

## 電子相関計算に適した基底関数系の開発

( 横浜市大院総合理\* , JST PRESTO\*\* )      清水直斗\* , 立川仁典\*\*\*

【序】従来の分子軌道計算で一般的に用いられている基底関数系では、関数中心は原子核上に固定されており、軌道指数は基底状態の単一原子に対して Hartree-Fock (HF) 法により最適化された値を用いている。しかしながら電子相関を考慮した post-HF 法においては、それぞれの手法に最適な基底関数系を用いることで、より最適な波動関数、物理量が得られると期待される。さらには、小さい分子系に対して最適化された基底関数を、その分子に類似した官能基や置換基の基底関数として用いることにより、比較的大きな分子系に対しても、少ない基底関数でより最適な結果が得られると期待される。そこで本研究では、いくつかの分子に対し、特に MP2 法および MCSCF (CASSCF) 法における基底関数パラメータ (軌道指数) の最適化を行い、基底状態および励起状態における最適な基底関数系を報告する。

【理論】閉殻系の基底関数パラメータ ( $\alpha$ ) に対する MP2 エネルギー微分表現は、MO 表示で

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{MP2}}^{\text{corr}}}{\partial \alpha} = & 2 \sum_{ab}^{\text{d.o.}} \sum_{rs}^{\text{virt.}} \frac{2(ar|bs) - (as|br)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \frac{\partial (ar|bs)}{\partial \alpha} \\ & - \sum_{ab}^{\text{d.o.}} \sum_{rs}^{\text{virt.}} \frac{(ar|bs)\{2(ar|bs) - (as|br)\}}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)^2} \left( \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \alpha} + \frac{\partial \varepsilon_b}{\partial \alpha} - \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \alpha} - \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial \alpha} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

である。ここで各微分式は、Coupled Perturbed HF (CPHF) 方程式  $\left( \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial \alpha} = \sum_m U_{mi}^{\alpha} C_{\mu m} \right)$  から得られる  $U_{ij}^{\alpha}$  を用いて

$$\frac{\partial (ijkl)}{\partial \alpha} = (ijkl)^{\alpha} + \sum_m^{\text{MO}} \left[ U_{mi}^{\alpha} (mjkl) + U_{mj}^{\alpha} (imkl) + U_{mk}^{\alpha} (ijml) + U_{ml}^{\alpha} (ijkm) \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \alpha} = F_{ii}^{\alpha} - S_{ii}^{\alpha} \varepsilon_i - \sum_{ab}^{\text{d.o.}} S_{ab}^{\alpha} [2(ii|ba) - (ia|ib)] + \sum_a^{\text{d.o.}} \sum_r^{\text{virt.}} U_{ra}^{\alpha} [4(ii|ra) - (ir|ia) - (ia|ir)] \quad (3)$$

と表現される。一方、MCSCF エネルギーの微分表現は、AO 表示で

$$\frac{\partial E_{\text{elec}}}{\partial \alpha} = \sum_{\mu\nu}^{\text{AO}} \gamma_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial \alpha} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{AO}} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial (\mu\nu|\rho\sigma)}{\partial \alpha} - \sum_{\mu\nu}^{\text{AO}} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \alpha} \quad (4)$$

である。ここで、 $\gamma_{\mu\nu}$  と  $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$  はそれぞれ (AO 表示の) 1 電子および 2 電子縮約密度行列であり、また  $W_{\mu\nu}$  は “energy weighted” density matrix である。

【計算方法】 $\text{H}_2$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の各分子に対し、HF 法、MP2 法、および CASSCF 法を用いて、構造・軌道指数最適化計算を行った。基底関数系には非短縮基底系 [6s3p/3s]、[10s4p/4s]、[10s4p1d/4s1p] を用いた。計算には、基底関数パラメータに対する MP2 および CASSCF のエネルギー微分計算を実装した完全変分型分子軌道法 (Fully variational molecular orbital; FVMO) 法 [1] プログラム FVOPT を用いている。

【結果・考察】 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  における HF 法および MP2 法で最適化したエネルギーと軌道指数を Table 1 に示す。[10s4p/4s] 基底を用いた MP2 計算では、軌道指数の最適化により、H 原子の大部分の軌道指数が HF 法の場合と比べて若干小さくなる (軌道がやや広がる) 傾向が見られる。C 原子の p 型関数では、MP2 の場合の方が軌道指数が大きくなる傾向にある。これは、基底配置だけでなく励起配置も考慮されるために、核間の結合距離が伸びたことが原因の 1 つと考えられる。

