

シュレーディンガー方程式の正確な解法: 時間依存系への展開

(量子化学研究協会・JST-CREST) 中辻 博、中嶋 浩之

Accurate Solution of the Schrödinger Equation: Extension to Time-Dependent System

(QCRI, JST-CREST) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima

マクロスコピックな世界が **Newtonian Law** と相対論で支配され、その原理をその固有の精度で解くことにより、天体の運行が予知され、惑星探索なども可能になっている。これに対して化学や生物そして材料の科学では、量子論が基本原理であり、これをその方程式本来の精度で解くことができれば、この世界でも定量的予言が可能ならずである。しかしながら実際は、その本来の精度で解くことは極めて難しく、なかなか真に定量的な予言ができないのが実情である。我々は近年、シュレーディンガー方程式(**SE**)の正確な解法を発見し、定常系に対しては基本的な方法論を展開し、これを普通の量子化学に育て上げることに注力してきた[1]。ここではこれらの成果を基に、またその成果を踏まえて、基本的には上に述べたと同じ目的で、時間依存系のシュレーディンガー方程式の正確な解法を作り上げることを目指す。

時間依存のシュレーディンガー方程式は、

$$(H - i \frac{\partial}{\partial t})\Psi = 0 \quad (1)$$

で与えられる。 H が時間に依存しないときは、定常状態解は $\Psi_i(r, t) = \psi_i(r) \exp(-iE_i t)$ となり、 ψ_i と E_i は定常系のシュレーディンガー方程式 $(H - E_i)\psi_i = 0$ の解である。時間依存系の解も定常系の解を用いて解かれることが多く、その解の理解においても定常系の解を使うことが多い。実際、定常系の基底状態と励起状態の正確な解を解くことができる現在では、それを用いて時間依存系の正確な解を研究するという選択肢も開かれつつある。

実際、時間依存系のハミルトニアンを $H = H_0 + V(t)$ とし、この系の波動関数を定常系 H_0 の固有関数で展開する。初期には系は基底状態にあったとする。

$$\Psi = \sum_i d_i(t) \Psi_i(r, t) \quad (2)$$

この時 $d_i(t)$ は、 $V_{ij} = \langle \psi_i | V | \psi_j \rangle$ として次の微分方程式を解く事によって計算される。

$$i \frac{\partial d_i}{\partial t} = \sum_j V_{ij} e^{-i(E_j - E_i)t} d_j \quad (3)$$

この式は、従来、正確な解が知られているごく特殊な系にしか実用性がなかったが、我々の S E の正確な解法の発展によって基底状態と比較的低い励起状態の計算が可能になれば、この式を用いて時間依存系の計算をすることも夢ではない。

さらに時間依存系の波動関数の構造論は興味ある問題である。定常系の場合と同様に[1,2]この研究において変分法と H-square 方程式は基本的に重要である。

$$\langle \delta\Psi | H - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - i \frac{\partial}{\partial t})^* | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (4)$$

$$\langle \Psi | (H - i \frac{\partial}{\partial t})^* (H - i \frac{\partial}{\partial t}) | \Psi \rangle = 0 \quad (5)$$

これらの式を使って、定常系の時と同じように、時間依存系の正確な解の構造を研究する。いま一個の変分パラメータ C を含む関数 Ψ が次の関係を満たすとき、

$$\delta\Psi = \delta C \cdot (H - i \frac{\partial}{\partial t}) \Psi, \quad (6)$$

この Ψ は exact structure を持っているということが出来る。証明などは定常系の時と同じであるので省略する。 C は変分パラメータであるから波動関数の構成変数である座標や時間には依存しない。この式から、時間依存系においても Simplest IC 法

$$\Psi_{n+1} = [1 + C_n (H - i \frac{\partial}{\partial t})] \Psi_n \quad (7)$$

や Simplest ECC (exponentially coupled complement) 法

$$\Psi = \exp[C(H - i \frac{\partial}{\partial t})] \Psi_0 \quad (8)$$

が可能である。時間依存系の研究対象では、そのハミルトニアンは singular なポテンシャルを含まないことも多く、その場合これらの式はそのまま有用である。勿論、定常系で展開された多くの理論や方法[1-4]がこの場合にも使える場合が多い。

電子のダイナミクスでハミルトニアンが直接時間に依存する場合にはこれらの式の利用には注意が必要である。それはハミルトニアンに含まれるクーロンポテンシャルが singular であるので、そのハミルトニアンの近似関数に関する高次積分が発散するためである[3]。発散の原因は定常系の場合と全く同じであるので、時間依存の場合にも scaled SE

$$g(H - i \frac{\partial}{\partial t}) \Psi = 0 \quad (9)$$

を導入し、定常系と同じ考えで利用すればよい。

研究の詳細については当日述べる。

[1] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. in press.

[2] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000).

[3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004).

[4] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005).

FC-LSE-AB 法による原子・分子系のシュレーディンガー解の計算

(量子化学研究協会研究所¹, JST-CREST²) 中嶋 浩之^{1,2}, 中辻 博^{1,2}

Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the FC-LSE-AB method

(QCRI¹, JST-CREST²) Hiroyuki Nakashima^{1,2}, Hiroshi Nakatsuji^{1,2}

1. FC-LSE-AB 法

Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、原子・分子の精密なシュレーディンガー解を求める方法として提案され、これまでに様々な系に適用されてきた[1,2]。LSE 法は、 M 個のサンプリング点(あるいは必要条件)におけるローカルシュレーディンガー方程式

$$H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu) \quad (\mathbf{r}_\mu: \text{サンプリング点}) \quad (1)$$

の条件から、波動関数に含まれる M 個の未知変数を決定する手法である。 ψ として、FC 波動関数: $\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}$ ($\phi_i^{(n)}$: 完員関数) [1] を(1)式に代入すると、

$$\text{AB 法:} \quad \mathbf{AC} = \mathbf{BCE} \quad (\mathbf{A}_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{B}_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)) \quad (2)$$

を得る。また、 M 個以上のサンプリング点で構成された \mathbf{B}^\dagger または \mathbf{A}^\dagger を左からかけると、

$$\text{HS 法:} \quad \mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (\mathbf{H}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot H\phi_j(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{S}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu)) \quad (3)$$

$$\text{HiQ 法:} \quad \mathbf{H}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{QCE}^{-1} \quad (\mathbf{H}^\dagger_{ij} = \sum_\mu H\phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{Q}_{ij} = \sum_\mu H\phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot H\phi_j(\mathbf{r}_\mu)) \quad (4)$$

を得る。(2)式の永年方程式を直接解く手法を AB 法、(3), (4)式を解く手法をそれぞれ HS 法, HiQ 法と呼んでいる。これまでは、多くのサンプリング点を用い変分解に近づける HS 法を主に用いていたが、AB 法は波動関数の正確さを高めサンプリング点などの条件数を減らすという本来の考え方に基づき、理論的に大変興味深い。

AB 法は、正方行列として解くためサンプリング点の重みに依存しないという特徴がある。しかし、数少ない条件で解くため、物理的に重要な必要条件やサンプリング点が必要である。本研究ではまずサンプリング点の独立性に着目し、その指標として以下に定義する R 行列と S 行列の性質を利用した。

$$\mathbf{R}_{\mu\nu} = (\mathbf{BB}^\dagger) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_\nu), \quad \mathbf{S}_{ij} = (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{B}) = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu), \quad (5)$$

