

1P108

大規模多参照電子状態に対する密度行列繰り込み群-正準変換(DMRG-CT)理論

(分子科学研究所¹, コーネル大学²) ○柳井 毅¹, 倉重 佑輝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算出することは、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相関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、spin free 形式を利用することで計算量および記憶容量は数倍軽減される。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が開発された。CT 計算の多参照波動関数に対して、DMRG 波動関数を用いるような計算を実現した(DMRG-CT)。これは、DMRG 波動関数の一体・二体の縮約密度行列を求め、それを入力して CT 計算を実行する。

DMRG-CT 法を用いて、長鎖ポリエンを benchmark 分子として、その基底状態の相関エネルギーを求めた。基底状態計算では、CCSD(T)法は、良好に電子相関を記述することができるが、DMRG-CT 法は、CCSD(T)の電子相関エネルギーを

良好に再現した。一方で、他の多参照計算法と比較して、CASPT2 法は電子相関の取り込みが二次の摂動による取り扱いにより不十分であり、また MR-ACPF は良好に DMRG-CT を再現するが、極めて高い計算コストを要することが分かった。また、参照空間として、CAS(20e,20o) (~ 3×10^{10} 次元)まで空間を拡張することができ、本手法の拡張性の高さを示すことができた。また、多参照性が表れる問題として、anion 状態を加えて計算し、ポリエンの電子親和力を求めた。単参照理論である CCSD(T)法は、長鎖で誤った電子親和力を与える一方で、多参照理論は、指数関数的に減衰する電子親和力を求めることができた。

