

2G11

スピン反転励起の完全スピン空間への射影による強電子相関の記述

(神大・科学技術イノベ,¹ 神大システム情報²) ○土持崇嗣,¹ 天能精一郎^{1,2}

Strong electron correlation via spin-flip excitations within spin-complete space

(STI, Kobe Univ.,¹ System Informatics, Kobe Univ.²) ○Takashi Tsuchimochi,¹ Seiichiro Ten-no^{1,2}

【緒言】

一つのスレーター行列式から出発する単参照波動関数理論は動的電子相関の記述に対し大きな成功を収めてきたが、開殻系分子や円錐交差など多参照状態に由来する強電子相関・静的相関を考慮することが極めて難しく、多くの場合破綻することが広く知られている。これらのケースでは、従来の配置間相互作用 (CI) やクラスター展開法では定性的に誤った単参照の平均場近似 (HF) $|\Phi\rangle$ からのスピン保存した電子 励起を行うため、得られる波動関数は正しいスピンを持つがその精度は保証されない。一方でスピン反転理論 (SF) [1] では、 $M_s + 1$ の高スピン HF を参照状態に取りつつ M_s の低スピン空間で電子相関を考える (図 1 参照)。これはスレーター行列式においては一般的にスピン磁気量子数が大きいほど本質的な量子もつれがほどけ定性的精度が増すことを利用している。こうして得られる SF 波動関数はジラジカル記述に重要な (a) と (b) のスレーター行列式を定性的に正しい重みで持つため、バイアスの低い多参照状態となる。計算コストはスピン保存の方法とほぼ同様であるため、時間発展密度汎関数を含めた様々な SF 法が活発に開発され、一重項-三重項エネルギー差の計算や円錐交差探索などに用いられてきた。ところが図 1 から明らかのように通常の SF 法では正しいスピン空間を持たない。すなわち (h) のスピンを補完する行列式 [(h1)-(h5)] が含まれないため本質的に基底状態・励起状態ともにスピン混入が防げず、CI 解は近似スピン固有関数となり計算結果の信頼性に大きな疑問が残る。そこで本研究では SF-CI 問題を完全スピン空間に射影することで正しいスピン固有関数を求め、得られる波動関数の性質と精度を議論する。

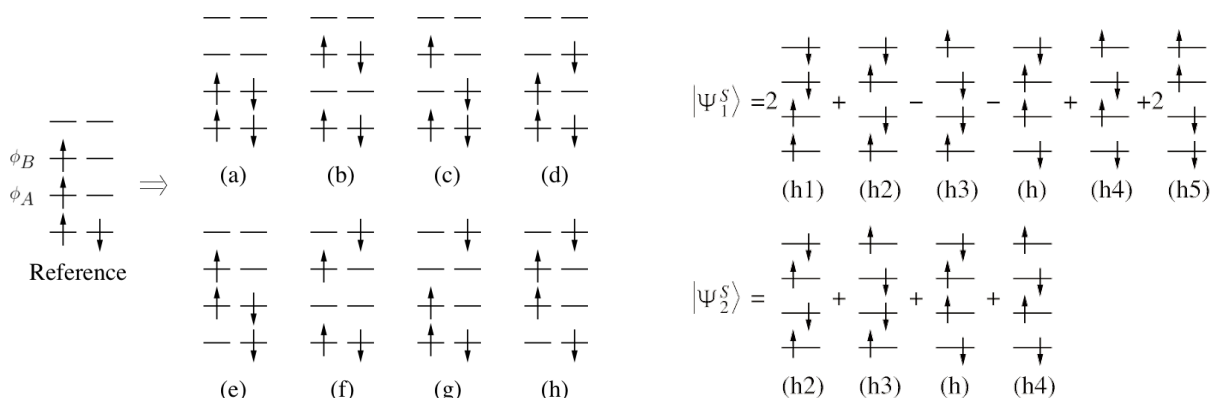


図 1. (左) 高スピン三重項行列式からの一電子スピン反転励起で現れる SF-CI 空間. (右) スピン不完全行列式 (h) のスピンを一重項に補完する行列式とそれらの正しい線形結合.

【理論】

一電子スピン反転拡張 CI (SF-ECIS) における試行波動関数は以下のように露わに書ける [2] :

$$|\Psi^{\text{SF-ECIS}}\rangle = \hat{P} \sum_{\bar{a}i} c_i^{\bar{a}} |\Phi_i^{\bar{a}}\rangle \quad (1)$$

ここで \hat{P} はスピン射影演算子であり、上付き線は β スピンを表す。式(1)の CI 係数に対して変分原理を用いると次の永年方程式が得られる :

$$\sum_{\bar{b}j} \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{H} \hat{P} | \Phi_j^{\bar{b}} \rangle c_j^{\bar{b}} = E \sum_{\bar{b}j} \langle \Phi_i^{\bar{a}} | \hat{P} | \Phi_j^{\bar{b}} \rangle c_j^{\bar{b}} \quad (2)$$

こうして得られる波動関数は占有軌道空間の変換に対する不変性を獲得する。すなわちそれぞれの行列式への射影演算が $\phi_A - \phi_B$ 間の変換の効果をも厳密に打ち消す。また参照状態 $|\Phi\rangle$ がスピン固有関数、すなわち ROHF であるとき、SF-ECIS のエネルギーは系の大きさに対して無矛盾であることが容易に示せる (size-consistent)。更に本手法では射影演算子内の重みを変えることで、図 1 のような高スピン

