

量子化学プログラムGELLANの開発

¹神大院イノベ, ²神大院システム○上島基之¹, 天能精一郎^{1,2}○Motoyuki Uejima¹, Seiichiro L. Ten-no^{1,2}¹Department of Science, Technology, and Innovation, Kobe University, Japan²Department of Systeminformatics, Kobe University, Japan

【Abstract】

Massively parallel CASSCF, PHF, and MSQMC methods are implemented in the GELLAN [1] quantum chemistry package. These methods enable the precise calculation of the electronic states, especially for the strongly correlated systems. The efficient algorithm, performance, and accuracy of these methods will be demonstrated.

【序】生体内の化学現象を微視的観点から理解することや、機能性材料、例えば人工光合成、太陽電池、有機 EL、磁性材料などの開発などにおいて定量的な電子状態を求めることは重要である。ここで多様な分子・クラスターの精密電子状態計算を行うためには大規模並列計算が不可欠である。量子化学計算プログラム GELLAN[1]は MPI と OpenMP による hybrid 並列により大規模並列計算が可能なソフトウェアであり、生体分子の物性計算、ナノ分子の分子間相互作用、強相関電子状態計算の機能に特化した独自の計算手法が充実している。GELLAN[1]のプログラムに実装されている主な計算方法は表 1 のようになる。本発表では近年導入した大規模並列 CASSCF 法、PHF 法[2]、MSQMC 法[3]についての計算方法や並列性能、計算精度について議論する。

Table 1. Computational methods installed in the GELLAN quantum chemistry program package.

計算方法	概要	拡張機能など
RHF, UHF	平均場理論	並列、二次収束法、構造最適化
CIS, TD-HF	一電子励起状態計算	並列
DFT	密度汎関数理論	並列, Slater, VWN, BLYP, B3LYP
PHF	射影 Hartree—Fock 法 点群・スピン対称状態への射影	並列、二次収束法、構造最適化 非可換群対応
ECI	PHF を参照波動関数とした Second order CI 法	Size extensive 補正: ECEPA, EAQCC, ECI+Q 構造最適化
ECC	PHF を参照波動関数とした Coupled cluster (CC)法	
CASSCF	完全活性空間自己無撞着場法。 2.5x10 ¹¹ 次元程度まで厳密対角化	Full-CI, CAS-CI 並列, 構造最適化(励起状態)
MC-QDPT	多配置波動関数を参照系とした 摂動理論	
MSQMC	励起状態を含む FCI 計算が可能な 量子モンテカルロ法	並列、Size extensive 補正 (i-CEPA0-MSQMC など)

四成分相対論	相対論的平均場理論	四成分 MP2-F12
MP2-F12	基底関数極限での MP2 計算	並列, RD-MP2-F12
GF2-F12	基底関数極限での GF2 計算	並列
CC2	励起状態計算可能な CC 法	遷移モーメント CD スペクトル
GHO-QM/MM	MD 法に基づいた物性計算	並列, 分子動力学計算
GIAO	磁気遮蔽テンソル	RHF, UHF, MP2, GHO
RISM-SCF	溶媒効果 SCF 法	PW 自由エネルギー

【計算手法と特徴】

PHF 法[2]

スピン対称性・点群対称性に基づく既約表現電子状態への射影法である。多核遷移金属錯体での静的相関を獲得する方法として Broken—Symmetry(BS)法が用いられている。PHF 法により BS 法から対称性を復元し、さらに多配置性に起因する静的相関効果が取り込めるので多核遷移金属錯体の電子状態ソルバーとして有用な方法であると考えられる。解析的エネルギー勾配法が実装されており構造最適化が可能である。Mn 錯体のスピン密度から計算される超微細構造定数は実験を再現しており、定量的な電子状態の記述が可能であると考えられる。BS 法同様に強相関系では軌道回転に関する Hessian の固有値が小さいので DIIS による SCF の収束が困難である。そこで二次収束法を開発した。また、「京」での大規模並列が可能であり、例えば Mn₄O₅Ca クラスタでは 800 ノード並列で実行性能 20%を示す。

CASSCF 法

CASSCF 法を実装し、大規模並列化を行なった。CI Hamiltonian の対角化は Davidson 法を用い Handy—Knowles[4]による行列ベクトル積アルゴリズムを適用した。さらに CI ベクトルなどをメモリ分散し、MPI3.0 に準ずる機能として Multiple Thread 化と片側通信の実装を行った。「京」36000 ノードでの hybrid 並列計算により C₁ 対称性で CASCI(22e,22o)計算が実行可能である。軌道最適化は Werner—Mayer 法[5]を用いた。点群は可換群 D_{2h} までの対称適合状態平均 CASSCF が可能である。HF 軌道を Frozen core とした場合の状態平均 CASSCF の解析的エネルギー勾配法も実装した。これは Molpro2015 にはない機能であり、大きな分子系での構造最適化などに有用であると考えられる。動的相関を取り込む手法として MCQDPT 法も実装されている。

MSQMC 法[3]

励起状態まで FCI 計算可能なモンテカルロ法であり GELLAN 独自の計算手法である。Initiator 近似による Seize-extensive 補正も導入されている。[2]これにより Walker 数が少ない Initiator 近似でも Size-extensive 補正によって FCI レベルの状態エネルギーを得ることが可能である。従来の survival criterion を改良し、Initiator の相互作用空間の Walker を効率的にサンプルする方法を開発した。また Hash 関数を用いることで Walker を均一に分散するアルゴリズムも開発し、大規模並列計算が可能となった。Replica sampling を用いて密度行列計算することで自然軌道(NO)を求める機能も実装した。NO を用いることでより Walker 数の少ない MSQMC 計算が可能である。

【参考文献】

- [1] GELLAN, *A Hierarchical Quantum Chemistry Program* (Kobe University, 2015)
- [2] M. Uejima and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **146** 104106 (2017).
- [3] S. L. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **147** 244107 (2017).
- [4] P. J. Knowles and N. C. Handy, *Chem Phys. Lett.* **111** 315 (1984)
- [5] H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74** 5794 (1981)