

Diss. ETH No. 23553

# Efficient Algorithms for the Matrix Product Operator Based Density Matrix Renormalization Group in Quantum Chemistry

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Sebastian Keller

MSc ETH Physics, ETH Zurich

born 22.09.1988

citizen of Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Markus Reiher, examiner  
Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner

2016

# Abstract

The Density Matrix Renormalization Group (DMRG) algorithm invented by White in the year 1992 has been a rising star for the accurate *ab initio* exploration of Born-Oppenheimer potential energy surfaces in theoretical chemistry.

Existing implementations of DMRG for quantum chemistry have been based on the traditional formulation of the method, which was developed from the point of view of Hilbert space decimation. Recently, a new formulation emerged in which a special class of ansatz states known as matrix product states (MPS) are variationally optimized and operators are correspondingly represented as matrix product operators (MPO). This new formulation provides for increased flexibility through a decoupling of wavefunctions, operators and contraction routines. In this way, MPOs for different symmetries – abelian and non-abelian – and different relativistic and non-relativistic models may then be solved in a unified program framework. While the new matrix product based formalism was quickly adopted by the solid state physics community, early quantum chemical matrix product based DMRG was hampered by inefficiency and sub-optimal computational scaling. In this thesis, we describe how to efficiently construct the quantum chemical Hamiltonian operator in matrix product form and present its implementation as a DMRG algorithm for quantum chemical applications. The MPO construction scheme presented here eliminates the previous performance disadvantages while retaining the additional flexibility provided by a matrix product approach. Additionally, we employ the Wigner-Eckart theorem to arrive at a fully  $SU(2)$ -invariant description of wave function and operator, conserving the total spin quantum number.

In the new program, called QCMAQUIS,  $SU(2)$ -invariant MPSs and MPOs have been implemented. It has been made available as a stand-alone program or integrated into the MOLCAS program-package. QCMAQUIS is based on the ALPS MPS code developed in the group of Matthias Troyer at ETH Zürich. The new program allows one to solve larger active spaces than previously accessible by standard complete active space self consistent field (CASSCF) implementations, but the DMRG algorithm depends on additional input parameters whose influence on accuracy is discussed.

Finally, QCMAQUIS has been applied in several chemical applications, some of which are reviewed at the end of this thesis.

# Zusammenfassung

Der Density-Matrix-Renormalization-Group-(DMRG)-Algorithmus wurde im Jahr 1992 von White entwickelt und hat sich in den letzten Jahren zunehmend als Standardmethode für hochgenaue *ab initio* Berechnungen auf der Born-Oppenheimer-Potentialenergiefläche etabliert.

Bestehende quantenchemische DMRG-Implementierungen beruhen auf einer traditionellen Variante des DMRG Algorithmus, welche basierend auf dem Konzept der Dezimierung des Hilbertraums entwickelt wurde. Daneben hat in den letzten Jahren eine alternative Formulierung Beachtung erlangt, in welcher eine spezielle Ansatzklasse für die Wellenfunktion, genannt Matrix Product States (MPS), variationell optimiert wird. Entsprechend werden Operatoren dann als Matrix Product Operators (MPOs) dargestellt. Diese neue Formulierung ist flexibler als die traditionelle, weil sie Wellenfunktion, Operatoren und Kontraktionsroutinen voneinander entkoppelt. Dadurch können sowohl verschiedene abelsche wie nicht-abelsche Symmetrien, als auch verschiedene Modelle, z.B. relativistische und nicht-relativistische, in einem einheitlichen Rahmen implementiert werden. Während sich die matrixproduktbasierte DMRG Formulierung für Anwendungen in der theoretischen Festkörperphysik rasch durchgesetzt hat, kämpfte man in der theoretischen Chemie mit Effizienzproblemen, die der grossen Anzahl Terme im Coulomb-Hamilton-Operator geschuldet waren. In dieser Arbeit adressieren wir dieses Problem, indem wir eine effiziente Methode zur Konstruktion eines MPOs für den quantenchemischen Coulomb-Hamilton-Operator vorstellen, sodass der resultierende Algorithmus so skaliert wie traditionelles DMRG. Die zusätzliche Flexibilität des Matrixproduktformalismus wurde dabei gewahrt. Darüber hinaus wenden wir das Wigner-Eckart-Theorem an, um zu einer vollständig  $SU(2)$ -invarianten Beschreibung zu gelangen, in der die Gesamtspinquantenzahl eine gute Quantenzahl ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm QCMAQUIS entwickelt, in dem  $SU(2)$ -invariante MPSs und MPOs implementiert wurden. Es ist sowohl als eigenständiges Programm, als auch als Modul für das MOLCAS-Programmpaket erhältlich. QCMAQUIS basiert auf dem ALPS MPS Programm, welcher in der Gruppe von Matthias Troyer and der ETH Zürich entwickelt wurde. Das neue Programm kann grössere aktive Räume behandeln im Vergleich zur Complete-Active-Space Self-Consistent-Field (CASSCF) Methode, jedoch erfordert der DMRG Algorithmus zusätzliche Inputparameter, deren Einfluss

auf die Genauigkeit hier besprochen wird.

QCMAQUIS wurde in verschiedenen theoretischen Studien angewandt, von denen einige hier zusammenfassend dargestellt werden.