

パイ電子の強相関

(豊橋技科大) ○吉田 智晴, 濱田 信次, 関野 秀男

Strong correlation in pi-conjugated systems

(Toyohashi Univ of Tech) Tomoharu Yoshida, Shinji Hamada, Hideo Sekino

【序論】巨大な非局在系のような強相関をもつ系では Hartree-Fock(HF)法による計算は、電子相関を考慮しておらず誤った結果をもたらすため、post-Hartree-Fock 法と呼ばれるより高精度な結果が得られる手法の適用が求められる。その1つに配置換相互作用(CI)法があり、すべての配置状態を含んでいるものを Full CI 法と呼ぶ。これは、電子相関を正確に取り入れることができるが、少しでも大きな系に対して適用すると組み合わせ爆発を起こして計算不能になる。表1に基底関数として sto-3g を選んだときのエチレンとブタジエンの配置状態数を示す。

表 1. エチレンとブタジエンの配置状態数

分子名	状態配置数
エチレン(C ₂ H ₄)	9,018,009
ブタジエン(C ₄ H ₆)	59,693,548,345,600

このような状況に対応するた

め、HF 波動関数や多参照

HF(MRHF)関数を参照波動関数と

して、電子間相互作用を摂動論的

に取り込む多体摂動論(MBPT)や Coupled Cluster(CC)法が開発され、動的相関(dynamic correlation)を有効に取り込めることが明らかになってきた。しかし、空間的に広く非局在化した電子や結合が消滅する過程での電子の挙動記述には、参照状態からかけはなれた電子状態からの寄与が無視できないため、摂動論的方法論が通用しなくなる。

密度行列繰り込み群(DMRG)は局所的な電子状態を空間的に次元に整理し、隣接サイト間の相関を伝達させていくという物理的な方法論をとるため CI 法により得られる精度とほぼ等しい精度の結果を現実的な時間内に計算することができると考えられている[1-5]。

本研究では、Finite Field 法を用いてパイ共役系の分極率計算を行い、DMRG の有効性を検証した。

【分極率】分極率 α は電場に対する系の電子一次応答として以下の式のように定義され、

$$\mu(\epsilon) = \mu_0 + \alpha\epsilon + \dots \quad (1)$$

本研究では対称に電場をかける Finite Field 法を用いて算定した。

(1)H₂分子の解離

基底関数として 6-31g*を用いて H₂ の結合距離を 0.1[a.u.]から 4.0[a.u.]まで変化させたときの分極率を HF 法、Full CI 法、DMRG の3つの手法で計算した。2つの水素原子は x 軸上に配置し、原点を 0 に固定して各原子を対称に配置した。

(2)エチレンの回転

基底関数として sto-3g を用いてエチレンの2つの炭素原子間の結合を 0[rad]から

$\pi/2$ [rad]まで回転させたときの分極率の変化を HF 法と DMRG により計算した。

【結果と考察】図 1 に(1)の H₂ を引き伸ばしたときの長軸(x 軸)方向の分極率の計算結果を示す。図 2 に軸に垂直(y 軸)方向の結果を示す。これらの結果をみると Hartree-Fock 法の解は Full CI 法の結果と大きく異なるグラフになっている。これは、H₂ の解離は Hartree-Fock 法では不十分であることを示している。また、Full CI 法と DMRG の結果のグラフを比較すると全く同じグラフになっている。このことから、DMRG の結果の精度は Full CI とほぼ等しいことが分かる。

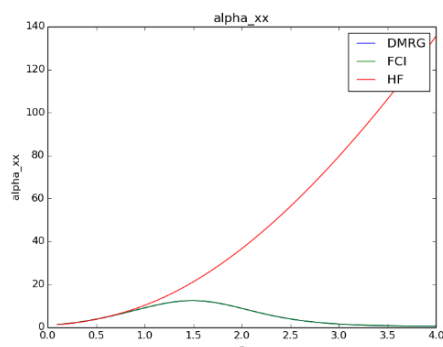


図 1 H₂ の結合距離と分極率(x 軸方向)

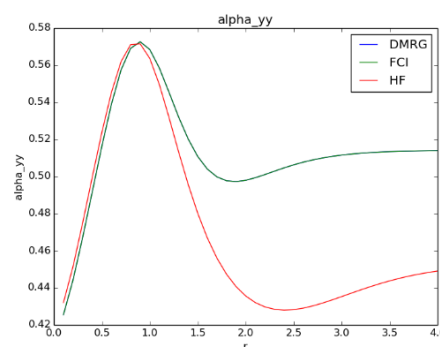


図 2 H₂ の結合距離と分極率(y 軸方向)

図 3,図 4 にエチレンを回転した時の分極率の結果を示す。これは Full CI では計算が不可能であるが、H₂ の引き伸ばしの計算から DMRG の結果は Full CI とほぼ等しい結果が得られると分かっているので、DMRG により得られた分極率の結果は正しいと考えられる。

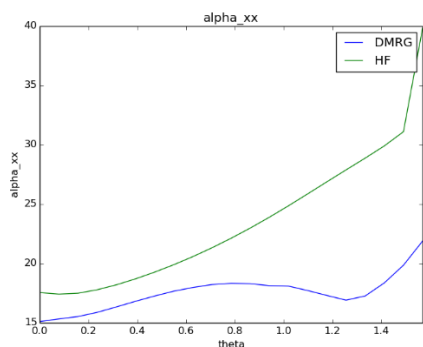


図 3 C₂H₄ の回転と分極率(x 軸方向)

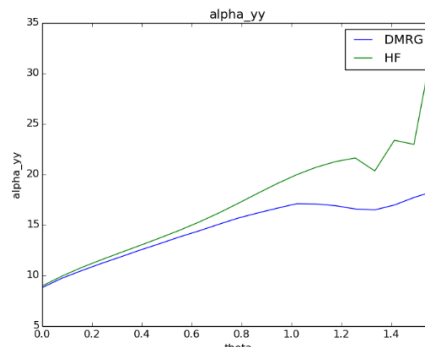


図 4 C₂H₄ の回転と分極率(y 軸方向)

結合が切れた状態での正しい電子状態は単体の中性原子であるが HF 参照関数は $H_A(\uparrow) \cdots H_B(0)$, $H_A(0) \cdots H_B(\uparrow)$ のような電子状態であり、電場をかければ容易に分極するため非現実的な分極率を与えることになる。強相関記述を念頭においた手法である DMRG は正しく $H_A(\uparrow) \cdots H_B(\downarrow)$, $H_A(\downarrow) \cdots H_B(\uparrow)$ のように解離できるため、こうした問題が生じない。当日は PPP 近似を用いてより巨大なパイ共役系に適用した結果を報告する予定である。

【参考文献】

- [1]G. Fano, F. Ortolani, L. Ziosi, J. Chem. Phys. 108p. 9246(1998). [2]A. Mitrushenkov, R. Linguerri, P. Palmieri, G. Fano, The Journal of Chemical Physics 119, 4148(2003). [3]A. Mitrushenkov, G. Fano, F. Ortolani, R. Linguerri, P. Palmieri, The journal of Chemical Physics 115, 6815(2001) [4]S. Daul, I. Ciofini, C. Daul, S. R. White, Int. J. Quantum Chem. 79, 331(2000), [5]R. Olivares-Amaya, W. Hu, N. Nakatani, S. Sharma, J. Yang, G. Kin-Lic Chan, J. Chem. Phys. 142, 034102(2015)