

量子化学からでてくる半正定値計画と 多倍長精度計算について

中田真秀 (NAKATA, Maho)
maho@riken.jp

理化学研究所 情報基盤センター

これまで、また、現在の共同研究者

順不同、敬称略

- 福田光浩, Bastiaan J. Braams, Jerome K. Percus
- 藤澤克樹, 山下真, 中田和秀, 脇隼人、村松正和、小島政和
- Michael Overton, Zhengji Zhao, 中辻博, 江原正博

Overview

- 化学ってなに？
- 理論化学を研究する動機
- シュレーディンガー方程式について
- 縮約密度行列の直接変分法は、簡単な方法になりうる
- これまで結果の結果など
- 多倍長精度計算の必要性について

化学ってなに？

化学ってなに？

すべては、化学である。

化学ってなに？

すべては、化学である。
物質を細かくして行くと、分子になる。さらに細かく
すると、原子になる。(J. Dalton 1805)

化学ってなに？

すべては、化学である。

物質を細かくして行くと、分子になる。さらに細かくすると、原子になる。(J. Dalton 1805)

人間も「水素原子」「酸素原子」「炭素原子」「窒素原子」からなっている...

化学ってなに？

すべては、化学である。

物質を細かくして行くと、分子になる。さらに細かくすると、原子になる。(J. Dalton 1805)

人間も「水素原子」「酸素原子」「炭素原子」「窒素原子」からなっている...

原子は、さらに小さくわけることができる。

化学ってなに？

すべては、化学である。

物質を細かくして行くと、分子になる。さらに細かくすると、原子になる。(J. Dalton 1805)

人間も「水素原子」「酸素原子」「炭素原子」「窒素原子」からなっている...

原子は、さらに小さくわけることができる。

電子

化学ってなに？

すべては、化学である。

物質を細かくして行くと、分子になる。さらに細かくすると、原子になる。(J. Dalton 1805)

人間も「水素原子」「酸素原子」「炭素原子」「窒素原子」からなっている...

原子は、さらに小さくわけることができる。

電子

核(中性子と陽子)

化学ってなに？

化学ってなに？

原子がだいたい100種類強存在する。

化学ってなに？

原子がだいたい100種類強存在する。
原子と原子は、化学反応を起こして分子を作る。

化学ってなに？

原子がだいたい100種類強存在する。

原子と原子は、化学反応を起こして分子を作る。

分子と分子は、化学反応を起こして新たな分子を作る。

化学ってなに？

原子がだいたい100種類強存在する。
原子と原子は、化学反応を起こして分子を作る。
分子と分子は、化学反応を起こして新たな分子を作る。
人間、生物、の中では、毎日化学反応が起こっている。
生きるも死ぬも化学反応である。

化学ってなに？

原子がだいたい100種類強存在する。
原子と原子は、化学反応を起こして分子を作る。
分子と分子は、化学反応を起こして新たな分子を作る。
人間、生物、の中では、毎日化学反応が起こっている。
生きるも死ぬも化学反応である。
化学とは、原子や分子の組み換えを知る学問である。

化学はとても大切な学問

化学のおもしろさ

化学のおもしろさ



原子の振る舞いは、日常の経験とあまりにも似てないので、それになれるのはとても難しいし、初学者にも、経験を積んだ物理学者にも、だれにとっても、奇妙で神秘的に見える。

[R. Feynman 1965]

“The Feynman Lectures on Physics V.III p.1-1”, 藤永茂訳

理論化学を研究する動機

理論化学を研究する動機

理論的に行うことで

理論化学を研究する動機

理論的に行うことで
実験を行わないで、

理論化学を研究する動機

理論的に行うことで
実験を行わないで、
化学反応の予言を行う

- A と B を混ぜたら何が起こるか。
- CO_2 はどうやって O_2 になるのか。
- 薬はどうして効くのか。薬を設計できるか。

高価、単寿命、高温、高圧、毒劇物、放射性、爆発性
すべて理論とコンピュータで行いたい

化学における基礎方程式

化学における基礎方程式

Schrödinger 方程式

化学における基礎方程式

Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

化学における基礎方程式

Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

H: ハミルトニアン: 系の記述 (電子、核などの情報)

化学における基礎方程式

Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

H: ハミルトニアン: 系の記述 (電子、核などの情報)

Ψ: 波動関数: 原子、分子の状態の情報を持っている。

化学における基礎方程式

Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

- H : ハミルトニアン: 系の記述 (電子、核などの情報)
 Ψ : 波動関数: 原子、分子の状態の情報を持っている。
 E : 原子、分子のエネルギー。

Ψ と E から、すべてを予言できる。

Schrödinger 方程式の具体的

Schrödinger 方程式の具体的

ハミルトニアン H の形

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_A^K \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Aj}} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式の具体的

