

「京」による有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算
Solving the Schrödinger equations of organic and inorganic molecules
by the K computer

中辻 博、中嶋 浩之、黒川 悠索、宮原 友夫

Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Tomoo Miyahara

量子化学研究協会・研究所

Quantum Chemistry Research Institute

要旨

化学をはじめとする物質科学の支配原理はシュレーディンガー方程式である。もしこの方程式を正確に解くことができれば、それをもとに、化学や物質科学を予言的に扱う新しい科学分野を打ち立てることができる。実際、中辻は 2004 年、シュレーディンガー方程式を解く正確な一般理論を発見し、自由完員関数理論と名付けた。本プロジェクトの目的はこの理論を化学研究の有用な方法論に仕立て上げることである。本報では「京」を用いて行った計算的試みと、その後の展開によって得られた最近の結果を簡単にまとめる。

キーワード：シュレーディンガー方程式、一般解法、予言的物質科学、自由完員関数法、C₆₀

Abstract

Schrödinger equation is the governing principle of chemical and material sciences. Therefore, if we can solve this equation exactly, we can construct a new predictive science of chemistry and material engineering. One of the authors discovered in 2004 a general theory of solving the Schrödinger equation, which is referred to as free complement (FC) theory. The objective of this project is to develop this general theory to be useful for chemical applications. In this report, we describe some computational trials with the K-computer and some recent developments obtained with later developments of the methodology.

Keywords: Schrödinger equation, Exact general theory of solving the Schrödinger equation, Predictive material science, Free complement method, C₆₀

1. 研究の背景と目的

物理・化学・生物のあらゆる物質科学現象は、シュレーディンガー方程式をはじめとする量子力学原理に支配されている。そのため、シュレーディンガー方程式を正確に解くことは、物質科学研究者の夢であったが、1929年にDiracが「この方程式は解けない」と明言したように[1]、80年以上この夢は実現されなかった。しかし、2004年、中辻によりシュレーディンガー方程式の一般的解法が初めて発見され[2]、シュレーディンガー方程式の正確な解法に基づく予言的科学の建設が夢ではなくなり、その実現に確かな道が開かれた。

我々の目的は、この正確な一般的解法を有機・無機化学で重要な分子に応用し、シュレーディンガー方程式の絶対的な解として化学精度を十分に満足する解: シュレーディンガー解を得ることのできる方法を創り上げることである。2014年の「京」の利用は、その先駆的なテスト段階として進め、小さな有機・無機化学物から、比較的大きな分子のテスト計算と応用可能性を図った。テスト段階のため、その計算結果に「シュレーディンガー解」と呼べる精密さは必ずしも要求しなかったが、この計算が基礎となり、より優れた理論・方法論が発展し、並列計算ノウハウも蓄積することができた。本稿では、「京」の利用で得たテスト段階の計算概要を示すと共に、その後の進展で得たより優れた方法によって得られた正確なシュレーディンガー解の結果も合わせ報告する。

2. 計算モデル

自由完員関数理論: シュレーディンガー方程式の一般的解法は、自由完員関数法 (Free Complement (FC) 法) としてまとめられ(詳細はReview[3]参照)、その計算の流れを図1に示した。まず、系に適した初期関数を選択し、この初期関数にハミルトニアンを何度か適用し(ハミルトニアンを適用する回数を order と呼ぶ)、完員関数(Complement Function (cf))(その数を次

元と呼ぶ)を生成する。cf空間は正確な解空間に収束することが数学的に証明されている。FC波動関数の未知係数は、積分可能な場合変分法で決定することができるが、一般の原子・分子では、localなシュレーディンガー方程式を条件式として解く Local Schrödinger Equation (LSE) 法で決定する[4]。サンプリング法を基礎とするため、サンプリング点依存性に注意が必要だが、超並列計算に向いており、高い並列性能が期待できる。原子・分子の波動関数は、シュレーディンガー方程式を満たすと同時に電子の反対称化則も満たさなくてはならない。大きな分子ではこの計算が律速になるが、行列式ベースでの加速法: Nk理論[5]や、反対称化則自身を緩和する Inter-Exchange (iExg)理論を提案し[6]、大きな分子の現実的な計算時間での展開が可能になった。

