

1D11

## グラフ表示の閉殻と開殻への分離による CASCI の並列、ベクトル処理アルゴリズム

(アドバンスソフト<sup>1</sup>, JST - CREST<sup>2</sup>, 東大生産研<sup>3</sup>, 北大院理<sup>4</sup>, 立教大理<sup>5</sup>)

○田中 皓<sup>1, 2, 3, 4</sup>, 石川 岳志<sup>2, 5</sup>, 常盤 広明<sup>2, 5</sup>, 望月 祐志<sup>1, 2, 3</sup>

【はじめに】多配置による分子の電子構造の記述は、励起状態のみならず基底状態においても、大変重要になる場合が多い。特に遷移金属を含む、イオンや分子でその傾向は著しい。今後、大いに研究を進めていく対象として生体分子や巨大分子クラスターが考えられるが、生体系はごくわずかであるが遷移金属イオンを含み、生体分子が発現する機能にとって、遷移金属は重要な役割を演ずる。そのことだけをとっても、多参照配置関数による諸理論の改良開発は重要である。系が大きいだけに、大きさに関する無矛盾性を備えた多電子理論は大変重要である。また、その基礎をなす多配置(完全活性空間)自己無撞着場(MC(CAS)SCF)理論も改善すべき点が多い。

ひとつには、生体系や、大きなクラスター分子の電子構造研究にどのように適合させるか、という問題がある。北浦らによる Fragment molecular orbital(FMO)[1]に階層化の概念を持ち込み、たとえば活性領域など、注目する領域に多配置理論を適用することが考えられる。本研究では、このような展望を持って、研究を開始した。

生体高分子、巨大クラスター分子では系の対称性が低く、対称性による計算の簡略化を図ることは不可能である。計算量を現実的な程度に留めようとすると活性軌道空間の大きさを制限せねばならない。しかし、それは、特に金属を含む系の研究にとっては手痛い制限である。多次元の問題を計算時間の観点で解決する一方法は、計算処理を並列化して、かつ最内側ではベクトル化することであろう。本研究では CASSCF の基本部分をなす CASCI に関して、上記を実現する方法を開発した。

最近、最もよく用いられる CASCI の手法はスレーター行列式による多電子関数を基底とする方式であるが、CASSCF のように非線形の理論では全スピンの混

合してしまう（スピンの固有関数でなくなる）可能性が高く、出来ればこれは避けたい。そこでスピン対称性を考慮に入れた理論を選ぶことにした。

【理論】スピン対称性の確保はスピン射影の多電子関数（CSF）を基底関数とすることで、保障する。

最大の問題は2電子演算子  $\sum_{ijkl} (ij|kl) : E_{ij} E_{kl} :$  の処理（注；  $:A:$  は  $A$  の normal product,  $E_{ij} = \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma}$ , ここで  $a_{i\sigma}^{\dagger}$  と  $a_{j\sigma}$  はそれぞれ電子生成消滅演算子）である。ここでは Knowles and Handy[2]に従って、電子的ハミルトニアン  $H$  は

$$H = \sum_{ij} (h_{ij} - 1/2 \sum_k (ik|kj)) E_{ij} + 1/2 \sum_{ijkl} (ij|kl) E_{ij} E_{kl}, \quad (1)$$

と表すものとする。ここで、添え字はアクティブ軌道関数に対応する。

$\sigma$  ベクトルの基本的な考え方は従来よく用いられる

$$D_{kl}^K = \sum_I \langle K | E_{kl} | I \rangle C_I, \quad (2)$$

$$G_{ij}^K = 1/2 \sum_{kl} (ij|kl) D_{kl}^K, \quad (3)$$

$$\sigma_J = \sum_{K(ij)} \langle J | E_{ij} | K \rangle G_{ij}^K, \quad (4)$$

ほぼ同型の分離方式を採用する。ベクトル化は(2) – (4)式をうまく活用して実現出来るであろう。CSF を用いること、ゼロでない行列要素を効率よく求めることを考慮に入れ、graphical symmetric group approach(GSGA) [3]に基づいて電子配置グラフとスピン結合を表す branching diagram によってあらわすこととした。しかしこのままで、何の工夫もないと“データの局在化”は不可能で、並列化の実はあがらない。Duch & Karwowski[3]は閉殻と開殻をひとつのグラフにコンパクトにまとめることによってコンパクトに電子配置の組を表現したが、その結果  $\langle K | E_{kl} | I \rangle$  を局在化することが出来ず、この方式をそのまま用いたのでは(2) – (4)を並列処理をすることは容易ではない。ここでは、閉殻と開殻のグラフを分離して別々に walk weight を計算する方式を採用することにより、 $\langle K | E_{kl} | I \rangle$  を局在化させることが可能となった。

具体的手法は当日発表する。

参考文献

[1] K. Kitaura, T. Sawai, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebatashi,

*Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 701

[2] P.J. Knowles and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 111 (1984) 315

[3] W. Duch and J. Karwowski, *Comput. Phys. Reports*, 2 (1985) 93