2Tp13

CASSCF(2,2) 基底状態の 非整数占有数密度ベース SCF 方程式 (阪大院理)〇武田亮、山中秀介、山口兆

【序】 近年のコンピュータの進化により、今まで計算できなかったような大きな分子の量子化学計算を行うことができるようになった。しかし、そのような大きな分子に実用的な速度で適用できる高精度計算には密度汎関数法(DFT)しかなく、波動関数ベースの手法である完全活性空間自己無撞着場法(CASSCF)を行うことは困難である。CASSCF が遅い原因としては、巨大な配置間相互作用(CI)計算を行うことが困難であるにもかかわらず、そのCI計算を一回のCASSCF計算に何度も行う必要があることが挙げられる。そこで、本研究では2軌道2電子 CASSCF を密度ベースで定式化しなおし、自然軌道と占有数の最適化によって基底状態の解を得る形のSCF 方程式を導出した。

【理論的背景】 本研究で使われる CASSCF は多配置 SCF 法(MCSCF)の一種である。MCSCF は波動 関数を Slater 行列式の線形結合で表現し、その Slater 行列式を構成する規格直交関数(軌道)と Slater 行 列式の線形結合係数(CI 係数)の両方を同時に最適化する手法である。

$$\Phi = \sum_{\kappa} c_{\kappa} \Psi_{\kappa} \tag{1}$$

$$\Psi_{\kappa} = \| \psi_{\kappa_1} \psi_{\kappa_2} \cdots \psi_{\kappa_N} \| \tag{2}$$

ここで、 Φ が波動関数、 Ψ_{κ} が Slater 行列式、 c_{κ} が CI 係数、 $\{\psi_i(x)\}_{i=1}^K$ が軌道で、N は電子数、K は軌 道数である。

あらゆる Slater 行列式を考慮した MCSCF (full MCSCF) は full CI と等価であるため、MCSCF は考慮 する Slater 行列式に制限を加えて使われる。 $\{\psi_i(x)\}_{i=1}^N$ を使った Slater 行列式を基底配置と、添え字が N より大きい軌道を n 個含んだ Slater 行列式を n 電子励起配置と定義すると、考慮する励起配置のパターン に制限を加えるのが普通である。その制限 MCSCF の中でよく使われる手法が CASSCF である。CASSCF では軌道を添え字の小さいほうから内殻軌道、活性軌道、仮想軌道に分け、基底配置と、基底配置から活性 軌道を別の活性軌道で置換した励起配置のみを考慮する。

$$\Psi_{\kappa} = \| \psi_1 \cdots \psi_{N_c} \psi_{\kappa_1} \cdots \psi_{\kappa_{N-N_c}} \|$$
(3)

ここで、N_cは内殻軌道の数である。

スピン制限付き実 CASSCF 電子エネルギーは、自然軌道 $\{\eta_i(\mathbf{r})\}_{i=1}^M$ と占有数 $\{n_i\}_{i=1}^M$ を使うと次のよう に与えられる。

$$E = \sum_{i=1}^{M} n_i \int d^3 r \, \eta_i(\mathbf{r}) \hat{h} \eta_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \, P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$
(4)

$$P_{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = \rho(\mathbf{r}_{1})\rho(\mathbf{r}_{2}) - \frac{1}{2}\rho^{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) - \left[\rho_{\mathrm{AS}}(\mathbf{r}_{1})\rho_{\mathrm{AS}}(\mathbf{r}_{2}) - \frac{1}{2}\rho_{\mathrm{AS}}^{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2})\right] + P_{2,\mathrm{AS}}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2})$$
(5)

$$\rho(\mathbf{r};\mathbf{r}') = 2\sum_{i=1}^{N_c} \eta_i(\mathbf{r})\eta_i(\mathbf{r}') + \rho_{AS}(\mathbf{r};\mathbf{r}'), \quad \rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r};\mathbf{r})$$
(6)

$$\rho_{\rm AS}(\mathbf{r};\mathbf{r}') \equiv \sum_{i=N_{\rm c}+1}^{M} n_i \eta_i(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}')$$
(7)

ここで、Mは占有数が0でない自然軌道の数、 \hat{h} は運動エネルギー演算子と核-電子引力演算子の和、 $P_{2,AS}$ は活性電子の二電子縮約密度の2倍である。

前回の研究 [1] により、CASSCF(2,2) では P_{2.AS} も自然軌道と占有数で書けることが分かった。

$$P_{2,AS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma^2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$$
(8)

$$\gamma(\mathbf{r};\mathbf{r}') = \sqrt{n_{\rm H}}\eta_{\rm H}(\mathbf{r})\eta_{\rm H}(\mathbf{r}') - \sqrt{n_{\rm L}}\eta_{\rm L}(\mathbf{r})\eta_{\rm L}(\mathbf{r}') \tag{9}$$

ここで、添え字 H, L はそれぞれ最高多占有自然軌道(HONO),最低寡占有自然軌道(LUNO)を表し、 状態は一重項基底状態、もしくは一重項第一励起状態とする。これにより、CASSCF(2,2)のエネルギーは 自然軌道と占有数のみを使って書き下すことができることが分かった。従って、勾配法で自然軌道を最適化 し、占有数に関する変分から与えられる方程式から占有数を決定するという SCF サイクルを行うことによ り、自然軌道と占有数を最適化することができる。

【計算】 HeH⁺ の核間距離を変化させ、一重項基底状態のエネルギーポテンシャルを計算した。今回開発 した手法と CASSCF(2,2) の両方で計算し、両者の結果を比較した。基底関数には 4-31G を、初期軌道には スピン制限付き Hartree–Fock 法(RHF)の解(正準軌道)を使用し、CASSCF(2,2)の計算には GAMESS [2] を使用した。

【結果・考察】 今回開発した手法と CASSCF(2,2) の結果を比較すると、全く同一の結果が得られた(表 1)。この系においては今回開発した手法の方が収束までに要する SCF サイクル数は少なくなる傾向があっ た。また、核間距離が長い場合には CASSCF(2,2) は収束せず、今回開発した手法は 3.0 Å まで収束した。

【結論】 CASSCF(2,2) を非整数占有数密度ベースで解く手法を開発した。収束結果は CASSCF(2,2) と 同一になり、今回確かめた系においてはその収束は CASSCF(2,2) よりも良かった。軌道の変分に関する手 間はあまり変わらないが、一般的に占有数の数は CI 係数の数よりも遥かに少ないため、もし広い活性空間 を持った CASSCF でも同様のことができれば、格段に計算量を減らすことができる可能性がある。また、 近似的に相関項を加えることにより、DFT と融合できる可能性もある。

【参考文献】

R. Takeda, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., submitted.
 M. W. Schmidt, et al, J. Comput. Chem., 14 (1993) 1347-1363.

表 1: HeH 「の計算結果とての SCF サイクル数				
距離 [Å]	CASSCF(2,2)		今回の手法	
	エネルギー [a.u.]	SCF サイクル数	エネルギー [a.u.]	SCF サイクル数
0.6	-2.9007858	8	-2.9007858	6
0.8	-2.9301047	8	-2.9301047	6
1.0	-2.9154573	8	-2.9154573	7
1.2	-2.8988022	9	-2.8988022	9
1.4	収束せず		-2.8871708	10
1.6	収束せず		-2.8799200	12
1.8	不安定解		-2.8756153	17
3.0	収束せず		-2.8702963	84

表 1: HeH⁺ の計算結果とその SCF サイクル数