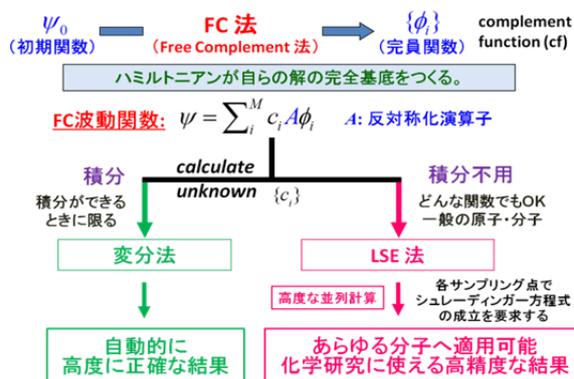


図1. FC法の計算の流れ

完員関数の構築: 分子の FC 波動関数の初期関数として、分子軌道型(Molecular Orbital (MO))や原子価結合型(Valence Bond (VB))型関数を導入することができる。2014 年の「京」の利用では、主に、MO 型初期関数を用いた。MO 型初期関数は、計算が簡便である利点はあるが、軌道の非局在化によるデメリットが大きい。VB 型関数は、化学構造式を反映し化学の本質である「局所性」と「Transferability」を波動関数の中に表現することができる。VB 型関数を利用する先駆的な計算は、幾つかの有機・無機化合物を対象に、東工大 Tsubame Ground Challenge を活用して計算した[7]。最近、VB 型の長所を生かして計算を有利にする局所完員関数法を提案し、理論的により優れた安定な理論を開発している[8]。

サンプリング法: 2014 年の「京」の利用では、一般的な MRRIT 法(メトロポリス法)[9]を用いた。最近、Local sampling 法[3]と MRRIT 法を併用し、理論的により優れた方法: LM1 法を開発し、両者のメリットを生かすサンプリング方法を開発した[8]。

3. 並列計算の方法と効果 (性能)

FC-LSE 法の並列計算アルゴリズムを図 2 に示す。計算律速部分は、多電子系の反対称化演算を伴うステップ 2 だが、各プロセスに独立なサンプリング点を分配することができ、負荷を均等に分配することができる。通信も発生しないため、超並列計算に向いている。

並列性能を、フラレン(C_{60} , 360 電子系)のテストジョブ(MO 型初期関数, Order=1, サンプリング数を制限)で測定した。「京」を利用し、800 並列と 1600 並列で Strong Scaling にて Timing を測定したところ、それぞれ 18777.37 秒, 9351.92 秒で計算が完了し、実行並列化効率: 100.0004876 %, 並列化効率: 100.785824 %の結果を得た。このように、高い並列化効率が実証できた。よりサンプリング数を増やした C_{60} の計算(サンプリング数: 10^6 個)でも、16000 並列の超並列計算を実行し、18 時間程度で正常に終了した。後者のジョブでは、Strong Scaling で Timing 測定は行っていないが、計算の大きさから推測すると、律速部分のステップ 2 でほぼ 100%の並列化効率が得られた。

