

1B1b

シュレーディンガー方程式の FC 法(自由完員関数法)による解法

I. 収束性の高い方法の検討

○石川 敦之、黒川 悠素、中辻 博 (量子化学研究協会、JST-CREST)

a.ishikawa@qcri.or.jp

近年、Schrödinger 方程式及び Dirac 方程式の一般的解法として Free-complement(FC)法が我々のグループにより提案された。この方法論は、 $\psi_{n+1} = \psi_n + g(H - E_n)\psi_n$ のような形で初期関数に Hamiltonian を順次演算して波動関数を生成し、そこから完員関数をとりだし構築した FC 波動関数が exact な波動関数に収束することに基づく。ここで n は order と呼ばれる量で、FC 法により生成される波動関数の精度を表す。ここでは能率よくこの”potentially exact”な波動関数を作る方法、さらに、今までより大きな原子・分子を精度よく計算する方法を研究する。

FC 法において波動関数を生成する場合、初期関数と g 関数の選択がまず重要である。本研究では、近年新しく導入された local g 関数を用いた。この場合、 r_{ij} 部分は常に 2 電子部分のみとなり反対称化のコストが大幅に抑えられる。また、これまでとは異なり、FC 波動関数の中の 1 電子的な部分である r_{ia} 部分と 2 電子的な部分である r_{ij} 部分の order を別々に n_1, n_2 として扱うようにした。

第一部では初期関数に Slater 型関数を用いる。まず、得られた 1 電子的な関数が完全であれば full CI で exact な解を得ることができるはずである。表 1 に示した結果から、上に得た 1 電子的な完員関数がほぼ完全で、正確な波動関数に収束していく様子が示唆される。ただ、収束は遅い。

次に、 r_{ij} 部分も含んだ計算を表 2 に示した。まず、Single zeta 型(SZ)と Double zeta 型(DZ)の完員関数を用いて比較・検討を行った。その結果、DZ 型の原子軌道は order の低い段階では計算の収束に大きな寄与をするが、急速な次元数の増加や、redundancy を避けるため、初期関数のみを DZ とし、以降の order については SZ とするなどの手法も検討した。表 2 の He は DZ、その他は SZ による。予想されるように、 $n_1 > n_2$ にすることが効率的である。高次の r_{ij} はあまり必要でないとも言える。

ただ、VB 法的な関数生成法は計算次元が急速に大きくなり、反対称化などに大きな負荷がかかる。そこで、上で生成した 1 電子的な完員関数を用いてまず Hartree-Fock 計算を行い、得られた MO を用いて、 r_{ij} 部分を作る等の方法も導入した。この方法によれば、分子軌道の直交性から大幅に計算コストを下げることができ、多電子原子・分子に対してより効率的な方法となる。これらの結果の詳細については当日発表する。

表 1 Full CI results of He atom at different n_1 orders.

n_1	STO basis in initial function			
	s	s+p	s+p+d	s+p+d+f
1	-2.795 59	-2.817 98	-2.817 98	-2.817 98
2	-2.870 75	-2.892 31	-2.893 54	-2.893 54
3	-2.877 86	-2.899 11	-2.900 85	-2.900 96
		...		
7	-2.879 01	-2.900 47	-2.902 67	-2.903 08
		Exact = -2.903 724		

表 2. Calculated energies and H-square error for various atoms and molecules FC-LSE method.

System	Order (n_1, n_2)	Energy (au)	H-sq error	Best reference
He	7, 5	-2.903 724 726	3.127×10^{-6}	-2.903 724 379
Be	4, 2	-14.667 366	1.024×10^{-1}	-14.667 36
C	5, 4	-37.845 181	1.326×10^{-1}	-37.845 0
LiH	5, 3	-8.070 533	3.774×10^{-3}	-8.070 533

1B2b

シュレーディンガー方程式の FC 法（自由完員関数法）による解法.

