

結合クラスター理論に基づく 新しい計算方法の開発

木下 朋子

博士(理学)

総合研究大学院大学

物理科学研究科

構造分子科学専攻

学籍番号 982404

平成 16 年度

(2004)

博士論文目次

要旨	1
Abstract	5
第 1 章 序論	9
第 2 章 結合クラスター理論	12
§2.1 序論	
§2.2 CC 法の基本方程式	
§2.3 Normal ordered ハミルトニアン	
A. 第 2 量子化演算子の Normal order	
B. 演算子の短縮(contraction)と Wick の定理	
C. フェルミ真空と粒子(particle)、正孔(hole)の形式	
D. Normal ordered 電子ハミルトニアン	
§2.4 CCSD 法	
A. CC エネルギー方程式	
B. CCSD 振幅方程式	
C. 実際の手続き	
§2.5 CCSD を越えた取り扱い	
A. 反復法	
B. 多体摂動論による補正法 (非反復法)	
§2.6 まとめ	
参考文献	
第 3 章 特異値分解を用いた結合クラスター理論(I); T_2 振幅への応用	38
§3.1 序論	
§3.2 特異値分解	
§3.3 圧縮 CC 法の T_2 振幅への応用	
A. p-p;h-h 短縮	
B. p-h 短縮	
§3.4 数値結果	
A. p-p;h-h 短縮	
B. p-h 短縮	
§3.5 まとめ	
表および図	
参考文献	
第 4 章 特異値分解を用いた結合クラスター理論(II); T_3 振幅への応用	63
§4.1 序論	

§4.2	方法	
§4.3	数値結果	
§4.4	まとめ	
	表および図	
	参考文献	
第 5 章	Tailored CC 法; 配置間相互作用を用いた結合クラスター理論	87
§5.1	序論	
§5.2	方法	
A.	Double exponential form (DEF)	
B.	Tailored CC 法 (TCC)	
§5.3	数値結果	
§5.4	まとめ	
	表および図	
	参考文献	
第 6 章	総括	109
Appendix	ab-initio プログラム QUEMTA の開発	111
発表論文		115
あとがき		117
謝辞		118

要旨

結合クラスター理論に基づく新しい計算方法の開発

Hartree-Fock 近似に代表される 1 電子近似を越え、電子間の相関を取り入れた電子相関理論は、現在の化学研究において、原子・分子の性質、化学反応を、定量的に議論するために頻りに用いられている。この電子相関理論は、配置間相互作用理論(Configuration interaction, CI)、多体摂動論(Many-body perturbation theory; MBPT)、および結合クラスター理論(Coupled cluster; CC)に大きく分類される。これらの理論はそれぞれ利点と欠点をもっているが、中でも結合クラスター理論は、計算コスト、計算法の数値的な安定性、計算結果に物理的な系が自然に持たねばならない様々な性質(size-extensivity など)が保証されている点などから見て優れた手法である。その中でも、1、2 電子励起の効果を取り入れた CCSD(CC singles and doubles)法は、計算精度、計算コストのバランスがよく、実用的に利用される電子相関理論のひとつである。さらに、CCSD から摂動的に 3 電子励起の効果を取り入れる、CCSD(T) (CCSD parenthesis triples)という方法も一般的である。しかし、これらの計算方法は CCSD に対する参照波動関数が、厳密解(完全 CI)から大きくずれている場合、しばしば非物理的な計算結果を与えることが知られている。この欠点を改善する方法としては、3 電子および 4 電子励起の効果を反復的(自己無撞着的)に取り入れることが重要である。しかしながら、これらの方法は、計算量が系の電子数の 8 乗から 10 乗に比例して大きくなるため、現在の計算機の能力では、比較的小さな分子にしか適用できない。こうした現状を踏まえ、本研究では、以下の特徴を持つような計算手法の開発を目指し、大きく分けてふたつの方法を開発した。

- ・高度に電子相関を取り込むことができる

- ・大きな基底関数を扱うことが可能である（高精度計算、大規模計算）
- ・理論的に簡潔である
- ・精度のよいポテンシャル曲面(Potential energy surface; PES)を生成する
- ・計算精度は系の特徴（擬縮重、非局在化など）に依存しない

(1)特異値分解を用いた CC 法

特異値分解は数学的に良く知られた分解法であり、ゲノム解析、画像圧縮、インターネット検索エンジン、など大量の情報から重要な情報を取り出す目的に利用され、実用化されている。本研究ではこの数学的手法を、膨大な数の行列要素を扱わなければならない CC 計算に適用し、その計算精度を失うことなく、計算資源を大幅に削減することを目的とした。この手法の具体的な手順は、(1) CC 理論よりも容易に計算できる理論（2次および3次の多体摂動論）を用いて近似波動関数を計算する、(2) 近似波動関数のクラスター振幅に特異値分解を適用する、(3)大きな特異値に対応する、特異ベクトルのみを用いて以後の CC 計算を行う、というものである。このような手順を経ることにより、一般的な CC 計算で扱われるよりもずっと少ない数の行列要素を用いて CC 計算を実行することができる。この方法を圧縮 CC (Compressed CC) 理論と名づけ、実用性を考察するため、CC 理論の様々な方法(CCD, CCSD 及び, CCSDT-1)のクラスター係数を圧縮するプログラムを作成し、いくつかの分子に対してテスト計算を行った。その結果、圧縮 CC 理論では、計算すべきクラスター振幅の自由度を大幅に減らしても、計算精度をほぼ維持することができることを実証した。また、計算機の演算回数、必要なメモリおよびディスク領域などを従来の方法に比べて非常に小さくすることが可能であることも示した。

(2) Tailored CC (TCC)法: 配置間相互作用を用いた結合クラスター理論

電子相関理論で取り扱う相関エネルギーは、厳密解である完全 CI 法のエネルギーと 1 電子近似である Hartree-Fock 法のエネルギーの差として定義される。さらに、この相関エネルギーは、静的および動的相関エネルギーに分けて議論されることが多い。一般に、CI 理論は前者を安定に取り扱うことに優れており、CC 理論は後者を効率よく計算することができる。本研究では、このような二つの方法の特徴を考慮し、それらの利点を組み合わせた方法の開発を目指した。

この方法では、まずはじめに、(小規模の) CI 計算を行う。ここで求められた波動関数は、CI 理論によるため、静的相関を十分に良く記述していると考えられる。次に、求められた CI 波動関数から、クラスター振幅を抽出する。この手続きは、CI 展開係数と CC 振幅の対応関係を用いて実行することができる。このように抽出されたクラスター振幅は、静的相関を表現する部分として固定し、それ以外の電子励起に関するクラスター振幅を、動的相関を記述するために CC 方程式を解いて決定する。この方法を Tailored CC (TCC) 法と呼ぶ。

通常の CC 法では、基底状態が擬縮重している場合、CC 方程式を解く際に静的相関に大きく寄与する低エネルギー励起配置と基底配置が強く相互作用するために、しばしば非物理的な計算結果が得られてしまう。しかし、TCC 法では強く相互作用する複数の配置は CI 波動関数により取り扱われるため、それを回避することが出来る。その結果、擬縮重系を安定して取り扱うことが可能となる。実際に TCC 法を用いて、擬縮重の効果が顕著に現れる、いくつかの分子のポテンシャル曲線について計算し、それらが通常の CC 法によるポテンシャル曲線に比べて、定性的にも定量的にも大幅に改善されることを示した。また、この方法で必要となる CI 計算は、CC 計算に比べて非常に安価に行うことができるので、全計算量は、通常の CC 計算とほぼ同等である。

また、博士課程での研究活動の中で、ab-initio プログラムパッケージ QUEMATA を独自に

開発した。このプログラムは、Hartree-Fock、CASSCF、CI および CC 法などの一般的な量子化学計算法に加え、今回開発した、圧縮 CC 法、TCC 法もその機能のひとつとして実装している。

Abstract

Development of new methods based on coupled cluster theory

Recently, the electron correlation theories going beyond the Hartree-Fock approximation are used to discuss the properties of atoms or molecules and chemical reactions qualitatively and quantitatively. These theories are roughly classified into the configuration interaction (CI) theory, many-body perturbation theory (MBPT), and coupled cluster (CC) theory. Each theory has its advantages and disadvantages. Among these, the CC theory is superior to the others from some viewpoints: (1) its computational cost is relatively small and, (2) its computational results are size-extensive and numerically stable. Therefore the CC theory is widely used in chemical researches. In particular, CCSD (CC singles and doubles) is applied to many chemical systems as an accurate and economical method. If more highly accurate computational results are required, CCSD(T) which perturbationally corrects the CCSD result through the three electron excitations, can be employed. However, even using these methods, unphysical results are sometimes obtained if the reference function (zeroth order wave function) is not a good approximation to the exact wave function. In such a case, one has to incorporate the three and/or four electron excitations *self-consistently* (not perturbatively) in order to avoid the unphysical description. However, the inclusion of triples and quadruples requires huge computational cost of steep scaling (as the 8 to 10th power of the number of electrons). Therefore, the application of these methods are limited only to small molecules with at most about 20 electrons even using contemporary computers. On this background, we have tried to develop the theories that satisfy the following conditions:

- including electron correlation (beyond the HF approximation)
- applicable to larger systems and basis sets
- theoretically simple
- yields accurate potential energy surface (PES)
- accurate independent of the systems to be calculated

(Applicable even to quasi-degenerate or non-localized systems)

(1) Coupled cluster methods using the singular value decomposition (SVD)

The singular value decomposition (SVD) is useful matrix decomposition method for various purposes. It is applied to the genome analysis, image compression and internet search engines and so on in order to extract important components from huge information. We have succeeded in the reduction of the computational costs without losing numerical accuracy by applying the SVD for the reduction of the degree of freedom of the cluster amplitudes. The procedure is as follows: (1) we construct an approximate wave function from the second-order or third-order many-body perturbation (MBPT(2) or MBPT(3)) wave functions, which we can obtain much more easily than the CC wave functions, (2) decompose the matrix constructed of the cluster amplitudes of the approximate wave function into singular values and vectors (SVD procedure) and extract the "important" excitations according to the singular values to describe the electron correlation, (3) solve the CC amplitude equations which are reduced the degree of the freedom with respect to the selected excitations. The degree of freedom in this "compressed" CC equations is significantly smaller than the usual. We call this method the 'compressed CC'. To evaluate the efficiency of this method, we implemented computer programs for the compress CCD, CCSD and CCSDT-1, and performed preliminary calculations on some molecules. We

showed that the compressed CC is useful not only for the reduction of the computational costs, such as disk space, memory requirement, and CPU time, but also for the reproduction of the standard CC results in high accuracy.

(2) Tailored CC (TCC) method; Coupled cluster method with the amplitudes extracted from the CI wave function

The correlation energy is defined as the difference between the full CI and Hartree-Fock energies. According to the nature of the correlation, it can be classified into the non-dynamic and dynamic energies. In general, the CI method can treat the former and the CC method covers the latter. In this study, we developed the CC method combined with the CI method, to take the advantages of both the methods. This method is named as Tailored CC (TCC). The computational procedure of the TCC consists of two calculation steps. First, we perform the CI calculation. The wave function which is produced in CI calculation is expected to well describe the non-dynamic correlation well. The CI coefficients are used to construct the corresponding cluster amplitudes according to the relation between the CI and CC expansions. Second, we solve the CC equations to incorporate the dynamic correlation with the cluster amplitudes obtained in previous step fixed. When the reference function is not adequate for the exact wave function (as in the case of quasi-degenerate systems), the conventional CC method often fail in describing the potential energy surface (PES) even qualitatively. The reason is that the low-lying excitations responsible to the non-dynamic correlation are not adequately treated. In contrast, the TCC can avoid this problem and treat the quasi-degenerate systems more steadily. We calculated several molecular PECs with the TCC and showed that the TCC yields improved PECs both qualitatively and quantitatively, compared with those obtained with the conventional CC method.

In the research of Ph.D course, I have developed an ab-initio program package QUEMTA which can compute standard HF, CAS(complete active space)SCF, CI and CC calculations. The compressed CC and TCC have now also implemented in QUEMTA.

第1章 序論

ab-initio 分子軌道計算が分子の電子状態計算に実用的に用いられるようになって久しい。今日では、実験的に測定されたスペクトルを解析する時に、量子化学計算の結果を用いることは日常的に行われており、機能性材料等に関する物質設計においても量子化学計算が大きな役割を担うことは珍しくなくなっている。

電子状態理論において、1電子近似である、Hartree-Fock(HF)近似は最も基礎的で一般的な方法であるが、 H_2 の結合エネルギーは約 1eV (全結合エネルギーの 25%) もの誤差を与え、また、CO の双極子モーメントは逆方向を予測するなど定性的にも誤りをおかすことさえある。そのため、より精度の高い計算結果を得るには、Hartree-Fock 近似では考慮されない'電子相関'を取り入れることが必要とされる。このような理論は電子相関理論と呼ばれるものである。

多くの電子相関理論は、Hartree-Fock 近似に始まり、求めた 1 電子軌道を用いたスレーター行列式を参照波動関数、すなわち、ゼロ次近似として、電子相関を取り込み、さらに高精度な波動関数を求める。大まかに分類すると、変分法と摂動法があり、さらには、その中にはいろいろなレベルの近似がある。これらの方法は、簡易なユーザーインターフェイスを持つ Gaussian, Molpro, GAMESS など洗練された多くのソフトウェアに実装されている。また、近年の計算機の発展はめざましく、CPU 速度、メモリ量どれをとっても飛躍的に進化している。このような計算機の発展は、高精度な電子相関理論の計算と、大規模な計算を可能にしつつある。

電子相関理論の計算方法のなかで、最も単純な考え方は、変分法に基づいた、配置間相互作用 (Configuration Interaction; CI) 理論である。これは、厳密な多電子固有関数を Slater 行列式の 1 次結合と仮定で表し、その展開係数を最適化することによって計算する方法である。完全な 1 電子基底関数系で展開し、全ての電子配置を考慮すれば、得られた解は Schrödinger 方程式の厳密解となる。一方、有限基底関数系で展開した場合には全ての電子配置を考慮しても近似解となる。しかしながら、全ての可能な配置を考慮した CI (完全 CI) 計算は、有限な基底関数を用いて行われる電子相関理論の厳密解として扱われる。とはいえ、一般的完全 CI 計算は、一般的に現在の計算機では不可能である。何故なら、完全 CI 計算の行列の次元は膨大で、 ${}_{2M}C_N$ に比例して増加す

るためである。ここで、 M, N は基底関数および電子数を示す。このような完全 CI 計算は、10 電子程度の分子に対して、DZ(double zeta)などの比較的小さい基底関数による計算にしか適用できないのが現状である。このような状況をふまえ、現在、大規模で高精度な計算を行うためのテクニックについての理論開発が盛んに行われている。現在、精力的に研究されているのは、局所化軌道を用いた手法である、局所相関法である。局所相関法は、特にタンパク質等の巨大分子に対して有効であると言われている。しかしながら、局所相関法では、電子密度分布が局在していることが仮定されており、共役分子のように電子の「広がった」系には適用できない。また、局所相関法で用いられる局在化分子軌道は、分子の変形に敏感で、結果としてポテンシャルエネルギー曲面に無数の凹凸が生じるという欠点がある。そのため、局所相関法を用いて、化学反応を議論することは難しい。化学反応では、生成物から反応物に至るまでの反応領域全体に渡るポテンシャルエネルギー曲面を正確に計算することが必要であるからである。

本博士論文では、電子相関理論が目指すふたつの指針（大規模計算、高精度計算）を考慮し、以下の条件を満たすような計算理論の開発を目指した。

- I. 高度に電子相関を取り込むことができる
- II. 大きな基底関数を扱うことが可能である（高精度計算、大規模計算）
- III. 理論的に簡潔である
- IV. 精度のよいポテンシャル曲面(Potential energy surface; PES)を生成する
- V. 計算精度は系の特徴（擬縮重、非局在化など）に依存しない

I. を満たすために採用した電子相関理論は、結合クラスター（Coupled Cluster; CC）理論である。この方法は、本論文全体で行われた理論開発の基盤となっている。CC 理論は、非常に精度の高い計算結果を、少ない計算量で与えることができる。さらに、計算結果には物理的な系が自然に持たねばならない性質である、エネルギーの示量性、すなわち、size-extensivity が保証されている。この利点により、高精度計算が必要とされるときには、CC 理論が使用されることが多い。しかし、それでもなお CC 理論は、物質設計で対象となる分子の電子状態計算を行うには、計算量が大きすぎる。そのため II.の大きな基底関数を取り扱える理論の開発は現在の電子相関理論の発展において大変重要である。また、III. で掲げた、理論的に簡潔であるという目標は重要に思わ

れないかもしれない。しかしながら、ここで行った研究は出来るだけ実用的なものになることを願っている。筆者は過去の分子軌道計算理論の開発における歴史を鑑みて、複雑な理論は実用化されにくいという印象を持っている。例えば、電子相関理論において、CC 理論は発表された当時、シンプルな CI 理論に比べて、研究者らに受け入れられるのに時間がかかったのは、その発表当時の化学の分野では複雑に感じられたためではないかと考えている。そのため、ここで開発する方法は簡潔であることを目指した。また、このことにより、算出される物理量は、数学的にも科学的にも解析しやすいものとなることが期待できる。これに付随して、近似のレベルも明確になるという目的も含んでいる。最後に、IV., V.では、計算対象となる系の性質や特徴によらず定性的、定量的に正確な計算結果をもたらすことにより、適用可能な系を限定しない方法であることを示している。

本論文の第 2 章では、後の第 3、4、5 章の便宜のため、本論文において基礎的な電子相関理論として用いる CC 理論について概説する。第 3、4、5 章では、CC 理論に基づく新しい計算方法について詳しく述べる。本研究では、大きく分けてふたつの理論の開発を行った。第 3、4 章では数学的によく知られている特異値分解を用いることにより、CC 法の計算精度を失うことなく、計算資源を大幅に削減することの出来る圧縮 CC (compressed CC)法を提唱し、その有効性を示す。また、第 5 章では、電子相関理論によって得られる相関エネルギーが、動的、及び、静的相関エネルギーにわけて考えられることに注目した新たな CC 理論を提唱し、それによって従来の CC 理論による計算結果を改良することを示す。この方法においても計算資源の削減が期待できる。第 6 章ではこれらの研究結果を総括する。

また、博士課程を通して fortran90 による ab-initio プログラムの作成を独自に行った。このプログラムを、QUEMTA と名づけ、HF 法、CC 法、CI 法、多参照配置 SCF(Multi-configuration self consistent field; MCSCF)法、Møller-Plesset(MP)法を実装した。固有値問題、特異値分解のための数値ライブラリ以外は、申請者が作成したものである。本論文で示される数値結果は特に断らない限り、QUEMTA によるものである。付録にこのプログラムの概要を示す。

第 2 章 結合クラスター理論

§2.1 序論

本博士論文では、結合クラスター(Coupled Cluster; CC)理論に基づいた新しい計算方法を開発した。次章以降で、これらを詳しく述べる前に、本章では、CC法の概説を行う。また、本研究で開発した理論的方法を理解する上で必要な概念や記号の導入も併せて行う。特に、CC法の形式論上の表現だけでなく、実際に計算を行ううえで必要な表式 (working equation) まで示し、次章以降の理解の助けとなるよう留意した。§2.2では、CC法で用いられる基本的な方程式を示し、§2.3,4では、Normal product の概念や Wick の定理について説明し、実際に CCSD 法のプログラムを作成する上で必要な表式を導出する。さらに、§2.5では、CCSDを越えた3電子励起以上の取り扱いについて述べる。

§2.2 CC法の基礎方程式

CC理論は1960年代にČížekとPaldusにより物理学の分野から量子化学に導入された。しかしながら、発表された当時は、配置間相互作用(configurational interaction, CI)理論に比べ、すぐに受け入れられたわけではなかった。CI理論は基底状態から作られる励起状態の単純な線形結合として波動関数を表すが、CC理論では、波動関数を(非線形な)exponential ansatz を用いて表し、また、実際に解くべき方程式(working equation)を導くために、Feynman-like なダイアグラムや、第2量子化を用いる必要がある。当時の量子化学の分野では、このような扱いはなじみがなかったためであると想像される。その後10年の間に、コンピュータ上で計算できるようにするための式が導かれ、Bartlett, Pople が各々のグループでスピン軌道ベースの CCD(CC double) のプログラムを作成し、テスト計算を行った。さらに、Bartlett, Purvis は CCSD(CC single and double)のプログラムを完成させた。彼ら

の先駆的な努力により、物理の分野から化学の分野へと導入された CC 理論は、現在では、計算化学の分野で CI 理論と並ぶ、洗練された電子相関理論として確立され、理論化学研究に広く用いられている方法のひとつとなっている。

原子、分子の電子上体を記述を目指した電子状態理論の目的は、分子中の電子に対する、多電子ハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-1)$$

に対する Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi \quad (2-2)$$

の波動関数 Ψ とエネルギー固有値 E を求めることである。ここで、 N は電子数、 M は原子核数、 Z_A は A 番目の原子核の電荷、 r_{iA} は i 番目の電子と A 番目の原子核との距離、そして r_{ij} は i 番目の電子と j 番目の電子との距離を表している。用いる単位は、原子単位 (Atomic Unit : a.u.) である。本研究では、主に基底状態のエネルギーを取り扱い、励起状態やエネルギー以外の物理量は、特別な場合を除いて触れないことにする。それらは物理的に重要であるが、その正確な記述は、基底状態を正しく決定することが出発点となる。

式(2-1)のハミルトニアンをそのまま扱うことは不便なので、これを適当な分子軌道 (Molecular Orbital : MO) を導入して、第 2 量子化した形式

$$H = \sum_{pq} h_{pq} p^\dagger q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle p^\dagger q^\dagger sr \quad (2-3)$$

に書き直す。 p, q, \dots は、各 MO の順番を表す添え字と、それらに関する生成・消滅演算子として使用する。MO に関する和は、厳密には、無限大までとりそれらがいわゆる完全系を為さないかぎり式(2-1)と等価にはならない。実際の量子化学計算では、有限個の MO を用いた近似を行っている。MO は、各原子核上に設定された原子軌道 (Atomic Orbital : AO) の 1 次結合として与えられる。こうした AO は基底関数、AO のセットは基底関数系と言われ

る。より大きな基底関数系を使えば、計算結果はより精密になるが、計算コストはそれとともに増加する。(2-3)に現れた行列要素は、分子積分と言われ、次のように定義される。

$$h_{pq} = \int dx \varphi_p^*(x) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) \varphi_q(x) \quad (2-4)$$

$$\langle pq || rs \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \varphi_p^*(x_1) \varphi_q^*(x_2) r_{ij}^{-1} [\varphi_r(x_1) \varphi_s(x_2) - \varphi_r(x_2) \varphi_s(x_1)] \quad (2-5)$$

ここで x は、空間座標とスピン座標を合わせた電子座標 (\mathbf{r}, s) を表している。電子座標を用いて表される MO はスピン軌道と言われる。スピン軌道は、空間座標にのみ依存する空間軌道とスピン座標にのみ依存するスピン関数の積、

$$\varphi_p(x) = \varphi_p(\mathbf{r}) \sigma(s) \quad (2-6)$$

で与えられる。有限基底近似の範囲での厳密解は、ハミルトニアン(2.3)を厳密に対角化した完全 CI 波動関数である。これ以後、真の厳密解と完全 CI 波動関数を、同一視することにする。

また、現在広く用いられている枠組みとしては、分子軌道(MO)として制限 Hartree-Fock (Restricted HF: RHF) 軌道を用いるものと、非制限 Hartree-Fock (Unrestricted HF: UHF) 軌道を用いるものがある。RHF 軌道を用いる利点は、波動関数のスピン対称性が常に保存されること、分子軌道法で取り扱われる行列要素を空間軌道部分だけで表現できるために、解くべき方程式が簡単化されることである。一方、UHF 軌道を使うと、RHF 波動関数と異なり、任意のスピン多重度を持つ系に適用可能なこと、UHF 波動関数は、RHF 波動関数よりも適用範囲が広く、結合の解離などを定性的に正しく表現できるために、CC 計算の結果も RHF 波動関数を参照波動関数としたとき、時として生じる、非物理的なポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) を与えないことである。また、それぞれの欠点は、上の、で述べた、お互いの利点を持たないことである。この意味で、両者は相補的な関係にある。しかし、理論的観点から見たとき、RHF 軌道を用いた枠組みは UHF 軌道を用いたものの特殊なケースとして考えられるので、これ以後は、特別に

断らないかぎり、UHF 軌道を用いた理論形式を採用する。ただし、この研究の目的は定性的かつ定量的に従来の CC 理論を改善することであるから、次章以降の数値計算では、スピン対称性の保存が保証されている RHF 軌道を用いている。

一般に、厳密な固有波動関数 Ψ は、参照波動関数、第ゼロ近似波動関数 Φ_0 と波動演算子 Ω によって、次のように表現される。

$$\Psi = \Omega \Phi_0 \quad (2-7)$$

CC 理論では、波動演算子 Ω は、通常、指数演算子の形で与えられる。

$$\Omega = \exp(T) \quad (2-8)$$

$$\Psi_{\text{CC}} = e^T \Phi_0 \quad (2-9)$$

e^T は、exponential ansatz と呼ばれる。この式において、 T は参照波動関数に対して定義される電子励起演算子で、クラスター演算子と呼ばれる。参照波動関数は、Hartree-Fock (HF) 波動関数とするのが普通である。以後は、特別に断らない限り、参照波動関数は HF 波動関数、用いる MO は HF 軌道とする。クラスター演算子は、

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (2-10)$$

$$T_1 = \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i \quad (2-11)$$

$$T_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger i b^\dagger j \quad (2-12)$$

$$T_3 = \frac{1}{(3!)^2} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger k j i = \frac{1}{36} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} a^\dagger i b^\dagger j c^\dagger k \quad (2-13)$$

と与えられる。ここで、 a, b, c, \dots は HF 波動関数に対する非占有軌道、 i, j, k, \dots は占有軌道を表す。一般の m 電子励起クラスター演算子は、

$$T_m = \frac{1}{(m!)^2} \sum_{abc\dots ijk\dots} t_{ijk\dots}^{abc\dots} a^\dagger i b^\dagger j c^\dagger k \dots \quad (2-14)$$

となる。クラスター演算子を決定する行列要素 $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$ は、クラスター振幅と呼ばれる。問題

としている分子系の電子数を N とすれば、 N 電子励起クラスター演算子まで考慮すれば、

系のすべての電子状態を考慮することができるので、そうした「完全」CC理論は、(有限個の基底関数系を用いた範囲での)厳密解となり、完全 CI 波動関数と一致する。 m 電子励起クラスター演算子を決定するための計算量は大まかに言って $V^{m+2}O^m$ に比例するために、実際には完全 CC はごく小さな系にしか適用できない。しかし、電子系の相互作用は 2 電子間でしか働かないために、2 電子励起や 3 電子励起まででクラスター演算子を打ち切ってもそれが良い近似であることが予想される。これらが、次の節で詳しく述べる CCSD (CC singles and doubles) と CCSDT (CC singles, doubles, and triples) である。

この節では、CC 法で用いられる基礎方程式を導く。(2-9)の形で表された波動関数を用いて、Schrödinger 方程式(2-2)を書き下すことから始める。

$$He^T |\Phi_0\rangle = Ee^T |\Phi_0\rangle \quad (2-15)$$

この式に、射影(projection)のテクニックを用いて、左から $\langle \Phi_0 | e^{-T}$ をかけることによりエネルギー表式が導かれる。

$$\langle \Phi_0 | e^{-T} He^T |\Phi_0\rangle = E \quad (2-16)$$

また、左から $\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | e^{-T}$ をかけると、

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | e^{-T} He^T |\Phi_0\rangle = 0 \quad (2-17)$$

が導かれる。これは(2-11,12,13,14)に現れるクラスター振幅を決める方程式となる。式(2-16,17) が CC 理論の基礎方程式である。 $e^{-T} He^T$ は相似変換されたハミルトニアンと呼ばれ、 \bar{H} と表す。

$$\bar{H} \equiv e^{-T} He^T \quad (2-18)$$

この相似変換されたハミルトニアンは、Campbell-Baker-Hausdorff 展開の公式を用いて展開することができる。

$$e^{-T} He^T = H + [H, T] + \frac{1}{2!} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \dots \quad (2-19)$$

この展開は一般に Hausdorff 展開と呼ばれる。一方、第 2 量子化されたハミルトニアン(2-3) は、一般的な添え字 $p, q \dots$ 、を、 T は占有 $i, j \dots$ 、非占有 $a, b \dots$ の添え字を持つ。また、 T は T 自身と交換 ($[T, T] = 0$) するが、ハミルトニアンとは交換しない ($[H, T] \neq 0$)。

次に、(2-19)の演算子の交換部分について具体的に考察する。例えば、1 次の交換項(右辺 第 2 項)は次のような演算子の交換を含み、以下のように書き下すことができる。

$$\begin{aligned} [p^\dagger q, a^\dagger i] &= p^\dagger q a^\dagger i - a^\dagger i p^\dagger q \\ &= p^\dagger (\delta_{qa} - a^\dagger q) i - a^\dagger (\delta_{pi} - p^\dagger i) q \\ &= \delta_{qa} p^\dagger i - p^\dagger a^\dagger q i - \delta_{pi} a^\dagger q + a^\dagger p^\dagger i q \end{aligned} \quad (2-20)$$

最後の表式において、第 2、4 項は相殺するため最終的な表式は、

$$[p^\dagger q, a^\dagger i] = \delta_{qa} p^\dagger i - \delta_{pi} a^\dagger q \quad (2-21)$$

である。この式の変形には生成・消滅演算子の反交換関係を用いた。

$$p^\dagger q^\dagger + q^\dagger p^\dagger = 0 \quad (2-22)$$

$$p q + q p = 0 \quad (2-23)$$

$$p^\dagger q + q p^\dagger = \delta_{pq} \quad (2-24)$$

式(2-21)において、 $p, q \dots$ は占有、非占有軌道のどちらも取りうるので、単純に 1 または 0 と書き下すことは出来ない。強調すべき点は、交換のたびに第 2 量子化の一般的な添え字を持つ演算子の数をひとつ減らすことが出来るということである。この添え字は Kronecker のデルタ関数の形で消える。さらに、ハミルトニアンは最大 4 つの添え字しか持たないため、(2-19)の展開は厳密に 4 次の交換子までで打ち切ることが出来る。

$$\bar{H} = H + [H, T] + \frac{1}{2!} [[H, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H, T], T], T] + \frac{1}{4!} [[[[H, T], T], T], T] \quad (2-25)$$

