

Low-rank型波動関数理論の開発と分子集合体の高精度励起状態計算

京大院理

○西尾宗一郎, 倉重佑輝

Low-rank approximation of molecular aggregates wavefunction for efficient calculations of excited states

○Soichiro Nishio, Yuki Kurashige

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We developed an efficient low-rank approximation for the complete active space wavefunctions of molecular aggregates. For calculations of such systems it is important to appropriately treat each of two different electron entanglement structures; strong intra-molecular entanglement and weak inter-molecular entanglement. In this method, low-lying states of molecular aggregates are expanded by a small number of rank-one basis states which are written as direct products of mono-molecular CAS wavefunctions. The inter-molecular entanglement can be described with effective Hamiltonian in small number of rank-one bases, which is briefly obtained from mono-molecular RDMs and decomposed operators. The efficiency of this method easily leads to dynamical correlation calculation like CASPT2 method.

【序】 分子集合体の効率的な高精度励起状態計算に向けた波動関数理論を開発した。

π 共役分子の集合体における一重項分裂 $^1(\text{TT})$ や電荷移動(DA)などを含む電子構造や反応の素過程に対し、波動関数に基づいた解析を行いたい。分子集合体を構成する π 共役分子は複雑な電子構造を持つため、物性の定量的計算には CAS 空間を用いた高精度計算が有効だが、active 軌道の数に対して参照する CAS 空間の次元が指数関数的に増大するため集合体への適用は困難である。また matrix product states(MPS)表現を用いた DMRG 法では、集合体の 3 次元的な広がりに対して計算量が増大する問題が残る。

このような系においては分子内の強い電子相関と分子間の弱い電子相関をそれぞれ適切に扱うことが精密かつ効率的な計算にとって重要である。本研究では、N 体の分子からなる分子集合体全体の CAS 波動関数を部分系(単分子)の基底・低励起状態を表す CAS 波動関数の直積からなる基底により展開する。基底に含める部分系の状態を低励起状態まで打ち切ることにより精密さを保ちつつ効率の良い表現を得る。またこの表現の簡便さから CASPT2 法など動的相関理論への拡張が容易であり、分子集合体の励起状態を定量的に計算することが可能となる。

【内容】 2 つの部分系 A,B からなる集合体の波動関数 $|\Psi^{AB}\rangle$ が直積空間 $\{\Psi_A^i\} \otimes \{\Psi_B^j\}$ において $|\Psi^{AB}\rangle = \sum_{ij} C_{ij} |\Psi_A^i\rangle |\Psi_B^j\rangle$ と与えられる場合、 C_{ij} に対し特異値分解(SVD)による低ランク近似を行うことにより、 $|\Psi^{AB}\rangle \approx \sum_k w_k |\tilde{\Psi}_A^k\rangle |\tilde{\Psi}_B^k\rangle$ のように $C_{ij} \rightarrow w_k$ と情報を大幅に圧縮することができる。部分系が 3 つ以上(A,B,C,...)の場合、SVD のように情報の損失を最小限にする展開方法は未発見であるが、本研究では N 個の部分系からなる(便宜上 3 部分系 A,B,C とする)集合体の波動関数を以下のように展開し、これを vector product states (VPS) 表現と呼ぶ。

$$|\Psi_{\text{CAS}}\rangle \approx |\Psi_{\text{VPS}}\rangle = \sum_{l,m,n} C_{l,m,n} |\Psi_A^l\rangle |\Psi_B^m\rangle |\Psi_C^n\rangle$$

$|\Psi_A^l\rangle|\Psi_B^m\rangle|\Psi_C^n\rangle$ を rank-one 基底と呼び、これは各部分系について自己無撞着的に最適化した CAS 波動関数の直積となっている。直積空間 $\{\Psi_A^l\}\otimes\{\Psi_B^m\}\otimes\{\Psi_C^n\}$ 全体に渡って展開すると CAS 空間の次元が指数関数的に増大してしまうが l, m, n の組を各部分系の基底・低励起状態までで打ち切って展開することにより次元の増大を抑えつつ精密さを損なわない記述を行うことができる。

また展開係数 $C_{l,m,n}$ は以下の有効ハミルトニアン($|100\rangle = |\Psi_A^{S1}\rangle|\Psi_B^{S0}\rangle|\Psi_C^{S0}\rangle$ などと表記)

$$H^{eff} = \begin{pmatrix} \langle 000|\hat{H}|000\rangle & \langle 000|\hat{H}|100\rangle & \langle 000|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \langle 100|\hat{H}|000\rangle & \langle 100|\hat{H}|100\rangle & \langle 100|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \langle 010|\hat{H}|000\rangle & \langle 010|\hat{H}|100\rangle & \langle 010|\hat{H}|010\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

を対角化することにより計算され、 H^{eff} は部分系の縮約密度行列などから容易に計算できるため(cf. ASD 法^[1])コストは分子数に対し多項式的にしか増加しない。また、rank-one 基底として $|\Psi_A^- \rangle|\Psi_B^+ \rangle|\Psi_C^{S0}\rangle$ のような状態を取ることにより、電荷移動や励起子移動を内包した有効ハミルトニアンを構築することができ、分子集合体の電子構造や反応の素過程の評価が可能となる。

さらに $\langle \Psi_{VPS} | \hat{H} | \Psi_{VPS} \rangle$ を計算して $|\Psi_{VPS}\rangle$ の rank-one 基底に対しての縮約密度行列を求めることにより CASPT2 法への応用が可能であり、現在実装中である。

本理論の計算と実装には量子化学計算ソフトウェア ORZ^[2]を用いた。

【結果・考察】 Table 1 にアントラセン 7 量体の CASSCF 計算の結果を示す。DMRG 法に比べ、VPS 表現は 3 次元的な広がりのある集合体を効率よく計算することができる。

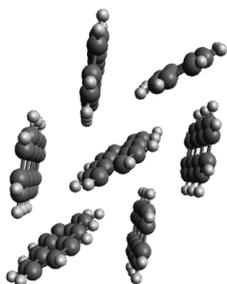


Fig. 1. anthracene heptamer

Table 1. Efficiency of VPS ansatz for anthracene heptamer (E_h)

roots	non-entangled	VPS(S0,S1), dim=8	DMRG, m=128	DMRG, m=256
S0	-3721.909821	-3721.909821	-3721.908880	-3721.910459
S1	-3721.706486	-3721.706572	-3721.704945	-3721.706970
S2	-3721.706354	-3721.706479	-3721.704374	-3721.706906
S3	-3721.706367	-3721.706449	-3721.704370	-3721.706797
S4	-3721.706359	-3721.706426	-3721.704229	-3721.706714
S5	-3721.706354	-3721.706324	-3721.704226	-3721.706560
S6	-3721.706367	-3721.706310	-3721.704086	-3721.706484
S7	-3721.706359	-3721.706085	-3721.704057	-3721.706410
elapsed time		20 min.	10 hours	4 days

電荷移動を含む状態の計算や CASPT2 法へ応用した結果も発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Shane M. Parker, Tamar Seideman, Mark A. Ratner, and Toru Shiozaki J Chem Phys 139, 021108 (2013).
 [2] T. Yanai, Y. Kurashige, W. Mizukami, J. Chalupský, T. Nguyen Lan, and M. Saitow, Int J Quantum Chem, 115, 283–299 (2014).