

1. Introduction

化学結合の生成・解離・組替えは擬縮退した電子配置間の相互作用に由来する。波動関数理論においては、このような擬縮退電子系を記述できる多配置型の電子状態理論である multi-reference(MR) configuration interaction (CI), MR coupled-cluster (CC) theory, MR perturbation theory (MRPT)などが提案されてきた。実際の化学反応への応用という観点では CASPT2 や MRMP2 などの MRPT が最も多用されている。これらの方法論では参照関数として CASSCF を用いることが多いが、電子配置を展開する軌道空間が限定されるので、実際の応用上、問題を来たすことがある。CASSCF の代わりに truncated CI を用いると size-extensivity 誤差が大きくなる。Density matrix renormalization group (DMRG)による密度行列を用いた canonical transformation theory や共鳴密度汎関数理論の進展に期待されるが、擬縮退電子系の理論は今後とも開発課題であると考えられる。

他方で、Coupled Cluster (CC)法・symmetry-adapted cluster (SAC)法は平衡構造における原子・分子の電子相関を扱うスタンダードの一つであるが、擬縮退した電子状態においては破綻をきたすとされてきた。しかし、兼ねてから Generalized Valence Bond-Perfect Pairing (GVB-PP)波動関数と CC Doubles (CCD)波動関数が同等の構造を持つ事が指摘されており[1]、変分解を求めた場合、正しく結合解離のポテンシャルカーブ(PEC)が記述できることが報告された[2]。

本研究では波動関数理論の観点から CC 法・SAC 法を再考することで、擬縮退電子系を扱うことができる理論を開発することを目的としている。

2. Theory

非変分的 CC 法におけるエネルギー表現を一般化する。

$$E = N \cdot \langle \Psi_{ref}^L | \hat{S}^L \hat{H} \exp(\hat{S}^R) | \Psi_{ref}^R \rangle \quad (2.1)$$

$$N^{-1} = \langle \Psi_{ref}^L | \hat{S}^L \exp(\hat{S}^R) | \Psi_{ref}^R \rangle \quad (2.2)$$

ここで、 $\langle \Psi_{ref}^L |$ と $| \Psi_{ref}^R \rangle$ は参照関数であり、 \hat{S}^R と \hat{S}^L は励起演算子である。それぞれブラ・ケット毎に定義できる。参照関数を Hartree-Fock (HF) 配置、 \hat{S}^R と \hat{S}^L を HF 配置からの励起演算子とすると single-reference (SR) CC 法になる。参照関数を CASSCF 等のように擬縮退した電子配置を含む CI 波動関数にとると MRCC 法が得られる。また、参照関数を Full-CI にとると、(2.1)式は Full-CI エネルギーを与える。このように(2.1)式は、系統的な改良により厳密解に至る階層性を持つ。

(2.1)式において、SR-CCSD を出発点として擬縮退電子系での記述を改良する。Ukrainskii や Head-Gordon らの研究により、CC 波動関数の構造は擬縮退した電子構造を定性的に記述できることが示されているので、左状態を改良する。 $\langle \Psi_{ref}^L |$ を HF 配置から CI 波動関数とし、結合の生成・解離に関わる軌道空間内での CI 展開を考える。

$$E = N \cdot \sum_K b_K^* \langle \Phi_K | \hat{S}^L \hat{H} \exp(\hat{S}^R) | \Psi_{HF}^R \rangle \quad (2.3)$$

$$N^{-1} = \sum_K b_K \langle \Phi_K | \hat{S}^L \exp(\hat{S}^R) | \Psi_{HF}^R \rangle \quad (2.4)$$

ここで \hat{S}^R は \hat{S}^L に等しく、2 電子励起までの演算子で構成する ($\hat{S}^R = \hat{S}^L = \hat{S}_S + \hat{S}_D$)。右状態が CC 波動関数であるので、 $\{\Phi_K\}$ で張られる空間が truncated CI であっても計算されるエネルギーは size-extensive である。また、左状態が MRCI 型の波動関数であるので、右状態の CCSD 波動関数では困難な電子構造を記述することができる。

3. Results and discussion

まず size-extensivity について、表 1 に $(\text{LiH})_x$ ($x=1-3$) についての結果を示す。左状態の参照関数には CISD 波動関数を用いた。僅か 4 電子系の三量体であるが、CISD

Table 1 Total energy of $(\text{LiH})_x$ ($X=1-3$) and size-extensivity error in CISD, CCSD, and the present method. 6-31g basis sets were used.

