

1. 序. 近年、理論化学に対する期待はとみに高まっている。特に、1) より正確な予言能をもつ理論、2) より大きな系に適応できる理論、3) 色々な状態を高精度で研究できる理論、に対する期待が重要である。私たちは、Schrödinger 方程式、Dirac-Coulomb 方程式の解析的解法を提案・開発することで1)の期待に応え¹、SAC/SAC-CI 法の展開によってある程度2)、3)の期待に応えてきた²。ここでは、2)、3)の要求により積極的に応える目的で開発を進めてきた Giant SAC/SAC-CI 法について、その骨子を報告する。

2. 分子性結晶に対する SAC/SAC-CI 理論. 分子性結晶などの分子集合体が非常に面白い電子・光物性を発現しているが、このような系を kcal/mol の精度で、基底・励起状態も含めて記述する理論は存在しない。このような系は、個々の分子が集合し相互作用することで新しい電子状態を創出しているので、この系の波動関数を構成分子のあらゆる状態の重ね合わせ $\Psi = \sum_I C_I \Psi_I$ で表現することが考えられる。しかしながら、このような形では巨大系の理論にとって必須の size-extensivity が損なわれる可能性がある。そこで、我々は相互作用分子系の基底電子状態を

$$\Psi^{\text{SAC}} = \exp\left(\sum_I C_I Q_I\right) \Psi_0 \quad (1)$$

で表現する。ここで、演算子 Q_I は構成分子内と分子間にまたがる励起演算子であり、いわゆる polarization 型、electron transfer 型、およびそれらの混合型演算子である。 Ψ_0 は今は仮に相互作用系の適当な Hartree-Fock 関数であるとしておく。この式は従来の SAC 法の式と同等であり、その自然な拡張になっている。次に、この系の励起電子状態やイオン化状態を、 Q_I と同等の演算子 R_K を使って、

$$\Psi^{\text{SAC-CI}} = \sum_K d_K R_K \Psi^{\text{SAC}} \quad (2)$$

で記述する。これらの波動関数の決定は非変分法で行う。さらに重要なことは、上の式における係数 C_I 、 d_K は、相互作用や励起子の nature を明らかにしており、望む性質を持つ分子性結晶を設計する上での、guiding principle を与えるものである。

最も簡単な場合として、すべて同じ分子からなる一次元環状結晶 (図1) を想定して、理論を考える。系のハミルトニアンを a. 単量体内、b. 隣り合う単量体間、c. 隣り合わない単量体間、に分けて考え、a,b については exact なハミルトニアン、c については静電近似に置き換える。また、この結晶が単量体分子から出来ていることを表現するため、単量体に局在化した軌道を作り、これを基に Ψ_0 や演算子 Q_I 、 R_K を作る。Linked operator として、単量体内の内部励起 (polarization)、隣接単量体への ET、ET と Pol の混合、など 2 電子過程まで含める。Unlinked term としては、選択した Linked operator から作られるものを出来るだけすべて含め、その結果生じる積分 $\langle ij|kl \rangle$ が隣り合う二量体内に収まるものをふくめる。すると、この系のハミルトニアン行列は、図1右のような帯状になり、二量体 (または三量体) の計算をすれば、すべての積分が求まることになる。その結果、積分計算、SCF 計算、積分変換、摂動選択などすべてが数量体の中に収まることになり、高速化される。

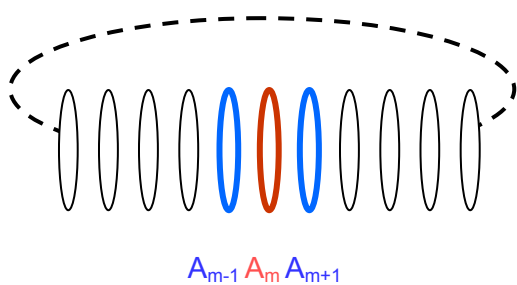
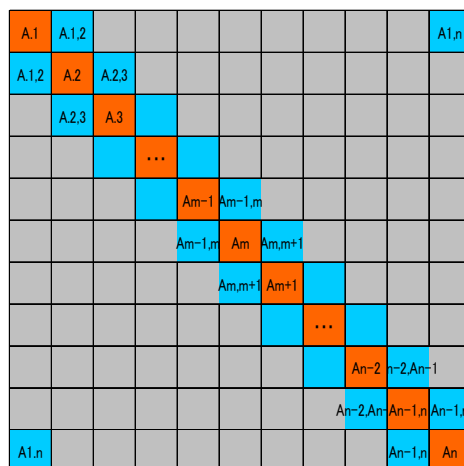


