

Развитие релятивистского метода связанных кластеров для модельных пространств с несколькими квазичастицами

А. В. Олейниченко^{1,2}, А. В. Зайцевский^{1,2}, Э. Элиав³

¹ НИЦ Курчатовский институт – ПИЯФ, 188300 Гатчина, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³ Tel Aviv University, 69978 Tel Aviv, Israel

alexvoley nichenko@gmail.com

Введение

Релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-RCC) [1]:

- характеризуется очень высокой точностью
- совместим с релятивистскими моделями электронной структуры
- идеально подходит для задач атомной и молекулярной спектроскопии

Область применимости ограничена системами с максимум двумя открытыми оболочками

Метод связанных кластеров

SR-CC:

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

FS-MR-CC:

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

(немного усложненный) волновой оператор

модельный вектор линейной комбинации детерминантов

$|\Phi_I\rangle \in$ выбранному сектору (h,p)

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

Кластерный оператор 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

Эффективный гамильтониан:

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

матрица размерности $M \times M$, M – число активных спинов

проектор на модельное пространство

диагонализация

энергии нескольких электронных состояний

Модельные пространства

Структура модельного пространства определяет круг доступных электронных состояний:

Сектор (h,p):

(0,0) «замкнутая оболочка»

(1,0) состояния с одной дыркой

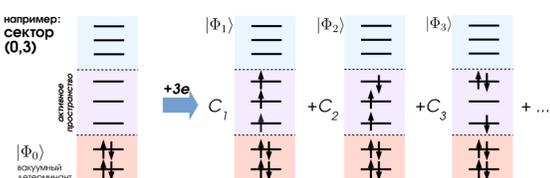
(0,1) состояния с одной частицей

(0,2) электронные состояния систем с двумя открытыми оболочками

... и т.д. до $h+p \leq 2$

Реализованы в ACES II, DIRAC, TRAFS-3C...

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



Резкое расширение возможностей FS-CC:

(0,3) димеры LiCa, RbSr, ...

(0,3) соединения U(III), Np(IV)

(0,4) соединения Pu(IV)

(1,p) электронные состояния с d- или f-дыркой

+ соединения других d- и f-элементов

+ первые суперактиниды (E121 и далее)

рабочей программы для высоких секторов нет!

FSCC в высоких секторах

В работе были построены варианты обобщения метода FSCC на случай систем с несколькими открытыми оболочками (см. также [2]):

Модель CCSD

Оператор $T_3^{(h,p)}$ в модели CCSD отсутствует.

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 открытых оболочек

• $T^{(h,p)}$ наследуется из низких секторов

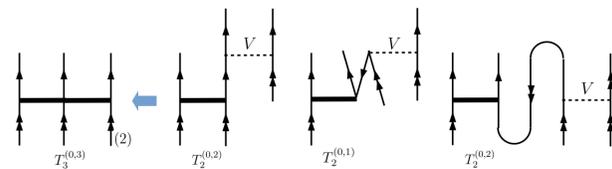
→ ожидается понижение точности в ряду:

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

Модель CCSD+T(3)

Кластерный оператор T_3 в секторах (0,0) – (0,3) и его вклад в H_{eff} (энергии) можно **оценивать** после расчета:

$$[T_3^{(h,p)}, H_0] \approx VT_2 - T_2P^{(h,p)}VP^{(h,p)}$$



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

(учитываются вклады в H_{eff} , возникающие в ТВ3)

• использует «сошедшиеся» T_1 и T_2

• модель аналогична обычному CCSD(T)

• не всегда предсказуемая точность

Модель CCSDT-1

• амплитуды T_3 оцениваются на каждом шаге решения амплитудных уравнений

• амплитуды T_1 и T_2 зависят от T_3

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

• итерации только в низких секторах

• простая реализация – на основе CCSD+T(3)

Модель CCSDT

• $h+p \leq 3$ → решение амплитудных уравнений

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

• до 10 открытых оболочек

Сравнение моделей

Асимптотическая сложность по числу операций с плавающей запятой:

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

итеративное решение уравнений неитеративное построение H_{eff}

← вычислительная сложность →

A – число валентных (активных) спинов

N – размерность базиса одночастичных функций

Как правило, $A \ll N$

→ ожидаемая точность →

CCSD CCSD+T(3) CCSDT-1 CCSDT-2/3 CCSDT ...

Программная реализация

В настоящее время ведется разработка программы, реализующей рассмотренные обобщения метода FSCC на «высокие сектора»:

- архитектура программы унаследована от экспериментального кода Калдора и Хьюза [2]
- язык программирования C99
- МО-интегралы импортируются из DIRAC [3] → арифметика может быть комплексной
- ориентирована на параллельное исполнение

Массивы интегралов разбиваются на блоки:

• по диапазонам индексов спинов

• по симметрии (двойные группы!)

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



Блоки хранятся на разных узлах кластера (MPI) → возможно решение очень больших задач

Алгоритмы

99% времени работы программы занимают:

- сортировка двухэлектронных интегралов
- транспонирование массивов интегралов
- вычисление сверток тензоров

Вычисление свертки двух тензоров сводится к матричному умножению:

$$(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) t_{ij}^{ab} = V_{abij} + \sum_{xy} t_{xy}^{ab} V_{xyij} + \frac{1}{2} \hat{P}(ij|ab) \sum_{ld} t_{ij}^{ab} \left(\sum_{kc} t_{ik}^{ac} V_{kled} \right) + \dots$$

$$\Delta T[a, b, i, j] = \sum_{xy} T \left[\begin{matrix} a, b \\ A \end{matrix}, \begin{matrix} x, y \\ K \end{matrix} \right] * V \left[\begin{matrix} x, y \\ K \end{matrix}, \begin{matrix} i, j \\ I \end{matrix} \right] = \sum_K T_{AK} V_{KI}$$

огромный ресурс параллелизма

Алгоритм позволяет использовать LAPACK/MKL:

```
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

- для простейшей модели CCSD ожидается снижение точности в секторах (0,3) и выше
- для высоких секторов сложность определяется размерностью активного пространства
- эффективные алгоритмы для работы с многомерными массивами матричных элементов
- планируется моделирование димеров щелочной – щелочноземельный металл, соединений актинидов и суперактинидов

Работа поддержана грантом РФФИ N14-31-00022

Список литературы

[1] L. Visscher and E. Eliav and U. Kaldor. J. Chem. Phys. V. 115, P. 9720 (2001)
 [2] S.R. Hughes and U. Kaldor. Chem. Phys. Lett. V. 204, P. 339 (1993)
 [3] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, <http://www.diracprogram.org>