

完全内部縮約表現に基づく多参照配置間相互作用法の開発：密度行列繰り込み群を用いたアプローチ

(立教大院理¹, 分子研²) ○齋藤雅明^{1,2}, 倉重 佑輝², 柳井 毅²

Development of the full internally-contracted MRCI method: Joint approach with DMRG algorithm

(Rikkyo Univ.¹, IMS²) Masaaki Saitow^{1,2}, Yuki Kurashige² and Takeshi Yanai²

[序]

多参照配置間相互作用 (MRCI) 法は、静的・動的相関をバランス良く記述可能な電子状態理論であり、基底状態のみならず励起状態へも精度良く展開可能な最も信頼性の高いアプローチの一つとして知られている。CI 法としての性質から、大きさに関する無矛盾性は欠くものの、摂動展開に基づくアプローチ (CASPT2 等) の弱点である intruder state の存在化であっても数値的に安定である。本来、MRCI 法は露に行列型波動関数を用いる非縮約表現に基づく定式化を用いて導出された¹。非縮約型 MRCI 法は、ユニタリー群 (GUGA) や対称群 (SGA) を用いて結合係数を決定する高速計算法と併せて 1970 年代より活発に用いられているが、展開空間の次元が容易に長大となる為に、適用可能な系のサイズは限られる。非縮約型の定式化では無く、内部縮約表現を導入する事で、遥かにコンパクトなハミルトニアン行列を得る事は可能である。しかしながらこの場合には、セミインターナル励起に関する対角ブロックの評価に 5 体の縮約密度行列 (RDM) が不可避となる為、多くの場合に非縮約型 MRCI と比して優越しない²。そこで今現在、最も高速且つ適用可能性の高い MRCI 法として知られている部分内部縮約型 (PIC-MRCI)³ では、セミインターナル励起のみを非縮約表現で取り扱い、それ以外の励起ブロックには内部縮約表現を導入する事で 5-RDM の評価を回避する。ただ、内部縮約表現での RDM の算出に用いられる活性空間内での完全配置間相互作用 (FCI) 法のコストが分子系のサイズに対して指数関数的にスケールされる故に、適用範囲は高々 15 電子程度で活性空間を特徴付ける事が可能な小・中分子に限られる。

そこで我々は 5-RDM を必要とせず、且つ非縮約表現も用いない、完全内部縮約型 (FIC-)MRCI 法を導出した。ハミルトン演算子と励起演算子との交換子を經由してハミルトニアン行列要素を導出する事で 5-RDM を数学的に厳密に消去可能である事により、このアプローチは実現された。また RDM の算出には一般的な FCI 法では無く、実効的に FCI ハミルトニアンの固有値・固有ベクトルを求める最適化アルゴリズムの一種である、密度行列繰り込み群 (DMRG)^{4,5} 法を用い、計算量の爆発的な増加を回避する。結果として得られる DMRG-MRCI 法は、従来の MRCI 法のボトルネックから解放され、大規模な系にも展開可能なスケラビリティを持つと期待される。

[理論]

FIC-MRCI の ansatz は

$$|\Psi\rangle = \left(1 + \sum_{aa'ee'} E_{aa'}^{ee'} T_{aa'}^{ee'} \right) |\Psi_0\rangle$$

と与えられる。ここで E は励起演算子であり、 T は励起振幅を表す。また Ψ_0 は参照となる CAS-SCF 或は DMRG-SCF 波動関数である。インデックス a, e はそれぞれ、 $\{\mathbf{a}\} = \{\mathbf{core}\} \oplus \{\mathbf{act}\}$ 、 $\{\mathbf{e}\} = \{\mathbf{act}\} \oplus \{\mathbf{virt}\}$ と表される。励起演算子の非直交性の為に、FIC-MRCI 方程式は一般固有値方程式となる。block-Davidson 法の各ステップにおいては、試行励起振幅、 σ -ベクトル及び残渣ベクトルを必要に応じて直交・非直交表現に変換し、並列化用 API である Global Array (GA) Toolkit を利用して各ノード上で分散管理する。計算量を支配する σ -ベクトルの算出コストは活性軌道数、仮想軌道数をそれぞれ o, v とし、最大で $O(o^6 v^2)$ または $O(o^8 v)$ である。 σ -方程式の導出及び実装は全て、我々が新規に開発したオブジェクト指向テンソル生成ライブラリ Femto を用いて行った。これはスピン非依存ユニタリー群生成子を用いて、多体方程式の自動導出及び自動実装を行うツールであり、テンソル項は中間体へと分割された後、GA に基

