

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350009

研究課題名(和文) 分光学的精度を目指した分子軌道プログラムの高度生成

研究課題名(英文) Advanced generation of molecular orbital program towards spectroscopic accuracy

研究代表者

天能 精一郎 (Ten-no, Seiichiro)

神戸大学・その他の研究科・教授

研究者番号：00270471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：整数列によるシンボリック表現(ストリングス)を用いた、高次の励起演算子を含む結合クラスター理論の方程式の導出を自動化、整数列の並び替えによる最適化を含む計算プログラムの自動生成を行った。また、四成分相対論によるMP2-F12法と拡張された論理推進演算子によるMP3-F12法の開発を行った。これらが大規模分子系に適用するために、分子求積法に基づくF12法の超並列アルゴリズム実装を行い、イオン化ポテンシャルを高精度で見積もる露わに電子相関を考慮したダイソン方程式と制約エネルギー分母法へと拡張した。任意の励起状態を高精度に計算するための有効ハミルトニアンによる量子モンテカルロ法の研究も進めた。

研究成果の概要(英文)：Working equations and optimized code for higher order coupled cluster methods are automatically generated using the strings representations of diagrams. We also developed 4-component relativistic MP2-F12 and novel MP3-F12 based on an extended rational generator. In order to apply the F12 methods to large molecules, we performed massively parallel implementations exploiting molecular numerical integrations, and the code is extended to the second order Dyson-F12 and restrained denominator (RD) MP2-F12 for accurate ionization and interaction energies of nano-molecules. We also developed the model space quantum Monte Carlo method for arbitrary electronic excited states.

研究分野：化学

キーワード：F12理論 電子相関 高精度計算 分光学的精度

1. 研究開始当初の背景

電子状態理論と高速計算機の発展により、高精度分子軌道計算の有用性は多くの分野で増している。一方、その長い開発の歴史のためにソフトウェアは一般の理論研究者が容易に手を出せないほど複雑化しており、総合的な高度化技術の確立が分子理論の発展で本質的な意義を持ち始めている。

2. 研究の目的

通常の一電子展開に加え、電子間距離に露わに依存したジェミナル相関因子を用いた F12 理論の定式化から実装までをコンピューターコードとしてマクロ化し、次世代電子状態理論の計算プログラム高度生成を可能とする技術の基盤の確立を目指す。各種電子相関法の稼働方程式と計算コードに対して徹底した最適化と自動チューニングを含む動的な自動生成の手法開発を行い、相対論や超並列実装による大規模計算に対応した超高精度量子化学理論へ発展させる。

3. 研究の方法

結合クラスター理論については、方程式をストリングスと呼ばれる整数列のシンボリック表現を用いることにより、高次の励起までを含む結合クラスター理論の方程式導出を自動化した。生成された整数列をもとに、整数列の並び替えによる最適化を含む Fortran90 形式の計算プログラムの自動生成を行った。また、四成分相対論による MP2-F12法と拡張された論理推進演算子による MP3-F12法、分子求積法に基づく F12法の超並列アルゴリズムの開発を行った。更に、イオン化ポテンシャルを高精度で見積もる露わに電子相関を考慮したダイソン方程式と、任意の励起状態を高精度に計算するための有効ハミルトニアンによる量子モンテカルロ法の研究も進めた。

4. 研究成果

(1) 結合クラスターコードの自動生成

結合クラスター(CC)理論の自動生成では、ダイアグラムのシンボリック表現を用いた中間状態の生成と演算子の並び替えを考慮に入れた最適化を行った。更に、キャッシュ効率を最大限に活用するために、DGEMMを用いた計算プログラムに対する自動生成器への拡張を行った。この時、必要に応じてCC計算に含まれる行列積演算配列要素が含む交換や配列の次元操作などの前処理を行った。一例として、12スレッドを用いた、cc-pV5Z基底を用いたNe原子のCCSD計算の処理時間の分布を図1に示す。この基底関数系では、非占有軌道の4乗(V4)に比例する短縮ステップが計算のボトルネックである。中間体の計算に対して最適化を行った場合(1)と和の制約を取り込んだ場合(IR)いずれにおいても、これらのステップがボトルネックと成っている事が分かる。一方、クラスター振幅と二電子積分を大きな行列と見なし、DGEMMの実装を行った場合は、最大で60倍もの高速化が達成され大幅な性能の向上が見

られた。自動生成器の多参照CC法と近似的なCC-F12法への拡張も視野に入れた開発を行った。

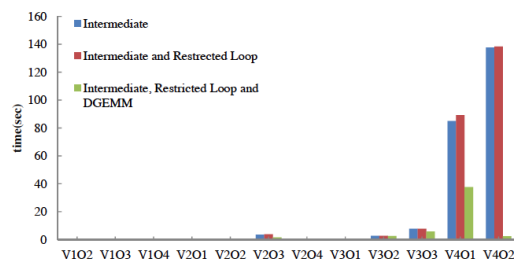


図1 自動生成器による結合クラスターコードの計算時間の分布(Ne 原子, CCSD, cc-pV5Z 基底)

