

スピン適合並列化中間状態駆動 CASCI プログラムと応用計算

(アドバンスソフト(株)¹, 東大生産研², 立教大理³, JST - CREST⁴, NEC ソフト⁵, 神戸大院人間発達環境⁶) 田中皓^{1,2}, 望月祐志^{2,3,4} 石川岳志^{3,4}, 山下勝美⁵, 村瀬匡⁵, 田口尚貴³, 田中成典^{4,6}

[序] 生体系においては CYP などのように、遷移金属を含む重要な系があり、その電子構造は多配置関数による注意深い取り扱いが必要である。遷移金属は強電子相関係であるゆえに多配置の電子相関理論に基づく計算機プログラムの開発が必要である。我々は FMO 法に対して種々のプログラムを開発してきたが、CASSCF のプログラムも基礎的なものとして整備する必要がある。そこで我々はそのまた基礎となる完全 CI (FCI 或いは CASCI) 計算処理の新しい提案、即ち CSF (configuration state function) を電子配置グラフとスピン結合分岐グラフの組み合わせで表し、電子配置グラフを閉殻グラフと開殻グラフに分割してグループ化を行った。これにより、エネルギー計算に必要な行列要素の代表表現 (シンボリック表現) 化、その計算プロセス上の局在化に成功し、標記の**スピン適合並列化中間状態駆動 CASCI** (Parallelized Intermediate state driven CASCI; π CASCI) のプログラムを開発した[1]。並列化の実現によってスピン適合 CASCI として世界最速である。このプログラムを基に軌道最適化エンジンの開発が望月を中心に進められている。

一方 CASCI は種々の多電子相関理論計算の信頼度を診断する参照として用いることも出来る。しかし、軌道数が増加すると CASCI の次元数は爆発的に増加するため、電子相関を取り込むのに有効な分極関数を取り込めず、有効な参照手段としては小さな分子に限られていた。ここでは Davidson が提案した K 軌道法[2]を CASSCF の波動関数にも適用できるように拡張して、大きな基底関数を用いた場合、軌道数を削減しても出来るだけ有効に計算できる**拡張 K 軌道法**を開発した。

[π CASCI の概略] σ ベクトルの処理は基本的には Knowles and Handy[3]の手法から出発する。

$$H = \sum_{ij} \{h_{ij} - 1/2 \sum_r (ir | rj)\} E_{ij} + 1/2 \sum_{p'q'pq} (p'q' | pq) E_{p'q'} E_{pq} \quad (1)$$

CSF を $|J_j\rangle$ で指定し (J は電子配置、 j はスピン結合分岐) 波動関数の展開 $|\Psi\rangle = \sum_{J_j} |J_j\rangle C_{J_j}$ に対し σ ベクトル、 $\sigma_{li} = \sum_{J_j} H_{li,J_j} C_{J_j}$ の内、最も時間がかかる 2 電子積分部分の処理は以下の通りである。 $D_{pq}^{Kk} = \sum_j \langle Kk | E_{pq} | J_j \rangle C_{J_j}$, $G_{p'q'}^{Kk} = \sum_{pq} (p'q' | pq) D_{pq}^{Kk}$, $\sum_{Kk} \langle li | E_{p'q'} | Kk \rangle G_{p'q'}^{Kk} \rightarrow \sigma_{li}$

ここで最も重要な工夫は中間電子配置 K の並びで、序に述べた様にした。これによって概略右図のように K を外側ループとして並列処理の対象とし、 $\langle Kk | E_{pq} | J_j \rangle$ 、 $\langle li | E_{p'q'} | Kk \rangle$ のシンボリック表現化 (並列処理が有効なように局在化もされている) 最内側で BLAS によるベクトル処理を実現

Parallelized Intermediate configuration driven CASCI (π CASCI) algorithm

| | |
|---|---------------------|
| Loop over Configuration group (N_c, N_o) | |
| Symbolic Expression of E_{pq} | |
| Loop over intermediate configurations, K | Loop for MPI |
| calculation of D_{pq}^{Kk} | BLAS |
| $G_{p'q'}^{Kk} = \sum_{pq} (p'q' pq) D_{pq}^{Kk}$ | BLAS |
| σ vector; contribution from conf. K | BLAS |
| end do for K | |
| end do for (N_c, N_o) | |
| MPI_ALLREDUCE on σ vector | |

