

Tree Tensor Network States に基づく 新規 DMRG アルゴリズムの開発とその応用

(プリンストン大学) 中谷 直輝、Garnet K.-L. Chan

Tree Tensor Network States Algorithm for Quantum Chemistry: D-dimensional Generalization of DMRG

(Princeton University) Naoki Nakatani, and Garnet K.-L. Chan

【諸言】強相関系の電子・スピン状態を効率よく記述するために、密度行列繰り込み群 (DMRG) をはじめとした種々の数値繰り込み群による計算手法が提案され注目されている。特に DMRG は固体物理の分野を中心に幅広い応用研究が行われており、近年、分子系への応用がなされたことで量子化学の分野でも注目されるようになってきた[1]。

DMRG はその性質上、1 次元的な構造を持つ分子において非常に有効な計算手法となる。例えばレチナールやカロテノイドなどのポリエン類では、比較的小さな繰り込み次元を用いても非常に高精度の計算が可能である。しかしながら、金属錯体などの複雑な分子系では、高精度の計算を行うためには繰り込みの次元が大きくなり、それにしがって計算コストも大きくなる。

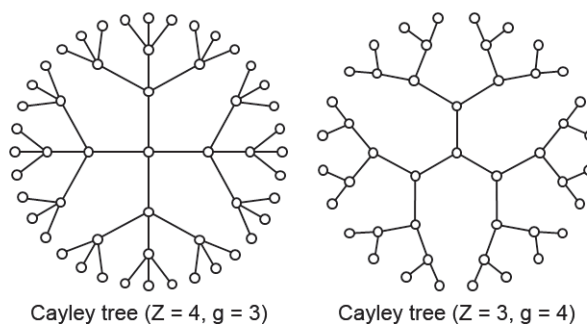


Fig. 1 Typical open tree lattice

DMRG の繰り込みの次元は、一般的に 1 次元格子上的の遠い距離にあるサイト同士が強く相互作用していると大きくなる傾向がある。そこで、1 次元格子を Fig. 1 に示すような木構造グラフで置き換えることでサイト同士の有効距離を小さくし、繰り込みの次元を小さくすることが考えられる。これは DMRG アルゴリズムの多次元化に相当し、その波動関数は Tree Tensor Network States (TTNS) と呼ばれる表現で与えられる[2]。

TTNS は固体や表面のモデル系として導入され、これまでに Heisenberg モデルや Hubbard モデルに基づく計算が行われているが、分子系への応用例はほとんど報告されていない。そこで本研究では分子系への応用を目的として、TTNS に基づいた新規 DMRG アルゴリズムの開発を行い、従来の 1 次元 DMRG との比較を行った。

【理論】DMRG 波動関数は行列式状態 (MPS) による表現を用いて次式 (1) で与えられる。

$$\left| \Psi_{\text{DMRG}} \right\rangle = \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_k} L^{\sigma_1} \cdots L^{\sigma_{i-1}} \psi^{\sigma_i} R^{\sigma_{i+1}} \cdots R^{\sigma_k} \left| \sigma_1 \cdots \sigma_k \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 L , R は格子の左側および右側からの繰り込み行列であり、 ψ は i 番目のサイトにおける波動関数である。MPS では、波動関数のある 1 つの展開係数は各サイトに独立な k 個の行列の積によって与えられる。TTNS は

式(1)中に現れる行列をテンソルによって置き換えたものであり、テンソル同士の結合様式によってネットワークが形成される。この時、特に閉路のないネットワークをとると木構造が形成され、TTNS となる。この制約は波動関数の規格化条件を簡単化するために重要な性質を与え、1次元 DMRG の性質の多くを多次元へと容易に拡張することができる点で優れている。

TTNS では、MPS と比較してより小さい繰り込み次元 M を用いて計算を行うことが可能となる一方、計算のスケーリングは $O(M^2k^2)$ から $O(M^{2+1}k^2)$ へと増加する。したがって、計算コストの大小関係は系に強く依存すると考えられる。本研究では開発したプログラムを基に、この点について議論を行った。

【計算】まず TTNS がより有効に機能すると考えられる dendrimer 分子を取り上げ、そのパフォーマンスを比較した。スチルベン型 dendrimer は特徴的な励起エネルギー移動現象を示すことから光学材料や光触媒として期待される興味深い分子であるが、ここでは基底状態のエネルギーのみに着目して計算を行った。

以下の Fig. 2 にスチルベン型 dendrimer $C_{46}H_{36}$ の CASCI(46e, 46o) の計算結果を示す。活性空間には価電子帯の全ての π 軌道を含めた。Fig. 2A は計算誤差の M に対する収束性を示しており、TTNS では MPS より小さい M を用いて同じエネルギー精度を達成できていることが分かる。また Fig. 2B は計算誤差を CPU 時間に対してプロットしたものであり、TTNS ではより少ないコストで精度の高い計算が行えることが分かる。これらの結果は少なくとも木構造を持つ系においては TTNS が効率的なアルゴリズムを与えることを示すものである。当日の講演では、より一般的な分子系についても比較を行うことで TTNS のパフォーマンスについて考察を行う予定である。

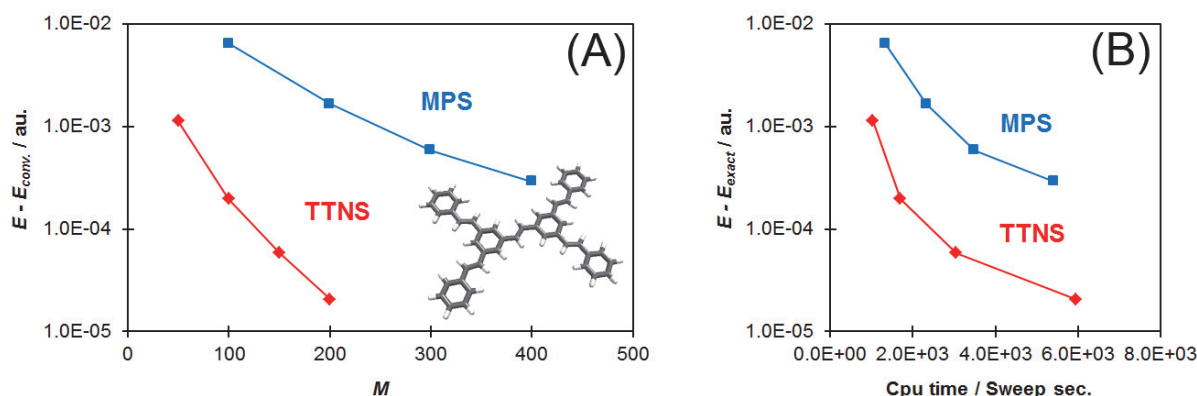


Fig. 2 Energy convergences toward M (A) and computational cost (B) in comparison between MPS and TTNS on the stilbenoid dendrimer ($C_{46}H_{36}$)

[1] Chan, G. K.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4462-4476.

[2] Murg, V.; Verstraete, F.; Legeza, O.; Noack, M. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205105