

Развитие релятивистского метода связанных кластеров для модельных пространств с несколькими квазичастицами

Towards relativistic coupled cluster theory
for many-quasiparticle model spaces

А. В. Олейниченко
А. В. Зайцевский
Э. Элиав

*alexvoley nichenko@gmail.com
<http://www.qchem.pnpi.spb.ru>*

Иваново, 21 ноября 2018

Введение

Релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока FS-RCC – наиболее перспективная основа для создания прецизионных моделей электронной структуры молекул соединений тяжелых элементов в возбужденных состояниях

- ✓ концептуально простой
- ✓ относительно несложный в реализации
- ✓ характеризуется приемлемой вычислительной сложностью
- ✓ предлагает систематический подход к построению моделей электронной структуры → контролируемая точность
- ✓ превосходно совместим с релятивистскими моделями электронной структуры

Введение

Релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока FS-RCC – наиболее перспективная основа для создания прецизионных моделей электронной структуры молекул соединений тяжелых элементов в возбужденных состояниях

- ✓ концептуально простой
- ✓ относительно несложный в реализации
- ✓ характеризуется приемлемой вычислительной сложностью
- ✓ предлагает систематический подход к построению моделей электронной структуры → контролируемая точность
- ✓ превосходно совместим с релятивистскими моделями электронной структуры

В настоящее время область применимости ограничена системами с небольшим количеством открытых оболочек (до двух)

Метод связанных кластеров

SR-CC:

ТОЧНАЯ ВОЛНОВАЯ
ФУНКЦИЯ

$$|\psi_0\rangle = \Omega |\Phi_0\rangle$$

ХАРТРИ-ФОКОВСКИЙ
ДЕТЕРМИНАНТ

ВОЛНОВОЙ
ОПЕРАТОР

Метод связанных кластеров

SR-CC:

$$|\psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

хартри-фоковский
детерминант

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$

$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a a_a^\dagger a_i$$

$$\text{CCSD: } T = T_1 + T_2$$

$$\text{CCSDT: } T = T_1 + T_2 + T_3$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i$$

- ✓ размерно-согласованный метод
- ✓ очень эффективно учитывает динамическую электронную корреляции (когда применим)
CCSD(T) – “золотой стандарт” квантовой химии

✗ предположение о доминирующем вкладе только одного детерминанта (обычно) не выполняется для возбужденных электронных состояний

Метод связанных кластеров в пространстве Фока

SR-CC:

$$|\psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

FS-MRCC:

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

(немного усложненный)
волновой оператор

динамическая
корреляция

МОДЕЛЬНЫЙ ВЕКТОР
линейная комбинация
детерминантов

статическая
корреляция

Метод связанных кластеров в пространстве Фока

SR-CC:

$$|\psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

FS-MRCC:

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

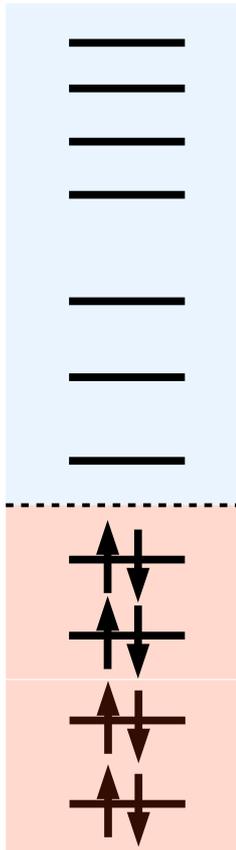
(немного усложненный)
волновой оператор

МОДЕЛЬНЫЙ ВЕКТОР
линейная комбинация
детерминантов

- ✓ размерно-согласованный метод
- ✓ идеально подходит для задач атомной и молекулярной спектроскопии
- ✓ валентно-универсальный метод: дает набор электронных состояний нейтральной частицы, аниона, катиона, ...
- ✗ структура модельного пространства полностью определяет круг доступных электронных состояний (область применимости)

Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

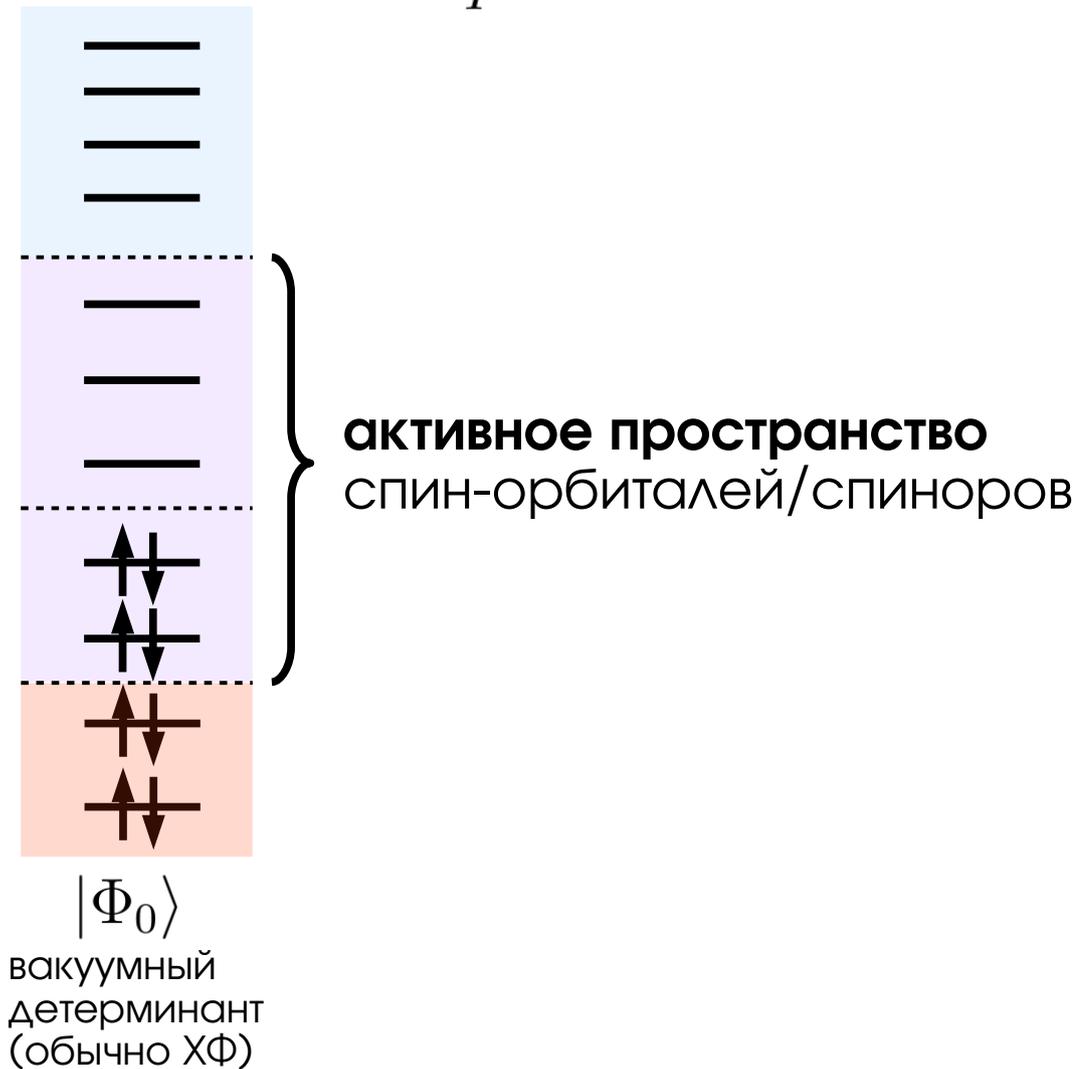


$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

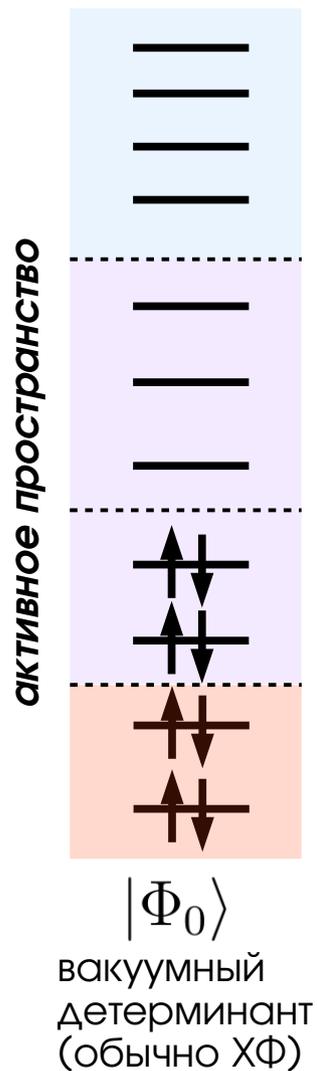
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