図1. 一次元環状結晶（上）と対応するハミルトニアン行列の概念図（右）



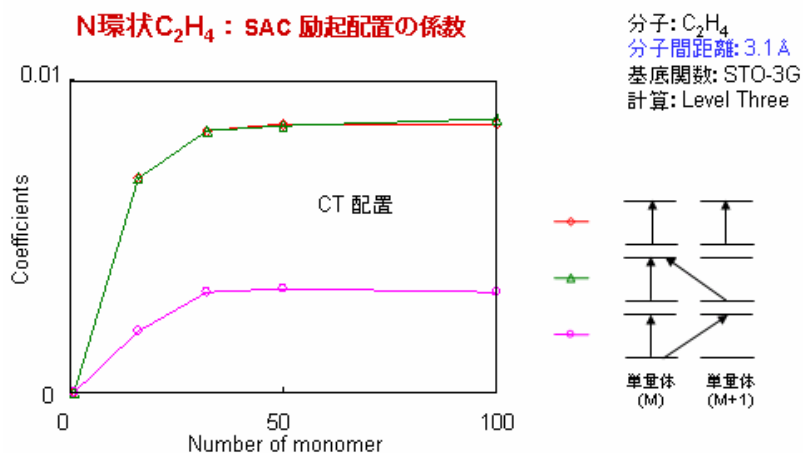
3. ポリマーに対する SAC/SAC-CI 理論. この formulation を多少変更することで、化学結合で繋がったポリマーに対する理論を作ることができる。詳細は **3P074** を見ていただきたい。

4. 結果 上記の方法をここではエチレンの環状多量体に応用した結果について述べる。まず分子間距離を 30.0Å と十分大きくとり、多量体の数 M を 50 個まで増やした時の全エネルギーはほぼ $E(M\text{量体}) = M \times E(\text{単量体})$ を満たしており、size-extensivity が成立していることがわかる。表1は 32 量体について、そのエチレン間距離 R を変化した時の相互作用エネルギーである。 R が 6-7 Å の所でわずかに安定化が見られる。ただこの計算は STO-3G 基底を使っており、相互作用を過小評価していると考えられる。この相互作用の nature を調べるため、 R が 3.1Å の時、 M を 100 個まで増やした時の励起配置の係数の変化を調べた。いつも単量体内の HOMO-LUMO 間の 2 電子励起が最も重要であるが、図2に示した他の 3 個の励起配置も M が増えるに従って重要となる。これらはいわゆる van der Waals 相互作用、CT 型相互作用を示している。以上の基底状態の計算結果の他、励起状態についても、size-extensivity や size-intensivity を確認している。このように、本方法は将来巨大系の研究をする上で、有用になるものと思われる。

表1. 相互作用エネルギー(au)

$R(\text{\AA})$	Δ	Δ/N
3.1	0.261191	0.008162
4.0	0.033009	0.001032
5.0	0.006305	0.000197
6.0	-0.001062	-0.000033
7.0	-0.001044	-0.000033
10.0	0.000426	0.000013
20.0	0.000003	0.000000
30.0	0.000002	0.000000

図2. 相互作用の nature



(1) H.Nakatsuji, J. Chem. Phys., 113, 2949, 2000; Phys. Rev. Lett., 93, 030403, 2004; H.Nakatsuji, H.Nakashima, Phys. Rev. Lett., 95, 050407, 2005. (2) SAC/SAC-CI Program in GAUSSIAN03