づく並列化スキームに従い計算コードへと変換される。次に実際に導出された σ -方程式の一部を示す。

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik}^{ac} \leftarrow & +2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} h_{c_1}^{c_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} h_{c_1}^{c_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} h_{o_4}^{o_1} + D_{iko_1}^{o_2o_3o_4} T_{o_3o_2}^{ca} h_{o_1}^{o_4} \\
& + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} h_c^{v_1} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} h_a^{v_1} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} h_c^{v_1} + D_{ik}^{o_1o_2} T_{o_2o_1}^{cv_1} h_a^{v_1} \\
& + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} V_{c_2c_1}^{c_2c_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} V_{c_2c_1}^{c_1c_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} V_{c_2c_1}^{c_2c_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} V_{c_2c_1}^{c_1c_1} \\
& + 2D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} V_{c_1o_4}^{c_1o_1} + 2D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{ca} V_{c_1o_4}^{c_1o_1} - D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} V_{c_1c_1}^{o_4o_1} - D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{ca} V_{c_1c_1}^{o_4o_1} \\
& + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} V_{c_1c}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} V_{c_1a}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} V_{c_1c}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{cv_1} V_{c_1a}^{c_1v_1} \\
& - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} V_{c_1c_1}^{cv_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} V_{c_1c_1}^{av_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} V_{c_1c_1}^{cv_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{cv_1} V_{c_1c_1}^{av_1} \\
& + 0.5D_{iko_6o_5}^{o_4o_3o_2o_1} T_{o_4o_3}^{ac} V_{o_6o_5}^{o_2o_1} + 0.5D_{iko_1o_2}^{o_3o_4o_5o_6} T_{o_4o_3}^{ca} V_{o_1o_2}^{o_5o_6} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{v_1a} V_{o_4c}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{v_1c} V_{o_4a}^{o_1v_1} \\
& + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{av_1} V_{o_4c}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{cv_1} V_{o_4a}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_1o_3}^{v_1a} V_{o_4o_2}^{v_1c} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1c} V_{o_4o_3}^{v_1a} \\
& + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_1}^{av_1} V_{o_4o_2}^{v_1c} + D_{iko_1}^{o_2o_3o_4} T_{o_3o_4}^{cv_1} V_{o_1o_2}^{v_1a} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_2v_1} V_{ac}^{v_2v_1} + D_{ik}^{o_1o_2} T_{o_2o_1}^{v_1v_2} V_{ac}^{v_2v_1}
\end{aligned}$$

ここで $c_i \in \{\text{core}\}$, $o_i, i, k \in \{\text{occ.}\}$ 及び $v_i, a, c \in \{\text{virt.}\}$ であり, テンソル D , h , V はそれぞれ RDM 及び 1, 2 電子積分を表す。

[結果]

Fig.1 に FIC-MRCI と PIC-MRCI とのベンチマークとして, N_2 の解離曲線を示す。PIC-MRCI と FIC-MRCI とはほぼ同一の挙動を示す事が分る。セミインターナル励起を内部縮約表現で扱う為に, FIC-MRCI では僅かに変分空間が狭くなる。その為, FIC-MRCI では $\sim 1\text{mEh}$ 程度エネルギーが高く見積もられる傾向がある。

DMRG と組み合わせた, より大きな活性空間を伴う計算は当日, 会場にて報告する予定である。

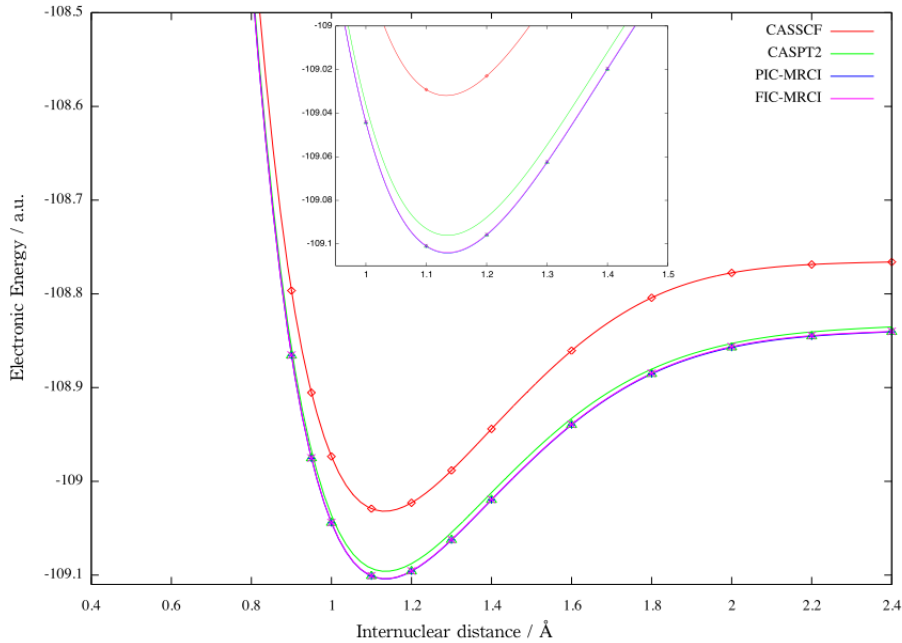


Fig. 1: Dissociation curve for N_2 molecule calculated with 6-31G* basis set.

[文献]

- ¹ K. J. Bunker and S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta.*, **35**, 33 (1974).
- ² H.-J. Werner and E.-A. Reisch, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3144 (1982).
- ³ H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- ⁴ G.K.-L. Chan and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4462 (2002).
- ⁵ Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130**, 234114 (2009).