

大規模多参照計算のための正準変換理論の開発

(分子科学研究所¹, コーネル大学²) ○柳井 毅¹, Eric Neuscamman², Garnet Chan²

平均場近似を越えて、多電子間の相互作用(電子相関)を正確に記述し、リアルな波動関数を求めることは、定性・定量的に量子化学的議論を進める上で欠くことができない。基底、励起状態のポテンシャル曲面を全曲面に渡って正確に記述するには、多配置的な波動関数を用いた計算法が効率がよい。多配置 SCF(MCSCF)法は、ポテンシャル曲面上の波動関数に現れる擬縮退効果(静的電子相関)を効率良く扱える手法として汎用され、近年は密度行列繰り込み群(DMRG)が大規模な Hilbert 空間を扱える MCSCF のリプレースメントとして注目されている。

本発表では、多配置波動関数を出発点として、定量的議論に重要な動的電子相関を高精度に求める正準変換(Canonical transformation (CT))法の開発に関して示す。化学反応の多重結合の解離、共役系の励起状態、金属化合物の電子状態に現れる、複雑な電子状態に関して、一電子的な平均場近似を出発点するスタンダードな単参照法(CCS(D)など)は、その電子状態を正確に算出することが難しく、一方、高次への摂動展開による改善は効率が良くない。このような電子状態では、価電子は指数関数的に複雑に相関しており、その電子状態を効率よく記述することは量子論の本質的な難問である。

このような問題に対して、化学の定性的現象に關与する重要な電子配置を多配置的に取り扱い、それを出発点として効率よく電子状態を定量的に見積もる「多参照電子状態計算法」の理論的枠組みに基づき、大規模な多参照計算の実現を目指す「正準変換電子相関理論」を開発した。理論開発のキーは、大規模な Hilbert 空間をコンパクトに扱える密度行列繰り込み群(DMRG)の波動関数を参照することを念頭に、複雑な波動関数を縮約密度行列を通じて取り扱い、また二次の摂動を超える高いレベルの電子相関を unitary な exponential ansatz により記述する。指数型変換演算子は二電子励起までで CCSD 公式に似た形式をとる。

$$\Psi = e^A \Psi_{\text{Reference}} \quad (1)$$

導入された変換演算子から、正準変換有効ハミルトニアンは生成され、

$$\bar{H} = e^{-A} H e^A = H + [H, A] + \frac{1}{2} [[H, A], A] + \dots \quad (2)$$

指数型変換演算子の amplitude は stationary な方程式から決定される。

有効ハミルトニアンを構築する際に現れる三体以上の多体演算子に対して、Mukherjee と Kutzelnigg により導入された「一般化 normal order 公式」のアイデアに基づき、三体演算子に対する新しい近似法(分解法)を開発し、その分解法が有効ハミルトニアンを高い精度で二体近似する手法を提案した。また、参照波動関数は密度行列を通じて簡便に記述されるので、計算効率は高く、単

参照法に似た計算コストで済む。我々はこれまで、CT 法の実験的な実装により、CT 法は二次の多参照摂動理論(例えば CASPT2)を上回る計算精度で関連エネルギー算出する一方で計算効率も良好であることを示した。

本開発では、CT 法の実践的な計算を目指し、新しい実装を行った。新しい開発では、定式に対して spin free 形式を利用することで、計算量および記憶容量を数倍軽減することができた。また加えて、有効ハミルトニアン構築に要するメモリ使用量を抑えるために、ディスク装置を利用するアルゴリズムを開発した。例えば、CT 有効ハミルトニアン構築において、以下の二体の交換子が主要な計算になる。

$$\hat{h}_2 = [\hat{h}_2, \hat{A}] \quad (3)$$

ここで、 $\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{a_1 a_2 e_1 e_2} A_{a_1 a_2}^{e_1 e_2} (\hat{E}_{a_1 a_2}^{e_1 e_2} - \hat{E}_{e_1 e_2}^{a_1 a_2})$ は二体 amplitude で、 $\hat{h}_2 = \sum_{p_2 q_1 q_2} \frac{1}{2} v_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} \hat{E}_{q_1 q_2}^{p_1 p_2}$ はハミルト

ニアンの二体演算子である。ただし、 $\hat{E}_{q_1 q_2}^{p_1 p_2}$ は spin free 形式の多体演算子である。式(3)に対して、

「一般化 normal order 近似」を適用することで、式(3)の交換子は、以下のように二体演算子で求められる (三体演算子は現れない)。

$$\hat{h}_2 = \sum_{p_2 q_1 q_2} \frac{1}{2} w_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} \hat{E}_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} \quad (4)$$

本開発では、式(3)と式(4)の表式が下式のように共通のインデックスで分割できることを利用して、交換子(式(3))の計算において、 $O(N^3)$ のメモリ使用量を実現した。

$$\hat{h}_2^{p_1} = [\hat{h}_2^{p_1}, \hat{A}]_{1,2} \quad (5)$$

ここで、 $\hat{h}_2^{p_1} = \sum_{p_2 q_1 q_2} \frac{1}{2} v_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} E_{q_1 q_2}^{p_1 p_2}$ および $\hat{h}_2^{p_1} = \sum_{p_2 q_1 q_2} \frac{1}{2} w_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} E_{q_1 q_2}^{p_1 p_2}$ のように二体演算子は分割して扱

われる。したがって、有効ハミルトニアンの計算は、この分割を一単位としてシーケンシャルに演算が実行され、ディスク装置へ入出力されるのがポイントである。さらに、この分割を利用することで容易に並列計算の実装を行うことができる。以上の技術的改善により、大規模な多参照計算を実行した。計算結果と実装の詳細については当日報告する。