この外、図 3 に示す化合物のテスト計算を実行できたことは、大きな経験であった。

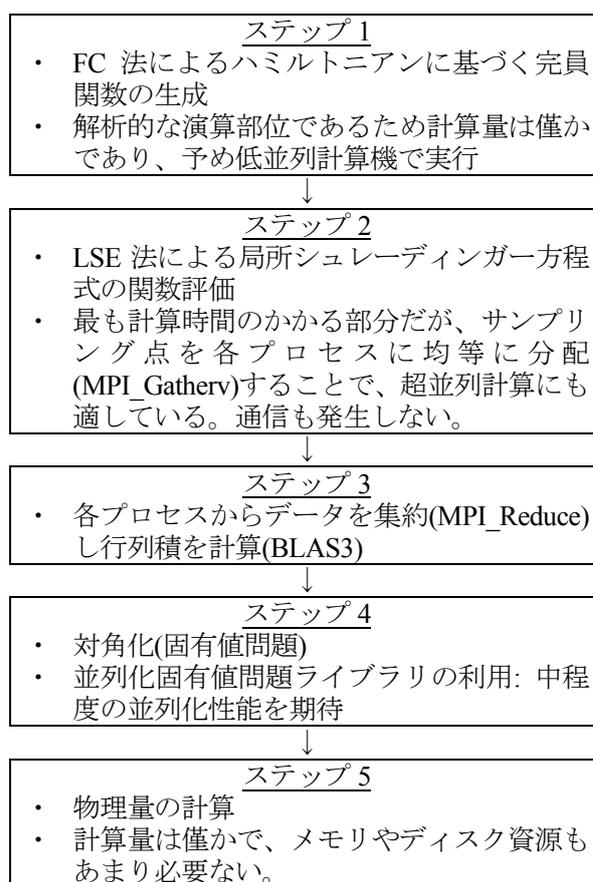


図 2. FC-LSE 法による並列計算の手順

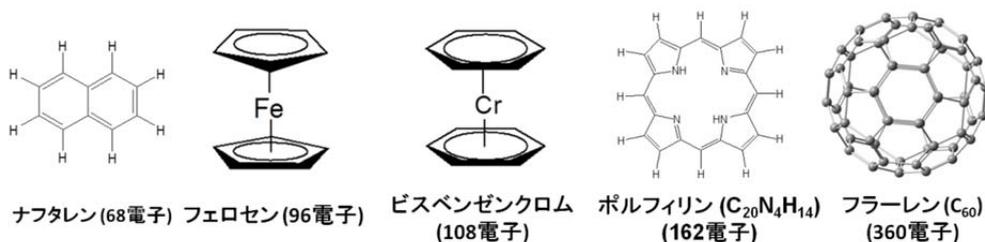


図3. テスト計算を遂行した比較的大きな有機・無機化合物

4. 研究成果

4.1. 「京」の利用の成果

2014年の「京」
の利用では、
MO型初期関
数を用い、様々
な有機・無機化
合物に応用し
た。表1に小さ
な有機・無機化
合物に応用し
た結果を示す。
正確なエネル
ギーの見積も
り値との差：
 ΔE の絶対値平

表1. 小さな有機・無機化合物の計算 (MO型関数, サンプルング: 10⁶個)

分子	Order=1		Order=2		Order=3	
	エネルギー (au)	ΔE^a (kcal/mol)	エネルギー (au)	ΔE^a (kcal/mol)	エネルギー (au)	ΔE^a (kcal/mol)
H ₂ O	-76.348 10	57.7	-76.413 77	27.6		
CH ₄	-40.432 44	78.4	-40.498 00	37.7	-40.513 89	27.6
C ₂	-75.796 10	81.6	-75.826 94	62.1		
N ₂	-109.345 60	123.0	-109.457 45	53.3	-109.520 80	13.2
C ₂ H ₂	-77.151 95	114.8	-77.316 83	11.9	-77.246 85	55.2
O ₂	-150.102 28	141.2				
H ₂ CO	-114.333 54	109.2	-114.410 41	61.5	-114.500 98	4.4
C ₂ H ₄	-78.430 10	98.5	-78.586 43	6.30	-78.584 98	1.3
C ₃	-113.795 68	59.0	-113.832 14	36.4	-113.955 89	-41.4
N ₃	-163.764 03	230.3				
CO ₂	-188.228 25	216.5	-188.532 88	25.7		
O ₃	-225.137 65	186.4	-225.376 82	37.0		
SO	-473.335 02	26.4				
NaCl	-622.890 59	208.3				
SO ₂	-548.503 96	95.4				
平均 ^b		121.8		36.0		23.8

^a $\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ ^b $|\Delta E|$ の平均

均は、Orderを上げるほど改善しているが、理論・方法論としても先駆的なテスト段階であったため、我々の目指すシュレーディンガー解としては満足すべき結果ではない。しかし、テスト計算であっても、図3に示す比較的大きな有機・無機化合物に応用できたことは、画期的なことであった。表2に、これらの計算のTimingを示す。C₆₀で

表2. 比較的大きな有機・無機化合物の Timing (MO型関数, Order=1, サンプルング: 10⁶個)

分子	電子数	次元	Timing (hour)
ナフタレン (C ₁₀ H ₈)	68	767	11.43 ^a
フェロセン (Fe(C ₅ H ₅) ₂)	96	654	24.57 ^a
ビスベンゼンクロム (Cr(C ₆ H ₆) ₂)	108	2056	12.80 ^b
ポルフィリン (C ₂₀ N ₄ H ₁₄)	162	600	8.17 ^a
フラーレン (C ₆₀)	360	2131	18.37 ^c

^a K-computer: 1600 parallel. ^b K-computer: 800 parallel. ^c K-computer: 16000 parallel.