(2) 四成分相対論 F12 法の開発

ディラック・クーロンハミルトニアンを用いた四成分相対論ハートリー・フォック法の実装に次いで、四成分 MP2-F12 法の開発を行った。ノーペア近似に対する新規の強直交化射影演算子を提案し、更にヒレラ-スエネルギー汎関数に対する直接摂動論を適用する事により、電子間のカスプ条件を満たす新規の Ansatz を構築し、MP2-F12/A*(SP)法の範囲の実装を行った。

(3) 新規な露わに相関した高次摂動論の開発

高次の摂動効果をF12理論で取り込む為に、従来の結合クラスターラグランジアンに基づく展開法と異なる拡張された論理推進演算子による定式化を行い、MP3-F12法で収束性を数値的に確認した。新しい展開法は、従来の手法と比較してより速やかな収束性が得られる事と、4次以上の高次相関でもF12の寄与を取り込めるという優位性がある事が示された。

(4) 大規模分子系の高精度計算のための超並列 F12 法の開発

大規模分子の構造とエナジエティックスを精密に求めるために、スケリングの良い分子求積法に基づく MP2-F12 法の超並列実装を行った。ナノスケールの分子系に対して完全

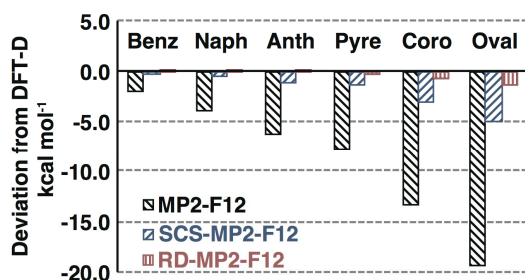


図2 大型 共役分子の分子間相互作用に対する各種 MP2-F12 理論の推定誤差

基底関数極限の計算を可能とすると共に、分子間相互作用を定量的に計算可能な制約分母法(RD-MP2-F12法)と、二次ダイソン擬粒子エネルギーの収束性を著しく向上する露わに相関した二次ダイソン方程式の開発も行

った。図2に示す様に、新たに開発したRD-MP2-F12法では、従来の水素結合や脂肪族系の記述を損なう事なく、大型共役分子の結合エネルギーが定量的に計算され、C60フラレンとヘテロ環状カルペンとの各種結合体の生成熱の計算や内部自由度を持つナノ分子の活性障壁の計算等に應用されている。

(5)モデル空間量子モンテカルロ法の開発

これまで、決定論的な枠組みでの開発を行ってきたが、強相関電子系や励起状態の高精度計算困難であるという問題があった。そこで、エネルギー依存分割(EDP)に基づく有効ハミルトニアンを統計的に求める、モデル空間モンテカルロ(MSQMC)法を新たに提案した。MSQMC法では、ヒルベルト空間をモデル空間(P-空間)とそれ以外のQ-空間とに分割し、Q-空間からの寄与をモデル空間内での有効ハミルトニアンに取り込む事により、多状態を同時に取り扱う事が可能なモンテカルロ法である。これまで未解決であった複雑な電子励起状態の知見を飛躍的に前進させる大きな成果である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, and S. Ten-no, "Massively parallel MP2-F12 calculations on the K computer", *Int. J. Quantum Chem.*, 査読有, 115, 2015, pp. 333-341.

<http://dx.doi.org/10.1002/qua.24819>

Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, and S. Ten-no, "Interaction energy of large molecules from restrained denominator MP2-F12", *J. Chem. Theor. Comp.*, 査読有, 111, 2014, pp. 4857-4861.

<http://dx.doi.org/10.1021/ct500738g>

Y.-y. Ohnishi and S. Ten-no, "Alternative formulation of explicitly correlated third-order Møller-Plesset perturbation theory", *Mol. Phys.*, 査読有, 111, 2013, pp. 2516-2522.

<http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2013.793846>

S. Ten-no, "Stochastic determination of effective Hamiltonian for the full configuration interaction solution of quasi-degenerate electronic states", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 138, 2013, pp. 164126 (7 pages).

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4802766>

S. Ten-no and D. Yamaki, "Explicitly correlated four-component relativistic second order Møller-Plesset perturbation theory,

J. Chem. Phys. (communications), 査読有, 137, 2012, pp. 131101 (4 pages).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4757415>

S. Ten-no and J. Noga, "Explicitly correlated electronic structure theory from R12/F12 ansätze", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 査読有, 2, 2012, pp. 114-125.
<http://dx.doi.org/10.1002/wcms.68>

S. Ten-no, "Explicitly correlated wave functions: summary and perspective", *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 2, 2012, pp. 1070(11page).
<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-011-1070-1>

O. Demela, S. Kedzuch, M. Švaňa, S. Ten-no, J. Pittner, and J. Noga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 14, 2012, pp. 4753-4762.

