

緒言

より簡単な第一原理的な化学の方法を構築したいというのがこの研究の目的である。よく知られているように化学の原理は Schrödinger 方程式で書き下せる。自然にはクーロン力のように二体の相互作用しか存在しないため、この場合は多体の波動関数を用いず、より簡単な変数である2次の密度行列(2-RDM)を基本変数とできる。電子はフェルミ粒子なので波動関数は粒子の入れ替えについて反対称であるが、2-RDMは N -representability 条件がそれに相当する。 N -representability 条件は本質的に難しい。基底状態については2-RDMを用いた変分法が存在することは知られていたが、近似条件の有用性、計算方法の実現性の意味で長らくの懸案であった。2001年、中田らの、*J. Chem. Phys.* **114**, 8282-8292 (2001) [1]で、初めて厳密に解けた。しかし、未だに N -representability 条件については知られていないことが多く、同じく数値計算手法も未成熟である。なおJCP **114** 8282 (2001)は2010/1/15現在 web of science での被引用回数が100回である。

研究成果のポイント

(i) 近年 Braams *et al.* によって定式化された N -representability 条件である $T2$ や $T2'$ を応用し、さまざまな系でCCSD(T)と呼ばれる精密な方法と同等かそれ以上であったこと、また縮退系では問題があったこと [2]、(ii) 精密な計算のための多倍長精度計算でのプログラム開発および応用、ライブラリの整備を行ったこと [2, 3]、(iii) より大きな系への適用のため size-extensivity をチェックしたが完全には満たされていなかった [4] である。

導入

基底状態の電子系(より一般に多フェルミ粒子)系のエネルギーやプロパティを求めたい。この場合、Hamiltonian は第二量子化した表現で、

$$H = \sum_{ij} v_j^i a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} w_{ij,kl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

のように書ける。 v や w は1体、2体の演算子で、 a 、 a^\dagger は生成及び消滅演算子である。系の全エネルギーは $|\Psi\rangle$ を N 体の波動関数として

$$E = \sum_{ij} v_j^i \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} w_{ij,kl} \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle = \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{ij,kl} \Gamma_{ij,kl}^{ijkl}$$

のように評価できる。ここで、 γ (1-RDM) や Γ (2-RDM) を使ったが、より正確な定義は

$$\gamma_j^i = \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle,$$

や

$$\Gamma_{ij,kl}^{ijkl} = \frac{1}{2!} \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle.$$

のようになる。2-RDMの情報さえあれば、系の性質を記述することができる。さらに変数の数は系の大きさによらず、4個である。波動関数は粒子数 N に比例する。 r 個の基底関数系を用いるならば問題の大きさは前者が r^4 で後者は $r!$ となる。この事実から波動関数を用いず、2-RDMを直接決定するほうが簡単ではないか、ということの研究をしている。

縮約密度行列の直接変分法

基底状態のエネルギー E_g は、ハミルトニアンを1, 2-RDMを変数として最小化すればよい。

$$E_g = \min_{\Gamma, \gamma} \left\{ \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{ij,kl} \Gamma_{ij,kl}^{ijkl} \right\}$$

この方法を縮約密度行列の直接変分法呼んでいる。2-RDMにはある特殊な条件が課され、これは“ N -representability 条件”と呼ばれている。

$$\Gamma(12|1'2') \Rightarrow \Psi(1, 2, \dots, N)?$$

この条件は大変重要である。というのも、すべての物理、化学がここにあるからである。この条件を満たさない場合、得られたエネルギーは厳密解を大きく下回り、2-RDMは非物理的になってしまうからである。

よく知られた N -representability 条件

$P, Q, G, T1, T2, T2'$ 条件というのがよく知られている。いずれも行列の半正定値条件である。

$$P_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle, \\ Q_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \langle \Psi | a_{i_1} a_{i_2} a_{j_2}^\dagger a_{j_1}^\dagger | \Psi \rangle, \\ G_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2} a_{j_2}^\dagger a_{j_1} | \Psi \rangle$$