ハミルトニアン H の形

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_A^K \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Aj}} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

Schrödinger 方程式の具体的

ハミルトニアン H の形

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_A^K \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Aj}} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$

Schrödinger 方程式の具体的

ハミルトニアン H の形

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_A^K \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Aj}} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$

Pauli の原理 (電子はフェルミ粒子なので)

Schrödinger 方程式の具体的

ハミルトニアン H の形

$$H = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_A^K \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Aj}} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$

Pauli の原理 (電子はフェルミ粒子なので)

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots)$$

Schrödinger 方程式を解くのは大変難しい

Schrödinger 方程式を解くのは大変難しい



[Dirac 1929]

量子力学の一般理論は、今やほぼ完成し、残っている不備な点といえば相対論の考えと正確に合致させることである。… 化学の全体の数学的理論に必要な基礎物理法則は完全に解っているということであり、困難は、ただ、これらの法則を厳密に適用すると複雑過ぎて解ける望みのない方程式に行き着いてしまうことにある。… 近似方法を発展させ、過度の計算を行う事なしに、説明出来るようになることが望ましい。

“Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.”, 藤永茂訳

シンプルな量子化学の方法

シンプルな量子化学の方法

成功例: “密度汎関数法”

[Hoheberg-Kohn 1964] [Kohn-Sham 1965][Kohn 1998; Nobel Prize]

基底状態の電子密度 $\rho(r)$



外部ポテンシャル $v(r)$



Hamiltonian H



Schrödinger equation

汎関数 $F[\rho(r)]$ が大変難しい。
実用上は、半経験的方法。

どのような方法が望ましいか

どのような方法が望ましいか

- 第一原理からの方法

どのような方法が望ましいか

- 第一原理からの方法
- 系の分割が可能な方法... これが従来の方法だと難しい

どういう方法が望ましいか

- 第一原理からの方法
- 系の分割が可能な方法... これが従来の方法だと難しい
- 化学、物理の理解のための言葉を提供してくれるか

どういう方法が望ましいか

- 第一原理からの方法
- 系の分割が可能な方法... これが従来の方法だと難しい
- 化学、物理の理解のための言葉を提供してくれるか
- 低いスケーリングコスト

どのような方法が望ましいか

- 第一原理からの方法
- 系の分割が可能な方法... これが従来の方法だと難しい
- 化学、物理の理解のための言葉を提供してくれるか
- 低いスケールリングコスト

縮約密度行列の変分法

縮約密度行列の変分法

縮約密度行列の変分法

二次の縮約密度行列 (2-RDM):

[Husimi 1940], [Löwdin 1954], [Mayer 1955], [Coulson 1960], [Nakatsuji 1976]

$$\Gamma(12|1'2') = \binom{N}{2} \int \Psi^*(123 \cdots N) \Psi(1'2'3 \cdots N) d\mu_{3 \cdots N}$$

縮約密度行列の変分法

二次の縮約密度行列 (2-RDM):

[Husimi 1940], [Löwdin 1954], [Mayer 1955], [Coulson 1960], [Nakatsuji 1976]

$$\Gamma(12|1'2') = \binom{N}{2} \int \Psi^*(123 \cdots N) \Psi(1'2'3 \cdots N) d\mu_{3 \cdots N}$$

$\Gamma(12|1'2')$ を基本変数として量子論を展開したい

比較

方法論	# 変数の数 (離散化)	厳密?
Ψ	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

比較

方法論	# 変数の数 (離散化)	厳密?
Ψ	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

変数の数は系の大きさに依存しない

比較

方法論	# 変数の数 (離散化)	厳密?
Ψ	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

変数の数は系の大きさに依存しない
基底状態について Schrödinger 方程式と等価

比較

方法論	# 変数の数 (離散化)	厳密?
Ψ	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

変数の数は系の大きさに依存しない
基底状態について Schrödinger 方程式と等価
線形汎関数の最小化だけなので簡単。

1,2-RDM の定義

1,2-RDM の定義

Hamiltonian は 1,2-体までの相互作用しかないので...

$$H = \sum_{ij} v_j^i a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1}$$

1,2-RDM の定義

Hamiltonian は 1,2-体までの相互作用しかないので...

$$H = \sum_{ij} v_j^i a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1}$$

全エネルギーは E

$$\begin{aligned} E &= \sum_{ij} v_j^i \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \end{aligned}$$

1,2-RDM の定義

1,2-RDM の定義

2 次の縮約密度行列 $\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2}$ (2-RDM)

$$\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle,$$

1,2-RDM の定義

2 次の縮約密度行列 $\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2}$ (2-RDM)

$$\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle,$$

そして 1 次の縮約密度行列 γ_j^i (1-RDM) 定義した。

$$\gamma_j^i = \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle.$$

基底状態のエネルギーの計算

基底状態のエネルギーの計算

基底状態のエネルギーおよび2-RDMは [Rosina 1968]

