

巨大活性空間へ適用可能な多参照配置間相互作用法の開発：DMRG-MRCI

(総研大¹, 分子研²) ○齋藤雅明¹, 倉重 佑輝^{1,2}, 柳井 毅^{1,2}

Highly scalable multireference configuration interaction theory with internal contraction of density matrix renormalization group wave function

(The Graduate Univ. for Advanced Studies¹, IMS²)Masaaki Saitow¹, Yuki Kurashige^{1,2} and Takeshi Yanai^{1,2}

[序]

多参照電子状態理論は、Hartree-Fock 法或は密度汎関数 (DFT) 法をベースとする単参照理論が苦手とする、静的電子相関の正確な記述を可能とする。中でも多参照配置間相互作用 (MRCI) 法は静的相関のみならず、動的電子相関の記述にも優れたハイブリッドとして知られている。MRCI は CASPT2 などの多参照摂動論の弱点である、intruder state の存在に対しても数値的に安定であり、且つ多参照結合クラスター (MRCC) 法よりも定式化がシンプルである為に、MRCC に見られる特異性¹を持たない。MRCI 法は、基底・励起状態を問わず、高精度に波動関数を構築する事が可能であり、結合の解離・生成を伴う反応過程の記述にも適している。通常、MRCI 法では参照関数からの一電子及び二電子励起のみを考慮する為に、打ち切られた CI 法としての性質から、大きさに関する無矛盾性を欠く。ただ、四電子励起の効果を *a priori* あるいは *a posteriori* に取り込む事で、この欠点は容易に補正可能である事が知られる。²

MRCI 法は 1970 年代に Bunker らにより、参照関数からの励起行列式を変分基底として定式化された (非縮約表現)。³ ただこのアプローチでは、活性軌道数に対して指数関数的にハミルトニアン⁴の次元が増大する為に、非常に小規模な系に対してのみ適用可能であった。その後、1980 年代に Werner らによって、よりコンパクトな変分基底である内部縮約基底を用いた内部縮約型 (IC-) MRCI が導出されたものの、セミインターナル励起に関するハミルトニアン行列要素の計算に 5 体の縮約密度行列 (RDM) の評価が不可避となる。⁴ 故に、Werner らによる初期 IC-MRCI の計算コストは系のサイズに対して 11 乗のオーダーでスケールされ、実用的な方法論と呼ばれるに至らなかった。今現在、最もスケラブルであると言われている部分内部縮約型 (PIC-) MRCI では、5-RDM の評価を回避する為に、セミインターナル励起の記述に非縮約表現を用いる。^{5,6} PIC-MRCI は高効率な計算プログラムに実装され、小活性軌道系に対しては非常に高速である事が知られているが、非縮約表現を用いている為に、活性空間の大きさに対して計算コストは指数関数的に増大する。従って、適用可能な系のサイズは限られる。そこで我々は、非縮約表現を用いない完全内部縮約型 (FIC-) MRCI の導出及び、計算コードへの実装を行った。

[理論]

我々のアプローチは、セミインターナル励起に関するハミルトニアン行列要素をダイレクトに評価するのではなく、多重交換子を經由して導出する事に依って、5-RDM の出現を数学的に厳密に回避可能である事に立脚する。セミインターナル行列要素に関して次の恒等式が成立する：

$$\langle \Psi_0 | E^{SI} H E'_{SI} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | [E^{SI}, [H, E'_{SI}]] | \Psi_0 \rangle + E_0 \langle \Psi_0 | E^{SI} E'_{SI} | \Psi_0 \rangle$$

ここで、 E_{SI} はセミインターナル励起演算子、 Ψ_0 は参照関数を表す。5-RDM は右辺第一項の交換子の中で打ち消されて寄与しない。全体として、ハミルトニアンは 4 体までの RDM を用いて構築可能となるが、我々は更に、4-RDM を低次の RDM を用いて近似する (キュムラント近似)。RDM の生成には、従来法で成されているように Full-CI を行うのでは無く、*ab initio* 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法を用いる。^{7,8} また、プログラマブルな FIC-MRCI 方程式の導出及び、計算コードへの実装は、我々が開発したテンソル生成ライブラリ FEMTO を用いて行った。^{9,10} 結果として得られる計算コードは、並列化 API である Message Passing Interface 及び Global Arrays Toolkit に基づいており、大規模に並列実行可能である。