R 行列の固有値がゼロとは、完員関数で定義される空間において、サンプリング点が線形従属であることを示している。一方、S 行列の固有値がゼロとは、与えられたサンプリング点の空間において、完員関数同士が線形従属であることを示している。この R 行列と S 行列は互いに表・裏の関係にある。我々は、R 行列の性質を用い、繰り返し手法で線形独立性の強い重要なサンプリング点の構築を行った。そのアルゴリズムを図 1 に示す。R 行列の固有値の大きな固有ベクトル空間

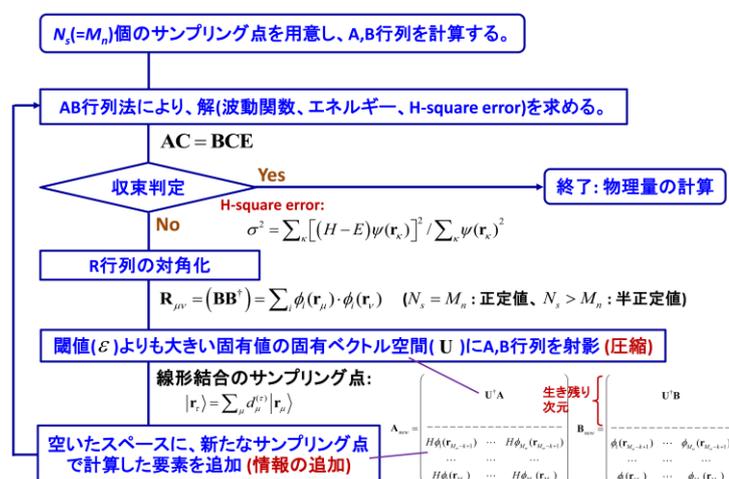


図 1. AB 法の繰り返しアルゴリズム

に A,B 行列を射影し(圧縮)、空いた空間に新たなサンプリング点での要素を追加(情報の追加)するプロセスを繰り返した。表 1 に、上述のアルゴリズムによる AB 法を Be 原子に適用した結果を示す。ここで、波動関数の正確さを示す指標である H-square error を減らしていく点を採用する条件も加えた。HS 法と HiQ 法では 10^6 個ものサンプリング点を用いたが、AB 法では僅か 3923 個のサンプリング点を利用するだけで、HS 法と同等またはそれ以上の精度で解を得ることができた。

また、サンプリング点の独立性だけでなく完員関数の独立性にも着目し、あまり重要でない関数空間を落とす手法も計算量の削減のために効果的である。その結果については当日発表する。

表 1. FC-LSE-AB 法: Be 原子 (Order=($n_1=5, n_{12}=4$), ψ_0 -double zeta, $M_n=2101$) ($\varepsilon=10^{-8}$)

繰り返し	生き残り次元	生のサンプリング点の数	H-square error	エネルギー (a.u.)	$\Delta E=E(\text{LSE})-E(\text{Exact})$ (kcal/mol)
1	1685	2101	3.47×10^{-2}	-14.681 68	-8.99
2	1762	2517	1.86×10^{-2}	-14.670 24	-1.81
3	1802	2856	1.19×10^{-2}	-14.674 30	-4.36
4	1827	3155	1.19×10^{-2}	-14.671 21	-2.43
5	1847	3429	8.02×10^{-3}	-14.668 12	-0.49
6	1861	3683	7.86×10^{-3}	-14.666 72	0.39
7	1871	3923	6.53×10^{-3}	-14.667 43	-0.06
HS	2101	10^6	1.54×10^{-3}	-14.668 34	-0.62
HiQ ($w=20.0$)	2101	10^6	1.09×10^{-3}	-14.668 01	-0.42
Exact				-14.667 35	

2. 大きな系に向けた From Atoms to Molecule (FATM) 法

From Atoms to Molecule (FATM) 法は、原子や分子中の構成フラグメントの精密波動関数から分子全体を合成するというアイデアを基に提案され、解離極限が保証されると同時に分子全体の波動関数を効率よく記述することができる。FATM 波動関数は AB 法, HS 法, HiQ 法すべてに共通に利用できる。しかし、原子波動関数間の Exchange に多くの計算量が必要であるという計算上の問題が残っていた。最近、以下のような近似波動関数を導入することでこの問題に対処することを考えた。

$$\psi = \sum_{i,j} c_{i,j}^{(A,b)} A_i b_j + \sum_{i,j} c_{i,j}^{(a,B)} a_i B_j + \sum_i c_i^{(A-B)} \phi_i^{(A-B)} \quad (6)$$

ここで、 A_i , B_j は原子 A と B の精密波動関数を表すのに十分な完員関数、 a_i, b_j は原子 A と B のより低次元な完員関数、 $\phi_i^{(A-B)}$ は分子結合の記述に必要な完員関数である。このような単純化を行っても、まずまずの結果が得られる。(6)式では、計算次元が系の増大に対し和で増えるため、大きな系にも応用することができる。表 2 に実際の分子系に応用したテスト段階の結果を示す。現在はより大きなベンゼン等の計算にも着手している。結果は当日発表したい。

表 2. FATM 法の適用

分子	電子数	オーダー	次元	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギーの参照 (a.u.)	$\Delta E=E_{\text{FC-LSE}}-E_{\text{exact}}$ (a.u.)
C ₂	12	3(2) (FATM)	7581	-75.912 0	-75.923	1.1×10^{-2}
N ₂	14	3(2) (FATM)	10666	-109.537 1	-109.542 3	5.2×10^{-3}
C ₂ H ₂	14	3(2) (FATM)	11686	-77.453 6	(-77.456 3)	2.6×10^{-3}

References: [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007).

露わに相関した三次の摂動エネルギーに関する理論的研究

(神戸大院・システム情報) 大西裕也、天能精一郎

A Theoretical Study of Explicitly Correlated Third-order Perturbation Energy

(Kobe University, Graduate School of System Informatics)

Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

【緒言】 通常の一電子基底に加えて電子間距離を露わに含んだ二電子基底を用いる露わに相関した摂動論や結合クラスター法は、一電子基底のみを用いた場合とほぼ同等の計算スケールで基底関数極限へ極めて早く収束するため、高精度電子状態計算法として広く用いられ始めている。特に、電子間カスプ条件に従って予め決められたジェミナル振幅を用いる SP Ansatz [1]は、ユニタリー不変性を満たし数値的に安定であるばかりでなく、反復計算による係数の最適化を必要とせず計算コストの面でも有用な理論であり、現在の露わに相関した電子状態理論は殆ど全て SP Ansatz を用いている。しかしながら、現行の SP Ansatz には高次の効果を取り込む余地が残されており、その効果が十分に検討されているとは言いがたい。本研究では、より高次のジェミナル振幅を新たに定義し、その数値的な検証を行った。

【理論】 露わに相関した電子状態理論では、 n 次の wave operator $\hat{\Omega}^{(n)}$ を次のように二種類の励起演算子を用いて表現すると便利である。

$$|\Psi^{(n)}\rangle = \Omega^{(n)} |\Phi_{\text{HF}}\rangle = \exp(\hat{T}^{(n)} + \hat{R}^{(n)}) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (1)$$

ここで、 $\hat{T}^{(n)}$ は結合クラスター法における通常の励起演算子に相当し、反復計算によって振幅の値を決定する。 $\hat{R}^{(n)}$ はジェミナルの励起に相当し、SP Ansatz では分子軌道が与えられれば振幅は予め決められた値となるため、反復計算による最適化は必要でない。言い換えれば、最適化を一次で打ち切ったもの ($\hat{R}^{(n)} \equiv \hat{R}^{(1)}$) とみなすことができる。現在の SP Ansatz では一次のジェミナル振幅のみを用いるのが普通である。一方で、linked diagram theorem に従えば、