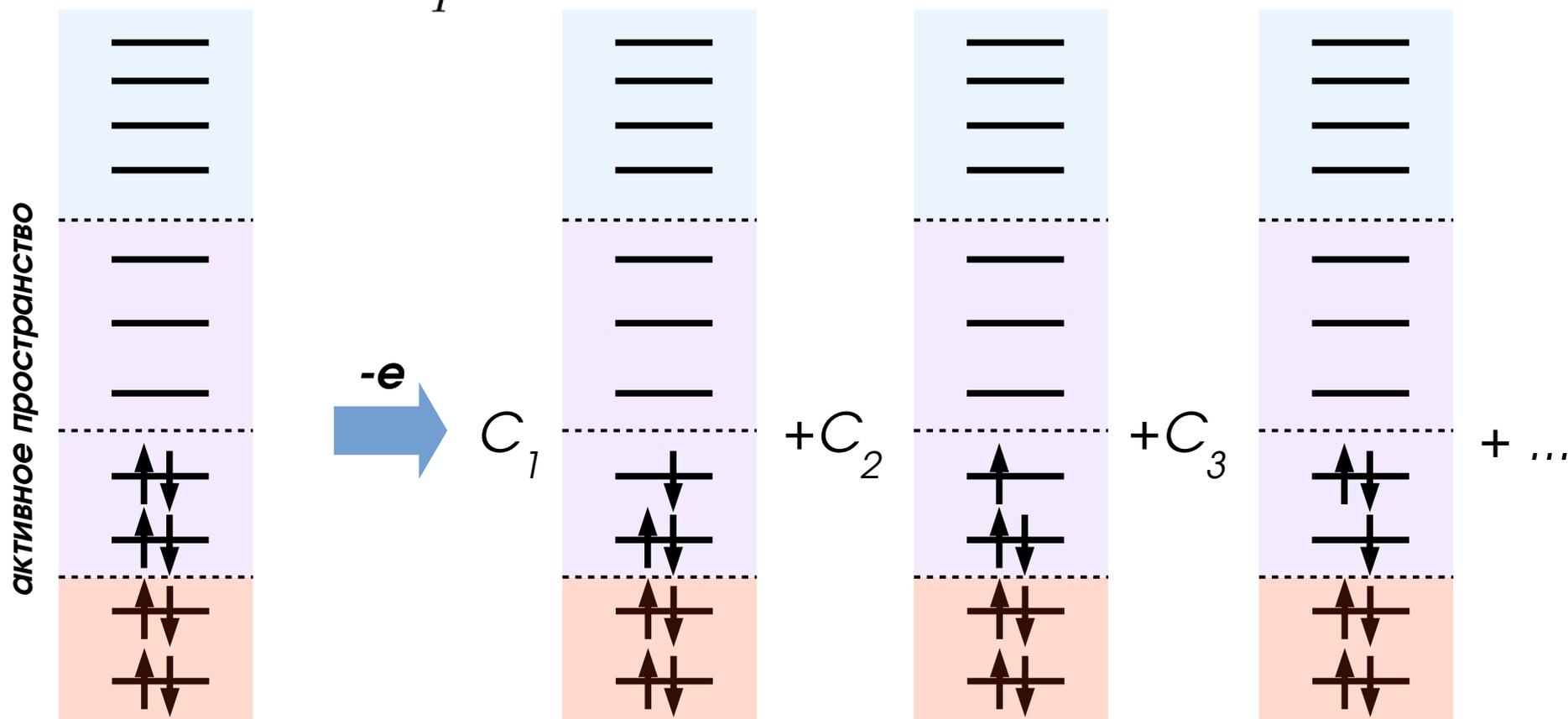
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

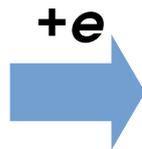
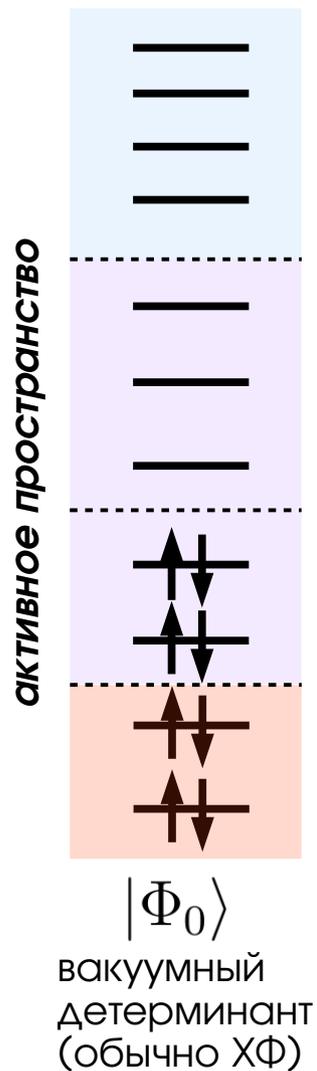
Сектор (1,0)
h = 1 p = 0

- ✓ ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ
- ✓ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНА

Tl, E113 (Eliav et al, 1996);
HgH (Mosyagin et al, 2007); PbO (Isaev et al, 2007)

