

Simons らの多参照結合クラスター理論-CCMC 法-の再検証

(九大・院理¹, CREST², アドバンスソフト株式会社³)○木下 朋子^{1,2}, 日野 理³, 中野 晴之^{1,2}

【序】

結合クラスター理論は、精密電子状態計算において最も信頼性の高い理論の一つである。しかしながら、通常の単参照(Single reference (SR))結合クラスター理論は、平衡構造付近では、優れたパフォーマンスを見せるものの、歪んだ構造では、非物理的な結果を与えることがある。

この点を改善するには、多配置参照関数を用いる必要がある。ところが、多くの多参照結合クラスター理論は、形式的にも計算コスト的にも、扱いが非常に複雑になるという欠点がある。これに対して、Simons らが提案した、CCMC 法(Coupled-Cluster Method with a Multiconfiguration reference state)は多参照でありながら、単参照結合クラスター理論に似た簡潔さを持つ。本研究では、新たに CCMC 法の実装を行い、それによる計算結果について考察する。

【理論】

一般的な CC 法では、波動関数は Hartree-Fock 配置を参照配置として、クラスター展開したものを用いる。一方、1981 年に Banerjee と Simons が発表した CCMC 法¹⁻³ は、MC 波動関数 Φ_0 を参照関数に用いる。この方法で、波動関数は以下のように表される。

$$\Psi = \exp[T]\Phi_0$$

$$T = \sum_s T_s$$

$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i, \quad T_2 = \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i, \quad \dots$$

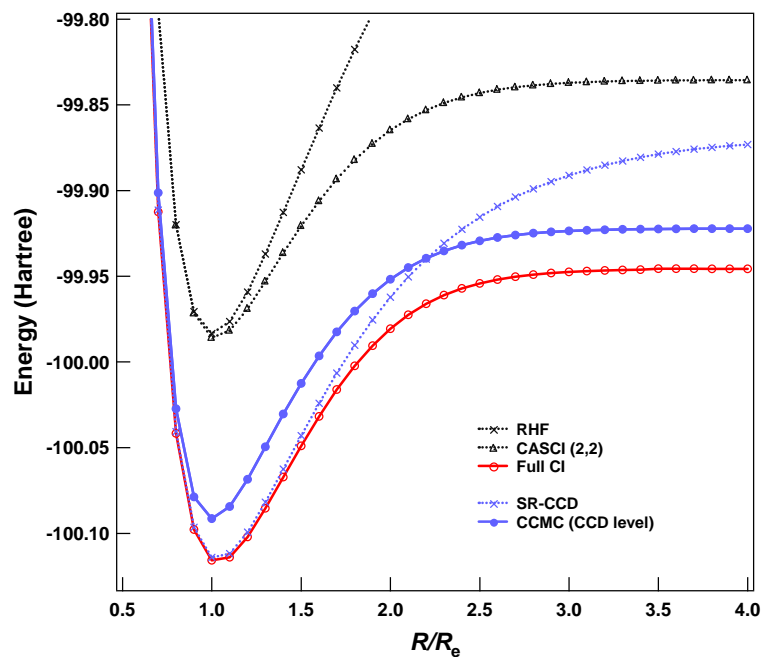
ここで、添え字 i, j, \dots は参照関数 Φ_0 における、占有軌道であり、 a, b, \dots は同様の非占有軌道である。Simons らはこの波動関数を用いたクラスター方程式を導出し、4 電子縮約密度行列が必要であることを指摘している。このため、CCMC 法が提唱された 80 年代初頭の計算機環境では、この方法の検証は十分行うことができなかった。そこで、我々は、CI 展開を用いたアルゴリズム⁴を使うことにより、4 電子縮約密度行列をあらわに取り扱う必要のないコーディングを行い、ab initio 計算パッケージ QUEMATA⁵に実装した。

【結果と考察】

現時点における数値結果を示す。Fig.1 は HF 分子の PEC(Potential Energy Curve)である。横軸は、核間距離 R と平衡核間距離 ($R_e = 1.733$ bohr)の比を表している。基底関数は 6-31G を、また、参照関数に関しては active space が 2 電子 2 軌道である CAS-CI 関数を用いている。CCMC

法に関しては CCD レベルでの計算を行った。その結果は Fig.1 の●で表されている。一般的な単参照配置の CCD 法(SR-CCD)(×)が結合核間距離の大きな領域での非物理的な振る舞いをする一方で、今回得られた、CCD レベルの CCMC 法では Full-CI(赤)とほぼ平行な PEC を得ることができ、解離極限を記述することができた。

当日の発表では、CCMC の信頼性を議論するため、MCSCF 波動関数を参照関数として用いた場合の結果や、他の分子における数値結果を示し、CCMC の特徴について考察を行う。さらにアルゴリズムについても、現代の計算機環境に則した方法を検討する予定である。



(Fig.1) HF 分子のポテンシャルエネルギー曲線

【参考文献】

- 1) A. Banerjee and J. Simons, Int. J. Quantum. Chem. XIX (1981) 207-216
- 2) A. Banerjee and J. Simons, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4548-4559
- 3) A. Banerjee and J. Simons, Chem. Phys. 81 (1983) 297-302
- 4) S. Hirata and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 216-224
- 5) T. Kinoshita, QUEMTA, ab initio program package