

4P108

単参照クラスター展開法を起点とする擬縮退電子系の計算手法 II

(京大院工¹, QCRI²)○長谷川 淳也^{1,2}, 小畑 暁広¹, 松田 建児¹

単参照 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標準となる理論の一つであり、波動関数の構造が簡潔で、相関エネルギーが size-extensive であり、SAC-CI 法のような励起状態理論の定式化が可能であるなど多くの優れた特徴がある。しかし、擬縮退した電子状態においては破綻することが知られている。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ので、化学への応用という観点では、この問題点は単参照クラスター展開理論における大きな課題である。このような擬縮退電子系を記述できる波動関数理論は、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)などが多く提案されてきた。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 が多用されているが、MRCC 法は未だ実際の応用計算はほとんど見られない。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、実際の応用上困難になる場合がある。CASSCF の代わりに RASSCF などの 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重要な開発課題であると考えられる。

他方で、兼ねてから CC Doubles (CCD)波動関数が Generalized Valence Bond-Perfect Pairing (GVB-PP) 波動関数の構造を含む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]。我々はこれまで単参照 CC 法・SAC 法を再考し、方程式を改良することで単参照理論として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きた[3,4]。本研究では、その最近の進展について説明する。

指数関数型演算子を用いた波動関数が generalized valence bond (GVB)構造を含むこと[1]に着目し、射影空間を一般化することで単参照 symmetry-adapted cluster (SAC)方程式を拡張し (MRbra-SACSD 方程式)、

$$\langle \Psi_{bra} | (1 + \hat{S}^{SD\dagger}) (\hat{H} - E) \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (1)$$

擬縮退電子系の記述が改善できることを報告した[2]。結合の生成・解離に関わる軌道空間による CI 波動関数を事前に決定し、 $\langle \Psi_{bra} |$ として用いた。しかし、図 1,2 に示すように、結合が伸張するに伴い Full-CI との誤差が拡大する課題があった。本研究では式(1)を零次とする摂動補正の方程式を導き、幾つかのベンチマーク計算を行って評価した。

波動関数に高次の励起演算子 \hat{S}^H を線型に加えた方程式を摂動展開し、1次までの摂動方程式を得た。 \hat{S}^H の係数を決定する方程式

$$\langle \Phi_0 | \hat{S}_K^{H\dagger} (\hat{H} - E_{0-1}) \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{S}_K^{H\dagger} (\hat{F} - E_0) \hat{S}^H | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2)$$

は式(1)と共に iterative に (“+ptT(iter.)”)、若しくは式(1)から decouple して non-iterative に (“+ptT(non-iter.)”) 解くことができる。後者の場合には、式(2)の第2項を対角的に近似する。得られた係数を用いて2次の摂動エネルギーを計算する。

$$E_2 = \left(\langle \Psi_{bra} | \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle \right)^{-1} \langle \Psi_{bra} | \hat{H} \hat{S}^H | \Phi_0 \rangle \quad (3)$$

式(3)の $\langle \Psi_{bra} |$ の代わりに、左状態 $\langle \Psi_{bra} | (1 + \hat{\Lambda}^{SD\dagger})$ を用いた2次エネルギー補正式

$$E_2 = \left\{ \langle \Psi_{bra} | (1 + \hat{\Lambda}^{SD\dagger}) \exp(\hat{S}^{SD}) | \Phi_0 \rangle \right\}^{-1} \langle \Psi_{bra} | (1 + \hat{\Lambda}^{SD\dagger}) \hat{H} \hat{S}^H | \Phi_0 \rangle \quad (4)$$

を導ける。

式(3)を用いると、 $\langle \Psi_{bra} | = \langle \Phi_0 |$ の極限では $E_2 = 0$ となり SACSD(=CCSD)と等しくなる。従って、擬縮退系において重要となる補正である。他方で式(4)は $\langle \Psi_{bra} | = \langle \Phi_0 |$ の極限で CCSD(T)に相当する補正式を与える。従って、擬縮退系に特有の補正に加えて、CCSD(T)が取り込む相関効果を考慮できると考えられる。