基底状態のエネルギーの計算

基底状態のエネルギーおよび2-RDMは [Rosina 1968]

$$\begin{aligned} E_g &= \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \min_{\gamma, \Gamma} \left\{ \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \right\} \end{aligned}$$

のように計算できる。ただし、 N -representability 条件が必要。

波動関数の Pauli の排他原理 \leftrightarrow N -representability 条件

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots)$$

N -representability 条件

N -representability 条件

N -representability 条件 [Coleman 1963]

$$\Gamma(12|1'2') \rightarrow \Psi(123 \dots N)$$

$$\gamma(1|1') \rightarrow \Psi(123 \dots N)$$

化学、物理はこの条件のなかにすべてあるといっても
いいほど情報量が多い

完全な N -representability 条件はとても難しい

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。
- 凸領域上での線形計画法と定式化できる。

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。
- 凸領域上での線形計画法と定式化できる。
- 対角要素だけ N -representable な 2-RDM: NP-hard [Deza, Laurent 1997]

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。
- 凸領域上での線形計画法と定式化できる。
- 対角要素だけ N -representable な 2-RDM: NP-hard [Deza, Laurent 1997]
- 決定問題 “この 2-RDM は N -representable かどうか?”
QMA-complete → NP-hard [Liu 2007]

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。
- 凸領域上での線形計画法と定式化できる。
- 対角要素だけ N -representable な 2-RDM: NP-hard [Deza, Laurent 1997]
- 決定問題 “この 2-RDM は N -representable かどうか?”
QMA-complete → NP-hard [Liu 2007]
- 厳密解を知るには前もって厳密解が分かっているとだめ

完全な N -representability 条件はとても難しい

- N -rep. 条件を満たす集合は、凸領域である。
- 凸領域の特徴付けは計算量がとても多い。
- 凸領域上での線形計画法と定式化できる。
- 対角要素だけ N -representable な 2-RDM: NP-hard [Deza, Laurent 1997]
- 決定問題 “この 2-RDM は N -representable かどうか?”
QMA-complete → NP-hard [Liu 2007]
- 厳密解を知るには前もって厳密解が分かっているとだめ

近似方法を発展させ、過度の計算を行う事なしに化学を説明出来るようになること by Dirac

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]
- G -条件 [Garrod et al. 1964]

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]
- G -条件 [Garrod et al. 1964]
- k -次近似 [Erdahl, Jin 2000]

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]
- G -条件 [Garrod et al. 1964]
- k -次近似 [Erdahl, Jin 2000]
- $T1, T2, T2', (\bar{T}2)$ -条件 [Zhao et al. 2004], [Erdahl 1978]
[Braams et al 2007] [Mazziotti 2006, 2007]

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]
- G -条件 [Garrod et al. 1964]
- k -次近似 [Erdahl, Jin 2000]
- $T1, T2, T2', (\bar{T}2)$ -条件 [Zhao et al. 2004], [Erdahl 1978] [Braams et al 2007] [Mazziotti 2006, 2007]
- Davidson's 不等式 [Davidson 1969][Ayers et al. 2006]

近似 N -representability 条件の重要性

近似 (必要) 条件 : ここに化学や物理がある

- P, Q -条件, ensemble 1-RDM 条件 [Coleman 1963]
- G -条件 [Garrod et al. 1964]
- k -次近似 [Erdahl, Jin 2000]
- $T1, T2, T2', (\bar{T}2)$ -条件 [Zhao et al. 2004], [Erdahl 1978] [Braams et al 2007] [Mazziotti 2006, 2007]
- Davidson's 不等式 [Davidson 1969][Ayers et al. 2006]
- 2体の密度を直接構築する方法 [Pistol 2004, 2006]

N -representability 条件の物理的、化学的意味

結局あまりよく分かってない...

