



Doctoral Thesis

**On a New Solution to the Electron Correlation Problem in
Quantum Chemistry: The Density Matrix Renormalization Group
Algorithm**
the density matrix renormalization group algorithm

Author(s):

Moritz, Gerrit

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005537491> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 17372

**On a New Solution to the
Electron Correlation Problem
in Quantum Chemistry:
The Density Matrix
Renormalization Group
Algorithm**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

GERRIT MORITZ

Diplom-Chemiker, University of Erlangen-Nürnberg

born 27.10.1977

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Reiher, examiner

Prof. Dr. Frédéric Merkt, co-examiner

2007

I. Abstract

The density matrix renormalization group (DMRG) algorithm is a new method for the calculation of the electron correlation energy. It was originally developed in the framework of solid state physics and has become a standard method in many areas of physics in the past years. In 1999 it was applied to *ab initio* quantum chemistry for the first time.

Since the DMRG method is still a comparatively young method, there are a number of conceptual and practical difficulties which prevent its application as a standard method. These issues will be addressed in this work. Since the DMRG algorithm originated in solid state physics, all presentations have adopted phrases from that field. In contrast to solid state physics, where one considers a lattice of spatially localized particles, such a local picture is no longer justified in molecular electronic structure theory. In order to better understand how the algorithm works from the viewpoint of quantum chemistry, we have presented the DMRG algorithm in a quantum chemical context during the course of this work for the first time.

The DMRG algorithm differs from any other quantum chemical method in that it uses numerical representations of operators in second quantization. Although second quantization as an alternative to the standard, first-quantized formalism has long been used as an analytical tool in quantum chemistry, the basic implementational issues, such as how numerical representations of second-quantized operators can be constructed, have not yet been presented in the literature and are therefore discussed in detail in this work. Because of the complexity of the purely numerical DMRG algorithm, an efficient implementation is not straightforward. We therefore discuss how several key steps are efficiently implemented in our newly developed DMRG computer code.

First systematic calculations have shown that the convergence of DMRG calculations is sometimes unfavorable, especially in systems with a large number of active orbitals. Hence, we carried out studies of the two parameters which affect the convergence behavior most. These are the so-called orbital ordering and the initial guess of the many-particle functions. We systematically studied the effect of these two parameters and discuss strategies to overcome the convergence issues.

Since the purely numerical representation of the DMRG wave function makes the analysis of DMRG convergence cumbersome, we implemented a scheme to decompose the DMRG wave function into Slater determinants. This implementation allows us for the first time to understand DMRG in terms of electron configurations. We show that the total energy is not always a good criterion for the analysis of calculations.

Our work on the DMRG algorithm has also been motivated by the failure of most standard quantum chemical methods on the spin state problem. The accurate prediction of energy differences between states of different spin in transition metal compounds is still a challenging task with today's standard quantum chemical methods, since transition metal complexes often feature several near-degenerate states, i.e., states that are very close in energy. Therefore multi-reference methods are necessary for the accurate description of the electronic structure of transition metal compounds. However, such methods often require a large active space of orbitals, which makes calculations often prohibitively expensive in computer time. The DMRG method, on the other hand, allows the treatment of a large number of active orbitals and should thus be capable of predicting relative energies accurately. It is therefore a goal of this work to study the performance of the DMRG method as it is applied to transition metal compounds. We have tested the performance of the DMRG method in predicting spin state splittings between the singlet and triplet states of two molecules, NiCO and CoH. We have also calculated the relative energetics of two copper oxide $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ isomers and the potential energy curve of the ground state and the first excited state of CsH in order to test whether energy differences can be computed sufficiently accurate.

II. Zusammenfassung

Die *Dichtematrix-Renormierungsgruppe* (DMRG) ist ein völlig neuer Ansatz zur Berechnung der Elektronenkorrelationsenergie. Die Methode wurde 1992 von White in der Festkörperphysik entwickelt und hat sich seitdem als Standardmethode in vielen Teilbereichen der Physik etabliert. Zum ersten Mal wurde sie in der *ab-initio*-Quantenchemie erst 1999 eingesetzt.

