

(プリンストン大学¹, ゲント大学²) ○中谷直輝¹, Sebastian Wouters², Garnet K.-L. Chan¹

DMRG linear response theory and post-DMRG theory:
Tamm-Dancoff approximation for the excited state problem in strongly correlated systems

(Princeton University¹, Ghent University²) Naoki Nakatani¹, Sebastian Wouters², and Garnet K.-L. Chan¹

【諸言】密度行列繰込み群(DMRG)[1]は、多体波動関数を効率よく記述できる新しい方法論として注目され、強相関系のスピン状態や電子状態を計算する上で非常に有効なツールとして用いられている。

DMRG 法はさまざまな強相関系の基底状態を研究するために用いられている一方で、励起状態への応用例は少ない。これは励起状態を求める際、状態平均密度から繰込み行列を計算するため(SA-DMRG)、変分条件が決まらないことや、各状態に有効な繰込み基底が減少することによって必要な繰込み次元が大きくなるなどの問題があるためである。

本研究では、時間依存の DMRG 方程式から線形応答理論を用いて励起状態を効率的に計算するための手法を開発し、強相関系の励起状態計算への応用を行った。また、Hartree-Fock 法との相似性から DMRG 波動関数を参照波動関数とする post-DMRG 法への展開について概説する。

【DMRG 線形応答理論】DMRG 波動関数はサイトと呼ばれる局所的な Fock 空間の基底に独立な行列の積によって与えられ、行列積状態(MPS)と呼ばれる[2]。

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\{n\}} \mathbf{A}^{n_1} \cdots \mathbf{A}^{n_i} \cdots \mathbf{A}^{n_k} |n_1 \cdots n_k\rangle$$

ここで、 k はサイトの数、 n_i はサイト i における局所 Fock 空間の基底、 \mathbf{A}^n は n に独立な $M \times M$ の行列である。MPS 波動関数はサイトに独立な平均場近似を与えており、変分原理を適用することで導かれる方程式は、粒子の運動に対する平均場近似の結果与えられる Hartree-Fock(HF)方程式と相似的特徴を持つことが知られている[3]。

$$\mathbf{H}^{[i]} \mathbf{A}^{n_i} = \mathbf{E} \mathbf{S} \mathbf{A}^{n_i}$$

ここで $\mathbf{H}^{[i]}$ はサイト i 以外からの寄与が繰込まれた有効 Hamiltonian である。DMRG 法はこの式に用いて行列 \mathbf{A}^n を反復的に最適化するための手法である。

同様に、時間依存の変分原理を適用することで、MPS 波動関数に対する運動方程式が得られる[4]。

$$i\hbar \mathbf{S}_i^{[i]} \frac{\partial \mathbf{A}_i^{n_i}}{\partial t} = \mathbf{H}_i^{[i]} \mathbf{A}_i^{n_i}$$

次に、繰込み行列 \mathbf{A}^n の時間変化を 0 次の行列要素からの調和振動で展開することを考え、

$$\mathbf{A}_i^{n_i} = \mathbf{X}^{n_i} e^{-i\omega t} + \mathbf{Y}^{n_i*} e^{+i\omega t}$$

これを運動方程式に代入して 1 次までの項で近似すると RPA 方程式が得られる[3, 5]。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{W} \\ \mathbf{W}^* & \mathbf{H}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \hbar\omega \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

ここで、行列要素 \mathbf{H} , \mathbf{W} は RPA における有効ハミルトニアン、 \mathbf{S} は重なり行列で、それぞれ $M^2k \times M^2k$ の行列である。また、状態ベクトル \mathbf{X} , \mathbf{Y} は \mathbf{A}^n の 1 次変化の集合であり、 M^2k の次元を持つ。本研究では、簡単のため RPA 方程式の実部 \mathbf{H} , \mathbf{X} のみを考える (Tamm-Dancoff 近似)。

この方程式の解は $M^2k \times M^2k$ の行列を対角化することで得られ、その固有値は励起エネルギーを与える。このような巨大次元の行列の対角化には Davidson の部分対角化アルゴリズムが有効である。本研究では、部分空間の有効ハミルトニアンを DMRG の sweep アルゴリズムにより計算することで、基底状態と同じく $O(M^3k^3 + M^2k^4)$ のコストで計算するアルゴリズムの開発を行った。