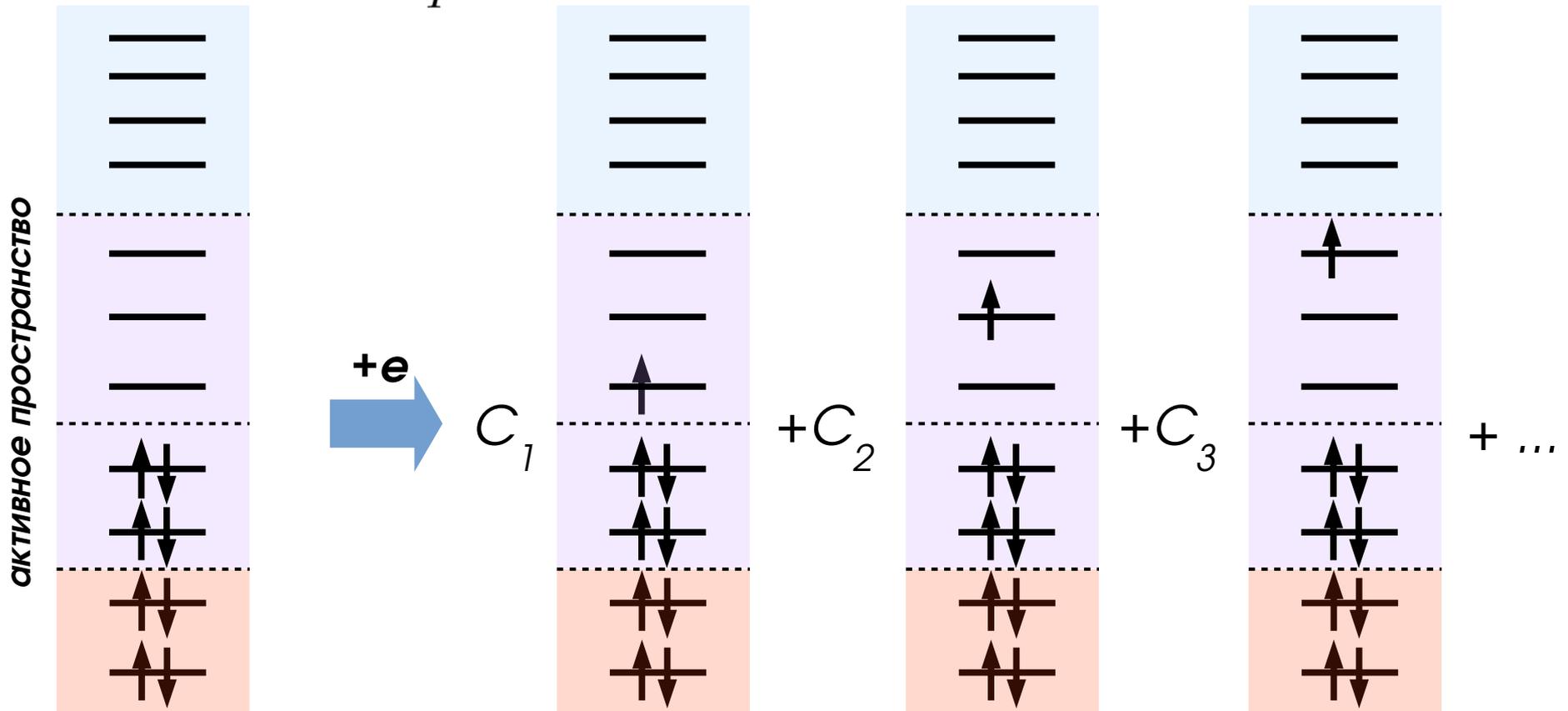
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

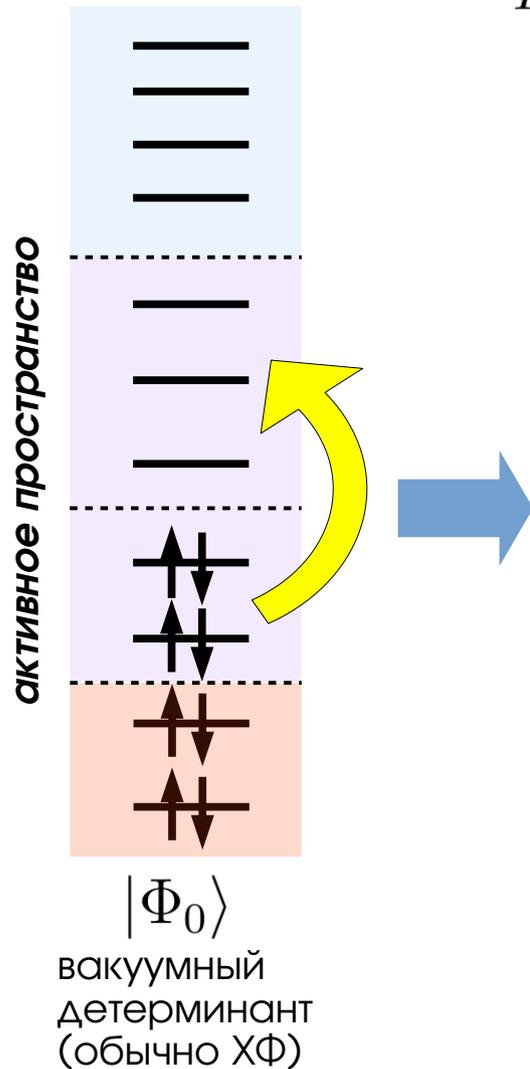
Сектор (0,1)
 $h = 0$ $p = 1$

- ✓ сродство к электрону
- ✓ электронные состояния аниона

Sr⁺, Ba⁺, Ra⁺ (Sahoo et al, 2009);
RbAr (Medvedev et al, 2018); **CaF** (Isaev et al)

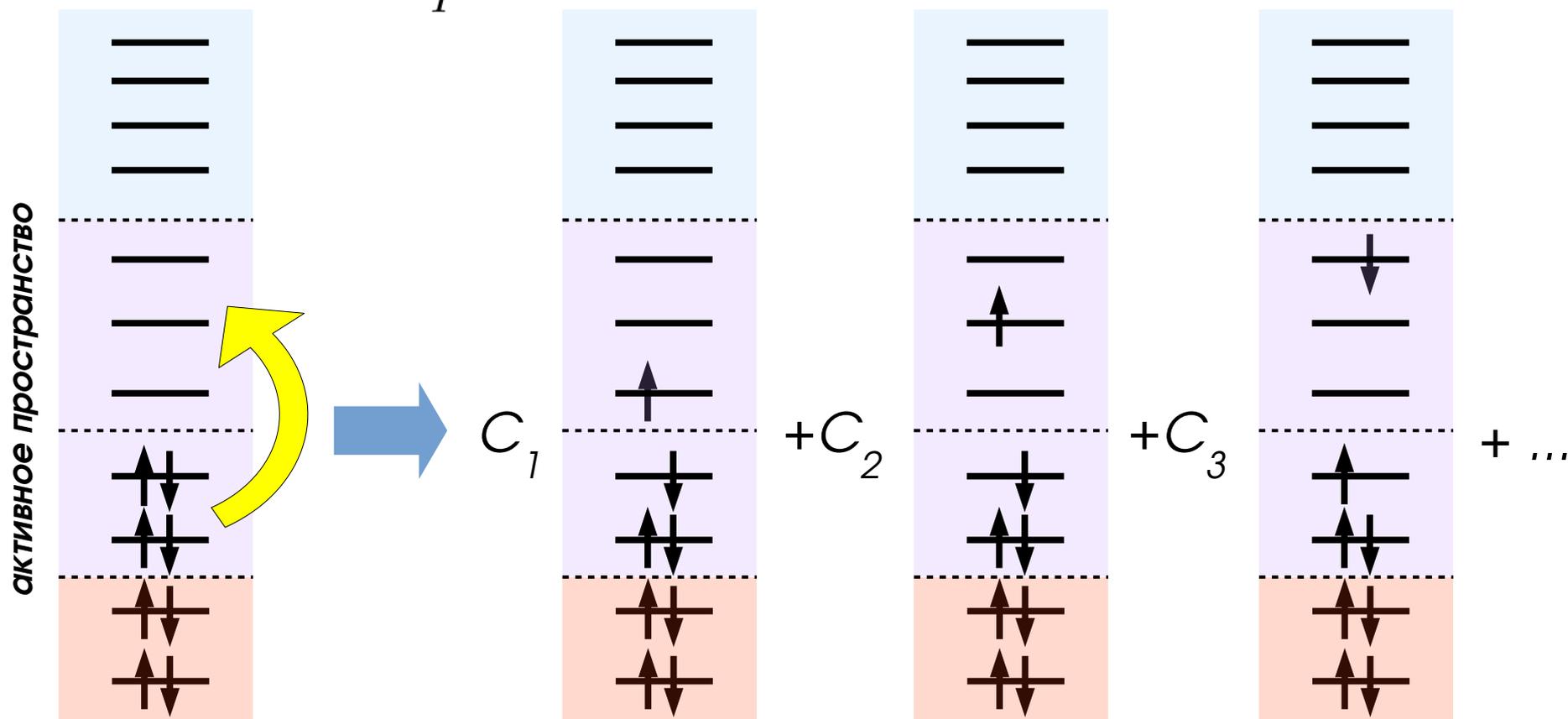
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