Es sind noch einige Fragen methodischer Natur zu klären, bevor DMRG als Standardmethode in der Quantenchemie breitere Anwendung finden kann. Einige dieser methodischen Aspekte werden in dieser Arbeit studiert. Alle Veröffentlichungen zum DMRG-Algorithmus in der Quantenchemie haben Begriffe aus der Festkörperphysik übernommen, da der Algorithmus ursprünglich in der Festkörperphysik entwickelt wurde. Allerdings unterscheiden sich Moleküle, die in der Quantenchemie untersucht werden, fundamental von Festkörpermodellen der Physik; während man in der Festkörpertheorie Gitter mit räumlich lokalisierten Teilchen studiert, sind Teilchen und Orbitale in Molekülen niemals exakt an Punkten im Raum lokalisiert. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der DMRG-Algorithmus zum ersten Mal in der „Sprache“ der Quantenchemie formuliert, was zum tieferen Verständnis der Methode notwendig ist.

Der DMRG-Algorithmus unterscheidet sich als einzige Methode, bei der numerische Darstellungen von Operatoren in Zweiter Quantisierung verwendet werden, fundamental von anderen quantenchemischen Methoden. Zweite Quantisierung ist eine alternative Darstellung zum Standardformalismus der Ersten Quantisierung. Die zweitquantisierte Darstellung wird seit vielen Jahren in quantenchemischen Standardmethoden verwendet, jedoch ausschliesslich zur analytischen Ableitung von Ausdrücken. Essentielle Voraussetzungen zur Erstellung eines DMRG-Computerprogramms sind die Bestimmung numerischer Matrixdarstellungen von Operatoren in Zweiter Quantisierung, was in dieser Arbeit ausführlich beschrieben wird, da eine solche Darstellung noch nicht in der Literatur zu finden ist. Da der DMRG-Algorithmus rein numerisch arbeitet, ist eine effiziente Implementierung wichtig, aber schwierig. Deshalb wird in dieser Arbeit ausführlich dargelegt, wie die wichtigsten Teilschritte des Algorithmus' in diesem Computerprogramm implementiert sind, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde.

Aus Anwendungen ist bekannt, dass DMRG-Rechnungen oft langsam oder zu einer falschen, lokalen Minimumsenergie konvergieren können. Dieses Problem ist besonders ausgeprägt bei Molekülen mit einer grossen Anzahl an aktiven Orbitalen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit diejenigen Punkte systematisch untersucht, welche die Konvergenz am meisten beeinflussen, nämlich die Anordnung der Orbitale und die Näherung der Vielelektronenzustände zu

Beginn einer Rechnung. Wie die Konvergenz einer DMRG-Rechnung von diesen zwei Punkten abhängt, wurde systematisch untersucht.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine solche Analyse aufgrund des rein numerischen Algorithmus' schwierig ist. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren implementiert, das die Zerlegung einer DMRG-Wellenfunktion in eine Basis aus Slater-Determinanten erlaubt. Dieses Schema ermöglicht es erstmals, die Gewichte verschiedener Elektronenkonfigurationen in der DMRG-Wellenfunktion zu analysieren. Eine ausschliessliche Betrachtung der Energie einer Berechnung kann durchaus zu falschen Schlussfolgerungen führen, was durch solche Analysen der Wellenfunktion gezeigt werden kann.

Keine der etablierten Standardmethoden der Quantenchemie erlaubt generell eine verlässliche Voraussage von Energieunterschieden in der Übergangsmetallchemie; im Gegenteil, die Standardmethoden liefern oft quantitativ oder sogar qualitativ falsche Ergebnisse. Das ist in nahentarteten elektronischen Zuständen von Übergangsmetallkomplexen und Übergangsmetallclustern begründet, die zur korrekten Beschreibung Multireferenzmethoden erfordern. Multireferenzmethoden sind jedoch häufig sehr teuer, was an der zu grossen Zahl an benötigten aktiven Orbitalen liegt. Ein wesentlicher Vorteil der DMRG-Methode ist, dass eine grosse Zahl an aktiven Orbitalen in einer Rechnung berücksichtigt werden kann, was mit keiner anderen Methode erreicht werden kann. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, inwieweit die DMRG-Methode auf Übergangsmetallkomplexe anwendbar ist. Studiert wurden Energieunterschiede zwischen Singulett- und Triplettspinzuständen im CoH- und NiCO-Molekül. Ausserdem wurde untersucht, ob die relativen Energien von verschiedenen $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2+}$ -Isomeren richtig vorausgesagt werden können. Ein anderes Anwendungsbeispiel bildeten die Potentialkurven des elektronischen Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes des CsH-Moleküls.