

スカラー相対論法に基づく分割統治型電子相関プログラムの自動実装

(早大先進理工¹, イリノイ大学アーバナシャンペーン校², JST-CREST³, 早大理工研⁴, 京大ESICB⁵)

○吉川 武司¹, 中野 匡彦¹, 平田 聡^{2,3}, 中井 浩巳^{1,3,4,5}

Automated implementation of divide-and-conquer based electron-correlation methods
with scalar relativistic corrections

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, Univ. of Illinois Urbana-Champaign², CREST,
JST Agency³, RISE, Waseda Univ.⁴, ESICB Kyoto Univ.⁵)

○Takeshi Yoshikawa¹, Masahiko Nakano¹, So Hirata^{2,3}, Hiromi Nakai^{1,3,4,5}

【緒言】

大規模電子状態計算を可能とするために、分割統治(DC)法[1,2]に基づく線形スケールリング手法を開発してきた。これまでに基底状態計算だけでなく励起状態計算[3]、構造最適化計算[4]や分極率計算[5]等に DC 法を適用してきた。さらに、電子相関効果[6]や相対論効果[7]を取り込んだ計算にも拡張してきた。本発表では、独自の相対論的量子化学計算プログラムへ電子相関理論を実装した結果を示す。電子相関理論の一つである結合クラスター(CC)法のプログラムは非常に煩雑であるため、第二量子化表式に基づく電子相関理論プログラムを自動生成するツールである Tensor contraction engine (TCE) [8]を利用した。

【理論・実装】

DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系 α の周りのバッファ領域を含めた局在化領域の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。DC 電子相関計算では、この部分系の軌道を用いて電子相関計算を行う。しかし、部分系に含まれるバッファ領域は複数の部分系にまたがるため電子相関のダブルカウントが生じる。この問題を解決するために、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA) [9]を用いて重ならない中央部分 $\mathbf{S}(\alpha)$ だけの相関エネルギーを求める。制限軌道を用いたエネルギー表式を以下に示す。

$$\Delta E_{\text{corr}} = \sum_{\alpha}^{\text{subsystem}} \sum_{\mu \in \mathbf{S}(\alpha)} C_{\mu}^{\alpha*} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle (2\tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} - \tilde{t}_{ij,ba}^{\alpha})$$

$$\text{RMP2 の場合:} \quad \tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = \frac{\langle a^{\alpha} b^{\alpha} | i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle}{\epsilon_a^{\alpha} + \epsilon_b^{\alpha} - \epsilon_i^{\alpha} - \epsilon_j^{\alpha}}$$

$$\text{RCCSD の場合:} \quad \tilde{t}_{ij,ab}^{\alpha} = t_{i,a}^{\alpha} t_{j,b}^{\alpha} + t_{ij,ab}^{\alpha}$$

本研究では、TCE を用いて独自の相対論的量子化学計算プログラムに通常法及び DC 法に基づく電子相関計算の自動実装を行った (表 1)。また、閉殻系のみならず開殻系にも対応可能とした。非制限軌道を用いた MP2 相関エネルギーを以下に示す。

$$\Delta E_{\text{UMP2}}^s = \sum_{\sigma}^{\uparrow, \downarrow} \sum_{i^{\sigma s} < j^{\sigma s}}^{\text{occ}} \sum_{a^{\sigma s} < b^{\sigma s}}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(s)} C_{\mu i}^{\sigma s*} \langle \mu j^{\sigma s} | a^{\sigma s} b^{\sigma s} \rangle \left[\tilde{t}_{i^{\sigma s} j^{\sigma s} a^{\sigma s} b^{\sigma s}}^s - \tilde{t}_{i^{\sigma s} j^{\sigma s} b^{\sigma s} a^{\sigma s}}^s \right] \\ + \sum_{i^{\uparrow s}}^{\text{occ}} \sum_{j^{\downarrow s}}^{\text{occ}} \sum_{a^{\uparrow s}}^{\text{vir}} \sum_{b^{\downarrow s}}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(s)} \frac{1}{2} \left(C_{\mu i}^{\uparrow s*} \langle \mu j^{\downarrow s} | a^{\uparrow s} b^{\downarrow s} \rangle + C_{\mu j}^{\downarrow s*} \langle i^{\uparrow s} \mu | a^{\uparrow s} b^{\downarrow s} \rangle \right) \tilde{t}_{i^{\uparrow s} j^{\downarrow s} a^{\uparrow s} b^{\downarrow s}}^s,$$

さらに、相対論効果を取り込むためにスカラー相対論法に対しても拡張を行った。非制限開放計算に基づく DC-CCSD(T), DC-CCSD[T]計算は現在実装中である。

Table. 1 Implementation of electron correlation method by using TCE

Method	Restricted	Unrestricted	Restricted open
MP2	C D	C D	C D
MP3	C D	C D	C D
LCCD	C D	C D	C D
CCD	C D	C D	C D
CCSD	C D	C D	C D
CCSD[T]	C D	C D	C -
CCSD(T)	C D	C D	C -
CCSDT	C D	C D	C D
CCSDTQ	C D	C D	C D

※C: conventional method, D: DC method

【結果】

自動実装を行った CCSD 法を用いて、ポリアセチレン $C_{2n}H_{2n+2}$ の計算を行った。基底関数は 6-31G** とした。部分系は炭素 2 個からなるユニットとし、バッファサイズは左右 2 ユニットとした。Fig. 1 に分子サイズ ($n=3-15$) を変化させたときの計算時間を示す。Fig. 1 に示した結果から、それぞれの計算法における計算時間のオーダーを求めると、DC-CCSD 法では従来法に比べオーダーが、 $O(n^{6.3})$ から $O(n^{1.2})$ へと劇的に減少した。また、その他の計算手法においても同様のパフォーマンスを示すことを確認した。

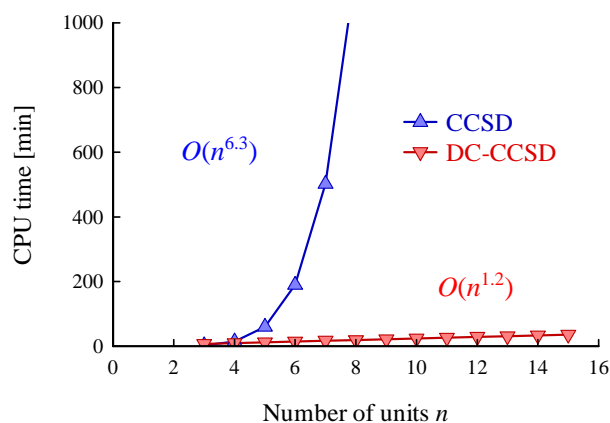


Fig. 1 CPU times for DC- and conventional CCSD calculations of polyacetylene $C_{2n}H_{2n+2}$.

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [3] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* 2013, **117**, 5565.
- [4] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 034105 (2011).
- [5] T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* 2010, **485**, 247.
- [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 074103.
- [7] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* 2013, **139**, 034109.
- [8] S. Hirata, *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 9887. [9] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* 2002, **363**, 73.