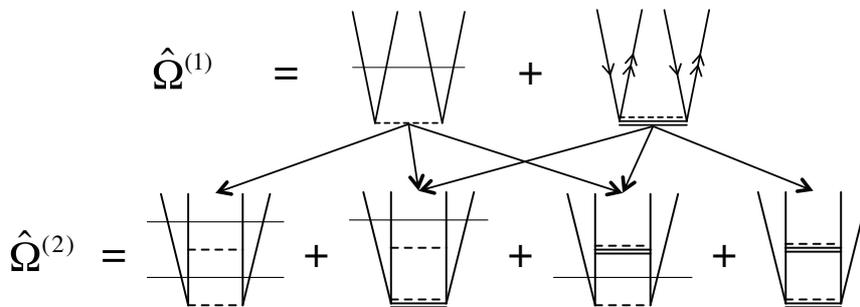


図1. ダイアグラムによる一次と二次の wave operator の表現。水平線のうち一重破線は二電子積分、三重線（二重線と破線）がジェミナル振幅、一重実線が分母に相当する。

図 1 のダイアグラムで示されているようにジェミナル振幅として二次以上のものを定義することが可能である[2]。

二次の摂動エネルギーは一次の波動関数のみで表現できるため、従来の SP Ansatz で曖昧さなく求めることができるが、三次の摂動エネルギーは、一次の波動関数のみを用いる表現と、二次とゼロ次の二種類の波動関数を用いる表現が可能であり、その際に用いる wave operator が異なるため両者で異なった値となる。三次の摂動エネルギーのうち最も基底関数に対する収束性が遅い成分への補正をダイアグラムで表現したものが図 2 である。Correction A には二次の wave operator の寄与が含まれているが、correction B は一次のみから成っている。

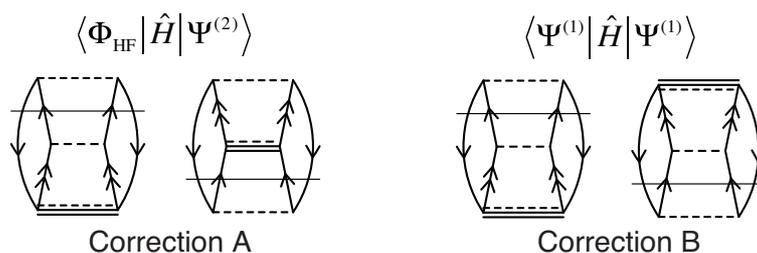


図 2. 三次の摂動エネルギーに対する補正

【結果】 上記の二種類の補正をネオン原子の三次の摂動エネルギーのうち、最も基底関数に対する収束性が遅い成分に適用したものが図 3 に示されているものである。補正を加えない場合には、aug-cc-pVTZ で 75 %程度の相関エネルギーしか求めることができないが、補正を加えた場合には、Correction A と B でそれぞれ 92 %と 90 %の相関エネルギーを求めることができることが見てとれる。また、二次の wave operator を含む correction A のほうが若干ではあるが良好な結果を与えていることもわかる。この結果から、現行の露わに相関した電子状態理論では取り込めていない高次のジェミナル振幅を考慮することによって、より良好な結果を与える理論を構築することができることが示唆される。

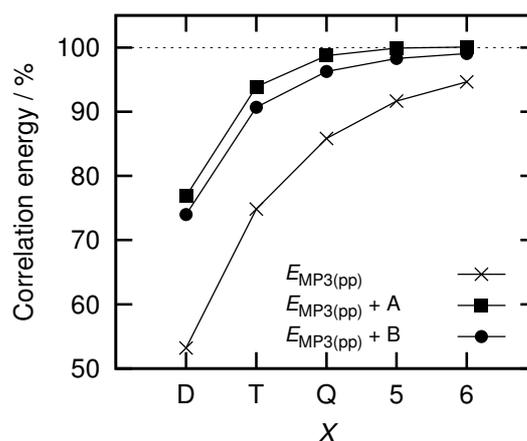


図 3. ネオン原子の三次の摂動エネルギーのうち最も基底関数に対する収束性が遅い成分と補正 A, B を加えたもの

当日は、理論の詳細や三次の摂動エネルギーの他の成分に対する補正などの説明を行う予定である。

【文献】

[1] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121**, 117 (2004).

[2] S. Ten-no, Theor. Chem. Acc. **131**, 1070 (2012)

局在基底による動的量子方程式の解

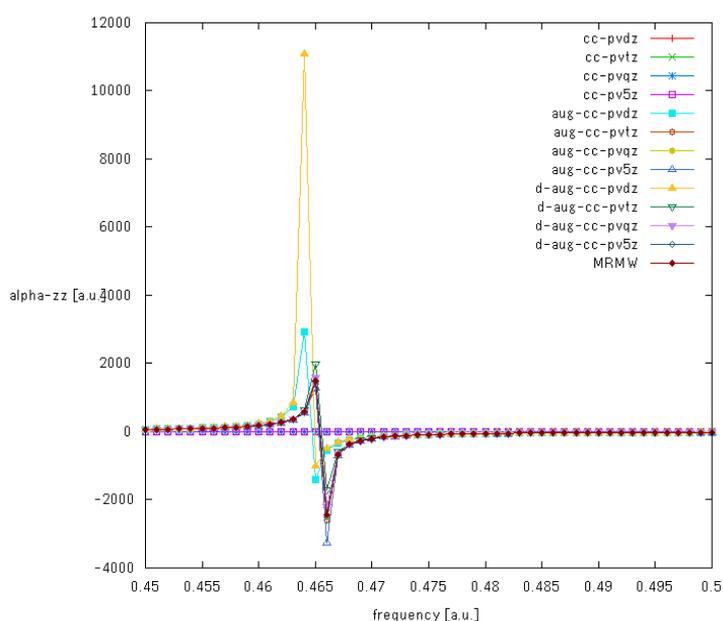
(豊橋技術科学大学) 関野秀男

Solving Dynamic Quantum Equation by Local Basis Sets

(Toyohashi University of Technology) Hideo Sekino

【序論】

動的量子方程式の解法は化学反応の解析において本質的なものである。然し、定常状態物性のような量も、すべての実測が本質的には物性の時間発展観測の結果であることを考えると、時間依存量子方程式の解法は化学や物理の全分野で大きな重要性を持つといえる。特に、電磁場などの外場と物質の相互作用が共鳴的に起こるような状況では時間依存方程式を高精度で解くことの重要性は大きい。一般的な量子化学で展開されている空間の扱いは LCAO で代表されるように、分子を原子の比較的低い電子状態の重ね合わせで近似するという考え方に基づいているが、外場との相互作用が大きい場合、電子は自由電子のように振る舞う可能性もあり、上記の考え方に基づく近似の精度はかならずしも保障されることはない。



左図に分子の分極率の波長依存性の計算結果を示しているが、非共鳴領域ではどんな基底関数での算定値も定性的には同様な結果を与えるように見えるが、共鳴領域では用いる基底関数の大きさによる空間表現能力の差が顕著に表れてくる。

図 1 分子の動的分極率の波長依存性⁽¹⁾

更に最近の計算分子科学技術の進歩により、巨大ナノ・生体分子などの第一原理量子計算が可能となっているが、そうした系の電子波動関数は小分子での場合と質的に異なる場合も生じる。一般的に大空間に非局在化した電子の挙動を記述するために原子軌道のイオン化状態を記述する diffuse 基底などが導入されるが、巨大分子における非局在性は原子イオン状態の波動関数の空間対称性と本質的に異なることが予想され、自然な空間表現の改善を導くことは期待できない。