した。現在 BLAS のレベルを上げて論文[1]発表時より更に約 1.5 倍程度の速度を得ている。

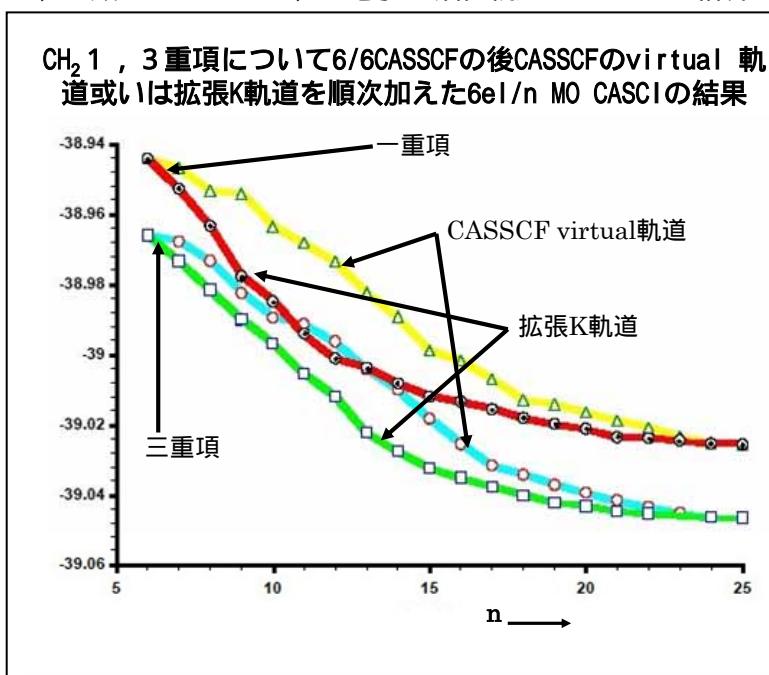
[拡張K軌道法] HF波動関数に対して virtual 空間を小さくして出来るだけ有効に計算する手法として、virtual 空間に対するK軌道法が Feller と Davidson[2]によって提案されたが、その拡張として拡張K軌道法を提案する。CASSCF の波動関数の自然軌道 χ_t とその占有数 n_t を用いると、1体の密度行列は $\gamma(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\sum_t n_t \chi_t(\mathbf{r}) \chi_t^*(\mathbf{r}')$ と表される。2電子系において virtual 空間に対応し自然軌道をほぼ正確に与える方程式[2,4]を援用して、次の演算子を定義する。

$$K_{ij} = \lambda [h_{ij} + \sum_t \{(ij|tt) - 1/2(it|tj)\}n_t] - \sum_u (iu|ju) n_u^{1/2} \quad (2)$$

ここで ij は virtual 空間の軌道を指し、 t は core 及び CAS 空間の自然軌道を示し、 u はそれらの内で相関を考慮に入れようとする軌道を表す。この演算子の固有関数は virtual 空間にのみ適用され、これらを拡張K軌道と呼ぶ。固有値の小さい(絶対値の大きい)順に相関の記述に重要と考えられる。 λ は任意の定数であるが、いくつか試したが、K軌道法の場合と同じく、0.05 – 0.06が適当そうである。ここでは CASSCF の占有軌道空間に順次拡張 K 軌道を加えて CASCI のテスト計算を行った。

[拡張K軌道法を適用した CASCI 計算] テスト計算は、 CH_2 のスピンの 1, 3 重項状態、Fe を含む系としてモデル的なシステム $[\text{OFeNH}_3]^{2+}$ と $[\text{OFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ のスピンの 3, 5 重項状態を取り上げた。 CH_2 は DZP 基底関数系 (総数 26)を用いて、K殻を core として、6 電子/6 活性軌道の CASSCF 計算は GAMESS によって行った。この

結果を基に、virtual 軌道をそのまま使った場合と、拡張 K 軌道に変換した場合について各々 π CASCI による計算を行った。結果を右図に示す。左端($n=6$)が(6/6)の CASSCF の結果であり、右端($n=25$)が全軌道を用いた CASCI の結果である。期待通り、virtual 軌道を削減した場合は、拡張 K 軌道を用いた方がエネルギー低下に有効である。拡張 K 軌道の $n=12$ までが C の d 軌道を主成分とする軌道で C の 2p 殻の相関を主に記述している。



n が 13 以上となると、1, 3 重項のエネルギー差が 25 軌道の場合とほぼ一致することも有用な情報で、軌道を削減しても全軌道を用いた場合の多重項のエネルギー差を信頼度高く再現できる。 $[\text{OFeNH}_3]^{2+}$ と $[\text{OFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2+}$ は当日発表する。中規模の CASSCF を行った後、拡張 K 軌道による大規模 CASCI を行い、大規模 CASSCF の代用とする可能性、他の多参照理論への適用を今後検討したい。

- [1] K. Tanaka, Y. Mochizuki, T. Ishikawa, H. Terashima and H. Tokiwa, *Theor. Chem. Acc.*, **117**, 397 (2007) [2] D. Feller and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **74**, 3977 (1981) [3] P. J. Knowles and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 315 (1984) [4] E. R. Davidson, in *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1976)