[結果]

図に我々の FIC-MRCI と、Werner らによる部分内部縮約型 (WK-, CW-MRCI) とのポリエン分子 ($C_6H_8 \sim C_{24}H_{26}$) に対する計算時間の比較を示す. 全ての C $2p_z$ 軌道を活性軌道に設定し, H 及び C $1s$ 軌道は frozen とした. 部分内部縮約型 MRCI 計算には Molpro2012 を用いた. また, FIC-MRCI ハミルトニアン構築には, キュムラント近似を用いた (cu(4)). WK-及び CW-MRCI は, 活性軌道数が少ない場合には非常に高速であるが, 活性軌道数の増大に従って, 指数関数的に計算時間が増大する. その一方で, 我々の FIC-MRCI は非縮約基底を用いていない為に, 活性空間の増大に対して多項式的にスケールされる. その結果として, 既存のアプローチが適用不可能なサイズの活性軌道系に対しても, 現実的な計算時間で展開可能である.

精度に関するベンチマークとして, 表にポルフィリン分子の $S_0 - T_0$ 状態間のエネルギー差を示す. CW-MRCI 計算では, ポルフィリン分子が持つ 24 の π 軌道の内, 8 つを活性軌道に設定した. 一方で, DMRG をベースとした FIC-MRCI (DMRG-MRCI) 計算では, 全ての π 電子及び π 軌道を活性空間に設定した. H, C, N $1s$ 軌道は frozen とした. 8 軌道モデルでは, 実測値を 0.2 eV 程度過大評価する事が判る. 一方で, 24 活性軌道の場合では, 大きさに関する無矛盾性を補正する (MRCI+Q 及び ACPF) 事で, 実測値との非常に良い一致が見られる事が判る. ここでは示していないが, 我々の DMRG-MRCI の傾向は, 高精度理論である拡散モンテカルロの傾向とも良く一致する事を確認した.¹⁰ なお, 今現在, 鉄ポルフィリン (Compound I) に関する計算を実行中である.

Method	Basis set	S_0 / E_h	T_0 / E_h	$\Delta E(S_0-T_0) / eV$
		CAS(8e, 8o)		
CW-MRCI	6-31G*	-985.264 078	-985.199 718	1.75
CW-MRCI+Q	6-31G*	-986.023 128	-985.958 101	1.77
		CAS(26e, 24o) with the DMRG		
FIC-cu(4)-MRCI	6-31G*	-985.410 545	-985.358 663	1.41
FIC-cu(4)-MRCI+Q	6-31G*	-986.504 297	-986.447 988	1.53
FIC-cu(4)-ACPF	6-31G*	-986.581 052	-986.524 167	1.55
Experiment	-	-	-	1.58

[文献]

¹ F. A. Evangelista, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **134**, 114102 (2011).

² P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, and R. Shepherd, *Chem. Rev.* **112**, 108 (2012).

³ K. J. Büunker, and S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta.* **35**, 33 (1974).

⁴ H.-J. Werner, and E.-A. Reinsch, *J. Chem. Phys.*, **76** 3144 (1982).

⁵ H.-J. Werner, and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89** 5803 (1988)

⁶ K. R. Shamasundar, G. Knizia, and H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **135**, 054101 (2011).

⁷ G.K.-L. Chan, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **116** 4462 (2002).

⁸ Y. Kurashige, and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130** 234114 (2009).

⁹ FEMTO :: AN INTEGRATED TOOLSET

FOR THE AUTOMATED TENSOR GENERATION, VERSION 0.1.0, M. SAITOW

¹⁰ M. Saitow, Y. Kurashige, and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **139** 044118 (2013).