Сектор (1,1)
h = 1 **p = 1**

✓ энергии возбуждения

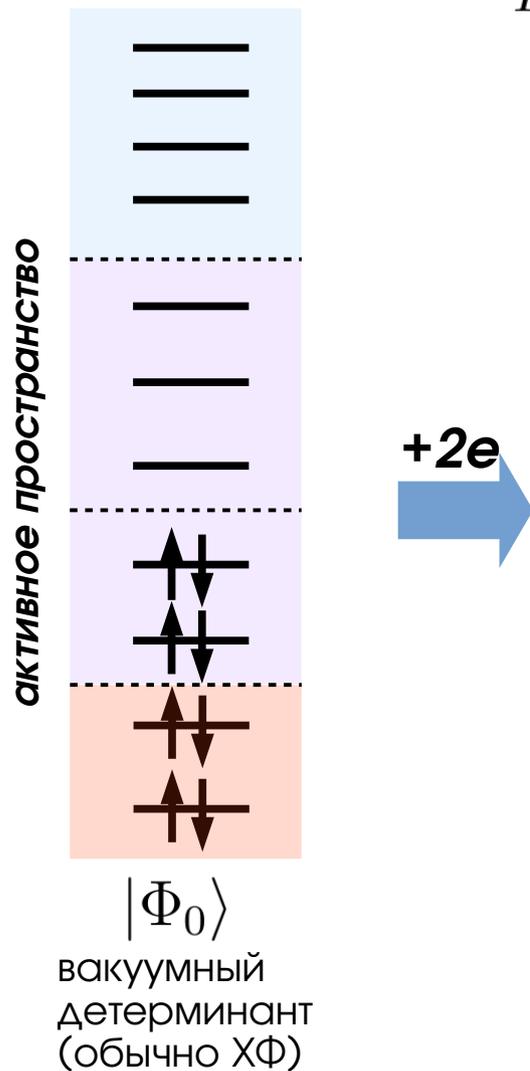
✗ не все возбужденные состояния

Hg, Xe, TlF, UF₆ (Zaitsevskii et al, 2018);

RaOH (Isaev et al 2017); **ThO, ThS** (Tecmer et al, 2018)

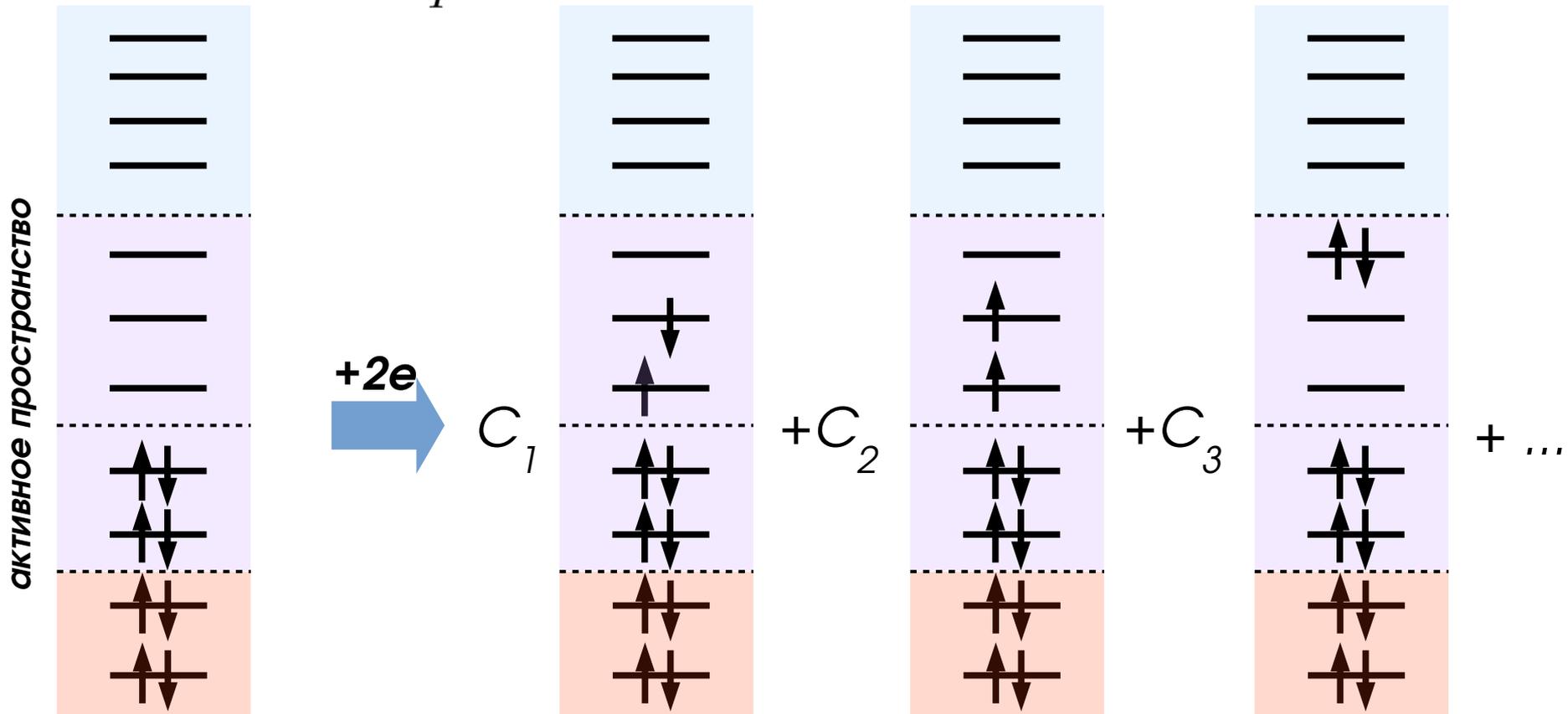
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

Сектор (0,2)
h = 0 **p = 2**

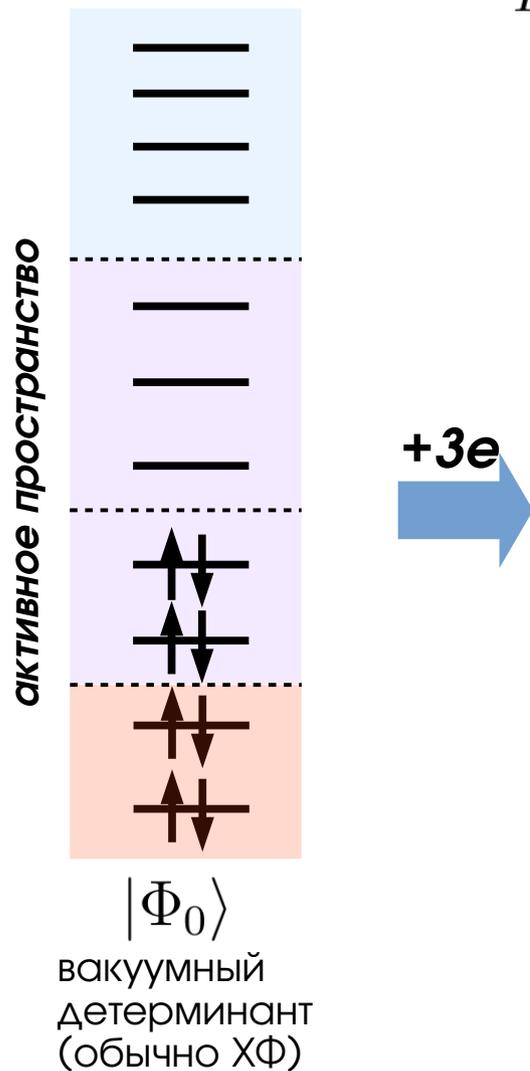
✓ гибкое описание систем с двумя открытыми оболочками

атомы **Hg, E112** (Eliav et al, 1995)

димеры **RbCs, Cs₂** (Zaitsevskii et al, 2017)