この展開の打ち切りは、電子の数、 T に含まれる励起レベル、参照波動関数には依存しない。

次の節では、いくつかの数学的な概念を導入し、次の§2.4 では、この打ち切られた Hausdorff 展開の形式を用い、CCSD レベルでのエネルギー(2-16)及び振幅方程式(2-17)を書き下す。それにより、エネルギーやクラスター振幅を計算機を用いて求められるような形式、つまり、working equation を導出することができる。

§2.3 Normal ordered ハミルトニアン

実際に working equation を求める前に、必要な概念を述べておく。これらは(2-16,17)を代数的に書き下す便利なツールとして利用することが出来る。

A. 第2 量子化演算子の Normal product

生成演算子が左、消滅演算子が右、真空状態 $|0\rangle$ を仮定して、演算子をこのように並べ変えることにより、ゼロでない行列要素をより簡単に見つけることができる。なぜならば、真空状態に消滅演算子が作用した場合、そのような演算を含む行列要素はゼロ、 $p|0\rangle = 0$ となるからである。このような並びは normal order と呼ばれ、normal order で並んだ演算子の積は normal product と呼ぶ。

例えば、 $\hat{A} = pq^\dagger rs^\dagger$ という演算子を生成・消滅演算子の反交換関係(2-22,23,24)を使って、Normal order で並べ替えてみよう。

$$\begin{aligned}\hat{A} &= pq^\dagger rs^\dagger = \delta_{pq} rs^\dagger - q^\dagger prs^\dagger \\ &= \delta_{pq} \delta_{rs} - \delta_{pq} s^\dagger r - \delta_{rs} q^\dagger p + q^\dagger ps^\dagger r \\ &= \delta_{pq} \delta_{rs} - \delta_{pq} s^\dagger r - \delta_{rs} q^\dagger p + \delta_{ps} q^\dagger r - q^\dagger s^\dagger pr\end{aligned}\tag{2-26}$$

5つの項のうち、最初の項は Kronecker のデルタ関数のみになり、第2,3,4項では、演算子の数が減ることが分かる。さらに、この演算子を真空状態に作用させ、期待値を評価すると、

$$\begin{aligned}
\langle 0|\hat{A}|0\rangle &= \delta_{pq}\delta_{rs}\langle 0|0\rangle - \delta_{pq}\langle 0|s^\dagger r|0\rangle - \delta_{rs}\langle 0|q^\dagger p|0\rangle \\
&\quad + \delta_{ps}\langle 0|q^\dagger r|0\rangle - \langle 0|q^\dagger s^\dagger pr|0\rangle \\
&= \delta_{pq}\delta_{rs}
\end{aligned}
\tag{2-27}$$

という、簡単な形で書くことが出来る。Normal order で並んだ演算子を含む項は消え、Kronecker のデルタ関数のみが残る。同様に、 \hat{A} の行列要素を計算することも出来る。左右の状態は、真空状態に生成・消滅演算子を作用させることによって生成される ($\langle \varphi_t | = \langle 0|t$, $|\varphi_u\rangle = u^\dagger |0\rangle$) ので、1 粒子状態間の \hat{A} の行列要素は、

$$\langle \varphi_t | \hat{A} | \varphi_u \rangle = \langle 0|t\hat{A}u^\dagger|0\rangle \equiv \langle 0|\hat{B}|0\rangle
\tag{2-28}$$

と表すことができる。これにより、 \hat{A} の行列要素は真空状態に作用する演算子 \hat{B} の期待値で表される。導出の詳細は省くが、normal product の規則を使ってこれを以下のように書き下すことが出来る。

$$\langle 0|\hat{B}|0\rangle = \delta_{tu}\delta_{pq}\delta_{rs} + \delta_{tq}\delta_{ps}\delta_{ru} - \delta_{tq}\delta_{pu}\delta_{rs} - \delta_{ts}\delta_{pq}\delta_{ru}
\tag{2-29}$$

このように、生成・消滅演算子を Normal product の規則に従って並べ替えることにより、波動関数間の行列要素は、簡略に計算することが可能である。

B. 演算子の短縮(contraction)と Wick の定理

任意の生成・消滅演算子の並びは、Normal ordered 演算子の和の形に書くことができる。各々の項では、演算子の数が減り、Kronecker のデルタが含まれている。このように各項の演算子の数が減るということは、演算子のペア間で短縮(contraction)されたものとみなすことができる。その結果、本来の演算子の並びは、

$$(\text{original order}) = (\text{normal order}) + (\text{contraction})
\tag{2-30}$$

という形で表現できる。

任意の 2 つの生成・消滅演算子 A, B の短縮を以下のように定義する。

$$\overline{AB} = AB - \{AB\}_v \quad (2-31)$$

$\{AB\}_v$ は、演算子が Normal order で並んでいることを示す。2 つの生成・消滅演算子からなる演算子の並びは 4 通りあり、短縮された形は以下ようになる。

$$\overline{pq} = pq - \{pq\}_v = 0 \quad (2-32)$$

$$\overline{p^\dagger q^\dagger} = p^\dagger q^\dagger - \{p^\dagger q^\dagger\}_v = 0 \quad (2-33)$$

$$\overline{p^\dagger q} = p^\dagger q - \{p^\dagger q\}_v = 0 \quad (2-34)$$

$$\overline{pq^\dagger} = pq^\dagger - \{pq^\dagger\}_v = pq^\dagger - q^\dagger p = \delta_{pq} \quad (2-35)$$

最後のパターンである、左に消滅演算子、右に生成演算子の短縮以外はゼロである。

また、これを任意の長さの演算子のならび $ABC \cdots XYZ$ に拡張すると

$$ABC \cdots XYZ = \{ABC \cdots XYZ\}_v + \sum_{\text{singles}} \{\overline{ABC} \cdots XYZ\}_v + \sum_{\text{doubles}} \{\overline{ABC} \cdots \overline{XYZ}\}_v + \cdots \quad (2-36)$$

という関係式を得ることができる。singles, doubles... は、1 重、2 重... の短縮を示す。(2-36)

は、多体理論の計算の基礎となるものであり、Wick の定理と呼ばれる。

例としてこの定理を前に出てきた演算子 $\hat{A} = pq^\dagger rs^\dagger$ に適用すると、

$$\hat{A} = \{pq^\dagger rs^\dagger\}_v + \{\overline{pq^\dagger} rs^\dagger\}_v + \{\overline{pq^\dagger} \overline{rs^\dagger}\}_v + \{pq^\dagger \overline{rs^\dagger}\}_v + \{\overline{pq^\dagger} \overline{rs^\dagger}\}_v \quad (2-37)$$

を得る。ここで、式(2-35)による、ゼロにならない短縮は $\overline{pq^\dagger}$ のみであることを用いた。さ

らに書き下すと、

$$\hat{A} = -q^\dagger s^\dagger pr - \delta_{pq} s^\dagger r + \delta_{ps} q^\dagger r - \delta_{rs} q^\dagger p + \delta_{pq} \delta_{rs} \quad (2-38)$$

となり、これは、式(2-26)に一致する。このとき、

$$\{\overline{ABCD}\}_v = \{\overline{ADBC}\}_v \quad (2-39)$$

$$\{\overline{AB\widehat{C}D}\}_v = -\{\overline{A\widehat{C}BD}\}_v \quad (2-40)$$

という関係式を使った。

任意の生成・消滅演算子の並びは、Wick の定理(2-36)を使って、normal order の並びの和に書き換えることが出来ることが示された。さらに、演算子の行列要素は真空状態に作用する期待値として表され、normal order で並んだ演算子による行列要素はゼロになるという事を思い出せば、ゼロでない行列要素を生成するのは全て短縮された(fully contracted)ものだけである、ということが導かれる。例えば、1 粒子状態間の \hat{A} の行列要素は

$$\langle \varphi_t | \hat{A} | \varphi_u \rangle = \langle 0 | t \hat{A} u^\dagger | 0 \rangle \equiv \langle 0 | \hat{B} | 0 \rangle \quad (2-41)$$

と表すことができ、 \hat{B} の真空状態による期待値は Wick の定理を使って簡単に求めることが出来る。

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{B} | 0 \rangle &= \overbrace{t p q^\dagger r s^\dagger u^\dagger} + \overbrace{t p q^\dagger r s^\dagger u^\dagger} + \overbrace{t p q^\dagger r s^\dagger u^\dagger} + \overbrace{t p q^\dagger r s^\dagger u^\dagger} \\ &= \delta_{tu} \delta_{pq} \delta_{rs} + \delta_{tq} \delta_{ps} \delta_{ru} - \delta_{tq} \delta_{pu} \delta_{rs} - \delta_{ts} \delta_{pq} \delta_{ru} \end{aligned} \quad (2-42)$$

であり、全て短縮されたものだけが残る。当然ながら、式(2-29)と一致する。このときに用いた、符号についてのルールは、交差する線の数が偶数ならば正、奇数ならば負である。

また、証明は省くが、Wick の定理をさらに一般的な形で書くと、normal product 間の積は

$$\begin{aligned} &\{ABC\dots\}_v \{XYZ\dots\}_v \\ &= \{ABC\dots XYZ\dots\}_v + \sum_{\text{singles}} \{\overline{ABC\dots} XYZ\dots\}_v + \sum_{\text{doubles}} \{\overline{ABC\dots XYZ\dots}\}_v + \dots \end{aligned} \quad (2-43)$$

と表される。これは、一般化された Wick の定理(generalized Wick's theorem)と呼ばれる。normal product の積は、各々の normal product 間のみの短縮の和で表されるということを(2-43)は示している。このことは3つ以上の積にも拡張できる。

C. フェルミ真空と粒子(particle)、正孔(hole)の形式

摂動論や CC のような多体理論では、真空状態 $|0\rangle$ よりも N 電子参照配置波動関数 $|\Phi_0\rangle$ を取り扱う方が便利である。そのため、 $|\Phi_0\rangle$ を真空状態と同様の役割をするように、normal

product の再定義をおこなう。このような再定義を行っても Wick の定理は成立する。また、これらの再定義により、 $|\Phi_0\rangle$ は真空状態 $|0\rangle$ と同等の働きをするので、フェルミ真空状態と呼ぶ。また、フェルミ真空状態において占有されている 1 電子状態を正孔状態(hole state)、占有されていない 1 電子状態を粒子状態(particle state)と呼ぶ。これは演算子 i が作用することにより正孔が作られ、演算子 a^\dagger が作用することにより粒子(particle)が作られることから名づけられている。正孔や粒子を生成したり消滅させたりする演算子は quasi-particle operator (q-operator; 擬演算子) と呼ばれ、以下のように定義される。

- ・ 擬消滅演算子は正孔および粒子を消滅させる (i^\dagger, a)
- ・ 擬生成演算子は正孔および粒子を生成する (i, a^\dagger)

これらを用いて、フェルミ真空状態についての normal product を再定義すると、左に擬生成演算子、右に擬消滅演算子という並びであり、 $\{ \}$ で表現される。また、短縮は、真空状態については $\overline{pq^\dagger} = \delta_{pq}$ のみがゼロでない並びであったが、フェルミ真空状態については、

$$\overline{i^\dagger j} = i^\dagger j - \{i^\dagger j\}_v = i^\dagger j - ji^\dagger = \delta_{ij} \quad (2-44)$$

$$\overline{ab^\dagger} = ab^\dagger - \{ab^\dagger\}_v = ab^\dagger - b^\dagger a = \delta_{ab} \quad (2-45)$$

の 2 つのパターンがゼロでない短縮であり、

$$\overline{ij^\dagger} = \overline{a^\dagger b} = 0 \quad (2-46)$$

は、ゼロとなる。粒子-正孔の組み合わせは Kronecker のデルタ関数によりゼロとなる。

$$\begin{aligned} \overline{i^\dagger a} &= i^\dagger a - ai^\dagger = \delta_{ai} = 0 \\ \overline{aj^\dagger} &= aj^\dagger - j^\dagger a = \delta_{aj} = 0 \end{aligned} \quad (2-47)$$

D. Normal ordered 電子ハミルトニアン

ここで、式(2-3)にある、第 2 量子化されたハミルトニアン

$$H = \sum_{pq} h_{pq} p^\dagger q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle p^\dagger q^\dagger sr$$

を、normal product を用いて書き下す。まず、1 電子部分は

$$p^\dagger q = \{p^\dagger q\} + \overline{p^\dagger q} \quad (2-48)$$

となり、右辺第 2 項については、(2-44)から、ゼロでないと考えられるパターンは $i^\dagger j$ のみであり、 δ_{ij} という値を持つ。これにより、1 電子部分は

$$\sum_{pq} h_{pq} p^\dagger q = \sum_{pq} h_{pq} \{p^\dagger q\} + \sum_i h_{ii} \quad (2-49)$$

と書き下される。次に、2 電子部分の演算子について考える。2 電子の演算部分 $p^\dagger q^\dagger sr$ は常に左に生成、右に消滅演算子があることから、ゼロにならない短縮は(2-44)のパターンに関する短縮だけが取られる。

$$\begin{aligned} p^\dagger q^\dagger sr &= \{p^\dagger q^\dagger sr\} + \{\overline{p^\dagger q^\dagger sr}\} + \{p^\dagger \overline{q^\dagger sr}\} + \{\overline{p^\dagger q^\dagger sr}\} + \{p^\dagger \overline{q^\dagger sr}\} \\ &\quad + \{\overline{p^\dagger q^\dagger sr}\} + \{\overline{p^\dagger q^\dagger sr}\} \\ &= \{p^\dagger q^\dagger sr\} - \delta_{p \in i} \delta_{ps} \{q^\dagger r\} + \delta_{q \in i} \delta_{qs} \{p^\dagger r\} + \delta_{p \in i} \delta_{pr} \{q^\dagger s\} - \delta_{q \in i} \delta_{qr} \{p^\dagger s\} \\ &\quad - \delta_{p, q \in i} \delta_{ps} \delta_{qr} + \delta_{p, q \in i} \delta_{pr} \delta_{qs} \end{aligned} \quad (2-50)$$

このことから、2 電子部分は

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle p^\dagger q^\dagger sr &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{p^\dagger q^\dagger sr\} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sum_{iqr} \langle iq || ri \rangle \{q^\dagger r\} + \frac{1}{4} \sum_{ipr} \langle pi || ri \rangle \{p^\dagger r\} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{iqs} \langle iq || is \rangle \{q^\dagger s\} - \frac{1}{4} \sum_{ips} \langle pi || is \rangle \{p^\dagger s\} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij || ji \rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{p^\dagger q^\dagger sr\} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sum_{ipq} \langle ip || qi \rangle \{p^\dagger q\} + \frac{1}{4} \sum_{ipq} \langle pi || qi \rangle \{p^\dagger q\} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{p^\dagger q\} - \frac{1}{4} \sum_{ipq} \langle pi || iq \rangle \{p^\dagger q\} \\
&\quad - \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij || ji \rangle + \frac{1}{4} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{p^\dagger q^\dagger sr\} \\
&\quad + \sum_{ipq} \langle ip || iq \rangle \{p^\dagger q\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle
\end{aligned} \tag{2-51}$$

以上より、ハミルトニアンは normal product を用いて書き下された。

$$H = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle + \sum_{pq} \left(h_{pq} + \sum_i \langle ip || iq \rangle \right) \{p^\dagger q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{p^\dagger q^\dagger sr\} \tag{2-52}$$

右辺の 1、2 項は Hartree-Fock エネルギーであり、第 3 項は normal product の Fock 演算子である。つまり、

$$H = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_{pq} f_{pq} \{p^\dagger q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{p^\dagger q^\dagger sr\} \tag{2-53}$$

であり、1 電子、2 電子部分を各々 F_N と V_N で表すと

$$H = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + F_N + V_N \tag{2-54}$$

である。N は normal order で並んでいることを表す添え字である。normal ordered ハミルトニアンは、

$$H_N = F_N + V_N = H - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \tag{2-55}$$

と、定義される。つまり、

$$(\text{normal ordered Hamiltonian}) = (\text{original Hamiltonian}) - (\text{HF energy; } E_{\text{SCF}}) \quad (2-56)$$

であるから、 H_N を電子相関ハミルトニアンと考えることが出来る。式(2-16,17)は、以下の
ような方程式を扱う問題に変換される。

$$\langle \Phi_0 | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle \equiv \langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = E - E_{\text{SCF}} = E_{\text{corr}} \quad (2-57)$$

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle \equiv \langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2-58)$$

E_{corr} は電子相関エネルギーである。

§2.4 CCSD 法

この節では、normal product と Wick の定理を使って、CC 理論についての working equation を導く。ここでは、CCSD を仮定し、扱うクラスター演算子は、 $T = T_1 + T_2$ のように 2 電子励起クラスター演算子までで打ち切る。相似変換された normal ordered ハミルトニアンは、

$$\bar{H}_N = H_N + [H_N, T_1] + [H_N, T_2] + \frac{1}{2} [[H_N, T_1], T_1] + \frac{1}{2} [[H_N, T_2], T_2] + [[H_N, T_1], T_2] + \dots \quad (2-59)$$

である。式(2-25)より、CC 法における Hausdorff 展開は有限なので、この展開も 4 次の交換子までで打ち切ることができる。ここで行うのは、(2-59)の各項について第 2 量子化を用いて表現し、エネルギー及び振幅方程式(2-57,58)に代入し、エネルギーや振幅を求められる形式を得ることである。全ての項を書き下すことは大変なので、ここでは、(2-59)の第 2 項の一部のみを例として書き下す。

$$[H_N, T_1] = [F_N + V_N, T_1] = F_N T_1 - T_1 F_N + V_N T_1 - T_1 V_N \quad (2-60)$$

T_1 に含まれる演算子はすでに normal order で並んでいるので、以下のように書くことができる。

$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a \{ a^\dagger i \} \quad (2-61)$$

ゆえに、(2-60)第 1 項は、

$$F_N T_1 = \sum_{pq} \sum_{ai} f_{pq} t_i^a \{p^\dagger q\} \{a^\dagger i\} \quad (2-62)$$

一般化された Wick の定理(2-43)より、normal product 間の積は

$$\begin{aligned} \{p^\dagger q\} \{a^\dagger i\} &= \{p^\dagger q a^\dagger i\} + \{\overline{p^\dagger q a^\dagger i}\} + \{p^\dagger \overline{q a^\dagger i}\} + \{\overline{p^\dagger \overline{q a^\dagger i}}\} \\ &= \{p^\dagger q a^\dagger i\} + \delta_{pi} \{q a^\dagger\} + \delta_{qa} \{p^\dagger i\} + \delta_{pi} \delta_{qa} \end{aligned} \quad (2-63)$$

また、(2-60)第 2 項の演算子部分は、

$$\{a^\dagger i\} \{p^\dagger q\} = \{a^\dagger i p^\dagger q\} \quad (2-64)$$

のみである。以上から、

$$\begin{aligned} F_N T_1 - T_1 F_N &= \sum_{pq} \sum_{ia} f_{pq} t_i^a (\delta_{pi} \{q a^\dagger\} + \delta_{qa} \{p^\dagger i\} + \delta_{pi} \delta_{qa}) \\ &= \sum_p \sum_{ia} f_{ip} t_i^a \{p a^\dagger\} + \sum_p \sum_{ia} f_{pa} t_i^a \{p^\dagger i\} + \sum_{ia} f_{ia} t_i^a \end{aligned} \quad (2-65)$$

を得る。つまり、短縮されていない項(uncontracted term)は排除される。また、RHF 軌道のような Brillouin の定理が満たされている MO を使った場合は、最後の項にある、Fock 行列の非対角項はゼロとなる。これ以上の導出については省略するが、 $H_N T_m$ により生成される短縮されていない項は、 $T_m H_N$ の寄与により打ち消される。つまり、(2-59)の Housdorff 展開において $H_N T_m$ により生成される項のうち、ゼロにならない項はハミルトニアンへの添え字と少なくともひとつが短縮されたものである。以上より、(2-59)の打ち切られた Housdorff 展開は、さらに簡略化される。

$$\begin{aligned} \bar{H}_N &= (H_N + H_N T_1 + H_N T_2 + \frac{1}{2} H_N T_1^2 + H_N T_1 T_2 + \frac{1}{2} H_N T_2^2 \\ &\quad + \frac{1}{6} H_N T_1^3 + \frac{1}{2} H_N T_1 T_2^2 + \frac{1}{2} H_N T_1^2 T_2 + \frac{1}{6} H_N T_2^3 \\ &\quad + \frac{1}{24} H_N T_1^4 + \frac{1}{6} H_N T_1^3 T_2 + \frac{1}{4} H_N T_1^2 T_2^2 + \frac{1}{6} H_N T_1 T_2^3 + \frac{1}{24} H_N T_2^4)_c \end{aligned} \quad (2-66)$$

添え字 c は、ハミルトニアンが右からかかる全てのクラスター演算子と短縮(contraction)がとられる項のみを残す、すなわち、”つながっている”(connected)ということを示す。短縮されていない項は、クラスター演算子が左からハミルトニアンにかかる項により、相殺される。

A. CC エネルギー方程式

相関エネルギーは normal ordered ハミルトニアンを用いて、(2-57)より、 $E_{\text{corr}} = \langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle$ で表される。式(2-66)でより打ち切られた形で求められた相似変換された normal ordered ハミルトニアンを、(2-57)に代入する。まず、Slater rule より 2 電子励起以上は切り捨てること出来る。

$$\begin{aligned} E_{\text{CCSD}} &= \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \left(H_N + H_N T_1 + H_N T_2 + \frac{1}{2} H_N T_1^2 \right)_c | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2-67)$$

normal order で並んだ演算子はフェルミ真空状態 $|\Phi_0\rangle$ に作用するとゼロなので、演算子は全て短縮される必要がある。つまり、全てつながった(fully contracted)項のみが残る。さらに、(2-55)のようにハミルトニアンを 1 電子、2 電子部分に分け、(2-67)のうち全てつながった項を生成するもののみを残すと以下ようになる。

$$E_{\text{CCSD}} = \langle \Phi_0 | (F_N T_1 + V_N T_2 + V_N T_1^2)_c | \Phi_0 \rangle \quad (2-68)$$

第 1 項は、(2-65)より、

$$\langle \Phi_0 | (F_N T_1)_c | \Phi_0 \rangle = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a \Rightarrow E_{\text{CCSD}} \quad (2-69)$$

であるが、この項は Hartree-Fock 軌道を使った場合は Brillouin の定理によりゼロである。式の中の矢印は寄与するという意味する記号である。さらに、第 2、3 項は、第 1 項と同様の作業により求められる。

$$\langle \Phi_0 | (V_N T_2)_c | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} \Rightarrow E_{\text{CCSD}} \quad (2-70)$$

$$\langle \Phi_0 | (V_N T_1^2)_c | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \Rightarrow E_{\text{CCSD}} \quad (2-71)$$

これらの導出には、

$$\langle pq || rs \rangle = -\langle pq || sr \rangle = -\langle qp || rs \rangle = \langle qp || sr \rangle \quad (2-72)$$

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ji}^{ba} = -t_{ji}^{ab} = t_{ji}^{ba} \quad (2-73)$$

の関係が用いられている。以上より、

$$E_{\text{CCSD}} = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \quad (2-74)$$

この表式は CCSD 近似だけのものではない。\$T_3\$ や \$T_4\$ 演算子はハミルトニアンと全てつながった項を作れないため、CC エネルギーへの寄与はゼロである。そのため(2-72)は CCSDT であろうと、CCSDTQ であろうと変わらない。3 電子励起以上のクラスター演算子はエネルギーに直接寄与しないが、振幅を求める方程式を通してエネルギーに影響を及ぼす。

B. CCSD 振幅方程式

クラスター振幅は \$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0\$ (2-58)より求められる。各々の振幅は対応する励起配置に対して射影された方程式により得られる。CCSD の場合は、以下の方程式から得られる。

$$\begin{aligned} t_i^a; \quad & \langle \Phi_i^a | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0 \\ t_{ij}^{ab}; \quad & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2-75)$$

これらクラスター方程式では、右(ket)に参照配置、左(bra)に励起配置をもつ行列要素が必要になる。左の励起配置は以下のように書けることから、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | &= \langle \Phi_0 | i^\dagger a = \langle \Phi_0 | \{ i^\dagger a \} \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | &= \langle \Phi_0 | i^\dagger j^\dagger ba = \langle \Phi_0 | \{ i^\dagger j^\dagger ba \} \end{aligned} \quad (2-76)$$

Wick の定理を使って全てつながった項のみを取り出すという、エネルギーを求める際に行ったのと同様の作業により、working equation を求めることが出来る。ここでは、最終的に求められる \$T_1, T_2\$ 振幅方程式を示すだけにとどめる。

$$\begin{aligned}
& f_i^a + \sum_c f_c^a t_i^c - \sum_k f_i^k t_k^a + \sum_{kc} v_{ci}^{ka} t_k^c + \sum_{kc} f_c^k t_{ik}^{ac} + \frac{1}{2} \sum_{kcd} v_{cd}^{ka} t_{ki}^{cd} - \frac{1}{2} \sum_{kcd} v_{ci}^{kl} t_{kl}^{ca} \\
& - \sum_{kc} f_c^k t_i^c t_k^a - \sum_{klc} v_{ci}^{kl} t_k^c t_l^a + \sum_{kcd} v_{cd}^{ka} t_k^c t_i^d - \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^c t_l^d t_i^a + \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^c t_l^{da} \\
& - \frac{1}{2} \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_l^a t_{ki}^{cd} - \frac{1}{2} \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_i^d t_{kl}^{cd} \\
& = 0
\end{aligned} \tag{2-77}$$

$$\begin{aligned}
& v_{ij}^{ab} + P(ab) \sum_c f_c^b t_{ij}^{ac} - P(ij) \sum_k f_j^k t_{ik}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{kl} v_{ij}^{kl} t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{cd} v_{cd}^{ab} t_{ij}^{cd} + P(ij) P(ab) \sum_{kc} v_{cj}^{kb} t_{ik}^{ac} \\
& + P(ij) \sum_c v_{cj}^{ab} t_i^c - P(ab) \sum_k v_{ij}^{kb} t_k^a \\
& + \frac{1}{2} P(ij) P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} + \frac{1}{4} \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} \\
& - \frac{1}{2} P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_{ij}^{ac} t_{kl}^{bd} - \frac{1}{2} P(ij) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_{ik}^{ab} t_{jl}^{cd} \\
& + \frac{1}{2} P(ab) \sum_{kl} v_{ij}^{kl} t_k^a t_l^b + \frac{1}{2} P(ij) \sum_{cd} v_{cd}^{ab} t_i^c t_j^d + P(ij) P(ab) \sum_{kc} v_{ic}^{kb} t_k^a t_j^c \\
& + P(ab) \sum_{kc} f_c^k t_k^a t_{ik}^{bc} + P(ij) \sum_{kc} f_c^k t_i^c t_{jk}^{ab} - P(ij) \sum_{klc} v_{ci}^{kl} t_k^c t_{lj}^{ab} + P(ab) \sum_{kcd} v_{cd}^{ka} t_k^c t_{ij}^{db} \\
& + P(ij) P(ab) \sum_{kcd} v_{dc}^{ak} t_i^d t_{jk}^{bc} + P(ij) P(ab) \sum_{klc} v_{ic}^{kl} t_i^a t_{jk}^{bc} \\
& + \frac{1}{2} P(ij) \sum_{klc} v_{cj}^{kl} t_i^c t_{kl}^{ab} - \frac{1}{2} P(ab) \sum_{kcd} v_{cd}^{kb} t_k^a t_{ij}^{cd} \\
& - \frac{1}{2} P(ij) P(ab) \sum_{kcd} v_{cd}^{kb} t_i^c t_k^a t_j^d + \frac{1}{2} P(ij) P(ab) \sum_{klc} v_{cj}^{kl} t_i^c t_k^a t_l^b \\
& - P(ij) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} - P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} P(ij) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} \\
& + \frac{1}{4} P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} + P(ij) P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_i^c t_l^d t_{kj}^{ab} \\
& + \frac{1}{4} P(ij) P(ab) \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_i^c t_j^d t_k^a t_l^b \\
& = 0
\end{aligned} \tag{2-78}$$

ここで、 $P(pq)$ は行列要素を p と q について反対称化する置換演算子で、例えば次のように作用する。

$$P(pq) X_{pq} = X_{pq} - X_{qp} \tag{2-79}$$

また、 f_q^p と v_{rs}^{pq} はそれぞれ、Fock 行列要素と反対称化された 2 電子積分

$$f_q^p = h_{pq} + \sum_i \langle pi || qi \rangle \tag{2-80}$$

$$v_{rs}^{pq} = \langle pq || rs \rangle \quad (2-81)$$

を表している。以上で、CCSDにおける working equation を導くことが出来た。

以上の手続きでは、Wick の定理を用いることで、エネルギー、振幅方程式の working equation を導く労力をかなり削減することが出来た。しかしながら、方程式に現れる、たくさんの生成・消滅演算子から成る、ひとつひとつの項を扱うことはかなりの労力を必要とする。さらに明瞭に CC 理論を理解するためには Feynman-like なダイアグラムを用いて方程式を導く方法が、今では一般的である。ここでは、その方法は示さないが、ダイアグラムを用いた解説においても、ここで述べた概念は非常に重要である。

C. 実際の手続き

ここでは、以上で求められた CCSD 方程式を、実際に計算機上でどのように解くかについて述べる。(2-77,78)の左辺は残差(residual)ベクトルと呼ばれ、 R_i^a, R_{ij}^{ab} と表記する。これらの振幅方程式は線形方程式ではないため、反復計算により解く必要がある。ここでは、反復計算をするために方程式を変形する。

T_1 振幅方程式(2-77)の残差ベクトル R_i^a において、第 2、3 項は

$$\sum_c f_c^a t_i^c - \sum_k f_i^k t_k^a = (f_a^a - f_i^i) t_i^a + \sum_{c \neq a} f_c^a t_i^c - \sum_{k \neq i} f_i^k t_k^a \rightarrow (\varepsilon_a - \varepsilon_i) t_i^a \quad (2-82)$$

T_2 振幅方程式(2-78)の残差 R_{ij}^{ab} において、第 2、3 項は

$$\begin{aligned} & P(ab) \sum_c f_c^b t_{ij}^{ac} - P(ij) \sum_k f_j^k t_{ik}^{ab} \\ &= (f_b^b + f_a^a - f_j^j - f_i^i) t_{ij}^{ab} + \sum_{c \neq b} f_c^b t_{ij}^{ac} - \sum_{c \neq a} f_c^a t_{ij}^{bc} - \sum_{k \neq j} f_j^k t_{ik}^{ab} + \sum_{k \neq i} f_i^k t_{jk}^{ab} \\ &\rightarrow (\varepsilon_b + \varepsilon_a - \varepsilon_j - \varepsilon_i) t_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (2-83)$$

