

4P110

密度行列繰込み群の MOLCAS パッケージへの実装と応用計算

(北大触媒セ) ○中谷 直輝、長谷川 淳也

Density matrix renormalization group in MOLCAS package and its applications

(CRC, Hokkaido Univ.) ○Naoki Nakatani and Jun-ya Hasegawa

【緒言】

密度行列繰込み群(DMRG)は、強相関係のスピン状態・電子状態を取り扱うための有効なツールとして、物性物理分野を中心に広く利用されている。量子化学においては、 π 共役分子や遷移金属錯体など、電子相関が問題となる分子系を取り扱うための新しい計算手法として注目されている。

特に、DMRG を CASSCF 法における CAS-CI ソルバ代替として利用することで、活性空間のサイズに対する厳しい制限が緩和され、より広範な分子系に対して多参照計算が可能になりつつある。ただ、実際の DMRG 計算では、活性軌道を 1 次元的に並べ替える必要があることや、計算条件の設定に計算精度が強く依存するため、CASSCF 法の計算条件設定の複雑さとも相まって、その利用範囲はまだ限定的である。

本研究では、Princeton 大学 Chan 教授のグループで開発された DMRG コード(BLOCK)を既存の汎用量子化学計算パッケージ MOLCAS へ実装し、軌道の並べ替えや計算条件の設定を自動化することで、ユーザフレンドリな DMRG インターフェースを提供することを目的として開発研究を行ってきた。

【理論】

DMRG 法では、多体波動関数を軌道に独立な行列の積として表現する(行列積状態)。この時、各行列の次元をある定数 M を最大として近似することで、波動関数の情報を圧縮する。これにより、エネルギー期待値を含む 2 電子演算子の期待値の計算にかかるコストは $\mathcal{O}(M^3k^3 + M^2k^4)$ となる(k は活性軌道のサイズ)。

$$\Gamma_{ij,kl}^{(2)} = \langle \Psi_{\text{DMRG}} | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l | \Psi_{\text{DMRG}} \rangle = \sum_{\substack{n_s a_{s-1} a_s \\ n'_s a'_{s-1} a'_s}} [\hat{c}_i^\dagger]_{a_{s-1}}^{a_s} \left(A_{a_{s-1} a_s}^{n_s} [\hat{c}_j]_{n'_s}^{n_s} A_{a'_{s-1} a'_s}^{n'_s} \right) [\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_l]_{a'_s}^{a_s}$$

ここで $\{a_s\}$ は、繰込まれた M 個の多体基底の組であり、 $\{A^{n_s}\}$ は $M \times M$ の行列である。

CASSCF 法の軌道最適化に必要な Lagrangian は、2 次までの縮約電子密度(RDM)があれば計算可能である。そこで、DMRG コードにより 2RDM を効率的に計算することで、計算コストの増加なしに DMRG 法を CASSCF 法の CAS-CI ソルバとして利用することができる。一方で CASPT2 法では、原理的に 4RDM まで必要となるが、活性軌道が大きくなると DMRG 法を用いても 4RDM の計算に多大なコストがかかる。そこで、電子密度の Cumulant 展開近似を利用して、3RDM までで近似した。

また DMRG 法は変分法であるため、波動関数部分の 1 次微分については Hellmann-Feynman 定理が成り立つ。したがって、CI 法と同様にエネルギーの 1 次微分は、2RDM があれば計算可能である。

$$\frac{\partial E_{\text{DMRG}}}{\partial a} = \sum_{ij} \Gamma_{ij}^{(1)} \frac{\partial h_{ij}}{\partial a} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl}^{(2)} \frac{\partial (ij|kl)}{\partial a}$$