図1, 2には HF と H₂O 分子の結合解離のポテンシャルカーブについて、Full-CI との誤差を示す。6-31G 基底関数を用いた。 $\langle \Psi_{bra} |$ として valence 空間の CI 波動関数を用い、HF では CISD, H₂O では CISDTQ を用いた。高次の励起演算子として3電子励起を、左状態においては $\hat{\Lambda}^{SD} = \hat{S}^{SD}$ とした。これらの摂動補正により、結合伸張に伴う誤差を改善することができた。

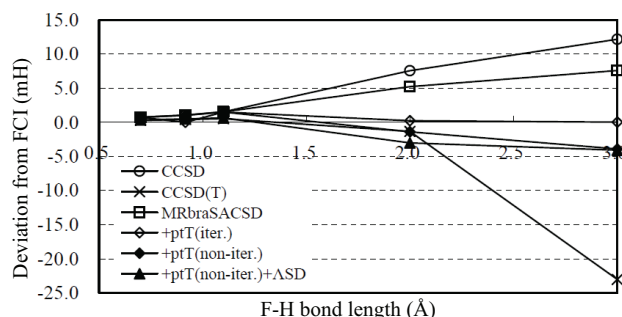


Figure 1: Deviations from Full-CI energy. Potential energies of HF dissociation.

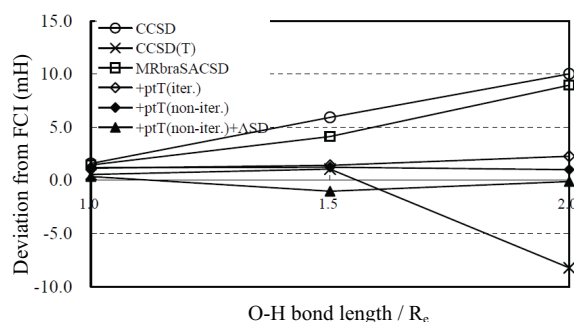


Figure 2: Deviations from Full-CI energy. Potential energies of H₂O double dissociation.

また、右表に CO の結合解離について示す。MRbraSACSD の摂動補正は解離に伴い誤差が拡大するが、CRCCSD(T)_L 法 CCSD(2)_T 法による結果と比較すると極端な破綻が起きないことが分かる。

Table Dissociation of CO molecule. Deviation from Full-CI energy in Hartree. Total energies calculated by RHF and Full CI are included. 6-31G basis sets were used. 1s orbitals were kept frozen.

Methods	C-O bond length / Å				
	1.00	1.25	1.50	2.00	2.50
RHF	-112.610824	-112.640643	-112.510921	-112.316829	-112.268294
Full-CI	-112.805981	-112.878130	-112.794173	-112.643365	-112.578024
CCSD	0.006527	0.013379	0.025498	0.033619	0.150472
CCSD(T)	0.000915	0.001571	0.002619	-0.068335	0.143573
CCSD(2) _T	0.001282	0.001823	0.001588	-0.000748	0.144984
CRCCSD(T)	0.001879	0.004164	0.009037	-0.012976	0.145120
CRCCSD(T) _L	-0.000173	-0.001302	-0.003925	-0.014218	0.142547
MRbraSACSD	0.004686	0.007447	0.011121	0.026556	0.031211
+ptT(iter.)	0.002803	0.003077	0.004209	0.013125	0.016599
+ptT(non-iter.)	0.003216	0.004232	0.006148	0.017972	0.018330
+ptT(non-iter.)+ Λ^{SD}	-0.000272	-0.001357	-0.000361	0.014345	0.016337

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. Nakatsuji, Chem. Lett. 34 (2005) 1356. [4] 長谷川淳也、分子科学討論会 2009, 4P135.