と、変換できる。最後の表式は RHF 軌道を使った場合のものである。ここで、振幅に関する(2-73)の関係式と、HF 軌道を用いた場合は、Fock 演算子の行列要素の対角項は軌道エネルギーであり、非対角項はゼロであることを用いた。ここで扱った Fock 行列の対角項から

成る項を右辺へと移動させる。残った左辺は、 $\bar{R}_i^a, \bar{R}_{ij}^{ab}$ と表記する。このような手続きによ

り、RHF 軌道による CCSD 振幅方程式は以下のように変換される。

$$t_i^a = \bar{R}_i^a / (\varepsilon_i - \varepsilon_a) \quad (2-84)$$

$$t_{ij}^{ab} = \bar{R}_{ij}^{ab} / (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \quad (2-85)$$

右辺の残差ベクトルはクラスター振幅を含んでいるが、古い振幅を使って求められた $\bar{R}_i^a, \bar{R}_{ij}^{ab}$ を軌道エネルギー(一般的には、Fock 行列の対角項)で割ることにより、新しいクラスター振幅を得ることが出来る。この手続きを $\bar{R}_i^a, \bar{R}_{ij}^{ab}$ または振幅が変化しなくなるまで繰り返すことにより、CC 振幅方程式は解かれる。

このような方法で、最初に CCSD の計算機プログラムを開発したのは、Purvis と Bartlett であった。しかし、CC 理論で最も基本的な CCSD でさえ、式(2-77,78)のような複雑さを持つため、彼らは方程式の導出をシンボリックな数式処理を行う計算機プログラムの助けを借りて行った。現在、そのアイディアは TCE (Tensor Contraction Engine) やその他の自動量子化学理論開発プログラムに受け継がれている。また、CC 理論のプログラムを作成するときには、中間量 (Intermediate Quantities) と呼ばれる行列要素を利用することが重要である。例えば、(2-77)の右辺に現れる

$$-\sum_k f_i^k t_k^a - \sum_{kc} f_c^k t_i^c t_k^a - \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_k^c t_l^d t_i^a - \frac{1}{2} \sum_{klcd} v_{cd}^{kl} t_l^a t_{ki}^{cd} \quad (2-86)$$

という部分は、

$$X_i^k = f_i^k + \sum_c f_c^k t_i^c + \sum_{lcd} v_{cd}^{lk} t_l^c t_i^d + \frac{1}{2} \sum_{lcd} v_{cd}^{lk} t_{li}^{cd} \quad (2-87)$$

という中間量を定義することによって、簡単に

$$(2-86) = -\sum_k X_i^k t_k^a \quad (2-88)$$

と計算できる。このような因数分解は、計算量を減らすのに役立つばかりでなく、理論の見通しを良くするためにも重要である。問題は、どのような中間量を定義するのが最善か

ということだが、それは用いる計算機（メモリーとハードディスクの大きさ、CPU、コンパイラ）に依存するので、一義的に決まるものではない。しかし、行列要素をダイアグラムを用いて表すことで、物理的に自然な定義を与えることができる。実際、式(2-87)は電子間の相互作用によって修正された Fock 演算子の一部分と見ることができる。ダイアグラムに基づく中間量の定義は、しばしば計算量という観点からも優れている。

§2.5 CCSD を越えた取り扱い

前の節では、CCSD を例にとり working equation を導いた。さらに精度のよい計算には 3 電子励起以上の演算子を取り扱う必要がある。

前述のように、エネルギーに関する式はいずれのレベルの計算においても(2-57,74)が用いられるが、クラスター振幅方程式は大変複雑なものとなる。また、実際の計算では、単純に見積もって、CCSDT ならば、 O^3V^3 の配列と、 O^3V^5 回の演算、CCSDTQ ならば、 O^4V^4 の配列と、 O^4V^6 回の演算が必要となり、膨大な計算資源を必要とする。このため、これらの計算は比較的小さい分子の計算に限られているのが現状である。現在、これら高励起演算子の取り扱いには、計算資源を削減するためのいくつかのタイプの近似法が存在する。ここでは、3 電子励起演算子

$$T_{\text{CCSDT}} = T_1 + T_2 + T_3 \quad (2-89)$$

を取り入れた、CCSDT について、その近似法について述べる。

A. 反復法

CCSDT-1 は CCSDT の近似法の中でも、最も経済的な方法である。この近似レベルにおいては、 T_3 振幅方程式は、以下のように、 T_1, T_2 による線形項のみが含まれる。

$$\langle \Psi_i^a | (H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (2-90)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | (H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (2-91)$$

$$\langle \Psi_{ijk}^{abc} | (F_N T_3 + H_N (T_1 + T_2))_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (2-92)$$

F は Fock 演算子を示す。この近似は CCSDT-1b と呼ばれる。また、 T_2 クラスタ振幅方程式(2-91)を

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | (H_N (\exp[T_1 + T_2] + T_3))_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (2-93)$$

に置き換えたものは CCSDT-1a と呼ばれる。一般的にこの二つの方法による結果は小さいが、 T_1 の効果が大きい場合、CCSDT-1b による T_1 と T_3 の積による非線形の項は T_2 クラスタ振幅方程式において重要になる。単に CCSDT-1 と表記した場合は一般に CCSDT-1b を指す場合が多い。また、 T_3 クラスタ振幅方程式(2-92)を

$$\langle \Psi_{ijk}^{abc} | (F_N T_3 + H_N \exp[T_1 + T_2])_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (2-94)$$

と、置き換えたものは CCSDT-3 と呼ばれる。この方法には、 T_1 と T_2 の積による非線形項が含まれる。CCSDT-2 も含め、これらの近似法において扱われるクラスタ演算子を表 2-1 にまとめておく。この表中にある、CCSDT-1a では、3 電子クラスタ振幅 t_{ijk}^{abc} を明示的に扱うことなく物理量を計算することができるが、ここに挙げた CCSDT-1a 以外の方法では、明示的に取り扱う必要がある。これは O^3V^3 の自由度を持っており、現在の計算機で扱うためには膨大な計算資源を必要とする。

表 2-1 種々な反復 CC 法の近似レベル

	振幅方程式 ^a		
	T_1	T_2	T_3
CCSD	$(H_N \exp[T_1 + T_2])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2])_c$	---
CCSDT-1a	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2] + H_N T_3)_c$	$(F_N T_3 + H_N T_2)_c$
CCSDT-1b	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(F_N T_3 + H_N T_2)_c$
CCSDT-1c	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(F_N T_3 + H_N T_2 + V_N T_1 T_2)_c$
CC3	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(F_N T_3 + H_N \exp[T_1] T_2)_c$
CCSDT-2	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(F_N T_3 + H_N \exp[T_2])_c$
CCSDT-3	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(F_N T_3 + H_N \exp[T_1 + T_2])_c$
CCSDT	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$	$(H_N \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c$

^a 振幅方程式は $\langle \Psi_{i\dots}^a | X | \Psi_0 \rangle = 0$ と表される。X は表中の演算子。

$H_N = F_N + V_N$ 、添え字 N は Normal order で並んでいることを示す。表中の添え字 c はつながっている (connected) ことを意味する。

B. 多体摂動論による補正法 (非反復法)

上記の方法は T_3 振幅を明示的に取り扱い、反復的に解く方法であるが、多体摂動論 (Many body perturbation theory; MBPT) を応用して、CCSD の計算結果に高励起演算子の効果を取り入れる方法も存在する。これらには CCSD(T)、CCSD[T]、CCSD+T[CCSD]、CCSD(TQ_f)

などがあり、特に、CCSD(T)は、計算精度、計算資源のバランスがよく、CCSD と同様に広く量子化学計算に利用されている。この方法は、CCSD の結果に MBPT による 4 次の 3 電子励起と 5 次の 1、3 電子励起を取り込むことによって補正されたものである。

$$E_{\text{CCSD(T)}} = E_{\text{CCSD}} + E_{\text{T}}^{[4]} + E_{\text{ST}}^{[5]} \quad (4-95)$$

$$E_{\text{T}}^{[4]} = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc(2)} D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc(2)} \quad (4-96)$$

$$E_{\text{ST}}^{[5]} = \frac{1}{4} \sum_{ijkabc} v_{bc}^{jk} t_{ijk}^{abc(2)} \quad (4-97)$$

ここで、 D_{ijk}^{abc} はエネルギー分母と呼ばれ、 $D_{ijk}^{abc} = f_{ii} + f_{jj} + f_{kk} - f_{aa} - f_{bb} - f_{cc}$ であり、これらの式に出てくる $t_{ijk}^{abc(2)}$ は、以下の式から求められる。

$$t_{ijk}^{abc(2)} = \frac{1}{D_{ijk}^{abc}} \left[P(i/ij)P(a/bc) \left(\sum_d v_{di}^{bc} t_{jk}^{ad} - \sum_l v_{jk}^{la} t_{il}^{ab} \right) \right] \quad (4-98)$$

ここで、扱われる T_1, T_2 クラスタ振幅は CCSD で求められたものを用いる。 $P(p/qr)$ は行列要素を p, q, r について反対称化する置換演算子で、次のように作用する。

$$P(p/qr) X_{pqr} = X_{pqr} - X_{prq} - X_{qpr} + X_{qrp} + X_{rpq} - X_{rqp} \quad (2-99)$$

このようにして、CCSD(T)法は、明示的に T_3 クラスタ振幅を扱うことなく、3 電子励起の効果を入たエネルギーを得ることが出来る。また、4 次の 3 電子励起のみを取り込んだ方法は CCSD[T]と呼ばれる。

$$E_{\text{CCSD[T]}} = E_{\text{CCSD}} + E_{\text{T}}^{[4]} \quad (4-100)$$

これらの方法は前に述べた反復法と異なり、計算資源を多くは必要としない。しかしながら、多体摂動論を用いているため、参照配置が多体摂動論におけるゼロ次波動関数として適当でない場合、例えば平衡構造から離れた構造にある分子の計算では計算が破綻することが知られている。

§2.6 まとめ

この章では CCSD 法の working equation を導出することを中心に CC 法の概説を行った。ここで行った導出は主に、スピン軌道を用いた場合の表式である。しかし、実際の計算では RHF 軌道を使われることが多いため、エネルギー表式(2-74)、クラスター振幅方程式(2-77,78)は、

$$\begin{aligned}t_i^a &= \tilde{t}_i^a = \tilde{t}_i^{\bar{a}} \\t_{ij}^{ab} &= \tilde{t}_{ij}^{ab} = -\tilde{t}_{ij}^{\bar{a}\bar{b}}\end{aligned}\tag{4-101}$$

という関係式を用いて簡略化される。ここで、 \tilde{t} は RHF におけるクラスター振幅であり、 \tilde{t} において、添え字に上線がないものは α スピン、あるものは β スピンを示す。また、RHF 軌道を用いることにより、Fock 行列は非対角要素がゼロとなることから、これらの表式はさらに簡略化される。RHF 軌道を用いた CCSDT-3 までの表式は Noga らによる本に詳しい。また、現時点における実用的な CC 理論計算プログラム (ACESII、GAUSSIAN、GAMESS、MOLPRO、Q-CHEM など) や、本研究において開発した ab-initio プログラム QUEMTA でも、以上のように求められた working equation を用いてプログラムを開発している。

CC 法は、現在でも、3、4 電子励起の効果を取り入れるよう努力がなされており、開殻系、励起状態への適用、1、2 次のエネルギー微分の計算などの整備も進み、強力な量子化学のツールとなりつつある。また、原子軌道や局在化軌道を用いることにより、大規模な系に対して CC 計算を実行することを目的としたアルゴリズムの開発もなされている。

しかしながら、§2.5 で述べたように CCSD を越えた取り扱いでは、膨大な計算資源を必要としたり、反応領域全体に渡って正確に物理量を計算できないなどの問題点を持っている。そのため、本博士論文では、計算資源の節約し、通常の方法での計算が不可能であった系に対して、より高い精度の CC 計算を可能にするような手法を目指して理論開発を行った。その結果を以後の 3、4、5 章に示す。

参考文献

- Reviews in Computational Chemistry; Volume 14, Ed. Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd, Wiley-VCH (1999), T. D. Crawford and H. F. Schaefer III
- Electron correlation in molecules. In Methods in Computational Chemistry Vol. I. Electron Correlation in Atoms and Molecules. Ed. S. Wilson, Plenum Press, New York (1987), pp.117-250, M. Urban, I. Cernusak, V. Kello, J. Noga
- Modern Electronic Structure Theory (Advanced Series in Physical Chemistry, Vol 1), Ed. D. Yarkony, World Scientific Publishing Company (1995), pp.1047-1131, R. J. Bartlett
- Molecular Electronic-Structure Theory, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, John Wiley & Sons (2000)
- Atomic Many-Body Theory (Springer Series on Atoms and Plasmas Vol 3), J. Morrison, I. Lindgren, Springer-Verlag (1982)

第3章 特異値分解を用いた結合クラスター理論(I); T_2 振幅への応用

Singular Value Decomposition Approach for Approximate Coupled Cluster Method

Tomoko Kinoshita, Osamu Hino, Rodney J. Bartlett, J. Chem. Phys., **119**, 7756 (2003)

§3.1 序論

現代の量子化学計算理論の開発は大きくふたつの流れがある。ひとつは、比較的小さな分子の高精度計算、もうひとつは、DNA、高分子などの大規模な系の計算である。これらの系において、共通して問題となるのは、大きな基底関数を扱う必要があることである。このような大きな基底関数を用いた量子化学計算には、膨大な2電子積分や行列要素の操作が伴う。このため、現在使用可能な巨大計算機を用いても、計算時間、メモリ、ディスク容量をはじめとした必要な計算資源をまかなうことは不可能である。

一方、高精度計算法のひとつである結合クラスター(Coupled Cluster; CC)理論[1]は、第2章で述べたように、配置間相互作用(Configuration Interaction; CI)理論と同様に、広く用いられている高精度量子化学理論のひとつだが、大規模計算への試みはまだ先駆的な段階にある。CC理論の高速化および省力化を目的とした研究は、2電子積分の値をファイルやメモリに保存することなく計算を行う、直接積分法に基づくCC理論のアルゴリズムの開発[2-4]などが有名である。現在では、局在化軌道を用いたCC理論[12]を構築することにより、リニアスケール(必要な計算資源が系の電子数に比例)のCC理論も提唱されている[9-11]。原子軌道(atomic orbital; AO)ベースのアルゴリズムの開発[5-8]もその中のひとつである。現在では分子軌道(molecular orbital; MO)ベースの局所相関法も開発されている[12]。さらに、効率的にCC方程式を解くための中間量の定義の仕方についても多くの研究がなされている[13]。

このような背景から、本章では、大規模系への応用を可能とする、CC理論に基づいた計算方法を提唱する。この目的を達成するために、有効な数学的手法‘特異値分解’を用いて、計算資源を節約することを試みた。この特異値分解は数学的によく知られた分解であり、実用的なツールとして、実生活の様々な分野に使われている。例えば、ゲノム解析[14,15]、画像圧縮[16]、雑音

の除去[17]、インターネットサーチエンジン[18]などは、よく知られた例である。特異値分解は量子化学でも用いられており、分子軌道を定める計算の初期において重なり積分の特異値を評価することによって基底関数の線形従属性を取り除くために使用されている。また、CI法の計算などにおいて、自然軌道とその占有数を得るために1電子縮約密度行列を対角化することは、その行列に特異値分解を行うことと同値である。得られた自然軌道と占有数は特異値分解の言葉では、特異ベクトル、特異値に対応する。さらに、2電子積分の余剰な部分をCholesky分解により取り除く研究[19-21]もなされており、この作業は特異値分解を用いても行うことができる。

また、固体物理の分野では、1992年に提唱され、今では一般的な方法となっている密度行列繰り込み群の方法(density matrix renormalization group; DMRG)[22]においてもこの分解を活用している。この方法は、大規模なCI理論の近似として開発されており、系の近似固有状態を構築するための物理的に重要な状態は、CI行列から得られた縮約密度行列を対角化することによって、連続的に選び出される。この手順は数学的に表すと、CI行列に特異値分解を行い、算出された特異値に従って、重要な状態ベクトルを選び出すと言い換えることができる。近年この方法を、量子化学の分野に適用すべく、いくつかのグループが研究を行っている[23-26]。自然軌道を用いた反復CI計算[27-30]も特異値分解を用いた、同様の理念から行われているということが出来る。このように量子化学における多くの手法は特異値分解という視点から統一的に理解することが出来る。

本研究では、数学的によく知られた分解である、特異値分解(Singular value decomposition; SVD)を用いて、CC理論で扱われる膨大な行列要素から重要なもののみを取り出すことにより、なるべく精度を失わずに必要な計算資源を減らす方法を開発した。§3.2では特異値分解について概説[16,17]し、§3.3では、特異値分解をどのようにCC理論に適用するかについて述べる。この節では、ふたつの異なるアプローチについて述べる。§3.4ではこの方法を用いていくつかの分子について行った計算結果を示し、通常のCC理論との比較を行う。

ここで述べる研究を表すために使う表式は特に注意する場合を除き、全てスピン軌道を用いることにする。

§3.2 特異値分解

特異値分解について述べるために、 m 行 n 列($m \leq n$)、ランクが r の実行列 A をとる。この行列について特異値分解を適用すると、次のように行列 A は分解される。

$$A = USV^T \quad (3-1)$$

ここで、 U は $m \times m$ の行列である。 U の列ベクトルは左特異ベクトルと呼ばれ、 $\{\mathbf{u}_k\}$ と表される規格直交化された m 次元ベクトルの組である。つまり、行列 U は直交行列である。 S は $m \times m$ の対角行列であり、その対角要素 $\{s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_m \geq 0\}$ は特異値と呼ばれる。特異値のゼロでない要素の数は行列 A のランク r と一致し、一般的に $r \leq m$ である。 V^T は $m \times n$ の行列で、その行ベクトルは右特異値ベクトルと呼ばれ、 $\{\mathbf{v}_k^T\}$ と表される規格直交化された n 次元ベクトルの組である。また、 A が正定値な対称行列ならば、 A を対角化したときの固有値、固有ベクトルは、特異値分解した際の特異値、特異ベクトルと一致する。

式(3-1)は左右の特異ベクトルと特異値を用いて以下のように書くことができる。

$$A = \sum_{k=1}^r \mathbf{u}_k s_k \mathbf{v}_k^T \quad (3-2)$$

特異値分解のもっとも重要な性質は、この表式を用いて行列 A を以下のように近似することができることである。

$$A \simeq A^{(l)} = \sum_{k=1}^l \mathbf{u}_k s_k \mathbf{v}_k^T; \quad l \leq r \quad (3-3)$$

行列 $A^{(l)}$ はランク l の、次の式で定義される行列間の距離に基づき、行列 A に最も”近い”行列である。

$$d(A, A^{(l)}) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |A_{ij} - A_{ij}^{(l)}|^2} = \sqrt{\sum_{k=l+1}^r s_k^2} \quad (3-4)$$

また、この式から特異値 s_p ($p > l$)が小さい場合、 $A^{(l)}$ は A の良い近似となることが分かる。この近似の精度は、次に定義される R_l によって評価できる。

$$R_l = \sum_{p=1}^l s'_p; \quad s'_p = \frac{s_p^2}{\sum_{q=1}^l s_q^2} \quad (3-5)$$

この値が1に近いほど $A^{(l)}$ は A の良い近似となり、 $R_l = 1$ の場合はふたつの行列は一致する。ここ

では s'_p を '規格化された確率'、 R_l を '規格化された確率の和' と呼ぶことにする。

§3.3 圧縮 CC 法の T_2 振幅への応用

この節では、CC 法の中でも T_2 振幅のみを取り扱う CCD を主な例にとり、特異値分解を CC 計算に適用する方法を説明する。この方法を圧縮 CC (compressed CC) 法と名づけた。その主なアイデアは CC 計算において要求される計算コストを減らすように、第 2 量子化演算子を '圧縮' することである。この作業は第 2 量子化における '短縮' に似ているので、演算子を短縮すると表記する。§3.3(a) と §3.3(b) では圧縮 (短縮) 方法の違い、ふたつのアプローチについて述べる。ひとつは最も計算負荷の大きい演算部分を軽減することに主眼が置かれ、第 2 量子化の言葉でいう、粒子演算子の組、正孔演算子の組を各々短縮していることから、p-p (粒子-粒子; particle-particle) 及び h-h (正孔-正孔; hole-hole) 短縮法と呼んでいる。p-p; h-h 短縮と表記する。もうひとつは、粒子-正孔演算子の組を短縮している、p-h (粒子-正孔 particle-hole) 短縮法である。この短縮法は p-p; h-h 短縮よりもより一般的で、拡張性が高い。

A. p-p; h-h 短縮

一般的な CCD 法を使って実際に計算を行う場合、最もメモリおよび計算時間を必要とするのは粒子-粒子はしご型 (particle-particle ladder type) と呼ばれる行列要素の計算である。

$${}_{ladder}^{p-p} V_{ij}^{ab} = \sum_{cd} \langle ab | r_{12}^{-1} | cd \rangle t_{ij}^{cd} \quad (3-6)$$

i, j, \dots は占有軌道、 a, b, \dots は非占有軌道を表す添え字である。この項の計算には、約 $V^4/8$ 個の 2 電子積分を保存しておく必要があり、 $V^4 O^2$ の演算が必要となる。ここで、 V ; 非占有軌道の数、 O ; 占有軌道の数である。これらの演算は、計算の間 1 度だけ実行されるのではなく、繰り返し計算の度に行われる。この節で述べる p-p; h-h 短縮はこの演算を軽減することに主眼を置いている。

まず、短縮された電子対の生成消滅演算子を以下のように定義する。

$$\hat{C}_P^\dagger = \sum_{ab}^{V^2} V_{ab}^P a^\dagger b^\dagger \quad (3-7)$$

$$\hat{A}_P = \sum_{ij}^{O^2} U_{ij}^P ji \quad (3-8)$$

これを用いて、さらに、系の自由度を減らすために圧縮された 2 電子演算子の個数 P の上限を $W (W \leq O^2)$ とする。展開係数 U_{ij}^P と V_{ab}^P の物理的な意味とこの方法による近似の精度については後で述べる。このように演算子の短縮を行った場合、式(2-17)より解くべき CCD 方程式は以下のような圧縮された形で与えることができる。

$$\langle \Psi_1^A | (He^{\tilde{T}_2})_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (3-9)$$

$$\tilde{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{A=1}^W \sum_{I=1}^W t_I^A \hat{C}_A^\dagger \hat{A}_I \quad (3-10)$$

$$|\Psi_1^A\rangle = \hat{C}_A^\dagger \hat{A}_I |\Psi_{HF}\rangle; \quad (A, I = 1, 2, \dots, W) \quad (3-11)$$

また、エネルギーは以下の式から求めることができる。

$$E = \langle \Psi_{HF} | (He^{\tilde{T}_2})_c | \Psi_{HF} \rangle \quad (3-12)$$

式(3-10)に出てくる圧縮されたクラスター振幅 t_I^A は、圧縮された CC 方程式(3-9)を解くことにより得られる。この T_2 振幅方程式の自由度は W^2 であり、高々 O^4 である。一般的な系において、 $O < V$ であるから、通常の CCD 方程式の自由度 $O^2 V^2$ よりもはるかに少ない。さらに、最も計算負荷の大きい粒子-粒子はしご型の行列要素(3-6)は

$$\sum_{C=1}^W \langle A|C \rangle t_B^C \quad (3-13)$$

$$\langle A|C \rangle = \sum_{abcd} V_A^{ab} \langle ab|cd \rangle V_C^{cd} \quad (3-14)$$

と、書き直すことができ、この項が必要とする計算資源は、高々 O^4 個の積分と O^6 の計算ステップ数である。式(3-14)のような積分変換は中間量を利用した場合でも $V^4 O^2 + V^2 O^4$ 回の演算を要求するが、この変換は CC 方程式を反復的に解く前に、最初に 1 度だけ行えばよい。また、式(3-14)の積分を計算するには、

$$\begin{aligned}
& \sum_{abcd} V_A^{ab} \langle ab|cd \rangle V_C^{cd} \\
&= \sum_{abcd} V_A^{ab} V_C^{cd} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu a} C_{\nu b} C_{\lambda c} C_{\sigma d} \langle \mu\nu|\lambda\sigma \rangle \\
&= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left[\sum_{ab} C_{\mu a} C_{\nu b} V_A^{ab} \right] \left[\sum_{cd} C_{\lambda c} C_{\sigma d} V_C^{cd} \right] \langle \mu\nu|\lambda\sigma \rangle \\
&= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} V_A^{\mu\nu} V_C^{\lambda\sigma} \langle \mu\nu|\lambda\sigma \rangle
\end{aligned} \tag{3-15}$$

いうように、AO ベースのアルゴリズムにも適用できる。ここで $C_{\mu a}, C_{\nu b}, \dots$ は分子軌道展開係数 (MO 係数) である。この表式を使うことにより、4 つの非占有軌道の添え字を持つような分子積分を計算する必要はなくなる。最終的には、圧縮 CCD 方程式を解くために保存しておく必要のある積分は $V^2 O^2$ や O^4 の大きさに減らすことができる。以上から式(3-7,8)で定義された演算子を用いて、計算資源が削減されることを示した。しかしながら、展開係数 U_{ij}^P, V_{ij}^P の決め方は任意である。本研究ではこの展開係数を得るために特異値分解を用いる。

次に、実際の手順と共に、この短縮についての一般的な考察を行う。まず、近似 T_2 クラスタ演算子 $^{(apx)}T_2$ を仮定する。近似クラスタ演算子の振幅は (i, j) と (a, b) を super-index とする $O^2 \times V^2$ の行列とみなすことができ、特異値分解を施すと

$$^{(apx)}T_2 = USV^T \tag{3-16a}$$

$$^{(apx)}t_{ij}^{ab} = \sum_{P=1}^{O^2} U_{ij}^P s_P V_{ab}^P \tag{3-16b}$$

となり、展開係数を求めることができる。また、CCD 波動関数は以下のように表されるので

$$\begin{aligned}
|\Psi_{\text{CCD}}\rangle &= (1 + T_2) |\Psi_{\text{HF}}\rangle \\
&= |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji |\Psi_{\text{HF}}\rangle
\end{aligned} \tag{3-17}$$

圧縮された 2 電子生成消滅演算子を用いて表される、近似 CCD 波動関数は式(3-7,8)および(3-16b)を用いて

$$\begin{aligned}
|^{(apx)}\Psi_{\text{CCD}}\rangle &= |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abijP} (U_{ij}^P ji) s_P (V_{ab}^P a^\dagger b^\dagger) |\Psi_{\text{HF}}\rangle \\
&= |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{4} \sum_{P=1}^{O^2} s_P \hat{C}_P^\dagger \hat{A}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle
\end{aligned} \tag{3-18}$$

と書くことができる。用いる特異値、特異ベクトルの数は W と、取れるが、上限は O^2 である。式(3-18)の近似基底状態の波動関数は、電子相関関数 χ を用いて、以下のように書き表すことが

出来る。

$$|^{(\text{apx})}\Psi_{\text{CCD}}\rangle = (1 + ^{(\text{apx})}T_2)|\Psi_{\text{HF}}\rangle = |\Psi_{\text{HF}}\rangle + |X\rangle \quad (3-19)$$

$$\begin{aligned} |X\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{abij} ^{(\text{apx})}t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji |\Psi_{\text{HF}}\rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{abij} ^{(\text{apx})}t_{ij}^{ab} [a^\dagger b^\dagger |\text{vac}\rangle] \wedge [ji |\Psi_{\text{HF}}\rangle] \end{aligned} \quad (3-20)$$

ここで、 \wedge は電子の交換について反対称性を保存するような外積演算を示す。また、実軌道を仮定し、 X について一種の縮約密度行列を定義することができる。

$$\rho_{j;kl} = \sum_{ab} ^{(\text{apx})}t_{ij}^{ab} ^{(\text{apx})}t_{kl}^{ab} \quad (3-21)$$

この縮約密度行列を対角化する。

$$\rho = UDU^T, \quad |u_P\rangle = \sum_{ij} U_{ij}^P ji |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (3-22)$$

式(3-8)を用いると、(3-22)の状態ベクトルは以下のようにかける。

$$|u_P\rangle = \hat{A}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (3-23)$$

同様に非占有軌道についての縮約密度行列を対角化することにより、

$$\rho'_{ab;cd} = \sum_{ij} ^{(\text{apx})}t_{ij}^{ab} ^{(\text{apx})}t_{ij}^{cd} \quad (3-24)$$

$$\rho' = VD'V^T, \quad |v_P\rangle = \sum_{ab} V_{ab}^P a^\dagger b^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (3-25)$$

$$|v_P\rangle = \hat{C}_P^\dagger |\text{vac}\rangle \quad (3-26)$$

の関係式が得られる。縮約密度行列 ρ' の固有値はゼロの固有値を除いて縮約密度行列 ρ の固有値と一致する。これらを w_1, w_2, \dots, w_{O_2} と表す。電子相関関数 X は ρ と ρ' の固有値と状態ベクトル $|u_P\rangle$ と $|v_P\rangle$ を使って以下のように書き直すことができる。

$$|X\rangle = \frac{1}{4} \sum_{P=1}^{O_2} \sqrt{w_P} |u_P\rangle \wedge |v_P\rangle \quad (3-27)$$

また、式(3-18,19,20,23,26,27)より

$$s_P = \sqrt{w_P} \quad (3-28)$$

という関係式が得られる。また、状態ベクトル $|P\rangle$ を

$$|P\rangle = |u_p\rangle \wedge |v_p\rangle = \hat{C}_P^\dagger \hat{A}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (3-29)$$

と、定義すると、特異値 s_p は以下の式を満たす。

$$4s_p = \langle P | \chi \rangle \quad (3-30)$$

この関係式から $w_p (= s_p^2)$ は $|\chi\rangle$ において、状態ベクトル $|P\rangle$ が見出される相対確率を表していることが分かる。 $O^2 \geq P > W$ の範囲にある相対確率 w_p が小さいならば、我々は電子相関関数 χ を精度よく、

$$|\chi\rangle \simeq \sum_{P=1}^W s_p |u_p\rangle \wedge |v_p\rangle = \sum_{P=1}^W s_p \hat{C}_P^\dagger \hat{A}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (3-31)$$

