

群知能による凍結内殻ポテンシャル法を参照とした
モデルポテンシャル自動決定手法の開発

○清野 淳司¹、速水 雅生²、中嶋 裕也²、中井 浩巳^{1,4}

¹早大理工研、²早大先進理工、³JST-CREST、⁴京大 ESICB

j.seino@aoni.waseda.jp

【緒言】当研究室では任意の重元素を含む化合物に対して実用的な計算を実現するため、高精度・高効率な2成分相対論に基づいた種々の理論開発を行ってきた^[1-5]。特に凍結内殻ポテンシャル (FCP) 法^[4,5]は、2成分相対論を用いた Huzinaga-Cantu 方程式^[6]に基づき価電子領域と内殻領域のそれぞれを段階的に固定して計算するため、あらわに扱う電子数を大幅に削減しつつ、全電子 (AE) 計算と同等の精度での計算が可能である。本研究では FCP 法のさらなる高速化を図るため、計算律速となる内殻電子-価電子相互作用のモデルポテンシャル (MP) 化を行った。このパラメータを自動決定するために群知能を用いた手法を開発した。

【理論】本稿では内殻電子-価電子相互作用について、モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法^[7]と類似の表式を考える。Hartree-Fock (HF) レベルにおいて内殻クーロン項 \hat{J}^c および交換項 \hat{K}^c は次のような MP で近似される。

$$\hat{J}^c - \hat{K}^c \approx \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \left[1 + \sum_I B_I^A \exp(-\alpha_I^A r_{iA}^2) + \sum_J C_J^A r_{iA} \exp(-\beta_J^A r_{iA}^2) \right] \quad (1)$$

ここで Z_A は原子核 A の電荷、 α 、 β 、 B 、 C はフィッティングパラメータ、 I 、 J はフィッティング関数のインデックスである。このフィッティングパラメータを決定するにはパラメータ群に対する最適化問題を解く必要がある。しかし、このパラメータに物理的意味がないこと、非線形・多次元・多峰性問題となることから、この決定には通常多くの経験を要する。そこで本研究ではこのような問題に対して有用な群知能の手法、人工蜂コロニー (ABC) アルゴリズム^[8]を拡張し、MP フェーズを加えることでパラメータ群を自動決定する手法を開発した。

【数値検証】図1に高精度な2成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) ハミルトニアンによる HF 計算に要する時間の金クラスターサイズ依存性を示す。基底関数として IODKH で最適化された一般縮約型 DZP を用いた。計算手法として本研究で開発した手法 (FCP-MP) と、比較のために FCP、我々が開発しているプログラム RAQET と GAMESS における AE 計算の結果を示す。この結果、FCP-MP は AE (RAQET) と比べて次元が削減されているため、常に7~8倍の高速化が達成された。発表当日は理論/手法の詳細とともに、ab initio MP 法と類似の表式における結果も示すことで、AE→FCP→MP 法と段階的に近似を用いた際の誤差の影響なども議論する予定である。

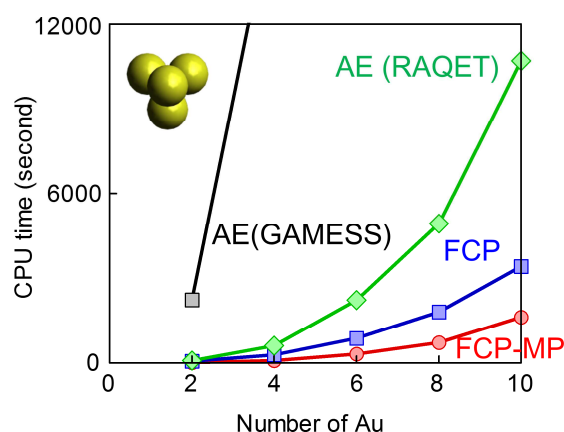


Figure 1. CPU time in Au_n.

【参考文献】[1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012). [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [4] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014). [5] 中嶋 裕也、清野 淳司、中井 浩巳、第9回分子科学討論会 2015 東京工業大学、2E15. [6] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971). [7] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 226, (1987). [8] D. Karaboga, *Technical Report*, TR06, Erciyes University Press (2015).