FC法: 完員関数の生成

ψ_0 としてSlater-type valence-bond (VB) 関数を用いたときの分子の正確な波動関数

$$\psi = \sum_I c_I \hat{A}\phi_I$$

完員関数(complement function) ϕ_I は次の形で書かれる。

$$\phi_I(1,2..N) = \prod_i^{N_e}\left(\exp(-\alpha_i r_{iA_i}) x_{iA_i}^{k_{x,iA_i}} y_{iA_i}^{k_{y,iA_i}} z_{iA_i}^{k_{z,iA_i}} \left|\vec{r}_{iA_i}\right|^{k_{r,iA_i}} \times \prod_{A(\neq A_i)}^{N_A} r_{iA}^{k_{iA}} \times \prod_{j(>i)}^{N_e} r_{ij}^{m_{ij}}\right)\cdot\sigma_I$$

パウリ原理: 反対称化

1) Nk algorithm

H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys*. 139, 044112 (2013).

- 行列式をベースとした N^{3-4} アルゴリズム
- 複雑な波動関数には不向き

2) iExg algorithm

- 大きな分子の計算に道を開く反対称化理論
- 自然な *order-N* 理論

これらの理論を組み合わせて、高効率な計算理論を創る。

FC-LSE 法の並列アルゴリズム

ステップ 1. ハミルトニアンに基づく完員関数の生成

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

ステップ 2. FC波動関数

$$\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)}\phi_i^{(n)}$$

解析的な演算（計算量はわずか）

ステップ 3. LSE方程式　最も律速な部分

3. 1. $\mathbf{AC} = \mathbf{BCE}$　$\mathbf{A}_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu)$, $\mathbf{B}_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)$

- サンプリング点の分配　call MPI_Send(r_μ)　call MPI_Recv(r_μ)
- 各サンプリング点での$H\phi$とϕの値を評価 (10^6-10^8点)

$$\phi(1,2,...,N_e) = A\left[f_{12}(1,2)\cdots\cdots f_{r-1,r}(r-1,r)\cdot o_1(1)\cdots\cdots o_{N_e}(N_e)\right]$$

反対称化: 時間がかかる

- 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(データ転送は必要ない)
- Peta-Flops超並列マシンでは 各プロセスは1-10点を担当
- 計算コスト: $M_n \times N_s \times O(N_e^{3-5})$

M_n: 完員関数の数
N_s: サンプリング数
N_e: 電子数

3. 2. $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$　$\mathbf{H} = \mathbf{B}^\dagger\mathbf{A}$, $\mathbf{S} = \mathbf{B}^\dagger\mathbf{B}$

$$H_{ij}^{(Local)} = \sum_\mu^{(Local)} \phi_i(\mathbf{r}_\mu) H \phi_j(\mathbf{r}_\mu)$$

$$S_{ij}^{(Local)} = \sum_\mu^{(Local)} \phi_i(\mathbf{r}_\mu)\phi_j(\mathbf{r}_\mu)$$

BLAS3 library

- ローカルなH,S行列を作成
- 計算コスト: $M_n \times M_n \times N_s$

3. 3. 各プロセスからデータを集約し行列積を計算

$$H_{ij}^{(All)} = \sum_{n_{proc}} H_{ij}^{(Local)}$$

$$S_{ij}^{(All)} = \sum_{n_{proc}} S_{ij}^{(Local)}$$

call MPI_Reduce(H,MPI_SUM)
call MPI_Reduce(S,MPI_SUM)

- データ転送: $M_n \times M_n$

ステップ 4. 対角化 (固有値問題)

