

スピン対称化Hartree-Fock法による等核二原子分子の解離ポテンシャル

¹金沢大院・自然, ²金沢大・新学術,
○茂木眞智¹, 杉澤宏樹¹, 井田朋智¹, 水野元博^{1,2}

Dissociation potential curve of homonuclear diatomic molecule by spin-symmetrized Hartree-Fock

○Masato Mogi¹, Hiroki Sugisawa¹, Tomonori Ida¹, Motohiro Mizuno^{1,2}

¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan

² Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 Quantum chemical calculation is widely used not only in chemistry but also in various research fields such as engineering and biology. The Hartree-Fock approximation is a basic and an excellent method. However, it is very difficult to reproduce the dissociation potential curve for homonuclear diatomic molecules. In order to improve this problem, we employ Spin-Symmetrized Hartree-Fock (SSHF) [1]. SSHF is a method of calculating the state by using another reference made of time-reversal operator. Since this method uses only two reference, it reduces the computational cost and the influence of spin contamination. We examined this method for dissociation potential curve calculation of homonuclear diatomic molecule.

【序】 量子化学計算は化学分野のみに留まらず工学、生物学など様々な研究分野で用いられている。その基礎として Hartree-Fock (HF)法が良く用いられているが、この方法では分子の解離状態を記述することが困難である。その原因の一つとして、制限型 HF (RHF)法では α スピンと β スピンを同じ軌道に制限しているため、解離極限における不安定化が過大に見積もられてしまう。これに対して α スピンと β スピンを異なる軌道に入れることにより、その制限を取り除いた非制限型 HF (UHF)法が存在する。UHF では正しい解離極限を記述することが出来るが、波動関数にスピン汚染が必然的に存在するため、スピン対称性が保たれない問題が発生する。勿論、多参照法を用いることでこれらの問題は克服可能であるが、計算時間の甚大な増加という課題があり、一般的に興味ある系に適用するのは困難である。1985年に Luzanov によって参照数を大幅に削減し、スピン混入を除去しうるスピン対称化 HF (SSHF)法が提唱された。SSHF では RHF では困難であった正しい解離極限を記述することができ、なおかつ波動関数のスピン対称性が保存されている。SSHF は計算コストを抑え、加えて精度の良い結果が得られることが期待されている。そこで本研究ではこの方法を等核二原子分子に適用し、数値的に検証した。

【理論】 SSHF では一つの UHF 波動関数と、これのスピンを反転させた状態の線形結合を波動関数として用いる。

$$|\Psi_{SSHF}\rangle = N(|\Psi_{UHF}^1\rangle + |\Psi_{UHF}^2\rangle)$$

$$|\Psi_{UHF}^1\rangle = |\{\psi_i\}\{\bar{\psi}^i\}\rangle, |\Psi_{UHF}^2\rangle = |\{\psi^i\}\{\bar{\psi}_i\}\rangle$$

ここで N は規格化定数であり、一般的に $\psi_i \neq \psi^i$ である。二電子系の場合はスピン汚染を完全に除去することができ、 $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ となり一重項状態となる。SSHFにより得られるエネルギー期待値は

$$\langle \Psi_{SSHF} | \hat{H} | \Psi_{SSHF} \rangle = 2N^2(E_{UHF} + E_c)$$

E_{UHF} は UHF 描像によるエネルギー期待値で、 E_c は $\langle \Psi_{UHF}^1 | \hat{H} | \Psi_{UHF}^2 \rangle$ と表記される。ここで 1 電子項、2 電子項に以下の表記を導入する。

$$\int dr \psi_i \hat{h} \psi^j = h_i^j, \quad \int dr \psi_i(1) \psi_j(2) \hat{r}_{12}^{-1} \psi^k(1) \psi^l(2) = L_{ij}^{kl}$$

また ψ_i と ψ^j の重なりを

$$\int dr \psi_i \psi^j = S_i^j$$

と表記する。これらの表記を用いると 2 電子系の場合、SSHF による全エネルギー E_{SSHF} を以下のように記述することが出来る。

$$E_c = 2h_1^1 S_1^1 + L_{11}^{11}$$

$$E_{SSHF} = \frac{1}{1 + S_1^1 S_1^1} (E_{UHF} + 2h_1^1 S_1^1 + L_{11}^{11})$$

N 電子系の場合での表式はポスターにて報告する。

【結果】 水素分子の解離ポテンシャルに注目し、基底関数 6-31G で計算した結果を Fig. 1 に示す。UHF の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ を計算した結果も共に載せた。SSHF, UHF, RHF の計算には PyQuante[2]を用い、Full-CI の計算には Gaussian09 を用いた。SSHF の計算結果は Full-CI と同じ解離ポテンシャルを再現している。この計算に用いた Full-CI の配置数は 16 配置であるが、SSHF ではわずか 2 配置のみである。SSHF では解離中の描像(2.0~4.0 a.u.)だけでなく、平衡核間距離(1.4 a.u.)付近でも補正が行われている結果が得られた。他の高精度計算との比較やより詳細な結果についてはポスターにて報告する。

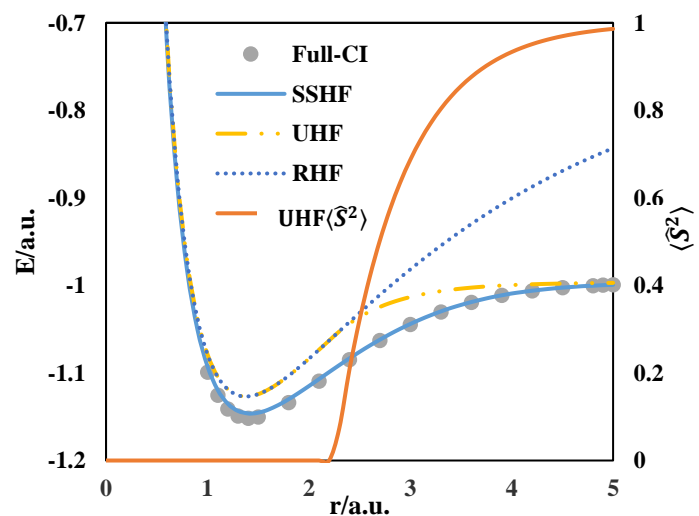


Figure 1 Dissociation potential curve of Hydrogen molecule.

【参考文献】

- [1] A. V. Luzanov, J. Struct. Chem., 25, 837, (1985).
 [2] R. Muller, (2005). PyQuante. <http://pyquante.sourceforge.net>