

1P069

## スピン最適化 Resonating Hartree-Fock CI 法の開発

(大阪大学院・理<sup>1</sup>, 大阪大学・極限量子センター<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>,)

木下 昌典<sup>1</sup>, 武田 亮<sup>1</sup>, 山中 秀介<sup>2,3</sup>, 鶴飼 健史<sup>1</sup>, 奥村光隆<sup>1</sup>, 山口 兆<sup>2,3</sup>

### 【序】

今日、遷移金属錯体等の強相関系の理論的研究は主として Kohn-Sham 密度汎関数理論(KS-DFT)に基づいて理論的に研究がなされている。しかしながら KS-DFT による強相関系の計算では、用いる交換相関(XC)汎関数に結果が依存し、特に転移点近傍の微妙な磁性状態では反強磁性と強磁性といった定性的結果すら XC 汎関数の選択によって変わる事も少なくない。又、相関関数等を見る場合、KS-DFT はその平均場近似の構造が原因でスピン揺らぎ等の量子多体効果が反映されなくなる[1]。この為、分子系だけでなく[2]、凝縮相を対照とする固体物理分野でも KS-DFT によるバンド構造だけではなく s-d,s-f 系等における多配置参照波動関数の必要性が指摘され始めている[3]。一方、活性軌道空間(CAS)ベースの多配置参照摂動論や多配置参照配置間相互作用法などの多配置波動関数理論は、CAS の部分が適切に磁性発現機構を担う軌道と電子をカバーしさえすれば極めて信頼性の高い方法であるが、活性電子の数の増加とともに計算が不可能となる為である。

これら KS-DFT、CAS 法は対称性および波動関数の配置数の観点からは、各々 Symmetry-Broken(SB) single-reference (SD)法、Symmetry-adapted (SA) multi-reference (MR)法と分類される。もう一つの電子状態理論のクラスとして、Symmetry-broken の配置を多数参照する方法が可能である。実際、共鳴 Hartree-Fock 法 [1]と呼ばれる方法はそのような方法であり、一旦、Spin density wave(SDW)型の UHF 解や、Charge density wave(CDW)型の解の重ね合わせ

$$|\Psi_{\text{Res-HF}}\rangle = \sum_i C_i |\Psi_i\rangle \quad (1)$$

で状態を記述する事でこれらの間の共鳴効果をカバーし、磁性状態やイオン状態さらにはイオンラジカル状態まで記述可能とするものである。SDW や CDW は、SB の枠内ではあるがそれ自体電子の避け合いをカバーしているので単一配置自体に相関の効果が一部反映されており、量子化学的精度の観点からも少ない配置数で大きな CAS 空間を用いた波動関数に比肩しうる相関をカバーしうる事が指摘されている[5]。この Res HF は従来 MCSCF 型の軌道緩和を含んだ理論として提案されたが、我々は以前この方法を、軌道緩和を省略した ResHF CI として水素クラスター等の基本分子系に適

用した[6]。その際の問題点は主に 1. スピン分極が小さい領域では SDW 型の重ね合わせだけでは相関をカバーできない, 2. スピン分極が大きい領域でもサイト数が増加するにつれ, スピン自乗期待値が正確な量子スピン数から大きく外れていく。この事は上記の「対称性の破れ」という言葉で知られているが、スピン分極領域でのこの値のずれは量子スピン揺らぎを取り逃がしている事を意味し、その事が磁性の観点からは問題となる。

これら二つの問題に対し、我々は、第一点に対しては、RHF 解を式(1)の参照配置に含める事でスピン分極が小さくなる領域で重要となるイオン項をある程度カバーし、第二点に対しては、いくつかの対称性の破れた UHF 解を種(たね)配置とし、それに Löwdin 型スピン射影を適用し多配置を生成するスピン最適化 ResHF CI 法を提案した。例として図 1(a)のような H4 系に適用し、図 1(b),(c)のような SDW を種配置とし生成した配置+RHF を式(1)の参照配置とする事で、CASCI のポテンシャル曲線を 1/4 の数の配置でほぼ再現した。又、多バンド超交換相互作用系の例として図 2(a)の bis(methylene) amine ラジカルに適用した。この系は図 2(b),(c)に示される VB の共鳴効果により一重項安定となる系である。実際、この系を活性空間の範囲で UHF 解からの SO と RHF を参照配置とした SO+RHF ResHF で磁氣的相互作用が  $J=-1487 \text{ cm}^{-1}$  と CASSCF の結果、 $J=-1220 \text{ cm}^{-1}$  をほぼ再現する結果を得た。詳細は当日発表する。

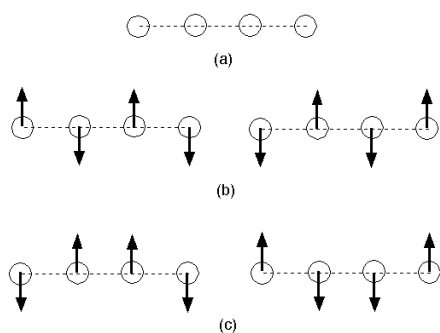


図 1

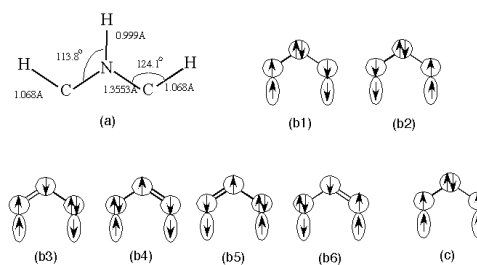


図 2

- [1] 山中秀介、武田 亮、山口 兆 固体物理 39, 595 (2004).
- [2] R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 366, 321 (2002); S. Yamanaka et al, Chem. Lett. 35, 242 (2006).
- [3] K. Kusakabe, J. Phys. Soc. 70, 2038 (2001); K. Kusakabe et al., J. Phys. Cond. Matter. (2007) in press
- [4] H. Fukutome, Prog Theor Phys, 80, 417.(1988).
- [5] N. Tomita, S. Ten-no, Y. Tanimura, Chem Phys Lett, , 263, 687 (1996).
- [6] R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int. J. Quantum Chem. 106, 3303 (2006).