

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21700008

研究課題名（和文） 縮約密度行列法による電子構造計算の新アルゴリズム提案

研究課題名（英文） Proposal of new algorithms for the electronic structure calculation based on the reduced-density-matrix method

研究代表者

福田 光浩 (MITUHIRO FUKUDA)

東京工業大学・大学院情報理工学研究科・准教授

研究者番号：80334548

研究成果の概要（和文）：量子化学における最も基本的な問題の一つとして原子や分子の電子構造計算がある。縮約密度行列法によるアプローチとはこの難解な問題を凸計画問題である半正定値計画問題として近似するものであり、理論的にも数値的にも魅力的である。しかし、その計算時間が通常の方法とは桁違いに遅いため、余り大きな問題には適用できない問題点があった。我々はここで登場する半正定値計画問題を並列主双対内点法を用いて高精度に解くことに成功した。特に現時点においても今まで解かれた半正定値計画問題のなかでは一番大きなクラスのものである。

研究成果の概要（英文）：One of the most basic problems in quantum chemistry is the electronic structure calculation problem. Using the reduced-density-matrix method, we can obtain an approximate solution solving a convex problem called semidefinite programming problem. This approach is known to be very attractive both in theoretical and numerical aspects. However, its computational time is extremely slow compared to the usual methods and it cannot be used to large-scale problems. We succeed to solve the large-scale semidefinite programming problem with high accuracy using a parallel primal-dual interior-point method. This problem is considered one of the largest semidefinite programming problems solved so far.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：情報学・情報学基礎

キーワード：情報数理・量子化学

1. 研究開始当初の背景

量子化学にて最も基本的かつ重要な問題として原子や分子の電子構造を求める問題がある。これは時間による変動がない原子や

分子の電子雲が最も安定する状態での基底状態エネルギーを求める問題に相当する。厳密な計算は Schrödinger 方程式の解を求めればよいが、それは数値的にみても不可能に近

いことである。よって、量子化学の分野では通常 Hartree-Fock 法や密度汎関数法などによるアプローチが現在主流である。

我々は、1960年代~1970年代に最盛期を迎えた縮約密度関数法に着目し、大規模な半正定値計画問題を解くことによって基底状態エネルギーを近似的に求める方法について成果を積み重ねてきた。この方法ではとてつもなく時間がかかるものの、計算された基底状態エネルギーの近似値はターゲットとなる値に驚くほど近いと、理論家から注目されている。しかし、問題点は計算時間だけに留まらず、縮約密度行列法によるアプローチでは厳密な値を計算するには QMA-complete な問題を解く必要があり (Y.-K. Liu, M. Christandl, and F. Verstraete *Phy. Rev. Lett.*, 98 (2007) 110503, 4 pages)、理論的には絶望的に難しいことも知られている。

2. 研究の目的

縮約密度行列法の決定的な問題は大規模な半正定値計画問題を高精度に解くことにある。そこで

(1) これまで半正定値計画問題を解くのに利用してきた並列主双対内点法を実装した SDPARA の大幅な改良による高速化;

(2) 半正定値計画問題を主双対内点法による解法では理論的に $O(r^{27/2} \log(1/\epsilon))$ の反復がかかることが分かっている。ここで r は基底状態エネルギーを計算するのに用いるスピン軌道数を表し、 ϵ は主双対内点法で得られる目的関数の誤差を表している。通常、 r が大きければ大きいほど高精度の近似が得られる。また ϵ も問題によるが 10^{-4} 以下 (相対誤差が 10^{-7} 以下) が要求される。よって、主双対内点法に代わるような新しいアルゴリズムの提案を目指した。

3. 研究の方法

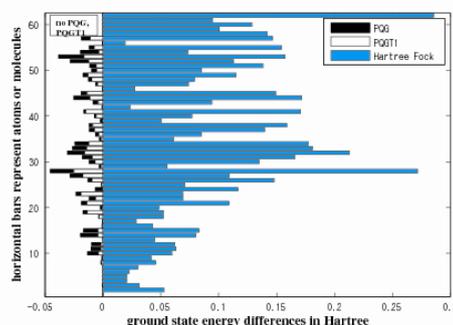
研究の目的の(1)に関しては、並列主双対内点法を実装したソフトウェアのデータ構造を全く新しく作り直した。これに伴って内部の演算公式など幅広い変更が生じた。また、最近の CPU で主流のマルチコアに対応した数値ライブラリーが使用できるように変更した。特にこの変更により、最終的な計算時間が大幅に短縮できた。

研究の目的(2)に関しては、一番有力とされる Yu. Nesterov によって初めて提案された 1 次法 (加速勾配法) と関連する構造がある凸最適化問題に対する 1 次微分 (もしくは劣勾配) のみを利用する新アルゴリズムの研究を精読し、数値実験による検証を行った。