という、和を W で打ち切った近似で表すことが可能である。この近似された相関関数の精度は規格化された確率の和 R_W で表すことができ、これは式(3.5)で定義したものと一致する。

$$R_W = \sum_{P=1}^W w'_P; \quad w'_P = \frac{w_P}{\sum_{Q=1}^{O^2} w_Q} = \frac{s_P^2}{\sum_{Q=1}^{O^2} s_Q^2} \quad (3-32)$$

式(3-30)より、電子相関を取り入れるのに最も重要な状態は

$$|P\rangle = |\Psi^A\rangle = \hat{C}_A^\dagger \hat{A}_I |\Psi_{\text{HF}}\rangle; \quad (A, I = 1, 2, \dots, W) \quad (3-33)$$

であると考えることができる。この式は、式(3-11)と同じである。このことから、式(3-7,8)の展開係数を特異値分解により求め、大きい特異値に対応するベクトルを用いることにより、電子相関を取り入れるのに重要な状態を取り出すことが出来ることが示された。

さらに、短縮された 2 電子生成消滅演算子を構成するのに必要な特異値とそれに対応する特異ベクトルは、 $0 < V$ を仮定すれば、高々 O^2 であるが、さらに、固有値がゼロである右固有ベクトルから作られる 2 電子生成演算子を付け加えることもできる。このことは、以下のようなクラスター演算子の形を取ることを示している。

$$T_2 \simeq \tilde{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{A=1}^{O^2} \sum_{I=1}^W t_I^A \hat{C}_A^\dagger \hat{A}_I \quad (3-34)$$

この式を用いて、全ての励起演算子を使えば、つまり、 $W = V^2$ としたならば、圧縮された CC 方程式は圧縮されていない CC 方程式と一致する。

B. p-h 短縮

ここでは前節で述べたのとは異なる、1 電子励起演算子を短縮する方法について述べる。短縮された演算子は \hat{X}_P として定義される。展開係数には Q_{ai}^P を用いる。

$$\hat{X}_P = \sum_{ai} Q_{ai}^P a^\dagger i \quad (3-35)$$

この短縮を用い、圧縮された CCD 方程式は、

$$\langle \Psi_{PQ} | (He^{\tilde{T}_2})_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (3-36)$$

$$\tilde{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{P,Q}^{OV} t_{PQ} \hat{X}_P \hat{X}_Q \quad (3-37)$$

$$| \Psi_{PQ} \rangle = \hat{X}_P \hat{X}_Q | \Psi_{HF} \rangle; \quad (P, Q = 1, 2, \dots, OV) \quad (3-38)$$

と、書かれる。圧縮されたクラスター振幅 t_{PQ} は、圧縮された CC 方程式(3-36)を解くことにより得られる。前節でも行ったように、近似 T_2 クラスター演算子 $^{(apx)}T_2$ を仮定して、特異値分解から展開係数 Q_{ai}^P を求めること、及び、この短縮についての一般的な考察を行う。この近似演算子の振幅は $OV \times OV$ の行列とみなすことができ、特異値分解を施すと

$$^{(apx)}T_2 = Q S Q^T \quad (3-39a)$$

$$^{(apx)}t_{ij}^{ab} = \sum_{P=1}^{OV} Q_{ai}^P s_P Q_{bj}^P \quad (3-39b)$$

となる。ここで、 $^{(1)}T_2$ は正定値な対称行列なので左特異ベクトルと右特異ベクトルは一致する。圧縮された 1 電子励起演算子(3-35)を用いて表される、近似 CCD 波動関数は、求められた特異値と特異ベクトルを用いて、

$$\begin{aligned} | ^{(apx)}\Psi_{CCD} \rangle &= | \Psi_{HF} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{abijP} (Q_{ai}^P a^\dagger i) s_P (Q_{bj}^P b^\dagger j) | \Psi_{HF} \rangle \\ &= | \Psi_{HF} \rangle + \frac{1}{4} \sum_{P=1}^{OV} s_P \hat{X}_P \hat{X}_P | \Psi_{HF} \rangle \end{aligned} \quad (3-40)$$

と書くことができる。式(1-19)の定義に従って、電子相関関数 χ は、式(3-40)を用いて、

$$\begin{aligned} | \chi \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{abij} ^{(apx)}t_{ij}^{ab} a^\dagger i b^\dagger j | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{P=1}^{OV} s_P \hat{X}_P \hat{X}_P | \Psi_{HF} \rangle \end{aligned} \quad (3-41)$$

と、定義できる。ここで、近似 CCD 波動関数と相関関数 χ の重なりを求める。

$$\begin{aligned}
\langle \chi |^{(\text{apx})} \Psi_{\text{CCD}} \rangle &= \langle \chi | \chi \rangle \\
&= \frac{1}{16} \sum_{\substack{abcd \\ ijkl}}^{(\text{apx})} t_{ij}^{ab(\text{apx})} t_{kl}^{cd} \langle \Psi_{kl}^{cd} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{abij}^{(\text{apx})} (t_{ij}^{ab})^2 \\
&= \frac{1}{4} \sum_{abij} \sum_P \sum_Q s_P s_Q Q_P^{ai} Q_Q^{bj} \\
&= \sum_P s_P^2
\end{aligned} \tag{3-42}$$

この式の変形の途中では、 Q_P^{ai} の規格直交性

$$\sum_{ai} Q_P^{ai} Q_Q^{ai} = \delta_{PQ} \tag{3-43}$$

を用いた。式(3-42)で求められた関係式から、特異値の 2 乗、 s_p^2 は、電子相関関数 χ に状態 $\hat{X}_p \hat{X}_p | \Psi_{\text{HF}} \rangle$ が含まれる相対確率を表していることが分かる。したがって、 $0V \geq P > W$ の範囲にある特異値 s_p が小さければ、電子相関関数は、精度よく

$$|\chi\rangle \simeq \frac{1}{4} \sum_{p=1}^W s_p \hat{X}_p \hat{X}_p | \Psi_{\text{HF}} \rangle \tag{3-44}$$

という、 W までの打ち切られた和で表すことが可能である。この短縮は前節で述べた p-p;h-h 短縮と異なり、1 電子生成消滅演算子を短縮している。このため以下のように 3 電子励起、4 電子励起など高励起演算子にも拡張が容易である。

$$\left(\frac{1}{3!} \right)^2 \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji \Rightarrow \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \sum_{PQR} t_{PQR} \hat{X}_P \hat{X}_Q \hat{X}_R \tag{3-45a}$$

$$\left(\frac{1}{4!} \right)^2 \sum_{abcdijkl} t_{ijkl}^{abcd} a^\dagger b^\dagger c^\dagger d^\dagger lkji \Rightarrow \left(\frac{1}{4!} \right)^2 \sum_{PQRS} t_{PQRS} \hat{X}_P \hat{X}_Q \hat{X}_R \hat{X}_S \tag{3-45b}$$

§3.4 数値結果

実際の圧縮 CC 法の手順は以下の 2 つのステップから構成される。

- (1) 近似振幅を特異値分解し、展開係数を決定する
- (2) (1)から定義された圧縮演算子を使って表された、圧縮方程式を反復法により解く

また、前節では本研究の本質的な特徴を概説するため、CC 方程式を扱う上で最も重要な 2 電

子励起演算子のみを含む CCD 方程式を用いて式の導出を行った。しかしながら、近年、様々な量子化学計算に最も広く応用されている方法は 1 電子励起も含む CCSD である。そのため、この節では圧縮 CCSD のプログラムを作成し、数値結果を示す。その際、 T_2 クラスタ演算子は§3.2 で述べたように、短縮された演算子 \tilde{T}_2 として扱い、 T_1 クラスタ演算子は通常の CC 法と同様に扱う。つまり、クラスタ演算子は、

$$T_1 = \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i \quad (3-46)$$

$$\tilde{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{A=1}^W \sum_{I=1}^W t_I^A \hat{C}_A^\dagger \hat{A}_I \quad \text{または} \quad \tilde{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{P=1}^W \sum_{Q=1}^W t_{PQ} \hat{X}_P \hat{X}_Q \quad (3-47)$$

解くべき CC 方程式は

$$\langle \Psi_i^a | (He^{T_1 + \tilde{T}_2})_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (3-48)$$

$$\langle \Psi_I^A | (He^{T_1 + \tilde{T}_2})_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad \text{または} \quad \langle \Psi_{PQ} | (He^{T_1 + \tilde{T}_2})_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (3-49)$$

となる。式(3-47)及び(3-49)では、前者が p-p, h-h 短縮、後者が p-h 短縮で扱われる式である。また、展開係数を求める際に必要な近似 T_2 演算子^(apx) T_2 は、量子化学において 2 次の Møller Plesset 摂動法(MP2)として知られる、2 次の多体摂動論 MBPT(2)による演算子⁽¹⁾ T_2 を用いた。

$${}^{(1)}t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (3-50)$$

表 3-1 には、本研究で用いた分子の平衡構造を示した。これらには実験値を用いている[33-36]。また、表及び図の中では p-p;h-h 短縮の結果を圧縮 CCSD(a)、p-h 短縮による結果を CCSD(b)と表記している。

A. p-p;h-h 短縮

この節では p-p;h-h 短縮を用いた、圧縮 CCSD 計算と一般的な CCSD (full CCSD)計算を比較する。主な 10 電子原子、分子について Dunning らによる cc-pVDZ および cc-pVTZ[32]を基底関数として用いた相関エネルギーの計算の結果を、表 3-2 にまとめた。この方法では、取り扱う T_2 振幅の数が O^2V^2 から O^4 になるため、計算資源の軽減の度合いを示す圧縮率を O^2/V^2 として、表に示している。この表から、p-p;h-h 短縮による圧縮 CCSD と CCSD のエネルギー値の差は $2mE_h$

以内である。一方、MBPT(2)と CCSD の差は最大約 $15mE_h$ ではある。Ne や HF は MBPT(2)の結果は圧縮 CCSD よりもよい結果を示すが、これは、相関エネルギーの摂動級数が振動しているためであり、偶然であると思われる。しかしながら、圧縮 CCSD の精度が保たれていることに変わりはない。この表で注目すべきは、圧縮率が小さくなくても、その計算精度が損なわれないことである。Ne や HF よりも非占有軌道が多い、 H_2O , NH_3 , CH_4 については、圧縮率がより小さくなったにもかかわらず、圧縮 CC 計算がよい full CC の近似となっていることが分かる。同様のことが、同一の分子において、基底関数を大きくした場合にも言える。例えば、 H_2O における cc-pVDZ と cc-pVTZ の圧縮率は各々6.93%と 0.69%である。圧縮率は cc-pVTZ の方が 10 倍小さい。つまり、より効率的に計算資源が削減されている。しかしながら、cc-pVTZ の結果は cc-pVDZ の結果と同様によりよい値を示している。これらは、MBPT(2)が CCSD の良い近似である平衡核間構造での結果であるが、図 3-1 には解離極限も含めた HF 分子のポテンシャル曲線(Potential Energy Curve; PEC)を示す。横軸は核間距離 R を平衡核間距離 R_0 で割ったものである。MBPT(2)による PEC(×)は、H-F 結合長が平衡核間距離の 3 倍($R_{HF}=3.0R_0$)付近で、おおきく hump する。しかし、p-p, h-h 短縮による圧縮 CCSD 計算の結果()にはそのような定性的な数値的不安定性は見られない。これは、圧縮 CCSD が MBPT(2)と異なり、無限の摂動を含んでいるためであると考えられる。

次に、計算結果の精度と規格化された確率の和 R_w について実験値による平衡核間距離にある HF 分子を例にして、数値的な考察を行う。図 3-2 には、横軸に計算に取り入れた特異値、特異ベクトルの数 W をとり、右軸が full CCSD と圧縮 CCSD エネルギーの差(●)、左軸が規格化された確率の和(○)を示す。基底関数は Double Zeta(DZ)を用いた。これらの計算には 5 つの占有軌道、7 つの非占有軌道が含まれている。つまり、ゼロでない特異値を持つ特異ベクトルの最大個数で、 $R_w=1$ となるのは $W=O_s^2=25$ 、特異値ゼロのものも含んだ場合のベクトルの数は $V_s^2=49$ 、である。添え字の s は空間軌道の数であることを示す。full CCSD とのエネルギー差は mE_h で表している。計算に取り入れるベクトルを増やすにつれ、full CCSD との差が小さくなり、収束していく様子が分かる。 $W=17$ でも full CCSD との差が $1mE_h$ 以下となる。また、 $R_w=1$ となる、 O_s^2 個のベクトルを使うことで十分な近似が得られる。この傾向は計算を行ったどの分子についても示された。ベクトルの数は任意に決めることが出来るが、この傾向より $W=O_s^2$ で十分な近似が得

られることが示された。また、右軸で表される規格化された確率の和の収束性について考察する。もし、この収束が W に対して比例するなど、なだらかなものであったならば、計算に取り入れるベクトルの数を途中で打ち切るとは適切でないと言える。しかしながら、規格化された確率は特異値の個数に対して指数関数的に収束していることが示された。これにより、圧縮 CC 法における近似は $W \leq O_s^2$ で打ち切ることも可能である。この収束と先ほどのエネルギー差の精度の収束するための特異値の数は一致している。 $W = 17$ で、 $\sum_{p=1}^{17} w'_p = 99.9917\%$ をカバーしており、 $W > 17$ の特異値による規格化された確率の和に対する寄与は小さい。

図 3-3 には Ne 原子について、cc-pVDZ、cc-pVTZ、cc-pVQZ、基底関数を用いて、規格化された確率の分布の基底関数依存性を示す。この図からは、(1) 全体的な分布は基底関数にほとんど依存しない、(2) 特異値の数に対して規格化された確率はほぼ指数関数的に収束する、(3) 絶対値の大きな特異値は特に基底関数に依存しない。値が異なるのは打ち切り可能な小さな絶対値を持つ場合である。ということが分かる。本研究で行った分子について同様の傾向が得られた。

図 3-4 では Ne_2 について aug-cc-pVDZ 基底関数による結果である。原子間距離は実験による平衡核間距離 3.091 を用いた[37]。この系は、個々の分子に電子が局在化していることで知られている。 $O_s^2 = 10^2$ 、 $V_s^2 = 18^2$ である。最初の 50 個の確率の和は 99.98% である。この数は Ne 単体の占有空間軌道の 2 乗である 25 の約 2 倍である。この計算レベルで相関エネルギーの 97.10% ($-421.20\text{mH}_h / -424.49\text{mH}_h$) を再現できる。また、行列 U の行列要素を分析した結果、最も重要な状態に関する支配的な組は各々の原子に局所化したものであった。この結果から、大きな分子から、物理的に重要な組を系統的に抽出できる方法として、特異値分解を使うことができるということが示された。また、正準 Hartree-Fock 軌道のような非局在化した軌道を用いても、特異値分解を使って、局在電子を含むような系についても、重要なペアを抽出し、取り扱う自由度を減らすことができることを示すことが出来た。また、この特異値分解を用いた手法は、局在化していない系についても適用可能である。

B. p-h 短縮

この節では主に p-h 短縮による計算と p-p;h-h 短縮による計算の比較を行う。

前の節で用いた表 3-2 と図 3-1 には、p-h 短縮による結果が圧縮 CCSD(b)として示してある。

この計算法についての圧縮率は W^2/O^2V^2 と定義できる。表 3-3 には圧縮 CCSD(b)算出された相関エネルギー及び計算に用いた特異値の個数を示した。この表には特異値の数が $W = 25$ である場合と、 $R_s = 99.9\%$ の場合におけるふたつの結果を示した。前者を圧縮 CCSD(b1)、後者を圧縮 CCSD(b2)と表示した。圧縮 CCSD(b1)では、 $W = 25$ 、つまり O^2 なので、前節における圧縮 CCSD(a)の計算と圧縮率は同じである。一方、圧縮 CCSD(b2)では、計算する系、基底関数により採用する特異値の数 W は異なる。この表から、圧縮 CCSD(b1)計算では、full CCSD による結果との差は $5mE_h$ 以下である。しかし、 $R_s = 99.9\%$ になるところまで特異値を取り入れた、圧縮 CCSD(b2)の結果によるエネルギー差は $2mE_h$ 以下と、大きく改良されている。また、この短縮による近似は、取り入れる特異値の数を増やすに従って、過大評価しながら CCSD の結果を再現することが予想される。図 3-5 には HF 分子における CCSD と圧縮と full CCSD エネルギーの差(左軸)と規格化された確率の和(右軸)を示した。この表の full CCSD とのエネルギー差から、取り入れる特異値の数を多くするに従ってエネルギーが CCSD に近づくが、最終的にはエネルギーの低い方から漸近的に full CCSD の結果に近づくことがわかる。これは表 3-3 から予想されたことと一致する。図 3-1 には、この HF 分子の解離を含む PEC には p-h 短縮による $W = 25$ の結果(圧縮 CCSD(b1);)も示されている。この図から、p-h 短縮も p-p;h-h 短縮による結果()と同様に定性的に良い結果を示している。さらに、p-p;h-h 短縮による結果と比較すると、平衡構造付近では、p-p;h-h 短縮の法がよい近似であるが、平衡構造から離れたところでは、p-h 短縮の方がより定量的に full CCSD の結果を再現していることが分かる。

これらの結果をふまえて、単純に p-p;h-h 短縮と p-h 短縮を比較することは難しい。p-h 短縮による方法では最も演算負荷の大きい粒子-粒子はしご型の演算子を短縮した形で扱うことはできないため、p-p;h-h 短縮よりも演算ステップは多い。また、p-p;h-h 短縮では基底関数に依らず $W = O^2$ の特異値を取ることににより、確率は正確に 1 となり、このレベルでも十分な近似解が得られることが示されたが、p-h 短縮では、 W の上限が OV であり、これら全ての特異値を取ることは full CCSD 計算を行うことと同値になるため、本研究の目的にとっては意味がない。この短縮

法においては、規格化された特異値の和 R_s が、特異値の数を決定するよい基準になると思われる。

実際に計算コストの面で効率の良いプログラムが作成可能なのは粒子-粒子はしご型の演算子をあらわに短縮している p-p;h-h 短縮であるが、今後高励起演算子を含む計算を行う場合は p-h 短縮の方が圧縮された方程式を導くのに適している。

§3.5 まとめ

この章では結合クラスター理論についての新しい近似法を提唱し、圧縮 CC 法と名づけた。CC 計算に必要な計算資源を削減するため、第 2 量子化された演算子を短縮し、展開係数は特異値分解を用いて決定した。それにより、近似クラスター振幅から重要な組を取り出すことが出来ることを示した。また、圧縮 CC 法のプログラムを作成し、それにより得られた数値結果は扱う方程式の自由度を減らしているにもかかわらず full CCSD 法と比較して、正確なエネルギー値を算出できることを示した。この方法は、取り入れる、特異ベクトルの数を増やすにつれ、漸近的に、規格化された相対確率 R_w が 1 に近づき、一般的な結合クラスター理論に一致する。この特徴は、近似法として大変シンプルである。つまり、一般的な CC 法の近似である局所軌道法で必要な化学的直感は不要であり、機械的に自由度を落とすことができる。また、その近似の精度は相対確率を用いて定量的に議論することが出来る。

しかしながら、圧縮 CC 法は計算資源を削減することができるが、実際のスケールリングを減らすわけではない。つまり、CCSD 法ならば $O(N^6)$ であることは変わらない。ここで、 N は系の電子数を示す。ここで提唱した方法を用いて高精度計算を行うためには、非占有軌道を含む 2 電子積分の数が膨大になるのを防ぐ工夫が必要である。また、大規模な系を扱うためには、CCSD のスケールリングを減らすためのアプローチを開発する必要がある。

また、p-p;h-h 短縮による圧縮 CC 法に関して作成したプログラムは、この方法の実用性を見極め、基本的な特徴を考察するため作成されたものであり、計算資源を削減するよう最適化されたプログラムではない。今後、展開係数を使って求められる圧縮された方程式を明示的に導出し、プログラムを作成する必要がある。さらに、この方法を用いて、エネルギー以外の物理量、例え

ば、エネルギーの解析微分などを計算できるように整備すると共に、大規模計算への応用、励起状態の取り扱い(Equation of Motion; EOM CC への適用)、高励起演算子への拡張などが今後の課題である。さらに、特異値分解を用いて自由度を減らすというアプローチは CC 法だけでなく、CI 法など他の電子相関理論にも適用可能である。特に、CI 法への応用は部分空間を広げるたびに特異値分解を行う DMRG とは異なる方法となり、より効率性を目指した方法になることが予想される。

この方法を提唱した後、BeranとHead-Gordon により、特異値分解を用いて波動関数を解析する方法に関する論文が出版された。彼らの研究は我々とはまったく異なる目的について特異値分解を用いている。大量の情報から重要なものを取り出すことのできる数学的ツールである、特異値分解は、大次元行列、膨大な量の積分などを扱う量子化学の分野で、今後、有効な数学的手法となり得ると考えている。

表および図

表 3-1 10 電子系分子の平衡構造パラメータ

	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
R_{X-H} (bohr)	1.733	1.809	1.913	2.050
$\angle HXH$ (degree)		104.52	106.67	109.47

(X= F, O, N, C)

表 3-2 MBPT(2)振幅より求められた展開係数を用いた圧縮 CCSD(a)法との

相関エネルギーの比較

	Ne	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
cc-pVDZ					
Hartree-Fock	-12848.88	-100019.41	-76026.79	-56195.62	-40198.61
MP2	-187.57	-203.78	-203.97	-188.96	-163.92
圧縮	-188.95	-206.87	-211.83	-204.00	-186.64
CCSD	-190.86	-208.75	-213.29	-204.95	-187.15
W (圧縮率)	25 (30.86)	25 (12.76)	25 (6.93)	25 (4.34)	25 (2.97)
cc-pVTZ					
Hartree-Fock	-12853.19	-100067.71	-76057.16	-56217.84	-40213.45
MP2	-277.29	-284.97	-275.08	-249.96	-214.53
圧縮	-276.87	-284.62	-279.29	-262.28	-236.06
CCSD	-278.95	-286.88	-280.83	-262.64	-235.23
W (圧縮率)	25 (4.00)	25 (1.64)	25 (0.69)	25 (0.56)	25 (0.38)

単位; エネルギーが mE_h 、圧縮率は%

表 3-3 MBPT(2)振幅より求められた展開係数を用いた圧縮 CCSD(b)法との

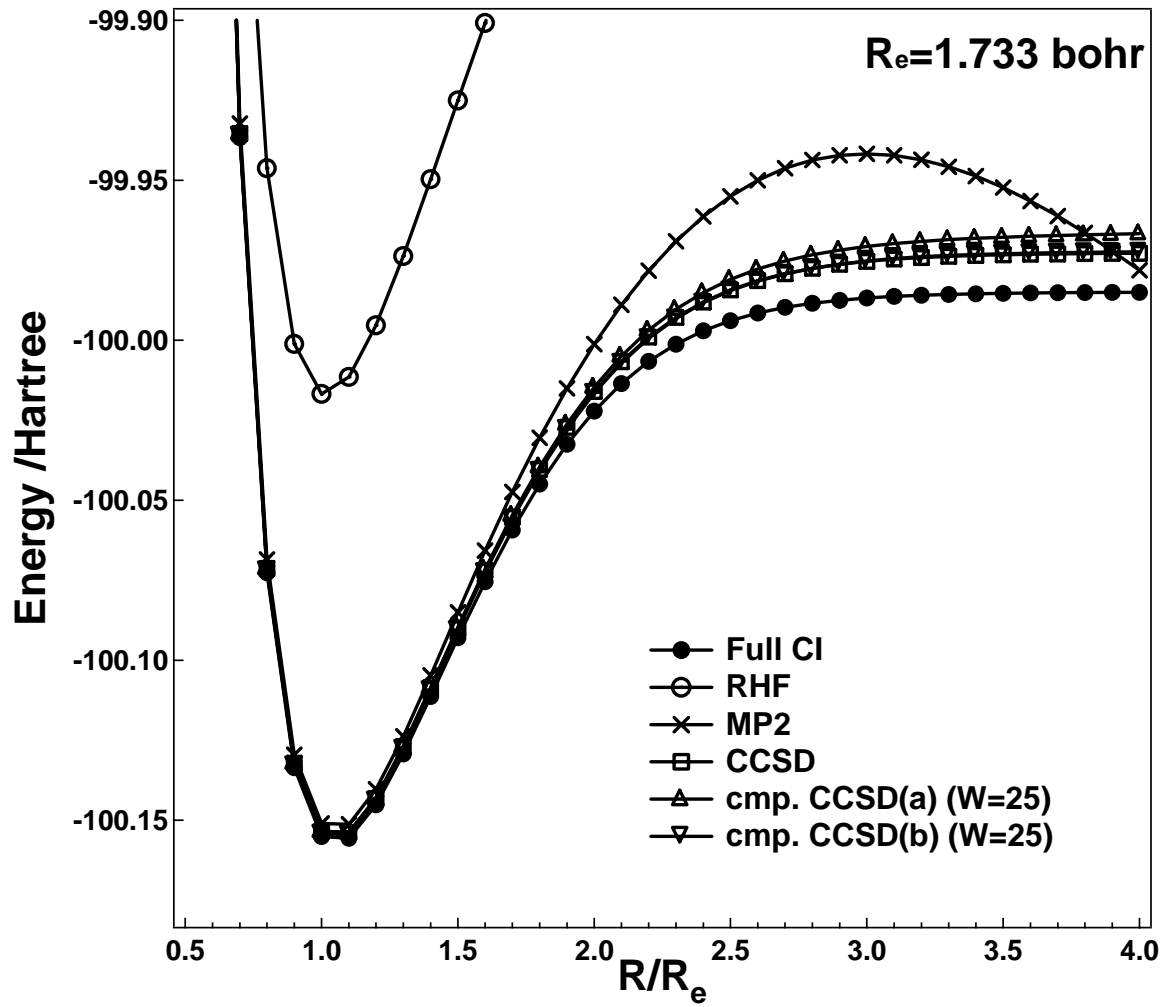
相関エネルギーの比較

	Ne	HF	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
cc-pVDZ					
圧縮 CCSD(b1)	-191.92	-210.25	-215.57	-207.37	-188.93
W (圧縮率)	25 (30.86)	25 (12.76)	25 (6.93)	25 (4.34)	25 (2.97)
圧縮 CCSD(b2)	-191.74	-210.07	-214.17	-205.89	-188.40
W (圧縮率)	24 (28.44)	28 (16.00)	32 (11.35)	37 (9.51)	41 (8.00)
CCSD	-190.86	-208.75	-213.29	-204.95	-187.15
cc-pVTZ					
圧縮 CCSD(b1)	-278.03	-285.60	-278.43	-261.48	-230.94
W (圧縮率)	25 (4.00)	25 (1.64)	25 (0.69)	25 (0.56)	25 (0.38)
圧縮 CCSD(b2)	-279.96	-287.88	-281.69	-263.92	-236.86
W (圧縮率)	50 (16.00)	55 (7.96)	88 (11.03)	71 (4.49)	79 (3.80)
CCSD	-278.95	-286.88	-280.83	-262.64	-235.23

単位; エネルギーが mE_h 、圧縮率は%。

圧縮 CCSD(b)については特異値の数 $W = 25$ (圧縮 CCSD(b1)) と確率の和 $R_s = 99.9\%$ (圧縮 CCSD(b2)) のふたつの場合について計算を行った。

図 3-1 HF 分子のポテンシャルエネルギー曲線

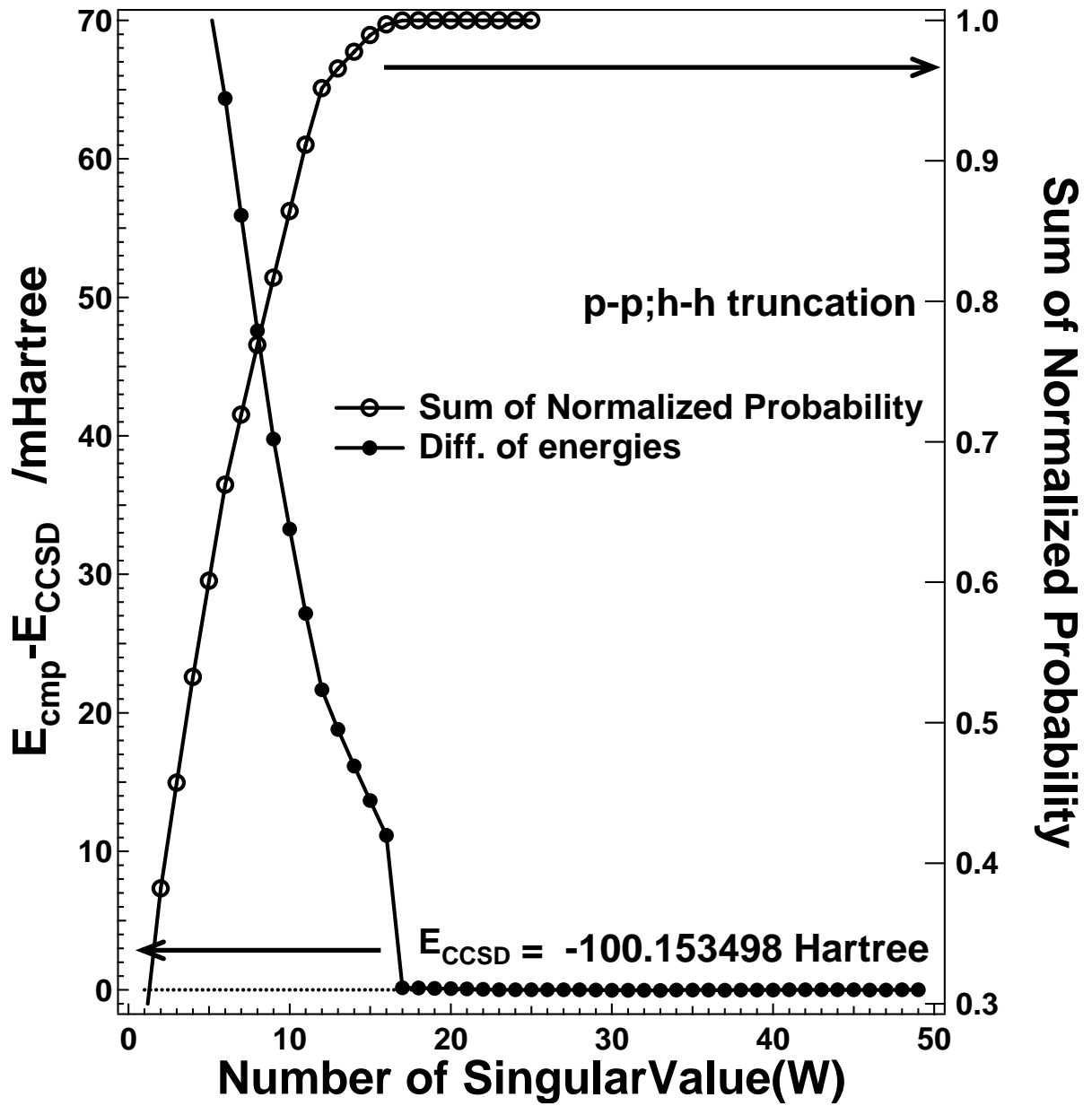


単位; E_h (縦軸)

