

## 1P114

### 共鳴(Res-)および近似スピン射影(AP)Coupled-Cluster(CC)法の のビラジカル系への応用

(阪大院理<sup>1</sup>、阪大蛋白研<sup>2</sup>、豊田理研<sup>3</sup>) ○西原慧径<sup>1</sup>、山中秀介<sup>2</sup>、北河康隆<sup>1</sup>、  
川上貴資<sup>1</sup>、奥村光隆<sup>1</sup>、山口兆<sup>3</sup>

【序】 近年、擬縮退電子系は化学、物質科学、生物学において最も注目される系の一つである。しかし、電子構造論における標準的な計算法である単配置参照法(SR)では、擬縮退電子系の記述は困難である。SR法に Møller-Plesset 摂動論(MP)や Coupled-Cluster 法(CC)等の post-Hartree-Fock 法による補正を加えても、この問題は解決されない。そこで、擬縮退電子系の計算には、多配置参照法(MR)またはスピン対称性の破れた手法(BS)が用いられている。CASSCF 等の MR 法は、HOMO-LUMO 近辺の励起配置等の物理的に重要な複数の配置を用いて、波動関数を構成する。unrestricted Hartree-Fock 法(UHF)に代表される BS 法は、異なるスピンに異なる空間軌道(DODS)を用いた単一行列式を使って、擬縮退系の電子状態を表現する。しかし、BS 法はスピン混入を呼ばれる誤差を含むため、適当な方法でスピン混入を取り除く必要がある。また、ビラジカル分子における S-T ギャップ等の正確な予測には、SCF 計算だけでは不十分であり、post-Hartree-Fock 法による補正が必要である。

現在、一般に、電子相関を考慮した高精度計算には、CC が用いられている。しかし上述の通り、擬縮退系の計算では、SRCC が破綻しているため、MRCC または UHF に基づいた CC(UCC)を使う必要がある。近年、様々な種類の MRCC が開発されており、基底状態、励起状態、カチオン・アニオン状態の計算が可能である[1-3]。これらの MRCC は、極めて高い精度で実験値を再現することが報告されており、最も信頼できる計算手法の一つである。しかし、MRCC は互いに依存した複数の非線形方程式を解いて波動演算子の振幅を決定するため、SRCC よりも計算コストが高い。一方 UCC は、スピン対称性を満たす SRCC と同程度のコストで計算出来るが、スピン対称性を満たさないことに由来するスピン混入誤差を含む。本研究では、UCC におけるスピン混入誤差を取り除く方法として、共鳴配置間相互作用法(Res-CI)[4,5]および近似スピン射影法(AP)[6]を使用した。それぞれ、Res-CC CI および AP-UCC と記す。Res-CC CI と AP-UCC を擬縮退電子系の一つあるビラジカル系に適用して、MRCC および Full CI の結果と比較した。

【計算】 スピン対称性の破れた UCCSD を用いて、ビラジカル系である CH<sub>2</sub>、benzyne および F<sub>2</sub> 分子の解離を計算した。さらに、AP および Res-CI を使って UCC の結果からスピン混入誤差を取り除き、MRCC および Full CI の結果と比較した。AP 法では Heisenberg モデル・ハミルトニアン

$$\hat{H} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

を仮定し、第一原理計算から決定された有効交換積分値  $J$  を使って、BS 法のエネルギーを補正する[6]。

$$J = \frac{E^{\text{BS}} - E^{\text{HS}}}{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}}}, \quad E^{\text{AP}} = E^{\text{BS}} - J \left( S_z(S_z + 1) - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}} \right)$$

Res-CI では、BS 法の計算で得られた複数の波動関数を基底にして、原子価結合法的な配置間相互作用法の計算を行う。複数の BS 波動関数を足し合わせることで、スピン対称性が復活する。ビラジカル系の計算では、Res-CI の波動関数を下式のように選んだ。

$$|\Psi^{\text{Res-CI}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |\varphi_\alpha \bar{\varphi}_\beta\rangle + |\varphi_\beta \bar{\varphi}_\alpha\rangle \right)$$

