

CAS (complete active space)によらない一般の MC-SCF 法の新しい可能性と適用例について発表する．CAS-SCF (Complete Active Space SCF)法は，反応過程の結合の組み換えを正しく記述すること，反応にともなう分子構造の変化に対して安定であること，size-consistent であることなどの特長から，化学反応のポテンシャル・エネルギー曲面の記述に際して，非常によく利用されている．しかしながら，しばしば指摘されるように，CI 空間の次元は active 軌道数に対し急速に増加し容易に計算の限界に達することから，適用範囲が限られてもいる．一方，CAS に属しない一般の MC-SCF 法は，SCF の収束が遅いこと，size-consistency を満たさないことなどから，CAS-SCF 法の蔭に隠れ，これまではあまり使われてはこなかった．しかしながら，近年の SCF の収束法の発展，計算機の世界速度向上により，SCF の収束の問題は大きく改善された．また，現在では，発表者らの開発した GMC-QDPT などにより，一般の多配置波動関数を出発点として動的電子相関を取り入れ，化学的精度を得ることができるようにもなっており，多配置 SCF 法の新しい可能性がひろがりつつある．本発表では，(P+SD)-SCF 法，あるいは，string-product space (SPS) SCF, occupation specified space (OSS) SCF など，やや特殊な MC-SCF 法を例に，多配置 SCF 法の新しい可能性を考察する．

現在，さまざまな CI 法の計算法が知られている．我々の general MC-SCF プログラムの CI 部分では， α -string と β -string の積からなる Slater 行列式を基底として使用している． σ ベクトル ($\sigma = Hc$) の表式は，

$$\begin{aligned}\sigma_{I_\alpha I_\beta} &= \sum_{(J_\alpha J_\beta)} H_{I_\alpha I_\beta, J_\alpha J_\beta} c_{J_\alpha J_\beta} \\ &= \sum_{(J_\alpha J_\beta)} \sum_{pq} u_{pq} \left[\langle I_\alpha | E_{pq}^\alpha | J_\alpha \rangle \delta_{I_\beta J_\beta} + \langle I_\beta | E_{pq}^\beta | J_\beta \rangle \delta_{I_\alpha J_\alpha} \right] c_{J_\alpha J_\beta} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{(J_\alpha J_\beta)} \sum_{pqrs} (pq|rs) \left[\langle I_\alpha | E_{pq}^\alpha E_{rs}^\alpha | J_\alpha \rangle \delta_{I_\beta J_\beta} + \langle I_\beta | E_{pq}^\beta E_{rs}^\beta | J_\beta \rangle \delta_{I_\alpha J_\alpha} \right] c_{J_\alpha J_\beta} \\ &\quad + \sum_{(J_\alpha J_\beta)} \sum_{pqrs} (pq|rs) \langle I_\alpha | E_{pq}^\alpha | J_\alpha \rangle \langle I_\beta | E_{rs}^\beta | J_\beta \rangle c_{J_\alpha J_\beta}\end{aligned}\tag{1}$$

$$\left(\text{ただし, } u_{pq} = h_{pq} - \frac{1}{2} \sum_r^{\text{core}} (pr|rq) \right)\tag{2}$$

で与えられる．MC-SCF 法においては，必要な 2 電子積分はすべてメモリー上に収納できること，また coupling 係数 $\langle I_\alpha | E_{pq}^\alpha | J_\alpha \rangle$ は string J_α に対する 1 軌道置換のテーブル ($\langle I_\alpha | E_{pq}^\alpha E_{rs}^\alpha | J_\alpha \rangle$ は 1 軌道置換を 2 回繰り返すことに対応する) であるから， 10^4 次元以下程度の string 空間に対しては，これらもメモリー上に収納できることから，string をもとにすると，すべて，メモリー上で高速に計算できることがわかる．しかしながら，一方では， $(J_\alpha J_\beta)$ は J_α と J_β に対する和が独立でなく J_α と J_β の組について和をとることを示し，それゆえ，一般の MC-SCF の場合には，Kronecker の δ があっても，CAS の場合のように和は簡約されず，二重和のまま残ってしまう．

これまで，以下のような MC-SCF 法を試行してきた．

- 1 . Quasi-complete active space (QCAS) SCF 法
- 2 . Parent configuration plus singles and doubles (P+SD) SCF 法
- 3 . Occupation specified space (OSS) SCF 法
- 4 . String product space (SPS) SCF 法

1 の QCAS は CAS の積空間として定義され，size-consistency，SCF のよい収束性など，CAS の多くの特長を保持している．また，2 の (P+SD) 空間は，少数の親配置とその 1, 2 電子励起配置からなり，他の空間と比べて小さい次元で極めてコンパクトに波動関数を表現することができる．3 の OSS は，QCAS の一般化にあたる空間で，QCAS と同様に積空間として定義