基底関数; DZ

横軸は結合長を平衡核間距離 R_e = 1.733 bohr で割ったものである。

図 3-2 HF 分子における CCSD と圧縮 CCSD エネルギーの差 (左軸) と
規格化された確率の和 (右軸)



単位; mE_h (左軸)

図 3-3 Ne 原子における規格化された確率の基底関数依存性

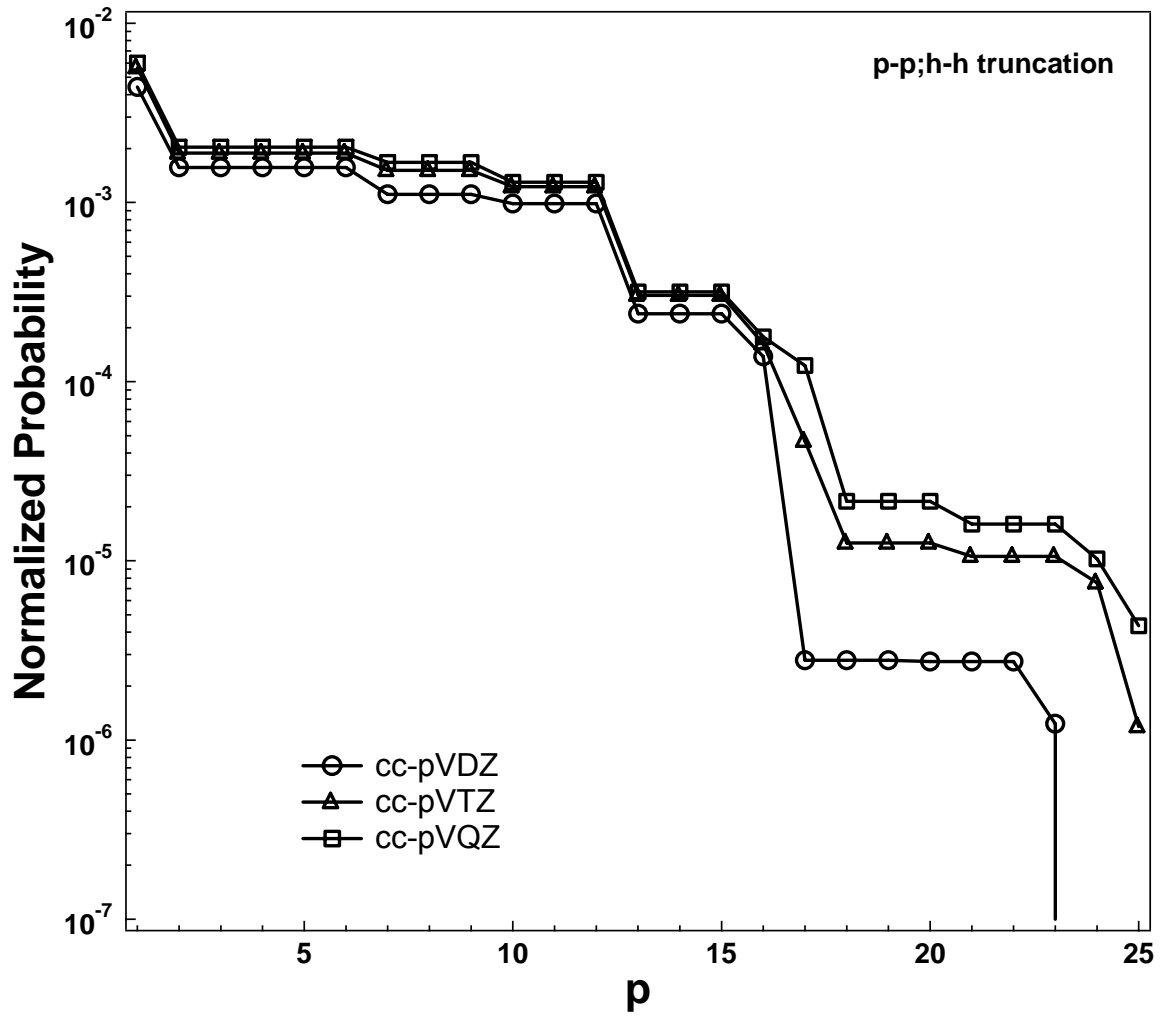


図 3-4 Ne₂ 分子における規格化された確率の分布

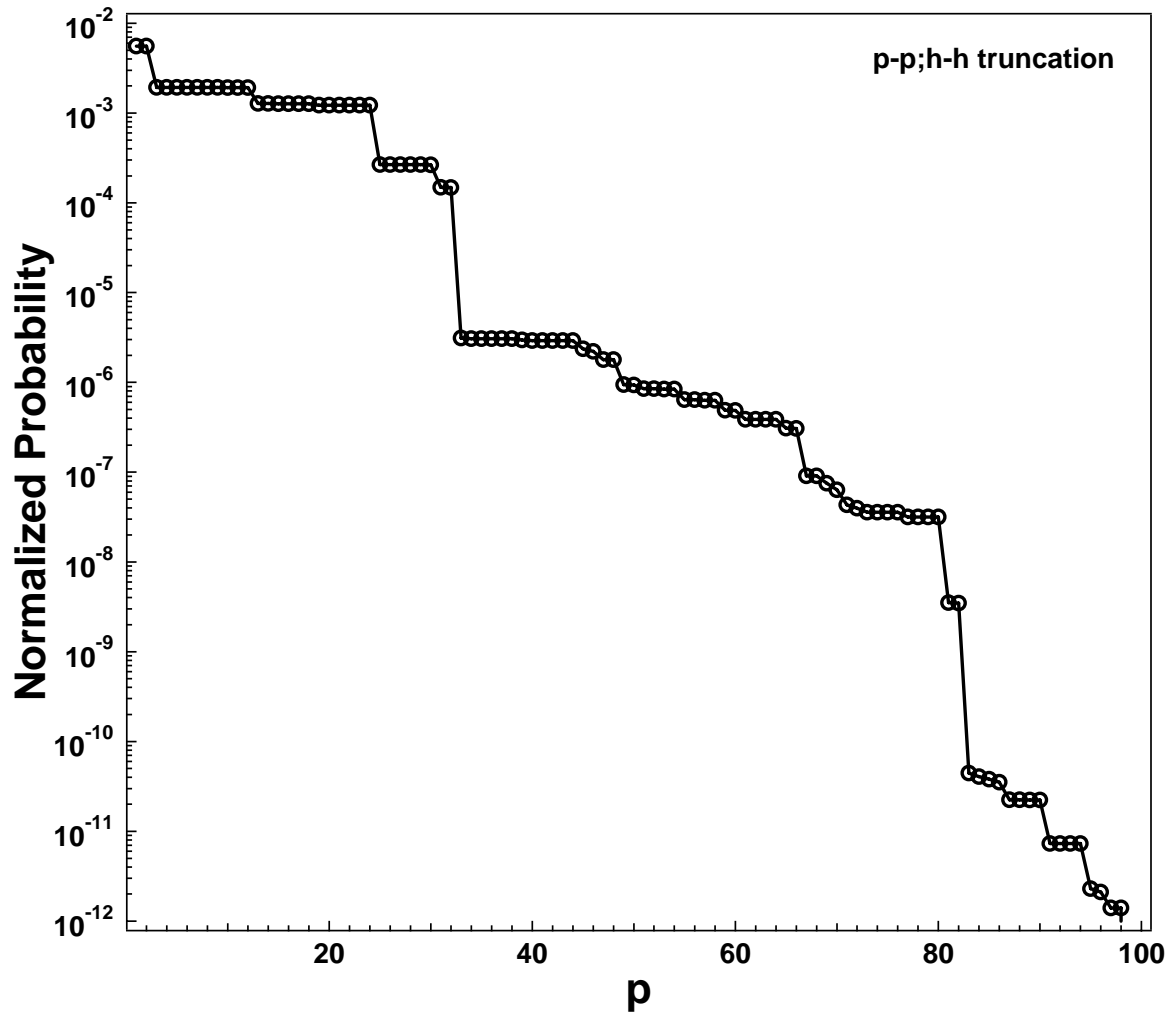
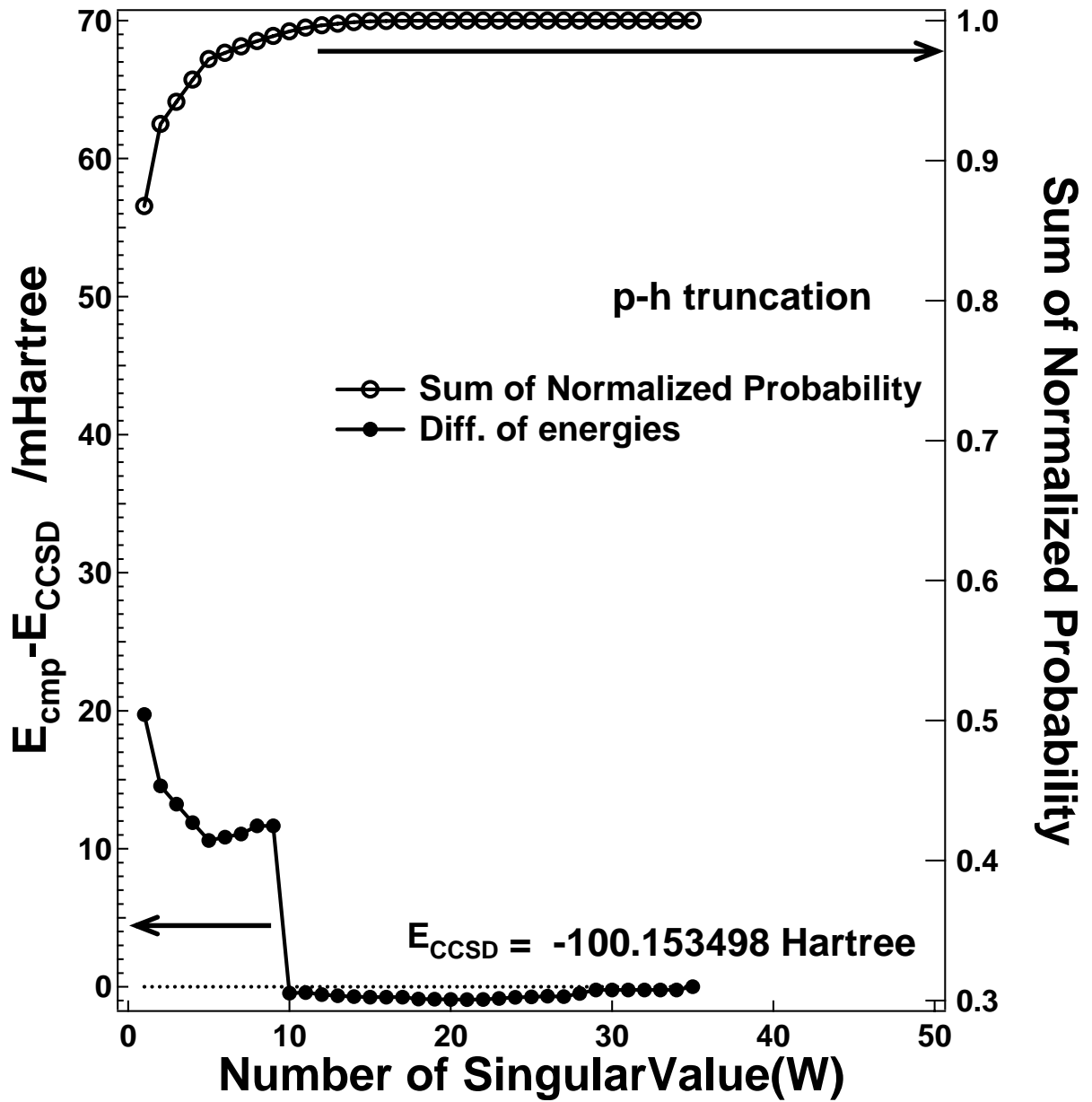


図 3-5 HF 分子における CCSD と圧縮 CCSD エネルギーの差 (左軸) と規格化された確率の和 (右軸)



参考文献

- [1] R. J. Bartlett, in, *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, ed. D. R. Yarkony, World Scientific Publishing Co. (1995)
- [2] H. Koch, O. Christiansen, R. Kobayashi, P. Jorgensen and T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 233 (1994); H. Koch, A. S. de Meras, T. Helgaker and O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **104**, 4157 (1996)
- [3] W. Klopper and J. Noga, *J. Chem. Phys.* **103**, 6127 (1995)
- [4] M. Schutz, R. Lindh and H-J. Werner, *Mol. Phys.* **96**, 719 (1999)
- [5] S. Saebo, and P. Pulay, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 213 (1993)
- [6] C. Hampel and H-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6286 (1996)
- [7] G. Reynolds, T. J. Martinez and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **105**, 6455 (1996)
- [8] R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. D. Beachy, M. N. Ringnalda, W. T. Polland, B. D. Dunietz and Y. Cao, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1913 (1999)
- [9] M. Schutz, *J. Chem. Phys.* **113**, 9986 (2000)
- [10] M. Schutz and H-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **114**, 661 (2001)
- [11] G. E. Scuseria and P. Y. Ayala, *J. Chem. Phys.* **111**, 8330 (1999)
- [12] N. Flocke and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 80 (2003)
- [13] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982)
- [14] N. S. Holter, M. Mitra, A. Maritan, M. Cieplak, J. R. Banavar and N. V. Fedoroff, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 8409 (2000)
- [15] O. Alter, P. O. Brown and D. Botstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 10101 (2000)
- [16] David C. Lay, *Linear Algebra and Its Applications*, Addison-Wesley Publishing 3rd edition (2002)
- [17] C. D. Meyer, *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra*, Society for Industrial & Applied Mathematics (2001)
- [18] M. W. Berry, S. T. Dumais and G. W. O'Brien, *Siam Review* **37**, 573 (1995)

- [19] N. H. F. Beebe and J. Linderberg, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 683 (1977)
- [20] D. W. O'Neal and J. Simons, *Int. J. Quantum Chem.* **36**, 673 (1989)
- [21] S. Wilson, *Comput. Phys. Comm.* **58**, 71 (1990)
- [22] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992); S. R. White, *Phys. Rev. B* **48**, 10345 (1992)
- [23] S. Daul, I. Ciofini, C. Daul and S. R. White, *Int. J. Quantum Chem.* **79**, 331 (2000)
- [24] A. O. Mitrushevskov, G. Fano, F. Ortolani, R. Linguerri and P. Palmieri, *J. Chem. Phys.* **115**, 6815 (2001)
- [25] G. K-L. Chan and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **116**, 4462 (2002)
- [26] O. Legeza, J. Roder and B. A. Hess, *Phys. Rev. B*, **67**, 125114 (2003)
- [27] P.-O. Lowdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955)
- [28] C. F. Bender and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **70**, 2675 (1966)
- [29] E. R. Davidson, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 451 (1972)
- [30] K. H. Thunemann, J. Romelt, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Int. J. Quantum Chem.* **11**, 743 (1977)
- [31] R. J. Bartlett and G. D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **14**, 545 (1978)
- [32] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989); R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, *ibid.* **96**, 6769 (1992)
- [33] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2nd Ed. Vol II, Princeton (1950)
- [34] W. S. Benedict, N. Gailar and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956)
- [35] A. Barbe and P. Jouve, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 273 (1971)
- [36] D. L. Gray and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979)
- [37] J. F. Ogilvie and F. J. Wang, *J. Mol. Struct.* **273**, 277 (1992)

第4章 特異値分解を用いた結合クラスター理論(II); T_3 振幅への応用

Singular Value Decomposition Applied to the Compression of T_3 Amplitude for the Coupled Cluster Method

Osamu Hino, Tomoko Kinoshita, Rodney J. Bartlett, J. Chem. Phys., 121, 1206 (2004)

§4.1 序論

前章でも用いた、CCSD 法[1-5]は量子化学において多くの分子に応用されている大変重要な方法である。しかしながら、より高精度の計算が望まれるような系では、3 電子(triple; T)、4 電子(quadruple; Q)励起の効果を取り入れることが必要となる。このような要望を受けて開発された、CCSD(T)[6,7]は CCSD 計算の結果に摂動項として 3 電子励起の効果を加えたものであり、CCSD の改良として一般的な方法である。しかし、参照波動関数が擬縮重な描像を含んでいる場合には、この CCSD(T)法は、非定性的な振る舞いをする事が知られている[8,9]。例えば N_2 の解離では、CCSD(T)の結果は結合長が伸びるにつれ、大きく折れ曲がる[8]。このような場合、 T_3 や T_4 の効果は摂動的にではなく、反復的に取り入れる必要があると指摘されている。単純に見積もっても T_3 振幅は O^3V^3 、 T_4 振幅は O^4V^4 の行列要素を扱う必要があり、これらを取り入れるための計算資源は膨大になる。これらの反復法は、比較的小さな分子にしか適用できないのが現状である。

このような背景から、高励起の効果を反復的に取り入れる効率的な方法が望まれており、様々な方法が提唱されている。CCSDT- n ($n=1,2,3$)[10-13]は T_3 クラスター方程式における T_3 振幅に関する寄与の一部を無視することにより、一般的な CCSDT 計算[14,15]における O^3V^3 個の T_3 振幅の保存や、 O^3V^5 ステップの演算を回避することが出来る。同様に、CCSDTQ-1 法[16]では、4 電子励起の効果を簡略に取り入れるため、 T_4 クラスター方程式の最も次数の低い項のみを扱っている。これらの反復法は CCSDT や CCSDTQ 法[17,18]より

も計算コストは少なく済むが、3 電子励起以上の高次の励起演算子を反復的に扱わない CCSD(T)や CCSDT(Q)[16]に比べると、より多くの計算資源を必要とする。

T_3 や T_4 の効果を反復的に効率よく取り込むために、行われている研究のひとつに多参照配置の側面を持った結合クラスター理論の開発がある。State Specific(SS) CC[19-24]、CCSDtq[25,26]、reduced multi-reference(RM) CC[27]がその代表的なものである。これらの方法は第 5 章で述べる研究により関連しているので、詳細については後続の章で議論することにする。

また、第 3 章で、特異値分解を用いてクラスター振幅の自由度を圧縮し、精度よく近似 CC エネルギーを算出する方法を提唱した[28]。この方法は電荷密度行列繰り込み群の方法[29]や、CI 法における自然軌道[30-32]に基づくのとよく似た原理を用いている。この章では、この特異値分解を用いた方法を T_3 振幅を含む CC 法に応用することを目的としている。圧縮方法については、§3.3(a)で述べた p-p 及び h-h 短縮を用いると、実際にプログラムを作成する際に用いられる方程式(working equation)は大変複雑なものになるため適当ではない。そこで、この拡張にあたっては§3.3(b)で述べた p-h 短縮を用いる。

§4.2 方法

まずはじめに、この章で用いられる T_3 振幅を含む方程式について概説する。CCSDT では、正確な波動関数は

$$|\Psi_{\text{exact}}\rangle \simeq \exp[T_1 + T_2 + T_3]|\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (4-1)$$

と、近似される。この波動関数に出てくるクラスター演算子は

$$T_1 = \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i \quad (4-2)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji \quad (4-3)$$

$$T_3 = \frac{1}{36} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji \quad (4-4)$$

である。 $i, j, k \dots$ と $a, b, c \dots$ は各々占有、非占有軌道を表す添え字であり、各々のクラスター振幅は以下の方程式から導かれる。

$$\langle \Omega | H \exp[T_1 + T_2 + T_3] | \Psi_{\text{HF}} \rangle_c = 0 \quad (4-5)$$

Ω は HF 波動関数からの 1 電子、2 電子、3 電子励起配置を示す。§2.5 でも述べたように、CCSDT には計算資源を削減するためのいくつかのタイプの近似、CCSDT-n($n=1,2,3$)、が存在する。これらの近似レベルで扱われるクラスター方程式は、表 2-1 に示した。CCSDT-1 はその中で最も経済的な方法であり、クラスター振幅方程式は以下のように近似される。

$$\langle \Psi_i^a | (H \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (4-6)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | (H \exp[T_1 + T_2 + T_3])_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (4-7)$$

$$\langle \Psi_{ijk}^{abc} | (FT_3 + H(T_1 + T_2))_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (4-8)$$

F は Fock 演算子を示す。この近似は CCSDT-1b と呼ばれる。また、式(4-7)を

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | (H(\exp[T_1 + T_2] + T_3))_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (4-9)$$

に置き換えたものは CCSDT-1a と呼ばれる。一般的にこの二つの方法による結果は小さいが、 T_1 の効果が大きい場合、CCSDT-1b による T_1 と T_3 の積による非線形の項は T_2 振幅方程式(4-7)において重要になる。また、 T_3 振幅方程式(4-8)を

$$\langle \Psi_{ijk}^{abc} | (FT_3 + H \exp[T_1 + T_2])_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (4-10)$$

と、置き換えたものは CCSDT-3 と呼ばれる。

これより、 T_3 振幅の自由度を p-h 短縮を用いて圧縮する方法について述べる。§3.3(b)と同様に、1 電子励起演算子を定義する。

$$\hat{X}_p = \sum_{ai} Q_{ai}^p a^\dagger i \quad (4-11)$$

展開係数 Q_{ai}^p をどのように決定するかは後で述べる。この短縮により、 T_3 演算子は以下のよ
うに、圧縮された形で書くことができる。

$$\tilde{T}_3 = \frac{1}{36} \sum_{PQR} t_{PQR} \hat{X}_P \hat{X}_Q \hat{X}_R \quad (4-12)$$

ここで用いられる短縮された演算子の個数を $K(\leq OV)$ に制限すると、計算に必要な資源を
減らすことが出来る。CCSDT-1 における、 T_3 クラスタ方程式(4-8)は、エネルギー分母
($D_{ijk}^{abc} (= \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c)$, $D_i^a (= \varepsilon_i - \varepsilon_a)$, D_j^b , D_k^c) と、正規順序(normal ordered)の電子反発演
算子 (V_N) を使って、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ijk}^{abc} | (V_N(1+T_2))_c | \Psi_{HF} \rangle &= D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} \\ &= (D_i^a + D_j^b + D_k^c) t_{ijk}^{abc} \end{aligned} \quad (4-13)$$

と、書き表すことが出来る。また、この式の左辺は、残差(residual)、 \bar{R}_{ijk}^{abc} として定義され
る。

$$\bar{R}_{ijk}^{abc} = \langle \Psi_{ijk}^{abc} | (V_N(1+T_2))_c | \Psi_{HF} \rangle \quad (4-14)$$

これらの式に、 $Q_P^{ai} Q_Q^{bj} Q_R^{ck}$ をかけて a, b, c, i, j, k についての和をとることにより、 P, Q, R の添
え字を持つ圧縮した形式を導く。

$$\sum_{P'} D_{PP'} t_{P'QR} + \sum_{Q'} D_{QQ'} t_{PQ'R} + \sum_{R'} D_{RR'} t_{PQR'} = \bar{R}_{PQR} \quad (4-15)$$

$$\bar{R}_{PQR} = \langle \Psi_{PQR} | (V_N(1+T_2))_c | \Psi_{HF} \rangle \quad (4-16)$$

ここで、 $\Psi_{PQR} = \sum_{abcijk} Q_P^{ai} Q_Q^{bj} Q_R^{ck} \Psi_{ijk}^{abc}$ であり、 $D_{XX'}$ は変換されたエネルギー分母

$$D_{PP'} = \sum_{abcijk} D_i^a Q_P^{ai} Q_{P'}^{ai} \quad (4-17)$$

である。さらに、 $D_{XX'}$ は以下の式を満たすように展開係数 Q_X^{ai} を選ぶことが出来る。

$$D_{PP'} = D_{PP} \delta_{PP'} \quad (4-18)$$

これらの手続きを経ると、式(4-13)は

$$(D_{PP} + D_{QQ} + D_{RR})t_{PQR} = \bar{R}_{PQR} \quad (4-19)$$

と、圧縮されたクラスター振幅を求めやすい式、つまり、残差を圧縮した形のエネルギー分母(4-17,18)で割ることにより新しい振幅を求め得る形に変形できる。以上で導かれた式を使用することにより、圧縮されていない CCSDT-1 計算における、 R_{ijk}^{abc} を求めるための最も負荷の多い演算回数が O^3V^4 であるのに対し、圧縮された方法では K^2OV^2 で済む。 \tilde{T}_3 振幅の数を T_2 振幅と同じくらいの数に設定すれば、つまり、 $K^3 \simeq O^2V^2$ と設定すれば、圧縮 CCSDT-1 の演算回数は $1/\sqrt[3]{O^2V^2}$ に減らすことができる。また、演算回数を減らすだけでなく、この圧縮によって、 \tilde{T}_3 の扱いが簡単になる。例えば、 \tilde{T}_3 はメモリ上に置いたり、ファイルとして保存することも可能である。さらに、クラスター振幅をより早く収束させるための reduced linear equation(RLE)[33]、や DIIS[34]に応用することも容易である。この圧縮による計算資源の節減は CCSDT-n(n=1,2,3)のどの方法にも応用でき、さらに、CCSDT 方程式にも応用できる。

ここからは、圧縮係数 Q_p^{aj} をどのように決めるかについて述べる。数学的には、この係数の選び方は任意である。しかしながら、物理的に意味のある、信頼できる選び方を見つける必要がある。そこで、3章と同様に、近似クラスター演算子を特異値分解することにより展開係数を求めることを試みた。使用する方程式の複雑さを避けるため p-h 短縮を適用する。展開係数を求めるための近似クラスター振幅には多体摂動論に用いられる 2 次の摂動による 3 電子励起演算子を用いる。近似クラスター振幅を $OV \times O^2V^2$ の行列とみなし、特異値分解を行うと、

$${}^{(2)}t_{ijk}^{abc} = \sum_{P=1}^{OV} s_P Q_P^{aj} U_P^{bc,ik} \quad (4-20)$$

である。圧縮 CCSDT 法では、自由度を減らすため、得られる特異ベクトルのうち、 $K(\leq OV)$ 個の特異ベクトル $\{q_1, q_2, \dots, q_K\}$ のみを特異値の大きいものから順に取る。ベクトル $\{q_k\}$ の成分が展開係数となる。ここで、前章で行ったのと同様に、特異値分解により求められた

展開係数を用いることにより、特異値 s_p の大きさに従って、近似 T_3 演算子から重要な 1 電子励起を取り出すことが出来ることを示す。近似波動関数とそれに用いられる電子相関関数は

$$|^{(\text{apx})}\Psi\rangle = |\Psi_{\text{HF}}\rangle + |X\rangle \quad (4-21)$$

$$|X\rangle = |X_1\rangle + |X_2\rangle + |X_3\rangle \quad (4-22)$$

$$\begin{aligned} |X\rangle &= |X_1\rangle + |X_2\rangle + |X_3\rangle \\ &= \sum_{abij}^{(\text{apx})} t_i^a a^\dagger i |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abij}^{(\text{apx})} t_{ij}^{ab} a^\dagger i b^\dagger j |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \frac{1}{36} \sum_{abij}^{(\text{apx})} t_{ijk}^{abc} a^\dagger i b^\dagger j c^\dagger k |\Psi_{\text{HF}}\rangle \end{aligned} \quad (4-23)$$

と、定義できる。ここで、ここで、近似波動関数と 3 電子励起による電子相関関数 X_3 の重なりを求める。

$$\begin{aligned} \langle X_3 | ^{(\text{apx})}\Psi \rangle &= \langle X_3 | X_3 \rangle \\ &= \left(\frac{1}{3!} \right)^4 \sum_{\substack{abcdef \\ ijklmn}}^{(\text{apx})} t_{ijk}^{abc} t_{lmn}^{def} \langle \Psi_{lmn}^{def} | \Psi_{ijk}^{abc} \rangle \\ &= \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \sum_{\substack{abc \\ jk}}^{(\text{apx})} (t_{ijk}^{abc})^2 \\ &= \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \sum_{\substack{abc \\ jk}} \sum_P \sum_Q s_P s_Q Q_P^{ai} U_P^{bc;jk} Q_Q^{dl} U_Q^{ef;mn} \\ &= \sum_P s_P^2 \end{aligned} \quad (4-24)$$

この式の変形の途中では、 Q_P^{ai} 及び $U_P^{ai,bj}$ の規格直交性

$$\sum_{ai} Q_P^{ai} Q_Q^{ai} = \delta_{PQ} \quad (4-25)$$

$$\sum_{abij} U_P^{ab;ij} U_Q^{ab;ij} = \delta_{PQ} \quad (4-26)$$

を使った。式(4-24)の関係式から、特異値の二乗 s_p^2 は、3 次の電子相関関数 $|X_3\rangle$ に状態 $\hat{X}_P \hat{X}_P \hat{X}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle$ が含まれる相対確率を表していることが分かる。したがって、 $OV \geq P > K$ の範囲にある特異値 s_p が小さければ、電子相関関数は、精度よく

$$|X_3\rangle \simeq \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \sum_{P=1}^K s_P \hat{X}_P \hat{X}_P \hat{X}_P |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (4-27)$$

という、 K までの打ち切られた和で表すことが可能である。

さらに、式(4-20)にあるような、 $OV \times O^2V^2$ という大きな行列を特異値分解することは得策ではない。その代わりに以下のような ${}^{(2)}T_3$ の一種の密度行列を対角化することによって、展開係数 Q_p^{ai} を決定する。

$$P_{ij}^{ab} = \sum_{cdkl} {}^{(2)}t_{ikl}^{acd} {}^{(2)}t_{jkl}^{bcd} \quad (4-28)$$

この行列を対角化すると、

$$P_{ij}^{ab} = \sum_{P=1}^{OV} s_P Q_P^{ai} Q_P^{bj} \quad (4-29)$$

となる。この操作により求められた展開係数 Q_p^{ai} は式(4-20)にでてくるものと同じである。しかしながら、式(4-28)で定義される密度行列を求めるための操作には O^4V^4 の演算が含まれている。この操作はこの章で述べる圧縮 CCSDT-1 法において最も時間がかかる演算である。そのため、より効率的に圧縮 CCSDT-1 法を行うためには、展開係数を求めるための他の方法が必要になると考えられる。MPBT(n)から求められた ${}^{(n)}T_2$ 振幅を用いるのも、その手段のひとつである。

$${}^{(n)}t_{ij}^{ab} = \sum_{P=1}^{OV} s_P Q_P^{ai} Q_P^{bj} \quad (4-30)$$

これを拡張して考えれば、CASSCF, MRCI, Valence Bond (VB)法から励起演算子を抽出して、展開係数を求めることも可能である。展開係数を決定するには、最後に、エネルギー分母 $D_{pp'}$ を対角化するように展開係数を変換すればよい。この操作を行っても、1 電子励起演算子の作用は不変である。

