

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

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

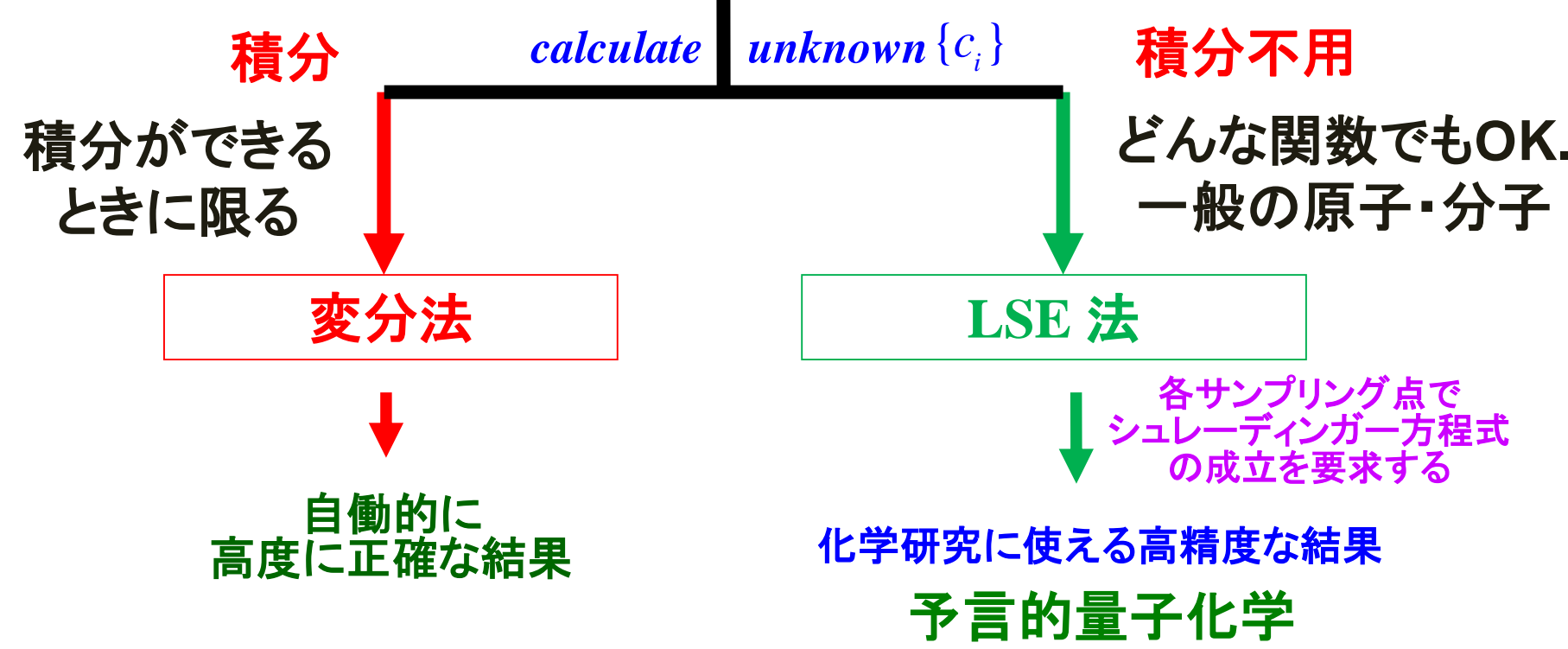
- 電子の波動関数が満たすべき条件
- 計算時間がかかる

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)



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。

$$\phi_i(1,2,...,N) = \prod_i^N \left(\exp(-\alpha_i r_{iA}) x_{iA}^{k_{iA}} y_{iA}^{l_{iA}} z_{iA}^{m_{iA}} \right) \left| \bar{r}_{iA} \right|^{k_{iA}} \times \prod_{A \neq A'}^{N_A} r_{iA}^{k_{iA}} \times \prod_{j(>i)}^{N_j} r_{ij}^{m_{ij}} \cdot \sigma_i$$

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

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

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. AC = BCE $A_{\mu i} = H \phi_i(\mathbf{r}_\mu), B_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)$

サンプリング点の分配 `call MPI_Send(r_mu)` `call MPI_Recv(r_mu)`

各サンプリング点での $H\phi$ と ϕ の値を評価 (10^6 - 10^8 点)

$$\phi(1, 2, \dots, N_e) = A [f_{12}(1, 2) \dots f_{r-1,r}(r-1, r) \dots o_{N_e}(N_e)]$$