II. Gauss 型関数の検討

○黒川 悠索^{1,2}, 石川 敦之^{1,2}, 中辻 博^{1,2}

¹量子化学研究協会, ²JST-CREST

y_kurokawa@qcri.or.jp

FC 法 (Free Complement, 自由完員関数法) は、原子・分子のシュレーディンガー方程式 $(H-E)\psi=0$ の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である[1]。order n の完員関数系 $\{\phi_i\}$ は $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ [1+g(H-E)]^n \phi^{(0)} \right\}$ と定義され、右辺を展開した時に含まれる線形独立な関数それぞれを完員関数と呼ぶ。その個数を $M^{(n)}$ とする。ここで $\phi^{(0)}$ は初期関数であり、任意に選んでよい。また $g = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_A} r_{iA} + \sum_{i<j} r_{ij}$ とする。こうして得られる完員関数

の線形結合 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ を取ることで order n の FC 波動関数 $\psi^{(n)}$ が得られる。係数 C_i の決定方法としては、積分法とサンプリング法の二つが提案されている[2]。いずれの方法でも order をあげていくとシュレーディンガー方程式の厳密解に収束するが、計算時間や計算リソースなどの観点からはできるだけ少ない $M^{(n)}$ で望みの精度を得る手法を確立したい。また、積分法を用いた場合 4 電子積分が現れるが、この計算は非常に時間がかかるため、出来れば 4 電子積分は避けたい[3]。

本研究ではまず従来通りの Gauss 型関数を用いて Hartree Fock 計算を行い、それを初期関数にして order n の完員関数系 $\{\phi\}$ を生成した。その中身を見てみると、1 電子関数のハートリー積からなる完員関数とそれらに 2 電子関数が掛かった完員関数から成る。そこで完員関数の中から 1 電子関数のみを取り出しそれらを基底関数として、新たに Hartree Fock 計算を行った。1 電子関数についてのみ order を先取りするイメージである。表 1 に示すように、order=1 の完員関数を新たに基底関数とするだけで、Hartree-Fock の中でも大きな改善が見られた。発表当日は、ここからさらに order を進めた計算などについて報告する予定である。

表 1. Hartree Fock エネルギー (au)

	Be	Ne	Ar	Kr
3-21G	-14.486 820	-127.803 825	-524.342 962	-2739.197 567
本手法($n=1$) ^a	-14.504 987	-127.934 579	-524.928 354	-2741.674 296
本手法($n=2$) ^a	-14.555 398	-128.241 078	-525.424 059	-2746.975 081
HF limit	-14.573 023	-128.547 098	-526.817 512	-2752.054 977

a: 3-21G を初期関数として order = n の完員関数を基底関数とした。

Reference

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **113**, 2949 (2000), H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004), H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005)
- [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett, **99**, 240402-1 (2007)
- [3] C. Wang, P. Mei, Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **85**, 042512 (2012)

1B3b

Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数に関する研究

○今村 穰¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST

imamura@kurenai.waseda.jp

【緒言】Hohenberg と Kohn らにより提唱された密度汎関数理論(DFT)は、エネルギーが密度のみで表現できることを保証している。しかし、現在最も用いられる Kohn-Sham (KS) DFT では相互作用しない軌道を用いて運動エネルギーが表現されており、実質的に Hartree-Fock (HF)法と同等の高い計算コストとなっている。本研究では、DFT の基本概念に立ち戻り、密度のみを用いる Orbital-free DFT (OFDFT)に関して数値検証・理論的考察を行う。具体的には、OFDFT における運動エネルギー(KE)汎関数に関して検討を行う。

【OFDFT における KE 汎関数】相互作用しない KE として以下の項がよく用いられる。

$$T_{\text{TF}}(\rho) = C_{\text{TF}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad C_{\text{TF}} = 3/10(3\pi^2)^{2/3} \quad (1)$$

$$T_{\text{vW}}(\rho) = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2)$$

ρ は、電子密度であり、 T_{TF} および T_{vW} は、局所密度近似に基づく Thomas-Fermi (TF) KE、von Weizsäcker (vW) KE である。TFKE は、一様電子ガスで厳密であり、vWKE は、1つの軌道が関わる系および電子密度変化が極大の極限で厳密となる。また、一つの軌道が関わる系では vWKE と電子密度のラプラシアン(L)項を足し合わせると、厳密な KSKE T_{KS} になることがわかっていてる。

$$T_{\text{KS}} - T_{\text{vW}}(\rho) = -\frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \Delta T_{\text{L}} \quad (3)$$