分極関数を含めた [10s4p1d/4s1p] 基底での MP2 計算では、計算された全ての分子で、H 原子の p 型関数の軌道指数は HF 法と比べて小さくなっている。これは、励起配置の考慮により、占有軌道だけでなく、軌道を含めた仮想軌道も最適化されたためである。

CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>における同一原子間の違いを見ると、HF法、MP2法の場合ともに、C原子のs関数およびp関数の軌道指数はCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の順に軌道指数が小さくなる傾向にあり、一方、H原子の軌道指数は同じ順に軌道指数が大きくなる傾向にある。これはC原子に置かれた基底関数が広がることで軌道を柔軟に表現したためと考えられる。

次にCASSCF法を用いたH<sub>2</sub>分子に対する計算では、[3s]および[4s]基底を用いた場合、s関数の軌道指数に関しては大きな変化が見られなかった。分極関数を含む[4s1p]基底では、HFからCASSCF(2,4)まででは分極関数の軌道指数が1.0~1.1程度であったが、CASSCF(2,6)およびFull CIでは約0.7まで小さくなった。これは、CASSCF(2,4)まではp関数から構成される軌道がactive spaceに含まれていないのに対し、CASSCF(2,6)やFull CIでは軌道がactive spaceに含まれたためである。

より詳細な結果は当日報告する。

Table 1. Optimized exponents for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> molecules by HF and MP2 schemes with unrestricted uncontracted [10s4p/4s] and [10s4p1d/4s1p] basis sets.