【開発と応用】

活性軌道は 1 次元格子上的の相関長を最小化するように並び替える必要がある。しかし、相関長の計算には波動関数の情報が必要であるため、コストの大きな繰り返し計算が必要となる。そこで、相関長の近似として交換積分を利用し、コスト関数

$$F(P) = \sum_{ij} (P^\dagger K P)_{ij} |i-j|^2$$

を最小化するような置換行列 P を、遺伝アルゴリズムを用いて決定し、活性軌道の並び替えに利用することで並び替え問題を自動化した[1]。

これまでに、MOLCAS コード内で利用される縮約電子密度を DMRG 法で計算するインターフェースを提供することで、CASSCF/CASPT2 法、および SS-CASSCF 法による構造最適化計算を可能にしたので、その応用として行ったベンチマーク結果を以下に示す。

まず、DMRG 計算が非常に簡単なポリエンの基底状態について、従来の CASSCF 法と DMRG-CASSCF 法のパフォーマンスを比較した。活性軌道はすべての価電子 π 軌道を考慮した。Fig. 1 に示したように、およそ 14 軌道を境に従来の CASSCF 法と DMRG-CASSCF 法の計算コストが逆転し、従来の CASSCF 法では、指数関数的に計算コストが増加するのに対し、DMRG-CASSCF 法では活性軌道のサイズに対して多項式コストでスケールすることが分かる。

また、反応系のシンプルな例として FeO カチオンによるメタンの酸化反応を取り上げ、その素反応過程の計算を行った。活性空間は価電子軌道すべてを考慮した 21 電子 18 軌道を用いて DMRG-CASSCF 法により安定構造および遷移状態の構造最適化を行った。Fig. 2 に示したように、B3LYP と CASSCF(21e in 18o)の結果は活性化障壁に 10 kcal/mol 程度の差があるものの、スピン状態間の相対安定性や交差点については比較的一致していることから、この反応系においては B3LYP 汎関数が非常に有効であったことが確かめられる。

このように DMRG-CASSCF 法を用いることで、活性空間の大きな多参照計算が比較的容易に出来るようになる他、遷移金属錯体の計算解析における汎関数の評価など、DMRG 法の汎用化によって多参照計算の標準化が可能になると期待される。

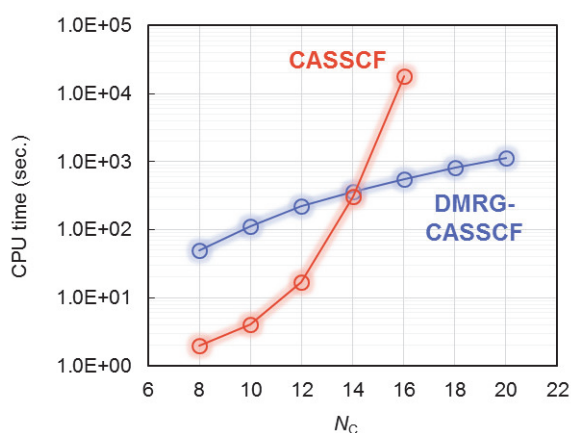


Fig. 1. CPU times for CASSCF calculation with full π -valence active space. Conventional CASSCF vs. DMRG-CASSCF.

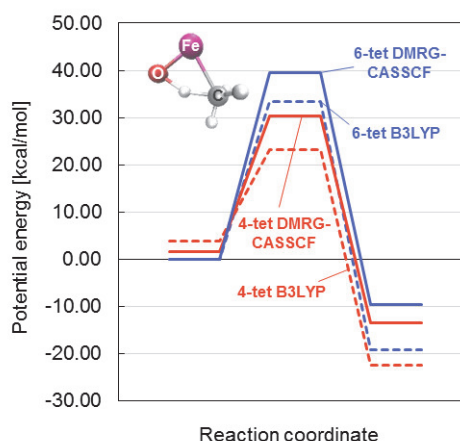


Fig. 2. Energy profile of the C-H cleavage step in methan oxidation by FeO^+ , computed using DFT(B3LYP) and DMRG-CASSCF(21e in 18o)

[1] R. Olivares-Amaya, W. Hu, N. Nakatani, S. Sharma, J. Yang, and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **142**, 034102 (2015).