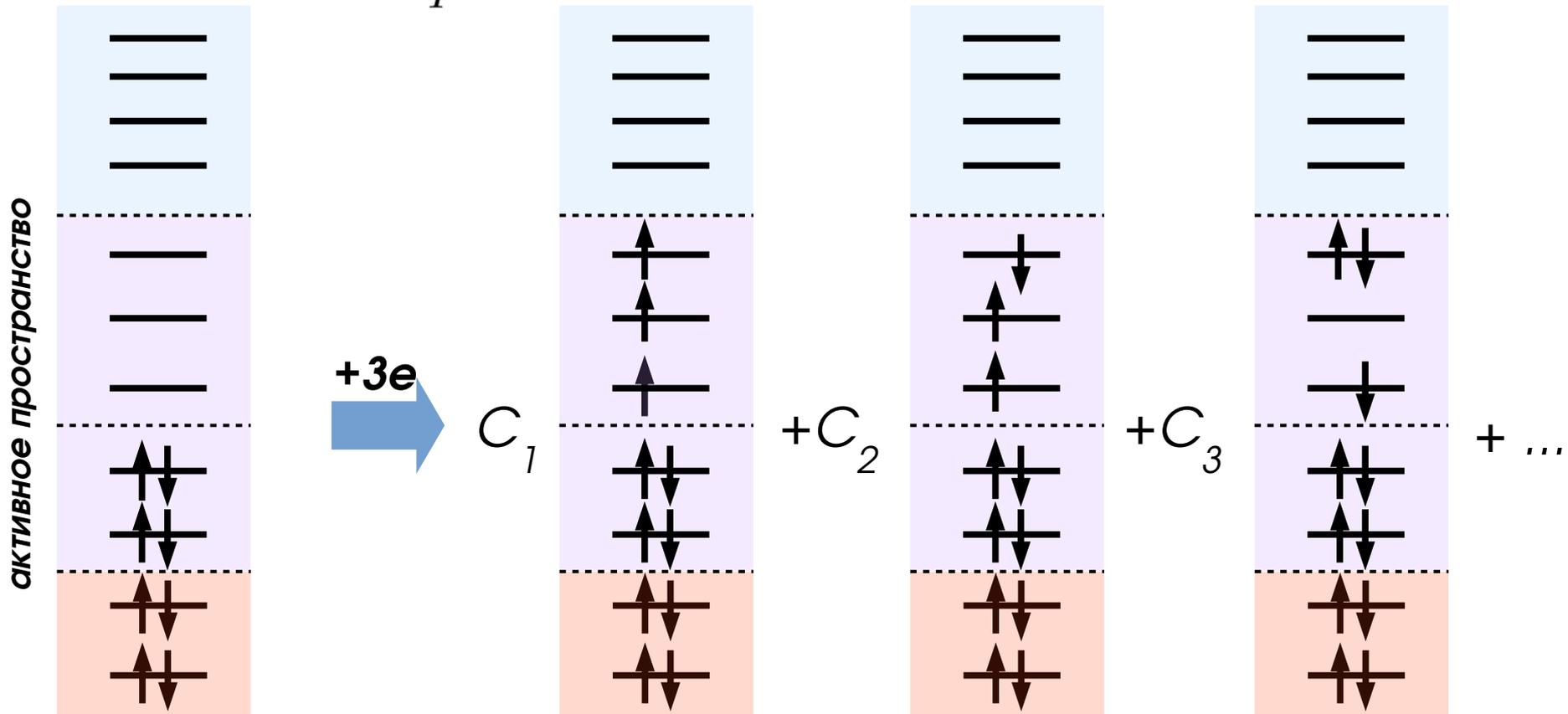
Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



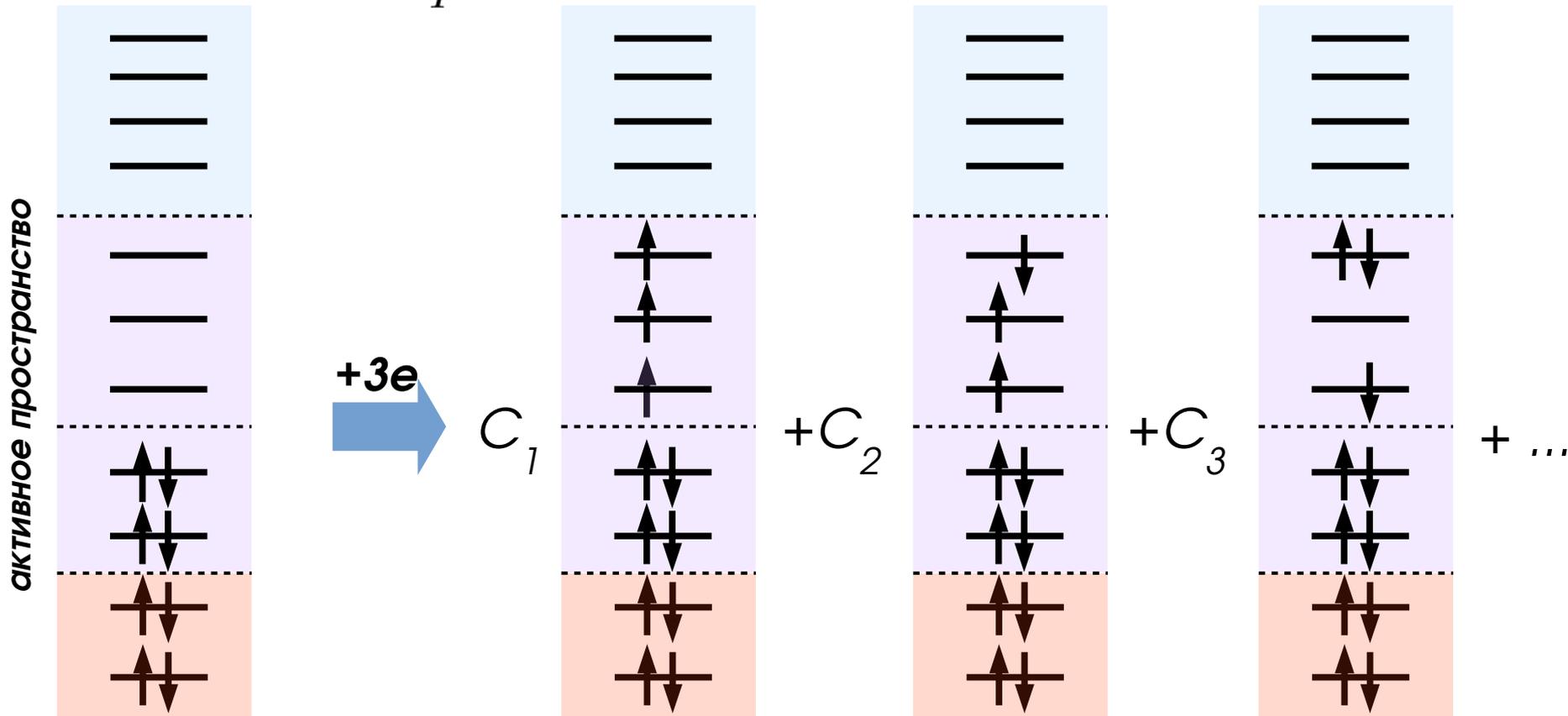
$|\Phi_0\rangle$
 вакуумный
 детерминант
 (обычно ХФ)

Сектор (0,3)
 $h = 0$ $p = 3$

✓ электронные состояния систем с
тремя открытыми оболочками

Модельное пространство в методе FSCC

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$



$|\Phi_0\rangle$

вакуумный
детерминант
(обычно ХФ)

Сектор (0,3)
 $h = 0$ $p = 3$

НЕ РЕАЛИЗОВАН

Модельное пространство: высокие сектора

Сектор пространства Фока (h,p) – пространство детерминантов с h активными дырками и p активными частицами

h – число удаленных электронов

p – число добавленных электронов

Модельное пространство разбивается в прямую сумму секторов

**Высокие сектора – сектора (h,p) с $h+p > 2$
(более двух квазичастиц над вакуумом)**

- ✓ Реализация высоких секторов резко расширяет область применимости метода FSCC
- ✓ становятся доступными ранее крайне трудные для прецизионного моделирования системы (несколько открытых оболочек)

Модельное пространство: высокие сектора

Высокие сектора – сектора (h,p) с $h+p > 2$
(более двух квазичастиц над вакуумом)

✓ становятся доступными ранее крайне трудные для прецизионного моделирования системы (несколько открытых оболочек)

(0,3) димеры щелочной – щелочно-земельный металл (LiCa, RbSr, ...)