【基底関数と物理空間表現】

物性物理では基底関数に平面波を用いた空間表現が伝統的であり、それなりの成功を収めているが、結晶などにおける物質波の非局在性と周期性に対する近似性の高さに基づいている。然し平面波での局在電子の記述は非常に難しいため、厳密な第一原理計算の導入は難しく核周辺の電子を近似的に扱う pseudo-potential 法に頼らざるを得ないため、その精度に関する量子化学精度の保障を期待することは難しい。また結晶などのようにリジッドな核配置による波動関数の安定した空間対称性は巨大生体分子などでは全く期待できないため空間表現のより大きな自由度が要求される。

最近我々は階層的3次元局在ポリノミアル基底関数に基づく方法として、多重解像度多重ウェーブレット基底関数による物理空間表現での量子計算を提案しており、応答関数の厳密計算などに応用し^{(2),(3)}成功をおさめているが、電子動力学への応用⁽⁴⁾には幾多の困難が生じることが分かっている。問題は完全に局在的表現を取れない運動エネルギー演算子などにあり、古典・量子混合理論 (Ehrenfest equation) などにおける外場としての核ポテンシャルによって決定されるグリッド精度が時間発展するという問題があるためである。本問題への対処のため、運動エネルギー表現にはシフト完全不変性を有する Mayer wavelet の導入も考えられるが、反対に完全な局所ポテンシャルである静電ポテンシャルの表現には多大な展開係数を要するという欠点がある。

更に局在度を高めた離散実空間グリッド表現法も最近計算量子科学に導入され、ある程度の成功をおさめている。最近我々が展開している量子ヨーク法⁽⁵⁾もその延長上にあり、空間固定グリッド上のみでの波動関数の時間発展を波動関数のユニタリ時間発展という条件のみを用いて、内部自由度を持つ拡張されたヒルベルト空間上に自動的に算出する方法であるが、発表では局在ポリノミアル基底法との比較についてのより詳細な比較を報告する。

【参考文献】

- [1] T.Katoh, Y.Yokoi, and H. Sekino, Int. J. Qunt..Chem. (2012) in press
- [2] H. Sekino, Y. Maeda, T. Yanai and R. J. Harrison, J.Chem.Phys., 129 (2008) 034111
- [3] Y.Yokoi, T.Kato and H.Sekino 本会議 3P093
- [4] S. Hamada and H. Sekino, Int. J. Quant. Chem., 111, 1480-1492 (2011)
- [5] M.Kawabata, H.Sekino and S.Hamada 本会議 1P116

原子構造の高精度数値計算法

石川 英明

Highly accurate, numerical methods of calculation in atomic structures

Hideaki Ishikawa

【序】

原子・分子では、原子自身が大きな全エネルギーを持ち、化学結合のエネルギーが 0.01 au 或いはそれ以下のオーダーであるため、結合エネルギーの計算には高い計算精度を必要とする。振動や回転のエネルギーは更にオーダーが低いので、高精度計算が必要である。また、計算結果と実験結果を比較するために種々の行列要素を精度良く計算する必要がある。計算精度の目安は分子構造計算で 10 桁以上、原子構造計算で 13 桁以上である。現状出回っているコードの数値計算精度は分子構造計算で 5 桁、原子構造計算で 8 桁位である。計算精度が低くても化学結合を扱うために経験的な工夫がされているが、我々が本来なすべきは数値計算精度を高めることにある。

我々は単一中心の三次元数値積分で 15 桁[1]、多中心の三次元数値積分では 13 桁の高精度数値計算を実現した[2]。更に改良を加えた数値積分法を使って分子構造計算を実行したが、被積分関数の計算精度が不十分であった[3]。原子構造と分子構造の高精度計算を実現するためには、被積分関数の高精度高速計算が不可欠である。高精度高速計算を実現するには、数値計算の方法を基礎から再構築し直すことが必要である。本報告では、原子構造の数値計算法とその結果を述べる。

【方法と結果】

原子構造計算では、原子の電子状態（固有値と固有関数）を計算する。原子は一般に多電子系である。平均場近似では、全エネルギーの期待値を規格直交性の束縛条件下で固有関数に関して変分することにより、電子状態計算は固有値、固有関数とポテンシャルの連立非線形微分方程式をセルフ・コンシステントに解く問題に帰着される[4-6]。即ち、電子状態は中心力場のポテンシャル中を運動する動径固有値問題の解である。そのポテンシャルは核の引力が他の電子が作る平均のポテンシャルで遮断（スクリーニング）されたものである。従って、我々は動径固有値方程式とポテンシャルの構成方程式とをセルフ・コンシステントに解かねばならない。

原子構造計算全体の流れを以下に示す。

- ◆原子の状態（原子番号、電子数、量子状態（角量子数、動径量子数、占有数、等））を設定
- ◆計算条件（動径メッシュ（等比メッシュ））を設定
- ◆動径固有値問題の初期値（固有値、固有関数）を設定
 - ・水素型固有値問題の解、或いは Thomas-Fermi 近似の解を用いる
- ◆セルフ・コンシステント計算を実行（iteration 計算を実行）
 - ・ポテンシャルを計算
 - ・動径固有値問題を解く
 - ・離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を計算
 - ・shooting 法で固有値と固有関数を高精度に計算
 - ・固有関数のミキシング（混合）を実行
 - ・固有関数の規格化或いは規格直交化を実行
 - ・次回 iteration 計算の準備
 - ・収束判定を実行

個別の計算の主な説明は以下の通りである。

動径固有値問題の初期値：軽元素では水素型固有値問題の解が分かり易く便利であるが、原子番号が大きくなると Thomas-Fermi 近似の解が便利である。

ポテンシャル計算：一電子近似において、電子間のポテンシャルは動径波動関数に依存する関

数 $Y^k(i,j,r)$ を用いて表わされる[4-6]。ここで量子数 i と j はそれぞれ方位量子数と全動径量子数の組、 r は動径である。Hartree 近似では次数 $k = 0$ のみが現れ、Fock 近似では高次の k まで計算する必要がある。 $Y^k(i,j,r)$ は二つの半無間区間における不定積分の和で定義される。また連立1階常微分方程式の初期値問題の解として表わされる[4,6]。不定積分の計算と1階常微分方程式の解法では、新しい数値計算公式を用いた。ポテンシャル計算の検証は数値解と水素型波動関数を用いた厳密解とを比較して行った。絶対誤差の最大値は $1D-15$ ($= 1 \times 10^{-15}$) から $1D-16$ のオーダーであった。

動径固有値問題：ポテンシャルを固定して動径固有値問題を解くので、一体問題の数値解法を用いる。一体問題の動径固有値問題で、数値解と厳密解との比較から、固有値とハミルトニアンの特角行列要素が一致している桁までの数値は確実に正しく、13 から 15 桁の計算精度を確認した。セルフ・コンシステント計算では厳密解が一般に得られないが、固有値とハミルトニアンの特角行列要素が一致している桁までは動径固有値問題を正しく解いている。

