

スピン射影を露わに考慮した配置間相互作用:

非直交 Wick 定理と応用

○土持 崇嗣¹, 天能 精一郎^{1,2}¹ 神大科学技術イノベ, ² 神大システム情報

tsuchimochi@godzilla.kobe-u.ac.jp

【緒言】環境にクリーンな代替エネルギー資源として、太陽光を用いた人工光合成に関心が集まっている。実用に耐えうる有用な光触媒の開発において、触媒活性や反応の解明や改善には複雑な電子状態の理解が不可欠であるため、高精度量子化学計算が大きな手助けになることが期待される。ところが多くの触媒の活性中心は多核金属錯体であり、電子状態の縮退によりいわゆる強電子相関を引き起こすため、既存の弱い電子相関を対象とした単参照電子状態理論は破綻することが知られている。本研究ではこの問題を解決するためスピン射影を基軸とした新たな強電子相関理論を構築したので、分子に適用した結果と合わせて報告する。

【理論】スピン射影演算子 \hat{P} をスピン対称性の破れを持つ Hartree-Fock (HF) 行列式 $|\Phi\rangle$ に作用させることによりスピン固有状態が得られる。多くの場合、スピン射影 HF (SUHF) は多参照波動関数となり分子のポテンシャル曲面などに対し定性的に正しい記述を与えるが、SUHF は平均場近似にすぎないため電子相関が不十分であり定量性に大きく欠けることが一つの問題である。そこで本研究では SUHF に対し一電子・二電子励起状態までを考慮した最もシンプルな多参照配置間相互作用 (CI) を用いて残りの電子相関を取り込む。この時、露わにスピン射影された励起配置間のハミルトニアン相互作用 $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{P}^\dagger\hat{H}\hat{P}|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$ は互いに異なるフェルミオン基底、すなわち非直交のスレーター行列式同士のカップリングとなり、通常の Wick 定理が適用できないため計算が困難である。そこで我々は Wick 定理を非直交系に拡張しこれを応用することでスピン射影を考慮した CI 方程式の導出に初めて成功した。

CI から得られる相関エネルギーは大きさについての無矛盾性を満たさないため、分子の規模が大きくなるにつれて計算結果が悪くなることが知られており、これは本手法でも同様である。そこで我々は無矛盾性を近似的に満たす Davidson 補正項 (+Q) を導出することでさらなる結果の改善を図った。

【結果】本手法 spin-extended CI singles and doubles (ECISD) を量子化学計算パッケージ GELLAN に実装し、種々の分子に適用した。分子の解離極限では電子状態が縮退を起こし本質的に強電子相関問題となるが、Davidson 補正項を取り入れた ECISD+Q は単参照理論である CISD, CCSD, 及び CCSD(T) に較べて FCI の解離ポテンシャル曲線との誤差が非常に小さいことが分かる (図 1)。また、平衡核間距離においても強く縮退し記述が困難な C_2 分子の分光定数や、スピン状態間でのエネルギー差に対しても高精度な結果を得ることが分かった。これらについては当日報告する。

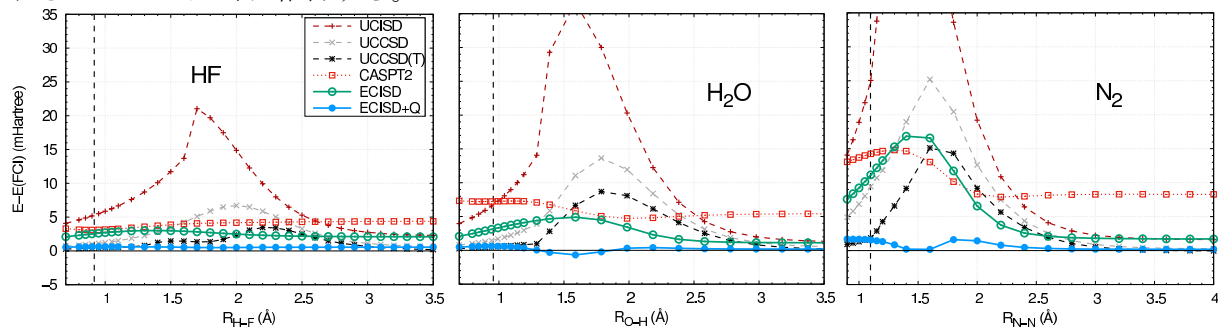


図 1. 分子解離ポテンシャル曲線の FCI からの誤差 (mHartree).

T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Phys. **144**, 011101 (2016).T. Tsuchimochi and S. Ten-no, J. Chem. Theory Comput. **12**, 1741 (2016).