は、「京」での16000並列にて18時間程度で完了し、1日未満で同程度の分子やこれより小さな様々な材料系・生物系分子の計算が可能となることが示された。これらの成果は、「HPCIシステム利用研究課題利用報告書」[10]にて報告済みである。

4.2. 最近の有機化合物のシュレーディンガー解の計算—その後の展開—

以下は、「京」の計算利用で培った経験を元に、その後開発された局所完員関数法を小さな有機化合物: C_2 , アセチレン(C_2H_2), ホルムアルデヒド(H_2CO)に適用した結果を示す。化学結合に対応する部分はずべて Local bond 関数を使った。 C_2 分子では、原子価結合法で通常の $\sigma(C-C)$ 結合と σ' (Back bond)も関与する 4 重結合の配置が重要に寄与することが報告されているため[11]、この配置を初期関数として導入した。 C_2H_2 は、 C_2 と比較すると、 C_2 の σ' (Back bond)のみ CH 結合に置き換わったもので、その他の電子配置・結合の本質は C_2 と変わらないことが想像できる。このように、

VB 配置や Local bond を元にした FC 法には Transferability がある。サンプリング点の構築においても、 C_2 分子の計算で得たサンプリング点から合成する方法が考えられる。後者は、結合領域にも広がったサンプリング点が既に生成されているため効率的であり、本計算も後者を採用した。 H_2CO の配置は、C 原子に通常の sp^2 混成軌道を用いて記述した。これらの初期関数から、Order=2 相当の cf を生成したが、収束を早めるために露わな相関項 r_{ij} の 2 次を g 関数に用い r_{id} , r_{ij} の 3 次相当の cf も導入した[8]。図 4-6 に、それぞれ C_2 , C_2H_2 , H_2CO の LM1 法の繰り返し過程に対する H-square error と ΔE の変化を示した。どの分子においても、繰り返しを進めると、 ΔE が $|\Delta E| < 1$ kcal/mol に収まるシュレーディンガー解が安定に得られている。各分子のそれぞれ適当な繰り返し回数における H-square error とエネルギーの平均値と標準偏差を表 3 にまとめた。計算されたエネルギーが精密であるだけでなく、サンプリング依存性によりぶれを示す標準偏差も非常に小さく、安定に解が求まっている。従来の量子化学では、シュレーディンガー解をこれほど高精度にしかも安定に得ることは不可能であった。本結果は、科学的にもインパクトの大きい成果である。

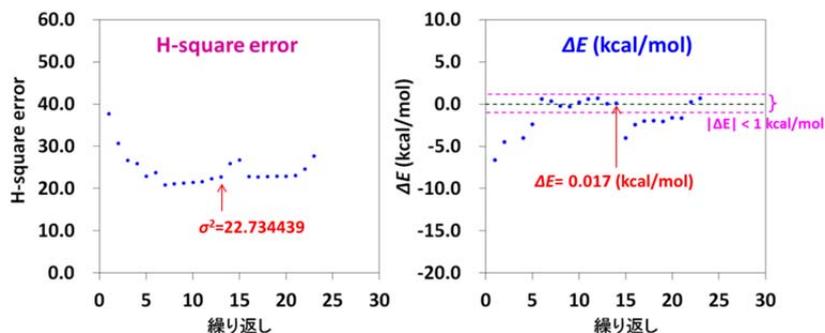
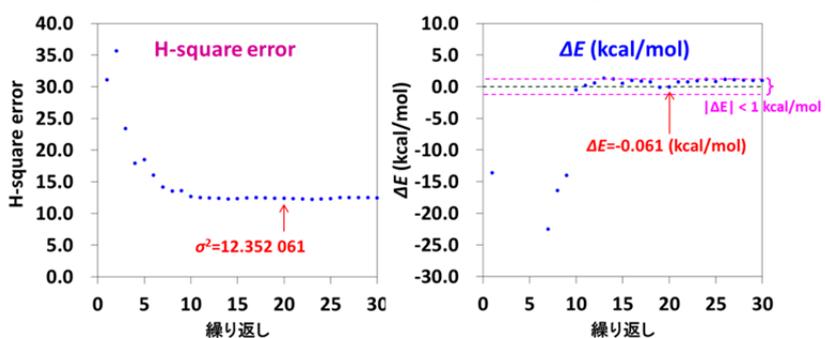
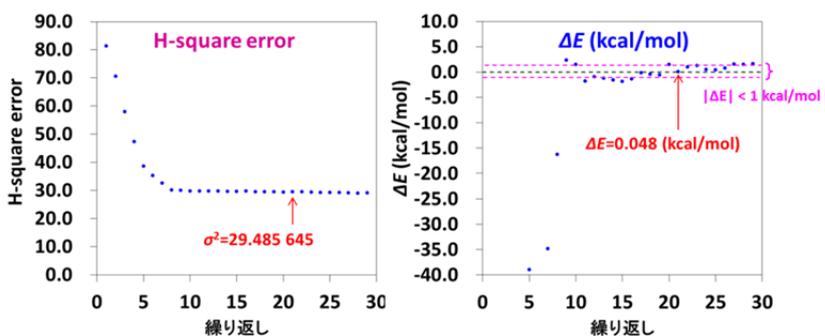
図 4. LM1 法の繰り返し過程: C_2 図 5. LM1 法の繰り返し過程: C_2H_2 図 6. LM1 法の繰り返し過程: H_2CO