半正定値計画法 [1]

中田らは縮約密度行列の変分法で、 P, Q, G -条件を満たすものが、汎用の半正定値計画法ソルバーであるSDPAに定式化できることを見出した [1]。

$$\begin{cases} \max & \langle C, X \rangle \\ \text{subject to} & \langle A_p, X \rangle = [b]_p, \quad (p = 1, 2, \dots, m) \\ & X \succeq 0, \end{cases}$$

そして、多くの原子・分子系で初めて解いた。この方法の特徴は

- 求めた2-RDMやエネルギーなど正しさが、双対定理により評価できる。
- 多項式の収束アルゴリズムが知られており、実際、収束性がよかった。
- P, Q, G 条件はよい N -representability 条件であり、解離極限も比較的かけた [1]
- $P, Q, G, T1, T2'$ 条件を用いれば0.1kcal/mol程度の精度で求まり、化学反応の議論が精密にできる [2]。

原子、分子での結果 [2]

化学反応を取り扱うには十分な精度(0.1kcal/molのオーダー~0.00016Hartree)がほしいの系で出ている。

System	State	N	r	ΔE_{GT1T2}	$\Delta E_{GT1T2'}$	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔE_{HF}	E_{FCI}
C	3P	620		-0.0004	-0.0001	+0.00016	+0.05202	-37.73653
O	1D	820		-0.0013	-0.0012	+0.00279	+0.10878	-74.78733
Ne	1S	1020		-0.0002	-0.0001	-0.00005	+0.11645	-128.63881
O $_2^+$	$^2\Pi_g$	1520		-0.0022	-0.0020	+0.00325	+0.17074	-148.79339
BH	$^1\Sigma^+$	624		-0.0001	-0.0001	+0.00030	+0.07398	-25.18766
CH	$^2\Pi_r$	724		-0.0008	-0.0003	+0.00031	+0.07895	-38.33735
NH	$^1\Delta$	824		-0.0005	-0.0004	+0.00437	+0.11495	-54.96440
HF	$^1\Sigma^+$	1424		-0.0003	-0.0003	+0.00032	+0.13834	-100.16031
SiH $_4$	1A_1	1826		-0.0002	-0.0002	+0.00018	+0.07311	-290.28490
F $^-$	1S	1026		-0.0003	-0.0003	+0.00067	+0.15427	-99.59712
P	4S	1526		-0.0001	-0.0000	+0.00003	+0.01908	-340.70802
H $_2O$	1A_1	1028		-0.0004	-0.0004	+0.00055	+0.14645	-76.15576

GT1T2 : 縮約密度行列の直接変分法 ($P, Q, G, T1, T2$ 条件)

GT1T2' : 縮約密度行列の直接変分法 ($P, Q, G, T1, T2'$ 条件)

CCSD(T): Coupled cluster法の一つ

HF : Hartree-Fock法

FCI : 厳密解

スピンによる縮退が再現できない [2]

$S \neq 0$ の場合のスピンによる縮退が再現できない。特にPQGで差が顕著になる。

System	State	basis	corr E_{PQG}	corr E_{T1}	corr E_{T1T2}
C	3P_1	double- ζ	107.5%	105.9%	100.1%
C	3P_0	double- ζ	133.4%	126.0%	103.9%
O	3P_1	double- ζ	117.4%	109.4%	101.1%
O	3P_0	double- ζ	134.4%	127.4%	102.3%

多倍長精度計算を用いた計算 [2, 3]

半正定値計画法は逆行列を求めるようなことをするので、一般に精度が悪くなる。普通のCPUはIEEE754という規格に基づき計算するが、これは約16桁の精度をもつ。GMPというライブラリを用いれば、任意に精度を伸ばせる。GMPを用いたソルバーを作り、数値的に難しい問題であるHubberd modelに適用した。

