

正準変換電子相関理論：一般化 normal order 公式による変換理論の開発

(分子研、Cornell 大学) ○柳井 毅、Garnet K.-L. Chan

yanait@ims.ac.jp

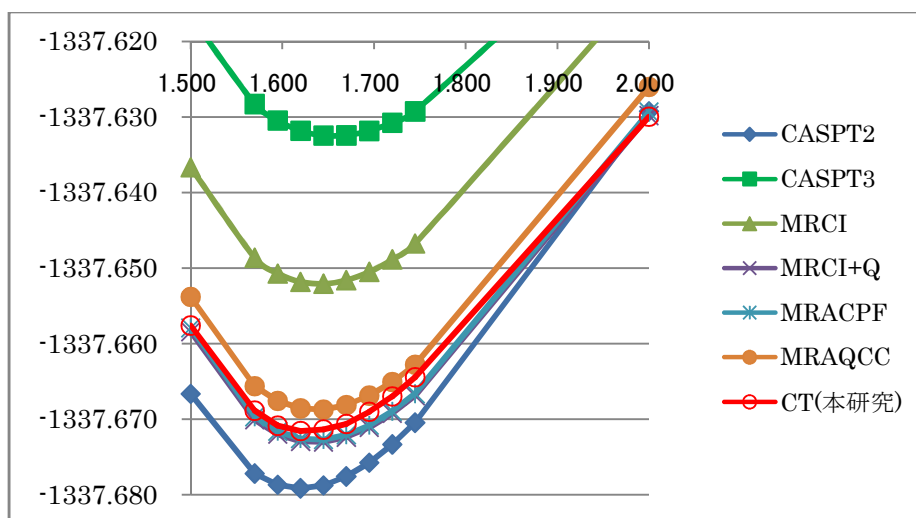
大規模な多参照電子状態計算に向けた、新しい電子相関理論(正準変換理論)の開発について発表する。化学反応の多重結合の解離、共役系の励起状態、金属化合物の電子状態に現れる、複雑な電子状態に対して、一電子的な平均場近似を出発点とするスタンダードな電子状態計算法(CCSD(T)など)は、一般的に正確な値を算出することが難しく、一方、高次への摂動展開は効率が良くない。このような問題は、価電子の電子状態が指数関数的に複雑に相関する現象(多参照問題)に起因し、それらを効率よく解くことは電子状態理論の分野にとって本質的な難問である。本開発では、このような問題に対して、化学の定性的現象に關与する重要な電子配置を多配置的に取り扱い、それを出発点として効率よく電子状態を定量的に見積もる「多参照電子状態計算法」の理論的枠組みに基づき、大規模な多参照計算の実現を目指す「正準変換電子相関理論」を開発した。理論開発のキーは、大規模な Hilbert 空間をコンパクトに扱える密度行列繰り込み群(DMRG)の波動関数を参照することを念頭に、複雑な波動関数を縮約密度行列を通じて取り扱い、また二次の摂動を超える高いレベルの電子相関を unitary な exponential ansatz により記述する。指数型変換演算子は二電子励起までで CCSD 公式に似た形式をとる。

$$\Psi = e^A \Psi_{\text{Reference}}$$

導入された変換演算子から、正準変換有効ハミルトニアンは生成され、

$$\bar{H} = e^{-A} H e^A = H + [H, A] + \frac{1}{2} [[H, A], A] + \dots$$

指数型変換演算子の amplitude は stationary な方程式から決定される。本開発では、有効ハミルトニアンを構築する際に現れる三体以上の多体演算子に対して、Mukherjee と Kutzelnigg により導入された一般化 normal order 公式のアイデアに基づき、三体演算子に対する新しい近似法(分解法)を開発し、その分解法が有効ハミルトニアンを高い精度で二体演算子により近似できることを示した。下図に FeO($1^5 \Delta$)の解離ポテンシャルの計算結果を示す。計算時間は、CT(全繰り返しパート)は 4500 秒、CASPT2(molpro)は 5850 秒を要した。



FeO($1^5 \Delta$)の解離ポテンシャル