- P -条件: 2 粒子の存在確率はどこでも正
- Q -条件: 正孔 2 粒子の存在確率はどこでも正
- $P + Q$ 条件: 1-RDM はいつでも N -representable (良さそうに見えるが実際は弱い)
- G 条件: AGP 波動関数と関係あり [超電導状態を表す波動関数の N 体への投影]
- G 条件: 化学の系で良い。size-consistency/extensivity の必要条件
- $T1, T2, T2'$: よくわからない。

N -representability 条件の具体的な形

- P -条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle$ は半正定値
- Q -条件: $\langle \Psi | a_i a_j a_l^\dagger a_k^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値
- G 条件: $\langle \Psi | a_i a_j^\dagger a_k a_l^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値
- $T1$ 条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger a_n a_m a_l + a_n a_m a_l a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値
- $T2'$: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_n^\dagger a_m a_l + a_n^\dagger a_m a_l a_i^\dagger a_j^\dagger a_k + a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle$ は半正定値

半正定値な N -representability 条件

半正定値な N -representability 条件

$P, Q, G, T1, T2$ -行列はすべて半正定値 \leftrightarrow 固有値 $\lambda_i \geq 0$

$$U^\dagger \Gamma U = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \mathbf{0} \\ & \lambda_2 & & \\ & & \dots & \\ \mathbf{0} & & & \lambda_n \end{bmatrix} \succeq \mathbf{0}$$

この条件下で線形汎関数の最小化
Be 原子:初めてのアプリケーション
[Garrod et al 1975, 1976]
実は知らずに皆 SDP を解いていた。

縮約密度行列の直接変分法の実現

縮約密度行列の直接変分法の実現

$$E_g = \underset{\Gamma \in \mathcal{P}}{\text{Min}} \text{Tr} H \Gamma$$

$$\mathcal{P} = \{\Gamma : \text{Approx. } N\text{-rep.condition}\}$$

縮約密度行列の直接変分法の実現

$$E_g = \underset{\Gamma \in \mathcal{P}}{\text{Min}} \text{Tr} H \Gamma$$

$$\mathcal{P} = \{\Gamma : \text{Approx. } N\text{-rep.condition}\}$$

[Nakata-Nakatsuji-Ehara-Fukuda-Nakata-Fujisawa 2001]

[Nakata-Nakatsuji-Ehara 2002]

半正定値計画+SDPA 4

世界で初めて厳密に解いた

半正定値計画への定式化

主問題に代入 (JCP2001) 双対問題に代入 (JCP2004)

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{主問題} & \begin{array}{l} \text{minimize:} \quad A_0 \bullet X \\ \text{s.t.:} \quad A_i \bullet X = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \\ \quad \quad S^n \ni X \geq 0 \end{array} \\ \text{双対問題} & \begin{array}{l} \text{maximize:} \quad \sum_{i=1}^m b_i z_i \\ \text{s.t.:} \quad \sum_{i=1}^m A_i z_i + Y = A_0 \\ \quad \quad S^n \ni Y \geq 0 \end{array} \end{array} \right.$$

X : 2-RDM, A_0 : ハミルトニアン, A_i : 電子数固定、スピン量子数固定用拘束条件。

$$X = \begin{pmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & G \end{pmatrix}$$

$$Q_{kl}^{ij} = \Gamma_{kl}^{ij} + \gamma_k^i \delta_l^j + \gamma_l^j \delta_k^i - \gamma_k^j \delta_l^i - \delta_l^j \gamma_k^i + \delta_k^i \delta_l^j - \delta_k^j \delta_l^i \text{ などを使う。}$$

基底状態の分子、原子のエネルギー [Nakata et al 2008]

System	State	N	r	ΔE_{GT1T2}	$\Delta E_{GT1T2'}$	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔE_{HF}	E_{FCI}
C	3P	6	20	-0.0004	-0.0001	+0.00016	+0.05202	-37.73653
O	1D	8	20	-0.0013	-0.0012	+0.00279	+0.10878	-74.78733
Ne	1S	10	20	-0.0002	-0.0001	-0.00005	+0.11645	-128.63881
O_2^+	$^2\Pi_g$	15	20	-0.0022	-0.0020	+0.00325	+0.17074	-148.79339
BH	$^1\Sigma^+$	6	24	-0.0001	-0.0001	+0.00030	+0.07398	-25.18766
CH	$^2\Pi_r$	7	24	-0.0008	-0.0003	+0.00031	+0.07895	-38.33735
NH	$^1\Delta$	8	24	-0.0005	-0.0004	+0.00437	+0.11495	-54.96440
HF	$^1\Sigma^+$	14	24	-0.0003	-0.0003	+0.00032	+0.13834	-100.16031
SiH ₄	1A_1	18	26	-0.0002	-0.0002	+0.00018	+0.07311	-290.28490
F ⁻	1S	10	26	-0.0003	-0.0003	+0.00067	+0.15427	-99.59712
P	4S	15	26	-0.0001	-0.0000	+0.00003	+0.01908	-340.70802
H ₂ O	1A_1	10	28	-0.0004	-0.0004	+0.00055	+0.14645	-76.15576

$GT1T2$: The RDM method ($P, Q, G, T1$ and $T2$ conditions)

$GT1T2'$: The RDM method ($P, Q, G, T1$ and $T2'$ conditions)