表 3. 小さな有機化合物に対する局所完員関数理論の結果

原子・分子	H-square error (au)		エネルギー(au)		Estimated exact (au)	ΔE (kcal/mol)
${}^5\text{C}(\text{sp}^3)^{\text{a}}$	1.242 075	$\pm 0.000 167$	-37.691 026	$\pm 0.000 003$	-37.691	-0.016
C_2^{b}	22.734 439	$\pm 0.039 601$	-75.926 343	$\pm 0.000 082$	-75.926 5	0.017
$\text{C}_2\text{H}_2^{\text{c}}$	12.352 061	$\pm 0.007 458$	-77.335 397	$\pm 0.000 124$	-77.335 3	-0.061
$\text{H}_2\text{CO}^{\text{d}}$	29.485 645	$\pm 0.013 214$	-114.507 324	$\pm 0.000 172$	-114.507 4	0.048

^aLMI: 100 回目, ^bLMI: 14 回目, ^cLMI: 20 回目, ^dLMI: 21 回目

5. まとめと今後の課題

2004年のシュレーディンガー方程式の一般的解法の発見以来、一般的な原子・分子のシュレーディンガー方程式を解く方法を確立すべく研究を展開してきた。2014年の「京」の利用によるテスト段階では、MOを初期関数としているため、シュレーディンガー解を、我々が課している化学精度(エネルギー絶対値で kcal/mol 以上の精度)で、安定に計算できる成果は得られなかったが、先駆的な計算機実験として C_{60} のテスト計算まで遂行できたことは画期的であった。そこで培った経験とノウハウを元にして、その後の理論・方法論の進展により、今では安定にシュレーディンガー・レベルの解を得る方法を展開することができている。ここではまだ小さな分子に限られているが、今後より大きな分子にも適用できるとの見通しをえている。

「京」の利用においては、我々の学習不足もあって、もともと「京」に期待していた大規模計算を我々の望む精度で実行することはできなかった。しかし、ここで報告した程度の精度でも、今まで前人未到の分野を切り開き、それを C_{60} のように大きな分子にまで計算を実行できたことは、世界的には十分誇れる成果であり、「京」の利用によりそれを実現できたことに謝辞を申し述べたい。更なる大規模・高精度計算について、機会があれば、今後に期待したいと思う。また、本稿の 4.2 でのべた計算は、その後の発展として、分子科学研究所・計算科学研究センターのスパコン利用により得られた高精度な計算の結果であり、この場で感謝したい。

参考文献

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A 123, 714 (1929).
- [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93,030403 (2004).
- [3] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2012).
- [4] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402 (2007);
H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. 142, 084117 (2015).
- [5] H. Nakashima and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 139, 044112 (2013).
- [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. 142, 194101 (2015).
- [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, Tsubame e-Science J. 11, 8, 24 (2014).
- [8] H. Nakatsuji, WATOC2017 at Munich, Plenary lecture.

- [9] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).
- [10] 中辻 博, “HPCI システム利用研究課題利用報告書” (2015).
- [11] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa, and P. C. Hiberty, *Nature Chem.* 4, 195 (2012).