圧縮 CCSDT-1 は、この章の序論で触れ、次の章で詳しく議論する、state selective(SS) CC に似ているとしばしば指摘されることがある。SS-CC 法は MCSCF と同様の理念により重要な状態を選び出す。しかしながら、ここで提唱した圧縮 CC 法では、軌道空間を制限することはなく、重要な状態はまったく異なる基準によって選ばれている。この方法では多体摂動論における 3 電子励起演算子や、その他の波動関数の 2 電子励起演算子を特異値分解

している。このことにより重要な状態を選ぶ操作は簡略化される。圧縮 CCSDT 方は大きい方から K 個の特異値をもつ特異ベクトルを取ってくるだけであるが、一方 SS-CC は、扱う系において重要な活性軌道(active orbital)を慎重に選ぶ必要がある。

§4.3 数値結果

この節では圧縮 CCSDT-1a、CCSDT-1b による数値結果を示す。 T_3 クラスタ演算子は式(4-10)で表される、短縮された演算子 \tilde{T}_3 として扱い、 T_1 及び T_2 クラスタ演算子は通常の CC 法と同様に扱う。つまり、クラスタ演算子は、

$$T_1 = \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i \quad (4-31)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji \quad (4-32)$$

$$\tilde{T}_3 = \frac{1}{36} \sum_{PQR} t_{PQR} \hat{X}_P \hat{X}_Q \hat{X}_R \quad (4-33)$$

であり、解くべき CC 方程式は

$$\langle \Psi_i^a | (He^{T_1+T_2+\tilde{T}_3})_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (4-34)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | (He^{T_1+T_2+\tilde{T}_3})_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (4-35)$$

$$\langle \Psi_{PQR} | (F\tilde{T}_3 + H(T_1 + T_2))_c | \Psi_{HF} \rangle = 0 \quad (4-36)$$

である。展開係数を決める際に用いる行列は MBPT(2)による演算子⁽²⁾ T_3 を用いた。式(4-28)で表される密度行列を対角化する方法を利用している。

以下に示す計算に用いられる分子の平衡構造は実験値[47-49]を採用し、表 4-1 にまとめた。表 4-2 には 7 つの原子、分子について計算された、CCSD、CCSD(T)、圧縮 CCSDT-1a、圧縮 CCSDT-1b、CCSDT-1a、CCSDT1b による相関エネルギーを載せた。基底関数には Dunning らによる cc-pVDZ 及び cc-pVTZ[46]を使った。1 電子励起演算子の数 K は以下の

ように設定した。

$$K^3 = \alpha O^2 V^2; \quad \alpha = 0.2 \quad (4-37)$$

表 4-2 で行われた計算の中で、圧縮 CCSDT-1 と CCSDT-1 の相関エネルギーの差が最も大きいもので $0.399mE_h$ であった。圧縮 CCSDT-1 は CCSDT-1 による相関エネルギーの結果を十分正確に近似することができることが示された。表 4-3 には CC 計算において 1 反復に費やされる CPU 時間(clock time)を、CCSD のものを 1 としたときの割合を示した。この表の結果にしたがって、計算時間が短い順に並べると、 $CCSD < \text{圧縮 CCSDT-1a} < \text{圧縮 CCSDT-1b} < CCSDT-1a < CCSDT-1b$ の順である。特に圧縮 CCSDT-1 における計算時間は CCSD 計算とほとんど変わらないほどである。今回作成された圧縮 CCSDT-n のプログラムは、単純なものであり、洗練されたものではない。そのため、計算時間をさらに短縮するようなプログラムが可能であると考えている。表 4-4 には本研究で行った計算において、必要とする T_2, \tilde{T}_3, T_3 振幅の大きさを示した。この表にあるように、使っている振幅が激減したにもかかわらず、CCSDT-1 計算によって得られる相関エネルギーのほとんどを再現していることは表 4-2 に示した。次に、MBPT(2)による 2 電子励起演算子 ${}^{(2)}T_2$ を特異値分解することにより展開係数を決定した結果を示す。得られた相関エネルギーを表 4-5 に示した。CCSDT-1 と圧縮された CCSDT-1 による相関エネルギーの差のうち、最も大きいものは $5.271mE_h$ であった。全体的に見ても、ここで得られた結果は、先ほどの ${}^{(2)}T_3$ による相関エネルギーよりも不正確であった。図 4-1 には横軸に特異値の数を取り、平衡構造の N_2 について CCSDT-1b と圧縮 CCSDT-1b による相関エネルギーの差を示した。基底関数には Double Zeta(DZ)[50]を採用した。可能な 1 電子励起の組は $OV = 91$ である。 ${}^{(2)}T_3$ を用いた場合(), $K \leq 17$ で、エネルギー差は $0.3mE_h$ 以下となる。一方、同様の精度を得るためには、 ${}^{(2)}T_2$ を用いた場合(○)は 52 個以上の 1 電子励起の組を取る必要がある。このことから、少ない 1 電子励起の組で正確なエネルギーを得るためには、より正確な波動関数から展開係数を求める必要があるということが分かる。

図 4-2,3,4 には HF, H₂O, N₂ のポテンシャルエネルギー曲線(Potential Energy Curve; PEC)を示す。これらの系は各々 1,2,3 重結合の解離を含んでいる典型的な系である(正確には、H₂O の場合は 2 つの 1 重結合の解離である)。基底関数は DZ を用いた。各々の図にある CI の結果は ref. 51 を参照し、MOLPRO[52]による計算である。また、これらの圧縮 CCSDT-1 の結果には $\alpha=0.5$ を用いている。図 4-2 に示した HF の PEC には、原子間距離を平衡核間距離($R_e=1.733$ bohr)で割ったものを横軸としてとった。この系は比較的単純な 1 重結合の解離を含む系であるが、CCSD の結果を摂動を取り入れることにより補正する CCSD(T)による PEC () は $R_{HF}=2.5R_e$ 付近に hump を持ち、エネルギーが下がりすぎてしまう。CCSDT-1b (▲) ではそのような傾向は改善され、CCSDT (+) の結果は完全 CI (○) の結果とほとんど一致している。圧縮 CCSDT-1b (×) による結果は CCSDT-1b の結果をよく再現しており、このふたつの計算によるエネルギーの差は平衡核間距離 R_e で、 $-0.37mE_h$ 、解離極限付近($R_{HF}=4.5R_e=7.799$ bohr)で、 $-1.13mE_h$ である。

図 4-3 はふたつの 1 重結合の解離を含む H₂O の PEC である。H-O-H 間の角度は 104.52° で固定したまま、ふたつの水素原子を同時に引き伸ばしたものである。横軸は各 O-H 原子間距離を $R_e=1.809$ bohr で割ったものを示す。この系では、CCSD(T)の PEC は $R_{OH}=2.0R_e$ 付近からエネルギーが下がり始める。CCSDT-1b は CCSD(T)ほど顕著ではないが、 $R_{OH}=2.2R_e$ 付近よりエネルギーが下がり始める。このような非物理的な hump は CCSDT にも現れる。圧縮 CCSDT-1b による PEC はやはりこのような hump がみられるものの、CCSDT-1b、CCSDT によるものよりも小さい。また、解離極限付近 $R_{OH} \geq 3.5R_e$ では、圧縮 CCSDT-1b は図に示された CC 法のうち、どの方法よりもより完全 CI に近い振る舞いをしていいる。この結果、圧縮 CCSDT-1b は定性的に CCSDT-1b、CCSDT よりもよい PEC を生成していることがわかる。このような、近似法の方が良い結果を示すというこの逆説的な結果は、CC 法が変分原理に基づいていないことから起こり得る。つまり、CC 計算においては、計算により大きな配置空間を用いたとしても、よりよい数値結果をもたらすと

いうことは保証されていない。圧縮 CC 法によるこの結果は思いがけないものであったが、圧縮 CCSDT-1 が扱う T_3 演算子にある種の制限を加えた方法であるとみなし、この制限が、物理的に正しいものであれば、制限されていない CCSDT-1 による結果を数値的に改善されたという解釈ができる。さらに具体的に考えてみると、一般的に T_3 振幅は以下の式から求められる。

$$t_{ijk}^{abc} = \bar{R}_{ijk}^{abc} / D_{ijk}^{abc} \quad (4-38)$$

擬縮退した系を扱う場合、低エネルギー領域に関するエネルギー分母は小さくなるため、対応する T_3 振幅は大きく見積もられる。その結果、特異値分解では、低エネルギー領域にある 1 電子励起振幅が、より強調された形で抽出される。このことにより、 T_3 演算子の自由度を切り捨てているにもかかわらず、圧縮 CCSDT-1 は静的エネルギーをうまく取り入れることができるのではないかと考えている。化学結合を切断するような描像を含むような系では、動的相関エネルギーよりも、静的相関エネルギーを正確に取り込むことが重要であるため、圧縮 CCSDT-1 は擬縮重な系をうまく取り扱える方法であると言える。しかしながら、実際の計算において、2 重結合の解離を含む系について一般的には、3 電子励起だけでなく、4 電子励起の効果も取り入れる必要があるといわれている。

さらに、3 重結合の切断を含む、 N_2 分子の解離について図 4-4 を用いて考察する。この図でも、横軸は原子間距離 R_{N-N} を平衡核間距離 $R_e = 2.074$ bohr で割ったものである。完全 CI の計算には膨大な量の計算資源が要求されたため、この系では、完全 CI の代わりに大きな活性空間 (10 電子 12 軌道) を参照配置を作成するのに使用した MR-SDCI による計算結果を比較として用いた。この系においては、CCSD(T)、CCSDT-1b、そして、CCSDT でさえも大きく折れ曲がり、定性的な PEC 表すことが出来ない。また、結合長の長い、 $R_{N-N} \geq 2.0R_e$ の領域では、反復計算の過程でエネルギーが収束せず、計算結果を得ることが不可能であった。しかしながら、圧縮 CCSDT-1b は定量的には MR-SDCI の結果を再現していないものの、他の方法でみられるような非物理的な hump は存在せず、反復計算での収束の問題

もなかった。このような圧縮 CC 法による数値結果の改善については、前述の静的エネルギーの正確な記述だけでなく、さらに考察する必要があると考えている。最後に、圧縮 CCSDT-1 による計算は計算資源という面では経済的な方法であり、CCSD(T)などの摂動による補正法よりも数値的に正しい方法であることを強調しておく。

§4.4 まとめ

この章では、3章で導入した、特異値分解によりクラスター振幅を圧縮し、少ない自由度で近似 CC 計算を行う方法を T_3 振幅に応用できるよう、必要な式を導いた。また、その際に現れる、特異値の物理的な意味について考察し、この分解により重要な 1 電子励起の組を抽出できることを示した。この方法を圧縮 CCSDT 法と名づけ、CCSDT-1 を圧縮した形で取り扱うプログラムを作成し、得られた数値結果を示した。圧縮 CCSDT-1 による、原子及び平衡構造における分子のエネルギーは圧縮されていない CCSDT-1 によるものを高精度に再現することが出来た。また、そのための計算に必要な時間は 1 反復あたり、CCSD によるものより多少長い程度で、CCSDT-1 に必要な時間よりも大幅に短かった。また、化学結合の切断を含むような PEC でも、CCSD、CCSD(T)の結果よりも定量的にも定性的にも正確な PEC を得ることができた。CCSDT-1 や CCSDT の結果が非物理的な hump を持つような、原子間距離の大きな領域でも、圧縮 CCSDT-1 は定性的に CI に近い PEC を生成することが出来た。このような振る舞いにはまだ考察が必要である。

表および図

表 4-1 計算に用いた分子の平衡構造パラメータ

	H ₂ O	CH ₄	N ₂	CO	F ₂
結合長(bohr)	1.809	2.050	2.074	2.132	2.668
結合角(degree)	104.52	109.47			

表 4-2 ⁽²⁾ T_3 より求められた展開係数を用いた圧縮 CCSDT-1 法との相関エネルギーの比較

	Ne	H ₂ O	CH ₄	N ₂	CO	Ar	F ₂
cc-pVDZ							
CCSD	-190.861	-213.290	-165.503	-313.041	-298.067	-156.362	-406.392
CCSD(T)	-191.917	-216.346	-167.810	-324.971	-308.779	-157.660	-415.481
CCSDT	-191.945	-216.505	-168.015	-325.039	-309.232	-157.738	-415.747
comp-1a	-192.149	-216.487	-167.887	-326.496	-310.254	-157.976	-415.320
comp-1b	-192.154	-216.488	-167.892	-326.501	-310.230	-157.977	-415.275
full-1a	-191.987	-216.415	-167.898	-325.480	-310.130	-157.656	-415.587
full-1b	-191.992	-216.416	-167.902	-325.488	-310.119	-157.656	-415.552
cc-pVTZ							
CCSD	-278.952	-280.834	-251.436	-397.508	-382.848	-253.226	-550.165
CCSD(T)	-283.269	-288.604	-255.972	-416.366	-400.101	-260.307	-568.471
CCSDT	-283.278	-288.674	-256.111	-417.302	-400.316	-260.606	-569.521
comp-1a	-283.417	-289.291	-256.268	-418.164	-402.020	-261.954	-568.614
comp-1b	-283.423	-289.293	-256.268	-418.178	-402.023	-261.952	-568.579
full-1a	-283.433	-288.886	-256.080	-417.337	-401.757	-260.421	-569.003
full-1b	-283.437	-288.887	-256.080	-417.355	-401.765	-260.421	-568.979

単位; mE_h

'comp-1a'は圧縮 CCSDT-1a、'comp-1b'は圧縮 CCSDT-1b、'full-1a'は CCSDT-1a、'full-1b'は CCSDT-1b を示す。cc-pVDZ による Hartree-Fock エネルギーは、Ne, H₂O, CH₄, N₂, CO, Ar, F₂ の順に -128488.776, -76026.795, -37960.860, -108954.153, -112749.292, -526799.865, -198685.670。cc-pVTZ を用いた場合は -128531.862, -76057.163, -38067.012, -108983.507, -112780.355, -526813.134, -198752.043。

表 4-3 CC 計算において 1 反復にかかる計算時間

	Ne	H ₂ O	CH ₄	N ₂	CO	Ar	F ₂
cc-pVDZ	0.048	0.484	2.167	2.082	1.865	0.117	2.037
CCSD	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
comp-1a	1.409	1.201	1.448	1.163	1.121	1.326	1.781
comp-1b	1.172	1.107	1.293	1.197	1.180	1.364	1.274
full-1a	2.529	4.295	5.373	4.327	4.827	5.822	6.174
full-1b	2.689	4.168	6.245	4.723	5.237	7.470	6.462
cc-pVTZ	0.957	22.667	99.307	28.671	28.109	6.498	49.750
CCSD	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
comp-1a	1.471	1.014	1.036	1.141	1.199	1.390	1.110
comp-1b	1.589	0.959	1.131	1.143	1.294	1.444	1.147
full-1a	6.183	3.966	5.756	12.098	12.152	6.368	14.069
full-1b	6.400	4.033	6.499	12.670	11.570	8.000	15.066

単位; 秒(各基底関数の第 1 行)

用いた計算機; Toshiba Dynabook G4/510PME; 996MHz Intel Pentium III

各基底関数による結果の最初の行は通常の CCSD 計算。それ以下の行は CCSD による計算時間に対する割合。対称性は使用していない。'comp-1a'は圧縮 CCSDT-1a、'comp-1b'は圧縮 CCSDT-1b、'full-1a'は CCSDT-1a、'full-1b'は CCSDT-1b を示す。

表 4-4 計算に用いられるクラスター振幅の数

	Ne	H ₂ O	CH ₄	N ₂	CO	Ar	F ₂
cc-pVDZ							
$O_s^2V_s^2(T_2)$	2025	9025	21025	21609	21609	6561	29241
$K^3(\tilde{T}_3)$	343	1728	4096	4096	4096	1728	5832
$O_s^3V_s^3(T_3)$	91125	857375	3048625	3176523	3176523	531441	5000211
cc-pVTZ							
$O_s^2V_s^2(T_2)$	15625	70225	164025	137641	137641	50625	210681
$K^3(\tilde{T}_3)$	4096	13824	32768	29791	29791	15625	39304
$O_s^3V_s^3(T_3)$	1953125	18609625	66430125	51064811	51064811	11390625	96702597

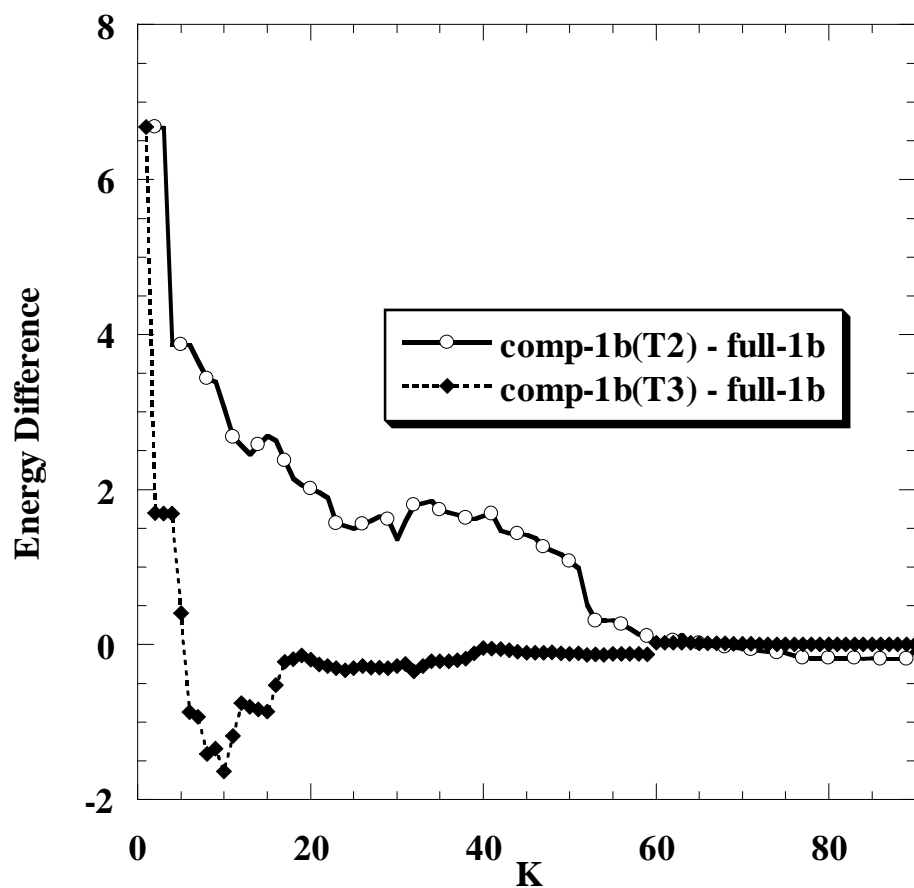
表 4-5 $^{(2)}T_2$ より求められた展開係数を用いた圧縮 CCSDT-1 法との相関エネルギーの比較

	Ne	H ₂ O	CH ₄	N ₂	CO	Ar	F ₂
cc-pVDZ							
CCSD	-190.861	-213.290	-165.503	-313.041	-298.067	-156.362	-406.392
CCSD(T)	-191.917	-216.346	-167.810	-324.971	-308.779	-157.660	-415.481
CCSDT	-191.945	-216.505	-168.015	-325.039	-309.232	-157.738	-415.747
comp-1a	-192.148	-214.117	-166.207	-318.191	-301.556	-157.810	-408.893
comp-1b	-192.163	-214.116	-166.210	-318.194	-301.578	-157.810	-408.848
full-1a	-191.987	-216.415	-167.898	-325.480	-310.130	-157.656	-415.587
full-1b	-191.992	-216.416	-167.902	-325.488	-310.119	-157.656	-415.552
cc-pVTZ							
CCSD	-278.952	-280.834	-251.436	-397.508	-382.848	-253.226	-550.165
CCSD(T)	-283.269	-288.604	-255.972	-416.366	-400.101	-260.307	-568.471
CCSDT	-283.278	-288.674	-256.111	-417.302	-400.316	-260.606	-569.521
comp-1a	-282.528	-285.015	-253.032	-407.031	-391.064	-255.362	-555.893
comp-1b	-282.533	-285.027	-253.033	-407.058	-391.100	-255.362	-555.899
full-1a	-283.433	-288.886	-256.080	-417.337	-401.757	-260.421	-569.003
full-1b	-283.437	-288.887	-256.080	-417.355	-401.765	-260.421	-568.979

単位; mE_h

'comp-1a'は圧縮 CCSDT-1a、'comp-1b'は圧縮 CCSDT-1b、'full-1a'は CCSDT-1a、'full-1b'は CCSDT-1b を示す。

図 4-1 平衡構造の N₂ における CCSDT-1b と圧縮 CCSDT-1b のエネルギー差

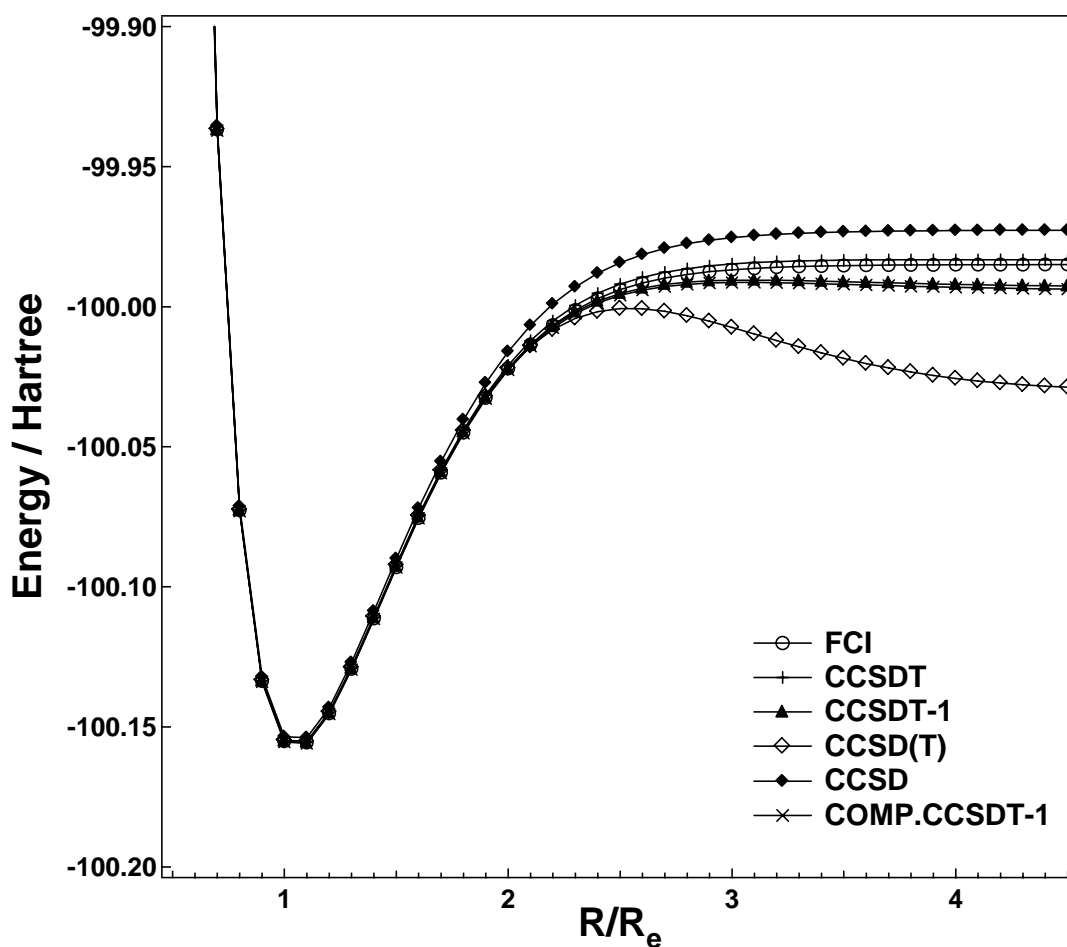


単位; mE_h (縦軸)

基底関数; DZ

'comp-1b(T2)'は⁽²⁾T₂、'comp-1b(T3)'は⁽²⁾T₃から展開係数が生成されたことを示す。full-1bは圧縮されていない通常のCCSDT-1bを示す。

図 4-2 HF ポテンシャルエネルギー曲線

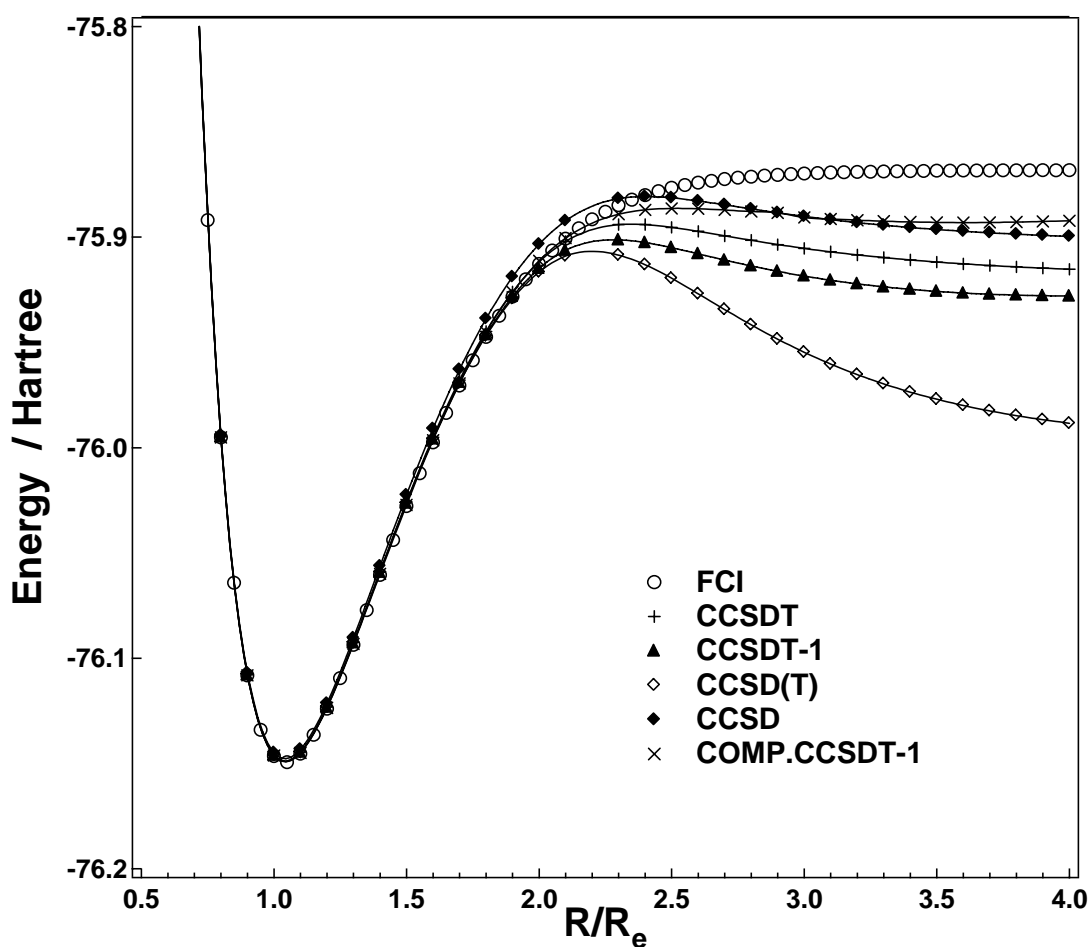


単位; E_h (縦軸)

基底関数; DZ

横軸は結合長を平衡核間距離 $R_e = 1.733$ bohr で割ったものである。'FCI'は完全 CI を、'COMP.CCSDT-1'は圧縮 CCSDT-1b を示す。

図 4-3 H₂O ポテンシャルエネルギー曲線

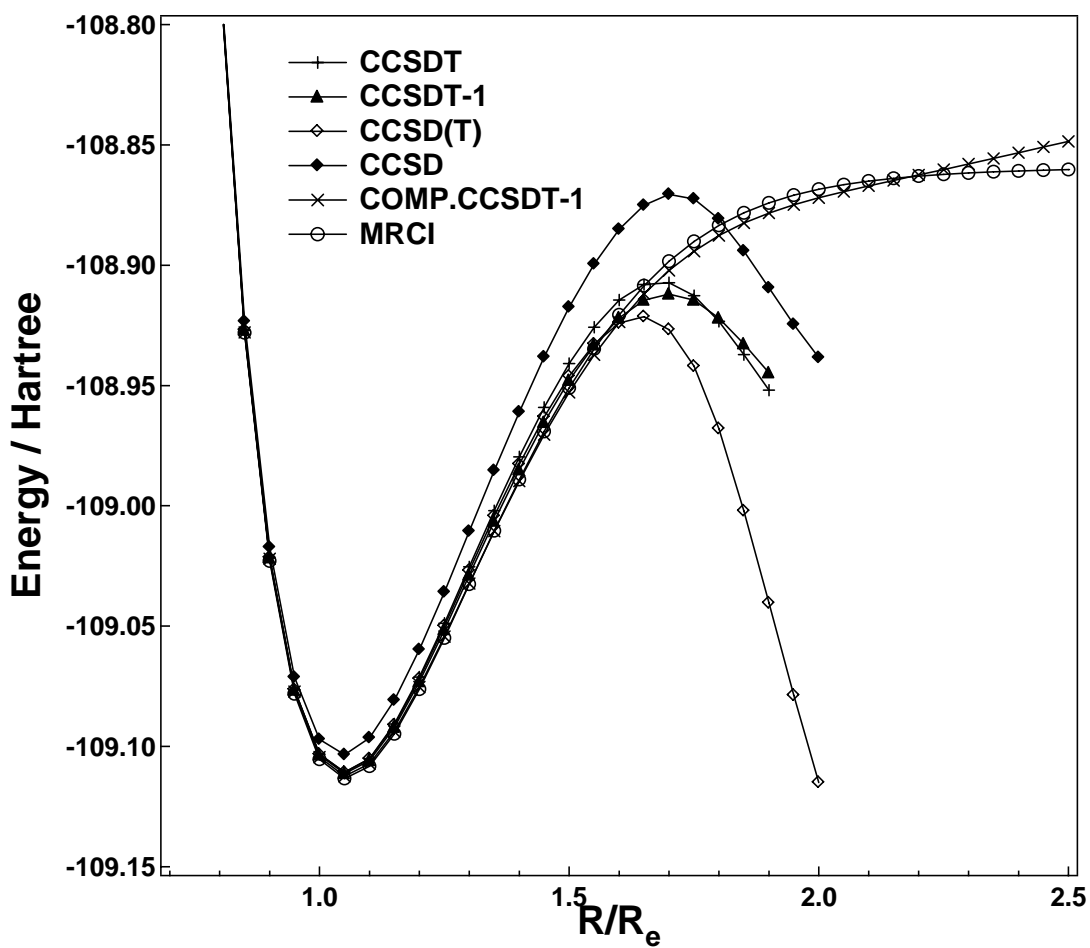


単位; E_h (縦軸)