PBC, # of sites :4, # of electrons: 4, spin 0				
U/t	SDPA (double)	SDPA-GMP (PQG)	fullCI	
10000.0	0	$-1.199998800000251 \times 10^{-3}$	$-1.19999880 \times 10^{-3}$	
1000.0	-1.2×10^{-2}	$-1.1999880002507934 \times 10^{-2}$	$-1.1999880002 \times 10^{-2}$	
10.0	-1.1000	-1.0999400441222934	-1.099877772750	
1.0	-3.3417	-3.3416748070259956	-3.340847617248	
PBC, # of sites:6, # of electrons: 6, Spin 0				
U/t	SDPA (double)	SDPA-GMP (PQGT1T2)	fullCI	
10000.0	0	$-1.7249951195749525 \times 10^{-3}$	$-1.721110121 \times 10^{-3}$	
1000.0	-1×10^{-2}	$-1.7255360310431304 \times 10^{-2}$	$-1.7211034713 \times 10^{-2}$	
10.0	-1.6954	-1.6953843276854447	-1.664362733287	
1.0	-6.6012	-6.6012042217806286	-6.601158293375	

高精度汎用線形代数パッケージの作成 [3]

前項の副産物として高精度汎用線形代数パッケージ MPACK (MBLAS/MLAPACK) を作成している。BLAS/LAPACK という高品質かつ広く使われているパッケージをベースに

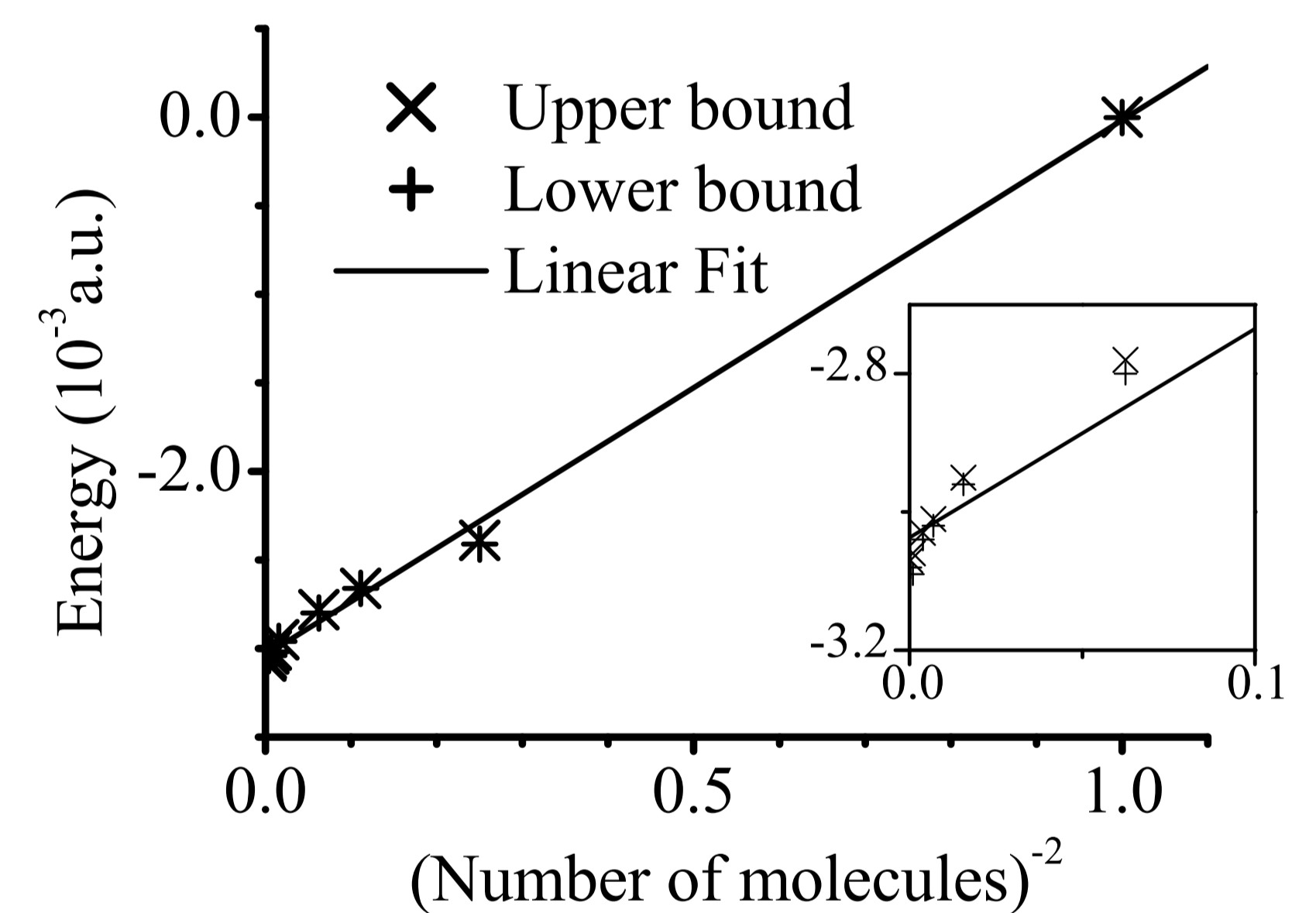
- 0.6.4 (2010/1/13)
- 高い品質の線形代数計算のライブラリの参照実装の提供を第一目標。
- 高い移植性; OSや多倍長精度ライブラリに依存しない。実際に Windows, MacOSX, Linux, FreeBSD に対応; GMP, QDに対応している。
- C++で実装; FORTRAN77ではない。
- LGPLライセンス; 自由なソフトウェア(またはオープンソース)
- MBLAS; 全76ルーチン, MLAPACK; 90ルーチン(全666ルーチン)実装、テスト済み
- 逆行列、線形連立方程式、固有値問題、LU/Chokesky分解などができる。