[学会発表](計38件)

S. Ten-no, "Recent advances in explicitly correlated F12 electronic structure theory", CMSI International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, February 18 (2015) University of Tokyo (招待講演)

S. Ten-no, "Massively Parallel Implementation of F12 Electronic Structure Methods, A Voyage From Molecules to Materials with Numerical Methods for Quantum Chemistry", January 11 - 14 (2015) Tromsø, Norway (招待講演)

S. Ten-no, "Fundamental aspects of explicitly correlated F12 electronic structure theory", Current Topics in Theoretical Chemistry, Nha Trang Workshop 2014, August 25 - 29 (2014) Nha Trang, Viet Nam (招待講演)

S. Ten-no, "Perspectives on explicitly correlated electronic structure theory", IAQMS meeting, 2014年7月5-6日, Villa Maria Serena in Menton, France (招待講演)

S. Ten-no, "Some results from restrained denominator MP2-F12 and model space quantum Monte Carlo, Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques (LUEST) 2014, 2014年6月1-5日, Telluride, Colorado, USA (招待講演)"
天能精一郎「高精度 F12 電子状態理論の発展」先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会講演会 2015

年 3 月 13 日 新化学技術推進協会 (JACI) (招待講演)
天能精一郎「超並列計算環境による F12 電子状態理論の最近の発展」スーパーコンピュータワークショップ 2015 年 1 月 29-30 日 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター (招待講演)
Y.-y. Ohnishi, S. Ten-no "Accurate Calculation of Ionization Potential by Explicitly Correlated Quasi-particle Energy, 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF COMPUTATIONAL METHODS IN SCIENCES AND ENGINEERING, March 20-23 (2015) Athens, Greece (口頭発表)
Y. Ohtsuka, S. Ten-no, A study of potential energy curves from the model space quantum Monte Carlo method, Vietnam Malaysia International Chemical Congress, November 7-10 (2014) Daewoo Hotel Hanoi (招待講演)
Y. Ohtsuka, S. Ten-no, Model space quantum Monte Carlo method: Hybrid parallel implementation and some applications, 18th MALAYSIAN INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS, 2014 年 11 月 3-5 日, The Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur (招待講演)
大西裕也、石村和也、天能精一郎「有機電子デバイス材料分子のための露わに相関した電子状態理論」第 5 回 CMSI 研究会, 2014 年 12 月 8-10 日, 東北大学 (片平キャンパス) さくらホール (口頭発表)
大塚勇起、天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法の開発と応用」第 2 回 CUTE シンポジウム, 2014 年 10 月 30-31 日 三重大学 (招待講演)
大西裕也、天能精一郎「露わに相関した二次のダイソン自己エネルギーによるイオン化ポテンシャルの計算」第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21-24 日, 広島大学 (東広島キャンパス) (口頭発表)
大塚勇起、天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法による高精度計算」第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21-24 日, 広島大学 (東広島キャンパス) (口頭発表)
大西裕也、石村和也、天能精一郎「エネルギー分母を修正した二次摂動論と分散相互作用系への適用」第 17 回理論化学討論会, 2014 年 5 月 22-24 日, 名古屋大学 (東山キャンパス) ES 総合館 (口頭発表)
大塚勇起、天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法による基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の計算」第 17 回理論化学討論会, 2014 年 5 月 22-24

日, 名古屋大学 (東山キャンパス) ES 総合館 (口頭発表)
Y.-y. Ohnishi, S. Ten-no, Accurate calculation of ionization potential by explicitly correlated second-order Dyson equation, CMSI International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, 2015 年 2 月 18-21 日, The University of Tokyo (ポスター発表)
Y. Ohtsuka, S. Ten-no, Model space quantum Monte Carlo method: Hybrid parallel implementation and some applications, CMSI International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, 2015 年 2 月 18-21 日, The University of Tokyo (ポスター発表)
大塚勇起、天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法の基底・励起状態のポテンシャル曲線への応用」第 5 回 CMSI 研究会, 2014 年 12 月 8-10 日, 東北大学 (片平キャンパス) さくらホール (ポスター発表)
大西裕也、天能精一郎「露わに相関した二次のダイソン自己エネルギーによる有機電子材料のイオン化ポテンシャルの高精度計算」第 5 回 TCCI 研究会, 2014 年 10 月 17-18 日, 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター (ポスター発表)
21 S. Ten-no, Model space quantum Monte Carlo method: Basic ideas and applications", Recent Advances in Correlation Problem - 2013, 2013 年 12 月 20-22 日, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata, India (招待講演)
22 S. Ten-no, Model space quantum Monte Carlo method for full CI solutions of quasi-degenerate electronic states", 246th ACS National Meeting & Exposition, September 8-12 (2013) Indianapolis, Indiana, USA (招待講演)
23 S. Ten-no, Model space quantum Monte Carlo method for full CI solutions of quasi-degenerate electronic states, Second Brock-Kobe Bilateral Workshop on Scientific Computation, 2013 年 8 月 20-21 日, Brock University, Canada (招待講演)
24 S. Ten-no, Stochastic determination of effective Hamiltonian for the full CI solution of quasi-degenerate electronic states, 7th Molecular