【結果】 CH<sub>2</sub> のエネルギーを H-C-H 結合角に対して描画した、ポテンシャル曲面(PES)を図 1 に示した。三重項が安定な領域では、UCCSD(BS)はスピン混入誤差によりエネルギーを過剰に安定化させた。実際に、 $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$  の値 (図 2) から、UCCSD(BS)のスピン混入誤差は、三重項が安定な場合は増大し、一重項が安定なときは減少した。AP による補正を加えると、UCCSD(BS)の結果は大幅に改善されて、Full CI の結果に近付いた。

Res-CC CI の結果および行列要素の計算法の詳細、MRCC の結果、benzyne および F<sub>2</sub> 分子の計算結果については、発表当日に詳細を説明する。

[1] J. Paldus, P. Pieuch, L. Pylypow, B. Jeziorski, Phys. Rev. A 47 2738 (1993); [2] F. A. Evangelista, W. D. Allen, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 125, 154113 (2006); [3] F. A.

Evangelista, W. D. Allen, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 127, 024102 (2007); [4] R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int. J. Quantum Chem. 106, 3303 (2006); [5] S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Ukai, et al., Int. J. Quantum Chem. 108, 2966 (2008); [6] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K. N. Houk, Chem. Phys. Lett. 149, 537 (1988)

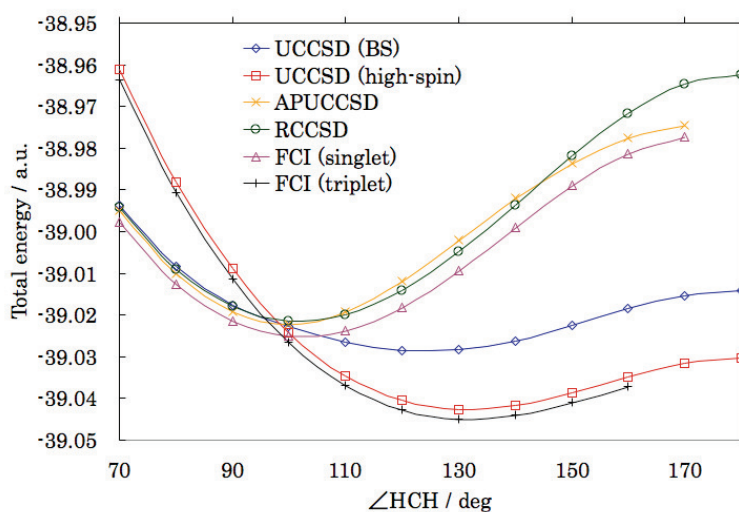


図 1 CH<sub>2</sub> のポテンシャル曲面

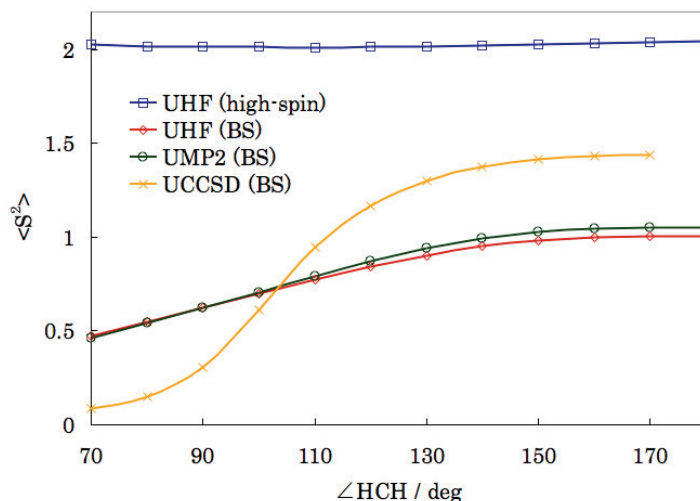


図 2 CH<sub>2</sub> の  $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$