

金属含有化合物の高精度計算に向けた DMRG 法の開発

(分子科学研究所) ○倉重 佑輝, 柳井 毅

[序] 金属含有化合物の高精度計算に向けて *ab initio* DMRG 法の開発を行った. DMRG (密度行列繰り込み群) は大規模な Hilbert 空間 (Full CI 空間) をコンパクトな多体基底により扱う変分的計算法であり, 従来の CI 法では計算不可能な大きさの Full CI 計算が可能となる. 特に CASSCF 計算の CI 計算部分に *ab initio* DMRG 法を用いることで, 金属含有化合物や巨大共役系などに対する大規模な多配置量子化学計算が可能になると考えられる. *ab initio* DMRG 法の近似レベルは繰り込み量子状態数 M によって決められ, 計算時間と必要メモリはそれぞれ M の3乗と2乗に比例し増加する. いま現在 *ab initio* DMRG 法の量子化学への適用は発展段階にあり, 一次元的に伸びた分子に対しては分子サイズに依らず少ない繰り込み量子状態 (e.g. 300-500 states) を用いた計算でも十分な精度を得られる事が示されているが, 一般の多原子分子に対しては必要となる繰り込み量子状態数が明らかではない. 少なくとも数千以上の非常に大きな M を用いた計算が必要になると予想されるが, 現在までに金属含有化合物に対して数千以上の繰り込み量子状態を用いた計算は実現されていない. そこで私達は, 大きな繰り込み量子状態数の計算を可能にする *ab initio* DMRG 法のオプティマルな実装と新たな並列化アルゴリズムの開発を行った.

各演算子に対し対称性を考慮することで, 計算量とメモリ使用量を大幅に削減した. *ab initio* DMRG 法において用いられる演算子は例えば $a_i(q_1, q_2) = \langle q_1 | a_i | q_2 \rangle$, $A_{ij}(q_1, q_2) = \langle q_1 | a_i a_j | q_2 \rangle$, $P_{ij}(q_1, q_2) = \langle q_1 | (iX | jY) a_x a_y | q_2 \rangle$, と表され, 多体基底 q_1, q_2 と分子軌道 $i, (j)$ の既約表現の積が全対称である時のみゼロでない値を持つ. よって各演算子のインデックスを対称性ごとに場合分けし, 必要メモリとフロップスが最小となるよう実装を行った. Table 1 に演算子の対称性を考慮した場合と考慮しなかった場合の効率を示す. 但し, いずれの場合も繰り込み量子状態に対しては対称性を考慮した高効率なアルゴリズムを使用した.

Table 1 N₂/cc-pVDZ/ $M=2000$ states

	Flops	CPU 時間 (sec.)	メモリ使用量 (MB)
C ₁	894×10 ⁹	605	10,703
D _{2h}	201×10 ⁹	113	2,668

* 1回の σ vector 生成について計測

並列化実装には Chan の BLOCK¹があるが、新たな MPI 並列化アルゴリズムの開発においては、Chan²が分子軌道(サイト)に対してデータ分割を行っているのに対し、私達は繰り込み量子状態に対してデータ分割を行う事で、スケーラビリティの高い並列計算が可能となった。またマルチスレッド並列とのハイブリッド化により、メモリの縮小と計算前の事前フロップス評価によるロードバランスの改善を行った。また最大サイズのデータであるサイトブロッキングによる演算子を全てメモリに保持する必要がない事も利点である。

開発したアルゴリズムと金属含有化合物に対する計算結果の詳細は当日発表する予定であるが、本研究の計算例として平衡核間距離付近 1.5Å での Cr₂ / SV 基底関数の計算における他の計算法との比較を Table 2 に示す。M=8,000 の計算は現時点で *ab initio* DMRG 法による最大の繰り込み量子状態を用いた大規模な計算例である。

Table 2 Cr₂ / SV 基底関数(42 軌道, 48 電子)

計算法	エネルギー(a.u.)
HF	-2085.572 9
CCSD ^a	-2086.322 5
CCSDT ^a	-2086.380 4
CASSCF(12e,12o) ^{a, b}	-2086.225 1
MRMP ^{a, b}	-2086.428 4
CASSCF-CT ^{a, b, c}	-2086.421 1
DMRG (M=800) ^{a, d}	-2086.406 8
DMRG (M=1800) ^{a, d}	-2086.414 7
DMRG (M=4096) ^{a, d}	-2086.418 6
DMRG (M=6000) ^{a, d}	-2086.419 4
DMRG (M=8000) ^{a, d}	-2086.419 8

^a 計 12 軌道を frozen core とした

^b Active 空間は CAS(12 orb. 12 ele.) とした

^c 打ち切り閾値³ $\tau_s=2.e-1$, $\tau_d=2.e-2$

^d Full CI(30 orb. 24ele.) に相当

¹ G. K.-L. Chan and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **116**, 4462 (2002)

² G. K.-L. Chan, J. Chem. Phys. **120**, 3172 (2004)

³ T. Yanai and G. K.-L. Chan, J. Chem. Phys. **124**, 194106 (2006); **127**, 104107 (2007)