されるが，OSS を構成する空間のそれぞれは CAS である必要はない．size-consistency, 収束性の良さを失うが自由度はより増している．

4 の string product space (SPS)は，昨年度の討論会でも発表したように[1]， α -string 空間 $\mathbb{A}$ と β -string 空間 $\mathbb{B}$ との積空間として定義される空間である．

$$\mathbb{P} = \mathbb{A} \otimes \mathbb{B} \quad (3)$$

一般に $\mathbb{A}$ と $\mathbb{B}$ は complete ではないので，得られた波動関数は，size-consistency を満たさず，また，各軌道配置に対してすべてのスピン関数を含むわけではないので， S^2 の固有関数である保証もない．波動関数の変分空間としては一種奇妙な空間であると言える．しかし，それでもなお SPS はいくつかの魅力的な特長を有している．一つは， α -string 空間 $\mathbb{A}$ と β -string 空間 $\mathbb{B}$ が独立であるため(1)式の和 $\sum_{(J_\alpha J_\beta)}$ は独立な和 $\sum_{J_\alpha} \sum_{J_\beta}$ となり，最後の項を除いて一重和 $\sum_{J_\alpha} (\sum_{J_\beta})$ に簡約され，CAS の場合と同様の効率のよい表式に帰着することであり，また，もう一つは，多重励起を部分的に含むので，例えば，結合の解離のよい記述が可能なことである．

ここでは，三重結合の解離曲線の結果について示す[2]．三重結合の解離を記述するには，異核の場合には 3 電子励起，等核の場合には 6 電子励起が必要である．三重結合の異核 2 原子分子の例として CO 分子を，三重結合の等核 2 原子分子の例として N_2 分子を採用した．

図 1 は，CO 分子について，8 電子 13 軌道を用いて構成した SPS [Hartree-Fock(HF)配置を親配置として string 内で 1,2 電子励起]，GMC(SD)空間 [HF(P)+SD]，および，CAS による MC-SCF 法の結果を比べたものである．GMC(SD)-SCF が解離極限では大きく外れるのに対し，SPS-SCF は CAS-SCF の結果をよく再現していることがわかる．

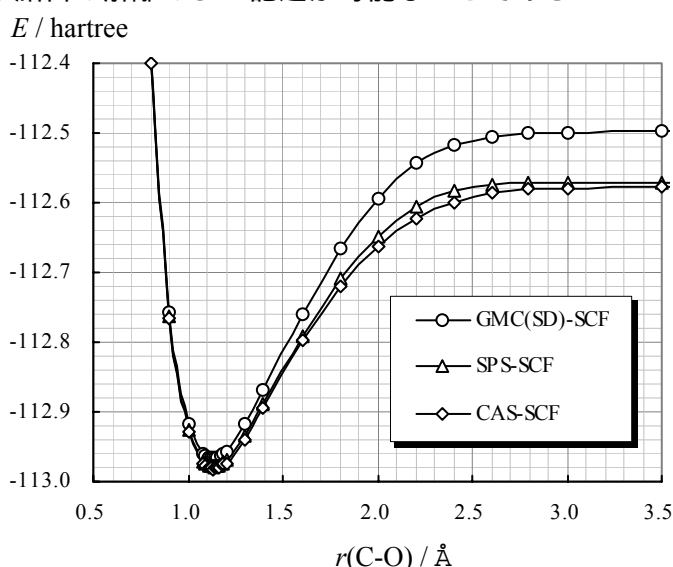


図 1

図 2 は N_2 分子について，6 電子 12 軌道を用いて構成した SPS [HF 配置を親配置として string 内で 1,2 電子励起]，SPS(L) [HF, $(HOMO)^2 \rightarrow (LUMO)^2$, $(HOMO)^2 \rightarrow (2nd\ LUMO)^2$ を親配置]，および，CAS による MC-SCF 法の結果を同様に比べたものである．SPS-SCF は 5, 6 電子励起を含まないため，解離極限を正しく記述しない．これが，SPS(L)-SCF では，7 つのうち 2 つの解離配置を親配置に含めることによってほぼ完全に回復していることがわかる．

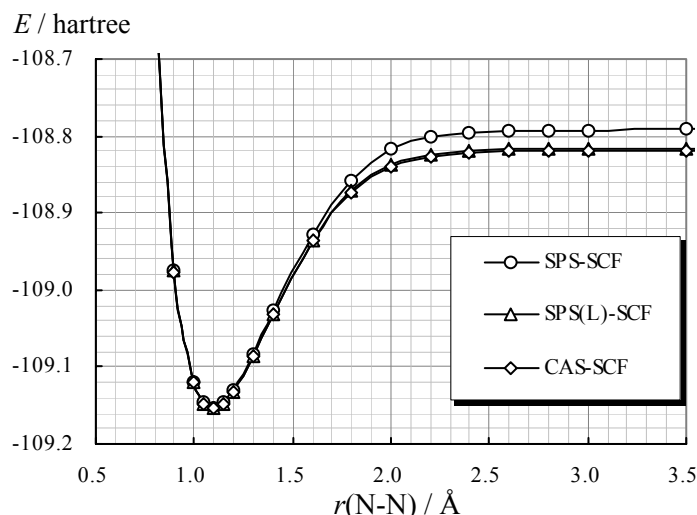


図 2

その他の MC-SCF 法 1-3 の例については当日発表する．

[1] 白井，中野，平尾，分子構造総合討論会、3C13(2002)，神戸

[2] S. Shirai, H. Nakano, and K. Hirao, in preparation