

共鳴 Hartree-Fock 配置間相互作用の分子への適用

(阪大院理) ○武田 亮, 山中 秀介, 山口 兆

【序】1988年、福留により共鳴 Hartree-Fock 配置間相互作用 (Res-HF CI) ^[1] という手法が開発された。この手法は、非直交な配置を使用したスピン非制限 CI である。非直交な配置を使うため、例えば UHF 解とスピンフリップした解の線形結合を考える事も可能である。この Res-HF CI は、考え方は原子価結合法 (VB) とよく似ているが、分子軌道 (MO) をベースとする第一原理計算である。Res-HF CI は厳密には通常の CI を内包しており、より一般化された CI と言える手法である。Res-HF CI を使うと VB によって与えられる直感的な物理的描像を分子軌道法に持ち込む事が可能であり、また CI に必要となる配置数を減らす事ができる可能性も持っている。このように、Res-HF CI は非常に興味深い手法である。しかし、この手法は分子系の第一原理計算ではその性質はまだ十分に検討されておらず、その信頼性と適用性に関してはまだよく分かっていない。そこで本研究では、第一原理 Res-HF CI プログラムを作成し、様々な分子に適用を行い、その精度と性質の解析を行った。^[2]

【理論的背景】 Res-HF CI では、波動関数をいくつかの非直交な配置の線形結合で表す。

$$|\Phi\rangle = \sum_f |\Psi_f\rangle c_f \quad (1)$$

おのおのの配置 $|\Psi_f\rangle$ はそれぞれ異なる MO を持つ。配置間の重なりを $s_{fg} = \langle \Psi_f | \Psi_g \rangle$ で表すと、

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{scE} \quad (2)$$

$$H_{fg} = E[\mathbf{W}_{fg}]s_{fg}, \quad (3)$$

$$E[\mathbf{X}] \equiv \sum_{ab=1}^K h_{ab} X_{ba} + \frac{1}{2} \sum_{abcd=1}^K [ab||cd] X_{ba} X_{dc}, \quad (4)$$

$$\mathbf{W}_{fg} \equiv \mathbf{C}_g \mathbf{z}_{fg}^{-1} \mathbf{C}_f^\dagger \quad (5)$$

$$\mathbf{z}_{fg} = \mathbf{C}_f^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}_g, \quad (6)$$

となる。ここで、 \mathbf{S} は基底関数の重なり積分で、 \mathbf{C}_f は配置 $|\Psi_f\rangle$ の MO である。

【計算と考察】 ビラジカル系として、 F_2 の乖離計算を行った。基底関数には 6-31G を使用した。使用した配置は

SDW	UHF 解と、スピンをフリップした解
SDW+RHF	SDW に加え、通常の RHF 解
SDW+RHF+CDW	SDW+RHF に加え、電荷が 1 つ片方の原子に移動した RHF 解 (電荷密度波解 : CDW) と、電荷をフリップした解

の 3 種類である。また、UHF、CASSCF(8,14)、UNO-CASSCF(2,2) でも計算した。

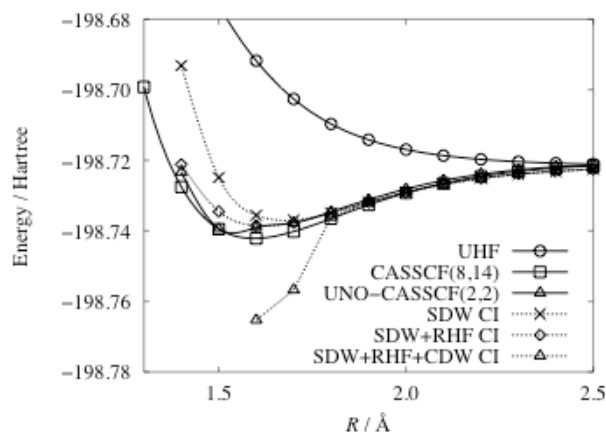


図 1. F_2 のポテンシャルカーブ

計算結果を図 1 に示す。

UHF の場合、よく知られている通り、結合は現れなかった。ところが、UHF 解とスピンフリップ解を混ぜるだけで (SDW CI)、1.7 Å 以降で UNO-CASSCF(2,2) の結果と非常に良い一致を示した。また、 \hat{S}^2 の期待値を見ると、ほぼ 0 になっていた。SDW CI は、スピン量子数 S が偶数のスピンコンタミネーションのみが残る half-projection であることが知られている。2 電子系である H_2 では厳密に $S=2$ 以降のスピンコンタミネーションが存在しないため \hat{S}^2 の期待値は厳密に 0 になるが、18 電子系である F_2 では微量だけスピンコンタミネーションが残る。ただ、 \hat{S}^2 の期待値がほぼ 0 になるため、 F_2 は非常にビラジカル性が高いと言える。

さらに RHF 解を混ぜる事により (SDW+RHF CI)、より UNO-CASSCF(2,2) の結果に近くなった。軌道の最適化を行わないためか、UNO-CASSCF(2,2) とは異なり、double well は現れなかった。CASSCF(8,14) でも double well が現れないため、エネルギーは若干高いものの、SDW+RHF CI は UNO-CASSCF(2,2) より定性的に良い結果を与えている。結合距離も SDW+RHF CI と CASSCF(8,14) でほぼ同じ 1.6 Å となった。

また、CDW 解を混ぜると (SDW+RHF+CDW CI) 中距離ではより安定な解を与えたが、遠距離になるにつれて急激に影響が小さくなり、SDW+RHF CI とほぼ同じ結果を与えた。これは、遠距離になると原子間で電荷移動が起こりにくくなるため、CDW 解が重要な配置とならなくなることによる。

2

参考文献

- [1] H. Fukutome, *Prog. Theor. Phys.* **80** (1988), 417-432.
- [2] R. Takeda, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, in press.