

Tailored Coupled Cluster (TCC)法の励起状態への応用

(九大・院理¹, CREST², アドバンスソフト株式会社³)○木下 朋子^{1,2}, 日野 理³, 中野 晴之^{1,2}

【序】

CCSD(Coupled Cluster Singles and Doubles)は計算精度、必要な資源のバランスがよく、高精度を求められる量子化学計算で広く適用されている。CCSD を使った平衡構造における計算結果は一般に厳密解(完全 CI)の結果をよく再現するが、基底状態が擬縮重している場合、しばしば非物理的な計算結果が得られることが知られている。3重結合の解離を含んだN₂の解離極限は、その典型例である。CCSD による N₂ のポテンシャルエネルギー曲線は、R=2R_e 付近で非物理的なポテンシャル障壁を持ち、さらに解離極限付近で基底エネルギーが完全 CI よりも小さくなってしまふ(Fig.1 緑)。このような CCSD 計算結果の不適切な振る舞いを修正するためには、多参照(MR)や、高励起演算子(T₃, T₄...)の取り扱いが必要である。しかし、こうした計算は膨大な計算資源を必要とし、多くの興味ある系には適用することができない。

そこで我々は CCSD と同程度の計算コストで、擬縮重系の不安定構造を正確に取り扱うことが可能な、Tailored CC(TCC)法^[1,2]を開発した。TCCSD(Tailored CCSD)では、計算全体に費やされる CPU 時間、必要とするメモリは、従来の CCSD とほとんど変わらないにもかかわらず、数値結果は、一般的な CCSD 法が示す不正確な振る舞いを、定性的に改善し、さらに現在最も信頼の出来る方法のひとつである MR-CISD 計算と比較しても定量的に正しい結果を得ることができた。

本発表では、これまで擬縮退に代表される不安定な電子状態を持つ基底状態をターゲットに開発を行ってきた TCC 法を励起状態へと拡張することを試みる。励起状態は縮退だけでなく、広がった電子の記述など多くの困難があるが、擬縮退の表現に成功してきた TCC 法を励起状態へ拡張することは大変興味深い。この拡張された方法を eTCC (TCC for excited state or extended TCC)と呼び、開発を行う。

【理論】

TCC 法は Split-amplitude strategy の考え方に従い、クラスター演算子を分割する。

$$T = T_A + T_B \quad (1)$$

この分割には様々なパターンが考えられるが、これまでに開発してきた基底状態に対する TCC では、T_A は static correlation の扱いに優れる CI 法から抽出して固定し、T_B は dynamic correlation を効率よく計算できる CCSD から決定する。こうした hybrid 法である TCC 法について、論文[1,2]では基底状態に応用し、その有用性を示すことができた。本研究では、励起状態を扱うために以下のような拡張を試みた。これを eTCC と呼ぶことにする。eTCC 法では波動関数は以下のように表現する。

$$|\Psi\rangle = \exp[T_B] \exp[T_A] R_A^k |\Phi_{HF}\rangle \quad (2)$$

R_A^k は、部分空間 A における k 番目の励起状態を与える演算子である。オリジナルの TCC では、R_A^k = 1 と置いたことになる。TCC で、部分空間 A の波動関数を固定したように、eTCC においても、T_A と R_A^k は固定し、dynamic correlation を取り入れるためのクラスター演算子 T_B だけを決定する。eTCC の

エネルギーの表式と、 T_B に対する amplitude 方程式は、

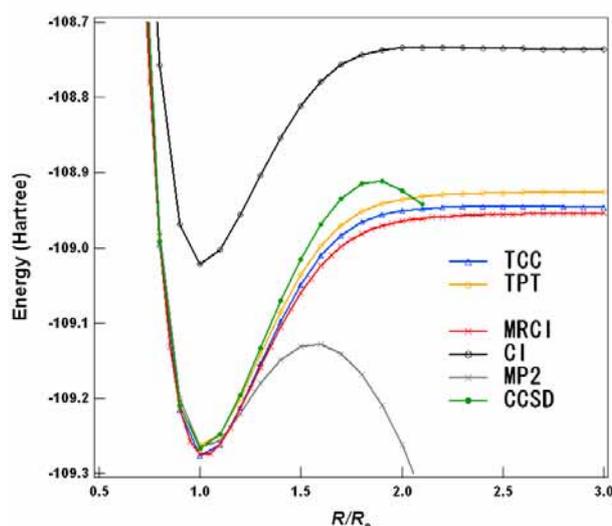
$$E_k = \frac{\langle \Phi_{\text{HF}} | R_A^{k\dagger} \exp[-T_A] \exp[-T_B] H \exp[T_B] \exp[T_A] R_A^k | \Phi_{\text{HF}} \rangle}{\langle \Phi_{\text{HF}} | R_A^{k\dagger} R_A^k | \Phi_{\text{HF}} \rangle} \quad (3)$$

$$\frac{\langle \Phi_{\text{HF}} | R_A^{k\dagger} Z_B^\dagger \exp[-T_A] \exp[-T_B] H \exp[T_B] \exp[T_A] R_A^k | \Phi_{\text{HF}} \rangle}{\langle \Phi_{\text{HF}} | R_A^{k\dagger} R_A^k | \Phi_{\text{HF}} \rangle} = 0 \quad (4)$$

となる。ここで、 Z_B は、 T_B に含まれる任意の励起演算子である。式(3)、(4)には、様々なバリエーションを考えることが可能である。TCC の概念に最も近いのは、 T_A を部分空間 A の基底状態から抽出し、その後 k 番目の励起状態を表すように、 R_A^k を決定するやり方である。他方、もっとも簡便なのは、単純に T_A をゼロとし、 R_A^k のみで励起状態を表現する方法である。

当日の発表では eTCC 法の種々の定式化や、determinant 表示を用いたアルゴリズム³で、ab initio 計算パッケージ QUEMNTA⁴ に、eTCC 法を実装して得られた数値結果から本方法に関して議論し、特徴を解析する予定である。

また、基底状態計算に関して TCC 法のコンセプトを用いた Tailored Perturbation Theory(TPT)を開発したので報告する。TPT 法では、式(1)の T_A は TCC と同様に CI 計算から決定され、一方、 T_B は摂動的に決定する。これにより、TCC 法よりさらに簡便に擬縮退を含む系を表現することが可能である (Fig.1) ことや、励起状態への拡張(eTPT)に関しても示す予定である。



(Fig.1) TPT 法による N_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線

[1] T. Kinoshita, O. Hino, R. J. Bartlett *J. Chem. Phys.*, 123, 074106, 2005

[2] O. Hino, T. Kinoshita, G. K.-L. Chan, R. J. Bartlett *J. Chem. Phys.* 124, 114311, 2006

[3] S. Hirata and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, 321, 216, 2000

[4] T. Kinoshita, QUEMNTA, ab initio program package