

[序] SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論である。多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている。しかし、数万分子もあるような系に現在の SAC/SAC-CI 法をそのまま応用することは困難である。そこで大きな分子を扱うことができるように計算コストを減らし、かつ SAC/SAC-CI 法の精度を維持するような変更が必要である。SAC/SAC-CI 法を改良・発展させて巨大分子系を扱うことのできるようにした方法が Giant SAC/SAC-CI 法である。第 I 報 (3D02) では分子性結晶に応用したが、ここではポリマーに対するアプローチを中心に報告する。

[理論] 原子・分子の基底・励起状態における電子相関を正確に取り扱うことができる Symmetry Adapted Cluster (SAC) / SAC-Configuration Interaction (CI) 法^[1,2]は様々な分子の、種々の電子状態に応用され良好な結果を得てきた。SAC 法はクラスター展開法であるが、励起演算子を symmetry-adapted なものだけに限定し、基底状態を精度よく効率的に計算することができる。

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

SAC-CI 法は SAC 法による基底状態の電子相関を利用して、励起・イオン化状態をあらわす。

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

全系を計算する場合、励起演算子 Q 、 R は全ての配置を考慮する。しかし、ある程度以上離れた分子同士の相互作用は小さいため最初から考慮する必要がない。

一次元環状結晶の場合、 Q 、 R は単量体内の励起、隣接単量体への励起など 2 量体内に収まるもののみを含めた。(詳細は 3D02) しかし、化学結合で繋がったポリマーに対してこの近似は不十分であるため 3 量体内に収まる励起演算子を考慮することにした。

[方法]

単量体(A)が一列に並んだ一次元分子結晶 (n 量体) を考える。(図 1) ハミルトニアン行列は単量体内 (A_m)、2 量体内 ($A_{m,m+1}$)、3 量体内 ($A_{m,m+1,m+2}$) の相互作用に分けることができる。(図 2) 両端の単量体 A_1 、 A_n とそれ以外の単量体 $A_2 \sim A_{n-1}$ とを区別することにより直線分子を行えるようにした。

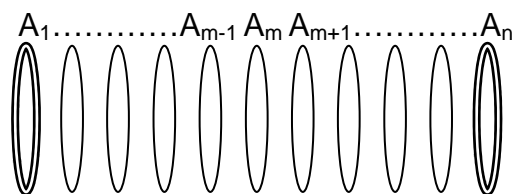


図 1 : 一次元分子結晶

5 量体の計算を行うことで、端 (A_1 , A_n) と真ん中 ($A_2 \sim A_{n-1}$) を区別すると同時に、3 量体内の相互作用を加えることができる。

Giant 1 と 2 の二種類の計算を行った。Giant 1 は単量体内 (A_m) と 2 量体内 ($A_{m,m+1}$) の相互作用を加えた計算で Giant 2 は単量体内 (A_m)、2 量体内 ($A_{m,m+1}$)、3 量体内 ($A_{m,m+1,m+2}$) の相互作用を加えた計算である。

[結果と考察]

例として水とアセチレンの9量体の基底状態の計算を行い Giant の結果を Standard(Gaussian 公開バージョン)と比較した。

水の構造は直線で単量体間の距離が 3.0、水の平面が互いに平行になるように置いた。ポリアセチレンは単量体間の距離が 1.4 になるように置いた。基底関数は両方とも STO-3G を用いた。

表 1 は水の結果である。Giant の結果と Standard との差は 0.0002 au で、よく一致している。また、計算時間は Standard と比較して一桁速く Giant がかなり有効な方法であることを示している。Giant 1 と 2 は 0.0001au 以下

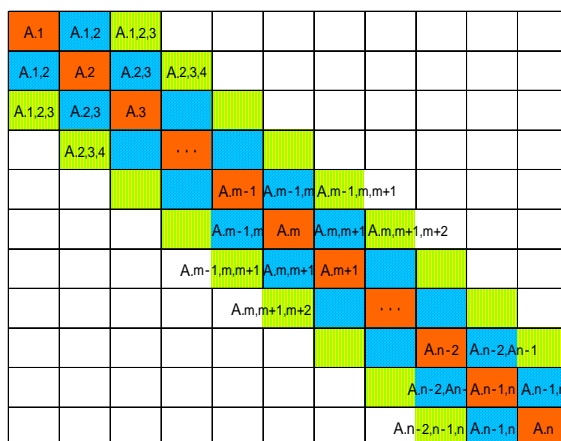


図 2: 直線分子のハミルトニアン行列の概念図

でほとんど差がなかった。これは単量体間の距離が 3.0 と比較的長いことと、単量体間の結合がなく $A_{.m}$ と $A_{.m+2}$ との相互作用が小さいためだと考えられる。

表 2 はアセチレンの結果である。2 量体内までの相互作用を加えた Giant 1 では Standard との差が 0.025au でかなり大きくなっている。3 量体内までの相互作用を加えた Giant 2 では Standard との差が 0.0077au でかなり改善されているがまだ大きい。これはアセチレンが共役系であるため 4 量体以上の相互作用が重要になるためだと考えられる。また Giant 2 の計算時間は Standard と比較してかなり速くなっているので Giant は多量体の計算に有効であると考えられる。

Giant SAC/SAC-CI 法を直線分子に応用させることができた。発表当日は基底状態だけでなく励起状態の結果も示し多量体の電子状態を明らかにする予定である。

表1: (H₂O)₉ (3.0)

Method	Selection	SAC (au)	SAC (au)	Total (au)	total (au)	cpu(s)
Giant 1	Level Three	-1.117062	-0.000013	-674.181360	-0.000075	7.5
Giant 2	Level Three	-1.117074	-0.000025	-674.181372	-0.000087	7.7
Standard	Level Three	-1.117049	-----	-674.181285	-----	34.5
Giant 1	No Selection	-1.117443	-0.000092	-674.181741	-0.000154	34.3
Giant 2	No Selection	-1.117493	-0.000142	-674.181791	-0.000204	202.2
Standard	No Selection	-1.117351	-----	-674.181587	-----	1165.8

表2: H(CC)₉H (1.4)

Method	Selection	SAC (au)	SAC (au)	Total (au)	total (au)	cpu(s)
Giant 1	Level Three	-1.273285	0.023537	-675.057701	0.023349	34.6
Giant 2	Level Three	-1.302226	-0.005404	-675.086642	-0.007294	87.1
Standard	Level Three	-1.296822	-----	-675.081050	-----	288.8
Giant 1	No Selection	-1.292577	0.026005	-675.076993	0.025817	132.8
Giant 2	No Selection	-1.326369	-0.007787	-675.110785	-0.007975	1343.0
Standard	No Selection	-1.318582	-----	-675.102810	-----	238300.3

Level Three : $g = 1.0 \times 10^{-6}$, No Selection : $g = 0.0$

Reference

[1] H. Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2053 (1978)

[2] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329 (1979); 67, 334 (1979)