

金属含有化合物の高精度電子状態計算に向けた DMRG-SCF 法の開発

(分子科学研究所) ○倉重 佑輝, 柳井 毅

[序] 金属化合物の高精度計算に向けて DMRG-SCF 法の開発を行った. DMRG (密度行列繰り込み群) 法¹ は大規模な Hilbert 空間 (full CI 空間) をコンパクトな多体基底により扱う変分法であり物性物理学に起源を持つ. その空間的局所性から一次元的相関をもつ系に対し, 従来の方法では計算不可能な大きさの full CI 計算が可能となる事が示され, 近年では分子系への拡張が盛んに試みられている.² 量子化学において DMRG 法がターゲットとする系は, 平均場理論 (HF, DFT) や其れをゼロ次とする電子相関理論で扱うことが困難な擬縮重電子系 (例えば励起状態, 金属化合物, 開殻スピン状態など) であり, 本研究では DMRG 法の適用範囲を一次元的分子から一般分子へと拡張することで量子化学における大規模多配置問題の解決を目指す. 我々は最近, DMRG 法に化学的洞察に基づく軌道列順序や射影密度行列に対する摂動補正を導入し, DMRG 法が非一次元的分子に対しても効率よく full CI 解へと漸近可能な事を明らかにした.³ しかし同時に此の研究では, 多数の軌道が複雑に相関する金属化合物に対しては計算コストが高くなる事が示されており, 数百軌道間の full CI 問題をルーチンに計算するのは困難であると考えられる.

以上の背景から今回は, 百基底以上の系へ DMRG 法の適用範囲を拡張することを目的に, あらかじめ設定した活性軌道に限り軌道緩和と静的電子相関を計算する DMRG-SCF 法を開発した. また残された仮想軌道との動的電子相関については, DMRG-SCF 波動関数を参照関数とする CT (正準変換) 法⁴により計算する事とし, DMRG(-SCF)-CT 法を用いた応用計算を行った.

[方法] DMRG-SCF 法では DMRG 法による配置間相互作用 (CI) の計算と軌道回転による軌道緩和の計算を交互に行う. 軌道回転の際, DMRG 波動関数の情報として1体, 2体の縮約密度行列が必要となるが, DMRG 法では波動関数の CI 係数を露に保持しないため, 各演算子期待値はハミルトニアンと同様に部分空間における演算子期待値の直積から求める必要がある.

$$\langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \rangle^{i \leq j, k \leq l} = \begin{cases} \text{(I)} & P_{l_2, 4} c_{l_1, r_1} c_{l_2, r_2} \langle \rangle_{l_1, l_2} \langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \rangle_{r_1, r_2} & (i, j, k, l \in \text{right}) \\ \text{(II)} & P_{l_2, 3} c_{l_1, r_1} c_{l_2, r_2} \langle a_i^\dagger \rangle_{l_1, l_2} \langle a_j^\dagger a_k a_l \rangle_{r_1, r_2} & (i \in \text{left}, j, k, l \in \text{right}) \\ \text{(III)} & P_{l_2, 2} c_{l_1, r_1} c_{l_2, r_2} \langle a_i^\dagger a_j^\dagger \rangle_{l_1, l_2} \langle a_k a_l \rangle_{r_1, r_2} & (i, j \in \text{left}, k, l \in \text{right}) \\ \text{(IV)} & P_{l_2, 1} c_{l_1, r_1} c_{l_2, r_2} \langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k \rangle_{l_1, l_2} \langle a_l \rangle_{r_1, r_2} & (i, j, k \in \text{left}, l \in \text{right}) \\ \text{(V)} & P_{l_2, 0} c_{l_1, r_1} c_{l_2, r_2} \langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \rangle_{l_1, l_2} \langle \rangle_{r_1, r_2} & (i, j, k, l \in \text{left}) \end{cases}$$

ここで、2体の縮約密度行列は軌道の添字を4個持つことから、例えば $\langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \rangle_{r_1, r_2}$ に対して $O(k^4 M^2)$ の記憶領域が必要であり (k は軌道数, M は繰込み基底数), これでは DMRG 法自体の計算よりもコストが高くなる. そこで, one-site blocking アルゴリズムにおける異なる lattice 配置間の波動関数の等価性を利用する事で式(III)のみを用いて全ての要素を計算するアルゴリズムを実装した. この方法で必要となる記憶領域は高々 $O(k^2 M^2)$ である.

[結果] 開発した DMRG(-SCF)-CT 法を用いて $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ 分子の異性体, bis(μ -oxo) と μ - η : η^2 peroxy の計算を行った. DMRG-SCF の計算では Cu 原子の 3d, 4d 軌道と O 原子の 2p, 3p 軌道より生成した 32 軌道と 28 電子からなる CAS(28e, 32o) を活性空間とした. 基底関数には高精度な ANO^{5, 6} の Cu : [21s 15p 10d 6f 4g / 8s 7p 5d 3f 2g] と, O : [14s 9p 4d 3f / 5s 4p 3d 2f] の計 278 基底を用いた. 結果の詳細は当日発表する.

Table I Total energies (mEh) of the bis(μ -oxo) and μ - η : η^2 peroxy isomers for various M

	bis(μ -oxo)	μ - η : η^2 peroxy	Relative energy
HF	-3426. 667452	-3426. 827816	+0. 160364
CCSD(T)	-3428. 301909	-3428. 363460	+0. 061550
CAS(8e, 8o)-SCF	-3427. 034302	-3427. 004374	-0. 029927
CAS(8e, 8o)-RS2	-3428. 337813	-3428. 323250	-0. 014562
DMRG(28e, 32o)-CI	-3426. 999992	-3426. 979627	-0. 020364
DMRG(28e, 32o)-SCF	-3427. 490089	-3427. 532140	+0. 042050
DMRG(28e, 32o)-CT	-3428. 253888	-3428. 313440	+0. 059551

¹ S.R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).

² G. K.-L. Chan and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **116**, 4462 (2002).

³ Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys. **130**, 234114 (2009).

⁴ T. Yanai and G. K.-L. Chan, J. Chem. Phys. **124**, 194106 (2006).

⁵ P.O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, and B.O. Roos, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990).

⁶ R. Pou-Amerigo, M. Merchan, I. Nebot-Gi P.O. Widmark, and B.O. Roos, Theor. Chim. Acta **92**, 149 (1995).