(0,3) димеры щелочной металл – иттербий (YbRb, YbCs, ...)

(0,3) соединения U(III), Np(IV)

(0,4) соединения Pu(IV)

(1,p) электронные состояния с d - или f -дыркой (характерно для Au, Yb)

+ атомные спектры всех p -элементов и большей части d - и f -элементов

+ первые предсказания в химии g -элементов (E121 и далее)

+ информация о вероятностях переходов (дипольные моменты)

Модельное пространство: высокие сектора

Высокие сектора – сектора (h,p) с $h+p > 2$
(более двух квазичастиц над вакуумом)

✓ становятся доступными ранее крайне трудные для прецизионного моделирования системы (несколько открытых оболочек)

(0,3) димеры щелочной – щелочно-земельный металл (LiCa, RbSr, ...)

(0,3) димеры щелочной металл – иттербий (YbRb, YbCs, ...)

(0,3) соединения U(III), Np(IV)

(0,4) соединения Pu(IV)

(1,p) электронные состояния с d - или f -дыркой (характерно для Au, Yb)

+ атомные спектры всех p -элементов и большей части d - и f -элементов

+ первые предсказания в химии g -элементов (E121 и далее)

Как сконструировать FSCC для высоких секторов?

Уравнения метода FSCC

Кластерный оператор T в секторе (h,p) :

$$T = \sum_{h,p} \sum_n T_n^{(h,p)} = T^{(0,0)} + T^{(0,1)} + T^{(1,0)} + T^{(1,1)} \dots$$

$$T^{(h,p)} = T_1^{(h,p)} + T_2^{(h,p)} + T_3^{(h,p)} + \dots$$

CCSD

CCSDT

Амплитудные уравнения:

$$[T^{(h,p)}, H_0] = (V\Omega - \Omega(V\Omega)_{cl})_{conn}^{(h,p)}$$

сложная конструкция из интегралов и амплитуд

Эффективный гамильтониан:

матрица размерности M^{h+p} , M – число активных спиноров



$$H_{eff}^{(h,p)} = P^{(h,p)} H \{ e^T \} P^{(h,p)}$$

проектор на модельное пространство



энергии нескольких электронных состояний

FSCC в высоких секторах: модель CCSD

В секторе (h,p) с $h+p = 3$ в рамках модели CCSD ($T = T_1 + T_2$) нельзя построить отвечающий сектору кластерный оператор $T^{(h,p)}$

- ✓ отсутствует $T^{(h,p)}$ → не нужно решать амплитудные уравнения (быстро!)
- ✓ эффективный гамильтониан строится из молекулярных интегралов и амплитуд из более низких секторов ($h+p < 3$) **неитеративно**:

$$H_{eff}^{(h,p)}(CCSD) = P^{(h,p)} H \{ e^{T_1 + T_2} \} P^{(h,p)}$$

- ✓ максимум 6 квазичастиц над вакуумом (открытых оболочек)
- ! третий и последующий электроны коррелируются неявно
→ ожидается понижение точности в ряду секторов:

$$(0,0) \sim (0,1) \sim (0,2) > (0,3) > (0,4) > (0,5) > (0,6)$$

- ! для достижения высокой точности требуются **большие модельные пространства**

FSCC в высоких секторах: модель CCSD+T(3)

Идея: попробуем оценить амплитуды операторов T_3 исходя из аргументов многочастичной теории возмущений

$$[T_3, H_0] \approx VT_2$$

Амплитуды T_3 вносят вклад в эффективный гамильтониан:

$$H_{eff} = H_{eff}(CCSD) + \Delta H_{eff}(T_3)$$

T_3 и их вклад $\Delta H_{eff}(T_3)$ оцениваются только один раз в конце расчета – используются “сошедшиеся” амплитуды T_1 и T_2

FSCC в высоких секторах: модель CCSD+T(3)

Идея: попробуем оценить амплитуды операторов T_3 исходя из аргументов многочастичной теории возмущений

$$[T_3, H_0] \approx VT_2$$

Амплитуды T_3 вносят вклад в эффективный гамильтониан:

$$H_{eff} = H_{eff}(CCSD) + \Delta H_{eff}(T_3)$$

T_3 и их вклад $\Delta H_{eff}(T_3)$ оцениваются только один раз в конце расчета – используются “сошедшиеся” амплитуды T_1 и T_2

- ✓ учитываются только появляющиеся в третьем порядке ТВ вклады в H_{eff}
- ✓ могут быть построены (оценены) амплитуды T_3 в секторах (0,3) и (3,0)
- ✓ модель аналогична обычному методу CCSD(T)
- ✗ не всегда предсказуемая точность (для сектора (1,0) см. Bernholdt, Bartlett, 1999)

FSCC в высоких секторах: модели CCSDT-n

Амплитуды T_3 оцениваются на каждом шаге решения амплитудных уравнений и вносят вклад в уравнения на амплитуды T_1 и T_2

CCSDT-1:

$$\left. \begin{aligned} [T_3, H_0] &\approx VT_2 \\ T_1, T_2 &\leftarrow f(V, T_1, T_2, T_3) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{повторяется до} \\ \text{достижения сходимости} \end{array}$$

- ✓ итеративное решение уравнений только в низких секторах
- ✓ вычислительная сложность ниже чем у полного CCSDT
- ✓ реализовать не намного сложнее чем CCSD+T(3)

CCSDT-2, CCSDT-3:

- ✗ вычислительная сложность как у CCSDT во всех секторах кроме (0,0)
- не имеют преимуществ перед CCSDT**

FSCC в высоких секторах: модель CCSDT

В модели CCSDT амплитуды T_3 определены для секторов с $h+p = 3$

✓ аналогично FS-CCSD:

$h+p \leq 3$ – решение амплитудных уравнений

$h+p > 3$ – неитеративное построение H_{eff}

✓ очень высокая точность

✓ до 10 квазичастиц над вакуумом (открытых оболочек)

! сложная программная реализация

✗ очень высокая вычислительная сложность (от $O(N^8)$)

→ могут помочь только параллельные вычисления

Сравнение моделей: асимптотическая сложность*

Сектор (h+p)	(0,0)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
CCSD	N^6	A^1N^5	A^2N^4	A^6N^1	A^8N^1	$A^{10}N^1$	$A^{12}N^1$
+T(3)	N^7	A^1N^6	A^2N^5	A^6N^2	A^8N^1	–	–
CCSDT-1	N^7	A^1N^6	A^2N^5	A^6N^2	A^8N^1	$A^{10}N^1$	$A^{12}N^1$
CCSDT-2/3	N^7	A^1N^6	A^2N^5	A^3N^5	A^8N^2	$A^{10}N^1$	$A^{12}N^1$
CCSDT	N^8	A^1N^7	A^2N^6	A^3N^5	A^8N^2	$A^{10}N^1$	$A^{12}N^1$

итеративное решение уравнений
неитеративное построение H_{eff}

A – число валентных (активных) спинов

N – общее число спинов (размерность базиса одночастичных функций)

Как правило, $A \ll N$

Для сравнения: DFT $\leq N^4$, CASSCF $\sim A!$

Сравнение моделей

ожидаемая точность

CCSD

CCSD+T(3)

CCSDT-1

CCSDT-2/3

CCSDT

...