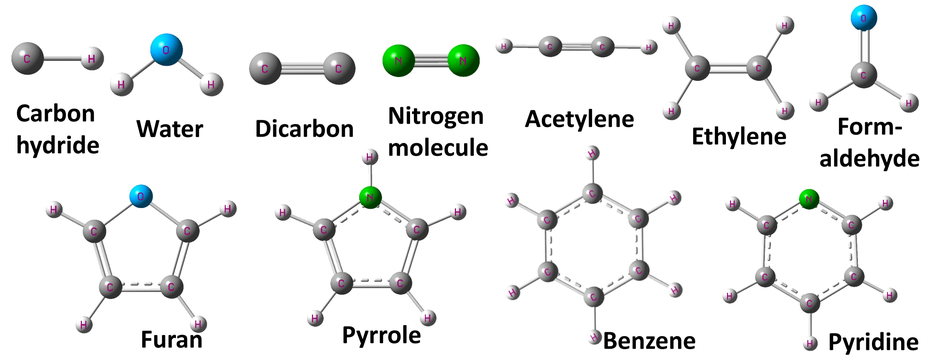
並列固有値ライブラリの利用: 中程度の並列性能を期待

ステップ 5. 物理量の消し案

エネルギー: $\langle E_L\rangle = \left[\sum_{i,j}^{M_n} C_i C_j \mathbf{H}_{ij}\right] / \left[\sum_{i,j}^{M_n} C_i C_j \mathbf{S}_{ij}\right]$　H-square error: $\sigma^2 = \langle E_L^2\rangle - \langle E_L\rangle^2$

計算量はわずか

有機化合物のシュレーディンガー解が計算できるようになった。



Order=2

Small organic molecules

Molecule	No. of Elec.	M_n	Energy (a.u.) FC-LSE	Energy (a.u.) Exact energy (experiment)	$\Delta E = E_{FC\text{-}LSE} - E_{exact}$ (kcal/mol)
Carbon hydride (CH)	7	1503	-38.480 41	-38.479 0	-0.88
Water (H_2O)	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_2H_2)	14	1709	-77.333 31	-77.335 7	1.49
Ethylene (C_2H_4)	16	2628	-78.577 95	-78.587 4	5.93
Formaldehyde (H_2CO)	16	4083	-114.505 35	-114.508 0	1.66

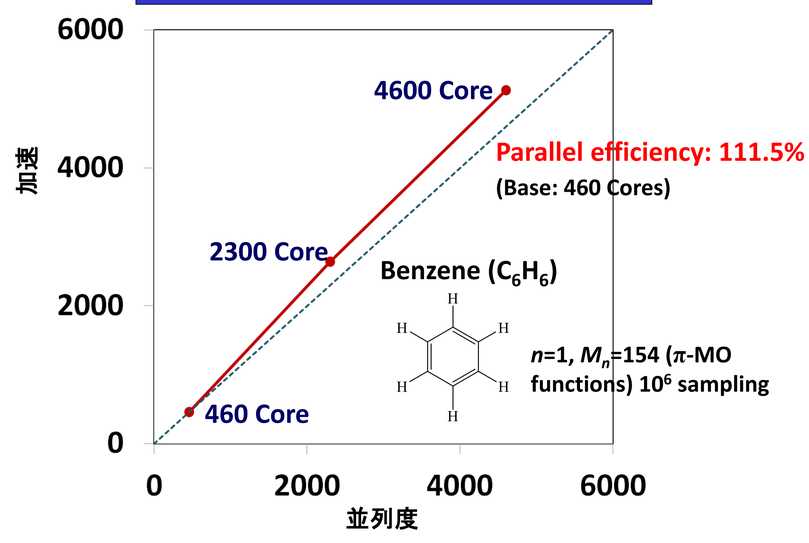
Medium size molecules

Order=1: テスト計算

Molecule	No. of Elec.	M_n	Energy (a.u.) FC-LSE	Energy (a.u.) Exact energy (experiment)	$\Delta E = E_{FC\text{-}LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
Furan (C_4H_4O)	36	161	-229.860 1	-230.027	0.167
Pyrrole (C_4H_5N)	36	174	-209.974 3	-210.173	0.199
Benzene (C_6H_6)[a]	42	398 5092[b]	-232.409 3 -232.195 8[b]	-232.248	-0.161 -0.052[b]
Pyridine (C_5H_5N)	42	386	-247.704 1	(-248.290)	0.586

[a] 進んだ電子相関理論　MP2-F12法による計算値： -231.835 6 (a.u.)
(D. Yamaki, H. Koch, and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* 127, 144104 (2007).)

[b] FATM法による: 炭素原子の計算などがより高次

Order=2 calculations are necessary for more accurate results.

Parallel efficiency on TSUBAME2