セルフ・コンシステント計算を収束させる工夫：iteration 計算が安定な収束に向かうまでと、収束にむけて安定な計算に入った後では扱いが異なる。iteration 計算が安定な収束に向かうまでは、各 iteration の最終段階で得られた固有値と固有関数は次の iteration 計算における shooting 法のための良い初期値には必ずしもなっていない。このため、動径固有値問題を解く際に shooting 法のみでは計算が行き詰まるケースが多々ある。そこで、前回の計算結果を使って計算したポテンシャルを用いて離散化行列固有値法で固有値と固有関数の初期値を求め、続いて shooting 法でそれらを高精度化する。これにより、動径固有値問題については iteration 計算全体が安定化した。(一体問題の動径固有値問題では離散化行列固有値法は最初の1回のみ行えば十分である。) iteration 計算が安定な収束に向かった後では、離散化行列固有値法をスキップできる。iteration 計算の安定化には、他に固有関数のミキシング(前回の結果と今回の結果を混合したものを次の初期値に用いる)[4,6]も有用である。これは iteration 計算で起こるスクリーニングの過剰と過小の繰り返しによる解の振動的な挙動を抑制する効果がある。ミキシングした後では固有関数の規格化を再度行う必要がある(動径固有値問題でも規格化しているが)。

固有関数の規格直交化：同じ角量子数で異なる動径量子数を持つ状態を直交化し、更に規格化するため、丸め誤差の影響を受けにくい修正 Gram-Schmidt 法[7]を用いた。規格直交化の影響は以下の事に表れる；固有関数に変形を受けるので、それに伴いポテンシャルが変形し、エネルギー固有値が変わる。Ar の例では、規格直交化のありとなしで、固有値の3桁から4桁目に差が出ることを確認した。

iteration 計算の収束判定：固有値、固有関数、ポテンシャルのそれぞれで更新前後の差の相対値(更新後の値で割った値)の収束により確認した。

以上に基づいて、Hartree 近似で周期律表の第6周期の Rn (原子番号 86) までの原子の基底状態を計算し、iteration 計算の収束と固有値とハミルトニアンの特角行列要素が13 から 15 桁一致していることを確かめた。尚、最も簡単な2電子系の He 原子の基底状態で、Fock 近似でこれまでの最高水準の結果[6]と我々の Hartree 近似の結果は8桁まで一致している。

今後、Fock 近似での原子構造計算を行う。

参考文献

- [1] K. Yamamoto, H. Ishikawa, K. Fujima, and M. Iwasawa, J. Chem. Phys. **106** (1997) 8769-8777.
- [2] H. Ishikawa, K. Yamamoto, K. Fujima, and M. Iwasawa, Intern. J. Quantum Chem. **72** (1999) 509-523.
- [3] H. Ishikawa, unpublished.
- [4] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, 1957.
- [5] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 2 vols., McGraw-Hill, 1960.
- [6] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, 1977.
- [7] 中川徹、小柳義夫、最小二乗法による実験データ解析、東大出版、1982.

1E06

4成分相対論的 MP2-F12 法の He 様原子と AuH 系への適用

(神戸大学院システム情報) 山木大輔・天能精一郎

Application of the four component relativistic MP2-F12 method to He-like atoms and AuH

(Kobe Univ.) Daisuke Yamaki, Seiichiro Ten-no

【序】 相関エネルギーの精度は、一般的に基底関数の最大角運動量のマイナス 3 乗に比例し収束が遅い。F12 理論は、その収束性を高める手法であり、高精度なエネルギーを得るために必要不可欠な手法である。一方で、相対論的な取り扱いも、重元素を含む系への応用の必要性から、一層、重要性を増している。F12 理論の相対論的への拡張は、重元素における高精度計算実現のための重要なハードルの一つといえる。

本発表では、最近開発された 4 成分相対論的 MP2-F12 理論[1]を概説し、Ne⁸⁺~Rn⁸⁺等の He 様原子、AuH 分子への適用例を示す。相関エネルギーや結合長・振動周波数等の基底関数依存性を、通常の相対論的 MP2 法などと比較することにより、理論の妥当性・有効性を示す。

【理論】 4 成分 F12 理論でも非相対論同様に、対関数 u_{ij} を、通常非占有スピノル (軌道) に依存する項 v_{ij} と、相関因子を含む項 w_{ij} の 2 項であらわす。ただし、4 成分相対論のための MP2-F12 理論では、大成分(L)や小成分(S)に関するカスプ条件を考慮する必要がある。その上、負エネルギースピノルが存在するために、正エネルギー状態に対する強い直交化プロジェクター $\hat{Q}_{12}^{(++)}$ も非相対論とは異なった形式のものとなる。対関数の項 w_{ij} に関して、no-pair ハミルトニアンに対する一次摂動式の Lévy-Leblend 型展開に基づき、以下の 4 成分 F12 Ansatz が得られる[1]。

$$w_{ij} = Q_{12}^{(++)} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \end{pmatrix} \hat{\mathcal{R}}_{12} \{ij\}^{\text{LL}}$$

ここで、縦ベクトルの要素は対関数の LL,LS,SL,SS 成分を、それぞれ表す。また、 $\hat{\mathcal{R}}_{12}$ は論理推進演算子[2]

$$\hat{\mathcal{R}}_{12} = f_{12} \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{8} \hat{p}_{12} \right)$$

であり、 f_{12} は Slater 型相関因子である。この論理推進演算子により、一重項・三重項の混合した成分に対しても非相対論極限で正しいカスプ条件を課す。

プロジェクター $\hat{Q}_{12}^{(++)}$ は、電子 n に関する、厳密な正エネルギー解の空間へのプロジェクター $\hat{\Lambda}_n^{(+)}$ 、占有スピノルの張る空間へのプロジェクター $\hat{O}_1^{(+)}$ を用いて、次の形式で表される：

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{\Lambda}_1^{(+)} - \hat{O}_1^{(+)})(\hat{\Lambda}_2^{(+)} - \hat{O}_2^{(+)})$$

しかし、 $\hat{\Lambda}_n^{(+)}$ の基底関数展開は未知のため、本研究では、実用上有用な Ansatz 2 α と 2 β の2種のプロジェクター[1]を用いた。

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{1}_1^L - \hat{O}_1^{(+)}) (\hat{1}_2^L - \hat{O}_2^{(+)}) \quad (\text{Ansatz } 2\alpha)$$

$$\hat{Q}_{12}^{(++)} = (\hat{1}_1^L - \hat{P}_1^L + \hat{V}_1^{(+)}) (\hat{1}_2^L - \hat{P}_2^L + \hat{V}_2^{(+)}) \quad (\text{Ansatz } 2\beta)$$

ここで、 $\hat{1}_n^L$ 、 \hat{P}_n^L 、 $\hat{V}_n^{(+)}$ は、それぞれ、電子 n の大成分に対する恒等演算子、大成分基底関数の張る空間へのプロジェクター、計算で得られた非占有スピノルへのプロジェクターである。

Ansatz 2 α では、 $\hat{\Lambda}_n^{(+)} \approx \hat{1}_n^L$ と近似するが、基底関数極限において $\hat{Q}_{12}^{(++)} \neq \hat{V}_1^{(+)}\hat{V}_2^{(+)}$ となり、正しい漸近的振る舞いを与えない。一方、Ansatz 2 β は、与えられた基底関数で得られる正エネルギー解 $V_n^{(+)} + O_n^{(+)}$ を利用した補正 ($\Lambda_n^{(+)} \approx 1_n^L - P_n^L + V_n^{(+)} + O_n^{(+)}$)を用いているため、完全基底関数極限における振る舞い $\hat{Q}_{12}^{(++)} \rightarrow \hat{V}_1^{(+)}\hat{V}_2^{(+)}$ も正しく、精度の高い近似である。