асимптотическая сложность

сложность программной реализации

Сравнение моделей

ожидаемая точность

CCSD

CCSD+T(3)

CCSDT-1

CCSDT-2/3

CCSDT

...

асимптотическая сложность

сложность программной реализации

Как построить эффективную программу?

Программные реализации FSCC (2018)

ACES II

<http://www.qtp.ufl.edu/ACES>

- ◆ только низкие сектора ($h+p \leq 2$)
- ◆ модели до CCSDT
- ◆ нерелятивистская модель

DIRAC

<http://www.diracprogram.org>

- ◆ только низкие сектора ($h+p \leq 2$)
- ◆ модель CCSD
- ◆ доступно множество релятивистских гамильтонианов

NCCSDT

A. Haque, S.R. Hughes, U. Kaldor, 1985 – 1995

- ◆ реализованы высокие сектора: $(0,1) - (0,6); (1,0) - (6,0), (1,2), (2,1)$
- ◆ модели до CCSDT
- ◆ нерелятивистская модель

а также “домашние” экспериментальные коды

Программные реализации FSCC (2018)

NCCSDT

- ◆ реализованы высокие сектора: $(0,1) - (0,6); (1,0) - (6,0), (1,2), (2,1)$
- ◆ модели до CCSDT
- ◆ нерелятивистская модель

Но:

- ✗ ограничения на количество спин-орбиталей (до 254)
- ✗ ограничения на размерность активного пространства (в секторах (5) и (6) – до 16 активных спин-орбиталей)
- ✗ неэффективное использование памяти – хранение всех индексов
- ✗ асимптотически неоптимальные алгоритмы

Новая программная реализация FSCC

- ✓ архитектура пакета программ унаследована от NCCSDT
- ✓ язык программирования C99
- ✓ молекулярные интегралы импортируются из DIRAC
 - доступ к множеству реализованных в DIRAC релятивистских моделей
 - D_{2h} и ее подгруппы + C_{8h} и C_{16}

Главная особенность релятивистской программы – необходимость использования комплексной арифметики

но все же:

- ✓ для некоторых точечных групп арифметика действительная*
- ✓ LAPACK** умеет эффективно работать с комплексными числами (подпрограммы `zdotc`, `zgemm`, `zggev`)

* K. G. Dyall, K. Faegri Jr. Introduction to Relativistic Quantum Chemistry. Oxford University Press, 2007

** E. Anderson et al. LAPACK Users' Guide (SIAM, Philadelphia, 1999)

Новая программная реализация FSCC

Ключ к эффективной реализации – использование симметрии

$$\Gamma_A \notin \Gamma_{\psi_i}^* \otimes \Gamma_{\psi_j}^* \otimes \dots \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_{\psi_a} \otimes \Gamma_{\psi_b} \otimes \dots$$



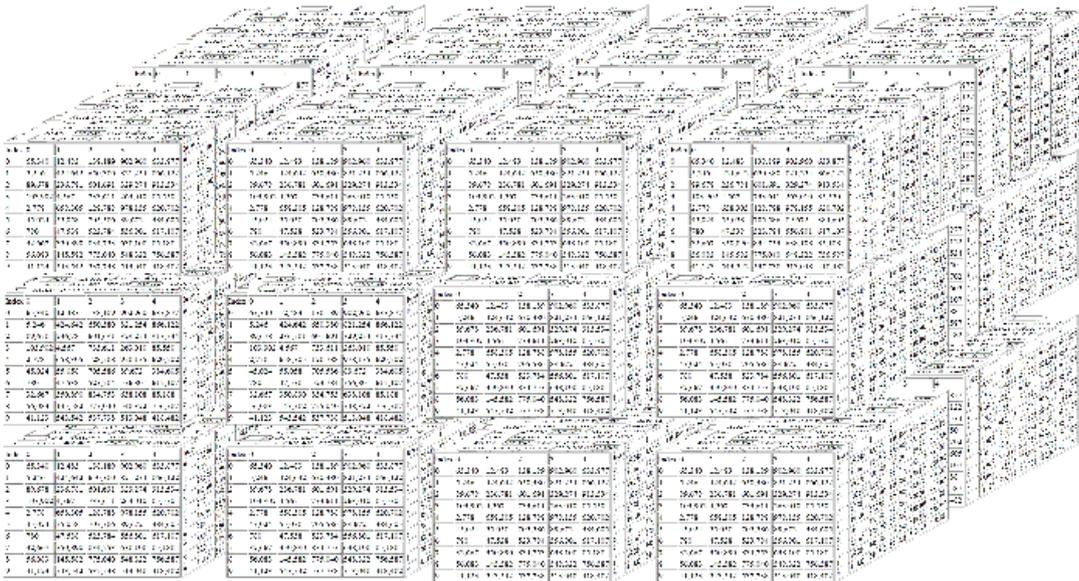
$$\langle \psi_i \psi_j \dots | \hat{O} | \psi_a \psi_b \dots \rangle = 0$$

Новая программная реализация FSCC

Ключ к эффективной реализации – использование симметрии

$$\Gamma_A \notin \Gamma_{\psi_i}^* \otimes \Gamma_{\psi_j}^* \otimes \dots \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_{\psi_a} \otimes \Gamma_{\psi_b} \otimes \dots$$

$$\langle \psi_i \psi_j \dots | \hat{O} | \psi_a \psi_b \dots \rangle = 0$$



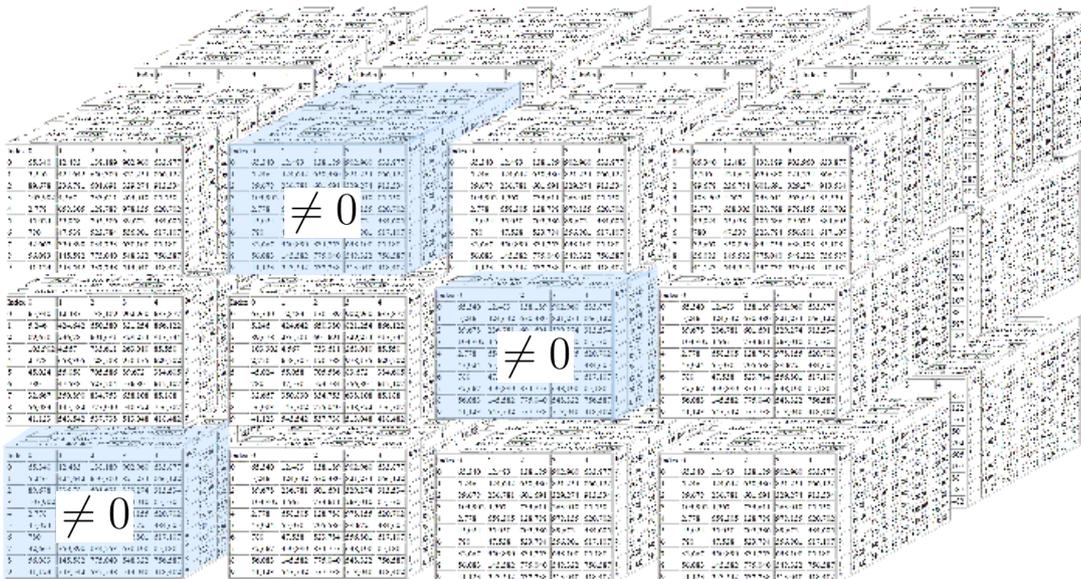
Новая программная реализация FSCC

Ключ к эффективной реализации – использование симметрии

$$\Gamma_A \notin \Gamma_{\psi_i}^* \otimes \Gamma_{\psi_j}^* \otimes \dots \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_{\psi_a} \otimes \Gamma_{\psi_b} \otimes \dots$$



