

密度行列の直接決定法:等式条件の導入

(東大院工^a, Emory 大^b, 東工大院数理^c, NewYork 大^d, 神奈川大^e, Lawrence Berkeley National Lab.^f)○中田真秀^a, Bastian Braams^b, Fukuda Mituhiro^c, Michael Overton^d, Jerome Percus^d, 山下真^e, Zhengji Zhao^f

E-mail: chat95@mac.com

本研究では、密度行列を直接変分的に求める方法を模索している。自然界には2体までの相互作用しかないため、エネルギーやプロパティを計算するには2次の密度行列(2-RDM)があれば十分である。基底状態の2-RDMについてはRosina[1]の定理より、エネルギーについて最小化すれば求められる。この方法はSchrödinger方程式から波動関数を求めるより簡単な方法になりうると我々は考えている。その理由は(i)変数の数がいつでも4個で、系のサイズには依存しない、(ii)2-RDMは疎行列である、(iii)線形な関数を最小化すればよい、などである。しかし、これまでこの方法の研究はあまり進んでいなかった。それは N -representability条件という、2-RDMに関する特殊な条件がよく理解されていなかったことによる。これまで知られていたのは、P, Q[2], G[3]条件などがあり、1970年代に、これらの条件を用いた計算が幾つか行われた[4]。Be原子では殆ど厳密解を再現したものの、原子核構造計算で失敗した後、変分法は長らく忘れ去られた。後に1990年代に中辻の密度方程式に基づく非変分的な解法が研究された[5]。2001年に中田ら[6]は密度行列の変分法を、半正定値計画問題の標準系として定式化し、近年数理計画の分野で研究されてきた半正定値計画法のパッケージであるSDPA[7]を用い、系統的に計算することに成功した。さまざまな原子、分子などへ適用した結果は、かなり満足のゆくものであった。2002年には、多重結合のポテンシャルエネルギー局面などに応用され、解離極限まで厳密解とほぼ一致する局面が得られた[8]。化学において、これらの N -representability条件の重要性が認識された。また2004年[9]には、Zhaoらは、

定式化を変更し計算コストを下げ、さらに 1978 年の Erdahl の論文[10]に暗に指摘されていた T1, T2 条件を実装した。さまざまな系への適用を行った結果はすばらしく、平衡核間距離で CCSD(T)並の精度であった。これらの結果で 2-RDM の直接変分法は十分現実味を帯びたと考えたい。

現在、密度行列の変分法は半正定値計画法の標準型の双対問題側に定式化し、世界で最大の規模の半正定値計画問題が解ける SDPA/SDPARA を用いている。これまで SDPA/SDPARA には、等式条件を双対問題側に入れることが数値的な不安定性の為にできなかった。これを回避するため、等式に付いて小さな正数を用意し二つの不等式に分解していたため、変分空間が広がってしまい、厳密な意味での変分解より低いエネルギーの解が得られていた。今回は SDPA/SDPARA を修正し、厳密に等式条件を入れた計算ができるようになったことを踏まえ、以前の結果と比較した。すると得られたエネルギー値は改善し、殆どの系で CCSD(T)の結果より良くなっていた。その他の結果も含め、詳細は当日発表する。

[1] M. Rosina, in *Reduced Density Matrices with Application to Physical and Chemical Systems*, Queen's Papers on Pure and Applied Mathematics, No. 11, A. J. Coleman and R. M. Erdahl (eds.), Queen's University, Kingston, Ontario (1968), p 369.

[2] A. J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 668(1963)

[3] C. Garrod, J. K. Percus, *J. Math. Phys.*, **5**, 1756 (1964)

[4] L. J. Kijewski, *Phys. Rev. A* **9**, 2263 (1974). M. V. Mihailovic, M. Rosina, *Nucl. Phys.* **A237**, 221 (1975). C. Garrod, M. V. Mihailovic, M. Rosina, *J. Math. Phys.* **16**, 868 (1975). C. Garrod, M. A. Fusco, *Int. J. Quantum Chem.* **10**, 495 (1976).

[5] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **14**, 41 (1976). F. Colmenero and C. Valdemoro *Phys. Rev. A* **47**, 979 (1993), H. Nakatsuji and K. Yasuda, *Phys. Rev. Lett.* **76** 1039(1996), D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A* **57**, 4219(1998)

[6] M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, K. Fujisawa, *J. Chem. Phys.* **114**, 8282(2001)

[7] M. Yamashita, K. Fujisawa, M. Kojima, *Optimization Methods and Software* **18**, 491 (2003), M. Yamashita, K. Fujisawa, M. Kojima, *Parallel Computing* **29**, 1053 (2003).

[8] M. Nakata, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **116**, 5432 (2002).

[9] Z. Zhao, B.J. Braams, M. Fukuda, M. Overton, J.K. Percus, *J. Chem. Phys.* **120**, 2095(2004).

[10] R. M. Erdahl, *Int. J. Quantum Chem.* **13**, 697(1978)