X	CISD		CCSD		Present	
	E	Err (mH)	E	Err (mH)	E	Err (mH)
1	-7.998407	-	-7.998407	-	-7.998667	-
2	-15.995894	-0.920	-15.996814	0.000	-15.997334	0.000
3	-23.992638	-2.580	-23.995220	0.000	-23.996001	0.000

法は 1 kcal を越す誤差を与えた。CCSD と今回の方法は size-extensive である。(2.3)式は短縮された CCSD 方程式であることから明らかな結果である。

次に H_4 の構造変化に関するポテンシャルカーブ(PEC)について図 1 に示す。左状態の参照関数には CISD 波動関数を用いた。R を 1.738 Å で固定し、 θ に関するエネルギーを求めた。 $\theta=90$ 度付近で二つの電子配置が縮退するが、SR-CCSD は 11 mH 程度の誤差を与え、PEC には不自然なエネルギー極小点が見られる。今回の方法は Full-CI エネルギーを 0.3 mH 程度の誤差で再現できた。以前の Variational CCD の結果[2]では、90 度で PEC にカusp 状の不連続点が観られたが、今回の方法により改善された。左状態に CI 波動関数を導入した利点が理解できる。

図 2 に N_2 の PEC を示す[3]。左状態の参照関数は価電子空間 6 軌道での 6 電子励起 CI 波動関数を用いた。通常の SR-CCSD 法は 2Å あたりにならぬハンプを与え、より長い結合領域では大きく破綻する。今回の方法は、この問題を大きく改善していることがわかる。ところが解離極限においては Full-CI からの誤差も拡大している様子がわかる。当日はこの誤差の問題を解決する方法についても議論する。

References

[1] I. I. Ukrainskii, Theor. Math. Phys., 32, 816 (1978). [2] T. Van Voorhis, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 113 (2000) 8873. [3] J. Hasegawa, H. Nakatsujii, Chem. Lett. 34 (2005) 1356.

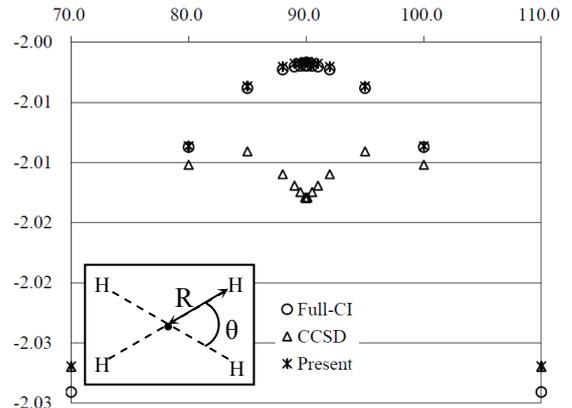


Fig. 1 Structural deformation of H_4 system. DZP basis set was used.

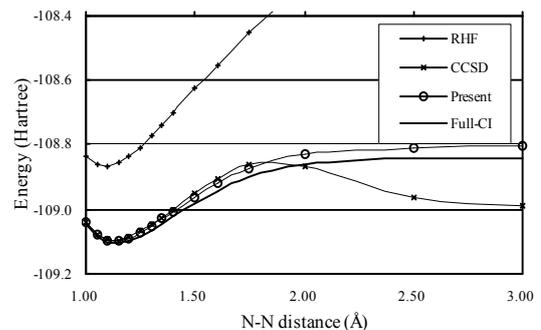


Fig. 2 Potential energy curve of nitrogen molecule. 6-31g basis set was used.