

## 非直交軌道を用いた初期関数による FC-LSE 計算

(量子化学研究協会) ○黒川 悠索, 中辻 博

## FC-LSE calculations from the initial functions based on the non-orthogonal orbitals

(QCRI) ○Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】任意の系におけるシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論として Free Complement (FC) 法が提案されている [1, 2]。order  $n$  の FC 波動関数  $\psi^{(n)}$  は order  $n$  までの完員関数  $\{\phi_i\}$  の線形結合  $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$  と定義される。ここで完員関数系  $\{\phi_i\}$  は、任意の初期関数  $\phi^{(0)}$  を用いて、 $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ [1 + g(H - E)]^n \phi^{(0)} \right\}$  として得られ、この右辺を展開した時に現れる線形独立な関数からなる。係数  $\{C_i\}$  の決定方法としては積分法 (変分法) とサンプリング法の二つが提案されているが、いずれの方法でも order  $n$  が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。その収束の速さは初期関数の精度に依存するため、できるだけ正確な解に近い初期関数を用いることが重要である。これまで原子の計算において、Hartree-Fock (HF) 型軌道を初期関数に用い、内殻などの二重被占軌道は  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子で同じ軌道を用いてきた。本研究では、これらの軌道を in-out correlation を考慮して最適化することにより初期関数の改良を試みた。これにより、FC-LSE-iExg 計算に有利な効果をもたらされると期待される。

【方法と結果】 まずは原子の計算を行った。波動関数の形を

$$\psi = \hat{A} |\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_n(N)(\alpha\beta - \beta\alpha)(\alpha\beta - \beta\alpha)\dots\alpha\alpha| \quad (1.1)$$

とした。ここで  $\hat{A}$  は反対称化演算子である。各軌道は原子軌道(AO)の線形結合で、

$$\phi_n(1) = \sum_{i=1}^{M_n} C_i^{(n)} \exp(-\alpha_i^{(n)} r_1) r_1^{m_i^{(n)}} x_1^{a_i^{(n)}} y_1^{b_i^{(n)}} z_1^{c_i^{(n)}} \quad (1.2)$$

とする。HF の場合、軌道は直交しているので、 $\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{mn}$  であるが、今はこの直交性は必ずしも仮定しない。また、 $\alpha$  電子と  $\beta$  電子必ずしも同じ軌道を占有するとは仮定しない。

まず He 原子の場合、波動関数を  $\psi = \hat{A} [\phi_a(1)\phi_b(2)(\alpha\beta - \beta\alpha)]$  とし、軌道  $\phi$  を  $\phi_a(1) = \exp(-\alpha_1 r_1)$  及び  $\phi_b(2) = \exp(-\alpha_2 r_2)$  とした。もし  $\alpha_1 = \alpha_2$  を仮定するとその最適な値は  $\alpha_1 = \alpha_2 = 27/16 = 1.6875$ ,  $E = -2.847\ 656$  au となることが知られているが、これを仮定せずに最適化すると  $\alpha_1 = 1.1885310\dots$ ,  $\alpha_2 = 2.1831707\dots$ ,  $E = -2.875\ 661$  au となった。つまり、in-out correlation の効果により 1 つの 1s 電子は軌道指数で約 0.5 だけ内側へ、他方の電子は約 0.57 だけ外側へ広がったことが分かる。Hartree-Fock 極限が  $E = -2.861\ 680$  au なので、この効果により

約 14 mhartree 改善されている。しかし Exact のエネルギーは  $E=-2.903\ 724$  au であるので、これにはまだ 28 mhartree 足りない。とは言え、1/3 の改良を in-out correlation で達成している。

表 1. 軌道指数を最適化した各原子のエネルギー (au)

	He	Li	Be	B
Clementiの最小基底[3]	-2.847656	-7.417898	-14.556740	-24.498370
最適化された非直交軌道	-2.875661	-7.443607	-14.581498	-24.522963
Hartree Fock極限[4]	-2.861680	-7.432726	-14.573020	-24.529050
HF極限との差	-0.013981	-0.010881	-0.008478	0.006087
Exact	-2.903724	-7.478060	-14.667360	-24.653910

  

	C	N	O	F
Clementiの最小基底[3]	-37.524075	-54.268899	-74.540362	-98.942114
最適化された非直交軌道	-37.551039	-54.295116	-74.670060	-99.228529
Hartree Fock極限[4]	-37.599160	-54.400910	-74.809360	-99.409290
HF極限との差	0.048121	0.105794	0.139300	0.180761
Exact	-37.691000	-54.589200	-75.067300	-99.733800

次にその他の原子についても同様に非直交軌道( $M_n=1$ )を用いて、軌道指数を最適化した。結果を表 1 に示す。Clementi らによる最小基底関数の計算の場合[3]、 $\alpha$  電子と  $\beta$  電子は同じ軌道を占有するが、この制約をなくし、異なる軌道を占有させた。原子番号が小さいときは、HF 極限よりも低いエネルギー得られたが、原子番号が大きくなるにつれて HF 極限よりも悪くなった。その理由の一つとして、C 原子や O 原子において、1 重被占の軌道は in-out correlation の効果がないため、最適化によるメリットをほとんど受けないということが挙げられる。そこで C 原子( $sp^3$

表 2. 初期関数を改良した C 原子( $sp^3$  配置)のエネルギー

	Energy
Clementiの最小基底	-37.5240747
最適な 非直交軌道	-37.5510388
Clementi 6s4p基底を用いたHF	-37.5991596
Clementi 6s4p + 非直交(1s,2s)	-37.6096490
FC-LSE (order=2)	-37.7773736
FC-LSE (order=3)	-37.7100185
estimated Exact	-37.6910000

配置)について、 $2p_x, 2p_y$  及び  $2p_z$  軌道を Clementi らの 6s4p 基底[4]による HF 軌道に置き換え計算を行った。するとエネルギーは  $E=-37.609\ 649$  au となった。全ての軌道を Clementi らの 6s4p 基底を用いた時の HF エネルギー (事実上の HF 極限)は  $E=-37.599\ 160$  au であるので[4]、約 10 mhartree の

改善が見られた。

HF 軌道を用いたとき、1s 電子の密度と 2s 電子の密度の重なり ( $\langle \rho_{1s} | \rho_{2s} \rangle$ ) は約 0.285 であるのに対し、single exponent で最適化された非直交軌道の場合この重なりは 0.0399 しかない。このことは、非直交軌道を用いたほうが 1s 電子と 2s 電子の反対称化の効果が少ないことを示している。特に非直交軌道を用いて分子の計算を行うと、このメリットは大きくなると期待される。最後に、得られた関数を初期関数とし、FC-LSE 計算を行った。Order=3 においてエネルギーは  $E=-37.710019$  au と求まり、Exact のエネルギーとの差は約 19 mhartree と求まった。発表当日は、これ以外の原子の初期関数の計算、FC-LSE 計算について発表予定である。

Reference: [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000), H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [2] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [3] E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963) [4] E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data. Nuc. Data Tabl. **14**, 177 (1964)