【結果】紙面の都合上、一部の結果をしめす。

《He 様原子(Rn⁸⁴⁺)》図1に2電子系である Rn⁸⁴⁺の MP2 相関エネルギーの最大角運動量 l_{\max} (基底関数) に対する依存性を示す。まず、Rel MP2-F12/A*の Ansatz 2 α の結果 (●実線)は、通常(conventional)の Rel MP2 (■実線)と比べて大きく外れた値となっている。この Rn⁸⁴⁺のような極端な系においては Ansatz 2 α は良い近似ではないことを示している。一方、Ansatz 2 β (◆実線)は最大角運動量が大きくなると、通常の Rel MP2 と、ほぼ同一の値に収束しており、Ansatz 2 β のプロジェクターの妥当性を示している。さらに基底関数に対する収束性に関しても、 $l_{\max}=1$ の時点で $l_{\max}=5$ の98.6%の値を与えており、非常に速い収束を示している。

《AuH 系》図2に AuH 分子系の Rel MP2 相関エネルギーの基底関数依存性を示す。基底関数には、Dyall らによる VXZ(X=D,T,Q)を uncontract したものをを用い、相関電子として f 軌道より高い準位の 18

電子を扱った。通常の Rel MP2 (■)では T-Q の差が 52mE_hの差があるのに対し、Rel MP2-F12/A*の Ansatz 2 β (◆)の T-Q の差は 5 mE_h程度である。また、Rn⁸⁴⁺で異常に負方向にシフトした結果を与えた Ansatz 2 α (●)も 2 β に比べて 1 mE_h低い程度であり、価電子を扱う場合は Ansatz 2 α でも実用上問題ないことを示唆している。詳細、及び、他の計算結果は当日発表する。

[1] S. Ten-no, D. Yamaki to appear.

[2] S. Ten-no, J. Chem. Phys., 121 117-129 (2004)

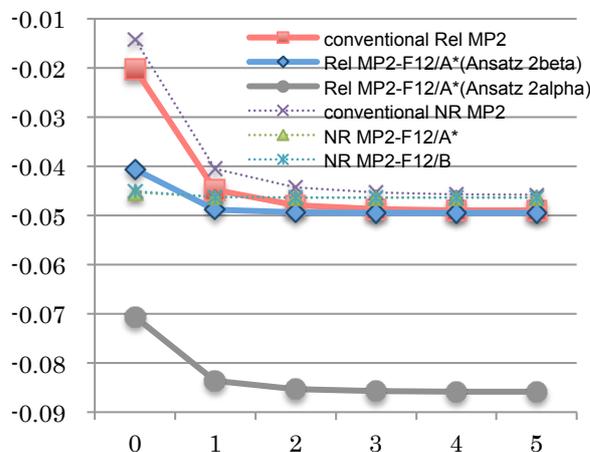


図1 Rn⁸⁴⁺の MP2 相関エネルギー-基底関数 (l_{\max}) 依存性

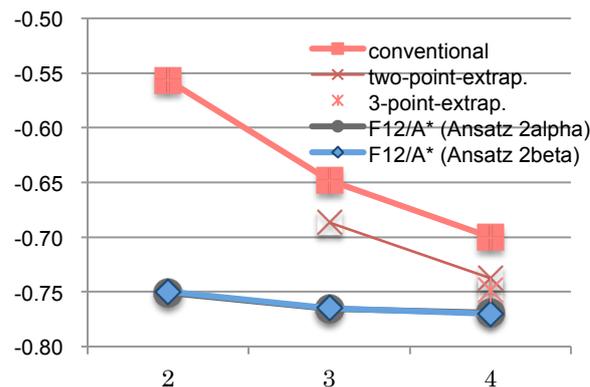


図2 AuH の Rel MP2 相関エネルギーの基底関数依存性

1E07

2成分相対論的 coupled-cluster 法の開発：分子の基底および励起状態への適用
(理研 AICS) 秋永宜伸, 中嶋隆人

Development of two-component relativistic coupled-cluster method: Application to molecular ground- and excited states

(RIKEN AICS) Yoshinobu Akinaga and Takahito Nakajima

【序】

重原子分子系の定量的電子状態計算では電子相関効果と相対論効果の両方を考慮することが必要である。スピン-軌道 (SO) 相互作用が顕著な系では、2成分スピノルに基づいた2成分法を用いることで、SO相互作用による状態分裂や項間交差等を表現出来る。複数のグループによって2成分または4成分 coupled-cluster (CC) 法の開発が行われ、重原子分子系の高精度計算に適用されてきたが[1]、励起状態への適用は少ない。本研究では、分子の励起状態への適用を主眼として、SO相互作用を考慮した2成分スピン-軌道 CC (SOCC) 法の開発と実装を行った。

【手法の詳細】

基底状態の2成分 SOCC 波動関数は、2成分 SOHF (spin-orbit Hartree-Fock) 波動関数を参照関数とした複素 CC 波動関数である。スカラー相対論効果と SO 相互作用は SOHF 波動関数生成の際に考慮される。本研究では基底状態の SOCC 方程式に加えて、励起状態およびイオン化ポテンシャルの計算を行うために2成分 EE-EOM-SOCC (excitation-energy equation-of-motion SOCC) と2成分 IP-EOM-SOCC (ionization-potential equation-of-motion SOCC) 方程式、および電子物性の計算に向けた応答方程式 (Λ 方程式、 Z 方程式) の実装を、ダイアグラム手法に基づいたコード自動生成[2]を用いて行った。

【計算結果】

1成分 EE-EOM-SR (scalar-relativistic) CCSD および2成分 EE-EOM-SOCCSD 法による AuH と TIH 分子の垂直励起エネルギーを Table 1 に、1成分 IP-EOM-SRCCSD および2成分 IP-EOM-SOCCSD 法による OsO₄ 分子のイオン化ポテンシャルを Table 2 に示す。重原子(Au, Tl, Os)には DK3-Gen-TK + NoSeC-V-TZP を使い、Au および Tl については diffuse 関数を加えた。H, O 原子にはそれぞれ Sapporo-DZP + diffuse 基底と cc-pVDZ

基底を用い, 分子構造には実験値を用いた ($R(\text{Au-H}) = 1.524 \text{ \AA}$, $R(\text{Tl-H}) = 1.870 \text{ \AA}$, $R(\text{Os-O}) = 1.711 \text{ \AA}$, OsO_4 は T_d 構造を仮定). Scalar 相対論効果は3次 DK 法で, SO 相互作用は Screened-nuclear SO (DK1) 近似で考慮した. 各種物性値の結果は当日発表する.

Table 1: 遷移金属水素化物の垂直励起エネルギー (eV)

AuH					TlH							
SRCCSD	SOCCSD	[3]	Exptl.	SRCCSD	SOCCSD	[4]	[5]	Exptl.				
State	State			State	State							
$^3\Sigma^+$	3.02	0^-	2.94	3.18	$^3\Pi$	2.30	0^-	2.08	2.06	2.20		
		1	2.97	3.19			0^+	2.25	2.12	2.27	2.18	
$^1\Sigma^+$	3.65	0^+	3.46	3.20	3.43		1	2.67				
							2	2.78	2.70	2.81		
						$^1\Pi$	2.83	1	3.00	2.90	2.88	3.00

Table 2: OsO_4 分子のイオン化ポテンシャル (eV)

SRCCSD	SOCCSD	[6]	Exptl.		
State	State				
$^1^2T_1$	12.56	U'	12.52	12.40	12.35
		E''	12.60	12.43	

参考文献

- [1] For example, L. Visscher, T. J. Lee, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8769; H. S. Nataraj, M. Kállay, L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 234109; L. K. Sørensen, J. Olsen, T. Fleig, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 214102.
- [2] M. Kállay, P. R. Surján, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 2945.
- [3] REP-CI results from P. A. Christiansen, K. Balasubramanian, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 5087.
- [4] SOCIEX results from F. Rakowitz, C. M. Marian, *Chem. Phys.*, **225** (1997) 223.
- [5] SO-MRMP results from H. A. Witek, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 8015.
- [6] SO-RESC-CASPT2 results from T. Nakajima, K. Koga, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 10142.

