

大規模な行列一般固有値問題の数値解法について

○村上 弘

首都大学東京 都市教養学部 都市教養学科 数理科学コース

(〒 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

【要約】 分子の MO 計算は、線形化された数値行列の一般固有値問題を自己無撞着の結果を得るまで反復して解く作業に帰着する。そこで、与えられた大規模な数値行列係数の一般固有値問題を計算機上で効率良く解く方法を調べる。

【本文】 MO 計算の SCF 反復法で基底函数展開を用いる標準的解法で生じる Roothaan 方程式 (SCF 方程式) $FC_i = \varepsilon^{(i)}SC_i$ は、数値行列係数の一般化固有値問題 (GEVP) である。行列次数は基底の数 N で、軌道係数 $C^{(i)}, i = 1, \dots, m$ は i -番目の MO の基底展開係数ベクトル、重なり行列 S は正定値対称行列、Fock 行列 $F = F(C)$ は $\{C^{(i)}, i = 1, \dots, m\}$ に依存し決まる対称行列。通常は実数値函数の基底を用いるので「対称」は実対称である。(複素数値函数の基底を用いると Hermite 対称)。

占有軌道数 m は通常制限軌道法では系の電子数の半分、非制限軌道法では系の電子数である。基底は任意に多く採ることが可能だが、通常は展開基底函数を Gauss 型に採ることで基底の数 N は m の数倍～十倍程度以下に抑え得る。つまり大規模分子では基底の数 N は軌道数 m に比例して大きくなり、例えば $N = 10^4 \sim 10^5$ 等で、 m は N の一割～数割程度になる。

以下、要素が数値の N -次の対称行列 A, B (但し B は正定値) を係数とする GEVP: $Ax^{(i)} = \lambda^{(i)}Bx^{(i)}$ が与えられた時、下側から m 個までの固有値に対応する固有値、固有ベクトルの対 $(\lambda^{(i)}, x^{(i)})$ を近似計算する問題として扱う。一般的な状況では A, B は共に密行列である。大規模分子で通常局在的な基底函数を採用している場合には B は重なりが無い基底の間の行列要素は 0 なので疎行列となるが、Hartree-Fock 近似の場合には A は Fock 交換項の性質から疎にはならない。局所密度汎関数法であれば疎になる。

対称正定値の GEVP: $Ax = \lambda Bx$ の通常解法は、 B の Cholesky 分解 $B = LL^T$ を行い、 $\tilde{A} = L^{-1}AL^{-T}, y = L^Tx$ により $\tilde{A}y = \lambda y$ と変換し、対称な標準の固有値問題 (S-EVP) に帰着させる。(A から \tilde{A} を求めるのに対称性を用いた多少効率的方法がある。)

さらに Householder 三重対角化: $T = Q^T \tilde{A}Q, z = Q^Ty$ により三重対角行列 T の標準固有値問題 $Tz = \lambda z$ に帰着する。この T の標準固有値問題は Jacobi 法、二分探索法+逆反復法、QR 反復法 (Givens 法)、分割統治法などで解かれる。固有値だけでなく固有ベクトルも必要で、行列次数 N に比べかなりの割合である m 個の固有解を求める必要があるため二分探索法+逆反復法は不向きである。必要ならば N 個の全固有解をも求める方法として QR 反復法があるが、計算量や並列性の観点から近年最も有力とされているものは分割

統治法である。更に以上の各処理 (Cholesky 分解, Householder 三重対角化, 三重対角行列の固有値解法) には、対応するブロック化した算法が知られている。ブロック化により計算機上の記憶参照の局所化の程度を高めると計算機の演算性能を十分に引き出せたり、大きい粒度の効率的な並列化処理を行うことが容易になる。

行列 B の Cholesky 分解に関しては (分子の形状と基底の性格にもよるが)、 B の非零要素がなるべく対角付近に集まるように基底の番号を並べ替えて帯行列化しておけば有利になる。また分解に際してピボット選択を組み合わせると、(帯の構造を壊すが) 基底の線形従属性の程度をカットオフで除去が可能となり計算精度面では有利となり得る。

あるいは、直接 GEVP に対するブロック Jacobi 法を用いて固有解を求める事も、計算機システムの状況によっては有望であると考えられる。

極小点での変分条件である Roothaan 方程式を解く SCF 反復に於いて、収束に近い状況では Fock 行列の変化は小さいので、反復のたびに GEVP を最初から解くのではなく、前回の Fock 行列の固有解からの変化を GEVP に対する Jacobi 法を利用して変化を摂動的に取り込むことも考えられる。

本来、変分原理から拘束条件付のエネルギー汎函数の変分条件として導かれた Roothaan 方程式 (SCF 方程式) は極小点近傍での線形関係式である。良い初期値を与えるのが困難な問題に対しては、最小点から遠い段階ではエネルギー汎函数に対する探索法による最小化法の研究が望ましいであろう。