これまで、KE 汎関数の改良は主に TFKE に対して行われてきた[1]。しかし、vWKE の記述が良いことも指摘[2]されており明確な結論は得られていない。

【KE 汎関数の数値検証】本研究では KE の振る舞いをより深く理解するため、TFKE、vWKE、LKE、vWKE+LKE を Be 原子の場合に数値的に検討した。KE を見積もったところ、厳密な KSKE の 14.66 a.u.に対して、TFKE は 13.19 a.u.、vWKE は 13.69 a.u.、と過小評価することがわかった。更に詳細を見るために KE 密度(KED)の動径分布関数を検討した(Fig. 1)。ただし、電子密度および軌道は、DFT 計算(B3LYP/6-31G**)で得られたものを用いた。参考のため KSKED も示した。TFKED は、KSKED と比較し、内殻領域の 0.2 a.u.まで過小評価する傾向を示し、価電子領域では、2.5 a.u.まで若干過小するが全般的な振る舞いは良いことがわかった。vWKED は、KSKED と比較し、内殻領域で広がった KED を与え、価電子領域でもかなり異なる振る舞いを示した。vWKED+LKED は、主に軌道が一つのみ関わる領域、つまり、漸近的小および 0.4 a.u.程度の距離までの領域で KSKED をほぼ再現するが、0.4 – 2.0 au の領域で過小評価する傾向を示すことがわかった。以上の検討から、内殻・漸近的領域では、vWKED+LKED を用い、その他の領域では vWKED+LKED もしくは TFKED に補正を加えるべきと考えられる。

[1] D. García-Aldea and J. E. Alvarellos, J. Chem. Phys., 127, 144109 (2007). [2] P. Gombás, Phys. Lett. A, 28, 585 (1969).

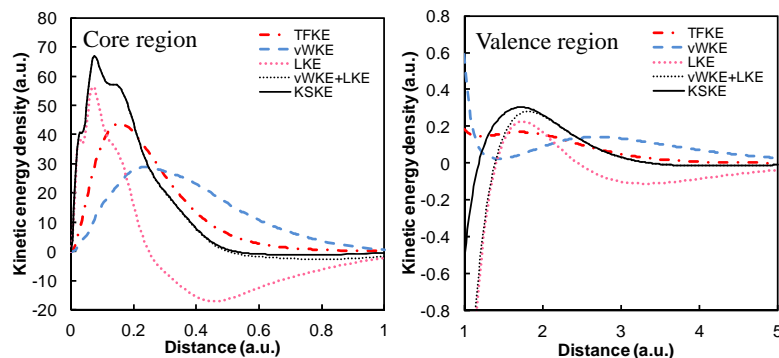


Fig. 1 Kinetic energy densities of various kinetic energy functionals

露わに電子相関を考慮したスレーター行列式を用いた
プロジェクトモンテカルロ (PMC-SD-F12) 法による高精度計算

○大塚 勇起, 天能 精一郎

神戸大システム情報

ohtsuka@silver.kobe-u.ac.jp

我々は、拡散モンテカルロ法（プロジェクトモンテカルロ (PMC) 法）において、ガイド関数依存性を回避するために、電子を粒子ではなくスレーター行列式 (SD) を用いて表す方法を提案した (PMC-SD 法) [1]。この方法では、スレーター行列式によって電子の反対称性が自動的に満たされるので、波動関数の符号を表すために使用されるガイド関数は不必要となる。しかしながら、拡散モンテカルロ (DMC) 法では極限として数値的厳密解が得られるのに対して、PMC-SD 法の精度は、スレーター行列式を生成するために用いられた基底関数に依存し、極限は Full-CI 解になる。今回の研究では、PMC-SD 法を F12 法 [2] と組み合わせることによって基底関数に対する収束性を改善し、DMC 法と同様にシュレーディンガー方程式の精密な解を求めることを目指した (PMC-SD-F12 法)。実際には、PMC-SD 法において、通常のハミルトニアンに代わって、F12 法によって相似変換されたハミルトニアン $H' = \exp(-R) H \exp(R)$ を使用して遷移確率や電子エネルギーを計算する。R は以下のように定義される。

$$R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha \beta | Q_{12} R_{12} | ij \rangle E_{\alpha i} E_{\beta j}$$