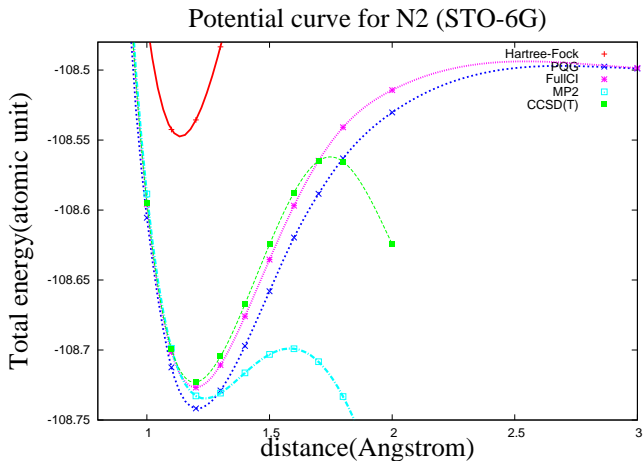
CCSD(T) : Coupled cluster singles and doubles with perturbation treatment of triples

HF : Hartree-Fock

FCI : FullCI

分子のポテンシャルカーブへの応用

- N_2 三重結合をきることができた **世界で初めての結果**.
[Nakata-Nakatsuji-Ehara 2002]



典型的な結果のまとめ

典型的な結果のまとめ

<i>N</i> -rep.	典型的な結果 相関エネルギー (%)	解離極限
<i>PQG</i>	100 ~ 130%	yes(?)
<i>PQGT1T2'</i>	100 ~ 101%	yes(?)
CCSD(T)	100 ~ 101%	no

Hopeful

([Nakata-Nakatsuji-Ehara-Fukuda-Nakata-Fujisawa 2001] [Nakata et al.2002][Zhao et al. 2004][Mazziotti et al. 2002,3,4,5,6,7,8,9][Eric et al 2006][Fukuda et al 2007][Nakata et al 2008])

相関エネルギーは厳密解のとき、100%. 平均場近似のとき 0%.

SDP の大きさとかかる時間

r	# of constraints	
	constraints	block
24	15018	2520x2, 792x4, 288x1, 220x2
26	20709	3211x2, 1014x4, 338x1, 286x2

以下はかなり古いデータ。SDPA/SDPARA 7.3.1 では大抵これより 5~10 倍速い。

Elapsed time using Itanium 2 (1.3GHz) 1 node 4 processors.

System, State, Basis	N -rep.	r	Time	# of nodes
SiH_4 , 1A_1 , STO-6G	<i>PQGT1T2</i>	26	5.1 days	16
H_2O , 1A_1 , double- ζ	<i>PQG</i>	28	2.2 hours	8
H_2O , 1A_1 , double- ζ	<i>PQGT1T2</i>	28	20 days	8
H_2O , 1A_1 , double- ζ	<i>PQGT1T2'</i>	28	24 days	8

どこまで大きな系が計算可能か

“size” は一粒子軌道の数

Who	Year	Size	N -rep.	system
Garrod et al.	1976	?	<i>PQG</i>	Be
Erdahl	1979	?	<i>PQG</i>	He ₂
Nakata et al.	2001	8	<i>PQG</i>	H ₃ O ⁺
Nakata et al.	2002	8	<i>PQG</i>	C ₂ , CO, N ₂
Zhao et. al	2004	10	<i>PQGT1T2</i>	H ₃ O ⁺
Mazziotti	2004	14-18	<i>PQG</i>	N ₂ , H ₆
Gidofalvi et.al.	2005	8(?)	<i>PQG</i>	N ₂ , C ₂
Eric et. al	2006	15	<i>PQG</i>	NH ₃
Hammond et. al	2006	14	<i>PQGT2</i>	Hubbard model
Fukuda et al.	2007	13	<i>PQGT1T2</i>	CH ₃ N
Nakata et al.	2008	14	<i>PQGT1T2'</i>	H ₂ O
Greenman et al.	2009	8	<i>PQGT2</i>	CAS(Benzene etc.)
Greenman et al.	2009	12-24	<i>PQG</i>	CAS(Pentacyne etc.)