【post-DMRG 法】MPS 波動関数がサイトに関する平均場近似であることは述べたが、ここでは、サイト間の相関効果を後から取り込むことを考える。これにより MPS の 1 次元格子の entanglement を効率良く改善する新たな理論の構築ができると考えられ、より小さな繰込み次元で高精度な波動関数を得ることができるようになると思われる。

DMRG の繰込み行列 \mathbf{A}^n は、左側の繰込み基底 $\{l\}$ とサイトに独立な Fock 空間の基底 $\{n\}$ の積空間から右側の繰込み基底 $\{r\}$ への射影を与える。ここで、 $\{r\}$ の補空間への射影を \mathbf{B}^n として、サイトに関する励起演算子 B^+ を、0 次の繰込み行列 \mathbf{A}^n を \mathbf{B}^n へと変化させるように定義する。

$$\hat{B}_i^+ |\Psi_0\rangle = \sum_{\{n\}} \mathbf{A}^{n_1} \cdots \mathbf{B}^{n_i} \cdots \mathbf{A}^{n_k} |n_1 \cdots n_k\rangle$$

このような励起演算子を用いることで、MPS 波動関数を参照する多体相関理論を容易に導出することができる。例えば、CISD や CCSD 波動関数は次のような形で与えられる[5]。

$$|\Psi_{\text{CISD}}\rangle = \left(\sum C_i \hat{B}_i^+ + \sum \frac{1}{2} D_{ij} \hat{B}_i^+ \hat{B}_j^+ \right) |\Psi_0\rangle$$

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = e^{\sum C_i \hat{B}_i^+ + \sum \frac{1}{2} D_{ij} \hat{B}_i^+ \hat{B}_j^+} |\Psi_0\rangle$$

【応用】 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ の励起状態について SA-DMRG と DMRG-TDA による π -valence CI (16e, 32o)/cc-pVDZ の計算結果を Table 1 に示す。

繰込み次元 M が小さい範囲では DMRG-TDA の方が良い結果を与えている。しかし、 M が大きい範囲では SA-DMRG の方が良い結果を与えており、DMRG-TDA の M に対するエネルギーの収束が遅いことが分かる。これは、DMRG-TDA では 2 サイト以上の相関を取り込むことが出来ないためであると考えられる。一方で 2 サイト以上の相関を取り込むことで M を小さく抑えつつ、エネルギーを高精度に計算できる可能性も示唆される。

Table 2 には Hubbard モデルを用いた DMRG-TDA と DMRG-CISD のテスト計算の結果を示す。この結果から 2 サイトの相関を取り込むことによって TDA と比較して結果が劇的に改善していることが分かる。

Table 1. Energy errors for lowest 3 excited states of $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ from converged calc. DMRG $M = 1000$ (in mH)

state	DMRG-TDA				
	$M = 25$	50	100	150	200
X^1A_g	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0
2^1A_g	18.4	6.4	1.4	0.9	0.7
1^1B_u	13.4	4.3	0.8	0.5	0.3

state	8SA-DMRG				
	$M = 25$	50	100	150	200
X^1A_g	17.4	2.2	0.6	0.2	0.1
2^1A_g	73.0	10.8	1.6	0.5	0.2
1^1B_u	64.2	9.4	1.4	0.5	0.2

Table 2. Energy errors of low-lying states for Hubbard model ($L = 8$, $U/t = 10$) from FCI (in mH)

S	N	TDA $M = 3$	TDA $M = 9$	CISD $M = 3$
0	4	104.2	0.5	0.3
1/2	5	84.9	0.8	2.4
1	4	117.8	1.5	3.4
1/2	5	120.7	9.3	7.2

以上の結果から、DMRG 波動関数を参照波動関数とする post-DMRG 法が多体相関理論の新たな展開として非常に期待できると考えられる。

今後は、DMRG-CISD や DMRG-CCSD を行うための実用的なアルゴリズムの開発と分子系への応用を目指す予定である。

【参考文献】

- [1] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992)
- [2] U. Schollwöck, *Ann. Phys.* **326**, 96 (2011)
- [3] J. M. Kinder, C. C. Ralph, G. K.-L. Chan, *Adv. Chem. Phys. in press* (2013)
- [4] J. Haegeman, J. I. Cirac, T. J. Osborne, I. Pizorn, H. Verschelde, F. Verstraete, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 070601 (2011)
- [5] S. Wouters, N. Nakatani, G. K.-L. Chan, *Phys. Rev. B. in press* (2013)