ここで、 $E_{\alpha i}$ は、unitary group generator であり、 R_{12} と f_{12} は、それぞれ論理推進演算子とスレーター型ジェミナル相関因子を表す。

$$\langle \alpha \beta | R_{12} | ij \rangle = \frac{3}{8} \langle \alpha \beta | f_{12} | ij \rangle + \frac{1}{8} \langle \alpha \beta | f_{12} | ji \rangle, \quad f_{12} = -\frac{1}{\gamma} \exp(-\gamma r_{12})$$

昨年発表では、強い直交化演算子 Q_{12} として Ansatz 1 と呼ばれるものしか使用しなかったが、今回は、より精度が高くスタンダードな Modified Ansatz 2 も使用して計算を行った。

$$\begin{aligned} \text{Ansatz 1} \quad Q_{12} &= (1 - P_1)(1 - P_2) & (P_1 &= |\varphi_p(1)\rangle\langle\varphi_p(1)|) \\ \text{Modified Ansatz 2} \quad Q_{12} &= (1 - O_1)(1 - O_2) - V_1 V_2 & (O_1 &= |\varphi_i(1)\rangle\langle\varphi_i(1)|, V_1 = |\varphi_a(1)\rangle\langle\varphi_a(1)|) \end{aligned}$$

TABLE 1 に PMC-SD-F12 法を Ne 原子に応用した結果を示す。PMC-SD-F12 エネルギーは、PMC-SD 法の結果よりも基底関数に対して速く収束する。Modified Ansatz 2 を使用した結果は、Ansatz 1 の結果と比較して、さらに収束性が良い。今回の最も精度の高い計算結果 (Modified Ansatz 2, aug-cc-pCVQZ) は、CCSDT-R12 法や最新の DMC 計算の結果と比較して $3mE_h$ ほど高いが、この差は主に Hartree-Fock エネルギーの不完全さによるものである。

TABLE 1 PMC-SD 法と PMC-SD-F12 法による Ne 原子の全エネルギー (in E_h)

Method	aug-cc-pCVXZ		
	D	T	Q
CCSD(T)	-128.752 984	-128.878 302	-128.916 033
PMC-SD	-128.752 8 (6)	-128.878 0 (8)	-128.916 (1)
PMC-SD-F12 (Ansatz1)	-128.811 5 (4)	-128.898 7 (9)	-128.925 9(9)
PMC-SD-F12 (Ansatz2)	-128.878 0 (7)	-128.922 (1)	-128.934 4(9)

$$E(\text{CCSDT-R12}) = -128.9377 \pm 0.0004, \quad E(\text{DMC}) = -128.9366(1)$$

[1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, 2008.

[2] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.*, 398, 56, 2004.

1B5b

窒素分子を挟んだ逆サンドイッチ型二核金属錯体の 特異的なスピン状態に関する理論的研究

○中垣 雅之¹, 黒川 悠索², 榎 茂好¹

¹京大福井謙一研究センター, ²量子化学研究協会(QCRI)

nakagaki@fukui.kyoto-u.ac.jp

【緒言】β-ジケチミナト骨格を有する DDP (DDPH = 2-((2,6-diiso-propylphenyl)amino)pent-2-en; SCHEME 1)が配位した金属錯体は、有機分子を挟んだ逆サンドイッチ型二核錯体(ISTC)を形成する。これら ISTC は多様なスピン状態をとり¹, その理解は理論化学のみならず材料科学の面からも興味深い。中でも窒素分子を挟んだ ISTC は、Fe 錯体では end-on, Cr 錯体では side-on と窒素分子の配位方向が金属原子により異なる。さらにその有効磁気モーメントは、Fe 錯体では $\mu_{\text{eff}} = 7.9\mu_{\text{B}}$ と単核よりも高く², Cr 錯体では $\mu_{\text{eff}} = 3.9\mu_{\text{B}}$ と単核よりも低い³。本研究では、窒素分子を挟んだ ISTC について理論計算を行い、相互作用とスピン状態を決定する要因を明らかにすることを目的とした。