ここまでのまとめ

ここまでのまとめ

- 量子化学の基底状態を求める問題は、第一原理的に縮約密度行列の変分法で定式化できる。

ここまでのまとめ

- 量子化学の基底状態を求める問題は、第一原理的に縮約密度行列の変分法で定式化できる。
- この変分法は半正定値計画法に定式化でき、**我々が世界で初めて厳密に解いた。**

ここまでのまとめ

- 量子化学の基底状態を求める問題は、第一原理的に縮約密度行列の変分法で定式化できる。
- この変分法は半正定値計画法に定式化でき、**我々が世界で初めて厳密に解いた。**
- ここまでの結果は、**有望である**、ということ。発展が望まれる。

ここまでのまとめ

- 量子化学の基底状態を求める問題は、第一原理的に縮約密度行列の変分法で定式化できる。
- この変分法は半正定値計画法に定式化でき、**我々が世界で初めて厳密に解いた。**
- ここまでの結果は、**有望である**、ということ。発展が望まれる。
- 困難は、(1) N -representability 条件が本質的に難しい。また、理解の進展もとても重要。

ここまでのまとめ

- 量子化学の基底状態を求める問題は、第一原理的に縮約密度行列の変分法で定式化できる。
- この変分法は半正定値計画法に定式化でき、**我々が世界で初めて厳密に解いた。**
- ここまでの結果は、**有望である**、ということ。発展が望まれる。
- 困難は、(1) N -representability 条件が本質的に難しい。また、理解の進展もとても重要。
- (2) 小さい系でしか解けない; 従来の量子化学方法とまったく比較にならない(100~1000倍くらい規模が小さい)

[Nakata et al. 2001, 2002] P, Q, G -条件の結果のあらまし

J. Chem. Phys. 114, 8282 (2001), J.Chem. Phys. 116, 5432 (2002).

- 厳密な最小化を初めて行った
1990 年半ばより数理計画の分野で半正定値計画 (SDP) ソルバーが開発されてきて、SDPA が速く精度良くとけた。これまでの研究は SDP と気づかずそれをといてた
- G -条件が化学には必須:AGP タイプ波動関数と関係 (相関エネルギーが 100%~130%)
- P, Q -条件は不十分 (相関エネルギーが 200 ~ 800%)
- それより高いオーダーの近似は本質的ではない
 - In 2000 Erdahl and Jin:“The poor quality of the second-order estimates is consistent with the work of Mihailovic and Rosina...”
 - In 2001, Mazziotti and Erdahl: Lipkin model. Table IV: 相関エネルギーは P, Q, G 条件で 478-5238% (in 2005 silently corrected by Hammond, Mazziotti and Erdahl(?)).

[Zhao-Braams-Fukuda-Percus-Overton 2004] T_1 , T_2 -条件

J. Chem. Phys. 120, 2095 (2004).

- T_1 , T_2 条件の定式化
 - 全エネルギーは CCSD(T) 程度のクオリティ
 - 化学ができる精度!!
 - 自明な条件ではない
- 双対 SDP での定式化
大きな計算ができるようになった
- 縮約密度行列の直接変分法が方法として発展しそうだ

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係系など

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係系など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。
- **ほんとにSDPがちゃんと解けてるのか?**

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。
- **ほんとに SDP がちゃんと解けてるのか?**
- 2006年頃、中田和秀さんの学生が Java でそれらしきものを作ったと、山下真さんから教えてもらった。

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。
- **ほんとに SDP がちゃんと解けてるのか?**
- 2006年頃、中田和秀さんの学生が Java でそれらしきものを作ったと、山下真さんから教えてもらった。
- 小島先生は SDPA を使わず SeDuMi を使っているらしい。

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。
- **ほんとに SDP がちゃんと解けてるのか?**
- 2006年頃、中田和秀さんの学生が Java でそれらしきものを作ったと、山下真さんから教えてもらった。
- 小島先生は SDPA を使わず SeDuMi を使っているらしい。
- 一度はしっかり解く必要性ありと判断

高精度ソルバー SDPA-GMP の作成のきっかけ

- ほとんど解けたが、いくつか解けない系が出てきた。縮退系、強相関係など
- SDPA:8桁くらいの精度; 小数点以下5桁は欲しい。
- SDP は最適解で条件数が発散するため、解付近で不安定となる。
- **ほんとに SDP がちゃんと解けてるのか?**
- 2006年頃、中田和秀さんの学生が Java でそれらしきものを作ったと、山下真さんから教えてもらった。
- 小島先生は SDPA を使わず SeDuMi を使っているらしい。
- 一度はしっかり解く必要性ありと判断

2006年頃から多倍長精度 SDPA 版 SDPA-GMP の開発を開始

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

- 普通コンピュータは double precision (IEEE754) を使う。16桁くらいの精度

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

- 普通コンピュータは double precision (IEEE754) を使う。16桁くらいの精度
- 8桁精度が限界。縮退系では、SDP の解の精度が低くなる。

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

- 普通コンピュータは double precision (IEEE754) を使う。16桁くらいの精度
- 8桁精度が限界。縮退系では、SDP の解の精度が低くなる。
- まずは力任せに高精度計算を行う方法

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

- 普通コンピュータは double precision (IEEE754) を使う。16桁くらいの精度
- 8桁精度が限界。縮退系では、SDP の解の精度が低くなる。
- まずは力任せに高精度計算を行う方法
- GMP (GNU multiple precision) 多倍長計算ライブラリ