三重項参照状態からの一重項 CI の計算のみならず、同参照から低スピン三重項 CI や、高スピン四重項参照状態から低スピン二重項 CI といった統一的な記述も扱える。

式(2)に現れる行列要素は M_S を変換する微小軌道回転に対してゼロ次のハミルトニアン期待値及びノルムを Taylor 展開することで解析的に導出した。なお、最近になって提案された非直交 Wick 定理からも同様の結果が導かれる[3]。大規模一般化固有値問題は Davidson 対角化法を用いて反復的に説明した。

【結果】

三重結合を持つ N_2 分子の基底状態と一重項第一励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 2 に示す。SF-ECIS は大部分の動的相関を含まないので定量性に欠けるが、定性的に完全 CI を再現できている。スピン反転を伴わない通常の ECIS では励起状態が誤った解離 ($^4S+^4S^*$) を予測する事がわかる。また、スピン射影を行わない SF-CIS では分子の解離に従って現れる強相関を描写できず、なおかつ励起状態が強いスピン混入を起こすため特に解離極限では励起エネルギーの精度に残る (表 1)。

別例として、強相関モデルとしてよく用いられる四角型 H_4 分子についても同様に計算を行ったところ、SF-ECIS では一重項基底・励起状態がともに正しく記述できた (図 3 左)。一方興味深いことに ECIS では第一励起状態が解として出現しない。これは当状態が閉殻 HF からの二電子励起に起因すると考えられる。また、本モデルでは一重項のみならず高スピン三重項状態においても強相関を起こしているため、通常の SF-CIS では基底状態の精度が非常に悪くなっている (図 3 右)。Head-Gordon により提唱された SF-XCIS[4]は SF-ECIS とは異なるアプローチで完全スピン空間を張る。SF-XCIS は一部の二電子及び三電子励起まで取り込むため第一励起状態は精度よく記述できているものの、基底状態は通常の SF-CIS と同様 Cusp を持ち、完全 CI 解から大きく逸脱することが分かる。

このように SF-ECIS は動的相関を無視することから定量性には欠けるものの、非常に低コストで他の手法より基底・励起状態の強相関をバランスよく定性的に描写する手法であることが分かった。

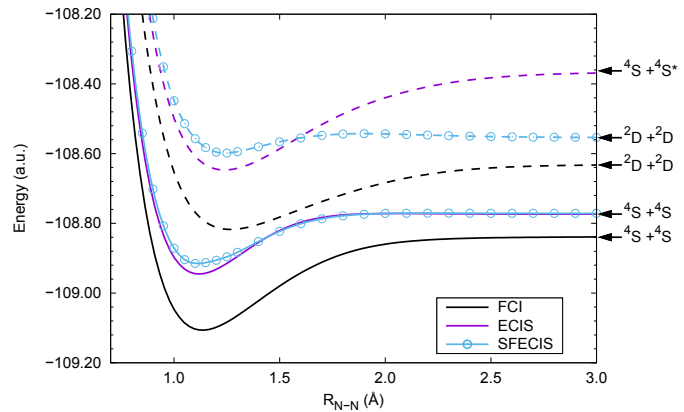


図 2. N_2 分子の解離曲線

表 2. N_2 分子の非断熱励起エネルギー (eV).

R_{N-N} (Å)	SFCIS	ECIS	SFECIS	FCI
1.098	8.23	8.44	8.97	8.42
3.0	1.08	11.01	5.93	5.61

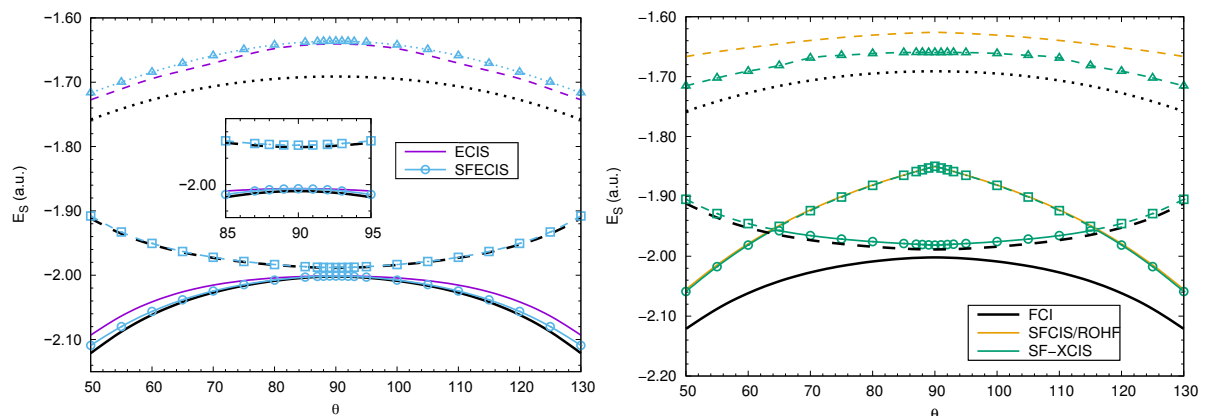


図 3. H_4 モデルのポテンシャルエネルギー曲線の完全 CI との比較. (左) 射影法. (右) 他手法.

[1] A. I. Krylov, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 375 (2001); *ibid.* **350**, 522 (2001).

[2] T. Tsuchimochi, *J. Chem. Phys.* **143**, 144114 (2015).

[3] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **144**, 011101 (2016); *J. Chem. Theory Comp.* **12**, 1741 (2016).

[4] D. Casanova and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **129**, 064104 (2008).