

多参照正準変換電子相関理論

柳井 毅, Debashree Ghosh, and G. K-L. Chan

Cornell 大学 Chemistry and Chemical Biology 学科

平均場近似の Hartree-Fock 理論を越えて、多電子間の相互作用（電子相関）を正確に記述し、リアルな波動関数を算出することは、定性、定量的に量子化学的議論を進める上で欠くことができない。基底、励起状態のポテンシャル曲面を全曲面に渡って正確に記述するには、多配置的な波動関数法が効率良い。多配置 SCF(MCSCF)法は、ポテンシャル曲面上の波動関数に現れる擬縮退効果（静的電子相関）を効率良く扱える手法として汎用され、近年は密度行列繰り込み群(DMRG)が大規模な Hilbert 空間を扱える MCSCF のリプレースメントとして注目されている。

本研究では、多配置波動関数を出発点として、定量的議論に重要な動的電子相関を高精度に計算する正準変換(Canonical transformation (CT))法を開発した。同様な目的の手法として、MR-CI(多参照 CI)、平尾・中野らの MR-PT(多参照摂動論)などが従来ある。MR-CI は精密な計算法であるが計算コストは極めて高い。MR-PT は安価な計算法で高精度であるが相関のレベルは二次の摂動で十分高くない。両 MR 法の計算コストは、参照する MCSCF 波動関数の複雑さに依存する。

CT 法は、Hamiltonian を指数型の多体（一体二体）演算子でユニタリー変換し、動的電子相関を高いレベルまで見積もることができる。

$$\hat{H}_{eff} = \exp(-\hat{A}) \hat{H} \exp(\hat{A}), \text{ where } \hat{A}^\dagger = -\hat{A}$$

静的相関の効果は密度行列から採り入れるスキームをとり、その結果、計算コストは単配置 CCSD 法と同程度で、他の MR 法と比べて効率が良い。技術的には、指数型演算子から生成される三体演算子を一体二体演算子へと分解するユニークな手法 (cumulant 三体演算子展開) を開発した。

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_k^\dagger c_l c_m c_n \Rightarrow 9 \langle c_i^\dagger c_n \rangle \wedge (c_j^\dagger c_k^\dagger c_l c_m) - 12 \langle c_i^\dagger c_n \rangle \langle c_j^\dagger c_m \rangle (c_k^\dagger c_l)$$

CT 法の特徴として、ユニタリー変換で得られた有効 Hamiltonian はエルミートであり、その後の扱い（励起状態計算など）が容易である。exponential な定式や cumulant 展開を利用しているため size-consistent である。

Complete-active-space (CAS) SCF を参照とした CT 法を実装して、水分子の水素原子の同時解離ポテンシャル、窒素分子の結合解離ポテンシャル、Be-H₂ の挿入反応、フッ化水素、ホウ化水素の結合解離計算に適用した。計算結果は良好で、結合領域で CCSD 程度の精度を算出し、その精度はポテンシャル曲面上に渡って保たれ、MR-PT よりも動的電子相関を精度良く見積もった。

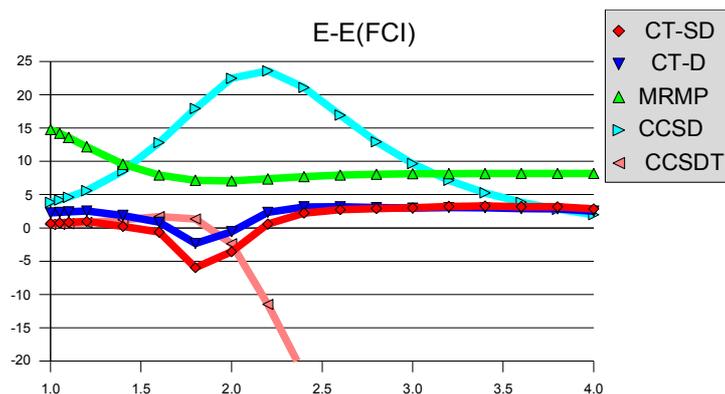


図1. 水分子の水素原子の同時解離ポテンシャルの計算。プロットは完全CIからの差。

状態平均CASSCF波動関数を参照関数としてCT計算を行い、得られた有効Hamiltonianをactive空間で対角化することで動的相関を考慮した精度の良い励起状態計算が可能である。予備的結果としてbutadieneの 2^1A_g 励起エネルギーを示す。

Butadieneの 2^1A_g 励起エネルギー (STO-3G基底)

CASSCF(4,4)	7.59 eV
MRCI	7.83 eV
CASPT2	7.90 eV
CT-D (本手法)	7.79 eV
CCSD (単参照法)	8.31 eV

大規模系への適用性を高めるために、CT計算をintra-siteからinter-siteへと空間スケールを徐々に大きくし、動的相関をマルチスケールで扱う手法の開発についても報告する。空間を各サイト(site1, site2, ...)に区分けし、全体Hamiltonianを差分解する。分解には一体(intra-site)、二体(site-site)またはそれ以上のサイト群の密度行列を参照にしたCT計算から得られるHamiltonianを用いる。予備的結果として水分子鎖のCT計算を示す。

$$\hat{H} = \hat{H}_{site1} + \hat{H}_{site2} + \dots + \delta \hat{H}_{site1-site2} + \delta \hat{H}_{site1-site3} + \dots + \delta \hat{H}_{site1-site2-site3} + \dots$$

水素鎖の全体CT計算と一体二体CT計算の相関エネルギーとその誤差(Hartree)。

	全体CT計算	一体二体CT計算	誤差
(H ₂) ₃	-0.061 6	-0.061 1	0.000 5
(H ₂) ₅	-0.102 6	-0.100 8	0.001 8
(H ₂) ₇	-0.143 5	-0.140 3	0.003 2
(H ₂) ₉	-0.184 5	-0.179 9	0.004 7

論文：

T. Yanai and G. K-L. Chan, J. Chem. Phys. **124**, 194106 (2006).

G. K-L. Chan and T. Yanai, Adv. Chem. Phys., accepted.