このように作成している。

<http://mplapack.sourceforge.net/> から最新版を入手できる。

size-extensiveか; 少し下回った [4]

M 個の結合を持たない同じ分子が無遠に離れているとき、全エネルギーは単体のエネルギーの M 倍になるはずである。ある近似法がこの性質を満たすとき size-extensive であると呼ばれる。大きな系に適用するときに問題になる。メタン、および窒素分子を32個まで、相互作用を持たないとし、そのエネルギーを計算した。主双対内点法の半正定値計画法ソルバーは独自に実装し、上限、下限を求めた。窒素分子について M^{-2} を横軸、エネルギーを縦軸にとったものを示す。



M 個あたりのエネルギー $E(M)$ は大体

$$E(M) = -108.71553 + 0.00302M^{-2}$$

となった。直接的な原因は全系2-RDMから作られる部分系の1-RDMと部分系の2-RDMから作られるその部分系の1-RDMが同じでないということによる。つまり2-RDMが“connected term”によって記述されていないからである。

共同研究者 (順不同)

福田光浩, 安田耕二, Bastiaan J. Braams, Jerome K. Percus, 藤澤克樹, 山下真, Michael Overton, Zhengji Zhao, 中田和秀, 江原正博, 中辻博。

References

- [1] M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, and K. Fujisawa, *J. Chem. Phys.* **114**, 8282 (2001), M. Nakata, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **116**, 5432 (2002).
- [2] M. Nakata, K. Fujisawa, B. J. Braams, M. Fukuda, J. K. Percus, M. Yamashita, and Z. Zhao, *J. Chem. Phys.* **128**, 164113 (2008).
- [3] The MPACK; Multiple precision arithmetic version of BLAS (MBLAS) and LAPACK (MLAPACK), <http://mplapack.sourceforge.net/>, M. Nakata, 2008, 2009, 2010.
- [4] M. Nakata, and K. Yasuda, *Phys. Rev. A* **80**, 042109 (2009).