- Quantum Mechanics 2013, Electron Correlation: The Many-Body Problem at the Heart of Chemistry, 2013年6月2-7日, Lugano, Switzerland (招待講演)
- 25 天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法 基本的なアイデアと予備的計算」第7回分子科学討論会, 2013年9月24-27日, 京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)(口頭発表)
- 26 大塚勇起, 天能精一郎「モデル空間量子モンテカルロ法 hybrid 並列実装といくつかの応用例」第7回分子科学討論会, 2013年9月24-27日, 京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)(口頭発表)
- 27 大西裕也, 石村和也(分子研), 天能精一郎「超並列 MP2-F12 法による巨大分子の高精度計算」第7回分子科学討論会, 2013年9月24-27日, 京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)(ポスター発表)
- 28 S. Ten-no, Explicitly correlated perturbation theory using cusp conditions", Molecular electronic structure at Troy, 2012年9月9-13日, Canakkale, Turkey (招待講演)
- 29 S. Ten-no, The rational generator in explicitly correlated electronic structure theory", Theory and Applications in Computational Chemistry (TACC), 2012年9月2-7日, Pavia, Italy (招待講演)
- 30 S. Ten-no, Recent advances in explicitly correlated electronic structure theory using cusp conditions, the 2012 International Congress of Quantum Chemistry, 2012年6月25-30日, Boulder, Colorado, USA (招待講演)
- 31 S. Ten-no, F12 theory in conjunction with relativity and determinantal-based QMC method, a satellite workshop of the 2012 ICQC Low-scaling and Unconventional Electronic Structure Techniques (LUEST), 2012年6月18-22日, Telluride, Colorado, USA (招待講演)
- 32 大西裕也, 天能精一郎「露わに相関した三次の摂動エネルギーに関する理論的研究」第6回分子科学討論会, 2012年9月18-21日, 東京大学本郷キャンパス(口頭発表)
- 33 山木大輔, 天能精一郎「4成分相対論的 MP2-F12 法の He 様原子と AuH 系への適用」第6回分子科学討論会, 2012年9月18-21日, 東京大学本郷キャンパス(口頭発表)
- 34 大塚勇起, 天能精一郎「露わに電子相関を考慮したスレーター行列式を用いたプロジェクトモンテカルロ (PMC-SD-F12) 法による高精度計算」第15回理論化学討論会, 2012年5月24-26

- 日, 仙台市福祉プラザ(口頭発表)
- 35 大塚勇起, 天能精一郎「露わに電子相関を考慮したスレーター行列式を用いたプロジェクトモンテカルロ (PMC-SD-F12) 法による高精度計算」第15回理論化学討論会, 2012年5月24-26日, 仙台市福祉プラザ(ポスター発表)
- 36 Seiichiro Ten-no, Explicitly correlated perturbation theory using cusp conditions, Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II, 2011年12月1-4日, プリ, インド(招待講演)
- 37 石村和也, 天能精一郎「求積法を用いた超並列 MP2 計算手法の開発」第14回理論化学討論会, 2011年5月12日, 岡山大学創立五十周年記念館(口頭発表)
- 38 大塚勇起(分子研), 天能精一郎, 永瀬茂(分子研)「スレーター行列式を使用したプロジェクトモンテカルロ法: 露わに電子相関を考慮した PMC-SD-F12 法の開発」第14回理論化学討論会, 2011年5月14日, 岡山大学創立五十周年記念館(口頭発表)
- [図書](計 2件)
- 押山淳, 天能精一郎, 杉野修, 大野かおる, 今田正俊, 高田康民, 岩波書店、岩波講座計算科学3 計算と物質、「分子デザインと量子化学」(第3章担当)、2012、293ページ
- 天能精一郎、日本化学会編(株)化学同人、巨大分子系の計算化学 超大型計算機時代の理論化学の新展開「軌道描像を超える高精度F12電子状態理論」担当、2012、pp. 44-51

[産業財産権]

該当無し

[その他]

ホームページ等

<http://www.gellan.scitec.kobe-u.ac.jp/groupp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

天能 精一郎 (TEN-NO, Seiichiro)

神戸大学・大学院システム情報学研究科・教授

研究者番号: 00270471