

## スピン射影に基づいた配置間相互作用法の拡張：エネルギー勾配と Size-consistentな定式化

<sup>1</sup>神大科学技術イノベ, <sup>2</sup>神大システム情報

○土持崇嗣<sup>1</sup>, 天能精一郎<sup>2</sup>

### Extension of configuration interaction based on spin-projected Hartree-Fock: Analytical energy gradient and size-consistent correction

○Takashi Tsuchimochi<sup>1</sup>, Seiichiro Ten-no<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Technology, and Innovation, Kobe University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of System Informatics, Kobe University, Japan

**【Abstract】** Spin-projected unrestricted Hartree-Fock (SUHF) has recently emerged as a black-box mean-field theory for degenerate systems, as its multiconfiguration nature allows for suitable descriptions of static correlation. Configuration interaction (CI) with an SUHF reference attempts to capture the residual dynamical correlation effect, but has not yet seen a wide range of application because (1) its analytical energy gradient has not been available, which is necessary for computation of molecular properties and optimization of geometry, and (2) CI's fundamental flaw is the lack of size-consistency and extensivity. In this presentation, we will address these issues.

**【序】** 分子や固体の基本的な物性は電子状態によって決定されるため、電子の Schrödinger 方程式によって支配される。波動関数を近似する単一の Slater 行列式に基づいた電子状態理論は、動的電子相関を扱う密度汎関数理論や Coupled-Cluster (CC) の急速な発展によって閉殻系の電子状態に対して大きな成功を収めてきた。一方で反応遷移状態や遷移金属錯体などの開殻系や擬縮退した電子状態においては複数の行列式に基づいた多参照理論による静的電子相関の取り扱いが重要である。古くからある多参照波動関数理論として Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) から出発した多参照配置間相互作用 (Multireference Configuration Interaction, MRCI) や摂動論などが挙げられる。いずれも計算コストが非常に高いことがよく知られている。そこで、我々はスピン非制限 Hartree-Fock (Unrestricted HF) が内包する多配置空間を、スピン射影を用いることによって取り出すことで低コストに擬縮退を記述する Spin-Projected UHF (SUHF) に注目してきた。SUHF は 1950 年代に Löwdin が提唱した Spin-Extended HF (EHF) と等価な波動関数を持つが、後者では用いられた射影演算子の複雑さゆえ動的電子相関を取り扱う手法の発展は非常に限定的であった。一方 SUHF では射影演算子が持つ多電子励起を軌道の回転に置き換えることで簡潔に表せるため、CI の定式化が容易である。我々が導出した Spin-Extended CI (ECI) は小さな系では MRCI とエネルギー的に同じような振る舞いをするのが分かった。そこで本発表では ECI の更なる拡張を図るため、(1) エネルギー勾配の導出と(2) 近似的に Size-consistent な定式化を行う。

**【理論 (1)】** ECI は通常の CI のように波動関数を持つが、そのエネルギーは用いる SUHF 軌道について Hellmann-Feynman 定理を満たさないため、双極子モーメントや超微細構造定数 (HFCC) などを期待値として求めると軌道緩和の効果が得られない。

一般的には系に微小な外場  $\hat{O} = \sum_{\mu\nu} \langle \phi_\mu | \hat{O} | \phi_\nu \rangle a_\mu^\dagger a_\nu$  を掛けることにより得られるエネルギー変化から計算する。すなわちハミルトニアンは  $\hat{H}(\lambda) = \hat{H} + \lambda \hat{O}$  となり、エネルギーは

$$E(\lambda) = E(0) + \lambda \left. \frac{dE}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2} \lambda^2 \left. \frac{d^2E}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots$$

となり、軌道緩和効果を含めた物性値は一次の項から求まる。また、 $\lambda$  を核座標に取れば構造最適化を行うことも可能である。

**【理論 (2)】** CI の最大の欠点は size-consistency 及び size-extensivity を満たさないことである。すなわち系のサイズが大きくなるにつれ計算精度が悪くなることがよく知られている。一般的にこの問題点は指数関数型のクラスター演算子を用いることで解決できるが、出発点と成る SUHF は多配置の行列式で表されるために非常に困難である。そこで Taylor 展開したクラスター演算子を二次のオーダーで打ち切り、さらにこれをエネルギーと線形演算子の積で近似する、すなわち結合電子対近似 (CEPA) の考えを導入する。MR の場合、Exclusion Principle Violating (EPV) 項を厳密に取り扱うのは難しいため、linearized CC では全て無視し、また averaged CEPA では平均的に考慮する。こうして得られたエネルギー表式は ECI と同じである一方、解くべき一般化固有値問題はエネルギーシフトした形式になる。

**【結果・考察】** エネルギー解析微分を用いて種々の分子の構造最適化および振動数・双極子モーメントの計算を行なったところ、ECI の結果は MRCI と非常に類似していることが分かった。一方で興味深いことに、SUHF は CASSCF に比べると振動数の精度が非常に悪いことが示された。

また、size-consistency を近似的に考慮した ECEPA の結果は、多くの場合 ECISD に Davidson の四電子励起補正項 (+Q) を加えた結果と類似することが分かった。補正項は ad hoc なものであり変分原理を満たさないため、解析微分が困難であるが、ECEPA では CI 係数がエネルギーに対して変分的に決定されるため ECI の解析微分の表式がほぼそのまま適用できる。そこで幾つかの小分子に対して HFCC の計算を行った所、size-consistency を満たさない ECISD の結果よりも実験値により近づくことが確認できた。また、一重項-三重項分裂の計算では ECISD+Q は ECISD よりも精度が若干悪くなるが、ECEPA は ECISD と同等に高精度であることが分かった。

**Table 1.** Errors of calculated singlet-triplet splitting energies from their experimental values for a set of atoms and molecules.

	SUHF	ECISD	ECISD+Q	ECEPA	CCSD	CASPT2	PBE
ME	-3.9	-0.1	-0.3	-0.4	5.3	1.5	-3.4
MAE	5.7	0.7	0.9	0.7	5.4	2.7	7.8

## 【参考文献】

- [1] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Phys. **146**, 074104 (2017).  
 [2] T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Theory Comput. **13**, 1667 (2017).