高精度計算の方法と、SDPA-GMP の作成

- 普通コンピュータは double precision (IEEE754) を使う。16桁くらいの精度
- 8桁精度が限界。縮退系では、SDP の解の精度が低くなる。
- **まずは力任せに高精度計算を行う方法**
- GMP (GNU multiple precision) 多倍長計算ライブラリ
- double (16 桁) $1 + 0.000000000000000001 \approx 1$

SDPA-GMP と Hubbard モデル

一次元 Hubbard モデルの強相関極限 $|U/t| \rightarrow \infty$: 全ての状態は縮退している [JCP2008]。

Hubbard モデルの基底状態のエネルギー

PBC, # of sites:4, # of electrons: 4, spin 0

U/t	SDPA (16 digits)	SDPA-GMP (60 digits)	fullCI
10000.0	0	$-1.1999998800000251 \times 10^{-3}$	$-1.199999880 \times 10^{-3}$
1000.0	-1.2×10^{-2}	$-1.1999880002507934 \times 10^{-2}$	$-1.1999880002 \times 10^{-2}$
100.0	-1.1991×10^{-1}	$-1.1988025013717993 \times 10^{-1}$	$-1.19880248946 \times 10^{-1}$
10.0	-1.1000	-1.0999400441222934	-1.099877772750
1.0	-3.3417	-3.3416748070259956	-3.340847617248

PBC, # of sites:6, # of electrons: 6, spin 0

U/t	SDPA (16 digits)	SDPA-GMP (60 digits)	fullCI
10000.0	0	$-1.7249951195749525 \times 10^{-3}$	$-1.721110121 \times 10^{-3}$
1000.0	-1×10^{-2}	$-1.7255360310431304 \times 10^{-2}$	$-1.7211034713 \times 10^{-2}$
100.0	-1.730×10^{-1}	$-1.7302157140594339 \times 10^{-1}$	$-1.72043338097 \times 10^{-1}$
10.0	-1.6954	-1.6953843276854447	-1.664362733287
1.0	-6.6012	-6.6012042217806286	-6.601158293375

SDPA-GMP の他の応用例

- 内点が無い問題。
- 内点法の定理通り解けているか。
- 300桁 ~ 900桁位必要な SDP
(Waki-Nakata-Muramatsu submitted)
- Kissing number で良くとけてない結果があるので
といた (藤澤, Mittelman)。
- ill-posed な問題 (特に SDPLIB で精度の悪い問題)

数値実験、需要の掘り起こし、および論文執筆中

QD ライブラリ版 SDPA

- GMP の任意精度ほど必要ない場合がほとんど。より軽い SDPA が必要。
- 擬似的に 4,8 倍精度を実現:4 つの IEEE754 double で擬似 8 倍精度とする。

$$A = (a_0, a_1, a_2, a_3)$$

- Dekker, Knuth, Priest, Shewcheck の結果を使う。
- Double-Double and Quad-Double Arithmetic; by Y. Hida, Xiaoye S. Li, David H Bailey.
- <http://www.eecs.berkeley.edu/~yozo/>
- SDPA-QD, SDPA-DD (擬似 8 倍精度版, 擬似 4 倍精度版)

QD ライブラリ版 SDPA

- GMP の任意精度ほど必要ない場合がほとんど。より軽い SDPA が必要。
- 擬似的に 4,8 倍精度を実現:4 つの IEEE754 double で擬似 8 倍精度とする。

$$A = (a_0, a_1, a_2, a_3)$$

- Dekker, Knuth, Priest, Shewcheck の結果を使う。
- Double-Double and Quad-Double Arithmetic; by Y. Hida, Xiaoye S. Li, David H Bailey.
- <http://www.eecs.berkeley.edu/~yozo/>
- SDPA-QD, SDPA-DD (擬似 8 倍精度版, 擬似 4 倍精度版) ⇒ 2009/3 から

<http://sdpa.indsys.chuo-u.ac.jp/sdpa/>

汎用性がある MPACK(MBLAS/MLAPACK) へ

<http://mplapack.sourceforge.net/>

- SDPA は BLAS/LAPACK を使う。
- SDPA-GMP への初期の実装は不完全な多倍長版だった (SDPA-GMP6; 内部バージョン)
- 多倍長精度の行列演算は研究者のツールとして今後必須になるだろう。
- SDPA-GMP 以外でも恩恵があるように。
- 最適化は汎用パッケージができてからで十分。
- 最近のプロセッサが高速で、湯水のような多倍長精度計算が可能。
- QD, DD 版も開発進行中; 一部は SDPA-QD, DD に。

MPACK (MBLAS/MLAPACK) の開発方針

- 多くのマシンで動くように。
- まずは参照実装を目指す。
- FORTRAN から C++ へ移行。
- 大体同じインターフェースになるように。
- なるべく double を置き換えるだけで多倍長精度計算ができるようにしたい。
- 多倍長精度計算のライブラリになるべく依存ないよう。
- 自由に使えるよう GNU Lesser General Public License を採用。

BLAS とは?