基底関数; DZ

結合角(∠104.52°)は固定したまま、ふたつの O-H 距離を同時に伸ばしている。横軸は結合長を O-H 平衡核間距離 R_e = 1.809 bohr で割ったものである。'FCI'は完全 CI を、'COMP.CCSDT-1'は圧縮 CCSDT-1b を示す。

図 4-4 N₂ ポテンシャルエネルギー曲線



単位; E_h (縦軸)

基底関数; DZ

横軸は結合長を N-N 平衡核間距離 $R_e = 2.074$ bohr で割ったものである。'COMP.CCSDT-1'

は圧縮 CCSDT-1b を示す。4 つの 1s 電子は frozen core として扱っている。

参考文献

- [1] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966); *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969)
- [2] J. Čížek and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971)
- [3] J. Paldus, J. Čížek, and I. Shavitt, *Phys. Rev.* **A5**, 50 (1972)
- [4] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, ed. D. R. Yarkony, (World Scientific, Singapore, 1995) pp. 1047-1131
- [5] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982)
- [6] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989)
- [7] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski and J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 513 (1990); J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 1 (1992); *J. Chem. Phys.* **98**, 8718 (1993)
- [8] W. D. Laidig, P. Saxe, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 887 (1987)
- [9] J. D. Watts and R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **27**, 51 (1993)
- [10] Y. S. Lee and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **80**, 4371 (1984)
- [11] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **81**, 6906 (1984); *ibid.* **82**, 5761 (1985)
- [12] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **83**, 4041 (1985)
- [13] J. Noga, R. J. Bartlett, and M. Urban, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 126 (1987)
- [14] J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987); *ibid.* **89**, 3401 (1988) (E)
- [15] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988)
- [16] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys. Lett.* **158**, 550 (1989)
- [17] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Theor. Chem. Acta* **80**, 387 (1991); *J. Chem. Phys.* **97**, 4282 (1992)

- [18] N. Oliphant and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **95**, 6645 (1991)
- [19] N. Oliphant and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **94**, 1229 (1991); *ibid.* **96**, 3739 (1992)
- [20] P. Piecuch, N. Oliphant, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **99**, 1875 (1993)
- [21] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **100**, 5792 (1994); *ibid.* **100**, 5857 (1994)
- [22] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **102**, 898 (1995)
- [23] V. Alexandrov, P. Piecuch, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **102**, 3301 (1995)
- [24] L. Adamowicz, J-P. Malrieu, and V. V. Ivanov, J. Chem. Phys. **112**, 10075 (2000)
- [25] P. Piecuch, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **110**, 6103 (1999)
- [26] P. Piecuch, S. A. Kucharski, and V. Špirko, J. Chem. Phys. **111**, 6679 (1999)
- [27] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys. **107**, 6257 (1997); **108**, 637 (1998); **110**, 2844 (1999);
113, 9966 (2000)
- [28] T. Kinoshita, O. Hino, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **119**, 7756 (2003)
- [29] S. R. White, Phys. Rev. Lett, 69, 2863 (1992); Phys. Rev. **B48**, 10345 (1992)
- [30] C. F. Bender and E. R. Davidson, J. Phys. Chem. **70**, 2675 (1966)
- [31] E. R. Davidson, Rev. Mod. Phys. **44**, 451 (1972)
- [32] K. H. Thunemann, J. Romelt, S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker , Int. J. Quantum
Chem. **11**, 743 (1977)
- [33] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **75**, 1284 (1981)
- [34] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **73**, 393 (1980).
- [35] T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [36] T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970)
- [37] A. R. Hoy, I. M. Mills, and G. Strey, Mol. Phys. **24**, 1265 (1972); A. R. Hoy and P. R.
Bunker, J. Mol. Spectrosc. **74**, 1 (1979)
- [38] D. L. Gray and A. G. Robiette, Mol. Phys. **37**, 1901 (1979)

- [39] K. P. Huber and G. H. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, 1979
- [40] P. J. Knowles and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. **111**, 315 (1984); Comp. Phys. Commun. **54**, 75 (1989)
- [41] H.-J. Werner and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988); P. J. Knowles and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1988)
- [42] H.-J. Werner and E. A. Reinsch, J. Chem. Phys. **76**, 3144 (1982)
- [43] H.-J. Werner, Adv. Chem. Phys. **59**, 1 (1987)
- [44] MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner.

第 5 章 Tailored CC 法; 配置間相互作用を用いた結合クラスター理論

Coupled-Cluster method tailored by configuration interaction; The Double Exponential Ansatz Method

Tomoko Kinoshita, Osamu Hino, Rodney J. Bartlett, J. Chem. Phys., 投稿中

§5.1 序論

CC 理論[1-5]は現在 CI 法と並ぶ電子相関を扱う精度の高い方法のひとつである。特に 1、2 電子励起を含んだ CC 法である CCSD 法[6]は現在、量子化学計算の様々な場面で用いられており、エネルギー、分子の最適化構造などの物理量を算出するのに広く使われている。実際の分子の計算においては、一点計算のみならず、遷移状態や解離極限を含む反応領域全体にわたる PES(Potential Energy Surface)の構造を精度よく求めることが要求される。しかしながら、単参照(Single Reference; SR) CCSD 法は結合の解離を含むような系についての計算では、定性的、定量的に正確でない PES を与えるということがしばしば起こる[7]。典型的な例が 3 重結合を含む N_2 の計算である[7,8]。この系では、原子間距離が大きくなるにつれ、PEC は大きく折れ曲がり、非物理的な hump を持つことが知られている。このような単参照 CC における欠点を改良するためには、3 電子励起、4 電子励起などの高次励起の効果を取り入れる必要がある。しかしながら、これらの効果を取り入れた CCSDT[9-11], CCSDTQ[12-14]やその近似法[15-20]では、必要とされる計算資源が膨大になり、比較的小さな分子にしか適用できない。例えば、CCSDT と CCSDTQ の演算回数は各々 $O^3V^5 \simeq n^8$ と $O^4V^6 \simeq n^{10}$ を示す。ここで、 O , V , n は占有空間軌道、非占有空間軌道の数、及び系の大きさ(電子数)を示す。さらに、これらの方法では O^3V^3, O^4V^4 の大きさのクラスター振幅を反復的に扱う必要がある。その一方で、より実用的に 3 電子励起以上の高次の励起の効果を取り入れる方法は、CCSD(T)[22-25]、CCSD(TQ_r)[26]のように、CCSD の結果を摂動的

に補正する方法である。これらはクラスター振幅を反復的に解く必要はないため、計算資源の面では大変実用的である。これらの方法では、平衡構造付近においては full CI(FCI) のよい近似になるが、分子の平衡構造から離れているところでの PES は大きく折れ曲がることが多く、その数値結果は信頼できるものではない。

また、単参照 CC を改良するためのもうひとつの方法が、多参照(Multi-reference; MR) CC の開発である。MR の描像を取り扱うための'真'の多参照配置 CC 法にはふたつの方法が存在する。ひとつは Valence Universal(VU)または Fock-space 多参照配置 CC 法[29]である。この方法では、求めるべき状態に関する一組のクラスター演算子のみを扱うが、これを求めるためには、その状態についてのイオン状態及び励起状態が必要となる。この方法は励起エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力といった、状態間のエネルギー差を求めるのに適している。もうひとつの方法は State Universal(SU)または Hilbert-space 多参照配置 CC 法[30]である。この方法では全ての参照配置について各々のクラスター演算子の組を扱う必要がある。この方法は擬縮重状態の複数の状態の PES を同時に取り扱うような場合に有効である。しかしながら、これらふたつの'真'の多参照配置 CC 法はどちらも侵入状態(intruder state)についての問題を避けることはできないうえ、必要な計算資源が膨大になる。

さらに、擬縮重電子状態を CC 法を用いて取り扱うための第三の方法として、参照配置に多参照の描像を持つように改良する方法の開発が行われている。これらは上記で述べたような'真'の多参照配置 CC 法において常に問題となる侵入状態を回避することが出来、さらに、計算資源も少なく済むという利点がある。このような理念に基づく方法は一般的な exponential ansatz を用いて拡張した形で統一的に書き下すことができる。この ansatz を用いて、full CI の波動関数は

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle \simeq |\Psi_{\text{DEF}}\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |\Psi_{\text{ref}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle, \quad (5-1)$$

と、近似される。 \hat{S} , \hat{T} は可換なクラスター演算子であり、 Ψ_{ref} と Ψ_0 は、参照スレーター行

列式と擬縮退状態を表すために生成される多参照の波動関数である。我々は式(5-1)の形式を double exponential form (DEF) と呼ぶ[27,32]。 Ψ_0 が Hartree-Fock 行列式である場合 ($\hat{S}=0$)、この波動関数は一般的な単参照配置 CC 波動関数と一致する。クラスター演算子 \hat{T} の要素 (振幅) は一般的な CC の解法により求められる。一方、多参照配置波動関数を生成する演算子 \hat{S} は、CC, CI, MBPT, MCSCF, などの電子相関理論により求められる。次の節では、この DEF の定義に従って、Adamowicz らの State-selective または state-specific (SS) CC 法[32-40]、Li, Paldus の externally corrected (EC) CC 法[8,41-49]、Bartlett, Piecuch の CCSDt, CCSDtq 法[50,51]を書き下すことができる。また、Nooijen による摂動法と結合クラスター法を結びつけた方法 (CC/PT 法) [52]も同様に書き下すことができる。CC/PT 法は他の DEF に基づく方法とは異なり、CCSD や Equation of Motion (EOM) CC 計算において、計算資源を削減することが主な目的である。

本研究では、DEF の定義に基づく波動関数を採用し、CCSD と同じくらいの計算コストしか要求せず、一般的な解離 PES を定性的かつ定量的に正しい結果をもたらす計算方法の開発を行った。次の§5.2 では、我々が提唱する方法も含めて、DEF に基づいた方法について述べ、§5.3 では、数値結果を示す。具体的には HF, H₂O, N₂ 分子の解離 PEC を示す。これらの系は各々1、2、3重結合の解離を含んでいる。また、完全活性空間(Complete Active Space; CAS) CI から抽出されたクラスター振幅を初期振幅として用いた場合の反復計算における収束の振る舞いについても報告する。

§5.2 方法

A. Double Exponential Form(DEF)

式(5-1)で表される DEF を用いて、完全 CI に対する近似波動関数について述べる。一般

的な参照行列式 Ψ_{ref} に関する活性空間の表記法を示しておく。大文字の I, J, K, ..., L 及び A, B, C, ..., D は活性占有及び活性非占有軌道を示し、小文字の i, j, k, ..., l 及び a, b, c, ..., d は非活性占有及び非活性非占有軌道を示す。小文字のイタリック体 i, j, k, \dots, l 及び a, b, c, \dots, d は一般的な占有及び非占有軌道を示す。まず、式(5-1)に現れる演算子 \hat{S} を定義する。

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \dots + \hat{S}_{n_s} \quad (5-2)$$

n_s は \hat{S} において考えられる励起状態のうちで最も高い励起数である。式(5-2)における各々の演算子は

$$\hat{S}_m = \left(\frac{1}{m!} \right)^2 \sum_{\substack{ABC\dots D \\ IJK\dots L}} s_{IJK\dots L}^{ABC\dots D} A^\dagger B^\dagger C^\dagger \dots D^\dagger L \dots KJI \quad (5-3)$$

と、表される。また、クラスター演算子 \hat{T} は \hat{S} と同様の形で表され、

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_{n_t}, \quad (5-4)$$

$$\hat{T}_m = \left(\frac{1}{m!} \right)^2 \sum_{\substack{abc\dots d \\ ijk\dots l}} t_{ijk\dots l}^{abc\dots d} a^\dagger b^\dagger c^\dagger \dots d^\dagger l \dots kji, \quad (5-5)$$

と、表される。 n_t は \hat{T} において取り扱う励起演算子のうちで最も高い励起数である。 \hat{S}_m に含まれる励起は各々のクラスター演算子 \hat{T}_m 内から取り除く必要がある。そのため、 \hat{T}_m には非活性軌道から非活性軌道への励起(inactive-inactive)、活性軌道から非活性軌道への励起(active-inactive)、非活性軌道から活性軌道への励起(inactive-active)が含まれる。

Adamowicz らによる、SS-CC 法は CASSCF による軌道と波動関数に基づいている。この方法において、演算子は求めるべきクラスター演算子を含む *external* と多照配置の描像を含んだ波動関数を生成する *internal* のふたつの部分に分けられる。例えば SS-CCSD(TQ)[39]レベルでの波動関数は

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{SS-CCSD(TQ)}}\rangle &= e^{\hat{T}^{(\text{ext})}} e^{\hat{S}^{(\text{int})}} |\Psi_{\text{ref}}\rangle = e^{\hat{T}_1^{(\text{ext})} + \hat{T}_2^{(\text{ext})} + \hat{T}_3^{(\text{ext})} + \hat{T}_4^{(\text{ext})} + \hat{T}_4^{(\text{ext})} \left(\frac{abC}{ijk} \right) + \hat{T}_4^{(\text{ext})} \left(\frac{abCD}{ijkl} \right)} e^{\hat{S}_1^{(\text{int})} + \hat{S}_2^{(\text{int})}} |\Psi_{\text{ref}}\rangle \\ &= e^{\hat{T}_1^{(\text{ext})} + \hat{T}_2^{(\text{ext})} + \hat{T}_3^{(\text{ext})} + \hat{T}_4^{(\text{ext})} \left(\frac{abC}{ijk} \right) + \hat{T}_4^{(\text{ext})} \left(\frac{abCD}{ijkl} \right)} |\Psi_{\text{CASSCF}}\rangle \end{aligned} \quad (5-6)$$

と、表される。この方法の利点は、3、4 電子励起については活性軌道を部分的に含むもののみを取り扱うように演算子を制限している点である。小さな活性空間を取ることによって、式(5-6)に現れる T_3 , T_4 クラスタ演算子は T_2 クラスタ演算子の数倍程度の大きさにまで減らすことが出来る。さらに、CASSCF 軌道を用いることにより、適切な静的相関を取り入れることが出来ることが予想される。また、彼らは多配置波動関数 Ψ_0 を生成するため、CC の表式ではなく、線形な CI の表式を使うことを提案している[53]。

$$e^{\hat{S}_1^{(int)} + \hat{S}_2^{(int)}} |\Psi_{ref}\rangle \Rightarrow (1 + \hat{C}^{(int)}) |\Psi_{ref}\rangle. \quad (5-7)$$

この表式を使うことにより、より一般的に擬縮退系を扱うことができるようになる。

Bartlett と Piecuch らによる CCSDt 及び CCSDtq 法[50,51]は、前述の SS-CC とよく似たアプローチだが、Hartree-Fock 軌道を用いているため、より直接的に理解できる。彼らは扱いやすい Hartree-Fock 軌道と波動関数を用い、活性軌道を定める。CCSDtq レベルでの波動関数は

$$|\Psi_{CCSDtq}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \binom{abc}{ijk} + \hat{T}_4 \binom{abcd}{ijkl}} |\Psi_{HF}\rangle. \quad (5-8)$$

と表すことができる。前述の SS-CCSD(TQ)も含め、CCSDtq 法では、扱われる全てのクラスタ振幅が反復的に解かれる。これらの方法の主な欠点は、活性軌道、非活性軌道を区別して取り扱う必要があるため計算を行う上で実際に扱う方程式が複雑になることである。しかし、近年、いくつかのグループが CI の技術を使うことによって、これを克服する試み (general CC) について研究がなされている[54-56]。

Paldus らによる externally corrected(EC) CCSD 法[41-49]では活性軌道空間を明示的には定義しない。代わりに、3 電子励起以上の演算子 ($\hat{S}_3^{(0)}, \dots$) は他の電子相関理論から抽出され、それらは続いて行われるクラスタ演算子 \hat{T} を求めるための CC 計算において固定して扱われる。EC-CCSD レベルでの波動関数は

$$|\Psi_{EC-CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} e^{\hat{S}_3^{(0)} + \hat{S}_4^{(0)}} |\Psi_{HF}\rangle. \quad (5-9)$$

と、書くことができる。最も信頼のおける演算子 $\hat{S}_3^{(0)}$ と $\hat{S}_4^{(0)}$ は MR-CI(SD)波動関数から得られたものである。この方法は、特に reduced multi-reference (RMR) CC と呼ばれる。さらに、これらの演算子は Unrestricted HF(UHF)[44,45]、MCSCF[46,47]、MBPT[48]、generalized valence bond(GVB)法[49]などの、他の計算からも得ることができる。この方法は三重結合を含む N_2 分子の解離についての PES も正確に記述することができる。しかしながら、EC-CC によって正確な数値結果を得るためには、CC 計算の前に行われる $\hat{S}_3^{(0)}$ と $\hat{S}_4^{(0)}$ の決定の際、高精度な波動関数を用いる必要がある。

また、Nooijen による CC/PT 法[52]では、CCSD、EOM-CC 計算における計算資源の削減が主な目的である。基底状態は

$$|\Psi_{\text{CC/PT}}\rangle = e^{\hat{T}_1^{(0)} + \hat{T}_2^{(0)}} e^{\hat{S}_1 + \hat{S}_2} |\Psi_{\text{ref}}\rangle \quad (5-10)$$

と、定義される。 $\hat{T}_1^{(0)}$ と $\hat{T}_2^{(0)}$ は MBPT(2)より求められ、続く CC 計算の間は固定される。この方法では、 $\hat{S}_1^{(0)}$ と $\hat{S}_2^{(0)}$ のクラスター振幅は小さな活性空間から作られる励起状態(internal states)、または、それらに活性軌道を含む励起状態(semi-internal states)を加えたもののみが、反復的に求められる。

B. Tailored CC (TCC) 法

この章で提唱する、DEF に基づいた我々の方法は Tailored CC (TCC)法と呼ぶことにする。CC 法以外の電子相関理論を用いて、CC 波動関数を調整(tailor)するためこの名が付けられた。ここで示す方法は、小さいスペースでの full CI(Complete active space CI; CAS-CI)計算を用いて調整を行う。TCC では CC/PT と同様の仮定 (式(5-10))を用いるが、CC/PT とは逆に、 \hat{T} クラスター演算子を CAS-CI 波動関数から抽出、固定する。

$$|\Psi_{\text{TCC}}\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}^{(0)}} |\Psi_{\text{ref}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_{\text{CAS-CI}}\rangle, \quad (5-11)$$

つまり、 $\hat{S}^{(0)}$ の要素は CAS-CI 波動関数の CI 係数から抽出される。本研究では HF 軌道を

用いたが、もちろん、MCSCF(Multi-configuration self consistent field)軌道を用いて同様の抽出を行うことも可能である。本研究では、DEF を用いてクラスター演算子を $\hat{S}^{(0)}$ と \hat{T} に分割したが、この分割の仕方については、相関エネルギーは静的エネルギーと動的エネルギーにわけられるという概念を用いた。 $\hat{S}^{(0)}$ を抽出するために用いた CAS-CI 波動関数は定性的に正しい full-CI の描像を持っているとみなすことができる。つまり、クラスター演算子 $\hat{S}^{(0)}$ は静的相関エネルギー効率よく取り扱っている。一方、クラスター演算子 \hat{T} は一般的な CC 法がそうであるように、動的相関エネルギーを効率よく取り扱っている。また、 $\hat{S}^{(0)}$ を固定してしまうことは、実用的にも理論的にも重要である。CC と CI のプログラムがすでに存在するならば、TCC のプログラムを作成することは、至極簡単である。必要な修正は、CI 計算から CC クラスター振幅を抽出するプログラムを作成することと、 $\hat{S}^{(0)}$ に含まれているような振幅が変化しないように、対応する残差ベクトルの値をゼロにする（取り扱わないようにする）ことである。このような残差ベクトルをゼロにするやり方によって、SS-CCSD(TQ)や CCSDtq において必要な、活性軌道と非活性軌道の添え字が混在した振幅（ t_{ijk}^{abc} , t_{ijkl}^{abcd} など）の取り扱いという複雑な作業を回避することが出来る。また、一般的な CC 計算を数値的に解析したところ、計算が破綻するような系において、静的相関エネルギーを担うクラスター演算子（2 電子低励起演算子）の要素が、対応する full CI 係数と大きく異なっていることが明らかになった。このことから、理論的に、CAS-CI 波動関数を固定することは妥当な選択であると結論付けることが出来る。

次に具体的に CCSD レベルの計算について述べる。Tailored CCSD 法では、CAS-CI 波動関数を構成する 3 電子以上の励起は無視し、

$$|\Psi_{\text{CAS-CI}}\rangle \simeq e^{\hat{S}_1^{(0)} + \hat{S}_2^{(0)}} |\Psi_{\text{HF}}\rangle. \quad (5-12)$$

と、近似される。このことにより、Tailored CCSD(TCCSD)波動関数は、

$$|\Psi_{\text{TCCSD}}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} e^{\hat{S}_1^{(0)} + \hat{S}_2^{(0)}} |\Psi_{\text{HF}}\rangle. \quad (5-13)$$

と定義され、 $\hat{S}_1^{(0)}$ と $\hat{S}_2^{(0)}$ は、以下の CAS-CI 波動関数から抽出される。

$$|\Psi_{\text{CAS-CI}}\rangle = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \cdots + \hat{C}_n) |\Psi_{\text{ref}}\rangle. \quad (5-14)$$

CC 展開と CI 展開の良く知られた関係式[59]

$$\hat{S}_1 = \hat{C}_1, \quad (5-15a)$$

$$\hat{S}_2 = \hat{C}_2 - \frac{1}{2}[\hat{C}_1]^2. \quad (5-15b)$$

から、クラスター振幅 $s_i^{A(0)}$, $s_{ij}^{AB(0)}$ は、以下のように抽出される。

$$s_i^{A(0)} = c_i^A / c_0, \quad (5-16a)$$

$$s_{ij}^{AB(0)} = c_{ij}^{AB} / c_0 - (c_i^A c_j^B - c_j^A c_i^B) / c_0^2, \quad (5-16b)$$

ここで、 c_0 は参照配置の CI 係数である。抽出されたクラスター演算子 \hat{T}_1 と \hat{T}_2 は

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i; \{a, i\} \notin \text{CAS}, \quad (5-17a)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j j; \{a, b, i, j\} \notin \text{CAS}. \quad (5-17b)$$

と、表され、振幅 t_i^a と t_{ij}^{ab} は以下の式を満たすように反復的に求められる。

$$\langle \Psi_i^a | \left(H e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} e^{\hat{S}_1^{(0)} + \hat{S}_2^{(0)}} \right)_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0; \{a, i\} \notin \text{CAS}, \quad (5-18a)$$

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \left(H e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} e^{\hat{S}_1^{(0)} + \hat{S}_2^{(0)}} \right)_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0; \{a, b, i, j\} \notin \text{CAS}. \quad (5-18b)$$

エネルギーは

$$\langle \Psi_{\text{HF}} | \left(H e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} e^{\hat{S}_1^{(0)} + \hat{S}_2^{(0)}} \right)_c | \Psi_{\text{HF}} \rangle = E. \quad (5-19)$$

で、表される。また、TCC による解析的微分の表式は、ほとんどの多参照の CC 法とは異なり、容易な表式で表されると考えている。

§5.3 数値結果

図 5-1,2,3 には HF、H₂O、N₂ の PEC を示した。縦軸には mE_h を用い、横軸は図 4-2,3,4 に準ずる。平衡構造は表 4-1 に示した実験値[60-63]を用い、基底関数には Dunning による cc-pVDZ[64]を採用した。各々の図には、TCCSD との比較のため、TCC 計算の中の最初のステップで行われる CAS-CI の結果と、CCSD、CCSD(T)、MR-CISD の結果も示されている。現在、MR-CISD は PES の計算を行う際に、安定した数値結果をもたらし、最も信頼のおける計算のひとつとして認識されている。この章では、MR-CISD の結果を正確な PEC としてみなし、TCC との比較を行う。これら MR-CISD の計算には GAMESS[65]を使用した。

TCC の計算は、以下のような 3 つのステップにより実行される。

(1) CAS-CI 計算

(2) CI 係数から $s_i^{A(0)}$, $s_{ij}^{AB(0)}$ を抽出

(3) $t_i^a, t_{ij}^{ab}; \{a, b, i, j\} \notin \text{CAS}$ を決定するための CC 計算

ステップ(1)での CAS-CI や MR-SDCI における CASSCF 計算の実行の際に活性空間を定義する必要がある。この章では、 I_e 電子 I_o 軌道の活性空間を (I_e, I_o) と表記する。活性空間は、静的相関エネルギーを十分に取り込めるような大きさを取る必要があるが、同時に CAS-CI 計算において、多大な計算コストにならない程度に小さい空間である必要がある。本研究では、PEC を計算する際、各々の系において、 $(2k, 2k)$ の空間を採用した。 k は解離すべき結合次数である。この空間は k 次の結合を切断する場合に最低限必要であると一般的にみなされている活性空間である。

図 5-1 は単純な 1 重結合の切断を含む HF 分子の解離 PEC である。TCCSD 計算の中で行われている CAS-CI について採用した活性空間は $(2, 2)$ である。つまり、HOMO(Highest occupied molecular orbital)と LUMO(Lowest unoccupied orbital)を取った。一方、MR-CISD については、CASSCF に続いて CISD 計算が行われるが、その際の CASSCF 計算では $(10, 10)$

という大きな活性空間を採用した。この系では、CCSD 計算でも定性的に正確な PEC が得られる。しかしながら、定量的には、解離極限付近($R_{\text{HF}} = 5.0R_e$)での MR-CISD とのエネルギー差が $24.40mE_h$ と比較的大きい結果をもたらす。また、CCSD(T)では $R_{\text{HF}} = 2.5R_e$ 付近に非物理的な hump を持ち、定性的にも間違っただけの描像を与える。表 5-1 には、本研究で扱った 3 つの分子についての、CCSD、TCCSD、MR-CISD 計算の結果を、平衡構造におけるポテンシャルエネルギー(上段)と、解離エネルギー(下段)について示した。算出された HF 分子についての解離エネルギーの差は、MR-CISD と TCCSD においては $1.32mE_h$ であった。一方、MR-CISD と CCSD の算出された解離エネルギーの差は $22.48mE_h$ であった。以上から、TCCSD による計算結果は MR-CISD の結果と比較して、定性的にも、定量的にも正確なものであることを示すことが出来た。また、図には HF 分子の full valence(8,5)を活性空間として採用した TCCSD の結果も載せた。この空間による結果は(2,2)によるものと同様の結果を示した。

図 5-2 には H_2O の PEC を示した。TCC 計算で行われる CAS-CI 計算には、 $3a_1$ 、 $1b_1$ 、 $4a_1$ と $2b_2$ 、つまり(4,4)の活性空間を採用した。また、MR-CISD で採用された活性空間は(10,10)である。この系において、CCSD による PEC は $R_{\text{OH}} = 2.5R_e$ 付近で小さな hump を持ち、CCSD(T)では $R_{\text{HF}} = 2.0R_e$ 付近からエネルギーが低下し始める。従来のこれらの方法では定性的に正確でなく、解離エネルギーを評価することも不可能である。その一方で、TCCSD による結果は、MR-CISD の結果をよく再現している。この図にある範囲での TCCSD と MR-CISD のエネルギー差は $5\sim 8mE_h$ と小さいものであった。表 5-1 より、解離エネルギーは、TCCSD では、 $333.98mE_h$ 、MR-CISD では、 $332.68mE_h$ であった。TCCSD が必要とする演算が約 O^2V^4 、MR-CISD では約 $O^2V^4 \times$ 活性空間における配置の数であることを考慮すれば、この解離エネルギーの差($1.30mE_h$)は大変小さいと言えるであろう。

図 5-3 には N_2 の PEC を示した。3 重結合の解離を含む良く知られた系である。TCCSD における活性空間は(6,6)を採用した。この空間にはひとつの σ 軌道、ふたつの π 軌道、及

び、ひとつの σ^* 軌道、ふたつの π^* 軌道が含まれている。MR-CISD 計算では、(14,10)の活性空間を採用した。この N_2 の解離は、単配置のCCで扱うことが困難な典型的な例として、これまで様々な研究[7,8,28]がなされてきた系である。平衡核間距離においてはCCSDはfull CIの良い近似であるが、原子間距離が伸びるにつれ、そのPECは降下し、定性的にさえ信頼できるものではなくなることが知られている。図5-3からも、CCSDの結果は $R_{HF} = 2.0R_e$ 付近に非物理的な大きなhumpを持ち、結合距離の大きなところでは相関エネルギーを過大評価していることが分かる。また、CCSD(T)も同様に定性的に誤った描像を示す。一方、TCCSDによる結果は、通常のCCSD計算によるこのような不正確な結果を改善し、解離極限付近でさえも定性的に正しい結果が得られた。表5-1から、定量的に議論すると、TCCSDとMR-CISDの解離エネルギーの差は $8.60mE_h$ であった。この結果はHFや H_2O の結果と比較した場合は大きい。この系が量子化学を用いて扱う困難さを考慮すれば、十分な精度であると言える。

以上より、TCCSDが、一般的な単配置のCCが示す不正確な振る舞いを克服し、平衡構造付近のみならず反応領域全体に渡り、定性的にも定量的にも十分に正確なPECを生成することを示した。さらに、表5-2には、本研究で行った、CCSD、TCCSD、MR-CISD計算に費やされたCPU時間を示す。TCCSDはCCSD計算と同じくらいの計算時間しか必要としない。MR-CISDの計算時間と比較すると、劇的に短い計算時間で計算が行われる。

