

2P16

多電子系シュレーディンガー方程式の解析解法: 高度な並列化計算

(¹京大院工、²量子化学研究協会) 中嶋 浩之^{1,2}, 石川 敦之¹, 中辻 博^{1,2}

hiro@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

シュレーディンガー方程式(SE)は化学現象を理論的に解明し予言できる最も重要な基礎方程式であり、原子・分子系において SE を正確に解くことは量子化学の最も重要な課題の 1 つである。近年中辻により正確な波動関数の構造理論が展開され、Iterative Complement Interaction 法(ICI 法)と呼ばれる SE を正確に解く一般的な解法が提案された [1-3]。ICI 法はこれまで多くの系に適用され、非常に良い成果が得られている。しかし、本理論を一般的な多電子系に適用した場合、解析的な積分が困難な場合に直面する。この問題の解決のため、サンプリング手法を取り入れた Local Schrödinger Equation (LSE)法を提案した。その結果、ICI 法は任意の多電子原子・分子系への適用が可能になった。

2. 計算結果

表 1 に ICI-LSE 法を少数電子系に適用した結果を示す。多くの系で全エネルギーでも化学精度を超えるほどの精度が得られている。5 電子系以上では既存の理論計算では正確なエネルギーからはほど遠い値しか得られず、表中の参照値は実験からの推測値である。それに対し、ICI 法は非常に収束が良く、正確なエネルギーの推測値にかなり近いエネルギー値が得られている。

3. 高度な並列化計算と新たな一般化固有値問題の解法

これからの高速な計算機はマルチコア CPU 計算機が主流となり、並列化が必須の条件となりつつある。既存の電子相関量子化学理論の多くは並列化が非常に困難である中、LSE 法は高度な並列化計算に非常に向いている理論構造となっている。本研究では実際にプログラムの並列化を行い、計算速度は CPU 数に対してほぼ線形の加速が得られることを確認できた。

また、LSE 法は重なり行列を含む密な行列に対する一般化固有値問題を解く必要がある。本研究では逆反復法を基礎とした新たな一般化固有値問題の解法を提案し、並列化も行った。本方法により大規模な密な一般化固有値問題でも安定に解が得られることを確かめた。

表 1 ICI-LSE 法による計算結果

Molecule	NOE ¹	Order	M	Energy (LSE) (a.u.)	Energy (Best Ref.) (a.u.)	$\Delta E = \text{LSE} - \text{Best Ref.}$
Li ⁺	2	4	70 ^{vd}	-7.279 946	-7.279 913	3.30E-05
H ₂	2	7	388 [*]	-1.174 475	-1.174 475	1.00E-07
HeH ⁺	2	5	388 [*]	-2.978 718	-2.978 706	-1.20E-05
Li	3	5	1851 ⁺	-7.478 086	-7.478 060	-2.60E-05
Be ⁺	3	6	2632	-14.324 823	-14.324 800	-2.34E-05
He ₂ ⁺	3	6	2632	-4.994 646	-4.994 644	-2.00E-06
Be	4	5	5076 ⁺	-14.667 389	-14.667 335	5.40E-05
Li ⁻	4	4	1770 ^{vd}	-7.499 443	-7.500 773	-1.33E-03
He ₂	4	5	3377	-5.807 304	-5.807 483	1.79E-04
LiH	4	4	2645 [*]	-8.070 516	-8.070 553	3.70E-05
B	5	4	15038 ^{cd}	-24.653 872	(-24.653 93) ²	(1.70E-04)
C	6	2	1468 ^{cd}	-37.842 216	(-37.845 0) ²	(2.78E-03)
Li ₂	6	3	2454 [*]	-14.997 7	(-14.995 4) ²	(-2.30E-03)

¹ Number of electrons, ² Estimated exact energy, ^{vd} Valence double- ζ , ^{*} Cov. + Ion, ⁺ Logarithm, ^{cd} Core double- ζ

[1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949, 2000. [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403, 2004. [3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110, 2005.