- The BLAS (Basic Linear Algebra Subprograms) are routines that provide standard building blocks for performing basic vector and matrix operations.
- The Level 1 BLAS perform scalar, vector and vector-vector operations, the Level 2 BLAS perform matrix-vector operations, and the Level 3 BLAS perform matrix-matrix operations. [1]
 - Level 1 : ${}^t x \cdot x$, ${}^t x \cdot y$, etc.
 - Level 2 : $Ax = b$, ${}^t Ax = b$, etc.
 - Level 3 : $\alpha AB + \beta C$ etc.

<http://www.netlib.org/blas/faq.html> [1]

MBLAS の利用例

SDPA-GMP 7.1.2 の sdpa_linear.cpp より

```
if (scalar==NULL) {
    scalar = &MONE;
    // scalar is local variable
}
// The Point is the first argument is "Transpose".
Rgemm("Transpose","NoTranspose",retMat.nRow,retMat.nCol,aMat.nCol,
      *scalar,aMat.de_ele,aMat.nCol,bMat.de_ele,bMat.nRow,
      0.0,retMat.de_ele,retMat.nRow);
break;
case DenseMatrix::COMPLETION:
    rError("no support for COMPLETION");
    break;
}

return _SUCCESS;
```

MBLASの作成方法

- Netlib からルーチンを持ってくる。(たとえば <http://netlib.org/blas/drotg.f>)
- 基本は手で書き換え; 小文字へ、GO TO を適当に変える、など。
- ループのアンローリングはしない。
- 2007年くらいからぼちぼち
- FORTRAN77のコードを見て手作業で変換
- いくつかほとんど使われてないルーチンは無視した。

とても時間がかかった; MLAPACKで改善へ

LAPACK とは?

- LAPACK provides routines for solving systems of simultaneous linear equations, least-squares solutions of linear systems of equations, eigenvalue problems, and singular value problems. The associated matrix factorizations (LU, Cholesky, QR, SVD, Schur, generalized Schur) are also provided, as are related computations such as reordering of the Schur factorizations and estimating condition numbers. Dense and banded matrices are handled, but not general sparse matrices. In all areas, similar functionality is provided for real and complex matrices, in both single and double precision.

(<http://www.netlib.org/lapack/faq.html> より)

MLAPACKの作成方法

LAPACK 3.0 をベースにした。

- Netlib からルーチンを持って来る。たとえば dsyev.f など
- f2c という FORTRAN から C 変換するプログラムに多少手を入れて C に変換。
- sed をヘビーに使う。
- 命名は BLAS と同じ: dsyev → Rsyev など
- あとはひたすら手作業...
 - コンパイルのみ 20-30 ルーチン/day
 - バグ取りのみ 品質確認 1 ルーチン/day
 - emacs を使うべし。

モチベーション維持と体力勝負

MLAPACK 特有の問題

- 浮動小数点における収束の概念は、IEEE754 の実装依存。MLAPACK ではあまり考えない。
- LAPACK 3.2.1 が最新だが、IEEE754 依存実装が多く、LAPACK 3.0 をベースに。

MLAPACK 現在の状況

- バージョン 0.0.9
- 355 個コンパイルは通る;37 個が動く。(開発版はもっと多い)
- SDPA-GMP7.1.2 は MLAPACK/MBLAS で動く。
- Rsyev.cpp, Rsterf.cpp: 対角化 ok
- Rtrtri.cpp: 逆行列 ok
- Rpotrf.cpp: コレスキー分解 ok
- LAPACK と違ってあまり ilaenv の効果無し。
- 微妙な FORTRAN との文法違いが落とし穴。

どれくらい速い/遅いか

- SDPA-GMP では、100~1000 倍。
- あまり真面目には計測してません。
- QD (C++/Fortran-90 double-double and quad-double package) 版はもう少し速くなる。

ここまでのまとめ

- 半正定値計画の解の精度が低いのが問題になる場合がある。→ SDPA-GMP を作成し、よい結果を得た。他にも応用を行った。
- SDPA-GMP の副産物として多倍長精度版 BLAS/LAPACK である、MPACK(MLAPACK/MBLAS) を作成した。作成中である。
- GMP より負荷の軽い QD ライブラリを用いた SDPA-QD,DD を作成した。MPACK も作成中である。

<http://mplapack.sourceforge.net/>