

一電子励起演算子を用いた低コストな多配置多状態SCF

神戸大院システム情報

○土持崇嗣

Low-scaling multi-configuration/multi-state SCF via single excitation operators

○Takashi Tsuchimochi

Graduate School of System Informatics, Kobe University, Japan

【Abstract】 Simple low-scaling methods are developed to treat multi-configuration wave functions based solely on single excitation operators. In the regular configuration interaction singles (CIS), a Hartree-Fock (HF) wave function is the natural choice for singly excited states. However, due to the Brillouin theorem, the CIS space cannot mix with the reference HF state, and hence neither of the ground and excited states is optimal. Here, we consider a more general approach: we propose to construct the CIS space from a completely arbitrary Slater determinant, and allow full optimization of the variational space with respect to the target state(s). This permits us to obtain a lower-energy ground state described as a multi-configuration wave function, along with excited states of interest.

【緒言】 電子状態理論におけるデファクトスタンダードである Moller-Plesset 摂動論や Coupled-cluster 法などは単体のスレーター行列式で表される Hartree-Fock (HF) 波動関数を出発点としている。このような単配置に根ざした理論は一般的な閉殻系分子に対して非常に大きな成功を収めてきた。しかしながら単配置理論は開殻系分子など複数の行列式が重要となる多配置 (MC) 問題には適用が困難である。また、多くは State-Specific な単状態理論でもあるため、擬縮退系に対しては取扱が難しい。多配置・多状態を包括的に取り込む方法として、活性空間内で完全対角化を行う CASSCF 法が一般的に用いられるが、活性空間の取扱はもちろん、軌道最適化における分子積分変換によって計算コストが HF と比較して飛躍的に上昇する。そこで本研究では一電子励起演算子のみに基づいた、低コスト多配置多状態 SCF の可能性を探る。

【理論】 最も簡便な励起状態計算法である Configuration Interaction Singles (CIS) では HF 行列式 $|\Phi_0\rangle$ からの一電子の仮想軌道への置換を取った $|\Phi_i^a\rangle$ を CI 基底として用い波動関数を展開する。このとき Brillouin の定理から、 $|\Phi\rangle$ は $|\Phi_i^a\rangle$ と Hamiltonian を通して直交であり、CIS 波動関数には含まれない。しかしながら、軌道の最適化を考慮した一般的な optimized-CIS (oCIS) の ansatz は $|\Psi\rangle = e^{\kappa} \sum_{\mu \in 0, ai} c_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle$ となり $|\Phi_0\rangle$ を露わに含むため、その基底エネルギーは常に HF よりも低くなることが保証される (多配置)。また、CIS では二電子励起状態の記述ができない上、一電子励起状態に対しても State-Specific であり励起エネルギーを過大評価しやすいが、一方 oCIS では基底状態並びにいくつかの一電子・二電子励起状態が Hamiltonian を通して相互作用するため、これらを同時に求めることが可能であると期待できる (多状態)。なお、関連した手法として、CIS の Hamiltonian を異なるスピン磁気量子数 M_s の空間で対角化する Spin-Flip (SF) CIS があるが、SFCIS では M_{s+1} の参照 HF 行列式のどの軌道に不対電子を占有させるかに任意性が現れる [1]。しかしながら oSFCIS では同様に軌道・CI 係数の同時

最適化を行うことにより、この任意性を取り除くことができると考えられる。

最後に、本手法では多くの場合スピンの対称性を破ることが予想される。そこで $|\Psi\rangle$ にスピン射影演算子をかけた spin-extended CIS (ECIS) 及び SFECIS (SFECIS) を用いた[2]。これによる計算コストの増加は線形であり、またいずれも一電子近似であるため、計算スケーリングは N を系のサイズとしたとき $O(N^4)$ を保つ。

【結果】 本手法を HF 分子のエネルギー曲線に対して適用した結果を Fig. 1 に示す。軌道最適化及びスピン射影を行うことにより、より多くの相関エネルギーが得られることが分かる。また、通常のスピン射影 HF (SUHF) と比較し、oSFCIS と oECIS ではエネルギーが大きく改善した。特に oECIS は全ての一電子励起配置を取り込むことにより、CASSCF(6e, 8o)と同程度の動的相関を低コストで得ることに成功した。

一重項-三重項分裂エネルギーの計算を NH, OH⁺, O₂, NF 分子に対して行った (Table 1)。各スピン状態を State-Specific に求めた場合、厳密解からの平均絶対誤差 (MAE) は SUHF で 12.8 kcal/mol であるのに対し、oECIS 及び oSFECIS では誤差が半減した。さらに各スピン状態の軌道を同時に最適化した場合 (State-Average), 全ての手法において結果の改善が見られた。

最後に、CH⁺分子の ¹Π, ¹Δ, ¹Σ⁺ に対する励起エネルギーの計算結果を Table 2 にまとめる。HF から出発する CIS では二電子励起状態である ¹Δ は得られない上、¹Σ⁺ については励起エネルギーを大きく過大評価している。通常 ECIS も同様の過大評価が見られるが、これは軌道が基底状態に対してのみ最適であるためである。そこで基底状態と励起状態の State-Average 計算を行うことにより軌道のバイアスを平均化した oECIS では、励起エネルギーが大きく改善され、CIS や ECIS よりも妥当な結果が得られた。以上の結果から、一電子近似の枠組みの中で本手法の基底・励起状態への有効性が確認された。

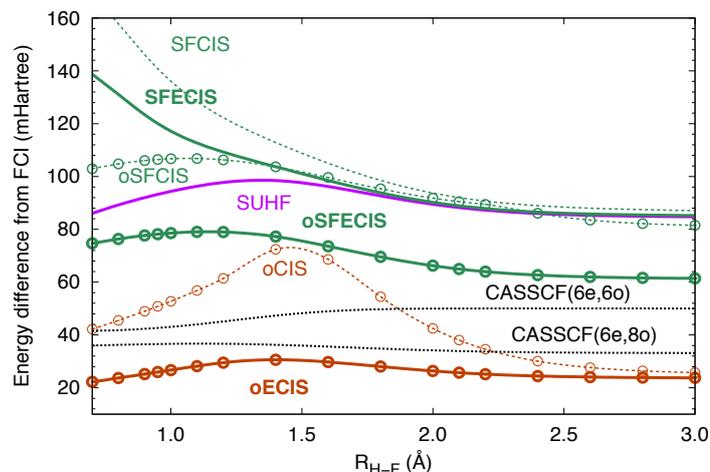


Fig. 1. HF potential curves computed with several methods.

Table 1. Singlet-Triplet gap errors from the FCI values (kcal/mol) for representative open-shell molecules.

	State-Specific			State-Average		
	SUHF	oECIS	oSFECIS	SUHF	oECIS	oSFECIS
MAE	12.8	6.3	5.9	5.2	2.6	4.2

Table 2. Single and double excitation energies of CH⁺ from X ¹Σ⁺ (eV).

State	CIS	ECIS	SFECIS	oECIS	oSFECIS	FCI
¹ Π	2.93	3.19	3.11	2.88	2.56	3.23
¹ Δ	–	13.26	6.64	6.88	6.85	6.96
¹ Σ ⁺	13.75	12.2	7.65	7.54	7.75	8.55

【参考文献】

[1] A. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 375-384 (2001).

[2] T. Tsuchimochi and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **142**, 124103 (2015); *ibid.* **143**, 144114 (2015).