$$\langle \psi_i \psi_j \dots | \hat{O} | \psi_a \psi_b \dots \rangle = 0$$

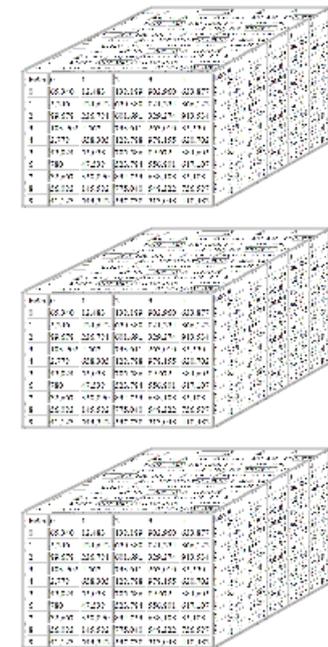
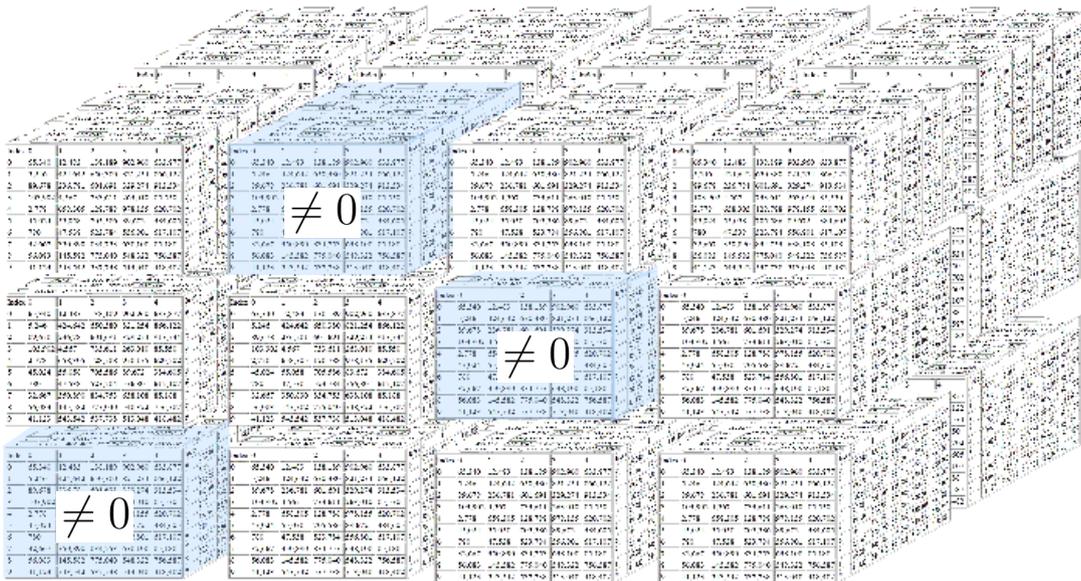


Новая программная реализация FSCC

Ключ к эффективной реализации – использование симметрии

$$\Gamma_A \notin \Gamma_{\psi_i}^* \otimes \Gamma_{\psi_j}^* \otimes \dots \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_{\psi_a} \otimes \Gamma_{\psi_b} \otimes \dots$$

$$\langle \psi_i \psi_j \dots | \hat{O} | \psi_a \psi_b \dots \rangle = 0$$

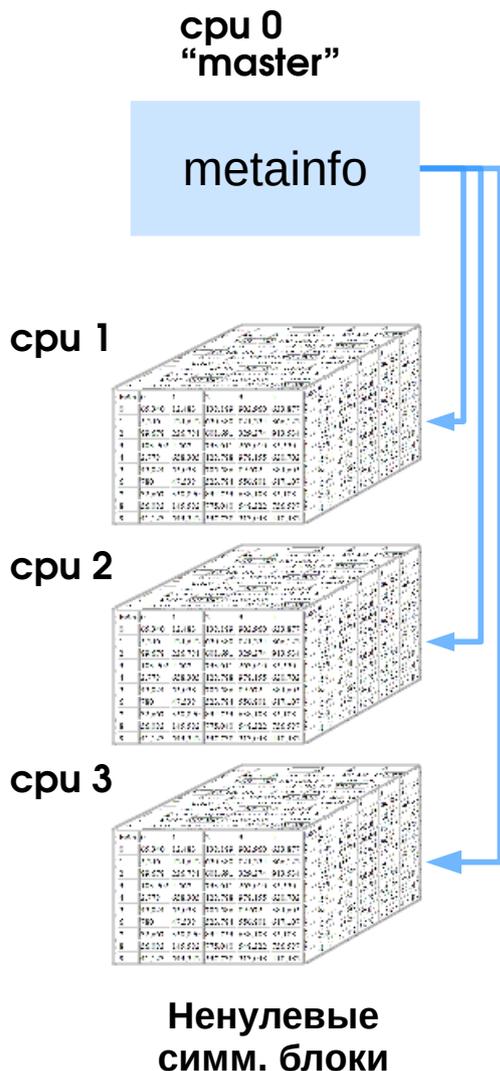


Ненулевые
симм. блоки

многомерный массив интегралов → совокупность ненулевых блоков

Новая программная реализация FSCC

многомерный массив интегралов → совокупность ненулевых блоков



- ✓ симм. блоки можно разбить на блоки еще меньшего размера – в зависимости от объема доступной оперативной памяти
- ✓ размер задач ограничен лишь дисковой памятью
- ✓ блоки легко хранить на разных узлах кластера (MPI)
- ✓ блоки хранятся в различных областях памяти или на диске в различных файлах
- ✓ индексы интегралов не хранятся – могут быть вычислены в случае необходимости
- ✓ мастер-процесс хранит только метаданные:
 - количество блоков
 - диапазоны индексов спиноров
 - на каких потоках и в каких файлах хранятся

Новая программная реализация FSCC

Пример: эффективное вычисление сверток массивов

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \sum_{xy} t_{xy}^{ab} V_{xyij} + \dots$$

амплитудные
уравнения на T_2

Новая программная реализация FSCC

Пример: эффективное вычисление свертки массивов

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \sum_{xy} t_{xy}^{ab} V_{xyij} + \dots$$

амплитудные
уравнения на T_2

$$\Delta T[a, b, i, j] = \sum_{x,y} T[a, b, x, y] * V[x, y, i, j]$$

Новая программная реализация FSCC

Пример: эффективное вычисление сверток массивов

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b)t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + \sum_{xy} t_{xy}^{ab} V_{xyij} + \dots$$

амплитудные уравнения на T_2

$$\Delta T[a, b, i, j] = \sum_{x,y} T[\underbrace{a, b}_A, \underbrace{x, y}_K] * V[\underbrace{x, y}_K, \underbrace{i, j}_I] = \sum_K T_{AK} V_{KI}$$

- ✓ вычисление свертки двух тензоров сводится к **матричному умножению**
→ можно использовать библиотеку **LAPACK**
- ✓ огромный ресурс параллелизма

Алгоритм:

```
for block_c in symblocks( C ):
  for block_a in symblocks( A ):
    for block_b in symblocks( B ):
      block_c ← zgemm(block_a, block_b)
```

Основные результаты и выводы

- ✓ Предложены подходы к расширению метода связанных кластеров в пространстве Фока на случай электронных состояний с несколькими открытыми оболочками
- ✓ Для всех предложенных вариантов методов получены уравнения, определена асимптотическая сложность реализующих их алгоритмов
- ✓ Проанализирована область применимости данных методов. Ожидается снижение точности в тех секторах, в которых при заданной кратности операторов возбуждения нельзя построить отвечающий сектору кластерный оператор
- ✓ Предложен круг систем, моделирование электронных состояний которых может быть проведено в рамках новых вариантов метода FSCC
- ✓ Разработаны эффективные алгоритмы для работы с многомерными массивами матричных элементов операторов межэлектронного взаимодействия и кластерных амплитуд