|                |     | CH <sub>4</sub> |             | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |             | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |             |
|----------------|-----|-----------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
|                |     | HF              | MP2         | HF                            | MP2         | HF                            | MP2         | HF                            | MP2         |
| [10s4p/4s]     |     |                 |             |                               |             |                               |             |                               |             |
| Energy (a.u.)  |     | -40.1883139     | -40.3324970 | -79.2120132                   | -79.4890245 | -78.0177378                   | -78.2854322 | -76.8076336                   | -77.0769233 |
| Exp.           | C s | 15077.9486      | 12610.5311  | 14707.7038                    | 10879.3507  | 14651.1965                    | 10015.5233  | 14410.3360                    | 9656.1501   |
|                |     | 2260.3322       | 1891.3424   | 2204.9370                     | 1631.9096   | 2196.4144                     | 1502.4438   | 2160.3533                     | 1448.5783   |
|                |     | 514.4552        | 431.0101    | 501.8678                      | 371.8780    | 499.9172                      | 342.3757    | 491.7302                      | 330.1002    |
|                |     | 145.6532        | 122.3815    | 142.1090                      | 105.5611    | 141.5511                      | 97.1674     | 139.2520                      | 93.6765     |
|                |     | 47.4122         | 40.0212     | 46.2771                       | 34.4685     | 46.0885                       | 31.6928     | 45.3593                       | 30.5402     |
|                |     | 16.9481         | 14.3759     | 16.5612                       | 12.3321     | 16.4862                       | 11.3039     | 16.2462                       | 10.8806     |
|                | p   | 6.4566          | 5.5238      | 6.3292                        | 4.7014      | 6.2943                        | 4.2721      | 6.2246                        | 4.0999      |
|                |     | 2.5276          | 2.1989      | 2.4918                        | 1.8201      | 2.4744                        | 1.5649      | 2.4613                        | 1.4556      |
|                |     | 0.5137          | 0.5586      | 0.4926                        | 0.5161      | 0.5048                        | 0.4973      | 0.5338                        | 0.5241      |
|                |     | 0.1966          | 0.2155      | 0.1803                        | 0.1897      | 0.1749                        | 0.1647      | 0.1655                        | 0.1608      |
|                |     | 12.5941         | 15.9038     | 11.8775                       | 14.8694     | 10.8688                       | 14.1466     | 10.3515                       | 14.0152     |
|                |     | 2.7078          | 3.0671      | 2.5438                        | 2.8265      | 2.3223                        | 2.6627      | 2.2230                        | 2.6434      |
|                | H s | 0.7157          | 0.7806      | 0.6706                        | 0.7160      | 0.6052                        | 0.6647      | 0.5978                        | 0.6658      |
|                |     | 0.2224          | 0.2345      | 0.2060                        | 0.2098      | 0.1623                        | 0.1756      | 0.1617                        | 0.1737      |
|                |     | 20.1881         | 16.3649     | 21.0453                       | 16.3367     | 21.9643                       | 18.1616     | 23.1085                       | 21.4300     |
|                |     | 3.0714          | 2.5919      | 3.2018                        | 2.6082      | 3.3314                        | 2.8770      | 3.5197                        | 3.3449      |
|                |     | 0.6608          | 0.6184      | 0.6797                        | 0.6245      | 0.6977                        | 0.6589      | 0.7614                        | 0.7451      |
|                |     | 0.1356          | 0.1279      | 0.1444                        | 0.1347      | 0.1692                        | 0.1569      | 0.2069                        | 0.1823      |
| [10s4p1d/4s1p] |     |                 |             |                               |             |                               |             |                               |             |
| Energy (a.u.)  |     | -40.2089387     | -40.4217222 | -79.2513058                   | -79.6532556 | -78.0516834                   | -78.4233940 | -76.8385245                   | -77.1891126 |
| Exp.           | C s | 24079.1974      | 21270.9874  | 22069.8933                    | 19942.1986  | 21891.4028                    | 19069.9232  | 19767.3069                    | 19436.0861  |
|                |     | 3608.5867       | 3189.9106   | 3307.6406                     | 2989.9083   | 3280.8769                     | 2859.1831   | 2962.7465                     | 2914.0530   |
|                |     | 821.2583        | 727.0059    | 752.7707                      | 681.3026    | 746.6752                      | 651.5382    | 674.2813                      | 664.0175    |
|                |     | 232.5210        | 206.4896    | 213.1251                      | 193.4890    | 211.3983                      | 185.0535    | 190.8983                      | 188.5749    |
|                |     | 75.7470         | 67.6423     | 69.4177                       | 63.3768     | 68.8534                       | 60.6273     | 62.1701                       | 61.7584     |
|                |     | 27.1727         | 24.4296     | 24.8855                       | 22.8803     | 24.6818                       | 21.8985     | 22.2810                       | 22.2871     |
|                | p   | 10.3895         | 9.4186      | 9.5070                        | 8.8188      | 9.4288                        | 8.4522      | 8.5310                        | 8.5847      |
|                |     | 4.1009          | 3.7643      | 3.7509                        | 3.5186      | 3.7205                        | 3.3743      | 3.4054                        | 3.4184      |
|                |     | 0.6896          | 1.3454      | 0.5977                        | 1.1791      | 0.5597                        | 0.5096      | 0.4641                        | 0.4899      |
|                |     | 0.2311          | 0.2194      | 0.2134                        | 0.2122      | 0.1994                        | 0.1764      | 0.1526                        | 0.1694      |
|                |     | 14.0203         | 16.9909     | 13.0639                       | 16.0422     | 10.5187                       | 14.5510     | 10.1302                       | 14.4480     |
|                |     | 3.0462          | 3.3372      | 2.8260                        | 3.1066      | 2.2490                        | 2.7523      | 2.1639                        | 2.7426      |
|                | d   | 0.8386          | 0.8651      | 0.7727                        | 0.8015      | 0.6091                        | 0.6979      | 0.6029                        | 0.7050      |
|                |     | 0.2461          | 0.2448      | 0.2307                        | 0.2270      | 0.1643                        | 0.1806      | 0.1599                        | 0.1794      |
|                |     | 0.9900          | 0.9220      | 0.8652                        | 0.8388      | 0.8366                        | 0.7470      | 0.7599                        | 0.7500      |
|                |     | 16.8489         | 13.5259     | 18.2819                       | 13.6990     | 19.7123                       | 17.4028     | 26.8465                       | 16.9134     |
|                |     | 2.5485          | 2.1050      | 2.7695                        | 2.1429      | 2.9988                        | 2.7189      | 4.0823                        | 2.6354      |
|                |     | 0.5832          | 0.5072      | 0.6279                        | 0.5205      | 0.6656                        | 0.6251      | 0.8950                        | 0.6103      |
|                | H s | 0.1314          | 0.1203      | 0.1442                        | 0.1274      | 0.1748                        | 0.1615      | 0.2795                        | 0.1560      |
|                |     | 1.0191          | 0.7482      | 1.0778                        | 0.7638      | 1.0130                        | 0.8317      | 0.9583                        | 0.8044      |