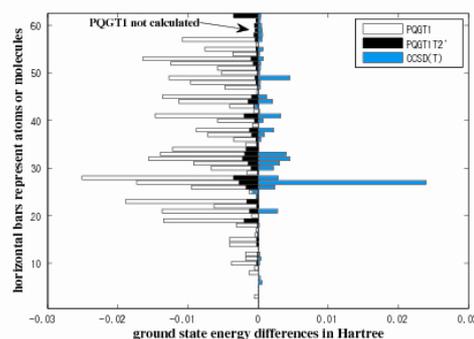
4. 研究成果

(1) 2008年に発表した論文ではスピン軌道数 28 までを用いた分子の電子構造計算に成功したが、本研究ではスピン軌道数が 36 までの計算に成功した。これは計算された当時としてはそれまで解けた半正定値計画問題の中で一番大きなものである。

下の図は 57 の原子や分子に対して、基底状態エネルギーを縮約密度行列法と量子化学で汎用的に用いられる Hartree-Fock の結果を厳密なターゲット値と比較したものである。この場合、0 に近ければよいことになっている。PQG はそれぞれ P, Q, G 条件を課した時の結果であり、PQGT1 はそれら 3 条件にさらに T1 条件を追加したものである。図からも明らかであるように、縮約密度行列法は Hartree-Fock 法と比べて格段に良質な基底状態エネルギー値を与える。



さらに次の図では縮約密度行列法で P, Q, G, T1 条件と現在、一番タイトな P, Q, G, T1, T2' 条件を課した半正定値計画問題による基底状態エネルギーの近似値と量子化学でゴールドン・スタンダードとされる CCSD(T) を比較したものである。



この図からも明らかであるように、P, Q, G, T1, T2' 条件下では CCSD(T) よりほとんどの場合良いことがわかる。

それらの成果は後述の論文にまとめられているが、課題はやはり計算時間である。スピン軌道数 36 で P, Q, G, T1, T2' 条件を課した半正定値計画問題は並列計算を行っても

2 2日近くかかっている。

(2)上記の結果より、主双対内点法による半正定値計画問題の解法には限界があることがわかる。それで、特に期待がかかっている1次法(加速勾配法)の研究に取り組んだ。簡単な実装などの数値実験の結果を踏まえ、予測以上に一定の計算時間がかかることがわかった。また、依然から知られているmirror-prox法やproximal-gradient法とも関連があることが分かったので、それらの超短所を取り入れたアルゴリズムを考慮中である。また、理論的な予測としては、画期的な1次法が実装できたとしても主双対内点法と同程度の高精度を得るには、あと1回るか2回りぐらい大規模な問題に対してのみ計算時間が短くなることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

1 Mituhiko Fukuda, Maho Nakata, and Katsuki Fujisawa, "Variational approach for the electronic structure calculation on the second-order reduced density matrices and the N-representability problem," Lecture Notes Series, Institute for Mathematical Sciences, National University of Singapore, 査読有, 掲載確定.

[学会発表](計7件)

1 Mituhiko Fukuda, Maho Nakata, and Katsuki Fujisawa, "Applications of optimization techniques in quantum chemistry," INFORMS Annual Meeting 2011, November 16, 2011, Charlotte NC, USA.

2 Mituhiko Fukuda, Maho Nakata, and Katsuki Fujisawa, "SDP approximation for the electronic structures of atoms and molecules," SIAM Conference on Optimization, May 18, 2011, Darmstadt, Germany.

3 Mituhiko Fukuda, "On the relation between the N-representability conditions in quantum chemistry with the valid inequalities for the cut polytope," Parallel Computing and SDP Workshop, December 1, 2010, Berlin, Germany.

4 Mituhiko Fukuda, Maho Nakata, and Katsuki Fujisawa, "Solving large-scale semidefinite programs from quantum

chemistry," International Conference on Continuous Optimization (ICCOPT 2010), July 26, 2010, Santiago, Chile.

5 Mituhiko Fukuda, Maho Nakata, and Katsuki Fujisawa, "Applying optimization techniques in computational chemistry," Workshop on Nonlinear Optimization, Variational Inequality and Equilibrium Problems, July 9, 2010, Erice, Sicily, Italy.

6 Mituhiko Fukuda, "Electronic structure calculations using N-representability conditions on second-order reduced density matrices," Informal Workshop on Complex Quantum Information, March 2, 2010, National University of Singapore, 招待講演.

7 Mituhiko Fukuda, "Solving large-scale semidefinite programs for the variational calculation of second-order reduced density matrices in fermionic system," Workshop on the Theory of Large Coulomb System, February 18, 2010, National University of Singapore, 招待講演.

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者

福田 光浩 (MITUHIRO FUKUDA)
東京工業大学・大学院情報理工学研究科・
准教授
研究者番号：80334548