1E08

スピン-軌道相互作用を考慮した相対論的量子モンテカルロ法の開発

(理研・AICS) 中塚 温、中嶋 隆人

Relativistic QMC approach with spin-orbit interaction

(RIKEN AICS) Yutaka Nakatsuka, Takahito Nakajima

【序】

スピン-軌道相互作用は、重元素を含む系や開殻系のエネルギー・物性に顕著な影響を与える相対論効果の一つである。これまでに我々は Zeroth-order regular approximation (ZORA) Hamiltonian に基づき、scalar 相対論効果を取り扱える量子モンテカルロ (QMC) 法を開発してきた。本発表では、スピン-軌道相互作用を取り扱えるように ZORA-QMC 法を拡張した。

【理論・計算手法】

1 電子に対する ZORA Hamiltonian は、以下のような二成分 Hamiltonian として定義される。

$$h^{\text{ZORA}} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} Q c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V = \mathbf{p} Q \mathbf{p} + V + ic^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \{\mathbf{p} Q \times \mathbf{p}\} = h_{\text{sf}}^{\text{ZORA}} + h_{\text{so}}^{\text{ZORA}} \quad (1)$$

ここで V は外部ポテンシャル、 $Q = (2c^2 - V)^{-1}$ で、 $h_{\text{sf}}^{\text{ZORA}} = c^2 \mathbf{p} (2c^2 - V)^{-1} \mathbf{p} + V$ はスピン依存のない scalar 相対論項、 $h_{\text{so}}^{\text{ZORA}} = ic^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \{\mathbf{p} Q \times \mathbf{p}\}$ がスピン-軌道相互作用項である。全電子の Hamiltonian は、2 電子 Coulomb 項と 2 電子スピン-軌道相互作用項を加えることで以下のように定義する。今回のデータでは 2 電子スピン-軌道相互作用項は取り入れていないが、2 電子項の取り扱いにはいくつかの方法が考えられる。

$$H^{\text{ZORA}} = \sum_i h_i^{\text{ZORA}} + \sum_{i < j} g_{ij} \quad (2)$$

スピン-軌道相互作用を考慮しない場合は、実数波動関数を用いて一成分 Hamiltonian として取り扱えるが、スピン-軌道相互作用を考慮した場合には、複素波動関数となり、電子のスピンと空間座標で張られる空間をサンプリングする必要がある。これまでに提案された SO-QMC 法での電子スピンの取り扱いには、Flad らによる 2^N 個 (N は電子数) の行列式を用いた波動関数を用いる手法と、Ambrosetti らによる連続変数を用いて α, β 成分を表す手法がある。スピン-軌道相互作用の強い系では、全軌道角運動量 \hat{L} 及び全スピン角運動量 \hat{S}

の固有関数を用いる手法は不適であり、特にスピン-軌道相互作用を考慮して得られた参照関数を用いる場合、2成分 spinor をそのまま用いることが可能な点で有利な Ambrosetti らの手法が優れており、本研究ではこの手法を ZORA Hamiltonian に拡張した。

スピン変数を含む電子座標に対し連続変数 θ を用いて以下のように表す。

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma) (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow) \Rightarrow \mathbf{x} = \sin(\theta)(\mathbf{r}, \uparrow) + \cos(\theta)(\mathbf{r}, \downarrow) = \begin{pmatrix} \sin(\theta)\mathbf{r} \\ \cos(\theta)\mathbf{r} \end{pmatrix} \quad (3)$$

各電子に対する変数 θ を独立に動かすことで、スピン-軌道相互作用項に対する局所表式は以下のように書ける。

$$\left(h_{i,\text{SO}}^{\text{ZORA}} \right)_L (\mathbf{X}) = -ic^2 \Psi^{-1}(\mathbf{X}) \langle \mathbf{r}_i, \theta_i | \boldsymbol{\sigma}_i \cdot (\vec{\nabla}_i Q_i \times \vec{\nabla}_i) | \Psi_{N-i}(\mathbf{X}_{N-i}) \rangle \quad (4)$$

ここで $|\Psi_{N-i}(\mathbf{X}_{N-i})\rangle = \int d\mathbf{x}'_1 \cdots d\mathbf{x}'_{i-1} d\mathbf{x}'_{i+1} \cdots d\mathbf{x}'_N \prod_{j \neq i} \delta(\mathbf{x}'_j - \mathbf{x}_j) |\Psi(\mathbf{X}'_1)\rangle$ は、全電子波動関数の

電子 i 以外の座標を固定して得られる二成分の一粒子関数である。式(4)の項を含む局所エネルギーを用いて、スピン-軌道相互作用まで考慮した ZORA-VMC 計算及び波動関数の変分最適化が行える。

【結果】

スピン-軌道相互作用を考慮した SO-ZORA Hartree-Fock (HF) 計算で得られた複素波動関数を参照関数とした SO-ZORA-VMC 法のテスト計算結果を示す。Jastrow 項を用いない非相関波動関数を用いているため、HF 解との比較である。

SO-HF 計算で得られた spinor を用いた H₂S 分子の全エネルギー

	SO-HF	SO-VMC
E (a.u.)	-400.273601	-400.23(5)

カスプ補正、Jastrow 項を加えた結果は当日発表する予定である。

[参考文献]

- [1] H.-J. Flad *et. al*, Phys. Rev. A **55**, 4183 (1997).
- [2] A. Ambrosetti, *et. al*, Phys. Rev. B **85**, 045115 (2012).

(¹阪市大院理・²阪大院基礎工) ○杉崎研司¹・豊田和男¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・北川勝浩²・
工位武治¹

On the problems of the spin-density approximation for the calculations of the spin-spin dipolar term of zero-field splitting tensors

(¹Osaka City University, ²Osaka University) Kenji Sugisaki,¹ Kazuo Toyota,¹ Kazunobu Sato,¹ Daisuke Shiomi,¹ Masahiro Kitagawa² and Takeji Takui¹

【序】 スピン多重度が三重項以上の分子系で観測される零磁場分裂は、スピンハミルトニアンにおいて二階のテンソル量 \mathbf{D} で表される。 \mathbf{D} テンソルの第一原理計算は、開設系分子の電子スピン構造を理解し新しい分子機能を開拓する上で重要であり、近年国内外で活発に研究が行われており、非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動論による取り扱いが主流である^[1-7]。