最後に、一般的なCC方程式を反復的に解く際のテクニックについて報告する。通常、CC方程式を解く際の初期クラスター振幅はMBPT(2)から計算されたものを用いる。しかしながら、この初期振幅が定量的に不適切な場合(例えば、平衡構造から離れたところでの計算)CC法における反復計算は、RLE[66]やDIIS[67]などの収束を加速させるような方法を用いても収束しないことが多い。ここで扱った系でも、 N_2 のCCSDによるPECを計算する際に、このような困難に直面した。しかしながら、CAS-CI波動関数から抽出されたクラスター振幅を初期値として採用し、(振幅を固定せずに)反復計算を行った場合、スムーズに

収束することを見出した。例えば、 $N_2(R_{NN} = 3.0R_e)$ における CCSD 計算では、19 回の反復計算の後にエネルギー値が収束した。収束条件はエネルギーしきい値が $1.0 \times 10^{-6} E_h$ を設定している。また同様の条件において、平衡核間距離では CAS-CI から抽出された振幅を初期値として用いた場合、10 回の反復計算が行われたが、これは MBPT(2)の結果を初期値にした場合よりも少ない回数であった。このことから、CAS-CI から抽出されたクラスター振幅を初期値として採用することは、通常の CC 計算において収束を加速させる有効なオプションとして利用できることが示された。計算資源の面でも、収束回数を減少させることが出来れば、計算時間の短縮につながる。また、 N_2 を cc-pVDZ を用いて計算した場合のように、最小活性空間による CAS-CI 計算は MBPT(2)の計算よりも、計算資源が少なく済む場合も多い。

§5.4 まとめ

本章では、double exponential form (DEF)を導入し、既存の方法をこの形式を用いて、統一的に書き下した。また、DEF に基づく新しい方法、Tailored CC (TCC)法を開発し、プログラムを作成した。HF、 H_2O 、 N_2 について PEC を計算し、TCCSD による結果は、一般的な CCSD 法が示す不正確な振る舞いを、定性的にも定量的にも改善することを示した。また、これらの数値計算は現在最も信頼の出来る方法のひとつである MR-CISD と比較して正しい結果を得ることができた。この方法では、小さな活性空間を取った CAS-CI を行い、そこで得られた波動関数から抽出されたクラスター振幅を固定するため、続いて行われる CC 計算では、抽出された振幅に対応する自由度は固定される。このことから、CC 計算の部分は、従来の CC 法よりも少ない計算資源で計算できる。全体的に費やされる CPU 時間は、従来の CCSD とほとんど変わらない。以上から、TCC 法は計算コストの面では経済的であり、かつ、正確な結果をもたらすことの出来る方法であると結論できる。また、この方法

を応用し、CAS-CI から抽出されたクラスター振幅を初期振幅として活用することは、CC 方程式を反復的に解く際にも有益であることも示した。

TCC は、MR-CISD における CASSCF 計算のように、活性空間を広くとることが正しい結果につながるという方法ではない。主に静的相関エネルギーを担う \hat{S} 演算子は、以後の計算で、固定してしまうため、固定する空間を大きく取った場合、動的相関エネルギーを担うような励起を含む演算子まで含む恐れがある。そのため、低励起演算子のみが含まれるよう、活性空間を取る必要がある。

今後、この TCC を用いて、CAS-CI から 3 電子励起以上の演算子を抽出したり、CAS-CI のみならず、他の電子相関理論からクラスター演算子を抽出するなどの応用を行いたいと考えている。

図および表

表 5-1 平衡構造(実験値)におけるポテンシャルエネルギー(上段)と解離エネルギー(下段)

	HF	H ₂ O	N ₂
CCSD	-100228.16	-76240.08	-109267.19
	224.20	N/A ^a	N/A ^a
TCCSD	-100228.14	-76240.90	-109276.15
	203.04	333.98	329.27
MR-CISD ^b	-100230.08	-76242.53	-109274.99
	201.72	332.68	320.67

単位; mE_h (縦軸)

^a 非物理的な hump が存在するため解離エネルギーの評価が不可能。

^a Davidson の補正は含まれていない。

表 5-2 CPU 時間(平衡構造)

	HF	H ₂ O	N ₂
CCSD	0.222	0.432	1.00
TCCSD	0.247+0.045 ^a	0.432+0.049 ^a	1.130+0.124 ^a
MRCISD	360 ^b	660 ^b	407 ^b

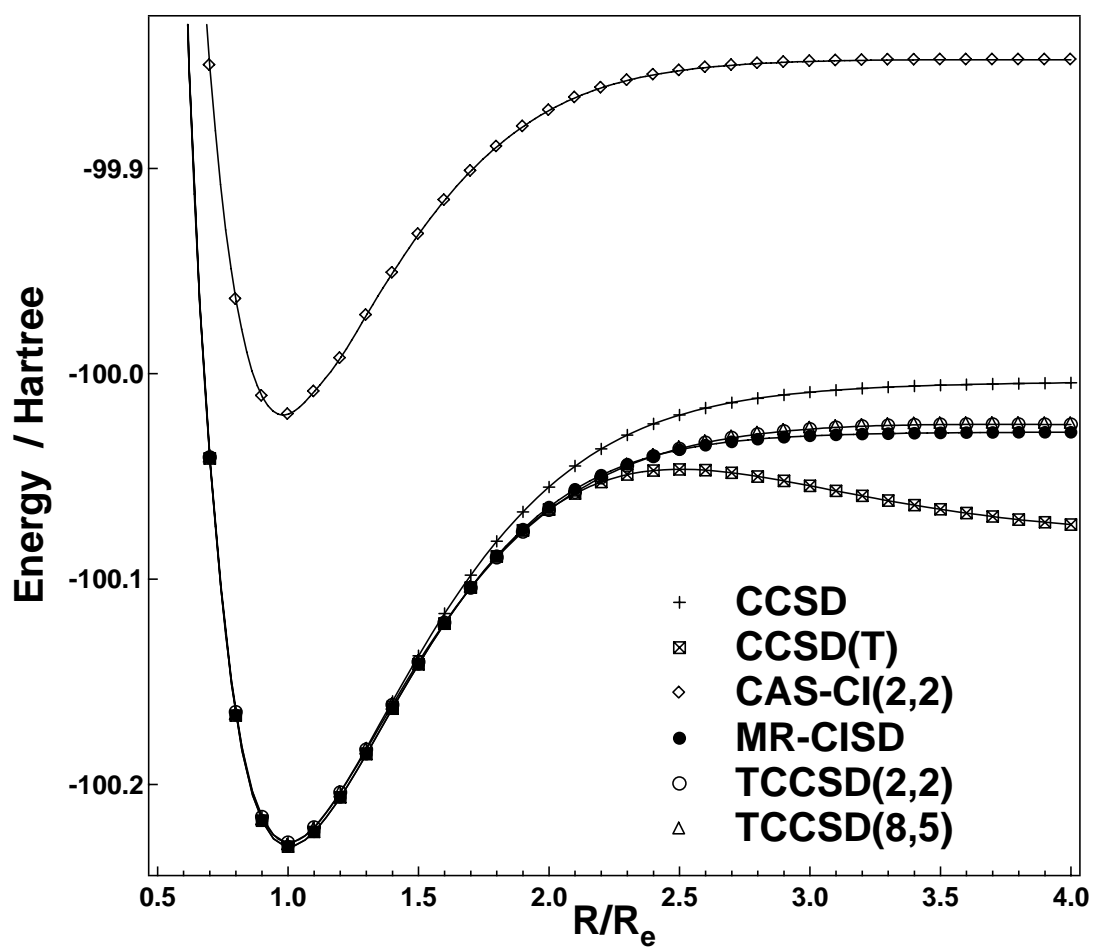
単位; 秒

使用した計算機; Linux PC (CPU: Xenon 2.8GHz, compiler: Intel Fortran Compiler 7.1)

^a ふたつの項は各々CCSD と CAS-CI に消費された CPU 時間を示す。

^b MR-CISD 計算のみを表示 (CASSCF 計算は含まれていない).

図 5-1 HF ポテンシャルエネルギー曲線

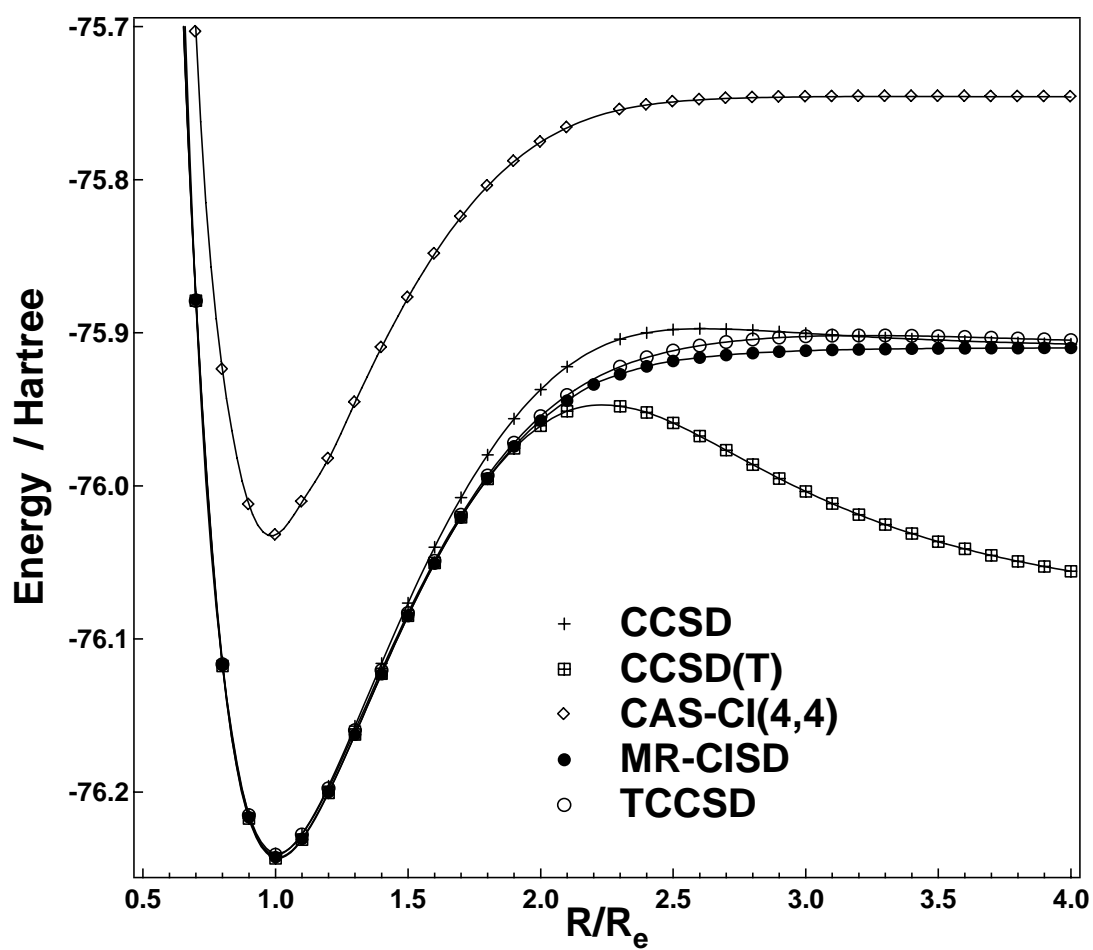


単位; E_h (縦軸)

基底関数; cc-pVDZ

横軸は結合長を平衡核間距離 $R_e = 1.733$ bohr で割ったものである。

図 5-2 H₂O ポテンシャルエネルギー曲線

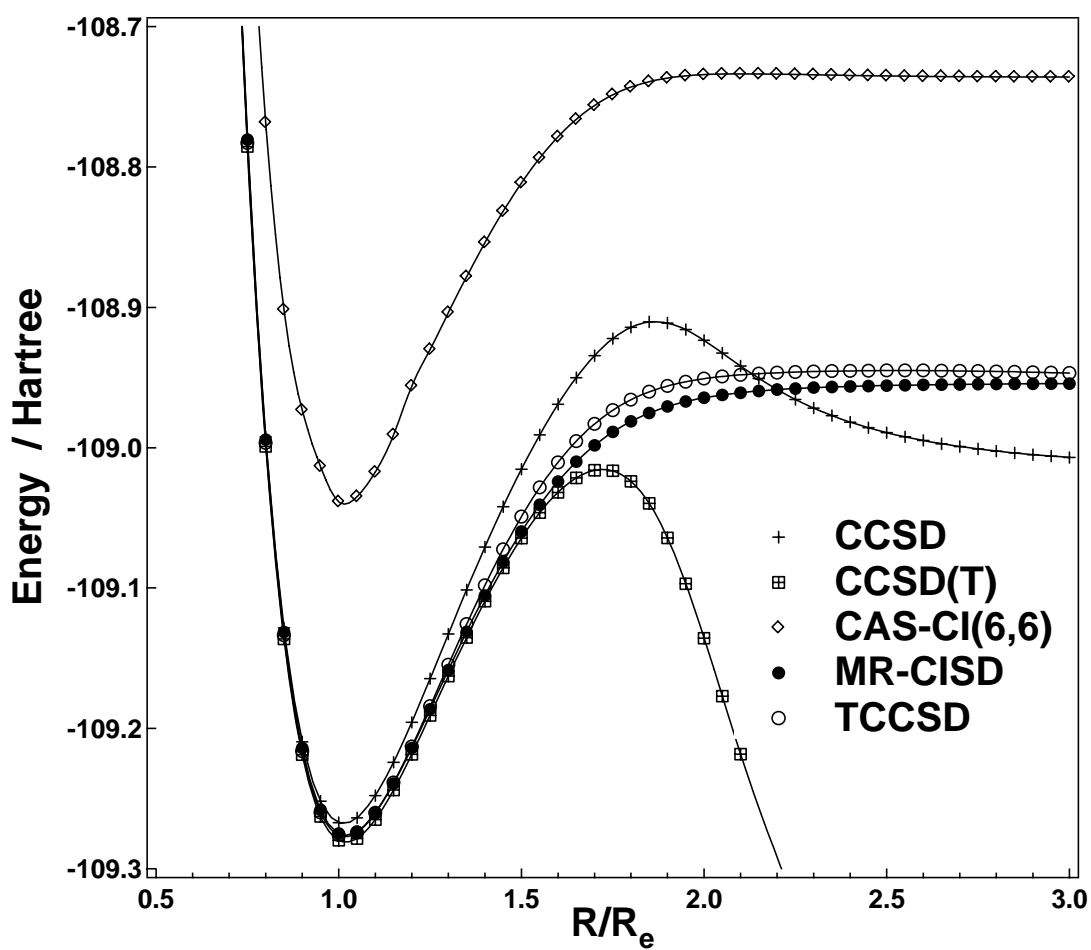


単位; E_h (縦軸)

基底関数; cc-pVDZ

結合角(∠104.52°)は固定したまま、ふたつの O-H 距離を同時に伸ばしている。横軸は結合長を O-H 平衡核間距離 R_e = 1.809 bohr で割ったものである。

図 5-3 N₂ ポテンシャルエネルギー曲線



単位; E_h (縦軸)

基底関数; cc-pVDZ

横軸は結合長を N-N 平衡核間距離 R_e = 2.074 bohr で割ったものである。

References

- [1] J. Cížek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (1966).
- [2] J. Cížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- [3] J. Cížek and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- [4] J. Paldus, J. Cížek, and I. Shavitt, *Phys. Rev.* **A5**, 50 (1972).
- [5] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, Part I, edited by D. R. Yarkony (World Scientific, Singapore, 1995) pp. 1047-1131.
- [6] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [7] W. D. Laidig, P. Saxe, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 887 (1986).
- [8] X. Li and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5774 (2001).
- [9] J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987).
- [10] J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3401 (1988).
- [11] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
- [12] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta*, **80**, 387 (1991).
- [13] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).
- [14] N. Oliphant and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6645 (1991).
- [15] Y. S. Lee and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **80**, 4371 (1984).
- [16] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5906 (1984).
- [17] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5761 (1985).
- [18] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **83**, 4041 (1985).
- [19] J. Noga, R. J. Bartlett, and M. Urban, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 126 (1987).
- [20] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **158**, 550 (1989).
- [21] G. K. Chan, M. Kállay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **121**, 6110 (2004).
- [22] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*

157, 479 (1989).

- [23] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, and J. Noga, Chem. Phys. Lett. **165**, 513 (1990).
- [24] I. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, Phys. Lett. **200**, 1 (1992).
- [25] I. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993).
- [26] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **108**, 9221 (1998).
- [27] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **83**, 713 (1985).
- [28] R. J. Bartlett, Int. J. Mol. Sci. **3**, 579 (2002).
- [29] D. Mukherjee and S. Pal, Adv. Quantum Chem. **20**, 291 (1989).
- [30] B. Jeziorski and H. J. Monkhost, Phys. Rev. A, **24**, 1668 (1981).
- [31] X. Li and J. Paldus, J. Chem. Phys., **119**, 5320 (2003).
- [32] L. Adamowicz, J. -P. Malrieu, and V. V. Ivanov, Int. J. Mol. Sci. **3**, 522 (2002).
- [33] N. Oliphant and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **94**, 1229 (1991); **96**, 3739 (1992).
- [34] P. Piecuch, N. Oliphant, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **99**, 1875 (1993).
- [35] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **100**, 5792 (1994).
- [36] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **100**, 5857 (1994).
- [37] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **102**, 898 (1995).
- [38] V. Alexandrov, P. Piecuch, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **102**, 3301 (1995).
- [39] L. Adamowicz, P. Piecuch, and K. B. Ghose, Mol. Phys. **94**, 225 (1998).
- [40] L. Adamowicz, J. -P. Malrieu, and V. V. Ivanov, J. Chem. Phys. **112**, 10075 (2000).
- [41] X. Li and J. Paldus, J. Chem. Phys., **107**, 6257 (1997).
- [42] X. Li and J. Paldus, J. Chem. Phys., **108**, 637 (1998).
- [43] X. Li and J. Paldus, Chem. Phys. Lett., **286**, 145 (1998).
- [44] P. Piecuch, R. Tobiła, and J. Paldus, Phys. Rev. A, **54**, 1210 (1996).

- [45] J. Paldus, J. Cížek, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A*, **30**, 2193 (1984).
- [46] G. Peris, J. Planelles, and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, **62**, 137 (1997).
- [47] X. Li, G. Peris, J. Planelles, F. Rajadall, and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **107**, 90 (1997)
- [48] X. Li and J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 743 (2000).
- [49] J. Planelles, J. Paldus, and X. Li, *Theor. Chim. Acta*, **89**, 33 (1994).
- [50] P. Piecuch, S. Kucharski, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6103 (1999).
- [51] P. Piecuch, S. Kucharski, and V. Špirko, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6679 (1999).
- [52] M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* **111**, 10815 (1999).
- [53] L. Adamowicz, J. -P. Malrieu, and V. V. Ivanov, *J. Chem. Phys.* **105**, 9240 (1996).
- [54] S. Hirata and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 216 (2000).
- [55] M. Kállay, P. G. Szalay, and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.* **117**, 980 (2002).
- [56] J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **113**, 7140 (2000).
- [57] Paldus, in *Methods in Computational Molecular Physics*, Vol. 293 of NATO ASI Series B: Physics, edited by Wilson, and G. H. F. Diercksen (Plenum, New York, 1992), pp. 99-194.
- [58] M. Nooijen and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **106**, 6441 (1997).
- [59] L. Meissner and M. Nooijen, *J. Chem. Phys.* **102**, 9604 (1995).
- [60] A. R. Hoy, I. M. Mills, and G. Strey, *Mol. Phys.* **24**, 1265 (1972).
- [61] A. R. Hoy and P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 1 (1979).
- [62] D. L. Gray and A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**, 1901 (1979).
- [63] K. P. Huber and G. H. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- [64] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [65] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S.

Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363 (1993).

[66] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **75**, 1284 (1981).

[67] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).

第6章 総括

この博士論文では、第1章に挙げた、

- I. 高度に電子相関を取り込むことができる
- II. 大きな基底関数を扱うことが可能である（高精度計算、大規模計算）
- III. 理論的に簡潔である
- IV. 精度のよいポテンシャル曲面(Potential energy surface; PES)を生成する
- V. 計算精度は系の特徴（擬縮重、非局在化など）に依存しない

という、条件を満たすような精度がよく、かつ、計算効率のよい方法を開発した。I. の条件を満たすための電子相関理論には CC 理論を採用し、この論文で述べられた方法は全て CC 理論に基づいている。

第3、4章では、圧縮 CC 法について述べた。第3章では圧縮 CCSD、第4章では圧縮 CCSDT-1 について説明し、これらの方法による計算結果を報告した。圧縮 CC 法では、特異値分解を用いて、近似クラスター振幅から CC 計算において重要な状態を取り出す。この手続きにより、計算すべき展開係数（クラスター振幅）の個数を大幅に減らしても、計算精度はほとんど失われないことを示した。この方法では、特異値の2乗は、対応する波動関数の全波動関数における存在確率に比例するので、選択した特異値の2乗の和によって、近似の精度を評価、さらには制御することができる。また、本手法では、電子の局在性の仮定のようなあいまいさは、全く生じない。さらに、局所相関法と異なり、圧縮 CC 法により生成される PES が非常に滑らかであることも注目に値する。

第5章では、Tailored CC 法を開発と計算結果を報告した。この方法では、CC 法以外から抽出された展開係数を CC 法のクラスター振幅に用いることにより、従来の CC 法は調整される(Tailored)。本研究では静的相関エネルギーを効率的に計算できる CI 法からの抽出による結果を報告した。この方法は、従来の CC 法よりも安定な数値結果をもたらし、定性的、

定量的にも正しい PEC を生成することができることを示した。また、Tailored CC 法による計算では、抽出されたクラスター振幅は固定されるため、計算資源を節約することが可能である。

以上により、CC 法をシンプルな概念を用いて改良し、従来よりも、計算資源を必要とせず、正確な数値結果をもたらすような方法を開発することが出来た。今後は、これらの方法を実用化し、より高励起の効果、大規模計算へと応用したいと考えている。また、ここで開発した方法を実用化するには、解析微分、励起状態の取り扱いを可能にすることが必要であるが、これらの方法は一般的な CC 法の形式をとっており、従来の解析式に応用することは比較的容易であると考えている。また、特異値分解を用いた方法に採用した密度行列繰り込み群(density matrix renormalization group; DMRG) のコンセプトを応用し、量子化学と DMRG を統合し、新しい電子相関理論として確立することも目指したいと考えている。

さらに、ab-initio プログラム QUEMTA の作成も博士課程における大きな成果のひとつである。

Appendix Ab-initio プログラム QUEMTA の開発

博士課程での研究を通し、Ab-initio 量子化学計算を実行するプログラムを開発した。このプログラムは QUEMTA (QUantum Electronic Molecular Theory Application) と名づけられ、fortran90 を使って書かれている。現在も開発途中であるが、現在の時点で実行可能なオプションを表 A-1 に示し、主な計算手法についてはプログラムを作成する際に参考にした文献をまとめておく。ここに挙げた文献は、あくまでプログラミングに参考にしたものであり、理論を詳しく述べたものではない。

表 A-1 各方法で現在実行可能なオプション

	^a E	^b grad	^c UHF	^d OS	^e damp	^f NR	^g DIIS	^h SVD	ⁱ SVD	^t TCC
RHF	✓	✓			✓		✓			
UHF	✓			✓	✓		✓			
MP2	✓									
MCSCF	✓	✓		✓		✓				
CI										
^k Davidson	✓			✓						
^l diag	✓			✓						
CCD	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓
CCSD	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓
CCSDT-1a	✓				✓		✓		✓	✓
CCSDT-1b	✓				✓		✓		✓	✓
CCSDT-3	✓				✓		✓		✓	✓
^m CCSDQ-1	✓						✓		✓	✓

- ^a エネルギー
- ^b エネルギー1 次微分
- ^c UHF ベース
- ^d 開殻系(Open-shell)の計算
- ^e damping
- ^f Newton-Raphson 法
- ^g DIIS
- ^h 圧縮 CC (p-p;h-h 短縮)
- ⁱ 圧縮 CC (p-h 短縮)
- ^j Tailored CC (CAS-CI による調整)
- ^k Davidson の反復法による CI 計算 (SCI, SDCI,N 電子励起 CI, CAS-CI)
- ^l 対角化による CI 計算 (SCI, SDCI,N 電子励起 CI, CAS-CI)
- ^m CCSD に 4 電子励起の線形項を取り入れた計算

A. 取り扱うことの出来る基底関数

3-21G、6-31G、DZ、^aDZ_MP(H 原子のみ)、DZP-DUNNING、CC-PVDZ、CC-PCVDZ、AUG-CC-PVDZ、CC-PVTZ、AUG-CC-PVTZ、CC-PVQZ、CC-PV5Z、^bMYBASIS

^a MOLPRO で用いている H 原子に対する DZ 基底関数

^b 展開係数と指数を自由に設定できる

B. 積分

- Boys による方法 (p 軌道まで、Cartesian のみ)
 - [1] S.F. Boys Proc. Roy., Soc. Ser., A200, 542 (1950)
- McMurchie and Davidson による方法 (Cartesian のみ)

[2] McMurchie and Davidson, J.Comput. Phys. 26, 218 (1978)

- VMOL による方法(ACESII より抜粋)
- Slater Integral (重なり積分のみ)

[3] I. Guseinov and B. A. Mamedov, Theochem 465, 1 (1999)

D. 積分変換

[4] Methods of Electronic Structure Theory (Modern theoretical chemistry), Ed. Henry F. Schaefer III, Plenum Pub Corp (1976), I. Shavitt

E. HF 法

- 制限 HF 法(Restricted HF; RHF)
- 非制限 HF 法(Unrestricted HF; UHF)

[5] 分子科学夏の学校(199x)予稿集 第 x 分科会、長村吉洋

[6] 新しい量子化学-電子構造の理論入門〈上・下〉、A. ザボ (著), N. S. オストランド (著), 大野 公男 (翻訳), 望月 裕志 (翻訳), 阪井 健男 (翻訳)

[7] A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory (International Series of Monographs on Chemistry), Y. Yamaguchi, J. D. Goddard, Y. Osamura, H. Schaefer, Oxford University Press (1994)

F. CI 法

- Davidson の反復法による CI 計算

[8] An Introduction to CI Theory (web site), David Sherrill

G. CC 法

- [9] Reviews in Computational Chemistry; Volume 14, Ed. Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd, Wiley-VCH (1999), T. Daniel Crawford and Henry F. Schaefer III
- [10] Electron correlation in molecules. In Methods in Computational Chemistry Vol. I. Electron Correlation in Atoms and Molecules. Ed. S. Wilson, Plenum Press, New York (1987), pp.117-250, M. Urban, I. Cernusak, V. Kello, J. Noga
- [11] Molecular Electronic-Structure Theory, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, John Wiley & Sons (2000)
- [12] TCE(Tensor contraction engine), 2004 Sanibel Symposium workshop, P. Sadayappan, G. Baumgartner, D. E. Bernholdt, R. J. Harrison, S. Hirata, M. Nooijen, Russell M. Pitzer, J. Ramanujam

H. MCSCF 法

HF 参考文献[7]

I. 収束を加速させる方法

- Newton-Raphson 法

[13] 分子科学夏の学校(1985)予稿集 第3章、長村吉洋

[14] Second Quantization based method in Quantum Chemistry, P. Jørgensen, Simons, Academic Press, (1981)

- Direct inversion of the iterative subspace (DIIS)

[15] some comments on accelerating convergence of iterative sequences using direct inversion of the iterative subspace (DIIS) (web site) by David Sherrill

発表論文リスト

(1) Tomoko Kinoshita, Osamu Hino, Rodney J. Bartlett

Singular Value Decomposition Approach for Approximate Coupled Cluster Method

J. Chem. Phys., 119, 7756 (2003)

(2) Tomoko Kinoshita, Osamu Hino, Rodney J. Bartlett

Coupled-Cluster method tailored by configuration interaction; based on split-amplitude strategy

J. Chem. Phys., submitted

(3) Osamu Hino, Tomoko Kinoshita, Rodney J. Bartlett

Singular Value Decomposition Applied to the Compression of T_3 Amplitude for the Coupled Cluster Method

J. Chem. Phys., 21, 1206 (2004)

(4) Takashi Nishikawa, Tomoko Kinoshita Shinkoh Nanbu, Mutsumi Aoyagi

A Theoretical Study on Structures and Vibrational Spectra of C_{84} Fullerenes: results for C_2 , D_2 , and D_{2d} isomers

J. Mol. Struct. (Theochem), 461, 453-461 (1999)

(5) Shinkoh Nanbu, Stephen K. Gray, Tomoko Kinoshita, Mutsumi Aoyagi

Theoretical study of potential energy surfaces and bound states of HCP

J. Chem. Phys., 112, 5866-5876 (2000)

(6) J. Ouyang, Kyuya Yakushi, Tomoko Kinoshita, Shinkoh Nanbu, Mutsumi Aoyagi, Y.

Misaki, K. Tanaka

Assignment of the in-plane molecular vibrations of the electron-donor molecule BDT-TTP based on polarized Raman and infrared spectra, in which BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene

Spectrochimica Acta Part A, 58, 1643-1656 (2002)

あとがき

修士までの研究において、既存のプログラムパッケージをブラックボックスとして使用することに抵抗があったため、博士課程入学時には、ab-initio プログラムを作成することを希望していました。この無謀な試みは QUEMTA という形で実を結び、プログラムを一定の完成度で作成できたことは私にとって大きな自信となりました。また、自然科学研究機構において分子動力学を、フロリダ大学では電子相関理論を優秀な先生方から学ぶことが出来たという恵まれた経験を通して、分子科学において有益な研究ができるよう、今後の研究活動に生かしていきたいと思っています。さらに、これからますます増えると思われる女性研究者のひとりとして、よい一例になれるよう研究に励みたいと考えています。

謝辞

この博士論文は、4年間の岡崎国立研究所計算科学研究センターにおける研究活動と、2年間の出産育児による休学をはさみ、復学し、1年間のフロリダ大学での研究をまとめたものです。この間、たくさんの方々のお世話になりました。

本博士論文は、共同研究者であり、夫でもあるフロリダ大学日野理博士の公私にわたる多大なる協力なしには成し遂げられませんでした。フロリダ大学の Rodney. J. Bartlett 教授、九州大学青柳睦教授、中野晴之教授、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター南部伸孝助手、岡崎進教授、水谷文保技官、及び、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センター、九州大学情報基盤センター、総合研究大学院大学のスタッフの皆様、九州大学計算化学研究室の皆様、そして、いつも励ましてくれた友人をはじめ、この論文、私の学位取得に携わってくださった皆様にここで感謝の意を表します。また、総合研究大学院大学博士課程入学直後に亡くなった父木下利明と学位を取るために長く心配をかけた母智香子に感謝します。

2005/03/31 木下 朋子