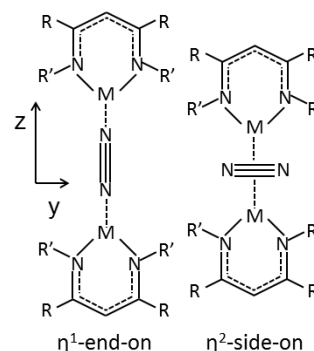
【計算方法】DDP の置換基を水素原子に置き換えた AIP (AIPH = 1-amino-3-imino-prop-1-ene; SCHEME1)を配位子とした錯体、 $(\mu\text{-N}_2)[\text{M}(\text{AIP})_2]$ (M= Cr, Mn, Fe)の各スピン状態について、CASSCF 法を用いて構造最適化を行い、CASPT2 法を用いてスピン状態の相対安定性を評価した。

【結果及び考察】

CASSCF/CASPT2 法で得られたスピン状態間の相対エネルギーを表1に示す。Cr 錯体では $\eta^2\text{-}^1\text{A}_g$ 状態が、Fe 錯体では $\eta^1\text{-}^7\text{B}_{1g}$ 状態が安定であり、実験結果と一致した。Cr 錯体では金属-窒素分子間の結合はCrの d_{yz} 軌道と N_2 の π^* 軌道からなる $\pi(yz)$ 結合が支配的であり、この結合性軌道の重なりにより有利な side-on が安定である。また、結合性軌道の電子は閉殻的であり、残りの d 軌道の軌道エネルギーの分裂によって閉殻1重項状態が安定となる。一方、Mn 錯体では $\pi(yz)$ 結合に加え、 π^*_x 軌道と d_{xz} 又は d_{xy} 軌道からなる結合も存在する。end-on の $\pi(xz)$ 結合は side-on の $\delta(xy)$ 結合よりも強く、 $\pi(yz)$ 結合の変化と打ち消しあい2つの構造はエネルギー的に近い。しかし、Fe 錯体では2電子占有された d_{x^2} 軌道が d_{xy} 軌道エネルギーを押し上げるため、end-on が有利になる。また、結合性軌道の電子が非結合性軌道の電子の存在により金属側に α 、窒素分子側に β とスピン分極することから、2つの金属原子のスピンの向きが揃った高スピン状態が安定になることが示された。

表1 スピン状態間の相対エネルギー(kcal/mol)

	$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})_2]$		$(\mu\text{-N}_2)[\text{Mn}(\text{AIP})_2]$		$(\mu\text{-N}_2)[\text{Fe}(\text{AIP})_2]$	
	$\eta^1\text{-end}$	$\eta^2\text{-side}$	$\eta^1\text{-end}$	$\eta^2\text{-side}$	$\eta^1\text{-end}$	$\eta^2\text{-side}$
11tet			23.2	11.6		
9tet	22.5	4.0	0.2	0.0	28.9	14.8
7tet	17.8	2.6	5.2	5.0	0.0	3.6
5tet	13.2	1.4	9.6	9.4	7.4	9.8
3let	10.1	0.5	13.8	13.9	14.0	15.6
1let	8.4	0.0	18.4	18.7	21.8	22.0



DDP: R=Me, R'=2,6-ⁱPr₂C₆H₃
AIP: R=H, R'=H

SCHEME 1

[1] Y. I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, J. Phys. Chem. A, **2010**, *114*, 1191, **2012**, *116*, 2292.

[2] J. M. Smith et al., J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 756.

[3] W. H. Monillas et al., J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 8090.