一般に、軽元素から構成される有機分子では、摂動一次の項であるスピン-スピン双極子項が \mathbf{D} テンソルに主に寄与する。これまで、 \mathbf{D} テンソルのスピン-スピン双極子項(以下 \mathbf{D}^{SS} テンソルと書く)の計算には、計算コストの観点から、DFT 法で求めたスピン密度を下に示す式(4)に代入して計算する手法^[1-4]が主に用いられてきたが、この手法で得られる \mathbf{D}^{SS} テンソルは現実系のものではなく、相互作用のない参照系のものであり、電子間の相互作用を無視したことによる影響が \mathbf{D}^{SS} テンソルには現れる。例えば、(i) 不対電子が局在化した三重項種では、U-DFT よりも RO-DFT の方が実験値とよい一致を示す^[2,4]。但し、これは RO-DFT によるスピン密度の見積りへの不正確さと、相互作用を無視した近似によるエラーの相殺の結果である。(ii) 2 個の不対電子が非局在化した三重項種では \mathbf{D}^{SS} 値を半分程度に過小評価する^[2,3]。(iii) アリルナイトレン系では、芳香環サイズが大きくなるにつれて計算誤差が大きくなり、交換相関汎関数依存性が強くなる^[4]。(iv) p -フェニレンジナイトレンのようなキノイド型ジナイトレンでは、 π 電子の一重項ジラジカル性を表現できないため、実測よりも 1-2 桁小さな \mathbf{D}^{SS} 値を与える^[5]ことなどがこれまで明らかになっている。そもそも、この手法の一番の問題点は、実験値と大きく異なる計算値が得られたときに、そのエラーが相互作用を無視したことによるのか、電子構造の記述の不確かさに起因するのかが分からない点にある。今回、我々は DFT 法では正しく \mathbf{D}^{SS} 値を再現しないと報告されている^[1,2]環状カルベン化合物について、種々の方法で \mathbf{D} テンソル計算を行い、そのエラーの起源について考察を行ったので報告する。

【理論】 \mathbf{D}^{SS} テンソルは、任意の波動関数を用いて以下の式で計算できる。

$$D_{ab}^{\text{SS}} = \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \left\langle \Psi_{n,S,M_S=S} \left| \sum_{p<q} \frac{r_{pq}^2 \delta_{ab} - 3(r_{pq})_a (r_{pq})_b}{r_{pq}^5} (2s_{pz} s_{qz} - s_{px} s_{qx} - s_{py} s_{qy}) \right| \Psi_{n,S,M_S=S} \right\rangle \quad (1)$$

第二量子化を行い、スピンについて和をとると式(2)が得られる。

$$D_{ab}^{\text{SS}} = \frac{\alpha^2}{2S(2S-1)} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs}^{\text{SS}} \int p(\mathbf{r}_1) q(\mathbf{r}_2) \frac{r_{12}^2 \delta_{ab} - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} r(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

ここで Γ^{SS} は式(3)で定義されるスピン-スピントップリング密度行列である。

$$\Gamma_{pqrs}^{\text{SS}} = \frac{1}{2} \left\langle \Psi_{n,S,M_S=S} \left| \left(a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\alpha} - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\alpha} a_{r\beta} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - a_{p\beta}^\dagger a_{q\alpha}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} - a_{p\alpha}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}^\dagger a_{s\beta} a_{r\beta} \right) \right| \Psi_{n,S,M_S=S} \right\rangle \quad (3)$$

Hartree-Fock 法のように、波動関数が単一行列式で表現される場合には、スピン密度 $\rho^{\alpha\beta}$ から Γ^{SS} を構築

することができ、式(4)が得られる。

$$D_{ab}^{SS} = \frac{\alpha^2}{2S(2S-1)} \sum_{pqrs} (\rho_{pr}^{\alpha-\beta} \rho_{qs}^{\alpha-\beta} - \rho_{ps}^{\alpha-\beta} \rho_{qr}^{\alpha-\beta}) \int p(\mathbf{r}_1) q(\mathbf{r}_2) \frac{r_{12}^2 \delta_{ab} - 3r_{12a} r_{12b}}{r_{12}^5} r(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4)$$

【計算】 計算対象とした分子は、Figure 1 に示す三重項環状カルベン **1** および **2** である。分子構造は、UB3LYP/6-31G*法により構造最適化を行った。**D** テンソルの摂動二次の項であるスピン軌道項(**D**^{SO} テンソル)計算には、以前我々が提案したハイブリッド CASSCF/MRMP2 法^[6]を用いた。**D**^{SS} テンソル計算には、(2)式を用いた、電子間相互作用を考慮した計算では CASSCF 法を、一方(4)式を用いた、電子間相互作用を無視した計算では、UB3LYP, ROB3LYP, CASSCF, SAC-CI SDT-R 法を用いた。CASSCF の活性空間は、(10e,9o)である。全ての **D** テンソル計算は、cc-pVDZ 基底関数を用いて行った。

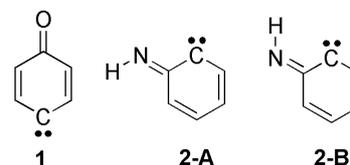


Figure 1. 計算対象とした分子

【結果と考察】 Table 1 に、**1** および **2** の零磁場分裂パラメータ D ($D = D_{ZZ} - (D_{XX} + D_{YY})/2$) 計算結果を示す。**D**^{SO} 値は実験値の 2-5% 程度であり、スピン-スピン双極子項が支配的である。ROB3LYP 法は以前の報告^[1,2]と同様、**D**^{SS} 値を過小評価する。UB3LYP 法はカルベン・ナイトレンの **D**^{SS} 値を大きく見積もる傾向があり^[2,4]、**1**、**2** でも **D**^{SS} 値は過大評価している。特に **2** では実測の 2 倍程度の大きな **D**^{SS} 値を与えているが、これは後述するように、スピン密度を用い、不對電子間の相互作用を無視した近似の影響が大きい。

三重項カルベンでは、CASSCF 法の Γ^{SS} を用いて計算した **D**^{SS} 値は実測より過大評価する傾向があることが知られており^[7]、動的電子相関の欠如が原因であると考えられている。今回の系でも CASSCF 法の Γ^{SS} から求めた **D**^{SS} 値は実験値より 30% 程度過大評価している。**1** では、CASSCF のスピン密度を用いた計算と Γ^{SS} を用いた計算の **D**^{SS} 値の差が小さいことから、相互作用を無視した影響は比較的小さく、電子構造の記述の不正確さが主なエラーの原因であると推定される。一方、**2** ではスピン密度ではなく Γ^{SS} を用いることで、**D**^{SS} 値が大きく改善されていることから、不對電子間の相互作用が **D**^{SS} 値に重要な役割を果たしていることが分かる。

SAC-CI 法のスピン密度を用いた計算は、**D**^{SS} 値を過大評価する傾向があるが、CASSCF 法および UB3LYP 法のスピン密度を用いた計算値よりも実験値に近い。SAC-CI 法での **D**^{SS} テンソル計算において、(2)式を用いて相互作用を考慮する効果が CASSCF 法と同様に働くならば、SAC-CI 法で Γ^{SS} を用いて **D**^{SS} テンソルを計算すれば、実験値により一致を示すことが期待される。

Table 1. **1** および **2** の零磁場分裂パラメータ D の計算値および実験値

Molecule	D^{SS}/cm^{-1}					D^{SO} / cm^{-1}	$ D(\text{Exptl.}) $ / cm^{-1}
	ROB3LYP	UB3LYP	SAC-CI	CASSCF($\rho^{\alpha-\beta}$)	CASSCF(Γ^{SS})		
1	+0.2252	+0.4248	+0.3742	+0.4464	+0.4042	+0.0058	0.3179 ^[8]
2-A	+0.0790	+0.3518	+0.2722	+0.3211	+0.2294	+0.0088	0.1704 ^[9]
2-B	+0.0848	+0.3487	+0.2602	+0.3216	+0.2325	+0.0063	

【参考文献】 [1] Shoji, M. et al. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2708–2715. [2] Sinnecker, S.; Neese, F. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12267–12275. [3] Suzuki, S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3193–3197. [4] Sugisaki, K. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970–6980. [5] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 15 回理論化学討論会, 1C3b (2012). [6] Sugisaki, K. et al. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 369–373. [7] Havlas, Z.; Downing, J. W.; Michl, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5681–5692. [8] Wasserman, E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4203–4204. [9] Murai, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1421–1422.