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. HC = SCE $H = B^\dagger A, S = B^\dagger B$

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

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

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を利用: 中程度の並列性能を期待

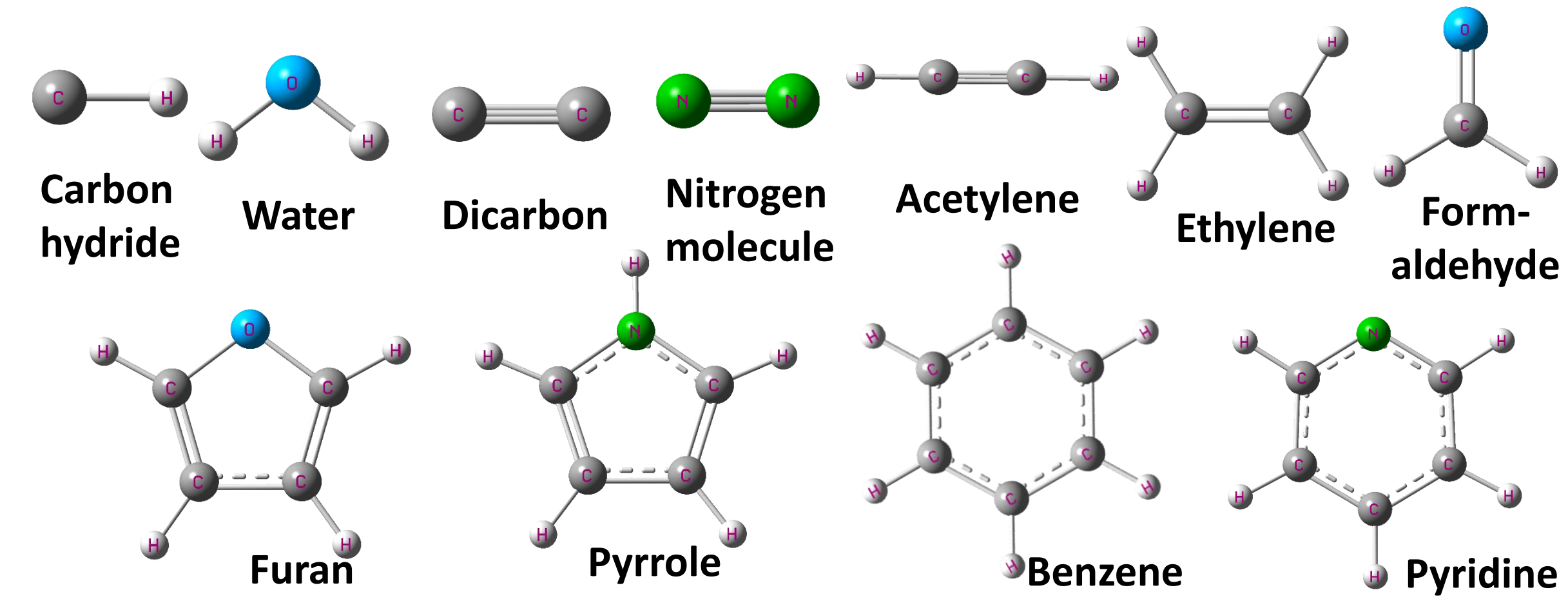
ステップ 5. 物理量の消し案

$$\text{エネルギー: } \langle E_L \rangle = \left[\sum_{i,j} C_i C_j H_{ij} \right] / \left[\sum_{i,j} C_i C_j S_{ij} \right]$$

$$\text{H-square error: } \sigma^2 = \langle E_L^2 \rangle - \langle E_L \rangle^2$$

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	Exact energy (experiment)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (kcal/mol)
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

Medium size molecules

Order=1: テスト計算

Molecule	No. of Elec.	M_n	Energy (a.u.)		
			FC-LSE	Exact energy (experiment)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)
Furan (C ₄ H ₄ O)	36	161	-229.860 1	-230.027	0.167
Pyrrole (C ₄ H ₅ N)	36	174	-209.974 3	-210.173	0.199
Benzene (C ₆ H ₆) ^a	42	398 5092 ^b	-232.409 3 -232.195 8 ^b	-232.248	-0.161 -0.052 ^b
Pyridine (C ₅ H ₅ N)	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

