

スピン対称化Hartree-Fock法による等核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, 林方漢¹, 西田愛美¹, 井田朋智¹, 水野元博²

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

○Masato Mogi¹, Fang Han Lim¹, Manami Nishida¹, Tomonori Ida¹, Motohiro Mizuno²
¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan
² Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 In quantum chemistry calculation, the Hartree-Fock (HF) method gained early prominence in determination of wave function and energy of molecular stationary states. However, it is very difficult to calculate the dissociation potential curve of homonuclear molecules. In order to improve this problem, we employ Spin-Symmetrized Hartree-Fock (SSHf) method [1]. SSHf uses a double-reference connected by the time-reversal operator and can be expected to avoid spin-contamination in the calculation. Additionally, since the number of references does not change with respect to the size of system, it is possible to calculate at twice computational cost of HF level. We examine this method for dissociation potential curve of homonuclear molecules and confirm the validity for the quantum chemistry.

【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 によってスピン対称化 HF (SSHf)法が提唱された。この方法は時間反転演算子を用いて新たな参照状態を作り、2つの参照状態で系のエネルギーを計算する。SSHf は参照状態を加えたことにより解離過程の記述が改善されることが予想され、加えて系の大きさに依らず通常の HF の2倍の計算コストで計算を実行できる。しかし本手法はこれまで十分な検証が行われていなかった。そこで本研究ではこの方法を等核二原子分子の解離ポテンシャル計算に適用し、その有用性について議論する。

【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。2 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、 $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ となり常に一重項状態となる。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。

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

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

【結果】 2 電子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。SSHf, UHF の計算には PyQuante[2] を用い、FullCI の計算には Gaussian09 を用いた。この計算に用いた FullCI 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。水素分子のエネルギー計算(A)では、SSHf の結果は FullCI の計算結果と良く一致した。He₂²⁺ の計算(B)でも、SSHf の計算結果は従来の UHF 法よりも改善され、FullCI に近い値を算出した。どちらも配置数を 1 つ増やすことで、解離状態の補正だけでなく平衡核間距離の補正も行うことが出来ていることが分かる。より詳細な理論や結果についてはポスターにて報告する。

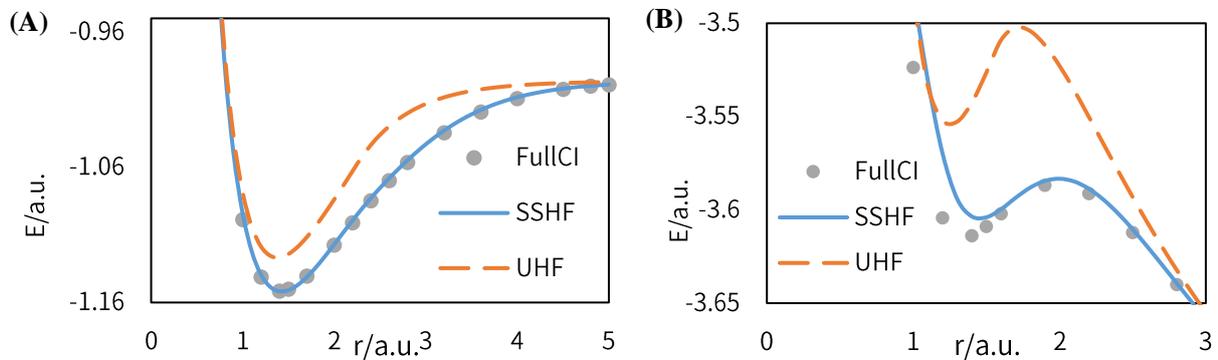


Figure 1 Dissociation potential curve (A) Hydrogen molecule and (B) He₂²⁺

【参考文献】

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